

極低炭素鋼の初期凝固シェルの不均一生成機構

水上 英夫*・山中 章裕*

Generation Mechanism of Unevenness of Ultra Low Carbon Steel at Initial Stage of Solidification

Hideo MIZUKAMI and Akihiro YAMANAKA

Synopsis : Cooling curve of sample surface of ultra low carbon steel at initial stage of solidification was measured using a new temperature measurement system that consisted of a two-dimensional optical pyrometer and a chill plate which made of transparent sapphire glass. The presence of recalescence phenomena was observed on the measured cooling curve of ultra low carbon steel sample and the recalescence temperature existed in the range of peritectic transformation temperature as well as low carbon and middle carbon steel samples. The difference of temperature at each measured point of sample surface was very small until the temperature reached the recalescence temperature, but the difference of temperature became larger after recalescence because the thermal deformation of solidifying shell seemed to be generated. From experimental results for tensile strength and density during solidification, these values changed depending on the phase and the change of values between δ phase and γ phase was large. As the unevenness of solidified shell was generated by deformation accompanying with peritectic transformation and the degree of unevenness could be arranged by the both temperature range, difference of tensile strength and difference of density during peritectic transformation.

Key words: ultra low carbon steel; solidification; optical measurement; recalescence; peritectic transformation; deformation.

1. 緒言

連铸スラブの表面品質の向上には鋳型内で形成される初期凝固シェルの生成と成長の機構を把握し、これを制御することが重要である。このため初期凝固に関する研究が従来から進められ、スラブの表面品質を支配する表面縦割れや凝固シェルの不均一変形の機構が明らかにされつつある。低炭素鋼や中炭素鋼を対象とした研究¹⁻⁵⁾は多くあり、表面欠陥の原因が凝固過程における包晶反応であることが明らかにされている。これらの研究において、冷却条件を最適化することで欠陥の抑制が可能であることが示されている。

ところで自動車用鋼板として使用される極低炭素鋼に関しては表面品質に対する要求が厳格化されつつあり、品質を支配する凝固シェルの不均一の抑制が急務となっている。ただ、極低炭素鋼の初期凝固シェルの不均一の生成機構は長い間不明であり、最近の研究⁶⁻¹⁰⁾にもかかわらず十分な解明には至っていない。また、凝固シェルの不均一の発生は凝固シェルの生成と成長に深く関連することから極低炭素鋼のみでなく低炭素鋼や中炭素鋼の場合も含めた統一的な解明が望まれている。

初期凝固挙動を理解するには、凝固シェルの冷却時の温度変化の把握がまず必要である。そこで著者らがこれまで

に、溶鋼表面に接触させたチル板を通して初期凝固シェルの表面温度を2次元的に測定することが可能な実験手法¹¹⁾を考案した。これにより、従来は困難であった初期凝固シェルのチル板側の温度変化を直接測定することで不均一生成挙動の把握を可能にした¹¹⁾。また、鋳型内の凝固シェルは高温で脆弱なことから凝固シェルの変形を検討するには、凝固およびその後の相変態の挙動を反映した高温物性を把握する必要がある。そこで著者らは高温物性を代表する引張強度¹²⁻¹⁶⁾および密度¹⁷⁻¹⁹⁾の測定を行い、鋼種との対応を検討した。

本研究では、極低炭素鋼、低炭素鋼および中炭素鋼の初期凝固時の温度測定結果と、凝固過程における引張強度と密度の測定結果を併せて整理し、凝固シェルの不均一生成と相変態の関連を包括的に考察するとともに、凝固解析を連成させた弾塑性解析により、従来不明であった極低炭素鋼の不均一生成機構を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 初期凝固時の冷却曲線

温度勾配の大きな凝固条件下で形成される初期凝固シェルの温度は極短時間で変化することから、熱電対を用いた測定では時間応答性が十分とは言えない。また、凝固シェ

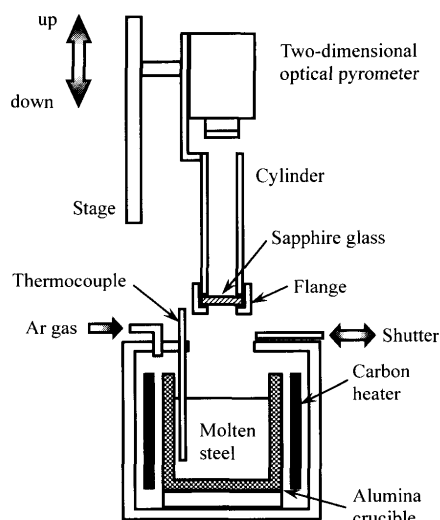


Fig. 1. Schematic diagram of temperature measurement system.

ルの不均一性を評価するには凝固シェルを2次元的に観察する必要があり、温度変化も2次元面内で行う必要がある。そこで、時間応答性に優れた2次元光温度計を用いて初期凝固時の試料表面の温度変化を測定した。

Fig. 1に実験装置の模式図を示す。実験装置は2次元光温度計、透明サファイア・ガラス製チル板、昇降装置、タンマン炉で構成される。透明サファイア・ガラスの透過波長は2次元光温度計のゲルマニウム製レンズの中心透過波長を包含していることから、ガラスの存在による測定精度の低下は無く $\pm 1.0\text{K}$ を維持できる。なお、このチル板は実験毎に交換した。また、2次元光温度計内の光電素子の出力信号をいったんメモリーに記録してから実験終了後に温度に変換することで、測定時の時間応答を $2.0 \times 10^{-2}\text{s}$ に短縮することができ初期凝固時の急激な温度変化の測定を可能にした。

チル板は光温度計と一体構造の円筒の先端に固定されており、光温度計の焦点が溶鋼と接触するチル板下面に常に合うように予め調整されている。タンマン炉内のアルミナ製坩堝に入れた母材2kgをアルゴン・ガス雰囲気下で溶解し、溶鋼温度を(液相線温度 $+20$)Kに保持した。タンマン炉上部のシャッターを開けてから光温度計と一体構造のチル板を下降して溶鋼表面に接触させ、その2.0s後に上昇させた。この一連の動作はプログラム・コントローラーにより自動制御されている。

チル板には凝固シェルが付着しないため、チル板を上昇させる際に凝固シェルを採取することができない。そこで、チル板を固定しているSUS304製フランジを利用し凝固シェルを採取した。フランジの溶鋼との接触部にアルミナ・コーティングを施し、この内幅5mmの領域のアルミナ・コーティングを除去してSUS部を露出させエメリー紙で表面を粗くした。フランジのアルミナ・コーティングした領域には凝固シェルを固着させず、SUSが露出した部分

Table 1. Chemical composition of samples for measurement of cooling curve (mass%).

Sample	C	Si	Mn	P	S
ULC1	0.0005	0.01	0.12	0.014	0.003
ULC2	0.002	0.01	0.11	0.012	0.003
LC	0.04	0.04	0.19	0.026	0.006
MC	0.14	0.16	0.54	0.016	0.003

に凝固シェルを固着させて採取した。

なお、実験はTable 1に示す成分の極低炭素鋼、低炭素鋼および中炭素鋼を用いて行い、炭素濃度すなわち凝固モードと冷却挙動の関連を検討した。

2・2 凝固過程における高温強度

凝固シェルの変形は高温における凝固シェルに作用する応力状態に依存すると考えられるため、これを予測するには凝固過程およびその後の相変態過程における高温強度の発現挙動を評価する必要がある。高温の初期凝固シェルの強度は微小であると考えられることや、包晶変態時に伴う強度変化を明らかにするには精度の高い測定が不可欠である。そこで、二重円盤型の高周波加熱コイルを特徴とする高温引張試験装置を用いて試験片をいったん溶融させ、その後の凝固過程における高温強度の測定を行った。炭素濃度を変えた試験片を用いて δ 単相凝固、 γ 単相凝固あるいは包晶変態を伴う凝固のように凝固モードの影響を検討した¹²⁻¹⁶⁾。

2・3 凝固過程における密度

鋼は温度に依存して体積が変化することから、冷却過程で凝固シェルが収縮あるいは膨張すると内部に歪が発生し、不均一の原因になると考えられる。鋼の凝固モードは炭素濃度により変わり、 δ 単相で凝固が完了する場合や γ 単相で凝固が完了する場合の他、凝固過程あるいは凝固完了後に包晶変態を伴う場合がある。 δ 相の結晶構造は体心立方格子であり、 γ 相のそれは面心立方格子であり格子定数が異なることから、 δ 相と γ 相の割合で密度が変わることが予想される。凝固シェルの収縮挙動を把握するには相の割合を予測して密度を評価する必要がある。そこで高温強度の場合と同様に、炭素濃度を変えて凝固モードを変化させた試料を用いて静滴法により密度を測定した¹⁷⁻¹⁹⁾。

2・4 凝固シェルの熱応力解析

初期凝固シェルの変形挙動は、凝固シェル表層の応力および変位の状態に関連するものと考えられる。そこで、実験により得られた冷却曲線を基に、凝固シェルおよびチル板を対象として現象を単純化した凝固解析および熱応力解析を行った。

本解析では円板形状の凝固シェルおよびチル板の2次元縦断面を対象とし、これらを要素数400、節点数504の8節点アイソパラメトリック四角形要素で構成させた有限要素法²⁰⁻²²⁾を用いて平面応力問題として取扱った。この内、凝固シェルの解析要素のサイズは幅 $3.0 \times 10^{-2}\text{m}$ 、厚み

$5.0 \times 10^{-3} \text{ m}$ である。凝固シェルの形成が短時間で終了することからタイム・ステップは $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}$ とした。

初期凝固シェルの凝固解析およびチル板の熱伝導解析に用いた非定常熱伝導方程式を以下に示す。

$$[K]\{\Phi\} + [C]\{\Delta\Phi\} = \{F\}$$

ただし、 $\{\Phi\}$: 節点温度ベクトル、 $\{F\}$: 熱流束ベクトル、 $[K]$: 熱伝導マトリックス、 $[C]$: 熱容量ベクトルであり、凝固シェルおよびチル板のいずれの場合も同様な形式を取る。凝固シェルにおける潜熱の取扱いは等価比熱法を用い $[C]$ 内で処理した。

凝固シェルの冷却挙動は凝固シェルとチル板間の熱的境界条件で決まり、上式では $\{F\}$ 内に界面熱伝達係数と温度の積として取込んだ。凝固シェルの初期温度は(液相線温度+20)K、チル板の初期温度は323Kとした。また、凝固シェルの両短辺面は断熱を仮定し、チル板と反対側の長辺面は温度(液相線温度+20)K一定と仮定した。また、チル板の裏面側の温度 T_0 は323K一定とした。なお、凝固解析で用いた物性値は、凝固シェルの潜熱 $1.93 \times 10^9 \text{ J m}^{-3}$ 、比熱 $5.74 \times 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ 、熱伝導率 $35 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、チル板の比熱 $3.0 \times 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ 、熱伝導率 $21 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である。

次に、応力解析に用いた構成方程式を以下に示す。

$$([k^e] + [k^p])\{\Delta d\} = \{f^s\} + \{f^v\} + \{f_t^e\} + \{f_t^p\}$$

ただし、 $[k^e]$: 弾性マトリックス、 $[k^p]$: 塑性マトリックス、 $\{\Delta d\}$: 節点変位ベクトル、 $\{f^s\}$: 表面力による節点荷重ベクトル、 $\{f^v\}$: 体積力による節点荷重ベクトル、 $\{f_t^e\}$: 熱歪による節点荷重ベクトルの弾性成分、 $\{f_t^p\}$: 熱歪による節点荷重ベクトルの塑性成分である。なお、熱応力解析で用いた凝固シェルの物性値は、ヤング率4400 MPa、ポアソン比0.38、加工硬化係数20 MPaである。

本解析では初期凝固シェル、チル板とホルダーを解析対

象としているが、凝固シェルのみ弾塑性体として取扱い、チル板およびホルダーは剛体であると仮定した。これにより凝固シェルの変形はチル板側に進行せず拘束を受ける。逆に、凝固シェルがチル板と反対側に変形すると凝固シェルとチル板は非接触の状態になる。この間隙に空気が充填されると仮定し、空気の熱伝導率 $0.081 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とギャップ間隔で決まる項を熱伝達係数に付加した。

凝固シェルの熱応力解析は弾塑性体を仮定しており、塑性から弾性への遷移はMisesの降伏条件に従った。なお、チル板がサファイヤ・ガラス製であり凝固シェルと反応は認められないことからチル板と凝固シェルの摩擦は無視した。また、凝固シェルの溶鋼側の境界面には静圧が負荷されるとした。

本解析では、まず凝固解析を行い、凝固シェルの表層の節点温度が固相率0.8に相当する温度に達した時点で熱応力解析を連成させた。熱応力解析の結果は、強度や線膨張係数といった高温の物性値に依存するものと考えられることから、極低炭素鋼や中炭素鋼といった凝固シェルの不均一性の差異を評価するには、凝固と相変態挙動を反映させた高温物性値を入力する必要がある。そこで前述の予測式から求めた強度と密度を物性値として採用した。なお、本解析ではこれらの強度と密度の影響を明らかにするため、他の物性値は定数として取扱った。

3. 結果および考察

3.1 初期凝固時の温度測定結果

Fig. 2に初期凝固シェルの表面温度の測定結果を示す。時間の原点は、冷却曲線の液相線通過時とした。表面温度は、チル板を溶鋼に接触させると直線的に低下し最小値を示した。その後、温度は上昇に転じて最大値を示し再び低下するという変化が見られた。このように、初期凝固の特

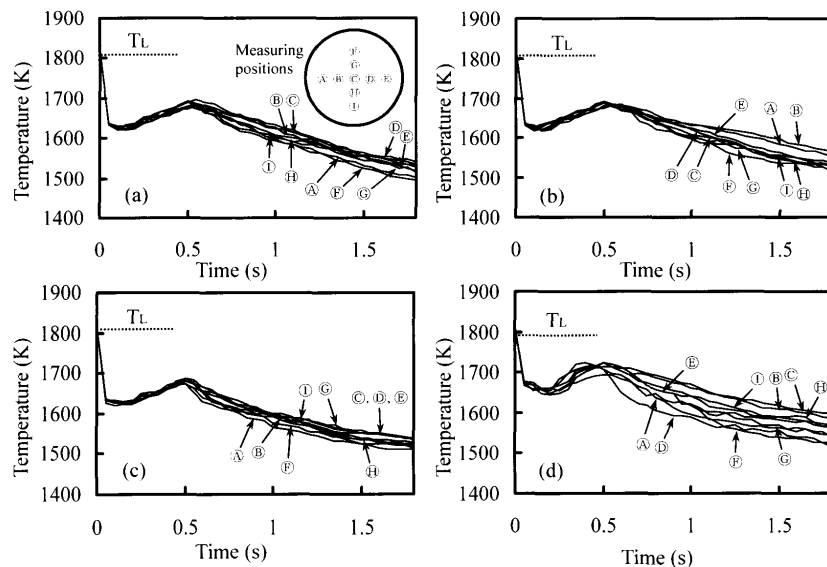


Fig. 2. Measured cooling curve of sample surface. (a) Sample ULC1, (b) ULC2, (c) LC and (d) MC.

微と考えられる過冷却を測定することができた。この過冷却により不均質核が生成した後、リカレッセンスによる温度の上昇とともに凝固が進行し最大温度を示す時点でシェル表面の凝固が完了するものと考えられる。リカレッセンスが終了した後の冷却曲線には凝固シェル表面の位置により差が生じることが2次元の温度測定で初めて明らかになった。この表面温度の差はチル板と凝固シェル表面の接触状態を示していると考えられる。凝固シェルの表面温度の位置による差が小さいことを示しており、シェル表面の冷却が均一であることを意味する。これとは逆に、凝固シェルの表面温度の差が大きい場合は冷却が不均一であることを意味する。

極低炭素鋼、低炭素鋼および中炭素鋼いずれの場合も、初期凝固シェルの表面温度は冷却開始から約0.5sまでの間の温度差は小さく、チル板と凝固シェルの接触が良好であり均一に冷却されている。この時間0.5sは、凝固シェルが核生成を経てリカレッセンスの完了時間に相当しており、凝固シェル表面の凝固が完了した時間に相当すると考えられる。リカレッセンス終了後の表面温度が時間とともに増大する傾向は鋼種によらず同じである。これは、凝固シェルに不均一が発生してチル板と凝固シェルの接触が均一でなくなったためと考えられる。

表面温度の差と鋼種の対応を比較するため、実験終了直前の時間1.8sにおける温度の標準偏差を求めて炭素濃度との関連をFig. 3に示す。標準偏差が大きいほど凝固シェルの表面温度の差異が大きいことを示す。標準偏差は炭素濃度により異なり、中炭素鋼の場合が最も大きく、極低炭素鋼、低炭素鋼の順に小さい。

Fig. 4に実験終了後の室温において測定した凝固シェルの厚みを示す。円板形状の凝固シェルの厚みは、円板の中心を通る対角線上で測定した。凝固シェルの厚みは低炭素鋼が最も均一であるが、極低炭素鋼、中炭素鋼の凝固シェルには凹凸が存在しており厚みが一定でない。なお、従来の研究^{1,2,4)}と同様に凝固シェルの厚みは低炭素鋼が均一であり中炭素鋼が最も不均一であることから、本実験手法で初期凝固シェルの不均一性の検討が可能であると考えられる。

Fig. 5に凝固シェルの厚みの不均一度と炭素濃度の関係を示す。ここで、不均一度は凝固シェルの厚みの標準偏差を平均値で割った値で定義した。不均一度は炭素濃度に依存して変化し、低炭素鋼の場合が最も小さく、中炭素鋼の場合が最も大きい。ただし、炭素濃度により凝固モードが異なり、極低炭素鋼、低炭素鋼は初晶が δ 相であり δ 相単相凝固するのに対し、中炭素鋼は凝固過程で $(L+\delta+\gamma)$ 3相共存領域を形成し、液相が関与している。このように、極低炭素鋼、低炭素鋼と中炭素鋼では凝固モードが異なることから、凝固シェルの不均一の発生機構も異なるものと考えられる。凝固シェルの変形を検討するには凝固モードを考慮する必要がある。

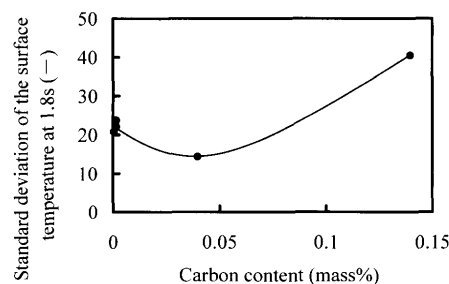


Fig. 3. Relationship between standard deviation of temperature of entire sample surface at 1.8 s and carbon content.

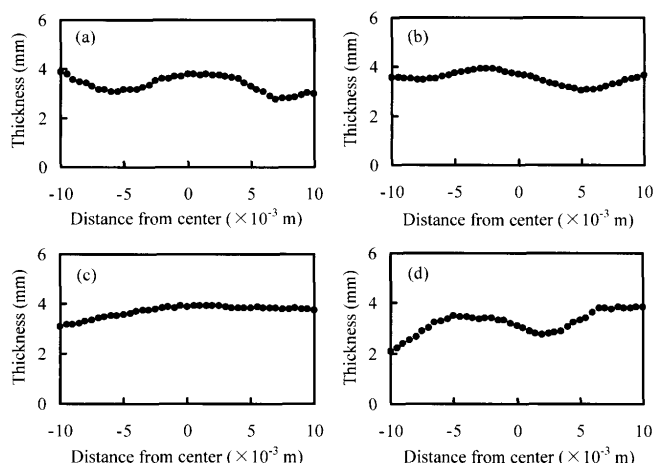


Fig. 4. Thickness of solidified shell. (a) Sample ULC1, (b) ULC2, (c) LC and (d) MC.

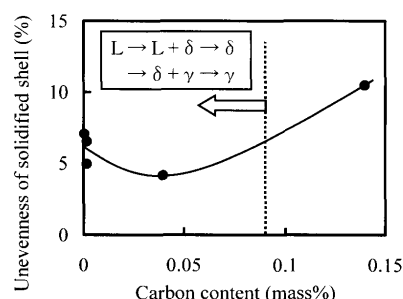


Fig. 5. Relationship between unevenness of solidified shell and carbon content.

凝固シェルの厚みの測定は実験終了後の室温で行っているため、実験中に得られる冷却曲線との対応を検討する必要がある。そこで、凝固シェルの厚みの不均一度と冷却開始後1.8sにおける凝固シェルの表面温度の標準偏差の関係を求めFig. 6に示す。不均一度と標準偏差は直線関係にあり、標準偏差が大きくなり凝固シェルの表面温度の偏差が大きくなるにつれて不均一度も大きくなる。これより不均一度は標準偏差で整理が可能であることが分かる。

以上の結果を基に、溶鋼がチル板に接触することで初期凝固シェルが形成されてから不均一が生じるまでの過程を冷却曲線に対応させてFig. 7に模式的に示す。チル板が溶鋼表面に接触し、冷却曲線上の最大過冷却を示した時点で凝固が開始する。これに続くリカレッセンスの過程で凝固

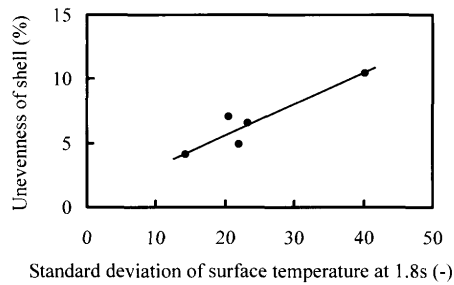


Fig. 6. Relationship between unevenness of solidified shell and standard deviation of surface temperature at 1.8 s.

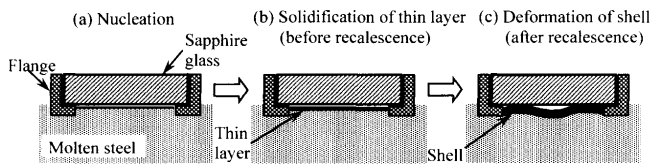


Fig. 7. Schematic diagram of deformation behavior of solidified shell at initial stage of solidification. (a) Nucleation, (b) solidification of thin layer and (c) deformation of solidifying shell.

Table 2. Chemical composition of samples for measurement of tensile strength and density (mass%).

Sample	C	Si	Mn	P	S	Fe
FE00	0.005	<0.01	<0.01	<0.001	0.001	bal.
FE04	0.039	<0.01	<0.01	<0.001	0.001	bal.
FE08	0.079	<0.01	<0.01	<0.001	<0.001	bal.
FE10	0.097	<0.01	<0.01	<0.001	<0.001	bal.
FE14	0.14	<0.01	<0.01	<0.001	<0.001	bal.
FE18	0.18	<0.01	<0.01	<0.001	0.001	bal.
FE28	0.28	<0.01	<0.01	<0.001	0.001	bal.
FE56	0.56	<0.01	<0.01	<0.001	0.001	bal.

が進行し、最大温度に到達しリカレンス終了時点でシェル表層の凝固が完了する。これと同時に凝固シェルに変形が生じてチル板とシェルの接触状態がシェル表面の位置により変わり、温度の標準偏差が大きくなる。

3・2 凝固過程における強度および密度

凝固シェルの変形を検討するには凝固シェルの力学的挙動を評価する必要がある、これには鋼種に対応した高温物性値を精度良く把握することが重要である。そこで、これまでに著者らが行った凝固過程における引張強度および密度の測定結果を整理し、凝固シェルに作用する応力状態の予測に使用した。なお、引張強度および密度の測定に用いた炭素鋼試料の組成を Table 2 に示す。

Fig. 8 に炭素鋼^{13,15)}および合金鋼^{12,14)}の凝固過程における引張強度の測定結果をまとめて示す。引張強度は δ 相および γ 相といった相の種類と割合で整理することができ、固相線温度を基準とした温度差と直線関係にあることが分かった。引張強度は γ 相の方が大きく、温度差の減少に対する強度の増加の割合も大きい。これは γ 相の方が温度変化に対して敏感であり、わずかな温度変化で強度が大きく変化することを意味している。

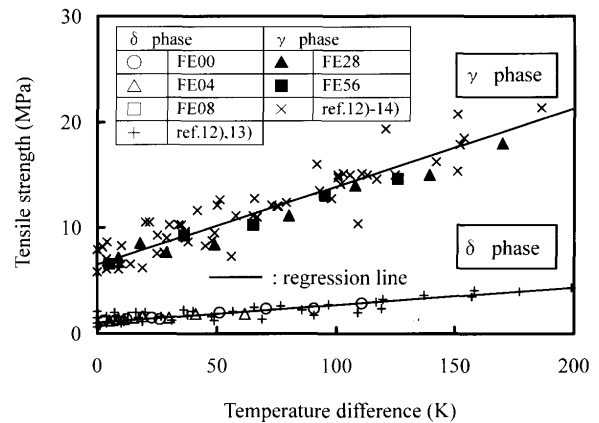


Fig. 8. Relationship between tensile strength and temperature difference after solidification.

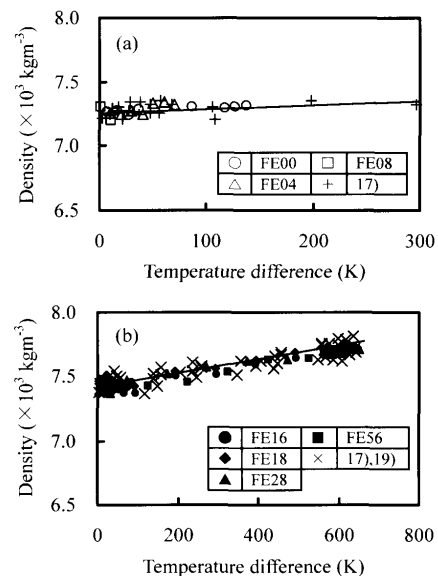


Fig. 9. Relationship between density and temperature difference. (a) δ phase and (b) γ phase.

Fig. 9 に炭素鋼¹⁸⁾および合金鋼^{17,19)}の凝固過程における密度の測定結果をまとめて示す。密度も引張強度と同様に、 δ 相および γ 相といった相の種類と割合で整理することができ、固相線温度を基準とした温度差と直線関係にある。密度は γ 相の方が δ 相よりも大きく温度差に対する密度の変化も γ 相の方が大きい。

初晶が δ 相の鋼で包晶変態を伴う場合、相変態の前後で強度と密度が不連続的に変わることが予測され、大きな温度勾配を有する初期凝固シェルに応力が発生して不均一変形が生じるものと考えられる。

なお、初期凝固時の冷却曲線の特徴、強度および密度の予測式を Table 3 にまとめて示す。

3・3 初期凝固シェルの変形挙動

初期凝固シェルの不均一は凝固シェルの変形が原因と考えられることから、凝固モードに対応させた高温物性値を用いた熱応力解析により妥当性を検討した。初期凝固シェルの凝固および熱応力解析を行うには、冷却条件を設定す

Table 3. Summary of experimental results for initial stage of solidification.

1. Cooling curve • Nucleation, undercooling and recalescence phenomena existed at the initial stage of solidification. • The temperature difference of sample surface on the cooling curve appeared after recalescence. The degree of temperature difference was depended on carbon content, and increased in this order : low carbon, ultra low carbon and middle carbon steel. • The evenness of solidified shell thickness was dependent on carbon content, and increased in this order : low carbon, ultra low carbon and middle carbon steel.	
2. Tensile strength The tensile strength during and after solidification changed depending on the phase state, and the predicted equation were shown as follows : • During solidification $\sigma_{(L+\delta)} = 6.0 \times (f_s - 0.8) \times f_{\delta}, \quad \sigma_{(L+\gamma)} = 33.5 \times (f_s - 0.8) \times f_{\gamma} \quad (\text{MPa}) \quad (1)$ • After solidification $\sigma_{\delta} = 0.015 \times (T_{\delta, \text{start}} - T) + 1.2, \quad \sigma_{\gamma} = 0.073 \times (T_{\gamma, \text{start}} - T) + 6.6 \quad (\text{MPa}) \quad (2)$ • In $(\delta + \gamma)$ coexisting phase during and after solidification $\sigma_{(\delta+\gamma)} = \sigma_{\delta} \times f_{\delta} + \sigma_{\gamma} \times f_{\gamma} \quad (\text{MPa}) \quad (3)$ where σ_i : tensile strength of i phase ($i = \delta, \gamma, L$), f_s : fraction of solid, f_i : fraction of i phase, T : temperature and $T_{i, \text{start}}$: transformation temperature of i phase.	
3. Density The density during and after solidification changed depending on the phase state, and the predicted equation were shown as follows : • During solidification $\rho_{(L+\delta)} = \rho_L^0 + \Delta\rho_{(L+\delta)} \times f_{\delta}, \quad \rho_{(L+\gamma)} = \rho_L^0 + \Delta\rho_{(L+\gamma)} \times f_{\gamma} \quad (\times 10^3 \text{ kg m}^{-3}) \quad (4)$ • After solidification $\rho_{\delta} = 3.07 \times 10^{-4} (T_{\delta, \text{start}} - T) + 7.27, \quad \rho_{\gamma} = 4.80 \times 10^{-4} (T_{\gamma, \text{start}} - T) + 7.41, \quad (5)$ $\rho_L = -7.50 \times 10^{-4} (T - T_{L, \text{start}}) + 7.02 \quad (\times 10^3 \text{ kg m}^{-3})$ • In $(\delta + \gamma)$ coexisting phase during and after solidification $\rho_{(\delta+\gamma)} = \rho_{\delta} \times f_{\delta} + \rho_{\gamma} \times f_{\gamma} \quad (\times 10^3 \text{ kg m}^{-3}) \quad (6)$ where ρ_i : density of i phase, ρ_i^0 : density at liquidus temperature, $\Delta\rho_i$: difference of density between liquidus and solidus of i phase.	

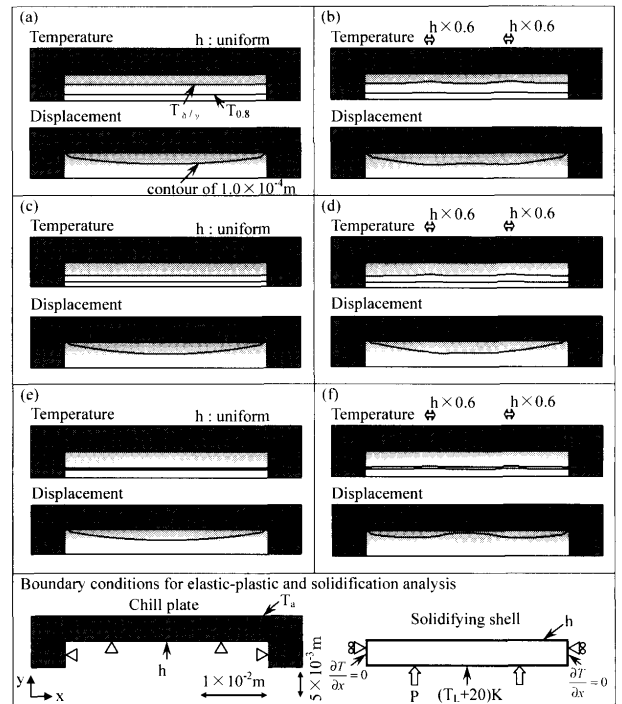


Fig. 10. Calculation results of temperature, and displacement in solidified shell by using elastic-plastic analysis coupled with solidification analysis. (a) Ultra low carbon steel (Fe-0.002mass%C) and uniform interface heat transfer coefficient h (b) ultra low carbon steel and $h \times 0.6$, (c) low carbon steel (Fe-0.04mass%C) and h , and (d) low carbon steel and $h \times 0.6$, (e) middle carbon steel (Fe-0.14mass%C) and h , and (f) middle carbon steel and $h \times 0.6$.

の必要がある。冷却曲線の測定結果では、凝固シェルの表面温度がリカレンス温度に達した時点で、凝固シェル表面の位置により差が生じた。本解析では冷却曲線に見られた過冷却を考慮していないため、リカレンス温度に到達した時点凝固開始とした場合の解析に相当する。界面熱伝達係数は実験¹¹⁾で得られた $3.0 \times 10^3 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ を基準値とした。また、Fig. 4の極低炭素鋼の凝固シェル厚みの測定結果では不均一の間隔が約 $1.2 \times 10^{-2} \text{ m}$ であることから、凝固シェルの幅中央から $-7 \times 10^{-3} \text{ m}$, $+5 \times 10^{-3} \text{ m}$ の位置の界面熱伝達係数を基準値より40%低減させた⁵⁾。これより不均一冷却による凝固シェルの変形挙動について検討した。

Fig.10に極低炭素鋼、低炭素鋼の他に中炭素鋼も含めた凝固シェルの温度および変位分布の凝固開始から1.8s後における解析結果を示す。温度は凝固シェルに強度が発生する固相率0.8に相当する温度 $T_{0.8}$ および包晶変態の開始温度 $T_{\delta\gamma}$ を示す。初期凝固シェルの不均一変形は表層が凝固して間もない強度の小さな状態で y 方向に発生することから、変位 $1.0 \times 10^{-4} \text{ m}$ といった小さな値を指標とした。

Fig.10(a)は界面熱伝達係数が均一である場合の極低炭素

鋼の凝固シェルに対する解析結果を示す。冷却が凝固シェルの幅方向で均一であるため凝固シェル内の温度 $T_{0.8}$ および $T_{\delta\gamma}$ に分布は認められない。変位は負の方向に現れ、左右対称の分布を示し不均一が発生するような変化は認められない。

Fig.10(b)は界面熱伝達係数を部分的に低下させた場合の極低炭素鋼に関する解析結果である。界面熱伝達係数を低下させた領域では抜熱量が減少するため、温度の高い領域が現れる。変位は凝固シェルの幅方向で左右対称とならず、不均一が生じている。

Fig.10(c)に低炭素鋼で界面熱伝達係数が均一である場合の結果を示す。極低炭素鋼の場合と同様に、温度および変位の分布に偏差は認められない。

Fig.10(d)は低炭素鋼を対象に界面熱伝達係数を部分的に低下させた場合の解析結果である。温度には極低炭素鋼と同様に温度の高い領域が存在する。変位も同様に凝固シェルの幅方向で左右対称にならないが、その差は小さい。

Fig.10(e)は界面熱伝達係数を均一とした場合の中炭素鋼の解析結果である。温度および変位の分布に偏差は認められない。

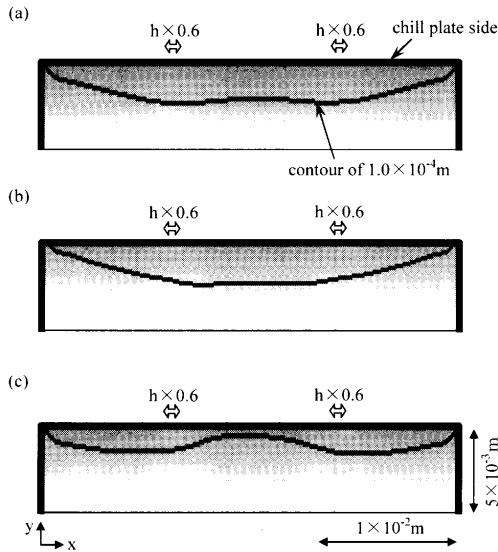


Fig. 11 Displacement in solidifying shell of Fig. 10(b), (d), (f). (a) Ultra low carbon steel (Fe-0.002 mass%C) and interface heat transfer coefficient $h \times 0.6$, (b) low carbon steel (Fe-0.04 mass%C) and $h \times 0.6$, (c) middle carbon steel (Fe-0.14 mass%C) and $h \times 0.6$.

Fig.10(f)には中炭素鋼の場合で、界面熱伝達係数を局所的に低減させた場合の解析結果を示す。温度には分布が生じ、低抜熱領域で高温領域が形成されている。変位の分布は極低炭素鋼および低炭素鋼よりも凝固シェルの表層側に存在していることから、表層内部の変位が大きく、幅方向での偏差が大きい。

Fig.10(b), (d), (f)における凝固シェル内の変位 1.0×10^{-4} m の分布を比較するためFig.11にまとめて示す。凝固シェル内の変位は鋼種により異なり、中炭素鋼が最も不均一であり、極低炭素鋼、低炭素鋼の順である。

凝固シェルの熱応力解析の結果では、冷却が均一の場合には極低炭素鋼、低炭素鋼、中炭素鋼といった鋼種によらず、温度および変位の分布に偏差は認められない。凝固シェルの冷却が不均一の場合において温度および変位に偏差が生じる。この偏差は鋼種によって異なるが、これは鋼の凝固モードが違うためと考えられる。

凝固シェルの不均一変形は不均一冷却に起因するため、冷却が均一の場合に対する変位の標準偏差を求め鋼種との対応を検討しFig.12に示す。

Fig.12(a)は熱応力解析で求めた変位の標準偏差と炭素濃度の関係を示す。変位の標準偏差は炭素濃度により異なり、低炭素鋼が小さく、極低炭素鋼、中炭素鋼の順に大きくなる。

Fig.12(b)は実験で得られた凝固シェルの不均一度と解析で求めた変位の標準偏差の関連を示す。不均一度は標準偏差が増すほど大きくなり、解析でもとめた変位が寄与していることが分かる。

本解析では、極低炭素鋼、低炭素鋼、中炭素鋼の凝固モードに対応させた強度および密度といった高温物性値を

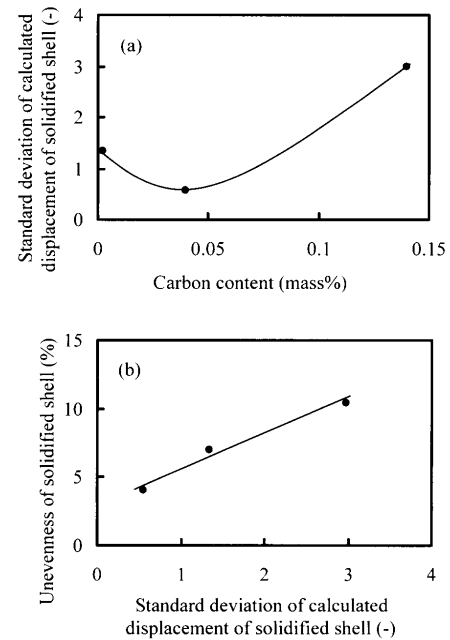


Fig. 12. Comparison between calculated result and experimental result for solidified shell. (a) Standard deviation of displacement of solidifying shell vs. carbon content and (b) unevenness of solidified shell vs. standard deviation of displacement.

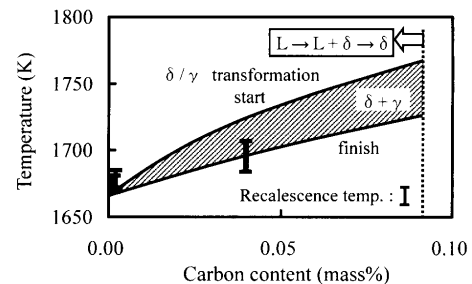


Fig. 13. Relationship between $(\delta + \gamma)$ coexisting phase region in Fe-C binary system and recalescence temperature range on measured cooling curve.

入力していることから、不均一度はこれらの値に支配されることが明らかになった。

3・4 初期凝固シェルの不均一発生因子

凝固を連成させた弾塑性解析により、凝固シェルの変形が熱応力に起因することが予測できた。以下では、初期凝固シェルの不均一の発生因子を明らかにするため、冷却曲線、強度および密度の測定結果と凝固モードの関連について検討した。

まず、実験で得られた冷却曲線と平衡状態図とを対比することで極低炭素鋼と低炭素鋼の相変態挙動を検討した。なお、中炭素鋼は $(L + \delta + \gamma)$ 3相共存領域を形成し極低炭素鋼、低炭素鋼の凝固モードと異なることから、凝固後に包晶変態が生じる同じ凝固モードの極低炭素鋼および低炭素鋼について検討を行った。

Fig.13には極低炭素鋼および低炭素鋼の2元系平衡状態図の $(\delta + \gamma)$ 2相領域と冷却曲線に現れた最大リカレン

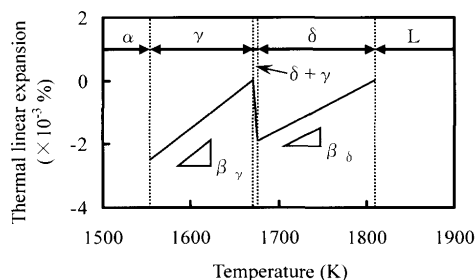


Fig. 14. Relationship between thermal linear expansion and temperature for ultra low carbon steel (Fe-0.002 mass%).

ス温度の対応を示す。凝固シエルの表面温度は冷却開始と同時に直線的に低下して最小値を示し、その後温度が上昇してリカレンス温度を示した。このリカレンス温度は極低炭素鋼および低炭素鋼いずれの場合も平衡状態図における($\delta+\gamma$) 2相領域に対応している。炭素濃度によらずリカレンス完了以降で凝固シエル表面の温度の偏差が増大していることから、これは包晶変態に起因する凝固シエルの変形が原因であると考えられる。

ところで、温度勾配下にある円板の熱応力変形に関しては解析解²³⁾が求められている。これによれば、材質が均一である円板に生じる変形量は円板内部の温度差と線膨張係数に依存することが明らかにされており、変形量が収縮量に比例することが分かる。温度差が同じ場合、線膨張係数が大きく変わると収縮量の変化も大きくなる。ただし、鋼の初期凝固シエルのように冷却過程で包晶変態を伴う解析ではない。

線膨張係数は材料が等方的であると仮定した場合、密度から求めることができ、初期凝固シエルの変形は密度に依存していると言える。線膨張率は材料が等方的であると仮定した場合、次式のように密度から求めることができ、さらに直線の勾配から線膨張係数を知ることができる。

$$\frac{1}{3} \sqrt{\frac{\rho(T_0)}{\rho(T)}} - 1 \dots \dots \dots (7)$$

ただし、 T_0 ：基準温度であり δ 単相あるいは γ 単相領域の任意の温度である。

極低炭素鋼の液相、 δ 相と γ 相の線膨張係率は(5)、(7)式からFig.14のように表すことができ、直線の勾配から線

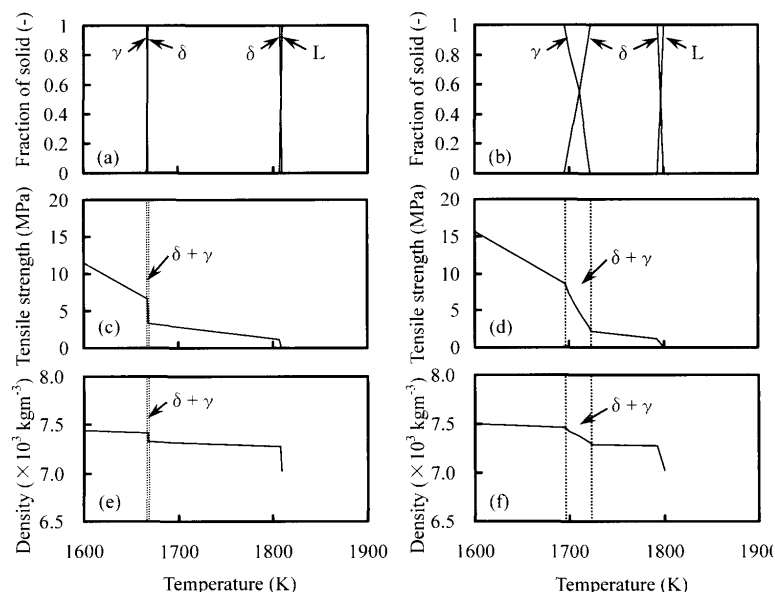


Fig. 15. Relationship between fraction of phase, tensile strength and density which are calculated using predicted equations and temperature for ultra low and low carbon steel. (a), (c), (e) for Fe-0.002mass%C steel and (b), (d), (f) for Fe-0.04mass%C steel.

膨張係数 β を求めることができる。線膨張係数は相の種類に対応して変化し、 δ 相では $1.4 \times 10^{-5} (\text{K}^{-1})$ 、 γ 相では $2.1 \times 10^{-5} (\text{K}^{-1})$ となり包晶変態温度で大きく変化する。このように、凝固シエルの包晶変態過程における変形は、上述の解析のような均一な材料としての取扱いでは十分でなく、温度勾配下での温度差の他に δ 相と γ 相といった相の違いによる密度の変化量を考慮する必要がある。また、凝固シエルの変形は収縮に耐えるシエル固有の強度も関連すると考えられるため、 δ 相および γ 相に対応した強度も評価する必要がある。前述の熱応力解析でも示したように、凝固シエルの変形は凝固モードに対応した高温物性値に支配されている。そこで、極低炭素鋼および低炭素鋼の強度、密度および相の関連を(1)~(6)式を用いて求め、この結果をFig.15に示す。

Fig.15(a)に極低炭素鋼の相変化を平衡状態図から求めて示す。この凝固過程を見ると初晶が δ 相であり δ 単相で凝固が完了する。この δ 単相領域の広いことが極低炭素鋼の特徴である。温度が低下して包晶変態が生じると γ 相が析出する。この($\delta+\gamma$) 2相共存領域は狭いことからわずかな温度変化で相の割合が変わる。Fig.15(c)に示すように、引張強度は相変化に対応して変わり、 δ 単相領域の強度は小さく温度が低下してもさほど大きくならない。 γ 相が析出すると強度は増大し、その後の γ 単相領域において温度の低下とともに強度は単調に上昇する。($\delta+\gamma$) 2相領域の温度幅が狭いためわずかな温度の変化で強度が変わることから、凝固シエル内で強度に差が生じることになる。

Fig.15(e)に密度の温度変化を示す。密度も引張強度と同様に温度すなわち相の種類と割合に依存して変化し、包晶

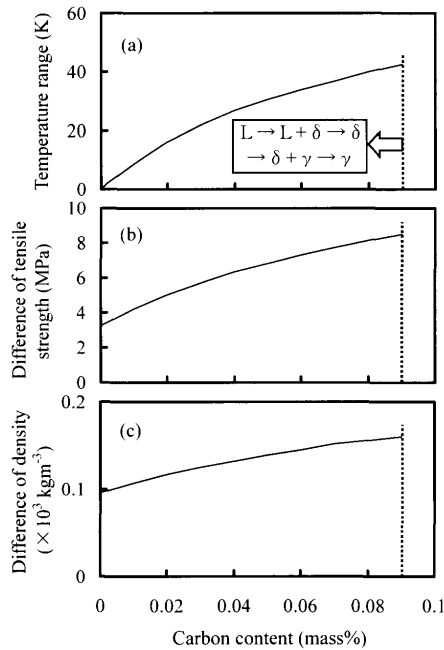


Fig. 16. Change of temperature difference, difference of tensile strength and density during δ/γ transformation with carbon content. (a) Temperature range of $(\delta+\gamma)$ coexisting phase, (b) difference of tensile strength and (c) difference of density.

変態時の変化量は大きく収縮量も大きいことが分かる。

Fig.15(b), (d), (f)に低炭素鋼の相の種類と割合、引張強度、密度と温度の関係を示すが、凝固モードは極低炭素鋼と同じである。ただし、低炭素鋼の方が δ 単相領域は狭く γ 相の析出する温度が高い。凝固シェル内で強度と密度が大きく変化する $(\delta+\gamma)$ 2相共存領域は、極低炭素鋼よりも広いことから引張強度および密度の温度に対する変化は緩やかである。

凝固シェルの変形が開始する $(\delta+\gamma)$ 2相共存領域において、引張強度と密度が大きく変化するとともに、炭素濃度に依存して $(\delta+\gamma)$ 2相共存領域の幅も異なるため、これら3つの値が初期凝固シェルの変形を支配していると考えられる。

そこで、 $(\delta+\gamma)$ 2相共存温度範囲、包晶変態に伴う強度および密度の変化量と炭素濃度の関係をFig.16にまとめて示す。引張強度および密度は凝固モードにより変化することから、以下では初晶が δ 相であり δ 単相凝固した後に包晶変態を生じて γ 単相となる炭素濃度が0.09 mass%より小さい範囲で検討を行った。なお、平衡状態図で炭素濃度が0.09 mass%以上になると $(L+\delta+\gamma)$ 3相共存領域を形成するため、凝固過程で包晶反応が生じることになり、変形を支配する因子として固相率も考慮する必要があると考えられる。いずれの場合も炭素濃度に依存して変化し、炭素濃度が増すにつれてこれらの値も大きくなることから、炭素濃度、 $(\delta+\gamma)$ 2相共存温度範囲、引張強度および密度の変化量が相互に関連していることが分かる。例えば、初期凝固

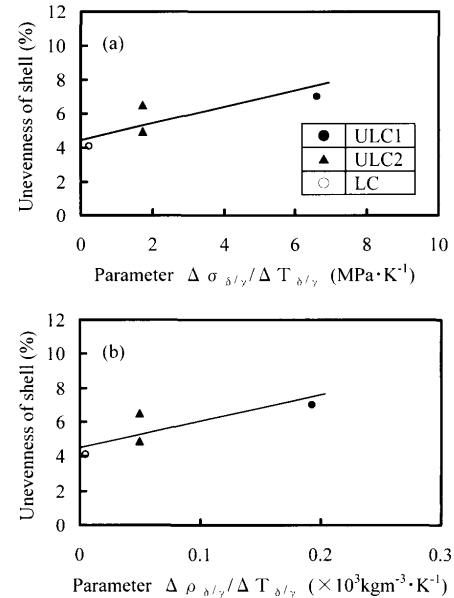


Fig. 17. Effect of parameter on unevenness of solidified shell. (a) Parameter $\Delta \sigma_{\delta/\gamma} / \Delta T_{\delta/\gamma}$ and (b) $\Delta \rho_{\delta/\gamma} / \Delta T_{\delta/\gamma}$.

シェル内の温度勾配が一定の場合、 $(\delta+\gamma)$ 2相共存温度範囲が狭く引張強度および密度の変化量が大きいほど凝固シェル内の厚み方向における強度および密度の差は大きくなる。このような条件下に凝固シェルが置かれた場合、均質の材料を仮定した円板に対する解析解からは凝固シェルに変形が発生し易くなることが予想される。極低炭素鋼のように炭素濃度が低いと $(\delta+\gamma)$ 2相共存温度範囲が狭くなり、凝固シェル内における強度と密度の差が大きくなり変形が発生し易くなると考えられる。

このように初期凝固シェルの不均一の発生には、包晶変態時の引張強度の差($\Delta \sigma_{\delta/\gamma}$)、密度の差($\Delta \rho_{\delta/\gamma}$)や $(\delta+\gamma)$ 2相共存温度範囲($\Delta T_{\delta/\gamma}$)が関与していることから、不均一の発生を表す指標として強度の変化率($\Delta \sigma_{\delta/\gamma} / \Delta T_{\delta/\gamma}$)あるいは密度の変化率($\Delta \rho_{\delta/\gamma} / \Delta T_{\delta/\gamma}$)を定義して凝固シェルの不均一度との関連を検討した。

Fig.17に凝固シェルの不均一度と指標($\Delta \sigma_{\delta/\gamma} / \Delta T_{\delta/\gamma}$)および($\Delta \rho_{\delta/\gamma} / \Delta T_{\delta/\gamma}$)の関係を示す。不均一度はいずれの指標とも相関が認められ、指標が大きくなるにつれて凝固シェルの不均一度は増大する。これより、凝固シェルの不均一の生成は包晶変態に伴う強度および密度の変化率によって支配され、これらの値で整理できることが分かる。

中炭素鋼の凝固シェルの不均一生成は包晶反応¹⁻⁵⁾が原因であることが分かっているが、前述の極低炭素鋼、低炭素鋼のように強度と密度に依存するものと考えられる。Fig.16で示した極低炭素鋼、低炭素鋼の場合と同様に強度の変化率および密度の変化率の依存性を検討するには、凝固過程において包晶反応の生じる固相率の範囲^{15,24,25)}を評価する必要がある。中炭素鋼(0.14 mass% C)の場合、この固相率の範囲は約0.12¹⁵⁾と見積もることができ、この間の

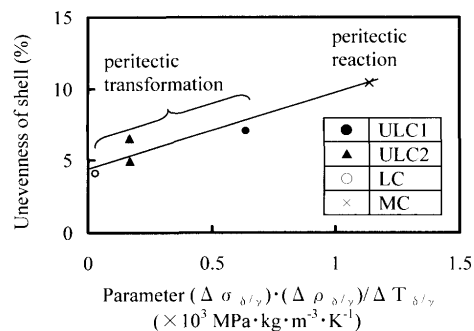


Fig. 18. Relationship between unevenness of solidified shell and parameter for both peritectic transformation and peritectic reaction.

強度の変化率および密度の変化率が凝固シェルの不均一変形に寄与すると仮定して整理すると Fig.18 が得られる。極低炭素鋼および低炭素鋼の不均一度は強度の変化率および密度の変化率の両方に依存したことから、ここではこれらの値を併せた積として表した。凝固シェルの不均一度は極低炭素鋼、低炭素鋼および中炭素鋼に対して同様な変数で整理することができ、強度の変化率あるいは密度の変化率が大きいほど不均一度が大きくなる。

初期凝固シェルの不均一は包晶反応あるいは包晶変態時に発生し、包晶反応の温度範囲あるいは包晶変態の温度範囲が狭く、この温度範囲における強度と密度の変化率が大きいほど凝固シェルの不均一が起こり易い。極低炭素鋼の包晶変態時の温度範囲は狭く、 δ 相と γ 相の強度と密度の変化量が大きいことから低炭素鋼よりも不均一が生じ易い。中炭素鋼では包晶反応の温度範囲が狭く、この区間での高温物性値の変化率が大きく不均一になり易い。なお、従来の研究において緩冷却化により極低炭素鋼の不均一変形が低減すること¹⁰⁾、包晶鋼の表面縦割れが防止できること^{2,5,26)}が明らかにされているが、これらは高温物性値の変化率の低減による効果と等価である。

以上の結果、初期凝固シェルの不均一の生成は、包晶変態あるいは包晶反応における引張強度の変化率および密度の変化率といった高温物性値を用いて統一的に整理可能なことが本研究で明らかになった。これは今後の進展が期待される高速鋳造化、難鋳造鋼種の連続鋳造化や連鋳片の品質化への技術開発の指針を示すものと考えられる。

4. 結言

極低炭素鋼の初期凝固シェルの不均一生成機構を検討するため、溶鋼表面に接触させたチル板を通して凝固シェルの表面温度を2次元的に直接測定することが可能な実験手法を用い、初期凝固時の冷却曲線の測定を行った。温度測定結果と凝固過程における引張強度および密度の測定結果を併せて整理し、温度と相変態の関連を検討した。また、凝固解析を連成させた弾塑性解析を行い凝固シェルに作用

する応力状態についても検討した。これらの結果から以下が明らかになった。

(1) 初期凝固シェルの不均一変形は、凝固シェル表層の凝固が完了する最大リカレッセンス温度に到達後の冷却過程で発生する。この最大リカレッセンス温度は包晶変態の温度領域に存在する。

(2) 凝固過程における高温強度および密度の推算式を基に凝固シェルの相変化に対応した強度および密度を予測した結果、包晶変態時の変化が大きい。

(3) 凝固解析を連成させた弾塑性解析の結果においても、凝固シェルの変形量は極低炭素鋼の方が低炭素鋼よりも大きいことが示唆される。

(4) 初期凝固シェルの不均一は、包晶変態時の強度と密度の変化率で整理できる。温度範囲が狭く、強度と密度の変化率が大きいほど、凝固シェルの形状は不均一になる。これと包晶反応に伴い凝固シェルに変形が起こることとは等価であり、強度と密度の変化率という点に帰着される。極低炭素鋼の包晶変態の温度範囲が低炭素鋼よりも狭いことから、従来の知見が説明できる。

文 献

- 1) Y.Sugitani and M.Nakamura: *Tetsu-to-Hagane*, **65** (1972), 1702.
- 2) Y.Sugitani, M.Nakamura and T.Watanabe: *Tetsu-to-Hagane*, **67** (1981), 1508.
- 3) T.Matsumiya, T.Saeki, J.Tanaka and T.Ariyoshi: *Tetsu-to-Hagane*, **68** (1982), 1782.
- 4) H.Esaka, T.Shirakami, T.Mizoguchi and S.Ogibayashi: *Tetsu-to-Hagane*, **81** (1995), 631.
- 5) T.Mizuguchi, S.Ogibayashi and T.Kajitani: *Tetsu-to-Hagane*, **81** (1995), 971.
- 6) T.Kajitani, H.Esaka, M.Wakoh, H.Misumi and S.Ogibayashi: *Tetsu-to-Hagane*, **81** (1995), 1055.
- 7) H.Todoroki, R.Lertarom, T.Suzuki and A.W.Cram: *Steelmaking Conf. Proc.*, (1997), 667.
- 8) H.Yamamura, K.Sasai, Y.Ueshima and Y.Mizukami: *Tetsu-to-Hagane*, **89** (2003), 645.
- 9) M.Suzuki and Y.Yokoyama: *Mater. Trans.*, **44** (2003), 836.
- 10) S.Dong, E.Niyama and K.Anzai: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 730.
- 11) H.Mizukami, Sei.Hiraki, M.Kawamoto and T.Watanabe: *ISIJ Int.*, **39** (1999), 1262.
- 12) H.Mizukami, K.Nakajima, M.Kawamoto, T.Watanabe and T.Umeda: *Tetsu-to-Hagane*, **84** (1998), 417.
- 13) H.Mizukami, S.Hiraki, M.Kawamoto and T.Watanabe: *Tetsu-to-Hagane*, **84** (1998), 763.
- 14) H.Mizukami, A.Yamanaka and T.Watanabe: *Tetsu-to-Hagane*, **85** (1999), 592.
- 15) H.Mizukami, A.Yamanaka and T.Watanabe: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 964.
- 16) H.Mizukami, Y.Shirai and A.Yamanaka: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 1040.
- 17) H.Mizukami, A.Yamanaka and T.Watanabe: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 987.
- 18) H.Mizukami, A.Yamanaka and T.Watanabe: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 375.
- 19) H.Mizukami, A.Yamanaka and T.Watanabe: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 63.
- 20) K.Kishimoto, T.Emi and M.Kasai: *Tetsu-to-Hagane*, **65** (1979), 2022.
- 21) H.Han, J.Lee, T.Yeo, Y.Won, K.Kim, K.Oh and J.Yoon: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 730.
- 22) K.Ohura, C.Teodosiu and A.Makino: *J. JFS*, **79** (2007), 656.
- 23) Y.Takeuti and N.Noda: *Analysis of Thermal Stresses*, Niishin Press, Tokyo, (1989), 110.
- 24) K.Matsuura, Y.Itoh and M.Kudoh: *Tetsu-to-Hagane*, **84** (1988), 496.
- 25) M.Hillert and L.Hglund: *Mater. Trans., JIM*, **40** (1999), 564.
- 26) A.Yamauchi, S.Itoyama, Y.Kishimoto, H.Tozawa and K.Sorimachi: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 1094.