凝 固 ・ 鑄 造

高 橋 忠 義*

1. は じ め に

凝固現象に対する理解は近年著しく進展したが、今後解決しなければならない問題もまだ多く残されている。本稿では、凝固組織の形成過程や偏析および連続鑄造の著しい進歩等についてのこれまでの発展過程および今後の問題について概説する。

2. デンドライト成長

デンドライトの発達形態は、ミクロ偏析やデンドライト間流動とそれに伴うマクロ偏析、鑄造欠陥の発生等と密接に関係するために、その成長機構に関して多年にわたり多くの実験的理論的研究がなされてきている。

平らな固液界面がセル状から、さらにデンドライトへと発達する過程は、初期の組成的過冷説を経て線形摂動理論により、その遷移条件が明らかとなってきた。しかし、その後のデンドライトの成長形態を、固液界面近傍の温度場、溶質場、さらに界面の曲率の効果に基づいて解析的に求めることは極めて困難であるので、一般に、1個のデンドライトを対象として、その形状(回転放物体を想定することが多い)を仮定した解析が行われてきた。これらの理論は、定常状態凝固におけるデンドライトの成長速度 V とデンドライト先端の曲率半径 ρ との間の関係を予測する。しかし、実際の成長速度がいかなる値となるかは、これらの理論からは予測できないので、実際に与えられた凝固条件の中で可能な最大の成長速度 (Maximum Velocity Hypothesis) で成長するという仮定が行われてきた。しかし、この仮定から予測される成長速度は、実験結果と合わないことが指摘されてきた。

これに対して、最大成長速度基準に代わり、成長するデンドライト先端が、摂動論的に安定である限界の形

状でもって成長するという、次式で示される新たな安定化基準 (Marginal Stability Criterion) が Langer と Müller-Krumbhaar らによって導入された⁽¹⁾。

$$V \cdot \rho^2 = \text{const} \quad (1)$$

Haung と Glicksman⁽²⁾らは、サクシニトリルを用いて、過冷融液中のフリーデンドライトの成長を観察し、理論との比較検討を行った。その結果、図1に示すように、デンドライトの成長が安定化基準に従っていることを示した。しかし、LM-K理論は、その導出における仮定から、小さい peclet 数、すなわち、非常に小さい凝固速度の場合にしか適用できないことに注意する必要がある。

与えられた温度勾配下での2元合金のデンドライト成長理論に関しては、Burden と Hunt⁽³⁾らが、凝固速度、温度勾配、デンドライト先端の過冷度との間の関係を示す式を導出している。しかしこの理論はその導出において、最大成長速度基準(合金の場合には、いいかえると最小の先端過冷)を仮定していることに問題のあることが指摘されている。それにもかかわらず、この理論は彼らの実験結果や他の実験結果を良く説明している。Kurz⁽⁴⁾らや、Trivedi⁽⁵⁾、宮田⁽⁶⁾らは、デンドライト先端の安定化基準を用いた2元合金のデンドライト成長理論を導出している。Laxmanan⁽⁷⁾は最大成長速度基準のもとで、Burden らの式を修正し、凝固速度が極めて大き

図1 サクシニトリルのデンドライト成長の理論と実験値の比較。白丸は最大成長速度基準、黒丸は実測値を示す。また、破線はデンドライト先端の安定限界を示す⁽²⁾。

* 北海道大学教授；工学部金属工学科

Solidification and Casting; Tadayoshi Takahashi (Faculty of Eng., Hokkaido Univ., Sapporo)

Keywords: solidification, casting, dendrite, segregation, continuous casting, equiaxed crystal

1987年3月4日受理

い場合の絶対安定性凝固(absolute stability)⁽⁸⁾も考慮した解析を行っており、また、その導出過程で安定化基準と同等のパラメーターを得ている。これらの理論は、それぞれの実験結果を良く説明しているが、異なる凝固条件に適用できるかどうか明らかではない。

最近、群生のセルおよびデンドライト成長をその形状決定も含めて、数値計算により求める研究が Hunt らによって行われ⁽⁹⁾、その結果、最大成長速度基準も安定化基準も共に成立しないと述べている。

デンドライト成長理論は近年大きく進歩してきているが、各々の導出における仮定から、適用できる条件には制限がある。またこれらの理論は、等方的な固液界面を想定しているので、異方性の大きい物質の場合には適用し難い。

3. デンドライトアーム間隔

最近の理論⁽¹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾によれば、側枝の最初の生成は、図 2 に示すようにデンドライト先端近傍における固液界面の不安定波動の成長より生ずるとされている。また、最初に生成する側枝間隔 S_{tip} と先端の曲率半径 ρ との間に次に示す関係(Scaling Law)が成立する。

$$S_{tip}/\rho = \text{const} \quad (2)$$

Huang と Glicksman らのサクシノニトリルを用いた実験⁽¹²⁾は、最初の側枝発達過程が理論と良く一致し、さらに、上述の Scaling Law が成り立っていることを確認した。また、側枝の最初の発達位置は、固液界面エネルギーに異方性のある場所から生じることを認めている。この最初の側枝間隔とその後の粗大化(Coarsening)により最終 2 次アーム間隔が決まる。

粗大化現象に関しては、初期には等温粗大化機構と凝固過程の粗大化機構は同じ機構が⁽¹³⁾推測されていたが、Haung⁽¹²⁾らの実験は両者の機構がかなり異なることを示した。また、等温粗大化過程の実験結果は、理論と比

較的に良く合うが、凝固過程では、適合し難いことが報告されている^{(14)~(16)}。Basaran⁽¹⁷⁾は部分凝固時間の大小によって異なる粗大化機構に基づいた解析を行っている。

1 次アーム間隔は、群生デンドライト間の温度的、濃度的相互作用によって決まると考えられるので、解析において一般に孤立した 1 個のデンドライトを対象としている現状では、理論的に厳密にその間隔を求めることは 2 次アームの場合と比較して難しい。そこで、1 つのデンドライトがその影響を及ぼす範囲を求めることにより、1 次アーム間隔を予測する方法が一般に行われている。

Hunt⁽¹⁸⁾は、デンドライト先端の過冷度が最少となるように 1 次アーム間隔が決定されるとする式を示した。Kurz⁽⁴⁾らは、回転楕円体のデンドライトを考え、先端安定化基準を導入して 1 次アーム間隔を求めている。これらの式は、1 次アーム間隔を凝固速度、温度勾配、合金組成の関数として決定する。Trivedi ら⁽¹⁹⁾は、彼らが行ったサクシノニトリル-アセトン系の凝固実験の観察より、凝固速度と 1 次アーム間隔との関係には、セルからデンドライトに遷移する位置で最大値が存在することを見いだした。そして、Trivedi や Kurz らの理論が実験結果と合わないことを指摘し、彼らの実験を説明する理論式を導出した⁽²⁰⁾。

これらの理論はある程度実験結果を説明しているが、通常、定常状態凝固条件下での溶質場だけを考慮していることから、速い成長速度や対流がある場合には適用し難い。

4. 柱状晶 - 等軸晶遷移

現在、等軸晶の生成起源は、大別すると結晶生成と結晶増殖とに分けられる。これらの機構がどの程度機能するかは、凝固条件によって異なり、その詳細は現在でも明確ではない。

柱状晶から等軸晶へ遷移するためには、柱状晶前方に安定した等軸晶領域が生成する必要がある。Burden と Hunt⁽²¹⁾は、彼らの理論⁽³⁾から予測されるデンドライト先端の過冷に着目し、柱状晶前面にある等軸晶の潜熱の発生によって柱状晶先端の温度勾配が増加して、柱状晶先端の温度が低下して成長が抑制されることによって遷移が起こる機構を考察している。しかし、等軸晶の生成理由や等軸晶の存在領域については明らかにしていない。

Lipton らは⁽²²⁾柱状デンドライトと等軸デンドライトが成長するときの伝熱条件を比較して、柱状デンドライトの場合には対流によってバルク液相内の温度は均一となり、前方の過冷層が広がることおよび等軸デンドライトの成長には過冷が必要であることから、等軸デンドライトが過冷層にあると遷移が生じるとしている。Kisakurek ら⁽²³⁾は、Plateau 温度が鋳塊内部に進むにつれて高く

図 2 デンドライトの先端近傍での側枝発達過程を示す模式図⁽¹⁾。

なることより、その最高温度をデンドライト先端の平衡温度とし、その位置でデンドライトの成長速度が零となり、柱状晶の成長が抑制されることを述べている。

高橋⁽²⁴⁾は温度的濃度的バランスによる柱状晶成長の抑制と、その前面での過冷度の増大およびその後の凝固遷移層における q_2 層の急激な拡大とによって、柱状晶から等軸晶への遷移が生じることを示している。

5. 偏析

(1) ミクロ偏析

合金のミクロ偏析を定量的に表わす式として、Brody-Flemings の式⁽²⁵⁾が広く用いられてきた。しかしこの式は、C のように拡散の速い元素の場合には(凝固パラメーター α が 0.5 より大きくなる場合)、矛盾が生じることが指摘された。Clyne ら⁽²⁶⁾は、凝固パラメーター α が ∞ となる時、平衡凝固の関係が得られるような補正関数を提案した。しかし、この関数には、物理的意味は何もない。この問題に関して大中⁽²⁷⁾は積分プロファイル法を用いて液相濃化式の近似式を求めている。また、小林⁽²⁸⁾は Brody らの式の導出の仮定に基づいた厳密解を求めている。

Solari ら⁽²⁹⁾は、Brody らの解析の仮定で無視されていたデンドライト先端過冷とそれに伴うデンドライトの成長方向に沿った溶質の拡散を考慮した解析を行った。しかし、固相内拡散の取扱いにおいては、Brody らの解析と同様の問題がある。Kirkwood⁽³⁰⁾は、同様の問題を数値計算により、デンドライトの粗大化も考慮した解析を行い、溶接時等のように凝固速度が大きい場合には、先端過冷の影響によりミクロ偏析が減少すると述べている。

ミクロ偏析を軽減する現象として、粗大化現象と共に、温度勾配下でのデンドライト側枝に再溶解が生じる TGZM (Temperature Gradient Zone Melting) 機構がある⁽³¹⁾。ミクロ偏析をより正確に評価するためには、これらの影響を総合的に考慮することが必要となる。

(2) マクロ偏析

(i) V 偏析

静置型の普通造塊の減少に伴い、V 偏析に関する研究は一時減少した。しかし、連铸における凝固組織の等軸晶化に伴って、再び大きな問題として浮上してきた。V 偏析の生成機構としては、凝固収縮によるサクション説、流動による濃化溶鋼の移動説、等軸晶の堆積説等があるがサクション説が最も有力視されている。チャンネル型偏析の研究では、有機物質を用いた模型実験がしばしば用いられるが、実際の金属の凝固との相似性については必ずしも明らかではない。しかし、その結果から、

ある程度の有益情報を得ることはできる。これらの実験に基づいて、V 偏析の形状が理論的に解析され、実験結果との比較的良好一致が得られている⁽³²⁾。

V 偏析の出現の周期性は、等軸晶帯における凝固収縮負圧の増大と、等軸晶の移動に伴う緩和の繰り返しに起因する⁽²⁴⁾と推察されるが、その定量的予測および防止法は完全には確立されていない。

(ii) 逆 V 偏析

逆 V 偏析の生成機構は、多くの研究者によって研究され、現在かなりの程度まで解明されてきている。その生成原因は、濃化溶鋼が母液との密度差により固液共存層内を流動し、固液間の平衡関係が不安定となることにより、固相が再溶解され、チャンネルが生成するとした不安定現象に基づいた考察がされてきている⁽³³⁾⁻⁽³⁵⁾。

Mehrabian ら⁽³⁴⁾は、偏析チャンネルが生成する条件として、鑄塊内部へ向かう等温面の移動速度を濃化液相の流動速度が上回る場合には、固相が再溶解されるという解析を行っている。この再溶解理論は現在更に発展されてきている。

逆 V 偏析の防止法としては、濃化溶鋼の密度を調整するための成分調整やデンドライトの微細化による流動の抑制が有効であり、実操業に適用されている。また、鑄型形状を考案することにより、偏析の発生しにくい冷却条件を確立する方法も行なわれている。

一方、偏析成分および非金属介在物の低減化のための溶鋼予備処理や、溶鋼ろ過などの試みが行われ、溶鋼の清浄度を上げる努力が払われている。

6. 連続鑄造

(1) 連続鑄造の現状

19 世紀末に Bessemer により考えられた連続鑄造法が、鋼に対して適用されたのは、その技術的困難さ故に 1950 年代にはいつてからである。しかし、その後の我が国における連铸技術の発達が目ざましく、1960 年代には、大型転炉と結合することにより、大量生産が可能となり、現在、連铸比率は 85% を越えるに至っている。その間に、鑄造速度は過去 15 年の間に約 3 倍もの向上がはかられ、また省エネルギー効果を増すための、次行程への熱間直送率は 60% を越えるに至っている。また、初期には製造できない鋼種も多かったが、現在ではほとんどの鋼種の連铸化が可能となっており、これは我が国の鉄鋼各社が互いに、時には一体となって操業技術の改善に努力した結果によるものである。さらに現在では、最終製品に近い形状で連铸化する Near Net Shape の技術も研究され、よりコストの低減化をはかる傾向にある。

しかしながら、このような連铸技術の進歩は、必ずしも凝固現象の十分な理解の上に発達したのではなく、主として与えられた基本技術に対し、種々の要素技術、付帯技術を付加することにより、一定の品質を確保した上での生産性の向上を目的とした種々の試みが先行して達成されてきたといえる。その間に生じた種々の問題から、逆に、凝固現象に対する理解が深まってきた。今後は、凝固に対する十分な理解を踏まえた上での設備対策がより必要となってくる。

ここでは、連铸技術の今後の新たな発展のために、連铸における現在の諸問題を、凝固現象の立場から述べることにする。

(2) 中心 偏 析

連铸に特有のこの偏析は、铸片の両側面から発達した柱状晶の先端が対じ、または接触する中心領域に生ずる溶質の濃化部を指すもので、溶鋼静圧によるバルジングや凝固収縮負圧によるサクシオン効果が原因といわれている。その対策として、電磁搅拌による等軸晶化が一般に行われ、またバルジングの抑制のためのロール間隔の調整、さらに最終凝固時の凝固収縮の補償のための軽圧下等が行われている。

軽圧下を行う場合の適正条件を把握するためには、凝固過程の給湯機構を、特に流動限界固相率との関係から、定量的に理解することが重要となり、そのためには、凝固状況を正確に検知する方法を今後一層展開する必要がある。

(3) 電磁搅拌と凝固組織

铸片の等軸晶率を増大させる方法として、電磁搅拌が広く行われている。しかし、溶鋼の流動に伴って、腐食の相違によって白く見える負偏析帯、いわゆるホワイトバンドが生成する。これは、凝固遷移層の低固相率領域が母液の流動によって洗浄されて、デンドライト間隙の溶質濃度が急激に減少し、低濃度の結晶晶出の増加をもたらしたためである。

電磁搅拌の設定位置に関しては、铸型部、2次冷却帯、最終凝固部が主な位置であり、一般には2次冷却帯が多い。搅拌位置および搅拌方法の最適条件は非金属介在物、気孔、中心偏析の低減やホワイトバンドの抑制のそれぞれの目的に合わせた組合せが必要となる。微細等軸晶を得るためには、柱状晶-等軸晶遷移の機構と凝固条件とを十分に理解し、その状況に基づいた最適搅拌条件を求めることが重要となる。

電磁搅拌により、中心偏析はある程度改善されるが、しかし、等軸晶率の増加に伴って、V 偏析やセミマクロ偏析、スポット状偏析などの新たな問題が生じている。

(4) セミマクロ偏析、スポット状偏析

セミマクロ偏析やスポット状偏析は、铸片内の等軸晶領域に観察される直径数 100 μm 程度の溶質濃化部のことで、P に関しては、初期組成の数 10 倍にもおよぶ濃化が観察され、通常のミクロ偏析の濃化機構では説明することができない。

一般に、凝固開始時における結晶の発生は不均一であり、成長過程においてもその分布を引き継ぐため、比較的大きな液相領域を有する“液相空間”を形成する。これらの溶質濃化された液相空間が再び凝固して、より高い溶質濃度の偏析部を作ることが、その成因である。

連铸製造において、等軸晶を沈澱堆積させると、その堆積層に粒状の液相空間が生じ、時には温度的濃度的非平衡による不安定化により、選択的な再溶解現象によって比較的大きな球状の液相空間となる。これがスポット状偏析の起源となる。

これらの偏析の軽減には、基本的には均一微細な等軸晶層の確立が重要であり、さらに適正条件における軽圧下が有効となる。

(5) 铸片表面性状

铸片表面部は、振動している铸型と接触して急冷されることにより生成するために、オキシレーションマークあるいは表面偏析、表面割れ欠陥などが生成する。これらの現象の発生原因は、現在まだ完全には分かっておらず、ミニスカス部を含む铸型内での凝固現象をより明らかにする必要がある。これらの現象を定量的に理解するためには、铸型と接触する溶鋼内の初期の周期的結晶生成現象を明らかにすることが重要である。

7. お わ り に

紙数の関係で、凝固現象の一部のみを簡単に述べてきたが、凝固現象に関しては、本稿に述べた以外にも例えば铸塊の給湯挙動と健全性の予測、铸造割れ、流動性、過冷凝固による組織の改善、包晶凝固とその溶質再分配等の理解においても著しい進展が見られている。新しい分析装置の開発やコンピューターの利用によって凝固理論は今後新たな展開期を迎えている。

文 献

- (1) J.S.Langer and H.Müller-Krumbhaar: *Acta Metall.*, 26(1978), 1681.
- (2) S.C. Haug and M.E. Glicksman: *Acta Metall.*, 29(1981), 701.
- (3) M.H. Burden and J.D. Hunt: *J. Cryst. Growth*, 22(1974), 109.
- (4) W. Kurz and D.J. Fischer: *Acta Metall.*, 29(1981), 11.
- (5) R. Trivedi: *J. Cryst. Growth*, 49(1980), 219.

- (6) Y.Miyata and T.Suzuki: Met. Trans. A, 16A(1985), 1807.
(7) V.Laxmanan: Acta Metall., 33(1985), 1037.
(8) W.W.Mulins and R.F.Sekerka: J. Appl. Phys., 35(1964), 444.
(9) J.D.Hunt and D.G.McCartney: Acta Metall., 34(1986), 89.
(10) H.Müller-Krumbhaar and J.S.Langer: Acta Metall., 29(1981), 145.
(11) J.P.Van Der Eerden and H.Müller-Krumbhaar: Acta Metall., 34(1986), 839.
(12) S.C.Huang and M.E.Glicksman: Acta Metall., 29(1981), 717.
(13) T.Z.Kattamis, J.C.Coughlin and M.C.Flemings: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), 1504.
(14) 加藤 寛, 梅田高照, 浜地和之: 日本金属学会誌, 41(1977), 691.
(15) 拜田 治, 江見俊彦: 日本金属学会誌, 42(1978), 612.
(16) P.W.Peterson, T.Z.Kattamis and A.F.Giamei: Met. Trans. A, 11A(1980), 1059.
(17) M.Basaran: Met. Trans. A, 12A(1981), 1235.
(18) J.D.Hunt: *Solidification and Casting of Metals*, The Metal Society, London, (1979), 3.
(19) K.Sombounsuk, J. T.Mason and R.Trivedi: Met. Trans. A, 15A(1984), 967.
(20) R.Trivedi: Met. Trans. A, 15A(1984), 977.
(21) M.H.Burden and J.D.Hunt: Met. Trans. A, 6A(1975), 240.
(22) J.Lipton, W.Heinemann and W.Kurz: Arch. Eisenhüttenw., 55(1984), 195.
(23) S.E.Kisakurek: J. Mater. Sci., 19(1984), 2289.
(24) 高橋忠義: 第 110-111 回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, (1986), 15.
(25) H.D.Brody and M.C.Flemings: Trans. Metall. Soc. AIME, 236(1966), 615.
(26) T.W.Clyne and W.Kurz: Met. Trans. A, 12A(1981), 965.
(27) 大中逸雄: 鉄と鋼, 70(1984), S913.
(28) 小林純夫: 学振 19 委 -10615, 凝固 364, (1985).
(29) M.Solari and H.Biloni: J. Cryst. Growth, 49(1984), 451.
(30) D.H.Kirkwood: Matr. Sci. Eng., 65(1984), 101.
(31) D.J.Allen and J.D.Hunt: *Solidification and Casting of Metals*, The Metal Society, London, (1979), 39.
(32) 井上 肇, 浅井滋生, 鞭 巖: 鉄と鋼, 71(1985), 1132.
(33) 萩原 巖, 高橋忠義: 鉄と鋼, 53(1967), 27.
(34) R.Mehrabian, M.Keane and M.C.Flemings: Met. Trans., 1(1970), 1209.
(35) 鈴木是明, 宮本剛汎: 鉄と鋼, 63(1977), 45.