



Title	静的に過冷却された溶鋼の凝固過程での固相率の解析
Author(s)	高, 陽; Gao, Yang; 工藤, 昌行 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 149, 49-59
Issue Date	1990-02-28
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/42222">https://hdl.handle.net/2115/42222</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	149_49-60.pdf



## 静的に過冷却された溶鋼の凝固過程での固相率の解析

高 陽 工 藤 昌 行  
大 笹 憲 一 高 橋 忠 義  
(平成元年9月29日受理)

### Analysis of Fraction Solid During Crystallization of Statically Undercooled Molten Steel

Yang GAO, Masayuki KUDOH, Ken-ichi OHSASA  
and Tadayoshi TAKAHASHI  
(Received September 29, 1989)

#### Abstract

The fraction solid during solidification of statically undercooled molten Fe-C binary alloys and carbon steel were calculated using a heat balance equation.

The mother alloy of the specimen were made by REM addition to enhance the undercooling. The sample of 12g in weight which was taken from the mother alloy was cooled from 1580°C with 0.18°C/s, and temperatures of the specimen and atmosphere were measured. As a result, the maximum degree of the undercooling up to 284°C was obtained. In the stage of low undercooling two transformation points were recognized in the cooling curve of the specimen and in high undercooling only one transformation point was recognized. The results obtained showed that, when the degree of undercooling of molten alloys increased, the fraction solid in the maximum recalescence point during crystallization reached 1.0 and the heat of fusion was reduced to 2/3 at the maximum degree of undercooling of 284°C compared with one of pure Fe and solidification time of alloys was also decreased.

#### 1. 緒 言

合金鑄塊の凝固組織は過冷度と密接に関係し、一般に過冷度が大きくなるほど、凝固組織は微細となり、溶質の濃度分布は均一となる。したがって過冷した後の凝固挙動を理解するためには、過冷凝固における結晶生成と成長、マイクロ偏析およびマクロ偏析の溶質再分配などの現象を明確にすることであり、そのためには、過冷凝固過程での固相率の変化を解析することも重要な意味を持つことになる。

合金の平衡凝固における固相率は平衡状態図のLever ruleで決定される。しかし実際の凝固過程では有限な速度で冷却するため、通常固相内の溶質拡散は抑制され、平衡状態図で得られる固

相率とは異なる固相率となる。たとえば固相内拡散がなく、液相が完全混合のときの固相率は Scheil の式または Pfann<sup>1),2)</sup> の式から求めることができる。さらに固相内の溶質拡散を考慮したときの固相率を評価するための式も報告<sup>3)~5)</sup> されている。このような実際凝固過程での固相率変化は、高橋ら<sup>6)</sup> によって平衡状態図と関係づける解析が進められたが、過冷した場合の凝固における固相率の評価についての研究例はまだない。過冷した合金の凝固では、従来の式から固相率を求めることはできず、新たな方法によって求めることが必要である。本研究では試料と雰囲気との温度を直接測定する熱分析と伝熱計算とを結合する方法を用いて過冷凝固過程での固相率の変化を解析した。

## 2. 方 法

### 2.1 実験手順

用いた試料は 0.25~0.33% C の Fe-C 二元合金であり、また実験の一部は Table. 1 に示す組成の実用の炭素鋼を用いた。

Table 1 Chemical composition of specimen used for the experiment (wt. %)

Element	C	Si	Mn	P	S
Composition	0.38	0.19	0.47	0.017	0.013

試料に大過冷却を生じさせるために、REM 処理方法<sup>7),8)</sup> により溶鋼を処理した。初めに電解鉄に目標組成とする黒鉛量を添加し、その後 1580°C で粒状のレアアースメタル (REM) を Ar で吹き込み、約 1 時間その温度で保持する間に間欠的に溶鋼を攪拌し、冷却させて Fe-C 二元合金および炭素鋼の母合金 2 kg を溶製した。本実験に用いた試料はその母合金から切り出した 12 g の試料であり、この試料を内径 14 mm、外径 16 mm、高さ 105 mm の高純度アルミナるつぼに入れて、Fig. 1 に示すケラマックス炉でアルゴン雰囲気下で溶解し、1580°C で 600 s 保持した後に 0.5°C/s の速度で冷却させた。溶解過程での試料の脱炭を防ぐためにるつぼに黒鉛の蓋をし、さらにアルミナ粉で密封した。二対の 6-30%・Pt-Rh 熱電対を内径 2 mm、外径 3 mm のアルミナ保護管に入れ、試料の中心部とるつぼ外側近傍の温度をそれぞれ測定した。試料及び雰囲気の冷却曲線から、次節で示す解析に基づいて試料の凝固過程における固相率を計算した。

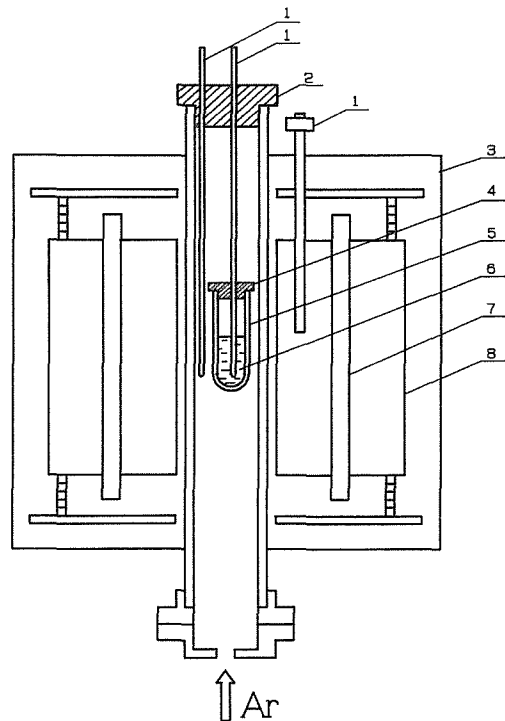


Fig. 1 Experimental apparatus.

1. Thermocouples 2. Glass wool 3. Furnace
4. Graphite lid 5. Alumina crucible
6. Sample 7. Heater 8. Firebrick

## 2. 2 固相率の計算

試料から雰囲気への熱の放出は伝熱の媒質により金属、アルミナるつぼ、空気の三つの部分に分けられる。一般に Biot 数 ( $Bi = \alpha l / \lambda$ ,  $\alpha$  は試料表面の熱伝達率,  $l$  は代表寸法,  $\lambda$  は熱伝導率) が 1 より小さいときは媒体内の熱伝導が媒体周囲への熱伝達より大きくなることから媒体内の温度勾配は無視できることになる。本実験条件での金属試料とるつぼの Biot 数はそれぞれ 0.017 と 0.023 であるので, 溶湯内とるつぼ肉厚部の温度勾配は小さく, ニュートン冷却と考えられる。このような条件での試料から雰囲気への熱放出量  $dQ/dt$  は次式で表わすことができる<sup>9)</sup>。

$$dQ/dt = -C_p \cdot V \cdot \rho \cdot dT/dt + L \cdot V \cdot \rho \cdot df_s/dt \quad (1)$$

ここで,  $dT/dt$  は試料の温度変化率,  $C_p$  は試料の比熱,  $df_s/dt$  は試料の凝固速度,  $L$  は熔融潜熱,  $V$  は試料の体積,  $\rho$  は試料の密度である。

るつぼの外表面から雰囲気へ単位時間に放出する熱量は

$$dQ/dt = S \varepsilon \rho (T^4 - T_0^4) + S \alpha (T - T_0) \quad (2)$$

である。ここで,  $\alpha$  は対流熱伝達率,  $\varepsilon$  は熱輻射係数,  $\sigma$  は Stefan-Boltzmann 定数,  $S$  は試料の表面積,  $T$  はるつぼ外表面の温度,  $T_0$  は雰囲気の温度である。また  $T$  は Biot 数が小さいことから試料全体の温度ともなる。(1)と(2)式を連立して, 凝固過程における試料の比熱, 熔融潜熱, 試料の密度, 対流熱伝達率および熱輻射係数を定数とすると, 固相率  $f_s$  は次のように表すことができる。

$$f_s = \frac{1}{L \rho V} \int_0^{t_c} [S \varepsilon (T^4 - T_0^4) + S \alpha (T - T_0)] dt + C_p (T - T_c) / L \quad (3)$$

ここで  $T_c$  は凝固開始のときの試料の温度である。上式を用いて固相率を計算するためには, 過冷却凝固時の液相の比熱, るつぼから雰囲気への輻射係数および対流熱伝達率をあらかじめ知ることが必要である。また過冷却凝固においてはあらかじめ凝固終了の位置を冷却曲線から定めることが解析を進める上で便利であることから, この凝固終了位置の判定を試料の温度変化の微分から求めた。この方法は必ずしもいままで明確にされたものではなかったが, 今回この判定基準を明確にした。

## 3. 過冷却凝固終了位置と対流熱伝達率, 輻射係数および比熱の決定

Fig. 2 は Fe-0.25 wt.%C 二元合金の試料の冷却曲線  $T$ , 雰囲気の冷却曲線  $T_0$  および試料の微分曲線  $dT/dt$  である。この試料の液相線温度  $T_L$  は 1513°C, 固相線温度  $T_S$  は 1481°C である。この試料は REM 処理をしていないので過冷却が小さく, また C は侵入型原子で固相内拡散が大きいため, 平衡状態図にほぼ従う凝固となる。Fig. 2 の試料の実際の冷却曲線の凝固開始後にみられる再熱頂点の温度は液相線温度とほぼ等しい。また雰囲気の冷却曲線はほぼ一定速度で冷却しているのに対して, 試料の冷却曲線は  $\delta$  晶の晶出から二つ目の変態点でみられる  $\gamma$  相への変態を経て冷却し, 凝固終了することになるが, 試料の凝固による潜熱の放出により試料と雰囲気との温度差は大きくなり, 凝固の終了と共に試料と雰囲気の温度差が急激に減少していく。いま試料の冷却曲線からとった微分曲線  $dT/dt$  は液相状態でほぼ一定であり, 凝固開始と共にいったん急速に増加し, その後徐々に減少し, 二つ目の変態点で再び増加し, その後急速に減少し, 増加している。いま固相線温度からみた凝固終了位置は微分曲線の極小値に対応している。したがって凝固終了温度はこの微分曲線の極小となり始める位置で決定できることになる。このようにして凝固終了位置を決定することができることを, Fe-0.05% C 二元合金と Fe-0.33% C 二元合金

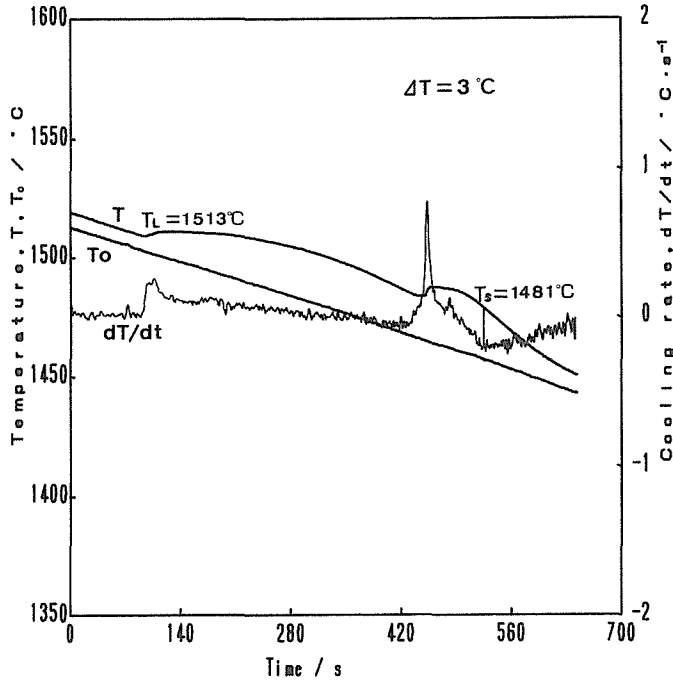


Fig. 2 A method for determining the final solidification time of an alloy by differentiation of the cooling curve of the specimen (Fe-0.25wt. %C binary alloy).  $T_L$ : Liquidus temperature.  $T_s$ : Solidus temperature.

でも同様に確認した。

熱伝達率と輻射率は一般に温度によって変わるが、温度範囲が特に大きくなければその平均値を使うことができる<sup>10)</sup>。凝固開始前の放熱を考えると(1)式の右辺の第2項はゼロになる。その時、(1)式と(2)式とを連立させ、測定した実際の試料の凝固開始前の各時間での温度と雰囲気との温度とを代入することにより熱伝達率と輻射率を決定することができる。これらの値を最小二乗法で整理し、平均の対流熱伝達率と輻射係数を決定した。

試料の比熱は、温度依存性があるが、温度の変化が小さい範囲では一般に定数として取り扱うことができる<sup>11),12)</sup>。いま  $T_L$  以上における液相状態の比熱は0.203と0.189の値<sup>13)</sup>が示されており、本研究では過冷液相でもその値は変化しないと仮定し、上述値の平均値0.196を用いて計算を進めた。なお比熱の値は報告されている値の範囲内で変動させても、過冷度が小さいとき固相率は最大0.003の相違が生じるのみであり、そのずれは過冷度が大きくなるほど小さくなる。

#### 4. 結果および考察

##### 4.1 固相率

Fig. 3はFe-0.33% C二元合金の過冷度2°Cの冷却曲線である。T,  $T_0$  および  $dT/dt$  と図の下部に固相率の時間による変化を示してある。固相率の図中で示した実線は3章で述べた方法で熱伝達率、輻射係数、比熱を決定し、さらに65 kcal/kgの潜熱量を適用し、凝固の開始から終了まで(3)式を数値積分することにより求めた固相率の変化である。この結果、固相率が1になる時間は3章で説明した方法による凝固終了時間と一致し、凝固終了位置の決定方法の妥当性を示している。またFe-C二元平衡状態図のLever ruleで計算した固相率を破線で同時に示すと、包晶反

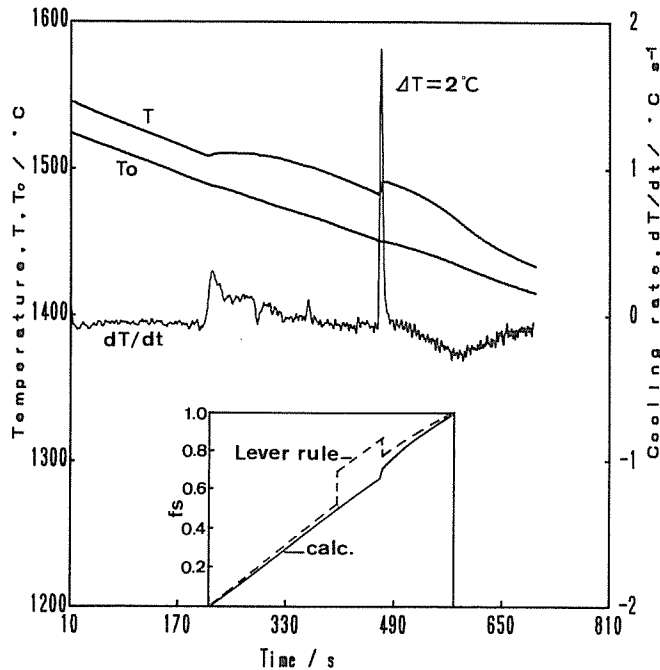


Fig. 3 Thermal analysis curves of a Fe-0.33wt. %C alloy. Lower figure shows the comparison of fraction solid between calculation and the lever rule.

応部を除いて両者はほぼ一致している。平衡状態図と計算値との包晶反応部における相違は、平衡状態図では包晶反応は包晶反応温度に達すると開始し、その温度で終了しなければならないのに対して、実際凝固では包晶反応温度を過ぎても $\delta$ 晶は過冷し、その後 $\delta$ 晶から $\gamma$ 晶へ連続的に変態するためである。

Fig. 4は過冷度が $52^{\circ}\text{C}$ 、再熱度が $33^{\circ}\text{C}$ のFe-0.33% C二元合金の冷却曲線であり、同様に(3)式を用いて計算した固相率の結果を図の下部に示してある。ここで潜熱量に $65\text{ kcal/kg}$ の値を用いると、微分曲線から決めた凝固終了時間と計算による凝固終了時間とは一致しなくなる。すなわち温度降下にともなって液体構造がより固体構造に近付くため、変態に要するエネルギーが少なくてすむことになる。そこで微分曲線の凝固終了位置と計算による凝固終了とを一致させるために潜熱量を変化させた。ここで得た結果では $58\text{ kcal/kg}$ にすると微分曲線から求めた終了時間と計算から求めた終了時間とを一致させることできた。以後の計算では、実際の凝固終了と計算による凝固終了とが一致するように試行錯誤法で熔融潜熱量を決定した。ここで試料の冷却曲線には二つの再熱現象が認められるが、前者は $\delta$ 相、後者は $\gamma$ 相の晶出による再熱である。また過冷後の固相率の増加速度は $0.035/\text{s}$ と過冷度 $3^{\circ}\text{C}$ の場合に比べて12倍も大きくなり、過冷度が大きくなると生成結晶数の増加と成長速度の大きくなることが認められる。

Fig. 5は過冷度が $124^{\circ}\text{C}$ 、 $\delta$ 晶の再熱が $95^{\circ}\text{C}$ のFe-0.33% Cの二元合金の冷却曲線である。凝固終了位置を一致させるために $49\text{ kcal/kg}$ の熔融潜熱の値を(3)式に代入して固相率を計算した。Fig. 4に比べて $\delta$ 晶と $\gamma$ 晶の再熱位置が接近しているのが分かる。また固相率の初期増加速度は $0.16/\text{s}$ と、さらに大きくなる。過冷度が $2^{\circ}\text{C}$ から $124^{\circ}\text{C}$ へと増すにつれて凝固開始から終了までの時間は $362\text{ s}$ から $47\text{ s}$ へと急速に減少し、過冷の大きさが固相の生成、成長に大きく影響することになる。一方、 $\delta$ 晶から $\gamma$ 晶へ変態するときの固相率を見ると、過冷度 $2^{\circ}\text{C}$ で $0.62$ 、過冷度 $52^{\circ}\text{C}$

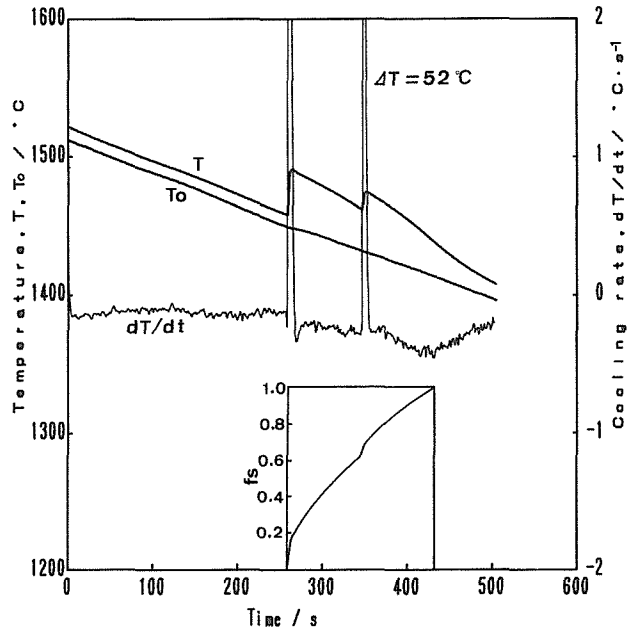


Fig. 4 Thermal analysis curves of a Fe-0.33wt. %C alloy. Lower figure shows the change in fraction solid  $f_s$  calculated from the heat balance equation. (sample weight=12g)  
 T: Temperature of specimen.  
 To: Ambient temperature.

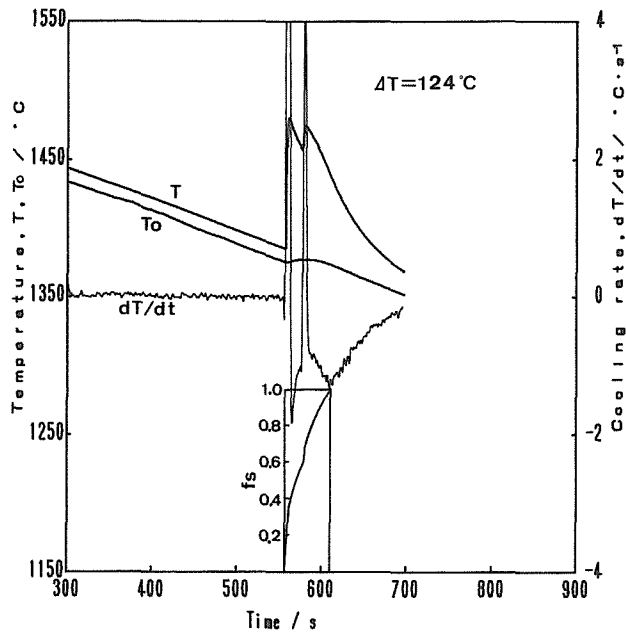


Fig. 5 Thermal analysis curves of a Fe-0.33wt. %C alloy. Lower figure shows the change in fraction solid  $f_s$  calculated from the heat balance equation. (sample weight=12g)  
 T: Temperature of specimen.  
 To: Ambient temperature.

で0.58, 過冷度124°Cで0.60であり, その値と過冷度の大きさとの相関性はみられず, このことは今後の検討課題となる。

同じ計算方法を用いて, 過冷度が比較的小さいときの0.38% C鋼の固相率を計算した。ここで計算に使った溶融潜熱は65 kcal/kgである。その結果をFig. 6に示す。固相率が1となる時間と試料の冷却曲線から求めた微分曲線の極小値はよく一致し, 凝固終了位置の決定方法は炭素鋼にも適用できることが示される。また炭素鋼の凝固開始直後の固相率の増加速度は0.045/sとFe-C二元合金の過冷度2°Cの場合の2倍であり, 過冷度の大きさに比例している。

Fig. 7は0.38% Cの炭素鋼の過冷度が284°C, 再熱度が183°Cの冷却曲線である。凝固終了まで39 kcal/kgの溶融潜熱を使って固相率を計算した。凝固時間は約3sであり, 過冷が大きくなると急激な固相率の増加が生じ, 再熱頂点でほぼ凝固は完了した。また過冷度の増大につれて, 一つの再熱現象しか認められなくなり, それは $\gamma$ 相の変態と認められる。しかし液体から直接 $\gamma$ 相に変態したものか, あるいは液体から $\delta$ 相の変態を経て $\gamma$ 相に変態したが $\delta$ 相の変態量が少ないため再熱が生じなかったのかは現在のところ不明であるが, 過冷度が大きくなると一般に安定相よりも準安定相の出現が見られることから後者の方が生じているものと考えられる。

#### 4.2 溶融潜熱

Fig. 8はFe-C合金および炭素鋼の過冷度と溶融潜熱の関係である。過冷度の増加につれて溶融潜熱は減少し, 純Feの過冷が小さいときの溶融潜熱に比べて284°Cまで過冷して凝固したときの溶融潜熱は約2/3に減少した。なお, ここで述べる溶融潜熱とは凝固開始から終了まで温度変化する間の相変態に伴って発生する発熱量であり, 熱力学的に示される同一温度での変態の潜熱

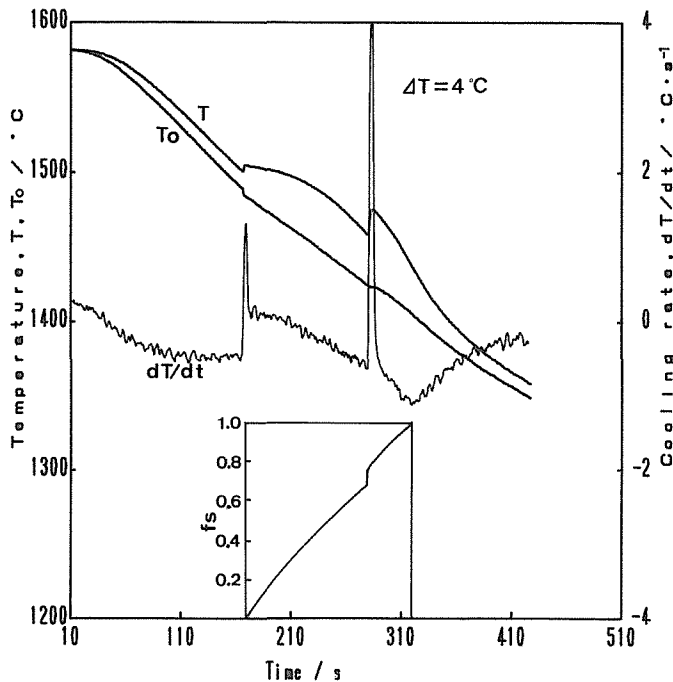


Fig. 6 Thermal analysis curves of small undercooled 0.38wt. %C commercial steel. Lower figure shows the change in fraction solid calculated from the heat balance equation. (sample weight=12g)

T: Temperature of specimen

To: Ambient temperature

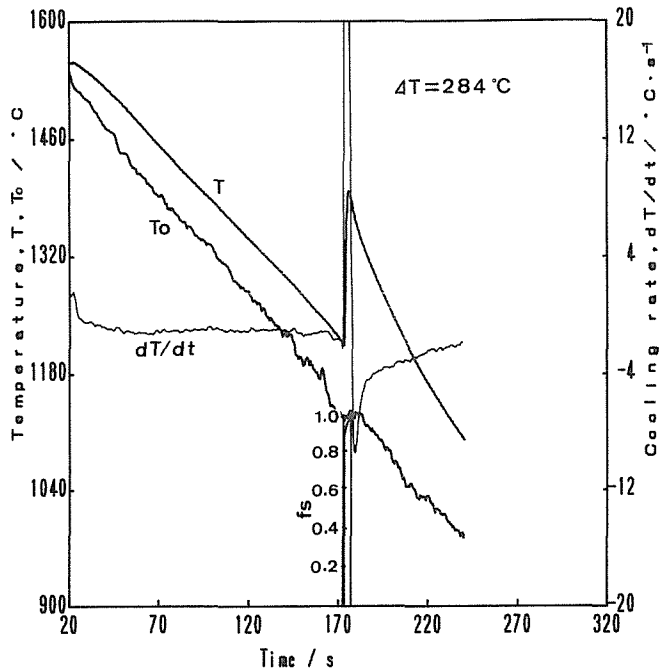


Fig. 7 Thermal analysis curves of large undercooled 0.38wt. %C commercial steel. Lower figure shows the change in fraction solid calculated from the heat balance equation. (sample weight = 12g)  
 T: Temperature of specimen.  
 To: Ambient temperature.

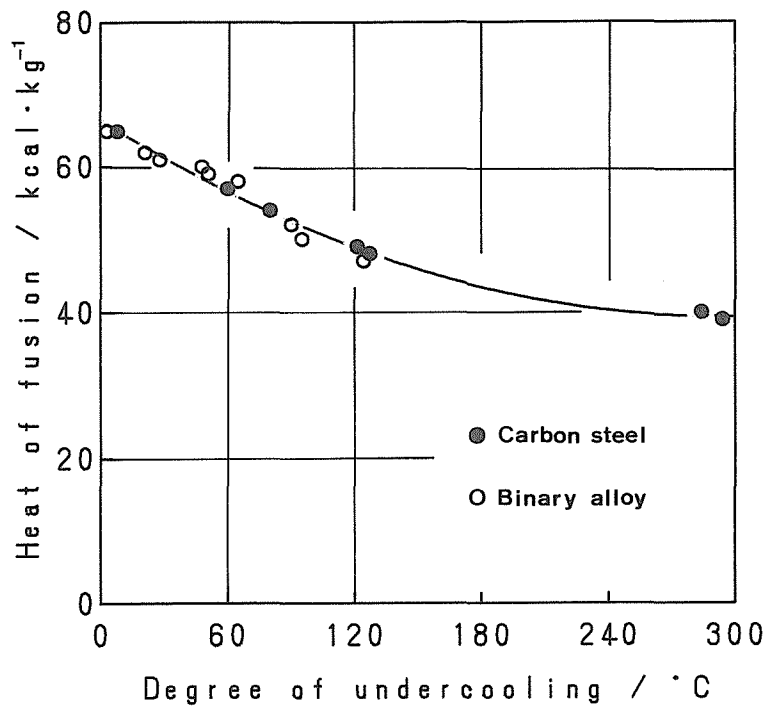


Fig. 8 Change in the heat of fusion with increasing undercooling in commercial carbon steels and Fe-C binary alloys.

とは異なる。ここでは  $\delta$ ,  $\gamma$  相二つの変態があるが、それらを分離することは現時点では困難であることから総合的な変態熱量で示している。

Fig. 9 に Fe-C 二元合金と炭素鋼の過冷却と凝固時間との関係を示す。過冷却が小さいときは凝固時間は長いですが、過冷却の増加と共に両者は、指数関数的に凝固時間が減少する。これは再熱過程における固相の増加割合が大きいためである。

Fig. 10 は試料の冷却曲線上でみられる  $\delta$  晶の晶出ともなう再熱頂点の固相率(白丸)であり、黒丸はその温度で平衡状態図から求められた固相率である。再熱頂点にいたるまでの両者の値が一致する場合は再熱頂点を境としてその後の凝固は平衡状態図通りに進行すること意味する。しかしここでは過冷却が小さいときは平衡状態図から予測される固相率と一致するが過冷却が大きくなると異なった固相率を示し、黒丸が1になったとき、すなわち平衡状態図の固相線温度まで過冷したときが最も大きくずれることになる。しかし過冷却がより大きくなると凝固は多発核生成となり、急速な固相増加をともなうことになるので、再熱頂点に至るまでに凝固を完了することになり、凝固組織を非デンドライト形態とし、溶質の濃度分布を均一にすることが予想される。

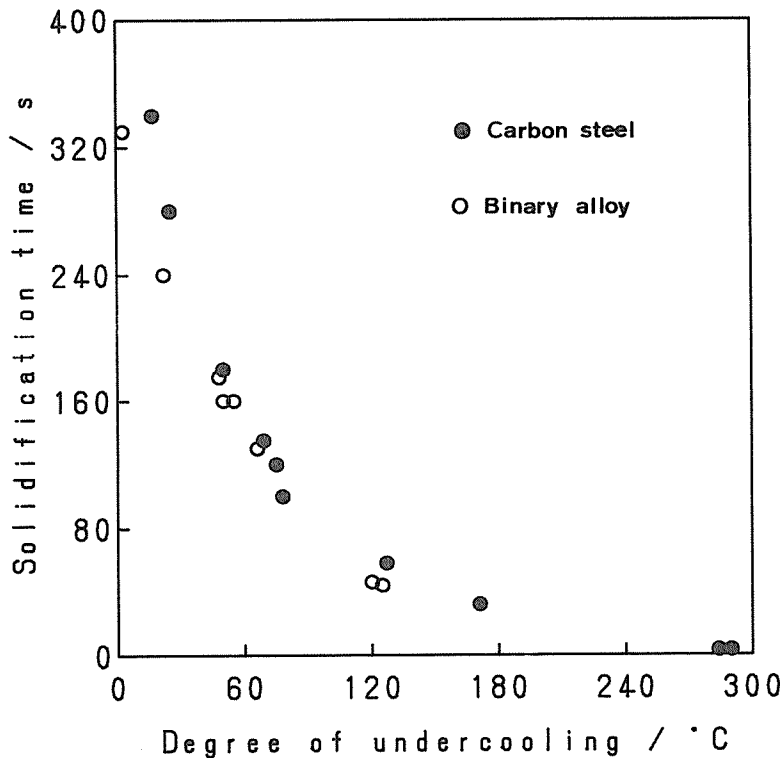


Fig. 9 Relationship between the solidification time and the degree of undercooling in the carbon steel and Fe-C binary alloys.

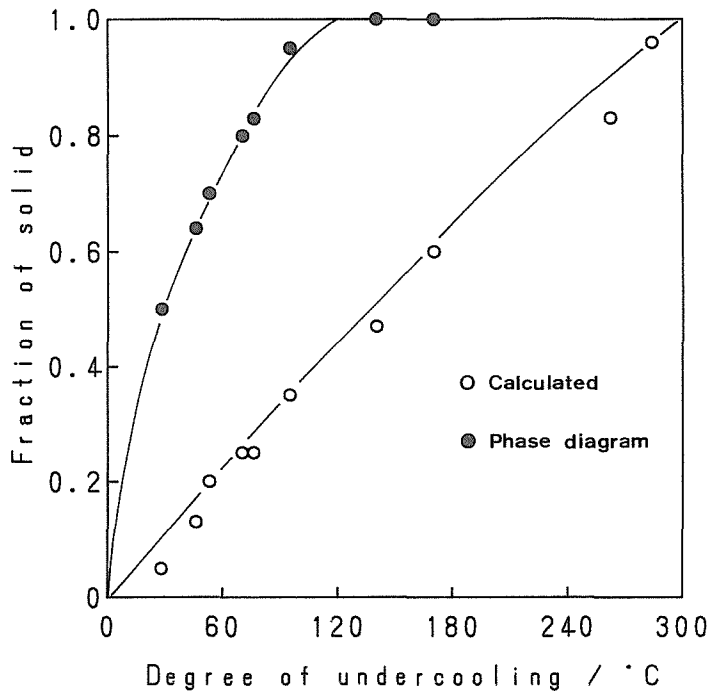


Fig. 10 Change in the fraction solid corresponding to the top of the recalescence curve with increasing undercooling in Fe-C binary alloy. Black circle shows the fraction of solid estimated from equilibrium phase diagram and white circle shows the one calculated from the heat balance equation.

## 5. 結 言

小試料の冷却曲線と雰囲気中の冷却曲線を測定することによって、静的に過冷した溶鋼の凝固過程における固相率の変化を計算することができた。用いた試料は Fe-C 二元合金および炭素鋼である。得られた結果をまとめると以下のようになる。

- 1) 試料の冷却曲線の微分を求めることにより、凝固の終了位置が評価できた。
- 2) 過冷度の小さい段階では、冷却曲線に二つの再熱現象がみられるが、過冷度が大きくなると見かけ적으로는一つの変態点しかみられなくなる。また過冷度の増大と共に、 $\delta$  晶の再熱温度の頂点での固相率は 1 に近づいた。
- 3) 過冷度の増大につれて、溶融潜熱は減少し、純鉄の潜熱値に比べて 284°C まで過冷したときの溶融潜熱量は約 2/3 に減少した。
- 4) 同じ冷却速度の条件下で、過冷度の増大につれて凝固時間は減少する。

## 参 考 文 献

- 1) E. Scheil, Z. Metallkd, 34 (1942), 70
- 2) W.G. Pfann, Trans. Met. Soc. AIME, 194 (1952), 747
- 3) T.W. Clyne and W. Kurz: Metall. Trans. A, 12A (1981), 965

- 4) 大中逸雄：鉄と鋼, 70 (1984), S 913
- 5) S. Kobayashi: J. Crystal Growth, 88 (1988), 87
- 6) 高橋忠義, 工藤昌行：日本金属学会会報, 11 (1972), 601
- 7) 高橋忠義, 大笹憲一, 田中順一：学振 19 委 10798
- 8) 高橋忠義, 大笹憲一, 田中順一：鉄と鋼, 74 (1988), 1601
- 9) H. Fredriksson and B. Rogberg: Metal Science, (1979), 685
- 10) 甲藤好郎：伝熱概論. 養賢堂版 (1977), 55
- 11) A. Janitsch, K. L. Komarek and J. Mikler: Z. Metallkde. 71 (1980), 629
- 12) M. J. O'neill: Analytical Chemistry, 38 (1966), 1331
- 13) 溶鉄・溶さいの物性値便覧, 日本鉄鋼協会 (1971), 183