

## リミングアクションについて (I)

## (リムド鋼塊の凝固機構 (その1))

(昭和25年10日及び28年4月本会講演大会に於て講演)

石 原 重 利\*

## ON THE RIMMING ACTION (I)

## (Solidification of Rimming-Steel Ingot-Part 1)

## Synopsis:

About the solidification of rimming-steel ingot, some factors controlling its mechanism and their correlation were discussed by analysing the segregation curve which were obtained from many small ingots examined.

The results were as follows;

1) From the mathematical treatment of segregation curve, its mechanism was represented by next equation, that is:

$$C_s/C_l = 1 - \{3 \cdot 2(1-P)^2 + 0.63(1-P)\} \cdot (-\xi X^4 + 0.00155/V) \cdot a \cdot G \text{ where;}$$

$C_s$  = Concentration of the element in the solid forming at any instant

$C_l$  = Concentration of the element in the liquid remaining at any instant

$P$  = Distribution coefficient

$X$  = Fraction of cross-section solidified

$V$  = Rate of solidification

$G$  = Value of rimming action

$\xi$  = A constant affected by ingot size and others

$a$  = A constant representing the distribution of  $G$  in any height from top level of ingot

2) As the mechanism of solidification, the author explained as follows;

Rimming action strongly influenced the effect of enriched film and controlled the entrapment of the solute by the dendritic crystal. The entrapment had a great relationship, with rate of solidification, especially during the first-half of solidification of the rim zone, and at the time solidification proceeded over the latter, physical condition of remaining liquid could not be ignored.

These factors and many others had a correlation each other and so the condition of rimming action was concluded to be the principal factor governing the nature of rimming steel ingot.

## I. 序 言

リムド鋼塊はキルド鋼塊と凝固の状況を全く異にしている。これは凝固の際の現象は勿論、結晶の状態、気泡の有無並びにその分布、偏析等凡ゆる点についていえる事である。このような大きな差異の生ずる原動力となるものは凝固に際して溶鋼の動揺が行われたか否か、又どの程度に動揺したかによるもので、リムド鋼塊に於てはリミングアクションといわれる見事な対流運動をおこし乍ら、凝固が進行してゆくことは周知の所である。

従つてリムド鋼塊の凝固機構としては、このリミング

アクションが相当大きな役割を果しているだろうことは明かである。

従来、リムド鋼塊の凝固に関しては A. Hultgren<sup>1)</sup>以下による数多くの研究者があり、いろいろの観点より極めて詳細に研究されているが、殆んど全て定性的な範圍を出ていない。

リムド鋼塊の凝固の状況を定量的に検討するには偏析曲線によるのが好都合で、J. Chipman<sup>2)</sup>は 5t 鋼塊についてこれを解析し凝固の機構を導いている。但しこの

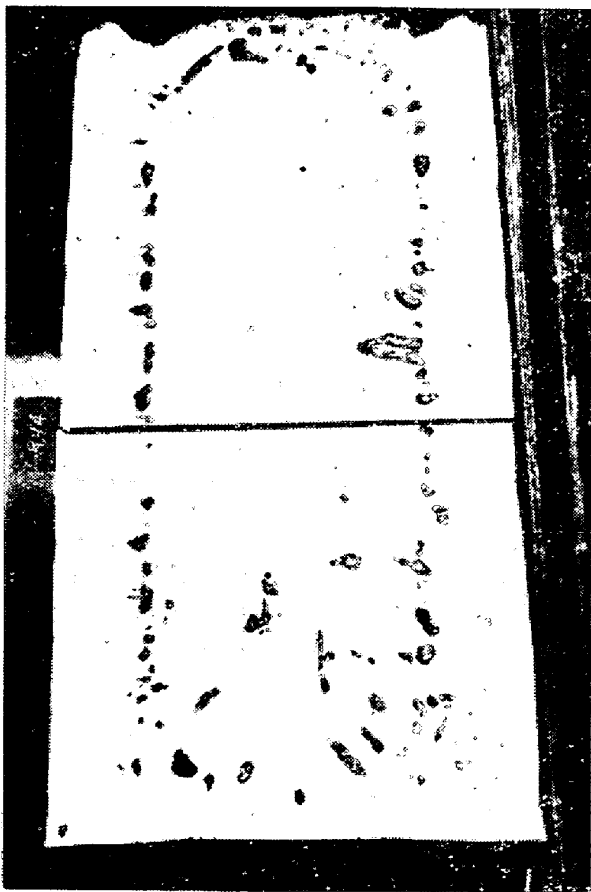
\* 八幡製鐵所製鋼部

場合はSの偏析程度を与えられた事実として、之と他の成分の偏析との関係をのべているもので、ガス発生によるリミングアクションの強さが如何なる程度に影響するかは検討されていない。

しかも対象とせる鋼塊は1ヶであつて、鋼塊の大小等に対する差異も我々の知りたい所である。

本報告に於ては、このリミングアクションの強さを基とし、これと偏析曲線との総合的な関係より、リムド鋼塊の凝固を定量的に検討し、併せて鋼塊の大小、リミングアクションの分布、その他についても簡単にふれてみたい。

尚、検討の対象とせる鋼塊は主に単重 150kg の小型(註1)のものである。写真1はこの一例についてのマクロ腐蝕の状況である。



(写真1) マクロ腐蝕写真の一例 (R.94)

写真よりみて、小型鋼塊にもかゝらず、気泡分布は典型的なリムド鋼塊のもので、従つて研究の対象としても充分なものである。

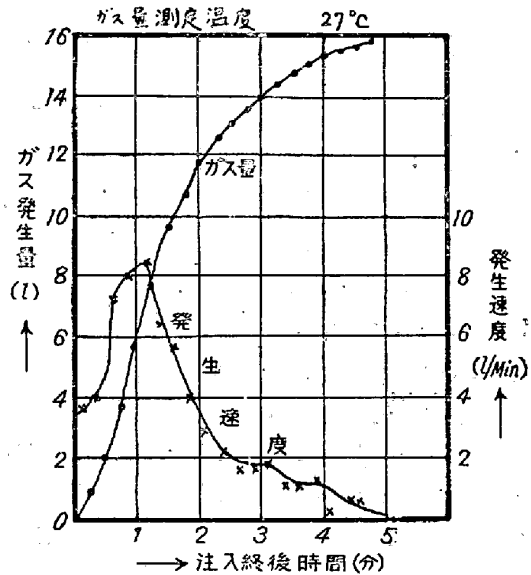
## II. リミングアクションの強さについて

リムド鋼塊の凝固に際して発生するガスは、実測によれば90%近くがCOで、他にCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>等の成

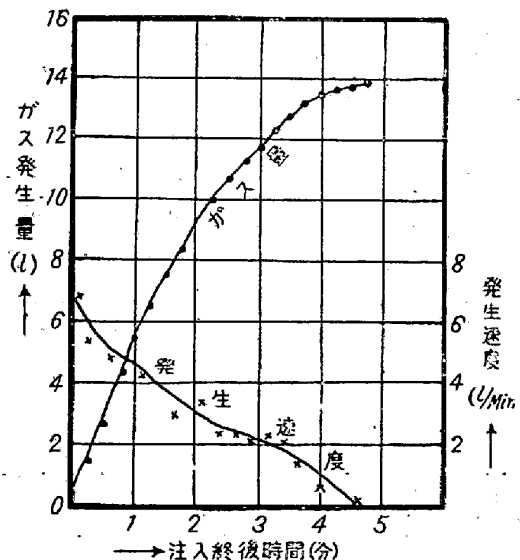
分を含有しており、明かに鋼塊の内部より発生するものである。

ガス発生量は注入中のものは測定出来ないが、それ以後のものは比較的簡単に実測出来る。

第1図ないし第4図はガス量測定結果の數例を図示せるもので、発生速度は計算による。

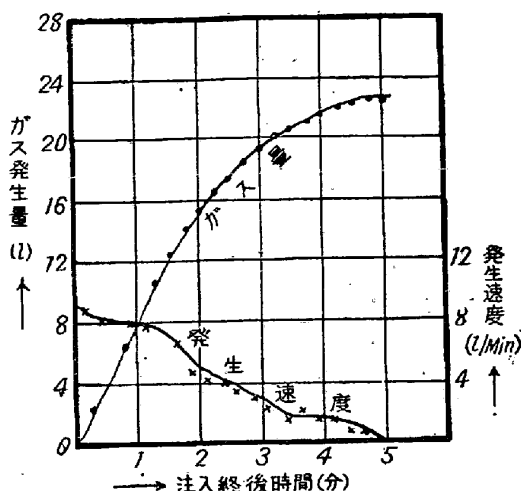


第1圖 ガス発生量及び発生速度 (R99)  
 單重 94kg  
 成分 C 0.07%, Mn 0.37%, O 0.050%  
 ガス量測定温度 27°C

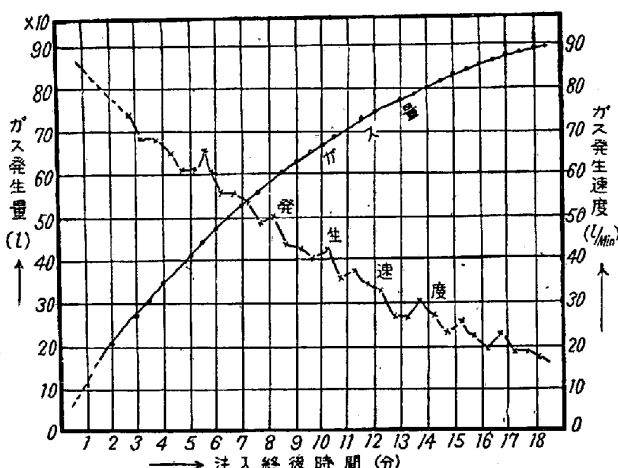


第2圖 ガス発生量及び発生速度 (R94)  
 單重 163kg  
 成分 C 0.11%, Mn 0.35%, O 0.038%  
 ガス量測定温度 30°C

(註1) 鋼塊の大きさは底部 255×255mm, 頭部 200×200mm, 高さは略 450mm で、膨脹は殆んど見られない。注入は全て下注である。



第3圖 ガス発生量及び発生速度 (R99)  
 単重 164kg  
 成分 C 0.08%, Mn 0.15%, O 0.050%  
 ガス量測定温度 14°C



第4圖 大型鋼塊のガス量及び発生速度 T 13301  
 単重 4,200kg 下注  
 成分 C 0.10%, Mn 0.39%, O 0.023%  
 ガス量測定温度 25°C

勿論、ガス発生量及び速度は、溶鋼の成分、温度等物理的状態或は注入の条件等によつて影響されるものであるが、種々の角度より見て、こゝに図示したものは概ね標準的なものである。

ガス発生速度は R 94, R 99 或は第4図の如く、通例は注入終時に於て最も大きく、その後次第に減少して、外殻凝固の末期では、かなり小さくなつて来る。

しかも、このような変化は凝固内壁表面積の減少割合とは全然一致しないのであつて、この点からガス発生速度の減少がリミングアクションの強さをつうじて鋼塊凝固に影響することは疑をいれない所である。

元々、リミングアクションとは気泡の浮上により溶鋼が対流運動をなすものであり、従つてガスの量は強くこ

れを支配すると思われる。

勿論、凝固の進行に従つて溶鋼の量は次第に減少し、又その温度、粘性等の物理的状態も変つてくるので、これのみでは不充分であるが、以下に於ては次のように考えることとする。

リミングアクションの強さ(註2) = ガス発生速度 / 凝固内壁表面積

但し ガス発生速度 L/Min  
 表面積 cm<sup>2</sup> ÷ 1000 (側面のみ)

これによつてリミングアクションの強さを一応定量的におさえる事が出来る。

### III. 成分偏析について

こゝにいう偏析は成分元素のそれを扱う。一般に鋼塊に於ける偏析は原則として固、液両相に於ける元素の溶解度の異なること、及び凝固生長しつつある結晶の間に不純な溶液が捲込まれる (entrap) ことに起因するが、リムド鋼塊では更にリミングアクションが加わるためにキルド鋼塊とは全く異つた偏析曲線を示す。第5図及び第6図にその2例を示す。但し各点は鋼塊中央高さに於けるもので、何れも綺麗な曲線にはのついていないが、外殻凝固に於けるリミングアクションの性質より考え、又試料採取方法その他も考慮して、図には滑らかなものとしての偏析曲線を示した。

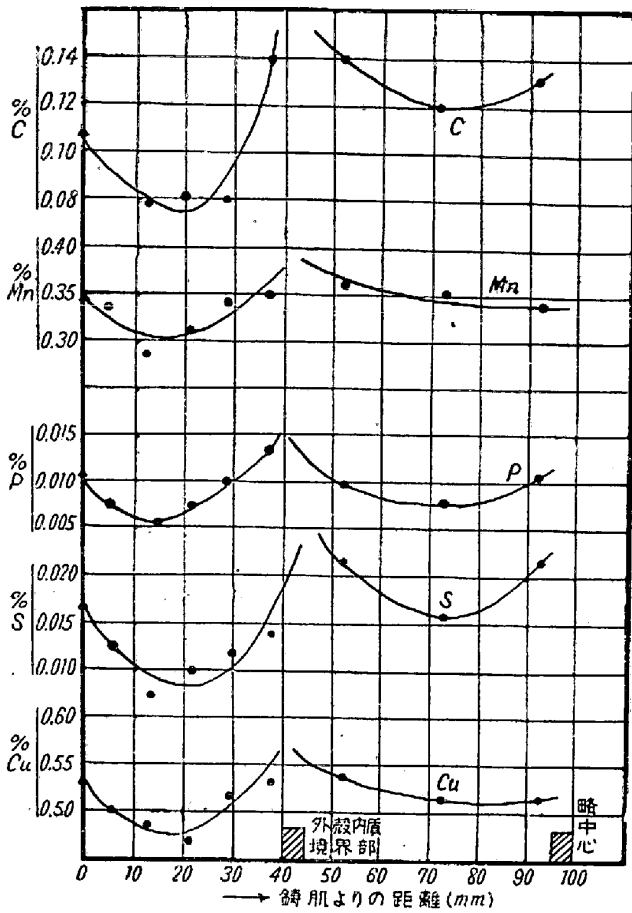
内質部分は気泡性偏析等、特殊な偏析が著しいので図示した偏析曲線が他の任意の位置に於ける分析値を示すと考えることは妥当でない。

以上に図示せる2例はガス発生量の充分だつたものであるが、他の例と併せて比較すると、一般にリミングアクションの充分だつたものでは、外殻に於ける濃度は、凝固初めでは注入溶鋼組成(図では▲印)に略等しく、その後凝固の進行と共に減少して負偏析を示し、注入終後2~3分(鑄肌よりの距離にして20~30mm)にて最低値に達し、それより以後は逆に増加して正偏析を示す。

(註2) リミングアクションの強さは鋼塊の位置(頭部面からの深さ)により變化することは明かであるが、以下に於ては便宜上鋼塊の中央高さについてこのように定めることとする。従つて頭部又は底部を検討する場合は異つて来る。これはリミングアクションの分布の問題で、第Ⅱ項に於て論ずる。

尙、本鋼塊の凝固速度は  
 $D = 0.23 \sqrt{t}$  (D.....cm, t.....sec)

で、之により任意の凝固進行度に於ける内壁表面積を計算することが出来る。



第5圖 R 94 の偏析曲線

しかもこれは成分元素の如何を問わないのであつて(註3)この事は各成分ともある共通の因子によつてその偏析が支配されていることを示すものである。

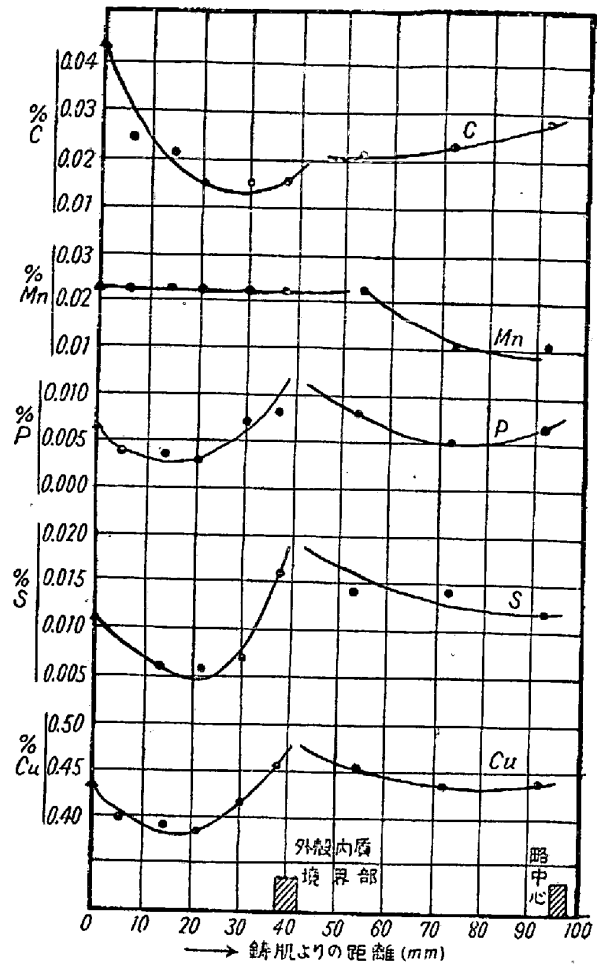
之に対し第7圖の R 76, R 87 は凝固初期のガス発生量が極めて少なかったものである。

R 76 では注入後より暫くはさしたる C% の減少を示していないが、その後、偏析曲線は急激に下り、以下他の例と同じ傾向を辿つている。又 R 87 も全くこれと同様で、凝固初期の偏析は全く見られない。之等の現象はガス発生と偏析との關係をよく示しているものである。

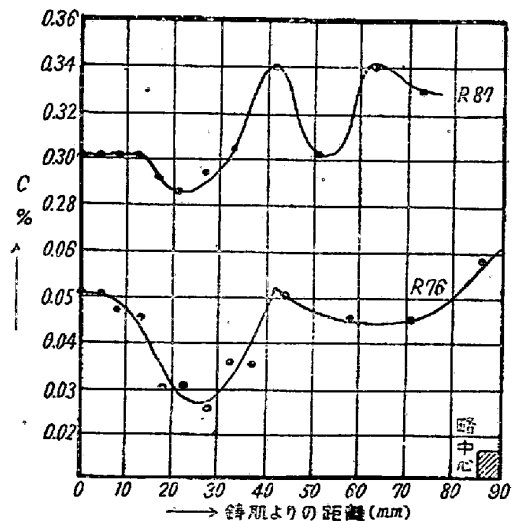
さて、各例に共通せる現象として C, Mn, P, S, Cu の偏析曲線の彎曲度が異なること、及び更に普通偏析しやすい

(註3) ガス発生が充分なものは、概ね圖のような滑らかな偏析曲線が得られる。

負偏析より正偏析に移る關係は、大体圖示したような傾向を示すが、第6圖の C% の例や O% では正偏析の度合が極めて小さい。即ち C, O は逸散元素である關係上、そして又平衡組成 (Balanced Composition) の制約をうけて多少異つた傾向を示すものと考えられる。(C > 0.06% では C% の偏析も概ね第5圖の C% の如き形状となる)



第6圖 R 105 の偏析曲線



第7圖 ガス発生が少いものゝ偏析曲線

と考えられる元素程それが大きく Mn では極めてわずかしか或は全く偏析していないことが注目される。

今この彎曲度を偏析曲線の最低点に於ける濃度と注入熔鋼の濃度との比 (之を  $C_{s-min}/C_{i-0}$  にて表わす) を以つて表わし、これをまとめれば第1表の如くである。

第1表 Cs-Min/C<sub>L-0</sub> と偏析係数及びリミングアクションの強さとの関係

成分	R94	R97	R99	R105	R107	p	1-p
C	0.71	0.42	0.50	—	0.82	0.13	0.87
Mn	0.90	0.94	1.00	1.00	1.00	0.84	0.16
P	0.55	0.71	—	0.50	0.80	0.13	0.87
S	0.50	0.60	0.41	0.50	0.63	0.05	0.95
Cu	0.90	0.93	0.90	0.87	0.95	0.56	0.44
リミングアクションの強さ	1.39	1.27	2.50	—	0.68		

表中の p は任意の温度に於ける液相濃度と之に共軛すべき固相濃度との逆比で略一定とみてよい(註4)。従つて偏析せんとする傾向は p の小さい程強く、偏析係数 1-p を以て表わしうる、表中 Cs-Min/C<sub>L-0</sub> と p との関係を見ると、一般に p の小さい程 Cs-Min/C<sub>L-0</sub> は小さい傾向を示している。

例えば Mn は p の値よりみて極めて偏析し難い元素であるが、Cs-Min/C<sub>L-0</sub> も殆んど 1.00 に近く、之に対し S の Cs-Min/C<sub>L-0</sub> は 0.50 程度で、極めて偏析し易い元素であることを示している。又同一成分についてみるとリミングアクションの強さは Cs-Min/C<sub>L-0</sub> とよく一致した関係を示している。即ち、リミングアクションの強いものは Cs-Min/C<sub>L-0</sub> も小さくなつており、リミングアクションが凝固の仕方にある大きな役割を有していることを示している。

#### IV. 結晶組織とリミングアクションの強さとの関係

リミングアクションが凝固の本質に影響していることは前項にのべた所より明かである。従つて之よりすれば結晶組織(一次)はリミングアクションの有無強弱によつて相当に異つたものとなるべきである。このことは従来よりほゞ認められており、目新しいことではないが、リミングアクションが結晶の生長状況にも作用を及ぼすことを確認する意味に於て、簡単にふれることとした。

写真2は、リミングアクションの強弱別にみた結晶組織の代表的なものゝ数例である。

R 87 は C 0.30% で、リミングアクションは殆んど見られず、殆んど静かに凝固したもので、一次晶は凝固の進行方向に極めて鮮明なる配列を示し、且つ柱状晶も内部までのびている。又結晶の大きさも鑄肌に近い部分

(註4) p の値は J. Chipman<sup>2)</sup>の検討せる値をとる。  
分配係数 p は稀薄溶液では温度に無関係とみてよい。



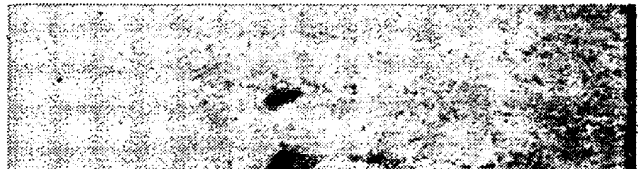
R 87



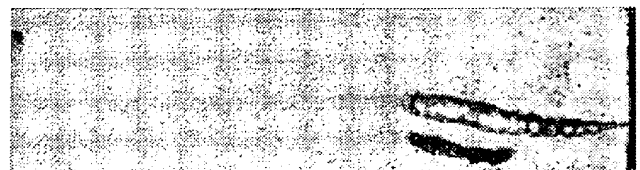
R 94



R 103



R 107



R 115

写真2 結晶組織の数例

は急冷の影響により微細であるが、間もなく肥大性柱状晶に移つており、之等の現象よりして熔鋼は殆んど攪拌されることなく凝固が進行したことが確認される。

之に対し、R 94 に於ては一次晶の粒界は比較的鮮明で(註5)、しかも細長い柱状晶を示さず、粒界が方々で切れている。之はリミングアクションが結晶の突出にある作用を与えることを示すものである。

R 103 は外殻凝固の前半はガス発生が少なかったものであるが、マクロ組織も之に応じて極めて大きな、且つ粒界の割合に鮮明な組織を示している。しかしこの肥大晶は外殻凝固の後半では全く状況を異にし、リミング

(註5) 茲で根本的な事柄として注意を要することは一般に C% が低くなる程柱状晶が鮮明さを欠いてくる(肉眼的にみて)ことで R 94 と R 87 との差異にはこれの影響が入っていることが考えられる。(R 94 C 0.11%) 但し、柱状晶の長さ或は粒界の状況は C% によつてそれ程影響をうけないと考えうる。

アクションの影響の少なからざることを如実に現わしている。

R 107 もガス少く、R 103 に多少類似せる組織を示している。又 R 115 はいわゆるセミキルド鋼塊の凝固組織である。

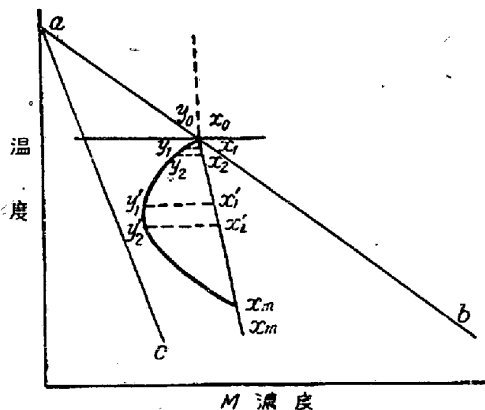
尚、各例ともチル晶部は極めて微細な組織を示し、且ガス量にはそれ程影響されていないようである。之は恐らく急冷効果によるものであらう。

以上の定性的考察は同一熔鋼試料について Al 量を加減した一連の鋼塊では非常によく了解されるものであることを附言したい。

### V. 偏析曲線に関する定性的考察

以上、第Ⅲ項及第Ⅳ項に於てのべた現象はリムド鋼塊特有のものである。この中、偏析について何故そのような曲線が得られるかを定性的に考察してみよう。

今 Fe-M 二元素を考え第 8 図において、ab を液相線、ac を固相線とする。



第 8 圖 偏析曲線の由来に関する考察

最初  $x_0$  なる組成の熔体を凝固せしめると初めの結晶(デンドライト)の M 濃度は ac 線上  $x_0$  に共軛すべき点の濃度であるが、マクロ濃度(分析濃度)はこれとは異つたものとなる。すなわち実際には極めて急激に冷却凝固するために M は液相中を拡散する余裕がなく結晶間に巻きこまれ、従つて凝固相のマクロ濃度は  $x_0$  に殆ど等しい  $y_0$  となる。しかしこの間にリムド鋼では多少のガス発生があり、リミングアクションが行われる(註 6) ために結晶に隣接する液相部分—これを隣接液相膜と以下呼ぶこととする—中の M 濃度は洗い流されて残熔鋼のそれと混合する。換言すれば、隣接液相膜の M 濃度はリムド鋼塊ではキルド鋼塊よりもはるかに小さなものとなるわけである ( $x_1$ )。従つてこの  $x_1$  より凝固してくるべき凝固相の M 濃度は、たとえ冷却の速さ(機械的に隣接液相膜を捲き込みとするある種の勢力と考える)がキ

ルド鋼塊と全く同一であるとしても、キルド鋼塊よりはそれだけ小さな値となる筈であるが、リムド鋼塊ではリミングアクションの作用によつて結晶突出の度合もまたかなり弱くなつていてと考えられ、そのために捲込みが更に少くなり、結果として凝固層の M 濃度は  $x_1$  よりもかなり小さな  $y_1$  となると考えられる。すなわち実際の冷却速度は鋼種により余り差はないが(註 6)、隣接液相膜の M 濃度に大きな差があり、しかも結晶突出の状況による捲込みの強弱に違いが現われるために、総合的な結果としてのマクロ濃度は小さく現われると考えられるのである。いわばリミングアクションはこの差異を誘う因子で一つには隣接液相膜の濃度変化を通じ、また一つには機械的な効果による結晶突出度の変化により、更にまた隣接液相膜の濃度が小さくなることより結果する結晶突出度の弱化によつて、総合的に分配及び捲込みに影響してくと推測される。

以下全く同じ理由によつて、ある程度のリミングアクションが行われる限り、凝固層の M 濃度は冷却速度の減退と共に次第に小さくなるであらう。すなわち偏析曲線は  $y_0, y_1, y_2, \dots$  の如く次第に下降してくるのである。

ところで、残熔鋼の温度は注入終後 2~3 分にしてはほぼ凝固温度に達する、この温度降下は残熔鋼中に微細なる結晶片が浮遊してくることを示唆するものであり、残熔鋼の粘性も急激に増大してくることが考えられる。すなわちこの時期になるとリミングアクションも多少衰えまた粘性の増大に伴つて拡散或いは洗滌作用も弱まり、そのために捲込みには有利となつてくる(註 7)。すなわち凝固外殻の後半に進むとこれらの因子の総合的な結果として隣接液相膜の捲込みが大きく影響し、しかもその

(註 6) 実際問題としては、例えば鋼塊の中央高さをとれば凝固の極めて初期に於ても、その部分より下方にある熔鋼の凝固のためにガスが発生浮上してリミングアクションを起す。勿論この程度は熔鋼組成或は注入条件等によつて變化するわけで、注入中活潑なるリミングアクションを起し乍ら熔鋼が上昇する場合は最外側に於てもこの影響が現われ所謂 Rimmed Skin を生成することは周知の所である。

(註 7) J. Chipman<sup>2)</sup> は偏析曲線前半の下降は冷却速度に支配され隣接液相膜によるものとし、後半はリミングアクションの強さの減退に伴つて残熔鋼が物理的に捲込まれるものとしてゐる。併し後半に於ても尙かなりのリミングアクションが見られる点より熔鋼の物理的状態の變化より来る影響が相當に大きいものといえよう。

程度が冷却速度の減少により捲込効果の減退に打ち勝つようになると考える。後述するように、銅塊凝固においては凝固層のM濃度を支配するものとしてミクロ的な分配によるものよりも捲込みによるものがはるかに大きいので、このように捲込効果が逆に増大するに至ればその結果マクロ的なM濃度も必然的にこれに倣うこととなり図の  $y_1'$  の如く反転増加する。更に凝固が進み  $x_2'$ ,  $y_2'$  の線ではリミングアクションの減少、粘性等の増大に伴い捲込みも更に大きくなり、従つて凝固層のM濃度も  $y_1'$  よりも大きな  $y_2'$  を示す。以下同様の理由により、凝固の進行と共に凝固層のM濃度は次第に増大してゆく。しかも外殻凝固の末期になると、リミングアクションも極めて弱くなり且つ残溶鋼は粘くてドロドロしたものとなると考えられるので、凝固の状況は原則的にはキルド鋼塊のそれに急激に近づく。すなわち  $y_1'$ ,  $y_2'$  …は凝固の進行につれて増加してくるのである。

要するに、隣接液相膜のM濃度  $x_0, x_1 \dots x_1', x_2' \dots x_m$  はリミングアクションの減少とともに次等に増大してくるが、凝固層のそれは初め次等に減少し、ある最低値を経て逆に増加の経過を辿り、 $x_m$  においては前者と一致する。しかしてそれ以後はキルド鋼塊の場合と同様に考え得るから偏析曲線は  $x_m \rightarrow x_n$  を辿ることとなる。

以上偏析曲線を基としてリムド鋼塊の凝固を定性的に解析した。これによればリミングアクションの強さは偏析に大きく影響するわけで、第1表に示した  $C_{S-MIN}/C_L-0$  とリミングアクションの強さとの関係はよくこの事実を裏書きしている。

なお以上の考察は P, S, Cu 等鋼塊外に逸散しない成分元素に適用しうるもので、C, O 等は別の考え方が必要である。しかしこの場合においても、単に C, O の平衡限界が関係してくるのみと考えられるので、凝固の機構としては原則は変わらず、こゝには略する。C 偏析曲線の形状もよくこのことを示している。

### VI. 凝固機構に関する定量的検討

前述の如く、リムド鋼塊の凝固機構としては隣接液相膜の濃度がリミングアクションのために残溶鋼のそれに近くなっていること、又結晶生長の形の相違、及びリミングアクションの作用によつて結晶突出部が一部洗い流されること、従つて又、より不純な溶液がデンドライト間に捲込まれてくること等の諸点に特徴があり、且体的な因子としては、リミングアクションの強さ、冷却速度及び溶鋼の物理的性状(外殻凝固後半)の3つが大きなものと考えられる。

次に之等の因子を基として偏析曲線を定量的に解析して見よう。

先ず、隣接液相膜中ある成分の濃度を  $C_f$   
残溶鋼のそれを  $C_l$

とすれば

$C_f$  と  $C_l$  との差異はリミングアクションの強さによると考える故

$$C_f = \frac{C_l}{\alpha - \alpha'/G} \dots\dots\dots(1)$$

と表わすことが出来る。こゝに  $\alpha, \alpha'$  は恒数、 $G$  は前述のリミングアクションの強さである。(1)式は  $G$  が大になれば  $C_f$  は  $C_l$  に近づくことを示す。又捲込みは冷却速度の函数である。何となれば、冷却の速さの大きい程拡散を妨げ結晶の突出を大きくするからである。即ち

$$f = F_1(V) \dots\dots\dots(2)$$

但し、 $f$  は捲込みの強さ、 $V$  は凝固速度を示す。

更に、又、リミングアクションの強さも結晶生長の形を通じて捲込に影響する故

$$f = F_2(G) \dots\dots\dots(3)$$

しかして外殻凝固の後半では温度降下による溶鋼の物理的状態の変化の作用が現われてくる。しかし、これは  $V$ 、又は  $G$  の函数としては表わし得ず、又具体的表示も困難なので便宜上凝固分率  $X$  を以て表わすこととすれば、 $V$  も又  $X$  の函数なる故(2)式をも含めて

$$f = F_3(X) \dots\dots\dots(4)$$

とすることが出来る。

従つて(3)、(4)式より捲込みの強さ  $f$  は次のように定めることが出来る。

$$f = f_0 - \beta \cdot F_3(X) \cdot F_2(G) \dots\dots\dots(5)$$

茲に  $\beta$  は恒数、 $f_0$  は  $G=0$  即ちキルド鋼塊における捲込の強さを表わす。

所で刻々に凝固してくる凝固層の濃度  $C_s$  は  $f, C_f$  に対して(6)式の関係有する。

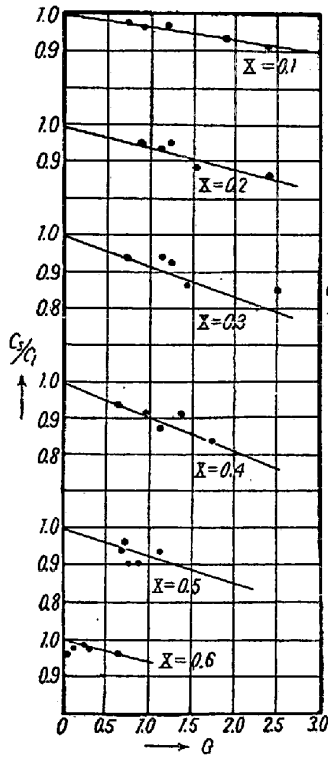
$$C_s = (1-f) \cdot p \cdot C_f + f \cdot C_l \dots\dots\dots(6)$$

こゝに  $p$  は前述の固液両相に於ける平衡分配係数で、右辺第1項はミクロ的凝固に与る固相濃度、第2項は捲込みによる固相濃度である。

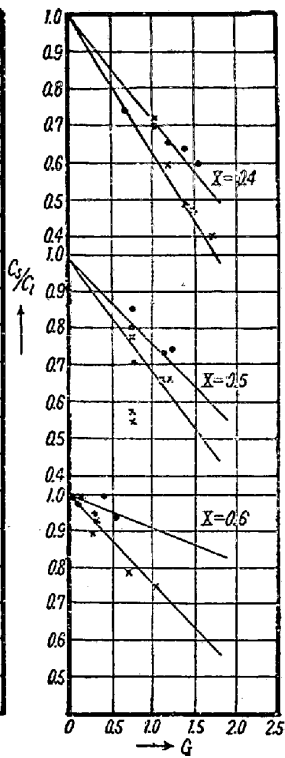
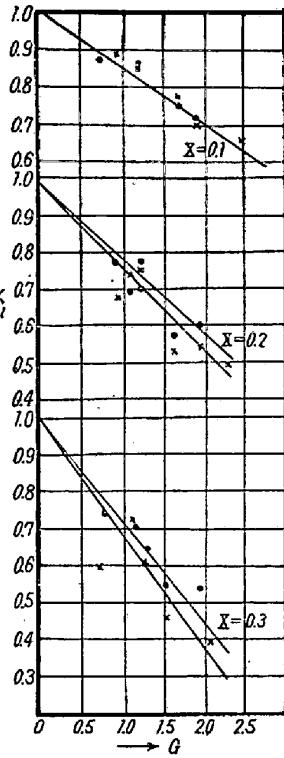
従つて(1)、(5)、(6)式より

$$C_s/C_l = \frac{1}{\alpha - \alpha'/G} \{ p + (1-p)f_0 - \beta(1-p) \cdot F_3(X) \cdot F_2(G) \} \dots\dots\dots(7)$$

(7)式は凝固仮定より誘導せるもので、次式より  $C_l$  を計算すれば、凝固の機構を検討することが出来る。



第9圖—a.  $C_s/C_t-G$  關係 (Cuの場合)  
 ●……………P



第9圖—b.  $C_s/C_t-G$  關係 (P.S.の場合)  
 ×……………S

$$C_t = \frac{1}{1-X} \left\{ C_{t-0} - \int_0^X C_s \cdot dX \right\} \quad (\text{註8})$$

(但し,  $C_{t-0}$  は初めの熔鋼中の濃度)

さて(7)式に於て  $p$  及び  $X$  をそれぞれ一定とすると  $C_s/C_t$  は  $G$  のみの函数となるが、之を実験値よりプロットすると第9圖の如くである。

こゝで著しい点は、各關係共殆んど直線的と見うること、これは外殻凝固の前半では相当明白な断定を下しうる程度であり、又後半に於ても実際の性質より考えられる以上にはつきりした關係を示している。

更に又、 $G=0$  に於ける各直線の外挿値が  $X$  に関係なく殆んど 1.0 に等しいということが出来る。

従つて、これより

$$\frac{\partial C_s/C_t}{\partial G} = k \quad (k \text{ は } X \text{ の函数})$$

$$C_s/C_t|_{G=0} = 1.0$$

の條件を(7)式に入れると

$$a' = 0 \quad \text{且つ} \quad F_2(G) = \beta' \cdot G \quad (\beta' \text{ 常數})$$

となり、(7)式は次の様になる。

(註8)  $C_t$  の計算式は  $C_s$  の實測値より直接積分して求められるが、この場合殘熔鋼中には偏析はないものとし、しかも隣接液相膜中のその成分の量は殘熔鋼のそれに比して無視出来る程度の大きさであると考えている。

$$C_s/C_t = P + \frac{(1-p)f_0}{\alpha} - \frac{\beta \beta' (1-p) F_3(X)}{\alpha} \cdot G \quad \dots (8)$$

従つて又

$$C_s/C_t = 1 - r(1-p) F_3(X) \cdot G \quad \dots (9)$$

( $r = \beta \cdot \beta' / \alpha$ , 常數)

(9)式はリムド鋼塊の凝固關係を示す最も簡単な表現である。従つて我々は  $r$  及び  $F_3(X)$  の大きさ並に性質を知りうれば、この式によつて直ちに各因子の影響を求めることが出来る。

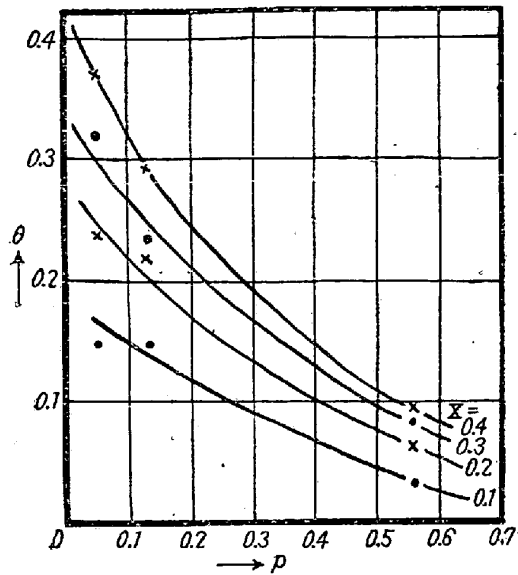
今、第9圖の各直線の傾斜より(9)式の  $G$  にかゝる係數(之を  $\theta$  とおき、 $\theta = r(1-p) \cdot F_3(X)$ )を計算すると第2表の如くである。

第2表  $\theta$  の 値

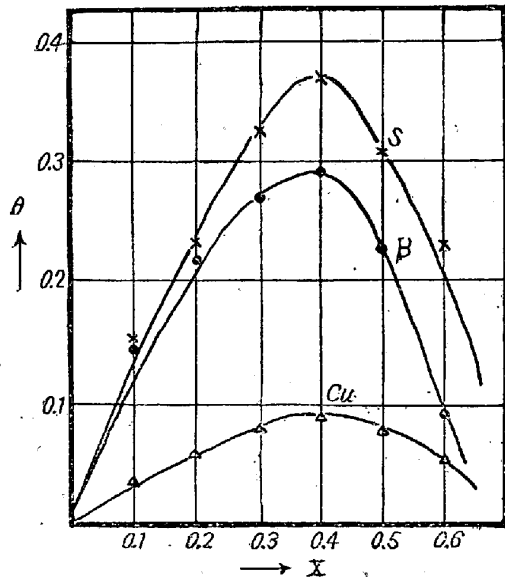
成分	$p$	$X$					
		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
Cu	0.56	0.033	0.059	0.082	0.090	0.082	0.056
P	0.13	0.146	0.213	0.270	0.290	0.228	0.090
S	0.05	0.146	0.235	0.318	0.370	0.305	0.230

第2表より  $X$  を一定として  $\theta-p$  關係を、又  $p$  を一定として  $\theta-X$  關係をプロットするとそれぞれ第10圖及び第11圖となり、 $\theta$  は  $p$  の2次式の關係にあり、





第10圖 θ-p 関係



第11圖 θ-X 関係

又 X に対しては 4 次式として略近似的に表わされる。

従つてこの 2 つを条件に入れ θ の最も妥当な値を計算すると

$$\theta = [3 \cdot 2(1-p)^2 + 0 \cdot 63(1-p)] \cdot (-X^4 + 0 \cdot 33X) \dots\dots\dots(10)$$

(10) 式は偏析曲線の性質を具体的に決定するもので、成分元素により、又凝固程度に応じてリミシングアクションと共に凝固がこれらのものに如何程支配されているかを示している。

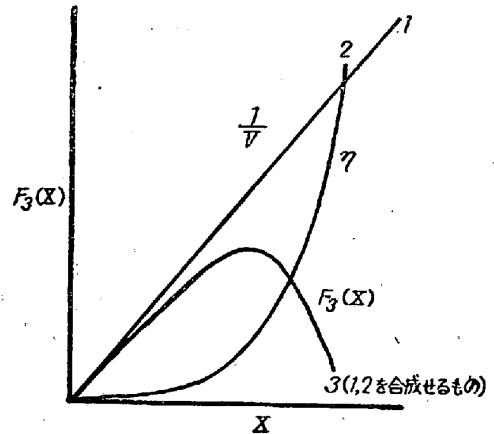
しかし、X は凝固速度 V 及び溶鋼の物理的状態の変化 (之を η とする) を代表することは前にのべた通りで、この関係を更に検討してみるに

$$F_3(X) = -X^4 + 0 \cdot 33X \dots\dots\dots(11)$$

なる函数関係は、第 11 図より明かな如く、 $X < 0 \cdot 4$  では  $F_3(X)$  は殆んど直線的に上昇するが、 $X > 0 \cdot 4$  では相当に急激な減少を示す。

いゝかえれば  $X < 0 \cdot 4$  では X の 1 次の項が、又  $X > 0 \cdot 4$  では  $X^4$  の項が効いているのであつて、このことは  $F_3(X)$  を決定すべき X が、X の大小により、即ち外殻凝固の前半と後半では異つた性質のものであることを意味するわけで、具体的には  $X < 0 \cdot 4$  では凝固の速度が支障の役割を占め、 $X > 0 \cdot 4$  では η が大きく影響しているものと考えられる。

何となれば、前者は X に対して第 12 図 1 の如き関係にあり、又後者は同図 2 の如き曲線関係を示すと考えられ、これが組合わさつて曲線 3 なる  $F_3(X)$  函数を与えていると考えらるからである。



第12圖 V・η・F<sub>3</sub>(X) 間の関係

従つて函数  $F_3(X)$  は次のように表わすことが出来る。

$$F_3(X) = -\delta' \cdot \eta + \delta'' \cdot 1/V \dots\dots\dots(12)$$

ここに  $\delta'$ 、 $\delta''$  は恒数である。

従つて (11)、(12) 式より

$$0 \cdot 33X = \delta'' \cdot 1/V$$

しかして本鋼塊の凝固速度恒数  $k = 0 \cdot 23$  より近似的に

$$V \cdot X = 0 \cdot 0047$$

なる関係がある故  $\delta'' = 0 \cdot 00155$  となり、(11) 式は

$$F_3(X) = -X^4 + 0 \cdot 00155/V \dots\dots\dots(13)$$

となる。従つて又 (9)、(10) 式より

$$C_s/C_i = 1 - [3 \cdot 2(1-p)^2 + 0 \cdot 63(1-p)] \times (-X^4 + 0 \cdot 00155/V) \cdot G \dots\dots\dots(14)$$

を得る。

(14) 式は本鋼塊に於ける固液両相の濃度比を分配係数 p、凝固速度 V、リミシングアクションの強さ G 及び凝固分率 X の函数として定量的に表わした実験式である。

我々はこれによつて、本鋼塊に於ける固液兩相の濃度関係従つて又偏析曲線を求めるのである。

以上に於て、リムド鋼塊の凝固におけるいろいろの支配的因子を検討した。偏析従つて又凝固の本質に強く影響するものは同一成分元素については、ガス発生によるリミングアクションの強さ並に凝固速度及び残熔鋼の物理的状态の変化であり、又元素間では、固液兩相に於ける平衡分配係数の大きさが根本的な作用を与えているものである。

## VII. 結果に對する考察

(14) 式は実験鋼塊より得られた凝固に関する具体的な表現である。以下之に對して理論的な考察を試み、又計算についての疑点も解明したい。

### (i) 隣接液相膜について

前にもしばしばのべた様に、隣接液相膜の存在しない性質は凡ゆる種類の鋼塊凝固にとり極めて重要なものであり、リムド鋼塊に於てもいろいろの支配的因子があるが、程度の差はあつても何れもこの隣接液相膜と関連していると考えられる。

隣接液相膜の濃度  $G$  と残熔鋼中の濃度  $C_l$  との関係は計算の結果では  $C_f = C_l/\alpha$  にて示され、 $\alpha$  の大きさが凝固の機構に對して大きな鍵点となつている。

$\alpha$  は (8), (9) 及び (10) 式より

$$\frac{p+(1-p)f_0}{\alpha} = 1.0 \dots\dots\dots(15)$$

及び

$$3 \cdot 2(1-p)^2 + 0.63(1-p) = \frac{\beta''(1-p)}{\alpha} \dots\dots(16)$$

を満足する。以下これについて  $\alpha$  を検討して見よう。

(15) 式は  $G=0$ 、即ちキルド鋼塊の凝固における  $C_s/C_l$  を示すものである。キルド鋼塊に於てはいろいろの実験結果より余り大きな偏析は現われないことが知られているが  $C_s/C_l$  が丁度 1.0 になることはなく、成分元素によつて多少の差がみられる、即ち (15) 式は勿論近似的なものである。

所で (15) 式が成立するとして、これが  $p$  の如何にかかわらないと仮定すると  $f_0=1.0, \alpha=1.0$  となるが  $f_0=1.0$  は理論的にはあり得ない。このことは  $\alpha$  が  $p$  の函数であることを示している。又 (16) 式を変形すると、

$$\alpha = \frac{\beta''}{3 \cdot 2(1-p) + 0.63}$$

となり、 $\alpha$  は  $p$  の函数にして、しかも  $1/\alpha$  の大きさは略  $(1-p)$  に比例することが知られる。

元素  $\alpha$  はミクロの分配によつて生ずる隣接液相膜の濃

度を規定するものであるから、成分元素によつて異なるのは当然で、例えば全然偏析しない元素を思想的にとれば明かに  $\alpha=1.0$  であり、又  $S$  の如きものでは  $\alpha$  は相當に小さくなつてくることは理論的にみて妥当である。

しかして、この場合成分元素によつて、 $C_f$  と  $C_l$  との濃度比が偏析係数  $(1-p)$  に支配されるだろうことも略推定される。

以上により  $\alpha$  は  $p$  の函数である。即ち  $C_f$  と  $C_l$  との関係には  $p$  の影響が考えられねばならない。(10) 式に於て  $\theta$  の中に  $p$  の 2 次の項が入つて来たのも以上によつてよく了解出来るところである。

尚、 $\alpha$  の値は相対的のものしか分らず、絶対値は本データのみでは求めようもない。たゞ  $S, P, Cu$  の順に  $\alpha$  が小さい。換言すれば隣接液相膜の効果がこの順に大きくなつてゐる事しかいえないのであるが、(15) 式よりみて、 $\alpha$  の大きさは比較的 1.0 に近いことは間違いない所であらう。

又  $\alpha$  と  $G$  との関係については計算の結果では  $\alpha$  は  $G$  に全く無関係である。これは  $C_s/C_l - G$  関係を直線的と考えたことより来る誤差である。第 9 図に於て  $C_s/C_l$  は  $G$  の増大と共にある一定値に近づくべきである。何となれば、如何なる場合に於ても  $C_s/C_l = 0$  となることはあり得ないからである。たゞ前述の如く、 $\alpha$  が  $p$  に強く支配されると考えれば (14) 式がよく説明出来る点より  $\alpha$  は  $G$  によつてはそれ程強くは影響をうけない。いいかえればキルド鋼塊に於ても、リムド鋼塊に於ても隣接液相膜の性質並に効果は余り違はないと考えられるかも知れない。もし然りとすれば、 $\alpha$  と  $\eta$  との関係即ち外殻凝固の後半に於ける隣接液相膜の効果も余り差はないこととなるが、これ等のことを以上のデータより結論することは尙早である。要するに  $\alpha$  は成分元素によつて大きく異なるものであり、又その大きさもさして小さくはないという事はいえると思われる。

### (ii) 凝固速度

前述の如く凝固の速度は捲込みに強く影響する。リムド鋼塊は急冷すればする程偏析が少なくなるわけである。こゝで注意すべきことは凝固速度の影響といつてもそれは絶対的なものではない点であつて、他の因子との関連の下に於てのみその効果が現われてくるのである。例えば大型鋼塊は凝固速度恒数  $k$  も大きく、そのために外殻凝固の後半に於ける凝固速度が本鋼塊の前半に於けるそれよりも小さくなるにもかかわらず、前者では捲込みは増大し、後者では減少することは明らかにあり得る所である。又同一鋼塊でも高さのかなり低いものはリミ

ングアクションの経続時間が極めて短くなる。これらの現象は他の因子即ち $\eta$ との相関関係が決定的なことを示すものである。

尙凝固速度  $V$  と  $X$  との関係は

$$1/V = L/k^2(X + X/4 + X^2/8 + \dots)$$

(但し、 $L$  は一辺の長さの  $1/2$ )

で表わされる。第 12 図ではこの第 1 項のみをとつたが  $X > 0.4$  では第 2 項も無視出来ない。これについては凝固速度そのものは外殻凝固の後半では結果として余り影響せず、他の因子が強く働いていると考えるわけで、之を $\eta$ として表現したことは屢々のべた通りである。

(iii) 熔鋼の物理的状态 ( $\eta$ ) について

$\eta$  については屢々のべて来たが、その本質については本データのみでは解明出来ない。只 $\eta$ が  $X$  の 4 次曲線として近似的に表わしうるだろうという事は次の点よりいえる。

即ち、リムド鋼塊の凝固過程に於ては残熔鋼中には常に多少の浮遊結晶片があると考えられ、しかも残熔鋼は  $X = 0.3 \sim 0.4$  附近で凝固温度を通過して所謂凝固しやすい状態となる。

又大型鋼塊の数例<sup>3)</sup>では鋼塊頭部の縁の生長は注入後の時間の 2 乗に比例しているが、この時間は  $X$  に対して近似的に 2 乗の関係にあり、結局縁の生長は  $X^2$  に略々比例する。しかして縁の生長は浮遊結晶片或は残熔鋼温度の降下等の物理的状态に支配されると考えられる故、結局 $\eta$ は  $X^2$  に比例することとなる。即ちこれが第 12 図曲線 2 の由来である。

要するに、 $\eta$  は鋼塊凝固に対して極めて大きな役割を果すことは明かである。(昭和 28 年 9 月寄稿)

#### 文 献

- 1) A. Hultgren, G. Phragmen: A.I.M.E. I. & S. Div., 135 (1939) p. 133
- 2) A. Hayes, J. Chipman: A.I.M.E. I. & S. Div., 135 (1939) p. 85
- 3) 小平 勇: 八幡技研報告 Vol. 16. No.1 (1937)
- 4) K. C. McCutcheon, J. Chipman: A. I. M. E. I. & S. Div., 131 (1938) p. 206  
J. Chipman, C. R. Fondersmith: A.I.M.E. I. & S. Div., 125 (1937) p. 370

## 製鋼作業における品質管理実施の一例

### 下注鋼塊単重の變動要因と管理について

(昭和 28 年 10 月本会講演大会に於て講演)

茨木 英 治\*・小 谷 良 男\*

## AN EXAMPLE OF APPLICATION OF STATISTICAL QUALITY CONTROL TO STEEL MAKING

(Sources of Weight Variation of Bottom-Cast Ingots and Their Control)

Hideharu Ibaraki and Yoshio Kotani

#### Synopsis:

It is easily recognized that improved and stable yield in rolling shop and guarantee of billets quality depend on the controlled ingots weights.

The variation of weights of bottom-cast ingots were statistically investigated through several experiments and the following application of statistical quality control was carried out to the sources of variations

1. Principal source of weight variations between stools was the height of castings. Therefore the heights of castings were controlled by the improvement of casting operation and the control charts

\* 住友金屬工業鋼管製造所