

a) Horizontal solidification. b) Vertical solidification.
Fig. 3. Rate of solidification.

4.2 底部凝固

先に誘導した底部凝固式 (2b) に関して横凝固の場合と同様の手法により各鋼塊について初期の底部凝固が優先する部分で、 δ と \sqrt{t} に関してプロットし (図省略) これより 1~1.5 hr における平均勾配として 0.27 を得る。よつて $\beta=13.7$ が得られ求める実験式は

$$t=13.7\delta^2 \dots \dots \dots (2b)' \text{ となる}$$

ただし t は hr, δ は m で示す。また底部よりの冷却は鑄型の冷却に比べてかなり強いが、この冷却も平面の冷却であるため急激に減衰する点よりいわゆる底部冷却には余り大きな期待はできないであろう。

5. 実験式の検討

以上の結果の中で底部凝固式に関しては計算上の問題は殆んど無いと思われるが、横凝固式に関してはかなりの省略並びに仮定を行なつていたので、計算式に既知の常数を代入した場合大きな矛盾を生ずるか否かを確かめたが、何れも常識的な値が得られ、また J. SCHNICWIND²⁾ が計算により求めたものと概念的によく一致する点よりこの式はほぼ妥当な凝固式を表わしていると考えられる。

6. 凝固速度と偏析の関係

以上の結果より鋼塊の凝固状況の概要が把握できたのでこれらの結果と偏析の関係について考えてみたい。

まず横凝固速度は次式により与えられる。

$$d\delta/dt = (2R - \delta) / 106 \times \delta \cdot (R - \delta)$$

鋼塊平均半径 670mm, 884mm について δ に対する横凝固速度を上式より計算しプロットしたものを Fig. 3a に示した。これには C 含有量約 0.35% の鋼塊縦断面のサルファープリントにより得られた逆 V, V 偏析の位置を併記したが、逆 V 偏析は凝固速度がかなり低下したある値に到達すると現われ始め、凝固が軸心に近づくにしたがい再び凝固速度が増加するにつれて消失し、今度は V 偏析が現われることを示している。また縦凝固カーブより凝固高さ h に対して縦凝固速度 dh/dt を各鋼塊についてプロットし Fig. 3b に示した。特に 13^T 鋼塊について V 偏析の位置を併記したが、縦凝固が後半増加する位置で、V 偏析が現われることを示している。上述の事項は今後更に実験を進めて両者の関係を確かめる必要があるが、両者の間に大きな関係が有することが想像できる。次報にはこれらのことを基礎にして鋼塊に

生じる偏析の成因について考察を進めて行く予定である。

7. 結 言

i) 計算による誘導式に実測値を適用することにより鋼塊高さ中央部の横凝固式として近似的に下記の式を得た。

$$t = 106 [1/2\delta^2 + R\delta + 2R^2 \ln(2R - \delta) / 2R]$$

$$t = 12.7 \times R^2$$

ただし本式は鋼塊本体の凝固完了を示すものではない。鋼塊本体の凝固完了はテーパおよび押湯の影響があり、上式で求めた値よりかなり時間的に長くなるはずで本式は適用できないが、本体上部表面温度を同様に測定すれば、適用式の誘導が可能になるがこれらは押湯方法によりかなり差異を生ずることは論を俟たな

い。

ii) 凝固速度とサルファープリントによる鋼塊の偏析パターンを比較検討して、横凝固速度がある限界値に到達すると逆 V 偏析が現われ始め、中心部で再び横凝固速度が上昇し始めてさらに縦凝固速度も早くなると V 偏析が現われてくると考えられる。

iii) 鋼塊底部における縦凝固式は

$$t = 13.7 \times \delta^2 \text{ で表わされる。}$$

文 献

- 1) J. Iron & Steel Inst. (U. K.), Sept (1950) 19
- 2) 鉄と鋼, 昭 24 37 回講演
- 3) J. Iron & Steel Inst. (U. K.) July (1963), p. 594

(126) スtringゴーストに関する
2, 3 の観察

北海道大学工学部

工博 萩原 巖・工博○高橋 忠義

Some Considerations on Formation of String Ghost.

Dr. Iwao HAGIWARA

and Dr. Tadayoshi TAKAHASHI.

1. 緒 言

大型鋼塊に見られる Δ 状ゴーストの生成原因については、これまでに多くの研究者によつてそれぞれの見解が提出されている。近年河合氏¹⁾によつても詳細に論じられている。

本研究は 75t 鋼塊からゴースト線を含む部分を切り出し、これを主として Oberhoffer 試薬による腐食にて、ゴーストを中心にデンドライト結晶の発達状況などを立体的に観察した結果をもとにして、その生成機構の一端を推論するとともに、さらにすでに一部発表した Al-Cu 合金における凝固区間内重力偏析の実験²⁾において、前記の推論を立証する現象が見出されたので、その結果とあわせて Δ 状偏析の生因に関してあらたに一見解を提示するものである。

2. 実験方法

75t アルミキルド鋼塊 (日本製鋼所提供) の 2/3 高

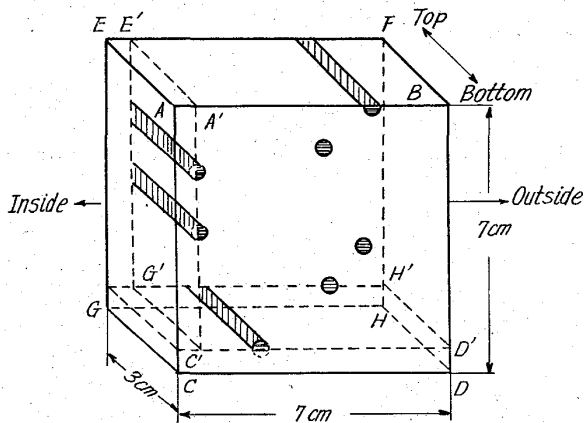
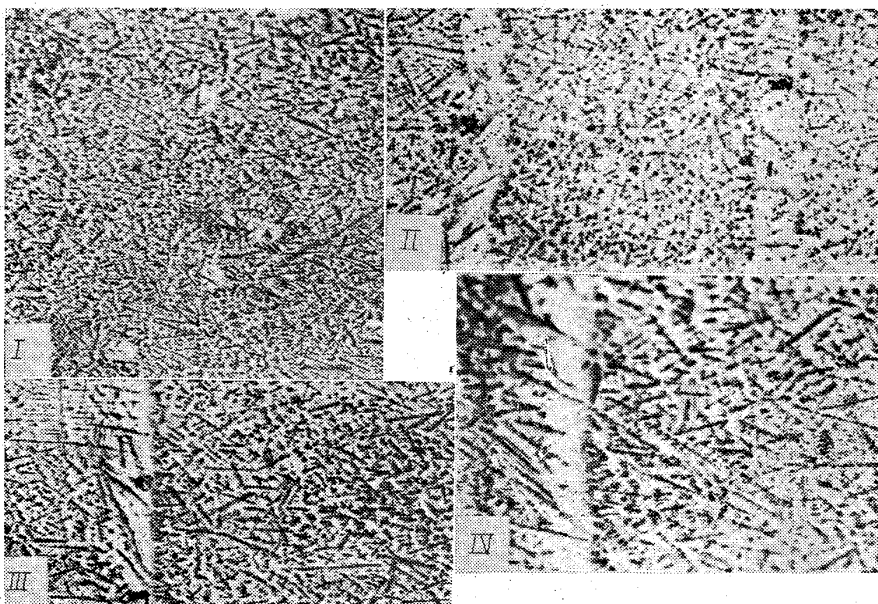


Fig. 1. Schematic diagram of macrostructure (Shaded portion is ghost).



I) ABCD section $\times 1.0$ II) A'C'G'E' section $\times 1.7$
 III) C'D'G'H' section $\times 1.5$ IV) ABEF section $\times 1.9$ (3/5)
 Photo. 1. Macrostructure of string ghost: etched with Oberhoffer's reagent.

さにおける肥大晶部分より $15 \times 15 \times 15$ cm のブロックを切り出し、そのマクロ写真およびサルファプリントの結果より、さらにゴースト部分を含めた Fig. 1 に示すごとく縦、横および厚みが約 $7 \times 7 \times 3$ cm の試料を数枚採取し、その所要表面たとえば ABCD, ABEF, A'C'G'E', C'D'G'H' などの面に精研磨をほどこし、燐のミクロ的偏析を検出するべく、Oberhoffer 試薬にてエッチしたものである。

3. 観察結果と考察

結果を Photo. 1-I (ABCD 面), Photo. 1-II (A'C'G'E' 面), Photo. 1-III (C'D'G'H' 面), Photo. 1-IV (ABEF 面) に示す。I は直立するゴースト線の横断面であり、II は鋼塊の半径方向にほぼ直角にゴースト 2 本を縦断した面を示すものであり、ゴーストの左右は同じ凝固面におかれている。III, IV は鋼塊の半径方向に平行にゴースト各 1 本を縦断した面を示し、すなわちゴーストは鋼塊の内側と外側の両面に接している状況を示

すものである。

ゴーストを中心に立体的に観察した結果を要約すると次のごとくなる。

- 1) ゴースト内にある dendritic 結晶は、周囲がボカされているか、あるいは 1 本の dendritic 結晶が途中で切られているのが見られる。(Photo. 1-II, III)
- 2) dendritic 結晶がゴーストを貫通しているものもある。(Photo. 1-IV)
- 3) ゴーストによつて、その接触層を除いた左右の結晶が特に乱された形跡がない。(Photo. 1-I, IV)
- 4) 一般にゴーストの外縁が鮮明で平滑であるが、内縁は鋸の歯状になっている。(Photo. 1-III, IV)
- 5) 外縁の鮮明な部分を細かい dendritic 結晶が、放射状に囲んでいるのが認められる。(Photo. 1-I, III)
- 6) ゴーストの内側近傍に、かなり大きい dendritic 結晶がほぼ平行に存在している場合もある。(Photo. 1-III)
- 7) 半径方向に直角にまじわる両面からの観察結果より、ゴースト内 dendritic 結晶は板状であることが、明らかとなった。(Photo. 1-II)

以上の観察結果と Al-Cu 合金の凝固区間内凝固における重力偏析に関する研究結果とあわせて、ゴーストの生成機構についての 2, 3 の見解を示す。

第一に、ゴーストは凝固進行過程のいかなる状況のもとで生成するものであるかということである。この点については従来多くの説があり、もつとも意見のわかれるところである。本観察結果よりこれに対するわれわれの見解をのべる。

一般に柱状晶を経て樹枝状晶の範囲に入ると、かなり巾のある凝固区間を有する凝固形態になり、樹枝状晶のかなり自由な発達が行なわれ

て、その間しだいに外側より内側へその凝固区間を移動させつつ凝固を進めていくものである。かかる認識のもとで、その凝固区間内の偏析成分の濃縮程度は、固相率の多い外側に向つて大であると考えられる。そのため、凝固点は低く、温度の勾配がゆるやかであれば必然的に比重差による流動が可能になり、それが dendritic の網目をぬつて抵抗のすくないところを比較的容易に上昇して、通路の途中にある dendritic の一部を再溶解しつつ、上下につながるトンネルを作り、その間、集合しやすいものは合体して、その量を増していくものと考えられる。また、あるものは局部的流動後さえぎられてとりのこされるものもある。

上記の考え方の基本になっている観察結果をもとにして、第一の論点である凝固区間内において生成発達する dendritic 結晶網目の中にゴーストの形成する現象について、さらに検討する。

その場合の観察結果の主体は、(1)(2)(3) 項であ

る。すなわち、ゴースト内には比較的ふとく数の少ない dendrait が残されており、それはゴースト外にある dendrait と異なつてボカされているものが多いこと、はじめ一箇の連続した dendrait 結晶と思われるものが途中で切れていること、これらの事実は主として濃縮液が dendrait 結晶の網目を上昇する中にこれを再溶解する現象を示すものと考えられる。また、ゴーストによつてその接解層を除いた周囲の結晶が、特にその方向を乱された形跡がないことは、ゴーストが形成される前にすでに dendrait 結晶が生成していたことを示すものと考えられる。さらに時にはゴーストを貫通している dendrait 結晶が見られることは、いつそうこの考えを有力にしている。はなはだしく濃度が高く、したがつて凝固点の低いために過冷を失つているゴースト部分へ、その周囲から dendrait 結晶が発達していく訳がないからである。

一面これらの観察事実と推論から、ゴーストを含む樹枝状晶領域であつても、熱的要素による結晶の発達分布に本質的な影響をあたえることがなく、凝固は進行するものであると理解される。

次に第二の問題として観察結果(4)(5)項に関する点についてのべる。すなわちゴーストの外側に面している縁が鮮明であつて、内側に接する部分は鋸の歯状になつている事実であるが、これには凝固区間内 dendrait 結晶間に生成した富化溶鋼が上昇するときの傾向として、粘性抵抗が小さく dendrait 間隙の粗である側に向つていくぶん移動していくことが考えられる。したがつて濃縮液の富化程度が上昇中に接する dendrait 結晶と常に同じ平衡にある領域を通過するものでなく、換言すれば等凝固面に平行方向に上昇するのではなく、重力の方向よりも内側斜め上方にむいて上昇する。(従来の通説では Δ 状偏析の傾斜は濃縮液相の上昇速度と凝固の進行速度の合成の方向とされていた。) その結果、温度・濃度からくるあらたな平衡関係をつくりだそうするために多くの dendrait 結晶の再溶解が行なわれるものであると考えられる。その際その上昇する富化溶鋼を中心に見ると、外側に近いものは濃縮程度が大で再溶解する能力が大きく、一方内側のものは拡散の容易な内部へいくぶんでも拡散する傾向があるため、濃縮度合は減少して再溶解能力は外側より小さいと思われる。したがつて、ゴーストの外側の面は凝固区間の移動とともに凝固を完成していくわけであるが、その凝固の進行とともに凝固区間内にある間に等凝固面付近でいくぶん不規則な形状のものが表面エネルギーの小さい円筒状に整えられるものと思われる。それは外側の鮮明な縁の側に微細な dendrait が放射状に囲んで発生している事実からも推論される。すなわち未凝固部分として残留したゴースト付近の温度勾配がしだいに低下するとともに、ゴーストの外側限界線を決める微結晶がゴースト線に沿つてあらたに晶出したものと考えられる。一方内側については前述したごとく拡散しやすい一部はうすめられることになり、再溶解能力は弱められ、既存の比較的大きい dendrait はそのまま残り残されるとともに、(6)(7)項でのべた事実とあわせて付近の dendrait の存在状態により、拡散限界も決まり、ある程度不規則な形

態をすものと推論される。

次に凝固区間内に存在する dendrait 結晶の網目の中を濃縮液が流動できる現象を理解するために、われわれが Al-Cu 合金について行なつた凝固区間内凝固における重力偏析に関する実験結果²⁾を引用する。それは鑄塊の内外にわずかの温勾配を保ちつつ凝固区間内凝固の進行する過程での dendrait 間隙に生ずる濃縮液の重力偏析現象を追求したものである。実験は内径 50mm、高さ 180mm の円筒状の黒鉛鑄型を用い、溶湯高さは 120mm のものである。実験方法として Al-Cu (4%) 合金を溶解配合して、一度 700°C まで上昇させ、しかる後 650°C に下げて (液相線 648°C)、そのまま 30 min 保持後十分攪拌してただちに 635°C (固相線までいろいろの冷却速度で冷却し、その後、直ちに急冷した。この実験においてもつとも顕著な重力偏析現象を示した凝固過程での鑄塊内外の温度差は平均 1.5°C であり、その経過時間は 39min である。したがつて、その時間内は鑄塊内外ともに凝固区間内におかれていたもので温度測定のみでなく、実際に pasty 状態を確認した。その結果、凝固区間を徐冷するほど顕著な重力偏析が鑄塊下部の中央部付近に示され、平均銅濃度 4% のものが最大 7.5% も濃化している結果が得られた。かつ固相と液相の割合が相半ばする程度において、もつとも重力偏析速度が大であることが見出されている。すなわちかなり dendrait 結晶が発達している時期と見ることができ、したがつてその比較的密な dendrait の網目を容易に銅成分が流動していることが考えられるわけである。また最大偏析部が鑄塊下部の中央方向に現われるのは、外部と内部に温度差がある以上凝固は外側よりしだいに内部に向つて凝固割合が増加するため粘性抵抗が小さく、障害の少ない中央、下部に容易になるものと推定される。

以上 Al-Cu 合金に関する偏析現象は本研究の主題である鋼塊凝固における炭素・燐・硫黄などの偏析傾向とはその方向が全く反対ではあるが、最も重要なことは dendrait 結晶の十分発達するような凝固形態、すなわち凝固区間を有する凝固では凝固割合のある段階で、dendrait 間の隙間に濃化された偏析元素がかなり密に張りめぐらされた dendrait 結晶の網目の中を容易に流動して重力偏析現象が行なわれることであり、この事実は鋼塊凝固においても十分考えられるものであつて、ゴーストの成因について有力な決め手になるものと考えられる。

次に一度生成した dendrait 結晶が濃縮液によつて再溶解する現象についても、前記の Al-Cu (4%) 合金の実験において示されている。すなわち坩堝の中央に磁製の冷却パイプを貫通して、冷風を送入し冷却パイプと坩堝壁の環状部に冷却パイプに平行に凝固区間域と完全液相とが半々になるように温度調節によつて平衡させて保持して行なつた実験結果によれば、平衡状態後直ちに急冷した場合は凝固区間域と完全液相であつた部分は冷却パイプに平行に上下に同じ厚みであることがマクロ組織に認められた。また凝固区間域の上下にはほとんど偏析がないことが分析結果に示された。しかるに平衡状態をある程度保持すると、冷風が下部から送られているに

もかわらず凝固区間域の中が下部で減少することが保持時間とともに顕著になることが、マクロ写真にはつきり示された。一方分析結果によつても凝固区間域として存在した部分では著しい重力偏析傾向が示されるとともに、完全液相であつた部分への拡散も認められている。これは重力偏析が生じない初期の平衡状態のときに保たれていた凝固区間域と液相との温度と濃度の平衡が、下部への鋼の濃化とともに凝固点が降下し、周囲を再溶解して凝固区間域と液相とのあらたな平衡境界が生じたものと考えられる。したがつて濃縮液の流動によつて dendrite 結晶の再溶解現象があり得ることを示したものと見ることが出来る。この現象からも鋼塊におけるゴーストの生成にともなう既存の dendrite 結晶の一部が再溶解され得るものであることが推定できるものである。

4. 結 言

鋼塊に存在するゴーストの生成機構を明らかにするために、Oberhoffer 試薬にてゴーストを含む鋼塊の一部を立体的に観察するとともに、Al-Cu 合金の凝固区間内重力偏析現象の実験結果と合せて、次のことが理解された。

- 1) スtringゴーストの形成は凝固区間内の dendrite 結晶のある程度に発達した段階の中で行なわれること。
- 2) dendrite 網目間濃縮液相の重力による上昇流動によつて、dendrite 結晶を再溶解して上昇し、その結果紐状に滑らかな界面を有する string となつたと見られる事実が認められたこと。
- 3) 濃縮液相が dendrite の網目の抵抗の少ない方向に上昇するため、鋼塊の内側方向に傾くものであると考えられること。

文 献

- 1) 河合：鉄と鋼，42 (1956)，p.14.
- 2) 高橋，荻原：日本金属学会講演，(1964) 10，p.109.

(127) 鋼塊偏析におよぼす溶鋼の加圧の影響

日本製鋼所，室蘭製作所

○鹿野 昭一・理博中川 義隆

The Effect of High Pressure on the Molten Steel Concerning Segregation of the Steel Ingot.

Shoichi SHIKANO and Dr. Yoshitaka NAKAGAWA.

1. 緒 言

鑄型内の溶鋼に圧力を加えながら凝固させる方法の実際的な企ては案外古い歴史を持つている。その最初のもののは WHITWORTH 法 (1889年)¹⁾であり、次いで 1902年 には HARMET 法²⁾が発表されている。いずれもかなり大規模な鋼塊に実施されたのであるが、最近ソ連において小型の複雑な形状を持つた金型鑄物の鑄造に対して行なわれている³⁾⁴⁾。これら、従来の圧力凝固法は湯引や収縮管および気泡の発生を防止するのが主な目的であ

る。鋼塊においては収縮管や気泡の防止は押湯の節約と欠陥の防止としては勿論必要なことに属するが、凝固に対する圧力の影響はそれ以外に著者らの理論的考察によれば、鋼塊の偏析防止に効果があることが推論された。よつて新たな観点から長い間中断されていた大型鋼塊の加圧凝固法を再検討した結果、偏析のない均質鋼塊の製造が可能であることを確認することができた。

2. 加圧凝固法による鋼塊の偏析防止の理論的根拠⁵⁾⁻¹⁶⁾

2.1 溶鋼の性質に対する圧力の影響

溶鋼に圧力を加えることによつて次の諸現象が推論される。

- i) 比容積の減少
- ii) 凝固点の上昇

溶鋼の比容積を V_1 ，凝固後の比容積を V_s ，相変化の際の吸収する潜熱を L とすると、

Clapeyron Clausius の式から

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_s - V_1)}{L}$$

$$T > 0, \text{ 鋼の場合は } V_s - V_1 < 0, L < 0,$$

結局 $dT/dp > 0$

すなわち凝固点 (T) は圧力 (P) の上昇に伴い上昇する。

今 $T = 1805^\circ K$ (1 気圧において)

$$V_s = 7.703 \text{ cc/mol}^{15)}$$

$$V_1 = 7.9603 \text{ cc/mol}^{15)}$$

$$L = 3,700 \text{ cal/mol}^{16)}$$
 とすると

P (気圧)	0	100	500	1000	2000
T (°K)	1805	1805.8	1808.6	1812.1	1819.2
ΔT (°C)		0.8	3.6	7.1	14.2

- iii) ガス類の溶解度の増加
- iv) 粘度係数の増加と拡散係数の減少
- v) 熱伝導係数の増加

2.2 鋼塊偏析と圧力の関係

鋼塊の偏析はその大部分が凝固中に生ずる濃縮液相と Dendrite skelton の重力による浮上または沈澱に起因するものであると見てよいから、鋼塊の偏析防止は重力偏析を防止することであると見てよい。

鑄込後の鋼塊の熱的挙動を述べると、溶鋼の過熱は極めて速やかにすなわち鑄型の表面に最初の skin が生成される間の短時間内に失なわれて Liquidus temp. にまで降下するものである。しかし鋼塊の未凝固溶湯が一定に保たれている温度は真の平衡温度よりも過冷されている状態にあると考えられる (これについては別報する)，これが固液相界面の Liquidus から dendrite 凝固の進行に必要な過冷度である。このような過冷を ΔT_1 とすると液相に圧力を加えると Liquidus は ΔT_2 上昇し、過冷度 $\Delta T = \Delta T_1 + \Delta T_2$ となる。固液相界域の Liquidus 過冷度は dendrite の凝固進行に必要な過冷に既に達しているのであるから、わずかの ΔT_2 の増加でも dendrite の急激な進行を生じ、 ΔT_2 の大なるほどすなわち圧力の大なるほど界面よりの dendrite の成長は急速になる。さらに圧力を加えることによつて