

なつたためと考えられています。ところがそのような場合にノズルを調べますとPhoto. 1のごとくノズルの内面に、がさがさな析出物が認められます。それゆえ湯足が遅くなつたのは析出物によつてノズルの径が細くなつたためと考えられます。析出物は溶鋼流に向つて生長しています。このような状態から、析出物であることは間違いないと思います。この析出物からは Al_2O_3 を主成分として、 SiO_2 , MgO を検出でき、約12%の CaO も含まれていました。X線回折では $MgO \cdot Al_2O_3$, $3CaO \cdot 5Al_2O_3$ の存在が確認できました。以上のことからCaが溶解することが推察できます。

なお湯足が遅くなるという現象はAlを添加した場合に多く経験されるので、一般には溶解酸素がきわめて少なく、しかもその量が温度の影響をあまり受けない状態

で起こつているといえます。したがつてノズルの内面に、温度低下のゆえにいわゆる2次脱酸生成物が相当量析出することは考え難いことで、むしろこの場合に別報の界面反応説に従つて²⁾、脱酸反応が器壁で起こつた例と考えたほうが自然ではないでしょうか。(生成物が Al_2O_3 ではないので、多少の問題は残ります)

(4) 準安定状態では酸化物は溶解度をもち、鋼の凝固に際してはじめて酸化物相を析出すると考えられるので、このような酸化物の挙動は本質的には硫化物の形成の場合と同様であります。それゆえ硫化物と酸化物を對比させるのは意義あることと思います。

文 献

- 1) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965) 2, p. 185~217
- 2) 泉田: 鉄と鋼, 53 (1966) 13, p. 1834

キルド鋼塊におけるストリングゴーストの形成について*

萩原 巖**・高橋 忠義**

On the Formation of String Ghost in Killed Steel Ingot

Iwao HAGIWARA and Tadayoshi TAKAHASHI

Synopsis:

The first section of this paper deals with the three dimensional observation on the macrostructure of string ghosts in steel ingot. The characteristic features of string ghost were examined by applying knowledge gained from previous studies upon the gravity segregation of Al-Cu alloy. The following conclusions were obtained:

- 1) The string ghost was observed to be formed in the transitional solidification zone, at which stage some amounts of dendritic crystals grow. The dendritic crystals in steel ingot were found to be plate-like.
- 2) The solute enriched liquid located at a relatively large spacing of dendrite arms was considered possibly to move upward due to the gravitational force and to remelt dendritic crystals in process of flow. Therefore, the ghost with stringlike configuration was formed in the transitional solidification zone.
- 3) Direction of the flow of enriched liquid through the dendrite arms was considered to be inclined towards the center of the ingot because of smaller resistance to its movement.

In the second section attempts are made to reproduce the stringlike segregation line by model experiments of Al-Cu alloy.

Consequently, it was found that the stringlike segregation line could be formed artificially or naturally in the transitional solidification zone of Al-Cu alloy, and thus the above-mentioned conclusions were verified.

(Received 3 June 1966)

1. 緒 言

ストリングゴースト、別名逆V状ゴーストは鋼塊の重大欠陥の一つとして古くから研究され、その生成機構については多くの異なつた説^{1)~9)}が提出されているが、いずれも多分に仮定的要素を含み、いまだ十分な実証性を具備した説明は得られていない。著者らは鋼塊の偏析を解明するために必要と思われる基礎的研究を数年前からやり始め、その結果の2, 3をすでに発表した^{10)~14)}。そのおもな要項をのべると、鋼塊の偏析の要因が凝固進

行域に存在する“あの巾の凝固区間”(これを凝固遷移層と呼称している)内で濃縮した溶質元素の挙動¹⁰⁾にあつて、その凝固遷移層を機械的に破壊することによつて重力偏析は防止できることを示した¹¹⁾¹⁴⁾。一方攪拌を伴う凝固での実効分配係数は凝固速度には無関係で溶体の平均流速のみの関数であることが得られた¹²⁾。この結果を理解するために凝固遷移層の構造を微細に検討した結

* 昭和40年4月本会講演大会にて発表
昭和40年6月3日受付

** 北海道大学工学部 工博

果、この層内の一部は乱流による混合拡散も行なわれていると見なければならず、かかる見地より求めた理論的解析は実験結果をよく説明することができた。したがって平面的凝固界面を対象として導かれた実効分配係数を鑄塊凝固に適用することは不合理なことを指摘した。今回それらの研究結果を考慮にいれて、あらためて大型鋼塊におけるストリングゴーストの実態を立体的に観察した結果、その形成過程について一つの見解に達し、引き続き Al-Cu 合金を用いたモデル実験によつてその推論を実証し得たのでこれを取りまとめて報告する。

2. ストリングゴーストの生成機構に関する諸説

従来発表された諸説の要約はこれまでも報告されている。しかしそれを明確にとらえることの困難さもあるが、われわれの調べた内容とそれらの要約とがかならずしも一致していないものがあり、まだ紹介されていない文献もあるので、新たにそれらの主要なものについてその見解をやや詳しくのべることにする。

藤田宗次¹⁾によればストリングゴーストは等凝固線に垂直であることを前提として、初期晶より排除された偏析物はデンドライト結晶間において濃厚なる流態ゴーストを形作り、まわりの初期結晶はこの部分をさけて生長すると同時に、この場所に偏析物を累送する。かくして生長する流態ゴーストの本幹の方向は、それ自体が軽いいため、初期晶生長の方向をはずれ、上方に向かうものとする。

C. BENEDICKES²⁾によれば凝固前面の濃縮液の上昇速度と凝固速度の合成速度としてストリングゴーストの生成方向が決められるものとしている。すなわち凝固速度という考えの中にはデンドライト結晶の界面に排出した不純濃縮物を凝固とともに内部に押しやるものであるという考え方に基づいている。

A. HULTGREN³⁾によれば凝固過程において柱状晶の固相域 (elongated crystal) と、自由晶の懸垂状態の層の間にある樹枝状晶の *pasty zone* が凝固の進行とともに、その外側より凝固収縮するためデンドライト間隙の中で抵抗の少ない通路によつて溶液を選択的に内部に吸引、凝集して偏析線をつくるとしている。

小平勇⁴⁾によれば鋼塊内部の凝固進行中のある時期において凝固収縮によつて生じた緊張応力に相応して、ほぼ凝固完了せる地質に局部腔溝ができ、不純物濃厚なる残溶鋼が満たされて生じたものと断定している。

F. BADENHEUR⁵⁾によれば凝固過程に発生する気泡とゴーストとは明らかに関係があるとして、すなわち気

泡に不純物の多い溶鋼が集まり、その気泡の動いた道がゴーストであると考えた。したがって脱酸の程度がゴーストの生成量に関係し、溶鋼中に存在する窒素以上に炭酸ガスおよび水素の存在量がゴーストの形成に重要な役割をするものとしている。

C. SYKES⁶⁾らは鋼中に存在する水素の影響に関する研究で、ゴーストは気泡から出発したものが大部分であるとし、水素の動きは硫黄の偏析を助長し、特に凝固の後期の硫黄の濃縮した時期に水素気泡の上昇にともなつてゴーストができるものとしている。したがって F. BADENHEUR の見解と同様であると見られる。

B. M. LARSEN⁷⁾によれば中心層の外側と柱状晶の内側において純度の高い自由晶の生成とその沈下にもなつて生ずる液相が凝固収縮にもなつてデンドライト間隙に吸引されることがゴースト形成の一因としている。またその討論の中で J. W. HALLEY は固相壁に対する液の摩擦によつて濃縮液相の上昇運動は幾分抑えられ、かつ内方に傾くものとしている。そのため濃縮液相が凝固面から幾分離れると自由晶の形成傾向は減り、その結果上昇運動も弱まり、そのため濃縮液が凝固面に沿つて蓄積されるもので、この濃縮液の蓄積が自由晶の形成を促し、再び第二のストリングをつくるために濃縮液の上昇が起こる。これらの現象は凝固速度の遅い場合にのみ生ずるとしている。

河合正吉⁸⁾によれば事後的裏付けとして偏析小素面なるものの存在が偏析線を形成する萌芽であることを論じている。すなわち樹枝状晶発達途中に形成される富融溶鋼は結晶面に濃縮し、ときにはその中で硫化物が析出する。それらが凝固前面を上昇し、その間に富化度を増して凝固点は低下するもので、ときにその前面に接触する結晶ができることによつて、偏析線としてとり残されるものとしている。

P. H. SALMON COX⁹⁾らはキルド鋼塊のマクロ組織の形態は凝固過程での等軸結晶の生成と沈降現象に基づくものとしている。すなわち鋼塊の中心部に等軸結晶が沈降堆積するため分岐樹枝状肥大晶の領域は鋼塊上部におよぶにつれて広がっている。この肥大晶領域の生成過程には十分時間的余裕があり、偏析層を凝固前面に押し出すため逆V形態のものが得られるとしている。

3. ストリングゴーストの立体的観察と形成過程の考察

3.1 観察方法

3%Ni-Mo-V 鋼の 75 t 鋼塊の 2/3 の高さにおける逆V状ゴースト帯より 15×15×15 cm のブロックを切

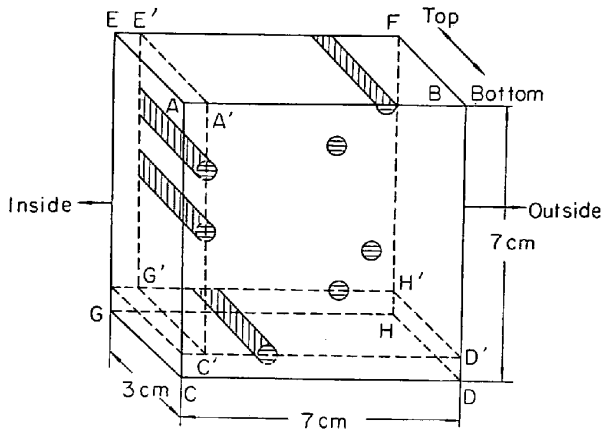


Fig. 1. Schematic diagram of macrostructure. Shaded portions are ghosts.

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 に示すごとき縦、横および厚みが約 $7 \times 7 \times 3$ cm の試料を数枚採取し、それらの所要表面たとえば ABCD, AB EF, A'C'G'E', C'D'G'H' などの面に精研磨をほどこし、燐のマクロ的偏析を検出するため、オーバーホッファー試薬にてエッチしたものである。

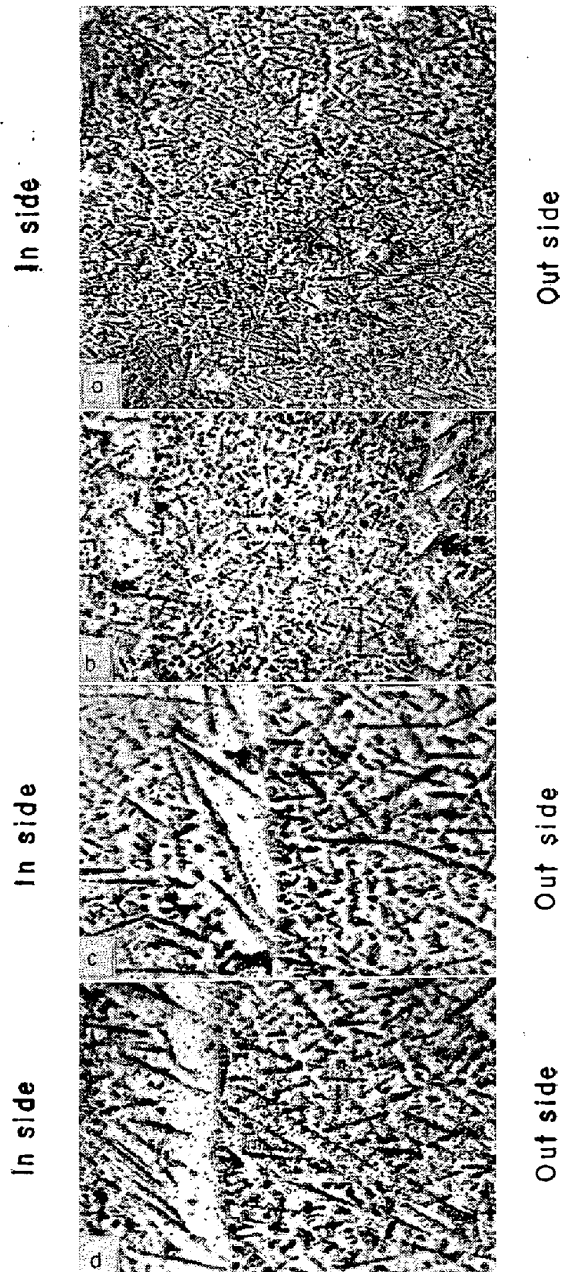
3-2 観察結果

マクロ組織を Photo. 1 の a (ABCD面), b (A' C' G' E'面), c (C' D' G' H'面), d (AB EF面) に示す。(おのおのの倍率の相異に留意) aは直立するゴースト線の横断面であり、b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る。c, dは鋼塊の半径方向にゴースト各1本を縦断した面を示すものである。

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になる¹³⁾。なおここでは1本のゴーストの鋼塊の外側に面した界面を外側、内側に面したほうを内側、鋼塊の円周方向のものを側面と呼んでいる。

- 1) ゴーストの中にもデンドライトが少数認められるが、そのデンドライトは周囲がボカされているか、あるいは1本のデンドライトが外側近くにおいて中断されているのが見られる。(c, d)
- 2) デンドライトがゴーストを貫通しているものもある。(d)
- 3) ゴースト内のデンドライトの結晶の形は板状である。(bをc, dと比較して)
- 4) 一般にゴーストの外側は鮮明で平滑であるが、内側は鋸の歯状になっている。(c, d)
- 5) 外側の鮮明な部分を微細なデンドライトの結晶が囲んでいるのが認められる。(a, c, d)

3-3 形成過程の考察



a) ABCD section $\times 1.0$ b) A'G'E' section $\times 1.8$
c) C'D'H' section $\times 3.0$ d) AB EF section $\times 2.5$ (2/3)

Photo. 1. Macrostructure of string ghost, etched with Oberhoffer's reagent.

ここではストリングゴーストの形成過程の主要な問題点を、(a)周囲のいかなる状況のもとに形成され、(b)いかにして中心の方に傾いた細長い紐状の偏析になるかの2点に焦点を置いて考察する。ゴーストの発生とその成長の機構については後章で述べる。

鋼塊に限らず一般の合金鑄塊における固液相の界域に生ずる凝固遷移層については古くから凝固形態上よく知られているのであるが、その層のもつ性質についてはまだ定性的にも定量的にもほとんど明らかにされていないので、著者らはさきに Al-Cu 合金を用いて (1) その

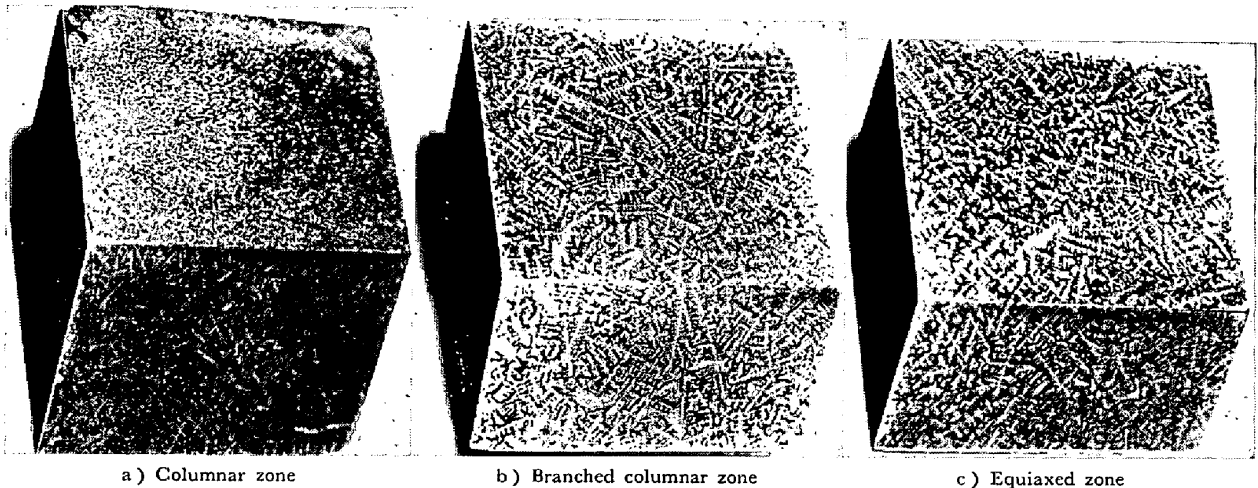


Photo. 2. Cubic observation of dendritic crystals in killed steel ingot. $\times 3$ (4/7)

層内における溶質の重力による挙動¹⁰⁾, (2)流体力学的攪拌による挙動¹²⁾, 機械的攪拌による挙動¹³⁾などについて実験ならびに理論的検討を行なった. そのうちストリングゴーストに関連ある事項を要約すれば次のようである.

(基礎-1) 凝固遷移層は溶質の易動性からつぎの2層に大別される. 1つは固体中に溶体が分散した状態のp層, 他方は溶体が固体中を流動し得る状態のq層である¹²⁾.

(基礎-2) q層の固相率の最大限度は約65%であり¹²⁾, それ以上はp層すなわち液相が固相によつて閉じ込められて見かけ上固相と等しいものとなる. 重力偏析は固相率が50%付近の範囲において最も著しく起きる¹⁰⁾.

(基礎-3) 重力偏析は dendrait が粗く網目に発達した場合に見られ¹⁰⁾, 機械的攪拌によつて微細化された結晶組織には起こり難い¹⁴⁾.

(基礎-4) 溶質の分布状態から判断すると溶質の流動方向は dendrait の空隙間をその固相分率の少ない方向, すなわち流動抵抗の少ない方向に傾いて流れている¹⁰⁾.

(基礎-5) 重力偏析は凝固区間内に保持される時間が長いほど顕著に起こり, また同時に完全液相域の方向への拡散も著しくなる¹⁰⁾.

(基礎-6) 重力偏析によつて生じた溶質元素の濃縮部は, その周囲の固相との間に新たな平衡関係をつくるためこれを再溶解し, その結果液相とq層の境界が時間とともに移動する¹⁰⁾.

ストリングゴーストというものは, 重力偏析のある特殊な状態であるに過ぎないから, 以上に述べた偏析における溶質の挙動はそのままストリングゴーストの生成過

程にあてはまることであり, またこれらのことを考慮に入れてそれは論じられなければならない.

よつて前節に述べた観察結果を以上の観点に立つて考察して見よう.

まず観察結果の(1)と(2)の項は, 濃縮液が dendrait の網目を上昇する際にこれを再溶解して進むことを暗示している. 同時にこれらはまたゴーストが形成される前にすでに dendrait が生成していたことを示している. ときにはゴーストを貫通している dendrait が見られることは一層この考え方を有力にしている. しかし以上のことだけで再溶解が行なわれたことを断定するには不十分であろうが, 再溶解の現象はさらに, 観察結果の(4)と(5)の項からもこれを認めることができる.

したがつてストリングゴーストは(a)凝固遷移層内で発生し, そして成長すること, (b)濃縮液が周囲の固相と新たな平衡関係をつくるために既存の dendrait を再溶解してでき上つたことが推定される. また(3)項の観察結果よりして, 逆V状ゴースト帯の dendrait は一般に板状に発達したものであることが知られる*. 実際に Photo. 2 に示したような立体的観察によつてそのことがさらに確められた. この試料は本体重量700kgで炭素0.35%のキルド鋼塊の頂部より鋼塊高さの1/5位置の中心軸を通る横断面の Over-hoffer 試薬によるマクロ写真である. 柱状晶帯(a)以外の場所では(b)と(c)のように板状を呈していることが知られる. これまでは鋼塊における dendrait は立体的な軸対称状に発達すると考えられていたが, それが板状であることは以下に述

* 板状 dendrait は, 鋼についていまだ観測されていない. 非鉄金属については, 著者らの講演発表と同時期に刊行された B. CHALMER の著書中¹⁵⁾に未発表論文として紹介されているのを後で知った.

べるようにゴーストの形成と無関係ではない。

すなわちストリングゴーストは一般に分岐柱状晶帯 (Branched Columnar zone) に発生し、柱状晶帯には発生し難いといわれているのは、その分岐柱状晶帯が実は不規則な方向に発達した板状デンドライトであることが容易に大きな隙間の網目を形成することになり、それだけ濃縮溶液の流動が容易になる許りでなく、薄い板状であることが再溶解され易くするからである。

以上述べたところにより、ストリングゴーストはすでに板状デンドライトの網目が張りめぐらされた凝固遷移層中を凝固相間の濃縮溶液が後からこれを再溶解しつつ上昇するとの見解が得られる。この見解を基にして、さらにストリングゴーストの形成過程を、その全貌とはいえないが、本節の頭初に示した範囲において述べて見よう。

一般に凝固が柱状晶帯を経ていわゆる分岐柱状晶帯の範囲になると、かなり巾のある凝固区間を有する凝固形態になり、板状デンドライト軸のかなり自由な方向への発達が行なわれて、それが互いに連携して粗い網目を形成するようになるため、液相のみが流動し得る状態の q 層になる。しかして凝固遷移層内の液相の偏析成分濃度は固相率の多い外側に向かって増加するから凝固区間内の比重差による対流が特に固相率 50% 付近の範囲で比較的盛んになる。そのようにして板状デンドライトの粗い網目を上昇しながら、濃縮溶液は通路の途中にあるデンドライトの 1 部を次のような理由により再溶解しつつ、上下につながる紐状のトンネルを作る。

何らかの原因で生じた q 層内の板状デンドライト網目の欠損部から濃縮溶液が上昇するときには、まず流動抵抗が少ない通路としてデンドライトの密度が小さい高温側に向かってある程度傾斜する (基礎—4)。したがってそれは等温線より内側に外れることになるので、すなわちより低い濃度の平衡領域を通過するようになるため、固相の再溶解が行なわれる (基礎—6)。その際上昇する濃縮溶液を中心にして見ると、外側に近いほうは濃度が高く再溶解能力が大きい、内側のほうは拡散が容易な内方へ幾分でも拡散する傾向があるため、濃度は減少して再溶解能力は外側より小さくなるであろう。こうしてゴーストの外側は凝固遷移層の移動とともに凝固を完成していくわけであるが、その間に新たに微結晶を晶出して幾分不規則な形状にあつたものが、表面エネルギーの小さい円筒状に整えられるに違いない。一方内側においては、既存の比較的大きいデンドライトはそのまま残り残されるとともにデンドライトの存在状態により、内側の境界は影響を受け、ある程度不規則な形態を

示すものと推論される。

これを要するにストリングゴーストは、濃縮溶液がデンドライト間隙を通過上昇するに際し、再溶解によってその通路を切り拓き、その通路にあたる濃縮溶液が最終凝固をするために生ずるものである。しかしてストリングゴーストが鋼塊の内方に傾いて生ずるのは、それがデンドライト密度から見て流体力学的に抵抗の少ない通路であると同時に、その傾きがあるために金相学的にデンドライトを再溶解し易くするからであるということになる。

ゴーストの傾斜に関する従来の説明ではこれを凝固速度と濃縮溶液の上昇速度の合成方向であるとするのが有力であるが、この考えには濃縮溶液が凝固境界の前面に押し出されることが前提になつている。

なおストリングゴーストが生長するためには再溶解能力を保持する必要がある、そのためには凝固進行にともなつて絶えずトンネル内に溶質が供給されなければならないが、その成長機構については次のモデル実験の結果に譲りたい。

4. モデル実験による検討

前述の推論は、鋼塊のマクロ組織の観察のほかに Al-Cu 鑄塊の重力偏析の実験に基礎をおいているので、ある程度の実験的裏づけをもっているわけではあるけれども、それらの実験の対象が溶質の偏析、すなわちその分布状態であつて、ゴーストと名づけるような特殊の偏析形態をもつものではなかつたから、その有する実証性は幾分間接的なものであつた。

著者らの推論を実証するためには、実際に鋼を用いてストリングゴーストを実験室的に作つて見るのが最も望ましいわけであるが、その適当な設備を持たないので、やむなくここでは Al-Cu 合金*をモデルに用いてゴーストと類似の偏析線を作り、著者らの推論を立証し進んでその発生と成長過程を解明しようとした。

そのために、まず任意の定常的温度分布におかれた遷移層内の一部に空孔を作り、これにその場所の固相と平衡する濃度よりもやや高い濃度の溶液を注入し (以後これを濃縮溶液と呼ぶ)、専らその流下の方向や、再溶解の状況を観察することにした。

その実験は予想通り偏析線を作ることに成功したが、それと同時に溶液の注入によらなくとも、温度勾配があ

* Al-Cu 合金の場合は重力偏析の挙動が鋼の場合と正反対、すなわち鋼の凝固において初晶の沈降と濃縮液の上昇が起こるのに対し、Al-Cu 合金においてはその反対になる。

れば自然にゴースト類の偏析線が発生するという予想外の事実も見出された。よつてさらにその自然に生じた偏析線の生成機構を解明するための実験を行なつた。

4.1 実験方法

4.1.1 均一温度分布の場合

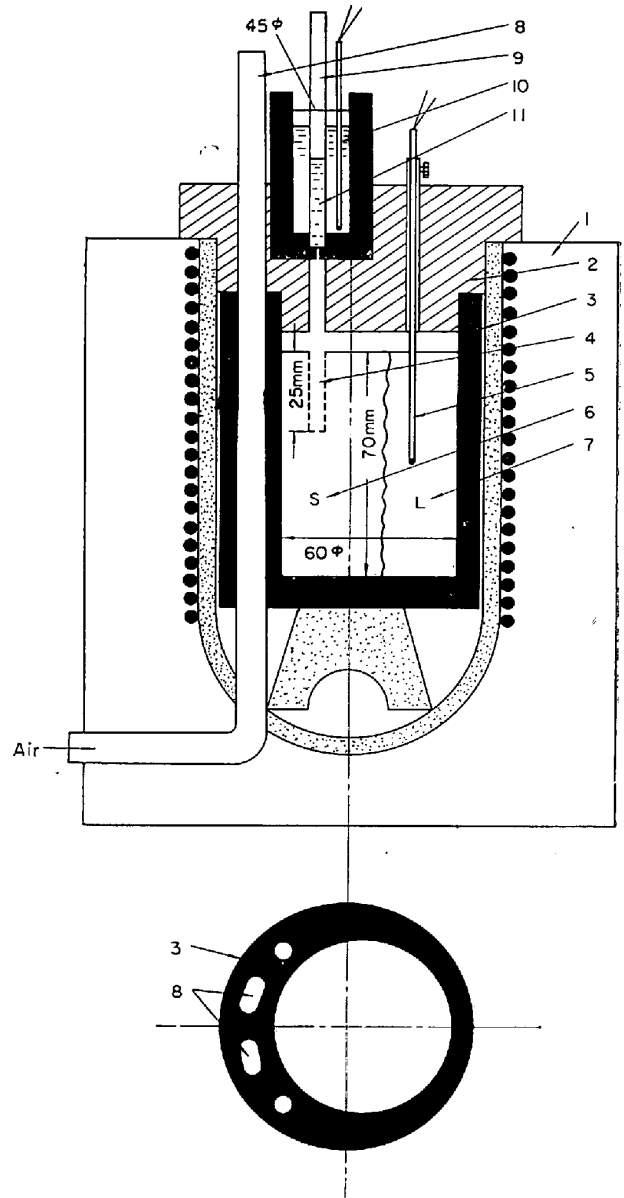
溶解およびそれに引続く熱操作には、均一温度が得られるよう注意して作られたニクロム線抵抗加熱炉を用いた。坩堝は直径 50 mm, 高さ 100 mm の黒鉛製でそのまま鑄型とし、なお湯面高さは 75 mm に一定とした。また一定温度に保持するためには電子管式自動温度調整装置を使用した。

実験の操作は溶解後いつたん 700°C に昇温させた Al-Cu 4% 合金をその液相線直上の 650°C まで炉冷し、その温度に 30 min 保持して炉の温度分布を定常にしてより、あらかじめ予熱した攪拌体で十分攪拌した後、インソライト上蓋の石英管挿入口より、一端を封じた外径 6 mm の予熱した石英管を、鑄壁から約 10 mm 離れた位置に、湯面から約 3 cm の深さまで垂直に挿入した。その後ただちに鑄塊中心部の温度が 635°C になるまで冷却する。これに達するまでに約 40 min であつた。この温度は液相と固相の割合がほぼ 1:1 で共存する凝固区間域である。この場合鑄壁の近くの温度は中心部より 1.5°C 低い 633.5°C で、比較的溫度差の小さい冷却が行なわれた。そこで先に挿入した石英管と中心の熱電対保護管とを静かに引抜くとその跡に空孔ができる。その後 2 通りの操作を行なつた。1 つは引抜いた後ある時間 635°C に保持し、1 つは引抜き直後の空孔に Al-Cu 10% の合金の溶液を注入して所定時間保持した。この濃縮溶液はあらかじめ黒鉛小型坩堝で 635°C に準備し、その下部のノズルより石英管を通して約 1.5 g の一定量を注射するようにした。

いずれの試料も所定時間保持後ただちに大型魔法瓶内の氷と水で冷却してある銅製の冷却容器中で、それに密着して入る黒鉛坩堝を炉から引き出し急冷した。この試料を石英管を引抜いた部分を含むように中心面で縦断してその面を精研磨し、苛性ソーダ 1% 溶液でマクロエッチした。

4.1.2 温度勾配がある場合

種々の実験を試みた結果 Fig. 2 に示すような装置によつて行なうこととした。すなわち黒鉛製の鑄型の肉厚を変えて、その厚肉側に断面が楕円の通風管を通じて圧縮冷風を送り、さらに肉厚を調整するためその両側に並列して上下につきぬける円孔をもうけた。温度調節用の熱電対は凝固遷移層側の鑄壁より 1 cm の所に鑄塊高さ



1: Furnace 2: Adiabatic cap 3: Graphite crucible 4: Artificial cavity 5: Thermocouples 6: Pasty zone (S) 7: Liquid zone (L) 8: Cooling pipe 9: Nozzle-stopper 10: Temperature controlled molten alloy 11: Solute enriched liquid

Fig. 2. Schematic apparatus used for the experiments shown in Photos 3 and 4.

の 1/2 の位置に固定した。温度勾配を与えるためには、この熱電対の温度を 635°C に保持し、反対側の鑄壁に近いところの熱電対を 645°C に保持するようにした。645°C なる温度はほぼ液相線直下の温度に相当している。

実験操作は溶解温度 700°C から液相線直上の 650°C に下げ、炉内温度分布を定常にするため 30 min 定温に保持した。それから溶液を十分攪拌した後、所定の位置に 2.5 cm 深さに石英管を挿入し、ただちに圧縮冷風を送つた。約 25 min で凝固遷移層と液相域との定常的共存関係が得られた。ここで石英管を引抜き、Fig. 2 に示

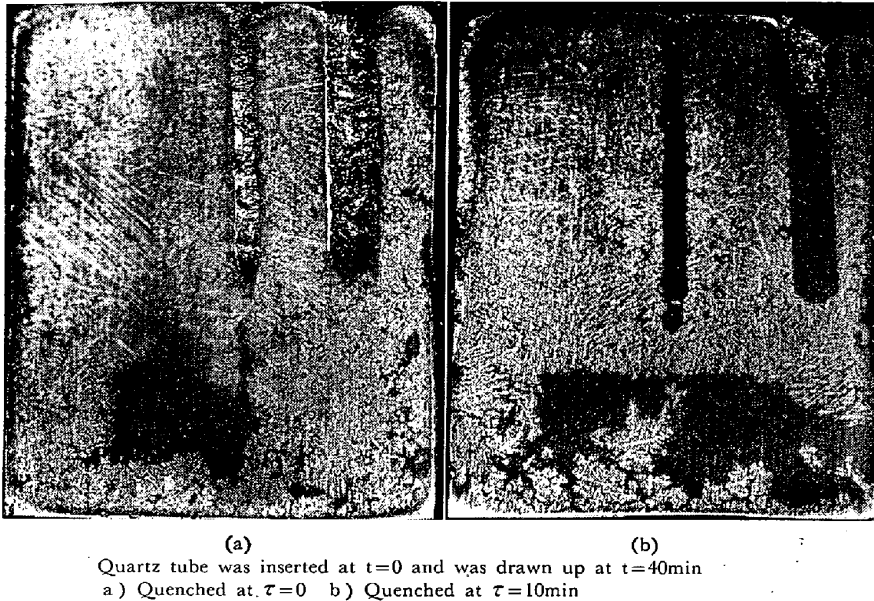


Photo. 3 The behaviour of the solute enriched liquid which naturally filled up the artificial cavity in pasty zone. $\times 1.2$ (2/3)

したような小型坩堝中にあらかじめ準備溶解しておいた Al-Cu 10% 合金の 635°C の溶液 1.5g を小型坩堝内の石英管を通してノズルより注入した。

4.2 結果と考察

4.2.1 均一温度分布の場合

石英管を引き抜いた直後は Photo. 3-a に示すごとくまだ空孔のままである。なお中心に見える細い空孔は熱電対保護管の跡である。

結晶組織は空孔のある側では反対側よりもデンドライトが細くなっているが、これは石英管によつて冷却途中の温度分布が乱されたためかも知れない。また鑄塊の底には液体の部分が見えるが、これは 635°C まで冷却する 40 min 間に沈降した濃縮液であろう。濃縮液の沈降にはこれと入れ替る濃度の低い液の補給源が必要であるが、外側より中心まで凝固進行する途中では中心に濃度の低い母液が残つていたと考えられる。

引き抜いた後 10 min 間経過すると Photo. 3-b のごとくいずれの空孔の跡も濃縮溶液で満たされるようになる。ただし太いほうの孔は $1/3$ 程度がまだ完全に満たされずに残っているのが見える。これらのことは半凝固状態にある広い区域内を、そのデンドライトの間隙を通過して未凝固液体のみが流動することを実際に示したものである。かくして空孔を満たした濃縮溶液は周囲のデンドライトとほぼ平衡の濃度(おそらく幾分、それより低い)に近いであろうから、デンドライトを再溶解する能力をもっていないので、孔の形はまったく元のままに残されている。

しかるに空孔ができた直後に 10% Cu の濃縮溶液を

注入したものは 10 min 後には Photo. 4 のようになり、これを Photo. 3-b と比較すると孔底を破つて垂直に濃縮溶液が流下したことがよくわかる。いうまでもなくそれは注入液が再溶解能力を有しているためであるが、流下の方向が垂直であることは均一な温度場における流動抵抗の対称性の結果として予想された通りである。なお詳細に見ると底の近くでは孔の側面に所々にくぼみを生じ、また流下した濃縮溶液の先端は 2 股に分かれているが、これらは最初に再溶解が局部的に行なわれて小穴を生じ、濃縮液はそこから出発して細い通路を作つて流下することを示している。

4.2.2 温度勾配のある場合

Photo. 5-a は濃縮溶液を注入した直後を示す。空孔は濃縮溶液で満たされまだ流動を始めていないが、孔の液相域側と底部は再溶解のため細かい凹凸を示している。また半凝固層と完全液相域との境界は深い凹凸のある面をなして、底部で一部分が少しく固相側に入りこんでいるが、大体その共存状態は予想通りになっている。

濃縮溶液を注入後 10 min 経過すると Photo. 5-b のようになり、孔中の濃縮液は孔底近くの内側の孔壁を破

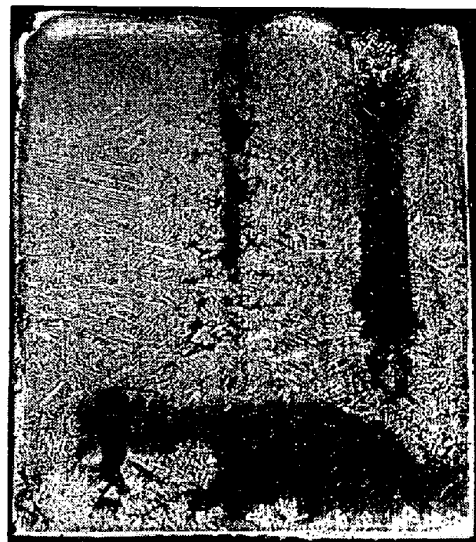
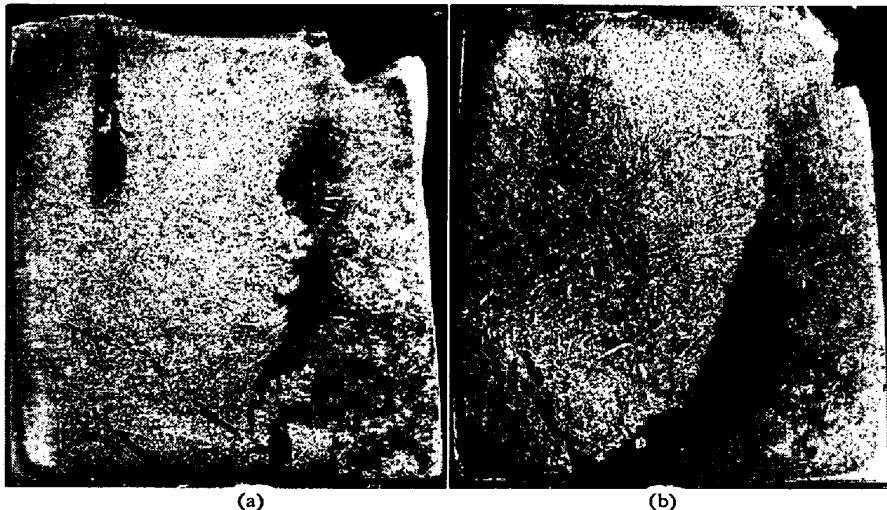


Photo. 4. Remelting of the previously formed dendritic crystals due to the flowing down of Al-Cu 10% molten alloy which was injected into the artificial cavity in pasty zone. $\times 1.2$ (5/7)



Quartz tube was inserted at $t=0$ and was drawn up at $t=25\text{min}$
 a) Al-Cu 10% molten alloy was injected at $\tau=5$ sec. then quenched
 b) Al-Cu 10% molten alloy was injected at $\tau=5$ sec. quenched at $\tau=10\text{min}$

Photo. 5. Flowing direction of the Al-Cu 10% molten alloy which was injected into the artificial cavity in pasty zone co-existing with the liquid zone. $\times 1.2$ (2/3)

つて下方へ流下しつつ液相側に向かつて傾斜した跡が見られる。マクロ組織の黒い条痕は強く再溶解された跡であろう。これをいまから偏析線と呼ぶことにする。半凝固層と完全液相域の境界は保持の間に上部ではいくらか前進し、底部では後退しているが、これはすでに重力偏析の研究¹⁰⁾において詳しく検討したように新たな平衡状態になったためである。この場合のように凝固進行をほとんど停止した遷移層内にあつて流下の方向に大きな傾斜を生ずることは、とりもなおさずその傾斜が凝固進行速度と降下速度の合成によるものではないことの証拠でもある。

その偏析線は元の空孔の太さよりも細い紐状をなして孔底近くの孔壁の内側(右側)だけの片寄った場所から発生しているのは、液相側の壁は固相率が少ないので浸され易い状態にあるからである。流出溶液は流下にともない周囲への拡散および固相の再溶解によつて次第に薄められ、ついに固相間の平衡濃縮液となる結果再溶解能を失う。

4.3 自然に生じた偏析線について

Photo. 5 には濃縮液を用いて人為的に作った偏析線の外にこれとほぼ同じ傾斜をもつた多数の自然に生じた偏析線状のものが認められる*。それは Photo. 5 を逆さにして見れば、あたかも鋼塊の押湯付近におけるストリングゴーストであるかのようになる。その中央横断面における形態もまた Photo. 6 に示すごとく点状をなして

* 真の偏析線とはいい難いが、仮りに偏析線と呼ぶことにする。

多数発生し、ストリングゴーストに類似している。

Photo. 7 は Photo. 5-b の底にある偏析線を拡大したものであるが、これによればこの偏析の外側は平滑であり、内側は鋸の歯状を呈している点もまたはなほだよくストリングゴーストに類似している。

この偏析線の傾斜が人為的偏析線と同様であるということから、両者は類似の生成過程、すなわち半凝固層における局所的な固相の欠損と、そこからの濃縮液の流下と再溶解の過程とが考えられるのでつぎにその挙動について実験を行なつた。

Photo. 8-a は完全液相域と凝固遷移層との定常的共存関係に達した直後、

すなわち Fig. 3 の線図において $\tau=0$ min. のときに急冷した鑄塊の自然の偏析線を示すものである。

すでに偏析線は十分に発達している様子が見られる。保持時間を順次延長してゆくと偏析線は次第に細くなり

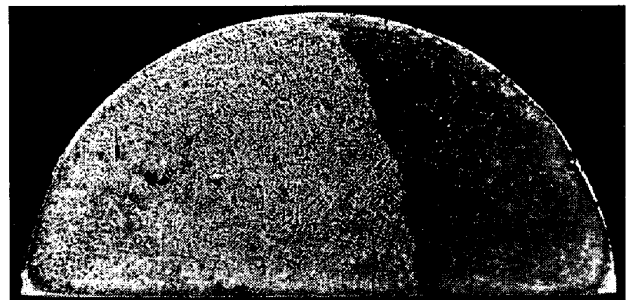
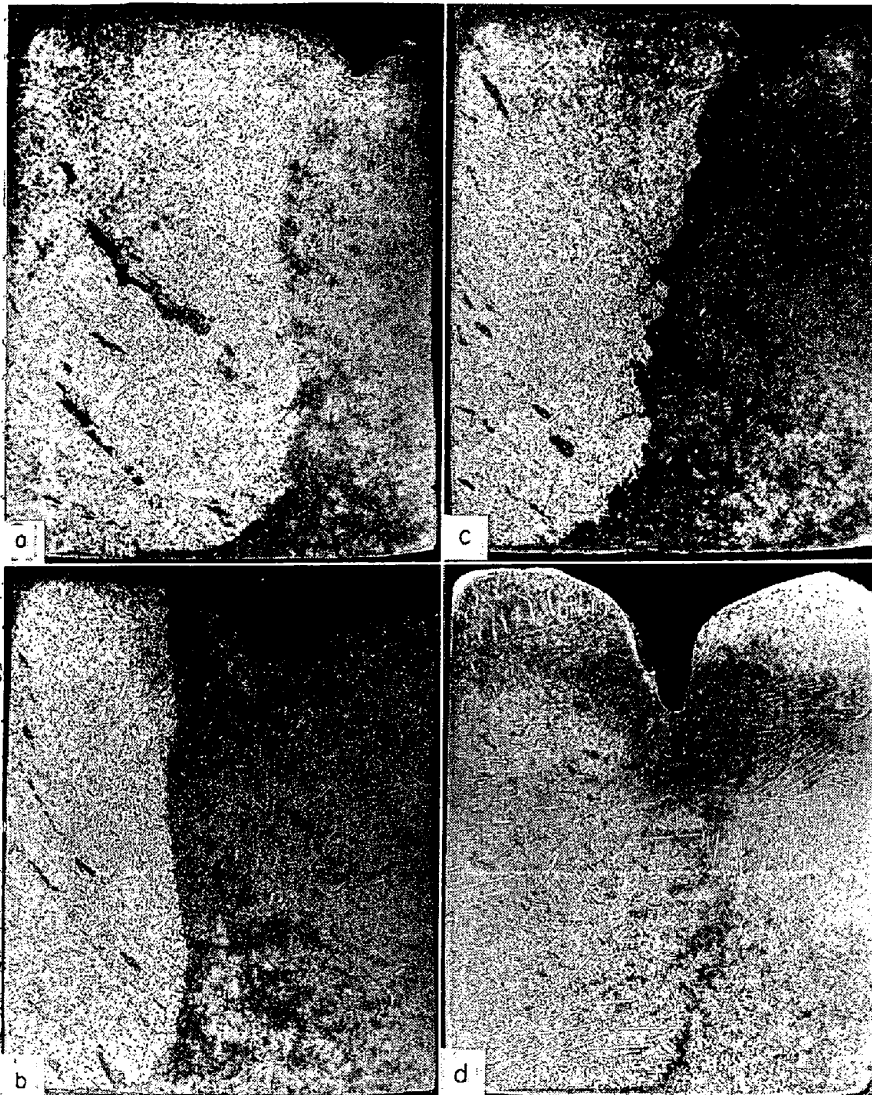


Photo. 6. Macrostructure of cross-section (1/2 high) in Photo 5-b $\times 1.6$ (5/7)

Dark gray spots in pasty zone are string-like segregation line.

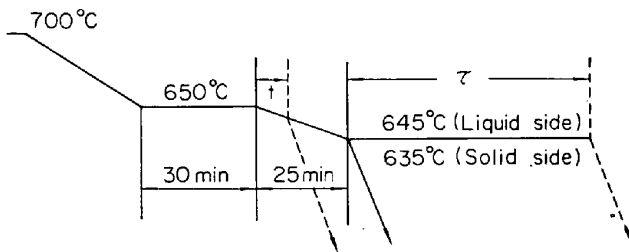


Photo. 7. String-like segregation lines in the bottom part of Photo 5-b. $\times 5$ (7/10)



a) $t=25\text{min}$, $\tau=0\text{min}$. Quenched.
 b) $t=25\text{min}$, $\tau=60\text{min}$. Quenched.
 c) $t=10\text{min}$. Quenched.
 d) $t=6\text{min}$. Quenched.

Photo. 8. The behaviour of segregation line in cooling process (t) and in keeping time (τ). $\times 1.2 (2/3)$



t : Time of cooling process
 τ : Keeping time in state of the co-existence of liquid zone and pasty zone

Fig. 3. Schematic diagram of experimental procedure for forming the co-existence of liquid zone and pasty zone.

$\tau = 60\text{min}$ では Photo. 8-b に示すようになる。それと同時に面白いことに凝固遷移層の厚さが減少しその代

りに遷移層は緻密となりデンドライト側枝は丸味をおびてくるのが認められる。また完全液相域との境界は非常に滑らかになつてくる。非常に長時間の保持の後には偏析線は消え去つてしまうかも知れない。反対に Fig. 3 の冷却時間を減じてゆくときは、すなわち $t = 25\text{min}$ で温度分布の定常状態に達するところを、その途中の t にて急冷するならば、 t の減少につれて偏析線の長さが短くなり $t = 10\text{min}$ では Photo. 8-c のようになる。また凝固遷移層もその厚さを減じその境界は非常に突起の多い不規則な形となつている。 $t = 6\text{min}$ またはそれ以下にすると、もはや明瞭な偏析線は見られず輪廓のぼやけた不規則な粒状偏析となつて分散している。Photo. 8-d はその1例である。偏析線は粒状偏析状態から出発して Photo. 8-c のように伸びて行き、さらに a へと成長してゆくものと推定される。

4.4 偏析線の発生と成長の機構

上述のごとく偏析線は粒状偏析から出発すると考えられるが、その粒状偏析がどのようにして発生するかという問題は、ひとり逆V状ゴーストに関する問題ばかりでなく、V状ゴーストやデンドライト偏析にも関連したいわば偏析の基本に属するもので目下実験中であるからこれについては別の機会に

改めて詳しく報告したい。ただこれまで得られた結果を基にして考察すれば固相率の小なる初期遷移層においては板状デンドライトに囲まれた液相のみの空間が多数生ずる。小さな空間は凝固進行とともに、すなわち凝固遷移層の固相率の増加につれて周囲のデンドライトの成長によつて単にマイクロ偏析となるだけであるが、比較的大きな空間では周囲からの成長だけではこれを埋め難いので、ときには空間内溶液は過冷の後、新たな結晶を発生する。それらの遊離の結晶片は空間内で浮上し溶液だけが取り残されるという現象も起こりうる。この固液両相の分離作用によつて生じた大きな空間が急冷によつて粒状偏析となつて現われる。

このような液相空間を今後は液孔とよぶことにする。偏析線は粒状の液孔から紐状の液孔に成長することによ

つて生ずるがその機構は次のように考えられる。

凝固遷移層内の溶質濃縮溶液の流動の細部はまだ不明の点もあるが、しばしばのべたように抵抗の小さな鑄塊中心方向に傾いて流下する自然対流がある。

凝固遷移層内に粒状液孔ができれば、その付近の流れは変化して抵抗の少ない液孔内をその周囲よりも余計に溶液が流れることになる。

凝固遷移層内を流下する溶質濃縮溶液は温度と濃度において準平衡状態から非平衡領域に向つて移行するわけであるが、流動する溶液は温度的には熱伝導率が拡散率より著しく良好であるからデンドライト結晶体に接しつつ徐々に流動する間に幾分低めではあろうが、ほぼ周囲と平衡しながら流動していると考えられる。一方濃度は主として拡散によつて薄められるため、温度的均一化よりも遅く、その周囲の固相よりも平均濃度が高いため、流下域内に存在するデンドライト結晶を再溶解し、液孔は流下の方向に伸びて行くことになる。

これを要するに凝固遷移層を形成する過程で生ずる板状のデンドライトは前述のごとく鋼でも Al-Cu 合金のいずれでも主幹、側枝大小種々なるものがかなり不均一に分布し、その結果としてデンドライト間隙が比較的大きい液孔部分をもつることになる。ときにはその中で遊離の自由晶の形成も起こり得るが、その液孔内の溶質濃縮溶液は比重差による自然対流の素源となり、抵抗の少ない鑄塊の中心部に傾きつつ流下を始め、途中の液孔を不連続的ではあるが、主たる通路として徐々に流動帯を形成して行く。その流下進行過程において流動帯に補給されるべき濃縮溶液の循環経路がしだいかたち作られる。すなわち母液相側より凝固遷移層の上部に、上部から流下偏析線の上縁へと流入することが考えられる。しかるに凝固の進行とともに初期に形成された偏析線への濃縮溶液の流入が固相率の増加につれて減少するようになり、それとともに偏析線は初期のものより順次固定されるのである。一方偏析線の伸長とともにその偏析線に流入する濃縮溶液の循環経路も鑄塊内方へ移行する。その際偏析線先端の濃縮溶液の流動速度は前進域の流動抵抗とデンドライトの再溶解能との合成された結果として示されるものであつて、その流動速度が凝固進行につれて変位する凝固遷移層の移行速度より大であり、かつ循環する溶質濃縮溶液の補給が順調ならば、偏析線はかなりの長さ伸びることが推論される。

以上において Al-Cu 鑄塊における偏析線の形成について述べたが初晶固相と濃縮溶液の動きを反対にとれば、これをそのまま鋼塊のストリングゴーストの説明に当てはめることができる。またこの場合 P, S, C など

の諸元素はストリングゴーストの通路によつて完全液相域にまで運ばれ、そこより液相中を上方に流動拡散する結果としてそれが鋼塊中心頂部の正偏析の一因となることが合せ考えられる。

5. 結 言

鋼塊のストリングゴーストの生成機構に関する研究の直接的な目的は凝固過程のいかなる状況のもとで発生し、どのように成長するものであるかということであつた。しかし従来のものであるに関する諸説の論点がまちまちで判然としない理由は十分な基礎的実験の積み重ねの背景を持っていなかったためであると考えられる。

したがつてこのことを直接的に証明解決するには、どうしても凝固過程のいかなる場所で生ずるかを実験的に把握することが先決であつた。そのため著者らは鋼塊に見られるストリングゴーストを立体的にかつ詳細にマクロ観察した結果、凝固過程に存在する凝固遷移層が金相学的に重要な役割をする可能性のあることを知つた。この凝固遷移層を十分解明することがストリングゴーストの発生と、その成長を理解する重要な鍵であることに注目した。

そのため、結晶の発達形態から見てもまったく同様であつて実験的にも精度が上げられ、比較的自由に実験できる Al-Cu 合金による詳細な研究を行なつた。その注目した主な項目は 1) 凝固過程でのデンドライトの発達形態、2) 未凝固溶湯の凝固遷移層内における流動性、3) 凝固遷移層内に存在する濃縮溶質元素の流動方向と温度勾配の関係などがあげられる。その研究の過程において鋼のストリングゴーストとまったく形態を同じくする偏析線が凝固遷移層内に生ずることが偶然見出され、さらに進んでその発生とストリングゴースト状の偏析線に成長する機構についての詳細な実験を行なつた。その結果鋼のストリングゴーストの発生とその成長についてその機構解明に重要な知見を得た。ここに鋼のストリングゴーストの生成機構の要点をのべる。

1) ストリングゴーストは凝固遷移層内に形成される。

2) ストリングゴーストの発生はある巾を有する凝固遷移層を形成する際に主として板状デンドライトに囲まれた粒状の液相孔が多数生じ、その中で比較的大きい液孔の濃縮溶質溶液が自然対流により鋼塊中心方向に傾きつつ上昇する。

3) 濃縮溶質溶液の上方への流れは途中の液孔を連れねこれを合流して成長して行く。

4) 流動する濃縮溶液は濃度的不平衡領域に流動する

ため、一部前進面に存在するデンドライトを再溶解する。

5) 濃縮溶質溶液の流動速度には流動域の流動抵抗とデンドライトの再溶解能とが関係する。

6) スtringゴーストとして長い偏析線をつくるためには流動濃縮溶質溶液とほぼ同様な濃度を持つ溶液が偏析線に順次流入し補給されなければならぬ。その循環補給は未凝固液相域が供給源となり、凝固遷移層を通過するにしたがって次第に濃度を高め偏析線に流入することによって行なわれる。

7) Stringゴーストとして長い偏析線をつくるためのもう1つの条件は偏析線先端の濃縮溶質溶液の流動速度が凝固進行につれて変位する凝固遷移層の移行速度より大であつて、かつそれに加わる濃縮溶質溶液の補給が順調であることが必要である。

8) 凝固の進行とともに初期に形成された偏析線より徐々に固定される。それとともに偏析線に流入する濃縮溶液の循環補給経路も鋼塊中心方向に移行して行く。

終りにのぞみ本研究上重要な試料である鋼塊の一部をご提供下さつた株式会社日本製鋼所室蘭製作所に御礼申し上げます。また本実験に協力された現苫小牧高専大場六郎氏に感謝致します。

文 献

- 1) 蒔田宗次: 鉄と鋼, 13 (1927) 12, p.1001~1024
- 2) C. BENEDICKS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 117 (1928), p. 557~564
- 3) A. HULTGREN: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), 120 (1929) p. 69~113
- 4) 小平勇: 鉄と鋼, 18 (1932) 6, p. 548~562
- 5) F. BADENHEUR: Stahl u. Eisen, 54 (1934), p. 1073~1079
- 6) C. SYKES, H. H. BURTON and C. C. GEGG: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 156 (1947), p.155~180
- 7) B. M. LARSEN; Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet., Eng., 162 (1945), p. 414~435
- 8) 河合正吉: 鉄と鋼, 42 (1956) 1, p. 14~18
- 9) P. H. SALMON COX and J. A. CHARLES; J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 201 (1963), p. 863~872
- 10) 高橋, 萩原: 日本金属学会誌, 29 (1965) 6, p. 631~637
- 11) 萩原, 高橋: 日本金属学会誌, 29 (1965) 6, p. 637~642
- 12) 高橋, 萩原: 日本金属学会誌, 29 (1965) 12, p. 1152~1159
- 13) 萩原, 高橋: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 905~908
- 14) 鹿野, 福本, 中川, 萩原, 高橋: 鉄と鋼, 52 (1966) 2, p. 113~119
- 15) B. CHALMERS: Principles of Solidification, John Wiley & Sons, New York, (1964), p. 164~165

ホットストリップミル作業ロールの稼動中の温度*

新山英輔**・高見勝巳***・奥本武臣****

森竜太郎*****・蜂須幹雄*****・田中俊章*****

Hot Strip Mill Work Roll Temperature during Rolling.

Eisuke NIYAMA, Katsumi TAKAMI, Takeomi OKUMOTO

Ryutaro MORI, Mikio HACHISU and Toshiaki TANAKA

Synopsis:

Temperature of a bottom working roll of the first stand of a hot strip finishing mill during rolling was measured by means of thermocouples embedded in the surface layer of the roll. Instantaneous temperature change was detected and led to the recorder through slip rings. Maximum temperature rise measured was about 100 degrees C at about 1 mm from surface. Characteristics of periodical change in temperature in various zones in the roll were examined. In the zone I, 0 to 0.5 mm from surface, temperature depended solely on the angle of rotation. In the zone II, 0.5 to 5 mm from surface, temperature depended both on angle of rotation and on the number of rotations during one rolling. In the zone III, 5 to

* 昭和40年10月本会講演大会にて発表 昭和41年4月11日受付

** 日立製作所日立研究所勝田分室 *** 日立製作所中央研究所 **** 日立金属工業本社技術開発部 理博

***** 日立製作所家庭電器研究所 ***** 日立製作所勝田工場ロール部 ***** 富士製鉄広畑製鉄所