

# 実用鋼塊凝固時の諸現象について\*

浅野 鋼一\*\*・松永 久\*\*\*

## Some Phenomena during the Solidification of Steel Ingots

Koichi ASANO and Hisashi MATSUNAGA

### 1. 緒 言

昭和 44 年度における日本の粗鋼生産量は約 8 600 万トン程度に達するものと考えられ、わが国鉄鋼業の発展はめざましいものがある。これらは用途によつて種々の鋼種があるとはいえ、大部分は中間工程として鋼塊が作られている。したがつて鋼種のいかに問わず鋼塊の内部性状の良否が直接最終製品の品質を支配することが多い。

これら鋼塊の内部性状を支配する凝固時の諸現象についてはこれまで数多くの人達によつて現象論的に、あるいは解析的な手法で解明が行なわれているとはいえ、まだ実用鋼塊という複雑な系が十分にあきらかにされたとはいえない。

ここでは鋼塊凝固時の諸現象すなわち鋼塊の凝固速度、鑄型内溶鋼の対流現象、凝固組織、気泡生成、偏析、非金属介在物について現在までに明らかにされている現象ならびにそれらに対する理論的な考えかたについてとりまとめ、残されている今後の問題点を抽出することを試みた。

大方の参考になれば幸いである。

### 2. 実用鋼塊の凝固速度

実用鋼塊の凝固現象を理論的に取り扱う場合かならず凝固速度が問題となつてくる。そこでまずはじめに凝固理論の基礎となる鋼塊の凝固速度についてその理論的背景と実用鋼塊における凝固速度の実測値を展望する。

#### 2.1 凝 固 式

鑄型内にある温度の溶鋼が注入されると鑄型壁近傍の溶鋼は鑄型壁から熱を吸収され、溶鋼温度は注入温度から凝固開始温度まで降下しさらに凝固潜熱を放出しながら溶鋼は凝固していく。したがつて輻射および対流伝熱を無視すれば三次元の熱伝導方程式を解いて放散熱量に対応する凝固量を求めればよいことになるが、三次元の熱伝導方程式の一般解を解析的に求めることは困難であり、通常適当な差分方程式を作つて電子計算機により数値解を求めるかアナログシミュレーターによつて近似解を求める方法が取られている。

さて凝固速度は凝固現象を解析的に取り扱う場合かな

らず理論式に含まれてくるのでたとえ近似解であつても凝固の進行が数式で表現されていることが望ましい。そこでもつとも単純なモデルとして鑄型および溶鋼厚みが半無限大の平面鑄型を考え、一方向凝固を考える。鑄型内の熱伝導方程式は

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 \theta}{\partial X^2} \dots \dots \dots (1)$$

で与えられる。ここで  $\theta$  は鑄型温度、 $X$  は鑄型面からの距離、 $\alpha$  は鑄型の温度伝導度である。(1) 式の解は注入前の鑄型温度を  $\theta_0$ 、注入直後  $t=0$  で鑄型表面温度が  $\theta=\theta_i$  になるとすれば、

$$\theta = \theta_0 + (\theta_i - \theta_0) \operatorname{erfc} \left( \frac{X}{2\sqrt{\alpha t}} \right) \dots \dots \dots (2)$$

鑄型表面単位面積を通つて溶鋼もしくは凝固鋼から鑄型に吸収される熱量の移動速度  $\frac{dQ}{dt}$  は鑄型の熱伝導度を  $\kappa$  として

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa \left[ \frac{\partial \theta}{\partial t} \right]_{X=0} = \frac{\kappa (\theta_i - \theta_0)}{\sqrt{\pi \alpha t}} \dots \dots \dots (3)$$

で与えられる。したがつて時間  $t$  までに鑄型に吸収される熱量  $Q$  は

$$Q = \int_0^t \frac{k(\theta_i - \theta_0)}{\sqrt{\pi \alpha t}} dt = \xi \sqrt{t} \dots \dots \dots (4)$$

となる。いま過熱を無視すれば、鑄型の単位表面積から時間  $t$  までに鑄型に吸収された熱量はその間に凝固した鋼から発生した凝固潜熱に等しいことになる。すなわち凝固厚みを  $x$  とすれば、

$$x = \frac{Q}{L\rho} = k\sqrt{t} \dots \dots \dots (5)$$

で与えられることになる。ここで  $L$  は凝固潜熱、 $\rho$  は鋼の密度、 $k$  は一般に凝固定数と呼ばれ  $k = 2\kappa(\theta_i - \theta_0) / L\rho\sqrt{\pi\alpha}$  である。この (5) 式は 1920 年代に A. L. FEILD<sup>1)2)</sup>, N. M. H. LIGHTFOOT<sup>3)</sup> が導いた関係式で普通 LIGHTFOOT の凝固式と呼ばれ、一見非現実的な仮定の下で誘導されているにもかかわらず、実用鋼塊の場合完全凝固時間の 1/2~2/3 までは実測値とよく一致しひろ

\* 昭和45年4月23日受付 (依頼技術資料)

\*\* 新日本製鉄(株)広畑製鉄所研究所 工博

\*\*\* 新日本製鉄(株)広畑製鉄所研究所

く用いられている。

また(5)式を導く際に無視された過熱温度の影響を補正するために

$$x = k\sqrt{t} - C \dots\dots\dots (6)$$

という凝固式もよく用いられ、特にリムド鋼の場合の実測値は経験的に(5)式よりも(6)式とよく合致するようである。このほか鋼塊の完全凝固時間を示す N. CHVORINOV の凝固式<sup>4)</sup>、(5)式を3次元に拡張した P. VALLET<sup>5)</sup>の凝固式なども提案されている。

2.2 实用鋼塊の凝固定数

1次元凝固のモデルから導かれた LIGHTFOOT の凝固式(5)式を実用鋼塊の実測値にあてはめると図1のようになり凝固のごく初期(OAB)と凝固末期(CD)には(5)式からずれてくる。前者は主として鑄型内面と凝固殻との間に空隙が形成され奪熱速度が一時的に遅くなるためであり数ないし数十秒と推定されている。後者は鑄型のほかの面あるいは定盤からの奪熱が無視できなくなり(5)式を導く際の重要な仮定一方向性熱流が保障されなくなるためであり、見掛上凝固は急速に加速される。したがって凝固が加速されはじめる点Cは鑄型の大きさ・形状に依存する。H. RELLERMEYER<sup>6)7)</sup>は諸文献の報告値を詳細に検討し、凝固が加速されはじめる時間  $t_c$  はいま考えている鑄型面の隅角部からの距離と図2に示すような関係があり、これから隅角部からの距離と凝固が加速されはじめるときの凝固厚みとの比は 1.5~1.7:1 であると報告している。

以上説明したように实用鋼塊の凝固厚みはかなりの範囲で(5)式または(6)式で表わすことができるので、これまでの報告を脱酸度別にまとめて表1に示した。

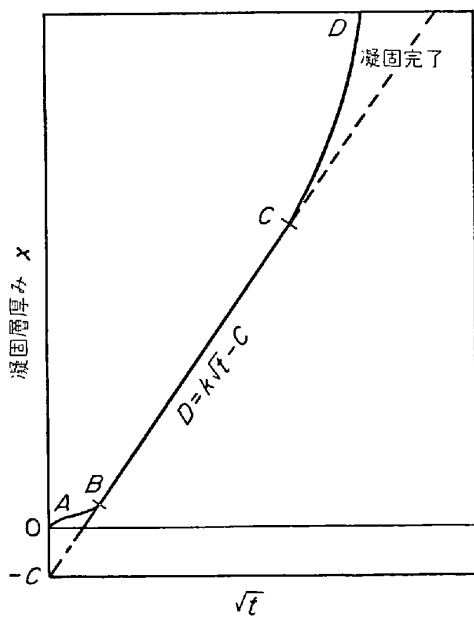


図1 实用鋼塊における凝固層の厚さと時間との関係 (模式図)

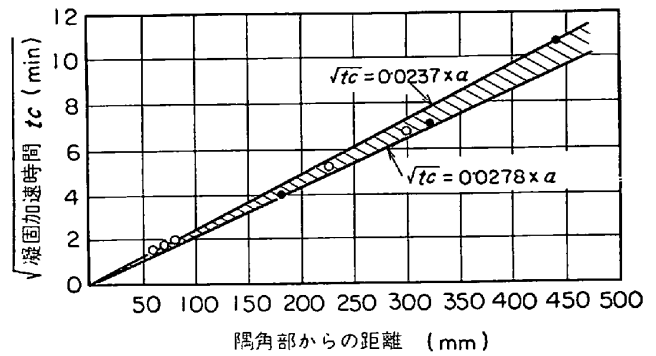


図2 凝固が加速され始める時間  $t_c$  と隅角部からの距離との関係

3. 鑄型内溶鋼の対流現象

鋼塊の凝固組織、偏析、非金属介在物の分布を考える際には凝固過程における残溶鋼の対流現象を考慮する必要がある。鑄型内溶鋼の対流にはリムド鋼のようにガス発生に起因する強制対流、残溶鋼の側面からの冷却に起因する熱対流、凝固界面における溶質濃化による比重差に起因する溶質対流とがある。これらの対流現象は複雑であり、理論的な検討も2, 3行なわれている<sup>29)~31)</sup>が、十分には解明されていない。

实用鋼塊における鑄型内溶鋼の運動を現象論的に把握する方法として放射性元素を用いた tracer 法が広く行なわれており、報告も多い<sup>32)~38)</sup>。一般にリミングアクション中のリムド鋼では凝固界面で生成したCO気泡の浮上により凝固界面近傍では上方への強制対流が生じており、またキルド鋼においては凝固界面における奪熱に伴う下向きの熱対流が支配的であることが tracer 法による研究<sup>32)~37)</sup>から広く認められている。したがって鑄型内の溶鋼の運動は図3(a)(b)に示すようなものであると考えられる。しかしながら最近 W. ANDREWS<sup>36)</sup>、F. B. PICKERING<sup>39)</sup>はこの熱対流に引きずられて底部粘稠層では図3(c)に示すような逆向きの流れが生じていると考えており、また筆者ら<sup>40)</sup>も同様の考えかたからリムド鋼の場合にもコア部底部では図3(d)に示すように溶鋼の運動が存在することを示唆した。

实用鋼塊固時の凝固界面における溶鋼流の速度は、tracer 法・理論的検討・その他の方法による研究結果を

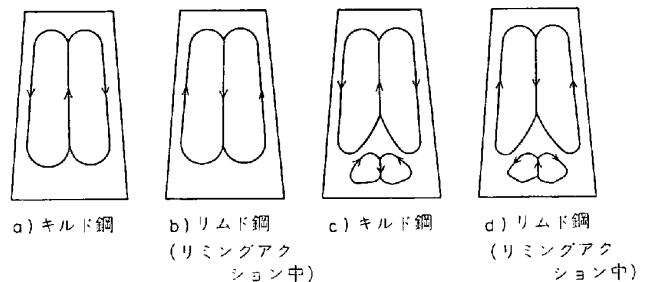


図3 鑄型内溶鋼の運動(模式図)

表 1 実用鋼塊の凝固定数

脱酸度	研究者	鋼塊重量	鋼塊寸法 (mm)	鋼種・成分	注入温度または過熱温度	凝固式 ( $x$ : mm, $t$ : min)	備考	文献
	小平 (1937)	≈2.8 t	480 φ	C 0.25% Mn 0.54% 0.07 0.35	1 540°C	$x = 20.9\sqrt{t}$ $x = 22.5\sqrt{t}$	S 添加によるトレーサー法(リム層のみ)	8)
リ	J. CHIPMAN and C. R. FONDERSMITH (1937)	≈5.5 t	450×990	C < 0.10%	20~50°C	$x = 22.9\sqrt{t} - 3.05$	溶鋼排出法(リム層のみ)	9)
	下川・田上 (1951)	≈1.2 t		C 0.1~0.2%	1 550~ 1 575°C	$x = 29.6\sqrt{t} - 12.75$	Al 添加攪拌キル後サルファープリントから凝固厚みを推定	10)
ム	J. DUFLOT and A. RICHARD (1954)	≈4.6 t	600 φ	C < 0.10% Mn 0.04 ~0.25%	1 570~ 1 640°C	$x = 27.8\sqrt{t} - 16.7$ (底部から 640 mm) $x = 23.5\sqrt{t} - 7.5$ (底部から 1 250 mm) $x = 21.5\sqrt{t} - 1.5$ (底部から 1 700 mm)	溶鋼排出法	11)
ド	加藤・大岡 (1957)	250 kg	230 φ	C 0.08~ 0.10% Mn 0.25~ 0.35% P, S < 0.025%		$x = 17.8\sqrt{t}$	測温法	12)
	H. RELLERMEYER and R. HAMMER (1958)					$x = 20 \sim 30\sqrt{t}$	80~120 φ ピレット断面のサルファープリントより推定	13)
鋼	K. K. ASCHENDORFら (1962)					$x = 24\sqrt{t} - 5$	70 φ ピレット断面のサルファープリントより推定	14)
	足立・山本・高松 (1965)	≈2 t	460 φ	C 0.07% Mn 0.35%		$x = 3.9t + 30$ (横方向) $x = 7.2t + 27.3$ (タテ方向)	R. I. <sup>198</sup> Au によるトレーサー法	15)
	E. SCHÜRMAN W. GROETSCH-EL and O. PETER (1965)	≈3.5 t		S T 34-2 S T 37-2		$x = 18\sqrt{t} + 6$ ( $t \leq 5$ min) $x = 24\sqrt{t} - 5$ ( $t > 10$ min)	切断鋼塊もしくは 50 φ 135 φ ピレット断面のサルファープリントより推定	16)
	M. WARD and R. WIDDOWSON (1965)			C 0.10%		$x = 23.9\sqrt{t}$ (通常リムド) $x = 28.9\sqrt{t}$ (不活性ガス雰囲気)	切断鋼塊のサルファープリントより推定	17)
	森・谷沢・山手・松尾 (1966)	250 kg ≈1 t	230 φ 350 φ	C < 0.1%		$x = 12 \sim 23\sqrt{t}$	R. I. <sup>198</sup> Au によるトレーサー法	18)
セミキルド鋼	A. WEHENKEL (1967)	≈5 t	610 φ	C 0.16% Si 0.06% Mn 0.48% P 0.033% S 0.032%		$x = 23\sqrt{t}$	鋼塊傾倒後超音波探傷によつて凝固厚みを推定	19)
キルド鋼	L. H. NELSON (1934)	≈1.5 t	330 φ 430 φ 360×510	C 1%	1 510~ 1 540°C	$x = 27.7\sqrt{t}$ $x = 25.9\sqrt{t}$ $x = 27.7\sqrt{t}$ $x = 30.7\sqrt{t}$	溶鋼排出法	20)

表 1 つづき

脱酸度	研究者	鋼塊重量	鋼塊寸法 (mm)	鋼種・成分	注入温度または過熱温度	凝固式 ( $x$ : mm, $t$ : min)	備考	文献
キ	B. MATUSCHKA (1938)	≈0.4 t	200 φ 250 φ 340 φ	C 0.7%		$x = 25 \sim 30\sqrt{t}$	溶鋼排出法	21)
	J. W. SPRETNAK (1947)	30 kg ≈ 3 t	150 φ 470×546	C 0.4% Ni-Cr-Mo 鋼	1 560~ 1 630°C	$x = 20.3 \sim 22.9\sqrt{t}$ $x = 26.7\sqrt{t}$	溶鋼排出法	22)
	H. F. BISHOP, F. A. BRANDT and W. S. PELLINI (1952)		180 φ	C 0.05~ 0.10% C 0.55~ 0.65%		$x = 16.5 \sim 21.3\sqrt{t}$	測温法	23)
ル	E. MARBURG (1953)	≈ 9 t	810 φ	C 0.83% Mn 0.77% Ni 2.08% Cr 0.15% Si 0.18%	1 460~ 1 560°C	$x = 23.7\sqrt{t} - 12.7$	溶鋼排出法	24)
ド	小池・武田 戸田・阿部 (1961)	≈ 6 t 500 kg	765 φ 265 φ	C 0.20~ 0.30% Mn 0.40~ 0.60%		$x = 30 \sim 34\sqrt{t}$ $x = 29 \sim 34\sqrt{t}$	溶鋼排出法	25)
	B. Д. Марон et al. (1966)	≈ 7 t	600×900	軌条鋼	1 540°C	$x = 22.0\sqrt{t}$ ( $t < 60$ min)	測温法	26)
鋼	A. KOHN and Y. MORILLON (1966)	≈30 t	1 400 φ			$x = 25.2\sqrt{t}$	R. I. によるトレーサー法	27)
	G. LEPIE and H. RELLER-MEYER (1966)		110 φ	C 0.05~ 0.08% Si 0.03~ 0.09% Mn 0.30~ 0.60% Al 0.020~ 0.080%		$x = 22\sqrt{t} - C$ $C = 0 \sim 5$	測温法	6)
	В. Г. Темник (1968)		700× 1 400			$x = 28.3\sqrt{t}$	測温法	28)

表 2 鋳型内溶鋼の対流速度

鋼種	研究者	対流速度	備考
キ ル ド	森 <sup>35)</sup> A. ROMANOV <sup>41)</sup> W. M. WOJCIK <sup>43)</sup> 満尾 <sup>37)</sup> 満尾 <sup>31)</sup>	10~100 cm/min 156 cm/min 3.5~61 cm/min 20~100 cm/min 20~505 cm/min	<sup>198</sup> Au, <sup>192</sup> Ir による tracer 法  Ti 添加法 <sup>59</sup> Fe による tracer 法 計算
リ ム ド	成田 <sup>170)</sup> 浅野・佐伯 <sup>42)</sup>	>500 cm/min 4~6×10 <sup>8</sup> cm/min	推定 ピトー管による測定

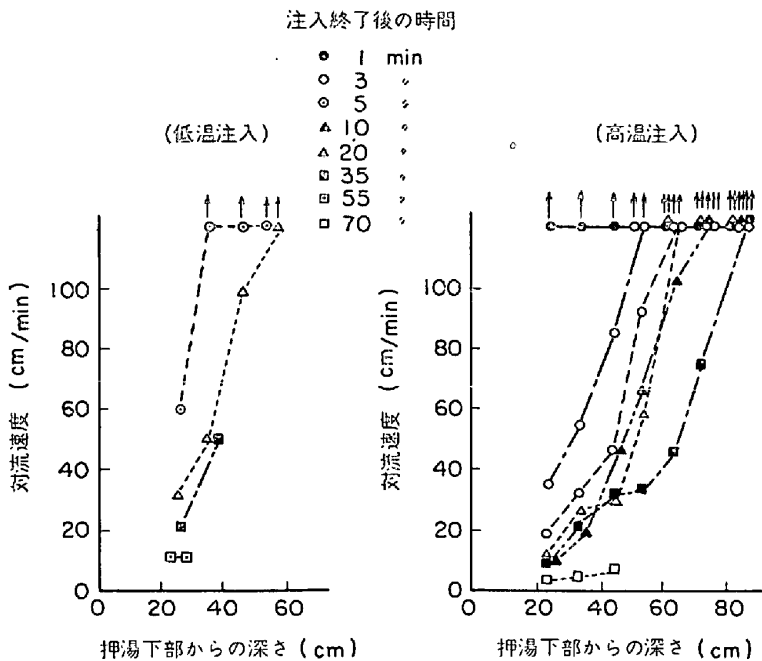


図4 キルド鋼塊凝固層前面の溶鋼の対流速度 (<sup>59</sup>Fe による tracer 法)<sup>31)</sup>

表2に示したように、キルド鋼の場合は  $10^{1\sim 2}$  cm/min 程度であり、リミングアクション中のリムド鋼の場合にはこれより1~2ヶタ大きいようである。もちろんこの対流速度は注入後の経過時間、鋼塊における高さ方向の位置などによつて変化し一定ではない。一例としてキルドにおける鋼塊高さ、注入後の経過時間、注入温度と対流速度との関係についての tracer 法による実測値の例を図4<sup>31)</sup>に示した。

#### 4. 実用鋼塊の凝固組織

鋼塊の凝固組織は直接最終製品の材質あるいは欠陥を支配するだけでなく、間接的にも最終製品の材質あるいは欠陥と関係する偏析現象、非金属介在物の集積と相関があることは古くから知られており、多くの研究がなされているが残念ながら実用鋼塊の凝固組織を定量的に説明するまでには至っていない。

##### 4.1 液体金属からの核生成<sup>44)45)</sup>

凝固とは液相が奪熱されることによつて温度が低下し均質または不均質核生成により凝固核が生成しそれが成長していく過程である。ここではまず古典的な均質核生成理論を考えてみる。いまある温度  $T$  で半径  $r$  の球状の凝固核が生成したとする。このとき液相から固相が生じるときの全自由エネルギーの変化  $\Delta G$  は液相と凝固核との界面形成に伴う自由エネルギーの変化  $\Delta G_s$  とからなっている。

体積自由エネルギーの変化  $\Delta G_v$  は凝固核の体積が  $\frac{4}{3}\pi r^3$  でありまた  $\Delta S = L/T_E$  ( $L$ : 凝固潜熱,  $T_E$ : 平衡凝固温度) であることから、過冷を  $\Delta T$  として

$$\Delta G_v = -L \cdot \frac{\Delta T}{T_E} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \dots\dots (7)$$

で表わされる。一方界面の形成に伴う自由エネルギーの変化  $\Delta G_s$  は液相と固相との単位面積当たりのエネルギーを  $\sigma$  とすれば

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \sigma \dots\dots (8)$$

したがつて液相から半径  $r$  の凝固核が生成するときの全自由エネルギーの変化  $\Delta G$  は (7)(8)式から

$$\Delta G = -L \cdot \frac{\Delta T}{T_E} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 + 4\pi r^2 \sigma \dots\dots (9)$$

で与えられる。(9)式は

$$r^* = \frac{2\sigma}{L \cdot \Delta T/T_E} \dots\dots (10)$$

で最大値となり、そのときの  $\Delta G$  は

$$\Delta G^*_{hom} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(L \cdot \Delta T/T_E)} \dots\dots (11)$$

で与えられる。したがつて生成した凝固核の大きさが  $r^*$  以上であれば成長しうが、 $r^*$

以下の凝固核は消滅することになる。

以上が古典的な均質核生成理論の概要であるが、均質核生成の場合、(9)または(10)式に示されるある過冷  $\Delta T$  が必要である。溶鉄の場合の均質核生成に必要な過冷  $\Delta T$  は小滴法による測定結果<sup>46)</sup>によれば  $295^\circ\text{C}$  であり、このような大きな過冷が実用鋼塊の凝固時に実現しているかどうか疑わしくむしろ溶鋼中に存在する介在物あるいは鑄型壁などで不均質核生成が行なわれると考えるほうが妥当である。

液相がある物質と接しながら凝固する場合、液相と異物質との間に濡れがあると核生成ははるかに容易となる。

このとき異物質に付着した凝固核が安定であれば図5に示すように3つの界面が出会うところで力がつりあつていなければならない。すなわち、

$$\sigma_{SL} - \sigma_{SC} = \sigma_{LC} \cos \theta \dots\dots (12)$$

または  $\cos \theta = \frac{\sigma_{SL} - \sigma_{SC}}{\sigma_{LC}} \dots\dots (13)$

ここで  $\sigma_{SL}$ ,  $\sigma_{SC}$ ,  $\sigma_{LC}$  はそれぞれ異物質-液相, 異物質-凝固核, 液相-凝固核界面の界面張力である。

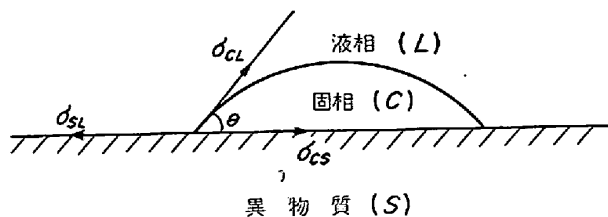


図5 不均質核生成

一方均質核生成における臨界核生成エネルギー  $\Delta G^*_{hom}$  に対応する不均質核生成エネルギーを  $\Delta G^*_{het}$  とすれば次の関係が成立する<sup>47)</sup>。

$$\Delta G^*_{het} = \phi \cdot \Delta G^*_{hom} \dots\dots\dots (14)$$

ただし  $\phi = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \dots\dots\dots (15)$

したがって  $\theta = 180^\circ$  で  $\Delta G^*_{het} = \Delta G^*_{hom}$   
 $0^\circ < \theta < 180^\circ$  で  $\Delta G^*_{het} < \Delta G^*_{hom}$   
 $\theta = 0^\circ$  で  $\Delta G^*_{het} = 0$

すなわち  $\theta = 180^\circ$  では凝固核 (C) と異物質 (S) との間に何ら親和性がない場合で異物質が存在しても均質核生成と変わらない。  $0^\circ < \theta < 180^\circ$  では  $\Delta G^*_{het} < \Delta G^*_{hom}$  であり核生成は均質核生成より容易となる。さらに  $\theta = 0^\circ$  では核生成はきわめて容易となる。

このように不均質核生成は均質核生成よりも容易であり、しかも实用鋼塊の場合には介在物、鑄型壁などかならず異物質が存在しており不均質核生成が行なわれるものと考えられる。しかしながら実際には接触角  $\theta$ 、界面張力  $\sigma$  など基礎物性値が不足しており、定量的な解析は行なわれていない。

4.2 凝固組織とその生成機構

鋼塊横断面の凝固組織は軟鋼の例を写真1に示すように一般に最外殻部 2~4 mm にチル晶と呼ばれる微細な

自由晶があり、チル晶に続いて柱状晶と呼ばれる方向性のある組織、その内側に内部自由晶が認められる。

最外殻部のチル晶は通常溶鋼が鑄型に注入されたとき、鑄型壁によつて急冷されるため凝固核が多数生成し、無秩序に成長するため細い自由晶となると考えられている。

急冷時に生成する凝固核の数は不均質核生成に影響する異物質の種類・量、鑄型による吸熱速度、急冷される溶鋼の量、鑄型壁温度、鑄型・溶鋼の熱的性質に依存する<sup>45)</sup>。注入温度が高いと核生成温度に低下するまでの吸熱速度が遅くなるほか、いつたん生成した凝固核が再溶解することもある。最近 M. C. FLEMINGS ら<sup>48)</sup>は Al-Cu 合金で急冷実験を行ない微細なチル晶の生成には対流が大きな影響をおよぼし、対流がないときには冷却速度が非常に速くても微細なチル晶は生成しないことを指摘している。

柱状晶とその内部の自由晶の生因については多くの研究がなされており、古くは結晶成長速度と凝固核の数の大小からの定性的説明<sup>49)</sup>や溶融点移動速度と結晶成長速度の大小からの説明<sup>50)</sup>が行なわれていたが、近年 A. TILLER ら<sup>51)</sup>によつて凝固界面近傍における溶質元素の濃化に伴う平衡液相温度と実際の温度分布との差によつて生じる組成的過冷によつて凝固組織を説明しようとする

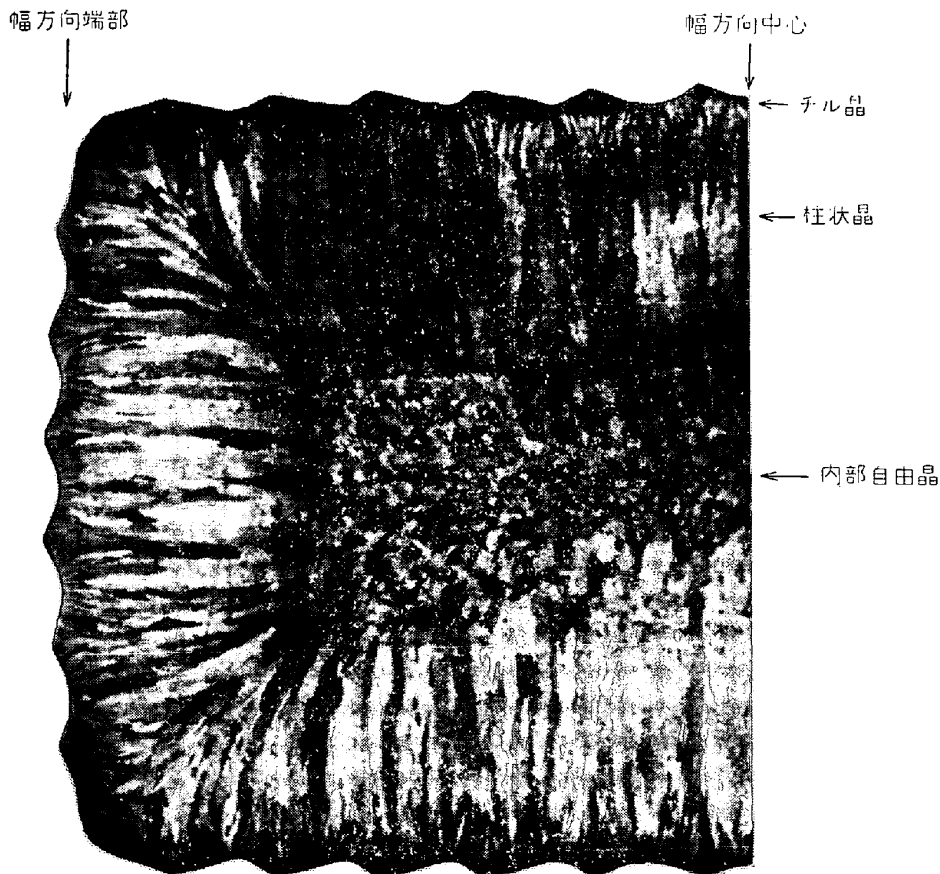


写真1 鋼塊横断面の凝固組織の例 (成分 C=0.18%Mn=1.40%)

る考えかたが提出された. すなわち

- i) 平衡分配係数  $k_0$  は濃度によらず一定.
- ii) 固相内の溶質元素の拡散は無視し, 液相内の溶質元素の移動は拡散のみによつて行なわれる.
- iii) 凝固界面では分配平衡が成立している.

という仮定の下で, 境界条件  $x = \infty$  で溶質濃度  $C_L = C_0$  ( $C_0$  はバルクの溶質濃度) としたときの溶質濃度分布は

$$C_L = C_0 \left[ 1 + \frac{1-k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{f}{D} x\right) \right] \dots\dots\dots (16)$$

で与えられる.

- ここで  $f$  : 凝固速度
- $D$  : 液相中の溶質元素の拡散定数
- $x$  : 凝固界面からの距離

液相温度  $T_L$  が

$$T_L = T_0 - mC_L \dots\dots\dots (17)$$

$T_0$  : 純金属の融点

$m$  : 液相線の勾配

で与えられるとすれば, (16), (17)式より平衡凝固温度  $T_L$  の分布は

$$T_L = T_0 - mC_0 \left[ 1 + \frac{1-k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{f}{D} x\right) \right] \dots\dots\dots (18)$$

となる. 一方真の温度分布  $T$  は液相内すなわち温度勾配を  $G_L$  とすれば

$$T = T_0 - \frac{mC_0}{k_0} + G_L x \dots\dots\dots (19)$$

となる. この平衡凝固温度  $T_L$  と真の温度分布  $T$  との相対関係によつて図6に示すような場合が考えられる.

(a)の場合には凝固界面より内側では核生成の機会がなく微細なチル晶となり, (b)の場合には組成的なわずかな逆温度勾配が存在するため方向性のある結晶状晶が成長する. さらに凝固が進行すると真の温度勾配が小さくなり(c)に示すように組成的過冷が大きくなり凝固界面前方で核生成が行なわれ, 再び自由晶域が形成されるという考えである.

以上が組成的過冷によつて柱状晶から内部自由晶に変

移するという考えかたであり, 岡本ら<sup>52)</sup>も Al 合金を使った実験で柱状晶から内部自由晶への変移を説明できるとしている.

しかしながら凝固界面前方で凝固核が生成しうるほどの組成的過冷が実際に起こっているかどうか疑問視する考え<sup>53)</sup>, あるいは種々の実験事実から組成的過冷とは別の機構によつて内部自由晶が生成するとの考えかたが最近では支配的である. この機構としては大略次の3つがある.

- (1) 内部自由晶の凝固核は注入初期のチル時に生成する.
- (2) 樹枝状晶の枝が分断されて移動し内部自由晶となる.
- (3) 異物質の存在によつて内部自由晶が生成する.

B. CHALMERS<sup>45)</sup> は柱状晶域に自由晶がはさまれて存在する事実を説明するために, 結晶の核生成は表面のチル時にのみ生成し柱状晶が形成される間残存し成長していくため内部自由晶が生成するものと考えた. したがつて残存する自由晶の数は鑄造条件によつて支配される.

次に樹枝状晶が分断されて自由晶となるという考えかたについてであるが, この樹枝状晶の分断機構としては機械的な分断と熱的な再溶解による分断とが考えられる.

機械的な分断としてまず対流が考えられるが, G. S. COLE ら<sup>54)</sup>は Pb 合金の凝固実験で水平に置いた金網により溶湯内の対流を抑制すれば内部自由晶域が少なくなつて柱状晶が長くなることを示し, また D. A. MELFORD<sup>55)</sup>は直流磁場をかけることにより対流を抑制し 6lb 鋼塊の内部自由晶域を完全に消滅させることができたと報告している.

また逆に高橋ら<sup>56)~58)</sup>は凝固界面を物理的にスクレepすることによりデンドライト先端が破碎されそれが細かい自由晶となること示し, さらに熔融金属上部をスクレepするだけでも自由晶域を形成することを示した. このほか電磁攪拌, 超音波振動によるデンドライトの破断も考えられ, たとえば W. A. TILLFR ら<sup>59)</sup>は Sn-Pb

合金の凝固時に電磁攪拌を行なうことによつて結晶が微細化することを示している. なお溶湯内で振動を与えることにより核生成そのものが促進されるという報告<sup>60)</sup>もある.

樹枝状晶の熱溶解に関して最近 K. J. JACKSON ら<sup>61)</sup>は有機物溶液を用いた凝固のモデル実験で熱をうけるとデンドライト枝の分岐点から溶解分離することを認め, 凝固潜熱によつて樹枝状晶が溶解することを報告している. また大野<sup>62)~64)</sup>は塩化アンモニウム水溶液を用いた凝固実験において鑄型が

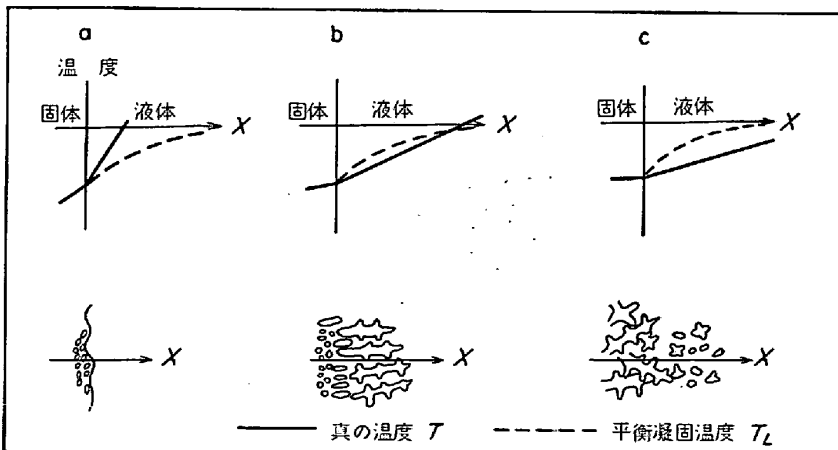


図6 組成的過冷と凝固組織との関係

ら成長しつつある樹枝状晶の枝が温度の変動によつて溶断遊離し、凝固界面に沿つて沈降していく現象を観察している。異物質による内部自由晶の生成<sup>65)</sup>という考えかたは鋼塊底部における介在物の集積現象と関して古くから述べられているいわゆる沈殿晶説<sup>66)</sup>と相通ずる考えかたである。

なお内部自由晶の凝固核を供給する場所として R. T. SOUTHIN<sup>67)</sup>は湯面に生じた樹枝状晶を考え、自由晶は上から降つてくるという showering 説を提出しているがこれを否定した見解<sup>68)</sup>もある。

以上凝固組織の生成機構に関する種々の考え方について述べたが、直接溶鋼を用いた基礎実験は少なく実用鋼塊の凝固組織を定量的に説明する理論体系はまだ完成されていない。参考までに前記の考え方から導かれる柱状晶の長さ・自由晶の大きさに及ぼす注入温度・合金元素含有量の影響を定性的に図 7<sup>45)</sup>に示した。

4.3 実用鋼塊の凝固組織

実用鋼塊は通常脱酸度によつてリムド(キャップド)鋼、セミキルド鋼、キルド鋼に分類されており、写真 2 にこれらの代表的なマクロ組織を示す。リムド鋼・セミキルド鋼では完全脱酸を行なわないために凝固時に CO ガスが発生し、特にリムド鋼では多量のガス発生によつていわゆるリミングアクションが惹起されるがそれにもかかわらず残留気泡を除けば凝固組織は本質的に同じであり、チル晶・柱状晶・内部自由から成っている。

凝固界面において上向きの強制対流が存在するリムド鋼塊のマクロ組織の拡大写真の例を写真 3 に示した。

最外殻のチル晶は脱酸度、鋼種を問わずほぼ 2~4

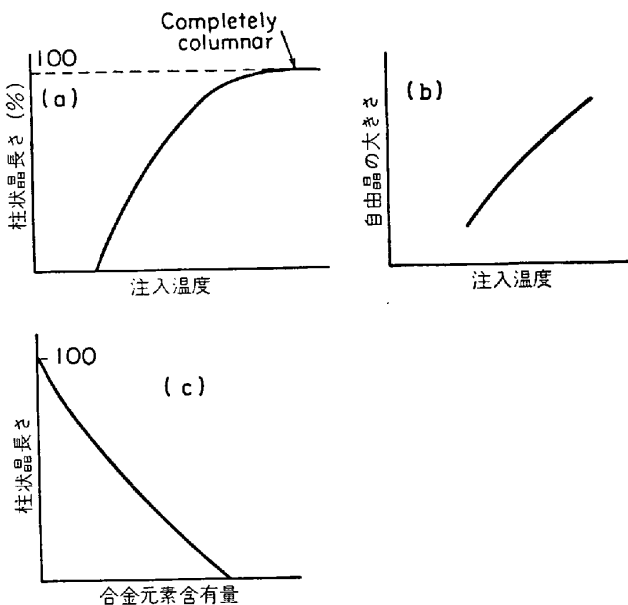


図 7<sup>45)</sup> a) 注入温度と柱状晶長さとの関係  
 b) 注入温度と自由晶の大きさとの関係  
 c) 合金元素含有量と柱状晶長さとの関係  
 (いずれも定性図)

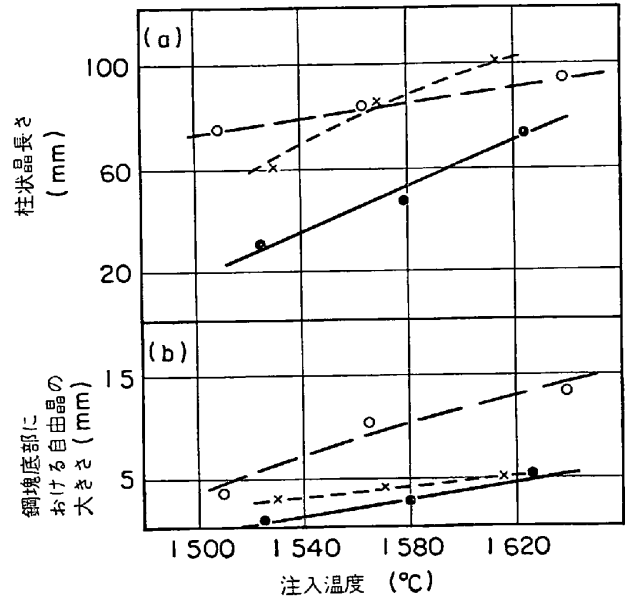


図 8 柱状晶長さ、自由晶の大きさにおよぼす注入温度の影響<sup>68)</sup>  
 ○中炭素鋼(注入温度 850±130 mm/min)  
 ○中炭素鋼( " 500±140 mm/min)  
 ×18%Cr 鋼(注入温度 700±50 mm/min)

mmであり、これは現場で用いられる鑄型の材質、鑄型比(大略 1 前後)が経済的見地からほぼ一定でチル効果が大きく変動しないためである。

柱状晶の長さ・内部自由晶の大きさ・範囲は鋼種、造塊条件によつてかなり変動することは前項で述べた種々の考え方から定性的に理解できる。一戸ら<sup>68)</sup>は 1 t キルド鋼塊(中炭素鋼および 18Cr 鋼)の柱状晶長さ・自由晶の大きさにおよぼす温度の影響を実測し図 8 に示す結果を得ている。柱状晶の発達の上やすさにおよぼす溶質元素の影響について定量的な報告は見当たらないが、前川ら<sup>69)</sup>は 5 kg 回転凝固鋼塊における柱状晶成長度を定性的に検討し、C, Mn, Ni は柱状晶の発達を促進させるが、Cr は柱状晶の発達を抑制し、Mo, V, Al は通常含まれる含有量の範囲では柱状晶成長度に影響しないと報告している。しかし Mo については 0.5% の添加によつて柱状晶の発達が促進されるという実験結果<sup>70)</sup>もある。このほか N は特に合金鋼において窒化物形成のために柱状晶を短くし内部自由晶を細かくするとされている<sup>71)72)</sup>。なお H. T. HALL ら<sup>71)</sup>はこの N に着目し 18-12 ステンレス鋼塊組織微細化剤として CaCN<sub>2</sub>+Ni 粉末が有効であると報告している。

以上鋼塊のマクロ組織について述べたが、このほかミクロ偏析などの点からマクロ組織の substructure についても問題となる。一般に組成的過冷の程度により凝固界面は 平滑→セル状→樹枝状 に変化していくとされている<sup>44)45)</sup>。このうち凝固界面が 平滑界面からセル状に変わる遷移条件は前項(18), (19)





(a)



(b)



(c)



(d)

(a) 極軟リムド鋼塊 (17t) (b) 極軟キャップド鋼塊 (16t)  
 (c) 中炭素セミキルド鋼塊 (18t) (d) 中炭素キルド鋼塊 (20t)

写真2 実用鋼塊のマクロ組織の例

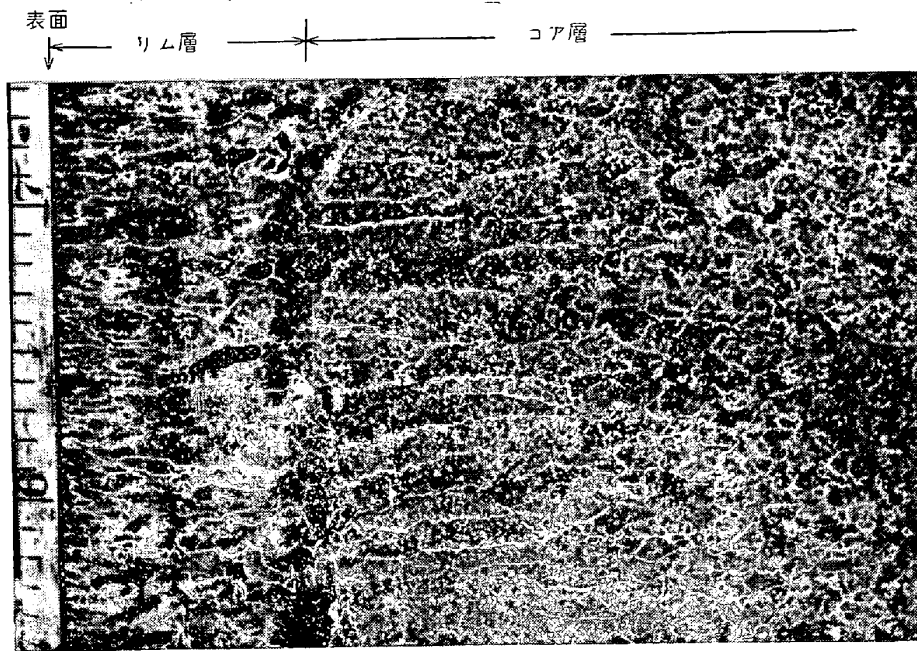
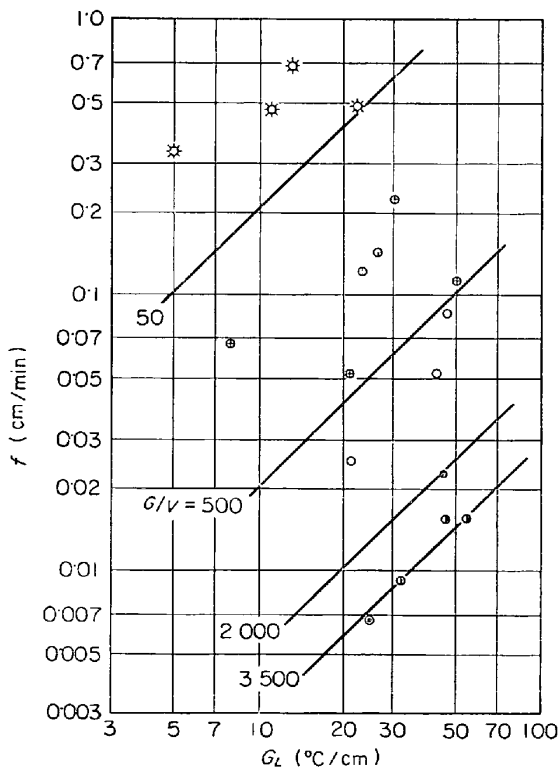


写真3 中炭素リムド鋼のマクロ組織

式で定まる組成的過冷が生ずる条件から

$$\frac{G_L}{f} \leq mC_0(1-k_0)/k_0D \dots\dots\dots (20)$$



- ※ 複雑デンドライト
- 十字形デンドライト
- 菱形デンドライト
- 六角形セル
- Elongated cell
- 平滑界面状

図9 25%Cr 20%Ni 鋼における凝固条件とデンドライトの形態との関係<sup>74)</sup>

表3 25%Cr-20%Ni ステンレス鋼における各種凝固形態の生成条件<sup>74)</sup>

凝固形態	$G_L/f$ ( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}/\text{cm}^2$ )
複雑デンドライト	< 50
十字形デンドライト	50~500
菱形デンドライト	500~2 000
六角形セル	約 2 000
elongated cell	2 000~3 500
平滑界面状	> 3 500

が与えられており<sup>51)</sup>、低融点合金における実験により確かめられているが鋼についての実験結果は非常に少ない。鈴木ら<sup>73)74)</sup>は特殊なタンマン炉を用いて 25% Cr-20%Ni ステンレス鋼における種々の凝固条件 (温度勾配  $G_L=5\sim55^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 凝固速度  $f=0.0065\sim0.67\text{cm}/\text{cm}$ ) とデンドライトの形態との関係を観察し、図9に示す結果を得ており、またこの鋼種についての凝固界面の遷移条件はデンドライトの形態の複雑化すなわち二次、三次アーム生成のための遷移条件をも含めて  $G_L/f$  で整理でき、その遷移条件は表3に示す  $G_L/f$  であることを報告している。

ミクロ組織としてのデンドライトの定量的表現方法としては通常主軸、側枝の間隔がとられており、それを決定する凝固条件を示すパラメータとしては M. C. FLEMINGS ら<sup>75)76)</sup>の研究によればデンドライトの粗大化との関連から局所的な凝固時間がよいとされている。鋼の場合のデンドライトアームの間隔については鈴木ら<sup>73)74)77)</sup>78)が一連の研究を行なっている。Cr-Mo 鋼, 25Cr-20Ni ステンレス鋼の1次アームの間隔と成長条件との間には図10に示すような関係があり、両鋼種とも1次ア

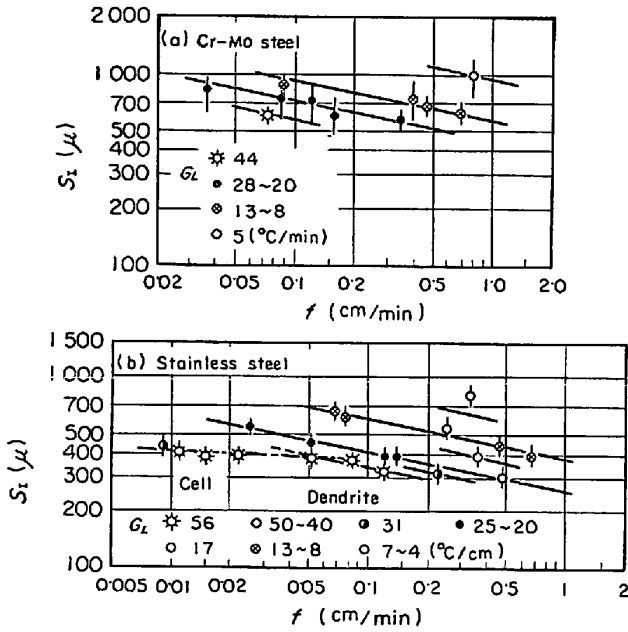


図 10 1 次アームの間隔  $S_I$  におよぼす成長条件の影響<sup>73)</sup>  
 (a) Cr-Mo 鋼  
 (b) 25Cr-20Ni ステンレス鋼

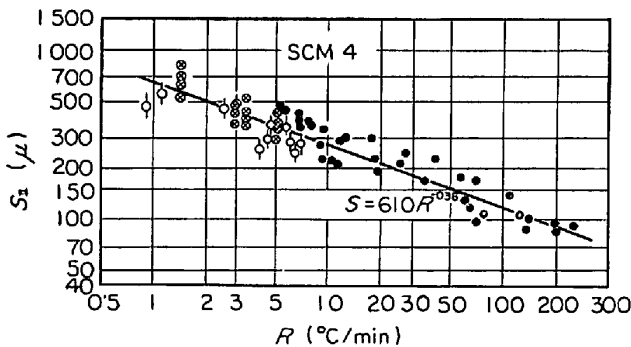


図 11 Cr-Mo 鋼凝固時の 2 次アームの間隔  $S_{II}$  と平均冷却速度との関係<sup>73)</sup>

ームの間隔  $S_I$  ( $\mu$ ) は  $1/G_L^4 f^{0.2}$  とほぼ直線関係があるが、2 次アームの間隔  $S_{II}$  ( $\mu$ ) は  $G_L$  と  $f$  には依存せず図 11 に示すように平均冷却速度  $R$  ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) との間に

$$S_{II} = 610 R^{-0.36} \dots \dots \dots (21)$$

という関係があると報告されている<sup>73)74)</sup>。また実用炭素鋼 (Si 0.4%, Mn 0.65%, P, S 0.015%) における 2 次アームの間隔  $S_{II}$  におよぼす炭素含有量の影響について同じく鈴木ら<sup>77)</sup>が研究しており、図 12 に示すよう

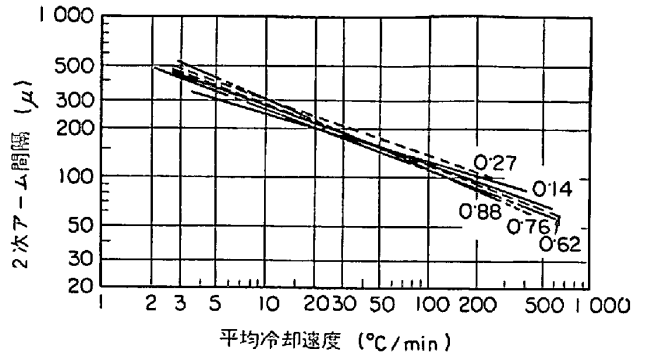


図 12 実用炭素鋼における 2 次アーム間隔  $S_{II}$  におよぼす炭素含有量の影響<sup>77)</sup>

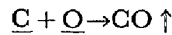
に 0.15~0.90% の範囲内では見かけ上炭素含有量によつて 2 次アームの間隔  $S_{II}$  は変化しないと報告している。

### 5. 凝固に伴う CO ガス発生と気泡形成

溶鋼中に存在するガス成分としては酸素、窒素、水素があり、凝固鋼のガス成分の溶解度が溶鋼のそれより小さいことから鋼塊凝固時に CO ガス、 $\text{N}_2$  ガス、 $\text{H}_2$  ガスの気泡が形成され複雑な現象が惹起されることがある。キルド鋼の場合においても  $\text{N}_2$  ガス  $\text{H}_2$  ガスによる気泡が形成されることもあるが<sup>79)80)</sup>。ここでは工程上意識的に CO ガス気泡を生成せしめるリムド鋼・セミキルド鋼凝固時の CO ガス発生と気泡形成について述べる。非鎮静鋼の場合にも当然窒素、水素溶解しており気泡はかならずしも CO ガスのみによつて形成されているわけではないが、表 4 にリムド鋼のガス組成の分析例を示すように主体は CO ガスである。

#### 5.1 凝固に伴う CO ガスの発生

非鎮静鋼塊の気泡形成は定性的には凝固鋼と溶鋼との溶質元素 ( $\underline{\text{C}}$ ,  $\underline{\text{O}}$ ) の溶解度の差により凝固界面に  $\underline{\text{C}}$  が濃化し



なる反応が生じるためである。リムド鋼の場合生成する CO ガス量は多くそのほとんどは凝固中に外部に逸出していわゆるリミングアクションを惹起し一部は凝固鋼に残留して気泡を形成する。セミキルド鋼では CO ガス発生量もはるかに少なく、そのほとんどは残留気泡となる。

これらの現象については古くから多くの研究がなされており、ここではまず CO ガス発生機構について述べる。

リムド鋼における CO ガス発生機構をはじめて理論的

表 4 リミングアクション中に放出されるガスの組成 (%)

	CO+CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	備 考
K. C. McCUTCHEON <sup>81)</sup>	95	3	2	6 t, 0.07% C
H. J. LANGHAMMER <sup>82)</sup>	90	10	≈0	2.5 t, UST36-2

に取り扱ったのは A. HAYS and J. CHIPMAN<sup>83)</sup>, A. HULTGREN and G. PHRAGMEN<sup>84)</sup> であり彼らは溶鋼および凝固鋼内の Fe-C-O 系平衡状態図から凝固に伴う CO ガスの発生, バランスドコンポジションの概念をたくみに説明した. CO ガスの発生—リミングアクションの強さにおよぼす炭素, 酸素の影響については P. M. MACNAIR<sup>85)</sup>, J. DUFLLOT and A. RICHARD<sup>11)</sup> の実証的研究がある. また平衡論的な立場から Si, Al, C と O との関係を取り扱い CO ガス発生に限界条件を求めた藤井<sup>79)</sup> の報告, あるいは同じく平衡論に立脚し CO 反応の方向は  $\tan a = \Delta O / \Delta C$  で決定されるとして  $\bar{C}$  とガス発生量との関係を示した H. KOSMIDER<sup>86)</sup> の報告などもある.

しかしながらこれらの研究はいずれも平衡論に立脚しかつ凝固界面における溶質元素の濃化を定量的に考慮していない. 近年 P. NILLES<sup>87)88)</sup> は J. A. BURTON<sup>89)</sup> が与えた凝固界面近傍における溶質分布を考慮した凝固モデルを解き, リミングアクション中の諸現象を解析した. その後松野<sup>90)</sup>, 大久保<sup>91)</sup>, 筆者<sup>92)</sup> もそれぞれ独自の方法によつて NILLES のモデルを発展させている.

以下 P. NILLES<sup>87)</sup> の考えかたを説明する.

J. A. BURTON<sup>89)</sup> によれば定常状態において凝固界面における溶質濃度  $C_i$  は

$$C_i = \frac{C_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp \{-f\delta/D\}} \quad \dots \dots \dots (22)$$

で与えられる (図 13). ここで

- $C_0$ : バルクの溶質濃度
- $k_0$ : 溶鋼と凝固鋼との平衡分配係数
- $k_0 = C_s/C_i$
- $D$ : 溶鋼内の溶質元素の拡散係数
- $f$ : 凝固速度
- $\delta$ : 凝固異面前方の濃度境界層の厚み

凝固界面では O, C, Si, Mn, P, S などの溶質元素が濃化し溶質元素間の反応も生ずる. 特に炭素, マンガンと酸素との反応が重要である. 一般に  $O_0$  は  $Mn_0$  との

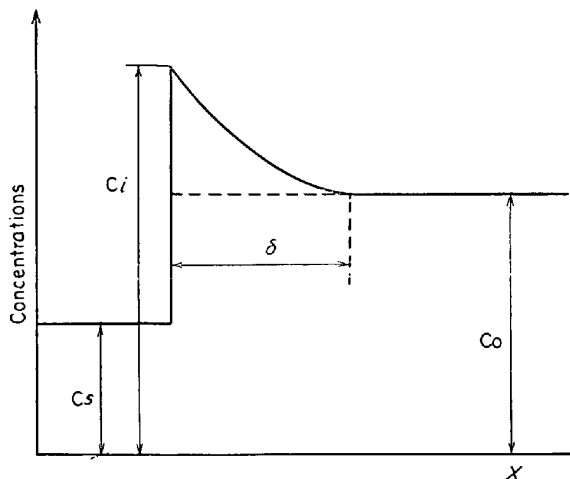


図13 固相, 液相, 固液界面における溶質濃度

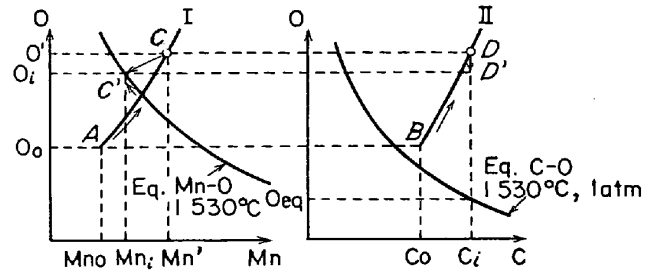


図14 凝固界面における影響

平衡値より低く,  $C_0$  との平衡値より高く (図 14 A, B 点), (22)式から  $\delta$  の値によつて界面での炭素は D 点, Mn は C 点となるが Mn の反応速度が非常に速いとすれば C 点は Mn-O 平衡上の  $C'$  点に, その結果界面での O は減少し D 点は  $D'$  点となる. したがつて界面における濃度は図 14 において  $Mn_i, O_i, C_i$  で表わされる.

一方 Mn と O との平衡関係から  $\bar{O}$  は  $\bar{Mn}$  と一定の関係があり, W. A. FISCHER and H. J. FLEISCHER<sup>93)</sup> のデータより

$$\bar{O} = 0.214 / (1 + 7.38 \bar{Mn}) \quad \dots \dots \dots (23)$$

また (22) 式より

$$O' = \frac{O_0}{k_0^O + (1 - k_0^O) \exp \{-f\delta/D_0\}} \quad \dots \dots \dots (24)$$

$$Mn' = \frac{Mn_0}{k_0^{Mn} + (1 - k_0^{Mn}) \exp \{-f\delta/D_0\}} \quad \dots \dots \dots (25)$$

生成した (Fe, Mn)O と Mn, O との間には

$$\frac{O' - O_i}{Mn' - Mn_i} = \frac{\frac{16(MnO)}{70.93} + \frac{16(FeO)}{71.85}}{\frac{54.93(MnO)}{70.93}} \quad \dots \dots \dots (26)$$

なる関係があるから (23), (24) 式より Mn と反応する酸素  $O_{Mn}$  が求まり

$$O_{Mn} = O' - O_i \quad \dots \dots \dots (27)$$

となる. 炭素の場合その平衡関係は 1530°C 圧力 P のとき

$$\bar{C} \times \bar{O} = \frac{0.00195 P}{(1 + 1.28 \bar{O})} \quad \dots \dots \dots (28)$$

で与えられる<sup>94)</sup>. また (22) 式より

$$C_i = \frac{C_0}{k_0^C + (1 - k_0^C) \exp \{-f\delta/D_c\}} \quad \dots \dots \dots (29)$$

したがつて (28), (29) 式から  $C_i$  と平衡する酸素  $O_{ep}^P$  が求まり, 平衡値からのずれは (23), (24) 式で定まる  $O_i$  との差  $O_i - O_{eq}^P$  となる. さらに炭素と反応する酸素  $O_c$  は脱炭についての研究<sup>95)</sup> から単位時間当たりで考えると  $O_i - O_{eq}^P$  に比例し

$$O_c = k_{CO} \frac{O_i - O_{eq}^P}{f} \quad \dots \dots \dots (30)$$

で与えられる. ここで  $f$  は凝固速度,  $k_{CO}$  は反応速度定数で平炉における脱炭速度の研究<sup>96)</sup> から  $3 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$

である。さて凝固する溶鋼単位量について物質収支を考えると、凝固鋼の酸素を  $O_s$  とすれば

$$O_{Mn} + O_c + O_s = 0 \dots\dots\dots (31)$$

が成り立つ。

一方境界層の厚み  $\delta$  は溶鋼の流動状態によつて決定されるので溶質元素の種類によつて変わらない。したがつて何らかの方法、たとえば流体力学的計算または他と反応しない S の分析値から (22) 式を用いて  $\delta$  を逆算するなどにより決定できれば (23)~(31) 式によりリムド鋼凝固時の諸現象が解析できることになる。

単位時間に発生するガス量は炭素との反応に消費される酸素量と凝固速度の積  $O_c \times f$  に比例すると見なせるから  $O_c \times f$  はガス発生量、リミングアクションの強さを示すパラメータと考えられる。

以上述べた考え方で  $O_c \times f$  におよぼす炭素、マンガ、酸素の影響を計算した結果の一例を図 15 に示す。

この NILLES のモデルに対してその後松野ら<sup>90)</sup>はマンガンは凝固界面で反応するが炭素は界面から少し離れた濃化層内で反応するとしてモデル式を立て、大久保ら<sup>91)</sup>はマンガンは界面で瞬間的に反応するが、炭素については CO 反応の起こりやすい場所と起こりにくい場所とがあり平均濃度を用いると炭素と酸素は過飽和の状態にあるので過飽和度  $SP$  を静圧  $P$  の関数として定義してモ

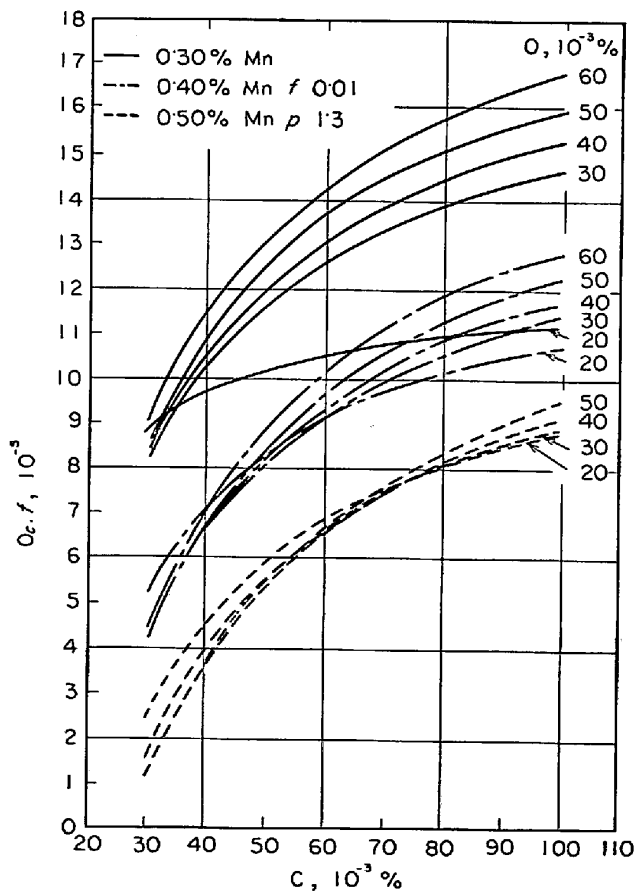


図15 リミングアクションの強度におよぼす溶鋼中の C, O, Mn の影響<sup>97)</sup>

デル式を組み立てて解析している。また筆者ら<sup>92)</sup>はそれまでの研究者がマンガンは界面で瞬間的に平衡に達すると考えているのに対し、マンガンのほかシリコン、鉄の酸化反応にも反応速度を考慮し、さらに CO 反応の一部は凝固界面で行なわれるが濃化層の厚み  $\delta$  より大きく気泡が成長したときはバルクからの炭素、酸素の拡散によつて CO 反応が進行するという凝固モデルを考え、リムド鋼凝固時の諸現象を解析した。

しかしながら NILLES らの研究の前提となつている凝固界面における濃化を示す BURTON の式 ((22) 式) の適用性について高橋<sup>97)</sup>は疑問視し、凝固界面は平滑面ではなく固液共存層 (凝固遷移層) が存在し遷移層内の濃化液の洗滌効果という見地からリムド鋼塊の凝固現象を解釈している。

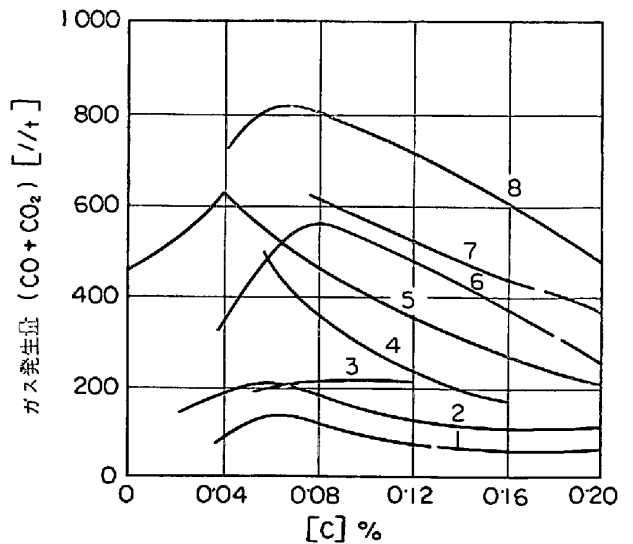
実際の溶鋼では炭素、マンガ、酸素は独立の要因ではなく炭素と酸素との間に一定の相関関係があるのでこれを考慮しなければならない。この点を考慮するとガス発生量—リミングアクションの強さが最も大きくなる炭素濃度すなわちバランスドコンポジションが存在する。

リムド鋼の CO ガス発生量が溶鋼の C 濃度によつてどのように変化するかを、多くの研究者による実測データ・計算結果をとりまとめて図 16 に示した。

なおガス発生量の非常に少ないセミキルド鋼の場合についても NILLES らの考え方を適用することができ P. NILLES<sup>101)</sup>ら、田島ら<sup>102)</sup>の研究がある。

### 5.2 気泡形成

前項で CO ガス発生について述べたが、現象的にはガス発生量のほか、鋼塊内に残留する気泡の存在状態 (大



- 1. 石原<sup>98)</sup>
- 2. H. KOSMIDER<sup>87)</sup>
- 3. P. NILLES<sup>87)</sup>
- 4. E. SGHÜRMAN<sup>99)</sup>
- 5. 下川, 田上<sup>10)</sup>
- 6. 大久保ら<sup>91)</sup>
- 7. H.J. LANGHAMMER<sup>100)</sup>
- 8. 浅野, 佐伯<sup>92)</sup>

図16 ガス発生量と溶鋼炭素含有量の関係

長さ、位置など)も大きな問題である。定性的にはCOガスの発生量が非常に多ければ気泡は洗い流されて残留しにくく、発生量が少なければ残留しやすい。この溶鋼の流動による気泡の離脱という考え方はリムド鋼の管状気泡について小平<sup>9)</sup>、石原<sup>103)</sup>が述べているが、この考え方についての流体力学的な定量的研究は行なわれていないようである。

これとはやや観点が異なるが、渡辺ら<sup>104)</sup>、大久保ら<sup>105)</sup>はそれぞれセミキルド鋼塊、リムド鋼塊の管状気泡が残留するかどうかは気泡の成長速度と溶鋼の凝固速度との相対的な大小関係によつて定まるものと考えた。すなわち気泡の成長速度が凝固速度よりも大きい場合には気泡は十分な大きさまで成長し離脱するが、気泡の成長速度が凝固速度よりも小さい場合には、気泡は界面から離脱するほどの大きさまで成長しえずそのまま凝固鋼に捕捉されるという考え方である。

渡辺ら<sup>104)</sup>はセミキルド鋼の管状気泡が残留する条件として

$$dR_0/dt \leq dx/dt \quad \dots\dots\dots (32)$$

$R_0$  : 管状気泡の径

$x$  : 凝固厚み

$t$  : 時間

を考え、これから管状気泡が残留し始める表面からの距離  $x$  は

$$x = \left( \frac{0.16\pi}{R_g T} \right) \left( \frac{\delta}{D} \right) \frac{1}{\beta} \frac{P}{O_0 - K_{CO} P_{CO} / C_i} \quad \dots\dots (33)$$

$R_g$  : ガス定数

$T$  : 溶鋼温度

$\delta$  : ガス-溶鋼界面での溶鋼側境膜厚み (cm)

$D$  : 溶鋼中の酸素の拡散係数 (cm<sup>2</sup>/sec)

$\beta$  : 比例定数

$K_{CO}$  : C-O 反応の平衡定数

$C_i$  : ガス-溶鋼界面での平衡炭素濃度

$P$  : 静圧

で与えられることを導いた。また(33)式より通常セミキルド鋼の範囲では溶鋼中の酸素の変動によつて  $x$  はあまり変化しないと結論している。

大久保<sup>105)</sup>らは同様な考え方をリムド鋼の管状気泡に適用し、気泡が残留する条件として(32)式を補正し

$$\frac{dR_0}{dt} - \frac{dx}{dt} \leq \alpha \quad \dots\dots\dots (34)$$

を考えた。ここで  $\alpha$  は気泡が界面から離脱しようときの限界を示す定数であり、その場所の鋼の物性で決められるものであつて溶鋼の表面張力が最も強い支配因子である。さらに気泡の成長速度  $dR_0/dt$  は

$$\frac{dR_0}{dt} = \beta' f O_{cm_b} / P \quad \dots\dots\dots (35)$$

$m_b$  : 気泡密度 (凝固面 1 cm<sup>2</sup> 当たりの管状気泡の面積の逆数)

$O_c$  : CO ガスとなつた溶鋼中の酸素量 (%)

$P$  : 静圧

$\beta'$  : 定数  $\rho_{Fe} \times 1/16 \times 22.4 \times (1 + T/273)$

とあらわされ、凝固厚み  $x$  と凝固速度  $f$  との関係を用いれば気泡が残留する条件(34)式は

$$\frac{O_c}{P} \leq \frac{2\alpha x}{\beta' k^2 m_b} + \frac{1}{m_b \beta'} \approx \frac{2\alpha x}{\beta' k^2 m_b} \quad \dots\dots\dots (36)$$

$k$  : 凝固定数

となり、したがつていわゆるソリッドスキンの厚み  $x'$  は(36)式の等号が成り立つ場合であるから

$$x' = \frac{O_c}{P} \cdot \frac{\beta' k^2 m_b}{2\alpha} \quad \dots\dots\dots (37)$$

で与えられることになる。実用鋼塊のソリッドスキン厚みの実測値から  $2\alpha/k^2 m_b \beta'$  を計算すると約 0.01 となる。この値は溶鋼成分によつて変化するがこの値を用いて未知の鋼塊の気泡発生状況を推定することができる。このような解析によつてソリッドスキン厚みにおよぼすガス発生量、表面張力、凝固速度、気泡密度、鋳込速度の影響を明らかにしている。図 17、図 18 はこれらの要因のうち注入速度および炭素濃度の影響を示したものである。

このほか現象的にはガス発生量(リミングアクション)と相関のある因子として頭部形状があるが、頭部膨張量もしくは湯引き量とソリッドスキン厚みとの相関を求めた実験式が S. J. SMITH<sup>106)</sup>、一戸ら<sup>107)</sup>によつて提出されている。

### 6. 偏析

実用鋼塊内に存在する溶質成分の不均質-偏析には大別して鋼塊全般にわたるマクロ偏析と樹枝状晶の生成に伴うミクロ偏析とがあり、このほか現象的にはキルド鋼

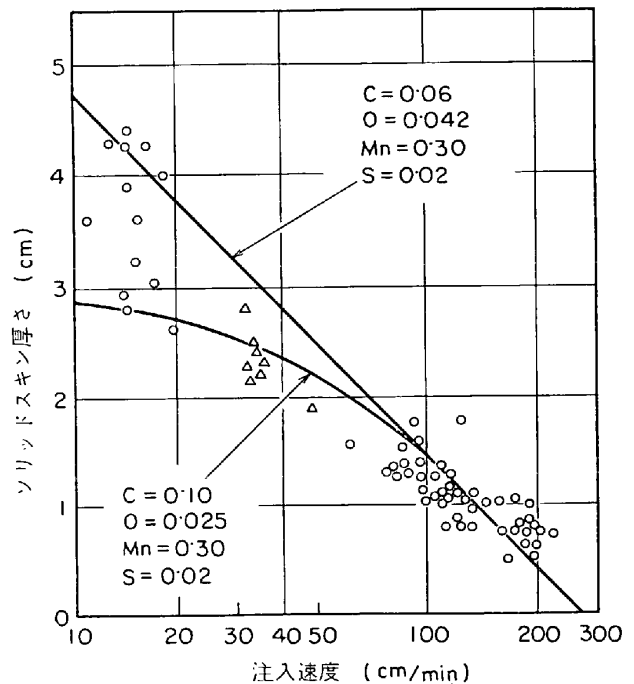


図17 注入速度とソリッドスキン厚みとの関係<sup>105)</sup>

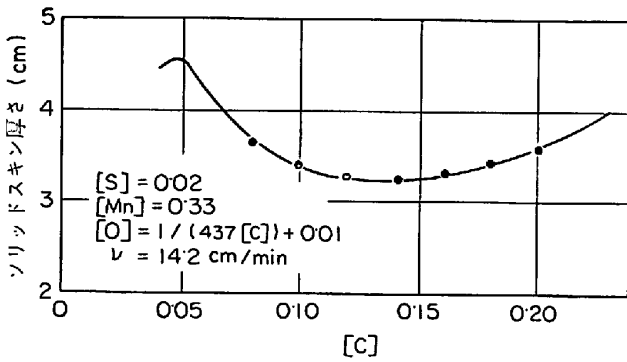


図18 炭素濃度とソリッドスキン厚みとの関係<sup>105)</sup>

表 5 いくつかの元素の平衡分配係数  $k_0$  ( $\delta$  鉄)

元 素	平 衡 分 配 係 数			
C	0.20 <sup>109)</sup>	0.13 <sup>89)</sup>	0.29 <sup>110)</sup>	0.17 <sup>112)</sup>
Si	0.83 <sup>109)</sup>	0.66 <sup>89)</sup>	0.62 <sup>112)</sup>	
Mn	0.90 <sup>109)</sup>	0.84 <sup>89)</sup>	0.76 <sup>112)</sup>	
P	0.13 <sup>109)</sup>	0.13 <sup>89)</sup>	0.18 <sup>110)</sup>	0.14 <sup>111)</sup>
S	0.02 <sup>109)</sup>	0.05 <sup>89)</sup>	0.05 <sup>110)</sup>	0.05 <sup>108)</sup>
O	0.02 <sup>109)</sup>	0.10 <sup>89)</sup>	0.02 <sup>110)</sup>	0.184 <sup>87)</sup>

塊で問題となる逆V偏析(ストリングゴースト), V偏析などがある。

6.1 偏析現象の基礎的取り扱い

一般に溶鋼と凝固鋼とでは溶質元素の溶解度が異なるため凝固時に溶質の一部が排出される。一方残溶鋼量は有限でありまた凝固鋼内の溶質の拡散係数は非常に小さいので、凝固の進行とともに残溶鋼中の溶質濃度は溶質が相互の反応により消費されつくさない限り濃化していき偏析という現象が生ずる。したがって平衡分配係数を  $k_0$  とすれば  $1-k_0$  をもつて溶質元素の濃化のしやすさを定性的に比較することができる。表5にいくつかの元素の  $\delta$  鉄との平衡分配係数を示す。なお平衡分配係数におよぼす第3成分の影響については丹羽<sup>108)</sup>が理論的に取り扱っているが、実測データは少ない。

凝固過程に伴う界面前方の溶質濃度分布は液相の攪拌程度によって当然異なってくる。実際の凝固界面はすでに述べたようにかなり dendritic であるが、単純化した平面凝固の場合について解析が行なわれることが多い。

a) 液相が完全に攪拌されている場合

この場合の検討は W. G. PFANN<sup>113)</sup>によって行なわれている。

すなわち固体中の溶質元素は拡散は無視し平衡分配係数  $k_0$  は濃度によらず一定とすれば、固相中の溶質濃度  $C_s$  は凝固分率を  $g$  として

$$C_s = k_0 C_0 (1-g)^{k_0-1} \dots\dots\dots (38)$$

で与えられる。ただし  $C_0$  は溶質の初期濃度である。

b) 液相が不完全に攪拌される場合

この場合については J. A. BURTON<sup>89)</sup>が検討しており、定常状態での凝固界面における溶質濃度  $C_i$  は(22)式で

与えられ、実効分配係数  $k_{eff}$  は

$$k_{eff} = \frac{C_s}{C_0} = \frac{k_0}{k_0 + (1-k_0) \exp\{-f\delta/D\}} \dots\dots\dots (39)$$

となる。これから境界層の厚み  $\delta$  が定めれば凝固鋼中の溶質濃度  $C_s$  が求められる。前節で述べたようにリムド鋼のリミングアクション時の解析に(22)または(37)式を用いて解析した報告が多い。

c) 液相が攪拌されない場合

この場合については W. A. TILLER<sup>91)</sup>が検討しており定常状態での界面前方の溶質濃度  $C_L$  の分布は凝固組織の項で述べたように

$$C_L = C_0 \left\{ 1 + \frac{1-k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{f}{D} x\right) \right\} \dots\dots\dots (16)$$

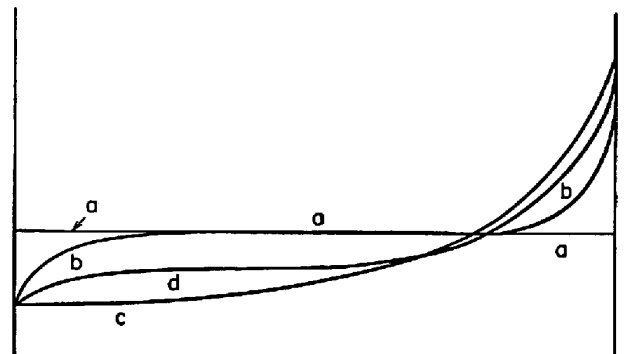
で与えられる。なお  $C_s = C_0$  界面においては  $C_i = C_0/k_0$  である。また定常状態になるまでの固相中の溶質濃度  $C_s$  は

$$C_s = C_0 [(1-k_0) \{1 - \exp(-k_0 \frac{f}{D} x)\} + k_0] \dots\dots\dots (40)$$

となることが導かれている。

図 19<sup>45)</sup>は以上述べたモデルにしたがい攪拌の程度によつて固相中の溶質濃度が凝固分率とともどのように変化するかを模式的に示したものである。

しかしながらこれらのモデルはあくまで平面凝固を前提として導びかれたものであり、高橋<sup>114)</sup><sup>115)</sup>はこれらのモデルにより実用鋼塊の凝固現象を解析し見かけの一致が得られたとしても本質的現象を示していることにはならないとし、固溶体合金の凝固の際には界面前方に1cm以上の固液共存相(凝固遷移層)が存在することを考慮して凝固現象を解析しなければならないとしている。彼は凝固遷移層を固体中に液体が分散された状態にあつて液相中の液質が層外に移動できない  $p$  層と液体中に固相が分散され液相中の溶質が層外に移動できる  $q$  層とに分類し、 $q$  層から  $p$  層に変わる臨界の固相率を  $S_p$  として見かけの分配係数  $k_0' = 1 - S_p(1 - k_0)$  を考え、流体力学的



- a) 液相、固相とも拡散が完全な場合
- b) 拡散のみによる混合
- c) 液相において完全な攪拌が行なわれる場合
- d) 液相において不完全な攪拌が行なわれる場合

図19 一方向性凝固後の溶質分布<sup>45)</sup>

な考察から攪拌の効果を含んだ実効分配係数  $k^*$  として

$$k^* = 1 - \frac{Bdh\rho(S_p - \delta S)L(1 - \delta S)}{mC_0\kappa Z} u \dots\dots (41)$$

- $B$  : 定数
- $dh$  : 完全液相面から乱流の入りうる深さ
- $\rho$  : 密度
- $\delta S$  :  $q$  相の厚み  $h$  のところでの固相率
- $L$  : 凝固潜熱
- $m$  : 液相線の勾配
- $C_0$  : 液相バルクの溶質濃度
- $\kappa$  : 熱伝導率
- $Z$  :  $\{\rho L(S_p - \delta S)/\kappa\}/(\rho L\delta S/\kappa + \Delta T_1/\alpha')$
- $\alpha'$  :  $q$  層における熱伝導度
- $\Delta T_1$  :  $T_0 - T_E + \delta T_C$
- $u$  : 平均流速
- $T_0$  : 純金属の平衡凝固温度
- $T_E$  : 合金の平衡凝固温度
- $\delta T_C$  : 過冷温度

を導き、実効分配係数  $k^*$  が平均流速に比例することを示している。

### 6.2 実用鋼塊内の溶質元素のマクロ的分布

前項で述べたように凝固の進行に伴う残溶鋼の濃化は避けられない現象で、したがって定性的には凝固の遅い部分ほど濃化現象が顕著であり、凝固した鋼塊内にはマクロ的な成分の不均一が生ずる。このマクロ偏析は界面における溶質元素の濃化ならびそれに伴う残溶鋼バルクにおける静的な溶質濃化のみならず残溶鋼の対流現象が大きく影響するために実用鋼塊における定量的な解析はまだ完成していない。ここではマクロ偏析について現象論的に取りまとめてみる。

鋼塊の大きさ・形状・溶鋼の対流現象などの条件が同一であれば、溶質の種類による偏析の傾向は前項で述べたように平衡分配係数の大小によつて支配される。マクロ偏析の程度は通常鋼塊内のある位置におけるチェック分析値と注入成分との比、また注入成分からの偏差と注入成分の比で表わされそれぞれ偏析度または偏析率と呼

ばれている。図 20<sup>116)</sup>はキルド鋼塊における各元素の最大正偏析率と最大負偏析率の例を示したもので硫黄の偏析傾向が大きい。

この偏析傾向の最も大きい硫黄の鋼塊内分布を簡単に知る方法としてサルファープリントがあるが、脱酸度の異なるリムド鋼(キャップド鋼)、セミキルド鋼、キルド鋼塊のサルファープリントの例を写真4に示す。いずれも最終凝固部に濃厚偏析が認められ、また図 19 から定性的に判断されるように鋳型内溶鋼の対流現象の最も激しいリムド鋼で最大偏析率が高くキルド鋼で最も低い。図 21<sup>117)</sup>は実用リムド、セミキルド、キルド鋼塊における硫黄の最大偏析度、図 22<sup>117)</sup>は高炭素セミキルド鋼塊における Al 添加量と硫黄の最大偏析率との関係を示したもので、脱酸度が強くなるほど最大偏析率は低下している。

写真4に見られるように最終凝固位置が鋼塊本体内にあるリムド(キャップド)、セミキルド鋼塊では濃厚偏析帯は軸心部鋼塊高さ 60~80% の位置にある。図 23<sup>118)</sup>、図 24<sup>117)</sup>はそれぞれリムド・セミキルド扁平鋼塊における軸心部高さ方向の S の分布の例を示したものである。キルド鋼塊の場合通常押湯を用いるので押湯部頭部が最終凝固位置となり、頭部ほど溶質元素の濃化が著しい。

図 25<sup>119)</sup>は大型 135 t 炭素鋼鋼塊内の炭素の分布を示したもので、頭部ほど高く軸心部底部にはいわゆる沈殿晶と称される負偏析域が存在することが明りように認められる。

このいわゆる沈殿晶域の生成機構については従来から多くの見解があるが、大別すると鉄結晶自体が溶鋼より純度が高いので比重が大きくそのために沈降するとする考え方 (gravity theory)、鋳型内の溶鋼流に乗つて沈降するとする考え方 (convection theory)、濃化溶鋼の浮上により生ずるとする考え方とがある<sup>120)</sup>。

リムド凝塊のリム層はサルファープリントに見られるように負偏析を示す。図 26<sup>92)</sup>に 17 t 極軟リムド鋼塊リム層内の硫黄分析値の一例を示すが、リミングアクション時の凝固鋼成分の挙動は前項で述べた平面凝固を仮定

した NILLES らの考え方によりかなり定量的に説明できる。

マクロ偏析は概念的には残溶鋼における溶質の濃化現象であるから完全凝固時間と関係があり鋼塊が大型化するほどその最大偏析率は増加する。先に示した図 20<sup>116)</sup>、図 21<sup>117)</sup>、図 23<sup>118)</sup>にそれぞれキルド鋼、セミキルド鋼、リムド鋼塊のマクロ偏析におよぼす鋼塊重量の影響が示されており、さらに図 27<sup>14)</sup>にリムド鋼塊における硫黄の最大偏析率と鋼塊重量との関係を示した。

また鋼塊重量が同一であつても鋼塊形状によつて完全凝固時間ならびに残溶鋼の対流現象が

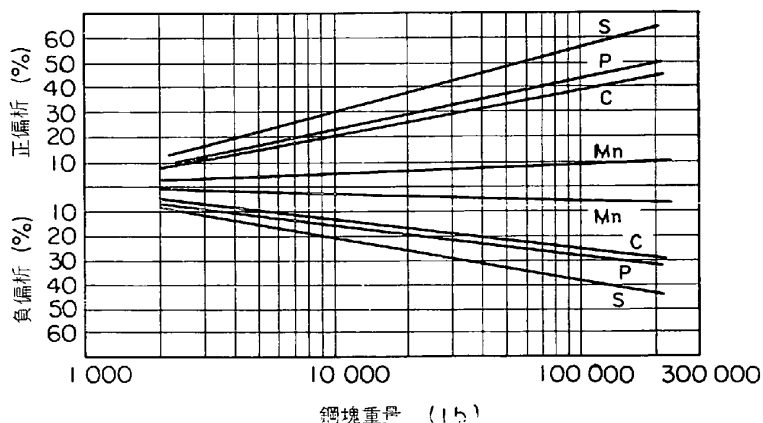
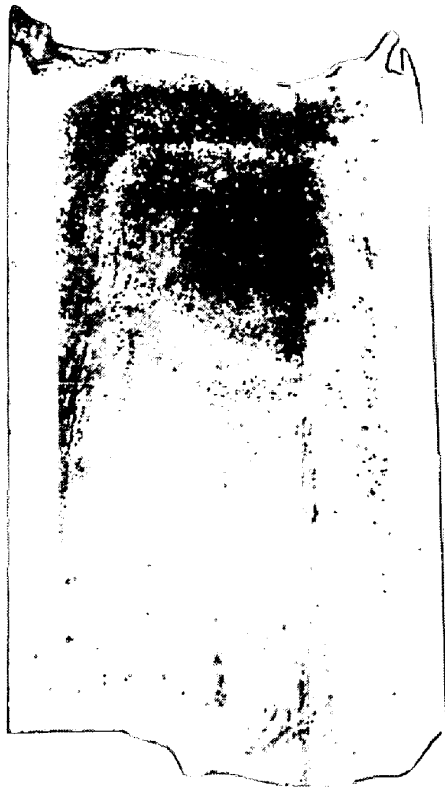


図 20 キルド鋼塊における溶質元素の最大偏析率<sup>116)</sup>

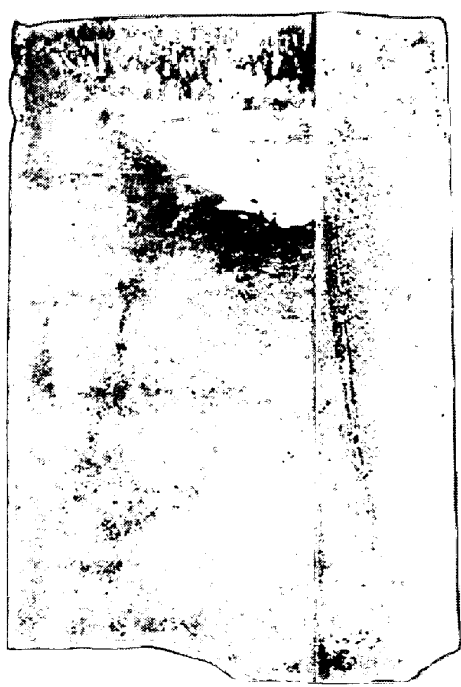




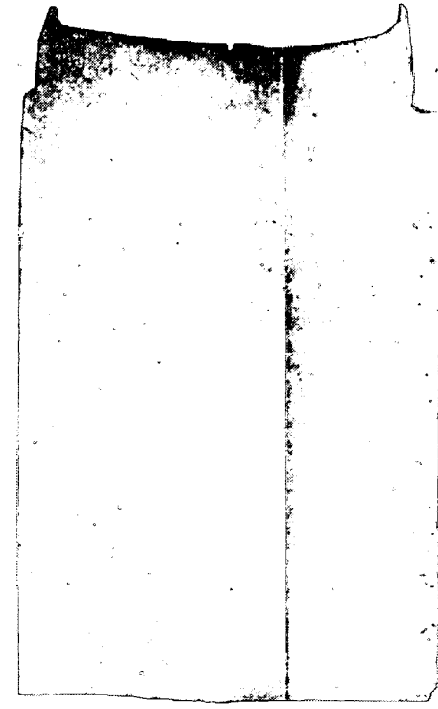
(a)



(b)



(c)



(d)

(a) 極低リムド鋼塊 (17 t)      (b) 極低キャップド鋼塊 (16 t)  
(c) 中炭素セミキルド鋼塊 (18 t) (d) 中炭素キルド鋼塊 (20 t)

写真 4 実用鋼塊断面サルファープリントの例

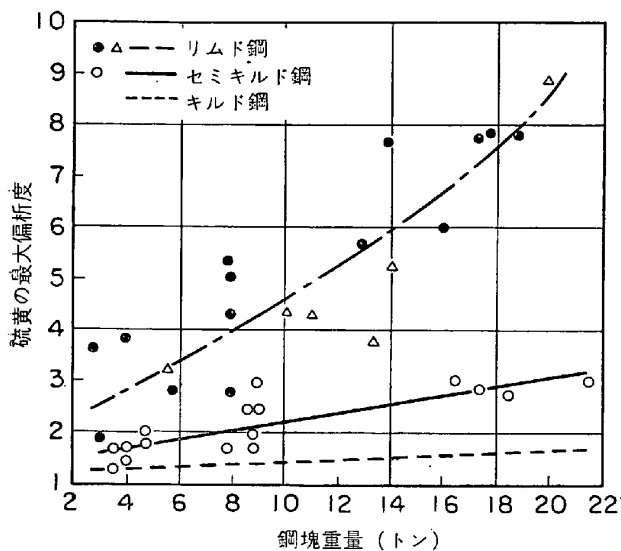


図21 リムド鋼，セミキルド鋼，キルド鋼塊における硫黄の最大偏析度<sup>117)</sup>

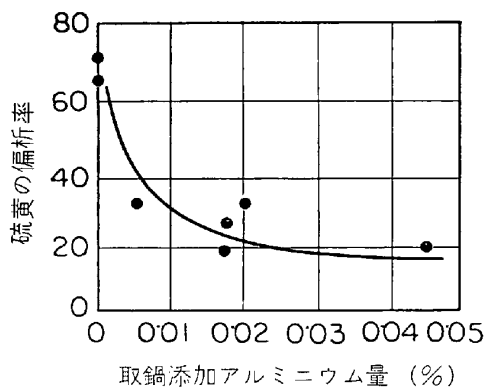


図22 高炭素セミキルド鋼における脱炭度と硫黄偏析度の関係<sup>117)</sup>

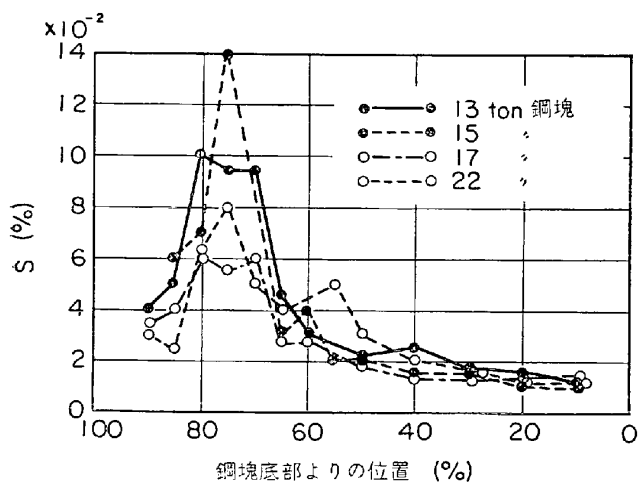


図23 リムド鋼軸心部における硫黄濃度<sup>115)</sup>

異なってくるため当然最大偏析率も変化する。リムド鋼の偏析におよぼす鋼塊厚みの影響については森永ら<sup>121)</sup>の研究があるが、彼らの研究が鋼塊厚みを独立の要因と

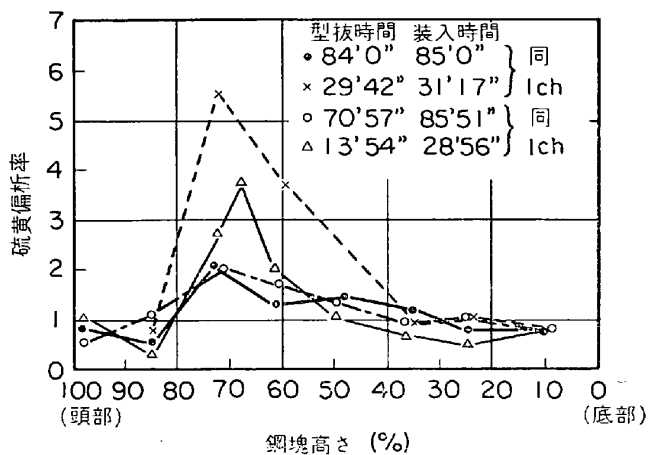


図24 硫黄の偏析度におよぼすトラックタイムの影響<sup>117)</sup>

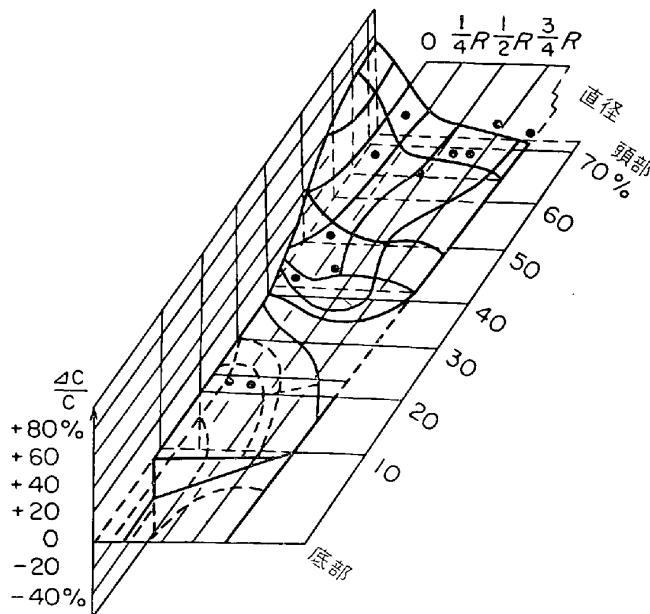


図25 135 t 鋼塊内の炭素の三次元的分布状態<sup>119)</sup>

して取り上げているのに対し、筆者ら<sup>123)</sup>はマクロ偏析は凝固所要時間と関係があるという前提から凝固所要時間と対応するパラメータとして

$$X = \frac{W}{0.25B + 0.01H} \dots\dots\dots (42)$$

W: 鋼塊重量  
B: 扁平比  
H: 鋼塊高さ

を用いることにより自己のデータならび従来のリムド鋼の偏析に関する研究結果を総合的に整理できることを示した。その結果を図 28 に示す。セミキルド鋼塊の場合についても B. P. BARNESLEY<sup>125)</sup>が最大偏析度と鋼塊形状との関係を研究し、図 29 に示すように偏析度が鋼塊体積/鋼塊表面積なるパラメータで整理できることを示している。またキルド鋼塊の場合については C. ROQUE

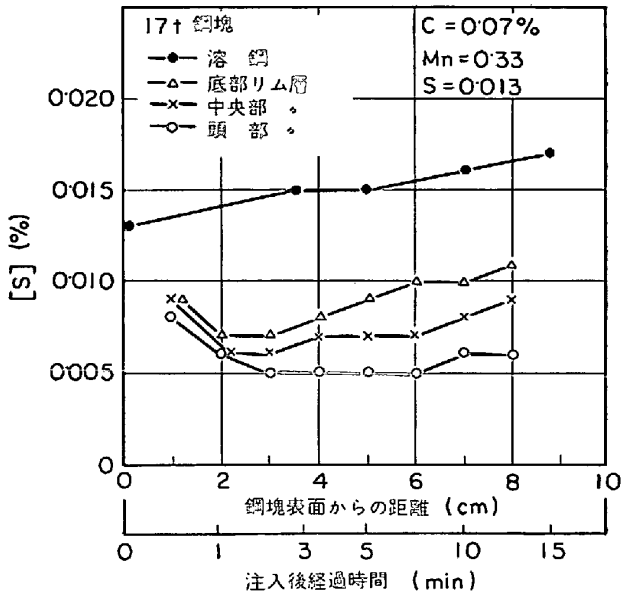


図26 注入後の残溶鋼成分とそれに対応するリム層成分の変化<sup>92)</sup>

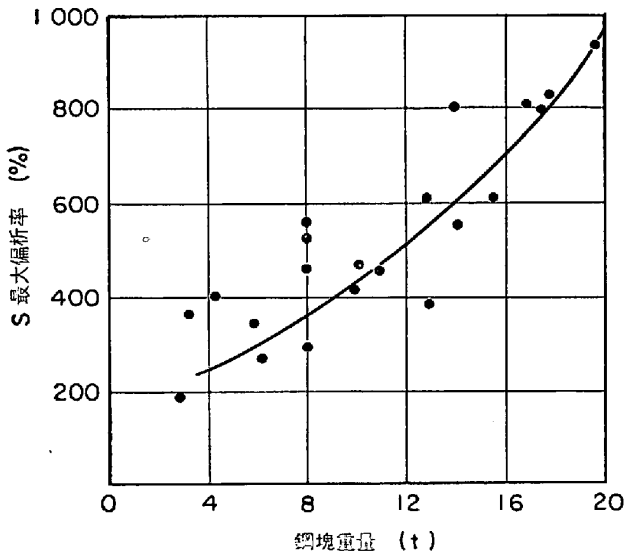


図27 リムド鋼における鋼塊重量と S 最大偏析率の関係<sup>14)</sup>

ら<sup>119)</sup>が平均鋼塊断面積と対応する等価直径で最大偏析率を整理できると述べており、炭素についての結果を図30に示した。

6.3 逆V偏析, V偏析

逆V偏析(Δ偏析, スtringゴースト)は写真4に見られるように逆V状で層状に出現するヒモ状の偏析である。その生因については古くから多くの研究が行なわれているがかならずしも一定しておらずまた定性的な説明の域を出ていない。

従来行なわれている説明は大きく次の4つに分類される。

(1) 凝固後期溶質元素が濃縮した時期に水素ガスな

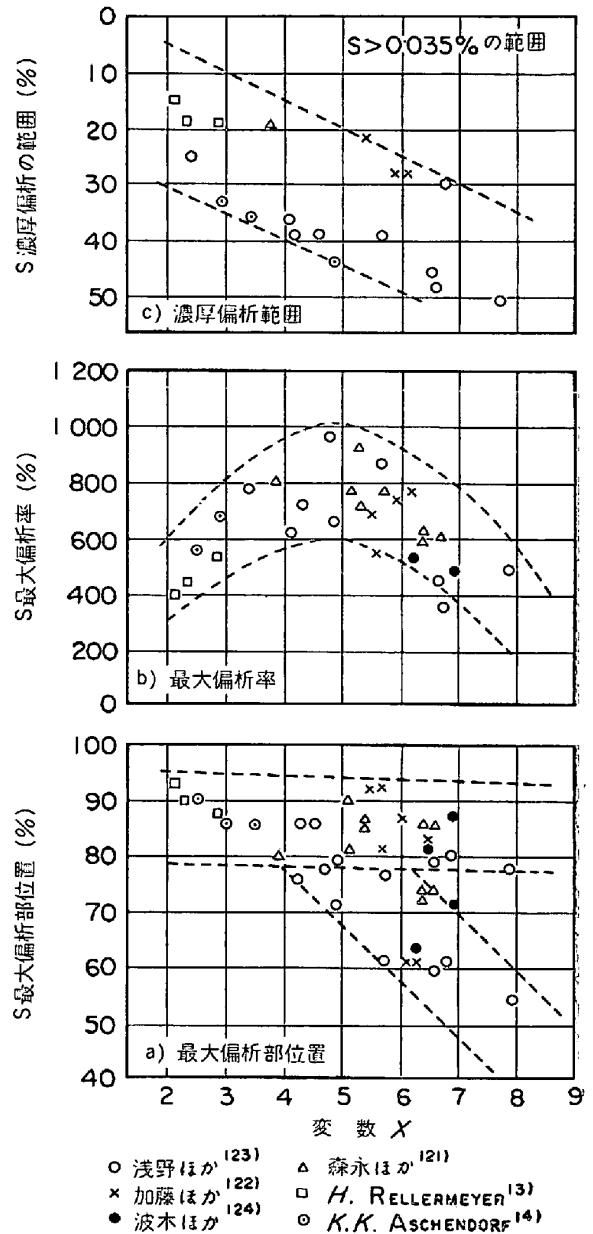


図28 変数 X と S 偏析の関係<sup>123)</sup>

どの気泡が上昇しその気泡の移動の跡がゴーストとなるとする考え方<sup>126)~128)</sup>。

(2) 凝固界面に生成した溶質濃化層が沈殿晶あるいは mushy zone の形成によつて柱状晶先端から内部に移動できず捕捉されて逆V偏析になるとする考え方<sup>129)~138)</sup>。

(3) 凝固の進行とともに凝固殻が収縮するためにデンドライト間隙の中で抵抗の少ない部分に溶質濃化溶鋼が選択的に内部に吸引され凝集するために偏析線が形成されるとする考え方<sup>134)~136)</sup>。

(4) 凝固前面に排出された溶質濃化溶鋼が比重により上方に浮上することにより逆V偏析線が形成され、濃化溶鋼の浮上速度と凝固速度との兼ね合いで偏析線の成量方向が定まるとする考え方<sup>137)~144)</sup>。

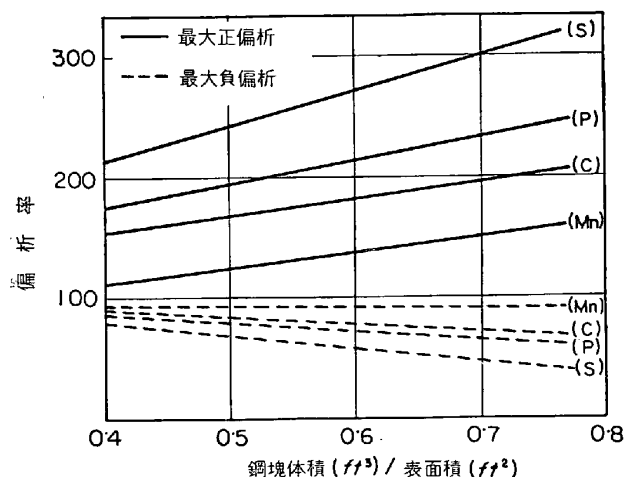


図29 セミキルド鋼における最大偏析率におよぼす鋼塊形状の影響<sup>125)</sup>

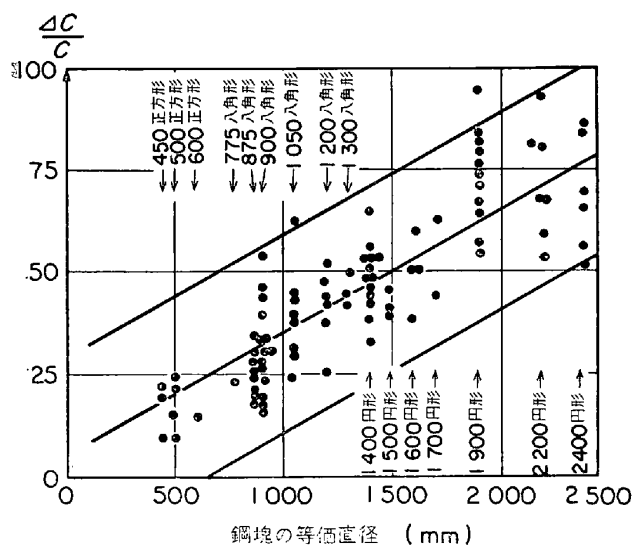


図30 キルド鋼塊における鋼塊等価直径と炭素偏析率との関係<sup>119)</sup>

以上のように細かい相違は別としても大きな考え方そのものかなりの差違があるが、最近の研究によれば(4)の考え方が妥当なようである。高橋ら<sup>143)</sup>は凝固遷移層内での濃縮した溶質元素の挙動についての考察ならびに Al-Cu 合金によるモデル実験の結果から鋼塊のストリングゴーストの生成機構について次のような結論を得ている。

すなわちストリングゴーストの発生はある幅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。この上方への流れは途中の液孔を連れこれを合流して成長する。またストリング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もつ溶液が偏析線に順次流入し供給されねばならないがその循環供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しだい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。そして凝固の進行とともに偏析線に流入する濃縮溶液の微環補給経路も鋼塊中心方向に移行していくと結論している。これに対し最近成田ら<sup>144)</sup>はオートラジオグラフ法によって鋼塊の逆V偏析を詳細に観察し、逆V偏析は凝固遷移層内において普通はたんなるマイクロ偏析を形成する微視的な溶質濃化溶液の一部のものが周囲との比重差によって鋼塊中心側斜め上方へ浮上しはじめることにより発生し小さいものから大きいものへ段階的に成長するが、その成長はおもに完全液相との境界領域で進行する。このとき逆V偏析は一点より発生して浮力と浮上に対する抵抗とのつり合う方向にのみ成長するためひも状となる。また逆V偏析の成長過程はいわゆる凝固前面における溶質の濃化あるいは蓄積過程と考えるよりもむしろ溶質のすでに濃化されている溶液が浮上、合流しながら広がっていく過程と考えるべきものであると述べている。

V偏析は逆V偏析よりさらに鋼塊内部の中心付近にV字形をなして存在する偏析である。その生因について、ISI Heterogeneity Committee<sup>145)</sup>は凝固末期の凝固収縮が下方への偏析を促すと考え、蒔田<sup>137)</sup>は鋼塊中心部が凝固末期に急激な体積収縮のため椀状にくぼみこの部分の結晶のゆるみに溶質濃化液が入って偏析したものと説明している。また E. MARBURG<sup>24)</sup>は最初半球状をして捕捉されていた濃縮溶鋼が凝固時にゆがんでV型に偏析すると考え、そのほか結晶の発生、成長、沈下崩壊と組み合わせた説明<sup>146)</sup>もあるが、いずれも定性的な説明であり定量的な検討は行なわれていない。

## 7. 非金属介在物

鋼塊内の非金属介在物は成分的には酸化物系介在物、硫化物系介在物、窒化物系介在物などに分類されるが、このうち特に酸化物系介在物は製品の表面欠陥あるいは内部欠陥と関係することが多く、工程歩留・製品品質に影響するので古来その生因ならびに軽減対策について多く研究がなされてきた。ここでは酸化物系介在物なかでも比較的大きな介在物の鋼塊内の集積について従来の研究をとりまとめてみる。

### 7.1 酸化物系介在物の鋼塊内分布

鋼塊内に残留している酸化物系介在物の組成、粒度、量は鋼種、脱酸剤の種類・投入量、注入法・注入温度などの造塊条件によって大幅に変動することは当然であるが、それにもかかわらず酸化物系介在物なかでも比較的大きな酸化物系介在物の鋼塊内分布についてはかなりの類似性が認められる。すなわち図 31<sup>40)</sup>、図 32<sup>41)</sup>、図 33、にそれぞれ極軟リムド(キャップド)鋼、中炭セミキルド鋼、キルド鋼塊内の大型酸化物系介在物の分布の例を示すように脱酸度にかかわらず巨視的には鋼塊断面中央底部に大型酸化物系介在物が集積している。この鋼塊底

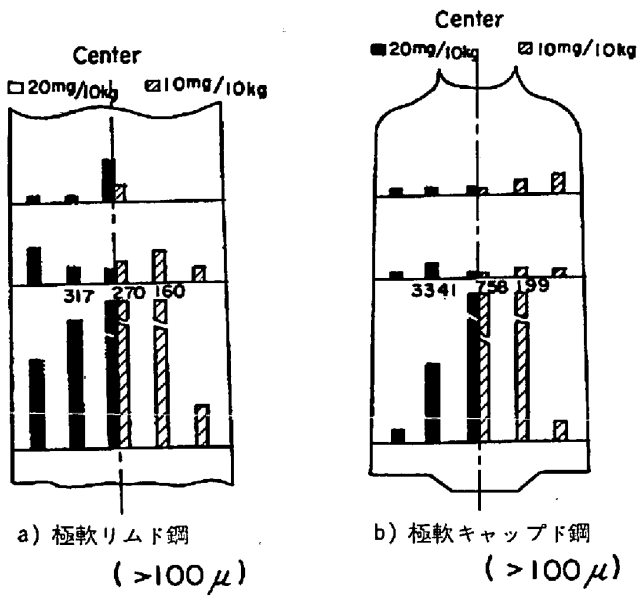


図31 極軟リムドキャップド鋼塊(17 t)内の大型介在物の分布<sup>40)</sup>

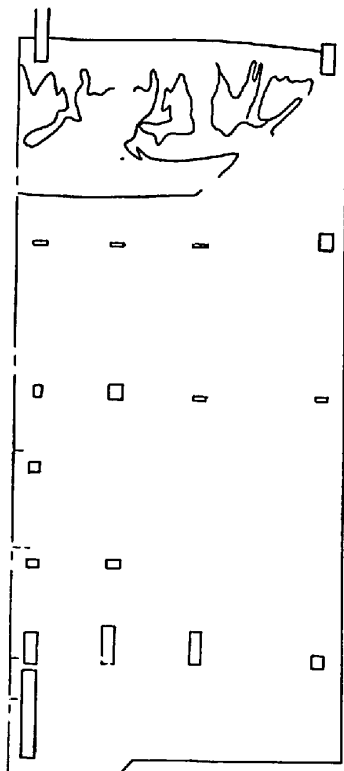


図32 中炭素セミキルド鋼塊(16 t)の大型介在物の分布<sup>54)</sup>

部における酸化物系介在物の集積現象はかなり古く<sup>147)</sup>から知られており、また鋼塊以外でもたとえばAl 鋳塊<sup>148)</sup>Hastelloy 鋳塊<sup>149)</sup>、Sn 合金鋳塊<sup>150)</sup>の場合についても類似の現象が認められている。ここで鋼塊断面中央底部とはかならずしも軸心部の意味ではなく、高さ方向ではいわゆる底部であるが鋼塊断面では鋼塊表面層を除く断面中心部付近を意味している。リムド(キャップド)鋼

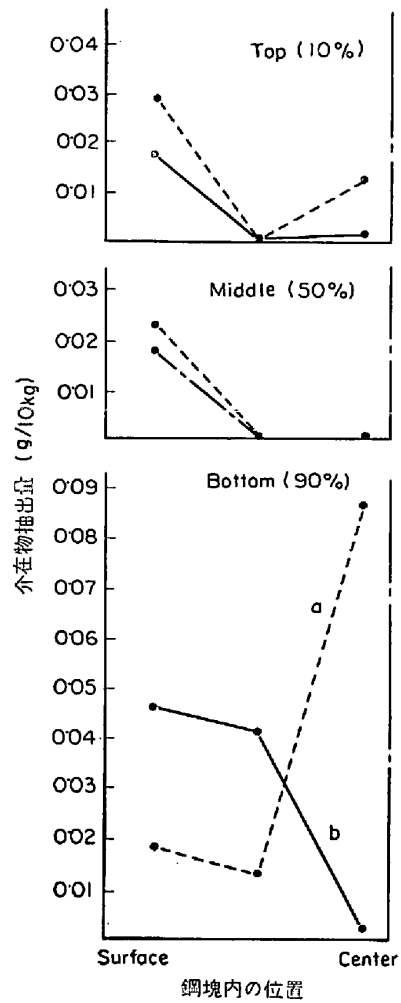


図33 中炭素 Al-Si キルド鋼塊(a 11 t, b 20 t)内の大型介在物の分布<sup>154)</sup>

塊の場合には H. HOFF<sup>151)</sup>、L. B. KOSTEREV<sup>152)</sup> 筆者ら<sup>40)</sup>などの研究によれば大型酸化物系介在物はコア部軸心部底部においても最も集積している。これに対しキルド鋼塊の場合古くは J. H. DICKENSON<sup>66)</sup>、ISI Heterogeneity Committee<sup>154)</sup>の報告以来酸化物系介在物は鋼塊底部の負偏析域いわゆる沈殿晶域に集積しているとされていたが、最近の研究によれば介在物は沈殿晶全体に集積しているのではなくむしろ柱状晶-内部自由境界近傍に集積しており、介在物量については沈殿晶内に空洞があるとの見方が強い。

たとえば F. B. PICKERING<sup>39)</sup>は Si 脱酸炭素鋼(1.5% Mn) 15 t 偏平鋼塊の酸化物系介在物の鋼塊底部の集積を詳しく検討し図 34 に示すように水平断面ではメガネ状に介在物が集積していると報告している。また筆者ら<sup>154)</sup>は 10~20 t Al-Si キルド鋼塊について調査し、大型酸化物系介在物は側面からの柱状晶と底部からの柱状晶との合致部に多く集積していることを見出した。その様子を模式的に図 35 に示す。

以上述べたように研究者により多少の差違はある比

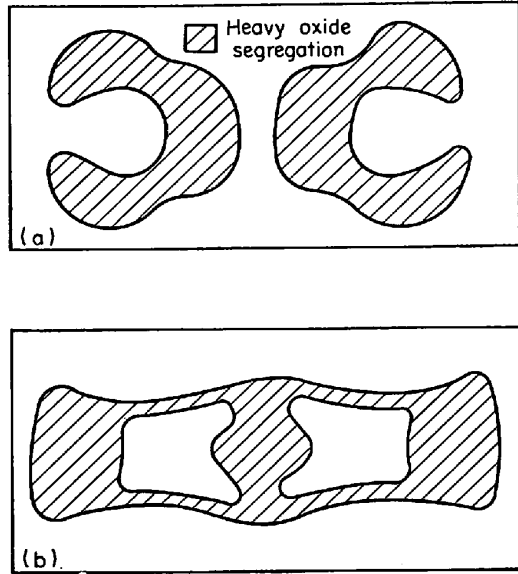


図34 15 t キルド鋼塊底部から10%の高さにおける  
介在物の集積部位<sup>39)</sup>  
(a) 脱ガスせず (b) 脱ガス処理

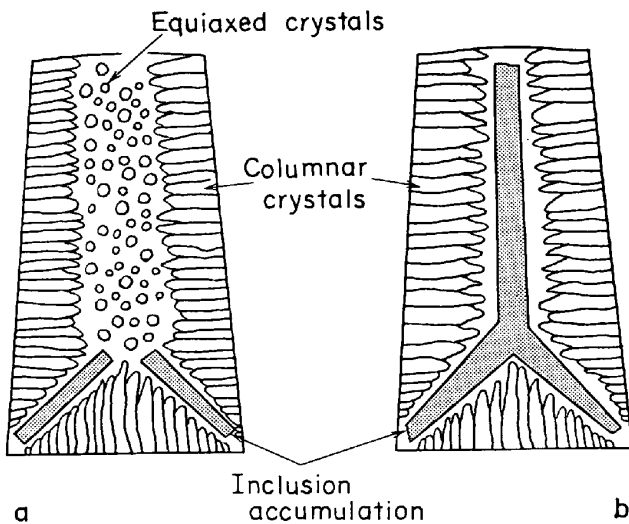


図35 中炭素 Al-Si キルド鋼塊内の大型介在物集積位置<sup>154)</sup>  
(a) 扁平比小 (b) 扁平比大

較的大型の酸化物系介在物が鋼塊断面中央底部に集積することは経験的事実であり、この現象を説明するために古来多くの機構が考えられているがいずれも定性的な域を出ず、定量的な説明のできる理論体系は完成されていない。今までに提案されている介在物の集積機構を整理すると次のように分類できる。

(1) 断面方向の凝固速度より高さ方向定盤からの凝固速度のほうが速いので溶鋼内に浮遊している介在物は鋼塊底部において捕捉されやすい<sup>147)155)</sup>。

(2) a. 溶鋼中に浮遊している介在物はいわゆる沈殿晶となる内部自由核となるかこれに捕捉されて沈降し鋼塊底部に集積する<sup>66)152)156)157)159)</sup>。

b. 介在物粒子の浮上が沈降する結晶に妨げられるために底部に集積する<sup>35)158)159)</sup>。

(3) 溶鋼中に浮遊している介在物が凝固の進行に伴い一部は柱状晶の間に捕捉されるものかなりの介在物は内部に順次排出され何らかの障壁(柱状晶相互の合致もしくはいわゆる沈殿晶など)のところで集積する<sup>154)160)161)</sup>。

(4) 凝固界面近傍の溶鋼流により介在物が底部に運搬されそこで流れから“thrown out”されるか粘稠層に捕捉されるために底部に集積する<sup>36)153)162)</sup>。

(5) 凝固界面における溶質元素の濃化ならびに溶鋼温度の低下に伴って溶質元素間に反応が起こりいわゆる2次脱酸生成物が生ずる<sup>161)163)164)</sup>。

このうち(1)の考え方では下注鋼塊でも上注鋼塊と類似な鋼塊内分布を示すことを矛盾なく説明することができない。また(5)の考え方は特に底部に大型介在物が集積していることの説明には無理があるように思われ、介在物の成長速度について定量的な検討が必要であろう。

(2) a. についてはいわゆる沈殿晶に捕捉されて沈降するのであれば介在物の成長はあまり期待できず、一般に底部に集積している介在物は鋼塊表面近傍に捕捉されているものより大型であることを説明できないように思われる。したがって(2) b. ~ (4)の考え方が同時に生じていると考えるのが自然であるように思われるが、今後さらに定量的な検討が必要であろう。

## 7.2 残留酸化物系介在物量におよぼす造塊条件の影響

鋼塊底部に集積した大型酸化物系介在物は製品の諸欠陥と結びつくため残留介在物量を減少させるために多くの努力が払われてきており、現象論的には造塊条件の影響がかなり明らかになってきている。

注入温度が高ければ前項(1)~(4)説のいずれの立場からも定性的には鋼塊底部に集積する介在物は減少することになる。たとえばキルド鋼塊の場合については C. ROQUES<sup>119)</sup> 満尾ら<sup>165)</sup>の研究、リムド鋼塊の場合については越川ら<sup>166)</sup>の研究がありいずれも大型介在物量におよぼす注入温度の影響を確認している。一例として電解抽出したリムド鋼塊底部の大型酸化物系介在物量におよぼす溶鋼温度の影響を図 36<sup>166)</sup>に示した。注入速度の影響はあまり明確ではないが定性的には注入温度に関連し同様な傾向が存在することを示した報告<sup>166)</sup>もある。

鋼塊重量が増大すれば完全凝固所要時間は長くなり定性的には介在物相互の合体・成長の機会、いわゆる粘稠層に介在物が捕捉される確率が高くなるため鋼塊底部の介在物量は増加すると考えられる。図 37<sup>168)</sup>は 7 t ならびに 15 t セミキルド鋼塊内の大型酸化物系介在物量を電解抽出法により比較した例であり、15 t 鋼塊の底部の大型介在物量は 7 t 鋼塊の 2~10 倍にもなっている。

また鋼塊重量が一定であつても鋼塊形状が異なれば完全凝固時間が変わり、残留介在物量も変化することにな

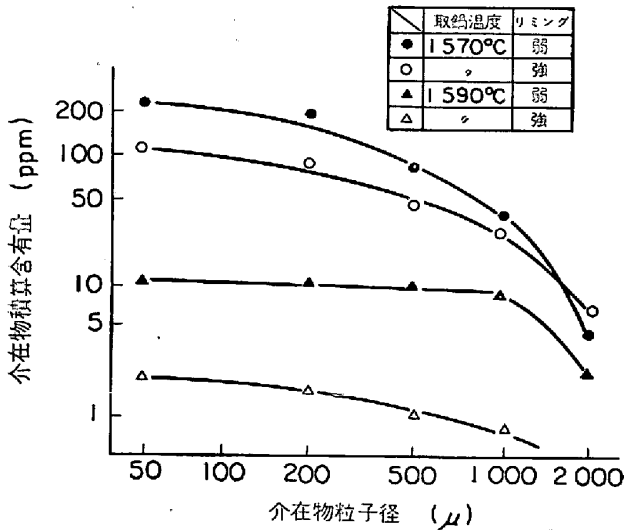


図36 リムド鋼塊底部の大型介在物におよぼす溶鋼温度とリミング作用の影響<sup>168)</sup>

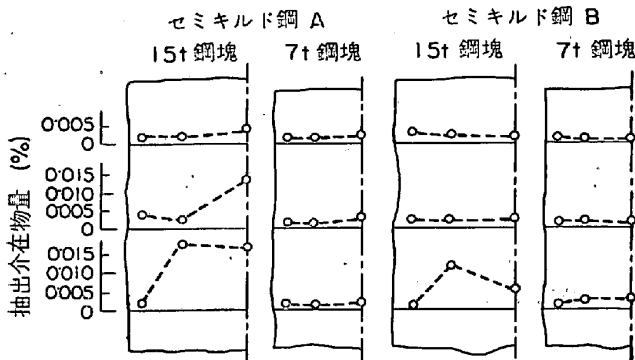


図37 鋼塊内介在物の分布<sup>168)</sup>

る。

リムド鋼内の残留大型介在物量におよぼす鋼塊形状の影響について筆者ら<sup>40)</sup>が詳細な実験を行なっており、次式

$$Y = B + 0.02(H - L) \dots\dots\dots (43)$$

- B : 扁平比 (-)
- H : 鋼塊高さ (cm)
- L : 長辺長さ (cm)

で定義されるパラメータYを用いれば図 38 に示すように大型介在物量をよく整理できることを見出した。

キルド鋼塊についても鑄型の扁平比が大きいと両辺からの柱状晶が合致するため介在物は両側から排出されてくるようになりしたがって大型介在物量は扁平比の小さな鋼塊よりも多くなると報告されている<sup>154)</sup>。次に鋼塊形状として鑄型が上広であるか否かの影響についてであるが、太田ら<sup>169)</sup>はステアリン酸およびコルク粉を用いたモデル実験により下広鑄型では介在物が凝固界面に捕捉されやすいことを示唆している。しかしながら鑄型のテーパ度と残留介在物量とを定量的に検討した報告は見当たらない。

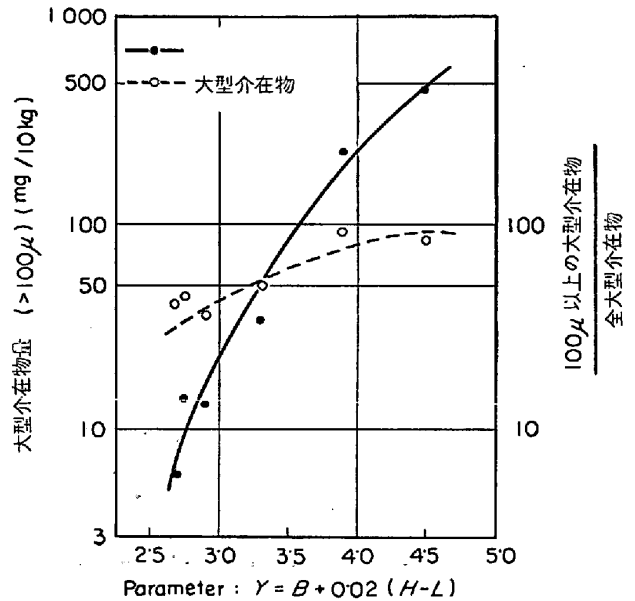


図38 パラメータYとリムド鋼塊底部の大型介在物量との関係<sup>40)</sup>

このほかに種々の造塊要因の影響が考えられるが多岐にわたるのでここでは省略する。

### 8. 結 言

以上鋼塊内部性状の改善研究に従事している製鋼技術者にとって関心のある凝固速度、鑄型内溶鋼の対流現象凝固組織、気泡生成、偏析、非金属介在物について従来の研究を取りまとめたが、紙数の制限のために十分意の尽くせない点も多く、また重要な文献の見落とし、独断的な解釈もあると思われるがその点ご指導いただければ幸いである。

### 文 献

- 1) A. L. FEILD: Blast Furn. Steel Pl., 45 (1927), p. 129
- 2) A. L. FEILD: Trans. Amer. Soc. Steel Treat., 11 (1927), p. 264
- 3) N. M. H. LIGHTFOOT: J. Iron Steel Inst., 119 (1929), p. 364
- 4) N. CHWORINOFF: Gießerei, 27 (1940), p. 177, p. 201, p. 222
- 5) P. VALLET: Coule de l'acier [CESSID](1964), ch. 1
- 6) G. LEPPIE and H. RELLERMAYER: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 925
- 7) H. RELLERMERE: Gießen und Erstarren von Stahl [VDEh] (1967), p. 111
- 8) 小平: 日鉄八幡研究所報告, 16(1937), p. 1
- 9) J. CHIPMAN and C. R. FONDERSMITH: Trans. Met. Soc. AIME, 129 (1937), p. 370
- 10) 下川・田上: 鉄と鋼, 37(1951), p. 503
- 11) J. DUFLLOT and A. RICHARD: Rev. Métal., 51 (1954), p. 623

- 12) 加藤・大岡: 鉄と鋼, 43(1957), p. 1046
- 13) H. RELLERMEYER and R. HAMMER: Stahl u. Eisen, 78 (1958), p. 1505
- 14) K. K. ASCHENDORF, E. KÖHLER, H. SCHROER, and B. ABEL: Stahl u. Eisen, 82 (1962), p. 1356
- 15) 足立・山本・高松: 鉄と鋼, 51(1965), p. 889
- 16) E. SCHÜRSMANN, W. GROETSCHL, and O. PETER: Arch. Eisenhüttenw., 36(1965), p. 619
- 17) M. WARD and R. WIDDOWSON: J. Iron Steel Inst., 203 (1965), p. 486
- 18) 森・谷沢・山手・松尾: 鉄と鋼, 52(1966), p. 1546
- 19) A. WEHENKEL: Met. Rep. CNRM, (1967) 10, p. 31
- 20) L. H. NELSON: Trans. Amer. Soc. Metals, 22 (1934), p. 193
- 21) B. MATUSCHKA: J. Iron Steel Inst., 137(1938). p. 109
- 22) J. W. SPRETNAK: Trans. Amer. Soc. Metals, 39 (1947), p. 569
- 23) H. F. BISHOP, F. A. BRANDT, and W. PELLINI: Trans. Met. Soc. AIME, 194(1952), p. 44
- 24) E. MARBURG: J. Metals, 5 (1953), p. 157
- 25) 小池・武田・戸田・阿部: 鉄と鋼, 47(1961), p. 1433
- 26) B. Д. МАРОН et al.: Izv. Vuz. Cher. Met., (1966), p. 75
- 27) A. KOHN and Y. MORILLON: Rev. Mét.,(1966), p. 779
- 28) B. Г. ТЕИНИК: Izv. Vuz. Cher. Met., (1968) 1, p. 48
- 29) C. WAGNER: J. Metals, 6(1954), p. 154
- 30) G. S. COLE and W. C. WINEGARD: J. Inst. Metals, 93(1964/5), p. 153
- 31) 満尾・報籠・北村・河野・宮川・野村: 鉄と鋼, 55(1969), S 728
- 32) H. KOSMIDER, H. NEUHAUS, H. J. KIRSCHNING, and W. MÜNSTERMANN: Stahl u. Eisen, 77 (1957), p. 133
- 33) A. A. SBOROWSKI et al.: Сталб, (1957) 1, p. 24
- 34) A. KOHN and J. ARNOULT: Rev. Met., 203 (1965), p. 311
- 35) 森・松尾・谷沢・山手: 製鉄研究, (1966), p. 255
- 36) K. W. ANDREWS and C. R. GOMER: The Solidification of Metals, ISI Spec. Rep. No 110, p. 363
- 37) A. KOHN: ibid., p. 357
- 38) 満尾・堀籠・北村・宮川・野村: 鉄と鋼, 55 (1969), S 139
- 39) J. R. BLANK and F. B. PICKERING: The Solidification of Metals, ISI Spec. Rep. No 110, p. 370
- 40) 浅野・大橋・塗: 鉄と鋼, 54(1968), p. 643
- 41) A. A. ROMANOV: Fiz-Khim. Teplofiz. Prots. Krist. Stal Slitkov, (1967), p. 133
- 42) 浅野・佐伯: 未発表
- 43) W. M. WOJCIK and R. F. KOWAL: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1867
- 44) W. G. WINEGARD: An introduction to the solidification of Metals, (1965) [The Inst. Metals]
- 45) B. CHALMERS: Principles of Solidification, (1964) [John Wiley & Sons]
- 46) J. H. HOLLOMAN and D. TURNBULL: Progress in Metal Physics, 4 (1953), p. 333
- 47) 桐山: 化学工学, 26(1962), p. 1259
- 48) T. F. BOWER and M. C. FLEMINGS: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 216
- 49) E. PLÖCHINGER and E. STRAUBE: Die Edeltahlerzeugung (1965), p. 730 [Springer Verlag]
- 50) 橋口: 日本金属学会誌, 6(1942), p. 67
- 51) W. A. TILLER, K. A. JACKSON, J. W. RUTTER, and B. CHALMERS: Acta Met., 1 (1953), p. 428
- 52) 茨木・岡本・岸武: 日本金属学会誌, 30(1966), p. 119
- 53) 荻原・高橋: 日本金属学会誌, 30(1966), p. 571
- 54) G. S. COLE: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1568
- 55) D. A. MELFORD: The Solidification of Metals, ISI Spec. Rep. No 110, p. 289 [ISI]
- 56) 荻原・高橋: 日本金属学会誌, 29(1965), p. 637
- 57) 鹿野・中川・福本・荻原・高橋: 鉄と鋼, 52, (1966), p. 113
- 58) 高橋・工藤・荻原: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 826
- 59) W. C. JOHNSTON, G. R. KOLTER, S. OHARA, H. V. ASCHCOM, and W. A. TILLER: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p. 1856
- 60) J. J. FRAWLEY and W. J. CHILDS: Trans. Met. Soc. AIME, 242(1968), p. 256
- 61) K. A. JACKSON, J. D. HUNT, D. R. UHLMANN, and T. P. SEWARD: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 149
- 62) 大野: 鉄と鋼, 55(1969), p. 141
- 63) 大野: 鉄と鋼, 55(1969), p. 475
- 64) A. OHNO: The Solidification of Metals, ISI Spec. Rep. No 110, p. 349 [ISI]
- 65) A. CIBULA: J. Inst. Metals, 76(1949), p. 321
- 66) J. H. S. DICKENSON: J. Iron Steel Inst., 113 (1926), p. 177
- 67) R. T. SOUTHIN: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 220
- 68) 一戸・広瀬・平居・金丸・鈴木: 鉄と鋼, 52, (1966), p. 1541
- 69) 前川・福本: 学振19委第3分科会資料, No 9022 (1969)
- 70) 浅野: 未発表



- 71) H. T. HALL and W. J. JACKSON: The Solidification of Metals, ISI Spec. Rep. No 110 (1958), p. 313
- 72) 福本・宮本: 学振19委凝固現象懇談会資料, No 8935 (1969)
- 73) 鈴木・長岡: 日本金属学会誌, 33(1989), p. 658
- 74) 鈴木・長岡: 学振19委凝固現象懇談会資料, No 8836 (1969)
- 75) T. Z. KATTAMIS, J. C. COUGHLIN, and M. C. FLEMINGS: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 1504
- 76) T. Z. KATTAMIS and M. C. FLEMINGS: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 1523
- 77) 鈴木・鈴木・長岡・岩田: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 1301
- 78) 鈴木・鈴木・長岡・岩田・高橋: 鉄と鋼, 53(1967), p. 1027
- 79) 藤井: 鉄と鋼, 42(1956), p. 293
- 80) 藤井: 鉄と鋼, 42(1956), p. 391
- 81) K. C. McCUTCHEON and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 131(1938), p. 206
- 82) H. J. LANGHAMMER and H. G. GECK: Gießen und Erstarren von Stahl, (1967), p. 33 [VDEh]
- 83) A. HAYS and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 135(1939), p. 85
- 84) A. HULTGREN and C. PHRAGMEN: Trans. AIME, 135(1939), p. 133
- 85) P. M. MACNAIR: J. Iron Steel Inst., 160(1948), p. 151
- 86) H. KOSMIDER, H. NEUHAUS, H. J. KIRSCHNING and W. MÜNSTERMANN: Stahl u. Eisen, 77(1957), p. 133
- 87) P. NILLES: J. Iron Steel Inst., 202 (1964), p. 601
- 88) P. NILLS, F. BECKER, and A. THILL: Stahl u. Eisen, 85 (1965), p. 1025
- 89) J. A. BURTON, R. C. PRIM, and W. P. SLICHTER: J. Chem. Phys., 21(1953), p. 1987
- 90) 松野・岡野: 鉄と鋼, 53(1966), p. 1522
- 91) 榎井・佐藤・大久保・三好: 鉄と鋼, 53(1967), p. 382, p. 385
- 92) 浅野・佐伯・鉄と鋼, 55(1969), p. 1312
- 93) W. A. FISCHER and H. J. FLEISCHER: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 1
- 94) P. NILLES: Rev. Univ. Min., 17 (1961), p. 401
- 95) L. von BOGDANDY: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 275
- 96) K. G. SPEITH and H. vom ENDE: Stahl u. Eisen, 74(1954), p. 509
- 97) 高橋・荻原・市川: 鉄と鋼, 55(1969), S 724
- 98) 石原: 鉄と鋼, 40(1954), p. 403
- 99) E. SCHURMANN, P. HADJISARSO, and O. PETER: Arch. Eisenhüttenw., 35(1964), p. 739
- 100) H. LANGHAMMER, H. G. GECK, A. F. YOUNIS, and H. SCHENK: Stahl u. Eisen, 87 (1967), p. 718
- 101) P. NILLES and R. SCIMAR: Met. Rep. CNRM, (1968) 11, p. 7
- 102) 田島・田坂・伊藤・鈴木・前出: 鉄と鋼, 53(1967), S 241
- 103) 石原: 製鉄研究, 205(1953), p. 226
- 104) 渡辺・浅野・大橋: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1525
- 105) 大久保: 第39回製鋼部会資料, 鋼39-19(1968),
- 106) S. J. SMITH: J. Iron Steel Inst., 173 (1953), p. 16
- 107) 一戸・森田・梶岡・神田: 鉄と鋼, 51(1965), p. 1881
- 108) 丹羽: 鉄と鋼, 53(1967), p. 1425
- 109) J. CHIPMAN and J. F. ELLIOT: Electr. Furn. Steelmaking, 2(1963), p. 99 [Jolm Wiley]
- 110) W. A. FISCHER, H. SPITZER, and M. HISHINUMA: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 365
- 111) 堀籠・斉藤・割沢・伊東: 鉄と鋼, 55(1969), S 81
- 112) 和田・和田: 日本金属学会シンポジウム講演予稿, (1967.10), p. 174
- 113) W. G. PFANN: J. Metals, 4(1952), p. 747
- 114) 高橋・荻原: 日本金属学会誌, 29(1965), p. 1152
- 115) 高橋: 学振19委凝固現象懇談会資料 No 8930 (1969)
- 116) J. W. HALLEY: Basic Open Hearth Steelmaking, (1952), p. 445 [AIME]
- 117) 加藤: セミキルド鋼に関する研究 (学位論文)
- 118) 浅野・大橋: 鉄と鋼, 52(1966), p. 1517
- 119) C. ROQUE, P. MARTIN, Ch. Dubois and P. BASTEIN: Rev. Met., 57 (1960), p. 1091
- 120) 中川・百瀬: 鉄と鋼, 53(1967), p. 1406
- 121) 森永・北川・佐藤・泉: 鉄と鋼, 50(1964), p. 42
- 122) 加藤・松田・徳重: 鉄と鋼, 48(1962), p. 1344
- 123) 浅野・大橋: 鉄と鋼, 52(1966), p. 1519
- 124) 波木・荒木: 鉄と鋼, 49(1963), p. 453
- 125) B. P. BARNESLEY: J. Aust. Inst. Metals, 13(1968), p. 236
- 126) F. BADENHAUER: Stahl u. Eisen, 54 (1934), p. 1073
- 127) C. SYKES, H. H. BURTON, and C. C. GEGG: J. Iron Steel Inst., 156(1947), p. 155
- 128) H. LUDING: Gießerei, 50(1963), p. 589
- 129) P. H. SALMON COX and J. A. CHARLES: J. Iron Steel Inst., 201(1963), p. 863
- 130) J. R. BLANK and W. JOHNSON: Steel Times, 191(1965), p. 110
- 131) 岡部・小川・松野・岡野: 鉄と鋼, 53(1967), S 511
- 132) J. R. BLANK and F. P. PICKERING: The Solidification of Metals, ISI Spec. Rep, No 110 (1968), p. 370
- 133) 大野: 鉄と鋼, 54(1968), p. 401

- 134) A. HULTGREN: J. Iron Steel Inst., 120(1929), p. 69
- 135) 小平: 鉄と鋼, 18(1932), p. 548
- 136) B. M. LARSEN: Trans. Met. Soc. AIME, 162(1945), p. 414
- 137) 蒔田: 鉄と鋼, 13(1927), p. 1001
- 138) C. BENEDICKS: J. Iron Steel Inst., 117(1928), p. 557
- 139) 河合: 鉄と鋼, 42(1956), p. 14
- 140) 小野寺・荒木田: 鉄と鋼, 45(1959), p. 16
- 141) 田代・荒木・芳賀・轟木・大賀: 鉄と鋼, 51(1965), p. 1893
- 142) 広瀬・平居・金丸: 学振19委 No 8111(1966)
- 143) 荻原・高橋: 鉄と鋼, 53(1967), p. 27
- 144) 成田・谷口: 鉄と鋼, 56(1970), p. 212
- 145) I. S. I. HETEROGENITY Committee: J. Iron Steel Inst., 113(1926), p. 39
- 146) 高橋: 学振19委 No 8933(凝固47)(1969)
- 147) H. G. HOWORTH: J. Iron Steel Inst., (1905), p. 301
- 148) B. I. MEDOVAR et al.: Stal in English, (1966) 2, p. 116
- 149) R. MITSCHKE: Carnegie Scholarship Memoirs, 23(1937), p. 79
- 150) N. STANDISH: private communication to Dr. Asano (1969)
- 151) H. HOFF: Stahl u. Eisen, 76(1956), p. 1442
- 152) L. B. KOSTEREV and G. N. OIKS: Izv. Vuz. Cher. Met., (1961)11, p. 45
- 153) 4th report on the heterogeneity of steel ingot, ISI Spec. Rep. No 2 (1932)[ISI]
- 154) 浅野: 第8回非金属介在物部会資料(1968)
- 155) A. AMBRUZ: Hutnicke Listy, 19(1964), p. 10
- 156) D. R. F. WEST: J. Iron Steel Inst., 164(1950), p. 182
- 157) B. GRAY: J. Iron Steel Inst., 182(1956), 366
- 158) P. H. SALMON COX and J. A. CHARLES: J. Iron Steel Inst., 205(1965), p. 493
- 159) 小池・駒塚: 鉄と鋼, 42(1956), p. 1030
- 160) A. SCHÖBERL: Radex Rundschau, (1964)6, p. 341
- 161) 中川・百瀬: 鉄と鋼, 53(1967), p. 345
- 162) 荒木: 学振19委 No 8475(1967)
- 163) 泉田: 鉄と鋼, 52(1966), p. 1834
- 164) 泉田: 鉄と鋼, 53(1967), p. 11
- 165) 満尾・堀籠: 鉄と鋼, 55(1969), S 138
- 166) 岡崎・香月・越川: 鉄と鋼, 55(1969), S 525
- 167) E. V. VERKHOUETS et al.: VOPROSY proizvod. stali, (1960) 7, p. 74
- 168) K. WICK, E. BÜCKEL, and E. E. HOFMANN: Arch. Eisenhüttenw., 38(1967), p. 701
- 169) 太田・飯田・野中・小川・岡野: 鉄と鋼, 44(1968), p. 545
- 170) 成田: 鉄と鋼, 44(1968), p. 876