

.....  
論 文  
.....

## 大型非金属介在物が鋼塊底部自由晶帯に集積する機構 およびその減少法について\*

満尾利晴\*\*・堀籠健男\*\*\*・斎藤昭治\*\*\*\*

野村悦夫\*\*\*\*\*・北村征義\*\*\*\*・河野六郎\*\*\*\*\*

### On the Accumulation Mechanism and the Reducing Process of Large Non-metallic Inclusions in the Bottom Equiaxed Zone of Ingots

*Toshiharu MITSUO, Takeo HORIGOME, Shōji SAITŌ,  
Etsuo NOMURA, Yukiyoshi KITAMURA, and Rckurō KOHNO*

#### Synopsis:

A solidification process of 6-t slab ingots poured at high or low temperature is investigated by means of radio-isotope, temperature measurement, and direct sampling of mushy zone. The accumulation mechanism of large non-metallic inclusions in the bottom equiaxed zone of an ingot is described. The accumulation of large non-metallic inclusions in the bottom part of ingot relates closely with the phenomena occurring in the retained molten steel in the ingot, especially with a rapid development of mushy zone. In the case of ingot poured at low temperature, the growth of mushy zone is rapid owing to the crystallization of crystallites and their falling down to the bottom of ingot, which are remarkable at an early stage of solidification. This rapid growth of mushy zone prevents the floating of suspended inclusions and traps them to accumulate at the bottom part of ingot. The floating of inclusions trapped at the mushy zone of ingot would be difficult because of high apparent viscosity of the mushy zone. And they would grow to macroscopic size during the mushy state and the growth proceeds until completion of solidification. In the case of ingots poured at high temperature, on the other hand, a few crystallites crystallize and fall down at an early stage so that the mushy zone grows slowly. Inclusions would not be trapped but float out because of low viscosity of molten steel. This makes sound ingots. Since the formation of macroscopic inclusions depends on the rate of mushy zone development, macroscopic inclusions are few at columnar zone that is formed without precedence of the mushy stage even at the bottom of ingot, and they are rich at bottom equiaxed zone that is formed with being preceded by the mushy stage.

(Received July 2, 1970)

#### 1. 緒 言

キルド鋼塊の底部自由晶帯、いわゆる沈殿晶部には、場合によつて酸化物系の大型非金属介在物が発生し、品質上の致命的な欠陥のひとつとなつている。このため、この大型介在物の軽減対策の確立と生成機構の究明に對しては、古くから多くの努力がはらわれてきた。

現在までに提出されている生成機構に関するおもなる説としてはつぎのものがある。

a) 溶鋼中に浮遊している酸化物粒子が晶化する鉄結

晶片の核となり、あるいは、沈降する鉄結晶片によつて捕捉され鋼塊底部に沈降堆積する<sup>1)~4)</sup>。

b) 溶鋼中に浮遊している酸化物粒子が、凝固層前面の熱対流により鋼塊底部へ運ばれ堆積する<sup>5)6)</sup>。

\* 昭和44年3月、10月、昭和45年4月本会講演大会にて発表

昭和45年7月2日受付

\*\* 新日本製鉄(株)堺製鉄所 技術部

\*\*\* 新日本製鉄(株)製品技術研究所 工博

\*\*\*\* 新日本製鉄(株)製品技術研究所

\*\*\*\*\* 新日本製鉄(株)広畑製鉄所研究所

c) 酸化物粒子が沈降する結晶片によつて浮上を妨げられて底部に集積する<sup>9)10)</sup>.

d) 凝固時におこる溶鋼の2次脱酸反応により介在物が生成し残存する<sup>9)10)</sup>.

e) 溶鋼中に浮遊している介在物が前進する凝固層前面により内部に排出され集積する<sup>10)</sup>.

筆者らはキルド鋼の大型介在物の生成に関する一連の実験によりつぎの点を明らかにした<sup>11)12)</sup>.

1) 大型介在物の発生と出鋼・注入温度は密接な関係があり、とくに注入温度は重要である。すなわち、低温注入を行なうと100 $\mu$ 以上の大型介在物が多発し、高温注入を行なうとほとんど発生しない。

2) 適切な精錬を行なつた場合の大型介在物の主要な源は注入時の空気酸化生成物と溶損した造塊用耐火物である。

3) 大型介在物の発生位置は、鋼塊底部自由晶帯であり、柱状晶帯には鋼塊底部でも介在物は少ない。すなわち、いわゆる沈殿晶部に多い。

以上の実験結果より、大型介在物が鋼塊底部に集積する機構として、適切な精錬を行なつた場合は、注入時の空気酸化生成物、溶損耐火物を主体とする外来介在物が凝固条件との関係で浮上分離できず鋼塊底部に捕捉されたものと推定された。

本研究はこれらの点を明らかにするために、高温およ

び低温で上注ぎ注入した6t扁平鋼塊の凝固過程を追跡し、大型介在物の鋼塊底部への集積機構を凝固初期の粘稠層との関連で究明した。

さらに、えられた実験結果にもとづいて、大型介在物を減少させるための対策実験を行ない効果をあげることができた。

## 2. 鋼塊凝固過程のラジオアイソトープによる解明

鋼塊の凝固過程を解明する方法のひとつとしてラジオアイソトープ法(RI法)があり、RIにKOSMIDERらは<sup>35</sup>S<sup>13)</sup>、KOHNらは<sup>198</sup>Au、<sup>192</sup>Ir<sup>5)14)</sup>、森らは<sup>198</sup>Au、<sup>140</sup>La<sup>9)</sup>、成田らは<sup>64</sup>Cu、<sup>182</sup>Ta<sup>15)</sup>を用いて実験を行なっている。しかしながら、鋼塊の凝固過程が注入温度によつてどのように影響されるのかRI法により定量的に解明した実験はほとんど見当たらない。筆者らは大型介在物の鋼塊底部への集積機構の解明を目的として鉄の放射性同位元素である<sup>59</sup>Feを用いて実験を行なつた。

### 2.1 実験方法および実験条件

5t エル式塩基性電気炉で溶製した60キロ級高張力鋼(前報と同じくC 0.15, Si 0.30, Mn 1.30, Al 0.02%)を6t扁平鑄型に低温および高温で上注ぎ注入した。注入終了後約70minまで所定時間間隔をおいて5~7回にわたり、RI<sup>59</sup>Feを添加した。<sup>59</sup>Feの添加は

Table 1. Casting conditions.

Heat No	Experimental purpose	Experimental condition	Tapping temperature (°C)	Pouring temperature (°C)	Temperature of stool and mold	Inner dia. of nozzle (mm)	Pouring rate (mm/min)
19	RI addition	Low temperature poured	1 578	1 511	Room temp.	40	554
20	RI addition	Low temperature poured	1 583	1 511	Room temp.	〃	515
21	RI addition	High temperature poured	1 652	1 560	110°C	〃	555
22	Temperature measurement	Low temperature poured	1 584	1 515	Room temp.	〃	497
23	Temperature measurement	High temperature poured	1 655	1 565	120°C	〃	622
24	Sampling of mushy zone	Low temperature poured	1 583	1 500	Room temp.	〃	505
25	Use of heated stool	Low temperature poured	1 570	1 510	Stool 500°C Mold Room temp.	〃	530
26	Agitation of mushy zone	Low temperature poured	1 570	1 508	Room temp.	〃	550

Table 2. Conditions of RI addition.

Heat No	Experimental condition	Addition No (Time is measured from the finish of pouring.)						
		1	2	3	4	5	6	7
19	Low temperature poured	5'25''	20'07''	34'55''	55'02''	70'00''	—	—
20	Low temperature poured	20''	3'35''	5'25''	10'04''	20'04''	—	—
21	High temperature poured	1'14''	2'45''	5'08''	10'05''	20'04''	35'06''	70'06''

Table 3. Quantity of RI used.

Heat No	No 19	No 20	No 21
Quantity of RI	30mCi	27mCi	33mCi

Table 4. Size of ingot.

	Thickness (mm)	Width (mm)	Height (mm)
Top	488	1 055	1 417
Bottom	448	1 035	

放射化した銑鉄粒 (直径 0.6~1.0 mm) 30 g を薄鋼板製のカプセルに入れ、残溶鋼量に応じてカプセル 1~3ヶを、押湯下 20cm、凝固層前面 5cm の位置に浸漬して添加した。なお、銑鉄粒はカプセルとともに添加に先だち約 800°C に予熱した。Table 1~4 に鋼塊の造塊条件、注入終了後の RI の添加時間、RI 使用量および

鋼塊寸法をそれぞれ示す。

なお、Table 1 には本論文で後述する他の実験の造塊条件も一括して示した。

凝固後の鋼塊は、中心軸を含んで長辺方向および短辺方向に縦断し、各縦断面について、X線フィルムによるオートラジオグラフを撮った。また、マクロ腐食による凝固組織の観察を行なった。

2.2 実験結果

2.2.1 凝固組織

Heat No 19 (低温注入) および 21 (高温注入) について 15% 過硫酸アンモン溶液を用いてマクロ腐食を行なった。その長辺面の凝固組織のスケッチを Fig. 1 に示す。

柱状晶の長さおよび大きさは、長辺側、短辺側とも高温注入のほうが低温注入より大きい。また、底部自由晶帯の粒状晶は、低温注入の場合が高温注入に比較してきわめて微細化しているのが特徴的であった。

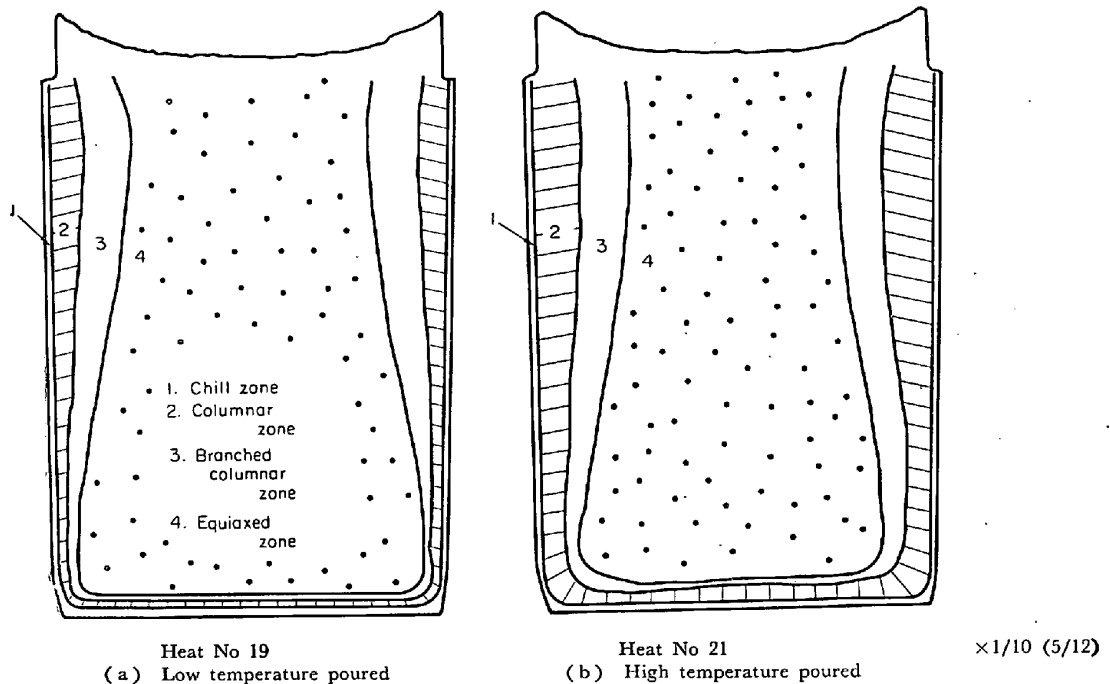


Fig. 1. Sketches of the macro-structure of ingots.

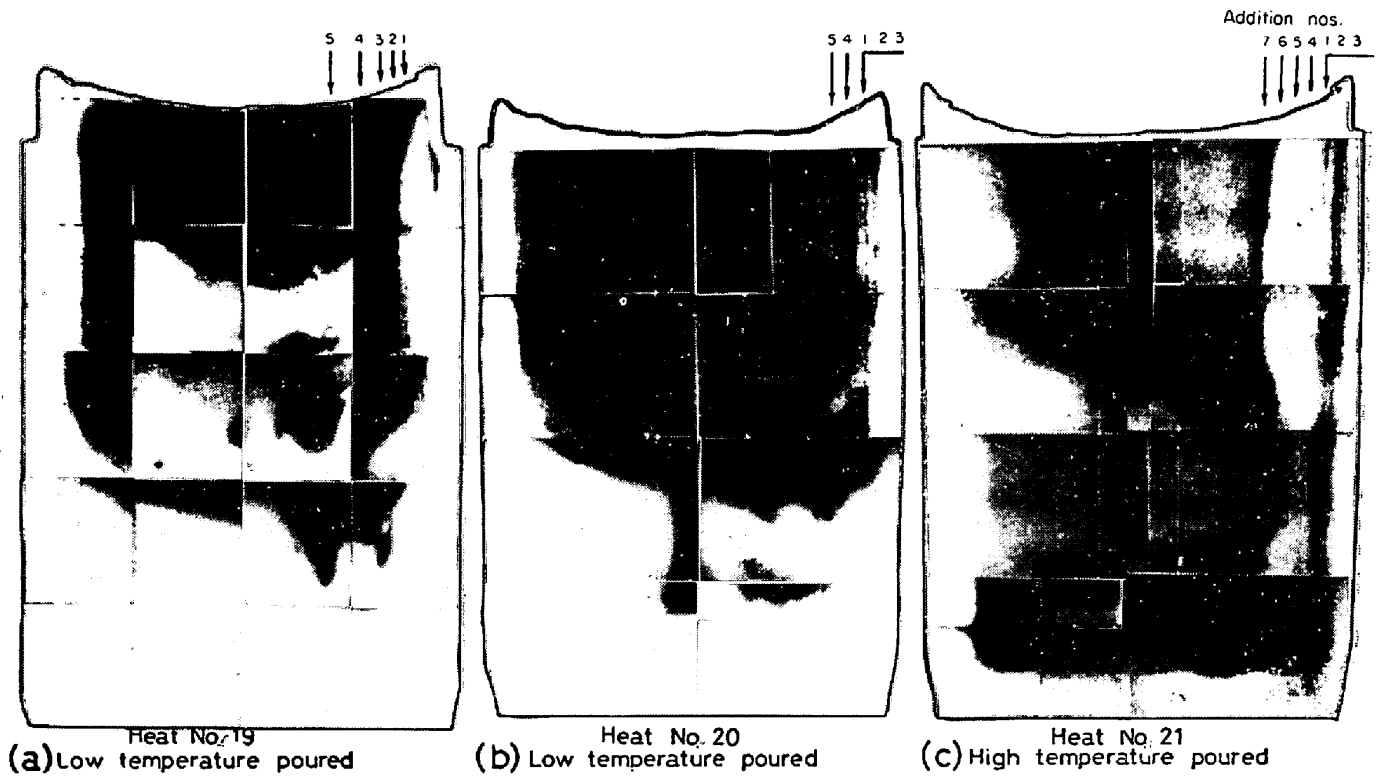


Photo. 1. Autoradiographs of longitudinal section of ingots.

×1/10 (4/7)

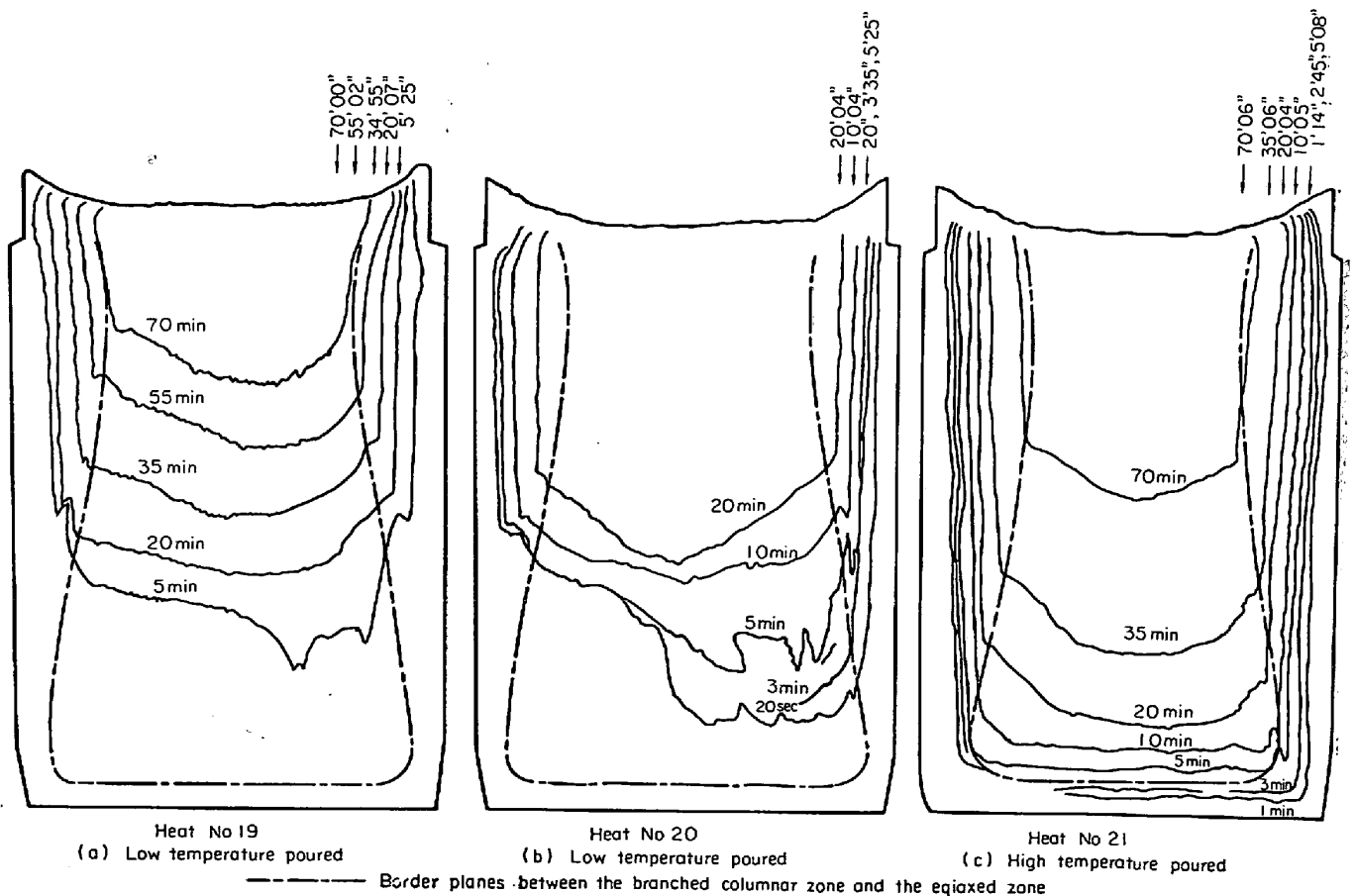


Fig. 2. Sketches of the autoradiograph.

×1/10 (4/7)

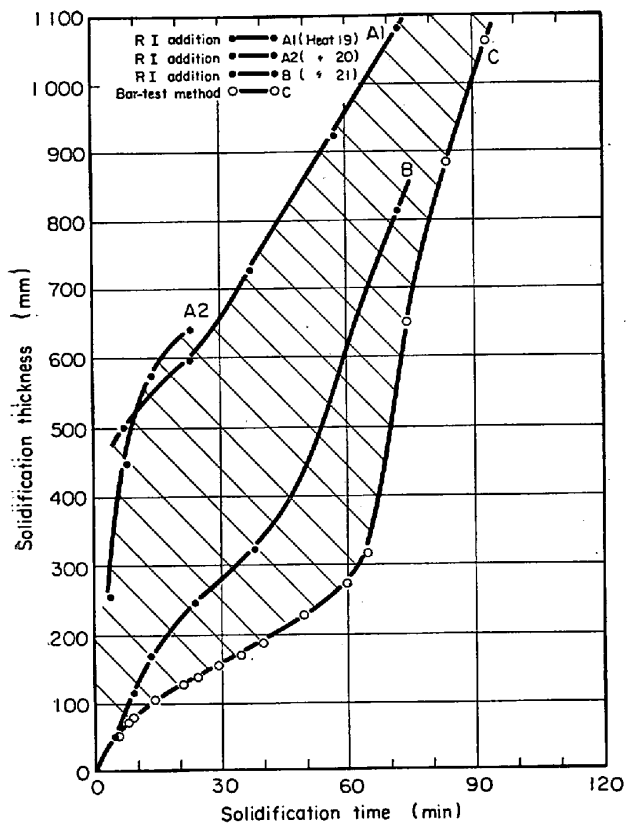


Fig. 3. Solidification thickness of vertical direction along the central axis.

2.2.2 ラジオアイソトープの分布

Heat No 19, 20, 21 鋼塊の長辺面のオートラジオグラフを Photo. 1 に、そのスケッチを Fig. 2 に示す。

これらの結果でまず特徴的なことは、低温注入鋼塊は高温注入に比較して、注入終了後きわめてはやい時期から、RI の分布しない領域が鋼塊底部側に広く存在するということである。すなわち、高温注入の場合は、凝固初期においてRI の分布しない垂直方向の厚さは、横方向の凝固厚さとほとんど同じであるが、低温注入の場合は著しく大きい。鋼塊中心軸におけるこの厚さの時間に対する変化を Fig. 3 に示す。

ここで A<sub>1</sub> (Heat No 19), A<sub>2</sub> (Heat No 20) は低温注入を示し、B (Heat No 21) は高温注入を示す。なおチャージは異なるが同じく低温注入を行ない Bar test法 (直径 13 mm の丸鋼を用いて測定) によりえた鋼塊中心軸における垂直方向凝固厚さの時間に対する変化を同図cにプロットした。この Bar test 法による底部の凝固面は、凝固終了面とみてよいので、この両曲線AC間の斜線をほどこした部分は、完全に凝固は終了していないが湯動きのない領域すなわち、粘稠層 (mushy zone) と判断される。すなわち、低温注入の場合は凝固初期の粘稠層の発達がかわめて著しい。

一方、高温注入の場合はこの粘稠層の発達が非常におそい。

3. 鋼塊凝固過程の測温実験

一般に、鑄型に注入された溶湯は、注入後すみやかに溶湯の過熱が消失するといわれている<sup>16)~19)</sup>。しかしながら前報<sup>11)12)</sup>で述べたように鑄型・定盤温度で 100°C の温度差、注入流温度で 50°C の差を与えて造塊すると、大型介在物の発生の程度が著しく異なる結果をえた。このため、低温・高温注入鋼塊の凝固過程の温度がどのように異なるのか測定した。

3.1 造塊条件および測定方法

両鋼塊の造塊条件を Table I の Heat No 22, 23 に示した。測温はパラジウム 溶融法で検定した Pt-Pt-13 % Rh 熱電対で行ない、保護管は外径 8 mm, 内径 5 mm のアルミナ管にアルミナ粉末を被覆して使用した。短辺側からみた鋼塊内の測温位置を Fig. 4 に示す。なお、鋼塊幅方向の位置はだいたい中心部で行なつた。同図の測定点①と②は頭部側の最終凝固位置に相当し、③は鋼塊厚みの 1/4 に位置する。④と⑤は底部側の大型介在物の多発領域に対応する。

3.2 実験結果

各測温位置の温度推移を Fig. 5 に示す。低温注入の

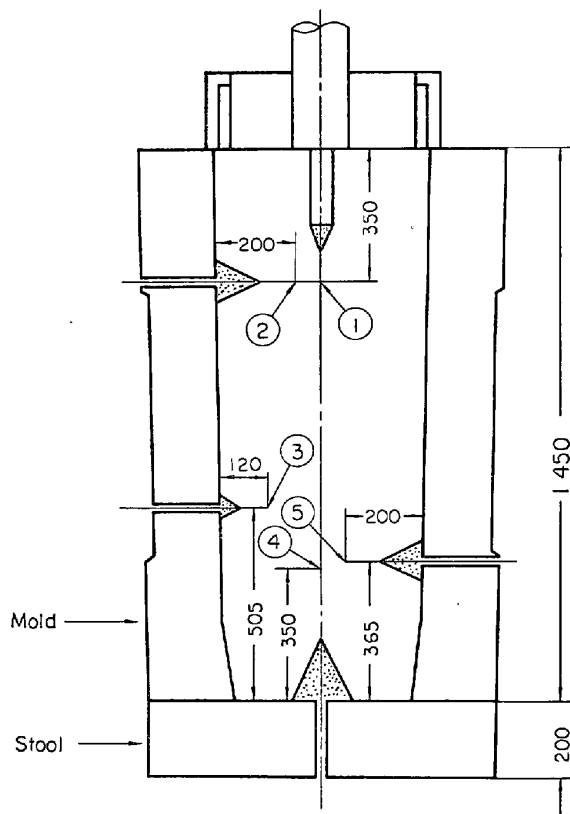


Fig. 4. Temperature-measured points of the ingot.

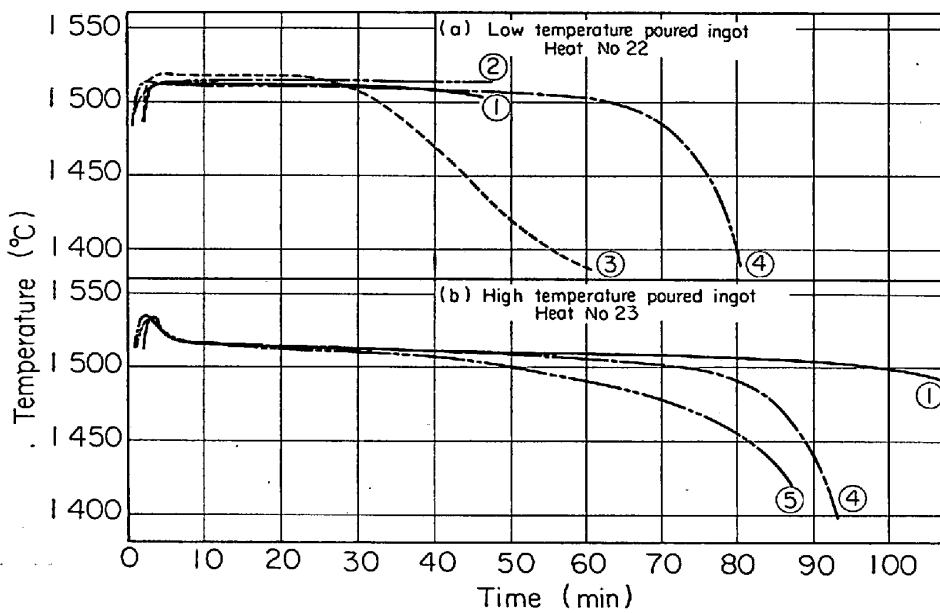


Fig. 5. Results of the temperature measurement during solidification.

場合は同図(a)に示すように、測温位置により多少の差はあるが測温位置との対応がなく、本実験の測定精度を考慮すると注入直後より鋼塊の上下各位置ともほとんど温度差はなく、本溶鋼組成の液相線温度 1520°C<sup>20)</sup>を示すものと解釈される。すなわち、熱分析線上過熱を示さない。一方、高温注入の場合は(b)に示すように、上下各位置とも6~8 min間持続する過熱が明りように認められた。

このように特徴のある凝固初期の段階を経たのちは、低温・高温注入両鋼塊とも頭部側の最終凝固位置①と底部側の大型介在物多発領域④の溶鋼温度は、注入後約40 min間ほとんど同一温度を指示した。したがって、鑄型と定盤によつて急冷される鋼塊の表層部を除き、注入後の鑄型内溶鋼温度はほとんど均一であると考えられる。これらの結果はさきに報告された中川ら<sup>10)</sup>の頭部が低く底部ほど高いという測温結果と異なっている。これは中川らの実験が3 t 砂型鋼塊についての結果であり、また溶鋼組成も本実験よりは高炭素鋼であるためかと思われる。

#### 4. 粘稠層サンプリング実験

前章のR I 実験で述べたように、高温注入の場合はR I が鋼塊底部までよく分布するが、低温注入の場合はR I の分布しない領域が凝固の初期から鋼塊底部側に広く存在した。この領域を筆者らは粘稠層と称してきたが、このような粘稠層の存在はすでに森<sup>9)</sup>、KOH<sup>14)</sup>、WEH-ENKEL<sup>21)</sup>らによつても指摘されている。この粘稠層は後述する凝固層前面の熱対流は侵入できないが、Bar test

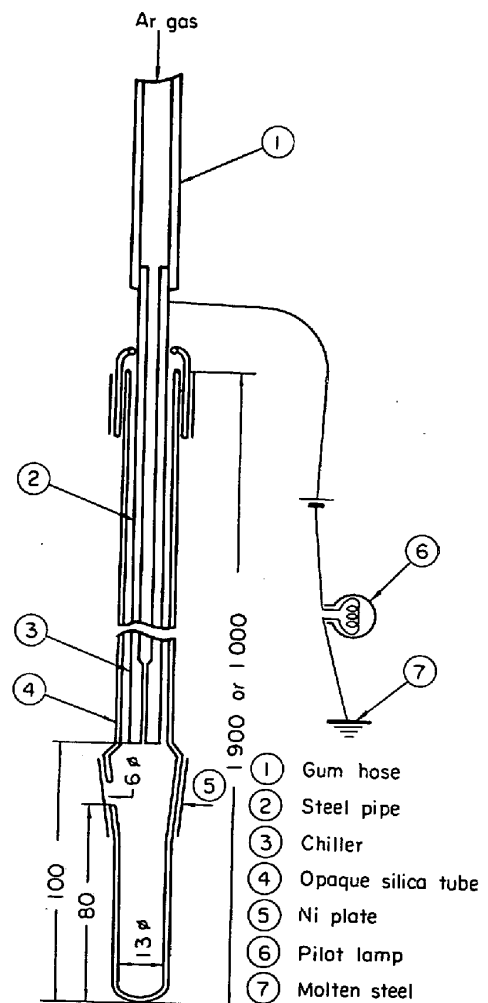


Fig. 6. Sampler.

法の丸鋼は貫通することから粘性の大きい領域ではないかと推察された。

本実験は粘稠層の溶鋼を直接サンプリングすることによつて、粘稠層そのものの解明を行なうとともに、粘稠層における介在物の挙動を究明した。

4.1 造塊条件および実験方法

5t 電気炉で溶製した 60 キロ級高張力鋼を Table 1 の Heat No 24 に示す造塊条件で上注ぎ注入した。この条件は前報<sup>11)12)</sup>同様鋼板に圧延した場合超音波欠陥が多発する条件である。溶鋼組成は前報<sup>11)12)</sup>と同様であるがスクラップの関係で Ni が 0.34% と若干高くなつている。鋼塊は注入直後より、所定位置および所定期間に試料採取を行なつた。Fig. 6 に試料採取に使用したサンプラーを示す。サンプラーは一端を封じた内径 13 mm φ の不透明石英管でできており、先端から 8cm の位置に直径 6 mm φ の試料侵入孔をもうけた。この孔は厚さ 0.2~0.4 mm の純 Ni 板でキャップされており、この Ni は粘稠層解明のための重要なトレーサーとなつ

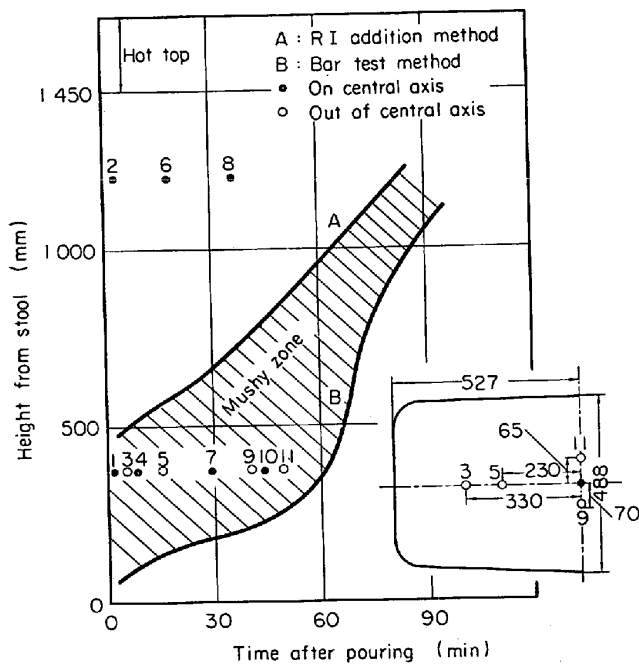


Fig. 7. Time and positions of sampling.

た。また、サンプラーは使用に先だち予熱を行なうとともに、サンプラー内の空気は試料採取直前までアルゴンガスで置換して、採取溶鋼がサンプラー内の空気によつて酸化されることを防止した。なお、本サンプラーは試料が侵入するとランプが点燈するようになっていて、試料採取の時期と位置を正確に読みとることができる。このようにして行なつた試料採取の時間と位置を第 2 章で示した粘稠層の発達の間と関連づけて Fig. 7 に示す。試料採取は押湯下 25cm の位置を 3 回、定盤上 35cm を 8 回計 11 回実施した。前者は 3 回とも粘稠層の上部を

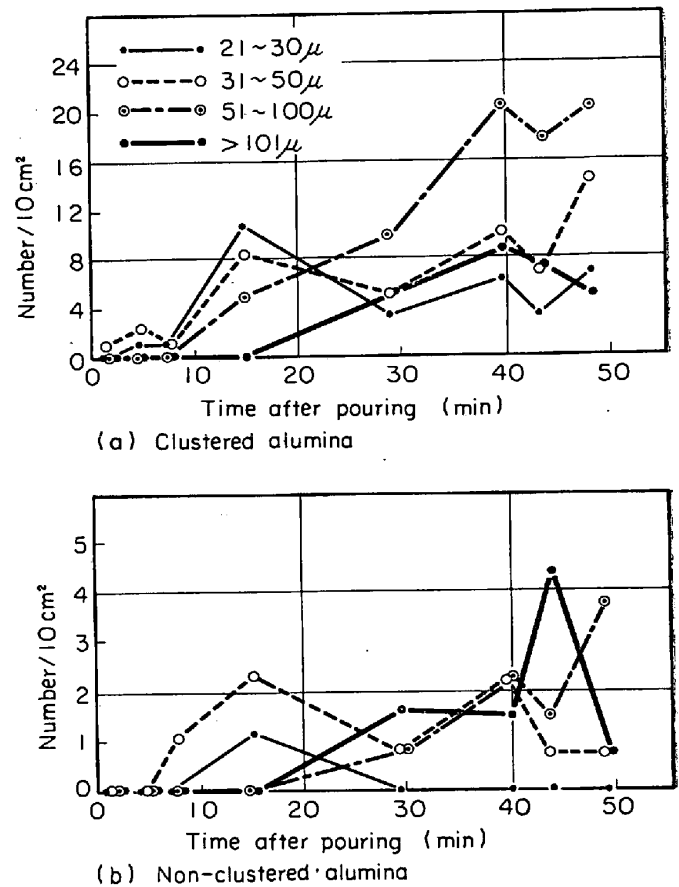


Fig. 8. Time dependent behavior of inclusions in mushy zone.

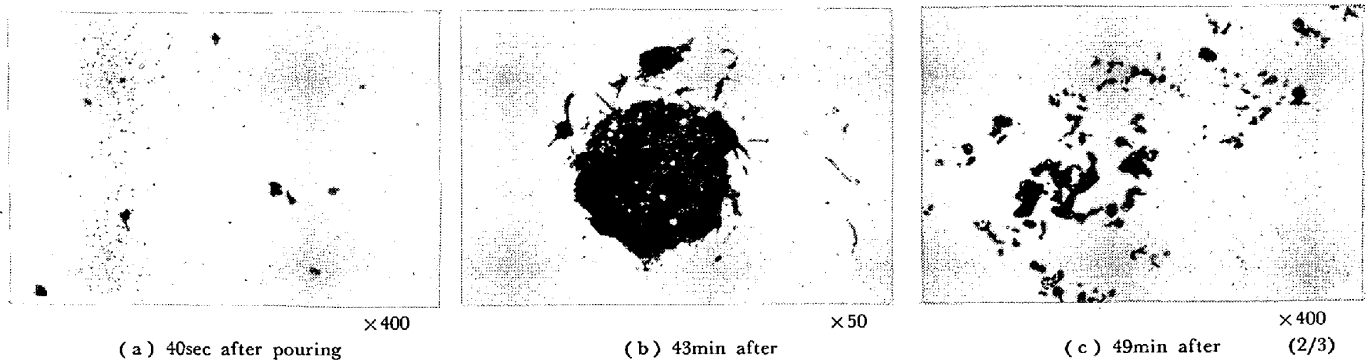


Photo. 2. Non-metallic inclusions in samples.

採取しているが、後者は第2回目以降は粘稠層領域となつている。また、試料採取番号1, 2, 4, 6, 7, 8, 10は鋼塊中心軸上の位置を3, 5, 9, 11は中心軸からずらした位置を採取した。

#### 4.2 実験結果

##### 4.2.1 粘稠層における介在物の経時変化

採取した試料は中心軸を含む面で縦断して、縦断面全面約  $13\text{cm}^2$  を検鏡した。鋼塊底部から採取した試料中の介在物を Photo. 2 に、経時変化を Fig. 8 に示す。同図で群落介在物の場合の粒度はその拡がりの程度を示している。

注入終了後 40 sec では Photo. 2 (a) に示すような小型の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系介在物で  $20\mu$  以上のものは全くみられない。しかし、10 min 以降になると  $20\mu$  以上の介在物が増加し、さらに時間が経過すると 6 t 切断鋼塊でみられたと同様な (b) に示す  $100\mu$  以上の大型  $\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物が見いだされた。また、同様に 10 min 以降になると c に示すような群落  $\text{Al}_2\text{O}_3$  も増加してくる。

このように粘稠層においては、時間の経過とともに介在物は大型化し、また群落  $\text{Al}_2\text{O}_3$  も増加してくることが特徴的であった。

一方、鋼塊の頭部から採取した試料では、介在物の変化はほとんどなく、その数も少なく大型介在物は全く見いだされなかつた。

##### 4.2.2 粘稠層について

介在物検鏡後の試料はマーブル氏液で腐食し、マクロ組織を観察した。その結果を Photo. 3 に示す。

Photo. 3 (a) は鋼塊底部から注入終了直後採取した試料で、デンドライトがよく伸びており粒状晶はほとんどみられない。一方、時間が経過して粘稠状態になると Photo. 3 (b) に示すような花びら状の粒状晶が多く観察された。これら両組織について EPMA による Mn および Ni のマイクロ偏析を調査した。(測定条件: 加速電圧 25 kV, ビーム電流  $0.015\mu\text{A}$ ) また比較のための試料として、凝固後の本鋼塊を切断し、底部の試料採取対応位置からも採取して調査した。なお、鋼塊の場合は Ni 濃度が低いのでマーブル氏液では凝固組織を明りように出現させることができないのでオーバーホッフ氏液で腐食した。凝固後の鋼塊の Mn, Ni のマイクロ偏析は Photo. 4 (a) に示すようにほとんどなくほぼ均一である。一方、注入終了直後採取したデンドライトがよく伸びた試料は Photo. 4 (b) に示すように、樹間で若干濃化が起こっている。そして Mn の濃度は鋼塊の値とほとんど同じであるが Ni は明らかに高くなっている。これは サンプラー内に侵入した溶鋼が、侵入時に完全

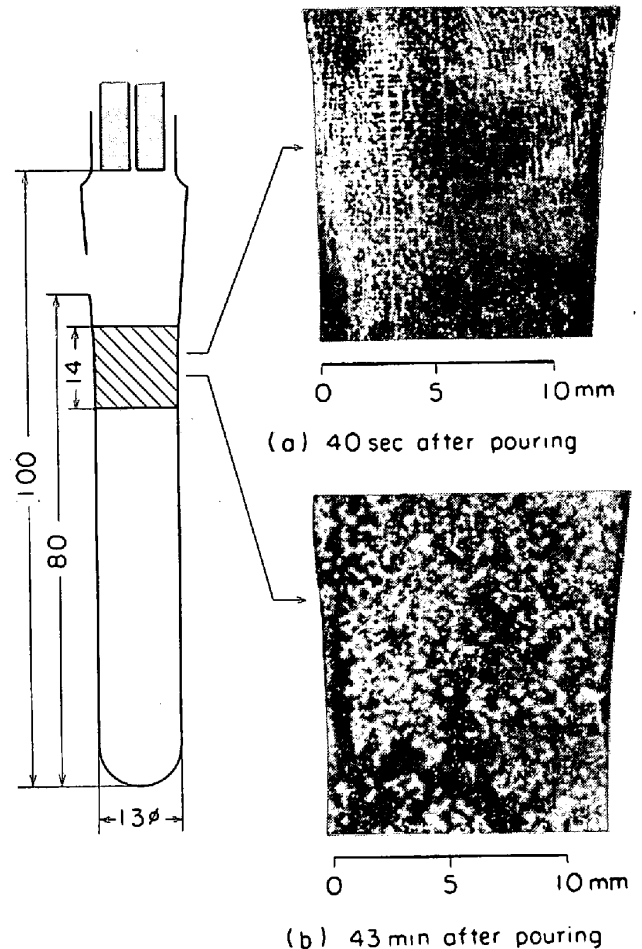


Photo. 3. Macrostructure of samples.

に溶融状態であつたために、溶融したキャップの Ni と均一に混合して高い Ni 濃度を示したものと思われる。これに対し粘稠状態になつて粒状晶がみられた試料は Photo. 4 (c) に示すように、Mn は粒内外で変化がなく鋼塊の値とほとんど同様である (本顕微鏡写真で黒い部分が粒状晶でマクロ組織の場合には白く表現される)。ところが Ni に関しては、粒状晶の部分では低く鋼塊の濃度と同様であるが、粒状晶の部分のビーム・スキャンニングが終わるとフルケール 100 c/sec ではチャートがふり切り 200 c/sec に感度を下げてスキャンニングした。つまり粒状晶以外の部分は Ni の濃度が鋼塊より高い。以上の結果はキャップの Ni 板が溶融して粘稠層の試料が侵入した際、粘稠層の溶鋼中にすでに固相として析出していたもの、すなわち粒状晶が、サンプラー内に流れ込んだために Ni と混合することなく、Ni が鋼塊と同様の低濃度を示したものと思われる。

以上の結果より、粘稠層とは単に RI が分布しえないような粘性の高い溶融層というだけではなく、すでに固体鉄の析出片を含んだ固液共存層であることが明らかになった。



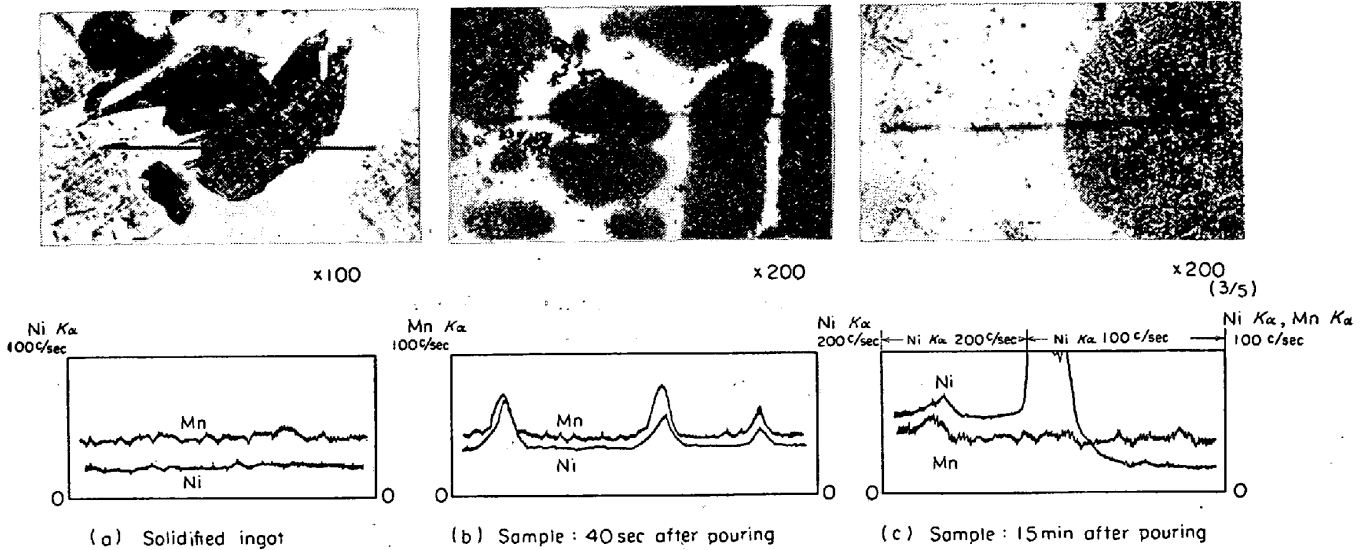


Photo. 4. Microstructure and EPMA line scanning.

### 5. 大型介在物が鋼塊底部自由晶帯に集積する機構についての考察

一般にキルド鋼の大型介在物は、底部自由晶帯、いわゆる沈殿晶部に多く発生するといわれているが<sup>23)22)</sup>、その集積の機構は多くの要因がからみあつてきわめて複雑であり、前述したようないくつかの説が提出されている。そこで、これら諸説の考え方を基本にして底部自由晶帯に集積する機構を整理するとつぎのようになる。

- i) 溶鋼中ですでに異相として析出している酸化物系介在物が鋳型内残溶鋼中で起きる諸現象、たとえば鉄結晶片の沈降や溶鋼の熱対流などとの関連で底部自由晶帯に集積する。
- ii) 介在物が凝固時に生成すると考え、柱状晶形成時には介在物の析出が起こらず、脱酸素と溶解酸素は凝固前面に濃化していつて自由晶帯域で析出する。
- iii) 溶鋼中ですでに存在している介在物が、柱状晶形成時には、凝固層前面において残溶鋼のほうに排出され自由晶帯に集積する。

以下これらについて考察する。

#### 5.1 凝固時の介在物の析出について

非定常状態における凝固界面の溶質の濃化に関して SMITH ら<sup>23)</sup>の initial transient の次式がある。

$$\phi = \frac{C}{C_0} = \frac{1}{2k} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{R \cdot x}{D}} \right) + (2k - 1) \exp \left( -k \cdot g \cdot \frac{R \cdot x}{D} \right) \operatorname{erfc} \left[ \frac{2k - 1}{2} \sqrt{\frac{R \cdot x}{D}} \right] \right\} \quad (1)$$

ここで、 $\phi$  : 凝固界面の溶質濃化度、 $C$  : 凝固界面の溶質濃度、 $C_0$  : 溶質の初期濃度、 $k$  : 溶質の平衡分配係

数、 $R$  : 凝固速度、 $x$  : 距離、 $D$  : 溶質の溶鉄中における拡散係数、 $g$  :  $1 - k$

すなわち、溶鉄中の脱酸素および酸素は(1)式にしたがい、凝固の進行とともに凝固界面に濃化する。そしてこれらの実溶解度積が核生成の臨界過飽和度に到達すると介在物の核が析出する。また核が生成したあとミクロンオーダーまでの介在物の成長は非常にはやいとされている<sup>24)</sup>。

凝固過程の濃化によつて  $Me_nO_m$  なる酸化物が析出する時の過飽和度は、脱酸素および酸素の濃化を考慮して(2)、(3)式で表わすことができる。

$$\alpha_{crit} = \alpha_0 \left( \frac{[Me]}{[Me]_0} \right)^n \cdot \left( \frac{[O]}{[O]_0} \right)^m = \alpha_0 \phi_{Me}^n \cdot \phi_O^m \quad (2)$$

$$\alpha_0 = K_{Ta} / K_T \quad (3)$$

ここで、 $\alpha_{crit}$  : 核生成の臨界過飽和度、 $\alpha_0$  : 初期の過飽和度、 $K_{Ta}$  : 初期の実溶解度積、 $K_T$  : 平衡溶解度積、 $[Me]$  : 脱酸素濃度、 $[Me]_0$  : 脱酸素初期濃度、 $[O]$  : 酸素濃度、 $[O]_0$  : 酸素初期濃度

DUCKWITZ ら<sup>25)</sup>は凝固速度および凝固した鋼中の介在物間の距離を測定し、(1)~(3)式から  $ZrO_2$  の核生成の臨界過飽和度を見積つている。

いまこれらの関係をつかい、本溶鋼組成の場合どの程度凝固が進行すれば、核生成の臨界過飽和度に達して介在物が析出するか計算する。ただし、ここで Al キルドの場合の析出介在物は  $Al_2O_3$ 、Si キルドは  $SiO_2$  とした。計算に用いた溶鋼組成を Table 5 に示す。

酸素分析値は、5 t 電気炉出鋼直後の取鍋内溶鋼をポンプ法でサンプリングした結果、Alキルドの場合 0.005~0.006%、Siキルドの場合 0.006~0.008% を得たの

Table 5. Chemical composition of molten steel (%).

Grade of steel	Elements				
	C	Si	Mn	sol. Al	O
Al killed steel	0.15	0.30	1.30	0.02	0.0055
Si killed steel	0.15	0.30	1.30	—	0.0070

Table 6. Calculated value of parameter,  $R \cdot x/D$ .

Grade of steel	Kind of inclusion	$a_{Me}^{28)}$	$a_O^{28)}$	$\frac{K_T a}{(a_{Me}^{28}) \cdot a_O^{28)}$	$\frac{K_T}{(1540^\circ C)^{29)}$	$\alpha_0$	$\alpha_{crit}$	$\phi_{[Me]}$	$\phi_{[O]}$	$R \cdot x/D$
Al killed steel	$Al_2O_3$	0.02	0.0046	$3.90 \times 10^{-11}$	$6.76 \times 10^{-16}$	$5.76 \times 10^4$	$1 \times 10^7$ <sup>26)</sup> $1 \times 10^9$ <sup>12)</sup>	1.08 1.09	5.26 24.3	3.67 31.9
Si killed steel	$SiO_2$	0.41	0.0061	$1.53 \times 10^{-5}$	$6.55 \times 10^{-6}$	2.33	$1 \times 10^2$ <sup>26)</sup> $1 \times 10^8$ <sup>12)</sup>	1.19 1.20	6.47 20.4	5.03 24.6

でその平均値を用いた。また計算は低温出鋼した場合の取鍋内溶鋼の平均温度  $1540^\circ C$  において行なつた。以上の計算法によると、脱酸元素に対して過飽和に酸素を含んだ  $1540^\circ C$  の溶鋼が、その温度を保つて鑄型に注入された場合、介在物が凝固時にいかなる析出挙動をするかということを知る事が可能である。

計算はまず Table 5 の組成から、Al, Si, O の活量  $a_{Al}$ ,  $a_{Si}$ ,  $a_O$  を求め、(3) 式により  $\alpha_0$  を求めた。 $\alpha_{crit}$  は前報<sup>12)</sup>で計算した値および HOPP<sup>26)</sup>の値を用い、(2) 式の  $\alpha_{crit}$  を満足するパラメーター  $R \cdot x/D$  の値を(1), (2) 両式を連立させて解いた。その結果を Table 6 に示す。ここで平衡分配係数の値として  $k_{Si} = 0.83$ <sup>27)</sup>,  $k_{Al} = 0.92$ <sup>27)</sup>,  $k_O = 0.02$ <sup>27)</sup>を用いた。

これからわかるように、計算によつて求められたパラメーター  $R \cdot x/D$  の領域では、 $\phi_{[Me]}$  はすでにほとんど一定値になり、核生成に関しては  $\phi_{[O]}$  が支配的であることがわかる。このため酸素の拡散係数  $D_0 = 2.3 \times 10^{-5}$ <sup>30)</sup>, および  $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ <sup>31)</sup>の場合について凝固速度と介在物の析出する距離との関係を求めた。結果を Fig. 9 に示す。

これからわかるように Al キルド, Si キルド両鋼とも凝固速度がおそくなるほど、また臨界過飽和度および酸素の拡散係数を大きく見積るほど、介在物の析出する間隔は大きくなる。

しかしながら本鋼塊の柱状晶形成時に、凝固速度がもつともおそくなると判断される最長柱状晶の先端部でも凝固速度は約  $0.003 \text{ cm/sec}$  であり (RI 添加実験で得た低温注入の場合の凝固式  $D = 0.34\sqrt{t} - 0.5$ ,  $D$ : 凝固厚さ cm,  $t$ : 時間 sec より凝固速度  $R = 0.34^2/2(D + 0.5)$ ) と表わすことができるので、低温注入鋼塊の最長

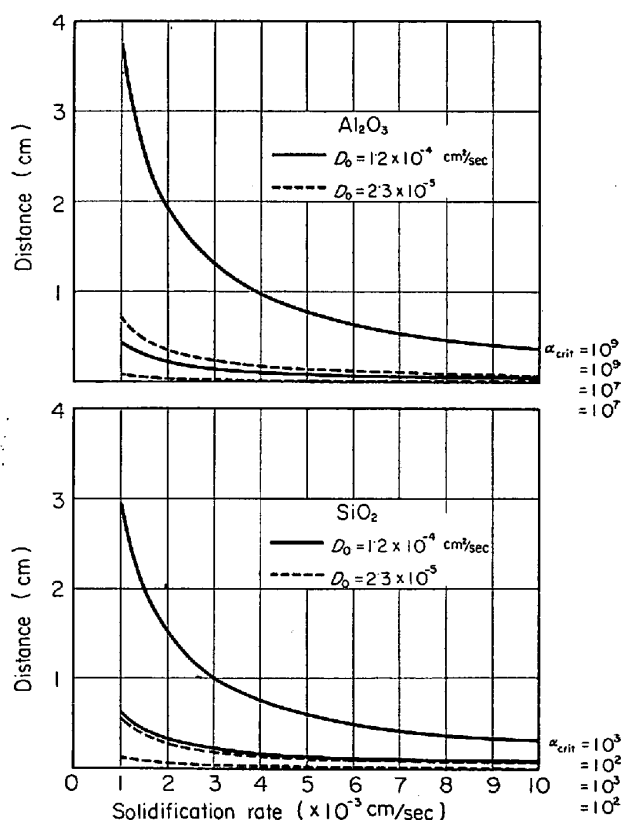


Fig. 9. Relation between nucleation distance and solidification rate.

の柱状晶長さ  $D = 21 \text{ cm}$  を代入して計算した), 大きいほうの過飽和度を考慮しても、凝固が  $1 \text{ cm}$  進めば介在物は析出することになる。さらに(1)式は、凝固速度を一定として解いた場合の解であるので、Fig. 9 に示している析出間隔は凝固が初期より横軸で示す値で等速凝固した場合の結果を示している。実際は初期ほど凝固速度ははやいわけであるので凝固前面における濃化は進んで

きており、ここで示される値よりは短い凝固距離で介在物の析出が起こることになる。

このように考えていくと、柱状晶帯域で介在物の析出がなく、脱酸素と酸素は凝固界面に濃化して自由晶領域で介在物が析出生成するとする2次脱酸説は理解しにくい。

### 5.2 凝固前面における介在物の排出について

溶鋼中に存在している介在物に凝固面が近づくと、介在物-凝固面、介在物-溶鋼、溶鋼-凝固面間界面エネルギーの相互関係によつて介在物に斥力が働く。この問題について定量的に解明した研究は少ないが UHLMAN ら<sup>32)</sup>はモデル実験を行なつており、森ら<sup>33)</sup>は本誌に紹介している。すなわち UHLMAN らは粒子を分散させた液を2枚のスライドガラスの間に保持し、種々の凝固速度における粒子と固液界面の相互作用を顕微鏡で観察した。その結果によると粒子は臨界凝固速度  $V_c$  以下でははじき出され、 $V_c$  以上では捕捉されるとしている。この  $V_c$  は  $15\mu$  以下の粒径の場合には粒径に無関係であるが、それより粒径が大きくなると小さくなつていく。そして粒径が  $1\sim 100\mu$  の場合の  $V_c$  の測定値として  $2\times 10^{-3}\sim 1\times 10^{-1}\text{cm/min}$  を得ている。この値が鋼の場合でも同じ程度の値をもつものとするれば、前述したように低温注入鋼塊の最もおそい凝固速度で  $0.2\text{cm/min}$  であり、介在物はすべて凝固層に捕捉されることになる。すなわち介在物が柱状晶形成時に凝固層前面において排出され自由晶帯に集積することは起こりにくいものと思われる。

以上述べたように溶質の濃化にもとづく介在物の生成や介在物の排出だけでは、集積機構を説明することは困難で、残溶鋼中で起こる諸現象との関連において考える必要がある。

### 5.3 粘稠層の発達と介在物の集積について

筆者らは鑄型内溶鋼に温度差を与えることによつて、大型介在物の発生に関して顕著な効果を得ることができたので、これを基本にして以下に考察をすすめる。

すなわち前報<sup>11)12)</sup>で述べたように、

1) いかに取鍋中で清浄な溶鋼が得られていても、大気中で低温注入を行なうと大型介在物が大幅に発生し、一方、高温注入を行なうとほとんど発生しない。

2) 低温注入を行なつても、注入時の空気酸化がなくまた造塊用耐火物の溶損がなければ、大型介在物はほとんど発生しない。

つまり、溶鋼の凝固という造塊作業の最終過程により近い時期に大型介在物の源を生成させることが問題であり、さらに注入温度が低いという条件がこれと交絡すると致命的である。では、高温注入と低温注入で、鑄型中

の溶鋼の凝固過程はどのように異なつているのであろうか。

前述した R I の実験結果は、低温注入の場合は、凝固初期の粘稠層の発達が一層著しいということを示している。さらににサンプリング実験により、粘稠層の溶鋼はすでに固体鉄の析出片を含んでいることが明らかになつた。このことから判断すると、本低温注入実験の場合は溶鋼温度が低いので、注入流中で<sup>34)</sup>また冷鑄型・冷定盤によるチリングにより多量の鉄結晶片が晶出する<sup>16)35)</sup>ものと思われる。さらに鑄型内では、注入流の慣性力にもとづく溶鋼の流動や熱対流により、凝固層先端のデンドライトの分断・破砕が起こり多量に結晶片が生成する<sup>36)~38)</sup>ものと推察される。そして測温結果が示すように、低温注入の鑄型内溶鋼は上下各位置ともほとんど温度差はなく、過熱は認められない。このため生成した鉄結晶片は再溶解して消失することはない<sup>36)37)39)</sup>。

ここで、生成した鉄結晶片についてであるが、KOHN は  $^{192}\text{Ir}$  を用いたキルド鋼の実験により、凝固前面でできた鉄結晶片が下降して、鋼塊底部に集積し半溶融状態の金属の堆積となり、その形は漏斗状を呈するとしている<sup>14)</sup>。また、森らも  $^{198}\text{Au}$ ,  $^{140}\text{La}$  によるキルド鋼の実験で凝固前面に自由晶片の沈降にともなう下降流および熱対流があり、さらに、等軸晶が底部凝固面上の残溶鋼に懸濁して粘稠な層ができることを述べている<sup>9)</sup>。このほか、キルド鋼塊底部に半溶融状態の金属が多量に存在することを述べたものとして WEHENKEL<sup>21)</sup> の報告があり、また、結晶片の沈降・堆積に関しては大野の塩化アンモニウム水溶液を用いたモデル実験がある<sup>40)</sup>。

筆者らはまた粘稠層のサンプリング実験により、以上の諸家が述べた半溶融層すなわち固液共存層の存在を明らかにした。

これらの諸結果より本低温注入実験の場合の粘稠層の形成を考えると、注入が終了し、注入流の慣性力にもとづく強力な湯動きがおさまると、前述した鉄結晶片は鋼塊底部に急速に沈降・堆積し、また冷定盤の冷却により結晶片が晶出し急速に粘稠層を形成したものと思われる。

また、以上の急速な鉄結晶片の沈降・堆積をうらづける結果として、前報<sup>12)</sup>Heat No 15 低温注入鋼塊の凝固組織で底部から成長している柱状晶の長さが短いことをあげることができる。すなわちその長さは肥大晶の部分を含めて約  $5\text{cm}$  であり、凝固式によりここまで凝固するのに要した時間を計算すると  $4\text{min}$  足らずとなる。本鋼塊の全注入時間は  $3\text{min } 54\text{sec}$  であるので、注入が終了するとはやくも鋼塊底部側は自由晶領域の凝固が始まることを意味している。

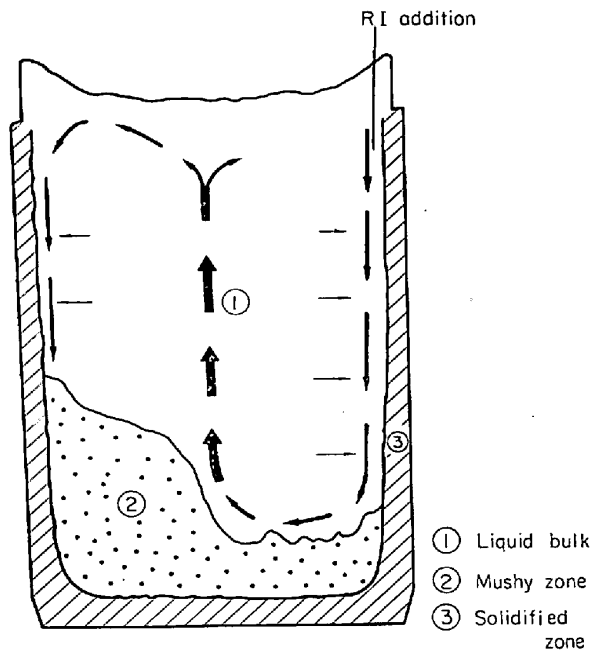


Fig. 10. Schematic representation of movement of radio-isotope.

さらに、低温注入の場合の凝固初期の粘稠層の発達が著しい事実として、Fig. 2(a)(b)に示すように注入終了後 10 min までの R I の分布が左右非対称であることもあげることができる。すなわち、キルド鋼は凝固にさいし、凝固層前面は下降流、鋼塊軸心部は上昇流が存在すると考えられている。本実験の場合、R I が長辺面・左側下部へ到達するためには、Fig. 10 に模式的に示すように、まず右側の凝固前面を下降し、つぎに軸心部を上昇し、長辺面・左側上部に達することになる。この凝固層前面の下降流は、後述の計算のように、比較的はやい速度を示し、また、その流動している領域（境界層の厚さ）も 1 cm 程度と薄い。一方、軸心部の上昇流の存在する領域は下降流のそれに比較し広く、この結果、上昇速度はおそいものと考えられる。このため、添加した R I が左側上部に到達するためには、時間を要する。すなわち左側上部の凝固厚さより計算される R I のその位置までの到達時間は、添加時刻より数分おくらせている。ここで、凝固初期の粘稠層の発達はきわめて著しいので、長辺面・右側底部に達した R I が左側底部に到達するまでに、R I を含んでいない結晶片の晶出・沈降堆積が起こり、左右非対称のオートラジオグラフを示したものと思われる。

以上のような凝固初期の著しい結晶片の沈降・堆積により、溶鋼中を浮上あるいは溶鋼中に懸濁していた介在物は浮上を妨げられ、また捕捉・引き下げられて、鋼塊底部に集積するものと思われる。

一方、時間の経過とともにバルクの浮遊介在物は浮上して少なくなり、また、沈降結晶片の量も Fig. 3 の粘稠層の発達から推察されるように凝固初期に比較すると減じてくるので、捕捉・引き下げられる介在物量は少なくなる。その結果、低温注入の場合でも、鋼塊頭部にいくにしたがつて酸化物系大型介在物は発生しなくなるものと思われる。

興味ある現象として Fig. 2 のオートラジオグラフのスケッチで、各添加時期の R I 分布の隅角部の軌跡は柱状肥大晶部と自由晶部との境界（同図の鎖線）とほぼ一致している。このことは、自由晶帯は粘稠層を經由して形成されるということであり、また、側面から柱状晶が成長している期間は、その凝固前面にはつねに後述する熱対流が存在することも意味する。この凝固の進行を模式的に示したのが Fig. 11 である。

すなわち、注入終了後 20 min では、凝固後の鋼塊で柱状晶帯に位置する a 点および自由晶帯に位置する b 点ともに Fig. 11(1)に示すように熔融領域である。しかし凝固が進むにしたがつて a 点は、粘稠領域となる以前に水平方向の凝固が進行してくるので同図の(2)に示すように柱状晶として凝固し、凝固するまでその位置には熱対流が到達する。一方、b 点では水平方向の凝固が進行してくる以前に、結晶片の晶出・堆積がおこるので熱対流は到達しなくなり粘稠状態となる。そして凝固が終了した時点では自由晶帯に位置する。

このように考えていけば、柱状晶帯には鋼塊底部側でも大型介在物が少ない理由としてつぎのように考察される。すなわち、大型介在物の発生は前述したように凝固初期の粘稠層の発達にその原因を求めるべきであるので、粘稠層を經由しないで形成される柱状晶帯域には当然大型介在物は少なく、粘稠層を經由する底部自由晶帯には多く発生するものである。

ここで鋼塊底部の粘稠層に捕捉された介在物は、この部分の粘性が大きいため浮上が困難で<sup>9)</sup>、さらに第 4 章で述べたように完全凝固までの固液共存の時期に大型化していく。この粘稠層は固体鉄の結晶片がすでに懸濁した固液共存層であるが、その後の凝固は熱の抽出に支配されるので、固液共存状態に長時間保たれることになる。このため結晶片の成長速度いわゆるミクロ的な凝固速度は非常におそく、このような状態での介在物の排出や溶質の濃化は前節で述べた結果とは異なつた挙動を示すものと思われる。

この固液共存層での介在物の大型化の機構に関しては 2, 3 の報告<sup>10)41)~44)</sup>があるが、今後の大きな研究課題であると考えられる。

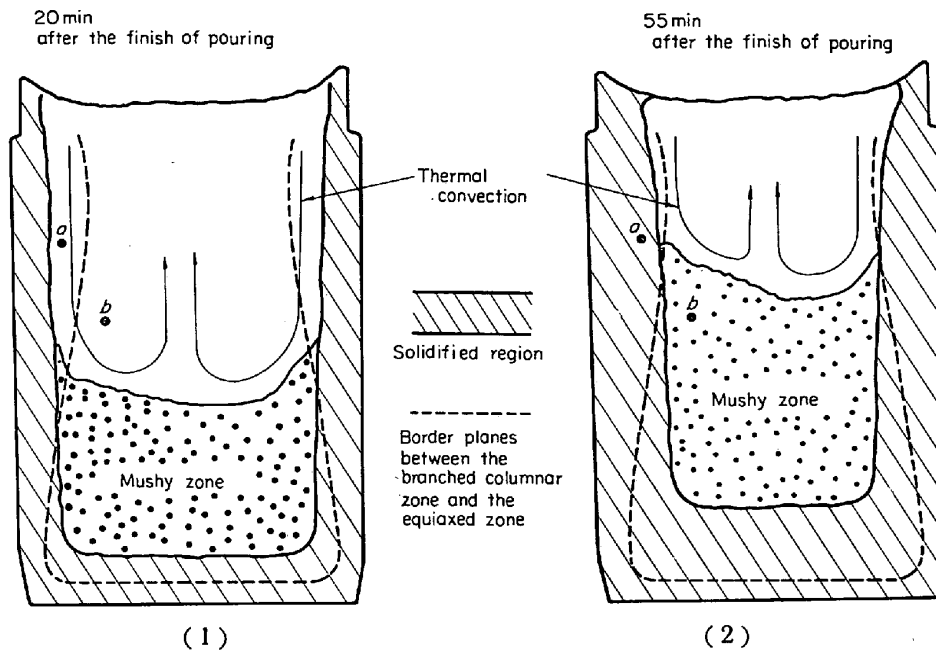


Fig. 11. A solidification process.

一方、高温注入の場合は、鑄型内溶鋼は上下各位置とも約 6~8 min 持続する過熱が明りように認められ、注入時のチリングによつて生成した鉄結晶片は溶鋼温度が高いので再溶解消失する<sup>36)37)39)</sup>。この結果、凝固初期における結晶片の析出・堆積が少なく、すなわち粘稠層の生成がおそく、また溶鋼の粘性も適正であるので介在物は捕捉されず浮上分離したものと推定される。いま、かりに介在物の浮上がストークスの法則にしたがうとして計算すると、たとえ鋼塊底部に直径約 100  $\mu$  の介在物があつたとしても、溶鋼が過熱状態にある 7 min 間で鋼塊本体の高さ 145 cm の頭部に達することになる。ここで介在物の比重は 4 として計算した。また、時間の経過とともに粘稠層は発達してくるが、低温注入の場合と同様にバルク部の浮遊介在物がすでに浮上して少なくなつていたので、捕捉・引き下げられる介在物は少なく、全体として大型介在物の少ない優良な鋼塊が得られるものと思われる。

#### 5.4 熱対流と介在物の集積について

介在物の鋼塊底部への集積に影響を与える残溶鋼中の現象のひとつとして、凝固前面の熱対流がある。前節で述べた凝固層前面における介在物の排出の問題で、凝固層に捕捉されるべき介在物でも、粒径によつてはこの下降流により降下することが考えられる。そして熱対流が垂直方向から水平方向に移行するさいにできる流体力学的な「よどみ」すなわちデッド・スペースの部分に（この位置は、オートラジオグラフの図で R I 分布の隅角部の軌跡と柱状肥大晶部・自由晶部との境界がほぼ一致す

ることより、柱状肥大晶前面に相当する）介在物はいりこみ浮上を妨げられたり、また粘稠層に捕捉されることも考えられる。

また同様に、前節で述べた凝固前面の濃化溶質も、この熱対流によりバルク部へ移動し（熱対流が溶質対流より主要であることは後述する）自由晶領域で濃化析出することが考えられる。しかしながら、この熱対流現象は後述するように実測の結果、高温・低温注入ともだいたい同程度であるにもかかわらず大型介在物の発生に関しては顕著な差があるので、介在物の集積に関しては凝固初期の粘稠層の生成がより主要であると判断される。

#### 5.5 キルド鋼凝固時の熱対流について

キルド鋼は凝固進行時、凝固層前面にバルクとの比重差にもとづく下降流が発生するといわれ<sup>5)8)13)14)45)~48)</sup>、その速度は実験的にはトレーサー元素の分布しない凝固厚さの高さ方向における差から算出されている<sup>8)45)</sup>。そしてその値として森らは 10~100 cm/min<sup>8)</sup>、Wojcikらは 30 cm~6 m/min<sup>45)</sup>、また ROMANOV らは 156 cm/min<sup>49)</sup>と実測している。この熱対流については前述してきたように、介在物の鋼塊底部への集積を論ずる場合には熱対流による介在物の下降、また粘稠層の生成を論ずる場合には熱対流による柱状デンドライト先端の分断破碎そして鉄結晶片の沈降などキルド鋼の介在物生成に関して重要な役割をもっている。

以下キルド鋼の熱対流について検討する。

##### 5.5.1 対流速度の実測

さきに示した Photo. 1 のオートラジオグラフで、側

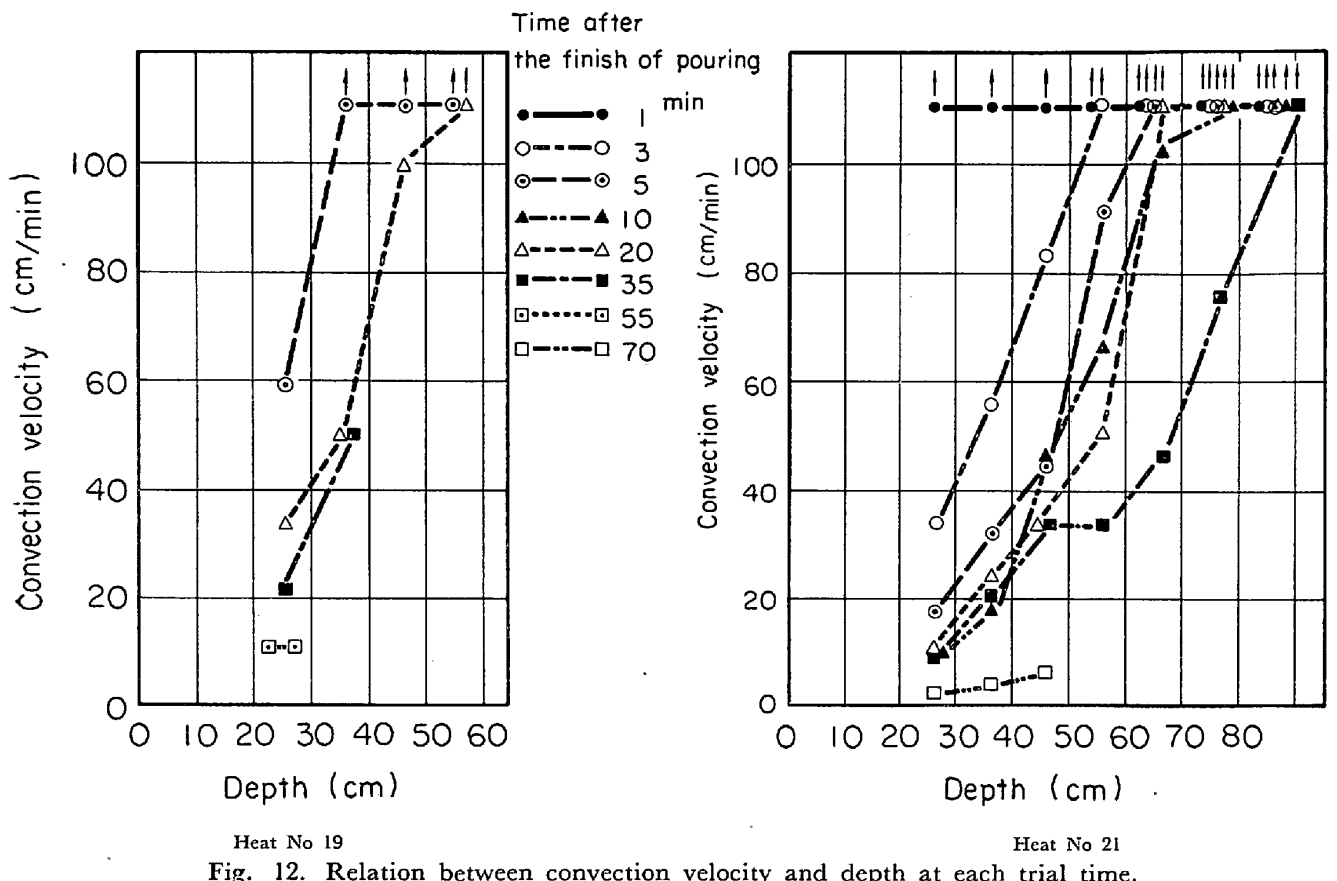


Fig. 12. Relation between convection velocity and depth at each trial time.

面の凝固線はほとんど直線で平行線状を示すが、鋼塊下部に移るにつれて凝固厚が大きくなっている。

10 cm 間隔で押湯下所定深さのこの厚さを測定し次式により凝固層前面の残溶鋼の対流速度  $V$  を計算した。

$$V = \Delta H / (\Delta t - t_c)$$

$\Delta H$ : 測定点の深さの差,  $\Delta t$ : 凝固に要した時間の差,  
 $t_c$ : 注入時の湯上り時間

なお、凝固に要した時間は、長辺面右側・押湯下20 cm の位置での  $R I$  の分布より求めた凝固式  $D = k\sqrt{t} - 0.5$   $D$ : 凝固厚さ cm,  $t$ : 時間 min,  $k$ : 高温注入の場合 2.5, 低温注入の場合 2.6 を用い、計算した。また、 $t_c$  は注入時湯面が鑄型内所定高さに達するとランプが点燈する方法で、高温・低温注入の場合について読みとつた。

Heat No 19, 21 鋼塊の  $R I$  添加側すなわち Fig. 2 のオートラジオグラフのスケッチで長辺面右側の凝固線より計算した対流速度を Fig. 12 に示す。ここで 1.1 m/min 以上の値を示すものについては 1.1 m/min の値にプロットし、矢印を付した。これからわかるように、高温・低温注入とも、時間の経過とともに対流速度は小さくなる。しかし、深さが深くなると、注入終了後 30 min でも、なお、かなりはやい速度を示している。すなわち、対流速度は深さに対して一定でなく、深くなるほ

ど大きくなるのが特徴的である。筆者らの測定結果で場合によっては溶鋼が下降するのに要した時間がマイナスになるものや、速度が著しく大きくなるものがあつたが、本実験の精度や、リムド鋼の凝固時の流動速度が 5 m/min 以上といわれており<sup>50)</sup>、キルド鋼はリムド鋼のような洗浄作用がないことなどを考慮すると、つぎのように結論することができる。すなわち、キルド鋼凝固時の熱対流速度は、深さおよび時間の経過とともに変化し、その値は 1 min 当たり数 cm ~ 数 m を示す。

#### 5.5.2 熱対流の流体力学的解析

COLE ら<sup>46)</sup>は、純金属が凝固する際の熱対流速度について理論解析を行なっている。筆者らは、低温注入の凝固過程を測温しつぎの結果をえた。すなわち、低温注入の場合注入直後より鋼塊の上、下各位置とも温度差はほとんどなく、液相線温度 1520°C をほぼ示す。この結果を用い、温度降下は凝固層前面のみで起こるなど若干の仮定をおき、固液共存の凝固区間を有する合金が凝固層前面に鉄結晶片を晶出しながら凝固する際の熱対流速度について境界層近似を適用し計算した。この凝固モデルを Fig. 13 に示す。

流体力学の基礎方程式をたてるために、つぎの仮定をもうけた。

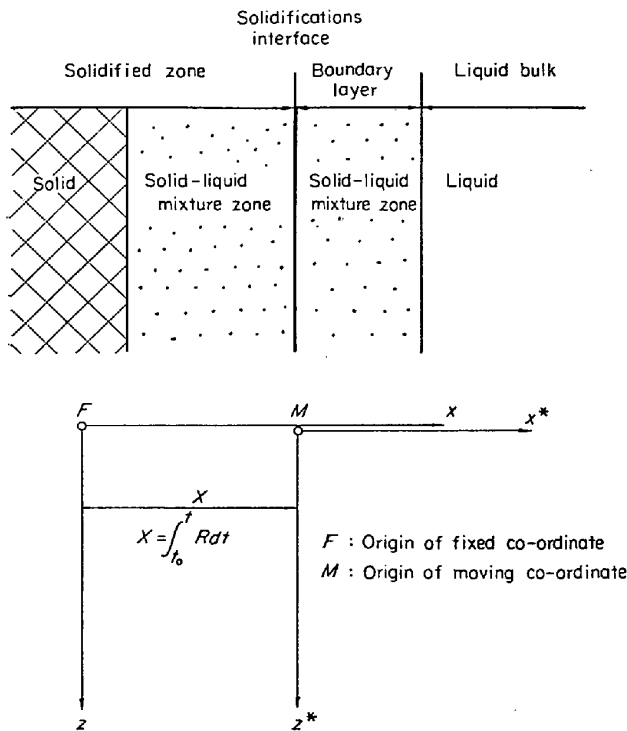


Fig. 13. Solidification model and interrelationship of the co-ordinates.

a) 凝固層・境界層界面（見かけの凝固界面）は半無限平面とし、物理量のこの面に沿う方向の変化は、その垂直方向の変化にくらべて小さく、境界層的近似が十分になりたつものとする。

b) 温度勾配は境界層のみに存在し、バルクでは均一な温度とする。

質量の保存

晶出片について

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y) + \frac{\partial}{\partial x}(v_x \rho Y) + \frac{\partial}{\partial z}(v_z \rho Y) = \dot{m} \quad \dots\dots\dots (4)$$

液体について

$$\frac{\partial}{\partial t}\{\rho(1-Y)\} + \frac{\partial}{\partial x}\{v_x \rho(1-Y)\} + \frac{\partial}{\partial z}\{v_z \rho(1-Y)\} = -\dot{m} \quad \dots\dots\dots (5)$$

全体ではこれらを加えて

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho) + \frac{\partial}{\partial x}(v_x \rho) + \frac{\partial}{\partial z}(v_z \rho) = 0 \quad \dots\dots (6)$$

エネルギー方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho C_p \theta) + \frac{\partial}{\partial x}(v_x \rho C_p \theta) + \frac{\partial}{\partial z}(v_z \rho C_p \theta) = \frac{\partial}{\partial x}\left(K \frac{\partial \theta}{\partial x}\right) + L \dot{m} \quad \dots (7)$$

ただし  $\frac{\partial}{\partial z}\left(K \frac{\partial \theta}{\partial z}\right) \ll \frac{\partial}{\partial x}\left(K \frac{\partial \theta}{\partial x}\right)$

運動方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v_z) + \frac{\partial}{\partial x}(v_x \rho v_z) + \frac{\partial}{\partial z}(v_z \rho v_z) = (\rho - \rho_{x=\delta})g + \frac{\partial}{\partial x}\left(\mu \frac{\partial}{\partial x} v_z\right) \quad \dots\dots\dots (8)$$

ただし  $\frac{\partial}{\partial z}\left(\mu \frac{\partial}{\partial z} v_z\right) \ll \frac{\partial}{\partial x}\left(\mu \frac{\partial}{\partial x} v_z\right)$

固液共存層における鋼の密度は、温度と固相率によって変化すると考え、密度をつぎのように展開する。

$$\rho = \rho_{x=\delta} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial \theta}\right)_Y \delta \theta + \left(\frac{\partial \rho}{\partial Y}\right)_\theta \delta Y + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial \theta^2} \delta \theta^2 + \frac{\partial^2 \rho}{\partial Y^2} \delta Y^2 + 2 \frac{\partial^2 \rho}{\partial \theta \partial Y} \delta \theta \delta Y\right) + \dots\dots\dots$$

ただし  $\delta \theta = \theta - \theta_{x=\delta}$ ,  $\delta Y = Y - Y_{x=\delta}$

2次以上の項を無視すると

$$\rho - \rho_{x=\delta} = \rho \alpha \delta \theta + \rho \beta \delta Y \quad \dots\dots\dots (9)$$

ただし  $\alpha \equiv \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \theta}$ ,  $\beta \equiv \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial Y}$

凝固しつつある鋼塊の凝固界面は時間とともにその位置を移動する。凝固層前面に発生する熱対流については、凝固界面に原点をもつ動座標系より現象をみたほうが解析が簡便になる。(4)~(8)式は、鋳型内壁を原点とする静止座標系で表現しているの、これらを動座標系での表現に書き換える。Fig. 13に静止座標系と動座標系の関係を示す：これら両座標系相互間の関係は

$$x = x^* + X \quad \text{ただし} \quad X = \int_{t_0}^t R dt$$

となる。ここで  $x$  は静止座標系を、 $x^*$  は動座標系をそれぞれ示す。静止座標系における演算子はそれぞれつぎのように変換される。

$$\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial X}{\partial t} \cdot \frac{\partial}{\partial x^*} = \frac{\partial}{\partial t} - R \frac{\partial}{\partial x^*}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \rightarrow \frac{\partial}{\partial x^*}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \rightarrow \frac{\partial}{\partial z^*}$$

これらの関係を用いて(4)~(8)式を書き換えると、つぎの(10)~(14)式となる。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y) + \frac{\partial}{\partial x^*}\{(v_x - R) \rho Y\} + \frac{\partial}{\partial z^*}(v_z \rho Y) = \dot{m} \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\{\rho(1-Y)\} + \frac{\partial}{\partial x^*}\{(v_x - R) \rho(1-Y)\} + \frac{\partial}{\partial z^*}\{v_z \rho(1-Y)\} = -\dot{m} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho) + \frac{\partial}{\partial x^*}\{(v_x - R) \rho\} + \frac{\partial}{\partial z^*}(v_z \rho) = 0 \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho C_p \theta) + \frac{\partial}{\partial x^*} \left\{ (v_x - R) \rho C_p \theta \right\} + \frac{\partial}{\partial z^*} (v_z \rho C_p \theta) = \frac{\partial}{\partial x^*} \left( K \frac{\partial}{\partial x^*} \theta \right) + L \dot{m} \dots (13)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_z) + \frac{\partial}{\partial x^*} \left\{ (v_x - R) \rho v_z \right\} + \frac{\partial}{\partial z^*} (v_z \rho v_z) = (\rho - \rho_{x=\delta}) g + \frac{\partial}{\partial x^*} \left( \mu \frac{\partial}{\partial x^*} v_z \right) \dots (14)$$

以上の式より積分法を用いて近似解をもとめる。ここでつぎの仮定をもうける。

c) 温度境界層の厚さと速度境界層の厚さは等しい<sup>65)</sup>。

$$\delta = \delta_h = \delta_\theta$$

d) 温度分布, 速度分布, および固相率分布はそれぞれつぎの式で与える。

i) 温度分布<sup>66)</sup>

$$\theta = \theta_{x^*=\delta} - \Delta\theta \left( 1 - \frac{x^*}{\delta} \right)^2 \quad 0 \leq x^* \leq \delta$$

ii) 速度分布 (z 方向成分)<sup>66)</sup>

$$v_z = v_m \frac{x^*}{\delta} \left( 1 - \frac{x^*}{\delta} \right)^2 \quad 0 \leq x^* \leq \delta$$

ただし  $v_m = (27/4)v_{max}$

iii) 固相率分布

固相率と温度との間に平衡関係が成立し, 温度降下に依りて結晶片の晶出が起これるとすると, 仮定(d-i)よ

$$Y = \Delta Y \left( 1 - \frac{x^*}{\delta} \right)^2 \quad 0 \leq x^* \leq \delta$$

り以下すべて \* をはぶく。

析出する固相量  $\dot{m}$  を(10)および(13)式より消去すると

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho C_p \theta - L \rho Y) + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ (v_x - R) (\rho C_p \theta - L \rho Y) \right\} + \frac{\partial}{\partial z} \left\{ v_z (\rho C_p \theta - L \rho Y) \right\} = \frac{\partial}{\partial x} \left( K \frac{\partial}{\partial x} \theta \right) \dots (15)$$

となる。(15)式を x について (0~δ) 間で積分すると

$$\int_0^\delta \frac{\partial}{\partial t} (\rho C_p \theta - L \rho Y) dx + [(v_x - R) (\rho C_p \theta - L \rho Y)]_0^\delta + \int_0^\delta \frac{\partial}{\partial z} v_z (\rho C_p \theta - L \rho Y) dx = \left[ K \frac{\partial}{\partial x} \theta \right]_0^\delta \dots (16)$$

ここで  $[ ]_0^\delta \equiv ( )_{x=\delta} - ( )_{x=0}$

同様に, (12)式より

$$\int_0^\delta \frac{\partial}{\partial t} \rho dx + [(v_x - R) \rho]_0^\delta + \int_0^\delta \frac{\partial}{\partial z} v_z \rho dx = 0$$

さらに両辺に  $(C_p \theta - LY)_{x=\delta}$  を掛け, 整理すると

$$[(v_x - R) \rho (C_p \theta - LY)]_{x=\delta}$$

$$= [(v_x - R) \rho]_{x=0} (C_p \theta - LY)_{x=\delta} - \int_0^\delta \frac{\partial}{\partial t} \rho (C_p \theta - LY)_{x=\delta} dx - \int_0^\delta \frac{\partial}{\partial z} v_z \rho (C_p \theta - LY)_{x=\delta} dx \dots (17)$$

(17)式を(16)式の左辺第2項に, 仮定(d-i), (d-ii), および(d-iii)をそれぞれ  $\theta, v_z,$  およびYに代入し積分を実行すると

$$-\frac{1}{3} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \delta \rho (C_p \Delta\theta + L \Delta Y) - \frac{1}{30} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \delta \rho v_m (C_p \Delta\theta + L \Delta Y) + [(v_x - R) \rho]_{x=0} (C_p \Delta\theta + L \Delta Y) = \left[ K \frac{\partial}{\partial x} \theta \right]_0^\delta \dots (18)$$

一方仮定(d-i)および(d-iii)をxについて微分することにより

$$\Delta\theta = (G_\theta^\delta \delta) / 2 \quad G_\theta^\delta \equiv \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{x=0} \dots (19)$$

$$\Delta Y = -(G_Y^\delta \delta) / 2 \quad G_Y^\delta \equiv \left( \frac{\partial Y}{\partial x} \right)_{x=0} \dots (20)$$

(18)式の  $\Delta\theta, \Delta Y$  に(19), (20)式を代入し,  $x=0$ では  $v_x \ll R$  および  $x=\delta$  で  $(\partial\theta/\partial x) = 0$  を考慮すると(21)式をうる。

$$10 \frac{\partial \delta^2}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (v_m \delta^2) + 30 R \delta = \frac{60 D}{(1 - L G_Y^\delta / C_p G_\theta^\delta)} \dots (21)$$

(14)式をxについて(0~δ)間で積分すると

$$+ \int_0^\delta \frac{\partial}{\partial t} \rho v_z dx + [(v_x - R) \rho v_z]_0^\delta + \int_0^\delta \frac{\partial}{\partial z} v_z \rho v_z dx = \int_0^\delta (\rho - \rho_{x=\delta}) g dx + \left[ \mu \frac{\partial}{\partial x} v_z \right]_0^\delta \dots (22)$$

$v_z$  に仮定(d-ii)を代入すると

$$\frac{105}{12} \delta \frac{\partial}{\partial t} (v_m \delta) + \delta \frac{\partial}{\partial z} (v_m^2 \delta) + 105 v v_m = -\frac{35}{2} g (\alpha G_\theta^\delta + \beta G_Y^\delta) \delta^3 \dots (23)$$

となる。

ここで  $G_Y^\delta$  と  $G_\theta^\delta$  との関係については(19)(20)式より  $G_Y^\delta / G_\theta^\delta = -\Delta Y / \Delta\theta$

$\Delta Y$  と  $\Delta\theta$  の絶対値は与えられた凝固条件によつて決まってくる。ここでは, 仮定(d-iii)で述べたように固相率と温度との間に平衡関係が成立し, 温度降下に依りて結晶片の晶出が起これるとする。そうすると, 本溶鋼(C 0.15, Si 0.30, Mn 1.30%)の液相線温度は約1520°Cであるので<sup>20)</sup>,  $\Delta Y / \Delta\theta$  の値は, Fig. 14に示す Fe-



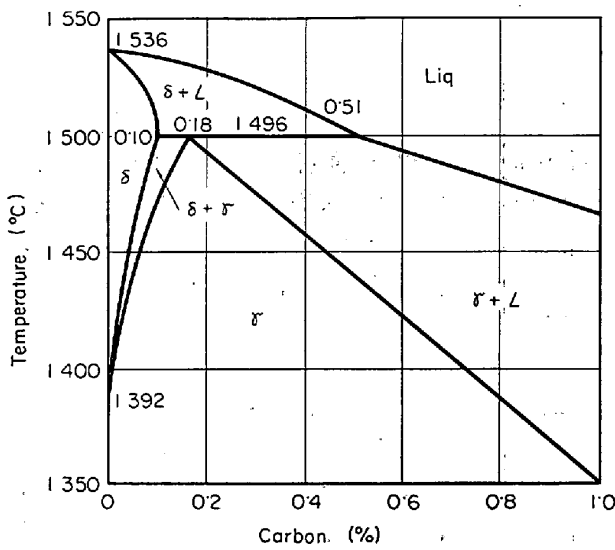


Fig. 14. Phase diagram for the system carbon-iron<sup>28)</sup>.

C系の状態図<sup>28)</sup>より

$$\Delta Y / \Delta \theta = \frac{(0.51 - 0.15)}{(0.51 - 0.10)} \Big/ (1520 - 1496) = 0.037$$

すなわち、 $-G_Y^0 = G_\delta^0 \times 0.037$  ..... (24)

となる。

ここで、固相線温度については、本溶鋼組成の場合の正確な算出式がないので、便宜上 Fe-C 2元系の包晶温度 1496°C とした。

(21)および(23)式より、 $v_m$ ,  $\delta$ を求めるわけであるが  $G_\delta^0$ ,  $G_Y^0$  および  $R$ の値を必要とする。

凝固厚さの時間変化は

$$D_i = \alpha' \sqrt{t} - \beta' \text{ ..... (25)}$$

で与えられるので、凝固速度は

$$R = dD_i/dt = \alpha'/2\sqrt{t} \text{ ..... (26)}$$

となる。

$G_\delta^0$  および  $G_Y^0$ の間には(24)式の関係があるから  $G_\delta^0$  もしくは  $G_Y^0$  のいずれか一方がわかればよい。しかし、凝固界面における温度勾配や固相率勾配については、信頼できる値がないので1次元熱伝導方程式(27)を凝固が(25)式にしたがって進行する場合について解き、温度勾配

$\left(\frac{d\theta}{dx}\right)_{x=X'}$  をまず求めた。

$$\left. \begin{aligned} C_p \rho \frac{\partial \theta}{\partial t} &= K_s \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} & 0 \leq x \leq X' \\ X' &= \alpha' \sqrt{t} - \beta' + X_0 \end{aligned} \right\} \text{ ..... (27)}$$

この場合、初期条件として  $0 \leq x < X'$  では  $\theta = \theta_{room}$ ,  $x = X'$  で  $\theta = \theta_{sol.}$  とした。境界条件として鑄型外壁では放熱の境界条件を、凝固界面では便宜上固相線温度 ( $\theta_{sol.}$ ) になると近似した。

凝固界面での熱収支は

$$K_s \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{x=X'} = KG_\delta^0 + L\rho R \text{ ..... (28)}$$

であるから、これより  $G_\delta^0$  を求めることができる。これらの  $R$  および  $G_\delta^0$  を用いて、(21)および(23)式より動粘性係数( $\nu$ )をパラメーターとして  $\delta$  および  $v_m$  の数値解を補遺 I に示す方法によつて求めた。Fig. 15 に境界層の厚さ( $\delta$ )と深さ( $Z$ )の関係、Fig. 16 に境界層内の平均流速 ( $v_{mean}$ ) と ( $Z$ ) の関係を 10, 60 min の場合についてそれぞれ示す。

$$\text{ただし } v_{mean} = \frac{1}{\delta} \int_0^\delta v_z dx = \frac{1}{12} v_m = \frac{9}{16} v_{max}$$

ここで、 $C_p$ : 比熱,  $D$ : 熱拡散率,  $D_i$ : 凝固層厚さ,  $G_\delta^0$ : 凝固界面における温度勾配,  $G_Y^0$ : 凝固界面における固相率勾配,  $g$ : 重力の加速度,  $L$ : 凝固潜熱,  $m$ : 単位体積, 単位時間当たり晶出する晶出片の重量,  $R$ : 凝固速度,  $t$ : 時間,  $t_0$ : 凝固開始時期,  $v_m$ : 速度パラメーター,  $v_{max}$ :  $z$  方向最大流速,  $v_{mean}$ :  $z$  方向平均流速,  $v_x$ :  $x$  方向の流速,  $v_z$ :  $z$  方向の流速,  $X$ : 動座標と静止座標の原点間距離,  $X'$ : 固層部厚さ(鑄型厚さを含む),  $X_0$ : 鑄型厚さ,  $x$ : 水平方向の座標,  $Y$ : 重量固相率,  $\Delta Y$ : バルクと凝固界面との固相率の差,  $z$ : 垂直方向の座標,  $\alpha$ : 溶鉄の熱膨張係数,  $\beta$ : 相変化にもとづく膨張係数,  $\alpha'$ : 凝固係数,  $\beta'$ : 凝固厚さの補正係数,  $\delta$ : 境界層の厚さ,  $K_s$ : 固体鉄の熱伝導率,  $\rho$ : 密度,  $\mu$ : 粘性係数,  $\nu$ : 動粘性係数,  $\theta$ : 温度,  $\Delta \theta$ : バルクと凝固界面との温度差,  $\theta_{sol.}$ : 固相線温度,  $\theta_{room}$ : 室温

諸物性値として、 $C_p = 0.20 \text{ cal}/^\circ\text{C} \cdot \text{g}^{19)}$ ,  $D = 0.046 \text{ cm}^2/\text{sec}^{51)}$ ,  $g = 980 \text{ cm}/\text{sec}^2$ ,  $L = 65 \text{ cal}/\text{g}^{51)}$ ,  $\alpha = 1.21 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}^{52)}$ ,  $\beta = 3.85 \times 10^{-2} \text{ }^{52)}$ ,  $\alpha' = 2.5 \text{ cm}/\text{min}^{1/2}$ ,  $\beta' = 0.5 \text{ cm}$ ,  $\mu = 0.055 \text{ g}/\text{cm} \cdot \text{sec}^{53)}$ ,  $\rho = 7.0 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ }^{54)}$  を用いた。なお、 $\nu$  は液相線温度に近い溶鉄の値  $0.00786 \text{ cm}^2/\text{sec}$  および10倍, 20倍の場合について計算した。また、 $K_s$  は  $0.09 \text{ cal}/\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$  と一定で行なつた。

Fig. 15 からわかるように、境界層の厚さは、深さが深くなるほど、動粘性係数が大きくなるほど、また時間の経過とともに厚くなる。一方、平均流速は Fig. 16 に示すように、深さが深くなるほどはよくなり、粘性係数が大きくなるほど、また時間の経過とともにおそくなくなる。

深さ 50, 100 cm の位置での平均流速の経時変化を粘性係数をパラメーターにして Fig. 17 に示す。ここで比較のために、Fig. 12 に示した対流速度の実測値を、横軸に時間をとり書き換えて Fig. 18 に示した。低温注入 Heat No. 19 の場合、鋼塊底部でははやくから熱対流が

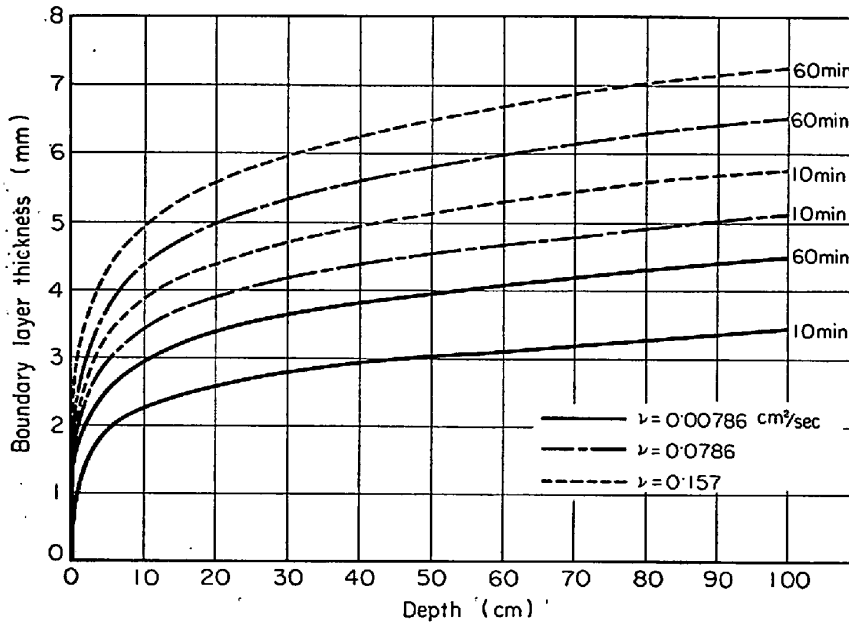


Fig. 15. Relation between boundary layer thickness and depth.

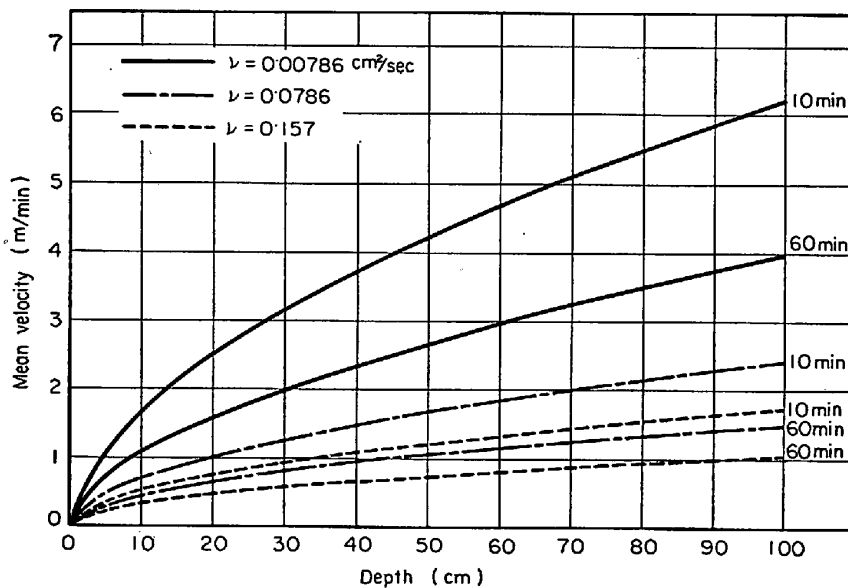


Fig. 16. Relation between mean velocity and depth.

到達しない粘稠層ができるので、深い位置における経時変化は求めることができない。一方、高温注入 Heat No 21 の深さ 85 cm の位置では、注入終了後 35 min でもまだ 1 m/min 以上の速度を示している。しかし、35, 45 cm の位置では時間の経過とともに速度はおそくなる。すなわち、対流速度は深さが深くなるほどはやく、また時間の経過とともにおそくなり、Fig. 17 に示した非定常の数値計算の結果と傾向的には一致している。また、その値は、粘性係数が通常の溶鉄の 10~20 倍の場合とオーダー的にだいたい一致している。

このことより判断すると、前進する凝固界面の固液共存層の見掛けの粘性係数は、同温度の溶鉄の 10~20 倍

程度の値を有するのではないかと推定される。

### 5.5.3 熱対流におよぼす注入流および溶質対流の影響

以上、熱対流について述べてきたが、実際の注入後の鑄型内溶鋼は、注入流の慣性力にもとづく湯動きの継続や、溶質対流の問題があり、熱対流への影響が考えられる。以下これらの問題について 2, 3 ふれる。

#### 1) 注入流の影響

注入流の慣性力による湯動きの継続については、飯島ら<sup>55)</sup>のグリセリン水溶液によるモデル実験がある。その結果によると 6 t 角型鋼塊の場合、鑄型中溶鋼は 10~20 min 間流動を継続するとしている。しかし、流動の強さの減衰についてはふれられていない。おそらく 10~20 min 以前のどこかで熱対流支配の湯動きに移行するものと思われる。その時期はいつかということになると、前述の流動の減衰の問題、さらに溶鋼の場合について、注入流の慣性力による流動の継続時間が明確でないので、今後の検討課題だと考えている。

ただ、前述したように低温注入鋼塊の R I 実験の結果では、注入が終了すると早い時期より著しい鉄結晶片の沈降・堆積が起こっている。ということは単なる想像にすぎないが、慣性力にもとづく強力な湯動きは急速に減衰するから、注入後早い時期より結晶片の

沈降・堆積が起こったのではないと思われる。

#### 2) 溶質対流の影響

溶質対流については WAGNER<sup>56)</sup>の理論式があり、この式を用いて COLE ら<sup>46)</sup>が Sn-Pb 合金の場合について Pb の実効分配係数におよぼす熱対流と溶質対流の効果を計算している。その結果、熱対流は溶質対流より主要であると述べている。

また、濃化溶鋼の浮揚速度については、グリセリンとアルコール水溶液を用いた中川ら<sup>57)</sup>のモデル実験がある。

この結果によると、濃化溶鋼の浮揚速度は 1 mm~1 cm/min のオーダーであり、熱対流速度が小さくなる

凝固末期を除いては、熱対流が溶質対流よりも支配的であると思う。

### 6. 大型介在物減少対策実験

前述したように、大型介在物の発生は、注入後すみやかに発達する粘性の高い固液共存の粘稠層に起因することがわかったので、大型介在物の減少対策として、この発達をおくらせ、また攪乱・破壊する方法は有効と考えられた。たとえば、高温注入することはその一方法であろうし、また、粘稠層が生成した頃、鋼塊底部側に過熱溶鋼を送りこんで鉄結晶片を再溶解させる方法などが考えられる。

本章ではさらにつぎの二対策実験の結果について述べる。

#### 6.1 定盤加熱実験

##### 6.1.1 実験条件および実験結果

冷鑄型・冷定盤に低温注入を行なうと、大型介在物が著しく発生するが、ここで定盤だけを約 500°C に加熱して低温注入を行ない鋼板の超音波欠陥がどのように軽減できるか検討した。その造塊条件を前掲の Table 1 の Heat No 25 に示す。鋼塊は前報と同様な条件<sup>11)12)</sup>で鋼板に圧延し、鋼板の超音波探傷を行なった。その探傷結果を Fig. 19, Heat No 25 に示す。比較のために同じく低温注入（注入流温度 1535°C）を行ない欠陥の発生した Heat No 5<sup>11)</sup>の結果も同図に示した。これからわかるように、超音波欠陥が発生する注入条件であるにもかかわらず定盤を加熱したことにより欠陥が著しく軽減している。これは、重量約 2 t の定盤を約 500°C に加熱したことにより、凝固初期のチリングの効果が弱まり、鋼塊底部の粘稠層の生成がおくれたことによるものと判断される。

##### 6.1.2 数値計算による凝固解析

鋼塊の凝固過程の数値解析については、KOHN ら<sup>18)19)</sup>、千原ら<sup>58)59)</sup>、SCHNIEWIND<sup>51)</sup>、SEVRIN<sup>60)</sup>などの研究があり、実測の結果とだいたい一致することが報告されている。筆者らは、大型介在物が発生する造塊条件であるに

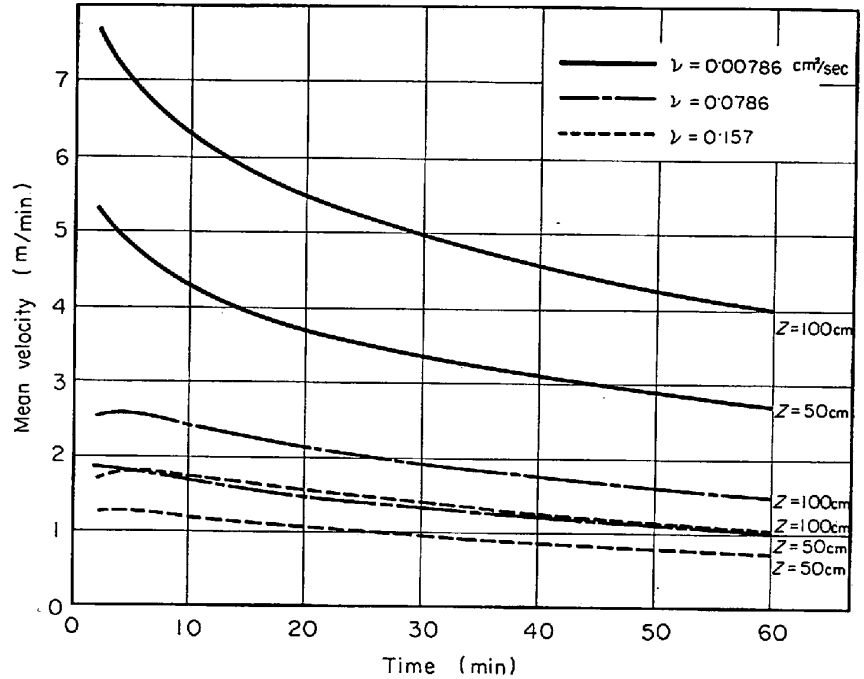


Fig. 17. Time dependency of convection velocity  $I_c$  (calculated).

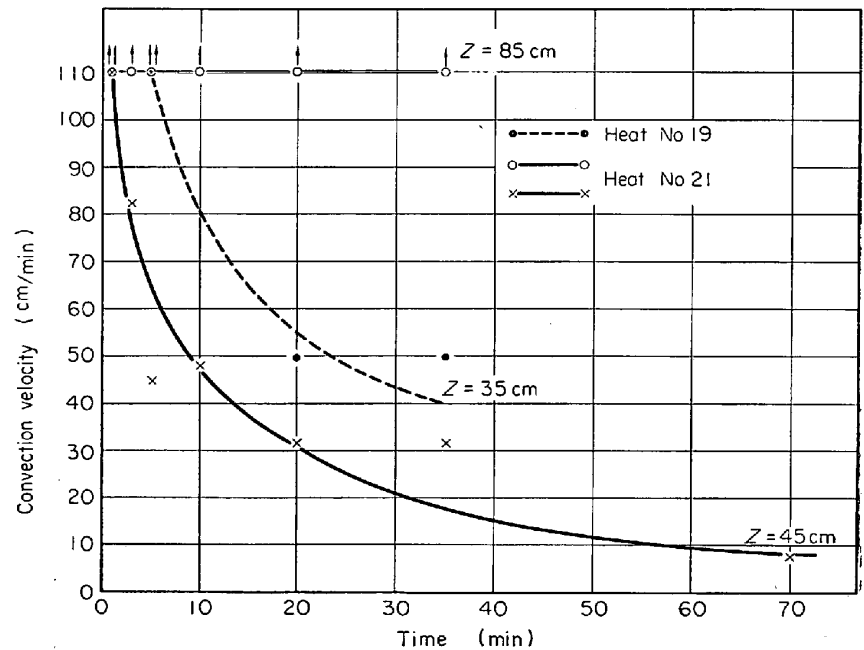


Fig. 18. Time dependency of convection velocity (observed).

にもかかわらず、定盤を 500°C に加熱して注入を行なうと大型介在物を著しく軽減できる結果を得たので、6 t 扁平鋼塊底部の凝固が造塊条件によりどのように異なるのか、つぎの前提条件のもとで解析した。

1. Fig. 20 に示す鋼塊底部側を凝固解析の対象領域とする。
2. 扁平鋼塊の厚み方向と定盤方向への 2 次元伝導伝熱で凝固が進行すると仮定し、鋼塊の幅方向への伝導伝

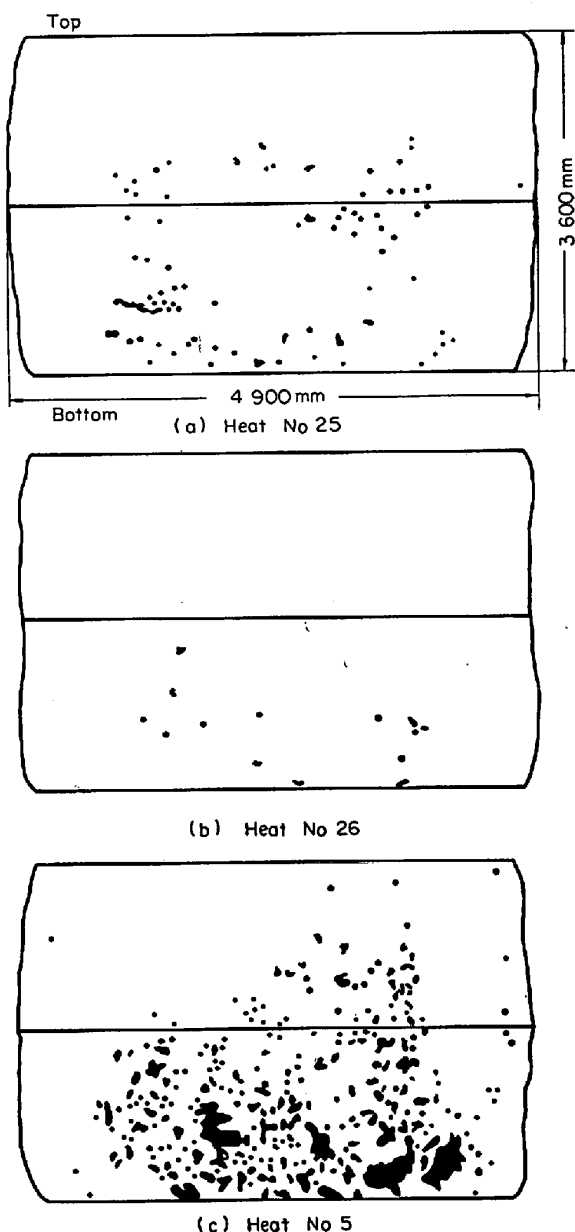


Fig. 19. Distribution patterns of defects in plates by ultrasonic detection.

熱は無視する。

3. 差分方程式による近似解法で数値解析する。

差分方程式による解析の原理および解析に使用した物性値は補遺 I に示した。

① 初期条件

つぎの三通りの初期条件について解析した。

Ⓐ 常温の鑄型・定盤に低温注入した場合

Ⓑ 常温の鑄型と 500°C に加熱した定盤へ低温注入した場合

Ⓒ 120°C の鑄型・定盤へ高温注入した場合

低温注入の場合には、液相線温度に等しくかつ 100% の凝固潜熱をもつた 1520°C の溶鋼が瞬間的に注入さ

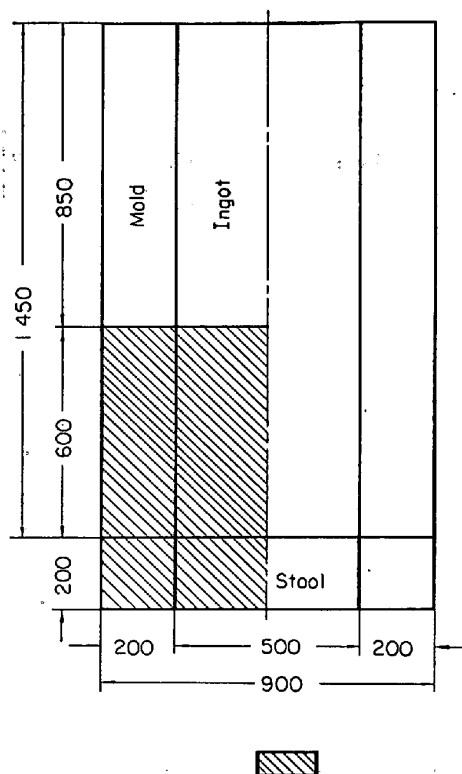


Fig. 20. Region of numerical solidification analysis.

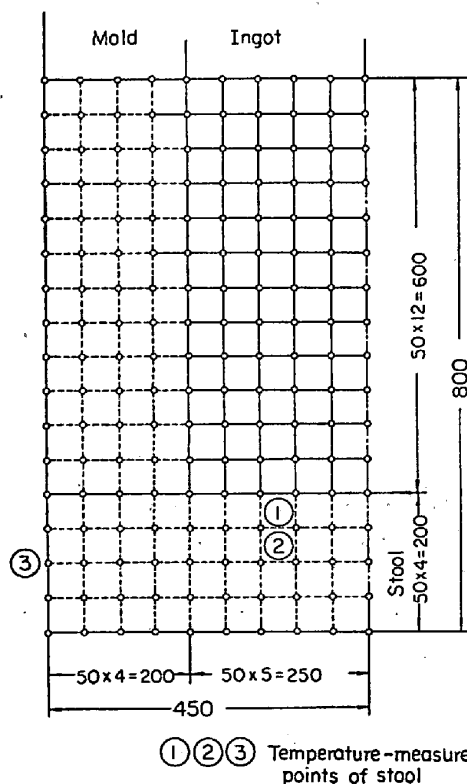


Fig. 21. Meshpoint of ingot, mold, and stool.

れると仮定した。高温注入の場合には、これまでの注入流の測温結果にもとづき 1570°C とした。加熱定盤温度

Table 7. Initial conditions.

Initial conditions	A	B	C
Pouring temperature (°C)	1 520	1 520	1 570
Mold temperature (°C)	25	25	120
Stool temperature (°C)	25	500	120
Atmospheric temperature (°C)	25	25	25
Contact period of ingot and mold (min)	2	2	2

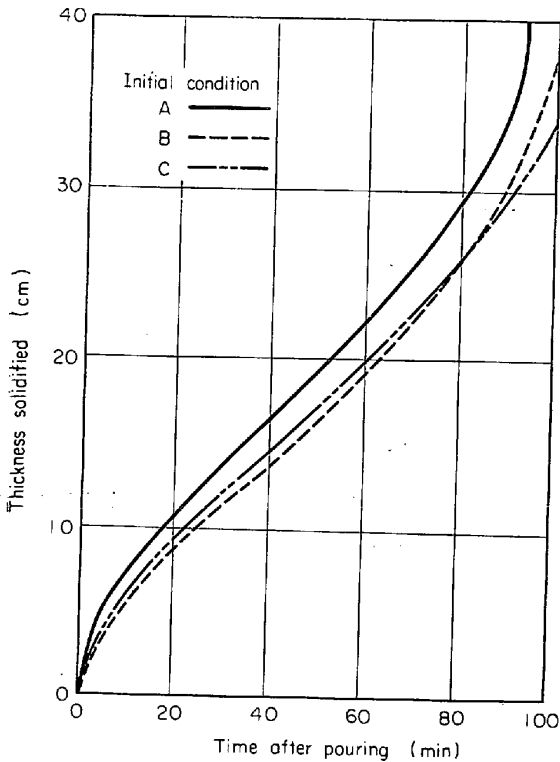


Fig. 22. Vertical solidification along the axis of the ingot.

は Fig. 21 に示した定盤内 3 点の温度測定から約 500 °C であつたが、3 点間の温度勾配が直線的であると仮定して、定盤の各分割点の初期温度をもとめた。鑄型・定盤の常温は 25°C、大気温度は 25°C とした。注入直後の溶鋼と鑄型・定盤の初期境界温度は補遺 I の(A-25) 式で計算した。鋼塊と鑄型の間空隙が形成されるまでの時間を 2 min と仮定した。以上の初期条件を Table 7 に示す。

② 分割

鋼塊底部側の凝固解析対象領域を Fig. 21 のごとく  $\Delta x=5\text{cm}$ ,  $\Delta y=5\text{cm}$  に分割し、分割時間  $\Delta t$  は 60sec とした。

③ 解析結果

上述した初期条件のもとに数値計算を行なつた。得られた結果を Fig. 22, 23 に示す。Fig. 22 は鋼塊中心軸

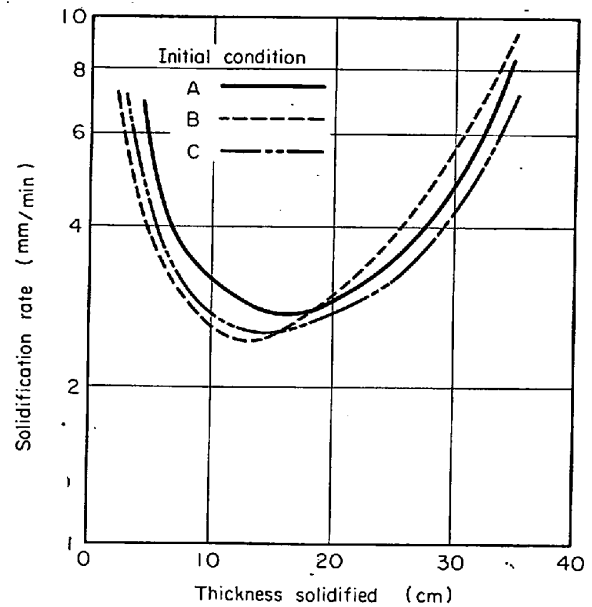


Fig. 23. Relation between thickness vertically solidified along the axis of the ingot and vertical solidification rate.

における底部からの凝固厚の経時変化を、Fig. 23 は凝固速度と凝固厚との関係を示している。これからわかるように、低温注入しても定盤を 500°C に加熱した初期条件 B は、底部側軸心部における初期の凝固進行は抑制され、50°C 高い注入温度で 120°C の鑄型・定盤へ高温注入した初期条件 C と同様な凝固過程が得られる。すなわち、定盤を 500°C に加熱することにより、大型介在物が発生しない高温注入と同様な凝固過程が凝固初期には得られるということである。

以上の解析結果は、100% 凝固終了線について行なつたものであるが、同様な結果は固液共存の粘稠層の生成に関しても期待され、定盤加熱により粘稠層の発達がおくれる結果、鋼板の超音波探傷欠陥が軽減したものと推察される。

6.2 長尺ノズルによる浸漬注入実験

低温注入を行なうと粘稠層の生成が著しくはやい。このため低温注入を行ないさらに大型介在物を減少させる方法として、凝固初期にいつたん生成した粘稠層を攪乱・破壊する実験を試みた。

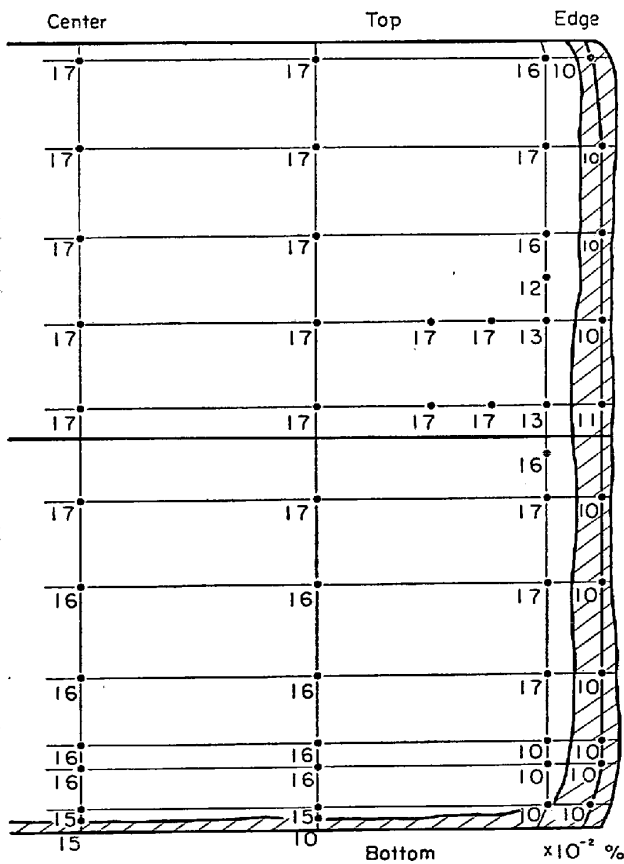
一般に上注ぎ注入の場合、注入時の鑄型内溶鋼高さが一定値以上になると、注入流は溶鋼表面との衝突および巻き込んだ空気気泡の上昇力により、鋼塊底部まで到達しにくくなる。このため、鋼塊底部の凝固層前面まで溶鋼を到達させ、粘稠層を攪乱させるためには、上述の現象のない状態での注入、すなわち、浸漬注入法が有効と考えられた。すなわち、介在物が十分生成するような低

温度で鋼塊本体のみをまず大気注入し、溶鋼表面の凝固を防ぐために発熱剤をおおい、鋼塊を約 10 min 間静置して鋼塊底部側の粘稠層を十分発達させた。その後、長尺の取鍋ノズルを鋳型内溶鋼中に浸漬し、低温の溶鋼を鋳型押湯最上部まで再注入した。Table 1 の Heat No 26 に鋼塊本体の造塊条件、Table 8 に追加溶鋼の再注入条件、Fig. 19 の Heat No 26 に鋼板の超音波探傷結果をそれぞれ示す。

これからわかるように、鋼塊本体は十分低温注入しているにもかかわらず、超音波欠陥は著しく軽減している。また、追加溶鋼には攪拌の程度を求めるためトレーサーとして Ni 0.52% を含ませ、追加溶鋼の鋼塊内におけ

Table 8. Pouring condition of the additional molten steel.

Interval between initial pouring and additional <sup>1</sup>	Amount of additional molten steel	Pouring temperature	Pouring time
10'15''	500 kg	1 530°C	20 sec



Solidified region when additional molten steel was poured

Fig. 24. Distribution of Ni in steel plate.

る分布を追跡した。鋼板の Ni 分析結果を Fig. 24 に示す。ここで斜線をした部分は、バーテスト法および RI 法から推定された再注入時にすでに凝固を終了していたと思われる領域である。なお、スラブの段階で試料として頭部より 12%、底部より 3% 採片しているので、Fig. 24 に示す底部側の凝固厚は少なく表示されている。

この結果からわかるように、再注入は本体注入終了後 10 min に行なっているため、粘稠層は Fig. 3 によると鋼塊底部より約 60 cm の高さまで発達していたであろうにもかかわらず、100% 凝固前面までよく分布している。このことは、追加溶鋼は十分な慣性力を有するのですでに生成していた鋼塊底部側の粘稠層を攪乱・破壊し、粘稠層にトラップされていた介在物に粘稠層から離脱・浮上する機会を与えたために超音波欠陥が減少したものと考えられる。

以上の実験結果は、また、筆者らが提出する大型介在物鋼塊底部への集積機構に対する考え方を実証するものであると判断する。

### 7. 結 言

低温および高温で上注ぎ注入した 6 t 扁平キルド鋼塊の凝固過程を、ラジオアイソトープ法、測温法、サンプリング法で解明し、大型非金属介在物が鋼塊底部に集積する機構を明らかにした。さらに、得られた実験結果にもとづいて、大型介在物を減少させるための対策実験を行なった。得られた結果を要約するとつぎのようになる。

(1) 大型介在物の鋼塊底部自由晶帯への集積は、鋳型内残溶鋼中で起こる諸現象、とくに凝固初期の粘稠層の発達と密接な関係がある。

低温注入を行なうと凝固初期の鉄結晶片の晶出・沈降・堆積が著しく、粘稠層の形成は急速である。このため溶鋼中を浮上あるいは溶鋼中に懸濁していた介在物は浮上を妨げられ、また捕捉・引き下げられて鋼塊底部に集積する。この鋼塊底部の粘稠層に捕捉された介在物は、この部分の粘性が大きいため浮上が困難で、さらに完全凝固までの固液共存の時期に大型化するものと思われる。

一方、高温注入の場合は、凝固初期の結晶片の析出・堆積が少なくしたがって粘稠層の発達がおそく、溶鋼の粘性も適正であるため、介在物は捕捉されず浮上分離し優良な鋼塊が得られるものと思われる。

以上のように大型介在物の発生は、凝固初期の粘稠層生成の遅速にその原因を求めるべきであるため、粘稠層を経由しないで形成される柱状晶帯には鋼塊底部でも大

型介在物は当然少なく、粘稠層を經由する底部自由晶帯には多く発生するものと推察される。

(2) Ni をトレーサーとした特殊サンプラーで粘稠層の溶鋼をサンプリングした結果、粘稠層とは粘性の高い溶融層というだけでなく、すでに固体鉄の析出片を含んだ固液共存層であることが明らかになった。

(3) キルド鋼は凝固時、凝固層前面にバルクとの比重差にもとづく熱対流が発生する。その下降速度は、深さおよび時間の経過とともに変化し、1 min 当たり数 cm ~ 数 m の値が得られた。この結果、凝固層前面に存在する介在物は、粒径によつてはこの下降流とともに降下し、粘稠層に捕捉されることが考えられる。

(4) 熱対流を流体力学的に解析した結果、前進する凝固界面の固液共存層の見掛けの粘性係数は、同温度の溶鉄の 10~20 倍程度の値を有するのではないかと推定される。

(5) 粘稠層の発達をおくらせ、また攪乱・破壊する対策実験を行ない、介在物が多発する低温注入を行なったにもかかわらず大型介在物を著しく減少させることができた。

**補遺 I. 鋼塊凝固時における熱対流式の数値解法**

本文中の(21)および(23)式をあらためて示す。

$$C_1 \frac{\partial}{\partial t} (\delta^2) + \frac{\partial}{\partial z} (\delta^2 v_m) + C_2(t) \delta = C_3 \dots (A-1)$$

$$C_4 \delta \frac{\partial}{\partial t} (\delta v_m) + \delta \frac{\partial}{\partial z} (v_m^2 \delta) + C_5 v_m = C_6(t) \delta^3 \dots (A-2)$$

ただし、 $C_1=10$ ,  $C_2(t)=30R$ ,  $C_3=60D/(1-LG_Y^0/C_p G_Y^0)$ ,  $C_4=105/12$ ,  $C_5=105\nu$ ,  $C_6(t)=-35g(\alpha G_Y^0 + \beta G_Y^0)/2$

(A-1)および(A-2)式を前進差分型の差分方程式に書き換えると(A-3), (A-4)式を得る。

$$C_1 \frac{1}{\Delta t} (\delta_{i,t}^2 - \delta_{i,t-1}^2) + \frac{1}{\Delta z} (\delta_{i,t}^2 v_{m,i,t} - \delta_{i-1,t}^2 v_{m,i-1,t}) + C_2(t) \delta_{i,t} = C_3 \dots (A-3)$$

$$C_4 \delta_{i,t} \frac{1}{\Delta t} (\delta_{i,t} v_{m,i,t} - \delta_{i,t-1} v_{m,i,t-1}) + \delta_{i,t} \frac{1}{\Delta z} (v_{m,i,t}^2 \delta_{i,t} - v_{m,i-1,t}^2 \delta_{i-1,t}) + C_5 v_{m,i,t} = C_6(t) \delta_{i,t}^3 \dots (A-4)$$

ここで添字  $i$ ,  $t$  はそれぞれ  $z$  方向, および時間軸方向の格子点位置を示す。  $\Delta z$ ,  $\Delta t$  は  $z$  方向および時間軸

の格子点間隔を示す。

(A-3) 式を  $\delta_{i,t}$  について解くと

$$\delta_{i,t} = \frac{-C_2 \cdot \Delta t + \sqrt{(C_2 \cdot \Delta t)^2 + 4C_{10}(v_{m,i,t}) \cdot C_{30}}}{2C_{10}(v_{m,i,t})} \dots (A-5)$$

$$C_{10}(v_{m,i,t}) = \frac{\Delta t}{\Delta z} v_{m,i,t} + C_1 \dots (A-6)$$

$$C_{30} = C_3 \cdot \Delta t + \frac{\Delta t}{\Delta z} \delta_{i-1,t}^2 v_{m,i-1,t} + C_1 \cdot \delta_{i,t-1}^2 \dots (A-7)$$

となり, (A-4) 式を  $v_{m,i,t}$  についてとくと

$$v_{m,i,t} = \frac{-C_{50}(\delta_{i,t}) + \sqrt{C_{50}^2(\delta_{i,t}) + 4\delta_{i,t}^2 \cdot C_{60}(\delta_{i,t})}}{2\delta_{i,t}^2} \dots (A-8)$$

$$C_{50}(\delta_{i,t}) = C_4 \frac{\Delta z}{\Delta t} \delta_{i,t}^2 + C_5 \cdot \Delta z \dots (A-9)$$

$$C_{60}(\delta_{i,t}) = C_4 \frac{\Delta z}{\Delta t} \delta_{i,t} \delta_{i,t-1} v_{m,i,t-1} + \delta_{i,t} \delta_{i-1,t} v_{m,i-1,t}^2 + C_6(t) \cdot \delta_{i,t} \cdot \Delta z \dots (A-10)$$

となる。(A-5)および(A-8)式より  $\delta_{i,t}$ ,  $v_{m,i,t}$  を求める。(A-5)式の係数  $C_{10}(v_{m,i,t})$  は  $v_{m,i,t}$  の関数であり, (A-8)式の係数  $C_{50}(\delta_{i,t})$ ,  $C_{60}(\delta_{i,t})$  は  $\delta_{i,t}$  の関数になっていることより(A-5), (A-8)式相互間で収束するまでくり返し計算を行ない解を求めた。計算に用いた格子点間隔は  $\Delta z=1\text{cm}$ ,  $\Delta t=120\text{sec}$  である。なお,

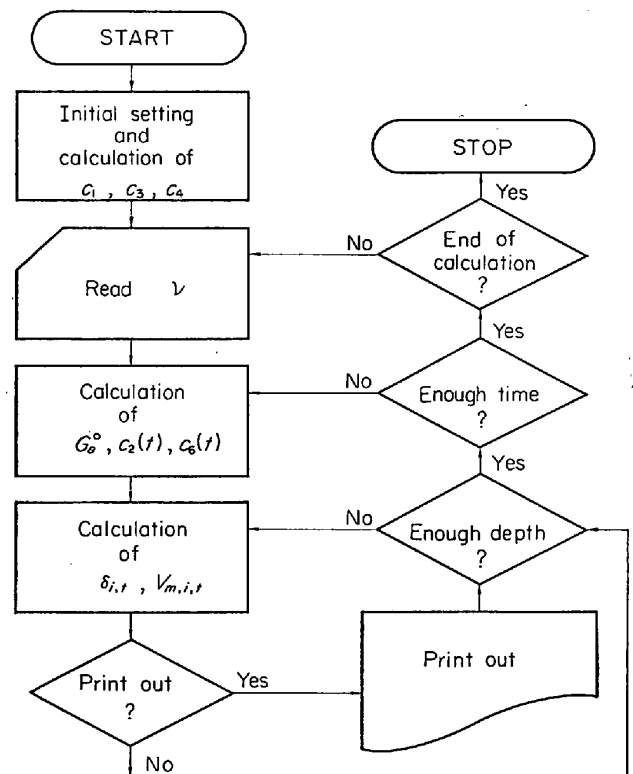


Fig. 25. Flow chart for numerical analysis of thermal convection.

境界条件を決めるために凝固層内における 1 次元熱伝導の計算を行なわせているが凝固厚さは時間とともに変化するのだから格子点数を一定にしておき、格子点間隔を時間とともに変化させて計算を行なつた。

Fig. 25 に計算のフローチャートを示す。

補遺 II. 鋼塊凝固の数値解法

1. 鋼塊と鑄型 (定盤) の内部温度

2 次元非定常熱伝導方程式は (A-11) 式で与えられる。

$$C\rho \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( K \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( K \frac{\partial \theta}{\partial y} \right) \dots (A-11)$$

ただし、 $C$  : 比熱,  $\rho$  : 密度,  $\theta$  : 温度,  $t$  : 時間,  $K$  : 熱伝導率

$K$  が  $\theta$  の関数の場合には、(A-11) 式を線形化するため (A-12) 式の関数  $\phi$  を導入する。

$$\phi = \int_{\theta_d}^{\theta} \frac{K}{K_d} d\theta \dots (A-12)$$

ただし、 $K$  : 温度  $\theta$  における熱伝導率,  $K_d$  : 任意の基準温度  $\theta_d$  における熱伝導率

(A-11), (A-12) 式から

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{K}{C\rho} \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right) \dots (A-13)$$

ここで物質単位重量当たりの熱含量  $H$  を導入すると

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial \phi} \cdot \frac{K}{C\rho} \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right)$$

となる。  $\partial H / \partial \phi = C \cdot K_d / K$  であるから (A-14) 式がえられる。

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{K_d}{\rho} \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right) \dots (A-14)$$

(A-14) 式を数値計算できるようにするため、SARJANT<sup>6)</sup>の方法と同様に (A-14) 式を TAYLOR 展開して差分近似させ、 $x$  軸方向と  $y$  軸方向の長さおよび時間について、 $\Delta x, \Delta y, \Delta t$  を分割単位にとり  $x/\Delta x = m, y/\Delta y = n, t/\Delta t = r$  とすれば、(A-14) 式から (A-15) 式が得られる。

$$\begin{aligned} H_{m,n,r+1} &= H_{m,n,r} \\ &+ \frac{K_d \cdot \Delta t}{\rho (\Delta x)^2} (\phi_{m+1,n,r} - 2\phi_{m,n,r} + \phi_{m-1,n,r}) \\ &+ \frac{K_d \cdot \Delta t}{\rho (\Delta y)^2} (\phi_{m,n+1,r} - 2\phi_{m,n,r} + \phi_{m,n-1,r}) \end{aligned} \dots (A-15)$$

ただし、 $H_{m,n,r}$  は時間  $t$  における分割点  $(m, n)$  の熱含量である。関数  $\phi$  の分割点の位置関係は Fig. 26 に示す。(A-15) 式から温度の経時変化を求めることができる。

鋼塊と鑄型 (定盤) の内部温度は (A-15) 式で計算できるが、鑄型 (定盤) の表面温度および鋼塊と鑄型 (定

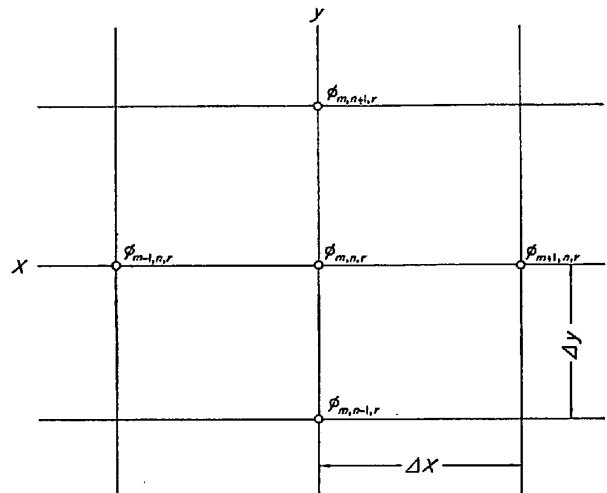


Fig. 26. Interior mesh points of ingot and mold.

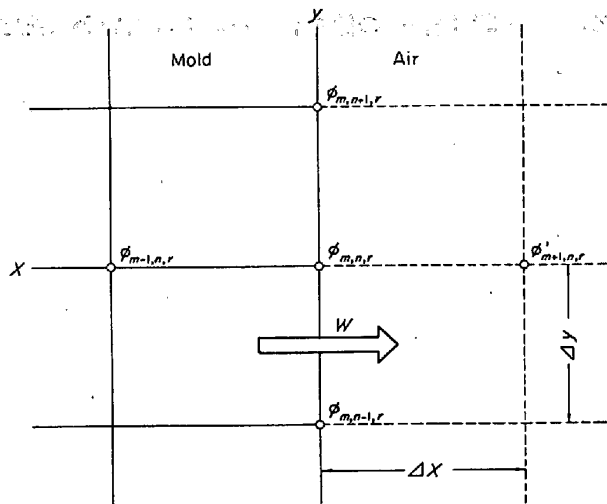


Fig. 27. Mesh points at mold surface.

盤) の境界面温度は、境界条件を考慮した以下の諸式から求めることができる。

2. 鑄型 (定盤) の表面温度

$y$  軸方向の表面の分割点を Fig. 27 に示す。表面から放出する熱流束を  $W$  とし、表面から  $\Delta x$  だけ離れた仮想的分割点を  $\phi'_{m+1,m,r}$  とする。  $W = -K_d (\partial \phi_{m,n,r} / \partial x)$  なる関係から差分近似によつて (A-16) 式が得られる。

$$\phi'_{m+1,n,r} = \phi_{m-1,n,r} - \frac{2\Delta x}{K_d} \cdot W \dots (A-16)$$

(A-15), (A-16) 式より

$$\begin{aligned} H_{m,n,r+1} &= H_{m,n,r} \\ &+ \frac{2K_d \cdot \Delta t}{\rho (\Delta x)^2} \left( \phi_{m-1,n,r} - \phi_{m,n,r} - \frac{\Delta x}{K_d} \cdot W \right) \\ &+ \frac{K_d \cdot \Delta t}{\rho (\Delta y)^2} (\phi_{m,n+1,r} - 2\phi_{m,n,r} + \phi_{m,n-1,r}) \end{aligned} \dots (A-17)$$

同様にして  $x$  軸方向の表面とコーナーについても (A-



17) 式に相当する関係式が得られる。

3. 鋼塊と鑄型 (定盤) の境界面温度

鋼塊と鑄型 (定盤) が密着している場合は, 境界面を通して伝導伝熱で熱の授受が行なわれ次式が成立する。

$$H_{m,n,r+1} = H_{m,n,r} + C_s(\theta_{m,n,r+1} - \theta_{m,n,r})$$

$$\bar{H}_{m,n,r+1} = \bar{H}_{m,n,r} + C_M(\theta_{m,n,r+1} - \theta_{m,n,r})$$

すなわち  $dH = C_s d\theta$  ..... (A-18)

$$d\bar{H} = C_M d\theta$$
 ..... (A-19)

ただし,  $\bar{H}$ : 鑄型 (定盤) の熱含量, 添字  $s$  は鋼塊を, 添字  $M$  は鑄型 (定盤) を表わす。

$y$  軸方向の境界面の温度については, 境界面の分割点を Fig. 28 のごとくとると, (A-17), (A-18), (A-19) 式より (A-20) 式に示す  $d\theta$  が得られる。

$$d\theta = \frac{\Delta t}{C_s \rho_s + C_M \rho_M} \left[ \frac{2}{(\Delta x)^2} \left\{ K_{ds}(\phi_{m-1,n,r} - \phi_{m,n,r}) + K_{dM}(\bar{\phi}_{m+1,n,r} - \bar{\phi}_{m,n,r}) \right\} + \frac{1}{(\Delta y)^2} \left\{ K_{ds}(\phi_{m,n+1,r} - 2\phi_{m,n,r} + \phi_{m,n-1,r}) + K_{dM}(\bar{\phi}_{m,n+1,r} - 2\bar{\phi}_{m,n,r} + \bar{\phi}_{m,n-1,r}) \right\} \right]$$

..... (A-20)

ただし  $\bar{\phi}$  は鑄型 (定盤) 側の関数  $\phi$  である。したがって分割点  $(m, n)$  の  $(r+1)$  時間目の  $\theta$ ,  $H$ ,  $\bar{H}$  がえられる。同様にして  $x$  軸方向の境界面とコーナー部も求めることができる。

鋼塊と鑄型の間に空隙が形成すると輻射による熱の伝達が行なわれ, その伝熱量  $Q$  は (A-21) 式で与えられる。

$$Q = q_s - q_M = \sigma \frac{\epsilon_s \cdot \epsilon_M}{\epsilon_s + \epsilon_M - \epsilon_s \cdot \epsilon_M}$$

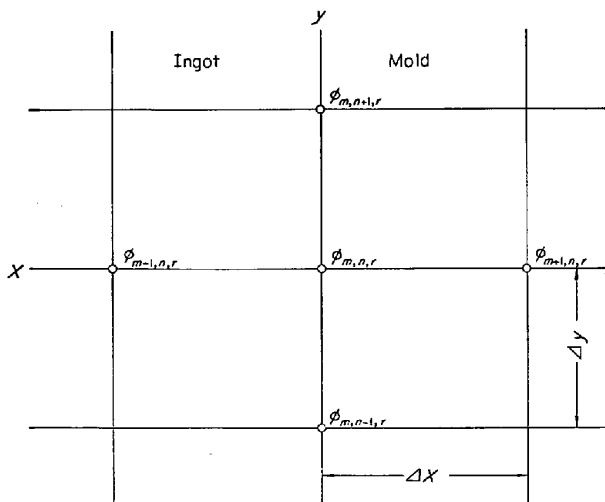


Fig. 28. Mesh points at ingot/mold interface before air gap formation.

$$\left\{ (\theta_s + 273)^4 - (\theta_M + 273)^4 \right\} \dots \dots \dots (A-21)$$

ただし  $\sigma$ : ステファンの定数  $\epsilon$ : 輻射率

Fig. 29 に鋼塊と鑄型の境界面の分割点を示す。鋼塊側の境界面熱含量には (A-17) 式が適用できるので (A-22) 式が得られる。

$$H_{m,n,r+1} = H_{m,n,r} + \frac{2K_{ds} \cdot \Delta t}{\rho_s (\Delta x)^2} \left( \phi_{m-1,n,r} - \phi_{m,n,r} - \frac{\Delta x}{K_{ds}} Q \right) + \frac{K_{ds} \cdot \Delta t}{\rho_s (\Delta y)^2} \left( \phi_{m,n+1,r} - 2\phi_{m,n,r} + \phi_{m,n-1,r} \right)$$

..... (A-22)

鑄型側の熱含量も同様にして求められる。

4. 溶鋼と鑄型 (定盤) の境界面初期温度

注入直後の溶鋼と鑄型 (定盤) の境界面では, 溶鋼の放出熱がすべて鑄型 (定盤) に吸収されると仮定すると (A-23), (A-24) 式が成立する<sup>6)</sup>。

$$\sqrt{\frac{K_M}{C_M \cdot \rho_M}} \cdot C_M \cdot \rho_M \cdot \delta \theta_M = \sqrt{\frac{K_s}{C_s \cdot \rho_s}} \cdot \rho_s (C_s \cdot \delta \theta_s + L)$$

..... (A-23)

$$\delta \theta_s + \delta \theta_M = \theta_c - \theta_M$$

..... (A-24)

ただし  $\theta_M$ : 注入前の鑄型 (定盤) 温度  $\theta_c$ : 注入温度  $\delta \theta_M = \theta - \theta_M$   $\delta \theta_s = \theta_c - \theta$   $\theta$ : 注入直後の境界面初期温度  $L$ : 凝固潜熱

(A-23), (A-24) 両式から注入直後の境界面初期温度として (A-25) 式が導出される。

$$\theta = \frac{\sqrt{K_M C_M \rho_M} \theta_M + \sqrt{K_s C_s \rho_s} \theta_s}{\sqrt{K_M C_M \rho_M} + \sqrt{K_s C_s \rho_s}} \dots \dots (A-25)$$

ここで  $\theta_s$  は凝固潜熱を考慮に入れた注入温度である。

5. 物性値

鋼の組成 (C 0.15%, Si 0.30%, Mn 1.30%) を考

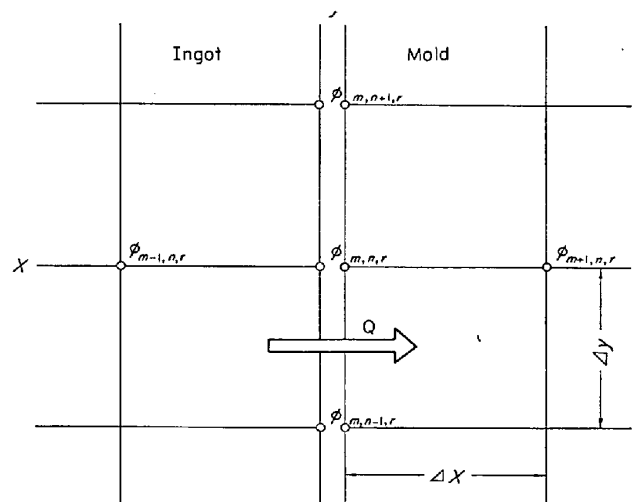


Fig. 29. Mesh points at ingot/mold interface after air gap formation.

慮して妥当と考えられる物性値を使用した。

熱含量  $H$  の温度関数は鋼と鋳鉄の比熱測定値<sup>62)63)</sup>から求めた。鋼の凝固温度を  $1520^{\circ}\text{C}$ <sup>20)</sup>、凝固潜熱を  $65\text{ cal/g}^{51)}$ とした。凝固温度以上の溶鋼の比熱は  $0.20\text{ cal/g}\cdot^{\circ}\text{C}$ <sup>19)</sup>とした。熱伝導率  $K$  の温度関数は鋼については BI SRA の測定値<sup>62)</sup>を用い、鋳型(定盤)については DONALDSON の測定値<sup>64)</sup>と千原らの値<sup>53)</sup>を用いた。鋼の密度は  $7.5\text{ g/cm}^3$ <sup>58)</sup>とし、鋳型(定盤)の密度は  $7.1\text{ g/cm}^3$ <sup>64)</sup>とした。

稿を終るにあたり、本研究の発表を許可された新日本製鉄株式会社製品技術研究所長渡辺省三博士、実験のご指導を賜わった同社常任顧問の場幸雄博士に深謝するとともに、ラジオアイソトープの実験に関し貴重な助言をいただいた同社広畑製鉄所研究所宮川主任研究員および熱対流解析についてご指導いただいた東京大学小竹助教授に厚く御礼申し上げる。

#### 文 献

- 1) Report on the Hetrogeneity of Steel Ingots : Iron Steel Inst., 113(1925)1, p. 39~176
- 2) J. H. S. DICKENSON : JISI, 113 (1926)1, p. 177~196
- 3) C. BENEDICKS: *ibid.*, (1928)1, p. 557~564
- 4) P. H. SALMON COX and J. A. CHARLES: *ibid.*, 201(1963)10, p. 863~872
- 5) A. KOHN and J. ARNOULT: *Rev. Metall.*, 62 (1965)4, p. 311~320
- 6) J. B. BLANK and F. B. PICKERING: The solidification of metals, Iron Steel Inst., Spec. Rep. 110(1968), p. 370~376
- 7) 小池, 駒塚: 鉄と鋼, 42(1956)11, p. 1030~1035
- 8) 森, 松尾, 谷沢, 山手: *ibid.*, 52(1966)3, p. 419~423
- 9) 泉田: *ibid.*, 51(1965)2, p. 185~217
- 10) 中川, 百瀬: *ibid.*, 53(1967)13, p. 1477~1508
- 11) 小池, 満尾, 高見, 北村: *ibid.*, 53(1967)11, p. 1210~1213
- 12) 満尾, 小池, 堀籠, 斎藤, 北村: *ibid.*, 57(1971)3, p. 505~532
- 13) H. KOSMIDER, H. NEUHAUS, H. J. KIRSCHNING, and W. MÜNSTERMANN: *Stahl u. Eisen*, 77 (1957) 3, p. 133~143
- 14) A. KOHN: *Rev. Metall.*, 65(1968)4, p. 245~255
- 15) 成田, 谷口: 鉄と鋼, 55(1969)13, p. 1199~1211
- 16) B. CHALMERS: *J. Aus. Inst. Metals*, 8(1963)3, p. 255~263
- 17) J. Dufflot and A. RICHARD: *Rev. Metall.*, 51 (1954)9, p. 623~657
- 18) A. KOHN and Y. MORILLON: *ibid.*, 62(1965)4, p. 321~338
- 19) A. KOHN and Y. MORILLON : *ibid.*, 63(1966)10 p. 779~790
- 20) W. ROESER and H. T. WENSEL: *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 26(1941)4, p. 273~287
- 21) A. WEHENKEL: *Metallurgical Reports CNRM*, (1967)10, p. 31~37
- 22) 成田, 伊藤, 田中, 松本: 鉄と鋼, 53(1967)11, p. 1199~1202
- 23) V. G. SMITH, W. A. TILLER, and J. W. RUTTER: *Can. J. Phys.*, 33(1955), p. 723~745
- 24) L. V. BOGDANDY, W. MEYER, and I. N. STRANSKI: *Arch. Eisenhüttenw.*, 32(1961)7, p. 451~460
- 25) C. A. DUCKWITZ, E. FÖRSTER and, H. RICHTER: *ibid.*, 39(1968)5, p. 333~338
- 26) H. U. HOPP: *ibid.*, 40(1969)4, p. 265~269
- 27) A. HAYES and J. CHIPMAN: *Trans. Met. Soc. AIME*, 135(1939), p. 85~125
- 28) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: *Thermochemistry for Steelmaking*, Vol. II (1963)
- 29) 学振19委: 製鋼反応の推奨平衡値 (1968)
- 30) R. L. McCARRON and G. R. BELTON: *Trans. Met. Soc. AIME*, 245(1969)6, p. 1161~1166
- 31) K. SCHWERDTFEGGER: *ibid.*, 239(1967)2, p. 134~138
- 32) D. R. UHLMANN and B. CHALMERS: *J. Appl. Phys.*, 35(1964)10, p. 2986~2993
- 33) 森, 水上, 下田: 鉄と鋼, 54(1968)10, S 689~692
- 34) H. BILONI and B. CHALMERS: *J. Materials Sci.*, 3(1968), p. 139~149
- 35) R. GENDERS: *J. Inst. Metals*, 35(1926), p. 259~279
- 36) 大野, 早田: 鉄と鋼, 55(1969) 6, p. 475~484
- 37) 大野: 日本金属学会凝固セミナーテキスト (1969)
- 38) G. S. COLE and G. F. BOLLING: *Trans. Met. Soc. AIME*, 233(1965)8, p. 1568~1572  
239 (1967)11, p. 1824~1835
- 39) W. POPPMEIER: The solidification of metals, Iron Steel Inst., Spec. Rep. No 110(1968) p. 393~396
- 40) 大野: 鉄と鋼, 54(1968)4, p. 401~410
- 41) 中川, 百瀬, 谷口: *ibid.*, 53(1967)3, p. 397~399
- 42) 中川, 谷口: *ibid.*, 53(1967)10, S 245
- 43) 前川: 学振19委, 8659, 介在 171, 42年11月13日 (1967)
- 44) 満尾, 堀籠, 斎藤, 荒木, 河野: 鉄と鋼, 55 (1969)3, S 142
- 45) W. M. WOJCIK and R. F. KOWAL: *Trans. Met. Soc. AIME*, 233(1965)10, p. 1867~1878
- 46) G. S. Cole, W. C. WINEGARD: *J. Inst. Metals*, 93(1964~65), p. 153~164
- 47) K. W. ANDREWS and C. R. GOMER: The solidification of metals, Iron Steel Inst., Spec. Rep. No 110(1968), p. 363~369
- 48) A. A. SBOROWSKI, L. K. STRELKOW, M. K.

- SKULSKI and E. I. RABINOWITSCH: *Stal*, 17 (1957)1, p. 24~30
- 49) A. A. ROMANOV: *Fiz.-Khim. Teplofiz. Prots. Krist. Stal Slitkov.*, (1967), p. 133~144
- 50) 成田: 鉄と鋼, 54(1968)8, p. 876~888
- 51) J. SCHNIEWIND: *JISI*, 201(1963)7, p. 594~601
- 52) 斎藤, 佐久間: 日本金属学会誌, 31(1967)10, p. 1140~1144
- 53) 中西, 斎藤, 白石: *ibid.*, 31 (1967) 7, p. 881~887
- 54) 川合: 溶鉄・溶滓の物性, 第2回西山記念技術講座テキスト, (1968)
- 55) 飯島, 稲本: 鉄と鋼, 52(1966)3, p. 425~428
- 56) C. WAGNER: *Trans. AIME*, 20(1954)2, p. 154~160
- 57) 中川, 百瀬: 鉄と鋼, 53(1967)12, p. 1406~1424
- 58) 千原, 国岡: 日本鋼管技報, (1961)22, p. 10~20
- 59) 千原, 白井: *ibid.*, (1966) 36, p. 10~19
- 60) R. SEVRIN: *Metallurgical Reports CNRM*, (1967) 10, p. 21~29
- 61) R. J. SARJANT and M. R. SLACK: *JISI*, 177 (1954)8, p. 428~444
- 62) BISRA: *Physical constants of some commercial steel at elevated temperature*, (1953)
- 63) S. UMINO: *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 15 (1926), p. 597~617
- 64) J. W. DONALDSON: *Iron Steel Inst. Spec. Rep.*, No 2(1932), p. 151~161
- 65) H. J. MERK: *Appl. Sci. Research*, 8(1958) A p. 100~104
- 66) S. GOLDSTEIN: *Modern Developments in Fluid Dynamics*, Vol. II (1951), p. 642 Oxford (University Press)