

© 1983 ISIJ

鉄凝固時の気孔生成と抑制に関するモデル解析

論文

竹内栄一*・藤井博務*²・大橋徹郎*³・四本松雅彦*²

Analysis of Blowhole Formation and Suppression during Solidification by Cold Model

Ei-ichi TAKEUCHI, Hiromu FUJI-I, Tetsuro OHASHI, and Masahiko SHIHONMATSU

Synopsis :

CO blowhole formation on the surface of the continuously cast slab is one of the most important problems in continuous casting of slightly deoxidized steel, such as pseudo-rimmed steel.

Model experiment with aerated water was carried out in order to understand the mechanism of CO blowhole formation and suppression with molten flow during solidification of steel.

The results obtained are summarized as follows.

- 1) Equilibrium distribution constant of CO₂ is estimated to evaluate the CO₂ blowhole formation and suppression quantitatively.
- 2) The shape of CO₂ blowholes chiefly depends on the concentration of CO₂ at the solidification front and the solidification rate.
- 3) CO₂ blowholes are suppressed completely with fluid flow at the certain velocity which is related to CO₂ content of aerated water.
- 4) The models of blowhole formation and suppression based of the experimental results are proposed. The calculated results agree well with the measured value.

1. 緒 言

連铸々片における表面気孔の発生は熱間圧延時にコイル表面疵となり成品の歩留りを著しく阻害する。この気孔発生をコントロールすることは弱脱酸鋼^{1)~3)}、さらにはリムド相当材等の未脱酸鋼の連铸化⁴⁾⁵⁾を行う上で極めて重要な問題である。しかしながら鉄凝固時の気孔生成については幾つかの報告^{6)~11)}はあるものの実用鋼連铸時の気孔生成、さらにその抑制に関する研究例は極めて少ない。本研究は鉄凝固時のCO気孔の生成メカニズム、さらには効果的な抑制についての基礎的知見を得るべく、条件設定、観察の容易な炭酸水凝固のモデル実験を行い、炭酸水凝固時のCO₂気孔の生成と流動による抑制について検討を行ったものである。凝固時の気孔生成に関するモデル解析については、空気あるいは酸素ガスの水溶液を用いたA. E. CARTER¹²⁾、W. A. HILLS¹³⁾の報告があるが、これらは主として溶質ガスの固液分配について述べたものであり、気孔生成については観察の域にとどまっている。

本研究では炭酸水凝固時のCO₂気孔の生成と流動に

よる抑制の現象を観察するとともに、液相、固相中のCO₂濃度、凝固速度、溶液の流速分布の測定をすることにより、これらの現象を定量的に把握することを試みた。

2. 実験方法

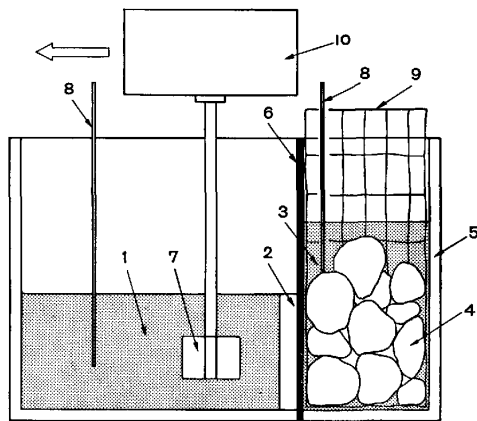
実験装置の概要をFig. 1に示す。装置は中間に2.5 mm厚の銅板を介した二槽容器、および溶液攪拌のための回転子から成り、一方の槽に冷却剤としてエチルアルコールとドライアイス、他方の槽には所定の濃度に調整した炭酸水溶液を入れ、これを一方へ凝固させるものである。なお容器は透明アクリル製で凝固厚みの時間変化の測定、気孔発生状況の観測を外部から連続的に行えるようにした。炭酸水溶液中に浸漬した回転子は凝固界面の前進速度と同じ速度で凝固進行方向に移動させることにより、凝固開始から終了時にわたって所定の流速の流動を凝固前面に付与することが可能である。炭酸水溶液は蒸留水に「CO₂」ガスを溶解させ、所定のCO₂濃度、温度に調整して使用した。炭酸水溶液を静止または攪拌しながら一方へ凝固させ、凝固シェル厚、溶液バルク中

昭和56年4月本会講演大会にて発表 昭和57年11月25日受付 (Received Nov. 25, 1982)

* 新日本製鉄(株)本社 (Nippon Steel Corp.)

*² 新日本製鉄(株)広畑製鉄所 (Hirohata Works, Nippon Steel Corp., 1 Fuji-cho Hirohata-ku Himeji 671-11)

*³ 新日本製鉄(株)広畑製鉄所 工博 (Hirohata Works, Nippon Steel Corp.)



1. aerated water 2. ice 3. ethyl-alcohol 4. dry ice
5. acrylic resin 6. Cu plate 7. stirrer 8. thermocouple
9. steel net 10. driving unit

Fig. 1. Schematic view of experimental apparatus.

の CO₂ 濃度, および温度の時間変化を測定した. 実験終了後, 凝固進行方向に沿って凝固シェルを切断し, 断面の CO₂ 気孔発生状況の観察, 気孔形状の測定, および写真撮影を行った. またシェルの見かけの体積, 重量より気孔発生量を算出した. 攪拌によつて生ずる凝固前面の流速はアネモメータ, およびトレーサー法により実測した. その結果, 槽の底部, コーナー部に淀みを生ずるものの比較的均一な流速分布となる凝固面が存在することが分かり, この部位を対象にして調査を行った. 凝固シェル中の CO₂ 濃度はシェルの所定の位置を 2 mm の厚みにわたり削り出し, これを CO₂ 吸収液中に溶解して定量した. 吸収液は 10% BaCl₂ 水溶液を 20 cc と N/25 NaOH 水溶液を 30 cc 混合したものをを用い, この中に CO₂ を BaCO₃ として固定後, N/25 HCl 水溶液にて中和滴定して CO₂ 濃度を定量したが, 分析精度の点からこれらの操作はすべて窒素ガスシール下で行った.

3. 実験結果

3.1 炭酸水凝固時の CO₂ 固液分配

炭酸水凝固時の気孔発生を定量化するにあたっては, 溶鋼の場合と同様, 気孔を構成する溶質成分 CO₂ の固液分配に関するデータが必要である. しかしながら, これに関する報告は無く本実験を行うにあたってあらかじめ固液分配係数の測定を行った. 凝固シェル中に CO₂ 気孔が発生するような条件下では分配係数の正確な測定ができないため, これらの実験は気孔発生が無い低 CO₂ 濃度域で行った.

バルク溶液中の温度 T_I は約 3°C, 冷却剤の温度 T_{II} は -72°C と一定条件で, 凝固速度定数も 0.75 mm/s^{1/2} とほぼ一定であつた. シェル厚が 1~12 mm

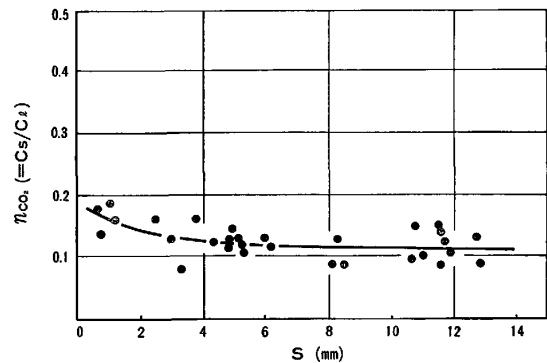


Fig. 2. Relationship between shell thickness and effective distribution coefficient.

Table 1. Experimental results for formation of CO₂ blowholes.

Exp. No	C _s (mg/l)	T _I (°C)	T _{II} (°C)	k (mm/sec ^{1/2})	blowholes
A- 1	80	3.0	-70	0.78	○
- 2	195	3.0	-70	0.73	○
- 3	231	3.5	-69	0.75	●
- 4	275	3.0	-72	0.73	●
- 5	500	3.0	-70	0.71	●
- 6	565	3.0	-72	0.72	●
- 7	950	3.5	-70	0.73	●
- 8	1,051	3.0	-72	0.72	●
- 9	1,900	3.0	-70	0.69	●
-10	1,913	3.0	-72	0.70	●
-11	2,715	3.0	-72	0.69	●
-12	2,740	3.0	-70	0.68	●

●blowhole formed, ●transition, ○no blowhole

のところでシェルを取り出し, これを定量分析して(1)式のごとく実効分配係数 n_{CO₂} を算出した.

$$n_{CO_2} = C_s / C_1 \dots\dots\dots (1)$$

なお C_s, C₁ はそれぞれ凝固シェル中およびバルク溶液中の CO₂ 濃度である.

Fig. 2 は以上の実験結果に基づき凝固シェル厚 S と実効分配係数の関係をプロットしたものである. 凝固初期において実効分配係数の値は 0.20 から 0.15 へと変化するがシェル厚が 5 mm 以上の位置ではその値の変化は小さくなつている. この実効分配係数の値そのものについては固相中の CO₂ 濃度の測定精度上問題は残るが, マクロ的には問題ないと判断し解析に使用した.

3.2 炭酸水凝固時の CO₂ 気孔の生成

所定の CO₂ 濃度に調整した炭酸水を静かに凝固させ, CO₂ 気孔の発生限界条件および気孔発生状況を調査した. 溶液中の CO₂ 濃度は 3000 mg/l 以下に調整したが, これは CO₂ 濃度が約 3400 mg/l 以上になると溶液中の CO₂ 分圧が大気圧を超え液相より気孔が発生離脱して条件が不安定になるためである. 実験条件と結果を Table 1 に示す.

炭酸水を静かに凝固させた場合, CO₂ 気孔は C₁ = 230 ± 20 mg/l を遷移域として, これ以上の濃度で発生した. ここでいう CO₂ 気孔とは肉眼で識別可能な気孔

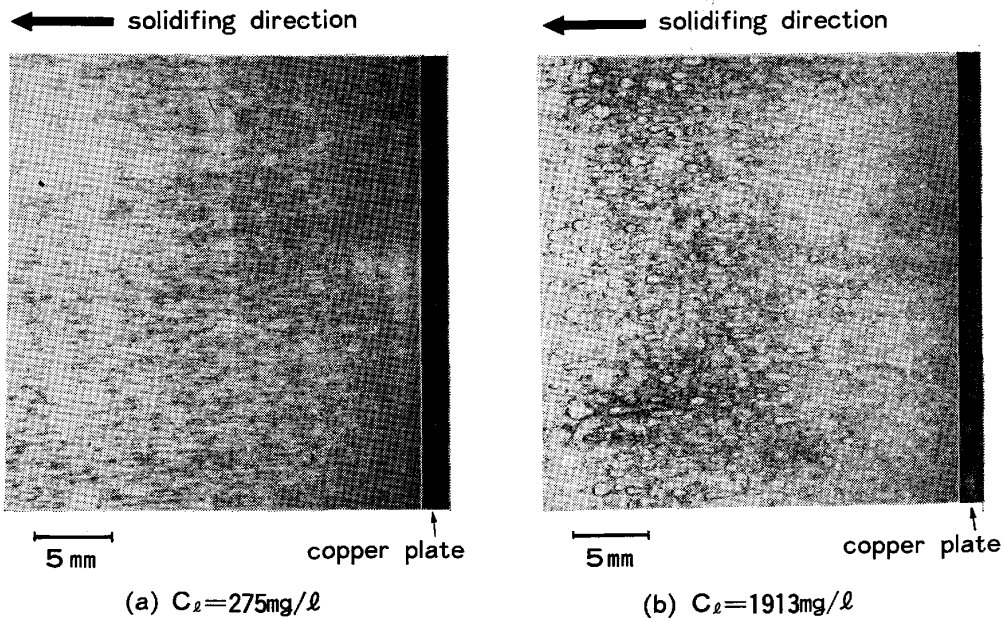


Photo. 1. Blowhole formation in static solidification.

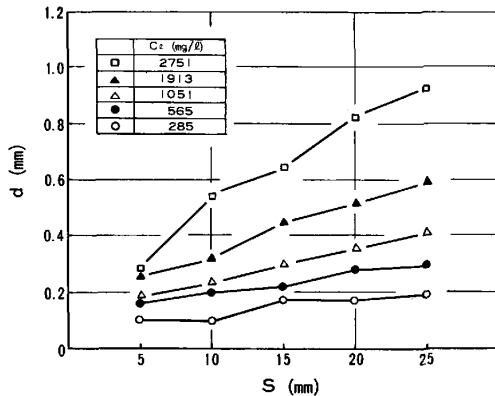


Fig. 3. Relationship between shell thickness and diameter of blowholes.

を意味するが、その発生開始位置はシェル厚約 5 mm のところであつた。また凝固進行時の凝固界面における気孔発生状況の観察によると比較的 CO_2 濃度の Exp. No A-4, 8, 10 の実験では気液界面は平坦であり凝固の進行とともに管状気孔が形成されたが、高濃度の Exp. No A-11, 12 では凝固界面から微量の気泡が離脱浮上する現象がみられた。

Photo. 1 (a), (b) にそれぞれ Exp. No A-4 ($C_1 = 275 \text{ mg/l}$), A-10 ($C_1 = 1913 \text{ mg/l}$), における凝固シェルの断面写真を示す。気泡は凝固進行方向に成長し概して管状を呈する。気泡径は液中 CO_2 濃度に比例して大きくなり、また凝固の進行とともに増大する傾向にあることがわかる。すなわち Fig. 3 に示すように凝固初期においては微小な気孔が発生し、凝固シェル厚の増大とともに気孔径はほぼ直線的に増大するが、その勾配は

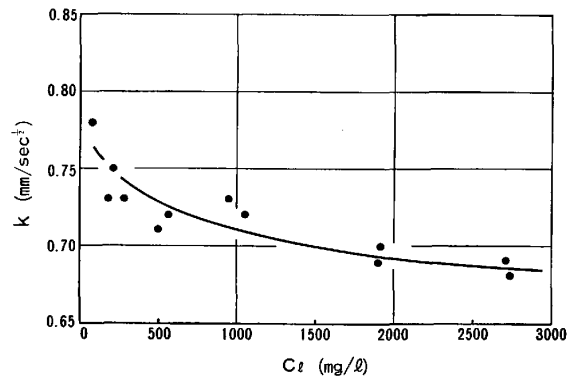


Fig. 4. Effect of CO_2 content of aerated water on the solidification rate.

溶液中の CO_2 濃度に依存しており、凝固シェルの見かけ比重は、 CO_2 濃度とともに減少している。本実験において液相に比べ固相の体積が極めて小さく凝固進行時の溶液中の CO_2 濃度の変化はほとんど無視できるものであることを考えると、凝固界面での CO_2 気泡発生量を決定する溶液中 CO_2 濃度と、発生した気泡を捕捉する凝固シェルの成長速度により気孔形状が決まるものと推定される。

静かに一方向凝固が進行した場合、凝固シェル厚 S は (2) 式にしたがい変化した。

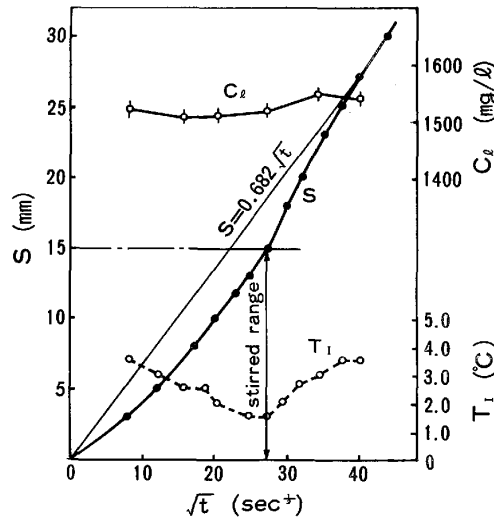
$$S = k\sqrt{t} \dots \dots \dots (2)$$

k は凝固速度定数、 t は凝固開始からの時間である。Fig. 4 に種々の CO_2 濃度の炭酸水が凝固する時の k 値を示した。溶液中の CO_2 濃度が高くなるにつれ k 値は低下する傾向にあるが、これは気孔発生量の増大に伴い凝固シェルの熱伝導率が低下しているためと考えられ

Table 2. Experimental results for suppression of CO₂ blowholes.

Exp. No	C _l (mg/l)	v (cm/sec)	T _l (°C)	T _{ll} (°C)	blowholes
B-1	897	5.1	3.5	-72	○
-2	1,515	12.8	2.7	-72	○
-3	1,014	2.6	3.0	-73	●
-4	1,360	4.1	2.5	-72	●
-5	1,574	2.6	2.5	-72	●
-6	1,398	7.7	2.0	-70	○
-7	650	2.6	3.5	-68	●
-8	1,558	5.1	3.0	-69	●
-9	1,473	12.8	2.0	-70	○
-10	1,080	6.4	2.4	-68	○
-11	1,030	2.6	3.2	-70	●
-12	1,497	5.1	3.3	-70	●
-13	1,475	2.6	3.6	-69	●
-14	1,710	10.2	2.0	-69	○
-15	1,731	12.8	2.6	-71	○

○blowhole formed, ●transition, ○no blowhole

Fig. 5. Change of shell thickness, temperature, and CO₂ content of aerated water with time.

る。

3.3 流動による気孔の抑制

炭酸水凝固時に凝固前面に所定の流速の流動を付与し、流動による気孔の抑制について調査を行った。実験条件および実験結果を Table 2 に示す。すべての実験にわたって凝固シェル厚が 15 mm になるまで流速 v の流動を凝固界面に与え、その後攪拌を停止して静止凝固させた。実験中の凝固シェル厚、溶液中 CO₂ 濃度、バルク溶鋼中温度の時間変化の代表例 (Exp. No B-2) を Fig. 5 に示す。攪拌域においては流動による dendrite の剪断が観察されないにもかかわらず凝固速度は低下する。また攪拌を停止した時点から凝固速度は増加する傾向を示し、シェル厚 30 mm の位置では本来の凝固パターン ($S=0.68\sqrt{t}$) に復帰している。これらは鋼の連続铸造における電磁攪拌下の凝固現象とよく対応している¹⁴⁾。また攪拌によりバルク溶鋼の温度が低下し、攪拌停止により再び上昇する現象が確認された。(Table

2 中の T_l はこれらの平均値を示した。) これらの現象は流動により液相の熱伝達係数が増大することを考えると容易に理解できる。

流動による気孔抑制について行つた一連の実験で得られたシェル断面プロファイルの代表例を Photo. 2 (a) ~ (d) に示す。Photo. 2 (a), (b) は $C_l \approx 1000$ mg/l の時の気孔発生状況であり、 $v=2.6$ cm/s においては流速が不十分のため気孔の抑制は不十分であるが、 $v=6.4$ cm/s の流動を付与した部位においては気孔は完全に抑制されていることを示している。Photo. 2 (c), (d) は $C_l \approx 1500$ mg/l の条件で得られたものである。 $v=5.1$ cm/s では気孔の抑制は不十分であり、 $v=12.8$ cm/s になって初めて完全に抑制される。しかし気孔が消滅していない部位でも流動の影響が全く無いわけではなく、写真に見られるように気孔径、密度は流動の無いものに比べ減少している。Fig. 6 に $C_l \approx 1500$ mg/l の実験における気孔径の流動による変化について示した。攪拌停止後の気孔径はほぼ同等であるが攪拌域であるシェル厚 10 mm の位置において $v=2.6$ cm/s で $d=0.15$ mm, $v=5.1$ cm/s で $d=0.10$ mm となる。

Fig. 7 は本実験における気孔抑制の限界条件を溶液中 CO₂ 濃度と流速でまとめたものである。先に述べたように静止凝固の場合、 $C_l=230$ mg/l 程度が気孔発生限界であるが、この濃度以上でも凝固前面に所定速度以上の流れを付与させることにより気孔の無い凝固シェルを得ることが可能であり、その限界は $C_l=1000$ mg/l で $v=3$ cm/s, $C_l=1500$ mg/l で $v=6$ cm/s である。

なお攪拌凝固時に凝固界面での気泡の観察を行つたが、流動による界面からの気泡の離脱浮上は認められなかつた。以上の現象の観察結果、低流速での気孔の小径化、さらに一定流速以上での気孔抑制という事実を合わせて考慮すると、流動による気孔抑制のメカニズムとして、物理的な気泡浮上ではなく、後述するごとく、流動が凝固界面での溶質の濃化に影響を与えるためと推定される。

4. 考 察

溶鋼中で炭素および自由酸素は原子として存在し、これらが凝固界面に濃化して一定濃度以上になると一部は反応して CO 気孔を発生し、他は原子の状態あるいは他元素との反応生成物となり固相中にトラップされると考えられる。一方、CO₂ は水溶液中では CO₃²⁻ として存在しており、凝固界面で濃化して CO₂ 分圧が一定値を越えると気孔を生成するとともに、一部は氷の結晶中に CO₂ 分子として侵入する。このように両者の系にお

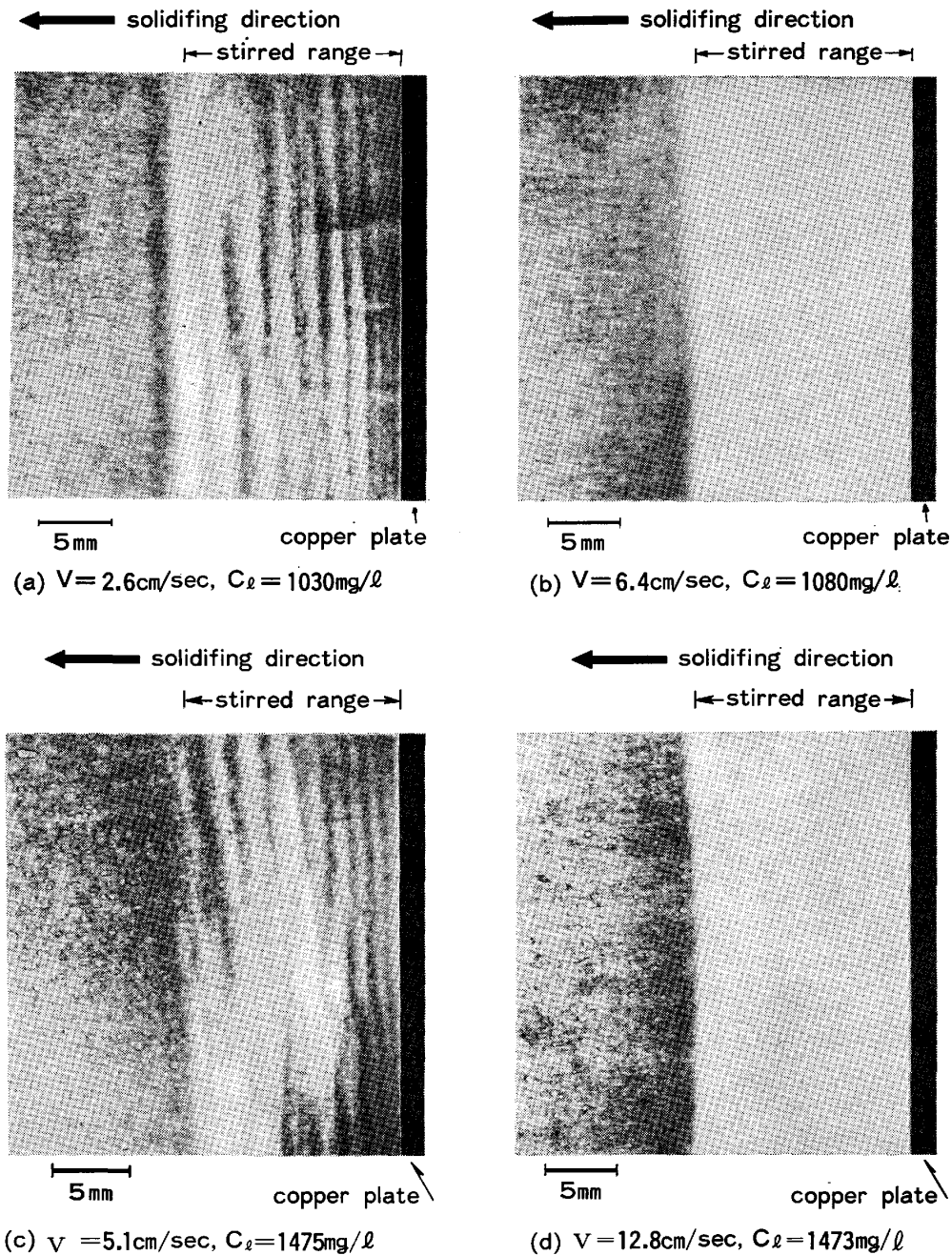


Photo. 2. Suppression of blowhole with stirring of liquid.

いては溶質の固液分配や反応機構に関して幾つかの相異点が挙げられるが、ここでは以上示した実験結果に基づき(1)凝固時の CO_2 気孔の生成機構、(2)流動による気孔抑制の機構について考察を行った。

4.1 凝固時の CO_2 気孔発生に関する考察

凝固進行時の観察結果から凝固界面はほぼ平滑とみなすことができることにより、凝固界面での溶質濃化および固液分配に関して Fig. 8 のプロファイルを想定し BURTON の式¹⁵⁾が成立すると仮定する。

$$\ln\left\{\frac{(1/n_{\text{CO}_2}^0 - 1)}{(1/n_{\text{CO}_2} - 1)}\right\} = f \cdot \delta / D_{\text{CO}_2} \dots (3)$$

ただし f は凝固速度、 D_{CO_2} は溶液中での CO_2 の拡散係数、 δ は凝固界面での拡散境界膜厚み、 n_{CO_2} は CO_2 の実効分配係数、 $n_{\text{CO}_2}^0$ はその平衡分配係数であり(4)式で与えられる。

$$n_{\text{CO}_2}^0 = C_s / C_l \dots (4)$$

ここで C_l は凝固界面での CO_2 濃度であるが、これと平衡する CO_2 分圧 P_{CO_2} との関係は次式のようになる。

$$C_l = (P_{\text{CO}_2} \cdot M_{\text{CO}_2} \times 10^6) / (H - P_{\text{CO}_2}) \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \dots (5)$$

M_{CO_2} , $M_{\text{H}_2\text{O}}$ はそれぞれ CO_2 , H_2O の分子量、 H は

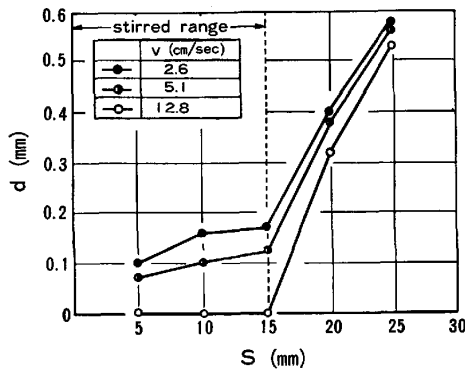


Fig. 6. Effect of fluid flow on the diameter of blowholes. ($C_1 \approx 1500 \text{ mg/l}$)

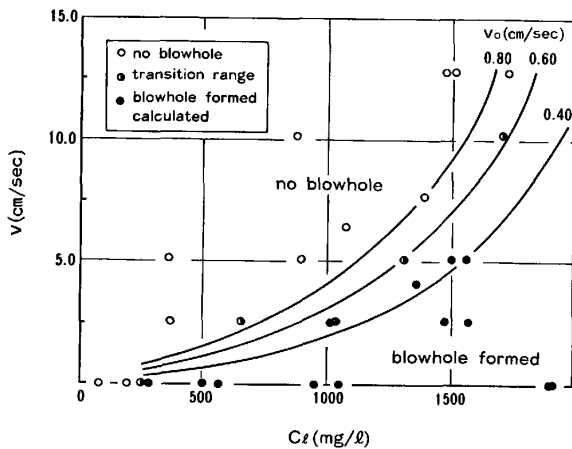


Fig. 7. Effect of fluid flow at the solidification front on the suppression of blowholes.

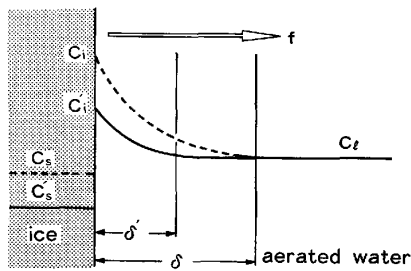


Fig. 8. Profile of solute concentration at the solidification front.

Henry 定数である。H は希薄溶液においては温度のみの関数であり、 0°C において $H=728^{16)}$ である。

(1), (4), (5)式より(6)式が得られる。

$$n_{\text{CO}_2}^{\circ} = n_{\text{CO}_2} \cdot C_1 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} (H - P_{\text{CO}_2}) / M_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} \quad \dots\dots\dots (6)$$

A.W. HILLS らは酸素を含有する水の凝固実験を行

い、 O_2 気孔発生時の凝固界面における O_2 濃度を計算しているが、その時の O_2 分圧はほぼ大気圧と一致することを報告している¹³⁾。本実験における溶媒も水であり、溶質である CO_2 も O_2 と同様、非極性分子であることから凝固界面における気孔生成に関する挙動も大きくは異なるものと考え、気孔発生に必要な CO_2 分圧を 1 atm と仮定する。 CO_2 気孔の発生限界において、その時のバルク溶液中の CO_2 濃度が 230 mg/l、また気孔発生開始位置は凝固シェル厚が約 5 mm の位置であるという実験結果に基づき、Fig. 2 よりその時の実効分配係数の値が 0.12 であることが分かるが、これらの限界条件を(6)式に代入することにより任意の凝固位置での溶質濃化度 I_j を求めることが可能となる。

$$I_j = C_i / C_1 = n_{\text{CO}_2} / n_{\text{CO}_2}^{\circ} \quad \dots\dots\dots (7)$$

次に先に示した凝固時の CO_2 気泡の観察結果より、気泡生成のモデルを作る。すなわち本実験で対象とする気泡は凝固界面から離脱することなく成長し、凝固方向の気泡の成長速度は凝固速度と一致すると考え、ディスク状気泡のつながりで気泡形状をシミュレートすると(8)式が成立する。

$$\Delta V_j = \pi \cdot f \cdot \Delta t (d_j / 2) \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここで ΔV_j は Δt 間に生成したディスク状の気泡要素 j の体積であり、その直径が d_j である。また f は凝固が(2)式にしたがつて進行する場合、 j 位置でのシェル厚 S を S_j とすると(9)式のように表される。

$$f = (dS/dt)_{t=t_j} = k^2 / 2S_j \quad \dots\dots\dots (9)$$

また CO_2 ガスの発生速度は一般に一次反応と考えられるが、ここでは逆反応を無視して(10)式のように簡略化する。

$$\Delta V_j / \Delta t = K C_{1j} R T / P = K' C_{1j} I_j \quad \dots\dots\dots (10)$$

なお R は気体定数、 T は凝固界面での温度、 P は大気圧、 K は CO_2 ガスの反応速度定数、 C_{1j} は j 位置における凝固界面での溶質濃度である。 R, T, P は本実験条件の下では一定であるので $K' = K \cdot R \cdot T / P$ とし、また j 位置での濃化度を I_j とする。(8)~(10)式を $(\Delta V / \Delta t)$ で整理すると(11)式が得られる。

$$d_j^3 = 8 K' C_1 S_j I_j / \pi k^2 \quad \dots\dots\dots (11)$$

I_j は(7)式より計算でき、凝固シェル厚との関係は Fig. 9 の $v=v_0$ のようになる。シェル厚 5~30 mm の位置では I_j は 12~15 程度となることが分かる。

以上の結果に基づき Fig. 10 に凝固各位置での気孔径の測定値を $\sqrt{S_j \cdot I_j}$ の値に対してプロットした。なお同図中には(11)式による計算結果を実線で示した。ここで使用した K' の値は $2.53 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{s}$ である。実測値と計算結果は非常に良く一致しており、本実験条件下

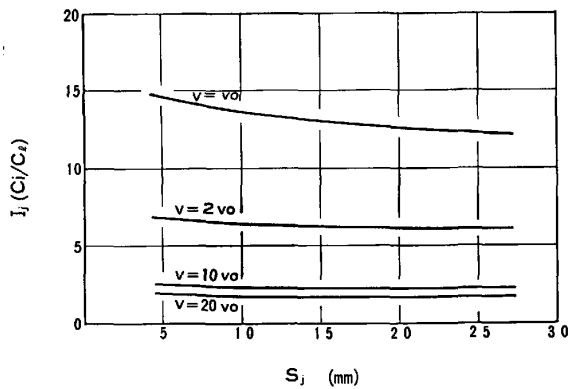


Fig. 9. Relationship between shell thickness and solute concentration at the solidification front.

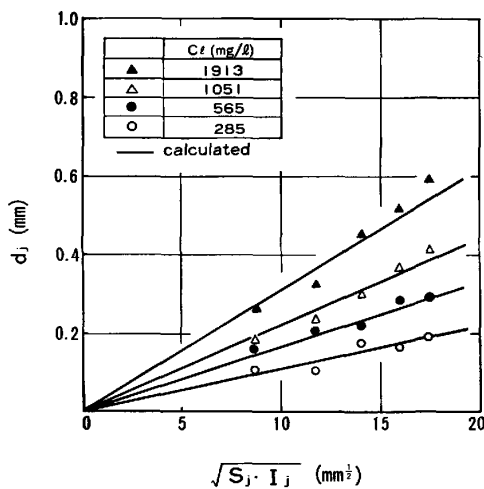


Fig. 10. Relationship between $\sqrt{S_j \cdot I_j}$ and d_j .

での気孔生成の現象をこのモデルにより説明することができることを示している。

4.2 流動による気孔抑制についての考察

流動による気孔抑制に関する実験結果より Fig. 8 に示すように、凝固前面に付与された流動によつて凝固界面での溶質の濃化度が低下する機構を考える。

凝固界面での溶質の濃化度は(1), (3), (4), (7)式より(12)式のように表される。

$$I_j = 1 / \{ n_{CO_2}^0 + (1 - n_{CO_2}^0) \exp(-f \cdot \delta / D_{CO_2}) \} \quad (12)$$

また流速 v の流動下の凝固界面での拡散境界膜厚 δ は一般に(13)式で表される。¹⁷⁾

$$\delta = \alpha / \sqrt{v} \quad (13)$$

ここで α は凝固速度 f の関数であり、かつ静止凝固時においても凝固前面には流速 v_0 の自然対流が生じていると仮定すると(12), (13)式より α は(14)式のように表される。

$$\alpha = (D_{CO_2} \sqrt{v_0} / f) \ln \{ (1 - n_{CO_2}^0) / (1 / I_0 - n_{CO_2}^0) \} \quad (14)$$

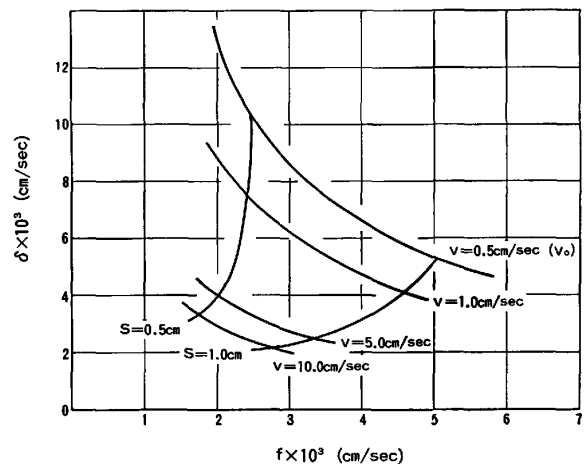


Fig. 11. Relationship between solidification rate and film thickness at diffusion boundary under fluid flow.

ただし I_0 は静止凝固時の凝固界面での溶質濃化度である。(12), (13), (14)式より流速 v の流れが凝固界面に存在する場合の界面での濃化度 I_v は次式となる。

$$I_v = 1 / \{ (1 / I_0 - n_{CO_2}^0) \sqrt{v_0/v} \cdot (1 - n_{CO_2}^0)^{1 - \sqrt{v_0/v}} + n_{CO_2}^0 \} \quad (15)$$

この式に基づき流速 $v=2v_0, 10v_0$, および $20v_0$ の時の凝固界面での濃化度を計算し Fig. 9 に示した。流動による濃化度低下の効果は大きく $v=2v_0$ で静止凝固時の半分程度となつている。しかしながら $v=20v_0$ 以上の流速では濃化度の低下幅は小さく、効果は飽和状態となつている。

次に静止凝固時に凝固速度定数 $k=0.71 \text{ mm/s}^{1/2}$ となる系において凝固前面に流動を付与した場合の凝固速度と拡散境界膜厚の関係についての計算例を Fig. 11 に示す。ただし $v_0=0.5 \text{ cm/s}$ とし、 0°C の水中の CO_2 の拡散係数 D_{CO_2} としては $D. M. \text{ HIMMELBLAU}^{18)}$ の値 ($D_{CO_2}=0.95 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) を使用した。流動による凝固速度 f の変化は実測値を使用した。流動により $(f \cdot \delta)$ の値は大幅に低下しており、またこの程度は凝固シェル厚により異なることが分かる。

最後にこれらの関係を用い CO_2 気孔の発生限界に及ぼす流動の影響について検討した。(5)(7)(15)式より凝固前面の CO_2 分圧 P_{CO_2} は(16)式のように表される。

$$P_{CO_2} = M_{H_2O} \cdot H / [M_{H_2O} + (M_{CO_2} / C_1) \times 10^6 \{ (1 / I_0 - n_{CO_2}^0) \sqrt{v_0/v} (1 - n_{CO_2}^0)^{1 - \sqrt{v_0/v}} + n_{CO_2}^0 \}] \quad (16)$$

先に述べたように気孔発生は $P_{CO_2} \geq 1 \text{ atm}$ 以上でおこると仮定し、静止凝固時に凝固界面で生ずる自然対流

の流速 $v_0=0.4, 0.6$, および 0.8 cm/s の場合について, CO_2 気孔の発生限界における溶液中の CO_2 濃度と流速の関係を計算して Fig. 7 に示した. $v_0=0.6 \text{ cm/s}$ の場合の計算例が同図中にプロットした実測値と最も良く一致しているが, この程度の自然対流は本実験条件下では十分おこりうるものである. これらの結果により本モデルの考え方は妥当であると考えられる.

なお本モデル実験結果に基づく実用鋳片の CO 気孔発生とその抑制に関しては別途報告する予定であるが, 以上に述べた結果は連鋳の鋳片表面での CO 気孔抑制のためには凝固前面の流動, すなわち鋳型内溶鋼流動が極めて有力な手段となることを示すものである.

5. 結 言

鋳片凝固時の CO 気孔の発生, および流動による気孔抑制のメカニズム解明の手がかりとすべく炭酸水によるモデル実験を行い次の結果を得た.

1) 炭酸水凝固時の CO_2 気孔発生, および抑制機構の定量化のための基礎データとすべく CO_2 の固液分配について実験を行い, 凝固シェル中および溶液中の CO_2 濃度の分析結果より CO_2 の実効分配係数を求めた. さらにこれらの結果と気孔発生限界条件より平衡分配係数を推定した.

2) 種々の CO_2 濃度の炭酸水を静止状態で一方向凝固させ, 気孔発生状況について調査した. 気孔形状はほぼ管状となり, その径は溶液中 CO_2 濃度および凝固速度により変化する. また凝固速度定数も CO_2 濃度とともに変化するが, これは気孔発生にともなう凝固シェルの熱伝達率の低下によるものである.

3) 炭酸水の一方向凝固時に凝固前面に流動を与えることにより気孔径は小さくなり, 所定の流速以上になると気孔は完全に消滅する. また気孔抑制に必要な流速の限界値は溶液中 CO_2 濃度により変化する. なお本実験条件下では流動による凝固前面からの気泡の離脱は観察されなかった.

4) これらの基礎データ, 観察結果に基づき気孔の成長, 流動による抑制について考察を行った. 気孔形状は凝固速度と凝固界面に濃化した CO_2 による気泡発生のポテンシャルによつて決定される. また流動により凝固界面の CO_2 の濃化度が低下するという機構により気孔抑制の現象を説明することが可能である.

文 献

- 1) 竹内栄一, 藤井博務, 大橋徹郎, 平岡照祥, 堀井義信: 鉄と鋼, 65 (1979), S 754
- 2) 竹内栄一, 藤井博務, 大橋徹郎, 堀井義信, 安江幹, 山広実留: 鉄と鋼, 66 (1980), S 135
- 3) 河野拓夫, 長澤元夫, 椿原 治, 細野和典, 江坂一彬, 石飛精助: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1241
- 4) 竹内栄一, 藤井博務, 大橋徹郎, 木村一茂, 高島靖, 山広実留: 鉄と鋼, 66 (1980), S 797
- 5) 竹内栄一, 藤井博務, 有馬良士, 大平俊郎, 大橋徹郎, 山広実留: 鉄と鋼, 67 (1981), S 201
- 6) 森 一美, 平岩 正, 野村宏之: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2952
- 7) 野村宏之, 森 一美: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1143
- 8) 野村宏之, 森 一美, 中島敏洋: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 583
- 9) D. BURNS and J. BEECH: Ironmaking Steelmaking, 4 (1974), p. 239
- 10) B. HARKNESS and A. NICHOLSON: JISI, 209 (1971), p. 692
- 11) H. KNIPPEL and F.E. BERHARD: Arch. Eisenhüttenwes, 34, (1963), p. 325
- 12) A.E. CARTE: Proc. Phys. Soc, 77, S 757
- 13) A.W. HILLS and I.C. WELLS: Kinetik metallurgischer Vorgänge bei der Stahlherstellung (1972), p. 438 [Verlag Stahleisen, Düsseldorf]
- 14) 藤井博務, 大橋徹郎: 鉄と鋼, 64 (1978), S 646
- 15) J.A. BURTON, R.C. PRIM, and W.P. SLICHTER: J. Phys. Chem, 21 (1953) 11, p. 1987
- 16) International Critical Tables, vol. 3, p. 260
- 17) 藤井博務, 大橋徹郎: 鉄と鋼, 64 (1978), S 197
- 18) D.M. HIMMELBLAU: Chem. Rev, 64 (1964), p. 527