

# 溶鉄の凝固界面前面における介在物と気泡の挙動

向井 楠宏\*・林 煒\*<sup>2</sup>

Behavior of Non-metallic Inclusions and Bubbles in Front of Solidifying Interface of Liquid Iron

Kusuhiro MUKAI and Wei LIN

**Synopsis :** The velocity of small particle caused by interfacial tension gradient in the boundary layer of concentration formed in front of an advancing solid-liquid interface is derived as follows :

$$V_i = (4/9\eta D_L) (1 - K_E) C_0 (d\sigma/dC_L) R V_s \times [1 + (9/8)R/(x-R)]^{-1} \exp[-V_s(x-\delta)/D_L]$$

Using the equation, the behavior of  $Al_2O_3$  inclusions and bubbles in the boundary layer of concentration of Fe-O, Fe-Ti, Fe-S systems was analysed and clarified in relation to solidifying velocity, bulk flow of the liquid iron and solute concentration as well as radius of inclusion or bubble. The analyses predict that the small  $Al_2O_3$  inclusions or bubbles move toward and contact solidifying interface due to the concentration gradient of the solute O, Ti, S and the velocity of the inclusions and bubbles increases with increase of the concentration of the solutes O, Ti and S.

**Key words :** non-metallic inclusion ; bubble ; velocity ; interfacial or surface tension gradient ; oxygen ; titanium ; sulphur ; liquid iron ; solidifying interface ; boundary layer.

## 1. 諸言

著者ら<sup>1)</sup>は、界面張力勾配が存在する溶液中の微小粒子の運動を調べ、流体力学的に剛体球とみなせる粒子の運動速度式を導出し、実験によってその妥当性を明らかにした。本研究では、それらの結果を用いて、凝固界面前面の濃度境界層中における微小粒子の界面張力勾配による運動速度式を理論的に導出し、ついで、Fe-O, Fe-S, Fe-Ti系溶鉄の凝固界面前面における微小 $Al_2O_3$ 介在物や気泡の挙動を解析した。

## 2. 凝固界面前面における濃度境界層中の微小粒子の界面張力勾配による運動

### 2・1 界面張力の温度依存性と濃度依存性

凝固界面前面の境界層中には、通常に濃度勾配と温度勾配が同時に存在する。このとき、粒子と溶液の界面張力勾配 $K$ は、(1)式で表される。

$$K = [\partial\sigma(C,T)/\partial C]_T (dC/dx) + [\partial\sigma(C,T)/\partial T]_C (dT/dx) = K_C + K_T \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $dC/dx, dT/dx$ はそれぞれ境界層中の濃度勾配と温度勾配であり、 $[\partial\sigma(C,T)/\partial C]_T, [\partial\sigma(C,T)/\partial T]_C$ はそれぞ

れ界面張力の濃度依存性と温度依存性、 $K_C = [\partial\sigma(C,T)/\partial C]_T, K_T = [\partial\sigma(C,T)/\partial T]_C$ である。

一般に、溶鋼では、介在物-溶鋼間の界面張力の温度依存性は濃度依存性より著しく小さい。たとえば、文献<sup>2)~4)</sup>のデータから見積もると、酸素含有量が $0.01\text{mass}\%$ の溶鉄と $Al_2O_3$ 間の界面張力の温度依存性は約 $-0.37 \times 10^{-3} \text{N/m} \cdot \text{K}$ であるが<sup>3)</sup>、濃度依存性は $-22.2 \text{N} \cdot \text{m}^{-1} / \text{mass}\%$ である。境界層中の温度勾配を $10^3 \text{K/m}$ 、濃度勾配を $5 \text{mass}\% / \text{m}$ とすれば、 $K_T = -0.37 \times 10^{-3} \times 10^3 = -0.37 \text{N/m}^2, K_C = -22.2 \times 5 = -1.11 \times 10^2 \text{N/m}^2$ となり、 $K_C$ の絶対値は $K_T$ の約300倍になる。また、Fe-O系溶鉄の表面張力の温度依存性は $0.25 \times 10^{-3} \text{N/m} \cdot \text{K}$ 、濃度依存性は $-21.2 \text{N/m} \cdot \text{mass}\%$ であり、 $K_C$ の絶対値は $K_T$ の420倍になる。したがって、以後の解析では、とりあえず温度勾配の影響は無視することにした。

しかし、上記の場合より、境界層中の温度勾配が著しく大きく、濃度勾配が小さくなるような凝固条件のもとでは、濃度勾配の影響も考慮に入れなければならないであろう。

### 2・2 境界層中の濃度分布と濃度勾配

凝固は $x$ 方向に長い容器中で $x$ の正方向へ進行するものとする。また境界層以外の液相は完全に混合されており、固相中では拡散がないものとする。凝固理論<sup>5)</sup>より求めたこの場合の境界層中の溶質濃度分布は(2)式で与えられる。

平成5年4月19日受付 平成6年4月8日受理 (Received on Apr. 19, 1993; Accepted on Apr. 8, 1994)

\* 九州工業大学工学部 (Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology)

\* 2 九州工業大学工学部 (現:住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所) (Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology, now Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

$$C_L = C_0 \{ K_E + (1 - K_E) \exp[-V_s(x - \delta)/D_L] \} \dots\dots(2)$$

ここで、 $C_L$ —境界層中の溶質濃度、 $C_0$ —凝固前の液相の溶質濃度、 $V_s$ —凝固速度、 $D_L$ —溶質の拡散係数、 $\delta$ —境界層の厚さ、 $x$ —界面からの距離、 $K_E$ —実効分配係数、 $K_0$ —平衡分配係数。また、

$$K_E = K_0 / [K_0 + (1 - K_0) \exp(-V_s \delta / D_L)] \dots\dots\dots(3)$$

(2)式より境界層中の濃度勾配は

$$dC_L/dx = -C_0(1 - K_E)(V_s/D_L) \exp[-V_s(x - \delta)/D_L] \dots\dots\dots(4)$$

となる。

(4)式から、濃度勾配の最大値は凝固界面に、最小値は  $x = \delta$  にあることがわかる。

2・3 境界層中の界面張力勾配K, 粒子に作用する力 $F_1$ および速度 $V_1$

次の仮定をおく。i) レノルズ数  $Re (= RV\rho/\eta)$  が1以下、前報<sup>1)</sup>の結果は適用できる。ここで、 $\rho$ は粒子の密度、 $\eta$ は溶鉄の粘度。ii) 凝固界面における溶質の濃度分布に及ぼす粒子の存在の影響が無視される。iii) 粒子—溶液界面への溶質の拡散、吸着は速くて、静的状態で測定した界(表)面張力の値が使用できる。このとき、粒子—溶液間の界面張力勾配は、(5)式で与えられる。

$$K = (d\sigma/dC_L)(dC_L/dx) = -C_0(d\sigma/dC_L)(V_s/D_L)(1 - K_E) \exp[-V_s(x - \delta)/D_L] \dots\dots\dots(5)$$

(5)式から、Kは粒子から凝固界面までの距離 $x$ の関数である。また、濃度境界層は一般に $10^{-4}$ m以下の厚さなので、粒子は終速度に達することができない可能性がある。それゆえ、粒子に作用する力 $F_1$ と粒子の速度 $V_1$ は、時間の因子を含み、Kが $x$ の変数である場合の式<sup>1)</sup>を用いて求めなければならない。しかし、この場合の計算は非常に複雑になる。また、粒子の半径が小さいほど、終速度に接近する速度が速くなる。後述のFig.2以下に示す計算結果は、 $R = 10^{-6}$ mの場合であるので、前報<sup>1)</sup>と同じ物性値を用いて、終速度の99%に達する時間を計算すると、 $1.6 \times 10^{-6}$ sとなる。気泡の場合、その時間はさらに短くなる。粒子の速度は、最大でも2m/s程度であるので、最大速度で境界層 $10^{-4}$ mを移動したとしても、それに要する時間は、 $5 \times 10^{-5}$ sとなる。また、後述のFig.2に示されるように、Kの $x$ に対する変化も比較的小さい。そこで、本論文では、近似的に終速度の関係式を用い、粒子表面での界面張力勾配Kの値は一定とし、このKの値は粒子の中心位置 $x$ での値に等しいとして、以下の解析を行った。この場合、 $F_1$ 、 $V_1$ はそれぞれ(6)式、(7)式で表される。

$$F_1 = - (8/3) \pi R^2 K^3 = (8/3) \pi R^2 C_0 (d\sigma/dC_L) \times (V_s/D_L) (1 - K_E) \exp[-V_s(x - \delta)/D_L] \dots\dots\dots(6)$$

$$V_1 = - (4RK/9\eta) [1 + (9/8)R/(x - R)]^{-1} = (4/9\eta D_L) (1 - K_E) C_0 (d\sigma/dC_L) R V_s \times [1 + (9/8)R/(x - R)]^{-1} \exp[-V_s(x - \delta)/D_L] \dots\dots\dots(7)$$

(7)式から、速度 $V_1$ は、系の物質の特性に関わる因子、 $C_0$ 、 $K_0$ 、 $\eta$ 、 $D_L$ 、 $d\sigma/dC_L$ と、凝固条件が関与する因子、 $V_s$ 、 $\delta$ 、 $R$ 、 $x$ の関数であることがわかる。

3. 溶鉄の凝固界面前面における境界層中 $Al_2O_3$ 介在物と気泡の挙動

2章で得られた結果をもとに、Fe-O、Fe-Ti、Fe-S系溶鉄の凝固界面前面の濃度境界層中における微小 $Al_2O_3$ 介在物と気泡の挙動にたいする各種因子の影響を以下に解析し、考察する。

3・1  $K_0$ 、 $\eta$ 、 $D_L$ および界(表)面張力

Fe-O、Fe-Ti、Fe-S系溶鉄の $K_0$ <sup>6)</sup>、 $\eta$ <sup>7)</sup>、 $D_L$ <sup>7)</sup>および、界(表)面張力と濃度の関係式<sup>4)8)-10)</sup>をTable 1に示す。 $\eta$ 、 $D_L$ および界(表)面張力は1823Kにおける値である。Table 1の値を用いて、(5)式、(7)式からそれぞれKと $V_1$ を計算した。

3・2 濃度境界層中におけるK、 $V_1$ の分布

濃度境界層中におけるK、 $V_1$ の分布、すなわちK、 $V_1$ と界面からの距離 $x$ との関係を、 $C_0 = 10^{-3}$ mass% (10ppm)、 $V_s = 5 \times 10^{-4}$ m/s、 $\delta = 10^{-5}$ m、 $R = 10^{-6}$ mの条件において算出した結果を、それぞれFig.1とFig.2に示す。Fig.1とFig.2より次のことがわかる。

i) 界面張力勾配Kの値は正、速度 $V_1$ の値は負となり、 $Al_2O_3$ 介在物や気泡は、濃度境界層中において溶液側から界面へ向かって動くことになる。したがって、Fe-O、Fe-Ti、Fe-S系溶鉄の溶質元素O、Ti、Sは、 $Al_2O_3$ 介在物や気泡を固液界面に近づける作用、いいかえれば、吸い付ける作用をもつことがわかる。

ii)  $|V_1|$ は $x$ の減少とともに、増加するが、粒子が界面に近づくとつれて、 $V_1$ に対する界面の抵抗が大きくなる。そ

Table 1. Equilibrium distribution coefficient  $K_0$ <sup>6)</sup>, diffusion coefficient  $D_L$ <sup>7)</sup>, viscosity  $\eta$ <sup>7)</sup> and interfacial or surface tension  $\sigma$ .

	$K_0$	$D_L, m^2 \cdot s^{-1}$ (1823K)	$\eta, N \cdot s \cdot m^{-2}$ (1823K)	$\sigma (N \cdot m^{-1}) = \sigma(C_L(\text{mass}\%))$ (1823K)
Fe-O	0.02	$2.6 \times 10^{-9}$	$5 \times 10^{-3}$	$\sigma - \sigma_{Al_{1203}} = 1.320 - 0.777 \ln(1 + 40C_L)$ <sup>4)</sup> $\sigma = 1.970 - 0.318 \ln(1 + 200C_L)$ <sup>4)</sup>
Fe-Ti	0.40	$4.5 \times 10^{-9}$	$5 \times 10^{-3}$	$\sigma - \sigma_{Al_{1203}} = 1.029 - 0.612C_L$ <sup>8)</sup> $\sigma = 1.970 - 0.117 \ln(1 + 68C_L)$ <sup>9)</sup>
Fe-S	0.05	$3.4 \times 10^{-9}$	$5 \times 10^{-3}$	$\sigma - \sigma_{Al_{1203}} = 1.032 - 6.250 \times 10^{-2} \ln(1 + 1.340 \times 10^3 C_L)$ <sup>10)</sup> $\sigma = 1.970 - 0.170 \ln(1 + 840C_L)$ <sup>9)</sup>

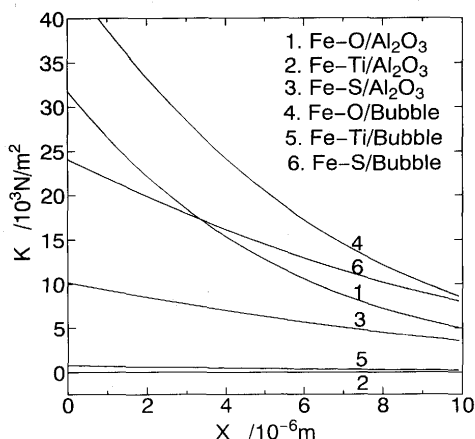


Fig. 1. Relation between  $K$  and  $x$  ( $C_0=10^{-3}\text{mass}\%$ ,  $V_s=5\times 10^{-4}\text{m/s}$ ,  $\delta=10^{-5}\text{m}$ ,  $R=10^{-6}\text{m}$ ).

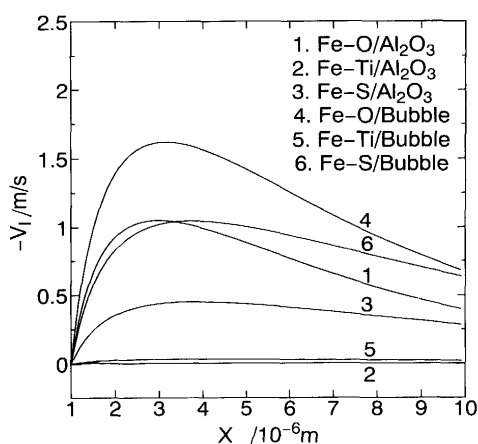


Fig. 2. Relation between  $x$  and  $V_1$  ( $C_0=10^{-3}\text{mass}\%$ ,  $V_s=5\times 10^{-4}\text{m/s}$ ,  $\delta=10^{-5}\text{m}$ ,  $R=10^{-6}\text{m}$ ).

の結果, 速度 $|V_1|$ は,  $x$ が0近くなると著しく小さくなる。界面からの距離の増加とともに,  $|V_1|$ は大きくなるが, ある値(約 $x=3\times 10^{-6}\text{m}$ )を超えると,  $K$ の減少の寄与が大きくなり, 次第に低下する。

このように, 凝固進行中の溶鉄の固液界面近傍における介在物や気泡の運動は, 界面張力勾配によって大きな影響を受ける。

また, Fig.2に示すように, 濃度境界層中において, 介在物や気泡の速度が変化することは, これらの粒子が互いに接触し, 凝集, 合体によって, クラスターを形成したり, 大きな気泡に成長する可能性のあることを示唆する。

iii) Fe-O系およびFe-S系溶鉄に比べて, Fe-Ti系溶鉄の $K$ と $|V_1|$ の値は著しく小さい。たとえば,  $x=\delta/2$ で, Table2により, Fe-Ti/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の $K$ ,  $|V_1|$ はFe-O/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の約1/320となる。この原因は, Fe-O/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系に比べてFe-Ti/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の界面張力の濃度依存性 $d\sigma/dC_L$ と濃度勾配 $dC_L/dx$ が著しく小さいことにある。たとえば,  $x=\delta/2$ で, Fe-Ti/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の $d\sigma/dC_L$ と $dC_L/dx$ は, それぞれFe-O/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の約1/30と1/7である。

しかし, 実際のTi含有鋼のTi濃度は約200ppm前後であり,

Table 2.  $K$  ( $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ ),  $V_1$  ( $\text{m/s}$ ),  $d\sigma/dC_L$  ( $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{mass}\%^{-1}$ ) and  $dC_L/dx$  ( $\text{mass}\% \cdot \text{m}^{-1}$ ) in Fe-O, Fe-Ti and Fe-S system ( $C_0=10^{-3}\text{mass}\%$ ,  $V_s=5\times 10^{-4}\text{m/s}$ ,  $\delta=10^{-5}\text{m}$ ,  $R=10^{-6}\text{m}$ ,  $x=\delta/2$ ).

	Fe-O		Fe-Ti		Fe-S	
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Bubble	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Bubble	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Bubble
$K/10^3$	12.77	20.51	0.039	0.471	6.330	14.49
$-V_1$	0.886	1.422	0.003	0.033	0.439	1.005
$-d\sigma/dC_L$	28.95	46.46	0.612	7.350	26.45	60.57
$-dC_L/dx$	441.4	441.4	64.02	64.02	239.3	239.3

前述の計算の場合の $C_0=10\text{ppm}$ より著しく高い。3・5節に述べるように,  $C_0$ が大きくなると,  $|V_1|$ が大きくなる。Ti濃度が200ppm前後の実際のTi含有溶鋼の場合,  $V_1$ と $C_0$ との結果より, 介在物や気泡の $V_1$ はFe-O系溶鉄のO=10ppmでの値に近いものになる。

### 3・3 Kと $V_1$ に及ぼす凝固速度 $V_s$ の影響

$K$ と $V_1$ に及ぼす凝固速度 $V_s$ の影響を $C_0=10^{-3}\text{mass}\%$ ,  $\delta=10^{-4}\text{m}$ ,  $R=10^{-6}\text{m}$ ,  $x=\delta/2$ において算出した結果を, それぞれFig.3とFig.4に示す。 $K$ と $|V_1|$ は凝固速度 $V_s$ の増加とと

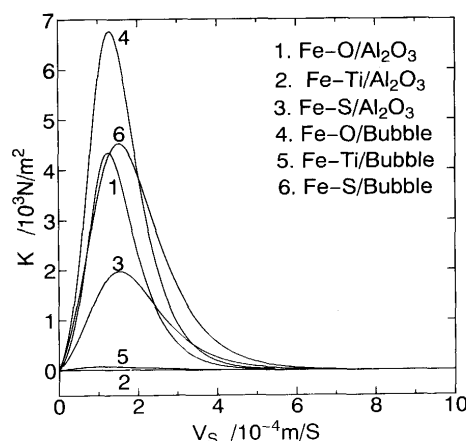


Fig. 3. Relation between  $V_s$  and  $K$  ( $C_0=10^{-3}\text{mass}\%$ ,  $\delta=10^{-4}\text{m}$ ,  $R=10^{-6}\text{m}$ ,  $x=\delta/2$ ).

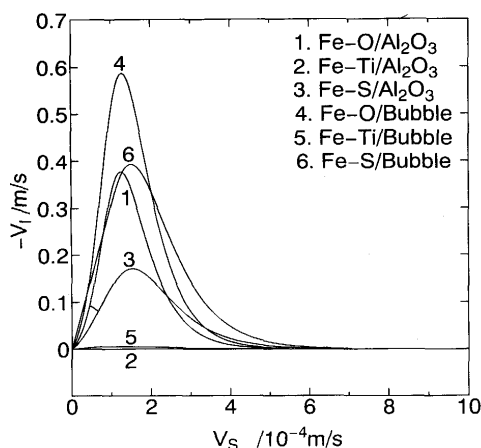


Fig. 4. Relation between  $V_s$  and  $V_1$  ( $C_0=10^{-3}\text{mass}\%$ ,  $\delta=10^{-4}\text{m}$ ,  $R=10^{-6}\text{m}$ ,  $x=\delta/2$ ).

もに増大するが、最大値を経た後、減少し、 $V_s = 1.5 \times 10^{-4}$  m/sで、 $K$ と $|V_I|$ は最大になることがわかる。

$V_s$ の影響については、次のように説明できる。すなわち、 $V_s$ が大きくなると、(4)と(5)式から、 $K_E \rightarrow 1$ となり、 $dC_L/dx$ と $K$ も0に近づくので、 $|V_I|$ も減少する。また $V_s$ が小さくなると、(6)と(7)式から、 $K_E \rightarrow K_o$ となり、 $dC_L/dx$ と $K$ が小さくなり、 $|V_I|$ も減少する。

連続 castingの凝固速度はおよそ $10^{-4}$  m/sから $10^{-3}$  m/sの間にあるので、現在の連続 castingの操作条件(凝固速度)は、微小 $Al_2O_3$ 介在物や気泡が凝固界面に接近し集積しやすい状態にあると考えることができる。

3・4  $K$ と $V_I$ に及ぼす境界層の厚さ $\delta$ の影響

Burtonら<sup>11)</sup>は、濃度境界層の厚さ $\delta$ は溶質の拡散係数 $D$ 、および液相の動粘度 $\nu$ が増加し、液相の回転による角速度 $\omega$ が減少するにしたがって、増加することを実験によって明らかにした。さらに、凝固速度が遅い場合には、 $\delta$  (cm)と $D$  ( $ms^{-2}$ )、 $\nu$  ( $m^2s^{-1}$ ) および $\omega$  (1/s) との間に(8)式に示される関係のあることを明らかにした。

$$\delta = 0.285D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2} \dots\dots\dots (8)$$

(8)式より、系を構成する物質が同一のとき、境界層の厚さは、界面前面の溶液の攪拌速度のみの関数となり、攪拌速度が速いほど、境界層の厚さは薄くなるのがわかる。Burtonら<sup>11)</sup>の実験結果によれば、 $\omega$ が非常に大きい場合、 $\delta$ は約 $10^{-5}$  m、 $\omega$ が非常に小さい(自然対流)場合には、 $10^{-3}$  mとなる<sup>12)</sup>。

実際の連続 castingにおいては、 $\omega$ は溶鋼相本体の流動速度(すなわち、固液界面と溶鋼との相対速度)に比例すると考えることができる。したがって、溶鋼相本体の流動が激しくなれば、 $\omega$ が大きくなって、 $\delta$ が薄くなる。

$K$ と $V_I$ に及ぼす $\delta$ の影響を $C_o = 10^{-3}$  mass%,  $V_s = 5 \times 10^{-5}$  m,  $R = 10^{-6}$  m,  $x = \delta/2$ において算出した結果を、それぞれFig.5とFig.6に示す。 $K$ と $|V_I|$ は $\delta$ の増加とともに増大し、 $\delta = 2 \times 10^{-5}$  mで最大値をとったあとは、 $\delta$ の増加とともに減少す

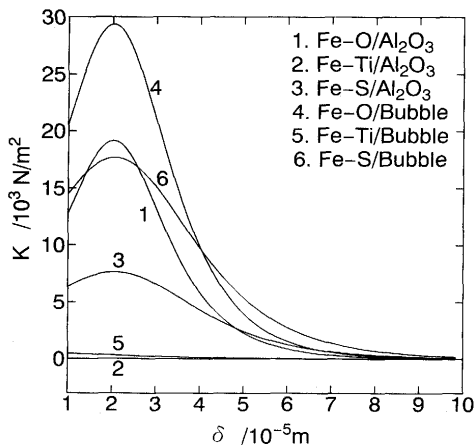


Fig. 5. Relation between  $\delta$  and  $K$  ( $C_o = 10^{-3}$  mass%,  $V_s = 5 \times 10^{-4}$  m,  $R = 10^{-6}$  m,  $x = \delta/2$ ).

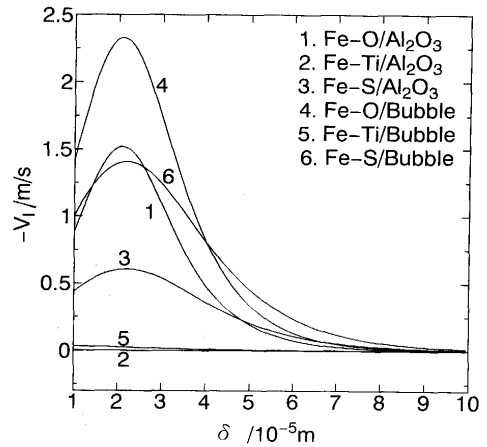


Fig. 6. Relation between  $\delta$  and  $V_I$  ( $C_o = 10^{-3}$  mass%,  $V_s = 5 \times 10^{-4}$  m/s,  $R = 10^{-6}$  m,  $x = \delta/2$ ).

る。

この結果によれば、溶鋼相本体の流動を抑えて、 $\delta$ を $10^{-4}$  m以上にするか、あるいは攪拌などにより流動を激しくして、 $\delta$ を $10^{-6}$  m以下にすれば、介在物や気泡が界面に近接する速度は遅くなることがわかる。また $\delta$ を小さくすれば、介在物や気泡は、 $\delta$ の幅の中に入り切れなくなるので、界面張力勾配 $K$ による力 $F_I$ も小さくなり、この効果によっても、界面へ近接する速度は遅くなる。

3・5  $V_I$ に及ぼす介在物の半径 $R$ の影響

介在物の半径が大きくなると、力 $F_I$ も大きくなって、 $|V_I|$ は大きくなる。しかし、半径が大きくなりすぎると、介在物から界面までの距離が短くなって、抵抗力が大きくなるので、その効果が強くなって、 $|V_I|$ は、かえって小さくなる。Fig.7に示す条件下では、約 $R = 2.5 \times 10^{-5}$  mのとき $V_I$ は最大になる。介在物がさらに大きくなり、その直径が $\delta$ を超えると、介在物は濃度勾配が存在している溶液と接触する面積が小さくなる。その結果、後述の3・6節に述べるように、 $F_I$ も小さくなって、速度 $|V_I|$ はさらに遅くなる。

3・6  $V_I$ に及ぼす溶質濃度 $C_o$ の影響

$V_I$ に及ぼす濃度 $C_o$ の影響をFig. 8に示す。 $C_o$ が増加する

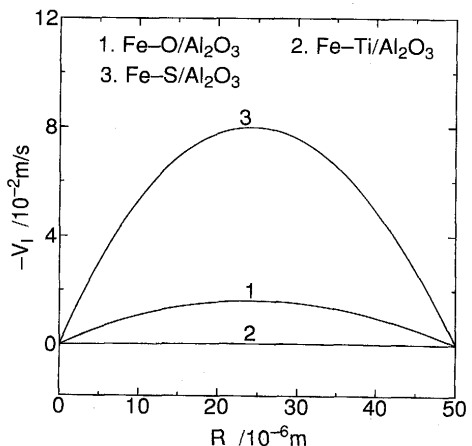


Fig. 7. Relation between  $R$  and  $V_I$  ( $C_o = 10^{-3}$  mass%,  $V_s = 5 \times 10^{-4}$  m,  $\delta = 10^{-4}$  m,  $x = \delta/2$ ).

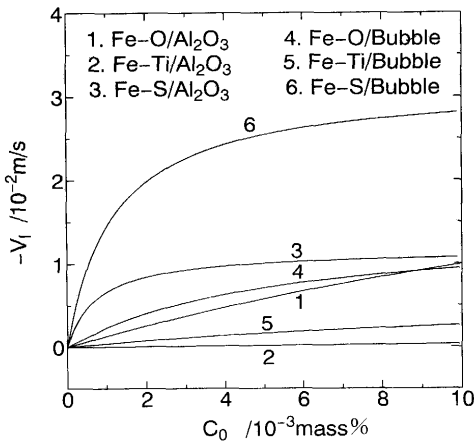


Fig. 8. Relation between  $C_0$  and  $V_1$  ( $R=10^{-6}m$ ,  $V_s=5 \times 10^{-4}m$ ,  $\delta=10^{-4}m$ ,  $x=\delta/2$ ).

につれて、 $|V_1|$ も増加するが、Fe-Ti系溶鉄は、Fe-O、Fe-S系溶鉄に比して、増加の程度が著しく小さい。Fe-S系溶鉄の値が他の二つの系に比して最も大きい。Fe-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系では、およそS=2×10<sup>-3</sup>mass% (20ppm)以下になると、S濃度の減少とともに $|V_1|$ が減少しはじめ、介在物の凝固界面への近接抑制に対するS濃度減少の効果がはっきりと表れる。Fe-S/気泡系では、およそ50ppm以下でS濃度の減少の効果が著しくなる。

実際の鋼材においても、S濃度の増加とともに、アルミナ介在物の個数が増加することが報告されている<sup>13)</sup>。これらの事実は、S濃度の増加に伴う $F_1$ 、 $|V_1|$ の増大によりアルミナ介在物や気泡が固液界面に集積しやすくなり、固相に捕捉される可能性が高くなることを示すものと考えられる。

3・7 凝固方向と介在物、気泡の挙動の関係

x軸正方向の水平凝固の場合、Fig. 9 (a)のように、介在物や気泡はx軸の負方向へ速度 $V_1$ で動く。また、浮力による運動速度は、Stokes法則によって、(9)式で与えられる。

$$V_c = 2\Delta\rho g R^2 / 9\eta \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 $\Delta\rho$ は、介在物や気泡と溶鋼の密度差であり、正の値である。 $R \leq 50\mu m$ の場合、 $V_c \leq 4.35 \times 10^{-6}m/s$ である。したがって、 $V_1$ にたいしてこれまでの計算結果から明らかなように、水平方向の凝固の場合でも、Fe-O、Fe-S、Fe-Ti系の場合、介在物や気泡が $\delta$ の内に入れば、界面張力勾配に基づく速度 $V_1$ が一般に $V_c$ より著しく大きくなるので、介

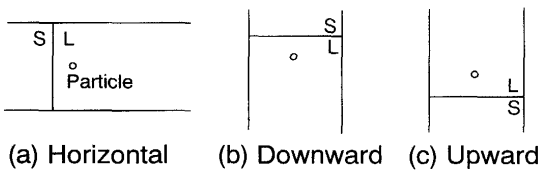


Fig. 9. Relation between direction of solidification and particle motion. (a) Horizontal solidification (b).Downward solidification (c) Upward solidification

Table 3. Critical radius  $R_c$  of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusions and bubbles in Fe-O, Fe-Ti, Fe-S system ( $C_0=10^{-3}mass\%$ ,  $V_s=5 \times 10^{-5}m$ ,  $\delta=10^{-3}m$ ).

$R_c/10^{-4}m$	Fe-O		Fe-Ti		Fe-S	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bubble	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bubble	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bubble
	1	0.80	0.03	0.14	5	4.8

在物や気泡は凝固界面に移動し、界面に吸い寄せられる。垂直下方への凝固の場合は、Fig. 9 (b)のように、 $V_1$ と $V_c$ はいずれも上方へ向かうので、凝固界面前の介在物や気泡は、速度 $(V_1+V_c)$ で界面へ近接する。

垂直上方への凝固の場合は、Fig. 9 (c)のように、 $V_1$ は下方へ、 $V_c$ は上方へ向かう。界面張力勾配によって介在物や気泡に作用する力 $F_1$ は(7)式で見積もることができる。一方、密度差による浮力は(10)式で与えられる。

$$F_G = (4/3) \eta R^3 \Delta\rho g \dots\dots\dots (10)$$

$F_1=F_G$ のときのRの値(=2K/ $\Delta\rho g$ )が、介在物や気泡が浮上するのか降下するのかの境界となる臨界半径になる。すなわち、臨界半径より大きい介在物または気泡は浮上し、小さいものは降下する。 $C_0=10^{-3}mass\%$ 、 $V_s=5 \times 10^{-5}m$ 、 $\delta=10^{-3}m$ 、 $x=\delta/2$ でのKの値を用いて臨界半径 $R_c$ を計算すると、Table 3のように、Fe-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と気泡系の臨界半径はそれぞれ $1.0 \times 10^{-4}m$ と $0.79 \times 10^{-4}m$ となり、Fe-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と気泡系の臨界半径は $5.0 \times 10^{-4}m$ と $4.8 \times 10^{-4}m$ となる。しかし、Fe-Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とFe-Ti/気泡系の臨界半径は小さくて、それぞれ $3 \times 10^{-6}m$ と $1.4 \times 10^{-5}m$ となる。

境界層の厚さを超える大型介在物では、 $F_1$ は、前報<sup>1)</sup>で導出した(11)式

$$dF_1 = -2\pi(K/R)(R^2-x^2)dx \dots\dots\dots (11)$$

を(-R)から( $\delta-R$ )まで積分することにより、

$$F_1 = -(2/3)\pi K[(\delta-3R)/R]\delta^2 \dots\dots\dots (12)$$

で与えられる。たとえば、 $C_0=10^{-3}mass\%$ 、 $V_s=10^{-5}m$ 、 $\delta=10^{-5}m$ の場合、Fe-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系にたいして、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の臨界半径は約 $8 \times 10^{-5}m$ 、Fe-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系にたいして、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の臨界半径は約 $6 \times 10^{-5}m$ となる。

3・8 溶鋼相本体の流動の影響

溶鋼相本体の流動は3・4で述べたように、境界層厚さ $\delta$ に影響を与える。また、その流動が固液界面へ向かう場合、粒子を境界層内に送り込む機会を増大させ、界面から遠ざかる場合には、反対に減少させる。

境界層内での流動は、界面に平行に近い流れと考えられるので、この流れが $|V_1|$ に比べて、著しく大きい場合には、介在物や気泡は界面に接触する前に、界面の端部まで移動してしまう。しかし、本研究の計算結果でも明らかなように、境界層内の $|V_1|$ は、連铸モールド内の流速に匹敵するほ

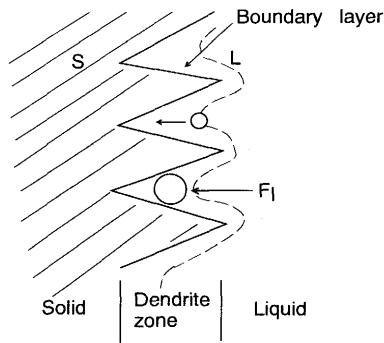


Fig. 10. Shape of solid-liquid interface and particle behavior.

ど大きいので、境界層内の界面に近いところでの介在物や気泡の運動は、 $|V_1|$ に支配されると考えられる。なお、実際の操業状態を考慮にいたした溶鋼流動の影響についての定量的解析は、今後の課題として残されている。

3.9 固液界面形状と介在物、気泡の挙動との関係

これまでの解析は、固液界面が平面の場合についてのものであった。固液界面がセル状あるいはデンドライト状の場合にも、固液界面での $\delta$ と、濃度分布が与えられれば、(7)式等をもとに、介在物や気泡の挙動を見積もることができ

る。Fig.10に示すように、凝固が水平に進行する場合、界面がデンドライト状の方が平面より、介在物や気泡は捕捉されやすい。凝固進行中のデンドライトの樹間には、O, Ti, Sが濃縮されているので、固液界面に接近した介在物や気泡は、その大きさがデンドライト樹間間隔より小さい場合、Fig.10に示すように樹間に吸い込まれ、凝固の進行とともに樹間に捕捉される形で、凝固相に分布することになる。また、デンドライトの2次アームが生成すれば、吸い込まれた介在物や気泡は樹間から液相側へ出ることがさらに難しくなり、捕捉の可能性はより大きくなる。

4. 結言

1)凝固進行中の固液界面前面における濃度境界層中の微粒子の界面張力勾配Kによる運動速度(終速) $V_1$ を表す式として、(7)式を導いた。

2)速度 $V_1$ は、系の物質の特性に関わる因子、 $C_o$ ,  $K_o$ ,  $\eta$ ,  $D_L$ ,  $d\sigma/dC_L$ と、凝固条件が関与する因子、 $V_s$ ,  $\delta$ ,  $R$ ,  $x$ の関数である。

3)(5), (7)式を凝固進行中の溶鉄系に適用し、微小 $Al_2O_3$ 介在物、気泡の $V_1$ に及ぼす各種因子の影響を評価し、次の結果を得た。

(i) Fe-O, Fe-Ti, Fe-S系溶鉄中の溶質元素O, Ti, S

は、 $Al_2O_3$ 介在物や気泡を凝固界面に吸い寄せる作用を持つ。

(ii) 溶質濃度が等しい場合、Fe-Ti系溶鉄の $Al_2O_3$ 介在物や気泡の凝固界面への運動速度 $|V_1|$ はFe-OおよびFe-S系溶鉄に比べて著しく小さい。

(iii)  $|V_1|$ は凝固速度 $V_s$ の変化にたいして、最大値を持つ。通常の連続铸造の凝固速度は、 $|V_1|$ の最大値付近にあり、介在物や気泡が凝固界面に吸い寄せられやすい条件にある。

(iv) 自然対流下あるいは強攪拌下では $|V_1|$ は小さいが、その間の中間領域で $|V_1|$ は最大値を含む大きな値になる。

(v)  $Al_2O_3$ 介在物の半径が大きくなると、 $|V_1|$ は大きくなる。しかし、半径が大きくなりすぎると、凝固界面の抵抗力により、 $|V_1|$ は、かえって小さくなり、その直径が $\delta$ を超えると、 $|V_1|$ はさらに小さくなる。

(vi) 溶質濃度が増加すると、 $|V_1|$ は増加する。

(vii) S濃度が数十mass ppm以下になると、 $|V_1|$ の減少が著しくなり、S濃度の減少によって、介在物や気泡の界面への吸い寄せを抑制する効果が現れる。

4) 密度差による上浮速度に比べて、一般に $|V_1|$ の値は著しく大きい。そのため凝固が水平方向あるいは垂直上方向に進行する場合でも、微小な $Al_2O_3$ 介在物や気泡は固液界面に容易に吸い寄せられる。

5) 界面がデンドライト状の場合、デンドライト樹間間隔より小さい介在物や気泡はデンドライト樹間に吸い込まれ、2次アーム等により、樹間からの流出も妨げられるので、平面の場合より、介在物や気泡は固相捕捉されやすいと考えられる。

本研究の一部は、日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成金で行われたことを記し、感謝の意を表します。

文 献

- 1) 向井楠宏, 林 煒: 材料とプロセス, 6 (1993), p.212
- 2) S.K.Rhee: J.Amer. Ceram. Soc., 55 (1972), p.300
- 3) 瀧内直裕, 谷口貴之, 田中泰邦, 篠崎信也, 向井楠宏: 日本金属学会誌, 55 (1991), p.180
- 4) 越田暢夫, 谷口貴之, 田中泰邦, 篠崎信也, 向井楠宏: 日本金属学会九州支部第77回合同学術講演会講演概要, (1992), p.1
- 5) M.C.Flemings: Solidification Processing, (1974), p.31 [McGraw-Hill, Inc., New York]
- 6) 鉄鋼製錬 (日本金属学会編), (1979), p.318
- 7) 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (日本鉄鋼協会編), (1972)
- 8) L.A.Smirnov, S.I.Popel and B.V.Tsarevskii: Izv.zuzov.Chem. Met., (1965) 3, p.10
- 9) B.J.Keene: International Materials Reviews, 33 (1988), p.1
- 10) 野城 清, 荻野和己: 高温学会誌, 16 (1990), p.20
- 11) J.A.Burton, R.C.Prim and W.P.Slichter: J.Chem. Phys., 21 (1953), p.1987
- 12) B.Chalmers著, 岡本 平, 鈴木 章共訳: 金属の凝固, (1971), p.131 [丸善]
- 13) 山崎久生, 別所永康, 田口整司, 佐藤道夫, 日和佐章一: 材料とプロセス, 6 (1993), p.289