

Title	鋼の連続鋳造における凝固、偏析現象の基礎とその応用に関する研究
Author(s)	大橋, 徹郎
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/78
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

鋼の連続鑄造における凝固, 偏析現象
の基礎とその応用に関する研究

大 橋 徹 郎

目 次

第1章	序 論	1
1.1	緒 言	1
1.2	従来の研究の概要	2
1.2.1	核生成ならびに結晶成長理論	2
1.2.2	凝固組織形成機構	4
1.2.3	連铸铸片の凝固と偏析	7
1.3	本研究の目的と内容	11
第2章	凝固，偏析現象に関する基礎理論	12
2.1	緒 言	12
2.2	流動境界膜理論	12
2.2.1	基礎方程式	12
2.2.2	速度境界層の定常近似解	13
2.2.3	熱移動，物質移動の相似性	16
2.3	溶質分配理論	18
2.3.1	分配係数	18
2.3.2	一方向凝固時の溶質分布	20
2.4	凝固時の熱移動	22
2.4.1	帯熔融時の界面温度分布	22
2.4.2	連続铸造時の熱計算	22
2.5	界面過冷却理論	23
2.6	小 括	26
第3章	凝固時の核生成	27
3.1	緒 言	27
3.2	実験方法	27
3.3	熱 分 析	29
3.3.1	冷却速度	29
3.3.2	過 冷 度	30
3.4	スラグおよび溶鉄の性状	34
3.4.1	スラグの性状	34
3.4.2	鉄中に存在する酸化物	35
3.5	酸化物の不均質核生成能	37
3.5.1	平衡接触角	37

3.5.2	結晶不整合度	39
3.6	小 括	44
第4章	一方向凝固時の凝固組織形成	45
4.1	緒 言	45
4.2	実験方法	45
4.3	界面近傍の温度分布	50
4.4	凝固に伴う溶質分布	52
4.5	固-液界面近傍の過冷却度	59
4.6	マクロ凝固組織	61
4.6.1	凝固速度, 溶質濃度とマクロ組織	61
4.6.2	過冷却度とマクロ組織	67
4.7	マイクロ凝固組織	73
4.7.1	固-液界面形態	73
4.7.2	凝固後マイクロ組織	74
4.7.3	マイクロ凝固組織の遷移条件	80
4.8	小 括	84
第5章	連铸铸片内の凝固と流動	85
5.1	緒 言	85
5.2	連続铸造機の概要	85
5.3	凝固速度の決定	89
5.3.1	実験方法	89
5.3.2	トレーサー Au^{198} による凝固厚測定	90
5.3.3	高速鋳打込み法	96
5.3.4	凝固計算	100
5.4	連铸铸片内の溶鋼流動	103
5.4.1	実験方法	103
5.4.2	铸片内容質分布	105
5.4.3	溶鋼流動の推定方法	109
5.4.4	ノズルによる強制流動	116
5.4.5	自然対流	120
5.4.6	バルジング流動	123
5.4.7	溶鋼流動の相互比較	126
5.5	デンドライト樹間流動	128
5.5.1	異形界面の境膜理論	128
5.5.2	連铸铸片内のデンドライト樹間流動	131

5.5.3	樹間溶質移動	134
5.6	小 括	336
第6章	連铸铸片の中心偏析	138
6.1	緒 言	138
6.2	連铸铸片の凝固組織	139
6.2.1	実験方法	139
6.2.2	マクロ凝固組織	140
6.2.3	等軸晶生成機構	144
6.2.4	ミクロ凝固組織	147
6.2.5	固-液界面形態	150
6.3	中心偏析の実態調査	152
6.3.1	実験方法	152
6.3.2	中心偏析の铸片内分布	152
6.3.3	中心偏析におよぼす铸造条件の影響	160
6.3.4	溶質濃度分布	166
6.4	中心偏析生成機構	175
6.4.1	中心偏析形成モデル	175
6.4.2	溶質濃化の理論解析	176
6.4.3	中心偏析率におよぼす諸要因の影響	178
6.5	中心偏析軽減対策	183
6.5.1	低速，高注水比铸造	184
6.5.2	希土類元素添加铸造	186
6.5.3	ロールアライメント制御铸造	190
6.5.4	改善試験の総合評価ならびに今後の方向	193
6.6	小 括	194
第7章	結 論	197
	参 考 文 献	202
	謝 辞	210

第 1 章

序

論

第 1 章 序 論

1.1 緒 言

わが国における連続鋳造法はアルミニウム、銅などの非鉄金属において古くから導入され、その技術は現在ほど完成している。これに反して鉄鋼分野への適用はすでに19世紀中葉に Henry Bessemer によって考案されたにもかかわらず比較的新しく、1960年代に入ってピレット、ブルームの連続鋳造が始まり、1970年代になってはじめて大型スラブ用の連続鋳造機が稼動して現在急速に発展しつつある。

連続鋳造法は工程省略に伴う歩止まりの向上のみならず、省エネルギー、省力化にもその威力を発揮し、技術革新の一翼を担うものとして今後ますますその比重を増すことが必至の方向と考えられている。

しかしながら、鋼の連続鋳造法に関しては、その導入からまだ日も浅く、今後の発展のためには幾多の技術的問題を抱えている。なかでも生産性の向上と品質改善は現段階における基本的な課題といえよう。

生産性向上については、多ストランド鋳造、連々鋳化の促進、ならびに高速鋳造技術などが研究課題とされ、現在めざましい発展をとげつつあり、1連鋳機あたり月産20万tの生産も可能となっている。他方、品質改善に関しても、近年多くの研究がなされ、次第にその成果を挙げつつある。とくに非金属介在物の低減、表面疵の減少などにより連鋳化される鋼種が増加しつつある。しかしながら、このような種々の技術改善にも関わらず、全粗鋼に占める連続鋳造鋼の比率は依然として30%弱に止まっており、満足すべき状態とはいえない。これには生産性、品質両面に亘る多くの原因が数えられるがとくに品質上の観点からは本研究主題である中心偏析が挙げられる。

鋳片断面の中心部に現われる中心偏析は圧延後の製品においても残存し、溶接、曲げ加工などにより割れを発生させる。このため、多くの溶接用構造鋼、高合金鋼などにおいては連続鋳造法の適用が困難となっている。したがって、中心偏析の生成機構の解明ならびにその対策が連鋳鋼種拡大の点から急務とされているが、この中心偏析をも含めた多くの鋳造時の諸問題が、いずれも凝固現象と密接なつながりを持っている関係上、凝固に関する基礎事項の不明確さとあいまって、未だ満足すべき結果が得られていない。

一般に凝固の研究は非鉄金属を対象としたものが多く、その発展にはめざましいものがあるのに反し、鉄の凝固に関する研究はとくに基礎的な面において少ないといえよう。

以上の観点から、連続鋳造における凝固現象や中心偏析の問題を究明するにあたり、その前提となるべき鋼の凝固の基礎過程、とくに核生成、溶質分配、さらには凝固組織形成に関する事項を整理することの必要性が痛感される。したがって本研究においては

まず凝固に関する上記基礎現象を実験室的に確認し、従来の主として非鉄金属分野で達成されてきた諸結果と比較検討するとともに、これより得られた知見を連続铸造時の凝固現象に応用し、铸片凝固組織ならびに中心偏析生成機構を解明するとともに、その改善対策を確立した。

本論文は7章より成る。第1章は序論であり、従来の研究概要を述べるとともに、本研究の目的ならびに内容を示した。第2章は、本研究結果を解析するにあたり不可欠となる、凝固、偏析に関する基礎理論をとりまとめた。ここには流動境膜理論、溶質分配理論、界面過冷却理論などが含まれる。第3章は凝固時の核生成、とくに酸化物粒子の存在する場合の不均質核生成について、タンマン炉における過冷実験ならびにその理論解析結果を示した。第4章はマクロおよびミクロ凝固組織形成を帯溶融装置を用いて実験した結果であり、第5章は上記基礎事項を連続铸造時の凝固、流動現象に応用して解析した結果であり、第6章はさらに連铸铸片の中心偏析生成機構を多くの実操業結果をもとに解析し、その改善対策結果を示したものである。最後に第7章において本論文の総括を行うとともに結論を述べた。

1.2 従来の研究の概要

1.2.1 核生成ならびに結晶成長理論

凝固の第一段階は核生成ならびに結晶成長であり、偏析、凝固組織形成などの種々の凝固現象を理解する上できわめて重要である。

核生成の理論的取り扱い、M. Volmer, A. Weber¹⁾, R. Becker, W. Döring²⁾ および J. H. Hollomon, D. Turnbull³⁾らの研究に始まる。

これらの核生成理論は主として蒸気からの液滴核生成理論で、統計熱力学的に導かれたものである。この原理は凝固などの固体核生成を取り扱うときは若干の修正を要するが、定性的には適用可能と考えられており、広く一般に用いられている。

B. Chalmers⁴⁾はその著 "Principles of Solidification" において、これらの諸説を集大成し、凝固時の均質ならびに不均質核生成頻度を理論的に解析し、核生成頻度は均質、不均質を問わず、過冷却度の関数となり、ある臨界過冷却度を越えると急激に核生成が起ることを示した。なお、実用金属の凝固において主体をなす不均質核生成については、核生成の場所は熔融金属と異質媒体、たとへば浴中に浮遊する異相や铸型壁との界面となり、これらの異質媒体と液相および固相核間の界面エネルギー差が過冷却ともども核生成頻度に影響することが指摘されている。³⁾⁴⁾ところが、このような不均質核生成時の触媒核の作用に関する研究は少く、鉄に関してはわずかに、酸化

物を取り扱った W. A. Fischer⁵⁾ の研究、および炭化物、窒化物を取り扱った B. M. Bramfitt⁶⁾ の研究が報告されているにすぎない。

さて、このようにして形成された結晶核の成長機構に関しては以下の諸説が提出されている。

- 1) 結晶表面の原子層に起伏がある場合、成長には新たな原子の液体から固体面上への付着のみが必要となり、結晶成長速度 v は駆動力、すなわち過冷度 ΔT に比例する。^{7)~9)}

$$v = \mu_1 \cdot \Delta T \quad (1.1)$$

- 2) 結晶表面の原子層が平滑な場合、液体から固体への原子付着に際して核生成過程を必要とする。¹⁰⁾ この場合の成長速度は Boltzmann の確率則に従い次式となる。^{11), 12)}

$$v = \mu_2 \exp(-\mu_0/\Delta T) \quad (1.2)$$

- 3) 結晶表面に転移ステップが存在し、付着原子はラセン転位を形成しながら成長する場合、結晶成長は三次元的に起り、その速度は次式で示される。^{13) 14)}

$$v = \mu_4 \cdot \Delta T^2 \quad (1.3)$$

ここで、 $\mu_1 \sim \mu_4$ は物質個有の定数である。

以上の成長機構の何れが支配的であるかについては過冷度 ΔT の大きさによるところが大である。^{3) 4)} これに対して Hillig¹³⁾, Meiling¹⁵⁾ らは結晶成長を原子の拡散、付着現象に分けて考え、これらを統計的に取り扱って次のような一般式を得ている。

$$v = \frac{\beta^* \cdot D_L}{a_0} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{H_s \cdot \Delta T}{R \cdot T_i \cdot T_0}\right] \right\} \quad (1.4)$$

ここに β^* : 界面原子に占める付着原子の割合

D_L : 原子の液中自己拡散係数 a_0 : 原子の跳躍距離

R : ガス定数 , T_i : 界面温度 , T_0 : 平衡凝固温度

(1.4) 式中のエントロピー項 ($H_s/R T_0$) が 2 より小なるときは、結晶成長機構は上記 1) に従い、^{16)~18)} 4 より大なるときは 3) に従うとされている。¹⁷⁾

他方、多くの直接測定の結果によると、次のような実験式が広く適用出来ることが確かめられている。

$$v = \beta (\Delta T)^n \quad (1.5)$$

ここで β , n は金属個有の定数である。

現在までに得られている β , n の値をまとめて表 1-1 に示す。ただし、鉄に関してはいまだ測定値がなく、今後の研究が待たれる。

以上、核生成および結晶成長に関する現在までの主な研究概要を簡単に述べたが、いづれも過冷却度が最重要因子となっている。

表 1-1 結晶成長速度定数

金 属	β	n	過 冷 範 囲 ΔT (°C)	成長速度範囲 v (cm/sec)	文 献
Ga	0.042	2.0	0 ~ 0.3	0 ~ 0.03	14)
Bi	0.012	1.7	0 ~ 1.6	0 ~ 0.03	14)
Sn	0.55	1.4	1 ~ 11	0.5 ~ 25	19)
	0.03	2.0	2 ~ 20	0 ~ 10	20)
Pb	0.58	1.4	2 ~ 7	2 ~ 7	20)
Co	0.11	2.1	10 ~ 260	100 ~ 15,000	21)
Ni	0.14	2.0	10 ~ 250	100 ~ 8,000	21)
	0.095	2.0	20 ~ 220	100 ~ 4,200	22)

1.2.2 凝固組織形成機構

純金属の凝固に際し、過冷度の役割の大なることは古くから知られており、たとえばマクロ凝固組織に関して J. L. Walker²³⁾ は Ni についての実験を行い、過冷度が 140°C を越えると結晶粒が微細化することを示した。同様の実験は G. A. Coligan²²⁾ からも行っており、均質核生成頻度を用いて説明している。

また、ミクロ凝固組織についても多くの研究がなされ、過冷度の増大につれて、スムーズな凝固界面がデンドライト状界面に移行することが知られている。B. Chalmers²⁴⁾、W. A. Tiller²⁵⁾ らは Pb の単結晶成長に関して界面移行条件を観察し、界面近傍の熱的条件が支配因子であることを指摘している。また、F. Weinberg²⁶⁾ らは純 Pb を用いてデンドライトを観察し、固-液界面の温度分布との関連において解析を行っている。その他、U. Martius²⁷⁾、J. W. Rutter²⁸⁾ らはデンドライトの前段階としての線状副組織を観察している。これらの研究結果から、凝固界面における熱的条件、とくに過冷度が凝固組織形成に大きく寄与することが知られている。

同様の観察は合金においても多くなされ、ほぼ純金属と類似の現象が得られているが、合金の場合、熱的過冷却に加えて、組成的過冷却の概念も導入され、その取り扱いが複雑となる。

J. W. Rutter、B. Chalmers²⁹⁾ らは界面近傍の溶質分布を温度分布に変換することにより、はじめて組成的過冷却の概念を確立し、平面状界面がセル状界面に移行する臨界条件として次式を与えた。

$$\frac{m \cdot C_0}{D} \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) \geq \frac{G_{Li}}{v} \quad (1.6)$$

ここに m : 液相線の勾配, C_0 : 初期溶質濃度, D : 拡散係数, k_0 : 平衡分配係数,

G_{Li} : 固-液界面の液相側温度勾配, v : 結晶成長速度

この理論的考察はその後実験的に広く確かめられ、D. Walton³⁰⁾らは Sn-Pb 系について、T. S. Plaskett³¹⁾らは Sn-Pb, Sn-Sb, Sn-Bi 系について、W. A. Tiller³²⁾らは、Pb-Sn, Pb-Ag, Pb-Au 系について (1.6) 式の裏付けを行った。さらには、H. Biloni³³⁾らはセル内容質分布を X線マイクロアナライザーにて測定し、セル境界はセル内部よりも溶質濃度の大きなることを Al-Cu, Al-Fe, Al-Si 系について確認している。

ところが、平面状界面の安定性は単に界面前方の融液の安定性によってのみ決まるものではなく界面自身の性質や、熱及び溶質流れなども考慮すべきであるとして、1964 年に Mullins と Sekerka はパーターベーション理論を提案した。³⁴⁾ この理論はその後種々改良されてきたが、次式によって平面状界面の安定性が規定される。

$$\frac{2K_L}{K_s + K_L} \left(\frac{H_s}{2K_L} + \frac{G_{Li}}{v} \right) \frac{k_0}{1 - k_0} \cdot \frac{D}{(-m)C_0} > S^* \quad (1.7)$$

ここに、 K_L : 液中の熱伝導度, K_s : 固相中の熱伝導度

S^* は界面エネルギー項を含むパラメーターで、界面エネルギー項が無視できるほど小さくなると 1 に近づく。

Davis と Fryzuk³⁷⁾ は Sn に In を微量添加し、平面状界面の安定性を検討し、上記 (1.6) 及び (1.7) 両式の妥当性を論じ、 G_{Li}/v の小なるところでは Mullins と Sekerka の理論から予期された値とかなり異なってくることを指摘し、現状では平面状界面の安定性を支配する基準が (1.6) 式か (1.7) 式かを明確にすることは出来ないとしており、今後の検討が望まれている。

さらに組成的過冷が大になるとセル状界面からデンドライト状界面へと移行する。この臨界条件については実験的に次式が得られている。^{32) 38)}

$$C_0/k_0 \geq \text{const} \cdot G_{Li}/v^n \quad (1.8)$$

これは Pb-Sn, Pb-Ag, Pb-Sb 系の実験において得られたのが最初であるが、さらに Al-Cu^{39) 40)}, Pb-In⁴¹⁾, Sn-Pb⁴²⁾ 系についても同様の観察がなされている。通常 (1.8) 式中の n は $1/2$ と考えられているが、その理論的解析は未だ不十分で他の形の臨界条件式も多数提案されている。^{43) 44)}

以上、マイクロ凝固組織、すなわち固-液界面形態とその生成条件に関する従来の研究の概要を述べたが、他方マクロ凝固組織、主として柱状晶の等軸晶化に関しても実用上の観点から多くの興味が寄せられている。一般にある凝固条件、たとえば注入温度、凝固速度、溶質濃度などが満たされると柱状晶は等軸晶に変化する。この機構については未だ確定したものはないが、以下に述べるような諸説が提出されている。

T. S. Plaskett⁴⁴⁾らは Mg - Ag 合金において、M. C. Flemings⁴⁶⁾らは Al - Fe 合金において柱状晶から等軸晶への変化を $(C_0 - G L^{1/2})$ の関係において整理し、液中の組成的過冷の存在が最大の因子であることを示唆した。この考え方はすでに W. C. Winegard⁴⁷⁾, B. Chalmers⁴⁸⁾ が提案していた組成的過冷説である。この考え方はその後茨木⁴⁸⁾, 岡本⁴⁹⁾らや R. M. Thomas⁴⁹⁾, R. Elliott⁵⁰⁾によっても確かめられている。この組成的過冷説は一方向凝固を主とする精密な実験による裏付けが長所であるものの、實用鋼塊への適用の点で今後の研究が待たれるものである。

第2の説は Free - Chill 説と呼ばれるもので、鑄型へ融液を注入の際、鑄型にて過冷された領域でおびただしい結晶核が生成し、これが柱状晶成長時にも残溶液中に浮遊しており、温度の低下とともに次第に成長して等軸晶を形成するという考え方で B. Chalmers⁵¹⁾により提唱された。この考え方は實用鑄塊における経験事実、たとえば高温注入すれば等軸晶域は小さくなるという結果をよく説明するものである。

第3の考え方として、成長しつつある柱状デンドライトの先端が熱的もしくは機械的作用により再溶解もしくは破壊され、この微小結晶片が等軸晶になるというもので同じく B. Chalmers⁵²⁾により提唱され、その後 W. A. Tiller⁵³⁾らによる電磁攪拌の適用実験で確かめられ、さらに K. A. Jackson⁵⁴⁾, 大野⁵⁴⁾らにより有機溶剤の凝固において、その結晶先端の破断現象が直接観察されている。また、高橋⁵⁵⁾らは凝固遷移層なる考え方をもとにし、この結晶の再溶解、再配列現象を論じている。

さらに第4の考え方として、鑄塊頭部湯面近傍に発達する柱状晶からの微細な結晶片の Showering 効果による等軸晶生成が挙げられる。これは R. T. Southin⁵⁶⁾により示されたものであるが、古くから云われている沈澱晶説と同じであるが、実験的に確かめられている意義は大きい。

さて、凝固時に形成される種々の凝固組織そのものの幾何学的形状についての研究も多くなされている。たとえばセル組織の大きさについては W. A. Tiller³²⁾, J. O. Coulthard⁵⁸⁾, G. E. Bolling⁵⁹⁾ などの研究があり、セルの大きさは溶質濃度に比例し、界面温度勾配、凝固速度に反比例するという結果が示されている。

また、デンドライトの一次並びに二次アーム間隔についても、凝固現象の基礎となるばかりか、マイクロ偏析を解析する上からも重視され多くの研究がなされている。W. A. Tiller⁶⁰⁾, S. C. Hardy⁶¹⁾らは過冷液中への結晶成長を熱的条件から解析し、円柱結晶面上で不安定突起の生成する条件を導き、デンドライト形態を論じた。また茨木⁶²⁾ 岡本⁶³⁾らはデンドライト側枝間隔を溶質濃度、凝固速度の関数として取り扱い、一次アームスペーシングは溶質拡散に支配され、二次アームスペーシングは熱的条件により支配されることを示唆した。この二次アームスペーシングについては熱的条件を示

すパラメーターとして部分凝固時間なる因子を導入して解析した M.C.Flemings^{64)~68)} らの一連の研究があり、⁶¹⁾ また S.C.Hardy⁶¹⁾ , A.Hellawell⁶⁹⁾ らの理論的解析もある。しかしながら、現時点ではデンドライト形状そのものが複雑多岐に亘るためもあって統一的な解釈は今後の問題とされている。

1.2.3 連铸鑄片の凝固と偏析

連铸鑄造に関する研究は近年急増の傾向にあるが、大きく分けて、それらは操業に関するもの、連铸機種に関するもの、凝固に焦点をあわせた熱解析に関するもの、さらには凝固組織や偏析、介在物などの品質に関するものに分類される。ここでは、とくに本論文に関係の深いあとの二者、すなわち凝固と内部品質についての現在までの主な研究概要について述べる。

連铸鑄造により作られた鑄片の内部品質、とくに凝固組織、中心偏析、非金属介在物などを解析する上で、鑄造中の凝固の進行を知ることは不可欠となる。これに関しては種々の実験的方法と理論的方法が報告されている。

一般に鋼の連铸鑄造時の冷却は水冷銅鑄型内における一次冷却と、それにづくガイドロール、ピンチロール部のスプレー水による二次冷却、さらに空冷領域が続くのが普通である。したがって鑄片の凝固過程、温度分布を知るにはそれぞれの過程における鑄片表面からの放熱と内部からの凝固潜熱の発散を境界条件として非定常の熱伝導方程式を解くことにある。このような理論解の精度を決定するのはいかに正確な物性値、とくに鑄片表面の熱伝達係数や液相内の混合状態を知るかということ、また得られた凝固殻発達状況や表面温度をいかに正しく測定して計算値を修正してゆくかにある。

まず最初に問題となるのは鑄型内の伝熱問題である。鑄型内の総括伝熱係数は鑄片表面から鑄型表面への熱伝達率と鑄型内銅板中の熱伝達率および鑄型銅板から冷却水への熱伝達率により定まる。鑄片表面から鑄型表面への熱伝達率については、⁷⁰⁾ H.Krainer⁷⁰⁾ , B.Tarmann⁷¹⁾ , K.Korotkov⁷¹⁾ などが実験鑄型を用いて測定しており、 $1 \times 10^3 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ 前後の値を報告している。この値は鑄片と鑄型の接触状況、たとえばエヤーギャップの有無や、潤滑剤としてのパウダーやナタネ油の使用状況により大きく変化する。エヤーギャップの形成とその熱伝達率におよぼす影響については、⁷²⁾ V.S.Rutes⁷²⁾ , ⁷⁵⁾ R.Sewell⁷⁵⁾ , ⁷⁴⁾ 牛島⁷⁴⁾ らの結果があり、またパウダー層の影響については小野沢⁷⁵⁾ , ⁷⁶⁾ 井上⁷⁶⁾ らの実験があり、パウダー層の均一性の重要なことを指摘している。また鑄型銅板内の熱伝達率については B.Tarmann⁷⁰⁾ , ⁷⁷⁾ 牛島⁷⁷⁾ らが検討しており、銅板厚みの影響の小さいことを報告している。さらに鑄型から冷却水への熱伝達については B.Tarmann⁷⁰⁾ は冷却水量と冷却水温度の関係を明らかにし、

W. R. Irving⁷⁸⁾ は冷却水流速と水孔の大きさが熱伝達率に影響を及ぼすことを明らかにしている。何れにしても鑄型内伝熱に関してはエアーギャップとパウダーによる熱抵抗が最も大きく、これらの調整が凝固過程に大きく影響すると云われている。

次に、二次冷却帯では鑄片はスプレー水により冷却され、その冷却能はスプレー水への熱伝達率により支配される。したがって、スプレー水の流量、流速、さらにはスプレーノズルの形状やその配置など多くの因子が関与する。まず、スプレー流量に関しては、A. Akimenko⁷⁹⁾、三塚⁸⁰⁾ などの研究があり、いずれも流量の増加とともに熱伝達率は大きくなるが、次第に飽和することを示している。このことは流速についても見られる現象で、A. Skvortsov⁸¹⁾、K. Korotkov⁷¹⁾ などの報告がある。しかし、これらのスプレー冷却に関する研究はいずれもマクロ的な解析であり、伝熱メカニズムの詳細については不明な点が多く、実験結果もかなりの変動がある。最近、この点に関して単一水滴の鑄片表面上での挙動を詳細に観察して解析しようとする試みもなされており、^{82) 83)} 今後の研究課題といえよう。

さて、以上述べた熱伝達の諸過程を熱伝導方程式に組み込み、凝固計算を行うわけであるが、各種鑄片形状、鑄造条件に亘る多くの結果が報告されている。^{84)~87)} しかしながら、これらの数学的解析結果は、高温域における熱特性の把握に難点があり、また実際の複雑な冷却過程を完全にモデル化出来ないため、これらの理論計算と平行して凝固過程の実測が不可欠となっている。

凝固殻測定の実験的方法としては、溶鋼排出法、トレーサー法、高速鋌打込み法などがある。これまでに報告されている凝固厚測定結果をスラブを中心に表1-2にまとめて示す。何れの方法にても近似的には Lightfoot⁸⁸⁾ の凝固式に従うことが知られている。

$$d = K\sqrt{t} - \text{const} \quad (1.9)$$

この表に見るごとく、凝固定数Kは鑄片形状、鑄造条件、実験手法などにより多少の相異はあるが、大略 $20 \sim 35 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-\frac{1}{2}}$ の範囲にある。この凝固定数Kにおよぼす鑄造条件の影響については溶鋼排出法による B. Tarmann⁹⁸⁾、W. Holzgruber⁹⁹⁾ らの研究、R I トレーサー法による永岡¹⁰⁰⁾ らの研究、さらには高速鋌打込み法による根本⁹³⁾、宇都¹⁰¹⁾ らの研究があるが、詳細については不明な点が多く、広範な鑄造条件に亘る統一的な信頼しうるデータは少ないといえる。

表 1-2 連 鋳スラブの凝固厚測定例

測 定 者	スラブ寸法 (mm)	鋳造速度 (m/min)	注水比 (ℓ/kg)	凝 固 式 d (mm), t (min)	測 定 方 法
B.N.Kotomin 72) V.S.Rutes	150~175厚	0.2~0.9	5~8	鋳型内 $d = 25 \sim 29\sqrt{t}$ 二次冷却帯 $d = 29 \sim 31\sqrt{t}$	Pbトレーサー法 (0.17% C 鋼)
N.M.Lopatyshkin et al 89)	150 厚			$d = 24.6\sqrt{t}$	RIトレーサー法 (Si 鋼)
M.S.Boichenko 90) et al	150 厚			$d = 22 \sim 29\sqrt{t}$	Pbトレーサー法 (Ti入りステンレス)
V.B.Gankin 91) G.N.Oiks	150~200厚			鋳型内 $d = 23\sqrt{t}$ 二次冷却帯 $d = 29 \sim 32\sqrt{t}$	溶鋼排出法 (リムド鋼)
永岡, 稲本 92)	200×1,600	0.5~0.65		鋳型直下 $d = 19 \sim 21\sqrt{t}$	RIトレーサー法 (炭素鋼)
根本, 川和 他 93)	200×1,600			鋳型内 $d = 19\sqrt{t} - 2.4$ 二次冷却帯 $d = 34.1\sqrt{t} - 15.5$	RIトレーサー法 (炭素鋼)
W.Gerling 94) V.B.Bauer	200 厚			$d = 33 \sim 34\sqrt{t}$	Pbトレーサー法
川和, 佐藤 他 95)	200 厚	0.4~0.7.	0.5~1.5	$d = 25.7\sqrt{t} - 8.6$	高速鋏打込み法 (炭素鋼)
森, 長岡 他 96)	220×1,600	0.5		ウォーキングバー帯 $d = 23.9\sqrt{t}$	高速鋏打込み法 (炭素鋼)
三好, 内堀 他 97)	220×1,600	1.4		$d = (22 \sim 24)\sqrt{t} + C$	トレーサー法 (RI) (Al-キルド鋼)

さて、次に連鋳鋳片の内部品質に関する研究の現状について述べる。連鋳鋳片に現われる内部欠陥は鋼種、鋳造条件により多種、多様であるが、その主なものは非金属介在物、中心偏析、内部割れなどである。近年、これらについてようやくその研究が報告され始めたのが現状であり、しかも実操業条件との対応に主眼が置かれ本質的な取り組みについては今後の研究に待つところが大きい。とくに本研究の目的となる中心偏析に関しては、未だ定量的な研究結果が少く、現在多くの論議を呼んでいるところである。

一般に中心偏析は鑄片の等軸晶率とバルジングにより支配されると云われている。等軸晶率の増加につれて中心偏析の軽減される傾向は森¹⁰²⁾、高石¹⁰³⁾らによって指摘されており、この等軸晶率を左右する第一の因子は注入流の過熱度であることも広く認められている。さらに積極的な等軸晶増加法として西脇¹⁰⁴⁾、川上¹⁰⁵⁾らはクレーター内の残溶鋼の電磁攪拌を挙げている。これらについては現在実験が進められており、その効果については今後、定量的に論議されるであろうが、基本となる等軸晶生成機構が不明なため凝固の基礎に立ち帰った検討が待たれる。さらに、バルジングについては鑄造中の測定が困難なため、その影響の程度ははっきりしないが、川和⁹³⁾らは放射化した高速鋸を未凝固部に打込むことによりバルジング時の溶鋼流動状況を検討しており、中心偏析との関連も2,3報告されている。¹⁰²⁾ ¹⁰⁶⁾ 今後はバルジングの測定方法の開発と相まってさらに定量的な検討が進むものと考えられる。なお、中心偏析の分布、偏析程度などの実態調査についても多くの研究が報告されている。たとえば森¹⁰²⁾らは中心偏析の格付けのための評点化を行った後、鑄造方向、鑄片巾方向の偏析分布を調査し、同一鑄造条件下でも偏析発生傾向にばらつきの存在することを示すとともに、より詳細な調査の必要性を示唆している。現在、中心偏析に関してはようやくその実態が明らかになりつつあるものの、その生成機構の統一的解釈は未だ行なわれていない。

溶質元素の偏析挙動は当然のことながら凝固過程にて生じる種々の物理的、化学的現象とともに解析する必要がある、その意味からも連鑄鑄片の凝固組織との関連が重要となる。一般に連鑄鑄片の凝固組織も普通鋼塊と同様に表面からチル晶、柱状晶、および等軸晶が存在する。これらのマクロ凝固組織に関しては鑄造条件、とくに鑄込み温度によってその状況が大きく異なることが知られており、¹⁰⁷⁾ 鑄込み温度が低い程、等軸晶帯は増加することが報告されている。しかしながら、すでに述べたように、この鑄造組織の変化、とりわけ等軸晶生成に関しては未だに種々の仮説が提出されている段階であり、明瞭にはなっていない。¹⁰⁸⁾ 鈴木¹⁰⁸⁾らは二次デンドライトアーム間隔を測定することにより冷却速度を推定し、これより等軸晶生成機構として“Free Chill”説を挙げているが、W. Poppmeier¹⁰⁹⁾らは鑄込み温度、二次冷却水量を変化させた場合のマクロ凝固組織を比較し、組成的過冷説を提唱している。

このように連鑄鑄片の凝固組織に関しても未だに系統的な研究は少く、今後の検討課題といえよう。

なお、鑄片品質に関しては中心偏析の他に、非金属介在物、内部割れなどの問題も挙げられるが、これらは直接本研究目的とは合致しないので省略し、その詳細は文献¹¹⁰⁾にゆずる。

1.3 本研究の目的と内容

本論文の主目的は連続鋳造鋳片の品質上の最大の欠陥の一つである中心偏析の生成機構を明らかにし、その改善方法を確立することにあるが、それとともに連鋳鋳片の凝固、偏析を解析する上で、きわめて重要となる鋼の凝固の基礎現象をも実験室的に取り扱い、これにより得られた知見を実際の連続鋳造鋳片に適用し、総合的な体系づけを行うことにある。

まず、凝固の第一段階は核生成であり、これが後の結晶成長、ひいては溶質分布をも左右する重要な因子となる。実用鋳塊、鋳片においては大部分が不均質核生成と考えられるため、本研究においてもこれに焦点を合わせ、2, 3の典型的な酸化物を浮遊せしめた鉄浴を用いて、タンマン炉において過冷実験を行い、異質媒体の核生成能力を検討した。

次いで結晶成長、ならびに凝固組織形成を基礎的に把握するために、帯溶融装置による一方向凝固実験を行った。そして、これより得られたマクロおよびミクロ凝固組織を固-液界面近傍の温度ならびに溶質分布より解析した。

以上の基本的な知見を連続鋳造時の凝固、偏析現象に応用するにあたり、次の諸点に重点を置いて実験を進めた。

まず、連鋳鋳片内の凝固過程を明確に知るために、各種鋳造条件下でアイソトープ Au^{198} および高速鋏を用いて凝固殻厚みを測定し、この結果を理論計算値と比較検討した。そして、このようにして得られた凝固速度と溶質分布を用いて鋳片内の溶鋼流動を推定し、従来の静的凝固に代る動的凝固時の諸因子を整理した。

最後に、本研究の主目的である中心偏析の解析にあたっては、数多くの実用鋳片の知見を操業条件との対比のもとに整理し、溶質分配理論と溶鋼流動とを組み合わせることでその生成機構を定量化し、これに基づく諸対策実験を実施した。

第 2 章

凝固, 偏析現象に関する基礎理論

第2章 凝固，偏析現象に関する基礎理論

2.1 緒言

凝固，偏析に関する種々の実験データを整理，解析するにあたり、先づその基本となるべき理論体系を考察する必要がある。

鋼の凝固，偏析現象は常に高温の融体を伴う反応系であるため、実験の困難さもさることながら、その理論体系も未だ十分なものとはいえず、その詳細の多くは今後の研究を待たねばならないが、本章ではとりあえず本研究に不可欠となる諸理論について、一応の整理を試みるとともに、新たに2，3の考え方を提示したものである。その妥当性については後章にて実験結果との対応のもとに考察する。

以下に述べる理論の主眼は、先づ第1に融体を取り扱う上で不可欠の流動現象を凝固偏析現象と結合させるために、凝固速度をも加味した固-液界面の境膜理論を提示することであり、第2に本実験の中心となる帯溶融による一方向凝固や連続铸造のような多変数凝固における溶質分配理論を整理すること、さらに第3に凝固組織形成の駆動力としてきわめて重要な過冷現象を固-液界面に適用し、これを熱及び溶質移動から総合的に考察することである。

なお、ここに述べる理論式は第4章の一方向凝固時の固-液界面形態ならびにマクロ凝固組織形成機構、第5章の連铸鋳片内の溶鋼流動の推定、さらには第6章の中心偏析ならびに等軸晶生成機構を考察する際に用いられる。

2.2 流動境膜理論

2.2.1 基礎方程式

凝固，偏析を支配する界面での熱および物質移動には系の流動状態が大きく影響するが、これに関しては従来、静止界面の場合について広く取り扱われてきた^{111)~113)}。

しかしながら、これを凝固時の諸問題にあてはめるには、界面移動の影響を考慮しなければならない。

そこで、以下に単純化された流体力学モデルについて、凝固速度を座標交換にとり込み流動境膜を導いた。

まず、境界層内を層流とした場合の非圧縮性流体に関する基礎式が次式のごとく得られる。なお、簡単化のために以下の仮定を用いた。

- i) 二次元流とし、Z方向への現象変化はない。
- ii) 平板上の問題とする。
- iii) 重力の影響は無視する。

iv) 圧力変化は無視する。

運動方程式

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \quad (2.1)$$

熱移動方程式

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad (2.2)$$

物質移動方程式

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (2.3)$$

連続の方程式

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (2.4)$$

ここで u : 平板に平行な方向 (x) への流速エレメント

v : 平板に垂直な方向 (y) への流速エレメント

T : 温度 , C : 濃度 , t : 時間

ν : 動粘性系数 , α : 熱拡散率 , D : 拡散係数

(2.1) ~ (2.3) 式は互いに高度に相似な現象であり、 ν , α , D の次元が等しく [cm^2/sec] である。したがって、これらの定数の比はそれぞれ以下の無次元数となる。

$$\nu/\alpha = \text{Pr} \quad , \quad \nu/D = \text{Sc}$$

ここで Pr をプラントル数 , Sc をシュミット数と呼ぶ。この Pr , Sc はそれぞれ運動量の移動の難易度に対する熱および物質移動の難易度の比であり、これらの値が流体を含む系内での熱および物質移動に重要な位置を占める。

2.2.2 速度境界層の定常近似解

平板上の二次元速度境界層は図 2-1 に示すものと考えられる。定常状態の基礎式は (2.1) , (2.4) 式より次式で表わされる。

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (2.4)$$

いま、一方向に凝固が進行する場合を想定して、平板が y 軸方向に f なる速度で移動すると考え、座標変換を行う。

$$y = y' + Y \quad , \quad Y = \int_{t_0}^{t'} f dt \quad (2.6)$$

(2.4)(2.5)(2.6)式より

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + \left[- \int_0^y \frac{\partial u}{\partial x} \cdot dy - f \right] \frac{\partial u}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \quad (2.7)$$

ここで無次元化のための変数変換を行う。

$$u / U_\infty = \phi(\eta) \quad , \quad y / \delta = \eta \quad (2.8)$$

ここに U_∞ : 境界層外のバルク流速, δ : 速度境界層厚み

これを用いてそれぞれの演算子を表わすと次式となる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial x} &= U_\infty \phi' \left[- \frac{\eta}{\delta} \right] \frac{d\delta}{dx} \\ \frac{\partial u}{\partial y} &= U_\infty \phi' \frac{1}{\delta} \\ \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} &= U_\infty \phi'' \frac{1}{\delta^2} \end{aligned} \right\} \quad (2.9)$$

ここで ϕ' , ϕ'' は η に関する 1 階および 2 階微分をあらわす。

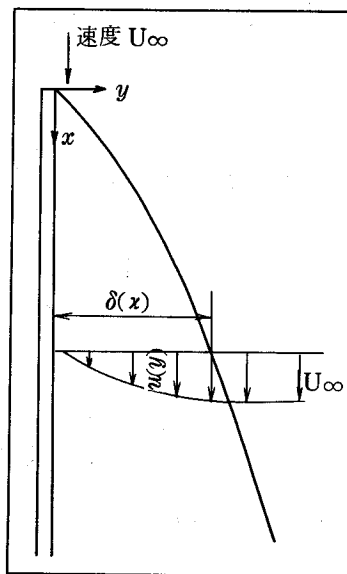


図 2-1 平板上の速度境界層

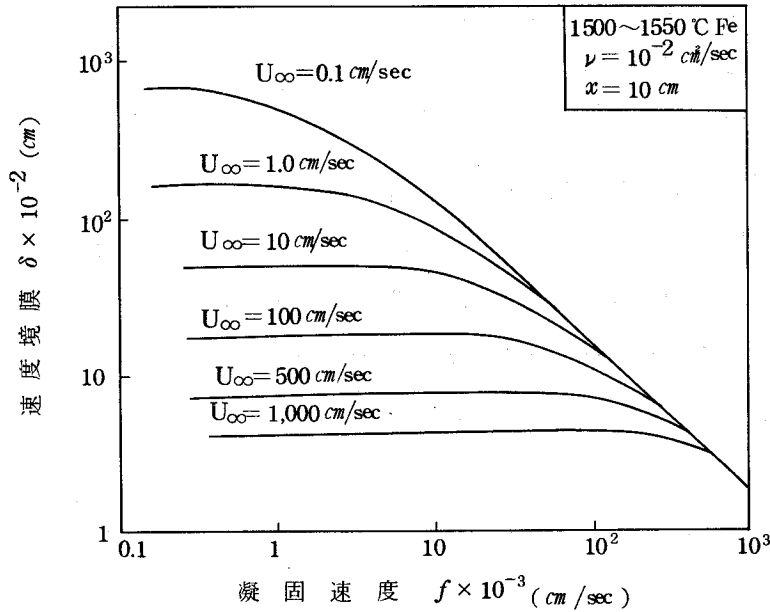


図 2-2 速度境界層厚におよぼすバルク流速と凝固速度の影響

(2.9) 式を (2.7) 式に代入し、両辺を η について 0 から 1 まで積分すると次式が得られる。

$$(A-C) \delta \frac{d\delta}{dx} - B \cdot \delta = \frac{\nu}{U_\infty} \cdot D \quad (2.10)$$

ここで

$$\left. \begin{aligned} A &= \int_0^1 \phi' \left[\int_0^{\bar{\eta}} \phi \eta d\eta \right] d\bar{\eta}, & B &= \frac{f}{U_\infty} \left(\int_0^1 \phi d\eta \right) \\ C &= \int_0^1 \phi \phi' \eta d\eta, & D &= \int_0^1 \phi'' d\eta \end{aligned} \right\} (2.11)$$

両辺を積分して

$$\frac{A-C}{B} \left[\delta + \frac{\nu \cdot D}{B \cdot U_\infty} \ln \left(\frac{\nu D / U_\infty}{B \cdot \delta + \nu D / U_\infty} \right) \right] = x \quad (2.12)$$

さて、境界層内の速度を次式のように近似し、

$$u = a + by + cy^2 + dy^3 \quad (2.13)$$

境界条件

$$\left. \begin{aligned} y = 0, & \quad u = 0, & \quad \partial^2 u / \partial y^2 = 0 \\ y = \delta, & \quad u = U_\infty, & \quad \partial u / \partial y = 0 \end{aligned} \right\} (2.14)$$

のもとに次式を得る。

$$\phi = \frac{3}{2} \eta - \frac{1}{2} \eta^3 \quad (2.15)$$

(2.11) (2.12) (2.15) 式より以下の速度境界層式が得られる。

$$\delta = \frac{3\nu}{2f} \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{2f}{3\nu} \left(\frac{280}{39} \frac{f}{U_\infty} \cdot x + \delta \right) \right] \right\} \quad (2.16)$$

ここで x は平板に沿う代表長さである。

この (2.16) 式の特徴を知るために、1例として δ におよぼすバルク流速 U_∞ と凝固速度 f の影響を計算し、図 2-2 に示した。

凝固速度の小さいときは δ は U_∞ のみによって決まり、凝固速度が大きくなるにつれて次第に流速 U_∞ の影響は小さくなり、代って凝固速度 f の影響を強く受けることが知られる。

2.2.3 熱移動，物質移動の相似性

速度境界層と同様の取り扱いにより熱移動，物質移動の場合の拡散境界層厚 δ_T ， δ_C が求まる。いま、境界層内の温度分布，濃度分布を模式的に図 2-3 に示す。

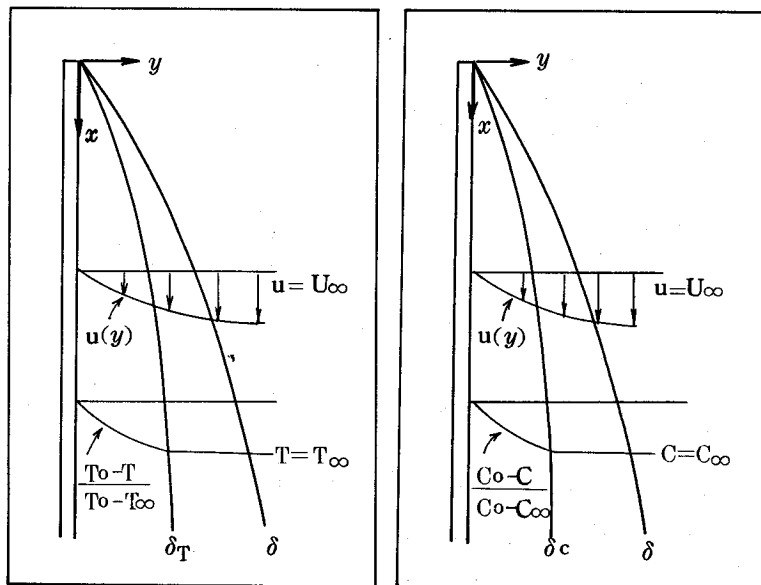


図 2-3 平板上の速度境界層，温度境界層
ならびに濃度境界層

これらの境界層内での定常状態での基礎式は (2.2) (2.3) 式に凝固速度 f を考慮して次式となる。

$$(v-f) \frac{\partial T}{\partial y} + u \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad (2.17)$$

$$(v-f) \frac{\partial C}{\partial y} + u \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (2.18)$$

無次元化の変数変換を行う。

$$T_0 - T / T_0 - T_\infty = \theta(\eta_T) \quad , \quad \eta_T = y / \delta_T \quad (2.19)$$

$$C_\infty - C / C_\infty - C_0 = \Gamma(\eta_C) \quad , \quad \eta_C = y / \delta_C \quad (2.20)$$

ここで T_0 , C_0 は板上の温度 , 濃度 , T_∞ , C_∞ はバルクの温度 , 濃度を示す。境界の相互関係を次のように仮定する。

$$\delta_T = \Delta \cdot \delta \quad (2.21)$$

$$\delta_C = \Delta' \cdot \delta \quad (2.22)$$

先づ、流動境界と熱拡散境界の関係をとり扱う。

(2.4) (2.19) (2.21) 式を (2.17) 式に代入する。

$$-\phi\theta'\delta\Delta\eta\frac{d\delta}{dx} + \int_0^\eta \phi'\eta\frac{d\delta}{dx} d\eta\delta\theta' - \frac{f}{U_\infty}\Delta\delta\theta' = -\frac{\alpha}{U_\infty}\theta'' \quad (2.23)$$

(2.23) 式を η について 0 から 1 まで積分し、次式を得る。

$$(E - F) \frac{d\delta}{dx} - G \cdot \delta = -\frac{\alpha}{U_\infty} \cdot H \quad (2.24)$$

ここで

$$\begin{aligned} E &= \Delta \int_0^1 \left(\int_0^\eta \phi' \eta d\eta \right) \theta' d\eta \quad , \quad F = \int_0^1 \phi \theta' \eta d\eta \\ G &= \frac{f}{U_\infty} \int_0^1 \theta' d\eta \quad , \quad H = \int_0^1 \theta'' d\eta \end{aligned} \quad (2.25)$$

境界内の温度分布を次式で近似する。

$$\theta = \frac{3}{2} \eta_T - \frac{1}{2} \eta_T^3 \quad (2.26)$$

(2.25) (2.26) 式より (2.24) 式中の E ~ H が得られ、これを既に示した (2.10) 式と組み合わせることにより次式を得る。

$$\Delta = \frac{3 + \sqrt{36 + (100/\text{Pr})}}{5} \quad (2.27)$$

この (2.27) 式により速度境界厚 δ と熱拡散境界厚 δ_T の関係が知れる。全く同様の取り扱いにより、物質移動時の拡散境界厚 δ_C と δ の関係も取り扱うことが出来る。すなわち上記と同様に (2.4) (2.28) および (2.20) 式を組み合わせることにより次式を得る。

$$-\phi\Gamma'\delta\Delta^2\eta_C\frac{d\delta}{dx} + \int_0^{\Delta\eta_C} \phi''\eta\frac{d\delta}{dx} d\eta\Delta\delta\Gamma' - \frac{f}{U_\infty}\Delta\delta\Gamma' = \frac{D\Gamma''}{U_\infty} \quad (2.28)$$

境界内濃度分布を次式で近似し、(2.28) 式を η_C について 0 から 1 まで積分し、(2.10) 式と組み合わせる。

$$\Gamma = 1 - \frac{3}{2} \eta_c + \frac{1}{2} \eta_c^3 \quad (2.29)$$

この結果、境膜相互の関係式は次式のように得られる。

$$\Delta' = 3 \sqrt{\frac{1}{S_c} - \frac{2f \cdot \delta_c}{3\nu}} \quad (2.30)$$

なお、以上の取り扱い層流境膜を前提としたものであり、乱流が生じる場合、その解析はきわめて複雑となり、種々の実験式^{114)~116)}を利用するのが現状である。

ここに得た(2.16)(2.27)および(2.30)式は後章の凝固しつつある界面の諸現象に有効に利用され得る。

2.3 溶質分配理論

2.3.1 分配係数

固相と液相が共存し、その界面において平衡状態にある場合、換言すると凝固速度が0の場合、固相、液相における溶質元素濃度は平衡状態図の液相線、固相線に従い、所定温度における液相、固相の溶質濃度比を平衡分配係数と呼ぶ。

このような二元合金を一方向凝固させた時の界面での溶質分配は図2-4に示すようになり、界面分配係数 k^* 、実効分配係数 k_e が定義される。これらの諸分配係数について以下に簡単に述べる。

平衡分配係数 k_0 は上述のように平衡状態図から述べられるが、他方熱力学的にも計算し得る。¹¹⁷⁾ 鉄中の各種溶質元素の分配係数については従来、多くの研究者による報告がある^{118)~124)}が、元素固有の k_0 値の示す物理的意味については Hume -¹²⁵⁾ Rothery の解析があり、溶媒、溶質原子の原子径の差、ならびに最外殻電子数が重要な意味を持つことを指摘している。このような観点から、周期律表と k_0 値の対比を見ると図2-5に示すようになり、Feに近く位置する元素、たとえばCr, Mn,

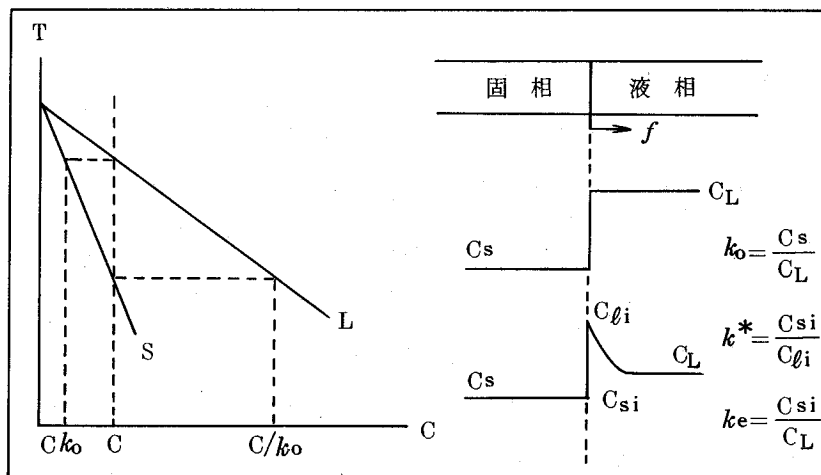


図2-4 各種分配係数の定義

× 殆んど溶解せず																H 0.5	He ×
Li	Be	B	C							N	O	F	Ne				
×	0.6	<0.1	0.18							0.3	0.02	×	×				
Na	Mg	Al	Si							P	S	Cl	Ar				
×	×	0.5	0.6							0.13	<0.1	×	×				

K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
×	×		0.5	0.9	0.95	0.84		0.9	0.8	0.65	0.3		0.5	0.25		×	×
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe
×	×	<0.02	0.5	0.18	0.8	1.4	1.1	0.7	0.5	×	×		0.5	0.4		×	×
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pf	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
×	×		0.25	0.33	0.95	2	1.7	1.2	0.64	0.4	×	×	×	×		×	×
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am									
					<0.05	<0.05	<0.1										

LA	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<0.03	<0.03						0.05							

図 2-5 平衡分配係数と周期律表との関係 ($\delta - \text{Fe}$)

Co, Ni, Si などの k_0 は 1 に近く、Fe より遠く位置する元素、たとえば B, O, S, C, Ce などでは k_0 は小さな値となっており、さらに Fe の下方に位置して VII, VIII 属に入る元素、たとえば Tc, Re, Os, Ir などの k_0 は 1 より大きくなっている。

以上、鉄基 2 元系稀薄溶液に関する k_0 値について述べたが、この k_0 は元素濃度ならびに第 3 元素の存在により変化する。これらについては、各二元系の k_0 値および相互作用係数を用いて計算しうる。P. Desre¹²²⁾、丹羽¹²⁶⁾ などにより示されている。

さて、実際の凝固の場合、溶質の固-液分配は界面分配係数 k^* で定義される。この k^* に関しては理論的解析はなされているもの、^{127) 128)} 実験的には把握されていない。ただし、定性的には通常の凝固速度範囲では k_0 と大差がないとされている。

さらに実用鋼の凝固においては凝固速度は一般に溶質の拡散速度に比べ十分大きいことより、図 2-4 に示すように固-液界面に溶質の濃度ピークが見られる。この時の界面固相濃度とバルク濃度の比を実効分配係数 k_e と呼び、実際の偏析現象の解析にはしばしばこの値が用いられる。この k_e に関しては次節で詳述する。

以上、3 種の分配係数についてそれぞれの意味するところを述べたが、これらの応用については以下に更に述べる。

2.3.2 一方向凝固時の溶質分布

1) 固相中の溶質濃度

通常の一方向凝固時における固相中の溶質分布に関しては、すでに Pfann¹⁵¹⁾ の理論式がある。

$$C_s = k C_0 (1 - g)^{k-1} \quad (2.31)$$

ここで、 C_0 は初期溶質濃度、 g は凝固分率である。

なお、この式の適用に際しては固相中の溶質拡散は無視しうる程小さく、また分配係数 k は凝固全範囲に亘って一定でなければならない。液相完全混合か、きわめて徐冷の場合、 $k = k_0$ となり、液相不完全混合か通常冷却の場合、 $k = k_e$ となり、さらに液相静止か急速冷却の場合、 $k = 1.0$ となる。

さて、本研究の一部に帯溶融凝固実験があり、その際の固相中溶質分布は実験結果の整理にあたって不可欠となるので、次にこれらについて考察する。

模式図 2-6 に示すような各種初期条件の帯溶融方法を考える。

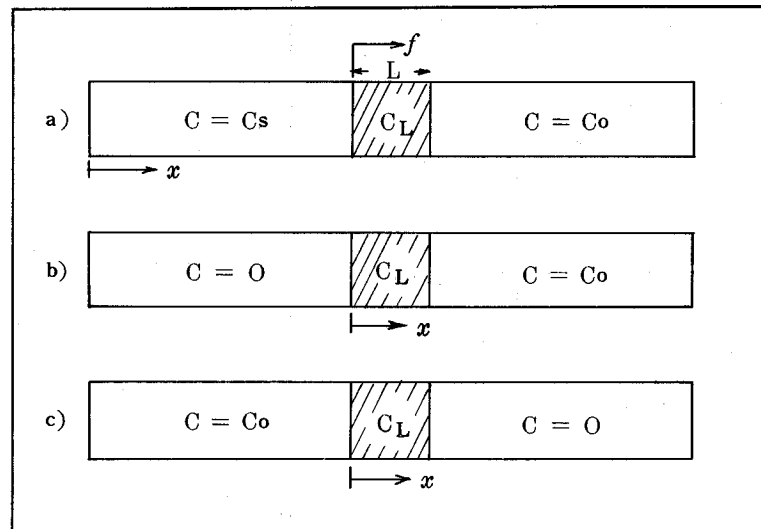


図2-6 各種帯溶融方法

C_L なる濃度を有する溶融帯 L が dx だけ移動した場合の物質収支は

$$C dx - C_s dx = L \cdot d C_L \quad (2.32)$$

不完全混合モデルと考え、 $C_s/C_L = k_e$ とおくと次式を得る。

$$C_s - C = A \exp(-k_e \cdot x/L) \quad (2.33)$$

初期条件が図 2-6(a) のように試料全長に亘って $C = C_0$ の場合、 $x = 0$ で $C_s = k_e \cdot C_0$ 、 $x \geq 0$ で $C = C_0$ となるので、これより A が得られ次式となる。

$$C_s = C_0 \left\{ 1 - (1 - k_e) \exp\left(-\frac{k_e}{L} x\right) \right\} \quad (2.34)$$

同様にして、二本の接続試料を仮定し、左方の試料の初期濃度が0で右方の試料のそれが C_0 の場合、すなわち図2-6(b)の場合、

$$x = 0 \text{ で } C_s = k_e \cdot C_L = 0, \quad x \geq 0 \text{ で } C = C_0$$

となり、これより次式を得る。

$$C_s = C_0 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{k_e}{L}x\right) \right\} \quad (2.35)$$

さらに図2-6(c)の場合、

$$x = 0 \text{ で } C_s = k_e C_L = C_0 k_e, \quad x \geq 0 \text{ で } C = 0 \text{ として}$$

$$C_s = C_0 k_e \exp(-k_e x/L) \quad (2.36)$$

を得る。

2) 液相中の溶質濃度

固-液界面から液相側にかけての溶質濃度分布は浴流動の有無により変化するが、後章で取り扱う実験条件が全て不完全混合と考えられるので、これについての溶質分布を考える。これについてはすでに Burton¹²⁹⁾ の平滑界面モデルによる解がある。すなわち Fick の拡散式

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + f \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (2.37)$$

を以下の境界条件で解く

$$x = 0 \text{ で } C_\ell = C_{\ell i}, \quad x = \delta_c \text{ で } C_\ell = C_L$$

ここで、 C_ℓ : 液相中溶質濃度, $C_{\ell i}$: 界面での液相中溶質濃度
得られた解は次式となる。

$$C_\ell = C_{si} \left\{ \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) \exp\left(-\frac{f}{D}x\right) + 1 \right\} \quad (2.38)$$

また、すでに述べた実効分配係数についても上式に $x = \delta_c$ を代入することにより得られる。

$$k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-f \cdot \delta_c / D)} \quad (2.39)$$

なお、定常状態と仮定して導かれた(2.38)式は、Initial transient 領域では用いられないが、本実験範囲内ではこの遷移領域はごくわずかと考えられ、大部分の実験範囲については十分有効な式である。

以上、一方向凝固時の固相中および液相中の溶質濃度分布の理論式が整理されたが、後章の実験データの解析にあたっては、これらを用いて種々の考察を行う。

2.4 凝固時の熱移動

2.4.1 帯溶融時の界面温度分布

固-液界面を通しての熱移動の基本式は次式となる。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (2.40)$$

凝固速度 f が一定で定常状態にある場合で、且つ液相内に熱源を有する場合は、上式は次式に変換される。

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{f}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{Q}{2K_L} = 0 \quad (2.41)$$

ここで α : 熱拡散率, K_L : 液相中の熱伝導度, Q : 単位体積, 単位時間当りの液相熱源の発熱量

境界条件としては

$$\left. \begin{aligned} x=0 : K_L \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) + f \cdot H_s \cdot \rho &= K_s \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \\ T &= T_{wi} \end{aligned} \right\} \quad (2.42)$$

ここで、 K_s : 固相中の熱伝導率, H_s : 凝固潜熱

(2.41)(2.42)式を解くには、固相表面からの抜熱量が把握されねばならず、きわめて困難な問題となる。

一般的には、液相側界面の温度勾配 G_{Li} が与えられると界面近傍の温度分布は次式で示される。

$$T = T_{wi} + G_{Li} \cdot x \quad (2.43)$$

以下の実験データの解析にあたっては、この近似式を用いて考察を進める。

2.4.2 連続鋳造時の熱計算

実用鋼の凝固計算は非定常伝熱問題であるため、未だ満足すべき方法が確立されているとはいえない。ここでは一般的に広く用いられている見掛け比熱法による差分近似解法について述べる。

これは凝固潜熱 H_s を固-液共存帯の比熱のなかにとり込み物性値としての比熱変化におき換える方法である。

鋳片内部の一次元非定常伝熱方程式は(2.40)式を書き換え次式で与えられる。

$$C_p \cdot \rho \frac{\partial T}{\partial t} = K_o \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (2.44)$$

ここで、 C_p は比熱, K_o は熱伝導度である。

これを単位質量あたりのエンタルピー H で書き直すと、

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{K_o}{\rho} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (2.45)$$

これを差分方程式に変換する。

$$H(i, j) = H(i, j-1) + \frac{K_0 \cdot \Delta t}{\rho \cdot \Delta x^2} \{ T(i+1, j-1) - 2T(i, j-1) + T(i-1, j-1) \} \quad (2.46)$$

ここで、 i : 距離のメッシュ点, j : 時間のメッシュ点,

Δx : 距離のメッシュの大きさ, Δt : 時間のメッシュの大きさ

鋳片表面については次式が境界条件式となる。

$$\frac{\Delta x}{2} C_p \cdot \rho \frac{\partial T}{\partial t} = K_0 \frac{\partial T}{\partial x} - q_s \quad (2.47)$$

ここで q_s は単位面積, 単位時間当りの鋳片表面からの放熱量である。

これをエンタルピー表示して差分形に変換する。

$$H(i, j) = H(i, j-1) + \frac{2\Delta t}{\rho \cdot \Delta x} \left\{ K_0 \frac{T(i+1, j-1) - T(i, j-1)}{\Delta x} - q_s \right\} \quad (2.48)$$

また、鋳片中心部では左右のエンタルピーが等価であるとして

$$H(i+1, j) = H(i-1, j) \quad (2.49)$$

(2.46) (2.48) (2.49) 式を所定の初期条件下で順次計算することにより、各メッシュ点でのエンタルピー H が得られ、これを比熱で除して温度を得る。なお、潜熱 H_s については固-液共存域の比熱 C_p に組み込んでいるため上式中には現われない。 H_s の組み込みに際しては便宜的に共存相中の固相率増加に対して直線的に比例配分する。

このようにして得られた温度分布から凝固厚, 温度勾配、さらには熱移動量が求まる。

なお、具体的な計算結果については第5章にて詳細に述べる。

2.5 界面過冷却理論

すでに述べたように、凝固が進行しつつある場合、凝固界面における過冷却がその駆動力として必要条件となる。

図2-7は一方向凝固時の純金属の固-液界面近傍液側の温度分布を凝固速度別に模式的に示したものである。ここに T_{wi} は界面温度, T_0 は純金属の凝固点である。

凝固が進行しつつある場合、界面温度 T_{wi} は T_0 より低くなり、 ΔT_0 なる過冷却が生じる。いま液中温度を T_w とすると、液中の過冷却 ΔT は次式で示される。

$$\Delta T = T_0 - T_w \quad (2.49)$$

この ΔT は凝固速度 f と固-液界面からの距離 x の関数となる。 $x=0$ においては

$T_0 - T_{wi} = \Delta T_0$ なることより (2.49) 式は次式のように書き改められる。

$$\Delta T = \Delta T_0 + (T_{wi} - T_w) \quad (2.50)$$

これに対して純金属が溶質元素を含む場合、その平衡分配係数が1より小さなものについては、凝固時界面に溶質元素の濃化が見られる。これについては既に本章2.3.2において詳細に述べた。したがって平衡凝固温度 T_s は界面に向って低下する傾向となる。いま、この様子を実温度分布 T_w との関係において図2-8に示した。この場合、液中過冷却は次式となる。

$$\Delta T = T_s - T_w \quad (2.51)$$

$x=0$ において $T_{si} - T_{wi} = \Delta T_o$ なることより

$$\Delta T = \Delta T_o + (T_{wi} - T_w) + (T_s - T_{si}) \quad (2.52)$$

$T_{wi} - T_w = \Delta T_w$, $T_s - T_{si} = \Delta T_s$ とすると

$$\Delta T = \Delta T_o + \Delta T_w + \Delta T_s \quad (2.53)$$

となり、これが一般過冷却式となる。

ここで ΔT_o : 界面過冷却

ΔT_w : 熱移動に必要な過冷却

ΔT_s : 溶質濃化に基づく過冷却

以下に上記各過冷却項について考察する。

界面過冷 ΔT_o については、これは動力学的過冷 ΔT_k と界面曲率に基づく過冷 ΔT_r の和として与えられるが、これらを分離して求めることはむづかしく、ここでは前章に

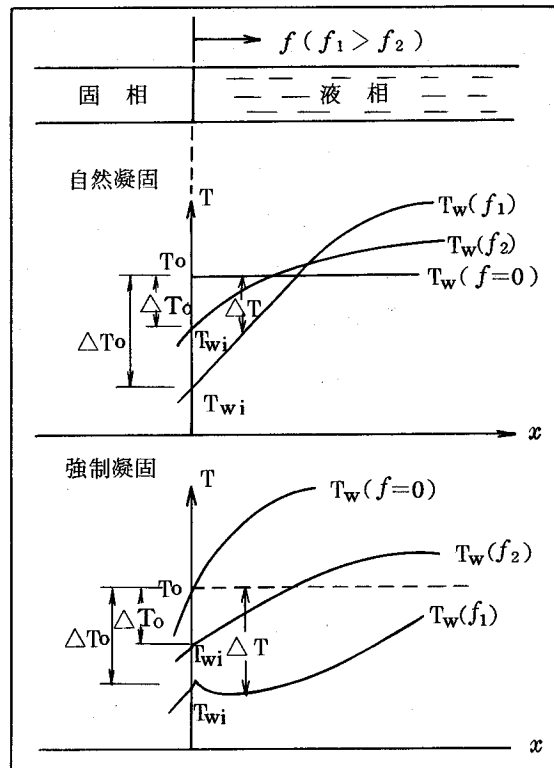


図2-7 純金属の界面温度分布

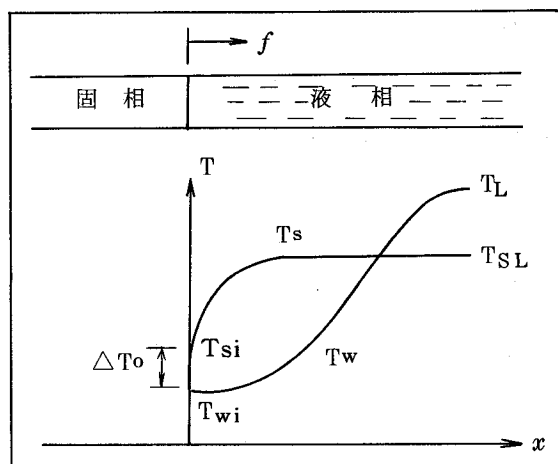


図 2-8 合金の界面温度分布

て述べた実験式 (1.5) が適用され得るとした。

$$v = \beta (\Delta T_o)^n \quad (2.54)$$

一方向凝固の場合、結晶成長速度 v は凝固速度 f にほぼ等しいと考えられる。したがって (2.54) 式は次式となる。

$$\Delta T_o = \beta' f^{n'} \quad (2.55)$$

ここで、 β' 、 n' は定数である。

熱移動に必要な過冷却 ΔT_w については、界面液側に δ_T なる熱拡散境界膜を仮定すると、帯熔融の場合すでに示した (2.43) 式が適用される。

$$\Delta T_w = T_{wi} - T_w = -G_{Li} \cdot x \quad (2.56)$$

ここで G_{Li} は界面近傍液側の温度勾配である。

さらに溶質濃化に基づく過冷 ΔT_s については、界面における液側溶質分布から計算される。溶質拡散境界膜内の溶質分布は、すでに (2.38) 式で与えられている。

純鉄の凝固点を T_o とし、Fe-X 系 2 元状態図の液相線の勾配を m とすると、

$$T_s = T_o + m \cdot C_l \quad (2.57)$$

一方、界面の平衡凝固温度 T_{si} は次式で与えられる。

$$T_{si} = T_o + m (C_{si}/k_o) \quad (2.58)$$

これらの諸式から ΔT_s が求まる。

$$\Delta T_s = T_s - T_{si} = -m C_{si} \left(\frac{1}{k_o} - 1 \right) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{f}{D} x\right) \right\} \quad (2.59)$$

(2.55) (2.56) (2.59) 式を (2.53) 式に代入することにより液相中の総合過冷却度 ΔT が得られる。

$$\Delta T = \beta' f^{n'} - m C_{si} \left(\frac{1}{k_o} - 1 \right) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{f}{D} x\right) \right\} - G_{Li} \cdot x \quad (2.60)$$

(2.60)式は拡散境膜内、すなわち $0 \leq x \leq \delta_c$ において適用される。 $x \geq \delta_c$ の範囲においては、基本式(2.56)(2.59)にもどって検討する必要がある。

以上、一方向凝固時(帯溶融時)の液側の統一過冷却式が得られたが、この過冷却が凝固の駆動力となるとともに、凝固組織形成に重要な役割を果たす。これについては、第4章にて詳細に述べる。

2.6 小 括

本章では、以下の各種実験データの整理、解析に不可欠となる凝固、偏析に関する基礎事項を概括した。この結果、次のような2, 3の重要な知見を得た。

- 1) 凝固界面に適用される境膜理論を2次元の定常流をもとに考察し、凝固速度の影響をも加味した流動境膜式を導いた。

$$\delta = \frac{3\nu}{2f} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{2f}{3\nu} \left(\frac{280}{39} \frac{f}{U_\infty} x + \delta \right) \right] \right\}$$

また、熱と物質移動の相似性より熱拡散境膜ならびに物質拡散境膜の相互関係を得た。

- 2) 偏析現象の基本となる固相、液相中の溶質分布を、各種凝固条件下で求め整理した。
- 3) 凝固にともなう界面熱移動を考察し、帯溶融凝固ならびに連続铸造時の熱分布式を導いた。
- 4) そして最後に、凝固現象にとって基本的な因子である過冷却を一方向凝固モデルにあてはめ、動力的過冷、熱移動に伴う過冷、さらには溶質濃化に伴う過冷の概念を導入し、平面状界面をともなって凝固が進行する場合の液側の統一過冷却式を導いた。

$$\Delta T = \beta' f^{n'} - m C_{si} \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{f}{D} x \right) \right\} - G_{Li} \cdot x$$

第 3 章

凝 固 時 の 核 生 成

第3章 凝固時の核生成

3.1 緒言

金属の凝固時の基本現象として核生成がある。従来、主として非鉄金属分野で、しかも均質核生成についての研究が多くなされてきたが、鉄に関する研究は少く、しかも不均質核生成を取り扱った例はきわめてわずかである。

凝固時の核生成は、それに引き続き現われる凝固組織、ひいては偏析生成を解明する上でも重要な問題と指摘されている。とくに柱状晶から等軸晶への転移機構の可否を論ずる場合、その基礎的データとして、触媒物質の不均質核生成能を知ることが必要となる。

実用鋼の凝固に際しては、多くの場合、 Al_2O_3 、 SiO_2 などの酸化物が浴中にけん濁しており、これらが凝固時の触媒核となり得ることは十分推定される。

そこで本章においては、これらの各種酸化物が鋼浴中に存在する時の臨界過冷度を実験的に求めることにより、触媒核としての作用の有無を定量化するとともに、核生成能力を決定する因子について若干の結晶学的考察を試みた。

なお、ここに得られた結果を後章において凝固組織形成機構や連铸铸片の中心偏析軽減法を論ずる場合に応用する。

3.2 実験方法

溶解、凝固をくり返し、過冷却の測定を行う装置の概要を図3-1に示す。これは出力24KVAのタンマン炉である。

内径44mm、外径50mm、高さ75mmの再結晶アルミナルツボに表3-1に示す組成のスラグを約100g充てんし、軟化点近傍の1200℃付近までAr気流中で昇温する。スラグが溶解した頃を見計って表3-2に示す組成の電解鉄を所定量装入し、溶解、凝固を行わせる。

凝固時の冷却速度を一定に保つために試料を1560℃付近に数分保持した後、電源を切って自然凝固させた。凝固が完了した後、直ちに電源を入れて昇温し、再び試料を溶解し、同様のことをくり返し行う。このようにして溶解、凝固をくり返すうちに、鉄中のけん濁物質は次第にスラグ側に移行し過冷却度は増加する。過冷却度が最大になった時点で、いかえれば均質核生成条件が充たされた時点で、表3-3に示す。Al、Si、希土類元素などの脱酸金属を浴中に添加し、電解鉄中の酸素と反応させて、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Ce_2O_3 などの酸化物を生成させる。そして、これらの酸化物の存在下での過冷却変化を

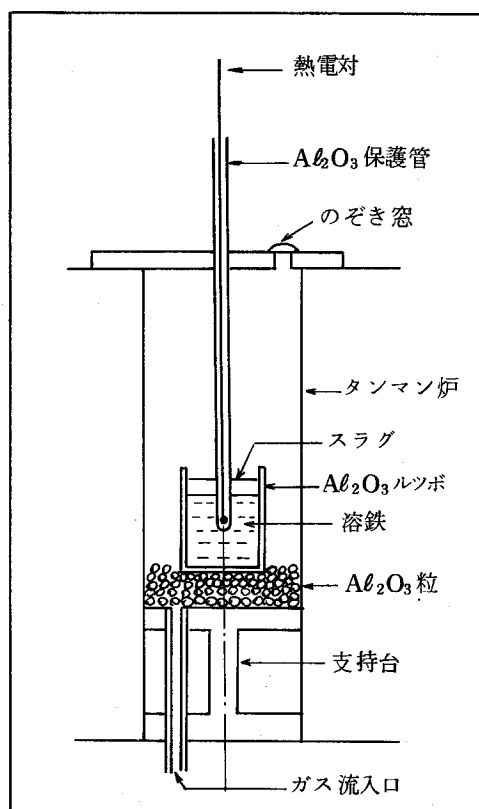


図3-1 タンマン炉における過冷実験方法

表3-1 供試スラゲの組成(%)

SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	BaO	CaO
76.0±3.0	8.5±1.0	4.3±0.5	6.7±0.8	4.0±0.3	0.5±0.5

表3-2 供試電解鉄の組成(%)

C 0.004~0.005	P < 0.002	Cr < 0.008	Co < 0.007
O 0.032~0.049	S < 0.004	Ti < 0.005	N < 0.002
Mn 0.001~0.005	Al < 0.002	Mo < 0.001	
Si < 0.001	Cu < 0.001	V < 0.002	

表3-3 添加金属の組成 (%)

添加金属 \ 組成	Al	Si	Ce	La+Sm	Pr	Nd	Fe
Al	~99.8						
Si		>98.7					
希土類元素			40.5	50.5	4.4	1.7	2.7

引き続き観察する。

なお、温度測定は外径4 mm、内径2 mmのアルミナ保護管に0.2 mm φのPt-18Rh熱電対を挿入し、溶鉄高さのほぼ中央部に浸漬し、発生する熱起電力変化をX-Yレコーダーに記録させた。

実験終了後のサンプルのいくつかについては酸化物形態並びにスラグ性状の調査も行った。

3.3 熱分析

3.3.1 冷却速度

過冷を促進させるには、その系から速やかに熱を奪い取ること、すなわち、冷却速度の増加をはかることが必要とされている¹³⁰⁾。

本実験条件内では所定の溶解温度から電源を切ることが最大の冷却速度を与える方法である。

先づ、本実験における典型的な過冷時の温度-時間曲線を図3-2に示す。図中N点が核生成開始点である。電源ストップ時を0として各経過時間毎の冷却曲線の勾配を求め、これを冷却速度として整理した。実験は主として溶解重量80 gと300 gで行ったので、この兩者についての比較を図3-3に示す。溶解重量の相異によって冷却速度の異なる様子が知られる。すなわち80 g程度の溶解量では冷却速度が30~50 °C/minであるが、300 gの溶解量になると10~30 °C/minと小さくなっている。

試料重量による冷却速度の差、ならびに浴温の低下とともに冷却速度が減少する傾向はともに高温物体の輻射冷却理論から理解される。しかしながら図3-3を詳細に見ると、到達過冷度の大きさによって、とくに平衡凝固温度以下の過冷領域で冷却速度に差が見られ、過冷度が大きいほど冷却速度が小さくなる傾向がうかがえる。この原因については正確なことはわからないが、核生成に先立つクラスターやエムブリオの生成挙動に関連しているのではないかと推定される。

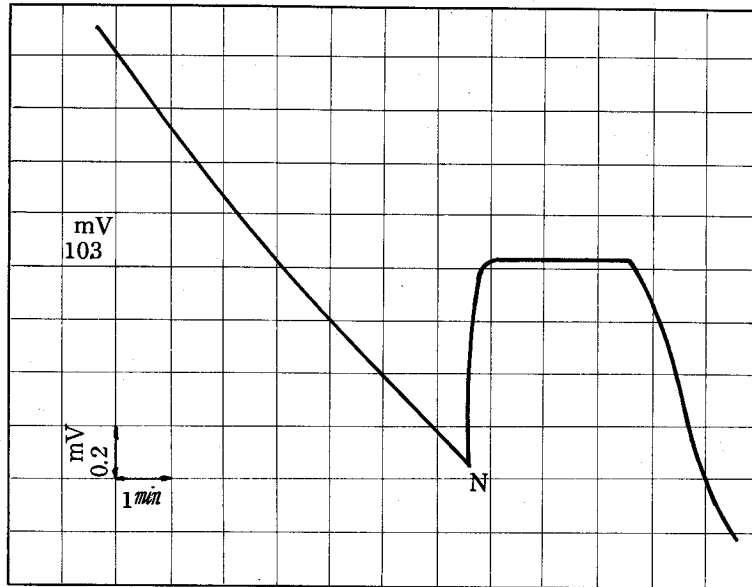


図3-2 過冷時の熱分析曲線例

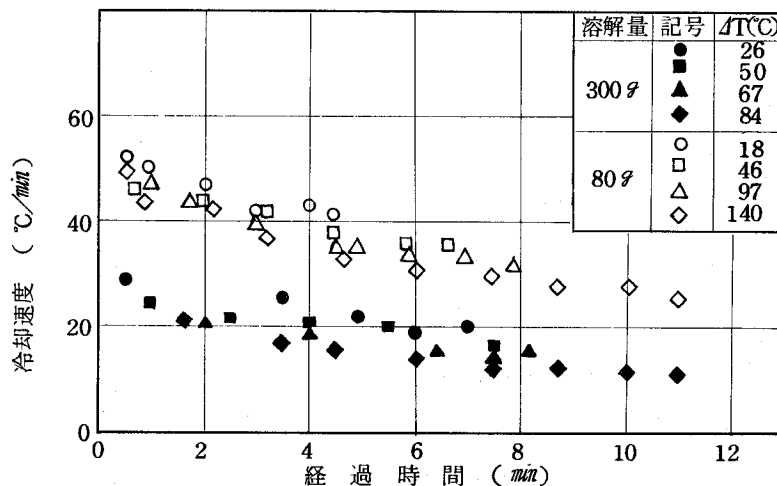


図3-3 溶解重量別の冷却速度変化

3.3.2 過冷度

所定スラグ下で溶解凝固をくり返すことにより、熔融金属内に含まれる核生成触媒物質がスラグ側に移行し、過冷度は増加する。

一般に過冷現象はスラグ組成が同一の場合、過熱度、冷却速度などにより影響を受けることが知られている。とくに過熱度の影響は重要であり、100g以上の鉄が最高過冷を得るには20~40℃の過熱度を必要とするといわれている。¹³¹⁾ 本実験においてはこの点に留意するとともに、使用するルツボ、保護管の寿命を考慮して過熱度を平均30℃とした。また冷却速度については、すでに述べたように、溶鉄の重量を80gと300gの2水準に変えてその変化を観察した。

さて、溶解、凝固をくり返すことにより、次第に過冷度が増加してゆくが、この様子を冷却速度別に図3-4に示す。溶解重量が80gで冷却速度が大きい場合、ほぼ8回前後のくり返し溶解によって、200~230℃の過冷度が得られる。これに対して溶解重量が300gの場合、すなわち小さい冷却速度の場合は、同様の溶解回数で100~130℃の過冷度となっている。ちなみに過去鉄に関して他の研究者が行った実験の中から、代表的な最高過冷度測定例を示すと表3-4に示すようになり、スラグ法では293℃が最大となっており、小滴法では345℃もの過冷が得られている。

本実験結果は、これらの諸値に比べると、かなり小さい過冷度となっているが、本研究の目的が均質核生成に関するものではなくて不均質核生成挙動を観察するものであるため、100℃以上の過冷が得られれば、十分その目的を達するものと考え、以下の実験においては、主として溶解重量を300gとし、くり返し溶解にて、100℃以上の過冷が得られた時点でほぼ浴中の有効な核生成物質は除去されたものとみなし、各種脱酸金属を添加した。

まず、最高過冷が得られた後に、脱酸金属を添加したときの冷却曲線の変化をAl、Si、REM（希土類元素の略称）のそれぞれについて図3-5(1)~(3)に示す。また、くり返し溶解数と過冷度との関係を図3-6(1)~(3)に示す。

この結果を見ると、Si添加、いかえると浴中にSiO₂が生成している条件下での臨界過冷度が最も大で、次いでAl₂O₃、さらにREM酸化物の順となっている。さらに、この臨界過冷度を総実験回数に対するヒストグラムで示すと図3-7のようになる。ばらつきはあるものの、SiO₂、Al₂O₃、REM酸化物の順で臨界過冷度が小さくなってゆく、換言するとこの順序で不均質核生成能が大きくなってゆくことになる。それぞれの平均臨界過冷却度はSiO₂で21℃、Al₂O₃で9℃、REM酸化物で3℃である。

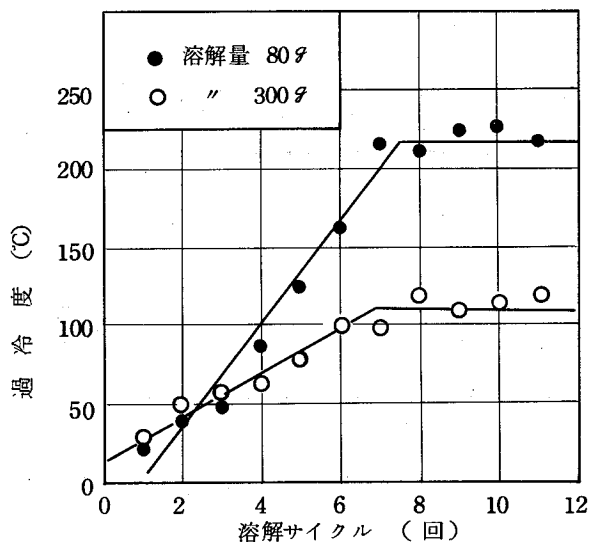


図3-4 溶解サイクルと過冷度の関係

表3-4 鉄の均質過冷度測定例

研究者	実験方法	最高過冷度(°C)	文献
D. Turnbull R. E. Cech	小滴法	295	132)
D. E. Ovsienko V. P. Kostyuchenko	小滴法	345	133)
P. Bardenheuer R. Bleckmann	スラグ法	280	134)
J. Fehling E. Sheil	スラグ法	280	135)
W. Patterson S. Engler	スラグ法	293	136)
W. A. Fischer W. Ackermann	スラグ法	275	5)

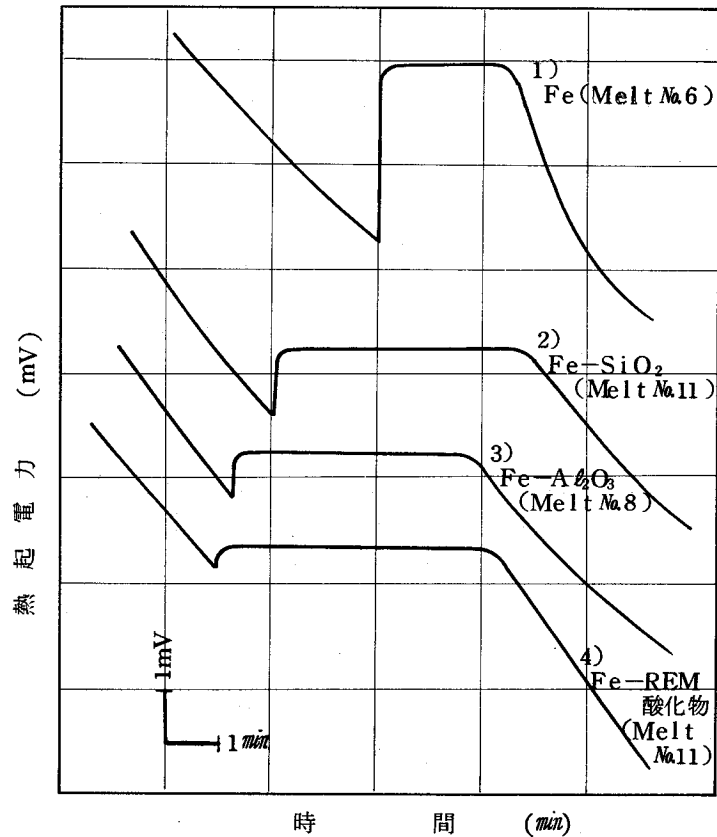


図3-5 均質ならびに不均質過冷曲線例

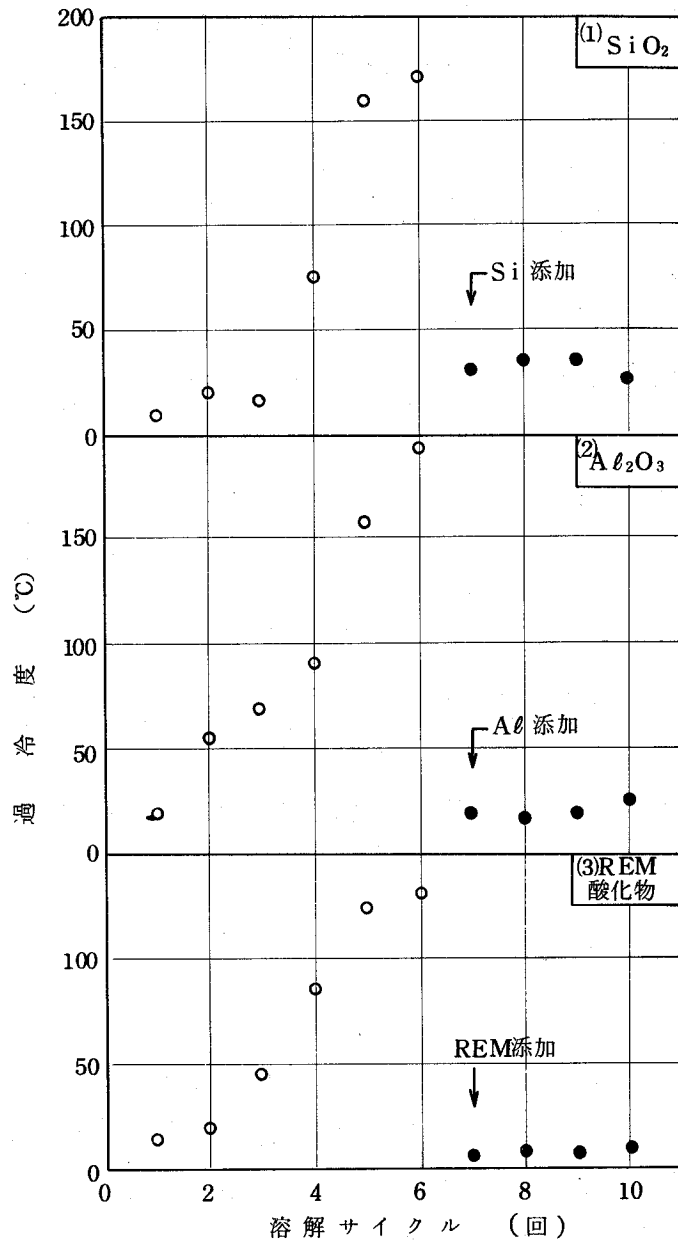


図3-6 酸化物生成時の過冷度変化

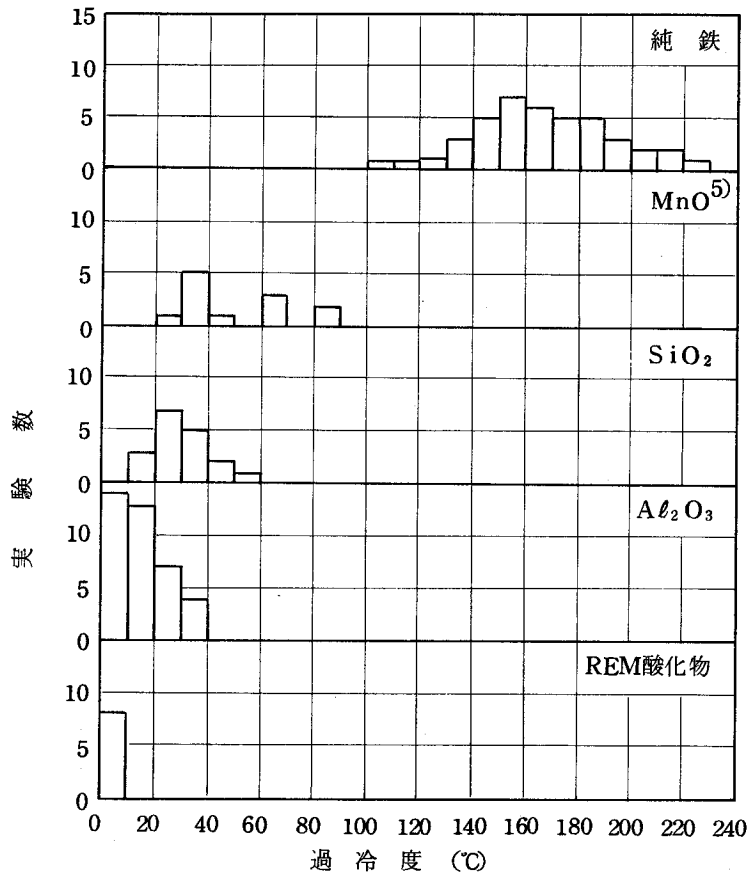


図3-7 各種酸化物存在下での溶鉄の過冷分布

3.4 スラグおよび溶鉄の性状

3.4.1 スラグの性状

表3-5に過冷実験時のスラグの化学組成変化と熔融特性を示す。

溶解、凝固回数が増すにつれて、スラグ中の Al_2O_3 が若干増加する傾向が見られる他は大きな変化は見られない。これは溶鉄中からの Al_2O_3 の浮上とルツボとの反応の結果と考えられる。なお、脱酸元素を添加すると、スラグ組成はその影響を受けて大きく変化する。たとえば、REM添加時のスラグ組成変化を1例として同じく表3-5に併示したが、スラグ中の全REM量は4~5%に増加した。

また、熔融特性については軟化点、熔融点、流動点などは目立った特長は見られないが、粘性については1,500°Cで45,000cpと高い。

これはくり返し溶解に際しても、ルツボ、保護管から剝離しないための必要条件であり、過冷実験において所定の最高過冷を得るためのきわめて重要な性質と考えられる。

なお、これらスラグの酸化物吸収能ならびに過冷却との関連についてはわずかにPatterson¹³⁶⁾らの研究があるのみで、今後詳細な検討が望まれる。

表3-5 スラグの化学組成変化と熔融特性

	過冷条件		化学組成 (%)									熔融特性 (°C)			粘性 (cp)
	サイクル	ΔT(°C)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	BaO	CaO	全REM	Ce	軟化点	熔融点	流動点		
電解鉄	0	15	76.0	43	85	67	40	0.5	tr	tr	1,160	1,350	1,380	45,000	
	2	59	69.4	75	8.9	7.2	4.7	0.7	tr	tr	965	1,170	1,260	(1,500°C)	
	10	215	67.0	92	7.7	6.7	3.2	0.7	tr	tr	940	1,220	1,280		
REM	12	7	63.8	10.1	6.7	6.3	4.7	0.6	4.8	2.3	975	1,200	1,289		
添加	17	8	68.7	10.0	6.0	5.1	3.7	0.5	4.5	2.0	1,020	1,230	1,317		

3.4.2 鉄中に存在する酸化物

凝固後の鉄試料の高さ方向中央部で試料を採取し、触媒核としての酸化物形態を光学顕微鏡、化学分析、X線回折などにより同定した。

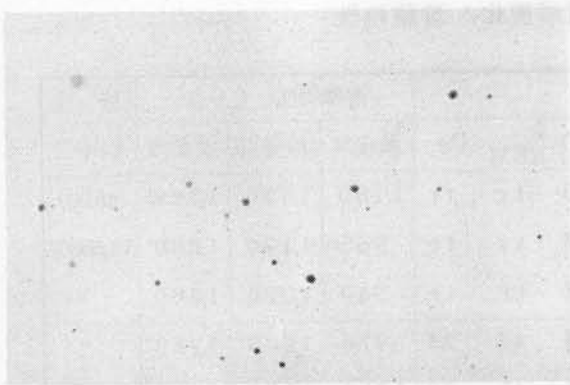
まず、光学顕微鏡において観察された代表的な酸化物をX線マイクロアナライザーによって分析した結果と併せて写真3-1に示す。電解鉄中には主として球状のFeOが数多く見られるのに対して、Al添加においてはAl₂O₃、Si添加においてはSiO₂、REM添加においてはREM酸化物が観察された。REM酸化物については希土類元素のLa、Ce、Pr、Ndが検出されていてその形状は殆んどが球状で不透明である。

さらに酸化物の抽出化学分析結果を表3-6に示した。

電解鉄中の酸化物は殆んどがFeOで、一部SiO₂やAl₂O₃が含まれているのに対し、Al添加時にはAl₂O₃がSi添加時にはSiO₂が、REM添加時にはREM酸化物が主体となっていることが確認される。

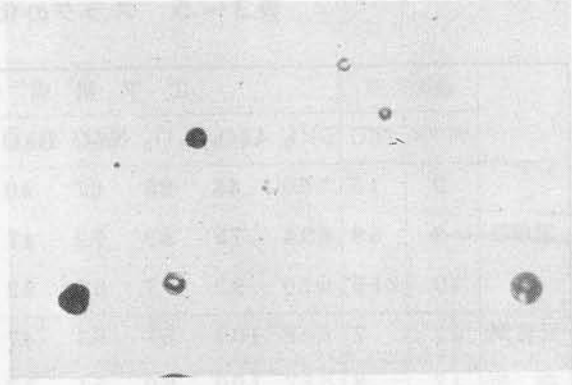
次いで、メタル中に存在する酸化物の結晶形態の確認であるが、これはX線回折によった。これには10g程度の試料をクエン酸ソーダ、硫酸第1鉄アンモン、硫酸液中で電気分解し、その不溶物残渣をローターフレックスにより解析した。これらの結果の一例を表3-7に示す。

電解鉄のみの場合、α-石英とα-Al₂O₃が確認されているが、これは大部分を占めるFeOが電解抽出されなかったためである。Al添加試料についてはα-Al₂O₃、Si添加試料についてはα-石英、REM添加試料についてはLa₂O₃、CeO₂が同定されている。これらの他に、γ-CaO·SiO₂、3CaO·2SiO₂などが検出されている試料もあるが、前述した顕微鏡観察時に見られていないので、これについては表面に付着したスラグがサンプリング時に混入したものと考えられる。



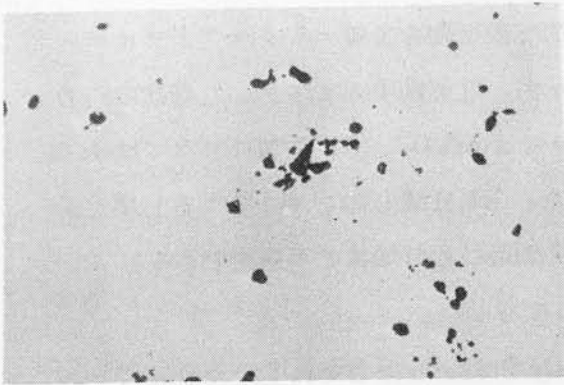
電解鉄中の酸化鉄

Fe : 73.8%
Si : 2.9%
Al : 3.6%



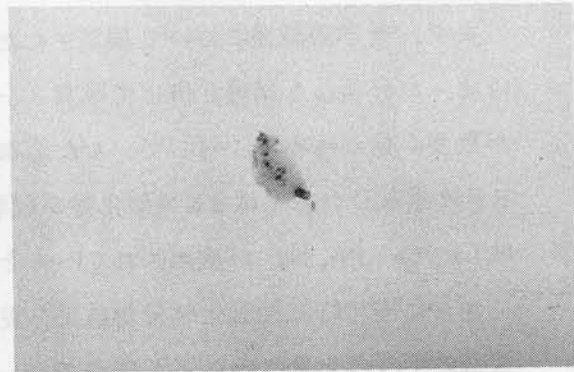
Si 添加鉄中のシリカ系酸化物

Si : 37.8%
Fe : 1.0%



Al 添加鉄中のアルミナ系酸化物

Al : 69.6%
Si : 2.1%
Fe : 8.0%



REM 添加鉄中のREM-酸化物

La : 4.7%
Ce : 17.8%
Pr : 3.9%
Nd : 3.8%
Si : 1.6%
Fe : 13.2%

写真3-1 触媒核としての酸化物形態とそのX線マイクロアナライザー分析結果 (×400)

表3-6 溶鉄中の酸化物分析結果例*

系	実験条件	酸化物分析 (%)				
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	REM 酸化物	MnO	FeO
Fe-Al	105 °Cの過冷純鉄に 0.5 % Al 添加	0.0192	0.0026	—	0.0023	0.0018
Fe-Si	80 °Cの過冷純鉄に 1 % Si 添加	0.0015	0.0400	—	0.0013	0.0021
Fe-REM	120 °Cの過冷純鉄に 0.3 % REM 添加	0.0010	0.0018	0.0260	0.0020	0.0022

* 分析はヨードアルコール法による。

表3-7 溶鉄中の酸化物のX線回折結果

系	回折結果により確認された酸化物
Fe-Al	α -Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ · SiO ₂ , FeO · Al ₂ O ₃ 5CaO · 3Al ₂ O ₃
Fe-Si	β -Cristobalite, FeO · SiO ₂
Fe-REM	CeO ₂ , La ₂ O ₃ , γ -CaO · SiO ₂ α -SiO ₂

3.5 酸化物の不均質核生成能

3.5.1 平衡接触角

融体からの結晶生成理論は、すでに第1章で述べたように、Weber, Becker, Döring, Turnbull^{1)~3)}らにより発展してきており、単位時間、単位体積中の均質核生成速度 I_{hom} は次式で与えられる。

$$I_{hom} = N_0 \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{\Delta GA}{kT}\right] \exp\left[-\frac{16\pi\sigma_{SL}^3 \cdot T_0^2}{3k\Delta T^2 \cdot T \cdot H_s^2}\right] \quad (3.1)$$

ここに、 N_0 : 単位体積中の溶融金属原子数、 k : ボルツマン定数、 h : プランク定数、 ΔGA : 液体から固体への原子移動の活性化エネルギー、 σ_{SL} : 固-液界面エネルギー、 H_s : 金属の融解熱、 T_0 : 平衡凝固温度、 T : 系の温度、 ΔT : 過冷度
この(3.1)式から明らかなごとく、ある臨界の過冷度を越えると、急激に均質核が

生成されることがわかる。この過冷度は一般に最大過冷度又は臨界過冷度と呼ばれており、金属固有の値を有することが知られている。³⁾⁴⁾ すなわち、所定金属の固-液界面エネルギー σ_{SL} がわかると、これを用いて上式より臨界過冷度を推定できる。

なお、この σ_{SL} に関しては、これを実験的に求めることが困難で、理論的あるいは過冷実験から逆算して求める方法が知られている。¹³⁷⁾ 鉄に関しては $\sigma_{SL} = 204 \text{ erg/cm}^2$ が推定されており³⁾ (3.1)式とも併せて、均質核生成時の臨界過冷度は約290~350 °Cの値が得られる。これは従来の実測値(表3-4)と比べても、ほぼ妥当な値であるといえる。

他方、不均質核生成速度 I_{het} についても、同様に次式が与えられている³⁾

$$I_{het} = N_s \frac{kT}{h} \cdot S_o \exp \left[-\frac{4GA}{kT} \right] \exp \left[-\frac{16\pi \cdot f(\theta) \cdot \sigma_{SL}^3 \cdot T_o^2}{3kAT^2 \cdot T \cdot H_s^2} \right] \quad (3.2)$$

ここに、 N_s = 触媒核の単位面積と接触する溶融金属の原子数、 S_o : 溶融金属単位体積当りの触媒核の表面積、 $f(\theta)$: 平衡角関数

なお、

$$f(\theta) = (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 / 4 \quad (3.3)$$

$$\cos \theta = \sigma_{LC} - \sigma_{SC} / \sigma_{SL} \quad (3.4)$$

ここに、 σ_{LC} : 溶融金属と触媒物質との界面張力、 σ_{SC} : 固体金属と触媒物質との界面張力、 σ_{SL} : 金属の固-液界面張力

この(3.2)式は(3.1)式同様、所定の臨界過冷度に達すると、核生成速度が急激に増加する関数になる。

不均質核生成能が大きいということは、臨界過冷度が小さく、したがって平衡接触角 θ が小さくなることである。

いま、(3.2)式を用いて、本実験結果から得られた各種酸化物について、平衡接触角 θ を計算すると表3-8のようになる。

なお、計算に用いた定数値としては、 10^{-4} cm の直径の触媒物質が溶鉄単位体積中に1個存在すると仮定して、

$$N_s \cdot S_o = 2.37 \times 10^8 \text{ (atom/cm}^3\text{)}, \quad 4GA = 2.54 \times 10^{-13} \text{ (erg/atom)}$$

$$\sigma_{SL} = 204 \text{ (erg/cm}^2\text{)}, \quad H_s = 1.91 \times 10^{10} \text{ (erg/cm}^3\text{)}$$

を用いた。この結果、REM酸化物、主として Ce_2O_3 の平衡接触角は Al_2O_3 , SiO_2 のそれに比べ十分小さく、きわめてすぐれた核生成能を有することがわかった。

融体の不均質核生成時の臨界過冷度測定に関する研究は少なく、わずかに2.3の報告が知られているのみである。

M.E.Glicksmann と W.E.Childs¹³⁸⁾ は99.9%の溶融Snに種々の結晶形態の媒体を接

触せしめ、臨界過冷度を測定し、Ptで4°、Yで6°、Agで7°、Alで18°、TiCで15°などの結果を得ている。

表3-8 各種酸化物の平衡接触角

試料	実験数	平均過冷度(°)	平衡接触角(度)
電解鉄	41	170.1	—
Fe-MnO	9	52.7	365 *
Fe-SiO ₂	18	20.6	22.1
Fe-Al ₂ O ₃	39	9.1	15.5
Fe-(RE) ₂ O ₃	6	3.0	8.5

(* W.A.Fischer and W.Ackermann⁵⁾による)

また、T.Takahashi, W.A.Tiller¹³⁹⁾はBi-Te合金での測定で金属間化合物Bi₂Te₃が媒体として作用し、共晶温度下の過冷度が5~9°になることを測定している。さらに最近、B.L.Bramfitt⁶⁾は鉄に対する各種炭化物、窒化物の臨界過冷度を測定し、結晶の格子歪みの観点からその相異を論じている。

3.5.2 結晶不整合度

溶鉄中での各種酸化物の核生成能力の大小関係は触媒物質と固体鉄との間の界面エネルギーにより説明し得ることがわかったが、この界面エネルギーを支配する因子については両結晶の化学的性質¹⁴⁰⁾、電気的性質¹³⁹⁾、ならびに結晶格子歪みなどが考えられる。

ここでは主に結晶格子の不整合度(Disregistry)についての考察を行う。

不均質核生成時の触媒物質と結晶核との間の不整合度の解析はすでにTurnbull¹⁴¹⁾、Bramfitt⁶⁾らによって行われているが、酸化物を取り扱った例は見当たらない。

Bramfittの提案した“Planar disregistry”は次式で示される。

$$\delta_{(hkl)_n}^{(hkl)_s} = \sum_{i=1}^3 \frac{|d[uvw]_s^i \cos \theta_0 - d[uvw]_n^i|}{d[uvw]_n^i} \times 100 \quad (3.5)$$

ここで、(hkl)_s: 媒体の低次指数面、(hkl)_n: 結晶の低次指数面、[uvw]_s: (hkl)_s内の低次指数方向、[uvw]_n: (hkl)_n内の低次指数方向、d[uvw]_n: [uvw]_nに沿う原子間距離、d[uvw]_s: [uvw]_sに沿う原子間距離、θ₀: [uvw]_sと[uvw]_n間の角度
この考え方にしたがって、実験に供した各種酸化物とδ-Feとの間のdisregistry

を計算してみる。なお、計算に用いる各種酸化物の結晶形態と格子定数をまとめて表 3-9 に示す。

Ce_2O_3 は La_2O_3 (A) 型で $\delta-Fe$ の低次指数面 (110)、(100)、(111) 面を Ce_2O_3 の (0001) 面にマッチングさせた結果を種々検討した。結果を表 3-10 に示す。

表 3-9 酸化物の結晶構造

酸化物	結晶系	格子定数 (Å)			線膨脹率 ¹⁴⁶⁾ $10^6 \cdot \text{deg}^{-1}$
		ao	co	ao(1538°C)	
Ce_2O_3	六方	3.88 ¹⁴²⁾	6.06 ¹⁴²⁾	3.938	8.3
$\alpha-Al_2O_3$	六方	4.75 ¹⁴³⁾	12.99 ¹⁴³⁾	4.814	7.5
MnO	立方	4.44 ¹⁴⁴⁾	—	4.520	11.0
β -Cristobalite	立方	7.12 ¹⁴⁵⁾	—	7.153	3.0

表 3-10 Ce_2O_3 と $\delta-Fe$ の Disregistry

面関係 $Ce_2O_3 // \delta-Fe$	[hkl] _s	[hkl] _n	d[hkl] _s	d[hkl] _n	θ (deg)	Disregistry $\frac{d[hkl]_s}{d[hkl]_n}$ (%)
(0001) // (110)	[$\bar{1}2\bar{1}0$]	[001]	3.9376	2.9315	0	51.1
	[$\bar{2}110$]	[$1\bar{1}1$]	3.9376	2.5388	5.3	
	[$\bar{1}010$]	[$1\bar{1}0$]	6.8201	4.1457	0	
(0001) // (100)	[$\bar{1}2\bar{1}0$]	[010]	3.9376	2.9315	0	58.1
	[$\bar{2}110$]	[011]	3.9376	4.1457	15	
	[$\bar{1}010$]	[001]	6.8201	2.9315	0	
(0001) // (111)	[$\bar{1}2\bar{1}0$]	[$\bar{1}10$]	3.9376	4.1457	0	5.0
	[$\bar{1}100$]	[$\bar{1}21$]	6.8201	7.1806	0	
	[$\bar{2}110$]	[011]	3.9376	4.1457	0	

Ce_2O_3 の (0001) 面と $\delta-Fe$ の (111) 面が最も不整合度が小さく disregistry はわずかに 5% であった。この両結晶のマッチング状況を図 3-8 に示す。

次に Al_2O_3 については、これは $\alpha-Al_2O_3$ 型 (六方晶) で、この場合 Al_2O_3 の (0001) 面と $\delta-Fe$ の (111) 面の disregistry が最も小さく 16.1% であった。この両結晶のマッチング状況を図 3-9 に示す。

これに反して MnO は NaCl 型で、このような酸化物は必ずしも化学量論的な組成をとらず、酸素量によってその格子定数は変る。この場合も種々の結晶面について検討

すると、 MnO の(100)面と $\delta\text{-Fe}$ の(100)面とがdisregistryが最も小さく9.0%となる。しかし MnO は他の酸化物と異なりイオン結合であり、共有結合の場合と考え方を変える必要がある。すなわち、 Mn と O 原子を区別して1種類の原子のみで構成される結晶面について考えるべきであろう。この考え方により求めたdisregistryは MnO の(111)面と $\delta\text{-Fe}$ の(111)面で図3-10に示すように22.9%となる。

最後に SiO_2 はイオン結合と共有結合の両性を有しており、また多くの変態がある。一応 1500°C 近傍の安定形を考え、また、X線回折結果から見て $\beta\text{-Cristobalite}$ を対象とした。最もdisregistryの小さくなるのは図3-11に示す SiO_2 の(100)面と $\delta\text{-Fe}$ の(110)面を合わせた場合で、12.5%が得られる。

しかし、この場合、 $\delta\text{-Fe}$ 原子は必ずしも Si 原子の上に位置しておらず、不安定な状態となっている。このことを考慮すると、 $\beta\text{-Cristobalite}$ の場合、図3-12に示すように SiO_2 の(111)面と $\delta\text{-Fe}$ の(111)面が最も安定と考えられる。この場合のdisregistryは22.0%であった。

以上の結果から得られたdisregistryと臨界過冷度とを整理すると図3-13のようになり、上記考察結果が妥当であることが推定された。すなわち、結晶間の格子歪みが界面エネルギーに寄与し、これが大なるほど、両結晶間の界面平衡接触角が大となり、不均質核生成時の臨界過冷度が大なることを意味する。

なお、界面エネルギーを説明するのに、ここに述べたdisregistryのみでは統一的に説明し難く、すでに MnO 、 SiO_2 の項で述べたように、原子の結合状態についても十分考慮する必要があり、今後、電気陰性度(Electro-negativity)なども包含した巾広い検討が必要となろう。

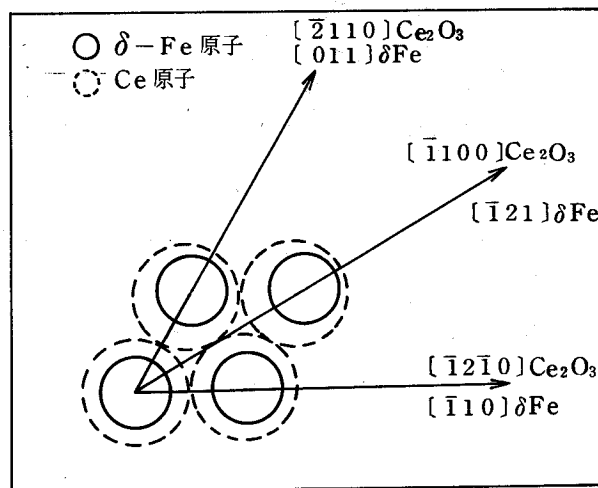


図3-8 Ce_2O_3 の(0001)面と $\delta\text{-Fe}$ の(111)面とのマッチング状況

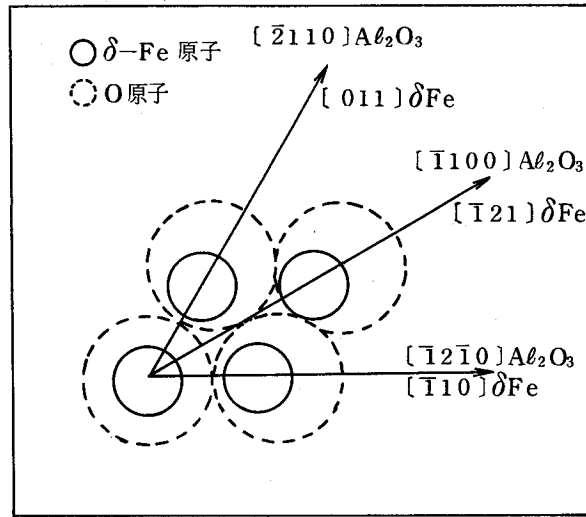


図 3-9 Al_2O_3 の (0001) 面と δ -Fe の (111) 面とのマッチング状況

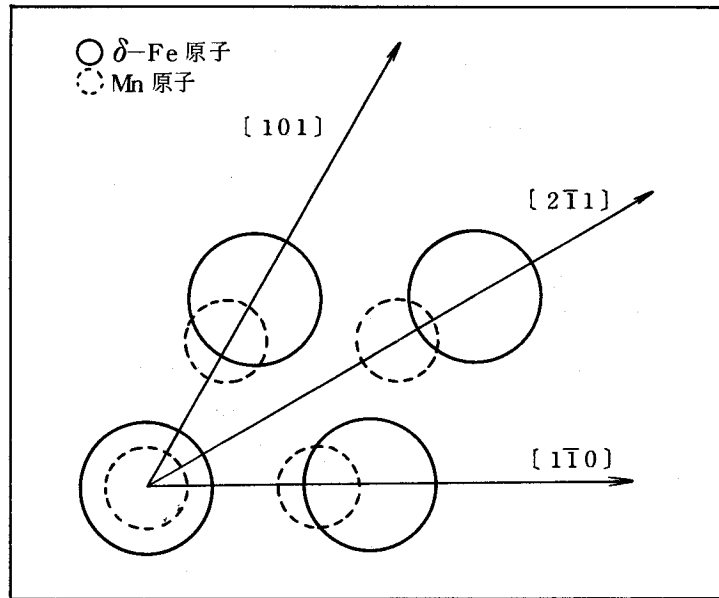


図 3-10 MnO の (111) 面と δ -Fe の (111) 面とのマッチング状況

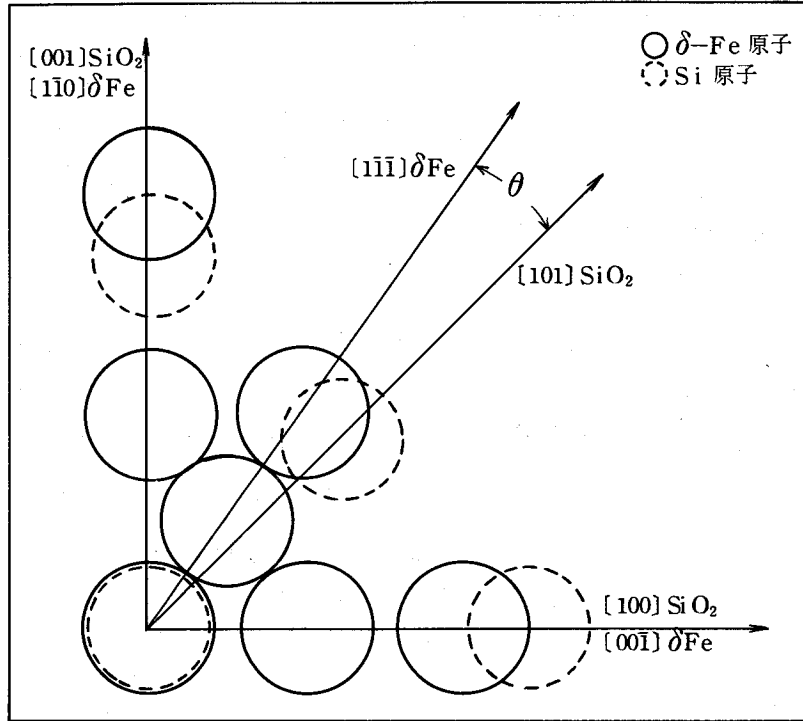


図3-11 SiO₂ の(100)面と δ -Feの(110)面とのマッチング状況

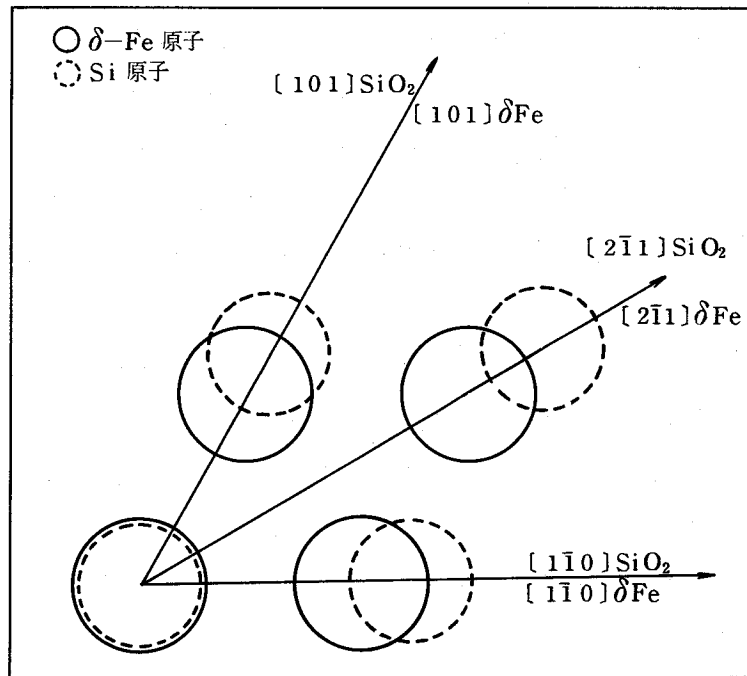


図3-12 SiO₂ の(111)面と δ -Feの(111)面とのマッチング状況

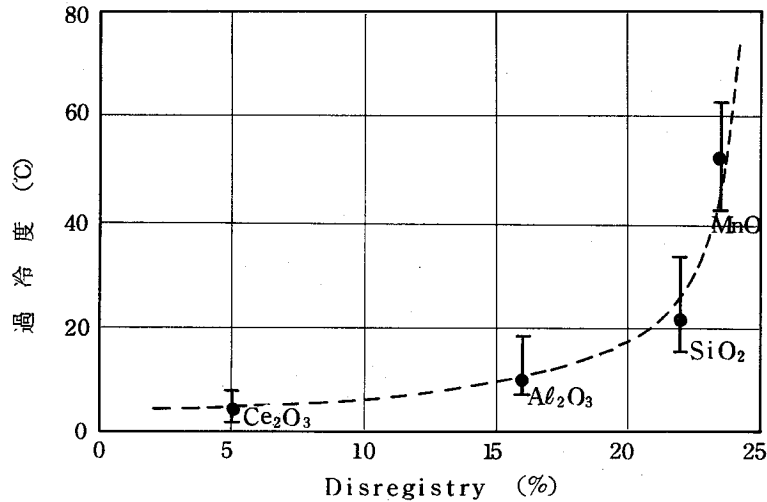


図 3-13 各種酸化物の disregistry と
臨界過冷度との関係

3.6 小 括

鉄の凝固時の核生成、とくに不均質核生成挙動について検討し、溶鉄中にけん濁している酸化物の核生成触媒能について考察した結果、以下の事項が判明した。

- 1) 各種酸化物存在下での溶鉄の臨界過冷度を測定した結果、MnO, SiO₂, Al₂O₃, REM酸化物(主としてCe₂O₃)の順で小さくなり、とくにCe₂O₃は約3°Cときわめて小さな値を示した。
- 2) 酸化物の不均質核生成能は、これらの酸化物と δ -Feとの間、および酸化物と溶鉄との間の両界面エネルギーに依存する。その指標の1つとして平衡接触角を求めると、Ce₂O₃は8°28'となり、Al₂O₃, SiO₂, MnOのそれよりも充分小さいことが推定できた。
- 3) さらに酸化物と δ -Feとの間の界面エネルギーは、結晶格子間の不整合度(disregistry)によってもかなり妥当な説明ができる。

この考え方により、鉄中にけん濁している酸化物の不均質核生成能が理論的に推定できる。

なお、これらの基礎事項と等軸晶生成との関連、さらには実用鋼への応用については後で詳細に述べる。

第 4 章

一方向凝固時の凝固組織形成

第4章 一方向凝固時の凝固組織形成

4.1 緒 言

核生成につづく結晶成長の挙動は、成長時の凝固潜熱移動方向によりマクロ凝固組織が決定され、また成長しつつある固-液界面の安定性によりマイクロ凝固組織が左右される。

一次結晶の形状が細長いかまたは球状であるかにより、一般に柱状晶、等軸晶の区別が生じる。また、一次結晶粒内が均質であるか、不均質であるかにより、セル組織、デンドライト組織の相異が現われる。便宜的に前者をマクロ凝固組織、後者をマイクロ凝固組織と呼んでいる。

さて、マクロ凝固組織形成機構、とくに柱状晶から等軸晶への遷移機構や、マイクロ凝固組織形成機構については、すでに第1章に述べたように種々の説が提出されているにも関わらず、未だ統一的、かつ理論的研究は少ない。この原因の一つとして、精度の良い実験が極めて困難であることが指摘されている。この観点より、著者は本章に述べる一連の実験において、帯溶融装置を用いて精度よくコントロールされた凝固条件のもとで一方向凝固実験を行い、純鉄並びに鉄基2元および3元系の凝固組織を観察した。また、固-液界面近傍の温度、濃度分布を把握し、マクロ及びマイクロ凝固組織形成を定量的に考察した。

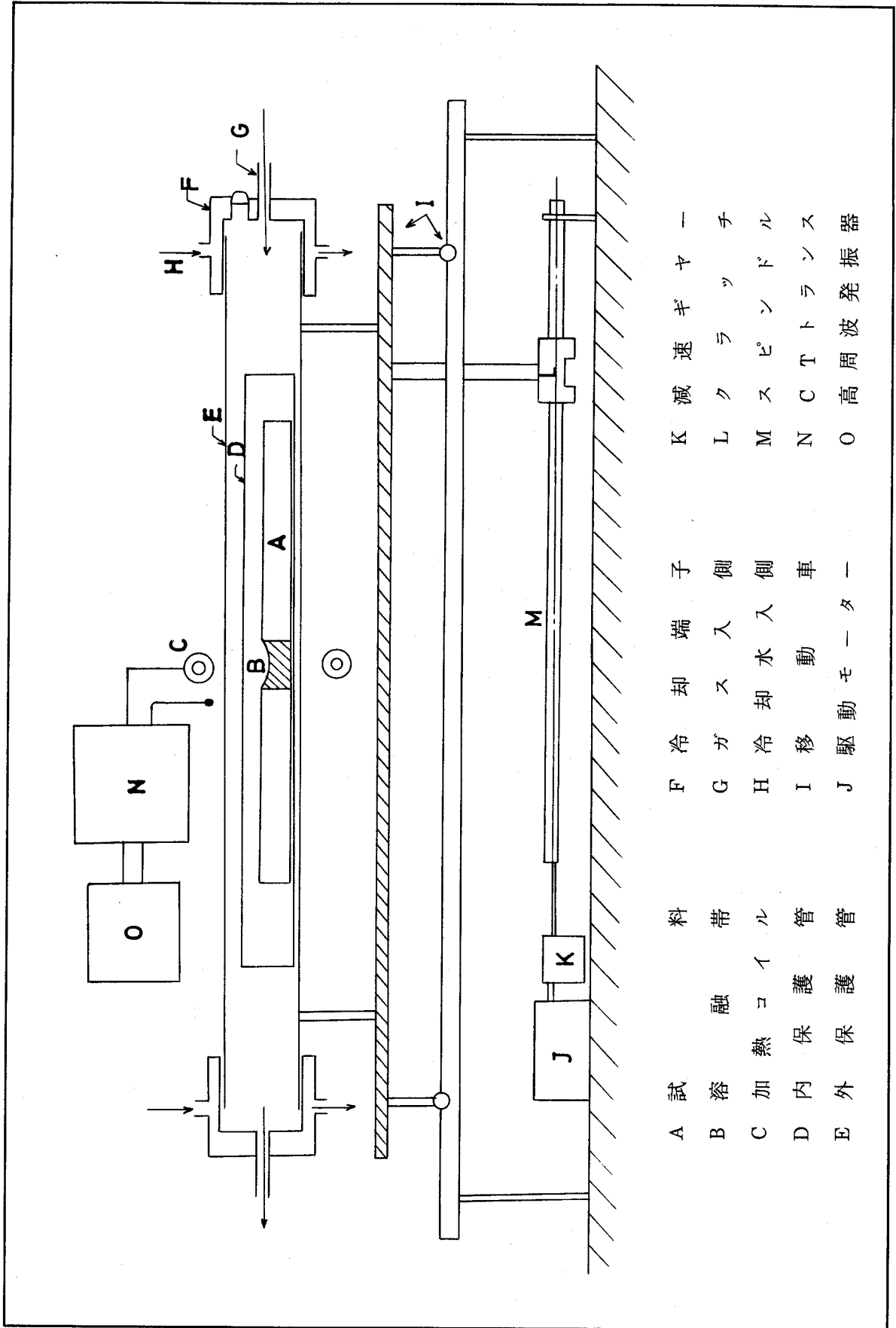
なお、本章にて得られた凝固組織形成に関する基礎的知見は、第5章、第6章における連続铸造時の凝固組織並びに中心偏析生成機構を考察するさいに適用される。

4.2 実験方法

定凝固速度、定温度勾配での一方向凝固を行うために図4-1に示す大型の帯溶融装置を用いた。これは12KVAの能力で450KHZの高周波発生装置を持つ横型のもので、直径35 mm、長さ600 mmの試料丸棒をアルミナ保護管に内装し、これをさらに直径80 mmの不透明石英管内に設置する。この外部保護管の両側は水冷の銅カプセルにてシールされ、随時真空もしくは任意のガスが導入できる。

試料並びに保護管は移動車上にセットされモーターと連結されていて、各種ギヤの組合せにより0.2 cm/hから最大34 cm/hまでの移動速度が選択できる。なお、この範囲内では移動速度が固-液界面移動速度、すなわち凝固速度に対応している。

凝固速度並びに温度勾配を求めるために熱電対を用いて温度測定を行った。测温方法を図4-2に示したが、各供試丸棒の中心部、表面部の2ヶ所に4 mm ϕ \times 70 mm、4 mm ϕ \times 250 mmの穴をあけ、これにそれぞれ内径2 mm、外径4 mmのアルミナ保護管を



- | | | | | | |
|---|-----|----------|---|-------|-----|
| A | 試料 | 端子 | K | 減速ギヤ | ー |
| B | 溶融 | 端入側 | L | クラック | チ |
| C | 加熱 | ガス入側 | M | スピンドル | ル |
| D | 内保護 | 冷却水入側 | N | C T ト | ランス |
| E | 外保護 | 移動車 | O | 高周波 | 発振器 |
| | | J 駆動モーター | | | |

図 4-1 帯溶融実験装置

セットし、その内部に 0.4 mm の Pt-18Rh 熱電対を挿入した。

さて、純鉄並びに鉄基合金の凝固組織を調査するにあたり、以下のような溶融方法を用いた。

純鉄及び鉄-炭素、鉄-硫黄、鉄-隣、鉄-硅素 2 元系、さらには鉄-炭素-硫黄 3 元系の凝固組織ならびに溶質分布に関する実験においては、あらかじめ準備した 35 mm ϕ \times 300 mm の純鉄ならびに鉄-X系 2 元系、もしくは鉄-X-Y系 3 元合金の 2 本を長手方向に隣接させ、純アルゴン気流中にて帯溶融した。これにより凝固後、純鉄端をへて合金元素の連続的分布が得られる。

なお、鉄-酸素、鉄-窒素系については、それぞれ 35 mm ϕ \times 600 mm の単一純鉄丸棒を用い、長手方向の $\frac{1}{2}$ までは純アルゴン気流中で溶解、凝固させ、のこりの $\frac{1}{2}$ 長さについては、それぞれ所定の分圧を有するアルゴン+酸素、アルゴン+窒素混合気流中にて溶解、凝固を行なわせた。この時のアルゴンガス中の酸素分圧は 10^{-2} atm と 10^{-1} atm 、また窒素分圧は 10^{-1} atm と 1 atm をそれぞれ採用した。これらの混合ガスは純粋ガスのポンペよりギヤ-式混合器にて混合し、乾燥器をへて約 12 l/h の流量で装置内に送り込んだ。

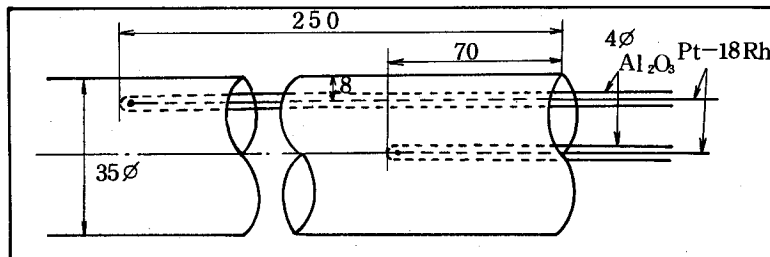


図 4-2 一方向凝固時の测温要領

さて、純鉄並びに鉄基合金は、電解鉄を原料とし、 25 kg の高周波真空溶解炉にて溶製した。作成した供試鋼塊の化学分析値をまとめて表 4-1 に示す。

これらの供試鋼塊はその後 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ にて鍛造し、直径 40 mm の丸棒とした後、 35 mm ϕ まで外皮を切削して供試丸棒とした。供試丸棒はそれぞれの実験目的に応じて互いに連結させ、所定の凝固速度で凝固させた。丸棒の組合せ並びに凝固速度をまとめて表 4-2 に示す。

帯溶融装置を用いてのこのような実験方法により、一回の溶解、凝固にて、溶質元素濃度が異なった多くの試料を同時に得ることができる。

供試材の溶解、凝固後、所定位置より分析試料を採取し、溶質分布を測定するとともに、試料の長手方向および垂直方向に試料を切断し、マクロ及びミクロ凝固組織を観察した。

表 4-1 供試母材の化学組成

系	溶解 番号	化 学 組 成 (%)							
		C	Si	Mn	P	S	Al	O	N
純 鉄	V 2502	0.0030	< 0.001	0.0014	0.0024	0.0026	0.0072	0.0024	0.0015
	2720	0.0025	< 0.001	0.0081	0.0021	0.0022	0.0060	0.0017	0.0020
	2721	0.0019	< 0.001	0.0015	0.0025	0.0025	0.0040	0.0023	0.0021
	2778	0.0021	< 0.001	0.0003	0.0023	0.0026	0.0040	0.0018	0.0020
	2780	0.0024	< 0.001	0.0001	0.0031	0.0030	0.0040	0.0012	0.0014
	2781	0.0014	< 0.001	0.0005	0.0025	0.0029	0.0065	0.0020	0.0018
	2782	0.0021	< 0.001	0.0001	0.0021	0.0022	0.0052	0.0022	0.0023
Fe - 0.1% C	V 2718	0.126	< 0.001	0.0029	0.0029	0.0032	0.0052	0.0010	0.0022
	2742	0.100	< 0.001	0.0028	0.0028	0.0024	0.0050	0.0013	0.0011
	2743	0.098	< 0.001	0.0007	0.0030	0.0028	0.0070	0.0019	0.0022
Fe - 0.01% C	V 2776	0.0245	< 0.001	0.0007	0.0027	0.0021	0.0050	0.0019	0.0012
Fe - 0.1% S	V 2855	0.0022	< 0.001	0.0009	0.0019	0.0094	0.0050	0.0025	0.0017
Fe - 0.01% S	V 2783	0.0016	< 0.001	0.0017	0.0027	0.0147	0.0060	0.0028	0.0027
Fe - 2% P	V 2901	0.0019	< 0.001	0.0031	1.96	0.0045	0.0065	0.0024	0.0024
Fe - 2% Si	V 2904	0.023	1.89	0.220	0.024	0.0040	0.130	0.0025	0.0070

表4-2 一方向凝固条件

系	試料 番号	溶 解 素 材		凝固速度 (cm/h)
		前 半 部	後 半 部	
Fe - C	D 112	純 鉄 V 2 7 8 2	Fe - 0.01%C、V2776	1 4.9 0
	D 113	" V 2 7 7 6	" V2776	6.8 0
	D 114	" V 2 7 7 8	" V2776	1.1 4
	D 121	" V 2 7 2 0	Fe - 0.1%C、V2718	6.8 0
	D 122	" V 2 7 2 0	" V2718	1 4.9 0
	D 124	" V 2 7 7 8	" V2742	1.1 4
Fe - S	F 11	純 鉄 V 2 7 8 2	Fe - 0.01%S、V2783	1 4.9 0
	F 12	" V 2 7 8 2	" V2783	6.8 0
	F 21	" V 2 7 7 8	Fe - 0.1 %S、V2855	1 4.9 0
	F 22	" V 2 7 8 1	" V2855	6.8 0
	F 23	" V 2 7 8 1	" V2855	1.1 4
Fe - N	G 11	純 鉄 V 2 7 8 0	$P_{N_2} = 10^{-1}$ a tm	1 4.9 0
	G 12	" V 2 7 8 0	"	6.8 0
	G 21	" V 2 7 8 2	$P_{N_2} = 1$ a tm	1 4.9 0
	G 22	" V 2 5 0 2	"	6.8 0
	G 23	" V 2 5 0 2	"	1.1 4
Fe - O	E 121	純 鉄 V 2 7 2 0	$P_{O_2} = 10^{-4}$ a tm	1 4.9 0
	E 122	" V 2 7 2 0	$P_{O_2} = 10^{-2}$ a tm	1 4.9 0
	E 123	" V 2 7 2 1	"	6.8 0
	E 124	" V 2 7 2 1	"	6.8 0
	E 125	" V 2 7 2 1	$P_{O_2} = 10^{-1}$ a tm	6.8 0
	E 132	" V 2 7 8 1	"	1 4.9 0
Fe - C - N	M 1	Fe - 0.1%C、V2742	$P_{N_2} = 1$ a tm	6.8 0
	M 2	Fe - 0.1%C、V2743	"	1.1 4
Fe - S - N	N 1	Fe - 0.1%S、V2855	$P_{N_2} = 1$ a tm	6.8 0
Fe - C - S	K 1	Fe - 0.1%C、V2742	Fe - 0.1% S、V2855	6.8 0
	K 2	"	"	1 4.9 0
Fe - P	P	純 鉄 V 2 7 8 0	Fe - 2% P、V2901	6.8 0
Fe - Si	S	" V 2 7 8 0	Fe - 2% Si、V2904	6.8 0
Fe	Z	" V 2 7 8 0	-	0.2 2

さらに、これらの一連の一方向凝固実験と平行して、凝固時の固-液界面形態を直接観察するために、帯熔融時に試料を左右に分離し、融液を排出して、固-液界面を露出させた後、これを走査型電子顕微鏡にて観察した。

4.3 界面近傍の温度分布

各種凝固速度での固-液界面近傍の温度分布測定結果の一例を図4-3に示す。供試材としては純鉄、Fe-0.1%C、及びFe-0.1%Oを用いた。

凝固速度が大きくなるにつれて、固-液界面の液相側温度勾配は小さくなり、しかもコンベックス形状からコンケーブ形状へと変化する。また、液相は高周波透導攪拌を受けているので、温度が一定になるまでの距離はいわゆる熱拡散境界膜と推定できる。なお、バルクの液相温度は1545~1559°Cの間にあり、ほぼ一定と見なせる。

このようにして測定された固-液界面での液相側温度勾配 G_{Li} を凝固速度 f に対してプロットすると図4-4に示すようになり、約 $6 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$ 以下の凝固速度範囲では、液相側温度勾配 G_{Li} の値は凝固速度 f に対して負の勾配を有する直線上にあり、 $f=0$ での切片は $68 \text{ }^\circ\text{C/cm}$ となる。これより大なる凝固速度、すなわち $7.9 \sim 9.3 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$ での測定点は、この直線関係よりずれて大なる G_{Li} 値となっているが、この測定値自体の信頼性に問題がある。何となれば、実験後の観察によると、このように速い凝固速度の場合、供給される熱量は固相を溶解するに必要な熱量よりも少なくなり、いたるところに未溶解部が見られ、定常状態の温度分布が達成されていないと考えられる。

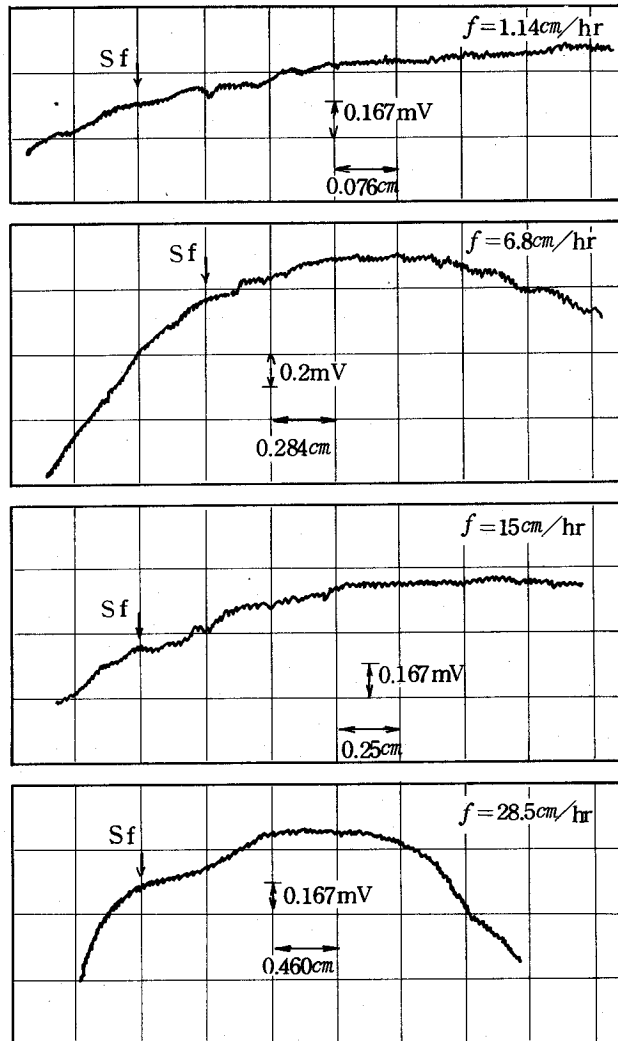
さて、ここに得られた液相側温度勾配 G_{Li} は、すでに第2章(2.41)(2.42)式にて示した基礎式を解くことにより得られる。いま、上記の実測結果を若干理論的に考察するために、(2.42)式の固相からの抜熱量を $q \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{sec}$ と仮定すると、次式のような液相中温度分布が得られる。

$$T_w = -\frac{Q \cdot \alpha}{2KL \cdot f} x - \frac{\alpha}{f} \left[\frac{q - H_s \cdot f \cdot \rho}{KL} + \frac{Q \cdot \alpha}{2KL \cdot f} \right] \exp\left(-\frac{f}{\alpha} x\right) + \frac{\alpha}{f} \left(\frac{q - H_s \cdot f \cdot \rho}{KL} + \frac{Q \cdot \alpha}{2KL \cdot f} \right) + T_{wi} \quad (4.1)$$

これより G_{Li} が推定される。

$$G_{Li} = \left[\frac{\partial T_w}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{q}{KL} - \frac{H_s \cdot \rho}{KL} \cdot f \quad (4.2)$$

さて、この(4.2)式に試みに以下の諸定数を代入する。



f : 凝固速度
 Sf : 固-液界面

図4-3 帯溶融実験時の凝固界面近傍での温度分布例

$$H_s = 6.62 \frac{\text{cal}}{\text{g}}^{147}), \quad K_L = 0.06 \frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}}^{149})$$

$$\rho = 7.0^{150})$$

これより

$$G_{Li} = \frac{q}{K_L} - 7.78 \times 10^3 \cdot f \quad (4.3)$$

が得られる。

この結果は、すでに示した図4-4の傾向と定性的に一致し、凝固速度 f が大きくなるにつれて G_{Li} が小さくなることを説明している。

また、参考迄に固相側温度勾配 G_{Si} と液相側温度勾配 G_{Li} の対比を図4-5に示した。固相側温度勾配は液相側のそのほゞ2倍程度の大きさを有し、両者が直線関係にあることが知られる。

以上、界面近傍の測温結果についてその概要を述べたが、従来の鋼塊等の凝固と異

なり、本法による一方向強制凝固においては凝固速度の増加につれて、液相側温度勾配が小さくなることが特徴となっている。この傾向は上記(4.2)式からも理論的に推定されるが、凝固速度の増加に伴う凝固潜熱の液側への放出が寄与したものとして理解される。

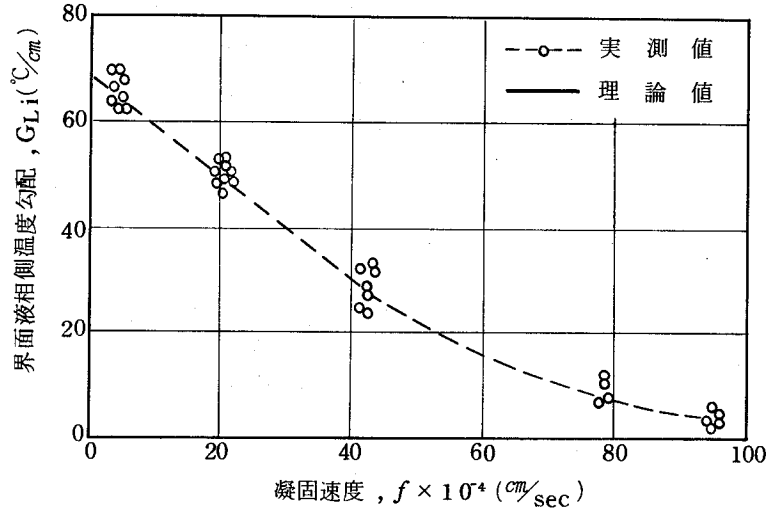


図4-4 界面液相側温度勾配におよぼす凝固速度の影響

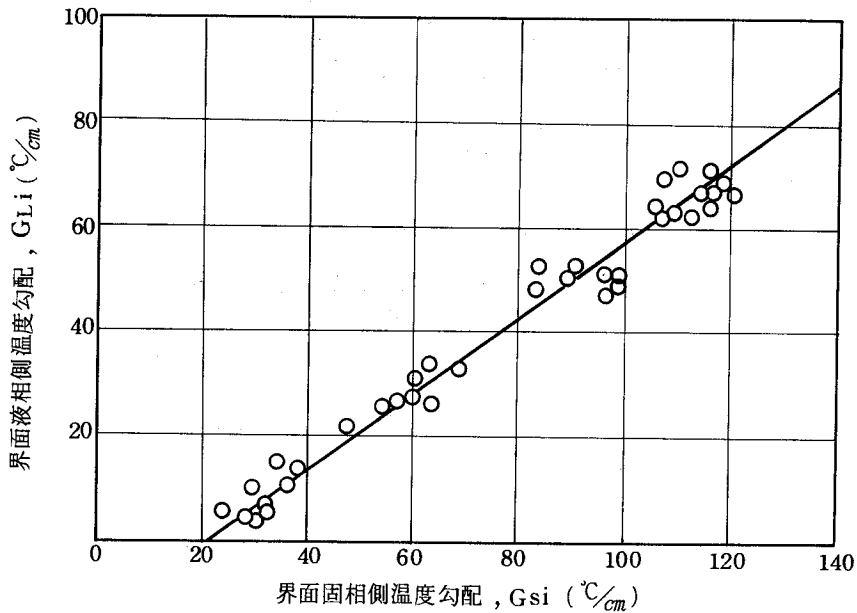


図4-5 界面液相側、固相側の温度勾配の相互関係

4.4 凝固に伴う溶質分布

帯溶融凝固時の固相内容質分布については、すでに第2章2.3.1に詳述したように単一試料については次式が適用される。

$$C_s = C_0 \{ 1 - (1 - k_e) \exp(-k_e \frac{x}{L}) \} \quad (4.4)$$

ここで、 C_0 = 溶質の初期濃度、 L : 溶融帯の中

本実験のように純鉄と Fe-X 系試料の 2 本を相接続させて溶解凝固を行った場合の溶質分布は次式が適用される。

$$C_s = C_0 \{ 1 - \exp(-k_e x/L) \} \quad (4.5)$$

本実験条件の Fe-C 系、Fe-S 系、Fe-Si 系、Fe-P 系はこの分布式に従う。

以下に、これらの系についての溶質分布分析結果を述べる。

まず、Fe-0.1% C 系について各凝固速度別の溶質分布を図 4-6 に示す。純鉄との接続部近傍から炭素濃度が急激に増加し始め、次第に 0.1% に近づく傾向が見られ、しかも凝固速度が大きくなるほど、溶質濃度の増加はより急速に起る。

同様の傾向は他の試料についても見られる。Fe-0.01% C 系、Fe-0.1% S 系の結果を代表例として図 4-7、図 4-8 に示す。これらの溶質分布と (4.5) 式から、それぞれの凝固速度に応じた実効分配係数 k_e が得られる。

次に溶解凝固時、ガス相との反応により溶質分布が決定される Fe-O、Fe-N 系については、結果の一例を図 4-9、図 4-10 に示したが、上記 Fe-C、Fe-S 系の結果と異なり、その溶質分布は (4.5) 式に従わない。これらは凝固時、それぞれ CO ガス、 N_2 ガスを生成し、系外に離脱するためにマス・バランスがくずれることに起因する。これらの系の実効分配係数決定法としては近似的に試料末端の急冷部濃度とその直前の固相濃度との比より決定した。

また、相異なる二元合金を接続させて凝固させた場合、その濃度分布は図 4-11 のようになる。これは Fe-0.1% S と Fe-0.1% C 系を用いたものであるが、硫黄の分布は図 4-8 と同様の分布を示すが、炭素については当然のことながら、減少分布となる。この場合の溶質分布は第 2 章 2.3.1 に述べたように、次式となる。

$$C_s = C_0 k_e \exp(-k_e x/L) \quad (4.6)$$

以上のそれぞれの実験条件について、得られた実効分配係数の値をまとめて表 4-3 に示す。

凝固速度の増加につれて k_e 値は大きくなり、また同一凝固速度の場合、元素の種類によりその値が異なることがわかる。

なお、実効分配係数 k_e はすでに述べたように次式で与えられるので、

$$k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-f \delta c/D)} \quad (4.7)$$

これを変換すると、

$$\ln\left(\frac{1}{k_0} - 1\right) - \ln\left(\frac{1}{k_e} - 1\right) = \left(\frac{\delta c}{D}\right) f \quad (4.8)$$

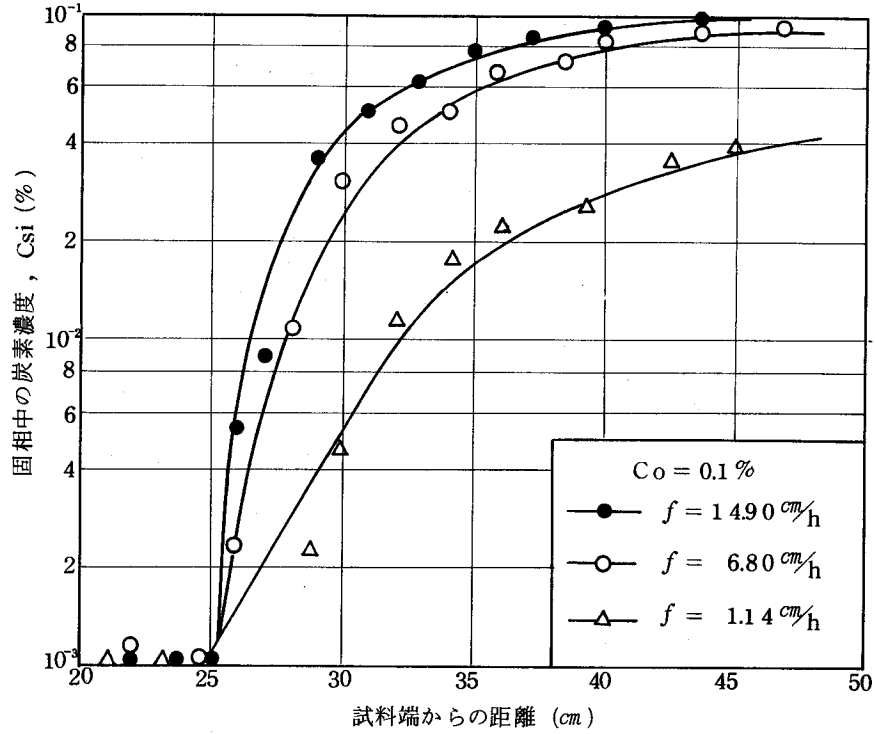


図 4-6 一方向凝固後の炭素濃度分布

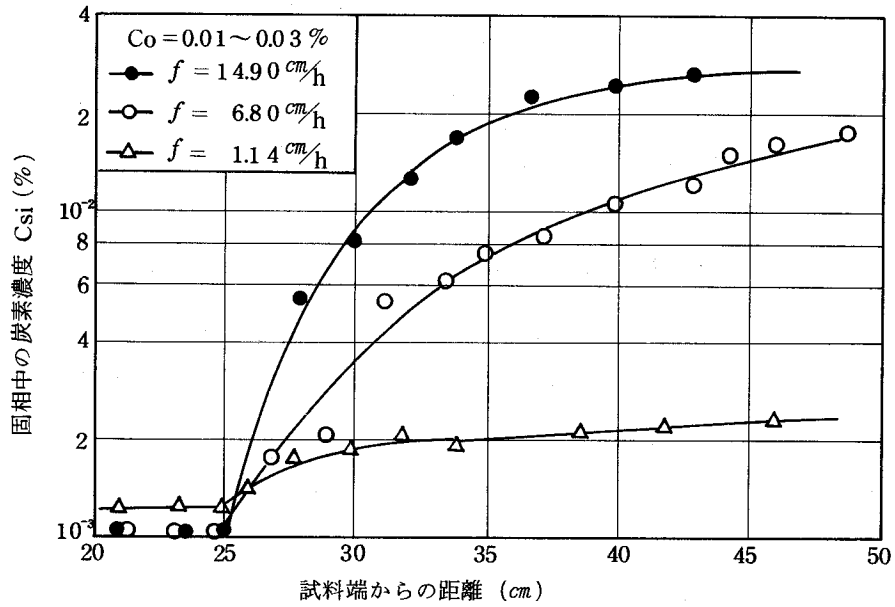


図 4-7 一方向凝固後の炭素濃度分布

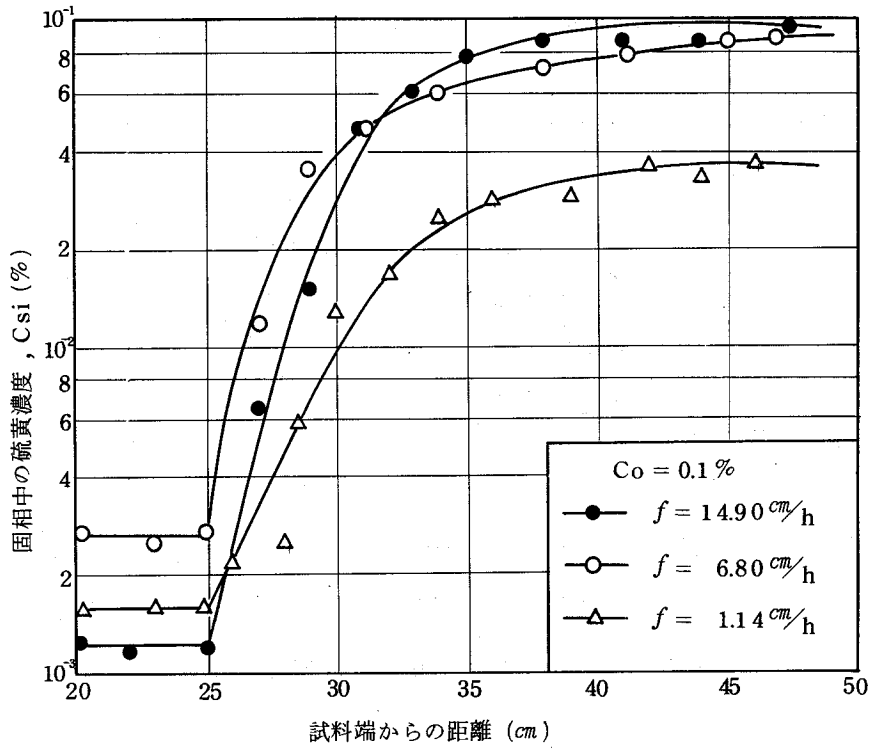


図 4-8 一方向凝固後の硫黄濃度分布

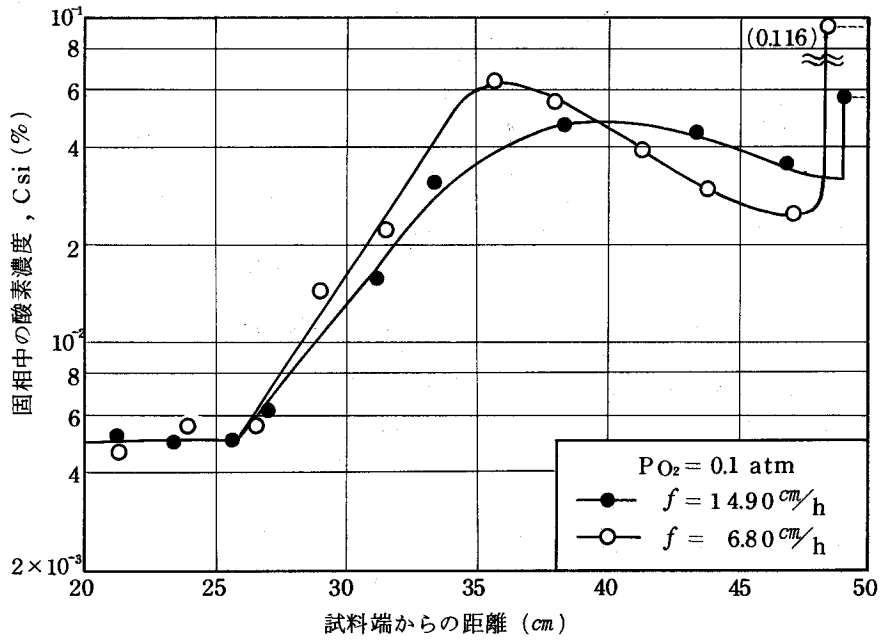


図 4-9 一方向凝固後の酸素濃度分布

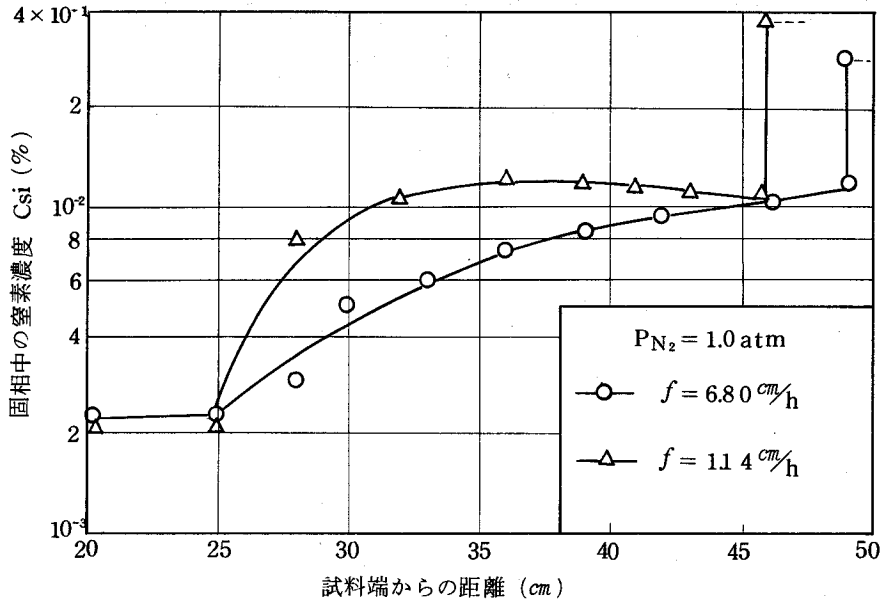


図 4-10 一方向凝固後の窒素濃度分布

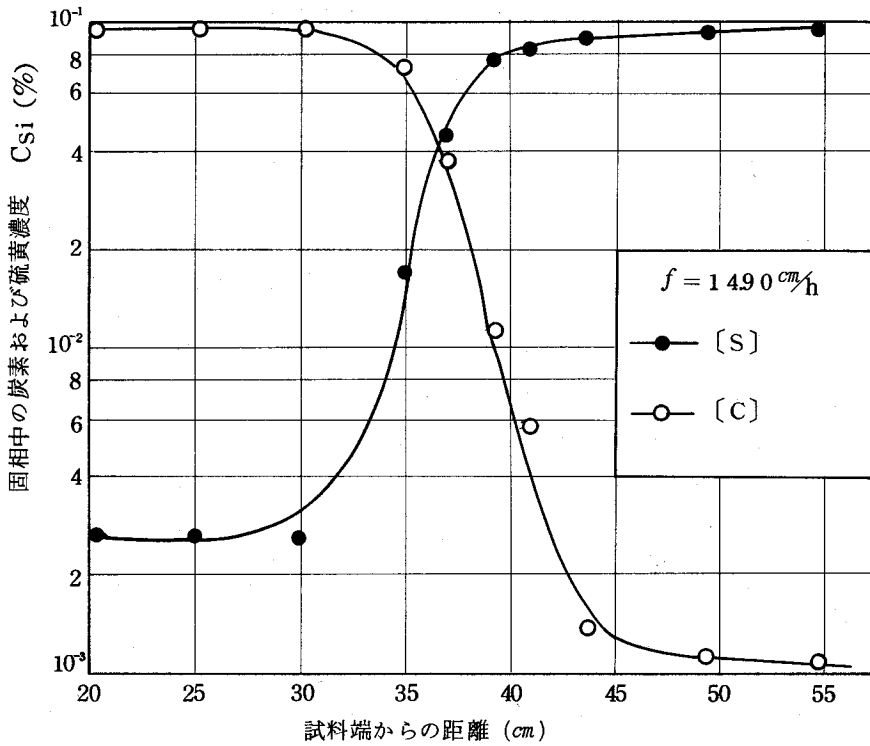


図 4-11 一方向凝固後の炭素並びに硫黄濃度分布

となり、得られた k_e 値と凝固速度 f を代入することにより、平衡分配係数 k_0 と物質移動係数 (D/δ_c) が得られる。

Fe-C系の一例を図4-12に示す。この図において $f=0$ の切片から k_0 値が求められ、その勾配から (D/δ_c) が与えられる。炭素の場合、 k_0 値は 0.143 で D/δ_c は 1.48×10^{-3} (cm/sec) となる。いま $1500^\circ C$ の溶鉄中の炭素の拡散係数を 6×10^{-5} cm^2/sec とすると、拡散境界厚 δ_c は $4.2 \times 10^{-2} cm$ となる。この拡散境界は元素の種類によらず一定と考えると、他元素の場合の拡散係数が求まる。このようにして得られた結果を表4-4に示す。

ここに得られた平衡分配係数 k_0 と拡散係数 D の値は従来の諸データときわめて良好な一致を示すことがわかる。このようにして得られた各元素の k_0 、 D 値、ならびに対象位置の溶質濃度、温度勾配などから、次節以降に述べる液相中の過冷度が推定できる。

表4-3 実効分配係数値

系	試料 №	凝固速度 (cm/h)	実効分配係数 k_e
Fe-C	D 114	1.14	0.181
	D 124	1.14	0.158
	D 113	6.80	0.386
	D 121	6.80	0.407
	M 1	6.80	0.373
	K 1	6.80	0.400
	D 112	14.90	0.740
	D 122	14.90	0.697
	K 2	14.90	0.648
Fe-S	F 23	1.14	0.065
	F 12	6.80	0.177
	F 22	6.80	0.220
	K 1	6.80	0.231
	N 1	6.80	0.231
	F 11	14.90	0.695
	F 21	14.90	0.620
	K 2	14.90	0.611
Fe-O	E 123	6.80	0.178
	E 124	6.80	0.208
	E 125	6.80	0.190
	E 121	14.90	0.500
	E 122	14.90	0.529
	E 132	14.90	0.574
Fe-N	G 23	1.14	0.280
	G 12	6.80	0.505
	G 22	6.80	0.431
	M 1	6.80	0.455
	N 1	6.80	0.485
	G 11	14.90	0.840
	G 21	14.90	0.785
Fe-P	P	6.80	0.503
Fe-Si	S	6.80	0.975

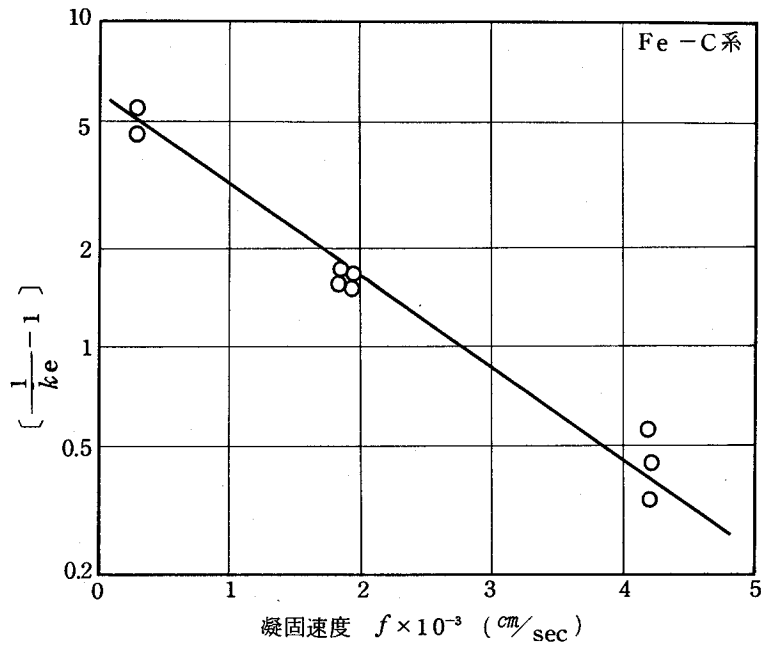


図4-12 ($\frac{1}{k_e}-1$)と凝固速度の関係

表4-4 各元素の物理定数

元素	平衡分配係数 k_0		$D/\delta c$ $\times 10^{-3} (cm/sec)$	拡散係数 $D \times 10^5 (cm^2/sec)$		液相線勾配 ¹²³⁾ $m (^\circ C/\%)$
	本実験	文献値		本実験	文献値	
C	0.143	153) 0.11 121) 0.13 123) 0.141 119) 0.29	148	-	152) 6.0	- 90
S	0.040	118) 0.002 121) 0.050 120) 0.032 123) 0.114	0.92	3.8	156) 3.0 157) 4.5	- 40
O	0.061	123) 0.020 154) 0.030 119) 0.030 121)	1.42	5.8	158) 5.0 159) 6.1	- 65
N	0.200	117) 0.250 120) 0.350	1.47	6.0	160) 3.8 161) 6.0	-
P	0.130	121) 0.130 123) 0.280 155) 0.130	0.98	4.0	156) 2.0 162) 4.7	- 28
Si	0.770	121) 0.66 153) 0.77 118) 0.70 119) 0.85	0.73	3.0	156) 2.5 157) 2.5 ~ 3.1	- 12

4.5 固-液界面近傍の過冷却度

すでに第2章2.5で述べたように、一方向凝固時の固-液界面前方の液相中過冷却度は拡散境界内に対して次示で示される。

$$\Delta T = \beta' f^{n'} - m C_{si} \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{f x}{D} \right) \right\} - G_{Li} \cdot x \quad (4.9)$$

前節までの実験結果から上式に用いる諸定数が判明したので、これを用いて界面近傍の過冷却度 ΔT が計算できる。(4.9)式中の β' および n' の値はわからないが、一般に(4.9)式の右辺第1項の値は他の項の値にくらべ無視しうるほど小さいといえる。過冷却 C_0 または Ni 融液中の結晶が成長するさいに求められた過冷却度と成長速度との関係^{21) 22)} から $\beta' = 3.3^\circ \text{C sec}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-1/2}$, $n' = \frac{1}{2}$ としても、 $\beta' f^{n'}$ の値は、純鉄に対する図4-13に示すように、凝固速度が 14.9 cm/h の場合でもたかだか 0.2°C 程度である。また $\Delta T_w < 0$ なることより、固-液界面での過冷却度が最大で、界面より遠ざかるにつれて直線的に減少する。

なお、図4-13の結果は真の値よりもかなり大きく評価されていると考えられるが、以下に述べる合金系の場合には、この項は全く無視しうるほどに小さい値であることがわかる。

次に Fe-C 2元系のさいの過冷却曲線を凝固速度 6.8 cm/h の場合について、炭素濃度別に図4-14に示す。合金元素の添加により、界面前方の過冷却度は ΔT_s に大きく依存し、 ΔT_w との関係で界面からの距離 x に関して放物線的に変化することがわかる。そして炭素濃度の増加により最大過冷却度も大きくなり、また過冷却液相範囲も広がる。ちなみに $0.01\%[\text{C}]$ の場合、過冷却領域は $3 \times 10^{-2} \text{ cm}$ で最大過冷却度は 2°C であるのに対し、 $0.03\%[\text{C}]$ の場合、 $7 \times 10^{-2} \text{ cm}$ の過冷却範囲で最大過冷却度は 11°C となる。

また、 $0.01\%[\text{C}]$ の場合について、過冷却度におよぼす凝固速度の影響を図4-15に示す。凝固速度の増加につれて過冷却度が大きくなってゆくことが知られる。さらに溶質元素の種類の影響を図4-16に示す。これは 0.01% の含有量の場合の過冷却曲線で、当然のことながら偏析しやすい元素の方がより大きい過冷却度を示す。このような過冷却度の相異が本質的にマクロおよびマイクロ凝固組織に影響を与えるものと推定されるが、これらについては次節以降に詳細に述べる。

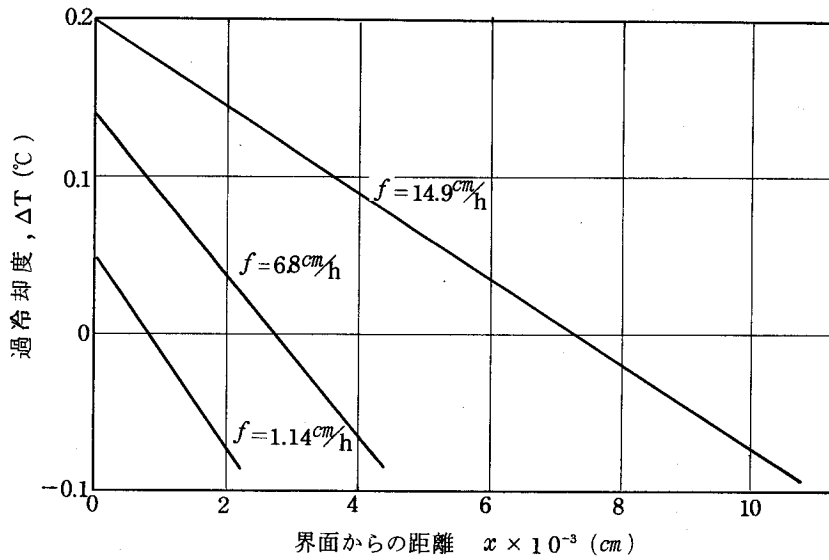


図 4-13 純鉄の界面液相中過冷度

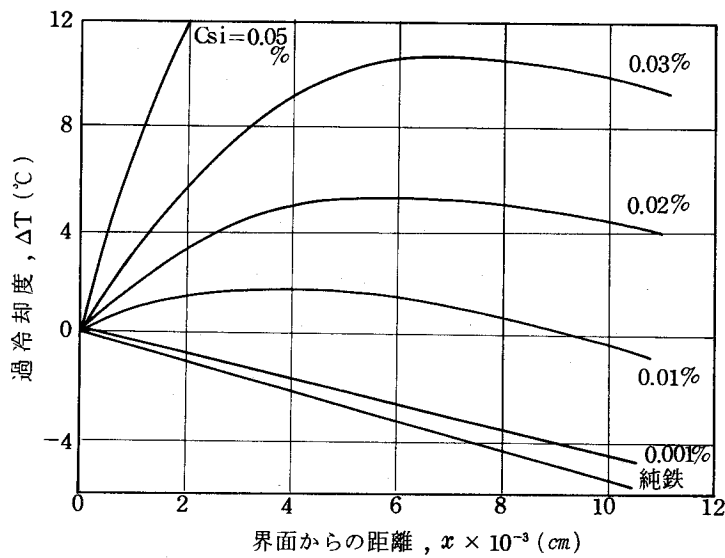


図 4-14 Fe-C系の界面液相中過冷度
($f = 6.8 \text{ cm/h}$)

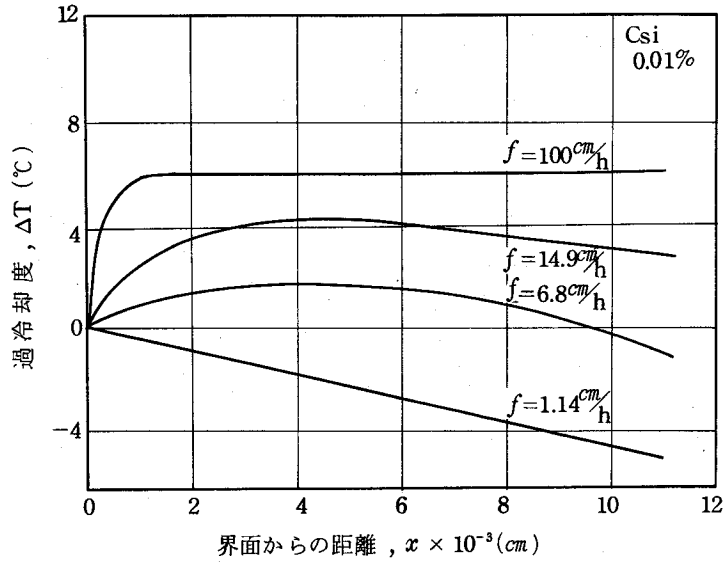


図4-15 Fe-0.01% C系の界面液相中過冷度におよぼす凝固速度の影響

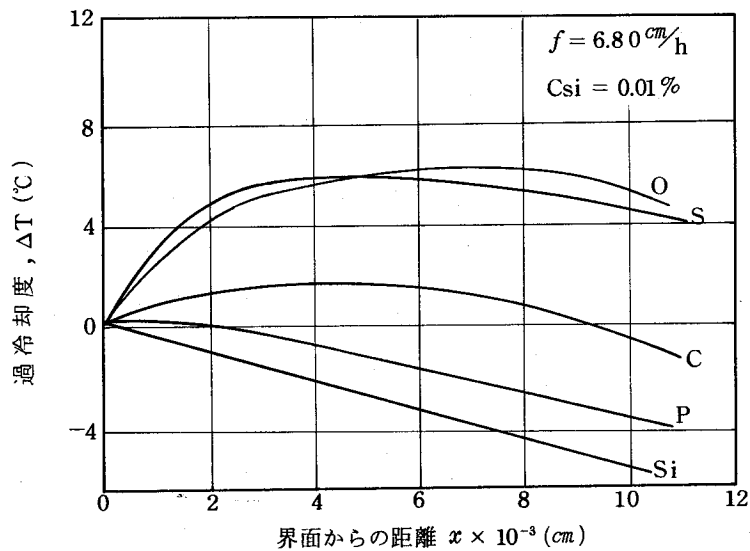


図4-16 界面液相中の過冷度におよぼす溶質元素の影響

4.6 マクロ凝固組織

4.6.1 凝固速度、溶質濃度とマクロ組織

凝固後の鑄塊を凝固方向と平行な面で切断した場合、多数の一次結晶粒が見られる。これらは特有の腐食液によりその粒界が明瞭になる。これにより現出する組織をマクロ組織と呼んでいる。とくに実用的な見地からはマクロ結晶粒の大きさ及びその形状、

さらには柱状晶、等軸晶の差異が重要となる。

一般に純鉄もしくはそれに近い組成の鉄の一次結晶粒を観察するのはむづかしく、適切な腐食液を得ることは困難である。著者は検討の結果、以下の腐食法を採用した。すなわち、2%弗化水素+過酸化水素溶液で数秒腐食後、15%ナイトールで3~4分腐食する。しかしながら、この腐食法においても、完全に一次結晶のみが現出するわけではなく、変態後の二次粒界も弱く腐食されるため、一次結晶粒内に小さな二次結晶粒が観察されることがある。したがって一次結晶粒の観察にあたってはこの点に留意し、明瞭に識別し得る一次粒のみを対象として解析した。

さて、実験結果の詳細を述べるにあたり、先づ凝固後の試料外観ならびにそれを凝固方向に平行に切断してマクロ組織を観察した結果の一例を写真4-1に示す。これはFe-0.03%S系で凝固速度が 6.8 cm/h の結果である。マクロ組織は上に述べたような問題点はあるものの、柱状晶と等軸晶の差異が明瞭に識別できる。

先ず、凝固速度一定で添加元素の種類ならびにその濃度が変化した場合のマクロ凝固組織の相異を写真4-2に示す。これらは何れも凝固方向に平行な切断面の組織写真である。ここに示したものは凝固速度が 6.8 cm/h の場合のFe-C、Fe-S、Fe-N、Fe-O系の例で、何れも濃度が急速に変化する位置の組織変化を示したものである。

Fe-C系については、炭素量が増加するにつれて柱状晶が等軸晶に変わってゆく様子が見られる。同様の傾向はFe-S系の場合にも認められる。これに対して酸素と窒素の影響は異なり、等軸晶生成傾向は弱く、むしろ柱状晶がこれらの元素濃度の増加とともに微細になってゆく様子が知られる。同様の傾向はFe-X-Y3元系の場合にも見られる。

一般に凝固速度が大きくなるほど結晶は微細になるとともに柱状晶から等軸晶へと変化しやすくなる。写真4-3にこの結果の一例を示す。これはFe-C系について凝固速度を 1.14 cm/h 、 6.8 cm/h および 14.9 cm/h と変化させて凝固させた場合のマクロ組織を示したものである。凝固速度が大きくなるにつれて、柱状晶粒が細かくなるとともに、より低濃度の炭素量で等軸晶化が起る。この傾向は合金含有量が少い純鉄を用いての実験においても確かめられ、凝固速度の増加につれて結晶粒が微細になることが知られる。この結果の代表例を写真4-4に示す。これは凝固方向に垂直な断面のマクロ組織である。

さて、各実験条件毎の凝固組織の変化を定量的に把握するために、一次組織の結晶粒の大きさを測定した。測定方法は凝固方向に垂直な断面について単位長さに存在する結晶粒数を K_a 、また凝固方向に平行な断面についてのそれを K_b で示す。これらは

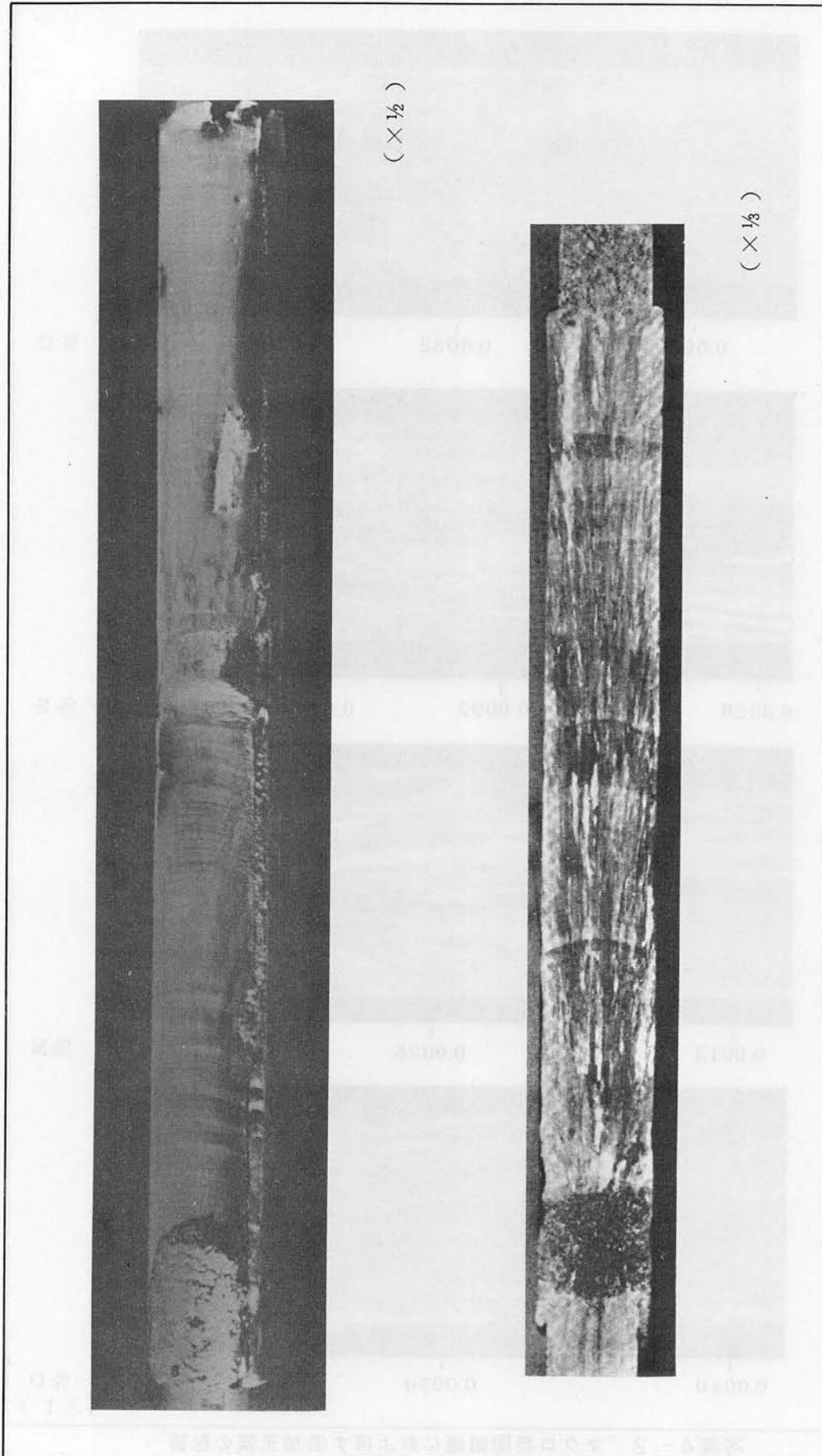


写真 4-1-1 帯溶融凝固後の試料外觀並びにマクロ凝固組織例



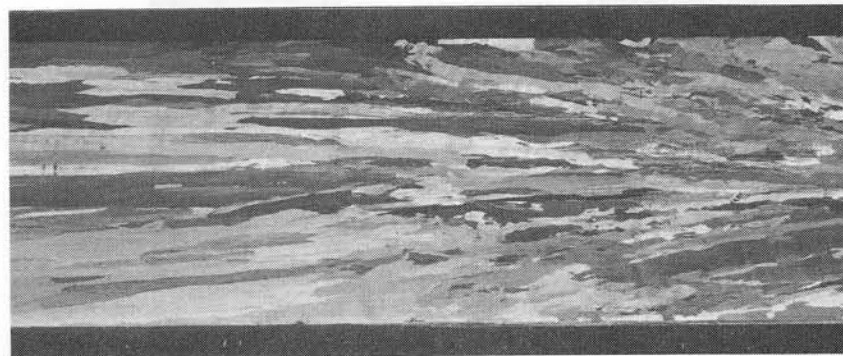
0.0010 0.0082 0.0280 0.050

% C



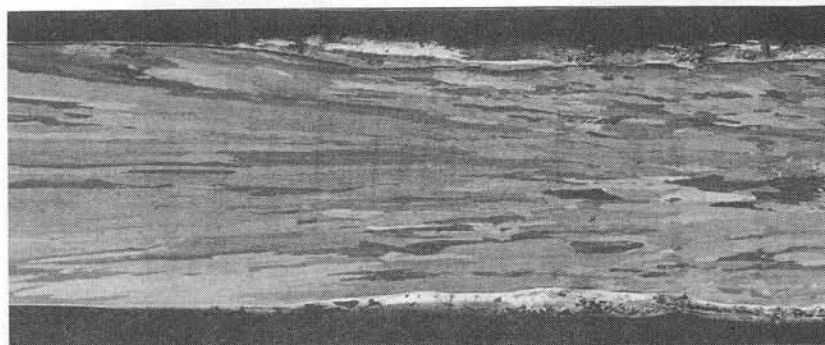
0.0020 0.0092 0.0350 0.0480

% S



0.0013 0.0026 0.0047

% N

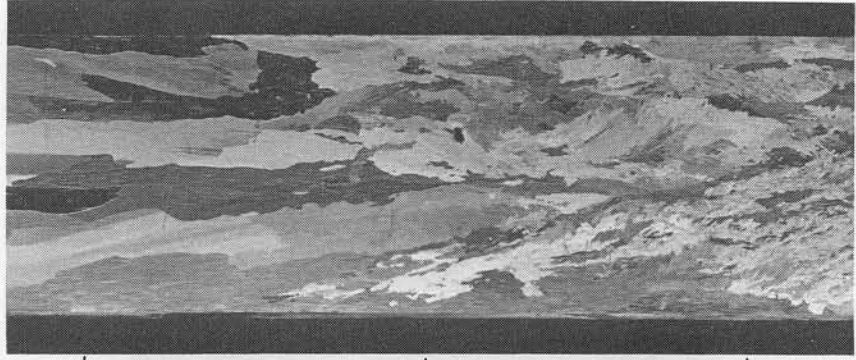


0.0040 0.0070 0.0210

% O
($\times 1$)

写真 4-2 マクロ凝固組織におよぼす添加元素の影響
($f = 6.8 \text{ cm/h}$ 縦断面)

$f = 1.14 \text{ cm/h}$



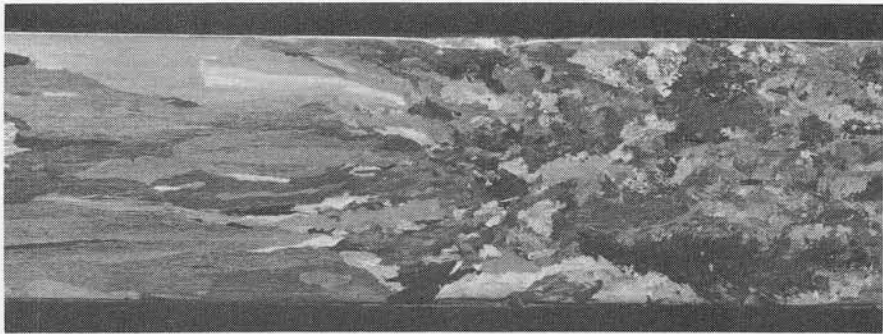
0.0010

0.0034

0.0120

% C

$f = 6.80 \text{ cm/h}$



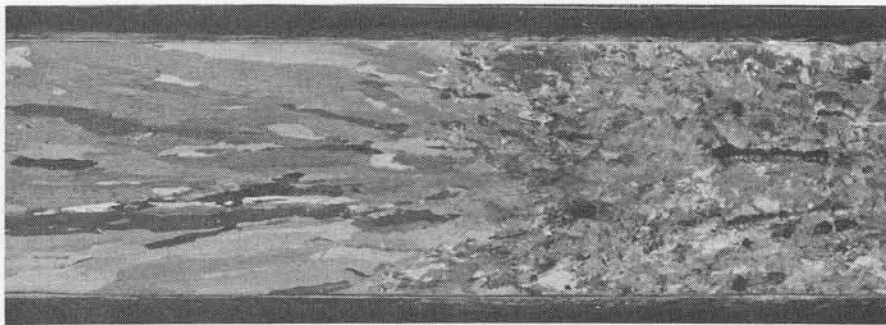
0.0010

0.0082

0.0280

0.050 % C

$f = 14.90 \text{ cm/h}$



0.0015

0.0072

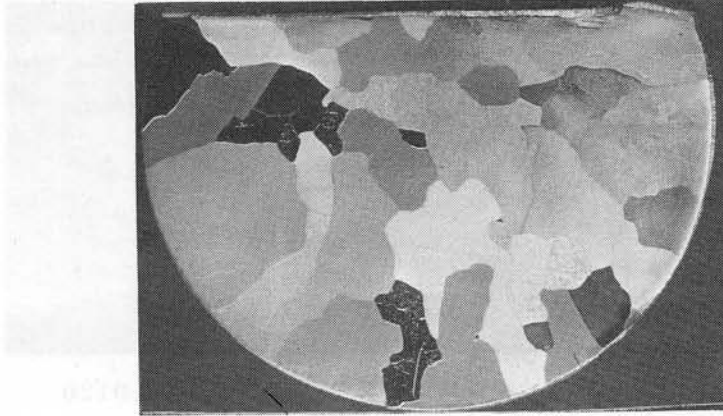
0.0440

% C

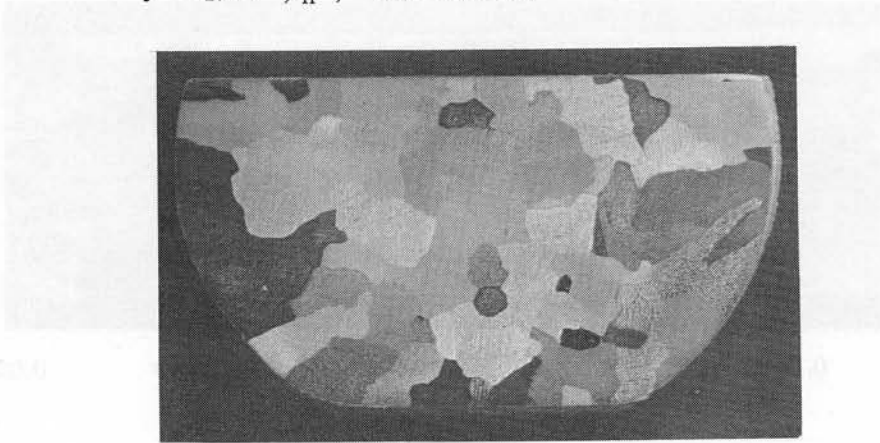
($\times 1$)

写真4-3 Fe-C系のマクロ凝固組織に
およぼす凝固速度の影響(縦断面)

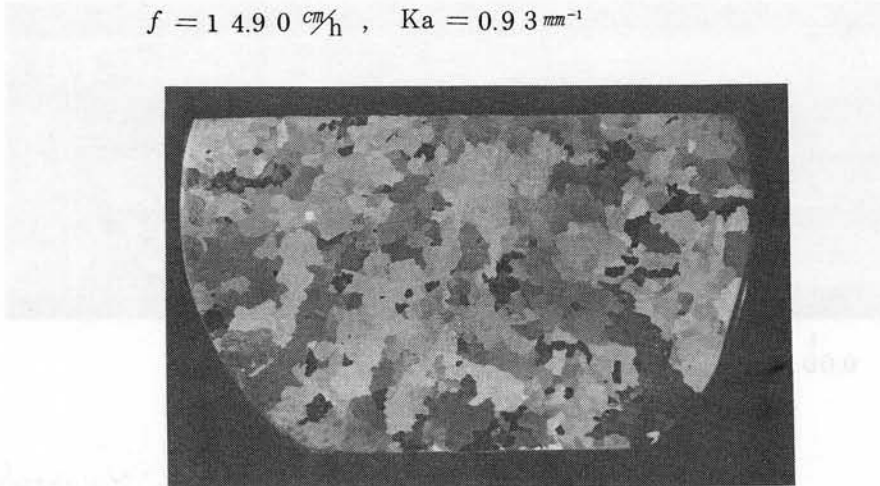
$$f = 0.22 \text{ cm/h} , \text{ Ka} = 0.26 \text{ mm}^{-1}$$



$$f = 1.14 \text{ cm/h} , \text{ Ka} = 0.45 \text{ mm}^{-1}$$



$$f = 1.490 \text{ cm/h} , \text{ Ka} = 0.93 \text{ mm}^{-1}$$



(× 2)

写真4-4 純鉄のマクロ凝固組織におよぼす凝固速度の影響(横断面)

それぞれ結晶粒の大きさの逆数であり、 $1/K_a$ は結晶粒の太さ、 $1/K_b$ は結晶粒の長さを示し、 K_a/K_b は結晶粒の等軸度を示す。

先づ、溶質変化にともなう K_a 、 K_b の変化の代表例を図 4-17 に示す。これは Fe-C 系で凝固速度が 6.8 cm/h の結果である。炭素濃度の増加とともに結晶の太さ、長さともに小さくなるが、とくに長さの変化が著しく、したがって結晶粒の等軸性を示す K_a/K_b は急速に 1 に近づく。この傾向は一般的で、他の溶質元素、凝固速度においてもほぼ同様である。

さらに凝固速度の影響を詳細に見るために、Fe-C、Fe-S 系の K_a 値の変化を図 4-18、4-19 に示す。炭素および硫黄濃度の増加ならびに凝固速度の増加につれて結晶が微細になってゆく様子が知られる。同様の結果は他の成分系、すなわち Fe-N、Fe-P、Fe-Si 系などでも見られるので、同一凝固速度の場合についてそれらの結果を図 4-20 に示す。この結果から、各種溶質元素の微細化効果にそれぞれ差のあることがわかる。すなわち、N、S の効果が最も大きく、次いで C、P の効果が大きく、Si は殆んど微細化効果を有しないことが明らかである。

4.6.2 過冷度とマクロ組織

本実験のように、同一の凝固速度で溶質が濃化してゆく場合には、柱状晶から等軸晶への変化は急に起るのではなく、まず柱状晶自体の微細化が先行し、その後に等軸晶が生成する。この現象に対しては、本章 4.5 に述べた結晶前面の過冷度が重要な役割を果たしているものと推定される。

そこで、何らかの過冷却特性をパラメーターにとって、上記マクロ組織を整理してみる。

一般に過冷却特性としては、固-液界面での過冷却勾配、過冷却帯の大きさ、および最大過冷度の三者が挙げられる。これらのそれぞれについて、どれがより実験結果を説明しうるか試みたところ、前二者についてはマクロ組織との関係があまり明瞭ではなく、結果的には液相中の最大過冷度 ΔT_{\max} で整理するのが最適であることがわかった。

さて、固-液界面近傍液相中の最大過冷度 ΔT_{\max} は (4.9) 式から得られる。

$$\Delta T_{\max} = \beta' f^{n'} - m C_{si} \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) - G_L \left(\frac{D}{f} + x_{\max} \right) \quad (4.10)$$

ここに x_{\max} は最大過冷度を生ずる位置の固-液界面からの距離を示し次式で与えられる。

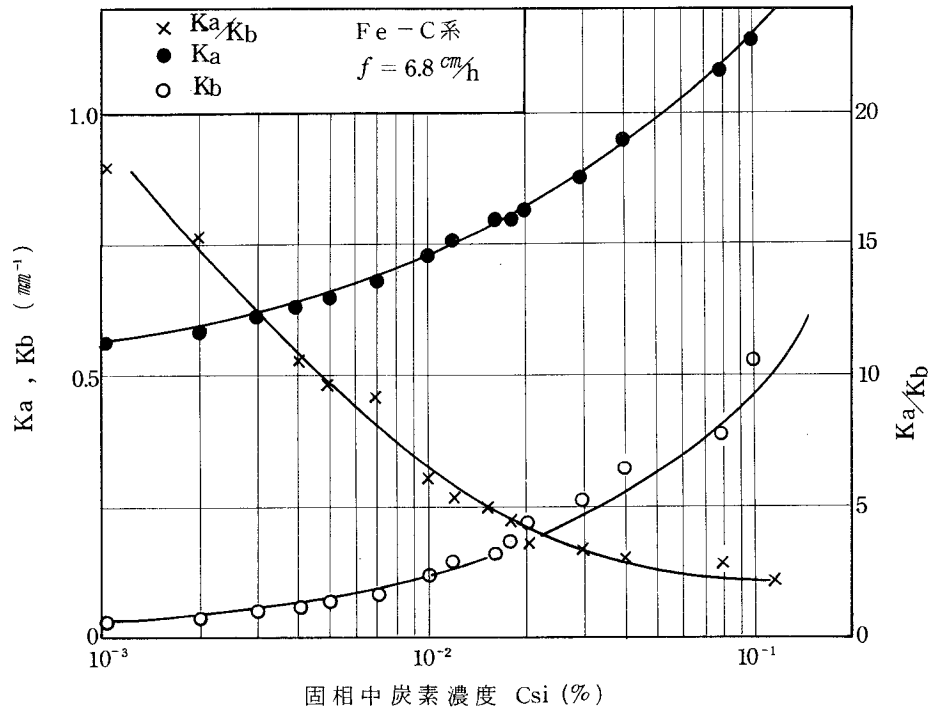


図4-17 マクロ結晶粒変化におよぼす溶質濃度の影響

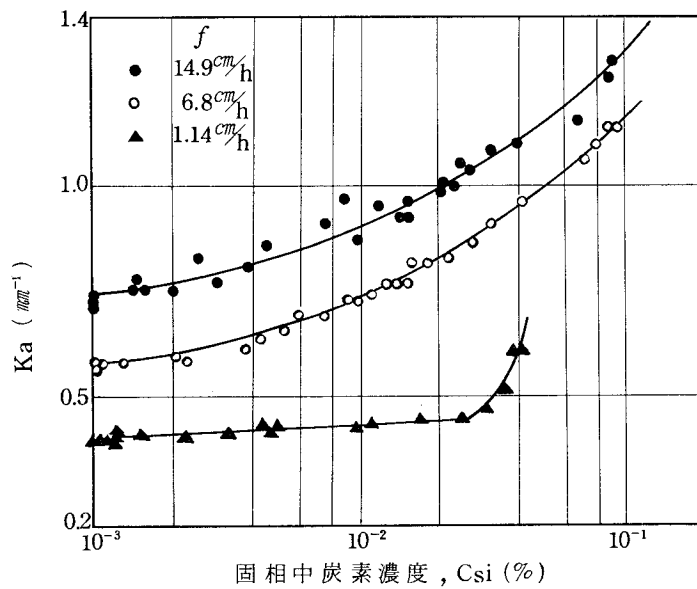


図4-18 マクロ結晶粒変化におよぼす凝固速度ならびに炭素濃度の影響

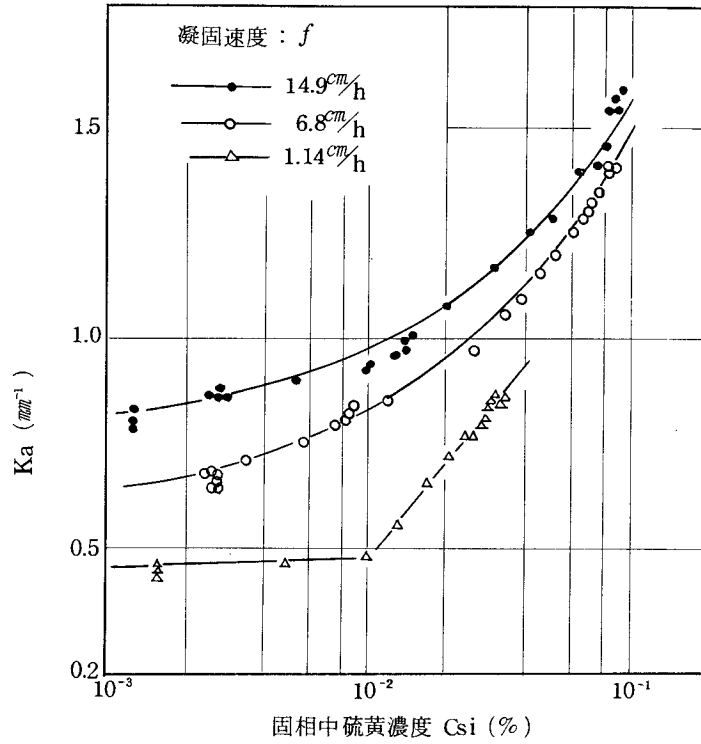


図 4-19 マクロ結晶粒変化におよぼす凝固速度ならびに硫黄濃度の影響

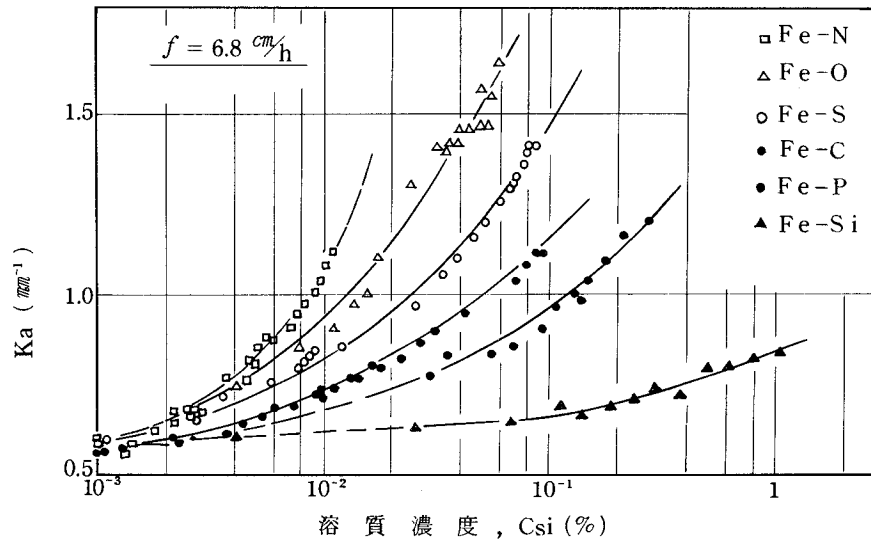


図 4-20 マクロ結晶粒におよぼす合金元素の影響

$$x_{\max} = \frac{D}{f} \ln \left\{ - \frac{G_{Li} \cdot k_0 D}{m \cdot C_{si} (1 - k_0) f} \right\} \quad (4.11)$$

この両式より、任意の溶質濃度、凝固速度の場合の最大過冷度を計算できる。なお計算に用いる諸定数については、すでに述べた。このようにして得られる最大過冷度と、さきに述べたマクロ結晶形態との関係を整理すると図4-21に示すようになり、きわめて良好な関係が見いだされた。この図で ΔT_{\max} が小さいところは(4.10)式の右辺第1項の値に信頼性が乏しいゆえ問題があるが ΔT_{\max} が1以上のところでは十分に信用出来る結果である。この結果によると、溶質元素の種類、濃度ならびに凝固速度の影響は全て最大過冷度で代表され、マクロ結晶の大きさはこの最大過冷度と一義的な関係を有することがわかる。

また、最大過冷度が10~30℃を越えるとマクロ結晶がより急速に微細化するが、これはこの範囲において等軸晶生成が起るためである。すなわち、この最大過冷度を境にして結晶微細化機構が異なることを示すものである。

なお、参考のために各最大過冷度に対応する代表的マクロ組織の例を写真4-5に示す。これは溶質元素の種類、濃度および凝固速度の異なる試料の中から選んだものである。

以上のように、液中の最大過冷度によってマクロ凝固組織が支配されること、とくに最大過冷度が10~30℃を境に柱状晶から等軸晶へと変化する理由については以下の推論が成り立つ。

まず、比較的過冷度の小さい柱状晶成長の場合、過冷度の増加につれて柱状デンドライト自体が分枝し、新たな柱状晶を生じる可能性が考えられる。また、既に生成している結晶上への同質結晶の晶出はきわめてわずかな過冷度で起り得ることが推定され、これによる新たな柱状晶生成も可能となる。この何れが主因であるかは本実験結果のみからは判断できず、今後の研究を待たねばならない。

さらに、最大過冷度が10~30℃付近で等軸晶生成が起り、結晶粒が急激に微細化する現象については、液中での不均質核生成を考えるのが最も妥当と思われる。これについては既に序論にて示したように、従来種々の説が提案されているが、帯溶融凝固の特性から、Free Chill説、結晶のシャワーリング説とも成立し難く、またデンドライト枝の溶断分離説も、過冷度が10~30℃で等軸晶化が起る現象を定量的に説明しがたい。

この点、不均質核生成説は第3章にて述べた過冷実験結果との良好な対応が見られ本実験の等軸晶化を十分説明し得る。すなわち、純鉄といえども、相当多くの Al_2O_3 、 SiO_2 を含んでおり、これらの酸化物の不均質核生成時の臨界過冷度がほぼ10~20℃

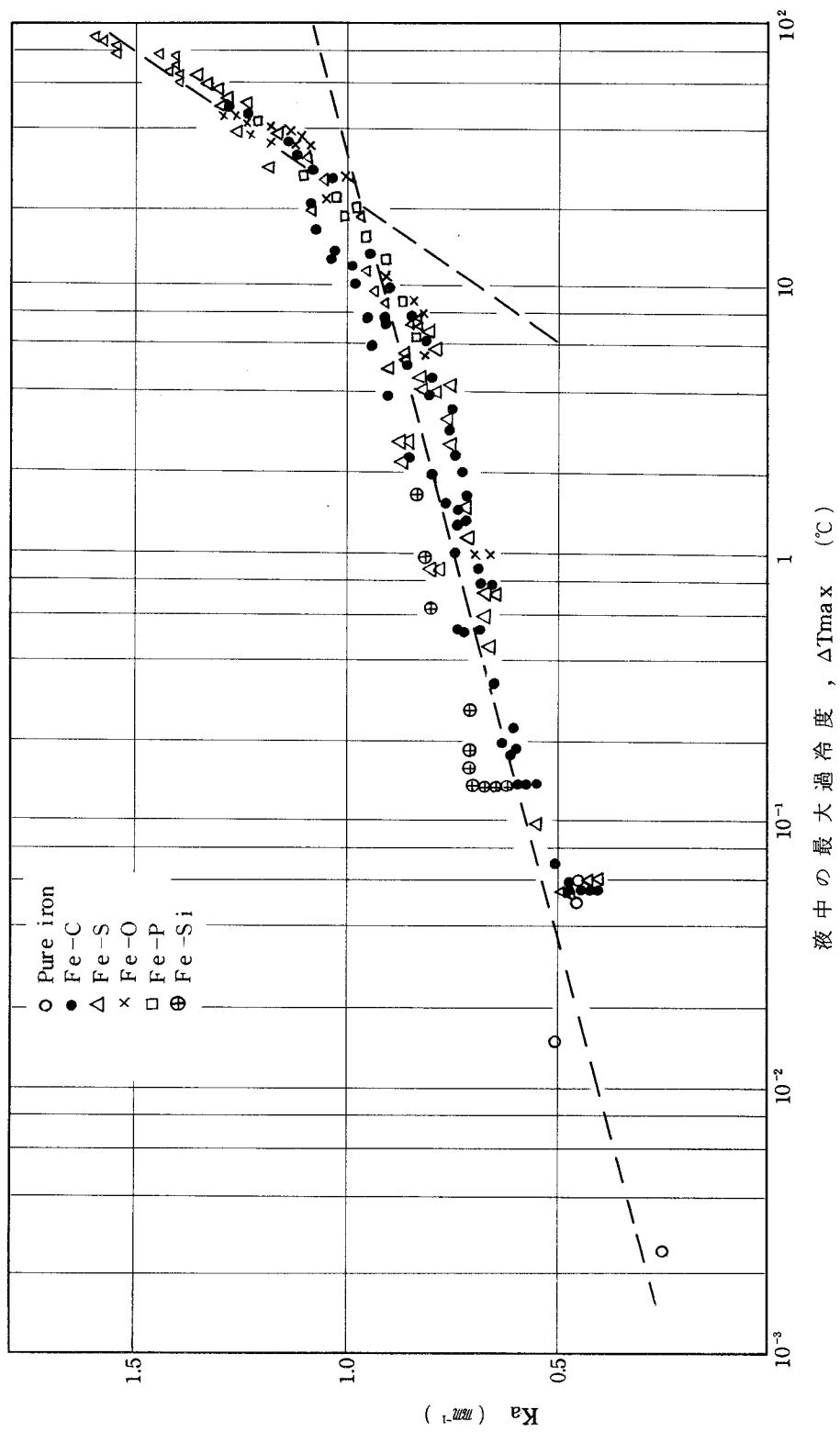
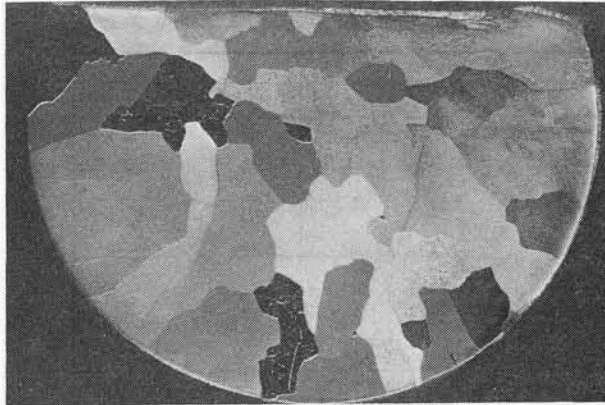


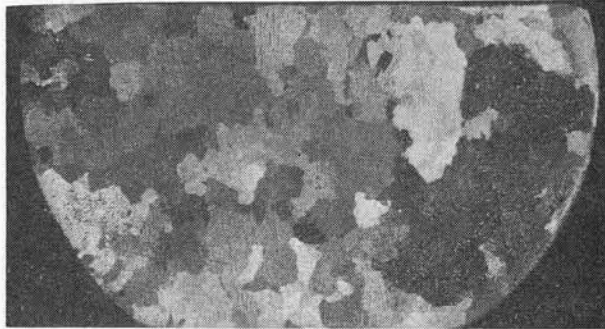
図4-21 マクロ結晶粒径と液中最大過冷度との関係



純 鉄

$$f = 0.22 \text{ cm/h}$$

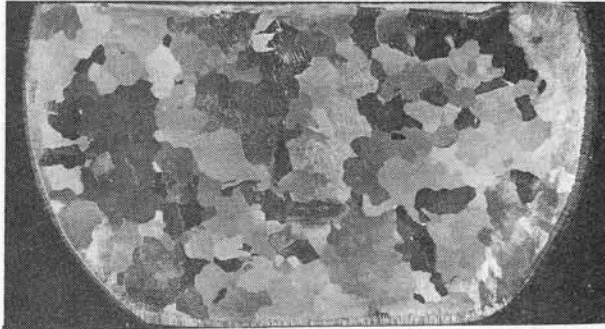
$$\Delta T_{\text{max}} = 0.0025^\circ\text{C}$$



Fe - 0.0022% C

$$f = 1.14 \text{ cm/h}$$

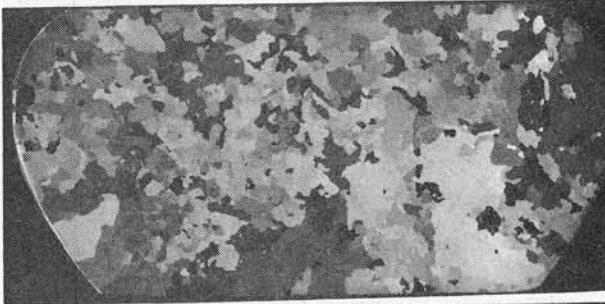
$$\Delta T_{\text{max}} = 0.056^\circ\text{C}$$



Fe - 0.062% P

$$f = 6.80 \text{ cm/h}$$

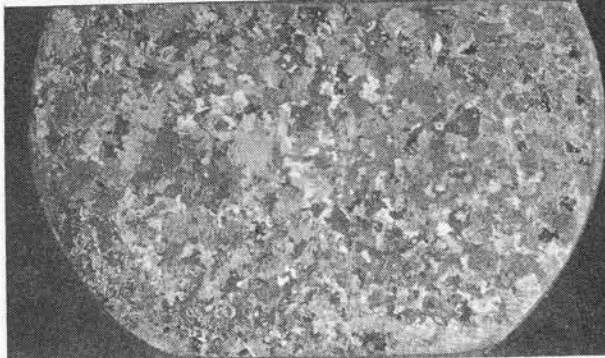
$$\Delta T_{\text{max}} = 9.0^\circ\text{C}$$



Fe - 0.052% O

$$f = 6.80 \text{ cm/h}$$

$$\Delta T_{\text{max}} = 34^\circ\text{C}$$



Fe - 0.088% S

$$f = 14.90 \text{ cm/h}$$

$$\Delta T_{\text{max}} = 80^\circ\text{C}$$

(× 2)

写真 4-5 液中最大過冷度とマクロ凝固組織の関係

の範囲内に一致するからである。

4.7 ミクロ凝固組織

4.7.1 固-液界面形態

マクロ凝固組織を形成する一次結晶粒内の不均質性は、たゞ単に溶質元素濃度の不均一性のみでなく、副結晶粒の方位差によっても示され、¹⁶³⁾ 微細析出物分布やミクロ偏析を支配し、さらには間接的にマクロ偏析や成品材質の異方性などにも影響を与える。^{164) 165)}

このような凝固後の一次結晶粒内の不均一性は主として凝固時の固-液界面形状により支配され、いわゆるミクロ凝固組織を形成する。このミクロ凝固組織形成に関してはB.ChalmersとW.A.Tillerらによる先駆的な研究があり、^{118) 166)} 凝固条件によって、固-液界面がセル組織をへてデンドライト組織に移行することが示された。しかしながら、鉄に関する研究は少く、その生成機構も殆んど論じられていないのが現状である。したがって、以下の実験においては、先づこの点を明らかにすべく、一方向凝固時の固-液界面観察を行った。

界面観察試料は、一方向凝固中に所定の溶質濃度になる位置を見計って、液相をはさんだ両固相を左右に引き離し、凝固進行側界面をアルゴンガスにより急冷したもので、これを走査型電子顕微鏡で観察した。

以下、順次写真をもとに観察結果を述べる。

まず、純鉄凝固時の固-液界面形態におよぼす凝固速度の影響を示す。写真4-6は凝固速度 1.14 cm/h の界面形態を走査型電子顕微鏡で観察したものである。これは平面状界面がセル界面へ移行する遷移状態を示しており、平面状界面のところどころに点状突起が見られる。凝固速度が大になるにつれて、この突起の数は多くなり、かつ、突起そのものも高く盛り上がってくる。一例として 6.8 cm/h の凝固速度の場合の界面形状を写真4-7に示す。ここではもはや平面部は見られず、いわゆるセル状界面を呈することになる。この場合の単一セルの大きさは $50 \sim 80 \mu$ である。

同一凝固速度でもこれに溶質元素が加わると、界面形状はさらに変化する。写真4-7と同一の凝固速度 (6.8 cm/h) の場合で、これに 0.1% の炭素が加かった場合を写真4-8に示す。純鉄の場合に比べ突起はより高く盛り上がり、その先端が鋭くなってくる。そして突起部以外の部分は深く切れ込んだセルとして残存している。

しかもある種の突起には横への張り出しが見られるものもあり、デンドライトの生成開始直前である様子がうかがえる。

同一炭素濃度でさらに凝固速度が増すと、界面の凹凸はより複雑となり突起の各部

より分枝しはじめ、いわゆる二次のデンドライトアームの発達が見られる。写真4-9はこの例として、Fe-0.1% C の場合で凝固速度が14.9 cm/h の界面形状を示す。ここに典型的なデンドライト状界面が観察される。この凝固速度でさらに炭素濃度が増加すると、デンドライトはより一段と発達する。その例を写真4-10に示す。これは14.9 cm/h の凝固速度で炭素濃度が0.34%の場合である。ここでは高次の側枝の発達したデンドライトが見られる。

なお、このような溶鋼排出により界面形状を観察する場合、一般に固-液界面からの粘性が大きい溶鋼の流出が不完全であるといわれているが、本方法の場合、高周波コイルにより界面に所定の熱が発生しつづけるため、比較的界面の急冷が起りにくく予期した以上の鮮明な界面形状が得られた。

固-液界面の観察は主としてFe-C系を中心に行い、他の系、たとえばFe-S、Fe-O系などについては次に述べる凝固後のマイクロ組織観察によりその変化を確認した。

4.7.2 凝固後のマイクロ組織

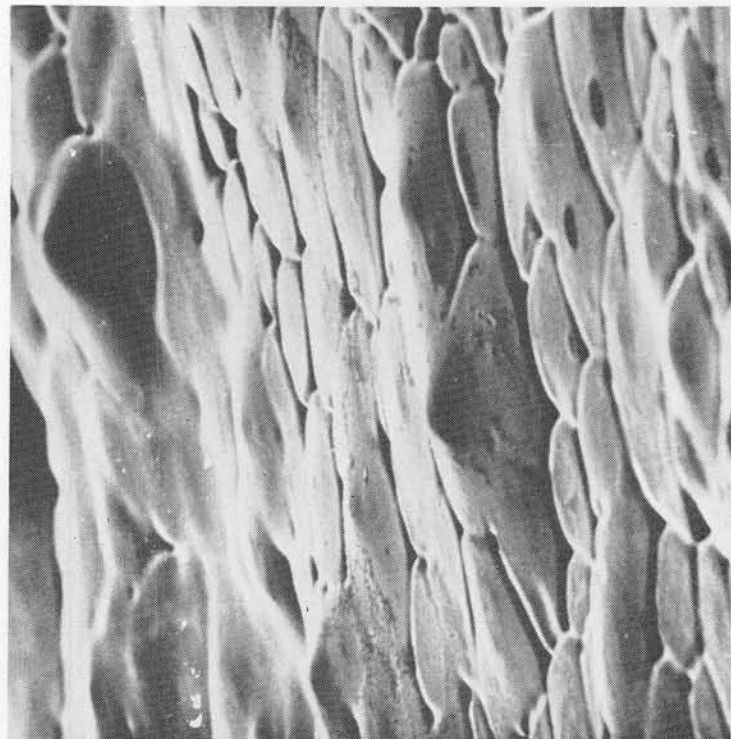
凝固後の試料の所定位置から、主として凝固方向と直角に試料を切り出し、その近傍の成分濃度を分析するとともに、顕微鏡観察によりマイクロ凝固組織形成の臨界条件を観察した。

腐食方法としては、まづ5%塩酸+過酸化水素溶液で20~30秒腐食後、15%ナイトールで約1分間腐食を行い、その後エメリーペーパーで軽く研磨を行ったものである。しかし大部分の試料が純鉄に近い組成であるため、セル組織は明瞭に観察できるものの、デンドライト組織についてはあまり明瞭に検出できなかった。平面状界面凝固を行う純鉄については上記腐食で何らの組織変化も見られないのに対し、これに若干の溶質元素が添加されると、写真4-11(a)~(d)に見られるようなセル組織が現われる。

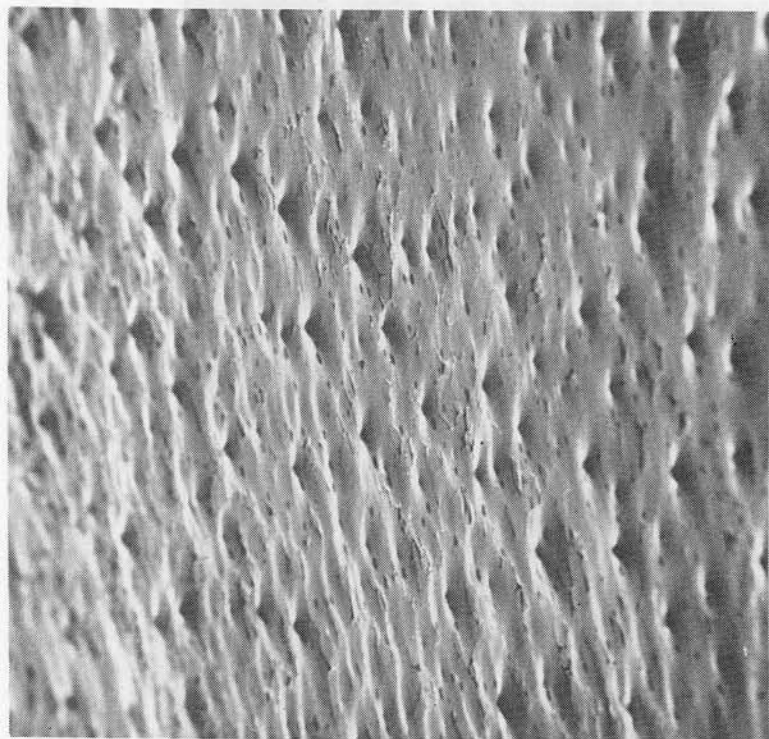
写真4-11(a)は0.0062% Cで凝固速度が14.9 cm/hの例であるが、セルは比較的円形に近く均一である。このセルの平均径は30~60 μである。写真4-11(b)は0.033% Sが添加され、凝固速度が1.14 cm/h の場合の例であるが、セル形状はFe-C系の場合と大きく異なり、細長くヒモ状に入り組んだ形状を呈している。

次いで酸素の影響を写真4-11(c)に示すが、これは0.034% Oで14.9 cm/h の例である。形成しているセルはFe-C、Fe-S系の中間の細く伸びた形を示しており、その平均径は30~50 μである。さらに1.2% Siの場合のセル組織を写真4-11(d)に示す。これは凝固速度が6.8 cm/h であるが、セルは他の例に比べその径が大きく、約150 μ程度となっている。

($\lambda = 0.037 \text{ \AA}$)



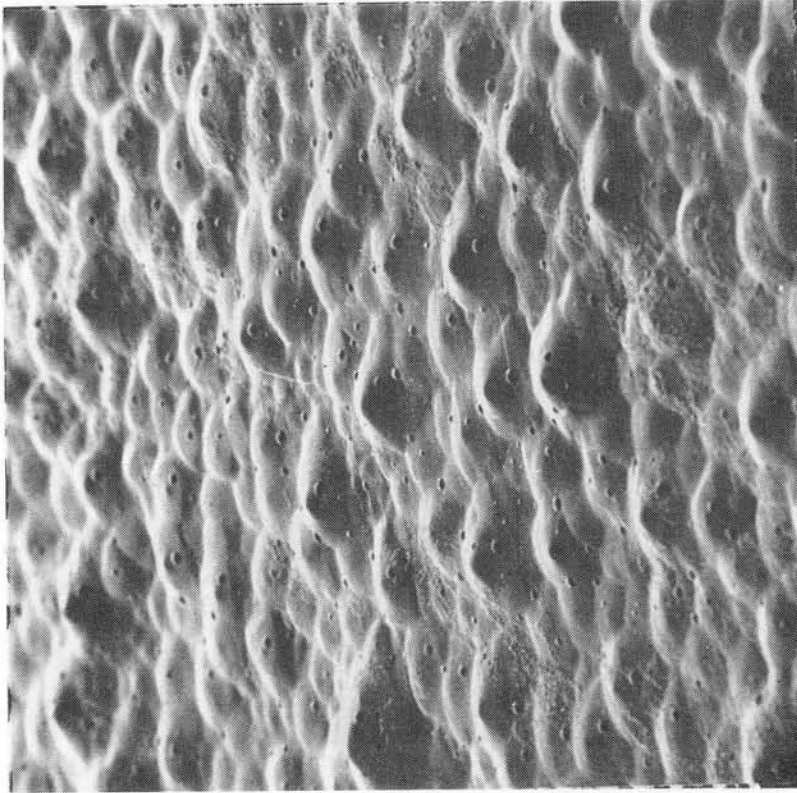
($\times 500$)



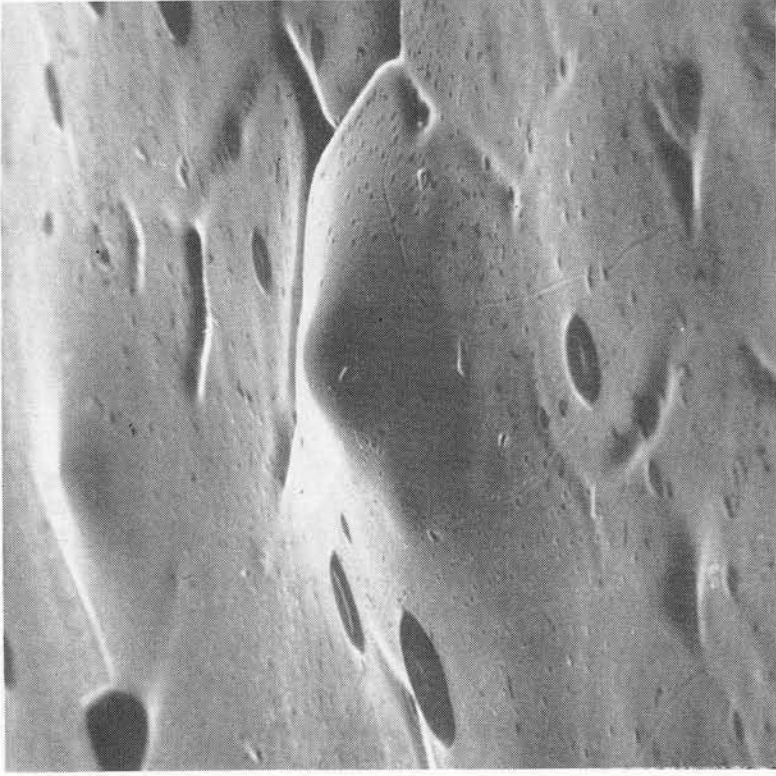
($\times 120$)

写真 4-6 純鉄固-液界面の走査型電子顕微鏡写真

($f = 1.14 \text{ cm/h}$)



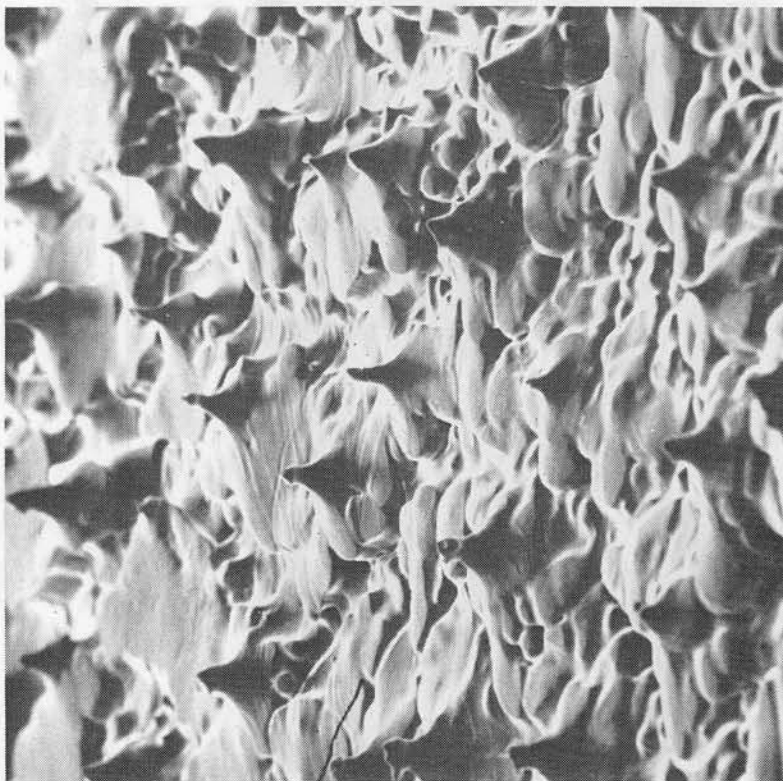
(×120)



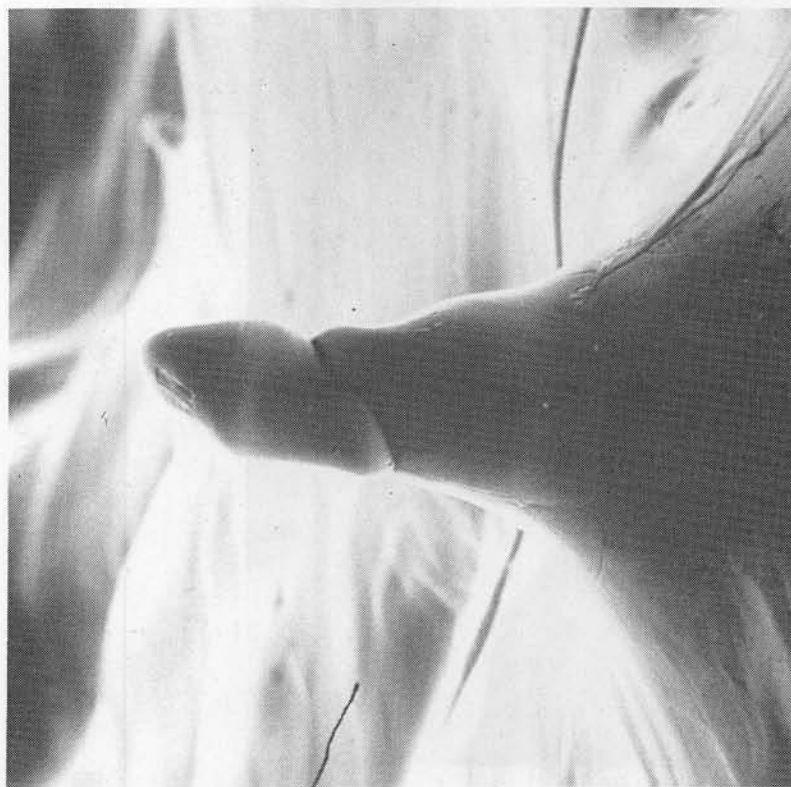
(×600)

写真4-7 純鉄の固-液界面状況

($f = 6.80 \text{ cm}^2/\text{h}$)



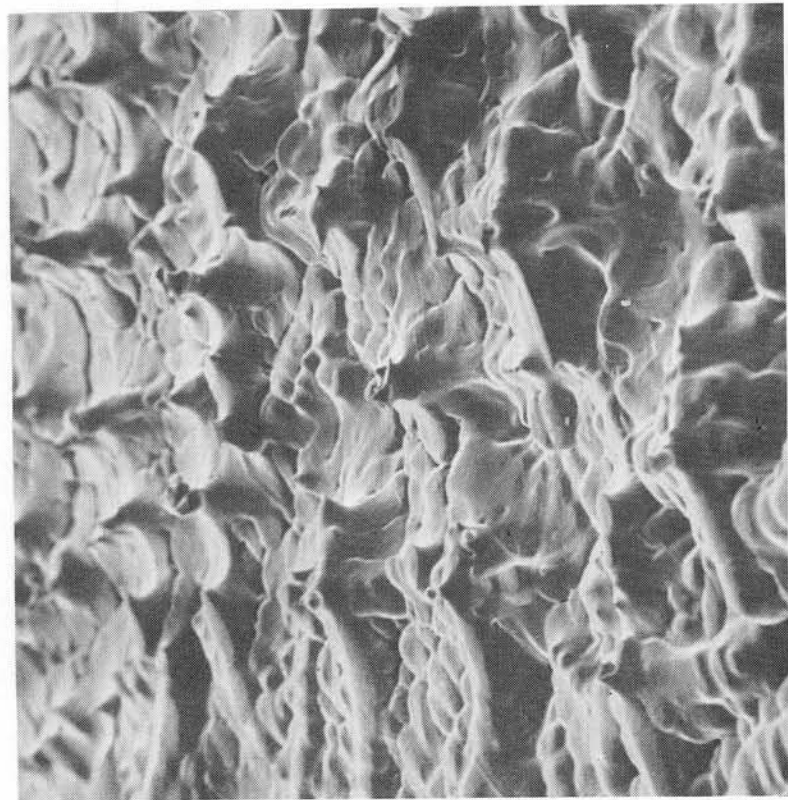
(X120)



(X1,200)

写真4-8 0.1%炭素鋼の固-液界面状況

($f = 6.80 \text{ cm/h}$)



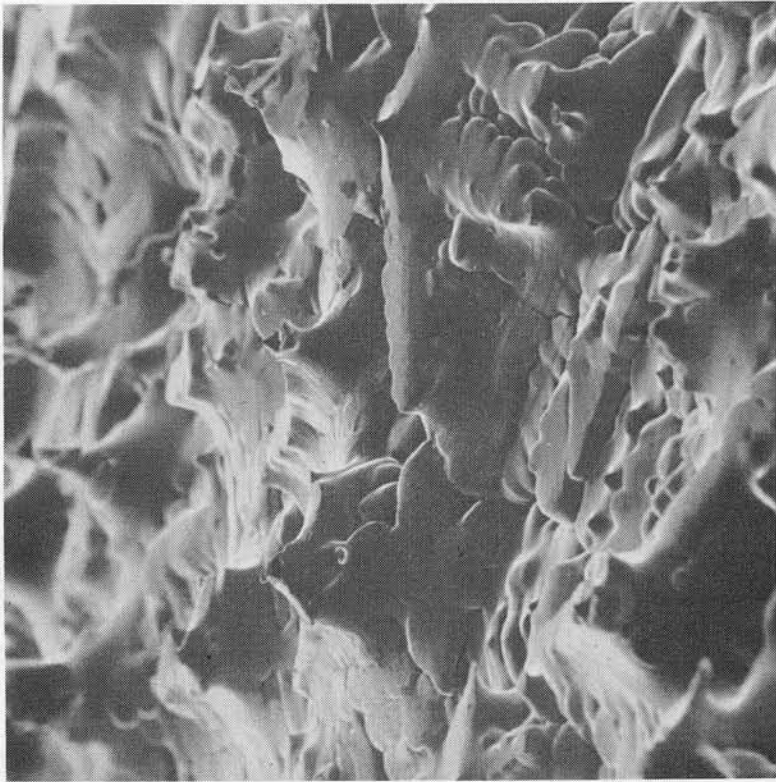
(×120)



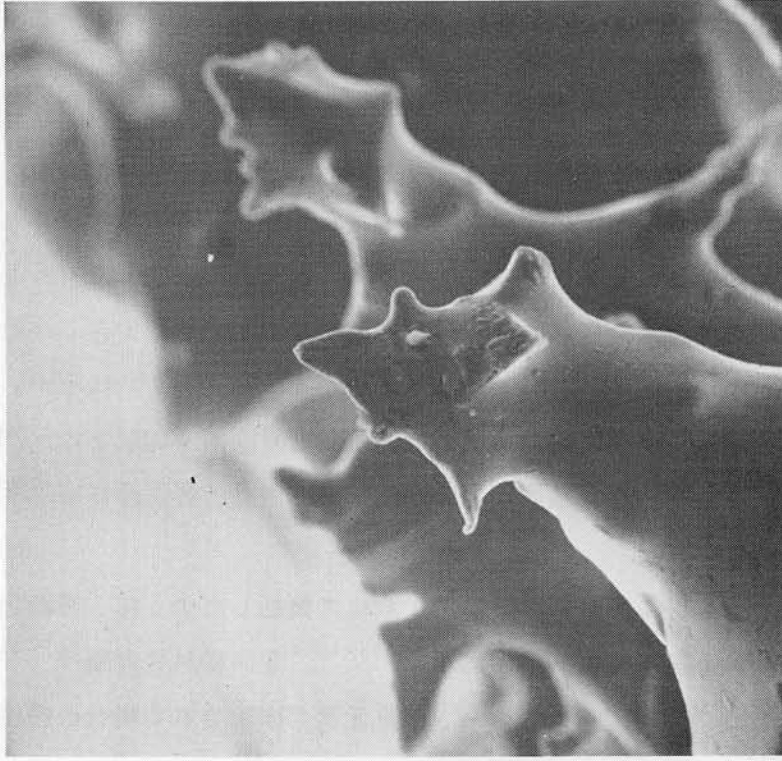
(×600)

写真4-9 0.1%炭素鋼の固-液界面状況

($f = 14.90 \text{ cm/h}$)



(×100)



(×500)

写真4-10 0.34%炭素鋼の固-液界面状況
($f = 14.90 \text{ cm}^2/\text{h}$)

さらに合金元素の増加もしくは凝固速度の上昇に伴い、このセル組織はデンドライト組織に移行する。この例を写真4-12に示した。写真4-12(a)は0.18% Cで凝固速度が14.9 cm/hであり、写真4-12(b)は0.28% Sで凝固速度が1.14 cm/hである。何れもデンドライト状組織を呈しており、二次アームの整列が認められる。

4.7.3 ミクロ凝固組織の遷移条件

以上、種々の溶質元素濃度および凝固速度の場合のミクロ凝固組織を観察したが、これらのミクロ凝固組織相互の移行条件は従来多くの研究者が指摘しているように、溶質元素濃度と凝固速度ならびに界面の液側温度勾配によって整理できる。その結果をFe-C系について図4-22に、Fe-S系については図4-23に示す。両者とも両対数グラフにて炭素もしくは硫黄濃度と凝固速度と界面温度勾配との比 GLi/f で整理できる。 GLi/f が小さく溶質濃度が多くなるほど、容易に界面遷移が起り得ることを示している。

固-液界面形成機構に関しては、すでに第1章にて概括したように、平面状界面からセル状界面遷移に関しては組成的過冷理論^{29) 118) 166)}並びにMS理論^{34)~36)}が有力である。(1.6)(1.7)式に見るごとく、溶質元素が固定される場合の遷移条件は

$$C_0 \propto GLi/f \quad (4.12)$$

で示され、本実験結果とも一致した傾向を示す。

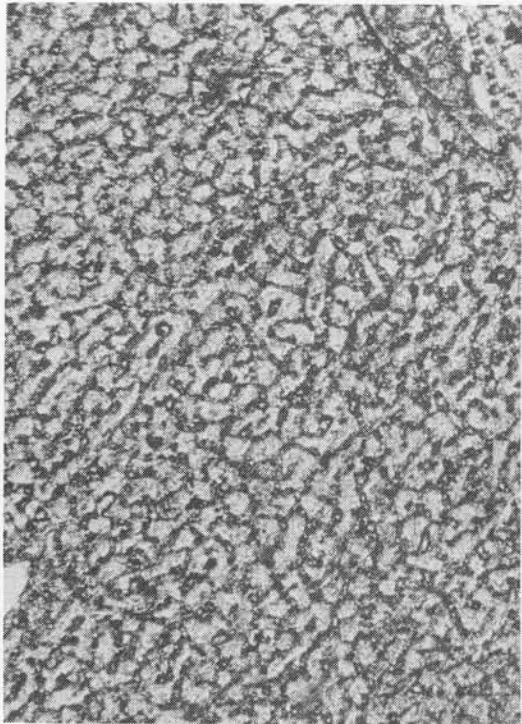
これに対して、セルからデンドライト組織への遷移については GLi/f で整理されるという考え方が有力であったが、^{32) 38)}本実験結果に見るように、やはり(4.12)の遷移条件が妥当であるといえる。

(4.12)式の物理的意味は界面の過冷却勾配の大小を示すものであり、既に示した界面過冷却式(4.9)を微分して得られる。

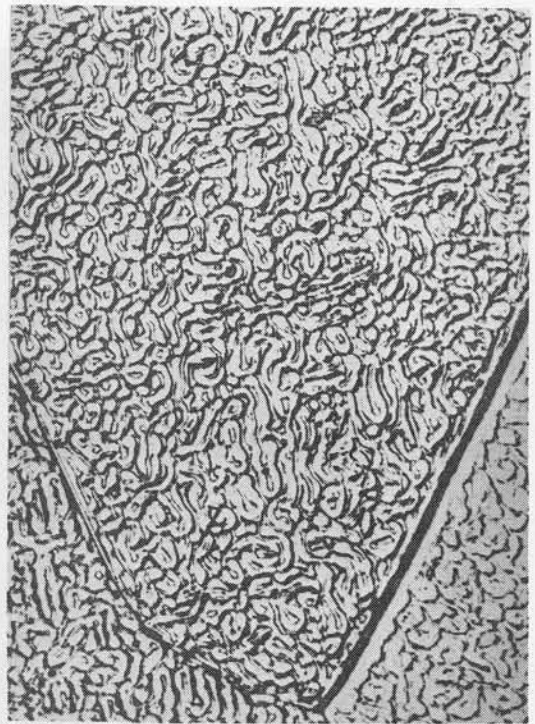
$$\left. \frac{\partial \Delta T}{\partial x} \right|_{x=0} = -m C_0 \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) \frac{f}{D} - GLi \quad (4.13)$$

この(4.13)式は基本的には(4.12)式と同一である。

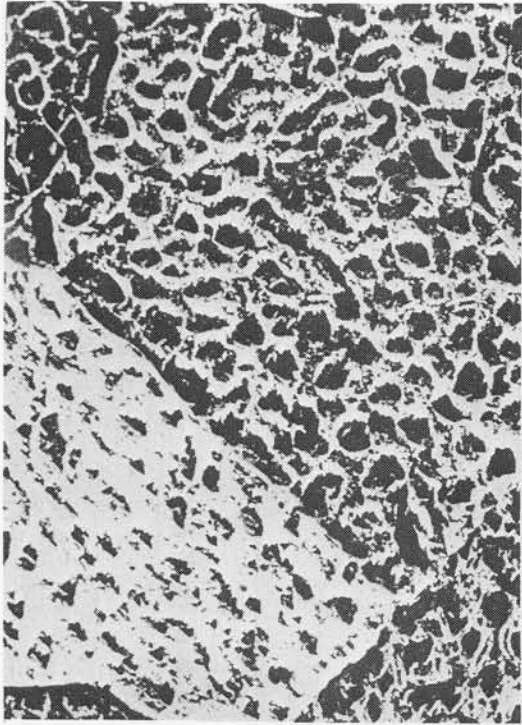
以上のことから、凝固に伴う固-液界面の遷移機構として次のことが推定される。すなわち、界面近傍に過冷が存在しながら凝固が進行する場合、この過冷量に見合うだけ平衡状態からづれた状態が保存されており、当然のことながら、この過冷を消去しようとして、この量に見合うだけの熱及び溶質移動が界面を通じて行われる。過冷量が少ない場合、少量の熱移動で十分であり、界面は平滑面で安定であるが、過冷量が増加するにつれて、それに必要な熱移動量も多くなり、界面積を増大する方向に変化し、セルもしくはデンドライト界面へ移行してゆくことになる。このような考え方により、界面過冷却勾配が大きくなるにつれて平面状界面からセル界面をへてデンドラ



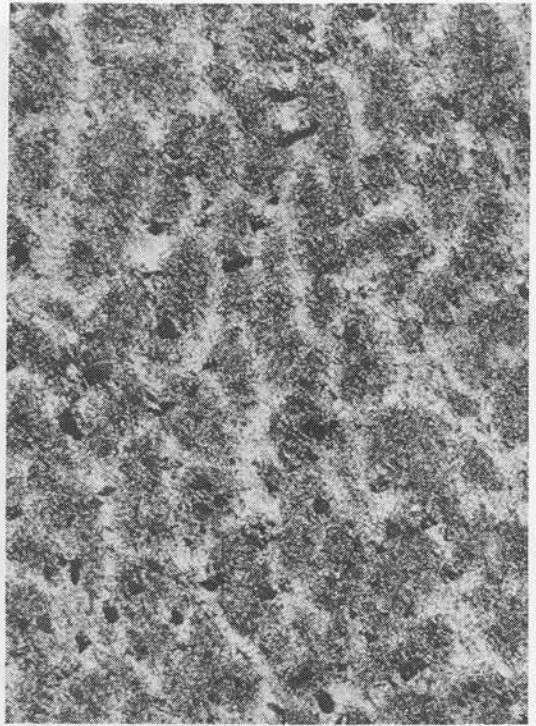
a) 0.0062% C, $f = 1.4.9 \text{ cm/h}$ ($\times 80$)



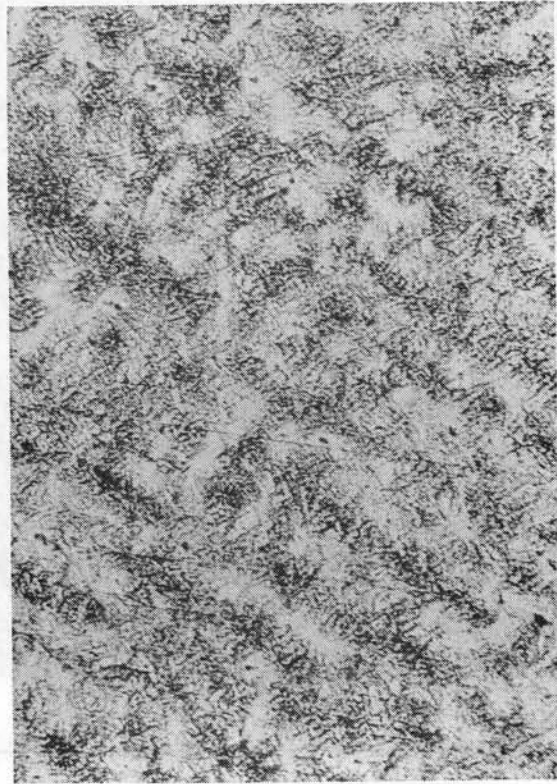
b) 0.033% S, $f = 1.1.4 \text{ cm/h}$ ($\times 80$)



c) 0.034% O, $f = 1.4.9 \text{ cm/h}$ ($\times 80$)

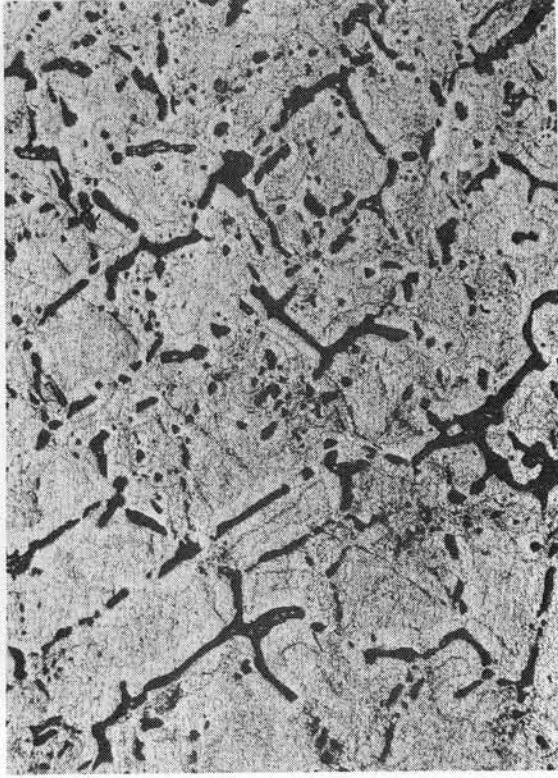


d) 1.18% Si, $f = 6.8.0 \text{ cm/h}$ ($\times 40$)



a) 0.18% C, $f = 14.90\%$ h

($\times 50$)



b) 0.28% S, $f = 1.14\%$ h

($\times 100$)

写真4-12 デンドライト組織の代表例

イト界面へ遷移してゆく事が理解され、図4-22、4-23のパラメーター GLi/f の意味も明らかとなる。

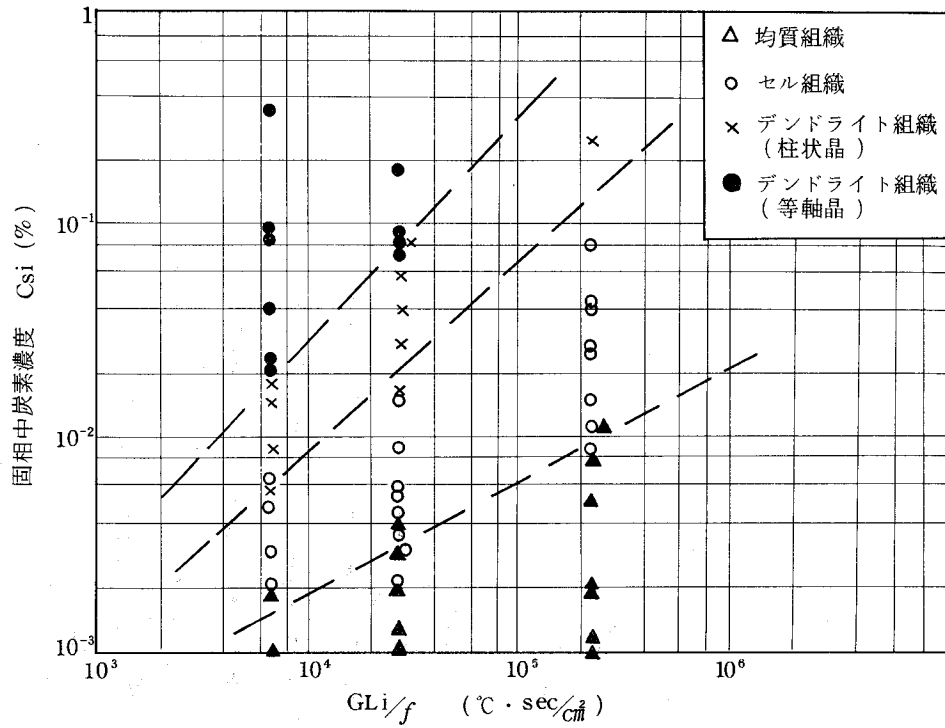


図4-22 Fe-C系におけるマイクロ凝固組織形成の遷移条件

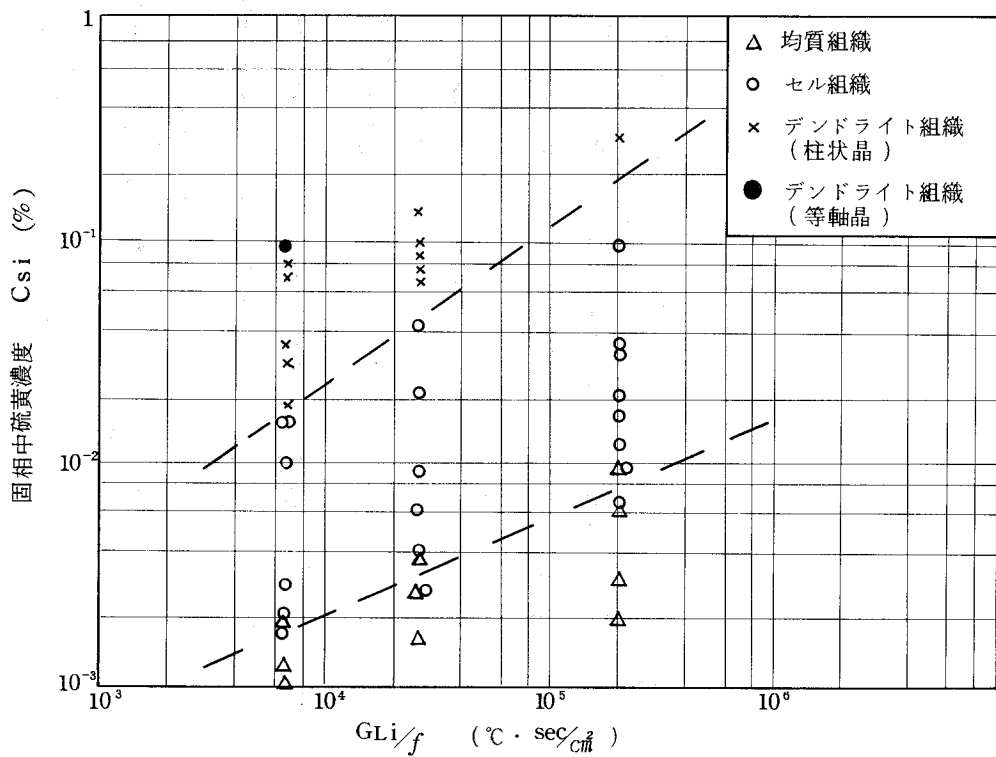


図4-23 Fe-S系におけるマイクロ凝固組織形成の遷移条件

4.8 小 括

鉄のマクロ及びマイクロ凝固組織形成を帯溶融装置を用いた一方向凝固実験により調査し、以下の知見を得た。

- 1) 一方向凝固時の固-液界面近傍の温度分布および凝固後の溶質分布から、凝固条件が異なる帯溶融凝固時の固-液界面近傍の過冷却度が統一的に表現し得た。

$$\Delta T = \beta f^{n'} - mC_{si} \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{f}{D} x \right) \right\} - GL_i \cdot x$$

温度ならびに溶質濃度分布測定結果より上式中の各物性値が与えられ、過冷却度が定量的に推定され、凝固組織形成を解明する上での貴重なパラメーターが得られた。

- 2) マクロ凝固組織形成に関しては液中の最大過冷却度 ΔT_{max} により整理できることが判明した。

$$\Delta T_{max} \doteq -mC_{si} \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) - GL_i \left(\frac{D}{f} + x_{max} \right)$$

この ΔT_{max} の増大とともにマクロ結晶粒は次第に細くなり、 ΔT_{max} が $10 \sim 30^\circ\text{C}$ の領域で柱状晶から等軸晶へ転換することが確認された。これは液中で不均質核生成が起るためと推定される。

- 3) ミクロ凝固組織に関しては、まず界面過冷却の増大につれて平面状界面からセル状界面をへてデンドライト状界面へと移行することが確認され、何れの場合も溶質濃度と GL_i/f により遷移条件が規定されることが判明した。

このことから、界面形状遷移が過冷量に見合う熱移動を前提として理解しうることを考察した。

第 5 章

連鑄鑄片内の凝固と流動

第5章 連铸鑄片内の凝固と流動

5.1 緒 言

すでに序論において述べたように、鋼の連続鑄造法の導入は近年とみに進んでおり、それにともなって操業，設備，内部品質に関する研究が望まれている。本論文の主目的は連続鑄造鑄片の品質上の最大の欠陥の一つである中心偏析の生成機構を明らかにし、その改善方法を確立することにあるが、中心偏析を論ずるうえで不可欠となる諸現象、とくに連続鑄造時の鑄片内の凝固の進行ならびに溶鋼の流動現象についての実態を把握することが本章の目的であり、これらの結果を総合的に組み合わせ、次章にて中心偏析生成機構をとり上げる。

さて、すでに述べた実験室的な一方向凝固であれ、実用連铸機内における凝固であれ基本的な凝固現象は同一であると考えられる。ただ凝固組織や溶質分配を定量的に云々する場合、これらはとくに凝固速度と溶鋼流動に大きく左右される。したがって、連続鑄造時におけるこれらの両因子を把握できれば、前章までに得られた鋼の凝固の基礎知識と結びつけることにより、連铸鑄片内の凝固に伴う諸現象がかなり明らかになることは容易に推定される。

従来の鋼塊鑄造法と異なり、連続鑄造法は水冷銅鑄型とスプレー帯の2つの冷却帯を有することが凝固速度を規定する要素となっており、その解析は鋼塊鑄造法に比べより複雑である。

また、鋼塊鑄造法はリムド鋼を除けば殆んど静的凝固とみなされるのに反し、連続鑄造法では多くのロールセクションが存在するために、この間を鑄片が通過する時に振動、圧延、矯正などの外力を受け、さらには浸漬ノズルによる高速溶鋼の流れが定常的に持続するために、動的凝固としてとらえる必要がある。このような連続鑄造法の特質が凝固現象にいかなる影響を与えるかを知ることはきわめて重要なことであり、その解析が強く望まれているゆえんである。

5.2 連続鑄造機の概要

当研究の対象とする連続鑄造機はDST方式の大型スラブ用連铸機で、そのプロフィールは10.5 mの半径を有する単一円弧である。

本設備は昭和45年4月に新日本製鉄株式会社広畑製鉄所に設置されたものであり、その主な仕様を表5-1に示すとともに、設備本体の側面図を図5-1に示した。

以下にそれぞれの主要部分についてその特長を述べる。

鑄型は厚さ60 mmの水冷鋼板から成る組立鑄型であり、短辺面を任意の鑄片巾に調整

できる。鑄型長さは704 mmであり、連鑄機本体の曲率と同一の曲率を有している。鑄型冷却水量は6,600~8,800 l/minであり、冷却水出入口の温度差は5~8℃である。

表5-1 本研究に用いた連続鑄造機の主仕様

機	種	スラブ専用円弧型2ストランド	
型	式	10.5 m ^R マルチロールタイプ	
機	長	23.8 m	
ローラーエプロン長さ		サポートロール	2.38 m
		ガイドロール	7.52 m
		ピンチロール	1.286 m
鑄片形状		厚	165 ~ 300 mm
		巾	950 ~ 2,100 mm
		長	6,800 mm
ロール緒元	セグメントロール帯	I	ロール径(mm) 250 ロール間隔(mm) 300
		II	300 370
		III	300 380
		IV	350 440
		V	350 440
	ピンチロール帯	450~480 530	

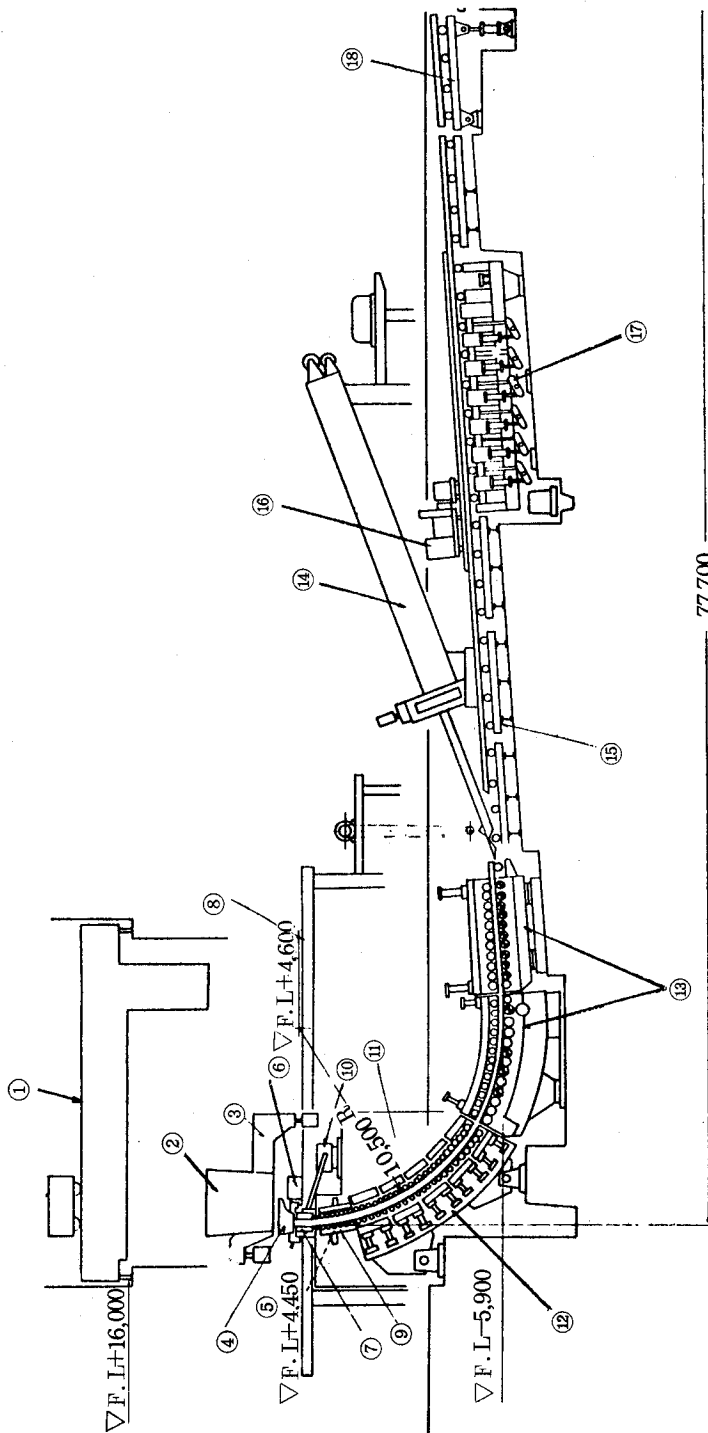
二次冷却帯は5帯に分れており、それぞれ独立に水量調節が可能である。なお注水比（溶鋼単位重量当りの冷却水量）は0.4~1.4 l/kgの範囲にある。この冷却水量はピンチロールの引抜速度と同調した水量自動制御装置により、引抜温度が変動しても予め設定した注水比を一定に保つようになっている。

ロール群はサポートロール、ガイドロールおよびピンチロール帯より成り、10.5 m半径の1/4円周に沿って上下一対にて鑄片を保持、案内するとともに引抜く。鑄型近くは溶鋼静圧が小さいためにロール径も細く、下方にゆくに従って溶鋼静圧に見合うように次第にロール径は太くなってゆくとともにロール間隔も必然的に拡がる。

1/4円弧の下端終点で鑄片は矯正ロールにより矯正され、水平に引き出される。

なお、鑄造作業としては、鑄片下端にダミーバーが設置された後、取鍋からタンディッシュを通り、浸漬ノズルを介して溶鋼が鑄込まれ、それと同時に引抜きと鑄型振動が開始される。湯面は所定の位置に保持され、酸化防止、潤滑の目的でパウダーで被覆される。鑄型内で薄い凝固殻の出来た鑄片はサポートロール、ガイドロールを通過する間に

スプレー水による冷却にて次第に凝固が進行し、ピンチロール帯にて殆んどが凝固を完了する。矯正ロールで水平に矯正された鋳片は、ローラーテーブル上で所定長さに切断された後搬出される。



- | | | | | |
|------------|--------------|-----------|---------------|-----------|
| ① 取鍋クレーン | ⑤ タンデナイッシュ台車 | ⑨ サポートロール | ⑬ ピンチロール | ⑰ ロラー昇降装置 |
| ② 取鍋 | ⑥ スラッグ鍋 | ⑩ 振動装置 | ⑭ ダミールレーシキーパー | ⑱ 傾斜テーブル |
| ③ 取鍋台車 | ⑦ 鑄型 | ⑪ スプレード | ⑮ ロラーテーテーブル | |
| ④ タンデナイッシュ | ⑧ 鑄造床 | ⑫ ガイドロール | ⑯ 切断機 | |

図5-1 連続鑄造機の概要図

5.3 凝固速度の決定

5.3.1 実験方法

鑄片内の凝固速度決定法としては、溶鋼排出法，トレーサー法，高速鋏打込み法および数値計算法などがあるが、何れも一長一短を有しており完全を期し難い。

本研究においては、最も信頼性の高いとされているトレーサー法による凝固殻発達状況の把握を主眼とし、併せて比較検討のために、高速鋏打込み法ならびに数値計算による解析も行った。

トレーサーとしては、アイソトープ Au^{198} を使用し、 $Al-Si$ キルド鋼 6 チャージにこれを投入し、凝固プロファイルを測定した。

試験チャージの取鍋分析値ならびに鑄造条件を表 5-2 に示す。

表 5-2 トレーサー Au^{198} の投入試験チャージの取鍋成分並びに鑄造条件

試 験 №			A	B	C	D	E	F
鑄片形状 (厚×巾) mm			250×1590	200×2100	200×2100	250×2100	200×2060	200×2030
取 鍋 成 分 (%)	C		0.16	0.14	0.17	0.14	0.14	0.04
	Si		0.27	0.24	0.26	0.25	0.25	0.02
	Mn		0.69	0.63	0.73	0.60	0.76	0.42
	P		0.014	0.016	0.017	0.018	0.016	0.012
	S		0.013	0.022	0.012	0.013	0.016	0.016
	T-Al		0.026	0.018	0.021	0.015	0.014	0.051
タンディッシュ内 溶 鋼 温 度 (°C)	初 期		1539	1543	1531	1533	1540	1550
	中 期		1540	1531	1532	1535	1540	1558
	末 期		1538	1529	1537	1544	1542	1555
鑄 型 冷 却	冷却水量 (<i>l/min</i>)	広 面	6000	6000	6000	6000	6000	6000
		狭 面	780	800	800	800	780	800
	水 温 (°C)	入	244	244	230	180	180	176
		出	299	307	290	230	225	228
二 次 冷 却 水 量 (<i>l/min</i>)	Zone I	長 辺	400	455	380	325	1100	620
		短 辺	175	145	120	135	190	140
	Zone II		445	495	410	475	1600	900
	Zone III	上	90	85	70	85	165	150
		下	125	130	110	125	240	180
	Zone IV	上	75	65	55	70	180	160
		下	110	110	90	105	250	220
	Zone V	上	40	40	35	35	138	140
下		55	60	50	50	210	200	
T o t a l			1515	1585	1320	1405	4073	2710
注 水 比 (<i>l/kg</i>)			0.75	0.75	0.62	0.62	1.49	1.11
鑄 造 速 度 (<i>m/min</i>)			0.65	0.65	0.65	0.55	0.85	1.05
備 考			—	—	—	—	強冷鑄造	高速鑄造

試験チャージは鋳片厚が200, 250mmの二水準、鋳造速度は0.55~1.05m/min、二次冷却注水比が0.62~1.49 l/kgの範囲にあり、これにより凝固速度におよぼす鋳造速度と二次冷却の影響を把握する。試験鋳片のA~Eについてはメニスカスから10m程度までの測定を行い、試験鋳片Fについてはとくに鋳型内凝固部を詳細に調査した。

トレーサーAu¹⁹⁸の添加要領は表5-3に示したが、とくに円弧型連鋳機での凝固末期検出精度を向上させるために、Au-Pb合金粒を用いた。何れも30~80mCi(ミリキュリー)のトレーサーを肉厚2mmの銅管に収め、鋳造長さ25mの位置でメニスカス下300~600mm深さに浸漬し、注入噴流に乗せて下降させた。

鋳造終了後、鋳片縦断面および横断面についてオートラジオグラフィをとった。なお、高速鋳打込みによる実験内容については以下に述べる項の中で詳細に記す。

表5-3 試験チャージへのAu¹⁹⁸投入要領

試験 No.		A	B	C	D	E	F
添加位置		鋳造25m	25m	25m	25m	25m	23.8m
添加深さ		メニスカス下 300 mm	580 mm	600 mm	600 mm	600 mm	620 mm
添加時タンデッシュ温度		1539°C	1531°C	1534°C	1535°C	1540°C	1556°C
トレーサー 添加量 (mCi)	Au ¹⁹⁸ -Pb	10	40	50×3個	50×3個	50×3個	—
	Au ¹⁹⁸	35	70	80	70	60	170×2個

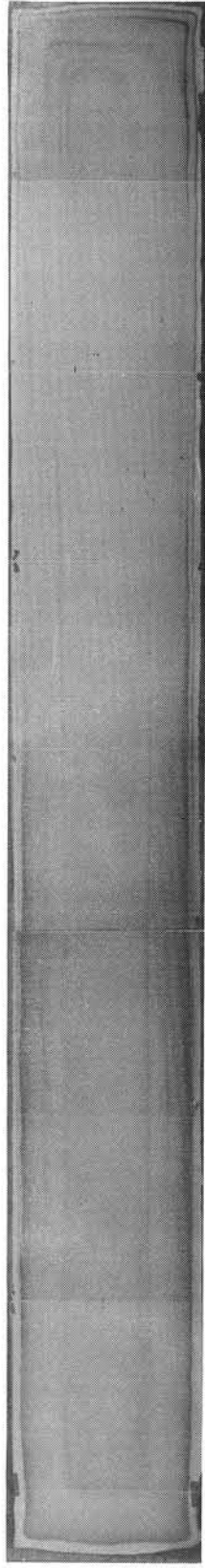
5.3.2 トレーサーAu¹⁹⁸による凝固厚測定

得られたオートラジオグラフィの中で代表的な例を写真5-1, 5-2に示す。これは実験D, Eの横断面および縦断面の結果である。

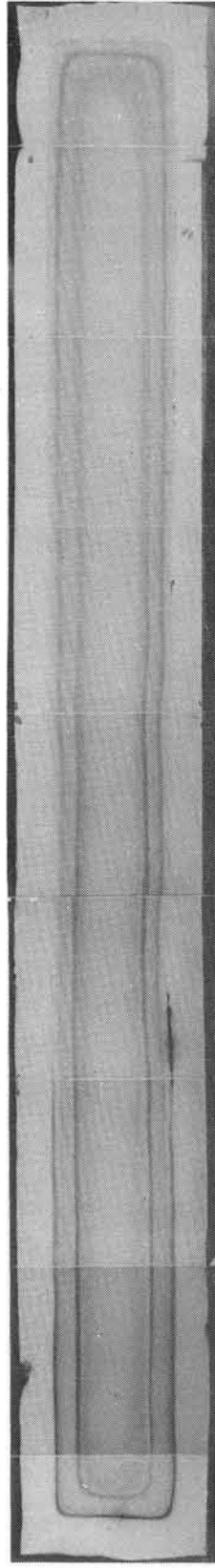
横断面の結果を見るにノズルの噴流による強制流動のためにメニスカス近くでは縞模様が見られるが、凝固界面は明確に把握できる。

また、鋳片が大断面にも関わらず鋳片巾方向の凝固殻の変動は、比較的小さく、凝固が均一に進行している様子が知られるとともに、円弧の上下面で凝固殻成長に差のないことがわかる。なお、凝固末期でのトレーサーの滲透は実験Dでは良好であるが、実験Eの場合は巾方向にかたよがりが見られるが、いずれの場合も円弧型連鋳機にも関わらずアイソトープの下方への沈降が比較的良好に達成されている。

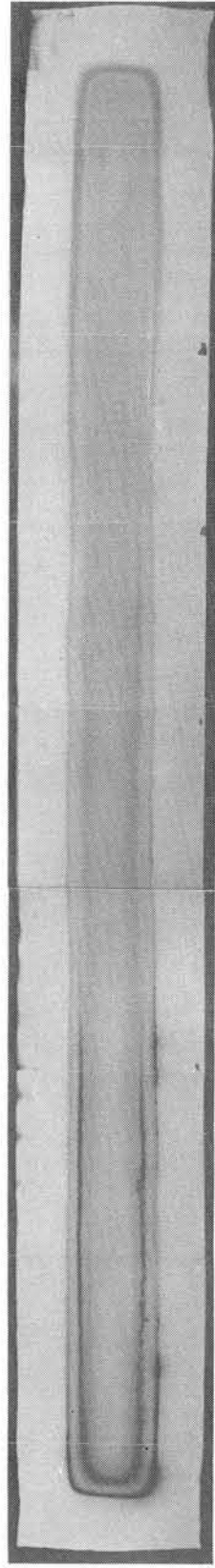
各供試鋳片のオートラジオグラフィより、各位置の平均凝固厚みを測定し、注入後の経過時間との関係をとると図5-2のようになる。注入后1分以上の範囲においては凝固厚みは \sqrt{t} に対していずれも直線関係にあるが、1分以内の主として



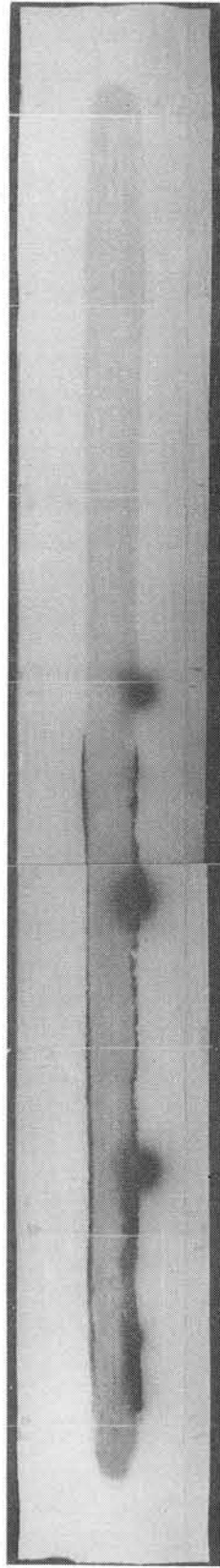
メニスカスからの距離
400 mm



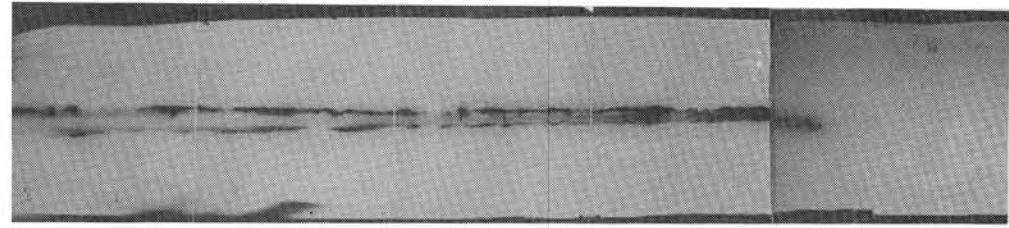
2,100 mm



3,600 mm

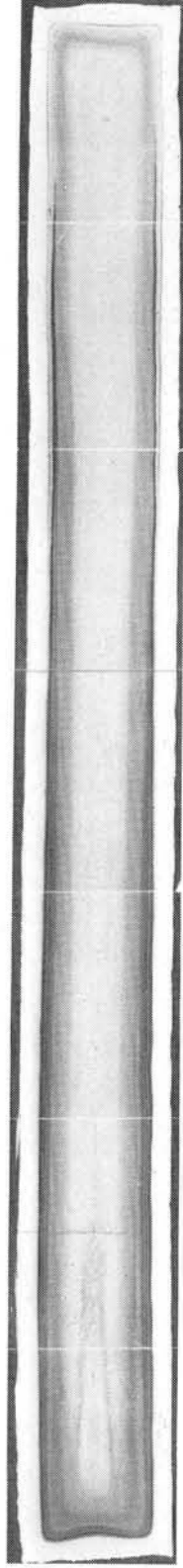


5,800 mm

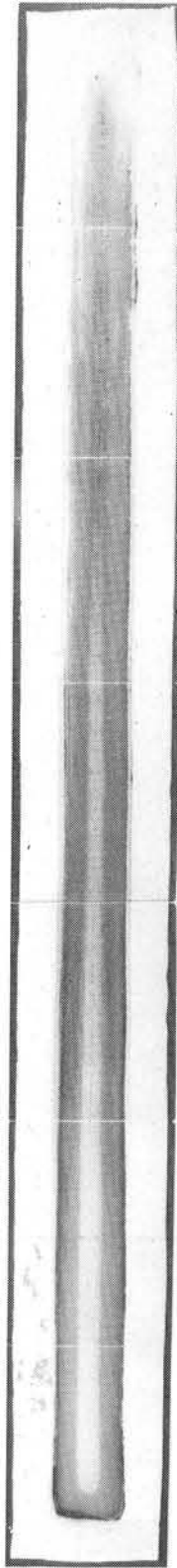


8,200 mm

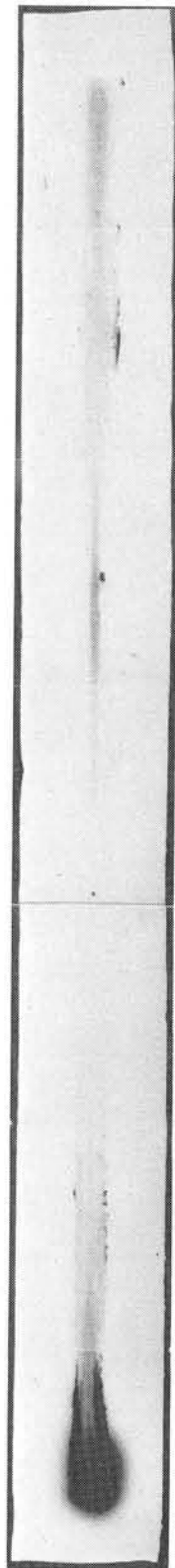
9,470 mm



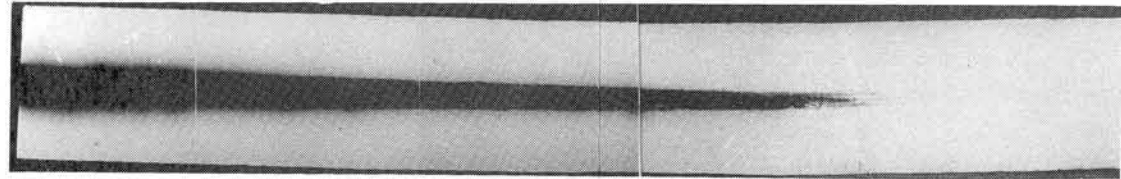
メニスカスからの距離
1,500 mm



3,500 mm



5,720 mm



5,900 mm

7,100 mm

写真5-2 試験鏡片Eのオートラジオグラフィー
($\times 1/10$)

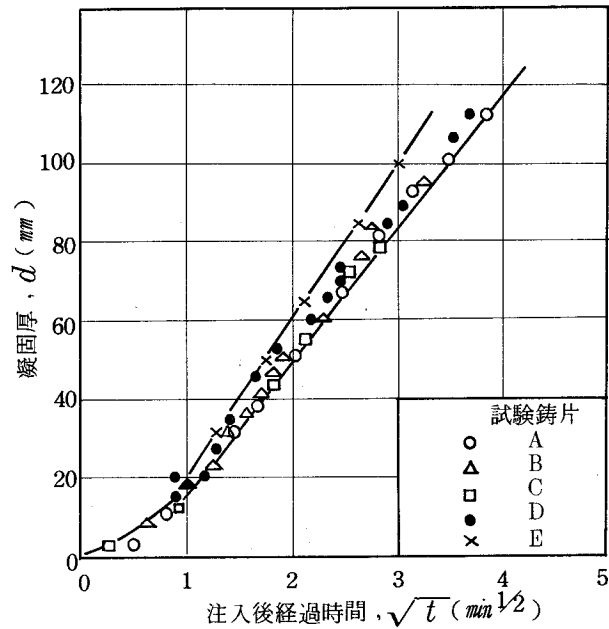


図 5-2 凝固厚と経過時間の関係

鋳型内凝固範囲においては直線よりずれる。

鋳型内凝固相当部を詳細に見ると、長辺側と短辺側とでは凝固の進行に差が見られる。たとえば、実験 F について長辺側と短辺側の凝固殻発達状況を見てみると、図 5-3 および写真 5-3 に示すようになり、長辺側からの凝固殻は比較的均一に発達しているのに比べ、短辺側からのそれは不均一でメニスカスから 600~900 mm に亘って凝固の遅れが観察される。これはノズルからの噴流が短辺側凝固殻に衝突することによる復熱現象である。

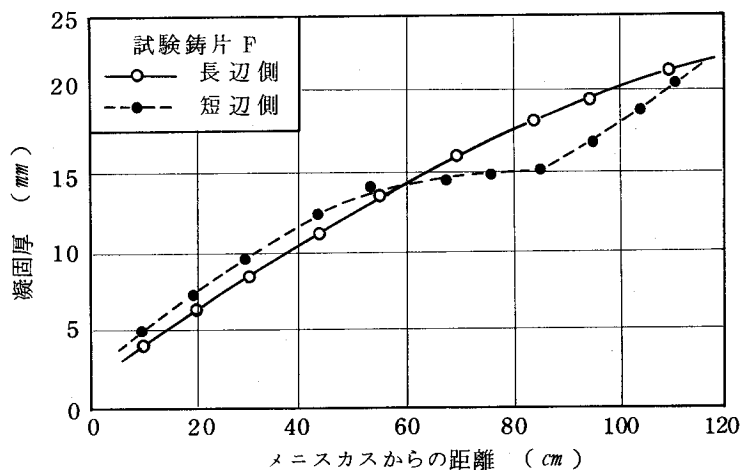
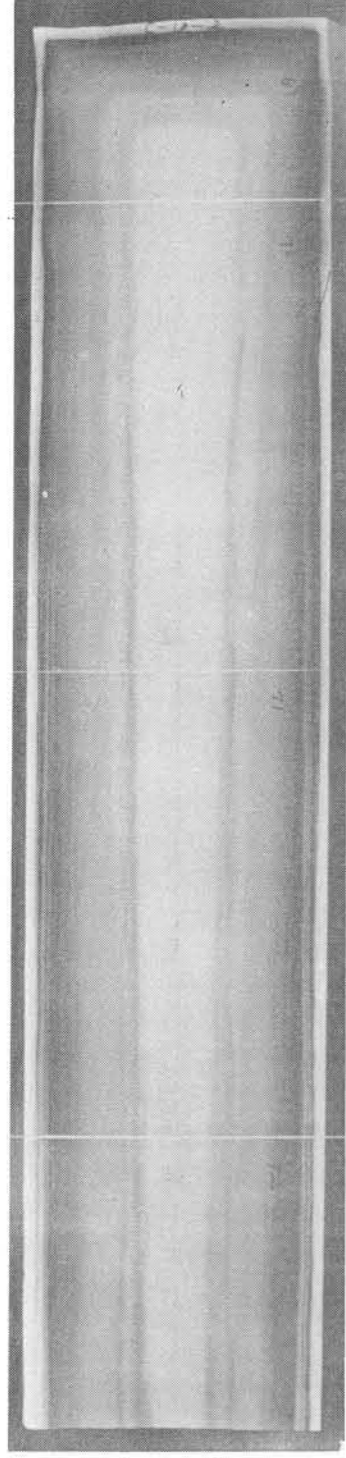
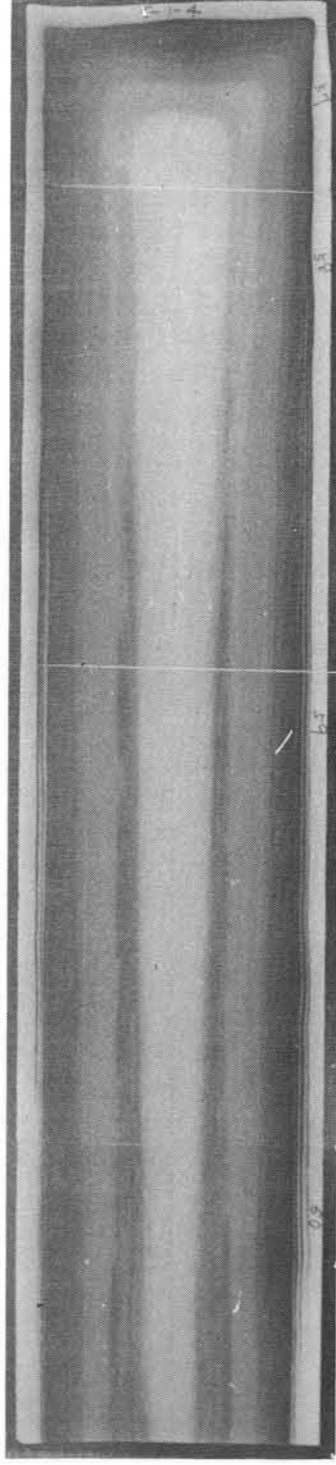


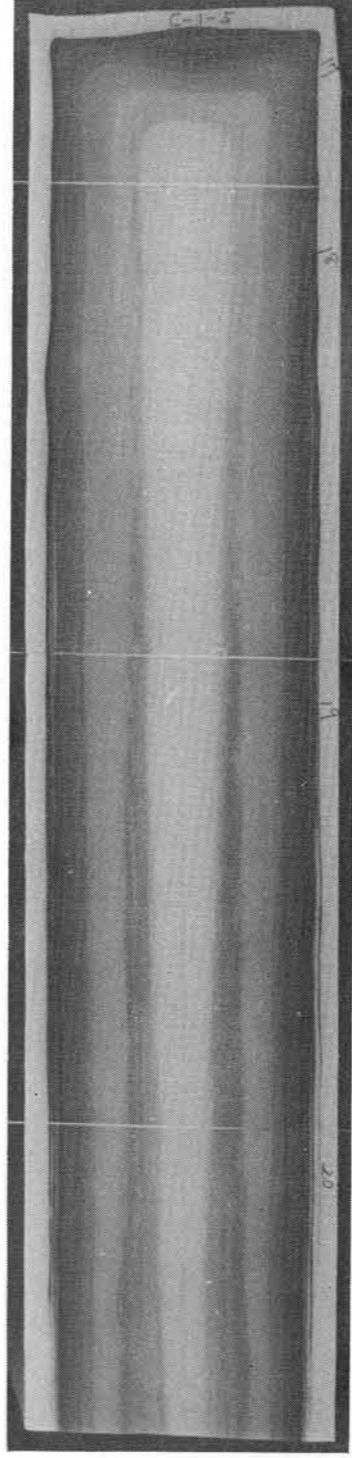
図 5-3 長辺側，短辺側からの凝固殻発達状況の差異



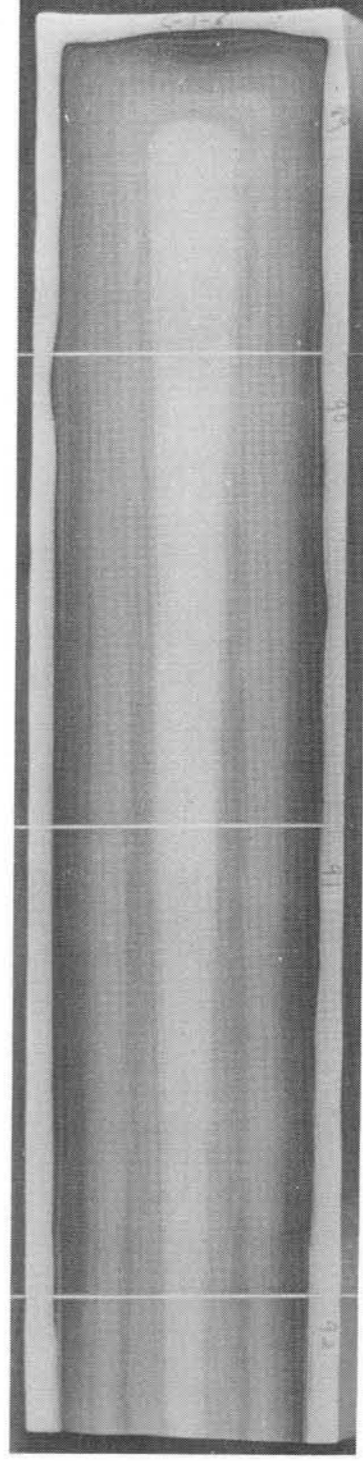
メニスカスからの距離 210 mm



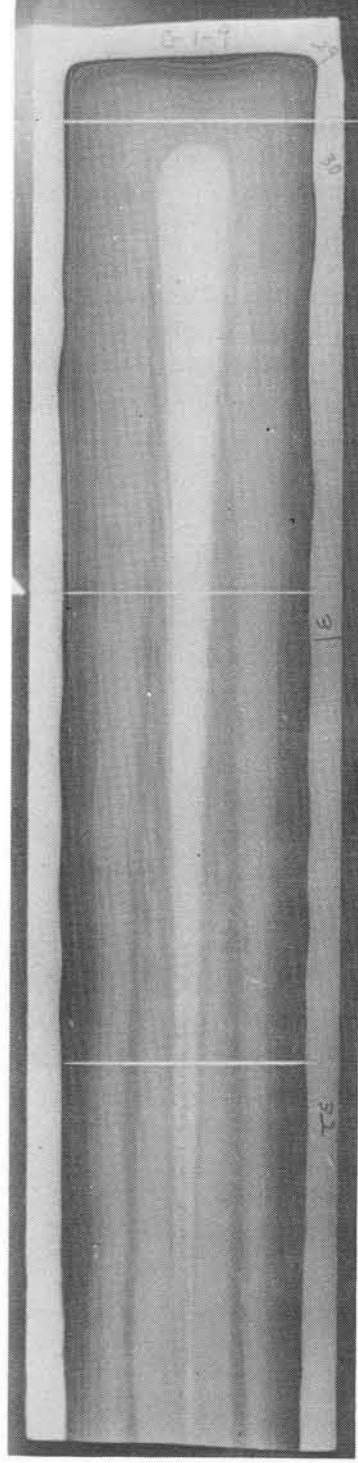
455 mm



565 mm



675 mm



960 mm

写真5-3 鑄型内凝固部のオートラジオグラフィー (試験铸件F)

(× 1/5)

すべての試験鑄片について鑄型内凝固相当部の長辺側からの凝固殻の発達状況を図5-4にまとめて示す。なお、ここには比較のために大分製鉄所にて測定された高速鑄造鑄片の結果も併示した。この試験鑄片の鑄造条件は表5-4に示すとおりで、トレーサーとしてFeSを鑄型内に添加したものである。図5-4から知れるように、鑄型内での凝固厚は $t^{3/4}$ に比例するとともに、鑄造速度の増加につれて凝固速度が大きくなってゆく。

以上の実験より得られた結果を凝固速度式の形に整理してまとめると、表5-5のようになる。おのおのの凝固式の凝固係数の大小については、他の条件が比較的同ーの場合、鑄型内凝固係数は鑄造速度に、二次冷却帯凝固係数は注水比に依存することが明確になった。この傾向は従来の諸報告の結果とほぼ同様であり、⁸⁹⁾⁹⁰⁾⁹⁴⁾とくに鑄型内凝固係数が鑄造速度に依存することについては、鑄型の総括伝熱係数が鑄造速度の増大とともに大きくなるという報告¹⁶⁷⁾と一致する。

なお、このようなトレーサー法にて測定された凝固厚が固相線界面を示すのか、液相線界面を示すのかという問題については種々論議のあるところであるが、トレーサーを含んだ溶鋼がどの程度、固-液界面の凹凸部に滲透するかという現象で推定する限りにおいては、後に流動の項で述べるように、略々30%固相率の等温度線を示すものと推定される。

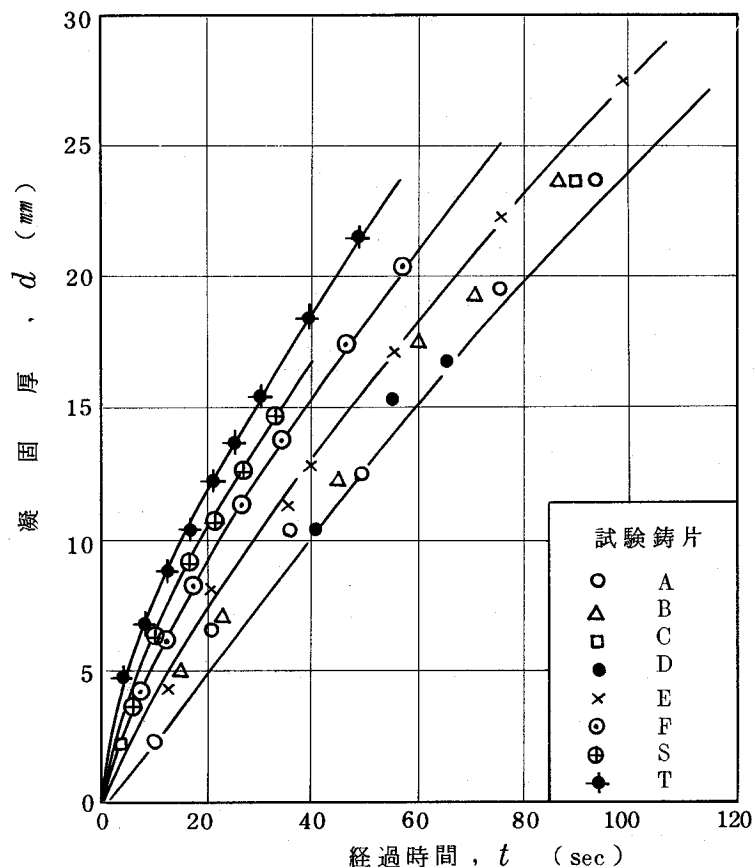


図5-4 鑄型内の凝固厚発達状況

表5-4 トレーサーFeSを添加した高速鑄造チャージの
鑄造条件 (於 新日鉄・大分製鉄所)

試 験 No.		S	T
鑄片形状(厚×巾)mm		250×1,150	250×960
取 鍋 分 析 値 (%)	C	0.17	0.18
	Si	0.22	0.21
	Mn	0.81	0.77
	P	0.014	0.017
	S	0.012	0.007
T.Al		0.035	0.030
タンディッシュ温度(°C)		1,532~1,540	1,535~1,542
注 水 比(l/kg)		1.48	1.52
鑄 造 速 度(m/min)		1.10	1.40

表5-5 試験鑄片の凝固速度式 (mm-min)

No.	鑄 型 内	二 次 冷 却 帯
A	$D = 17.7 t^{3/4} - 1.7$	$D = 3.4 \sqrt{t} - 1.8$
B		$D = 3.3 \sqrt{t} - 1.5$
C		$D = 3.2 \sqrt{t} - 1.8$
D		$D = 3.3 \sqrt{t} - 1.8$
E	$D = 19.0 t^{3/4} - 1.0$	$D = 4.1 \sqrt{t} - 2.4$
F	$D = 20.9 t^{3/4} - 0.1$	—
S	$D = 23.0 t^{3/4} - 2.0$	—
T	$D = 24.8 t^{3/4} + 1.6$	—

5.3.3 高速鋳打込み法

鑄造時、凝固殻に対して高速の鋳を打込み、これの溶解状況より凝固厚みを測定する。

表5-6に示す組成の鋳を表5-7に示す鑄造条件を有するAl-Siキルド鋼2チャージに打込み凝固厚を測定した。なお、打込み位置は二次冷却帯の出口でメニスカスから10.9mの場所である。

また、参考迄に試験鑄片と鋳の液相線、固相線温度を表5-8に示した。この液相線、固相線温度の算出にあたってはそれぞれ次式を用いた。

$$T_L^{168)} = 1536.6 - 88[\%C] - 25[\%S] - 5[\%Cr] - 8[\%Si] \\ - 5[\%Mn] - 30[\%P] - 2[\%Mo] - 4[\%Ni] - 18[\%Ti] \\ - 2[\%V] \quad (5.1)$$

$$T_S^{169)} = (\text{Fe-C系の固相線}) - 700[\%S] - 2[\%Cr] - 20.5[\%Si] \\ - 6.5[\%Mn] - 500[\%P] - 2[\%Mo] - 11.5[\%Ni] \quad (5.2)$$

鋳打込み後の鋳片断面を写真5-4に示す。鋳片中心部近傍で鋳が溶解している様子が知られる。とくに徐冷鋳片TD4906ではかなりの長さに亘って溶解している。打込まれた鋳の先端部近傍の顕微鏡写真を写真5-5に示したが、鋳と鋳片との境界が明瞭に見えるところは鋳片の完全固相領域であり、境界部がややぼやけるところから固-液共存域に入り、鋳と鋳片との区別が全くつかないところが完全液相領域となる。

ちなみに、この方法で得た試験鋳片の固相線厚みを、すでに述べたトレーサー法のそれと比較してみると表5-9のようになり、両者に良好な一致の見られるものの、トレーサー法で得られた凝固厚の方がやや大きくなっている。これは、トレーサー法による場合、それが完全固相領域まで浸透することが困難なためと考えられる。

表5-6 鋳の化学成分 (%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Mo
0.39	0.26	0.64	0.014	0.016	0.017	0.08	0.18

表5-7 試験鑄片の鑄造条件

チャージ番号		TD4900	TD4906
鑄片形状		200×2060mm	200×1590mm
取鍋分析値 (%)	C	0.16	0.18
	Si	0.13	0.15
	Mn	0.58	0.68
	P	0.017	0.020
	S	0.014	0.017
	T.Al	0.036	0.042
タンディッシュ温度(°C)		1,538	1,542
鑄造速度 (m/min)		0.80	0.80
注水比 (l/kg)		1.17	0.68

表5-8 試験鑄片および鋳の液相線, 固相線温度

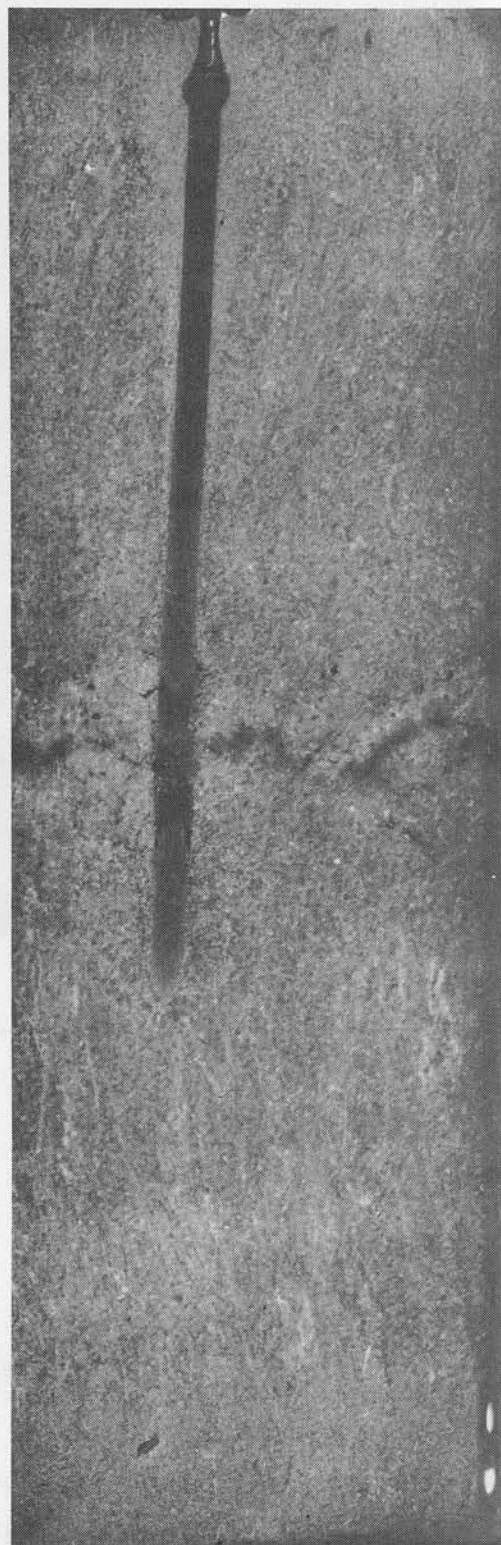
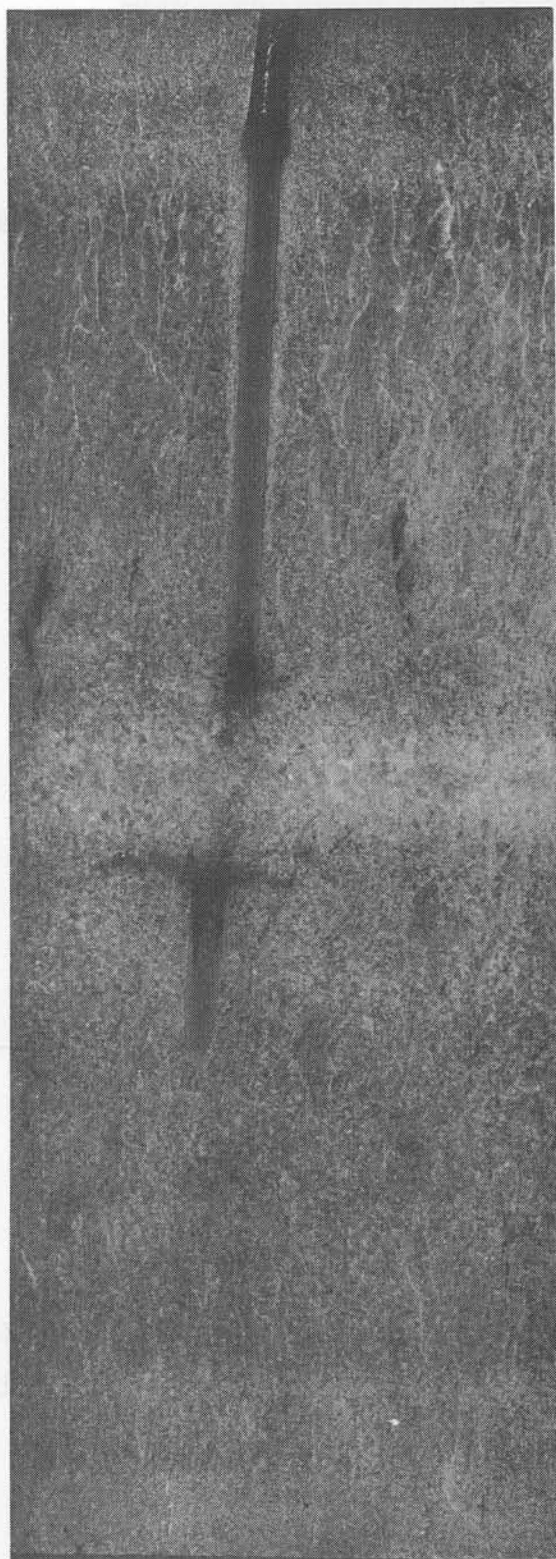
	試験鑄片		鋳
	TD4900	TD4906	
液相線温度 (°C)	1,519	1,517	1,496
固相線温度 (°C)	1,465	1,461	1,432

表5-9 鋳打込み法とトレーサー法による
凝固厚(固相線)比較

	鑄造条件		凝固厚(固相線)	
	鑄造速度 (m/min)	注水比 (l/kg)	鋳打込	トレーサー法
TD4900	0.80	1.17	94mm	99mm
TD4906	0.80	0.68	87mm	92mm

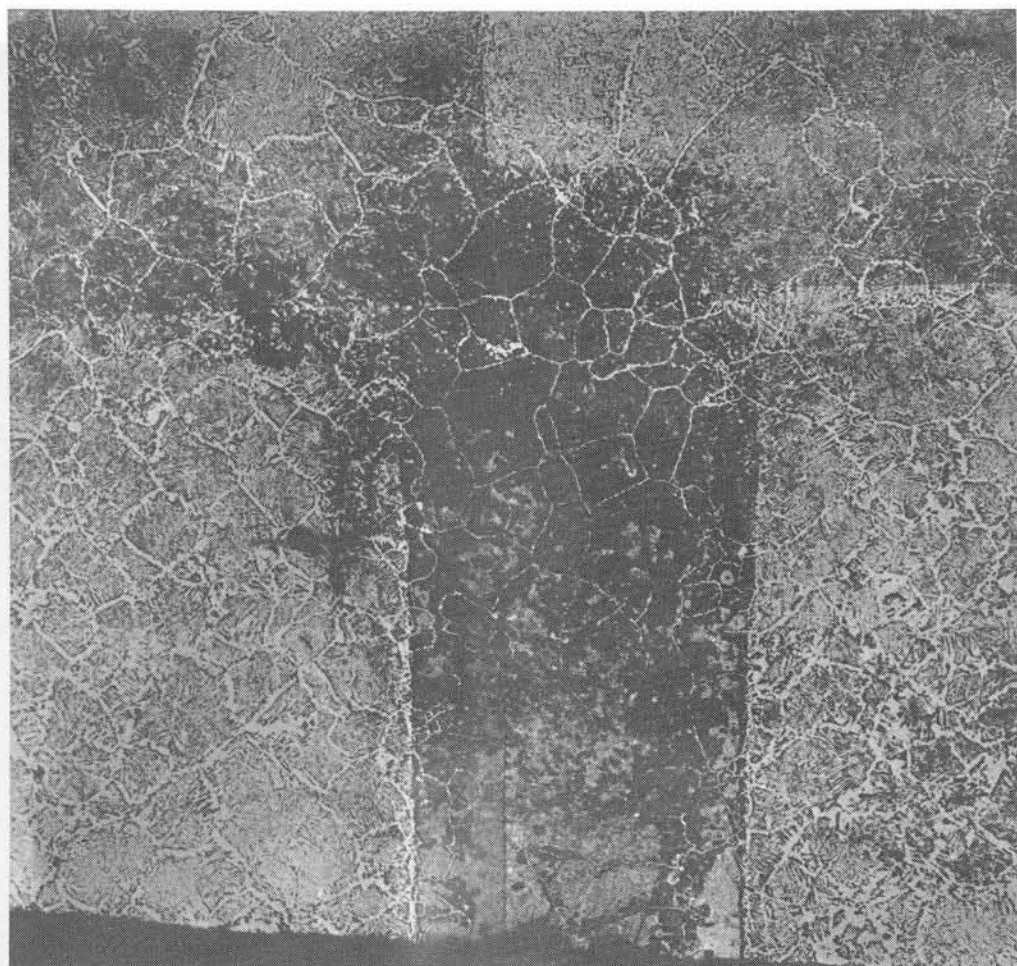
TD4906

TD4900



(×1)

写真5-4 鋳打込み鑄片のマクロエッチ



液相
↓
↑
固-液共存
↓
↑
固相

(×15)

写真5-5 鋸先端溶解部の組織写真

(TD4906)

5.3.4 凝固計算

すでに第2章2.4にて述べたように、連铸鋳片の凝固計算は見掛け比熱法を用いるのが一般的である。これは凝固潜熱を比熱のなかにとり込み物性値としての比熱変化におきかえる方法である。

数値計算法としては、一次元の熱伝導方程式を差分法にて解くのが一般的である。詳細な数式展開並びに初期、境界条件のとり方については第2章(2.44)~(2.49)式に示したので、ここでは省略する。

計算の簡単化のために以下の仮定を設けた。

- 1) 鋳片厚み方向の熱伝導を主に考え、鋳造方向，巾方向変化を無視した。
- 2) 凝固開始温度を液相線温度とし、終了温度を固相線温度とした。
- 3) 凝固時の溶質濃化，過冷現象を無視した。
- 4) 鋳片内での溶鋼の流動は無視した。

なお、用いた物性値としては、先ず鋼の熱伝導率 K_0 については、次の温度関数を用いた。170)

$$\begin{aligned}
 K_0 &= 65.8 - 0.057T \quad (T < 800^\circ\text{C}) \\
 &= 9.4 + 0.0135T \quad (800 < T < 1,200^\circ\text{C}) \\
 &= 25.6 \text{ (kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C)} \quad (T > 1,200^\circ\text{C}) \quad (5.3)
 \end{aligned}$$

また、密度 ρ ，比熱 C_p ，潜熱 H_s については、それぞれ以下の値を用いた。

$$\rho = 7.6 \text{ }^{150)}, \quad C_p = 0.187 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C} \text{ }^{148)}, \quad H_s = 66.2 \text{ kcal/kg} \text{ }^{147)}$$

さらに熱伝達率については、鋳型内の総括熱伝達率は過去の報告値70) 79) 171) の平均値に近い $1,250 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ を用いた。

スプレー冷却域での熱伝達率はスプレー冷却水による伝熱が主体であると考え、三塚80)らのデータを用い、表5-10に示す諸値を採用した。

表5-10 スプレー冷却域の熱伝達率 $\text{[kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C]}$

鋳造速度 (m/min)	0.75			0.90	
注水比 (l/kg)	0.64	0.77	1.00	0.64	0.77
一次	950	1,100	1,350	1,050	1,250
II	300	350	400	350	400
III	300	350	400	350	400
IV	150	150	200	175	200
V	150	150	200	175	200

自然放冷域での熱伝達率 k_s については、対流伝熱と輻射伝熱の和と考え、次式を用いた。170)

$$k_s = 1.5(T - T_a)^{1/4} + \frac{4.88 \times 0.8 \left\{ \left(\frac{273+T}{100} \right)^4 - \left(\frac{273+T_a}{100} \right)^4 \right\}}{T - T_a} \quad (5.4)$$

ここで T は鋳片表面温度， T_a は大気温度である。

計算に当っては電子計算機 IBM1130 を用いた。

先ず、計算結果の一例として、トレーサー Au¹⁹⁸ を投入した鋳片 B についての結果をトレーサー結果と対比させて図 5-5 に示す。

この結果によると、250 秒までの凝固初期ではトレーサー法による凝固厚の方が小さく、凝固中期以降では逆に計算凝固厚の方が小さくなる。これは凝固末期になるにつれて、固-液共存域内へのトレーサーの滲透が困難になるためと推定される。

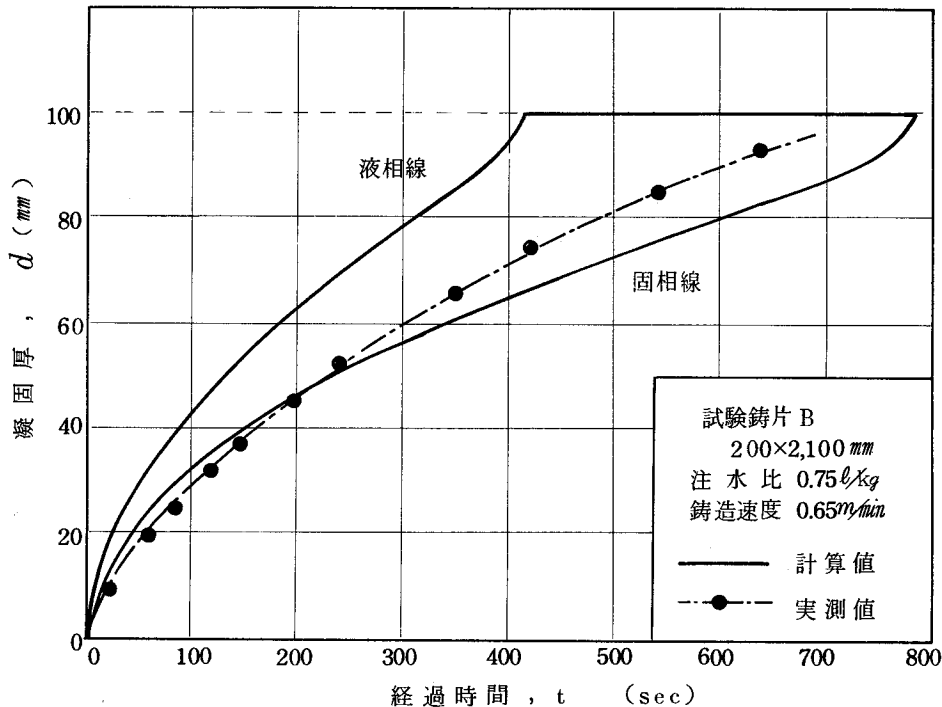


図 5-5 凝固厚発達状況の計算値と
実測値の対比

さて、得られた計算結果において特徴的なことは

- 1) 固-液共存域が凝固中期以降きわめて大きくなる。
- 2) 最終凝固位置近傍で加速凝固現象が見られる。

ことであり、前者は溶鋼の流動，過冷を無視した結果であり、後者は凝固の進行に伴う溶質濃化による液相線，固相線温度の低下を考慮しなかったことに起因するものと考えられる。これらの基本的な事項については、今後さらに検討を加え、より実際に近い計算モデルが確立されることが望まれている。

したがって、本研究において、以下の章における凝固速度値に関しては、凝固計算結果を参考にしつつ、主としてトレーサー法の結果を用いることにした。

なお、凝固定数 k 値におよぼす鑄造条件の影響については、本計算結果から十分な推定が可能であり、その結果を参考のために表5-11に整理した。なお、ここに示した k 値は鑄型と二次冷却帯とを平均化した値であるため、すでに示したトレーサー法の値とはその絶対値の異なることを留意しなければならない。

表5-11 凝固係数 k 値におよぼす
鑄造条件の影響(計算値)

鋼 種		A l - S i キ ル ド				
鑄 片 形 状		2 0 0 × 1, 6 0 0 mm				
鑄 造 速 度 (m/min)		0.75			0.90	
注 水 比 (ℓ/kg)		0.64	0.77	1.00	0.64	0.77
注 入 温 度 (°C)	1,525	—	26.8	—	—	—
	1,535	24.7	26.0	26.8	24.5	25.8
	1,545	—	24.6	—	—	—

5.4 連鑄鑄片内の溶鋼流動

5.4.1 実験方法

すでに表5-2に示したトレーサー添加試験鑄片A~Eおよびノズル噴流の影響を見るための試験鑄片G~K(表5-12)、さらにバルジングの影響を見るための試験鑄片L~N(表5-13)のそれぞれについて、図5-6に示す方法にて鑄片表面から0.5~1.0mmピッチで連続的にセーパー切削し、化学分析により溶質元素、主として炭素、硫黄の分布を調査した。

なお、鑄片G~Kについては、ノズル噴流の影響を考慮して鑄片の長辺側、短辺側のそれぞれの中央部よりサンプルを採取し、とくに鑄片表層部を入念に分析した。

このような連続分析から得られた溶質分布をもとに鑄片内の溶鋼流動を推定する。

表5-12 鋳片内容質分布測定に供した鋳片の鋳造条件
(ノズル形状, 鋳造速度の影響)

T e s t No.		G	H	I	J	K
チャージ No.		TB6218	TH5381	TG6119	Z2664	Z1126
取 鍋 分 析 値 (%)	C	0.18	0.14	0.20	0.16	0.17
	Si	0.29	0.23	0.23	0.20	0.22
	Mn	0.82	0.77	0.71	0.59	0.81
	P	0.018	0.016	0.016	0.013	0.014
	S	0.016	0.018	0.014	0.010	0.012
	T. Al	0.025	0.020	0.021	0.023	0.035
鋳片形状(厚×巾)		250×2060	200×2060	250×2060	250×1550	250×1,150
タンディッシュ温度(°C)		1,542	1,529	1,538	1,538	1,535
鋳造速度(m/min)		0.55	0.85	0.55	1.20	1.60
注水比(l/kg)		0.62	1.38	0.68	0.90	1.53
ノズル口径(mm)		50	50	50	80	80
ノズル吐出角度		43	43	15	0	0
ノズル浸漬深さ(mm)		200	200	200	200	200

表5-13 鋳片内容質分布測定に供した鋳片の鋳造条件
(バルジングの影響)

T e s t No.		L	M	N
チャージ No.		TV6294	TN5045	TN5044
鋳片形状(mm)		250×2,100	250×2,060	250×2,060
取 鍋 分 析 値 (%)	C	0.15	0.11	0.14
	Si	0.25	0.28	0.23
	Mn	0.70	0.74	0.66
	P	0.016	0.016	0.015
	S	0.018	0.019	0.016
	T: Al	0.019	0.023	0.023
タンディッシュ温度(°C)		1,530	1,533	1,538
鋳造速度(m/min)		0.55	0.50	0.50
注水比(l/kg)		0.63	0.64	0.70
バルジング量(mm)		1	4	8

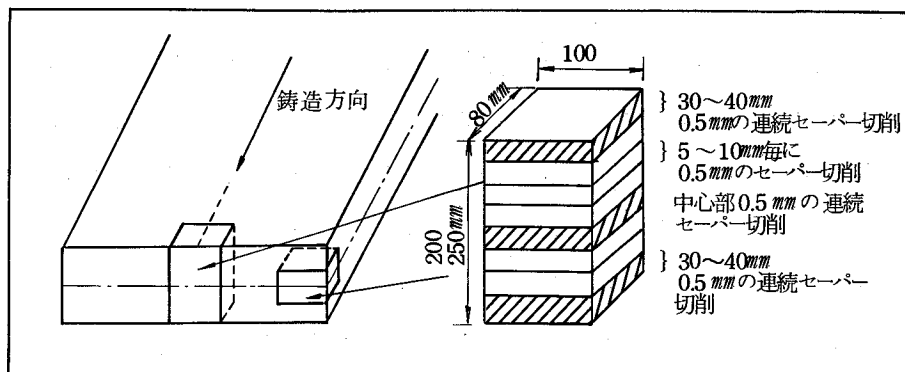


図5-6 鑄片内分析試料採取方法

5.4.2 鑄片内容質分布

1) 鑄片厚み方向の溶質分布例

実験A～Eのそれぞれについて鑄片表面から内部にかけての溶質分布を調査した。まず、代表例としてトレーサーAu¹⁹⁸添加試験片Aについての鑄片厚み方向の炭素分布を図5-7に示す。

溶質濃度はいずれも平均溶質濃度に対する相対濃度で表示した。なお、平均濃度としては、鑄片の最表層濃度を用いた。図5-7の結果を見ると、最表層部から次第に溶質濃度の低下が見られ、表面から20mmの位置で濃度極小値が存在し、それ以降ふたたび濃度が上昇してほぼ一定値のまま中心部近傍まで推移する。中心部近傍でふたたび局所的な負偏析が存在した後、中心部で高い濃度ピークが見られる。中心部の濃度分布の詳細については、次章で述べるが、表層部の濃度極小値の存在することは興味ある現象である。

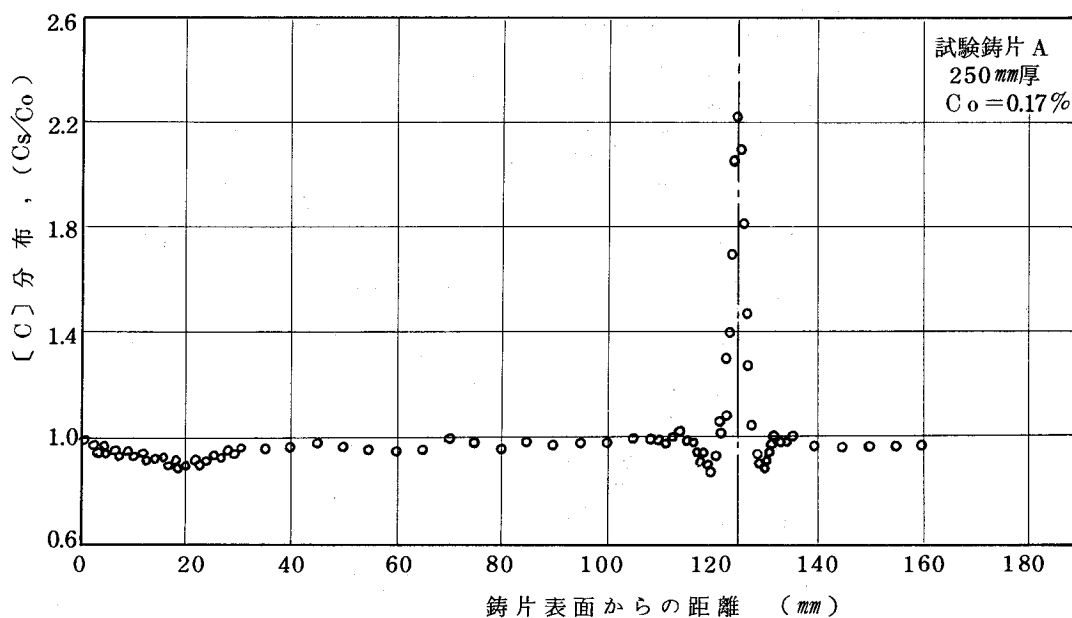


図5-7 鑄片厚み方向の溶質分布例

他の試験鑄片についても、ほぼ同様の傾向がうかがえるが、詳細に見ると鑄造条件による若干の差異が存在する。他の代表例として、試験鑄片DおよびEの硫黄と炭素の分布を図5-8, 5-9に示す。試験鑄片Dでは、濃度極小値の位置が表層から10 mmの部位にあり、これ以降の濃度の再上昇もそれほど明瞭ではないのに比し、試験鑄片Eでは濃度極小値の位置が表層から25 mmとなり、その後の濃度の再上昇も著るしい。これらの相異点については次節に述べるように、それぞれの鑄片の凝固速度と鑄造条件とに密接に関係している。

なお、ここに示した鑄片厚み方向の溶質分布はとくにことわりのない限り、鑄片巾方向の中央部についてのものであり、しかも鑄造の中期から得られたサンプルを用いている。

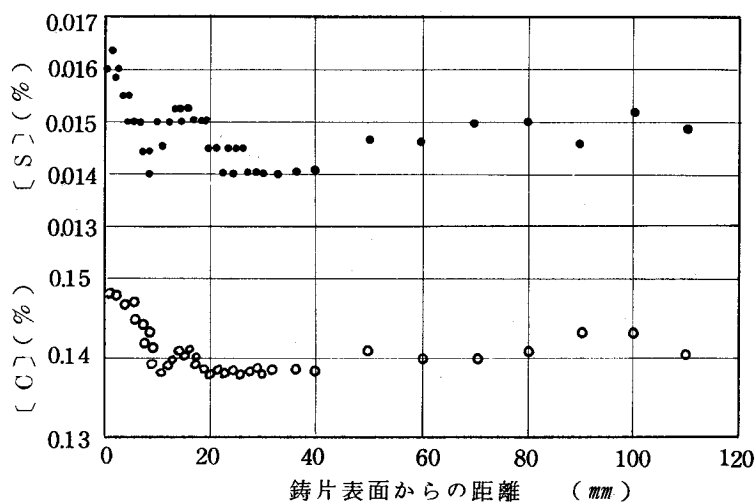


図5-8 Tracer Au^{198} 添加鑄片の溶質分布
(試験鑄片D, 250×2,100 mm)

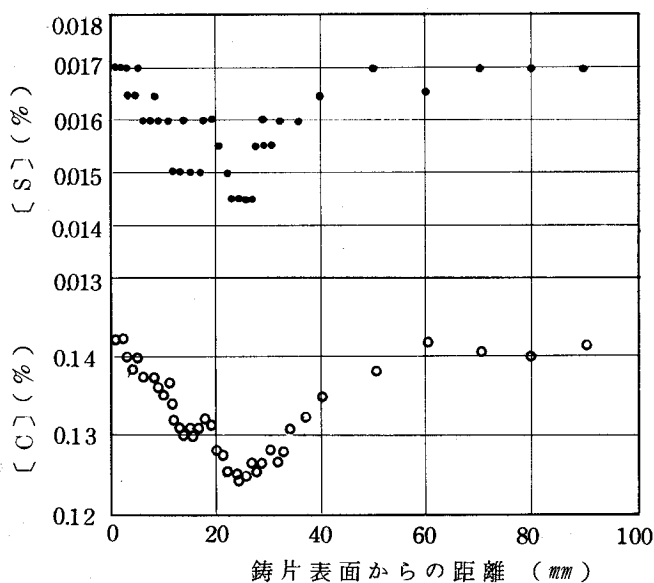


図5-9 Tracer Au^{198} 添加鑄片の溶質分布
(試験鑄片E, 200×2,060 mm)

2) 鋳片表層溶質分布とノズル噴流

鋳片表層部に現われる溶質濃度分布の変化をより詳細に検討するために表5-12に示した試験鋳片G~Kの比較検討を行う。

まず、実験Iについて鋳片表層の炭素と硫黄の分布を鋳片長辺側、短辺側のそれぞれについて図5-10に示す。硫黄については分析精度上、不連続な分布となるが、炭素については連続的な分布が得られている。この結果を見るに、長辺側と短辺側とでは濃度極小値の現われる位置が異なっている。すなわち長辺側では表層から12 mm、短辺側では表層から16 mmに極小値が現われる。また、濃度極小値の値それ自体にも相異が見られ、たとえば炭素について見ると、長辺側極小値は0.91であるのに対し、短辺側のそれは0.85となっている。これは明らかに、タンディッシュノズルからの溶鋼噴流が溶質分布を支配していることを示すものである。

さらに、鑄造速度の差を見るために、実験G, H, Kの比較を図5-11に、また、ノズル吐出角度の影響を見るために実験G, I, Jの比較を図5-12に示した。これらはどれも鋳片短辺側の炭素分布を用いたものである。これらの結果から鑄造速度が大きくなると、濃度極小値はより低下し、またノズル吐出角が小さくなると濃度極小値の現われる位置はより鋳片表面側にずれることがわかる。

以上の結果から、鋳片表層部の濃度分布はノズル噴流と密接に関係していることがわかる。

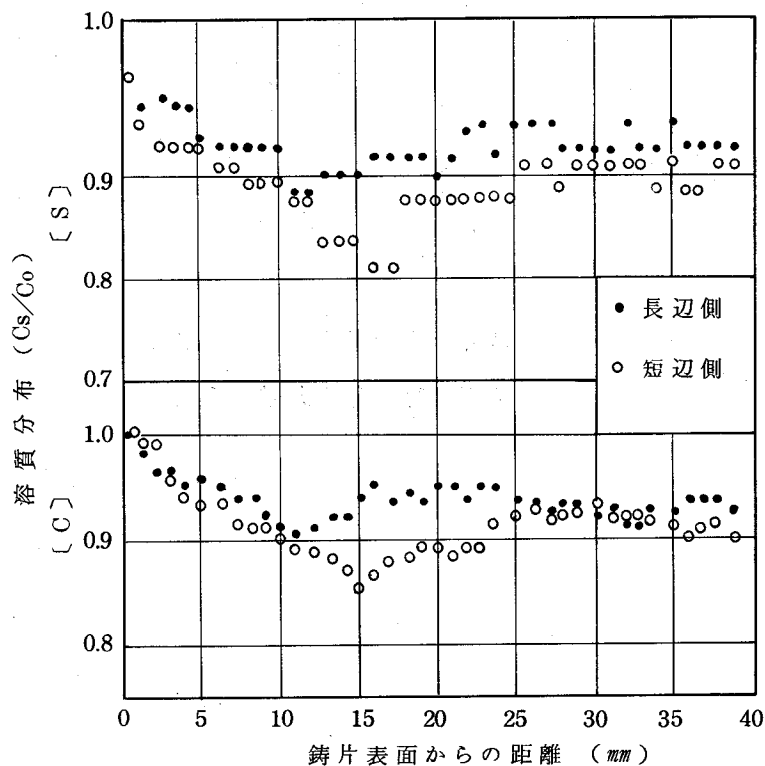


図5-10 鋳片長辺側並びに短辺側

凝固殻内溶質分布 (試験鋳片1)

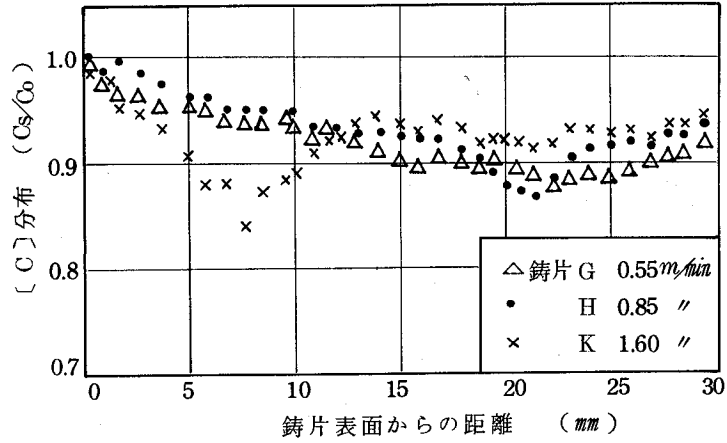


図5-11 鋳片表面層溶質分布におよぼす
 鋳造速度の影響（短辺側）

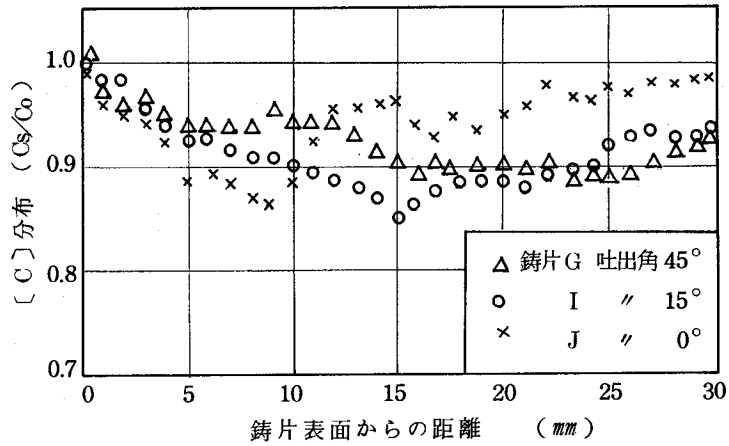


図5-12 鋳片表面層溶質分布におよぼす
 ノズル吐出角の影響（短辺側）

3) 中心負偏析帯とバルジング

溶鋼静圧によるロール間バルジングを凝固後の鋳片厚とロール設定厚の差より推定し、表5-13に示した試験鋳片を得た。これらはそれぞれ1.0, 4.0, 8.0 mmのバルジングが認められたものである。これらの試験鋳片L, M, Nから鋳片厚み方向の溶質分布を求め、とくにバルジングの影響の現われる凝固末期に焦点を絞り、それらの結果を比較すると図5-13のようになり、バルジング量が多くなるにつれて、次第に負偏析率は大きくなり、且つ負偏析帯の巾も太くなる様子が知られる。なお、中心偏析そのものとバルジングの対応については次章にて述べる。

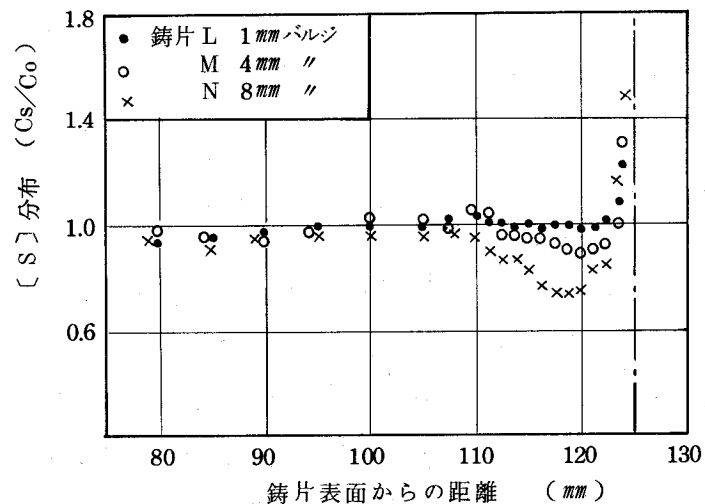


図5-13 鋳片中心近傍の溶質分布におよぼすバルジングの影響

5.4.3 溶鋼流動の推定方法

1) 凝固に伴う溶質分配

連鋳鋳片内の柱状晶帯は一方凝固が行われていると仮定し、この位置の溶質分布と凝固速度から溶鋼流動を試算する。鋳片表面から $x = x_i$ のところから Δx だけ凝固が進行したとし、 $x = x_i$ と $x = x_{i+1}$ における溶質の固相中および液相中濃度をそれぞれ $[Cs]_i$, $[Cs]_{i+1}$, $[CL]_i$, $[CL]_{i+1}$ とすると、物質収支式は次式になる。

$$[CL]_i (H - x_i) = \frac{[Cs]_i + [Cs]_{i+1}}{2} \Delta x + [CL]_{i+1} (H - x_{i+1}) \quad (5.5)$$

ここにHは $\frac{1}{2}$ 鋳片厚である。

鋳片厚み方向の固相中溶質濃度 $[C_S]$ が実測により得られると、上式を鋳片表面から連続的に適用することにより液相中溶質濃度 $[C_L]$ が求まる。さて、固-液界面での溶質分配に関しては固-液界面形状をどのように解釈するかにより種々論議が分かれるが、マクロ偏析を云々する場合、界面を平面と仮定して、すでに第2章で述べたBurtonらの手法を用いることは十分意味のあることであり、従来このモデルにより多くの実用的な知見が得られている。^{172) 173)} この場合、固相濃度と液相濃度に関して次の(5.6)式が成立する。

$$C_L = C_S \left\{ \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) \exp \left(-\frac{f}{D} \delta_c \right) + 1 \right\} \quad (5.6)$$

ここで f は凝固速度， δ_c は物質の拡散境界膜厚である。

さて、凝固速度 f が知られている場合、(5.5)(5.6)式より境界膜厚 δ_c が計算出来る。

すでにアイソトープの添加により凝固速度の知られている試験鋳片A～Eについて、その固相中溶質濃度分布から液相中溶質濃度、さらには境界膜厚 δ_c が求められる。結果の代表例として試験鋳片Bの諸データを表5-14に示すとともに、拡散境界膜厚の変化を図5-14に示した。境界膜厚は凝固の進行に伴って増加の傾向を示すが、鋳片表面から10 mm前後の位置で極小値を示すのが特徴的である。この境界膜厚変化は、他の試験鋳片についてもほぼ同様の傾向を示すので、これらを凝固速度に対してプロットすると図5-15のようになる。

鋳型内凝固相当位置では境界膜厚 δ_c は必ずしも凝固速度 f で整理することができずばらついているが、 f が大きくなると δ_c は f によらず一定値に近づくか、あるいは若干低下する。これは後に述べるバルジングの影響によるものと考えられる。

表5-14 連鑄鑄片内の溶質分布と
拡散境界膜厚計算データ
(試験鑄片B)

表面からの距離 (mm)	凝固速度 $f \times 10^{-3}$ (cm/sec)	炭素濃度 (%)		硫黄濃度 (%)		実効分配係数 k_e		拡散境界膜厚 $\delta_c \times 10^{-3}$ (cm)	
		Cs	CL	Cs	CL	炭素	硫黄	炭素	硫黄
2	35.0	0.157	0.1580	0.0264	0.02670	0.994	0.989	9.22	8.45
4	33.5	0.156	0.1580	0.0260	0.02671	0.987	0.973	8.58	7.82
8	30.9	0.151	0.1582	0.0251	0.02676	0.954	0.938	7.30	7.31
10	29.6	0.152	0.1583	0.0255	0.02680	0.960	0.952	7.70	8.04
12	28.5	0.154	0.1585	0.0260	0.02682	0.972	0.969	8.65	8.98
14	27.2	0.154	0.1586	0.0258	0.02684	0.971	0.961	9.01	9.05
16	25.9	0.153	0.1587	0.0255	0.02687	0.964	0.949	9.03	9.03
20	23.3	0.152	0.1590	0.0252	0.02695	0.956	0.935	9.56	9.61
24	23.6	0.152	0.1594	0.0248	0.02705	0.954	0.917	9.36	9.07
28	21.4	0.152	0.1598	0.0245	0.02718	0.951	0.901	10.16	9.64
32	19.6	0.151	0.1603	0.0245	0.02734	0.942	0.896	10.65	10.41
36	18.0	0.151	0.1608	0.0245	0.02752	0.939	0.890	11.44	11.19
40	16.7	0.151	0.1615	0.0246	0.02772	0.935	0.888	12.13	12.01
50	14.2	0.150	0.1637	0.0248	0.02832	0.916	0.876	13.31	13.80
60	12.3	0.150	0.1671	0.0249	0.02918	0.898	0.853	14.47	15.48
70	10.8	0.151	0.1727	0.0250	0.03060	0.875	0.817	15.42	16.34
80	9.7	0.155	0.1825	0.0254	0.03330	0.845	0.763	16.06	16.88

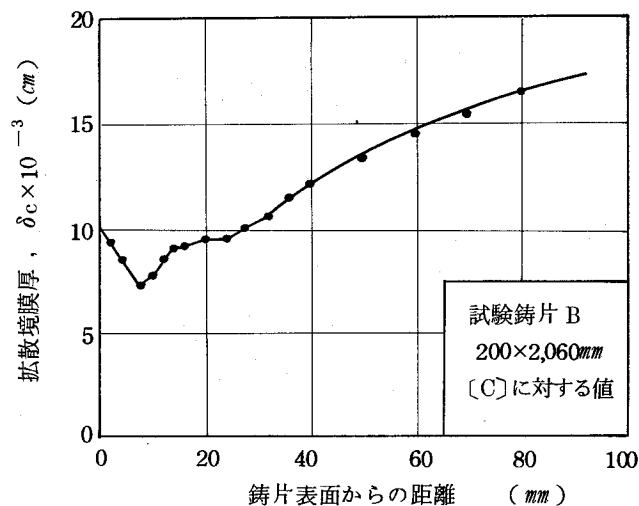


図5-14 拡散境界膜厚の鑄片内変化

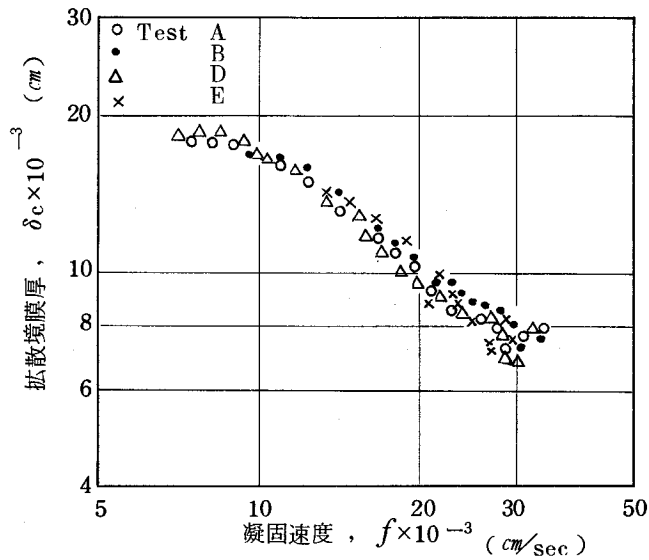


図5-15 連铸鑄片内の拡散境界膜厚と凝固速度の関係

2) 流速推定

前記の手法にて得られた拡散境界膜厚 δ_c はすでに述べた第2章(2.30)式に示した相似則に従い、流動境界膜 δ と次のような関係にある。

$$\delta_c = 3 \sqrt{\frac{1}{Sc} - \frac{2f \cdot \delta_c}{3\nu}} \cdot \delta \quad (5.7)$$

さらにこの流動境界膜厚 δ は、(2.16)式に与えられるように、バルク溶鋼流速 U_∞ 、凝固速度 f と次式のような関係にある。

$$\delta = \frac{3\nu}{2f} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{2f}{3\nu} \left(\frac{280}{39} \frac{f}{U_\infty} \cdot x + \delta \right) \right] \right\} \quad (5.8)$$

ここに用いた x は流れに沿う代表長さであるが、この値が不明であるため、(5.8)式を2点0, 1に適用し相対比較を行う。

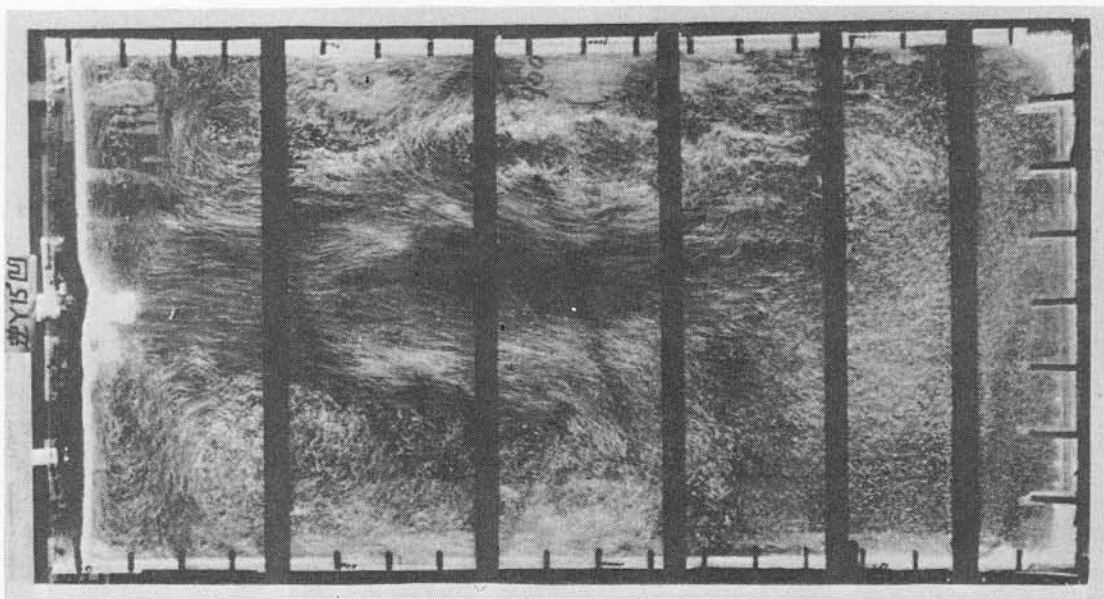
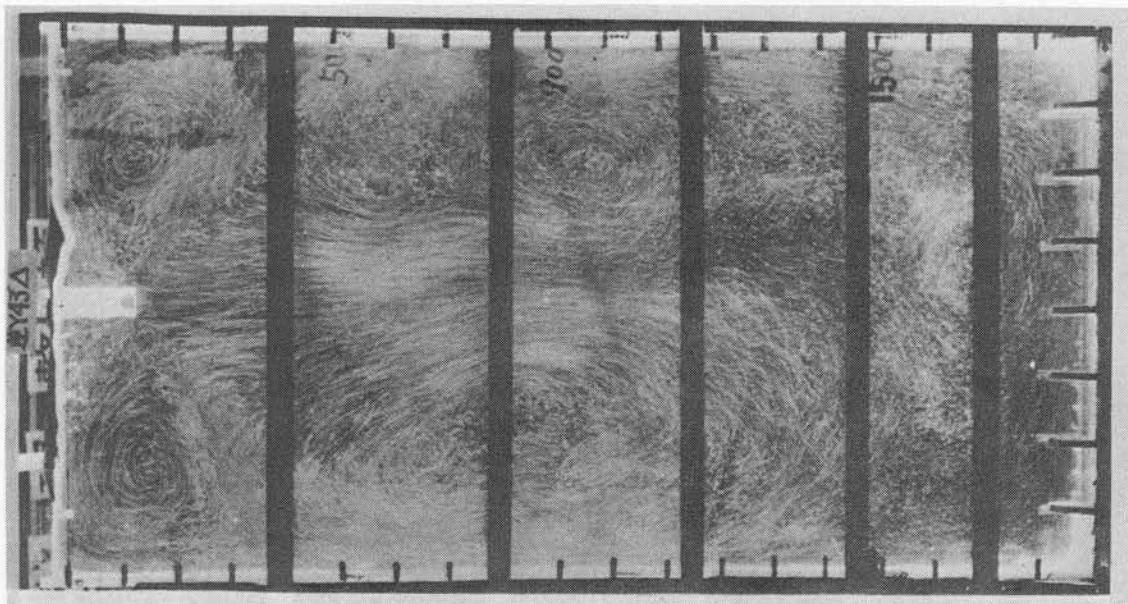
$$\frac{U_1}{U_0} = \left(\frac{f_1}{f_0} \right)^2 \frac{1.5\nu \ln \left(1 - \frac{2f_0 \delta_0}{3\nu} \right) + \delta_0 f_0}{1.5\nu \ln \left(1 - \frac{2f_1 \delta_1}{3\nu} \right) + \delta_1 f_1} \quad (5.9)$$

これより、基準位置0の流速が知られると、他の位置1での流速が得られる。この基準位置での流速 U_0 を知るために、 $1/2$ スケールの水モデル実験を行った。鋳

片サイズは $250 \times 2,100 \text{ mm}$ で $50 \text{ mm} \phi$ ノズルを用い、吐出角を 15° とした。この場合の流動パターンならびに流速測定結果を写真 5-6, 図 5-16 に示す。

ノズル出口流速 123 cm/sec であることがわかった。これを (5.9) 式の U_0 とし、これより他の鑄片内の任意の位置の浴流速 U が推定できる。

いま、一例として試験鑄片 B を選び、その流速分布を図 5-17 に示した。以下の項では、とくに鑄型内及び最終凝固位置に焦点をあて、これらの流速分布の持つ意味についてより詳細な解析を行う。



(× 1/10)

写真 5-6 $\frac{1}{2}$ 水モデルによる流動パターン

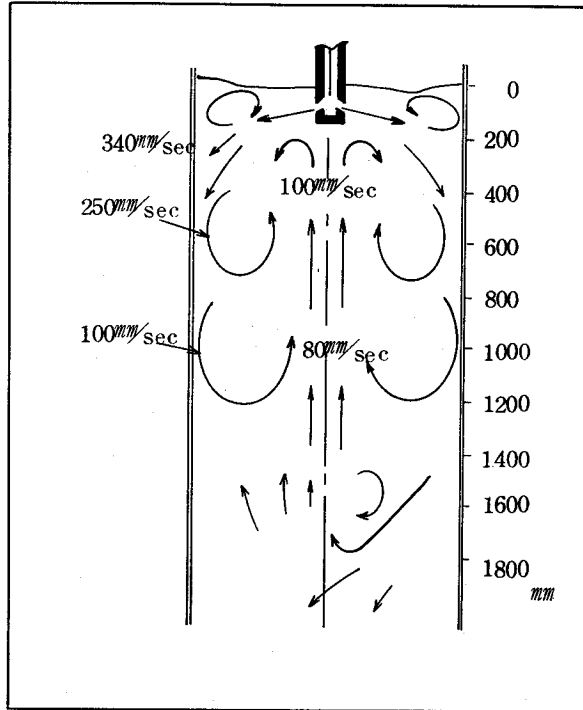


図5-16 水モデル実験によるノズル噴流流速分布

実験条件 ノズル：逆Y 15°
 水流量：5 m³/hr
 浸漬深さ：60 mm

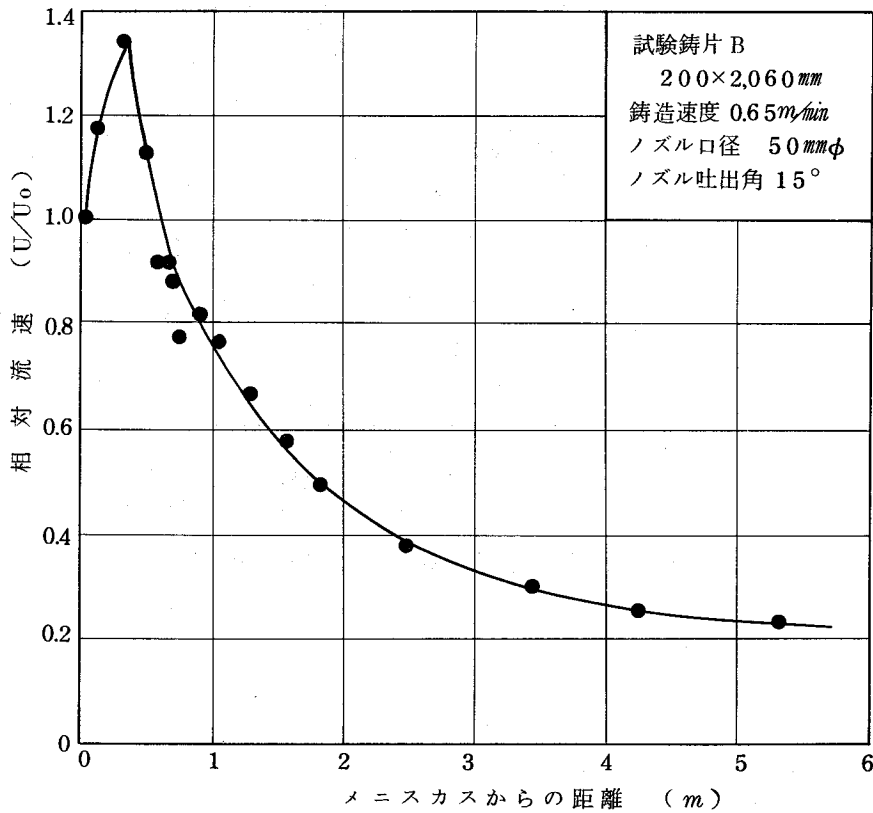


図5-17 鑄片内の流速分布例

5.4.4 ノズルによる強制流動

1) 流速分布

すでに表5-12に示した試験鑄片G~Kについて、その溶質分布が得られているので、これらに(5.7)~(5.9)式を適用して、鑄造速度、ノズル形状の異なる場合の流速分布を解析する。

まず、長辺側、短辺側のそれぞれの凝固殻に沿う流速分布の相異を知るために試験鑄片Gについての解析結果を図5-18に示す。両者ともに流速分布にピークが見られ、それを過ぎると急速に減衰してゆく。この流速のピークはノズル噴流がシェルに衝突する位置である。

また、ノズル吐出角の影響を見るために、鑄片G, I, Jの比較を図5-19に行った。ノズル吐出角が浅くなるにつれて、流速ピーク的位置はメニスカス側にずれるとともにピーク値も大になるが、その後の減衰はむしろはげしくなる。さらに、鑄造速度の影響を見るために鑄片G, H, Kの比較を図5-20に示した。鑄造速度がはやくなるにつれて、流速ピークの絶対値は大きくなり、かなり下方まで強制流動影響域の広がる様子が知れる。以下にこれらの流速分布を理論的に考察してみる。

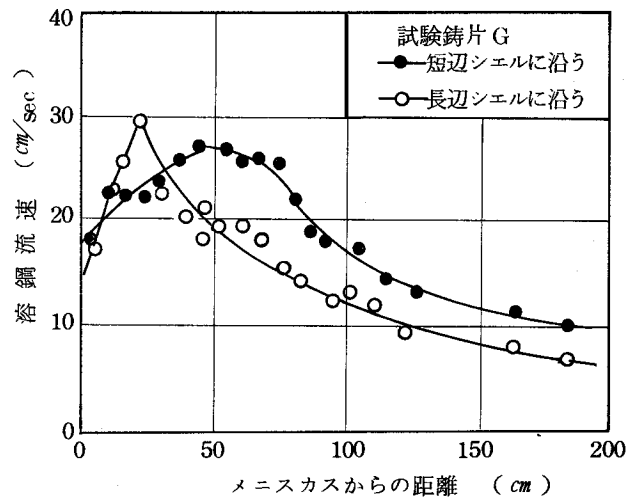


図5-18 短辺、長辺シェルに沿う溶鋼流速の変化

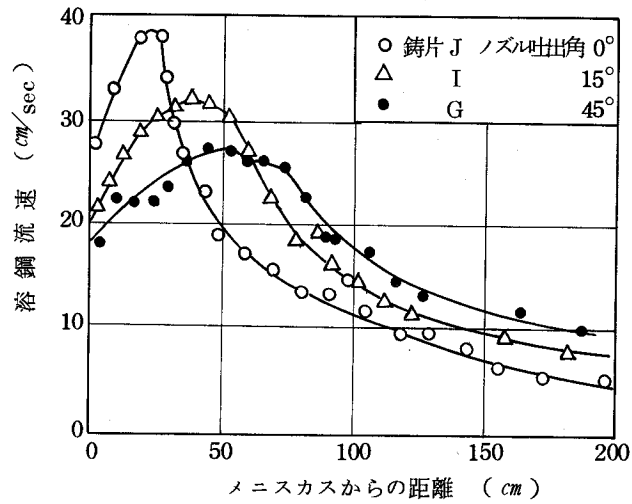


図5-19 溶鋼流速におよぼすノズル吐出角の影響 (短辺シエルに沿う流速)

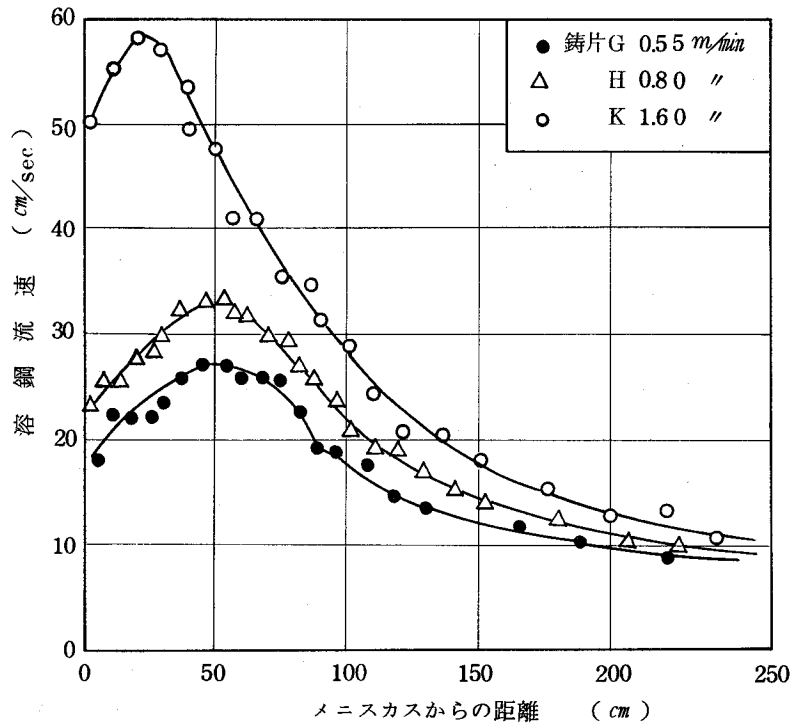


図5-20 溶鋼流速におよぼす铸造速度の影響 (短辺シエルに沿う流速)

2) ノズル噴流の理論解析

図5-21に示す単一孔のストレートノズルの場合について、 x 、 y 方向の流速分布を計算する。但し、流れは軸対称のサークル、ジェット流れとする。

x 軸方向の運動量保存則より

$$J = 2\pi\rho \int_0^\infty u^2 y dy = \text{const} \quad (5.10)$$

ここで J は運動量、 ρ は流体の密度である。

他方、運動の方程式、連続の方程式も成立する。

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = \nu \frac{1}{y} \frac{\partial}{\partial y} \left(y \frac{\partial u}{\partial y} \right) \quad (5.11)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (5.12)$$

境界条件として、

$$y=0 : v=0, \quad \partial u / \partial y = 0, \quad y=\infty : u=0 \quad (5.13)$$

(5.10)～(5.13)式から次式のような流速分布関数を得る。

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{3}{8\pi} \frac{K'}{\nu x} \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{4}\xi^2\right)^2} \\ \xi &= \sqrt{\frac{3}{16\pi} \frac{\sqrt{K'}}{\nu} \frac{y}{x}} \end{aligned} \right\} \quad (5.14)$$

ここで K' はKinematic momentumと呼ばれ、 J/ν で示される。

さて、一般に主軸における噴流流速 U の減衰は実験的に次式で与えられる。¹⁷⁴⁾

$$U = C \frac{RU_0}{x} \quad (5.15)$$

ここで $2R$ はノズル口径、 U_0 はノズル出口流速である。

定数 C については、J. Szekely¹⁷⁵⁾らの実験結果と対比させると、約1.2が得られる。さらに(5.14)式の $\sqrt{K'}/\nu$ についても実験的に0.016が与えられている¹¹²⁾ので、(5.14)式は次式のように書き直せる。

$$u = \frac{1.2RU_0}{x} \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{4}\xi^2\right)^2}, \quad \xi = 15 \frac{y}{x} \quad (5.16)$$

さて、実際の連続鑄造においては、2孔傾斜ノズルが殆んであり、上記単孔ストレートノズルの結果を補正する必要がある。補正方法としては、凝固殻に噴流が衝突した場合、その流速分布を運動量の分配にしたがって配分する。主噴流の結果のみについて示すと次式となる。

$$\left. \begin{array}{l} \text{上昇流} \quad U = 12RU_0 (1 - \sin\alpha) / 2(L_0 + x) \\ \text{下降流} \quad U = 12RU_0 (1 + \sin\alpha) / 2(L_0 + x) \end{array} \right\} \quad (5.17)$$

ここで L_0 はノズル口から短辺衝突点までの距離、 α はノズル吐出角、なお、下降流については、 x が大きくなると(5.17)式を補正する必要のあることが岩崎ら¹⁷⁴⁾により指摘されているので、それを本結果にも適用すると、下降流に関しては最終的に次式が得られる。

$$\begin{aligned} (L_0 + x) < 73R, \quad U &= 12RU_0 (1 + \sin\alpha) / 2(L_0 + x) \\ (L_0 + x) > 73R, \quad U &= 920R^2 U_0 (1 + \sin\alpha) / 2(L_0 + x)^2 \end{aligned} \quad (5.18)$$

(5.17)(5.18)式から得られた理論流速分布と溶質分布から得られた流速分布、さらにはすでに述べた水モデル実験にて実測した流速との対比を図5-22に示す。これらは互いによく一致しており、溶質分布から求めた流速分布の妥当性が裏付けられる。

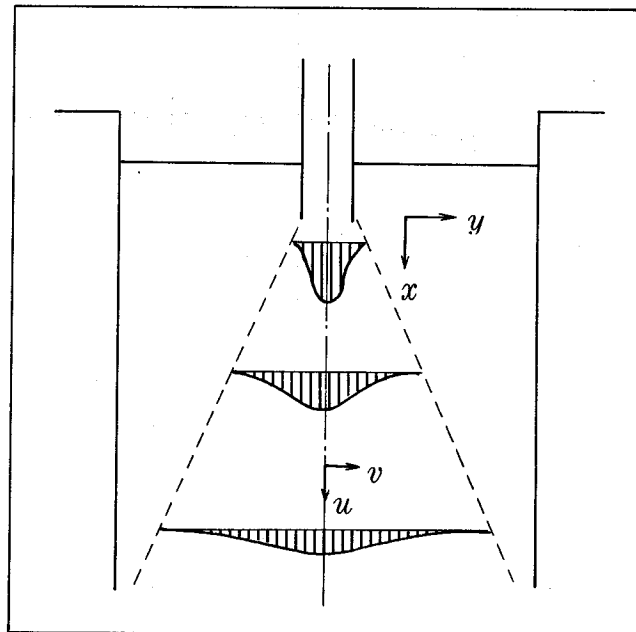


図5-21 ノズルからの噴流速度分布

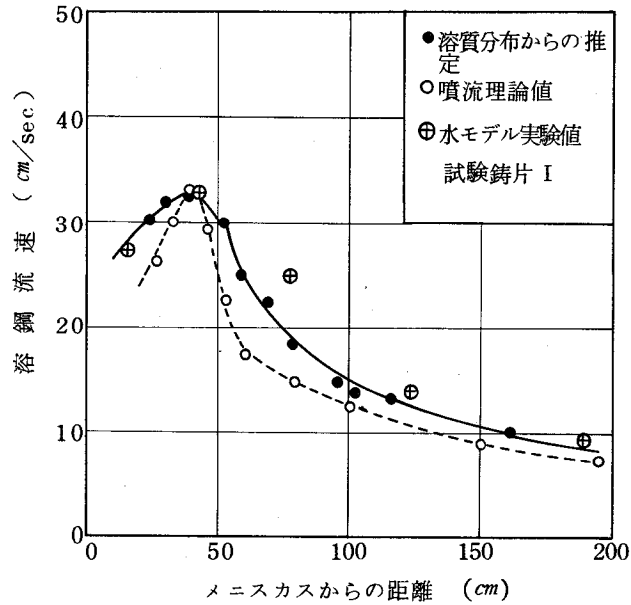


図5-22 各種流速分布の比較

5.4.5 自然対流

ノズルからの強制流動は鋳片下方になると減衰し、代って自然対流が支配的となる。そこで本項では連鋳鋳片内の自然対流速度を推定してみる。図5-23に模式的に示したような垂直平板における熱対流の問題を以下の仮定のもとにとり扱う。

- 1) 動坐標を原点にとり、定常状態とした。
- 2) 温度と速度境界層は等しいとした。
- 3) x 方向の層流のはく離は考えない。

基礎方程式としては

運動方程式

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = \beta g (T - T_{\infty}) + \nu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \quad (5.19)$$

熱移動方程式(エネルギー方程式)

$$u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad (5.20)$$

連続の方程式

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (5.21)$$

ここで g は重力の加速度, β は体積膨脹率である。

境界層内の温度分布，速度分布を次式で近似する。

$$T = T_{\infty} - (T_{\infty} - T_0) \left(1 - \frac{y}{\delta}\right)^2 \quad (5.22)$$

$$u = u_1 \left(\frac{y}{\delta}\right) \left(1 - \frac{y}{\delta}\right)^2 \quad (5.23)$$

ここで u_1 は代表速度で $\frac{27}{4} u_{\max}$ に等しい。

(5.19) ~ (5.21) 式を 0 から δ まで積分し、整理すると最終的に次式が得られる。113)

$$\delta \frac{\partial}{\partial x} (u_1^2 \delta) = -35 \beta g (T_{\infty} - T_0) \delta^2 - 105 \nu u_1 \quad (5.24)$$

$$\delta \frac{\partial}{\partial x} (u_1 \delta) = 60 \alpha \quad (5.25)$$

この両式を以下の仮定のもとに解く。

$$u_1 = C_1 x^m \quad (5.26)$$

$$\delta = C_2 x^n \quad (5.27)$$

次数比較により C_1, C_2, m, n が得られ、これをもとに次式のような垂直平板に沿う平均対流速度 u_m が得られる。

$$u_m = 0.431 (0.952 + \nu/\alpha)^{-1/2} (\beta \cdot g)^{1/2} (T_{\infty} - T_0)^{1/2} x^{1/2} \quad (5.28)$$

この(5.28)式を、 R_0 の半径を有する連鋳機に適用する場合、 g を凝固殻に沿う分力で補正し、且つノズルからの強制流動支配域の長さ x_0 を考慮しなければならない。

$$u_m = 0.431 (0.952 + \nu/\alpha)^{-1/2} \left[\beta g \cos\left(\frac{5.73}{R_0} x\right) \right]^{1/2} (T_{\infty} - T_0)^{1/2} \times (x - x_0)^{1/2} \quad (5.29)$$

満尾¹⁷⁶⁾らのキルド鋼塊の研究によると実測値は上記計算結果に比べ約 $1/5 \sim 1/6$ 程度小さいことが報告されており、固-液共存域での粘性のとり扱いや界面形状の仮定にその誤差因子があるとしている。この相異は鋼塊でも連鋳片でも同じであると考え、最終的に次式を自然対流式とした。

$$u_m = 0.024 [\cos(x/1.832)]^{1/2} (T_{\infty} - T_0)^{1/2} (x - x_0)^{1/2} \quad (5.30)$$

なお、定数としては、 $\alpha = 0.08 \text{ cm}^2/\text{sec}$ ¹⁴⁹⁾、 $\beta = 1.21 \times 10^4 \text{ deg}^{-1}$ ¹⁷⁷⁾
 $\nu = 0.01 \text{ cm}^2/\text{sec}$ ¹⁷⁸⁾、 $R_0 = 1,050 \text{ cm}$ とした。

いま、Al-Siキルド鋼を例にとり、 $(T_{\infty} - T_0)$ を固-液共存域として約 25°C とし、強制流動支配域を $0, 200, 500 \text{ cm}$ として計算した自然対流速度を図5-24

に示す。この結果から、凝固中期の対流速度は $2 \sim 3 \text{ cm/sec}$ 程度であることが推定される。

以上の推定結果を溶質分布から求めた流速分布と比較するために、トレーサー Au^{198} を投入した試験鑄片 A 及び D のメニスカスから 5 m 以降の流速分布を図 5-25 に示した。これは $3 \sim 5 \text{ cm/sec}$ の流速を示しているが、ノズル噴流の一部も加算されている結果であることを考慮すると、ほぼ理論対流速度に等しいことがわかる。

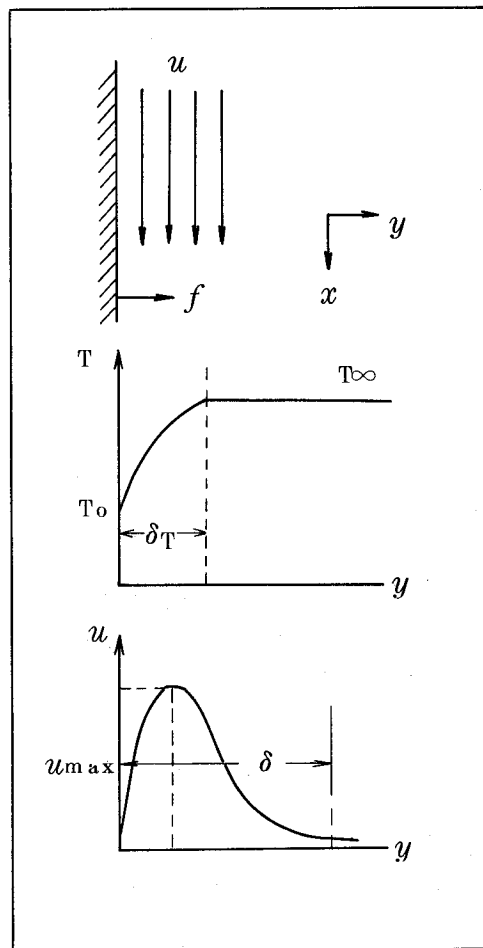


図 5-23 自然対流における
温度，速度分布

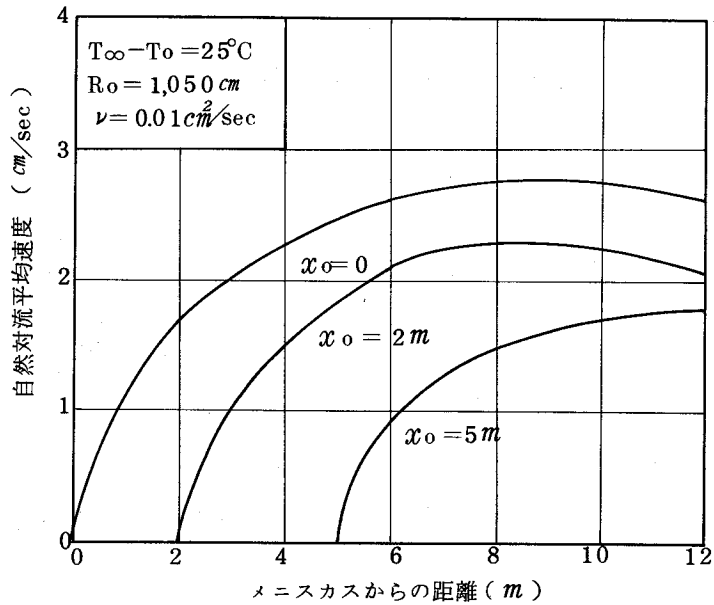


図5-24 連铸铸片内の自然対流速度

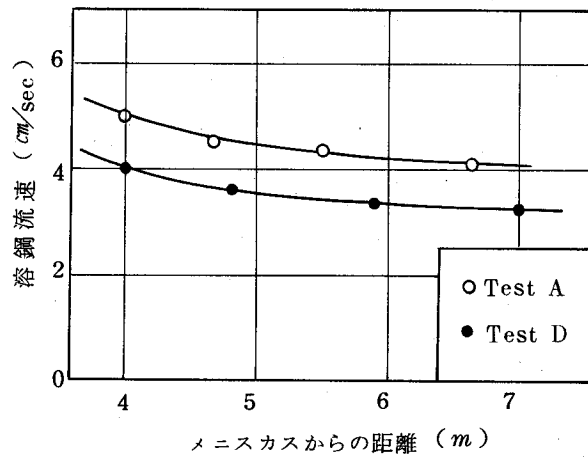


図5-25 凝固中期の流速
(溶質分布からの推定値)

5.4.6 バルジング流動

すでに表5-13に示したバルジングを有する試験铸片L, M, Nの溶質分布結果は図5-13に述べたが、これらに(5.9)式を適用して凝固末期の流速分布を推定してみる。得られた結果を図5-26に示す。

バルジングが大になるにつれて、凝固末期の流速上昇は大きく、 $4 \sim 6 \text{ cm/sec}$ にも達することがわかる。もちろん、バルジングの無い場合は図中破線にて示すように自

然対流のみとなる。このように、バルジング流動のために凝固末期で新たな局部流動が生じることは、後に述べる中心偏析生成を考える上から、きわめて重要なことである。

一般にロール間バルジング w は模式図5-27に示すように、溶鋼静圧 P により生じ、その関係は四辺固定の平板のたわみ式から求められ、¹⁷⁹⁾次式で示される。

$$w = K \cdot P \cdot b^4 / E \cdot h^3 \quad (5.31)$$

ここに、 h は凝固殻の厚み、 b はロール間隔、 E は見掛けヤング率で、 K は鋳片形状により決まる定数である。連鋳鋳片の温度範囲においては、鋼は塑性領域に入っており、厳密な意味でのヤング率 E の使用は疑問のあるところであるが、便宜上、高温強度測定データから、この E を求め、見掛けヤング率と名付けた。この実測結果の一例を図5-28に示した。上記(5.31)式をもとに、本連鋳機におけるバルジング量を計算すると図5-29のようになり、最終凝固位置近傍でバルジング量の大きくなる様子が知られる。これは鋳造末期になるほどロール間隔が大きくなるのと、溶鋼静圧が大きくなるためによるものである。

このようにして生じるバルジング w に対する溶鋼流速は鋳片内残溶鋼の体積変化から求められ次式になる。

$$U = m (V \cdot w / \ell) \quad (5.32)$$

ここで V は鋳造速度、 ℓ は残溶鋼厚み、 m は界面形状や粘性にかかわる定数である。なお、この(5.32)式はあくまで平均流速であり、実際にはロール直下では流速は不連続的な分布を示し、また、流れの方向も逆転すると考えられる。この(5.32)式はすでに示した図5-26の結果を良く説明しうることがわかる。

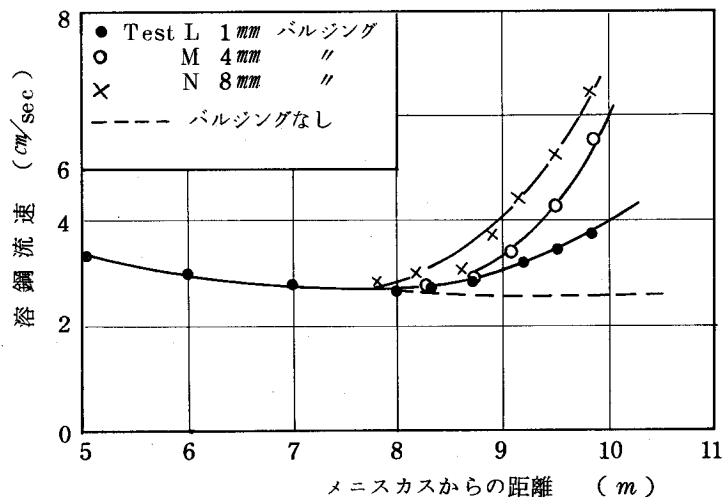


図5-26 凝固末期のバルジング流動

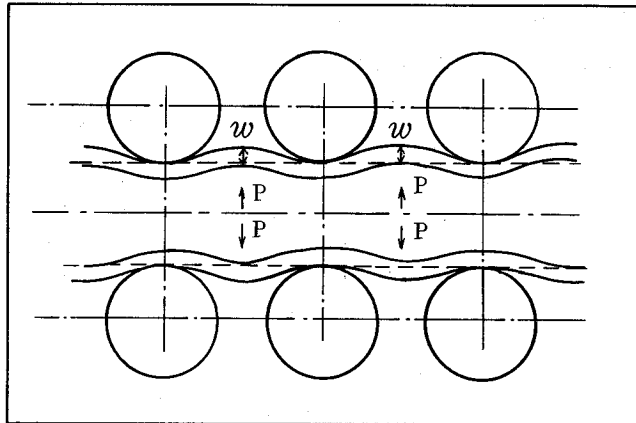


図5-27 ロール間のバルジング
模式図

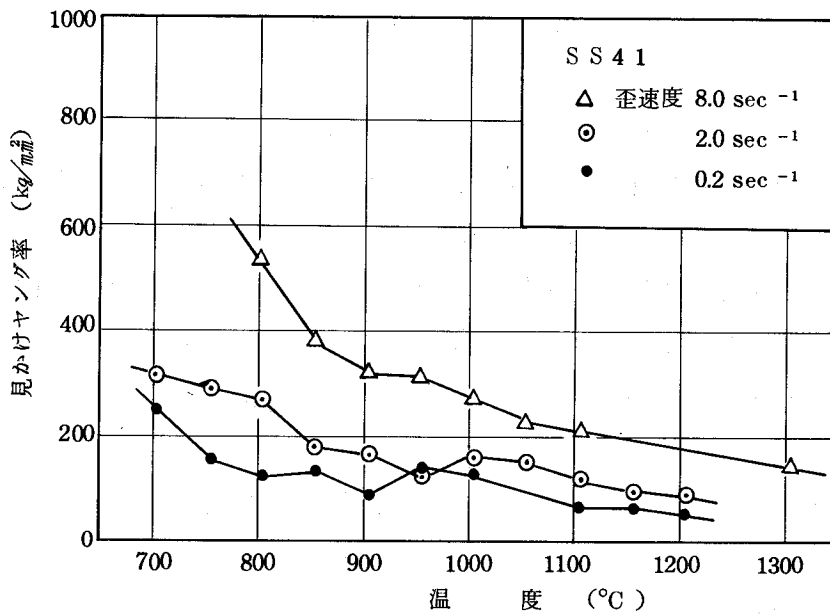


図5-28 見掛けヤング率の温度依存性

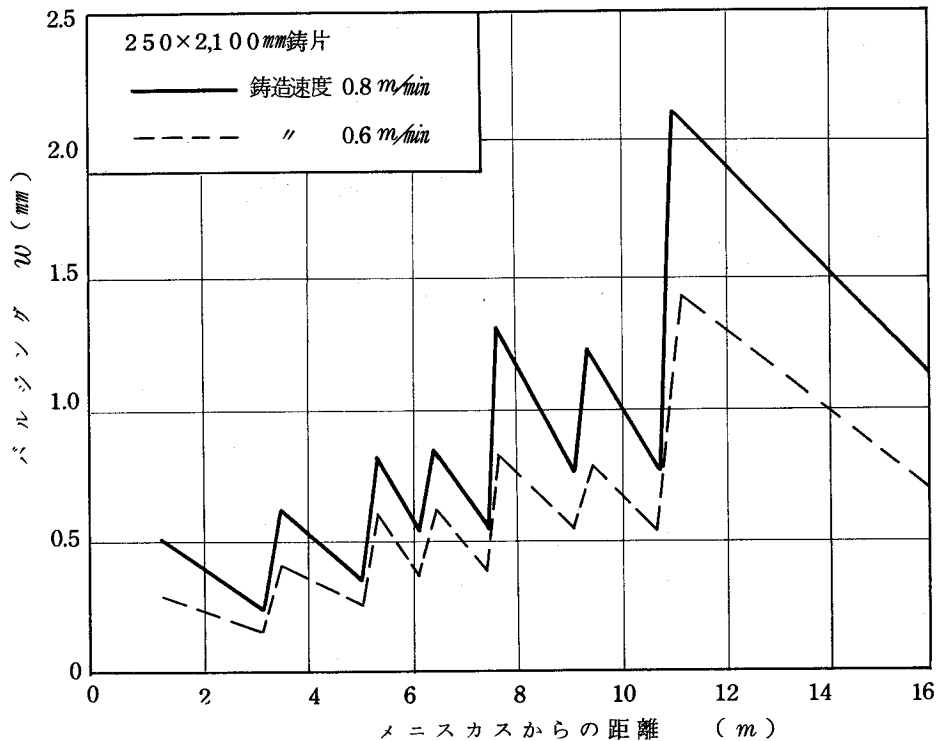


図5-29 鑄造時のロール間バルジニング量

5.4.7 溶鋼流動の相互比較

以上、連鑄鑄片内の各種溶鋼流動を種々の仮定のもとで計算し、溶質分布から求めた流速との対比を試みた。これらを試験鑄片Iについて、図5-30にまとめた。

ノズル噴流による強制流動は鑄型内で $10\sim 30\text{ cm/sec}$ で、これが次第に減衰し、メニスカスから 5 m 程度下方で自然対流が支配的となる。これはほぼ 2.5 cm/sec 程度で、これが凝固末期まで持続し、ついでバルジニング流動が支配的となる。これらの単一の流動の総和が溶質分布より求めた流速分布と近いことがわかる。なお、この3種の主要流動は鑄片形状、ノズル形状、鑄造速度、バルジニング量などにより変化しうることは既に述べた。

最後に、本研究によって得られた各種溶鋼流速を従来の研究者のそれと比較して表5-15に示した。

普通造塊リムド鋼のリミングアクション時の溶鋼流動が $4,000\sim 6,000\text{ cm/min}$ と最も大きく、次いで連続鑄造時の鑄型内流動が $1,000\sim 2,000\text{ cm/min}$ でこれに続き、普通造塊キルド鋼が 100 cm/min 程度となる。これら溶鋼流動の大きさの順位が、マクロ偏析の程度の大小と何らかの関係を有していることが推定され興味深い。

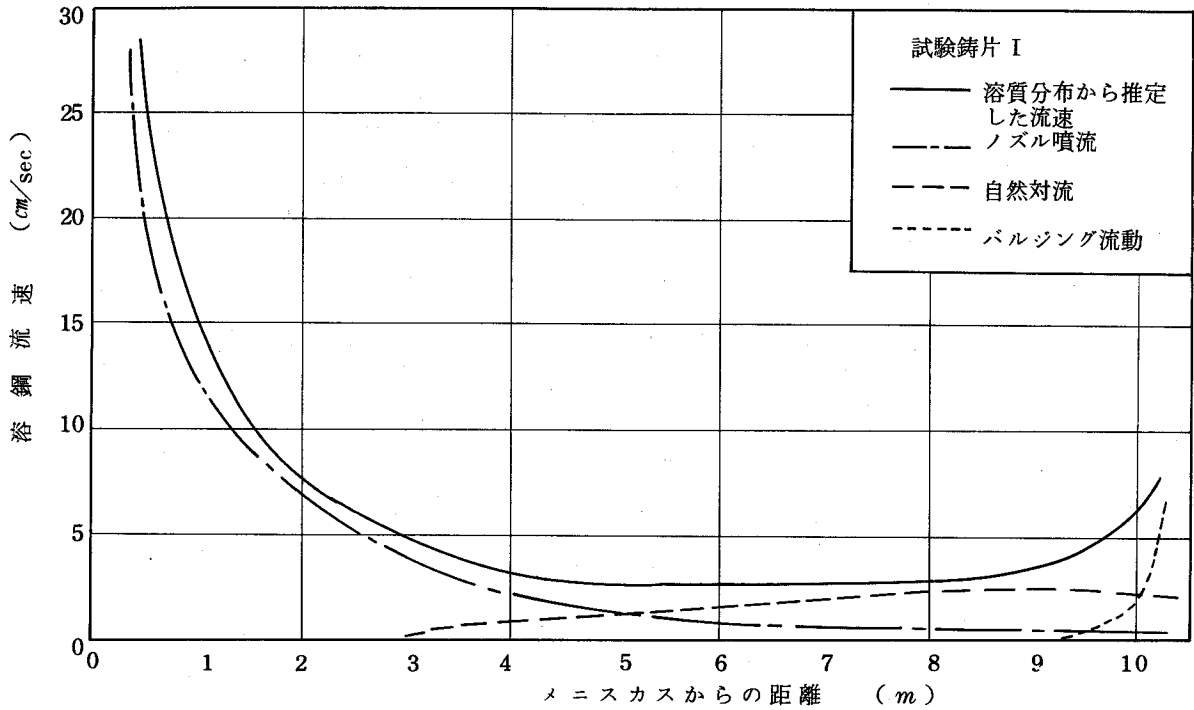


図5-30 連続鑄片内の溶鋼流動

表5-15 鋼塊並びに鑄片凝固時の溶鋼流速の諸測定結果の対比

	鋼種	研究者	流速 (cm/min)	測定方法	備考
普通造塊法	キルド鋼	森180)	10~100 (初,中期)	Au 198, Ir192によるアイソトープ法	1 t 鋼塊 (下注)
		A. Ramanov181)	~156		
		W.M. Wojcik182)	3.5~61 (初,中期)	Ti 添加法	4 t 鋼塊 (上注)
		満尾183)	20~100 (初,中期)	Fe 59によるアイソトープ法	6 t 鋼塊 (上注)
	リムド鋼	成田184)	>500	推定	
		浅野185)	4,000~6,000	ピトー管測定	17 t 鋼塊 (上注)
連続鑄造法	キルド鋼	川和186)	120~180 (末期)	Au 198の鋏打込み法	200×1,600mm 0.5~0.65 m/min
		大井187)	30~150 (中期)	デンドライト傾角法	220~260×1,575~1,890mm 0.60~0.75 m/min
		J. Szekeley188)	150~600 (初期)	水モデル並びに理論計算	100mmφピレット 0.75 m/min
		新山189)	960~1,920	水モデル	200mmφピレット 0.9 m/min
		本研究	900~1,800 (初期) 120~240 (中期) 120~360 (末期)	溶質分布からの相似法	250×2,100mm 0.60 m/min

5.5 デンドライト樹間流動

5.5.1 異形界面の境膜理論

前節では連铸铸片に一方凝固モデルを適用し、固一液界面を平面と仮定して見かけの拡散境膜厚を求め、これをパラメーターとして流体力学モデルから铸片内流動を推定した。

しかし、すでに第4章にも述べたように、実用鋼の固一液界面はデンドライト状界面であり、当然のことながら平面状界面近似により得られた見かけの拡散境膜厚の物理的意味を明確にする必要がある。

本節では固一液界面をピラミッド状と仮定し、その樹間流動を定量化するとともに流動の強さと溶質移動量の関係を明らかにし、平面状界面近似の場合との比較を行った。

図5-31に模式的に示す任意面上の二次元流を考え、ここに運動の方程式を適用する。定常状態における x 軸方向への運動量変化より

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{dP}{dx} + \mu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \quad (5.33)$$

ここで、 ρ は流体の密度、 μ は粘性係数、 dP/dx は圧力変化である。圧力変化を速度変化に置き換え次式が得られる。

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = U \frac{dU}{dx} + \nu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \quad (5.34)$$

ここで、 ν は動粘性係数、 U は主流速である。

他方、連続の方程式より

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (5.35)$$

また、この時の境界条件は

$$\left. \begin{array}{l} y = 0 : \quad u = v = 0 \\ y = \infty : \quad u = U \end{array} \right\} \quad (5.36)$$

主流速 U に関して、Spalding¹⁹⁰⁾は次式を仮定した。

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dU}{dx} = C \cdot U^{2(\beta-1)/\beta} \\ U = A \cdot x^m \end{array} \right\} \quad (5.37)$$

ここで、 C 、 β は定数で、とくに β はPressure gradient parameter と呼ばれる。これは図5-32に示すように規定される。

この(5.34)～(5.37)式を解けば異形界面流動が得られるが、これらの諸式を直接解くことはきわめて困難であるので、ここでは以下に述べるような種々の境膜を導入して相似条件を適用して近似的に解いた。

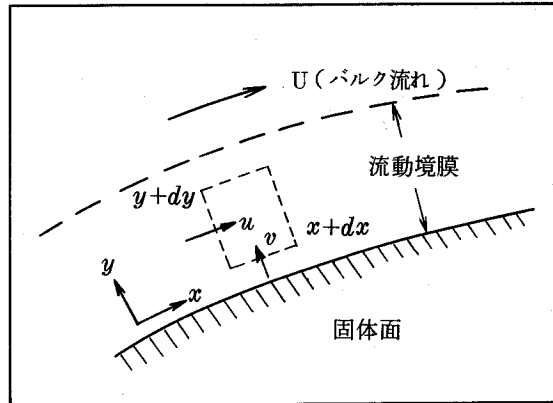


図5-31 固体面上の二次元流

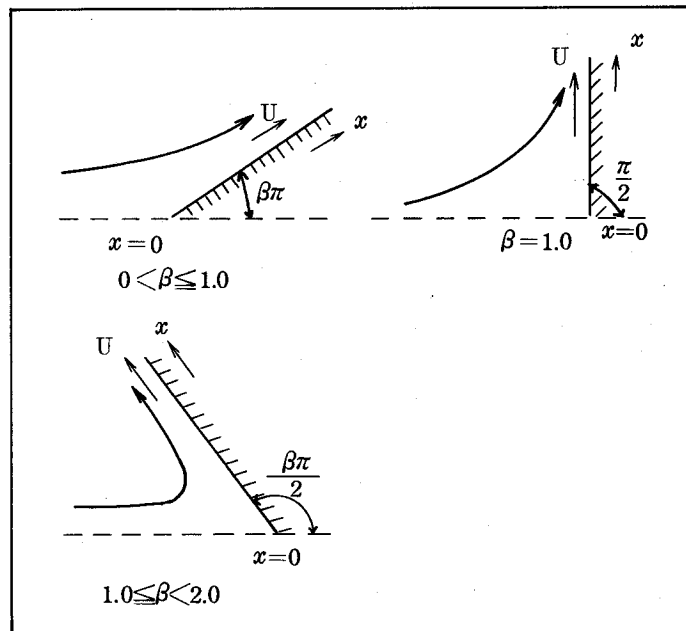


図5-32 異形界面流動

すなわち、まず(5.34)式を y に関し0から境界外の点 h まで積分する。

$$\int_0^h \left(u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} - U \frac{dU}{dx} \right) dy = \nu \int_0^h \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} dy \quad (5.38)$$

$$\begin{aligned} \text{右辺は } \nu \int_0^h \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) dy &= \nu \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_h - \nu \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_0 \\ &= -\nu \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_0. \end{aligned} \quad (5.39)$$

これに連続の方程式(5.35)を組み合わせると、

$$\int_0^h \frac{\partial}{\partial x} [u(U-u)] dy + \frac{dU}{dx} \int_0^h (U-u) dy = \nu \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_0 \quad (5.40)$$

ここに次式で定義される各境界層を導入する。

$$\left. \begin{aligned} \delta_1 U &= \int_0^\infty (U-u) dy \\ \delta_2 U^2 &= \int_0^\infty u(U-u) dy \\ \delta_4 &= 1 / [\partial(u/U) / \partial y]_0 \end{aligned} \right\} \quad (5.41)$$

ここに δ_1 は排除厚， δ_2 は運動量厚， δ_4 は剪断厚と名付けられるものである。

この(5.41)と(5.40)式を組み合わせ、

$$\frac{1}{\nu U} \frac{d}{dx} [U^2 \delta_2] + \frac{\delta_1}{\nu} \frac{dU}{dx} = \frac{1}{\delta_4} \quad (5.42)$$

これを書き直して次式を得る。

$$\frac{1}{2} \frac{U}{\nu} \frac{d\delta_2^2}{dx} + \left(2 + \frac{\delta_1}{\delta_2}\right) \frac{\delta_2^2}{\nu} \frac{dU}{dx} = \frac{\delta_2}{\delta_4} \quad (5.43)$$

この各項は無次元項であり、それぞれ次のように置き換える。

$$\left. \begin{aligned} \delta_2 / \delta_1 &= H_{21} \\ \frac{\delta_2^2}{\nu} \frac{dU}{dx} &= \lambda_2 \\ \frac{U}{\nu} \frac{d\delta_2^2}{dx} &= F_2 \\ \delta_2 / \delta_4 &= \alpha \end{aligned} \right\} \quad (5.44)$$

(5.43)(5.44)式より最終的に次式が得られる。

$$\frac{1}{2} F_2 + \left(2 + \frac{1}{H_{21}}\right) \lambda_2 = \alpha \quad (5.45)$$

すでに Evans¹⁹¹⁾は、種々の β に対して(5.45)式中の定数を計算して、それを表5-16のように与えている。

また、いわゆる境界層厚 δ と剪断厚 δ_4 の関係は平板モデルを利用し、近似的に次式が成立すると考える。¹¹¹⁾

$$\delta = \frac{3}{2} \delta_4 \quad (5.46)$$

この(5.45)(5.46)式を用いることにより、任意の異形界面上の境膜厚変化を知ることができる。

表5-16 異形界面流動を決定する諸定数値表 191)

β 小				β 大			
β	H ₂₁	λ ₂	F ₂	1/β	H ₂₁	λ ₂	F ₂
-0.199	0.248187	-0.068147	0.821762	1.0	0.4512168	0.08546477	0.0
-0.195	0.274610	-0.065905	0.807774	0.9	0.4534070	0.08897669	0.01779534
-0.19	0.287291	-0.063151	0.791063	0.8	0.4557658	0.09279291	0.03711717
-0.18	0.303331	-0.058011	0.760607	0.7	0.4582811	0.09695480	0.05817288
-0.17	0.314619	-0.053247	0.732946	0.6	0.610040	0.1015116	0.08210928
-0.16	0.323555	-0.048786	0.707412	0.5	0.4639486	0.1065222	0.1065222
-0.15	0.331023	-0.044583	0.683620	0.4	0.4671432	0.1120575	0.1344690
-0.14	0.337465	-0.040606	0.661308	0.3	0.4706206	0.1182039	0.1654855
-0.12	0.348217	-0.033235	0.620402	0.2	0.4744191	0.1250671	0.2001073
-0.10	0.357001	-0.026526	0.583594	0.1	0.4785829	0.1327774	0.2889993
-0.05	0.373726	-0.012027	0.505165	0.0	0.4831633	0.1414975	0.2829949
0.0	0.385936	0.000000	0.441048	-0.1	0.4882196	0.1514316	0.3331495
0.05	0.395423	0.010191	0.387267	-0.2	0.4938202	0.1628397	0.3908153
0.1	0.403082	0.018962	0.341322	-0.3	0.5000503	0.1760593	0.4577543
0.2	0.414801	0.033330	0.266643
0.3	0.423423	0.044638	0.208309	-0.4	0.5070298	0.1915440	0.5363232
0.4	0.430068	0.053785	0.161355	-0.5	0.5148678	0.2098818	0.6296454
0.5	0.435363	0.061345	0.122689	-0.6	0.5237060	0.2318756	0.7420020
0.6	0.439687	0.067701	0.090268	-0.7	0.5336909	0.2586215	0.8793130
0.8	0.446336	0.077799	0.038899	-0.8	0.5440776	0.2916482	0.0499331
1.0	0.451217	0.085465	0.000000	-0.9	0.5577079	0.3331152	0.2658377
				-0.0	0.5713301	0.3852326	0.5409705

5.5.2 連鋳鋳片内のデンドライト樹間流動

界面形状とバルク流速が与えられると、流動境膜が計算できる。それから樹間流動速度が推定できる。

流動境膜厚さ δ はすでに示した (5.37) (5.44) (5.45) および (5.46) 式を組み合わせるにより次式の形で与えられる。

$$\delta = \frac{3}{2\alpha} \left[\frac{F_2 \cdot \nu}{U_\infty (1-m)} \right]^{1/2} \left[\left(\frac{L \sec \theta}{x} \right)^m x - L \sec \theta \right]^{1/2} \quad (5.47)$$

ここに L はデンドライトピラミッドの高さ、θ はデンドライト開き角度で、これらはデンドライト形状により決定される。この L, θ より他の定数 α, F₂, m が決定される。

連鋳鋳片内のデンドライト内流動速度を試算するにあたり、代表位置として鋳型内

凝固部とメニスカスから5mおよび10mの3ヶ所を選び、それぞれの流動境膜式を導いた。それぞれの位置における諸定数をまとめて表5-17に示した。なお、各代表位置のデンドライト形状の詳細については次章で述べるので、ここではその数値だけを用いて計算をすすめる。また計算にあたっての諸元は図5-33に示す如くである。

表5-17 連铸鑄片内のデンドライト形状並びに流動定数

Case	メニスカスからの距離 (m)	凝固厚 (mm)	デンドライト形状				流動定数			
			固-液共存相厚(mm)	L (mm)	2λ (mm)	θ°	β	m	F ₂	α
1	0.5	15	4.0	2.0	0.15	2.15	1.98	82	-0.105	0.839
2	5.0	70	12.0	6.0	0.80	3.81	1.96	46	-0.104	0.838
3	10.0	115	15.0	7.5	1.80	6.84	1.92	25	-0.102	0.837

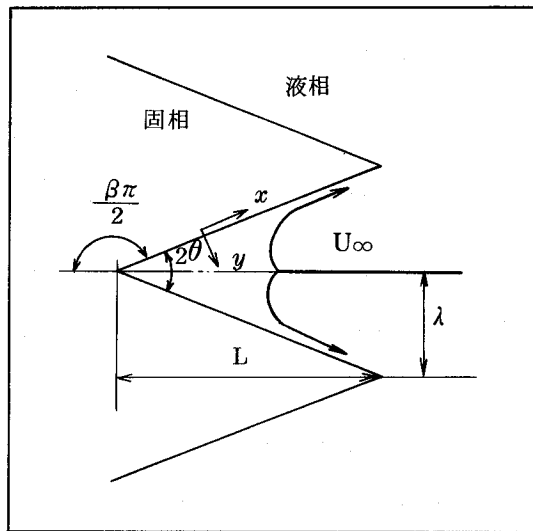


図5-33 デンドライト樹間流動モデル

なお、ピラミッド高さLとしては、固-液共存相の厚みそのものを用いることが出来ず、近似的にその1/2を以って代表させた。

このようにして得られる流動境膜厚を相似則を用いて拡散境膜厚に変換すると、それぞれ次式が得られる。

$$\left. \begin{aligned}
 \text{Case 1. } \delta_c &= 0.111 \times 10^{-2} \frac{1}{\sqrt{U_\infty}} \left[\left(\frac{0.2}{x} \right)^{82} x - 0.2 \right]^{1/2} \\
 \text{Case 2. } \delta_c &= 0.147 \times 10^{-2} \frac{1}{\sqrt{U_\infty}} \left[\left(\frac{0.601}{x} \right)^{46} x - 0.601 \right]^{1/2} \\
 \text{Case 3. } \delta_c &= 0.199 \times 10^{-2} \frac{1}{\sqrt{U_\infty}} \left[\left(\frac{0.755}{x} \right)^{25} x - 0.755 \right]^{1/2}
 \end{aligned} \right\} (5.48)$$

いま、一例として凝固末期に相当する Case 3 についてデンドライトピラミッド内の等流速線ならびに拡散境界厚をそれぞれ図 5-34, 図 5-35 に示した。図に見るように拡散境界厚 δ_c はデンドライト界面に沿って放物線的に変化することが知られる。この境界内では溶質移動は拡散のみにより起り境界外では強制混合されると考える。バルク流速の増大につれて、境界厚は薄くなり、相対的に樹間強制混合域は拡大することになる。

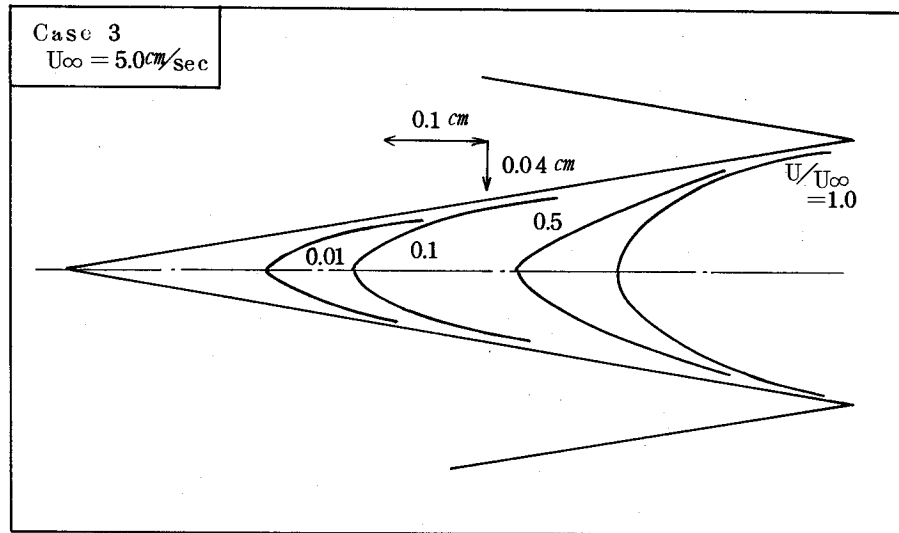


図 5-34 デンドライト内等流速線

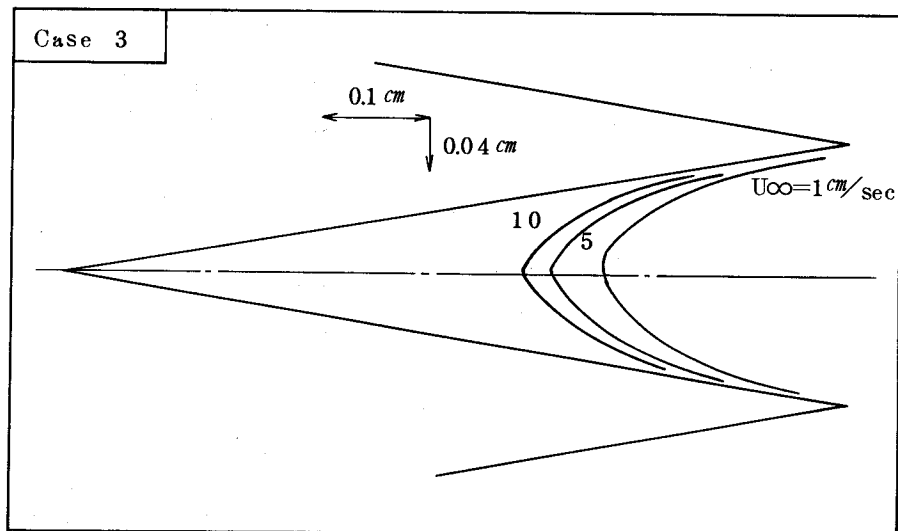


図 5-35 デンドライト内拡散境界厚

いま、デンドライト間中心軸上での拡散境界膜厚みを δ_c^* とし、これを次式にしたがって固相率表示したものを樹間混合固相率と名付ける。

$$g_s^* = (L - \delta_c^*) \times 100 / L \quad (5.49)$$

この g_s^* は当然のことながら界面デンドライト形状とバルク流速により決定される。いま、ちなみに $L = 10 \text{ mm}$ とし、デンドライト形状因子 β とバルク流速 U を変化させた場合の g_s^* を計算によって求めた結果を図 5-36 に示す。 β が小さい、云いかえるとデンドライトアーム間隔が大きく、 U が大きくなるほど樹間混合固相率が大きくなる様子が知られる。この図 5-36 上に、今回試算した連铸铸片内の結果もプロットしたが、铸型内ではほぼ固相率 10%、铸型下 5 m 部では 15%、さらに最終凝固近くのバルジング流動の影響を受けるところでは 30% 近くがバルク流動による樹間混合域となっている。

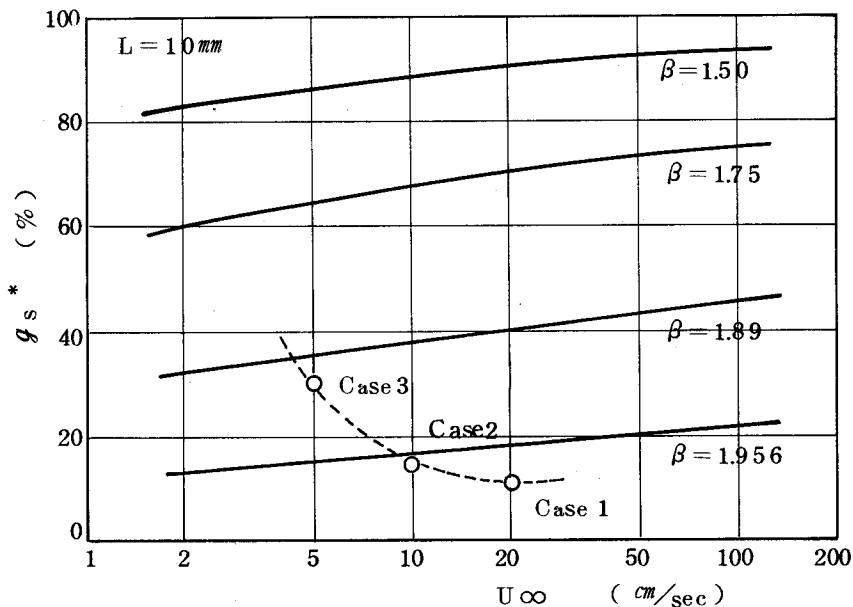


図 5-36 樹間混合固相率におよぼすバルク流速 U ならびにデンドライト形状 β の影響

5.5.3 樹間溶質移動

単一デンドライトをピラミッド状の四角錐と仮定し、各微小エレメントを通しての物質移動を考える。いま図 5-37 に模式的に示すような四角錐の断面を考え、凝固が左から右へ定速度 f で進行するものとする。この微小表面 ΔS_i を通しての物質移動量を ΔM_i とする。また、 ΔS_i に沿う拡散膜厚を δ_{ci} とすると次式が成立する。

$$\Delta M_i = \Delta S_i \cdot f (C_o - C_s) \quad (5.50)$$

ここで C_o はバルクの溶質濃度、 C_s は固相中の溶質濃度である。

$C_s/C_o = k_e$ なる関係を用いると、単一デンドライトからの総物質移動量は

$$M = \sum_i \Delta S_i \cdot f (C_o - k_{e_i} C_o) \quad (5.51)$$

$$k_{e_i} = \frac{k_o}{k_o + (1 + k_o) \exp(-f \cdot \delta_{c_i}/D)} \quad (5.52)$$

で示される。

他方、すでに述べた平面状界面近似における場合の界面からの溶質移動量は見かけの実効分配係数 k_e を用いて次式で示される。

$$M = S \cdot f \cdot C_o (1 - k_e) \quad (5.53)$$

(5.51)(5.53) 式を等しく置くことにより、デンドライト樹間溶質移動量と等価な平面状界面近似時の見かけの拡散境界膜厚 δ_c が得られる。

これらの計算を連铸铸片内の各位置にて行い、得られた等価拡散境界膜厚を、すでに前節で求めた見かけの拡散境界膜厚と対比させると図5-38のようになり、両結果はきわめて良く一致することがわかる。

以上の結果から、厳密な溶質移動量の計算に際しては、デンドライト樹間モデルを用いるのが妥当であるが、近似法として平面状界面モデルを用いても、界面を通しての溶質移動、さらには流速推定にあたって何ら大きく相異するところはなく、両モデルの物理的意味も十分明らかになったといえる。

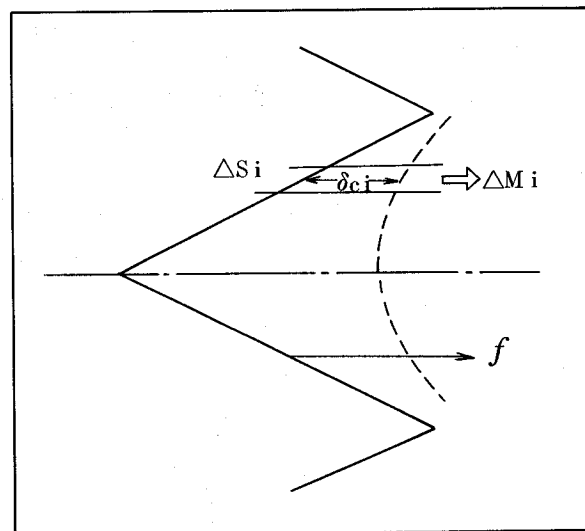


図5-37 デンドライト樹間溶質移動モデル

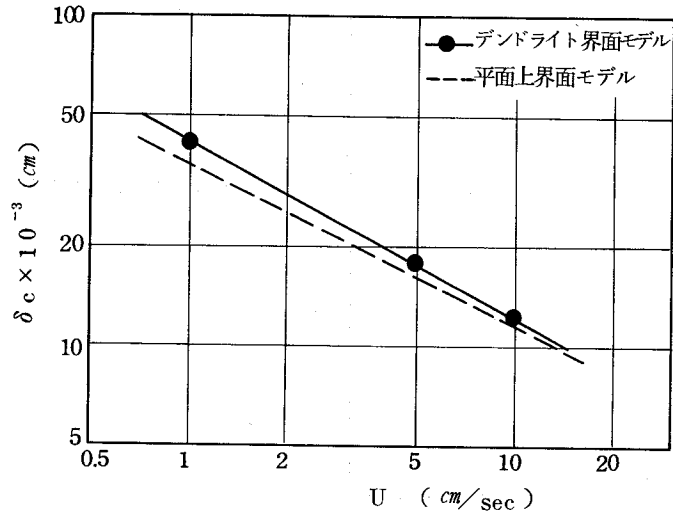


図5-38 デンドライト界面ならびに平面状界面モデル
における平均拡散境界膜厚の対比

5.6 小 括

連铸铸片内の凝固現象、とくに中心偏析を解明するうえで基本となる凝固速度ならびに溶鋼流動速度を種々の条件下で铸造された铸片について調査し、さらに得られた結果を理論的に考察することにより以下の結論を得た。

- 1) 铸造時の凝固殻の発達状況を主としてアイソトープ Au^{198} を用いて調査し、铸型内凝固厚は時間 t の $\frac{3}{4}$ 乗に比例し、その凝固速度定数は铸造速度に大きく依存することを見だし、また二次冷却帯については凝固厚が t の $\frac{1}{2}$ 乗に比例し、その凝固速度定数は注水比に影響されることを明らかにした。さらにこの結果を高速鋳打込み法ならびに数値計算法と比較検討し、その妥当性を明らかにした。

なお、厳密にはトレーサー法は完全固相線を示すものではなく、後の流動計算よりほぼ 10~30% 固相率線を示すものと推定される。

- 2) 铸片内の溶質分布を精密に分析し、これと流体力学モデルとを組み合わせることにより、連铸铸片内の溶鋼流動速度を推定した。凝固の初期はノズル噴流が支配的であり、その流速は 10~40 cm/sec と推定され、これは铸型形状、ノズル形状ならびに铸造速度に支配され、理論的に次式があてはまる。

$$U = \frac{1.2RU_0}{L_0+x} \left(\frac{1+\sin\alpha}{2} \right), \quad \left(\frac{L_0+x}{2} < 36.5R \right)$$

$$U = \frac{9.20R^2U_0}{(L_0+x)^2} \left(\frac{1+\sin\alpha}{2} \right), \quad \left(\frac{L_0+x}{2} > 36.5R \right)$$

凝固の中期は自然対流が支配的となり、その流速は1～2.5 cm/secと推定された。また、その値は理論的にも次式で示される。

$$u_m = 0.024 \left[\cos\left(\frac{x}{18.32}\right) \right]^{1/2} (T_\infty - T)^{1/2} (x - x_0)^{1/2}$$

さらに凝固末期ではバルジング流動が連铸特有の現象として現われ、その流速は2～4 cm/secの大きさと推定され、これは残溶鋼量とバルジング量に支配され、次式で示される。

$$U = m (Vw / \ell)$$

これらの流速推定の結果は、過去の諸測定結果と比較しても妥当な値と考えられる。

- 3) 平面状界面モデルによる溶質移動ならびに流速推定の妥当性とその物理的意味を明確にする目的で、より厳密解としてデンドライト界面モデルによる樹間流動と溶質移動を理論的に考察した。この結果、デンドライト界面モデルから得た溶質移動量と等価な溶質移動量を平面状界面モデルに換算して得られる見かけの拡散境界膜厚は、すでに铸片内の溶質分布から得た値にきわめて近く、両モデルの対応性の物理的意味が明らかとなった。さらに、今回のデンドライト樹間流動の考察によって連铸铸片内の樹間強制流動域はたかだか30%固相率までであることが判明した。

第 6 章

連 鑄 鑄 片 の 中 心 偏 析

第6章 連 鋳 鋳 片 の 中 心 偏 析

6.1 緒 言

連続鋳造法にて製造された鋳片には種々の欠陥が存在する。これらは大別して表面欠陥と内部欠陥に分けられ、表面欠陥としてはひび割れ、たて割れ、のろ噛みなどの表面疵が代表的であり、内部欠陥としては中心偏析、内部割れ、非金属介在物などがその主なものとなっている。

表面疵はその大部分が1～3 mm程度のホットスカーフにより除去されるため、一部の特殊な合金鋼を別にすれば製品表面品質にそれほど大きな影響を与えない。また、非金属介在物については、その組成、分布などについて連鋳特有の現象が見られるものの、本質的には鋼塊法に見られる介在物と類似の考え方で対処でき、現在その大部分が解決されたと考えてさしつかえない。さらに内部割れについては、その生成機構は不明ではあるが、高速鋳造時にのみ現われる現象であるため、内部品質の重要な鋼種については低速鋳造を行うことにより、一応その解消がはかられているのが現状である。

これに反して中心偏析は、いかなる鋼種であってもその大部分に発生するとともに、連鋳鋳片特有の現象であるがために、その生成機構の解明並びに軽減対策が急務となっている。

鋳片断面のほぼ中心部に現われる中心偏析は、圧延後の製品においても残存し、板厚方向に応力の作用する使用法、たとえば溶接熱応力などによって割れを発生させたり、ひどいものになると圧延時にさえ、割れを発生させる例もあって、連続鋳造法が鋼塊法に置き換わる際の最大の問題点と指摘されている。

さて、この中心偏析は基本的には凝固時の溶質濃化現象であるが、その生成機構を定量的に考える際には、鋳片の凝固の進行ならびにそれにもなう溶質の固、液両相への分配、さらには凝固組織形態などが複雑にからみ合った現象として解析する必要があり、種々の基礎知識を組み合わせて解決され得る問題である。

本章は、本研究の骨子となるものであり、前章までに述べた各知見を導入、応用することにより、中心偏析生成機構を明らかにし、その解決法について2.3の成果を述べたものである。

6.2 連铸鑄片の凝固組織

6.2.1 実験方法

中心偏析の解明のために必要となる鑄片凝固組織の概要についてまず調査を行った。調査対象鑄片は前章にてアイソトープ Au^{198} を投入し、凝固速度の判明しているもの

表 6-1 凝固組織観察用代表鑄片の鑄造条件並びに凝固式

Test No.		C	E
取	C	0.17	0.14
鍋	Si	0.26	0.25
分	Mn	0.73	0.76
析	P	0.017	0.016
値	S	0.012	0.016
(%)	Al	0.021	0.014
鑄片形状(mm)		200×2,100	200×2,060
タンディッシュ温度(℃)		1,532	1,540
注水比(l/kg)		0.62	1.49
鑄造速度(m/min)		0.65	0.85
凝固式(mm-min)		$D = 32\sqrt{t} - 18$	$D = 41\sqrt{t} - 24$

のなかから、とくにその差の著しい2鑄片を選んだ。その鑄造条件並びに凝固式を改めて表6-1に示す。両鑄片ともに、中炭 Al-Si キルド鋼でC鑄片は注水比が 0.62 l/kg の除冷鑄片であるのに対し、E鑄片は注水比が 1.49 l/kg の急冷鑄片となっ

ている。鑄造中期位置より採取した試験片の鑄片巾方向中央部の鑄造方向に平行な面を研磨後、99%塩酸+1%過酸化水素によって腐食を行った。これにより、マクロおよびミクロ凝固組織を観察した。

さらに、凝固組織、主としてマクロ凝固組織と鑄造条件の関係をj知るために表6-2に示す条件にて鑄造された約50例の鑄片について、ほぼ同様の手法にてその凝固組織を観察した。なお、また2.3の鑄片については、凝固末期相当位置のポロシティ一部を調査し、固-液界面形態の観察も行った。

表 6-2 凝固組織試験鑄片の鑄造条件範囲

鑄片形状		厚 200 , 250 mm 巾 950 ~ 2,100 mm
取 鍋 分 析 値 (%)	C	0.12 ~ 0.20
	Si	0.20 ~ 0.45
	Mn	0.60 ~ 1.50
	P	< 0.02
	S	< 0.02
	T-Al	0.005 ~ 0.04
タンディッシュ温度		1,520 ~ 1,545 ℃
注水比		0.6 ~ 1.5 l/kg
鑄造速度		0.5 ~ 1.1 m/min

6.2.2 マクロ凝固組織

両試験鑄片 C, E の鑄片全巾に亘るマクロ及びサルファープリント写真をそれぞれ写真 6-1, 6-2 に示す。何れも写真の上側が鑄片の Loose side (円弧の内側)、下側が Fixed side (円弧の外側) に相当するものである。鑄片巾方向に亘り、ほぼ厚みの中央部に偏析線が見られるが、これが問題となる中心偏析である。

さて、これらの鑄片の厚み方向に亘るデンドライト組織を写真 6-3 に示す。何れの鑄片も両表面よりセルラーデンドライトが発達し、これが柱状晶帯を形成する。その後、鑄片中心部近傍で等軸晶帯が存在し、等軸デンドライトが見られる。なお、柱状デンドライトの主軸が鑄造方向と逆向きに発達しているが、これはすでに前章にて述べた下向き溶鋼流動によるものである。また、両鑄片ともに等軸晶帯が鑄片下面側に偏在している様子が知られるが、これについては凝固のいずれかの過程で生成した等軸粒が溶鋼中を発達しながら沈降し、円弧型連鑄機の下面側に堆積したものと考えられる。

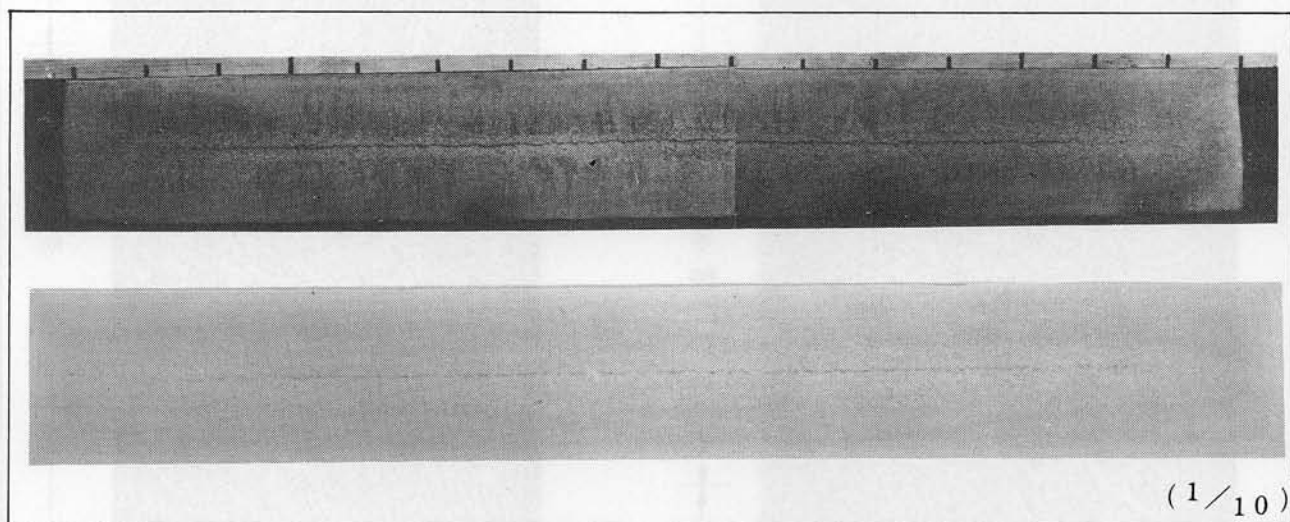


写真 6-1 試験鑄片 C のマクロエッチ及びサルファープリント写真

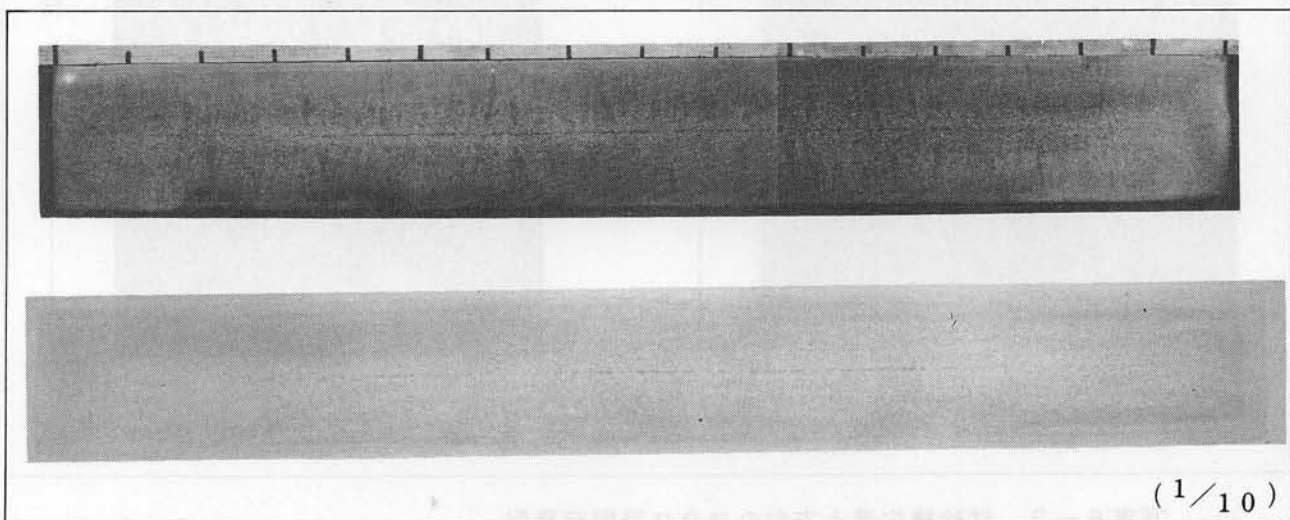
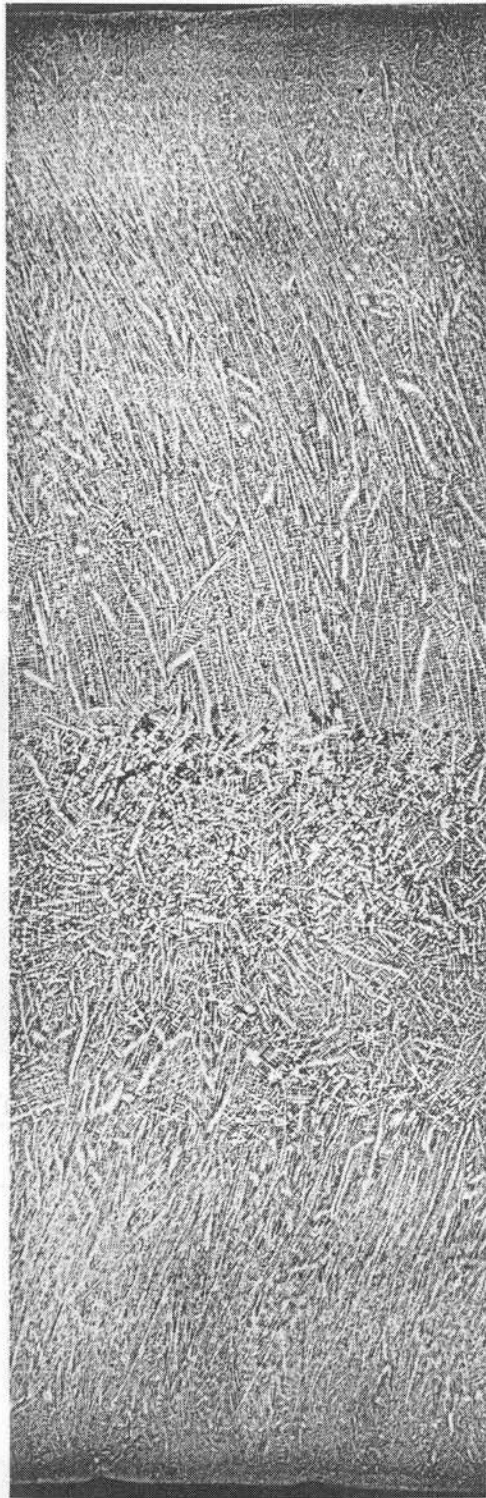


写真 6-2 試験鑄片 E のマクロエッチ及びサルファープリント写真

試験鑄片 E

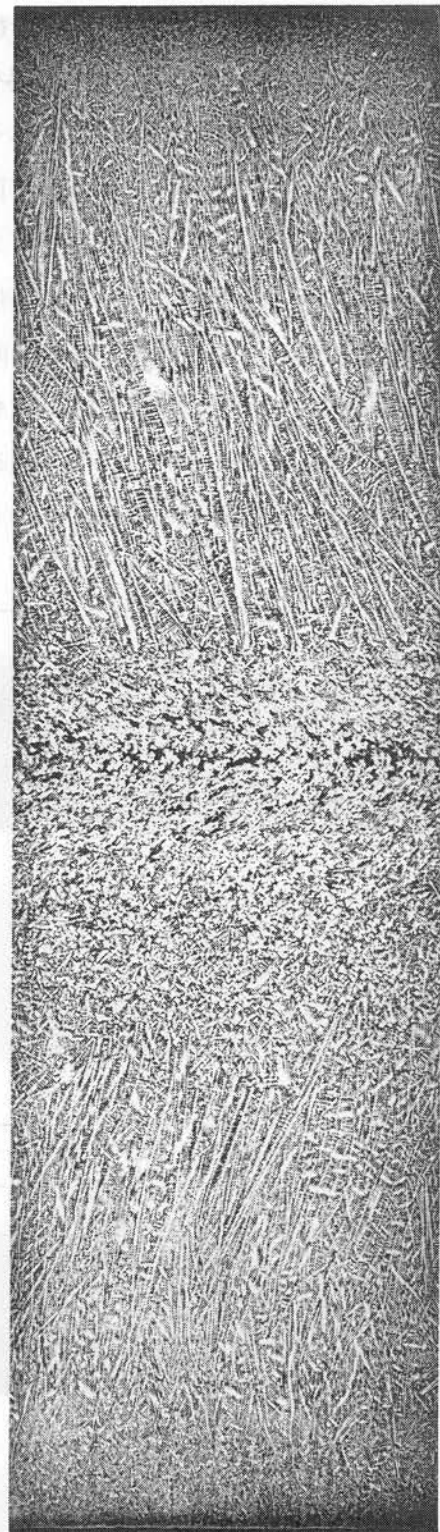
試験鑄片 C



柱状晶

等軸晶

柱状晶



柱状晶

等軸晶

柱状晶

← 鑄造方向

(×1)

写真 6-3 試験鑄片厚み方向のマクロ凝固組織例

連铸铸片の凝固組織の中で、とくに中心偏析と関連して問題となるのは、後にも述べるようにこの等軸晶帯の大きさである。そこで次に、等軸晶帯と铸造条件との関係について述べる。

連铸铸片には铸造条件により100%柱状晶のみの場合、100%等軸晶のみの場合、および両者がある割合で混在している場合があり得る。しかし、本研究でとり上げたAl-Siキルド鋼では大部分が柱状晶帯と等軸晶帯との混合組織でその割合が铸造条件により変化する。その関係を以下に整理する。

まず、図6-1に溶鋼過熱度と等軸晶率の関係を示す。ここでいう溶鋼過熱度とはタンディッシュ温度と推定液相線温度との差を示したものであり、また等軸晶率は等軸晶帯の巾を铸片全厚に対してパーセント表示したものである。

この関係を見るに溶鋼過熱度が大きくなるにつれて等軸晶率が低下することがわかる。次に二次冷却注水比の影響を図6-2に示す。注水比が大きくなるにつれて、等軸晶帯の増加する様子が知られる。さらに铸造速度の影響を図6-3に示すが、これはそれほど明瞭な関係が認められないものの、铸造速度の増加につれて等軸晶率の低下する傾向がうかがえる。最後に溶鋼中の炭素含有量との関係を図6-4に示したが、炭素含有量の増加につれてある程度まで等軸晶率が増加する傾向が知られる。これらの理由については次項で推定するが、等軸晶率の増加につれて中心偏析も分散し、軽微になることが知られており、この等軸晶率のコントロールはきわめて重要と言える。

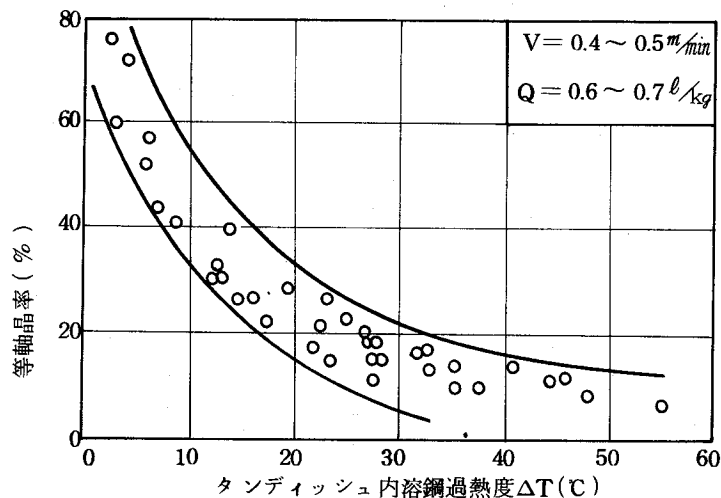


図6-1 等軸晶率におよぼす溶鋼過熱度の影響

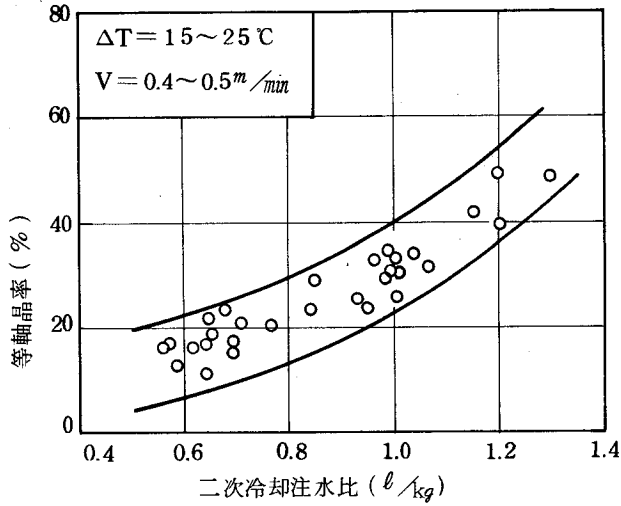


図 6-2 等軸晶率におよぼす注水比の影響

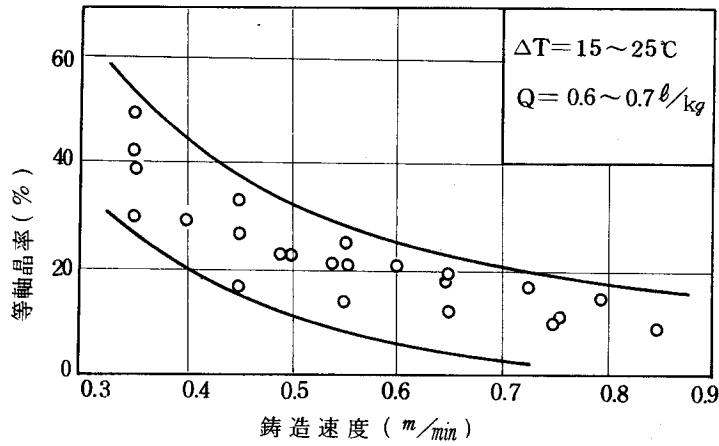


図 6-3 等軸晶率におよぼす鑄造速度の影響

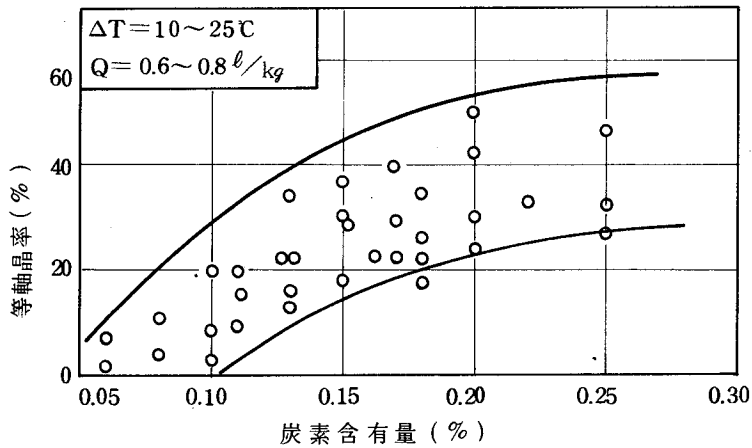


図 6-4 等軸晶率におよぼす炭素含有量の影響

6.2.3 等軸晶生成機構

すでに第1章、第4章にも述べたように、凝固時の等軸晶生成に関しては多くの考え方があり、それぞれ異なる実験手法にてその証明データが提出されているものの、未だ統一的な見解に至っていないのが現状である。

これは実験に際しての温度測定、溶質分配などの精密な実測が困難なことがその理由の一つに挙げられている。したがって、内部の凝固進行を把握しにくい連铸铸片においては、なおのこと等軸晶生成機構を確実に言々することは困難と言える。しかしながら、本実験データ、並びに第4章の一方向凝固実験結果を適用することにより、ある程度の推定が可能となり、またその結果により等軸晶増大対策も講じられる。

一般に等軸晶生成機構として提案されている主なものは

- 1) フリーチル説 2) デンドライト枝の溶断・分離 3) 組成過冷説

である。今回の解析結果と比較してみるに、デンドライト枝の溶断分離説では二次冷却注水比ならびに溶鋼過熱度の影響は説明しがたい。また、フリーチル説では溶鋼過熱度の影響は説明し得ても炭素含有量、铸造速度、さらには注水比の説明が困難である。したがって、これらの諸铸造条件の影響を矛盾なく理解できる考え方として組成的過冷説がクローズアップされる。

連铸々片凝固時の組成的過冷現象を厳密に知ることは現状の測定技術からは困難であるが、以下に簡単な仮定を設けることより、大体のオーダーを推定することは可能である。

凝固界面をマクロ的に平面と仮定し、また界面に存在する熱拡散境膜 δ_T と物質拡散境膜 δ_c を等価と仮定して組成的過冷を試算する。

界面近傍の液側における平衡凝固温度 T_s と実温度分布 T_w はすでに第2章にて述べたように、それぞれ次式で与えられる。

$$T_s = T_o - mC_s \left\{ \left(\frac{1}{k_o} - 1 \right) \exp \left(-\frac{f}{D} x \right) + 1 \right\} \quad (6.1)$$

$$T_w = (T_L - T_i) \frac{1 - \exp \left(-\frac{f}{\alpha} x \right)}{1 - \exp \left(-\frac{f}{\alpha} \delta_c \right)} + T_i \quad (6.2)$$

ここに、 T_o は純鉄の凝固点、 α は熱拡散率、 T_i は界面温度、 T_L はバルク温度である。

(6.2)式において $fx/\alpha \ll 1$ より、

$$T_w = T_i + (T_L - T_i) (x/\delta_c) \quad (6.3)$$

さらに界面温度 T_i は(6.1)式の $x=0$ に等しいことより、

$$T_i = T_o - mC_s / k_o \quad (6.4)$$

また、便宜的に注入された溶鋼は過熱度を 0°C と仮定し、 T_L は液相線温度に一致するとして、

$$\begin{aligned}
T_L &= T_0 - m C_s \left\{ \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) \exp \left(-\frac{f}{D} \delta_c \right) + 1 \right\} \\
&= T_0 - m C_s / k_e \quad (6.5)
\end{aligned}$$

(6.4) (6.5) 式を(6.3)式に代入して、

$$T_w = \left(T_0 - m \frac{C_s}{k_0} \right) + m C_s \left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k_e} \right) \frac{x}{\delta_c} \quad (6.6)$$

組成的過冷度 ΔT は $T_s - T_w$ で与えられることより、次式が得られる。

$$\Delta T = m C_s \left[\left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) - \left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k_e} \right) \frac{x}{\delta_c} - \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) \exp \left(-\frac{f}{D} x \right) \right] \quad (6.7)$$

なお、界面における動力的過冷並びに曲率平衡に基づく過冷は、それぞれその値が小さいので無視した。

最大過冷度 ΔT_{max} は x_{max} の位置に存在すると考えると、 x_{max} は(6.7)式の

$\partial \Delta T / \partial x = 0$ より得られる。

$$x_{max} = -\frac{D}{f} \ln \left[\frac{k_e - k_0}{k_e (1 - k_0)} \frac{D}{f} \frac{1}{\delta_c} \right] \quad (6.8)$$

また、これより

$$\Delta T_{max} = m C_s \left[\left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) - \left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k_e} \right) \left(x_{max} + \frac{D}{f} \right) \frac{1}{\delta_c} \right] \quad (6.9)$$

たゞし、実際の場合、溶鋼は常にかかなりの過熱度を有しているため、正しくは、 $x = \delta_c$ で $T_w = T_L$ ではなく、 $T_w = T_L + \Delta T_H$ と表示される。ここで ΔT_H は過熱度である。しかしながら、この過熱度の鑄片内分布については溶鋼の流動などの影響もあり、簡単に知り得ないので、ここではメニスカス近傍での初期過熱度 ΔT_{Ho} が最終凝固部にかけて直線的に減少すると仮定して、任意の凝固殻 d における過熱度として次式を用いた。

$$\Delta T_H = \Delta T_{Ho} \left[1 - (d/d_0)^2 \right] \quad (6.10)$$

ここで、 d_0 は鑄片の半分の厚さである。また、 $x = x_{max}$ 位置での過熱度 ΔT_H^* は

$$\Delta T_H^* = \Delta T_H \cdot x_{max} / \delta_c \quad (6.11)$$

で表わされるため、得られる最終的な最大過冷度は次式で示される。

$$\Delta T_{max} = m C_s \left[\left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) - \left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k_e} \right) \left(x_{max} + \frac{D}{f} \right) \frac{1}{\delta_c} \right] - \frac{\Delta T_H}{\delta_c} \cdot x_{max} \quad (6.12)$$

さて、この(6.12)式を用いて、すでに示した試験鑄片C、Eについて、それぞれの鑄造条件における最大過冷度を計算してみる。なお、計算にあたっては大部分の過冷度を支配する炭素のみについて行った。また、用いる定数としては、 $D = 5 \times 10^{-5}$ cm^2/sec 、 $m = 90^\circ C/\%$ 、 $k_0 = 0.20$ であり、 f 、 C_s 、 k_e 、 δ_c などの諸値についてはすでに第5章にて得られた値を用いた。得られた最大過冷度を鑄片内位置との関係にお

いてプロットした結果を図6-5に示した。

両铸片ともに、铸片表面近傍ならびに凝固末期に過冷度が大きくなる領域が存在する。すなわち、これらの領域において不均質核生成による等軸晶生成の可能性が強くなる

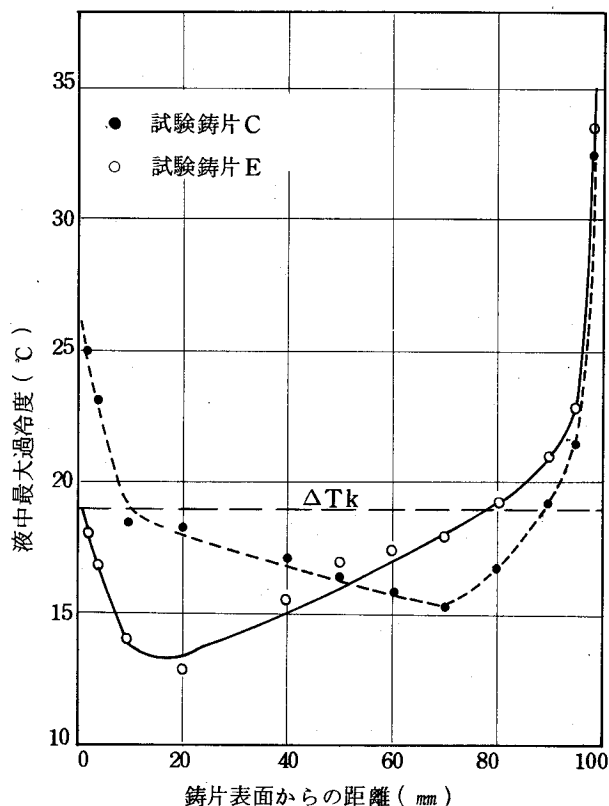


図6-5 連铸铸片凝固時の過冷度の推定

なると考えられる。ちなみに第3章の核生成実験の結果より、 Al_2O_3 SiO_2 を含んだ当鋼種の不均質核生成時の臨界過冷度を19℃と仮定してみると、試験铸片Cでは18%、Eでは約25%の等軸晶が生成することになる。この等軸晶率の絶対値はともかくとして、試験铸片Eの方がCに比べ等軸晶が多くなることは本実験結果と一致する。これはE铸片の方が注水比が大なるため凝固速度 f が大きくなり、(6.12)式において全体的に ΔT_{max} が大きくなるためである。

さらに、溶鋼過熱度の影響を知るために、(6.11)式中の ΔT_{Ho} を種々に変化させて、(6.12)式にしたがって過冷度の試算を行った。結果を図6-6に示したが、過熱度の増加につれ

て過冷度が小さくなり、とくに核生成の臨界過冷度と仮定した19℃以上の領域が小さくなることが知れる。このことは等軸晶が過熱度の増大につれて少なくなることを示すものであり、すでに述べた図6-1の実測結果を十分説明しうるものと考えられる。

また、炭素含有量の影響も式(6.12)から明らかで $[Cs]$ の増加は直接過冷度の増大につながり、等軸晶生成を促進する。さらに铸造速度の影響については、これを過熱度の変化としてとらえることができる。すなわち、低速铸造時には、単位時間の抜熱量が大きくなり、結果的に小さな過熱度にて铸造された場合の条件に近くなり、やはり等軸晶増加につながることが推定される。

以上の検討結果から、連铸铸片における等軸晶生成機構としては、種々の铸造条件

の影響を統一的に説明できるものとして、組成的過冷による不均質核生成説が十分なる可能性をもつものと結論づけられる。なお、これらの諸結果から考えられる対策については後節で述べる予定である。

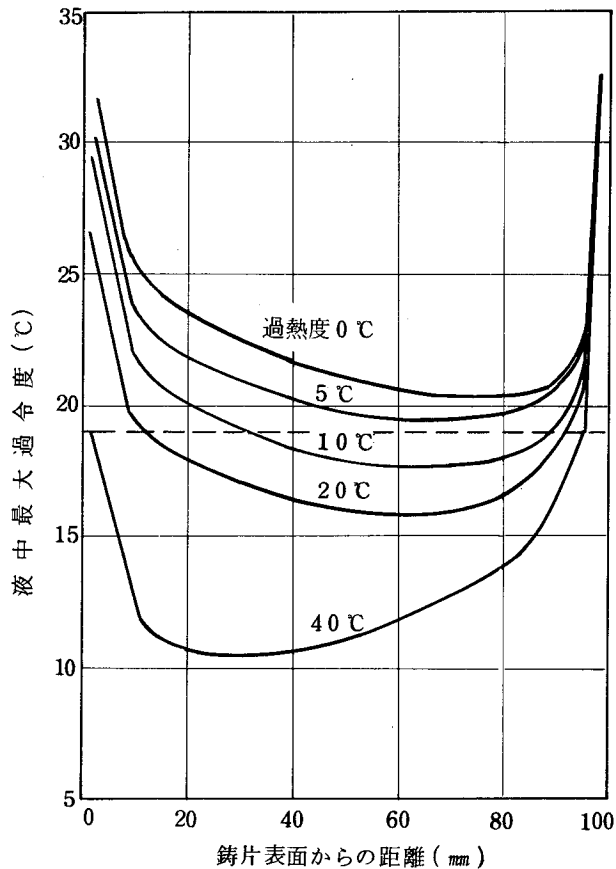


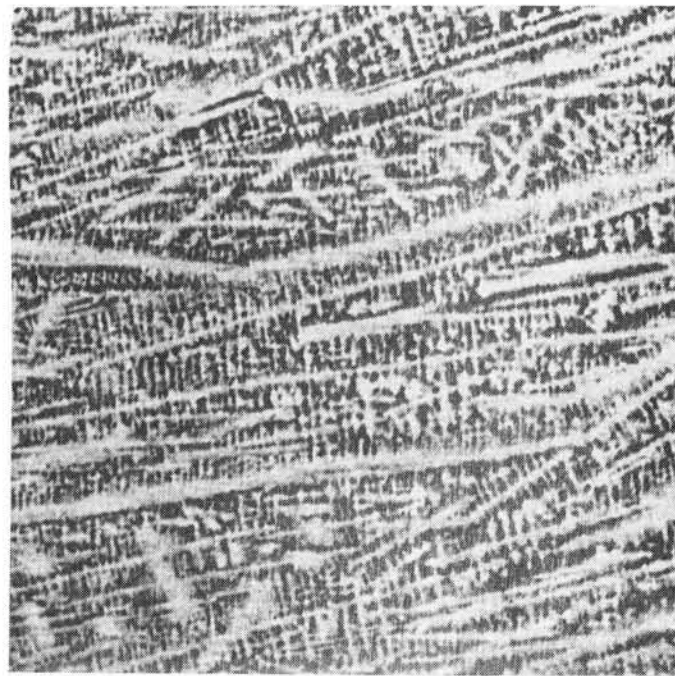
図6-6 鑄片内過冷度におよぼす溶鋼過熱度の影響

6.2.4 ミクロ凝固組織

両試験鑄片C, Eのミクロ凝固組織を鑄片表面からの代表位置について写真6-4に示す。全てデンドライト組織を呈している。鑄片表面近傍ではデンドライトは微細であるが、内部に入るにつれて粗くなる傾向が見られる。

両鑄片の二次デンドライトアームスペーシングを鑄片表面からの距離に対してプロットすると図6-7のようになり、これより凝固速度と平均アームスペーシングとの関係を求めると図6-8に示すようになる。両鑄片の冷却能の差が明瞭に見受けられ、またアームスペーシングは凝固速度により整理されることがわかる。しかし、凝固速度が同一の部位でもスペーシングに大きなばらつきが見られることや、一次冷却帯と二次冷却帯とで凝固速度に対するアームスペーシングの勾配の異なることは、他の因子、たとえば溶鋼流動の影響も考慮する必要のあることを示すものである。

鑄片 C



鑄片表面から 30 mm

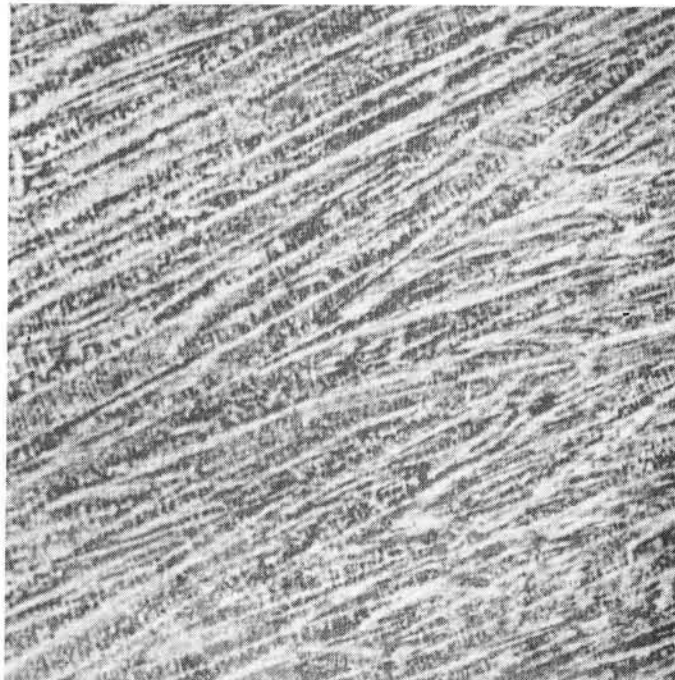


60 mm



90 mm

鑄片 E



30 mm



60 mm



94 mm

写真6-4 連鑄鑄片のミクロ凝固組織(×5)

さらに両鋳片の一次デンドライトスペーシングと凝固速度の関係を整理して、図6-9に示す。これも凝固速度が大きくなるにつれて小さくなる傾向が見られるが、二次アームスペーシングが両対数グラフで直線関係が得られるのに反し、一次アームスペーシングは片対数グラフで直線関係が得られるところに差が見られる。

これらの結果を見るに連鋳鋳片においては全てデンドライト組織が安定となっているが、これを第4章4.7の一方向凝固実験結果と対比させてみる。

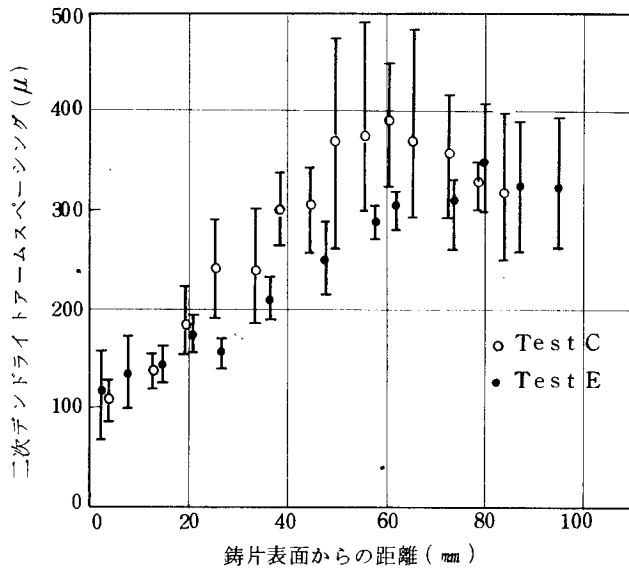


図6-7 連鋳鋳片の二次デンドライトアームスペーシング

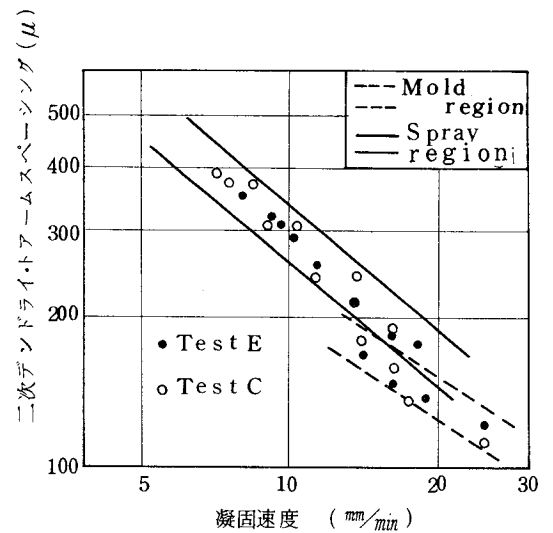


図6-8 連鋳鋳片の二次デンドライトアームスペーシングにおよぼす凝固速度の影響

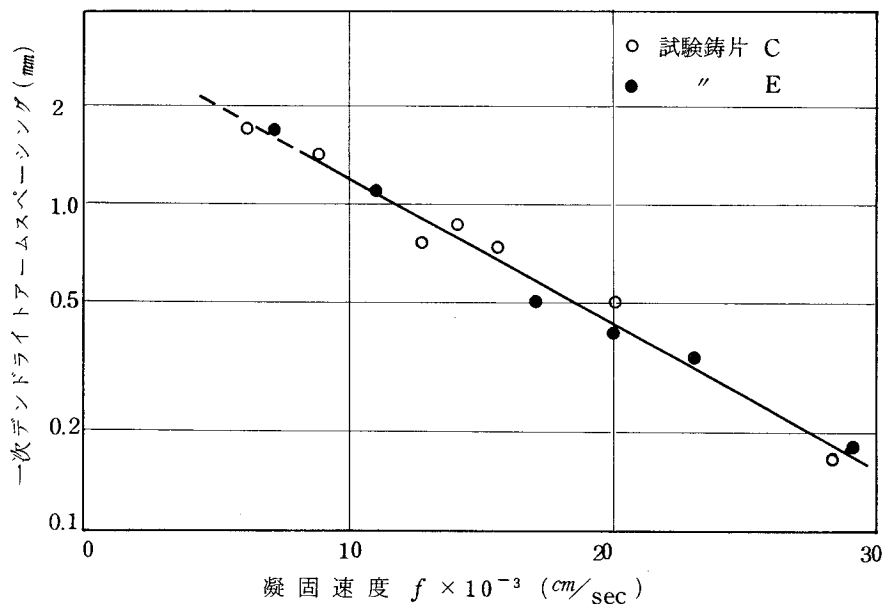


図6-9 一次デンドライトアームスペーシングと凝固速度の関係

連铸铸片内の界面液側の温度勾配 G_{Lo} は近似的に

$$G_{Lo} \doteq \frac{1}{\delta_c} (T_L - T_i) = \frac{mC_s}{\delta_c} \left(\frac{1}{k_o} - \frac{1}{k_e} \right) \quad (6.13)$$

となり、 G_{Lo} はC、E両铸片において $4 \sim 8 \times 10^3$ ($^{\circ}\text{C}/\text{cm}$)となる。また、凝固速度 f は $35 \sim 10 \times 10^{-3}$ cm/sec となるので、 G_{Lo}/f としては $2 \sim 5 \times 10^5$ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$)となる。他方、溶質としての〔C〕濃度は $0.14 \sim 0.30\%$ となっているので、铸片表面層ではセル組織とデンドライト組織の中間領域、凝固中期以降はデンドライト組織の安定領域となり、本観察結果と一致する。とくに凝固初期の铸片表面層ではデンドライトの二次アームスペーシングが観察されにくいことより、この領域は、セルとデンドライトの遷移領域とも見なせる。

6.2.5 固一液界面形態

連铸铸片凝固時の固一液界面の幾何学的形状は凝固に伴う溶質移動に大きな影響を与えることは知られているが、その形状を正確に把握することはきわめて困難である。したがって、ここではまず、第5章5.5に述べたようにデンドライト界面をピラミッド状と仮定し、その形状を簡単に推定してみる。

デンドライトのピラミッドの高さ L については、これを固相線、液相線の幅すなわち固一液共存域の幅から推定する。すでに前章にて述べた高速鋌打込み法により、固相線温度および液相線温度に相当する位置までのそれぞれの凝固厚みが知られる。川和ら⁹⁵⁾はこれを次式で与えている、

$$\left. \begin{aligned} d_L &= K_L \sqrt{t} + C_L \\ d_s &= K_s \sqrt{t} + C_s \end{aligned} \right\} \quad (6.14)$$

定数項を省略すると、固一液共存相厚み L は次式となる。

$$L = d_L - d_s = K' \sqrt{t} \quad (6.15)$$

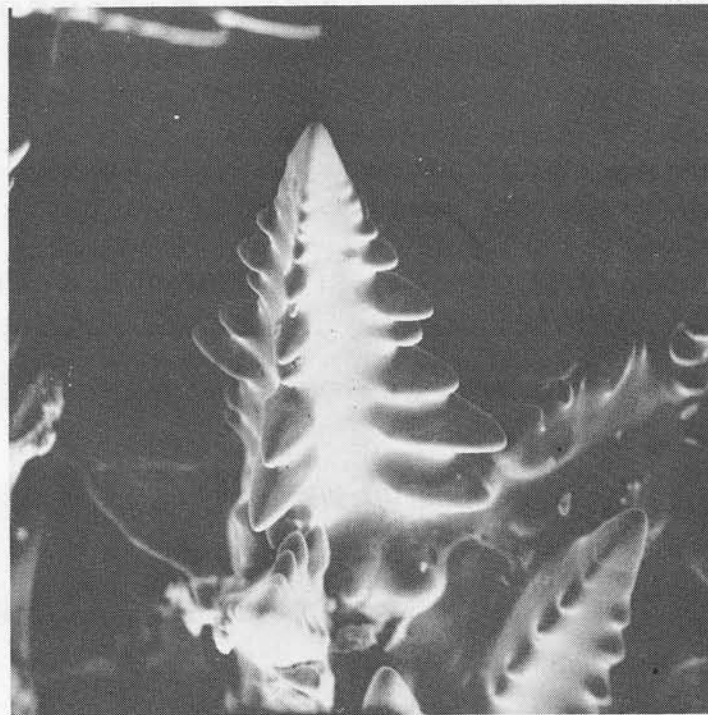
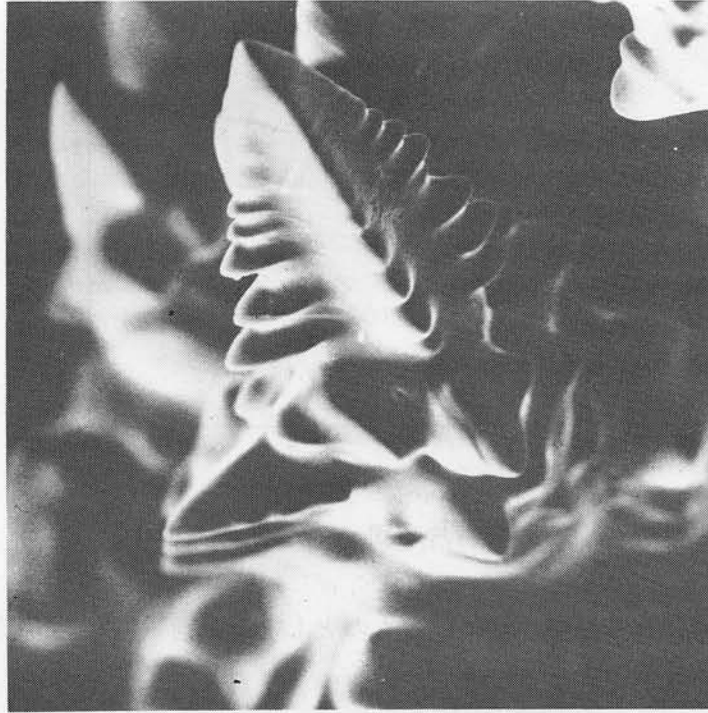
これに第5章、5.3において実測した値を用いると

$$L = 3.67 \sqrt{t} \quad (\text{mm} - \text{min}) \quad (6.16)$$

が得られる。ちなみに凝固末期では $13 \sim 15$ mm程度の固一液共存相厚みとなる。

次にピラミッドの相互間隔については、すでに示した図6-9の一次デンドライトアームスペーシングが用いられる。

以上の結果をメニスカスからの距離に換算して、各界面形状因子別に整理すると図6-10に示すようになる。凝固が進行するにつれて、デンドライト高さは高く、また相互のデンドライト間隔は広がって、結果的にデンドライト開き角度 θ は大きくなる。また、すでに第5章にて述べたデンドライト樹間流動を支配するPressure Gradient Parameter β も凝固末期になるほど小さくなることが知られる。



(×300)

写真6-5 連鑄鑄片のデンドライト界面
(凝固末期キャビティー内観察)

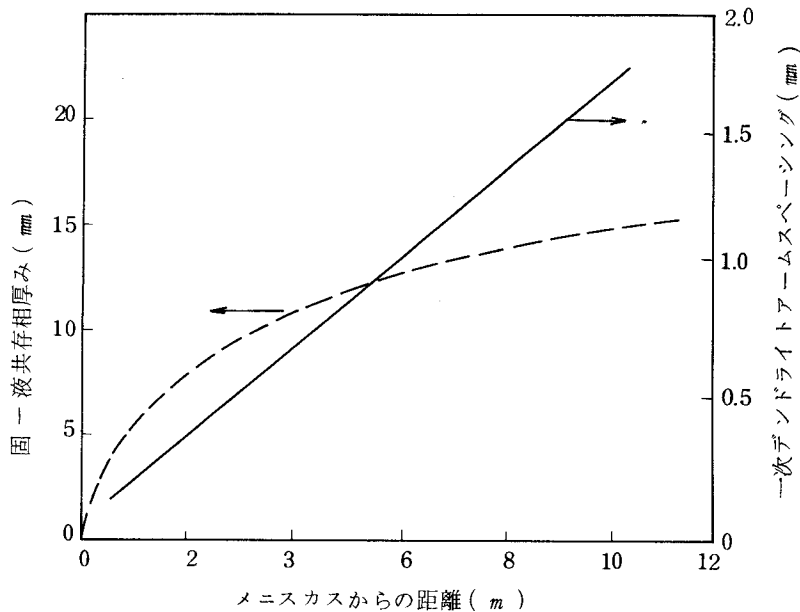


図 6-10 連铸铸片の固-液界面形態変化

また、固-液界面の直接観察に代るものとして、凝固末期相当位置に存在するキャビティ内面を走査電顕にて観察した代表例を写真 6-5 に示した。四角錐形に発達しつつあるデンドライトが明瞭に認められ、すでに第 4 章にて示した一方向凝固界面と対比させて考えるに、より溶質含有量が多く、また、凝固速度の大なる本連铸铸片においては、十分発達した二次のアームが観察され、第 4 章の結果の延長上に位置づけて理解しうる。

6.3 中心偏析の実態調査

6.3.1 実験方法

表 6-3 に示す铸造条件範囲内の Al-Si キルド鋼約 80 チャージについて、所定位置から試験片を採取し、サルファープリント、マクロエッチを行う。さらに必要に応じて、铸片表面から中心にかけて 0.5 mm のセーパー切削を行い、化学分析により中心偏析部の溶質分布を調査した。

試験対象面は主として铸造方向に直角な铸片全幅に亘る切断面としたが、必要に応じて铸造方向に平行な面および厚み方向 1/2 面なども供試面とした。

これらの試験铸片に対し、偏析評点を決定するとともに、精密な偏析率をも求め、铸造条件との対応を試みた。

6.3.2 中心偏析の铸片内分布

1) 中心偏析評点

中心偏析は铸片厚み方向のほぼ中心に線状もしくは帯状に存在し、铸造方向に連続している。この偏析程度を指数表示するために便宜的に偏析評点なるものを定め

た。

先づ、偏析の形状を表6-4に示すA、B、Cの3タイプに分類し、そのおののについて偏析強度を示すために偏析線の幅に応じて図6-11に示すような評点をつけた。この両者のくみ合わせにより、偏析程度を決定し、鑄造条件の影響を解析する目的に利用した。

なお、参考のためにこの評点表示にしたがった代表的中心偏析例を程度の軽いものから重いものへと順に写真6-6に示した。

2) 偏析線の存在状態

鑄片内での中心偏析の存在状態を知るために代表例について各切断面のサルファープリントを行った。結果を写真6-7に示す。

鑄造方向に直角な面(C)ならばに平行な面(L)については偏析の対応が明瞭でいづれも線状もしくは点状の偏析を呈している。これに対して、鑄片表面に平行な中央面(Z)では偏析帯は必ずしも板状ではなく、局部的に濃淡を持った島状の分布を呈していることがわかる。また、このサルファープリントでの濃厚部には往々にしてマイクロポロシティの存在が見られ、これ


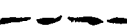

をZ面を含んだ面からX線透過写真を取ると写真6-8に示すように多くのマイクロポロシティが見られ、この部分の不健全さが理解されるとともに中心偏析の存在する位置は最終凝固部に相当することも知られる。

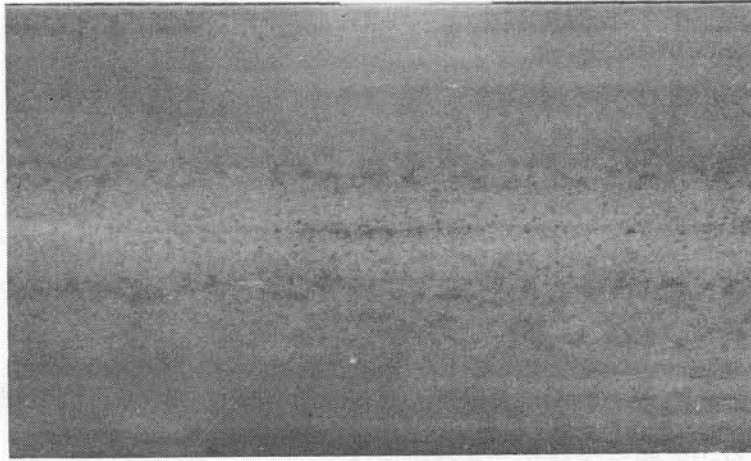
また、サルファープリント面では点状もしくは塊状に見える偏析帯もミクロ的には硫化物を主とする析出物が凝集しているところであるが、ここでは1例として、MnSの鑄片厚み方向の分布を写真6-9に示した。鑄片表面層では硫化物は小型で(2~3 μ)、その量も少く均一に分布しているが、中心偏析帯になるにつれて、

表6-3 中心偏析調査対称鑄片の鑄造条件

鑄片形状		厚	165, 200, 250 mm
		巾	950 ~ 2,100 mm
		長	~ 6,000 mm
取 鍋 成 分 (%)	C		0.12 ~ 0.20
	Mn		0.60 ~ 1.50
	Si		0.20 ~ 0.45
	P		< 0.02
	S		< 0.03
T Al			0.005 ~ 0.04
タンディッシュ温度			1,510 ~ 1,560 °C
注水比			0.3 ~ 1.6 l/Kg
鑄造速度			0.3 ~ 1.2 m/min

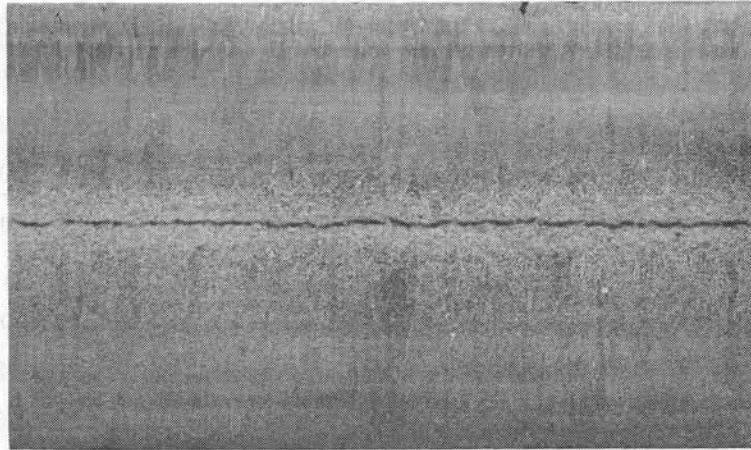
表6-4 中心偏析タイプの定義

タイプ	形状	定義
A		線状連続偏析
B		線状不連続偏析
C		点状偏析



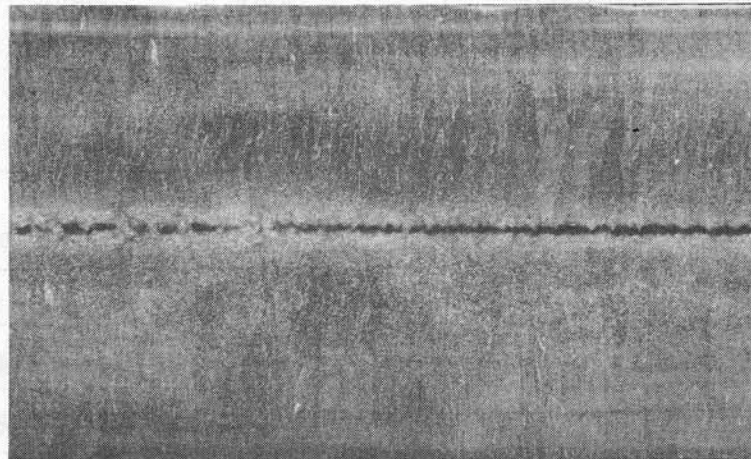
O

(TL 6501)



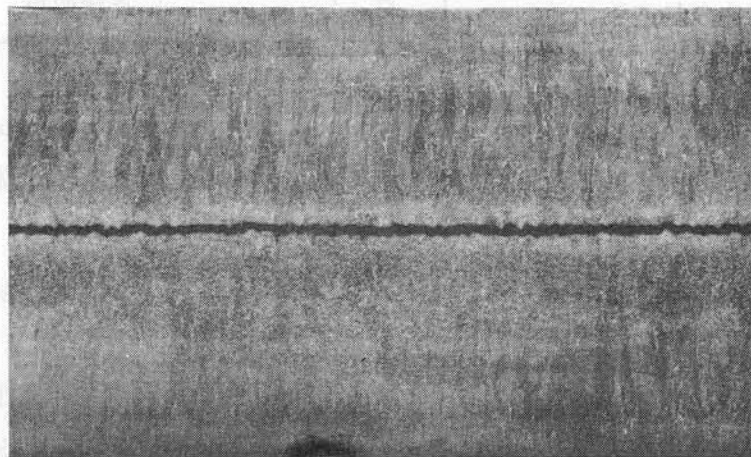
B1.5

(TS 6213)



B2.5

(TS 6553)



A3.5

(TR 6943)

写真6-6 中心偏析代表例(マクロエッチ写真×1/4)

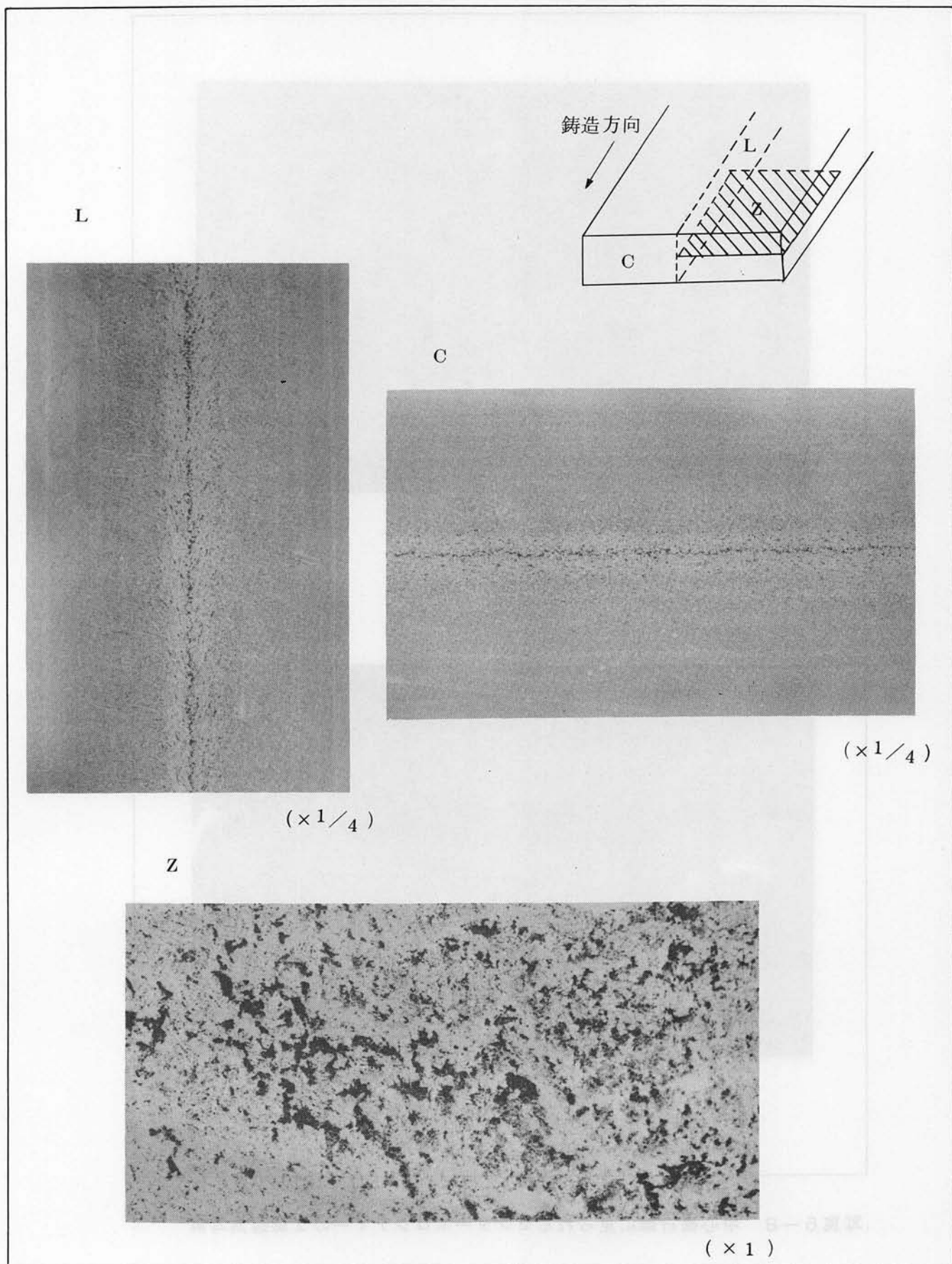


写真6-7 中心偏析の立体的観察(評点C 2.0)



中心偏析小



中心偏析大

(× 1)

写真6-8 中心偏析部に見られるセンターポロシティーの X 線透過写真

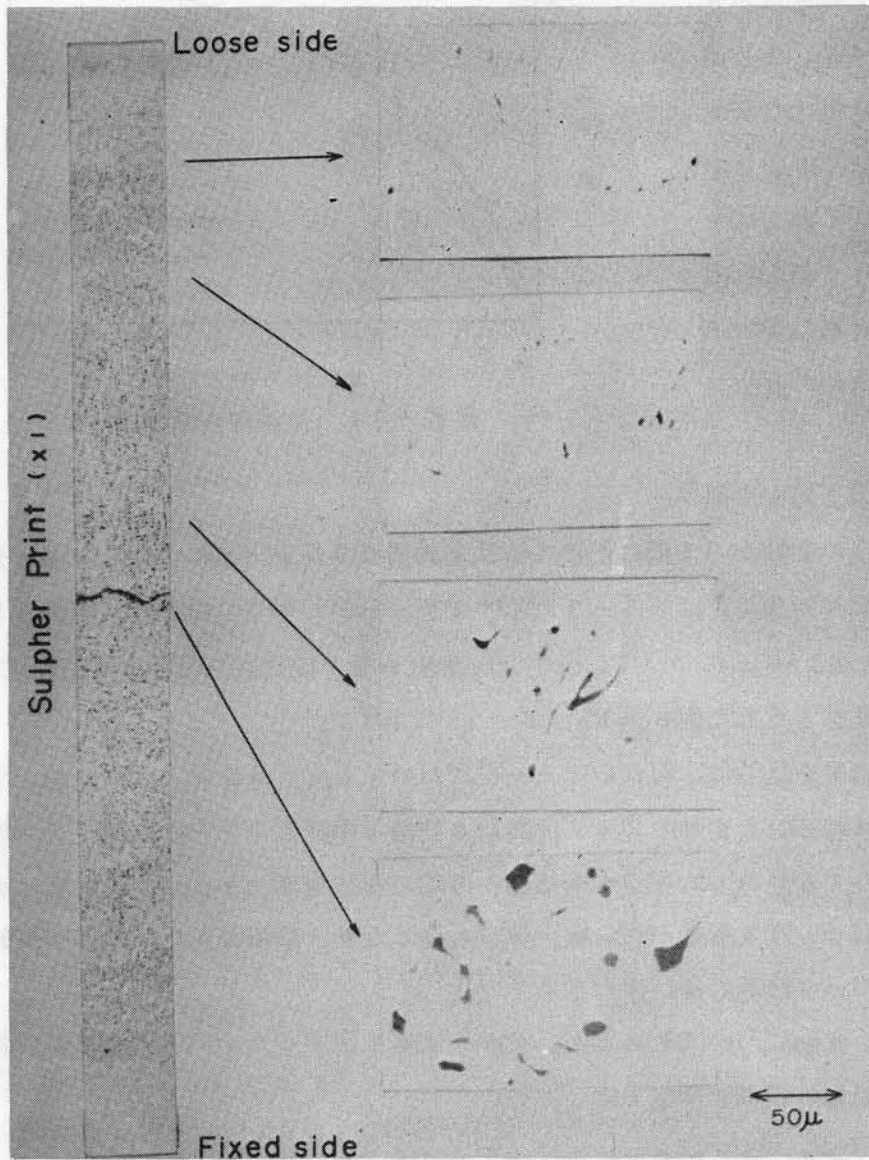


写真6-9 鋳片厚み方向の硫化物分布

位置	距離 (mm)	硫含量 (%)	硫含量 (%)	硫含量 (%)	硫含量 (%)
表面	0.00	0.10	0.10	0.10	0.10
表面	0.05	0.10	0.10	0.10	0.10
表面	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
表面	0.15	0.10	0.10	0.10	0.10
表面	0.20	0.10	0.10	0.10	0.10
表面	0.25	0.10	0.10	0.10	0.10
表面	0.30	0.10	0.10	0.10	0.10
表面	0.35	0.10	0.10	0.10	0.10
表面	0.40	0.10	0.10	0.10	0.10
表面	0.45	0.10	0.10	0.10	0.10
表面	0.50	0.10	0.10	0.10	0.10
表面	0.55	0.10	0.10	0.10	0.10
表面	0.60	0.10	0.10	0.10	0.10
表面	0.65	0.10	0.10	0.10	0.10
表面	0.70	0.10	0.10	0.10	0.10
表面	0.75	0.10	0.10	0.10	0.10
表面	0.80	0.10	0.10	0.10	0.10
表面	0.85	0.10	0.10	0.10	0.10
表面	0.90	0.10	0.10	0.10	0.10
表面	0.95	0.10	0.10	0.10	0.10
表面	1.00	0.10	0.10	0.10	0.10

硫化物自体が次第に大きくなり、相互に密集して群落状の分布を呈する。中心偏析部では巨大な硫化物(10~30 μ)が見られ、これらはデンドライト樹間に濃縮して存在している。

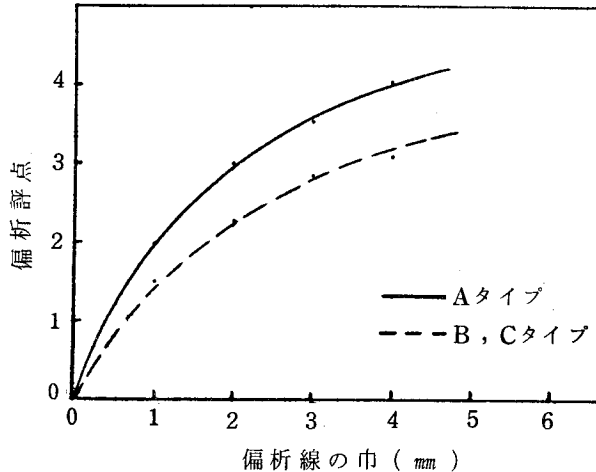


図 6-11 偏析評点定義図

3) 鑄造方向の偏析分布

鑄片幅方向中央部

を、鑄造の初期から末期にかけて鑄片全長に亘り長手方向に切断し、偏析分布を調べた。調査対象鑄片は表 6-5 に示す 4 チャージである。結果の代表例として、TZ 6944 と TZ 5632 について、長手方向 500 mm 毎の偏析評点分布を鑄造速度、鑄造温度の推移とともに図 6-12, 6-13 に示す。

この結果を見るに、何れのチャージにおいても偏析分布に大きな変動と小変動とが認められる。大変動のピークは鑄造の初期、中期および末期の 3ヶ所に現われるが、この大変動の平均評点水準は、その時の鑄造条件、とくに注入温度に大きく依存しており、注入温度が高い程、評点も高くなり、偏析の悪化する様子が知れる。これについては更に後に述べる。

次に小変動についてであるが、この原因を推定するために、それぞれの試験鑄片毎に小変動の周期を測定した。

表 6-5 鑄造方向の偏析分布調査に供した鑄片の鑄造条件

チャージNo	TZ 6747	TZ 6948	TZ 6944	TZ 5632	
試験月日	昭 45. 12. 21	昭 45. 12. 26	昭 45. 12. 26	昭 45. 12. 21	
鑄片形状 (mm)	250 × 2,100	250 × 2,100	250 × 2,100	250 × 2,100	
取	C	0.14	0.14	0.17	0.17
鍋	Mn	0.83	0.82	1.32	1.38
成	Si	0.24	0.23	0.28	0.32
分	P	0.015	0.020	0.020	0.017
(%)	S	0.018	0.012	0.015	0.019
	T・AL	0.018	0.011	0.008	0.024
タンディッシュ温度(℃)	1,540	1,545	1,538	1,550	
鑄造速度(m/min)	0.55	0.55	0.55	0.55	
注水比 (ℓ/kg)	1.00	0.69	0.54	0.64	

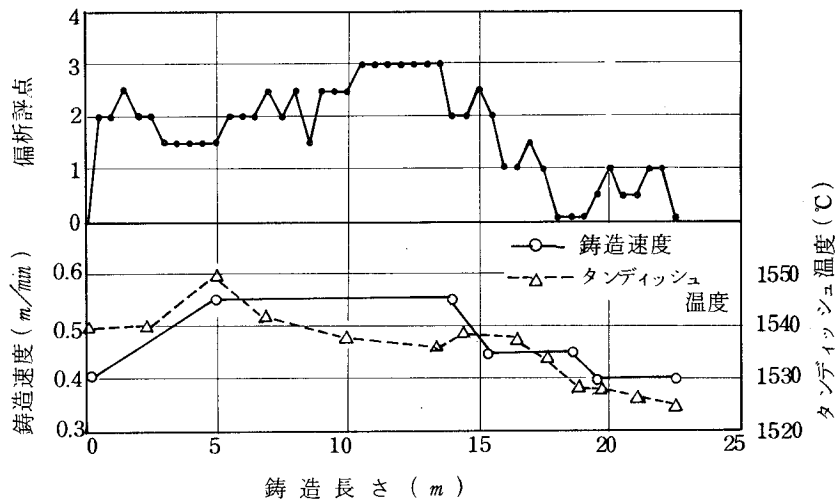


図6-12 鑄造方向の偏析分布 (TZ6944)

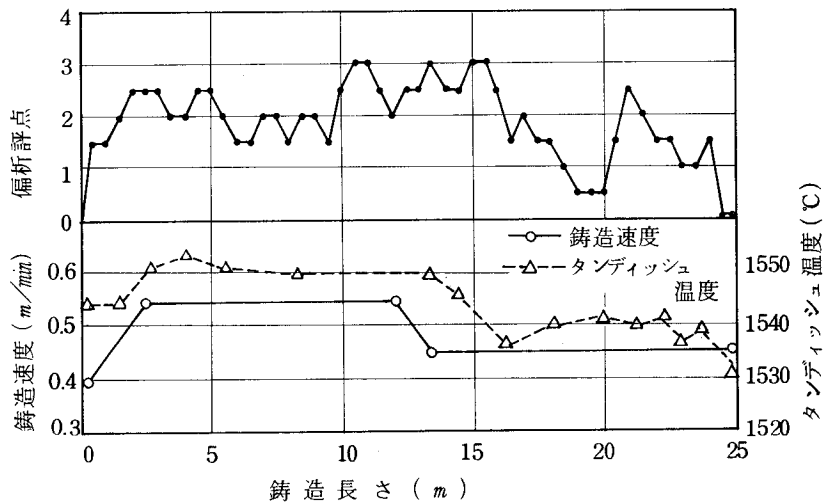


図6-13 鑄造方向の偏析分布 (TZ5632)

測定結果を表6-6に示した。これより小変動の1周期は平均1.65mであることがわかる。この小変動が周期性を有していることから、ロールに関係することが予想されるので、試みに表6-6に代表部分のロール諸元を付記した。

この結果、偏析小変動周期はピンチロール部のロール円周にきわめて近いことがわかる。とくに偏析生成に影響を与える凝固末期相当部のピンチロールの反り、曲り、摩耗に起因する機械的な要因が大きくクローズアップされる。

以上の長手方向の偏析分布調査の結果、平均水準としての偏析程度は注入温度、鑄造速度などの冶金的因子により大きく左右されるが、この他に連続鑄造特有の現象として、ロール異常などを中心とする機械的因子も影響を与えることが推定された。以下にそれぞれの因子について工程データの解析を行ってみる。

表6-6 長手方向の偏析小変動とロール諸元の対比

チャージNo.	TZ 6747	TZ 6948	TZ 6944	TZ 5632
鑄片長さ (m)	19.0	11.5	15.5	23.0
小変動回数	12	7	9	14
小変動周期 (m)	1.58	1.64	1.72	1.64
ロール諸元				
セグメント部	ロール間隔	260 ~ 440 mm		
	ロール直径	200 ~ 350 mm		
	ロール円周	628 ~ 1,099 mm		
ピンチロール部	ロール間隔	500 ~ 550 mm		
	ロール直径	450 ~ 480 mm		
	ロール円周	1,413 ~ 1,507 mm		

6.3.3 中心偏析におよぼす鑄造条件の影響

1) 冶金要因の影響

まず注入温度の影響を知るために溶鋼過熱度と偏析評点の関係を図6-14に示す。溶鋼過熱度が大きくなるにつれて、偏析評点は悪化し、また、A、Bタイプの線状偏析も増加する傾向が見られる。

次に鑄造速度の影響を図6-15に示す。鑄造速度が速くなるにつれて、評点が高くなり、且つA、Bタイプの発生率が増加する。さらに注水比の影響を図6-16に示す。注水比が大きくなるにつれて偏析評点は低下し、かつA、Bタイプの出現率が減少する。また、鑄片形状の影響については、形状が異ると当然のことながら鑄造速度などの鑄造条件

も異なるために、一律に比較はできないが、鑄片幅の影響は比較的明瞭に認められるので、その結果を図6-17に示した。鑄片幅が広くなるにつれて評点は悪化し、かつ、A、Bタイプ偏析の出現率が増加する。なお、この鑄片幅の影響については純冶金的な効果という

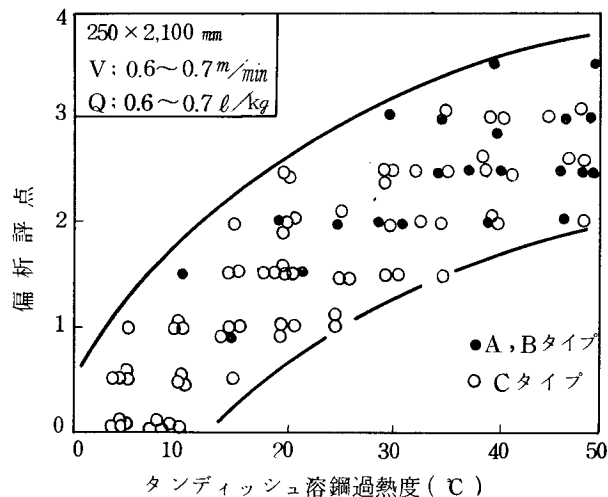


図6-14 偏析評点におよぼす溶鋼過熱度の影響

よりも、後にのべるバルジングを主体とする機械的な影響も考慮されなければならない。

なお、溶質元素、とりわけ(P),(S)の含有量については、本研究対象鑄片の濃度範囲においては殆んど偏析評点に影響を与えない。これは偏析評点、その定義において溶質濃度を考慮するものではなく、単に偏析線の幅により決定されることから理解される。

2) 機械要因の影響

連鑄機は鑄造機であると同時に一種の圧延機であるため、当然ロール条件のいかんによっては内質、とくに中心部の状態に変化が生じることは容易に推定される。しかしながら、鑄造中のロール状況を定量化してその中心偏析におよぼす影響を云々することは困難であ

り、ここでは単に機械因子の影響を間接的に推定するに止める。

まず、図6-18に同一連鑄機において、ほぼ同じ鑄造条件下で鑄造された鑄片の平均偏析評点の推移を定期修理毎の経時変化によって示したもので、時期によって偏析評点が1.30~2.0程度変動する様子が知られる。この定期修理は10日に1回行うもので、ロール間隔の調整や、円弧の修正などが主なものである。これとは別に年に1~2回、ロール取替などを含む大修理を行っている。この場合の偏析評点

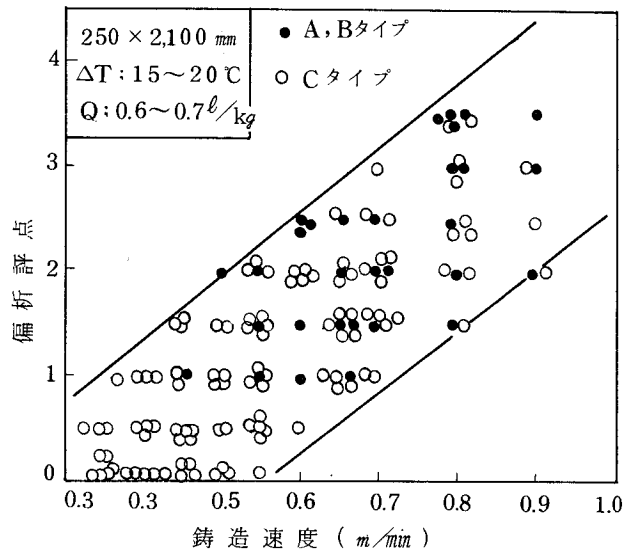


図6-15 偏析評点におよぼす鑄造速度の影響

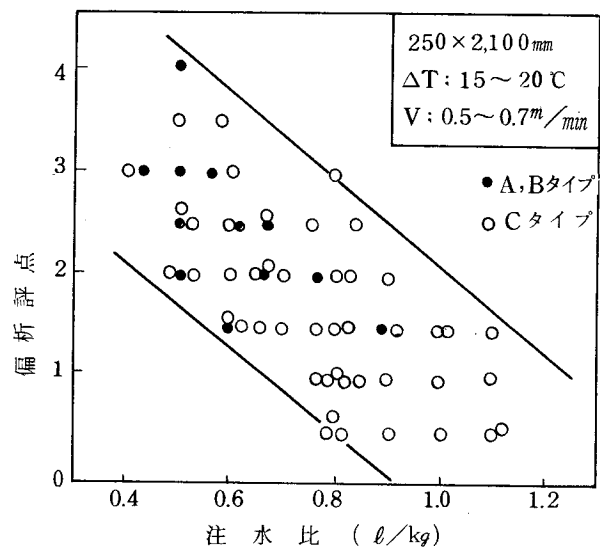


図6-16 偏析評点におよぼす注水比の影響

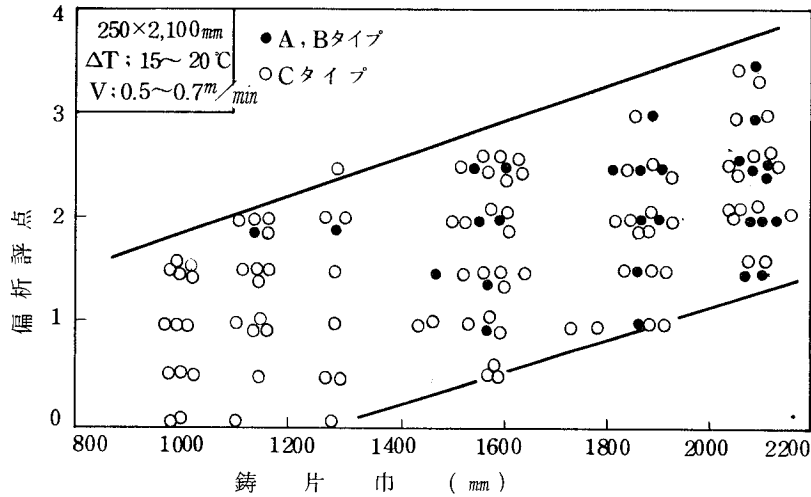


図 6-17 偏析評点におよぼす鑄片巾の影響

の推移を図 6-19 に示した。

なお、大修理の内容は表 6-7 に示すごとくである。この大修理においては最大 4.3 mm のロール間隔異常、最大 2.9 mm のロール振れが発見され、それらを取替えることにより最大 1.8 mm の変動に修正された。この結果、偏析評点は平均値で 2.0 から 1.5 に改善され、またそれとともにバルジング量も 4.2 mm から 2.3 mm へ減少したことがわかる。

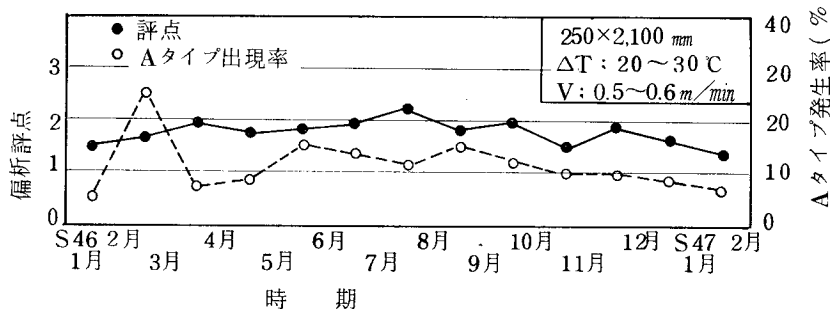


図 6-18 同ーストランドにおける時期別偏析変動
(n = 50 の平均)

表 6-7 大修理の内容 (昭和 47 年 2 月)

ロール部位	修繕前の状況	修繕内容	修繕後の状況
サポートロール	R 状況 Max 1.0 mm	取 換	R 状況 Max 0.5 mm
	ロール間隔 Max 3.1 mm		ロール間隔 Max 0.7 mm
	ロール振れ Max 1.0 mm		ロール振れ Max 0.6 mm
ガイドロール	R 状況 Max 2.9 mm	R 修理 取 換	R 状況 Max 0.5 mm
	ロール間隔 Max 3.0 mm		ロール間隔 Max 1.0 mm
	ロール振れ Max 2.3 mm		ロール振れ Max 1.5 mm
ピンチロール	R 状況 Max 2.8 mm	R 修理 取 換	R 状況 Max 1.3 mm
	ロール間隔 Max 4.3 mm		ロール間隔 Max 1.8 mm
	ロール振れ Max 2.9 mm		ロール振れ Max 1.5 mm

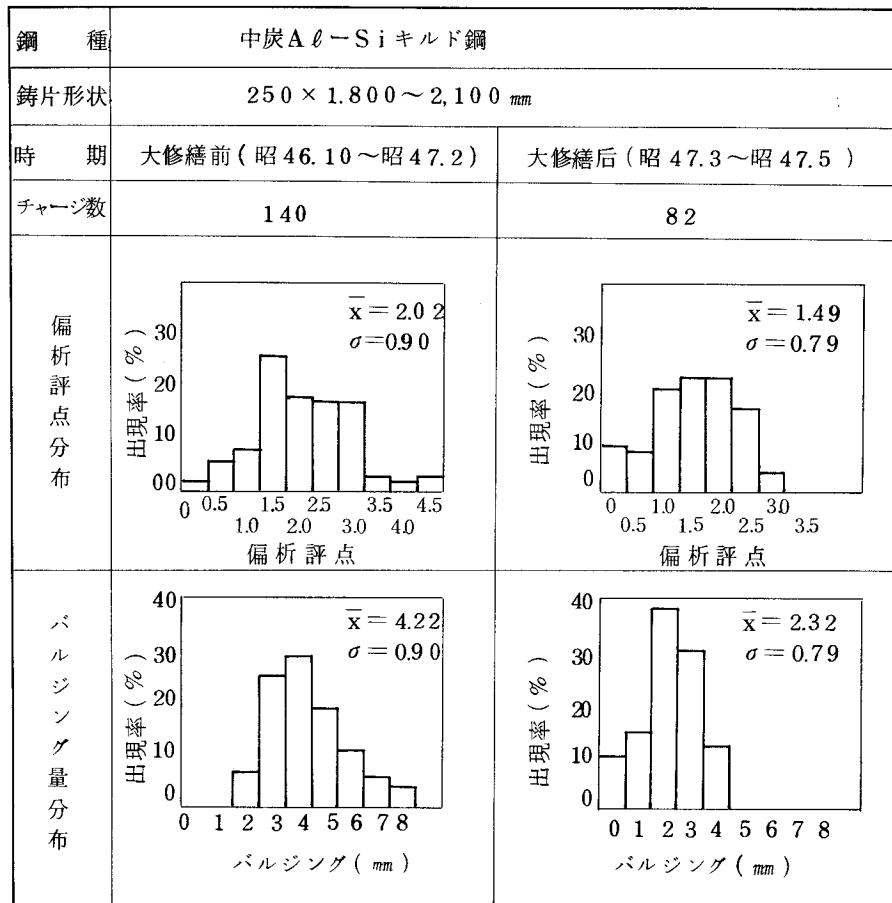


図6-19 大修理前後の偏析評点の変化

3) 等軸晶率とバルジングによる整理

以上述べた冶金要因と機械要因の影響をさらに統一的に解析するために、それぞれの因子についてより詳細に検討してみる。

まづ冶金要因についてはすでに本章6.2にて述べたように、注入温度、注水比などの影響の仕方は等軸晶生成のそれと同じである。言いかえるとこれらの因子は本質的にはまず、鋳片における等軸晶生成を左右し、その結果として、中心偏析の発生状況が決定されるものと理解される。

そこで図6-20に鋳片の等軸晶率と偏析評点の関係を整理した。また、その代表例を写真6-10に示した。等軸晶率が増加するにつれて、偏析線は次第に断続的となり、さらには点状に分散して消滅することがわかる。言いかえると、一方向凝固による柱状晶帯での溶質濃化が等軸晶の生成によりシャ断されると推定される。

次に機械因子については、その代表的特性値としてバルジング量を用いるのが妥当であると図6-19から裏付けられる。ここで言うバルジング量とは鋳造後の鋳片厚と設定ロール間隔の差で表示したもので、主として最終凝固部にて生じたバル

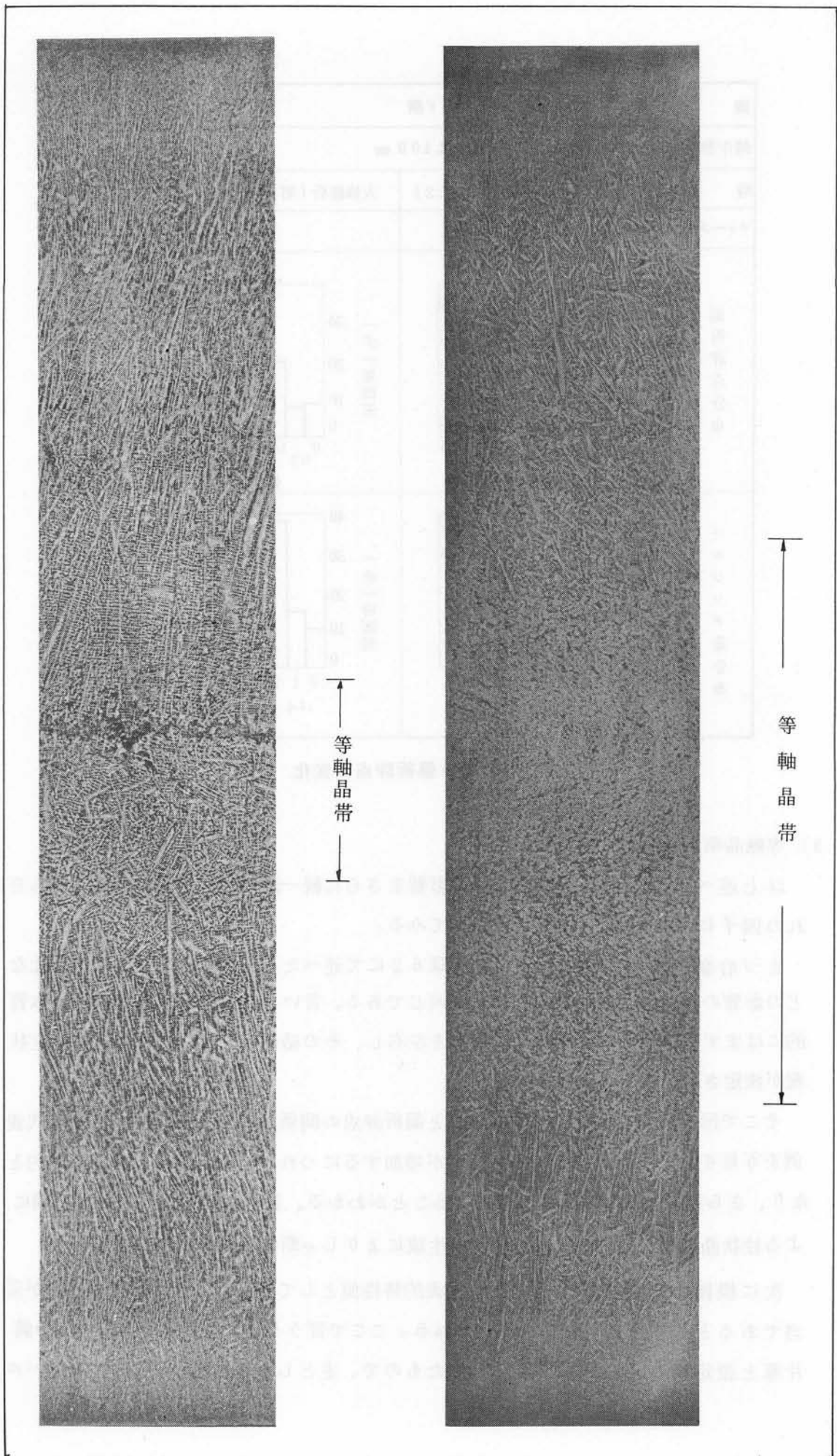


写真6-10 等軸晶率と中心偏析

(× 1)

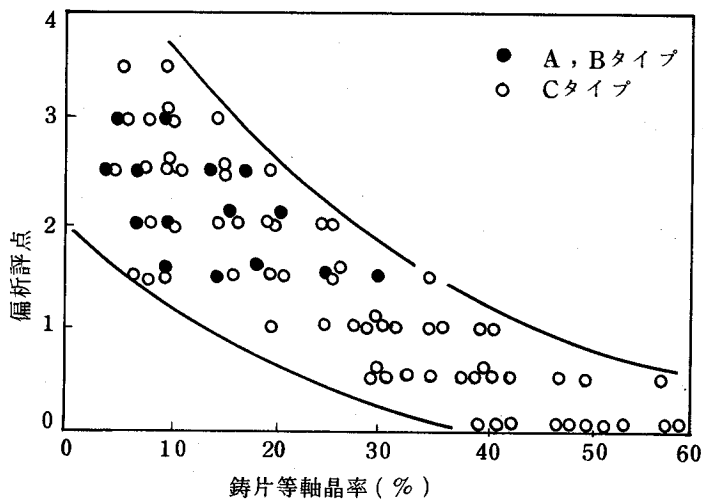


図 6-20 鑄片等軸晶率と偏析評点の関係

ジングを代表する値となる。図 6-21 にバルジング量と偏析評点との対応を示した。バルジング量が大きくなるにつれて、偏析線は太く連続タイプとなり、結果的に評点の悪化と A, B タイプの出現率の増加をもたらす。なお、このバルジング量についてはすでに第 5 章 5.4 にも概算したように、凝固末期で約 2~3 mm の値と推定され、これにロール自体の反り、振れ、ギャップ不良がおよそ 2 mm 程度加わり、さらに凝固、冷却に伴う厚み収縮を溶鋼静圧により元の設定厚さまで戻す力が加わり、結果的に 5~8 mm ものバルジングが計測されることになる。

さて、以上述べたように、冶金要因を代表する特性として等軸晶率を用い、また機械要因を代表するものとしてバルジング量を用いて偏析が整理できることがわかったので、これら両者の相互関係を図 6-22 に示した。等軸晶率を多くし、かつバルジング量を減少させることにより中心偏析の改善される様子が明らかとなる。

なお、中心偏析におよぼすこれらの因子の相互関係の定量的解析については後節にて述べる予定である。

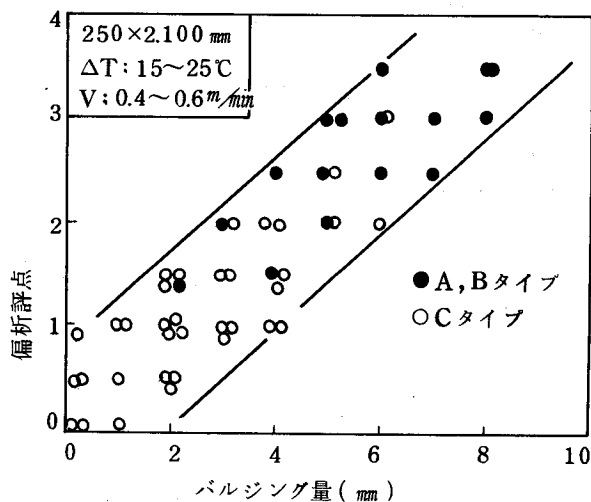


図 6-21 偏析におよぼすバルジングの影響

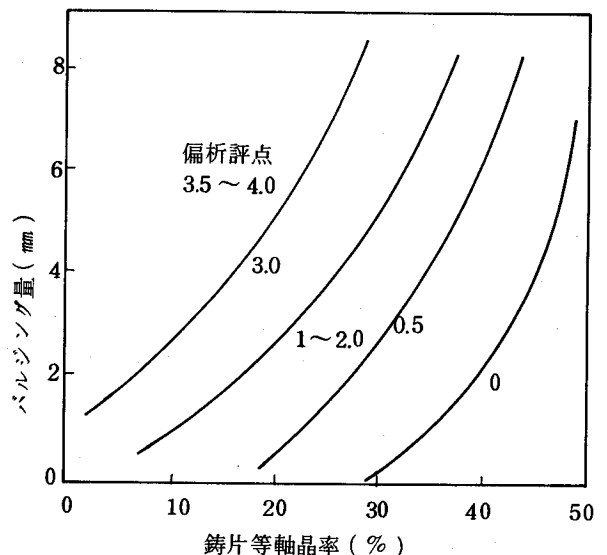


図 6-22 中心偏析におよぼす等軸晶率とバルジングの影響

6.3.4 溶質濃度分布

すでに第5章において鑄片厚み方向の溶質分布の概要を述べたが、ここでは主として中心偏析近傍の溶質分布を詳細に述べる。なお、前項において、中心偏析は等軸晶率とバルジング量により説明されることがわかったので、ここではこの両者の寄与を中心に考察した。

1) 等軸晶率の影響

比較的バルジング量の少ない鑄片のなかから等軸晶率の異なる鑄片を選別し、およそ70例について各溶質元素のセーバー切削による連続分析を行った。代表的な溶質分布を等軸晶率別に図6-23～6-25に示した。なお、濃度分布の表示に際しては取鍋分析値との比を偏析率と定義して用いた。この結果を見るに等軸晶率の増加とともに各元素の偏析率は低下する傾向が見られ、とくに〔C〕、〔P〕、〔S〕についてはその傾向が著るしい。

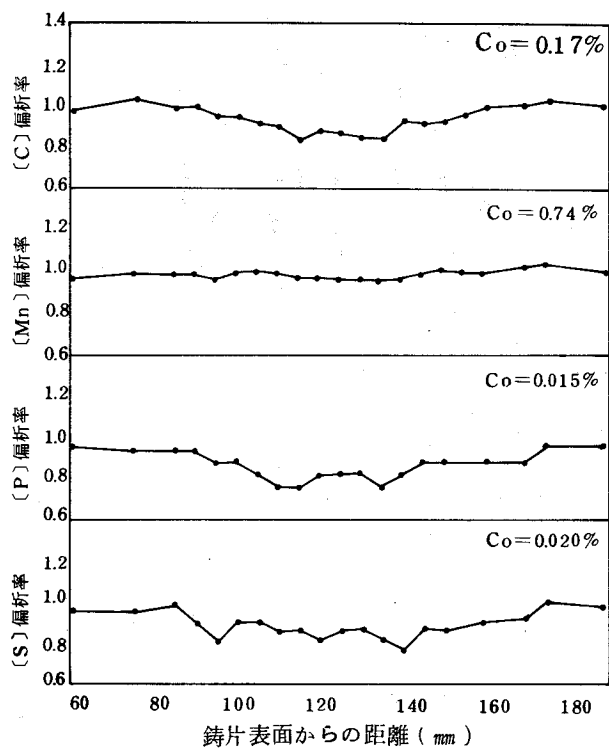


図6-23 等軸晶率と溶質元素偏析率
(TZ6712, 等軸晶率53%, 評点0)

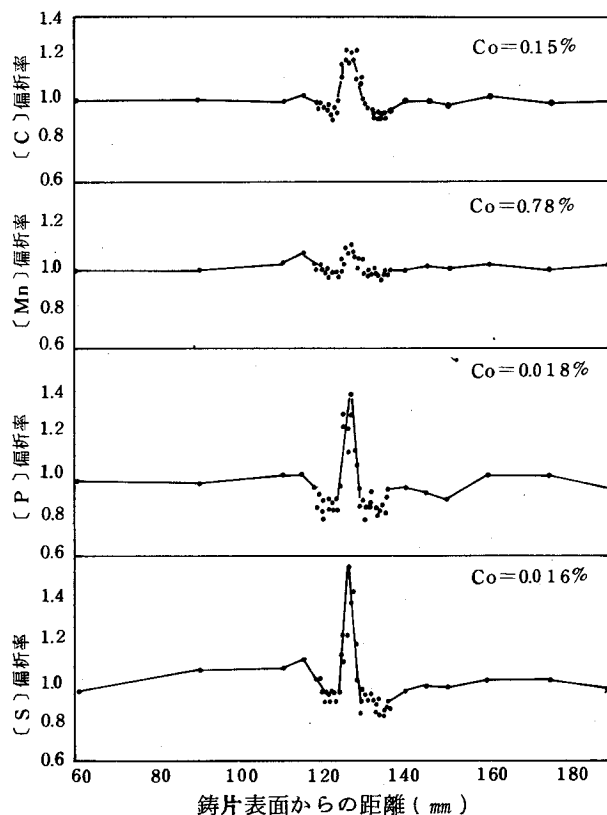


図6-24 等軸晶率と溶質元素偏析率
(TB5080, 等軸晶率18%, 評点C2.0)

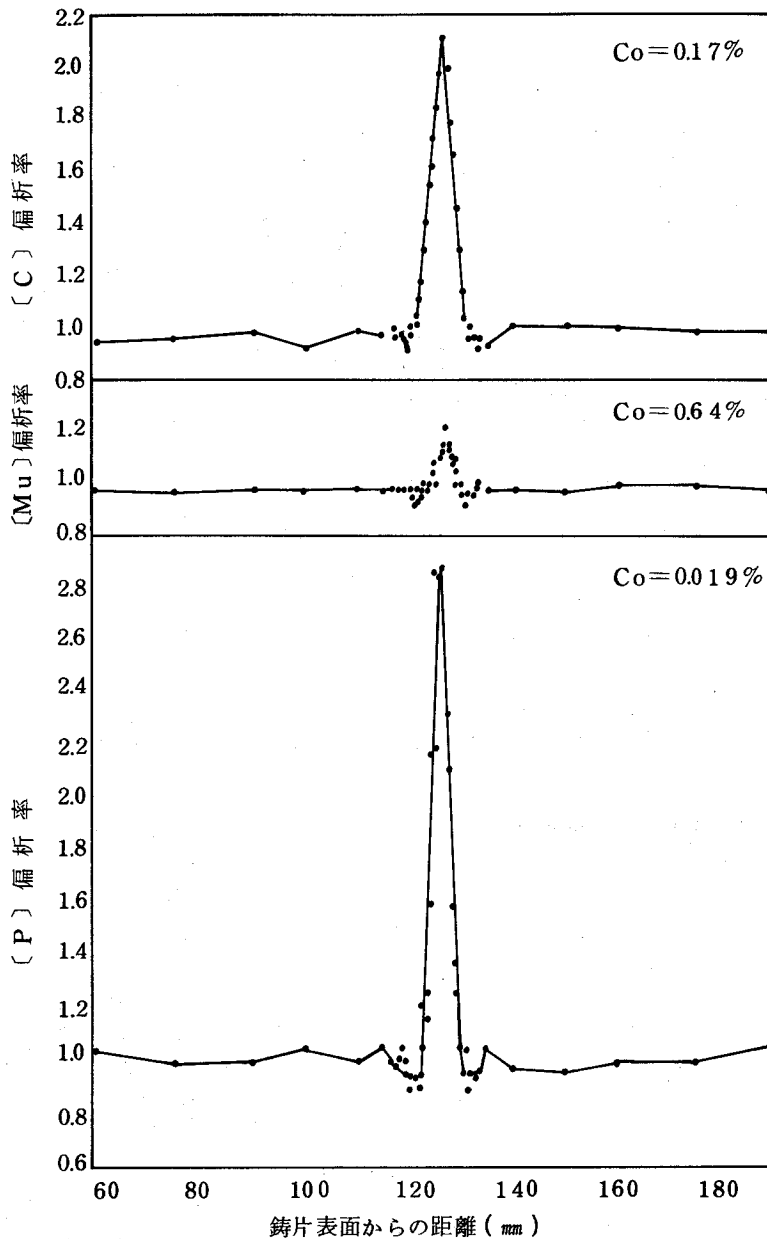


図6-25 等軸晶率と溶質元素偏析率
(Tu 5848, 等軸晶率4%, 評点A3.0)

なお、中心偏析近傍で局所的な負偏析帯が見られるが、これはあとに述べるパルジングの影響と考えられる。さて、このようにして得られた中心偏析率を偏析評点との関連で整理すると、たとえば硫黄を例にとると図6-26のようになり、評点の増加につれて、偏析率も大きくなる傾向が認められるが、とくにAタイプのそれが著しい。この偏析タイプによる偏析率の相異は、セーパーによる段削り分析の影響で、Aタイプは0.5 mmピッチ内にほぼ中心偏析線が含まれているのに対し、Cタイプでは一部分がセーパー切削にかかるのみで、非偏析部をも含んだ溶質濃度が示されることに起因する。そこで図6-27に示すような補正計算を行い、濃厚偏析部のみの偏析率を用いて整理しなおすと図6-28のようになり、偏析タイプの差がなくなり、評点のみによって整理できる。

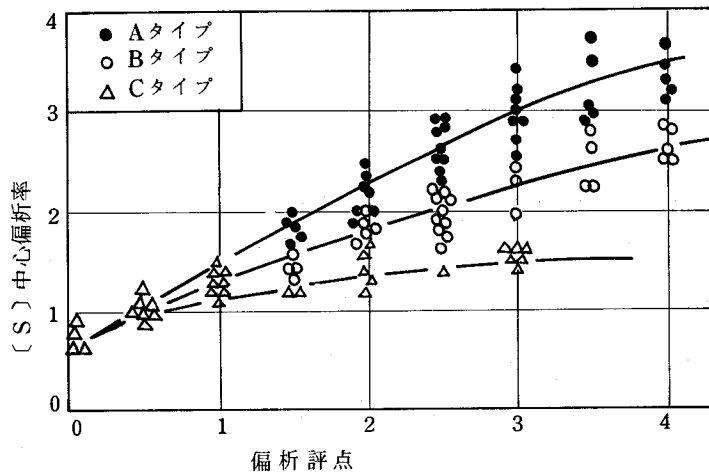


図6-26 偏析評点，タイプと〔S〕中心偏析率

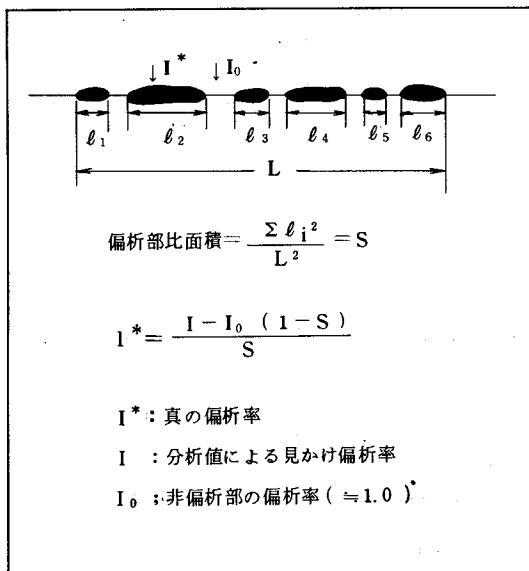


図6-27 真の偏析率を求める補正計算法

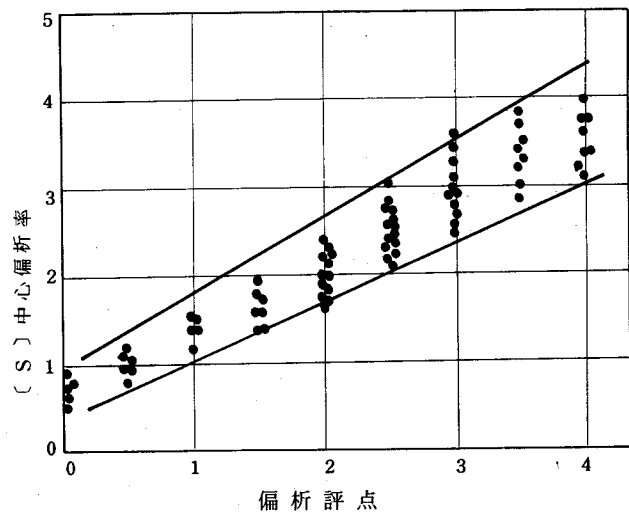


図6-28 〔S〕中心偏析率と偏析評点の関係

さて、すでに述べたように、評点と等軸晶率に相関関係があることから、本質的には偏析率は等軸晶率により整理されることが推定されるので、硫黄を例にとってその関係を求めると図-29のようになり、ばらつきはあるものの一定傾向が見られ、等軸晶率の増加に伴って偏析率の増大する様子が知られる。

硫黄以外の代表的な溶質元素について同様の整理を行い、等軸晶率との関係を見ると図6-30のようになり、ボロン、硫黄、隣が強い偏析傾向を示し、次いで炭素、窒素が中程度の偏析を示し、マンガン、ケイ素、クロムなどは弱い偏析傾向を示すことが知られる。

なお、等軸晶率そのものは、すでに述べたように注入温度、注水比などによって決定されるため、これら個々の鑄造条件と偏析率の関係はすべて等軸晶率を介して理解しうるためここではその詳細は述べないが、たゞ、鑄片厚みについては同一の等軸晶率であっても偏析率に差が生じる。すなわち、図6-31に示すように、鑄片厚みの増加につれて偏析率が増加する傾向が見られる。これについては凝固速度、溶鋼流動などの因子を考慮に入れて解析する必要があり、その詳細については次節以降で述べる。

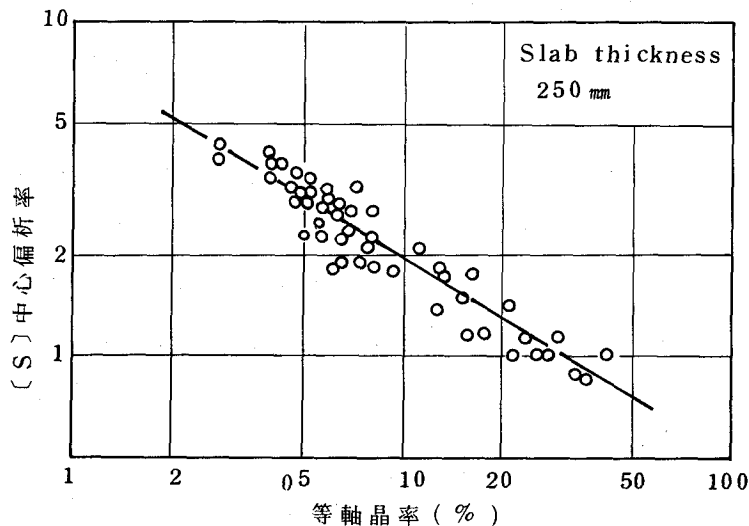


図6-29 (S)中心偏析率におよぼす等軸晶率の影響

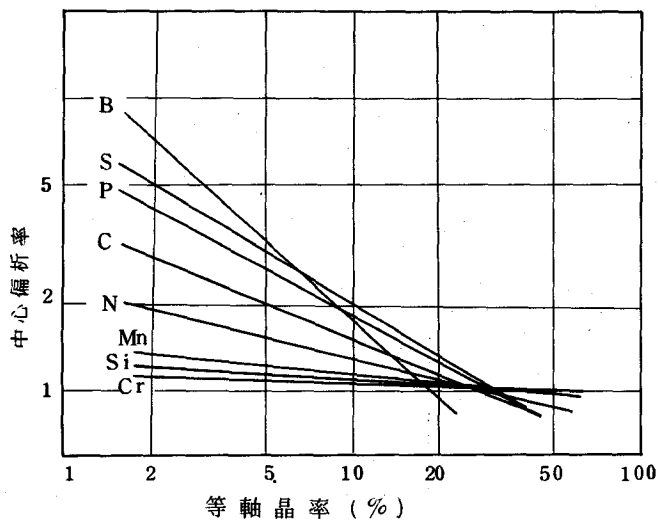


図6-30 溶質元素別中心偏析率と等軸晶率の関係

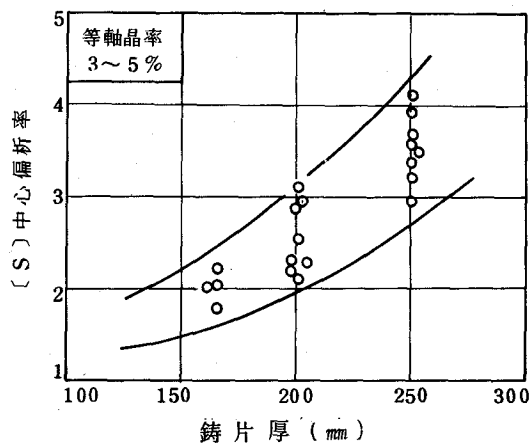


図6-31 (S)中心偏析率におよぼす鑄片厚の影響

2) バルジングの影響

鋳片がバルジングを伴った場合の溶質分布例については、すでに第5章5.4において簡単にふれたが、ここではより詳細にバルジングと中心偏析との関係を述べる。

ロール間バルジングは大きく分けて2種類に分類される。その1つは鋳造後の鋳片厚みがロール設定厚みより大きくなっている場合で、これはロールによるバルジング矯正が不十分であったか、あるいはロール自体が何らかの異常により設定値よりずれている場合で、しかも最終凝固位置近傍のロールに異常のある場合に現われやすい。その2は凝固後の鋳片形状には異常はないが、鋳造中にバルジング並びにその矯正を大きく受ける場合で、主として鋳造中期から末期にかけてのロールに異常がある場合に現われやすい。いま仮りに前者を形状バルジングと名付け、後者を鋳造バルジングと名付ける。前者が鋳片形状から容易に識別できるのに反し、後者は識別し難く、主としてロール異常をチェックすることにより判明する。

さて、これらの2種類のバルジングを呈する鋳片、ならびにその比較鋳片を5試料選び、その溶質分布を測定した。供試鋳片の鋳造条件を表6-8に示す。鋳片M、Nは凝固末期相当部のピンチロール間隔がベアリング損耗のため局部的に広がっていた場合の例でそれぞれ4mm、8mmのバルジングを呈している。これに対して鋳片Pはガイドロールからピンチロールにかけて円弧不整のため全般にセグメント間で2~4mmのロール間隔異常が発見された場合の鋳片で形状には何らの異常も見られないが、ロール間隔及びロール異常による鋳造時のバルジングが約4~5mm程度生じたものと推定される。なお、L、O鋳片はいずれも異常部を修理した後の正常鋳片である。

まず、これらの鋳片の凝固組織と偏析状況をそれぞれ写真6-11、6-12に示す。写真6-11に示したものは、形状バルジング鋳片であり、バルジングが大きい鋳片においては中心部近傍に幅広く等軸晶が見られ、且つ偏析線が太くなっている様子が知られる。また、写真6-12に示す鋳造バルジング鋳片においては巾広い等軸晶帯の中に中心偏析線が見られ、その偏析線はそれほど太くないのが特徴的である。さて、各試験鋳片の中心偏析帯の硫黄分布をそれぞれ図6-32、6-33に示す。

鋳片L、M、Nを比較すると、バルジング量が多くなるにつれて次第に負偏析率は大きくなり、偏析帯の幅も太くなるが、中心部の硫黄濃度は逆に低下してゆく。これに対して鋳片O、Pの比較を見ると、バルジングが生じると、負偏析が増加する傾向は同じであるが、それにともなって中心偏析率も大きくなっている。これは明らかにバルジングが生じた後の凝固挙動が異なるためでM、N鋳片では凝固直前

にバルジングが起り、そのため偏析線が広がる方向で凝固が完了したものと推定される。他方鑄片Pは凝固の中期からバルジングが作用したため、溶質濃化が著しく加速され、結果的に大きい偏析率を示したものと考えられる。

表6-8 バルジングを伴った試験鑄片の鑄造条件

テスト №		L	O	M	N	P
鑄片形状		250×2,100	250×1,590	250×2,060	250×2,060	250×2,060
取	C	0.15	0.14	0.11	0.14	0.16
鍋	Si	0.25	0.22	0.28	0.23	0.24
分	Mn	0.70	0.70	0.74	0.66	0.67
析	P	0.016	0.014	0.016	0.015	0.015
(%)	S	0.018	0.016	0.019	0.016	0.017
タンディッシュ温度(℃)		1,530	1,535	1,533	1,538	1,540
鑄造速度(m/min)		0.55	0.65	0.50	0.50	0.55
注水比(l/Kg)		0.63	0.64	0.64	0.70	0.70
ロール異常		なし	なし	ピンチロール	ピンチロール	ガイドロール ~ピンチロール
バルジング(mm)		1.0 (正常)	1.5 (正常)	4.0 (形状 バルジング)	8.0 (形状 バルジング)	~5.0 (鑄造 バルジング)
等軸晶率(%)		3.5	5.0	13.5	20.0	17.5

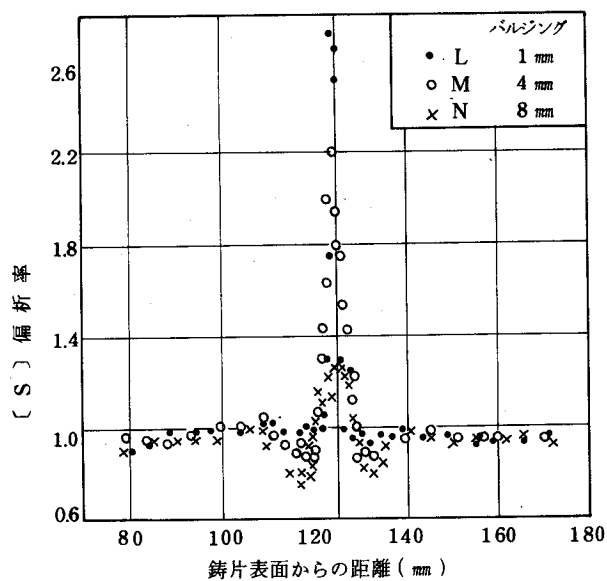


図6-32 形状バルジング鑄片の中心偏析

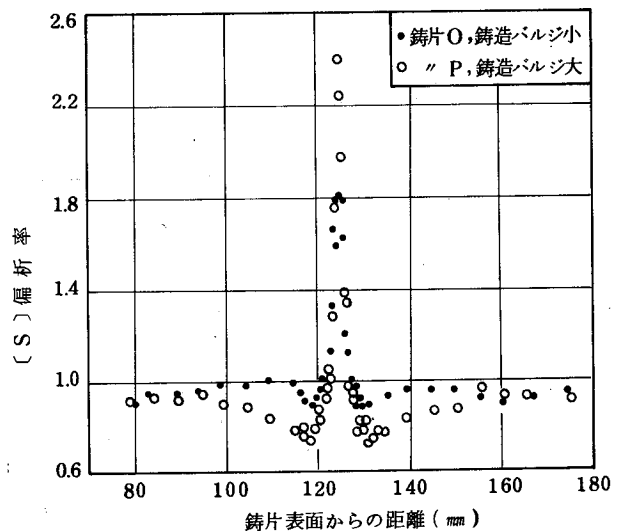


図6-33 鑄造バルジング鑄片の中心偏析

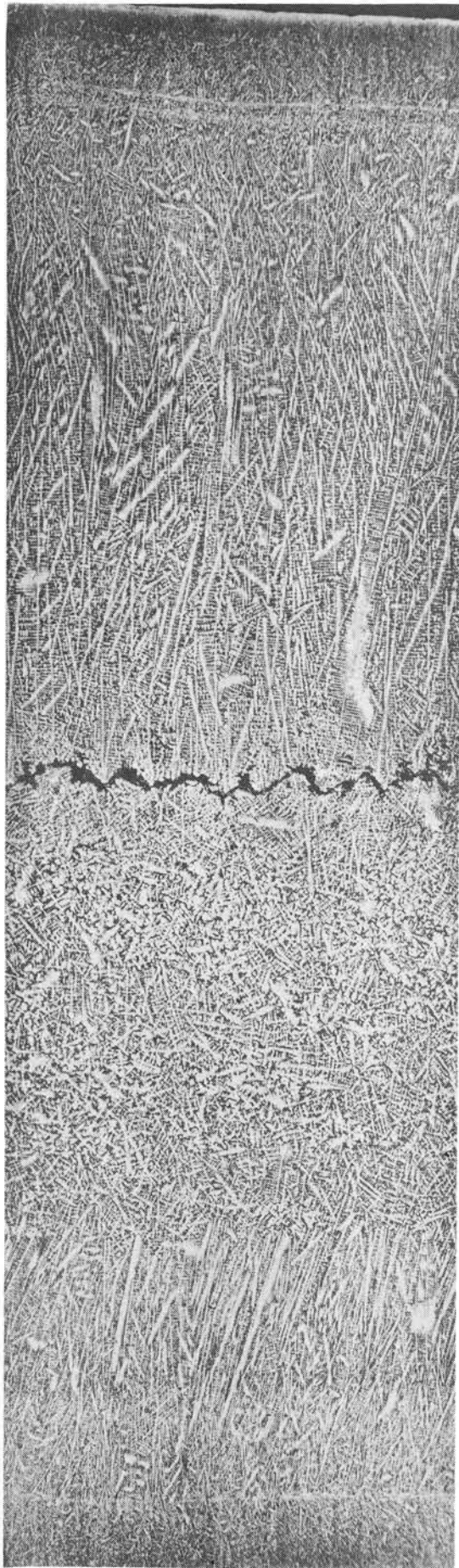
このように、バルジングと中心偏析を論じる場合、溶鋼流動と凝固過程に留意することが必要である。

また、等軸晶率との関係で見ると、バルジングが作用した場合、かなりの等軸晶率が存在しても中心偏析が現われ、しかもタイプA，B型になる可能性も大きく、すでに図6-29に示した等軸晶率と偏析率の関係はもはや成立しなくなる可能性が大きくなる。

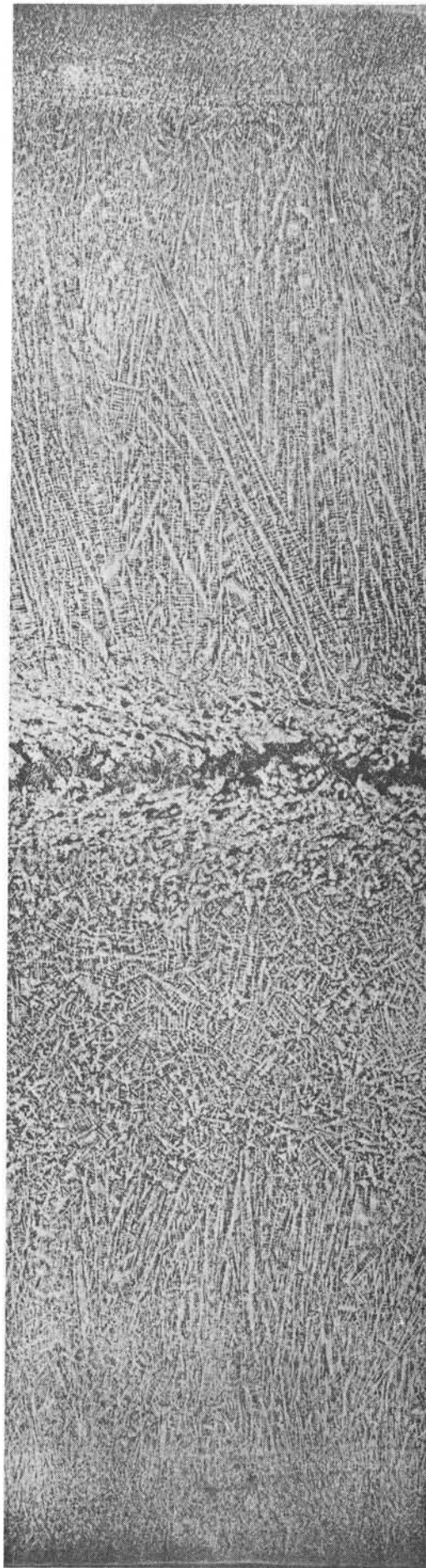
正 常

バルジング 4 mm

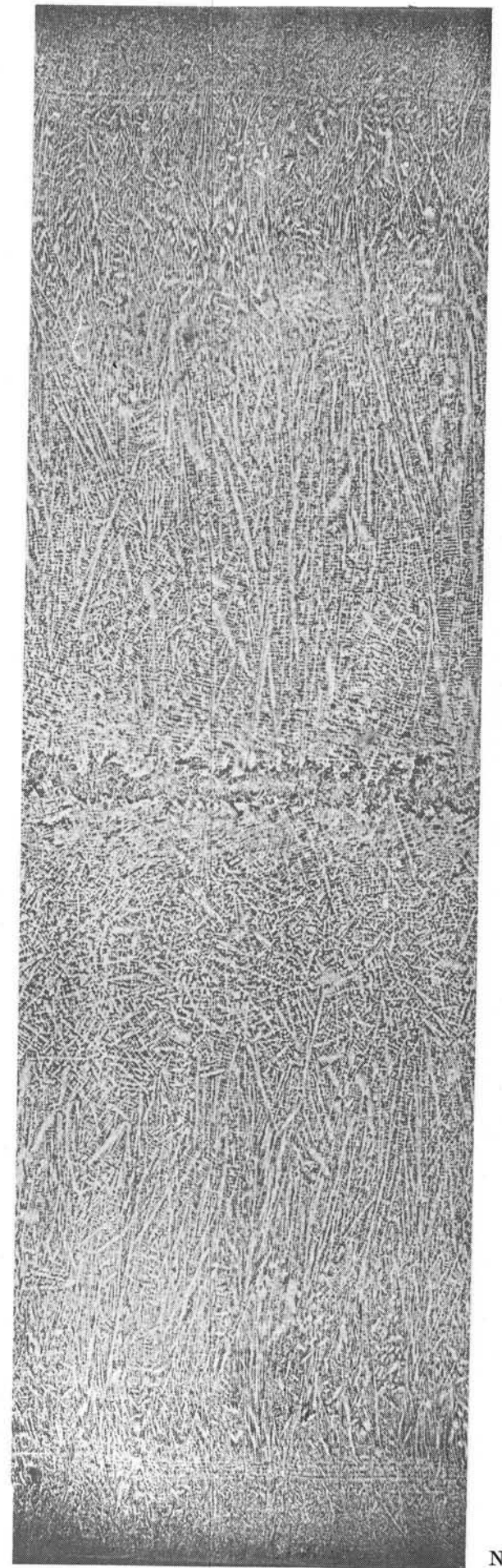
バルジング 8 mm



L

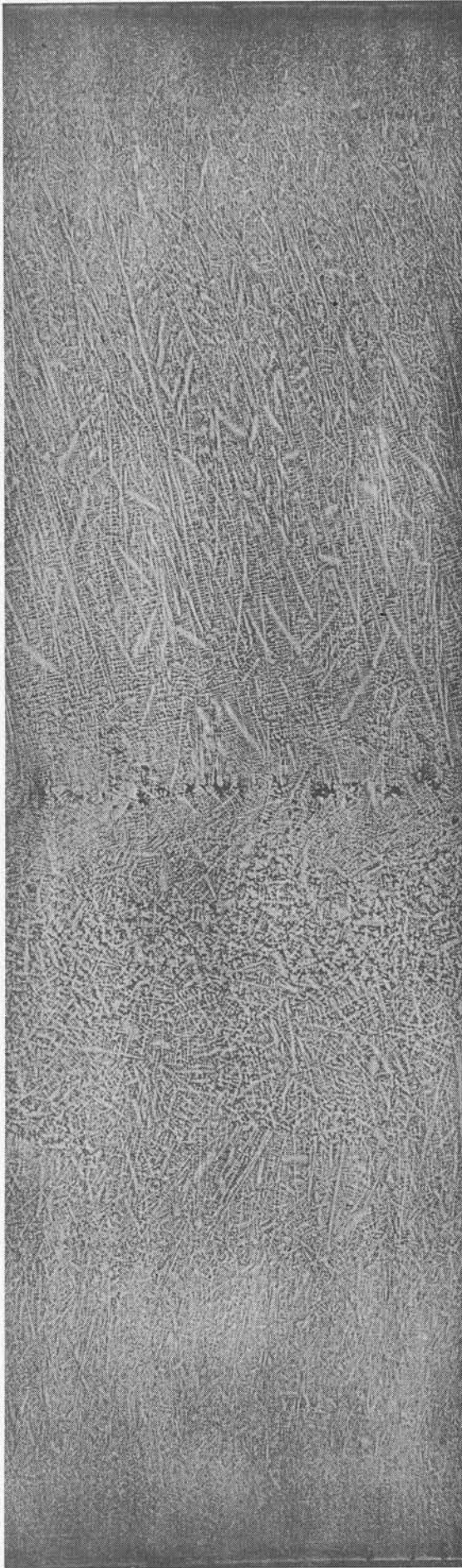


M

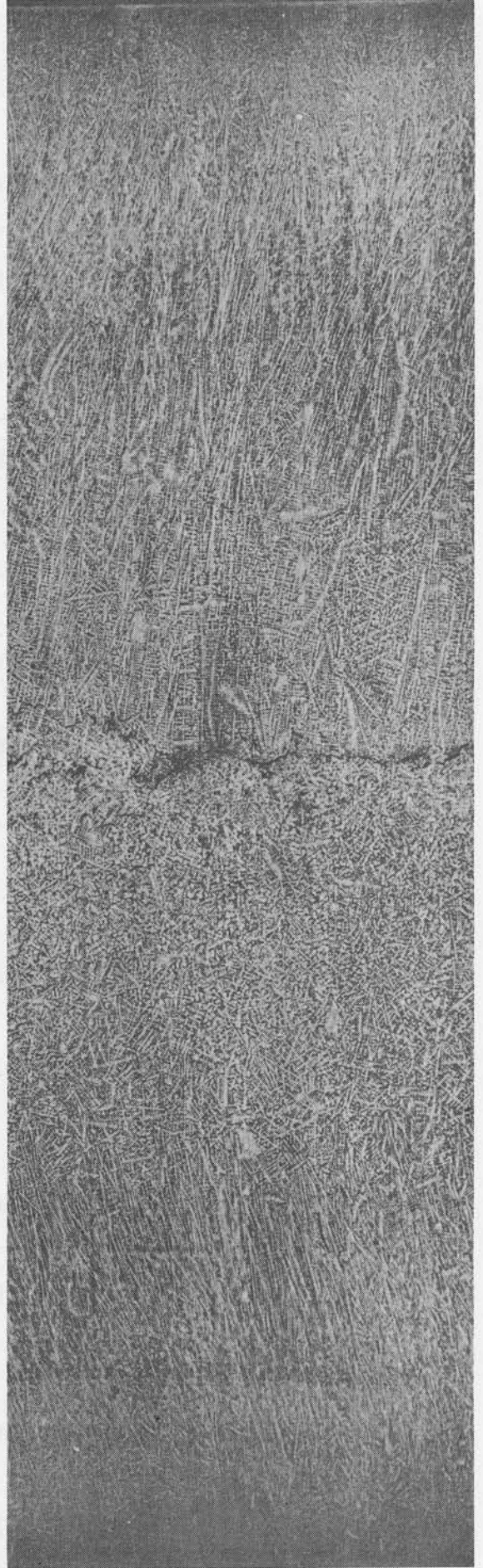


N

写真6-11 形状バルジングを示す鑄片の凝固組織と中心偏析 (×1)



O



P

写真6-12 鑄造バルジングを示す鑄片の凝固組織と中心偏析 (X1)

6.4 中心偏析生成機構

6.4.1 中心偏析形成モデル

前節までの諸解析結果から中心偏析生成の基本モデルを推定してみる。すでに述べたように連铸々片の凝固は比較的一方向的に起り、しかもそれが凝固末期まで持続すると考えられる。したがってそれに伴って生じる溶質濃化現象が中心偏析生成の基本と考えられ、この中心部への溶質濃化程度を左右するものに、凝固組織と溶鋼流動が挙げられる。これらの関係を模式的に示すと図6-34のように表わされる。

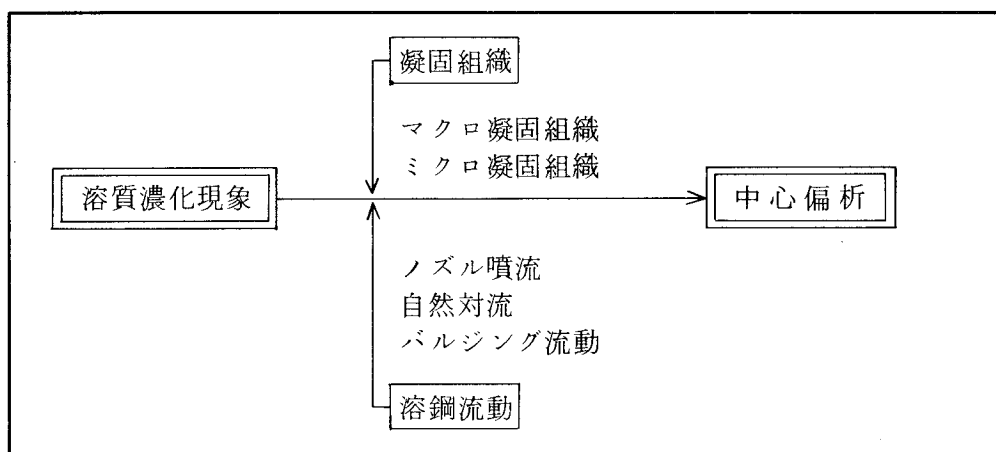


図6-34 中心偏析生成モデル

凝固組織にはマクロ凝固組織とミクロ凝固組織の両者の影響が挙げられる。マクロ凝固組織は主として等軸晶の大小によって論じられるもので、柱状晶帯における一方方向凝固程度を左右するもので、等軸晶帯が少ない程一方方向凝固区間が長くなり、マクロ的な溶質移動が促進される。

柱状晶帯から等軸晶帯に入ると、事実上溶質の一方方向移動は中断されることになり中心偏析程度に多大の影響を及ぼすことが推定される。

ミクロ凝固組織としては、主として固-液界面のデンドライト形態が問題となり、すでに述べたようにデンドライト樹間に濃縮された溶質のバルクへの移動程度に影響を与えるもので、これが上に述べたマクロ的な溶質移動の基本となるものである。

さて、一般に実用鋼の凝固速度範囲では、溶鋼流動がなければ凝固組織のいかんに関らず、溶質の分配係数は1に近く、マクロ偏析は生じない。すなわち、濃化溶鋼の大部分はデンドライト樹間にトラップされることになる。しかし、これに溶鋼流動が作用すると、固-液界面の洗滌作用により、樹間濃化溶鋼がバルク中へ移動し、マクロ的な溶質移動が起り得る。

以上の考察から、中心偏析は一方方向凝固にともなう溶質濃化とこれの程度を左右する溶鋼流動により決定されるものと結論づけられる。

以下に、これらのモデルをもとに中心偏析生成を理論的に解析するが、厳密にはデンドライト間隙のミクロ的な溶質移動の集大成としてマクロ偏析をとらえるべきである。すでに第5章5.5に述べたように、ミクロ的なデンドライト界面での溶質移動がマクロ的な平面状界面近似による溶質移動と相互に関連づけられているので、ここでは簡単のためにマクロ的モデルを用いて解析する。

6.4.2 溶質濃化の理論解析

凝固にともなう溶質濃化現象はすでに第5章5.4、ならびに第2章2.3にて詳細に述べたように、溶質元素が決まると、凝固速度と溶鋼流動により理論的に推定しうる。

すなわち、対象とする鋳片内位置の流動境界膜厚 δ は次式で与えられる。

$$\delta = \frac{3\nu}{2f} \left[1 - \exp \left\{ -\frac{2f}{3\nu} \left(\frac{280}{39} \frac{f}{U_\infty} x + \delta \right) \right\} \right] \quad (6.17)$$

この δ は次式により拡散境界膜厚 δ_c に換算しうる。

$$\delta_c = \sqrt[3]{\frac{1}{Sc} - \frac{2f \cdot \delta_c}{3\nu}} \cdot \delta \quad (6.18)$$

このようにして得られた δ_c と凝固速度 f から任意の位置 i での実効分配係数 ke_i が求まる。

$$[ke]_i = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-f i \cdot \delta_{ci} / D)} \quad (6.19)$$

次に微小凝固区間 Δx についての物質収支を求める。

$$\frac{[Cs]_i}{[ke]_i} (H - x_i) = \frac{[Cs]_i + [Cs]_{i+1}}{2} \cdot \Delta x + \frac{[Cs]_{i+1}}{[ke]_{i+1}} (H - x_i - \Delta x) \quad (6.20)$$

これを鋳片表面から凝固末期にかけて逐次計算することにより、固相中の溶質濃度 $[Cs]$ ならびに $[Cs]/ke = [C_L]$ より液相中溶質濃度が得られる。

なお、中心偏析の解析にあたっては以下の仮定を設ける。すなわち、上記一方向凝固モデルに従う溶質分配はあくまで柱状晶凝固部にて成立するもので、等軸晶帯内に入ると、その時点で(6.20)式の物質収支は完了し、それ以降は等方凝固が支配的となり、溶質濃度はその時点の液相中濃度のまま凍結され、それが中心偏析部の濃度にもなりうると考える。したがって柱状晶帯が長くなるほど残溶鋼中の溶質濃度も大きくなり、中心偏析率が増加する。

いま、試みに表6-9に示す鑄造条件の鋳片を対象として、理論溶質分布と実測値の対比を行う。対象元素としては硫黄を用い、その計算結果を表6-10に示した。な

お、ここに用いた凝固速度並びに流速分布は何れも第5章にて得られた手法により推定したものである。

計算結果を実測値と対比させて図6-35に示したが、両者がきわめて良好な一致を示し、本計算手法の妥当であることを示している。

表6-9 溶質分布理論計算に供した鑄片の鑄造条件

チャージNo	TB 5868	
鑄片形状 (mm)	250 × 2,100 mm	
タンディッシュ温度	1540 °C	
鑄造速度 (m/min)	0.55	
注水比 (ℓ/kg)	0.64	
取 鍋 成 分 (%)	C	0.13
	Mn	0.60
	Si	0.25
	P	0.017
	S	0.014
	T.AL	
等軸晶率 (%)	3.0	
ノズル形状	50 mmφ × 15°	
バルジング (mm)	4.0	

表6-10 溶質分布理論計算結果 (TB 5868)

Co=0.014% S

表面からの 距離 (mm)	凝固速度 $f \times 10^{-3}$ (cm/sec)	溶鋼流速 U (cm/sec)	δ_c $\times 10^{-3}$ (cm)	ke	Cs/Co	CL/Co
4	335	22	7.15	0.955	0.956	1.00
12	289	25	6.72	0.864	0.871	1.00
20	233	16	8.40	0.876	0.891	1.02
32	184	10	10.63	0.875	0.905	1.03
40	159	8	11.87	0.855	0.895	1.05
50	135	6.5	13.17	0.837	0.893	1.06
60	118	5.0	15.02	0.815	0.892	1.09
70	105	4.0	16.76	0.811	0.915	1.13
80	94	3.5	17.97	0.782	0.919	1.18
90	85	3.0	19.37	0.764	0.950	1.24
100	78	2.5	21.23	0.768	1.033	1.33
112	70.8	2.8	20.07	0.647	1.044	1.61
114	69.7	3.0	19.37	0.606	1.028	1.70
116	68.7	3.5	17.97	0.536	0.977	1.82
118	67.6	4.1	16.59	0.464	0.935	2.02
120	67.0	4.8	15.33	0.407	0.945	2.32
122	6.60	5.8	13.94	0.344	0.985	2.86
124	6.50	7.9	11.95	0.268	1.099	4.10
125	6.45	10.5	10.37	0.219	1.219	5.57

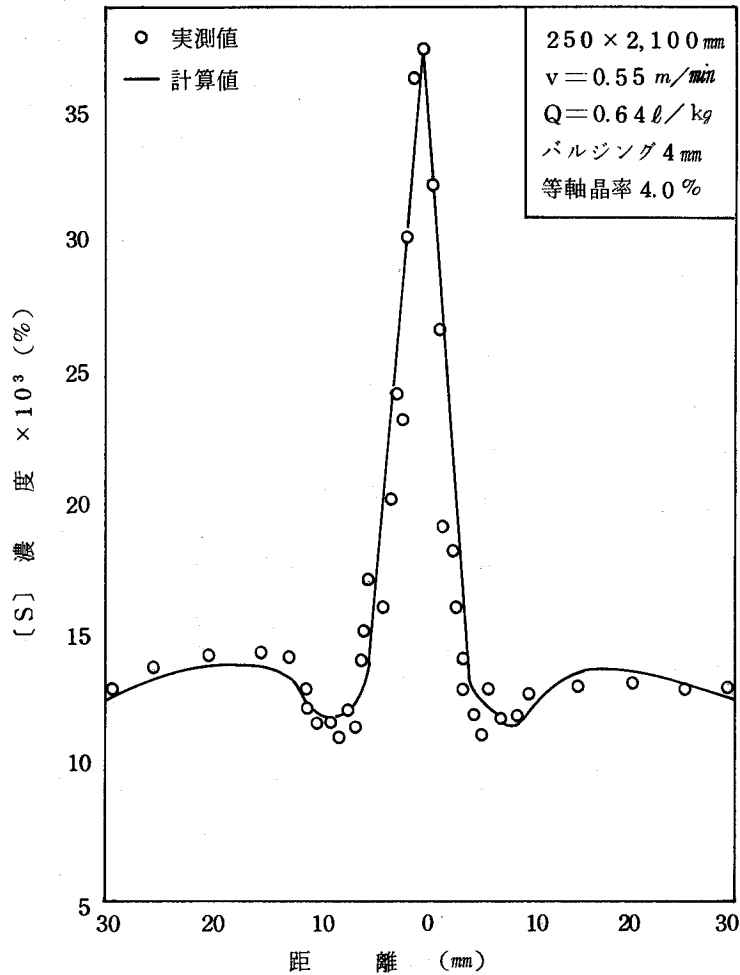


図6-35 中心偏析濃度分布の計算値と実測値の対比

6.4.3 中心偏析率におよぼす諸要因の影響

まず、溶質元素別の中心偏析率におよぼす等軸晶率の影響を計算する。拡散境界厚が元素の種類によらず一定であると仮定すると、拡散係数 D 、ならびに平衡分配係数 k_0 がわかると、すでに述べたと同様の手法により溶質濃度分布ならびに中心偏析率が計算できる。計算に用いた各元素の拡散係数、平衡分配係数の値をまとめて表6-11に示す。このうち、C, Si, P, S, Nについては第4章の一方方向凝固実験にて得られた値を用い、他のMn, Cr, Bについては文献値を用いた。

計算結果を等軸晶率に対してプロットすると図6-36に示すようになり、何れの元素も等軸晶率の増加につれて中心偏析率が減少する傾向が見られ、しかもその偏析傾向はボロン、硫黄、磷が強く、炭素、窒素が中程度、マンガン、ケイ素、クロムはきわめて小さいことがわかる。これはすでに得られた実測結果と同一の傾向となっている。

次に、中心偏析率におよぼすバルジングの影響を試算してみる。

表6-11 溶質元素の拡散係数、平衡分配係数

元 素	平衡分配係数 k_0	拡散係数 $D \times 10^{-5} (cm^2/sec)$
C	0.143	6.0
Mn	0.80 120)	8.0 192)
Si	0.77	3.0
P	0.13	4.0
S	0.04	3.8
Cr	0.95 117)	3.4 193)
N	0.20	6.0
B	0.04 194)	~5.0

バルジングの計算を行うにあたり、その前提として、バルジングは最終凝固位置より4ロール間隔にて起ると仮定し、0, 2, 4, 8 mm の4水準について試算した。また、この時の凝固末期流動については第5章5.4の結果を参照し、図6-37に示すような溶鋼流速を考えた。

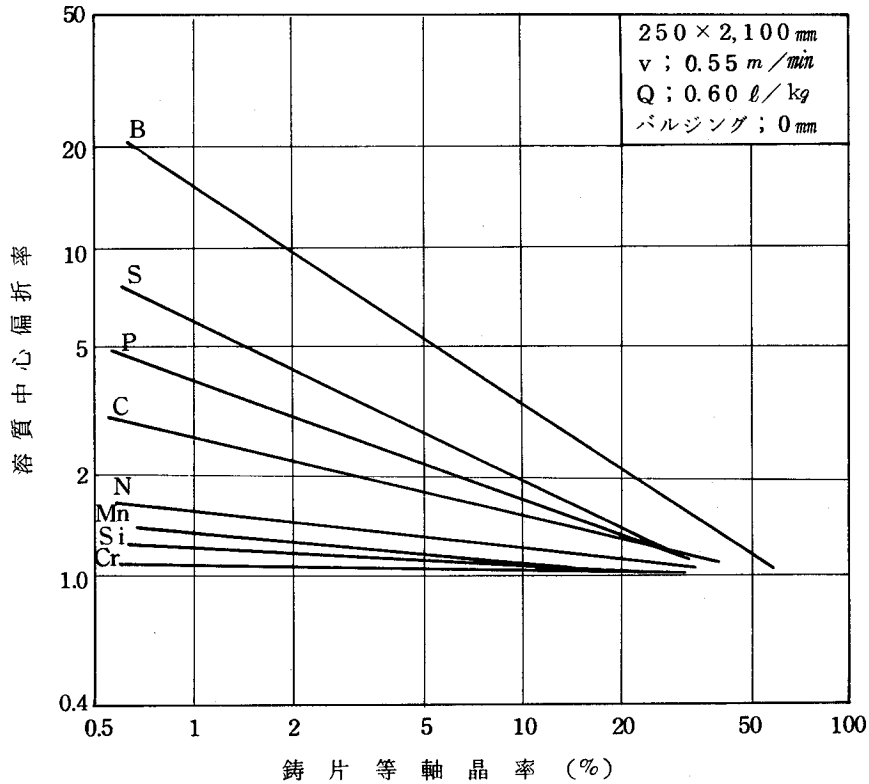


図6-36 各種元素の中心偏析率におよぼす等軸晶率の影響

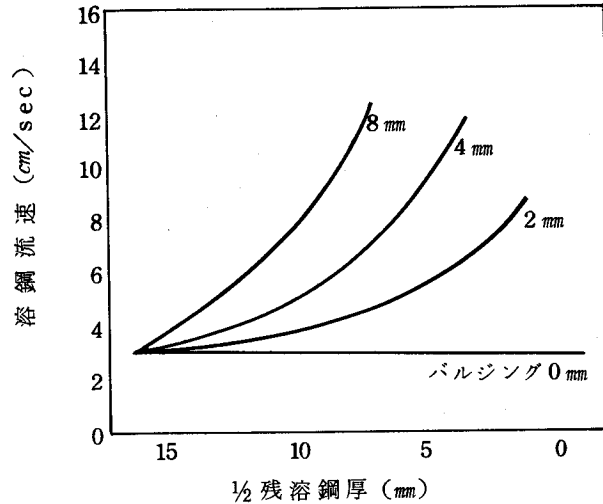


図6-37 バルジング量と溶鋼流動

等軸晶率3%と仮定した場合の中心偏析近傍の硫黄分布を図6-38に示す。バルジング量が大きくなるにつれて負偏析が大きくなり、それに伴って逆に中心偏析率の増加する様子が知られる。

実用鋳片においては、等軸晶率とバルジング量によって偏析が支配されることからこの両者の影響を加味した場合の硫黄の中心偏析率の変化ならびに、その計算結果と実測値の対比を図6-39に示した。実測結果は、バルジング量8mmまでの間に分布しており、ほぼ良好な対応が得られたものと考えられる。なお、またこの結果をもとに等軸晶率とバルジングの影響を総合的に考察することができる。すなわち、等軸晶率20%以上では中心偏析におよぼすバルジングの影響は小さく、これより等軸晶率が小さくなるにつれて、バルジングの影響は加速的に大きくなる。また、バルジングの全くない理想的な鋳造条件においても中心偏析の生じることがわかるが、これは凝固初期のノズル噴流とその後の自然対流による溶質移動に起因するものである。

さらに、同様の手法により中心偏析率におよぼす鋳片厚さならびに二次冷却注水比の影響を推定することができる。これらは何れも凝固速度に影響を与えるもので、ひいては実効分配係数が変化することに起因する。計算結果をそれぞれ図6-40,6-41に示した。

注水比が小さくなり、鋳片厚みが大きくなるにつれて中心偏析率が高くなる様子が知られるが、これらはすでに述べた実測結果を裏付けるもので、本計算結果から、その原因は凝固末期の凝固速度の低下によるものであることが明らかとなった。

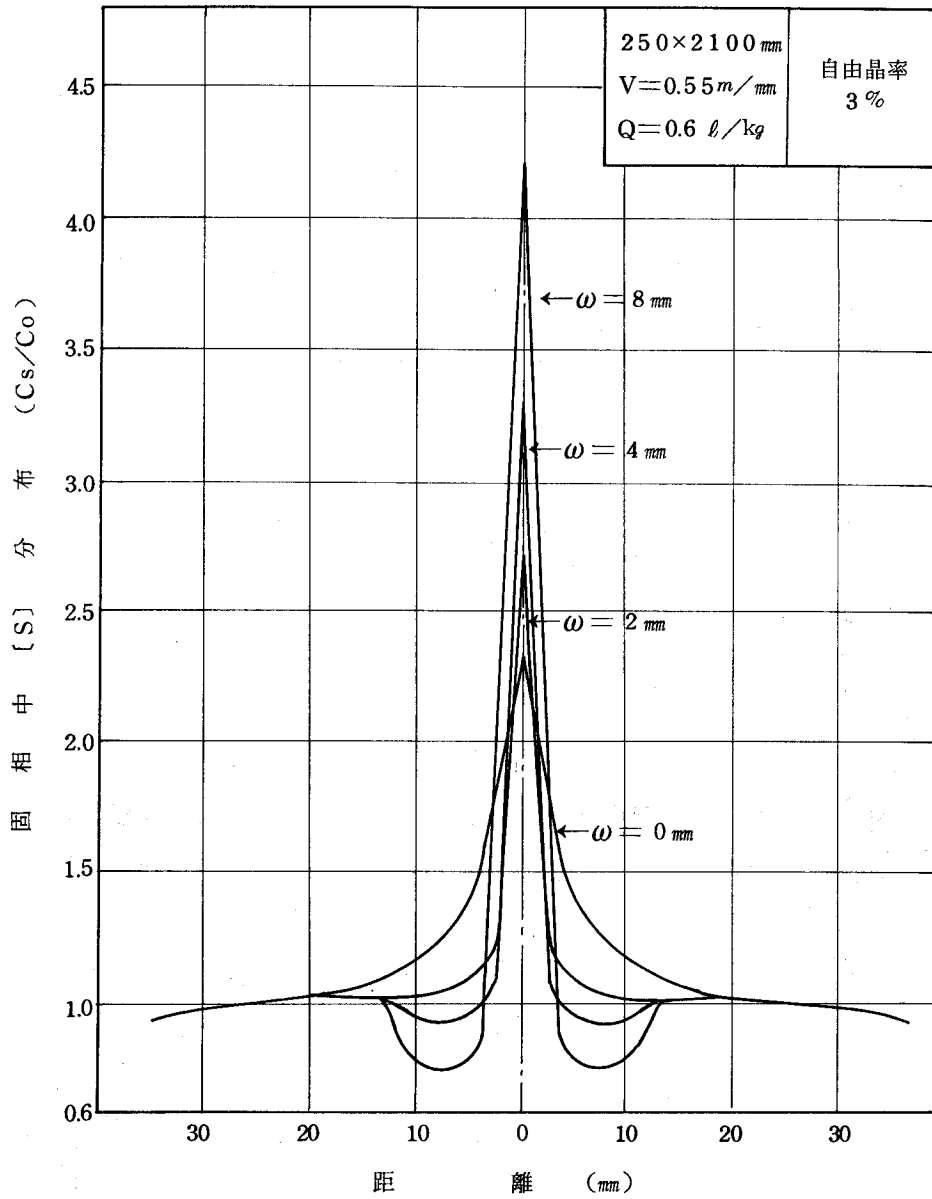


図6-38 固相中[S]濃度分布におよぼす
 バルジング量の影響

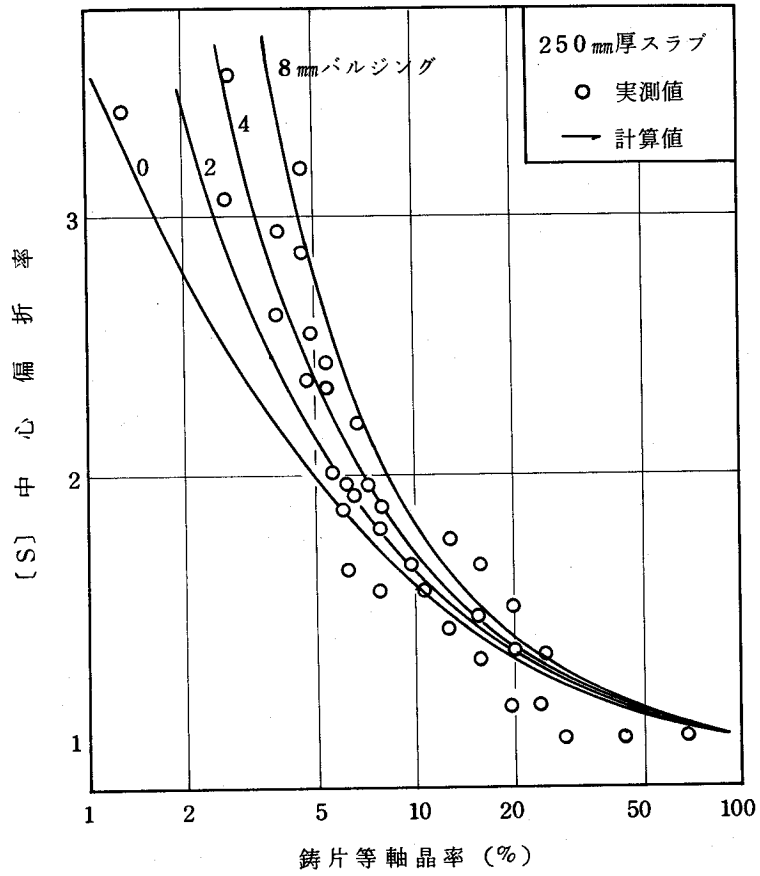


図6-39 中心偏析率におよぼす等軸晶率とバルジングの影響

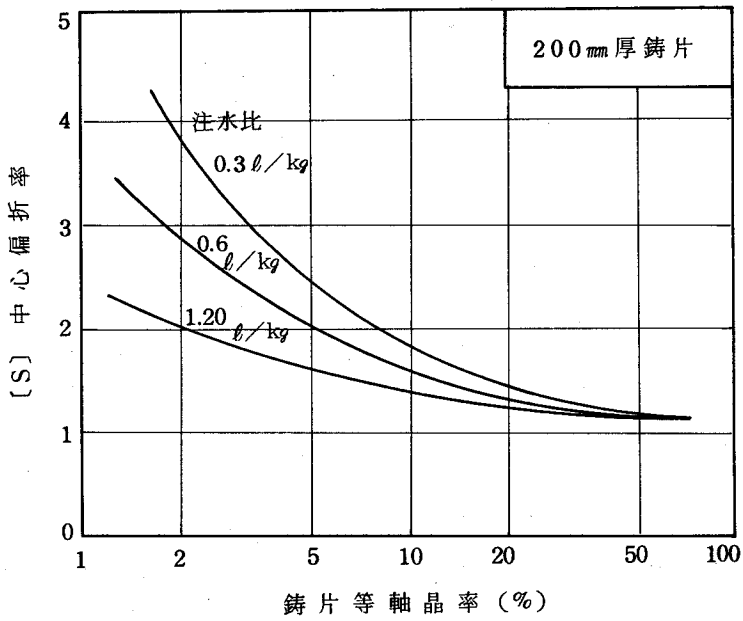


図6-40 中心偏析率におよぼす注水比の影響

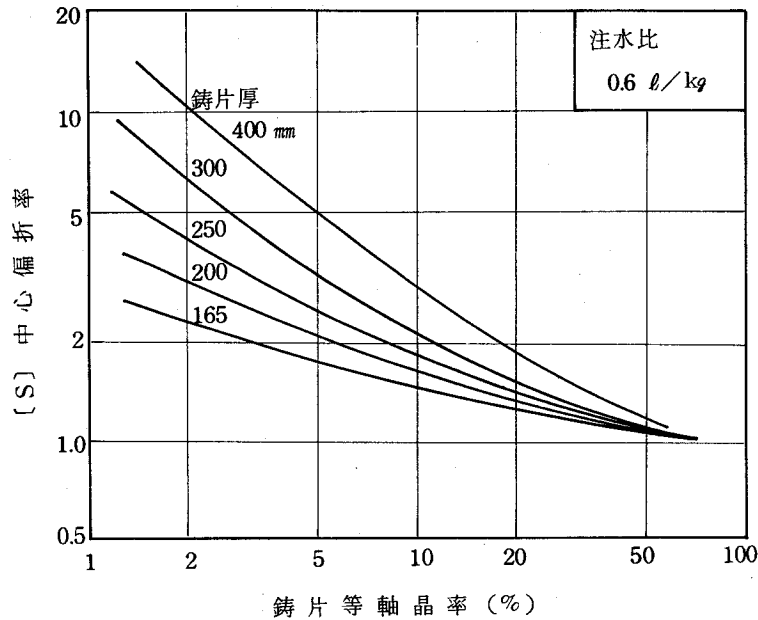


図6-41 中心偏析率におよぼす鑄片厚の影響

6.5 中心偏析軽減対策

前節までの諸実験結果並びに理論解析結果から、中心偏析軽減対策として、先づ第1に等軸晶の増加が挙げられ、次いでバルジングの防止が挙げられる。これらをまとめて整理し、主な対策例を挙げると表6-12のようになる。

表6-12 中心偏析軽減対策例

分	類	対 策 例
等軸晶生成	自然的等軸晶生成	低温鑄造 低速、高注水比鑄造 冷却剤投入
	強制的等軸晶生成	電磁攪拌 核生成物質添加
バルジング防止	連鑄機仕様	セグメントロール 低ヘッド連鑄機 ウォーキング・バー冷却
	ロール・アライメント	アライメント制御鑄造 ロール整備

まず、等軸晶を生成させる対策としてはすでに本章6.2にも述べたように、液相中の過冷を増大させて核生成を促進させるのと、触媒物質を添加して不均質核生成をうながす方法が考えられる。前者については低温鑄造や、低速高注水比鑄造が挙げられ、後者

についてはすでに第3章において効果の確認されている希土類元素（REMと略称する）の添加が考えられる。この他に、より積極的な方法として電磁誘導攪拌を凝固末期に行って等軸粒を増加させる方法が報告されているが、¹⁰⁴⁾¹⁰⁵⁾ 連铸機特有の高温且つ水冷条件下での設備保全性、さらには最適攪拌条件について現在検討が加えられている段階である。

次いで、バルジング対策としては連铸機自体の設計段階でロールピッチを縮小したり、低ヘッド連铸機を製作することは可能であるが、これらの問題については他の項目、たとえば生産性や建設費ともからむため、早急な実現は困難とされており、現段階ではロール整備に力点が置かれるとともに、ロール間隔の適正配置が考慮されている。

本研究においては、主な対策として低速・高注水比铸造、REM添加铸造、ならびにロールアライメントの変更による铸造等の諸実験を行い、良好な結果を得たので以下に順次、その概要を述べる。

6.5.1 低速・高注水比铸造

すでに本章6.3にも述べたように、等軸晶帯拡大の観点から、低温、低速、高注水比铸造が中心偏析改善に寄与することを見だし、また、理論的裏付けも明確にした。このうち低温铸造については極力実施されているものの、铸造時間内での取鍋温度保持の観点から限界があり、今後の課題といえる。

したがって铸造条件コントロールによる中心偏析軽減対策としては先ず第1に低速高注水比铸造が挙げられる。

図6-42に200×2,100mm 铸片に対して行った高注水比試験の概要とその結果を示す。注水比が0.64 l/kgから1.00 l/kgに増加することにより、中心偏析評点は平均1.81から1.03へとほぼ½に軽減されたことがわかる。なお参考までに図6-42にはバルジング量の変化も付記したが、高注水比铸造によってもバルジング量には殆んど変化の見られないことから、高注水比による中心偏析軽減効果はあくまで冶金的因子によるもので、すでに述べた等軸晶率の増加がその直接原因と考えられる。

しかしながら、高注水比铸造のみではまだ平均1.0程度の中心偏析が存在し、一部の高級鋼では問題となるので、さらにこれに加うるに低速铸造との組合せを行い、その効果の確認を行った。

鋼種	中炭 Al-Si キルド鋼	
鑄片形状	200 × 1,850 ~ 2,100 mm	
鑄造速度	0.55 ~ 0.65 m/min	
注水比	0.64 l/kg	1.00 l/kg
試験期間	昭和 46.8.1 ~ 昭和 47.1.14	昭和 47.1.19 ~ 昭和 47.5.10
試験 チャージ数	60	77
偏析 評点 分布		
バルジ ング 分布		

図 6-42 偏析評点分布におよぼす高注水比鑄造の効果

試験対象鋼種は偏析軽減が必至と考えられる 60 キロ級厚板で、同一チャージの鑄造において鑄造開始後の各時期において鑄造速度と注水比を変化させたものである。鑄造条件ならびに中心偏析程度を表 6-13 に示すとともに、代表位置の鑄片マクロ写真を写真 6-13 に示した。

これより明らかなごとく、低速、高注水比鑄造になると、急激に中心偏析は減少し注水比が 1.30 l/kg で鑄造速度が 0.40 m/min 以下であれば中心偏析は完全に消滅してしまう。これは等軸晶が急速に増加するとともに、副次的効果として、未凝固長さが短くなることによる溶鋼静圧の減少のためにバルジングも防止されるものと考えられる。

以上、低速高注水比鑄造は中心偏析軽減に大きな効果を発揮することがわかったが低速鑄造は鑄造生産性を低下させるため、全鋼種にこれを応用できるわけではなく、比較的生産量の少ない高級鋼で、かつ中心偏析が製品できわめて問題となる鋼種に限り実施すべき対策と云える。

表6-13 低速・高注水比鑄造試験

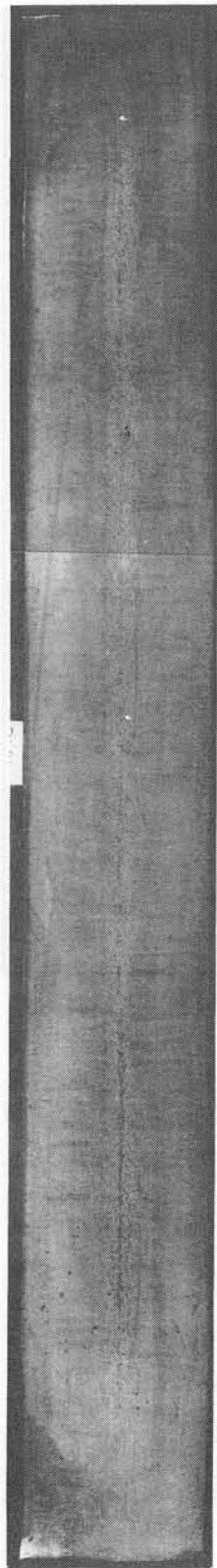
チャージ No.		TH 5793					
鑄片形状 (mm)		250×2100					
取鍋成分 (%)		C	Si	Mn	P	S	SoL·AL Ti
		0.13	0.29	1.40	0.013	0.007	0.015 0.020
鑄造条件	鑄造開始より	タンディッシュ温度(°C)			鑄造速度(m/min)		注水比(l/kg)
	2.0 m	1537			0.55		0.80
	4.0 m	1538			0.50		0.95
	8.3 m	1540			0.40		1.15
	10.3 m	1537			0.35		1.31
	12.3 m	1534			0.30		1.53
	14.2 m	1530			0.25		2.09
鑄片品質	鑄造開始より	等軸晶率(%)			中心偏折評点		
	2.0	12			2.5		
	4.0	12			2.0		
	8.3	26			1.0		
	10.3	46			0		
	12.3	44			0		
	14.2	58			0		
18.3	58			0			

6.5.2 希土類元素添加鑄造

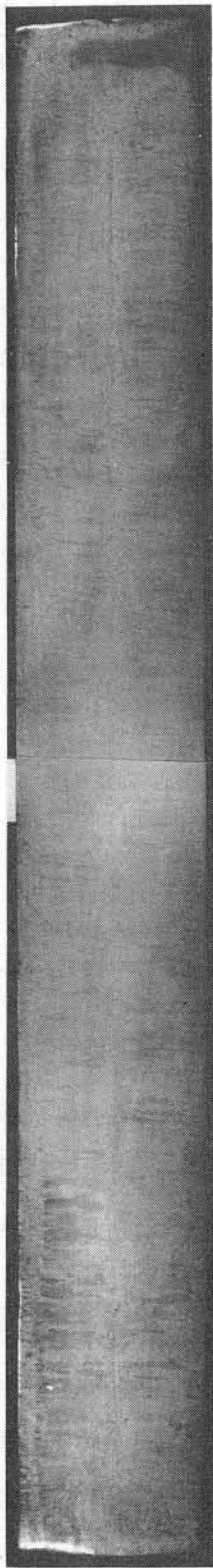
すでに第3章にて明らかにしたように、溶鋼が過冷状態にある場合、液相中に浮遊する核生成触媒剤としての酸化物粒子の寄与は、その酸化物個々の臨界過冷度にて表わされる。本研究対象としたAl-Siキルド鋼中には Al_2O_3 、 SiO_2 が必ずといってよいほど存在しており、これらの臨界過冷度はそれぞれ $16^{\circ}C$ および $22^{\circ}C$ であり、本章6.2にて推定した連鑄鑄片内の組成的過冷度 $15^{\circ} \sim 25^{\circ}C$ とほぼ等しく、通常鑄造の場合、この程度の過冷度が達成された時に等軸晶核が生成すると推定した。

しかしながら、溶鋼中に希土類元素(REM)の酸化物もしくは硫化物が存在する場合、その不均質核生成時の臨界過冷度は一挙に $3^{\circ}C$ 程度にまで低下し、容易に等軸晶生成が起り得ることが予想される。

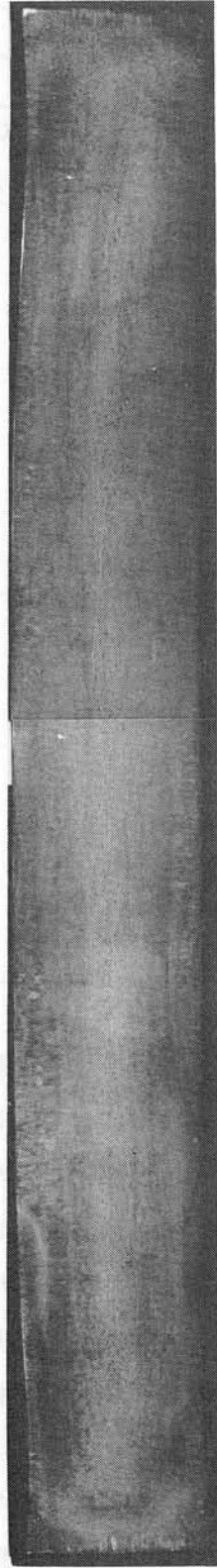
そこで、鑄造中にタンディッシュにおいてREMを添加し、その凝固組織ならびに中心偏析におよぼす影響を調査した。



評点 C 2.0 鑄造長さ 4.0 m $V = 0.50 \text{ m/min}$ $Q = 0.95 \text{ l/kg}$



評点 C 1.0 鑄造長さ 8.3 m $V = 0.40 \text{ m/min}$ $Q = 1.15 \text{ l/kg}$



評点 0 鑄造長さ 12.3 m $V = 0.30 \text{ m/min}$ $Q = 1.53 \text{ l/kg}$
($\times 1/10$)

写真6-13 低速、高注水比鑄造材の偏析状況 (T H 5793)

試験鑄片の鑄造条件並びにREM添加要領の1例を表6-14に示した。REMはRare earth-Ca-Siの形でタンディッシュの所定位置にて約0.7kg/t添加した。

得られた鑄片の凝固組織並びに中心偏析状況を写真6-14に示したが、REM添加鑄片は同一チャージのREM無添加の比較鑄片に比べ、等軸晶率が大幅に増加するとともに中心偏析も分散し、きわめて軽微になっている様子が知られる。

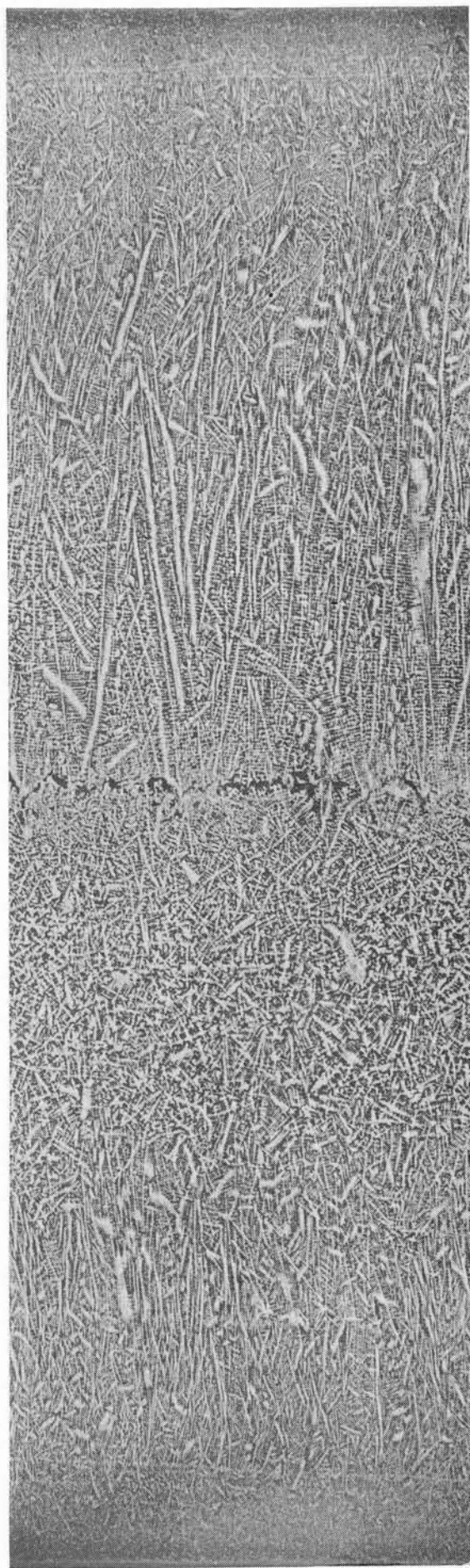
さらに核生成物質の存在を確認するために、試験鑄片内のREM-酸化物、REM-硫化物の状態分析を行い、その結果を図6-43に示した。鑄片厚み方向でばらつきはあるものの、約0.01%のREM-硫化物、0.008%のREM-酸化物の存在することが確認されており、これはほぼ60%の全酸化物(Al_2O_3 、 SiO_2)と70%の全硫化物(MnS)がREMにより置換されたことを意味する。

表6-14 REM添加鑄片の鑄造条件

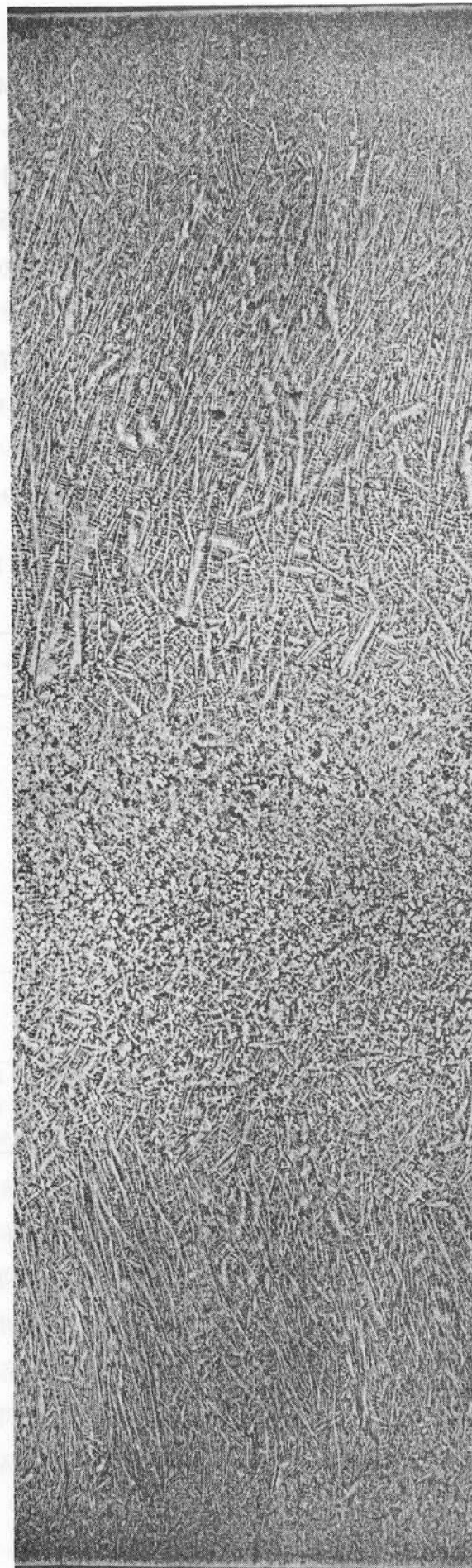
チャージ番号	TS 5231	
試験月日	昭47. 5. 29	
鑄片形状	250×1,960mm	
取 鍋 分 折 値 (%)	C	0.16
	Si	0.38
	Mn	1.40
	P	0.013
	S	0.004
	Ni	0.022
	Cr	0.023
	T.Al	0.062
タンディッシュ温度	1525~1533°C	
鑄造速度	0.5 m/min	
注水比	0.8 l/kg	
REM添加	鑄片長さ19mから26mに亘りREM-Ca-Si* 0.7kg/tをタンディッシュに添加(*REM-Ca-SiのうちREM分は33.6%)	

以上の結果からわかるように、REM添加による鑄片凝固時の不均質核生成能向上ならびにその結果としての等軸晶率の増大効果が明瞭に確認され、本論文にてくり返し述べてきた凝固組織生成機構に関する推論が実証されたことになる。

なお、連鑄鑄片の中心偏析軽減対策としてのREM添加は、その効果は絶大であるものの、REMが元来きわめて反応性の強い元素であるために、所定量を安定して鑄片内に添加する方法に未だ若干の問題点が残されており、現在のところ中心偏析の悪影響がきわめて重視される一部の高級鋼に対してのみ用いられるべき対策として位置づけられている。



R E M 無 添 加 鋳 片



R E M 添 加 鋳 片

写真6-14 R E M 添 加 に よ る 凝 固 組 織 、 偏 析 の 変 化 (× 1)

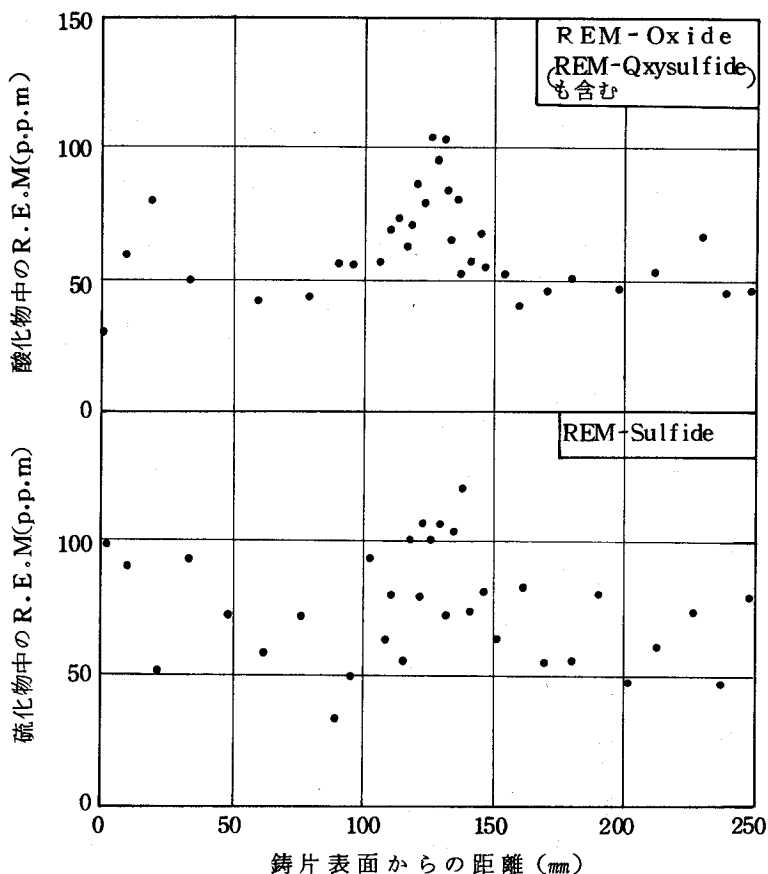


図 6-43 REM 添加鋳片の厚み方向の REM 酸化物、REM 硫化物の分布

6.5.3 ロールアライメント制御鋳造

すでに本章 6.3 にも述べたように、バルジングは中心偏析におよぼす機械因子を代表する要素としてきわめて重要な意味を持つものである。これを抑制する対策の 1 つとして本ロールアライメント制御鋳造が挙げられる。

さて、バルジング対策を考える際には、先づその実態を十分に把握しなければならない。一般にロールの効果を見放した時点でかつバルジングを考慮しない時の凝固後の真の鋳片厚みは

鋳型厚み - 凝固、冷却収縮量

となる。ロール間隔が鋳型厚みと同一に設定されている従来のロールアライメントにおいては、たとえ理想的に鋳造されたと仮定しても刻々の凝固、冷却収縮代に見合うだけのバルジングが常に存在することになる。

いま、この凝固、冷却収縮代に見合うバルジング量を ω_s とし、これにすでに述べたロール間バルジング ω_r 、さらにはロール異常によるバルジング量 ω_m が存在するものと考え、全バルジング量 ω は

$$\omega = \omega_s + \omega_r + \omega_m \quad (6.21)$$

となる。この関係を模式的に図6-44に示した。

このうちロール間バルジング ω_r については第5章5.4.6にて述べたように溶鋼静圧とロールピッチに支配され、連铸機の基本的設計に関わる問題であるため、中心偏析の観点からのみだけでは容易に変更できず、また、たとえ変更可能としてもかなりの費用を要する。

次にロールの曲り、反り、などのミス・ロールアライメントによるバルジング ω_m に関しては本章6.3に例示したように修理、点検をくり返すことにより修正し得る。

したがって、ここでは残された凝固、冷却に伴うバルジング ω_s を解消するための方策を検討した。

さて、铸造時の凝固、冷却収縮量の推定にあたり、図6-45に示す単位铸片を考える。これに重量保存則をあてはめ、

$$V' \rho' = V \rho \quad (6.22)$$

これは次式のように書き直される。

$$[2x \cdot \rho_s + (h' - 2x) \rho_L] \Delta l' \cdot \Delta L' = h \rho_0 \cdot \Delta l \cdot \Delta L \quad (6.23)$$

ここに V : 体積 ρ : 比重 x : 凝固厚み h : 铸片厚

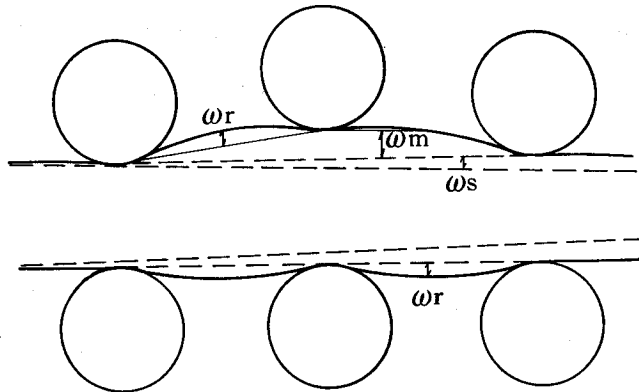


図6-44 铸造中の各種バルジング

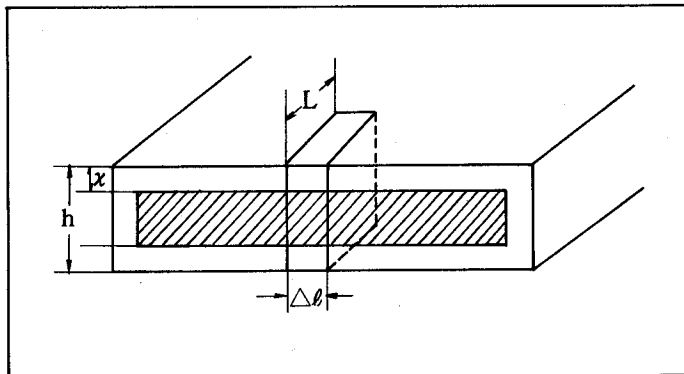


図6-45 铸片収縮モデル

また、添字のダッシュは収縮後の値、Sは固相、Lは液相を示す。

$\Delta l' \Delta L' \doteq \Delta l \cdot \Delta L$ から

$$h' = \frac{h \rho_0 - 2x \cdot \rho_s}{\rho_L} + 2x \quad (6.24)$$

となり、凝固冷却に伴う収縮量 $h - h'$ が得られる。

計算結果の1例として、200mm厚み铸片の収縮量変化を図6-46に示した。铸込み始めから凝固完了までの全収縮量は8mmで、凝固進行に従って漸次増加している。

そこで、この収縮量を見込んでロール間隔を順次せばめて設定した新たなロールアライメントによる铸造を行い、中心偏析におよぼす効果を調査した。従来法と本ロールアライメント制御铸造法の両者について、ほど100チャージのテストを行い、バルジング量と中心偏析変化を調査し、図6-47、6-48に示す結果を得た。従来法で3.5mm程度存在したバルジングが1.5mm程度まで改善され、その結果、中心偏析評点は平均0.6程度の向上が見られた。

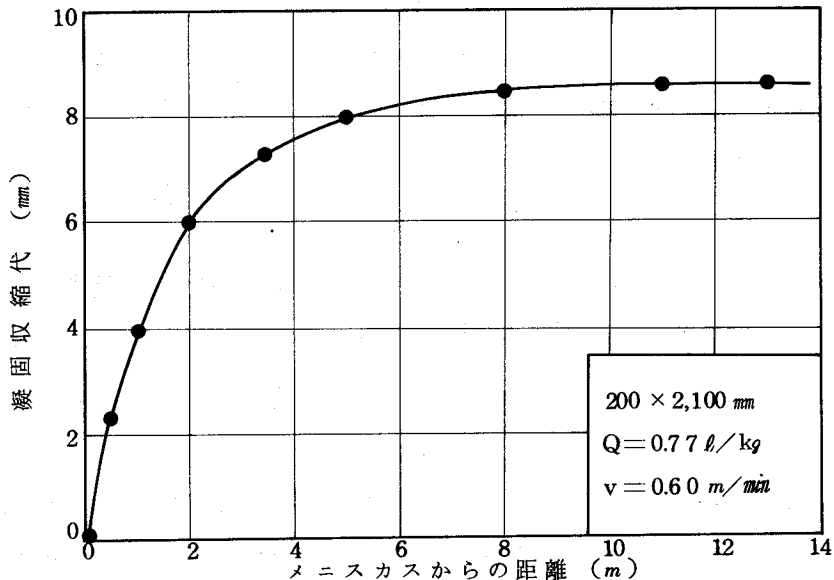


図6-46 铸造時の凝固・冷却収縮代の変化

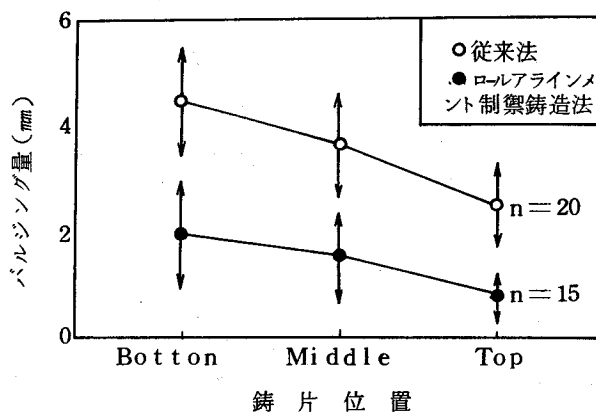


図6-47 ロールアライメント制御铸造法によるバルジング量の改善

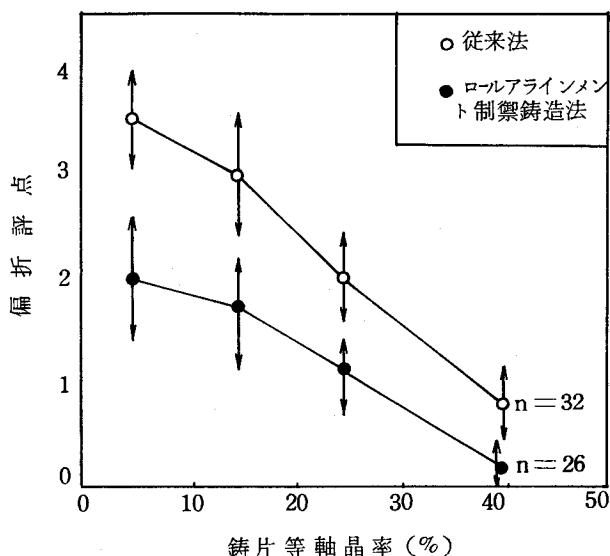


図6-48 ロールアライメント制御鋳造法による中心偏析の改善

6.5.4 改善試験の総合評価ならびに今後の方向

以上、種々の中心偏析軽減対策を述べたが、これらの相互の位置づけ、並びに効果の程度を総合的に比較するために、時系列的な中心偏析評点分布ならびに偏析タイプ変動を図6-49に示した。

昭和45年4月から47年1月にかけての対策実施前においては、偏析評点平均値が2.42と高く、評点4.0以上のきわめて強度の中心偏析もかなり出現しており、しかもその大部分がA・Bタイプの連続性偏析であった。したがって、この時期の連铸対象鋼種としてはSS41を始めとする普通構造用鋼が主で、全鋼種に占める連铸可能鋼種の比率はわずか30%程度であった。

その後、順次改善対策を実施することにより、昭和48年においては偏析評点平均値は0.6程度にまで改善しうる技術が確立され、鋼種的には溶接用構造用鋼や高級ラインパイプ用中板なども連铸化が達成され、その比率は70%にも達した。

さらには、昭和51年現在、最重点鋼種に限っての選択的対策を実施すれば偏析評点平均値は0.38程度となり、しかも見掛け上偏析線が分散して均質な組織を有する鑄片が得られる見通しを得、より高級な鋼、たとえば60キロハイテン、各種合金鋼なども連続鋳造法にて作られることになり、その結果、連铸可能鋼種比率も80%近くに達する程である。

以上のような急速な連铸鋼種の拡大には、勿論のことながら非金属介在物の減少、表面疵の改善、ならびに鋳造技術の向上などの諸因子の寄与も挙げられるが、なかでも中心偏析の改善がきわめて大きく寄与していることが指適される。

しかしながら、このような中心偏析の改善結果にもかかわらず、未だ一部の高級鋼

が連铸化されずに残されているのが現状である。たとえば80キロハイテンやボイラー用鋼などがそれで、これらについては中心偏析の完全解消が不可欠とされている。さらには本研究にとり上げた諸対策のいくつかは必ずしも生産性の向上と一致するものではないため、高速铸造下における中心偏析の軽減という命題は依然として残されている。

以上の観点から、中心偏析に関する研究は今後ともひきつづき強く要望されると考えられ、本研究にて明らかとなった中心偏析生成機構をふまえて種々の対策が検討されねばならない。

たとえば等軸晶生成に関しては液相線温度近傍の極低温铸造技術、電磁攪拌技術、超音波振動铸造などが挙げられ、またバルジング制御に関しては、低ヘッドもしくは水平連铸機の開発、ロールに替わる面接触支持機構などが挙げられ、これらの単独かもしくは組み合わせ技術により中心偏析が完全に解消される可能性はきわめて大きいと考えられる。

6.6 小 括

連铸铸片に特徴的に現われる中心偏析の実態ならびに生成機構を中炭Al-Siキルド鋼を中心に調査するとともに、それより導き出された諸軽減対策を実施し、以下の結論を得た。

- 1) 中心偏析と密接に関連する铸片凝固組織について調査し、その生成機構を推定した。

連铸铸片のマクロ凝固組織の特徴は铸片表面から発達する柱状晶と、铸片中心部に存在する等軸晶にある。この等軸晶帯は铸造温度が低く、铸造速度が遅く、且つ二次冷却注水比の大なる程拡大する様子が知られ、これらの相互関係を統一的に説明するものとして組成的過冷却による等軸晶生成機構を考え、その妥当性を検討した。

また、ミクロ凝固組織については一次および二次デンドライトアームスペーシングと凝固速度の関係を整理し、固-液界面形態を推定するとともに、デンドライト樹間での溶質移動を支配する基礎データを得た。

- 2) 中心偏析の挙動を各種铸造条件との対応の下に解析し、それが冶金要因と機械要因によって支配されることを確認した。

冶金要因としては铸造温度、铸造速度、注水比などの影響が認められたが、これらは基本的には铸片等軸晶率に集約され、等軸晶率が大なるほど、中心偏析の軽減されることが判明した。

さらに機械要因については、ロール回転と一致するような偏析線の铸片長手方向の変動や、大修理の効果などが明らかとなったが、これらを代表するものとしてバルジ

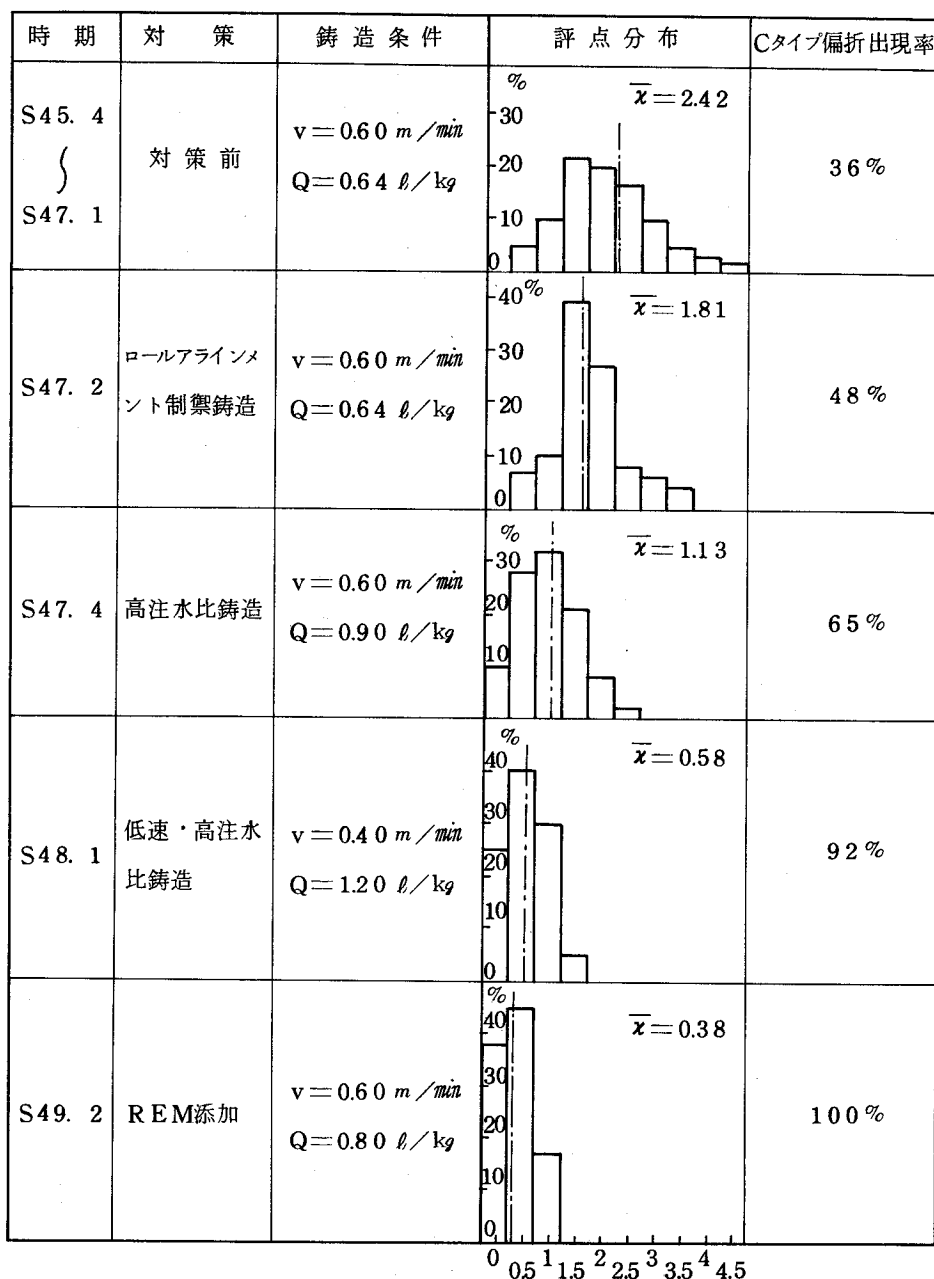


図6-49 中心偏析改善効果の時系列変化

ング量が考えられ、これが大きくなると中心偏析程度の悪化することが判明した。

- 3) 中心偏析部の溶質濃度を連続分析することにより、より詳細に中心偏析と鑄造条件の関連性が明らかとなった。すなわち、各種溶質元素の中心偏析率は等軸晶率が小さくなるにつれて高くなるが、これにバルジングが作用すると、同一等軸晶率であっても、中心偏析率はより高くなり、悪化することが定量的に確認された。
- 4) 以上の実験結果をもとに連鑄鑄片凝固時の溶質分配と中心偏析生成機構を一方向凝固ならびに溶鋼流動モデルとの組み合わせにより理論的に解析し、実験結果を十分説

明し得た。

この結果、中心偏析は基本的には一方向凝固に伴う溶質濃化現象であり、等軸晶率により規定されるが、溶質濃化の程度は凝固速度と溶鋼流動により左右され、とくに凝固末期のバルジング流動は大きな影響を与えることが明らかとなった。

- 5) 中心偏析軽減対策としてはまず第1に等軸晶帯の拡大が挙げられ、次いでバルジングの抑制が考えられる。前者の対象として低速、高注水比铸造ならびに希土類元素添加試験を行い、後者の対策としてロールアライメント制御铸造を行った。

これらの諸対策の結果、連铸稼働当初の平均偏析評点2.4が0.4程度に大きく改善され、これにともなって高級鋼の連铸化が急速に可能となり、現在ほゞ80%程度の鋼種が連铸化され得る見通しを得た。

- 6) 今後さらに、高速铸造下における中心偏析の軽減ならびに完全解消をめざして、本研究にて明らかとなった中心偏析生成機構をふまえて種々の対策が検討されねばならない。たとえば等軸晶生成に関しては、極低温铸造や電磁攪拌技術が挙げられ、またバルジング制御に関しては低ヘッド連铸機ならびにロールに替わる面接触支持機構の開発などが挙げられる。

第 7 章

結

論

第 7 章 結 論

近年、鋼の連続鋳造法の発展にともない、その適用は小断面ビレットから大断面スラブへと移りつつある。とくに湾曲型大断面スラブ連鋳機の普及は目覚ましいものがある。

しかしながら、連続鋳造の対象鋼種を拡大し、生産量に占める連鋳比率を向上させるためには種々の技術的問題を克服しなければならない。なかでも連鋳鋳片に特徴的に現われる中心偏析は製品材質の劣化を招くことから最大の欠陥の一つと指摘されており、その解決が、強く望まれている。

さて、凝固時の溶質濃化に起因する中心偏析の生成機構を解明し、その解消をはかる上で、連続鋳造時の鋳片内凝固過程ならびに凝固組織形成を厳密且つ定量的に把握することはきわめて重要であるが、このためにはひるがえって鋼の凝固時の基礎現象である核生成、結晶成長、ひいては凝固組織形成や溶質分配機構などに関する知見を整理する必要がある。

そこで、本研究においては、まず上記基礎事項を実験室的に取り扱い、これにより得られた凝固組織形成ならびに偏析理論を連続鋳造時の凝固現象に応用し、連鋳鋳片の凝固組織ならびに中心偏析生成機構を明らかにするとともにその改善対策を確立することを目的として以下の研究を展開し、種々の有益なる結論を得た。

凝固現象に関する基礎理論の展開

本研究の各種実験データの整理、解析に不可欠となる凝固、偏析に関する基礎理論を総括し、とくに重要と考えられる溶鋼流動と過冷現象に対する理論式を導き、以下の結果を得た。

- (1) 凝固界面に適用される流動境界理論を 2 次元定常流をもとに考察し、凝固速度の影響をも加味した次式を導いた。

$$\delta = \frac{3\nu}{2f} \left[1 - \exp \left\{ -\frac{2f}{3\nu} \left(\frac{280}{39} \frac{f}{U_\infty} \cdot x + \delta \right) \right\} \right]$$

ここに、 δ ; 流動境界厚、 ν ; 動粘性係数、 f ; 凝固速度、 U_∞ ; バルク流速、 x ; 代表長さ

また、熱と物質移動の相似性より熱拡散境界、物質移動境界の相互関係を得た。

- (2) 凝固現象にとって不可欠な基本因子である過冷却を一方向凝固モデルにあてはめ、界面過冷、熱的過冷さらには溶質濃化にともなう過冷の諸概念を定量化し、以下の統一過冷却式を導いた。

$$\Delta T = \beta' f^{n'} - m C_{si} \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{f}{D} x \right) \right\} - G_{Li} \cdot x$$

ここに、 m ; 液相線勾配、 C_{si} ; 固相中溶質濃度、 k_0 ; 平衡分配係数、 D ; 拡散係数、 G_{Li} ; 界面液側温度勾配、 β', n' ; 定数

凝固時の核生成

基礎実験の第1段階として、鋼の凝固時の核生成、とくに不均質核生成挙動についてタンマン炉における過冷実験を行い、溶鋼中にサスペンドしている酸化物粒子の核生成触媒能について検討した結果、

- (3) 鋼の不均質核生成時の臨界過冷度は酸化物により異り、 MnO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、REM-酸化物の順に小さくなり、 SiO_2 では $22^\circ C$ 、 Al_2O_3 では $16^\circ C$ であるのに比べ、REM-酸化物は $3^\circ C$ ときわめて小さいことを確認した。

このことは、REM-酸化物の存在化で鋼中の不均質核生成が容易に起こることを示すものである。

- (4) これら酸化物相互の不均質核生成能の差は酸化物相と $\delta-Fe$ との間の界面エネルギーにより説明しうるが、その1つの指標として両結晶格子間の不整合度 (Disregistry) によって定量的に解析し得ることが明らかとなった。

凝固組織形成

さらに基礎実験の第2段階として、核生成に続く結晶成長の問題、とくに凝固組織の形成と溶質分布を帯溶融装置を用いての一方向凝固実験により検討し、以下の知見を得た。

- (5) 一方向凝固時の固-液界面近傍の温度分布、ならびに凝固後の溶質分布を測定することにより、先に示した統一過冷却式に必要な諸物性値を求め、種々の凝固条件下での液中過冷度を計算した。これにより、凝固組織形成を解明する上での貴重なパラメーターを得た。
- (6) マクロ凝固組織形成に関しては、次式に示す液中の最大過冷度 ΔT_{max} により整理できることが判明した。

$$\Delta T_{max} = \beta' f^{n'} - m C_{Si} \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) - G_{Li} \left(\frac{D}{f} + x_{max} \right)$$

この ΔT_{max} の増大とともにマクロ結晶粒は次第に細くなり、 ΔT_{max} が $10 \sim 30^\circ C$ の領域で柱状晶から等軸晶への転換が起ることが確認された。これは液中で不均質核生成が生じるためと推定される。

- (7) ミクロ凝固組織に関しては、界面過冷度の増大につれて平面状界面からセル界面をへてデンドライト界面へと移行することが確認され、何れの場合も溶質濃度と G_{Li}/f により遷移条件が規定されることが判明した。このことから界面形状遷移が過冷量に見合う熱移動を前提として理解しうることを考察した。

連铸鑄片内の凝固と流動

これまで述べた基礎実験の結果、鋼の凝固と溶質分布に関する基本的事項が整理されるに至ったので、次に本研究の主目的とする連続铸造時の凝固現象についての諸実験を行った。

先づ、連続铸造時の凝固と溶鋼流動についての現象把握を主としてトレーサー Au¹⁹⁸ 投入実験並びにその鑄片内容質分布をもとに行い、以下の結果を得た。

- (8) 鑄型内凝固厚は時間 t の $3/4$ 乗に比例し、その凝固定数は铸造速度に大きく依存する。これに対して二次冷却帯における凝固厚の発達時間は時間 t の $1/2$ 乗に比例し、その凝固定数は主として注水比に影響されることが判明した。さらにこの結果を高速鋸打込み法ならびに数値計算法と比較検討し、トレーサー法が $10 \sim 30\%$ 固相率線を示すことを明らかにした。
- (9) 鑄片内の溶質分布と先に述べた流動境界膜式から、連铸鑄片内の溶鋼流動を推定した。凝固の初期はノズル噴流が支配的で、その流速は $10 \sim 40 \text{ cm/sec}$ と推定され次式が成立する。

$$U = \frac{12 R U_0}{L_0 + x} \left[\frac{1 + \sin \alpha}{2} \right], \left(\frac{L_0 + x}{2} < 36.5 R \right)$$

$$U = \frac{920 R^2 U_0}{(L_0 + x)^2} \left[\frac{1 + \sin \alpha}{2} \right], \left(\frac{L_0 + x}{2} > 36.5 R \right)$$

ここに、 R ; ノズル孔半径、 U_0 ; ノズル出口流速、 α ; ノズル吐出角、 L_0 ; ノズル孔と噴流衝突点との距離、 x ; 噴流衝突点からの下向き距離

凝固の中期は自然対流が支配的となり、その流速は $1 \sim 2.5 \text{ cm/sec}$ と推定された。また、その値は理論的に次式で示された。

$$u_m = 0.024 \left[\cos(x/18.32) \right]^{1/2} [T_\infty - T]^{1/2} [x - x_0]^{1/2}$$

ここに、 x ; メニスカスからの距離、 $T_\infty - T$; 固-液共存域の温度範囲、 x_0 ; ノズル噴流の到達深さ

さらに、凝固末期ではバルジング流動が連铸特有の現象として現われ、その流速は $2 \sim 4 \text{ cm/sec}$ の大きさと推定され、次式で示される。

$$U = m (V \omega / l)$$

ここに、 V ; 铸造速度、 ω ; バルジング量、 l ; 残溶鋼厚

なお、これらの流速推定の結果は過去の諸測定結果と比較しても妥当な値と考えられる。

- (10) 上記平滑界面モデルによる溶質移動ならびに流速推定の妥当性とその物理的意味を明確にする目的で、より厳密解としてデンドライト界面モデルによる樹間流動と溶質移動を理論的に考察した。この結果、デンドライト界面モデルから得た溶質移動量と

平滑界面モデルから得た溶質移動量とは基本的に一致し、その物理的対応性が明らかとなった。さらに、デンドライト樹間流動の考察によって、連铸铸片内の樹間強制流動域はたかだか30%固相率であることが明らかとなった。

連铸铸片の凝固組織と中心偏析

つぎに本研究の主題である連铸铸片の凝固組織形成と中心偏析生成機構について実用铸片を対象に種々の実験を行い、以下の結果を得た。

- (1) 連铸铸片のマクロ凝固組織の特徴は铸片表面から発達する柱状晶と中心部に存在する等軸晶にある。この等軸晶帯は铸造温度が低く、铸造速度が遅く、且つ二次冷却注水比の大なる程拡大する様子が知れる。これらの相互関係を統一的に説明しうるものとして組成的過冷却による不均質核生成に基づく等軸晶生成機構を考え、その妥当性を実証した。また、ミクロ凝固組織については、一次および二次デンドライトアームスペーシングと凝固速度の関係を整理し、固-液界面形態を把握するとともに、デンドライト樹間での溶質移動を支配する基礎データを得た。
- (2) 中心偏析は冶金要因と機械要因の影響を受け、冶金要因を代表するものとして等軸晶率が挙げられ、機械要因を代表するものとしてバルジング量が妥当であることを見出した。この関係を中心偏析部の溶質分布をもとにより精密に調査した結果、各種溶質元素の中心偏析率は等軸晶率が小さくなるほど高くなるが、これにバルジングが作用すると、同一等軸晶率であっても中心偏析率はより高くなり悪化することが判明した。
- (3) 以上の実験結果をもとに連铸铸片凝固時の溶質分配と中心偏析生成機構を一方向凝固ならびに溶鋼流動モデルを用いて理論的に解析し、中心偏析は基本的には一方向凝固に伴う溶質濃化現象であり、等軸晶率により規定されるが、溶質濃化の程度は凝固速度と溶鋼流動により左右され、とくに凝固末期のバルジング流動は大きな影響を与えることが明らかとなった。

中心偏析軽減対策

最後に、以上の諸研究結果をもとに、連铸铸片の中心偏析軽減対策を種々実施し、以下に述べる結果を得た。

- (4) 中心偏析軽減対策としてはまず第1に等軸晶帯の拡大が挙げられる。等軸晶生成機構として組成的過冷却による不均質核生成を考え、これから導かれる対策として低速、高注水比铸造による凝固界面近傍の過冷却の増大ならびに不均質核生成能を向上させる目的で良好な触媒物質である希土類元素の添加を行い、いずれも中心偏析改善に効果

のあることを確認した。

- (15) 次に、凝固末期の溶鋼流動防止の目的でバルジングの制御に着目し、ロール整備の強化を行うとともに、凝固収縮代に見合うロール間隔を採用したロールアライメント制御 casting を行い、中心偏析改善に多大の効果をおよぼすことを確認した。
- (16) これらの諸対策の結果、連続 casting 法の導入当初に比べ中心偏析は著しく改善され、それとともに高級鋼の連 casting 化比率も飛躍的に促進された。現在、50キロ、60キロ級の溶接用構造用鋼やラインパイプ用熱延鋼板などを含め、ほぼ80%の鋼種が連 casting 可能となるに至っている。
- (17) 今後さらに高速 casting 化における中心偏析の軽減ならびに完全解消をめざして、本研究にて明らかとなった中心偏析生成機構をふまえて種々の対策が検討されねばならない。たとえば、等軸晶生成に関しては液相線温度近傍の極低温 casting や電磁攪拌技術が挙げられ、またバルジング制御に関しては低ヘッド連 casting 機ならびにロールに替わる面接触支持機構の開発などが挙げられ、これらの単独かもしくは組み合わせ技術により中心偏析が完全に解消される可能性はきわめて大きいと考えられる。

参 考 文 献

- 1) M.Volmer and A.Weber ; Z .Phys .Chem., 119 (1926) P .277
- 2) R.Becker and W.Döring ; Ann.Phys., 24(1935)P.719
- 3) J.H.Hollomon and D.Turnbull ; Prog.in Met.Phys.,4(1953)
P.333
- 4) B.Chalmers ; Principles of Solidification, John Willey &
Sons, New York, (1964) P.62
- 5) W.A.Fischer and W.Ackermann ; Arch.Fisenhüttenw., 38(1967)
P.15
- 6) B.L.Bramfitt ; Met .Transactions, 1(1970)P.1987
- 7) J.Frenkel ; Physik.Z .Sowjetunion, (1932)P.498
- 8) B.Chalmers ; J .Metals, 6(1954)P.519
- 9) W.T.Borissow, A.I.Duchin and J.M.Matweev ; Problemy
Metallowedeniya i Physimetallow, USSR, (1964)P.269
- 10) M.Volmer and M.Marder ; Z .Phys .Chem., 154(1931)P.97
- 11) R.Kaischaw and I.N.Stranski ; Z .Phys .Chem., 170(1934)P.295
- 12) W.B.Hillig ; Kinetics of High Temperature, Technology Press,
MIY, (1959)P.127
- 13) W.B.Hillig and D.Turnbull ; J .Chem, Phys., 24(1956)P.914
- 14) G.A.Alfintzev and D.E.Ovsienko ; Crystal Growth,
Pergamon Press, London, (1967)P.757
- 15) G.S.Meiling and D.R.Uhlmann ; ibid, (1967)P.747
- 16) K.A.Jackson ; Growth and Perfection of Crystals,
John Willey & Sons, New York, (1958)P.319
- 17) K.A.Jackson ; Liquid Metals and Solidification, ASM,
Cleveland, (1958)
- 18) K.A.Jackson ; Crystal Growth, Pergamon Press, London,
(1967)P.749
- 19) A.Rosenberg and W.C.Winegard ; Acta Met., 2(1954)P.342
- 20) T.Orrock ; Dendritic Solidification of Metals, Harvard, (1958)
- 21) J.L.Walker ; in "Principles of Solidification" by B.Chalmers,
John Willey & Sons, New York, (1964)P.114

- 22) G.A.Coligan and B.S.Bayles ; Acta Met., 10 (1962)P.895
- 23) J.L.Walker ; Physical Chemistry of Process Metallurgy ,
Part II , New York , (1961)P.845
- 24) C.Elbaum and B.Chalmers ; Canad.J.Phys., 33(1955)P.196
- 25) A.Rosenberg and W.A.Tiller ; Acta Met., 5 (1957)P.565
- 26) F.Weinberg and B.Chalmers ; Canad.J.Phys., 29 (1951)P.382
- 27) U.Martius ; Prog. in Met.Phys., 5 (1954)P.279
- 28) J.W.Rutter ; Liquid Metals and Solidification, ASM,
Cleveland, (1958)P.243
- 29) J.W.Rutter and B.Chalmers ; Canad.J.Phys., 31(1953)P.15
- 30) D.Walton, W.A.Tiller, J.W.Rutter and W.C.Winegard ;
Trans. AIME., 203 (1955)P.1023
- 31) T.S.Plaskett and W.C.Winegard ; Canad.J.Phys., 37(1959)P.1555
- 32) W.A.Tiller and W.C.Winegard ; Canad.J.Phys., 34 (1956)P.96
- 33) H.Billoni, G.F.Bolling and H.A.Domian ; Trans. AIME,
233 (1965)P.1296
- 34) W.W.Mullins and R.F.Sekerka ; J.Appl.Phys., 35 (1964)P.444
- 35) R.F.Sekerka ; J.Appl.Phys., 36 (1965)P.264
- 36) R.F.Sekerka ; J.Crystal Growth, 3.4 (1968)P.71
- 37) K.G.Davis and P.Fryzuk ; J.Crystal Growth, 8 (1971)P.57
- 38) T.S.Plaskett and W.C.Winegard ; Canad.J.Phys., 38(1960)P.1077
- 39) T.F.Bower, H.D.Brody and M.C.Flemings ; Trans. AIME,
236 (1966)P.624
- 40) 茨木、岡本、岸武 ; 日本金属学会誌 , 30 (1966)P.1068
- 41) J.O.Coulthard and R.Elliott ; The Solidification of Metals,
ISI, London, (1968)P.61
- 42) P.Ramachandra and T.R.Anantharaman ; Trans. AIME,
245 (1969)P.890
- 43) W.Morris ; Trans. ASM, 47 (1955)P.463
- 44) G.L.Davies ; The Solidification of Metals, ISI, London,
(1968)P.66
- 45) T.S.Plaskett and W.C.Winegard ; Trans. ASM, 51 (1959)P.222

- 46) M.C.Flemings, E.E.Hucke, C.M.Adams and H.F.Taylor;
Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part II, New York,
(1961)P.815
- 47) W.C.Winegard and B.Chalmers; Trans. A S M, 46(1954)P.1214
- 48) 茨木、岡本、岸武; 日本金属学会誌, 30(1966)P.1159
- 49) P.M.Thomas and J.A.Spittle; J.Inst.Metals, 99(1971)P.167
- 50) R.Elliott; Br.Foundryman, 57(1964)P.398
- 51) B.Chalmers; J.Aust.Inst.Met., 8(1963)P.255
- 52) W.C.Johnston, G.R.Kotler, H.V.Ashcom and W.A.Tiller;
Trans. AIME, 233(1965)P.1856
- 53) K.A.Jackson, J.D.Hunt, D.R.Uhlan and T.P.Seward;
Trans. AIME. 236(1966)P.149
- 54) 大野; 金属凝固学, 地人書館, (1973)P.55
- 55) 荻原、高橋; 鉄と鋼, 51(1965)P.905
- 56) R.T.Southin; Trans. AIME, 239(1967)P.220
- 57) L.R.Morris and W.C.Winegard; J.Crystal Growth, 5(1969)
P.361
- 58) J.O.Coulthard and R.Elliott; J.Inst.Metals, 93(1967)P.21
- 59) G.F.Bolling and W.A.Tiller; J.Appl.Phys., 31(1960)P.2040
- 60) G.R.Kotler and W.A.Tiller; Crystal Growth, by H.S.Peiser
Pergamon Press, London, (1967)P.721
- 61) S.C.Hardy and S.R.Coriell; J.Crystal Growth, 7(1970)P.147
- 62) 茨木、岡本; 日本金属学会誌, 30(1966)P.1068
- 63) 茨木、岡本; 日本金属学会誌, 31(1967)P.450
- 64) M.C.Flemings; Mod.Cast., 46(1964)P.353
- 65) T.F.Bower and M.C.Flemings; Trans. AIME, 236(1966)P.624
- 66) B.P.Bordes and M.C.Flemings; Mod.Cast., 50(1966)P.100
- 67) M.C.Flemings, D.R.Poipier, R.V.Barone and H.D.Brody;
J I S I., 208(1970)P.371
- 68) T.Z.Kattamis and M.C.Flemings; Trans. AIME, 236(1966)
P.1523
- 69) R.M.Sharp and A.Hellawell; J.Crystal Growth, 6(1970)P.253
- 70) H.Krainer and B.Tarmann; Stahl u. Eisen, 69(1949)P.813

- 71) K.P.Korotkov ; The Continuous Casting of Steel in Commercial Use , Pergamon Press , (1960)
- 72) B.N.Kotomin and V.S.Rutes ; Nauk OTN.Jap., (1957) P.123
- 73) R.Sewell ; Iron and Trades Rev., (1957) P.391
- 74) 牛島 ; 鉄と鋼 , 48 (1962) P.747
- 75) 小野沢、山本、鈴木 ; 鉄と鋼 , 55 (1969) S.111
- 76) 井上、秋田、高石 ; 鉄と鋼 , 60 (1974) S.88
- 77) 牛島 ; 第4回西山記念講座 , 日本鉄鋼協会 , 昭和44年6月 , P.105
- 78) W.R.Irving ; JISI., 205 (1967) P.271
- 79) A.D.Akimenko and A.A.Skvortsov ; Nauchn , Doklady Vyssh . Skholy Metallurgiya . (1959) P.123
- 80) 三塚 ; 鉄と鋼 , 54 (1968) P.1457
- 81) A.A.Skvortsov ; Stal , (1956) P.883
- 82) R.Hoogendorn ; 5 th International Heat Transter Conf., B 3-12 , (1974) P.135
- 83) 大中 ; 鉄鋼基礎共研 , 凝固部会 , 8-III-1 (1974) 8月
- 84) E.A.Miziker ; Trans .AIME , 239 (1969) P.1747
- 85) H.Baumann ; Stahl u.Eisen , 89 (1969) P.1467
- 86) H.Förster ; Z .Metallkunde , 60 (1969) P.898
- 87) 松野、中戸、大井 ; 鉄と鋼 , 60 (1974) P.1023
- 88) N.M.H.Lightfoot ; JISI , 119 (1929) P.364
- 89) N.M.Lapatyshkin , V.S.Rutes and G.V.Gurskii ; Stal , (1958) P.417
- 90) M.S.Boichenko , V.S.Rutes , D.P.Evteev and B.N.Katomin ; JISI , 191 (1959) P.109
- 91) V.B.Gankin and G.N.Oiks ; Izvest.Vuz .Chern.Met., (1963) P.34
- 92) 永岡、稲本 ; 鉄と鋼 , 55 (1969) P.108
- 93) 根本、川和、宮原 ; 鉄と鋼 , 58 (1972) S.116
- 94) W.Gerling and K.H.Bauer ; Stahl u.Eisen , 82 (1962) P.1349
- 95) 川和、佐藤、宮原 ; 鉄と鋼 , 60 (1974) P.206
- 96) 森、長岡、綾田、副島 ; 鉄と鋼 , 60 (1974) P.1033
- 97) 三好、内堀、福武 ; 鉄と鋼 , 60 (1974) P.860

- 98) B. Tarmann and G. Förster ; Radex - Rundschau , (1966) P.51
- 99) W. Holzgruber and B. Tarmann ; Berg u. Hüttenm. Monat. Heft ,
111 (1966) P.199
- 100) 永岡、稲本、臼井、根本 ; 鉄と鋼 , 55 (1969) P.199
- 101) 宇都、山崎、角井 ; 鉄と鋼 , 55 (1969) S.496
- 102) 森、宮村、佐藤 ; 鉄鋼基礎共研 , 凝固部会 (1972) 12月
- 103) 高石、小舞、野呂、秋田 ; 鉄と鋼 , 60 (1974) P.915
- 104) 西脇、伊藤、和田 ; 鉄と鋼 , 59 (1973) S.374
- 105) 川上 ; 第55回製鋼部会資料 , №19 (1973)
- 106) 梅田、梨和、安元、徳田 ; 鉄と鋼 , 59 (1973) S.81
- 107) 森、田中、佐藤、平居 ; 鉄と鋼 , 57 (1971) P.65
- 108) 鈴木、長岡、岩田 ; 日本金属学会誌 , 32 (1968) P.1301
- 109) W. Poppmeier and B. Tarmann ; The Solidification of Metals ,
ISI, London , (1968) P.393
- 110) 古茂田 ; 第27, 28回西山記念技術講座 , (1974) 8月 P.193
- 111) R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot ; Transport
Phenomena, John Willey & Sons, New York , (1960)
- 112) H. Schlichting ; Boundary Layer Theory, McGraw Hill ,
New York , (1960)
- 113) 篠崎、泉 ; 熱及び物質移動, 朝倉書店 , (1964)
- 114) H. A. Johnson and M. W. Rubesin ; Trans. ASME , 71 (1949)
- 115) 浜 ; 東大理工研報告 , 3 (1949)
- 116) N. Z. Azer and B. T. Chao ; J. Heat. Mass Transter , 1 (1961)
- 117) J. Chipman ; Basic Open Hearth Steelmaking, AIME , (1964)
- 118) W. A. Tiller ; JISI , 192 (1958) P.338
- 119) W. A. Fischer, A. Spitzer and H. Hishinuma ;
Arch. Eisenhüttenw. , 31 (1960) P.365
- 120) W. A. Fischer and R. Uberoi ; Arch. Eisenhüttenw. , 33 (1962)
P.661
- 121) A. Hays and J. Chipman ; Trans, AIME , 135 (1939) P.85
- 122) P. Desre, B. Shaub and E. Bonnier ; Symposium on
Thermodynamics , Wien, Part I (1966) P.493
- 123) M. Hansen ; Constitution of Binary Alloys, New York , (1958)

- 124) R.P.Elliott ; Constitution of Alloys , New York , (1965)
- 125) W.Hume-Rothery ; The Structure of Alloys of Iron , Oxford ,
(1966)
- 126) 丹羽 ; 鉄と鋼 , 53 (1967) P.1425
- 127) J.C.Brice ; The Growth of Crystals from the Melt ,
Amsterdam , (1965)
- 128) A.A.Chernov ; Crystal Growth , Pergamon Press , (1967) P.25
- 129) J.A.Burton , R.C.Prim and W.P.Slichter ; J.Chem.Phys.,
21 (1953) P.1987
- 130) 高橋 ; 日本金属学会会報 , 7 (1968) P.247
- 131) G.F.Powell and L.M.Hogan ; J.Inst.Met., 93 (1964) P.505
- 132) D.Turnbull and R.E.Cech ; J.Appl.Phys., 21 (1950) P.804
- 133) D.E.Ovsienko and V.P.Kostyuchenko ; Growth of Crystals ,
Vol.3 , New York , (1962) P.76
- 134) P.Bardenheuer and R.Bleckmann ; Stahl u.Eisen , 61 (1941) P.49
- 135) J.Fehling and E.Scheil ; Z.Metallkunde , 53 (1962) P.593
- 136) W.Patterson , S.Engler and R.Moser ; Gießereiforsch. , 21 (1969)
P.51
- 137) A.S.Skapski ; Acta Met., 4 (1956) P.583
- 138) M.E.Glicksmann and W.E.Childs ; Acta Met., 10 (1962) P.925
- 139) T.Takahashi and W.A.Tiller ; Acta Met., 17 (1969) P.651
- 140) B.E.Sundquist and L.F.Mondolfo ; Trans.AIME , 221 (1961) P.607
- 141) D.Turnbull and B.Vonnegut ; Ind.Eng.Chem., 44 (1952) P.1292
- 142) 成田 ; 鉄と鋼 , 53 (1967) 8 , P.1024
- 143) Index to the X-ray powder data file ; ASTM
- 144) J.Swanson ; NBS.Circ. 539 V , (1955)
- 145) A.Perloff ; J.Amer.Cer.Soc., 39 (1936) P.83
- 146) T.B.CAMCOHOBA ; 酸化物便覧 , 日ソ通信社 , (1969) P.126~128
- 147) O.Kubaschewski and E.L.Evans ; Metallurgical Thermochemistry ,
Vol.1 , London , (1958) P.292
- 148) O.Vollmer and R.Kohlhaas ; Z.Naturforschung , 21c (1966) P.181
- 149) R.W.Powell and C.Y.Ho ; Nat.Bur.Stand.Spec.Publ., No.302
(1968) P.1

- 150) V.H.Stott and J.H.Rendal ; J J S I , 175 (1953) P.374
- 151) W.G.Pfann ; Zone Melting , New York , (1958) P.25
- 152) D.W.Morgan and J.A.Kitchener ; Trans . Fara . Soc , 50 (1954) P.51
- 153) W.A.Fischer and H.Frye ; Arch . Eisenhüttenw . , 41 (1970) P.293
- 154) F.Weber , W.A.Fischer and H.Engelbrecht ; Stahl u.Eisen ,
74 (1954) P.1521
- 155) B.F.Oliber and A.J.Schafer ; Trans , AIME , 218 (1960) P.114
- 156) A.Majdic , D.Graf and H.Schenck ; Arch . Eisenhüttenw . ,
40 (1969) P.627
- 157) T.Saito , Y.Kawai and M.Maki ; Phys . Chem . of Process Met . ,
Part I , New York , (1961) P.523
- 158) T.B.King ; Electric Furnace Steelmaking , New York , (1963)
P.342
- 159) P.H.Surygin and V.T.Krjuk ; Russ . Metallurg , Min . , 3 (1963)
P.53
- 160) A.M.Samarin and L.S.Svartcan ; J . Phys . Chem . , 22 (1948) P.573
- 161) Th.Kootz ; Arch . Eisenhüttenw . , 15 (1941) P.77
- 162) S.Maekawa and N.Nakagawa ; Thermochemistry for
Steelmaking , Vol II , London , (1963) P.702
- 163) C.Elbaum ; Prog . in Met . Phys . , 8 (1959) P.203
- 164) F.C.Quigley and P.J.Ahearn ; Trans . AFS , 72 (1964) P.813
- 165) H.D.Brody and M.C.Flemings ; Trans . AIME , 236 (1966) P.615
- 166) W.A.Tiller , K.A.Jackson , J.W.Rutter and B.Chalmers ;
Act . Met . , 1 (1953) P.428
- 167) H.Von Ende and G.Vogt ; J I S I , 210 (1972) P.889
- 168) Mannesmann , A.G . ; Private Communication
- 169) 八幡製鉄所 ; 第36回特殊鋼部会資料 , 昭43 . 11月
- 170) 学振19委 . 54委 ; 鉄鋼熱計算用数值 , 日刊工業社 , (1967)
- 171) J.Savage and W.H.Pritchard ; J I S I , 178 (1954) P.269
- 172) P.Nilles ; J I S I , 302 (1964) P.601
- 173) 榭井、佐藤、大久保、三好 ; 鉄と鋼 , 53 (1967) P.382
- 174) 岩崎、千秋 ; 土木学会誌 , 38 (1953) P.337
- 175) J.Szeckly and R.T.Yadaya ; Met . Transactions , 3 (1972) P.2673

- 176) 満尾、斉藤、野村、河野；鉄と鋼，57(1971)P.915
- 177) 斉藤、佐久間；日本金属学会誌，31(1967)P.1140
- 178) R.N.Barfield and J.A.Kitchener；J I S I，180(1955)P.324
- 179) 機械工学便覧；日本機械学会，(1970)
- 180) 森、松尾、谷沢、山手；製鉄研究，255(1966)P.6537
- 181) A.A.Romanov；Fiz-Khim,Teplofiz,Prots.Krist.Stal.,
(1967)P.133
- 182) W.M.Wojcik and R.F.Kowal；Trans.AIME,233(1965)P.1867
- 183) 満尾、北村、野村；鉄と鋼，55(1969)S.139
- 184) 成田；鉄と鋼，54(1968)P.876
- 185) 浅野、佐伯；学振19委，第10回凝固現象協議会(1968)9月
- 186) 川和、宮下、佐藤；鉄鋼基礎共研，第9回凝固部会資料№9 II-5 (1974)12月
- 187) 大井、松野；同上，№7 I-1 (1974)4月
- 188) J.Szeckely and R.T.Yadaya；Met.Transactions,4(1973)P.1379
- 189) 児玉、新山、木村；鉄と鋼，60(1974)P.110
- 190) D.B.Spalding；J.Heat.Mass Transter,2(1961)P.110
- 191) H.L.Evans；Laminar Boundary Layer Theory,
Addison-Wisley Pub,London,(1968)P.70
- 192) R.E.Grace and G.Derge；Trance.AIME.212(1958)P.305
- 193) P.M.Shurygin and V.D.Shantarín；Fiz.Metal.Metalloved,
17(1964)P.471
- 194) W.Kurz and B.Lux；Schweizer Archiv,35(1969)P.49

謝

辞

本研究を遂行するにあたり終始変わらない御指導、御鞭達を賜りました大阪大学産業科学研究所教授岡本平先生に深く感謝いたします。

本研究は西ドイツ・マックスプランク鉄鋼研究所ならびに新日本製鉄株式会社・広畑製鉄所において行なわれたものであり、実験遂行に際し常に懇切な御指導をいただきましたマックスプランク鉄鋼研究所教授W. A. Fischer先生および広畑製鉄所の先輩各位の方々に心から感謝いたします。特に浅野鋼一氏、大矢竜夫氏、松永久氏には実験上の細目に亘る御指導御便宜を賜りました。また、実験結果の整理に際しては藤井博務氏、塗嘉夫氏はじめ同僚の方々の御協力をいただきました。ここにあらためて厚く御礼申し上げる次第です。