The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

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	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

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

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　連鋳鋳片の凝固と偏析 …… 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　帯溶融時の界面温度分布 …… 22
2．4．2　連続鋳造時の熱計算 …… 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　過冷度とマクロ組織 …… 67
4．7　ミクロ凝固組織 …… 73
4．7．1　固－液界面形態 …… 73
4．7．2　凝固後ミクロ組織 …… 74
4．7．3　ミクロ凝固組織の遷移条件 …… 80
4．8　小　　括 …… 84

第5章　連鋳鋳片内の凝固と流動 …… 85
5．1　緒　　言 …… 85
5．2　連続鋳造機の概要 …… 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　高速鋲打込み法 …… 96
5．3．4　凝固計算 …… 100
5．4　連鋳鋳片内の溶鋼流動 …… 103
5．4．1　実験方法 …… 103
5．4．2　鋳片内溶質分布 …… 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　連鋳鋳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　連鋳鋳片の中心偏析 …… 138
6．1　緒　　言 …… 138
6．2　連鋳鋳片の凝固組織 …… 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　中心偏析の鋳片内分布 …… 152
6．3．3　中心偏析におよぼす鋳造条件の影響 …… 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，高注水比鋳造 …… 184
6．5．2　希土類元素添加鋳造 …… 186
6．5．3　ロールアラインメント制禦鋳造 …… 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ュウム，銅などの非鉄金属において古くから導入され、その技術は現在ほゞ完成している。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年代に入ってビレット，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鋳造時の凝固現象に応用し、鋳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鋳造時の凝固，流動現象に応用して解析した結果であり、第6章はさらに連鋳鋳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は、M.Volmer，A.Weber[1]，R.Becker，W.Döring[2]およびJ.H.Hollomon，D.Turnbull[3]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.Chalmers[4]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、核生成の場所は溶融金属と異質媒体、たとへば浴中に浮遊する異相や鋳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度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.Fischer[5]の研究、および炭化物，窒化物を取り扱ったB.M.Bramfitt[6]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状がある場合、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△Tに比例する[7)〜9)]。

$$v = \mu_1 \cdot \triangle T \qquad (1.1)$$

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)]。

$$v = \mu_2 \exp\left(-\mu_3/\triangle T\right) \qquad (1.2)$$

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)]。

$$v = \mu_4 \cdot \triangle T^2 \qquad (1.3)$$

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△Tの大きさによるところが大である[3) 4)]。これに対してHillig[13],Meiling[15]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。

$$v = \frac{\beta^* \cdot D_L}{a_0}\left\{1 - \exp\left[-\frac{Hs \cdot \triangle T}{R \cdot Ti \cdot To}\right]\right\} \qquad (1.4)$$

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　，　Ti：界面温度　，To：平衡凝固温度

（1.4）式中のエントロピー項（Hs/RTo）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。

$$v = \beta\ (\triangle T)^n \qquad (1.5)$$

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 △T (℃)	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.Walker[23]はNiについての実験を行い、過冷度が140℃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.Coligan[22]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.Chalmers[24], W.A.Tiller[25]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.Weinberg[26]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.Martius[27], J.W.Rutter[28]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、ほゞ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、その取り扱いは複雑となる。

J.W.Rutter, B.Chalmers[29]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。

$$\frac{m \cdot Co}{D}\left(\frac{1}{k_0}-1\right) \geqq \frac{G_{Li}}{v} \qquad (1.6)$$

ここにm：液相線の勾配，Co：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.Walton[30]らは Sn－Pb 系について、T.S.Plaskett[31]らは Sn－Pb ，Sn－Sb ，Sn－Bi 系について、W.A.Tiller[32]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.Biloni[33]らはセル内溶質分布を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。

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

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 Fryzuk[37]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)]

$$C_o/k_o \geqq \text{const}\cdot G_{Li}/v^n \quad (1.8)$$

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－In[41]，Sn－Pb[42]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½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、ミクロ凝固組織、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.Plaskett[44]らは Mg－Ag合金において、M.C.Flemings[46]らは Aℓ－Fe 合金において柱状晶から等軸晶への変化を（$C_o - G_L i/\sqrt{v}$ ）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.Winegard，B.Chalmers[47]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，岡本[48]らや R.M.Thomas[49]，R.Elliott[50]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、実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、鋳型へ融液を注入の際、鋳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.Chalmers により提唱された。[51] この考え方は実用鋳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.Chalmers により提唱され、その後 W.A.Tiller[52]らによる電磁攪拌の適用実験で確かめられ、さらに K.A.Jackson[53]，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、鋳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.Southin[56]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.Tiller[32]，J.O.Coulthard[58]，G.E.Bolling[59]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、ミ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.Tiller[60]，S.C.Hardy[61]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。また茨木岡本[62][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ジ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 らの一連の研究があり、[64)~68)] またS.C.Hardy[61)]，A.Hellawell[69)] 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 連鋳鋳片の凝固と偏析

連続鋳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、連鋳機種に関するもの、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。

連続鋳造により作られた鋳片の内部品質、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、鋳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。

一般に鋼の連続鋳造時の冷却は水冷銅鋳型内における一次冷却と、それにつづくガイドロール，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。したがって鋳片の凝固過程，温度分布を知るにはそれぞれの過程における鋳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、とくに鋳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鋳型内の伝熱問題である。鋳型内の総括伝熱係数は鋳片表面から鋳型表面への熱伝達率と鋳型内銅板中の熱伝達率および鋳型銅板から冷却水への熱伝達率により定まる。鋳片表面から鋳型表面への熱伝達率については、H.Krainer，B.Tarmann[70)]，K.Korotkov[71)] などが実験鋳型を用いて測定しており、1×10^3 kcal/m²·hr·℃ 前後の値を報告している。この値は鋳片と鋳型の接触状況、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れの熱伝達率におよぼす影響については、V.S.Rutes[72)]，R.Sewell[75)]，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)]，井上[76)] らの実験があり、パウダー層の均一性の重要なることを指摘している。また鋳型銅板内の熱伝達率についてはB.Tarmann[70)]，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。さらに鋳型から冷却水への熱伝達についてはB.Tarmann[70)] は冷却水量と冷却水温度の関係を明らかにし、

W.R.Irving[78]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。何れにしても鋳型内伝熱に関してはエヤ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、二次冷却帯では鋳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.Akimenko[79]，三塚[80]などの研究があり、いづ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.Skvortsov[81]，K.Korotkov[71]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鋳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、各種鋳片形状，鋳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，高速鋲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 Lightfoot[88]の凝固式に従うことが知られている。

$$d = K\sqrt{t} - \mathrm{const} \qquad (1.9)$$

この表に見るごとく、凝固定数Kは鋳片形状，鋳造条件，実験手法などにより多少の相異はあるが、大略２０～３５$mm \cdot min^{-\frac{1}{2}}$の範囲にある。この凝固定数Kにおよぼす鋳造条件の影響については溶鋼排出法によるB.Tarmann[98]，W.Holzgruber[99]らの研究、RIトレーサー法による永岡[100]らの研究、さらには高速鋲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、広範な鋳造条件に亘る統一的な信頼しうるデーターは少ないといえる。

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	$d = 25.7\sqrt{t} - 8.6$	高速鋲打込み法 (炭素鋼)
森，長岡他 96)	220×1,600	0.5		ウォーキングバー帯 $d = 23.9\sqrt{t}$	高速鋲打込み法 (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。

一般に中心偏析は鋳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鋳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鋲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、鋳造方向，鋳片巾方向の偏析分布を調査し、同一鋳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り、その意味からも連鋳鋳片の凝固組織との関連が重要となる。一般に連鋳鋳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鋳造条件、とくに鋳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] 鋳込温度が低い程、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、この鋳造組織の変化、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。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.Poppmeier[109]らは鋳込温度，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。

このように連鋳鋳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、鋳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、その詳細は文献にゆずる。[110]

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}および高速鋲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て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鋳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章の連鋳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ていた。[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

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

熱移動方程式

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

物質移動方程式

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

連続の方程式

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

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〔㎠/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。

$$\nu/\alpha = Pr \quad , \quad \nu/D = Sc$$

ここでPrをプランドル数，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。

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

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

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。

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

（２．４）（２．５）（２．６）式より

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

ここで無次元化のための変数変換を行う。

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

ここに U_∞：境界層外のバルク流速，δ：速度境膜厚み

これを用いてそれぞれの演算子を表わすと次式となる。

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

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。

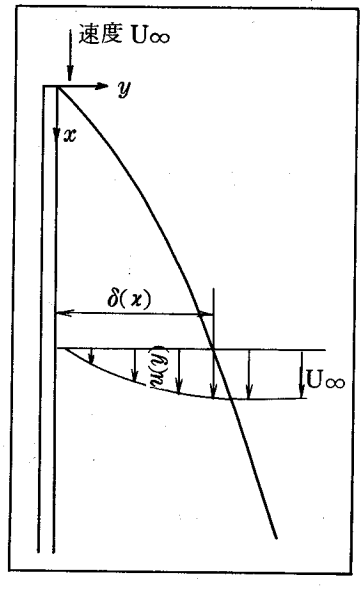


図２－１　平板上の速度境界層

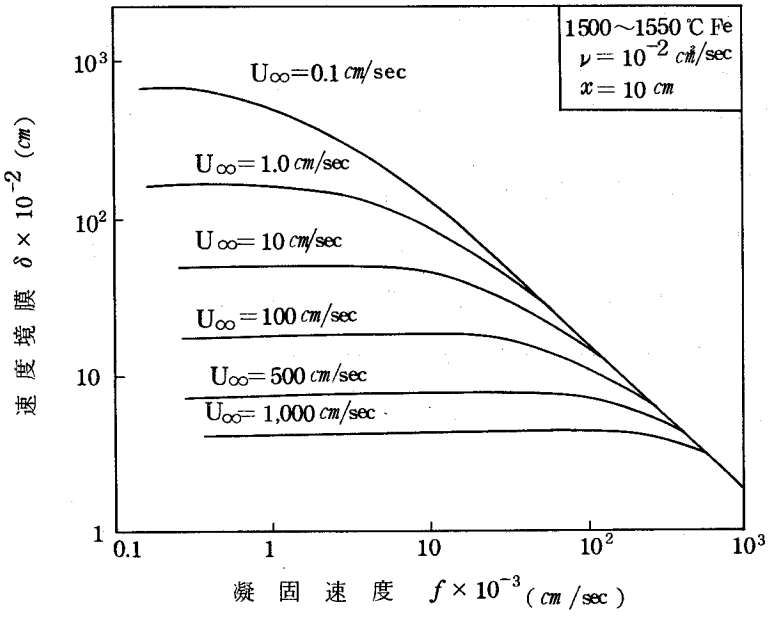


図２－２　速度境膜厚におよぼすバルク流速と凝固速度の影響

（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。

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

ここで

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

両辺を積分して

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

さて、境界層内の速度を次式のように近似し、

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

境界条件

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

のもとに次式を得る。

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

（２．11）（２．12）（２．15）式より以下の速度境膜式が得られる。

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

ここでxは平板に沿う代表長さである。

この（２．16）式の特性を知るために、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

速度境膜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膜厚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。

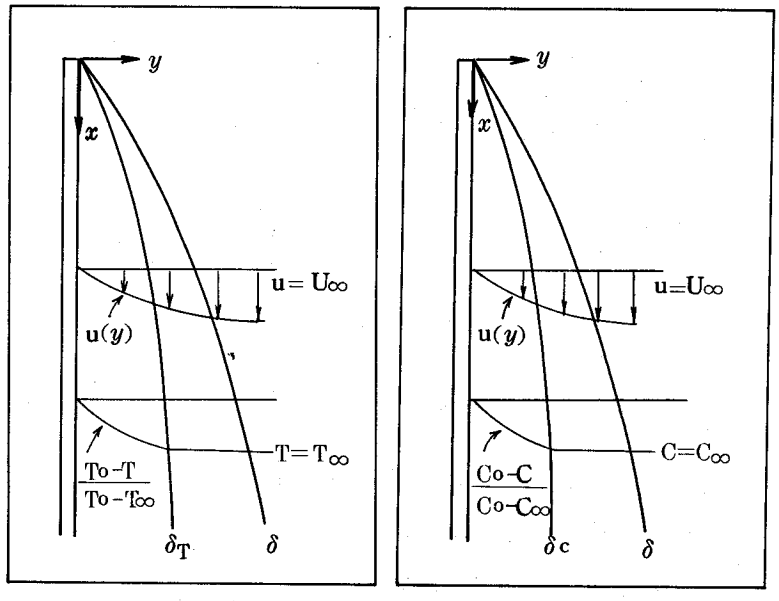


図２－３　平板上の速度境界層，温度境界層ならびに濃度境界層

これらの境膜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。

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

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

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

$$\delta_T = \triangle \cdot \delta \qquad (2.21)$$

$$\delta_C = \triangle' \cdot \delta \qquad (2.22)$$

先づ、流動境膜と熱拡散境膜の関係をとり扱う。

（２．４）（２．19）（２．21）式を（２．17）式に代入する。

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

（２．23）式を η について０から１まで積分し、次式を得る。

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

ここで

$$E = \triangle\int_0^1 \left(\int_0^\eta \phi'\eta d\eta\right)\theta' d\eta \quad , \quad F = \int_0^1 \phi\theta'\eta d\eta$$

$$G = \frac{f}{U_\infty}\int_0^1 \theta' d\eta \quad , \quad H = \int_0^1 \theta'' d\eta \qquad (2.25)$$

境膜内の温度分布を次式で近似する。

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

（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。

$$\triangle = \frac{3 + \sqrt{36 + (100/Pr)}}{5} \qquad (2.27)$$

この（２．27）式により速度境膜厚 δ と熱拡散境膜厚 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膜厚 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。

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

境膜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。

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

この結果、境膜相互の関係式は次式のように得られる。

$$\triangle' = \sqrt[3]{\frac{1}{Sc} - \frac{2f \cdot \delta c}{3\nu}} \qquad (2.30)$$

なお、以上の取り扱いは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_o は上述のように平衡状態図から述められるが、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_o 値の示す物理的意味については Hume－Rothery[125)] 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_o 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 ，

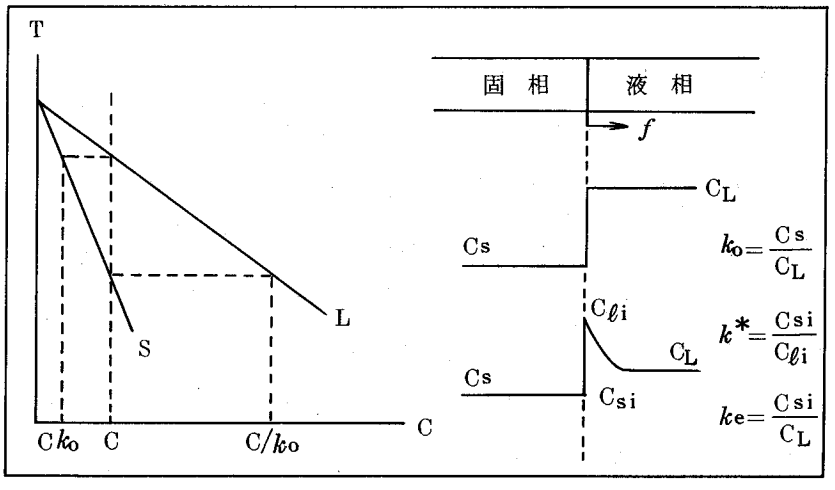


図２－４　各種分配係数の定義

× 殆んど溶解せず

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

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

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

図２－５　平衡分配係数と周期律表との関係（ δ－Fe ）

Co , Ni , Si などの k_o 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_o 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_o は１より大きくなっている。

以上、鉄基２元系稀薄溶液に関しての k_o 値について述べたが、この k_o 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_o 値および相互作用係数を用いて計算しうることが P.Desre[122]，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_o 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 Pfann[151] の理論式がある。

$$Cs = k Co (1 - g)^{k-1} \qquad (2.31)$$

ここで、Co 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、$k = k_o$ 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。

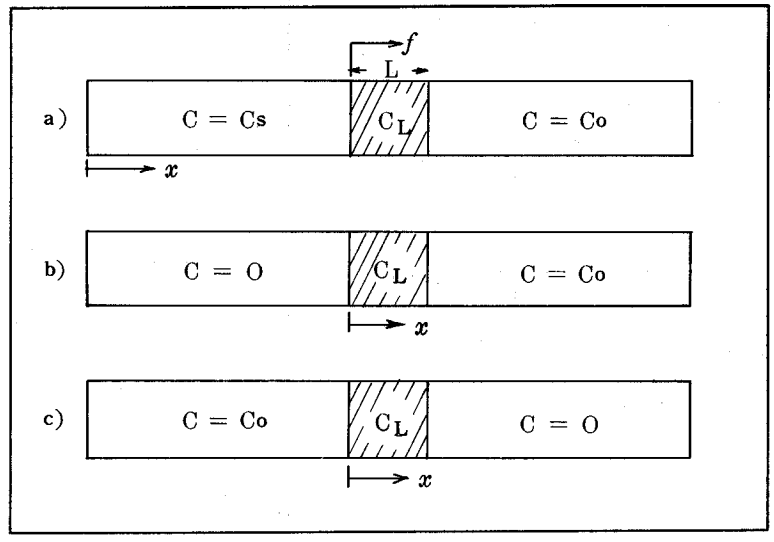


図２－６　各種帯溶融方法

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

$$C\,dx - Cs\,dx = L \cdot d\,C_L \qquad (2.32)$$

不完全混合モデルと考え、$Cs/C_L = k_e$ とおくと次式を得る。

$$Cs - C = A \exp(-k_e \cdot x/L) \qquad (2.33)$$

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

$$Cs = Co \left\{ 1 - (1 - k_e) \exp\left(-\frac{k_e}{L} x\right) \right\} \qquad (2.34)$$

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 Co の場合、すなわち図2－6(b)の場合、

$$x = 0 \text{ で } Cs = k_e \cdot C_L = 0 \quad , \quad x \geqq 0 \text{ で } C = Co$$

となり、これより次式を得る。

$$Cs = Co \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{k_e}{L} x \right) \right\} \qquad (2.35)$$

さらに図2－6(c)の場合、

$$x = 0 \text{ で } Cs = k_e\ C_L = Co\ k_e \quad , \quad x \geqq 0 \text{ で } C = 0 \text{ として}$$

$$Cs = Co\ k_e \exp\left(-k_e\ x/L \right) \qquad (2.36)$$

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 Burton ら[129)] の平滑界面モデルによる解がある。すなわち Fick の拡散式

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

を以下の境界条件で解く

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

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。

$$C_\ell = Csi \left\{ \left(\frac{1}{k_o} - 1 \right) \exp\left(-\frac{f}{D} x \right) + 1 \right\} \qquad (2.38)$$

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。

$$k_e = \frac{k_o}{k_o + (1 - k_o) \exp(-f \cdot \delta c / D)} \qquad (2.39)$$

なお、定常状態と仮定して導かれた（2．38）式は、Inifial 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。

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

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。

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

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

$$\left.\begin{array}{l} x=0:\ K_L\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right) + f \cdot Hs \cdot \rho = Ks\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right) \\ \qquad T = Twi \end{array}\right\} \qquad (2.42)$$

ここで、Ks：固相中の熱伝導率，Hs：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。

$$T = Twi + G_{Li} \cdot x \qquad (2.43)$$

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 Hs 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。

$$Cp \cdot \rho \frac{\partial T}{\partial t} = Ko \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \qquad (2.44)$$

ここで、Cp は比熱，Ko 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、

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

これを差分方程式に変換する。

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

ここで、i：距離のメッシュ点，j：時間のメッシュ点，

$\triangle x$：距離のメッシュの大きさ，$\triangle t$：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。

$$\frac{\triangle x}{2}Cp\cdot\rho\frac{\partial T}{\partial t}=Ko\frac{\partial T}{\partial x}-qs \quad (2.47)$$

ここで qs 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。

$$H(i,j)=H(i,j-1)+\frac{2\triangle t}{\rho.\triangle x}\{Ko\frac{T(i+1,j-1)-T(i,j-1)}{\triangle x}-qs\} \quad (2.48)$$

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、これを比熱で徐して温度を得る。なお、潜熱 Hs については固－液共存域の比熱 Cp に組み込んでいるため上式中には現われない。Hs 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 Twi は界面温度，To 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 Twi は To より低くなり、△To なる過冷却が生じる。いま液中温度を Tw とすると、液中の過冷却△T は次式で示される。

$$\triangle T=To-Tw \quad (2.49)$$

この△T 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 To－Twi ＝△To なることより（２．49）式は次式のように書き改められる。

$$\triangle T=\triangle To+(Twi-Tw) \quad (2.50)$$

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 Ts 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 Tw 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。

$$\triangle T = Ts - Tw \qquad (2.51)$$

$x=0$ において $Tsi - Twi = \triangle To$ なることより

$$\triangle T = \triangle To + (Twi - Tw) + (Ts - Tsi) \qquad (2.52)$$

$Twi - Tw = \triangle Tw$, $Ts - Tsi = \triangle Ts$ とすると

$$\triangle T = \triangle To + \triangle Tw + \triangle Ts \qquad (2.53)$$

となり、これが一般過冷却式となる。

ここで $\triangle To$ ： 界面過冷却

$\triangle Tw$ ： 熱移動に必要な過冷却

$\triangle Ts$ ： 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△To については、これは動力学的過冷 △Tk と界面曲率に基づく過冷△Tr 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

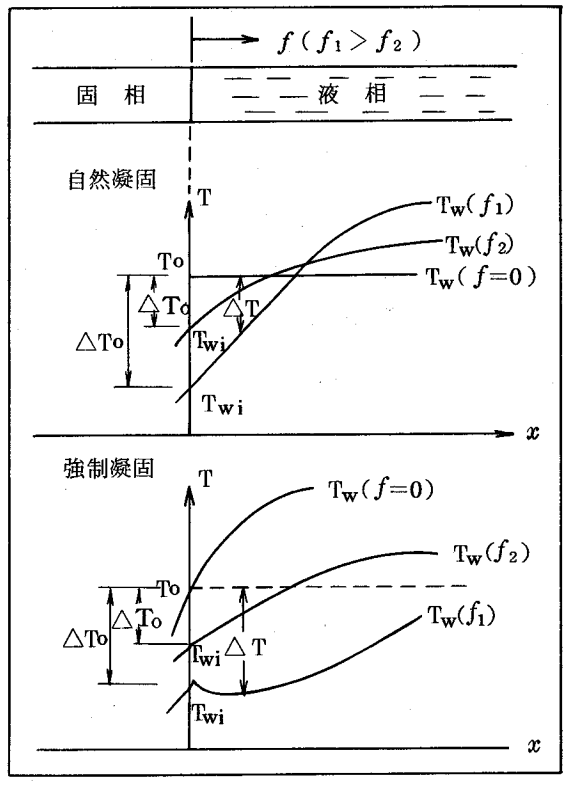


図2－7　純金属の界面温度分布

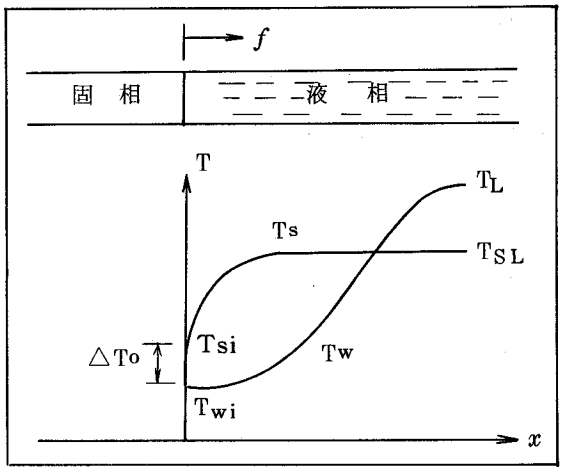


図2－8　合金の界面温度分布

て述べた実験式（１．５）が適用され得るとした。

$$v = \beta (\triangle To)^{n} \qquad (2.54)$$

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。

$$\triangle To = \beta' f^{n'} \qquad (2.55)$$

ここで、β' ， n' は定数である。

熱移動に必要な過冷却 △Tw については、界面液側に δ_T なる熱拡散境膜を仮定すると、帯溶融の場合すでに示した（２．43）式が適用される。

$$\triangle Tw = Twi - Tw = -G_{Li} \cdot x \qquad (2.56)$$

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 △Ts 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 To とし、Fe－X系２元状態図の液相線の勾配を m とすると、

$$Ts = To + m \cdot C_{\ell} \qquad (2.57)$$

一方、界面の平衡凝固温度 Tsi は次式で与えられる。

$$Tsi = To + m (Csi/k_o) \qquad (2.58)$$

これらの諸式から △Ts が求まる。

$$\triangle Ts = Ts - Tsi = -m\, Csi \left(\frac{1}{k_o} - 1\right)\left\{1 - \exp\left(-\frac{f}{D}x\right)\right\} \qquad (2.59)$$

（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度△Tが得られる。

$$\triangle T = \beta' f^{n'} - m\, Csi \left(\frac{1}{k_o} - 1\right)\left\{1 - \exp\left(-\frac{f}{D}x\right)\right\} - G_{Li} \cdot x \qquad (2.60)$$

（２．60）式は拡散境膜内、すなわち $0 \leqq x \leqq \delta_c$ において適用される。$x \geqq \delta_c$ 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鋳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、動力学的過冷，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。

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

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、$A\ell_2O_3$，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鋳鋳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44㎜、外径50㎜、高さ75㎜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。過冷度が最大になった時点，い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。$A\ell$、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、$A\ell_2O_3$、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

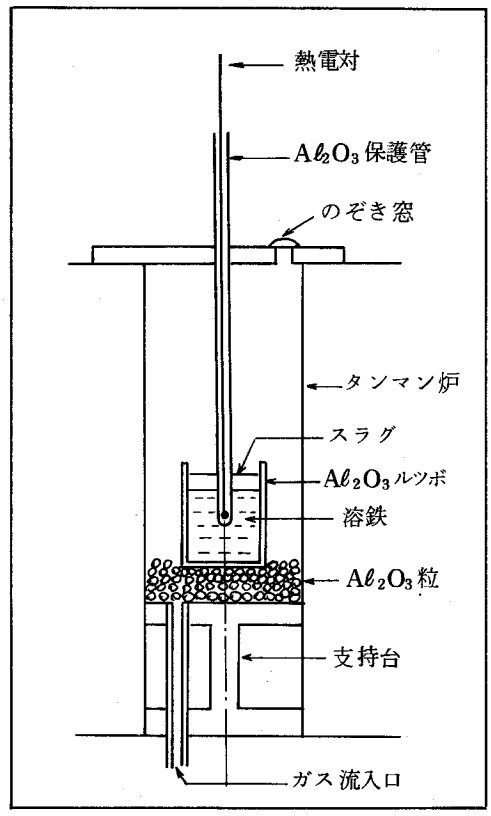


図3－1　タンマン炉における過冷実験方法

表3－1　供試スラグの組成（%）

SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	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㎜、内径2㎜のアルミナ保護管に0.2㎜φのPt－18Rh熱電対を挿入し、溶鉄高さのほゞ中央部に浸漬し、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80ｇと300ｇで行ったので、この両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80ｇ程度の溶解量では冷却速度が30～50℃/min であるが、300ｇの溶解量になると10～30℃/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。

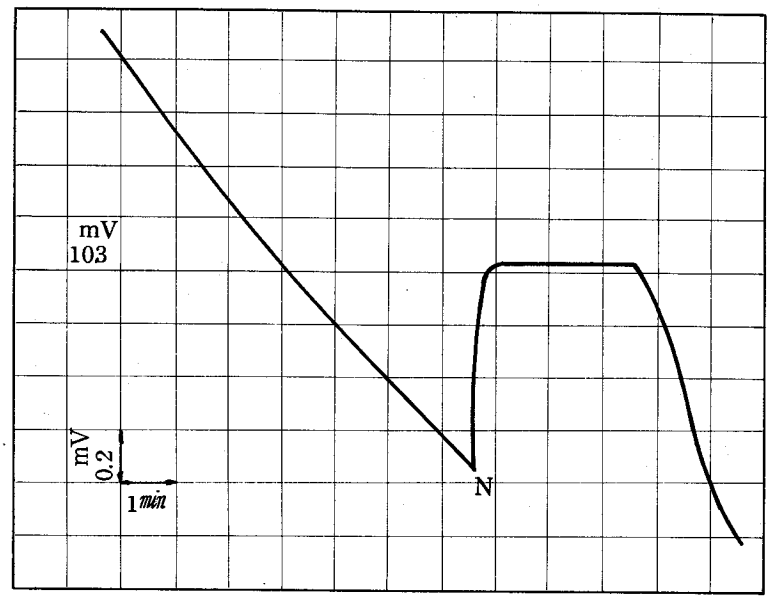


図3－2　過冷時の熱分析曲線例

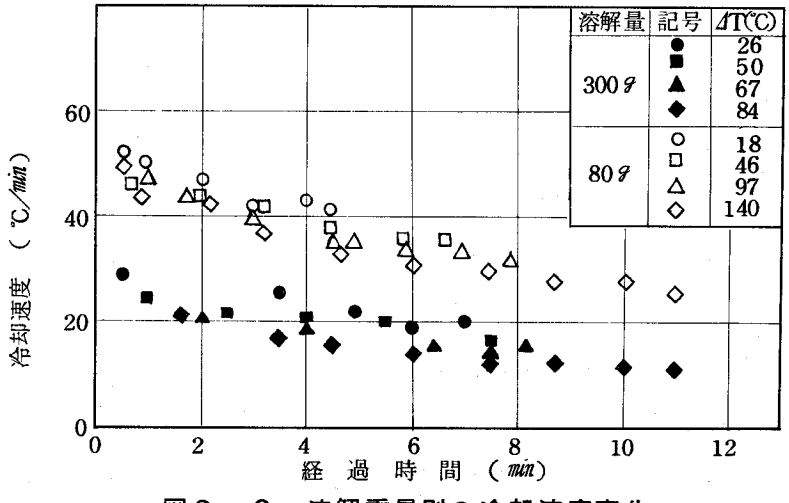


図3－3　溶解重量別の冷却速度変化

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、溶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、ほゞ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ゞ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、いいかえると浴中にSiO_2 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$A\ell_2O_3$、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、SiO_2 、$A\ell_2O_3$、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SiO_2 で21℃、$A\ell_2O_3$ で9℃、REM 酸化物で3℃である。

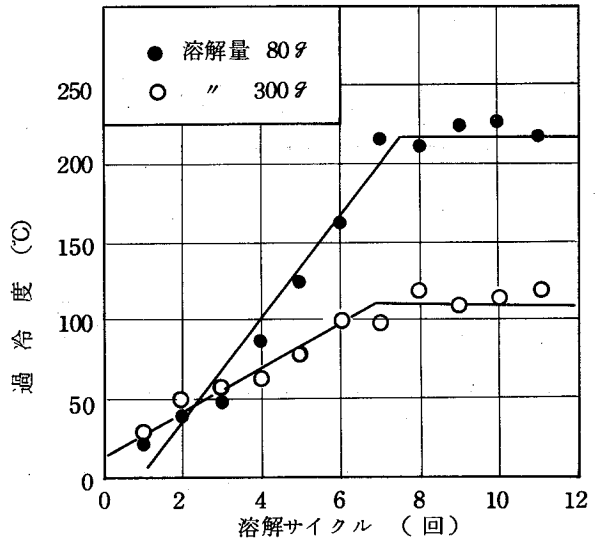


図3－4　溶解サイクルと過冷度の関係

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(℃)	文　献
D. Turnbull R. E. Cech	小滴法	295	132)
D. E. Ovsjenko 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)

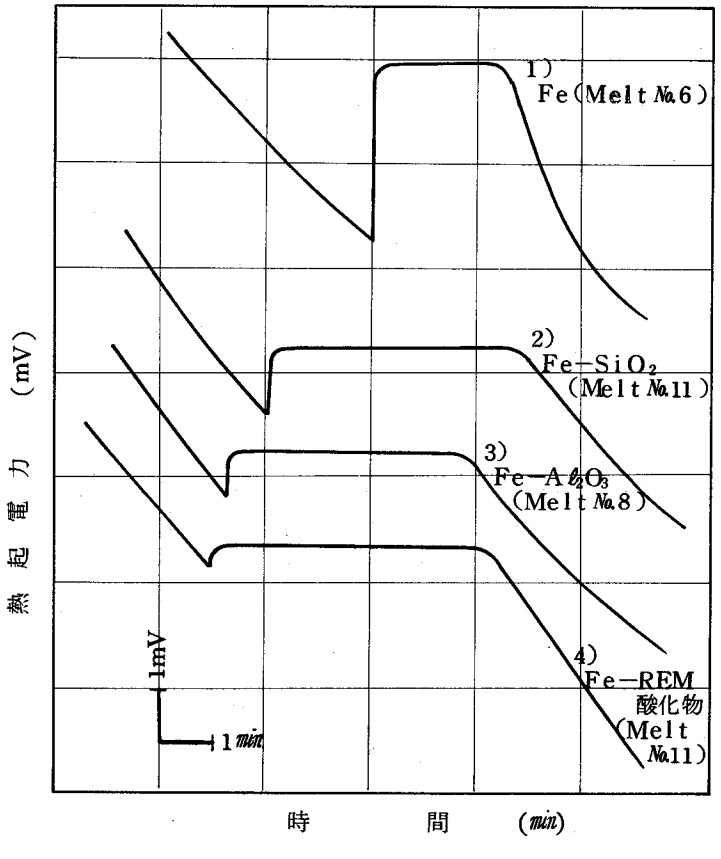


図3－5　均質ならびに不均質過冷曲線例

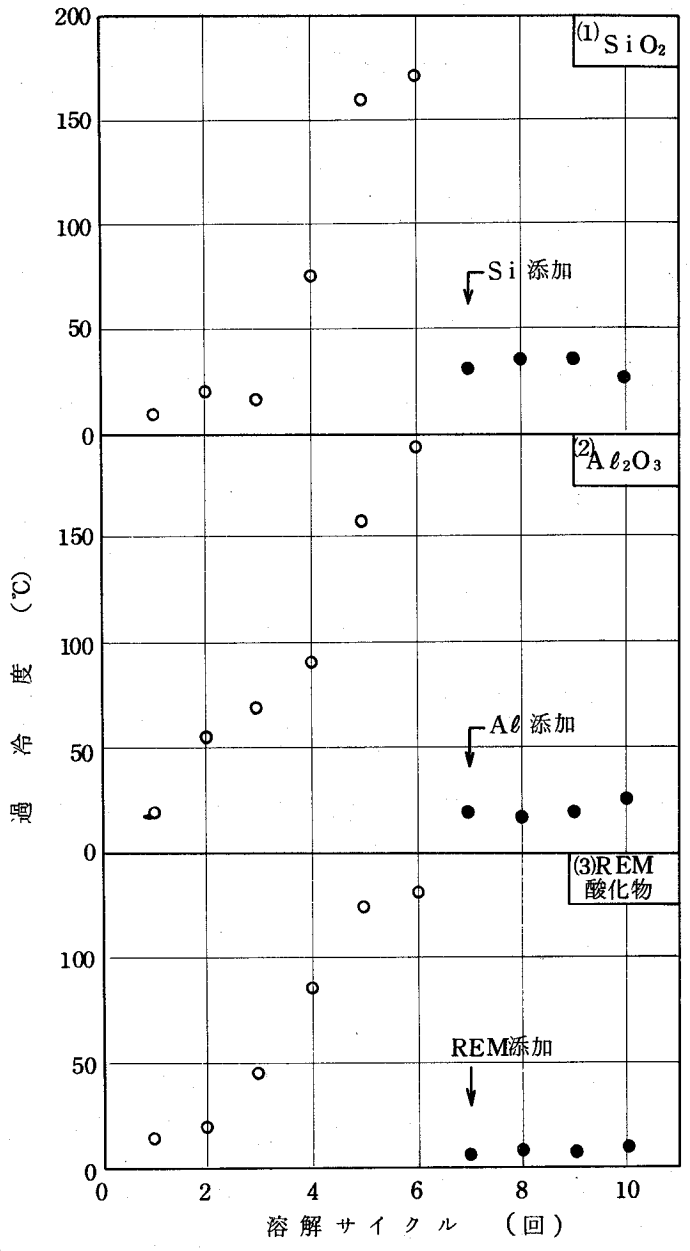


図3－6　酸化物生成時の過冷度変化

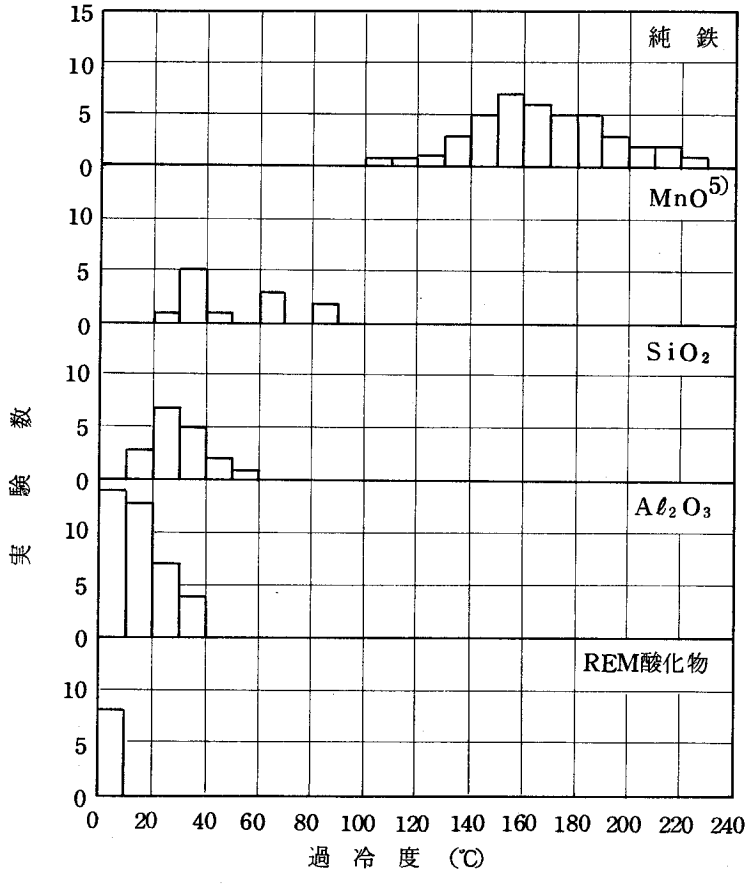


図3－7　各種酸化物存在下での溶鉄の過冷分布

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溶融特性を示す。

溶解、凝固回数が増すにつれて、スラグ中の$A\ell_2O_3$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$A\ell_2O_3$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、溶融特性については軟化点、溶融点、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℃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Patterson[136]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溶融特性

	過冷条件		化学組成（%）								溶融特性（℃）			粘性
	サイクル	ΔT℃	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	Na_2O	BaO	CaO	全REM	Ce	軟化点	溶融点	流動点	(cp)
電解鉄	0	15	76.0	4.3	8.5	6.7	4.0	0.5	tr	tr	1,160	1,350	1,380	45,000
	2	59	69.4	7.5	8.9	7.2	4.7	0.7	tr	tr	965	1,170	1,260	(1,500℃)
	10	215	67.0	9.2	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

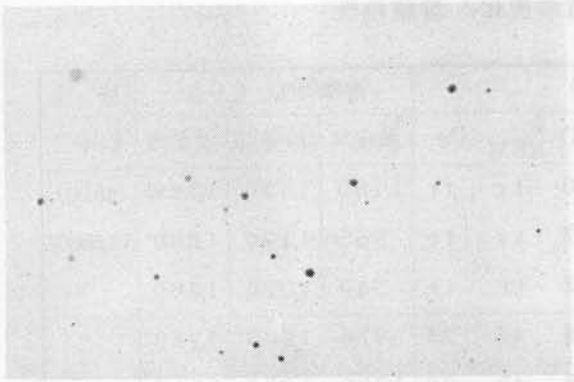
凝固後の鉄試料の高さ方向中央部で試料を採取し、触媒核としての酸化物形態を光学顕微鏡、化学分析、X線回折などにより同定した。

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$Aℓ_2O_3$、Si 添加においてはSiO_2, 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SiO_2や$Aℓ_2O_3$が含まれているのに対し、Aℓ添加時には$Aℓ_2O_3$がSi 添加時にはSiO_2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－$Aℓ_2O_3$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－$Aℓ_2O_3$、Si 添加試料についてはα－石英、REM添加試料についてはLa_2O_3、CeO_2 が同定されている。これらの他に、γ－$CaO \cdot SiO_2$、$3CaO \cdot 2SiO_2$ 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。

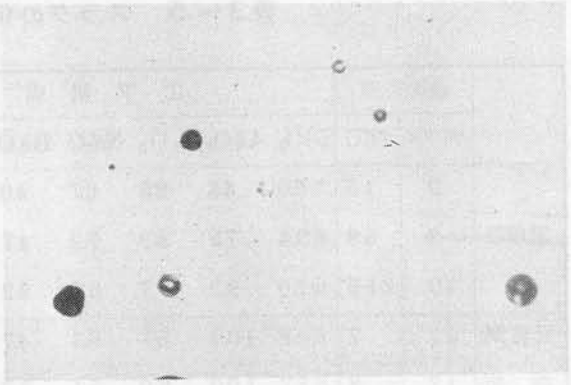


電解鉄中の酸化鉄

Fe：73.8%

Si：　2.9%

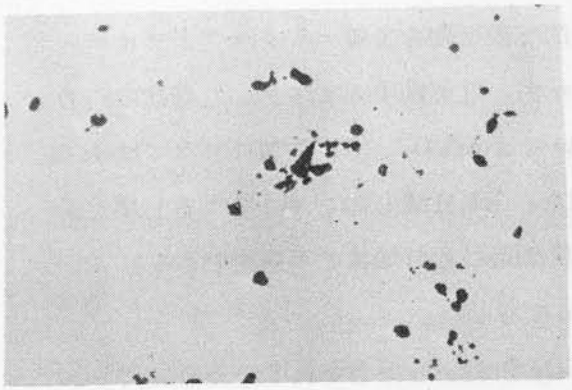
Aℓ：　3.6%



Si 添加鉄中のシリカ系酸化物

Si：37.8%

Fe：　1.0%

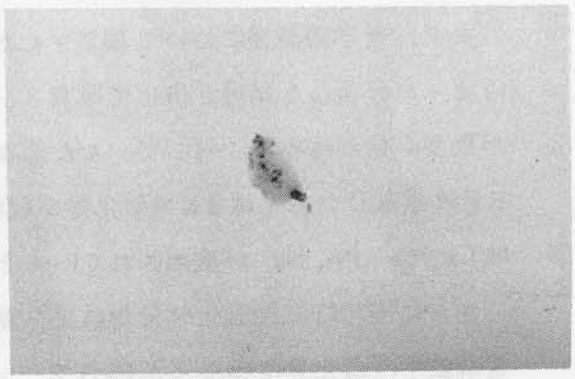


Aℓ添加鉄中のアルミナ系酸化物

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_2O_3	SiO_2	REM酸化物	MnO	FeO
Fe－Aℓ	105℃の過冷純鉄に0.5%Aℓ添加	0.0192	0.0026	－	0.0023	0.0018
Fe－Si	80℃の過冷純鉄に1%Si添加	0.0015	0.0400	－	0.0013	0.0021
Fe－REM	120℃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_2O_3, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, $FeO \cdot Al_2O_3$ $5CaO \cdot 3Al_2O_3$
Fe－Si	β－Cristobalite, $FeO \cdot SiO_2$
Fe－REM	CeO_2, La_2O_3, γ－$CaO \cdot SiO_2$ 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。

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

ここに、No：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、ΔG_A：液体から固体への原子移動の活性化エネルギー、σ_{SL}：固一液界面エネルギー、Hs：金属の融解熱、To：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、所定金属の固一液界面エネルギー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σ_{SL}= 204 erg/cm² 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℃の値が得られる。これは従来の実測値（表3－4）と比べても、ほゞ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)]

$$I_{het} = Ns\frac{kT}{h}\cdot So\exp\left[-\frac{\Delta GA}{kT}\right]\exp\left[-\frac{16\pi\cdot f(\theta)\cdot\sigma_{SL}^{3}\cdot To^{2}}{3k\Delta T^{2}\cdot T\cdot Hs^{2}}\right] \qquad (3.2)$$

ここに、Ns ＝触媒核の単位面積と接触する溶融金属の原子数、So ：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、

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

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

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}: 金属の固一液界面張力

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、

$Ns\cdot So = 2.37\times10^{8}$ (atom/cm³) , $\Delta GA = 2.54\times10^{-13}$ (erg/atom)

σ_{SL}= 204 (erg/cm²) , $Hs = 1.91\times10^{10}$ (erg/cm³)

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$A\ell_2O_3$, 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.Childs[138)]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	36.5　＊
Fe－SiO_2	18	20.6	22.1
Fe－$Aℓ_2O_3$	39	9.1	15.5
Fe－$(RE)_2O_3$	6	3.0	8.5

（＊　W.A.Fischer and W.Ackermann[5] による）

また、T.Takahashi ,W.A.Tiller[139] は Bi －Te 合金での測定で金属間化合物Bi_2Te_3 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.Bramfitt[6] 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Turnbull[141]、Bramfitt[6] 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らない。

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

$$\delta^{(hkl)s}_{(hkl)n} = \sum_{i=1}^{3} \frac{\left| d[uvw]^i_s \cos\theta_0 - d[uvw]^i_n \right|}{d[uvw]^i_n} \Big/ 3 \times 100 \qquad (3.5)$$

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、θ_0:[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 δ－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)			線膨張率[146]
		ao	co	ao(1538℃)	$10^6 \cdot deg^{-1}$
Ce_2O_3	六方	3.888[142]	6.062[142]	3.938	8.3
α－$A\ell_2O_3$	六方	4.759[143]	12.991[143]	4.814	7.5
MnO	立方	4.445[144]	－	4.520	11.0
β－Cristobalite	立方	7.120[145]	－	7.153	3.0

表3－10　Ce_2O_3 と δ－Fe の Disregistry

面関係 Ce_2O_3 // δ-Fe	[hkl]s	[hkl]n	d[hkl]s	d[hkl]n	θ (deg)	Disregistry $\delta^{(hkl)s}_{(hkl)n}$ (%)
(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 δ－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 $A\ell_2O_3$ については、これは α－$A\ell_2O_3$ 型(六方晶)で、この場合 $A\ell_2O_3$ の(0001)面と δ－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δ－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δ－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℃近傍の安定形を考え、また、X－線回折結果から見てβ－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δ－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、δ－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、β－Cristobaliteの場合、図3－12に示すようにSiO_2の(111)面とδ－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に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。

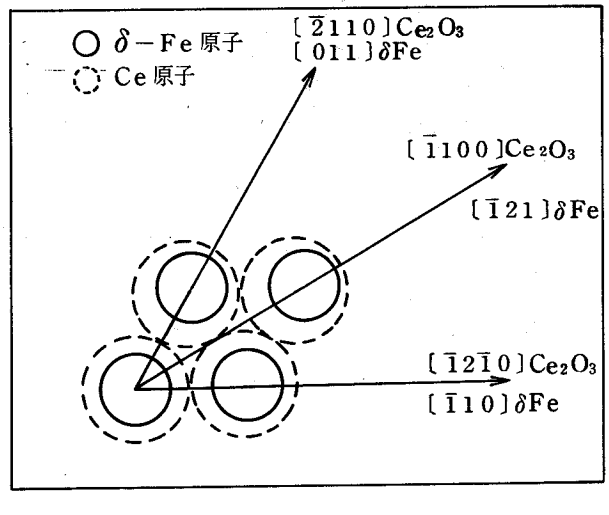


図3－8　Ce_2O_3の(0001)面とδ－Feの(111)面とのマッチング状況

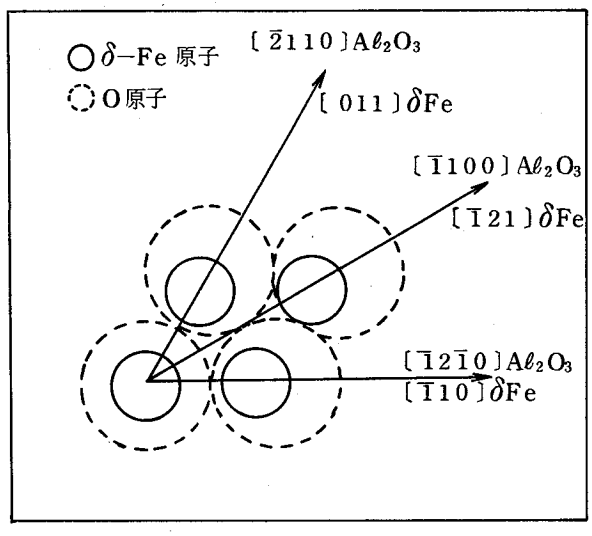


図３－９　Al_2O_3 の（0001）面とδ－Feの（111）面とのマッチング状況

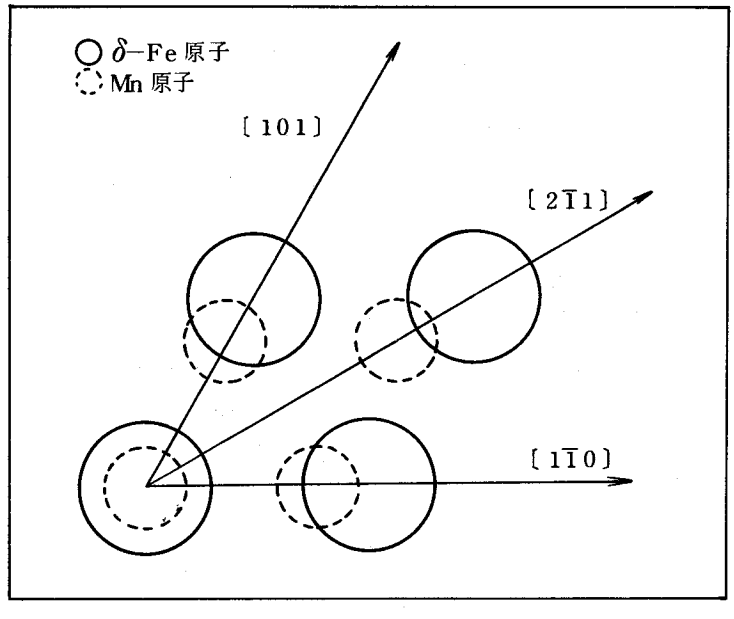


図３－10　MnOの（111）面とδ－Feの（111）面とのマッチング状況

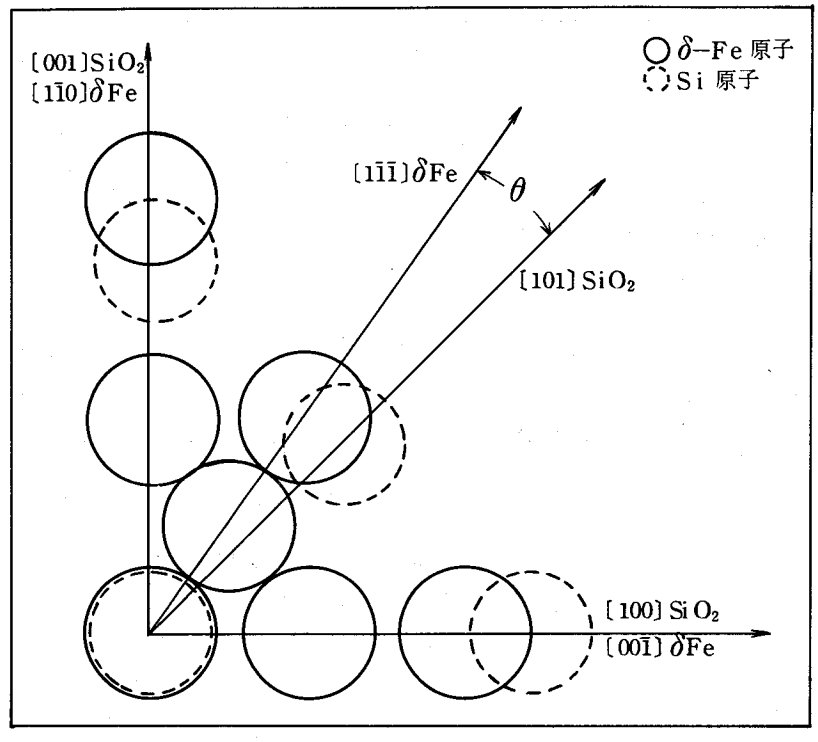


図3－11　SiO_2 の（100）面と δ－Fe の（110）面とのマツチング状況

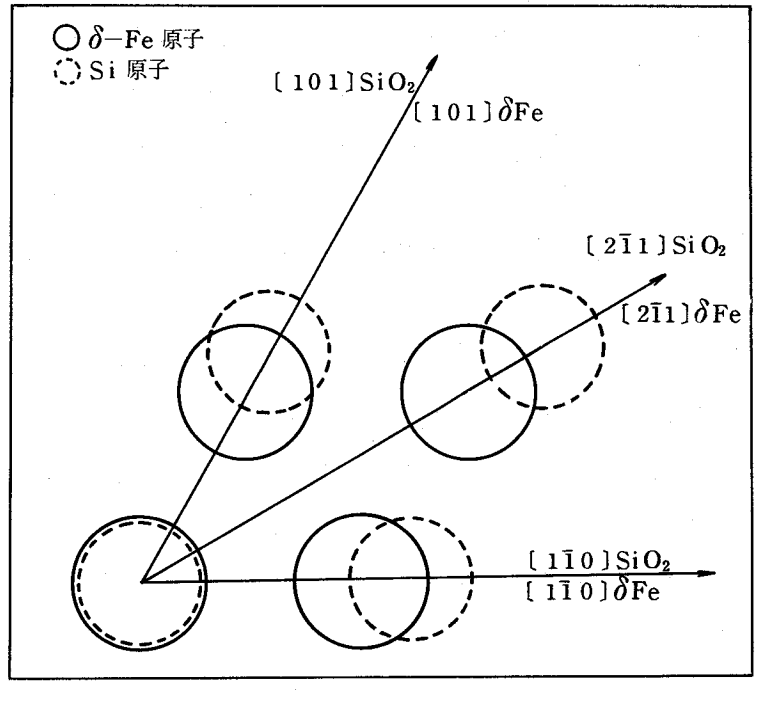


図3－12　SiO_2 の（111）面と δ－Fe の（111）面とのマツチング状況

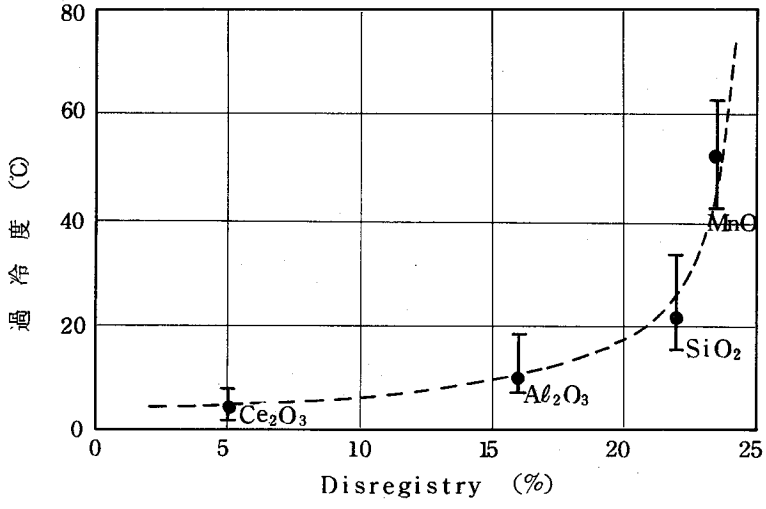


図3－13　各種酸化物のdisregistryと臨界過冷度との関係

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, SiO_2, $A\ell_2O_3$, REM酸化物（主としてCe_2O_3）の順で小さくなり、とくにCe_2O_3は約3℃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、Ce_2O_3は8°28′となり、$A\ell_2O_3$, SiO_2, 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ミ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、後者をミ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、ミ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、マクロ及びミクロ凝固組織形成を定量的に考察した。

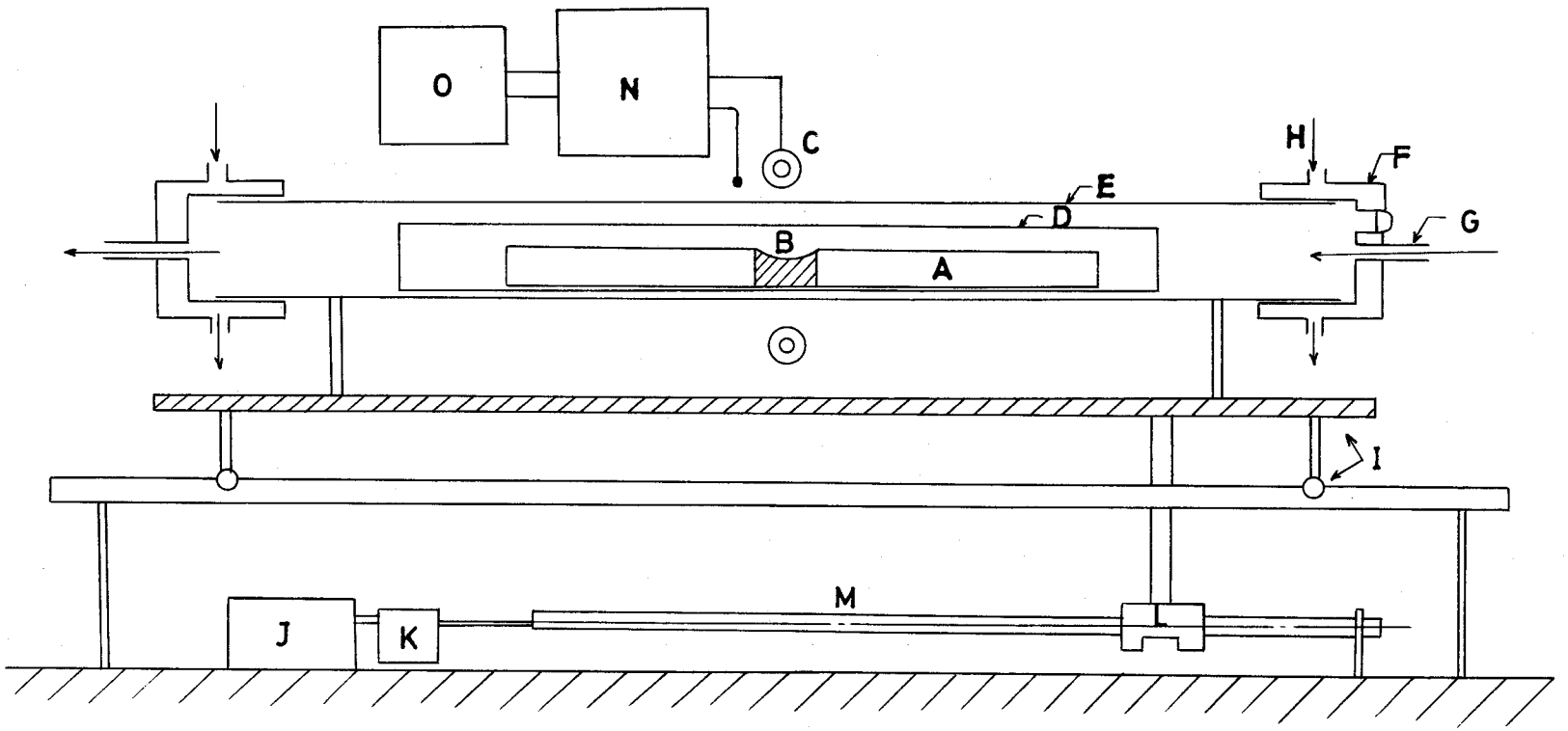
なお、本章にて得られた凝固組織形成に関する基礎的知見は、第5章、第6章における連続鋳造時の凝固組織並びに中心偏析生成機構を考察するさいに適用される。

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㎜、長さ600㎜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㎜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、各種ギヤーの組合せにより0.2㎝/hから最大34㎝/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。測温方法を図4－2に示したが、各供試丸棒の中心部、表面部の2ケ所に4㎜φ×70㎜、4㎜φ×250㎜の穴をあけ、これにそれぞれ内径2㎜、外径4㎜のアルミナ保護管を



A 試料	F 冷却端子	K 減速ギヤー
B 溶融帯	G ガス入側	L クラッチ
C 加熱コイル	H 冷却水入側	M スピンドル
D 内保護管	I 移動車	N CTトランス
E 外保護管	J 駆動モーター	O 高周波発振器

図4－1　帯溶融実験装置

セットし、その内部に0.4㎜Ø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－燐、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㎜Ø×300㎜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㎜Ø×６００㎜ の単一純鉄丸棒を用い、長手方向の½までは純アルゴン気流中で溶解、凝固させ、のこりの½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１atm をそれぞれ採用した。これらの混合ガスは純粋ガスのボンベよりギヤー式混合器にて混合し、乾燥器をへて約１２ℓ/hの流量で装置内に送り込んだ。

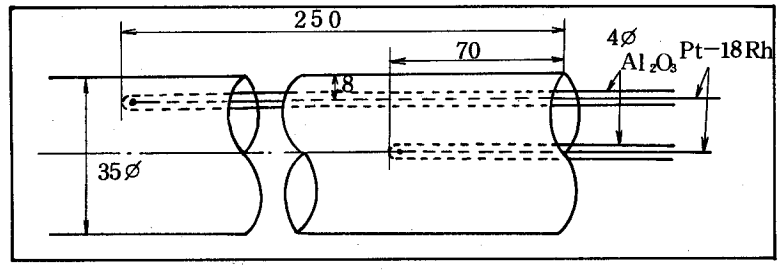


図４－２　一方向凝固時の測温要領

さて、純鉄並びに鉄基合金は、電解鉄を原料とし、２５ ㎏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900～1000℃にて鍛造し、直径４０ ㎜の丸棒とした後、３５㎜Ø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	0.094	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 前半部	溶解素材 後半部	凝固速度 (cm/h)
Fe－C	D 112	純鉄 V2782	Fe－0.01%C、V2776	14.90
	D 113	〃 V2776	〃 V2776	6.80
	D 114	〃 V2778	〃 V2776	1.14
	D 121	〃 V2720	Fe－0.1%C、V2718	6.80
	D 122	〃 V2720	〃 V2718	14.90
	D 124	〃 V2778	〃 V2742	1.14
Fe－S	F 11	純鉄 V2782	Fe－0.01%S、V2783	14.90
	F 12	〃 V2782	〃 V2783	6.80
	F 21	〃 V2778	Fe－0.1%S、V2855	14.90
	F 22	〃 V2781	〃 V2855	6.80
	F 23	〃 V2781	〃 V2855	1.14
Fe－N	G 11	純鉄 V2780	$P_{N_2}=10^{-1}$ atm	14.90
	G 12	〃 V2780	〃	6.80
	G 21	〃 V2782	$P_{N_2}=1$ atm	14.90
	G 22	〃 V2502	〃	6.80
	G 23	〃 V2502	〃	1.14
Fe－O	E 121	純鉄 V2720	$P_{O_2}=10^{-4}$ atm	14.90
	E 122	〃 V2720	$P_{O_2}=10^{-2}$ atm	14.90
	E 123	〃 V2721	〃	6.80
	E 124	〃 V2721	〃	6.80
	E 125	〃 V2721	$P_{O_2}=10^{-1}$ atm	6.80
	E 132	〃 V2781	〃	14.90
Fe－C－N	M 1	Fe－0.1%C、V2742	$P_{N_2}=1$ atm	6.80
	M 2	Fe－0.1%C、V2743	〃	1.14
Fe－S－N	N 1	Fe－0.1%S、V2855	$P_{N_2}=1$ atm	6.80
Fe－C－S	K 1	Fe－0.1%C、V2742	Fe－0.1%S、V2855	6.80
	K 2	〃	〃	14.90
Fe－P	P	純鉄 V2780	Fe－2%P、V2901	6.80
Fe－Si	S	〃 V2780	Fe－2%Si、V2904	6.80
Fe	Z	〃 V2780	－	0.22

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、帯溶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側定結果の一例を図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膜と推定できる。なお、バルクの液相温度は1545～1559℃の間にあり、ほゞ一定と見なせる。

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 6×10^{-3} 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 ℃/cm となる。これより大なる凝固速度、すなわち $7.9\sim9.3\times10^{-3}$ 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 cal/cm²・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。

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

$$+\frac{\alpha}{f}\left(\frac{q-H_s\cdot f\cdot\rho}{K_L}+\frac{Q\cdot\alpha}{2K_L\cdot f}\right)+T_{wi} \qquad (4.1)$$

これより G_{Li} が推定される。

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

さて、この（4.2）式に試みに以下の諸定数を代入する。

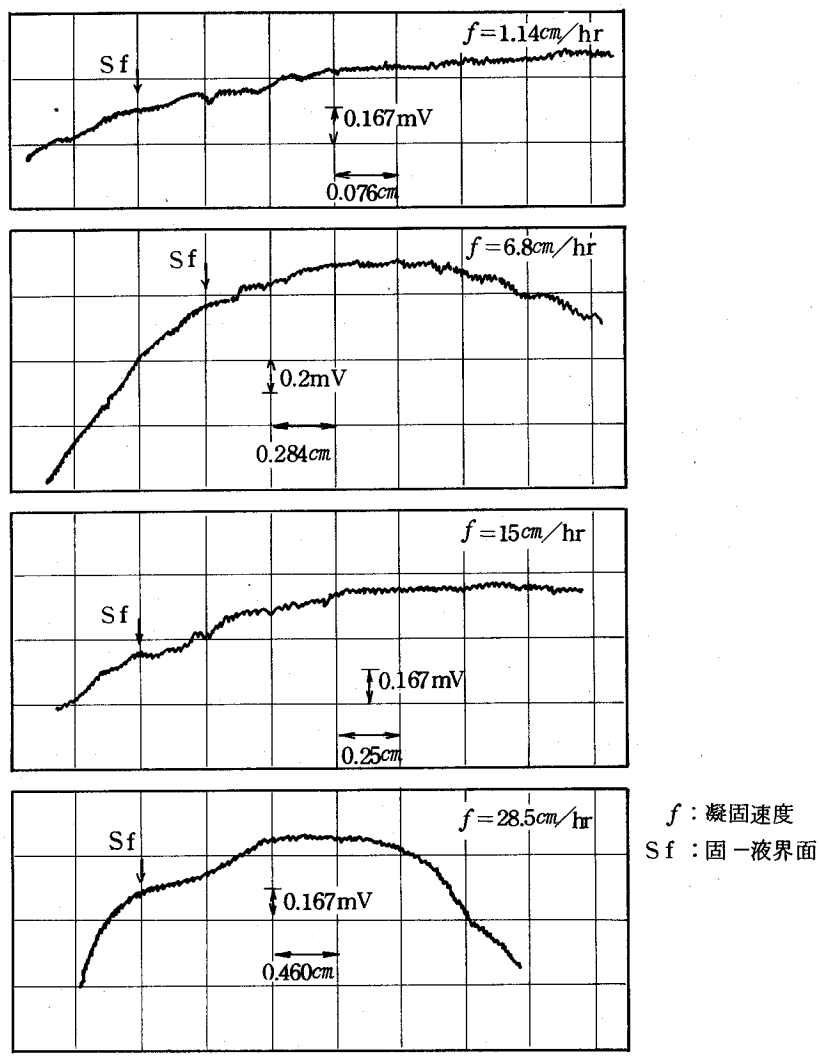


図4－3　帯溶融実験時の凝固界面近傍での温度分布例

$H_s = 66.2$ cal/g [147]，　$K_L = 0.06$ cal/cm・sec・℃ [149]

$\rho = 7.0$ [150]

これより

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

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れのほゞ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。

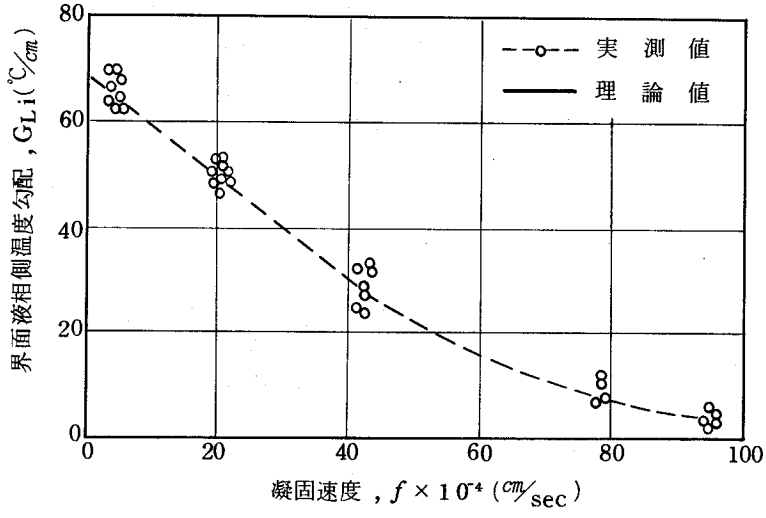


図4－4　界面液相側温度勾配におよぼす凝固速度の影響

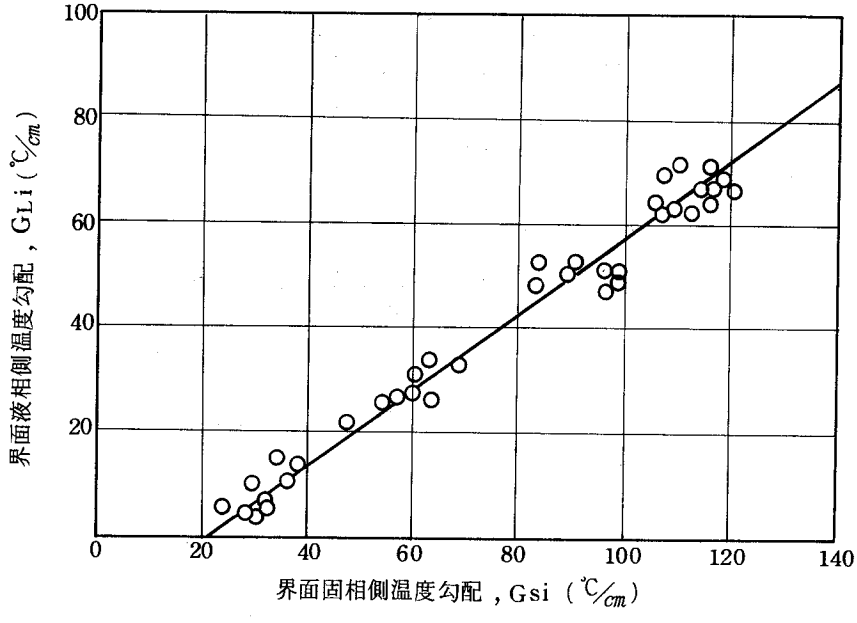


図4－5　界面液相側、固相側の温度勾配の相互関係

4.4　凝固に伴なう溶質分布

帯溶融凝固時の固相内溶質分布については、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。

$$C_s = C_o \{ 1 - (1 - k_e) \exp(-k_e x/L) \} \qquad (4.4)$$

ここで、Co＝溶質の初期濃度、L：溶融帯の巾

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。

$$Cs = Co\ \{ 1 - \exp(-k_e\, x/L) \} \qquad (4.5)$$

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－01％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。

$$Cs = Co\ k_e\ \exp(-k_e\, x/L) \qquad (4.6)$$

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、

$$k_e = \frac{k_o}{k_o + (1 - k_o)\exp(-f\,\delta c/D)} \qquad (4.7)$$

これを変換すると、

$$\ell n\left(\frac{1}{k_o} - 1\right) - \ell n\left(\frac{1}{k_e} - 1\right) = \left(\frac{\delta c}{D}\right) f \qquad (4.8)$$

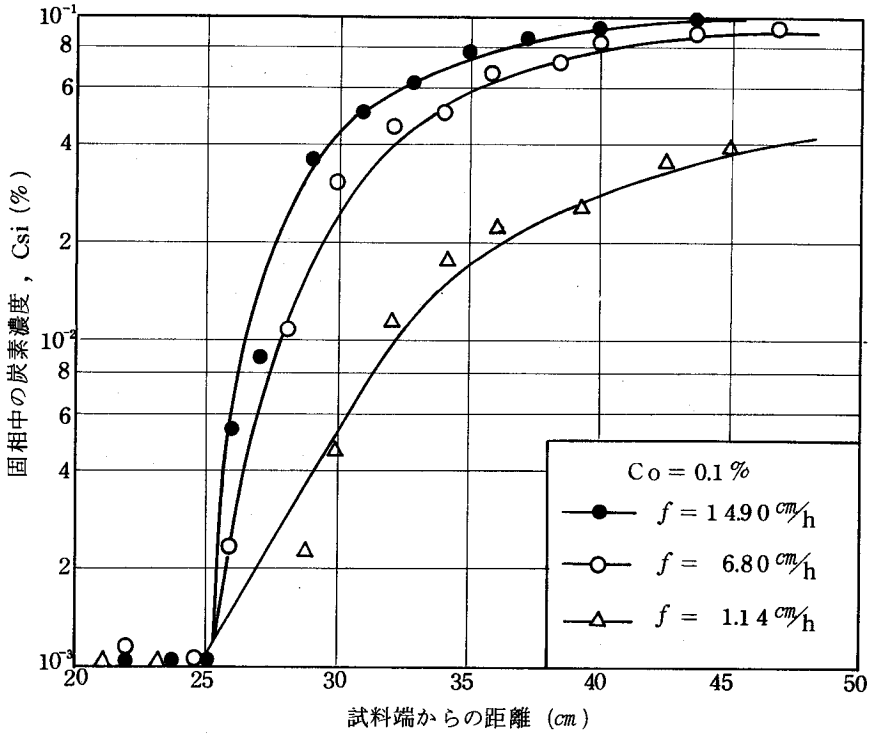


図４－６　一方向凝固後の炭素濃度分布

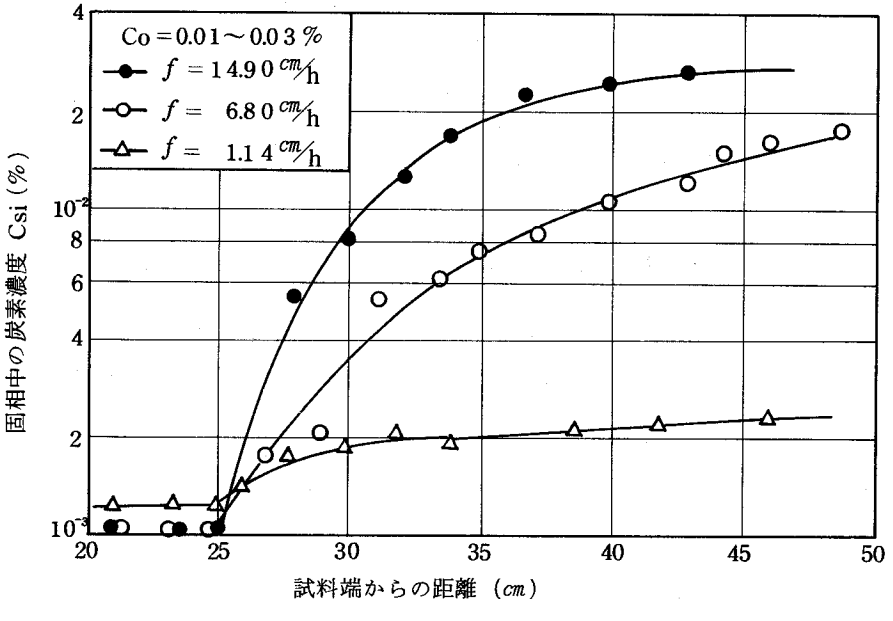


図４－７　一方向凝固後の炭素濃度分布

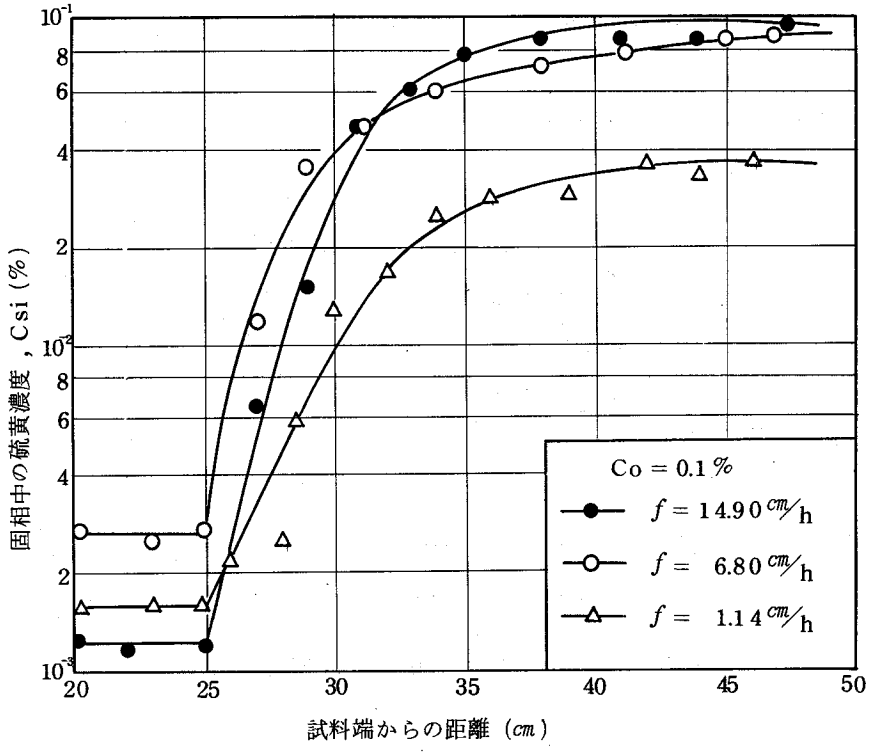


図４－８　一方向凝固後の硫黄濃度分布

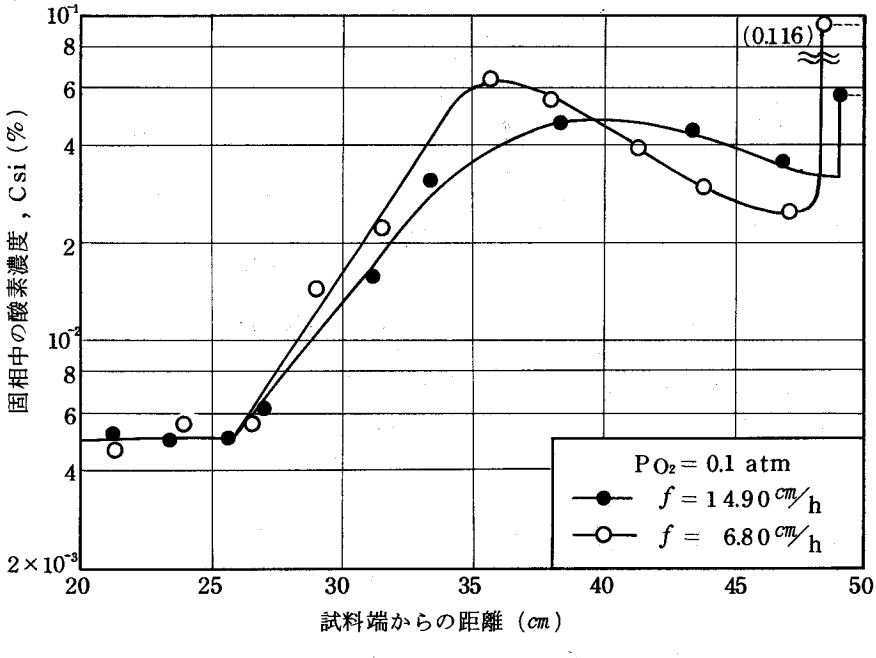


図４－９　一方向凝固後の酸素濃度分布

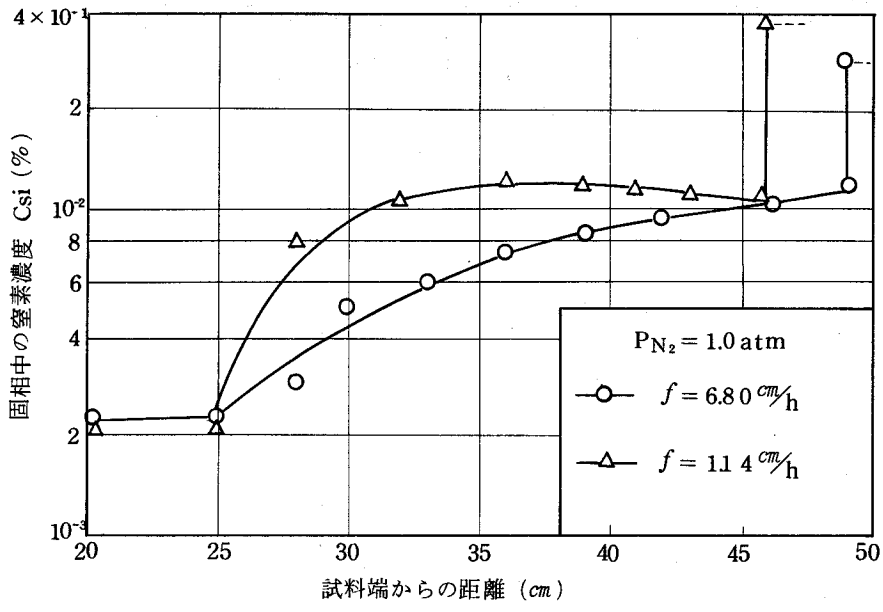


図４－10　一方向凝固後の窒素濃度分布

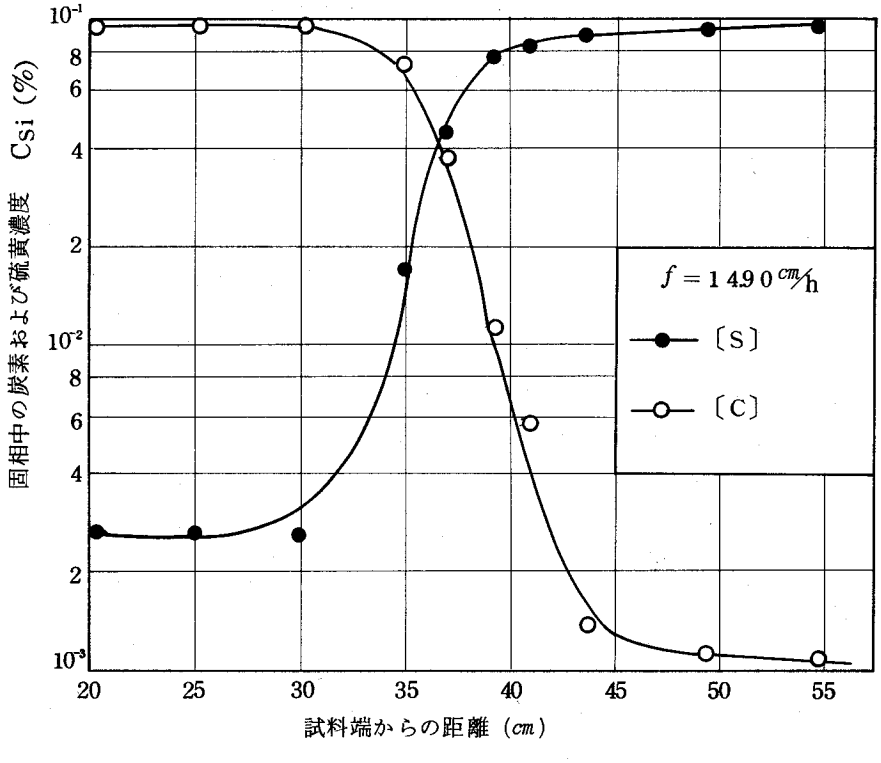


図４－11　一方向凝固後の炭素並びに硫黄濃度分布

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（$D/\delta c$）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（$D/\delta c$）が与えられる。炭素の場合、k_0 値は0.143で $D/\delta c$ は 1.48×10^{-3}（cm/sec）となる。いま1500℃の溶鉄中の炭素の拡散係数を 6×10^{-5} cm^2/sec とすると、拡散境膜厚 δc は 4.2×10^{-2} cm となる。この拡散境膜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 No.	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

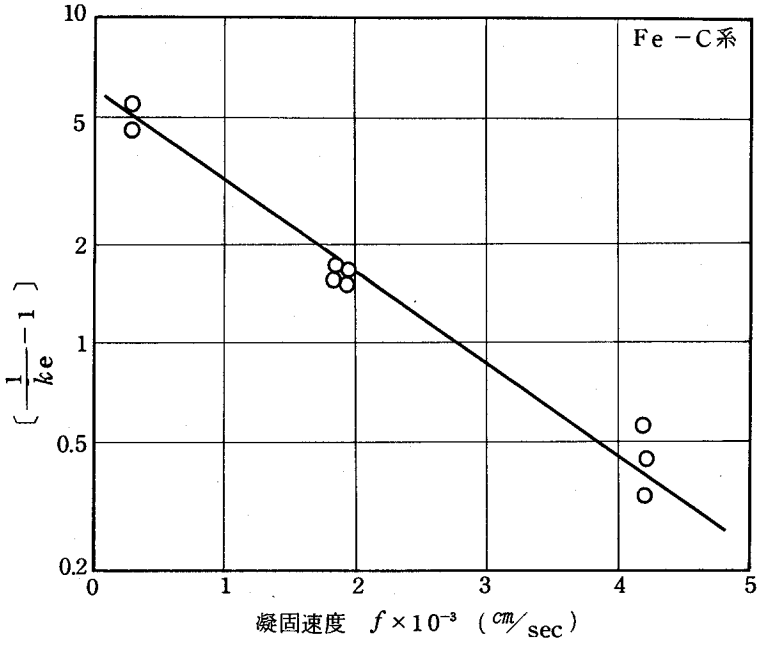


図4－12 （1/ke－1）と凝固速度の関係

表4－4 各元素の物理定数

元素	平衡分配係数 k_0 本実験	平衡分配係数 k_0 文献値	D／δc ×10⁻³(cm/sec)	拡散係数 D×10⁵(cm²/sec) 本実験	拡散係数 D×10⁵(cm²/sec) 文献値	液相線勾配 m(℃/%)
C	0.143	0.11[153] 0.141[123] 0.13[121] 0.29[119]	1.48	－	6.0[152]	－90
S	0.040	0.002[118] 0.032[120] 0.050[121] 0.114[123]	0.92	3.8	3.0[156] 4.5[157]	－40
O	0.061	0.020[123] 0.030[119] 0.030[154] 0.10[121]	1.42	5.8	5.0[158] 6.1[159]	－65
N	0.200	0.250[117] 0.350[120]	1.47	6.0	3.8[160] 6.0[161]	－
P	0.130	0.130[121] 0.130[155] 0.280[123]	0.98	4.0	2.0[156] 4.7[162]	－28
Si	0.770	0.66[121] 0.70[118] 0.77[153] 0.85[119]	0.73	3.0	2.5[156] 2.5～3.1[157]	－12

4.5 固一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度は拡散境膜内に対して次示で示される。

$$\Delta T = \beta' f^{n'} - mCsi\left(\frac{1}{k_0}-1\right)\left\{1-\exp\left(-\frac{fx}{D}\right)\right\}$$

$$-G_{Li}\cdot x \qquad (4.9)$$

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Co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度と成長速度との関係[21) 22)]から $\beta' = 3.3℃\ sec^{1/2}\cdot cm^{-1/2}$, $n' = \frac{1}{2}$ 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14.9cm/hの場合でもたかだか0.2℃程度である。また $\Delta Tw < 0$ なることより、固－液界面での過冷度が最大で、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－C2元系のさいの過冷却曲線を凝固速度6.8cm/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、界面前方の過冷度は ΔTs に大きく依存し、ΔTw 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度も大きくなり、また過冷液相範囲も広がる。ちなみに0.01%〔C〕の場合、過冷領域は 3×10^{-2} cmで最大過冷度は2℃であるのに対し、0.03%〔C〕の場合、7×10^{-2} cmの過冷範囲で最大過冷度は11℃となる。

また、0.01%〔C〕の場合について、過冷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度を示す。このような過冷度の相異が本質的にマクロおよびミ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。

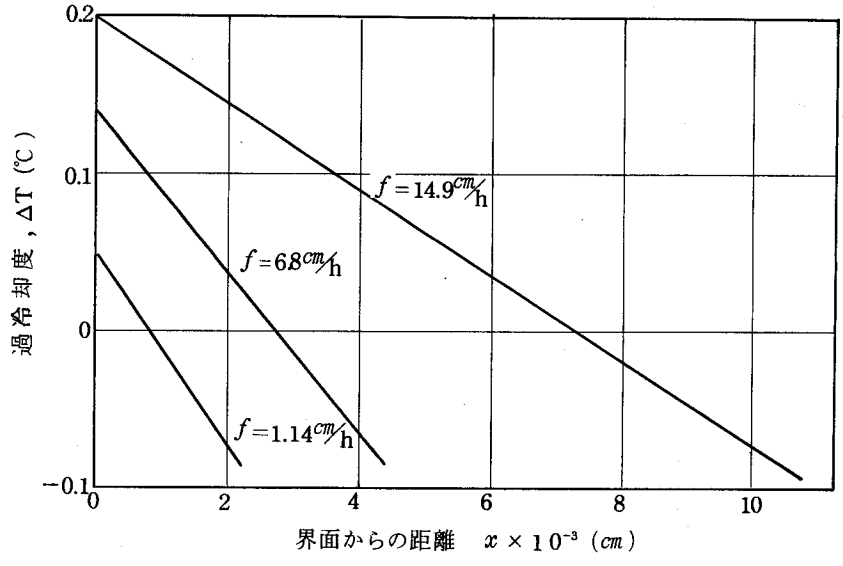


図４－１３　純鉄の界面液相中過冷度

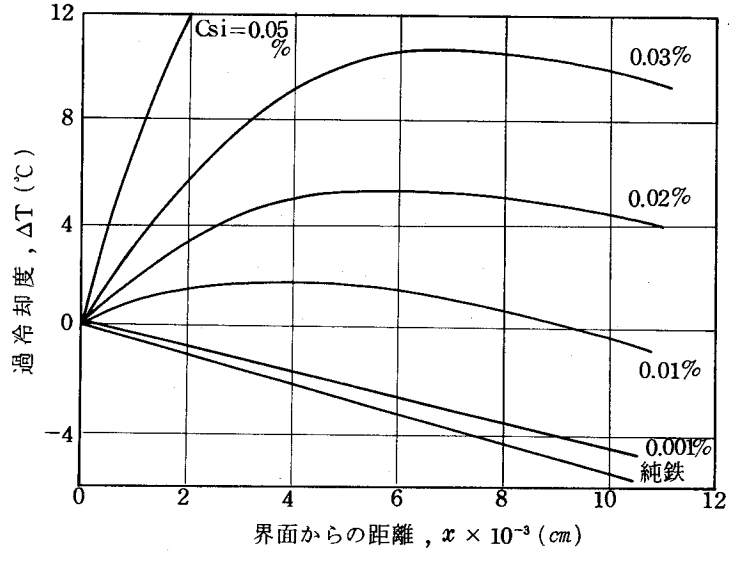


図４－１４　Ｆｅ－Ｃ系の界面液相中過冷度
（ $f = 6.8^{cm}/_{h}$ ）

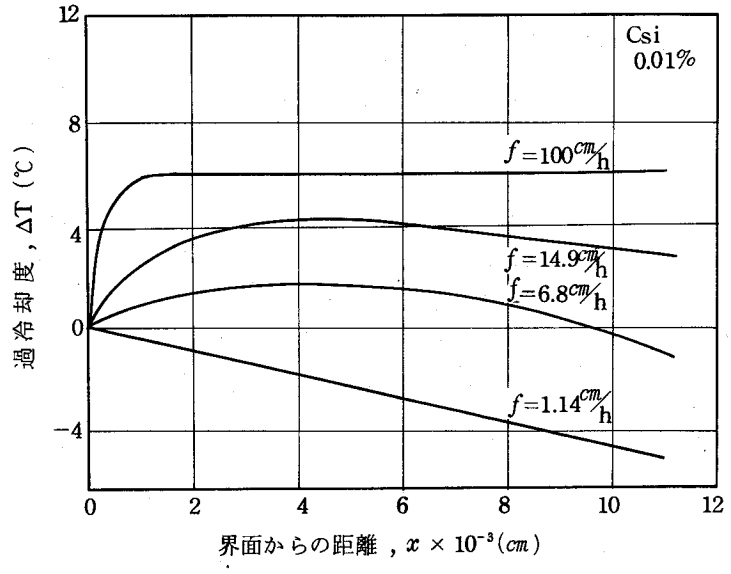


図4－15　Fe－0.01％C系の界面液相中過冷度におよぼす凝固速度の影響

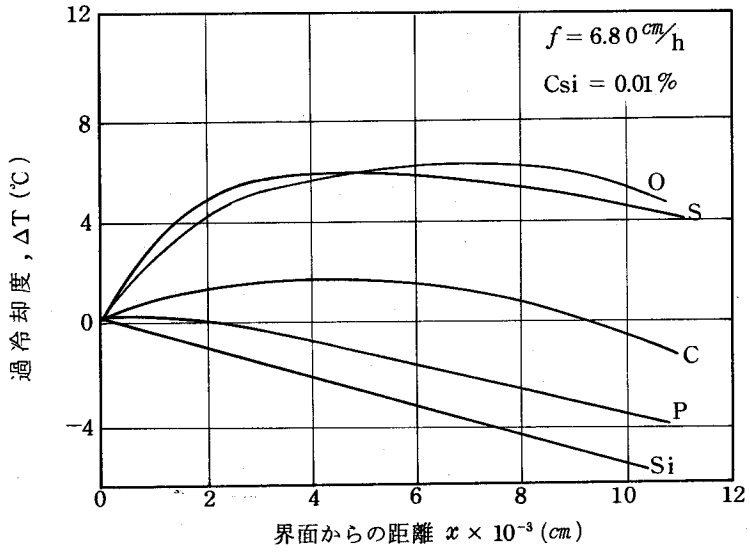


図4－16　界面液相中の過冷度におよぼす溶質元素の影響

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

凝固後の鋳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％ナイタールで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。

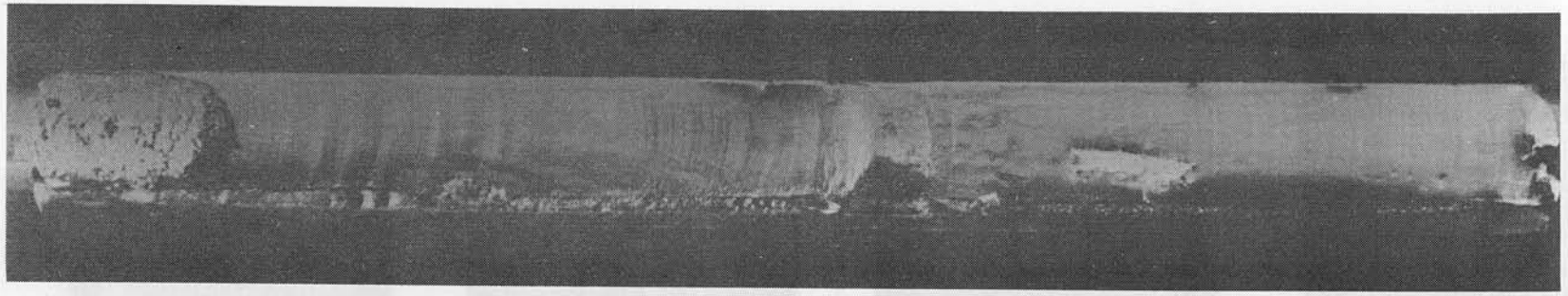
さて、実験結果の詳細を述べるにあたり、先づ凝固後の試料外観ならびにそれを凝固方向に平行に切断してマクロ組織を観察した結果の一例を写真4－1に示す。これはFe－0.03％S系で凝固速度が6.8 cm/h の結果である。マクロ組織は上に述べたような問題点はあるものの、柱状晶と等軸晶の差異が明瞭に識別できる。

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－Y 3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Ka、また凝固方向に平行な断面についてのそれをKbで示す。これらは



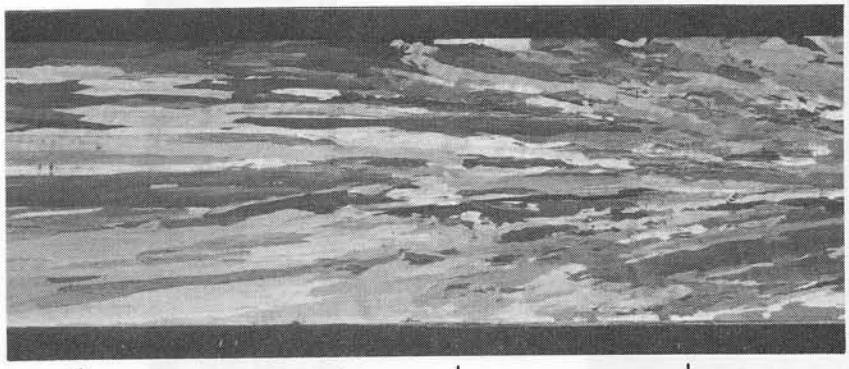
（×½）

（×⅓）

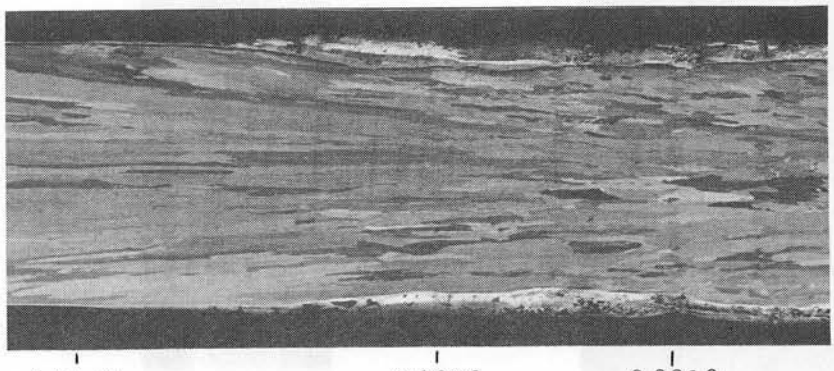
写真４－１　帯溶融凝固後の試料外観並びにマクロ凝固組織例

0.0010　　0.0082　　0.0280　　0.050　　%C

0.0020　　0.0092　　0.0350　　0.0480　　%S



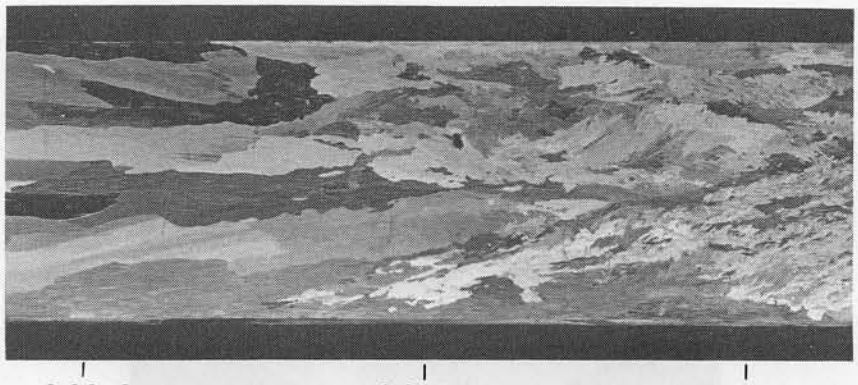
0.0013　　0.0026　　0.0047　　%N



0.0040　　0.0070　　0.0210　　%O
（×1）

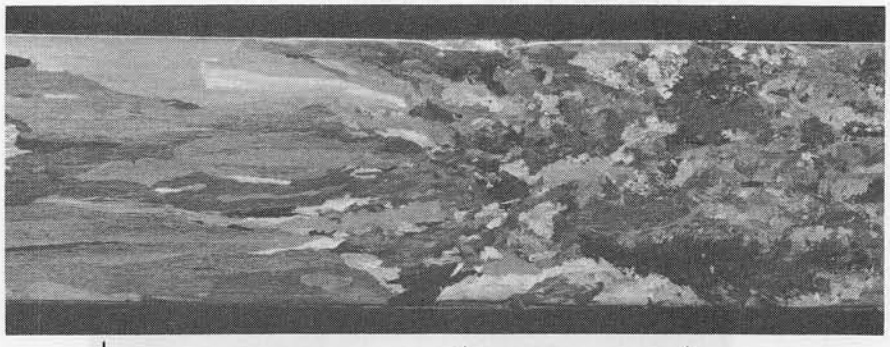
写真４－２　マクロ凝固組織におよぼす添加元素の影響
（ f ＝6.8 cm／h　縦断面）

$f = 1.14$ cm/h



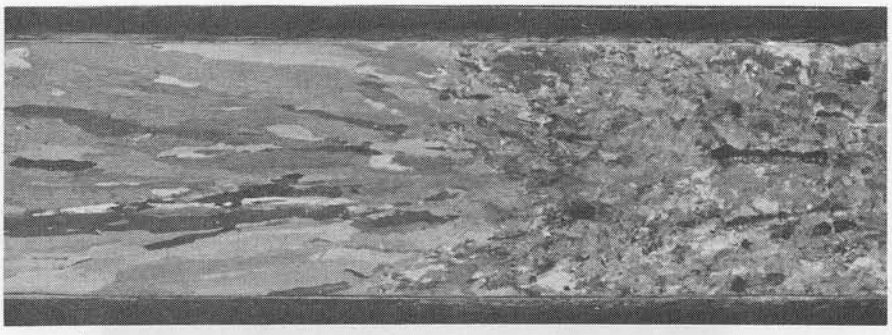
0.0010　　0.0034　　0.0120　　% C

$f = 6.80$ cm/h



0.0010　　0.0082　　0.0280　　0.050 % C

$f = 14.90$ cm/h

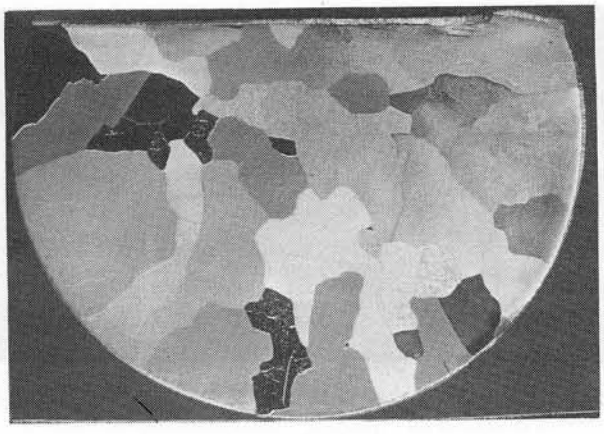


0.0015　　0.0072　　0.0440　　% C

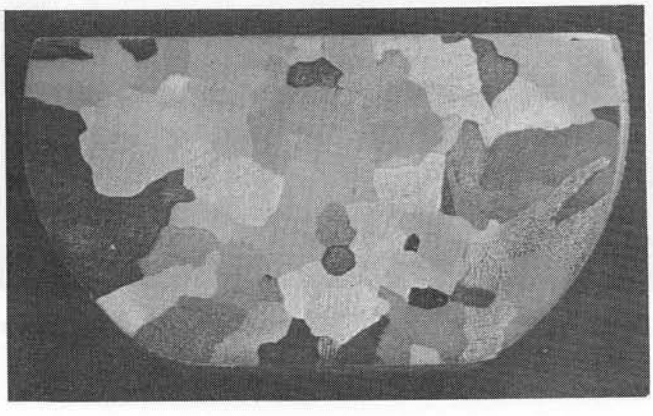
（×1）

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）

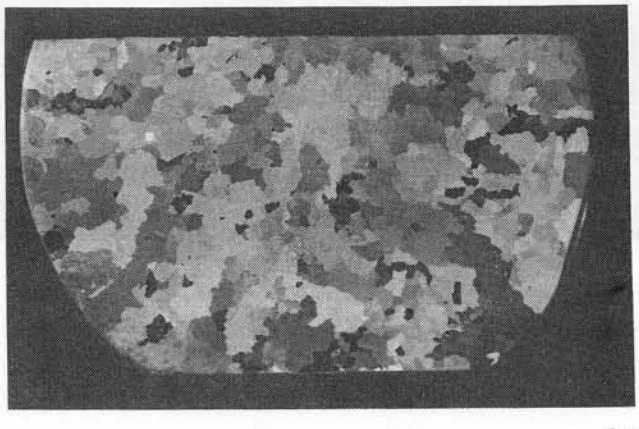
$f = 0.22$ cm/h ， Ka $= 0.26$ mm^{-1}



$f = 1.14$ cm/h ， Ka $= 0.45$ mm^{-1}



$f = 14.90$ cm/h ， Ka $= 0.93$ 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、 $1/Ka$ は結晶粒の太さ、 $1/Kb$ は結晶粒の長さを示し、Ka/Kb は結晶粒の等軸度を示す。

先づ、溶質変化にともなうKa 、Kb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 Ka/Kb 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ゞ同様である。

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Ka 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 $\Delta Tmax$ 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 $\Delta Tmax$ は（ 4.9 ）式から得られる。

$$\Delta Tmax = \beta' f^{n'} - m\ Csi\left(\frac{1}{k_0} - 1\right) - GLi\left(\frac{D}{f} + x_{max}\right) \qquad (4.10)$$

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。

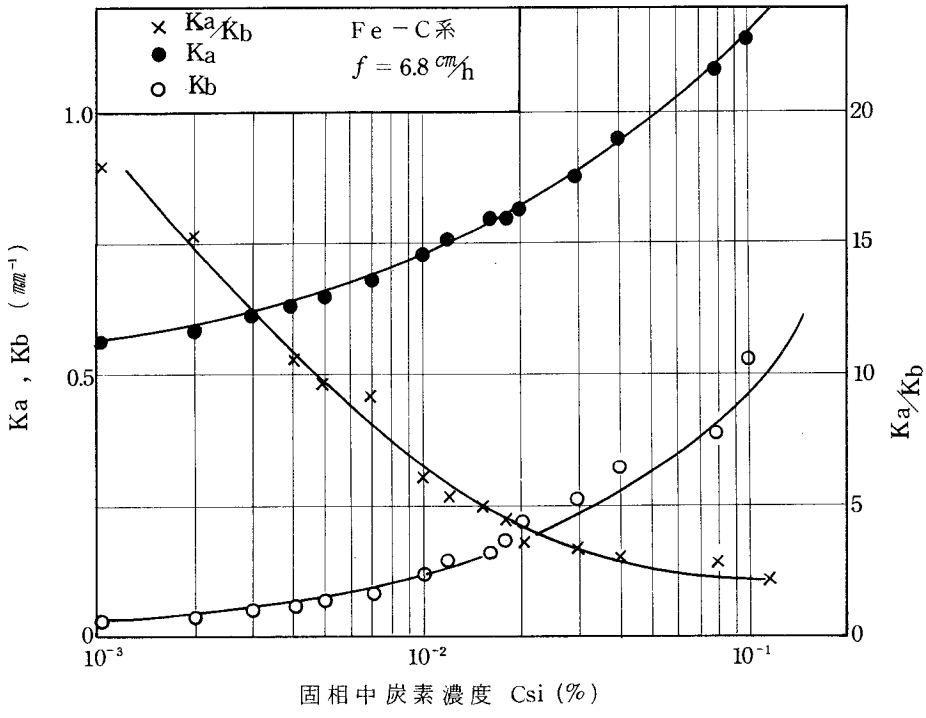


図４－17　マクロ結晶粒変化におよぼす溶質濃度の影響

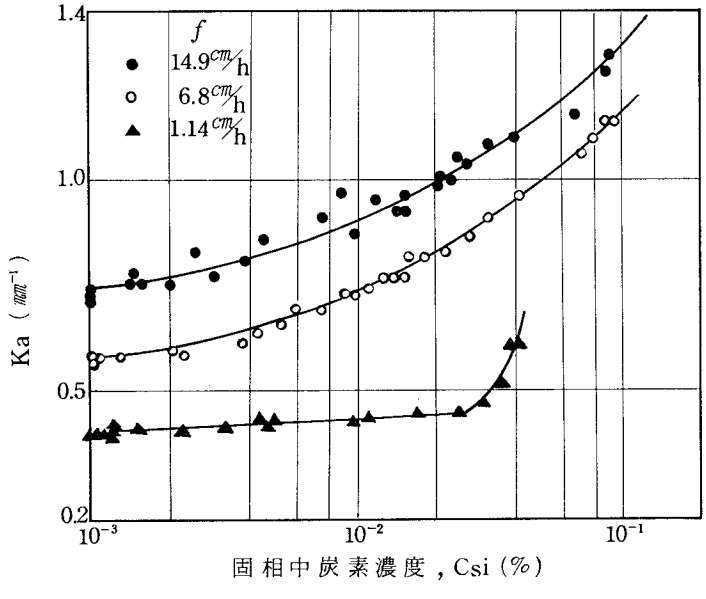


図４－18　マクロ結晶粒変化におよぼす凝固速度ならびに炭素濃度の影響

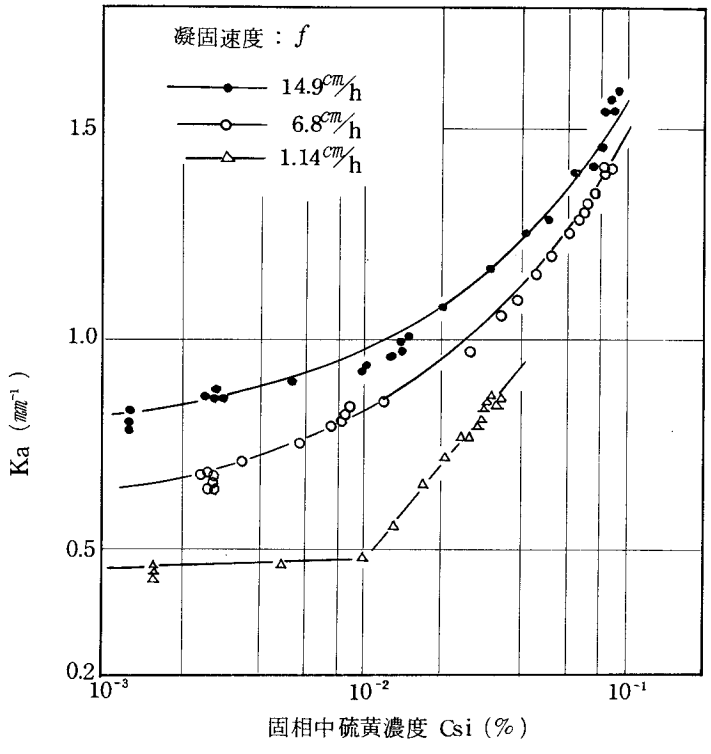


図4－19　マクロ結晶粒変化におよぼす凝固速度ならびに硫黄濃度の影響

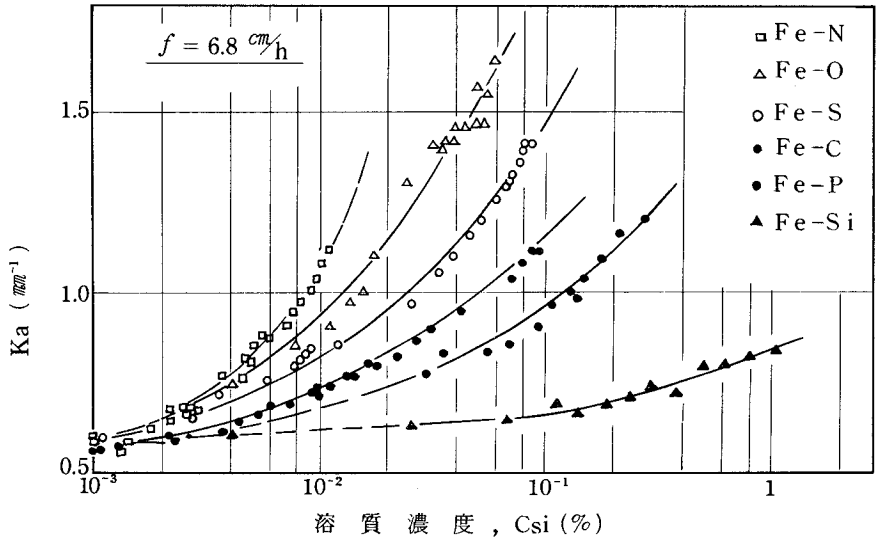


図4－20　マクロ結晶粒におよぼす合金元素の影響

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

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△Tmax 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△Tmax 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ゞ10～20℃

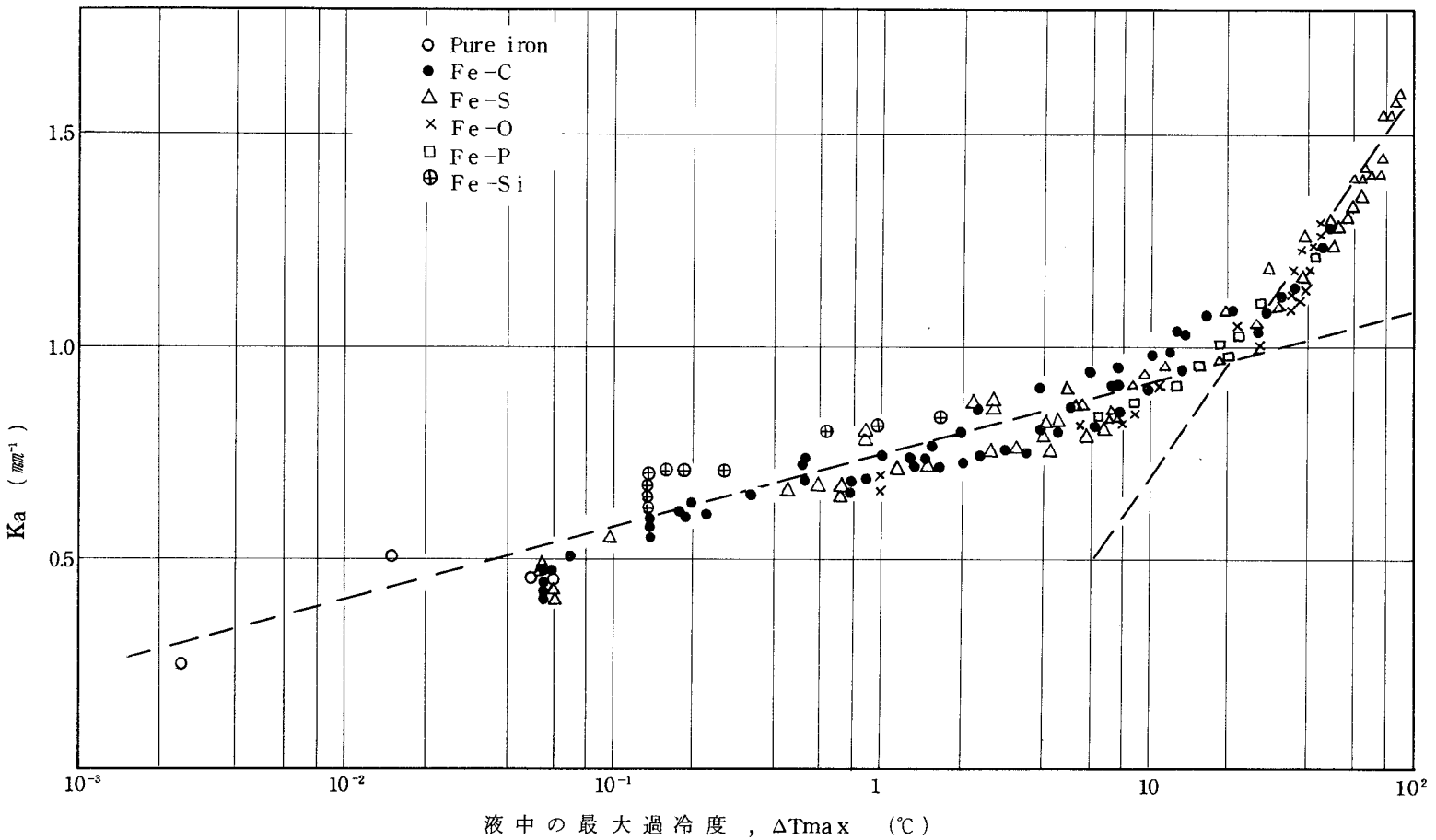
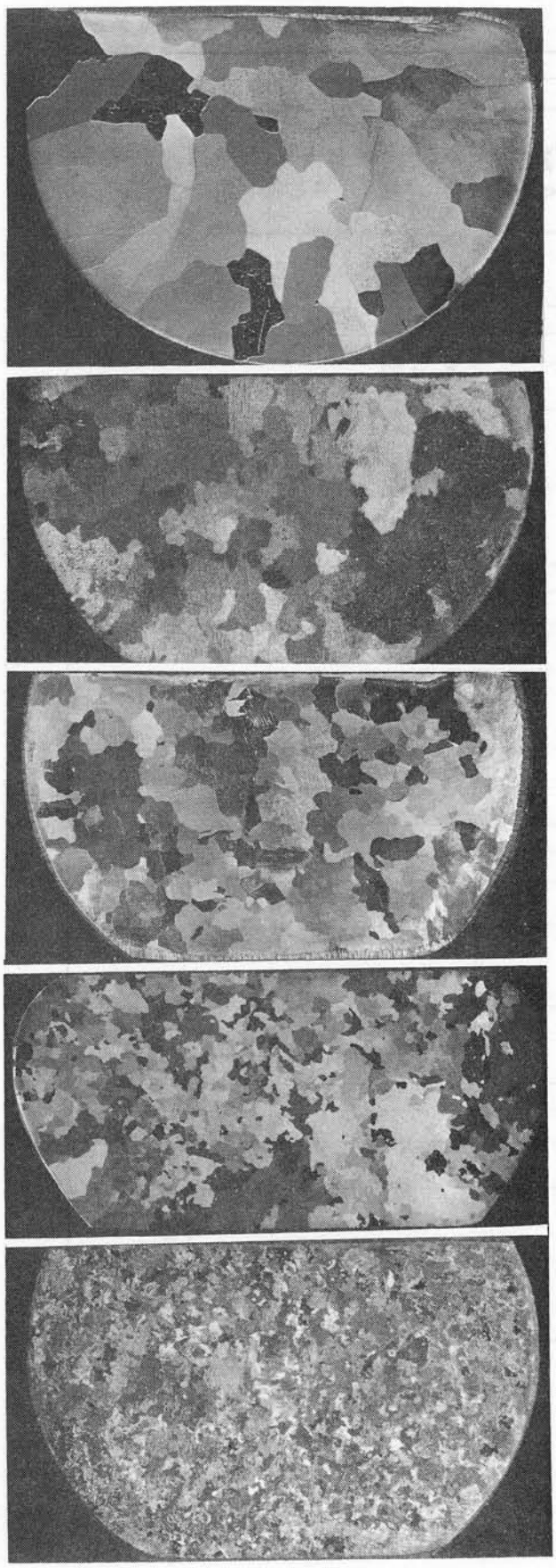


図4－21　マクロ結晶粒径と液中最大過冷度との関係



純　鉄

$f = 0.22$ cm/h

$\Delta Tmax = 0.0025$℃

Fe − 0.0022%C

$f = 1.14$ cm/h

$\Delta Tmax = 0.056$℃

Fe − 0.062%P

$f = 6.80$ cm/h

$\Delta Tmax = 9.0$℃

Fe − 0.052%O

$f = 6.80$ cm/h

$\Delta Tmax = 34$℃

Fe − 0.088%S

$f = 14.90$ cm/h

$\Delta Tmax = 80$℃

（×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 固ー液界面形態

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ー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、固ー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、一方向凝固時の固ー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、純鉄凝固時の固ー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50～80μ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ミクロ組織観察によりその変化を確認した。

4.7.2　凝固後のミクロ組織

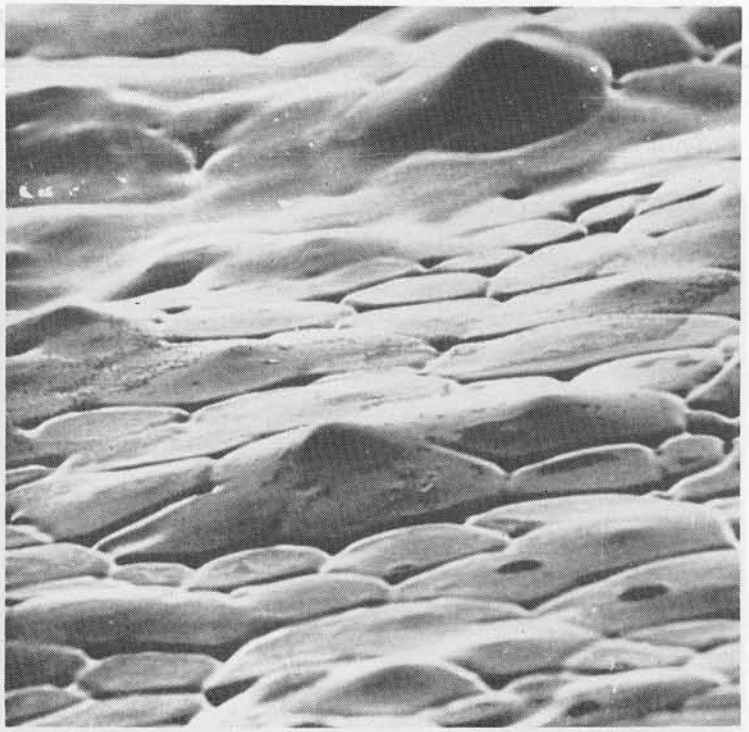
凝固後の試料の所定位置から、主として凝固方向と直角に試料を切り出し、その近傍の成分濃度を分析するとともに、顕微鏡観察によりミクロ凝固組織形成の臨界条件を観察した。

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％ナイタールで約1分間腐食を行い、その後エメリーペーパーで軽く研摩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30～60μ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30～50μ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150μ程度となっている。

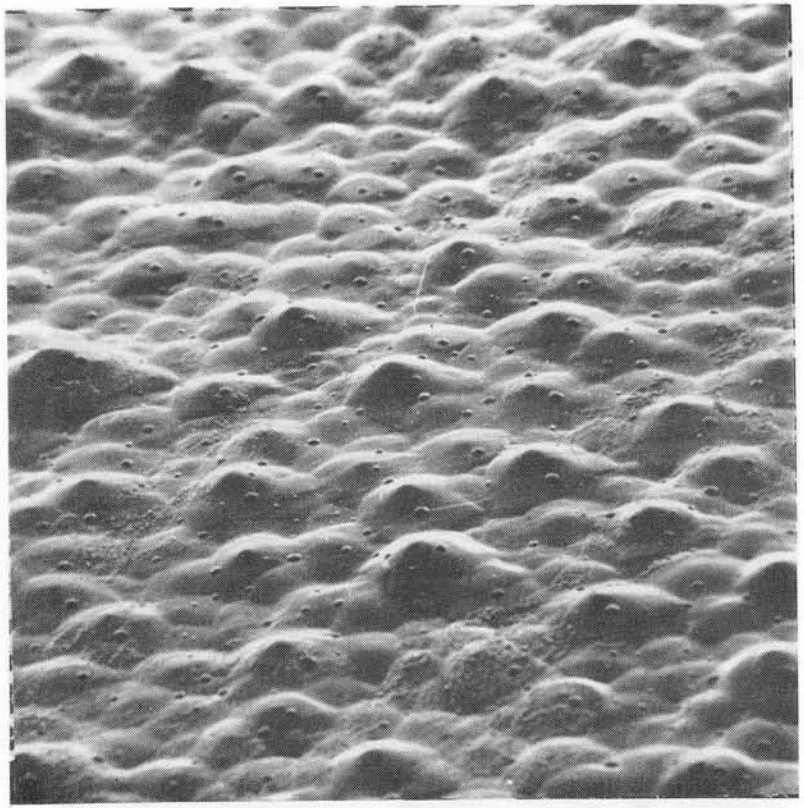
（×120）



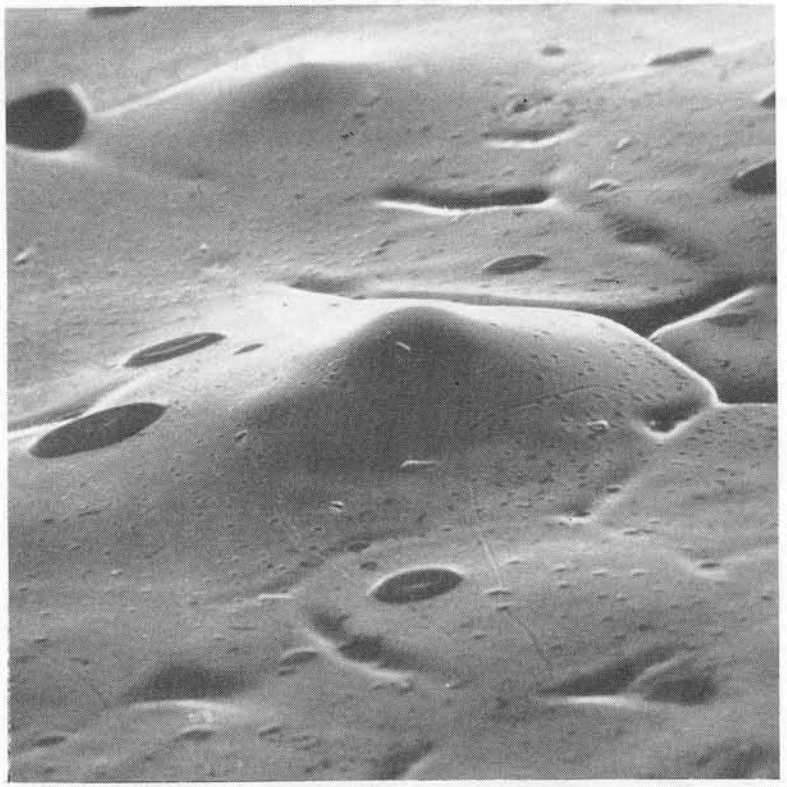
（×500）

写真４－６　純鉄固－液界面の走査型電子顕微鏡写真

（$f = 1.14$ cm/h）



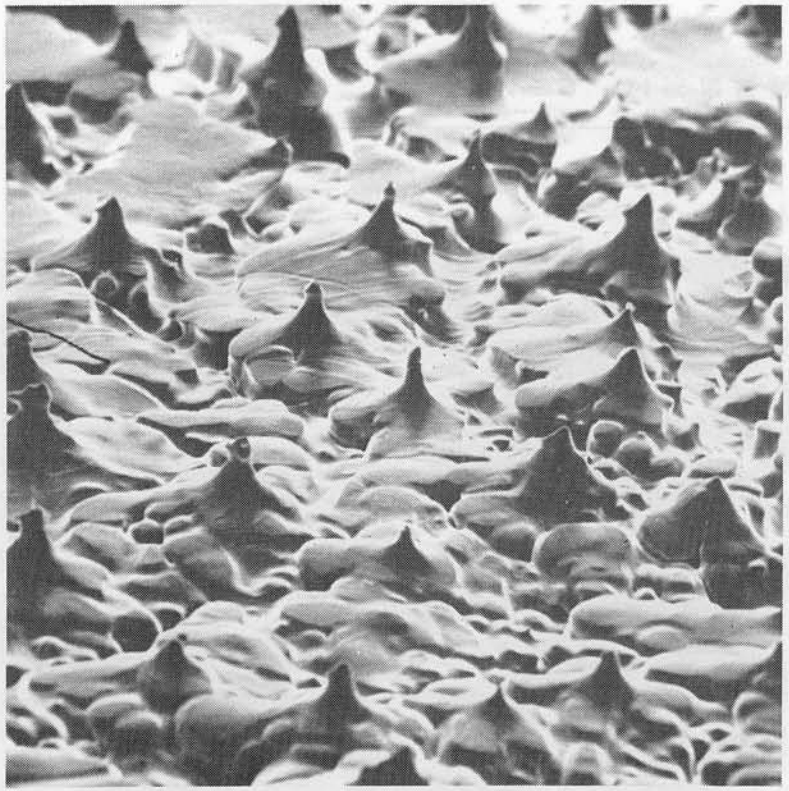
（×120）



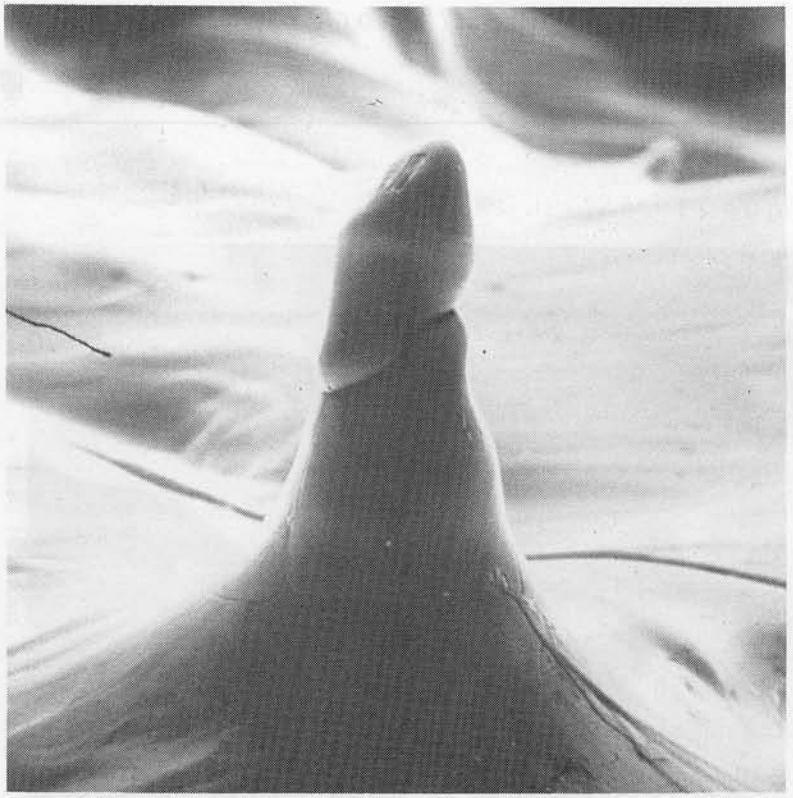
（×600）

写真4－7　純鉄の固－液界面状況

（$f = 6.80$ cm/h）



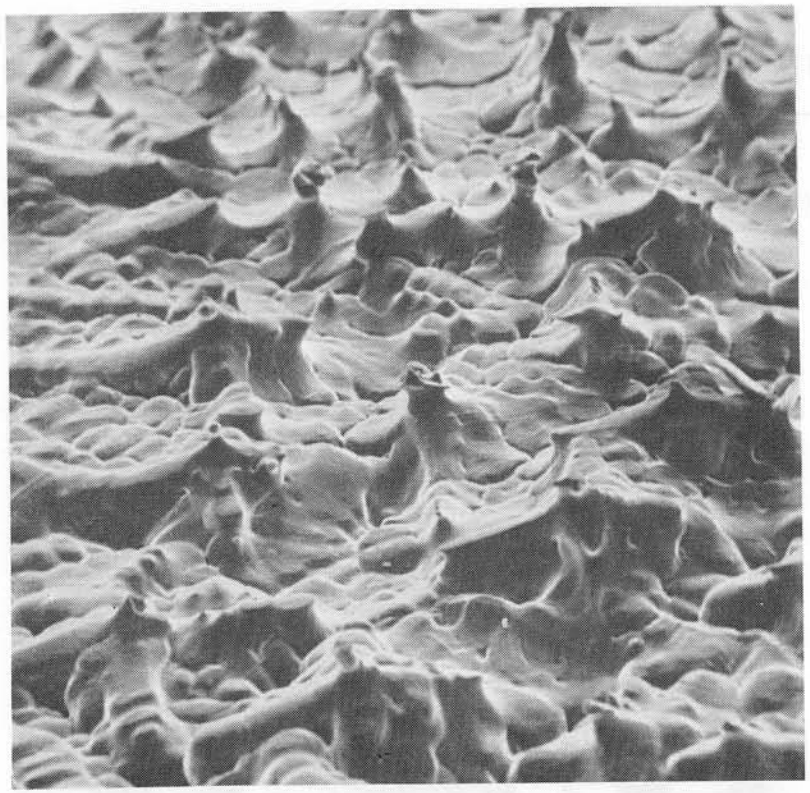
（×120）



（×1,200）

写真4－8　0.1％炭素鋼の固－液界面状況

（$f = 6.80$ cm/h）

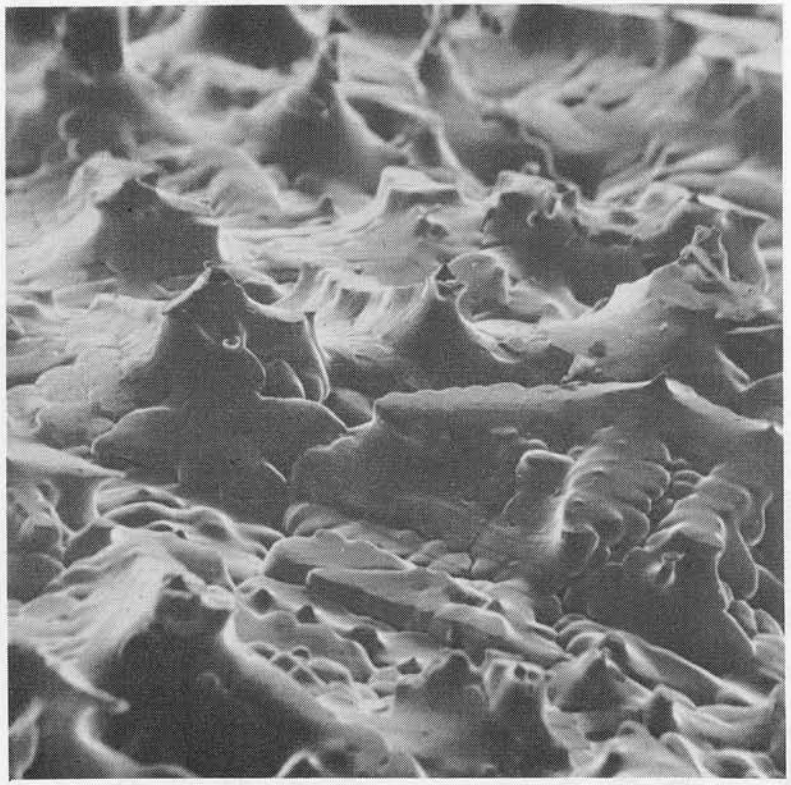


（×120）

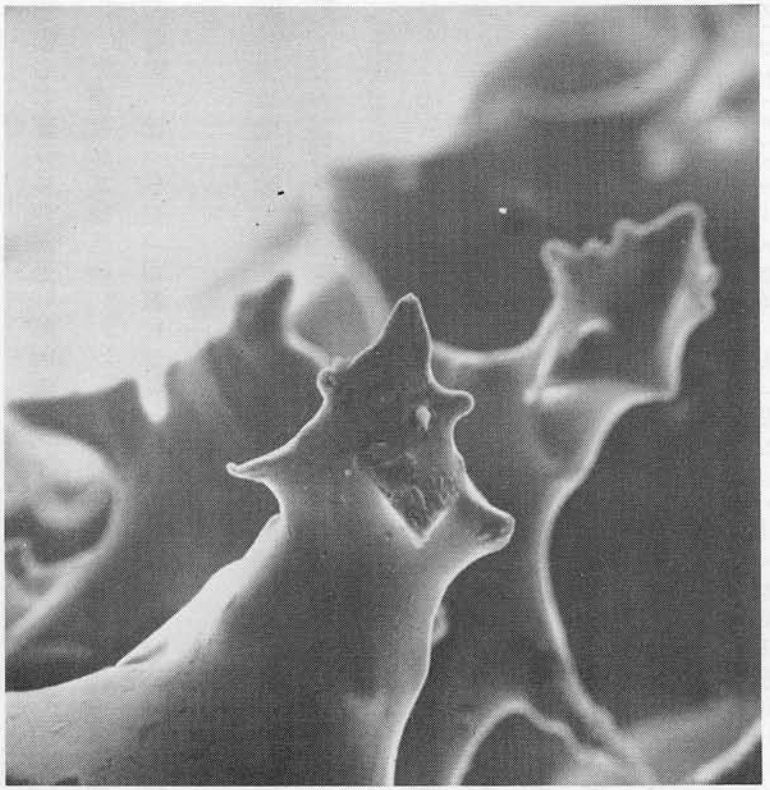
（×600）

写真4－9　0.1％炭素鋼の固－液界面状況

（f ＝14.90 cm/h）



（×100）



（×500）

写真4－10　0.34％炭素鋼の固－液界面状況

（f ＝14.90 cm/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 G_{Li}/f で整理できる。G_{Li}/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

$$C_o \propto G_{Li}/f \qquad (4.12)$$

で示され、本実験結果とも一致した傾向を示す。

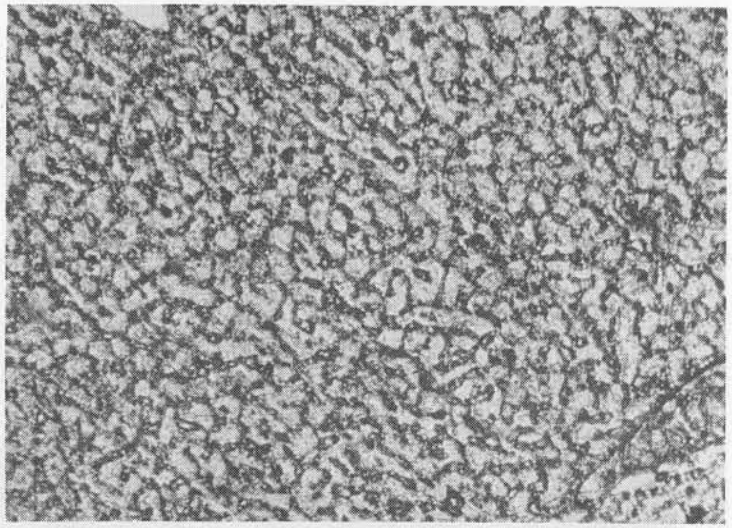
これに対して、セルからデンドライト組織への遷移については $G_{Li}/\sqrt{f}$ で整理されるという考え方が有力であったが、[32) 38)] 本実験結果に見るように、やはり（ 4.12 ）の遷移条件が妥当であるといえる。

（ 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。

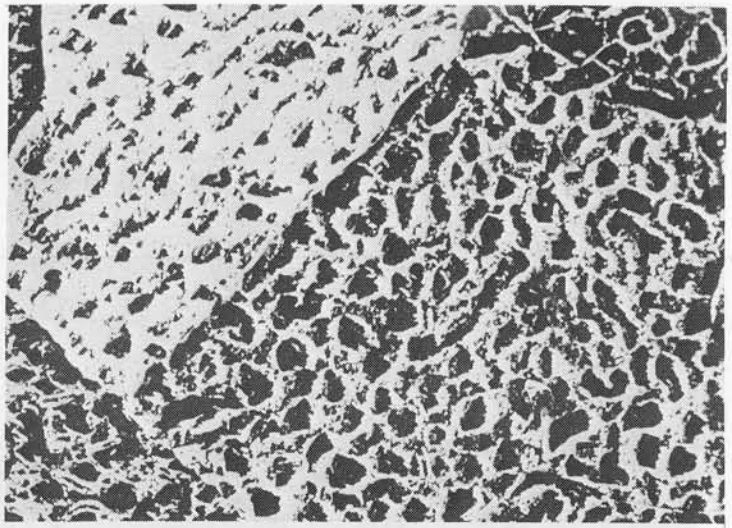
$$\left.\frac{\partial \triangle T}{\partial x}\right|_{x=0} = -m\,C_o\left(\frac{1}{k_o}-1\right)\frac{f}{D} - G_{Li} \qquad (4.13)$$

この（ 4.13 ）式は基本的には（ 4.12 ）式と同一である。

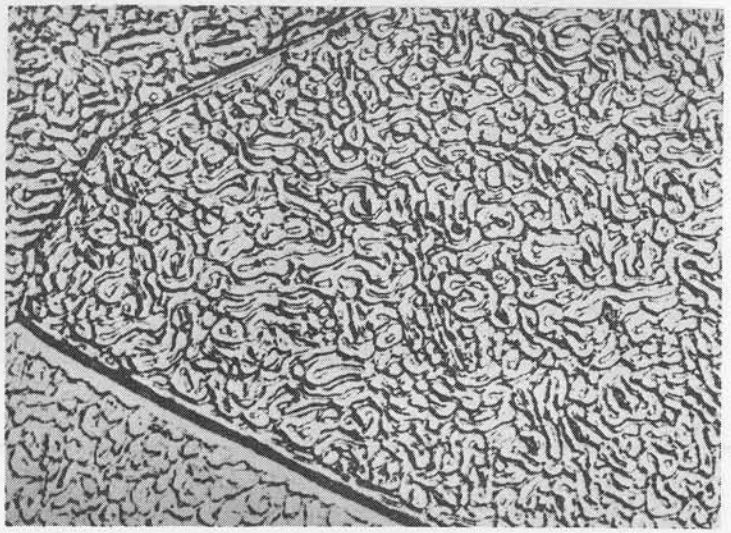
以上のことから、凝固に伴う固－液界面の遷移機構として次のことが推定される。すなわち、界面近傍に過冷が存在しながら凝固が進行する場合、この過冷量に見合うだけ平衡状態からづれた状態が保存されており、当然のことながら、この過冷を消去しょうとして、この量に見合うだけの熱及び溶質移動が界面を通じて行われる。過冷量が少ない場合、少量の熱移動で十分であり、界面は平滑面で安定であるが、過冷量が増加するにつれて、それに必要な熱移動量も多くなり、界面積を増大する方向に変化し、セルもしくはデンドライト界面へ移行してゆくことになる。このような考え方により、界面過冷勾配が大きくなるにつれて平面状界面からセル界面をへてデ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



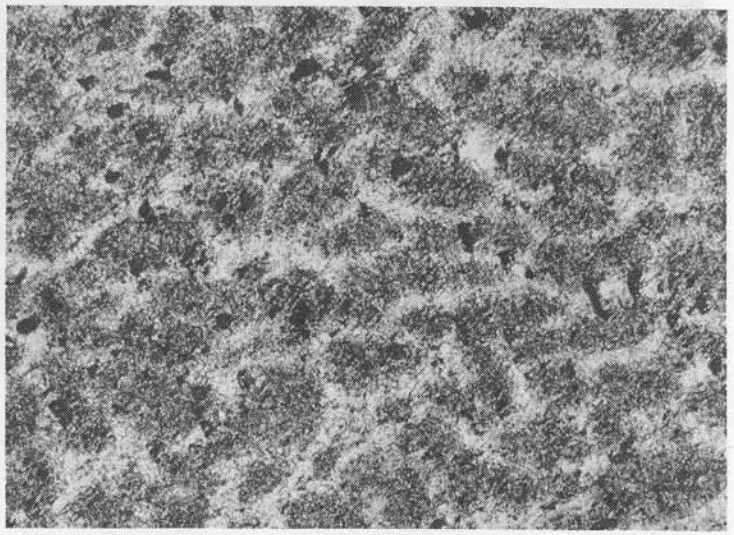
a)　0.0062%C, f = 14.9 cm/h　(×80)



c)　0.034%O, f = 14.9 cm/h　(×80)

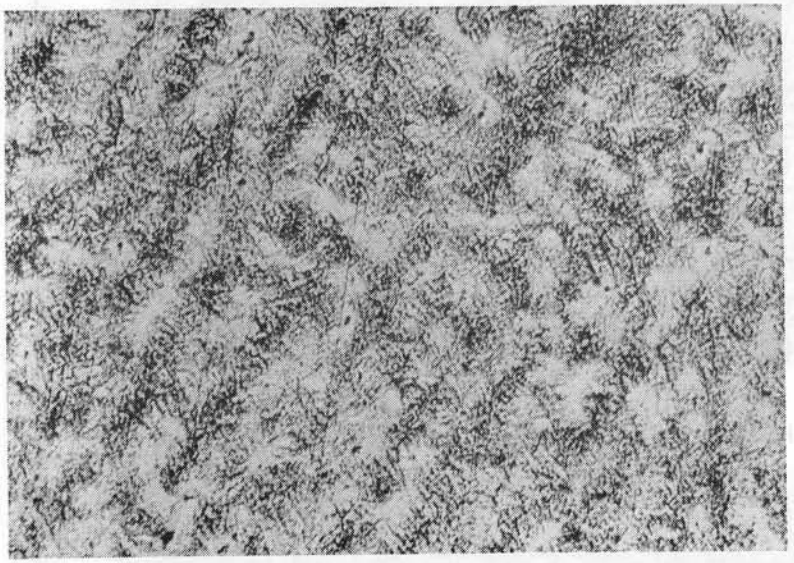


b)　0.033%S, f = 1.14 cm/h　(×80)

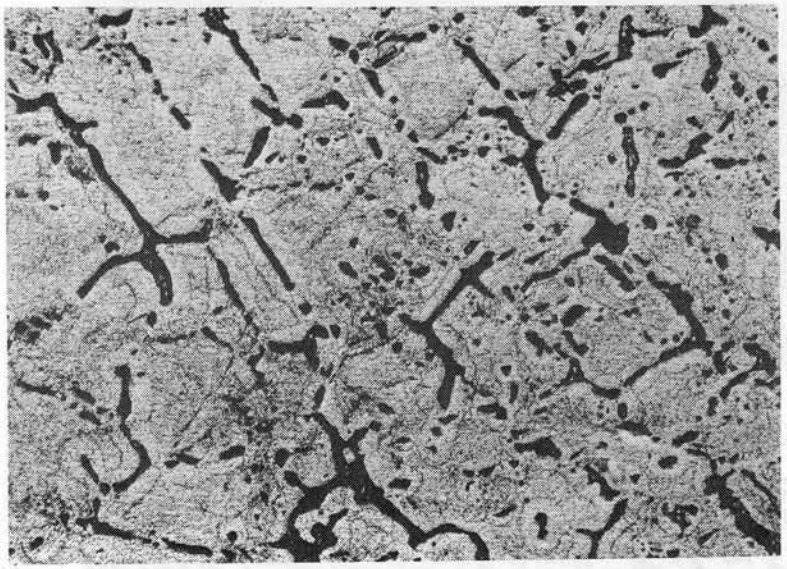


d)　1.18%Si, f = 6.80 cm/h　(×40)

写真4－11　セル組織の代表例



a)　0.18%C，f ＝14.90 cm/h　　（×50）



b)　0.28% S，f ＝1.14 cm/h　　（×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。

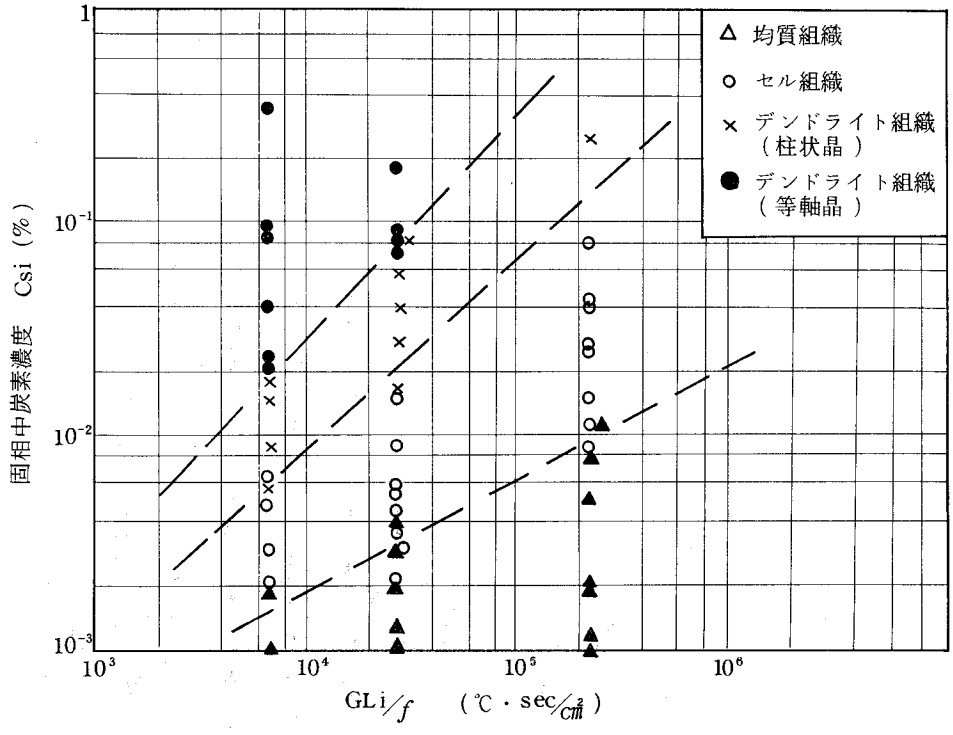


図4－22　Fe－C系におけるミクロ凝固組織形成の遷移条件

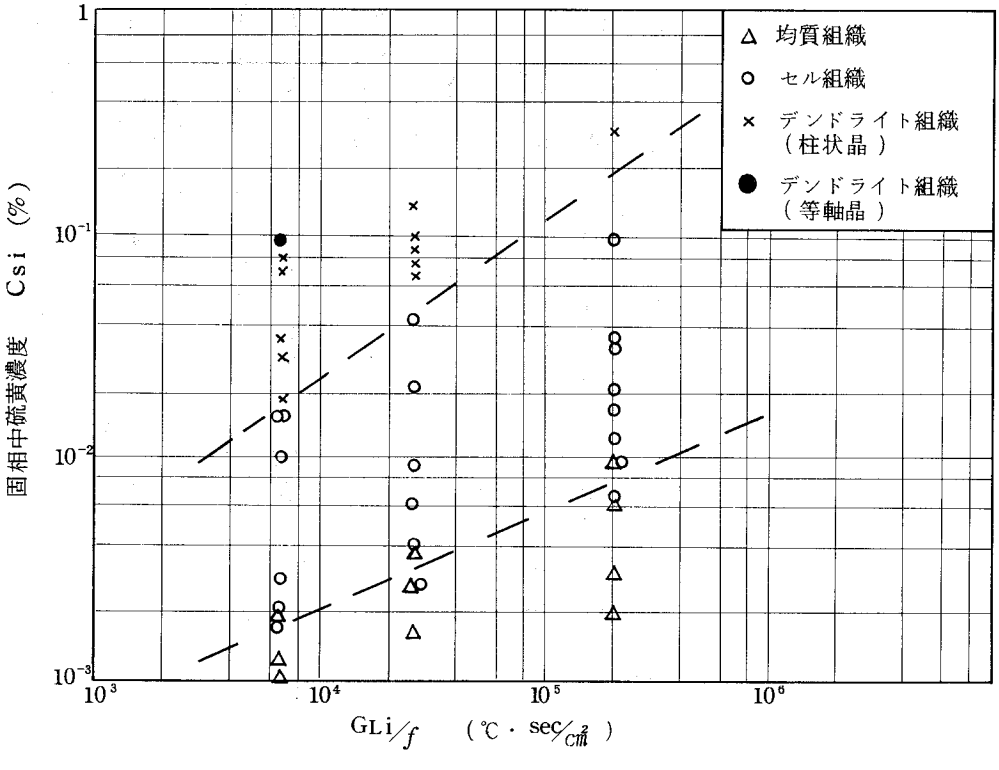


図4－23　Fe－S系におけるミクロ凝固組織形成の遷移条件

4.8 小　括

鉄のマクロ及びミ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。

$$\triangle T = \beta' f^{n'} - mCsi\left(\frac{1}{k_0} - 1\right)\left\{1 - \exp\left(-\frac{f}{D}x\right)\right\} - GLi \cdot x$$

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度△Tmax により整理できることが判明した。

$$\triangle Tmax \fallingdotseq -mCsi\left(\frac{1}{k_0} - 1\right) - GLi\left(\frac{D}{f} + x_{max}\right)$$

この△Tmaxの増大とともにマクロ結晶粒は次第に細かくなり、△Tmaxが10～30℃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、まず界面過冷度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 GLi/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

連鋳鋳片内の凝固と流動

第５章　連鋳鋳片内の凝固と流動

5.1　緒　　言

すでに序論において述べたように、鋼の連続鋳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、中心偏析を論ずるうえで不可欠となる諸現象、とくに連続鋳造時の鋳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、実用連鋳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、連続鋳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、連鋳鋳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。

従来の鋼塊鋳造法と異なり、連続鋳造法は水冷銅鋳型とスプレー帯の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、その解析は鋼塊鋳造法に比べより複雑である。

また、鋼塊鋳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、連続鋳造法では多くのロールセクションが存在するために、この間を鋳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。このような連続鋳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　連続鋳造機の概要

当研究の対象とする連続鋳造機はＤＳＴ方式の大型スラブ用連鋳機で、そのプロフィルは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。

鋳型は厚さ６０ mmの水冷鋼板から成る組立鋳型であり、短辺面を任意の鋳片巾に調整

できる。鋳型長さは704 mmであり、連鋳機本体の曲率と同一の曲率を有している。鋳型冷却水量は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鋳造機の主仕様

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	12.86 m
鋳片形状		厚	165 ～ 300 mm
		巾	950 ～ 2,100 mm
		長	6,800 mm
ロール緒元		ロール径（mm）	ロール間隔（mm）
	セグメントロール帯 Ⅰ	250	300
	Ⅱ	300	370
	Ⅲ	300	380
	Ⅳ	350	440
	Ⅴ	350	440
	ピンチロール帯	450～480	530

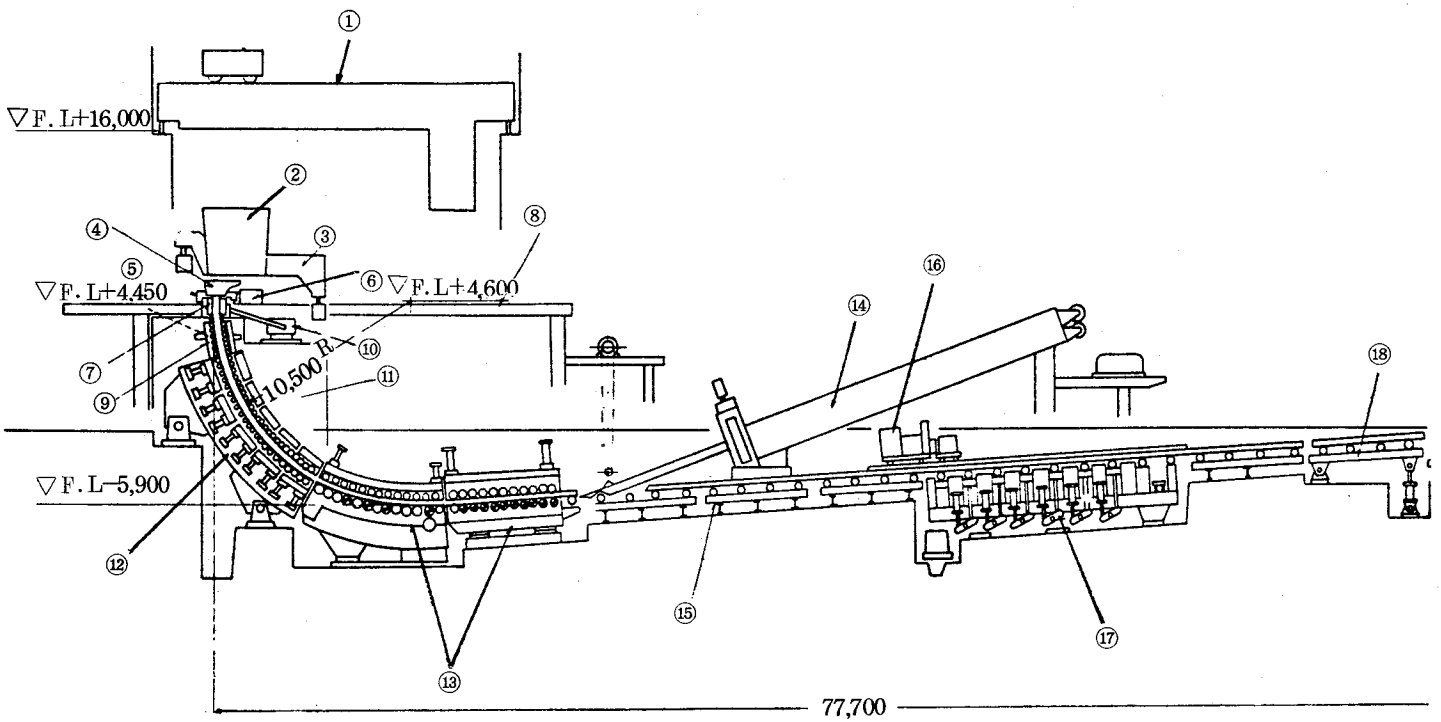
二次冷却帯は5帯に分れており、それぞれ独立に水量調節が可能である。なお注水比（溶鋼単位重量当りの冷却水量）は0.4～1.4 ℓ/kgの範囲にある。この冷却水量はピンチロールの引抜速度と同調した水量自動制禦装置により、引抜温度が変動しても予め設定した注水比を一定に保つようになっている。

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鋳片を保持，案内するとともに引抜く。鋳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円弧の下端終点で鋳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、鋳造作業としては、鋳片下端にダミーバーが設置された後、取鍋からタンディシュを通り、浸漬ノズルを介して溶鋼が鋳込まれ、それと同時に引抜きと鋳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。鋳型内で薄い凝固殻の出来た鋳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
② 取　鍋
③ 取鍋台車
④ タンディッシュ
⑤ タンディッシュ台車
⑥ スラグ鍋
⑦ 鋳　型
⑧ 鋳造床
⑨ サポートロール
⑩ 振動装置
⑪ スプレー帯
⑫ ガイドロール
⑬ ピンチロール
⑭ ダミーバーレシーバー
⑮ ローラーテーブル
⑯ 切断機
⑰ ローラー昇降装置
⑱ 傾斜テーブル

図5－1　連続鋳造機の概要図

5.3 凝固速度の決定

5.3.1 実験方法

鋳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，高速鋲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、高速鋲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、凝固プロフィルを測定した。

試験チャージの取鍋分析値ならびに鋳造条件を表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鋳造条件

試験 No.			A	B	C	D	E	F
鋳片形状（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（℃）		初期	1539	1543	1531	1533	1540	1550
		中期	1540	1531	1532	1535	1540	1558
		末期	1538	1529	1537	1544	1542	1555
鋳型冷却	冷却水量（ℓ/min）	広面	6000	6000	6000	6000	6000	6000
		狭面	780	800	800	800	780	800
	水温（℃）	入	24.4	24.4	23.0	18.0	18.0	17.6
		出	29.9	30.7	29.0	23.0	22.5	22.8
二次冷却水量（ℓ/min）	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
	Total		1515	1585	1320	1405	4073	2710
注水比（ℓ/kg）			0.75	0.75	0.62	0.62	1.49	1.11
鋳造速度（m/min）			0.65	0.65	0.65	0.55	0.85	1.05
備考			−	−	−	−	強冷鋳造	高速鋳造

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0.６２～1.４９ℓ/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Au^{198}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（ミリキューリー）のトレーサーを肉厚２mmの銅管に収め、鋳造長さ２５ m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、高速鋲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Au^{198} 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
添加時タンディッシュ温度		1539℃	1531℃	1534℃	1535℃	1540℃	1556℃
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

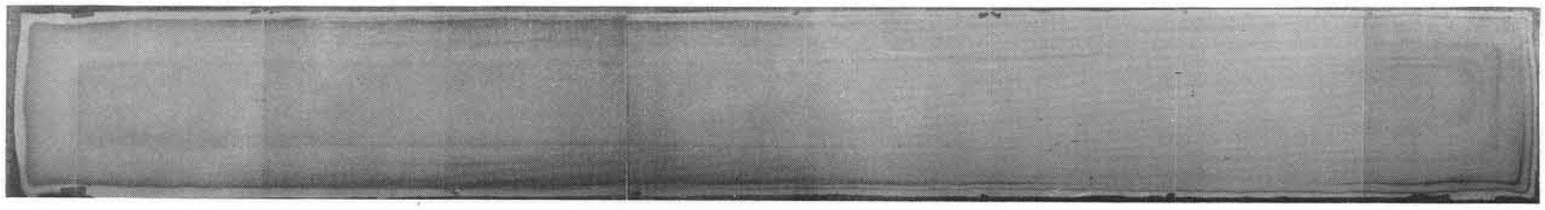
5.3.2　トレーサーAu^{198} による凝固厚測定

得られたオートラジオグラフィー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。

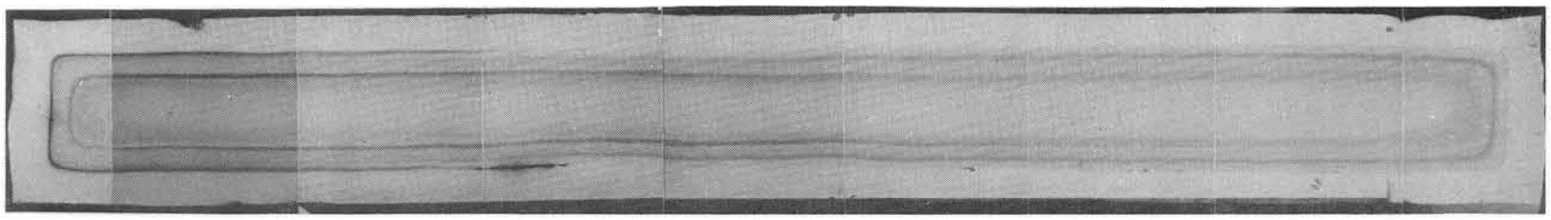
横断面の結果を見るにノズルの噴流による強制流動のためにメニスカス近くでは縞模様が見られるが、凝固界面は明確に把握できる。

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。

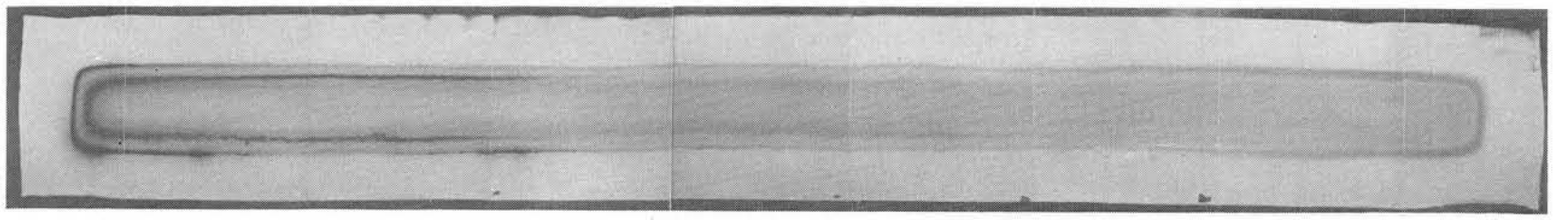
各供試鋳片のオートラジオグラフィーより、各位置の平均凝固厚みを測定し、注入後の経過時間との関係をとると図５－２のようになる。注入后１分以上の範囲においては凝固厚みは$\sqrt{t}$に対していずれも直線関係にあるが、１分以内の主として



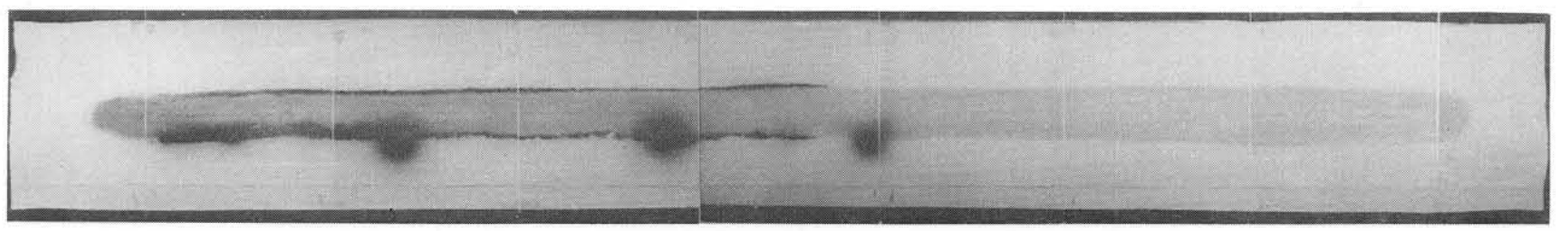
メニスカスからの距離
400㎜



2,100㎜

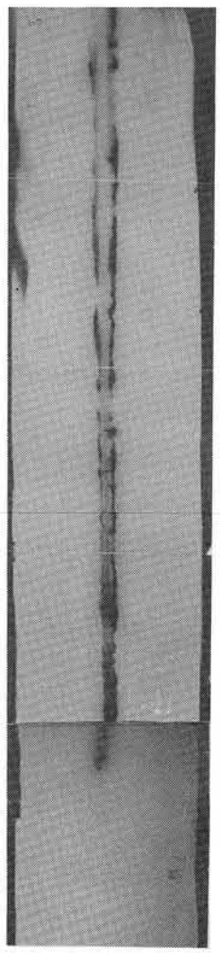


3,600㎜



5,800㎜

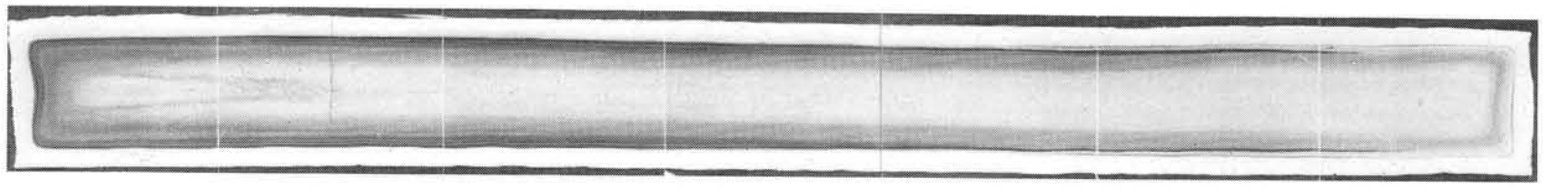
8,200㎜



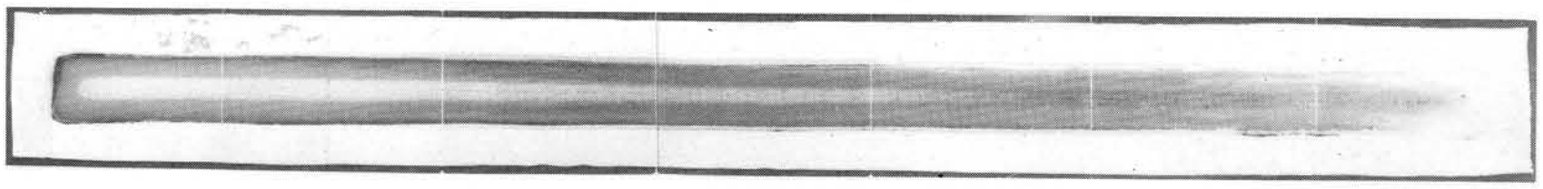
9,470㎜

写真5－1　試験鋳片Dのオートラジオグラフィー

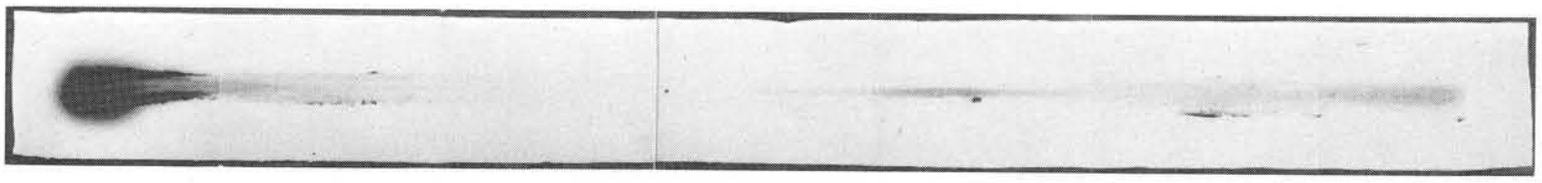
（× 1/10）



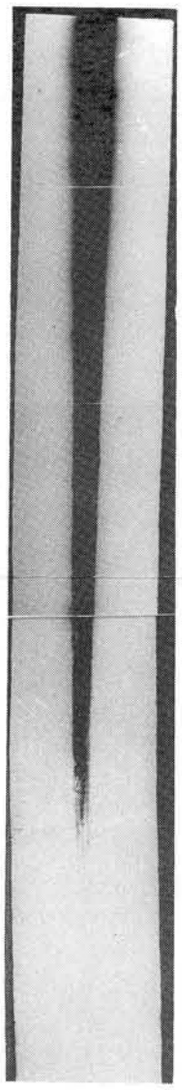
メニスカスからの距離
1,5 0 0 mm



3,5 0 0 mm



5,7 2 0 mm



5,9 0 0 mm

7,1 0 0 mm

写真５－２　試験鋳片Ｅのオートラジオグラフィー
（× 1/10 ）

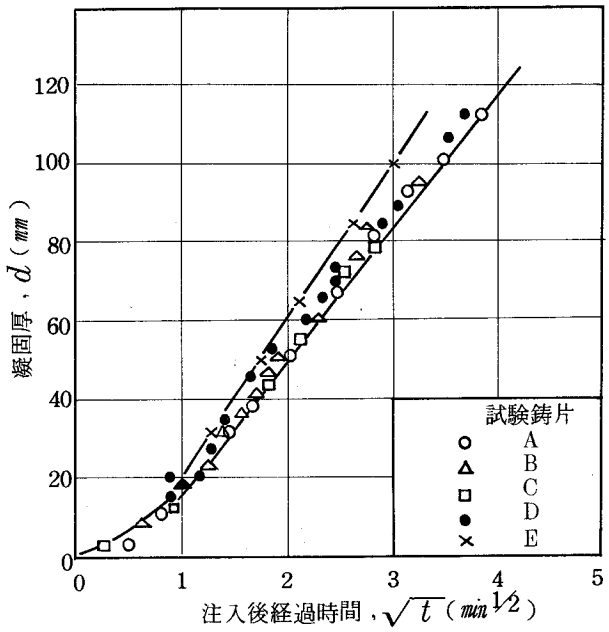


図５－２　凝固厚と経過時間の関係

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６００～９００mm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。

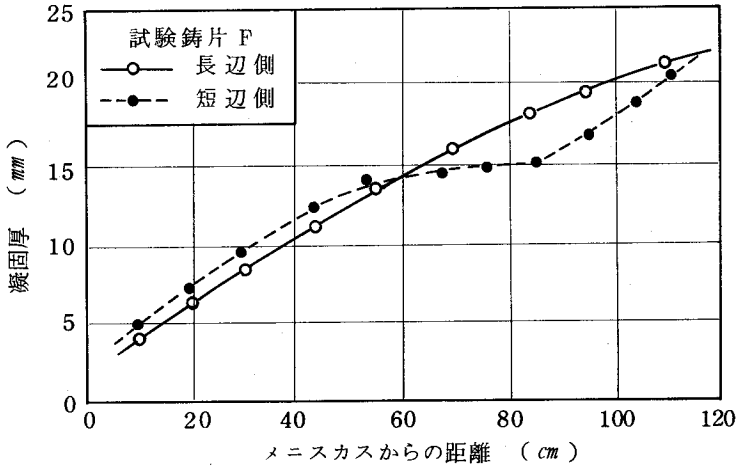
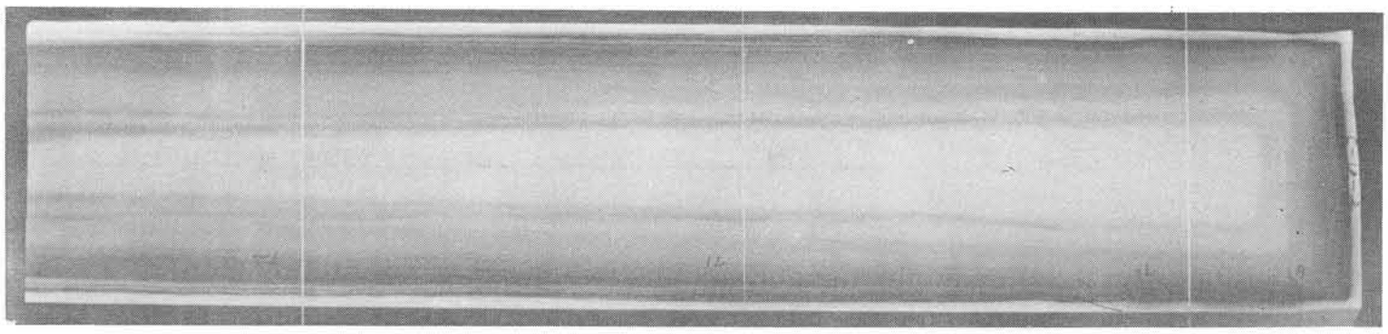
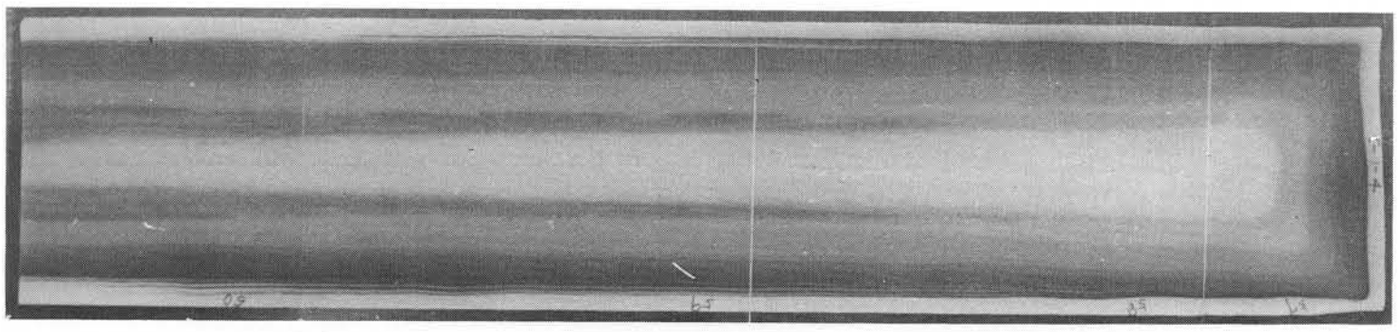


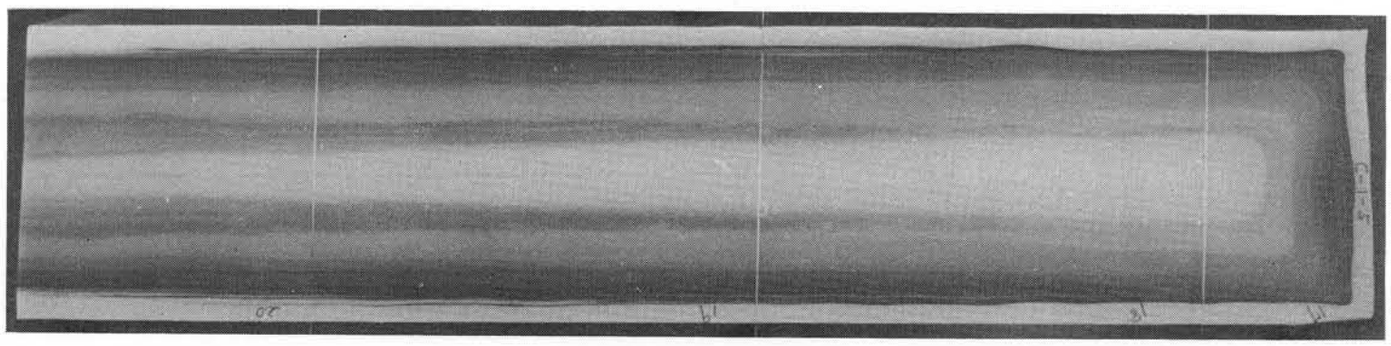
図５－３　長辺側，短辺側からの凝固殻発達状況の差異



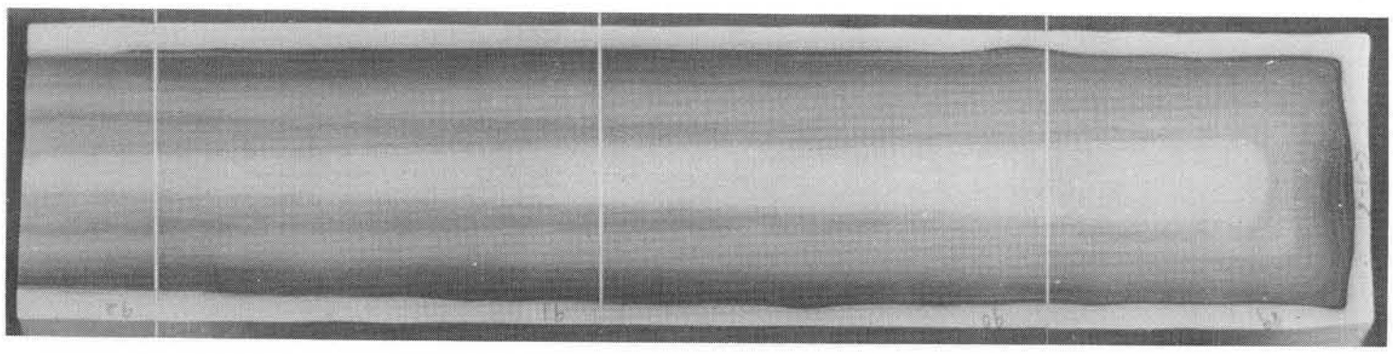
メニスカスからの距離　２１０㎜



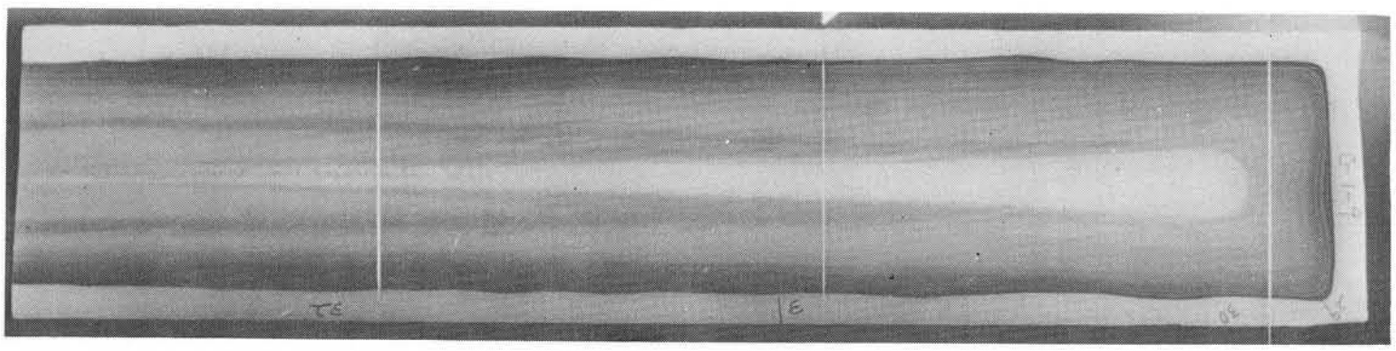
４５５㎜



５６５㎜



６７５㎜



９６０㎜

写真５－３　鋳型内凝固部のオートラジオグラフィー　（試験鋳片Ｆ）　（× 1/5）

すべての試験鋳片について鋳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鋳造鋳片の結果も併示した。この試験鋳片の鋳造条件は表５－４に示すとおりで、トレーサーとしてＦｅＳ を鋳型内に添加したものである。図５－４から知れるように、鋳型内での凝固厚は $t^{3/4}$ に比例するとともに、鋳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一の場合、鋳型内凝固係数は鋳造速度に、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)] とくに鋳型内凝固係数が鋳造速度に依存することについては、鋳型の総括伝熱係数が鋳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、固一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。

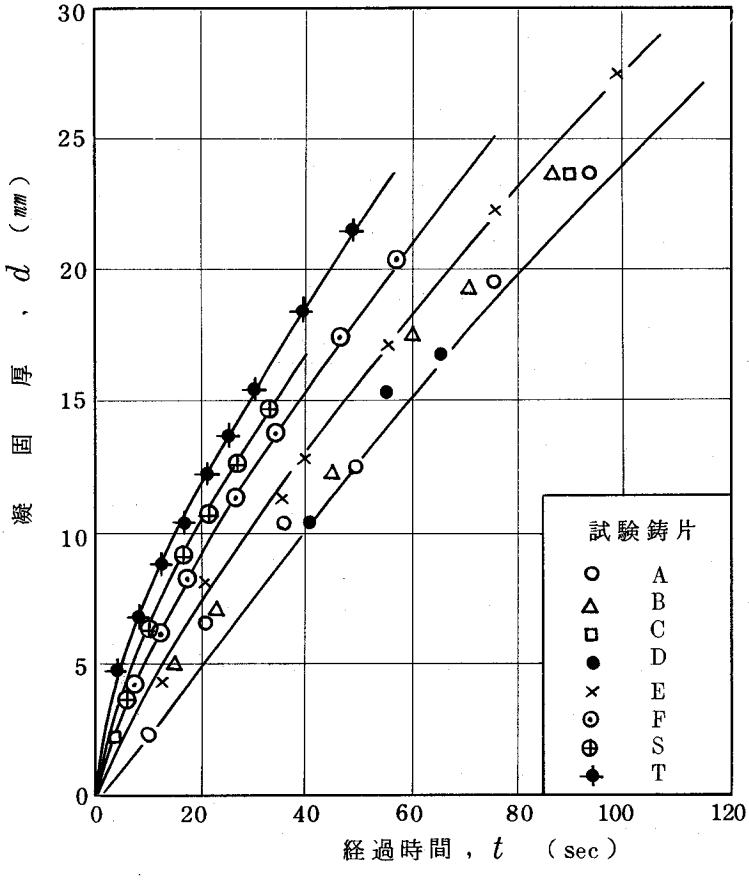


図５－４　鋳型内の凝固厚発達状況

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

試験 No.		S	T
鋳片形状（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（℃）		1,532～1,540	1,535～1,542
注水比（ℓ/kg）		1.48	1.52
鋳造速度（m/min）		1.10	1.40

表５－５　試験鋳片の凝固速度式　（mm－min）

No.	鋳型内	二次冷却帯
A	$D=17.7t^{3/4}-1.7$	$D=34\sqrt{t}-18$
B		$D=33\sqrt{t}-15$
C		$D=32\sqrt{t}-18$
D		$D=33\sqrt{t}-18$
E	$D=19.0t^{3/4}-1.0$	$D=41\sqrt{t}-24$
F	$D=20.9t^{3/4}-0.1$	—
S	$D=23.0t^{3/4}-2.0$	—
T	$D=24.8t^{3/4}+1.6$	—

5.3.3　高速鋲打込み法

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

表５－６に示す組成の鋲を表５－７に示す鋳造条件を有する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、参考迄に試験鋳片と鋲の液相線，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。

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

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

鋲打込み後の鋳片断面を写真５－４に示す。鋳片中心部近傍で鋲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。打込まれた鋲の先端部近傍の顕微鏡写真を写真５－５に示したが、鋲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一液共存域に入り、鋲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　鋲の化学成分　（％）

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　試験鋳片の鋳造条件

チャージ番号		TD4900	TD4906
鋳片形状		200×2,060mm	200×1,590mm
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（℃）		1,538	1,542
鋳造速度（m/min）		0.80	0.80
注水比（ℓ/kg）		1.17	0.68

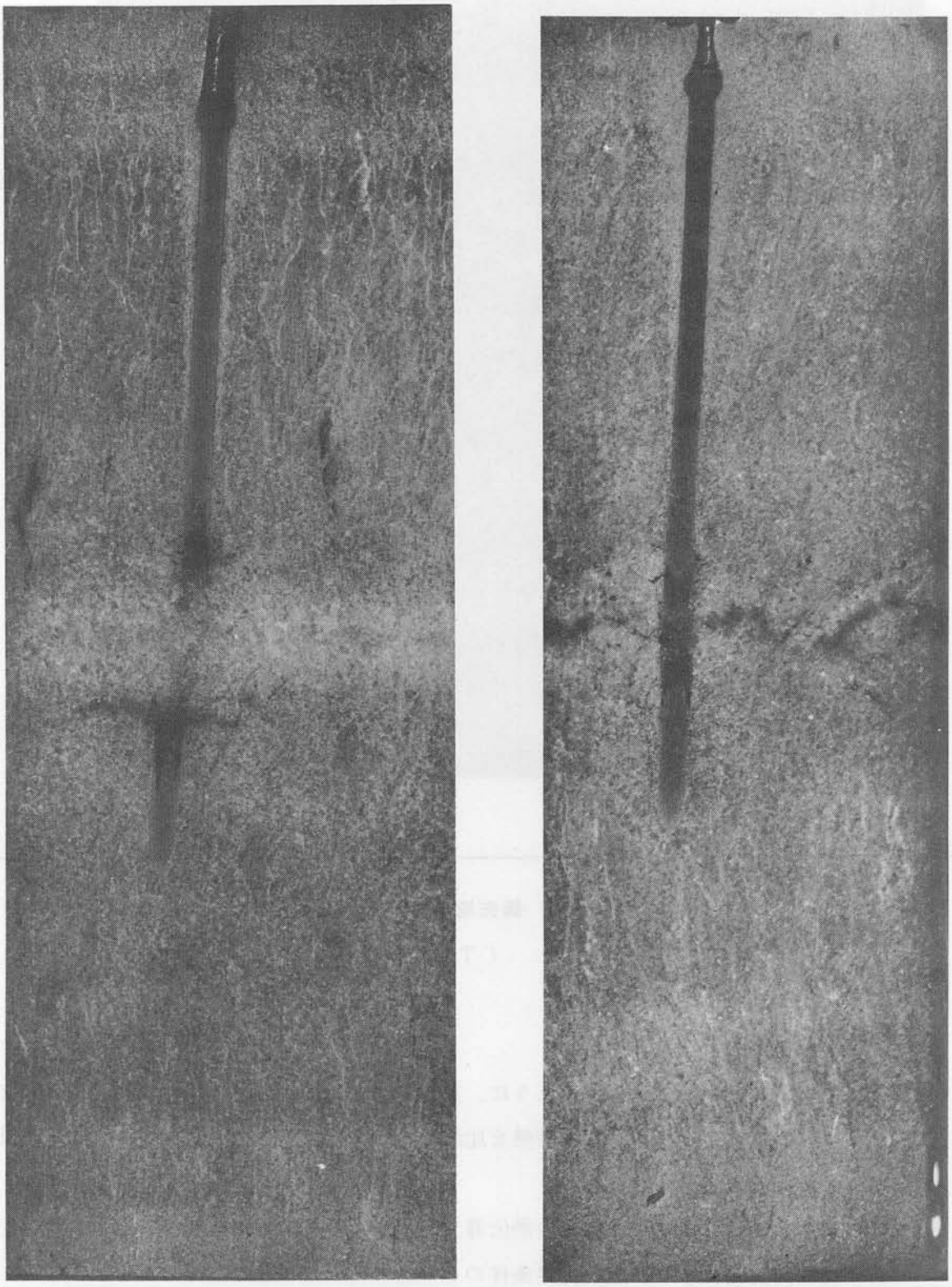
表５－８　試験鋳片および鋳の液相線，固相線温度

	試験鋳片		鋳
	TD4900	TD4906	
液相線温度（℃）	1,519	1,517	1,496
固相線温度（℃）	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

	鋳造条件		凝固厚（固相線）	
	鋳造速度（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　鋲打込み鋳片のマクロエッチ

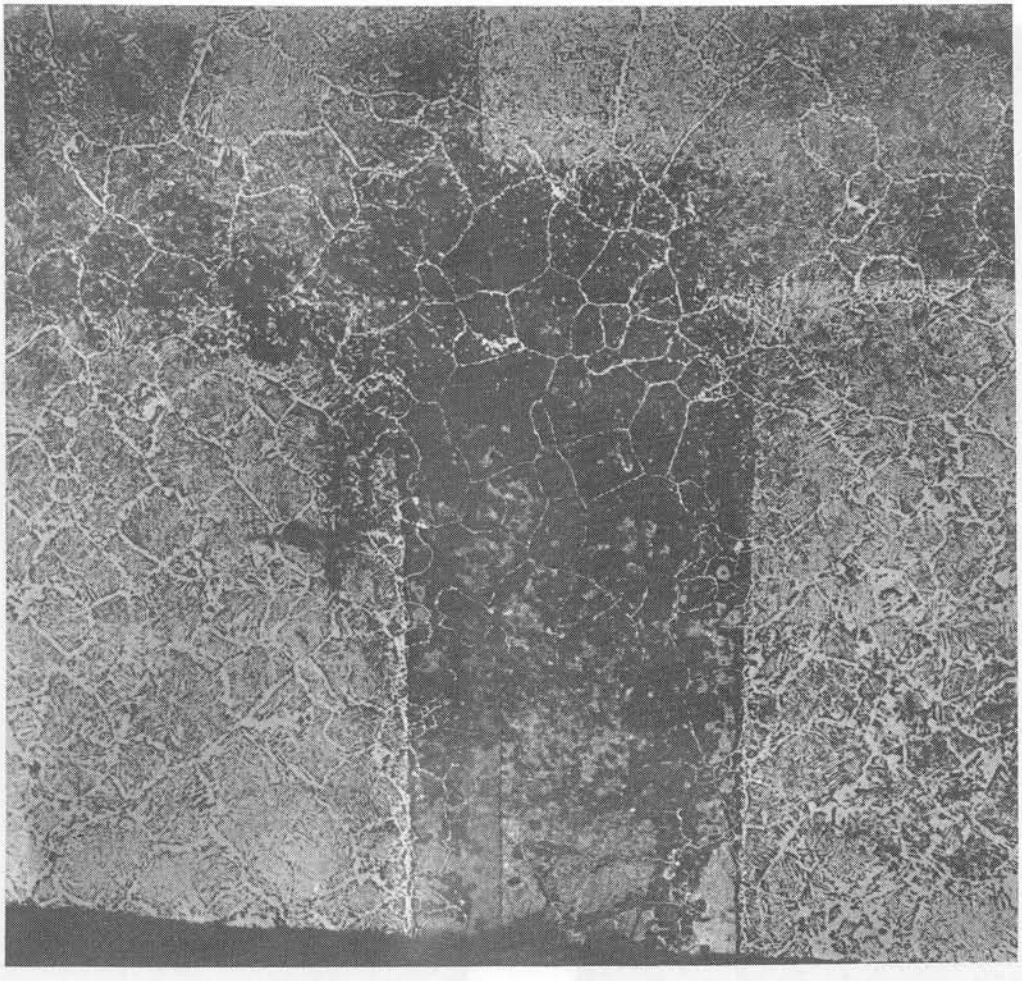


写真５－５　鋳先端溶解部の組織写真

（ＴＤ４９０６）

5.3.4　凝固計算

すでに第２章2.4にて述べたように、連鋳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Ｋｏについては、次の温度関数を用いた。[170]

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

また、密度 ρ ，比熱Ｃｐ，潜熱Ｈｓについては、それぞれ以下の値を用いた。

$\rho = 7.6$ [150]， $C_p = 0.187 kcal/kg \cdot ^\circ C$ [148]， $H_s = 66.2 kcal/kg$ [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 $kcal/m^2 \cdot hr \cdot ^\circ C$ 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)]らのデーターを用い、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　〔$kcal/m^2 \cdot hr \cdot ^\circ C$〕

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
二次冷却帯	Ⅰ	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]

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

ここでTは鋳片表面温度，Ta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Au^{198}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、固一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。

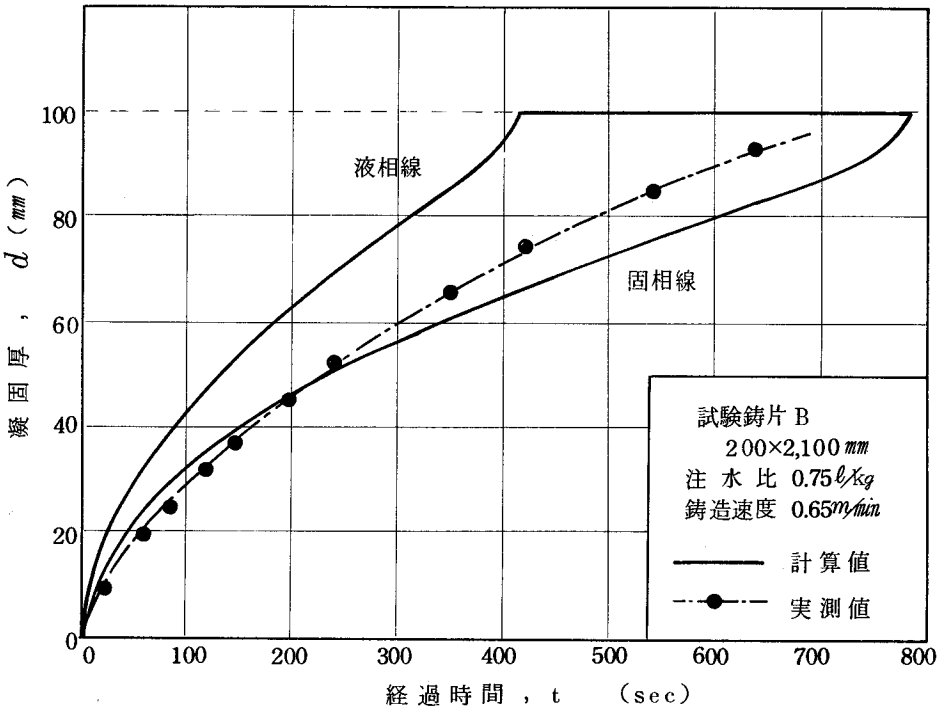


図5－5　凝固厚発達状況の計算値と実測値の対比

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値におよぼす鋳造条件の影響については、本計算結果から十分なる推定が可能であり、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値は鋳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値におよぼす鋳造条件の影響（計算値）

鋼種		Aℓ－Si キルド				
鋳片形状		200×1,600mm				
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
注入温度（℃）	1,525	—	26.8	—	—	—
	1,535	24.7	26.0	26.8	24.5	25.8
	1,545	—	24.6	—	—	—

5.4　連鋳鋳片内の溶鋼流動

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鋳片Ａ～Ｅおよびノズル噴流の影響を見るための試験鋳片Ｇ～Ｋ（表５－１２）、さらにバルジングの影響を見るための試験鋳片Ｌ～Ｎ（表５－１３）のそれぞれについて、図５－６に示す方法にて鋳片表面から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、鋳片Ｇ～Ｋについては、ノズル噴流の影響を考慮して鋳片の長辺側，短辺側のそれぞれの中央部よりサンプルを採取し、とくに鋳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鋳片内の溶鋼流動を推定する。

表5－12　鋳片内溶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）

Test 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）		250×2,060	200×2,060	250×2,060	250×1,550	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　鋳片内溶質分布測定に供した鋳片の鋳造条件

（バルジングの影響）

Test 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

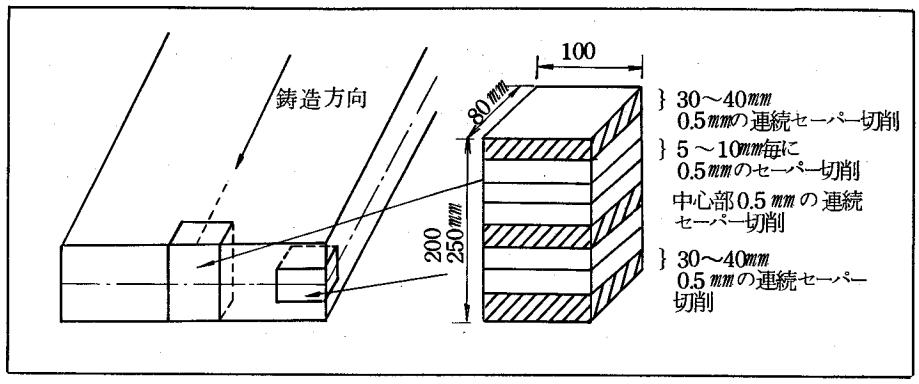


図５－６　鋳片内分析試料採取方法

5.4.2　鋳片内溶質分布

1）鋳片厚み方向の溶質分布例

実験Ａ～Ｅのそれぞれについて鋳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Ａｕ^{198}添加試験片Ａについての鋳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、鋳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部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。

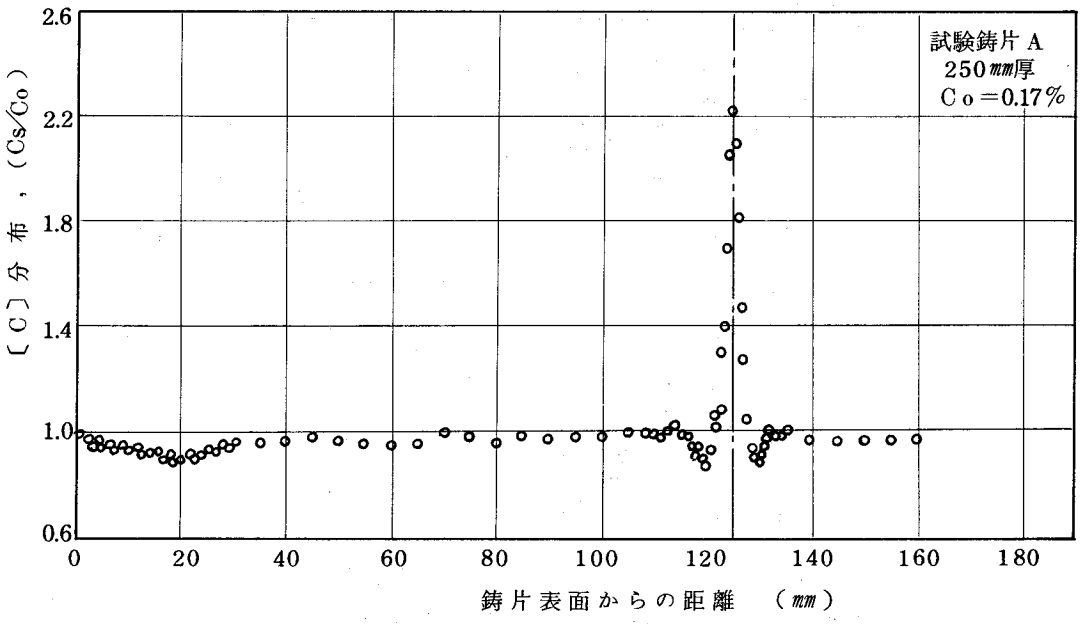


図５－７　鋳片厚み方向の溶質分布例

他の試験鋳片についても、ほぼ同様の傾向がうかがえるが、詳細に見ると鋳造条件による若干の差異が存在する。他の代表例として、試験鋳片DおよびEの硫黄と炭素の分布を図５－８，５－９に示す。試験鋳片Dでは、濃度極小値の位置が表層から１０㎜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、試験鋳片Eでは濃度極小値の位置が表層から２５㎜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、それぞれの鋳片の凝固速度と鋳造条件とに密接に関係している。

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

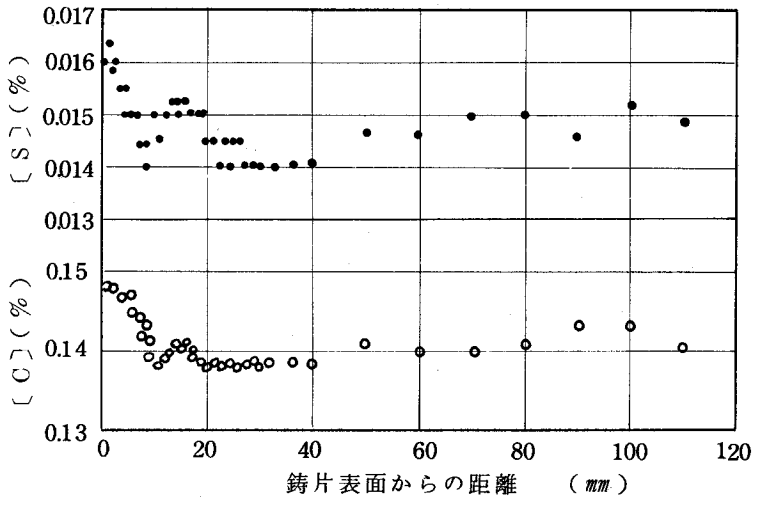


図５－８　Tracer Au^{198} 添加鋳片の溶質分布

（試験鋳片D，２５０×2,１００㎜）

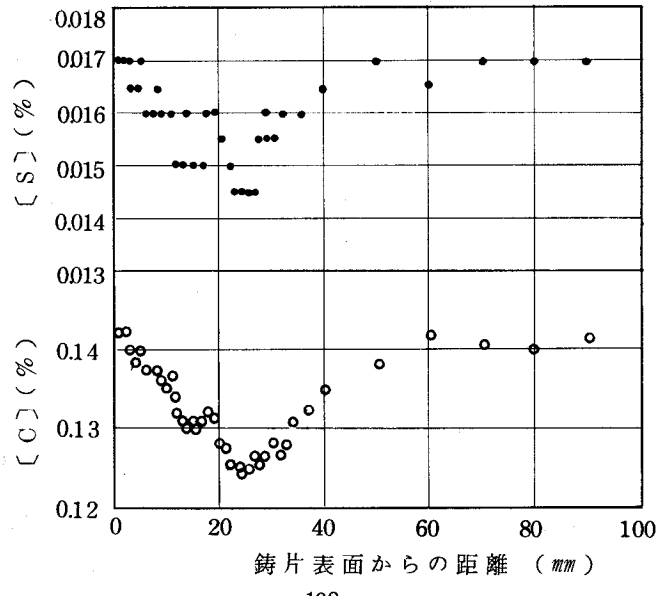


図５－９　Tracer Au^{198} 添加鋳片の溶質分布

（試験鋳片E，２００×2,０６０㎜）

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㎜，短辺側では表層から16㎜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、鋳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。これらは何れも鋳片短辺側の炭素分布を用いたものである。これらの結果から鋳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。

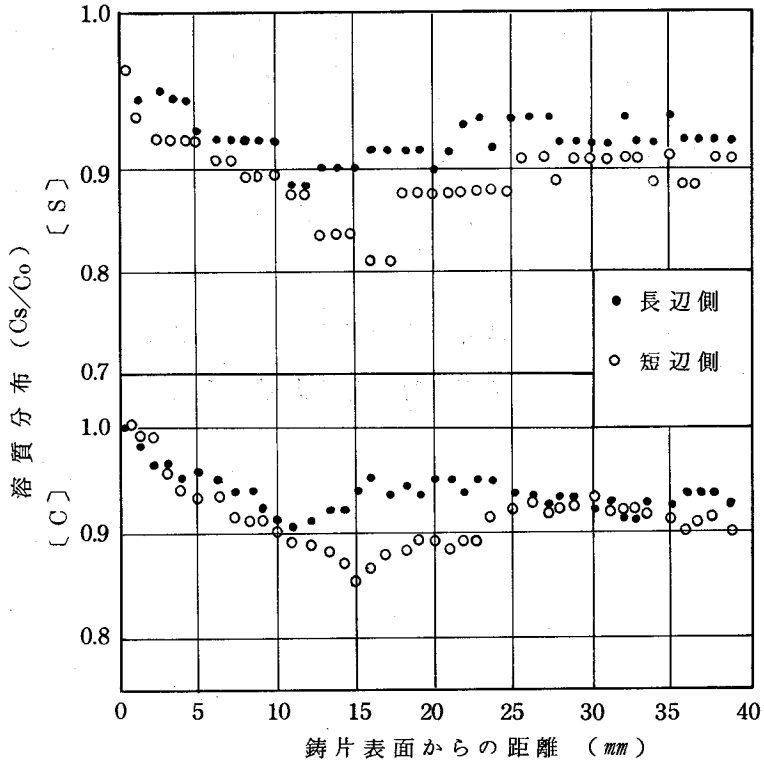


図5−10　鋳片長辺側並びに短辺側

凝固殻内溶質分布　（試験鋳片1）

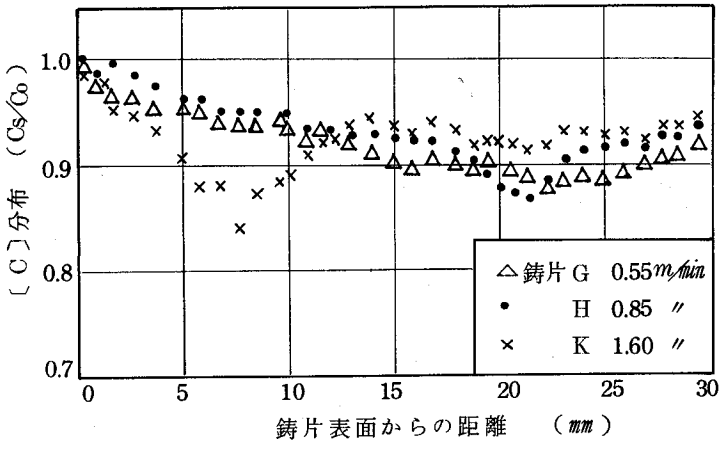


図5－11　鋳片表層溶質分布におよぼす
鋳造速度の影響（短辺側）

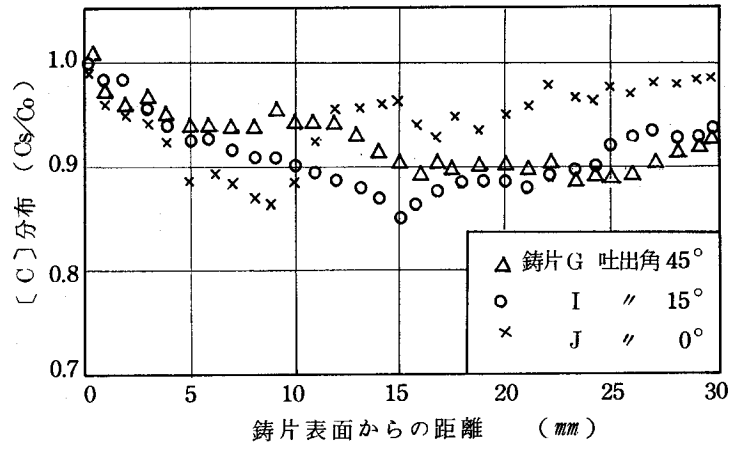


図5－12　鋳片表層溶質分布におよぼす
ノズル吐出角の影響（短辺側）

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 ㎜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になり、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。

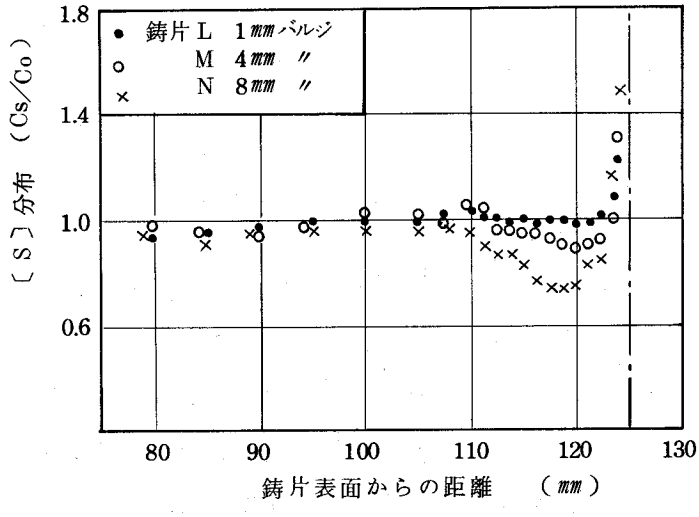


図５－１３　鋳片中心近傍の溶質分布におよぼすバルジングの影響

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向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$\triangle x$ 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。

$$[C_L]_i\,(H-x_i)=\frac{[C_S]_i+[C_S]_{i+1}}{2}\triangle x+[C_L]_{i+1}\,(H-x_{i+1}) \qquad (5.5)$$

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、固一液界面での溶質分配に関しては固一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。

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

ここでfは凝固速度，δ_cは物質の拡散境膜厚である。

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、拡散境膜厚の変化を図5－14に示した。境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　連鋳鋳片内の溶質分布と拡散境膜厚計算データ

（試験鋳片B）

表面からの距離 (mm)	凝固速度 $f\times10^{-3}$ (cm/sec)	炭素濃度 (%)		硫黄濃度 (%)		実効分配係数 k_e		拡散境膜厚 $\delta_c\times10^{-3}$ (cm)	
		C_S	C_L	C_S	C_L	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

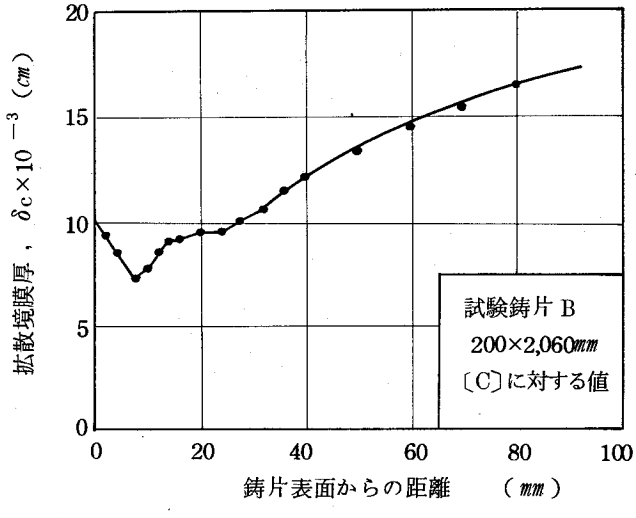


図5－14　拡散境膜厚の鋳片内変化

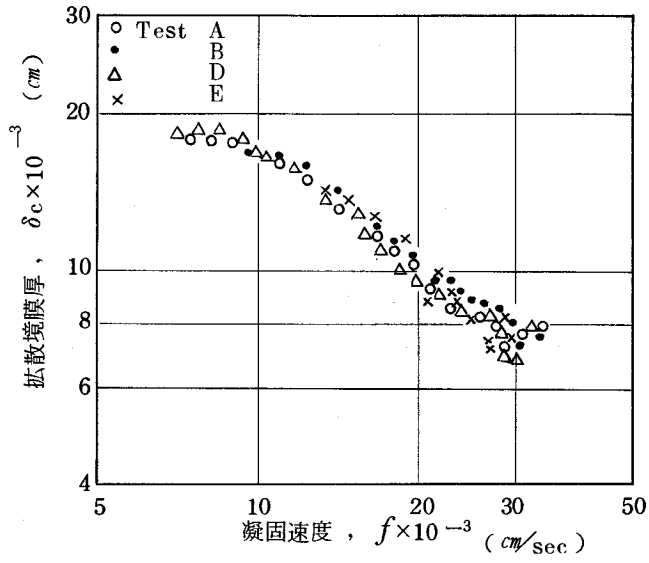


図５－１５　連鋳鋳片内の拡散境膜厚と凝固速度の関係

2) 流 速 推 定

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

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

さらにこの流動境膜厚 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。

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

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。

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

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２５０×2,１００㎜で５０㎜φ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㎝/sec であることがわかった。これを（5.9）式の U_0 とし、これより他の鋳片内の任意の位置の浴流速Uが推定できる。

いま、一例として試験鋳片Bを選び、その流速分布を図５－１７に示した。以下の項では、とくに鋳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。

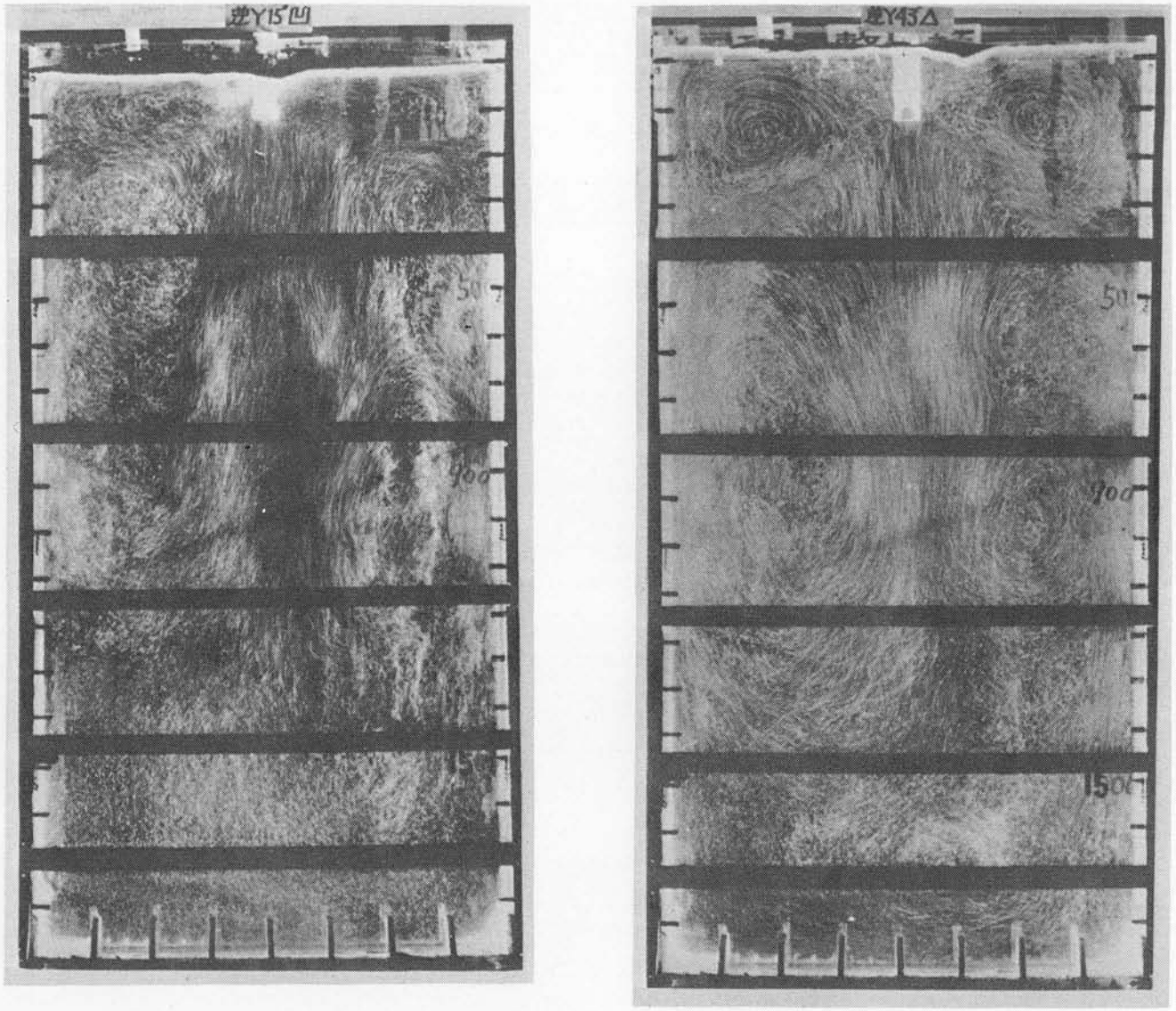


写真５－６　$\frac{1}{2}$水モデルによる流動パターン　（×1/10）

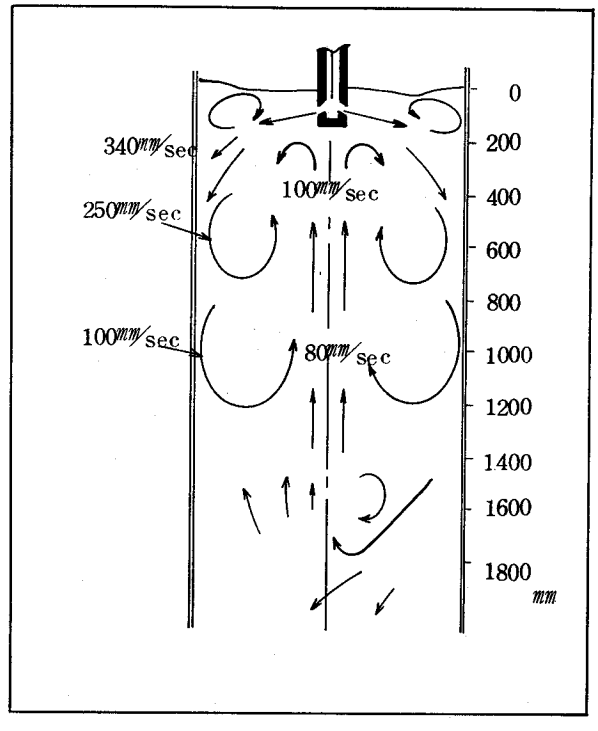


図５－１６　水モデル実験によるノズル噴流流速分布

実験条件　ノズル：逆Ｙ１５°
水流量：５㎥／hr
浸漬深さ：６０mm

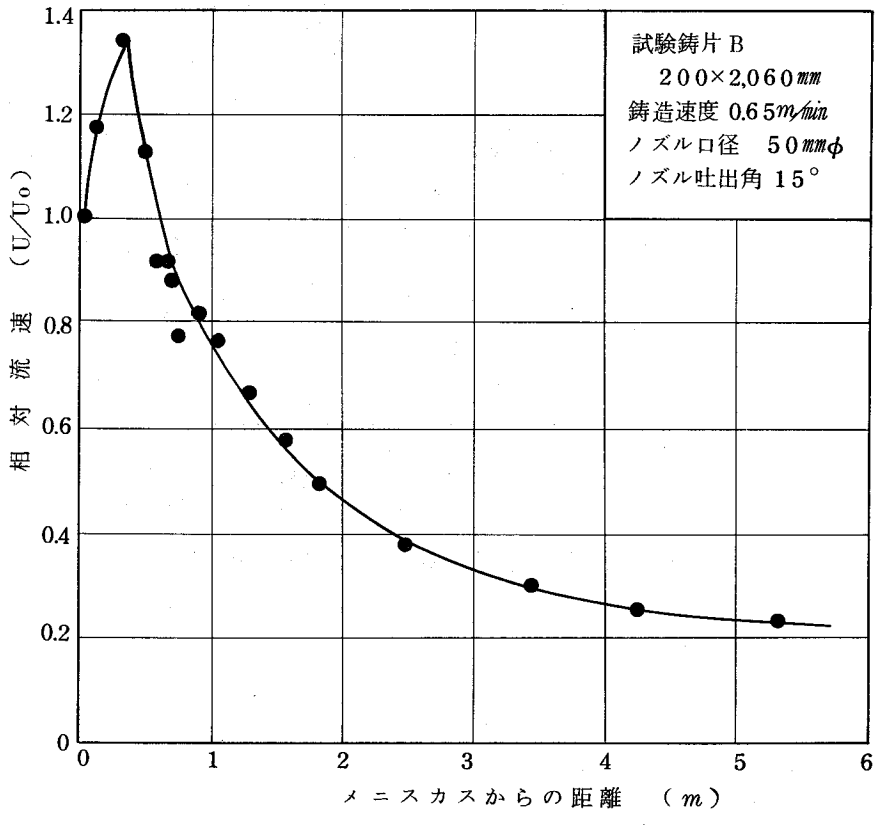


図５－１７　鋳片内の流速分布例

5.4.4　ノズルによる強制流動

1）流速分布

すでに表５－１２に示した試験鋳片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、鋳造速度，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鋳片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、鋳片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、流速ピークの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、鋳造速度の影響を見るために鋳片Ｇ，Ｈ，Ｋの比較を図５－２０に示した。鋳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減の拡がる様子が知れる。以下にこれらの流速分布を理論的に考察してみる。

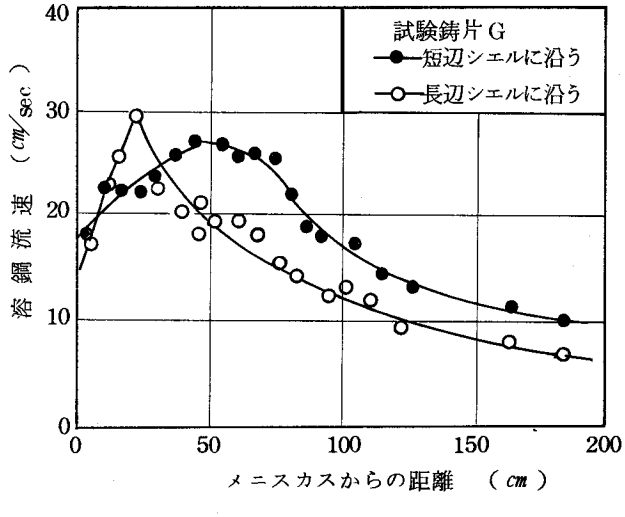


図５－１８　短辺，長辺シェルに沿う溶鋼流速の変化

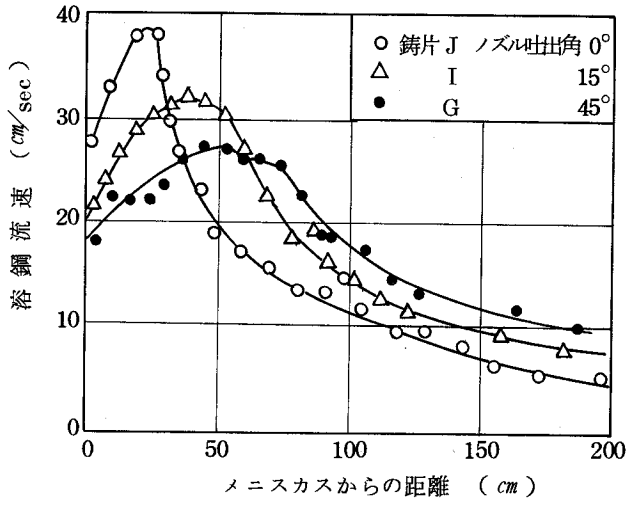


図５－１９　溶鋼流速におよぼすノズル吐出角の影響（短辺シエルに沿う流速）

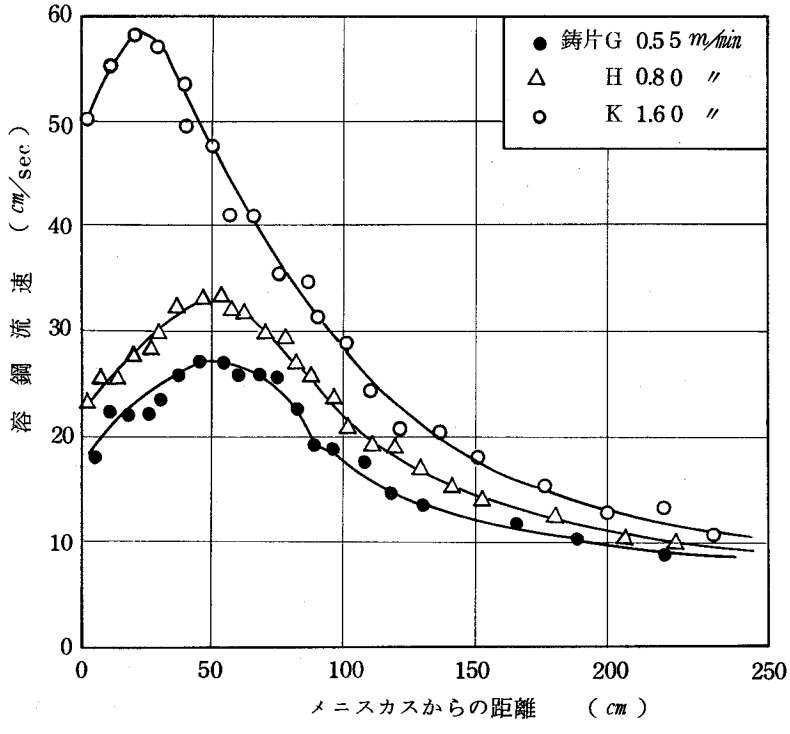


図５－２０　溶鋼流速におよぼす鋳造速度の影響（短辺シエルに沿う流速）

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

$$J = 2\pi\rho\int_0^\infty u^2\, y\ dy = const \qquad (5.10)$$

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。

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

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

境界条件として、

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

（5.10）～（5.13）式から次式のような流速分布関数を得る。

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

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)]

$$U = C\frac{RU_o}{x} \qquad (5.15)$$

ここで2Rはノズル口径，Uoはノズル出口流速である。

定数Cについては、J. Szekely[175)]らの実験結果と対比させると、約12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。

$$u = \frac{12RU_o}{x}\frac{1}{\left(1+\frac{1}{4}\xi^2\right)^2},\qquad \xi = 15\frac{y}{x} \qquad (5.16)$$

さて、実際の連続鋳造においては、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。

$$\left.\begin{array}{ll}\text{上昇流} & U = 12RU_o\,(1-\sin\alpha)/2(L_o+x) \\ \text{下降流} & U = 12RU_o\,(1+\sin\alpha)/2(L_o+x)\end{array}\right\} \quad (5.17)$$

ここでLo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。

$$(L_o+x)<73R\ ,\quad U = 12RU_o\,(1+\sin\alpha)/2(L_o+x)$$

$$(L_o+x)>73R\ ,\quad U = 920R^2U_o\,(1+\sin\alpha)/2(L_o+x)^2 \quad (5.18)$$

（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。

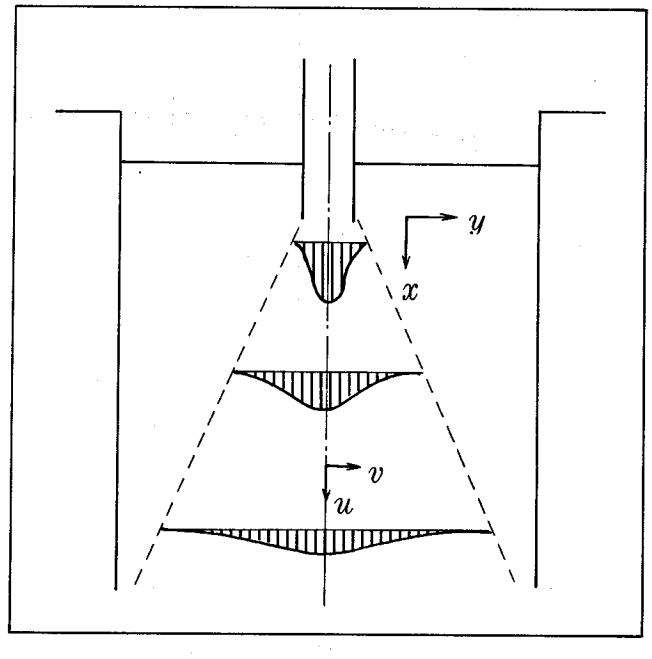


図5－21　ノズルからの噴流速度分布

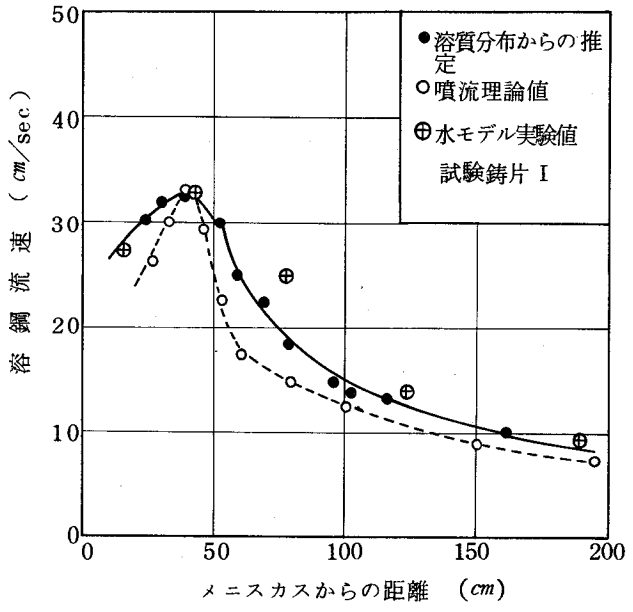


図5－22　各種流速分布の比較

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

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

熱移動方程式（エネルギー方程式）

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

連続の方程式

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

ここで g は重力の加速度，β は体積膨張率である。

境界層内の温度分布，速度分布を次式で近似する。

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

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

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]

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

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

この両式を以下の仮定のもとに解く。

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

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

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。

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

この（5.28）式を、R_o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_oを考慮しなければならない。

$$u_m = 0.431(0.952 + \nu/\alpha)^{-1/2}\left[\beta g\cos\left(\frac{57.3}{R_o}x\right)\right]^{1/2}(T_\infty - T_o)^{1/2} \times (x - x_o)^{1/2} \qquad (5.29)$$

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1/5～1/6程度小さいことが報告されており、固一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。

$$u_m = 0.024[\cos(x/18.32)]^{1/2}(T_\infty - T_o)^{1/2}(x - x_o)^{1/2} \qquad (5.30)$$

なお、定数としては、$\alpha = 0.08\,cm^2/sec$[149]，$\beta = 1.21\times10^4\,deg^{-1}$[177]
$\nu = 0.01\,cm^2/sec$[178]，$R_o = 1{,}050\,cm$とした。

いま、Aℓ－Siキルド鋼を例にとり、（$T_\infty - T_o$）を固一液共存域として約25℃とし、強制流動支配域を0，200，500cm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２～３ 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]を投入した試験鋳片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３～５ 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。

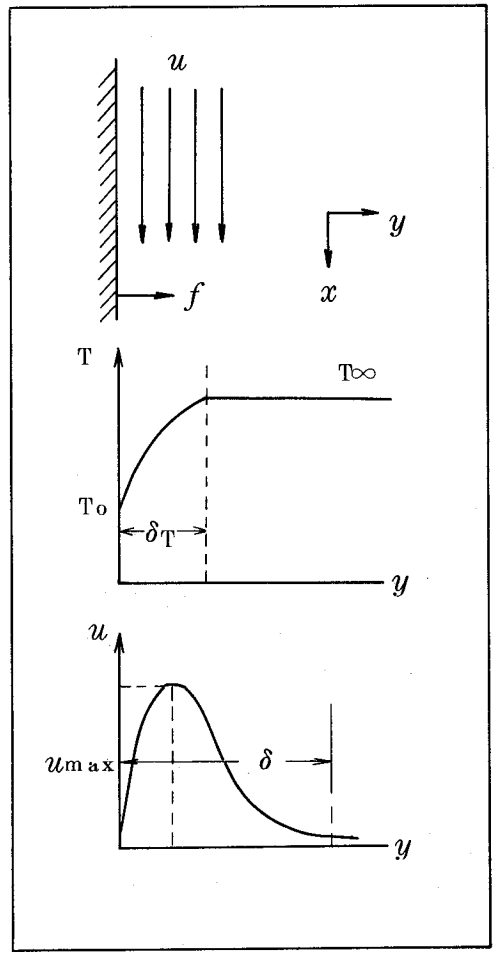


図５－２３　自然対流における温度，速度分布

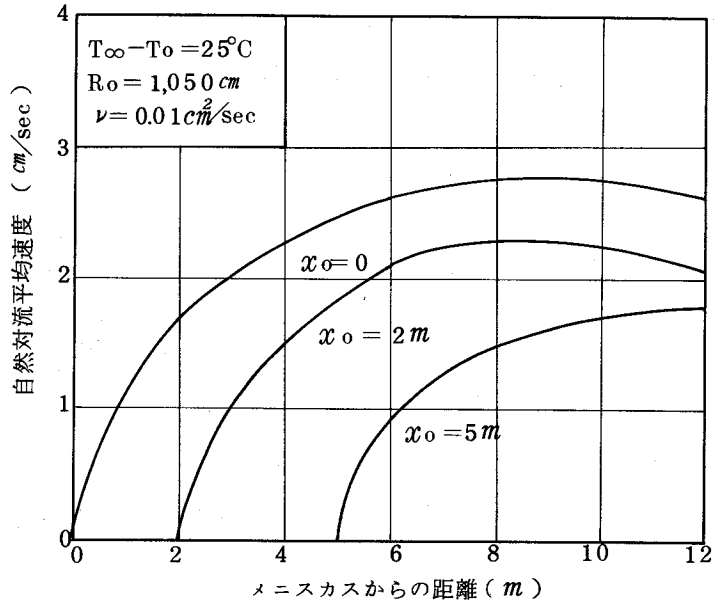


図５－24　連鋳鋳片内の自然対流速度

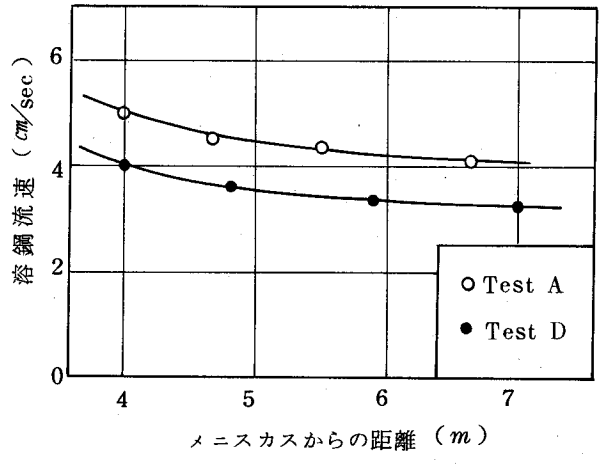


図５－25　凝固中期の流速

（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鋳片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、４～６ 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。

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

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。

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

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。

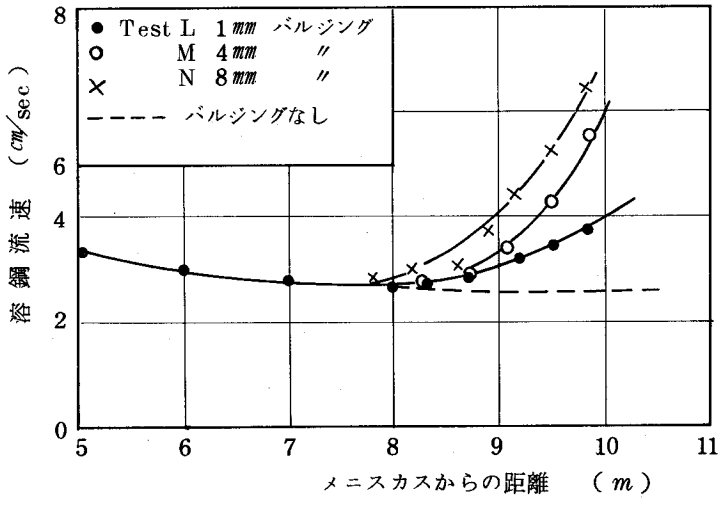


図５－２６　凝固末期のバルジング流動

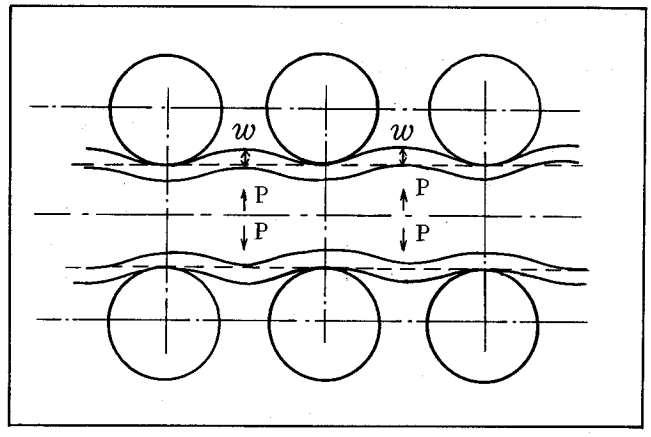


図５－２７　ロール間のバルジング
模式図

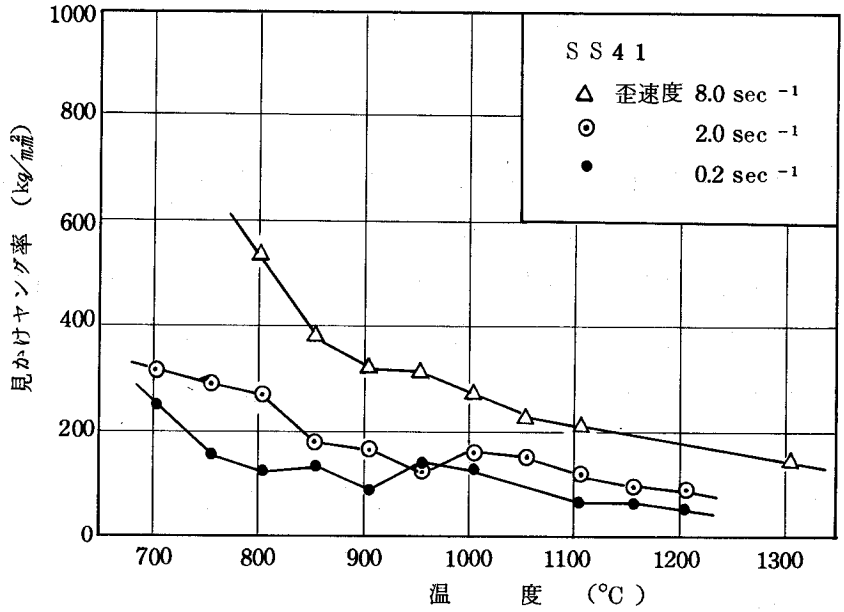


図５－２８　見掛けヤング率の温度依存性

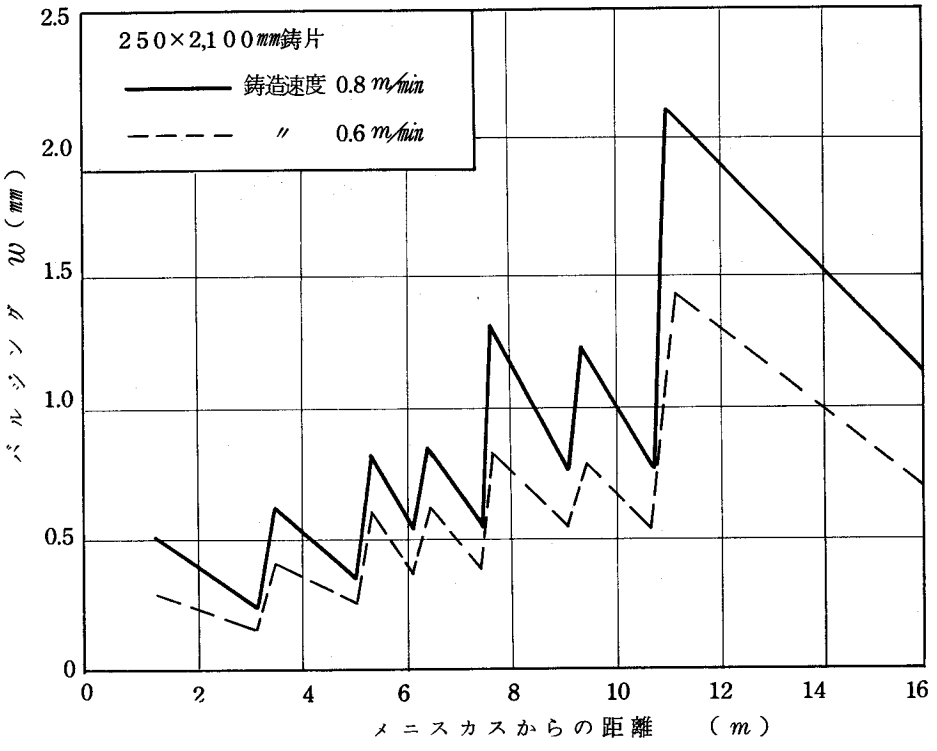


図5－29　鋳造時のロール間バルジング量

5.4.7　溶鋼流動の相互比較

以上、連鋳鋳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。これらを試験鋳片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鋳型内で１０～３０cm/sec で、これが次第に減衰し、メニスカスから５m程度下方で自然対流が支配的となる。これはほぼ 2.5cm/sec程度で、これが凝固末期まで持続し、ついてバルジ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種の主要流動は鋳片形状，ノズル形状，鋳造速度，バルジ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～ 6,０００cm/min と最も大きく、次いで連続鋳造時の鋳型内流動が 1,０００～ 2,０００cm/min でこれに続き、普通造塊キルド鋼が１００cm/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。

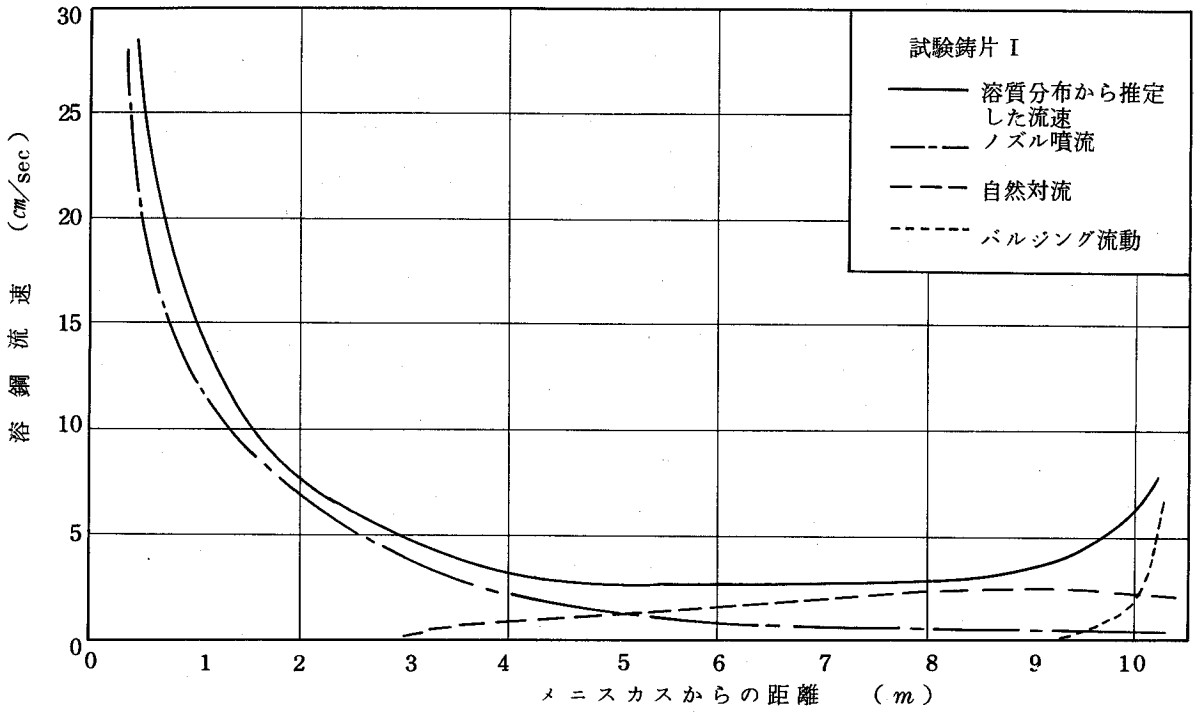


図5－30　連鋳鋳片内の溶鋼流動

表5－15　鋼塊並びに鋳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]，Ir[192]によるアイソトープ法	1 t 鋼塊（下注）
		A. Ramanov[181]	～156		
		W.M.Wojcik[182]	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）
連続鋳造法	キルド鋼	川和[186]	120～180（末期）	Au[198]の鋲打込み法	200×1,600mm 0.5～0.65m/min
		大井[187]	30～150（中期）	デンドライト傾角法	220～260×1,575～1,890mm 0.60～0.75m/min
		J.Szekely[188]	150～600（初期）	水モデル並びに理論計算	100mmφビレット 0.75m/min
		新山[189]	960～1,920	水モデル	200mmφビレット 0.9m/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 0.60m/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

前節では連鋳鋳片に一方向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鋳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

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

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。

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

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

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

また、この時の境界条件は

$$\left.\begin{array}{lll} y=0\ ; & u=v=0 \\ y=\infty\ ; & u=U \end{array}\right\} \qquad (5.36)$$

主流速Uに関して、Spalding[190]は次式を仮定した。

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

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。

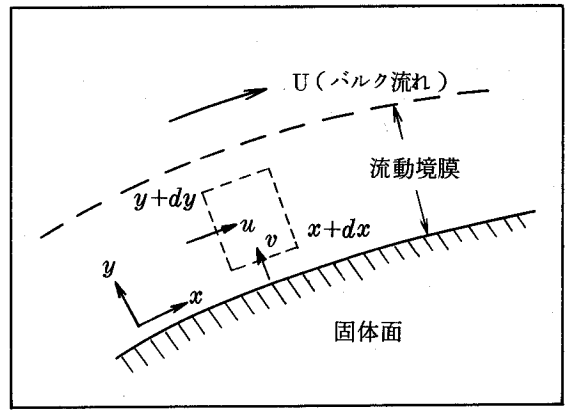


図５－３１　固体面上の二次元流

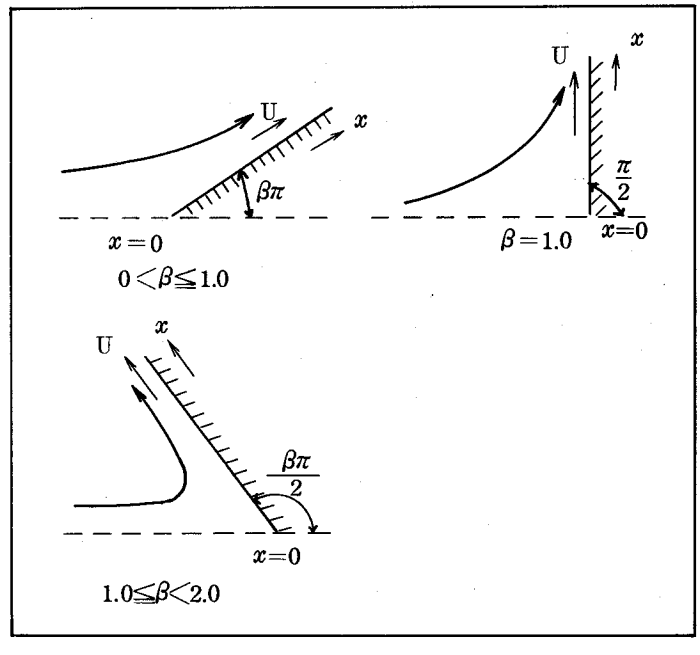


図５－３２　異形界面流動

すなわち、まず（５.３４）式をyに関し０から境膜外の点hまで積分する。

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

右辺は $\nu \int_0^h (\partial^2 u/\partial y^2)\, dy = \nu (\partial u/\partial y)_h - \nu (\partial u/\partial y)_0$

$$= -\nu (\partial u/\partial y)_0 \qquad (5.39)$$

これに連続の方程式（５.３５）を組み合わせて、

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

ここに次式で定義される各境界層を導入する。

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

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）式を組み合わせて、

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

これを書き直して次式を得る。

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

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。

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

（5.43）（5.44）式より最終的に次式が得られる。

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

すでにEvans[191]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]

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

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	H_{21}	λ_2	F_2
−0.199	0.248187	−0.068147	0.821762
−0.195	0.274610	−0.065905	0.807774
−0.19	0.287291	−0.063151	0.791063
−0.18	0.303331	−0.058011	0.760607
−0.17	0.314619	−0.053247	0.732946
−0.16	0.323555	−0.048786	0.707412
−0.15	0.331023	−0.044583	0.683620
−0.14	0.337465	−0.040606	0.661308
−0.12	0.348217	−0.033235	0.620402
−0.10	0.357001	−0.026526	0.583594
−0.05	0.373726	−0.012027	0.505165
0.0	0.385936	0.000000	0.441048
0.05	0.395423	0.010191	0.387267
0.1	0.403082	0.018962	0.341322
0.2	0.414801	0.033330	0.266643
0.3	0.423423	0.044638	0.208309
0.4	0.430068	0.053785	0.161355
0.5	0.435363	0.061345	0.122689
0.6	0.439687	0.067701	0.090268
0.8	0.446336	0.077799	0.038899
1.0	0.451217	0.085465	0.000000

β　大

$1/\beta$	H_{21}	λ_2	F_2
1.0	0.4512168	0.08546477	0.0
0.9	0.4534070	0.08897669	0.01779534
0.8	0.4557658	0.09279291	0.03711717
0.7	0.4582811	0.09695480	0.05817288
0.6	0.610040	0.1015116	0.08210928
0.5	0.4639486	0.1065222	0.1065222
0.4	0.4671432	0.1120575	0.1344690
0.3	0.4706206	0.1182039	0.1654855
0.2	0.4744191	0.1250671	0.2001073
0.1	0.4785829	0.1327774	0.2889993
0.0	0.4831633	0.1414975	0.2829949
−0.1	0.4882196	0.1514316	0.3331495
−0.2	0.4938202	0.1628397	0.3908153
−0.3	0.5000503	0.1760593	0.4577543
−0.4	0.5070293	0.1915440	0.5363232
−0.5	0.5148678	0.2098818	0.6296454
−0.6	0.5237060	0.2318756	0.7420020
−0.7	0.5336909	0.2586215	0.8793130
−0.8	0.5440776	0.2916482	0.0499331
−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）式を組み合わせることにより次式の形で与えられる。

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

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，F_2，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ケ所を選び、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　連鋳鋳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

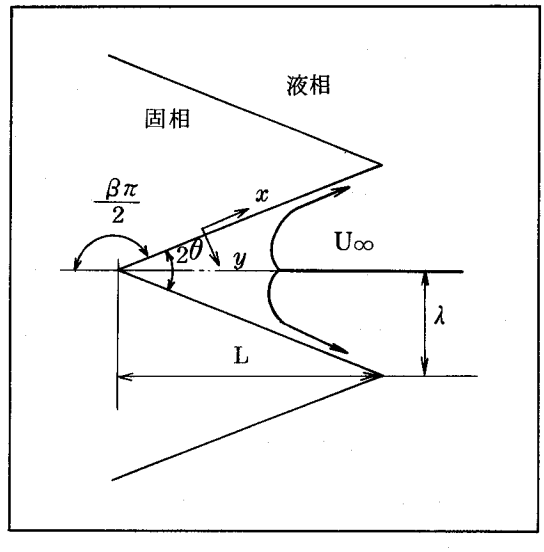


図5－33　デンドライト樹間流動モデル

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½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。

$$\left.\begin{aligned}
&\text{Case 1.}\quad \delta_c = 0.11\times10^{-2}\frac{1}{\sqrt{U_\infty}}\left[\left(\frac{0.2}{x}\right)^{82}x-0.2\right]^{1/2}\\
&\text{Case 2.}\quad \delta_c = 0.147\times10^{-2}\frac{1}{\sqrt{U_\infty}}\left[\left(\frac{0.601}{x}\right)^{46}x-0.601\right]^{1/2}\\
&\text{Case 3.}\quad \delta_c = 0.199\times10^{-2}\frac{1}{\sqrt{U_\infty}}\left[\left(\frac{0.755}{x}\right)^{25}x-0.755\right]^{1/2}
\end{aligned}\right\}\quad(5.48)$$

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膜厚をそれぞれ図5－34，図5－35 に示した。図に見るように拡散境膜厚 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。この境膜内では溶質移動は拡散のみにより起り境膜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、境膜厚は薄くなり、相対的に樹間強制混合域は拡大することになる。

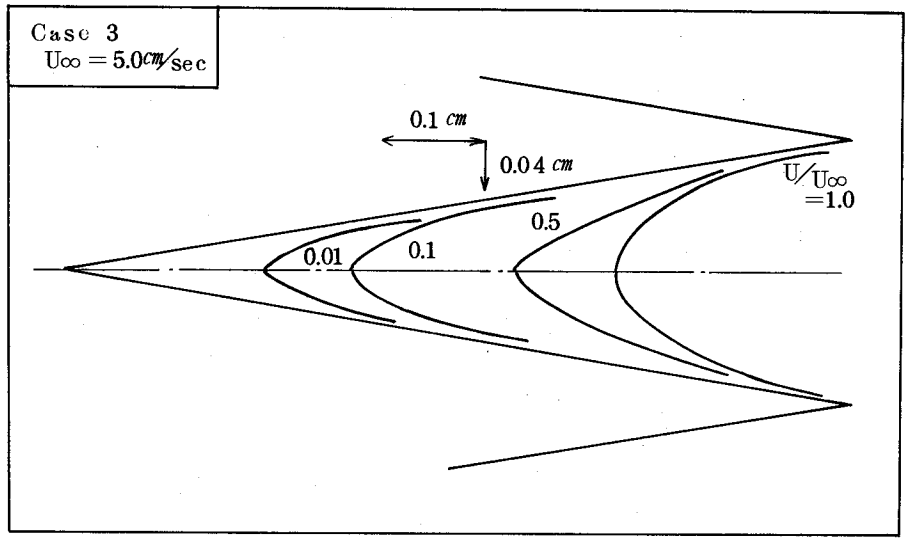


図5－34　デンドライト内等流速線

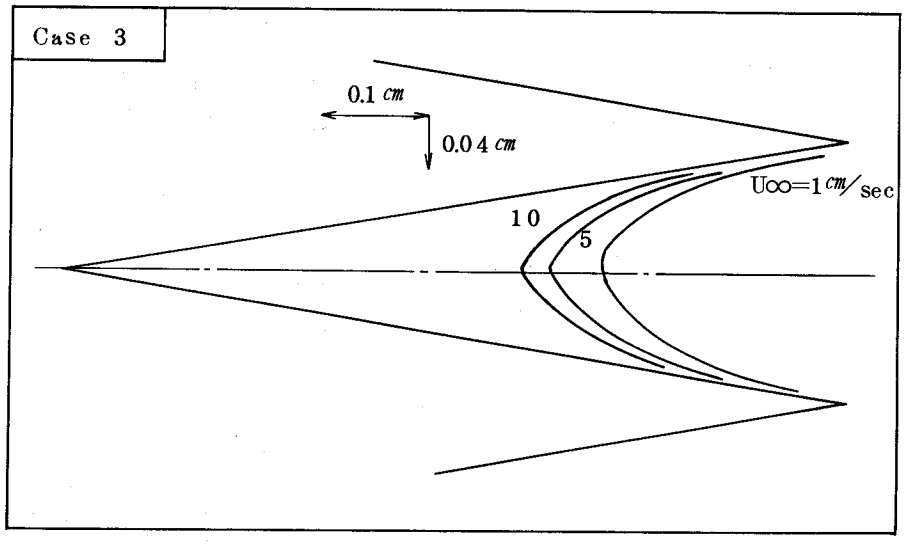


図5－35　デンドライト内拡散境膜厚

いま、デンドライト間中心軸上での拡散境膜厚みをδc^*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。

$$g_s^* = (L - \delta c^*) \times 100/L \qquad (5.49)$$

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 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、今回試算した連鋳鋳片内の結果もプロットしたが、鋳型内ではほぼ固相率10%,鋳型下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。

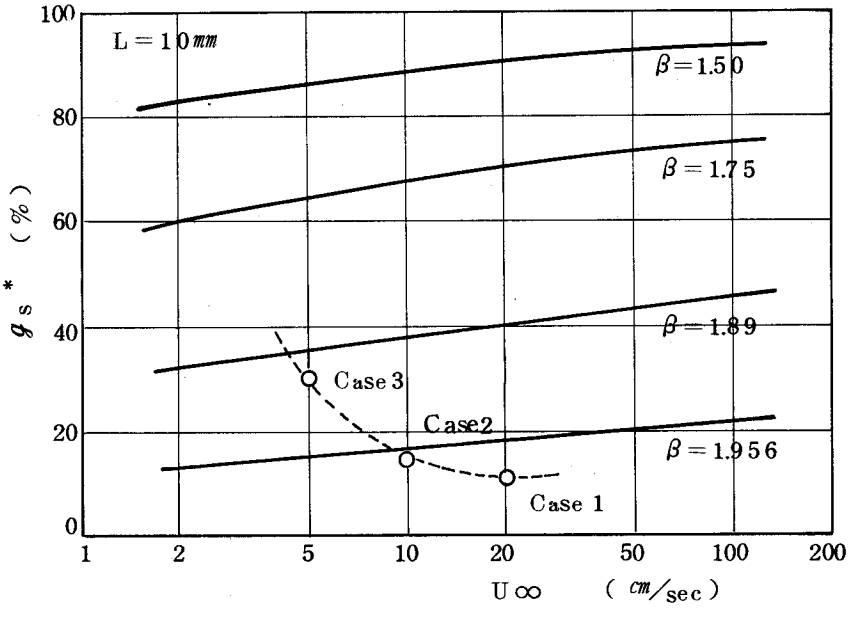


図5－36　樹間混合固相率におよぼすバルク流速U ならびにデンドライト形状βの影響

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△Si を通しての物質移動量を△Mi とする。また、△Si に沿う拡散膜厚をδci とすると次式が成立する。

$$\triangle Mi = \triangle Si \cdot f(Co - Cs) \qquad (5.50)$$

ここでCo はバルクの溶質濃度，Cs 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

$$M = \sum_i \triangle S_i \cdot f(C_o - k_{ei} C_o) \qquad (5.51)$$

$$k_{ei} = \frac{k_o}{k_o + (1 + k_o)\exp(-f \cdot \delta_{ci}/D)} \qquad (5.52)$$

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。

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

(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膜厚 δ_c が得られる。

これらの計算を連鋳鋳片内の各位置にて行い、得られた等価拡散境膜厚を、すでに前節で求めた見かけの拡散境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。

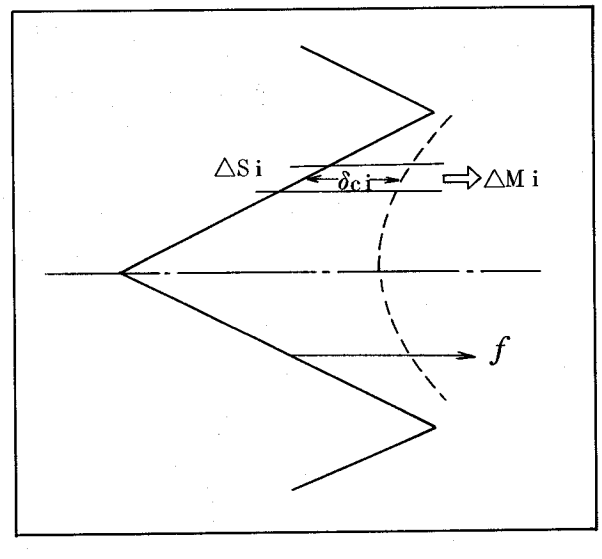


図5－37　デンドライト樹間溶質移動モデル

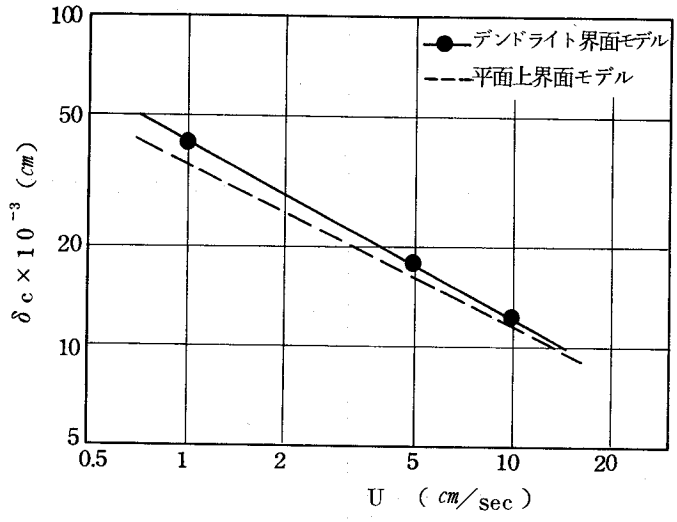


図5－38　デンドライト界面ならびに平面状界面モデルにおける平均拡散境膜厚の対比

5.6 小　　括

連鋳鋳片内の凝固現象、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溶鋼流動速度を種々の条件下で鋳造された鋳片について調査し、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) 鋳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、鋳型内凝固厚は時間tの ¾ 乗に比例し、その凝固速度定数は鋳造速度に大きく依存することを見いだし、また二次冷却帯については凝固厚がtの½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鋲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) 鋳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、連鋳鋳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、これは鋳型形状，ノズル形状ならびに鋳造速度に支配され、理論的に次式があてはまる。

$$U = \frac{12RU_o}{L_o+x}\left(\frac{1+\sin\alpha}{2}\right), \quad \left(\frac{L_o+x}{2} < 36.5R\right)$$

$$U = \frac{920R^2U_o}{(L_o+x)^2}\left(\frac{1+\sin\alpha}{2}\right), \quad \left(\frac{L_o+x}{2} > 36.5R\right)$$

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鋳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。

$$U = m \ (V w / \ell)$$

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膜厚は、すでに鋳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鋳鋳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

連鋳鋳片の中心偏析

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㎜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。

鋳片断面のほゞ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ともなう溶質の固、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 連鋳鋳片の凝固組織

6.2.1 実験方法

中心偏析の解明のために必要となる鋳片凝固組織の概要についてまず調査を行った。調査対象鋳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のなかから、とくにその差の著るしい2鋳片を選んだ。その鋳造条件並びに凝固式を改めて表6－1に示す。両鋳片ともに、中炭Aℓ－Siキルド鋼でC鋳片は注水比が0.62 ℓ/kgの除冷鋳片であるのに対し、E鋳片は注水比が1.49 ℓ/kgの急冷鋳片となっている。鋳造中期位置より採取した試験片の鋳片巾方向中央部の鋳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。

表6－1　凝固組織観察用代表鋳片の鋳造条件並びに凝固式

Test No.		C	E
取鍋分析値(%)	C	0.17	0.14
	Si	0.26	0.25
	Mn	0.73	0.76
	P	0.017	0.016
	S	0.012	0.016
	Aℓ	0.021	0.014
鋳片形状(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
鋳造速度(m/min)		0.65	0.85
凝固式(mm-min)		$D=32\sqrt{t}-18$	$D=41\sqrt{t}-24$

さらに、凝固組織、主としてマクロ凝固組織と鋳造条件の関係を知るために表6－2に示す条件にて鋳造された約50例の鋳片について、ほゞ同様の手法にてその凝固組織を観察した。なお、また2.3の鋳片については、凝固末期相当位置のポロシティー部を調査し、固一液界面形態の観察も行った。

表6－2　凝固組織試験鋳片の鋳造条件範囲

鋳片形状		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
鋳造速度		0.5 ～ 1.1 m/min

6.2.2　マクロ凝固組織

両試験鋳片C,Eの鋳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鋳片の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。鋳片巾方向に亘り、ほゞ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、これらの鋳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。何れの鋳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、鋳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鋳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の溶鋼流動によるものである。また、両鋳片ともに等軸晶帯が鋳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づ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、円弧型連鋳機の下面側に堆積したものと考えられる。

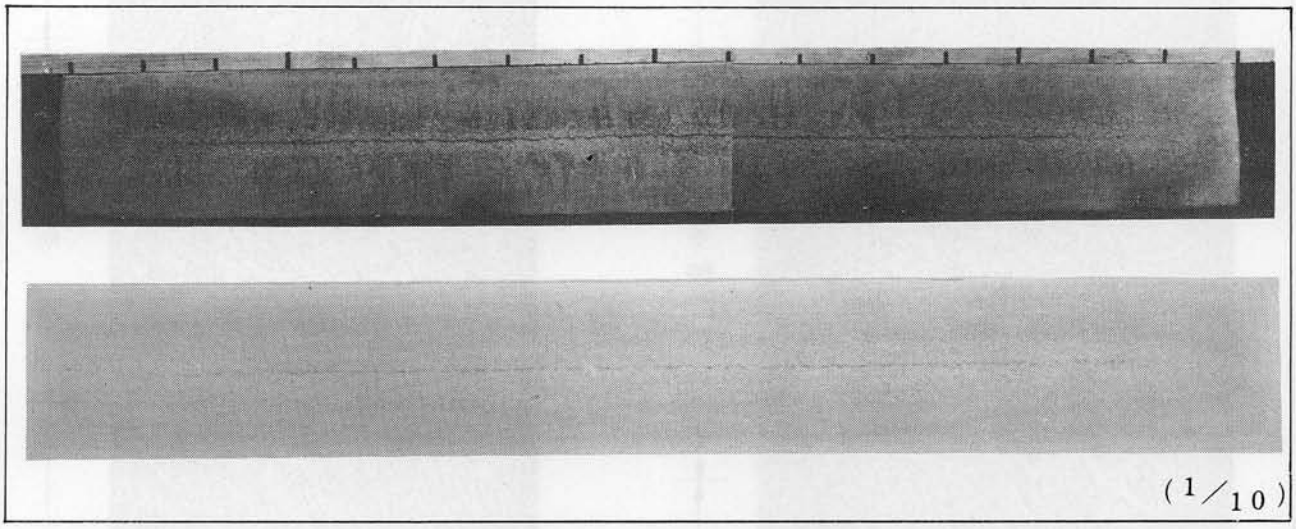


写真6－1　試験鋳片Cのマクロエッチ及びサルファープリント写真

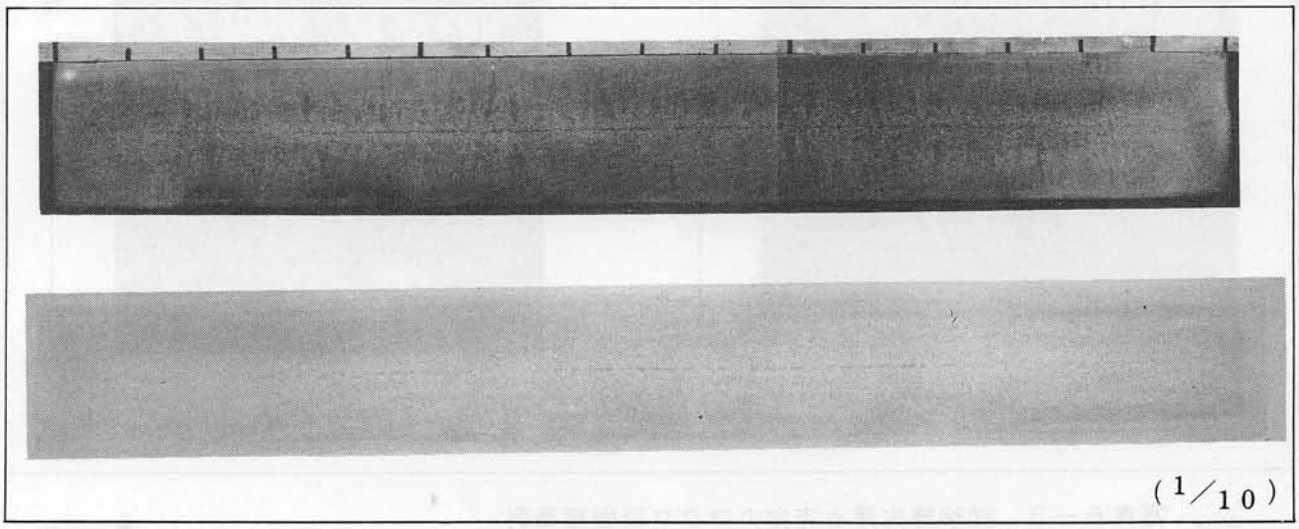


写真6－2　試験鋳片Eのマクロエッチ及びサルファープリント写真

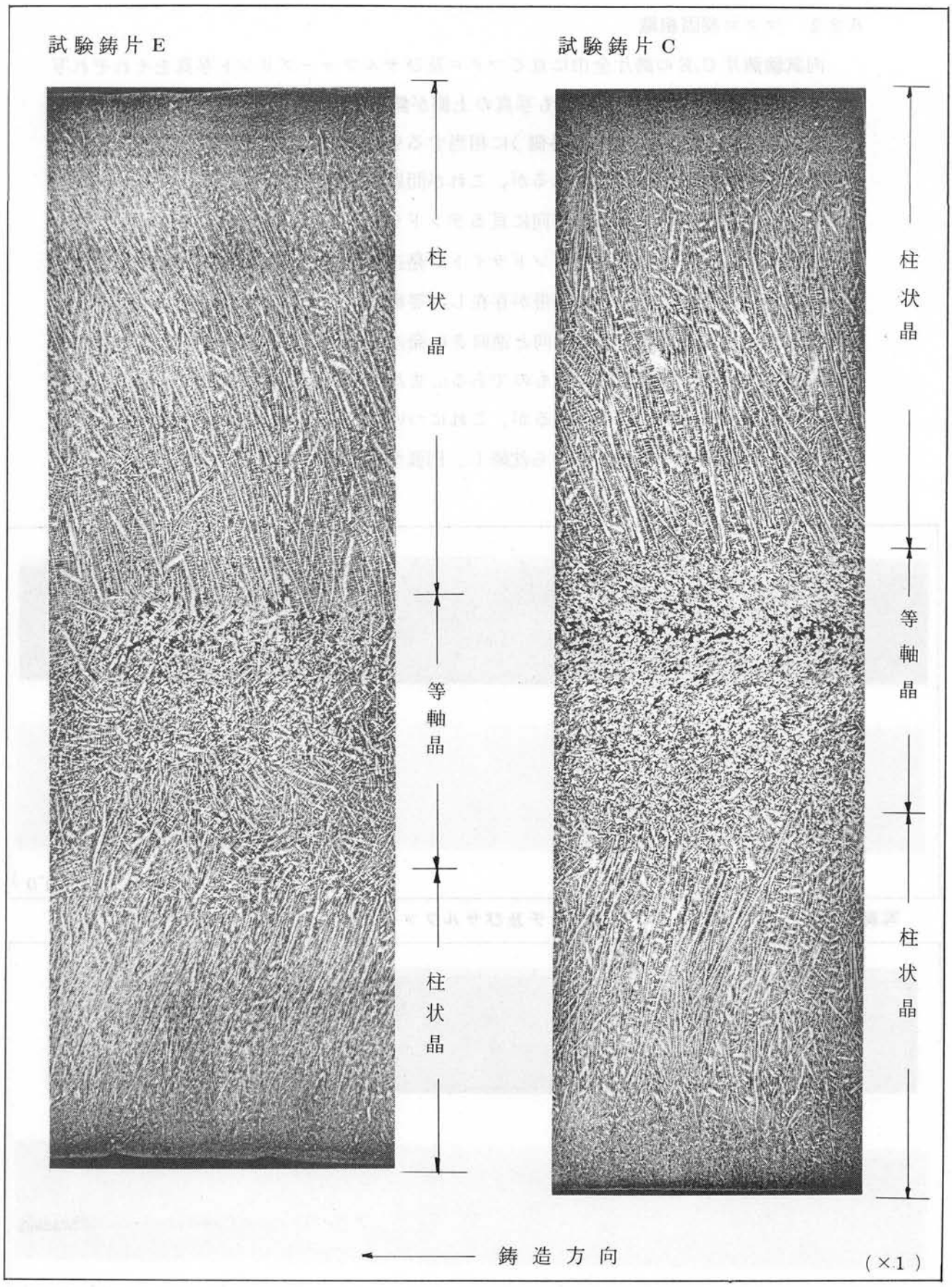


写真6－3　試験鋳片厚み方向のマクロ凝固組織例

連鋳鋳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、等軸晶帯と鋳造条件との開係について述べる。

連鋳鋳片には鋳造条件により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鋳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鋳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。さらに鋳造速度の影響を図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、鋳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。

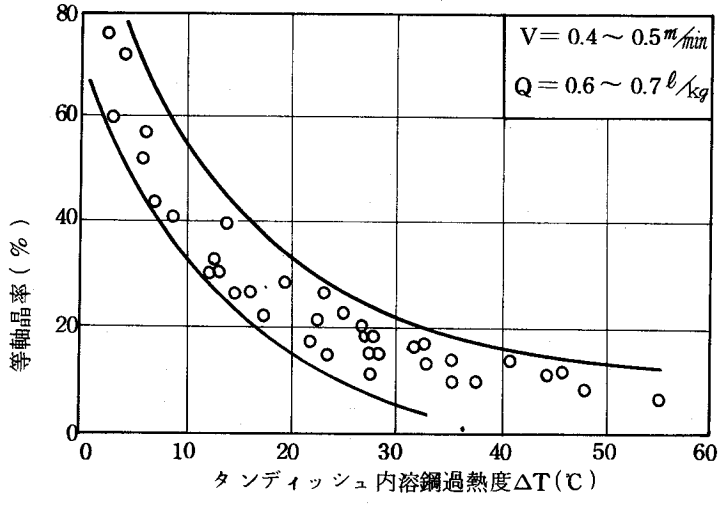


図6－1　等軸晶率におよぼす溶鋼過熱度の影響

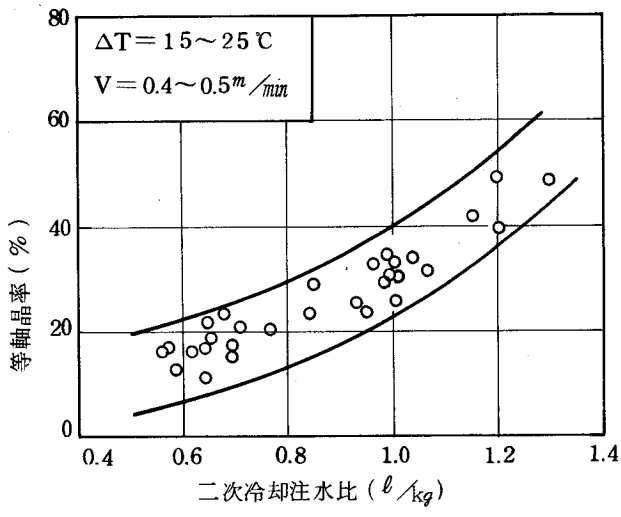


図６－２　等軸晶率におよぼす注水比の影響

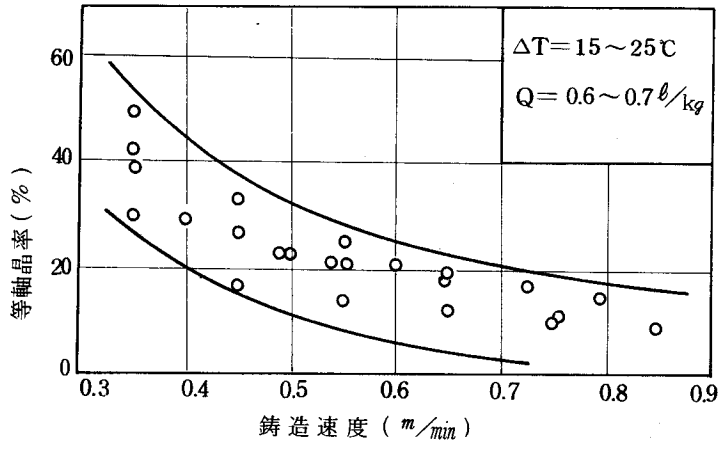


図６－３　等軸晶率におよぼす鋳造速度の影響

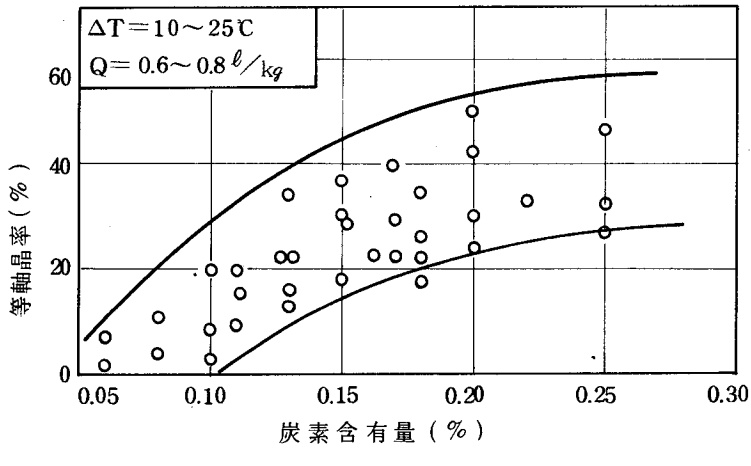


図６－４　等軸晶率におよぼす炭素含有量の影響

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鋳鋳片においては、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、鋳造速度、さらには注水比の説明が困難である。したがって、これらの諸鋳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。

連鋳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 δc 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Ts と実温度分布Tw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。

$$Ts = To - mCs\left\{\left(\frac{1}{k_o} - 1\right)\exp\left(-\frac{f}{D}x\right) + 1\right\} \qquad (6.1)$$

$$Tw = (T_L - Ti)\frac{1 - \exp\left(-\frac{f}{\alpha}x\right)}{1 - \exp\left(-\frac{f}{\alpha}\delta c\right)} + Ti \qquad (6.2)$$

ここに、Toは純鉄の凝固点、αは熱拡散率、Ti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、

$$Tw = Ti + (T_L - Ti)(x/\delta c) \qquad (6.3)$$

さらに界面温度Tiは(6.1)式の $x=0$ に等しいことより、

$$Ti = To - mCs/k_o \qquad (6.4)$$

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

$$T_L = T_o - mC_s\left\{\left(\frac{1}{k_o} - 1\right)\exp\left(-\frac{f}{D}\delta_c\right) + 1\right\}$$

$$= T_o - mC_s / k_e \qquad (6.5)$$

(6.4)(6.5)式を(6.3)式に代入して、

$$T_w = \left(T_o - m\frac{C_s}{k_o}\right) + mC_s\left(\frac{1}{k_o} - \frac{1}{k_e}\right)\frac{x}{\delta_c} \qquad (6.6)$$

組成的過冷度△TはTs－Twで与えられることより、次式が得られる。

$$\triangle T = mC_s\left[\left(\frac{1}{k_o} - 1\right) - \left(\frac{1}{k_o} - \frac{1}{k_e}\right)\frac{x}{\delta_c} - \left(\frac{1}{k_o} - 1\right)\exp\left(-\frac{f}{D}x\right)\right] \qquad (6.7)$$

なお、界面における動力学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△Tmaxはx_{max}の位置に存在すると考えると、x_{max}は(6.7)式の$\partial\triangle T/\partial x = 0$より得られる。

$$x_{max} = -\frac{D}{f}\ell n\left[\frac{k_e - k_o}{k_e(1 - k_o)}\ \frac{D}{f}\ \frac{1}{\delta_c}\right] \qquad (6.8)$$

また、これより

$$\triangle T_{max} = mC_s\left[\left(\frac{1}{k_o} - 1\right) - \left(\frac{1}{k_o} - \frac{1}{k_e}\right)\left(x_{max} + \frac{D}{f}\right)\frac{1}{\delta_c}\right] \qquad (6.9)$$

たゞし、実際の場合、溶鋼は常にかなりの過熱度を有しているため、正しくは、$x = \delta_c$でTw＝T_Lではなく、Tw＝$T_L + \Delta T_H$と表示される。ここでΔT_Hは過熱度である。しかしながら、この過熱度の鋳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。

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

ここで、doは鋳片の半分の厚さである。また、$x = x_{max}$位置での過熱度$\Delta T_H{}^*$は

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

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。

$$\triangle T_{max} = mC_s\left[\left(\frac{1}{k_o} - 1\right) - \left(\frac{1}{k_o} - \frac{1}{k_e}\right)\left(x_{max} + \frac{D}{f}\right)\frac{1}{\delta_c}\right] - \frac{\Delta T_H}{\delta_c}\cdot x_{max} \qquad (6.12)$$

さて、この(6.12)式を用いて、すでに示した試験鋳片C，Eについて、それぞれの鋳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＝5×10^{-5} cm²/sec、m＝90℃／%、k_o＝0.20であり、f，Cs，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鋳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。

両鋳片ともに、鋳片表面近傍ならびに凝固未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と考えられる。ちなみに第3章の核生成実験の結果より、$A\ell_2O_3$　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、試験鋳片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、試験鋳片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鋳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。

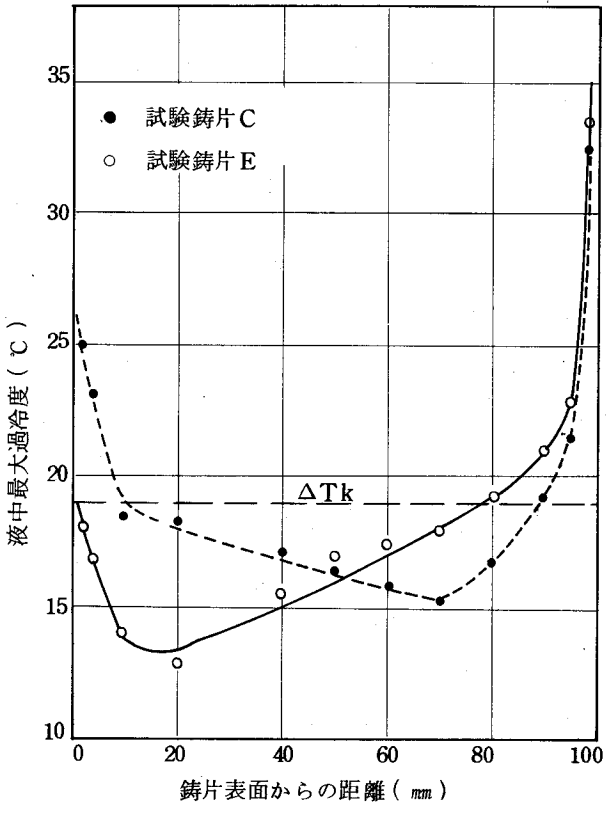


図6－5　連鋳鋳片凝固時の過冷度の推定

さらに、溶鋼過熱度の影響を知るために、(6.11)式中のΔT_{H0}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。さらに鋳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、低速鋳造時には、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鋳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、連鋳鋳片における等軸晶生成機構としては、種々の鋳造条件

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。

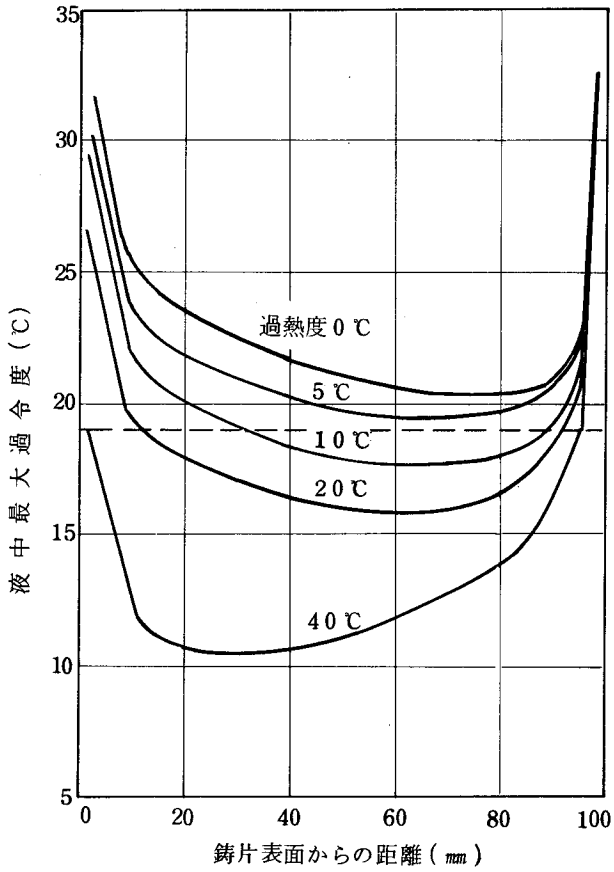


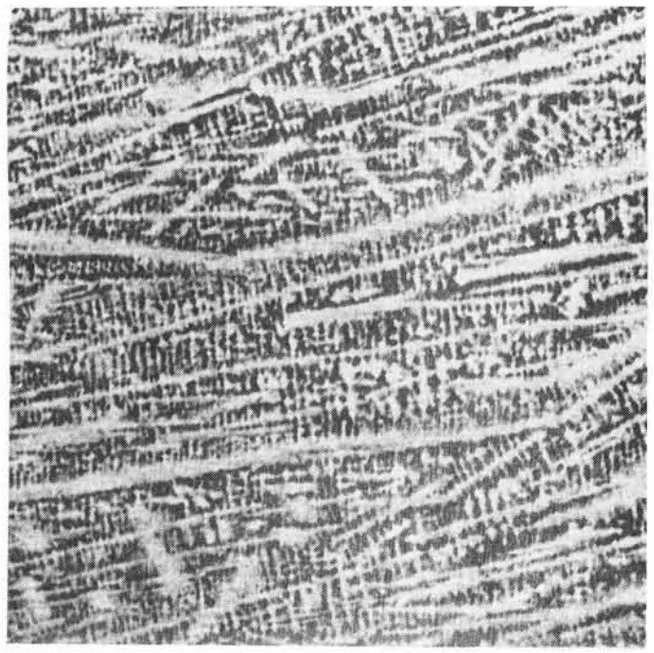
図6－6　鋳片内過冷度におよぼす溶鋼過熱度の影響

6.2.4　ミクロ凝固組織

両試験鋳片C，Eのミクロ凝固組織を鋳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。鋳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。

両鋳片の二次デンドライトアームスペーシングを鋳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。両鋳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の見られることや、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。

鋳 片 C

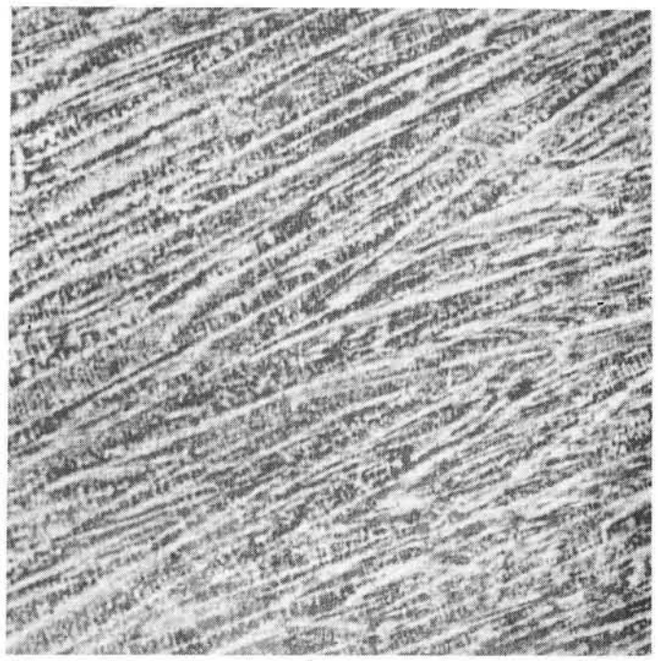


鋳片表面から　３０ ㎜

６０ ㎜

９０ ㎜

鋳 片 E



３０ ㎜

６０ ㎜

９４ ㎜

写真６－４　連 鋳 鋳 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。

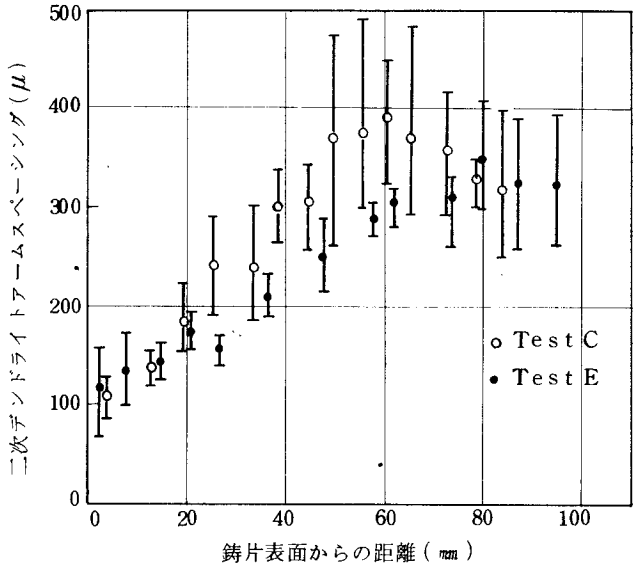


図6－7　連鋳鋳片の二次デンドライトアームスペーシング

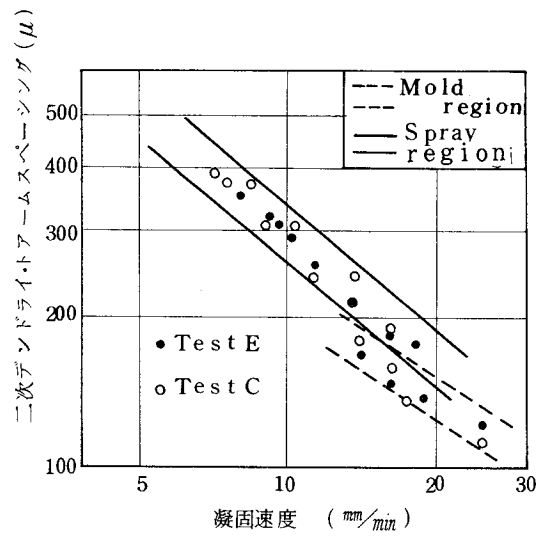


図6－8　連鋳鋳片の二次デンドライトアームスペーシングにおよぼす凝固速度の影響

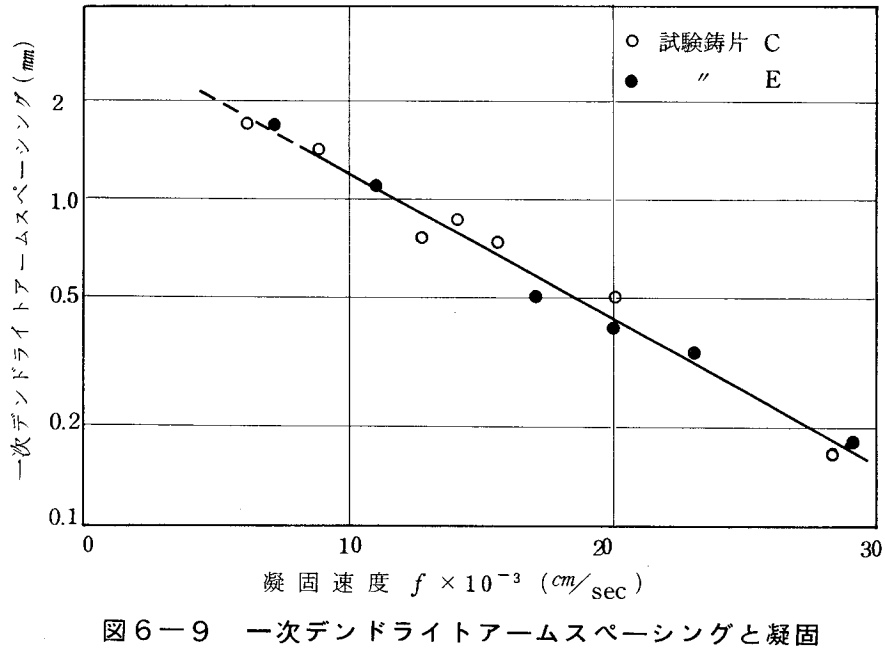


図6－9　一次デンドライトアームスペーシングと凝固速度の関係

連鋳鋳片内の界面液側の温度勾配G_{Lo}は近似的に

$$G_{Lo} \fallingdotseq \frac{1}{\delta c}(T_L - Ti) = \frac{mCs}{\delta c}\left(\frac{1}{k_o} - \frac{1}{k_e}\right) \qquad (6.13)$$

となり、G_{Lo}はC，E両鋳片において4～8×10³（℃/cm）となる。また、凝固速度fは35～10×10⁻³cm/secとなるので、G_{Lo}/fとしては2～5×10⁵（℃・sec/cm²）となる。他方、溶質としての〔C〕濃度は0.14～0.30％となっているので、鋳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。とくに凝固初期の鋳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

連鋳鋳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鋲打込み法により、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、

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

定数項を省略すると、固一液共存相厚みLは次式となる。

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

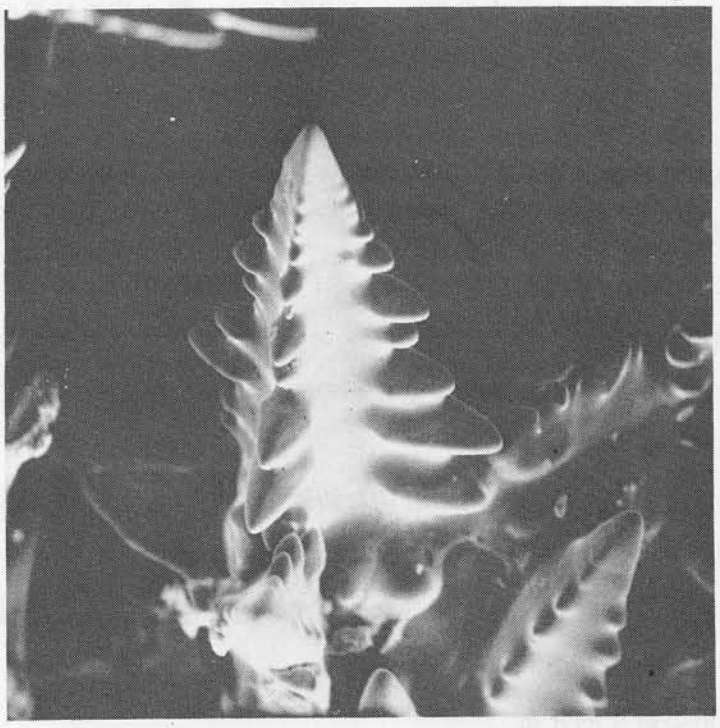
これに第5章，5.3において実測した値を用いると

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

が得られる。ちなみに凝固未期では13～15mm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も凝固未期になるほど小さくなることが知られる。



（×300）

写真６－５　連鋳鋳片のデンドライト界面
（凝固末期キャビティー内観察）

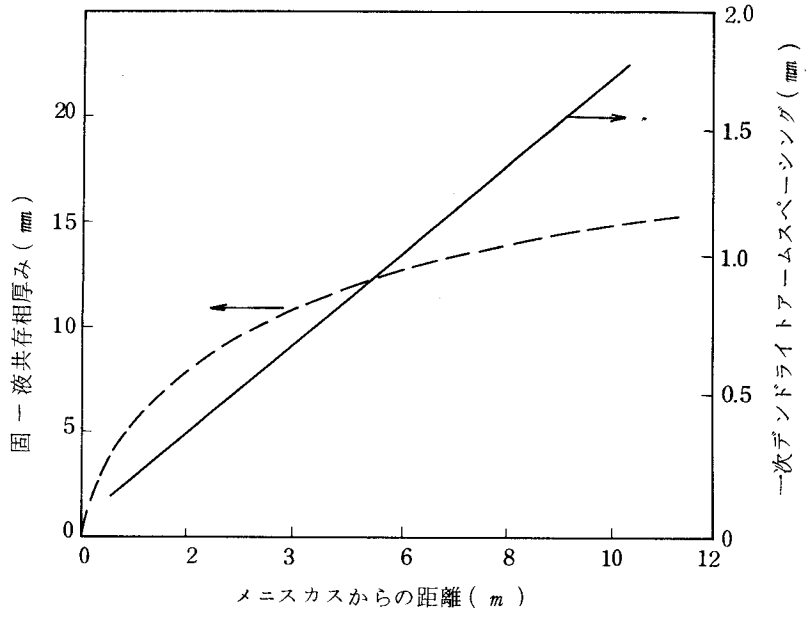


図６－１０　連鋳鋳片の固－液界面形態変化

また、固一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鋳鋳片においては、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に示す鋳造条件範囲内の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、鋳片表面から中心にかけて0.5㎜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鋳造方向に直角な鋳片全幅に亘る切断面としたが、必要に応じて鋳造方向に平行な面および厚み方向½面なども供試面とした。

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

6.3.2　中心偏析の鋳片内分布

1）中心偏析評点

中心偏析は鋳片厚み方向のほゞ中心に線状もしくわ帯状に存在し、鋳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、そのおのお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、鋳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

鋳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。

鋳造方向に直角な面(C)ならびに平行な面(L)については偏析の対応が明瞭でいづれも線状もしくわ点状の偏析を呈している。これに対して、鋳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ミクロポロシティーの存在が見られ、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ミクロポロシティーが見られ、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。

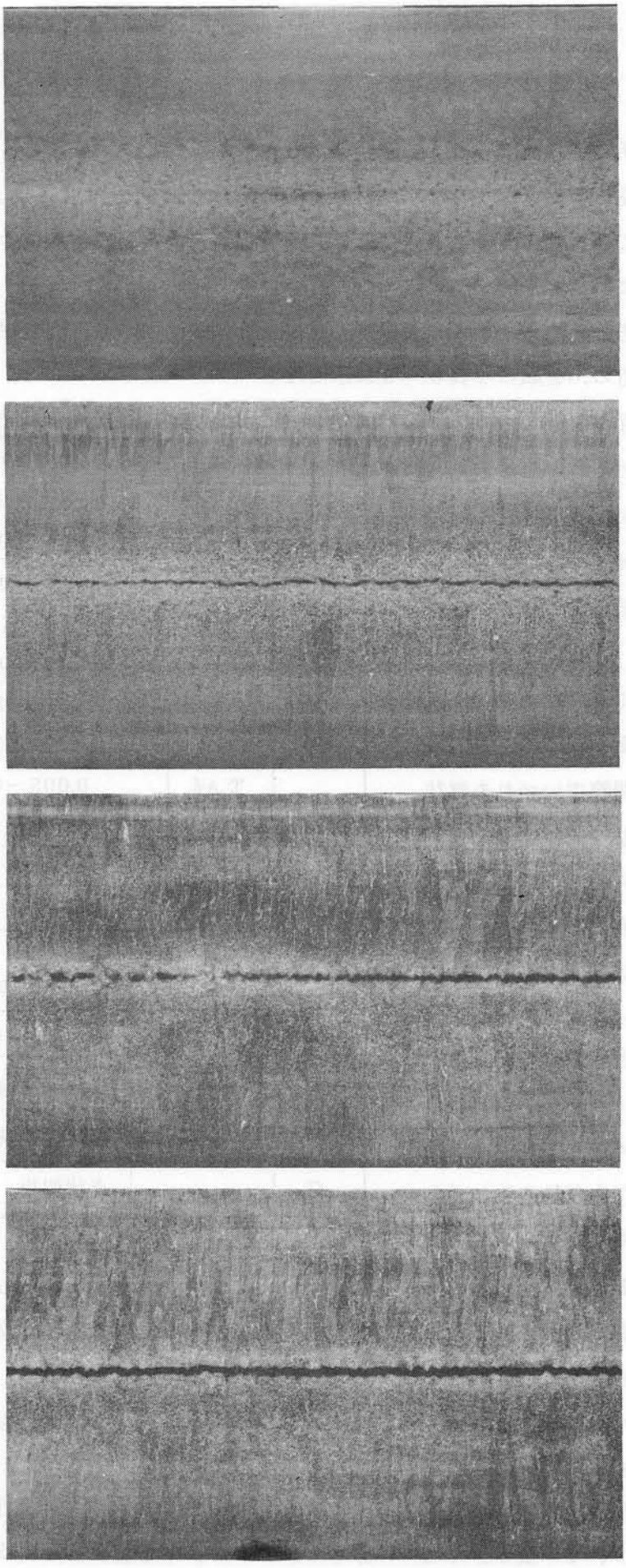
表6－3　中心偏析調査対称鋳片の鋳造条件

鋳片形状		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℃
注水比		0.3～1.6 ℓ/Kg
鋳造速度		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

また、サルファープリント面では点状もしくわ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の鋳片厚み方向の分布を写真6－9に示した。鋳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、



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）

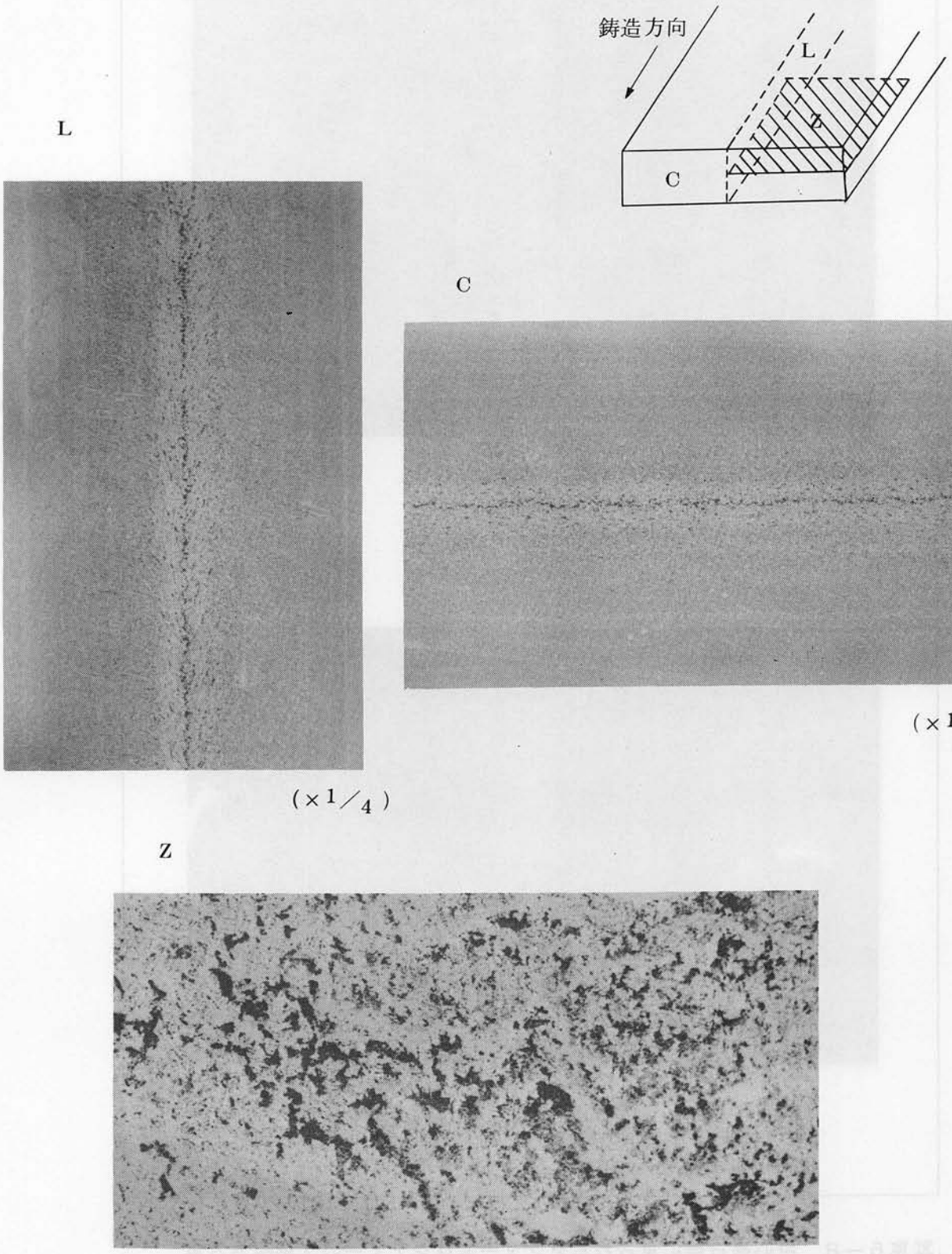


写真６－７　中心偏析の立体的観察（評点Ｃ　２.０）

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

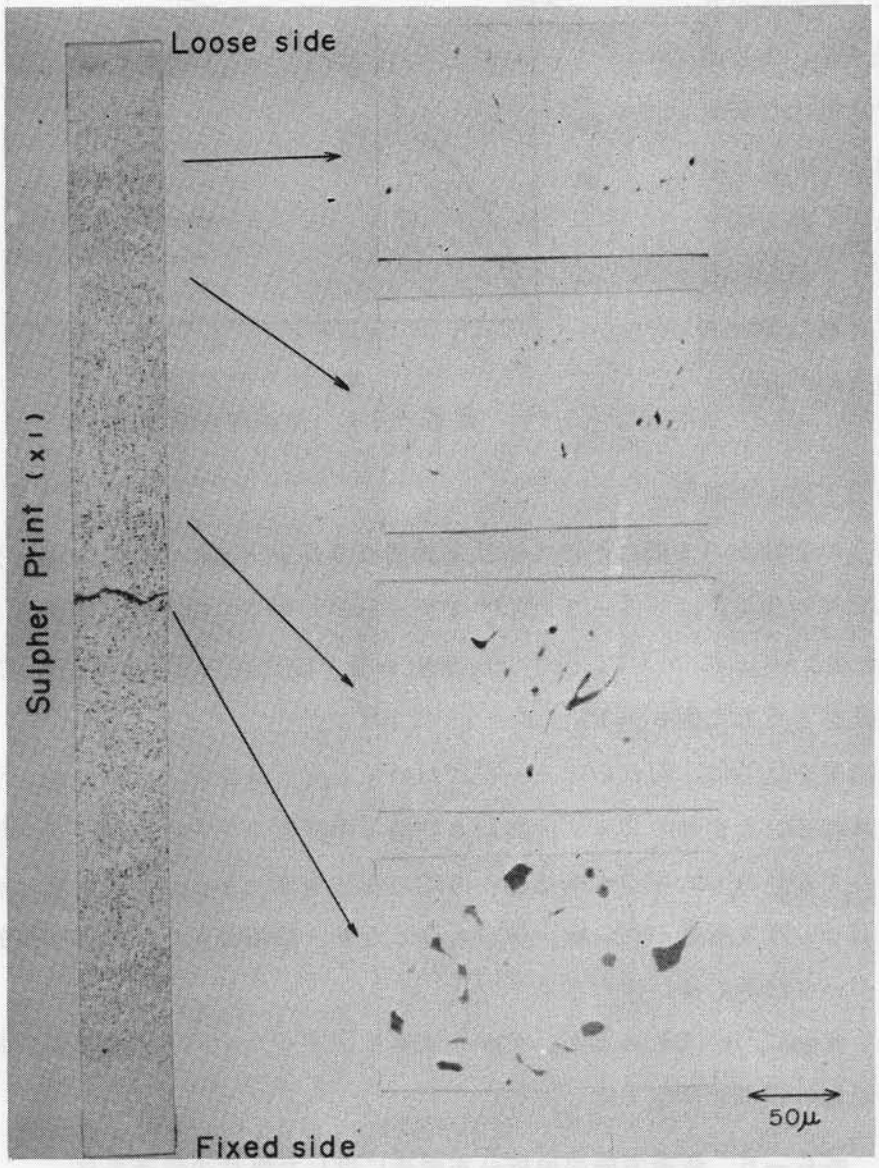


写真6－9　鋳片厚み方向の硫化物分布

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。

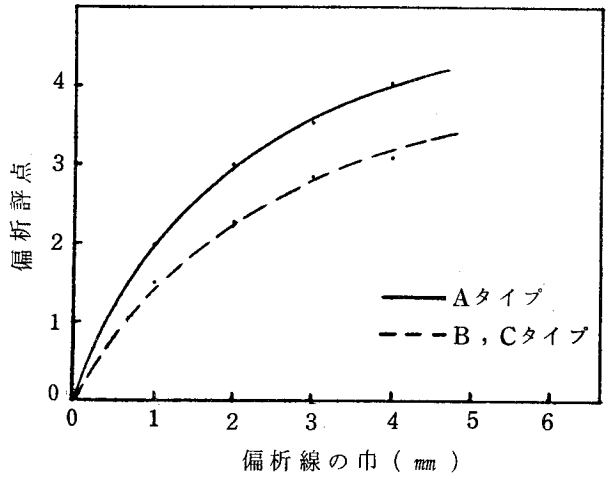


図６－１１　偏析評点定義図

3）鋳造方向の偏析分布

鋳片幅方向中央部を、鋳造の初期から末期にかけて鋳片全長に亘り長手方向に切断し、偏析分布を調べた。調査対象鋳片は表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鋳造速度、鋳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。大変動のピークは鋳造の初期、中期および末期の３ケ所に現われるが、この大変動の平均評点水準は、その時の鋳造条件、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、それぞれの試験鋳片毎に小変動の周期を測定した。

表６－５　鋳造方向の偏析分布調査に供した鋳片の鋳造条件

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
鋳片形状（mm）		250 × 2,100	250 × 2,100	250 × 2,100	250 × 2,100
取鍋成分（%）	C	0.14	0.14	0.17	0.17
	Mn	0.83	0.82	1.32	1.38
	Si	0.24	0.23	0.28	0.32
	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
鋳造速度（m／min）		0.55	0.55	0.55	0.55
注水比（ℓ／kg）		1.00	0.69	0.54	0.64

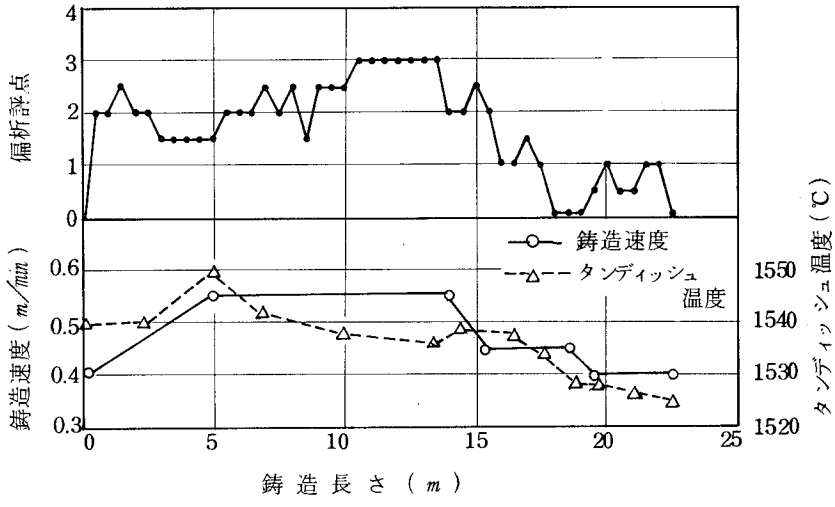


図６－１２　鋳造方向の偏析分布（ＴＺ６９４４）

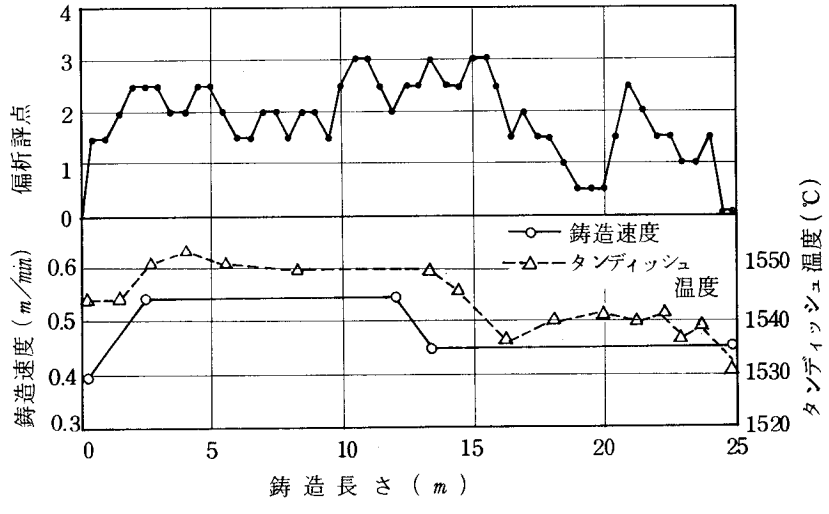


図６－１３　鋳造方向の偏析分布（ＴＺ５６３２）

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、鋳造速度などの冶金的因子により大きく左右されるが、この他に連続鋳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№	TZ 6747	TZ 6948	TZ 6944	TZ 5632
鋳片長さ（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鋳造条件の影響

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。

次に鋳造速度の影響を図６－15に示す。鋳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、鋳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鋳造速度などの鋳造条件も異なるために、一律に比較はできないが、鋳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。鋳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、この鋳片幅の影響については純冶金的な効果という

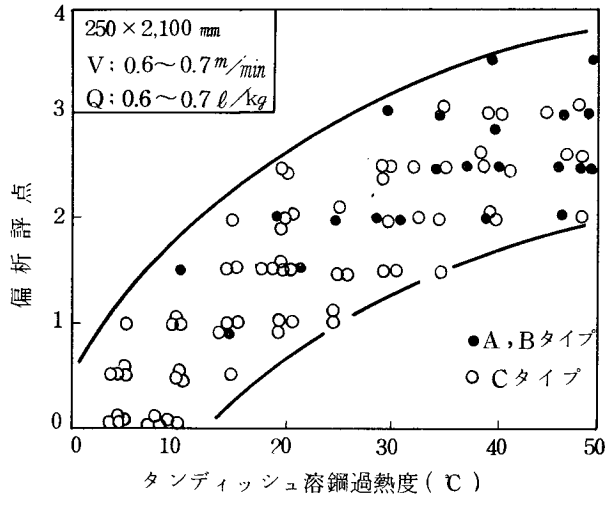


図６－１４　偏析評点におよぼす溶鋼過熱度の影響

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、本研究対象鋳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。これは偏析評点が、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も理解される。

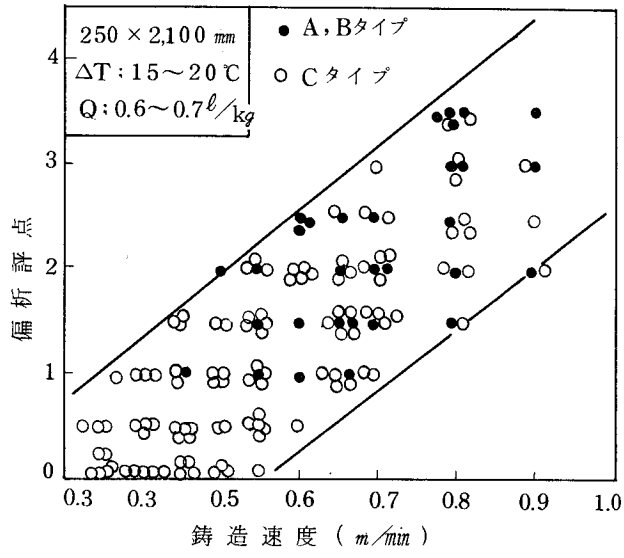


図6－15　偏析評点におよぼす鋳造速度の影響

2) 機械要因の影響

連鋳機は鋳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、鋳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。

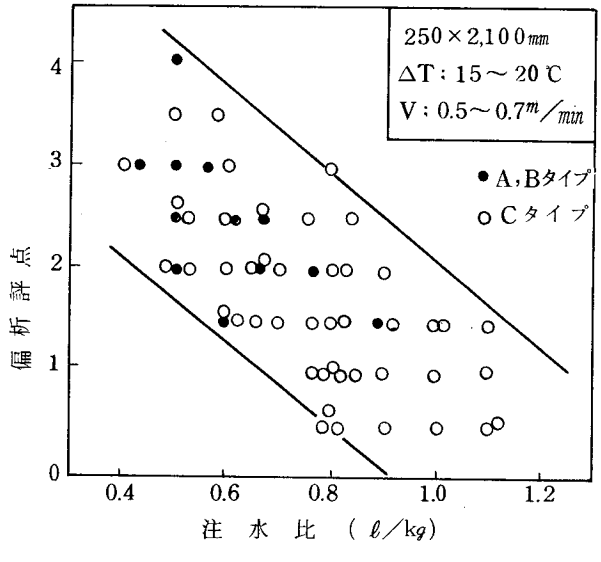


図6－16　偏析評点におよぼす注水比の影響

まず、図6－18に同一連鋳機において、ほゞ同じ鋳造条件下で鋳造された鋳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

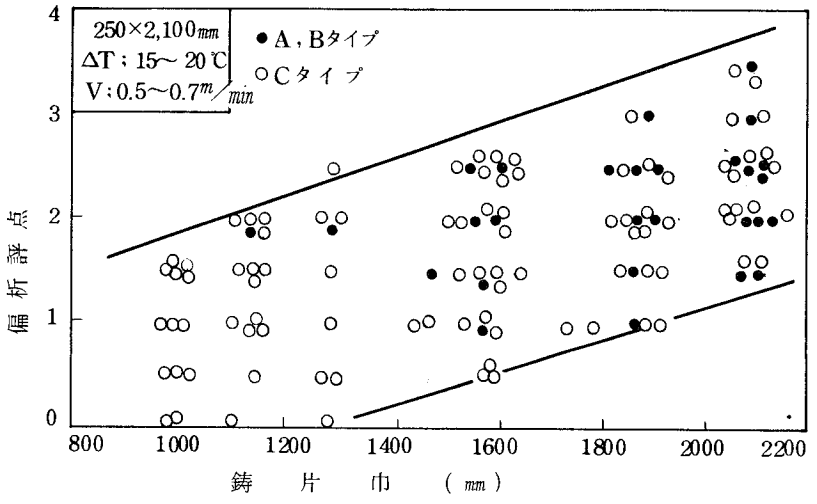


図6－17　偏析評点におよぼす鋳片巾の影響

の推移を図6－19に示した。

なお、大修繕の内容は表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㎜のロール間隔異常、最大2.9㎜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㎜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㎜から2.3㎜へ減少したことがわかる。

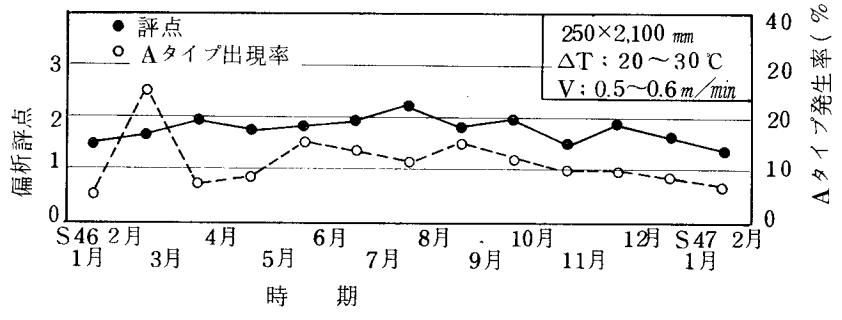


図6－18　同一ストランドにおける時期別偏析変動
（n＝50の平均）

表6－7　大修繕の内容　（昭和47年2月）

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

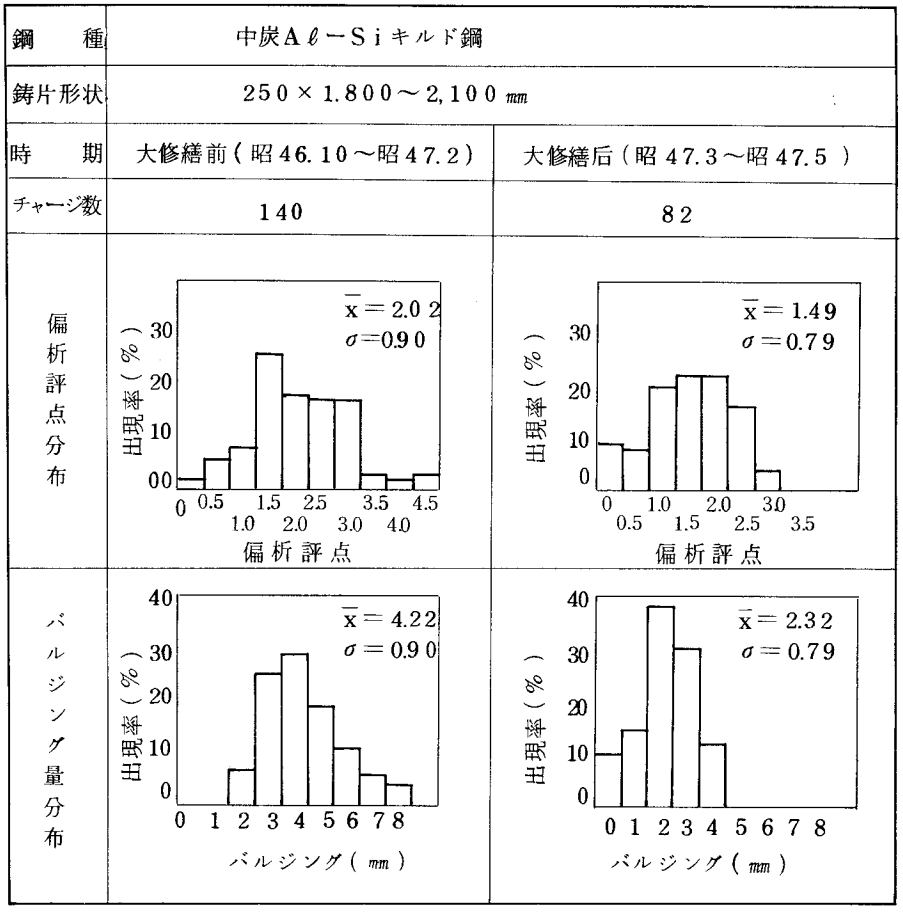


図6－19　大修理前後の偏析評点の変化

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しゃ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后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

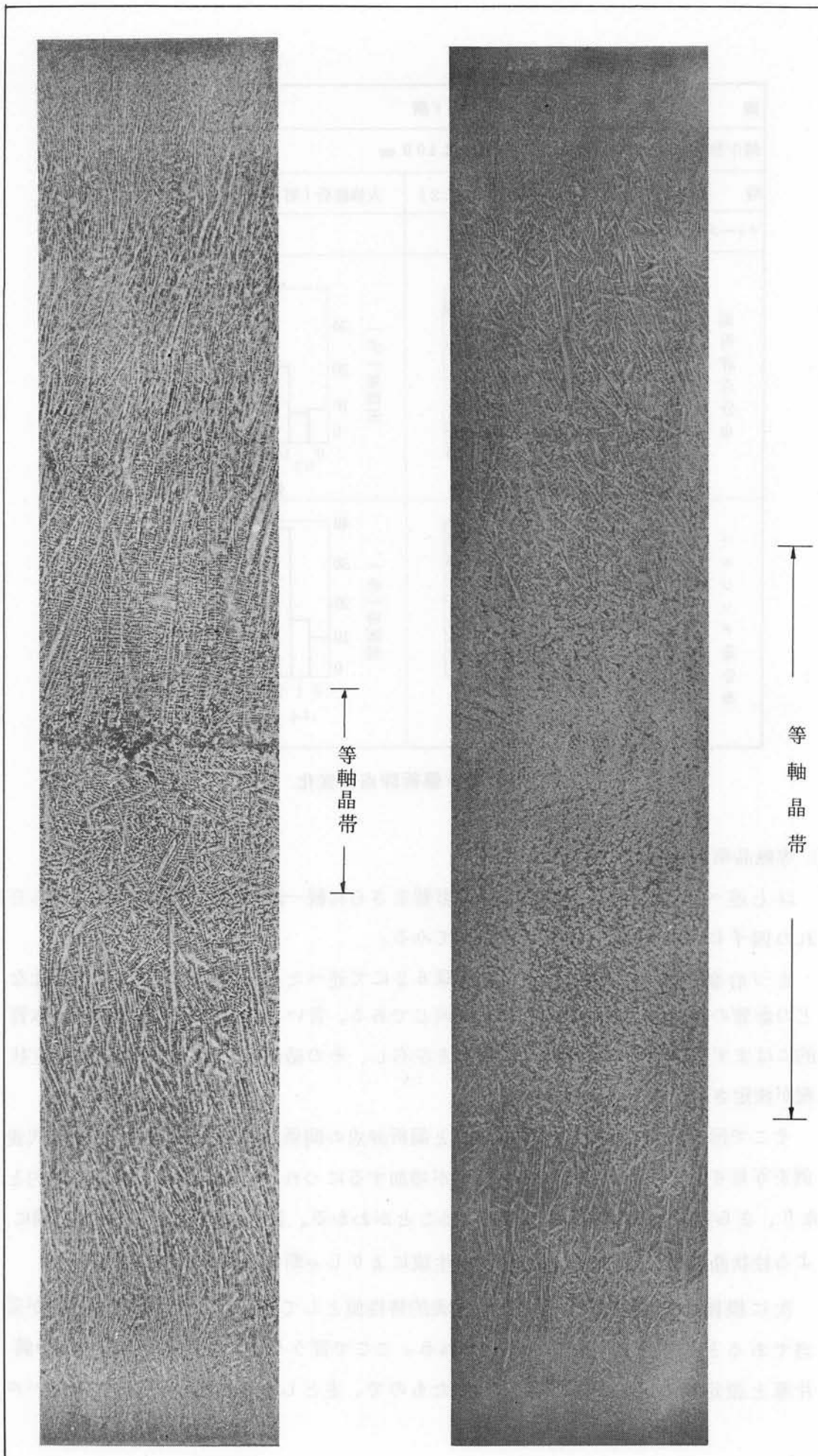


写真6－10　等軸晶率と中心偏析　（×1）

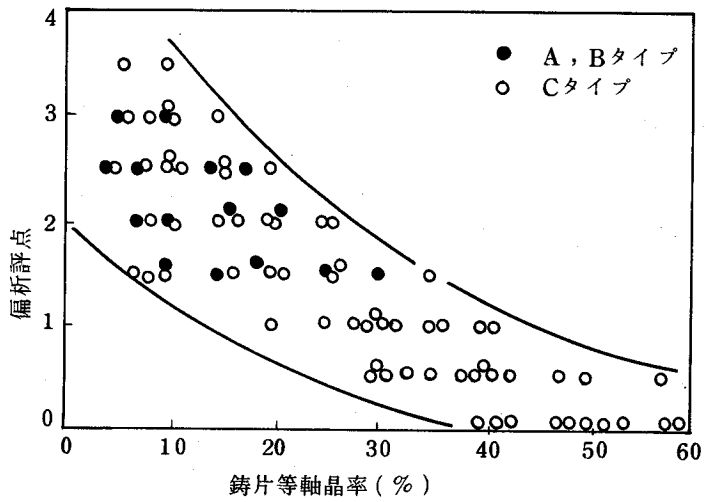


図６－２０　鋳片等軸晶率と偏析評点の関係

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㎜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㎜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㎜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。

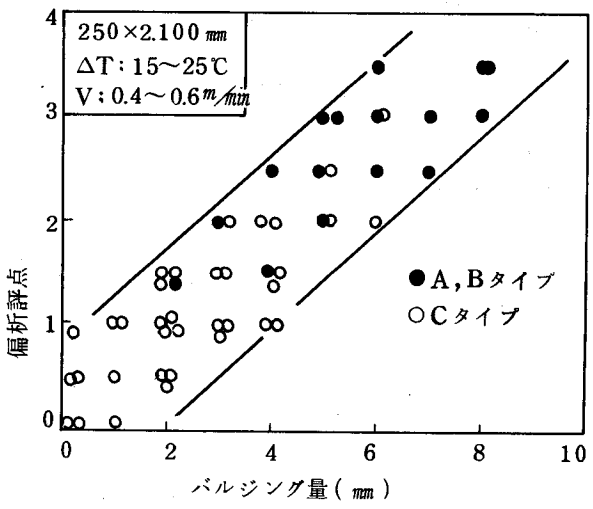


図６－２１　偏析におよぼすバルジングの影響

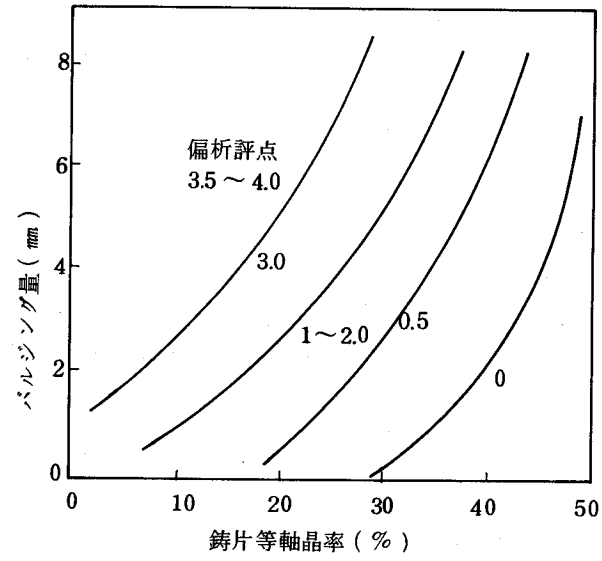


図６－２２　中心偏析におよぼす等軸晶率とバルジングの影響

6.3.4　溶質濃度分布

すでに第5章において鋳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う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鋳片のなかから等軸晶率の異なる鋳片を選別し、およそ70例について各溶質元素のセーパ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。

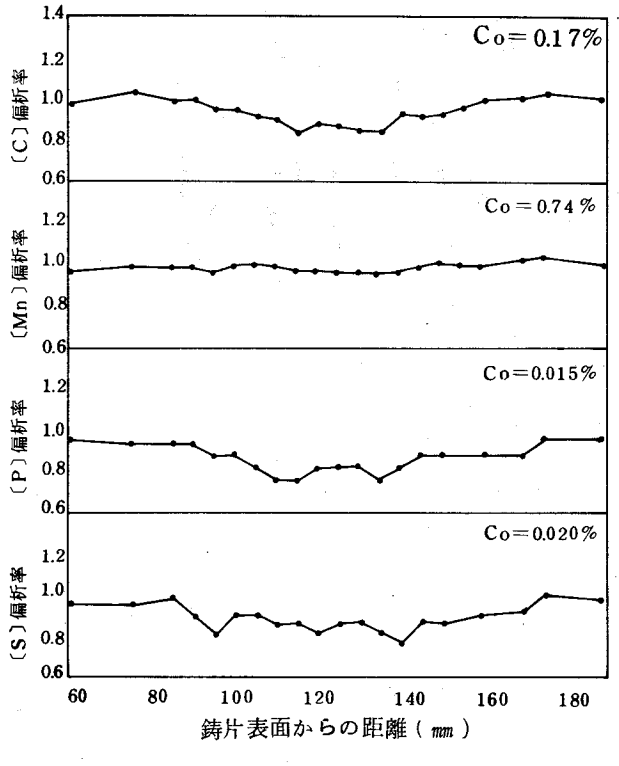


図6－23　等軸晶率と溶質元素偏析率
（TZ6712，等軸晶率53%，評点0）

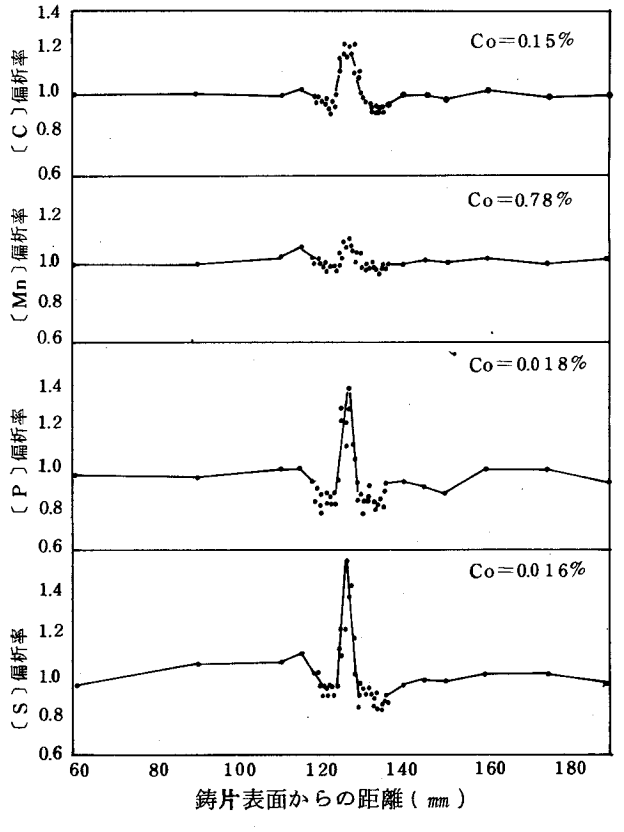


図6－24　等軸晶率と溶質元素偏析率
（TB5080，等軸晶率18%，評点C2.0）

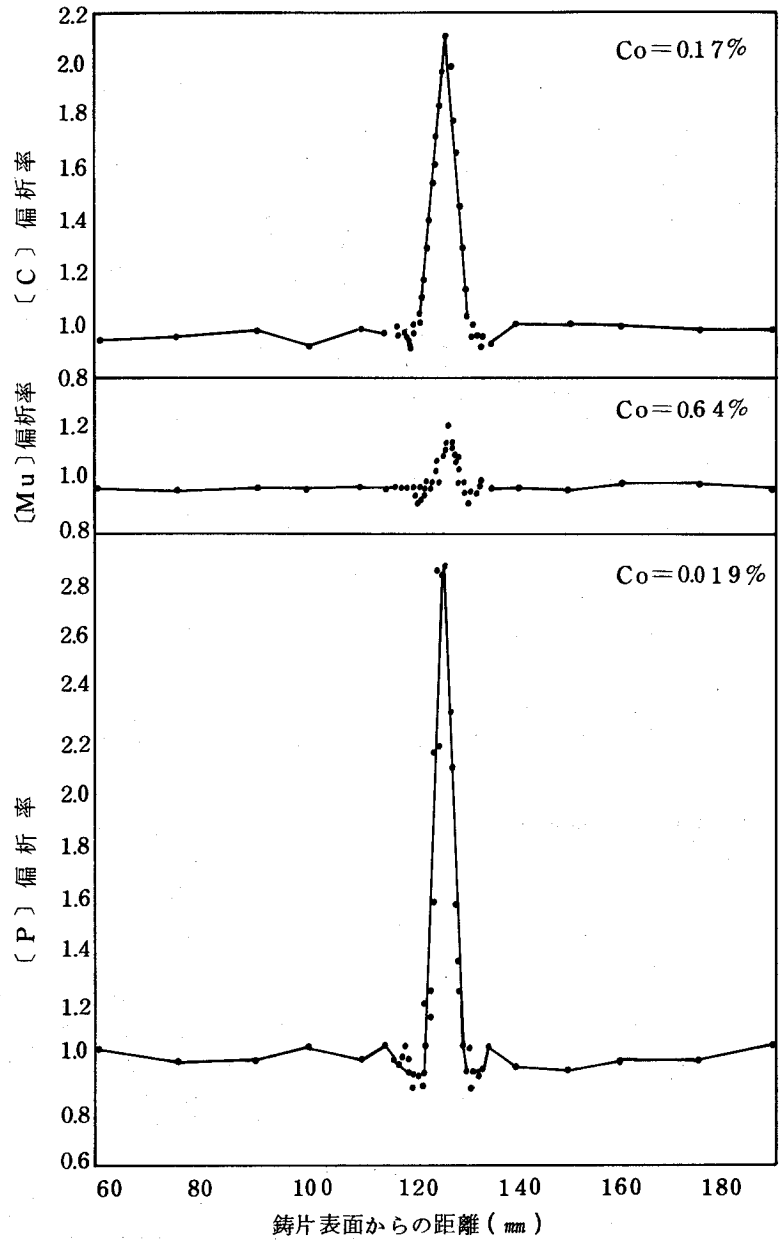


図6－25　等軸晶率と溶質元素偏析率
（Tu 5848，等軸晶率4%，評点A 3.0）

なお、中心偏析近傍で局部的な負偏析帯が見られるが、これはあとに述べるバ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0.5mmピッチ内にほゞ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。

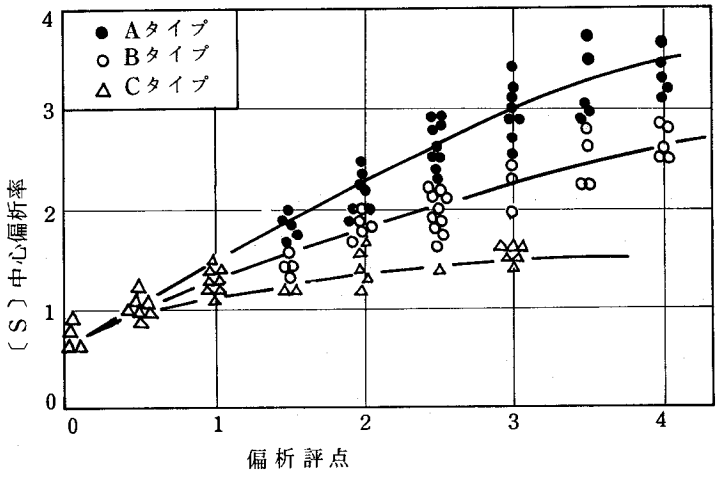


図6－26　偏析評点，タイプと〔S〕中心偏析率

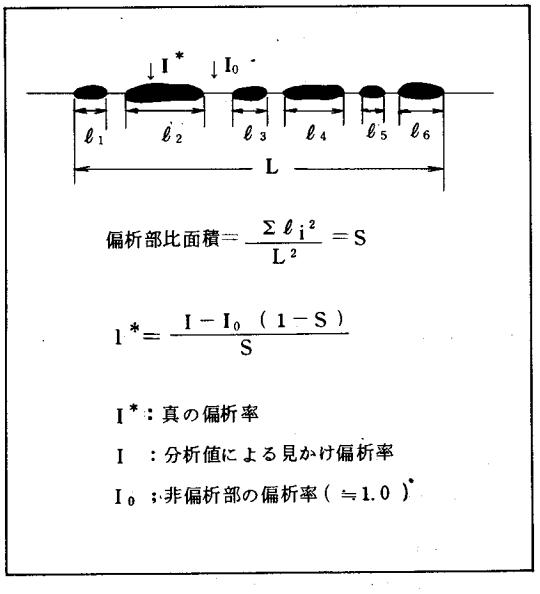


図6－27　真の偏析率を求める補正計算法

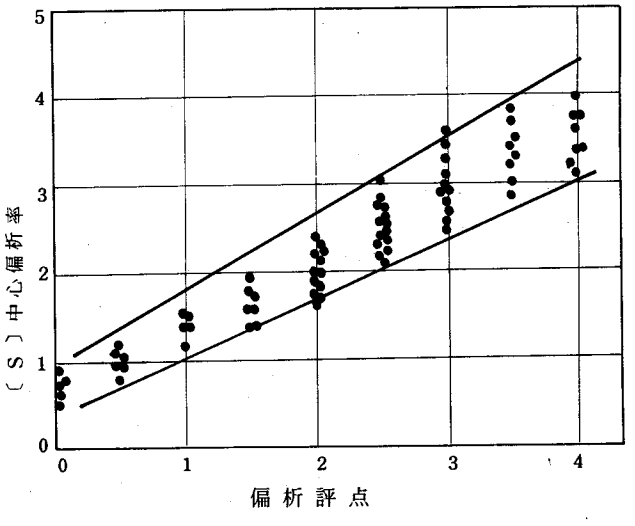


図6－28　〔S〕中心偏析率と偏析評点の関係

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，燐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、これら個々の鋳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、鋳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、鋳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。

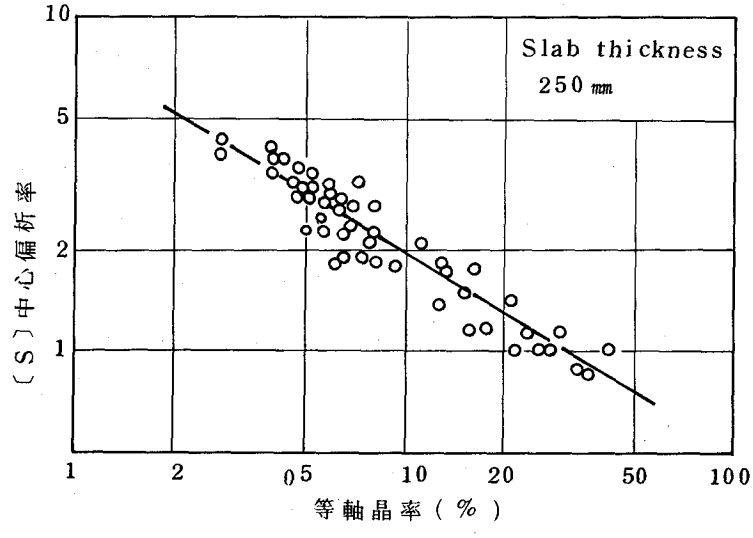


図6－29　〔S〕中心偏析率におよぼす等軸晶率の影響

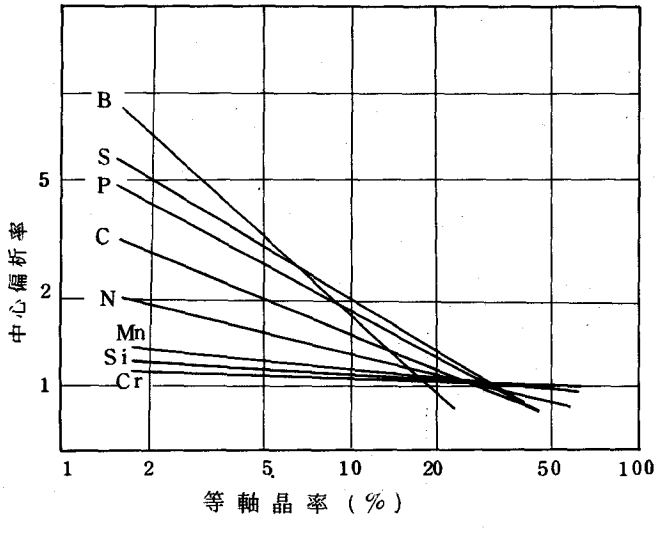


図6－30　溶質元素別中心偏析率と等軸晶率の関係

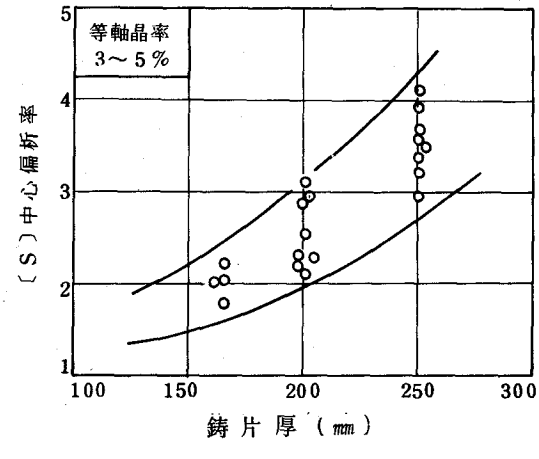


図6－31　〔S〕中心偏析率におよぼす鋳片厚の影響

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拡がっていた場合の例でそれぞれ4㎜，8㎜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2～4㎜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4～5㎜程度生じたものと推定される。なお、L，O鋳片はいづ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ら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抵下してゆく。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。他方鋳片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　バルジングを伴つた試験鋳片の鋳造条件

テスト No.		L	O	M	N	P
鋳片形状		250×2,100	250×1,590	250×2,060	250×2,060	250×2,060
取鍋分析(%)	C	0.15	0.14	0.11	0.14	0.16
	Si	0.25	0.22	0.28	0.23	0.24
	Mn	0.70	0.70	0.74	0.66	0.67
	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
鋳造速度(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 (鋳造バルジング)
等軸晶率(%)		3.5	5.0	13.5	20.0	17.5

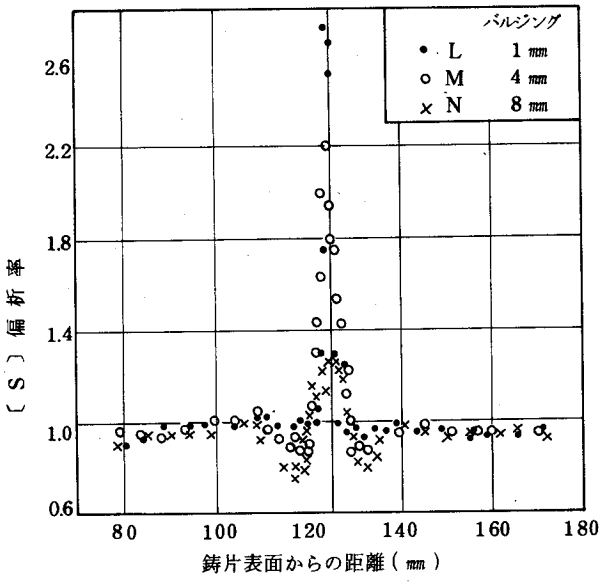


図6－32　形状バルジング鋳片の中心偏析

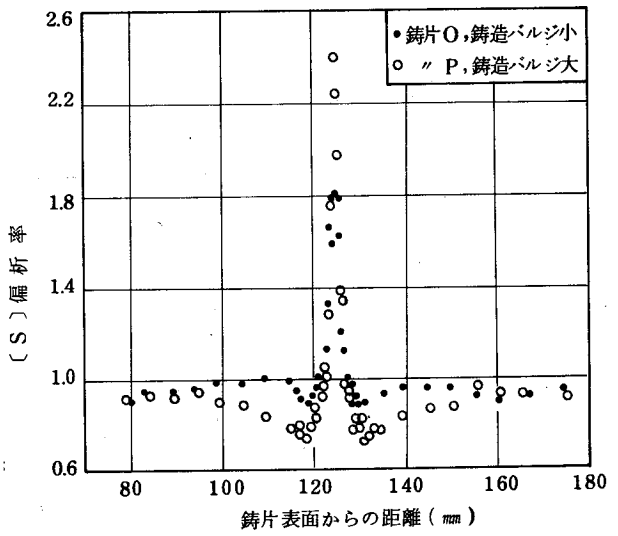
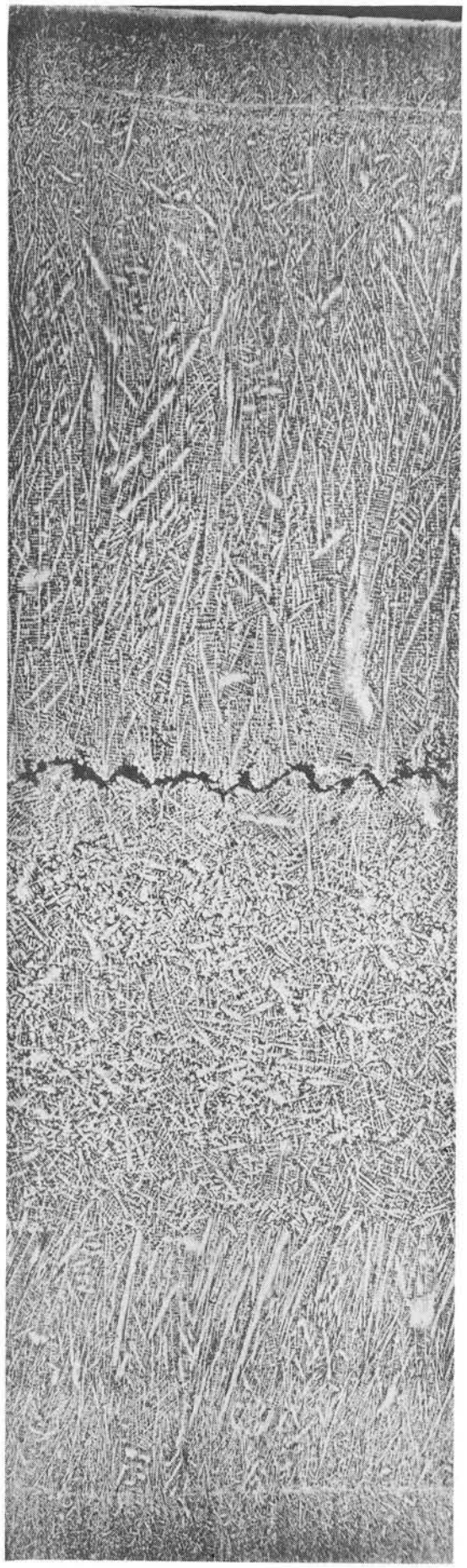


図6－33　鋳造バルジング鋳片の中心偏析

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。

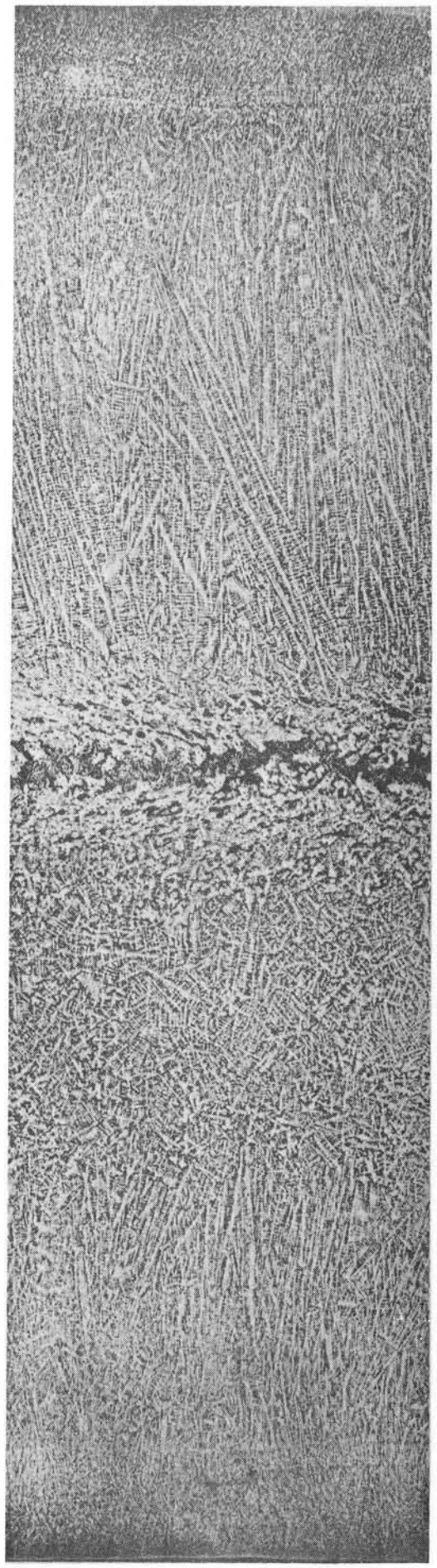
また、等軸晶率との関係で見ると、バルジングが作用した場合、かなりの等軸晶率が存在しても中心偏析が現われ、しかもタイプA，B型になる可能性も大きく、すでに図6－29に示した等軸晶率と偏析率の関係はもはや成立しなくなる可能性が大きくなる。

正　常



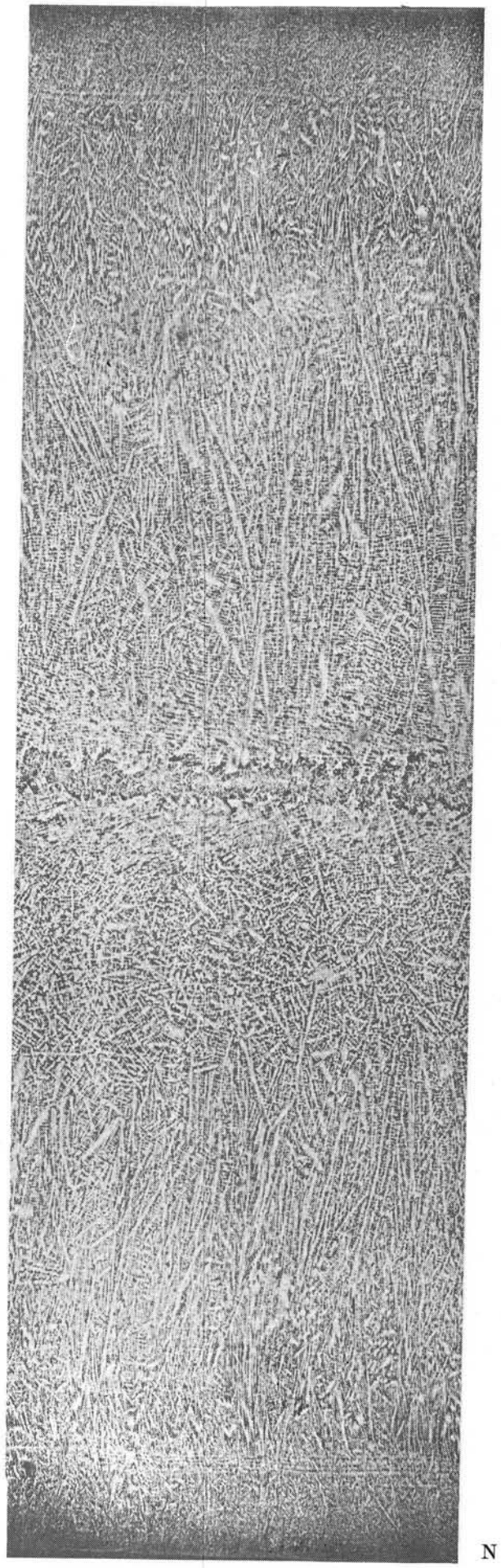
L

バルジング　4 mm



M

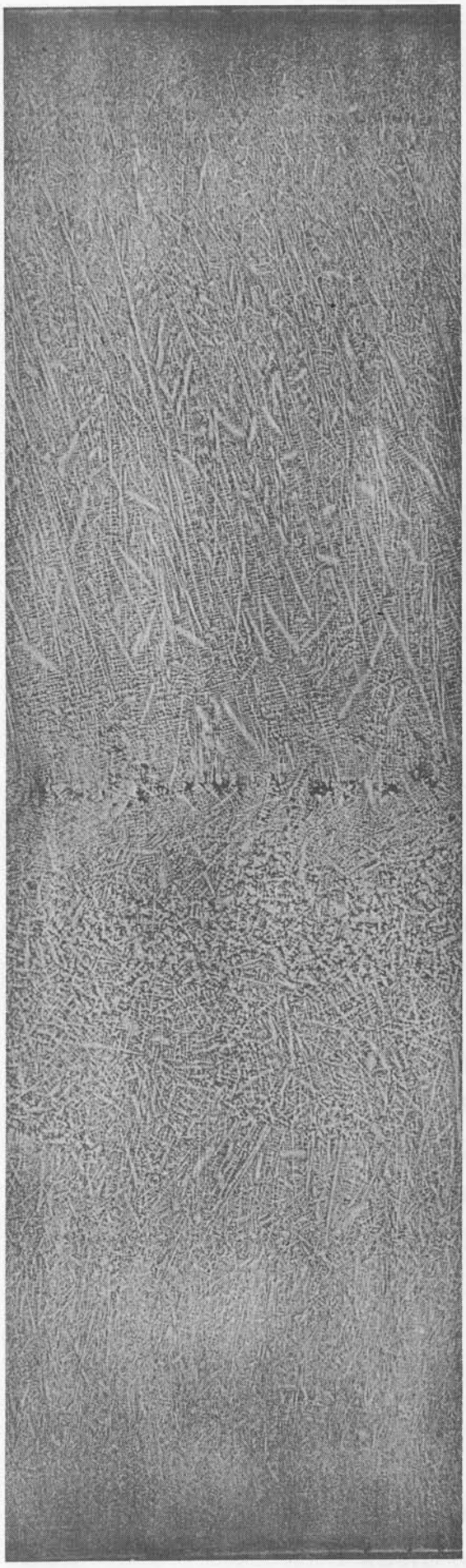
バルジング　8 mm



N

写真6－11　形状バルジングを示す鋳片の凝固組織と中心偏析（×1）

鋳造バルジング小



O

鋳造バルジング大

P

写真6－12　鋳造バルジングを示す鋳片の凝固組織と中心偏析（×1）

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鋳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。

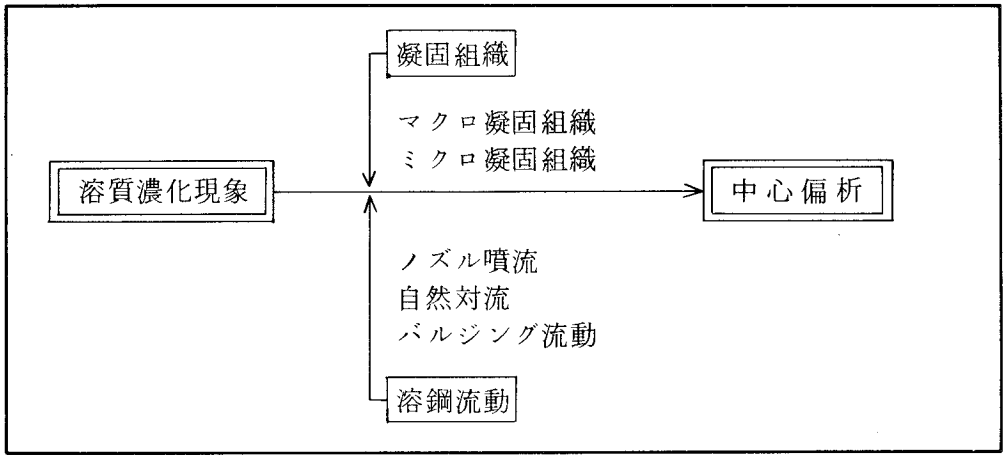


図6－34　中心偏析生成モデル

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向凝固程度を左右するもので、等軸晶帯が少ない程一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、主として固一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、固一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。

$$\delta = \frac{3\nu}{2f}\left[1-\exp\left\{-\frac{2f}{3\nu}\left(\frac{280}{39}\frac{f}{U_\infty}x+\delta\right)\right\}\right] \qquad (6.17)$$

このδは次式により拡散境膜厚δ_cに換算しうる。

$$\delta_c = \sqrt[3]{\frac{1}{Sc}-\frac{2f\cdot\delta_c}{3\nu}}\cdot\delta \qquad (6.18)$$

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k_{ei}が求まる。

$$[k_e]_i = \frac{k_o}{k_o+(1-k_o)\exp(-f_i\cdot\delta_{ci}/D)} \qquad (6.19)$$

次に微小凝固区間$\triangle x$についての物質収支を求める。

$$\frac{[Cs]_i}{[k_e]_i}(H-x_i) = \frac{[Cs]_i+[Cs]_{i+1}}{2}\cdot\triangle x + \frac{[Cs]_{i+1}}{[k_e]_{i+1}}(H-x_i-\triangle x) \qquad (6.20)$$

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$[Cs]/k_e=[C_L]$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に示す鋳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鋳片の鋳造条件

チャージ No.		TB 5868
鋳片形状 (mm)		250×2,100 mm
タンディッシュ温度		1540 ℃
鋳造速度 (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 $f\times10^{-3}$ (cm/sec)	溶鋼流速 U (cm/sec)	δc $\times10^{-3}$ (cm)	ke	Cs/Co	CL/Co
4	33.5	22	7.15	0.955	0.956	1.00
12	28.9	25	6.72	0.864	0.871	1.00
20	23.3	16	8.40	0.876	0.891	1.02
32	18.4	10	10.63	0.875	0.905	1.03
40	15.9	8	11.87	0.855	0.895	1.05
50	13.5	6.5	13.17	0.837	0.893	1.06
60	11.8	5.0	15.02	0.815	0.892	1.09
70	10.5	4.0	16.76	0.811	0.915	1.13
80	9.4	3.5	17.97	0.782	0.919	1.18
90	8.5	3.0	19.37	0.764	0.950	1.24
100	7.8	2.5	21.23	0.768	1.033	1.33
112	7.08	2.8	20.07	0.647	1.044	1.61
114	6.97	3.0	19.37	0.606	1.028	1.70
116	6.87	3.5	17.97	0.536	0.977	1.82
118	6.76	4.1	16.59	0.464	0.935	2.02
120	6.70	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

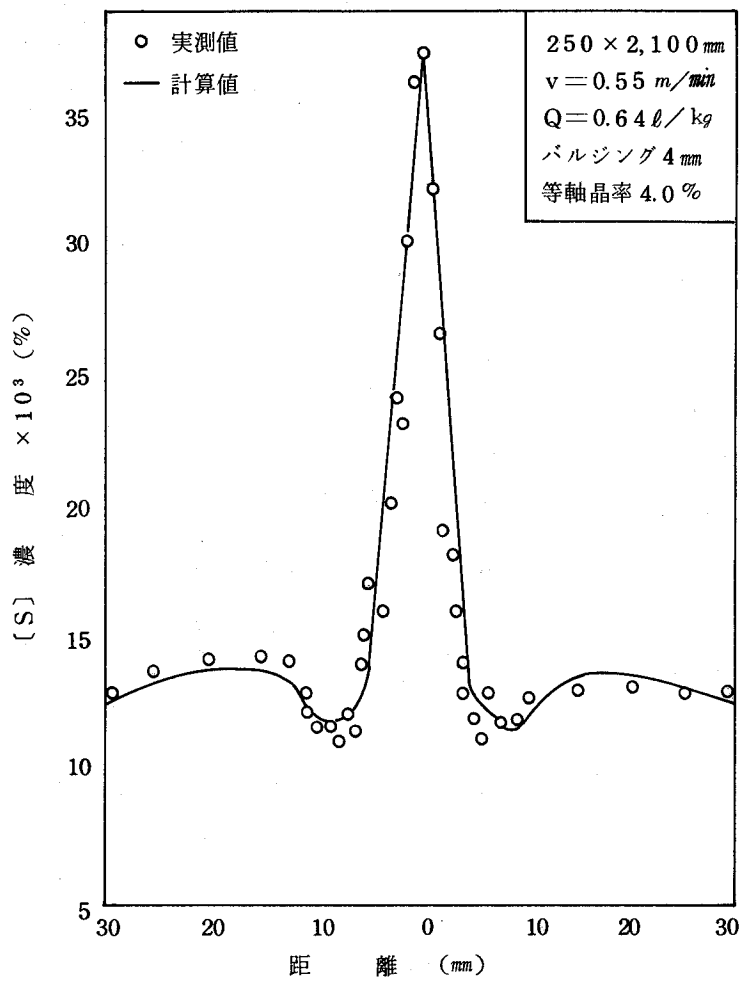


図6－35　中心偏析濃度分布の計算値と実測値の対比

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。拡散境膜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、燐が強く、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_o	拡散係数 $D\times10^{-5}$（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㎜ 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。

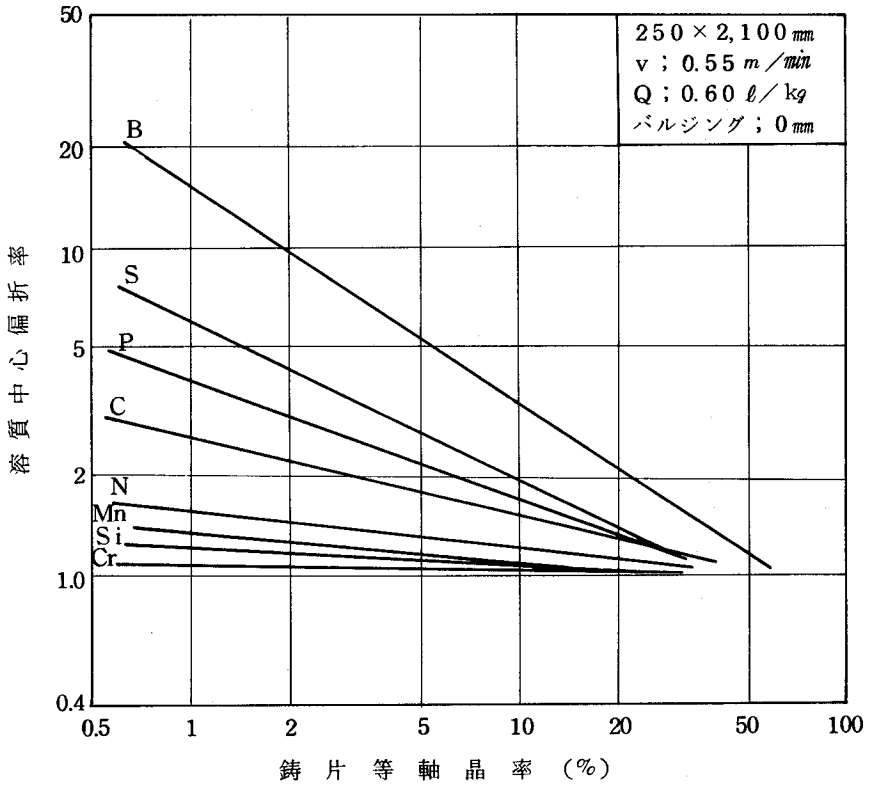


図6－36　各種元素の中心偏析率におよぼす等軸晶率の影響

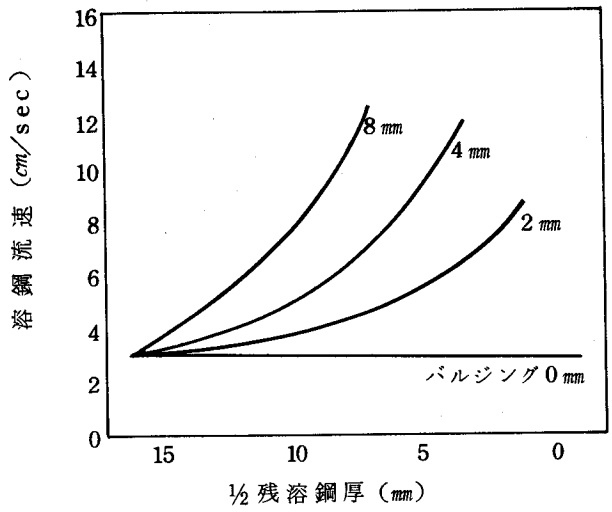


図6－37　バルジング量と溶鋼流動

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８㎜までの間に分布しており、ほゞ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。

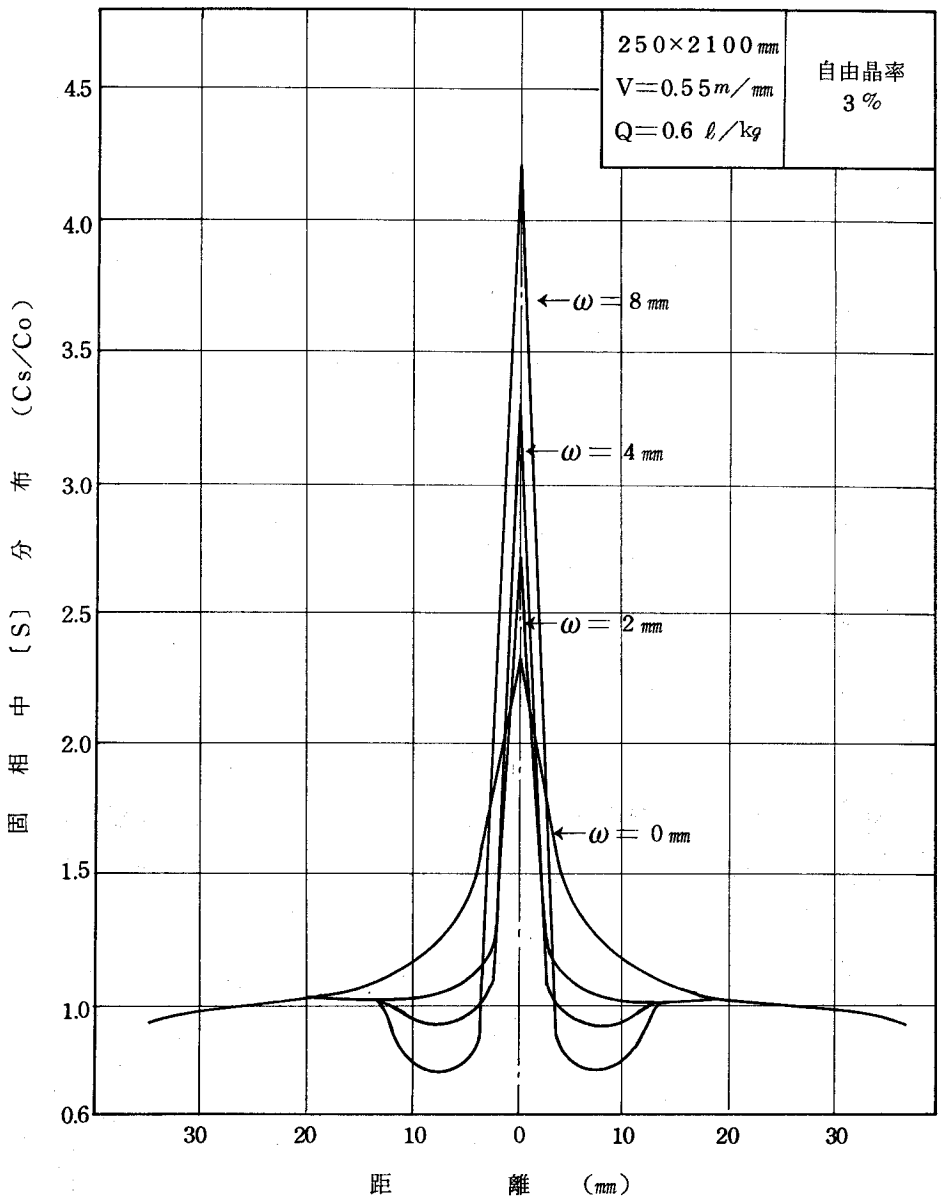


図6－38　固相中【S】濃度分布におよぼすバルジング量の影響

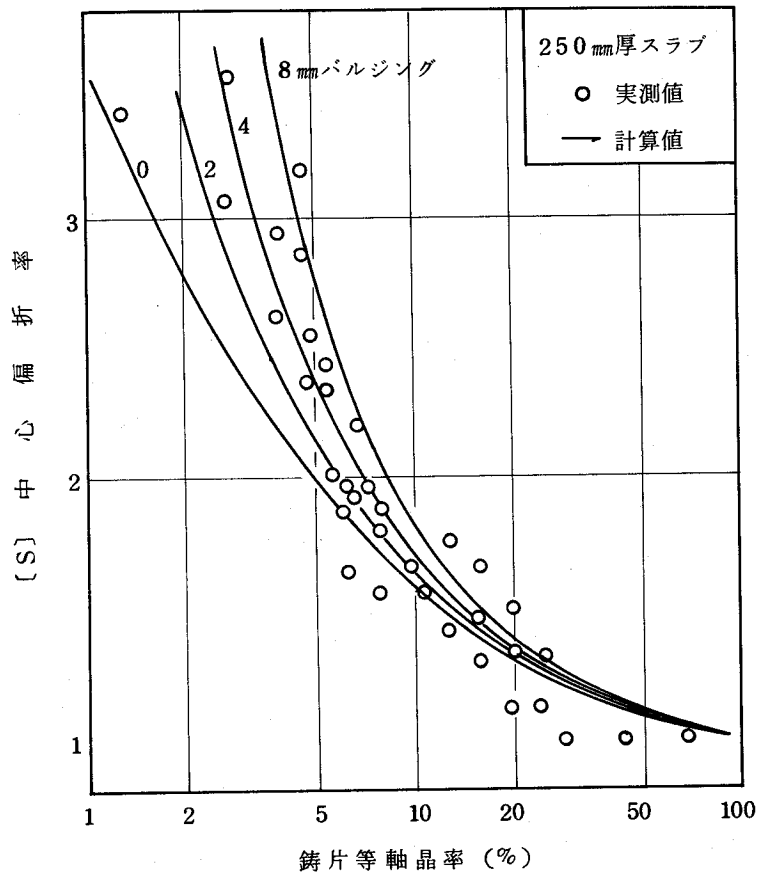


図6－39　中心偏析率におよぼす等軸晶率とバルジングの影響

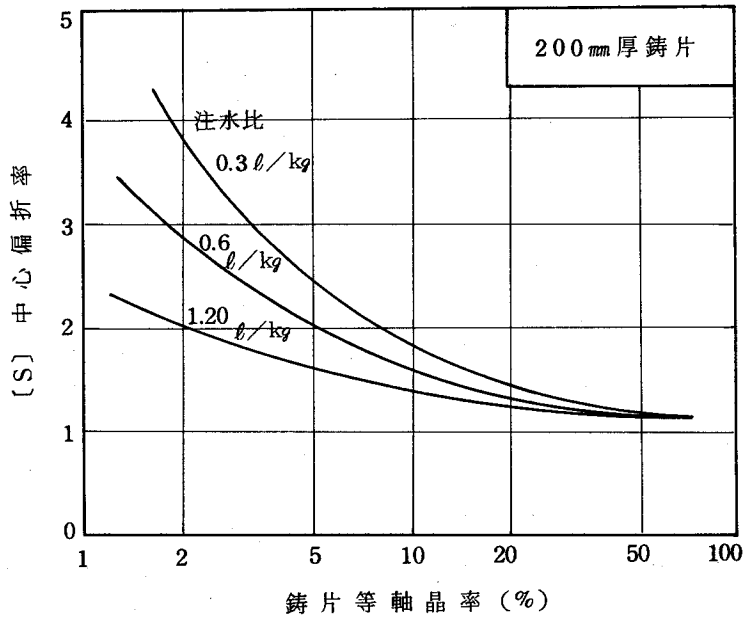


図6－40　中心偏析率におよぼす注水比の影響

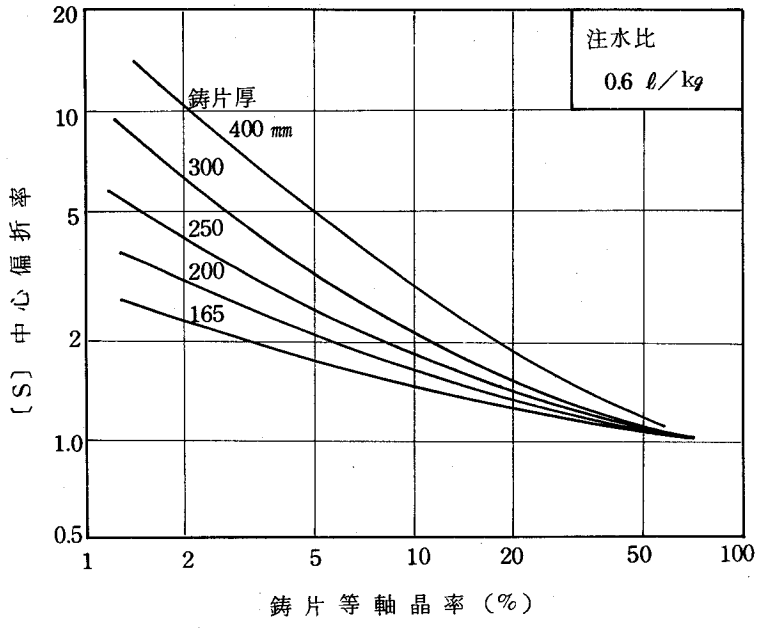


図6－41　中心偏析率におよぼす鋳片厚の影響

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	低温鋳造 低速、高注水比鋳造 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	連鋳機仕様	セグメントロール 低ヘッド連鋳機 ウォーキング・バー冷却
	ロール・アラインメント	アラインメント制禦鋳造 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鋳造や、低速高注水比鋳造が挙げられ、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)] 連鋳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鋳機自体の設計段階でロールピッチを縮少したり、低ヘッド連鋳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・高注水比鋳造、REM添加鋳造、ならびにロールアラインメントの変更による鋳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・高注水比鋳造

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、高注水比鋳造が中心偏析改善に寄与することを見いだし、また、理論的裏付けも明確にした。このうち低温鋳造については極力実施されているものの、鋳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。

したがって鋳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に低速高注水比鋳造が挙げられる。

図6－42に200×2,100㎜鋳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0.64ℓ/kgから1.00ℓ/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へとほゞ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、高注水比鋳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、高注水比鋳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鋳造との組合せを行い、その効果の確認を行った。

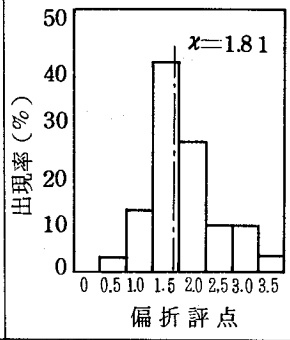
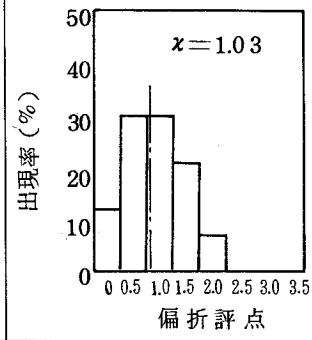
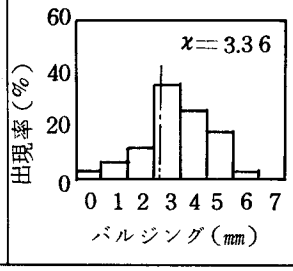
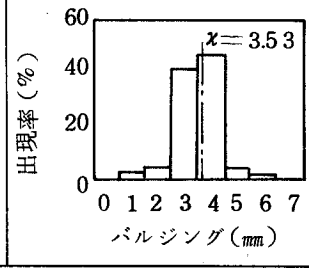
鋼　　種	中　炭　Aℓ－Si　キルド鋼	
鋳片形状	200×1,850～2,100㎜	
鋳造速度	0.55～0.65 m/min	
注　水　比	0.64 ℓ/kg	1.00 ℓ/kg
試験期間	昭和46.8.1～昭和47.1.14	昭和47.1.19～昭和47.5.10
試験チャージ数	60	77
偏折評点分布		
バルジング分布		

図6－42　偏析評点分布におよぼす高注水比鋳造の効果

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、同一チャージの鋳造において鋳造開始後の各時期において鋳造速度と注水比を変化させたものである。鋳造条件ならびに中心偏析程度を表6－13に示すとともに、代表位置の鋳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、高注水比鋳造になると、急激に中心偏析は減少し注水比が1.30ℓ/kgで鋳造速度が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、低速高注水比鋳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鋳造は鋳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って実施すべき対策と云える。

表6－13　低速・高注水比鋳造試験

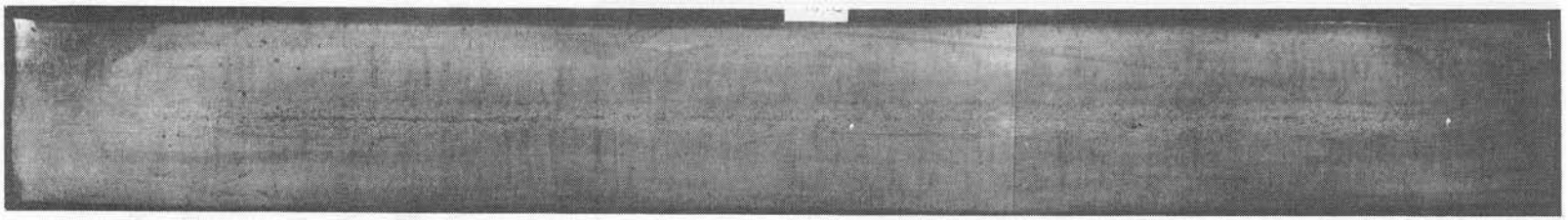
チャージ No.		TH 5793		
鋳片形状（mm）		250×2.100		
取鍋成分（%）		C Si Mn P S SoL·AL Ti 0.13 0.29 1.40 0.013 0.007 0.015 0.020		
鋳造条件	鋳造開始より	タンディッシュ温度（℃）	鋳造速度（m/min）	注水比（ℓ/kg）
	2.0 m	1537	0.55	0.80
	4.0 m	1538	0.50	0.95
	8.3 m	1540	0.40	1.15
	10.3 m	1537	0.35	1.31
	12.3 m	1534	0.30	1.53
	14.2 m	1530	0.25	2.09
	18.3 m	1530	0.25	2.09
鋳片品質	鋳造開始より	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　希土類元素添加鋳造

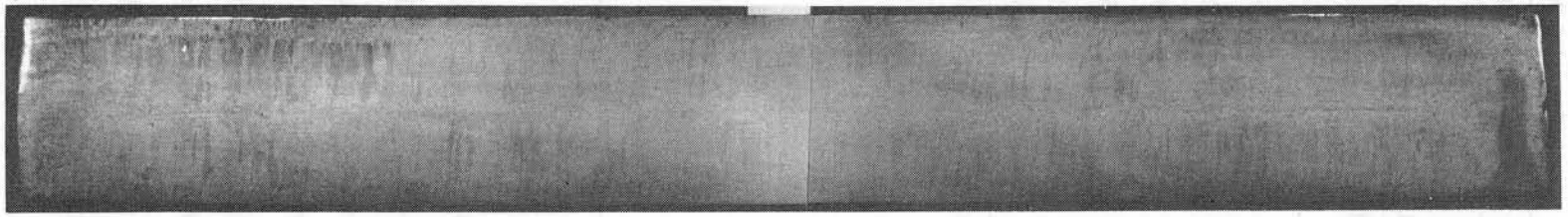
すでに第3章にて明らかにしたように、溶鋼が過冷状態にある場合、液相中に浮遊する核生成触媒剤としての酸化物粒子の寄与は、その酸化物個有の臨界過冷度にて表わされる。本研究対象としたAℓ－Si キルド鋼中には$Aℓ_2O_3$、SiO_2が必ずといってよいほど存在しており、これらの臨界過冷度はそれぞれ16℃および22℃であり、本章6.2にて推定した連鋳鋳片内の組成的過冷度15°～25℃とほゞ等しく、通常鋳造の場合、この程度の過冷度が達成された時に等軸晶核が生成すると推定した。

しかしながら、溶鋼中に希土類元素（REM）の酸化物もしくわ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℃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。

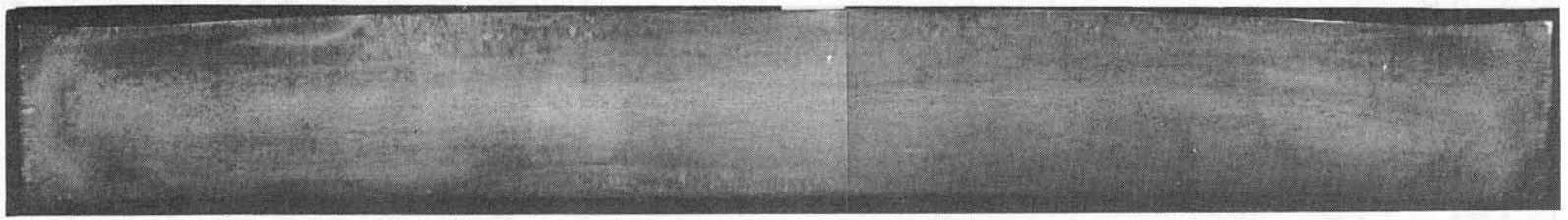
そこで、鋳造中にタンディッシュにおいてREMを添加し、その凝固組織ならびに中心偏析におよぼす影響を調査した。



評点　C 2.0　　鋳造長さ　4.0 m　　V = 0.50 m／min　　Q = 0.95 ℓ／kg



評点　C 1.0　　鋳造長さ　8.3 m　　V = 0.40 m／min　　Q = 1.15 ℓ／kg



評点　0　　鋳造長さ　12.3 m　　V = 0.30 m／min　　Q = 1.53 ℓ／kg

（×1／10）

写真6－13　低速、高注水比鋳造材の偏析状況（ＴＨ5793）

試験鋳片の鋳造条件並びに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。

得られた鋳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添加鋳片は同一チャージのＲＥＭ無添加の比較鋳片に比べ、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。

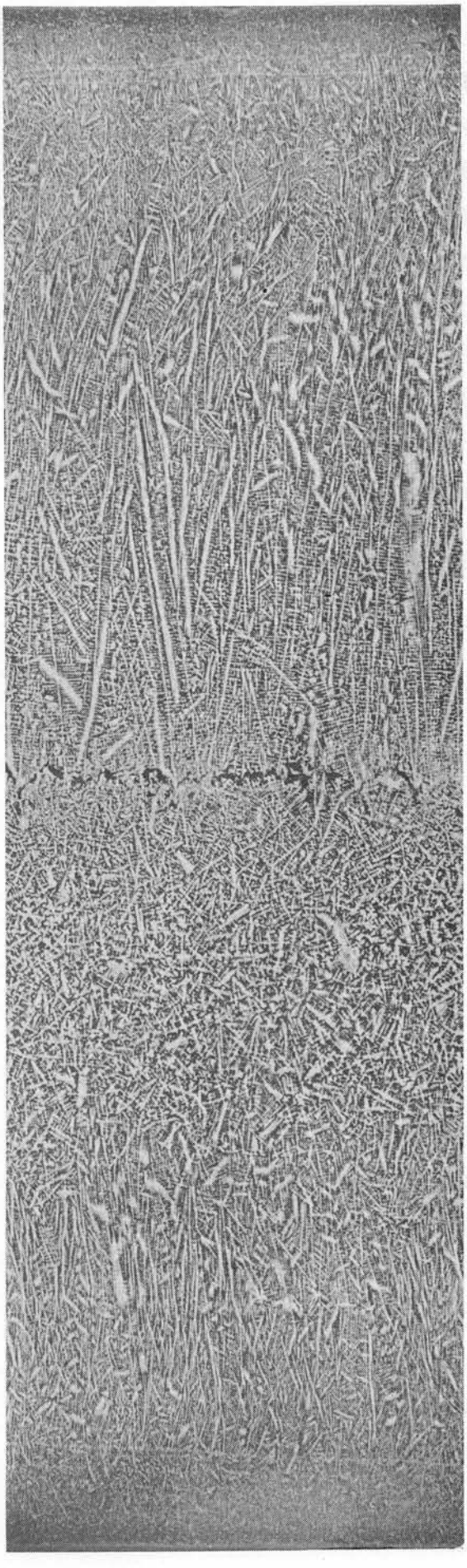
さらに核生成物質の存在を確認するために、試験鋳片内のＲＥＭ－酸化物、ＲＥＭ－硫化物の状態分析を行い、その結果を図６－４３に示した。鋳片厚み方向でばらつきはあるものの、約0.01％のＲＥＭ－硫化物、0.008％のREM－酸化物の存在することが確認されており、これはほゞ６０％の全酸化物（$A\ell_2O_3$、SiO_2）と７０％の全硫化物（MnS）がＲＥＭにより置換されたことを意味する。

表６－１４　ＲＥＭ添加鋳片の鋳造条件

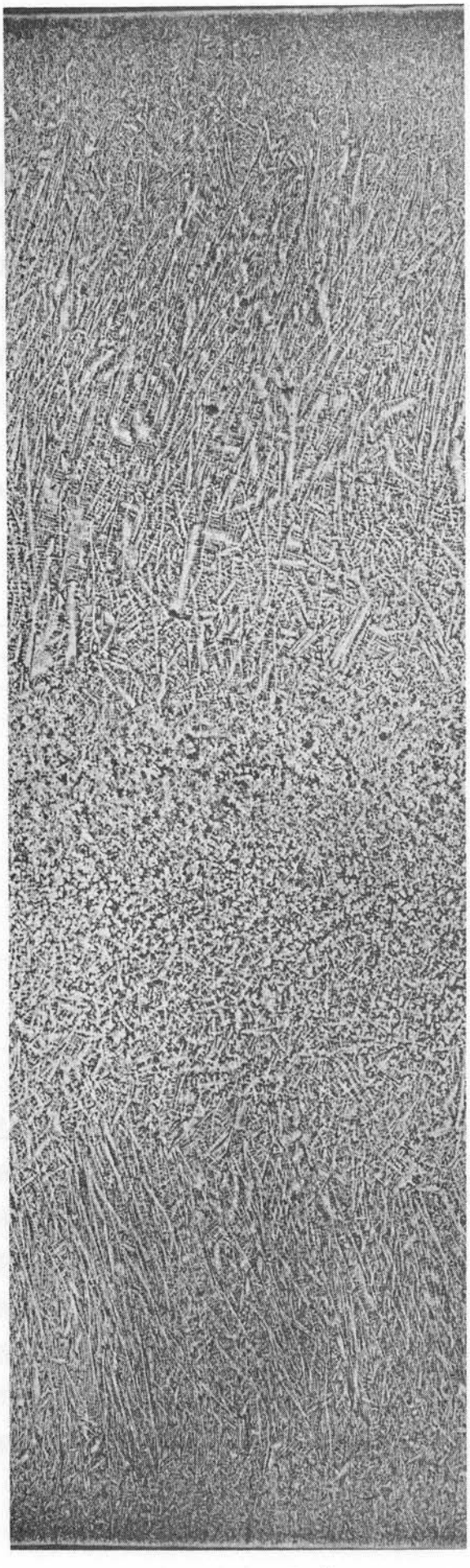
チャージ番号		ＴＳ　５２３１
試験月日		昭４７．５．２９
鋳片形状		２５０×1,９６０mm
取鍋分析値（%）	C	0.１６
	Si	0.３８
	Mn	1.４０
	P	0.０１３
	S	0.００４
	Ni	0.０２２
	Cr	0.０２３
	T.Aℓ	0.０６２
タンディッシュ温度		１５２５～１５３３℃
鋳造速度		0.５m／min
注水比		0.８ℓ／kg
ＲＥＭ添加		鋳片長さ１９mから２６mに亘りREM－Ca－Si* 0.7kg／tをタンディッシュに添加（*REM－Ca－Siのうち REM分は３３.６％）

以上の結果からわかるように、ＲＥＭ添加による鋳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、連鋳鋳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、所定量を安定して鋳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。



ＲＥＭ無添加鋳片



ＲＥＭ添加鋳片

写真６－１４　ＲＥＭ添加による凝固組織、偏析の変化　（×１）

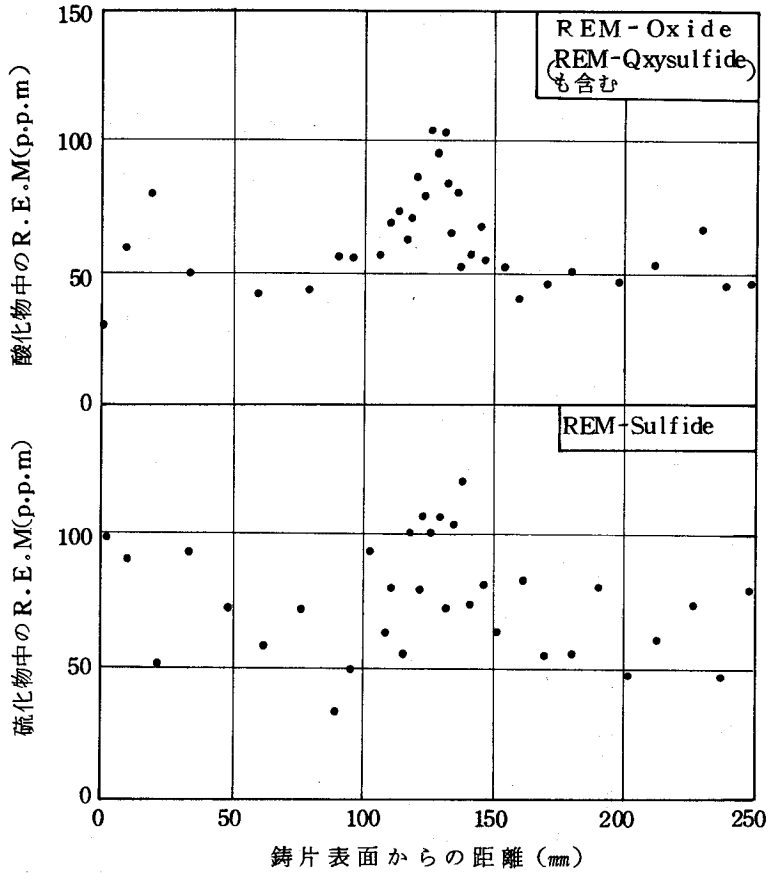


図６－４３　ＲＥＭ添加鋳片の厚み方向のＲＥＭ酸化物、ＲＥＭ硫化物の分布

6.5.3　ロールアラインメント制禦鋳造

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ンメント制禦鋳造が挙げられる。

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無視した場合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ンメントにおいては、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ると、全バルジング量ωは

$$\omega = \omega_s + \omega_r + \omega_m \qquad (6.21)$$

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、連鋳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・ロールアライン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、鋳造時の凝固、冷却収縮量の推定にあたり、図６－４５に示す単位鋳片を考える。これに重量保存則をあてはめ、

$$V'\rho' = V\rho \qquad (6.22)$$

これは次式のように書き直される。

$$[\,2x\cdot\rho_s + (h'-2x)\rho_L\,]\triangle\ell'\cdot\triangle L' = h\rho_0\cdot\triangle\ell\cdot\triangle L \qquad (6.23)$$

ここに　V：体積　ρ：比重　x：凝固厚み　h：鋳片厚

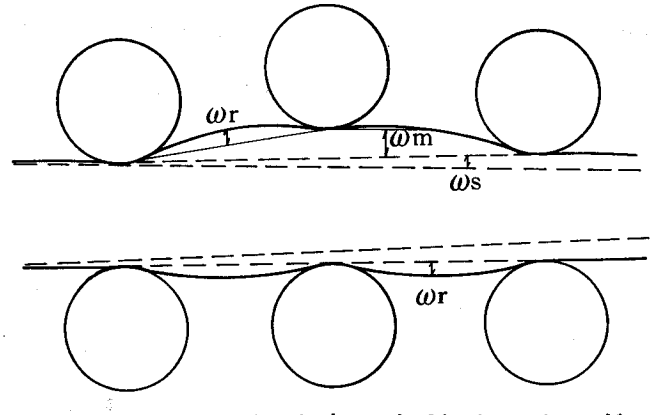


図６－４４　鋳造中の各種バルジング

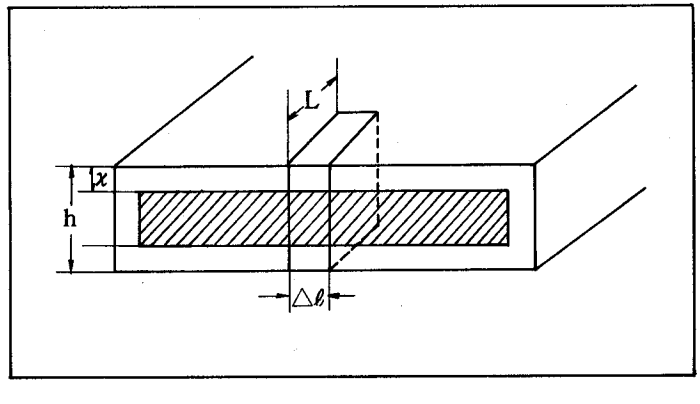


図６－４５　鋳片収縮モデル

また、添字のダッシュは収縮后の値、Sは固相、Lは液相を示す。

$\triangle \ell' \triangle L' \fallingdotseq \triangle \ell \cdot \triangle L$ から

$$h' = \frac{h\,\rho_0 - 2\,\varkappa \cdot \rho_S}{\rho_L} + 2\,\varkappa \qquad (6.24)$$

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、200㎜厚み鋳片の収縮量変化を図6－46に示した。鋳込み始めから凝固完了までの全収縮量は8㎜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ンメントによる鋳造を行い、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ンメント制禦鋳造法の両者について、ほゞ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3.5㎜程度存在したバルジングが1.5㎜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。

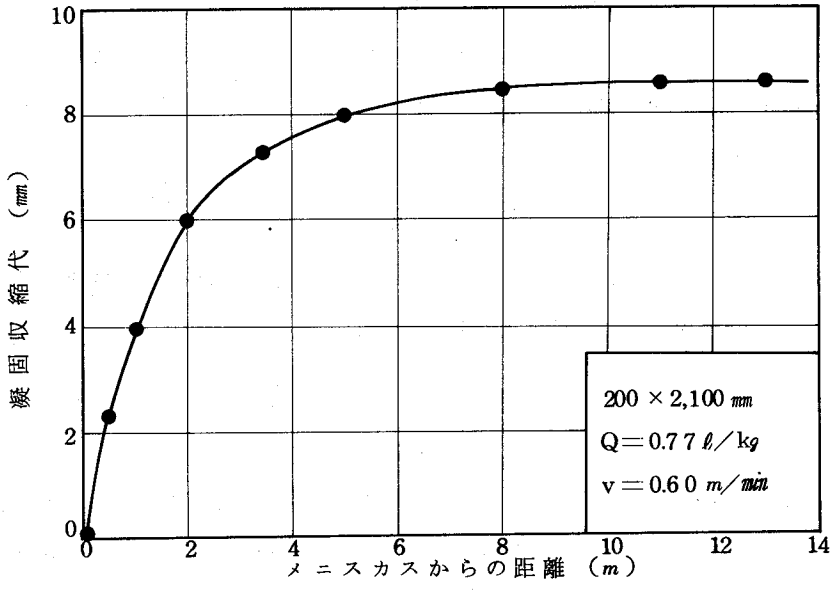


図6－46　鋳造時の凝固・冷却収縮代の変化

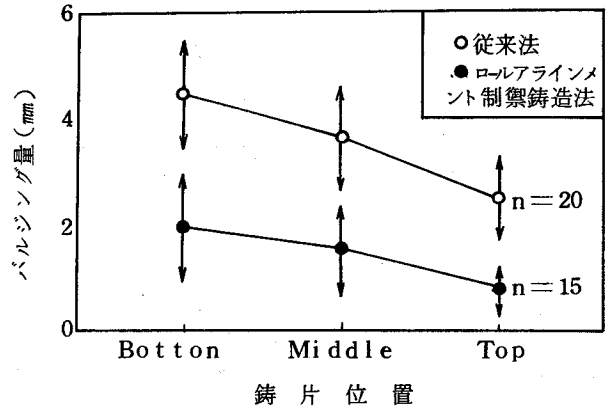


図6－47　ロールアラインメント制禦鋳造法によるバルジング量の改善

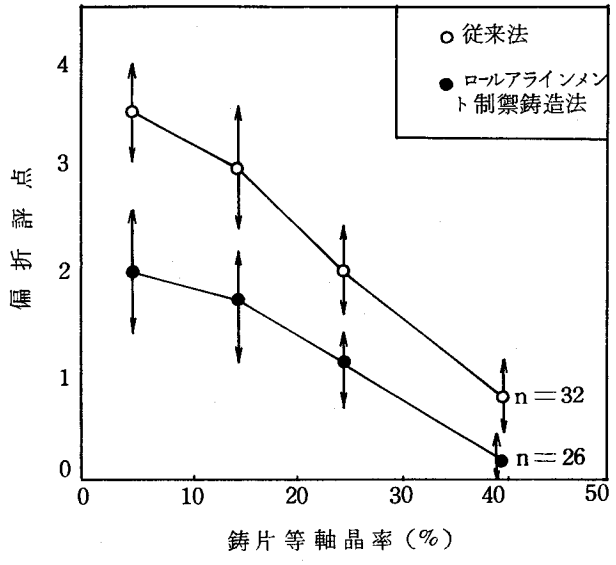


図６－４８　ロールアラインメント制禦鋳造法による中心偏析の改善

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、この時期の連鋳対象鋼種としてはＳＳ４１を始めとする普通構造用鋼が主で、全鋼種に占める連鋳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鋳化が達成され、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鋳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、連鋳可能鋼種比率も８０％近くに達する程である。

以上のような急速な連鋳鋼種の拡大には、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

が連鋳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、高速鋳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鋳造技術、電磁攪拌技術、超音波振動鋳造などが挙げられ、またバルジング制禦に関しては、低ヘッドもしくわ水平連鋳機の開発、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わ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

連鋳鋳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鋳片凝固組織について調査し、その生成機構を推定した。

連鋳鋳片のマクロ凝固組織の特徴は鋳片表面から発達する柱状晶と、鋳片中心部に存在する等軸晶にある。この等軸晶帯は鋳造温度が低く、鋳造速度が遅く、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しう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、固一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鋳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。

冶金要因としては鋳造温度、鋳造速度、注水比などの影響が認められたが、これらは基本的には鋳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鋳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

時　期	対　策	鋳造条件	評点分布	Cタイプ偏折出現率
S45. 4 ～ S47. 1	対策前	v＝0.60 m／min Q＝0.64 ℓ／kg	$\bar{x}$＝2.42	36％
S47. 2	ロールアライメント制禦鋳造	v＝0.60 m／min Q＝0.64 ℓ／kg	$\bar{x}$＝1.81	48％
S47. 4	高注水比鋳造	v＝0.60 m／min Q＝0.90 ℓ／kg	$\bar{x}$＝1.13	65％
S48. 1	低速・高注水比鋳造	v＝0.40 m／min Q＝1.20 ℓ／kg	$\bar{x}$＝0.58	92％
S49. 2	REM添加	v＝0.60 m／min Q＝0.80 ℓ／kg	$\bar{x}$＝0.38	100％

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鋳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鋳鋳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、高注水比鋳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ンメント制禦鋳造を行った。

これらの諸対策の結果、連鋳稼動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鋳化が急速に可能となり、現在ほゞ80%程度の鋼種が連鋳化され得る見通しを得た。

6) 今後さらに、高速鋳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、極低温鋳造や電磁攪拌技術が挙げられ、またバルジング制禦に関しては低ヘッド連鋳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膜理論を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；流動境膜厚、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膜、物質移動境膜の相互関係を得た。

(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。

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

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、$A\ell_2O_3$、REM－酸化物の順に小さくなり、SiO_2では22℃、$A\ell_2O_3$では16℃であるのに比べ、REM－酸化物は3℃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δ－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$\triangle T_{max}$により整理できることが判明した。

$$\triangle T_{max} = \beta' f^{n'} - mC_{Si}\left(\frac{1}{k_0} - 1\right) - G_{Li}\left(\frac{D}{f} + x_{max}\right)$$

この$\triangle T_{max}$の増大とともにマクロ結晶粒は次第に細かくなり、$\triangle T_{max}$が10～30℃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。

連鋳鋳片内の凝固と流動

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鋳造時の凝固現象に関しての諸実験を行った。

先づ、連続鋳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Au^{198}投入実験並びにその鋳片内溶質分布をもとに行い、以下の結果を得た。

(8) 鋳型内凝固厚は時間tの3／4乗に比例し、その凝固定数は鋳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鋲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10～30％固相率線を示すことを明らかにした。

(9) 鋳片内の溶質分布と先に述べた流動境膜式から、連鋳鋳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10～40㎝／secと推定され次式が成立する。

$$U=\frac{12RU_0}{L_0+x}\left[\frac{1+\sin\alpha}{2}\right]、\left(\frac{L_0+x}{2}<36.5R\right)$$

$$U=\frac{920R^2U_0}{(L_0+x)^2}\left[\frac{1+\sin\alpha}{2}\right]、\left(\frac{L_0+x}{2}>36.5R\right)$$

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1～2.5㎝／secと推定された。また、その値は理論的に次式で示された。

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

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鋳特有の現象として現われ、その流速は2～4㎝／secの大きさと推定され、次式で示される。

$$U=m(V\omega/\ell)$$

ここに、V；鋳造速度、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、連鋳鋳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。

連鋳鋳片の凝固組織と中心偏析

つぎに本研究の主題である連鋳鋳片の凝固組織形成と中心偏析生成機構について実用鋳片を対象に種々の実験を行い、以下の結果を得た。

(11) 連鋳鋳片のマクロ凝固組織の特徴は鋳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。この等軸晶帯は鋳造温度が低く、鋳造速度が遅く、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。

(12) 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。

(13) 以上の実験結果をもとに連鋳鋳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、連鋳鋳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。

(14) 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、高注水比鋳造による凝固界面近傍の過冷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) 次いで、凝固末期の溶鋼流動防止の目的でバルジングの制禦に着目し、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ンメント制禦鋳造を行い、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、連続鋳造法の導入当初に比べ中心偏析は著しく改善され、それにともなって高級鋼の連鋳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％の鋼種が連鋳可能となるに至っている。

(17) 今後さらに高速鋳造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鋳造や電磁攪拌技術が挙げられ、またバルジング制禦に関しては低ヘッド連鋳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 Metallowedenija 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 Presn, 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. ASM, 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; JISI., 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；5th International Heat Transter Conf.，B3−12，(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.Tarrmann；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 date file ; ASTM
144) J.Swanson ; NBS.Circ.539V, (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 ; JJSI, 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 ; JISI, 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；鉄鋼熱計算用数値，日刊工業社，(1967)
171) J.Savage and W.H。Pritchard ; JISI, 178 (1954) P.269
172) P.Nilles ; JISI, 302 (1964) P.601
173) 桝井、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.Yadoya ; 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；JISI，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.Yadoya；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.Shantarin；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、御鞭達を賜わ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わりました。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。