

に次のようなパラメータZを考えた。

$$Z = \frac{O_{Fe} + O_{Mn} + O_{Si}}{O_C}$$

さて、17 t 鋼塊中央部においてこのパラメーターの鋼塊表面からの距離による変化を図1に示す。また17 t 鋼塊の中央部のリム層表面から 20 mm 厚みのスライム試料を 80 mm まで切出して、電解抽出法によつて介在物を抽出した結果を図2に示す。図1と図2を比較すると両者の傾向は非常によく一致しているので、採用したパラメーターが妥当なものであると結論した。

このようなわれわれの考え方は、講演者の報告された1次脱酸生成物に主として着目した考え方とはかなり相違があると思われる。特に、講演者の行なわれた1次脱酸生成物の離脱に関する実験結果でもつて、凝固前面で生成するいわゆる2次脱酸生成物も含めた全酸化物の離脱状況をどの程度推定できるかという点も含めてご検討願いたい。

(3) われわれはリム鋼塊の底部と頭部とは完全に混合しないという実験結果を得ている。リム鋼を注入後 0, 3, 5, 10, 15 min における溶鋼試料を溶鋼上面より 40cm と 160cm の位置から汲取り、諸成分の経時変化を調べたところ、頭部と底部とでは成分の変化の状態が異なることを見出した。図3-a, b) に炭素と硫黄について、頭部と底部の濃度の対応状況を示す。この図から炭素については頭部のほうが底部よりも濃度が小さく、また、硫黄は頭部のほうが濃度が高い。このことは溶鋼の頭部と底部との間で完全に混合していないことを意味するものと考えられる。

講演者の報告によると、この不完全混合状態を底部における粘稠層の存在が原因であると説明している。このように粘稠層と呼ばれる湯動きのきわめて少ない部分が存在するとするならば、この部分に隣接したリム層の凝固にあたって固液界面の拡散境界の厚みは頭部に比較してはるかに大きくなるであろう。その結果、底部のリム層の硫黄は頭部に比べてはるかに高くならなければならない。しかしながら、実際にはリム層中の硫黄濃度は図4に示すごとく、底部で特に大きいということはなく、

このデータから拡散境界の値を求めれば図5に示すごとく底部が特に大きくなることもない。このことは鋼塊底部においても溶鋼はかなり激しく流動していることを意味するものと考えられる。

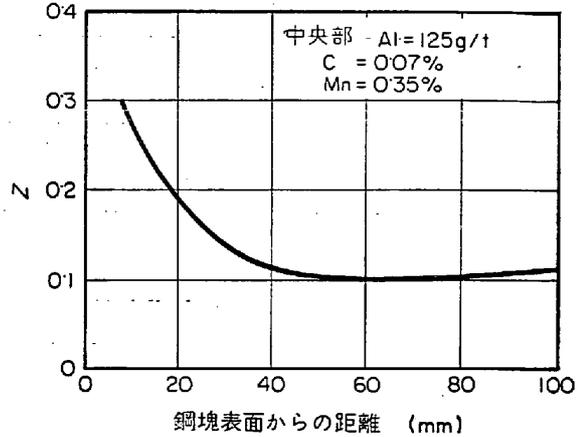


図1 パラメーターZと鋼塊表面からの距離の関係 (計算値)

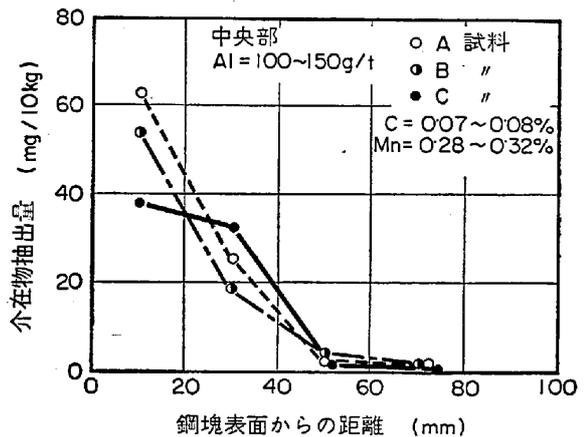


図2 介在物抽出量と鋼塊表面からの距離の関係 (実測値)

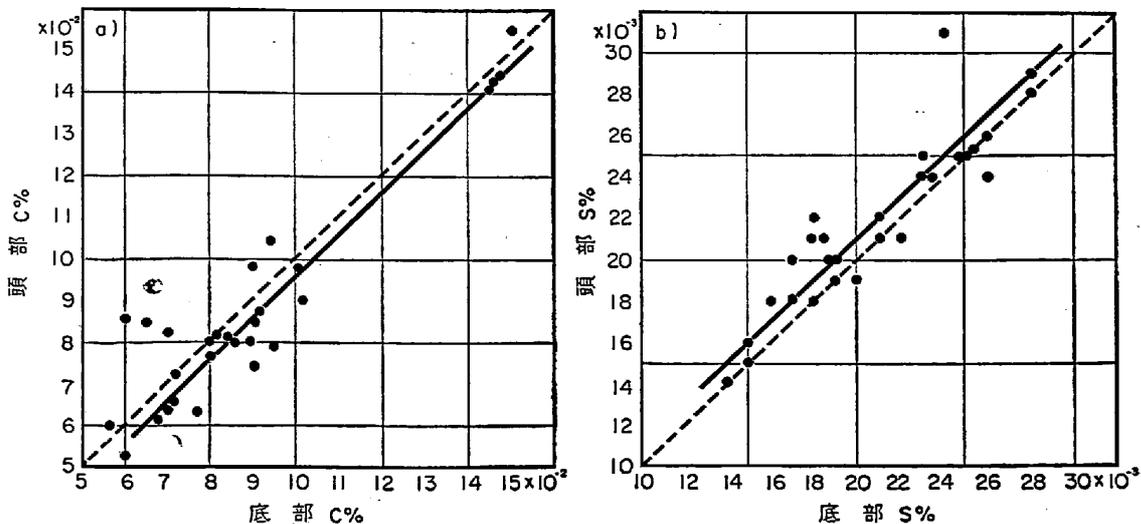


図3 溶鋼内頭部と底部の炭素および硫黄濃度の対応状況 (注入後 5, 10, 15 min における溶鋼組成)

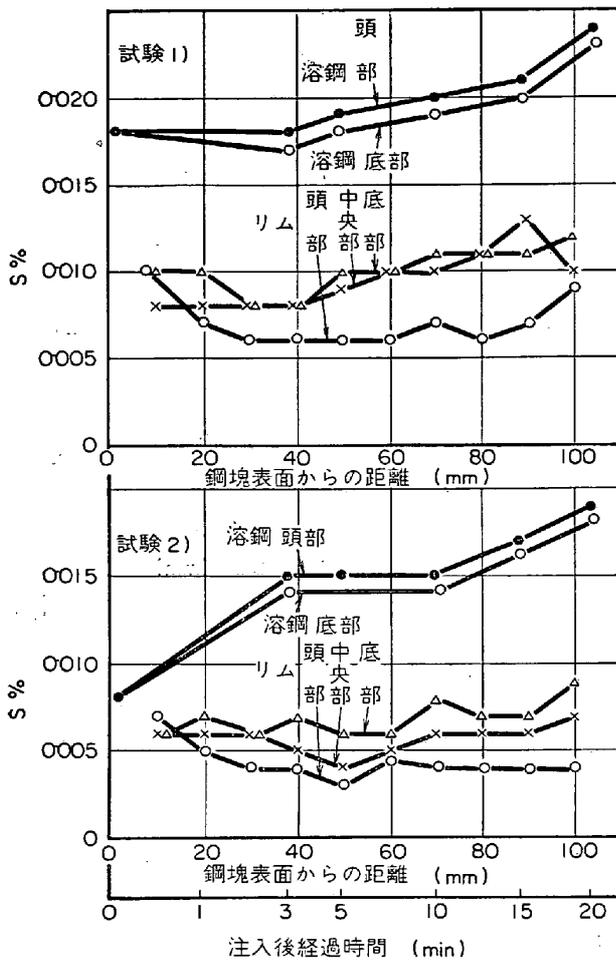


図4 溶鋼中およびリム層内のいおうの変化状況

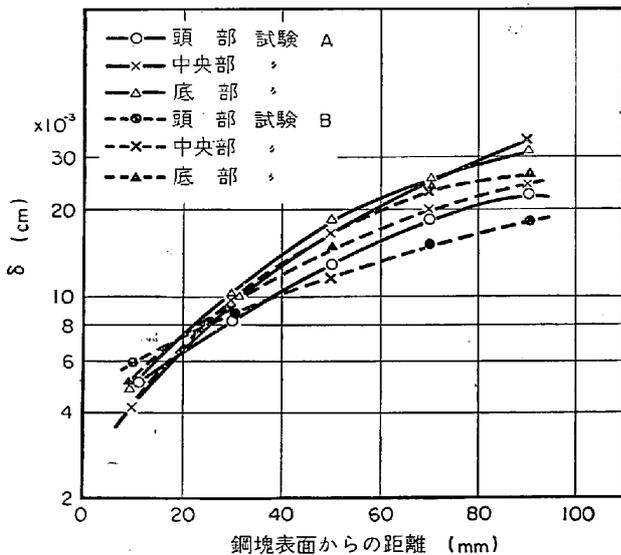


図5 拡散境界膜厚み δ の変化状況

以上述べたように頭部と底部とは完全混合してはいないということ、他方、底部においても溶鋼はかなり激しく動いているであろうということから、図6に示すような鋼塊内流動を考えてみた。すなわち、鋼塊底部においてはリミングアクションによる渦流に引きずられて、

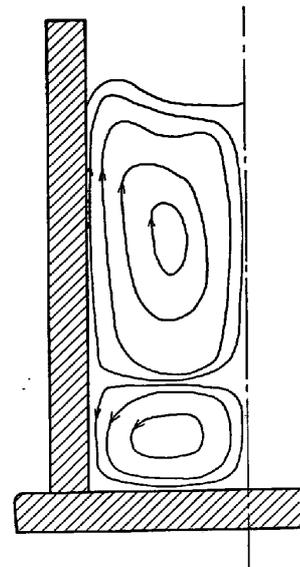


図6 鑄型内の溶鋼の流動状況の模式図

逆方向の回転が生じ、頭部と底部とは別個の流れになっているために、溶鋼相互の混合が少なくなっているのではないかと推定した。この考え方についてご教示を賜りたい。

文 献

1) J. RICHARD: Mem. Sci. Rev. Met., 59(1962), p. 597

【回答】

(1) リミングアクションが介在物の浮上分離に関係する機構としては、攪拌効果と気泡による洗浄効果があげられる。オートラジオグラフでの気泡の周囲が広くみえること、および気泡の浮上したあとが黒く観察されることより溶鋼に濡れ難い介在物は気泡に付着して浮上分離することは考えられる。一方気泡の凝固前面からの離脱はソリッドスキン厚さから 100sec 以内の凝固初期に著しいと推定される。凝固初期の介在物の浮上分離速度係数が大きいのは気泡による洗浄効果を考えれば説明できる。

(2) 一般に鋼材にとって有害なのは一次脱酸生成物であるので、本実験でも実用的な意味は十分あると考えている。二次脱酸生成物の浮上分離におよぼすリミングアクションの影響については介在物の生成時期や介在物の性状が問題となるが、定性的には本試験結果を適用できるものと考えている。

なお、浅野氏の計算結果については次の点をたずねたい。

① パラメーター Z の変化と介在物の変化を比較すると介在物の減少割合が大きい。このことは Z 以外の要因が働いていることを意味しているようである。

② 介在物の抽出量のオーダーが 0.001% で非常に少ない。ある特殊な介在物のみを抽出していないか？したがって、抽出介在物で二次脱酸生成物の挙動を考えると無理があるように思われる。

③ パラメーター Z については分子の時間的変化が大きく、二次脱酸生成物の生成より、リミングアクションの影響が強くとらわれていると考えることはできない

か？

(3) リミングアクション時の溶鋼の運動が質問者のモデルのようであるとすれば、リミング中に投入した¹⁹⁸Auは鋼塊内に均一に分布するはずであり、¹⁹⁸Auが鋼塊底部に分布しない領域が存在することは説明し難い。

リム部底部で負偏析を呈することが鋼塊底部で逆向きの循環運動がある根拠となつてはいるが、鋼塊底部でも若干の気泡は離脱浮上しているため弱いながらもリミングアクションはあると考えられる。一方、粘稠層はその生成機構より残存溶鋼よりは純度の高い成分でリム層に類似したものと推定される。このことから鋼塊底部リム層で負偏析を呈することは説明される。したがって、鋼塊底部の負偏析の生成を説明するのに逆向きの循環運動を考える必要はないようである。

なお、逆向きの循環運動についてはそのドライビングフォースを考え難いのではないだろうか？

【質問】 住金中研 荒木 泰治

(1) 前刷原稿の図1を一見するところ、鑄込1 min以後においてはリミングアクション改善剤の効果がなくなり、両鋼塊ともにリミングアクション強さが同程度になつていてというふうにも考えられるが、なおこの時期で両鋼塊間に差があつたのだろうか。両鋼塊のその部分の負偏析度はどのようになつていてのか。

もし、両者のリミング強さに差がある場合でも残留溶鋼内の介在物が非常に小さい場合には浮上速度がリミング強さによつて影響を受けないことも考えられないか。

(2) 貴報告においては1次脱酸生成物のみに着眼して論じられているが、注入溶鋼中での全酸素中に占める浮遊介在物の酸素量の割合はAlキルド鋼から始まつて溶鋼の脱酸程度が弱くなるほど少ないはずであり、リムド鋼ではその割合は特に低いと考える。したがって貴説のように1次脱酸生成物の捕捉あるいはその数分間のリミング中での凝集のみでは鋼塊中の介在物を論じ難いと思われる。ことに巨大介在物についてはその1次介在物を起点とした凝固中での成長が問題ではないかと思ふがいかがか。

(3) コア底部の巨大介在物の生因について粘稠層に関する議論は重要な1つのポイントと考える。ただ前述の観点からオープン型リムド鋼とキャップド鋼での介在物の大きさの差異をリミング時における介在物の凝集、成長のみにおきかえることができるかどうか問題のよう思う。キャップド鋼内の偏析パターンや気泡の分散度が顕著な特性を有していることから、両鋼塊の間で内部の凝固状態に差があり、それが粘稠層凝固時の介在物の成長に影響していないかという疑問を生ずる。この点についてのご意見をお聞かせいただきたい。

(4) 私どもの経験ではNaF系のリミングアクション改善剤(NaF単味またはリムライト)を過剰に用いた場合、板の表面部欠陥(介在物または気泡)がかえつて多くなつたということがある。貴社で用いられた改善剤の種類、量、添加方法などについておさしつかえない範囲でご教示いただきたい。またこの改善剤の作用機構についてどうお考えか。

【回答】

(1) リミング改善剤を使用した場合にはソリッドスキンが厚くなつてはいることより凝固初期ではリミングアクションが強かつたといえるが、中期以後では明らかでない。介在物におよぼすリミングアクションの影響は溶鋼の粘度の低い凝固初期に顕著にあらわれ末期では弱くなると考えている。

リム部負偏析曲線の一例を図に示したが、リミングアクション改善剤の有無でわずかしき変化していない。気泡による洗浄効果の影響を介在物は成分元素より強くうけると思われる。

(2) リムド鋼では注入される溶鋼内の[O]は高いので量的な関係においては二次脱酸生成物が主体であると考へている。しかし、

- ① 二次脱酸生成物はコントロールしにくいこと
- ② 程度の差こそあれ本試験結果を適用できること
- ③ 実際、疵として問題になるのはガラキサイト系介在物であること

から、かかる実験でも実用的な意味はあると考へている。

(3) コア部凝固時の凝固はリムド鋼塊とキャップド鋼塊で差があるかもしれないが、リミング中の凝固は両鋼塊で差がないと考へてさしつかえないであろう。本試験ではリミングアクションの影響を説明しているのであり、コア部の凝固についてはあまり考へていない。

(4) 私どもも同じような経験をもつている。本試験で用いたリミングアクション改善剤はNaF系のものではない。

【質問】 鋼管技研 大久保益太

リムド鋼のリム部に存在するAl₂O₃、SiO₂などの一次介在物と考へられる介在物の量は、その部分の溶鋼が凝固するとき、なお溶融状態であつた溶鋼バルク内の介在物量や凝固相に捕捉される確率などにより決まるといふこと、残溶鋼バルク内の介在物量の時間的变化は、われわれが先に報告した攪拌浴における脱酸生成物の浮上分離と同じく一次則に従つて変化するというこゝについては昨年の本大会討論会において一部ご説明したようにわれわれも同様な考へを持つており、したがつて定性的にリミングアクションの強さが強いほど介在物の分離がよいであろうといふことは容易に推論され、全くとおつしやるとおりであると思ふ。

しかし、その実証としてご報告になつた方法が妥当であるか否かといふこと、したがつてその結果としての「リミングアクションが介在物の浮上分離に及ぼす影響は凝固の初期のみである。」というお考へには問題があるのではないかと考へられる。

すなわち、図1の結果から結論を得られているわけであるが、これについては次のような考へ方ができるのではないだろうか？

(1) 凝固開始後1 min以内という短時間に一次則による浮上分離が適用可能かどうかはなほ疑問であるがご説明のようにこの変化もリミングアクションによつたとすると一応一次則が適用できるとして浮上分離速度恒数Kを概算してみると1よりかなり大きな値になる。われわれの高周波攪拌浴における一連の研究¹⁾の結果では

Kの値はすべて1以下でありこのような大きな値は得られたことはない。

また図1における1 min以後のKは両鋼塊とも0.2程度でほぼ同じである。これらのことから1 min以内と以後ではメカニズムが異なり、1 min以内ではリミングアクションの攪拌効果以外のメカニズムによつたと考えたほうがよいのではないかと。

(2) ご報告では1 min以内の変化が大きいとなっているが、図1の結果では0.5 min以内と考えてもおかしくない。リミングアクション改善剤に何を、どのようにしてお使いになつたのかわからないので何とも言えないが、このような短時間に果たしてすみやかに効果的にリミングアクションが変化するものかどうか？ 非常に考え難い。

以上のような理由から、リミング改善剤を加えてもリミングアクションは何ら変わらなかつた。しかし、リミング改善剤がたとえば高周波攪拌浴における脱酸生成物の浮上分離に対する「るつぼ」材質¹³⁾と類似の働きをして介在物を捕捉するとか、あるいはリミング改善剤へ酸化物が析出分離するとかといったメカニズムにより酸素は減少したと考えられるのではないかと。すなわち、図1の初期の介在物量の相違はリミング改善剤を加えたことによりリミングアクションが変わつたためではなく、リミング改善剤自身が清浄化剤として働いたと考えたほうがよいのではないかと。

以上のように考えると、図1の1 min以後の勾配が両者で差がないことも、リミングに相違がないわけであるからごく自然に理解されるのではないかと。

以上の考え方に対するご意見を、リミング改善剤のデータとそのメカニズムも含めてお教え願いたい。

文 献

- 1) 川和, 大久保: 鉄と鋼, 53 (1967) 14, p. 1569
- 2) 大久保, 榊井: 鉄と鋼, 54 (1968) 8, p. 1009
- 3) 大井, 他: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, p. 112, 113

【回答】

(1) 前述したように気泡による洗浄効果を考えれば説明できる。

(2) ソリッドスキン厚さから気泡が凝固開始後短時間に離脱しがたくなることは推定される。したがつて鋼塊の任意の水平断面におけるリミングアクションの強さは急激に変化していることは想定される。

リミングアクション改善剤は攪拌力を有するものであり、それが気泡の離脱にプラスに働いていると考えている。また、鋼中介在物やスカム中で特別な鉱物は観察されていないことから清浄化剤としての効果はなかつたと推定される。

【質問】 川鉄技研 中西 恭二

(1) 非金属介在物の凝固層への捕捉確率について成分元素のリム部負偏析曲線と同じように考えているようだが、この確率*P*を計算するには2とおりの方法が考えられる。

1つは固相と液相への介在物の分配が界面エネルギーの差によつて与えられるものと考えて熱力学的に求める方法である。図1は固、液両相内介在物のエネルギー状態を模式的に示したものであり、これより平衡分配下

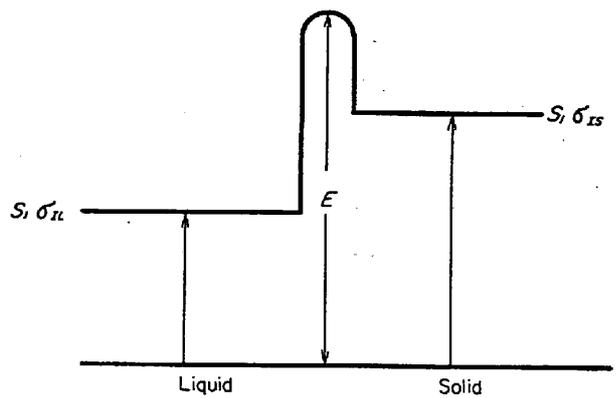


図1 固、液相中の介在物エネルギー差

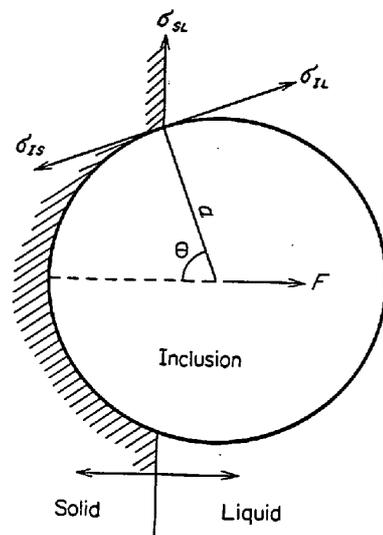


図2 界面張力による力

においては次式が満足される。

$$C^S \exp - \frac{E - S_1 \sigma_{IS}}{kT} = C^L \exp - \frac{E - S_1 \sigma_{IL}}{kT} \dots \dots \dots (1)$$

ここに、 C^S , C^L はそれぞれ固相、液相内の介在物濃度、 σ_{IS} , σ_{IL} はそれぞれ介在物-固相および介在物-液相間の界面エネルギー、 S_1 は介在物表面積および k はボルツマン定数。

(1)式より平衡分配係数 k_0 は(2)式となる。

$$k_0 = C^S / C^L = \exp - [S_1(\sigma_{IS} - \sigma_{IL}) / kT] \dots (2)$$

(2)式を偏析に対する BURTON の式に代入して P は $P = C^S / C^L \infty =$

$$\frac{\exp - \frac{S_1(\sigma_{IS} - \sigma_{IL})}{kT}}{\exp - \frac{S_1(\sigma_{IS} - \sigma_{IL})}{kT} + \left(1 - \exp - \frac{S_1(\sigma_{IS} - \sigma_{IL})}{kT}\right) \exp - \frac{f \delta}{D}} \dots \dots \dots (3)$$

ここに f は凝固速度、 δ は拡散境界の厚み、 D は拡散係数である。

次にもう1つの考え方は介在物の力学的バランスから出発する方法である。図2より介在物を液相内へ押し出

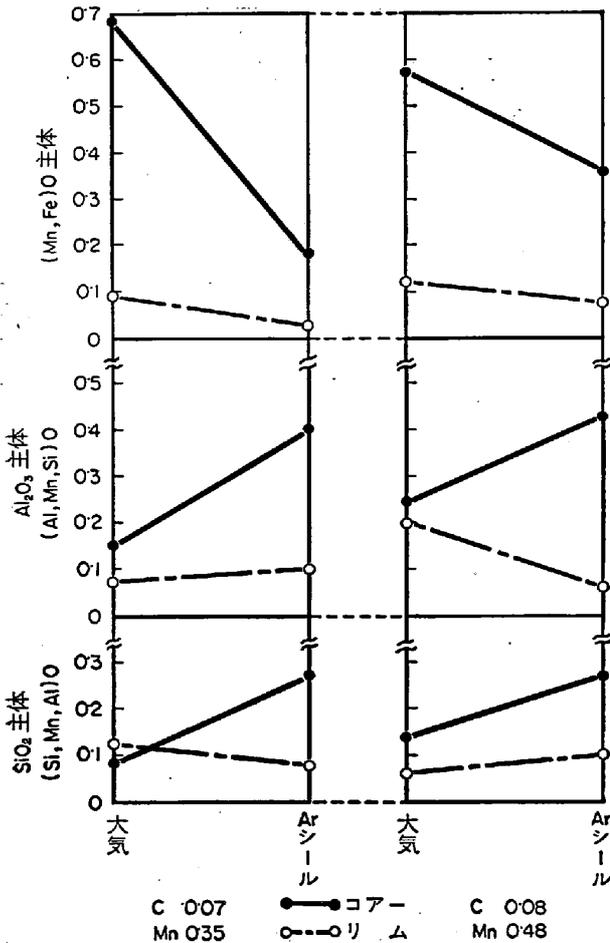


図3 介在物組成と空気酸化

そうとする力 F は(4)式で与えられる。

$$F = 2\pi a \sin^2 \theta (\sigma_{IS} - \sigma_{IL}) \dots (4)$$

この F がストークスの抵抗力と釣り合つて、押し出されるとき速度 v が決まるものとすれば v は(5)式で与えられる。

$$v \cong (\sigma_{IS} - \sigma_{IL}) \theta^2 / 3\eta \dots (5)$$

ここに η は溶鉄の粘度である。したがつて凝固速度 f に対して $f > v$ であれば $P=1$, $f < v$ であれば $P=0$ となり非金属介在物の捕捉確率 P は凝固速度 f に非常に鋭敏なことが推定される。一方(3)式における P の f 依存性は分母に含まれる $\exp -f\delta/D$ から与えられる。これを書き換えて、(7)式を得る。

$$\exp -f\delta/D = \exp - \frac{f \cdot 6\pi \eta a \delta}{kT} \dots (7)$$

ここに a は介在物粒の半径である。(7)式にて f が大であるときはリミングも活発で δ 小, η 小, T 大であるが f が小さくなるにつれて δ 大, T 小, η 大となり P の f 依存性はかなり鈍い。

梶岡氏の説は(3)式を考へて凝固速度依存性が大であると主張しているようであり、上述のごとく矛盾しているようである。したがつて固液相間の介在物の分配という興味深い提案は(5)式のごとき考え方で進めるべきと考えられるが、この点いかがか。

(2) 梶岡氏は空気酸化の影響にふれずコア層巨大介在物の生因を説明しているがこれはかなり疑問であ

る。当社で調査したリミング・アクションにおよぼす雰囲気酸素の影響によれば、Ar シールドによりリミング・アクションは著しく弱められることを低炭リムド鋼で確認すると同時に、図3にみるごとくコア層介在物としては $(Fe, Mn)O$ 系が減少し、 Al_2O_3 , SiO_2 系が増加することを認めている。これはコア層巨大介在物の生因として梶岡氏の主張する機構以外に、空気酸化を無視することができないことを示しているものと考えられる。この両機構による巨大介在物生因の比率をどの程度と考へているか。

また介在物の組成である SiO_2 の起源としては、どのようなものを考へているか。

(3) 梶岡氏の図1に示された2鋼塊の造塊条件を今少し詳しく教へていただきたい。注入時間の両鋼塊間のずれ、注入所要時間、鑄型諸元など、森氏の測定例(討論論文の文献1)によれば凝固開始初期の放射能相対値が梶岡氏のデータほど急激な減少を示していない。一方森氏は鑄型添加しているのに対し梶岡氏は取鍋添加している。添加法から推察すれば放射能相対値の初期変化は取鍋添加のほうがゆるやかになつたほうが合理的である。これより No 1, 2 鋼塊の放射能相対値は注入前にすでに差があつたのではないか。

(4) 残存溶鋼中の介在物がリミング・アクションによつて底部へ運ばれると考へる一方リミング・アクションが強いほど粘稠層は生成しがたいと考へているが互に矛盾していないか。またリミングにより凝固前面のデンドライトが切断されこれが粘稠層の生成を促進すると考へる森氏の説をどのように考へるか。最後にコア層介在物の組成が沈殿晶部、頭部別に知れていれば教へていただきたい。

【回答】

(1) 介在物が凝固鋼に捕捉される確率については現在研究中である。本試験では捕捉される確率は鋼塊間で差がないと仮定して、残存溶鋼内の介在物の濃度変化でリミング・アクションの影響を説明した。

なお、捕捉される確率に BURTON の式を適用すること、または力学的バランスを考へることについては下記の疑問を有している。

- ① 凝固速度がはやく、しかもその変化の大きいところで BURTON の式を適用できるだろうか？
- ② δ が f によつて定まり、リミング・アクションの影響を受けないとの計算結果が多いがそれはなぜか？
- ③ 力学的バランスを考へる場合、リムド鋼塊とキルド鋼塊の差をいかなる考へで導入するか？

(2) (荒木氏への解答2参照)

二次脱炭生成物に関係するのは注入溶鋼内に固溶している $[O]$ と空気酸化により供給される $[O]$ があり、一方残存溶鋼内の $[O]$ はリミング・アクション中の脱炭により減少するので介在物量におよぼす空気酸化の影響は $[\%C]$ やリミング・アクション持続時間によつて異なるものとする。

(3) 本文で説明したとおり、いずれも鑄型内で添加したものである。

(4) 粘稠層があることが鋼塊底部に巨大介在物が偏在する原因である。

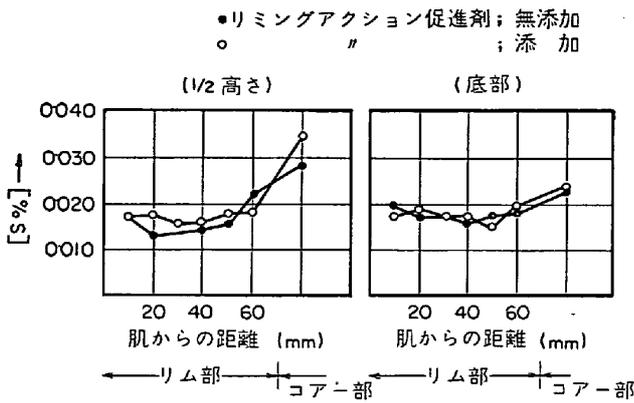


図 1 リム部負偏析曲線

残存溶鋼内の介在物が鋼塊底部へ運搬される機構としては、リミング・アクションや結晶細片の沈降運動が挙げられるが、これは二次的な要因と考えている。

なお、リミング・アクションが強い場合は凝固前面のデンドライトが切断されても鋼塊底部へは沈降しにくく、粘稠層の生成時期は遅れるものとする。

【書面による提案】川鉄 中西 恭二

溶質濃縮層の捕捉を考慮した Burton の式について Burton の実効分配係数 k は

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp - f/D \delta} \dots\dots\dots (1)$$

与えられ、ここに k_0 は平衡分配係数、 f は凝固速度 D は拡散係数、 δ は境膜厚みである。

今 毎秒凝固する層の中で体積分率 β が溶質濃縮溶鋼であるものとすれば x の原点を凝固界面にとつて、溶質濃度を C とすれば

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

$$x = \delta \quad C = C_L^\infty$$

$$x = 0 \quad C = C_L^0$$

$$x = 0 \quad f C_L^0 (1 + k_0) + D \frac{\partial C_L^0}{\partial x} = \beta f C_L^0 (1 - k_0) \dots\dots\dots (3)$$

これより捕捉を伴う凝固過程での実効分配係数 $k^{0\beta}$ は

$$k^{0\beta} = C_S / C_L^\infty = \frac{\beta + (1 - \beta) k_0}{1 - (1 - \beta) (1 - k_0) (1 - \exp - f/D \delta)} \dots\dots\dots (4)$$

$$k^* = \beta + (1 - \beta) k_0 \dots\dots\dots (5)$$

とおけば

$$k^{0\beta} = k^* / k^* + (1 - k^*) \exp - \frac{f}{D} \delta \dots\dots\dots (6)$$

(6) 式は形式的に (1) 式と一致するが、 β は多分 γ を定数として

$$\beta = 1 - \exp - \frac{\gamma \cdot f}{\sqrt{D}} \dots\dots\dots (7)$$

とおけるので f , D に依存する。

講演：90 t 大型鋼塊の負偏析部に発現した巨視的介在物とマクロ組織について*

日鋼室蘭 谷口 晃造

【質問】千葉工大 Ph. D. 大野 篤美

凝固進行にともない、凝固前面におし出された濃化溶鋼中で、二次脱酸生成物の発生が大であると述べられているが、介在物および砂疵の主要成分の一つであるところの Ca は、純鉄¹⁾および低炭素鋼²⁾³⁾の融液に溶解しないこと、また、Ca の沸点が、貴論文における鋼の铸込温度 1580°C よりはるかに低い 1420°C⁴⁾であることが知られている。砂疵が脱酸元素の濃化による二次脱酸生成物であるためには、Ca も溶鋼中に溶解し、濃化されねばならないが、その点に関するお考えをうかがいたい。

文 献

- 1) A. HIRSCH and J. ASTON: Trans. Am. Electrochem. Soc., 13 (1908), p. 143
- 2) O. P. WATTS: J. Amer. Chem. Soc., 28 (1906), p. 1150
- 3) C. QUASEBART: Metallurgie, 3 (1906), p. 28
- 4) KUBSCHEWSKI and EVANS: Metallurgical Thermochemistry (1965), p. 232 (Pergamon Press)

【回答】

(1) バンド状組織の生成機構について

本調査で報告したバンド状組織は、過去において 75 t 八角鋼塊を切断した縦断面においても生じており、写真 1 に示したごとく鋼塊の B 端から T 端にわたって周期的に発生している。造塊作業中にこのような大きい、周期的な組織を発生させるような異物が混入することは作業上からも考えられず、異物混入による偶発的なものとは思われない。しかしその発生は、铸込温度、铸込速度などの造塊条件によつて影響されることは十分予想されることである。

(2) 酸化物の組成変化について

中間鋼および鋼塊上部より採取した試料中の介在物の組成は、多くの介在物中の 1 例として示したものであり試料中のすべての介在物がこの組成であることを意味するものではない。たとえば表 1 に示すごとき組成のものも存在する。したがつて簡単に真空処理により介在物組成が変化して SiO₂, MnO, FeO が減少し、Al₂O₃, CaO が増加すると思えることはできない。ただし真空処理により溶解した酸素が減少すれば、その後の冷却時における二次脱酸生成物としての SiO₂ や MnO の生成量は少なくなるため、凝固後の鋼塊で比較すれば、ご指摘のような現象が起こることが考えられる。しかし本調査のごとく鋼塊上部の試料として铸込直後、溶鋼から石英管で急冷試料を採取する方法で得た試料と比較する場合、顕著な差が生ずると思えない。

(3) 炉内懸濁介在物中の Al₂O₃ および CaO について

* 鉄と鋼, 54 (1968) 10, S 700~701