

論 文

UDC 621.746 : 620.192.43 : 532.517 : 536.421

鋼塊の凝固偏析におよぼす溶湯流動の影響*

高 橋 忠 義**・市 川 冽**

工 藤 昌 行***・島 原 皓 一****

The Effect of Fluid Flow on the Macrosegregation in Steel Ingot

Tadayoshi TAKAHASHI, Kiyoshi ICHIKAWA,

Masayuki KUDOU, and Kouichi SHIMAHARA

Synopsis:

It is possible to show quantitatively the macrosegregation in steel ingot if the flow velocity of bulk liquid during solidification can be obtained. It is found that the flow velocity of bulk liquid is determined by applying the hydrodynamical method known as Taylor's vortex flow to the solidification. Using this method, the following relation is introduced,

$$U/V = 7500S_h/(1-S_h)$$

where U is the flow velocity, V the solidification rate, and S_h the fraction of solid depending on the washed depth. The effective distribution coefficient, k_e is theoretically deduced on the basis of the mass transfer with turbulent mixing in the solidifying zone, which is composed of solid and liquid. It is expressed as follows:

$$k_e = 1 - B \frac{l}{L} (1 - k_0) (1 - S_h) \frac{U}{V}$$

where B is an experimental constant of 0.81×10^{-2} , l the primary dendrite arm spacing, L the thickness of the solidifying zone, and k_0 the equilibrium distribution coefficient. There is a limit for the degree of washing against the solidifying zone because of the growing dendrite morphology, and the limiting fraction of solid is about 0.67. Furthermore the relation among the deflection angle of dendrite, the solidification rate, and the flow velocity of bulk liquid is obtained.

1. 緒 言

一般の実用鋼塊凝固での溶湯流動は発生要因によつて流動強度および流動状態を異にする。たとえばキルド鋼塊凝固では密度差にもとづく自然対流があり、一方リムド鋼塊凝固ではリミングアクションによる強烈な還流がある。また連続铸造凝固のように注入流と自然対流とが複合する流動状態もあり、さらには遠心铸造および電磁攪拌下での凝固のように強制的に流動を与える場合もある。

凝固過程でのこのような溶湯流動はミクロ偏析とマクロ偏析との関係、および生成した結晶の安定性を大きく左右するとともに、非金属介在物の生成と浮上分離現象に最も直接的な影響を与える要因となつている。それゆえ凝固現象に及ぼす溶湯の流動効果を実際的な凝固条件との関連において明確にすることは铸造技術改善の上から重要なことである。

しかしながら従来、二つの大きな理由から凝固機構および凝固過程での流動効果を明確にすることができなかつた。第1は単結晶製造などの平面的凝固進行をもとと

* 昭和 48 年 4 月, 昭和 49 年 11 月本会講演大会にて発表

昭和 49 年 11 月 26 日受付 (Received Nov. 26, 1974)

** 北海道大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Hokkaido University, 8 Nishi 13 Kita, Kitaku, Sapporo 060)

*** 北海道大学 (Hokkaido University)

**** 北海道大学大学院 (現 小松ハウメット(株)) (Hokkaido University)

した基礎理論¹⁾を実用鋼塊凝固現象にほぼそのまま適用したためである。多成分系である実用鋼塊凝固では凝固開始点と終了点にかなりの温度差があるために、温度分布との関係より液相と固相が共存する領域を有しながら進行するものであつて、(著者らはこの固体と液体の共存する状態を凝固遷移層と呼ぶ)この重要な事実を無視した解析結果は本質的な鋼塊凝固現象を説明することにはなり得ないものと考えられる。

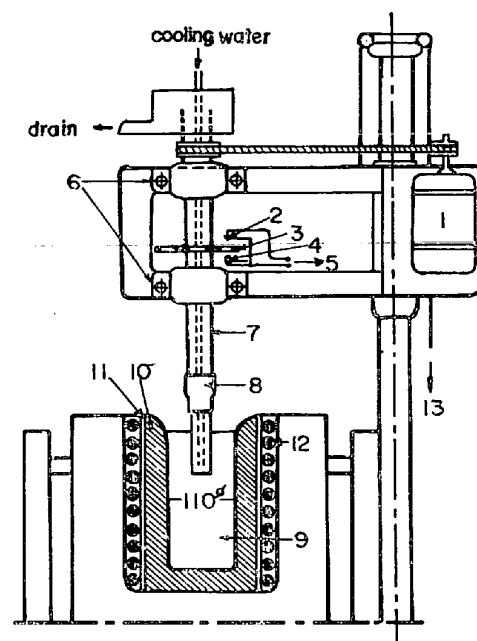
第2は凝固形態におよぼす溶湯流動速度を定量的に示す方法が確立されていなかったことである。

本研究は第2項で指摘した溶湯流動速度を定量的に示す方法を流体力学的な検討によつて確立し、その手法をもととして実験を行ない、流動速度、凝固速度、溶質分布および結晶偏向などの関係を見出すとともに、さらには第1項で指摘した凝固遷移層の溶質分布におよぼす溶湯流動の作用を定量的に検討したものである。

2. 実験方法

液体に流動をおこさせ、その流動速度を定量的に変化し得るとともに、これが凝固過程の溶湯に応用できる新たな手法、すなわち同心二重円筒の内筒のみを回転させると、二重円筒内の液相に Taylor's vortex²⁾が発生して、温度および濃度分布の均一化がおこなわれ、凝固進行界面の周速度よりそれに接する母溶湯の流動速度、 U が決定できることを解析した³⁾。その結果は $U = (1/2) \cdot U_s$ の関係である。 U_s は内筒より円柱状に進行する凝固界面の周速度である。この手法によれば内筒の回転速度の変化に対応して溶湯の流動速度は変化し、冷却速度によつて凝固速度を変化させることができるものである。本手法を Al-4wt%Cu 合金に適用³⁾して妥当性を確認したので鋼への適用に踏み切つたものである。

実験に用いた炭素鋼試料は Table 1 に示すような r 凝固する組成範囲内のものである。実験装置の概略を、Fig. 1 に示す。溶解はマグネシヤクリンカーで内径 110 mm ϕ 、高さ 300 mm の円筒状に内張りした高周波誘導炉で行ない、溶解後の回転凝固はそのまま炉中で行なつた。内筒は外径 25 mm ϕ 、肉厚 5 mm の鋼製パイプを使用した。内筒の冷却には水を用い、凝固中 0.3 l/sec の一定流量となるように調整した。内筒回転数の測定は同心円上に等間隔に穴をあけた回転円盤と、その上下に設



1: Variable motor, 2: Photodiode, 3: Rotating plate, 4: Light source, 5: Digital counter, 6: Pilobrock, 7: Cooling pipe, 8: Socket, 9: Molten steel, 10: Magnesia clinker, 11: Coil cement, 12: High frequency coil, 13: Balance weight

Fig. 1. The experimental apparatus used for the solidification with rotation of the liquid.

置したフォトダイオードと光源を用い、光線の感知回数をデジタルカウンターで読みとることによつて行なつた。内筒の回転数は実験毎に一定とし、131 rpm から 1382 rpm まで変化させた 20 種類の実験を行なつた。

実験の手順としては Fig. 1 の炉中で S45C を母材として所定の組成となるように約 15 kg を調整溶解した。その際の湯の深さは 25 cm となる。脱酸後、溶湯温度 1550°C において十分攪拌した後、加熱を中止してすみやかに水冷内筒を湯の中心部に湯面から 8 cm の深さまで挿入し、直ちに所定の回転数で内筒を回転させ、炉中から引上げ可能な段階まで凝固を行なつた。また比較のために回転前までの手順を同じにした静止凝固も行なつた。

凝固過程における液相溶質濃度変化の把握は凝固前面における未凝固溶湯を一定時間々隔ごとに外径 8 mm の石英管で採取した試料を、また固相溶質濃度変化については得られた鋼塊の内筒底部より上部に向けて 1.5 cm の位置から 4.5 cm までの幅 3 cm を鋼塊表面から内筒面まで 1 mm 間隔に旋盤で同心円的に表皮を切削した試料を、それぞれ化学分析することによつて求めた。

一方静止凝固の凝固速度は 5-20Pt-Rh 熱電対による熱分析結果より決定した。また回転凝固における凝固速度の決定は回転凝固途中で回転を停止するとその停止に

Table 1. Chemical analyses of carbon steel used for the experiments.

C	Si	Mn	P	S
0.60~0.85	0.3~0.6	0.7~1.0	0.06~0.12	0.06~0.12

対応する位置に明瞭な凝固組織上の変化が見られることを利用することによって回転数の異なる場合の凝固距離と時間との関係を予備実験で求めた。その結果、凝固速度は回転数の増加とともに減少するが、基本的には回転凝固の場合においても凝固の進行は平方根則に従うものであることを確認した。この予備実験結果と、本実験での凝固開始および試料引上げまでの時間と、その段階までに形成した凝固層の厚みとから凝固速度を決定した。

3. 実験結果

3.1 凝固組織

Photo. 1 は静止凝固鋼塊の横断面における凝固組織である。凝固初期のデンドライトは細く密に発達し、次第に長く、太くなるとともに、側枝の発達が明瞭となる凝固中期以降では成長の方向性の乱れも大きくなる。特に注目すべきことはデンドライトの発達領域がほぼ4つの領域に区分できるように見えることである。このことは凝固機構上重要なこととしてとらえている⁴⁾。一方、Photo. 2 (a)~(d) は平均回転数が 131, 489, 813, 1122 rpm で得られた凝固組織である。デンドライトの成長は溶湯流動方向に逆らう方向に偏向している。また回転数が増加する程、柱状デンドライトは一般に細く密になる。



Photo. 1. Dendrite morphology of carbon steel when the inner cylinder is not rotated. ($\times 30$)

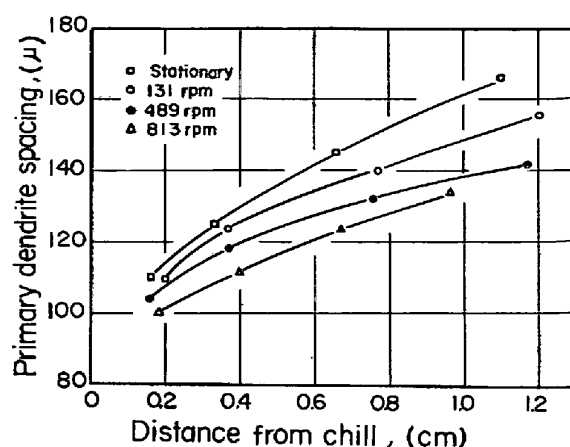


Fig. 2. Primary dendrite arm spacing as a function of distance from chill in rotational ingots.

静止および各回転凝固のチルからの距離に対応するデンドライト主軸間隔の変化を Fig. 2 に示す。柱状デンドライトの主軸間隔におよぼす回転速度の影響は凝固初期よりも凝固速度の遅くなる凝固後期程顕著となる。

また回転凝固したときに形成される等軸晶領域は回転数の増加と共にその領域を拡大している。したがってデンドライトの分断-遊離は母溶湯の流動現象と直接的に関係することが本実験傾向からも明らかである。

3.2 溶質分布

3.2.1 静止凝固

内筒を静止した状態で凝固を進行させた場合の Si,

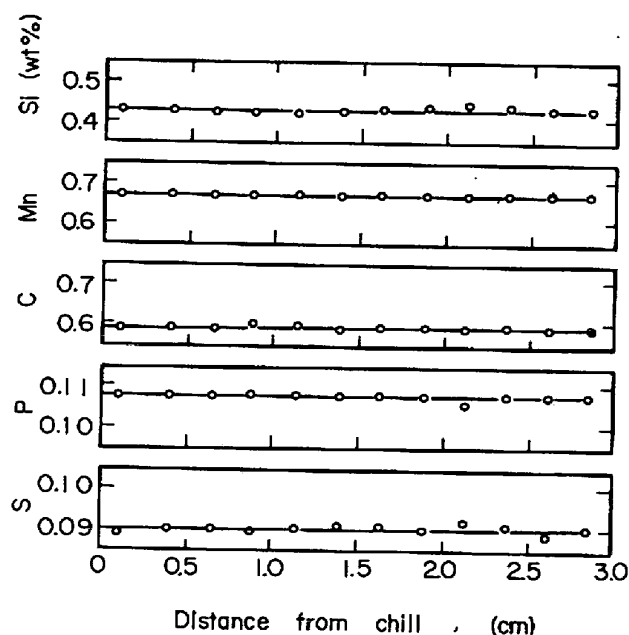


Fig. 3. The solute concentration profiles of the solid of Si, Mn, C, P and S in stationary ingot.

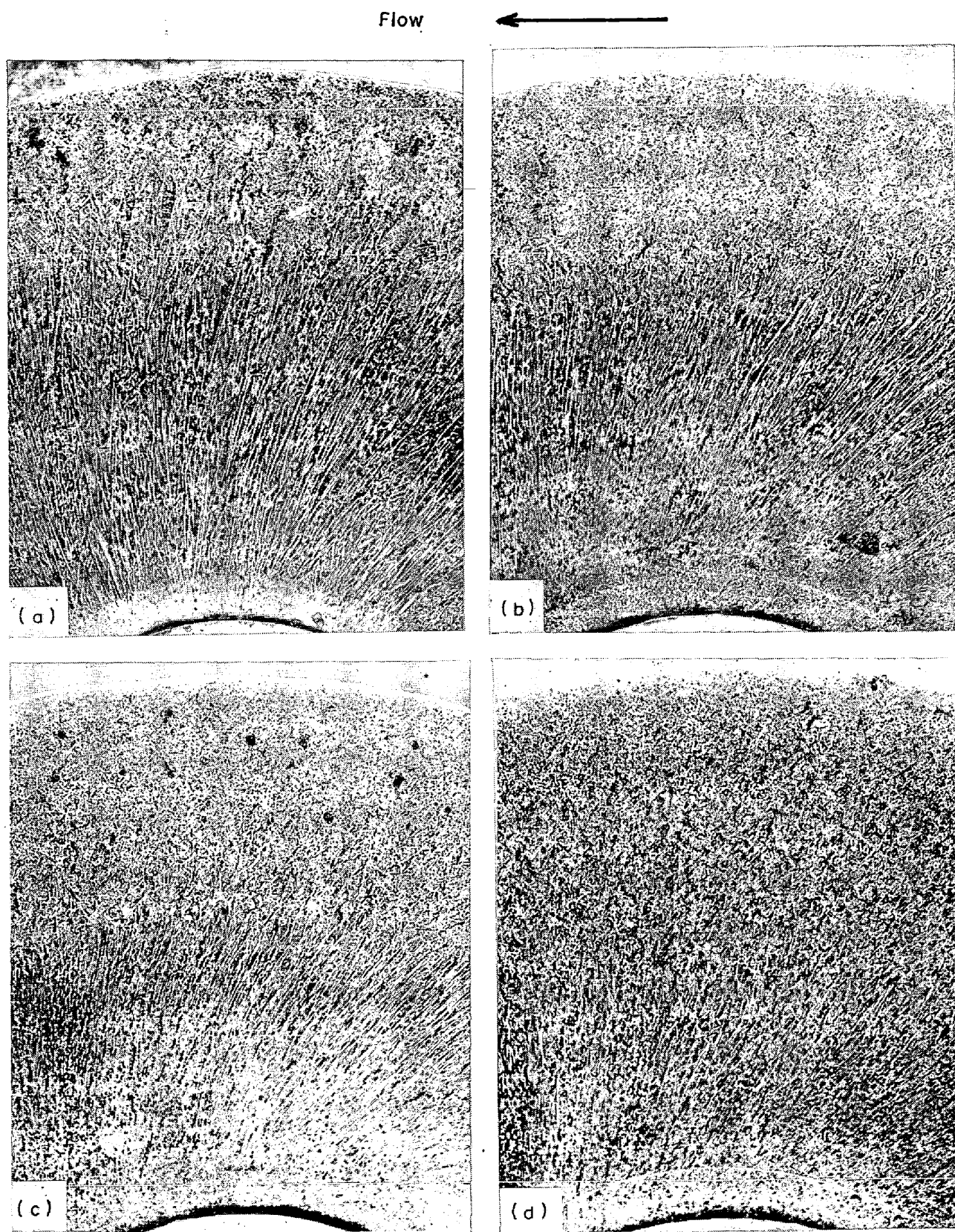


Photo. 2. Dendrite morphologies of carbon steel when the rotation rates of the inner cylinder are (a) 131 rpm, (b) 489 rpm, (c) 813 rpm and (d) 1 122 rpm.

(a) : ($\times 2.8$), (b) : ($\times 3.0$), (c) : (3.2) and (d) : ($\times 3.6$)

(8/9)

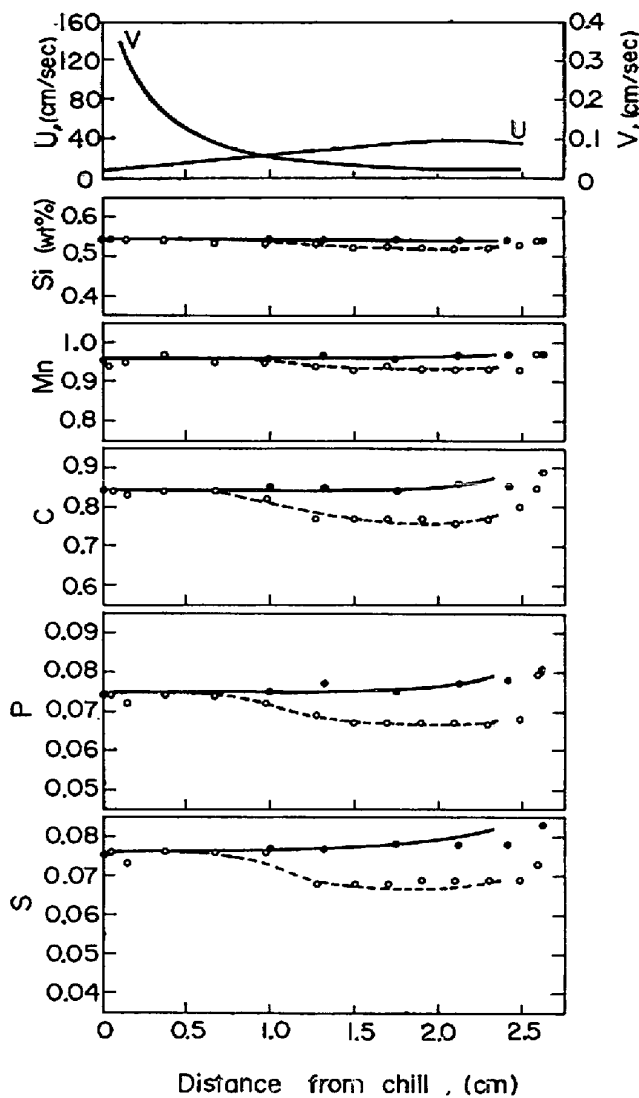


Fig. 4. Relation among the flow velocity of bulk liquid, U , the solidification rate, V , and the solute concentrations of the solid (white dot) and the liquid (black dot), C_L , with the rotation of 199 rpm. The dashed line shows the calculated value of the solute concentration of the solid.

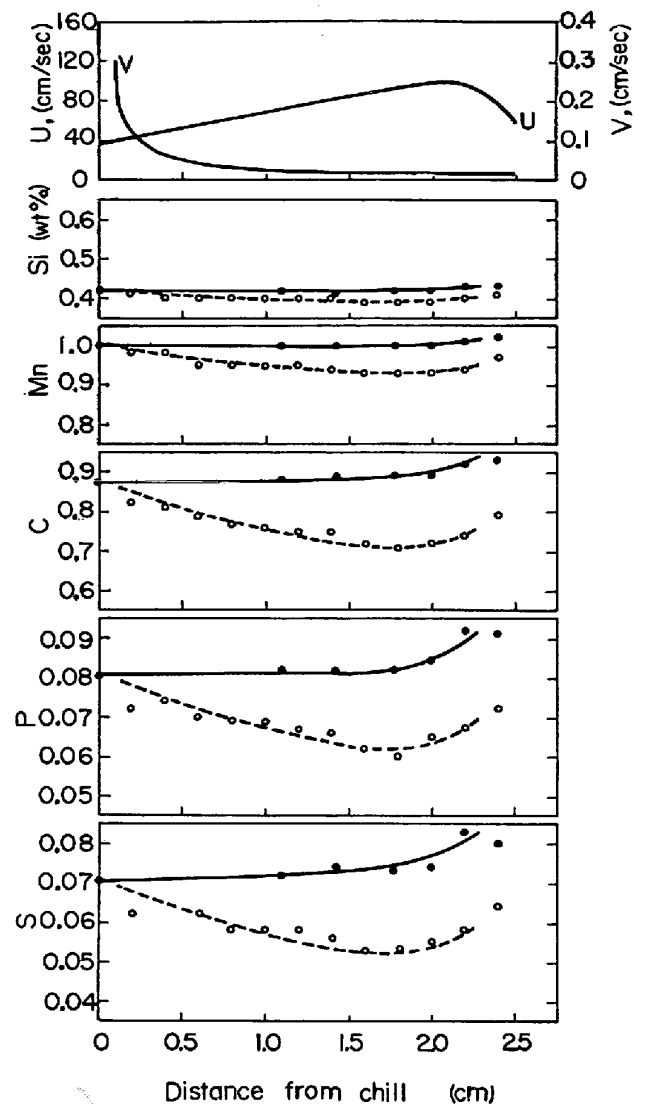


Fig. 5. Relation among the flow velocity of bulk liquid, U , the solidification rate, V , and the solute concentrations of the solid (white dot) and the liquid (black dot), C_L , with the rotation of 548 rpm. The dashed line shows the calculated value of the solute concentration of the solid.

Mn, C, P および S の固相溶質濃度分布を Fig. 3 に示す。5 元素ともほとんど一定の濃度分布を示している。また液相溶質濃度は 5 元素とも凝固初期から後期までほぼ固相溶質濃度と一致している。したがって実効分配係数がほぼ 1 となる。

静止凝固において実効分配係数がほぼ 1 であることは本実験鋼塊では凝固遷移層の濃縮液相におよぼす自然対流の作用およびその層内での溶質の拡散現象が顕著でないことを示すものである。

3-2-2 回転凝固

Fig. 4~6 に内筒の平均回転数が 199, 548 および 871

rpm の 3 例の回転凝固についてチルからの距離に対する凝固速度、流動速度および Si, Mn, C, P, S の 5 元素の固相溶質濃度と液相溶質濃度の実測値変化を示す。またここで実測の固相溶質濃度変化に対応した破線は (4), (5) 式によつて、計算して求めたものであり、4-2 節で述べる。全般的に見ると固相溶質濃度は流動速度が増加すれば減少する。またその際平衡分配係数の小さいものほど減少傾向は顕著である。しかし凝固速度の速い凝固初期では回転数が増加してもそれ程固相溶質濃度が低下しないのは、固相溶質濃度の低下には流動速度の他に、凝固速度も関与しているものと考えられる。

また各実験において流動速度 U が凝固進行とともに増加していることは、内筒回転数が一定であつても内筒表面から凝固が進行するにつれて周速度が増加するためである。さらに母溶湯の流動速度の増加に対応して固相溶質濃度が減少することは、凝固遷移層を形成するデンドライトの間隙にある溶質濃縮液が母溶湯で薄められた結果によるものであると考えられる。

なお本実験はガス発生のないキルド鋼塊の凝固であるが、その負偏析傾向が顕著となる場合はリム鋼塊凝固のリム層における溶質の負偏析傾向に相似している。この両者の相似する要因については4.3節で論ずる。

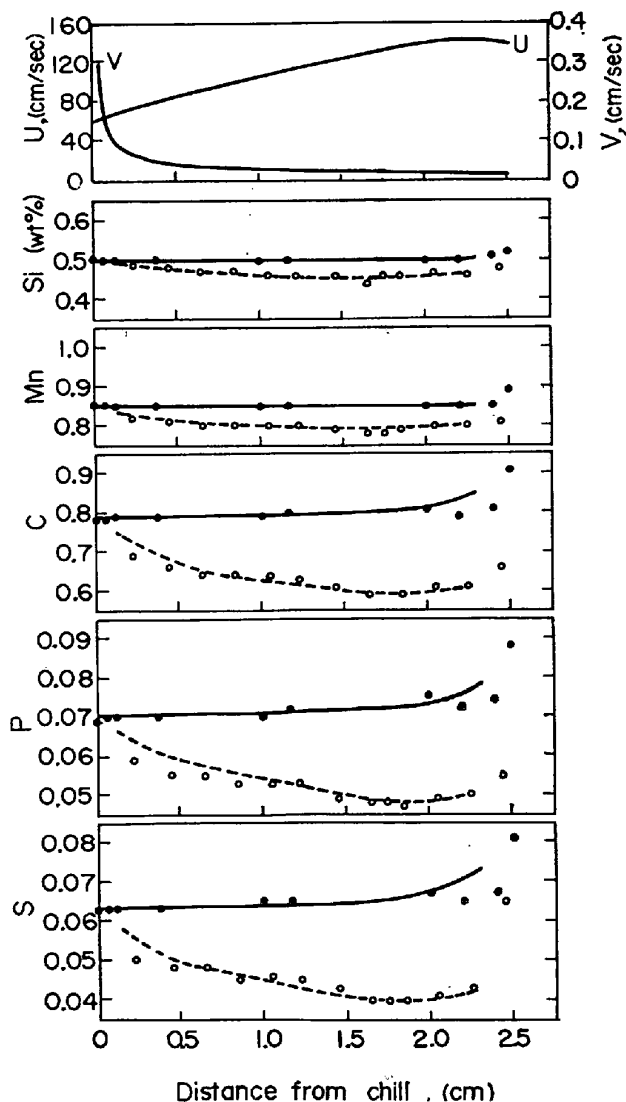


Fig. 6. Relation among the flow velocity of bulk liquid, U , the solidification rate, V , and the solute concentrations of the solid (white dot) and the liquid (black dot), C_L , with the rotation of 871 rpm. The dashed line shows the calculated value of the solute concentration of the solid.

3.3 溶鋼の流動によるデンドライトの成長方向の偏向

3.3.1 偏向角度を測定する意義と測定方法

一般にデンドライトが成長する過程において未凝固溶湯が流動すれば、冷却面の法線方向からずれて、流体の流動に逆らう方向に偏向するとともに、その偏向は凝固速度にも依存するものであることが定性的に認められている^{5)~13)}。

鋼の連続鋳造凝固過程などでの流動速度の測定は実際上困難であるので、溶湯流動速度、凝固速度およびデンドライトの成長方向の偏向角度との三者の定量的関係が得られるならば、測定可能な凝固速度と偏向角度との関係を求めるのみで、その凝固過程での流動速度を予想することができることになる。また同時にデンドライトの偏向する方向によって溶湯の流動する方向も知ることができる。

デンドライトの偏向角度の測定は Photo. 2 (a)~(d) に示す柱状晶領域について行なつた。すなわち1本のデンドライトの発生点を原点として冷却パイプの中心線を通る法線方向に対するデンドライトの傾き角度をほぼ同心円上の約20カ所について測定し、その平均を用いた。

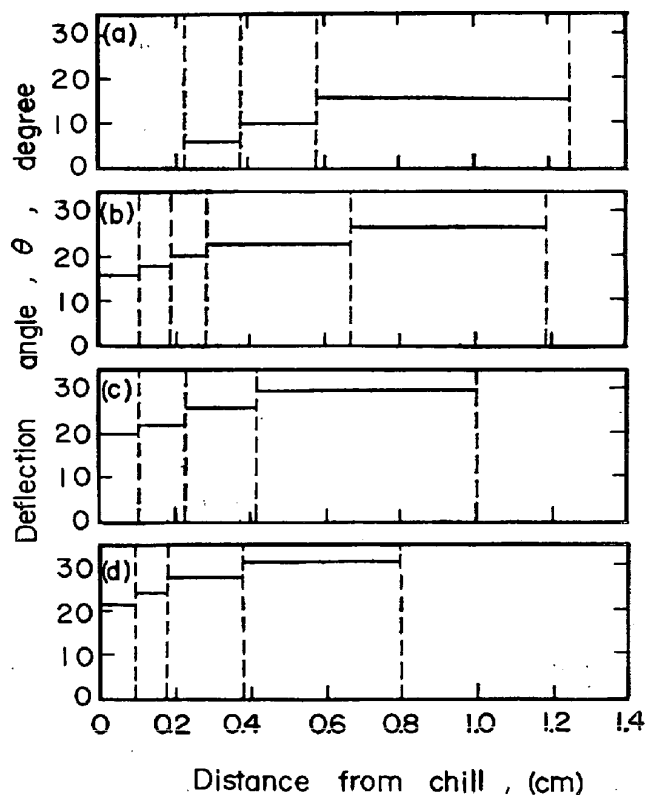


Fig. 7. Relation between the deflection angle of dendrite and the distance from chill in rotational ingots: (a) 131 rpm, (b) 489 rpm, (c) 813 rpm, and (d) 1122 rpm.

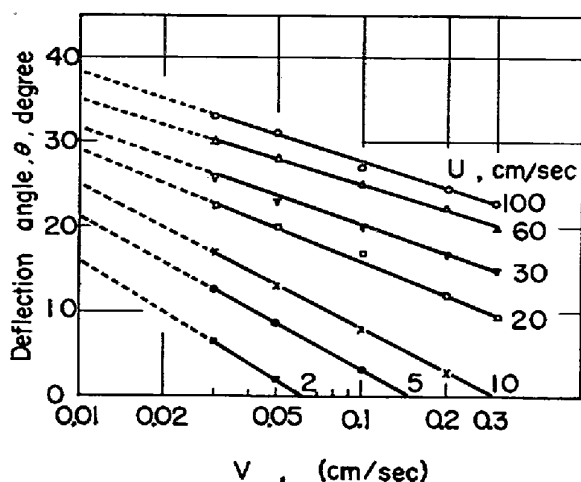


Fig. 8. Relation between the deflection angle of dendrite, θ , and the solidification rate, V , at different flow velocities of bulk liquid, U .

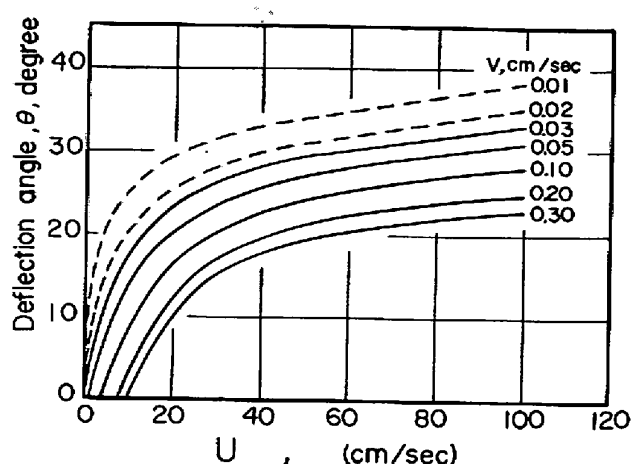


Fig. 9. Relation between the deflection angle of dendrite, θ , and the flow velocity of bulk liquid, U , at different solidification rates, V .

3.3.2 凝固速度と溶湯流動速度およびデンドライトの偏向角度との関係

Fig. 7 に平均回転数が 131, 489, 813 および 1 122 rpm における冷却面からの距離とデンドライトの偏向角度との関係を示す。各回転凝固試料では、凝固距離とともに偏向角度が連続的に遷移せず、同一の偏向角度で示される領域を有する。このことは個々のデンドライトが発生時点で示される偏向角度を変えことなく成長するからである。

このある成長領域が終わつて次のデンドライト集団に遷移するときにデンドライトの成長方向に変位が見られる。流動速度の増加とともに偏向角度は増加しているが、凝固初期よりも凝固速度の遅くなる領域において流動速度の影響を強く受けている。したがってデンドライトの偏向角度は凝固速度と流動速度の相互関係を考慮しなければならないことになる。

流動速度 (U) と凝固速度 (V) と偏向角度 (θ) との関係を Fig. 8 に示す。凝固速度と偏向角度の間には直線関係が認められ、凝固速度の低下とともに流動速度効果は大きくなる。またこの図をもととして一定凝固速度における偏向角度と流動速度の関係を Fig. 9 に示す。破線は Fig. 8 の直線関係の外挿によつて得られたものである。凝固速度の低下とともにより遅い流動速度でもかなり偏向する。凝固速度にもよるが流動速度が 10~40 cm/sec 程度までに θ が 30° 前後まで急速に偏向し、それ以後流動速度がかなり増加してもその割に偏向角度は増加しない。

75 t 鋼塊の実際例¹⁴⁾に適用すると鋳壁より 3 cm で凝

固速度は 0.013 cm/sec、偏向角度は 20°~21° であるので自然対流速度は約 5 cm/sec であることが推定される。

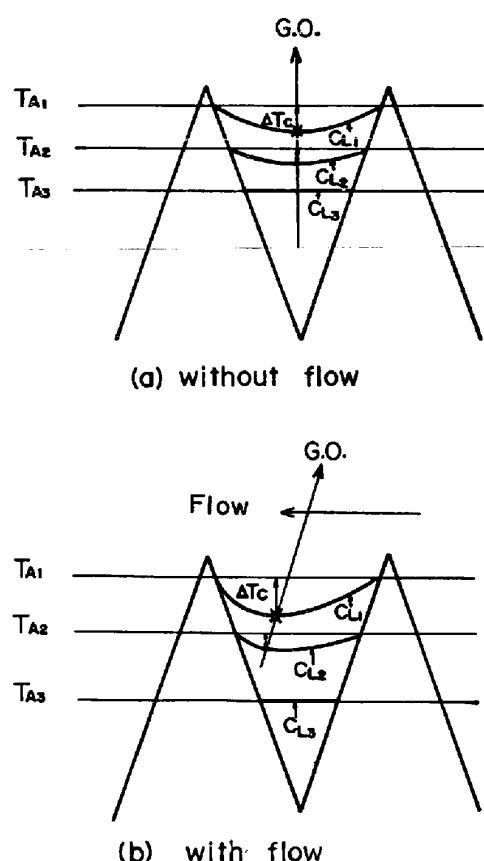
このような簡便な方法で凝固過程での溶湯の流動状態が把握できれば、非金属介在物の挙動等の理解に役立つことになる¹⁵⁾。

3.3.3 結晶成長の偏向現象

溶湯流動下で生成する結晶が流れに逆らう方向へ偏向する理由については種々の見解⁷⁾¹⁰⁾¹⁶⁾がある。たとえば氷の結晶成長の偏向理由については結晶前面を横切る過冷された融液が成長する結晶によつて温められ、低温である上流側へ結晶成長が偏向するという考え¹⁰⁾や、また溶質分布におよぼす流動効果としては結晶の上流側が下流側にくらべてより強く融液に洗われるので、拡散境界層は薄くなり、その結果として上流側の結晶成長速度が大きくなることに起因するという考えも提出⁷⁾されている。

このように結晶成長の偏向する理由についての見解に相違があるのは、合金凝固過程におけるデンドライトの生成機構がいまだ明らかでないことに基因しているものと考えられる。

本実験では母溶湯が 100 cm/sec 以上の流動速度状態にあつても冷却速度が速ければ、デンドライト生成を見るときともに、かつ流れに逆らう方向に偏向する事実を得ている。このような苛酷な流動抗力に耐えて発達するデンドライトの生成機構を考える場合にも当然一般凝固過程におけるデンドライトの生成機構を基本として論じられなければならない。その考察の過程において流れに逆らう方向に傾斜する要因を、明らかにすべきであると考え



G. O. : Growth direction of dendrite, T_A : Actual temperature at given levels in the solidifying zone, C_L : Solute iso-concentration profile of the liquid, ΔT_c : Amount of undercooling, $\times$: Nucleation site.

Fig. 10. Growth direction of dendrite with flow.

える。

既に著者らは凝固遷移層内において温度と溶質濃度分布との関係より液相域で新たなデンドライトの生成する可能性を指摘するとともに、デンドライトの発生が不連続に行なわれることを観察結果をもととして考察している¹⁷⁾。したがって凝固遷移層内においてデンドライトが新たに生成するときに流動がどのような影響をもたらすかを把握することが結晶偏向原因を理解する決め手となる。

Fig. 10 (a) は隣接する2本のデンドライトと、その間に存在する液相域の溶質等濃度分布傾向を模式的に示したものである。凝固遷移層内の実際温度 T_A を固相界面における溶質濃度に対応する平衡凝固温度とすれば、 T_A と液相溶質等濃度曲線との差が過冷度に比例する量を示すことになる。等濃度分布曲線は溶湯流動を受けない場合は左右対称となり、拡散と温度降下速度との関係よりもつとも過冷度が大きくなる $\times$ 印のところで、一般的には固相率 $0.1 \sim 0.2$ という段階で結晶が生成する可能性がある¹⁸⁾。その成長は液相域の各位置の過冷の谷間

をつらぬく方向 (G. O) を目指すことになり、左右対称な等濃度分布より一般的には偏向しないで成長する確率が高いものと考えられる。

しかるに溶湯流動を伴う Fig. 10 (b) の場合には上流側のデンドライトの側面が強く溶湯に洗滌されるため溶質等濃度分布は片寄りを出すことになる。したがって、(a) でも述べたごとく $\times$ 印で結晶生成すれば、その成長方向は過冷度の大きい谷間の部分を目指すように発生時点において規定され、それが矢印の方向となることを示したものである。デンドライトの主軸が流れに逆らう方向に傾斜すると遷移層内の液相域は一層流動作用を深く受けるために新たなデンドライトの発生位置もまた深くなり、両側の主軸に成長方向が抑制されやすくなるため、流動速度の増大に比例して偏向角度は必ずしも増加しないと考えられる。

また凝固遷移層の液相域でデンドライトが生成し、それが側枝の発達を含めて成長基盤を安定させつつ流動域に進むとすれば、かなりの流動抗力を受けてもそれに打ち勝つて成長できるものと考えられる。しかしながら遷移層の先端あるいはその沖合で結晶生成すれば、微視的結晶段階において流動抗力を受けるため、押し流される確率が高いと見なければならぬ。

4. 実効分配係数の実験的検討

4.1 凝固遷移層の溶湯流動の洗滌効果

凝固遷移層は液相と固相の存在状態より二つに分類することができる。固体中に液体が分散し、そのため液相の流動は固相に妨げられて不良となつている p 層と、液体に固体が分散した状態、すなわち存在する固相の間隙を液相が自由に流動し得る q 層である。 p 層でのデンドライトは側枝がよく発達しているので閉塞的形態をつくり、その中に捕捉された液相は独立的な溶質濃縮凝固をする。それゆえ p 層内のデンドライトとその間隙を含めた平均溶質濃度 $\bar{C}_p$ は凝固終了後といえども変化なく、それは完全凝固層の平均溶質濃度 $\bar{C}_s$ に等しいはずである。したがって実効分配係数を論ずる立場からすれば、 p 層と完全固体層とを区別する必要はなく、 p 層は見掛上の固体であるとして差支えない。したがって凝固遷移層に対する溶湯流動効果を検討する場合には q 層のみを対象とする。

突起を有する粗面での実験¹⁹⁾によれば、突起が受ける乱流抵抗は流動速度と突起形状に左右されることを示している。したがって凝固遷移層内の液相溶質濃度分布は乱流強度に支配され、結果として凝固遷移層内の液相は母溶湯との間に混合拡散が行なわれ、母溶湯濃度に近づ

くことになる。これを母溶湯の流動による凝固遷移層の洗滌効果と呼ぶことにする。

したがって溶鋼流動の混合拡散による凝固遷移層の洗滌効果の実際的な評価は、母溶湯の流動速度に対応する凝固遷移層内への乱流の侵入深さを規定すればよいことになる。本解析では凝固遷移層の深さと固相率は比例関係にあるとみなしているの、洗滌深さを固相率で示すことができる。いま固相率 S_h まで洗滌されたとすればその位置における平均溶質濃度 $\bar{C}_p$ は次のように示すことができる。

$$\bar{C}_p = (1 - S_h)C_{Lo} + S_h k_0 C_{Lo} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで C_{Lo} は母液相の溶質濃度、 k_0 は平衡分配係数である。

実効分配係数 K_e は $K_e = (\bar{C}_p / C_{Lo})$ で示すことができるので (1) 式は

$$K_e = 1 - (1 - k_0)S_h \quad \dots\dots\dots (2)$$

(2) 式において洗滌を受け得る限界は前述した p 層と q 層の境であり、そのときの固相率を S_p とすると、 K_e

は最小実効分配係数を示すことになる。

$$K_{e \min} = 1 - (1 - k_0)S_p \quad \dots\dots\dots (3)$$

Table 2 は (3) 式において、 $S_p = 0.67^{(3)(20)}$ として得られる計算上の最小実効分配係数値を、リミングアクションによつて強烈な流動が生じているリムド鋼塊のリム層における最低の実効分配係数値とに對比したものである。この結果各溶質元素とも (3) 式による計算値と実測値は非常によく近似していることが認められる。

この事実はリムド鋼塊凝固でのリム層の生成過程では最大洗滌を受ける状況下にあることと、また (2), (3) 式の前提条件の妥当性を示すものである。以上の結果を要約すると、(1) 凝固過程で未凝固溶湯が流動すれば凝固遷移層内の溶質濃縮溶液は母溶湯で洗滌される。(2) 乱流混合作用は同一であつても各溶質元素によつて実効分配係数に差のあることは、晶出する固相の溶質濃度は各元素の平衡分配係数に支配されるからである。(3) 凝固遷移層の母溶湯の洗滌には限界があり、固相率 (S_p) にしてほぼ 67% までである。

Table 2. Comparison of the minimum effective distribution coefficients of the observed value in the rim-zone of rimming ingots and the calculated value based on the washing effect in the solidifying zone.

Alloying element	Equilibrium distribution coefficient		Minimum effective distribution coefficient		
	k_0 in δ -Crystallization	Ref.	$K_{e \min}$ (Calculated)	$K_{e \min}$ (Observed)	Ref.
C	0.13	(21) (22)	0.42	0.42	(21)
	0.17	(23)	0.44	0.42	(31)
	0.20	(24) (25)	0.46	0.46	(32)
	0.29	(26)	0.52	0.50	(33)
Si	0.62	(23)	0.75	0.83	(34)
	0.66	(27)	0.77		
	0.77	(21)	0.85		
	0.83	(24)	0.89		
Mn	0.84	(25)	0.89	0.79, 0.80, 0.85 0.90, 0.91 0.90, 0.91, 0.92 0.90, 0.92 0.90, 0.91, 0.92 0.90,	(35) (33) (21) (36) (31)
	0.72	(21)	0.81		
	0.76	(23)	0.84		
	0.80-0.90	(25)	0.87-0.93		
P	0.84	(22)	0.89	0.38, 0.46 0.50 0.63, 0.65	(35) (31) (37)
	0.90	(24)	0.93		
	0.06	(21)	0.37		
	0.067	(28)	0.37		
S	0.13	(22)	0.42	0.32 0.33, 0.34, 0.37 0.34 0.36 0.36 0.38, 0.39, 0.40 0.41, 0.42 0.41	(38) (39) (40) (34) (35) (33) (31)
	0.14	(23)	0.42		
	0.15-0.18	(25)	0.43-0.45		
	0.20-0.50	(29)	0.46-0.67		
S	0.02	(24)	0.34	0.32 0.33, 0.34, 0.37 0.34 0.36 0.36 0.38, 0.39, 0.40 0.41, 0.42 0.41	(38) (39) (40) (34) (35) (33) (31)
	0.032	(26)	0.35		
	0.04	(30)	0.36		
	0.04-0.05	(25)	0.36		
S	0.05	(22) (28)	0.36		

これらの根拠をもととして回転凝固における流動速度と凝固速度と実効分配係数の定量的把握を進めることにする。

4.2 凝固速度と流動速度と実効分配係数との関係

(2) 式においてデンドライトの形態に影響をもたらす凝固速度 (V) と、凝固遷移層内液相の乱流混合強度を規定する流動速度 (U) とにもとづく S_h が決定できれば各溶質元素の K_e を説明することができる。この関係を求めるために実測した S の実効分配係数を (2) 式に適用して S_h を決定し、そのときの U と V の三者の関係を検討した結果、次の実験式を得た。

$$(U/V) = 7500 S_h / (1 - S_h) \dots\dots\dots (4)$$

ただし (2) 式に適用した S の平衡分配係数は $0.02^{24)}$ である。(4) 式による固相率 S_h と凝固速度 V および流動速度 U の関係を示したのが Fig. 11 である。一定流動速度に対する洗滌効果 (S_h) は凝固速度に依存することが解る。すなわち凝固速度が遅い場合には流動速度が小さくてもより深く洗滌されることになる。

(2) 式と (4) 式より実効分配係数 K_e は次のように示すことができる。

$$K_e = 1 - 1.33 \times 10^{-4} (1 - k_0) (1 - S_h) (U/V) \dots\dots (5)$$

Fig. 12~16 には回転凝固実験で得られた Si, Mn, C, P, S の実効分配係数と溶湯流動速度と凝固速度との関係を示すとともに、さらにこの三者の関係を S の溶質元素をもととして求めた (4) 式と (3), (5) 式より計算し

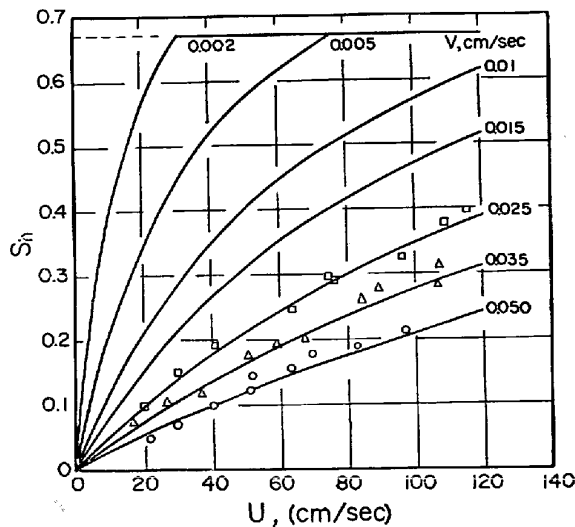


Fig. 11. Relation between the flow velocity of bulk liquid, U , and the fraction of solid depending on the washed depth, S_h , for several solidification rates, V , based on Eq. (4). The marks show the values with reference to sulphur.

た結果を実線で示す。この計算結果は S 以外の他の溶質元素の測定結果と一致するとともに、凝固速度の遅くなる場合の U と K_e の関係まで拡張して示し得た。ここで用いた S 以外の平衡分配係数は Si : $0.83^{24)}$, Mn : $0.80^{25)}$, C : $0.34^{23)}$, P : $0.20^{29)}$ である。各溶質元素の実効分配係数は流動速度が増すにつれてほぼ直線的に減

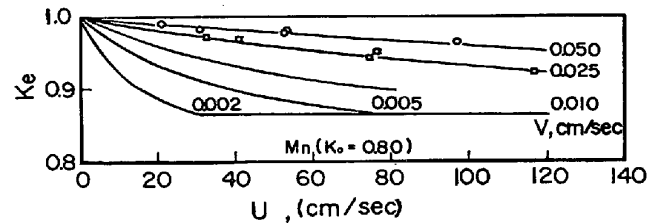


Fig. 12. Comparison of the calculated and observed effective distribution coefficients of silicon, K_e , as dependent on the flow velocity of bulk liquid, U , at different solidification rates, V .

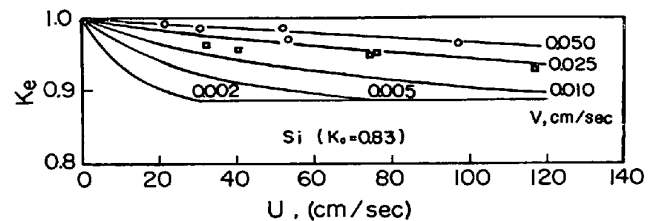


Fig. 13. Comparison of the calculated and observed effective distribution coefficients of manganese, K_e , as dependent on the flow velocity of bulk liquid, U , at different solidification rates, V .

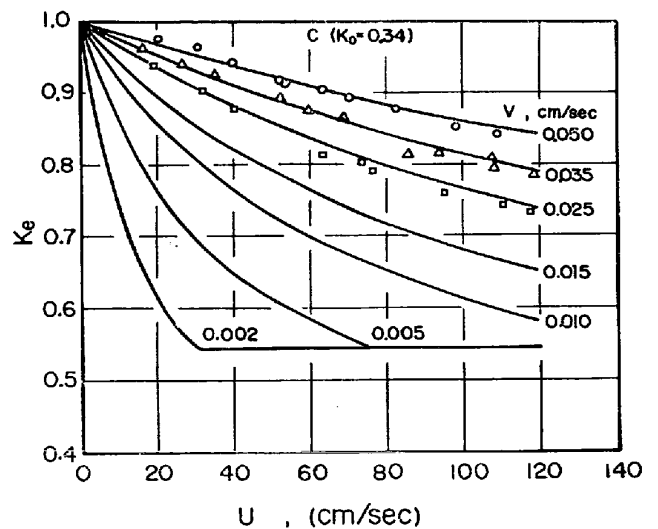


Fig. 14. Comparison of the calculated and observed effective distribution coefficients of carbon, K_e , as dependent on the flow velocity of bulk liquid, U , at different solidification rates, V .

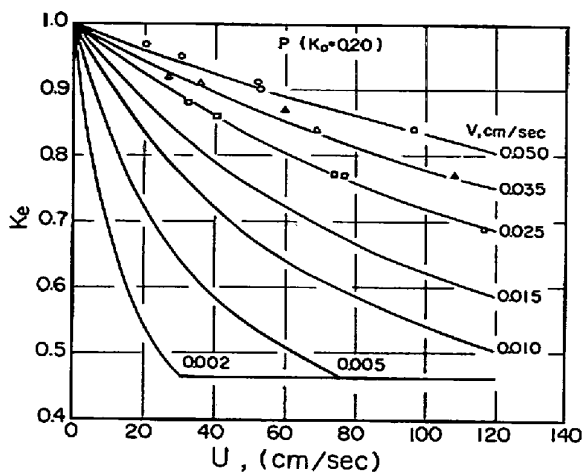


Fig. 15. Comparison of the calculated and observed effective distribution coefficients of phosphorous, K_e , as dependent on the flow velocity of bulk liquid, U , at different solidification rates, V .

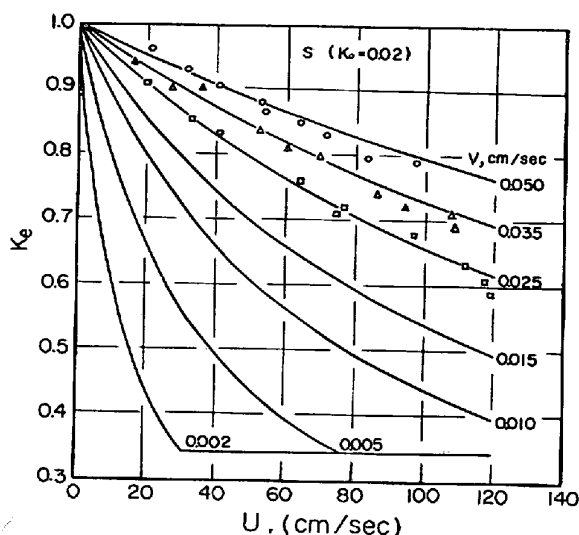


Fig. 16. Comparison of the calculated and observed effective distribution coefficients of sulphur, K_e , as dependent on the flow velocity of bulk liquid, U , at different solidification rates, V .

少し、さらに凝固速度が遅くなるにつれてこの減少傾向はより顕著になつてゐる。また U と V が一定である場合には平衡分配係数の小さい溶質元素程実効分配係数は低い値を示し、このことは Table 2 のリムド鋼の各溶質元素の最小実効分配係数の傾向と一致している。

このように S 元素をもととして解析した結果が他の溶質元素にも適合できることは、凝固遷移層の乱流混合による洗滌効果 (S_h) を各溶質が同一に受けるものであることを示すとともに、各溶質元素の固相濃度は平衡分配

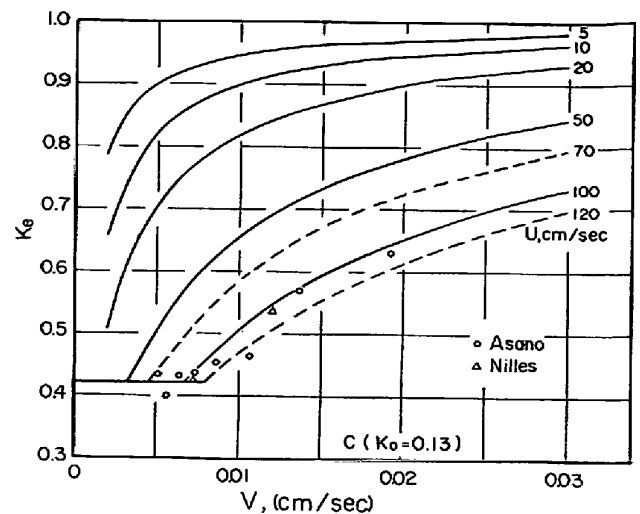


Fig. 17. The calculated effective distribution coefficient of carbon, K_e , as dependent on the solidification rate, V , at different flow velocities of bulk liquid, U . The observed value shows the effective distribution coefficient in the rim-zone of rimming ingot when the solidification rate is known.

係数の相違のみで、説明できることを意味するものである。

さらに Fig. 4~6 に示した U と V および C_L を (4), (5) 式に適用して柱状晶 および 分岐柱状晶領域の固相溶質濃度分布を求めその結果を同図中に破線で示した。計算によつて得られた各溶質元素の固相溶質濃度は実測した固相濃度とかなりよい一致を示している。

(5) 式で V が 0.01 cm/sec, U が 10 cm/sec 以下で K_e を求める場合には S_h を無視することができ、そのときの誤差範囲は 9% 以内となり、次の近似式を適用することができる。

$$K_e = 1 - 1.33 \times 10^{-4} (1 - k_0) (U/V) \quad \text{..... (6)}$$

また最大洗滌を受けるときの最小実効分配係数は $S_h = S_p$ とおくことより次のようになる。

$$K_{e \min} = 1 - 4.4 \times 10^{-5} (1 - k_0) (U/V) \quad \text{..... (7)}$$

さらに V が 0.025 cm/sec から 0.01 cm/sec までの範囲については次の近似式を用いることができ、 U と k_0 のみで K_e を把握することができる⁴¹⁾。

$$K_e = 1 - 5.6 \times 10^{-3} (1 - k_0) U \quad \text{..... (8)}$$

4.3 溶鋼流動と CO ガス発生との関係

C, S の溶質元素を対象に (3), (4), (5) 式を用いて流動速度をもととした実効分配係数と凝固速度との関係を計算して実線で示したのが Fig. 17, 18 である。報告³²⁾ ⁴⁰⁾⁴²⁾ されているリムド鋼のリム層における K_e と V の

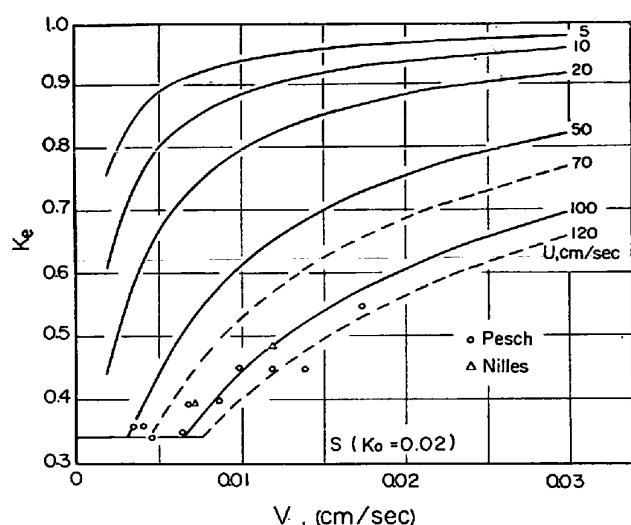


Fig. 18. The calculated effective distribution coefficient of sulphur, K_e , as dependent on the solidification rate, V , at different flow velocities of bulk liquid, U . The observed value shows the effective distribution coefficient in the rim-zone of rimming ingot when the solidification rate is known.

関係をさらに Fig. 17, 18 にプロットすれば, その測定値を得るときの未凝固溶湯の流動速度を予想することができる. その予想された流動速度範囲は 70~120 cm/sec である. この流動速度範囲は リムド鋼塊凝固過程におけるリミングアクションによる還流速度範囲の報告値³⁹⁾⁴³⁾と一致するものである. この一致は CO ガス発生にともなう母溶湯の還流作用を流動速度として定量的に評価できることを示すものである.

リムド鋼のリム層における実効分配係数は実用鋼の最小実効分配係数を示し得る唯一のものであり, この事実は各元素について Table 2 で明確にされた. 鋼の 15 kg 高周波溶解という本実験規模では凝固速度の遅い段階まで行なうことは困難であつたので最小実効分配係数値まで示し得なかつたが, 著者らは CO ガスの発生がなく, かつ凝固進行形態が鋼と近似して²⁰⁾, 凝固点の低い Al-4 wt%Cu 合金において, 実効分配係数は母溶湯の流動速度増加とともに比例的に減少し, それ以上減少し得ない一定値を得ている³⁾. そのときの最小実効分配係数値は 0.45 である. この 0.45 値は (3) 式において Cu 溶質元素の平衡分配係数を 0.17³⁰⁾ とし, 最小実効分配係数を得る S_p は鋼の解析に適用したものと同一 S_p 値 0.67 を用いて求めることができた. この事実は鋼に適用する場合の重要な基礎研究となつている.

一方, リムド鋼塊は CO ガス発生をともなうもので

あるから, その発生機構を本研究の母溶湯の流動による洗滌効果との関連において検討する必要がある.

凝固遷移層内の溶質濃縮液相が濃度的に低下する理由については二つ考えられる. 第一は遷移層内に生成した CO ガスが成長, 離脱するときに母液相の流入によつて遷移層内の液相と母液相とが混合すること, これを部分混合洗滌作用と呼ぶことにする. この作用にもとづく場合と, 母溶湯の流動, すなわち還流液相によつて凝固遷移層が洗滌される第二の場合とが考えられる. このいずれの現象も凝固遷移層内の溶質濃縮液相濃度を母溶湯溶質濃度に近づけることにおいては, 同じ作用と見做すことができる.

リムド鋼塊凝固では CO ガスが発生し, それが成長して凝固層に最終的に捕捉されて管状気泡となる場合と気泡が離脱して気泡の痕跡も存在しない状態, あるいはリム溝または粒状気泡として残存する場合とが認められている. またリムド鋼塊では一般に炭素含有量が低いためデンドライトを認知することが困難であるが, 特殊な腐蝕方法⁴⁴⁾を用いれば, リムド鋼でも凝固形態はデンドライト状であるという報告⁴⁴⁾⁴⁵⁾があるので, この現象も含めて次の考察を進める.

CO 生成にもとづく管状気泡生成領域と粒状または針状気泡生成領域の実効分配係数について考えれば, 管状気泡生成領域では管状気泡生成にともなう C, O が低下することは理解できるが, しかしデンドライトに挟まれて生成する気泡界面は一般に平滑であることより, デンドライト間隙にある溶質濃縮液相は閉じこめられると見做されるので, CO 生成に関与しない他の Si, Mn, P, S などの溶質元素も同時に最小値を示すに至るまで低下することは考えにくい. それゆえ最終的に管状気泡となる領域であつても, その気泡成長過程において気泡の部分的離脱による混合洗滌を考えるならば, デンドライト間隙の液相中にある各溶質が平衡分配係数に対応して低下することの説明が可能となる.

他方, 針状 (リム溝) 形成領域では CO 気泡の離脱現象が十分行なわれた領域と見做されるので, 上記の部分混合洗滌作用を強く受けて実効分配係数はより低下することになるであろう. このことは森らの実験⁴⁶⁾で, 管状気泡生成領域より針状または粒状気泡生成領域の方がより実効分配係数は低下する事実によつても裏付けられる.

次に部合混合洗滌効果と還流による洗滌効果との関連について考察する. リムド鋼塊凝固の凝固初期では凝固遷移層内液相で発生した CO 気泡の離脱による部分混合洗滌が優先するが, 急激なガス発生にもとづく多量の

CO ガスの上昇運動は母液相の還流現象を急速に高め、次第に CO ガス上昇移動速度と還流速度は一致するようになり、その後 CO ガス発生が減少しても還流は慣性的に継続され、逆に CO ガスの逸出を促進することが予想される。さらに、放置すれば温度低下による粘性増加で母相の還流強さは減少することになるであろう。

要するに凝固初期を除いては凝固遷移層内の液相において CO 気泡が生成し、それが離脱する速度は母溶湯の還流速度とみなし得るような状態にすみやかになるために、CO ガスが発生する場合としない場合であつても還流強さ、すなわち流動速度で実効分配係数を評価できるものであると理解される。それゆえリム層で実測された K_e と V を本解析結果に導入して評価した U の値が実際にリム鋼塊凝固での流速と一致することになったものと考えられる。

5. 実効分配係数の理論的検討

本章は母溶湯の流動にもとづく乱流混合現象によつて凝固遷移層内液相の質量輸送を検討するものである。

5.1 凝固遷移層内の溶質の輸送

一般に質量輸送には二つの現象が考えられる。すなわち分子拡散による質量輸送と乱流の混合拡散による質量輸送である。それゆえ、溶湯流動をとまなう場合の単位時間当たりの質量輸送を、一般的に示すと次のようになる⁴⁷⁾。

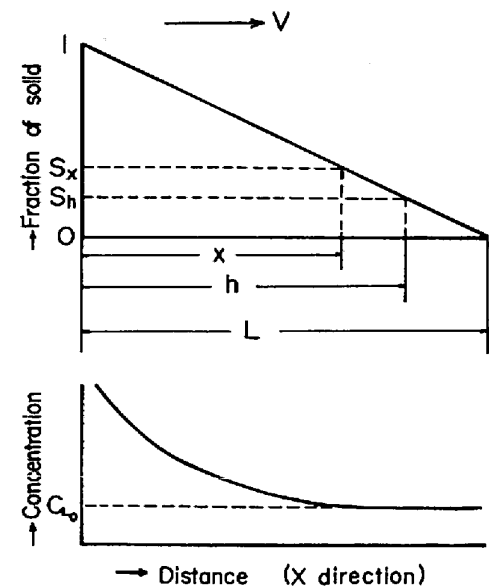
$$J = -(D_L + A_D) \frac{dc}{dx} \dots\dots\dots (9)$$

ここで J は全輸送量、 D_L は液相の溶質拡散係数、 A_D は乱流による混合拡散係数、 dc/dx は液相の濃度勾配である。凝固遷移層のピラミッド状突起界面を母溶湯が流動すれば、凝固遷移層内液相に乱流混合が生じ、その流動強度に応じて乱流混合する深さが深くなる。その背景については 4.1 節で述べた。その場合の質量輸送は乱流混合が主体的であるので、分子拡散による物質輸送は無視することができる。乱流混合深さが深くなることは固相増加 (S_h) による質量輸送の有効断面積の減少 ($1-S_h$) をともなうものであるから、凝固遷移層の乱流混合による質量輸送は次のように示すことができる。

$$J_{x=h} = -(1-S_h) A_D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=h} \dots\dots\dots (10)$$

5.2 実効分配係数

凝固遷移層の距離と固相率、濃度分布の関係を模式的に示したのが Fig. 19 である。 L は凝固遷移層の長さで $(L-h)$ は母溶湯が侵入する領域であり、この境界位置の固相率が S_h である。乱流混合が主体となる $(L-h)$ 領域



L : thickness of the solidifying zone
 S_x and S_h : fraction of solid depending on the distance of x and h respectively
 C_{L0} : solute concentration of bulk liquid

Fig. 19. A schematic illustration of the fraction of solid and the solute concentration profile of the liquid in the solidifying zone.

の液相溶質濃度を母液溶質濃度に近似させ、また乱流混合の及ばない h 領域での液相は分子拡散が主体で、その後の固相増加に対応した液相溶質濃度になるものとする。この液相溶質濃度分布の検討に当たつては固相増加による拡散距離の減少を考慮すれば、凝固進行に垂直方向では溶質濃度は一様とみなし、進行方向のみを考慮すればよいことになる。

定常状態で凝固が進行するときには $x=L$ において凝固遷移層内に運び込まれる溶質量は VC_{L0} であり、また $x=h$ において運び出される溶質量は $V\bar{C}_p$ であるから、両者の差は乱流混合による質量輸送量を示す (10) 式と等しくなる。

$$V(C_{L0} - \bar{C}_p) = -(1-S_h) A_D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=h} \dots\dots\dots (11)$$

(11) 式の $(dc/dx)_{x=h}$ を求めるためには溶質濃度分布を知る必要がある。いま S_h 以降での凝固、すなわち濃縮凝固する領域の凝固進行による溶質濃縮過程を定量的に検討する。

一般に閉鎖系における液相量と固相量の溶質バランスは次のようになる。

$$d(\bar{C}_s f_s) + d(C_L f_L) = 0 \dots\dots\dots (12)$$

ここで $\bar{C}_s$ は固相率 f_s するときの平均固相溶質濃度 C_L は液相率 f_L するときの液相溶質濃度である。また f_s

$+f_L=1$. f_s は $(1-S_h)$ の液相率を 1 とし、それを基点として晶出する新たな固相割合を示すものである。

また f_s と凝固遷移層の距離、 f_s と凝固遷移層の固相率とは次のような関係を有する。

$$f_s = (h-x)/h, \text{ または } f_s = 1 - (1-S_x)/(1-S_h) \quad (13)$$

ここでの x は $0 \leq x \leq h$ であり、 x の位置に対応する固相率を S_x とする。(13) 式で x が h に等しいときは $f_s=0$ となり、 x が零のときには $f_s=1$ となる。

(12) 式で固相内拡散を無視すると液相濃度は次式のようになる⁴⁸⁾。

$$C_L = C_{Lo}(1-f_s)^{k_0-1} \quad (14)$$

S_h より固相が増加する領域での溶質濃度分布は(13)式の第二式を(14)式に代入することによつて得られる。

$$C_L = C_{Lo} \left(\frac{1-S_x}{1-S_h} \right)^{k_0-1} \quad (15)$$

(15) 式を用いて、凝固遷移層の乱流混合の侵入深さ $(L-h)$ に対応する S_h を 0.2, 0.4, 0.6 としたときの遷移層内液相における S 溶質元素の濃度分布を求め、Fig. 20 に示す。侵入深さが深くなる程濃縮率は小さくなる。このことは他の溶質元素にも適用されるので、流動速度が大きい程凝固過程において生成する非金属介在物は減少することが予想される。

また $x=h$ における濃度勾配は(13)と(15)式と $h=L(1-S_h)$ との関係より求められる。

$$\left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=h} = \frac{(1-k_0)C_{Lo}}{(1-S_h)} \quad (16)$$

一方、混合拡散係数 A_D については乱流の平均流動速

度 U に比例し⁴⁹⁾、かつ mixing zone, Δh に比例する⁵⁰⁾ ことより、次のように表わせる。

$$A_D = B \Delta h U \quad (17)$$

ここで B は実験定数である。 Δh は流体力学的には渦流の大きさとして評価することができる⁴⁷⁾ ので凝固遷移層の混合が及ぶ限界位置の幅に対応するものと仮定した。

いま l をデンドライト主軸間隔とすれば、 Δh は次のようになる。

$$\Delta h = l(1-S_h) \quad (18)$$

(16), (17), (18) 式を(11)式に代入して $K_e = (\bar{C}_p/C_{Lo})$ において整理すると、 K_e と他の凝固条件因子との関係が得られることになる。

$$K_e = 1 - B(l/L)(1-k_0)(1-S_h)(U/V) \quad (19)$$

上式は乱流混合による質量輸送を凝固遷移層に適用して得られたものである。

一方、4.2 節で示した(5)式と(19)式はともに同一凝固条件における実効分配係数を示す関係式であるから両者は等価な関係を示さなければならない。その結果、 $B(l/L) = 1.33 \times 10^{-4}$ となる。本実験の凝固初期および後期を除けば、 L が増加すれば l も増加するため l/L の比はあまり変化せず、ほぼ 1.65×10^{-2} の値となつている。したがつて混合拡散係数を決定するために必要な実験定数 B は 0.81×10^{-2} となり、この値は流体力学的分野の B 値、 1.19×10^{-2} ⁵¹⁾、 1.4×10^{-2} ⁵²⁾ とかなり近似したものである。

この結果第4章で検討した実効分配係数に及ぼす母溶湯の洗滌効果は、乱流混合による質量輸送概念を凝固遷移層に適用することによつて説明し得ることが明らかになった。

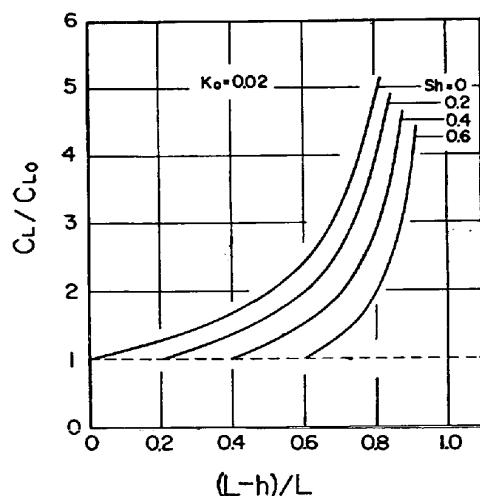
6. 結 言

鋼塊凝固過程におよぼす溶湯流動作用を明らかにするため流体力学的検討から Taylor's vortex を応用した同心二重円筒の内筒水冷による凝固方式を鋼に適用して、凝固速度と流動速度を基本とした、実効分配係数とデンドライトの偏向角度との関係を求めた。

これらの実験結果を解析するとともに、さらに凝固遷移層における乱流混合による質量輸送概念をもととした理論解析を行ない、実験事実を加えて実用鋼塊凝固現象の解明に必要な要因の具体的把握を可能にした。

以下に実験および解析結果を要約すると次のごとくになる。

(1) 溶湯流動をともしなう場合のデンドライトの偏向角度は流動速度の増加とともに増加し、凝固速度の減少は偏向角度を大きくする要因となる。デンドライトの偏



$(L-h)/L$: dimensionless length of the solidifying zone
 S_h : fraction of solid depending on the washed depth

Fig. 20. Sulphur concentration profile of the liquid in the solidifying zone with turbulent mixing.

向角度と凝固速度が求められるならば、凝固過程での流動速度を予測することができる。

(2) 固相溶質濃度 ($\bar{C}_p$) は流動速度の増加とともに減少し、凝固速度の低下はこの減少傾向を助長する。

(3) 凝固遷移層の溶湯流動による洗滌効果 (S_h) にもとづく実効分配係数 K_e は、 $K_e = 1 - (1 - k_0)S_h$ の関係で説明できる。また実験結果より得られた U , V と S_h の間には次の関係が求められた。

$$(U/V) = 7500S_h/(1-S_h) \dots\dots\dots (4)$$

(4) 凝固遷移層を構成するデンドライトの成長形態上より凝固遷移層の母溶湯による洗滌に限界のあることを見出し、その限界固相率 ($S_h = S_p = 0.67$) を適用して求めた最小実効分配係数値は最大洗滌が行なわれているとみなせるリムド鋼塊のリム層の各溶質元素の実効分配係数とよく一致する結果が得られた。

(5) 実効分配係数は凝固遷移層の乱流混合による質量輸送概念より、凝固遷移層の形状因子である l/L と、洗滌深さに対応する固相率 S_h と、凝固速度 V と、流動速度 U および平衡分配係数 k_0 を関数として得られる。

$$K_e = 1 - B(l/L)(1 - k_0)(1 - S_h)(U/V) \dots\dots\dots (19)$$

乱流混合拡散係数を求めるに必要な実験定数 B は 0.81×10^{-2} であることを決定した。

この結果は母溶湯の流動による凝固遷移層の洗滌効果を乱流混合による質量輸送概念で説明できることを明らかにした。

終わりに、鋼の分析にあたって多大な配慮を載いた当時の(株)日本製鋼所室蘭製作所研究所所長前川静弥博士に対して深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) J. A. BURTON, R. C. PRIM, and W. P. SLICHTER: J. Chem. Phys., 21(1953), p. 1987
- 2) G. I. TAYLOR: Proc. Roy. Soc., Ser A, 151 (1935), p. 494
- 3) 高橋, 萩原: 金属学会誌, 29(1965), p. 1152
- 4) 高橋: 合金凝固の基礎的諸問題シンポジウム予稿 (1974), p. 20, 金属学会
- 5) L. NORTHOTT: JISI, 143(1941), p. 49
- 6) W. ROTH and M. SCHIPPEN: Z. Metallk., 47 (1956), p. 78
- 7) M. C. FLEMINGS, et al.: Trans. Amer. Found. Soc., 64(1956), p. 636
- 8) M. C. FLEMINGS: The British Foundryman, 57 (1964), p. 312
- 9) 高橋, 萩原: 第 63 回金属学会シンポジウム予稿集, (1968), p. 108
- 10) E. S. MIKSCHE: Trans. Met. Soc. AIME, 245

- (1969), p. 2069
- 11) 鈴木, 中村, 坂本: 金属学会誌, 34(1970), p. 802
- 12) 阿部, 戸叶: 金属学会誌, 35(1971), p. 947
- 13) 岡本, 岸武, 別所: 日本学術振興会第 19 委 9369 (1972. 1)
- 14) (株)日本製鋼所から提供された資料にもとづく
- 15) 垣生, 北岡, 吉井, 江島, 関, 白石: 鉄と鋼, 60 (1974), '74-A99
- 16) B. CHALMERS: Principles of Solidification. (1964), p. 268 [John Wiley & Sons Inc]
- 17) 高橋, 工藤: 日本学術振興会第 19 委 9692 (1974. 1)
- 18) 高橋, 工藤: 日本学術振興会第 19 委 9624 (1973. 9)
- 19) J. NIKURADSE: V.D.I. Forschungsheft, Nr 361 (1933)
- 20) T. TAKAHASHI, I. HAGIWARA, and K. ICHIKAWA: Trans. ISI, 12(1972), p. 412
- 21) K. GUTHMAN: Stahl u. Eisen, 71(1951), p. 399
- 22) A. HAYS and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 135 (1939), p. 85
- 23) 和田, 和田: 第 61 回金属学会予稿集 (1967), p. 174
- 24) C. E. SIMS: Electric Furnace Steelmaking, 2 (1963), p. 99 [John Wiley & Sons Inc]
- 25) F. OETERS, K. RÜTTIGER, A. DIENER, and G. ZAHSE: Arch. Eisenhüttenw., 40(1969), p. 603
- 26) W. A. FISCHER, H. SPITZER, and M. HISHIMURA: Arch. Eisenhüttenw., 31(1960), p. 365
- 27) W. A. PHILBROOK and M. B. BEVER: Basic Open Hearth Steelmaking, (1951), p. 632 [AIME]
- 28) G. EBNETH and K. RÜTTIGER: Arch. Eisenhüttenw., 43(1972), p. 879
- 29) R. L. SMITH and J. L. RUTHERFORD: J. Metals, 9(1957), p. 478
- 30) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, 2nd ed., (1958), p. 85 [McGraw-Hill]
- 31) 石原: 鉄と鋼, 40(1954), p. 403
- 32) P. NILLES: JISI, 202(1964), p. 601
- 33) 小平: 八幡技研報告, 16, (1937) 1, p. 1
- 34) The Committee of the Iron and Steel Institute, 2nd Report, 117(1928), p. 401 [JISI]
- 35) P. BARDENHEUER and C. A. MÜLLER: Mitt K-W-Inst Eisenforsch, 11(1929), p. 225, 273
- 36) A. STADELER and H. J. TIELE: Stahl u. Eisen, 31(1931), p. 449
- 37) 荒木, 杉谷: 鉄と鋼, 56(1970), p. 474
- 38) 永松: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 474
- 39) 今井, 松野: 日本学術振興会第19委 8283 (1966. 12)
- 40) R. PESCH: Stahl u. Eisen, 93(1973), p. 849
- 41) 高橋, 市川: 鉄と鋼, 59 (1973), S49
- 42) 浅野, 佐伯: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1312
- 43) 浅野, 松永: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1916

-
- 44) A. HULTGREN and G. Phragmen: Arch. Eisenhüttenw., 12 (1939), p. 577
- 45) E. SCHÜRMAN and W. GROTSCHHEL: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 619
- 46) 森, 平岩, 野村: 日本学術振興会第 19 委 9761 (1974. 9)
- 47) V. G. LEVICH: Physicochemical Hydrodynamics (1962), p. 172 [Prentice-Hall]
- 48) H. D. BRODY and M. C. FLEMINGS: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 615
- 49) H. SCHLICHTING: Boundary Layer Theory (1960), p. 476 [McGraw-Hill]
- 50) ibid: p. 481
- 51) H. REICHARDT: V.D.I.-Forschungsheft, 414 (1942), 2nd (1951)
- 52) E.R.G. ECKERT and R. M. DRAKE, Jr: Heat and Mass Transfer (1959), p. 226 [McGraw-Hill]
-