

UDC 620.192.45 : 621.746.01 : 536.421.4 : 669.141.241.2 : 669.71

論文

アルミキルド鋼塊沈殿晶帶の大型介在物の集積機構と除去法*

垣生 泰弘**・江見 俊彦***・北岡 英就**

The Mechanism and Removal of the Accumulation of Large Inclusions
in the Sedimental Zone of Al-Killed Ingots

Yasuhiko HABU, Toshihiko EMI, and Hidenari KITAOKA

Synopsis:

The mechanism of the accumulation of large non-metallic inclusions in the bottom portion of 23 ton Al-killed ingots has been investigated by changing the superheat in the vicinity of the meniscus of the melt in the ingots during the early period of solidification. The change has been made by applying either slow-burning conventional exothermic or newly developed quick-igniting highly exothermic hot-topping powder under a favorable condition that downward convectional metal flow along the solidifying front is not influenced by the change of the superheating.

With the conventional exothermic powder, marked development of the mushy-zone in the beginning of solidification is observed. The development is found to be due more than 70% to the showering of iron globulites from the vicinity of the meniscus, the balance to that from the solidifying fronts on the side walls. The showering of the globulites in cluster-like agglomerates is quantitatively shown to entrap floating large inclusions, pulling them down onto the mushy-zone.

Application of the quick-igniting powder is shown to retard the initiation of the showering from the meniscus, allowing the inclusions to float up, hence resulting in virtually no accumulation of inclusions in the mushy-zone.

1. 緒 言

キルド鋼塊など軸晶帯底部には溶質の負偏析と酸化物系非金属介在物（以下介在物と略す）集積を伴う沈殿晶帶がある。この生成機構は古くから検討されているが、森ら¹⁾は凝固時に底部に粘稠層が存在し、それが沈殿晶帶と対応することを初めて実証した。満尾ら²⁾は優れた実験により粘稠層が固液共存相であることを示し、その発達におよぼす溶鋼温度の影響を調べ、粘稠層と大型介在物集積の関係を論じた。これらの研究は沈殿晶帶生成機構をかなり明確にした点で高く評価される。しかしながら、沈積する鉄結晶が従来述べられている 1) 鋳型や定盤によるチーリングで生じたものの沈降³⁾、2) 湯面からのシャワリング^{4), 5)}、3) 橫凝固層デンドライトが溶断されたものの下降^{6)~8)}、のいずれによつて支配的にもたらされるものかが明らかでない。したがつて介在物が底

部に集積する機構も定量的には議論されていない。モデルに基づいた計算は、粘稠層発達速度について EBNETH ら⁹⁾の報告があるが、粘稠層の鉄結晶の起源を横凝固層前面のみと考え、また“前面における鉄結晶生成速度が凝固速度に比例する”という大胆にすぎる仮定に立つていて難点がある。CHUANG ら¹⁰⁾はより洗練されたモデルを用いて粘稠層発達速度を求めた。しかし彼等の計算にもシャワリングの寄与と熱対流の影響が全く無視されているし、肝心の粘稠層の鉄結晶の実態を把握しないで計算を進めている憾みがある。また、いずれの解析も沈殿晶帶が形成される凝固初期に適用するには無理がある。介在物集積については、VORONIN ら¹¹⁾の試みがあるが、対象が Al キルド鋼であるにもかかわらず、側面凝固層から二次脱酸により一定量の介在物が析出し残溶鋼内に排出されるとし、さらに介在物の大きさや浮上速度も全く考慮していないなど、多くの欠点がある。

* 昭和47年10月、昭和49年4月、昭和50年10月本会講演大会にて発表 昭和50年11月5日受付
(Received Nov. 5, 1975)

** 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1-1 Kawasaki-cho Chiba 280)

*** 川崎製鉄(株)技術研究所 理博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

このように、粘稠層帶の生成と介在物集積を同時に連づけて定量的に検討した報告は、両者が位置的に密接不可分の関係にあるにもかかわらず、皆無である。

本報では、凝固時の二次脱酸生成物を無視できる Al キルド鋼を対象に、早期発熱高発熱量型押湯パウダーを用いて湯面からのシャワーリングの開始時期のみを遅らせる実験を行なつた。そして凝固初期の沈殿晶帶形成およぼす湯面からのシャワーリングと熱対流の影響と介在物集積機構を定量的に解明した^{12)~14)}。

2. 実験方法

100t 転炉で溶製後約 20 min RH 脱ガス処理した 1585 °C の Al キルド厚板用溶鋼 (C 0.14, Si 0.35, Mn 1.35, Al 0.035%) を 1 本の注入管から同時に 2 本の 23t 偏平鋳型 (約 700 厚 × 2000 幅 × 2800 mm 高さ) に 4 min で下注した。注入直後鋳型内湯面に、試験鋼塊には既報¹⁵⁾¹⁶⁾の早期発熱高発熱量型 (以下パウダー A), 比較鋼塊には通常使用される遲効発熱型 (以下パウダー B) の押湯パウダーを各 2.5 kg/t 均一厚さに投入した。鋳型内溶鋼温度の経時変化は、鋳型頭部中央の湯面下 50, 150, 250 mm の位置で外径 8 mmφ のアルミナ保護管に入れた Pt-Pt 13%Rh 熱電対で連続測定した。横凝固前面の熱対流および底部粘稠層の発達状況は、注入後 5~70 min の間に計 5 回、予熱した FeS (S 分 150 g 相当) を鋳型短辺中央部押湯スリーブ直下の凝固層前面に特製治具で正確に添加し、凝固後の鋼塊縦断面の S プリントで検出した熱対流層の軌跡から求めた¹²⁾。底面からの凝固速度はバーテスト法で測定し、同時に、粘稠層上縁の鉄結晶を 13 mmφ の鉤型丸棒で採取し光顕観察した。鋼塊底部の凝固組織は温塩酸法で顕出し、負偏析状況は 5 mmφ ドリルで試料採取して調べ

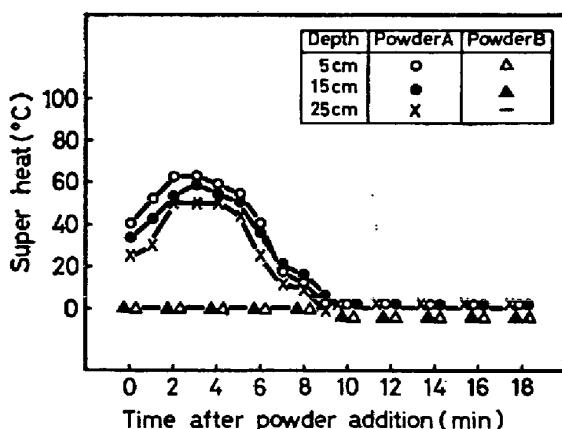


Fig. 1. Temperature decay of molten steel in 23 t molds after teeming.

た。また介在物集積状況は、鋼塊沈殿晶帶相当位置の試料について光顕観察とスライム抽出法¹⁷⁾で調査した。

3. 実験結果

3.1 鋳型内湯面下溶鋼温度

測温結果を Fig. 1 に示す。パウダー B を使用した場合には、注入直後すでに過熱が失われており、以降も液相線温度 (1517°C) に留まるのに対し、パウダー A の場合は、パウダーの燃焼により湯面近傍の溶鋼は注入直後から加熱されるため、湯面下 5 cm の過熱は注入後約 3 min で約 60°C に達する。過熱は湯面下 25 cm にまでおよぶが約 10 min 以降は、いずれの深さも液相線温度となる。したがつてパウダー A を使うと注入後少なくとも約 10 min 間は湯面からの鉄結晶のシャワーリングを防ぎ得ると推察される。

3.2 側面凝固層前面の熱対流速度

頭部から FeS を添加した鋼塊の S プリントを Photo. 1 に示す。溶融 FeS の比重は溶鋼よりも軽いにもかかわらず、S が側面凝固層前面の熱対流により下方へ運ばれている様子がよくわかる。下降する熱対流速度を高さ方

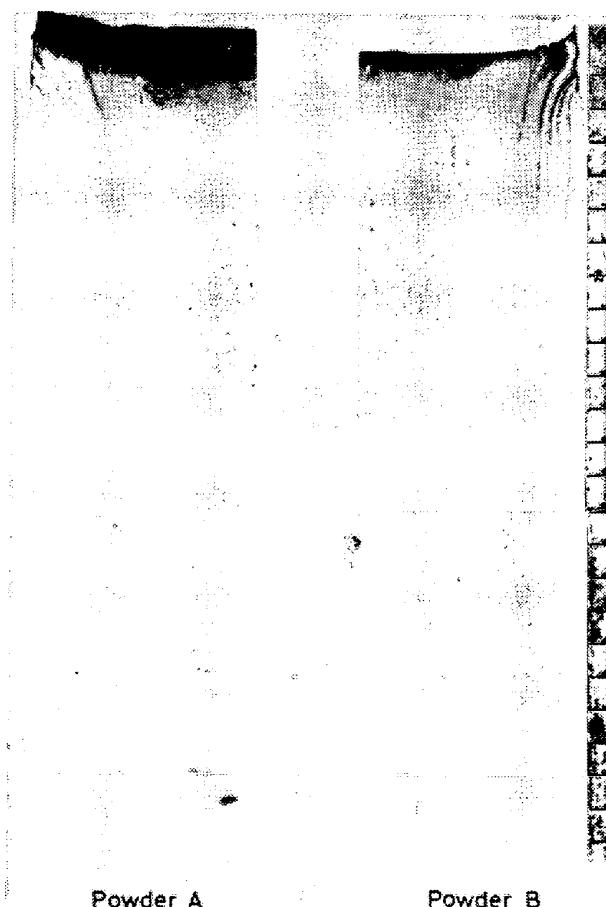


Photo. 1. S-prints on longitudinal section of 23 t ingots.

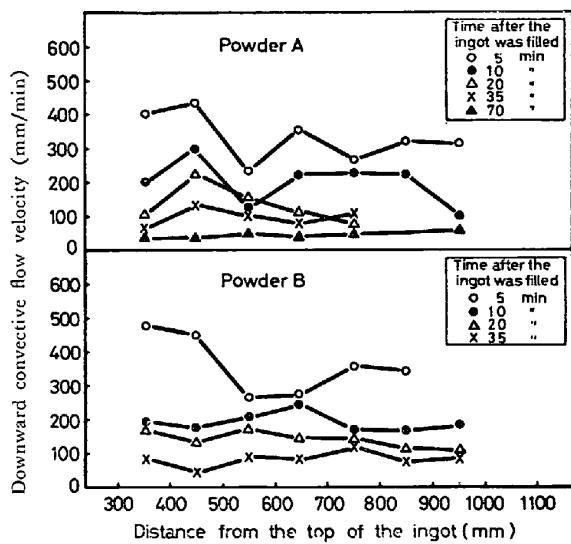


Fig. 2. Thermal convection flow velocity along the height of 23 t ingots.

向に 100 mm 間隔で算出¹⁶⁾した結果を Fig. 2 に示す。ただし側面の凝固速度は実測値 $25\sqrt{t}(\text{min})$ (mm) を用いた。パウダーの違いによる熱対流速度の差はとくにみられず、A, B いずれも注入 5 min 後で約 300~500 mm/min、以降、時間の経過とともに小さくなり、35 min 後では 50~100 mm/min 程度となる。これらの値は森ら¹⁾、満尾ら²⁾の結果とほぼ同じで、深さ方向に流速が変化しないのは森らと同じで満尾らと異なる。熱対流層幅は、鋼塊内の位置や凝固時間に無関係に約 10 mm で、満尾らの値とほぼ同じである。

3・3 粘稠層の発達状況

熱対流層に対応する S 濃化層は、底部凝固層上端よりかなり高い位置で側面凝固層前面から離れて中心方向に向かい、軌跡の先端に S のやや濃厚な部分を残し停止している。この様子を Photo. 1 ではやや見分け難いので、Fig. 3 に模式的に示す。Fig. 3 の S の軌跡の最下点が動きのない未凝固域、いわゆる粘稠層の上端である¹⁾²⁾。Fig. 4 はこのようにして求めた粘稠層上端と、別にバーテスト法で実測した底部凝固層上端の、鋼塊底面からの高さの経時変化を示す。粘稠層の発達状況がパウダーの違いにより大きく異なることが注目される。すなわち粘稠層はパウダー B の場合は注入完了 3 min 後にすでに生成しており、6 min 後に約 24 cm 高さまで急速に成長し、10 min 以後はほぼ一定速度で成長する。これに対し、パウダー A では注入後 3 min までは生成せず、20 min 後に到つてようやく約 23 cm 高さになり、それ以後はパウダー B とほぼ同速度で成長する。粘稠層発達の遅滞が明瞭なのは注入後約 10 min 間であり、これは前

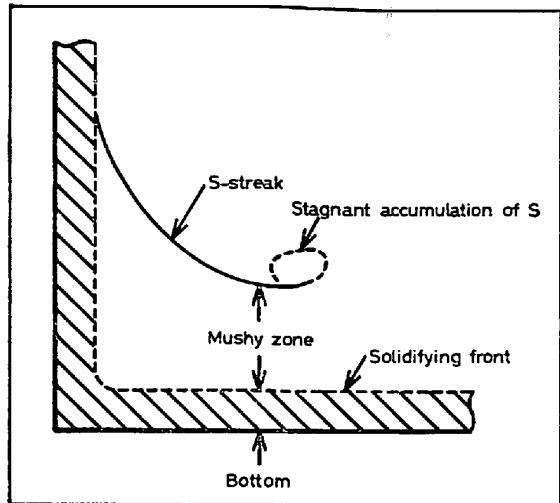


Fig. 3. Sketches of S-streak.

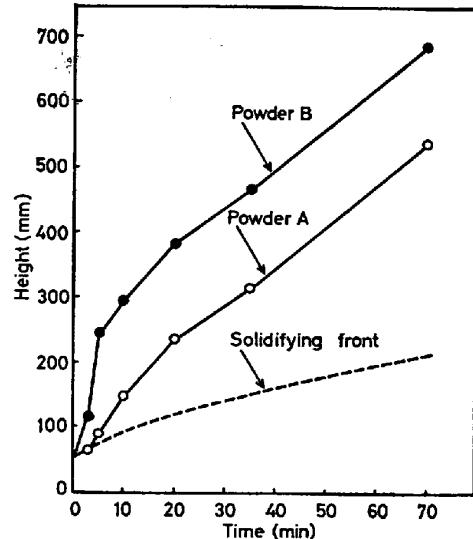


Fig. 4. Development of the mushy zone in 23 t ingots after the completion of teeming.

述の湯面近傍の過熱継続期間にはほぼ対応している。このように、注入直後の頭部湯面加熱は、とくに凝固初期における底部粘稠層の発達を大幅に抑制することが明らかである。

3・4 粘稠層内の鉄結晶

サンプラーの鉄型丸鋼棒が粘稠層につきざる際に若干の抵抗変化があるのを確認しつつ採取した粘稠層上縁の組織の1例（注入後 30 min、コーリング液腐蝕）を Photo. 2 に示す。サンプラーの丸鋼棒（A）のすぐ外側（B）は、サンプラーが溶鋼に浸漬されて底部の粘稠層に到達するまでに付着したデンドライト組織の凝固層で、その外側（C）が粘稠層である。層内には約 0.3~

$1.2 \text{ mm}\phi$ の粒状結晶が密につまつておおり、粘稠層が多量の鉄結晶を含んだ固液共存層である²⁾ことを実証している。粘稠層上部における鉄結晶の形態の代表例を Photo. 3 に示す。単一球状(1), 数個の球が付着したクラスター状(2), デンドライト状(3), があるが、このうちクラスター状のものが大多数を占める。したがって粘稠層を構成する鉄結晶を以下粒状晶(globulite)と呼ぶ。粒状晶クラスターの平均直径は約 2 mm である。粘稠層上部においては、降下してきた鉄結晶の形態変化は少ないと考えられる¹⁸⁾ので、溶鋼中を沈降している結晶もこれと同じ形態をしている可能性が強い。なお、層内の粒状晶占積率はおおむね 75~85% で、高橋

ら¹⁹⁾の流動可能な最大固相率 67% よりやや高値である。

3・5 鋼塊底部の凝固組織および負偏析状況

鋼塊底部の凝固組織を Photo. 4, 軸心上の P 分布を Fig. 5 に示す。Photo. 4, Fig. 5 より、柱状晶から等軸晶へ変化する位置と負偏析域の下端(↓印)は、いずれのパウダーの場合も分析誤差内で一致しており、それらの底面からの距離はパウダー A が約 80 mm, パウダー B が 60~70 mm で、B の方が 10~20 mm 短い。この位置は Fig. 4 からわかるように両パウダーとも底部における粘稠層の生成開始時期にほぼ対応する。一方、負偏析域の上端(↑印)はパウダー A に比し B の方が約 5 cm 頭部側にある、すなわち負偏析域が広い。また負偏析度もパウダー B の方が大きい。

以上より、沈殿晶帯は凝固初期の底部粘稠層と密接な関係を有し、パウダー B の場合のように粘稠層の生成成

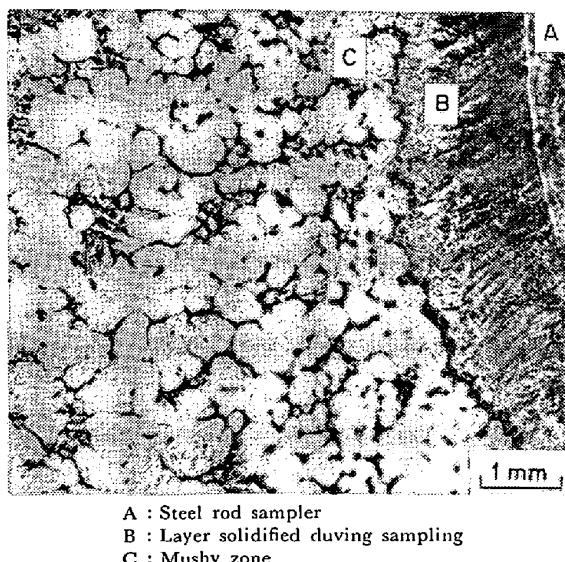


Photo. 2. Macro-structure of sample taken 30 min after teeming from the upper portion of mushy zone.

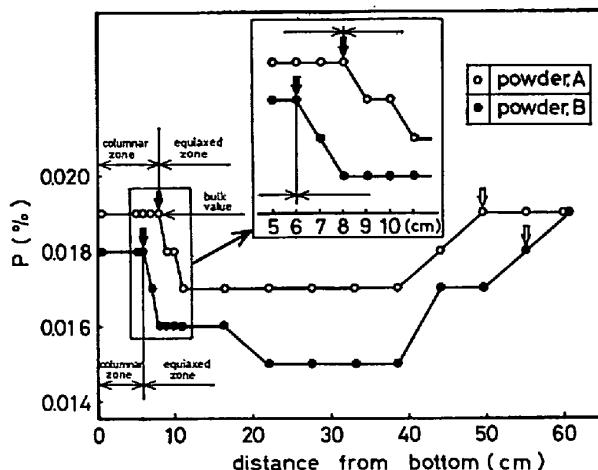


Fig. 5. Phosphorus distribution along the vertical central axis of 23 t ingots.

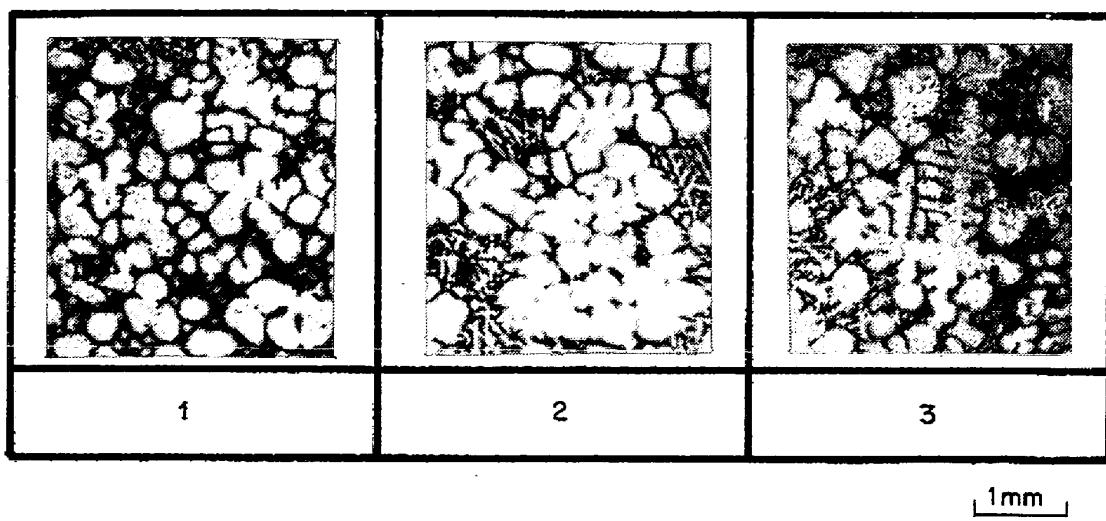


Photo. 3. Iron globulites in the upper portion of the mushy zone.

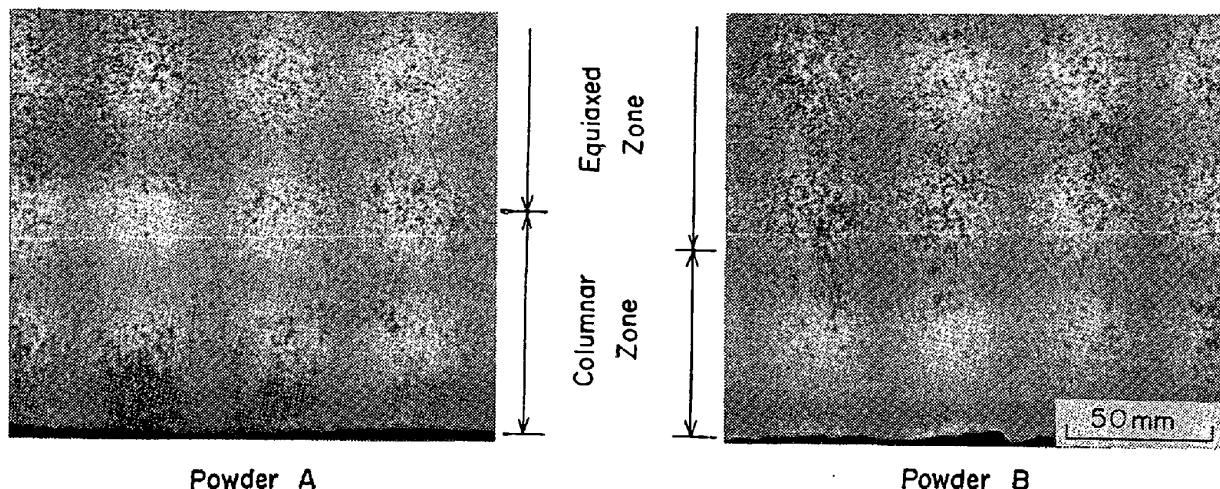


Photo. 4. Comparison of the length of columnar zone from ingot bottom.

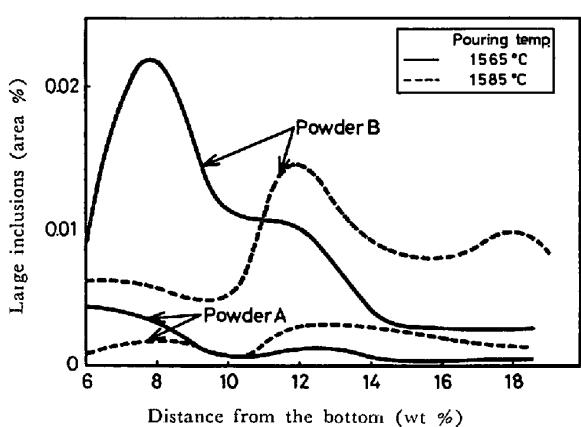


Fig. 6. Distribution of large inclusions along the vertical central axis of 23 t ingots.

長が早い場合によく発達することが確認された。

3・6 鋼塊底部の介在物集積状況

パウダー別の鋼塊軸心高さ方向の長径 50μ 以上の大
型介在物分布を Fig. 6 に示す。大型介在物はいずれのパ
ウダーの場合もアルミナ主成分のものないしはアルミナ
クラスターが主体である。注入温度が 1565°C の場合、
パウダー B では集積域が底部から $6\sim18\%$ 高さ、集積ピ
ークが約 8% 高さに明瞭に存在するのに対し、パウダー
A では集積ピークはとくにみられず、介在物量も数分の
1 に減少している。注入温度が 1585°C に上昇すると、
パウダー B の場合、ピーク値が約 $2/3$ に減少し、集積位
置が頭部側へ移動する。一方、パウダー A の場合は注入
温度によらず介在物集積が少ないのが特徴である。これ
らより、沈殿晶帯内の介在物集積は注入直後鋳型内溶鋼
頭部を加熱し凝固初期の底部粘稠層の発達を遅らせると、大幅に減少することが明らかである。

4. 考察

4・1 沈殿晶帯の生成機構

沈殿晶帯は凝固初期に粘稠層の生成成長が早い場合によく発達することがわかつたので、粘稠層を構成する粒状晶の生成の場所、時期、量、沈降過程を検討する。

4・1・1 粒状晶の生成と沈降

凝固初期において鋼塊底部粘稠層内の粒状晶は前述したように次の 3 つの機構で生じると考えられる。

- 1) 鋳型、定盤によるチーリングで生じたものの沈降
 - 2) 湯面で生じたもののシャワーリング
 - 3) 側面で生成したものの熱対流による下降
- このうちどれが主体かを検討する。

注入直後には過熱が失われている造塊条件下で、注入直後から約 10 min 間湯面を加熱し湯面近傍を過熱状態に保持することにより、側面の凝固層前面の熱対流状況はほとんど不変であるのに、凝固初期の粘稠層の成長速度が著しく抑制されたという今回の実験結果は、粘稠層を形成する粒状晶が主として上記 1) あるいは 2) の機構で生じていることを物語ついている。まず 1) の可能性について、溶鋼全体にチーリングで懸濁している鉄結晶を、湯面からの加熱でどの程度再溶解しうるかを、熱計算により推察してみる。液相線温度の溶鋼表面から押湯パウダーの燃焼熱を供給する場合、過熱がどの程度まで及び得るかを鋳型側壁からの抜熱も考慮した二次元計算により推定した。詳細は Appendix (I) に示すが、例えば注入終了後 5 min の溶鋼内温度分布の計算結果は Fig. 7 のようである。過熱の及ぶ範囲は湯面下約 40 cm 深さ、全溶鋼量の $1/6$ 程度にすぎない。したがつて Fig. 4 のような凝固初期の粘稠層成長速度の大きな変化を、過熱による鉄結晶片の再溶解効果で説明することは難しい。さ

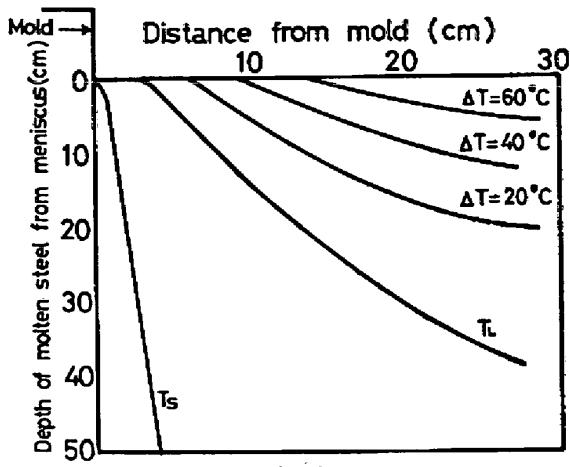


Fig. 7. Distribution of temperature in molten steel 5 min after teeming.

らに過熱が全溶鋼量の約1/6しか及ばぬのに、注入後数min間は粘稠層の生成がみられないことや、注入直前の溶鋼にはかなりの過熱(取鍋中で約55°C)が存在することを考え合わせると、むしろチリングによる鉄結晶は少なかつたと考えられよう。

したがつて湯面加熱による粘稠層発達の抑制は2)の効果、すなわち湯面からの粒状晶シャワリング、が防止されたためと考えられる。それ故、押湯パウダーにBのような遅効発熱型のものを用い、かつ注入後の溶鋼も過熱が小さい普通の造塊条件では、凝固初期の粘稠層の急速な発達を支配するのは注入後10min以内に起こる湯面からのシャワリングであるといえる。注入前の溶鋼にすでに過熱がない場合には1), 注入後鋳型内溶鋼にお十分過熱がある場合には3), が支配的になる可能性はあるが、通常の過熱度で注入した溶鋼は鋳型内では注入直後にはほとんど過熱を失っているのが普通である。

凝固初期の粘稠層を形成する粒状晶がおもに湯面からのシャワリングによるとした場合、粒状晶の湯面から粘稠層までの沈降時間と粘稠層の生成時期の対応が問題となる。粒状晶の沈降速度 U_0 は、2mm直径のクラスターについてレイノルズ数を概算すると約100となるので、次のALLENの式で求められる²⁰⁾。

$$U_0 = \left[\frac{4(\rho_s - \rho_l)^2 g^2}{225 \mu \rho_l} \right]^{1/3} \cdot D \quad (\rho_s, \rho_l = \text{粒子, 溶鋼の密度}, g = \text{重力加速度}, D = \text{粒子直径}, \mu = \text{溶鋼粘度})$$

クラスターは溶鋼占積率 ϵ が約0.1と測定されたので密度を $[(1-\epsilon)\rho_s + \epsilon\rho_l]$ ²⁰⁾(ρ_s :粒状晶密度)から計算し U_0 を求めると約200cm/minが得られた。湯面から粘稠層上縁までは平均200cmなので、粒状晶は約1minで沈降できる。一方、粘稠層が生成し始めるのは

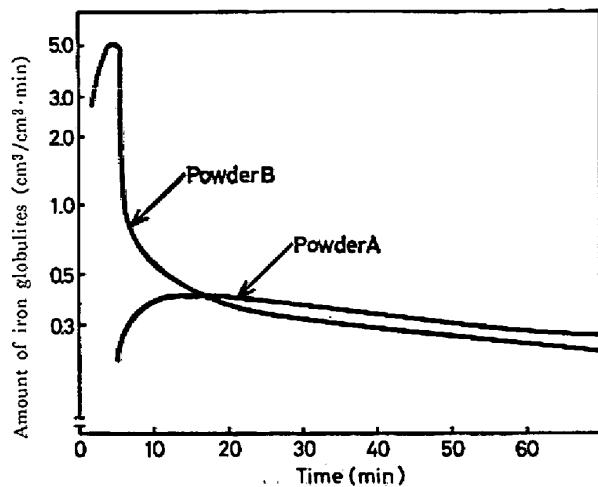


Fig. 8. Time dependency of the amount of iron globules depositing in the mushy zone of 23t ingots.

生成時期の早いパウダーBの場合、注入後3minなので粘稠層の発達の初期に湯面から沈降する粒状晶が寄与することについての時間的矛盾はない。

4.1.2 粘稠層の成長に及ぼすシャワリングと熱対流の影響の定量的評価

このように、底部粘稠層は湯面からのシャワリングと側面の熱対流で運ばれて下降する粒状晶を受け入れて成長すると考えれば(1)式が導ける。

$$\alpha_m \cdot S_r \cdot dh = (Q \cdot S_s + \alpha_c \cdot S_c \cdot V_c) \cdot dt \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$S_s = a \cdot b \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$S_r = (a - 2l_w)(b - 2l_w) \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$S_c = (a - 2l_w)(b - 2l_w) - (a - 2l_w - 2l_c)(b - 2l_w - 2l_c) \quad \dots \dots \dots (4)$$

$\alpha_{m,c}$; 粘稠層(m)および熱対流層(c)内の鉄結晶体積分率, $S_{s,r,c}$; 鋳型内湯面(s), 鋳塊残溶鋼横断面(r)および熱対流層横断面(c)の面積(cm^2), dh/dt ; 粘稠層高さの増加速度(cm/min), Q ; 湯面から単位面積、単位時間当たりに沈降する鉄結晶量($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$), V_c ; 热対流下降速度(cm/min), l_c ; 热対流層厚さ(cm), l_w ; 側面凝固層厚さ(cm), a , b ; 鋳塊長辺および短辺の長さ(cm)

実測値を整理するとPhoto. 1から $l_w = 25\sqrt{t}$, $l_c \approx 1$, Fig. 4から $V_c = 160 \cdot t^{-0.87 \pm 0.13}$, Fig. 2からパウダーAについて $h = 3.18 \cdot t^{0.66 \pm 0.13}$, Bについて $h = 2.32 \cdot t^{1.46 \pm 0.13}$ ($t \leq 5$), または $13.9 \cdot t^{0.35 \pm 0.13}$ ($t > 5$), さらに α_m は実測値の平均0.80, α_c には純液相(固相分率0)と流动可能な最大固相分率, 0.67¹⁹⁾の平均0.335を仮定し, 本実験に用いた鋳型では $a = 200 \text{ cm}$, $b = 60 \text{ cm}$, 故に $S_r \cong S_s$ であることを考慮して(1)式をQについて整理すれば,

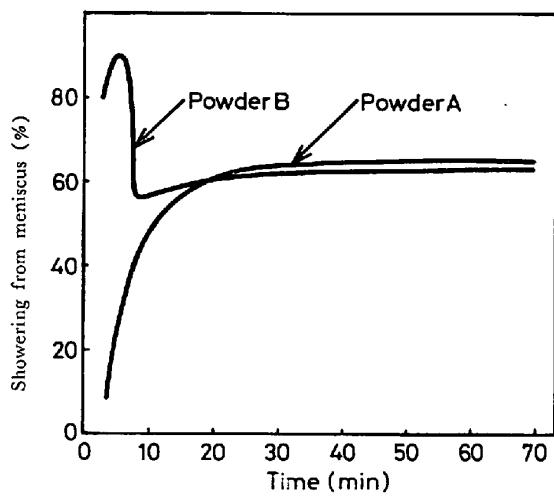


Fig. 9. Relative contribution of different origins of iron globulites to the growth of the mushy zone.

パウダー A の場合

$$Q_A = 1.75 t^{-0.34} - \frac{(258 - 10\sqrt{t})}{(60 - 5\sqrt{t})(200 - 5\sqrt{t})} \cdot t^{-0.87} \quad \dots \quad (5)$$

パウダー B の場合,

$$\left. \begin{aligned} Q_B &= 2.83 t^{0.46} \\ &- \frac{(258 - 10\sqrt{t})}{(60 - 5\sqrt{t})(200 - 5\sqrt{t})} \cdot t^{-0.87} \quad t \leq 5 \\ Q_B &= 4.07 t^{-0.65} \\ &- \frac{(258 - 10\sqrt{t})}{(60 - 5\sqrt{t})(200 - 5\sqrt{t})} \cdot t^{-0.87} \quad t > 5 \end{aligned} \right\} \quad \dots \quad (6)$$

を得る。 (5), (6) 式による Q の計算値を Fig. 8 に示す。湯面からの粒状晶の沈降量はパウダー B では、注入後 5 min で最大値約 $5 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ に達し、のち急激に減少し 17 min 後には約 $0.4 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ となり以降緩かに減少する。パウダー A では、沈降量は注入後 5 min では約 $0.2 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ と少なく 15 min 後に最大値約 $0.4 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ まで漸増し、以降の緩やかな減少傾向は B の場合とほぼ同一である。A の場合の最大値は非常に小さく、B の場合の急激な減少後の値と等しいことは興味深い。

粘稠層の成長に対する湯面からの沈降の寄与は (1) (5) (6) 式から $\int_{t_1}^{t_2} Q \cdot S_s \cdot dt / \int_{t_1}^{t_2} (Q \cdot S_s + \alpha_c \cdot S_c \cdot V_c) \cdot dt$ により求めることができる。各時刻についての計算結果を Fig. 9 に示す。湯面からの粒状晶の寄与率は、パウダー B では注入後 6 min までが 70~90% と高く、ついで約 60% 前後に下り、以降時間と共に若干増大する傾向にある。一方、パウダー A では注入後 6 min までは約

40% 以下と低く、熱対流による寄与が主体である。それ以降はパウダー B と同じである。なお、鋳型上部湯面下で生成された粒状晶の側面凝固層前面の熱対流層内への流入は、Fig. 7 の溶鋼内等温曲線からは、起こらないと推察される。

以上より、沈殿晶帶の生成に関し次のようにまとめることができる。注入後の鋳型内溶鋼に過熱がない状態で、押湯パウダーに遅効発熱型のものを使用し注入後の湯面からの熱損失が大きい場合には、凝固初期において湯面から生成沈降する粒状晶が多く、したがつて、底部における粘稠層の生成成長が早くなる結果、沈殿晶帶が大きく発達する。これに対し、早期発熱型のパウダーを使用し注入直後の湯面近傍が過熱状態に保たれる場合には、湯面下における粒状晶の生成が阻止され、底部に堆積する粒状晶は側面の熱対流で運び込まれるもののが主体となるのでその量が少なく、したがつて粘稠層の生成成長が遅くなる結果、沈殿晶帶は小さい。

4.2 沈殿晶帶への介在物集積機構

沈殿晶帶への介在物集積は凝固初期に湯面からの粒状晶クラスターのシャワリングが著しいと顕著になることを明らかにした。この事実は“湯面から粒状晶クラスターが沈降する途中で、溶鋼中を浮上しないしほ懸濁している介在物と衝突し、介在物を捕捉し引下げて底部に堆積する”という機構で介在物が集積することを示唆している。このようにして集積した介在物は逐次降り積つて来る粒状晶により底部の粘稠層内に閉込められ、この層の粘度が極めて大きいため浮上できず¹⁾²⁾、そのまま凝固層に取込まれるものと思われる。以下にこの機構の妥当性を定量的に検討する。

まず、2 mm 直径の粒状晶クラスターが底部へ引下げ得る介在物の臨界直径を運動方程式をもとに検討した結果¹³⁾、約 900μ が得られた。これは実際に認められる大型介在物 ($\leq 300 \mu$) より大きく、粒状晶クラスターのシャワリングで大型介在物の引下げ、集積が可能なことが確かめられた。次に、介在物の粘稠層への集積量を定量化する。粒状晶クラスターが湯面から沈降する途中で溶鋼中の介在物を捕捉して底部に集積する場合、粒状晶クラスターの直径は一定で分布がないと近似すれば、時間 dt の間に成長する粘稠層厚さ dh 内に集積する介在物量は、

$$\sum_{d_i} N(d_i) dh = (Q/V_g) \cdot V_l \cdot \sum_{d_i} f_t(d_i) \cdot P(d_i) \cdot P(d_i) \cdot dt \quad \dots \quad (7)$$

ここに、 $N(d_i)$; 粒状晶クラスターにより底部へ引下げられた直径 d_i の介在物量 (個/ cm^3)、 $f_t(d_i)$; 時刻 t

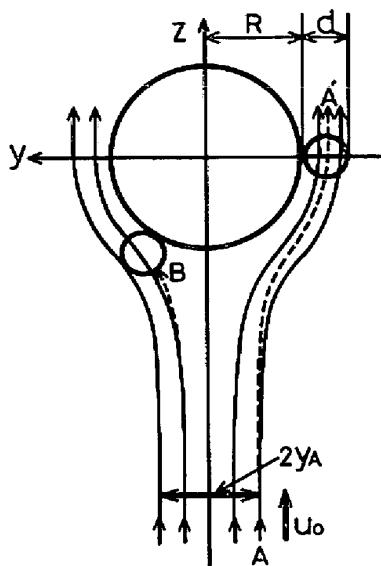


Fig. 10. Schematic representation of adhesion and collision of inclusions on an iron globulite.

Table I. Probability of inclusion entrapment by iron globulite.

| Size($\mu\phi$) | 75 | 150 | 250 |
|-------------------|--------|--------|--------|
| $P(d_i)$ | 0.0004 | 0.0012 | 0.0022 |

における溶鋼中の直径 d_i の介在物の量 (個/cm³), V_g ; 粒状晶クラスター体積 (cm³/個), V_l ; 粒状晶クラスターが湯面から底部まで沈降する間に排除する溶鋼体積 (cm³/個), $P(d_i)$; 粒状晶クラスターが直径 d_i の介在物を捕捉する確率 (-),

ところで、

$$\sum_{d_i} f_t(d_i) \cong \sum_{d_i} \{f_0(d_i) - f_{0-t}(d_i) - N(d_i) \cdot dh/\bar{H}_t\} \quad \dots \quad (8)$$

ここに、 $\sum_{d_i} f_0(d_i)$ ；注入直後 ($t=0$) の溶鋼中介在物量 (個/cm³)， $\sum_{d_i} f_{0-t}(d_i)$ ；注入後から時刻 t までにストークス浮上分離する介在物量 (個/cm³)， Ht ；時刻 t における湯面から粘稠層までの平均距離 (cm)，

(7), (8) 式から集積介在物量が求められるが、ここで次のような解法を用いる。時間を 1 min きざみにして (7), (8) 式の各項を逐次計算する。その際、(8) 式の $\sum_{d_i} f_t(d_i)$ の計算には時刻 $(t-1)$ の $N(d_i)$ の値を、(7) 式の Q は時刻 t と $(t+1)$ の平均の値をそれぞれ用い、漸化的に求める。以上より、 $P(d_i)$ 以外は実測あるいは計算値で与えられるので、 $P(d_i)$ が決まれば底部に集積する介在物量が求まる。

さて、粒状晶クラスターによる介在物の捕捉確率、

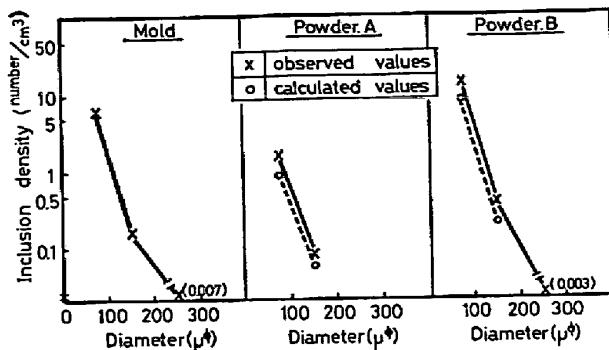


Fig. 11. Comparison between the observed and the calculated size distribution of inclusions.

$P(d_i)$ は次のようにして求めた。溶鋼中を粒状晶クラスターが一定の沈降速度で、介在物が一定の浮上速度でそれぞれ運動する場合、両者の衝突接触状況はクラスターおよび介在物を球形とみなして Fig. 10 のように示される。すなわち介在物は粒状晶周辺では慣性力の外に溶鋼の流れが変化するための抗力が働く結果、流線から外れた軌跡（点線 AA'）をえがく。介在物は AA' 線のように粒状晶と接触するかあるいは B のように介在物の中心の運動が粒状晶の直徑内に入つて衝突すると、表面エネルギーが減るため粒状晶に必ず捕捉されると仮定すると、捕捉確率、 $P(d_i)$ は Fig. 10 の記号を用いて次式で与えられる。

$P(d_i)$ を Appendix (II) に示す方法で計算し、結果を Table 1 に示す。 (7), (8) 式に所要実測、計算値を代入し、注入後 3~20 min の間に粒状晶により底部へ捕捉引下げられる介在物量を、鋼塊沈殿晶帶対応位置（パウダー A は底面から 7~23 cm, パウダー B は 7~38 cm の領域、いずれも軸心部）について計算し Fig. 11 に示す。同図中には対応位置から採取した試料からスライム法で求めた介在物の粒度分布も実線で示してある。MOLD は $f_0(d_i)$ 実測値を表す。Fig. 11 で抽出介在物量実測値と計算値を粒度別に対比してみると、両者は比較的よく一致する。

なお、沈殿晶帯から切出した試料と注入直後の溶鋼試料のスライム法による抽出介在物を EPMA 分析した結果、いずれもアルミナを主成分とする介在物であつた。したがつて、これまでの多くの報告と同様、沈殿晶帯内の大型介在物は注入後の溶鋼内にすでに存在していた介在物と同じであることが確認された。

以上から、凝固過程で二次脱酸による介在物析出がなく、鑄型内溶鋼中に既存の介在物のみを考慮すればよい。Al キルド鋼などについては、凝固初期に溶鋼の過熱が

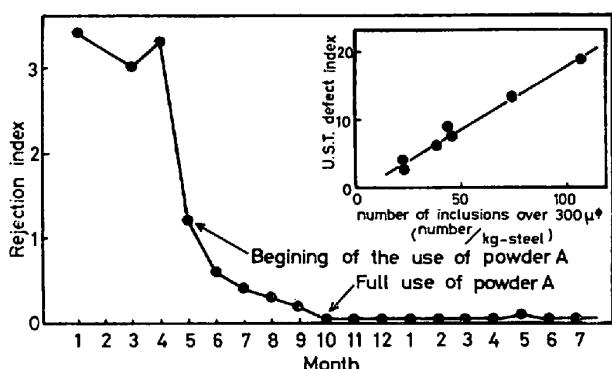


Fig. 12. Rejects detected by ultrasonic test of defects in plates.

失われると湯面近傍からの粒状晶クラスターのシャワーが介在物を捕捉引下げることにより介在物集積を形成するというモデルの妥当性が確認できた。

4・3 早期発熱型押湯パウダーによる大型介在物低減

沈殿晶帯の大型介在物低減はその発生頻度の大きさと品質に対する有害性から、実用上極めて大きな意義を有する。Fig. 12 は、鋼塊底部の直径 300μ 以上の大型介在物量とよい相関を示す対応厚板の超音波探傷欠陥が製鋼造塊条件は全く同一で、ただ押湯パウダーを遅効発熱型から早期発熱高発熱型に代えるだけではほぼ皆無になるという大きな成果を大量生産工程で実現できた一例として示した。先に根本²¹⁾らは発熱パウダー保溫をした鋼塊底部に発生する、製品において超音波探傷欠陥となる大型介在物の生成原因を、凝固初期湯面に生成した不安定な凝固殻が浮上してきた大型介在物を付着したままなんらかのショックで脱落し底部に沈降するためであると説明した。このような現象は遅効発熱型押湯パウダーを使用し、鋳込の温度と時間、鋼塊静置時間などの造塊条件が湯面凝固殻形成を促しかつ遊離しやすい場合には同時に起こり得ようが、そうでない場合には本研究の機構が成立するものと思われる。

5. 結 言

Al キルド 23 t 偏平鋼塊の凝固を調べ次の結果を得た。

1) 注入直前の溶鋼に 55°C の過熱があつても、注入終了直後に鋳型内溶鋼の過熱は失われている。この時、遅効発熱型の押湯パウダーを加えると、凝固初期に底部粘稠層の発達が早くなり、介在物集積が顕著な、負偏析域の広い、発達した沈殿晶帯となる。

2) 早期発熱型押湯パウダーで湯面を加熱し、注入終了後約 10 min 間湯面下 25 cm まで過熱状態に保つと、底部粘稠層の発達が遅れ、この間に大型介在物は浮上し

てしまうため、介在物集積の少い、負偏析域も狭い、小さな沈殿晶帯となる。

3) 鋼塊側面凝固層前面を洗う熱対流はパウダーの差によつて変化せずその下降速度は注入後 5~70 min で $500\sim 50 \text{ mm/min}$ で時間とともに減少する。流速は鋼塊高さ方向にほぼ一定で、熱対流層幅も約 10 mm と一定であつた。

4) 粘稠層上部は、鉄結晶と溶鋼との共存相で、鉄結晶のほとんどは $0.5 \text{ mm} \phi$ 前後の粒状晶が附着しあつた平均約 $2 \text{ mm} \phi$ のクラスターである。共存相の結晶占積率は約 80% である。

5) 遅効発熱型パウダーの場合、凝固初期に湯面から沈降する粒状晶が $2\sim 5 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ と多く、粘稠層の成長に対する寄与率も 70~90% と高い。一方、早期発熱型パウダーの場合、凝固初期の湯面からの粒状晶シャワーは $0.2 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 以下で、粘稠層の成長への寄与率も 40% 以下と低く、熱対流の寄与が主体である。凝固が進むとパウダーによる差はなくなり、いずれの場合も湯面からの粒状晶は約 $0.4 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ に減り、また粘稠層に対する寄与率も約 60% のほぼ一定値を示す。

6) 鋼塊沈殿晶帯内の介在物量は、湯面から降る粒状晶が溶鋼中を浮上しないのは懸濁している介在物と接触、衝突して捕捉し底部に引下げ堆積するモデルで定量的によく説明できる。

Appendix

(I) 鋼型肩部の凝固計算

湯面から加熱(ここではパウダーの燃焼熱)されつつ、側面の鋳型から抜熱される状態にある鋳型肩部での凝固計算を行つた。二次元非定常熱伝導方程式、 $c\rho\partial\theta/\partial t = \alpha/\partial x(k\partial\theta/\partial x) + \partial/\partial y(k\partial\theta/\partial y)$ (c : 比熱, ρ : 密度, θ : 温度, t : 時間, k : 热伝導率) を線形化するため $\phi = \int_{\theta_0}^{\theta} (k/k_0)d\theta$ (k_0 : 基準温度 θ_0 における熱伝導率) と熱含量 H を導入すると (1) 式を得る。

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{k_0}{\rho} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right) \quad \dots \dots \dots (1)$$

(1) 式を数値計算し、各位置の温度変化を求めた。方法は SARJANT ら²²⁾と同様、(1) 式を差分化し、鋼塊と鋳型の内部および境界、湯面と鋳型表面、において熱ないしは温度に関する漸次式をたて逐次計算した。ここでは紙面の関係で漸次式と使用した物性値は別報¹³⁾にゆずり、計算上、とくに考慮した点のみを記す。

ϕ を求めるにあたり、溶鋼の k は流動の度合(混合拡散係数 H_z で表す)を考慮し、 $k_e = k + c\rho H_z$ で示され

る有効熱伝導度²³⁾を便宜上、 $k_e = \alpha \cdot k_s$ (α : パラメータ一定数, k_s : 固相温度の k) とおく。固液共存層内の k は、層内の固相と液相が直線的に変化するとして、 $\theta = \theta_s$ (固相温度) の時、 $k = k_s$, $\theta_s \leq \theta \leq \theta_L$ (液相温度) の時、 $k = k_s + (k_e - k_s) \cdot R_L$, $\theta = \theta_L$ の時、 $k = k_e$ とした。パウダーの燃焼により、湯面を通して供給される熱量はパウダーの燃熱量 1,500 cal/g が初期 5 min 間¹⁶⁾に均等に分散すると考えると 20 cal/cm²·sec を得る。さらに α は計算値が実測した温度分布に合うように選ぶと 50 が得られる。これらの値を使用して計算した注入後 5 min における鋳型肩部の深鋼内温度分布を Fig. 7 に示す。

(I) 沈降する粒状晶と浮上する介在物の衝突確率計算

粒状晶の中心を座標原点に固定し、無限遠で速度 u_0 をもつ一様な溶鋼流が Fig. 10 のように Z 軸の正方向に流れている状態に置換る。介在物は質点のように扱う。この場合、粒状晶の周りにおける介在物の運動方程式²⁴⁾ と溶鋼流速²⁵⁾ は、 $Y = y/R$, $Z = z/R$, $T = u_0 t/R$, $U_y = u_y/u_0$, $U_z = u_z/u_0$ の無次元化を行なうと次のように示される。

$$P \frac{d^2 Y}{dT^2} + \left(\frac{dY}{dT} - U_y \right)^2 = 0, \quad P = \frac{2 \cdot \rho_i \cdot (d)^{1.5} \cdot (u_0)^{0.5}}{15 \cdot R \cdot (\rho_i \mu)^{0.5}}$$

$$P \frac{d^2 Z}{dT^2} + \left(\frac{dZ}{dT} - U_z \right)^2 = 0$$

$$U_y = - \frac{YZ}{Y^2 + Z^2} \left[\frac{1}{(Y^2 + Z^2)^{3/2}} - 1 \right]$$

$$- \frac{YZ}{(Y^2 + Z^2)^{1/2}} \left[\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{(Y^2 + Z^2)^{3/2}} + 1 \right]$$

$$U_z = - \frac{Z^2}{Y^2 + Z^2} \left[\frac{1}{(Y^2 + Z^2)^{3/2}} - 1 \right]$$

$$- \frac{Y^2}{(Y^2 + Z^2)^{1/2}} \left[\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{(Y^2 + Z^2)^{3/2}} + 1 \right]$$

解法はルンゲ・クッタ・ニストリューム法²⁶⁾を用い、介在物の中心軌跡が $Z=0$ の時、 $Y=(1+d/2R)$ となる $Z=-\infty$ での位置 $Y=Y_c$ を求める。初期条件を $Z=-6$ の時、 $\partial Z/\partial T = U_0 + U_i$ (U_i : 介在物浮上速度), $\partial Y/\partial T = 0$ かつ $U_0 = 200 \text{ cm/min}$, $R=0.1 \text{ cm}$, $\rho_i = 7.0$, 4.0 g/cm^3 , $\mu=0.05 \text{ g/cm} \cdot \text{sec}$ として、各種の d についての計算結果を Table I に示した。

本研究の発表を許可された技術研究所長三木貢治博士、実験の遂行に協力いただいた千葉製鉄所製鋼部、管

理部の関係各位、システム部市原掛員に深く感謝致します。

文 献

- 1) 森、松尾、谷沢、山手: 製鉄研究, (1966), p. 17
- 2) 満尾、堀籠、斎藤、野村、北村、河野: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 915
- 3) B. CHALMERS: J. Aust. Inst. Metals, 8 (1963), p. 255
- 4) R. T. SOUTHIN: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 220
- 5) 大井、松野、西岡、早川: 川崎製鉄技報, 4 (1972), p. 513
- 6) K. A. JACKSON, J. D. HUNT, D. R. UHLMANN, and T. P. SEWARD, III: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 149
- 7) 大野、早田: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 475
- 8) 鈴木、中村、坂本: 日本金属学会誌, 34 (1970), p. 808
- 9) G. EBENETH, W. HAUMANN, and K. RÜTTIGER: Arch. Eisenhüttenw., 45 (1974), p. 353
- 10) Y-K. CHUANG and K. SCHWERDTFEGER: ibid., 46 (1975), p. 303
- 11) A. E. VORONIN: Steel in USSR, (1971), p. 448
- 12) 垣生、江見、北岡: 鉄と鋼, 60 (1974), S 70
- 13) 江見、垣生: 第 11 回凝固部会資料 (11-II-4), (1975.8.20)
- 14) 垣生、北岡、江見: 鉄と鋼, 61 (1975), S 430
- 15) 大井、江見、垣生、北岡、桜谷、数土、藤原: ibid., 58 (1972), S 358
- 16) 垣生、江見、北岡: 学振 19 委第 3 分科会資料, (19-9717), (1974. 2. 23)
- 17) 吉田、船橋: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2489
- 18) 高橋、工藤、萩原: ibid., 32 (1968), p. 826
- 19) 高橋、萩原、市川: ibid., 55 (1969), p. 334
- 20) 岡田、荻野: 化学ポケットブック, (1974), p. 250 [オーム社]
- 21) 根本、宮下、北川、阪本、小谷野、安斎: 鉄と鋼, 58 (1972), S 78
- 22) R. J. SARJANT and M. R. SLACK: JISI, 177 (1954), p. 428
- 23) J. SZEKELY and V. STANEK: Met. Trans., 1 (1970), p. 119
- 24) 井伊谷: 集塵装置, (1961), p. 211 [日刊工業新聞]
- 25) R. B. BIRD, W. E. STEWART, and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena, (1966), p. 149 [John Wiley & Sons, Inc.]
- 26) E. クライツィグ (田島・近藤訳): 常微分方程式, (1965), p. 147 [培風館]