

# 鋼の連続 casting における 鑄型内潤滑と初期凝固制御

梶谷 敏之\*・山田 亘\*・山村 英明\*<sup>2</sup>・若生 昌光\*<sup>3</sup>

Mould Lubrication and Control of Initial Solidification Associated with Continuous Casting of Steel

Toshiyuki KAJITANI, Wataru YAMADA, Hideaki YAMAMURA and Masamitsu WAKOH

**Synopsis :** In continuous casting of steel, it is important to provide stable lubrication for a solidifying shell that is kept as uniform as possible in an oscillating mould, because this improves not only productivity of the process but also surface quality of cast slabs. In the first part of the present article, mould lubrication is reviewed with an emphasis on infiltration of mould flux in the channel between a solidifying shell and a mould. Theoretical understandings of the phenomenon are described in comparison with experimental and empirical knowledge in casting operation. Next, development of uneven solidifying shell is discussed from not only thermo-mechanical behavior of the shell but nucleation and growth during initial solidification at cast surface. This reveals importance of heat transfer control between the shell and mould. For this reason, the discussions are extended to crystallization of mould flux film that provides stable reduction in the heat transfer. Effect of the crystallization on conductive and radiative heat transfer through mould flux film is discussed as well as change in thermal resistance at interface between the flux film and mould wall. Then, recent studies on crystallization of cuspidine ( $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ ) are also referred. Finally, current knowledge of mould flux infiltration, control of initial solidification and heat transfer in continuous casting mould is briefly summarized.

**Key words:** continuous casting; mould flux; lubrication; deformation; nucleation; heat transfer; crystallization; cuspidine.

## 1. 緒言

鋼の連続 casting において鑄型内で均一な凝固シェルを形成し適正な潤滑を図ることは、操業安定性や鑄片表面品位を改善する上で極めて重要である。Fig. 1に初期凝固に関わる研究開発課題の推移を、鉄鋼業を取り巻く社会情勢とその連 casting 技術（おもに鑄型内凝固に関わる技術）への要請とともにまとめた。このうち1970年代にはリム代替鋼の開発等により我が国の連続 casting 比率が7%から60%まで急増したが、特にその後半には省エネルギー化へ対応するためHCRが指向され、鑄片の表面無手入れ化が強く求められた。そのためオシレーションマークの形成、亜包晶鋼の縦割れ、オーステナイト粒界割れ等、表面品質に関わる研究の起点がこの時期に集中している。1980年代に入ると高速 casting が進展し、鑄型内潤滑に関わる実機調査や理論構築が試みられ、さらに拘束性ブレイクアウトの予知が可能となった。また鑄型内伝熱の安定化に対するパウダー固着層の役割や凝固温度の重要性が認識され、その後今日に至るまでパウダー伝熱と結晶化は初期凝固研究の主要な課題となっている。続く1990年代には極低炭素鋼の生産量増大と薄鋼板の品質厳格化が加速するなかで、パウダーの巻き込みや介在物の捕捉、IF鋼特有の初期凝固現象などが検討され、同時に電磁力により鑄型内流動が積極的に制御

されるようになった。しかしプロセスの生産性と一貫歩留向上の両立が求められる現在、高速 casting や高粘性パウダー適用など、パウダーが流入し難くまた伝熱も不安定となりやすい操業条件下では、未だ初期凝固制御には課題があると言えよう。

ところで初期凝固制御の物理的な役割は、凝固シェル内の応力・歪を低減しシェルの破断を防止することにある。このうち casting 方向の応力・歪に対しては鑄型オシレーションによって、ある程度能動的な制御が可能である。一方、鑄片幅方向の応力・歪に対して、連続 casting 法は積極的な制御手段を持たない。したがって凝固シェルの均一化、すなわち伝熱の均一化という間接的な方法によって、幅方向の引張歪の低減が図られてきた。本稿ではおもにこの2つの観点から初期凝固に関する研究的な取り組みを概説し、その現状について考察する。

## 2. 鑄型オシレーションによる鑄型・鑄片間の潤滑

### 2・1 連 casting 操業における鑄型内潤滑の実態

鑄型振動の最大の役割は拘束性ブレイクアウトの抑制にあるが、その発生機構については古くは連続 casting 技術が確立される以前にSavageら<sup>1)</sup>の報告、その後は主にブレイク

平成19年10月17日受付 平成20年1月22日受理 (Received on Oct. 17, 2007; Accepted on Jan. 22, 2008)

\* 新日本製鐵(株) 君津技術研究部 (Kimitsu R&D Laboratory, Nippon Steel Corporation, 1 Kimitsu Kimitsu 299-1141)

\*2 新日本製鐵(株) 環境プロセス研究開発センター (Environment & Process Technology Center, Nippon Steel Corporation)

\*3 新日本製鐵(株) 大分技術研究部 (Oita R&D Laboratory, Nippon Steel Corporation)

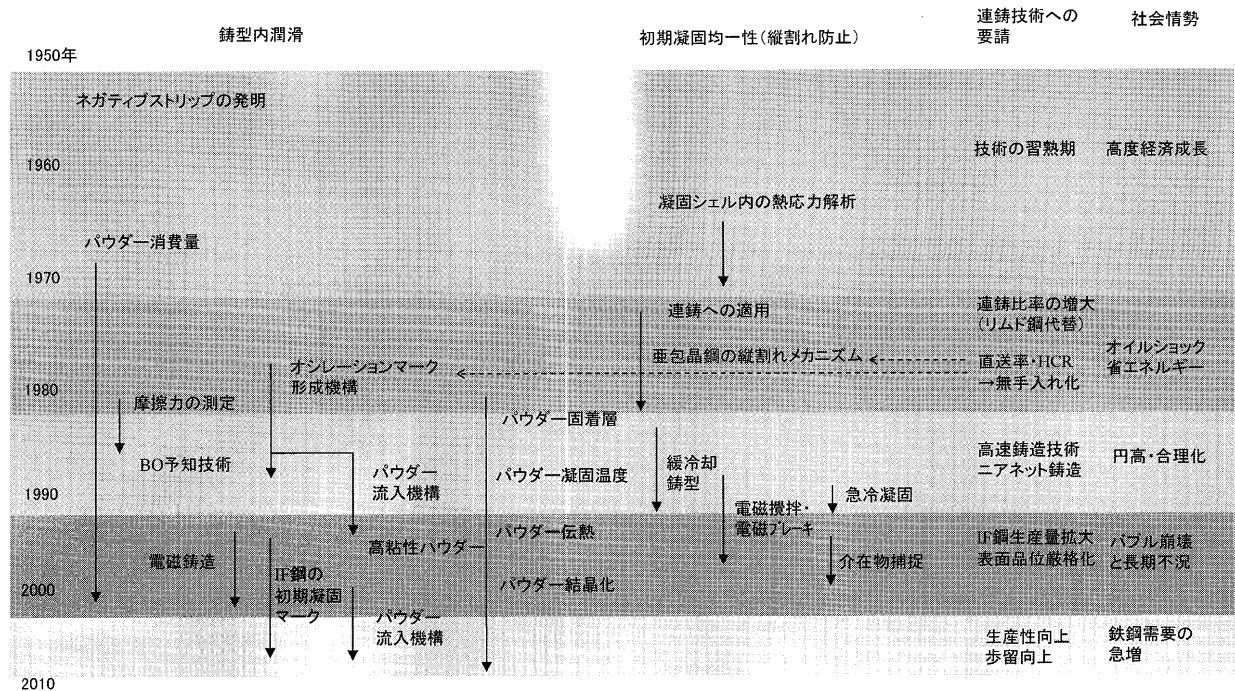


Fig. 1. Trends of research and development on mould lubrication and initial solidification in continuous casting of steel.

アウト予知技術を念頭に置いた複数の報告<sup>2-4)</sup>がある。さらに最近では数学的なモデル化<sup>5)</sup>、水素の影響<sup>6-9)</sup>に関する研究が行われている。これらによれば、メニスカス近傍にて凝固シェルが鑄型に焼き付き拘束（スティッキング）され、その結果拘束された凝固シェルと下方に引き抜かれるシェルとの間で破断が繰り返され、その破断位置が鑄片の引き抜きとともに下降し鑄型下端に達すると、拘束性ブレイクアウト発生に至る。

スティッキング防止に対する基本的な考え方のひとつは、1950年代 Halliday<sup>10)</sup>により示された鑄型振動におけるネガティブストリップの概念である。三角波の振動において鑄型下降時の速度を鑄片の引き抜き速度よりも大きく設定することが、連続鑄造の安定操業に大きく寄与した。この考えはその後主流となったサイン波形の振動においても踏襲され、鑄型振動の1サイクルにおいて鑄型下降速度が鑄造速度を上回る時期、すなわちネガティブストリップタイム (Fig. 2(a)の  $t_N$ ) を約0.1秒以上確保することが、経験的に現場操業上のガイドラインとなっている<sup>11,12)</sup>。ネガティブストリップタイムの力学的な役割は、この時期に凝固シェルに圧縮応力を作用させ、ポジティブストリップタイムに凝固シェルに加わった引張応力を healing (緩和) することと理解される (Fig. 2(b))。

加えてパウダー鑄造では、鑄造中のパウダー消費量も鑄型内潤滑の重要な指標と認識され、実機での操業条件とパウダー消費量との関係について多くの経験式が提案されてきた<sup>13-20)</sup>。これらによれば、パウダー消費量は、鑄造速度、パウダー粘度、パウダー凝固温度の増加によって低下する。したがって、このような操業条件下では拘束性ブレイクア

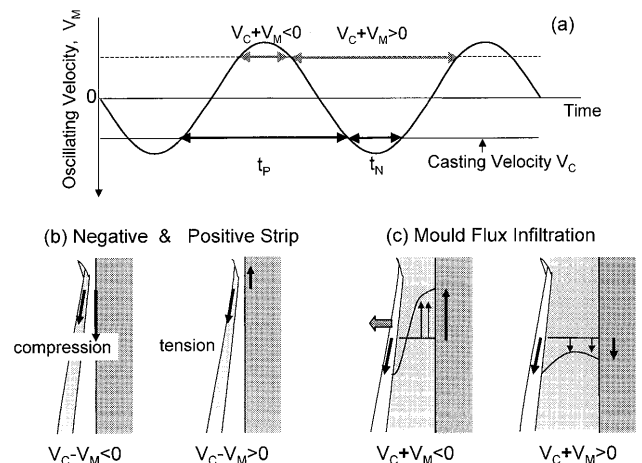


Fig. 2. Definition of specific periods in mould oscillation (a), and their effect on stress in a solidifying shell (b) and mould flux infiltration (c).

ウトが発生しやすいと言える。そのため高速鑄造には、流入性に優れた低粘性のパウダーの使用<sup>2,21)</sup>が有効である。鑄型振動に関しては、振動数の増加とともにパウダー消費量が低下し、一方振幅については振幅の増加が消費量を増大させるという報告<sup>14,16)</sup>と低下させるという報告<sup>15)</sup>がある。また安定操業に不可欠なネガティブストリップタイムではなく、ポジティブストリップタイム (Fig. 2(a)の  $t_P$ ) の増加にともなう、パウダー消費量が増えることが知られている<sup>22,23)</sup>。

また鑄型・鑄片間の摩擦力の測定が、実機の振動鑄型に装着したロードセルによって試みられている<sup>23-27)</sup>。例えば、Gillesら<sup>24)</sup>が捉えた鑄型振動にともなう摩擦力の周期的な

変化は、凝固温度が低い(1020°C)パウダーでは曲線的であり、凝固温度の高い(1100°C)パウダーではより矩形状である。すなわち前者ではパウダーの液体フィルムによる液体潤滑が支配的なものに対して、後者では固体潤滑の寄与が大きい。したがって、パウダーの凝固温度の増加によってパウダー消費量が低下するのは、鋳型・凝固シェル間のパウダーの液体フィルムが薄くなるからであると考えられる。しかし、その他の操業因子とパウダー消費量との関係については、摩擦力の測定結果からは説明が困難である。このような背景から次に述べるように、パウダーの流入現象に関して理論的な解析が試みられてきた。

## 2.2 パウダー流入機構とその課題

パウダー流入メカニズムに関する初期の研究では、鋳型メニスカスでの鋳型と凝固シェルの相互作用に着目し、オシレーションマークの形成過程のなかでパウダーの流入時期を論じている。Emiら<sup>28)</sup>は、ネガティブストリップタイムにメニスカス部のシェルが溶鋼側に倒れ、これと同時に溶融パウダーが鋳型・凝固シェル間に流入するというモデルを提案した。またメニスカスの上方に存在するスラグリム層が、溶融パウダーを鋳型・凝固シェル間に供給するポンピング機能を持つとしている。

これに対してKitagawaら<sup>29)</sup>は、パウダーがポジティブストリップタイムに流入するとのモデルを提唱した。その根拠として、前述したポジティブストリップタイムとパウダー消費量の正の相関を挙げている。またネガティブストリップタイムには、スラグリムがパウダー流路を塞ぐためパウダーが流入しないと考察している。

その後は現象の複雑さから、オシレーションマークの形成とパウダー流入は多くの場合別々に議論されてきた。このうちオシレーションマークに関する研究<sup>30-43)</sup>では、特に曲率を持ったメニスカス部でのパウダー流路内の圧力変動および2次元的な伝熱・凝固(Meniscus-Freezing)に注目している。前者では鋳型振動による流路内の動圧変化にともなうメニスカス形状の変化<sup>30)</sup>や、最近ではさらに凝固シェ

ルの変形解析と連成しベンディングタイプのマーク形状が計算されている<sup>31-33)</sup>。後者では、メニスカス形状を考慮した2次元の伝熱・凝固計算<sup>34-36,30)</sup>やリップルマーク形成のモデル実験<sup>36-39)</sup>がなされた。最近ではBadriら<sup>40)</sup>が、鋳型振動機構とシェルの引き抜き機構を備えた鋳型浸漬実験にて鋳型壁内の極表面下の温度を計測し、ネガティブストリップ期に熱流束が増大するとの結果から、この時期におけるMeniscus-Freezingがオシレーションマーク形成の主因であると考察した。またSenguptaら<sup>41)</sup>はこの実験結果に加えて極低炭素鋼のオシレーションマークの凝固組織観察と合わせて、ネガティブストリップタイムでのオーバーフローを特徴としたメカニズムを提案している。

一方パウダー流入挙動に対する解析<sup>44-60)</sup>では、主にメニスカスよりも下方のパウダー流路に焦点が当てられている。Table 1に示すようにその多くでは、鋳型・凝固シェル間のギャップに相当する平行もしくは非平行平板間における粘性流体の流れを、Navier-Stokesの式もしくは潤滑理論で用いられるReynolds方程式より計算している。これらの計算結果ではパウダーの流入速度が鋳型下降期に最大となり、Emiら<sup>28)</sup>の考えを支持する。しかし多くの場合、実機における操業条件とパウダー消費量との関係を定性的にも再現できていない。すなわち計算で得られたパウダー消費量の鋳造速度、鋳型振動数依存性などは実機と逆になっている。これらの解析の問題点として、計算アルゴリズムの単純化のために、パウダーの液体フィルム厚が一定という必然性のない仮定を置いていることが考えられる。

またパウダー流入に対する興味深いコールドモデル実験も報告されている<sup>47,52,53)</sup>。糸山ら<sup>52)</sup>は、鋳型と凝固シェルに相当するアクリル板と回転ベルトの間に、溶融パウダーに見立てた流動パラフィンを流し込む実験を行い、特にアクリル板とベルトがなす角度の影響を検討している。しかしこれらの実験でもベルト・アクリル板間の流路の幅は固定されており、理論解析と同様の問題がある。

さらに最近ではパウダーのフィルム厚を理論的に計算す

Table 1. Theoretical analyses on mould flux infiltration.

| Reference                        | Type of Analysis<br>(Equation, Experiment) | Profile of flux channel | Film thickness of mould flux                                                 | Mould oscillation |
|----------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| Kor (1981) <sup>45)</sup>        | Navier-Stokes                              | parallel boards         | constant                                                                     | included          |
| Bland (1984) <sup>46)</sup>      | Reynolds                                   | parallel boards         | constant                                                                     | included          |
| Anzai (1987) <sup>47)</sup>      | Reynolds                                   | non-parallel boards     | constant                                                                     | included          |
| Nagano (1988) <sup>48)</sup>     | Navier-Stokes                              | parallel boards         | empirical function of casting velocity                                       | not included      |
| Risteski (1990) <sup>50)</sup>   | Reynolds                                   | non-parallel boards     | constant                                                                     | included          |
| Nakajima (1992) <sup>16)</sup>   | Navier-Stokes                              | parallel boards         | empirical function of casting parameters                                     | included          |
| Itoyama (1996) <sup>52)</sup>    | Cold Experiment                            | non-parallel boards     | constant                                                                     | included          |
| Steinruck (1998) <sup>33)</sup>  | Reynolds, Beam bending of solid shell      | calculated              | calculated as a solution                                                     | included          |
| Yamauchi (2002) <sup>54)</sup>   | Navier-Stokes                              | non-parallel boards     | calculated, but partially given as an empirical function of casting velocity | included          |
| Ogibayashi (2002) <sup>55)</sup> | Reynolds                                   | non-parallel boards     | calculated as a solution                                                     | not included      |
| Meng (2003) <sup>56)</sup>       | Navier-Stokes, Continuity                  | parallel boards         | constant                                                                     | included          |
| Okazawa (2006) <sup>57,58)</sup> | Reynolds, Motion of solid shell            | non-parallel boards     | calculated as a solution                                                     | included          |
| Kajitani (2006) <sup>60)</sup>   | Cold Experiment                            | non-parallel boards     | varied and measured in the experiment                                        | included          |

る新たな試みも見られる。Yamauchiら<sup>54)</sup>、Ogibayashi<sup>55)</sup>は溶鋼静圧の影響を考慮して、鑄造方向のパウダーフィルム厚の分布を計算した。しかし前者ではメニスカス直下のポイントでのフィルム厚を鑄造速度の関数として与えている。また後者では鑄型振動の影響について解析されていない。

著者らは、パウダーの液体フィルム厚が凝固シェルに働く溶鋼静圧とフィルム内の圧力のバランスによって変化し得るという仮定に基づいて、Reynolds方程式を基礎式とした理論モデル<sup>57,58)</sup>とコールドモデル実験法<sup>59,60)</sup>を構築した。その結果、鑄型・凝固シェル間の流路形状がパウダー流入に対して決定的な役割を持ち、Fig. 2(c)のようにパウダー流路として下向きに広がった非平行平板を仮定すると実機でのパウダー流入挙動（すなわち鑄造速度、パウダー粘度などの操業因子とパウダー消費量との関係）を定性的によく再現できることが分かった。さらに鑄型振動の影響についても検討し、鑄型上昇時（正確にはFig. 2で $V_c + V_M > 0$ の時期）にパウダー流路が開き、それに続くポジティブストリップタイムの後半からネガティブストリップタイムにパウダーが下方に流入するという新たな流入機構を提案した(Fig. 2(c))。

しかし実際のパウダー流入挙動はなお複雑である。例えばパウダーの粘性に関しては、凝固温度と1300℃の粘度が同じパウダーでも、粘度の温度依存性が異なるとパウダー消費量やさらにはスティッキングの頻度も大きく異なるとの報告がある<sup>61)</sup>。また溶融パウダーの粘弾性的な挙動が基礎実験によって明らかにされており<sup>62-64)</sup>、このような酸化物融体特有のレオロジーについても配慮すべきである。

また安定操業に必要な下限のパウダー消費量についても、十分に理解されていない。通常大断面のスラブ連鑄では約0.25 kg/m<sup>2</sup>以上のパウダー消費量の確保が必要であるが、最近の薄スラブCCでは0.1 kg/m<sup>2</sup>程度の小さなパウダー消費量で5 m/minを超える高速鑄造が可能となっている<sup>21)</sup>。またビレット鑄造でも小さなパウダー消費量での操業が可能であり、そのため巻き込み防止に有利な高粘性パウダーの適用が許容されるとの報告<sup>18)</sup>や、丸ビレットでは高粘性パウダー<sup>65)</sup>、低塩基度パウダー<sup>66,67)</sup>適用によってむしろ優れた表面性状の鋳片が得られるとの報告もある。このようにパウダー流入や鑄型内潤滑に対する鑄型断面形状・サイズの影響については、さらに踏み込んだ議論が必要であろう。

そして最終的には、パウダー流入とオシレーションマークの形成はいずれもパウダー流路内の圧力変動に依存するから、両者は同時に議論されるべきである。実際にそのような数学的な連成計算はすでに試みられているが<sup>33,51)</sup>、多岐に渡る物理現象が考慮された解析において重要な支配因子を捉えにくいのが実情である。ただし単純には、オシレーションマークのフックはパウダー流路内の圧力を高め

パウダー流入を促進すると思われる<sup>59)</sup>、適正な深さのオシレーションマークは確保されるべきであろう。したがって、安定操業下においてオシレーションマークのさらなる低減を図るには、電磁鑄造法<sup>68-71)</sup>や水平振動法<sup>72)</sup>、非サイン振動<sup>23)</sup>など、より積極的な流路内の圧力制御が必要と思われる。

### 3. 初期凝固シェルの均一性

鑄型内潤滑に加えて均一な初期凝固シェルを得ることも、鋳片の表面縦割れやブレイクアウト等を防止する上で不可欠となる。初期凝固均一性に及ぼす要因としては古くから、凝固シェルの変形にともなう鑄型・凝固シェル間のエアギャップの生成や、過熱度の高い溶鋼による対流熱伝達の影響などが指摘され、その後は鑄型表面での核生成の影響についても議論がなされている。ここでは凝固シェルの変形と核生成が関わる現象を中心に初期凝固シェルの均一性について議論する。

#### 3・1 凝固シェルの変形

鑄型内の凝固シェルの熱変形については1960年代に理論的な解析が開始され、凝固過程をともなう凝固シェルの熱変形挙動が一般的な固体の熱変形とは大きく異なることが示された。

Weiner & Boley<sup>73)</sup>は金属の凝固シェルを完全弾塑性体として扱い、その温度分布としてNeumannの解を与えシェル内に働く応力を解析的に求めた。その要点をFig. 3に模式的に示す<sup>73,74)</sup>。凝固をともなわない固体板の冷却過程では、熱収縮により冷却面が凹となるように変形する。また拘束があれば、冷却面側では熱収縮により引張応力その反対側には圧縮応力が働く(Fig. 3(a)-2)。

これに対して初期凝固シェルでは、液体の熱収縮および凝固収縮は液相の流動によって補償されるため、シェル内の応力には全く関与しない。しかも凝固のごく初期には、シェルの強度が著しく小さく降伏応力も小さいので、シェルは鑄型に押し付けられた状態を保ち変位しない。したがって薄シェル内では温度勾配があるにも関わらず、応力・歪みがほとんどゼロとなる(Fig. 3(b)-2)。その後の凝固過程においてはシェル厚の増大にともない温度勾配は低下する、すなわちシェルの内面のほうが表面よりも温度が大きく低下する。その結果、通常の固体板の冷却とは逆に表面が凸となるように熱変形が起こる。また拘束条件下ではシェルの表面には圧縮応力、シェルの内面には引張応力が働く(Fig. 3(b)-3)。

このような理論的な予測は液滴落下法というシンプルな実験手法によって検証されている。Dongら<sup>75)</sup>は加熱溶融した純金属の液滴をチルブロックに滴下する実験を行い、凝固変態時の体積収縮・膨張によらずすべての金属で冷却表面が凸型に変形し、その変形量が金属の熱膨張率、熱伝

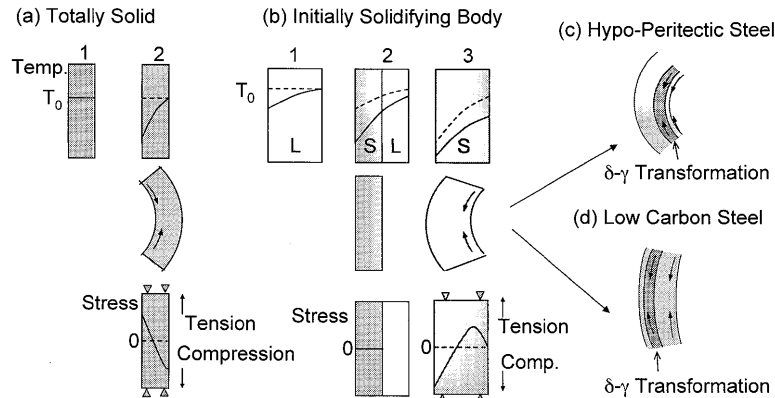


Fig. 3. Thermo-mechanical behavior of a totally solid body (a) and a solidifying shell (b)-(d).

導率、金属の融点と鋳型温度との差によって整理されることを示した。

凝固シェル内の熱応力の解析は、表面縦割れ<sup>76-78)</sup>、鋳片コーナー部の割れ<sup>79-84)</sup>、2次冷での復熱による内部割れ<sup>85)</sup>等、連続鋳造における工業的な問題へと適用されている。

### 3・2 亜包晶鋼の縦割れ発生機構

鋳片の表面縦割れは現在でも亜包晶鋼の鋳造速度を律速する要因となるため、モールドパウダーなどの実用的な視点での研究が続けられているが、ここでは凝固シェルの変形による凝固不均一の生成過程を中心にその発生機構を述べる。

Fig. 4(a)<sup>86)</sup>に示すように亜包晶鋼では初期凝固シェルが不均一に成長することが知られる。このような凝固不均一の炭素濃度依存性は、古くは1974年にSinghら<sup>87)</sup>がオシレーション機構のない固定鋳型を備えた試験連続鋳機において、強制的にブレイクアウトさせた鋳片にて観測した。続いてGrillら<sup>88)</sup>は、亜包晶鋼での不均一の原因を $\delta$ - $\gamma$ 変態に起因した断続的な凝固シェルの浮き上がりに求めた。

この問題に対して松宮ら<sup>76)</sup>は $\delta$ 相と $\gamma$ 相の密度差を考慮し、初期凝固シェル内の応力と歪みを解析した。亜包晶域では凝固完了直前に包晶反応( $L + \delta \rightarrow \gamma$ )、直後に $\delta$ - $\gamma$ 変態が起こるが、これらの変態にともなう体積収縮が凝固シェルの内面側の収縮を助長し、前述の凝固シェルの凸型変形を増大させる(Fig. 3(c))。この変形による曲げモーメントが凝固遅れ部を浮き上がらせ、熱抵抗となるエアギャップを形成するために、凝固遅れが拡大する。一方低炭素鋼では $\delta$ - $\gamma$ 変態が表層側で起こる時期が長いために、変形は抑制され凝固遅れが拡大しない(Fig. 3(d))。このような凝固シェルの不均一な成長過程は、梁変形と2次元の伝熱モデルを連成した数値解析によって再現されている<sup>78)</sup>。

また初期凝固不均一の炭素濃度依存性を詳細にみると、 $Ar_4$ 変態だけを考慮すると歪み量は $C=0.09\%$ で最大となり、 $C=0.12\sim 0.14\%$ で不均一凝固や縦割れが最も生成しやすいことを説明し難い。Fig. 4(d)に示すように $Ar_4$ 変態だけでなく包晶反応を含めて考えると、固液共存でのI領域

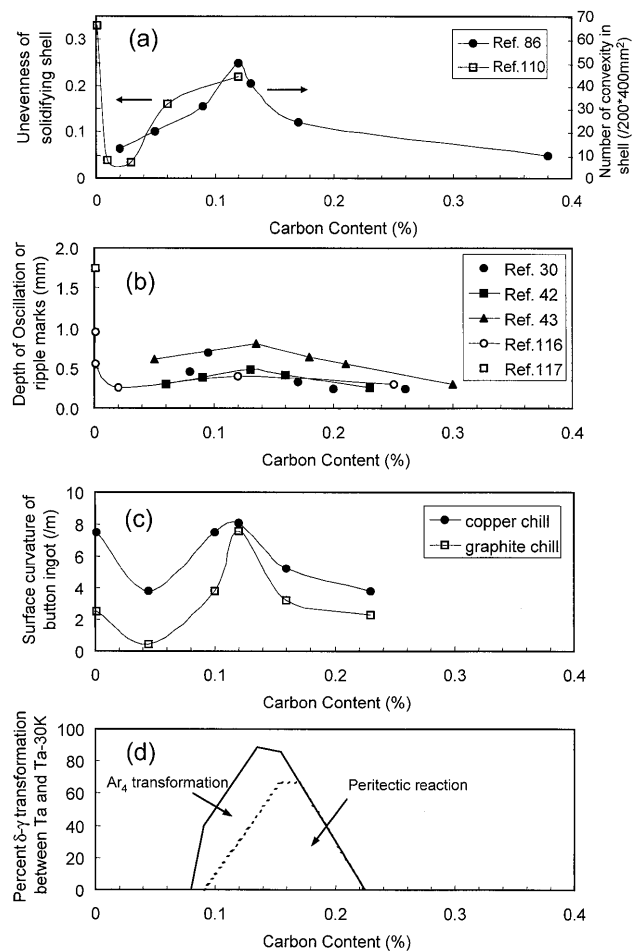


Fig. 4. Influence of carbon content on unevenness of solidifying shell (a), depth of oscillation or ripple marks (b), surface curvature of the droplet solidified on a chill plate<sup>120)</sup> (c) and  $\delta$ - $\gamma$  transformation between  $T_a$  (temperature at which fraction of solid equals 0.85) and  $T_a-30K$ <sup>76)</sup> (d).

脆化温度域 (図中で $T_a$ は固相率が0.85となる温度) における変態量は $C=0.13\%$ 付近で最大となり、鋼中炭素濃度依存性をよく理解できる<sup>76,89,90)</sup>。

亜包晶鋼における縦割れは、何らかの原因により鋳型メニスカス近傍で生成した凝固遅れが上記のメカニズムに

よって拡大し<sup>91)</sup>、この凝固遅れ部への歪みの集中によって発生する。この際に鑄片の表面ではなく表皮下に縦割れの起点が形成されるが、これは上述のように凝固シェルの内面側に引張応力が働いたためと理解される<sup>92,93,81)</sup>。その後、鑄型・凝固シェル間の摩擦<sup>94)</sup>や、2次冷却帯における水冷<sup>95,76)</sup>によって表面に引張応力が加わり、表面に開口した縦割れに至る。

縦割れの防止には鑄型内の緩冷却が有効である<sup>96,97,21,78)</sup>。杉谷ら<sup>96)</sup>はラボの鑄込み実験で抜熱速度が一定値以下になると初期凝固シェルが均一になることを示した。また金沢ら<sup>21)</sup>の高速鑄造試験でも、鑄型抜熱量が臨界値以下であれば縦割れは発生せず、亜包晶鋼の臨界値は低炭素鋼の2/3程度であると報告されている。緩冷却化の作用は、初期凝固シェル内の温度勾配が小さくなるためにシェルに働く応力が低減することと考えられる<sup>96)</sup>。また凝固シェルが下方に引き抜かれる連続鑄造では、緩冷却により同一シェル厚における溶鋼静圧が大きくなるため、シェルの浮き上がりが抑制されて伝熱が均一化されることも指摘されている<sup>78)</sup>。

連鑄鑄型内で緩冷却を実現する手段としては、鑄型表面の凹凸加工<sup>98-100)</sup>、低熱伝導率の合金を用いた鑄型<sup>101)</sup>などの提案が見られる。しかし実用上は後述するように、結晶化しやすいパウダーの適用が一般的となっている。また電磁攪拌などの鑄型内流動制御による改善効果も知られ、鑄型湯面での溶鋼温度やさらに対流熱伝達の均一化等によって初期凝固シェルが均一に成長するためと理解されている<sup>102)</sup>。

### 3・3 急凝固過程における初期凝固

ニアネットシェイブ鑄造の開発が進展した1990年頃には急凝固の解析が盛んとなり、初期凝固研究においても凝固シェル変形に加えて鑄型表面での核生成に対する理解を促した。

水上ら<sup>103)</sup>はチル上に落下し凝固させたボタンインゴットの表面温度を光センサーにより計測する方法を開発し、急凝固では鑄型表面での核生成に100℃を超える大きな過冷却を要すること、さらにその過冷却が冷却速度とともに増大すること等を明らかにした。

江阪ら<sup>104)</sup>は鑄型浸漬実験において、銅の浸漬ブロックの表面に設置した小径の熱電対によって初期凝固時の冷却曲線を測定し、表面粗度の粗い鑄型に比べて平坦な鑄型では核生成に要する過冷却（厳密にはリカレンセス）が増大することを示し、これと凝固シェルの均一性との関わりについて考察した。すなわち、Fig. 5において平坦なMold Aでは核生成が起りにくく、核生成に大きな過冷却を要するため、その後の成長速度が大きい。その結果、核生成の起こった場所と起こらなかった場所で大きなシェル厚の差が生じる。一方、粗度の粗いMold Bでは短時間に小さな過冷却で多数の核が容易に生成するため、結果的に均一

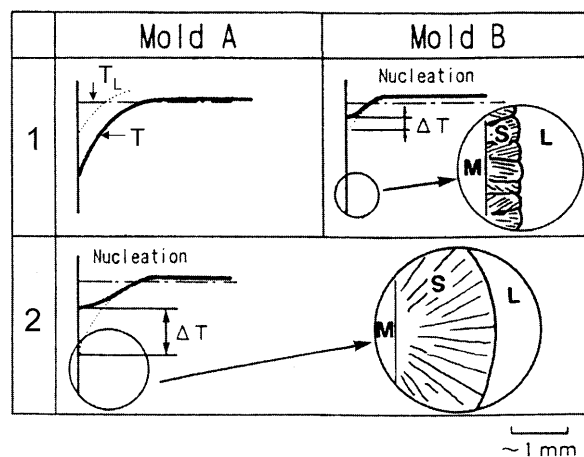


Fig. 5. Schematic drawing of thermal field and nucleation-growth near the mould surface. Note that Mold A and Mold B are characterized by smooth and rough surface, respectively. 1 and 2 in the figure indicate time step during initial solidification. M: mould,  $T$ : temperature profile,  $T_L$ : liquidus temperature.<sup>104)</sup> (By courtesy of H. Esaka.)

なシェルが形成されると理解している。鑄型表面での凝固核生成の研究は、さらに冷却速度の影響<sup>105)</sup>、鑄型表面の曲率やピッチの影響<sup>106,107)</sup>、パウダーの影響<sup>108)</sup>、割れの伝播経路<sup>109)</sup>の解析へと展開されている。

### 3・4 極低炭素鋼の初期凝固

これとほぼ同時期には極低炭素鋼が普及し、初期凝固現象の鋼中炭素濃度依存性を極低炭素域まで拡張して議論するようになった<sup>110-122)</sup>。これらの研究によれば、Fig. 4(a)に示すように、初期凝固シェル厚の不均一度は亜包晶鋼に加えて極低炭素鋼で増大する<sup>110-115,86)</sup>。さらにFig. 4(b)に示すように、オシレーションマークの深さについても同様の炭素濃度依存性が認められる<sup>111,116,117,30,42,43)</sup>。

このうちオシレーションマーク形成に関してはメニスカス部での伝熱凝固計算<sup>110)</sup>より、極低炭素鋼では凝固温度区間が狭いために、鑄型に近い曲率を持ったメニスカス部における凝固開始点がより上方にあることが主因と理解される。

一方、極低炭素鋼で不均一が生じる原因については、核生成<sup>112,113,119)</sup>とシェル変形<sup>110,113,114)</sup>の視点から論じられている。

梶谷ら<sup>112)</sup>は、凝固核生成に対して金属チルブロックの浸漬実験を行い、極低炭素鋼ではシェル表面に微細な過冷組織が存在すること、凝固粒の個数が小さいこと、さらに小径の熱電対で測定した核生成に要する過冷却が大きいことを明らかにした。このような実験結果から、極低炭素鋼にて核生成頻度が小さいことが凝固不均一の原因であると考察した。

これに対してMizukamiら<sup>113)</sup>は底面にサファイヤガラス、上方に2次元光センサーを設置した円筒を溶鋼に浸漬し、サファイヤ面に凝固させた鋼の表面温度分布の経時変

化を測定した。その結果得られた冷却曲線において、核生成に要する過冷度は炭素濃度に依存していないため、核生成の寄与は小さいと結論している。

2つの実験結果の相違が何に起因するか不明であるが、冷却チル（鋳型）材質の違いによる冷却速度の差の影響が考えられる。金属チルを用いた場合の冷却速度は、酸化物であるサファイヤより大きく、核生成に要する過冷却は大きくなると推定される。核生成による初期凝固の不均一は急冷凝固において顕在化する一方、パウダーフィルムが伝熱抵抗として働くパウダー casting ではある程度緩和されるであろう。

一方、極低炭素鋼での凝固シェルの変形に対しても、複数の知見が知られている<sup>110,113,114,120,121</sup>。Dongら<sup>120</sup>は前述の液滴落下実験において、極低炭素鋼でも亜包晶鋼と同様に大きな変形を観測した(Fig. 4(c))。Mizukamiら<sup>113</sup>は、前述の実験において極低炭素鋼の表面温度のばらつきがリカレンス後に徐々に増大するため、シェルの変形が不均一凝固の原因と考察した。山村ら<sup>110</sup>も、鋳型浸漬実験において極低炭素鋼での凝固不均一が浸漬後1秒から5秒への時間経過とともに拡大するため、シェルの変形が支配的要因と理解した。極低炭素鋼で変形が増大する原因として、固液共存温度域が狭く（短時間に初期凝固が進行するため）シェルが早く強度を持ち大きな曲げモーメントが働くこと<sup>110</sup>、液相線温度が高いためにシェル内の温度勾配が大きいこと<sup>120</sup>、 $\delta$ 相の強度が $\gamma$ 相よりも小さいこと<sup>122</sup>が指摘されており、さらに定量的な理解が望まれる。

また極低炭素鋼での凝固不均一の抑制にも亜包晶鋼と同様に緩冷却が有効であり、多田ら<sup>115</sup>の鋳型浸漬実験ではパウダーフィルムの存在により不均一が大きく低減している。この点においてもパウダーによる伝熱制御の役割は大きい。

## 4. モールドパウダーの伝熱特性と結晶化

### 4.1 パウダー伝熱に及ぼす結晶化の影響

Fig. 6(a)にパウダー casting における鋳型内の伝熱抵抗を模式的に示す。パウダーフィルムは液体フィルムと固着層から構成されるが、このうち固着層の伝熱抵抗としての役割が注目されてきた。三村ら<sup>123,124</sup>は、鋳型に埋設した熱電対の温度が増速時に比べて減速時に高くなる鋳型抜熱のヒステリシスの挙動を観測した。さらにトレーサパウダーの適用等により鋳型内に滞留する固着層の存在を明確にし、増減速時でのその厚みの違いがヒステリシスの原因と推定した。福田ら<sup>125</sup>は、cuspidine ( $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ )の結晶化により生成した固着層の厚みと鋳型抜熱強度との間に良好な負の相関があることを、鋳造速度0.9~1.8 m/minの広い範囲において示した。

さらにパウダーの凝固温度の増大が鋳型内の緩冷却化、

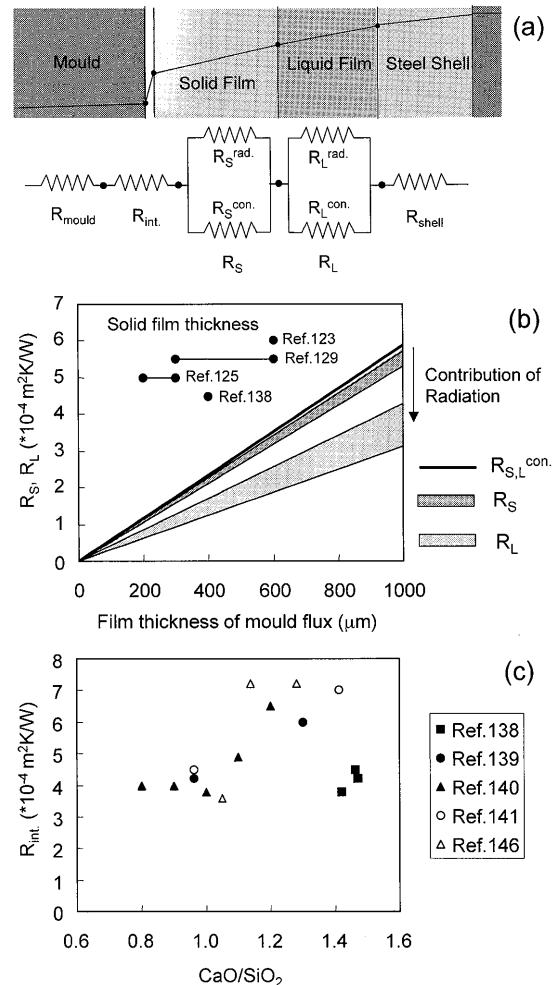


Fig. 6. Schematic diagram of thermal resistances between solidifying shell and mould (a), thermal resistance of mould flux film ( $R_{\text{S}}, R_{\text{L}}$ ) as a function of its thickness (b), and thermal resistance at the interface between mould and flux film ( $R_{\text{int.}}$ ) as a function of basicity of mould flux.

ひいては縦割れの抑制に有効であることが見出され<sup>126-129</sup>、固着層の安定的な生成によるものと理解された。

このような背景から、パウダーの結晶化による鋳型内緩冷却化のメカニズムを解明するため、パウダーの結晶化がパウダーフィルム内の伝導伝熱、輻射伝熱、および鋳型・パウダーフィルム間の界面熱伝達に及ぼす影響について、検討が試みられてきた。すなわち、Fig. 6(a)に示すそれぞれの伝熱抵抗を定量化するため、モールドパウダーの熱伝導率の測定（抵抗 $R_{\text{S,con.}}, R_{\text{L,con.}}$ に関与）、モールドパウダーの光学的特性と輻射伝熱に対する解析（ $R_{\text{S,rad.}}, R_{\text{L,rad.}}$ に関与）、鋳型・パウダー間の界面熱抵抗（ $R_{\text{int.}}$ ）の導出など、実験室的な研究が精力的に行われてきている。

スラグや耐火物の熱伝導率の測定法としては、定常法、非定常細線加熱法<sup>130</sup>等が知られているが、連铸パウダー（スラグ）に対しては主にレーザーフラッシュ法によりその熱拡散率が測定されている<sup>131-135</sup>。パウダーの熱拡散率は同一組成でも、ガラス状態では $4 \sim 5 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ 、結晶化

したものでは $5\sim 7\times 10^{-7}\text{ m}^2/\text{s}$ であり(熱伝導率に換算すると、それぞれ $1.3\sim 1.7\text{ W/mK}$ ,  $1.7\sim 2.3\text{ W/mK}$ )、パウダーが結晶化することでむしろ熱拡散率は $1.2\sim 1.4$ 倍程度増加する<sup>134,135</sup>)。また熱拡散率のパウダー組成依存性は比較的小さい。さらに高温での熱拡散率に対しては、溶融パウダーを白金セルで挟みこむ示差3層レーザーフラッシュ法や輻射の影響を算出する解析法が開発され<sup>136</sup>)、有効熱拡散率は $4\times 10^{-7}\text{ m}^2/\text{s}$ 程度と報告されている<sup>134,135</sup>)。このようにスラグの熱伝導率からは、結晶化による緩冷却効果を直接説明できない。

一方、パウダー伝熱に及ぼす輻射の影響に対しては、パウダーの吸収係数(結晶化したパウダーでは吸収に散乱を加えた消費係数)<sup>132,134,137</sup>)および屈折率が測定されている。このうちガラス状態のパウダーの吸収係数は $1000/\text{m}$ 以下であるのに対して、結晶化したパウダーの消費係数は $3000\sim 30000/\text{m}$ の範囲であり、ガラスの吸収係数に比べて1桁ないし2桁大きい。また消費係数のスラグ組成(塩基度)依存性は小さく、おもに結晶化の程度によって変化すると理解されている。一方、屈折率は通常酸化物では $1.5\sim 1.7$ 程度であるが、パウダーフィルムについても $1.58\sim 1.60$ 程度の値が報告されている<sup>131,132</sup>)。これらの物性値から得られるパウダー伝熱における輻射の寄与率は、Rosseland近似では結晶層で10%以下である<sup>132</sup>)。また光学的に薄いパウダーフィルムにはRosseland近似の適用が困難との指摘もあり、灰色ガス近似では輻射の寄与が結晶層で3~10%、液層で32~47%(フィルム厚 $1.5\text{ mm}$ )と報告されている<sup>137</sup>)。また後述するモデル実験<sup>138-141</sup>)からも輻射の寄与率は結晶層で10%以下、ガラス層で40%以下である。パウダーフィルムの熱伝導率(伝導伝熱)を $1.7\text{ W/mK}$ とし、さらに上述のように報告された輻射の寄与を加えて有効熱伝導率を算出し、パウダーフィルムの熱抵抗( $R_s$ ,  $R_l$ )を大まかに整理した(Fig. 6(b))。図中には、実機で採取されたパウダー固着層の厚み<sup>123,125,129,138</sup>)も示した。結晶化した固着層の熱抵抗( $R_s$ )は $1\sim 3.5\times 10^{-4}\text{ m}^2\text{ K/W}$ 程度と推定され、また結晶化したパウダーでの輻射の抑制ともなう熱抵抗の増大が示唆される。

しかし一方で、鑄型・凝固シェル間の総括熱抵抗に対するパウダーフィルムの寄与よりもパウダーフィルムと鑄型間の界面熱抵抗の方が大きいとの指摘もある。界面熱抵抗の見積もりには鑄型内の熱流束と鑄型表面温度に加えて、実機での計測が困難なパウダーフィルム厚、もしくはパウダーフィルム表面の温度を知る必要がある。そのため、以下のようなモデル実験により測定が試みられてきた。

そのひとつは、パウダーフィルムを水冷ブロックと加熱ブロックで挟み、連鑄鑄型内に相当する大きな温度勾配を与えるシミュレーション実験<sup>139-142,147</sup>)であり、パウダーフィルム厚と総括熱抵抗との関係から界面の熱抵抗が導出されている。また銅板を溶融パウダープールに浸漬<sup>138,145</sup>)

もしくは溶融パウダーを銅板鑄型に注入する<sup>146</sup>)際に、銅板およびパウダー内の温度を複数の熱電対で計測し、それぞれの表面温度の推定値から界面熱抵抗を導出する実験も報告されている。

これらのモデル実験において測定されたパウダーフィルムと鑄型間の界面熱抵抗<sup>138-141,146</sup>)を、Fig. 6(c)に示す。塩基度が高く結晶化しやすいパウダーでは $4\sim 8\times 10^{-4}\text{ m}^2\text{ K/W}$ 程度と、塩基度の低いパウダーの $4\times 10^{-4}\text{ m}^2\text{ K/W}$ に比べて大きく、結晶化によりパウダーフィルム表面の粗度(凹凸)が増加するためと考えられている<sup>138,141,146,151</sup>)。これらの界面熱抵抗の値は、パウダーの固着層の熱抵抗(Fig. 7(b))と比べて同程度かやや大きい。

このような解析結果から、パウダーの結晶化は輻射伝熱の抑制<sup>132,144</sup>)もしくは界面の熱抵抗の増大<sup>148,149,138,150</sup>)により鑄型内の緩冷却に寄与すると報告されている。しかしどちらが支配的かについて統一的な見解には至っていない。

#### 4・2 cuspidineの結晶化挙動

前節で述べたようにパウダーを介した鑄型内の熱伝達はパウダーの結晶化により制御される。通常パウダーフィルム中に生成する結晶相はcuspidine ( $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$ )であるため、その結晶化挙動の正確な理解は、パウダーの成分設計に対して非常に有益である。Table 2にパウダーの結晶化挙動に関する最近の研究を示すが、このうちcuspidineに対する熱力学的な理解が進展している。Watanabeらは示差熱分析においてPt製の密閉容器の使用等により、フラックス加熱中のFの揮発による成分変化を防止する手法を確立し<sup>152</sup>)、cuspidineを晶出相として含む $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ 系の状態図を初めて作製した<sup>153</sup>)。また実機で使われる多くのパウダーの組成が、cuspidineの初晶域ではなく $\text{CaO-SiO}_2$ と $\text{SiO}_2$ 初晶域にあるため、パウダーフィルムに生成するcuspidineは急冷されたガラス相から析出したものと推定した。さらにcuspidine- $\text{CaF}_2$ - $\text{NaF}$ 系状態図が作製され、 $\text{Na}_2\text{O}$ の添加がcuspidine初晶域を広く保ったまま液相線温度を大きく低下させることも明らかになった<sup>154</sup>)。

花尾ら<sup>143,155</sup>)はより実用的な観点からパウダー組成と結晶化との関係を詳細に解析し、パウダーの凝固温度が極大となる塩基度( $\text{CaO/SiO}_2$ )があること、またその塩基度が $\text{Na}_2\text{O}$ とFの濃度によって変化することを明らかにした。加えて、パウダーの組成を $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-NaF}$ 系として扱い塩基度を定義しなおすと、凝固温度が極大となる塩基度がcuspidineのそれにほぼ一致することを示した。この知見をもとに、高速鑄造下においても縦割れ防止効果を持つ極めて塩基度の高いパウダーを開発している<sup>143,155,156</sup>)。

ただし連鑄鑄型内での固着層の形成を考える上では、平衡論的な検討、あるいは凝固温度という静的な指標では不十分との指摘もある。宮本ら<sup>157</sup>)は、同程度の凝固温度を持つパウダーでも急冷された組織は大きく異なり、縦割れ防止には急冷下でも安定的に結晶化するパウダーの適用が

Table 2. Recent studies on crystallization of mould flux and artificial slag.

| Category      | Diagram or Index                         | Method           | Chemical Composition                                                                                                        | Ref.    |
|---------------|------------------------------------------|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Static        | Phase Diagram                            | DTA(Pt capsule)  | $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2 \cdot \text{CaF}_2$                                                     | 152     |
|               |                                          |                  | $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$                                                                          | 153     |
|               |                                          |                  | $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2 \cdot \text{CaF}_2 \cdot \text{NaF}$                                    | 154     |
| Mainly Static | Breaking Point                           | Viscometer       | $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{F} \cdot \text{Na}_2\text{O}$                                                    | 155     |
| Kinetic       | TTT Diagram                              | Hot Thermocouple | Commercial mould flux                                                                                                       | 158,159 |
|               | CCT Diagram                              | DTA & Dip Test   | Commercial mould flux                                                                                                       | 138     |
|               | CCT Diagram                              | DTA(Pt capsule)  | $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$                                                                          | 171     |
|               | Critical Cooling Rate of Crystallization | Laser Microscope | Commercial mould flux & $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ , $\text{Li}_2\text{O}$                   | 160     |
|               | Cry. ratio in Iso-thermal Annealing      | Annealing - XRD  | $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ , $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{O}$ | 161     |
|               | Crystallization Temp. during Heating     | DTA              |                                                                                                                             |         |

有効であると報告している。また鑄造時におけるパウダー中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  増によって凝固温度が増加するにも関わらず、固着層の厚みが低下するとの報告もある<sup>125)</sup>。したがって以下のように、パウダーの動的な結晶化挙動を把握することも重要である。

Kashiwaya ら<sup>158,159)</sup>はホットサーモカップル法によりパウダーの TTT 曲線（溶融・急冷後等温保持）を測定した。例えば  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.14$  のパウダーでは  $1050^\circ\text{C}$  以上では  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、それ以下では cuspidine が生成し、その析出曲線のノーズは約  $1000^\circ\text{C}$  約 10 秒であり、ごく短時間で結晶化が生じている。またパウダー中の  $\text{Na}_2\text{O}$  による結晶化速度の増大を示唆する結果を得ている。一方、連続冷却下における結晶化挙動も DTA<sup>138)</sup>やレーザー顕微鏡<sup>160)</sup>等により測定されている。ただし試料サイズの小さいこれらの実験方法では、加熱中にパウダー組成がある程度変化すると思われる、定量性には注意が必要であろう。さらに  $\text{Na}_2\text{O}$  等のアルカリ金属酸化物の結晶化速度への影響に関しては等温過程と加熱過程で詳細に検討され、 $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$  の順に結晶化を促進することが報告されている<sup>161)</sup>。また乾燥雰囲気よりも湿潤雰囲気で結晶化速度が増大する<sup>162,163)</sup>。

さらに固体 NMR（核磁気共鳴）の発展により、スラグの分子構造に踏み込んだ解析も可能となっている。 $\text{Na}_2\text{O}$  として添加した  $\text{Na}^+$  は  $\text{F}^-$  との親和性が強いので、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaF}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{NaF}$  により  $\text{NaF}$  として扱うことが提案されてきた<sup>155,164)</sup>。これに対して Hayashi ら<sup>165,166)</sup>は  $^{19}\text{F}$  NMR により  $\text{F}$  の化学状態を解析し、通常のパウダー中の  $\text{Na}_2\text{O}$  濃度ではガラス状態における  $\text{F}^-$  は主に  $\text{Na}^+$  ではなく  $\text{Ca}^{2+}$  と結合することを示した。したがってこのレベルの  $\text{Na}_2\text{O}$  の添加は、 $\text{F}$  周辺の局所構造を cuspidine や  $\text{CaF}_2$  に類似のままシリケートネットワークを細分化するため、cuspidine の結晶化を促進する。ただしさらに過剰の  $\text{Na}_2\text{O}$  は、平衡論的に（マスバランス上）cuspidine の結晶化を阻害する。

#### 4.3 cuspidine によらない伝熱制御

最近では cuspidine 以外の結晶相に着目した伝熱制御法も探索されている。塚口ら<sup>167,168)</sup>はパウダー巻き込み防止を目的に界面張力や粘度を高くするため、高塩基度・高粘

度のパウダーを志向し、その上で鑄型内伝熱を安定化するためのパウダー設計を行った。高塩基度パウダーの高粘性化には  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の添加が有効であるが、同時に cuspidine の結晶化が不安定となり鑄型抜熱量の変動を招く。その抑制には、安定的な結晶相として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{MgO}$  を含む化合物 melilite ( $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) と gehlenite ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) の全率固溶の析出が有効であると知見し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{MgO}$  を 20% 含有するパウダーを丸ピレット鑄造に適用している。

また環境への配慮からフッ素フリーのパウダーも提案されている<sup>169-171)</sup>。Nakada ら<sup>171)</sup>は  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$  系と液相線温度と粘性が類似した  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  系を基本組成として提案し、さらに cuspidine に代わる化合物として結晶化の臨界冷却速度が cuspidine と同等である  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  を挙げている。

一方で、高 Ti 鋼の鑄造でパウダー中に生成する perovskite ( $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ )<sup>172,173)</sup>や高 Al 鋼の鑄造で生成する gehlenite<sup>174)</sup>といった高融点の結晶は、安定鑄造を阻害するとの報告もある。鑄型内伝熱を安定化させる結晶相としてどのような性質が求められるか、逆に cuspidine のどのような性質が伝熱安定化に寄与するか、未だ十分に明らかとは言えない。新たな結晶相の探索は、パウダー伝熱機構をより明確にする上でも貴重な知見を与えるであろう。

さらにパウダー伝熱は結晶化以外の要因にも影響される。例えば水素性のブレークアウトは、パウダーフィルム中の気泡による過大な伝熱抵抗が原因で発生する<sup>6-9)</sup>。著者ら<sup>9)</sup>はこの気泡の発生メカニズムを、 $^1\text{H}$  固体 NMR 法で可能となった水酸イオンの定量分析により明らかにしている。すなわち、鑄造過程において大気中の水蒸気がパウダー溶融プールに水酸イオンとして溶解し、溶鋼中の脱酸元素によるこの水酸イオンの還元が不十分になると、パウダー中に水蒸気の気泡が発生すると考えられる。このような結晶相以外の伝熱支配因子についてもさらに検討が必要である。

## 5. 結言

本稿では、鋳型内潤滑と初期凝固・伝熱制御に関するこれまでの知見についてレビューした。以下にその要点と課題をまとめる。

(1) 鋳型内潤滑の指標としてパウダー消費量が測定されるが、パウダーの液体フィルム厚が鋳造中に変化し得ると仮定しパウダー流入機構を考えることで、操業因子とパウダー消費量との関係にある程度説明が可能である。一方で安定鋳造に必要なパウダー消費量については、鋳型形状・サイズ等によって異なるなど、必ずしも明確とは言えない。このような点を踏まえ、鋳型内潤滑に関してさらなる理解が必要である。

(2) 初期凝固シェルの不均一な成長は亜包晶鋼と極低炭素鋼で顕在化する。このうち縦割れの発生をもたらす亜包晶鋼の凝固不均一は $\delta$ - $\gamma$ 変態に起因したシェルの変形が原因であり、詳細なメカニズムが明らかにされている。一方極低炭素鋼の不均一の原因は、核生成頻度が小さいこと、もしくはシェル変形が大きいことと報告され、凝固条件によって支配因子が変化すると思われる。ただし、いずれの組成における凝固不均一も、緩冷却化によって低減される。

(3) 鋳型内の緩冷却にはパウダー中の cuspidine の結晶化を促進し安定的な固着層を形成させることが重要である。近年 cuspidine の結晶化挙動に対して熱力学および速度論的な検討が進展し、科学的な根拠に基づいたパウダーの設計が可能となってきた。またパウダーの結晶化は、輻射伝熱の抑制、あるいは鋳型とパウダーフィルムの界面抵抗の増大により、緩冷却化に寄与する。しかしいずれが支配的であるか統一的な見解には至っておらず、他の結晶相や気泡の影響等も含めて、パウダー伝熱機構のさらなる解明とそれに基づく新たな技術の創出が望まれる。

本稿を執筆するにあたり大変有益な議論と御助言を頂いた、東京大学大学院工学系研究科鈴木俊夫教授に謝意を表す。

## 文 献

- 1) J.Savage and W.H.Pritchard: *J. Iron Steel Inst.*, **178** (1954), 269.
- 2) S.Itoyama, Y.Habu, K.Sorimachi, A.Kawaharada and S.Yabe: *Tetsu-to-Hagane*, **68** (1982), 784.
- 3) A.Tsuneoka, W.Ohashi, S.Ishitobi, T.Kataoka and M.Tenma: 69th Steelmaking Conf. Proc., ISS/AIME, Warrendale, PA, (1985), 3.
- 4) W.H.Emiling: *Iron Steelmaker*, (1994), June, 43.
- 5) T.Mizoguchi, Y.Ueshima and S.Ogibayashi: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 114.
- 6) J.N.Pontoire, C.Lefebvre, J.L.Friscourt and J.P.Lopez: *Rev. Metall.*, (1996), 1237.
- 7) J.N.Pontoire, J.P.Radot, V.Delvaux and E.Dhaussy: *Rev. Metall.*, (2000), 36.
- 8) H. Mizukami, M. Hara, Y. Shirai and T. Watanabe: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 1714.
- 9) Y.Kato, K.Harada, T.Kajitani and K.Saito: *CAMP-ISIJ*, **20** (2007), 193.
- 10) I.M.D.Halliday: *J. Iron Steel Inst.*, **191** (1959), 121.
- 11) M.Wolf: 74th Steelmaking Conf. Proc., ISS/AIME, Warrendale, PA, (1991), 51.
- 12) P.Andrzejewski, A.Drastik, K.-U.Koehler and W.Pluschke: 7th PTD Conf. Proc., ISS/AIME, Warrendale, PA, (1990), 173.
- 13) M.Wolf: Proc. of 2nd European Continuous Casting Conf. VDEh, Dusseldorf, (1994), 78.
- 14) K.Tsutsumi, H.Murakami, S.Nishioka, M.Tada, M.Nakada and M.Komatsu: *Tetsu-to-Hagane*, **84** (1998), 617.
- 15) O.D.Kwon, J.Choi, I.R.Lee, J.W.Kim, K.H.Moon and Y.K.Shin: 74th Steelmaking Conf. Proc., ISS/AIME, Warrendale, PA, (1991), 561.
- 16) K.Nakajima, S.Hiraki, T.Kanazawa and T.Murakami: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 1221.
- 17) S.Itoyama and N.Bessho: Private Communication, (1998).
- 18) S.Sridhar, K.C.Mills, and S.T.Mallaband: *Ironmaking Steelmaking*, **29** (2002), 194.
- 19) K.C.Mills, A.B.Fox, Z.Li and R.P.Thackray: *Ironmaking Steelmaking*, **32** (2005), 26.
- 20) M.Suzuki, M.Suzuki and M.Nakada: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 670.
- 21) T.Kanazawa, S.Hiraki, M.Kawamoto, K.Nakai, K.Hanasaki and T.Murakami: *Tetsu-to-Hagane*, **83** (1997), 701.
- 22) K.Kawakami, T.Kitagawa, H.Mizukami, H.Uchibori, S.Miyahara, M.Suzuki and Y.Shiratori: *Tetsu-to-Hagane*, **67** (1981), 1190.
- 23) M.Suzuki, H.Mizukami, T.Kitagawa, K.Kawakami, S.Uchida and Y.Komatsu: *ISIJ Int.*, **31** (1991), 254.
- 24) F.Darle, A.Mouchette, M.Nadif, M.Roscini and D.Salvadori: 77th Steelmaking Conf. Proc., ISS/AIME, Warrendale, PA, (1993), 209.
- 25) A.Delhalle, J.F.Mariotton, J.P.Birat, J.Foussal, M.Larrecq and G.Tourscher: *Steelmaking Proc.*, ISS/AIME, Warrendale, PA, (1984), 21.
- 26) H.L.Gilles, M.Byrne, T.J.Russo and G.A.DeMasi: 9th PTD Conf. Proc., ISS/AIME, Warrendale, PA, (1990), 123.
- 27) S.Omiya, H.Nakato, Y.Habu, T.Emi, K.Hamagami, H.Bada and W.Fukuhara: *Tetsu-to-Hagane*, (1982), S926.
- 28) T.Emi, H.Nakato, Y.Iida, K.Emoto, R.Tachibana, T.Imai and H.Bada: 61st National Open Hearth Basic Oxygen Steel Conf. Proc., ISS/AIME, Warrendale, PA, (1978), 350.
- 29) T.Kitagawa, H.Murakami, T.Kawawa and M.Ishiguro: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, (1980), B-173.
- 30) E.Takeuchi and J.K.Brimacombe: *Metall. Trans. B*, **15B** (1984), 493.
- 31) S.Takeuchi, Y.Miki, S.Itoyama, K.Kobayashi, K.Sorimachi and T.Sakuraya: 75th Steelmaking Conf. Proc., ISS/AIME, Warrendale, PA, (1991), 73.
- 32) K.Schwerdtfeger and H.Sha: *Metall. Mater. Trans. B*, **31B** (2000), 813.
- 33) H.Steinruck, C.Rudischer and W.Schneider: Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes VIII, ed. by B.G.Thomas and C.Beckermann, TMS, Warrendale, PA, (1998), 639.
- 34) I.Saucedo, J.Beech and G.J.Davies: *Met. Technol.*, **9** (1982), 282.
- 35) R.S.Laki, J.Beech and G.J.Davies: *Ironmaking Steelmaking*, **11** (1984), 283.
- 36) P.Ackermann, W.Heinemann and W.Kurz: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **55** (1984), 1.
- 37) P.J.Wray: *Metall. Trans. B*, **12B** (1981), 167.
- 38) D.K.Stemple, E.N.Zulueta and M.C.Flemings: *Metall. Trans. B*, **13B** (1982), 503.
- 39) H.Tomono, W.Kurz and W.Heinemann: *Metall. Trans. B*, **12B** (1981), 409.
- 40) A.Badri, T.T.Natarajan, C.C.Snyder, K.D.Powers, F.J.Mannion, M.Byrne and A.Cramb: *Metall. Mater. Trans. B*, **36B** (2005), 373.
- 41) J.Sengupta, B.G.Thomas, H.J.Shin and S.H.Kim: *Metall. Mater. Trans. A*, **37A** (2006), 1597.
- 42) A.W.Cramb and F.J.Mannion: 69th Steelmaking Conf. Proc., ISS/AIME, Warrendale, PA, (1985), 349.
- 43) J.P.Birat: *Rev. Metall.*, (1982), 603.
- 44) P.V.Riboud and M.Larrecq: 62nd National Open Hearth Basic Oxy-

- gen Steel Conf. Proc., ISS/AIME, Warrendale, PA, (1979), 78.
- 45) G.J.W.Kor: 2nd Process Technol. Conf. Proc., ISS/AIME, Warrendale, PA, (1981), 124.
  - 46) D.R.Bland: *IMA J. Appl. Math.*, **32** (1984), 89.
  - 47) E.Anzai, T.Ando, T.Shigezumi, M.Ikeda and T.Nakano: *Nippon Steel Tech. Rep.*, No. 34, (1987), 31.
  - 48) H.Nagano and E.Takeuchi: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 146.
  - 49) T.Tanaka and K.Takatani: *CAMP-ISIJ*, **2** (1989), 1263.
  - 50) I.B.Risteski: *Steel Met. Mag.*, **28** (1990), 661.
  - 51) J.M.Hill, Y.H.Wu and B.Wiwatanapaphee: *J. Eng. Math.*, **36** (1999), 311.
  - 52) S.Itoyama and N.Bessho: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 74.
  - 53) H.Nakato, S.Ohmiya, Y.Habu, T.Emi, K.Hamagami and T.Koshikawa: *J. Met.*, (1984), March, 44.
  - 54) A.Yamauchi, T.Emi and S.Seetharaman: *ISIJ Int.* **42** (2002), 1084.
  - 55) S.Ogibayashi: 85th Steelmaking Conf. Proc., ISS/AIME, Warrendale, PA, (2002), 175.
  - 56) Y.Meng and B.G.Thomas: *Metall. Mater. Trans. B*, **34B** (2003), 707.
  - 57) K.Okazawa, T.Kajitani, W.Yamada and H.Yamamura: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 226.
  - 58) K.Okazawa, T.Kajitani, W.Yamada and H.Yamamura: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 234.
  - 59) T.Kajitani, K.Okazawa, W.Yamada and H.Yamamura: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 250.
  - 60) T.Kajitani, K.Okazawa, W.Yamada and H.Yamamura: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 1932.
  - 61) H.Onoda, H.Ushio, Y.Yamamoto and K.Miyake: *CAMP-ISIJ*, **19** (2006), 802.
  - 62) K.Sorimachi, S.Sakai and T.Fujii: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 1144.
  - 63) Y.Sasaki, M.Hino, H.Urata and M.Iguchi: *CAMP-ISIJ*, **18** (2005), 837.
  - 64) K.Watanabe, K.Tsutsumi, M.Suzuki, M.Nakada, A.Hatori, T.Suzuki and T.Omoto: *CAMP-ISIJ*, **19** (2006), 94.
  - 65) T.Oosako, K.Inagaki, S.Ishizaka, T.Tokuo and A.Morita: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 117.
  - 66) Y.Tsukaguchi, K.Tada, T.Nagahata, K.Yamamoto, K.Okamura and Y.Ito: *CAMP-ISIJ*, **9** (1995), 1013.
  - 67) A.Hirata, H.Hayashi, M.Kawamoto, K.Iwata and Y.Tsukaguchi: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 754.
  - 68) H.Nakata, T.Inoue, H.Mori, K.Ayata, T.Murakami and T.Kominami: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 264.
  - 69) M.Tani, H.Harada, T.Toht, T.Matsumiya, K.Miyazawa and N.Yamasaki: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 163.
  - 70) T.Li, K.Sassa and S.Asai: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 410.
  - 71) I.Sumii, H.Shimazu, S.Nishioka, M.Nakada, K.Murakami and M.Suzuki: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 807.
  - 72) S.Itoyama, H.Itozawa, T.Mochida, K.Kurokawa, T.Matsukawa and K.Sorimachi: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 461.
  - 73) J.H.Weiner and B.A.Boley: *J. Mech. Phys. Solids*, **11** (1963), 145.
  - 74) B.G.Thomas: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 37.
  - 75) S.Dong, E.Niyama, K.Anzai and N.Matsumoto: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1060.
  - 76) T.Matsumiya, T.Saeki, J.Tanaka and T.Ariyoshi: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1981), 1782.
  - 77) J.O.Kristiansson: *J. Therm. Stresses*, **5** (1982), 315.
  - 78) T.Mizoguchi, S.Ogibayashi and T.Kajitani: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 971.
  - 79) A.Grill, K.Sorimachi and J.K.Brimacombe: *Metall. Trans. B*, **7B** (1976), 177.
  - 80) K.Kinoshita, T.Emi and M.Kasai: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 2002.
  - 81) K.Kinoshita, H.Kitaoka and T.Emi: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), 93.
  - 82) B.G.Thomas, W.R.Storkman and A.Moitra: Proc. 6th Int. Iron Steel Congr., ISIJ, Vol. 2, Tokyo, (1990), 348.
  - 83) A.Moitra, B.G.Thomas and H.Zhu: 77th Steelmaking Conf. Proc., ISS/AIME, Warrendale, PA, (1993), 657.
  - 84) N.Yamasaki, T.Kajitani and Y.Ohtani: Int. Sym. Thin Slab Casting and Rolling, Chinese Society of Metals, Beijing, (2002), 429.
  - 85) A.Grill, J.K.Brimacombe and F.Weinberg: *Ironmaking Steelmaking*, **3** (1976), 31.
  - 86) Y.Sugitani and M.Nakamura: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 1702.
  - 87) S.N.Singh and K.E.Blazek: *J. Met.*, **26** (1974), No. 10, 17.
  - 88) A.Grill and J.K.Brimacombe: *Ironmaking Steelmaking*, **3** (1976), 76.
  - 89) Y.M.Won, K.Kim, T.Yeo and K.H.Oh: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 1093.
  - 90) Y.M.Won, H.N.Han, T.Teo and K.H.Oh: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 129.
  - 91) T.Saeki, S.Ooguchi, S.Mizoguchi, T.Yamamoto, H.Misumi and A.Tsuneoka: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1981), 1773.
  - 92) J.K.Brimacombe, F.Weinberg and E.B.Hawbolt: *Metall. Trans. B*, **10B** (1979), 279.
  - 93) T.Kawano, T.Shima, T.Kuwabara, S.Mizoguchi, T.Yamamoto, H.Misumi and A.Tsuneoka: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1981), 1764.
  - 94) S.Ogibayashi and T.Mizoguchi: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1154.
  - 95) H.Misumi, S.Tanaka, H.Takahama, Y.Kiri, T.Shima and T.Kawano: *Tetsu-to-Hagané*, (1981), S174.
  - 96) Y.Sugitani, M.Nakamura and T.Watanabe: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), 1508.
  - 97) H.Nakato, M.Ozawa, K.Kinoshita, Y.Habu and T.Emi: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), 1200.
  - 98) K.Nakai, T.Sakashita, M.Hashio, M.Kawasaki, K.Nakajima and Y.Sugitani: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 498.
  - 99) H.Shimizu, R.Yamaguchi, M.Suzuki, M.Nakada, R.Nishimachi and H.Murakami: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 848.
  - 100) V.Guyot, J.F.Martin, A.Ruelle, A.d'Anselme, J.P.Radot, M.Bobadilla, J.Y.Lamant and J.N.Pontoire: *ISIJ Int.*, **36** (1996), S227.
  - 101) A.Yamauchi, S.Itoyama, N.Bessho and K.Sorimachi: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 1115.
  - 102) Y.Ohtani, T.Kawase, J.Fukuda, J.Nakashima, K.Nakamura and T.Yamazaki: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 348.
  - 103) H.Mizukami, T.Suzuki and T.Umeda: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1672.
  - 104) H.Esaka, T.Shirakami, T.Mizoguchi and S.Ogibayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 631.
  - 105) H.Fujino and T.Suzuki: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 879.
  - 106) H.Yamamura and M.Miyazaki: *CAMP-ISIJ*, **18** (2005), 127.
  - 107) M.Miyazaki and H.Yamamura: *CAMP-ISIJ*, **18** (2005), 128.
  - 108) Y.Kuroda, K.Shinozuka, H.Esaka and M.Tamura: *CAMP-ISIJ*, **18** (2005), 156.
  - 109) H.Esaka, K.Shinozuka and M.Tamura: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 1029.
  - 110) H.Yamamura, K.Sasai, Y.Ueshima and Y.Mizukami: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 645.
  - 111) H.Yasunaka, R.Yamanaka, T.Inoue and T.Saito: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 529.
  - 112) T.Kajitani, H.Esaka, M.Wakoh, H.Misumi and S.Ogibayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 1055.
  - 113) H.Mizukami, S.Hiraki, M.Kawamoto and T.Watanabe: *ISIJ Int.*, **39** (1999), 1262.
  - 114) M.Suzuki and Y.Yamaoka: *Mater. Trans.*, **44** (2003), 836.
  - 115) M.Tada, I.Sumii, K.Mori, M.Suzuki, M.Nakada and T.Takaoka: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 57.
  - 116) Y.Yamaoka, M.Suzuki and S.Miyahara: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 213.
  - 117) A.Yamauchi, M.Nara, S.Itoyama, N.Bessho, K.Nishimura and H.Enokido: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 182.
  - 118) T.Suzuki: Private Communication, (1998).
  - 119) I.Sumii, K.Mori, M.Suzuki and M.Nakada: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 133.
  - 120) S.Dong, E.Niyama and K.Anzai: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 730.
  - 121) H.Sato, M.Suzuki, C.H.Yu, H.Shibata and T.Emi: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 883.
  - 122) H.Mizukami, S.Hiraki, M.Kawamoto and T.Watanabe: **84** (1998), 763.
  - 123) Y.Mimura, F.Yamaguchi, T.Takahashi, S.Ogibayashi, K.Yamaguchi and K.Koyama: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), S146.
  - 124) K.Koyama, H.Nagano, T.Nakano, K.Yamaguchi, S.Ogibayashi and Y.Mimura: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), S147.
  - 125) J.Fukuda, T.Kondo, K.Tsutsumi and H.Okumura: Initial Stage of Solidification of Steel, ISIJ, Tokyo, (1994), 68.
  - 126) M.Maeda, K.Sawamura, M.Tawara and T.Yamagami: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 1269.
  - 127) T.Chikano, K.Ichikawa and O.Nomura: *Shinagawa Tech. Rep.*, **31**

- (1988), 75.
- 128) R.Bommaraju: 75th Steelmaking Conf. Proc., ISS/AIME, Warrendale, PA, (1991), 131.
- 129) K.Ichikawa, A.Morita and Y.Kawabe: *Shinagawa Tech. Rep.*, **36** (1993), 99.
- 130) K.Nagata, M.Susa and K.Goto: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), 1417.
- 131) R.Taylor and K.C.Mills: *Ironmaking Steelmaking*, **15** (1988), 187.
- 132) M.Susa, K.Nagata and K.C.Mills: *Ironmaking Steelmaking*, **20** (1993), 372.
- 133) M.Susa, K.C.Mills, M.J.Richardson, R.Taylor and D.Stewart: *Ironmaking Steelmaking*, **21** (1994), 279.
- 134) H.Shibata, T.Emi, Y.Waseda, K.Kondo, H.Ohta and K.Nakajima: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 504.
- 135) M.Hayashi, R.Abdul Abas and S.Seetharaman: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 691.
- 136) H.Ohta, K.Nakajima, M.Masuda and Y.Waseda: 4th Int. Conf. Molten Slags and Fluxes, ISIJ, Tokyo, (1992), 421.
- 137) J.Cho, H.Shibata, T.Emi and M.Suzuki: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 268.
- 138) K.Watanabe, M.Suzuki, K.Murakami, H.Kondo, A.Miyamoto and T. Shiomi: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 115.
- 139) A.Yamauchi, K.Sorimachi, T.Sakuraya and T.Fujii: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 167.
- 140) M.Kawamoto, Y.Tsukaguchi, N.Nishida, T.Kanazawa and S.Hiraki: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 134.
- 141) J.Cho, H.Shibata, T.Emi and M.Suzuki: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 440.
- 142) S.Ohmiya, K.H.Tacke and K.Schwerdtfeger: *Ironmaking Steelmaking*, **10** (1983), 24.
- 143) M.Hanao, M.Kawamoto, M.Hara, T.Murakami, H.Kikuchi and K.Hanasaki: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 23.
- 144) M.Hanao and M.Kawamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 655.
- 145) S.Bagha, N.C.Machingawuta and P.Grievson: 3rd Int. Conf. on Molten Slag and Fluxes, The Institute of Metals, London, (1998), 235.
- 146) K.Kondo, H.Shibata, M.Suzuki and T.Emi: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 165.
- 147) K.Yamaguchi, S.Ogibayashi, S.Sugimaru, H.Honma and T.Takahashi: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 163.
- 148) A.Yamauchi and K.Sorimachi: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 892.
- 149) J.Cho, H.Shibata, T.Emi and M.Suzuki: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 834.
- 150) Y.Seko, S.Ozawa, R.Endo and M.Susa: *CAMP-ISIJ*, **19** (2006), 801.
- 151) K.Tsutsumi, T.Nagasaka and M.Hino: *ISIJ Int.*, **39** (1999), 1150.
- 152) T.Watanabe, H.Fukuyama, M.Susa and K.Nagata: *Metall. Mater. Trans. B*, **31B** (2000), 1273.
- 153) T.Watanabe, H.Fukuyama and K.Nagata: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 489.
- 154) H.Nakada, H.Fukuyama and K.Nagata: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 1660.
- 155) M.Hanao, M.Kawamoto and T.Watanabe: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 827.
- 156) A.Mutou, T.Kuranaga, M.Hanao and M.Kawamoto: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 105.
- 157) A.Miyamoto, H.Kondo, T.Mori, T.Toyoda, K.Watanabe and H.Okamoto: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 283.
- 158) Y.Kashiwaya, C.E.Cicetti, A.W.Cramb and K.Ishii: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 348.
- 159) Y.Kashiwaya, C.E.Cicetti, and A.W.Cramb: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 357.
- 160) K.Tsutsumi, T.Nagasaka and M.Hino: *ISIJ Int.*, **39** (1999), 1150.
- 161) T.Watanabe, M.Hayashi, K.Nagata and H.Hashimoto: *CAMP-ISIJ*, **19** (2006), 57.
- 162) K.Tsutsumi, T.Nakamura, T.Nagasaka and M.Hino: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 116.
- 163) C.Orrling and A.W.Cramb: *Metall. Mater. Trans. B*, **31B** (2000), 403.
- 164) K.C.Mills: *Ironmaking Steelmaking*, **15** (1988), 175.
- 165) M.Hayashi, T.Watanabe, K.Nagata and S.Hayashi: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 1527.
- 166) M.Hayashi, T.Watanabe and K.Nagata: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 1805.
- 167) Y.Tsukaguchi, M.Hanao, M.Kawamoto, H.Hayashi and M.Adachi: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 851.
- 168) M.Adachi, H.Hayashi, K.Iwata, Y.Tsukaguchi, M.Hanao and M.Kawamoto: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 852.
- 169) A.B.Fox, M.E.Valdez, J.Gisby, R.C.Atwood, P.D.Lee and S.Sridhar: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 836.
- 170) A.B.Fox, K.C.Mills, D.Lever, C.Bezerra, C.Valadares, I.Unamuno, J.J.Laraudogoitia and J.Gisby: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 1051.
- 171) H.Nakada and K.Nagata: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 441.
- 172) K.Watanabe, H.Takahashi, A.Kiyose and K.Miyazawa: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 160.
- 173) A.Kiyose, K.Miyazawa, W.Yamada, K.Watanabe and H.Takahashi: *ISIJ Int.*, **36** (1996), S155.
- 174) S.Takada, K.Kawakami, S.Kitade and Y.Ohba: *CAMP-ISIJ*, **18** (2005), 112.