

として微粒子を食ってさらに粗大化するのであり、その中間にある中程度の粒子は凝集にあまり関与しないことを意味しているのではないだろうか。このことは速度差が大きい粒子同志ほど遭遇する機会が多い、したがって凝集の程度も大きいと考えられることから一般的に肯ずけることである。ひるがえって Fig. 2 における脱酸初期での Al_2O_3 濃度の急激な低下は、上記の事情から、大粒子が微粒子を食って急速にその Stokes 径を増し急速に浮上分離していく過程を示し、その後の比較的緩慢な減少は大部分の中粒子と大粒子に凝集しなかつた残りの微粒子とが浮上分離していく過程を示しているものと推測される。

E. PLÖCKINGER⁴⁾ は一般に Al 脱酸の方が Si 脱酸より脱酸生成物の浮上分離性が優れていることの理由として、 Al_2O_3 が SiO_2 より鋼浴との濡れ効果が小さくそのために鋼浴中を滑り抜けやすいことを挙げているが、一般に液体が粒子表面を slip する場合と stick する場合の浮上速度の比は両極端の場合においてすら 3:2 にすぎない⁵⁾ ことから判断すると、むしろ Al 脱酸の方が Si 脱酸よりも浮上分離に適した粒度分布をもつことと同時に、非常に凝集性がよいこと⁶⁾ が主要な理由ではないかと考えられる。

5. 結 言

1. Al 脱酸の場合静止鉄浴中での 2 点 sampling 法によつて少なくとも $0 \sim 120 \mu$ (dia.) の Al_2O_3 粒子の浮上速度は Stokes' law にしたがうことが認められた。

2. この結果は前報の結果²⁾ と一致しないが、その決定的理由は現在のところ明らかでない。

3. FeO あるいは FeO- Al_2O_3 などの凝集性物質がある程度 (本実験では (FeO) 7.3%) 存在する場合、 Al_2O_3 粒子は急速に凝集してその浮上速度を止める。

4. Al_2O_3 粒子の凝集の際、大粒子は主として速度差の大きい微粒子を主として凝集して粗大化し、中程度の Al_2O_3 粒子の凝集の程度は前 2 者ほどではないと推定される。

文 献

- 1) 河合, 小林: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 546
- 2) 河合, 小林, 他: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 549
- 3) J. F. ELLIOTT, et al.: Thermochemistry for Steelmaking, 2 (1963)
- 4) E. PLÖCKINGER: Clean Steel, (1963)
- 5) R. B. BIRD, et al.: Transport Phenomena, (Reprint 版)
- 6) 内山, 斎藤: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1956

(98) 炭素鋼成分の分配係数

八幡製鉄所東京研究所

○中村泰・常富栄一・瀬川 清

Distribution Coefficient of Solute Elements in Carbon Steel

Yasushi NAKAMURA, Eiichi TSUNETOMI
and Kiyoshi SEGAWA

1. 緒 言

溶鋼の凝固速度と液-固相間での溶質の分配係数との関係は、凝固現象を論ずる際の一つの重要な関係である。しかし、分配係数を測定した報告は、おもに単純系について研究したもので、実用鋼の成分に近い多成分系、高濃度の場合についての測定例は少ない¹⁾²⁾。一方、ゾーン・メルテング法による分配係数の測定は簡単で、他の方法に較べて優れている面があるが、純化を目的とした研究が多く、鋼塊の凝固速度 (1 mm/min 以上) に近い値での測定はあまり行なわれていない²⁾³⁾。そこで本報告は、広い範囲に凝固速度を変化させた時 (0.2~3 mm/min)、溶鋼成分の濃度、共存元素が分配係数に与える影響を知る目的で、基本成分として Fe-C-Si-Mn 系をとり、炭素量を系統的に変化させて、C, Si, Mn, P, S, B の分配係数をゾーン・メルテング法によつて測定した。

2. 実 験

2.1 実験装置

装置は Fig. 1 に示したように横型のるつぽを使用したゾーン・メルテング装置である。電源 (10kVA, 4Mc 高周波発振器) およびアルゴン・ガス精製装置は大岡ら⁴⁾が使用したものと同一である。加熱コイルは外径 3 mm の銅管を内径 25 mm で 3 巻きしたもので、固定した架台にとりつけてある。試料は下部の移動装置で移動できるようになっており、移動速度は 0.2, 0.33, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 mm/min の 6 段階である。使用したるつぽは多孔質で、材質は高純度アルミナである。

2.2 試 料

真空溶解で作つた鋼塊 (10 kg) を熱延し、 $10 \times 10 \times 130$ mm 角材に切り出したものを試料として使用した。成分は Fe-C-Si-Mn で、Si は 0.3%, Mn は 0.5% にほぼ固定し、C は 0.1 から 0.5% に変化させた。そのほかに、上記成分に S (0.061%), P (0.039%), B (0.002%) をおのおの単独に添加した試料を作つた。酸素量は 0.003% 以下であつた。

2.3 実験方法

るつぽに入れた試料をバイコイル管内に挿入し、位置を調整する。ついで、管内は精製したアルゴン気流に切りかえる。コイル電流を一定にして、約 10 mm 巾の溶融域を作り、すぐに試料を移動させる。移動方向は、凝固面が Fig. 1 に示した傾斜の低い側になるような方向である。移動中の溶融域の巾はほとんど一定であつたが、異常のあつた試料は棄却した。60 mm 程度溶融域を移動した後、電源を切り試料を冷却した。得られた試料は、溶融域の小さなブロー・ホールを除いて健全で、凝固面はほぼ平坦であつた。また、使用したるつぽは侵食や汚染は認められなかつた。なお、移動速度は凝固

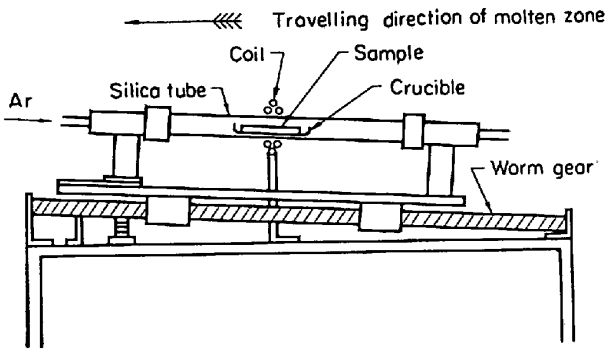


Fig. 1. Experimental apparatus.

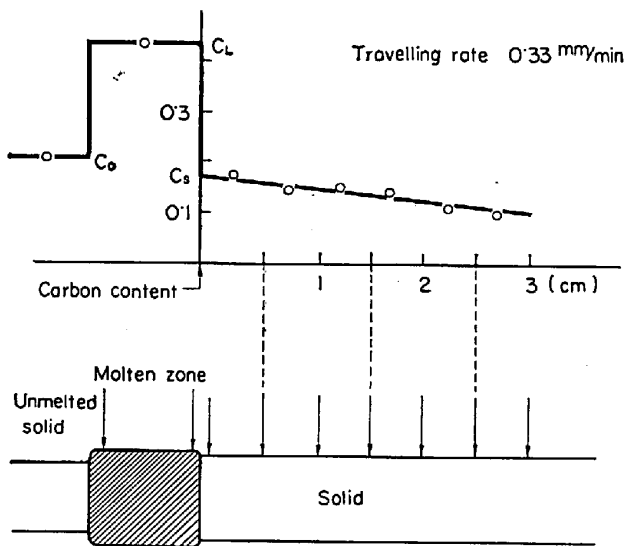


Fig. 2. Determination of distribution coefficient.

速度と一致するゆえ、以後移動速度は凝固速度と同義語として使用する。

分配係数は下記のようにして決定した。Fig. 2 に示したように溶融域の両側 1mm 程度除去して、液側の成分濃度 (C_L) 決定用の分析試料とした。一方、凝固面より 20~30 mm 長さの凝固域をとり、5 mm ずつに区分し、そのおのこの部分について分析した。この分析値は Fig. 2 のようにプロットし、外挿して凝固面の成分 (C_S) を決定した。分配係数はこのようにして得られた分析値の比 C_S/C_L として求めた。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 Si, Mn の分配係数

移動速度 1 mm/min 以上では、分配係数は 0.95 以上で 1 とみなせる。1 mm/min 以下でも分配係数は 0.80 以上で、実験誤差内で炭素量に無関係である。したがって、実用鋼塊中でも Si, Mn の偏析は問題にならないと考えられる。

3.2 C の分配係数

炭素量が増えると分配係数が変化する傾向がみとめられる。したがって個々の炭素量について分配係数と移動速度との関係を見る必要があるが、母材が同一でも条件によつて凝固域の炭素量は一定でない。そこで各移動速度での凝固面の固相の炭素量 (C_S) を横軸にとり、縦軸に分配係数 k をとつて整理したのが Fig. 3 である。

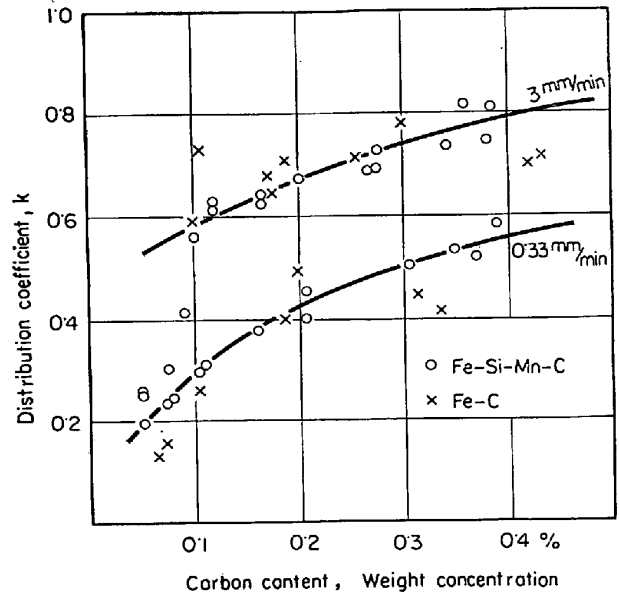


Fig. 3. Relation between distribution coefficient and carbon content.

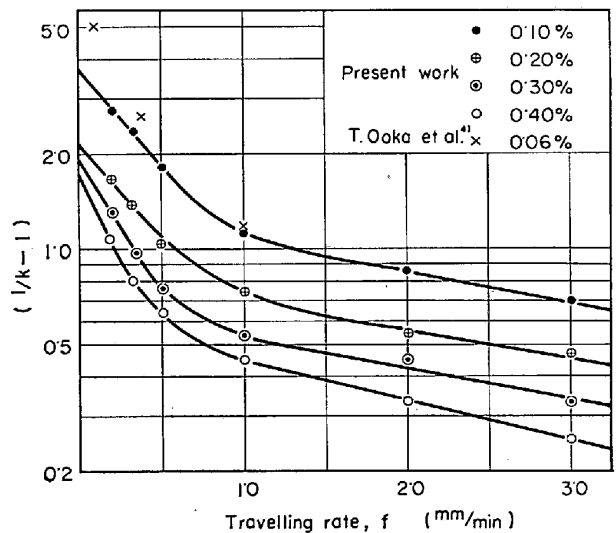


Fig. 4. Relation between travelling rate and distribution coefficient of carbon atom.

図からわかるように同一移動速度では炭素量の増加とともに分配係数は大きくなる。図中の×印は Fe-C 2 成分系の結果で、誤差範囲内で Fe-C-Mn-Si 系の結果と一致する。したがって、C の分配係数は Si, Mn によつて影響を受けないとみられる。

Fig. 3 から炭素量と分配係数の関係を求め、移動速度と分配係数との関係に書き直したのが Fig. 4 である。Fig. 4 から移動速度が増加すると分配係数は増加するが、しだいに頭打ちの傾向になることがわかる。したがって、分配係数が 1 になるには (偏析が起きないためには) かなり移動速度が早くなければならないことを意味する。

FISCHER らの実験結果²⁾によると低い移動速度では分配係数は炭素量に依存するが、早い移動速度 (5 mm/min) では炭素量にあまり関係しない。しかし、彼等の

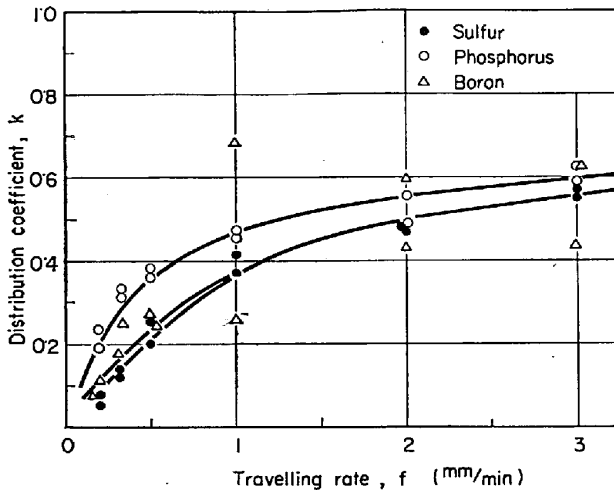


Fig. 5. Relation between travelling rate and distribution coefficient.

実験はとくに炭素量による依存性を問題にした研究ではないので、実験回数、炭素量変化とも少なく、比較するのは適当でないと考えられる。

3.3 S, P, B の分配係数

Fig. 5 に S (母材 C=0.06%), P (C=0.40%), B (C=0.39%) の分配係数の測定結果を示した。

S, P の分配係数は C の分配係数 (C=0.1% の場合) の結果よりいくぶん小さい値で、C と同様に移動速度が大きくなると頭打ちの傾向がみられる。また、分配係数は実験誤差範囲内で炭素依存性はみとめられなかつた。B の分配係数は S, P とほぼ同程度で、実際の鋼塊中でもかなり偏析することが予想される。

3.4 従来の理論式との比較

溶融域内の溶鋼が凝固面付近を除いて完全混合と仮定すると、凝固速度と分配係数との間に次の関係があるとされている⁵⁾

$$\log\left(\frac{1}{k}-1\right) = \log\left(\frac{1}{k_e}-1\right) + \left(\frac{\delta}{D}\right) \cdot f$$

ここで k_e は平衡の分配係数、 D は溶質の拡散常数、 δ は境界膜厚さ、 f は移動速度 (凝固速度) である。この関係は多くの分配係数の測定結果で成立することがみとめられている^{2)~7)}。炭素実験結果がこの関係式を満足するかどうか検討したのが C の場合について示した Fig. 4 である。他の元素についても同様の傾向である。 f が小さい間 (移動速度 1 mm/min 以下) は $\log(1/k-1)$ と f との間には直線関係がみとめられ、かつ大岡ら⁴⁾ の結果とも比較的一致している。 $f=0$ の値から、C が 0.1% の場合 k_e は 0.22、0.2% 以上では約 0.34 になり、状態図⁸⁾ から求めた値 0.20、0.31 によく一致する。さらに拡散常数を 7×10^{-5} (cm²/sec) と仮定すると⁹⁾、 δ は 0.06 から 0.13 cm の範囲にあり、いくぶん大きいながらも合理的な値とみられる。以上総合すると移動速度が小さい場合、上式の関係は本実験結果でも成り立つことがわかつた。しかし、移動速度が 1 mm/min を超えると、しだいにはずれて別の直線関係を示し、上の関係式は満足されない。この原因について詳細な検討は本実験結果から推論することはできないが、凝固面の微細な不規則

性の発生、溶鋼の運動状態の変化、凝固面での平衡関係が崩れるなどの現象が重ねあわさつた結果と考えられる。

4. 結 言

Si 0.3%, Mn 0.5% に固定し、C を 0.1 から 0.5% まで変化させた Fe-C-Si-Mn 系における Si, Mn, C, S, P, B の液相-固相間の分配係数と凝固速度との関係をゾーン・メルテング法で測定した。その結果、次の結論を得た。

(1) Si, Mn の分配係数は凝固速度 1 mm/min 以上では、ほとんど 1 とみなされる。

(2) C の分配係数は凝固速度の増加とともに増加するが、凝固速度が 1 mm/min 以上になると次第に頭打ちの傾向を示す。したがって、かなり凝固速度が早い場合でも C の偏析現象が起こることが予想される。また、分配係数は炭素量に依存し、炭素量の増加とともに分配係数は大きくなる。

(3) S, P, B はほぼ同じような凝固速度と分配係数との関係を持ち、C 0.1% の場合よりいくぶん小さい分配係数の値である。凝固速度の増加とともに分配係数は頭打ちの傾向があるのは C と同様である。

(4) BURTON の理論式 (3.4 でのべた式) は本実験結果では凝固速度が 1 mm/min 以上になると、成立しないことがわかつた。

文 献

- 1) A. HAYES and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 135 (1939), p. 85
- 2) W. A. FISCHER and R. UBEROI: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 661
- 3) 中川, 百瀬: Tetsu-to-Hagané Overseas, 5 (1965), p. 105
- 4) 大岡, 三村, 矢野, 添田: 日本金属学会誌, 27 (1963), p. 342
- 5) J. A. BURTON, R. C. PRIM and W. P. SLICHTER: J. Chem. Phys., 21 (1953), p. 1987
- 6) J. A. BURTON, E. D. KOLB, W. P. SLICHTER and J. D. STRUTHERS: J. Chem. Phys., 21 (1953), p. 1991
- 7) W. A. FISCHER, H. SPITZER and M. HISHINUMA: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 365
- 8) M. HANSEN: Constitution & Binary Alloys (1958), McGraw-Hill Book.
- 9) P. W. MORGAN and J. A. KITCHENER: Trans. Faraday Soc., 50 (1954), p. 51