

論 文

UDC 669.14.019.234 : 546.262.3 : 620.184.2 : 621.746.628

鉄の一方方向凝固におけるCO生成とマクロ偏析*

森 一美**・下田輝久***・神森章光****・出口幹郎****

Formation of CO and Macrosegregation during Uni-directional Solidification of Iron

Kazumi MORI, Teruhisa SHIMODA,
Akimitsu KAMIMORI, and Mikio DEGUCHI

Synopsis:

Experimental studies have been made of the uni-directional solidification of iron with a view of studying the mechanism of solidification with the formation of CO. From the experiments at the solidification velocity of 5 mm/min and $[\%C]_L \approx 0.1$, it is shown that oxygen contents of 0.003 to 0.006% correspond to the transitional concentrations for the formation of CO bubbles and macrosegregation. In this concentration range elongated blowholes are formed, resulting in lowering k_c^* and k_p^* . At oxygen contents higher than 0.006%, k_p^* is unaffected by the increase of oxygen concentration of the melt, whereas k_c^* tends to decrease at high oxygen contents.

An expression has been derived to predict the onset of constitutional supercooling for the case of solidification without the formation of CO. From the calculation, it is suggested that the solidification morphology at oxygen contents below 0.003% is dendritic structure.

The solute distribution at solid-liquid fronts growing with bubble formation is explained on the bases of the model that the enriched liquid is being pushed to the liquid ahead of the growth front. Due to the consumption of carbon in the reaction with oxygen k_c^* is lowered more than k_p^* .

It is shown that the present data give a satisfactory explanation to the phenomena occurring during solidification of a rimming steel.

(Received Oct. 11, 1972)

1. 緒 言

鉄の凝固機構を解明するためには、溶質のミクロ、マクロの偏析機構を明らかにすることがきわめて重要であり、近年この方面で多くの研究が行なわれてきている。とくに、キルド鋼塊凝固におけるようなデンドライト凝固については基礎研究が数多く行なわれ、現象がかなり明らかにされてきている。

一方、凝固時にCOガスを発生するリムド鋼塊の凝固については、HULTGREN, PHRAGMÉN¹⁾ および HAYES, CHIPMAN²⁾ の先駆的研究があつたが、最近になり、マクロ偏析やリミングの強さを数式的に取扱う研究がいくつも行なわれ、実際の現象がかなり定量的に説明されるようになった^{3)~7)}。

しかし、これらの数式的取扱いは現象の本質にふれたものではなく、CO生成を伴う凝固偏析の機構そのもの

は依然として不明のままに残されている。今後技術の一層の進歩発展をはかるためには、現象の本質そのものが解明されてゆかなければならない。そのためには、なによりも凝固過程をよく制御した条件下での基礎研究が必要である。従来、実際のリムド鋼塊あるいはセミキルド鋼塊についての研究は数多く行なわれてきたが、CO生成を伴う凝固についての基礎研究はまったく行なわれていない。

本研究は、鉄について条件を単純化した一方方向凝固実験を行ない、溶質のマクロ偏析を調べることによりCO生成を伴う場合の凝固機構を解明しようとしたもの

* 昭和45年9月鉄鋼科学技術国際会議にて一部、46年4月本会講演大会にて発表
昭和47年10月11日受付

** 名古屋大学工学部 工博

*** 名古屋大学大学院 (現在住友金属工業(株))

**** 名古屋大学大学院 (現在(株)神戸製鋼所)

である。なお、本研究においては、CO生成のある場合のほかCOが生成しない場合についても実験し、両者を比較検討するようにした*。

2. 実験装置および方法

実験は、鉄試料下部を水冷させ、高周波加熱コイルを一定速度で上昇させて一方方向凝固を行なわせ、その間におこる溶鉄と凝固鉄のマクロ的な溶質濃度の変化を調べるものである。

2.1 実験装置

実験装置を Fig. 1 に示した。溶解には 100 kC, 15 kW の高周波炉を用いた。内径 44 mm, 長さ 500 mm の石英反応管内に、鉄試料をいれたるつぼおよび水冷部分をおさめた。るつぼは、内径 20 mm のマグネシヤ管を側壁とし、また水冷銅管にとりつけた純鉄プラグを底にしたものである。このマグネシヤ管外側には保護用のアルミナ管をおき、両者の間に発泡アルミナをつめて半径方向への熱移動をできるだけ防ぐようにした。なお、一部、マグネシヤ管と保護アルミナ管の間に厚さ 0.8 mm の Mo 円筒をおき、溶鉄の攪拌強度を変えた実験を行なった。

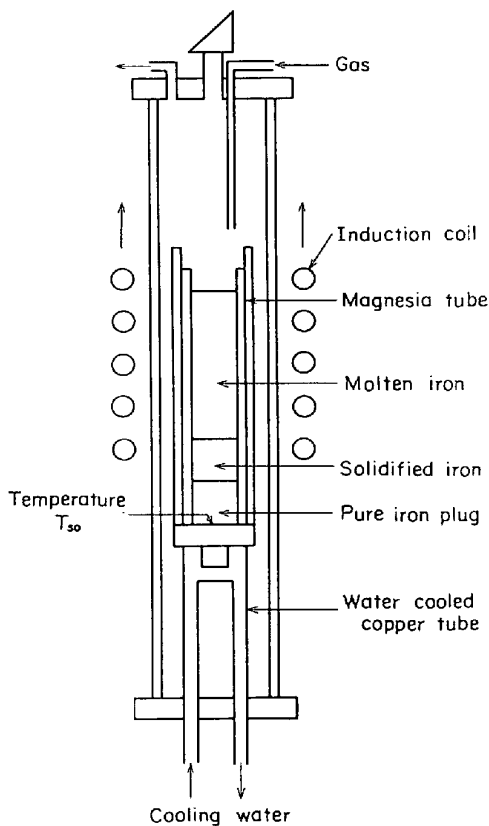


Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 1. Analyses of iron used in the experiment.

No 1	Composition					
	C	Si	Mn	P	S	O
1	0.003	<0.01	<0.01	0.004	0.005	0.003
2	0.047	<0.01	<0.01	0.004	0.005	0.0023
3	0.020	<0.01	<0.01	0.004	0.004	0.0025

純鉄プラグの高さとして、15~50 mm について種々実験を行なったが、これが低い場合にはコイルの最初の位置をかなり下のほうに設定しても試料を完全に溶かすことはできず、逆に高すぎると温度勾配が小さくなり、凝固速度を大きくすることができない。結局、30 mm が最適であることがわかり、本実験ではすべてこの高さのプラグを用いた。

高周波コイルの移動速度はギヤの組みあわせにより変化させた。コイルの最初の位置は純鉄プラグの表面がわずかに溶解する程度にした。測温は光高温計により行ない、溶鉄の表面温度は $1570 \pm 5^\circ\text{C}$ に保った。反応管内には目的に応じ、Ar, Ar-H₂ または (Ar)-CO-CO₂ 混合ガスを 300~400 cc/min の流量で流す。

試料純鉄は、真空溶解、鍛造後、20 mm φ に旋盤加工したもので、各実験とも 200 g, 長さ 90 mm のものを用いた。その組成を Table 1 に示す。

2.2 実験方法

実験は、試料鉄に C を含むが O 濃度は低くて凝固時に CO が生成しない場合、および C, O を共存させて凝固時に CO が生成する場合の両者について行なった。いずれの場合も、溶質としてさらに P を初濃度が約 0.016% になるように加えた。これは P の固液両相への分配の仕方を知ることにより、凝固機構を検討するの一つの手がかりを得ようとしたものである。

実験はつぎのように行なった。Ar-H₂ 気流中で純鉄を溶解、脱酸し、Fe-P (13%P) および黒鉛粒を添加して所定濃度に調整した後、必要に応じガス雰囲気に変更を加え、凝固を開始させる。その後適当時間ごとに溶鉄試料を 3 mm の石英管で採取し、同時に凝固界面の位置を測定する。実験終了後試料鉄を純鉄プラグから切りはなし、半分に縦割りして、一つを組織および気孔分布の観察に用い、他の半分を化学分析試料とした。後者からは Fig. 2 に示すように、溶鉄試料採取時にあたる各凝固位置で 0.5~1 mm の薄片を切り出し、外周を 1 mm 程度削り去り固体側の分析試料とした。

分析法は、P については硫酸ヒドラジン還元モリブデン青吸光度法、C についてはクーロン滴定法、O については真空溶融法を用いた。

* CO が生成しないということの実際の意味については、4.2 節に述べてある。

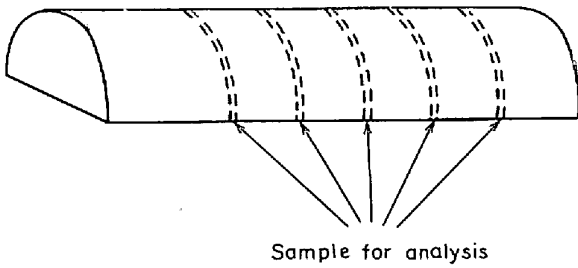


Fig. 2. Sample of solidified iron.

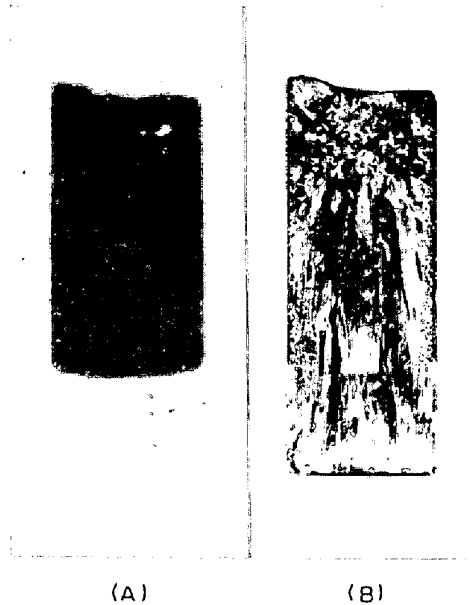


Photo. 1. Sulphur-print (A) and macrostructure (B) of a uni-directionally solidified iron. $\times 1 (4/5)$

以上のようにして得られた固液試料の分析結果から実効分配係数 k^* を求めた。

2.3 凝固の進行と凝固界面の形状

本実験において問題となるのは凝固界面の形状である。これをマクロ組織およびサルファプリントについて調べた。Photo. 1 (A)はサルファプリントで、試料は最初 S を含まない純鉄を用い、コイルの上昇途中で S が 0.017%程度になるように FeS を添加し、そのまま急冷したものである。Photo. 1 (A)から凝固界面はほぼ平滑であることがわかった*。また Photo. 1 (B)はマクロ組織で、Photo. 1 (A)と同じ試料について調べた。これによると、試料の上部を除いては一方向凝固の条件がよくみられていることがわかる。

Fig. 3 に石英管で調べた凝固界面の位置と時間の関係の一例を示す。凝固初期では凝固界面の移動はコイルの移動よりもおくれるが、やがて凝固界面はコイルの上昇

* ここで界面が平滑というのはマクロ的にみた場合のことで、組織的過冷がおこっていない場合の平面状の固液界面 (Planar interface) とは異なることを意味している。

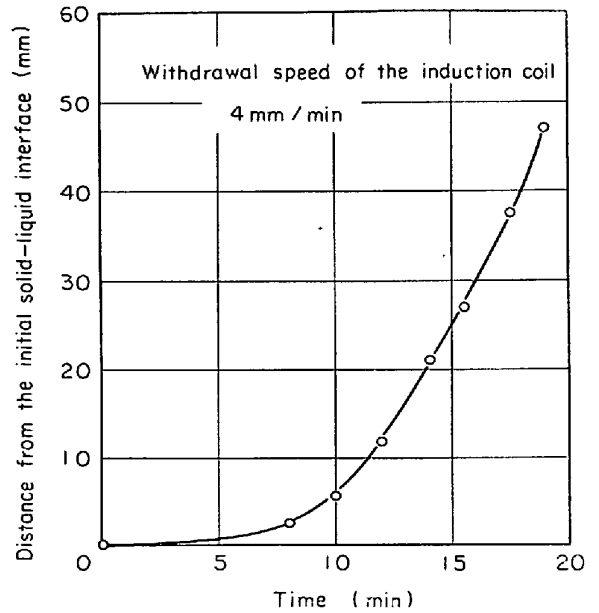


Fig. 3. Progress of solidification.

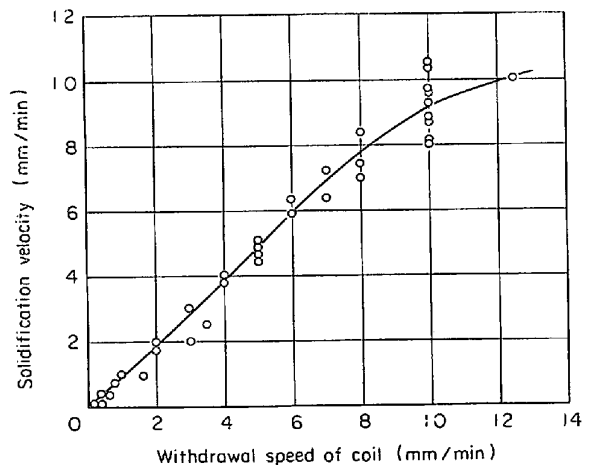


Fig. 4. Relation between solidification velocity and withdrawal speed of the induction coil.

にほぼ従って移動していく。なお、凝固の残り約 1/3~1/4 以後では凝固速度は急に大きくなる。

各実験において、凝固距離と時間の関係の直線部分でかつ凝固距離が 10~25 mm のところからマクロ偏析のデータを取り、また凝固速度は直線部分の勾配からとつた。Fig. 4 はこのようにして各実験で求めた凝固速度とコイルの移動速度の関係である。コイルの移動速度が約 8 mm/min までは、凝固速度はコイルの移動速度にほぼひとしいが、コイル速度が 8 mm/min 以上では、凝固面の移動は次第にコイルの移動よりもおくれる傾向がでてくることわかる。

3. CO 生成のない凝固偏析

凝固時に CO 生成を伴う場合の結果と比較するために

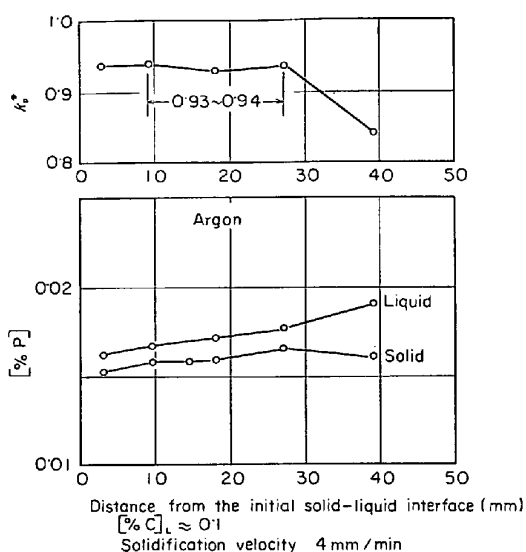


Fig. 5. Change of phosphorus content in liquid and solid iron during uni-directional solidification.

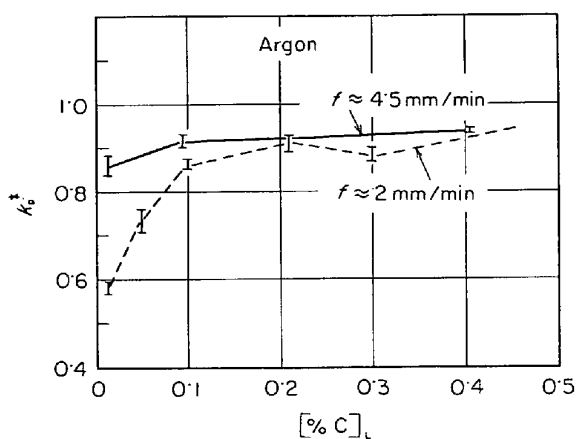


Fig. 6. Effective distribution coefficient of phosphorus plotted against carbon concentration in the bulk liquid iron.

まずO濃度 $[O]_L$ が低く凝固時にCOが生成しない場合について実験した。凝固中反応管内にはArを流した。実験条件として、C濃度 $[C]_L$ および凝固速度 f を変化させた。

Fig. 5は凝固中の固体鉄および溶鉄中のP濃度の変化を、一例として、 $[C]_L \approx 0.1\%$ 、 $f = 4 \text{ mm/min}$ について示したものである。Pの実効分配係数は凝固速度一定のところであり、ここでは0.93~0.94とした。

Fig. 6は凝固速度が2および4.5 mm/minの場合について、Pの実効分配係数 k_p^* に対するCの影響を示したものであり、またFig. 7は一定C濃度における k_p^* と凝固速度の関係である。実効分配係数は凝固速度とともに増加するが、凝固速度が約4 mm/min以上では0.9程度のほぼ一定の大きさになる。またFig. 6で

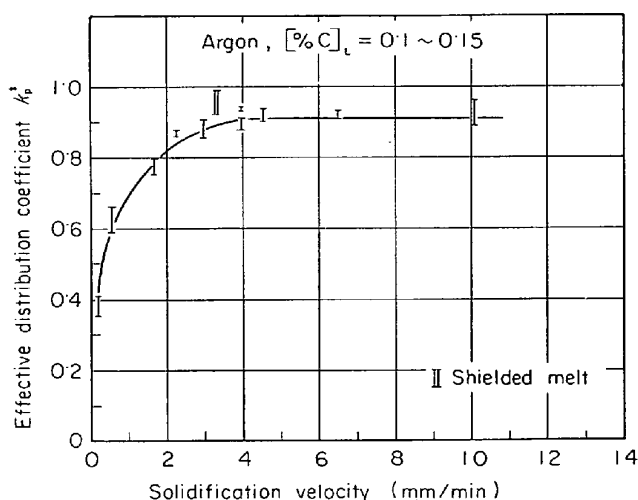


Fig. 7. Effective distribution coefficient of phosphorus plotted against solidification velocity.

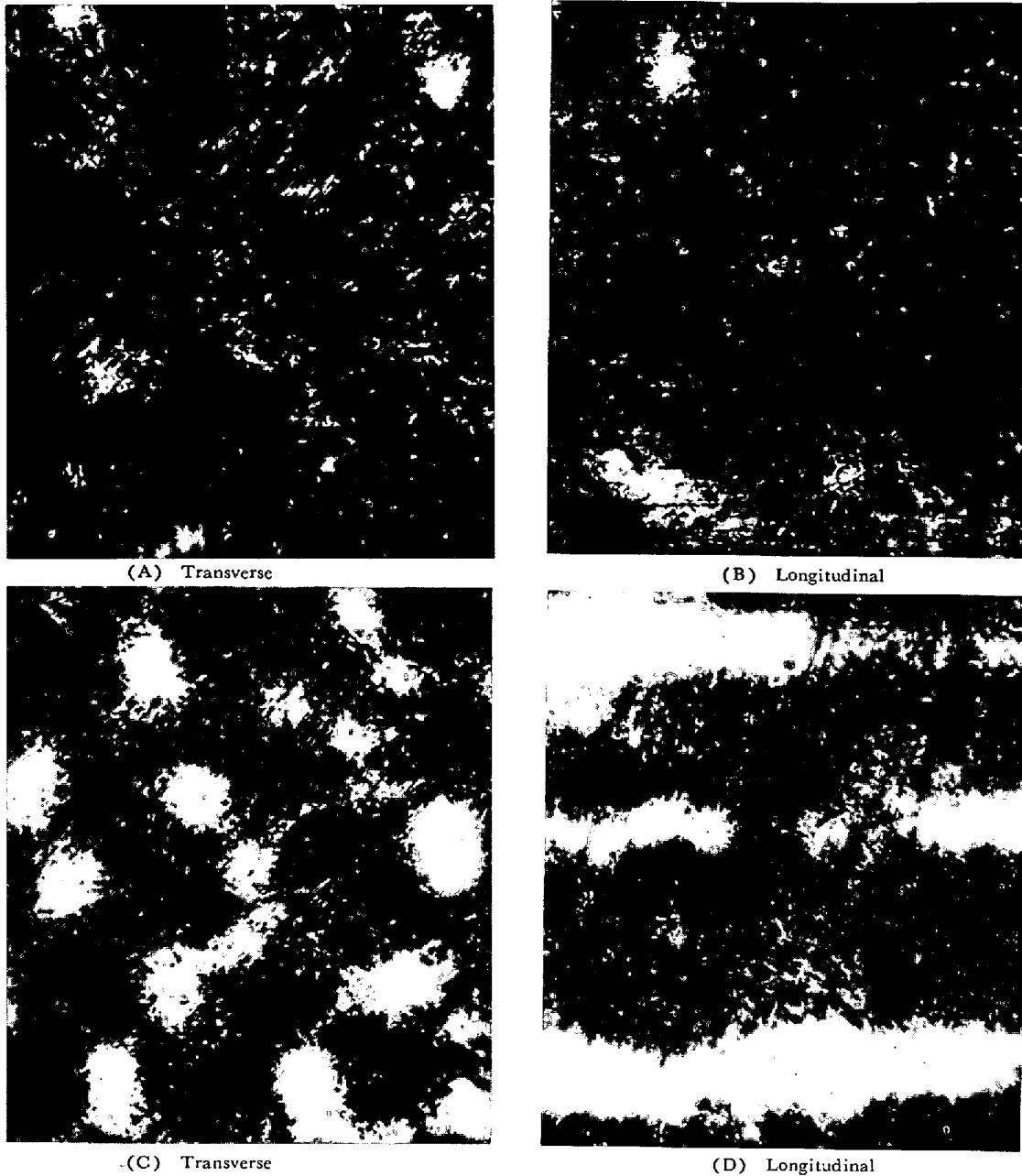
みると、凝固速度が小さい場合は、 k_p^* は最初の $\sim 0.1\%$ までのところではCの添加により急に大きくなるが、その後はあまり大きな変化を示さない。C濃度や凝固速度によるこのような k_p^* の変化は凝固界面形態の変化によるものと考えられる。

つぎに、凝固試料につき顕微鏡による組織観察を行なった。本実験においては、液は高周波誘導攪拌が行なわれており、静止浴に比べて凝固界面がやや複雑になるためか、セルやデンドライトの典型的な形状のものはみられなかった。しかし、凝固速度および液のC濃度に応じ組織は連続的に変化していることがわかった。

凝固速度の小さいところ、C濃度の非常に低いところでは平面凝固に近い形態で、攪拌による溶質の液内部への移動により実効分配係数は小さい値になっている。これに対して、凝固速度およびC濃度が高くなってゆくと平面凝固の条件が破れ、界面で濃縮液のトラップがおり、Photo. 2 (A), (B)のような組織が現われるようになる。写真はStead試薬により腐食したもので、白い部分がPの濃縮されたところである。凝固速度、C濃度がさらに増加すると、Photo. 2 (C), (D)のようなデンドライトの組織になる。

このような凝固組織の変化は、本実験におけるように液に攪拌があつても、界面近傍において組成的過冷がおこつたことを示すものであり、この点を本実験装置について伝熱計算から検討した。

組成的過冷のおこる臨界条件は、凝固界面液側の実際の温度勾配 $(dT_L/dx)_{x=0}$ と、濃度分布から計算される平衡凝固温度の勾配 $(dT_E/dx)_{x=0}$ とを比較することにより求められる。すなわち、つぎの式が成立するとき組成的過冷のおこる可能性があるものと考えられる。



(A), (B) [%C]_L ≈ 0.1, f ≈ 2mm/min (C), (D) [%C]_L ≈ 0.2, f ≈ 4.5mm/min f : solidification velocity
 Photo. 2. Photomicrographs of iron specimens uni-directionally solidified in argon atmosphere.
 Sections transverse and longitudinal to heat flow direction. Stead's reagent etched.
 ×100 (4/5)

$$\left(\frac{dT_E}{dx}\right)_{x=0} > \left(\frac{dT_L}{dx}\right)_{x=0} \dots\dots\dots (1)$$

(1)式の計算の詳細については付録に示した. このうち, $(dT_E/dx)_{x=0}$ については, C および P がそれぞれ独立に凝固温度を低下させるものと考えた. また境界厚さ δ が計算にはいつてくるが, これはC濃度が低く, 凝固速度の小さい平面凝固とみなせる場合の δ より求めた.

つぎに, (1)式右辺の実際の温度勾配は界面における

伝熱条件を適用して求めたが, この場合固体側伝熱の計算には実験条件にしたがつて非定常伝熱式を用いた. なお計算には冷却水の取り去る熱量 Q および純鉄プラグ下部の温度 T_{s0} (Fig. 1) がパラメータとしてはいつてくる.

Fig. 8 は計算結果で, (1)式の左辺と右辺がひとしくなる臨界条件における [%C]_L と凝固速度の関係である. 本実験においては, $Q=5000\sim6000$ cal/min, $T_{s0}=500\sim1000^\circ\text{C}$ と見積られるが, A, B 2つの曲線は

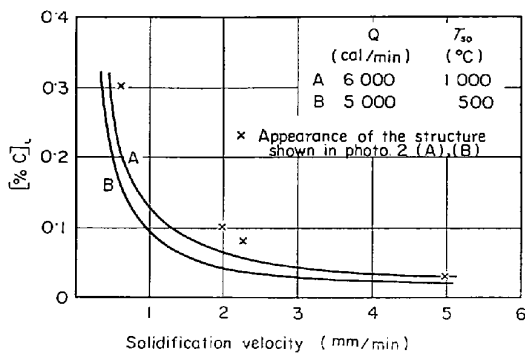


Fig. 8. Critical condition for constitutional supercooling. Calculated at the distance 30 mm from the initial solid-liquid interface.

この条件下における計算の両極端の場合を示したものである。図の×印は Photo. 2 (A), (B) のような組織の現われた点を示したものであるが、一般に凝固界面が不安定になつて実際に濃縮液のトラップがおこるようになるのは、曲線で示した理論的な臨界条件よりも上方にすることを考えると、計算結果は本実験の結果を大体説明しているものといえる。

Fig. 6 および Fig. 7 の k_{eff} と Fig. 8 を比較するとわかるように、凝固速度およびC濃度が増加すると k_{eff} が急に増加して一定値に近づくのは、凝固界面が不安定になつて次第に dendrite の形成が進み、それにより溶質が凝固相にトラップされこれが一定の状態に近づくようになるためである。しかしこの一定値が1になつていないのは、液に高周波誘導攪拌がおこつており、凝固界面において濃縮液から液本体への物質移動が多少ともおこっているか、あるいは dendrite が静止液のときのような濃縮液を完全にトラップするという形態をとっていないためと考えられる。実際に Fig. 7 に示したように、モリブデンシールドにより液の攪拌を弱くしたものは k_{eff} が多少大きくなつており、これは濃縮液のトラップがより完全に近づいたことを示すものである。

Table 2. Experiments of solidification in the atmosphere of various oxygen potentials. (Solidification velocity 5 mm/min)

Atmospheres in the reaction tube	[%O] _L
CO-CO ₂ (0.4/100)*3 min → Ar	0.003
Ar → Ar-CO-CO ₂ ((p _{CO} +p _{CO₂)/Ar=0.42, p_{CO₂}/p_{CO}=2/300)}}	0.004
CO-CO ₂ (0.4/100)*30 min → CO-CO ₂ (0.4/100)	0.006
CO-CO ₂ (2/100)*15 min → CO-CO ₂ (0.4/100)	0.009
CO-CO ₂ (2/100)*equilibrium → CO-CO ₂ (1/100)	0.012
CO-CO ₂ (2/100)*equilibrium → CO-CO ₂ (2/100)	0.016
CO-CO ₂ (2/100)*equilibrium → CO-CO ₂ (10/100)	0.022

* Figure in the parenthesis shows p_{CO₂}/p_{CO}}

4. CO生成を伴う凝固偏析

4.1 実験結果

実験は、凝固速度は 5 mm/min 一定、溶鉄中のC濃度は約 0.1% で、雰囲気気を Ar, CO-CO₂ あるいは Ar-CO-CO₂ にして p_{O₂} を変えることにより液のO濃度、したがつて凝固時のCO生成の強さを变化させたものである。この実験ではとくにC, Pの実効分配係数に凝固時のCO生成がどのような影響を示すかをみようとした。

凝固開始にあたり雰囲気を変化させる要領として代表的なものを Table 2 に示した。ここで [%O]_L は実効分配係数を求めた凝固範囲におけるOの平均濃度を示した。また Table 2 において矢印の左は凝固開始前の雰囲気を示すもので、これから矢印の右のように雰囲気を変えて凝固を開始する。

Fig. 9~14 に凝固中のC, Pの濃度変化の例を示し

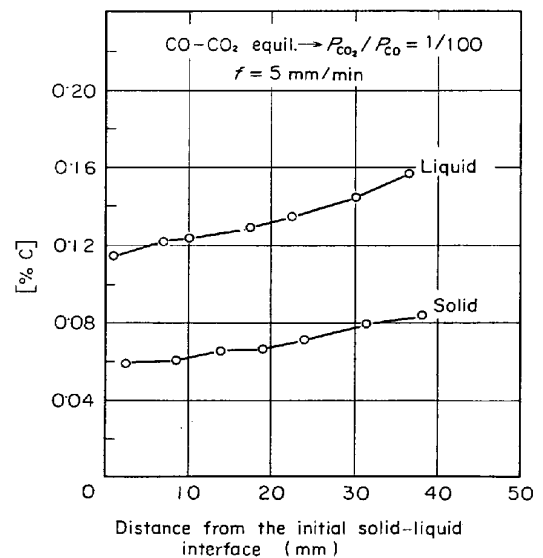


Fig. 9. Change of carbon content in liquid and solid iron during uni-directional solidification.

た. Fig. 5 と比較すればわかるように, 凝固時に CO 生成があると固相中の溶質濃度は低くなり, 溶質は液相中に濃縮されていくことがわかる. この場合, 凝固中に気相と溶鉄の間で反応が行なわれ, その結果 [%C]_L の変化は凝固に伴う濃縮のほかに, この反応によりかなり影

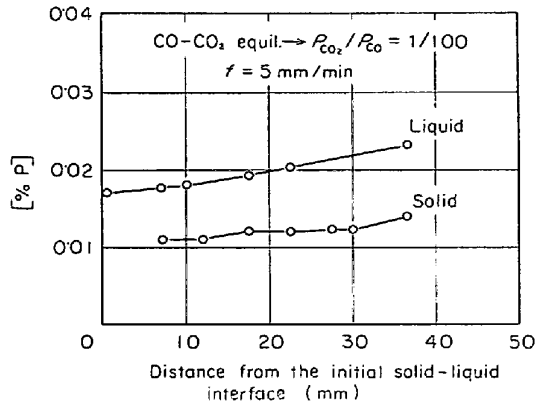


Fig. 10. Change of phosphorus content in liquid and solid iron during uni-directional solidification.

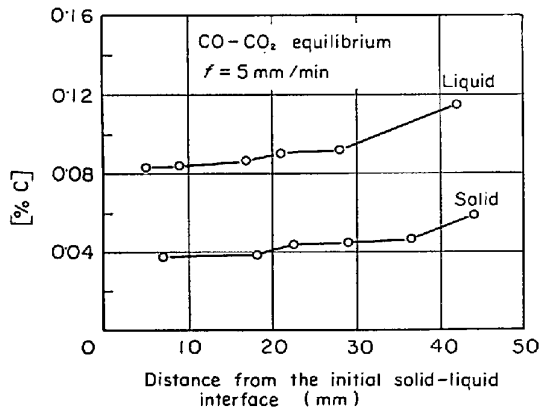


Fig. 11. Change of carbon content in liquid and solid iron during uni-directional solidification.

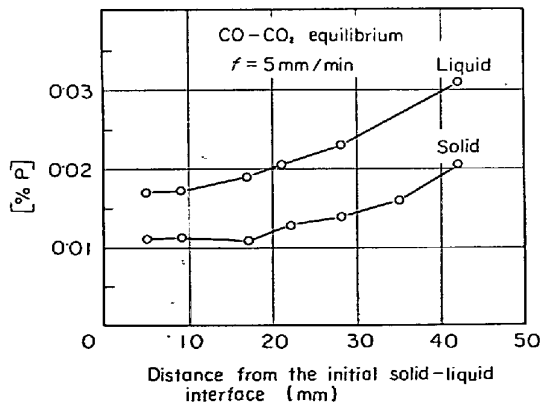


Fig. 12. Change of phosphorus content in liquid and solid iron during uni-directional solidification.

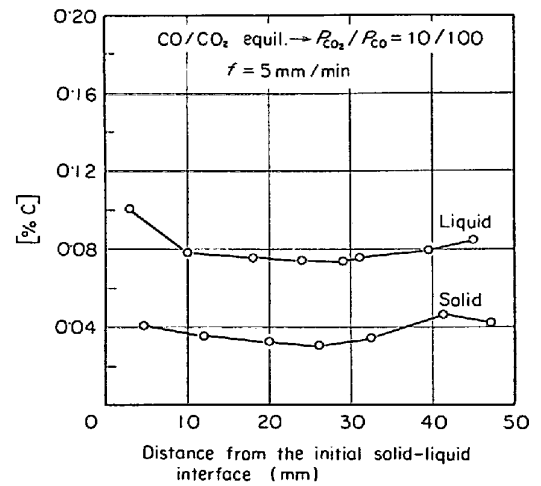


Fig. 13. Change of carbon content in liquid and solid iron during uni-directional solidification.

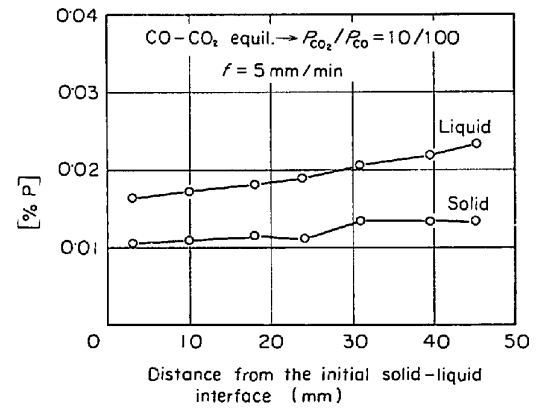


Fig. 14. Change of phosphorus content in liquid and solid iron during uni-directional solidification.

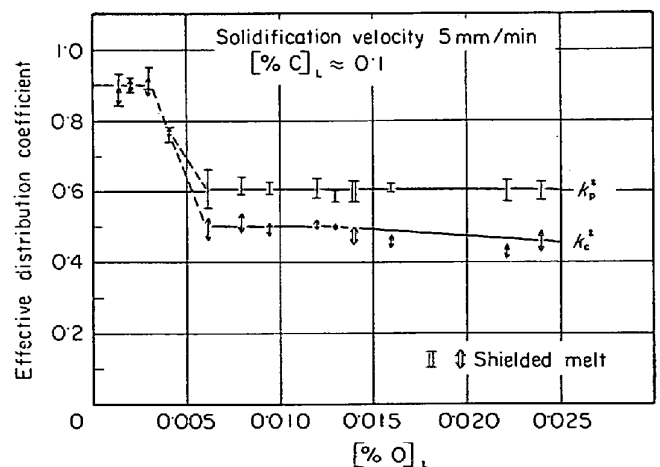


Fig. 15. Variation of the effective distribution coefficients with oxygen concentration in the bulk liquid iron.

響される。たとえば、Fig. 9は加炭がおこる場合、Fig. 13は脱炭が行なわれる場合である。

以上の凝固速度 5 mm/min , $[\%C]_L \approx 0.1$ における実験結果からPとCの実効分配係数 k_p^* , k_c^* を求め、溶鉄中の平均酸素濃度に対してプロットしたのがFig. 15である。図にはこのほか、モリブデン円筒を用いて溶鉄の攪拌を弱くした場合の結果を示してある。この図からつぎのことがわかる。

1) 凝固時のCO生成およびそれが溶質の固液分配へ

及ぼす影響に関して $0.003 \sim 0.006\%$ の範囲が遷移領域である。この領域の酸素濃度を遷移酸素濃度と呼ぶ。

2) $[\%O]_L$ がこれ以下でCO生成がない場合、 k_c^* と k_p^* はほぼひとしく 0.9 である。

3) 凝固時にCOが生成するようになると、それに伴って k_c^* , k_p^* がかなり減少する。

4) しかしOの遷移濃度以上のところでは、 k_p^* はO濃度によらず一定である。また k_c^* は、 k_p^* より小で $[\%O]_L < 0.013$ ではほぼ一定であるが、 $[\%O]_L > 0.013$ で

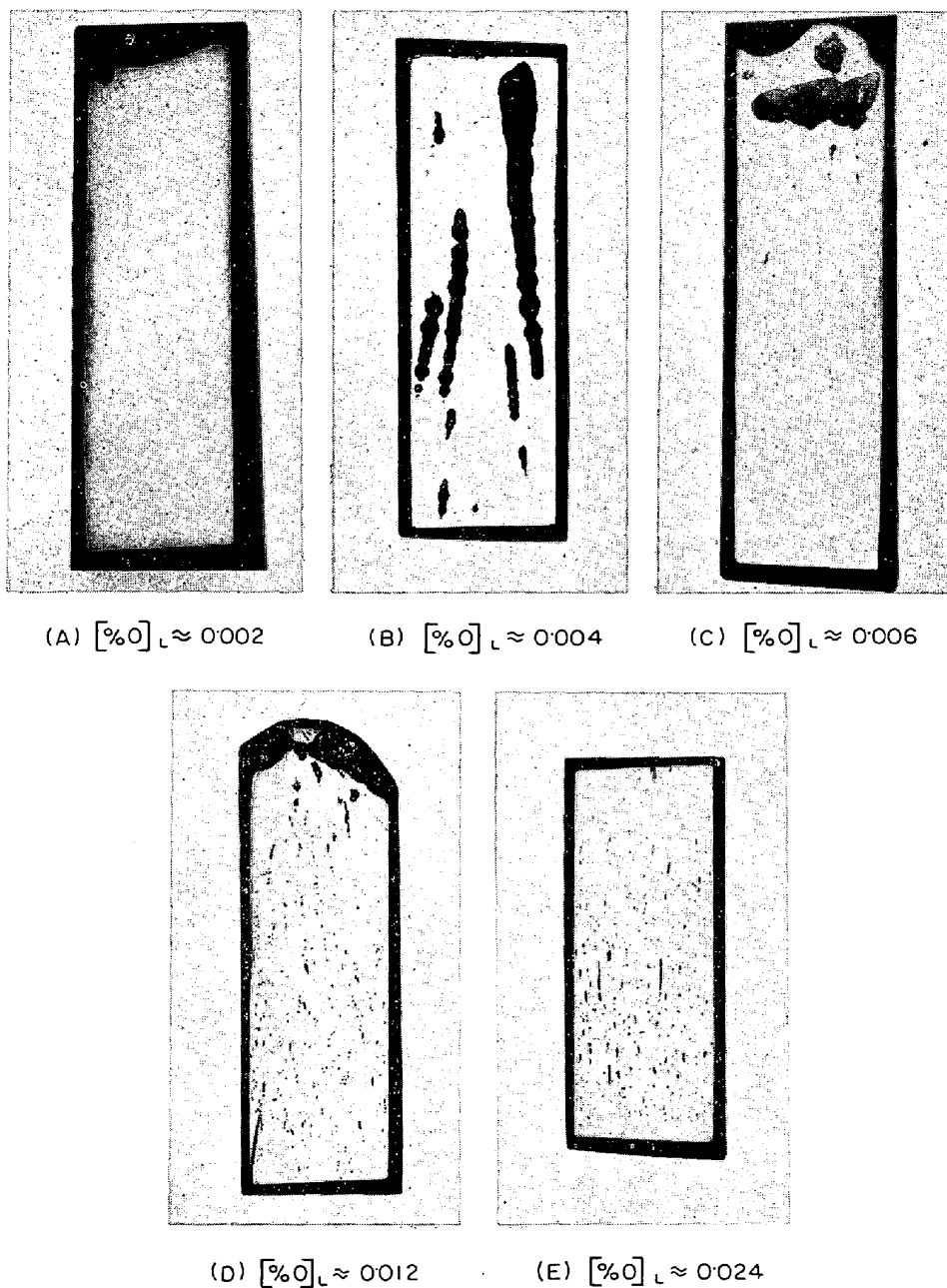


Photo. 3. Unetched longitudinal sections of specimens showing the formation of blowholes for various oxygen concentrations in the bulk liquid iron. Solidification velocity 5 mm/min . $[\%C]_L \approx 0.1 \times 1 (4/5)$

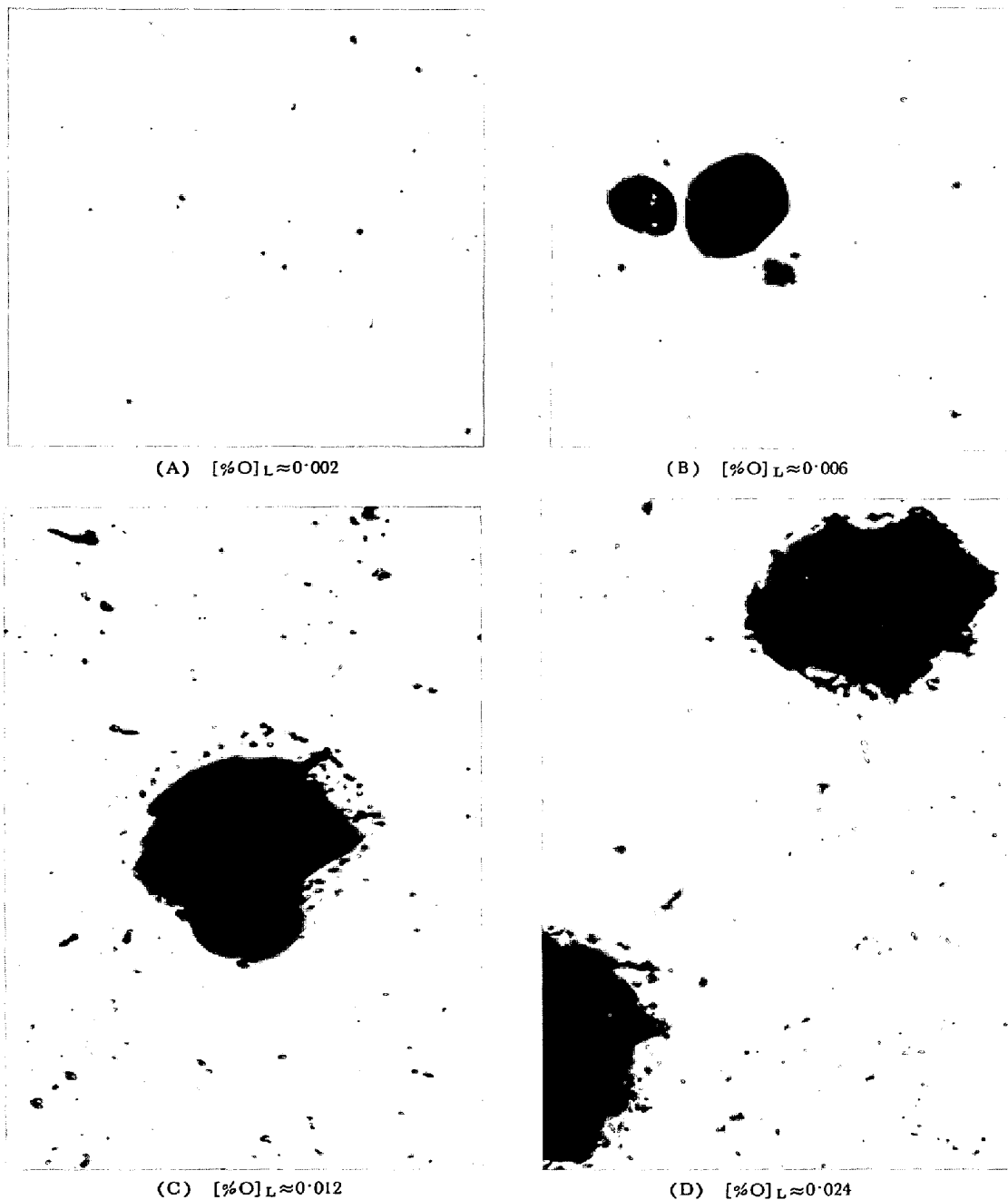


Photo. 4. Unetched transverse sections of specimens showing microporosity and blowholes for various oxygen concentrations in the bulk liquid iron. Solidification velocity 5 mm/min. $[\%C]_L \approx 0.1$ $[\times 100]$ (4/5)

は多少減少する傾向がある。

5) モリブデン円筒により液の攪拌を弱くしても, O の遷移濃度以上のところではとくにその影響はみとめられない。

これらの結果は凝固に伴う CO 生成の強さ, 凝固界面の形態, 界面近傍の液の攪拌状態を反映したもので, 本研究におけるもつとも重要な結果である。

つぎに, 凝固試料の縦横断面についてミクロ, マクロの気孔* の生成状態を観察した。Photo. 3 は凝固試料の

中心を通る縦断面についてマクロ気孔の分布状態を示したものである。マクロ気孔は (A) ではまったくみられず, (B) ~ (E) のように遷移領域およびその領域を越えた O 濃度のところに現われている。このうち (B) のように遷移領域においてはリムド鋼でみられるような大きな管状気孔が現われている。これに対して, (C) はちよ

* 英語では blowhole と bubble の区別された用語があるが, 日本語では両方とも気泡と呼ばれている⁸⁾。しかし, 本来この二つは区別すべきものであると考え, ここでは気孔 (blowhole) と気泡 (bubble) に使いわけた。

うどOの遷移濃度の上限にあたるところで、ここではもはや管状気孔はみられず、代わりに小さい粒状気孔が生成された。O濃度がこれ以上増加すると、(D)、(E)のように粒状気孔は大きくなり、またその数も増加していく。とくに0.024%Oの(E)では粒状気孔のほか2~5mmの長さの針状気孔がかなりみられるようになる。

Photo. 4は横断面について気孔の存在状態を顕微鏡で観察した結果である。(A)は遷移領域以下の酸素濃度のところで、10~15 μ 程度のマイクロポロシティが存在している。これは収縮や微量のCO生成により樹枝状晶間隙に発生した微小空洞である。Oの遷移濃度の上限にあたる(B)では、気孔は最大150 μ 程度であるが、(C)、(D)のようにO濃度が増加するにつれ気孔は大きくなり $[\%O]_L \approx 0.024\%$ では300~400 μ の大きさになる。

以上述べた気孔の観察結果とFig. 15の実効分配係数のO濃度による変化はよく対応した関係を示していることがわかる。すなわち凝固界面においてCO気泡が生成され管状気孔を形成するようになるとともに実効分配係数は急に減少するが、さらにO濃度が増加して小さい粒状あるいは針状の気孔が形成されるようになると、O濃度には無関係に実効分配係数はほぼ一定値を示すようになる。これから、遷移領域は管状気孔が現われ実効分配係数が連続的に減少する範囲であるということが出来る。

4.2 考察

4.2.1 凝固に伴うCO生成

Fig. 15において、Oの遷移濃度以下の領域で k_{CO}^* 、 $k_{\text{CO}}^{\text{CO}}$ がほぼひとしく1にかなり近い値であることは、3章で述べたようにデンドライト凝固で濃縮液のトラップがおこるためである。このようにトラップされた濃縮液中では、Oの遷移濃度以下の領域でもOがある程度以上含まれている場合には濃縮液の最後に固化する部分ではCOの発生圧は非常に高くなるとみなければならず、したがってここではたとえわずかであつてもCO気泡が生成する。しかし、この段階におけるCO気泡生成はマクロ気孔の生成にはつながらない。本論文においてOの遷移濃度以下での凝固がCO生成を伴わないとしているのは、このようなマクロ気孔生成につながるようなCO気泡は生成しないという意味であつた。

液本体のO濃度が高く遷移領域にはいるとマクロ気孔が生成されるが、これは上記の考察よりすれば、O濃度が高くなつたためにデンドライト間の濃縮液がある程度以上残っている間にCO気泡が生成し、それが凝固面前方の液本体中に突出して、そこで大きな気泡へ成長する機会が与えられた結果であると考えられる。この限界のO濃度は、Fig. 15から0.003~0.004%と推定されるが、

これについての詳細な考察は次報⁹⁾で述べる予定である。

遷移領域を越えると管状気孔がなくなつたが、これはO濃度によるCO気泡成長速度の変化に関連している。すなわち、遷移領域ではCO気泡が生成しても凝固面からの離脱はあまりおこらず、界面の進行とともに成長するために管状になるが、遷移領域を越えたO濃度になると、気泡の成長速度がはやくなつて凝固の進行とともにCO気泡の離脱がおこるようになる。この場合残留した気泡がPhoto. 3で示した小さい粒状あるいは針状の気孔を形成する。

4.2.2 溶質の固液相への分配

凝固界面でCO気泡が生成しマクロ気孔が形成されると k_{CO}^* 、 $k_{\text{CO}}^{\text{CO}}$ は急に減少する。これはCO気泡が生成するとともにトラップ濃縮液の前方へのつき出しがおこることによるものと考えられる。この機構による実効分配係数の減少はO濃度が増加するほど大きくなる。しかし遷移領域の上限に達し、CO気泡が界面から離れるようになると、それ以上O濃度が増加してこのCO気泡の離脱がはげしくなつても実効分配係数が変化しないのは、CO気泡による液のおし出しに伴う溶質の物質移動が遷移領域を越えたところである限界に達したことを意味するもので、これが高橋ら¹⁰⁾のいう最小実効分配係数に相当するとも考えられる。Fig. 15でみられたようにモリブデンシールドで液の攪拌を弱くしても k_{CO}^* 、 $k_{\text{CO}}^{\text{CO}}$ の値が変化しなかつたことも同じ立場で説明できる。なおこの場合の最小実効分配係数の値を理論的に算出することは現状ではきわめて困難である。

Fig. 15でみられるようにOの遷移濃度以上のところでは k_{CO}^* はつねに $k_{\text{CO}}^{\text{CO}}$ より小さいが、これは濃縮液中でおこるC-O反応にCが消費されるためである。

つぎにFig. 16は凝固鉄中のO濃度 $[\%O]_s$ と、それに対応する液の濃度 $[\%O]_L$ の関係を示したものであるが、Oの遷移濃度以上において $[\%O]_s$ は必ずしも $[\%O]_L$ に比例せず、中間のO濃度範囲では $[\%O]_s$ はむしろ一定になつている。

これは以下のように説明できる。凝固鉄のO濃度をきめるのは、界面近傍に存在するCO気泡を含む液であるが、ここでは液はCOと平衡に近い状態にある。このようなC-O平衡を保つために界面液ではつねにC-O反応がおこりC濃度もO濃度も減少するが、液本体でC濃度は約0.1%でOに比べてかなり高い濃度であるため、反応による界面液の濃度の相対的な変化はCに比べてOのほうが大きくおこる。しかも $[\%C]_L$ が一定の場合を考えているから、液本体のO濃度がある範囲において変わ

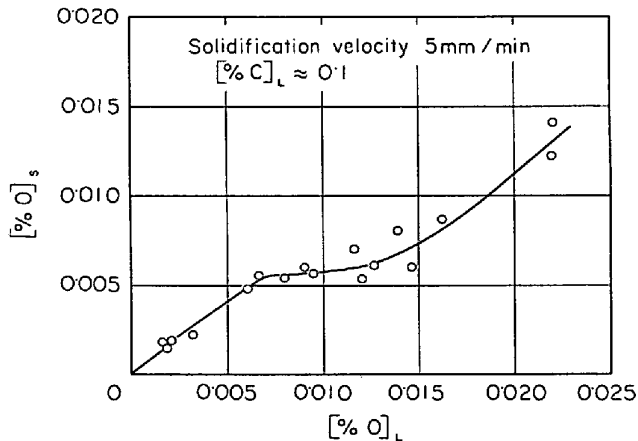


Fig. 16. Plot of oxygen concentration in the solidified iron against oxygen concentration in the bulk liquid.

つても、それには無関係に界面液のO濃度は一定に保たれ結局 Fig. 16 のような結果になったものと考えられる。

しかし [%O]_L > ~0.012% においては、C-O 反応量も多くなり、界面液中のC濃度は下がり、C-O平衡によりO濃度は逆に高くなってゆき、その結果 [%O]_s は Fig. 16 にみられるように高くなり、また [%C]_s したがつて k_2 は減少していくものと考えられる。

Photo. 4 でみられたように、[%O]_L が増加すると気孔は大きくなってゆくが、これは界面におけるCO気泡成長がはやくなることを示すわけであり、またCO気泡の離脱もそれだけはげしいことになる。この離脱したCO気泡は、液本体のCおよびOの濃度がC-O平衡近くあるいはそれ以上になると液本体中で成長浮上する。鉄の凝固においてこのような液本体におけるCO気泡の成長浮上はげしくおこるような場合にはそれが液本体の攪拌を強くするように働くが、本研究の結果からみるとこのことは実効分配係数にはほとんど影響しないものと考えられる。

4.2.3 総括

以上の結果から、凝固時にCO気泡が生成する場合、気泡の生成、成長および溶質の固液への分配に関し、液相内につきの2つの領域を区別することができる。

1) 凝固界面近傍で、ここで起こる溶質の固液への分配は液本体のO濃度の変化にはあまり影響されず、また液本体の対流にもほとんど影響されない。さらに、[%O]_L < ~0.012 においては界面近傍の液のO濃度も液本体のO濃度には無関係である。

2) 界面を離れたところで、ここでは、CO気泡の成長が液本体のO濃度に大きく影響され、またこれが液の攪拌に影響する。

これから、一般に凝固時のCO気泡生成により実効分

配係数が下がるのは、液本体中の気泡攪拌で規定される物質移動によるものでないと結論できる。従来リムド鋼リム層の凝固に平面凝固にもとづく式を適用した解析が行なわれてきたが^{10)~11)}、この場合液側境膜の厚さとされている δ は単なるパラメータで、普通の物質移動における境膜の厚さとはまったく異なつた意味のものである。

本実験で得られたCO気泡が生成する場合の $k_2 \approx 0.6$ は実際のリムド鋼凝固の場合とほぼ同じ値である¹²⁾。本実験では高周波による誘導攪拌があり、[%O]_L も比較的low CO気泡生成も弱いから、これが実際のリムド鋼塊凝固のようにはげしいリミングアクションのおこつているときと同じ結果になつたのは、リムド鋼塊凝固の凝固界面におけるCO気泡生成による液のおし出しが本実験ときわめてよく似ているためと考えられ、この点で本実験はリムド鋼塊凝固の一つのモデル実験としての意味をもつ。

WARD ら¹³⁾は、リムド鋼凝固で雰囲気をArにした場合、リミングアクションはおさえられるが偏析パターンは変わらずこの理由は説明困難であると述べているが、この現象も本研究で考えたような液相内の2領域の区別によりよく説明できる。

従来リムド鋼リム層の凝固について、偏析とリミングアクションの強さあるいは凝固速度との関係について種々議論されてきたが¹¹⁾¹²⁾、実効分配係数と液の攪拌の関係については本研究の結果によりほぼ説明できる。もう一つ凝固速度の影響についての問題は残されているが、この問題も当研究室の基礎研究である程度解明されており⁹⁾、次報で報告する予定である。

5. 結 言

鉄の一方凝固においてCOが生成しないときと生成するときの溶質のマクロ偏析現象および凝固時のCO気泡の生成機構を解明してきた。その結果はつぎのように要約される。

(1) 溶鉄中のO濃度が低くて凝固時にCOの生成がない場合、凝固速度およびC濃度の増加により組成的過冷がおこり、凝固界面において濃縮液のトラップがおこることを明らかにした。

(2) [%C]_L ≈ 0.1, 凝固速度 5 mm/min 一定で液本体中のO濃度を変えて実験し、凝固時のCO生成からみて 0.003~0.006% O の範囲が遷移領域であることを明らかにした。

(3) 遷移領域においては管状気孔が現われるが、これを越えてO濃度が増加すると、気孔は粒状になり、O濃度が高いところではさらに針状気孔が現われる。

(4) Oの遷移濃度以下のところでは実効分配係数は $k_E^* \approx k_P^* \approx 0.9$ であるが、遷移領域へはいると k_E^* , k_P^* は下がる。しかし、Oの遷移濃度以上のところでは k_E^* はO濃度により影響されずほぼ0.6の一定値を示し、また k_E^* は k_P^* より小さく [%O]_Lが高くなると多少減少する傾向がある。

(5) CO気泡が生成すると k_E^* , k_P^* が減少するのは、凝固界面においてCO気泡生成により濃縮液が界面前方におし出されるためであり、またCは界面においてC-O反応に消費されるため k_E^* は k_P^* よりも小さくなると推定した。

(6) 凝固中の液相内につきの2つの領域を区別する。1) 凝固界面近傍で、ここで起こる溶質の固液への分配は液本体のO濃度および液の攪拌にはほとんど影響されない。2) 界面を離れたところで、ここではCO気泡の成長が液本体のO濃度に大きく影響され、これが液の攪拌にも影響する。

(7) 実際の鋼塊凝固における溶質のマクロ偏析現象が本研究の結果にもとづいて説明できることを示し、とくに液本体で起こるリングアクションによる液の攪拌はマクロ偏析には直接影響をおよぼさないことを推定した。

本研究を遂行するにあたり有意義なご助言をいただいた東京大学荒木透教授に感謝いたします。また純鉄材は旧八幡製鉄株式会社技術開発部および大同製鋼株式会社より提供いただき、また研究費の一部は昭和42年度日本鉄鋼協会特別研究費より交付されたものである。記して感謝の意を表します。

付 録

組成的過冷を検討するため、まず液側の平衡凝固温度勾配を平面凝固理論から求める。液側のC, Pの濃度分布を与える基礎式および境界条件は

$$D \frac{d^2C}{dx^2} + f \frac{dC}{dx} = 0 \dots \dots \dots (A 1)$$

$x=0$ において

$$-D \frac{dC}{dx} = (1-k_0) f C \dots \dots \dots (A 2)$$

$$x=\delta \text{ において } C=C_B \dots \dots \dots (A 3)$$

この解は

$$C = \frac{k_0 + (1-k_0) \exp(-fx/D)}{k_0 + (1-k_0) \exp(-f\delta/D)} C_B \dots \dots \dots (A 4)$$

平衡凝固温度はつぎの式で表わされるものとする。

$$T_E = T_0 - m_P C_P - m_C C_C \dots \dots \dots (A 5)$$

(A 4), (A 5)より平衡凝固温度の勾配は

$$\left(\frac{dT_E}{dx} \right)_{x=0} = \frac{m_P f}{D_P} \frac{C_{BP}(1-k_{0P})}{k_{0P} + (1-k_{0P}) \exp(-f\delta/D_P)} + \frac{m_C f}{D_C} \frac{C_{BC}(1-k_{0C})}{k_{0C} + (1-k_{0C}) \exp(-f\delta/D_C)} \dots \dots \dots (A 6)$$

つぎに液側の実際の温度勾配を計算するため、まず固体鉄中の温度分布を求める。ここでは半径方向の熱移動は無視し、固体鉄中に発熱があるものとして1次元の非定常熱伝導方程式を解く。

界面温度は一定で T_{mP} とし、 $t=0$ において固体中に直線的な温度分布を仮定する。また発熱量を A_0 とすれば基礎方程式および境界条件は

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T_S}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 T_S}{\partial X^2} - \frac{f}{\alpha} \frac{\partial T_S}{\partial X} + \frac{A_0}{k_S} \dots \dots \dots (A 7)$$

$$X > 0, t=0 \text{ において } T_S = T_{mP} + aX \dots \dots \dots (A 8)$$

$$X=0, t > 0 \text{ において } T_S = T_{mP} \dots \dots \dots (A 9)$$

ただし

$$T_{mP} = T_0 - m_C(C_C)_{x=0} - m_P(C_P)_{x=0} \dots \dots \dots (A 10)$$

$$a = (T_{S0} - T_{mP})/L_0 \dots \dots \dots (A 11)$$

これからつぎの解が得られる。

$$T_S = T_{mP} + aX + \frac{\alpha A_0 t}{k_S} - a f t + \frac{1}{2f} \left(a f - \frac{\alpha A_0}{k_S} \right) \left\{ (X+ft) \exp\left(\frac{fX}{\alpha}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{X+ft}{2\sqrt{\alpha t}}\right) + (ft-X) \operatorname{erfc}\left(\frac{X-ft}{2\sqrt{\alpha t}}\right) \right\} \dots \dots \dots (A 12)$$

一方、純鉄プラグ下端での条件は

$$X=ft+L_0 \text{ において } -\frac{\partial T_S}{\partial X} = \frac{Q}{Sk_S} \dots \dots \dots (A 13)$$

(A 12)より $(\partial T_S/\partial X)_{X=ft+L_0}$ を求め、(A 13)の条件を考慮することにより A_0 が求まる。

つぎに固液界面においては

$$\left(\frac{dT_L}{dx} \right)_{x=0} = \frac{1}{k_L} \left\{ -k_S \left(\frac{\partial T_S}{\partial X} \right)_{x=0} - L \rho f \right\} \dots \dots \dots (A 14)$$

(A 12)より

$$\left(\frac{\partial T_S}{\partial X} \right)_{X=0} = a + \frac{1}{2f} \left(a f - \frac{\alpha A_0}{k_S} \right) \left\{ \operatorname{erfc}\left(\frac{ft}{2\sqrt{\alpha t}}\right) + \frac{f^2 t}{\alpha} \operatorname{erfc}\left(\frac{ft}{2\sqrt{\alpha t}}\right) - \frac{2ft}{\sqrt{\pi \alpha t}} \exp\left(-\frac{f^2 t}{4\alpha}\right) - \operatorname{erfc}\left(-\frac{ft}{2\sqrt{\alpha t}}\right) \right\} \dots \dots \dots (A 15)$$

これを(A 14)に代入すれば、液側の温度勾配 $(dT_L/dx)_{x=0}$ が求められる。ただし、(A 15)中の A_0 は上述の方法で計算した値を用いる。

以上から本文の(1)式で与えられる組成的過冷のおこる臨界条件を求めることができる。

[記号]

A_0 : 固体鉄単位体積当たりの発熱量 (cal/cm³·sec)

- C : 液中の溶質濃度 (%)
 C_B : 液本体中の溶質濃度 (%)
 D : 液中の拡散係数 $D_C = 6.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{sec}^{14)}$,
 $D_P = 7.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{sec}^{15)}$
 f : 凝固速度 (cm/sec)
 k_S, k_L : 固体鉄および溶鉄中の熱伝導度
 $k_S = 4.13 \times 10^{-2} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}^{15)}$,
 $k_L = 8.27 \times 10^{-2} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}^{15)}$
 k_{0C}, k_{0P} : C, P の平衡分配係数
 L : 鉄の凝固潜熱 (60 cal/g)
 L_0 : 冷却プラグの長さ (cm)
 m_C, m_P : Fe-C, Fe-P 系における液相線の勾配
 $m_C = 73^\circ\text{C}/\%C, m_P = 28^\circ\text{C}/\%P$
 Q : 冷却水により取去られる熱量 (cal/sec)
 S : 冷却プラグの断面積 (3.14 cm^2)
 T_E : 平衡凝固温度 ($^\circ\text{C}$)
 T_O : 純鉄の凝固温度 ($^\circ\text{C}$)
 T_L, T_S : 溶鉄および固体鉄中の温度 ($^\circ\text{C}$)
 T_{S0} : 冷却プラグ下端の温度 ($^\circ\text{C}$)
 t : 時間 (sec)
 X : 固体側における界面からの距離 (cm)
 x : 液側における界面からの距離 (cm)
 α : 固体鉄中における熱拡散率
 $(5.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{sec})^{15)}$
 δ : 境膜の厚さ (cm)
 ρ : 純鉄の密度 (g/cm^3)

文 献

- 1) A. HULTGREN and G. PHRAGMÉN: Trans. AIME, 135 (1939), p. 133
- 2) A. HAYES and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 135 (1939), p. 85
- 3) P. NILLES: JISI, 202(1964), p. 601
- 4) 松野, 岡野: 鉄と鋼, 52(1966), p. 1522
- 5) 榎井, 佐藤, 大久保, 三好: 鉄と鋼, 53(1967), p. 382
- 6) 成田: 鉄と鋼, 54(1968), p. 876
- 7) 浅野, 佐伯: 鉄と鋼, 55(1969), p. 1312
- 8) 日本学術振興会製鋼第19委員会: 凝固現象の用語辞典, (1971), p. 14 [丸善]
- 9) 森, 神森, 出口, 下田: 鉄と鋼, 59(1973), p. 887
- 10) 高橋, 萩原, 市川: 鉄と鋼, 55(1969), S 724
- 11) 荒木(討論会座長): 鉄と鋼, 54(1968), p. 997

- 12) 郡司(討論会座長): 鉄と鋼, 56(1970), p. 471
- 13) M. WARD and R. WIDDOWSON: JISI, 203 (1965), p. 486
- 14) D. W. MORGAN and J. A. KITCHENER: Trans. Faraday Soc., 50(1954), p. 51
- 15) J. H. LUDLEY and J. SZEKELY: JISI, 204 (1966), p. 12

討 論

【質問】 川鉄技研 松野淳一

1. 凝固面が水平になる条件で実験をしているが、凝固面が垂直である実際鋼塊におけるCO生成と何らかの差異があるのではないか。

2. 本実験における高周波誘導攪拌の影響はどの程度あると考えるか。

【回答】

1. 凝固面が垂直である条件では実験していないので確証はないわけであるが、マクロ気孔の生成のはじまる機構、CO生成にともなうマクロ偏析の機構は凝固面が水平でも垂直でもほぼ同じであると考えている。

2. モリブデンシールドを用いて液の攪拌強度を弱くして実験した結果、本文で述べたように、高周波誘導攪拌の影響はCO気泡が生成するところではほとんどないが、CO気泡が生成しない場合は若干その影響がみられた。

【質問】 新日鉄技研 片山裕之

低炭素 ($C < 0.06\%$) のリムド、キャップド鋼塊の場合にソリッドスキン内に針状気泡が残りやすいことが知られている。このような場合リングアクションは概して不良で、また計算あるいはガス発生量の測定結果によつても、むしろガス発生量が少ないと考えるべきだと思う。したがって、Oが高い場合に針状の気泡が残りやすい原因として、ガス発生量が多いというご説明のほかは酸素の直接の影響がありそうな気がするのだが(たとえば界面張力など)、どのようにお考えか。

【回答】 本研究は凝固速度が 5 mm/min の少量の試料による実験で、実際のリムド鋼、キャップド鋼塊のソリッドスキンの凝固のように高い凝固速度で液の静圧も高い場合に本研究の結果をそのままではめることはできない。遷移領域以上のO濃度におけるCO気泡の生成成長には速度の問題を考慮する必要がある。本研究のように凝固がおそい場合には、凝固界面におけるCO気泡の成長の時間が十分与えられており、そのためOが高くなるほどCO気泡が大きくなり、結果として残留する気泡も多く、また針状気泡も残りやすくなる。ただ実際鋼塊のようにO濃度が高い場合にOの界面活性の性質が気泡の生成成長について直接影響することは十分考えられるが、本研究の結果からはこの点を明らかにすることはできない。