

論 文

UDC 621.746.62 : 669.141.241.4-404 : 620.192.47

鉄の一方方向凝固時のCO気孔生成に及ぼす凝固速度の影響*

森 一美**・神森章光***・出口幹郎****・下田輝久*****

Effect of Solidification Velocities on the Formation of CO Blowholes during Uni-directional Solidification of Iron

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

Synopsis:

The present paper deals with the experimental study made of the uni-directional solidification of iron with blowhole formation at various solidification velocities ranging from 5 to 13.5 mm/min and $[\%C]_L \approx 0.1$. It is found that the lower limit of the transitional oxygen concentration, $[\%O]_{t,l}$, for the formation of elongated blowholes is 0.003~0.004% and almost independent of solidification velocity f . On the other hand, the upper limit of the transitional concentration, $[\%O]_{t,u}$, increases with increasing f until $f=10$ mm/min is reached, beyond which $[\%O]_{t,u}$ tends to decrease.

On the bases of the equilibrium solidification model, an attempt has been made to calculate the lower limit of the transitional oxygen concentration. The calculation is in good agreement with the experimental findings.

The relationship found between the upper limit of the transitional concentration and solidification velocity is interpreted in terms of the relative rates of growth of the bubble and of advance of the interface.

A series of experiments has been made of solidification from the iron melt in equilibrium with CO-CO₂ gas mixtures. It is shown that both k_p^* and k_c^* increase with the increase of solidification velocity.

(Received Oct. 11, 1972)

1. 緒 言

前報¹⁾において、鉄の一方方向凝固実験を行ない、凝固時のCO生成の強さ、気孔生成、およびこれと溶質の固液分配の関係を検討した結果について述べた。この前報の実験では凝固速度は5 mm/min一定であつたが、さらに凝固時のCO生成が凝固速度によりどのように影響されるかを知ることは理論的、实际的に重要な問題である。これについては、KNÜPFEL, EBERHARD²⁾が7~8 kgの鋼塊について行なつた実験、およびリムド鋼凝固についての数式モデルによる取扱い³⁾があるが、現象の本質の解明は行なわれていない。本研究は、鉄について前報で述べた実験と同じ手法で凝固速度を変えた一方方向凝固実験を行ない、CO生成を伴う場合の凝固機構とくにCO気孔の生成機構を考察したものである。

2. 実験方法

装置および方法は前報¹⁾で述べてあるので詳細は省略

する。鉄試料は直径20 mm、長さ90 mmで、これを高周波誘導炉により溶解し、誘導コイルの引上げにより一方方向凝固を行なわせた。試料鉄には溶質としてC約0.1%、P約0.016%を含ませ、このほかO濃度を変えて凝固時のCO生成の強さを変化させた。凝固時の反応管内の雰囲気は、ArあるいはCO-CO₂のほか、必要に応じAr-CO-CO₂として溶鉄中のO濃度を細かく変化させた。試料の分析結果から実効分配係数 k_p^* , k_c^* を求めるとともに、凝固組織および気孔の分布状態を観察した。

* 昭和46年4月、47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(株)神戸製鋼所
神戸製鉄所**** 名古屋大学大学院 現在(株)神戸製鋼所
中央研究所***** 名古屋大学大学院 現在住友金属工業(株)
中央技術研究所

3. 実験結果

実験はA, B, Cの3とおりに分けて行なつた. このほかCO気孔生成に関する補足的実験を行なつたが, これについては次章で述べる.

3.1 実験A

凝固速度 f は 10 mm/min 一定で, 凝固時のCO生成の強さを変化させる実験を行なつた. これは前報の $f =$

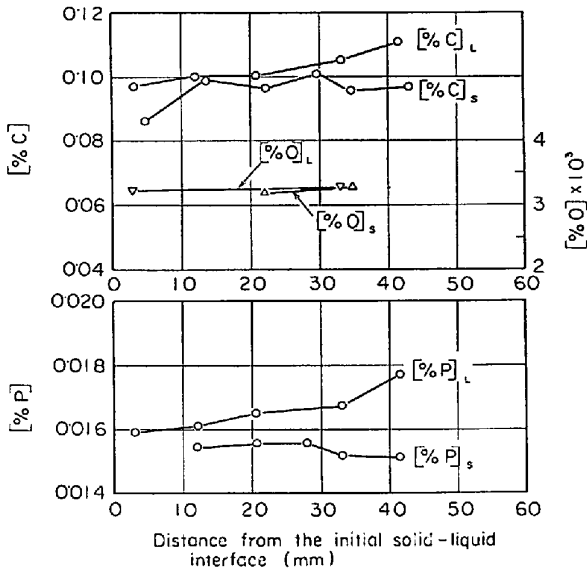


Fig. 1. Change of solute concentrations during unidirectional solidification. Solidification velocity 10 mm/min. L-liquid, S-solid.

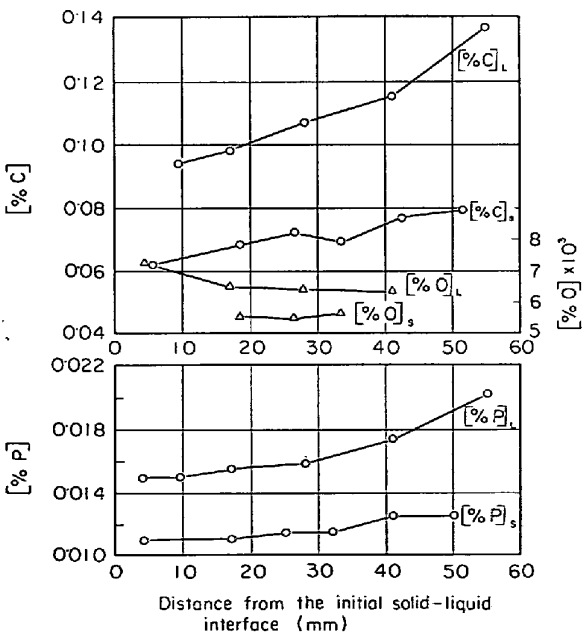


Fig. 2. Change of solute concentrations during unidirectional solidification. Solidification velocity 10 mm/min. L-liquid S-solid.

5 mm/min の場合と同一趣旨の実験である. Fig. 1 および Fig. 2 に, 凝固中のC, P, Oの濃度変化の例を示した. Fig. 1 では, 凝固距離 30 mm までは凝固時にCO生成はなく固液間の濃度差は小さいが, それ以上の凝固距離においては濃度差が大きくなることからみて凝固時のCO生成が始まったことがわかる. Fig. 2 はO濃度が高く凝固時にCOが生成する場合で, 固相と液相間の濃度差は大きい. また液相中のC, P濃度は凝固の進行とともに増加するのに対し, O濃度は減少する傾向がみられる. これはOが凝固面におけるCO生成に消費されるためである.

Fig. 3 は以上のような実験で得られたC, Pの実効分配係数 k_c^* , k_p^* と溶鉄中の平均酸素濃度の関係である. $[\%O]_L < 0.0035$ では凝固時のCO生成はなく, 実効分配係数は0.9~1.0で大きい. $[\%O]_L = 0.0035 \sim 0.0038$ はちょうど凝固時のCO生成についての遷移酸素濃度*の下限にあたる. この濃度は凝固速度5 mm/minの場合とほとんど同じである. これに対して $[\%O]_L > 0.0035 \sim 0.0038\%$ においては, 凝固時にCOが生成しO濃度が増加するとともに k_c^* , k_p^* が次第に減少してゆく. 前報の5 mm/minの場合には, k_c^* , k_p^* が $[\%O]_L$ によってほとんど変化しない領域の存在から遷移濃度の上限が明りように示されたが, いまの10 mm/minの場合には, Fig. 3の関係のみではこの遷移濃度の上限を明らかにすることはできない. この点については以下述べるよ

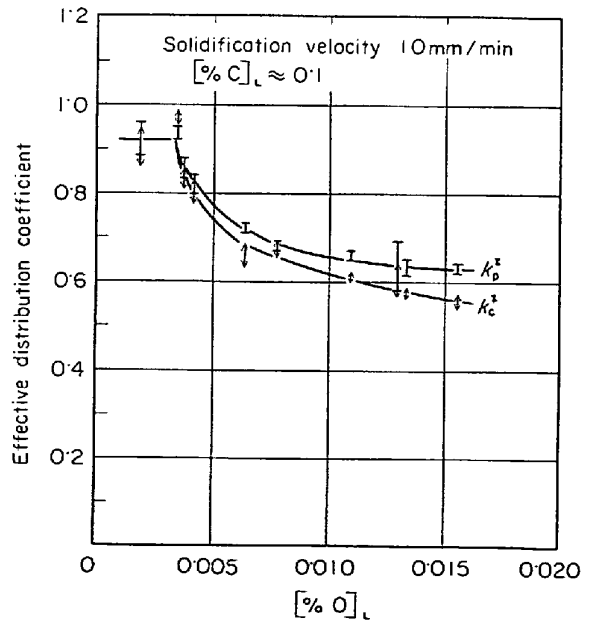


Fig. 3. Variation of the effective distribution coefficients with oxygen concentration in the bulk liquid iron.

* 遷移酸素濃度については前報¹⁾に説明してある.

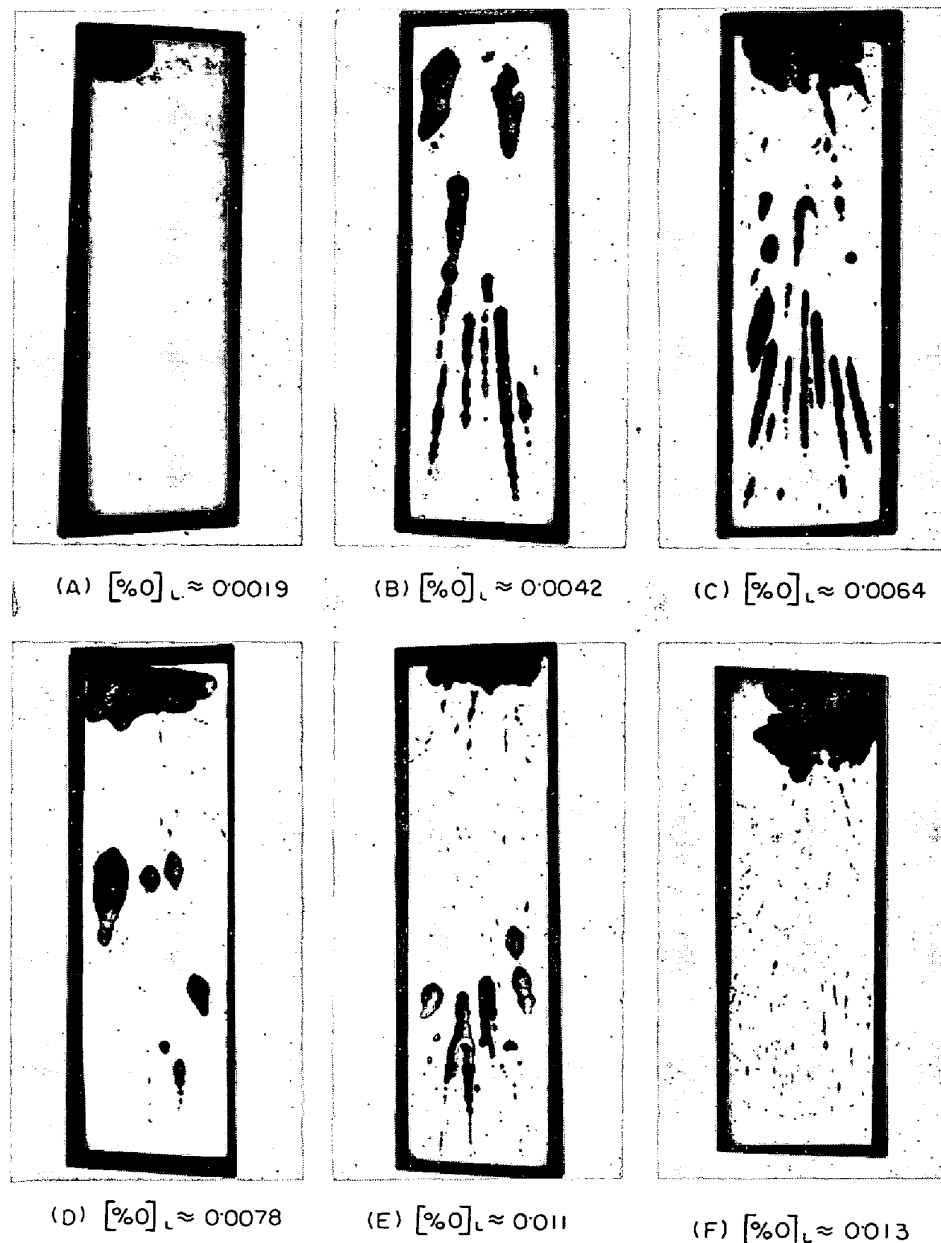


Photo. 1. Unetched longitudinal sections of iron specimens showing the formation of blowholes for various oxygen concentration in the bulk liquid iron. Solidification velocity 10 mm/min $[\%C]_L \approx 0.1 \times 1 (4/5)$

うにマクロ気孔の観察を必要とした。

Photo. 1は凝固試料の中心を通る縦断面についてマクロ気孔の存在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ない。O濃度が増加し遷移領域にはいると、(B)～(E)で示されているように管状気孔が現われる。O濃度がさらに増加すると、(F)のようにもはや管状気孔はみられず、代わりに最大径500 μ の数多くの粒状あるいは針状の気孔が存在するようになる。

Photo. 1 (E) でみると、管状気孔は凝固距離37mmで成長が止まっていることがわかる。この場合のO濃度は約0.012%であった。Fig. 3の実効分配係数とあわ

せてみて、この濃度を遷移酸素濃度の上限と判定した。

前報の $f = 5$ mm/min の場合は $[\%O]_L = 0.003 \sim 0.006$ が凝固時のCO生成に関する遷移領域であったが、本実験の $f = 10$ mm/min の場合にはこの領域のO濃度の範囲は $f = 5$ mm/min の場合に比べてかなり広いことがわかる。

Fig. 4は凝固鉄中のO濃度とそれに対応する液濃度の関係である。 $[\%O]_L < 0.006$ では $[\%O]_S$ は $[\%O]_L$ に比例して増加するが、 $[\%O]_L > 0.006$ ではこの比例関係はもはや成り立たず、 $[\%O]_L = 0.006 \sim 0.011$ では $[\%O]_S$ はむしろ一定になっている。Fig. 4と同じような

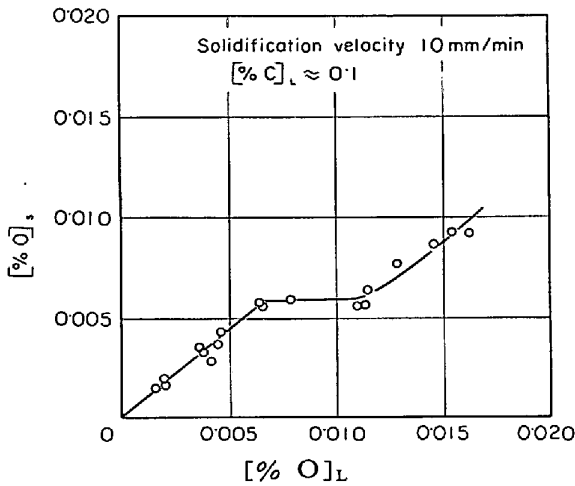


Fig. 4. Plot of oxygen concentration in the solidified iron against oxygen concentration in the bulk liquid.

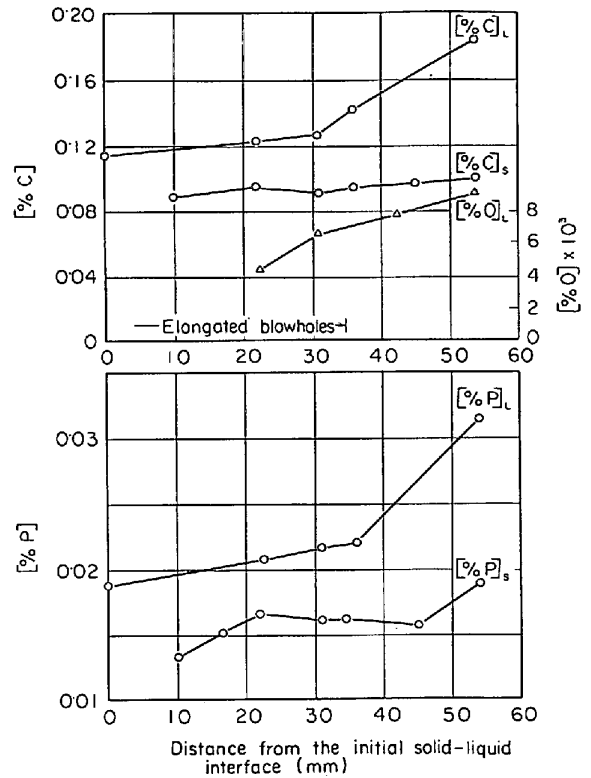


Fig. 6. Change of solute concentrations during unidirectional solidification. Solidification velocity 13 mm/min. L-liquid, S-solid.

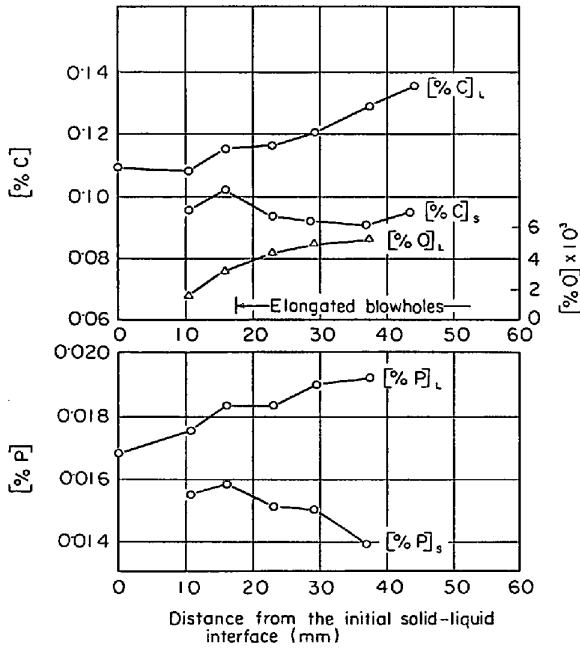


Fig. 5. Change of solute concentrations during unidirectional solidification. Solidification velocity 7.5 mm/min. L-liquid, S-solid.

関係は前報の $f = 5 \text{ mm/min}$ の場合にもみいだされており、前報と同じ説明がいまの場合にも適用できるものと考えられる。

要するに、 $f = 5, 10 \text{ mm/min}$ の 2 つの凝固速度における実験を比較してみると、 $f = 10 \text{ mm/min}$ の場合には遷移領域の上限の酸素濃度がかなり高く、遷移領域が広がったこと以外は $f = 5 \text{ mm/min}$ の場合と類似の現象が観察された。

3.2 実験 B

$f = 7.5, 12, 13, 13.5 \text{ mm/min}$ の 4 つの凝固速度に

ついて、凝固進行中に O 濃度を变化させ管状気孔を生成あるいはその成長を停止させる実験を行なった。Fig. 5 および Fig. 6 は凝固中の濃度変化の例であり、また、Photo. 2 (A), (B) はそれぞれ Fig. 5, 6 の実験で得られた凝固鉄中の管状気孔の存在状態を示したものである。

Fig. 5 および Photo. 2 (A) は $f = 7.5 \text{ mm/min}$ の実験で、凝固距離 17.5 mm で管状気孔の生成が始まっている。これが遷移領域の下限にあたり、この場合の O 濃度は約 0.003% である。凝固中 O 濃度は増加していき、それにより管状気孔の成長が続けられる。この O 濃度の増加は、O の気相からの吸収が凝固界面における CO 生成に消費される分を上まわっていることによる。

Fig. 6 および Photo. 2 (B) は $f = 13 \text{ mm/min}$ において管状気孔の成長を停止させた実験である。図、写真でわかるように、管状気孔は凝固距離 35 mm/min, $[\%O]_L \approx 0.007$ で成長を停止している。これが遷移領域の上限にあたる。

以上のような実験を各凝固速度について行ない、遷移領域の O 濃度の下限 $[\%O]_{t,l}$ と上限 $[\%O]_{t,u}$ を求めた。これをまとめ、 $f = 5, 10 \text{ mm/min}$ の場合の結果もあわせて凝固速度に対してプロットしたのが Fig. 7 で

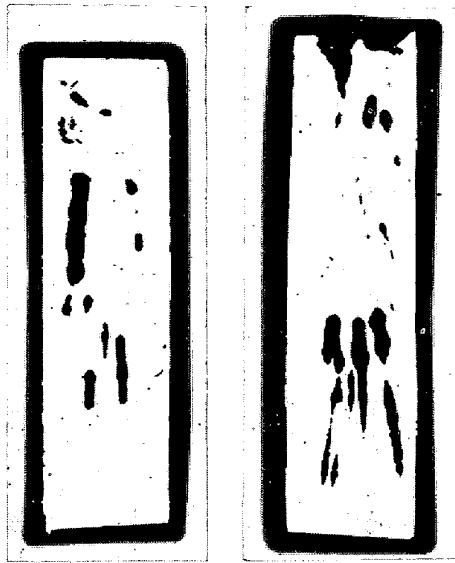
(A) $f = 7.5 \text{ mm/min}$ (B) $f = 13 \text{ mm/min}$

Photo. 2. Unetched longitudinal sections of iron specimens showing the formation of blowholes. Photos. (A) and (B) correspond to Figs. (5) and (6), respectively.

$\times 1 (4/5)$

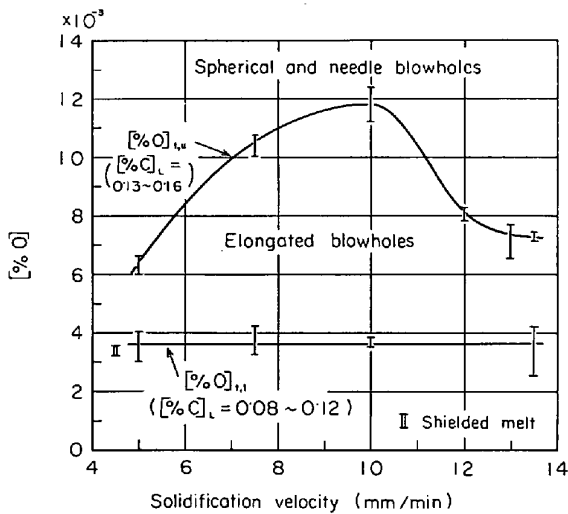


Fig. 7. Relation between oxygen content for blowhole formation and solidification velocity.

ある*. 本研究においては溶鉄中のC初濃度として0.1%を目標としたが、実験ごとの初濃度のずれおよび凝固進行に伴う濃化により、C濃度は実際は図に示したようになっていた。しかしここで示した範囲内のC濃度の変動が遷移濃度へ影響することはとくにみとめられなかった。

* Fig. 7に示した[%O]の幅は、管状気孔の生成あるいは成長停止の位置と分析箇所が必ずしも一致していないことによる推定値の幅を示したものである。

Fig. 7から、 $[\%O]_{t,l}$ は実験した凝固速度の範囲内では凝固速度に無関係に一定で0.003~0.004%であることがわかる。なお図にはモリブデンシールドにより液の攪拌を弱くした場合の結果も示したが、 $[\%O]_{t,l}$ に対する液の攪拌の影響はとくにみとめられない。これに対して、 $[\%O]_{t,u}$ は凝固速度に依存し、 $f = 10 \text{ mm/min}$ までは凝固速度とともに増加するが、凝固速度が10 mm/min以上になるとかえって減少する。管状気孔の存在を示すFig. 7の関係は凝固時のCO気泡生成に関する種々興味ある問題を含んでおり、詳細は次章で考察する。

3.3 実験C

凝固時のCO生成にともなう溶質の固液分配が凝固速度とともにどのように変化するかを知るため、0.2~10 mm/minの凝固速度において、 $[\%C]_L \approx 0.1$ と平衡するCO-CO₂混合ガスを流して凝固させる実験を行なった。混合ガスは凝固開始前約3hr流して溶鉄中のC、Oと平衡させ、凝固開始後もそのまま流しておく。凝固中の濃度変化から実効分配係数 k_e^* 、 k_p^* を求め、凝固速度に対してプロットしたのがFig. 8である。この図には、比較のため前報¹⁾で述べた凝固時にCOが生成しない場合の結果も示した。COが生成する場合実効分配係数は大きく減少しており、また k_e^* はつねに k_p^* より小さいことがわかる。また凝固速度が増加すると k_e^* 、 k_p^* ともに増加する傾向がみられ、とくに k_e^* は凝固速度の大きいところでは k_p^* に近づいている。

4. 考 察

4.1 管状気孔生成に関する補足実験

管状気孔生成の機構を考察する上で気孔生成の開始点

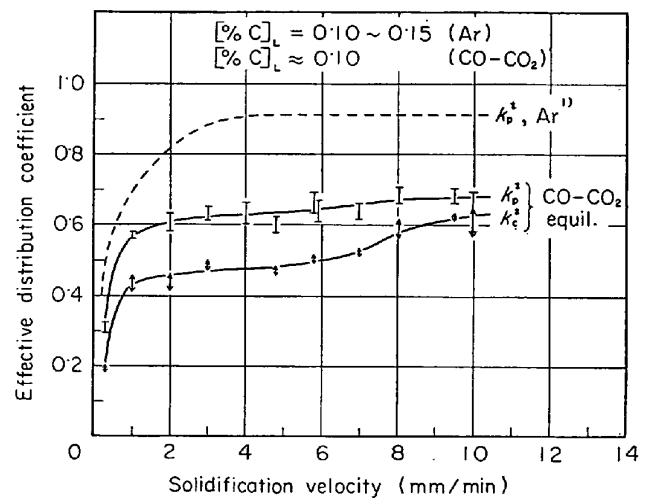


Fig. 8. Comparison of the effective distribution coefficient between the two cases of solidification with and without formation of CO.

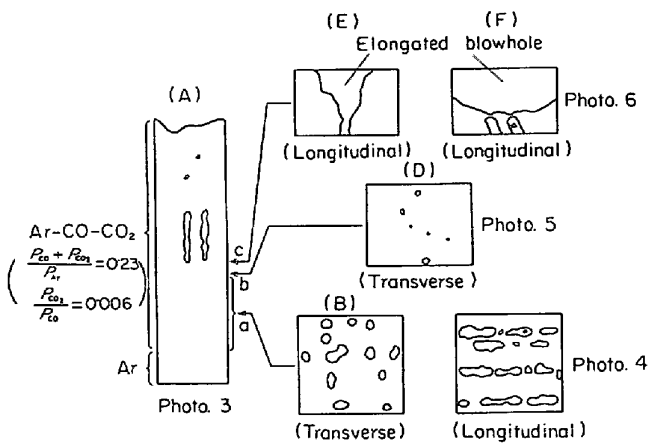


Fig. 9. Schematic drawings of blowholes and dendritic structure at transverse and longitudinal sections of the solidified iron, showing the onset of blowhole formation. $[\%C]_L \approx 0.14$. Solidification velocity 6.5 mm/min.

における気孔の形状、大きさを知ることが必要になり、凝固途中でO濃度を変化させることにより気孔を生成させる補足的な実験を行なった。実験方法は前に述べたのとまったく同じである。0.14% C の鉄試料を Ar-H₂ 雰囲気中で溶解脱酸した後、Ar 雰囲気中で凝固を開始する。約 10 mm 凝固後、雰囲気を Ar-CO-CO₂ ($p_{CO} + p_{CO_2} / p_{Ar} = 0.23$, $p_{CO_2} / p_{CO} = 0.006$) に変える。その間凝固を続け、必要に応じ溶鉄試料を採取する。なお凝固速度は 6.5 mm/min であった。

凝固後の試料について気孔の存在状態および組織観察

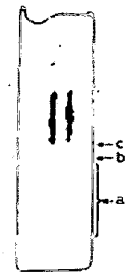
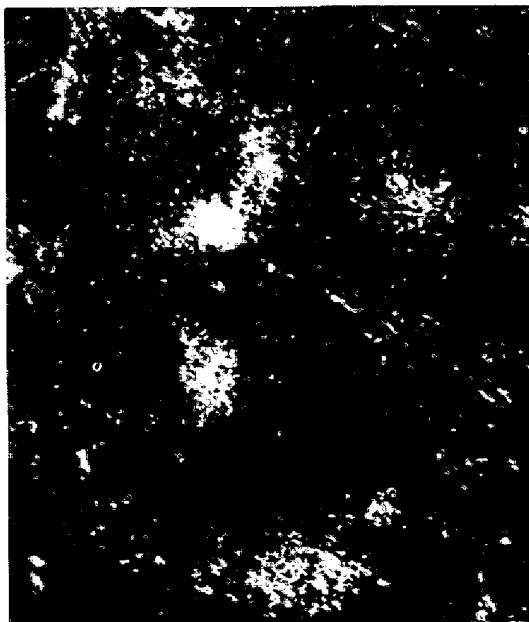


Photo. 3. Unetched longitudinal sections of an iron specimen showing the formation of blowholes. Solidification velocity 6.5 mm/min. $[\%C]_L \approx 0.14$. $\times 1 (4/5)$

を行なった。Fig. 9 および Photo. 3 ~ 6 はその代表的な結果である。雰囲気 gas が Ar の場合には前報で述べたように、マイクロポロシティが生成するのみであり、また凝固組織は Photo. 4 のような棒状の dendrite で、主軸の間の距離 L は約 200 μ であった。

雰囲気を Ar-CO-CO₂ に切り換えた後しばらくたつて O 濃度が増加するようになると、Photo. 5 のように 20 ~ 50 μ の大きさのマイクロ気孔が現われる。その後気孔の大きさはさらに大きくなり、Photo. 6 に示したように管状気孔の生成につながるようになる。

これらの観察からつぎのことが推定される。凝固時の CO 気泡は樹枝状晶の間にトラップされた濃縮液中で生成されるが、O 濃度が低い場合には、気泡が十分に成長しないうちに濃縮液の固化が終わってしまい、気泡は閉



(A) Transverse
(B) Longitudinal
Photo. 4. Photomicrographs of transverse and longitudinal sections. Same specimen as in Photo. 3. Stead's reagent etched. $\times 100 (9/10)$

じこめられた形になる。これに対して、O濃度が高くなると、濃縮液がかなり残っているうちに気泡の成長が行なわれるために気泡はその濃縮液をつき破つて凝固前面の液本体中に突出し、ここで大きな気泡へ成長する機会

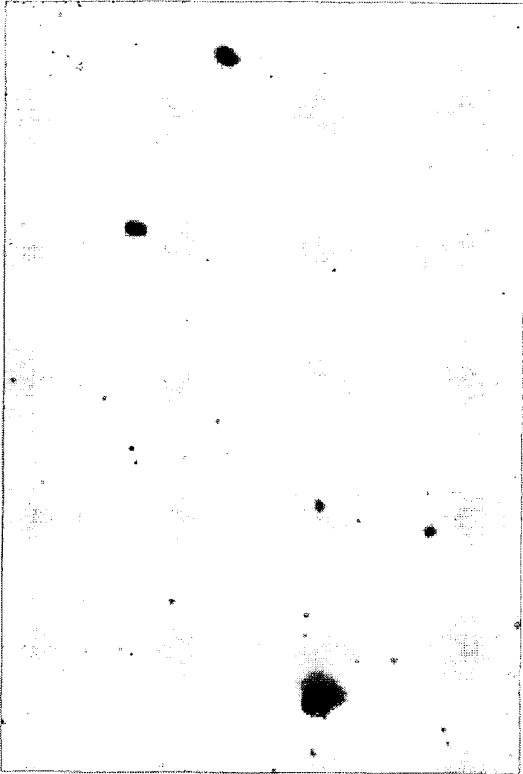


Photo. 5. Unetched transverse section showing microporosity. Same specimen as in Photo. 3. $\times 100$ (9/10)



(A)



(B)

Photo. 6. Unetched longitudinal sections showing the beginning of blowhole formation. Same specimen as in Photo. 3. $\times 100$ (9/10)

が与えられ、これが管状気孔の生成につながるものと考えられる。

Photo. 6* でみられるような、管状気孔の下端部で管状気孔につながっている小さい気孔は直径 100μ の大きさであり、この程度の大きさの気泡の出現が凝固時の管状気孔生成のはじまりを意味するわけで、この場合の溶鉄中のO濃度が遷移濃度の下限に相当する。実際に、溶鉄中のO濃度は、Fig. 9のa点では $\sim 0.002\%$ 、b点では $\sim 0.0025\%$ 、c点では $\sim 0.003\%$ であり、またC、Pの実効分配係数はa点では $k_C^* \approx k_P^* \approx 0.90 \sim 0.95$ であるが、c点になると急に減少し $k_C^* \approx 0.7$ 、 $k_P^* \approx 0.75$ 程度になる。これらの値は前報の Fig. 15 によく対応していることがわかる。

4.2 管状気孔生成の機構

鉄の凝固時の気孔生成の機構を樹枝状晶間の濃縮液中での気泡生成から検討したものとして、TURKDOGAN⁴⁾やHARKNESSら⁵⁾の研究があるが、理論値と実験値の比較にもとづいた機構の解明はなされていない。ここでは前項で述べた実験結果にもとづき凝固時に管状気孔の生成が始まる機構を考察する。

まず、樹枝状晶間の濃縮液の濃化と固相率の関係を表わす凝固モデルを考えてみる。 f_s を固相率、 C_L 、 C をそれぞれ液本体の濃度および濃縮残液の濃度、 k_0 を平衡分配係数とすればCはつぎの式で与えられる⁶⁾⁷⁾。

* Photo. 6 (B) では管状気孔下端部の2つの細い気孔は大きな管状気孔につながっていないように見えるが、これは試料切断面の方向が細い気孔の中心軸と一致していないため、実際はつながっている。

$$C = C_L [1 - (1 - 2\alpha k_0) f_S]^{(k_0 - 1)/(1 - 2\alpha k_0)} \dots \dots (1)$$

$$\alpha = D_S \theta_f / l^2$$

D_S : 固相中拡散係数

θ_f : 部分凝固時間

l : デンドライト主軸間の距離の 1/2 の長さ

ここで $\alpha = 0$ のときは

$$C = C_L (1 - f_S)^{k_0 - 1} \dots \dots \dots (2)$$

また, $\alpha = 0.5$ のときはつぎの平衡凝固モデルになる.

$$C = \frac{C_L}{1 - (1 - k_0) f_S} \dots \dots \dots (3)$$

したがって凝固がいずれのモデルに従って進行するかは, α の大きさによるわけで, この値を見積ってみる.

まず部分凝固時間 θ_f であるが, これは本実験においては測定困難であり, 文献を参照してつぎのような推定を試みた.

1) 鈴木ら⁹⁾ は C 0.14% の鋼の凝固実験において凝固開始および終了の等温面の位置と時間の関係を与えており, これから凝固面の進行速度が平均値として得られる. この結果を用いると 4.1 で述べた実験の凝固速度 6.5 mm/min を示す位置において部分凝固時間 $\theta_f = 80$ sec が推定される.

2) SCHWERDTFEGER⁹⁾ の実験で, C 0.6%, Mn 2% の試料についてデンドライト主軸間距離 L (μ) と θ_f (sec) との間に

$$L = 29.5 \theta_f^{0.39} \dots \dots \dots (4)$$

が得られており, これに 1) で求めた $\theta_f = 80$ sec を代入すれば $L = 160 \mu$ が得られ, これは前項の実験の 200 μ に近い. そこで逆に (4) 式に $L = 200 \mu$ を代入すれば $\theta_f = 135$ sec が得られる.

3) FLEMINGS ら¹⁰⁾ は AISI 4340 の鋼について一方凝固実験を行ない, 凝固距離と, 時間, 冷却速度 R , および 1 次, 2 次アーム間隔 L, L' との関係を探っている. この結果から凝固距離を与えれば, $\theta_f = \Delta T / R$ (ΔT : 凝固温度範囲) により θ_f が求められる. 前項の実験の $L = 200 \mu$ を与える位置では $R = 0.6^\circ\text{C}/\text{sec}$ であり, また FLEMINGS らの実験では $\Delta T = 56^\circ\text{C}$ で, これから θ_f として 93 sec が推定される.

以上 1), 2), 3) の推定にもとづき, ここでは $\theta_f = 50 \sim 200$ sec と与える. ただし, この推定にはいろいろの仮定が含まれておりごく大略の値であるが, 目的とする α の見積りには差支えないものと考えられる.

つぎに δ -Fe 中における C, O の拡散係数 D_C, D_O を 1500°C における値として推定する. D_C については δ -Fe についての測定はないので, α -Fe, γ -Fe の D_C からの外挿値を求めてみる. すなわち SMITH の測定した

α -Fe¹¹⁾ についての値から $D_C = 3.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$, γ -Fe¹²⁾ についての値から $D_C = 1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ が求められる. また D_O は SWISHER ら¹³⁾ の測定結果から $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と与えられる.

以上から θ_f, D_S, l に, つぎの値

$$\theta_f = 50 \sim 200 \text{ sec}$$

$$D_S = 1.6 \times 10^{-5} \sim 3.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$l = 0.02/2 = 0.01 \text{ cm}$$

を用いると

$$\alpha = D_S \theta_f / l^2 = 8 \sim 700$$

と見積られる. 前述のように $\alpha = 0.5$ において平衡凝固モデルが成り立つことからみて, C, O を溶質として含む凝固については (3) 式の平衡凝固モデルがあてはまるものと考えられることができる.

樹枝状晶間の濃縮液で CO 気泡が生成される場合, 均質核生成はきわめて困難であるから, 濃縮液中で, 不均質核生成によりあまり大きな過飽和なしに CO 気泡生成が行なわれるものと考えられる. したがって, ここでは CO 生成と液濃度の関係を C-O-CO 平衡から考える. ただしここでは小さい気泡を考えており, 気泡と液との間の界面張力の効果を考慮する必要がある. これから, 固相率 f_S の場合の半径 r の大きさの CO 気泡に関してつぎの関係が与えられる.

$$P_a = \frac{[C][O]}{K} - \frac{2\sigma}{r} \dots \dots \dots (5)$$

$$[C] = \frac{[C]_L}{1 - (1 - k_C) f_S}, [O] = \frac{[O]_L}{1 - (1 - k_O) f_S} \dots \dots \dots (6), (7)$$

$$P_a = 1 \text{ atm}$$

$$K = \{[C][O]/P_{CO}\}_{\text{equil}}$$

$[C]_L, [O]_L$: 液本体中の C, O 濃度

$[C], [O]$: 濃縮液中の C, O 濃度

k_C, k_O : C, O の平衡分配係数

σ : 溶鉄の表面張力

(5)~(7) 式においては溶質は完全に樹枝状晶間にトラップされると考えているが, 実際には 3 章の結果からわかるように CO 生成がない場合にも溶質のトラップは完全ではない. しかし Fig. 7 で示したように, モリブデンシールドにより液の攪拌を弱め実効分配係数が 1 になるようにした場合でも¹⁾, 遷移領域の下限の酸素濃度 $[\%O]_{t,1}$ は変わらなかつたことからみて, 近似的に溶質のトラップは完全であるとみなして議論を進めることができる.

つぎに固液共存相の形態であるが, Photo. 4 (A), (B) の凝固組織からみて, 濃縮液は円筒状を保って固化して

いくと仮定することができ、またこの円筒の半径を気泡半径と同じ r とすれば

$$f_s = 1 - (r/l)^2 \dots\dots\dots (8)$$

表面張力 σ はO濃度の関数で、これはまた(7), (8)式からわかるように r の関数である. KOZAKEVITCHら¹⁴⁾のデータから σ はつぎの式

$$1790 - \sigma = 725 \log(1 + 123[\text{O}]) \dots\dots\dots (9)$$

で与えられる.

さらに

$$K = 0.0023 \quad l = 0.01 \text{ cm}$$

$$k_C = 0.2^{15)} \quad k_O = 0.076^{16)}$$

を与え、(5)~(9)式を組み合わせると、半径 r の大きさのCO気泡を生成するのに必要なC, Oの濃度積 $[\%C]_L[\%O]_L$ として Fig. 10 の関係が得られる.

Photo. 9 について述べたように、管状気孔の生成は約 100μ の大きさの気泡が生成されるようなO濃度ではじまることから、Fig. 10 において $r = 5 \times 10^{-3} \text{ cm}$ とすれば $[\%C]_L[\%O]_L = 4.5 \times 10^{-4}$ が求まる. これから前述の補足実験における $[\%C]_L = 0.14$ を代入すれば $[\%O]_L = 0.0032\%$ が得られる. これがOの遷移濃度の下限を与えるわけで、実験結果に一致する. これにより、管状気孔生成のはじまりはここで述べてきたモデルで大體説明できたものと考えられる. また Fig. 7 の $[\%O]_{t,1} = 0.003 \sim 0.004$ ($[\%C]_L = 0.08 \sim 0.12$) も上記の計算から説明のつく値である.

KNÜPPEL, EBERHARD²⁾は $0.1 \sim 0.5\%$ C の鋼を耐火物の鑄型に鑄込んだ場合の遷移濃度の下限が 0.003% であることをみいだしているが、本実験のような少量の試料による一方方向凝固の実験でも同じ値が求められたことは興味深い.

上記のモデルによれば、遷移酸素濃度の下限は、凝固

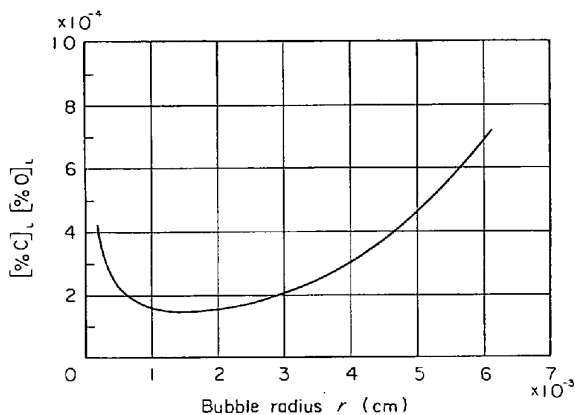


Fig. 10 Relation between concentration product $[\%C]_L[\%O]_L$ and radius of bubbles. Calculated from Eqs. (5)~(9).

組織があまり変化しないような凝固速度の範囲内においては、凝固速度には無関係であると推定される. 実際実験した凝固速度の範囲内では凝固組織にはつきりした変化は認められなかつた(写真省略). これから、Fig. 7 で示したように遷移領域の下限の酸素濃度が実験した凝固速度の範囲内で一定であることが説明できる.

4.3 気泡の離脱

遷移領域を越えてO濃度が増加すると、管状気孔はなくなり、最大 500μ の粒状あるいは針状の気孔になる. ここではCO気泡の生成成長速度がはやくなつて、凝固の進行とともにCO気泡が凝固面よりたえず離脱するようになる. この場合の限界の酸素濃度 $[\%O]_{t,u}$ が凝固速度とともに Fig. 7 のような変化を示したが、これについて以下考察する.

CHALMERS¹⁷⁾は、管状気孔が生成するか、あるいは気泡が界面を離脱するかどうかは気泡の成長速度と凝固速度の相対的な大きさによつて気孔の生因を定性的に考察している. 大久保ら¹⁸⁾は、リムド鋼塊凝固において気泡が残留して管状気孔ができるのは気泡の成長速度 dR/dt (R : 気泡直径) が凝固速度 f にある定数 α を加えた大きさ以下の場合であると考え、また、浅野、大橋¹⁹⁾は、管状気孔生成の条件は dR/dt が f よりも小さいことであるとし、それぞれリムド鋼塊あるいはセミキルド鋼塊における気孔生成を定量的に解析している.

本研究の場合も、基本的には上記と同じ立場で考察できるが、気泡の離脱について多少検討を要する問題がある. Photo. 1, 2 でみると管状気孔はおおむねじゆず状になつていことがわかる. これは、固液界面において成長する気泡が界面前方の液中につきでてある大きさになると一部離脱するが、このような気泡の成長離脱は凝固の進行とともに周期的にくり返され、残留したものが管状気孔になると考えられる. すなわち、管状気孔ができる場合でも気泡の離脱は起こつていと考えて.

気泡の成長速度がはやくなつてあるところから管状気孔の成長が止まつてしまうのは、気泡が成長して離脱するまでの間に凝固面の移動する距離が小さいからで、これを Fig. 11 にしたがつてつぎのように考える.

Fig. 11 において、気泡の液体中につきでている部分の長さ X の増加速度 $(dR/dt - f)$ と界面の移動速度 f

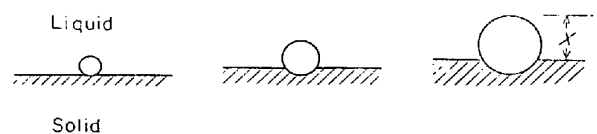


Fig. 11. Growth of a bubble and the advancement of the solidification interface.

を比較し、気泡の成長速度がはやくなつて

$$\frac{dR}{dt} - f > af \dots\dots\dots (10)$$

a : 気泡の離脱しやすさを示す常数

の条件が満足されるようになると、気泡が離脱するときの残留気泡は小さくそれは管状気孔には成長しえないような状態になると考える。

このように考えると臨界条件は(10)式から

$$\frac{dR}{dt} = (1+a) f = b f \quad (b=1+a) \dots\dots\dots (11)$$

(11)式を満足する dR/dt を与える O 濃度が $[\%O]_{t,u}$ に相当する。これで見ると管状気孔が成長しえなくなる限界の気泡の成長速度は凝固速度が増加するほど大きな値になり、したがつて $[\%O]_{t,u}$ も大きくなる。Fig. 7 の凝固速度が 10 mm/min までのところはこのようにして説明することができる。

これに対して凝固速度が 10 mm/min 以上になると $[\%O]_{t,u}$ が下がるのは、(10)式の常数 a が変化することによつて説明できる。凝固の進行とともに気泡が生成成長するとき実際には Fig. 11 に示したような完全な球ではなく、気泡のできはじめのところは凝固面の進行による圧縮を受けて細い根のようになり、この形状によつて気泡の離脱が容易であるかどうかきまつてくる。したがつて凝固速度が高い場合には気泡の根の部分が細く気泡が離脱しやすい状態にあることが考えられる。このことは(10)式の a が小さくなることを意味し、これから、遷移領域の上限の酸素濃度 $[\%O]_{t,u}$ が減少する可能性が考えられる。凝固速度が高いところについてのこの説明はあくまで一つの推定であり、詳細は今後の研究を必要とする。

4.4 溶質の固液間分配

前報で述べたように、溶質 C, P の実効分配係数は、遷移領域を越えた O 濃度のところでは CO 生成の強さにはほとんど影響されなかつた。これに対して凝固速度との関係については Fig. 8 に示されているように、実効分配係数が凝固速度の増加とともにあまり大きくないが増加する傾向がみられた。これは一つは、凝固界面の進行に比べて溶質の界面から液本体への物質移動がおくれることによる。さらに凝固界面における CO 生成も凝固速度が高くなると凝固面の進行に比べておくれ、これが溶質の物質移動に影響することが考えられる。また Fig. 8 においてみられたように、凝固速度の大きいところで k_{eff} が k_{eq} に近づく傾向のあるのは界面における CO 生成のおくれによる。

実際のリムド鋼塊凝固において、実効分配係数が凝固

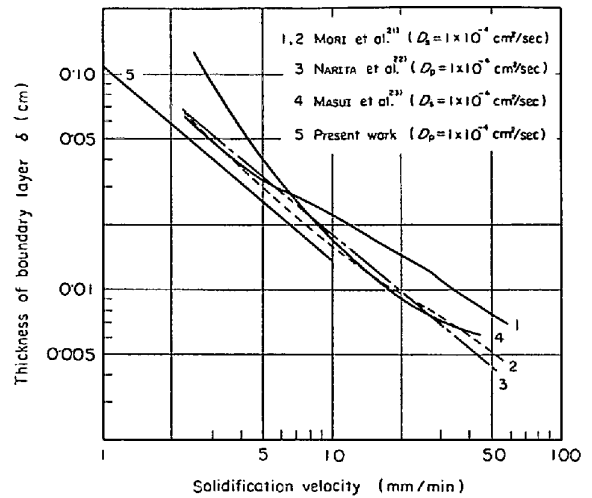


Fig. 12. Apparent relation between thickness of the boundary film and solidification velocity.

速度の大きいところでは増加する傾向がみられるが²⁰⁾、これは本研究の凝固速度の影響についての結果から説明できる。従来リムド鋼塊凝固について、BURTON の式を適用して S, P の固液分配から経験的なパラメータとして境界膜厚さ δ を求めていたが、その例^{21)~23)}を Fig. 12 に示した。図にはまた Fig. 8 の k_{eff} (CO-CO₂ 平衡) から計算した関係も示したが、 δ と凝固速度の関係が実際にかなり近いことがわかる。前報でも述べたが、本研究のような CO 生成を伴う鉄の一方凝固実験における溶質の固液分配の機構が実際の場合にかなり近いことがここでもまた確認された。

5. 結 論

CO 生成を伴う鉄の一方凝固実験を凝固速度を変えて行ないつぎのような結果を得た。

(1) $[\%C]_L \approx 0.1$, 凝固速度 $f = 10$ mm/min で液本体中の O 濃度を変えて実験し、凝固時に管状気孔が生成する遷移領域は $0.0035 \sim 0.012\% O$ にあることを明らかにした。

(2) $[\%C]_L \approx 0.1$, $f = 5 \sim 13.5$ mm/min において遷移領域の下限の O 濃度は $[\%O]_{t,l} = 0.003 \sim 0.004$ で凝固速度には無関係であるが、上限の O 濃度 $[\%O]_{t,u}$ は $f = 10$ mm/min までは凝固速度とともに高くなるが、それ以上の凝固速度においては $[\%O]_{t,u}$ は減少することがみいだされた。

(3) 遷移領域の下限において約 100 μ の大きさの気泡が生成されることが管状気孔の生成につながることをみいだした。この気泡は樹枝状晶間の濃縮液中で生成することを推定し、平衡凝固モデルにもつぎ遷移領域の下限の O 濃度を計算し実験と一致することを示した。

(4) 遷移領域の上限は、CO気泡の成長速度と凝固面の進行速度の比が気泡の離脱しやすさを表わす定数にひとしくなるところであるというモデルを考え $[\%O]_{t,u}$ と凝固速度の関係を説明した。

(5) $f=0.2\sim 10$ mm/minにおいてC-O/CO平衡下で凝固させ、凝固速度が増加すると実効分配係数 k_{eff} 、 k_{eff}^* はともに増加する傾向がみられ、とくに k_{eff}^* は凝固速度の大きいところでは k_{eff}^* に近づくことを見いだした。この結果を実際のリムド鋼塊リム層の凝固と比較した。

本研究を遂行するにあたり、試料用の純鉄材を提供された新日本製鉄株式会社技術開発部および実験に協力された当研究室の鈴木鼎、平田勇夫、および長谷川博の諸氏に厚くお礼を申し上げる。

文 献

- 1) 森, 下田, 神森, 出口: 鉄と鋼, 59(1973), p.874
- 2) H. KNÜPPEL and F. EBERHARD: Arch. Eisenhüttenw., 34(1963), p. 325
- 3) 前報¹⁾の文献 3)~7)
- 4) E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p. 2100
- 5) B. HARKNESS, A. NICHOLSON, and J. D. MURRAY: JISI, 209(1971), p. 692
- 6) H. D. BRODY and M. C. FLEMINGS: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 615
- 7) 高橋, 工藤: 製鋼19委員会凝固現象協議会提出資料, 19委 9321, 凝固 99
- 8) 鈴木, 鈴木, 長岡, 岩田: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 1301
- 9) K. SCHWERDTFEGER: Arch. Eisenhüttenw., 41(1970), p. 923
- 10) M. C. FLEMINGS, R. V. BARONE, S. Z. URAM, and H. F. TAYLOR: Trans. AFS, 69(1961), p. 422
- 11) R. P. SMITH: Trans. Met. Soc. AIME, 224(1962), p. 105

- 12) R. P. SMITH: Trans. Met. Soc. AIME, 230(1964), p. 476
- 13) J. H. SWISHER, E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 426
- 14) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Memories Sci. Rev. Met., 58(1961), p. 517
- 15) E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p. 2100
- 16) 草野, 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 54(1968), p. 553
- 17) B. CHALMERS: Principles of Solidification, (1964), p. 190 [John Wiley & Sons]
- 18) M. OHKUBO, A. MASUI, H. SATO, S. WAKABAYASHI: Trans. ISIJ, 10(1970), p. 284
- 19) 浅野, 大橋: 鉄と鋼, 52(1965), p. 1874
- 20) 荒木, 杉谷: 鉄と鋼, 56(1970), p. 474
- 21) 森, 谷沢, 山手: 鉄と鋼, 53(1967), S 519
- 22) 成田: 鉄と鋼, 54(1968), p. 876
- 23) 榊井, 佐藤, 大久保, 三好: 鉄と鋼, 53(1967), p.382

討 論

【質問】 日本鋼管技研 榊井 明

この研究は実際のリムド鋼でもつとも重要な現象である管状気泡の生成機構に根本的な解明を与えうるものと考えられ、非常に興味深く拝聴した。この報告の範囲では凝固速度が遷移領域を示す酸素濃度に影響がないとされているが、さらに大幅な凝固速度の変化があつた場合にもやはり凝固速度が影響しないと思われるのか。もし凝固速度を大きく変化させた場合に、凝固速度が遷移領域を変化させるとすれば、 $[O]$ 、 $[C]$ 、 f のコントロール(f はリムド鋼製造の場合凝固厚さで一義的に決まるので実際には $[O]$ 、 $[C]$ のコントロールによる)により管状気泡の発生位置、発生量を制御することができるので非常に重要な問題であると思う。

【回答】本文中に述べてあるように、遷移領域の下限の酸素濃度は、 $[C]$ が一定であれば、凝固速度がいちじるしく高くない限りは凝固速度には無関係であると考えている。しかし遷移領域の上限は、CO気泡の離脱が関係するもので、これは凝固界面におけるCO気泡の成長速度と凝固界面の移動速度の相対的な大きさできまつてくる。したがつて遷移領域の上限の酸素濃度は凝固速度によりかなり変化するものと思われる。