

論 文

UDC 669.12-404 : 620.192.36 : 669.788.4

純鉄の凝固時における気孔生成に及ぼす水素の影響*

宇田 雅広**・檀 武弘***・大野 悟***

Effect of Hydrogen on Blowhole Formation in Pure Iron during Solidification

Masahiro UDA, Takehiro DAN, and Satoru OHNO

Synopsis:

The blowhole formation of the Fe-H system during solidification was investigated.

Pure iron was melted in various hydrogen partial pressures and temperatures by means of the levitation method, and cast into a water-cooled copper mold after equilibrated with the atmosphere. The blowholes in specimens were detected by means of specific gravity, radiograph and cross section methods.

The results were as follows:

The blowhole formation was influenced remarkably by hydrogen partial pressure and melt temperature. The results can be reduced to the simple relation between hydrogen concentration and blowhole formation in specimens. That is, the critical hydrogen concentration for the blowhole formation in specimens was found to be about 13 cc/100 gFe.

In order that a bubble is present stably in molten iron, the hydrogen concentration in molten iron must be at least 25.2 cc/100 gFe which is the equilibrium value at $P_{H_2}=1$ atm. The above critical hydrogen concentration is lower than this value 25.2 cc/100 gFe.

When the increase of hydrogen concentration in front of a solidification interface is considered, the maximum hydrogen concentration can exceed the value 25.2 cc/100 gFe. The effective distribution coefficient under these experimental conditions was estimated to be higher than the equilibrium one.

1. 結 言

鉄鋼中の水素は白点、水素ぜい化、遅れ破壊をひき起こすことがよく知られている。また、溶鋼中に溶解した水素は、その凝固時に固液相間の溶解度差のため、気孔を生ずることもある。

水素による気孔については、鋼塊の健全性と直接関連を有するため、従来より、多くの研究が行なわれてきた。SYKES¹⁾は電気炉による高合金鋼溶製の際、8~12cc/100gFeの水素含有量を持つ溶鋼を鑄込むと“wild”な鋼塊になると述べている。また、BARRACLOUGH²⁾は塩基性電気炉で溶製したキルド鋼について調査し、炭素鋼や低合金鋼では、溶鋼の水素含有量が6.5~7.0cc/100gFeをこえると“porous”な鋼塊が、さらに、8.5~9.0cc/100gFeをこえると“wild”な鋼塊がえられることを報告

している。

一方、溶接の分野では、熱源として、おもにアークを使用するが、アーク柱の高温(6000~10000°K)のため、ガス分子が原子またはイオンに解離し、きわめて活性化し、金属-ガスの組合せによつては、金属中の溶解ガス濃度は平衡溶解度の数倍にも達することが知られている³⁾⁴⁾。このため、溶接金属中には気孔がきわめて生成しやすく、この問題についての報告も多い。水素による気孔については、溶接棒被覆材中の有機物や吸蔵・吸着水分、溶接材表面の吸着水分および錆や油などの汚れ、シールドガス中の微量水分などが原因であることが、一般に認められている⁵⁾。益本⁶⁾はガスシールド溶接において、CO₂-H₂ 雰囲気では10% H₂で、Ar-H₂ 雰囲気では4.8% H₂で、軟鋼溶接部に気孔が生成しはじめることを示した。

* 昭和49年11月溶接学会全国大会にて発表 昭和50年3月31日受付 (Received March 31, 1975)

** 金属材料技術研究所 理博 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku Tokyo 153)

*** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals)

以上のように、鉄鋼中の水素による気孔に関する報告は数多いが、気孔生成のメカニズムについて研究したものはいまだ見当たらない。著者らは従来から金属-ガス反応を非アーク溶解、アーク溶解両面より研究しており、気孔生成に関しては、さきに、Al-H系について報告した⁷⁾⁸⁾。本報告は非アーク溶解（レビテーション溶解）した Fe-H 系の気孔生成について、化学冶金的見地から、その機構を解明しようとするものである。

2. 実験方法

本研究では、純鉄を種々の温度、種々の水素雰囲気にて溶解し、気孔の生成に及ぼす因子が関与しているか、また、生成の機構はいかなるものかを明確にするため、以下に述べるような方法により実験を行なった。

純鉄をレビテーション溶解装置により、全圧一気圧、種々の温度、種々の水素分圧で浮揚溶解し、一定温度到達後、金属-ガス間の平衡状態を十分達成せしめるため、2 min 間溶解を継続したのち、水冷台上にセットした銅モールド中に鑄込み、急冷凝固させ、これら凝固試料中の気孔の生成状況を観察した。なお、著者らの一部は本実験と同様の装置をもちいた窒素溶解度測定実験で、鉄-窒素間の平衡到達が浮揚溶解一定温度到達後約100 secで完了していることを確認しており、鉄-水素間でも、水素の溶鉄中の拡散係数が窒素のそれより大きいことから、2 min で十分に平衡に到達する⁹⁾と考えてよい。

2.1 試料

純度 99.97% の電解鉄（昭和電工製）を真空溶解 (10^{-3} ~ 10^{-4} Torr) により再溶製し、直径 10 および 16 mm ϕ の丸棒に熱間圧延したのち、旋盤により黒皮を除去した。溶解試料の大部分は直径 7~10 mm ϕ 、長さ 5~10 mm、重量 3~6 g の大きさに切断して使用した。実験温度は試料の重量、溶解雰囲気、コイルをかえることにより変化させた。なお、試料は溶解チャンバーに装入する直前にトリクロルエチレンにより十分に脱脂洗じようした。実験に使用した電解鉄の化学組成を Table 1 に示す。

2.2 実験装置

レビテーション溶解装置は国際電気製 NT-1511A 型で、最大出力 15 kW、発振周波数 400 kHz である。その概略図を Fig. 1 に示す。溶解チャンバー中央部のレ

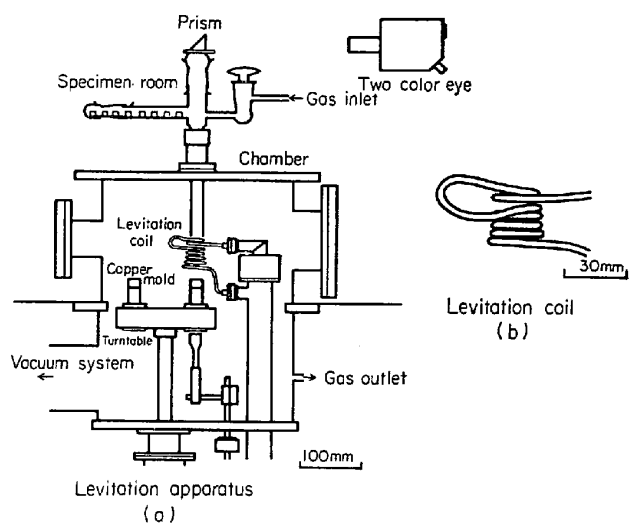


Fig. 1. Schematic diagram of levitation apparatus and shape of levitation coil.

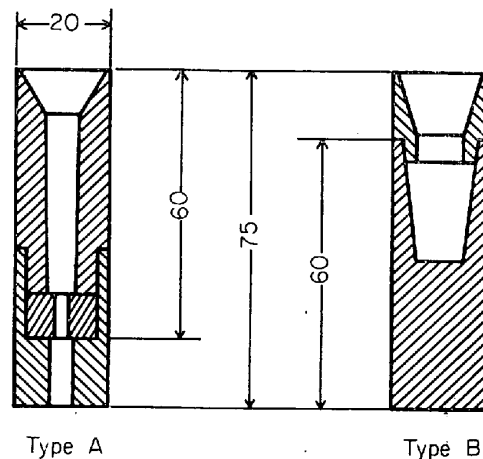


Fig. 2. Shapes of copper molds.

ビテーションコイルの直下に銅モールドが置かれている。この銅モールドが、レビテーションコイルを流れる高周波電流の誘導により、試料鑄込み前に加熱されるのを避け、鑄込み条件が常に一定となるよう、回転モールド台が水冷されている。このモールド台には、いちどに最大限6個のモールドがセットでき、チャンバー内の雰囲気破ることなく、連続して浮揚溶解を行なうことができる。チャンバー内のガス置換は、ロータリーポンプで 10^{-2} Torr 程度まで排気し、高純度の H_2 -Ar 混合ガスを導入することにより行なった。なお、銅モールドには Fig. 2 に示すような二種類のタイプのモールドを使用した。タイプAのモールドは、えられる凝固試料の長さに不ぞろいが多く、結果のバラツキが大きかったため、大部分の溶解には、タイプBのモールドを使用した。タイプBのモールドを使用したときの試料の冷却曲線を Fig. 3 に示す。なお、モールド内部側面にはテ-

Table 1. Chemical composition of electrolytic iron.

Element	C	Si	Mn	P	S	Cu	O
wt%	0.005	0.005	0.006	0.004	0.004	0.004	0.077

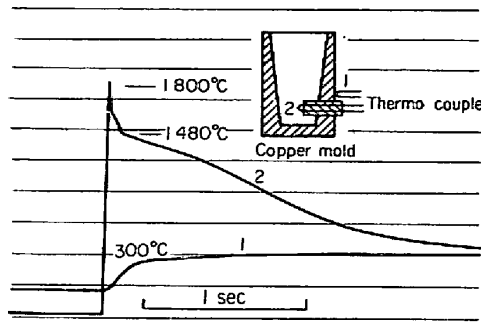


Fig. 3. Cooling curve of specimen.

Table 2. Experimental conditions.

Sample	Pure iron (99.97%)
Atmosphere and temperature	20% H ₂ -Ar (1 865~2 120°C) 10% H ₂ -Ar (1 840~2 350°C) 5% H ₂ -Ar (1 950~2 510°C) 3% H ₂ -Ar (2 100~2 500°C)
Atmospheric pressure	1 atm
Melting time	120 sec (at a constant temperature)
Gas flow rate	5 l / min
Copper mold	Type A Type B

パがついているが、これは凝固試料をスムーズにとりだすためのものである。

試料温度の測定には、シグマ電子工業製自動二色式温度計を使用した。測温は Fig. 1 に示すように、浮揚溶解試料上方よりプリズムを通して行なつたので、試料よりでる蒸気が測温に影響を与える。この影響を除くため、ガス流量を 5 l / min 一定とした。

2.3 実験条件

本研究における実験条件を、一括して Table 2 に示す。

2.4 気孔の観察方法

凝固試料中の気孔の生成状況の観察は、つぎの三つの方法によつた。

- (a) 比重測定
- (b) X線透過写真
- (c) 断面検査

これらの方法のうち、比重測定は気孔の生成の有無および気孔率の定量的データを与えるが、気孔の生成位置、形態を観察するには適していない。なお、比重測定はアルキメデス法により、Mettler 製精密化学天秤を用いて行なつた。気孔が開孔している試料については、開孔部をパラフィンで封じて測定を行ない、補正を加えて

気孔率を求めた。

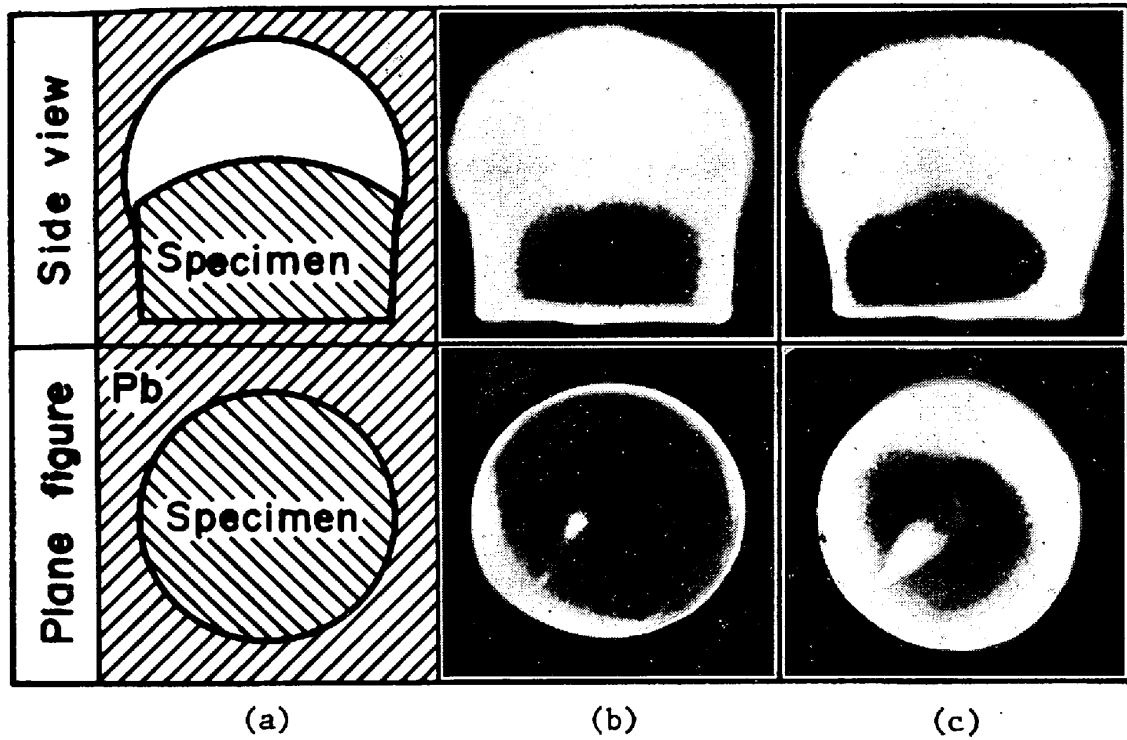
X線透過写真は、のちに述べる断面検査とともに、気孔の生成位置、形態を観察するのにきわめて有効である。その撮影にあつては、一試料につき二方向ないし三方向から撮影し、気孔の生成位置、形態を立体的に、は握するように留意した。ただ、本実験試料のごとく、円柱状で中央部と周辺部で、試料厚みの異なる場合、試料全体にわたつて、鮮明な像をうることはむずかしく、試料端部でのX線の回折とあいまつて、試料周辺部の像が明りようでない欠点を有する(Photo. 1 参照)。また、透過度計の示す大きさ(本撮影条件では最小 0.2 mm)よりも小さい気孔は写真上にあらわれないことも注意すべき点であつた。なお、X線透過写真の撮影には、Rich. Seifert & Co. 製 ISOVOLT-150 型放射線透過試験装置を用い、管電圧 100 kVp、管電流 8 mA、露出時間 2~2.5 min の撮影条件により、日本工業規格「鋼溶接部の放射線透過試験方法および透過写真の等級分類方法」(JIS Z 3104) に準じて撮影した。なお、鮮明な像をうるため、試料の周囲を 2 mm 厚さの鉛板で覆い、フィルムには、超微粒子、高コントラストのフジX線フィルム #80 を用いた。

断面検査で最も注意を払うべきは、切断面の選択であり、これを誤るとまったく異なつた情報をうる危険性がある。したがつて、切断面の選択の際、X線透過写真の結果を参考にした。なお、断面検査は高速精密カッターで試料を切断したのち、通常のエメリー研磨、パフ研磨を行ない、金属顕微鏡により、気孔を観察した。

以上述べたごとく、これら三つの観察方法には、それぞれ長短があるため、気孔生成の観察にあつては、これら三つの方法によりえられたそれぞれの結果を十分検討して、総合的に判断した。

3. 実験結果

凝固試料中の気孔の生成状況を示すX線透過写真の代表例を Photo. 1 に示す。左端の模式図に示すように、これらの写真の、周囲の黒い部分はX線のしや断のために用いた鉛板、その内側の部分が試料である。ただし、側面図中央上部の白い部分は、模式図から明らかなように、空けきである。また、同一試料の断面写真を Photo. 2 上段に示す。気孔の生成状況に関して、X線透過写真の結果ときわめてよく一致している。これら二つの写真からもわかるように、気孔発生の起点は、ほとんどすべての場合に、モールドと接する凝固試料表面にきわめて近いところにあり、その距離は Photo. 2 下段の顕微鏡写真が示すように、百ないし百数十 μ である。また、気



(a)	Schematic figures.		Atmosphere	Flow rate	Melt temperature	Specimen weight	Porosity
(b)	10% H ₂ -Ar	5 l/min	2 050°C	4.5g	0.36 vol%		
(c)	20% H ₂ -Ar	5 l/min	1 950°C	3.6g	2.37 vol%		

Photo. 1. Radiographs of typical specimens. (×3)

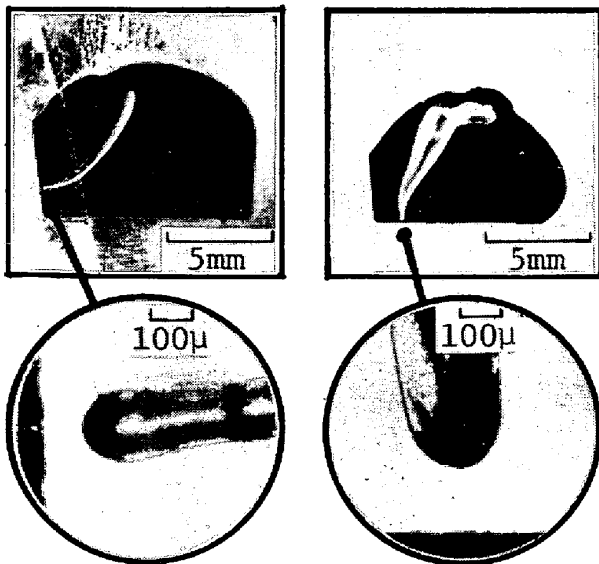


Photo. 2. Photographs of the cross section of typical specimens.

Upper photographs show the cross sections of the same specimens that in Photo. 1. Lower ones are the microscopic photographs which show the place of blowhole origin in those specimens.

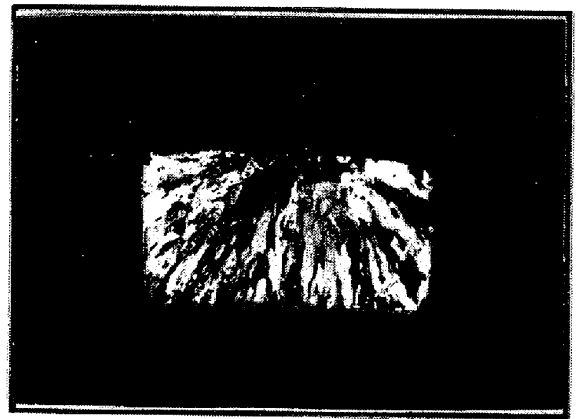


Photo. 3. Macrostructure of typical specimen. (×3)
This specimen is pure iron which was melted in 10% H₂-Ar atmosphere at 2 110 °C.

孔の数は、比較的低温度(2 000°C 前後)の溶解では、一試料につき、高々二、三個所と少ない。Photo. 3 に試料の典型的な凝固マクロ組織を示したが、これをPhoto. 1 および Photo. 2 の気孔の形状と比較すると、気孔が凝固組織にそって円錐状に成長していることがわかる。このことは、気孔の成長速度が、試料の凝固速度とほぼ同程度の大きさであることを示している。

Table 3. Summary of experimental results.

	3%H ₂ -Ar			5%H ₂ -Ar			10%H ₂ -Ar			20%H ₂ -Ar							
	Weight g	Temp. °C	Porosity vol%	Weight g	Temp. °C	Porosity vol%	Weight g	Temp. °C	Porosity vol%	Weight g	Temp. °C	Porosity vol%					
Pure iron	— 8.2 —	2 100 2 425 2 500	0 0 0	— — — — — — — — — — — — — — — — —	— — — — — — — — — — — — — — — — —	— — — — — — — — — — — — — — — — —	1.3	1 840	0	— — 2.5 3.4 3.6 3.6 3.7 4.0 4.5 4.5 4.6 5.0 5.3 6.0 6.3	— — 1 865 1 940 1 950 1 965 1 920 1 960 — 1 990 1 960 2 050 2 000 2 105 2 120	— — 0.91 2.22 2.37 10.1 2.60 6.30 1.01 0 0 20.6 13.8 12.9 21.7					
							1.4	1 840	0								
							2.5	1 915	0								
							3.2	1 940	0								
							3.5	1 980	0								
							3.7	—	0								
							3.9	2 065	1.14								
							4.1	2 110	0								
							4.2	—	0								
							4.2	2 000	0								
							4.5	2 050	0.36								
							4.5	2 050	1.58								
							4.7	2 107	0								
							5.3	2 140	10.2								
							5.8	2 140	2.59								
							5.9	2 160	16.1								
							*6.6	2 280	15.2								
8.0	2 350	10.0															
Pure iron (50μφ W wire inserted)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0	2 040	40.7			
												3.8	2 025	0	5.0	2 040	41.7
												3.9	2 020	0	5.1	2 100	37.8
												3.9	2 030	0	5.5	—	35.9
												4.2	2 030	0	5.7	2 120	24.6
Pure iron (Al inserted)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.8	1 965	0	5.0	1 950	13.6
												3.8	2 020	1.17	5.1	2 060	14.5
												3.8	1 885	0	5.4	2 050	13.3
												3.8	1 980	0	5.5	2 070	17.2
												3.9	2 010	0	5.9	2 050	20.7
												5.4	2 030	0	—	—	—
Cast iron	4.8 5.2 5.2 5.7	2 030 2 040 2 040 2 065	0 0 0 0	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	4.8	2 000	44.5		
													5.4	2 030	32.4		
													5.7	2 035	40.3		
													6.1	1 995	38.4		

Gas flow rate 5 l/min, melting time 120 sec, mold Type B.

* Gas flow rate 1 l/min, melting time 60 sec, mold Type A.

— Not determined.

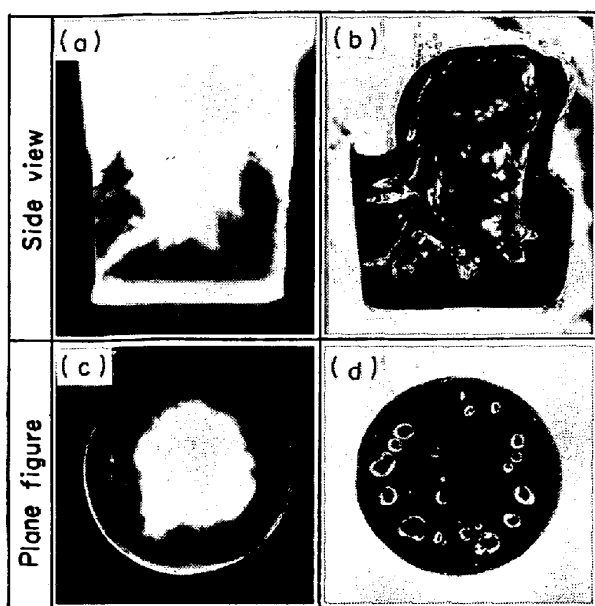
以上のような Fe-H 系の気孔の特徴は、さきに報告した Al-H 系⁷⁾のように、多数の球状気孔が、試料全体にほぼ均一に存在する場合ときわめて対照的である。

なお、雰囲気水素濃度の点から、気孔の形態をみると Photo. 1, Photo. 2 から明らかなように、円錐状気孔の頂角の大きさは、雰囲気水素濃度に依存しており、10% H₂-Ar 雰囲気中で溶解した試料中の気孔の頂角は、同温度 20% H₂-Ar 雰囲気中で溶解した試料中のそれより小さい。これは後者の場合、後述するごとく試料中の溶解水素濃度が高く、気孔の成長が前者よりすみやかであることを示している。

本実験結果を一括して Table 3 に示す。気孔生成の臨界温度が雰囲気水素濃度に依存し、3% H₂-Ar では 2 500°C 以上、5% H₂-Ar では 2 350°C 前後、10% H₂-

Ar では 2 050°C 前後、20% H₂-Ar では 1 865°C 以下である。すなわち、Fe-H 系の気孔生成が、試料溶解時の温度および雰囲気水素濃度に著しく影響されることを示している。また、試料の気孔率は溶解温度、雰囲気水素濃度の上昇とともに、増大する傾向がみられるが、試料によりバラツキが大きい。これは後述するように、気孔の生成が不均質核生成をうながす非金属介在物などの存否に著しく影響をうけるためである。

つぎに、純鉄中の気孔の数がきわめて少ないという結果は、試料として用いた純鉄が、気泡の核生成を容易にする非金属介在物などをあまり含まない、比較的清浄な試料であつたためであろうと考えられるので、気泡の不均質核生成を容易にするため、溶鉄中につぎのような三種類の固体を存在させる実験を行なつた。



(a), (b) 20% H_2 -Ar 5 l/min, 2100°C, 5.05g, 37.8 vol%.
 (c), (d) 20% H_2 -Ar 5 l/min, 2040°C, 5.00g, 40.7 vol%.

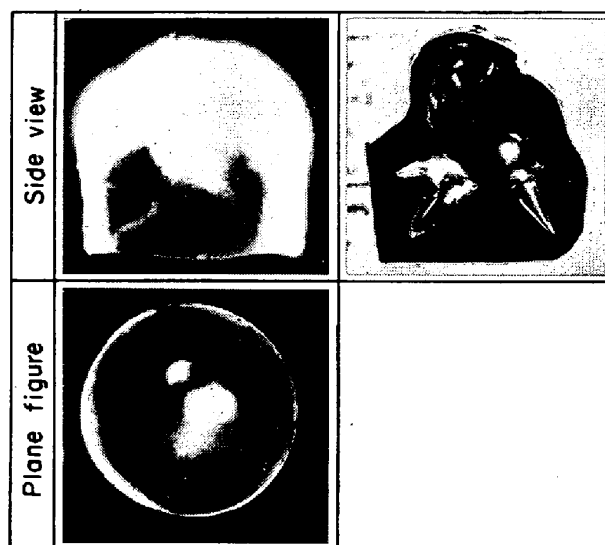
Photo. 4. Shape of blowholes in the specimens cast into the copper mold in which 50 $\mu\phi$ tungsten wire is setted. ($\times 2.3$)

Left photographs are radiographs of those specimens. Right ones are cross sectional photographs.

(1) タングステンワイヤ

あらかじめ、タングステンワイヤを銅モールド中にセットして、これに溶鉄を通常の手順で鑄込む。このとき、タングステンワイヤの固体表面が気泡の不均質核生成を容易にするであろう。50 μ 径のタングステンワイヤを使用したときの実験結果を Photo. 4 および Table 3 に示す。Photo. 4 は 20% H_2 -Ar 雰囲気、2100 および 2040°C で溶解した試料の X 線透過写真ならびに断面写真である。多数の気孔が生成している。Table 3 は試料の気孔率が 40 vol% 前後に達し、気孔の試料体積に占める割合がきわめて大きいことを示している。これらの結果は同一条件で溶解した純鉄のみの場合の気孔生成状況ときわめて異なっている。これは銅モールド中にセットしたタングステンワイヤの固体表面が気泡の不均質核生成をきわめて容易にしたため、純鉄のみの場合には気泡になりえず過飽和に溶解していた水素が、この場合、容易に気泡になったものと考えられる。

10% H_2 -Ar 雰囲気中で溶解した試料の気孔率は Table 3 に示されるごとく 0 vol% で、これは前述のごとく 2050°C, 10% H_2 -Ar 雰囲気での溶解が、気孔生成の臨界条件に相当し、たとえタングステンワイヤの存在により、気泡の核生成が容易になつたとしても、気泡となるべ



20% H_2 -Ar 5 l/min, 2070°C, 5.53g, 17.2 vol%.

Photo. 5. Shape of blowholes in the specimen in which Al_2O_3 is formed by the addition of aluminum. ($\times 2.3$)

Left photographs are radiographs of this specimen. Right one is the cross sectional photograph.

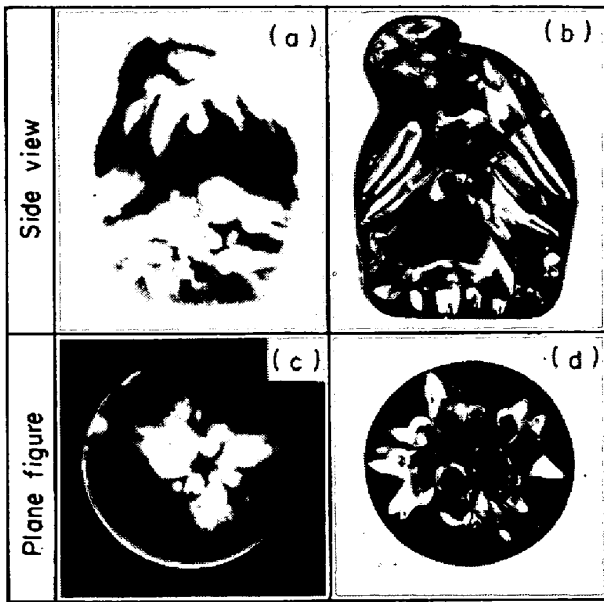
き過剰の水素が試料中に溶解していないためであろう。

(2) 脱酸生成物 Al_2O_3

純鉄に含まれる溶解酸素を、純鉄試料中に箔の形ではさみこんだ Al により脱酸する。この実験では、溶鉄中に生成した Al_2O_3 が気泡の核生成を容易にすることが考えられる。この場合の結果を Photo. 5 および Table 3 に示す。Photo. 5 は 20% H_2 -Ar 雰囲気、2070°C で溶解した試料の X 線透過写真および断面写真である。純鉄のみの場合に比較して、多くの気孔が生成し、気孔率も 13.2~17.2 vol% に達している。なお、気孔の生成状況は (1) の場合ほど激しくないが、これは生成した Al_2O_3 の比重が溶鉄のそれに比してかなり小さいので、 Al_2O_3 が溶鉄表面に浮上したため、核生成を容易にする効果が十分あらわれなかつたものであろう。

(3) 初晶セメント

過共晶鑄鉄は、凝固時に融液中にセメントの初晶を晶出する。したがって、この初晶が気泡の核生成の場を与えるものと考えられ、(1) の場合などとよく似た気孔発生傾向を有するであろうと予想される。この場合の結果を Photo. 6 および Table 3 に示す。Photo. 6 は、20% H_2 -Ar 雰囲気、2000 および 2030°C で溶解した試料の X 線透過写真および断面写真である。Table 3 より、10% H_2 -Ar 雰囲気中の溶解に比べ、20% H_2 -Ar 雰囲気中の溶解でえられた試料の気孔率が急激に増加していることがわかる。これらの結果は (1), (2) の結果と



(a), (b) 20% H_2 -Ar 5 l/min, 2000°C, 4.8g, 44.5 vol%.
 (c), (d) 20% H_2 -Ar 5 l/min, 2030°C, 5.4g, 32.4 vol%.
 Photo. 6. Shape of blowholes in the hyper-eutectic cast iron specimens. ($\times 2.3$)

Left photographs are radiographs of those specimens. Right ones are cross sectional photographs.

きわめてよく似ており、初晶セメントイトが気泡の核生成をきわめて容易にしていることがわかる。ただ、この実験は(1)、(2)の場合と異なり、純鉄のみの場合の結果とは直接比較できない。なぜならば、本実験で使用した過共晶鑄鉄は 4.28% の炭素と 0.8% の珪素を含むため、水素溶解度が純鉄に比べて大幅に低下するからである¹⁰⁾。

以上の結果は、溶鉄がきわめて清浄な場合、たとえ水素が気孔の生成に十分な程度溶解している場合でも、核生成が非常に困難なため、気孔が生成しにくいこと、ならびに、非金属介在物などが存在すると核生成がきわめて容易になることを示すものである。

4. 考 察

Fe-H 系の PCT 状態図を示すと、Fig. 4 のごとくである。水素溶解度の測定は多数行なわれているが、研究者間で測定値のバラツキが大きい。そこで、本研究ではこれらのデータを十分検討し、最も信頼性の高い値を選んだ日本学術振興会製鋼第 19 委員会の推奨平衡値¹¹⁾を採用した。なお、Fig. 4 には SIEVERTS の法則を用いて算出した各水素分圧での水素溶解度をもあわせて示してある。この状態図の特徴は、鉄の融点 (1536°C) を境にして、液相と固相の水素溶解度に大きな差があり、か

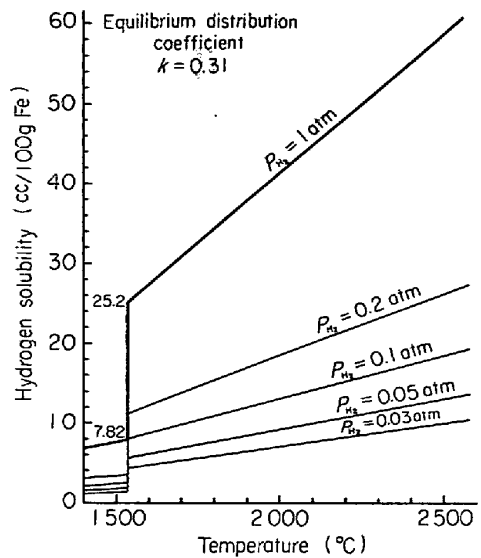


Fig. 4. PCT-diagram of the Fe-H system. Curves for various hydrogen partial pressures are calculated by means of the Sieverts' law.

つ、液相の水素溶解度の温度依存性が大きいことである。 $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$ のとき、融点での液相の水素溶解度は 25.2cc/100gFe、固相のそれは 7.82cc/100gFe である。

なお、凝固の際の平衡分配係数 k は、これら両溶解度の比で表わされ、本系の場合 0.31 である。一般の凝固過程では、分配係数は平衡値をとらず、凝固速度に依存した実効値をとることが知られており、本実験のごとき急冷条件の場合、実効分配係数がどの程度の値をとるか興味深い。この点については後節でくわしく検討する。

さきに、Table 3 に一括して示した本実験結果を、SIEVERTS の法則を用いて、試料中の溶解水素濃度に換算して、この Fe-H 系 PCT 状態図上に示すと、Fig. 5 のごとくである。すなわち、Fe-H 系の気孔生成の有無は、さきに述べたように、試料溶融時の温度および雰囲気水素濃度の影響を強く受けるが、これを試料中の溶解水素濃度という観点からみると、きわめて明りような臨界値が存在する。これを気孔生成の臨界溶解水素濃度となづけると、Fig. 5 から明らかのごとく、その値は 10% H_2 -Ar 雰囲気気で 14cc/100gFe、5% H_2 -Ar 雰囲気気で 12 cc/100gFe となり、本実験条件下では、気孔生成の臨界溶解水素濃度は 13cc/100gFe と考えてよい。

さて、溶鉄中に気泡が生成したと仮定する。この気泡が溶鉄中に安定に存在するための条件は(1)式で示される。

$$P \geq P_B + \rho h + 2 \frac{\gamma}{r} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 P は気泡内の圧力、 P_B は溶鉄表面上の圧力、

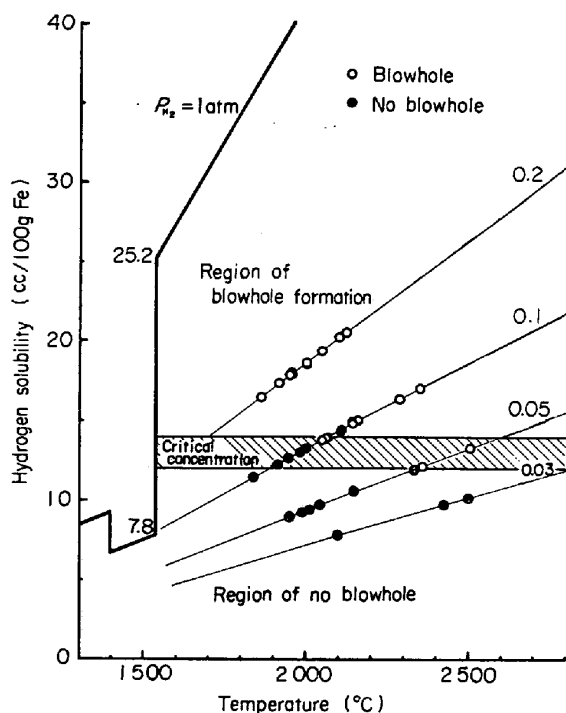


Fig. 5. Relationship between the PCT curve of hydrogen in pure iron and blowhole formation in specimens. (total pressure 1 atm)

h は溶鉄表面から気泡の中心までの距離, r は気泡の半径, ρ および γ はそれぞれ溶鉄の密度と表面張力である. また, (1) 式の右辺第二項は溶鉄の静圧, 第三項は表面張力にそれぞれ帰因するものである.

ここで, 各項の大きさを見積もつてみると, P_B は本実験条件下では一気圧, h は最大限試料高さで 1 cm 程度, r は Photo. 2 下段の顕微鏡写真から, 気孔発生点での曲率半径を推定すると 0.0085 cm 程度である. 溶鉄の密度 ρ および表面張力 γ はそれぞれ 7.02 g/cm³ (1550°C)¹³⁾, 1700 dyn/cm (1539°C)¹⁴⁾ である. これらの値を代入し, 気圧単位に換算すると, 第一項 1 に対して第二項 0.01, 第三項 0.39 となり, 第一項の寄与が大きいことがわかる.

ただし, (1) 式第三項の見積もりに使用した r の値は既存の気孔のものであり, 気泡生成時の芽気泡の半径はより小さいものであろう. したがって, 第三項の値は本見積もりの値よりも大きくなると考えられるが, 気泡発生時には非金属介在物などが不均質核生成の場となり, 比較的小圧力で気泡を生成する可能性をも有している. 本実験において, 上記のいずれの因子が気泡生成に寄与しているか, その判定は困難であるが, 第三章に述べた実験結果より, 不均質核生成の影響が強いと考えられるので, 第三項の寄与を除外することにした. 以上のような考察にもとずくと, 本実験条件下では, (1) 式は,

$$P \geq P_B (= 1 \text{ atm}) \dots\dots\dots (2)$$

のごとき簡単な条件式となる.

ここで, 気泡内のガスがすべて水素であると仮定すると, 気泡のまわりの溶鉄中に溶解している水素濃度は, その全圧, 温度での平衡水素溶解度に等しくなければならない. 本実験条件下で, この値は 25.2cc/100gFe となる. しかしに本実験結果では, 気孔生成のための臨界溶解水素濃度は 13cc/100gFe である. これは, 上述の条件と矛盾するものである.

そこで, 考えねばならないのは凝固の際の, 溶質の凝固界面前方での濃化現象である. 溶鉄バルクの溶解水素濃度は小さくても, 凝固界面前方で水素が濃化される可能性がある.

さて, 凝固速度が一定できわめて速く, 固相内での溶質の拡散が無視でき, かつ液相内で攪拌がなく, 溶質の移動が拡散のみにより, 凝固の進行中, 分配係数が一定である場合の一次元平面凝固過程のモデル¹⁵⁾¹⁶⁾を模式的に表わしたものが Fig. 6 である. なお, 本実験条件下では, 凝固過程中, 凝固速度したがって実効分配係数は急速に変化しており, 凝固の形態もそれに応じて変化していることが考えられる. しかしながら, 本実験の場合凝固速度の時間的空間的变化を正確に測定することはきわめてむずかしい. そこで, 気孔の生成機構解明の初歩段階として, まず, 一定凝固速度で平面凝固する場合の上記一次元モデルを適用することとした.

Fig. 6 において, 横軸を凝固進行方向にとり, 縦軸に溶質濃度をとる. 凝固界面を境にして, 左側が固相, 右側が液相を表わしている. 凝固界面の前後方での溶質濃度は, 図中太い実線で示されるようなプロフィールをとる. 液相の初期溶質濃度を C_{liq}^0 とすると, 凝固開始の位置 $x=0$ では, 初晶の溶質濃度は kC_{liq}^0 である. したがって, k が一般に 1 より小さい (Fe-H 系では, 前述のごとく 0.31) ことを考えると, 凝固に際して, 溶質が固相から凝固界面前方の液相中へ排出される. ところが

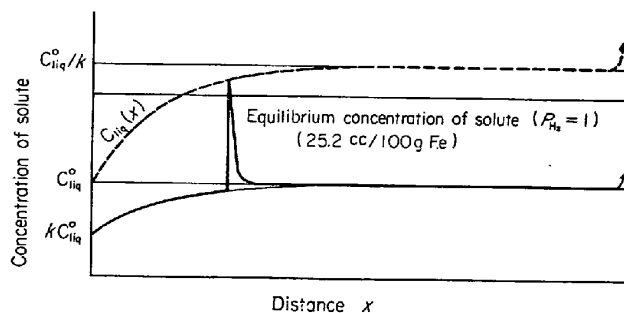


Fig. 6. Solute distribution during uniaxial solidification.

凝固速度が液相中の溶質の拡散速度よりも大きいので、排出された溶質は凝固界面前方に濃化されてピークを生じる。このピークの軌跡は、すでに、TILLER ら¹⁷⁾ や GRIGORENKO¹⁸⁾ によつて (3) 式のごとく与えられている。

$$C_{liq}(x) = C_{liq}^0 + C_{liq}^0 \frac{(1-k)}{k} [1 - \exp(-kVx/D_{liq})] \dots (3)$$

ここで、 C_{liq}^0 : 液相の初期溶質濃度

k : 分配係数

D_{liq} : 液相中の溶質の拡散係数

V : 凝固速度

x : 凝固距離

凝固の進行に伴つて、このピークの値は漸次増加し、最終的には一定値 C_{liq}^0/k に達する。このピークの溶質濃度は、分配係数の大きさに依存するが、バルク中の溶質濃度 C_{liq}^0 よりかなり高くなり、上述の気泡の安定存在条件 ($\geq 25.2\text{cc}/100\text{gFe}$) を満たすことも可能となる。

(3)式を変形して、

$$x = -\frac{D_{liq}}{kV} \ln \left[\frac{C_{liq}^0 - k C_{liq}(x)}{C_{liq}^0(1-k)} \right] \dots (4)$$

とし、 k に種々の値を代入した場合、 $C_{liq}(x)$ が $25.2\text{cc}/100\text{gFe}$ をこえるのに必要な凝固距離 x を、 C_{liq}^0 をパラメータとして計算した結果を Fig. 7 に示す。なお、 D_{liq} の値として、溶鉄中の水素の拡散係数 $1 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{sec}$ ¹⁹⁾、 V として、Fig. 3 に示した冷却曲線から推定した $1 \text{cm}/\text{sec}$ を使用した。

Fig. 7 において、横軸に分配係数 k 、縦軸に溶解水素

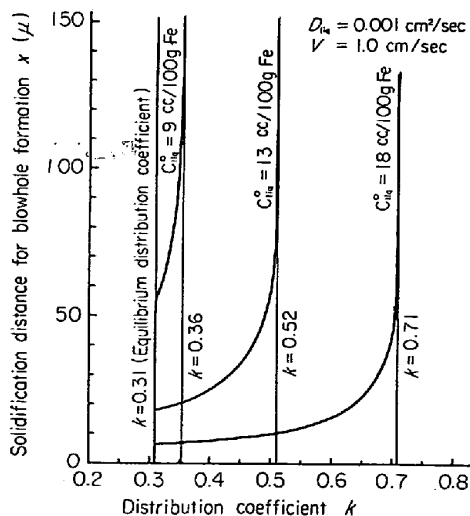


Fig. 7. Relationship between distribution coefficient and solidification distance for blowhole formation.

濃度のピーク値が $25.2\text{cc}/100\text{gFe}$ をこえるに必要な凝固距離 x をとる。したがつて、この図で平衡分配係数 0.31 を表わす直線と上述の凝固距離 x を表わす曲線で囲まれた部分が、おのおのの C_{liq}^0 に対応して気泡が存在しうる領域を表わしている。(4)式より、 C_{liq}^0 が $7.82\text{cc}/100\text{gFe}$ 以下では、溶質ピーク濃度は $25.2\text{cc}/100\text{gFe}$ をこえず、気泡は存在しえない。 C_{liq}^0 が $9\text{cc}/100\text{gFe}$ の場合 ($5\% \text{H}_2\text{-Ar}$ 雰囲気, 2000°C での溶解に相当する) を考えると、分配係数の実効値が 0.31 と 0.36 の間にある場合、気泡は安定に存在しうるが、 0.36 をこえると存在しえない。本実験結果では、この溶解水素濃度の場合、気孔が生成していないので、実効分配係数は 0.36 以上の値をとると考えられる。同様に、 C_{liq}^0 が $18\text{cc}/100\text{gFe}$ の場合 ($20\% \text{H}_2\text{-Ar}$ 雰囲気, 2000°C での溶解に相当する) を考えると、実効分配係数が 0.71 まで気泡を生成しうるが、この値をこえると、凝固界面前方で溶質ピーク濃度は $25.2\text{cc}/100\text{gFe}$ をこえることができず、したがつて、気泡は安定に存在しえないことになる。本実験結果によると、 C_{liq}^0 が $18\text{cc}/100\text{gFe}$ の場合には気孔が生成している。したがつて、実効分配係数の値の大小の観点よりすれば、実効分配係数は 0.71 以下の値をとらねばならないことになる。実験によりえられた気孔生成の臨界溶解水素濃度が $13\text{cc}/100\text{gFe}$ である事実を考慮に入れて、本実験の場合、最終的に分配係数の実効値は 0.52 付近でなければならないと推定される。この推定値は平衡分配係数 0.31 に比べてかなり 1 に近づいている。一般に、分配係数は凝固速度に依存することが知られており、本実験のごとく、凝固速度がきわめて速い場合、推定実効値が平衡値よりズレて 1 に近づいているのは妥当である。

さらに、Fig. 7 からは、気泡が安定に存在するために必要な最小の凝固距離が、百ないし百数十 μ というきわめて短いものであることがわかる。この結論は、さきに、Photo. 2 に示したように、気孔がモールドに接する凝固試料表面にきわめて近い個所から発生している実験事実を裏付けるものである。

つぎに、実用鋼塊のように、凝固速度が遅い場合を考察してみる。凝固速度が遅いため、分配係数の実効値は本実験条件に比し、平衡値に近づくから、Fig. 7 から明らかなように、気孔生成の臨界溶解水素濃度は当然 $13\text{cc}/100\text{gFe}$ より低くなろう。しかし、実効値が平衡分配係数をとる場合が極限で、この場合、気孔生成の臨界水素濃度は $7.82\text{cc}/100\text{gFe}$ となり、試料中の溶解水素濃度がこれ以下では、どのように遅い凝固でも、気孔は生

成しないことになる。緒言で引用した SYKES らや BARRACLOUGH の結果は、高合金鋼または炭素鋼、低合金鋼についてのもので、本実験結果と直接比較できないが、彼らは、凝固後の試料からの水素の逃散のため、自分達の水素分析値が真の値より低くでている可能性があるとして述べており、この点を考慮すれば、彼らの値も本モデルから推定される臨界溶解水素濃度とそう大きくは隔たっていない。

なお、前述のごとく、本モデルは一定凝固速度で平面凝固する場合にのみ適用できるもので、本実験条件のように、凝固速度が大で、しかも急速に変化する場合にこれらの条件が完全に満たされているかどうかは検討の余地がある。したがって、本考察は気孔生成の機構を解明しようとする試みの第一段階ともいべきもので、限られた条件のもとでの検討であることに注意したい。凝固形態、凝固速度の推定、新しい凝固モデルの適用など、今後十分に検討すべき課題であろう。

5. 結 言

Fe-H 系の凝固過程での気孔の生成について実験を行ない、つぎのような知見をえた。

気孔の生成は溶解温度、雰囲気水素濃度に著しく左右されるが、試料中の溶解水素濃度の点からみると、ある臨界値を有しており、本実験条件下ではその値は 13cc/100 g Fe であった。これは実用鋼塊の凝固のように、比較的凝固速度の遅い場合の臨界値より高い値であり、凝固速度の大小が気孔生成の臨界値に影響をおよぼしていることがわかる。

溶鉄中に気泡が安定に存在するためには、気泡のまわりの溶鉄中の溶解水素濃度は少なくとも 25.2cc/100 g Fe (水素分圧一気圧、融点での溶鉄の平衡水素溶解度) 以上でなければならないが、本実験でえられた臨界溶解水素濃度は、これに比して著しく低い。

そこで、凝固界面前方における溶解水素の濃化を考慮すると、溶鉄バルクの溶解水素濃度が低くても、凝固界面前方の水素濃度のピーク値は容易に 25.2cc/100 g Fe をこえ、気泡が安定に存在しうることが説明された。また、凝固速度の大小により気孔生成の臨界溶解水素濃度が変化すること、分配係数の実効値が平衡値よりズレることが説明された。

本実験の遂行に協力された原木謙次、飯尾慎吾両工学士に感謝の意を表します。

純鉄の凝固組織の顕出にあたり、御指導御協力いた

きました本研溶接研究部春日井孝昌技官、レビテーション装置のガラス部分の製作に御協力いただきました技術課星勉技官に厚く御礼申しあげます。

また、電解鉄の真空溶解、熱間圧延に御協力いただきました工業化研究部溶解圧延室の方々、過共晶鋳鉄の溶製に尽力されました製造冶金研究部鑄造研究室の方々、これら溶製試料の分析に御協力いただきました金属化学研究部化学分析室の方々、X線透過写真撮影にあたり、御指導御協力いただきました材料強度研究部非破壊検査研究室、溶接研究部特殊溶接研究室の方々、比重測定に御協力いただきました金属化学研究部金属化学第二研究室の方々に厚く御礼申しあげます。

文 献

- 1) C. SYKES, H. H. BURTON, and C. C. GEGG: JISI, 156(1947), p. 155
- 2) K. C. BARRACLOUGH: Murex Rev., 1(1954), p. 305
- 3) 宇田, 大野, 和田: 溶接学会誌, 38(1969), p. 72
- 4) 宇田, 大野: 溶接学会誌, 41(1972), p. 12
- 5) 関口, 益本: 溶接学会誌, 27(1958), p. 331
- 6) 益本: 溶接学会誌, 29(1960), p. 956
- 7) 宇田, 大野: 溶接学会誌, 42(1973), p. 225
- 8) 宇田, 大野: 軽金属溶接, (1973), No. 125, p. 215
- 9) M. UDA and R. D. PEHLKE: AFS Cast Metals Research Journal, (1974), p. 30
宇田, R. D. PEHLKE: 金材技研研究報告, 18(1975), p. 39
和田, 郡司, 和田: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 831
- 10) M. WEINSTEIN and J. F. ELIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), p. 382
- 11) 学振製鋼 19 委員会: 製鋼反応の推奨平衡値, (1968), p. 135, 147 [日刊工業新聞社]
- 12) 松田: 溶接冶金学, (1972), p. 79 [日刊工業新聞社]
- 13) L. D. LUCAS: Compt. Rend., 250(1960), p. 1850
- 14) B. C. ALLEN and W. D. KINGERY: Trans. Met. Soc. AIME, 215(1959), p. 30
- 15) B. CHALMERS: Principles of Solidification, (1964), p. 134 [John Wiley & Sons, Inc.]
- 16) 丹羽: 鉄と鋼, 53(1967), p. 47
- 17) W. A. TILLER, K. A. JACKSON, J. W. RUTTER, and B. CHALMERS: Acta Met., 1(1953), p. 428
- 18) G. M. GRIGORENKO: Auto-Weld. USSR, (1970) 10, p. 13
- 19) N. M. EL-TAYEB and N.A.D. PARLEE: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 1345