

UDC 669.15'786 : 669.786 : 536.421 : 621.746-984.620.192.34

論 文

## Fe-N 系の減圧下における気孔生成\*

大野 悟\*\*・宇田 雅広\*\*\*

## Blowhole Formation in Fe-N System under Reduced Pressures

Satoru OHNO and Masahiro UDA

## Synopsis:

The blowhole formation in the Fe-N system during solidification under the reduced pressures has been studied by using a levitation melting apparatus. Molten irons containing various nitrogen contents were cast into the copper mold under various reduced pressures. Blowholes were evaluated by the radiographic inspection and the examination of sectioned portions of the ingot.

The results are summarized as follows:

1) The contents of nitrogen for blowhole formation are decreased by reducing external pressure at solidification and are approximately 25% lower than the equilibrium solubility of nitrogen at the melting point of iron and furthermore are proportional to square root of their external pressures in the range of 1 atm. to 10 torr. However, below 10 torr. external pressures, the critical nitrogen contents for blowhole formation are independent of their external pressures and take almost a constant value of 40 ppm.

2) The growing process of blowholes is discussed from the point of view of the amount of gas available from the enriched layer of solute at the solid-liquid interface during solidification.

## 1. 緒 言

金属凝固時の気孔生成は、凝固金属の健全性と直接関わる問題であることから、種々の金属を対象に多くの研究が行われている。

これら研究の中でも、とくに鉄凝固時の気孔生成については、炭素-酸素間の反応 (CO ガス) による気孔生成現象が系統的に研究されており、気孔生成機構の一部が明らかにされつつある<sup>1)~6)</sup>。

また、鉄凝固時の気孔生成は、上記 CO ガスとともに、水素、窒素等のガス成分の存在によっても著しい影響を受けることも指摘されているが<sup>7)8)</sup>、それらガス成分、とくに窒素に関する系統的研究は少なく<sup>9)~12)</sup>、その影響の詳細は必ずしも明らかではない。

著者らはこれまで、レビテーション溶解した金属を銅モールド中に铸込む方法を用い、種々の金属を対象に、比較的速い凝固速度 (約 1 cm/s) における水素あるいは窒素による気孔生成現象を調査するとともに、その気孔生成現象の特徴ならびにアーク溶接金属の気孔生成現象などとの関連を明らかにしてきた<sup>13)~17)</sup>。

本研究は、上述の研究の一環として、減圧下で凝固す

る金属の気孔生成現象と気孔生成におよぼす諸因子の影響を明らかにすることを目的に、急冷凝固させた純鉄の気孔生成現象と窒素含量ならびに凝固時雰囲気圧力の関係を調査し、その気孔生成機構について検討を行ったものである。

## 2. 実験方法

本実験に使用した純鉄は、電解鉄 (昭和電工製アトミロン) を真空溶解し、熱間圧延により 10 mmφ の丸棒に圧延したもので、この純鉄丸棒を約 3 g (9mmφ × 6 mm) の大きさに機械加工し、溶解用試料とした。

Table 1 に溶製した純鉄試料の主な化学成分を示す。なお、装置の関係上、試料は上部より懸垂保持する必要があるため、各溶解用試料には懸垂用の純鉄細線 (0.1mmφ) をループ状にパーカッション溶接し、実験に供した。

Table 1. Chemical composition of pure iron used in experiments.

ELEMENT, %							
C	Si	Mn	P	S	Cu	O	N
0.005	0.005	0.006	0.004	0.004	0.004	0.033	0.002

\* 昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 11 月 2 日受付 (Received Nov. 2, 1978)

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

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

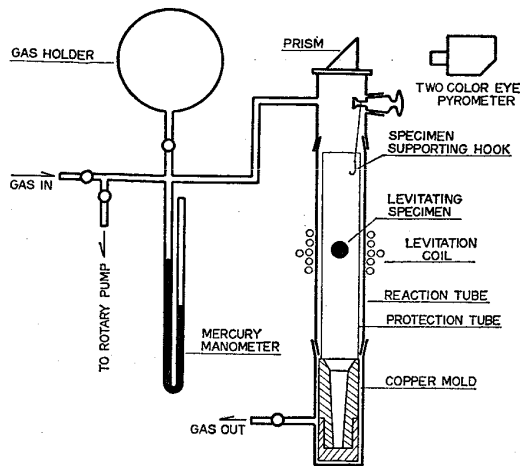


Fig. 1. Schematic diagram of levitation melting apparatus.

Fig. 1 に、本実験に使用したレビテーション溶解反応装置の概略図を示す。本装置は、1 気圧以下の任意の雰囲気気圧下において試料を浮揚溶解することができるとともに、その凝固時雰囲気気圧を独立に調節できるように構成されている。

本装置による試料の溶解は、まず試料保持用フックにより純鉄試料を懸垂し、反応管内の所定の位置（レビテーションコイル内）にセットしたのち、油回転ポンプにより系内を約  $10^{-3}$  Torr 程度に排気する。次に、系内に純窒素を導入してガス溜めならびに反応管内の圧力をそれぞれ所定の窒素雰囲気気圧としたのち、試料を浮揚溶解し、反応管内の窒素雰囲気と十分な平衡を達しせしめるに必要な時間（2 min）所定の温度に保持する。

熔融試料の凝固は、所定の反応時間経過後、ガス溜めのコックを開け、反応管内の圧力を所定の圧力に調節すると同時に試料を下部の銅モールド（内径約 6 mm）に落下させて急冷凝固させる。なお、ガス溜めのコック操

作時より試料落下までの時間は 10 s 以内である。また、試料の凝固速度は前報<sup>17)</sup>の結果より約 1 cm/s と推定される。

試料の溶解条件は、溶解温度  $2000 \pm 20^\circ\text{C}$ 、溶解時間 2 min ( $2000^\circ\text{C}$  到達後) であり、測温には 2 色高温計（シグマ電子工業製）を使用した。なお、この溶解条件における平衡窒素溶解量は、 $P_{\text{N}_2} = 1 \text{ atm}$  において  $525 \pm 5 \text{ ppm}$  であつた。

凝固試料の気孔検査は、X線検査ならびに断面検査により行つた。また、凝固試料の窒素分析には、LECO社製酸素・窒素同時分析装置を使用した。

### 3. 実験結果

Photo. 1 に、凝固試料の X 線透過写真の一例を示す。この写真に見られるように、試料の窒素含量がほぼ同一であっても、凝固時雰囲気気圧力の増大とともに気孔発生量は減少し、ある圧力以上になると気孔の発生は全く認められなくなり、気孔生成現象は溶鉄中の窒素含量とともに凝固時雰囲気気圧力によつても大きな影響を受けていることがわかる。

Fig. 2 には、気孔生成の有無と凝固試料の窒素含量ならびに凝固時雰囲気気圧力との関係を示す。図中、黒丸は凝固試料中に気孔の発生が認められたもの、白丸は気孔の発生が認められなかつたものであり、実線はその境界領域、すなわち気孔生成の臨界窒素含量と凝固時雰囲気気圧力の関係を示したものである。また、一点鎖線および二点鎖線は、融点における純鉄の液相および固相の平衡窒素溶解量<sup>18)19)</sup>と雰囲気気圧力との関係を示したものである。

Fig. 2 より、気孔生成の臨界窒素含量は、凝固時雰囲気気圧力が約 10 Torr を境にして特徴的な 2 つの領域

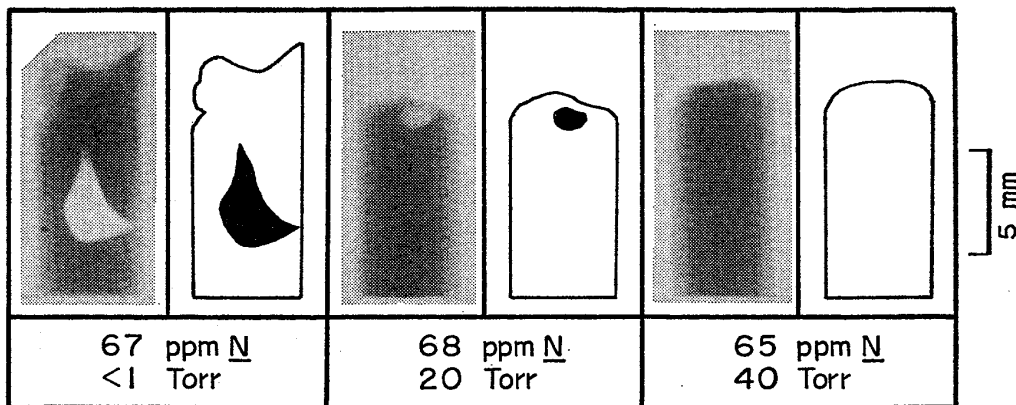


Photo. 1. Radiograph of blowholes in Fe-N specimens solidified under various reduced pressures and at a constant nitrogen content (65-68 ppm N). Right side of radiograph shows its sketch.

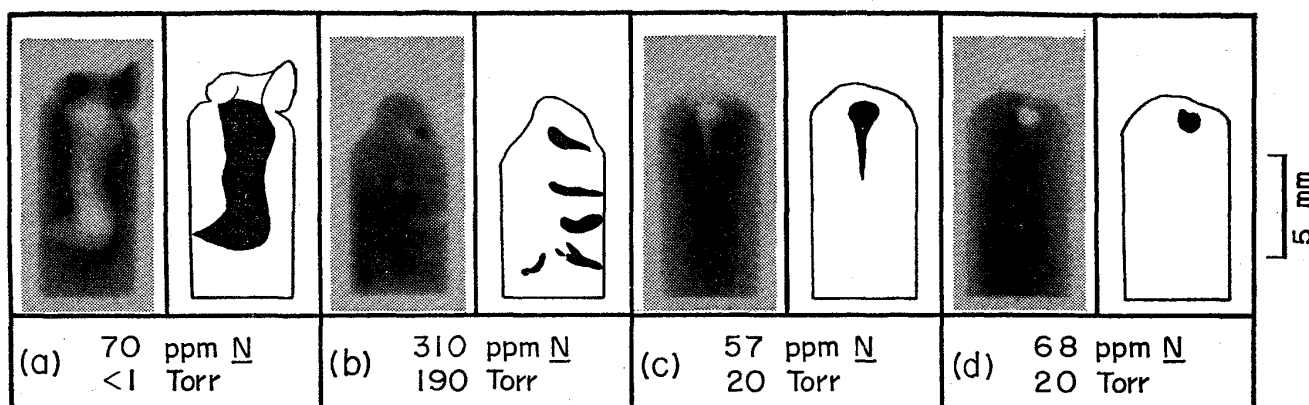


Photo. 2. Radiograph of blowholes in Fe-N specimens solidified under various reduced pressures and nitrogen contents. Right side of radiograph shows its sketch.

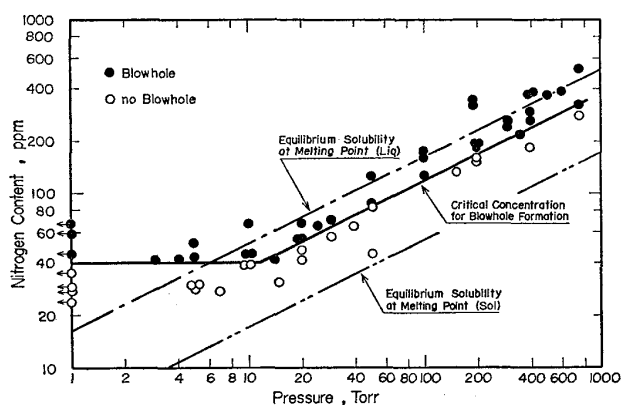


Fig. 2. Relationship between critical nitrogen contents for blowhole formation and external pressures during solidification.

に分かれていることがわかる。すなわち、凝固時雰囲気気圧力が約 10 Torr 以上では、気孔生成の臨界窒素含量は凝固時雰囲気気圧力の 1/2 乗に比例して増加し、しかもその値は同じ圧力下における液相および固相の平衡窒素溶解量（融点）の中間の値を示している。

一方、凝固時雰囲気気圧力が約 10 Torr 以下では、気孔生成の臨界窒素含量は凝固時雰囲気気圧力に関係なくほぼ一定の値（約 40 ppmN）を示している。このことは、この領域の気孔生成現象がその外圧とともに溶鉄の静圧などの因子の影響をも受けていることを意味し、減圧下における気孔生成現象の特徴的領域と考えられる。

Photo. 2 には、凝固試料中に観察された 4 種類の気孔発生形態、円筒状気孔 (Photo. 2-a)、くさび状気孔 (Photo. 2-b)、引け巣状気孔 (Photo. 2-c) および球状気孔 (Photo. 2-d) のそれぞれ典型的な一例を示す。

ここで、円筒状気孔は、器壁近傍（初期凝固部）で発生した気孔が試料中央部（最終凝固部）へ向かつて急激に成長し、試料中央部で円筒状の大きな気孔を形成する場合である。また、Photo. 2 中にその窒素分析値を示

したが、このような円筒状気孔の発生した試料の窒素含量は、いずれも Fig. 2 における気孔生成の臨界窒素含量よりも著しく高い値を示した。

次に、くさび状気孔は、器壁近傍で発生した気孔が凝固組織に沿って細長く成長することを特徴とするものである。この形態の気孔が形成された場合の窒素含量もまた気孔生成の臨界窒素含量よりも高い値を示した。

引け巣状気孔は、試料中央部で発生した気孔がほぼ垂直に成長し、引け巣様の気孔を形成する場合である。この引け巣状気孔は、その窒素含量が気孔生成の臨界窒素含量とほぼ同程度の場合にのみ発生が認められた。

球状気孔は、字義通り球形の気孔であるが、その発生位置および大きさは引け巣状気孔の頭部と類似している。また、この気孔の認められた試料の窒素含量は、引け巣状気孔の場合と同様に、気孔生成の臨界窒素含量と同程度の値であり、球状気孔は引け巣状気孔の頭部のみが残留したものと考えられる。なお、この球状気孔の大きさは約 0.5 mm 以上のものが主体であり、他の気孔発生形態を示す条件下においても顕微鏡的サイズ (0.1 mm 以下) の球状気孔は全く認められなかった。また、球状気孔の場合を除き、気孔発生点の試料上面（溶鉄表面）からの深さは、5~10 mm の範囲に最も多く認められた。

#### 4. 考 察

##### 4.1 CO 反応による気孔生成の可能性について

Table 1 に示したように、本実験に使用した純鉄試料には、ガス生成成分として窒素の他に炭素および酸素がそれぞれ 0.005% および 0.033% 含有されており、減圧下においてはその反応により生成した CO ガスが気孔生成に影響をおよぼすことも考えられる。そこで、この CO 反応による気孔生成の可能性について考えてみる。

溶鉄中における CO 反応の平衡定数  $K_{CO}$  は、1550 °C において 437<sup>20)</sup> であり、この値を用いて本実験に使用した純鉄中の炭素、酸素濃度と平衡する CO の分圧  $P_{CO}$  を求めると約 55 Torr となる。また、このような平衡が成立するものとして、次節で考察するような凝固界面における球冠気泡の形成条件(極小 CO 濃度積)を計算すると、本純鉄試料の場合、凝固時雰囲気圧力が約 50 Torr 以下となれば CO 反応のみによつて気孔を形成しうることになる。なお、この計算では、凝固過程における溶質の前面濃化現象(4.3 節)を考慮しておらず、炭素および酸素の前面濃化が生じるとすれば、CO 反応による気孔生成の可能性を有する凝固時雰囲気圧力はさらに上昇することとなる。

このように、本実験に使用した純鉄試料の炭素、酸素濃度は、減圧下(約 50 Torr 以下)において CO 反応による気孔を生成しうる可能性を有していることになる。

しかしながら、Fig. 2 に見られるように、凝固試料の気孔発生挙動には CO 反応による影響が全く認められず、凝固試料の窒素含量のみに強く依存している。たとえば、凝固時雰囲気圧力が約 10 Torr 以下における気孔生成の臨界窒素含量(約 40 ppm)と平衡する窒素分圧についてみると約 6 Torr (1550 °C)<sup>18)</sup> である。したがつて、CO 反応がこの圧力下での気孔生成に関与するとすれば、気孔生成の主因は CO ガスであることになるにもかかわらず、実際の気孔生成現象は窒素濃度に依存しており、本実験では CO 反応による気孔生成の可能性が極めて小さいことを示している。

このように、本実験においては CO 反応による気孔生成の積極的証左は得られていない。そこで、次節からの考察では、気孔は窒素によつて生じたものと仮定し検討を進めることとする。

4.2 溶鉄中における気泡形成条件

金属凝固時における気孔生成の成否は、与えられた物理化学的条件下において熔融金属中に気泡を形成しうるか否かによつて決定される。したがつて、Fig. 2 に見られるように、気孔生成の臨界窒素含量が凝固時雰囲気圧力によつて著しい影響を受ける原因は、溶鉄中における窒素ガス気泡の形成条件が雰囲気圧力によつて変化したためと考えられる。

そこでまず、溶鉄中における気泡の安定存在条件の面より、Fig. 3 に示すような球気泡および球冠気泡が窒素により形成される場合の形成条件について考えることとする。なおここで、球気泡は溶鉄が凝固点まで冷却される間に溶鉄中に気泡が形成される場合、球冠気泡は溶

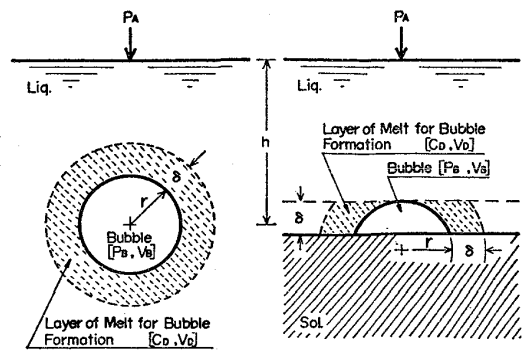


Fig. 3. Models of gas bubble in molten iron during solidification. (a) : spherical bubble, (b) : spherical cap bubble where,  $P_A$  : external pressure,  $h$  : distance from surface of molten iron to center of bubble,  $r$  : radius of sphere or radius of curvature of spherical cap of bubble,  $P_B$  : internal pressure of bubble,  $V_B$  : volume of bubble,  $\delta$  : thickness of diffusion layer,  $C_D$  : concentration of solute in diffusion layer and  $V_D$  : volume of diffusion layer.

鉄の凝固過程において凝固界面に気泡が形成される場合にそれぞれ対応するモデルである。

周知のように、Fig. 3 に示したような曲率半径  $r$ (cm) の気泡が外圧  $P_A$ (atm) の下で溶鉄表面から深さ  $h$ (cm) に存在する場合の安定存在条件、すなわちその気泡の内圧  $P_B$ (atm) は次式を満足しなければならない。

$$P_B \geq P_A + \rho h / 1013.25 + 1.974 \times 10^{-6} \sigma / r \dots\dots (1)$$

ここで、 $\rho$  および  $\sigma$  はそれぞれ溶鉄の密度 (g/cm<sup>3</sup>) および表面張力 (dyn/cm) である。

ところで、この気泡内の窒素がすべてその気泡周囲の溶鉄から供給されたものと仮定すると、(1)式を満足するための気泡形成に必要な溶鉄の窒素濃度は、この気泡内の窒素量を与え、かつその内圧と平衡する濃度以上でなければならないことになる。

いまここで、内圧  $P_B$ 、体積  $V_B$ (cm<sup>3</sup>) を有する気泡が存在した場合を考えると、その気泡内の窒素量  $N_B$ (cm<sup>3</sup>) (標準状態) は次式のように表される。

$$N_B = P_B V_B T_0 / T_m \dots\dots (2)$$

ここで、 $T_0$  は標準状態の絶対温度 (273.15K)、 $T_m$  は気泡内のガスの温度 (K) である。

一方、気泡周囲の溶鉄の窒素濃度は、少なくともその気泡内圧に相当する平衡窒素溶解量に等しくなければならない。かつその気泡形成に関与する溶鉄が有限の体積  $V_D$ (cm<sup>3</sup>) である (Fig. 3 参照) ことを考慮すると、 $V_D$  内に含有される窒素量  $N_D$ (cm<sup>3</sup>) (標準状態) は次式を満足しなければならない。

$$N_D \geq K \sqrt{P_B} V_D \rho / 100 \dots\dots (3)$$

ここで、 $K$  は温度  $T_m$  における溶鉄の窒素溶解の平衡定数 (体積単位) である。

したがって、窒素量の面からみた気泡の安定存在条件、すなわち気泡形成に必要な溶鉄の窒素濃度  $C_M$  ( $\text{cm}^3/100\text{g Fe}$ ) は、次式のように表されることになる。

$$C_M \geq 100(N_B + N_D) / V_D \rho \dots \dots \dots (4)$$

そこで、この(4)式で与えられる気泡形成に必要な溶鉄の窒素濃度  $C_M$  が、 $P_A$  および  $r$  によつてどのように変化するかについて、Fig. 3 に示した球および球冠モデルを対象に考えることとする。なお、計算にあつては次のような仮定を設けた。

(i) 溶鉄から気泡中への窒素の移動は拡散によつて生じる。したがって、気泡形成に関与する溶鉄層の厚さ  $\delta$  (cm) は、本実験条件下における拡散層の厚さ ( $\approx 10^{-4}\text{cm}$ ) に等しい (銅モールド中に鑄込まれた試料の凝固完了までの時間は約 0.3 s であり、この間に気泡の形成・成長が生じることより、拡散層を超えるような遠距離からの窒素の移動は実質上無視できるものと考えられる)。

(ii) 球冠気泡の高さは拡散層の厚さ  $\delta$  に等しく、かつ拡散層前方の溶鉄は気泡形成に全く関与しない (後述するように、前面濃化現象によつてのみ気泡が形成される場合にはほぼ妥当な仮定と考えられる)。

(iii) 球冠気泡の接する固体 (鉄) 表面は完全な平面であり、固相と気泡間に窒素の移動はない。

(iv) 気泡内の窒素ガスの温度および気泡周囲の溶鉄の温度は純鉄の融点 ( $1809.15\text{K}$ ) に等しい。

また、溶鉄の密度  $\rho$ 、表面張力  $\sigma$  および窒素溶解の平衡定数  $K$  には、それぞれ  $7.02 \text{ g/cm}^3$  ( $1550^\circ\text{C}$ )<sup>21)</sup>、 $1700 \text{ dyn/cm}$  ( $1539^\circ\text{C}$ )<sup>22)</sup> および  $35.6 \text{ atm}^{-1/2} \cdot \text{cm}^3/100\text{g Fe}$  ( $1536^\circ\text{C}$ )<sup>18)</sup> の値を使用した。

計算結果の一例として、気泡の深さが溶鉄表面から 1 cm の場合の気泡曲率半径とその気泡を形成するために必要な溶鉄の窒素濃度の関係を Fig. 4 に示す。同図にみられるように、球気泡モデルにおける気泡形成に必要な溶鉄の窒素濃度は、気泡曲率半径の増大とともに減少するが、ある曲率半径において極小値を示したのち再び増加している。これに対し、球冠気泡モデルの気泡形成に必要な溶鉄の窒素濃度は、気泡曲率半径の増大とともに減少し、ある曲率半径以上ではほぼ一定の値 (以下極小値) となつている。

ここで、この気泡形成に必要な窒素濃度の極小値についてみると、球気泡モデルの極小値は同圧力下の球冠気泡モデルの極小値よりも著しく大きく、かつ低曲率半径側にあることがわかる。また、溶鉄中における窒素気泡

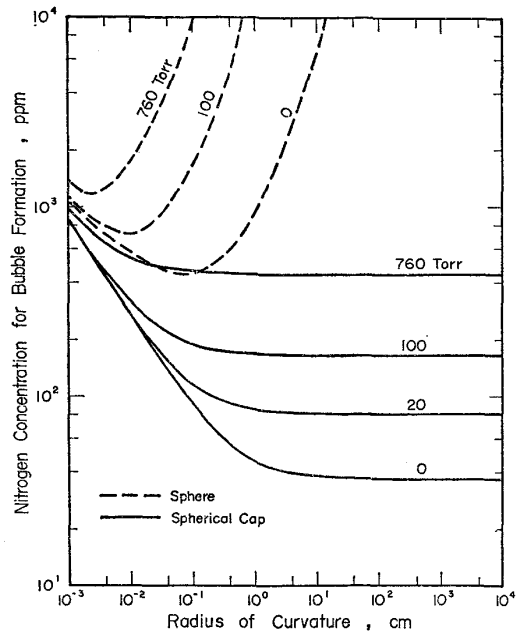


Fig. 4. Relationship between radius of curvature of bubble and nitrogen concentration in iron required for bubble formation under various external pressures.

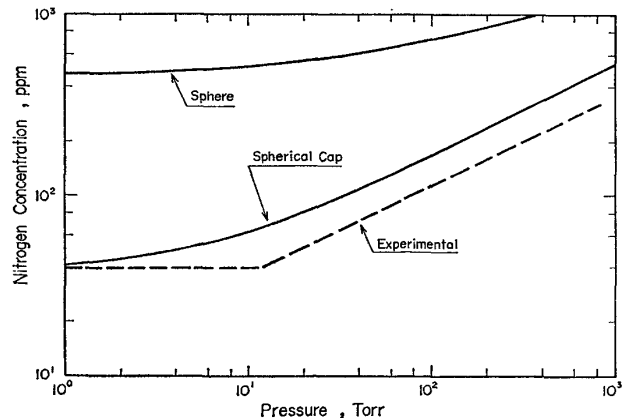


Fig. 5. Comparison of measured and calculated nitrogen concentration in iron required for blowhole formation under various external pressures during solidification.

の形成が、この極小値近傍の窒素濃度、曲率半径で生ずるものとするれば、球冠気泡は球気泡よりも容易に形成されうることになり、本実験において顕微鏡的サイズの球状気孔が観察されなかつた原因の一端と考えられる。

Fig. 5 に、気泡形成に必要な窒素濃度の極小値と外圧の関係を示す (図中実線)。なお、図中の破線は本実験で得られた気孔生成の臨界窒素含量と凝固時雰囲気圧力との関係を示したものである。

同図より、球気泡モデルの極小窒素濃度は、実験的に得られた気孔生成の臨界窒素含量よりも著しく高く、その外圧に対する挙動も著しく異なつており、このモデル

では実際の気孔生成現象を説明できないことがわかる。

一方、球冠気泡モデルの極小窒素濃度は、気孔生成の臨界窒素含量よりも約 1.6 倍程高い値 (約 10 Torr 以上) であるが、その外圧に対する挙動は良好な対応を示しており、このモデルが実際の気孔生成現象に近似したものであることを示唆している。

また、この球冠気泡モデルに従えば、凝固時雰囲気気圧力に対する気孔生成の臨界窒素含量の挙動は次のように考えることができる。

すなわち、凝固時雰囲気気圧力約 10 Torr 以上において、気孔生成の臨界窒素含量が雰囲気気圧力の 1/2 乗に比例する原因は、(1)式で与えられる気泡内圧  $P_B$  に対する(1)式右辺の第2項および第3項の寄与が小さい (たとえば、 $h=1.0\text{ cm}$ ,  $r=1.0\text{ cm}$  で第2および第3項の和は約 7.8 Torr) ため、気泡内圧は主として外圧によって決定される。したがって、(3)式からわかるように、その気泡内圧と平衡する溶鉄の窒素濃度はほぼ外圧の 1/2 乗に比例することになる。

これに対し、凝固時雰囲気気圧力が約 10 Torr 以下では、気泡内圧に対する(1)式第2項および第3項の寄与が無視できず、たとえ  $P_A=0$  においてもそれらの和に対応する窒素濃度が保存されねばならないことになる。その結果として、気孔生成の臨界窒素含量が凝固時雰囲気気圧力に関係なく、ほぼ一定の値を示したものと考えられる。

以上のように、減圧下における Fe-N 系の気孔生成現象は、溶質量を考慮した溶鉄中における気泡の安定存在条件 (球冠気泡形成に必要な極小窒素濃度) により、定性的に説明できることがわかった。

4.3 固液界面前方に濃化される窒素量について

前節で考察したように、Fe-N 系の気孔生成挙動は球冠気泡形成条件の解析結果と定性的な一致を示したが、実際の気孔生成はこの解析結果よりも常に低い濃度で達成されている。このことは、気孔生成現象に対し、凝固過程における溶質 (窒素) の前面濃化現象も重要な役割を果たしていることを示すものと考えられる。

そこで、Fig. 6 に示すような一次元平面凝固モデルを基に、前面濃化現象により固液界面前方に濃化される窒素量と気孔生成現象の関係について考察する。なお、Fig. 6 において、 $X$ は凝固距離、 $Y$ は凝固の定常状態における固液界面からの距離であり、 $C_{sol}(X)$  および  $C_{liq}(X)$ ,  $C_{liq}(Y)$ は、それぞれ距離 $X$ あるいは $Y$ における固相および液相の溶質濃度である。また、 $k$  および  $C_0$  は分配係数および初期溶質濃度である。

この一次元平面凝固モデルによれば、固相から排出さ

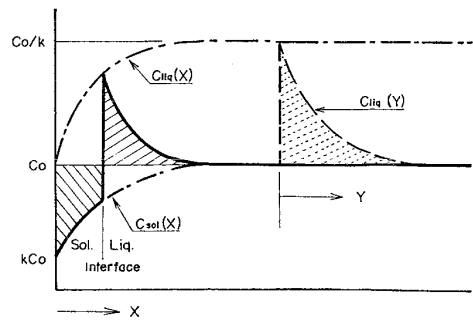


Fig. 6. Solute distribution during uniaxial solidification.

れた溶質 (固液界面固相側の斜線部分) は、固液界面液相側にピーク濃度  $C_{liq}(X)$  を有する前面濃化層 (固液界面液相側の斜線部分) を形成する。この前面濃化現象による気孔生成条件は、一般的には  $C_{liq}(X)$  の値が融液中における気泡の安定存在条件である(1)式を満す濃度を超えることによるものと考えられている。

しかしながら、前節で考察したように、ある体積の気泡が形成されるためにはその気泡周囲の溶質濃度は(4)式を満足せねばならない。したがって、前面濃化現象による気孔生成条件は、単に  $C_{liq}(X)$  の値によって決まるのではなく、気泡形成に関与する前面濃化層内の溶質濃度と量が(4)式を満足するか否かということになる。

そこで、凝固過程において固相から排出され、前面濃化層内に濃化された溶質量について考えてみよう。

Fig. 6 からわかるように、固相から排出された全溶質量は、 $C_{sol}(X)$  あるいは  $C_{liq}(Y)$  をおのこの距離  $X$  あるいは  $Y$  について零から無限大まで積分することによって求めることができるが、終末トランジェント領域を除き、気孔生成の臨界は定常状態領域にあり、かつ考察の対象が前面濃化層の濃度分布と関連することから、定常状態における固液界面液相側の溶質濃度分布を与える次式<sup>23)</sup>を用いて計算することとする。

$$C_{liq}(Y) = C_0 + C_0[(1-k)/k] \exp(-VY/D_{liq}) \dots\dots\dots(5)$$

ここで、 $V$ は凝固速度、 $D_{liq}$ は液相における溶質の拡散係数である。なお、計算にあたっては、(5)式を  $C_0$  で除して無次元化し、次式で示すように  $Y$  について積分した。

$$\int_0^\infty [C_{liq}(Y)/C_0 - 1] dY = \int_0^\infty [(1-k)/k] \exp(-VY/D_{liq}) dY \dots\dots(6)$$

また、(6)式の計算において、凝固速度  $V$  には本実験における溶鉄の凝固速度 1 cm/s の値を、溶質の拡散係数  $D_{liq}$  には溶鉄中における窒素の拡散係数  $\approx 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$

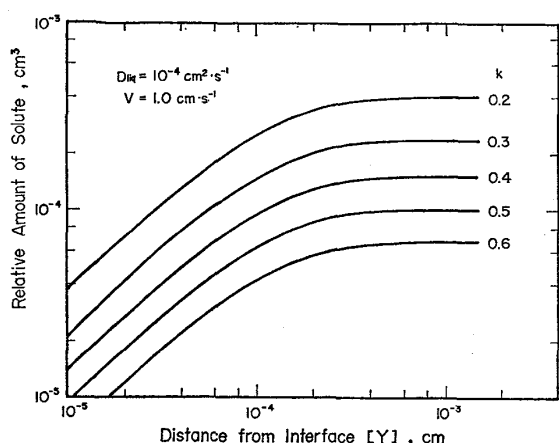


Fig. 7. Amount of solute in diffusible boundary layer plotted against distance from interface of solid-liquid for various values of distribution coefficients.

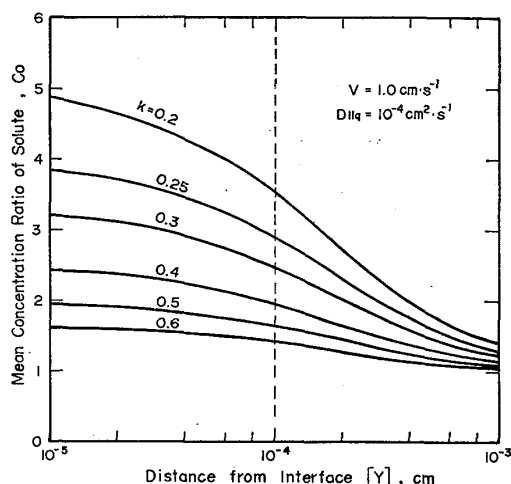


Fig. 8. Relationship between mean concentration of solute and distance from interface of solid-liquid in various distribution coefficients.

(1536°C)<sup>24</sup> の値を使用し、積分には数値積分法 (ガウス5点法、積分刻み幅  $10^{-7}$  cm) を適用した。

いくつかの分配係数の値について、(6)式を計算して得られた溶質量を、距離Yとその距離内に存在する溶質量との関係にまとめ、Fig. 7に示す。なお、図中の相対溶質量 (縦軸) は、晶化する固相の凝固界面表面積が単位面積である場合に、濃化される溶質量を任意の  $C_0$  を有する融液の体積 ( $\text{cm}^3$ ) で表わしたものである。

Fig. 7に見られるように、前面濃化層内の溶質量は、いずれの分配係数についても距離Yの増加とともに指数関数的に増大 (溶質濃度は指数関数的に減少) するが、前面濃化層の特性距離 ( $D_{\text{liq}}/V=10^{-4}$  cm) 付近より増加傾向は次第にゆるやかとなり、約  $6 \times 10^{-4}$  cm 付近ではほぼ一定の値 (固相から排出された全溶質量に対応) と

なっている。また同図より、距離Yが極めて小さい範囲では、その溶質濃度は十分に高いにもかかわらず、その距離内に存在する溶質量が少ないため (たとえば、 $Y=10^{-5}$  cm,  $k=0.3$  の場合、溶質濃度は約  $3.1C_0$ 、溶質量は固相から排出された全溶質量の約9%)、気泡形成の可能性が著しく小さいことが推定される。

Fig. 8は、距離Y内に存在する溶質量を、距離Yでの平均濃度 ( $C_0=1$ ) として表したものである。ここで注目されることは、距離Yが前面濃化層の特性距離 (図中破線) 付近までは、平均溶質濃度の変化が比較的緩やかな点である。これは、Fig. 7からわかるように、固相から排出された溶質の大半 (約63%) が特性距離内に存在することによるものである。また、この特性距離では、 $C_{\text{liq}}(Y)$  の値は  $C_{\text{liq}}(X)$  の値の  $1/e$  ( $k=0.3$  で約  $1.9C_0$ ) であり、溶質量および溶質濃度の両者とも、前面濃化層の特徴をよく表している領域と考えられる。

そこで、前面濃化層における気泡形成条件を、この特性距離における平均溶質濃度と溶質量によつて代表させ考察を進めることとする。なおこの場合、気泡形成条件は、特性距離における平均溶質濃度が(4)式を満足すればよいことになる。

Fig. 8には、いくつかの分配係数に対する計算結果を示しているが、ここで凝固過程の分配係数としてFe-N系の平衡分配係数  $k_0=0.3$  の値を用いると、特性距離での平均溶質濃度は初期濃度の約2.5倍に達することになる。したがつて、前節で考察した球冠気泡モデルの場合、融液の初期溶質濃度が(4)式を満足するために必要な濃度よりも約2/5程度低い濃度であつても、固液界面で気泡の形成が可能となることになる。

以上のように、凝固過程における前面濃化現象を考慮すれば、初期窒素濃度が(4)式を満足する濃度以下においても気泡を形成しうる条件の存在することがわかつた。このことはまた、本実験で得られた気孔生成の臨界窒素含量が、溶鉄中における球冠気泡形成条件の解析によつて得られた気泡形成の極小窒素濃度よりも、常に低い濃度を示した原因と考えられる。

ところで、本実験のように熔融金属の凝固速度が比較的速い場合、溶質の分配係数は一般に平衡値 ( $k_0$ ) をとらず、凝固速度に依存した実効値 (実効分配係数  $k_e$ ) をとり、 $k_0 \leq k_e \leq 1$  となることが知られている。そこで、本実験条件下におけるFe-N系の実効分配係数の値を推定してみよう。

Fig. 9に、前面濃化層の特性距離における平均溶質濃度と分配係数の関係を示す。4.2節で示したように、実験的に得られた気孔生成の臨界窒素含量 (約10 Torr

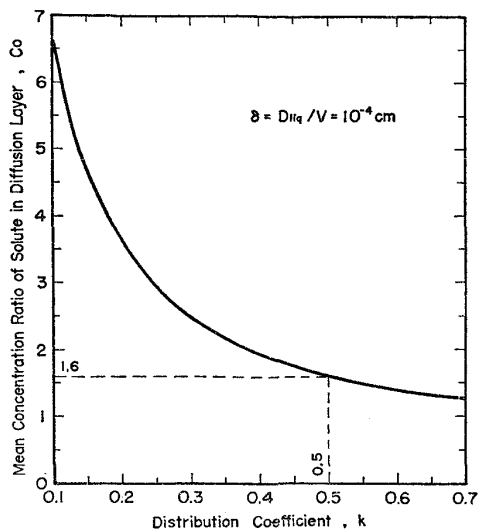


Fig. 9. Solute concentration plotted against distribution coefficient.

以上)は、球冠気泡形成に必要な極小窒素濃度の約 5/8 の値となつている。このことは、気孔生成の臨界窒素含量を初期窒素濃度とする溶鉄が凝固する際に、特性距離の平均窒素濃度が初期濃度の 1.6 倍となる条件が気孔生成の臨界条件であり、その実効分配係数を示すことになる。

Fig. 9 には上述の関係を破線で示してあるが、これより本実験における実効分配係数は約 0.5 と推定される。

#### 4.4 気孔発生形態について

Photo. 2 に示したように、凝固試料中には、円筒状気孔、くさび状気孔、引け巢状気孔および球状気孔の 4 形態が観察された。このような気孔発生形態の差異は、主として凝固速度と気泡成長速度の相関関係に起因するものと考えられる<sup>25)</sup>。しかし、本実験における溶鉄の凝固速度はいずれの試料についてもほぼ一定であることから、その気孔発生形態は気泡の成長速度に依存しているものと考えられる。

そこで、前面濃化層内で形成された球冠気泡の成長過程についてみると、この気泡が成長するためには、その気泡周囲の溶鉄窒素濃度が少なくとも気泡内圧に対応する平衡窒素溶解量 ( $C_0$ ) 以上であることが必要となる。したがって、気泡の成長過程は、前面濃化層の前方に存在する溶鉄の窒素濃度 (初期窒素濃度  $C_0$  に等しい) の  $C_0$  に対する過飽和度によつて、Fig. 10 の模式図に示すような 3 種類の成長過程を考察することができる。なお図中、 $C_r$  は実験的に得られた気孔生成の臨界窒素含量であり、 $C_0 = C_r$  の場合、前面濃化層内の平均窒素濃度はほぼ  $C_0$  となる。また、図中の矢印は、気泡-溶鉄間

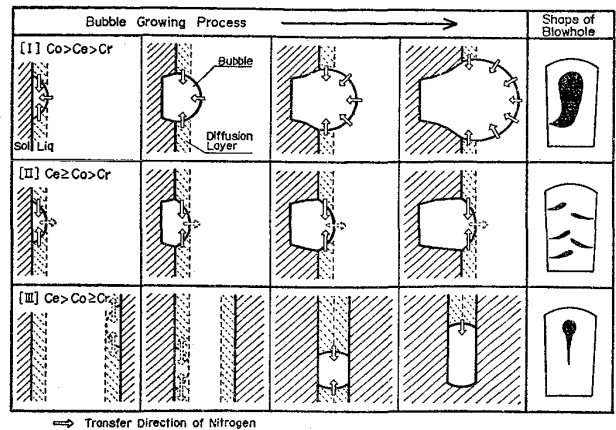


Fig. 10. Effect of initial concentration of solute for growing bubble on its shape. (I) fast growth, (II) intermediate growth, (III) slow growth.

における窒素の移動方向を示したものである。

(i)  $C_0 > C_e > C_r$  (Fig. 10-[I]):  $C_0$  に比べて  $C_e$  が大きいため、気泡は凝固の極めて初期の段階で固液界面に形成されうることになる。また、気泡内への窒素の移動は、前面濃化層およびその前方の溶鉄を含めたすべての気液界面から生じるため、気泡は凝固速度に依存することなく前面濃化層を超えて自由に成長できることになる。さらに、その成長にともない、気液界面積の増大および気泡内圧の低下がより顕著となるため、気泡の成長速度は加速度的に増大することになる。この場合、最終的な気孔発生形態は、初期凝固部で発生した気孔が最終凝固部へ向かつて急激に成長する円筒状気孔となるものと考えられる。

(ii)  $C_e \geq C_0 > C_r$  (Fig. 10-[II]): この場合も (i) と同様に、気泡の形成は凝固の比較的初期の段階で生じる窒素濃度にある。しかし、溶鉄から気泡内への窒素の移動は前面濃化層内の気液界面を介してのみ生じるため、気泡は前面濃化層を超えて成長することが困難となる (前面濃化層を超えて成長した場合、その前方の溶鉄中への気泡から窒素が溶解することも考えられる)。したがって、気泡の成長速度は前面濃化層の形成速度、換言すれば凝固速度とほぼ等しい速度で成長することになる。最終的な気孔形態は、初期凝固部で発生した気孔が凝固組織に沿つて細長く成長したくさび状気孔となると考えられる。

(iii)  $C_0 > C_e \geq C_r$  (Fig. 10-[III]): この場合、前面濃化層内の窒素濃度は、気泡を形成しうる臨界値近傍にあり、 $C_0$  の値が  $C_r$  に近いほど定常状態領域での気泡形成・成長の機会が減少することになる。したがって、定常状態領域で気泡形成が生じなかつた場合、気泡形成



の機会は終末トランジェント領域まで持越されることになり、図中に示したように、最終凝固部（試料中央部）で対向する前面濃化層同志が会合するような場合に気泡が形成され、急速に成長することになる。気孔の発生形態は、最終凝固部で垂直に成長した引け巣状気孔となるものと考えられる。なお、試料中央上部に観察される球状気孔は、この引け巣状気孔の頭部のみが残留したものであると考えられる。

前掲の Photo. 2 は、上述の各気泡成長過程に対応する気孔発生形態の典型的な一例を示したものであるが、その窒素分析値を基に、溶鉄の初期窒素濃度の過飽和度を考えてみよう。なお、 $C_0$  の値には、球冠気泡形成に必要な極小窒素濃度（4.2 節）を採用することとする。

円筒状気孔（Photo. 2-a）の場合、その気孔発生点は溶鉄表面から約 10 mm の深さにある。この深さにおける  $C_0$  の値は Fig. 5 より約 40 ppmN であり、 $C_0$  の値は試料の窒素分析値より 70 ppmN である。したがって、初期窒素濃度の過飽和度  $C_0/C_0$  は約 1.8 となり、初期窒素濃度は上述した (i) の気泡成長過程に対応する過飽和濃度にあることがわかる。

次に、くさび状気孔（Photo. 2-b）の場合、 $C_0/C_0$  値は約 1.1 ( $C_0=310$  ppmN,  $C_0=280$  ppmN) であり、その初期窒素濃度は大略 (ii) の気泡成長過程領域にあることを示している。

また、引け巣状気孔および球状気孔（Photo. 2-c および 2-d）の場合、 $C_0/C_0$  値はそれぞれ約 0.7 ( $C_0=57$  ppmN,  $C_0=82$  ppmN) および約 0.8 ( $C_0=68$  ppmN,  $C_0=82$  ppmN) であり、これらの初期窒素濃度は (iii) の気泡成長過程を示す濃度領域にあることになる。

このように、本実験において観察された円筒状気孔、くさび状気孔、引け巣状気孔および球状気孔の形成機構は、前面濃化層内における球冠気泡形成に必要な窒素濃度に対する初期窒素濃度の過飽和度によつて説明できることが明らかとなつた。またこのことは、前面濃化現象による基本的な気孔発生形態としては、円筒状気孔、くさび状気孔および引け巣状気孔の 3 形態のみが可能であることを示すものである。

以上、凝固過程における前面濃化現象を基に、固液界面で形成された気泡の成長過程と気孔発生形態の関係について考察したが、溶鉄中での気泡生成にはこの他、溶鉄が凝固点に冷却する間に、溶鉄中で均質あるいは不均質核生成により気泡の形成される場合も考えられる。

この場合、溶鉄中で形成された気泡は、融液中で最も安定な形状である球状を呈するものと考えられる（不均質核生成の場合も、その成長により気泡径は核生成物質

より大となる）。したがつて、この球状気泡が溶鉄中で安定に存在するためには、その気泡周囲の窒素濃度は Fig. 5 に示したように、凝固界面で形成される球冠気泡に比べて極めて高い濃度を必要とすることになる。

本実験においては、溶鉄中に球状気泡を形成しうるような高窒素濃度での実験例はないが、もし溶鉄にそのように高い窒素濃度が与えられた場合には、凝固試料中に微小な球状気孔を生成することも考えられる。

しかし、これまでの考察からわかるように、Fe-N 系では、その凝固過程においても凝固界面で気泡の形成・成長が生じる。しかも、球状気孔が形成されるような条件では、その初期窒素濃度が  $C_0$  よりも著しく高い ( $C_0 \gg C_0$ ) ことになり、凝固界面で形成された気泡は極めて急速に成長し、球状気泡の痕跡をも消滅させてしまうものと考えられる。

また、不均質核生成により形成された気泡が、核生成物質よりも小さい大きさを保っている場合には、溶鉄の窒素濃度は球冠気泡の形成条件（Fig. 5）とほぼ同程度の値と考えられる。しかし、このような大きさの気孔が凝固試料中に存在したとしても、気孔として確認することは極めて困難であると同時に、この場合にも凝固界面で気泡の形成・成長が生じるため、その気泡の痕跡が残留するかどうか明らかではない。

このように、前面濃化現象により凝固界面に気泡を形成しうる系の場合、融液の冷却過程における気泡の形成と気孔生成の関係を実験的に確認することは困難であろう。また、このような系における気孔生成の臨界溶質濃度は、凝固界面における気泡生成条件が支配しているものと考えられる。なお、Al-H 系<sup>14)</sup>では、溶融 Al が凝固点まで冷却する間に不均質核生成によつて形成された気泡が凝固 Al 中に残留し、微小な球状気孔を発生することが観察されている。

## 5. 結 言

Fe-N 系を対象に、その気孔生成挙動と窒素含量ならびに凝固時雰囲気気圧力の関係について検討し、次の結果を得た。

1) 気孔生成の臨界窒素含量は、凝固時雰囲気気圧力の低下とともに、その圧力の 1/2 乗に比例して減少するが、凝固時雰囲気気圧力が約 10 Torr 以下では、雰囲気気圧力に関係なくほぼ一定の値（約 40 ppmN）となることを見出された。

2) 溶鉄中における気泡の安定存在条件を、気泡形成に必要な窒素量の観点から検討し、上述の気孔生成挙動は固液界面における球冠気泡の形成条件と定性的に一

致することを示した。

3) 前面濃化現象によつて固液界面前方に濃化される窒素量について検討し、上記球冠状気泡形成モデルの妥当性を明らかにした。

4) これらの結果より、本実験条件下における窒素の実効分配係数を推定し、 $k_0=0.5$  の値を得た。

5) 凝固試料中の気孔発生形態としては、円筒状気孔、くさび状気孔、引け巣状気孔および球状気孔の4形態が観察された。

6) 前面濃化層内に形成された気泡の成長機構について検討し、上記各気孔発生形態は前面濃化層内で球冠気泡形成に必要な窒素濃度に対する初期窒素濃度の差異に起因するものであることを明らかにした。

本実験に使用したレビテーション溶解反応装置の製作に御協力頂いた当研究所技術課の星勉技官ならびに宮代寛技官の両氏に深甚の謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 丹羽貴知蔵, 下地光雄: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 19
- 2) 森 一美, 下田輝久, 神森章光, 出口幹郎: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 874
- 3) 森 一美, 神森章光, 出口幹郎, 下田輝久: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 887
- 4) 森 一美, 平岩 正, 野村宏之: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2952
- 5) 野村宏之, 森 一美: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1143
- 6) D. A. HIRSCHFELD and F. WEINBERG: Met. Trans., 9B (1978), p. 321
- 7) J. SZEKELY and G. P. MARTINS: Trans. Met.

- Soc. AIME, 245 (1969), p. 1741
- 8) I. K. POKHODNYA and L. I. DEMCHENKO: Avt. Svarka, (1977) 11, p. 8
- 9) D. BURNS and J. BEECH: Ironmaking and Steelmaking, (Quarterly), (1974), p. 239
- 10) 加藤栄一, 山中啓充, 稲垣由紀雄: 鉄と鋼, 62 (1976), S 466
- 11) 喜田 清: 鑄物, 49(1977), p. 329
- 12) U. BLEECK, M. G. FROHBERG, and H. LEYGRAF: Arch. Eisenhüttenw., 49 (1978), p. 167
- 13) 宇田雅広, 大野 悟: 溶接学会誌, 42 (1973), p. 225
- 14) 宇田雅広, 大野 悟: 軽金属溶接, (1973) 125, p. 215
- 15) 宇田雅広, 大野 悟: 溶接冶金研究委員会資料, No. 53 (1973), WM-488-73
- 16) 大野 悟, 宇田雅広: 溶接冶金研究委員会資料, No. 57 (1974), WM-535-74
- 17) 宇田雅広, 檀 武弘, 大野 悟: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 62
- 18) 学振製鋼19委員会: 製鋼反応の推奨平衡値, (1968), p. 158 [日刊工業新聞社]
- 19) 学振製鋼19委員会: 鉄鋼と合金元素(上), (1966) p. 593 [誠文堂新光社]
- 20) 文献 18), p. 2
- 21) L. D. LUCAS: Compt. Rend., 250 (1960), p. 1850
- 22) B. C. ALLEN and W. D. KINGERY: Trans. Met. Soc. AIME. 215(1969), p. 30
- 23) B. CHALMERS: Principles of Solidification, (1964), p. 126 [John Wiley & Sons, Inc.]
- 24) H. BESTER and K. W. LANGE: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972), p. 207
- 25) 文献 23), p. 126