

## 論 文

UDC 669.14-404 : 536.421.4 : 620.192.34 : 669.782 : 669.046.564 : 661.939.3

## 鉄凝固時の CO 気孔生成に及ぼす Si の影響\*

野村 宏之\*\*・森 一美\*\*・中島 敏洋\*\*\*

## The Effect of Silicon on the Formation of CO Blowholes during Solidification of Iron

Hiroyuki NOMURA, Kazumi MORI, and Toshihiro NAKASHIMA

## Synopsis:

In order to clarify the effect of silicon addition on the formation of CO blowholes, an experimental study has been made of uni-directional solidification of iron at a solidification rate of about 5 mm/min. The composition range explored was: C 0.1%, O 0.006~0.011% and Si 0.01~0.04%. The critical concentration of silicon for the formation of macroblowholes has been determined to be 0.022 to 0.025%. The influence of oxygen on the critical concentration of silicon was small. The effect of silicon on the formation of macroblowholes could be explained by postulating chemical equilibrium in Fe-C-Si-O melt in the interdendritic region. It is presumed that macroblowholes are formed with the similar mechanism as that in the case of no addition of silicon.

## 1. 緒 言

当研究室では鉄凝固時の CO 気孔生成について一連の基礎的研究を行ってきたが<sup>1)~4)</sup>、前報<sup>4)</sup>では Fe-C 合金をとりあげ、気孔生成と C, O 濃度について研究した。その場合溶質元素は C と O のみであり、脱酸元素は含まれなかつた。一方実際の鋼における気孔生成を考察する場合には脱酸元素を含む場合の気孔生成の機構を把握しておく必要がある。しかしながら従来、この方面の基礎研究はきわめて貧弱である。

本研究では C を約 0.1% 含む鉄に脱酸元素 Si を添加した場合の一方凝固実験を行い、CO 気孔の生成に及ぼす Si の影響を調べた。これによりマクロ気孔生成に対する臨界 Si 濃度を決定し、また CO 気孔生成と介在物生成反応の関係について考察した。

なお研究の対象とした鉄の C 濃度を約 0.1% とした理由は、この C 濃度付近では Si を含まない前報の研究<sup>4)</sup>の場合と同様に、単純なデンドライト凝固組織が生ずると考えられ、CO 気孔の生成機構がかなり明確に説明できると期待されたことによる。

## 2. 実験方法

本実験では、鉄を約 5 mm/min の一定凝固速度で凝固させ、凝固試料中の気孔生成と溶質の C, O および Si 濃度の関係を調べ、さらに気孔および非金属介在物の生成状態の顕微鏡観察を行った。用いた実験装置および方法は前報<sup>4)</sup>の場合とはほぼ同様である。るつぼは内径 20 mm のマグネシヤ円筒を純鉄プラグに差し込んだものであり、その外側にはモリブデン円筒を置き、高周波による浴の攪拌を抑制した。本実験での溶鉄の初期組成は、C: 約 0.1%, O: 0.006~0.011%, Si: 0.01~0.04% であり、一定の C 濃度に対して O および Si 濃度を系統的に変化させた。溶質濃度の調整は、C および O については Ar-CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスと溶鉄の平衡により、また Si については Fe-Si 合金を溶鉄に添加することにより行った。この濃度条件においては浴本体中では脱酸反応は生じない。また上記の C および O 濃度では Si を添加しない場合には CO マクロ気孔を生成することが前報の研究<sup>4)</sup> で明らかにされている。

実験は、まず約 180 g の鉄を溶解脱酸し、一定のガス組成の Ar-CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスと溶鉄を平衡させ、鉄中

\* 昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 9 月 26 日受付 (Received Sept. 26, 1978)

\*\* 名古屋大学工学部 工博 (Department of Iron &amp; Steel Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

\*\*\* 名古屋大学大学院 (現: 新日本製鉄(株)名古屋製鉄所) (Graduate School, Nagoya University, Now Nagoya Works, Nippon Steel Corp.)

の C, O 濃度を調整する. ついで所定量の Fe-Si 合金を添加し, 高周波コイルを一定の 7 mm/min の速度で引上げ凝固実験を開始する. 凝固中, 適宜残液を採取し, C, O および Si の化学分析に供した. 試料の分析は, C はクローン滴定法, O は真空溶融抽出法, Si はモリブデン青吸光光度法により行つた.

固液界面の進行からみた凝固速度は高周波コイルの移動速度より小さいが, 前報<sup>4)</sup>で述べたように凝固距離が 25~40 mm の領域では近似的に 5 mm/min の凝固速度が得られた.

### 3. 実験結果

#### 3.1 凝固中の溶質濃度変化と CO マクロ気孔生成

Fig. 1 および Fig. 2 は凝固中の C, O および Si 濃度の変化の例を示す. Fig. 1 は Si 濃度が高く, 凝固中に CO マクロ気孔を生成しない場合である. この場合 C の固液間濃度差はみられない. Fig. 2 は Si 濃度が低く, 凝固中にマクロ気孔が生成する場合である. 凝固の全域にわたって C の固液間濃度差が生じた. このようにマクロ気孔生成の有無によつて溶質の固液間分配の様子が変化するが, このことはすでに前報<sup>3)</sup>で考察した.

以上のような実験を約 0.1% の C 濃度に対して Si および O 濃度を変えて行い, 凝固中の CO マクロ気孔の有無と液側溶質濃度の関係を調べた. その結果を Fig. 3 および Fig. 4 に示す. Fig. 3 は C および Si 濃度についての関係を示すが, この場合横軸は実際の C 濃度のばらつきを表わしている. また Fig. 4 は O および Si 濃度についての関係を示したものである. ここで図中のデータはすべて凝固速度が一定にちかい, 凝固距離 25~40 mm の範囲からとったものであり, 各実験ごとに記号をかえてプロットしたものである. Fig. 3 および Fig. 4 において黒印および白印はそれぞれ凝固中にマクロ気孔が生成しない場合および生成した場合に相当する.

概観すると, Si 濃度がある程度以上高くなると凝固中にマクロ気孔は生成しなくなることがわかる. また図に示されるように, ばらつきはあるが約 0.1% の C 濃度において気孔生成に対する O 濃度の影響は小さく, マクロ気孔生成の臨界濃度条件を考える場合には Si について検討するのが妥当である. しかし一部マクロ気孔が生成している場合と生成していない場合がかさなつて存在するところがある. このことは, 前報<sup>4)</sup>の Fe-C-O 系で臨界酸素濃度以下においてマクロ気孔が生成している場合と生成していない場合がかさなつて存在したことと同じような現象であり, マクロ気孔生成開始に対する臨界濃度を求める場合にはこの点を検討することが必要であ

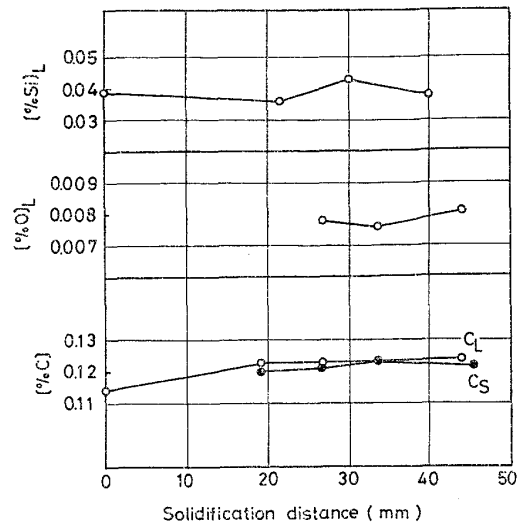


Fig. 1. Change of solute concentrations during uni-directional solidification. ( $P_{CO} + P_{CO_2} / P_{Ar} = 503/945$ ,  $P_{CO_2} / P_{CO} = 2.9/500$ )

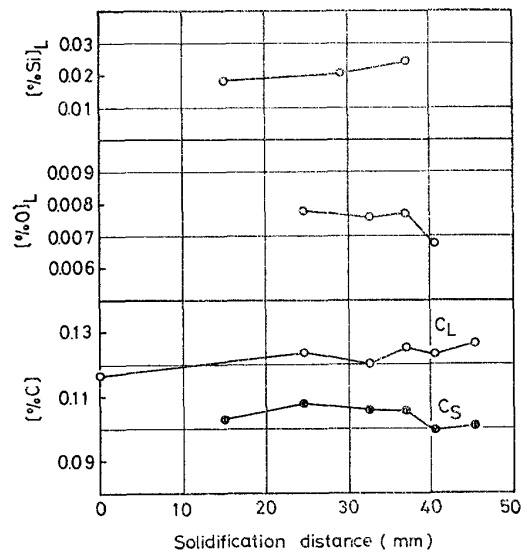


Fig. 2. Change of solute concentrations during uni-directional solidification. ( $P_{CO} + P_{CO_2} / P_{Ar} = 302/502$ ,  $P_{CO_2} / P_{CO} = 1.7/300$ )

ることがわかつた.

前報で述べたように, Fe-C-O 系ではいつたん生成した CO マクロ気孔は残液中の O 濃度がかかなり低下してもそのまま気孔成長が維持された. 本研究のように Si を含む場合にも, 同様な機構により, いつたん生成したマクロ気孔はある程度高い Si 濃度においても成長することが可能であると考えられる. したがつてマクロ気孔の生成開始に対する臨界 Si 濃度としては, Fig. 3 で黒印の下限濃度をとるべきであり, 分析精度を考慮して 0.022~0.025% と決定される. 臨界 Si 濃度を Fig. 3 および Fig. 4 において破線により示す. なお上述の臨

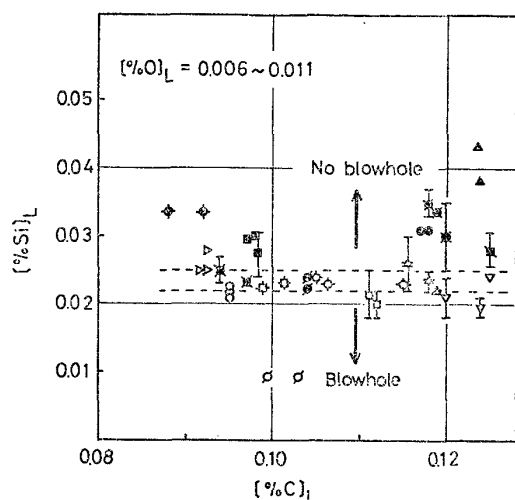


Fig. 3. Plot of  $[\%Si]_L$  vs.  $[\%C]_L$  showing the critical composition for blowhole formation.

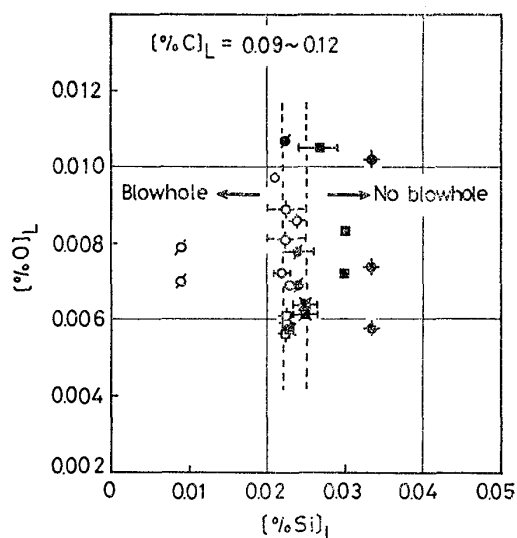


Fig. 4. Plot of  $[\%O]_L$  vs.  $[\%Si]_L$  showing the critical concentration of silicon independent of oxygen concentration.

界 Si 濃度に対する O 濃度の影響が無視できることについてはあとで考察する。

### 3.2 マクロ気孔の成長と消滅

マクロ気孔生成開始の臨界 Si 濃度よりも高い Si 濃度の領域でマクロ気孔が成長しうる実験結果はマクロ気孔の生成開始の機構と気孔成長の機構が異なることを示している。ここでマクロ気孔の成長について検討するため、凝固開始とともに気孔成長を直接支配する O 濃度を低下させる実験を行った<sup>†</sup>。その結果を Fig. 5 に示す。凝固開始とともに生成したマクロ気孔は、ガス雰囲気

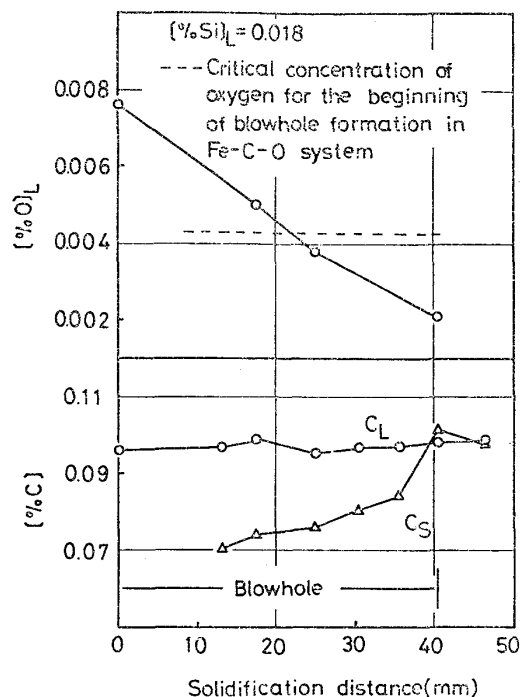


Fig. 5. Relation between the melt composition and the ceasing of blowhole growth.

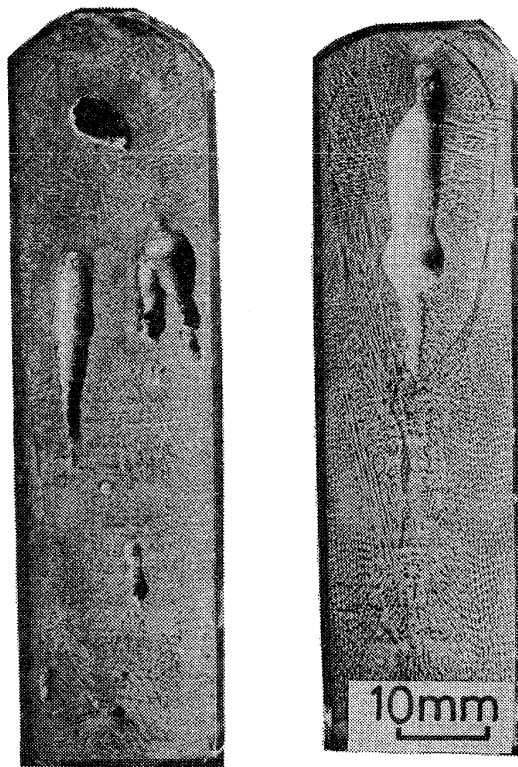
Ar-CO-CO<sub>2</sub> から Ar に変化して O 濃度が低下してもそのまま成長をつづけ、約 40 mm の凝固距離で消滅した。C の固液間分配の様子が約 40 mm の位置で変化しているのは気孔消滅の影響による。図から、気孔消滅に対応する液側 O 濃度は 0.002% であつた。なお図中の破線は Fe-C-O 系の実験で得られた、C=0.097% に対するマクロ気孔生成の臨界 O 濃度を示す。いまの場合マクロ気孔は破線よりかなり低い O 濃度になつても成長が維持されており、マクロ気孔の生成と成長の機構が明らかに異なることがわかる。以上の検討から、Fig. 3 でマクロ気孔生成の臨界 Si 濃度を黒印の下限濃度として決定したことは妥当なことと考える。

### 3.3 気孔および非金属介在物の分布状態

Photo. 1 は凝固中のマクロ気孔の生成状況を 2 通りの Si 濃度について示したものである。マクロ気孔は管状気孔として生成し、Si 濃度が低くなるとマクロ気孔の数が多くなる傾向があつた。

Photo. 2 (a) はマイクロポアおよび非金属介在物の生成状況を偏光下で観察したものである。白く輝いている部分が非金属介在物であり、いずれも大きさが数  $\mu\text{m}$  の球形粒子である。また写真中黒い部分がマイクロポア (micropore) である。Photo. 2 (b) は非金属介在物を拡大してみたものであるが、この介在物はいまの溶質濃度の条件では FeO を含まない純 SiO<sub>2</sub> であると考えてよい<sup>10)</sup>。SiO<sub>2</sub> 介在物の量は鉄中 Si 濃度が高くなると

<sup>†</sup> 凝固中に Si 濃度を増加させる実験は困難であり、気孔成長に対して Si 濃度増加と同等の効果を有する O 濃度減少の実験を行った。



(a)	(b)
$[\%C]_L \approx 0.10$	0.094
$[\%O]_L \approx 0.0075$	0.0074
$[\%Si]_L \approx 0.009$	0.022

Photo. 1. Longitudinal sections of solidified specimens showing the formation of macroblowholes for various solute concentrations.

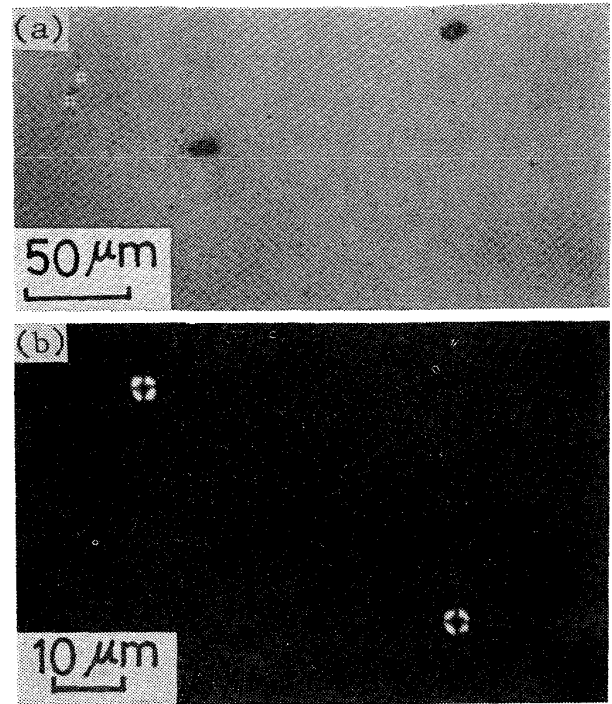
多くなり、逆にマイクロポアの数は少くなる傾向があった。なおマイクロポアは、いつたんマクロ気孔が生成するとその数が減少するが、その理由については前報<sup>4)</sup>に述べたとおりである。

$SiO_2$  介在物とマイクロポアの生成は大部分がデンドライト樹間でみられ、 $SiO_2$  については凝固に伴う Si と O の濃化により、またマイクロポアについては C と O の濃化によるかあるいは凝固収縮に起因して生成したものとみなすことができた。なお凝固のデンドライト組織は Fe-C-O 系においてみられた組織とほぼ同様であり、デンドライト間隔を 2 例について測定した結果、 $350 \pm 10 \mu m$  (C : 0.098%, Si : 0.030%) と  $368 \pm 10 \mu m$  (C : 0.10%, Si : 0.024%) が得られた。これらの値は Fe-C-O 系<sup>4)</sup> で得られた  $370 \pm 15 \mu m$  (C : 0.10%) にかなり近い。

#### 4. 考 察

##### 4.1 マクロ気孔生成の決定要因について

著者らの一連の研究<sup>1)~4)</sup>によれば、マクロ気孔の生成に必要な条件はマクロ気孔発端部において小気孔がデン



$[\%C]_L \approx 0.10$ ,  $[\%O]_L \approx 0.0090$ ,  $[\%Si]_L \approx 0.025$

Photo. 2. Micropores and silica inclusions in solidified specimens observed under the polarized light.

ドライト樹間で生成することである。このことが Si を含む凝固の場合にもいえるのかどうか調べた。Photo. 3 は Si を 0.02% 程度含む場合に生成したマクロ気孔の発端部を示す。Fe-C-O 系の場合と同様に、小気孔の存在が認められ、これはデンドライト樹間で生成していることが確かめられた。これから本研究の場合においてもマクロ気孔の生成はつぎの 3 段階にわたって生じていると考えることができる<sup>4)</sup>。

1) デンドライト樹間濃縮相においてマイクロポアを母体として発生した CO 気泡から小気孔が生成し、これが臨界小気孔にまで発達する段階

2) 臨界小気孔がデンドライト樹間でほぼ一定の大きさを保って成長する段階

3) 臨界小気孔周辺からの CO 流入量が増加し、気孔が臨界小気孔からマクロ気孔へと急速に成長する段階

Photo. 3 において第 2 段階の臨界小気孔の直径を測定した結果、約  $200 \mu m$  が得られた。この値は Fe-C-O 系の凝固で得られた  $220 \mu m$  (C : 0.10%) にかなり近いものとなっている。

つぎに上記の 3 段階のうちいずれの段階がマクロ気孔の生成を決定づける要因 (以下決定要因と記す) になるのか考察する。Photo. 4 は Photo. 3 と同一の試料を研磨してゆくときにみられたマクロ気孔発端部付近を示す。ここに示されているように発端部付近には Photo.

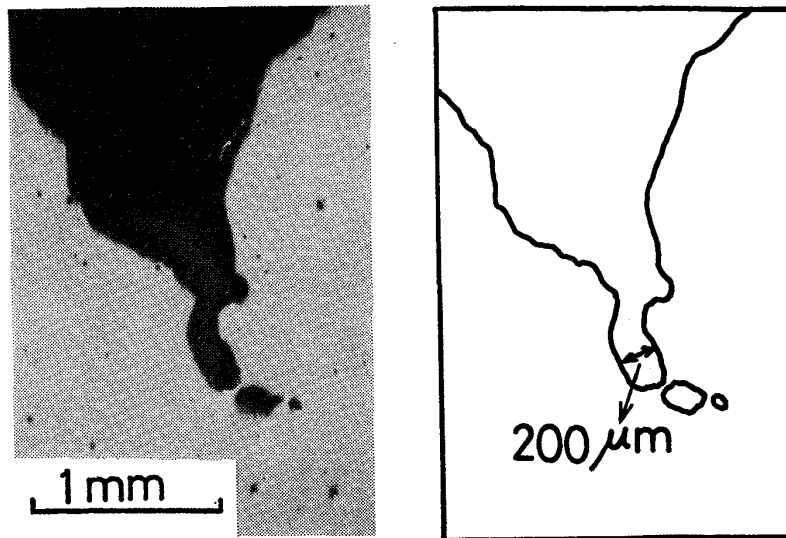


Photo. 3. A photograph showing the beginning of blowhole formation.



Photo. 4. A longitudinal section showing the formation of microblowholes near the critical small blowhole.

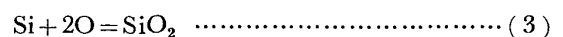
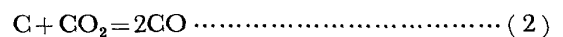
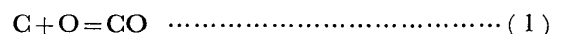
3 の臨界小気孔とは別の微小気孔 (microblowhole<sup>5)</sup>) が生成していることがわかる。このような微小気孔はさらに別の研磨面においても観察され、その大きさは Photo. 3 の臨界の小気孔と同程度かあるいはそれよりは若干小さい。微小気孔がマクロ気孔へ発達できなかった理由は、CO ガスをもつばら近くの臨界の小気孔成長につかわれ、微小気孔の成長が維持されなかつたことによる。その結果これらの気孔は凝固相に捕捉されたと考えられる。以上のことから第 2 段階の臨界小気孔が CO の供給を安定に受けて定常的に成長することが最も重要であり、かつマクロ気孔生成に対する決定要因になると考えられる。この点については Fe-C-O 系で得られた結論が Si を含む場合にも適用でき、興味深い。以下臨界小

気孔の生成も含め、デンドライト樹間 CO 小気孔の生成について理論的に考察する。

#### 4.2 デンドライト樹間 CO 発生圧に対する Si の影響

Si を添加した場合にその濃度の大小により CO マクロ気孔生成の有無が生ずるのは、凝固中の C-O 間反応に Si-O 間反応が影響していることによると考えられる。本研究における Si 濃度の範囲では浴本体中では Si-O 間反応は生じないので前述の反応はデンドライト樹間の濃化液相中での反応として考える必要がある。すなわち凝固中に CO 生成反応と SiO<sub>2</sub> 生成反応が同時反応として生じており、Si 濃度がある程度高くなると CO 気孔の生成が抑制される程度に O 濃度が減少することになる。これが臨界 Si 濃度として実験結果にあらわれてくると考えられる。具体的には SiO<sub>2</sub> の生成は濃縮相の CO 発生圧 ( $p_{CO} + p_{CO_2}$ ) に影響するが、以下これについて考察する。

考慮すべき反応は



であり、それぞれの平衡関係式は

$$\log K_1 = \log(p_{CO}/a_C a_O) = 1160/T + 2.003^{(6)} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\log K_2 = \log(p_{CO}^2/a_C p_{CO_2}) = -7558/T + 6.765^{(6)} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\log K_3 = \log(a_{Si} a_O^2) = -30720/T + 11.76^{(6)} \quad \dots\dots\dots (6)$$

で表わされる。

濃縮相中で化学反応を生じない濃度範囲では、次式に示すように C, O 濃度については平衡凝固の式で、また

Si 濃度については Scheil の式により濃化計算を行った。

$$[\%C] = \frac{[\%C]_L}{1 - (1 - k_C)f_S}, \quad [\%O] = \frac{[\%O]_L}{1 - (1 - k_O)f_S} \dots\dots\dots (7), (8)$$

$$[\%Si] = [\%Si]_L(1 - f_S)^{k_{Si}-1} \dots\dots\dots (9)$$

ここで  $[\%C]$ ,  $[\%O]$ ,  $[\%Si]$ : 濃縮液中の C, O および Si の濃度

$[\%C]_L$ ,  $[\%O]_L$ ,  $[\%Si]_L$ : 浴本体中の C, O および Si の濃度

$k_C, k_O, k_{Si}$ : C, O および Si の平衡分配係数 ( $k_C=0.17^{11)$ ,  $k_O=0.076^8)$ ,  $k_{Si}=0.76^7)$ )

$f_S$ : 固相率

一方濃化途中で介在物生成反応が生ずる場合には,

(1) および (2) 式の反応に関与する O は (3) 式の反応をとおして Si と平衡する。この場合 C の濃化については (7) 式を用いるが、O および Si 濃度については (10) 式で示される物質収支式と (6) 式の平衡条件を満足する必要がある。

$$(1 - k_O)[\%O] - \{1 - (1 - k_O)f_S\} \frac{d[\%O]}{df_S} = \frac{2M_O}{M_{Si}} \left\{ (1 - k_{Si})[\%Si] - (1 - f_S) \frac{d[\%Si]}{df_S} \right\} \dots\dots\dots (10)$$

ここで  $M_{Si}$ ,  $M_O$ : Si と O の分子量

以上の関係式に C, O, Si の初濃度を入れれば各固相率の濃化液相と平衡する  $p_{CO} + p_{CO_2}$  が計算できる。初濃度として C: 0.09%, O: 0.006~0.010% を、また Si はマクロ気孔生成の臨界濃度にほぼひとしい 0.023% を与えて計算した結果を Fig. 6 に示した。なお図においては、とくに高固相率における計算値の推移を明確にするため、横軸固相率の目盛の 0.99 以上の部分を拡大してグラフをプロットした。

たとえば  $[\%O]_L = 0.0080\%$  についての計算結果をみると、固相率の増加とともに  $p_{CO} + p_{CO_2}$  は大きくなってゆくが、固相率 0.5 程度のところで (3) 式の介在物生成反応が開始するために  $p_{CO} + p_{CO_2}$  曲線に変曲点が生じている。さらに固相率が増加すると、 $p_{CO} + p_{CO_2}$  値は最大値をへて逆に減少し、その状態で凝固が完了することが示されている。なお比較のために、Fe-C-O 系の場合についても得られた臨界組成<sup>4)</sup> ( $[\%C]_L = 0.09$  において  $[\%O]_L = 0.0044$ ) を用いて  $p_{CO} + p_{CO_2}$  を計算し、Fig. 6 中に破線で示した。この場合には濃化液相中で介在物生成反応はまったく関与しないため  $p_{CO} + p_{CO_2}$  値

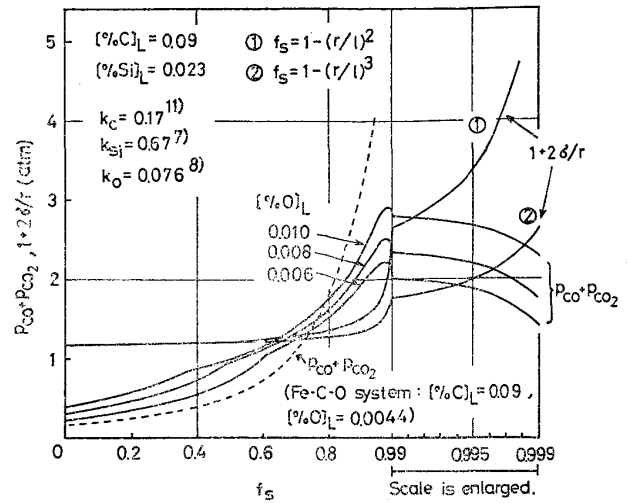


Fig. 6. Calculated values of  $P_{CO} + P_{CO_2}$  and  $1 + 2\sigma/r$  plotted against solid fraction.

は  $f_S$  とともに増加する†。

4.3 CO 気泡内圧力  $1 + 2\sigma/r$  について

デンドライト樹間で半径  $r$  の気泡を生成する場合にその気泡内の圧力は  $1 + 2\sigma/r$  で示されるが、 $r$  は  $f_S$  に直接依存しており、 $f_S$  と  $1 + 2\sigma/r$  の関係を計算して Fig. 6 に示した。ここで気液界面張力  $\sigma$  として次式を用いた。

$$\sigma = 1790 - 725 \log(1 + 123[\%O])^9 \dots\dots\dots (11)$$

また  $r$  と  $f_S$  の関係としてつぎの 2 通りの場合について検討した。

$$f_S = 1 - (r/l)^2 \dots\dots\dots (12)$$

$$f_S = 1 - (r/l)^3 \dots\dots\dots (13)$$

ここで  $l$ : デンドライト間隔の 1/2

(12) 式で表わされる 2 次元モデルは前報<sup>4)</sup> や本研究で示された、マクロ気孔発端部に円筒状の臨界小気孔が生成する場合の固相率の評価に適用できると考えられる。しかし最終凝固に近い高固相率のところでは小さな球状気孔が生成するような場合には (13) 式で示される 3 次元モデルによつて気孔生成の場合の固相率を評価する必要がある。

4.4 第 1 段階における小気孔の生成過程

Fig. 6 から推定されるように、凝固末期では  $SiO_2$  生成に使われる O が多いため、 $p_{CO} + p_{CO_2}$  値は  $1 + 2\sigma/r$  値より小さく、CO および  $CO_2$  ガスのみではミクロポアは発生しえないと考えられる。しかしながら実際には凝固中にミクロポアが生成しており (Photo. 2 (a)), このようなミクロポアは凝固時の体積収縮に伴う溶湯の

† 以上の計算で用いた平衡分配係数のほかに、最近坂尾らによつて測定された値<sup>12), 13)</sup> を用いても計算してみたが、結果にはほとんど影響しないことがわかった。

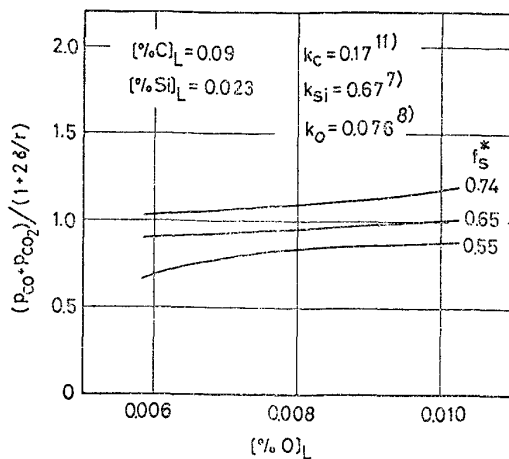


Fig. 7. Relation between the ratio of  $P_{CO} + P_{CO_2}$  to  $1 + 2\sigma/r$  and  $[\%O]_L$  for three values of  $f_s^*$ .

補給が不十分であったために生成したと考えられる。

上記の機構で生成したマイクロポアに周辺の液から CO が流入し、小気孔生成が行われるものと考えられる。なおこの場合前報<sup>4)</sup>と同様の計算により、C と O の拡散は小気孔生成に対して律速因子とはならないと推定された。破線で示される Fe-C-O 系の場合には、最終凝固に近い高固相率のところでは Si を含む場合より  $p_{CO} + p_{CO_2}$  値がかなり高く、CO および CO<sub>2</sub> ガスによるマイクロポア生成は容易であることが推定される。このことは、Fe-C-O 系と Fe-C-Si-O 系の凝固試料のマイクロポアを比較観察した結果からも裏づけられた。

#### 4.5 マクロ気孔生成の臨界濃度に関する検討

濃化液相中で小気孔は第 1 段階をへて第 2 段階の臨界の大きさに達するが、臨界小気孔生成の場合の固相率  $f_s^*$  を、前述の臨界小気孔半径とデンドライト間隔の測定値を用いて (12) 式により求めると、 $f_s^* = 0.67$  および  $0.70$  が得られる。この値は前報<sup>4)</sup>の Fe-C-O 系で得られた  $f_s^* = 0.55 \sim 0.74$  とほぼ同程度のものであり、以後においては Fe-C-O 系で得られた  $f_s^*$  値が本研究にそのまま適用できるとして考察をすすめる。

前報<sup>4)</sup>によれば、マクロ気孔生成に対する決定要因となる臨界小気孔の生成には濃縮液中で C および O の過飽和はほとんど必要ないことがわかった。Si を含む本研究においても同じことが成立するのかどうかは非常に重要な問題である。これについては 4.2 で述べた  $p_{CO} + p_{CO_2}$  と 4.3 で述べた  $1 + 2\sigma/r$  を比較すればよい。そこで Fig. 6 の計算結果を用い、 $f_s^*$  として 0.55, 0.65 および 0.74 の 3 通りを与え、 $p_{CO} + p_{CO_2}$  値の  $1 + 2\sigma/r$  値に対する比を計算し、Fig. 7 に示した。 $(p_{CO} + p_{CO_2}) / (1 + 2\sigma/r)$  値が 1 よりかなり大きい場合には濃縮液中の

C, O は過飽和に存在することを意味し、1 に近い値であれば過飽和はほとんどなく、C, O は臨界小気孔とほぼ平衡状態にあると考えることができる。

Fig. 7 によれば 0.006~0.010% の O 濃度の範囲にわたって  $(p_{CO} + p_{CO_2}) / (1 + 2\sigma/r)$  値は 1 に近く、臨界の小気孔生成の場合に C, O の過飽和はほとんど必要ないことが示された。このことは、計算に用いた臨界組成値 (C: 0.09%, O: 0.006~0.010%, Si: 0.023%) がほぼ平衡モデルにより説明できることを示している。

#### 4.6 臨界 Si 濃度に対する O 濃度の影響

固相率  $f_s^*$  の濃縮相内で  $1 + 2\sigma/r$  にひとしい CO 発生圧 (近似的に  $p_{CO}$  で表わす) を与える Si 濃度は、(1) 式および (3) 式を組合わせてわかるように、(14) の反応とみかけ上平衡していると考えられる。



この場合平衡定数は  $K_{14} = f_{Si} [\%Si] p_{CO}^2 / f_C^2 [\%C]^2$  で表わされ、 $p_{CO}$  を与えた場合には Si 濃度に直接影響を及ぼすものは C 濃度のみであることがわかる。もちろんこの濃度は濃縮液の濃度であり、実際にはデンドライト樹間の濃縮あるいは反応がおこるため、上記のことはそのまま液本体の濃度にあてはまるものではないが、定性的には液本体濃度についても同じことがいえる<sup>†††</sup>。C 濃度がほぼ一定の本研究において、臨界濃度が Si 濃度のみによつて規定され、また Fig. 4 に示されたように、臨界 Si 濃度に対する O 濃度の影響がほとんど無視できたことは以上の理由により説明できる。

本研究は C 濃度が約 0.1% の場合であるが、前報<sup>4)</sup>によれば 0.1% 以下の C 濃度ではセル状の凝固組織が、また 0.15% 以上の場合は高次のアームを有するデンドライト組織が現われる。このような場合には本研究で与えたような単純化された凝固モデルは適用できないと考えられ、著者らは現在別の研究で、本研究とは異なつた C 濃度について検討を行つている。

## 5. 結 論

Si を含む鉄の一方向凝固実験を C 濃度約 0.1% について行い、CO 気孔生成に対する Si の影響に関する研究を行い、つぎの結果を得た。

(1) マクロ気孔生成の臨界 Si 濃度は 0.022~0.025% である。臨界 Si 濃度に対する O 濃度の影響は無視できる。

(2) マクロ気孔発端部には小気孔がデンドライト樹間で生成しており、小気孔の生成過程は Fe-C-O 系の

††† 固相率  $f_s^*$  における C と Si の濃縮および反応量は小さく、その影響は無視できる。

場合と同様に3段階に分けて考えることができる。とくに臨界小気孔の成長がマクロ気孔生成を決定する要因となる。

(3) デンドライト樹間における臨界小気孔の生成にはC, Oの過飽和はほとんど無視できると考えられた。

(4) CO気孔生成の臨界Si濃度はC, Oの平衡凝固による濃縮, SiのScheilの式による濃縮および化学平衡により説明できた。

なお, 本研究の一部は文部省科学研究費補助金の援助を得た。記して謝意を表す。

#### 文 献

- 1) 森 一美, 下田輝久, 神森章光, 出口幹郎: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 874
- 2) 森 一美, 神森章光, 出口幹郎, 下田輝久: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 887
- 3) 森 一美, 平岩 正, 野村宏之: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2952
- 4) 野村宏之, 森 一美: 鉄と鋼, 64(1978), p.1143
- 5) K. MORI and H. NOMURA: Trans. ISIJ, 18 (1978), p. 747
- 6) 日本学術振興会編: 製鋼反応の推奨平衡値, 昭和43年 [日刊工業新聞社]
- 7) E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 2100
- 8) 草野昭彦, 伊藤公允, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 553
- 9) P. KOZAKEVICH and G. URBAIN: Mem. Sci. Rev. Met., 58 (1961), p. 517
- 10) G. FORWARD and J. F. ELLIOTT: Met. Trans. 1 (1970), p. 2889
- 11) J. CHIPMAN: Met. Trans., 3 (1972), p. 55
- 12) 藤沢敏治, 今岡和也, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 196
- 13) 藤沢敏治, 野村 真, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 720