

## 論 文

UDC 669.14-404 : 536.421 : 620.192.34 : 661.933 : 620.192.45

鉄凝固時の CO 気孔生成とマンガン・シリケート系  
介在物生成の相互関係\*

野村 宏之\*\*・森 一美\*\*・城阪 欣幸\*\*\*

Interaction between the Formation of CO Blowholes and  
Manganese-silicate Oxides during Solidification of Iron

Hiroyuki NOMURA, Kazumi MORI, and Katsuyuki KISAKA

## Synopsis:

In order to clarify the effect of manganese addition on the formation of CO blowholes, a study has been made of uni-directional solidification at a solidification rate of about 5 mm/min. The composition range explored was: C 0.08~0.12%, O 0.005~0.01%, and Mn 0.2~0.6%. The critical concentration of manganese for the formation of macroblowholes has been determined to be 0.29 to 0.31%. In the present study, about 0.01% of silicon contained in the starting specimen influenced the chemical reaction in the interdendritic liquid. The effect of oxygen on the critical concentration of manganese was small. The effect of manganese on the formation of macroblowholes could be explained by postulating chemical equilibrium in the interdendritic liquid. It is presumed that macroblowholes are formed with the similar mechanism as in the Fe-C-O and Fe-C-Si-O systems.

## 1. 緒 言

著者らは鉄凝固時における CO 気孔生成についての基礎研究を Fe-C-O 系<sup>1)</sup> および Fe-C-Si-O 系<sup>2)</sup> について行い, CO 気孔の生成機構およびそれに及ぼす Si の影響を検討してきた. その結果 Si を含む場合と含まない場合の両者に対して CO マクロ気孔の生成機構は共通の立場で説明することができた. このことは実際の鋼における気孔生成を考察する場合に重要な手がかりを与えるものと考えられる.

本研究では, 脱酸剤としてまた鋼の機械的性質に対する有用成分として重要な Mn をとりあげ, Mn を含む鉄の一方凝固実験を行い, CO 気孔生成に対する Mn 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 Mn 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する. さらに本研究結果を Fe-C-Si-O 系で得られた結果と比較し, 凝固中生ずる介在物生成反応と CO 気孔生成の関連について総合的に検討する.

なお本研究で対象とした C 濃度は前報<sup>1)2)</sup> と同様の理由により約 0.1% とした. また用いた試料鉄中には Si がすでに約 0.01% 含まれており, そのため凝固中生ずる介在物はマンガン・シリケート系のものである. したがって本研究では Fe-C-Mn-Si-O 系における CO 気孔生成として問題を扱う.

## 2. 実験方法

本実験では, 約 180g の鉄を一方凝固させ, CO 気孔の生成と溶質 Mn および O の濃度との関係を調べ, またさらに非金属介在物と気孔の生成状態について顕微鏡観察を行う. 実験装置および方法は前報<sup>1)2)</sup> の場合とほぼ同様である. 鉄中の成分濃度の調整は, 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 Mn については金属マンガンをも溶鉄に添加することにより行つた.

本実験での溶鉄の初期組成は C : 約 0.1%, O : 0.005~0.015%, Mn : 0.2~0.6% とし, 一定の C 濃度に対して O および Mn 濃度を系統的に変化させた. 溶質元素

\* 昭和 53 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 and Steel Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

\*\*\* 名古屋大学大学院 (現: 三菱化成工業(株)研究所) (Graduate School, Nagoya University, Now Mitsubishi Chemical Industries Ltd.)

としては、前述のように Si があらかじめ 0.01% 程度試料中に含まれている。なお以上の条件においては溶本体中では脱酸反応は生じない。また上記の C、O 濃度においては Mn を添加しない場合には CO マクロ気孔が生成することがわかっている<sup>1)</sup>。凝固速度は前報と同様に、25~40 mm の凝固距離の範囲で約 5 mm/min であった。

試料の分析は C、O および Si については前報<sup>2)</sup>と

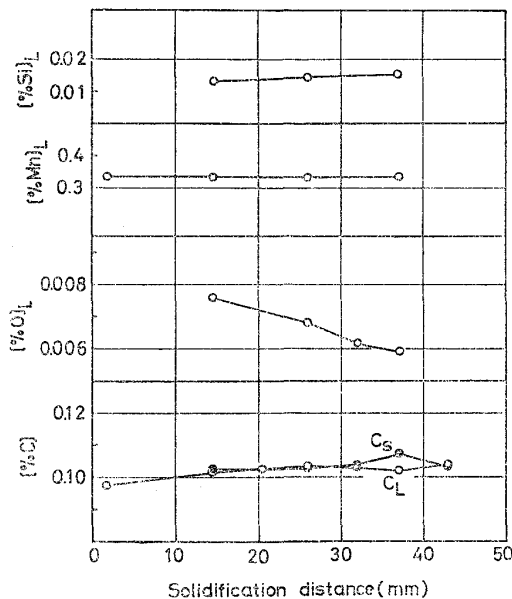


Fig. 1. Change of solute concentrations during unidirectional solidification ( $p_{CO} + p_{CO_2}$ )/ $p_{Ar} = 302/506$ ,  $p_{CO_2}/p_{CO} = 2.3/300$ .

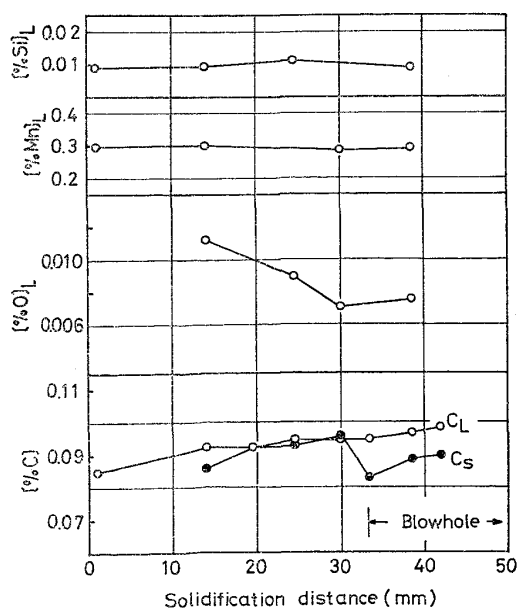


Fig. 2. Change of solute concentrations during uni-directional solidification. ( $p_{CO} + p_{CO_2}$ )/ $p_{Ar} = 303/425$ ,  $p_{CO_2}/p_{CO} = 2.5/300$ .

同様な方法により行い、また Mn については過よう素酸ナトリウム酸化過マンガン酸吸光光度法により行った。

### 3. 実験結果

#### 3.1 凝固中の溶質濃度と CO マクロ気孔生成との関係

Fig. 1~3 に凝固中の C、O、Mn および Si の濃度変化の例を示す。Fig. 1 は Mn 濃度が比較的高く、凝固中に CO マクロ気孔を生成しない場合である。Fig. 2 は Mn 濃度が Fig. 1 の場合より低く、凝固途中から CO マクロ気孔が生成する場合である。凝固距離 33 mm 付近から C の固液間分配の様子が変化しているのはこの付近からマクロ気孔が生成したことを反映したものである。この場合の Mn 濃度 0.30% は後述のマクロ気孔生成開始の臨界 Mn 濃度にほぼひとしい濃度である。なお Fig. 1 と 2 の場合では O 濃度が若干異なるが、後述するように気孔生成に対する O 濃度の影響は小さい。Fig. 3 はさらに Mn 濃度が低く、凝固開始と同時にマクロ気孔が生成する場合であり、C について固液間濃度差が明確に現われている。なお Si 濃度は Fig. 1 では 0.014% 程度であるが、Fig. 2 および Fig. 3 では 0.010% 程度であった。

以上のような実験を約 0.1%†の C 濃度に対して Mn および O 濃度を変化させて行い、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、Fig. 4 および

† Fig. 4 の横軸のように、実際の C 濃度は 0.09~0.12% の範囲内であった。

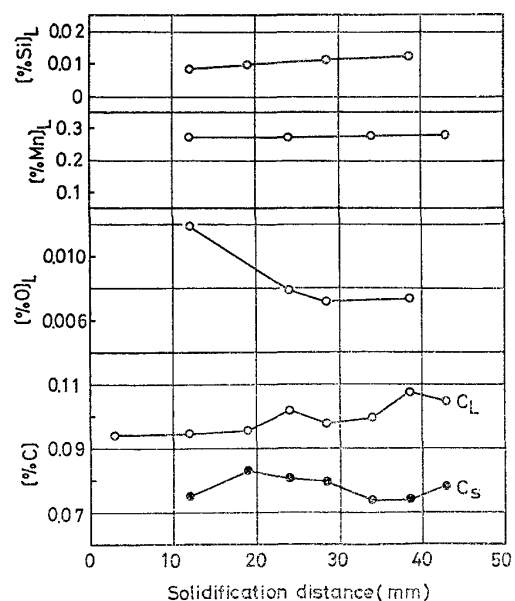


Fig. 3. Change of solute concentrations during uni-directional solidification. ( $p_{CO} + p_{CO_2}$ )/ $p_{Ar} = 303/425$ ,  $p_{CO_2}/p_{CO} = 2.5/300$ .

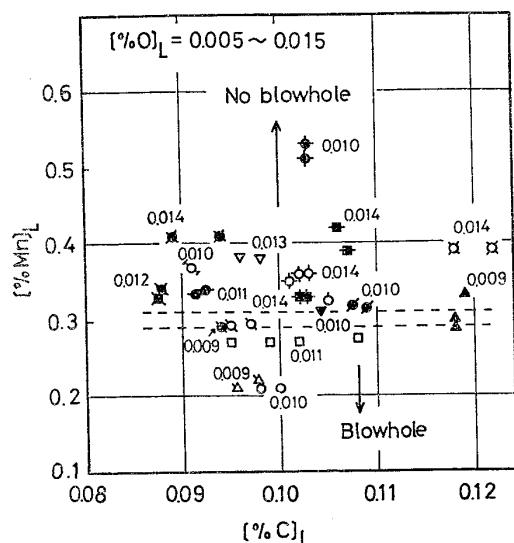


Fig. 4. Plot of  $[\%Mn]_L$  vs.  $[\%C]_L$  showing the critical compositions for blowhole formation (Numerical values beside plots represent silicon concentrations).

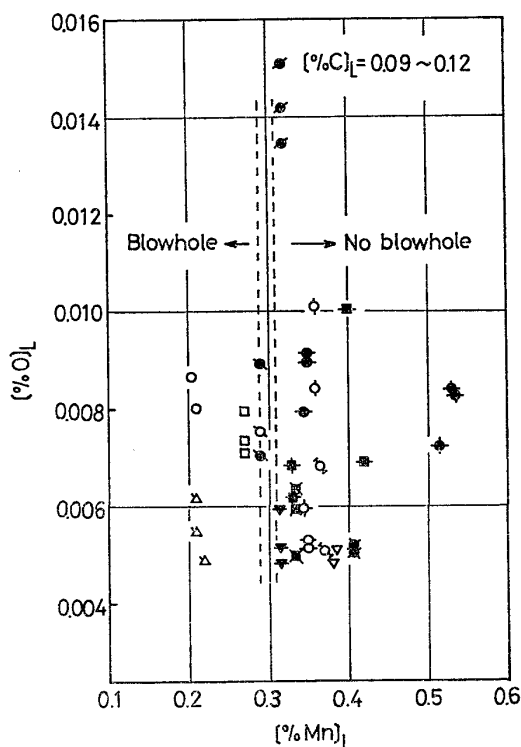


Fig. 5. Plot of  $[\%O]_L$  vs.  $[\%Mn]_L$  showing the critical concentration of manganese independent of oxygen concentration.

Fig. 5 に示した。なお Fig. 4 のプロットに併記された数値は Si 濃度を表わす。ここで、図中に記したデータはすべて凝固速度が一定に近い、凝固距離 25~40 mm の範囲からとつたものであり、各実験ごとに記号をかえてプロットしたものである。図中で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、凝固中 CO マクロ気孔は、いまの C 濃度においては O 濃度に関係なく、Mn 濃度がある濃度以上高くなると発生しなくなることがわかる。また各実験点における Si 濃度は 0.009~0.014% の範囲で変化しているが、Si 濃度の大小とマクロ気孔生成の有無の相関は明らかではない。したがって本研究でマクロ気孔生成の臨界濃度を検討する場合には Mn 濃度について考えるのが合理的である。しかし図でみると、Mn 濃度 0.3~0.4% においてマクロ気孔が生成している場合(白印)と生成していない場合(黒印)がかさなつて存在するところがあり、マクロ気孔生成の臨界 Mn 濃度を決定するためにはさらにこの点の検討が必要である。

このような白印と黒印がかさなつて存在する領域のあることは、前報<sup>2)</sup>の Fe-C-Si-O 系において一部の Si 濃度範囲でみられた現象と類似のもので、マクロ気孔の生成開始の機構といつたん生成したマクロ気孔の成長の機構が異なるためによると考えられる。このことから前報とまったく同じ理由により、マクロ気孔生成の臨界 Mn 濃度としては Fig. 4 における黒印の下限濃度をとるべきであると考え、分析精度を考慮して 0.29~0.31% と決定した。決定された臨界 Mn 濃度を Fig. 4 および Fig. 5 において破線で示した。

Fig. 5 でわかるように Mn が臨界 Mn 濃度よりも高いところでは、0.013~0.015% の高い O 濃度においてもマクロ気孔は生じておらず、臨界 Mn 濃度に対する O 濃度の影響はほとんどないと考えられた。これについてはあとの考察の項でも述べる。

つぎにマクロ気孔の生成および成長の機構の相違を確かめるため、凝固開始とともに O 濃度を低下させる実験を行った<sup>†</sup>。実験方法は前報<sup>2)</sup>と同様であり、得られた結果を 2 例について Fig. 6 に示した。この場合いずれも凝固初期に生成したマクロ気孔は凝固終了時まで成長していた。一方 O 濃度は凝固初期には 80ppm 前後であるが、凝固中減少し、凝固末期には 5 ppm 程度にまで低下している。図中の破線は Fe-C-O 系の実験<sup>1)</sup>で得られた、C=0.10% に対するマクロ気孔生成の臨界 O 濃度を示すが、すでに生成しているマクロ気孔は破線の臨界 O 濃度よりもかなり低い O 濃度においても成長が維持されている。これは Fe-C-Si-O 系においてみられた結果とまったく同じ傾向を示しており、マクロ気孔生成開始に対する機構とマクロ気孔成長の機構が明らかに異なる。

<sup>†</sup> 凝固中 Mn 濃度を増加させる実験は困難であるので、気孔成長に対して Mn 濃度増加と同等の効果をもつ O 濃度減少の実験を行った。

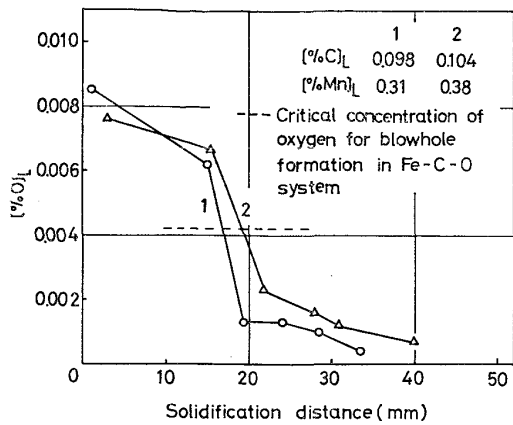


Fig. 6. Relation between oxygen concentration and the ceasing of blowhole growth.

ることを示すものである。Fig. 4におけるマクロ気孔生成の臨界 Mn 濃度を黒印の下限 Mn 濃度と決定したことは上記のことを考慮し、妥当なことと考える。

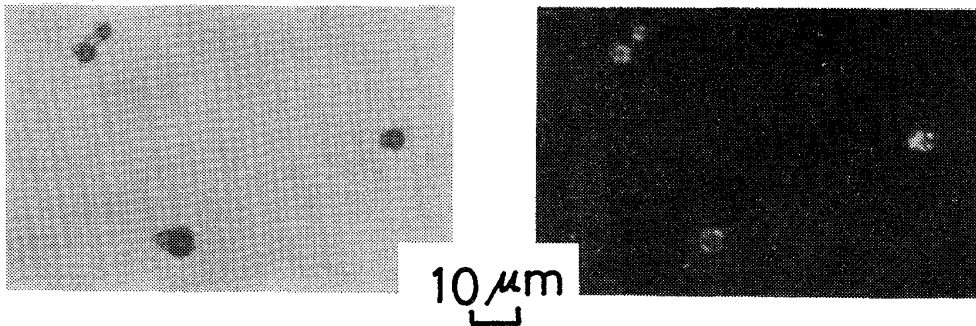
### 3.2 気孔および非金属介在物の分布

本研究でのマクロ気孔は前報<sup>2)</sup>の場合と同様に管状気孔として生成しており、Mn 濃度が低くなると気孔の数

が多くなるか又は気孔の径が大きくなる傾向がみられた。この傾向は前報の Si のマクロ気孔生成に対する影響とまったく同様である。

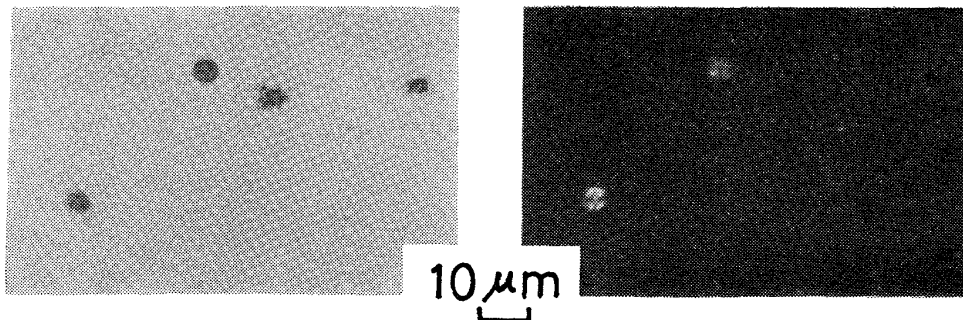
Photo. 1 および Photo. 2 は非金属介在物およびマイクロポア (micropore) の生成状況を示す。Photo. 1 は Mn 濃度が 0.52% と高く、通常照明と偏光照明の両者の写真を比較してわかるように、大部分の生成物は偏光下で白く輝く非金属介在物であり、マイクロポアは非常に少なかった。一方 Mn 濃度が 0.32% と低い Photo. 2 の場合には非金属介在物のほかに、偏光下で輝かないマイクロポアがかなりみられた。Photo. 3 は非金属介在物を拡大してみたものであるが、これらは典型的なマンガシリケート系介在物であることがわかる。すなわち用いた試料中にすでに含まれている 0.01~0.015% 程度の微量の Si が介在物生成反応にかなりの役割を果していることを示す。

これらの非金属介在物とマイクロポアは大きさが数 μm であり、大部分がデンドライト樹間で観察された。このことから非金属介在物は凝固に伴う Mn, Si および O の濃化により、またマイクロポアは 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



(a) normal light (b) polarized light  
 [%C]<sub>L</sub>=0.10 [%Mn]<sub>L</sub>=0.52 [%O]<sub>L</sub>=0.0078 [%Si]<sub>L</sub>=0.01

Photo. 1. Nonmetallic inclusions observed under (a) normal light and (b) polarized light in solidified specimens.



(a) normal light (b) polarized light  
 [%C]<sub>L</sub>=0.11 [%Mn]<sub>L</sub>=0.32 [%O]<sub>L</sub>=0.014 [%Si]<sub>L</sub>=0.01

Photo. 2. Micropores and nonmetallic inclusions observed under (a) normal light and (b) polarized light in solidified specimens.

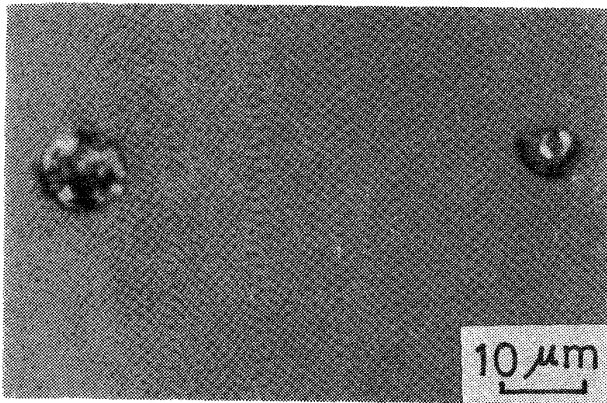


Photo. 3. Manganese silicate inclusions observed in solidified specimens.

ができた。なお凝固のデンドライト組織は Fe-C-O 系<sup>1)</sup> および Fe-C-Si-O 系<sup>2)</sup> 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つの試料について測定した結果、 $374 \pm 17 \mu\text{m}$  (C : 0.11%, Mn : 0.32%) と  $385 \pm 13 \mu\text{m}$  (C : 0.09%, Mn : 0.34%) が得られた。これらの値は Fe-C-O 系および Fe-C-Si-O 系で得られた値にかなり近く、いまの濃度条件では Mn および Si はデンドライト間隔にあまり影響していない。

#### 4. 考 察

##### 4.1 デンドライト樹間 CO 発生圧および CO 気泡内圧力について

Photo. 4 は本研究におけるマクロ気孔発端部を示す。発端部小気孔の形状は Fe-C-O 系および Fe-C-Si-O 系の場合とほぼ同様である。このことから前報<sup>1) 2)</sup> に示したように、デンドライト樹間での CO 小気孔の生成および小気孔への CO 流入によるマクロ気孔の生成は3段階にわたって生じていることが示される。すなわち本研究においてもマクロ気孔の生成にはデンドライト樹間における第2段階の小気孔の成長が決定要因となることが考えられる。Photo. 4 で臨界の小気孔の直径を測定した結果、約  $235 \mu\text{m}$  であつた。これは Fe-C-O および Fe-C-Si-O 系における  $220 \mu\text{m}$  および  $200 \mu\text{m}$  にかなり近い値である。

つぎにデンドライト樹間における CO 生成に対する Mn の影響を考察する。前報<sup>2)</sup> の Si 添加の場合と同様に、Mn 添加量が多くなると C-O 間反応に寄与する O 量が少なくなり、ついにはマクロ気孔生成につながる CO ガス生成反応が生じなくなる。これが結果において臨界 Mn 濃度として現われてくると考えられる。本研究における Mn 濃度の範囲では浴本体中で脱酸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の反応として考える必要がある。その場合溶質元素と

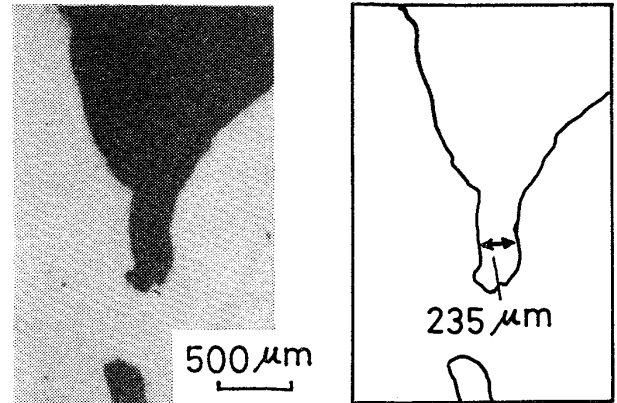
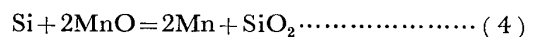
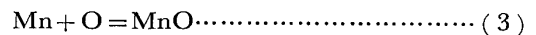
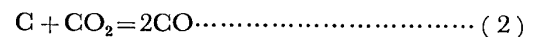
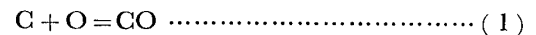


Photo. 4. A photograph showing the beginning of blowhole formation.

しては C, O, Mn, およびすでに試料に含まれている Si を考慮し、濃化液相内でマンガン・シリケート系介在物の生成を考えなければならないが、以下の解析においては FeO の生成は無視して考えた。このことは実際の Si-Mn 脱酸の結果から本研究の場合を推定すると、介在物中の FeO 量は高々数%以内と考えられる<sup>3) 4)</sup> ことによる。以下濃縮相における CO 発生圧 ( $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}$ ) に対する介在物生成反応の影響について考察する。

考慮すべき反応は以下の4つである。



各反応の平衡関係式は

$$\log K_1 = \log p_{\text{CO}}/a_{\text{C}}a_{\text{O}} = 1160/T + 2.0035 \dots (5)$$

$$\log K_2 = \log p_{\text{CO}}^2/a_{\text{C}}p_{\text{CO}_2} = -7558/T + 6.7655 \dots (6)$$

$$\log K_3 = \log a_{\text{MnO}}/a_{\text{Mn}}a_{\text{O}} = 15050/T - 6.775 \dots (7)$$

$$\log K_4 = \log a_{\text{Mn}}^2 a_{\text{SiO}_2} / a_{\text{Si}} a_{\text{MnO}}^2 = 620/T + 1.785 \dots (8)$$

で表わされる。なお上式において生成する介在物中の  $\text{SiO}_2$  と  $\text{MnO}$  の活量は固体を基準状態にとる<sup>3) 6)</sup>。また介在物中の  $\text{MnO}$  と  $\text{SiO}_2$  のモル比  $N_{\text{MnO}}/N_{\text{SiO}_2}$ ,  $a_{\text{MnO}}$ ,  $a_{\text{SiO}_2}$  の3者の関係には ABRAHAM らの結果<sup>6)</sup> を式化して次式を用いた。

$$N_{\text{MnO}}/N_{\text{SiO}_2} = 0.83a_{\text{MnO}}^3 - 1.07a_{\text{MnO}}^2 + 2.63a_{\text{MnO}} + 0.55 \dots\dots\dots (9)$$

$$\log a_{\text{SiO}_2} = -1.0 - 1.322 \log a_{\text{MnO}} \dots\dots\dots (10)$$

濃化途中で介在物生成反応が生じない場合の溶質元素の濃縮は、CとOについては平衡凝固の式で Mn と Si については Scheil の式により計算する。また濃化途中

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), (4) 式の反応をとおして Mn および Si と平衡する. このように反応を伴う濃縮においては O と Mn と Si の間に次式のような物質収支が成立する.

$$\begin{aligned}
 & (1-k_o)[\%O] - \{1 - (1-k_o)f_s\} \frac{d[\%O]}{df_s} \\
 &= \frac{2M_o}{M_{Si}} \left\{ (1-k_{Si})[\%Si] - (1-f_s) \frac{d[\%Si]}{df_s} \right\} \\
 &+ \frac{M_o}{M_{Mn}} \left\{ (1-k_{Mn})[\%Mn] - (1-f_s) \frac{d[\%Mn]}{df_s} \right\} \\
 & \dots\dots\dots (11)
 \end{aligned}$$

また Mn と Si の変化量と介在物中の MnO および SiO<sub>2</sub> の量との関係は

$$\begin{aligned}
 & (1-k_{Mn})[\%Mn] - (1-f_s) \frac{d[\%Mn]}{df_s} \\
 &= \frac{N_{MnO}}{N_{SiO_2}} \frac{M_{Mn}}{M_{Si}} \left\{ (1-k_{Si})[\%Si] - (1-f_s) \frac{d[\%Si]}{df_s} \right\} \\
 & \dots\dots\dots (12)
 \end{aligned}$$

で表わされる.

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

M<sub>O</sub>, M<sub>Mn</sub>, M<sub>Si</sub>: O, Mn および Si の分子量

k<sub>O</sub>, k<sub>Mn</sub>, k<sub>Si</sub>: O, Mn および Si の平衡分配係数

(k<sub>O</sub>=0.067<sup>7)</sup>, k<sub>Mn</sub>=0.67<sup>3)</sup>, k<sub>Si</sub>=0.67<sup>3)</sup>)†

f<sub>s</sub>: 固相率

以上の関係式に C, O, Mn および Si の初濃度を入れれば各固相率において濃化液相と平衡する p<sub>CO</sub>+p<sub>CO<sub>2</sub></sub> が計算できる. 初濃度として, C=0.09%, O: 0.006~0.010%, Si: 0.01%, および Mn として気孔生成の臨界濃度に近い 0.30% を入れて計算した結果を Fig. 7 に示した. これによると p<sub>CO</sub>+p<sub>CO<sub>2</sub></sub> 値の f<sub>s</sub> に伴う変化の様子は前報<sup>2)</sup> の Fe-C-Si-O 系の場合とほとんど同じ傾向である.

なお以上の計算は, デンドライト樹間で生成した介在物が固相に捕捉されるとするいわゆる Isolation model<sup>8)</sup> にもとづいている. これに対して生成した介在物が固相に捕捉されずに常に液相中に存在し, 介在物が濃縮液組成と平衡を保つと仮定する Equilibrium model<sup>9)</sup> がある. 本研究においてこれら 2 つのモデルによる計算結果を比較したが, その計算結果はほぼ一致した. したがってここでは Isolation model による計算値を示した.

Fig. 7 には, デンドライト樹間で半径 r の気泡を生成

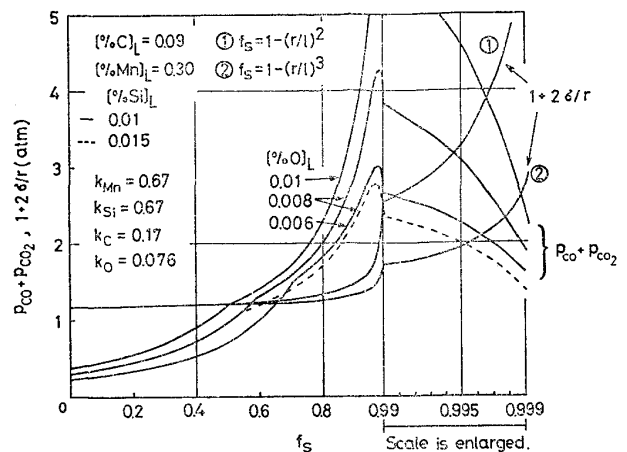


Fig. 7. Calculated values of p<sub>CO</sub>+p<sub>CO<sub>2</sub></sub> and 1+2σ/r plotted against solid fraction.

する場合の気泡内圧力 1+2σ/r と f<sub>s</sub> の関係も示した. 表面張力 σ は前報<sup>2)</sup> と同一の値を用い, r と f<sub>s</sub> の関係については, 図中に記したように 2 次元および 3 次元のモデルの 2 通りの方法で検討した. なお l はデンドライト間隔の 1/2 である. 2 次元および 3 次元のモデルの意義については前報で述べたとおりである.

4.2 CO 発生圧におよぼす微量 Si 濃度の影響

3.2 で述べたように, 用いた鉄試料中にすでに含まれている微量の Si は本実験結果にかなりの影響を及ぼしていると考えられる. 前節の計算は Si 濃度が 0.01% の場合のものであるが, Si 濃度を 0.015% とした場合の計算値を Fig. 7 で破線により示す. p<sub>CO</sub>+p<sub>CO<sub>2</sub></sub> 値は 0.01% Si の場合と比較して全体的に値が小さくなっており, とくに固相率が高くなるほど Si が CO 発生圧に影響を与えている. すなわち, 微量の Si 含有量によって濃縮液中の平衡 O 濃度が低下し, またその場合に生成する介在物はマンガン・シリケート系のものであることが示される. この結果は, 凝固時の Mn, Si, O 間の反応を取扱った Turkdogan の計算結果<sup>3)</sup> に定性的に一致する.

4.3 第 1 段階における小気孔の生成過程

以上 Fig. 7 の計算結果よりデンドライト樹間における小気孔の生成過程を考察してみると, 前報の Fe-C-Si-O 系の場合とほぼ同様の機構が考えられる. すなわちまず最終凝固に近い高固相率のところでは p<sub>CO</sub>+p<sub>CO<sub>2</sub></sub> は 1+2σ/r よりも小さく, ミクロポアは CO および CO<sub>2</sub> ガスのみによつては発生できず, 凝固時の体積収縮に伴う溶湯の補給が十分ではなかつたために生成したと考えられる.

このような機構で生成したミクロポアに周辺の残液が

\* こ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>9) 10)</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つた.

ら CO, CO<sub>2</sub> が流入し, 小気孔生成が行われるものと考えられる. なお気孔がある臨界の大きさに成長するまでの第1段階の気孔生成に対しては, 前報<sup>2)</sup>とまったく同一の理由により C と O の拡散は律速因子とはならないと考える.

#### 4.4 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. この場合の固相率 ( $f_s^*$ ) を  $f_s = 1 - (r/l)^2$  を用い, 小気孔半径およびデンドライト間隔の測定値を用いて計算すると,  $f_s^* = 0.60, 0.63$  が得られる. この値は Fe-C-O 系<sup>1)</sup>の場合 ( $f_s^* = 0.55 \sim 0.74$ ) および Fe-C-Si-O 系<sup>2)</sup>の場合 ( $f_s^* = 0.67, 0.70$ ) にかかなり近い値である. したがって以後においては 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.

Fe-C-O 系および Fe-C-Si-O 系の両方の場合に対して, マクロ気孔生成の決定要因となる第2段階の臨界小気孔の生成には濃縮液中の C および O の過飽和はほとんど必要ないことが示された<sup>1), 2)</sup>. 本研究においてもこのことが成立するのかどうかをまず検討する. そこで Fig. 7 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  $1 + 2\sigma/r$  に対する比を計算して Fig. 8 に示す.  $(p_{CO} + p_{CO_2}) / (1 + 2\sigma/r)$  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する. しかしながら Fig. 8 によると, 0.006~0.010% の O 濃度範囲で  $(p_{CO} + p_{CO_2}) / (1 + 2\sigma/r)$  値は1に近く, 臨界の小気孔生成には 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%, Mn : 0.3%, Si : 0.010%) がほぼ平衡モデルにより

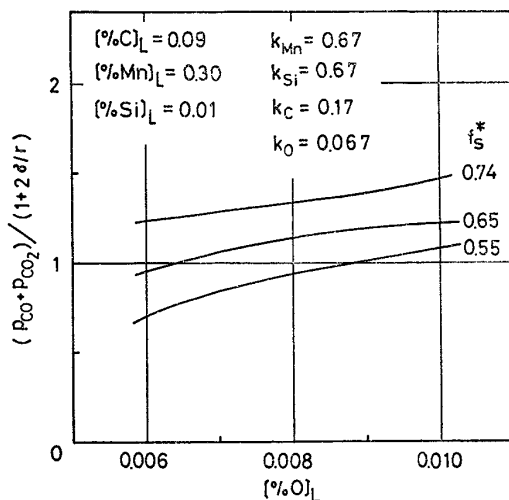


Fig. 8. Relation between  $(p_{CO} + p_{CO_2}) / (1 + 2\sigma/r)$  and  $[\%O]_L$  for three values of  $f_s^*$ .

説明できることを示している. なお計算では臨界 Mn 濃度に対して Si 濃度が影響することが予想されたが, 3.1 で示したように本研究での Si 濃度範囲は 0.009~0.014% と狭く, 詳細な検討は行えなかつた.

つぎに臨界 Mn 濃度に対する O 濃度の影響については, 前報<sup>2)</sup>の Fe-C-Si-O 系の場合とはほぼ同様の考察により, O 濃度の影響がほとんど無視できることが説明できる. したがってここでは詳しい説明を省略する.

#### 4.5 総括

以上の考察によれば Mn を含む場合のマクロ気孔生成機構は前報<sup>2)</sup>の Si を含む場合とはほぼ同様に考えることができ, さらにこれらの結果は Fe-C-O 系の場合<sup>1)</sup>の気孔生成と共通の立場で説明することができた. 本研究の場合とくに興味あることは, 添加された Mn と, すでに鉄試料中に含まれている微量の Si の両方が脱酸元素として寄与しており, Mn および Si による反応を考えることにより実験結果を説明できたことである. このことは, 実際においても複数の脱酸元素が不純物として鉄中に含まれている場合には, それらがたとえ低濃度であつても凝固時に濃化し, デンドライト樹間の化学反応に複雑に関与する可能性があることを示唆するものである.

なお TURKDOGAN<sup>3)</sup>は Mn および Si を含む場合の気孔生成に関する解析について興味ある研究を行つているが, マクロ気孔の生成条件として凝固界面の濃縮相において  $p_{CO} = 1 \text{ atm}$  が満足された場合としている. マクロ気孔生成の臨界条件に対する解析および計算結果が示されているが, 本研究で述べたような気孔生成の機構までは反映したものではない.

以上凝固中の気孔生成について総合的に考察を行つたが, 著者らの一連の研究はいずれも 0.1% 程度の C 濃度を対象としている. このことは, 前報<sup>2)</sup>でも述べたように凝固組織に関する理由のほか, 基本となる Fe-C-O 系での気孔生成の機構が上記の C 濃度付近でかなり明確に説明できることに立脚している. 現在著者らは上記以外の C 濃度についても研究を行つており, 凝固組織の変化も考慮した凝固モデルを検討している.

## 5. 結 論

Mn を含む鉄の一方凝固実験を C 濃度 0.09~0.12% について行ない, CO 気孔生成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 Mn 濃度は 0.29~0.31% である. 臨界 Mn 濃度に対する O 濃度の影響は本実験範囲内では無視できた.

(2) マクロ気孔発端部には, Fe-C-O 系の場合と同様に小気孔がデンドライト樹間で生成しており, その小気孔生成過程は 3 段階に分けて考えることができる. とくに第 2 段階の臨界小気孔の成長がマクロ気孔生成を決定づける要因となる.

(3) 本研究に用いた鉄にはすでに Si が約 0.01% 含まれており, これがデンドライト樹間の化学反応に重要な影響を与える.

(4) 濃縮液相における臨界小気孔の生成には C, O の過飽和のない状態で行われると考えられた.

(5) CO 気孔生成の臨界 Mn 濃度は C, O の平衡凝固による濃縮, Mn および 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) 野村宏之, 森一美: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1143
- 2) 野村宏之, 森一美, 中島敏洋: 鉄と鋼, 65 (1979) p. 583
- 3) E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 2100
- 4) 向井楠宏, 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌 32 (1968), p. 1149
- 5) 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]
- 6) K. P. ABRAHAM, M. W. DAVIES and F. D. RICHARDSON: JISI, Sep. (1960), p. 82
- 7) 草野昭彦, 伊藤公允, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 553
- 8) J. C. YARWOOD, M. C. FLEMINGS and J. F. ELLIOTT: Met. Trans., 2 (1971), p. 2573
- 9) 藤沢敏治, 今岡和也, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 196
- 10) 藤沢敏治, 野村 真, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 720