

© 1983 ISIJ

# Fe-C 合金の凝固時における気孔生成に及ぼす S の影響

論文

加藤 栄一\*・平野 淳\*2

## Effect of Sulfur on the Formation of Blowholes during Solidification of an Fe-C Alloy

Eiichi KATO and Atsushi HIRANO

### Synopsis :

Experiments on the formation of  $N_2$  blowholes and CO blowholes in unidirectionally solidified Fe-C alloy with various sulfur concentrations are made, and the experimental results are discussed on the basis of the interdendritic segregation model.

Sulfur enhances the formation of bubbles and retards the detachment of bubbles from solid-liquid interface. Consequently, sulfur enhances the formation of blowholes. This characteristic of sulfur is shown remarkably in the formation of  $N_2$  blowholes. This effect of sulfur is attributed to that sulfur is surface active; the surface tension of iron is reduced by sulfur and the formation of bubbles in interdendritic liquid becomes easy, and the rate of the gas evolution from iron is decreased by the adsorption of sulfur on the surface of iron.

In addition, the effect of stirring of liquid phase by high frequency induction on the formation of blowholes is studied. Stirring of liquid phase depresses the formation of blowholes especially that of  $N_2$  blowholes. This effect of stirring is attributed to the lag of enrichment of the solute in interdendritic liquid.

## 1. 緒 言

鋼の凝固時における気孔のコントロールはリムド鋼の造塊や、非脱酸鋼あるいは弱脱酸鋼などのいわゆる軟質材の連続铸造において大きな問題となる。

リムド鋼やセミキルド鋼の造塊時の気孔生成に及ぼす S の影響については、いくつかの報告<sup>1)~4)</sup>があるが、基礎的な研究はいまだ十分でない。本研究においては、一方向凝固装置を用いて、Fe-C 合金の凝固時における気孔生成に及ぼす S の影響について実験を行い、その結果について、モデルを用いて考察を行った。O は S と同様に強い表面活性元素であるので、S の影響が明瞭に現れるであろうと考えられる。N<sub>2</sub> 気孔についてまず実験を行い、ついで CO 気孔に関する実験を行った。

## 2. 実験装置ならびに実験方法

試料の溶解および凝固には、森ら<sup>5)</sup>が用いたのと同様な一方向凝固装置を用いた。加熱には 300 kHz, 8 kW の高周波誘導加熱炉を用いた。母試料は内径 19 mm のマグネシア管中で溶解され、試料は下方より水冷されており、高周波誘導コイルを上昇させることにより、一方向凝固する。加熱に際して誘導攪拌を与えた攪拌浴の試

料と、モリブデン製シールドを用いて誘導攪拌を抑えた静止浴の試料とについて実験を行った。

母試料は電解鉄を真空溶解し、目的の C 濃度 (0.25% C) にした後、鍛造、旋盤加工し、直径 17 mm, 長さ 95 mm の円柱にして用いた。母試料の組成は Table 1 に示した。

実験は Table 2 に示したように、5 シリーズについて行った。A, B, C シリーズは N<sub>2</sub> 気孔生成について、D, E シリーズは CO 気孔生成について実験した。

A シリーズの実験手順は次のようである。試料の加熱は Ar+H<sub>2</sub> 混合ガス流中で行い、溶落ち後、目的の N<sub>2</sub> 分圧の Ar+N<sub>2</sub> 混合ガスと溶鉄とを平衡させた。溶鉄中の N 濃度は Sieverts の法則に従い、N<sub>2</sub> 分圧により決定されることが確認された。ガス流量は 1200 cc/min である。A シリーズの場合、モリブデンシールドを用いて静止浴とした。溶鉄の表面温度は光高温計を用いて測定し、1550°C とした。S を所定量添加し、Fe-Al-Si 合金により脱酸を行った。予備実験で確認した平衡到達時間が経過した後、石英管により液相から分析用試料を採取した。凝固速度はコイルの上昇速度によつて調整し、すべてのシリーズについて 5 mm/min とした。凝固後、X線透過によつて試料中のマクロ気孔を観察し、また試

昭和 55 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 11 月 30 日受付 (Received Nov. 30, 1982)

\* 早稲田大学理工学部 工博 (School of Science and Engineering, Waseda University, 3-4-1 Okubo Shinjuku-ku 160)

\*2 早稲田大学大学院 (現: 三菱金属(株)) (Graduate School, Waseda University, Now Mitsubishi Metal Corp.)

Table 1. Chemical composition of Fe-C alloy (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	O
0.25	0.009	0.034	0.004	0.0055	<0.01	<0.01	0.0015

Table 2. Experimental conditions.

Series	Deoxidation	States of melts	$P_{N_2}$ (atm)	S(wt%)
A	killed by Fe-Al-Si	quiescent	0.4-0.72	0.0055-0.15
B	killed by Fe-Al-Si	stirred	0.6-0.78	0.0055-0.15
C	not killed	quiescent	0.3-0.5	0.0055-0.17

Series	States of melts	$P_{CO}$ (atm)	S(wt%)
D	quiescent	0.148-0.873	0.0040-0.1319
E	Stirred	0.148-0.873	0.0045

料を縦方向に切断し、断面の観察を行った。B, C シリーズは A シリーズとほぼ同様の操作を行ったが、比較のために、B シリーズは高周波誘導加熱による攪拌浴とし、C シリーズでは脱酸を行わなかった。

同 D, E シリーズについても基本的操作は A シリーズと同様である。Ar+H<sub>2</sub> 混合ガス流中で溶解後、総流量 800 cc/min の CO+CO<sub>2</sub>+Ar 混合ガスと溶鉄とを平衡させ、S の添加後に A シリーズと同様に凝固させた。D シリーズは静止浴、E シリーズは攪拌浴とした。

### 3. 実験結果

#### 3.1 N<sub>2</sub> 気孔生成に対する S の影響

Fig. 1 に A シリーズの実験結果を示す。横軸はバルク溶鉄中の S の分析値で、縦軸は雰囲気中の N<sub>2</sub> 分圧 ( $P_{N_2}$ ) である。図中のそれぞれの条件の位置に試料縦断面の模式図を示したが、図に示されているように、 $P_{N_2}$  が低く、また S 濃度が低い場合には気孔が生じない。これに対して、 $P_{N_2}$  が高く、S 濃度の低い場合は生じた気泡が浮上離脱した。換言すると、S は気孔の生成を促進した。なお気泡の離脱は溶鉄表面の観察により確認された。Fig. 1 中に、試料の三つのグループの境界線を点線で示した。

Fig. 2 に C シリーズの結果を示した。このシリーズでは脱酸を行わず、試料中の O 濃度は 0.0015% 程度である。気孔生成に対する S の影響は A シリーズと同じであるが、気孔生成のための  $P_{N_2}$  の臨界値は A シリーズと比較して約 0.15 atm 低下している。

#### 3.2 CO 気孔生成に対する S の影響

CO 気孔生成に S の影響について検討した D シリ

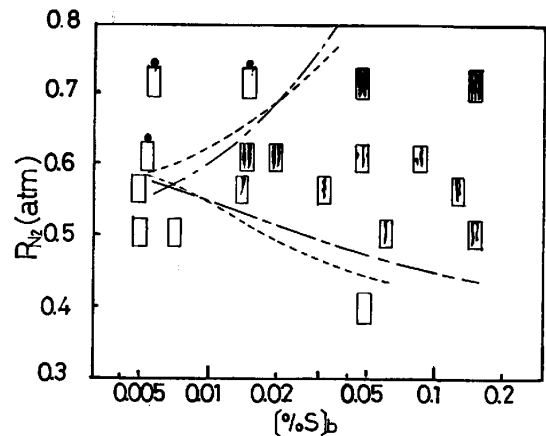


Fig. 1. Schematic drawings of longitudinal sections of specimens related to sulfur content and the partial pressure of N<sub>2</sub> in the atmosphere (A series). Solid circle (●) indicates that bubbles were detached from solid/liquid interface. Experimentally determined critical conditions for N<sub>2</sub> blowhole formation and N<sub>2</sub> bubble detachment are shown by dotted lines. The calculated conditions are shown by chain lines.

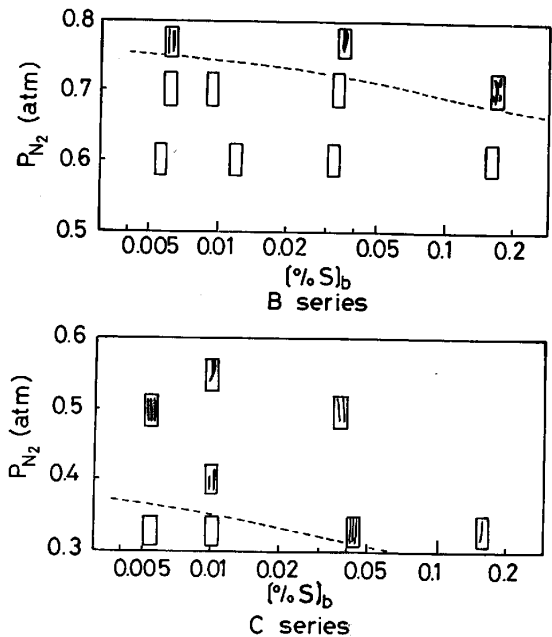


Fig. 2. Schematic drawings of longitudinal sections of specimens related to sulfur content and the partial pressure of N<sub>2</sub> in the atmosphere (B series: stirred melt, C series: not killed).

ズの結果を Fig. 3 に示した。縦軸に雰囲気中の CO 分圧 ( $P_{CO}$ ) と O 濃度の計算値を示した。CO<sub>2</sub> 分圧は C 濃度が 0.25% になるように調整したが、CO 分圧に比べてきわめて小さい。

D シリーズの CO 気孔についても  $P_{CO}$  の上昇にとともに、三つのグループに分かれ、A シリーズの N<sub>2</sub> 気孔と同様に S 濃度が高まるとマクロ気孔発生のための  $P_{CO}$

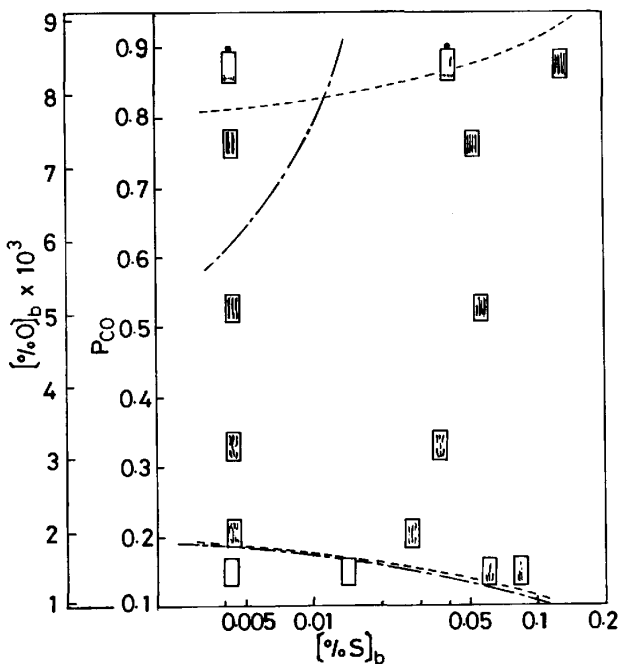


Fig. 3. Schematic drawings of longitudinal sections of specimens related to sulfur content and the partial pressure of CO in the atmosphere (D series). Solid circle (●) indicates that bubbles were detached from Solid/Liquid interface. Experimentally determined critical conditions for CO blowhole formation and CO bubble detachment are shown by dotted lines. The calculated conditions are shown by chain lines.

の臨界値が低下し、気泡離脱のための  $P_{CO}$  の臨界値は上昇している。その結果、S 濃度の増加にともないマクロ気孔が生成する  $P_{CO}$  の範囲が拡がり、マクロ気孔が生成しやすくなる。しかし、マクロ気孔が生成する  $P_{CO}$  の範囲は、A シリーズにおけるマクロ気孔の生成する  $P_{N_2}$  の範囲と比較して上下に著しく拡がっている。なお S 濃度が低い  $[\%S]_b = 0.0045$  の場合の CO 気孔生成条件は、野村、森<sup>6)</sup>の結果と比較的良好一致を示している。

### 3.3 マクロ気孔生成に対する液攪拌の影響

B シリーズと E シリーズではモリブデンシールドを用いず攪拌浴とした。Fig. 2 と Fig. 4 にその結果を示す。

まず、 $N_2$  気孔の B シリーズでは、静止浴の A シリーズと比べ、マクロ気孔発生のために 0.2 atm 程度高い  $P_{N_2}$  を必要としている。したがって、液攪拌によつてマクロ気孔発生が抑制されることが示された。また、A シリーズで気泡が離脱浮上した条件でも B シリーズでは気孔が生成しており、液攪拌は気泡の離脱浮上を促進することはないと考えられる。

Fig. 4 は  $[\%S] = 0.0045$  で静止浴の D シリーズと攪拌浴の E シリーズとを比較したものである。Fig. 4 を

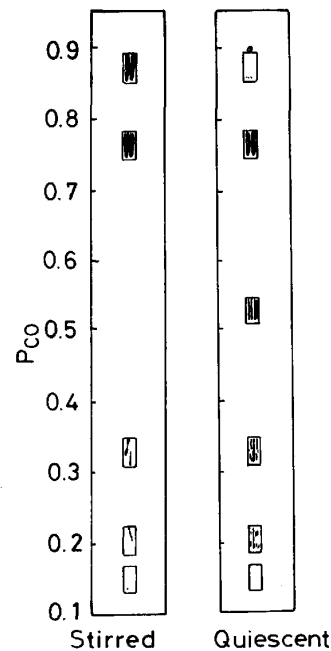


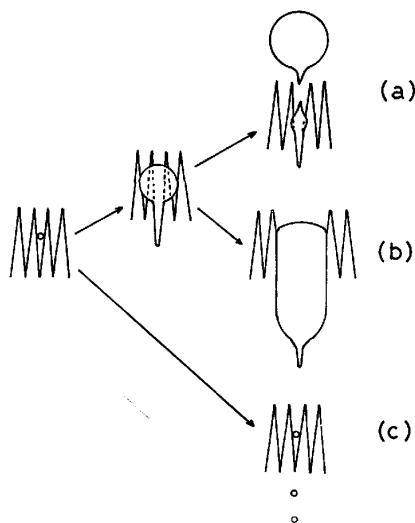
Fig. 4. Comparison of E series (stirred melt) and D series (quiescent melt). Sulfur content is 0.0045%.

見ると、CO 気孔生成のための臨界 CO 分圧に関しては、森ら<sup>7)</sup>の結果同様に液攪拌の影響があまり示されていない。しかし、それぞれの気孔を観察すると  $P_{CO}$  が低い場合、攪拌浴のほうが気孔径、気孔数がかなり小さくなっている。また、攪拌浴では CO 気泡の離脱は  $N_2$  気泡同様抑制されている。

## 4. 考 察

### 4.1 マクロ気孔発生条件とマイクロ気泡

デンドライト間の液相中の溶質は凝固の進行にともない濃化していく。その結果デンドライト間でのガス発生圧が上昇し、ある固相率でマイクロ気泡が発生する。本実験条件では外気からの気泡のまき込みは考えられず、このマイクロ気泡がマクロ気孔の母体と考えられる。加藤、杉本<sup>8)</sup>や野村、森<sup>6)</sup>が提唱しているように、高固相率でマイクロ気泡が発生した場合、マイクロ気泡は高次のデンドライト間に閉じ込められ、濃縮液からガスの供給を十分受けられずマクロ気孔へと成長できないと考えられる (Fig. 5(c)). Photo. 1 は閉じ込められたマイクロ気孔である。しかし、ある臨界の固相率より低い固相率でマイクロ気泡が発生した場合、濃縮液からガスの供給を受けマクロ気孔へと成長していくと考えられる (Fig. 5(b)(a)). マクロ気孔の下端には針であけたような小気孔が存在し、これはデンドライト間でマイクロ気孔が成長した部分と推定され、野村ら<sup>6)</sup>も観察している。



(a) Bubble was detached from solid/liquid interface.  
 (b) Blowhole was formed.  
 (c) Microporosity was formed.

Fig. 5. Schematic drawings of bubble growth.

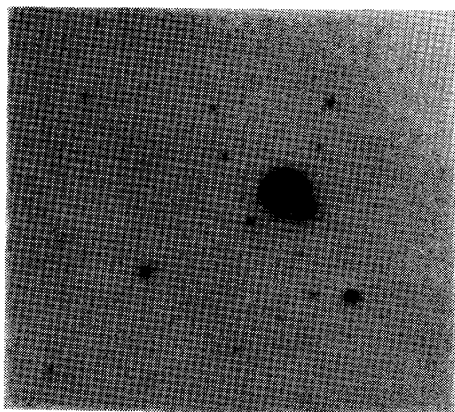


Photo. 1. Microporosity in specimen.(×250)

4.2 マクロ気孔発生に対する S の影響

A~D シリーズを見ると, S は明らかにマクロ気孔の発生を助長している. S の影響の要因として挙げられるのは次のとおりである.

- 1) ガスの吸収, 放出の妨害
- 2) S<sub>2</sub> ガスの発生
- 3) C, O, N などの活量への影響
- 4) 表面張力の低下

1) のガスの放出, 吸収に対する S の妨害は気泡の成長を抑制するように作用するので, この場合は除外され, また 2) 3) の要因は計算によるとほぼ無視できる.

4) の表面張力については, S は強い表面活性元素であるので, 溶鉄中の S の濃度が変化すると, 表面張力は大きく変化する. デンドライト間のマイクロ気泡には大気圧のほかこの表面張力が加わる. マイクロ気泡に加えられる圧力を P<sub>B</sub>(atm) とすると,

$$P_B = 1 + 9.87 \times 10^{-7} \times 2\gamma / r \dots\dots\dots (1)$$

となる.  $\gamma$  は表面張力 (dyn/cm),  $r$  は気泡半径 (cm) である. S 濃度が高くなると, 表面張力  $\gamma$  の値が低下し, P<sub>B</sub> が小さくなってマイクロ気泡が発生しやすくなる. マイクロ気泡はマクロ気泡の母体と考えられるので, 表面張力の低下によりマクロ気孔の発生が促進される.

4.3 N<sub>2</sub> 気孔発生条件

試料断面の顕微鏡観察によると, デンドライト間に閉じ込められたと考えられるマイクロ気孔の最大直径はほぼ 50  $\mu$  で, これより大きいマイクロ気泡はすべてマクロ気孔へ成長したものと思われる. そこで臨界条件のマイクロ気泡として, 直径 50  $\mu$  の気泡について考察する.

KOZAKEVITCH-URBAIN<sup>9)</sup> の実験結果をもとに, 森ら<sup>10)</sup> が求めた O 濃度と表面張力との関係式を参考にして, S の影響を加えた次のような式を求めた.

$$\gamma = 1790 - 725 \log (1 + 123[\%O] - 576 \log (1 + 75[\%S])) \dots\dots\dots (2)$$

デンドライト間の液相中の溶質濃度  $c_i$  とバルク中濃度  $c_b$  との関係は固相内の拡散による移動が無視できる場合には次式で示される.

$$c_i = c_b(1-g)^{k-1} \dots\dots\dots (3)$$

上式中の  $g$  は固液共存相における固相率,  $k$  は溶質の平衡分配係数である. 用いた分配係数の値を Table 3 に示した. また固相内の拡散が速やかな場合は, いわゆる平衡凝固モデルによる次式で示される.

$$c_i = \frac{c_b}{1 - (1-k)g} \dots\dots\dots (4)$$

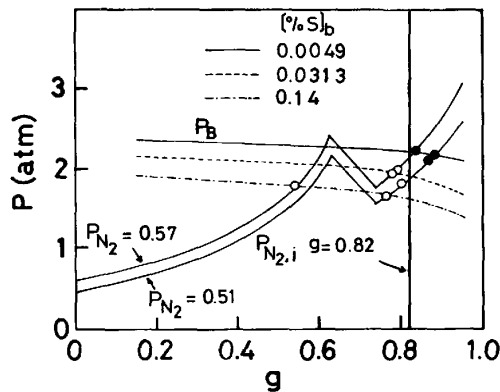
森ら<sup>10)</sup> は C, O について検討し, これらの溶質元素の分布は(4)式に従うと結論している. S については固体内の拡散係数が C, O に比較して 2 桁以上小さいので, (3)式を計算に用いた. しかし, 本研究においてはいずれの式を用いても, ほとんど同じ結果が得られた.

A シリーズの N<sub>2</sub> 気泡に関しては, 脱酸を行っているので, O の影響を無視し, 直径 50  $\mu$  のマイクロ気泡に加わる圧力 P<sub>B</sub> と  $g$  との関係を Fig. 6 に示した. Fig. 6 中にはまたデンドライト間の N<sub>2</sub> 平衡圧力 P<sub>N<sub>2</sub>,i</sub> を雰囲気気の P<sub>N<sub>2</sub></sub> が 0.51 atm および 0.57 atm の場合についても示してある. デンドライト間液相中の N の濃度 [%N]<sub>i</sub> は C, O と同じく(4)式に従うとすると, P<sub>N<sub>2</sub>,i</sub> は次式によつて算出される.

$$P_{N_2,i} = \left( \frac{f_N \cdot [\%N]_i}{K_N} \right)^2 = \left( \frac{f_N}{K_N} \cdot \frac{[\%N]_b}{1 - (1-k_N)g} \right)^2 \dots\dots\dots (5)$$

式中 K<sub>N</sub> は

$$\frac{1}{2} N_2(g) = N \dots\dots\dots (6)$$



(○ : blowhole was formed, ● : no blowhole was formed)  
 Fig. 6. Internal gas pressure,  $P_B$  of bubble of which diameter is  $50 \mu$  and equilibrium partial pressure of nitrogen,  $P_{N_2,i}$  corresponding to its concentration in the enriched liquid at any stage of solidification.

で示される反応の平衡定数<sup>13)</sup>,  $f_N$  は N の活量係数であるが, ここでは濃度が高く, また N との相互作用係数  $e_N^N$  の値の大きい ( $e_N^N=0.13^{14}$ ) C の影響のみを考慮した. なお  $k_N$  は N の平衡分配係数である.  $P_{N_2,i}$  の値が  $g$  の値の増加とともに増大したのち, いったん減少するのは, 包晶反応が起こるためである.

デンドライト間でマイクロ気泡が安定に存在するためには  $P_{N_2,i}$  が  $P_B$  より大きいことが必要である. したがって Fig. 6 中に示されているように, S 濃度によってマイクロ気泡が安定化する固相率が変化する. そこで Fig. 6 中に  $P_B$  と  $P_{N_2,i}$  の交点に相当する実験条件でマクロ気泡が発生した場合には交点に白丸を, 発生しなかつた場合には黒丸を示した. なお  $P_{N_2,i}$  は包晶反応のためいったん減少するが, その場合,  $P_{N_2,i} < P_B$  になる時は, 気泡が不安定になつて消滅するので, 交点が二個以上ある場合には  $g$  の大きな値における交点に丸をつけた. Fig. 6 に示されているように, 低い固相率でマイクロ気泡が安定化した試料ではマクロ気泡が発生し, 高い固相率で安定化した試料ではマクロ気泡が発生していない. 図に示されている結果からこの臨界の固相率は  $N_2$  気孔に対して 0.82 であつた. すなわち  $g=0.82$  で

$$P_{N_2,i} \geq P_B \dots\dots\dots (7)$$

という条件を満たすことがマクロ気孔発生のために必要と考えられる. この条件を満たす  $[\%S]_b$  と  $P_{N_2}$  との関係を実験的に計算し, Fig. 1 中に右下がりの一点鎖線で示したが, このようなモデルが妥当であることを示していると思われる.

4.4 CO 気孔発生条件

CO 気孔についても  $N_2$  気孔と同じく, 臨界状態のマイクロ気泡の直径を  $50 \mu$  として考察を進める. CO 気

Table 3. Equilibrium distribution ratios used for calculation.

Element	S	O	C	N
$\delta$ iron	0.02 <sup>11)</sup>	0.02 <sup>11)</sup>	0.20 <sup>12)</sup>	0.25 <sup>12)</sup>
$\gamma$ iron	0.02 <sup>11)</sup>	0.02 <sup>11)</sup>	0.30 <sup>12)</sup>	0.48 <sup>12)</sup>

泡の場合, 強い表面活性元素である O の濃化により,  $g$  の増大に伴う表面張力の低下は  $N_2$  気泡の場合より速やかになる.

デンドライト間の CO 発生圧  $P_{CO,i}$  は次式により求まる.

$$P_{CO,i} = K_{CO} \cdot f_C [\%C]_i \cdot f_O [\%O]_i \\ = K_{CO} \frac{f_C [\%C]_b}{1 - (1 - k_C)g} \cdot \frac{f_O (\%O)_b}{1 - (1 - k_O)g} \dots\dots\dots (8)$$

ここで  $K_{CO}$  は

$$C + O = CO(g) \dots\dots\dots (9)$$

で示される反応の平衡定数,  $f_C, f_O$  はそれぞれ C および O の活量係数であるが, この場合も  $N_2$  気孔の場合と同じく C の影響のみを考慮した.  $[\%C]_b, [\%O]_b$  はそれぞれ溶鉄バルク中の C および O の濃度,  $k_C, k_O$  はそれぞれ C および O の平衡分配係数である.

上述の式を用いて  $P_{CO,i}$  と  $g$  の関係を求め, この値と  $P_B$  の値の比較から Fig. 6 と同様に, CO マクロ気孔発生臨界の固相率として 0.83 が得られた. すなわち  $g=0.83$  で

$$P_{CO,i} \geq P_B \dots\dots\dots (10)$$

となり, マクロ気泡が安定に存在することが, CO のマクロ気孔発生条件となる. この臨界固相率の値は  $N_2$  気孔の場合の値と良く一致している. 上式の間関係を満たす  $P_{CO}$  と  $[\%S]_b$  の関係を Fig. 3 に一点鎖線で示した.

以上の考察から, マクロ気孔発生条件はデンドライト間のマイクロ気泡がある臨界の固相率より低い固相率で発生することであり, また, マクロ気孔発生に対する S の影響は, 表面張力を低下させることによつて, このマイクロ気泡の発生を助長したためであると考えられる.

4.5 気泡離脱に対する S の影響

A, D 両シリーズにおいて, 雰囲気中の  $N_2$  あるいは CO の分圧が高く, S の濃度の低い試料では, 気泡は凝固界面から離脱浮上し, プローホールとして残らなかつた. (Fig. 1, Fig. 3 の・印のついた試料). この気泡の離脱浮上は溶鉄表面の観察により確認され, リムド鋼塊のリミングアクションに相当すると考えられる. これらの試料中には, 気泡が離脱したときその一部が残留したと考えられる気孔が観察された (Photo. 2). この写

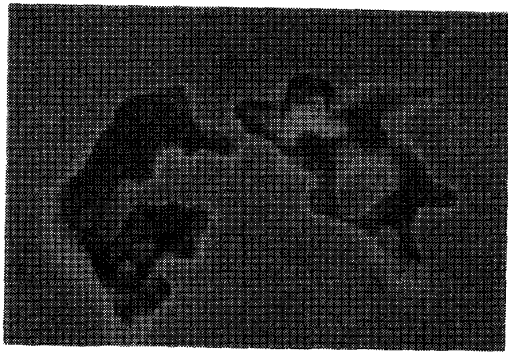


Photo. 2. Remained porosity by bubble detachment. (×200)

真を見ると、数本のデンドライトにまたがって成長していたことがわかる。

リムド鋼塊のリミングアクションに及ぼすSの影響についてはいくつかの報告があり<sup>1)~4)</sup>、いずれもリミングアクションがSによつて抑制されることを見出している。本実験においても、S濃度が高くなると気泡の離脱が起こりにくくなっている。気泡の離脱に対するSの影響としては次の二つが考えられる。

- 1) 気泡の表面張力の低下
- 2) ガス放出速度の低下

表面張力が低下すると気泡は離脱しやすくなるが、実験結果は逆の傾向を示している。ゆえに2)に示されている影響によつて気泡が離脱しにくくなったものと思われる。

4.6 気泡離脱条件

Photo. 2 に示したように、気泡離脱後に残留している気孔は数本のデンドライトにまたがって存在している。したがって気泡は離脱直前まで固液共存相中で濃縮液よりガスの供給を受けて、Fig. 5 中に示したように成長したと考えられる。気泡へのガスの体積フラックスを  $J(\text{cm/s})$ 、気泡半径を  $r(\text{cm})$ 、気泡体積を  $V(\text{cm}^3)$  とすると、気泡を球と仮定して

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \dots\dots\dots (11)$$

$$\frac{dV}{dt} = 4 \pi r^2 \frac{dr}{dt} \dots\dots\dots (12)$$

となる。気泡の体積増加速度  $dV/dt$  は気泡表面からのガス供給速度に等しいはずであるから

$$\frac{dV}{dt} = 4 \pi r^2 J \dots\dots\dots (13)$$

という関係が得られる。式(12)、(13)を用いて

$$\frac{dr}{dt} = J \dots\dots\dots (14)$$

となる。気泡の凝固進行方向への成長速度は  $2 \cdot dr/dt$  であり、これが凝固速度  $f(\text{cm/s})$  より大きければ気泡が

離脱するはずであるが、気泡が完全な球形であり、また気泡の表面全体がデンドライト間の液相に接触しているというようにきわめて単純化したモデルを用いているので、これを補正するという意味で、気泡成長速度が凝固速度のある係数 ( $\alpha$ ) 倍になったとき気泡が離脱浮上とした。すなわち気泡離脱条件は

$$2 \frac{dr}{dt} \geq \alpha f \dots\dots\dots (15)$$

で示される。式(15)を式(14)と組み合わせて

$$J \geq \frac{\alpha}{2} f \dots\dots\dots (16)$$

が得られる。

まず  $N_2$  気泡離脱条件について考察する。佐野<sup>15)</sup>らによると気相中  $N_2$  分圧が高い場合、 $N_2$  ガス放出は1次反応式で表される。さらに PEHLKE and ELLIOTT<sup>16)</sup> による測定結果と、長、井上<sup>17)</sup>の論文を参考にして次式を求めた。

$$\frac{d[\%N]}{dt} = \frac{k_1}{[\%S]_i^{2/3}} ([\%N]_i - [\%N]_e) \dots (17)$$

式中  $[\%N]_e$  は気泡中の  $N_2$  と平衡する溶鉄中のNの濃度である。これより  $N_2$  の体積フラックス  $J_{N_2}$  は

$$J_{N_2} = \frac{RT\rho}{100MP_B} \cdot \frac{k_1}{[\%S]_i^{2/3}} ([\%N]_i - [\%N]_e) \dots\dots\dots (18)$$

となる。ここで  $R$  は気体定数、 $\rho$  は溶鉄密度、 $M$  は  $N_2$  の分子量である。 $k_1$  は速度定数で  $1500^\circ\text{C}$  で  $1 \times 10^{-3}$  (1/s)、 $[\%N]_i$ 、 $[\%S]_i$  はそれぞれ、濃縮液中のN、Sの平均濃度である。平均溶質濃化率は

$$\frac{\int_0^1 \frac{(1-g)}{1-(1-k)g} dg}{\int_0^1 (1-g) dg}$$

とした。

式(18)より求めた  $J_{N_2}$  と雰囲気中  $N_2$  分圧  $P_{N_2}$ 、およびバルク液相中S濃度  $[\%S]_b$  との関係を図. 7 に示した。ここに示されているようにSの増加にしたがって  $J_{N_2}$  は著しく減少する。Fig. 2 に示された実験結果において、 $P_{N_2} = 0.72 \text{ atm}$  の場合、 $[\%S]_b = 0.0145$  の時には気泡が離脱浮上し、 $[\%S]_b = 0.048$  の時には気孔が残留した。このような実験結果と対応させて  $\alpha = 8$  とした場合の  $\frac{\alpha}{2} f$  の直線を図. 7 中に示した。この図から式(16)の成り立つ条件を求め、 $N_2$  気泡の離脱の臨界条件として Fig. 1 中に右上がりの一点鎖線で示したが実験結果と良く対応している。

次に CO 気泡の離脱条件を同じモデルを用いて考察する。CO 脱ガス反応は  $N_2$  と比べて反応が複雑で解

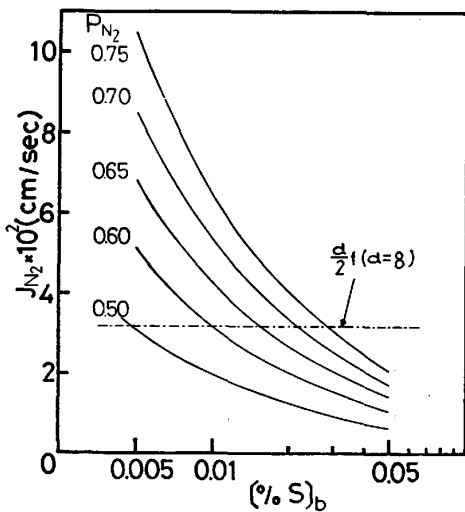


Fig. 7. Calculated curves of volume flux of  $N_2$  against sulfur content.

析が困難である。今回は松野ら<sup>3)</sup>の研究結果に基づいた次式を用いて CO の体積フラックス  $J_{CO}$  を求めた。

$$J_{CO} = \frac{RT}{P_B} \cdot 1.94 \times 10^{-4} \left\{ \frac{[\%O]_i - 0.0022P_B/[\%C]_i}{1 + 0.122P_B/[\%C]_i + [\%S]_i/0.0055} \right\} \dots (19)$$

ここで  $[\%O]_i$  および  $[\%C]_i$  は濃縮液中の平均溶質濃度で、 $[\%N]_i$  と同様にして求めた。  $J_{CO}$  についても  $J_{N_2}$  と同じく  $[\%S]_b$  の増加に伴い著しく低下する。  $N_2$  気泡の場合と同じく  $\alpha=8$  とし、CO 気泡離脱の臨界条件を求め、Fig. 3 中に一点鎖線で示した。計算結果は実験結果と定性的には一致しているが、S の影響が強く現れている。これは式(18)において  $[\%S]_i$  に関する項の値からも予想されることであるが、この差異の生じた理由は今のところ明らかでない。

4.7 気孔生成に及ぼす液攪拌の影響

3.3 で述べたように、液攪拌はマクロ気孔発生を抑制する傾向があり、特に  $N_2$  気孔については顕著である。これを解析するために、次のようなモデルを考えた。デンドライト間の固相率  $g_h$  まで、液攪拌による流動によつて洗浄され、デンドライト間液相中の溶質濃度は固相率が  $g_h$  になるまではバルク液相中の濃度と等しいとする。溶質の濃化は  $g_h$  のところから始まり、固液共存相中の物質収支から次の式が得られる。

$$g_h k c_b + (1 - g_h) c_b = g k c_i + (1 - g) c_i \dots (20)$$

ここで  $k$  は溶質の分配係数、 $c_b$ 、 $c_i$  はそれぞれ溶質のバルク液相中およびデンドライト間液相中の濃度である。式(19)から  $c_i$  は次のようになる。

$$c_i = c_b \frac{1 - (1 - k)g_h}{1 - (1 - k)g} \dots (21)$$

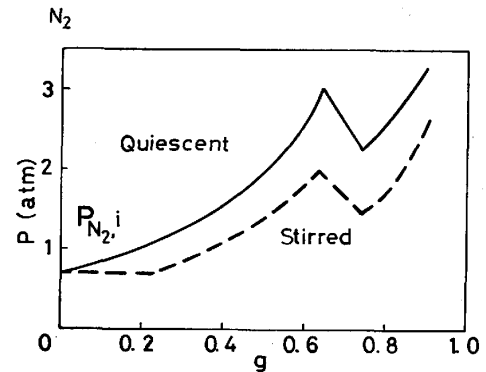


Fig. 8. Comparison of  $P_{N_2,i}$  in quiescent melt and stirred melt.

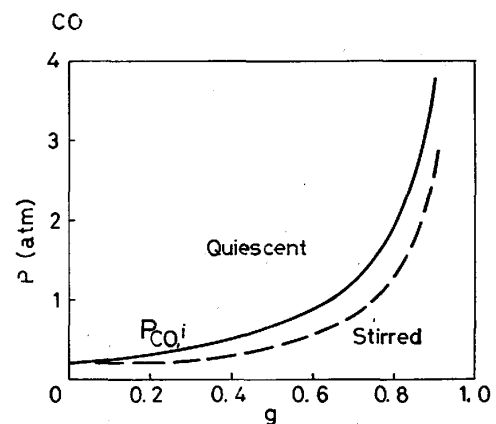


Fig. 9. Comparison of  $P_{CO,i}$  in quiescent melt and stirred melt.

$g_h$  の値を直接求めることはできないが、B シリーズの実験結果において、 $P_{N_2}=0.70$  atm の場合、 $[\%S]_b=0.0327$  の時は気孔が生ぜず、 $[\%S]_b=0.1607$  の時は気孔が生じた。前述のように気泡安定の臨界固相率を0.82 とし、この固相率で  $[\%S]_b=0.0327$  の時は  $P_B > P_{N_2,i}$  で、 $[\%S]_b=0.1607$  の時は  $P_{N_2,i} > P_B$  となるような  $g_h$  を求めると、 $g_h=0.22$  が得られた。この値を式(21)に代入して  $c_i$  を求め、それから得られた  $P_{N_2,i}$  と  $g$  との関係を図. 8 に示した。図に示されているように、攪拌によつてデンドライト間における  $P_{N_2,i}$  の上昇に遅れが見られる。そのためにマイクロ気泡はデンドライト間に閉じ込められやすくなり、 $N_2$  マクロ気孔が発生しにくくなると考えられる。

Fig. 4 に示したように、CO 気孔に関しては  $N_2$  気孔のような攪拌の影響は見られない。Fig. 9 に攪拌浴における  $P_{CO,i}$  の曲線を示したが、高固相率において  $P_{CO,i}$  の変化が大きく、マクロ気孔発生臨界固相率付近では、攪拌による濃化の遅れが小さい。このために、CO マクロ気泡の発生に対して、液攪拌による差が現れにくくなつていと考えられる。しかし、Fig. 4 に示

されているように、攪拌浴で発生したマクロ気孔は、静止浴に比べて数が少なく、直径も小さい。これは攪拌による洗浄効果によりデンドライト間の濃縮液中の平均溶質濃度が低下し、脱ガス速度  $J_{CO}$  が減少したためと考えられる。

## 5. 結 言

一方向凝固実験装置を用い、 $[\%C]=0.25$  の Fe-C 合金について、 $N_2$  あるいは CO による気孔生成に及ぼす S の影響について実験を行った。なお凝固速度は 5 mm/min とした。その結果、次の知見が得られた。

1. 試料中の S 濃度が一定の場合、雰囲気中の  $N_2$  あるいは CO ガスの分圧が低い時にはマクロ気孔が発生しないが、これらの分圧が上昇すると、管状のマクロ気孔が発生し、さらに分圧が上昇すると、気泡が離脱浮上し、気孔が残留しなくなる。

2. 試料中の S 濃度が高くなると、マクロ気泡が生成しやすく、また生成した気泡が残留しやすくなる。その結果、S はマクロ気孔の生成を促進する。この現象はとくに  $N_2$  気孔について明確に現れた。

3. デンドライト間の液中では N, C, O などが濃化されてマイクロ気泡が発生するが、これがマクロ気泡になるためには、固相率がある一定値よりも小さい時点において発生する必要がある。S 濃度が高いと、表面張力が低下し、固相率のより低い時点で、マイクロ気泡が安定すると考えられる。

4. 試料中の S 濃度が高くなると、溶鉄から気泡へのガス放出速度が低下し、気泡の成長が遅くなるために、気泡が残留して、気孔になりやすくなると考えられる。

5. 試料の液攪拌を行うことによつて、気孔生成、とくに  $N_2$  気孔生成が抑制された。これは液流動による洗浄効果によつて、デンドライト間の液相中の溶質の濃化

が抑制されるためであると思われる。

おわりに、試料の作製に御協力いただいた新日本製鉄(株)製品技術研究所に厚く御礼申し上げます。また実験に協力いただいた、西川正明、岩田嘉人、高橋正光の諸氏に感謝致します。なお本研究の研究費の一部は早稲田大学指定課題助成費によつたものであることを付記します。

## 文 献

- 1) R.B.G. YEO: *J. Met.*, 19 (1967), p. 23
- 2) 大久保益太, 榊井 明, 佐藤秀樹, 三好俊吉: 鉄と鋼, 54 (1968), S77
- 3) J. MATSUNO, S. OKANO, and H. Ooi: *Proc. ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ*, 11 (1971), p. 408
- 4) 久芳正義, 田阪 興, 伊藤幸良, 前出弘文: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 41
- 5) 森 一美, 下田輝久, 神森章光, 出口幹郎: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 874
- 6) 野村宏之, 森 一美: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1143
- 7) 森 一美, 平岩 正, 野村宏之: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2952
- 8) 加藤栄一, 杉本繁利: 学振 19 委 - No. 9401 (昭和 47 年 5 月)
- 9) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 58 (1961), p. 517
- 10) 森 一美, 神森章光, 出口幹郎, 下田輝久: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 887
- 11) J. CHIPMAN: *Basic Open Hearth Steelmaking*, 3rd. ed. (1964), p. 644 [AIME]
- 12) C.E. SIMS: *Electric Furnace Steelmaking*, Vol. 2, (1962), p. 99 [John Wiley & Sons]
- 13) 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]
- 14) G.K. SIGWORTH and J.F. ELLIOTT: *Met. Sci.*, 8 (1974), p. 298
- 15) 佐野正道, 森 一美, 松島美継, 鈴木 鼎: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 254
- 16) R.D. PEHLKE and J.F. ELLIOTT: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 227 (1963), p. 844
- 17) 長 隆郎, 井上道雄: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 19