

© 1983 ISIJ

## 鉄凝固時の CO マクロ気孔消滅の臨界酸素濃度

論 文

橋浦正史\*・野村宏之\*<sup>2</sup>・福井康二\*<sup>3</sup>・森 一美\*<sup>4</sup>Critical Oxygen Concentration for the Ceasing of CO  
Macroblowhole Growth during Solidification of Iron

Masashi HASHIURA, Hiroyuki NOMURA, Yasuji FUKUI, and Kazumi MORI

## Synopsis :

The iron containing about 0.1% C was solidified unidirectionally to obtain the basic information on the ceasing of growth of CO macroblowholes. Experiments were done for the two solidification rates of 5 and 10 mm/min. Blowhole growth was examined by X-ray radiography.

The critical oxygen concentration for the ceasing of blowhole growth at the solidification rate of 5 and 10 mm/min were 0.0028 ~ 0.0045% (C 0.10 ~ 0.11%) and 0.0034 ~ 0.0050% (C 0.11 ~ 0.12%), respectively. These critical concentrations agree with those obtained from the calculation on the basis of the model of steady growth of cylindrical blowholes.

## 1. 結 言

従来森ら<sup>1)~4)</sup>は一方向凝固実験装置を用いて、鉄凝固時の CO 気孔生成について実験し、主として凝固速度約 5 mm/min で、CO マクロ気孔生成の臨界組成およびその機構について検討してきた。この一連の研究の中で、CO マクロ気孔の成長停止つまり消滅についても検討を加えることが必要となつた。しかし CO マクロ気孔消滅に関する基礎的研究は、野村ら<sup>4)</sup>が一、二の実験を行つている以外報告は見当たらない。

本研究では、C 濃度約 0.1% の鉄を一定の速度で一方向凝固させ、生成、成長している CO 気孔を凝固途中で消滅させた。凝固試料の X 線透過写真を撮影し、気孔形状、分布および気孔消滅の位置を調べた。その結果を試料の分析結果と合わせて CO 気孔消滅の臨界酸素濃度を明らかにし、さらに凝固速度の影響についても検討した。

## 2. 実験装置および方法

実験は、従来森ら<sup>1)</sup>が行つてきたように、溶鉄試料の下部を水冷し、高周波コイルを一定速度で上昇させて、Ar 雰囲気内で一方向凝固させるものである。

## 2.1 実験装置

実験装置は今回新たに試作したもので、その概略を

Fig. 1 に示す。この装置は従来の装置と原理的には同じであるが、凝固試料の急冷装置を備え、さらに試料直径を小さくすることにより、凝固速度の調節を容易に行えるような構造とした。

試料の溶解に用いる高周波電気炉は 15 kW、100 kC の容量である。反応管には内径 40 mm、長さ 500 mm の石英管を用いた。るつぼは内径 12 mm、長さ 140 mm のマグネシア円管を側壁とし、水冷銅管に接続した純鉄プラグを底部とした。純鉄プラグのマグネシア管内に差し込んだ部分の長さは 20 mm 一定とした。ギアの組み合わせにより高周波コイルの移動速度を変えて、鉄の凝固速度を 5 あるいは 10 mm/min と変えた。なおるつぼと保護アルミナ管の間に厚さ 0.5 mm の M<sub>0</sub> 円管を置いた。この処置により、凝固界面の状態に影響を与えない程度のゆるやかな液の攪拌を残し、浴内部の組成を均一にすることが可能となつた。

また反応管内には、目的に応じて Ar、Ar-H<sub>2</sub>、Ar-CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスを流した。

凝固終了後、鉄試料を急下降させ、水スプレーにより急冷した。実験に供した純鉄試料は電解鉄を真空溶解後鍛造したもので、直径 11 mm、長さ 120 mm の大きさで、重さ約 88 g である。

## 2.2 実験方法

純鉄試料をるつぼに入れ、Ar-H<sub>2</sub> 雰囲気中で溶解、脱

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 1 月 13 日受付 (Received Jan. 13, 1982)

\* 岐阜工業高等専門学校 (Gifu Technical College, Shinsai-cho Motosu-gun 501-04)

\*<sup>2</sup> 豊橋技術科学大学 工博 (Toyohashi University of Technology)

\*<sup>3</sup> 名古屋大学大学院(現: 愛知製鋼(株)) (Graduate School, Nagoya University, Now Aichi Steel Works, Ltd.)

\*<sup>4</sup> 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University)

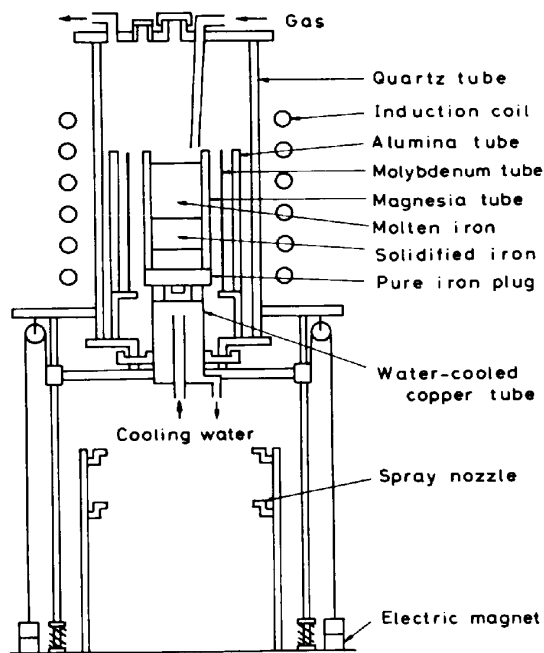


Fig. 1. Experimental apparatus.

酸する。つぎに黒鉛粒子および組織顕出を容易にするために Fe-P を添加して 0.1%C, 0.02%P の組成に調整する。ガスを Ar-CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスに切り換え 2.5 h 流し、浴と平衡させ、浴が CO 気孔生成の臨界値以上の C, O 濃度をもつようにする。この間浴の表面温度は、光高温計を用いて測定し、1570°C 一定に保持した。その後高周波コイルを上昇させて凝固を開始し、1~5 min 後に Ar 雰囲気中に切り換える。この操作で液中の O 濃度を下げ、成長している気孔を凝固途中で消滅させた。

凝固試料は縦割りし、その X 線透過写真を撮影し、気孔形状、分布および気孔消滅の位置を調べた。顕微鏡組織顕出には塩化第二鉄 40 g, 塩化第二銅 3 g, 水 500 ml および塩酸 40 ml の混合液を腐食液として用いた。溶鉄から採取した試料の分析には、C および O ともにクロム滴定法を用いた。X 線透過写真は、電圧 120 kV, 電流 4 mA, 露出時間 1 min として撮影した。なお試料の凝固方向で、近似的に 5 mm/min および 10 mm/min の凝固速度<sup>†</sup>が凝固距離 20~50 mm および 30~60 mm の領域で得られることを確認した<sup>‡</sup>。

### 3. 実験結果

#### 3-1 凝固中の溶質濃度と CO マクロ気孔消滅との関係

CO マクロ気孔の X 線透過写真とスケッチの代表例を Photo. 1 に示した。CO マクロ気孔は試料下部から円筒状に生成、成長し、ある凝固位置で消滅している。この

ような X 線透過写真より、凝固進行にともなう気孔直径の変化および気孔消滅の位置を測定することができる。また Photo. 1 より、数本のマクロ気孔は同時には消滅していないことおよび消滅時の気孔頭部は比較的平坦であることがわかる。さらに気孔直径に凝固速度による大きな差はない。

Fig. 2 および Fig. 3 に凝固中の溶鉄の C, O 濃度および気孔直径の変化の例を示す。Fig. 2 および Fig. 3 で、気孔の数は 6 および 4 本であつたが、図が煩雑になるのを避けるために気孔直径は代表的な 3 本の気孔について示した。

これらの図から、凝固開始後、反応管内を Ar 雰囲気中に切り換えたために凝固の進行とともに C に比べて含有量の小さい O の濃度が大幅に低下することがわかる。Fig. 2 は凝固速度 5 mm/min の場合で、凝固開始後生成、成長していた CO マクロ気孔は凝固距離 22 mm までにすべて消滅している。したがって、この凝固距離に対応する溶鉄の C, O 濃度をマクロ気孔消滅の臨界組成と考える。Fig. 3 は凝固速度 10 mm/min の場合で、凝固距離 42 mm までにすべてのマクロ気孔は消滅しており、この凝固距離に対応する C, O 濃度をやはりマクロ気孔消滅の臨界組成と考える。

#### 3-2 マクロ気孔消滅の臨界酸素濃度

前項に述べたような実験を繰り返して行い、まとめた結果を Fig. 4 および Fig. 5 に示す。図中、凝固開始

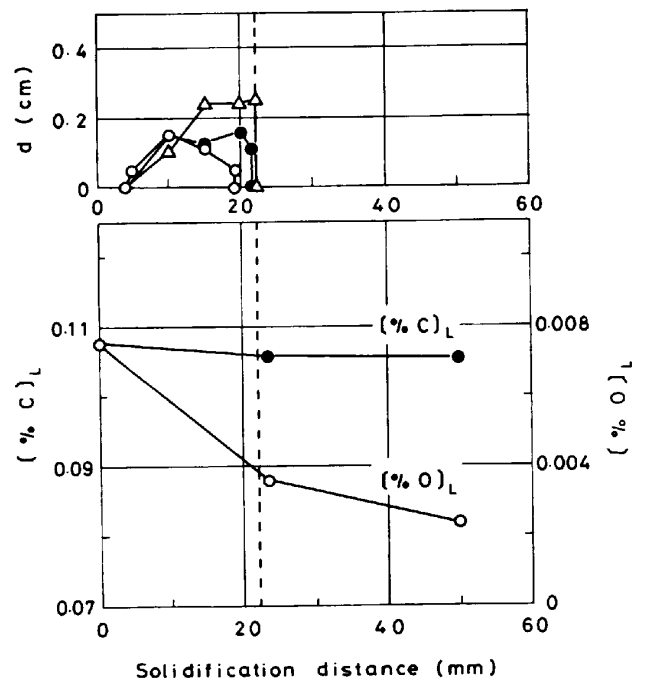


Fig. 2. Change of solute concentrations and blow-hole diameter,  $d$ , during uni-directional solidification (solidification rate 5 mm/min).

<sup>†</sup> 凝固速度は石英管浸漬による固液界面の位置測定から求めた。  
<sup>‡</sup> 気孔消滅はこの一定速度の凝固範囲でおこるようにした。

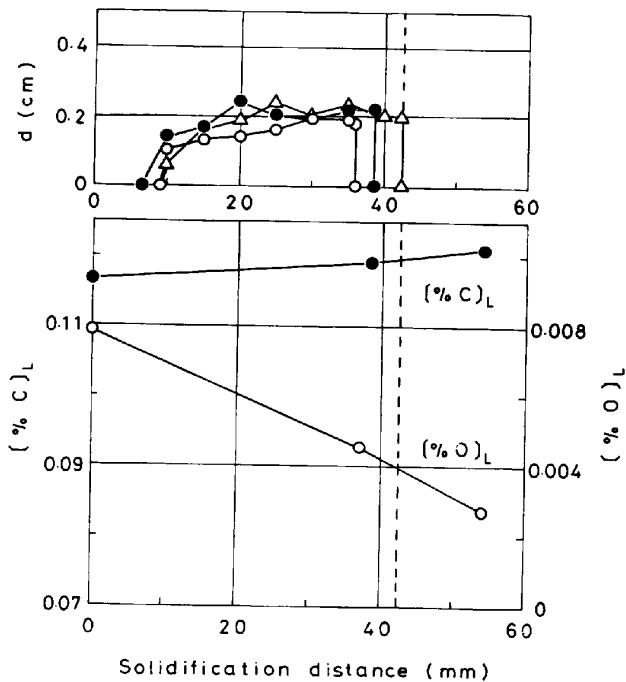
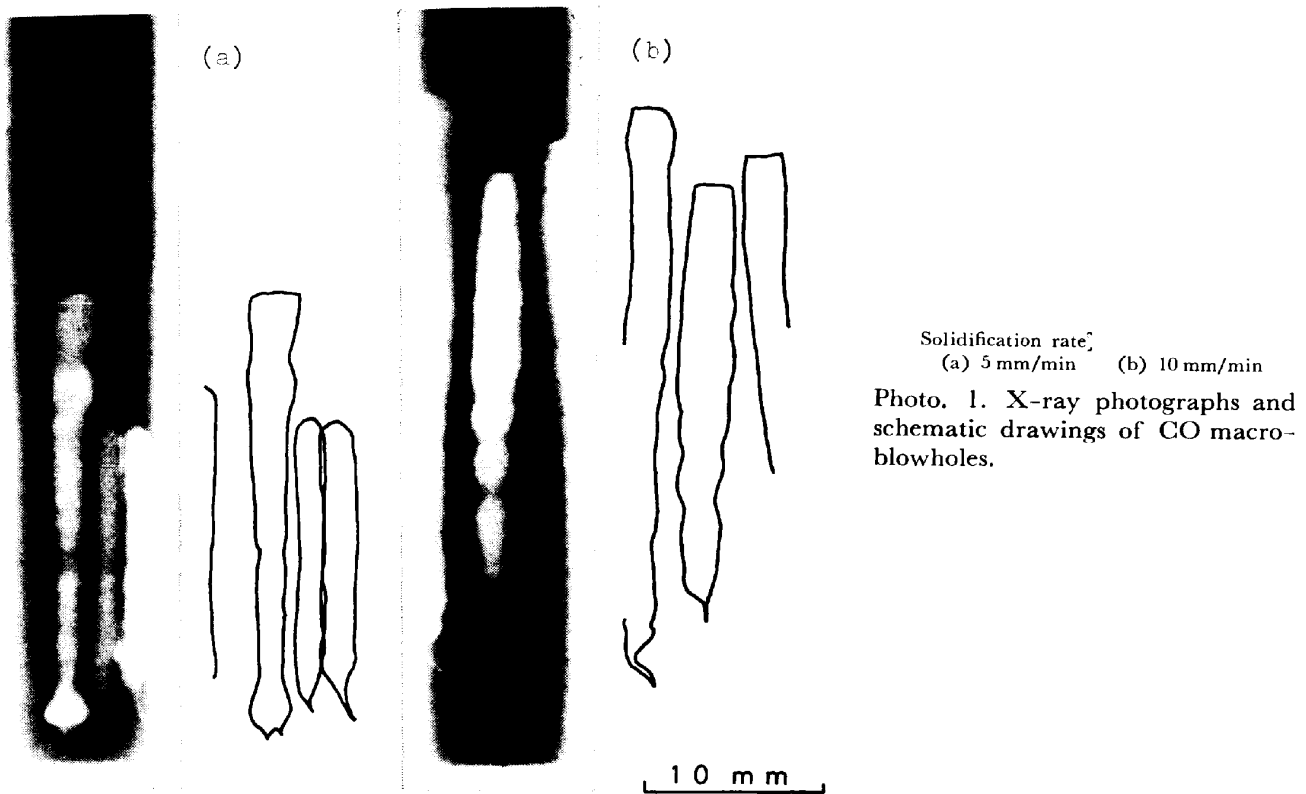


Fig. 3. Change of solute concentrations and blow-hole diameter,  $d$ , during uni-directional solidification (solidification rate 10 mm/min).

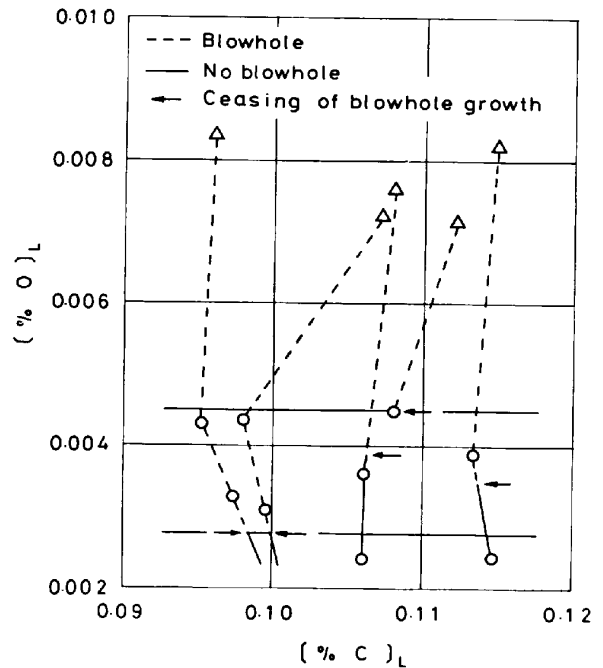


Fig. 4. Critical oxygen concentration for the ceasing of blowhole growth (solidification rate 5 mm/min).

直前に採取した液側試料の組成を△印で示す。凝固開始後に生成、成長していたマクロ気孔はO濃度の低下により直径が小さくなるかまたは消滅し、矢印で示される液側組成において最後のマクロ気孔が消滅した。したがって Fig. 4 より凝固速度 5 mm/min の実験では、マク

ロ気孔消滅の臨界酸素濃度は 0.0028~0.0045% (C 0.10~0.11%) であり、また Fig. 5 より凝固速度 10 mm/min でのマクロ気孔消滅の臨界酸素濃度は 0.0034~0.0050% (C 0.11~0.12%) と求められた。

なお消滅時の気孔直径は、凝固速度 5 mm/min では 1.6~2.6 mm, 凝固速度 10 mm/min では 1.9~2.8 mm

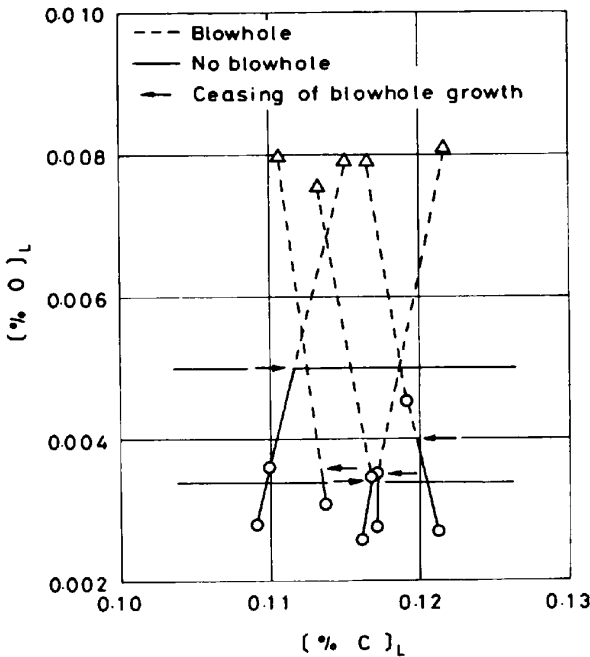


Fig. 5. Critical oxygen concentration for the ceasing of blowhole growth (solidification rate 10 mm/min).

であり、大きな差はない。

4. 考 察

4.1 マクロ気孔の成長と消滅

凝固進行にともなう液側C, Oの濃化により, CO マクロ気孔が生成, 成長する. もし気孔の成長と凝固界面の移動がバランスして進行すれば, マクロ気孔は円筒状になる. 本研究では, Photo. 1 からわかるように全体的にみればマクロ気孔は円筒状であり, このことがあてはまる.

本実験のように凝固途中で反応管内のガスを Ar に切り換えると, 気孔に供給される CO ガス量が減少し, 上記のバランスはくずれ, 気孔径は小さくなるか, 消滅することが考えられる.

野村ら<sup>4)</sup>は, 浴中のCまたはO濃度が減少し, CO 供給量が少なくなると CO マクロ気孔径がしだいに小さくなり, デンドライト間隔程度の大きさになると気孔は成長できなくなり, 消滅すると考えた. しかし Photo. 1 からわかるように, 消滅時の気孔径はデンドライト間隔よりかなり大きく, 2~3 mm のオーダーである. つまりこの値は成長中のマクロ気孔径の値と同じかやや小さい値である. このことからO濃度が低下し, マクロ気孔へのCO供給量が減少すると, 成長していた気孔はその気孔径を維持できなくなり, 急速に消滅すると考えられる. この点は次節でさらに具体的に述べる.

4.2 マクロ気孔消滅の臨界酸素濃度の検討

消滅時の気孔径を維持するのに必要なO濃度を計算により求める. そのため森ら<sup>3)</sup>が円筒状気孔の成長を検討するのに用いたモデルを本実験結果に適用してみる.

固液共存層の長さ  $x_f$  のうち  $x_e$  の部分で, 液の固化により溶質が濃縮し, 排出され, 気泡は成長する. 平衡凝固モデルを用いると気孔の成長速度  $dL/dt$  は次式で表される.

$$\frac{dL}{dt} = \frac{(1-k_o) \rho_{Fe} l RT}{50 M_o \theta_f P_B r} \int_0^{x_e} [\%O]_e dx \dots (1)$$

$$K f_c f_o [\%C]_L [\%O]_e = P_{CO} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{x}{x_f} \right) (1 - k_C) \right] \dots (2)$$

$$K f_c f_o [\%C]_L [\%O]_L = P_{CO} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{x_e}{x_f} \right) (1 - k_C) \right] \times \left[ 1 - \left( 1 - \frac{x_e}{x_f} \right) (1 - k_O) \right] \dots (3)$$

$k_C, k_O$ : C, O の平衡分配係数 (-)

$\rho_{Fe}$ : 溶鉄の密度 (g/cm<sup>3</sup>)

$l = \sqrt{2 D_o \theta_f}$

$D_o$ : 溶鉄中のOの拡散係数 (cm<sup>2</sup>/s)

$\theta_f$ : 部分凝固時間 (s)

$R$ : 気体定数 (cm<sup>3</sup>·atm/K·mol)

$T$ : 温度 (K)

$M_o$ : Oの原子量 (-)

$P_B$ : 気泡内圧力 (atm)

$r$ : 気泡半径 (cm)

$K$ :  $(P_{CO}/f_c [\%C] f_o [\%O])_{equil.}$

$f_c, f_o$ : C, O の活量係数 (-)

$D_o = 2.0 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s<sup>5)</sup>,  $k_C = 0.17$ <sup>6)</sup>,  $k_O = 0.076$ <sup>7)</sup>,  $T = 1773$  K,  $\rho_{Fe} = 7.0$  g/cm<sup>3</sup> を用いる. また凝固速度  $V$  と固液共存層における温度勾配  $G$  より, 平均冷却速度  $V_m$  を求め, 状態図<sup>8)</sup> で求めた液相線, 固相線の温度差  $\Delta T$  ( $= 34.5^\circ\text{C}$ ) から  $\theta_f$  ( $= \Delta T/V_m$ ) を算出する.

ところで本実験では試料径が小さいため, 固液共存層における温度勾配を直接測定することが困難であった. そのために各試料の横断面の組織顕出をして SCHWERTFEGER ら<sup>9)</sup>と同様の方法でデンドライトアーム間隔  $S$  を測定し, 別所ら<sup>9)</sup>の式を用い  $G$  を算出した. なお 0.1% C における別所ら<sup>9)</sup>の式の適用については, 野村, 森が<sup>4)</sup>検討しており, 本研究にも近似的なものとして適用できると考えた.

その結果を Table 1 に示す. 凝固速度 5 mm/min および 10 mm/min で,  $G$  はそれぞれ 49.0~83.7 および 38.9~50.8 °C/cm の範囲にあることがわかった.

Table 1. Calculation of temperature gradient,  $G$  from solidification rate,  $V$  and dendrite spacing,  $S$ .

$V$ (cm/min)	$S$ ( $\mu$ )	$G$ ( $^{\circ}$ C/cm)
0.5	300	49.0~83.7
	326	
	373	
1.0	320	38.9~50.8
	342	
	356	

以上の値を用い、気孔の成長速度と凝固速度はつり合っているものと考え、(1)式で  $dL/dt$  として凝固速度を与え、 $[\%C]_L=0.1$  について液側酸素濃度  $[\%O]_L$  と気孔径の関係を計算し、その結果を Fig. 6 および Fig. 7 に示す。図で実験点は気孔消滅時の気孔径と  $[\%O]_L$  の関係である。図からわかるように2つの凝固速度ともこの実験点は計算結果とかなりよく一致している。本研究において、気孔消滅時の  $[\%O]_L$  はそのときの直径の気孔成長をちょうど維持するのに必要かつ十分なO濃度

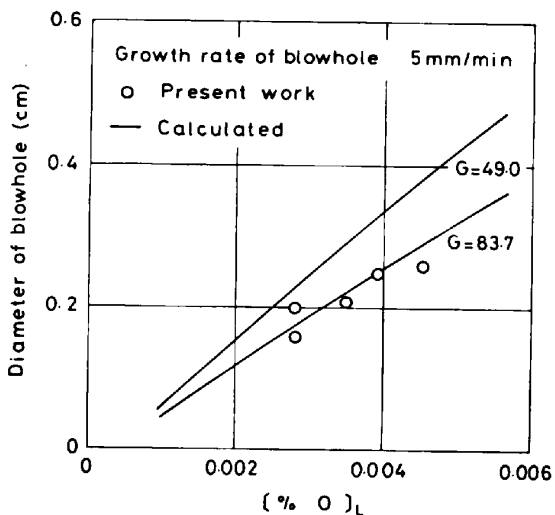


Fig. 6. Relation between diameter of blowhole and oxygen concentration.

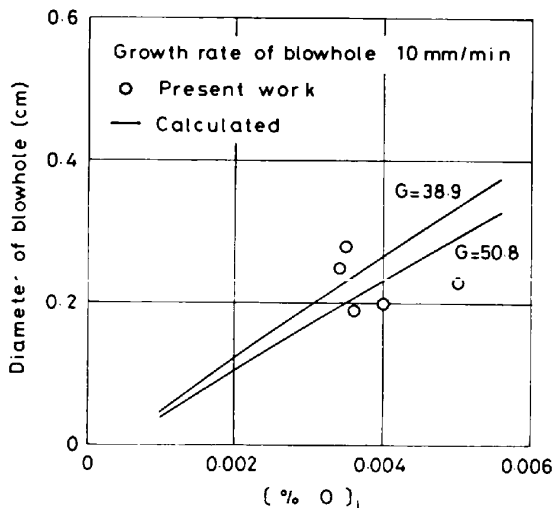


Fig. 7. Relation between diameter of blowhole and oxygen concentration.

であり、その  $[\%O]_L$  よりもO濃度が低下するともはやその気孔径を維持できなくなつて、気孔は急速に消滅すると思つた。上記の実験と計算の一致はこのような気孔消滅機構の考え方に理論的根拠を与えるものである。

この結果、マクロ気孔消滅の機構は気孔生成の機構<sup>4)</sup>とまったく異なることがわかつた。

つぎにマクロ気孔消滅の臨界酸素濃度に及ぼす凝固速度の影響について述べる。すでに3.2節で述べたように凝固速度 10 mm/min では、凝固速度 5 mm/min と比較して臨界酸素濃度はやや高くなつてゐる。このことは気孔成長モデルから凝固速度が大きいほど、つまり気孔成長速度が大きいほど同じ気孔径を維持するのに高いO濃度が必要であることから説明できる。

## 5. 結 言

鉄の一方向凝固装置を用い、生成したCOマクロ気孔を凝固途中で消滅させる研究をC濃度約0.1%、凝固速度5および10 mm/minの条件で行い、つぎの結果を得た。

(1) COマクロ気孔消滅の臨界酸素濃度を求めた。凝固速度 5 mm/min では 0.0028~0.0045% (C 0.10~0.11%)、10 mm/min ではやや高く 0.0034~0.0050% (C 0.11~0.12%) であつた。

(2) 臨界酸素濃度を円筒状気孔成長のモデルにより計算し、実験結果との間にかなりよい一致をみた。これより気孔消滅機構について理論的裏付けを与えることができた。

最後に純鉄の鍛造を引き受けて下さつた大同特殊鋼(株)中央研究所に感謝します。

なお本研究の計算に名古屋大学大型計算機センターを利用した。

## 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) 鈴木 鼎, 森 一美: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 2219
- 6) J. CHIPMAN: Metall. Trans., 3 (1972), p. 55
- 7) 草野昭彦, 伊藤公充, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 553
- 8) H. JACOBI and K. SCHWERDTFEGER: Metall. Trans., 7A (1976), p. 811
- 9) 別所 勇, 長岡 豊, 鈴木 章: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1672