

© 1988 ISIJ

 論 文  
 //////////////////////////////////  
 //////////////////////////////////

# 炭素濃度 0.03% 以下の鉄-炭素合金凝固時の CO マクロ気孔生成

橋 浦 正 史\*・森 一 美\*<sup>2</sup>

## Formation of CO Macrobubbles during Solidification of Iron-Carbon Alloys Containing below 0.03% Carbon

Masashi HASHIURA and Kazumi MORI

### Synopsis :

Observations have been made on the formation of CO macroblowholes in Fe-C alloys cast in a mold containing below 0.03% carbon. Critical compositions for macroblowhole formation were determined examining four types of macroblowhole formation. Critical oxygen concentration for macroblowhole formation decreases with increasing carbon content from 0.0025 to 0.005%, while it is 0.01% at carbon content from 0.005 to 0.03%. No CO macroblowhole forms below 0.0025% carbon. Critical compositions for macroblowhole formation are found to be related with microstructures. Macrobubble diameters of Fe-C alloys obtained from present study are smaller than those obtained from previous studies.

**Key words :** iron-carbon alloys ; ingot ; CO macroblowhole formation ; critical composition ; macroblowhole diameter.

## 1. 緒 言

前報<sup>1)</sup>において、Fe-C 合金凝固時の CO 気孔生成に関する基礎的研究として、Fe-C 合金を側壁がアルミナ管、底部が鋼ブロックの鑄型に鑄込み凝固させる実験を行った。その結果から CO マクロ気孔生成の臨界酸素濃度を決定し、マクロ気孔生成の機構を明らかにした。

最近、連鑄の鋼種拡大にともない、極低炭素濃度における CO マクロ気孔生成が問題になってきており、実際的な立場からこの C 濃度範囲の鋼の凝固時の CO 気孔生成に関する研究が行われている<sup>2)~4)</sup>。しかしこの方面の基礎的研究は貧弱で、わずか野村、森<sup>5)</sup>および KNÜPPEL, EBERHARD<sup>6)</sup> が極低炭素濃度に近い C 濃度でマクロ気孔生成の研究を行っているのみで、詳細な検討はされていない。

本研究では、前報<sup>1)</sup>の実験手法を用いて、0.03% 以下の C 濃度の Fe-C 合金の鑄込み凝固時の CO マクロ気孔生成の凝固実験を行い、気孔生成と溶鉄組成および凝固形態の関係を求めた。

## 2. 実 験 方 法

実験には前報<sup>1)</sup>と同じ手法を用い、るつぼ中で溶解した Fe-C 合金をストッパーを引き上げて下方の鑄型に鑄込み凝固させ、CO マクロ気孔を生成させる。

鉄の溶解には 15 kW, 100 kHz の高周波溶解炉を用いる。鑄型は底部が鋼ブロック、側壁が外径 32 mm, 内径 24 mm のアルミナ管である。この鑄型を用いることにより凝固試料の下部に方向性のある組織が得られるので、マクロ気孔の生成がわかりやすい形で把握できる。るつぼに入れる溶解用鉄試料は外径 17 mm, 内径 7 mm, 高さ 55 mm の円筒状のものである。

実験では、Ar-H<sub>2</sub> 気流中で試料鉄を溶解、脱酸する。ついで [%C]<sub>L</sub> ≥ 0.015 の場合混合ガスと浴が迅速に平衡になるように黒鉛粒を添加する。[%C]<sub>L</sub> < 0.015 では供試純鉄の真空溶解時に脱酸用に添加した C が微量残存しているため黒鉛粒を添加しない。その後、溶鉄の C, O 濃度を調整するために、Ar-CO-CO<sub>2</sub> あるいは Ar-CO 混合ガスを 1 h 反応管内に流し、浴と平衡させる。この間浴の温度は 1570°C に保つ。液側分析試料を採取後、溶鉄を鑄型に鑄込み凝固させる。縦割りにし

昭和 62 年 6 月 30 日受付 (Received June 30, 1987)

\* 岐阜工業高等専門学校 (Gifu National College of Technology, Shinsei-cho Motosu Gifu pref. 501-04)

\*2 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University)

た凝固試料中の気孔形状および分布を調べるために X 線透過写真を撮影する。マクロ組織、ミクロ組織とも塩化第二鉄 40 g, 塩化第二銅 30 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 ともクーロン滴定法を用いた。

また、凝固試料の横断面のマクロ気孔の大きさをマイクロコンピューターを用いた画像解析の手法により求める<sup>7)</sup>。マクロ気孔の画像をビデオカメラにより入力し、マクロ気孔横断面の面積を求め、マクロ気孔の円相当径を計算する。このマクロ気孔径の測定は X 線透過写真から判定してその大きさが一定になる位置で行った。解析可能な最小マクロ気孔径は約 0.1 mm であつた。なお、画素数は 192×240 である。

### 3. 実験結果

#### 3.1 凝固試料縦断面のマクロ組織

凝固試料縦断面の代表的なマクロ組織を  $[\%C]_L = 0.009$  および  $0.0025$  の組成について Photo. 1 に示す。前報<sup>1)</sup>で研究した  $[\%C]_L = 0.05 \sim 0.3$  ではマクロ組織は 4 領域に区別された。この区別は基本的には本研究結果にも適用できる。Photo. 1a の  $[\%C]_L = 0.009$  では、チル層の領域①、チル層に垂直に成長したセル<sup>†</sup>の台形状の領域②、鋳型側壁から中心へほぼ水平に成長しているセルの領域③、および試料上部のデンドライトの領域④である。

Photo. 1b の  $[\%C]_L = 0.0025$  では、柱状晶が顕出され、個々のセルは識別しにくくなっている。またチル層

† セル状デンドライトとセルの区別が明確でなく、マクロ気孔生成の機構を考える上で、デンドライト<sup>1)</sup>と区別するためセルと考える。

は識別できず、マクロ組織は領域②～④に区別される。前報<sup>1)</sup>の  $[\%C]_L = 0.05 \sim 0.3$  の場合、領域②はデンドライト凝固であるのに対し、本研究の  $[\%C]_L \leq 0.03$  では、この領域がセルまたは平滑凝固になつている点が大きく異なっている。なお凝固界面と C 濃度の関係については 3.5 で詳しく述べる。

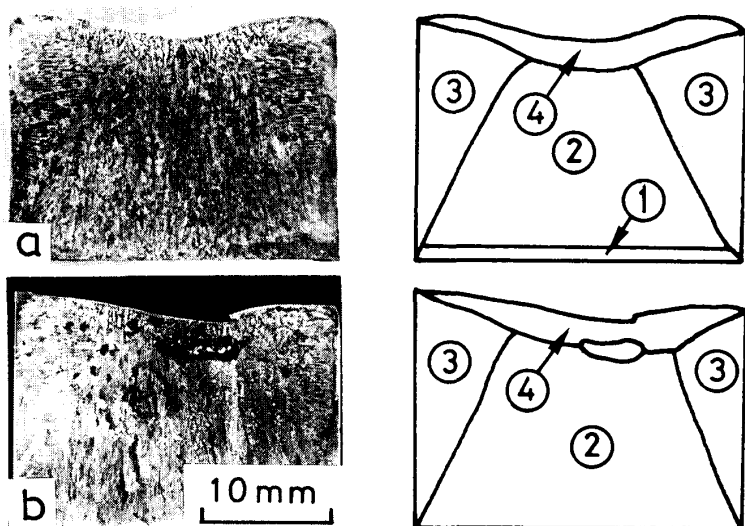
領域②は一方向凝固であり、マクロ気孔生成の機構の考察が容易であるため、基本的にはこの領域②を対象にして気孔生成を検討する。なお、領域②の高さは 7~15 mm, チル層の厚さは  $[\%C]_L > 0.005$  で約 1 mm であり、 $[\%C]_L \leq 0.005$  ではチル層は識別できなかつた。

#### 3.2 CO マクロ気孔の観察

C, O 濃度を变化させた溶鉄からの凝固試料の X 線透過写真を Photo. 2 および Photo. 3 に示す。

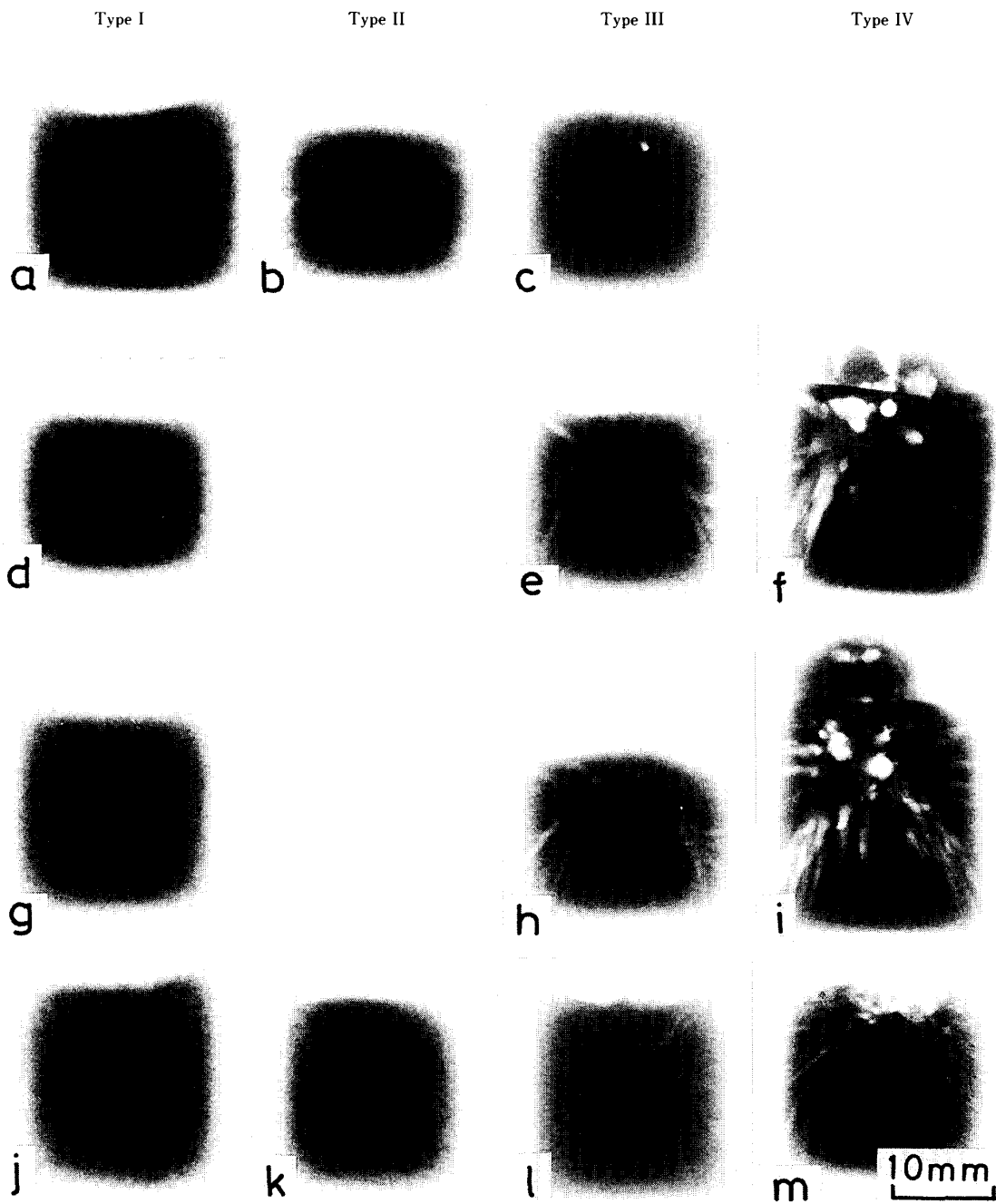
Photo. 2 には  $[\%C]_L = 0.005 \sim 0.03$  の範囲で 4 通りの C 濃度について、O 濃度を変えた実験での代表例を示してある。Photo. 2c でマクロ気孔は不鮮明であるが、これはマクロ気孔が細いためである。前報<sup>1)</sup>において、C 濃度を一定とし、O 濃度を高くしていった場合のマクロ気孔生成は Type I ~ Type IV の 4 種類に区別されることがわかつた。すなわち、O 濃度が低く、マクロ気孔がまったく生成しない Type I, 領域④でのみ小さなマクロ気孔が生成する Type II, 領域②で管状のマクロ気孔が生成する Type III および多数の管状のマクロ気孔が生成し、試料上部には空隙が生じる Type IV である。

Photo. 2 から  $[\%C]_L = 0.005 \sim 0.03$  でも、前報<sup>1)</sup>と同様にマクロ気孔生成は Type I ~ Type IV の 4 通りに区別できる。なお、C 濃度によつて Type II の気孔生成が起こつていながつた。この点については 4.1 で



a :  $[\%C]_L = 0.009$   
b :  $[\%C]_L = 0.0025$

Photo. 1. Macrostructures of vertical sections of solidified specimen and schematic illustrations of macrostructure for various carbon concentrations.



	a	b	c	
[%C] <sub>L</sub>	0.0045	0.0043	0.0042	
[%O] <sub>L</sub>	0.0073	0.0144	0.0168	
	d		e	f
[%C] <sub>L</sub>	0.0106		0.0108	0.0103
[%O] <sub>L</sub>	0.0107		0.0129	0.0212
	g		h	i
[%C] <sub>L</sub>	0.0159		0.0142	0.0165
[%O] <sub>L</sub>	0.0066		0.0126	0.0151
	j	k	l	m
[%C] <sub>L</sub>	0.0245	0.0240	0.0276	0.0273
[%O] <sub>L</sub>	0.0097	0.0101	0.0126	0.0206

Photo. 2. X-ray photographs of CO macroblowholes for various oxygen concentration at four constant carbon concentrations.

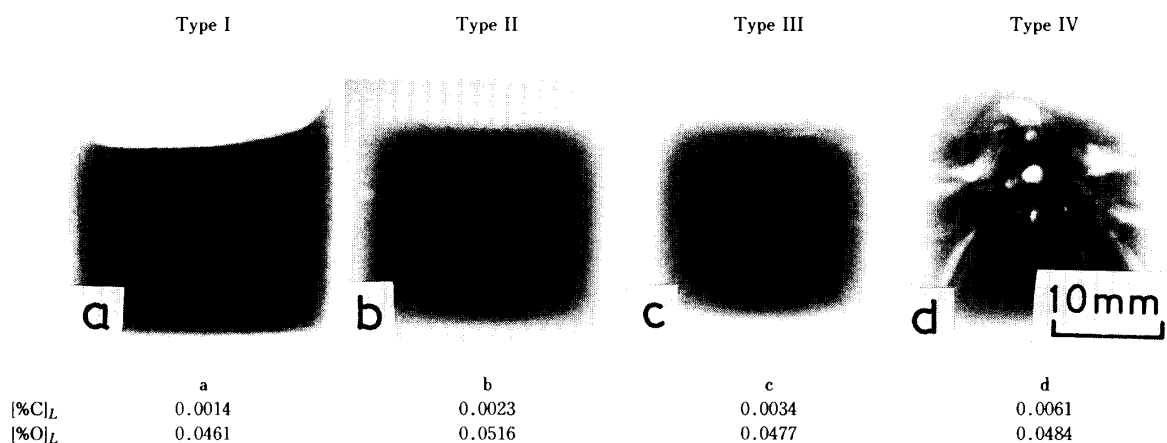


Photo. 3. X-ray photographs of CO macroblowholes for various carbon concentration at  $[\%O]_L = 0.05$ .

検討する。

$[\%C]_L < 0.005$  の Fe-C 合金では、マクロ気孔は生成しにくく、Photo. 2c に示すように生成したマクロ気孔径は小さい。とくに  $[\%C]_L < 0.0025$  では、 $[\%O]_L = 0.08$  の高い O 濃度でもマクロ気孔は生成していない。

Photo. 3 では  $[\%O]_L = 0.05$  で C 濃度を変化させた実験での代表例を示してあり、O 濃度一定として C 濃度を増加させていった場合、Type I ~ Type IV の気孔生成が起こることがここでも示された。

### 3.3 CO マクロ気孔生成の臨界組成曲線

$[\%C]_L \leq 0.03$  の凝固試料の X 線透過写真で判定したマクロ気孔生成の有無と液側 C, O 濃度の関係をまとめて Fig. 1 に示す。図中、○印は領域②内でマクロ気孔が生成していた試料の組成を示す (Type III, IV)。◎印は領域②外でマクロ気孔が生成していた試料の組成を表す (Type II)。●印はマクロ気孔が凝固試料内にまったく生成していない試料の組成を表す (Type I)。Fig. 1 中の曲線はマクロ気孔生成の臨界組成を表す。Photo. 2 からわかるように◎印で表される気孔生成 (Type II) は少なく、またマクロ気孔生成の臨界組成曲線上には○印、◎印、●印がともに載っており、マクロ気孔がきわめて狭い C, O 濃度を境にして急に生成することがわかる。

Fig. 1 でわかるように、 $[\%C]_L = 0.005 \sim 0.03$  では C 濃度にかかわらずマクロ気孔生成の臨界酸素濃度は  $[\%O]_L = 0.01$  で一定となっている。

$[\%C]_L = 0.0025 \sim 0.005$  では C 濃度が低下するにつれてマクロ気孔生成の臨界酸素濃度は増加する。さらに  $[\%C]_L < 0.0025$  では、O 濃度が 0.02 から 0.08% 程度まで変化しても、それに関係なくマクロ気孔が生成せず、ちょうど  $[\%C]_L = 0.0025$  がマクロ気孔生成の臨界炭素

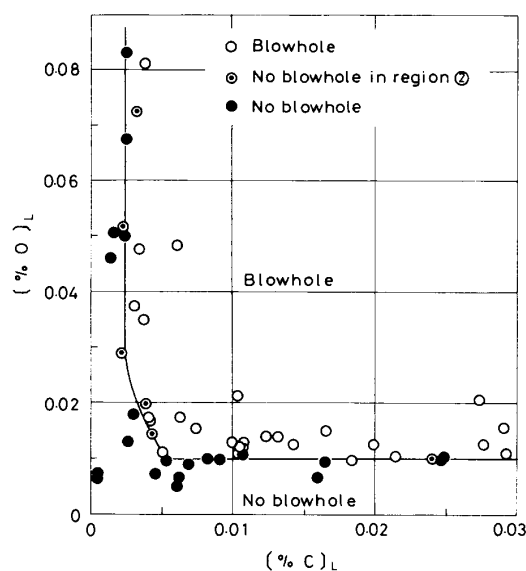


Fig. 1. Critical composition curve for blowhole formation at  $[\%C]_L \leq 0.03$ .

濃度になっていることが明確に示されている。

$[\%C]_L < 0.005$  では、いままで述べてきた気孔とはまったく異なるかなり大きい球状マクロ気孔が現れることがある。この球状マクロ気孔は、試料周辺に現れ、気孔数は 1~4 個、直径は 2~7 mm であり、管状マクロ気孔とは明らかに異なる。本研究ではセル間で生成したマイクロポロシティから発達した管状マクロ気孔を対象としており、Fig. 1 の臨界組成の決定では除外した。

### 3.4 CO マクロ気孔径

$[\%C]_L = 0.012$  における試料横断面に現れたマクロ気孔の代表例を前報<sup>1)</sup>の  $[\%C]_L = 0.12$  の場合と比較して Photo. 4 に示す。 $[\%C]_L = 0.012$  のマクロ気孔は O 濃度が高いにもかかわらず径は小さく、断面形状は円に

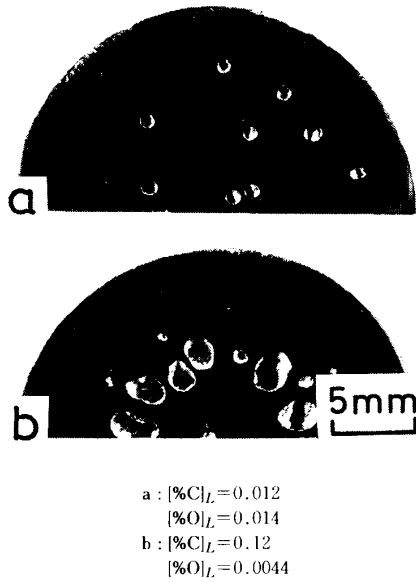


Photo. 4. Transverse sections of specimens showing macroblowholes.

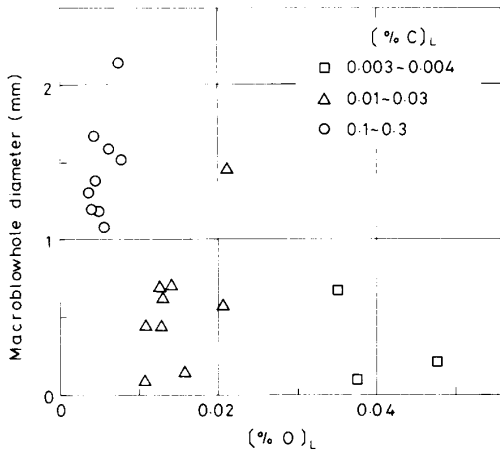


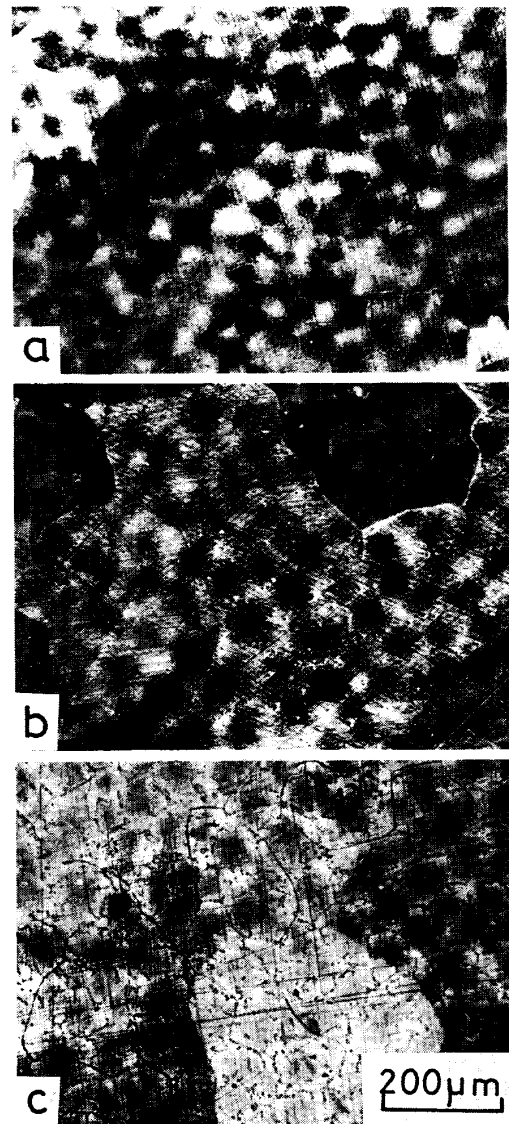
Fig. 2. Change of macroblowhole diameter with oxygen concentration at three carbon concentration ranges.

近い点に特徴がある。

画像解析から得られたマクロ気孔径とO濃度の関係を前報<sup>1)</sup>の $[\%C]_L=0.1\sim 0.3$ を含む3種類のC濃度について調べ、結果をFig. 2に示す。Fig. 2を概観すると、 $[\%C]_L=0.1\sim 0.3$ の場合に比較して $[\%C]_L=0.003\sim 0.03$ ではO濃度が高くてもマクロ気孔径が小さくなるのがわかる。

### 3・5 C濃度によるマイクロ組織の変化

凝固試料の横断面のマイクロ組織をPhoto. 5に示す。Photo. 5aのマイクロ組織は、 $[\%C]_L=0.03\sim 0.005$ の代表例で、セル組織である。マイクロ組織の斑点状の黒い部分はセルであり、白い部分は濃化相である。Photo. 5bのマイクロ組織は、 $[\%C]_L=0.0025\sim 0.005$ の代表例で、



a : [%C]<sub>L</sub>=0.016  
b : [%C]<sub>L</sub>=0.0050  
c : [%C]<sub>L</sub>=0.0025

Photo. 5. Microstructures of transverse section of solidified specimens.

セル組織であり、斑点状のセルが見られる。Photo. 5bの写真上部の大きな黒い部分は結晶粒であり、結晶粒は腐食の差により濃淡が異なつて現れている。Photo. 5cのマイクロ組織は、 $[\%C]_L<0.0025$ の代表例で、セル組織であるが、セルは規則的な形状でセル間に線状の境界が現れている。

凝固界面の形状は組織と密接な関係があり、しかも気孔生成に重要である。しかしC濃度0.03%以下のFe-C合金の凝固界面に関する研究は皆無であり、ここでは以下のように考える。

一般に溶質の濃度が高くなるにつれて、凝固界面は平

滑界面, セル界面, デンドライト界面と変化する。

PLASKETT, WINEGARD<sup>8)</sup> は, 錫基合金で同じ凝固条件では, 合金元素の濃度が高ければセル界面の起伏は大きくなることを報告している。本研究の場合マイクロ組織から凝固界面は  $[\%C]_L < 0.0025$  で平滑界面であり,  $[\%C]_L = 0.0025 \sim 0.005$  で平滑界面から起伏のあるセル界面となり,  $[\%C]_L = 0.005 \sim 0.03$  でセル界面になると考えられる。ここでいう平滑界面は純金属の凝固でみられるいわゆる平滑界面ではないが, 気孔生成におけるマイクロポロシティの核生成場所として平滑な界面と考える。

## 4. 考 察

### 4.1 CO マクロ気孔生成と凝固形態の関係

Photo. 2 に示したように  $[\%C]_L = 0.03 \sim 0.005$  においてマクロ気孔生成は Type I ~ Type IV に区別される。Type I では O 濃度が低く, CO 量が少ないためセル間に生成したマイクロポロシティはマクロ気孔に成長できない。試料上部には収縮孔が現れる。Type II では残液の溶質の濃化が大で, 試料表面の固化により負圧の発生する試料上部でマクロ気孔は生成する。Type III では領域②で管状のマクロ気孔が生成する。この場合, セルが接触する領域②と領域③の境界で凝固収縮による負圧が生じマクロ気孔は多く観察される。Type IV では領域②に多数の管状マクロ気孔が現れ, 試料上部は大きく突出する。

マクロ気孔の生成はマイクロポロシティに供給される CO 量に依存しており, C 濃度が一定の場合, O 濃度が増加するとともに CO 量は増加し, Type I ~ Type IV のマクロ気孔生成が起こる。Photo. 2 に示したように, C 濃度によつては Type II のマクロ気孔生成が起こっていない。しかし, O 量の増加とともに Type I から Type III に移行する段階で凝固時の収縮量と発生する CO 量のバランスから, Type II のマクロ気孔生成は必ず起こると考える。また, Photo. 3 に示すように, O 濃度を一定にして C 濃度を増加させても, マクロ気孔の生成はやはり Type I ~ Type IV の 4 通りに区別される。

### 4.2 CO マクロ気孔生成と凝固組織の関係

野村, 森<sup>5)</sup> は鉄の定速一方向凝固実験で,  $[\%C]_L < 0.05$  の領域では凝固界面は比較的平らなセル状であり, 起伏あるデンドライト界面とは異なり, 凝固界面での CO 気泡核生成が必ずしも容易でないと考えている。また, 最近, DHARWADKAR, GHOSH<sup>9)</sup> は水モデル実験から, 気孔生成にはデンドライトアームの存在が重要であることを報告している。

このように気孔生成に凝固界面の形状が重要である。

本研究の場合, C 濃度の増加にともない凝固界面は平滑界面から小さな起伏のあるセル界面へ変化しており, そのため C 濃度が増加するほど液流動は起こりにくく, C, O の濃化, ミクロポロシティの核生成, ミクロポロシティからマクロ気孔への成長は容易になると考えられる。

上記のことから Fig. 1 の気孔生成の臨界組成曲線すなわちマクロ気孔生成の臨界酸素濃度の C 濃度による変化は 3・5 で述べた C 濃度によるマイクロ組織の変化, すなわち凝固界面の変化から説明することができる。

$[\%C]_L < 0.0025$  でマクロ気孔が生成しないのは, 凝固界面が平滑界面であるためで,  $[\%C]_L = 0.0025 \sim 0.005$  では, C 濃度の増加とともに平滑界面からセル界面に変化し, マクロ気孔生成の臨界酸素濃度は低くなる。 $[\%C]_L = 0.005 \sim 0.03$  では, 凝固界面はセル界面であり, 濃化液中の CO 平衡から考えて C 濃度が高いほど O 濃度は低くなるが, 臨界酸素濃度は見かけ上 0.01% 一定となつており, この点について現段階では詳細な説明はできない。

つぎにマクロ気孔径と C, O 濃度の関係について考察する。森ら<sup>10)</sup> の管状マクロ気孔成長モデルでは, デンドライト樹間の液の凝固により溶質が濃化, 排出され, 気泡は凝固界面の移動にバランスして成長すると考えられている。Fig. 2 で測定対象にしたマクロ気孔は管状であつたので, 森ら<sup>10)</sup> のモデルが Fig. 2 の結果に適用できる。このモデルではデンドライト樹間における溶質濃化がマクロ気孔径を決定する重要な因子である。 $[\%C]_L = 0.003 \sim 0.03$  では凝固界面はセル界面で, 凝固界面がデンドライト界面である  $[\%C]_L = 0.1 \sim 0.3$  の場合に比較し, 溶質の濃化は起こりにくく, マクロ気孔径は小さくなる。

3・3 で述べた大きい球状気孔の生成はこのモデルからは説明できず, 今後検討が必要である。

## 5. 結 言

C 濃度 0.03% 以下の Fe-C 合金を側壁がアルミナ管, 底部が鋼ブロックの鑄型に鑄込み, 凝固時の CO マクロ気孔生成およびマクロ・マイクロ組織との関係を調べた。 $[\%C]_L \leq 0.03$  におけるマクロ気孔生成の臨界組成を 4 種類の気孔生成を考慮して決定した。マクロ気孔生成の臨界酸素濃度は  $[\%C]_L = 0.005 \sim 0.03$  では 0.01% 一定であり,  $[\%C]_L = 0.0025 \sim 0.005$  では C 濃度の増加とともに低下する。 $[\%C]_L < 0.0025$  ではマクロ気孔径は生成しない。この臨界酸素濃度の C 濃度によ

る変化をマイクロ組織, すなわち凝固界面の形状から説明した. また本研究で得られたマクロ気孔径は, 従来の研究で得られたマクロ気孔径より小さいことがわかった.

#### 文 献

- 1) 橋浦正史, 森 一美: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 302
- 2) 長野 裕, 渡辺 勤, 鈴木康夫: 鉄と鋼, **67** (1981), S831
- 3) 喜多村実, 川崎正蔵, 松尾勝良, 松田義弘, 松井秀雄, 柴田隆雄: 鉄と鋼, **67** (1981), S832
- 4) 西川 廣, 久我正昭, 浜上和久, 高崎順介, 北岡英就: 鉄と鋼, **71** (1985), S261
- 5) 野村宏之, 森 一美: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 1143
- 6) H. KNÜPPE and F. EBERHARD: Arch. Eisenhüttenwes., **34** (1963), p. 325
- 7) 橋浦正史, 西本卓史: 金属, **52** (1982) 7, p. 30
- 8) T. S. PLASKETT and W. C. WINEGARD: Can. J. Phys., **38** (1960), p. 1077
- 9) H. N. DHARWADKAR and A. GHOSH: Metall. Trans. B, **17** (1986), p. 553
- 10) 森 一美, 平岩 正, 野村宏之: 鉄と鋼, **61** (1975), p. 2952