

論 文

UDC 620.184 : 620.192.43 : 621.746.01 : 536.421

鉄凝固時の CO 気孔生成およびマクロ偏析におよぼす
液攪拌の影響*

森 一 美**・平 岩 正***・野 村 宏 之**

Effect of Stirring of the Liquid Phase on the Formation of CO
Blowholes and Macrosegregation during Solidification of Iron

Kazumi MORI, Tadashi HIRAIWA, and Hiroyuki NOMURA

Synopsis:

Two series of experimental studies have been made of uni-directional solidification of iron for the variation of intensity of CO formation at the solidification velocity of 5 mm/min: one was solidification from inductively stirred melts, and the other from quiescent melts. In the latter case a molybdenum tube was used as the susceptor of high frequency induction.

The transitional concentration range for the formation of elongated blowholes was unaffected by the stirring and was found to be $[\%O]_{L,L}=0.003\sim0.004$ ($[\%C]_L=0.11\sim0.13$) to $[\%O]_{L,u}=0.010\sim0.011$ ($[\%C]_L=0.14\sim0.17$).

Elongated blowholes observed in the solidified specimens were classified into three types: cylindrical, beads-like, and discrete beads-like. It was found that the formation of blowholes was unaffected by the stirring.

In the case of solidification without CO formation, the effective distribution coefficient k^* for quiescent melts was nearly equal to one, whereas in the presence of stirring it was 0.90~0.95. In contrast to this, in the case of solidification with the formation of CO, the stirring produced no detectable effect on k^* . With the onset of CO blowhole formation, k^* was lowered rapidly. With further increase of CO formation, k^* decreased slowly and tended to approach a constant value.

It is shown that the present data give a reasonable explanation to macrosegregation occurring during solidification of a riming steel.

1. 緒 言

当研究室においてはさきに¹⁾²⁾鉄の一方向凝固実験を行ない、凝固時の CO 発生による気孔生成およびこれと溶質の固液分配の関係を検討した。この研究では主として高周波誘導攪拌されている溶鉄から凝固実験を行なったものであるが、全般的な結果から液本体の攪拌は凝固時の CO 生成や溶質の固液分配に本質的な影響を及ぼさないであろうと推論した。しかしこの裏付けとなる実験的確認は不十分であり、とくに凝固時の気孔生成に対し液攪拌がどのような影響を及ぼすかについては不明のままに残されていた。この問題は、实际的にみてもリムド鋼、セミキルド鋼の凝固に関連した重要な問題である。

以上の観点から本研究では、高周波誘導加熱による鉄の一方向凝固実験装置を用い、溶鉄内に誘導攪拌がある場合とモリブデンシールドにより液の攪拌をなくした場合の両者について CO 生成の強さを変えた系統的实验を行ない、液攪拌の影響に注目しつつ凝固時の CO 気孔生成や溶質のマクロ偏析の機構を検討した。

2. 実験装置および方法

2-1 実験装置

実験は従来当研究室で用いてきた手法と同じく、鉄試料下部を水冷し、高周波加熱コイルを一定速度で上昇させて一方向凝固を行なわせるものであるが、本研究ではとくにモリブデンシールドが可能であり、また凝固中の

* 昭和 49 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 50 年 2 月 5 日受付 (Received Feb. 5, 1975)

** 名古屋大学工学部 工博 (Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

*** 名古屋大学大学院 (現在: 昭和電工(株)塩尻工場) (Showa Denko Co., Ltd.)

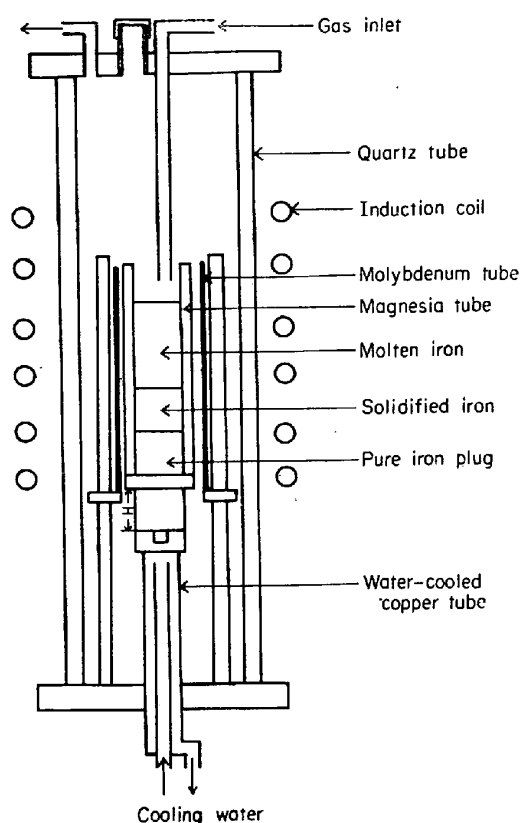


Fig. 1. Experimental apparatus.

試料内の温度変化を測定できるような一方向凝固装置を試作した。Fig. 1 にそれを示した。

装置は原理的には既報¹⁾²⁾と同じであるので詳細は省略する。ただるつぼは既報のものより大きく内径30 mmのマグネシア円筒を純鉄プラグに差し込んだものである。なお静止液の実験では、マグネシア管と外側のアルミナ管の間に厚さ1 mm、長さ155 mmのモリブデン円筒を置き、高周波からのシールドをして液の攪拌をおさえた。この場合原理的にみれば液の攪拌は完全には除かれていないが、表面観察では攪拌はほとんど認められなかったので以下“静止系”として扱うことにする。

純鉄プラグのマグネシア管内に差し込む部分の長さは30 mm一定にし、また下方の水冷銅管までの長さ(Fig. 1, 長さH)は次項で述べる温度測定の実験からきめた。

高周波加熱コイルの最初の位置は純鉄プラグの表面がわずかに溶解する程度にした。測温には、光高温計を用い、溶鉄の表面温度は1570°Cに保った。反応管内には目的に応じ、Ar, Ar-H₂ または Ar-CO-CO₂ 混合ガスを約800cc/minの流量で流す。

試料として、電解鉄を真空溶解、鍛造後径27 mmに旋盤加工した長さ80 mm、355 gのものをを用いた。その組成をTable 1に示した。

Table 1. Chemical composition of iron used in the experiment.

No.	Composition (%)					
	C	Si	Mn	P	S	O
1	0.016	<0.01	<0.01	0.004	0.006	0.0026
2	0.005	<0.01	<0.01	0.004	0.004	0.0024
3	0.002	<0.01	<0.01	0.004	0.005	0.0042

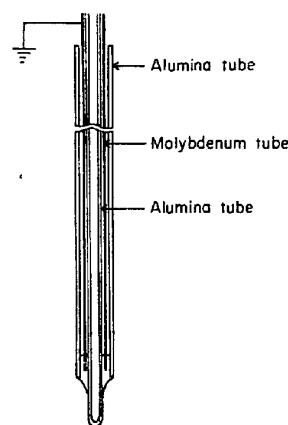


Fig. 2. Construction of thermocouple.

2.2 温度測定

液に誘導攪拌のある場合とモリブデンシールドで攪拌をなくした場合の凝固を比較するためには、凝固条件とくに凝固速度および凝固時の固液共存領域での平均冷却速度を等しくした条件下で実験することが必要で、この条件をみいだすため以下のような試料鉄中の温度変化を測定する実験を行なった。

熱電対の保護管は、測温度度をあげ高周波の影響を防ぐためFig. 2のような構造とした。保護管の先は内径2 mm、外径3 mmのアルミナ管(SSA-S)で、これを内径4 mm、外径6 mmのアルミナ管にアルミナペーストで固定した。この2つのアルミナ管の間にはアースした厚さ0.1 mmのモリブデン管をいれた。

温度測定は、アルゴン雰囲気中で溶解した約0.1% Cの溶鉄中に保護管を先端が最初の固液界面より20~30 mmの位置にあるように挿入して行なった。凝固時の温度条件には、純鉄プラグのFig. 1にHで示した部分の長さがかなり大きく影響することが考えられたので、このHの長さ、およびコイル移動速度を種々に変化させて実験した。なお本実験装置では複数の熱電対を使用し凝固速度を求めることは困難であつたので、この凝固速度は次項で述べるような石英管による固液界面の位置の測定から求めた。

Fig. 3は、攪拌液と静止液で凝固条件がほぼ等しい場

Table 2. Experimental conditions for temperature measurement in uni-directional solidification of iron.

Run No.	[%C] _L	Plug height (mm)	Speed of coil withdrawal (mm/min)	Location of thermocouple ⁽¹⁾ (mm)	$\theta_f^{(2)}$ (sec)	$R^{(3)}$ (°C/sec)	$f^{(4)}$ (mm/min)	$G^{(5)}$ (°C/cm)
26	0.104	25	8	19	108	0.32	5	38
29	0.109	40	5	27	104	0.33	5	40

(1) Distance from the initial solid-liquid interface, (2) Local solidification time, (3) Cooling velocity, (4) Solidification velocity, (5) Temperature gradient

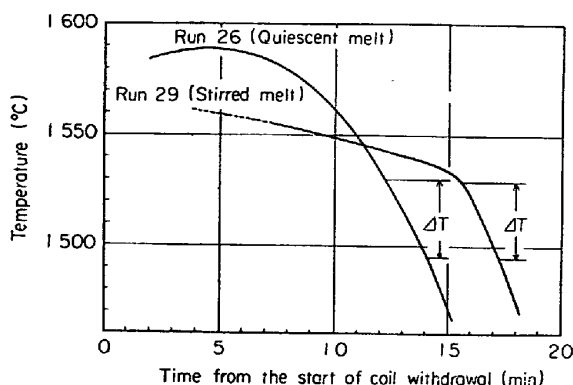


Fig. 3. Cooling curves for quiescent and stirred melts. Cooling conditions are described in Table 2.

合の冷却曲線の測定結果である。その具体的な条件は Table 2 に示した。図で攪拌液の場合には液相線温度は比較的明りように示されたが、静止浴の場合はモリブデン管の発熱の影響を受けて液相線温度は冷却曲線上には明確に示されていない。ここでは液相線、固相線温度 T_L , T_S は状態図⁹⁾ から求めた。Fig. 3 から凝固温度範囲 $\Delta T = T_L - T_S$ に対応する部分凝固時間 θ_f 、平均冷却速度 $R = \Delta T / \theta_f$ 、これと凝固速度 f から温度勾配 $G = R / f$ を求めた。

Table 2 から、コイル移動速度および純鉄プラグの長さとして、攪拌液の場合は 5 mm/min, 40 mm を、また静止液の場合は 8 mm/min, 25 mm を選べば、両者の場合で凝固速度および温度勾配がひとしく、それぞれ $f = 5$ mm/min および $G = 38 \sim 40$ °C/cm になることがわかる。以後本実験はすべてこの条件で行なった。

2.3 実験操作

凝固速度は静止液および攪拌液の両者について 5 mm/min 一定とした。試料鉄中の C 濃度は 0.10~0.12% とし、雰囲気中の P_{O_2} を変えることにより液の O 濃度、したがって凝固時の CO 生成の強さを変化させた。溶質としてはこのほか P (初濃度約 0.016%) を加え、凝固組織の顕出を容易にし、また P の固液相への分配からあとの考察の参考資料を得ようとした。

実験は次のように行なった。Ar-H₂ 気流中で純鉄を溶解、脱酸し、C および P 濃度を調整したのち、雰囲気気を所定の C, O 濃度と平衡する Ar-CO-CO₂ 混合ガスにきりかえ、約 2 hr 流してガスと溶鉄とを平衡させた後、凝固を開始させる。混合ガスは凝固中そのまま流しておく。一部の実験においては C, P 濃度を調整後アルゴン気流下で凝固させた。

凝固中適当時間ごとに溶鉄試料を石英管で採取し、同時に凝固界面の位置を測定する。実験終了後凝固した試料を半分に縦割りし、1 つを気孔分布および組織の観察に用い、他の半分を化学分析試料とした。分析は C, P, および O について行ない、対応する固液試料の分析値から実効分配係数 k_{eff} , k_{eff}^* を求めた。

凝固試料のマクロ組織を調べ、試料の上部を除いては一方凝固の条件がよく満たされていることを確認した。凝固界面の進行からみた凝固速度は凝固距離 15~20 mm から 40~45 mm ではほぼ一定であった。

3. 実験結果

Fig. 4~7 に凝固中の C, P, O の濃度変化の例を示した。Fig. 4 は静止液からの凝固で O 濃度が低く凝固時に CO を生成しない場合である。図でわかるように C, P とも固液間の濃度差はなく、デンドライト間での溶質のトラップが完全で、界面から液本体への溶質の物質移動はおこっていないことを示している。なお凝固とともに液中の C, O 濃度は多少減少する傾向があるが、これはガス-溶鉄界面で CO 放出がおこるためである。

Fig. 5 はやはり静止液からの凝固で、液中の O 濃度を高くし、凝固時に CO 生成を起させた場合で、溶質は液相中に濃縮されてゆくことがわかる。また液は最初は気相と平衡しているが、凝固に伴い濃縮や CO 反応による平衡からのずれがおこり、これによりまた気相と溶鉄の間の反応がおこり、図のような C, O 濃度の変化を示す。

つぎに、Fig. 6 は攪拌液からの凝固で凝固時に CO 生成がない場合である。Fig. 4 の静止液の場合と比べてわかるように、固液間の濃度差が、小さいがしかしはつき

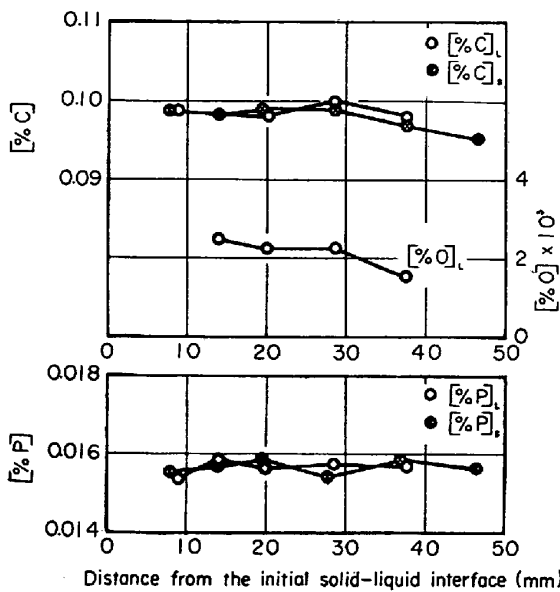


Fig. 4. Change of solute concentrations during uni-directional solidification from quiescent melt. Argon atmosphere. Solidification velocity 5.4 mm/min.

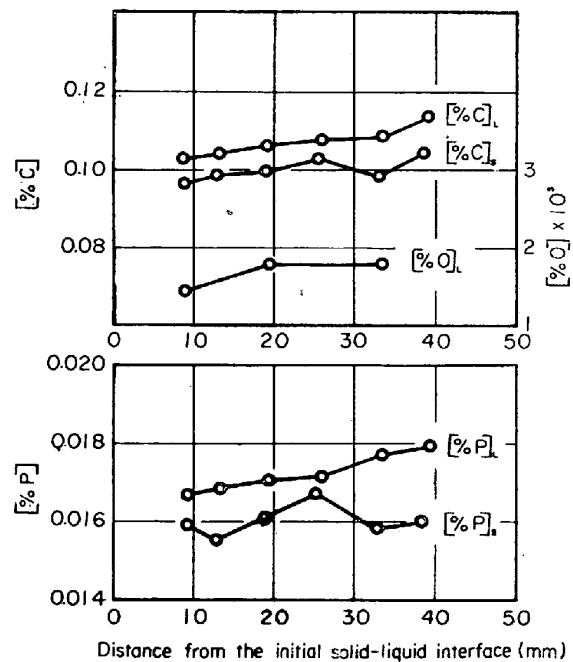


Fig. 6. Change of solute concentrations during uni-directional solidification from stirred melt. Argon atmosphere. Solidification velocity 4.8 mm/min.

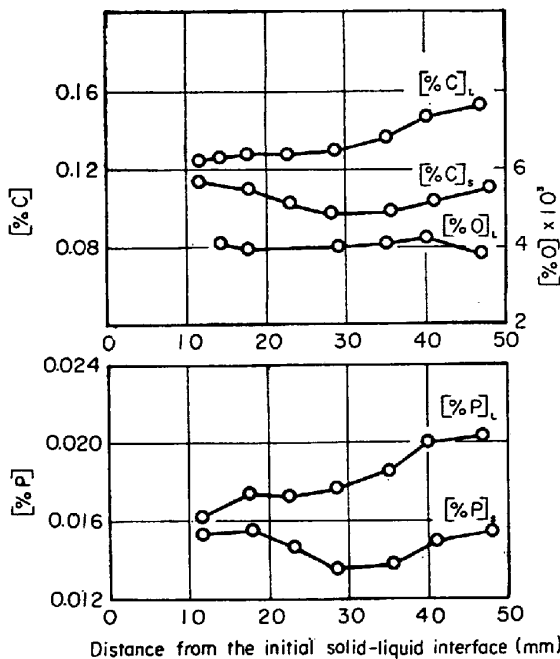


Fig. 5. Change of solute concentrations during uni-directional solidification from quiescent melt. $(P_{CO_2} + P_{CO})/P_{Ar} = 301.25/1011$, $P_{CO_2}/P_{CO} = 1.25/300$. Solidification velocity 5.0 mm/min.

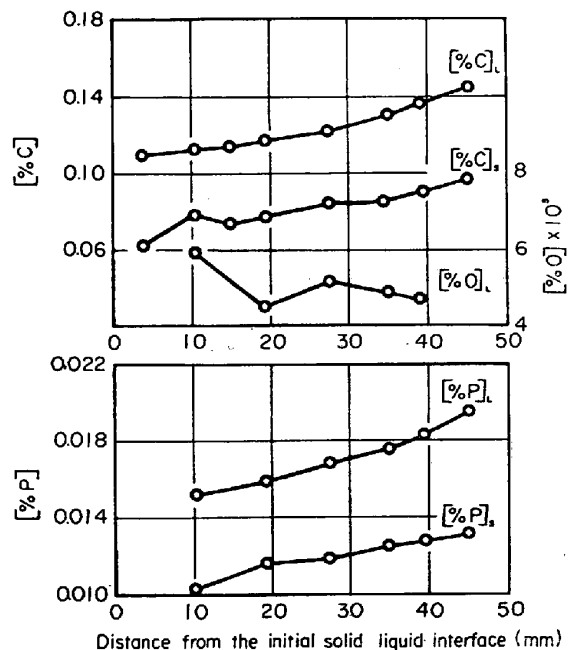


Fig. 7. Change of solute concentrations during uni-directional solidification from stirred melt. $(P_{CO} + P_{CO_2})/P_{Ar} = 301.76/635$, $P_{CO_2}/P_{CO} = 1.76/300$. Solidification velocity 5.2 mm/min.

りと示されている。これは誘導搅拌により、デンドライト間で濃縮された溶質が完全にはトラップされず、液本体への物質移動が多少ともおこるためと考えられる。

Fig. 7 は搅拌液で凝固時に CO が生成する場合である。凝固とともに溶質が液相中に濃縮されてゆくことは

本質的には Fig. 5 の静止液と同じである。

以上のような実験を C の初濃度をほぼ一定として O 濃度を変えて行ない、その結果を C と P の実効分配係数

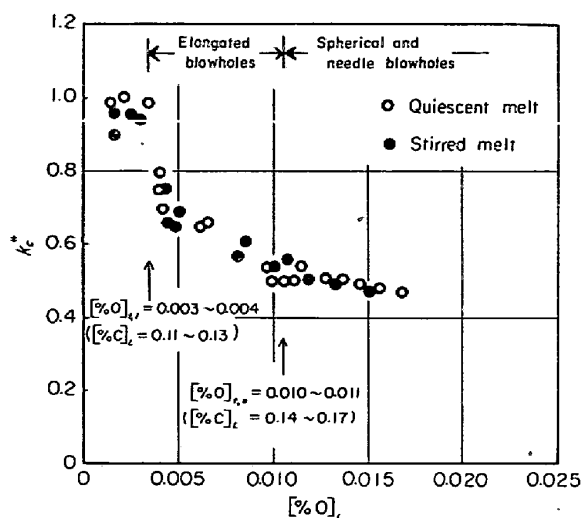


Fig. 8. Comparison of the effective distribution coefficient of carbon between quiescent and stirred melts. $f \approx 5 \text{ mm/min}$.

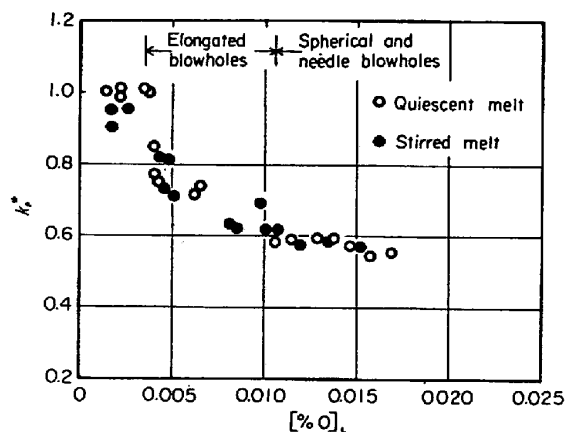


Fig. 9. Comparison of the effective distribution coefficient of phosphorus between quiescent and stirred melts. $f \approx 5 \text{ mm/min}$.

k_c^* , k_p^* として静止液と攪拌液の場合を一緒にして示したのが Fig. 8, 9 である。図では各実験において凝固距離 20~40 mm の範囲内で得られた実効分配係数を実験ごとの区別をせずまとめて示してある。図からつぎのことがわかる。

1) $[\%O]_L < 0.003 \sim 0.004$ では凝固時の CO 生成はなく、実効分配係数は、静止液の場合は 1 であるが、攪拌液の場合は若干小さく 0.90~0.95 である。

2) 液中の O 濃度が上記の値以上になると、凝固時に CO が生成するようになり、それとともに実効分配係数は急に減少し、その値は O 濃度が高くなるとともに連続的にさがってゆく。

3) $[\%O]_L > 0.010 \sim 0.011$ では実効分配係数は O 濃度によらず一定であるが、 $k_c^* \approx 0.5$ は $k_p^* \approx 0.6$ より小さい。

4) 以上から O 濃度が 0.003~0.004 と 0.010~0.011 の間の範囲が遷移領域であり、それぞれ下限および上限の遷移酸素濃度 $[\%O]_{L,l}$, $[\%O]_{L,u}$ が定義される*。

5) $[\%O]_L > [\%O]_{L,l}$ で凝固時に CO が生成するところでは実効分配係数や遷移濃度に対する液攪拌の影響はまったくみられない。

つぎに、凝固試料の縦断面についてマクロ気孔の生成状態を観察した。Photo. 1 は静止液の場合、Photo. 2 は攪拌液の場合である。これらの図と Fig. 8 および 9 はよく対応した関係にある。すなわち、遷移領域はマクロの管状気孔が生成する領域であり、それを越えて O 濃度が高くなると、凝固界面から CO 気泡が離脱し、あとには小さい粒状あるいは針状の気孔が形成されるようになるが、ここでは実効分配係数は一定である。また液攪拌はマクロ気孔の生成にまったく影響していないことがわかる。

4. 考 察

4.1 管状気孔生成機構

前報²⁾と同じように凝固途中で O 濃度を変え、管状気孔を生成させる実験を液の攪拌がない場合と液の攪拌がある場合について行なった。凝固速度は 5 mm/min, C 濃度は約 0.11% とした。まず O 濃度が低く CO が生成しない範囲の凝固組織については液攪拌の本質的な影響はみられず両者とも柱状デンドライトである。ただデンドライト間の距離は攪拌液の場合は $L = 305 \mu$ で、攪拌のない場合の $L = 355 \mu$ に比べて若干小さい。

O 濃度が高くなりある臨界濃度に達すると樹枝状晶の間で生成された小さい気孔がマクロ的な管状気孔の生成につながるようになる。これは前報²⁾でも述べたように、樹枝状晶間で濃縮液がかなり残っている間に気泡の生成、成長が行なわれ、それに伴って気泡は濃縮液を突き破って凝固前面の液本体中に突出し、ここで大きな気泡に成長する機会を与えられたものである。このような管状気孔生成の発端となつた小さい気孔の直径 d は攪拌のない場合は 165μ 、攪拌のある場合は 145μ であつた。

このようにして求められた L , d の値を用い、管状気孔生成開始の臨界濃度、すなわち遷移酸素濃度の下限 $[\%O]_{L,l}$ についての計算を行ない実験値と比較する。計算は前報²⁾と同じ立場の平衡凝固モデルに CO 反応の平衡を考慮したモデルにもとづく。すなわちつぎの式

* Fig. 8 で $[\%O]_{L,l}$, $[\%O]_{L,u}$ とともに示してある $[\%C]_L$ は凝固に伴う液濃縮の影響を受けたものであるが、ここで示した遷移領域の下限および上限におけるそれぞれの範囲内の C 濃度の変動が遷移酸素濃度によく影響することは認められなかった。

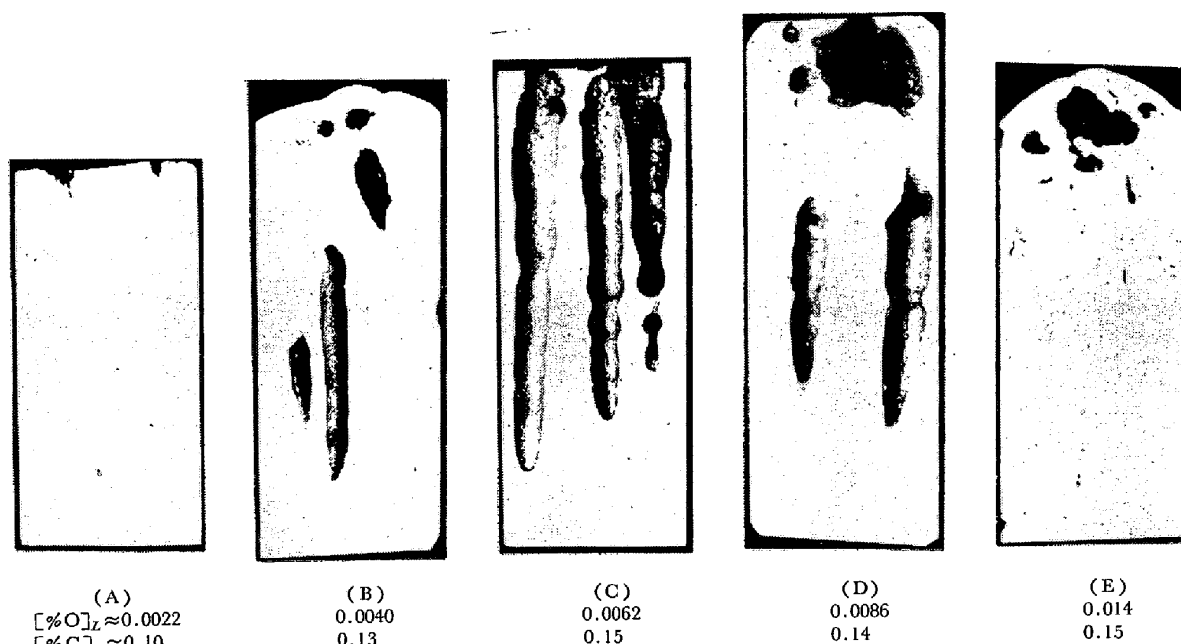


Photo. 1. Unetched longitudinal sections of iron specimens showing the formation of blowholes for various oxygen concentrations in the bulk liquid iron. Solidification from quiescent melt. $f \approx 5$ mm/min. ($\times 2/3$)

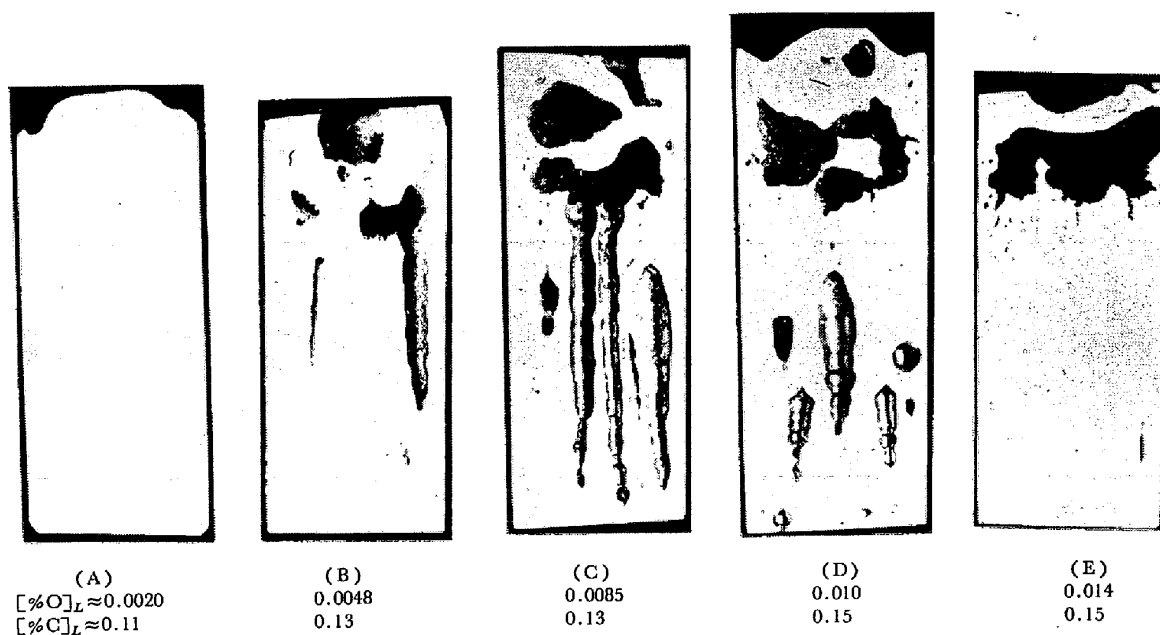


Photo. 2. Unetched longitudinal sections of iron specimens showing the formation of blowholes for various oxygen concentrations in the liquid iron. Solidification from stirred melt. $f \approx 5$ mm/min. ($\times 2/3$)

$$f_s = 1 - (r/l)^2$$

$$r = d/2, \quad l = L/2$$

で与えられる固相率における濃縮液中で半径 r の大きさの CO 気泡と平衡する液中の C, O 濃度 $[\%C], [\%O]$ を与えるような液本体の濃度 $[\%C]_L, [\%O]_L$ を計算すればよい。平衡値, 物性値もすべて前報²⁾の数値を使

用し, つぎの計算値が求められた。

静止液

$$[\%O]_L = 0.0025 \sim 0.0029 ([\%C]_L = 0.11 \sim 0.13)$$

攪拌液

$$[\%O]_L = 0.0028 \sim 0.0032 ([\%C]_L = 0.11 \sim 0.13)$$

これに対して, 実際に求められた管状気孔生成に対す

Table 3. Growth and detachment of bubbles leading to the formation of various kinds of blowholes.

Mechanism of bubble growth and detachment		(1) Growth of cylindrical bubbles	(2) Bubble growth with partial dissolution into bulk liquid	(3) Periodic detachment of bubbles	(4) Continuous detachment of bubbles
Formation of blowholes	Kinds of blowholes	Cylindrical blowholes (Elongated blowholes)	Beads-like blowholes (Elongated blowholes)	Discrete beads-like blowholes	Spherical and needle blowholes
	Photo. 1	(B)	(C), (D)	—	(E)
	Photo. 2	(B)	(C)	(D)	(E)

る $[\%O]_{L,1}$ は $0.003 \sim 0.004\%$ ($[\%C]_L = 0.11 \sim 0.13$) であり、計算値と実験値はほぼ一致していることがわかる。基礎になる実験データが少なく厳密な計算ではないが、本実験における管状気孔生成の始まりは前報で述べたモデルで説明できたと考えてよい。

以上のモデルでは、CO 生成がない時は溶質のトラップは完全であること、すなわち $[\%O]_{L,1}$ に対する液攪拌の影響はとくにないということを前提としているが、これは Fig. 8, 9 でみられるように見かけ上実験結果とも一致している。ただ実際には CO 生成がない攪拌液からの凝固の場合は実効分配係数は $0.90 \sim 0.95$ で 1 にはなっていない。これは単純に考えれば、攪拌液の場合はデンドライト凝固における初濃度が実際の液本体の濃度の $90 \sim 95\%$ であることを意味する。この程度の濃度の差は、実験のばらつきの中にはいり実際の $[\%O]_{L,1}$ の値に液攪拌の影響として現われてこなかったものと考ええる。

4.2 気泡の成長と離脱

遷移領域内において、O 濃度が増加するとともに気孔の生成は Photo. 1, 2 に示すように変化してゆくが、これは O 濃度による CO 気泡の成長速度の変化を反映したもので、両者の間には結論的に Table 3 の関係がある。以下これについて説明する。

(1) O 濃度が増加して遷移領域へはいつたところでは気泡の成長と凝固面の移動がほぼバランスをとって進行する。そのため気孔は、Photo. 1, 2 (B) のように円筒状の管状気孔になる。

最近 BURNS, BEECH⁽⁴⁾ はリムド鋼凝固における管状孔の生成について興味あるモデルを発表している。これは固液共存相において、円筒状の気泡の成長を考えるもので、濃縮液は常に CO と平衡し、凝固の進行に伴い濃化した C, O が気泡の成長をもたらしと考え、気泡の直径および溶質濃度と気泡の成長速度の関係を出している。ここではこの BURNS のモデルに若干修正を加

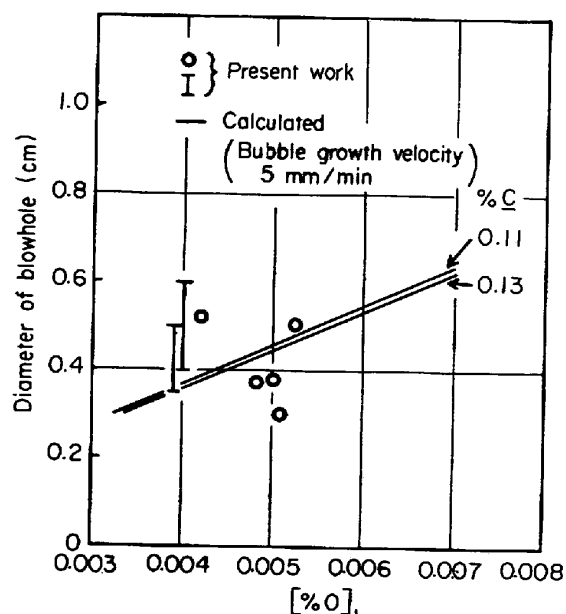


Fig. 10. Relation between diameter of blowhole and oxygen concentration.

え計算を行なってみた (付録(1))。その結果を Fig. 10 で、本研究の凝固速度にひとしい 5 mm/min の気泡成長速度を与える場合の気泡直径と液濃度の関係として示した。実験値として、凝固鉄試料の横断面から気孔の大きさを求め、このときの $[\%O]_L$ に対してプロットした。実験値は気泡の成長速度を凝固速度にひとしいとした計算値とかなりよく一致していることがわかる。これは、Photo. 1, 2 の (B) でみられる気孔は円筒状の気泡が凝固界面の移動とバランスをとった速度で成長した結果生成されるというモデルがかなり実際に近いことを示すものである。

(2) つぎに、O 濃度が高くなると Photo. 1 (C), (D) および Photo. 2 (C) のような管状気孔が生成するようになるが、これは Photo. 1, 2 の (B) の気孔と異なり、じゅず状になつていくことがわかる。このような気孔は普通気泡が成長と離脱をくり返すことにより生成さ

れると考えられており、また前報²⁾でもこの立場に立つた考察を加えたが、これは以下のように修正を要することがわかった。すなわち気孔を形成しつつある気泡が界面を離脱し液中を浮上するものとすれば、液のC、O濃度がCOとの平衡値以下であることから気泡は溶解することが考えられる。しかし、本実験の液の浮上距離は小さく、浮上の間に気泡は4分の1程度溶解するにすぎないことが導かれる³⁾。したがってもし実際に凝固界面からの気泡の離脱があるとすれば、気泡は液表面から脱出するはずである。しかし、実際にはこのような気泡の離脱は観察されなかった。これは界面で気泡の離脱はおこっていないことを示すものである。

ここでは、液本体の濃度がCOとの平衡値以下であること、また樹枝状晶先端前方の液中で厚い濃化層は存在しないことから、界面で気泡が離脱するほど大きく液本体中に突き出て成長することは不可能であると考えられる。実際には気泡が成長する途中での液本体への溶解と凝固面の進行が気泡のくびれをおこし、ついでまた気泡の成長がおこる。これがくり返されることがじゆず状気孔の生成原因と考えられる。

(3) 液中O濃度がさらに高くなると、気泡の成長速度がさらに大きくなるが、前項で述べたような界面で成長している気泡の液本体への溶解は、液がCOとの平衡濃度以下であることから依然としておこっている。そのため気孔はじゆず状になる。しかし、この場合は液のO濃度は前項の場合に比べて一段とCOとの平衡濃度に近くなるため、気泡の液本体への溶解速度はおそくなる。逆に気泡の正味の成長速度が大きくなつて凝固界面の移動速度よりも大きいという場合が生ずる。このときは気泡の間歇的な離脱がおこり、結局 Photo. 2(D)のように短いじゆず状の気孔が生ずるようになる。このような場合には実際に液表面から気泡の脱出するのが観察された。

(4) Q濃度がさらに増加し、COとの平衡濃度に近づくと、溶解速度はさらにおそくなり、逆に成長速度が常に凝固界面の移動速度よりも大きくなり、気泡は界面よりどんどん浮上するようになる。そのため凝固鉄には大きな管状気孔はみられず、Photo. 1, 2(E)のような小さな針状または粒状気孔が生成するのみである。このような場合、気泡は(3)の場合よりもはげしく浮上脱出することが溶鉄表面で観察された。気孔の生成が(3)から(4)に移る境界のO濃度が遷移酸素濃度の上限 $[\%O]_{L,u}$ に相当する。

以上(1)～(4)の気孔の生成機構を述べたが、Photo. 1, 2 からわかるようにこれらの気孔の生成に搅拌の影響

は出ていない。これは、ここで述べた気泡の成長を支配する物質移動に液の搅拌はほとんど影響しないことを示すものである。なお、液本体の搅拌を本実験よりさらに強くした場合に搅拌の影響がでる可能性も考えられるが、(1)で述べた気泡成長機構および4・3で述べるように凝固界面の物質移動がCO気泡生成成長そのもので一義的にきまつてくることからみて、やはり気孔生成には液の搅拌は本質的な影響をおよぼさないと考える。

以上の結果は、実際操業からみれば、凝固時の気孔の生成をコントロールする手段として液の搅拌はあまり効果がないことを示唆するものである。

4.3 溶質の固液間分配

Fig. 8, 9のC、Pの実効分配係数は界面における溶質の液本体への物質移動の大小を示すものである。

$[\%O]_L < [\%O]_{L,l}$ でCO気泡の発生のないところでは、搅拌液の場合は静止液の場合と比べて明確な差が現われ、実効分配係数 k^* は0.90～0.95であつた。これは液本体の搅拌による固液共存相の洗浄効果によるものである。これはつぎの高橋ら⁶⁾の実験との比較からわかる。高橋らは炭素鋼溶湯中に水冷円筒を挿入回転させた状態で凝固を進行させ、実効分配係数 k^* を求め、これと溶湯流動速度 U (cm/sec)の関係を求めている。 $U < 120$ cm/secにおいて k^* は U 増加とともに直線的に減少している。この高橋らの実験は凝固速度、組成など本実験の条件とはかなり異なるところがあるが、近似的なものとして比較すれば、本研究のPの実効分配係数 $k^* = 0.90 \sim 0.95$ は高橋らの $U = 32 \sim 16$ cm/secに相当することがわかる。この数値は高周波搅拌浴中の流速として普通考えられているものと同じ程度の値である⁷⁾。

$[\%O]_L > [\%O]_{L,l}$ になり凝固界面でCO気泡が生成されるようになると k^* は急に減少する。このことは既報^{1,2)}で述べたような、CO気泡生成による固液共存相の濃縮液の前方への突き出しとそれによる界面近傍の液の乱れがおこることによるという考え方でよく説明できる。さらに、既報においてはこのような機構による溶質の固液分配すなわちマクロ偏析は液本体の搅拌にはほとんど影響されないだろうと予想した。このことが、Fig. 8, 9で示したように $[\%O]_L > [\%O]_{L,l}$ では k^* は液本体の搅拌には影響されないという実験結果により明確にされたわけである。

$[\%O]_L$ が増加しCO気泡生成が強くなるほど k^* は減少するが、 $[\%O]_L > [\%O]_{L,u}$ では k^* は一定値に近づいている(Fig. 8, 9)。これは既報でも述べたようにCO気泡による液の押し出しに起因する溶質の物質移動に限界のあることを意味する。前記の高橋ら⁶⁾の研究で

も $U > 120 \text{ cm/sec}$ で k^* は一定値になったが、これは現象的には本研究と同じことを意味している。しかしマクロ偏析をおこす機構はかなり異なっている。高橋らの研究では液本体の攪拌が固液共存相における液中の物質移動に影響したものであるが、本研究では気泡発生によるデンドライト界面近傍の液の動きが原動力になっており、液本体の攪拌はなんら本質的な意味をもっていない。

本研究における以上のような溶質の固液分配は実際のリムド鋼凝固におけるマクロ偏析の機構をよく説明する。これについてはすでに既報で述べた通りである。

従来リムド鋼リム層凝固に平面凝固に基づく式を適用した解析が行なわれ、現象の説明にかなりの成功がおさめられている^{8)~12)}。最近でも気泡浮上に伴う液の流速と物質移動速度の関係からマクロ偏析を扱った EBNETH¹³⁾の研究、あるいは凝固界面液側の境膜を液本体の対流により影響される部分とされない部分にわけて問題を扱った PESCH¹⁴⁾の研究が発表されているが、これらはすべて、境膜によつてきまる物質移動という立場で溶質の固液分配の定量的取扱を行なっている。前述のようにリムド鋼凝固におけるマクロ偏析の機構は実際は液本体の動きとは本質的な関係をもっていないことからみて、これらの定量的取扱で用いている境膜は物質移動における本来の意味の境膜とは異なるものであることがわかる。

5. 結 論

鉄の一方凝固装置を用い、溶鉄内に誘導攪拌がある場合と静止液の場合につき凝固時の CO 生成の強さを変えた実験的研究を行ないつぎの結果を得た。

(1) 実験は、C 初濃度 0.10~0.12%，凝固速度 5 mm/min，固液共存相における温度勾配 38~40°C/cm の条件で行なつた。

(2) 管状気孔が生成する遷移領域は、 $[\%O]_{t,l} = 0.003 \sim 0.004$ ($[\%C]_L = 0.11 \sim 0.13$) と $[\%O]_{t,u} = 0.010 \sim 0.011$ ($[\%C]_L = 0.14 \sim 0.17$) の間であることがわかった。この両者の酸素濃度に対する液攪拌の影響はなかった。

(3) 凝固時 CO 生成がない場合のデンドライト主軸間距離および管状気孔生成の発端となる小気孔径は攪拌のある場合は静止液の場合より若干小さい。この結果をもとにし平衡凝固および化学平衡にもとづくモデルを用いて $[\%O]_{t,l}$ を計算し、実験値にほぼ一致する値が得られた。

(4) $[\%O]_L > [\%O]_{t,l}$ で生成する気孔は円筒状気孔、じゅず状気孔、短いじゅず状気孔および小さい針状または粒状気孔にわけられる。これについて攪拌の影響

はない。

(5) CO 発生のない場合、液攪拌があると実効分配係数は 0.90~0.95 であり、液本体の攪拌による固液共存相の洗浄効果が明らかに現われた。

(6) 凝固時に CO 気泡が生成する場合実効分配係数が大きく減少するが、 $[\%O]_L$ が増加すると一定値に近づく。またこの場合液本体の攪拌は実効分配係数にはまったく影響をおよぼさない。

(7) リムド鋼リム層凝固におけるマクロ偏析および気孔の生成について説明した。

本研究は日本鉄鋼協会特別研究費の補助により行なわれた。また研究遂行にあたり有意義な討論をいただいた鉄鋼基礎共同研究会凝固部会長郡司好喜博士ならびに委員の皆様に感謝の意を表します。

付 録

管状 (円筒状) 気孔成長モデル

BURNS, BEECH⁴⁾ のモデルは、固液共存相において円筒状の気泡の成長を考えるものである。この固液共存相の長さ x_f のうち x_c の部分が、液が固化濃縮とともに溶質を排出し、これが気泡の成長をもたらすと考える。この部分の液の C, O 濃度は常に CO と平衡にあるものとし、また固液共存相の $x_c \sim x_f$ の部分の液については反応を無視する。また C 濃度は O 濃度よりもはるかに高いことから O の拡散のみを考え、この O は円柱気泡のまわりの厚さ l の中空円筒状の液のみからはいつて気泡の成長をもたらすと考える。ここで BURNS らのモデルを、(1) C, O の濃縮は平衡凝固モデルに従って行なわれる、および (2) $l = \sqrt{2D_0\theta_f}$ とおくの 2 点で修正すれば、半径 r の円柱気泡の成長速度 dL/dt としてつぎの式が導かれる。

$$\frac{dL}{dt} = \frac{(1-k_0)l\rho_{Fe}RTx_c}{50M_0P_B\theta_fK[\%C]_Lr} \left[k_c + (1-k_c)\frac{x_c}{2x_f} \right] \left[1 - (1-k_0)\left(1 - \frac{x_c}{x_f}\right) \right] \left[1 - (1-k_c)\left(1 - \frac{x_c}{x_f}\right) \right] \\ = K[\%C]_L[\%O]_L$$

ここで

k_c, k_0 : C, O の平衡分配係数

θ_f : 部分凝固時間

D_0 : 溶鉄中の O の拡散係数

ρ_{Fe} : 溶鉄の密度

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

T : 温度

R : 気体常数

P_B : 気泡内圧力

上式に、 $x_f = \Delta T/G = 34.5/39 = 0.88 \text{ (cm)}$ (Fig. 3,

Table 2), $\theta_f = 106 \text{ sec}$ (Table 2), $D_o = 2.0 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{sec})$ ¹⁵⁾, $k_c = 0.17$ ²⁾, $k_o = 0.076$ ²⁾, $K = 454 (1773^\circ\text{C})$, $T = 1773^\circ\text{K}$, $\rho_{\text{Fe}} = 7.0 \text{ g/cm}^3$ を代入して計算したのが Fig. 10 である.

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) J. CHIPMAN: Met. Trans., 3(1972), p. 55
- 4) D. BURNS and J. BEECH: Chemical Metallurgy of Iron and Steel (1971), p. 229 [Iron Steel Institute]
- 5) K. MORI, T. HIRAIWA, and H. NOMURA:

Trans. ISIJ (to be published)

- 6) 高橋忠義, 市川冽, 島原皓一: 学振 19 委 9522, 凝固 130 (48-1-22)
- 7) 野村宏之, 森一美: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1134
- 8) P. NILLES: JISI, 202 (1964), p. 601
- 9) 榊井明, 佐藤秀樹, 大久保益太, 三好俊吉: 鉄と鋼, 53(1967), p. 382
- 10) 成田貴一: 鉄と鋼, 54(1968), p. 876
- 11) 浅野鋼一, 佐伯毅: 鉄と鋼, 55(1969), p. 1312
- 12) F. OETERS, K. RÜTTIGER, A. DIENER, and G. ZAHSE: Arch. Eisenhüttenw., 40(1969), p. 603
- 13) G. EBNETH and K. RÜTTIGER: Arch. Eisenhüttenw., 43(1972), p. 879
- 14) R. PESCH: Stahl u. Eisen, 93(1973), p. 849
- 15) 鈴木鼎, 森一美: 鉄と鋼, 57(1971), p. 2219