

## 論 文

UDC 669.112.221/.223 : 621.746.01 : 536.421.4 : 620.184.4 : 620.192.34

## 鉄凝固時における CO 気孔の生成機構\*

野 村 宏 之\*\*・森 一 美\*\*

## The Mechanism of Formation of CO Blowholes during Solidification of Iron

Hiroyuki NOMURA and Kazumi MORI

## Synopsis:

In order to clarify the mechanism of blowhole formation, an experimental study has been made of uni-directional solidification of iron for carbon contents of the melt of 0.01 to 0.40% at a solidification rate of about 5 mm/min. Critical composition for blowhole formation has been determined. Above 0.15% carbon the critical oxygen concentration is almost constant (0.0025%), while it increases with decreasing carbon content below 0.15%. A macroblowhole originates from a small blowhole formed in the interdendritic area. A model based on the equilibrium solidification suggests that the small blowhole is formed without supersaturation of carbon and oxygen in the interdendritic liquid. The growth of blowholes which proceeds at oxygen contents below the critical concentration is accounted for by the model of steady growth of cylindrical blowholes.

## 1. 緒 言

鉄凝固時の気孔生成は実際鋼塊の製造にかかわる重要な現象であるが、これに関する実験室的基礎研究はまだ少なく<sup>1)~3)</sup>、気孔生成の機構は十分に解明されたとはいえない。当研究室では従来約 0.1% の C 濃度を含む鉄の凝固に関する研究を行い、CO 気孔生成およびそのマクロ偏析に及ぼす影響について基礎的検討を行ってきた<sup>4)~6)</sup>。

本研究は従来の研究を発展させ、とくに気孔生成の機構を考察するため、凝固速度約 5 mm/min で、C 濃度を 0.01~0.40% の範囲で変化させて凝固実験を行った。これにより CO マクロ気孔の臨界組成と C 濃度および凝固組織の関係を明らかにする。またマクロ気孔の生成機構を解明するには気孔生成の起源についての十分な調査および考察が必要である。本研究では凝固界面で生成した CO 小気孔からマクロ気孔への発達の機構を明らかにし、さらに生成したマクロ気孔の成長についての考察を行う。

## 2. 実験装置および方法

## 2.1 実験装置

実験は前報<sup>4)~6)</sup>における手法と同じく、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凝固を行わせるものであるが、本研究ではとくに浴の高周波誘導攪拌を抑制するためにモリブデンシールドを行った。これは前報<sup>6)</sup>において、浴の攪拌がない場合には溶質の固液間実効分配係数はほぼ 1 であつてマクロ偏析が生じないことがわかつており、凝固界面における反応を考察する場合に好都合であることによる。

鉄の加熱には 15 kW, 100kC の高周波電気炉を用いた。るつぼは内径 20 mm のマグネシヤ円筒を純鉄プラグに差し込んだものである。マグネシヤ管と外側のアルミナ管の間には厚さ 1 mm, 長さ 150 mm のモリブデン円筒を置いた。前報<sup>12)</sup>で述べたように、高周波からのシールドはこれによりほぼ完全に行われていると考えられた。なお純鉄プラグのマグネシヤ管内に差し込む部分の長さは 30 mm 一定とした。

反応管内には目的に応じて Ar, Ar-H<sub>2</sub> あるいは Ar-CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスを流すが、とくに凝固中のマクロ気孔生成に直接影響を与える C および O 濃度は溶鉄を Ar-CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスで平衡させて調整した。なお実験に供した鉄試料は、電解鉄を真空溶解し、直径 17 mm に鍛造した長さ 100 mm, 約 180 g の純鉄で、組成は C: 0.002~0.03%, O: 0.002~0.010%, N: 0.0007~0.0011%, Si: 0.003~0.010%, P: 0.005%, S: 0.003

\* 昭和 51 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 9 月 19 日受付 (Received Sep. 19, 1977)

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

%であつた。

## 2.2 実験方法

鉄試料をるつぼ中に入れ、Ar-H<sub>2</sub> 雰囲気中で溶解し、脱酸し、雰囲気気を所定のC、O濃度と平衡するAr-CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスにきりかえる。約2h ガスと溶鉄を平衡させた後、高周波コイルを7mm/min一定速度で引上げ凝固実験を開始する。

混合ガスは凝固中そのまま流しておく。一部の実験ではC濃度を調整後Ar 雰囲気のもとで凝固させた。なおあとで凝固組織の顕出を可能にするために、凝固開始前に浴中にPを約0.02%添加した。また凝固中の浴表面温度は1570°C一定に保った。

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。実験終了後凝固試料を半分に縦割りし、一方の試料から固相側のCを分析し、他方について気孔分布および凝固組織観察を行った。凝固組織の顕出に用いる腐食液として、塩化第2銅3g、塩化第2鉄40g、塩酸40mlおよび水500mlの混合液を用いた。

凝固界面の進行からみた凝固速度は高周波コイルの移動速度よりも小さく、凝固の進行とともに増加する傾向があつた。しかし、凝固距離が25~40mmの領域ではその変化は小さく、4.0~6.7mm/minの範囲内にあつた。本研究では近似的にこれを5mm/min一定の凝固速度とみなし、あとの考察は主としてこの領域を対象とした。

## 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およびO濃度の変化の例を示した。Fig. 1はO濃度が低く凝固時にCOを生成しない

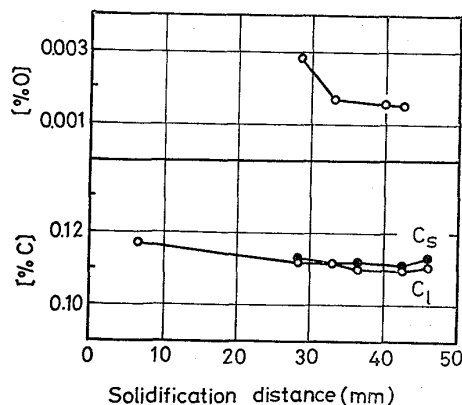


Fig. 1. Change of solute concentrations during uni-directional solidification. Argon atmosphere. Solidification rate 4.0~5.0 mm/min.

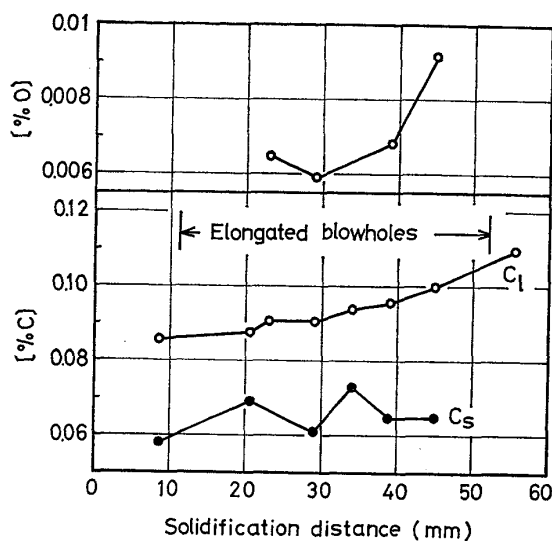


Fig. 2. Change of solute concentrations during uni-directional solidification. ( $p_{CO_2} + p_{CO}$ )/ $p_{Ar} = 250.8/1630$ ,  $p_{CO_2}/p_{CO} = 0.8/250$ . Solidification rate 5.0~5.5 mm/min.

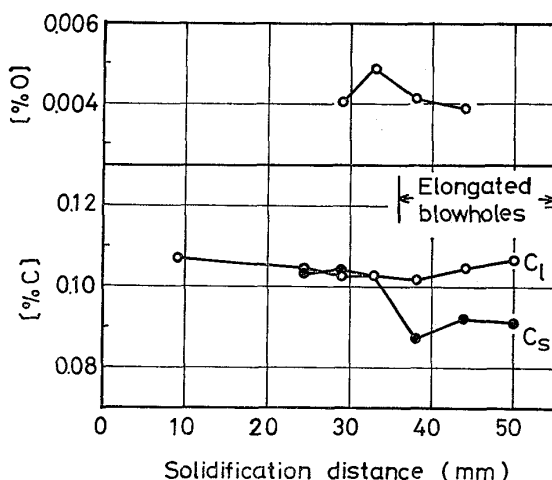


Fig. 3. Change of solute concentrations during uni-directional solidification. Argon atmosphere, solidification rate 4.3~5.8 mm/min.

場合である。この場合Cの固液間の濃度差はほとんどみられない。Fig. 2はO濃度が高く凝固中にCOを生成する場合で、Cの固液間の濃度差が生じ、固相側濃度は液相側よりも低くなる。Fig. 3はO濃度がFig. 1および2の場合の中間の場合で凝固途中からCO気孔が生成する場合である。気孔が生成する凝固距離36mm以後では固液間で濃度差が生じていることが示されている。

このように凝固中の気孔生成の有無によつて溶質の固液間分配の様子が変化するが、これに関する詳しい考察はすでに前報<sup>6)</sup>で述べてあるのでここでは説明を省略する。

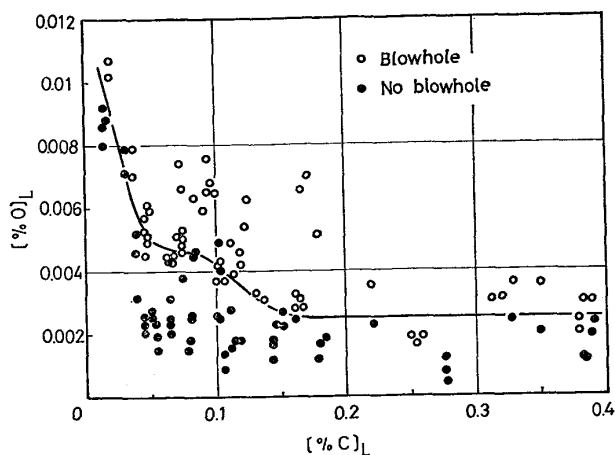


Fig. 4. Dependence of blowhole formation on the composition of melts.

以上のような実験を 0.01~0.40% のC濃度範囲について行い、凝固中のCO気孔の有無と液側C、O濃度の関係を求めた。その結果を Fig. 4 に示す。ここで図中のデータはすべて凝固速度が一定に近い、凝固距離25~40 mmの範囲からとったもので、実験ごとの区別をせずにまとめて示してある。なお図中の実線についてはあとで述べる。概観してC、O濃度がある程度以上高くなると凝固中にマクロ気孔が生成することがわかる。しかし一部白丸印と黒丸印が上下にかさなつて存在するところがあり、そのためマクロ気孔の生成開始の臨界組成を単純には決めることができず、次項で検討する。

### 3.2 マクロ気孔生成の臨界組成

マクロ気孔が生成している場合、凝固中に液側酸素濃度がしだいに低下していくものがいくつかみられた。この現象は Ar-CO-CO<sub>2</sub> 雰囲気よりも Ar 雰囲気での実験においてしばしば現われ、液側酸素が気孔成長についてやされる結果生ずるものと考えられた。この場合マクロ気孔が生成して、酸素濃度が Fig. 4 の白丸印と黒丸印の境界部付近より相当低くなつても気孔の成長が維持されることが推定された。したがってマクロ気孔の生成開始のための臨界濃度と気孔成長の維持に必要な濃度条件とは別の立場で取扱うことが必要であり、マクロ気孔生成の臨界組成としては、Fig. 4 で各C濃度における黒丸印の上限濃度をとるべきであると考ええる。このようにして求めた臨界組成を実線で示した。

以上の点をつぎの実験で検討した。第1は、凝固中酸素濃度を増加させマクロ気孔を途中で生成させる実験であり、第2は凝固開始時にマクロ気孔を生成させておきその後酸素濃度を徐々に減少させて凝固を行う実験である。

第1の実験結果を Fig. 5 において No. 1, No. 2 に

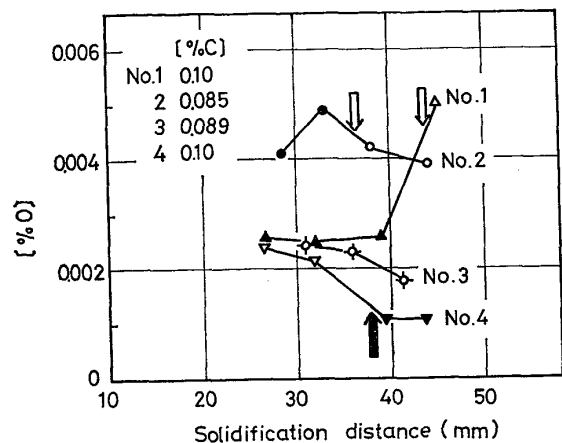


Fig. 5. Relation between oxygen concentration and the beginning or ceasing of blowhole formation.

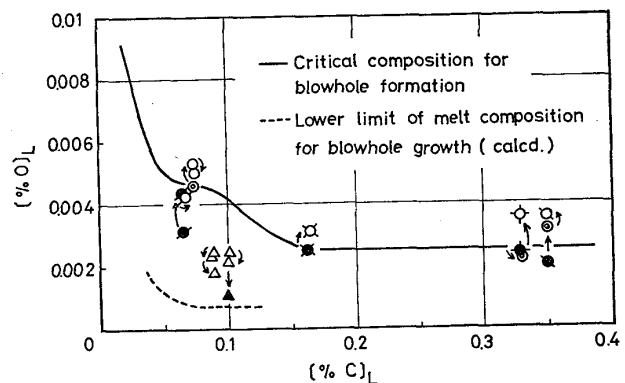


Fig. 6. Critical composition for blowhole formation and lower limit of melt composition for blowhole growth.

より示した。ここでマクロ気孔の生成開始位置を矢印↓で表わす。これによるとマクロ気孔生成の臨界酸素濃度は両者の場合約 0.0045% であった。このように途中でマクロ気孔を生成させた実験の結果から、液側組成と気孔の有無の関係をとり Fig. 6 に示した。図中黒丸印および白丸印はそれぞれ気孔がない場合および気孔が生成した場合を表わし、矢印は凝固に伴う組成変化の方向を示す。また◎印は気孔生成点より 1 mm以内の固相位置に対応する液相濃度を表わしている。マクロ気孔生成の臨界組成は黒印と白印の間にあるはずであり、また◎点の組成は臨界組成そのものを表わすと考えられる。図中の曲線は Fig. 4 で求めた臨界組成を示すが、第1の実験結果から与えられる臨界組成はこの曲線にほぼ一致し、臨界組成曲線の妥当性を裏づけることができた。

つぎに第2の実験結果を Fig. 5 の No. 3, No. 4 で示した。図からわかるようにマクロ気孔がすでに生成している場合にはO濃度がかなり低くなつても気孔の成長が維持された。矢印↑は No. 4 の実験でマクロ気孔が

消滅した位置を示す。これらの実験におけるC, O濃度関係を Fig. 6 で△印, ▲印で表わした。気孔は△点では成長しており, ▲点では消滅したことを示し, 矢印は凝固に伴う組成変化の方向である。これからわかるように, マクロ気孔はいつたん生成すると酸素濃度がかなり低くなっても成長が維持され, その場合の下限濃度はマクロ気孔生成の臨界組成よりもかなり低い。なお図中の破線はマクロ気孔が成長しうる下限の限界組成であるが, これについては考察の項で述べる。

以上の実験的検討によりマクロ気孔の生成開始と成長は分けて考える必要があることがわかった。すなわちマクロ気孔生成の臨界組成は, Fig. 4 で単に白丸印と黒丸印の境界付近ではなく, 実線で示すように各C濃度における黒丸印の上限濃度により表わされることが明らかになった。

### 3.3 凝固組織および気孔の分布状態

Photo. 1 に各C濃度における試料横断面のミクロ凝固組織を示す。各写真で白い部分が濃縮部であり, 黒い部分がセル又はデンドライトである。C=0.040% の場合には組織は完全に不規則なセル状である。C濃度が増加して 0.079% の場合にはセル組織のなかに一部デンドライトがみられ, 両者の混合組織になる。本研究ではこのような混合組織は 0.05~0.10% のC濃度範囲においてみられた。さらにC濃度が増加して 0.11% になるとほぼ全体にデンドライト組織となるが, この場合にはまだ二次以上の側枝はあまりみられない。一方C=0.28%

の場合には写真に示すように二次以上の側枝を含むデンドライト組織が発達する。本研究では  $C > 0.15\%$  の範囲でこのようなデンドライトの組織が支配的になった。これに対して 0.10~0.15% のC濃度範囲では側枝をもたないデンドライト組織が支配的である。

つぎに各凝固試料について一次デンドライトアームの間隔  $L$  を測定した。測定は, 凝固方向に対して直角な面について行い, SCHWERTDFEGER ら<sup>10)</sup>と同様な方法で行った。その結果を Fig. 7 に示した。鈴木ら<sup>8)</sup>はFe-C合金の一次デンドライトアーム間隔を測定しているが, 彼らの結果の外挿値と比較すると本研究結果は全体的に値は小さい。しかしながら測定値のC濃度に対する依存性はかなり類似している。

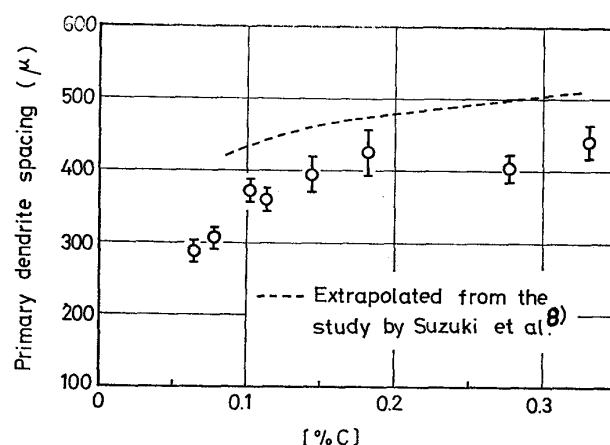


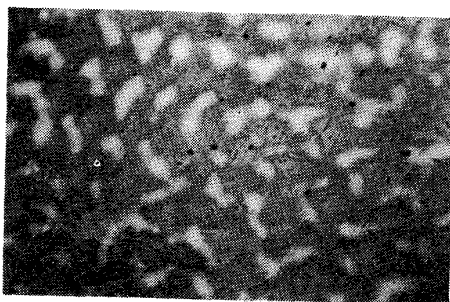
Fig. 7. Relation between primary dendrite arm spacing and carbon concentration.



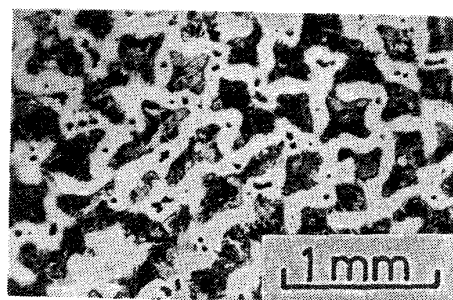
(a) [C]=0.040



(b) [C]=0.079



(c) [C]=0.11



(d) [C]=0.28

Photo. 1. Microstructure at transverse section of solidified specimens.

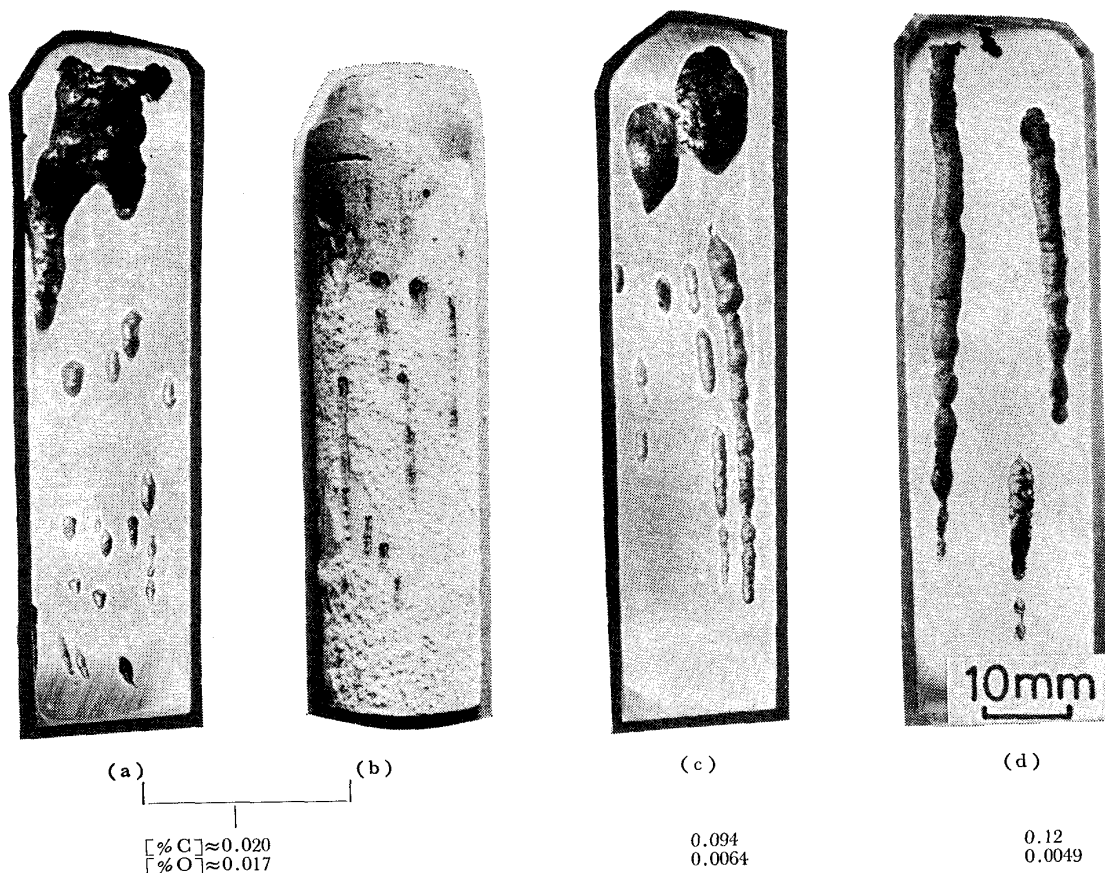


Photo. 2. Longitudinal sections of solidified specimens showing the formation of macroblowholes for various carbon and oxygen concentrations.

Photo. 2 は凝固試料中の CO マクロ気孔発生状況を 3 通りの C 濃度について示したものである。本実験条件下ではマクロ気孔はすべて管状気孔として生成した。気孔径は液相の C および O 濃度が高くなると大きくなる傾向がみられた。気孔の発生で特徴的なことは、C 濃度が 0.05% 以下になると るつぼとの接触面から発生するマクロ気孔が多くなることである。その 1 例を Photo. 2 (b) に示す。C > 0.05% の場合には気孔はすべてメタル内部に存在しており、るつぼとの接触面からは発生していない。このように低 C 濃度と高 C 濃度領域でマクロ気孔の様子が変化するの、前述の凝固組織と関連して考えることができる。

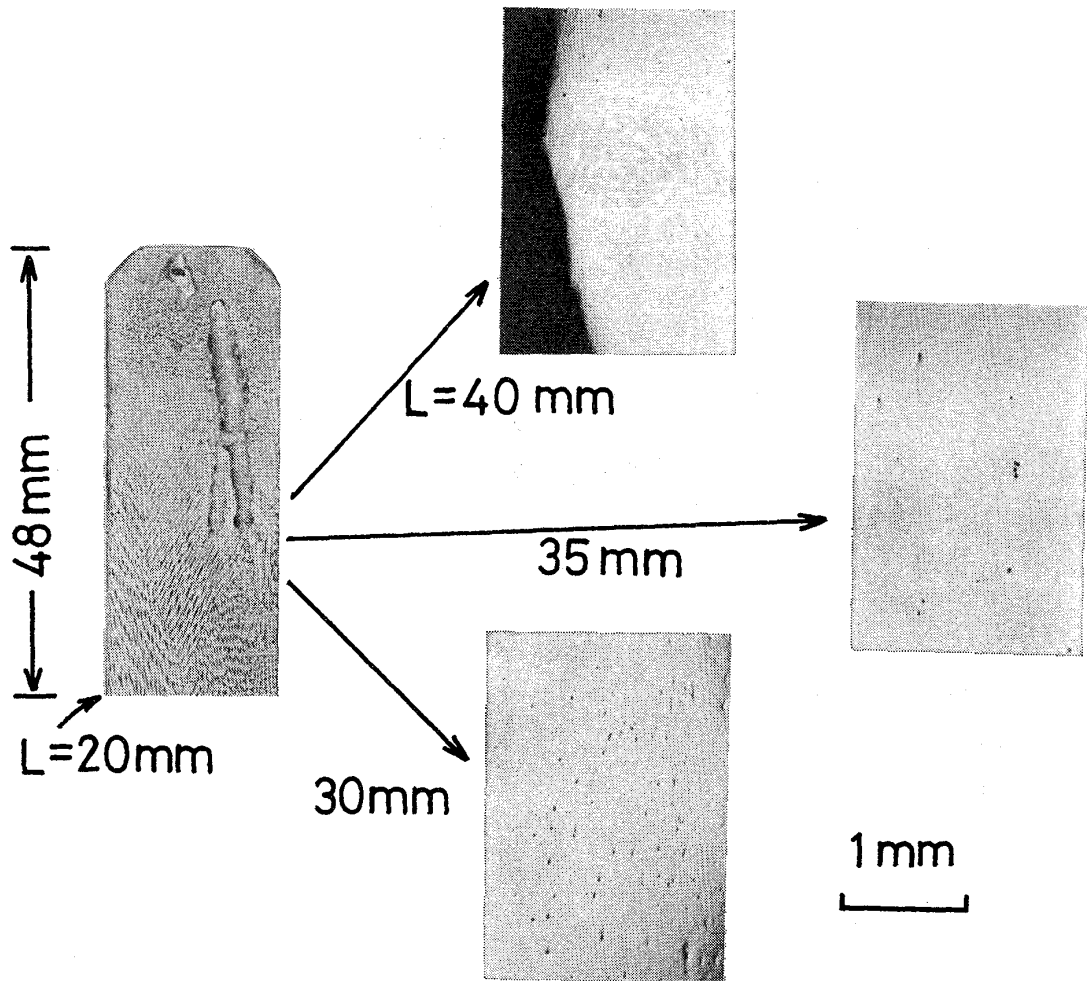
すなわち C < 0.05% の領域では凝固界面は比較的平らなセル状であり、C > 0.05% の領域で現われる、起伏のあるデンドライト界面とは異なり、凝固界面での CO 気泡核の生成が必ずしも容易ではないことを示している。その結果気泡核生成が比較的容易な、るつぼと接する固液界面から気孔が生成するものと考えられる。

つぎにミクロ気孔の分布状態を顕微鏡により観察し、ミクロ気孔の分布とマクロ気孔の関係を調べた。Photo. 3 は C を 0.10% 含む鉄で凝固中にマクロ気孔が生成し

た場合のミクロ気孔分布状態を示す。これから明らかのようにマクロ気孔生成以前ではミクロ気孔の数は多いが、いったんマクロ気孔が生成すると、ミクロ気孔の数が急激に減少する。とくにマクロ気孔の周辺近傍にはミクロ気孔はほとんど存在しない。これは、マクロ気孔生成に周辺のデンドライト樹間濃縮液の C, O が消費され、ミクロ気孔生成のための CO ガスが欠乏したためである。なお試料を腐食して観察した結果、ミクロ気孔はすべてデンドライト樹間濃縮相で生成していることが確かめられた。

マクロ気孔が生成していない場合のミクロ気孔の大きさは一定の C 濃度においては O 濃度が高くなるにつれて増加した。たとえば C 濃度が 0.10% で O 濃度が 0.0025% と 0.0041% の凝固試料を比較すると、前者では 5  $\mu$  程度の、また後者では 10~30  $\mu$  のミクロ気孔が観察された。

一方 C = 0.28%, O = 0.0007% の試料では 20~80  $\mu$  程度のかかなり大きいミクロ気孔が観察された。ここで C = 0.10% と 0.28% の場合を比較すると C, O の濃度積は C = 0.28% の場合のほうが小さく、ミクロ気孔の大きさは濃度積の大小から予想される関係とは逆にな



L : Distance from the initial solid-liquid interface

Photo. 3. Photographs showing the distribution of micropores.

っている。このことは、マイクロ気孔の生成には凝固末期のCOガス生成のほかに、凝固収縮に伴う溶湯補給が関係していることを示している。すなわち、C濃度が高くなると、Photo. 1に示すようにデンドライト構造がしだいに複雑になり、デンドライト樹間液の流動が困難となる。その結果、C濃度が高い場合には凝固による体積収縮を補うための液の補給が不十分となり、最終凝固部で生成するマイクロ気孔は大きくなると考えられる。

#### 4. 考 察

##### 4.1 マクロ気孔の生成と凝固組織の関係

Fig. 4におけるマクロ気孔生成の臨界組成曲線はC濃度が0.15%以上ではほぼ0.0025%の酸素濃度を示しており、 $C < 0.15\%$ ではC濃度の低下とともにO濃度が増加することを示している。これを他の研究者により得られた結果と比較してみる。KNÜPPEL<sup>7)</sup>によると鋼鑄型を用いて凝固させた場合いわゆる“balanced ingot”を得るための臨界酸素濃度は $C > 0.08\%$ では0.003

～0.004%であり、 $C < 0.08\%$ ではC濃度の低下とともに増加している。なおこの場合は凝固速度が本研究の場合より数倍大きい凝固条件となつている。彼らは鋼塊頭部が平坦になるような濃度条件を臨界組成としており、本研究の臨界組成とは定義が異なるため、実験結果の厳密な比較はできない。しかし彼らの結果を再検討してみると、 $C > 0.1\%$ において0.0030%以下の酸素濃度でマクロ気孔が生成している例もあり、気孔生成の臨界濃度としては本研究の結果に近づくことも考えられる。

BURNSとBEECH<sup>1)</sup>はやはり鋼鑄型を用いて0.15%のC濃度における凝固実験を行い、気孔生成の臨界酸素濃度として0.0025%を得た。これは本研究結果とほとんど一致する。KNÜPPELらとBURNSらの実験方法はいずれも凝固条件が本研究とはまったく異なるが、結果として得られた臨界組成が本研究結果に近いことは注目値する。すなわち、凝固組織や凝固速度が本研究の場合とは異なっても、マクロ気孔の生成機構に関しては本研究と同一の立場で議論できることを示唆している。

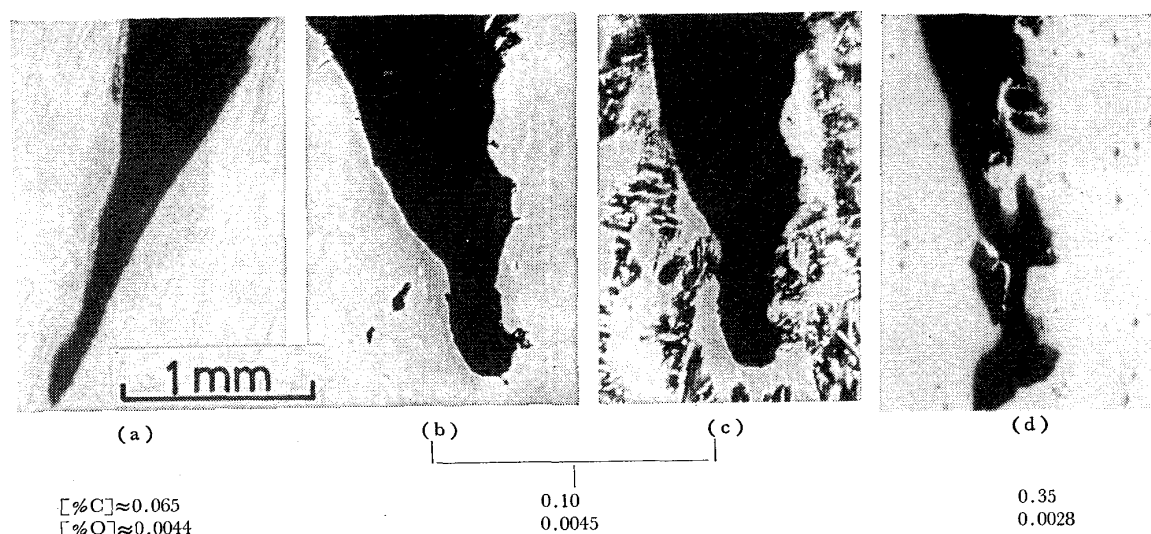


Photo. 4. Longitudinal sections showing the beginning of blowhole formation.

さて Fig. 4 の臨界組成曲線は、0.05~0.10% の C 濃度範囲で C 濃度低下による臨界酸素濃度増加の程度が小さく、0.15% 以上の C 濃度範囲で臨界濃度がほぼ一定であるという特徴を有する。これを凝固組織と対比させると、0.05~0.10% の範囲は C 濃度の低下とともにデンドライト組織からセル組織へと変化する領域に対応し、また  $C > 0.15\%$  の範囲は二次以上のアームを有するデンドライト組織が現われる領域に対応する。

著者らは前報<sup>6)</sup>で、マクロ気孔の発端部にはマクロ気孔の起源となるべき小気孔がデンドライト樹間濃縮相内に必ず存在することを見出し、この小気孔の生成条件を検討することによりマクロ気孔の生成機構を考察した。その結果小気孔の大きさおよび小気孔が生成される場合の固相率（以下  $f^*$  で表わす）がマクロ気孔生成の臨界濃度に直接関係することを示した。このことから、C 濃度により凝固組織が変化した場合、小気孔の大きさあるいは  $f^*$  が変化することが予想され、臨界組成そのものに影響することが考えられる。本研究においてもマクロ気孔発端部を観察した結果、つねに小気孔が存在していた。そこでつぎに小気孔の生成と凝固組織の関連について調べてみた。

Photo. 4 は C 濃度による小気孔の形状変化を示したものである。これから C 濃度の増加とともに小気孔の径が大きくなることがわかる。また、(a)、(b) では小気孔の壁は比較的滑らかであるが、C 濃度が高くデンドライト形状が複雑になる (d) では、小気孔壁にデンドライトの高次アームが突出しているのがみとめられる。なお、(c) は (b) と同一試料の腐食写真であるが、小気孔がデンドライト樹間濃縮相（白い部分）で生成していることが示されている。

各 C 濃度において、小気孔の太さがほぼ一定の部分の（あとで述べる第 2 段階の）直径を測定した結果、C 濃度が 0.065%, 0.10%, 0.15% および 0.33% においてそれぞれ  $120 \pm 35 \mu$ ,  $220 \pm 20 \mu$ ,  $240 \pm 19 \mu$  および  $360 \pm 40 \mu$  が得られた\*。これらの値と Fig. 7 における測定結果を用い、前報<sup>6)</sup>と同様に次式により  $f^*$  を計算した。

$$f^* = 1 - (r/l)^2 \dots\dots\dots (1)$$

ここで  $r$  は小気孔の半径、 $l$  はデンドライト間隔の 1/2 である。 $l$  と  $r$  の測定値のばらつきを考慮して計算した結果、 $f^*$  の平均値として  $C = 0.10\%$  で 0.65 (0.55~0.74),  $C = 0.15\%$  で 0.63 (0.51~0.73) が得られた。

セル状組織が支配的となる  $C = 0.065\%$  場合と、デンドライト組織が複雑になる  $C = 0.33\%$  の場合には単純には  $f^*$  を計算することができない。しかしながら、C 濃度の増加とともに小気孔径がかなり大きくなることから  $f^*$  としては C 濃度とともに小さくなると考えられる。

一般に凝固界面の形態がデンドライトからセルに変化すると、固液共存相の液相は高い固相率においても比較的自由に流動しうると考えられる。すなわち、セル組織の場合には液の流動抵抗となる二次又は三次のアームが存在しないからである。したがつても高固相率の液相で小さい気泡が生成しても、CO ガスの供給があれば比較的容易にマクロ気孔に成長しうると考えられる。一方 C 濃度が高くなり、高次のアームをもつデンドライトが発達すると、固液共存相内の液の流動は困難となる。この状態では、セル組織の場合のように高固相率の液相でさらに小さい CO 気泡が生成しても生成気泡はデンドラ

\* 小気孔成長方向に対する横断面での測定値である。



イトアームにより捕捉されやすく、マクロ気孔への成長は困難であると考えられる。したがって比較的大きい気泡が低固相率の液相で生成したときにのみマクロ気孔へ成長しうるものと考えられる。Photo. 4 で小気孔の大きさがC濃度により異なるのはこのような理由によると考える。

BURNS<sup>4)</sup>はマクロ気孔生成のための臨界のCO発生圧を与える固相率が各C濃度により異なることを示した。この研究においても本研究でみられたような小気孔がマクロ気孔発端部で観察されており、小気孔の大きさがC濃度により異なることが見い出されている。したがってC濃度により凝固組織が変化していると考えられ、それとともに $f^*$ が変化し、臨界CO発生圧を与える固相率が変化していると考えられる。

以上の考察からマクロ気孔の生成に対してはそれに連なる小気孔の生成が非常に重要であり、その小気孔生成に凝固形態が大きく影響することがわかった。

#### 4.2 マクロ気孔発端部小気孔の生成機構

Photo. 4 (b)ではCOマクロ気孔発端部の小気孔付近に、大きさが $120\mu$ 以下で小気孔よりは小さい2個の気孔が点在するのがみられる。同じようなことはPhoto. 4 (a)の試料についても研磨の段階で確認され、さらに前報<sup>6)</sup>でも観察されている。これらの気孔はいずれもマクロ気孔発端部小気孔からは数百ミクロン程度しか離れておらず、小気孔が存在する濃縮相に隣接するデンドライト間濃縮相のなかに存在する。これらは高固相率のところで生成するマイクロ気孔にCOガスが供給されて急速に大きくなったものと考えられるが、その後濃縮液から安定したCOの供給が受けられなかつたためにマクロ気孔の生成に至らなかつたと考えられる。

Fig. 8にマクロ気孔の発端部を模式的に示した。図に示すように小気孔の生成からマクロ気孔への発達過程は3段階に分けて考えることができ、以下各段階について述べる。

##### 1) 第1段階

この段階では、濃縮相内でCO発生圧が十分に高まりマイクロ気孔を母体として急速にCO気泡が発生し、前述の小気孔程度の大きさに至る。いまマクロ気孔生成の臨界組成に近い、 $C=0.10\%$ 、 $O=0.0040\%$ の場合について、マイクロ気孔生成に関与するC-O反応について考えてみる。平衡凝固モデルによればCおよびOはそれぞれ最高 $0.59\%$ 、 $0.053\%$ にまで濃化し、その場合CO発生圧としては $13\text{ atm}$ に達する。一方前述のように、この濃度条件ではマイクロ気孔の大きさは平均 $20\mu$ である。ここで直径 $20\mu$ の気孔と平衡する圧力を計算すると $p$

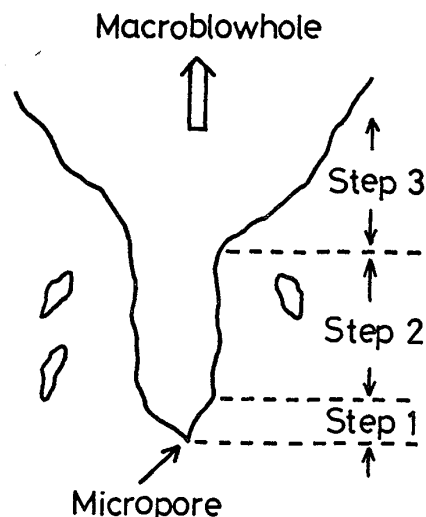


Fig. 8. Schematic drawing of the beginning of formation of a macroblowhole.

$=1+2\sigma/r=4.0\text{ atm}$ であり、実際にはマイクロ気孔生成に対して濃縮液中のCおよびOは過飽和に存在すると考えられる。

凝固末期でマイクロ気孔が生成し、ある量以上のC、Oの過飽和がある場合にはその過飽和を消去するようにマイクロ気孔へのCOガスの流入が生じ、その結果第1段階の気孔生成に至る。BURNS<sup>4)</sup>はマクロ気孔発端部小気孔は、鋳型に溶湯を注入した際に混入した空気の微小気泡が凝固界面に捕捉されたものであると結論している。しかしながら本研究では彼らとは実験方法が異なり空気気泡が入る可能性はまったくなく、また第1段階の気孔の下部は必ずマイクロ気孔に連なっていることから、上記の生成機構のほうが実際に即していると考えられる。

##### 2) 第2段階

第2段階は前段階で生成した小気孔がデンドライト樹間濃縮相内ではほぼ一定の太さで安定に成長する期間である。前述のように、周囲の隣接デンドライトの間にはやや小さい気孔が点在しているが、これらはいずれも、COのfluxが不足し、マクロ気孔生成の基盤となる小気孔としての安定な成長がなされなかつたことを示している。このことから第2段階の小気孔の生成がマクロ気孔生成に対するもつとも重要な条件であると考えられる。

ここで第2段階の小気孔生成に対してCOが供給される範囲について考えてみる。CおよびO濃度は前述の場合と同じで、それぞれ $0.10\%$ および $0.0040\%$ である。4.1で述べたように、 $C=0.10\%$ では $f^*$ は約 $0.65$ であり、ここでの液相濃度 $C_L$ はCO気泡と平衡しているとする\*。単位時間に小気孔が $\delta l$ の長さだけ成長

\* 液相濃度 $C_L$ は平衡凝固モデルによって計算した。



し、その場合小気孔の周囲の帯状の層(厚さ $d$ ,長さ $\delta l$ )が凝固するときに排出されるOのfluxが小気孔成長に寄与すると考え物質収支をとると  $2\pi r d \cdot \delta l \cdot [\text{O}] = \frac{\rho_{\text{Fe}}}{100M_{\text{O}}}$   $(1-k_0) = \pi r^2 \cdot \delta l \cdot (p_r/p_0) / (22400 \times T/T_0)$  が成立する\*。ここで $r$ は小気孔の半径(0.011cm),  $k_0$ は酸素の平衡分配係数(0.076)<sup>9)</sup>,  $[\text{O}]$ および $T$ はそれぞれ固相率0.65における液相酸素濃度および液相温度 $p_r$ は半径 $r$ の小気孔内の圧力( $=1.3 \text{ atm}^{**}$ ),  $M_{\text{O}}$ は酸素の原子量,  $\rho_{\text{Fe}}$ は鉄の密度,  $p_0=1 \text{ atm}$ ,  $T_0=273^\circ\text{K}$ である。

上式により $d$ を計算すると $12\mu$ の値が得られた。すなわち小気孔の周囲で厚さが $12\mu$ の液相からCOが供給されれば、小気孔が凝固速度とバランスした速さで成長することが推定された。 $12\mu$ の厚みは通常の液側物質移動の境界膜厚みよりはるかに小さいものである。このことは第2段階の小気孔の生成に対してCOのfluxは十分に存在し、拡散律速とはならないことを示唆している。

### 3) 第3段階

第2段階では小気孔は凝固速度とほぼバランスしたはやさで安定に成長する。この場合小気孔が生成、成長する濃縮相内の液相濃度は全体として低くなり、隣接する濃縮相からCOが流入するようになる。また前に述べたように1つの小気孔が成長すると、隣接する濃縮相での気孔の生成が抑制され、逆に小気孔へのCO供給量が増大する。すなわち小気孔の気孔径もしだいに大きくなり、気孔がしだいに低固相率の液相領域にまで拡大する。気孔径が大きくなれば気孔内ガス圧は小さくなり、さらにCO気孔生成のもとになる濃度差が大きくなる。このような機構により小気孔が急速に拡大してついには凝固前面にまで突出するようになり、マクロ気孔の生成が行われるものと考えられる。

### 4.3 マクロ気孔生成の臨界組成と小気孔の生成

4.2で述べたように、マクロ気孔が生成するためには第2段階の小気孔が安定に成長することが必要である。その場合デンドライト樹間濃縮相における小気孔の成長に対してはCOのfluxは十分に存在し、拡散は律速しないと考えられたので、ここでは小気孔内ガス圧と濃縮液中のCおよびOによるガス発生圧を計算し、比較検討を行う。

計算方法はすでに前報<sup>5)</sup>に詳述してあるのでここでは簡単に述べる。濃縮液中のCおよびOによるガス発生圧は $p_{\text{CO}}+p_{\text{CO}_2}$ で表わされる。いま小気孔の半径を $r$ と

すれば、(2)式が成立するとき小気孔が安定に存在し、マクロ気孔生成の基盤がつけられると考える。

$$p_{\text{CO}}+p_{\text{CO}_2}=1+2\sigma/r \dots\dots\dots (2)$$

$$K_1 = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} f_c [\text{C}]}, \quad K_2 = \frac{p_{\text{CO}}}{f_c f_o [\text{C}][\text{O}]} \dots\dots\dots (3), (4)$$

$$[\text{C}] = \frac{[\text{C}]_L}{1-(1-k_c)f_s^*} \dots\dots\dots (5)$$

$$[\text{O}] = \frac{[\text{O}]_L}{1-(1-k_o)f_s^*} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 $K_1, K_2$ : 平衡定数

$$f_s^* = 1 - (r/l)^2 \dots\dots\dots (7)$$

$l$ : デンドライト間隔の1/2

$$\sigma = 1790 - 725 \log(1+123[\text{O}])^{11)} \dots\dots\dots (8)$$

以上の関係式に実験で得られた臨界組成の値を入れ、 $f_s^*$ におけるガス発生圧 $p_{\text{CO}}+p_{\text{CO}_2}$ を計算し、(2)式が実際に成立するかどうか考える。計算は、 $f_s^*$ が得られているC=0.10%と0.15%の2通りについて行つた。その結果、 $f_s^*$ の測定値変動範囲を考慮し、ガス発生圧として次の値が得られた。

$$\text{C}=0.10\%: p_{\text{CO}}+p_{\text{CO}_2}=0.68\sim 1.46 \text{ atm}$$

$$\text{C}=0.15\%: p_{\text{CO}}+p_{\text{CO}_2}=0.56\sim 1.33 \text{ atm}$$

一方半径 $r$ の小気孔と平衡するガス圧 $1+2\sigma/r$ を、 $r$ の測定値変動範囲を考慮して計算した結果、

$$\text{C}=0.10\%: 1+2\sigma/r=1.26\sim 1.29 \text{ atm}$$

$$\text{C}=0.15\%: 1+2\sigma/r=1.25\sim 1.28 \text{ atm}$$

が得られた。

上記の計算結果からいずれの場合も $(1+2\sigma/r)$ 値が $p_{\text{CO}}+p_{\text{CO}_2}$ の計算値の範囲内に含まれることがわかつた。すなわち、得られた臨界組成値を用いた計算結果から濃縮相中の臨界の小気孔生成に対して(2)式が近似的に満足されていると考えることができた。このことは、マクロ気孔生成に対しては4.2で述べた第2段階の小気孔生成が必要な条件であることを示しており、その小気孔はCおよびOの過飽和がない状態で生成すると考えることができる。なお以上の計算で用いた固相率 $f_s^*$ は、4.1で述べた第2段階での小気孔生成に関するものである。第1段階の気孔生成についても検討しておく必要があるが、固相率の算出が困難なため定量的な計算ができず、これ以上の考察を行わなかつた。

C<0.10%およびC>0.15%の領域については、前述したような凝固組織との関連で、上記のモデルによる考察はできない。今後凝固形態を考慮した詳細なモデルを確立し問題の解明を行う必要がある。

\* ここでは小気孔が成長すると同時に周囲の液相は固化すると考えた。またこの場合小気孔前面から低固相率の液相側へのCO脱ガスは無視して考えた<sup>2)</sup>。

\*\* 後述の4.3項で推定された $p_r$ 値を用いた。

#### 4.4 マクロ気孔の消滅

Fig. 6 に示したように、 $C=0.1$  付近の実験ではいつたん生成したマクロ気孔は  $O$  が  $0.001\%$  程度に下らないと消滅しない。このことは実際鋼塊において気孔生成のコントロールを考える場合には非常に重要と考えられるが、従来鉄凝固時の気孔消滅の問題を扱った研究はない。

浴中の  $C$  又は  $O$  濃度が減小し  $CO$  供給量が少くなると、成長しているマクロ気孔の径はしだいに小さくなるが、気孔径がデンドライト間隔程度の大きさになるとはや気孔は成長できなくなり、消滅すると考えられる。マクロ気孔の成長に関しては BURNS<sup>2)</sup> が興味ある解析を行っており、前報(付録)<sup>6)</sup> において BURNS らの式に若干の修正を加え式を用いてマクロ気孔の大きさについて考察を行った。

本研究においても前報と同一の式を用いてマクロ気孔成長の限界濃度について計算を行った。Fig. 7 におけるデンドライト間隔を用い、凝固速度  $5\text{ mm/min}$  の場合のマクロ気孔消滅の  $O$  濃度と  $C$  濃度の関係を計算し、Fig. 6 で点線で示した。実験で得られた気孔消滅の濃度は計算値とほぼ一致しており、実験結果が気孔成長理論により満足に説明できることがわかった。

Fig. 6 によると、実線の気孔生成臨界組成と点線の気孔成長下限組成によりはさまれた組成範囲は、凝固鉄中にマクロ気孔がまつたくないか、又はマクロ気孔があつても径が小さくなる領域である。これは実際的にはいわゆる 'balanced ingot' を製造するための  $C$ 、 $O$  の濃度範囲に対応すると考えられ、KNÜPPEL らが得た結果<sup>7)</sup> も本研究のこの濃度範囲にほとんど含まれる。したがって Fig. 6 で得られた結果は実際のインゴット製造に興味ある知見を与えると考えられるが、今後さらに凝固速度の影響などを明かにしていく必要がある。

#### 5. 結 論

鉄の一方向凝固により凝固時の  $CO$  気孔生成に関する研究を、凝固速度約  $5\text{ mm/min}$ 、 $C$  濃度  $0.01\sim0.40\%$  の範囲で行い、つぎの結果を得た。

(1) マクロ気孔生成の臨界組成曲線を決定した。これによると臨界酸素濃度は  $C>0.15\%$  では約  $0.0025\%$  一定であり、 $C<0.15\%$  では  $C$  濃度の減少とともに増加した。

(2) マクロ気孔の発端部には必ず小気孔がセル又はデンドライト樹間で生成しており、その小気孔の生成過程は 3 段階に分けられる。とくに第 2 段階で小気孔がある臨界の大きさに成長することがマクロ気孔の生成に対する必要条件である。

(3) マクロ気孔の生成条件を平衡凝固モデルを用いて検討した結果、小気孔生成は濃縮液中で  $C$ 、 $O$  の過飽和のない状態で行われる。

(4) マクロ気孔成長の下限の  $C$ 、 $O$  濃度は BURNS らの気孔成長モデルによる計算値とほぼ一致した。これによりマクロ気孔の生成開始の機構と気孔成長の機構がまったく異なることが示された。

最後に本研究の遂行中実験の一部を担当された名古屋大学大学院中島敏洋氏(現 新日本製鉄(株))、城阪欣幸氏(現 三菱化成(株)) および当研究室の小池好明技官に深く感謝する。また純鉄の鍛造を引受けて下さった大同特殊鋼(株)中央研究所に感謝する。

#### 文 献

- 1) D. BURNS and J. BEECH: Ironmaking and Steel-making, (1974) 4, p. 239
- 2) D. BURNS and J. BEECH: Chemical Metallurgy of Iron and Steel, (1971), p. 229 [Iron Steel Inst.]
- 3) H. FREDRIKSSON and I. SVENSSON: Met. Trans., 7B(1976), p. 599
- 4) 森 一美, 下田輝久, 神森章光, 出口幹郎: 鉄と鋼, 59(1973), p. 874
- 5) 森 一美, 神森章光, 出口幹郎, 下田輝久: 鉄と鋼, 59(1973), p. 887
- 6) 森 一美, 平岩 正, 野村宏之: 鉄と鋼, 61(1975), p. 2952
- 7) H. KNÜPPEL and F. EBERHARD: Arch. Eisenhüttenw., 34(1963), p. 325
- 8) 別所 勇, 長岡 豊, 鈴木 章: 鉄と鋼, 63(1977), p. 1672
- 9) 草野昭彦, 伊藤公允, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 54(1968), p. 553
- 10) H. JACOBI and K. SCHWERDTFEGGER: Met. Trans., 7A(1976), p. 811
- 11) P. KOZAKEVICH and G. URBAIN: Mem. Sci. Rev. Met., 58(1961), p. 517
- 12) K. MORI, T. HIRAIWA, and H. NOMURA: Trans. ISI, 16(1976), p. 36