論 文

円形空孔浸出法による鋼の固液共存層内の
有効透過係数と透過率の評価

高橋 忠義*・工藤 昌行*2・永井 慎一*3

Estimation of Effective and Specific Permeability in the Mushy Zone of
Steel Ingot by the Method of Seepage into Cylindrical Hole

Tadayoshi TAKAHASHI, Masayuki KUDOH, and Shin-ichi NAGAI

Synopsis :

The fluidity of the liquid in the solid-liquid coexisting zone of carbon steel was measured by the seepage of interdendritic liquid into a cylindrical hole formed in that zone. The effective permeability K has been determined in relation to the fraction of solid f_s and cooling rate R , and the specific permeability k which depends on the dendrite morphology has been deduced from the effective permeability to give,

$$\log K = \log 0.10 R^{0.81} + 19.6 R^{0.33} \log(1-f_s) \quad (2)$$

$$\log k = \log 1.5 \times 10^{-6} R + 20.3 R^{0.35} \log(1-f_s) \quad (11)$$

The fraction of solid at which dendrites begin to form networks is 0.29~0.30 depending on the cooling rate. The effective permeability is 6.3×10^{-4} cm/s and the specific permeability is 6.0×10^{-9} cm². On the other hand, the fraction of solid above which the liquid cannot flow through the dendrites decreases from 0.73 to 0.60 as the cooling rate increases from 0.033 to 0.15°C/s. The values of effective and specific permeability become constant, 1.6×10^{-6} cm/s and 2.1×10^{-11} cm², respectively, although the fraction of solid is changed by the cooling rate. It has been shown that the effective permeability is mainly controlled by the specific permeability. The fluidity of silicon-free steel which contains 1% molybdenum is smaller than that of carbon steel.

1. 緒 言

鋼の固-液共存層における溶質濃化液相は母液との密度差あるいは凝固収縮等によつて流動し、鋼塊マクロ偏析の要因となる。

一方、固-液共存層を形成するデンドライトの発達形態は溶質濃化液相の流動性を左右することになる。したがつて固-液共存層における液相の流動性は固相増加によるデンドライト間隙の液相の密度、粘性の変化と、デンドライトの生成形態を直接的に規定する冷却速度とを加味して把握しなければならない。

著者らはこれまで一定固相率における固-液共存層に円形状の空孔を形成させ、周囲の共存層内液相を空孔に浸出させることによつてデンドライト間液相の流動性を有効透過係数で評価する実験手法を確立した¹⁾。この手法を円形空孔浸出法と呼称している。本法による流動性の把握はこれまでの主として加圧による一定透過層での

透過率の測定方法^{2)~4)}とは異なり、凝固条件に応じてデンドライトの生成形態を種々変化させた状態において評価できることに特長がある。たとえばデンドライトの肥大化した場合はもちろん、等軸晶層で構成されている状態においても測定は可能となる。

本研究では炭素鋼を基本試料とし、円形空孔浸出法によつて有効透過係数を凝固開始までの冷却速度および固相率との関係で評価し、三者の関係式を導出した。また基本試料成分に Mo の添加、あるいは Si を除いて Mo を添加した場合についての流動性も検討し、炭素鋼の結果と比較した。さらに固-液共存層内液相の密度および粘性係数を求め、決定した有効透過係数よりデンドライトの分布形態に依存する透過率を算出し、透過率と冷却速度および固相率との関係式を導出した。これまでのデンドライト間液相の流動性の評価は非鉄合金を試料とした場合が主であり、鋼に関する有効透過係数および透過率の評価は本研究が嚆矢となり、凝固機構の解析の基本

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 4 月 14 日受付 (Received Apr. 14, 1981)

* 北海道大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Nishi 8-chome Kita 13-jo Kita-ku Sapporo 060)

*2 北海道大学工学部 (Faculty of Engineering, Hokkaido University)

*3 北海道大学大学院 (現：日立マイクロコンピュータエンジニアリング(株)) (Graduate School, Hokkaido University, Now Hitachi Microcomputer Engineering Co.)

Fig. 2. Relation between the height, l , from the bottom of the liquid flowing into a hole and the time, t , after the formation of the hole at different fractions of solid, f_s , for specimen A. Cooling rate is 0.033°C/s .

の決定は Appendix に示した物性値および (12), (13) 式を用いて行つた。

Photo. 1 は凝固開始の冷却速度を 0.033°C/s と一定にし、(a)0.37 および (b)0.69 の固相率で空孔を形成したときの凝固組織である。いずれの場合にも写真中央部に空孔の跡が腐食による色の濃淡差と、デンドライト形態の相違によつて空孔周囲と区別することができる。空孔内に生成したデンドライト ($f_s=0.37$ で $d_2=436\mu$, $f_s=0.69$ で $d_2=299\mu$, ここで d_2 は側枝間隔)は空孔周囲のデンドライト ($f_s=0.37$ で $d_2=630\mu$, $f_s=0.69$ で $d_2=682\mu$) よりも微細であり、かつ固相率の増加とともにさらに微細化している。空孔内に浸出した液相は、結晶生成に先だつて過冷が生じ、その程度は固相率が増加するほど増加する傾向がある⁶⁾。したがつて空孔へ浸出する液相は周囲の固相率増加とともに溶質が濃化し、そのための結晶微細化と、過冷増加による微細化との相乗効果を受けて生成結晶が微細化したものと考えられる。

Fig. 2 は冷却速度 0.033°C/s の場合で、空孔形成時の固相率 f_s と空孔へ浸出した液相高さ l および経過時間 t との関係を示したものである。空孔内での浸出液相の上昇速度は、一般に空孔形成直後に大きく、その後はほぼ一定値となる。また周囲の固相率が増加するにつれて空孔における液相の上昇速度は減少し、固相率 0.75 では液相の浸出は認められなかつた。この空孔形成直後の急激な液相の上昇は、空孔周囲のデンドライト間液相の内圧の均衡がアルミナ管を引き上げるることによつて破れて、空孔表層の液相が急速に浸出したことによるものとみられる。

Fig. 3. Relation between the height, l , from the bottom of the liquid flowing into a hole and the time, t , after the formation of the hole at different fractions of solid, f_s , for specimen A. Cooling rate is 0.15°C/s .

Fig. 4. Relation between the rising velocity, V , of the liquid flowing into a hole and the fraction of solid, f_s , at different cooling rate, R , for specimen A.

一方、本実験で行つた最高の冷却速度 0.15°C/s における空孔形成時の固相率 f_s と空孔へ浸出する液相高さ l および経過時間 t との関係を Fig. 3 に示す。冷却速度の遅い Fig. 2 の結果に比し、類似の固相率における上昇速度は減少し、デンドライト間液相の流動性は低下している。このことは結晶の発生と発達過程に冷却速度が主要な役割をなし、それが流動性を左右しているものと考えられる。

Fig. 4 には冷却速度 R と空孔へ浸出した液相の上昇速度 V および空孔形成時の固相率 f_s との関係を示

す。液相の上昇速度は例示した Fig. 2 および Fig. 3 において空孔形成直後の急速に液相の上昇する領域を除き、その後勾配がほぼ一定となる範囲で求めた。液相の上昇速度は固相率 0.45 程度までは急速に減少し、この減少傾向は冷却速度の大きいほど大となる。それ以上の固相率では漸減している。デンドライト間液相の流動性の急速な減少は、固-液共存層におけるデンドライト側枝の発達に基因するものと考えられる。また空孔への浸出ができなくなる固相率は 0.033°C/s で 0.73, 0.05°C/s で 0.68, 0.10°C/s で 0.65 および 0.15°C/s で 0.60 となり、冷却速度の増加によって液相の流動限界固相率はいくぶん減少する傾向が認められる。この浸出が不可能となる限界固相率の平均値は凝固遷移層を母溶湯で洗浄できる限界固相率 0.67 に対応する値である⁷⁾。一方、固相率が 0.29~0.30 となると上昇速度は急速に増加し冷却速度によらず、一定値に収斂する傾向を示す。このことは液相の中に生成した結晶は未発達でそれぞれ独立し、液相の中に懸垂した状態にあり、この程度の固相率で空孔を形成させることは固相と液相が同時に空孔に流入し、デンドライトの発達形態におよぼす冷却速度の効果が流動性の見地からは区別し得ない状態にあるものと理解される。この固相率値は著者らがすでに凝固遷移層の分類において示した q_1 と q_2 層の境界固相率に対応する¹⁾。

Photo. 2. Dendrite structure of specimen B obtained at the cooling rate of (a) 0.033°C/s or (b) 0.15°C/s . The holes were formed at the fractions of solid of 0.43 or 0.48. ($\times 1.6 \times 11/13$)

3.2 流動性におよぼす Mo, Si の影響

鋼への Mo の添加あるいは Si の減少は凝固過程におけるデンドライト間液相の密度変化を抑制する⁹⁾ とともに、デンドライトの形態をも変化させ¹⁰⁾、その相乗効果によつて固-液共存層における液相の流動性が低下し、逆 V 偏析の生成を抑制するものと考えられている。したがつてこれら元素の抑制効果を流動性の見地より検討することを試みた。

Photo. 2(a) は基本炭素鋼 (A 鋼) に 1% Mo を添加した B 鋼の冷却速度が 0.033°C/s で、固相率 0.43 において空孔を形成した場合の凝固組織である。空孔周囲のデンドライト ($d_2=404 \mu$) の分布形態は同じ速度で冷却した A 鋼のものより (Photo. 1 (a), (b)) 密になり、Mo の添加は凝固組織に影響をおよぼしているように見られる。Photo. 2(b) は冷却速度 0.15°C/s で空孔形成時の固相率が 0.48 のときの凝固組織である。この場合の空孔周囲のデンドライト ($d_2=450 \mu$) は (a) の粒状化傾向を有する状態に比してよく伸長している。このように Mo を添加した試料の凝固組織は冷却速度に敏感である。

Fig. 5 は B 鋼に関し、冷却速度 0.033°C/s と 0.15°C/s の二段階において固-液共存を確立し、空孔形成時の固相率と空孔液相高さおよび経過時間との関係を示したものである。A 鋼と同様に固相率が高くなるほど空孔への液相の浸出は困難となり、また冷却速度が大きくなるほど液相の浸出は抑制される。

Photo. 3 は A 鋼において Si の入らない試料を新たに作製し、これにさらに Mo を 1% 添加した C 鋼を 0.033

Fig. 5. Relation between the height, l , from the bottom of the liquid flowing into a hole and the time, t , at different fractions of solid, f_s , for specimen B. Cooling rates are 0.033 and 0.15°C/s , respectively.

Photo. 3. Dendrite structure of specimen C after a hole was formed at the fraction of solid of 0.42. Cooling rate is 0.033°C/s. ($\times 2.9 \times 11/13$)

Fig. 6. Relation between the height, l , from the bottom of the liquid flowing into a hole and the time, t , after the formation of the hole at different fractions of solid, f_s , for specimen C. Cooling rate is 0.033°C/s.

°C/s の速度で冷却し、固相率 0.42 で空孔への液相の浸出を行つたときの凝固組織である。空孔内のデンドライト (空孔周囲の $d_2=623\mu$, 空孔内の $d_2=153\mu$) は顕著に微細化している。このときの空孔への液相の浸出状況を Fig. 6 に示す。

Fig. 7 には Fig. 5, 6 の B 鋼および C 鋼の空孔内に浸出する液相の上昇速度と固相率との関係を記号で示している。また比較のため A 鋼の冷却速度 0.033°C/s と 0.15°C/s の場合を実線で示している。B 鋼の結果はいずれの冷却速度でも A 鋼の結果とよい一致を示している。一方、C 鋼の結果は同一の冷却速度 0.033°C/s の A 鋼よりも同一固相率において低い上昇速度となり、流動性の低下することが認められた。Mo を添加した B 鋼の冷却速度 0.033°C/s の凝固組織が同一冷却速度で得た A 鋼の凝固組織よりも微細であるにもかかわらず、液相の流動性はほぼ同じであり、一方、Si を除いて Mo を添加

Fig. 7. Comparison of the rising velocity for specimens B and C and that for specimen A at two cooling rates.

した C 鋼の凝固組織が同一冷却速度での A 鋼の凝固組織と見掛け上それほど差がないにもかかわらず、流動性の低下する事実は、液相の流動性を凝固後の組織から予測することは困難であることを示している。

4. 有効透過係数

4.1 決定方法

これまでは透過率を直接求める手法^{2)~4)}が適用されているが、本論文では始めに有効透過係数を求め、これに含まれる粘性係数および密度を評価して透過率を決定しようとするものである。

いま固-液共存層内の空孔に浸出した液相が l_1 から l_2 まで上昇するのに t_1 から t_2 経過したとすると次式の関係が得られる¹⁾。

$$(t_2 - t_1) = \pi a Q / 8K \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで a は空孔の半径、 K は有効透過係数で $K = \rho g k / \mu$ である。 ρ は液体の密度、 μ は液体の粘性係数、 g は重力加速度、 k は透過率である。 Q はまたつぎのように示される。

$$Q = T \ln \frac{\tan \pi (1 + l_2/h)/4}{\tan \pi (1 + l_1/h)/4} + U (\sin \pi l_2/2h - \sin \pi l_1/2h) + W (\sin^3 \pi l_2/2h - \sin^3 \pi l_1/2h)$$

ここで h は空孔の高さ、 T , U , W はつぎのように表される。

$$B(n) = \frac{-K_1(n\pi d/2h) \cdot I_1(n\pi a/2h)/I_1(n\pi d/2h) + K_1(n\pi a/2h)}{K_1(n\pi d/2h) \cdot I_0(n\pi a/2h)/I_1(n\pi d/2h) + K_0(n\pi a/2h)}$$

$$n = 1, 3, 5, \dots\dots$$

$$T = [B(1) - B(3)/3 - B(5)/5] / [B(1)]^2$$

$$U = 4[B(3)/3^2 + B(5)/5^2] / [B(1)]^2$$

$$W = 16B(5)/75[B(1)]^2$$

ここで I_0 , K_0 はそれぞれ 0 次の第一種および第二種の変形ベッセル関数であり, d は鋼塊の半径である. また $n=7$ 以上の項を無視する. いま Fig. 2, 3 の空孔形成直後の急速な液相の浸出領域をこえて液相の浸出が定常的となつたとみなされる領域での液相の浸出高さ h と経過時間 t との関係 (1) 式に代入すると有効透過係数 K を求めることができる.

4.2 炭素鋼

Fig. 8 に冷却速度 R と有効透過係数 K および固相率 f_s の関係を示す. 一定冷却速度では有効透過係数は固相率が増加するほど減少し, また同一固相率でみると冷却速度の大きいほど有効透過係数は減少する. これらの関係を整理するとつぎの関係式となる.

$$\log K = \log 0.10 R^{0.81} + 19.6 R^{0.33} \log(1 - f_s) \quad (2)$$

(2) 式は q_2 層と q_1 層の境界から q_1 層と P 層との境界までの固相率範囲で成り立つ. ここで q_2 層は固相と液相がともに流動できる凝固初期の低固相率領域であり, q_1 層は q_2 層のデンドライトがさらに発達して部分的連係を有するようになり, 液相のみが流動可能な領域であり, さらに固相率の増加した P 層はデンドライトの連係が完成し, 液相の流動が困難となる領域である⁷⁾. q_2 層と q_1 層の境界固相率は前述のごとく 0.29~0.30 であり. 冷却速度によらずほぼ一定で, そのときの有効

Fig. 8. Relation between the effective permeability, K , and the fraction of solid, f_s , at different cooling rate, R , for specimen A.

Fig. 9. Comparison of the effective permeability, K , for specimens B and C and that for specimen A at different cooling rate, R .

透過係数値は 6.3×10^{-4} cm/s となる. 一方, デンドライト間液相が流動しにくくなる q_1 と p 層の境界固相率は冷却速度が 0.033°C/s から 0.15°C/s に増加するにつれて 0.73 から 0.60 へと減少しているが, このように流動限界における固相率は冷却速度によつて変化するが, それぞれ流動限界固相率における有効透過係数値は約 1.6×10^{-6} cm/s の一定値となる.

4.3 Mo および Si の影響

A 鋼に 1% Mo を添加した B 鋼と A 鋼から Si を除いて 1% Mo を添加した C 鋼とについて求めた固相率と冷却速度および流動性に関する Fig. 5, 6 の測定結果を (1) 式に適用して, それぞれに対応する有効透過係数を求め, Fig. 9 に示す. また同図中には (2) 式で示される A 鋼の有効透過係数と固相率および冷却速度との関係を実線で示してある. B 鋼の有効透過係数は同一冷却速度による A 鋼の結果とほぼ一致し, A 鋼に Mo のみを添加しても流動性の変化は認められなかった.

一方, C 鋼の 0.033°C/s の冷却速度における有効透過係数は, 同一条件における A 鋼の有効透過係数より全体的に減少し, A 鋼の冷却速度の速い 0.05°C/s の結果とほぼ一致する. このように Si を除いて, Mo を添加すると明らかに有効透過係数値に変化が認められた. この効果は後述する透過率に起因していると考えられる.

5. 透 過 率

5.1 固-液共存層における液相の密度および粘性係数

溶鋼の比容積 V は純鉄に全成分の比容積変化量が加

成されるとすれば、次式が得られる。

$$V = V_{Fe} + \sum_{i=1}^n J V_i \quad \dots\dots\dots (3)$$

純鉄の比容積 V_{Fe} および鉄-炭素二元系の炭素含量および温度による比容積変化量 $J V_e$ は L. D. LUCAS の実験結果¹¹⁾をもととするとつぎのようになる。

$$V_{Fe} = 0.0940 + 3.133 \times 10^{-5} T \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$J V_e = (0.0167 - 1.013 \times 10^{-5} T) + (0.0039 - 0.187 \times 10^{-5} T) C_L \quad \dots\dots\dots (5)$$

ただし(5)式は炭素濃度が 0.80% から 3.0% の範囲で成り立つ。また炭素以外の溶質元素 Si, Mn, P, S についての鉄基二元系における比容積変化量 $J V_i$ は温度による効果は小さいと認められるのでつぎのように表すことができる⁹⁾。

$$J V_i = \eta_i \times 10^{-3} C_{L(i)} \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで η_i (cm³/g·mass%) の値は Si : 1.60, Mn : 0.08, P : 0.93, S : 2.25 である。また Fe-Mo 系については Mo の融点における密度値¹²⁾を用い、純鉄液体との混合則によつて $\eta_i = -0.29$ を求めた⁹⁾。ここで負の記号は比容積の減少を示す。いま固-液共存層における各成分の液相溶質濃度 $C_{L(i)}$ およびそのときの温度 T を Appendix に示した方法で求め、それらの値を(4)~(6)式に代入し、(3)式で固-液共存層内液相の密度を求めた。計算した結果を Fig. 10 に示す。各試料の固相率(f_s)0.2~0.8 の範囲における密度は、A鋼では 7.00 g/cm³, B鋼は 7.01g/cm³ および C鋼では 7.04g/cm³ となり、ほぼ一定値となる。

一方、溶鋼の粘性係数 μ は純鉄の温度による粘性係数 μ_{Fe} を基本として、これに溶媒鉄原子と溶質原子との間の相互作用にもとづく粘性係数変化 $J \mu_i$ を加える¹³⁾こ

Fig. 10. Relation among the liquid density, ρ , liquid viscosity, μ , and the fraction of solid, f_s , for specimens A, B and C.

とによつて求めた。

$$\mu = \mu_{Fe} + \sum_{i=1}^n J \mu_i \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで純鉄の粘性係数および鉄-炭素二元系における炭素の $J \mu_e$ は LUCAS の実験結果¹⁴⁾をもととするとつぎのように示される。

$$\mu_{Fe} = 0.293 \times 10^{-2} \exp[5.144 \times 10^3 / (T + 273)] \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$J \mu_e = (-0.549 - 0.147 C_L + 0.001 T) \times 10^{-2} \quad \dots\dots\dots (9)$$

また C 以外の溶質元素の濃度と粘性係数変化 $J \mu_i$ との関係をつぎのように示した。

$$J \mu_i = \xi_i \times 10^{-2} C_{L(i)} \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここで ξ_i の各溶質元素の値は森田らが提示した式¹³⁾により、本実験の温度、濃度範囲では Si : -0.038, Mn : -0.0068, P : -0.074, S : -0.053, Mo : 0.022 となる。

固-液共存層内液相の粘性係数の計算結果と固相率との関係を密度と固相率との関係を示した Fig. 10 に併記した。液相の粘性係数は固相率の増加、すなわち温度の低下とともに増加する。以上の固-液共存内液相の固相率による密度および粘性係数値を用い、有効透過係数より透過率を決定した。

5.2 鋼の透過率

Fig. 11 は A 鋼における透過率 k と固相率 f_s および冷却速度 R との関係を示している。透過率は固相率の増加とともに減少し、同一固相率でみると冷却速度の大

Fig. 11. Relation between the permeability, k , and the fraction of solid, f_s , at different cooling rate, R , for specimen A.

Fig. 12. Comparison of the permeability, k , for specimens B and C and that for specimen A at different cooling rate, R .

きくなるほど透過率は減少している。それらの関係は次式のように表される。

$$\log k = \log 1.5 \times 10^{-6} R + 20.3 R^{0.35} \log (1 - f_s) \quad (11)$$

$$\text{ただし } f_{q_2 - q_1} \leq f_s \leq f_{q_1 - p}$$

いま有効透過係数に関する(2)式と透過率の(11)式の勾配を比較すると、冷却速度が 0.033°C/s での(2)式の勾配は 6.4、(11)式の勾配は 6.2 となり、液相の粘性係数によつて透過率の(11)式の勾配をいくぶん変化させているが、冷却速度が 0.15°C/s では(2)式および(11)式の勾配はともに 10.5 となり、液相の粘性係数の影響はみられなくなる。このように全体としてみれば透過率と固相率および冷却速度との三者の関係は有効透過係数と固相率および冷却速度との三者の関係と相似し、有効透過係数は透過率によつて主体的に規定されているものと理解される。

また q_2 層と q_1 層の境界固相率における透過率は $6.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$ であり、 q_1 層と p 層の流動限界固相率における透過率は $2.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$ となる。

Fig. 12 は Mo 添加の B 鋼および Si を除いて Mo を添加した C 鋼の透過率と固相率および冷却速度とのそれぞれの三者の関係を示したものである。また同図中の実線は(11)式で示される基本成分 A 鋼の透過率と固相率および冷却速度との三者の関係を同時に示している。これらの結果は Fig. 9 の B 鋼および C 鋼の有効透過係数と固相率および冷却速度との三者の关系到類似し、A 鋼と同様に液相の流動性に対しては流動限界固相率程度まで

なら粘性係数変化は重要なものでなく、透過率に代表される dendrite の形態因子に支配されていることが認められる。

5.3 円形空孔浸出法と他の手法による透過率の比較

Fig. 13 は 0.033°C/s の一定冷却速度における炭素鋼の透過率と固相率との関係を(11)式より求めたものと、Al-4.5%Cu 合金を用い、ほぼ完全液相状態から固相率 0.90 までの透過率を求めた T. S. PIWONKA らの結果²⁾ および約 0.66 から 0.94 までの固相率範囲で求めた D. APELIAN らの結果³⁾ とを示したものである。ただし後者の二つは透過率を測定する試料の冷却速度を規定していないが、いま同一固相率で PIWONKA らが求めた透過率を本研究結果と比較すると、前者は約 13~90 倍ほど大きな値となつている。また流動限界固相率は PIWONKA らの結果では 0.90 で、APELIAN らでは 0.94 となり、本研究結果とは大きく異なつている。このような相違の生じる要因について考察する。

PIWONKA らは D'ARCY の法則をもととして再溶解した水平型固-液共存試料に鉛を強制的に流入させる方法あるいは窒素ガスを吹き込む方法とによつて dendrite 間液相を流動させ透過率を求めている。加圧の程度は不明であるが、加圧することは流動の容易な流路が選択され、ときには弱い一部の dendrite は破壊されるおそれもある。そのため高い固相率においても液相の流動を可能にし、全般的に本研究結果より流動性が良好になつているものと考えられる。また透過率を測定するための試料の直径が 5 mm という細いものが用いられていることは、dendrite の発達形態の平均的把握に問題があるように思われる。一方、APELIAN らの透過性を測定する試料の作製においては、設定した固-液共存層を

Fig. 13. Comparison of the permeability obtained in this investigation and that in other investigations.

減圧することによつてデンドライト間液相を除去し、残留したデンドライト網試料に対し、蒸留水を流体として透過率を求めている。このような試料の作製方法は PIWONKA らの場合と同様に強制的に優先流路をつくる可能性が考えられる。これらのことはデンドライトの発達に均一性を求めることの困難性に起因していることになる。

円形空孔浸出法におけるデンドライト間液相の流動は铸塊高さにもとづく静圧状態で行われるものであるから、デンドライトは強い流動抗力を受けることが少なく、また透過層となる試料の大きさの決定にあたっては Al-Si 合金で有効透過係数を適切に求めるための試料直径および高さに関する検定結果¹⁾を参考として選定した。

また S. ENGLER ら¹⁵⁾は直接透過率を求めてはいないが、固-液共存層の液相の流動性を検討した研究で、大気圧下での流動限界固相率は約 0.70 であり、本研究の冷却速度によつて相違する流動限界固相率 0.60~0.73 の範囲に入り、近似した結果を示している。また同時に加圧することによつて流動限界固相率が増加することを明らかにしていることは上述の推論を裏付けるものと考えられる。

しかしいずれにしても流動限界における透過率は PIWONKA らの値を整理した R. H. TIEN の式¹⁶⁾によると $4.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$ 値が得られ、APELIAN らは $3.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$ を報告している。一方、本研究の炭素鋼では $2.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$ となり、また著者らの Al-2.4%Si 合金では $3.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$ ¹⁷⁾であり、すべて近似した値となっている。

6. 結 言

鋼塊凝固における固-液共存層内液相の流動性が把握できる新たな円形空孔浸出法の適用によつて有効透過係数およびデンドライトの分布形態に依存する透過率を決定した。

その結果を要約するとつぎのようになる。

(1) 炭素鋼におけるデンドライト間液相の流動性は固相率が大きくなるほど低下し、特に固相率が 0.30 から 0.45 に増加する場合にその低下は著しい。また同一固相率では凝固開始時の冷却速度が大きくなるほど液相は流動しにくくなる。

(2) 炭素鋼の有効透過係数 $K (\text{cm/s})$ と固相率 f_s および冷却速度 $R (^\circ\text{C/s})$ との関係はつぎのように表される。

$$\log K = \log 0.10R^{0.81} + 19.6R^{0.33} \log(1-f_s)$$

$$\dots\dots\dots (2)$$

$$\text{ただし } f_{q_2-q_1} \leq f_s \leq f_{q_1-p}$$

炭素鋼の $f_{q_2-q_1}$ は 0.29~0.30 であり、冷却速度によらず、ほぼ一定値となる。また f_{q_1-p} は冷却速度が 0.033°C/s から 0.15°C/s に増加すると 0.73 から 0.60 へと減少する。さらに $f_{q_2-q_1}$ および f_{q_1-p} における有効透過係数値はそれぞれ $6.3 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ および $1.6 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$ となり、冷却速度によらずほぼ一定値となる。

(3) 透過率 $k (\text{cm}^2)$ と冷却速度および固相率との関係は次式のように示される。

$$\log k = \log 1.5 \times 10^{-6} R + 20.3R^{0.35} \log(1-f_s) \dots\dots\dots (11)$$

$$\text{ただし } f_{q_2-q_1} \leq f_s \leq f_{q_1-p}$$

有効透過係数と透過率を対比することによつて、有効透過係数を規定する主要因は透過率であることが理解された。また $f_{q_2-q_1}$, f_{q_1-p} における透過率はそれぞれ $6.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$ および $2.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$ となり、後者の値は非鉄合金に関する報告値²³⁾¹⁷⁾とほぼ近似する。

(4) 炭素鋼に 1%の Mo を添加した B 鋼の有効透過係数および透過率の値は同一条件における炭素鋼の結果と一致し、Mo 単一の効果は認めにくく、炭素鋼より Si を除き、1%Mo を添加した C 鋼においては同一条件における炭素鋼の有効透過係数および透過率より減少する結果を得た。

Appendix

凝固過程における固相率およびデンドライト間液相の溶質濃度の決定

固相率による固-液共存層の液相の各成分の溶質濃度の決定にあたっては、各成分を鉄基二元系として扱い、固相の拡散を考慮することによつて次式で求めた¹⁸⁾。

$$C_{L(i)} = C_{O(i)} [1 - (1 - 2\alpha k_{O(i)}) f_s]^{(k_{O(i)} - 1)/(1 - 2\alpha k_{O(i)})} \dots\dots\dots (12)$$

ただし $0 < \alpha < 0.5$ であり、 $\alpha = 0.5$ は完全拡散を意味する¹⁹⁾。ここで C_L は液相溶質濃度、 C_O は初期溶質濃度、 k_O は溶質平衡分配係数であり、括弧内の添字 i は i 成分を表す。また α は凝固パラメータであり、 $\alpha = D_s \cdot \theta_f / d^2$ (D_s は固相内拡散係数、 θ_f は部分凝固時間、 d はデンドライト側枝間隔の 1/2 の長さ) である。

デンドライト間液相の固相率増加による凝固点降下度を、個々の成分の溶質濃化による凝固点降下度の相加によつて求めると次式のように表される。

$$T - 1533 - \sum_{i=1}^n J T_{(i)} C_{L(i)} \dots\dots\dots (13)$$

ここで $T (^\circ\text{C})$ はデンドライト間液相の凝固開始温度、 $J T_{(i)} (^\circ\text{C/mass}\%)$ は i 成分の 1%の濃化による凝固点降下割合を示す。

空孔形成時の固相率は空孔形成用のアルミナ管を引き

上げるときの温度と(12), (13)式をもととして決定し, そのときのデンドライト間液相濃度は(12)式より求めた.

計算に用いた $k_0^{20)}$, $JT^{21)}$ ($^{\circ}\text{C}/\text{mass}\%$), $D_s(\text{cm}^2/\text{s})$ および α は C: 0.39, 75, 10^{-5} $^{22)}$, 0.50, Si: 0.84, 13, 3.3×10^{-9} $^{23)}$, 0.018~0.096, Mn: 0.80, 4.8, 1.7×10^{-9} $^{24)}$, 0.0043~0.023, P: 0.23, 30, 1.5×10^{-8} $^{23)}$, 0.10~0.50, S: 0.02, 30, 7.7×10^{-7} $^{23)}$, 0.5, Mo: 0.70, 2.5, 2.5×10^{-9} $^{25)}$, 0.012~0.044 である.

文 献

- 1) 高橋忠義, 工藤昌行, 青年慶一: 日本金属学会誌, 43 (1979), p.1086
- 2) T. S. PIWONKA and M. C. FLEMINGS: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1157
- 3) D. APELIAN, M. C. FLEMINGS, and R. MEHRABIAN: Met. Trans., 5 (1974), p. 2533
- 4) N. STREAT and F. WEINBERG: Met. Trans. B, 7b (1976), p. 417
- 5) 大中逸雄, 福迫達一, 西川清明: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 547
- 6) 高橋忠義, 工藤昌行, 青年慶一: 北海道大学工学部研究報告, (1978) 90, p. 37
- 7) 高橋忠義, 萩原 巖: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 1152
- 8) 高橋忠義, 市川 洸, 工藤昌行, 島原皓一: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2198
- 9) 高橋忠義, 工藤昌行: 学振 19 委-No. 9949, (昭和 51 年 9 月)
- 10) 鈴木是明, 宮本剛汎: 学振 19 委-No. 9478, (昭和 47 年 9 月)
- 11) L. D. LUCAS: Mem. Sci. Rev. Met., 16 (1964), p. 97
- 12) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, AIME, (1960)3[Addison-Wesley Publishing Company]
- 13) 森田善一郎, 飯田孝道: 学振 19 委-No. 10229 (昭和 55 年 2 月)
- 14) L. D. LUCAS: Compt. Rend., 259 (1964), p. 3760
- 15) S. ENGLER and L. HENRICH: Giess-Forsch., 25 (1973), p. 1
- 16) R. H. TIEN: J. Appl. Mech., 39 (1972), p. 65
- 17) 高橋忠義, 工藤昌行: 学振 19 委-No. 10280, (昭和 55 年 9 月)
- 18) H. D. BRODY and M. C. FLEMINGS: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 615
- 19) 高橋忠義, 工藤昌行: 日本金属学会会報, 11 (1972), p. 601
- 20) 高橋忠義, 工藤昌行, 市川 洸: 鉄鋼の凝固, (1978), 付-1 [日本鉄鋼協会]
- 21) 平居正純, 金丸和雄, 森 久: 学振 19 委-No. 8837, (昭和 43 年 12 月)
- 22) C. WELLS and R. F. MEHL: Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., 140 (1940), p. 279
- 23) 梅田高照: 鉄鋼の凝固, (1978), 付-32 [日本鉄鋼協会]
- 24) C. WELLS and R. F. MEHL: Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., 145 (1941), p. 315
- 25) J. L. HAM: Trans. Am. Soc. Metals, 35 (1945), p. 331