



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	炭素鋼の過冷および凝固中の密度変化
Author(s)	高, 陽; Gao, Yang; 工藤, 昌行 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 149, 61-69
Issue Date	1990-02-28
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/42212">https://hdl.handle.net/2115/42212</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	149_61-70.pdf



## 炭素鋼の過冷および凝固中の密度変化

高 陽 工 藤 昌 行  
大 笹 憲 一 高 橋 忠 義  
(平成元年9月28日受理)

### Change in Density During Undercooling and Solidification of Carbon Steel

Yang GAO, Masayuki KUDOH, Ken-ichi OHSASA  
and Tadayoshi TAKAHASHI  
(Received September 28, 1989)

#### Abstract

The change in density of molten S25C carbon steel from liquid state to solidification with undercooling up to 120°C was estimated by measuring shrinkage at the top of molten steel with a crucible of a special shape. The fraction solid was calculated by using the obtained densities and compared with fraction solid calculated by the heat transfer method. The results showed that the relation between the density of molten carbon steel and the temperature from 1382 to 1565°C was expressed as follows:

$$\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})=7.977-5.263\times 10^{-4}T(\text{K})$$

The value of fraction solid obtained from the density method was in agreement with that of the heat transfer method. However it agreed only in the stage of small fraction solid because of crystallization of large undercooling.

#### 1. 緒 言

液体金属の密度は、液体の物性や凝固挙動を論ずる際の基礎的な値として不可欠な物理量である。たとえば液体金属論においては、構造、表面張力、粘性、拡散などの問題を考察する場合に、密度が重要な因子となる。鋼およびFe-C二元合金の液体の密度に関してはいくつかの値が報告されているが<sup>1)~3)</sup>、高温での実験の困難さなどのために、それらの報告値は大きく異なっている。また金属の凝固過程では、固相の晶出と共に密度は急速に変化するが、凝固過程における密度の測定例もほとんどない。さらに過冷溶鋼における密度変化についても、過冷を安定的にかつ再現性よく出現させることが困難であるため、報告例は皆無である。本研究では特殊形状のつぼを用いて溶鋼上面の変位を測定することにより、S 25 C 炭素鋼の液相状態から最大 120°C までの過冷状態を経て、その後凝固する過程までの密度変化を連続的に測定した。さらに得られた密度の結果を利用して、凝固過程における固相率の変動を計算し、伝熱法から計算した固相率<sup>4)</sup>の変化と

比較した。

## 2. 実験方法

### 2.1 液相の相対密度の測定

本実験では、一定質量の試料を特殊形状のるつぼに入れ、その液面（メニスカス）の高さの変位を読み取ることにより体積の変化を連続的に求め、試料の相対密度変化に換算する方法により、溶鋼の密度を決定した。Fig. 1 に実験装置の概略を示す。

試料の質量と形は本実験に用いた炉心管の内径と差動トランスの変動範囲を考慮し、さらに冷却中の試料内部の温度勾配ができるだけ小さくなるように選定した。その結果、試料の質量は 200 g、るつぼは内径 34 mm、外径 40 mm、高さ 150 mm のアルミナタンマン管を用いた。本実験で用いた S 25 C 炭素鋼の組成を Table. 1 に示す。

試料を一定の過冷度まで冷却させるために、REM 処理方法<sup>5)</sup>を用いて 2 kg の母材を作製し、さらにこの母材の表面を除去し、約 300 g の小塊に分けて、外径 40 mm、内径 34 mm、高さ 150 mm の高純度のアルミナるつぼに入れ、タンマン炉で 1580℃まで加熱し、900 s 保持した後、溶解、凝固を繰り返して、最大の過冷度に達した後室温まで冷却させて試料素材を作製した。さらにその後試料素材の上表面より 100 g を除去し、残り約 200 g の試料を密度の測定用とした。

密度測定用の特殊形状のアルミナタンマン管は、試料素材を作製したるつぼのサイズと同じであり、試料体積の変化を鋭敏に測定するために、Fig. 1 に示すように試料の中心上部に外径 13 mm、内径 9 mm の細いアルミナ管を設置し、まわりをアルミナセメントで密閉し、固定した。実験中の試料の酸化を防ぐために、るつぼの上部を黒鉛の蓋で覆い、さらにその上はるつぼの内径と同じ外径を有する高純度のアルミナ管をるつぼと連結し、上方からアルゴンガスを流入させ、雰囲気調整を行った。湯面の変位を測定する浮き子は、外径が 8 mm で、先端が円形の高純度アルミナ質のものである。湯面変位の測定は天秤を介して、差動トランスで測定した。

試料を電気炉の均熱部に設置し、1580℃まで加熱した後、600s 保持して、その後 0.18℃/s の速度で冷却させた。測温は 6-30・Pt-Rh 熱電対を用いて、試料と雰囲気温度を湯面変位と同時に記録した。また、測定装置の熱膨張に起因する誤差を評価するために、1300~1580℃の温度範囲

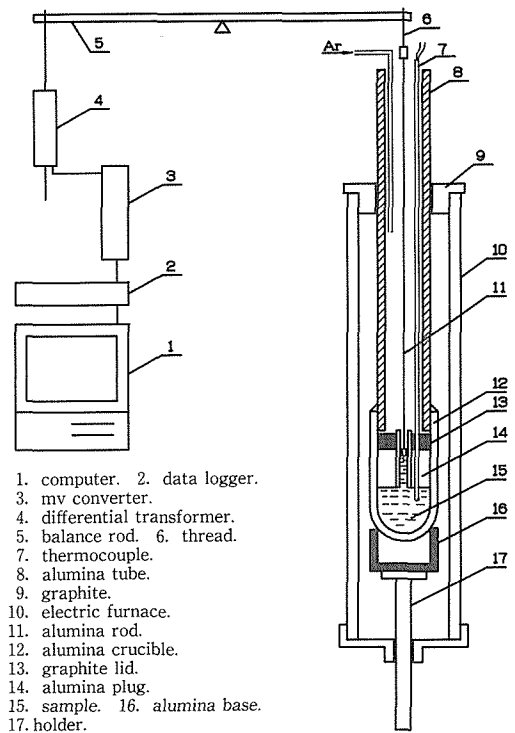


Fig. 1 Experimental apparatus for liquid density measurement.

Table 1 Chemical composition of S25C Steel used for density measurement

Element	C	Si	Mn	P	S
Composition	0.25	0.19	0.47	0.017	0.013

で実験装置のブランクテストも行った。

## 2.2 基準密度の測定

### (1) 液体の基準密度

ある温度における試料の液相状態の質量と体積を測定して、その温度での液相密度を求め、基準密度とした。Fig. 2(a)はその実験装置である。実験は二重るつぼを使い、内部るつぼには外径 26 mm, 内径 21 mm, 高さ 150 mm の高純度のアルミナタンマン管を用いた。実験の前に水銀を用いて内部るつぼの室温での体積を測定し、さらにるつぼの熱膨張率を考慮して高温状態下での体積を計算した。密度測定用と同じ組成の炭素鋼試料を内部るつぼに入れて、タンマン炉の均熱部に設置し、1565℃の温度まで加熱して、内部るつぼから溶鋼が溢れる状態にした。その後一定時間保持してから熱電対の付いた蓋で内部るつぼを覆い、表面張力による余分の溶鋼を内部るつぼ外に流出させ、さらに 600s 保持してから、室温まで冷却させ、試料の質量を測定し、高温での液相の基準密度を決定した。

### (2) 固体の密度

室温から温度を上昇させる過程での線膨張を測定して、固体の密度を決定した。Fig. 2(b)はその測定装置の一部である。直径 3.2 mm, 長さ 80 mm の S 25 C 炭素鋼棒を、内径 3.5 mm, 外径 5.5 mm, 長さ 600 mm の先端が密封された石英ガラス管中に入れ、ケラマックス炉の均熱帯に設置した。直径 2.5 mm の石英棒を、一端を試料の上部に設置し、他端を差動トランスに連結して試料の膨張を測定した。実験は、初めに室温状態での試料の密度と質量を測定し、次に連続的に室温から 1400℃まで加熱して、線膨張を測定し、高温固体の密度に換算した。なお、実験の前に液体の密度測定と同様に装置のブランクテストを行い、装置の熱膨張の影響を除去した。

## 3. 過冷液相の密度

Fig. 3(a)~(c)に本実験で測定した S 25 C 炭素鋼の温度変化 (T) と湯面の相対変位 (L) との関係を示している。(a) は過冷度 3℃, (b) は過冷度 42℃, (c) は過冷度 88℃である。T<sub>L</sub> は試料の液相線温度である。ここで、L 値の増加は収縮を意味する。(a) の過冷度 3℃のときは、T<sub>L</sub> 温度に達するまで液相は直線的に収縮し、凝固の開始と共に収縮が大きくなり、その後一定の収縮値を示す。凝固の開始と共に収縮が大きくなるのは固相の晶出によるためであり、固相の晶出量が増してくると測定位置の湯流れが悪くなり、一定値を示すことになる。したがって測定可能な範囲は収縮が一定値を示す直前までである。過冷度 42℃の (b) では、過冷状態まで連続的に収縮し、凝固の開始と共に収縮が大きくなる。その程度は (a) に比較して大きくなる。過冷度 88℃の (c) では、過冷状態までの収縮は (b) と同じであるが、凝固の開始と同時に収縮も急速に大きくなり、停止している。このことは過冷度が大きくなることによって多発的な結晶生成が生じ、さらにその生成量が急速に増すことによって湯面変動が測定できなくなるためである。

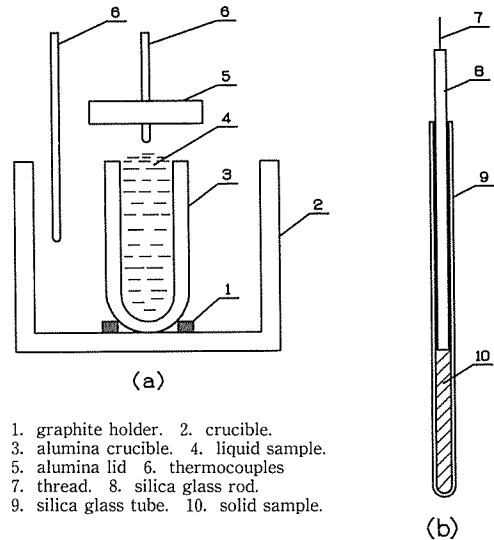
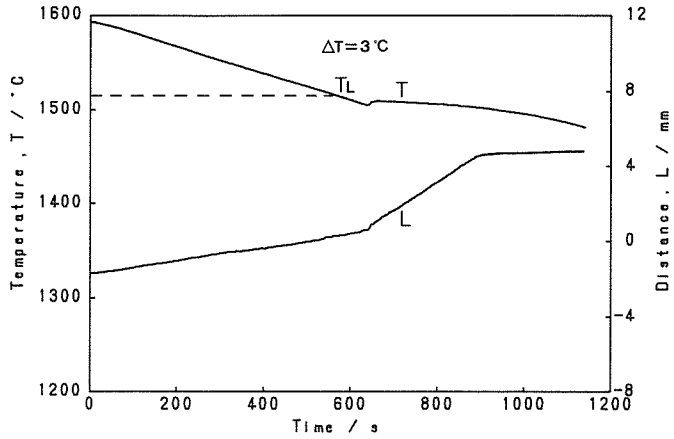
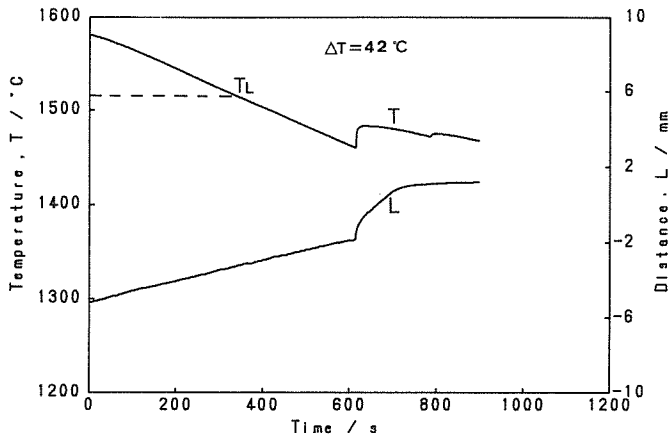


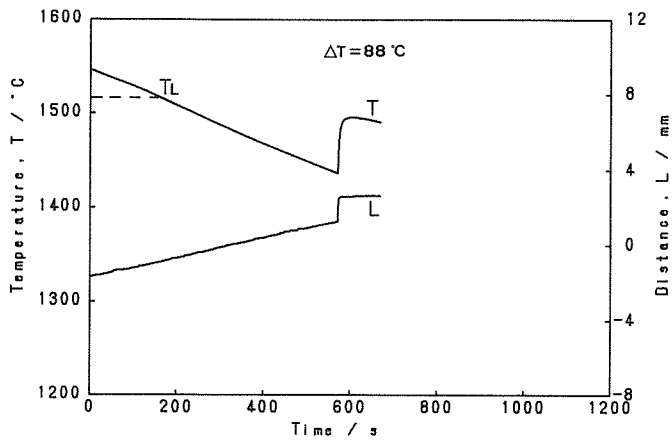
Fig. 2 Experimental apparatuses for measurements of reference densities of liquid and solid steel.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3 Relationship between the change in cooling curve( $T$ ) and shrinkage curve( $L$ ) of carbon steel.

ある温度での液相の基準密度を  $\rho_e$  とすると、温度降下にもなう液相密度の変化  $\Delta\rho$  と体積変化  $\Delta V$  との関係は次のようになる。

$$\Delta\rho = \frac{\rho_e^2 \Delta V}{\rho_e \Delta V + W} \quad (1)$$

ここで

$$\Delta V = \pi r^2 \Delta h \quad (2)$$

ここで、 $W$  は試料の質量、 $r$  は細いアルミナ管の内径、 $\Delta h$  は液面高さの変化である。本実験で測定した S 25 C 炭素鋼の 1565°C での液体密度は 7.01 g/cm<sup>3</sup> であり、報告されている<sup>3)</sup> 密度とほぼ同じ値である。得られた結果を整理すると完全液相から過冷状態までの液相の密度  $\rho_L$  は次のように表すことができる。

$$\rho_L(T) = 7.977 - 5.263 \times 10^{-4} T \quad (3)$$

ここで、 $T$  は絶対温度 (K) である。また、室温から 1400°C まで S 25 C 炭素鋼の線膨張量から求めた固相密度  $\rho_S$  は次のように表せる。

$$\rho_S(T) = 7.738 - 1.984 \times 10^{-4} T \quad (4)$$

(3), (4) 式から、S 25 C 炭素鋼の温度と密度の関係を Fig. 4 に示す。

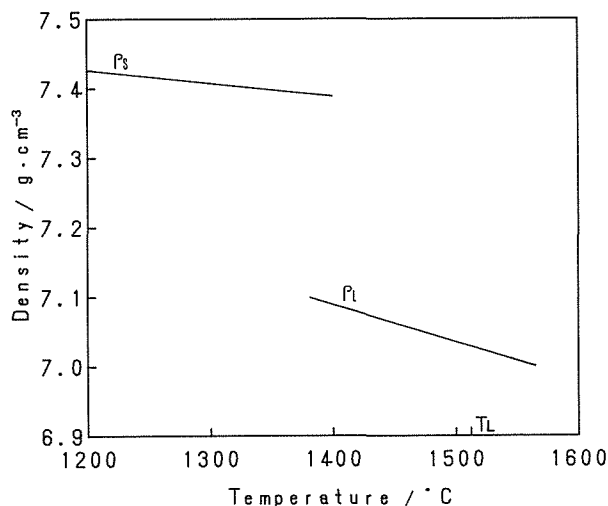


Fig. 4 Change in densities of liquid and solid with temperature for S25C carbon steel.

## 4. 考 察

### 4.1 過冷液相の凝固過程における固相率の評価

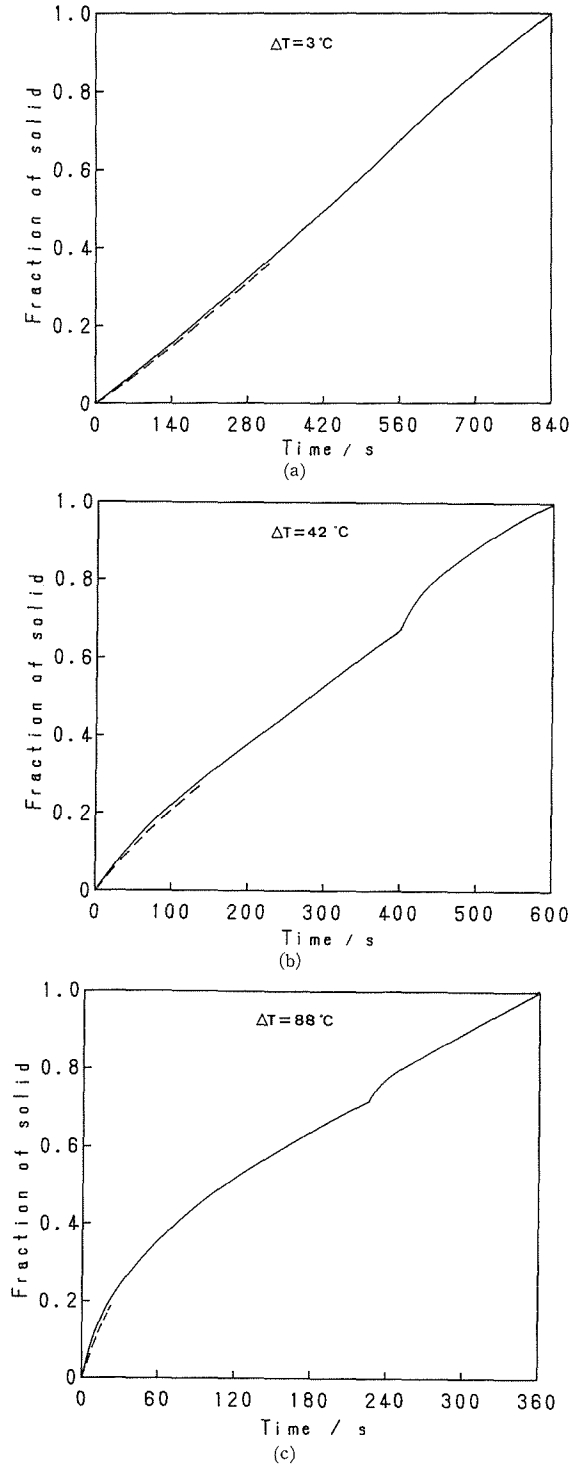
凝固過程での密度は次式で求めることができる。

$$\bar{\rho} = f_S \rho_S + f_L \rho_L \quad (5a)$$

ここで、 $\rho_S$  は固-液共存層中の固相密度、 $\rho_L$  は固-液共存層中の液相密度である。したがって固相率  $f_S$  は

$$f_S = \frac{\bar{\rho} - \rho_L}{\rho_S - \rho_L} \quad (5b)$$

で、求めることができる。 $\rho_S$ 、 $\rho_L$  が既知で、 $\bar{\rho}$  が測定できれば固相率を求めることができる。



**Fig. 5** Comparison of solid fraction between heat balance equation and density method.  
 ——— heat balance eq.  
 - - - - density method.

ここで液相、固相の溶質の濃化による密度変化を無視し、 $\rho_L$ を(3)式から、 $\rho_S$ を(4)式の外挿値から決定した。また固-液共存層の平均密度 $\bar{\rho}$ は収縮曲線から直接求めた。Fig. 5(a), 5(b)は過冷度が3℃と42℃における固相率の増加と時間との関係(破線)であり、時間の経過と共に固相率は増加するが、過冷度の増加につれて固相率の増加速度も大きくなる。実線はすでに報告した伝熱計算に基づいた固相率計算方法<sup>4)</sup>で求めたものであり、破線と実線とはよく一致している。固-液共存層の液相密度に完全液相状態での(3)式を用いたにもかかわらず、両者が一致したのは、収縮測定が低い固相率の段階でのみ可能であるので、そのときまでの液相の溶質濃化による密度変化が小さいためとみられる。また測定が可能であった固相率の範囲が約0.4程度までであることは、固相と液相が共に流動できる段階である凝固遷移層の等軸晶形態での $q_2$ 層の範囲<sup>6)</sup>に対応している。

過冷度が比較的大きい場合には、結晶生成数が増すと共に凝固速度も速くなるため、溶湯上面から下面への給湯が急激に抑制されることになるので溶湯表面の変位の測定が困難となって、密度変化から求めた固相率は低い固相率段階までしか計算できないことになる。それをFig. 5(c)に示す。ここでは過冷度88℃で計算可能な固相率範囲は約0.20であった。Photo. 1は過冷度3℃と

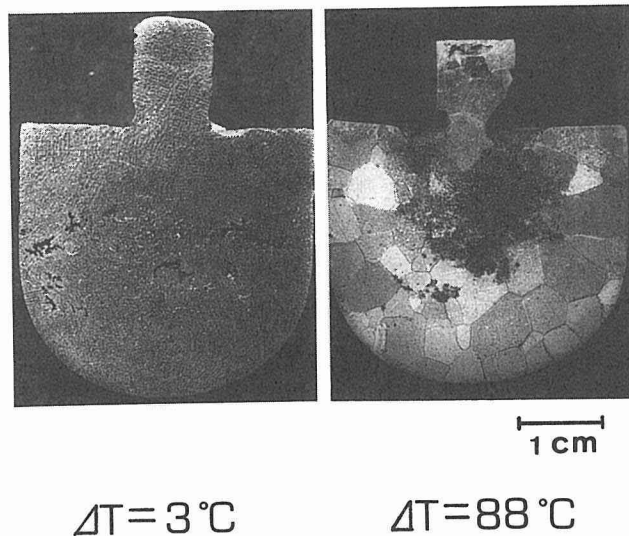


Photo 1 Shapes and structures of undercooled ingots.

88℃の試料の断面形状と凝固後の組織である。過冷度が小さいときは、成長速度が遅く、粗大な dendrite 形態となっているのに対し、過冷度が大きくなると、凝固速度が速くなり、非 dendrite 形態となっており、また試料上部の形状から、給湯が急速に抑制されたことが分かる。

#### 4.2 過冷液体の密度

多くの金属融体に関する系統的な回折実験<sup>7)~9)</sup>により、融点近傍における液体構造は結晶構造の特徴を有していることが明らかにされているが、過冷液体の構造の特徴はまだ明らかにされていない。

森田らは<sup>10)</sup> Fe の液体の密度をアルキメデス法で測定し、1600~1620℃の温度範囲で密度が急激に変化することを認め、この温度領域で液体の構造に急激な変化が起こっていることを示した。

すなわち融点～1600℃の温度範囲で $\delta$ -Feの結晶構造に類似の液体構造が存在し、これが1600～1620℃の温度領域においてその構造が急激に変化し、液体としての原子配列の無秩序さが急激に増大するためと指摘した。

Samarin<sup>11)</sup>も1700℃において溶鉄構造の不連続的変化の存在を指摘した。一方、早稲田らは<sup>12)</sup>X線回折による結果から、森田らの指摘する $\delta$ 相からの構造変化に対応する変化は認められなかったと報告している。このような密度の変化が、液体の構造が急激に変化することに起因しているのであれば、過冷した液体の密度変化を測定することにより、過冷前と過冷中での液体構造の相違をしめすことができる。しかし本実験でS 25 C炭素鋼を1565℃から1382℃まで過冷させて、密度変化を測定したが、この温度範囲での液体密度の急激な変化は認められなかった。またS 25 C炭素鋼では、初晶の安定相は $\delta$ 相であるのに対し、1382℃における安定相は $\gamma$ 相となる。したがって、過冷温度範囲において固相は $\delta$ 相から $\gamma$ 相に変態するのに対して、液体密度の変化からみて液体構造は $\delta$ から $\gamma$ へ変化していないことになる。すなわち過冷しても液体は $\delta$ 構造に近似していることが示される。低炭素鋼を過冷させて凝固させるとき、小さな過冷度では $\delta$ と $\gamma$ の二つの変態点が見られるのに対して、過冷度が大きくなると変態点が一つしか認められなくなり、それは $\gamma$ の変態点である。しかし液体構造が $\delta$ 相に近ければ、凝固の開始は $\delta$ 晶の晶出が有利となり、その量が少ない段階でそれを核として $\gamma$ 相成長するため見かけの一個の変態しか見られなかったと考えることができる。

## 5. 結 論

特殊形状のろつば内で溶鋼上面の変位を測定することにより、S 25 C炭素鋼の1565～1382℃の範囲での密度変化を求めた。また得られた結果を利用して、過冷をともなって凝固する過程での固相率を計算した。得られた結果を要約すると以下ようになる。

(1) 液相線温度以上の液相状態から過冷状態までの液相の密度は連続的かつ直線的に増大した。液相の密度変化と温度との関係は次のように表せる。

$$\rho_L(T) = 7.977 - 5.263 \times 10^{-4}T$$

(2) S 25 C炭素鋼の室温から1400℃までの固相の密度変化は次のように表せる。

$$\rho_S(T) = 7.738 - 1.984 \times 10^{-4}T$$

(3) 過冷をともなって凝固したときの固相率の変化を密度測定に基づいて決定し、伝熱方程式から計算した固相率の変動と比較すると、過冷度が小さいときは、凝固遷移層の $q_2$ 層の固相率範囲で両者はよく一致するが、過冷度が大きくなると固相率の小さい段階しか固相率を決定することができなくなる。

## 参 考 文 献

- 1) 荻野和巳, 西脇 醇, 細谷陽三: 日本金属学会誌. 48 (1984), 996
- 2) 荻野和巳, 西脇 醇, 細谷陽三: 日本金属学会誌. 48 (1984), 1004
- 3) 斉藤恒三, 佐久間 泰, 学振 19 委-8281 (1966)
- 4) 高橋忠義, 大笹憲一, 高 陽: 日本金属学会昭和 63 年度春期大会講演概要., 118
- 5) 高橋忠義, 大笹憲一, 田中順一: 鉄と鋼 74. (1988), 1601
- 6) 大笹憲一, 高橋忠義, 宮下英明: 鋳物. 61 (1989), 92
- 7) Y. Waseda, F. Takahashi and K. Suzuki. Sci. Rep. RITU, 23A(1971), 127
- 8) Y. Waseda, and K. Suzuki: Sci. Rep. RITU, 24A (1973), 139

- 9) Y. Waseda and M. Ohtani: Phys. Stat. Sol (b), 62 (1974), 535
- 10) 森田善一郎, 荻野喜清, 垣内博之, 足立彰: 日本金属学会誌. 34 (1970), 248
- 11) A. M. Samarin: J. Iron Steel Inst., 200 (1962), 95
- 12) 早稲田嘉夫, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼. 61 (1975), 54