

## 論 文

## 均熱中の合金と合成酸化物との反応\*

竹之内朋夫\*\*・水野信之\*\*\*・伊藤公允\*\*\*\*・佐野幸吉\*\*\*\*\*

## Reaction between Alloy and Synthetic Oxide at High Temperatures

Tomoo TAKENOUCI, Nobuyuki MIZUNO, Kōin ITŌ, and Kōkichi SANŌ

## Synopsis:

In order to obtain informations on the change of oxide inclusions in steels by annealing at high temperatures, synthetic oxide slags were embedded into various alloys. After annealing at high temperature, the size and shape of precipitates were observed microscopically and changes of both compositions were analysed by EPMA. Results obtained here are as follows: (1) Oxide particles precipitated in a layer around the embedded oxide. The thickness of the precipitation layer broadened with increases of time, temperature and FeO content in oxide, and shortened with decrease of initial concentration of alloying element in the alloy. (2) The precipitates had various shapes including sphere, and the size increased with time and temperature. FeO content in precipitates decreased as the precipitate departed from the oxide/alloy interface, and concentration of alloying element in the alloy near the precipitates became far lower than the initial concentration. (3) FeO content in the embedded oxide decreased. Besides, it was observed that silicon transferred from the oxide into alloy.

(Received June 12, 1970)

## 1. 緒 言

鋼中の非金属介在物が鋼の諸性質に種々の影響を与えることはよく知られており、非金属介在物の少ない鋼を製造するために、その生成機構、凝集および浮上などに関する研究は数多くおこなわれている。しかし溶鋼が鋼塊となつてから製品になるまでにうける種々の熱処理、加工によつて非金属介在物およびその周囲の地鉄がどのような変化をするかを調べた研究はまだ少ない。

鋼中の非金属介在物としては種々の組成のものがあるが普通鋼では酸化物系および硫化物系が多い。酸化物系介在物の主成分は FeO, MnO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などである。酸化物系介在物の大部分は脱酸剤添加後に生成し、さらに凝固中にも酸化物の溶解度低下にともなつて生成、生長し、鋼中にとらえられたものと考えられる場合が多い。この場合には固体鉄中の酸素溶解度は溶鉄中のそれよりはるかに小さいので、その部分の凝固速度の大小により一部の未凝集酸化物または酸素原子が地鉄中に残り、介在物より地鉄中のほうが酸素ポテンシャルが高く、凝固後も介在物の凝集、成長が続くであろう。これに対してとくに砂疵とよばれるような大きな介在物は取鍋から鋳型へ溶鋼を注入するときの溶鋼と空気との接触

でも発生し、これが溶鋼中に巻きこんだものと考えられ FeO% が高い。このような大型介在物では介在物粒子は周囲の地鉄より酸素ポテンシャルが高く、凝固後も地鉄に酸素を供給し介在物および地鉄の組成が変化してゆくことが考えられる。

ここでは高温時に介在物が他の固体鉄合金とどのような反応をするかを調べるために、モデルを考えて実験した。一般的にいつて高温時の酸化物系介在物の変化を研究するためには、数多く存在するはずである周囲の地鉄よりも酸素ポテンシャルの低い介在物と地鉄とのモデルにより実験すべきであろうが、この型のモデルでは反応による変化が小さく、分析による判定が非常に困難になると考えられる。したがつて実験しやすさという点から酸素ポテンシャルが地鉄より高い酸化物と地鉄との反応モデルを選んだ。本研究ではおもに Fe-Mn 合金に合成酸化物を充填して均熱し、その境界面付近での外見上の

\* 昭和44年3月本会講演大会にて発表

昭和45年6月12日受付

\*\* (株)日本製鋼所室蘭製作所

\*\*\* 大同製鋼(株)

\*\*\*\* 名古屋大学工学部 工博

\*\*\*\*\* 名古屋大学工学部 理博

Table 1. Composition of alloys.

Alloy (%)	Mn	Si	Cr	O	Other elements
A	ca. 6	ca. 0.002		ca. 0.003	
B	ca. 5	0.002		0.0034	
C	0.96				
D	18.6				
G		0.25			
H		0.75			
I					
J			0.43		0.3% C
K	0.90	0.47	0.47		0.2% Al
L	0.99	0.19	0.48		0.1% C
M	1.20		0.85		0.1% C
N	0.43	0.29	2.3		0.1% C
O	0.46	0.35	5.4	0.0082	
P			12.3		
Q	0.21	0.64	22.2		
R	1.08	0.74			

Table 2. Composition of synthetic oxide slags.

Oxide slags (%)	FeO	MnO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
a	36.7		44.1	19.2
b	10.3	25.1	41.6	14.8
c	23.5	16.6	35.1	19.8
d	32.1	9.6	34.4	19.8
e	42.2		40.5	18.8
f	79.5		18.5	
g	100			
h	12.4	26.4	43.0	11.6
i	9.5	32.1	36.0	19.5

変化を顕微鏡観察し、また X 線マイクロアナライザー (EPMA) により各元素の分布を調べ、これらの結果から反応機構を考えてみた。一部はすでに速報で報告した<sup>2)</sup>。

## 2. 実験方法

合金の作製——電解鉄約 300 g を内径約 40 mm のマグネシアルツボに入れ、Ar 雰囲気中で高周波炉を用いて溶解し約 1600°C に保ち、H<sub>2</sub>:Ar=1:2 の混合ガスを 800cc/min の流速で 90 min 流して脱酸し、目的の合金濃度になるように合金元素を添加してさらに約 10 min 脱酸し、Ar 雰囲気中に切換えて十分溶解水素を追い出してから分析用試料を採取した後、電源を切り炉冷した。合金の組成を Table 1 に示す。

合成酸化物の作製——それぞれ市販特級の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> および電解鉄粉、電解マンガン粒を目的の合成酸化物の組成になるように配合し、約 50 g をよく混合してから鉄ルツボまたはニッケルルツボに入れ高周波炉を用い Ar 雰囲気中で熔融し、冷却後ガラス状の均質部分を取り粉末にした。合成酸化物の組成を

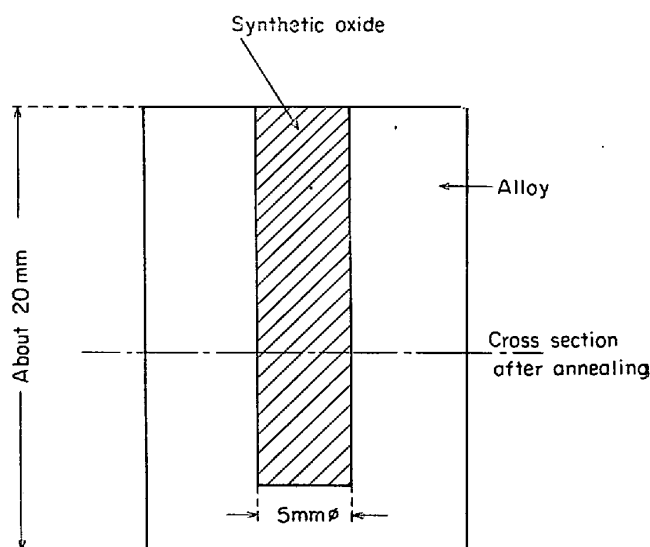


Fig. 1. Specimen.

Table 2 に示す。

合金への試料の充填——円柱形の合金を約 22 mm 厚さに輪切りにし、円を 4 等分したそれぞれの中心にドリルで径 5 mm 深さ約 20 mm の穴をあけ合成酸化物をつめて高周波炉にセットした。合成酸化物粉末間の空気を除くために反応管内を真空にした後 Ar 置換し、急速に加熱して、融点の差を利用して合成酸化物だけが熔融したら直ちに電源を切り炉冷した。冷却後 4 つに切り表面を研磨して均熱試料とした。均熱用試料を Fig. 1 に示す。

均熱方法——均熱装置を Fig. 2 に示す。加熱にはシリコニット抵抗炉を使用し、反応管には内径 40 mm、長さ 800 mm の高アルミナ管を使用した。炉を目的の温度に加熱しあらかじめ測定しておいた均熱部分に試料をアルミナルツボに入れてセットした。雰囲気はマグネシ

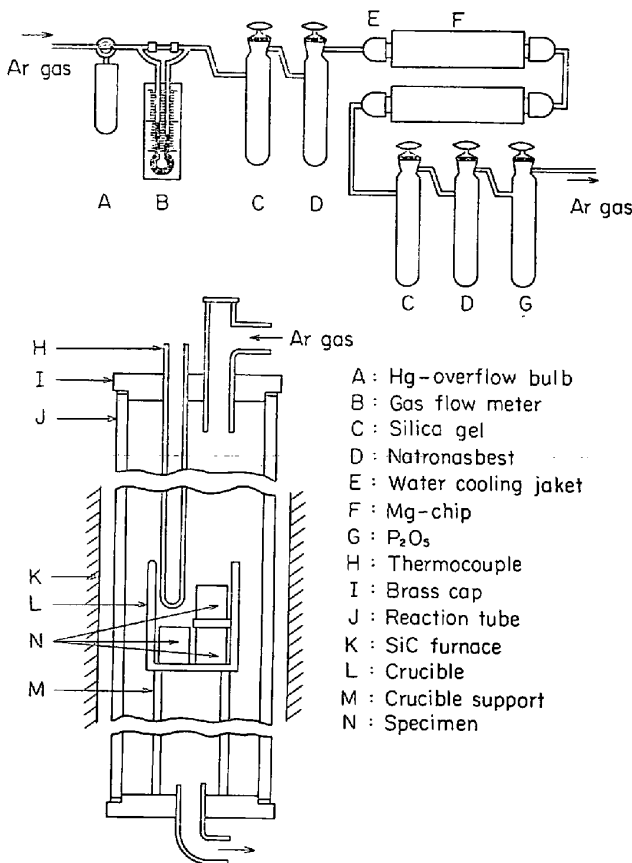


Fig. 2. Apparatus used for annealing.

ウムチップ炉で精製した Ar を用いた。温度測定には Pt/Pt-13%Rh 熱電対を使用し、均熱所定時間中は温度コントローラーで ±1°C に制御した。均熱した試料を取りだし水中急冷して Fig. 1 の点線で示す半径方向に 2 分し、その面を研磨して顕微鏡観察し、EPMA で分析した。合成酸化物部分および大きい析出粒子は電気伝導性がないから EPMA 分析のさいには真空蒸着装置で試料の表面に銅を蒸着して測定した。

### 3. 実験結果

まず合金 A に合成酸化物 a をつめて 1000°C, 1150°C, 1300°C および 1400°C で均熱した。得られた結果の一例を Photo. 1 に示す。境界面から合金側に層状に酸化物粒子が析出している。析出粒子の形は析出の初期には角ばっているが、均熱時間が長くなると境界面に近いところから丸くなり始めることが観察された。

均熱により酸化物粒子が析出した付近における各元素の分布を調べるために、EPMA により合成酸化物から合金への line scanning および合成酸化物中、粒子中およびその付近の合金中の spot analysis を行なった。一例として、Photo. 1 の 13hr 均熱した試料で Mn について line scanning した結果を Photo. 2 に示す。

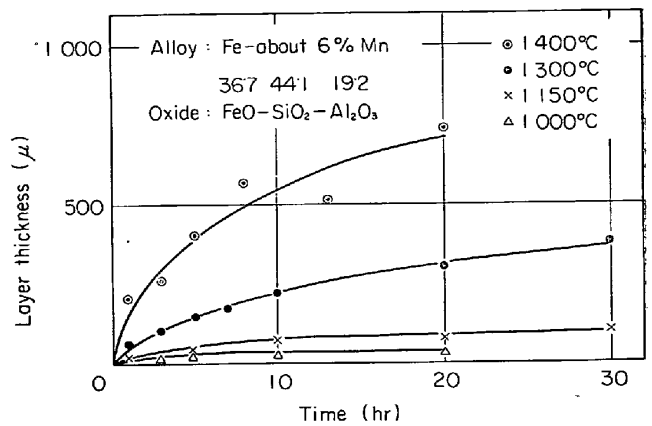


Fig. 3. Effect of temperature on the layer thickness.

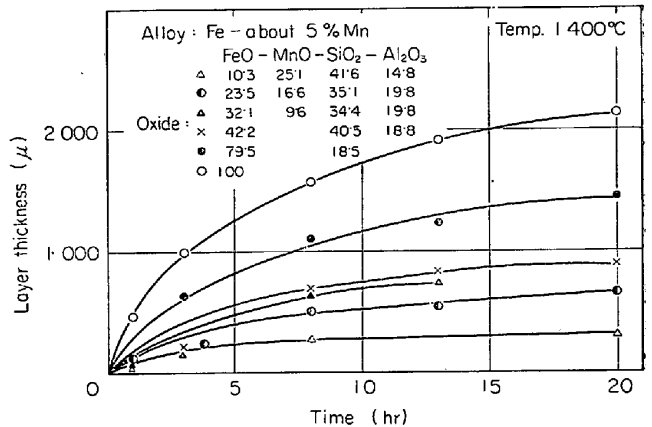


Fig. 4. Effect of FeO(%) in the synthetic oxide on the layer thickness.

Photo. 2 からわかるように、析出粒子中で Mn が著しく高くその付近の合金中では初濃度に比べ著しく減少していた。またこの合成酸化物中には最初 Mn が含まれていなかったが均熱によつて合金から合成酸化物へ移動してきたことがわかる。

種々の温度において反応時間による析出層の厚さの変化を調べた結果を Fig. 3 に示す。析出層の厚さは必ずしも均一ではないので顕微鏡により 8 視野で測定して、その平均値をとつた。なお合金に合成酸化物をつめるときの加熱により境界面付近に微細粒子が析出した場合もあるが、均熱したときに析出する粒子に比較して非常にわずかであるので無視した。同図から時間が増すと層の厚さが大きくなり、また温度上昇により加速的に大きくなることが知られる。

つぎに合成酸化物中の FeO 量を変えて実験した。合金 B に合成酸化物 b~g を充填して 1400°C で均熱したときの層の厚さと時間との関係を Fig. 4 に示す。合成酸化物中の FeO が増すにしたがつて層の厚さは増加した。また同じ合金に FeO を含まない合成酸化物 CaO-

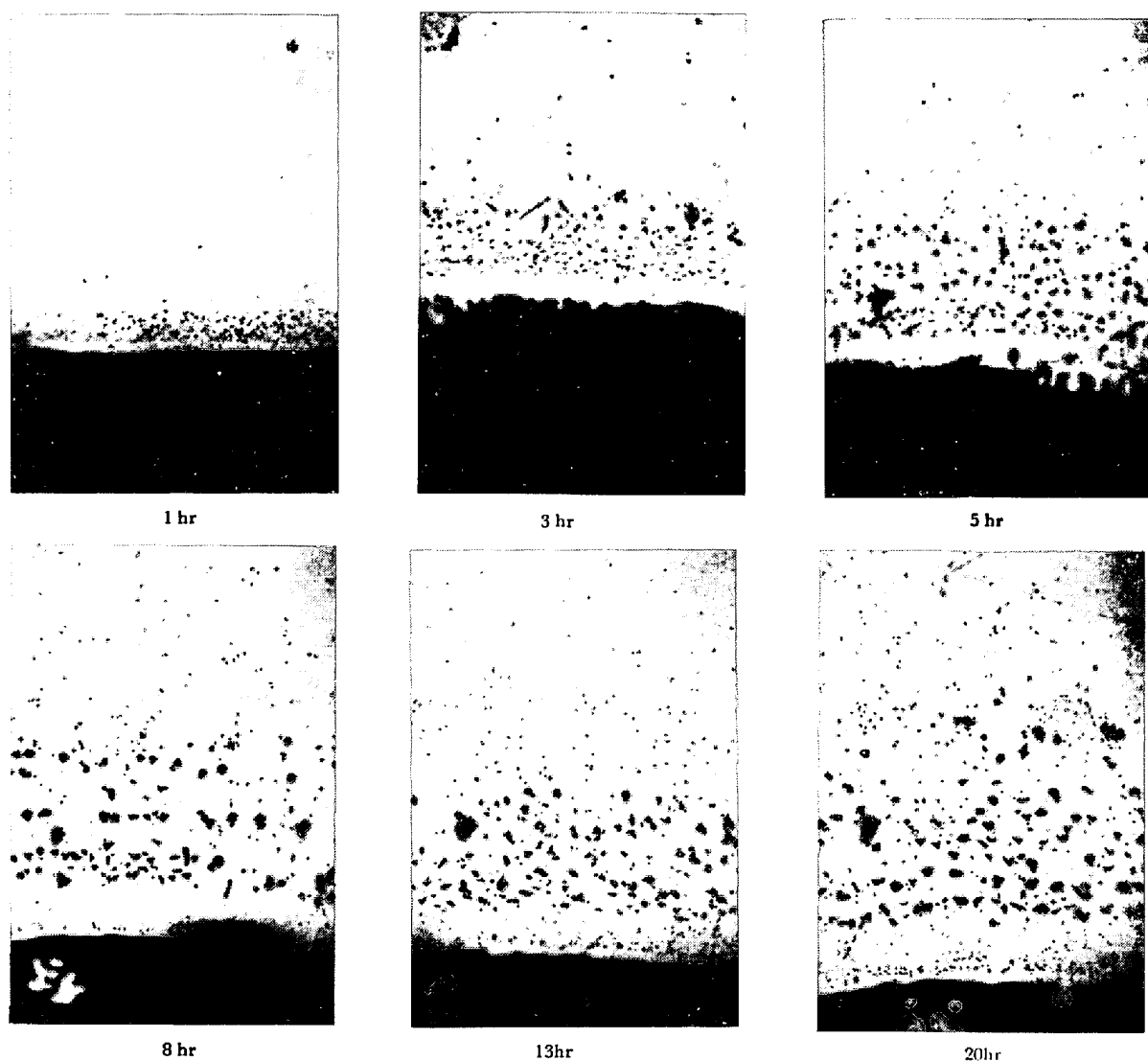


Photo. 1. Change of precipitation layer with time (Alloy: 5.5% Mn-Fe, Oxide: a, annealing temp.: 1400°C).  $\times 42$

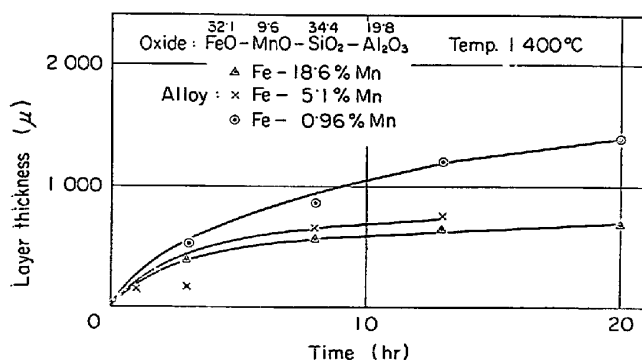


Fig. 5. Effect of manganese concentration in alloy on the formation of precipitation layer.

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  をつめて均熱した場合には粒子は析出しなかった。したがってこれらの粒子中の酸素は合成酸化物の FeO から移動してきたものと考えられる。

また種々の Mn 濃度の合金 B, C, D に合成酸化物 d

をつめ 1400°C で均熱したときの層の厚さと時間の関係を Fig. 5 に示す。合金中の Mn 濃度が低いほど層の厚さは大きくなり、単位面積当たりの粒子数は少なくなった。

均熱時間が長くなるにしたがって析出粒子の形が変化することは前にも述べた。同時に細かい粒子が再溶解してなくなり比較的大きい粒子に吸収されることが観察され、また、EPMA により析出粒子の組成が時間とともに変化していることがわかった。合金 B に酸化物 g, a, h をつめ 1400°C において 8 hr 均熱した試料の析出粒子の分析結果を Fig. 6 に示す。析出層先端の新しく析出した粒子は、ほとんど MnO であつたが、境界面に近いものほど FeO の割合が増していた。酸化物の FeO 濃度が高いほど、合金の Mn 濃度が低いほど、また均熱温度が高いほどこの FeO の割合が増加する傾向が強

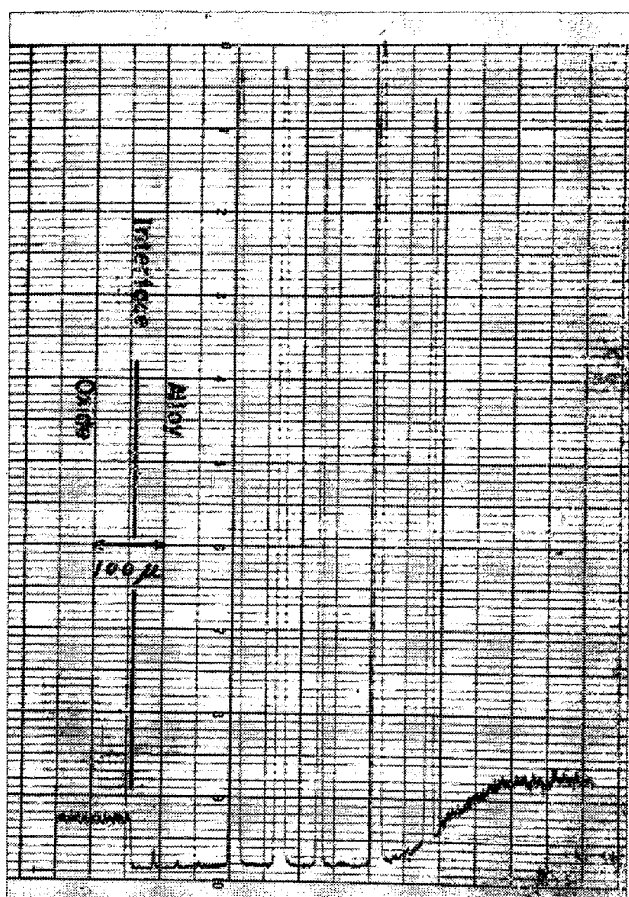


Photo. 2. Distribution of manganese in alloy and oxide after annealing (Alloy: 5.5%Mn-Fe, Oxide: a, annealed at 1400°C for 13hr).

く現われた。

合金中の Mn 濃度が高い場合には、Si が数 % から数 10% まで検出された析出粒子も多く、偏光顕微鏡によつても FeO-MnO 系粒子のほかにシリケート、シリ

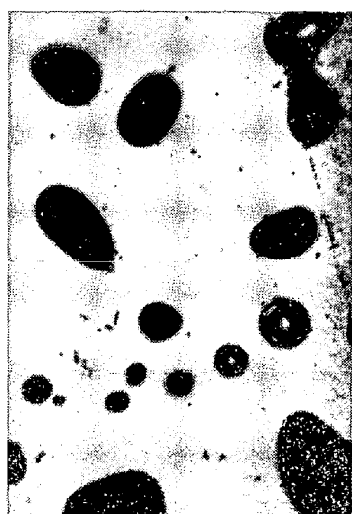


Photo. 3. Feature of the precipitates (Alloy: D, Oxide: d, annealed at 1400°C for 13hr).  
×280, right: polarized

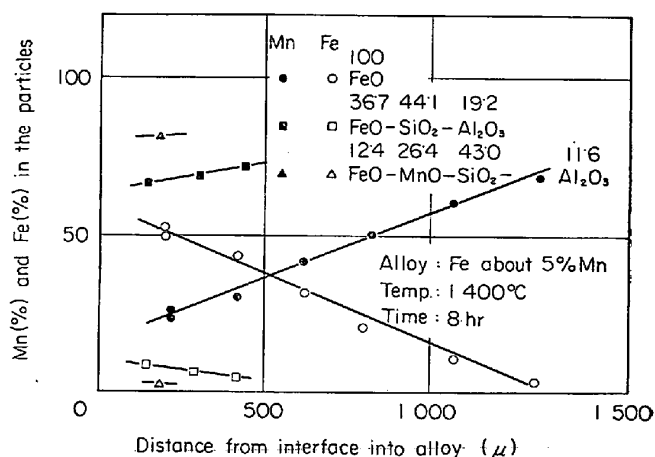


Fig. 6. Effect of FeO content in oxide on the composition of precipitates.

カの粒子が確認された。粒子中に Si が含まれる割合は合金中の Mn 濃度が増すともなつて大きくなつた。合金 D と酸化物 d との組み合わせで得られた結果を Photo. 3 および Fig. 7 に示す。粒子中には SiO<sub>2</sub> として 46~50% が含まれていた。これに対して同じ各合金に純 FeO をつめて均熱した場合には析出粒子中に Si はほとんど検出されなかつた。したがつて析出粒子中の Si の供給源は合成酸化物であると考えなければならない。

粒子が析出するのに合金中の Mn が消費されて粒子付近では Mn 濃度が次第に低下した。析出粒子付近の地鉄の Mn 濃度の時間変化の一例を Fig. 8 に示す。酸化物との境界に近いところから地鉄の Mn 濃度は次第に低下してゆき、その速さは酸化物中の FeO 濃度が増すともなつて、温度上昇とともに大きくなつた。

埋めこまれた酸化物中の Mn 濃度も同様に均熱時間とともに変化した。一例を Fig. 9 に示すように、FeO

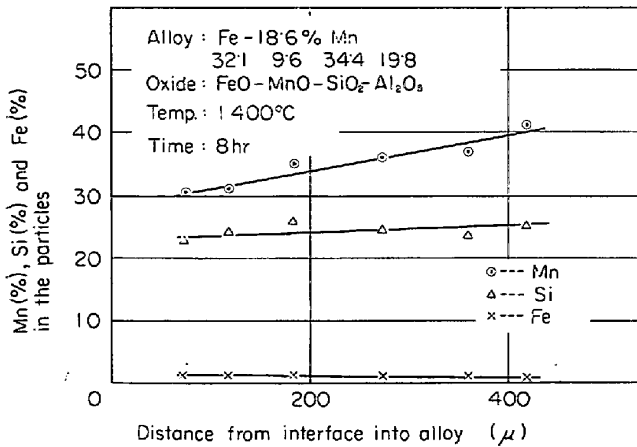


Fig. 7. Composition of precipitates in 18.6% Mn-Fe alloy.

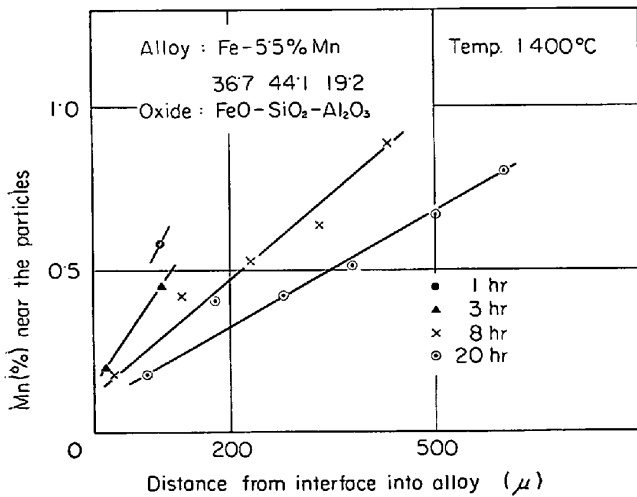


Fig. 8. Change of manganese concentration in matrix near the precipitates with time.

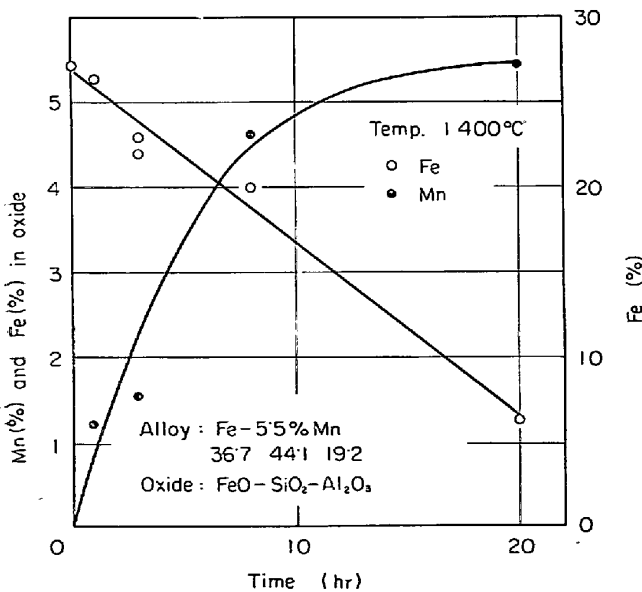


Fig. 9. Change of FeO- and MnO-concentration in oxide with annealing time.

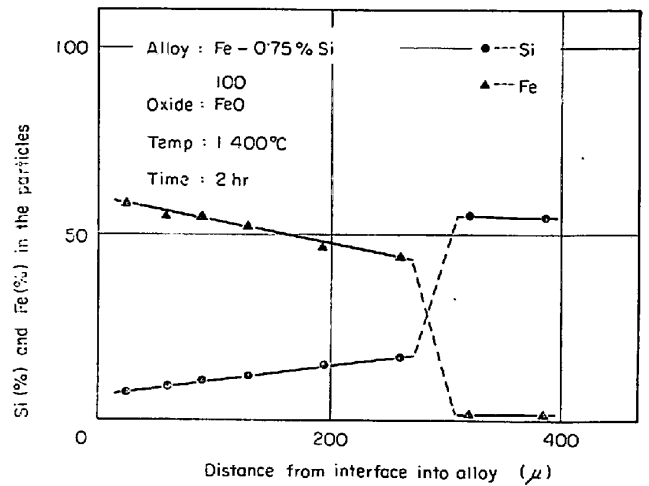


Fig. 10. Composition change of precipitates in Si-alloy.

濃度は減少している。この温度では酸化物は固液共存領域であるので合金との境界から中央まで FeO および MnO の濃度分布はほぼ一様であった。

以上はすべて Fe-Mn 合金について述べてきたが、つぎにその他の合金についての結果を述べる。

Fe-Si 合金 G に合成酸化物 b をつめ 1400°C で均熱すると丸形の小さい粒子が析出し、偏光顕微鏡でみると十字に光り、SiO<sub>2</sub> であることがわかった。合金 H に合成酸化物 g をつめて 1400°C で均熱した場合、やはり丸形であるが大きな粒子が析出した。1 hr 均熱したものを Photo. 4 に示す。界面から離れた粒子は偏光顕微鏡で十字に光り、SiO<sub>2</sub> であるが境界付近の粒子は 2 hr 均熱したときに析出した粒子を EPMA で分析した結果は、Fig. 10 に示すように界面から離れるほど、Si が高くなり、ある距離以上になると、純 SiO<sub>2</sub> の組成に対応する Si 濃度となりそれ以後一定値になった。界面近くの粒子は Photo. 5 に image 写真を示すように 2 相に分離していた。

Fe-C 合金 I に合成酸化物 d をつめて、1400°C で 8 hr 均熱したとき析出した粒子は Photo. 6 に示すように SiO<sub>2</sub> および silicate である。界面近くの silicate 粒子には、Mn が約 7%、Fe が約 18% 含まれていた。このうち Mn と Si は最初合金中に含まれていなかったから合成酸化物から合金へ移動したものと思われる。

Fe-Al 合金 J に、合成酸化物 i をつめて 1400°C で 8 hr 熱したときに析出した粒子は Photo. 7 に示すように、界面近くでは小さな SiO<sub>2</sub> が析出し、速くでは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子が析出した。

つぎに Fe-Cr 系実用合金に類似の合金について実験した。Fe-1% Mn-0.5%Cr-(0~0.5%) Si 合金 K, L,

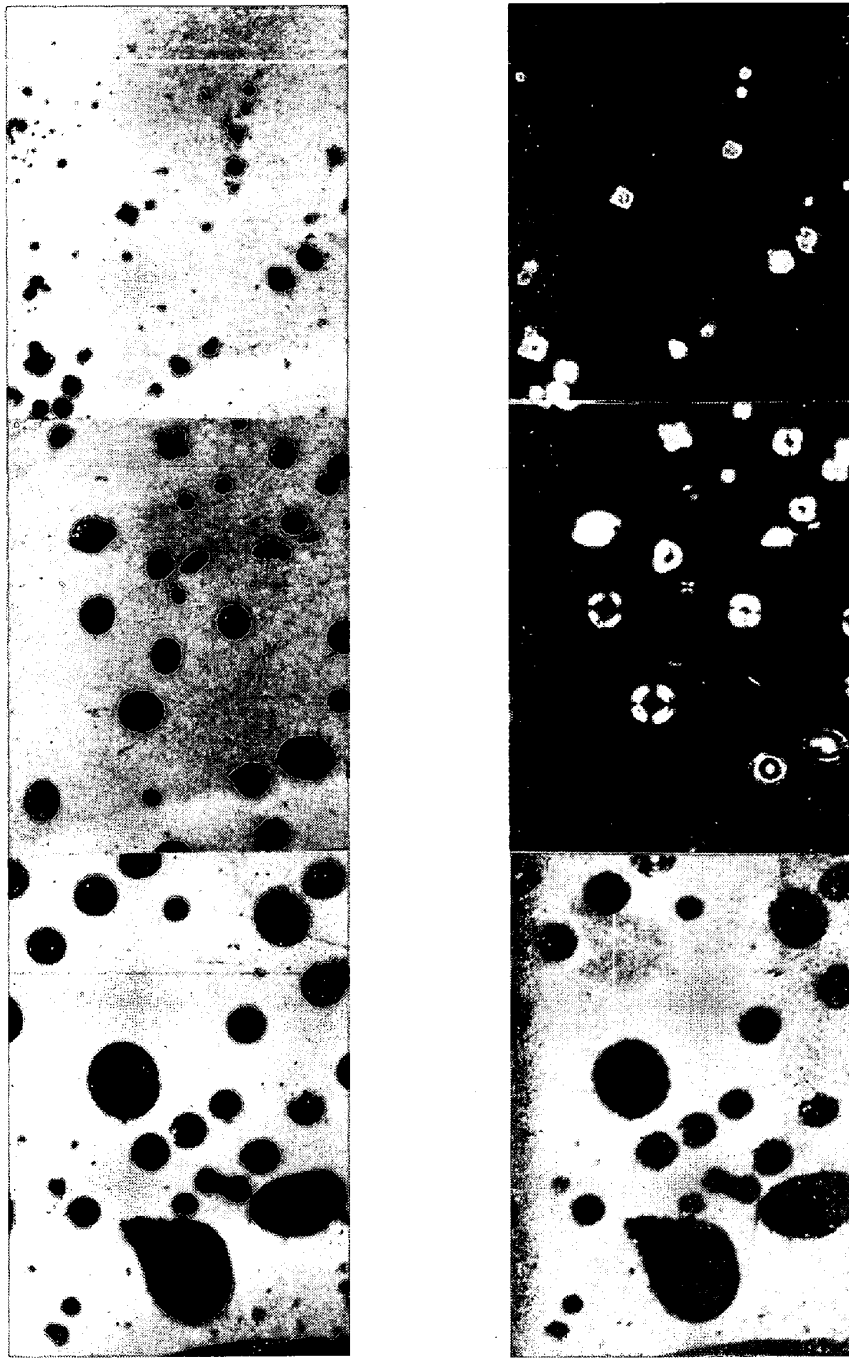


Photo. 4. Precipitates in Si-alloy (Alloy: H, Oxide: g, annealed at  $1400^{\circ}\text{C}$  for 1hr).  
 ×280, right: polarized

Mに合成酸化物 i をつめ、 $1300^{\circ}\text{C}$  で均熱したら、合金 M では Fe-Cr-Mn-O 系の角形の粒子が析出し、K, L では丸形の  $\text{SiO}_2$  粒子がおもに析出した。さらに、Mn および Si を 0.2~1% とし Cr を 1~22% まで変化させた合金 N~R に合成酸化物 i をつめて  $1300^{\circ}\text{C}$  で均熱したとき、Cr=1% ではやはり Photo. 8 に示すように、おもに  $\text{SiO}_2$  が析出した。このうち結晶粒界に沿って析出したものもあつた。Cr=2.3% では Photo. 9 に示すように  $\text{SiO}_2$  のほかに界面近くに角形の Cr 系酸化

物が析出した。Cr が 5.4% 以上では界面に沿って酸化物中に高 Cr 酸化物の融点の高い膜が生じ、これが合成酸化物から合金への酸素の移動をさまたげたものと思われ、合金中に粒子は析出しなかつた。この膜は約 85% の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を含んでいた。EPMA による line scanning の結果を Photo. 10 に示す。

#### 4. 考 察

合成酸化物から合金へおもに酸素が移動し、初めにこ

れと合金中の合金元素とが結合して酸化物粒子を生じ、後に Fe が酸化され生じた FeO が酸化物粒子に溶解し、同時に合金から合成酸化物へ合金元素が移動することがわかった。すなわち Fe-Mn 合金による均熱では、合成酸化物から移動してきた酸素は、均熱の初期には合金中の Mn 濃度が十分に高いので、Mn と優先的に結合して界面付近に MnO に富む粒子を析出する。さらに移動してきた酸素の一部は先の合金中へ移動しそこでは

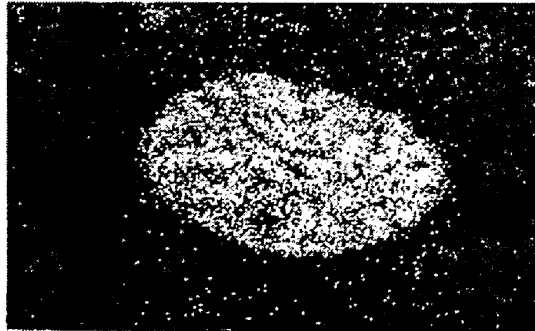
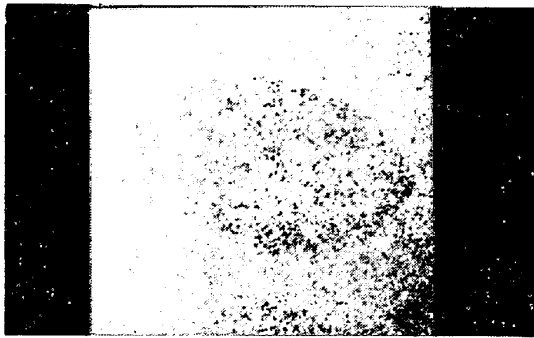
Si K $\alpha$ Fe K $\alpha$ 

Photo. 5. X-ray image photograph of precipitate in Photo. 4.

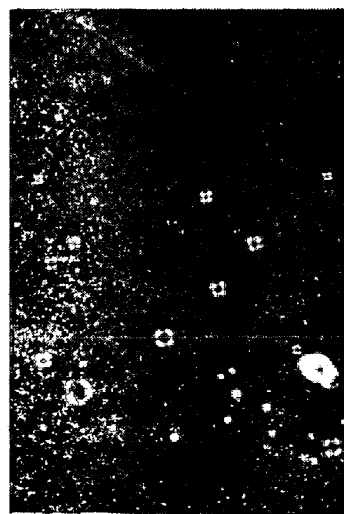
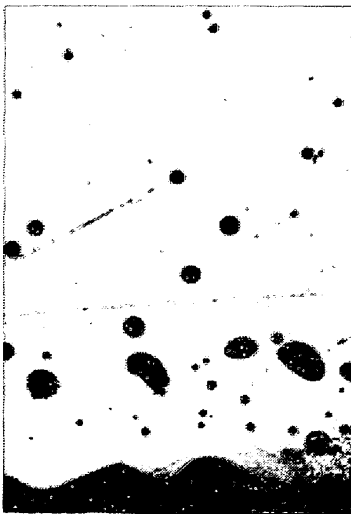


Photo. 6. Precipitates in G-alloy. (Alloy: I, Oxide: d, annealed at 1400°C for 8hr).  $\times 280$ , right: polarized

Mn が十分高いので MnO に富む粒子を析出すると同時に一部はすでに析出している粒子を変化させる。時間の経過にもなつて粒子付近の地合金の Mn は Fig. 8 に示すように低くなつていき、しかも界面から同じ距離にある粒子中では時間とともに MnO が減少し、FeO が増加したことから、合金中の Mn 濃度が低下すると Fe も酸化されるようになり、FeO が初めの粒子に固溶されると思われる。このようにして粒子中の Mn は、粒子が界面から離れるにしたがつて高くなると思われる。さらに時間がたつと合成酸化物中の FeO が減少するので移動してくる酸素量も少なくなり、粒子付近の Fe の酸化に使用される割合が多くなり、新しい Mn に富む粒子の析出はあまり起こらなくなるため、界面からの距離に対する粒子中の Mn 濃度の依存性がはつきりしなくなる。

FeO 濃度の高い合成酸化物を用いたときは、移動酸素量が多く、合金中の Mn ははやく低下するため Fe の酸化が著しく、界面付近の粒子中では FeO が非常に高くなつていた。

均熱温度が高いときも、合成酸化物の酸素ポテンシャルが高く移動酸素量が多く、Fe の酸化がよく起こり粒子中の FeO が高くなる。この場合温度が上昇することによる合成酸化物の酸素ポテンシャルの増加は、合成酸化物中へ Mn が多く移動することによる酸素ポテンシャルの減少より大きいと思われる。

合金中の Mn が高いときは、合金中の Mn の減少の割合は少なく、そのために粒子中の MnO は Fig. 7 に示したように高くなる。

Fe-Si 合金では、合成酸化物の FeO 濃度が低いときには、Si のみが選択的に酸化されるために、ほぼ純粋な SiO<sub>2</sub> が析出するが、FeO 濃度が高い合成酸化物では最初に SiO<sub>2</sub> が析出するが移動酸素量が多いため、地合金の Si が著しく低くなり、Fe が酸化されて SiO<sub>2</sub> に固溶するため界面近くでは silicate になる。そしてある距離以上では Fe を酸化するだけの十分な酸素が移動してこないために、Fig. 10 に示したように SiO<sub>2</sub> のままで存在すると思われる。

合金元素が 2 種類以上含まれている Fe-Cr-Mn-Si 合金では、まず酸素との親和力の強い Si が優先的に酸化されるため SiO<sub>2</sub> が析出するが時間とともに Si が低くなるので、Photo. 9 に示したように Cr, Mn が酸化されて角形の Cr-Mn-O 系の粒子が析出するようになる。この場合 Fe の酸化はまだほとんどおこつていな



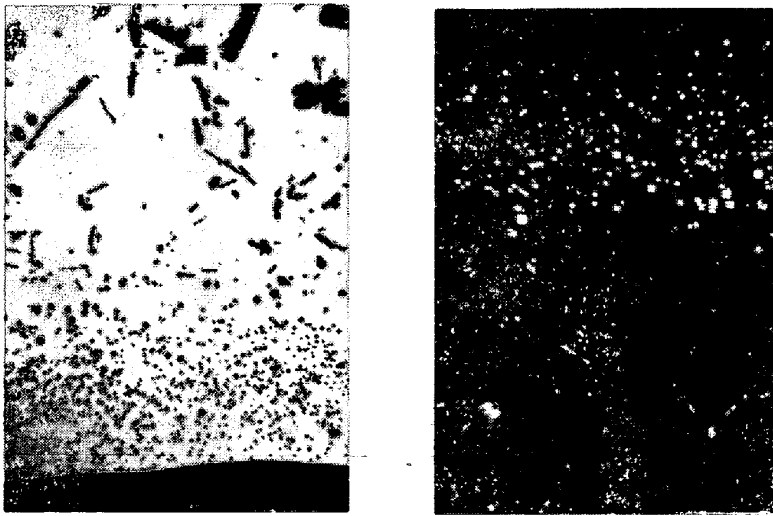


Photo. 7. Precipitates in Al-alloy (Alloy: J, Oxide: i, annealed at 1400°C for 8hr). ×280, right: polarized

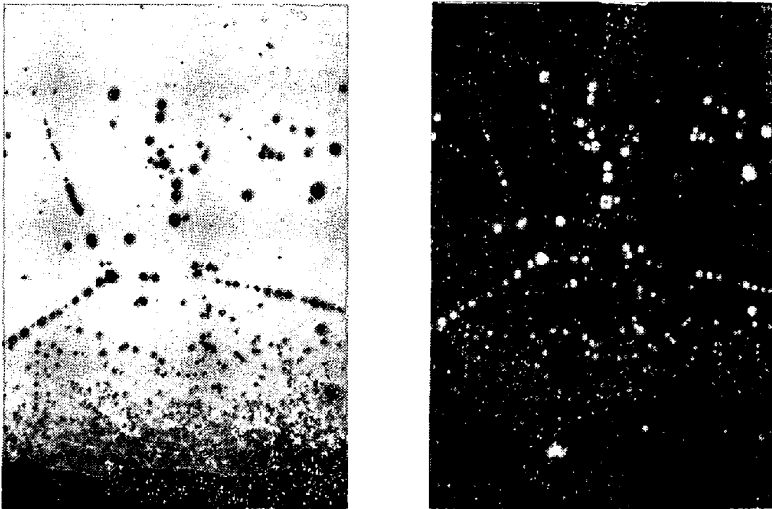


Photo. 8. Precipitates in low Cr-alloy (Alloy: N, Oxide: i, annealed at 1400°C for 8hr). ×280, right: polarized

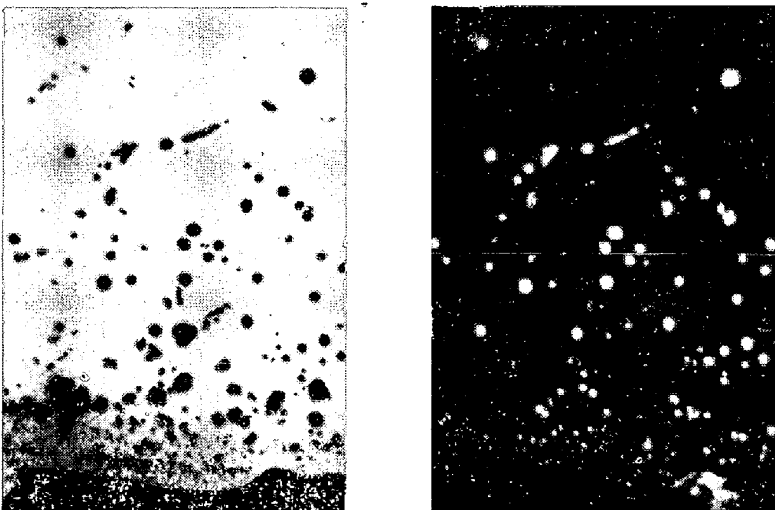
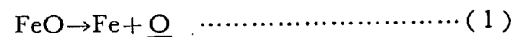


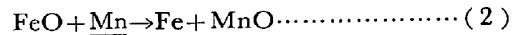
Photo. 9. Precipitates in Cr-alloy (Alloy: O, Oxide: i, annealed at 1400°C for 13hr). ×280, right: polarized

かつた。ガスによる合金の内部酸化についてはこれまで多くの報告があり、放物線則に従うという結果が支配的である<sup>34)</sup>。本実験は酸素供給源として有限量の合成酸化物を使用しており、EPMAの結果にも示すように時間とともにその組成が変化し、また合金の面が平面ではないが、Fig. 3 に示した層の厚さの平方と時間の関係を目盛ると Fig. 11 に示すように、ほぼ直線がえられるので近似的に放物線則に従っていると思われる。また温度変化にともなう速度の変化からこの反応の活性化エネルギーを求めると約 44 kcal になつた。

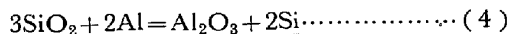
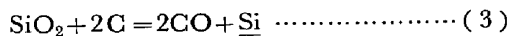
以上の結果を総括して反応全体の機構を考えてみる。合成酸化物から合金中へその FeO 濃度あるいは酸素ポテンシャルに見合った速度で酸素原子またはイオンが溶解し、



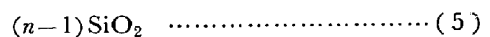
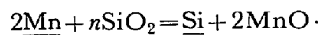
まず合金中の合金元素、たとえば Mn と結合して MnO 粒子を析出させる。さらに酸素原子が供給され Mn 濃度が低下すると Fe を酸化して粒子中の FeO 濃度が上昇する。したがって境界に近いところから粒子中の FeO 濃度が高くなる。また境界付近の合金中から合成酸化物へ Mn が移動し、



酸化物として溶解する。同時に酸化物から合金中へ Si も移動し、特に合金中の Mn 濃度が高い場合には Fig. 7 に示したように顕著である。Fe-C または Fe-Al 合金の場合に C または Al が酸化物に移行して SiO<sub>2</sub> を還元し



Si が合金中に移動すると考えられる。同様に Fe-Mn 合金の場合にも、合成酸化物へ移動した Mn の一部が酸化物中の SiO<sub>2</sub> の一部と置換して、たとえば



その結果合金中に Si が溶解するのではないか、これをたしかめるため SiO<sub>2</sub> をそれぞれ 13.2, 27.3, 48.9 および 59.0% 含む FeO-SiO<sub>2</sub> 二元系合成酸化物を合金 B へ高周波加熱により埋め 1400°C で 3 hr 均熱した。その結果は、前者 2 種では境界に SiO<sub>2</sub> の生成が認められなかつたが、後者 2 種では境界面付近の合金中にシ

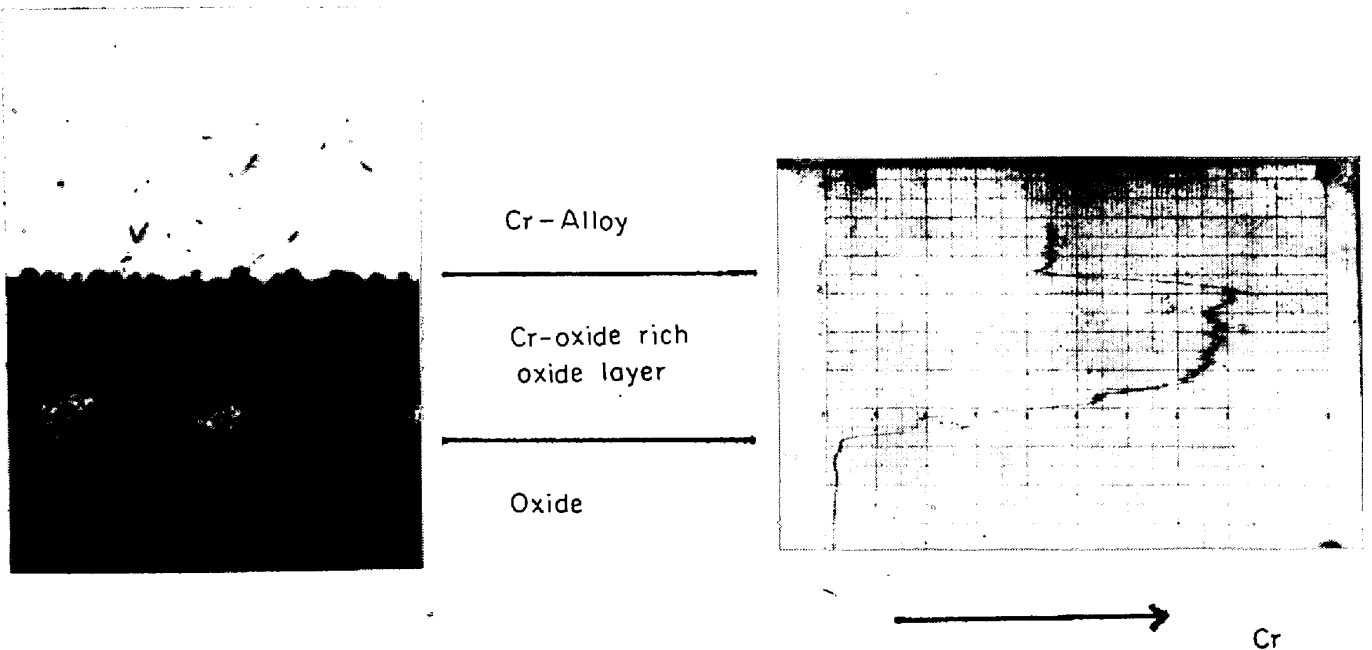


Photo. 10. Distribution of chromium after annealing (Alloy: R, Oxide: i, annealed at 1400°C for 20hr). ×400 (3/4)

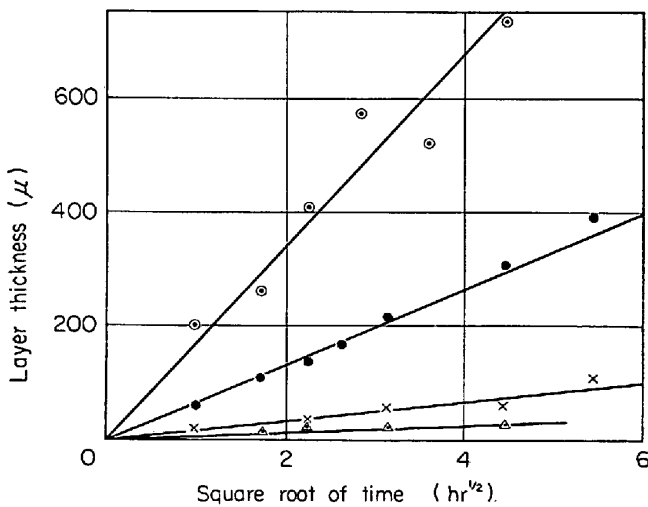


Fig. 11. Relation between annealing time and layer thickness (data from Fig. 3).

リカ系の微小粒子が多数生成した。この二元系酸化物は、その状態図によれば  $\text{SiO}_2$  濃度が約 40% 以上の範囲では埋込みの温度で遊離の  $\text{SiO}_2$  (tridymite) を含むからその  $\text{SiO}_2$  の活量  $a_{\text{SiO}_2}$  は純  $\text{SiO}_2$  のそれと同じであり、約 40% 以下の範囲では遊離の  $\text{SiO}_2$  がなく完全液相になるから  $a_{\text{SiO}_2}$  は濃度とともに低下することが推定されるので、この実験の結果はこの  $a_{\text{SiO}_2}$  の変化から定性的に説明されよう。また本研究の合成酸化物の場合にも、酸化物中の  $\text{FeO}$  濃度が低い場合には合成酸化物中には反応温度で遊離の固体  $\text{SiO}_2$  が存在するはずであるから反応 (5) による  $\text{SiO}_2$  からシリケートへの変化



Photo. 11. A feature of precipitates in Mn-alloy (Alloy: 5.0%Mn-Fe, Oxide: g, annealed at 1400°C for 3hr). ×42

は可能であろう。FeO 濃度が 55% より高くなると遊離  $\text{SiO}_2$  は存在しないので反応 (5) が進行する可能性は小さくなるかもしれない。このように合成酸化物から合金中へ  $\text{Si}$  が移動する機構については一応の説明が行なわれたが、溶出した  $\text{Si}$  が合金中でどのようにして再び  $\text{O}$  と結合して  $\text{SiO}_2$  粒子を生ずるかは全く不明であり、さらに研究しなければならない。Fe-Mn 合金の場合に析出粒子の形が角形から球形に変化してゆく (Photo. 11) ことは、最初にほぼ  $\text{MnO}$  の形で析出し次第に  $\text{FeO}$  の割合が増してゆく (Fig. 6) ので、その二元状態図<sup>9)</sup>を参照すれば粒子の組成がその温度で固相から固液共存ま

たは液相の領域に移行することとほぼ一致する。実験条件によつて境界面から直ちに粗い析出粒子層が続いている場合（たとえば Photo. 11）と、境界面との間に全く粒子が見られないきれいな層、あるいは非常に細かい粒子だけが見られる層ができた場合、（たとえば Photo. 1）とがある。これは合成酸化物中の FeO 濃度が低い場合には境界付近の合金中の Mn が酸化物へ移動しその Mn 濃度が低下して後に酸素が溶解移動するためそこでは析出粒子層ほどの粒子濃度にならないが FeO 濃度が十分高いとその Mn 濃度が低下しないうちに酸素が到達して析出粒子を生ずる。すなわち  $\underline{\text{Mn}}$  と  $\underline{\text{O}}$  の移動量の大小で決まるとして説明することができる。合金中の Mn 濃度が高いほど析出粒子は大きく成長するが単位厚さ当たりの酸素消費量が増すため層の成長速度は減少する (Fig. 5)。

以上のように上述の反応機構の考え方により観察された実験結果を定性的には説明することができた。析出層成長の活性化エネルギーは約 44 kcal であると前に述べた。この値は固体中の拡散に多く見られるので酸化物と合金との高温反応の律速段階が拡散による移動過程であることが推定されるが、速度論的に解析することは現在の結果からだけではできない。合金はいわば多結晶体であり、高温で結晶粒の成長が進行し粒界の状態も変化することが考えられる。したがつて  $\underline{\text{Si}}$ ,  $\underline{\text{O}}$ , および合金元素が固体合金中のどの部分をどのように移動するかを知るにはまだ多くの因子を調べなければならない。

以上、直径 5 mm の合成酸化物を砂疵のように酸素ポテンシャルの高い大きな非金属介在物と考えて合金につめて均熱し、相互の変化を調べたが介在物では大きなものでもせいぜい 100  $\mu$  程度であるから、本実験よりは

るかに速く組成が変化し、その温度での平衡状態に達すると思われる。

## 5. 結 言

合金と合成酸化物の均熱により、つぎの結果が得られた。

(1) 境界に沿つて層状に合金中に酸化物粒子が析出した。

(2) FeO-MnO 系粒子は最初に角形であり、時間とともに丸形に変形し、SiO<sub>2</sub> または silicate は丸形であつた。粒子はいずれも時間および温度上昇とともに成長した。

(3) 粒子中の FeO は粒子が界面から離れるほど低くなり、その付近の合金中の合金元素は初濃度に比べ低くなつた。また合成酸化物中では FeO が減少し、MnO は増加した。また実験条件によつては合成酸化物から合金へ Si が移動した。

本研究により高温において酸化物系介在物が周囲の固体鉄合金と反応することが定性的に確かめられた。

## 文 献

- 1) 成田: 鉄と鋼, 49 (1963) No 1, p. 29
- 2) 佐野, 伊藤, 水野, 竹之内: 鉄と鋼, 54 (1968) No 2, p. 249
- 3) 後藤, 幸田: 日本金属学会誌, 31 (1967) No 11, p. 1278
- 4) J. H. SWISHER: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968) p. 1035
- 5) E. M. LEVIN, H. F. McMURDIE, and F. P. HALL: Phase Diagrams for Ceramists (1956), p. 53, [Amer. Cer. Soc. Inc.]