

## 論文

UDC 620.192.45 : 621.746.628 : 669.14-404

半溶融状態における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物の挙動について\*

鈴木 是明\*\*・谷口 晃造\*\*\*・竹之内朋夫\*\*\*

The Behavior of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Inclusions under the Mushy State

Koreaki SUZUKI, Kozo TANIGUCHI, and Tomoo TAKENOUCHI

## Synopsis:

In order to clarify the behavior of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inclusions during the solidification process, an Fe-1%P alloy which contained fine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inclusions was held in the temperature range where the liquid and the solid coexisted. The results obtained are as follows:

- 1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inclusions were found to grow even under the mushy state of the alloy.
- 2) Most of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inclusions existed in the liquid region of the alloy.
- 3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inclusions in the liquid could move pretty freely and made clusters by uniting each other.

(Received Aug. 16, 1972)

## 1. 緒 言

これまで、溶鉄の脱酸に関して多くの研究がなされ、鋼中の非金属介在物の挙動はかなり究明されてきた。

一方、溶鋼は鋳型に鋳込まれてから凝固するまでに固体鉄と液体鉄が共存した半溶融状態を経過する。とくに、大型鋼塊のように半溶融状態に保持される時間が長いと、介在物の成長、肥大が顕著になるため、砂疵発生の要因の一つとみなされており、この過程における介在物の挙動を明らかにすることは非常に重要である。

したがつて、前報<sup>1)</sup>において凝固過程中の酸化物系介在物の成長の状況を明らかにするため、半溶融状態におけるシリケート系介在物の挙動を調べたが、その場合には試料として低炭素の Fe-Si および Fe-Si-Mn 系合金を使用したので固液共存範囲が狭く、厳密には半溶融状態とはいえない欠点があつた。

本報告では、この点を改めるため固液共存範囲の広い Fe-P 合金を母材とし、この母材中に微細な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物を分布させた試料を種々の固液共存温度に所定時間保持したときの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物の挙動について実験した結果を報告する。

## 2. 実験方法

実験に供した母材は市販の電解鉄と Fe-22.4% P 合金を高周波誘導炉で大気溶解した 3.3 kg の Fe-1% P 合金である。この溶融 Fe-P 合金を Fig. 1 (a) に示す木

炭抵抗炉中のアルミナ系ルツボ (86%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 13%  $\text{SiO}_2$ ) に鋳込み、1620°C の温度に保持する。

実験用試料は Fig. 1 (b) に示すような底に採取しようとする溶融合金量の 0.3% に相当する量の Al 粒を入れた石英管を (a) の溶融 Fe-P 合金中に 7 mmφ の孔の位置まで浸漬して 5 sec 保持したのち、直ちに水中急冷したものである。このようにして得られた試料は上部から 40~50 mm の範囲までパイプが生じていたので、下半部の良好部より 15 mmφ × 約 10 mm の円板を切り出して実験に供した。なお、試料の化学組成を Table 1 に示す。

これら試料を Fig. 1 (c) に示すような内径 15 mmφ の石英管に入れて、真空にして溶封する。これら試料を半溶融状態に保持するのに、Fig. 1 (a) の抵抗炉を用いて 1300, 1390, 1440 および 1480°C の各温度に保持した溶融 Ni-40%Sn 合金中に真空溶封した石英管を 5 min~5 hr 浸漬した。なお温度の測定は Pt-Pt-13%Rh 熱電対を溶融 Ni-Sn 合金中に浸漬して行なつた。

Table 1. Chemical composition of samples (%).

C	Si	Mn	P	O	soluble Al	insoluble Al
0.008	0.05	0.01	1.07	0.101	0.13	0.11

\* 昭和 47 年 4 月日本会講演大会にて発表

昭和 47 年 8 月 16 日受付

\*\* (株) 日本製鋼所室蘭製作所研究所 工博

\*\*\* (株) 日本製鋼所室蘭製作所研究所

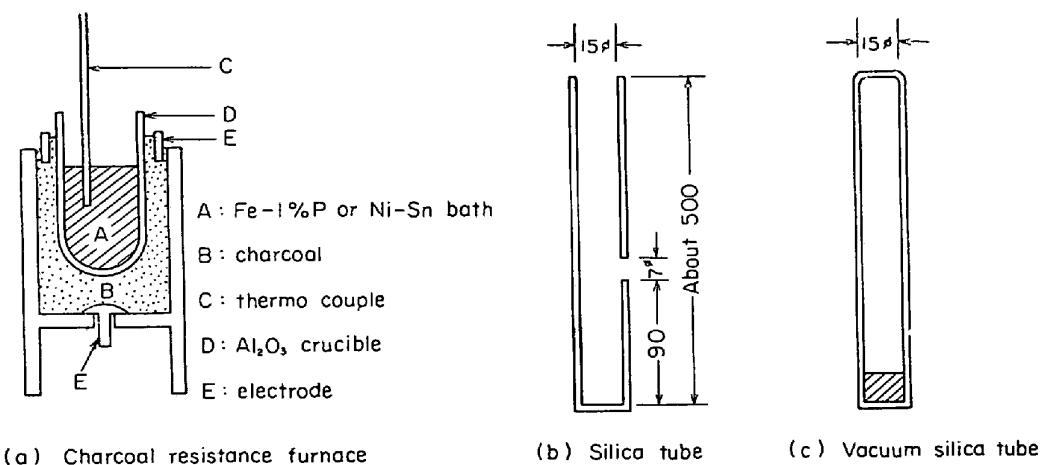


Fig. 1. Experimental apparatus.

このように半溶融状態に保持した試料を中心で横断し、研磨後表層と中心の中間の位置で400倍の顕微鏡写真を連続的に20枚撮影し、800倍に拡大して $0.674 \text{ mm}^2$ 当たりの介在物の数と大きさを測定した。また、試料をステップ試薬で腐食したのち、液相と固相のP濃度をEPMAにより分析した。

### 3. 実験結果

Photo. 1に未加熱の試料と $1480^\circ\text{C}$ に30minおよび5hr保持した試料の形状の変化を示す。これより半溶融状態に保持することにより、試料がかなり変形することがわかる。

#### 3.1 顕微鏡観察結果

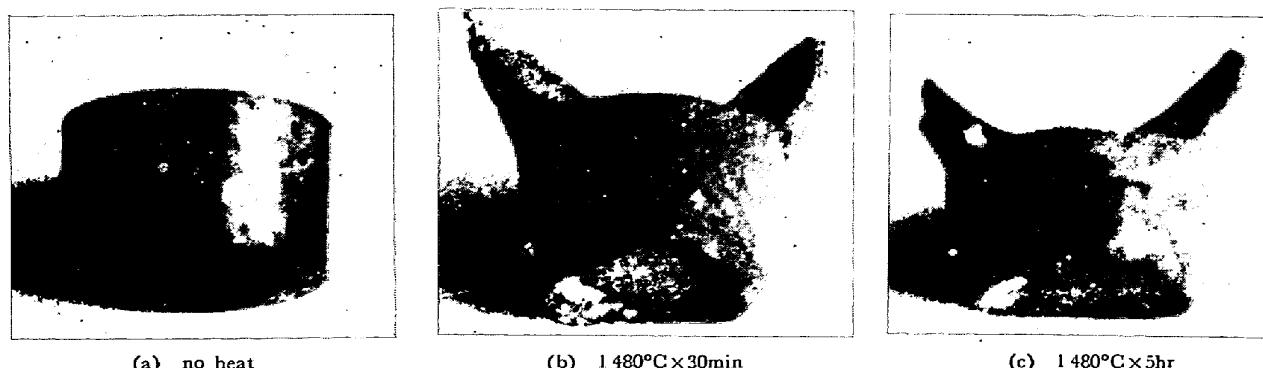
Photo. 2に未加熱および各半溶融温度で所定時間保持した試料をステップ試薬で腐食したときの地鉄の組織と介在物の関係を示す。後述するように、白地組織はPの濃化した領域であり、半溶融状態に保持したときには液体である。未加熱の試料では微細な $\text{Al}_2\text{O}_3$ 介在物が試料全体にわたって存在しており、白地（液体領域）と

黒地（固体領域）に無関係に分布している。しかし、半溶融状態に保持した試料では介在物のほとんどは白地に存在しており、保持温度および保持時間の増加とともに大きくなると同時に集合してクラスターを形成している。また、Fe-P合金状態図からみて完全に固相となる $1300^\circ\text{C}$ に2hr保持した試料では白地は全く認められなかつた。

Photo. 3に $1480^\circ\text{C}$ の半溶融温度に保持した場合の組織の時間的変化を示す。これより、時間の経過とともに未加熱のデンドライト組織が崩壊して小さな球状の白地が多数生成し、さらにこれが集合することにより互に連なつて大きな白地へと成長していることがわかる。

#### 3.2 EPMAによる地鉄組織のP濃度の分析結果

試料をステップ試薬で腐食したときに現われた黒地と白地のP濃度をEPMAにより分析した。Fig. 2に黒地のP濃度を示すが、時間とともに減少したのち一定値を示し、その一定値は温度が高いほど低くなっている。この一定値をFig. 3のFe-P合金状態図<sup>2)</sup>にプロットすると、各温度の一定値はほぼ固相線に一致しているの

Photo. 1. Outline of samples without heating and with holding for fixed time at  $1480^\circ\text{C}$ .

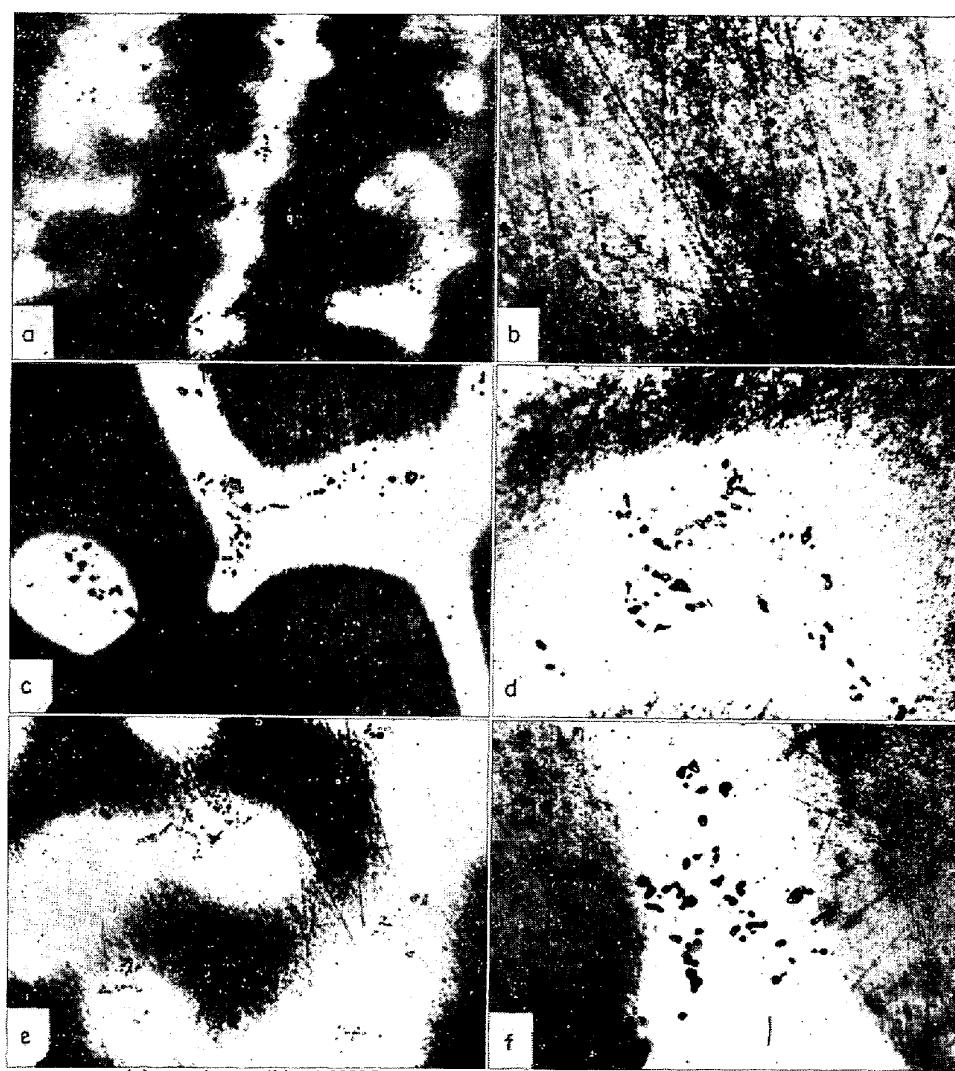


Photo. 2. Change of inclusions in samples without heating and with holding in various conditions.

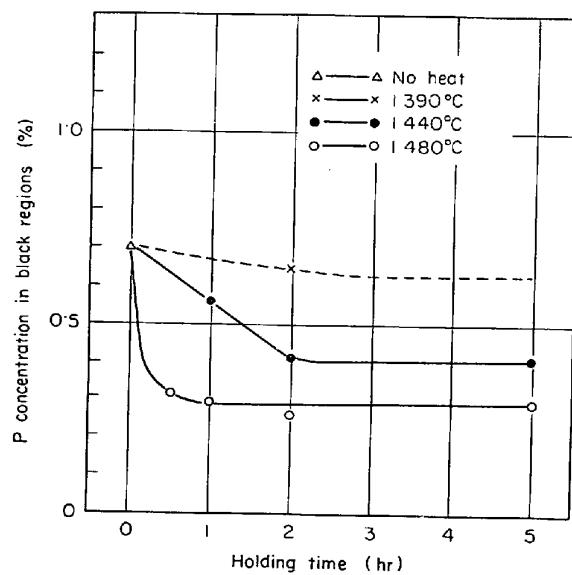


Fig. 2. Change of P concentration in black region with holding time.

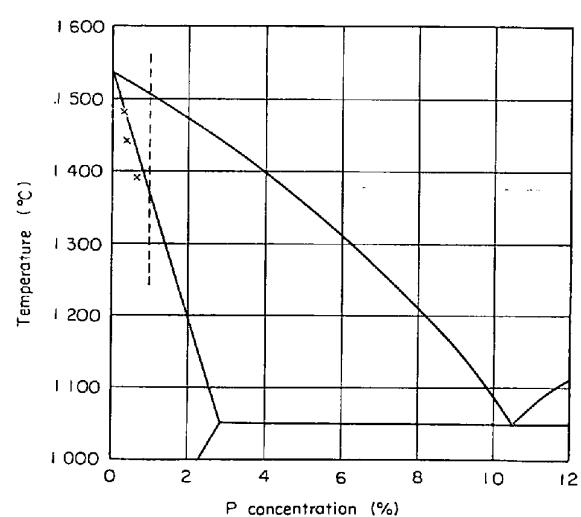
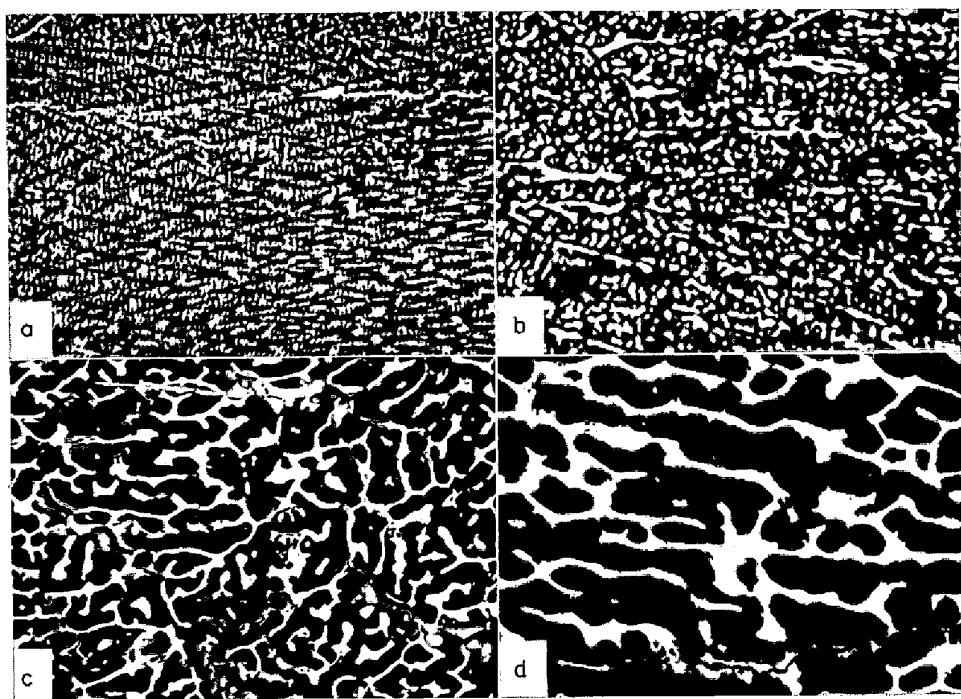


Fig. 3. Plot of P concentration in black region to Fe-P alloy phase diagram.



(a) no heat, (b) 5 min, (c) 1 hr, (d) 5 hr × 20 (3/t)

Photo. 3. Change of structure in samples without heating and with holding for fixed time at 1480°C.

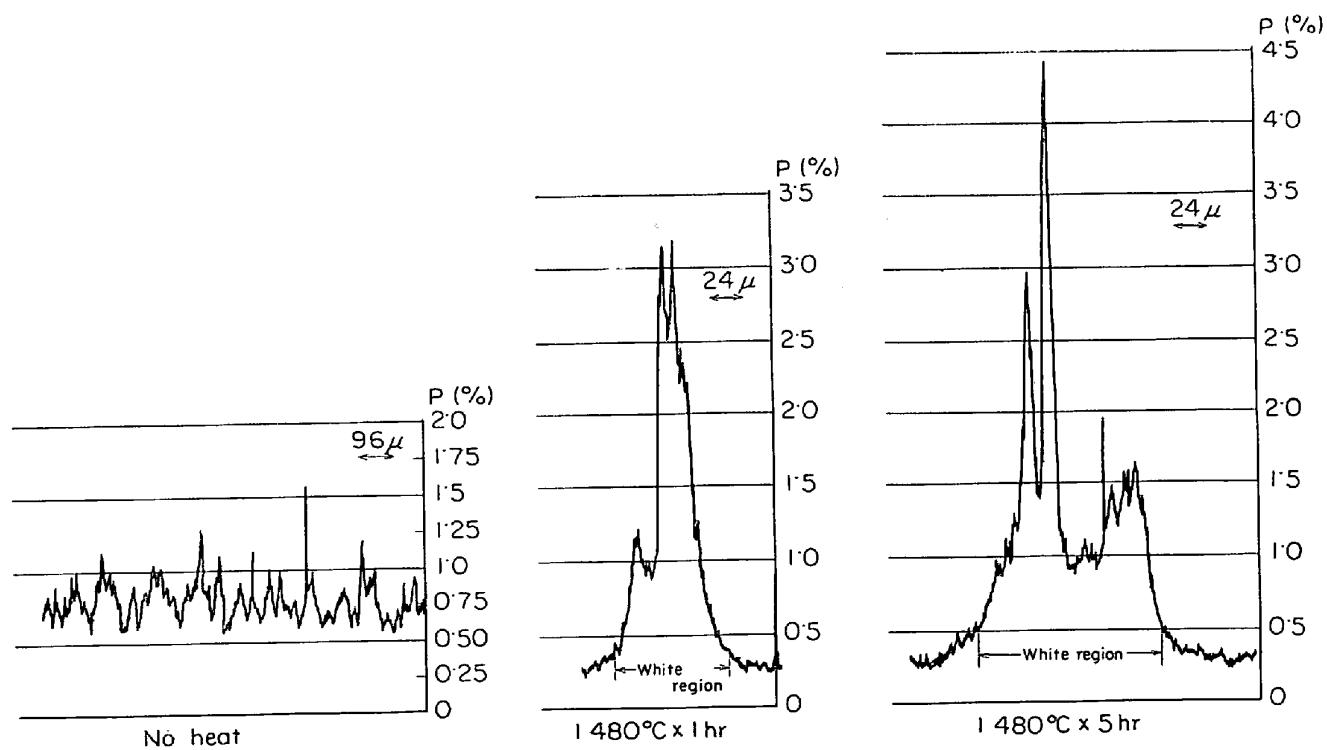
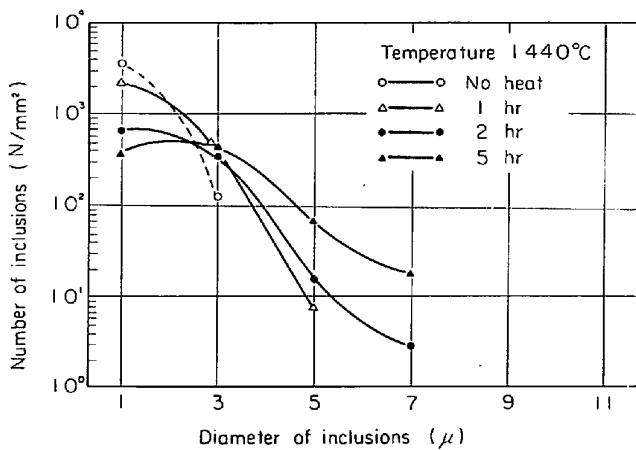
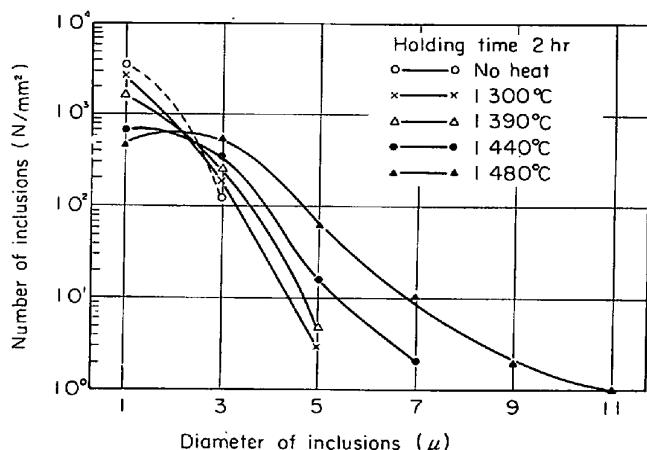
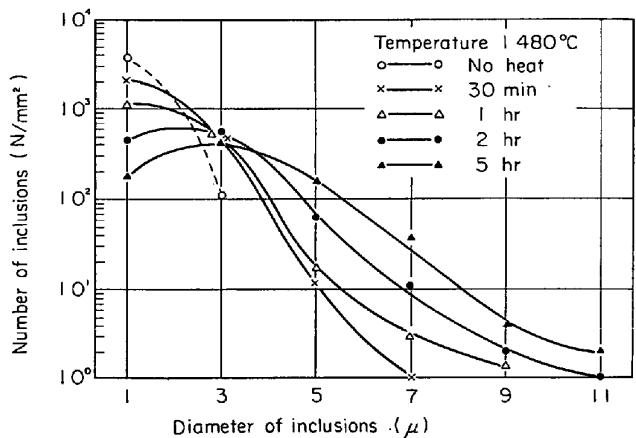


Fig. 4. Profiles of P concentration determined by EPMA for samples without heating and with holding for fixed time at 1480°C.

で固体中の P の溶解度に相当し、黒地は半溶融状態に保持中は固体であつたものである。

一方、白地の P 濃度を EPMA により分析したとき

の代表的なチャートを Fig. 4 に示す。これより、白地では P は均一に分布していないが、黒地と比較してはるかに高くなっているため、半溶融状態に保持中は液体

Fig. 5. Distribution of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inclusions at  $1440^\circ\text{C}$ .Fig. 7. Distribution of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inclusions at various temperatures.Fig. 6. Distribution of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inclusions at  $1480^\circ\text{C}$ .

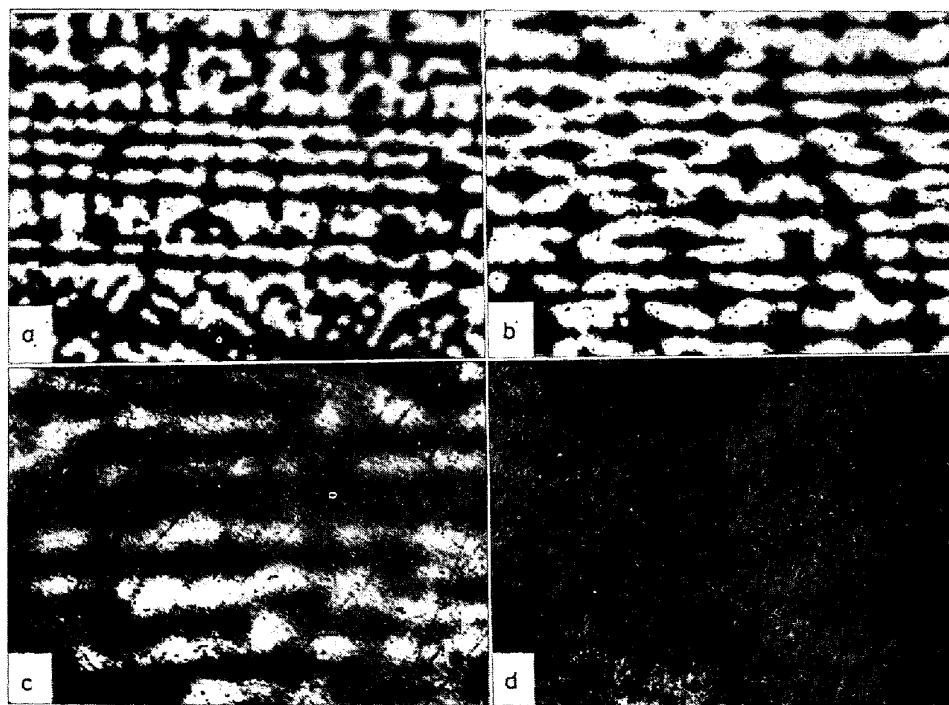
であったものである。

### 3.3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 介在物の数と大きさの測定結果

$\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物の数と大きさを測定した結果を  $1 \text{ mm}^2$ 当たりに換算して Fig. 5, 6, 7 にそれぞれ示す。これより、時間および温度の増加とともに微細な介在物が減少し、大きな介在物が増加することがわかる。

## 4. 考察

以上の結果から、半溶融状態に保持することにより、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物は白地に集まつて成長するとともにクラスターを形成することがわかつた。したがつて、これらの



(a) no heat, (b) 30 sec, (c) 1 min, (d) 2 min × 100 (3/4)

Photo. 4. Change of structure in samples without heating and with holding for fixed time at  $1300^\circ\text{C}$ .

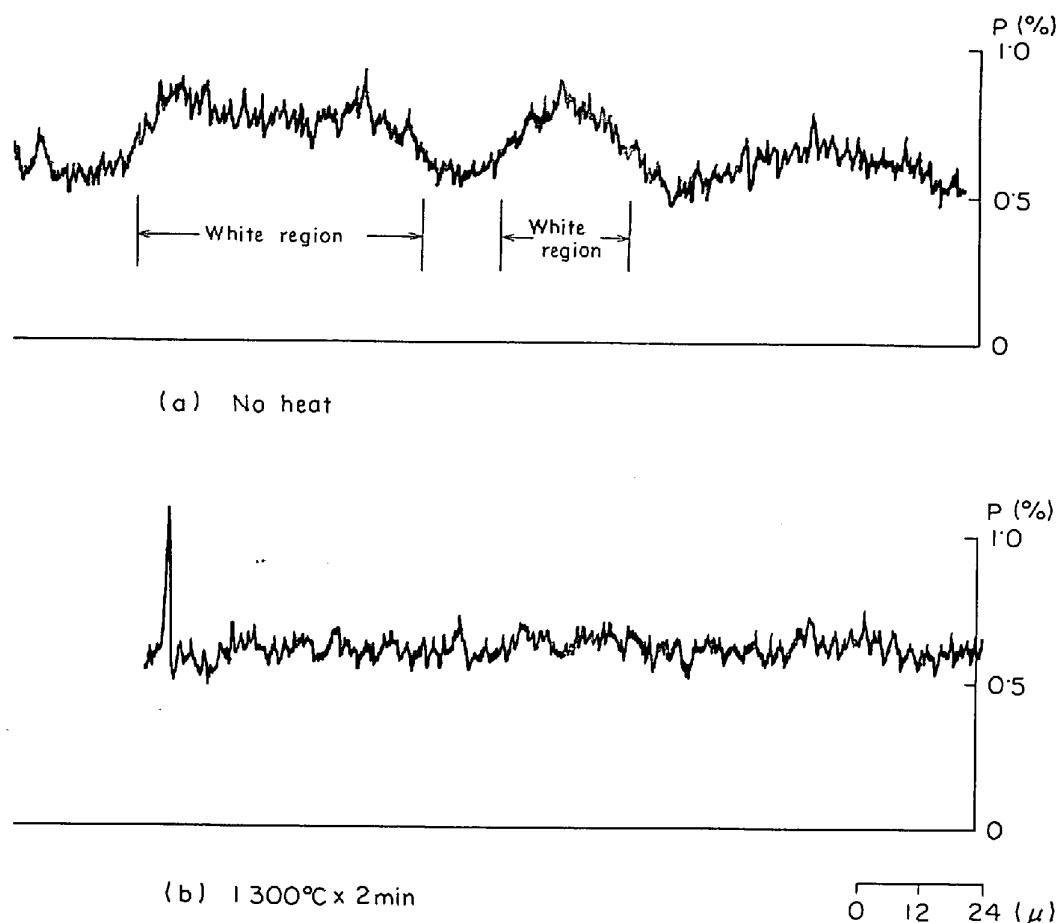


Fig. 8. Profiles of P concentration determined by EPMA for samples without heating and with holding for 2 min at 1300°C.

現象について検討してみる。

#### 4.1 白地への $\text{Al}_2\text{O}_3$ 介在物の集合

Photo. 2 に示したように、未加熱の試料では白地と黒地に無関係に微細な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物が分布していたが、半溶融状態に保持することにより、ほとんどの介在物が白地に集まる現象が認められた。また、Photo. 3 に示したように未加熱の試料では地鉄組織はデンドライト状であるが、1480°Cで5 min 保持した試料では丸形の小さな白地が試料全体に存在しており、このときすでにほとんどの介在物は白地に集まっていた。したがつて、介在物がどのようにして白地に集合するかを明らかにするには、短時間半溶融状態に保持した試料の組織と介在物の関係を詳細に調べる必要がある。

前述のように Fe-P 合金状態図からみて完全に固相一相となる 1300°C で 2hr 保持した試料では組織は黒地一相となっていた。そこで、未加熱の試料のデンドライト模様が消失するのに必要な時間を求めるため、1300°C で所定時間保持した。そのときの組織の変化を Photo. 4 に、また未加熱の試料と 2 min 保持した試料の P 濃度

を EPMA により分析した結果を Fig. 8 に示す。これらより、2 min の保持により P 濃度は均一になり、組織は黒地一相となることがわかる。

次に、黒地一相となつた組織中に存在する介在物が半溶融温度に保持することによりどのように変化するかを調べるために、1300°C に 10 min 保持して黒地一相とした試料を 1480°C で所定時間保持した。そのときの組織と介在物の関係を Photo. 5 に、また組織の P 濃度を EPMA により分析した結果を Fig. 9 に示す。これらより、2 min の保持により不明りょうながら白地が生成はじめ、3 min では介在物を中心にして丸形の小さい明りょうな白地が多数生成していることがわかる。これは Photo. 3 に示した 5 min 保持したときの白地と類似している。

以上の結果から、未加熱の試料にみられるデンドライト模様は固相の領域である 1300°C で保持した場合、短時間で消失し、またこれを半溶融状態に保持すると、やはり短時間で黒地から介在物を含有した小さな白地が多数生成することがわかつた。

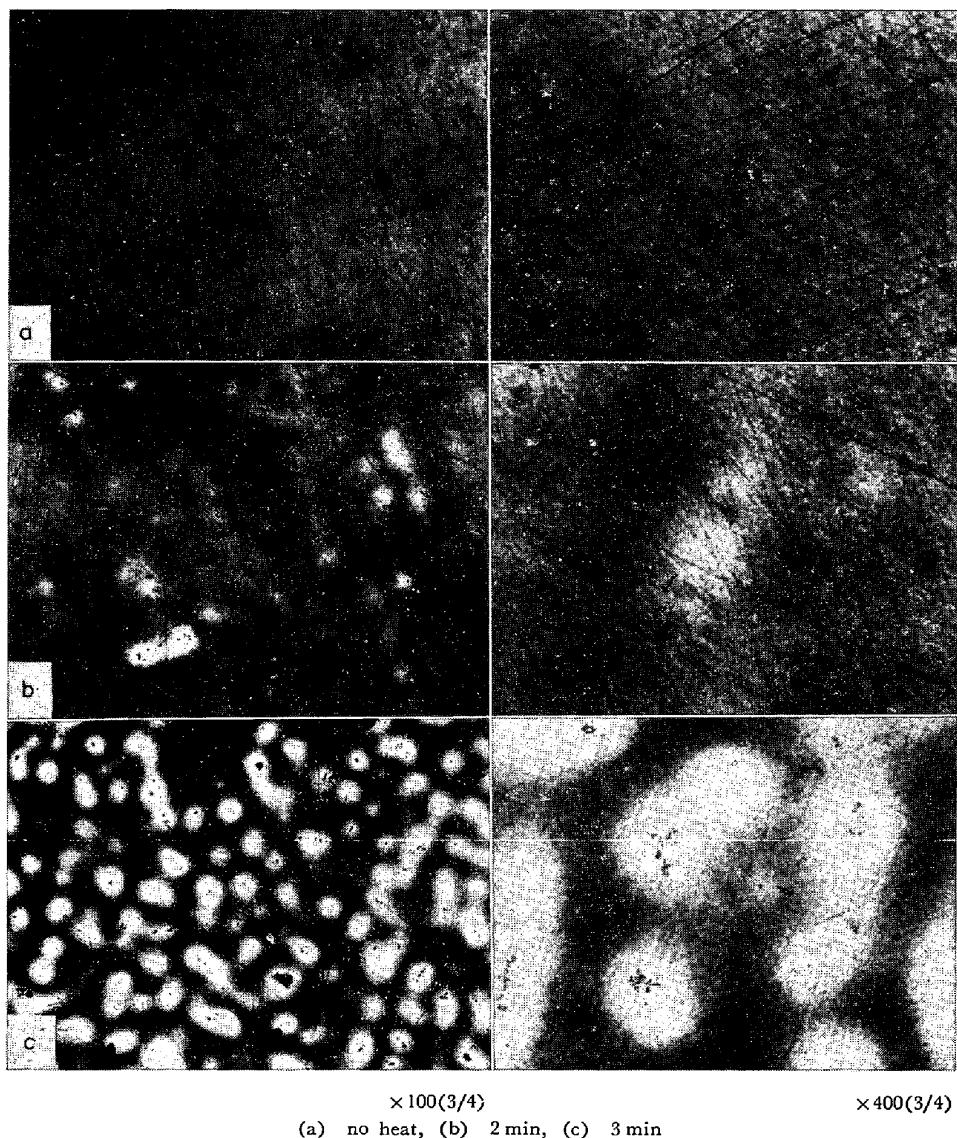


Photo. 5. Change of structure and its relation with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inclusions when samples held for 10 min at  $1300^\circ\text{C}$  were held for fixed time at  $1480^\circ\text{C}$ .

一方、未加熱の試料は石英管内に溶封されているため、室温から所定の半溶融温度まで昇温するのにおよそ 2 min を要した。したがつて、デンドライト組織を含む未加熱の試料を半溶融温度に昇温する場合、室温から所定温度になるまでの 2 min のタイムラグ (time lag) によりデンドライト組織がいつたん消失して黒地一相となり、そののち P の溶解度の減少により介在物を核として白地が生成し、この白地が時間の経過とともに成長することにより介在物が白地に集合するものと考えられる。

しかしながら、本実験は固体から固液共存温度範囲への実験であるため、実際の凝固条件とは異なつていて、したがつて、介在物のデンドライトによる捕捉あるいはデンドライトからの排出などの凝固時の介在物の挙動も考慮に入れて、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物の存在する溶融 Fe-P 合金

を固液共存温度に降温保持したときの介在物と組織の関係を調べた。

実験は底に採取しようとする溶融合金量の 0.3% に相当する Al を入れた内径が  $15 \text{ mm}\phi$  の石英管を  $1530^\circ\text{C}$  に保持した溶融 Fe-1% P 合金中に浸漬し、底から  $90 \text{ mm}$  の位置にある  $7 \text{ mm}\phi$  の孔から溶融合金を石英管内に注入して 5 sec 保持したのち、直ちに  $1480^\circ\text{C}$  に保持しておいた Ni-40% Sn 浴中に浸漬した。このとき、試料の空気酸化を防止するため石英管内に  $400 \text{ cc}/\text{min}$  の速度で Ar を流した。このようにして得られた試料の底から  $40 \text{ mm}$  の横断面についてステッド試薬で腐食したときの組織の変化と介在物の関係を Photo. 6 に示す。これより、 $1530^\circ\text{C}$  から空冷した試料では組織は明りようなデンドライト組織を示し、介在物はやはり白地と黒

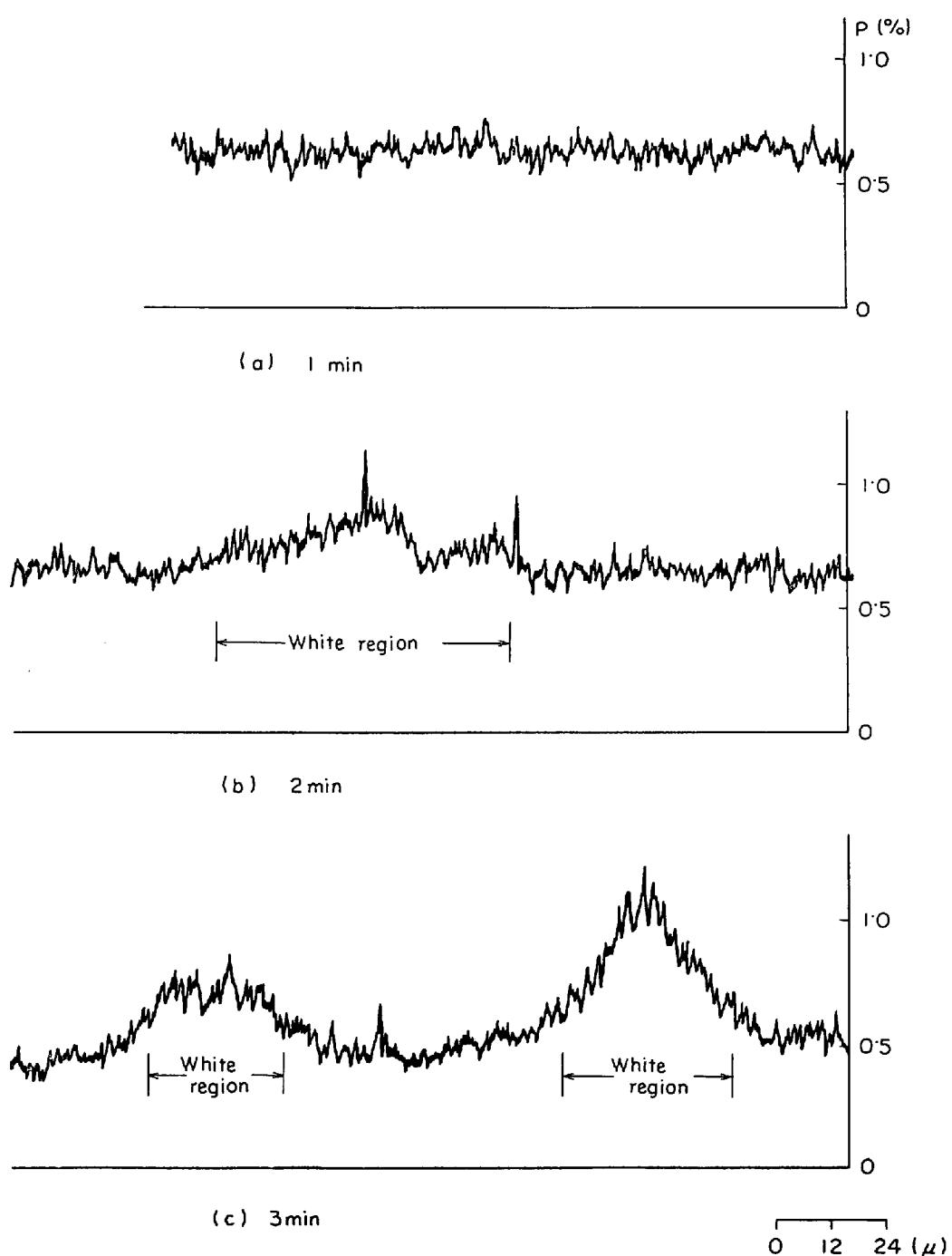


Fig. 9. Profiles of P concentration determined by EPMA when samples held for 10 min at 1300°C were held for fixed time at 1480°C.

地に無関係に存在しているが、1480°Cに保持した試料では時間とともにデンドライト状から粒状に移り、白地に介在物が集中していることがわかる。この場合、1530°Cから1480°Cへ温度が低下するとき、液相線に達するとデンドライト状の黒地が生成してその周囲に濃化した液体の白地が集まるが、1480°Cになると黒地の生成は終了し、そののち黒地と白地が互に作用し合つてデンドライトが粒状に変化していくものと思われる。

このように液体から降温して固液共存温度に保持した場合でも介在物は液体領域に集まることがわかる。この場合の介在物が液体領域へ集まる機構としてはデンドライトからの介在物の排出あるいは固体の溶解、晶出にもとづく介在物の液体への移動が考えられる。これまでに凝固時における介在物の排出を取扱つた研究は少なく、その機構は明らかでないが、百瀬ら<sup>3)</sup>によれば実際の鋼塊において介在物の排出が起こると述べている。また後

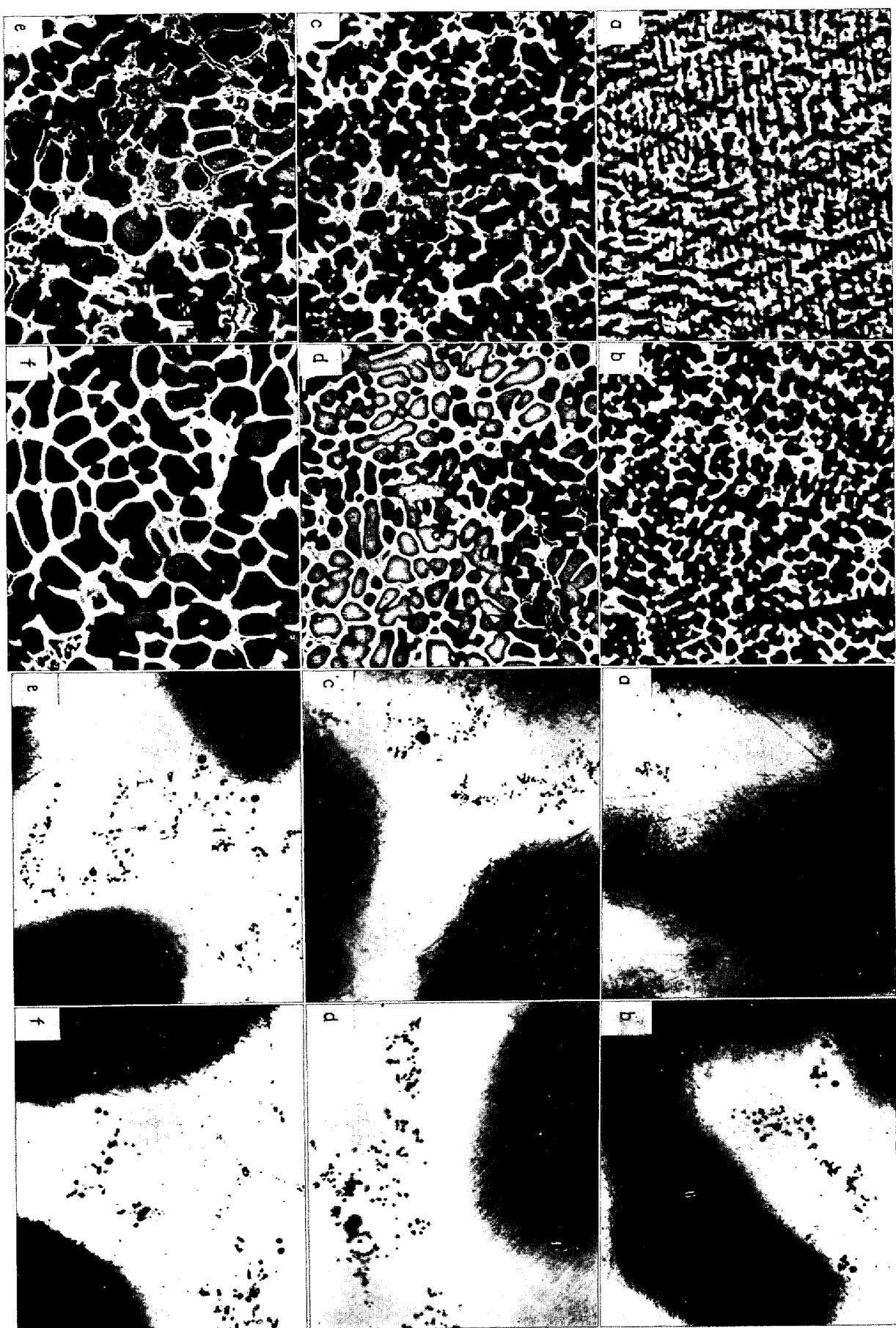


Photo. 6. Change of structure and its relation with inclusions when liquid Fe-1% P alloys were cooled to 1480°C and held for fixed time.

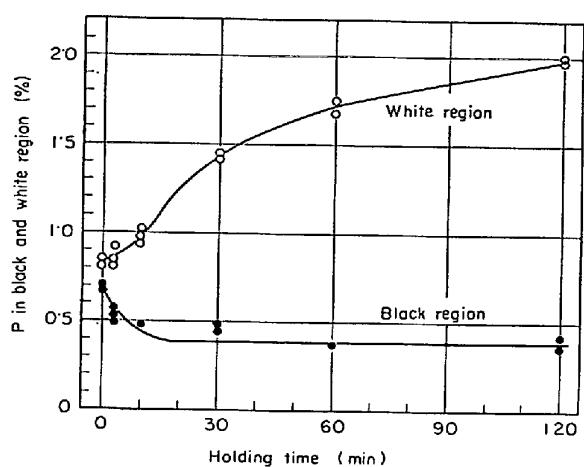


Fig. 10. Change of P concentration in black-and white region with holding time at 1480°C.

述するように液体と固体が共存する場合、小さな固体は溶解度の差により溶解して大きな固体に吸収されると考えられるため、介在物が液体へ集まるとも考えられる。

Photo. 6 から明らかなように、黒地にもわずかに介在物が存在するが、保持時間 3 min で大部分の介在物が白地に存在している。したがつて、液体から固液共存温度に保持する場合、固体の溶解、晶出にもとづくよりむしろデンドライトからの排出にもとづいて介在物が液体領域に集合する考えるのが妥当と思われる。

#### 4.2 半溶融状態における組織の変化

Photo. 6 に示したように、1530°C の溶融状態から 1480°C の半溶融状態に保持することにより組織は互に変化していることがわかつた。すなわち、最初デンドライト状を呈している黒地は保持時間とともに粒状に変化して白地に囲まれ、白地、黒地とも成長していく。したがつて、白地と黒地中の P 濃度、白地の面積率および白地と黒地の大きさを測定することにより半溶融状態に

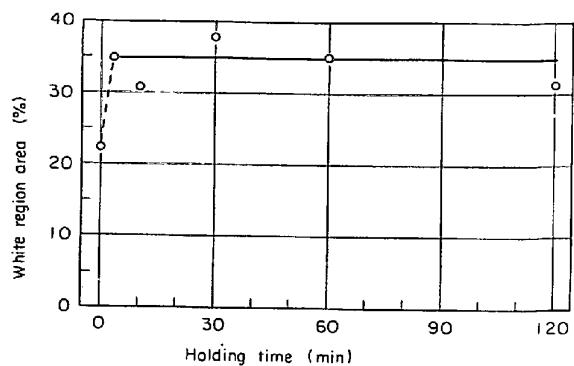


Fig. 12. Change of white region area with holding time at 1480°C.

保持したときの組織の変化を調べた。

Fig. 10 に白地と黒地の P 濃度を EPMA により分析した結果を示す。ただし、白地の P 濃度のチャートはばらついているため、面積分することによりその平均値を求めた。これより、黒地では P 濃度が減少して 30 min 以後に一定値を示し、白地では時間とともに増加していることがわかる。これは 1480°C の黒地に過飽和に含有された P が溶解度に近づくことにより黒地から白地へ移動するためである。これら P 濃度を Fe-P 合金状態図にプロットした Fig. 11 から明らかなように、黒地の P 濃度は固相線に向かつて減少し、また白地の P 濃度は液相線に向かつて増加しており、2hr でほぼ固相線および液相線と一致しているため、このときほぼ黒地と白地の P 濃度は平衡に達しているものと考えられる。

次に、これら試料の表層と中心の中間の位置で 100 倍の顕微鏡写真を 20 枚撮影し、白地の領域の重量を測定することにより白地の面積率を求めた結果を Fig. 12 に示す。これより、未加熱の試料では溶融 Fe-P 合金が急速に固体に変化することにより P を過飽和に含有したデンドライトが顕著に発達するため白地が少なく、半溶

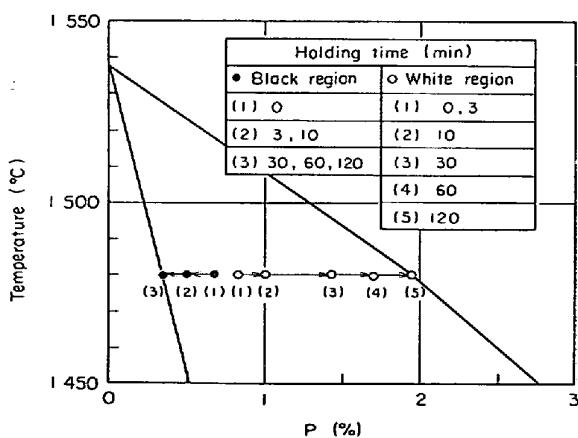


Fig. 11. Plot of P concentration in black-and white region to Fe-P alloy phase diagram.

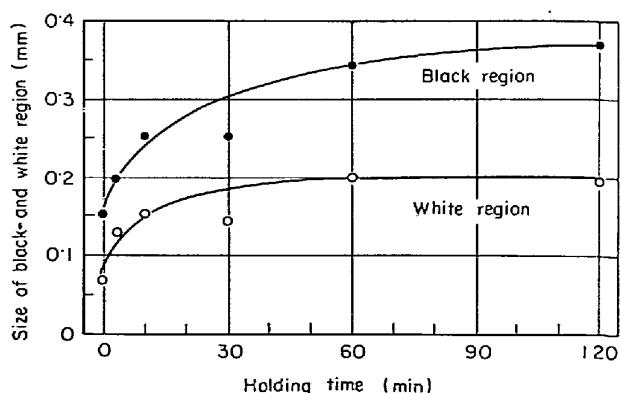


Fig. 13. Change of size of black-and white region with holding time at 1480°C.

融状態に保持した試料では固液の平衡に近づくため白地が増加し、ほぼ一定値を示している。Fig. 11 に示した Fe-P 合金状態図から  $1480^{\circ}\text{C}$  における Fe-1% P 合金の液相率を求める  $41\%$  となり、Fig. 12 の白地の面積率に比較的近い値となる。したがつて、半溶融状態に保持することにより液体鉄と固体鉄の割合はほぼ平衡値になると考えられる。

さらに、結晶粒度測定法の学振第2法により試料の表層と中心の中間の位置で半径に直角な方向の白地と黒地の大きさを測定した結果を Fig. 13 に示す。これより、白地、黒地とも時間の経過とともに大きくなり、60 min 以後は一定となることがわかる。また、30 min 保持した試料の白地、黒地とも 10 min 保持した試料とほぼ同じ値を示しており、これはデンドライト状から粒状晶へ変化している時期に相当している。

これまでに、KATTAMIS ら<sup>4)</sup> は Al-4.5% Cu 合金を固相率が 50% となる半溶融温度に保持することにより、Photo. 6 にみられると同様なデンドライトの成長を観察し、その成長はデンドライトの小さな枝が溶融して大きな枝に吸収される固体鉄と液体鉄の界面積の減少によると述べている。そして、半径が異なる均一の太さの 2 次アームが幹から伸びている場合には小さい径のアームが溶解して大きい径の枝が成長し、幹の付近で細くなつた 2 次アームが伸びている場合にはアームが幹の付近で溶断して粒状晶に変化すると述べ、それぞれの場合の成長速度式を求めている。

Fig. 13 の結果はデンドライトの 2 次アーム間隔を測定したものでないため、KATTAMIS らの速度式を使用できないが、3 min 保持した試料で生成したデンドライトは 10 min 保持することにより形がくずれながら成長し、30 min 以上の保持では粒状晶に変化している。さらに、3 min および 10 min 保持した試料のデンドライトをよく観察すると、2 次アームは幹の付近で細くなつておらず、幹にも太い部分と細い部分がある。したがつて、これらデンドライトを半溶融状態に保持すると、デンドライトの 2 次アームは細いものが溶解、晶出することにより成長し、さらに保持時間が長くなると、2 次アームの根本と幹の細い部分でそれぞれ溶解することによりデンドライトが粒状晶に変化していくものと考えられる。このようにして生成した粒状晶は溶解、晶出を続けて成長するが、1 hr 以後ではその大きさが均一に近づくため、成長速度が小さくなるものと思われる。

なお、Fig. 14 に Photo. 6 の各試料の不溶性 Al と酸素の分析値を示す。これより、半溶融状態に保持中、不溶性 Al と酸素はほぼ一定値を示すことがわかる。

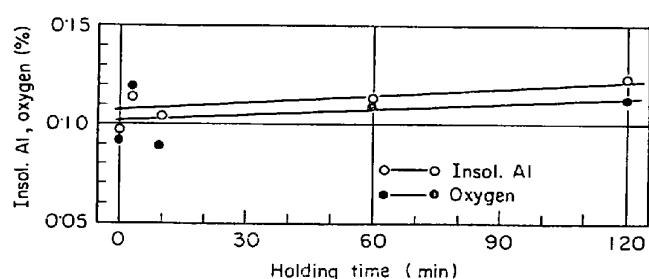


Fig. 14. Change of insoluble Al and oxygen with holding time at  $1480^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 介在物の成長

Fig. 5, 6, 7 に示したように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物は半溶融状態においても成長することがわかつた。そこで、その成長機構および成長速度について検討してみる。

これまで、介在物の成長機構として次のものが提唱されている<sup>5)</sup>。

a) 拡散による成長

b) 介在物の大きさの違いによる溶解度差に基づく拡散凝集成長

c) ブラウン運動による衝突に基づく凝集成長

d) 浮上速度の差による衝突に基づく凝集成長

e) 溶鋼の運動による衝突に基づく凝集成長

このうち、a) は脱酸直後の溶解酸素が十分に存在する時期に、また c) は介在物が非常に小さい時期における成長機構と考えられるため、本実験のような半溶融状態における介在物の成長への寄与は小さいと思われる。したがつて、ここでは b), d) および e) について考えてみる。

まず、半溶融状態では溶鋼は高粘性となるため介在物の動きは容易でなく、衝突による成長は困難であると仮定して、b) に示した機構について考えてみる。この場合、介在物の成長あるいは縮小速度は、(1) 小さい介在物の表面から溶鋼中への脱酸元素および酸素の拡散速度、(2) 溶鋼中における脱酸元素および酸素の拡散速度(3) 大きい介在物表面における脱酸元素および酸素の晶出速度のうち最も遅い段階によつて決まるが、高温における界面反応が十分に速いと仮定すると、(2)が律速段階になると考えられるため、ここでは(2)について検討する。

その場合のモデルに関してはすでに報告したよう<sup>1,6)</sup>に、介在物の成長あるいは縮小速度  $dx_i/dt$  は(1), (2)式で表わされる。

$$\frac{dx_i}{dt} = - \frac{D}{8\nu\rho(3/4\pi N_T)^{1/3}} \left[ \frac{1}{x_i^2} \sum_{j=1}^{i-1} x_i^{-2} \Delta C_{ij} + \sum_{j=i+1}^n \Delta C_{ij} \right] \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

$$\Delta C_{ij} = C_\infty (\exp 2\sigma V_m / RT x_i - \exp 2\sigma V_m / RT x_j) \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

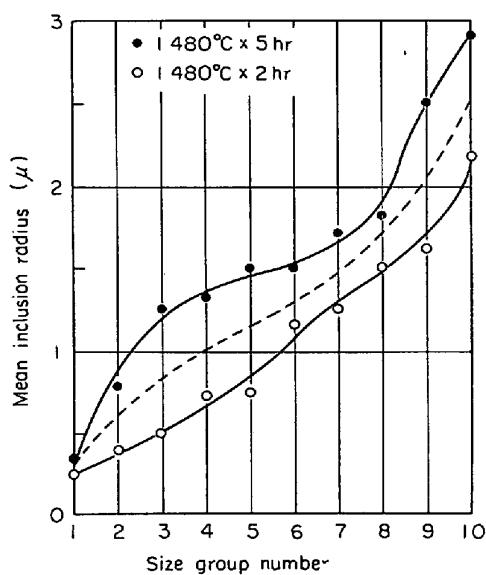


Fig. 15. Mean inclusion radius for each size group.

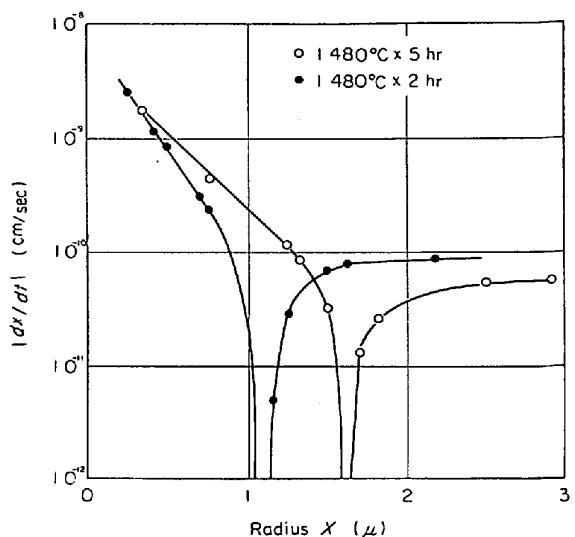


Fig. 17. Growth velocity of each size inclusion in Fe-O-Al system (calculated).

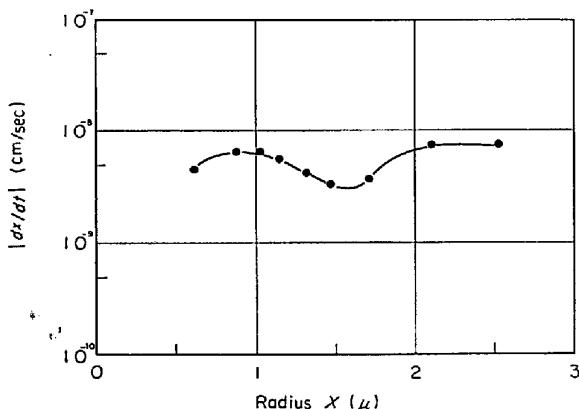


Fig. 16. Growth velocity of each size inclusion in Fe-O-Al system (experimental).

ここで

- $D$ : 溶鋼中における脱酸元素あるいは酸素の拡散係数
- $\nu$ : 介在物構成成分の重量分率
- $\rho$ : 介在物の密度
- $N_T$ : 単位体積中の介在物数
- $x_i, x_j$ : 介在物の半径
- $\Delta C_{ij}$ : 半径が  $i$  と  $j$  の介在物付近の溶鋼中の脱酸元素あるいは酸素の濃度差
- $C_\infty$ : 半径が無限大の介在物と平衡する溶鋼中の脱酸元素あるいは酸素の濃度
- $\sigma$ : 介在物と溶鋼との界面エネルギー
- $V_m$ : 介在物の分子容積
- $R$ : 気体定数

最初に、Fig. 6 に示した  $480^{\circ}\text{C}$  に保持したときの介在物の分布からその成長速度を求めてみる。そのため、

DEHOFF<sup>7)</sup>の方法により 2hr と 5hr 保持した試料について単位体積における介在物の分布を求め、全介在物数  $N_T = \sum_j N_j$  を同一数の介在物より成る 10 個のグループに分割して、各グループに対する平均介在物半径の変化を Fig. 15 に示す。ただし、介在物は  $1\text{ }\mu$  と  $3\text{ }\mu$  のものがほとんどであり、なめらかな曲線を描くことができないので、次のような操作をした。顕微鏡観察から得られた  $a\text{ }\mu$  の介在物の大きさは  $(a-1)\text{ }\mu \sim (a+1)\text{ }\mu$  である。そこで、 $1\text{ }\mu$  と  $3\text{ }\mu$  の介在物に対してのみ  $(a-1/2)\text{ }\mu$ ,  $a\text{ }\mu$  および  $(a+1/2)\text{ }\mu$  に分割し、それぞれの介在物数は粒度分布から求めた。Fig. 15 から 2hr と 5hr の平均成長速度を求める Fig. 16 にプロットした。

次に、このサイズグループの平均半径の介在物の成長あるいは縮小速度を (1), (2) 式から計算してみる。この場合、試料中には Al が過剰に存在しているため  $D$  として酸素の拡散係数  $D_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  とし、また  $\nu = 0.47$ ,  $\rho = 3.98 \text{ g/cm}^3$ ,  $\sigma = 1000 \text{ erg/cm}^2$ ,  $V_m = 25.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $C_\infty = 7 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$  とした。Fig. 17 にその計算結果を示す。ここで、 $dx/dt = 0$  となる介在物半径はそれぞれ  $1.1\text{ }\mu$  と  $1.6\text{ }\mu$  の近傍にあり、この点より左側は縮小速度を、右側は成長速度を示している。これより、計算値は実験値よりおよそ  $10^2$  だけ小さいことがわかり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物の成長を b) に示した介在物の大きさの違いによる溶解度差に基づく拡散凝集成長機構により説明することは困難である。

したがつて、d) および e) について検討する必要がある。Photo. 2 に示したように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物は半溶融状態に保持することにより液体領域に集まつてクラスタ

一を形成している。このように介在物は液体領域に存在するためかなり自由に動くことができ、しかも介在物が互に衝突し合つてクラスターを形成していくと考えることができる。したがつて、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物は介在物の衝突により互に接触してクラスターを形成しながら成長していくものと思われる。しかし、半溶融状態における溶鋼の運動の有無に関しては本実験からは明らかでないため、その成長機構は d) であるか e) であるかを判断することはできない。

以上のように介在物は液体領域に集まつてかなり自由に動いてクラスターを形成していくが、Fig. 14 に示したように酸素量と酸不溶性 Al は時間に依存せずほぼ一定値であるため浮上することはないと考えられる。

## 5. 結 言

以上、凝固過程中の酸化物系介在物の挙動を明らかにするため、微細な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物を含有した Fe-1% P 合金を固液共存温度に保持して  $\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物の変化を調べた。その得られた結果をまとめると次のようになる

- 1) 半溶融状態においても  $\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物の成長が起こる。
- 2) 半溶融状態においても完全な液体状態が存在し、ほとんどの介在物は液体中に集まる。
- 3) 液体中の介在物はかなり自由に動くことができ、互に接合してクラスターを形成する。

4) 半溶融状態に保持する間に液体と固体は成長する。

終わりに臨み、本研究の発表を許可された（株）日本製鋼所室蘭製作所長常務取締役館野万吉博士ならびに本研究の遂行に当たり数々のご助言をいただいた研究所長前川静弥博士に深く感謝する。

## 文 献

- 1) 鈴木、福本、谷口：鉄と鋼，58 (1972), p. 60
- 2) HANSEN: "Constitution of Binary Alloys", Mc Graw-Hill Book Company (1958)
- 3) 中川、百瀬：鉄と鋼，53 (1967), p. 1477

- 4) T. Z. KATTAMIS, J. C. COUGHLIN, and M. C. FLEMINGS: Trans. AIME, 239 (1967), p. 1504
- 5) K. TORSSELL: Jernkont. Ann., 151 (1967), p. 890
- 6) R. W. HECKEL: Trans. AIME, 233 (1965), p. 1994
- 7) R. T. DEHOFF: Trans. AIME, 224 (1962), p. 474

## 討 論

**【質問】** 日本钢管(株)京浜製作所 宮下芳雄アルミナが P 濃化領域に集まる理由として、アルミナを核として液相領域ができるとしているが、むしろ保持時間中に液相領域と固相領域が空間的に変化し、そのためにアルミナが液相領域（すなわち P 濃化領域）に集まるとは考えられないか。

**【回答】** 鋼を半溶融状態に保持した場合、固体の溶解、晶出にもとづく固体の成長が考えられ、これにより固体中に存在していた介在物が液体領域に集まることは十分に考えられる。しかし、本実験のように試料を固体から固液共存温度に保持する場合には、わずかの加熱により未加熱の試料にみられたデンドライト組織がいつたん消失して黒地一相となり、その後に介在物を中心にして液体領域が生成したため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物を核として液体が生成すると考えた。実際の鋼塊のように液体から固液共存温度へ降温させた場合には、介在物のデンドライトからの排出あるいは固体の溶解、消失により介在物が液体に集まると考えるのが妥当と思われる。

**【質問】** アルミナ介在物の挙動の研究方法として半溶融状態を選んだ理由

**【回答】** Al 脱酸した鋼塊では沈殿晶部に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  クラスター系の欠陥がしばしば発生しており、その原因としてはこの領域では凝固が遅く固液共存温度に保持される時間が長いことが考えられる。したがつて、半溶融状態における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物の挙動を調べた。

**【質問】** (株)神戸製鋼所 伊藤孝道  
写真からは黒地の中にもアルミナがランダムに分布しているように見えるが、黒地の中にはアルミナがないのか。

**【回答】** 試料には微細な空孔が存在しており、ステップ試薬で腐食した場合その空孔が黒くなるため、介在物とまちがえられやすい。しかし、よく観察するとこれは介在物とはつきり区別でき、ほとんどの介在物が白地に集まっていると考えてさしつかえない。