

## 論 文

UDC 669.141.241.2-404 : 669.046.558 : 669.71 : 621.746.628

## 溶鉄中のアルミナクラスターの生成機構について\*

大井 浩\*\*・関根 稔\*\*\*・河西 悟郎\*\*\*\*

## On the Mechanisms of Alumina Cluster Formation in Molten Iron

Hiroshi OOI, Minoru SEKINE, and Goro KASAI

## Synopsis:

Aluminum deoxidation products of molten pure iron were investigated by scanning electron microscopy. The results obtained are summarized as follows.

- (1) Well developed dendritic alumina inclusions were mainly observed on static iron bath, and arms of those dendritic alumina tended to be cut off from stems.
- (2) Deoxidation products from stirred bath were mainly consist of spherical alumina particles.
- (3) The neck growth of alumina inclusions on the observation was successfully explained by the introduction of the sintering theory of solid particles.

(Received Jan. 8, 1973)

## 1. 緒 言

溶鉄を Al で脱酸するとアルミナの微粒子が群集状に集合した、いわゆるアルミナクラスターが生成し、鋼塊表面や内部に残留して鋼材の欠陥発生の原因になり、アルミキルド鋼製造上の技術的障害のひとつになっている。

このようなクラスターの生成は Al 脱酸の場合が最も顕著であり、Ti, Si 脱酸<sup>1)</sup>においても認められているが、一般の Mn と Si の共同脱酸においてはほとんど認められておらず、その生成機構は興味ある問題である。クラスターの構成粒子は直径  $5\mu$  以下の場合が多く、粒径が小さく、しかも立体的に結合しているため、従来の光学および電子顕微鏡では観察が困難であった。最近走査型電子顕微鏡が開発され、観察が容易になったので純鉄の Al 脱酸時に生成するアルミナクラスターの挙動について検討を行なった。

## 2. 従来の研究の展望

鋼塊内のクラスターの分布に関する報告は少なくない。北川、佐藤<sup>2)</sup>は低炭素、Al キルド鋼において鋼塊表面から 20 ないし 40 mm 内部のチル品から柱状晶への移行部に多数のクラスターが発見され、鋼塊高さ方向では押湯肩部にとくに多数存在することを報告している。中川、百瀬<sup>3)</sup>は 6 t の中炭素鋼鋼塊において、表層

から 50 mm 付近までのクラスターの存在数は柱状晶帯のその数倍ないし 10 倍に達し、しかも頭部側に多いこと、および底部中心付近の負偏析帯にも大型クラスターが多数発見されることを明らかにしている。

クラスターを構成するアルミナ粒子の大きさについて、森永、佐藤<sup>4)</sup>は鋼塊表層部で  $3\sim 10\mu$  の直径の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  が主体で、わずかながらアルミナ珪酸塩および Hercynite ( $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) が含まれているとしている。中川、百瀬<sup>3)</sup>は鋼塊の軸心周辺では  $8\mu$  以下の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  が主体をなすとしている。

いつぼう、実験室において溶鉄の攪拌浴を Al 脱酸するとクラスターが生成することが PLÖCKINGER<sup>5)</sup>をはじめ多くの研究者によつて報告されている。

PLÖCKINGER らはクラスターを酸溶解抽出した上で構成粒子は約  $2\mu$  以下の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子であるとしている。川和、大久保<sup>6)</sup>はクラスターを抽出検鏡した結果、樹枝状の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  よりなると述べている。

PLÖCKINGER と STRAUBE<sup>6)</sup>は Al 脱酸により液状酸化物 ( $\text{FeO}\text{-Al}_2\text{O}_3$  系) が生成し、その表面にさらに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が析出を続ける結果、クラスターを生じるとしている。

\* 昭和46年4月本会講演大会にて発表

昭和48年1月8日受付

\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所 工博

\*\*\* 川崎製鉄(株)水島製鉄所

\*\*\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所

また TORSELL, OLETTE ら<sup>7)</sup>は攪拌浴試料のクラスターの構造を求めるために、 $1.3\mu$  宛研磨して形態観察を行なった。その結果粒子はたがいに接合しており、接合部の成長を認めている。

最近 R. A. REGE ら<sup>14)</sup>は Al 脱酸した低炭素鋼に含まれる介在物を観察した結果、アルミナクラスターは樹枝状に発達した3次元的構造をもち、この種の研究に走査型電顕が有用であるとしている。著者らは同様の手法を用いてアルミナクラスターを観察し、とくに攪拌浴に重点をおいて実用鋼塊に検出されるものに近いクラスターの構造について検討した。

### 3. 実験装置および方法

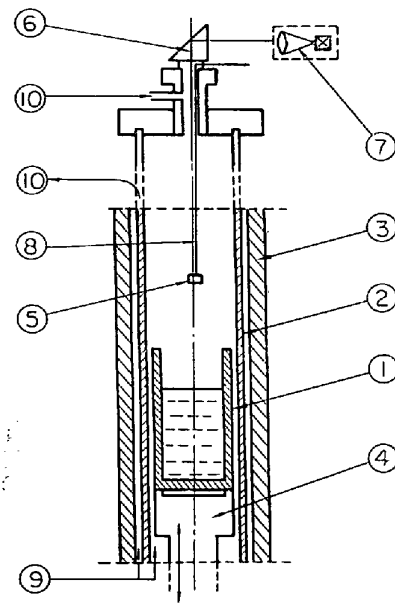
#### 3.1 実験装置

静止浴実験には Fig. 1 に示すような雰囲気調整が可能なタンマン炉を使用した。ルツボは高アルミナ質で、内径 25 mm、深さ 50 mm であり、この中で 130 g の真空溶解した電解鉄を溶解する。

攪拌浴実験には MG 式高周波誘導溶解炉 (3 000 Hz, 30 kVA) を用いた。加熱コイル内は内径 145 mm、深さ 260 mm にマグネシヤでスタンプされている。この中で 20 kg の工業用純鉄 (0.03% C, 0.01% Si, 0.08% Mn, 0.010% S) が溶解される。実験条件をまとめて Table 1 に示した。

#### 3.2 実験方法

静止浴実験は原料鉄を装入したルツボを炉内にセットし、Ar を 3 l/min の流量で流しつつ加熱溶解し、1 600 °C に 30 min 保持する。原料鉄重量の 1% の金属 Al 片を 0.1 mmφ の鉄線で吊り、静かに浴面に添加し、さらに 30 min 保持した後、電源を切り炉冷する。得られた鋼塊を縦割りし断面を光学顕微鏡で観察する。アルミナ系介在物の密集した部分より介在物抽出用試料を採取した。



- 1. alumina crucible
- 2. alumina tube
- 3. graphite heater
- 4. graphite stool
- 5. aluminum block
- 6. prism
- 7. two-color pyrometer
- 8. iron wire (0.1 mm dia.)
- 9. inert gas inlet
- 10. gas outlet

Fig. 1. Schematic representation of the Tamman furnace of 22 kVA.

攪拌浴実験は原料鉄を大気下で溶解し、所定温度に 10 min 保持する。120 g の金属 Al 粒を薄鋼板 (厚さ 0.3 mm) 製カプセルにおさめ、これを鋼棒の先端にとりつけ、鉄浴中に浸漬し、数回攪拌した。

溶鉄試料は先端を封じた石英管 (内径 12 mm) で汲みあげて採取した。Al 添加 180 sec 後に金型に溶鉄を鑄込んで得られた鋼塊もまた試験に供した。

これらの試料および鋼塊より試片を切り出し、光学顕微鏡で観察した後一部を 5% Br メタノール液で表層を溶解し、アルミナクラスターを露出させてから走査型電

Table 1. Experimental conditions.

Test heat No.	Furnace	Heat size (kg)	Temperature (deg. C)	Al addition (%)	Atmosphere	Analyses of samples*			
						C (%)	O (ppm)	Al	
								sol (%)	insol (%)
1	Tamman f' ce.	0.13	1 600	1.0	Argon	Not analyzed			
2	Induction f' ce.	10	1 600	0.6	Air	0.018	150	0.24	—
3		20	1 550	0.6		0.022	314	0.36	0.040
4		20	1 600	0.6		0.016	252	0.28	0.038
5		20	1 650	0.6		0.021	290	0.30	0.040
6		20	1 750	1.0		0.016	330	0.82	0.041

\* Taken 20 sec after the aluminum addition

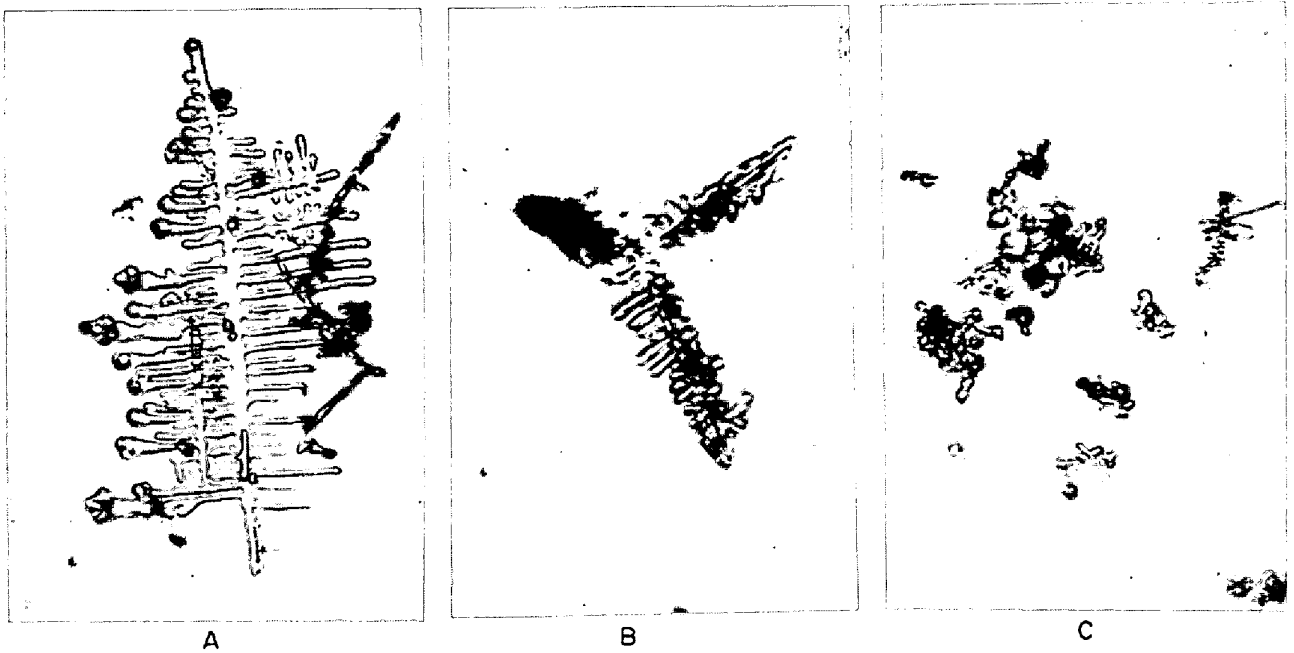


Photo. 1. Types of dendritic alumina in a stagnant iron bath deoxidized with Al of 1.0% weight of the bath at 1600°C. Extracted in hot, 25% solution of chloric acid. Magnification :  $\times 400 \times 2/3$

子顕微鏡で観察を行なった。

さらに試料中のクラスターを温塩酸で抽出し、X線回折、XMAにて成分の同定を行なった。

#### 4. 実験結果

##### 4.1 静止浴鋼塊

静止浴鋼塊にはクラスターや球状アルミナ粒子はわずかで、大部分は樹枝状アルミナとして存在している。樹枝状アルミナは形態的には Photo. 1 (A), (B), (C) に示すように側枝の発達程度によつて3種類に分けることができる。

鋼塊の中央断面のアルミナの分布を Fig. 2 に示した。Photo. 1 (A) は主軸長さ数百 $\mu$ 、側枝長さ数十 $\mu$ のよ

く発達した樹枝状晶で鋼塊頭部中央付近に主として見いだされた。(B)は主軸約100 $\mu$ 、側枝約10 $\mu$ で鋼塊頭側部に多く認められた。(C)はあまり発達していない樹枝状アルミナと樹枝状アルミナの側枝の切断したものよりなるとみられ、主軸は100 $\mu$ 以下、側枝は数 $\mu$ で、鋼塊のアルミナ生成域下端付近に主として見いだされた。

(A)の樹枝状晶の側枝は根元がくびれ、先端が収縮して球状になる傾向を示し、アルミナは樹枝状を経て一部球状への変化するようであるが、静止浴鋼塊におけるアルミナの存在形態は樹枝状であるといえる。(A)~(C)の樹枝状アルミナの発達差の原因は主として静止浴内における若干の溶鉄の対流などではないかと思われる。

##### 4.2 攪拌溶鋼の試料

Alを添加して20sec後の溶鉄試料内のクラスターの典型的なものを Photo. 2 に示した。Photo. 2 の A は光学顕微鏡によるもので、約20 $\mu$ の大型のものと、5 $\mu$ 以下の小型のアルミナ粒子よりなっている。BおよびCは走査型電子顕微鏡によるものである。Bは約20 $\mu$ の大粒子の周囲に0.5~2 $\mu$ の小粒子が付着したものおよび小粒子のみの集合状態があることを示している。後者を拡大して示したのがCであり、ここでは比較的粒径の揃った小粒子がたがいに接合してクラスターを形成しているのが観察された。

約20 $\mu$ の大型粒子はAl添加直後の脱酸過程に特有

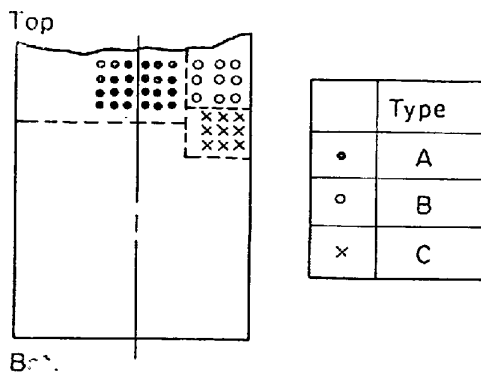


Fig. 2. Distribution of dendritic alumina on the longitudinal section of small cast of heat No 1.

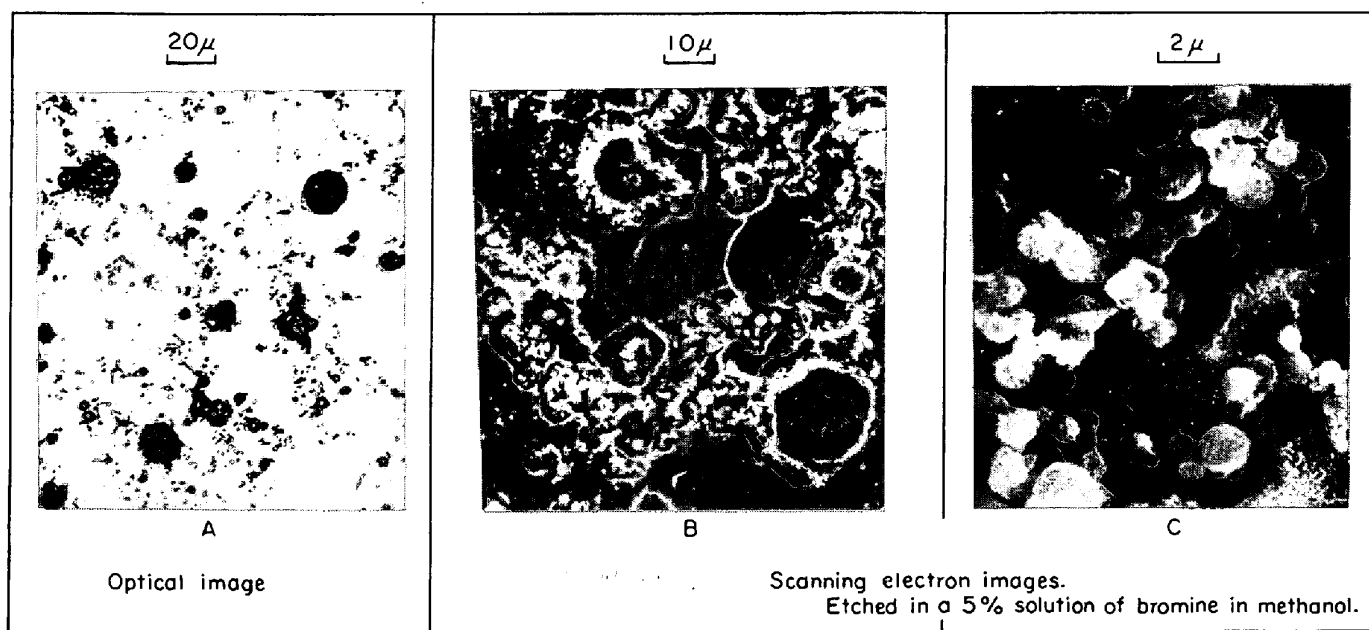


Photo. 2. Optical and scanning electron images of alumina clusters in an induction stirred iron bath ; sampling 20 sec after Al addition at 1600°C.

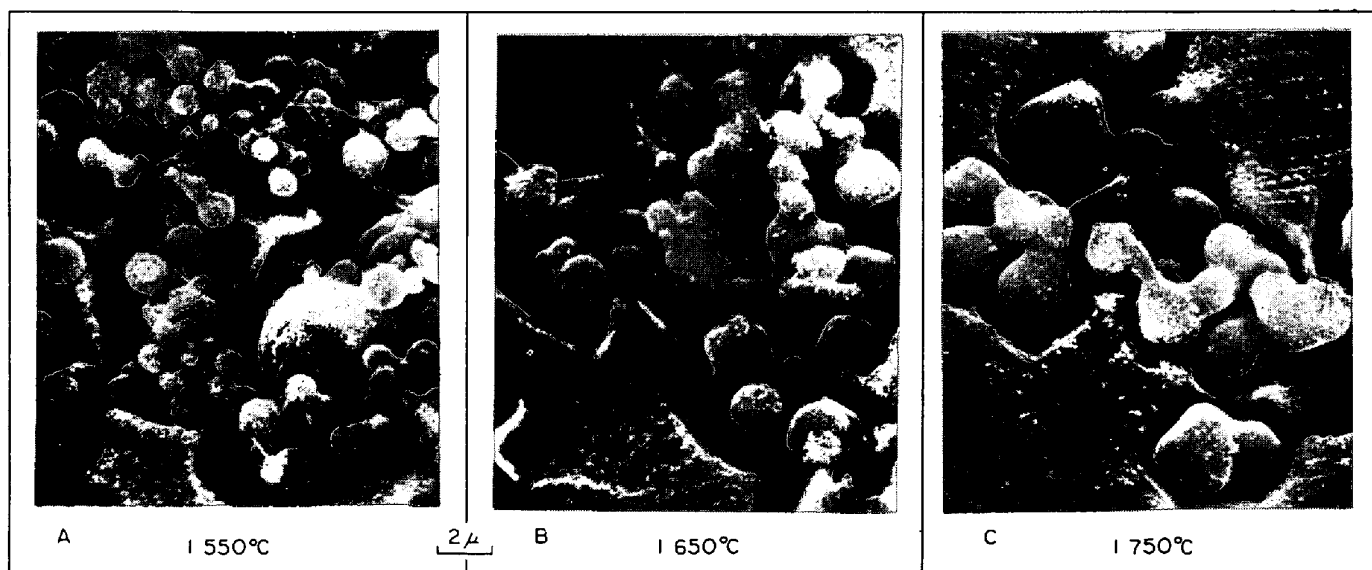


Photo. 3. Influence of temperatures on size and neck-growth of the constituent particles of alumina clusters in induction-stirred iron baths ; sampling 20 sec after Al-deoxidation.

のもので、時間の経過とともに大粒子は減少して小粒子が主体となる。Photo. 2 B より大粒子の断面には多数の空孔があり、樹枝状アルミナおよび粒状アルミナが凝集生長して大粒子が生成するものと推測される。

実験温度を 1550, 1650, 1750°C の3段階に変化させたときの小粒子の形状を Photo. 3 に示した。1550°C では粒子直径が 0.5~1.5 μm に対し、1650°C では 1.5~2 μm, 1750°C では 2~3 μm と温度の上昇に比例して粒子直径が増大している。

攪拌浴試料中のアルミナ粒子は大部分が球状であったが、若干の樹枝状アルミナもみられた。その例を Photo. 4 に示した。Photo. 4 A, B のように典型的樹枝状のものと、C のように側枝が球状化しているものが観察された。

#### 4.3 攪拌浴鋼塊

攪拌浴鋼を铸込んだ鋼塊の表層部のクラスターについて倍率を変化させて観察した結果をまとめて Photo. 5 に示した。肉眼および 40 倍では海綿状の集合体である

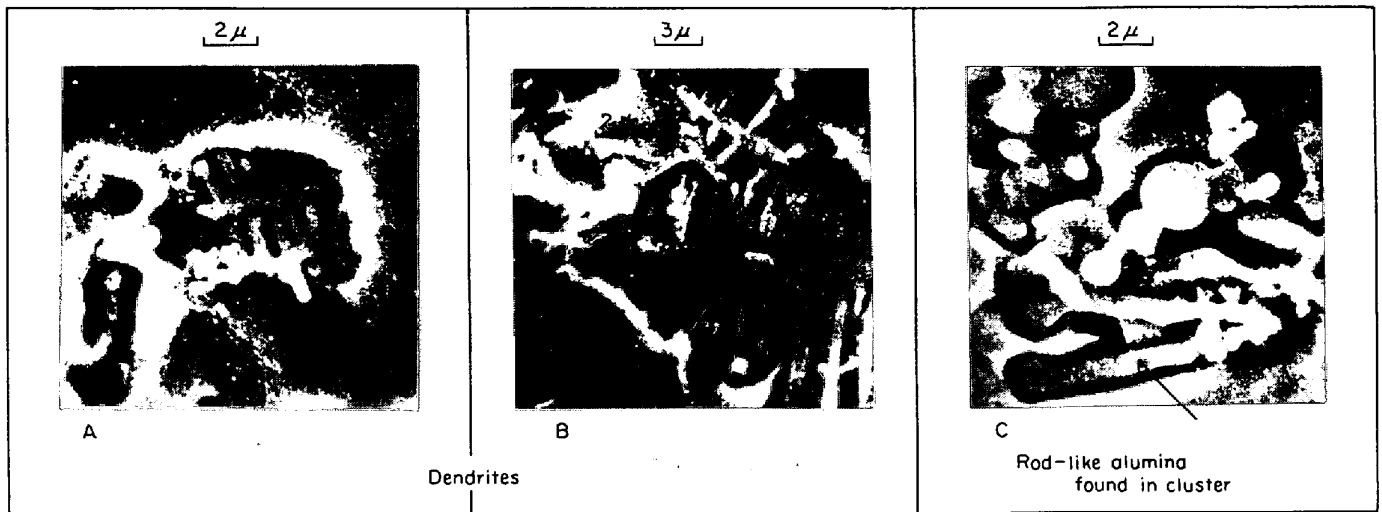
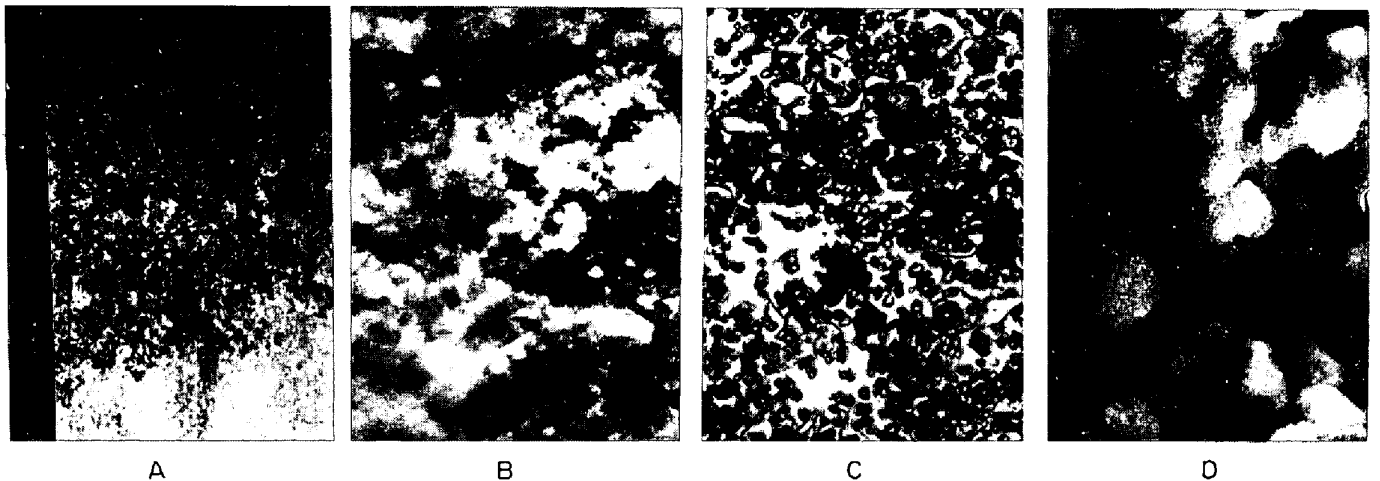


Photo. 4. Alumina dendrites in an induction-stirred iron melt deoxidized with 0.6% Al at 1600°C; some of the dendrite-arms seem to be amputated.



A: macro-etched image, B: stereoscopic image,  $\times 40$  C: optical image,  $\times 1000$  D: scanning electron image,  $\times 3000$  (5/6)

Photo. 5. Alumina clusters in the surface layer of the top side of a 20 kg ingot poured 180 sec after the aluminum deoxidation in induction-stirred iron bath.

Table 2. Size distribution of the constituent particles of alumina clusters viewed with S. E. microscope.

Temp.	Range ( $\mu$ )	~1.0	1.0~2.0	2.0~3.0	3.0~4.0	4.0~	Mean dia. ( $\mu$ )		n
							$\bar{x}$	$\sigma$	
1550 (°C)		20.4	56.6	16.9	4.8	1.2	1.68	0.82	255
1600		15.1	58.5	15.1	7.5	3.8	1.91	0.91	240
1650		3.9	70.5	17.6	5.9	2.1	1.99	0.95	241
1750		7.7	56.4	20.5	7.7	7.7	2.11	1.11	180

が、高倍率でみると C, D にみられるように  $5\mu$  以下の粒状のアルミナが立体的に結合した構造であることがわかった。構成粒子の大きさは  $1\sim 2\mu$  が大部分であり、 $10\mu$  以上の大型粒子は少ないのが特徴的である。

#### 4.4 構成粒子の粒径分布および組成

攪拌浴溶鋼試料および鋼塊のクラスターにつき走査型電子顕微鏡写真を撮影し、写真より粒子直径を測定した。

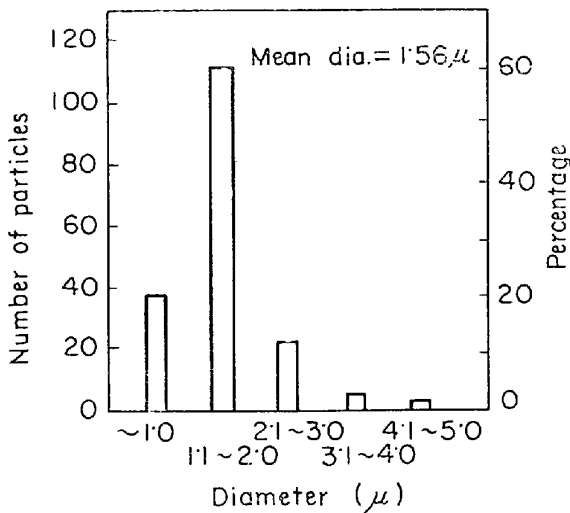


Fig. 3. Size distribution of the constituent particles of alumina clusters in ingot of heat No 2, observed with electron microscope by means of two-stage replicas.

4.4.1 攪拌浴溶鋼試料

攪拌浴 Al 添加 20 sec 後の試料につき溶鋼温度別に粒径分布を測定した結果を Table 2 にまとめて示した。温度の上昇と比例して平均粒径が増大することが認められた。とくに 1750°C において 4 $\mu$  以上の粒子が増加していた。

4.4.2 攪拌浴鋼塊

攪拌浴鋼塊表層のクラスターの構成粒子の粒径分布を同様に測定した結果を Fig. 3 に示した。粒子は約 60% が 1.1~2.0 $\mu$  の範囲にあり、平均粒径は 1.56 $\mu$  で 5 $\mu$  以上の粒子は皆無であった。溶鋼試料においてみられた 5 $\mu$  以上の粒子は注入までの 180 sec で浮上分離したものとみられた。

4.4.3 クラスターの同定

静止浴と攪拌浴で抽出したクラスターについて X 線マイクロアナライザーおよび X 線回折による同定を行なった結果を Photo. 6 および Photo. 7 に示した。

静止浴試料については樹枝状アルミナについて XMA では Al と O のみしか検出されなかつた。X 線回折ピークは  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のみが得られ、中回折角度 ( $2\theta$ ) において顕著なピークを示す  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などはまったく検出されなかつた。攪拌浴試料のクラスターは XMA によると Al と O からなり、少量の Mn と S が存在することが認められたが、その他の成分は認められなかつた。X 線回折ピークは Photo. 7 に示すように静止浴の場合と同様に  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のみが検出されその他の化合物はほとんど検出されなかつた。

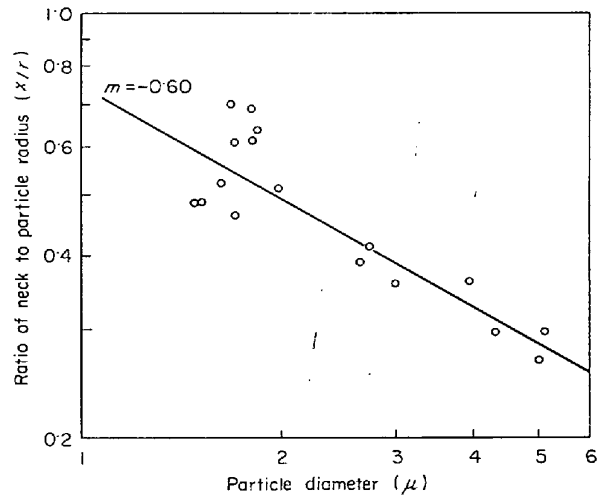


Fig. 4. Relation between particle diameter and ratio of neck to particle radius.

Table 3. Correlation between log ( $x/r$ ) and log ( $2r$ ).

No. of determination	Regression coefficient	Correlation coefficient	Significant level
16	-0.611	-0.893	0.1%

4.5 粒子間接合部の測定

4.5.1 粒子間接合部の観察

Photo. 3 に示されたようにクラスター構成粒子の接合部の表面は融合状態を呈し、境界線が認められない。その融合部の表面形状は双曲面あるいは引戸の車輪の面に類似している。接合している 2 個の球状粒子の等価半径  $r_1$ ,  $r_2$  と粒子の中心間の距離  $d$  の関係は  $d < r_1 + r_2$  である。すなわち 2 個の球体の接触部ではみかけ上体積収縮が生じていることになる。

このような粒子の接合は粉体の焼結の際に一般に認められる現象である。そこで筆者らは粒径と接合部直径を測定し、焼結理論を適用し、接合の機構を調べた。

4.5.2 焼結による接合部の生長

接合部生長の程度を示すパラメーターとして、接合部の半径  $x$  と粒子半径  $r$  の比  $x/r$  を焼結度と呼び、しばしば用いられる。焼結度は一般に粒径、焼結時間および温度によつて変化する。

さて接合径  $x$  に対して粒子の半径に差があるが、接合部の生長は大きな方の粒子に依存すると考え、大粒子からみた焼結度と粒径の関係を調べた。

Al 添加 20 sec 後の試料についての測定結果を対数目盛で Fig. 4 に示した。焼結度は粒子直径の小さくなるほど増大している。焼結度と粒径の間の相関係数、回帰

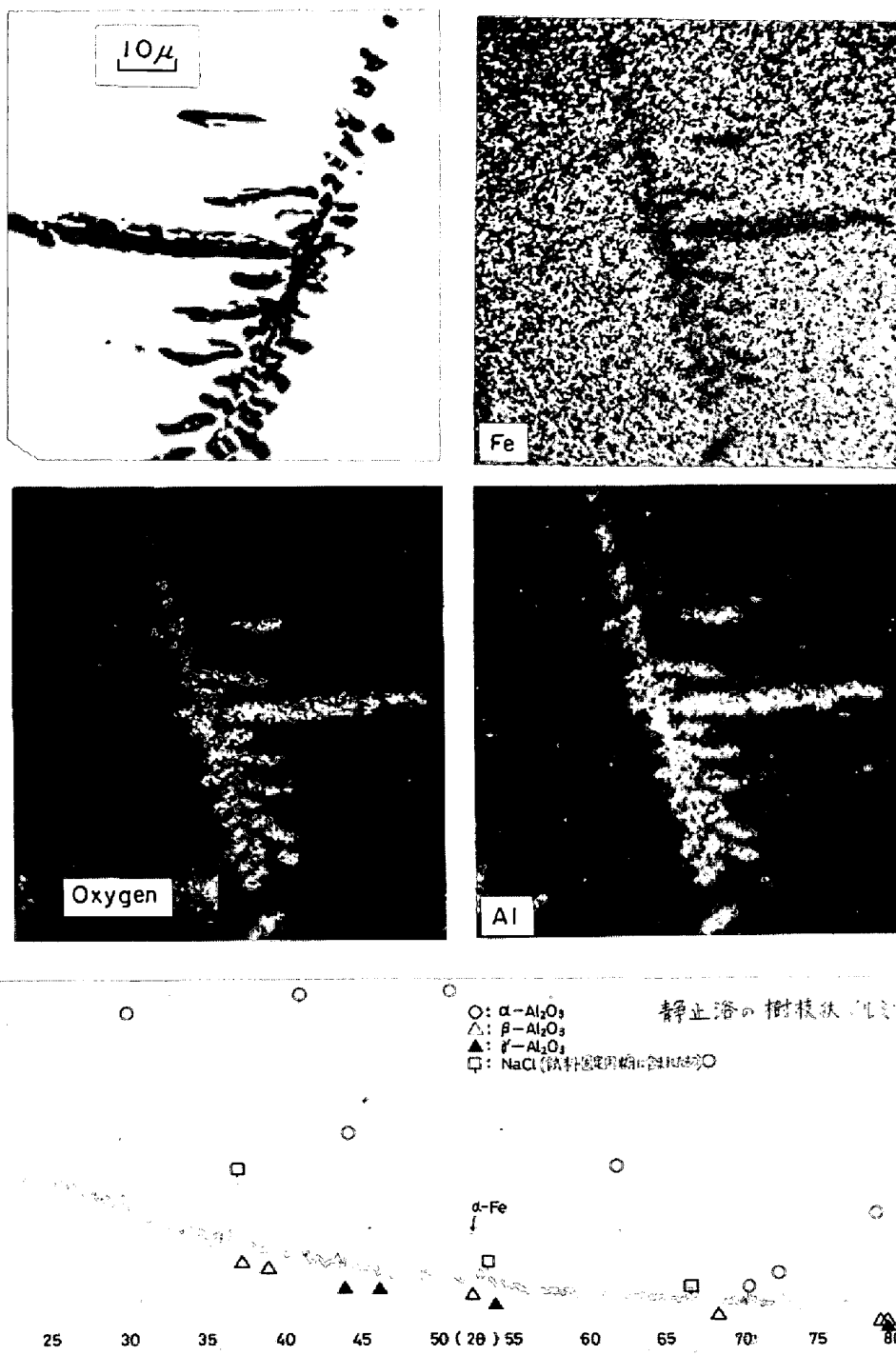


Photo. 6. Electron back-scattering images and X-ray diffraction of dendritic alumina in a stagnant iron bath (heat No 1), held for 30 min after aluminum addition at 1600°C.

直線の勾配などをまとめて Table 3 に示した。両者の間には 0.1% の危険率で有意な関係が存在する。

## 5. 考 察

### 5.1 粒子の焼結機構および焼結速度

#### 5.1.1 焼結速度式

アルミナの焼結に関してはすでに G.C. KUCZYNSKI<sup>(8)(9)</sup>,

R. L. COBLE<sup>(10)</sup> および W. D. KINGERY<sup>(11)</sup> らがその機構を検討しており、いずれも焼結度  $x/r$  または pair の 2 球体の体積収縮率に対する粒径、温度および時間の関係式を導いている。

KUCZYNSKI によれば、焼結には粘性流動、体積拡散、表面拡散および蒸発凝縮の 4 種の機構がある<sup>(8)</sup>。これらを一括した焼結速度は (1) 式であらわされる。

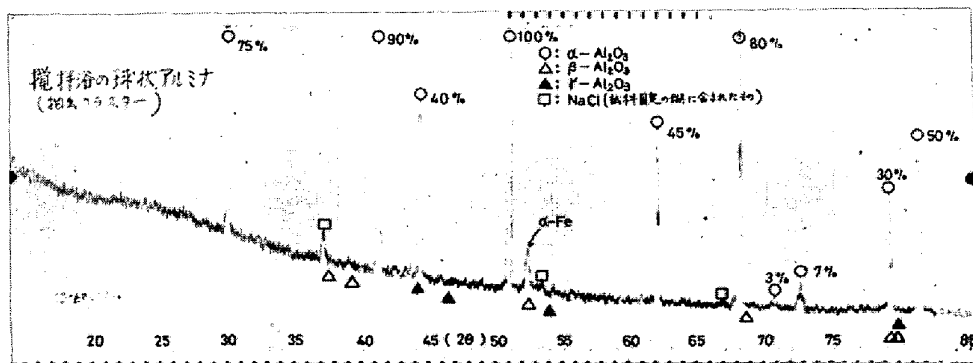
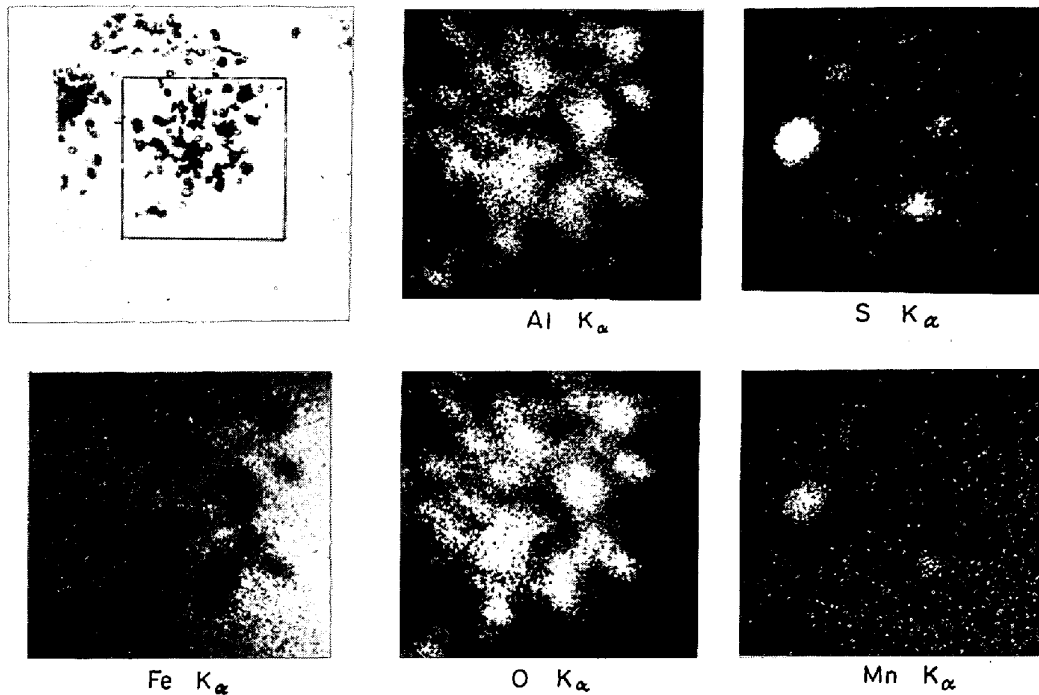


Photo. 7. Electron back-scattering images and X-ray diffraction of alumina cluster in an induction-stirred iron bath. NaCl detected is introduced from the paste.

$$\frac{x^n}{r^m} = A(T)t \dots \dots \dots (1)$$

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n = r^{m-n} A(T)t \dots \dots \dots (2)$$

ここで  $A(T)$  は拡散係数を含む温度の関数で、 $t$  は焼結時間である。

上述の4種の焼結機構について理論的に計算すると  $m$  と  $n$  は整数値が得られこれより  $x/r$  と  $2r$  の間の回帰直線の傾きが得られる。これらをまとめて Table 4 に示した。また (2) 式を用いて実験温度と時間を一定にして焼結粒子の接合部の径と粒径の測定値を代入すれば指数  $n$  と  $m$  の比を求めることができ、焼結機構の推測が可能になる。

5.1.2 焼結機構の推定

粒子の焼結の初期は体積拡散によつて焼結が進行する

Table 4. Combinations of the indices of Eq.(4).

Mechanisms	Indices		Gradient: $\log(x/r)$ vs $\log(2r)$
	n	m	
Viscous flow	2	1	-0.500
E & C*	3	1	-0.666
Volume diffusion	5	2	-0.600
Surface diffusion	7	3	-0.571

\* Evaporation and condensation.

のが一般的であるが、粒子が数十 $\mu$ 以下になると比表面積が著しく大きくなり、表面拡散の効果を考慮しなければならぬと KUCZYNSKI<sup>(8)(9)</sup> はのべている。

Fig. 4 と Table 3 より回帰直線の傾きは -0.611 で



あり Table 4 よりみれば本実験の焼結機構は体積拡散に近いと推測された。現在のところ体積拡散と表面拡散の定量的な比較は困難である。また焼結のごく初期には表面拡散の影響が考えられるがやや焼結が進行すれば体積拡散が主体となると考えられる。このように表面拡散の評価が困難なことから、回帰直線の傾きが体積拡散に近いことなどからアルミナ粒子の焼結は主として体積拡散によるとみなして焼結機構を説明することを試みた。

5.1.3 拡散係数の検討

体積拡散による焼結速度式は (3) 式のように表わされる。

$$\frac{x^5}{r^2} = \frac{K_1 \sigma V}{RT} D_v t \dots\dots\dots (3)$$

- $x$  : 接合部半径 (cm)
- $r$  : 粒子半径 (cm)
- $\sigma$  : アルミナの表面張力 (erg/cm<sup>2</sup>)
- $D_v$  : みかけの拡散係数 (cm<sup>2</sup>/sec)
- $R$  : 気体定数 (erg/mol·deg)
- $T$  : 絶対温度
- $V$  : アルミナの分子容 (cm<sup>3</sup>/mol)

$K_1$  は粒子の接合部の幾何学的形状により異なる定数で、10 から 100 の範囲にある。

KINGERY ら<sup>11)</sup> は種々の焼結機構に対する焼結速度式を理論的に計算している。拡散による固体焼結の場合にはつぎの2種のモデルが考えられている。

第1は粒表面が空格子点のシンクとして作用する場合でこれを Fig. 5 のモデルAに示した。接合部のくびれの部分の表面付近は空格子点の濃度が高くこれが図の矢印のように表面に消失する。この場合のくびれの曲率半

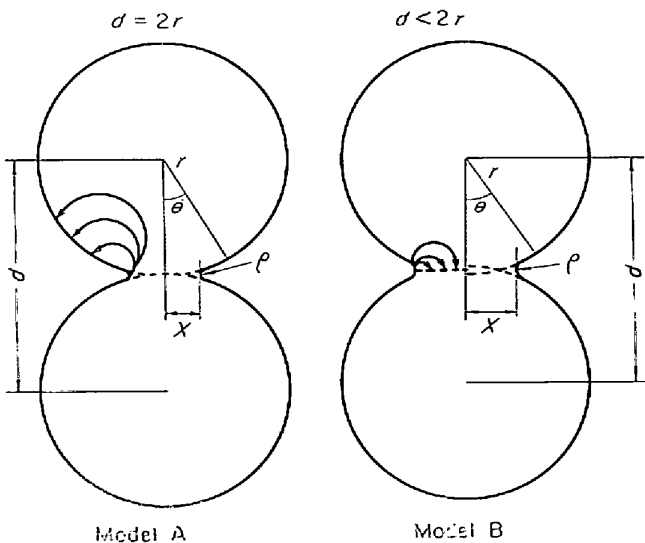


Fig. 5. Two models for initial stages of sintering of spherical particles.

径  $\rho = x^2/2r$  であり、 $K_1$  は 40 が与えられている。

第2は粒子間の粒界がシンクとして作用する場合でこれを Fig. 5 のモデルBに示した。空格子点は接合部表面より拡散によつて粒界に到達して消失する。この場合のくびれの曲率半径  $\rho = x^2/4r$  であり、 $K_1$  は 80 が与えられている。

本実験で得られた走査型電子顕微鏡写真により粒子の接合部を調べた結果大多数が Fig. 5 のモデルBに相当することがわかつたので  $K_1$  は 80 を採用した。

測定値  $x$  と  $r$  を (4) 式に代入して  $D_v$  を求めた結果を Table 5 に示す。

計算に際しては、 $K_1 = 80$ ,  $V = 25.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$   
 $R = 8.31 \times 10^7 \text{ erg/mol} \cdot \text{deg}$ ,  $\sigma = 10^9 \text{ erg/cm}^2$ ,  
 $t = 20 \text{ sec}$  とした。

アルミナの拡散係数の温度依存式を既報告例<sup>9)10)</sup> に求め、Table 6 にまとめた。1600°C における  $D_v$  の値は  $10^{-9}$  から  $10^{-13}$  の範囲にあり、測定値に幅があつた。

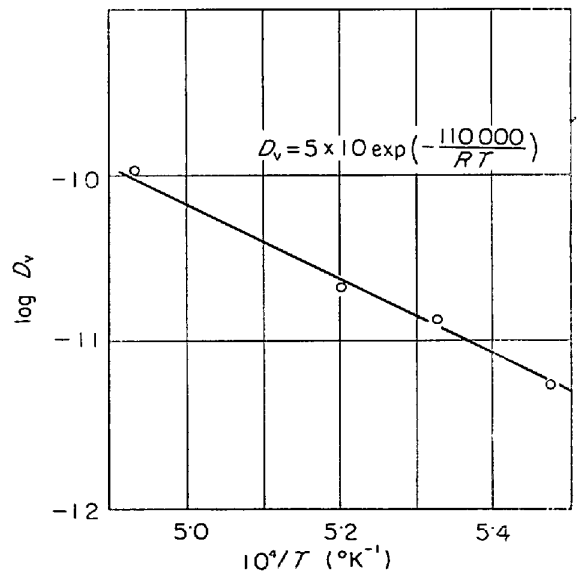


Fig. 6. Apparent diffusion coefficients vs. reciprocal absolute temperature.

Table 5. Apparent diffusion coefficients calculated from neck growth of alumina spheres in contact at various temperatures.

Temp. (°C)	$D_v$ (cm <sup>2</sup> /sec)
1 550	$(5.2 \pm 3.0) \times 10^{-12}$
1 600	$(1.4 \pm 0.9) \times 10^{-11}$
1 650	$(2.1 \pm 0.8) \times 10^{-11}$
1 750	$(1.1 \pm 0.9) \times 10^{-10}$

Table 6. Comparison of the  $D_V$ -expression.

Researchers	Atmosphere	$D_V$ -expression	$D_V$ at 1600°C (cm <sup>2</sup> /sec)
G. C. KUCZYNSKI <sup>9)</sup>	H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub>	$2.5 \times 10^4 \exp\left(-\frac{135\,000}{RT}\right)$	$4.4 \times 10^{-12}$
	dry H <sub>2</sub>	$5 \times 10^{18} \exp\left(-\frac{230\,000}{RT}\right)$	$7.2 \times 10^{-9}$
	Not considered	$10^{18} \exp\left(-\frac{225\,000}{RT}\right)$	$5.5 \times 10^{-9}$
R. L. COBLE <sup>10)</sup>	Not considered	$10^7 \exp\left(-\frac{165\,000}{RT}\right)$	$5.5 \times 10^{-13}$
Authors	In molten iron	$5 \times 10 \exp\left(-\frac{110\,000}{RT}\right)$	$1.3 \times 10^{-11}$

著者らの得た  $D_V$  は 1600°C で  $10^{-11}$  のオーダーであり、前述の KUCZYNSKI と COBLE が求めた値の中間にある、

また 1550~1750°C の温度をかえた実験において、 $D_V$  におよぼす温度の影響を調べた結果を Fig. 6 に示した。

$\log D_V$  と  $1/T$  はよい直線関係を示し、回帰直線の傾きから拡散の活性化エネルギーを求めると、110 kcal/mol が得られた。体積拡散の活性化エネルギーは Al<sup>3+</sup> では 140 kcal/mol, O<sup>2-</sup> では 230 kcal/mol であり、本実験で得られた値は Al<sup>3+</sup> のそれに近いとみなされる。

### 5.2 クラスターの生成および脱酸過程

走査型電子顕微鏡でクラスターを観察することによりその生成過程および脱酸の進行過程がつぎのように推定される。

#### 5.2.1 クラスターの生成

本実験で純鉄を Al 脱酸すると静止浴では樹枝状アルミナが主として生成し、その側枝は次第に切断して球状になる傾向がみられた。攪拌浴では脱酸生成物は球状が主体であった。攪拌浴においてもアルミナは樹枝状に析出する傾向を示すが溶鋼の攪拌により側枝あるいは主軸が球状に発達するとみられる。この傾向は Photo. 4 C および Photo. 5 D に示されている。結晶学的には樹枝状晶の生成形態の一種として球晶 (Spherulite)<sup>13)</sup> と呼ばれて球状に結晶が発達する場合があるとされており、本実験のアルミナの析出はこの球晶に相当するものではないかと思われる。

このようにアルミナ粒子は脱酸直後に溶鋼中でブラウン運動やストークス運動によつて粒子同志が衝突接合し、Fig. 7 に示す過程を経てクラスターを形成するものとみられる。

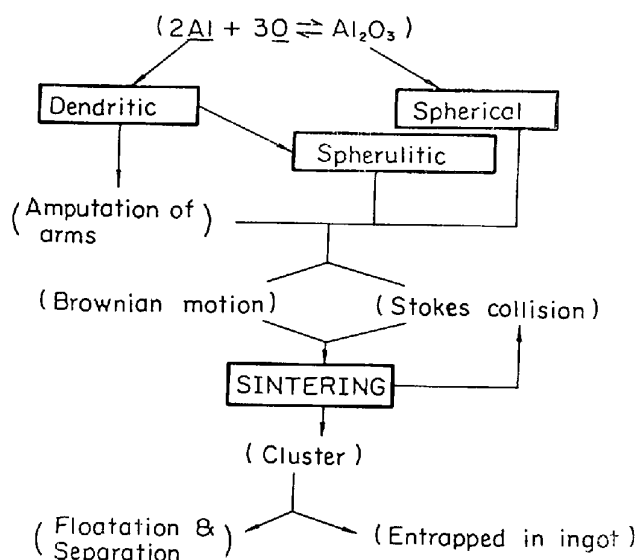


Fig. 7. Formation diagram of alumina clusters in stirred iron bath.

#### 5.2.2 Al 脱酸進行の過程

一般に Al 脱酸進行の速度は大きく、Al 添加後数分で一定の酸素量に達する場合が多い。このような脱酸の進行過程は脱酸生成物のサイズよりみると注目すべきものがある。すなわち Al 添加 20 sec 後の Photo. 2 A, B に示したように、この時期には 5~20 $\mu$  の大粒子と 0.5~2 $\mu$  の小粒子が混在している。大粒子は均一相よりなるものではなく樹枝状アルミナの主として主軸より生成したと粒子の断面 (Photo. 2 B) より推定される。

これらより大粒子は主軸、小粒子は側枝より主として生成されたとみてよいであろう。大粒子は比較的早期に溶鋼から浮上分離することは、Al 添加後 180 sec たつて銹込んだ鑄塊には大粒子はわずかであったことからわかる。

本実験は純鉄を 0.6~1.0% の比較的大量の Al で脱

酸したために溶鉄中の平衡酸素量は低く、アルミナ粒子間の neck growth に焼結理論式がほぼ適用できることからみて、溶解酸素のクラスターの生長への影響は小さいものと推測された。Al 含有量が少なく、低級酸化物や酸化物間化合物を生成する場合は別途検討すべきであろう。ただ小粒子よりなるアルミナクラスターも浮上速度が大きいことが報告<sup>12)</sup>されており、しかも実用鋼塊には 0.01% 以上の Al を含むときアルミナクラスターが容易に発見できるのは、焼結の進行速度よりみて、造塊途中で新たに生成したクラスターが少なくないとみてよいと考えられる。

## 6. 総 括

純鉄の静止浴と攪拌浴を Al 脱酸して生成したアルミナの形態を詳細に観察した。静止浴では樹枝状、攪拌浴では球状アルミナが過半を占めた。樹枝状アルミナの側枝は切断して、しだいに球状化する傾向がみられた。

球状アルミナは凝集してクラスターを形成する。クラスターを走査型電子顕微鏡により観察し、 $5\mu$  以下の小粒子が立体的に結合していることが見いだされた。脱酸 20 sec 後には  $5\sim 20\mu$  の大粒子も共存するが、180 sec 後には浮上分離して  $5\mu$  以下の粒子が主体をなしていた。

このクラスターの構成粒子直径と接合部の径を測定し、固相焼結理論を適用して解析した結果、体積拡散の

理論式に近い機構で焼結が進行することが推測された。

さらにクラスターの生成機構と脱酸進行の過程について考察した。

## 文 献

- 1) 不破, 万谷, 小川: 鉄と鋼, 11 (1971), S 421
- 2) 北川, 佐藤ほか: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 475
- 3) 中川, 百瀬: *ibid.*, 51 (1965) 10, p. 1978
- 4) E. PLÖCKINGER, et al: Stahl u. Eisen, 80 (1960), S 659
- 5) 川和, 大久保: 鉄と鋼, 53 (1967) 14, p. 1569
- 6) E. PLÖCKINGER and STRAUBE: Arch. Eisenhüttenw., 38 (1967), p. 509
- 7) K. TORSELL and M. OLETTE: Rev. Met., (1969), p. 813
- 8) G. C. KUCZYNSKI, et al.: Kinetics of High Temp. Process, p. 163. Report of Endicott House Conference, June (1958)
- 9) G. C. KUCZYNSKI: Trans. AIME, 185 (1949), p. 169
- 10) R. C. COBLE: J. Amer. Ceram. Soc., 41 (1958) p. 55
- 11) W. D. KINGERY and M. BERG: J. Appl. Phys., 26 (1955), p. 1205
- 12) 浅野, 中野: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1943
- 13) 久保, 中川ほか: 粉体, 理論と応用, (1962), p. 46, 丸善
- 14) R. A. REGE, E. S. SZEKERIES, and W. D. FORGENG Jr.: Met. Trans., 1 (1970), p. 2652