

論 文

UDC 669.046.522 : 669.851.86 : 536.421.4 : 548.2

鉄の不均質核生成におよぼす酸化物の影響*

大橋徹郎**・広本 健**・藤井博務**
塗 嘉夫**・浅野鋼一***

Effect of Oxides on Nucleation Behaviour in Supercooled Iron

Tetsuro OHASHI, Takeshi HIROMOTO, Hiromu FUJII,
Yoshio NURI, and Koichi ASANO

Synopsis:

As a part of the study on the effect of oxides on heterogeneous nucleation during iron solidification, the effects of Al_2O_3 , SiO_2 , and rare earth oxides were examined, by measuring the critical supercooling of 300 g electrolytic iron under special slag in a Tammann furnace. The following results have been obtained.

1) The critical supercooling for heterogeneous nucleation is remarkably lowered than that of homogeneous nucleation. This value is $3^\circ C$ by the addition of R.E.M, and this is extremely small when compared with $14^\circ C$ by Al_2O_3 , $30^\circ C$ by SiO_2 , and $53^\circ C$ by MnO.

2) The heterogeneous nucleating potency of oxide catalyzers is dependent upon the difference of interfacial energy between the oxide substrate and δ -Fe. This interfacial energy can be theoretically explained by the disregistry between both crystals.

1. 結 言

金属の凝固の第一段階は核生成であり、この核生成挙動がその後の結晶成長、凝固組織形成、ひいては偏析、介在物分布など種々の凝固現象に多大な影響を及ぼす。

核生成の理論的取り扱い¹⁾は VOLMER, WEBER¹⁾, BECKER, DORING²⁾, HOLLOMON, TURNBULL³⁾ らの研究に始まり、実験室的にも種々の金属の核生成挙動が研究されている^{4)~6)}。しかし、いずれも均質核生成に関する研究が主で、不均質核生成についての研究は少なく、とくに鉄におけるそれは皆無といえよう。

鋼の凝固時の核生成挙動は凝固組織、とくに柱状晶から等軸晶への遷移機構の可否を論ずる場合の基礎的現象として必要欠くべからざるものといえる。

著者ら⁷⁾は一方向凝固実験において、固-液界面近傍の過冷度が $10\sim 20^\circ C$ になると柱状晶の等軸晶への遷移が起り得ることを示した。しかしながら、この結果をさらに裏付けるためにも、いかなる媒体により、何度の過冷度の場合に新たな結晶核生成が起り得るかを確かめなければならない。

実用鋼にはたいいていの場合 Al_2O_3 , SiO_2 などの酸化物が溶中にサスペンドしており、これらが凝固時に触媒核となりうるものが推定される。本報告は、この Al_2O_3 , SiO_2 および最近、高級鋼の製造に積極的に使用されている希土類元素 (REM) に着目し、これらの酸化物が存在する場合の臨界過冷度、平衡接触角を定量化するとともに、不均質核生成機構を触媒物質と結晶核との間の結晶不整合度により考察したものである。

2. 実 験 方 法

Fig. 1 に示すような 24kVA のタンマン炉内に、内径 $44mm\phi$ 、外径 $50mm\phi$ 、高さ $75mm$ のアルミナルツボをセットし、Table 1 に示す組成のフラックスを約 100 g 充てんした後、Ar 気流中で軟化点近傍の約 $1200^\circ C$ 近傍まで昇温する。

フラックスが溶解した後、Table 2 に示す組成の電解鉄を約 300 g 装入し、溶解、凝固を行なわせて過冷度の測定を行なう。なお、冷却時の冷却速度を一定に保つために、試料を $1600\sim 1620^\circ C$ に数 min 間保持した後、電源を切つて自然放冷させる。溶解、凝固をくり返すうち

* 昭和 49 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 50 年 8 月 14 日受付 (Received Aug. 14, 1975)

** 新日本製鉄(株)広畑製鉄所 (Hirohata Works, Nippon Steel Corp., Fujimachi Hirohata-ku Himeji 671-11)

*** 新日本製鉄(株)広畑製鉄所 工博 (Hirohata Works, Nippon Steel Corp.)

に、溶湯中のサスペンド物質はしだいにスラグ側に移行し、過冷却度は逐次大きくなる。

本実験条件において過冷却がほぼ一定値に近づいた時点をも均質過冷却条件が満足されたものと仮定し、Table 3 に示すような組成の Al, Si, REM を添加し、それぞれの酸化物を浴中にて生成せしめ、不均質核生成挙動を調査する。なお、起電力測定は外径 4 mm ϕ 、内径 2 mm ϕ のアルミナ保護管に 0.2mm ϕ の Pt-13% Rh 熱電対を挿入し、発生する熱起電力変化を平衡速度 1 秒以内の X-Y レコーダーに記録させた。

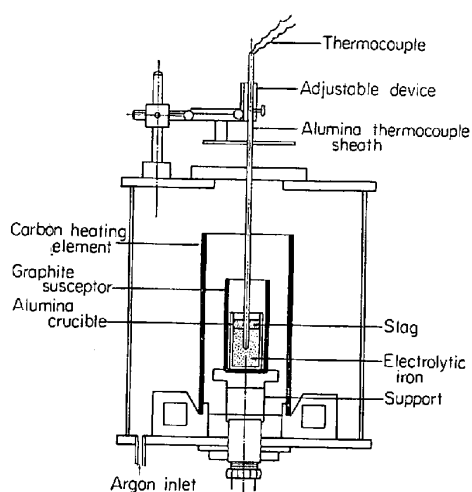


Fig. 1. A cross-sectional view of the Tammann furnace for supercooling experiments.

Table 1. Slag composition used for supercooling experiments (wt%).

SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O*	BaO	CaO
76.0	8.5	4.3	6.7	4.0	0.5
± 3.0	± 1.0	± 0.5	± 0.8	± 0.3	± 0.5

* Added as Na₂CO₃

Table 2. Analysis of electrolytic iron. (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Cr	Ti	Mo	V	Co	O	N
0.004 ₂	0.001	0.001	0.002 ₆	0.0036 ₂	0.001 ₂	0.001	0.006 ₄	0.004 ₆	0.001	0.002	0.007	0.0474	0.0021

Table 3. Chemical composition of mischmetal, metallic Si, and metallic Al. (wt%)

Addition	Element	T. REM	Ce	La+Sm	Nd	Pr	Fe	Mg	Al	Si
	Mischmetal		96.8	40.5	50.3	1.7	4.4	2.69	0.42	0.02>
Al		—	—	—	—	—	—	—	99.99	—
Si		—	—	—	—	—	—	—	—	99.99

3. 熱 分 析

3.1 冷却速度

過冷却を増大させる因子の一つとして、冷却速度の増加をはかることが必要とされている⁸⁾。本実験条件内では所定の溶解温度から電源を切る方法により最大の冷却速度を得るようにした。

まず、本実験における典型的な過冷却時の温度-時間曲線を Fig. 2 に示す。図中 N 点が核生成開始点である。なお、過冷却の増大につれて、再上昇到達温度は低下するが、これは発生潜熱が系外への奪熱量に満たないためである。今、冷却条件同一のサイクルを選び出し、各経過時間ごとの冷却速度を比較すると、浴温の低下とともに当然のことながら冷却速度はしだいに小さくなり、10~30°C/min の範囲で変化する。しかし、より精密に見ると到達過冷却の大きさによつて冷却速度、とくに凝固点以下の過冷却領域で冷却速度に差が見られる。その一例を Fig. 3 に示すが、上記の予測に反して、到達過冷却の大なるほど、冷却速度は小さくなっている。この原因

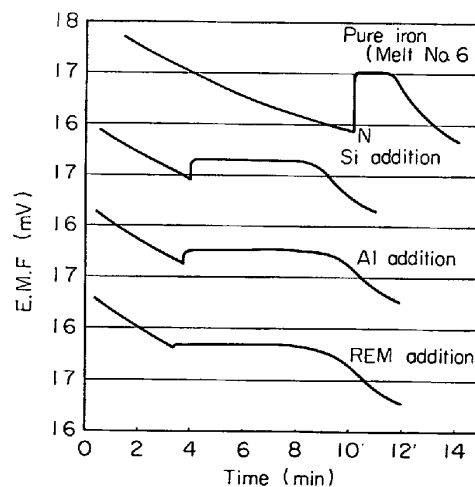


Fig. 2. Time-Temperature curve of various supercooling experiments.

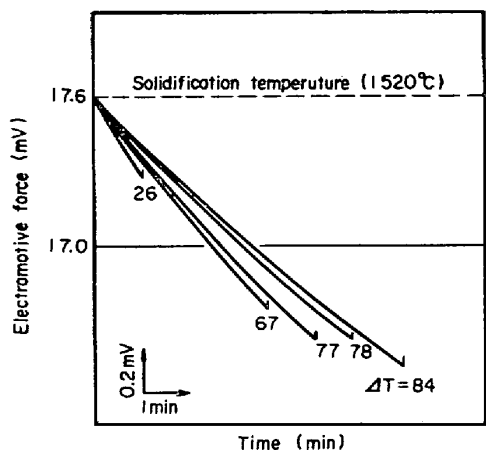


Fig. 3. Effect of supercooling on the E. M. F. change.

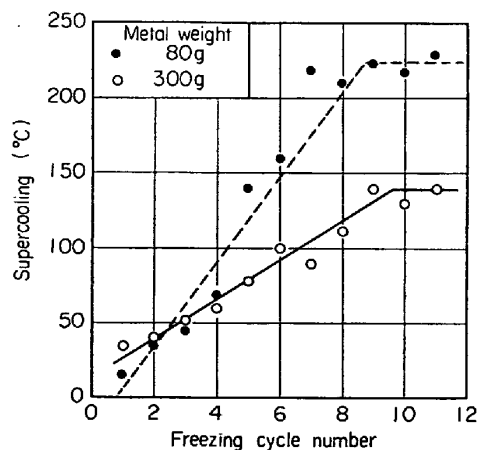


Fig. 4. Effect of freezing number on the degree of supercooling.

についての正確なことは不明であるが、核生成に先立つ、クラスターやエンブリオの生成挙動が微妙に影響しているのではないかと推定される⁹⁾。

3.2 均質過冷度

所定スラグ下で溶解、凝固をくり返すことにより、溶融金属内に含まれている核生成触媒物質がスラグ側に移行するために過冷度はしだいに増加する⁸⁾¹⁰⁾。

一般に過冷現象はスラグ組成が同一の場合、過熱度、溶質元素濃度、冷却速度、溶融金属の体積などにより影響をうける。過冷度におよぼす過熱の影響は重要であり、100g以上の鉄が最高過冷度になるには20~40°Cの過熱を必要とするといわれている⁸⁾。本実験においては、この点に留意するとともに、使用するルツボ、保護管の寿命を考慮して過熱度を最高100°C以下になるようにした。

溶解、凝固サイクルと過冷度の変化の代表例を Fig. 4 に示す。ここには本実験の300g溶湯量の結果と、すでに報告した80g溶湯量¹¹⁾のそれとを比較して示した。

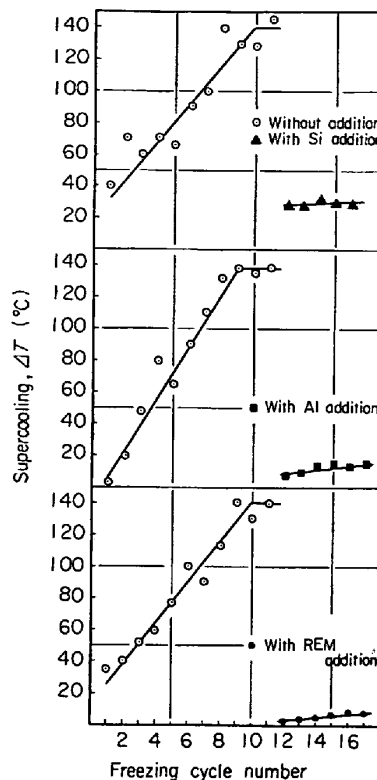


Fig. 5. Effect of freezing cycle number on the supercooling and Si, Al, and REM addition.

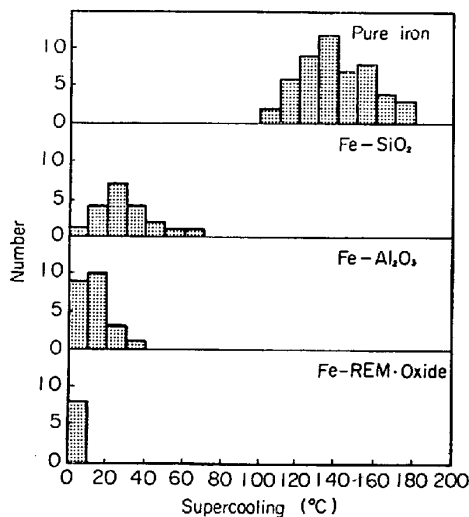


Fig. 6. Distribution of supercooling with various nucleants.

溶解回数の増加につれて次第に過冷度が増加し、ある一定回数以上になるとほぼ一定の過冷度に達する傾向が知れる。

しかし、到達過冷度の大きさは溶湯量により異なり、80gの場合の最大過冷度が227°Cであるのに対し、300gの場合は140°Cと差がある。これは冷却速度の差によるものと見られる。ちなみに80g溶湯量の場合の冷却速

度は 30~50°C/min であった。

さて、鉄の均質核生成時の最大過冷度の測定によると、小滴法を用いて TURNBULL ら³⁾は 295°C, OVSIENKO ら¹²⁾は 345°C を報告しており、またスラグ法では BARDENHEUER ら¹³⁾は 280°C, PATTERSON ら¹⁴⁾は 293°C を得ている。本実験結果はこれらの結果に比べると、まだまだ過冷度は小さいが、保護管およびルツボの寿命を考えて、140°C 前後の過冷が得られた時点で均質過冷状態が達成されたものと判断した。

3.3 不均質過冷度

くり返し溶解により 140°C 前後の均質過冷度が得られた後、Al, Si, REM をそれぞれ 0.05~0.1% 添加し、浴中に Al₂O₃, SiO₂, REM·Oxide を生成せしめ、この時点の過冷変化を測定した。Fig. 5 には、各元素添加前後の過冷度の変化を示すとともに、その代表的な過冷曲線を Fig. 2 に示した。これより明らかなように、元素添加と同時に過冷度は著しく低下することがわかる。しかも、その後の溶解凝固によつても容易に過冷度の再上

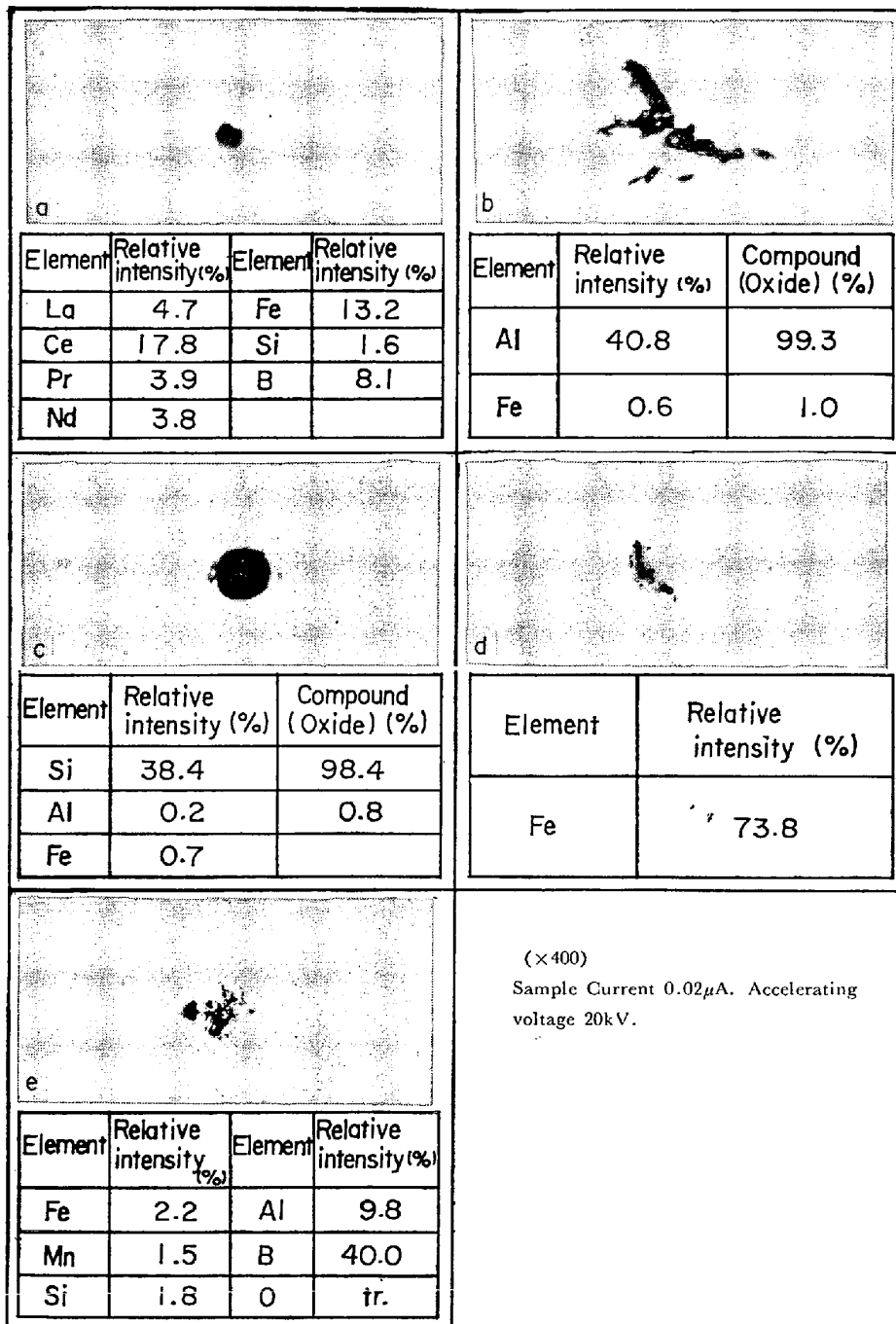


Photo. 1. Optical micrograph and results of quantitative analysis by the EPMA of nonmetallic inclusions observed in metal.

昇は起らない. Fig. 6 に各種酸化物の核生成剤により得られた臨界過冷度の度数分布を示したが, SiO_2 , Al_2O_3 , $(\text{REM})_2\text{O}_3$ の順で臨界過冷度が小さくなっていることがわかる. すなわち, この順序で不均質核生成能が大きいことを意味するものである.

なお, ここに得られた Al_2O_3 , SiO_2 の臨界過冷度の値はすでに示した溶湯量 80 g の場合の結果¹¹⁾ に比べ, やや大きくなっているが, ばらつきの範囲内と理解される.

4. メタルの性状

凝固後のメタルの高さ方向のほぼ中央部で試料を採取し, 存在する酸化物形態を光学顕微鏡, EPMA, X線回折などにより同定した.

まず, 光学顕微鏡における観察において確認される代表的な酸化物を EPMA 分析結果とあわせて Photo. 1 に示す. これらは以下のように分類される.

a タイプ: REM (La, Ce, Pr, Nd) が主として検出され, REM-Oxide が主体となるもの. その形状はほとんどが球状で不透明である.

b タイプ: Al-O-Fe が検出され, その主要成分は Al_2O_3 よりなり, 不定形状のものが多い.

c タイプ: Si-O-Fe-Al 系のもので, SiO_2 が主成分となるもの. その形は球状で反射度は高い.

d タイプ: Fe-O 系でその形は球状または楕円状である.

e タイプ: B-Al-Fe-Si-Mn が検出され, いわゆる Boron-Constituent と考えられるもので, 不定形状のものが多い.

この分類にしたがつて過冷度や REM, Al, Si 添加有無による出現頻度をみると Table 4 に示すようになる.

REM を添加したものは REM-Oxide が増え, 全体の 56% を占めるようになる. また Al を添加したものは全体の 65% が Al_2O_3 であり, Si を添加したものは全体の 63% が SiO_2 になっている. そのほか Boron-constituent が REM 添加により増加しているが, これはスラグ中の B_2O_3 が REM により還元されたものと考えられる.

つぎに, メタル中に存在する酸化物の結晶形態の確認であるが, これは X線回折によりおこなった.

まず, 10 g 程度の試料を採取し, これをクエン酸ソーダ + $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{SO}_4$ 液中で磁気白金陽極電解法により得た残渣を X線回折した. これらの結果のうち, REM 添加試料の例を Table 5 に示した. REM 添加試料には La_2O_3 , CeO_2 が同定されている. しかし, Al や Si を添加した試料内には完全な Al_2O_3 や SiO_2 が同定されず, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\gamma\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ が回折された. これは顕微鏡観察時にほとんどみられないので, メタル表面に付着したスラグの一部がサンプリング時に混入したためと考えられる. また本法での抽出残渣分析では微量な Al_2O_3 , SiO_2 を検出するのは, 技術的に困難な問題であると推定される. したがって, ここでは顕微鏡観察結果をもとに, メタル中には各

Table 4. Cleanliness in various metals.

Kind of added substance	Supercooling ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	Type of inclusions, $d_{60 \times 400}$ (%)				
		a(REM-Oxide)	b(Al_2O_3)	c(SiO_2)	d(FeO)	e(B-Con.)
REM	3	0.0583	0	0	0	0.0458
Al	15	0	0.0458	0.0250	0	0
Si	30	0	0.0125	0.0583	0.0042	0.0167

Table 5. Results of X-ray diffraction of inclusions extracted from metal added misch metal.

Sample			$\text{SiO}_2(\alpha\text{-quartz})$		$r\text{-CaOSiO}_2$		CeO_2		La_2O_3	
l	I/I_1	d	d	I/I_1	d	I/I_1	d	I/I_1	d	I/I_1
13	20	4.2671	4.26	35						
64	100	3.3470	3.343	100						
10	15	3.1126					3.124	100		
9	14	2.9994							2.980	100
7	11	2.4514	2.458	12						
32	50	2.2659			2.26	100			2.278	58
13	20	1.9601			1.96	50			1.968	63
7	11	1.3872			1.39	45				
5	8	1.1798			1.19	25				

元素の酸化物が生成したことを確認するにとどめる。

5. 考 察

5.1 核生成速度

融体からの結晶生成理論は、蒸気からの液滴核生成モデルを用い、M. VOLMER, A. WEBER¹⁾, D. TURNBULL^ら²⁾により発展されてきており、単位時間、単位体積中の均質核生成頻度 $I(\text{hom.})$ は次式で与えられる。

$$I(\text{hom.}) = N_0 \cdot \frac{k \cdot T}{h} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta G_A}{k \cdot T}\right] \cdot \exp\left[-\frac{16\pi\sigma_{SL}^3 \cdot T_0^2}{3k \cdot \Delta T^2 \cdot H_S^2 \cdot T}\right] \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 N_0 ：溶鉄単位体積中の鉄原子数、 k ：ボルツマン定数、 h ：プランク定数、 T ：過冷却温度、 ΔG_A ：晶出の活性化エネルギー、 ΔT ：過冷却度、 H_S ：凝固潜熱、 σ_{SL} ：固液界面エネルギー、 T_0 ：平衡凝固温度
これに対して不均質核生成頻度 $I(\text{het.})$ は、平滑な触媒物質上に球状カップ状の結晶核が生成すると仮定して、次式で与えられる。

$$I(\text{het.}) = N_S \cdot S_0 \cdot \frac{k \cdot T}{h} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta G_A}{kT}\right] \cdot \exp\left[-\frac{16\pi \cdot f(\theta) \cdot \sigma_{SL}^3 \cdot T_0^2}{3k \cdot \Delta T^2 \cdot H_S^2 \cdot T}\right] \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 N_S ：触媒物質の単位面積と接触する溶鉄の原子数、 S_0 ：溶鉄単位体積あたりの触媒物質の表面積、 $f(\theta)$ ：平衡角函数

なお、 $f(\theta)$ は式 (3)、(4) で与えられる。

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \dots\dots\dots (3)$$

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{LC} - \sigma_{SC}}{\sigma_{SL}} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 σ_{LC} ：溶鉄と触媒物質との界面張力、 σ_{SC} ：固体鉄と媒体との界面張力、 σ_{SL} ：溶鉄と固体鉄との界面張力

式 (1)、(2) とともにある過冷却度になると急激に I が大になる函数で、その過冷却度が臨界過冷却度となる。核生成能が大きいということは臨界過冷却度が小さく、したがって平衡接触角 (θ) が小さくなることである。いま、

式 (2) から種々の酸化物に対する θ を計算し、それらの結果をまとめて Table 6 に示した。

なお、定数値としては、 10^{-4}cm の触媒核が単位体積の溶鉄中に 1 個存在するとして以下の値を用いた。

$$N_S \cdot S_0 = 2.37 \times 10^8 (\text{Fe atom/cm}^3), \Delta G_A = H_S = 2.54 \times 10^{-13} (\text{erg/atom}), \sigma_{SL} = 204 (\text{erg/cm}^2)^{3)}, H_S = 1.91 \times 10^{10} (\text{erg/cm}^3)$$

この結果、 $(\text{REM})_2\text{O}_3$ の臨界過冷却度は Al_2O_3 , SiO_2 に比べて十分小さく、その平衡接触角も小さく、きわめてすぐれた核生成能を有することがわかる。

なお、比較のために FISCHER, ACKERMANN らの行なった MnO の不均質核生成能もあわせて示したが¹⁵⁾, MnO については、臨界過冷却度が 52.7°C と大きく、したがって平衡接触角 θ も他の酸化物に比べて大きくなっている。

ただし、彼等の実験においては、MnO が不均質触媒核として作用したのか、あるいは Mn-Silicate, Mn-Aluminate が作用したのかは疑問であるが、ここではとりあえず MnO が作用したものとして解析した。

このような不均質核生成の液滴モデルに対して STRANSKI は二次元結晶モデルを提出しているが¹⁶⁾, 基本的にはいずれのモデルにおいても、触媒物質と結晶核との間の界面エネルギーが過冷却を支配する基本因子となることにおいては同一であろう。

5.2 核生成能の結晶学的考察

溶鉄中での各種酸化物の核生成能力の大小関係は、これらの酸化物と固体鉄との間の界面エネルギーにより説明しうることがわかったが、この界面エネルギーを支配する因子については¹⁷⁾, 核生成剤の化学的性質¹⁸⁾, 核生成物質の表面のトポグラフィ¹⁹⁾, 触媒物質と結晶核との間の静電位²⁰⁾, および、これらの界面における二相間の格子歪あるいは disregistry¹⁷⁾²¹⁾ らであり、その他種々の因子がある。

これらの因子のうち前三者は簡単に定量化できず、不均質核生成への正確な寄与率はいまだ定量的に求められていないのが現状であろう。一方、不均質核生成時の核生成触媒と結晶核間の格子の disregistry に関しては、

Table 6. The catalytic potency of various oxides.

Nucleant	Experimental number	Critical supercooling ($^\circ\text{C}$)	Equilibrium contact angle	Standard deviation ($^\circ\text{C}$)
Electrolytic iron	51	138.9	—	19.0
Electrolytic iron + SiO_2	20	29.5	26.8°	15.8
Electrolytic iron + Al_2O_3	22	13.9	18.3°	8.6
Electrolytic iron + RE_2O_3	8	3.0	8.5°	1.9
Electrolytic iron + MnO ²⁹⁾	9	52.7	36.5°	12.0

TURNBULL and VONNEGUT²¹⁾ により理論的に述べられており、また、BRAMFITT¹⁷⁾ は 20 種類の炭化物と窒化物の過冷度を真空誘導炉内で測定し、不均質核生成に効果のあった TiN, TiC, SiC, ZrN, ZrC, WC の 6 種類の化合物の過冷度を disregistry の面から検討し、Turnbull and Vonnegut の理論式の妥当性を確認している。しかし、WC の disregistry については、Turnbull and Vonnegut の式からはづれ、WC の過冷度が説明しがたく、WC と δ 鉄の格子方向、格子面の組み合わせ方法に問題があることを指摘している。

このように立方晶系と六方晶系のように、結晶型が異なる物質に適用するには、両相の格子配列間に生ずる角度差を考慮しなければならず、これに着目し、修正式を提案している。その修正式は式(5)によつてあらわされる。

$$\delta_{(hkl)_s}^{(hkl)_n} = \sum_{i=1}^3 \frac{|(d[uvw]_s^i \cos \theta_1) - d[uvw]_n^i|}{\frac{d(uvw)_n^i}{3}} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

ここで、(hkl)_s = 核生成触媒の低次指数面、[uvw]_s = (hkl)_s 面の低次指数方向、(hkl)_n = 核生成鉄の低次指数面、[uvw]_n = (hkl)_n 面の低次指数方向、d[uvw]_n = [uvw]_n に沿う原子間距離、d[uvw]_s = [uvw]_s に沿う原子間距離、θ₁ = [uvw]_s と [uvw]_n 間の角度

この式を Turnbull-Vonnegut の “Linear disregistry” に対して、BRAMFITT は、 “Planar disregistry” と称している。

しかしながら、酸化物についてとり扱った例はほとんどみられず、ここでは (REM)₂O₃, Al₂O₃, SiO₂ および MnO の核生成能を上記 Planar disregistry により考察する。

5.2.1 Ce₂O₃

La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺ などの希土類元素の三二酸化物の結晶構造は、A, B および C 型に分類され、イオ

ン半径比 r_M/r_O の値から、La₂O₃ 型および Sm₂O₃ 型酸化物はイオン結合からなる化合物であると考えられる²²⁾。

REM 系介在物の電解抽出残渣の X線回折から、La₂O₃ 型 (A 型) であると考え、その代表的な La₂O₃ 型酸化物の格子定数を Table 7 に示す。REM の主要成分は Ce であることから、その結合式は Ce₂O₃ とし、これらと δ 鉄の結晶格子の不適合度を求める。純鉄の溶融点では格子が膨張しており、その線膨張率を 8.3 × 10⁻⁶/deg とし²⁴⁾、Ce₂O₃ の 1538°C での a₀ を求めると 3.9376 (Å) になる。一方、δ 鉄の a₀ は 2.9315 (Å) とし¹⁷⁾、これらの両者間の不適合度を計算した。

Fig. 7, 8, 9 に δ 鉄の低次指数面として (110), (100), (111) 面を Ce₂O₃ の (0001) 面にマッチングさせた結果を示した。また、それらのマッチング面における不適合度の計算結果は Table 8 にまとめて示したが、Ce₂O₃ の (0001) 面と δ 鉄の (111) 面が最も misfit が小さく、その値はわずか 5% である。

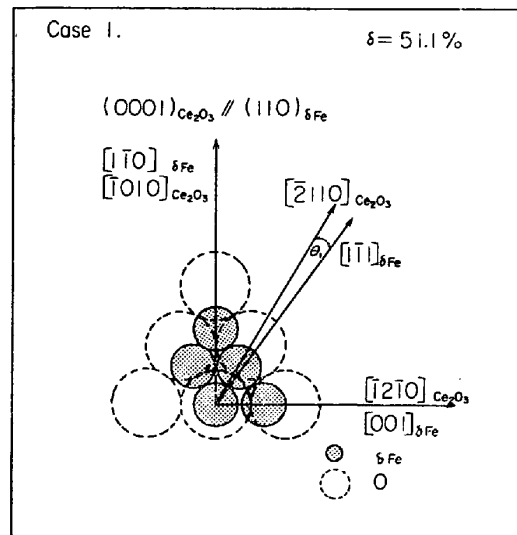


Fig. 7. The crystallographic relationship at the interface between the (0001) of Ce₂O₃ and the (110) of δFe.

Table 7. Crystal structure of nucleants.

Nucleant	Crystal system	Lattice parameter (Å)			Linear thermal coefficient of expansion 10 ⁶ ·deg ⁻¹
		a ₀	c ₀	a ₀ (at 1538°C)	
La ₂ O ₃	Hexagonal	3.934 ²⁷⁾	6.134	3.938	8.3 ²³⁾
Ce ₂ O ₃		3.888 ²⁸⁾	6.062		
Pr ₂ O ₃		3.856 ²⁹⁾	6.008		
Nd ₂ O ₃		3.836 ³⁰⁾	6.000	4.814	7.5 ²⁴⁾
Al ₂ O ₃		4.759 ³¹⁾	12.991		
SiO ₂	Cubic	7.120 ³²⁾	—	7.153	3.0 ²⁵⁾
MnO		4.445 ³³⁾	—	4.520	11.0 ²⁶⁾

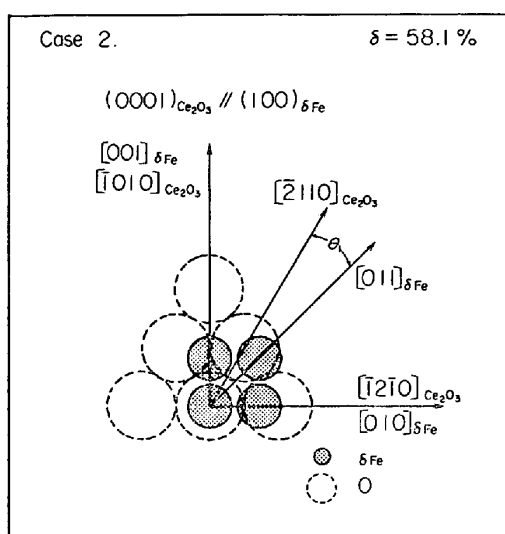


Fig. 8. The crystallographic relationship at the interface between the (0001) of Ce_2O_3 and the (100) of δFe .

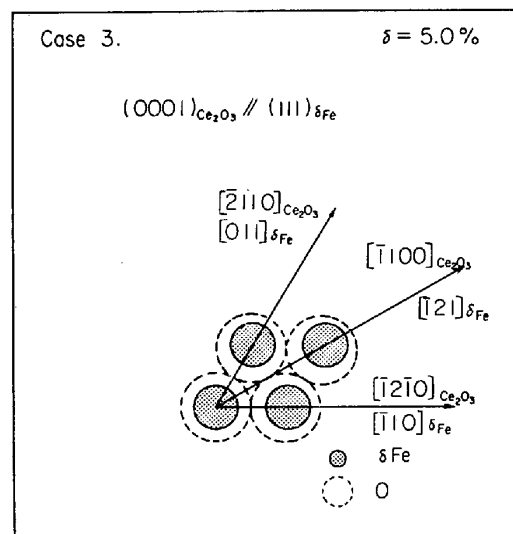


Fig. 9. The crystallographic relationship at the interface between the (0001) of Ce_2O_3 and the (111) of δFe .

Table 8. The planar registry of Ce_2O_3 and δ -iron.

Case	$[hkl]_s$	$[hkl]_n$	$d[hkl]_s$	$d[hkl]_n$	θ_1 , deg	$d[hkl]_s \cdot \cos \theta_1$	$\delta \frac{(hkl)_s}{(hkl)_n}$
1) $(0001)_{\text{Ce}_2\text{O}_3} // (110)_{\delta\text{Fe}}$	$[\bar{1}2\bar{1}0]_{\text{Ce}_2\text{O}_3}$	$[001]_{\delta\text{Fe}}$	3.9376	2.9315	0	3.9376	51.1
	$[2110]_{\text{Ce}_2\text{O}_3}$	$[1\bar{1}1]_{\delta\text{Fe}}$	3.9376	2.5388	5.3	3.9208	
	$[1010]_{\text{Ce}_2\text{O}_3}$	$[110]_{\delta\text{Fe}}$	6.8201	4.1457	0	6.8201	
2) $(0001)_{\text{Ce}_2\text{O}_3} // (100)_{\delta\text{Fe}}$	$[\bar{1}2\bar{1}0]_{\text{Ce}_2\text{O}_3}$	$[010]_{\delta\text{Fe}}$	3.9376	2.9315	0	3.9376	58.1
	$[2110]_{\text{Ce}_2\text{O}_3}$	$[011]_{\delta\text{Fe}}$	3.9376	4.1457	15	3.8382	
	$[1010]_{\text{Ce}_2\text{O}_3}$	$[001]_{\delta\text{Fe}}$	6.8201	2.9315	0	6.8201	
3) $(0001)_{\text{Ce}_2\text{O}_3} // (111)_{\delta\text{Fe}}$	$[\bar{1}2\bar{1}0]_{\text{Ce}_2\text{O}_3}$	$[\bar{1}10]_{\delta\text{Fe}}$	3.9376	4.1457	0	3.9376	5.0
	$[\bar{1}100]_{\text{Ce}_2\text{O}_3}$	$[121]_{\delta\text{Fe}}$	6.8201	7.1806	0	6.8201	
	$[2110]_{\text{Ce}_2\text{O}_3}$	$[011]_{\delta\text{Fe}}$	3.9376	4.1457	0	3.9376	

5.2.2 Al_2O_3

ここで対象とすべき三酸化アルミニウムの構造は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型であり、Oは六方最密充填構造に配列し、Alはそのすきまの2/3個のすきまに入り、6個のOで囲まれた八面体の中心に位置している。その常温での格子定数はTable 7に示したように $a_0 = 4.7589(\text{\AA})$ であり、温度因子を考慮して補正すると 1538°C では $4.8138(\text{\AA})$ となる。

Al_2O_3 の(0001)面と δFe の(110)、(100)、(111)面をそれぞれマッチングさせると、 $(0001)\text{Al}_2\text{O}_3 // (111)\delta\text{Fe}$ の場合が最も不整合度が小さく、その値は16.1%である。

この場合の Al_2O_3 と δFe の界面の構造はFig. 10に示したとおりである。

5.2.3 SiO_2

SiO_2 はイオン性と共有性の結合をほぼ同程度にもつ

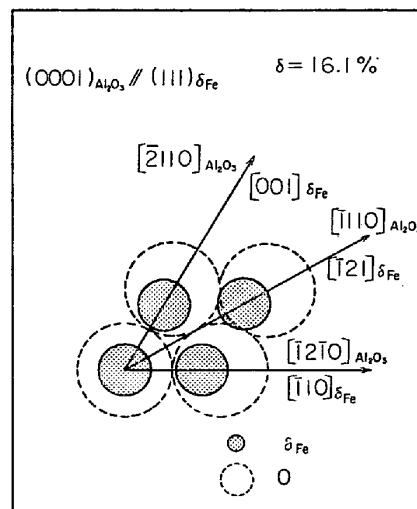


Fig. 10. The crystallographic relationship at the interface between the (0001) of Al_2O_3 and the (111) of δFe .

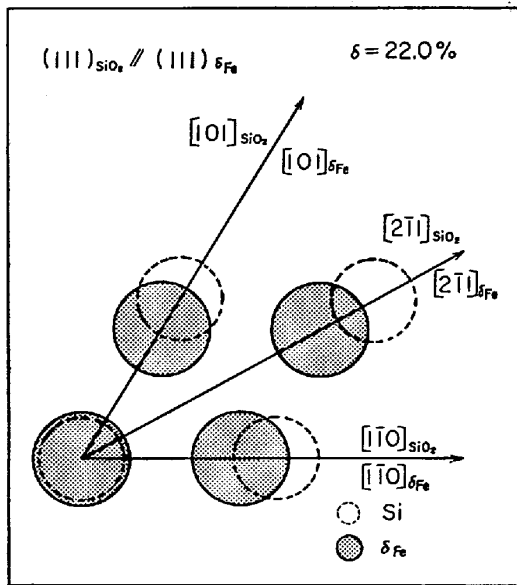


Fig. 11. The crystallographic relationship at the interface between the (111) of β -cristobalite and the (111) of δ Fe.

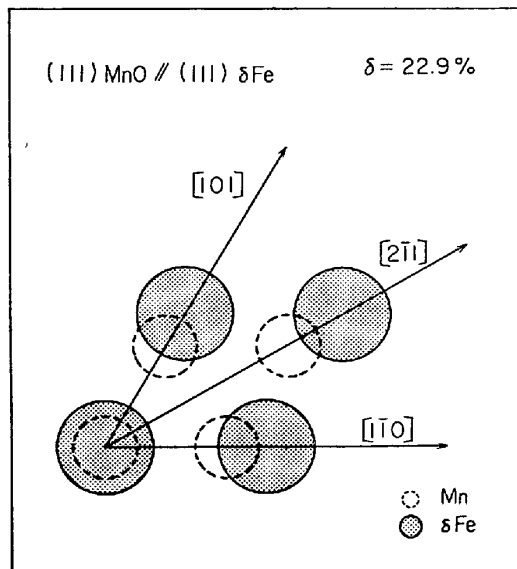


Fig. 12. The crystallographic relationship at the interface between the (111) of MnO and the (111) of δ Fe.

た酸化物であり、多くの変態がある。構造型には quartz, tridymite および cristobalite の 3 種があり、それぞれに β (高温形) 変態と α (低温形) 変態とがある。

さて、純鉄の凝固する 1538°C においては β -cristobalite が析出するが、この構造は、diamond 型の面心格子であり、Si は C と同じような位置をしめ、Si と Si との間に O がはいつた構造であり、したがって zincblende ZnS 型の構造である。このような構造を有する β -cristobalite の (100), (110), (111) 面に δ Fe の

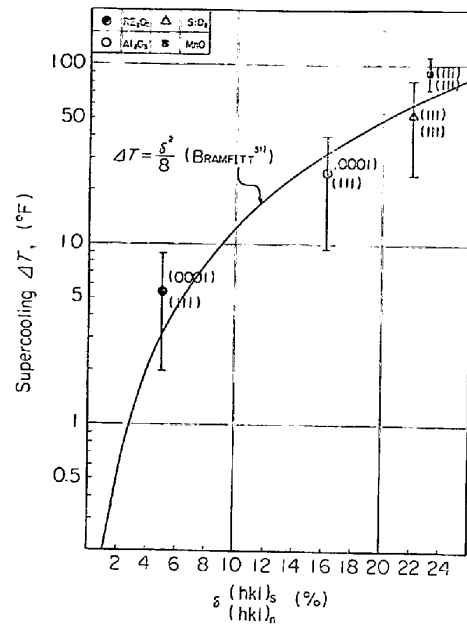


Fig. 13. Relationship between the planar discrepancy δ and supercooling ΔT of various nucleant.

(100), (110), (111) 面をそれぞれマッチングさせ、格子の不整合度をみる。計算結果から、Fig. 11 に示したように $(111)_{\text{SiO}_2} // (111)_{\delta\text{Fe}}$ の界面が最も安定と考え、その δ は 22.0% になる。

5.2.4 MnO

MnO は NaCl 型構造で、この低級酸化物は必ずしも化学量論的な組成をとらず、いわゆる berthollide 型の化合物であり、0 量によつてその格子定数も異なる。その結合もおもにイオン結合である。その格子定数は常温では 4.445 \AA で、 1538°C ではほぼ 4.5202 \AA になる。MnO と δ Fe の種々の面をマッチングさせ、それらの不整合度をみると $(111)_{\text{MnO}} // (111)_{\delta\text{Fe}}$ の界面が最も安定であり、Fig. 12 に示したようにその δ は 22.9% になる。

このようにして求めた二結晶界面の格子の不整合度 δ と過冷度 ΔT の関係を整理すると Fig. 13 のようになり、実験的にもとめた $(\text{REM})_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , SiO_2 の臨界過冷度は結晶の δ により理論的に裏づけられ、説明できることがわかる。

6. 結 言

鉄の凝固時の不均質核生成におよぼす酸化物の影響を知るため、Tammann 炉にてスラグ下による過冷度測定を行ない、 Al_2O_3 , SiO_2 , Ce_2O_3 が存在する場合の臨界過冷度、平衡接触角を定量化した。また核生成におよぼす効果を Al_2O_3 , SiO_2 , Ce_2O_3 , MnO と δ 鉄の界面の

結晶格子の不整合度より考察し、以下のような結果を得た。

1. (REM)₂O₃ の臨界過冷度は 3 °C であり, Al₂O₃ の 14 °C, SiO₂ の 30 °C に比べて十分小さい。
2. 過冷実験後のメタル中の介在物を EPMA で同定し, それぞれ (REM)₂O₃, Al₂O₃, SiO₂ の存在を確認した。また, 電解抽出残渣の X 線回折により (REM)₂O₃ を同定した。
3. (REM)₂O₃ の平衡接触角は 8.5° と算出され, Al₂O₃ の 18.3°, SiO₂ の 26.8° に比べて小さく, これは非常に効力のある核生成物質であろう。
4. Ce₂O₃ と δFe の不整合度は (0001)Ce₂O₃//(111)δFe のマッチング面が最も小さく, その $\delta_{(111)\delta Fe}^{(0001)Ce_2O_3} = 5.0\%$ であり, 臨界過冷度を良く説明できる。
5. Al₂O₃, SiO₂, MnO の不整合度は結晶形態を考慮すると, $\delta_{(111)\delta Fe}^{(0001)Al_2O_3} = 16.1\%$, $\delta_{(111)\delta Fe}^{(111)SiO_2} = 22.0\%$, $\delta_{(111)\delta Fe}^{(111)MnO} = 22.9\%$ が各酸化物の臨界過冷度を最も良く説明できる。

文 献

- 1) M. VOLMER and A. WEBER: Z. Chem., 119(1925), p.277
- 2) R. BECKER and W. DOERING: Ann. Phys., 24 (1935), p.719
- 3) J. H. HOLLOWOM and D. TURNBULL: Prog. in Met. Phys., 4 (1953), p.333
- 4) R. E. GECH and D. TURNBULL: J. Metals, 3 (1951), p.242
- 5) J. H. HOLLOWOM and D. TURNBULL: J. Metals, 3 (1951), p.803
- 6) R.S. WAGNER: AIME, Conf. on Advanced Electronic Materials, 19(1962), p.234
- 7) W. A. FISCHER and T. OHASHI: Arch. Eisenhüttenw., 42(1971)8, p.533
- 8) G.L.F. POWELL and L.M. HOGAN: J. Inst. Metals, 93(1964~65), p.505
- 9) A.R. UBBELOHDE: Liquids, (1965), p.226[Elsevier Publishing Company]
- 10) A. KOHN: Mem. Sci. Rev. Met., 59(1962), S.713
- 11) 大橋, W. A. FISCHER: 鉄と鋼, 58 (1972)11, S.344
- 12) D.E. OVSIENKO and V.P. KOSTYUCHENKO: Growth of Crystals, 3 (1962), p.76, New York
- 13) P. BARDENHEUER and R. BLECKMANN: Stahl u. Eisen, 61 (1941), p.49
- 14) W. PATTERSON, S. EENGLER, and R. MOSER: Giessereiforschung, 21(1969)2, p.51
- 15) W. A. FISCHER and W. ACKERMAN: Arch. Eisenhüttenw., 38(1967), p.15
- 16) I.N. STRANSKI: Phsikalisch-Chemische Kristallographie, (1968), p.221 [VEB Deutscher Verlag für Grundstvfindustrie Leipzig]
- 17) B. L. BRAMFITT: Met. Trans., 1 (1970), p.1987
- 18) B. E. SUNDQUIST and L. F. MONDOLFO: Trans. AIME, 221 (1961), p.607
- 19) G. M. POUND: Liquid Metals and Solidification, ASM, (1958), p.87
- 20) W. A. TILLER and T. TAKAHASHI: Acta Met., 17 (1969) p.483
- 21) D. TURNBULL and B. VONNEGUT: Ind. Eng. Chem., 44 (1952)6, p.1292
- 22) 成田: 鉄と鋼, 53 (1967)8, p.1024
- 23) K. A. GTSHNEYDER: Splavy retskozemeinykh metallou, Izd-vo «Mir», 1965
- 24) F. E. KUSENKO and P. U. GEID: Zok, 1960, No. 30, S. 38-47
- 25) E. STARITSKY: Analytical Chem., 28(1956), p.2023
- 26) K. MASAN and H. SUKEAKI: J. Phys. Soc. Japan, 17(1962), p.1022
- 27) K.A. GSCHNEIDNER, Jr: Rare Earth Alloy, D. van Nostrand Co., Inc. Princeton New Jersey, (1960)
- 28) D.J.M. BEVAN: J. Inorg. Nuclear Chem., 1(1955) p.49
- 29) Div. Applied Phys., Polytechnic Inst. of Brooklyn, N. Y. (1955)
- 30) SWANSON, et al.: NBS Circular 539, 4 (1953), p.26
- 31) C. D. HODGMAN: Handbook of Chemistry and Physics 34 ed., (1952, 1953), Chemical Rubber Publishing Co., 2310 Superior Ave N. E., Cleveland, Ohio
- 32) 吉木: 鉱物工学, (1959), [技報堂]
- 33) SWANSON et al.: NBS Circular 539, 5 (1955)