

## 論文

Fe-Si-O 合金の凝固過程における SiO<sub>2</sub> 介在物の生成機構坂上 六郎\*・笹井 興士\*<sup>2</sup>

## Formation Mechanism of Silica Inclusion during Solidification of Fe-Si-O Alloys

Rokuro SAKAGAMI and Takashi SASAI

## Synopsis :

During the repeated cooling and heating of Fe-Si-O alloys ( $0.07 < \text{Si}\% < 0.81$ ) from 1600°C to 1555°C, specimens were sampled from the melt at 1555°C by using Cu sampler, silica tube (inner diameter: 4mm) or silica sampler (10mm). The behavior of the oxide phases formed during solidification of the specimen was reported, with particular attention paid to the distribution and morphology of dendritic inclusion precipitated in the intercellular region of solidified structure. From a qualitative investigation of formation mechanism, it was concluded that very fine silica particles, presumably of several tens angstrom in size, were readily formed in the boundary layer enriched with silicon and oxygen, and the reaction  $\text{Si} + 2\text{O} = \text{SiO}_2$  proceeded there to equilibrium during solidification, and they were pushed along by the advancing solid and gradually accumulated just ahead of the solid-liquid interface. Silica inclusion was formed by successive adhesion of silica particles to the possible nuclei suspended in the liquid phase after enough accumulation was built up, and the morphology of silica inclusion was strongly influenced by the size of very fine silica particle.

## 1. 緒 言

シリカをつばに溶解した Fe-Si-O 合金を 1600°C の平衡状態から冷却する途中 1555°C で採取した試料には、通常溶鉄の冷却過程で生成した直径 7~20 μ の大粒子と試料の凝固時に生成した直径 4~5 μ の中粒子および小粒子が存在する。

このうち試料の最終凝固相である cell 境界部に析出した小粒子には、直径 0.5~1.5 μ の球形粒子や枝の直径が 0.3~0.5 μ の樹枝状介在物が含まれるが、後者については、形状、分布状態など、なお確認を要する問題が残されていた。

本報では、樹枝状介在物の生成状況を新たに調査した結果と、これまで得られた知見に基づいて考察した凝固過程における SiO<sub>2</sub> 介在物の生成機構について報告する。

## 2. 実験方法

1600°C でシリカをつばに溶解した電解鉄やく 600 g に 0.1~0.85 wt% 相当の金属 Si を添加し、平衡状態に到達した 20 min 後に高周波の加熱電源を切断する。

温度が 1555°C に低下した時点で内径 4 mm の Cu サンプラーとシリカチューブ (採取後水冷) もしくは内径 10 mm の石英サンプラー (空冷) によつて試料を採取したのち、再び加熱して 1600°C に 20 min 保持する。以後数回冷却加熱を繰り返し、各冷却過程の 1555°C で試料を採取した。

試料の凝固方向に平行と垂直な断面を暗視野顕微鏡、走査電顕で観察して樹枝状介在物の分布状態および析出形態を調査したが、バフ研磨面では球形粒子との区別が不可能なため、5% 過塩素酸、35% ブチルセロソルブを含むメタノール溶液中で表面を短時間電解エッチングした試料を観察に供した。

## 3. 実験結果

## 3.1 樹枝状介在物の分布状態

以下種々の条件下で生成した樹枝状介在物の分布状態を説明する。

## 3.1.1 試料の凝固速度による分布状態の変化

Photo. 1 は 0.1%Si 添加後 4 回目の冷却過程で、Cu サンプラー、シリカチューブおよび石英サンプラーによつて採取した試料の凝固方向に平行な断面の一部を中心

昭和 57 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 10 月 13 日受付 (Received Oct. 13, 1982)

\* 東北大学金属材料研究所 工博 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

\*<sup>2</sup> 東北大学金属材料研究所 (現: 日本重化学工業(株)) 工博 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Now Japan Metals & Chemicals Co., Ltd.)

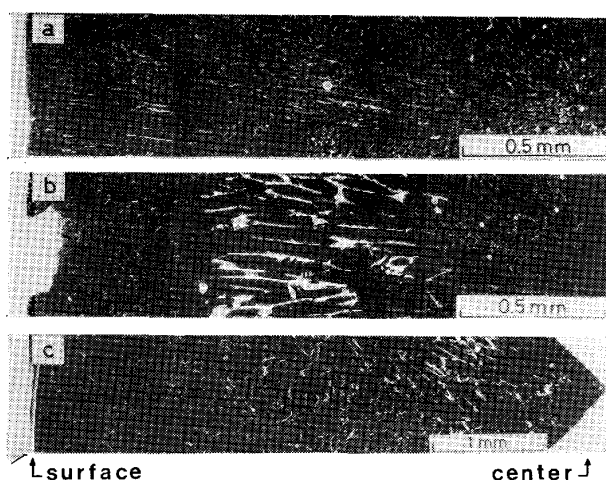


Photo. 1. Spherical particle and dendritic inclusion precipitated in the intercellular region of the specimens sampled by a) Cu sampler, b) silica tube, c) silica sampler (added Si: 0.1%).

部から外周まで示したものである。

抽出介在物の観察から前報でも述べたように、Cu サンプラーのような急冷試料では樹枝状介在物はまったく生成せず、小粒子はすべて球形粒子として析出する。逆に石英サンプラーで採取した徐冷試料では、球形粒子は中心部に少量生成するだけで、大半は樹枝状もしくは棒状介在物となる。凝固速度が両者の中間に相当するシリカチューブの試料に球形粒子と樹枝状介在物が生成するが、この場合球形粒子は試料の外層部と中心部に、樹枝状介在物は中間部に選択的に析出することが明らかとなった。

### 3.1.2 Si 添加量の影響

Photo. 2 には、0.1, 0.42, 0.85%Si 添加後の 4 回目の冷却時シリカチューブで採取した試料を示したが、Si 添加量の増加とともに樹枝状介在物は著しく減少し、また枝の長さも短くなる。しかしながら、いずれの場合も

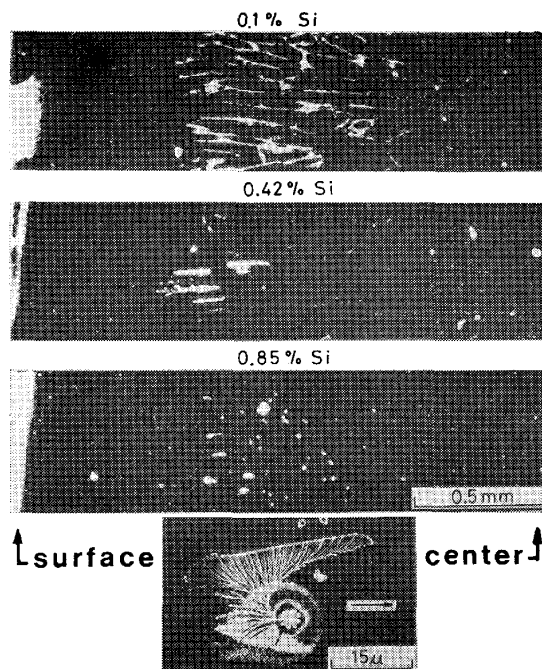


Photo. 2. Dendritic inclusion in the specimens of various silicon contents (sampler: silica tube).

析出範囲は試料の中間部に限られる。なお Si 0.85% の場合の樹枝状介在物は、写真のように中粒子を核として成長したと見られるものが多かつた。ここで矢印は凝固の進行方向を示す。

### 3.1.3 冷却加熱の繰り返しによる分布状態の変化

Photo. 3 には、Si 0.1% 添加後の 1 回目と 4 回目の冷却直前の 1600°C と冷却途中の 1555°C の溶湯からシリカチューブで採取した試料の分布状態を示した。

写真から明らかのように、1600°C, 1555°C とともに 1 回目の樹枝状介在物は断続的かつ整列度も悪いのに対し、4 回目のそれは整列度がよく、cell 境界に沿って枝が長く伸びている。同様な傾向は樹枝状介在物の生成しない Cu プラーでも認められ、この場合球形粒子の整列度は 1 回目より 4 回目のほうがよかつた。

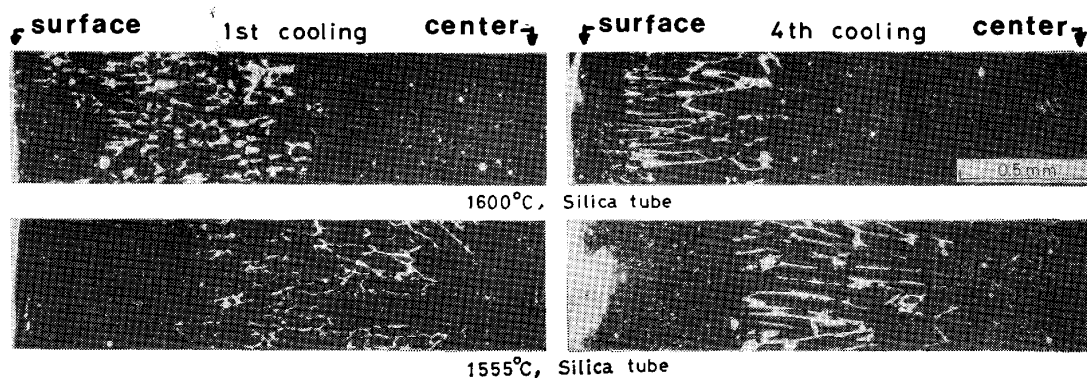


Photo. 3. Change in the distribution of dendritic inclusion due to the repeated cooling and heating cycle (added Si: 0.1%, sampler: silica tube).

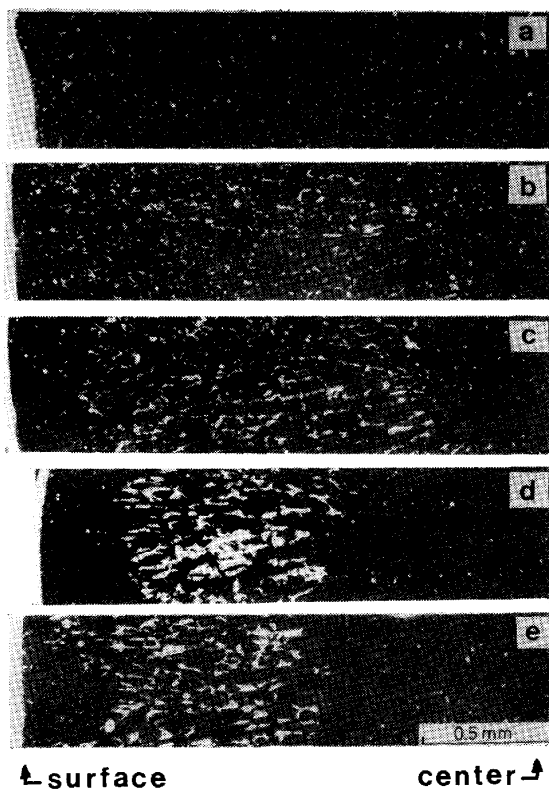


Photo. 4. Distribution of dendritic inclusion in the suction samples taken at a) 25 s, b) 1.5 min, c) 3 min, d) 6 min and e) 20 min after 0.1% silicon addition into liquid iron.

また  $1600^{\circ}\text{C}$  と  $1555^{\circ}\text{C}$  を比較すると、樹枝状介在物の析出領域は1回目も4回目もいずれも  $1600^{\circ}\text{C}$  のほうが  $1555^{\circ}\text{C}$  より若干外側に存在しており、採取温度の影響が現れている。

#### 3.1.4 Si 脱酸後の保持時間と分布状態

Photo. 4 に、初酸素濃度 550 ppm の溶鉄に  $1600^{\circ}\text{C}$  で Si 0.1% 添加後 25 s, 1.5, 3, 6, 20 min にシリカチューブで採取した試料を示した。これら試料の全酸素濃度はそれぞれ 500, 420, 300, 210, 190 ppm である。

樹枝状介在物は脱酸直後は著しく少なく、1.5, 3 min と増加してくるが、この時期は断続的で短くかつ球形粒子から発生したと見られるものが多い。また外周部と中心の近傍を除く広範囲に分布している。以後時間の経過とともに、しだいに中間部のより狭い範囲に整列して発生するようになる。

Si 0.42% 添加の場合は、樹枝状介在物は直後から 6 min まで存在しなかった。

### 3.2 樹枝状介在物の析出形態

次に析出形態を検討したが、樹枝状介在物は球形粒子と異なり、cell 境界面に沿って試料の表面から内部に連続して、また複雑な形状で広がっているため、一つの断面だけを観察しても内部の実態を把握することはできな

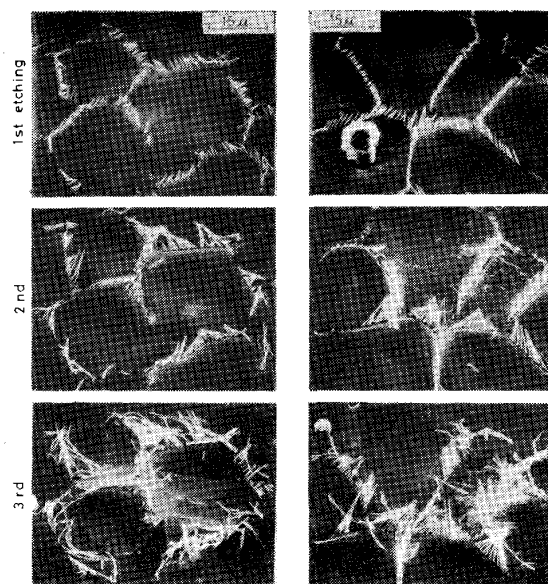


Photo. 5. Examples of dendritic inclusion appeared on the section perpendicular to the direction of solidification by successive electrolytic etching (added Si : 0.1%, sampler : silica tube).

い。そこで凝固方向に垂直と平行な断面について電解エッチングを 2~3 回行い、地鉄の溶解とともに表面の同一場所に露出してくる樹枝状介在物を観察することによって、析出状況を推定した。1回のエッチングによつて溶解する表面層の厚さは  $3\sim 5\mu$  である。また観察には、樹枝状介在物の最も多発する Si 0.1% 添加の試料を選んだ。

#### 3.2.1 垂直断面

Photo. 5 の二例は、4回目の冷却途中シリカチューブで採取した試料の凝固方向に垂直な断面を3回エッチングした場合である。いずれも樹枝状介在物の枝はこの断面にはほぼ垂直な方向に伸びているのがわかる。

#### 3.2.2 平行断面

これに対して凝固方向に平行な断面では、最初の研磨面が cell 境界をどのような位置で切断するかによつて、エッチングに伴う介在物の露出状況が異なり、事情は垂直断面の場合ほど単純ではない。

いま cell の形状を六角柱とすると、切断位置として Fig. 1 のような 4 case が考えられる。case 1 は破線で示したエメリー仕上げ面が、平行に並んだ cell 境界をほぼ直角に切断する場合で、エッチングを繰り返しても隣り合った境界面に析出した樹枝状介在物の間隔は変化しない。また境界面をこれに平行な方向から観察するので、析出状態の詳細は確認困難である。case 2 は図の破線の位置で切断したときで、1回目のエッチングで表面に露出した介在物は、2回目のエッチングによつてさら

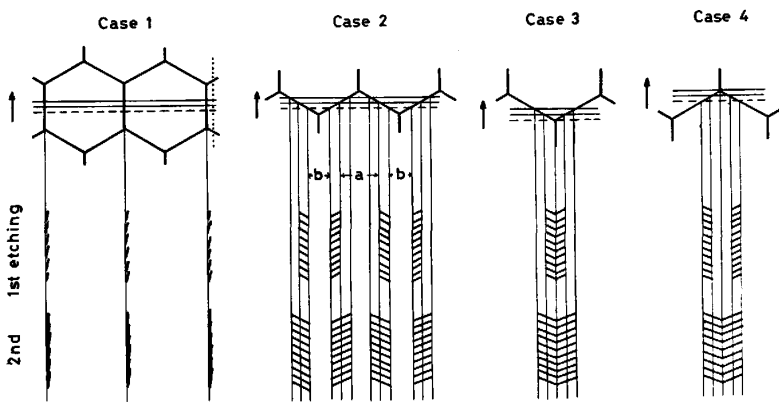


Fig. 1. Dendritic inclusion appeared on the four sections parallel to the direction of solidification by successive electrolytic etching.

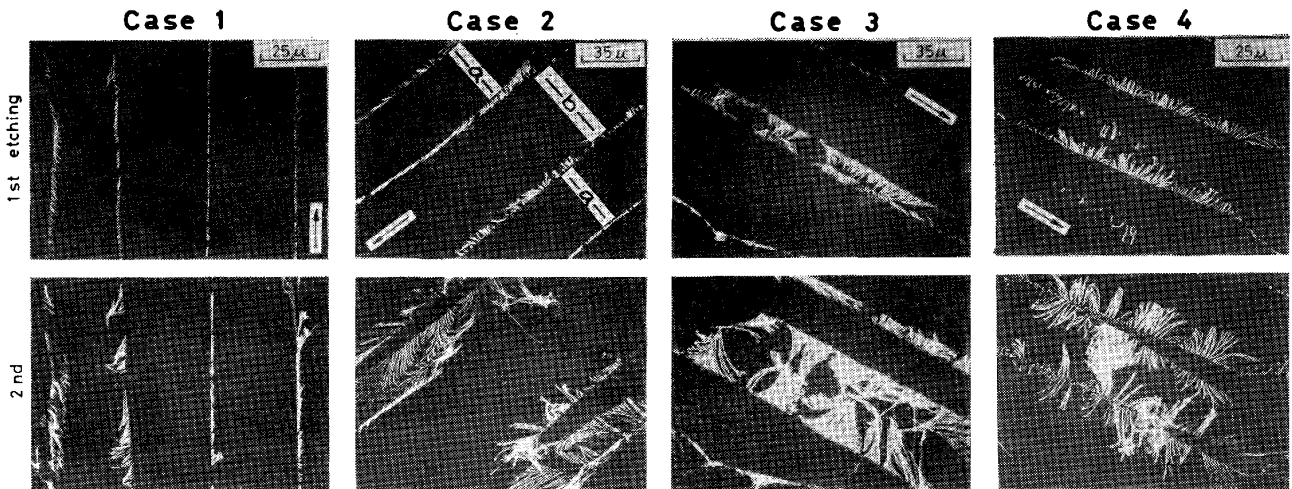


Photo. 6. Examples of dendritic inclusion appeared on the four sections parallel to the direction of solidification by successive electrolytic etching (added Si: 0.1%, sampler: silica tube).

に広範囲に観察されるようになる。この場合間隔  $a$  はエッチングの都度減少するが、間隔  $b$  は変化しない。case 3 は cell 境界の交線に沿って切断した場合で、2回のエッチングによつて樹枝状介在物は交線の両側に広がる。case 4 は、case 3 を逆方向からエッチングした場合である。1回目のエッチングで交線の両側の離れた場所に露出した樹枝状介在物は、2回目のエッチングで交線の所まで現れる。

なおこれらのほかに、境界面に平行に切断する場合も考えられるが (case 1 の点線)、実現頻度はきわめて低いと予想される。これまで調査した範囲では、該当例は皆無であった。

Photo. 6 には、それぞれの case に該当する観察結果を一例ずつ、また Photo. 7 には、case 3, 4 の交線近傍における析出状況を示した。矢印は凝固の進行方向である。

上記のように、case 1 ではエッチングによつて樹枝状介在物の間隔は変化せず、一方 case 2 では間隔  $a$  は減少するに対し、間隔  $b$  は不変である。

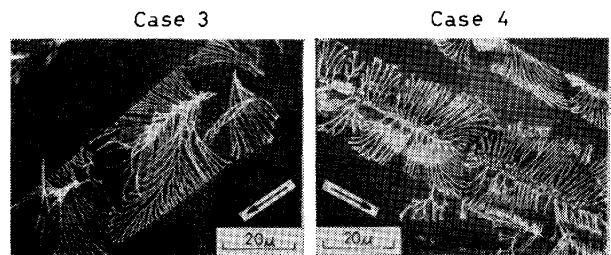


Photo. 7. Dendritic inclusion in the vicinity of the node of cellular structure.

析出形態については、case 2 で樹枝状介在物の枝は凝固の進行方向と逆方向の両方に伸びているのが観察されるが、さらに case 3, 4 における露出状況から、樹枝状介在物は cell 境界の交線部分で発生し、ここから境界面に沿つて交線の両側に、全体として凝固方向に枝がより長く伸びてはいるが、ほぼ放射状に成長していることがわかる。また Photo. 7 から明らかなように、樹枝状介在物は、4回目の冷却時採取した試料のように、整列して長く伸びている場合でも、境界面に断続的に発生しており、隣接する介在物の間に若干のすきまが存在す

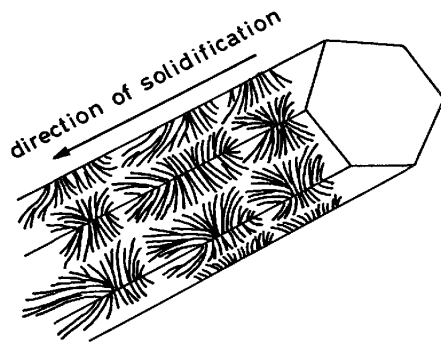


Fig. 2. Schematic illustration of dendritic inclusion precipitated on the faces of a hexagonal cell.

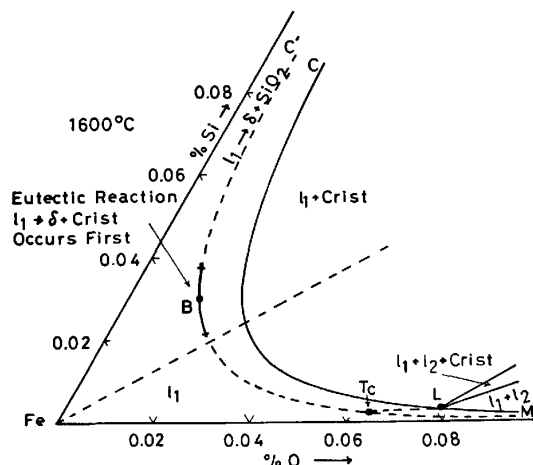


Fig. 3. Phase relationship near the Fe-corner (by R. K. IYENGAR and W. O. PHILBROOK<sup>3)</sup>).

る。  
Fig. 2 は、以上述べたような観察事実をもとに推定した樹枝状介在物の生成状況を、模式的に示したものである。

#### 4. 考 察

Fe-Si-O 溶融合金の冷却過程では、温度の低下とともにきわめて微細な SiO<sub>2</sub> が連続的に生成し、これらが溶鉄中に存在する特定の不純物微粒子に順次付着することによって大粒子に成長することを説明したが<sup>2)</sup>、大粒子と凝固時に生成する中、小粒子の生成挙動には、種々の点で密接な関連が認められることから<sup>1)</sup>、両者の生成機構は本質的に類似したものと予想される。

##### 4.1 微細 SiO<sub>2</sub> の生成と cell 状凝固組織

最初に Fe-Si-O 系の Fe コーナの相関係を説明しておく<sup>3)</sup>。Fig. 3 で曲線 CL は SiO<sub>2</sub> 飽和の液相面上の 1600°C の等温線である。また曲線 C'T<sub>c</sub> はこの液相面と δ-Fe の晶出する液相面が正接する点の軌跡であり、この曲線に従って l<sub>1</sub> → δ + crist. の共晶凝固が進行する。

1600°C でシリカをつぼと平衡する溶鉄を冷却すると、SiO<sub>2</sub> (大粒子) を晶出しながら溶鉄組成は CL 線上の点から Fe と SiO<sub>2</sub> を結ぶ直線に平行に Fe コーナに向かつて移動し、C'T<sub>c</sub> 線に到達する。ここから凝固が始まるが、このときの溶鉄組成が両液相面の最初に正接する balanced composition B (1535°C, 0.03%Si, 0.014%O) よりも上方にある場合は、酸素より Si が多量に排出され、また SiO<sub>2</sub> の生成による濃度の減少率も Si のほうが小さいため、凝固の進行に伴って残液の Si 濃度は増加し (酸素濃度は減少)、逆に下方に存在する場合は酸素濃度が増加する (Si 濃度は減少)。後者では残液組成が T<sub>c</sub> 点 (1533°C, 0.001%Si, 0.064%O) に到達すると、共晶凝固から偏晶凝固 l<sub>1</sub> → δ + l<sub>2</sub> (Fe シリケート) へ凝固様式が移行し、以後 δ, l<sub>2</sub> を晶出しつつ残液組成は T<sub>c</sub>M 線に沿って変化してゆく。

さて固相の生成によつて固液界面に排出された Si, 酸素は拡散によつて界面前方に運ばれるが、これら溶質の濃化した境界層では直ちに微細 SiO<sub>2</sub> が生成すると考えられる。しかしながらこの領域の溶解酸素濃度は測定不可能であり、このさい微細 SiO<sub>2</sub> の生成がどの程度まで進行するか、換言すれば、この領域で Si + 2O = SiO<sub>2</sub> の平衡が成立しているかどうかは不明である。

この点については、冷却過程における溶解酸素変化<sup>2)</sup> または Si 脱酸時の溶解酸素の急激な低下<sup>4)</sup> など、既報の結果を参照すると、凝固過程でも微細 SiO<sub>2</sub> は容易にかつ連続的に生成し、界面前方の境界層では凝固の進行中つねに上記の平衡が成立しているとみるのが合理的であろう。

この場合、凝固開始時の溶鉄組成が balanced composition より上方 (Si > 0.1%) かまたは下方 (Si 0.04%) かにより、Fig. 3 で述べた残液の濃度変化に対応

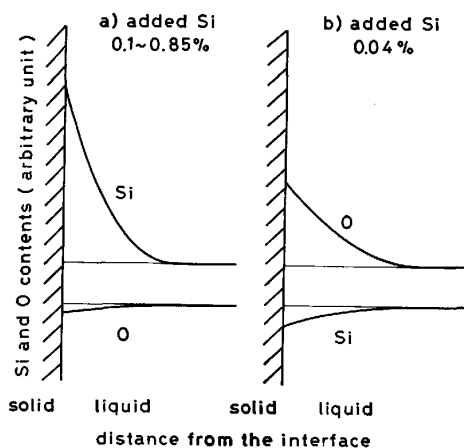


Fig. 4. Silicon and oxygen contents in the boundary layer just ahead of the solid-liquid interface.

して、界面前方には Fig. 4 a, b に示したような Si, 酸素の正負の濃度勾配が形成されることになる。ここで Si, 酸素の濃度勾配を比較すると, Si > 0.1% の場合は Si のほうが, 0.04% の場合は酸素のほうが濃度勾配は大きい。

本実験の試料がいずれも cell 状の凝固組織を呈したのは, B. CHALMERS らの考え方に従えば<sup>9)</sup>, Si (Si > 0.1%) もしくは酸素 (Si 0.04%) の濃度勾配によつて決まる液相線温度より実際の温度が低く, 界面前方の融液が組成的に過冷しているためと解される。

#### 4.2 微細 SiO<sub>2</sub> の蓄積と denuded zone

生成した微細 SiO<sub>2</sub> は固相には捕捉されず, 前進する界面によつて前方に押し出されるので, 凝固の進行とともに界面前方には微細 SiO<sub>2</sub> がしだいに蓄積してくる。

中, 小粒子は大粒子と同様微細 SiO<sub>2</sub> が不純物微粒子の下地に順次付着して成長したものとみなされるが, 試料の外周部に中, 小粒子の少ない denuded zone の存在することは, 下地としての有効度が大きい場合より低いので, これらの粒子が活発に生成するようになるには, 微細 SiO<sub>2</sub> の蓄積量がある程度まで増大する必要のあることを示唆している。

これに関連して前報では<sup>1)</sup>, シリカチューブと石英サンプラー (空冷) で採取した試料の横断面で, 直径を中心線とする幅 1 mm (シリカチューブ) と 2 mm (石英サンプラー) の面内に存在する中粒子の粒子数は, 外周部の denuded zone では著しく少なく, ここから急激に増加して中間部ではほぼ一定となることを報告した。

denuded zone の内側から中間部にわたつて中粒子数が一定の事実, この区間では凝固の進行中一定量 (数) の中粒子が固相内に捕捉される一方, これと同量の微細 SiO<sub>2</sub> が界面前方で生成して絶えず補給されるような状態, つまり微細 SiO<sub>2</sub> の蓄積量一定の状態が成立していることを意味する。すなわちこの区間では, 界面における Si, 酸素の排出量 また界面前方のこれら溶質の濃度勾配がほぼ一定に保たれながら凝固が進行すると推察される。

この状態は, 棒状の二元合金を一定の凝固速度で一方方向凝固したときの定常状態に類似している<sup>6)</sup>。このようなことから, denuded zone は, 中, 小粒子が界面前方および cell 境界部で並行して活発に生成するようにな

るまでの潜伏距離であり, 一方向凝固時の初期トランジェントに相当したものといえよう。

前報で述べたように<sup>1)</sup>, 徐冷試料ほど zone 幅が増大したのは, 初期トランジェントの特性距離  $X_c = D/kR$  ( $D$ : 溶質の拡散定数,  $k$ : 平衡分配係数,  $R$ : 凝固速度) が  $R$  の減少とともに増大することに対応している。

なお, Si 添加量の高い場合 zone 幅が増大したのは, 排出される酸素量が少なく, 微細 SiO<sub>2</sub> の蓄積が中, 小粒子の生成に十分なレベルに達するのが遅くなるためであり, また冷却加熱の繰り返しの伴つて zone 幅の減少したのは, 冷却過程で生成した微細 SiO<sub>2</sub> が試料採取前の溶鉄中に多量残存するようになるため<sup>2)</sup>, 蓄積量がこのようなレベルまですみやかに増大するからと考えられる。

#### 4.3 中粒子の粒子数と形態

前報で中粒子の粒子数は, 石英サンプラー (空冷) のような徐冷試料では著しく減少することを報告したが<sup>1)</sup>, これは界面前方の溶鉄中の温度勾配の低下によつて組成的過冷却が大きくなるため, cell が突出するようになり, cell 境界の溝幅と深さが増大する結果<sup>6)</sup>, 微細 SiO<sub>2</sub> の濃縮が大部分ここで起こるからと解される。また Cu サンプラーで粒子数が減少したのは, 試料の凝固時間が短く, 中粒子の大きさまで成長する粒子が少ないためである。

一方形態については, 実験条件による形態変化の様相が大粒子の場合とまったく同様なことから<sup>1)</sup>, 中粒子の場合も, 球晶の成長機構としてすでに説明した regular branching mechanism の考え方<sup>7)8)</sup>がそのまま適用される。

すなわち, 3 回目以降から double-leaf type や raspberry type の粒子が多発するのは, 冷却加熱の繰り返しの伴つて中粒子発生の下地となる不純物が減少する結果, これに付着する微細 SiO<sub>2</sub> が一般に大きくなり, Fig. 5 のように規則的な分枝を行いながら成長するさいの, 分枝密度が低下するためと考えられる。これに対して Si 0.85% や Cu サンプラーの試料に球形粒子が多いのは, 前者は酸素濃度が低く, 後者では凝固時間が短いため, 生成する微細 SiO<sub>2</sub> が小さく, 成長時に高密度の分枝が起こるからであり, また石英サンプラー (空冷) で raspberry type が多発するのは, 凝固時間が長く, この間に成長した大きな微細 SiO<sub>2</sub> が構成単位になるためと説明することができる。

#### 4.4 小粒子の生成機構

Photo. 1 の Cu サンプラーと石英サンプラーの結果から, シリカチューブで外層部と中心部に球形粒子, 中

† 試料の研磨面や抽出介在物を走査電顕や透過電顕で観察しても, 微細 SiO<sub>2</sub> に相当する数十Å 程度の大きさの介在物は検出されない。一方抽出残渣から求めた試料の全酸素濃度は真空溶融法による酸素分析値と良く一致する。このことから, 微細 SiO<sub>2</sub> は大半が固相の前面に押し出され, 界面前方および cell 境界部で大, 中, 小粒子の生成・成長に消費されると考えられる。

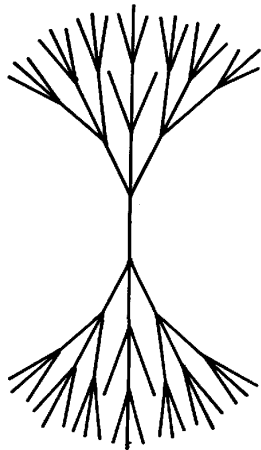


Fig. 5. Illustration of regular periodic branching (by A. KELLER and J. R. S. WARING<sup>7)</sup>).

間部に樹枝状介在物が析出したのは、凝固速度が外層部と中心部では大きく、中間部では小さいからと推測される。Photo. 1 に示したように、cell 間隔が外層部 10~20  $\mu$  から中間部では 20~30  $\mu$  に増大し、中心部では再び中心に向かって減少するのも、このことを裏付けている<sup>9)</sup>。

長尾は、全体が凝固開始温度にある溶湯が円筒状の鋳型内で凝固するときの凝固層の厚さの時間的変化を解析した報告で、凝固速度は鋳型への熱の移動速度の大きい外層部では早い、中間部で遅くなり、さらに中心部では凝固潜熱の発生量が減少するため、再び早くなることを指摘している<sup>10)</sup>。条件は異なるが、本実験で採取した試料の凝固にさいしても、凝固速度に同様な周期的変化の起こることを十分期待してよからう。

このようなことから、小粒子の形態を支配する因子の一つとして凝固速度があり、これが臨界の値より大きい Cu サンプラーやシリカチューブの外層部および中心部では球形粒子が、小さい石英サンプラーやシリカチューブの中間部では樹枝状介在物が生成するとみてよからう。なお 1600°C の試料の樹枝状介在物が 1555°C より外側の領域に発生したことは、採取した溶鉄が高温のとき、凝固速度の遅い領域は外側に移動することを物語っている。

形態を支配するもう一つの因子として、試料の酸素濃度がある。Photo. 2 から明らかなように、酸素濃度が低く、cell 境界に濃縮する微細 SiO<sub>2</sub> の量が少ない場合、樹枝状介在物は生成しにくい。二次元的な狭い空間に微細 SiO<sub>2</sub> の著しく濃縮することが、樹枝状介在物生成の重要な条件としてあげられる。

一方形態観察の結果から注目すべきことは、Fig. 2 に描いた形態と regular branching mechanism による

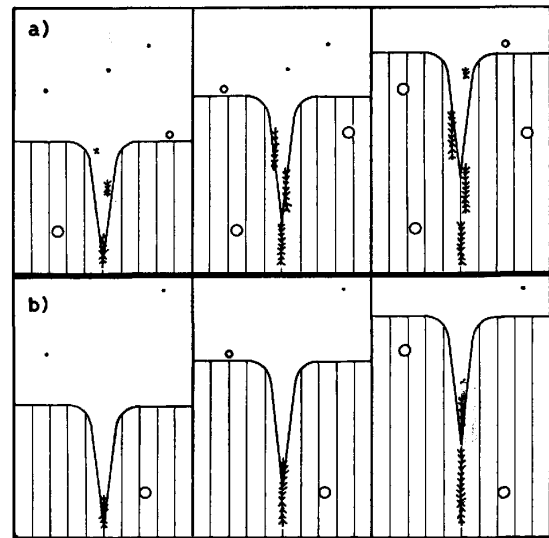


Fig. 6. Influence of cooling and heating cycle on the formation of dendritic inclusion a) 1st cycle b) 4th cycle. Open circles indicate particles of medium size.

分枝の進行を表した Fig. 5 がきわめて類似することである。

これらの事情を勘案すると、樹枝状介在物も他の SiO<sub>2</sub> 粒子と同様、微細 SiO<sub>2</sub> が不純物微粒子に付着するさい、Fig. 5 のような分枝を行いながら成長した球晶の一種と見るのが妥当である。すなわち、凝固速度の遅い領域の、しかも最終凝固相である cell 境界部に生成した微細 SiO<sub>2</sub> は、濃縮過程で大きく成長するため、これらが構成単位となる場合の分枝密度は低く、各分枝間にすきまのあいた樹枝状に成長する。樹枝状介在物は、微細 SiO<sub>2</sub> の濃縮した狭い空間で各分枝が成長方向に長く伸びた結果生成したものと考えられる。

次に分布状態に及ぼす冷却加熱の繰り返しの影響であるが、繰り返し回数の少ない場合には、下地として有効に働かず不純物微粒子が溶鉄中に多数存在し、またその有効度も比較的高いため、cell 境界の溝に存在する不純物を核として樹枝状介在物が発生する。この場合は、Fig. 6 a) に模式的に示したように、個々の大きさは小さく、断続したものとなり、またほぼ発生した場所で固相内に捕捉されるため<sup>11)</sup>、整列度も悪くなる。これに対して繰り返し回数が多い場合には、不純物濃度は減少し、かつ下地としての有効度も低下するため、樹枝状介在物は、濃縮が最も高く、十分に成長した微細 SiO<sub>2</sub> の集積した溝の底部で発生し、ここから境界面に沿って成長する。その結果 Fig. 6 b) のように、整列度がよく、次の発生核の所まで長く伸びたものになると考えられる。

Cu サンプラーにおける整列度の変化も、この場合構



成単位となる微細 SiO<sub>2</sub> が小さいため、分枝密度が高く、成長粒子が球形となる点を除けば、まったく同様な観点から説明することができる。

脱酸過程における分布状態の変化については、脱酸直後は、溶鉄中に脱酸生成物も含めて下地となる微粒子がきわめて多数存在するため、微細 SiO<sub>2</sub> は生成後まもなくこれらに付着する。したがって微細 SiO<sub>2</sub> は一般に小さく、この場合球形粒子に成長するものが大半で、樹枝状介在物は生成しにくい。以後時間の経過とともに微粒子は減少するが、それに応じて微細 SiO<sub>2</sub> は大きくなり、樹枝状介在物が広範囲に、断続して発生するようになる。平衡状態に近づくにつれて微粒子はさらに減少し、しかも有効度の低いものが残存するので、樹枝状介在物の発生領域は、しだいに発生に好都合な凝固速度の遅い試料の中間部に限定されると解される。

以上凝固過程における SiO<sub>2</sub> 介在物の生成機構を、界面前方および cell 境界部における微細 SiO<sub>2</sub> の生成と、不純物微粒子へのこれらの付着による成長を骨子として説明した。

なお J.F. ELLIOTT とも Fe-Si-O 合金の凝固時の SiO<sub>2</sub> 介在物の生成機構を考察しているが<sup>12)</sup>、小粒子は、溶質の偏析によつて著しく過飽和となつたデンドライト樹間の残液中で、均質核生成したものと解釈している。

しかしながら上記の分布状態の変化から、小粒子の生成に不純物微粒子が関与していることは明白といえよう。また凝固過程では小粒子のみならず、中粒子も生成する。

これらの事実を考慮すると、最終凝固相に溶質が過飽和に濃縮されるまで介在物は生成せず、また生成のきっかけは均質核生成であるとする彼らの解釈は、再検討する必要があると考えられる。

## 5. 結 言

1600°C で平衡状態にある Fe-Si-O 合金の冷却途中、1555°C で採取した試料の凝固時に生成する樹枝状介在物の分布状態と形態を調査した。その結果樹枝状介在物は、凝固速度が遅く、かつ酸素濃度の高い試料に発生しやすいこと、また cell 境界の交線に沿つて断続的に発生し、境界面にはほぼ放射状に成長していることが明らか

となつた。

次に凝固過程における SiO<sub>2</sub> 介在物の生成機構を考察したが、結論を要約すると、

1) 固相の生成によつて Si、酸素の濃化した領域では、微細 SiO<sub>2</sub> が容易に生成し、凝固の進行中この領域では、 $\text{Si} + 2\text{O} = \text{SiO}_2$  の平衡が成立していると考えられる。

2) 微細 SiO<sub>2</sub> は凝固の進行とともに界面前方にしだいに蓄積するが、denuded zone は、蓄積量が介在物の生成に十分なレベルに達するまでの潜伏距離とみなされる。

3) 凝固時に生成する介在物は、界面前方および cell 境界部に蓄積した微細 SiO<sub>2</sub> が不純物微粒子に順次付着することによつて成長したものと解される。このさい構成単位となる微細 SiO<sub>2</sub> の大小によつて介在物の形態は著しい影響を受ける。

終わりに、終始有益な御助言をいただいた東北大学金属材料研究所助教授松本昇博士および電解エッチングの技術を御教示いただいた同所助手箕西靖秀博士に深甚なる謝意を表します。

## 文 献

- 1) 坂上六郎, 笹井興士: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1754
- 2) 坂上六郎, 笹井興士: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2471
- 3) R.K. IYENGAR and W.O. PHILBROOK: Metall. Trans., 4 (1973), p. 2181
- 4) 坂上六郎, 笹井興士: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1189
- 5) B. CHALMERS: Principles of Solidification (1964) [John Wiley & Sons, Inc.]
- 6) J.J. KRAMER, G.F. BOLLING, and W.A. TILLER: Trans. Metall. Soc. AIME, 227 (1963), p. 374
- 7) A. KELLER and J.R.S. WARING: J. Polymer Sci., 17 (1955), p. 447
- 8) H.D. KEITH and F.J. PADDEN: J. Appl. Phys., 34 (1963), p. 2409
- 9) M.C. FLEMINGS: Solidification Processing (1974) [McGraw-Hill, Inc.]
- 10) 千々岩健児: 鑄造工学 (1966) [朝倉書店]
- 11) D.R. UHLMANN, B. CHALMERS, and K.A. JACKSON: J. Appl. Phys., 35 (1964), p. 2986
- 12) G. FORWARD and J.F. ELLIOTT: Metall. Trans., 1 (1970), p. 416