

凝固中に生成する鋼中酸化物の組成に及ぼす冷却速度の影響

後藤 裕規*・宮沢 憲一*・山田 亘*²・田中 和明*³

Effect of the Cooling Rate on Compositions of the Oxides Precipitated during Solidification of Steels

Hiroki GOTO, Ken-ichi MIYAZAWA, Wataru YAMADA and Kazuaki TANAKA

Synopsis : Effect of the cooling rate on composition of oxides precipitated during solidification was investigated using Ti deoxidized steel. The composition and size of oxides in the continuously cast steels have been observed and theoretically analyzed. The results obtained are as follows.

The oxide mainly consists of Ti_2O_3 , Al_2O_3 and MnO. The composition of oxide whose diameter is less than about $10\mu m$ changes with cooling rate during solidification. The Ti_2O_3 content increases and Al_2O_3 content decreases with the decrease in the cooling rate. On the other hand, the composition of oxide whose diameter is more than about $10\mu m$ does not change with cooling rate. When the size of oxide is smaller, the effect of cooling rate on oxide compositions is remarkable.

As a result of the theoretical analysis of the oxide behavior during solidification on the basis of a diffusion growth model, it has been found that the increase in the diameter of oxide which grows during solidification is larger when the size of oxide before solidification and the cooling rate during solidification are smaller. The Ti_2O_3 content increases with the decreases in the diameter of oxide before solidification and in the cooling rate. The theoretically estimated results on the changes in compositions and diameter of oxides during solidification of steel qualitatively agree with the observed results.

Key words : solidification ; oxide ; cooling rate ; titanium ; deoxidation ; precipitation ; growth.

1. 緒言

鋼中の非金属介在物は材質上有害であり、これを除去することに多大な努力が払われている。一方、数 μm 以下の微小な酸化物を変態核、析出物の核として有効に利用する新しい材質制御技術の開発がオキサイドメタラジ-の研究として進められている。この酸化物利用の研究は鋼材の材質制御の上からもより一層重要性が増加している。

鋼中に酸化物を微細に分散させる方法として、凝固時に酸化物を生成させることは有力な方法の一つである。通常のAlキルド鋼では、Alの脱酸力が強いので、溶鋼中の溶存酸素は低く、凝固中の酸化物の晶出は極めて少ない。そこで、凝固時に酸化物を生成させるために、Alと比較して脱酸力が弱く、凝固前に溶存酸素が含有されるMn, Si, Ti等による脱酸法が用いられる。したがって、これらの脱酸鋼の凝固時の酸化物挙動を明らかにすることは重要である。しかしながら、凝固時の酸化物の生成挙動に関する研究は、これまでに、坂上ら²⁾、Flemingsら³⁾により、Si脱酸鋼を用いて主に酸化物の形態、サイズに関する研究が行われたが、

凝固時の酸化物の晶出、成長に関する定量的な研究が行われていない。特に生成挙動に大きな影響を与える凝固時の冷却速度の効果については、解明されていないのが現状である。そこで、著者らはTi脱酸鋼を用いて酸化物の個数と凝固時の冷却速度の関係を調査解析し、酸化物個数に及ぼす冷却速度の効果に関して、酸化物晶出の過飽和度が凝固中の冷却速度によって変化し、酸化物の生成個数を支配していることを明らかにした。

本研究では、酸化物の個数と同様に重要な酸化物の組成に及ぼす冷却速度の影響を明らかにする目的で、Ti脱酸鋼などの連続铸造铸片を用いて铸片内の酸化物の実態調査を行い、凝固中の酸化物組成と粒径の変化について理論解析を行った。

2. 実験方法

供試料は転炉、二次精錬で溶製し、連続铸造でスラブ形状に铸造したものである。転炉出鋼時、および二次精錬工程で脱酸元素であるSi, Mn, TiまたはSi, Mn, Al, Caを

平成5年7月6日受付 平成5年10月8日受理 (Received on July 6, 1993; Accepted on Oct. 8, 1993)

* 新日本製鉄(株)君津技術研究部 (Kimitsu R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Kimitsu Kimitsu 299-11)

* 2 新日本製鉄(株)先端技術研究所 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

* 3 新日本製鉄(株)君津製鉄所 (Kimitsu Works, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical compositions of specimens. (mass%)

	Deoxidizers	C	Si	Mn	Al	Ti	Ca	O
(A)	Ti, Si, Mn	0.06	0.05	1.20	0.001	0.014	—	0.0027
(B)	Ca, Al, Si, Mn	0.04	0.26	1.26	0.031	—	0.0020	0.0019

添加し、Table 1 に示す成分に調整した。凝固時の酸化物の生成挙動を調査するためにTable 1 (A)のAl含有量が低いTi脱酸鋼を溶製し、さらに比較材として凝固前に生成した酸化物(一次脱酸生成物)が主となる鋼(B)のAl-Ca脱酸鋼を溶製した。凝固時の冷却速度の影響を定量的に評価するために、鑄片厚みが240mmのモールドに連続鑄造し、得られたスラブを厚み方向に切り出し、鑄片内の酸化物の個数と粒径を測定した。

酸化物の個数および粒径の測定は、光学顕微鏡で1000倍の倍率で行った。酸化物の組成分析は、EPMAにて行った。EPMAの分析では2μmから20μmの酸化物を対象とし、酸化物の平均濃度を測定した。

3. 実験結果

(1) 酸化物の組成分析結果

前報⁴⁾では酸化物の個数に及ぼす冷却速度の影響を報告した。そこでは、凝固時に酸化物が晶出成長するTi脱酸鋼は、冷却速度の増加に伴い酸化物の個数は増加し、粒径が小さくなることが判明している。Ti脱酸鋼の酸化物は主にTi, Al, Mnからなる複合酸化物であり、Al-Ca脱酸鋼は主にAl, Caからなる複合酸化物であった。

本実験の酸化物の個数、粒径、組成の測定については、鑄片表面より4mmの位置から中心部までの鑄片厚み方向の5箇所で行った。ほぼ同一成分の鑄片を10サンプル用いて、二次デンドライトアーム間隔を測定し、鑄片表面から中心部までの冷却速度を次の(1)式⁵⁾で推算すると、おのおの、560, 30, 15, 9, 6 K/minの値であった。

$$\lambda_2 = 688 \cdot R_c^{-0.36} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 λ_2 : 二次デンドライトアーム間隔, R_c : 冷却速度
Ti脱酸鋼の酸化物組成に及ぼす冷却速度の効果をFig. 1に示す。Fig. 1において、冷却速度の減少とともに酸化物中のTi₂O₃濃度が増加し、逆にAl₂O₃濃度が減少し、酸化物組成に対する冷却速度の影響が認められる。なお、Ti酸化物がTi₂O₃であることは、本間ら⁶⁾によって実験的に確認されている。

一方、Al-Ca脱酸鋼の酸化物組成に及ぼす冷却速度の影響をFig. 2に示す。

Al₂O₃濃度、CaO濃度はほぼ一定で、冷却速度による組成変化は小さい。このようにTi脱酸鋼の酸化物組成は、Al-Ca脱酸鋼と比較して冷却速度に大きく影響されることが分かる。以下、凝固中に組成変化が認められるTi脱酸鋼に絞っ

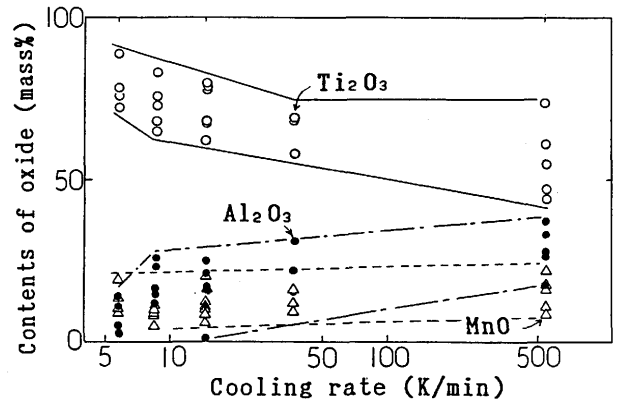


Fig. 1. Effect of the cooling rate on chemical compositions of the oxides in Ti deoxidized steel (oxide diameter: $d=2\sim 10\mu\text{m}$).

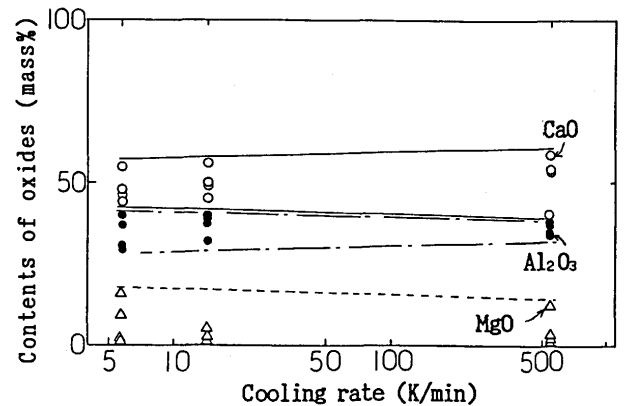


Fig. 2. Effect of the cooling rate on chemical compositions of the oxides in Al-Ca deoxidized steel (oxide diameter: $d=2\sim 10\mu\text{m}$).

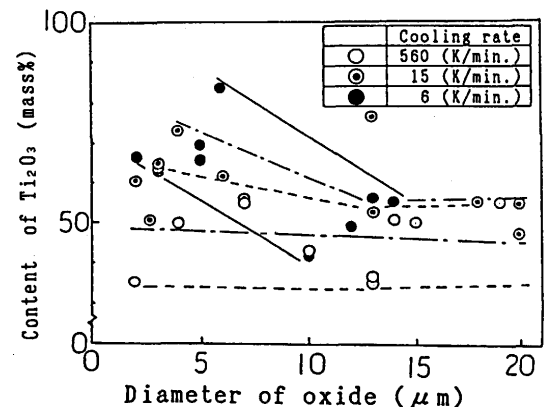


Fig. 3. Relationship between content of Ti₂O₃ and diameter of oxides in Ti deoxidized steel.

て調査解析を進める。

酸化物中のTi₂O₃濃度と酸化物の粒径の関係をFig. 3に示す。Ti脱酸鋼の酸化物組成に及ぼす冷却速度の影響は酸化物の大きさにより異なる。すなわち、小さい酸化物の方が冷却速度の影響が大きく、一方、ほぼ10μm以上の酸化物では組成の冷却速度依存性が殆ど認められない。

前報⁴⁾で、Ti脱酸鋼の10μm以下の微小な酸化物の個数が冷却速度によって変化していることを報告したが、本研究の結果から、酸化物組成も冷却速度の影響を受けているこ

と分かる。

4. 考察

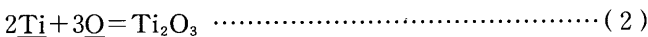
凝固過程における冷却速度によるTi脱酸鋼の酸化物組成の変化について考察する。

溶存酸素を含む溶鋼が凝固する場合、凝固前の溶鋼中で生成した酸化物(一次脱酸生成物)が凝固中に成長するか、あるいは凝固中に新たに酸化物が晶出し、その後成長する。本実験のTi脱酸鋼の凝固前の溶存酸素は平衡計算から約10 ppmと推算される⁹⁾。以下に、凝固中に成長する場合の、酸化物の粒径と組成の変化について検討した。

(1) 凝固中の酸化物の成長

凝固中の酸化物の成長に及ぼす冷却速度の影響を考察するために、冷却速度が560K/minと6 K/minの場合の酸化物の凝固中の成長を計算によって求め、比較検討した。

計算モデルについては、酸化物と溶鋼との界面における化学平衡を(2)式で仮定し、酸化物の成長は溶鋼中の元素の界面への拡散によって生じると考えて、拡散成長の(3)式⁷⁾を適用した。



$$r \frac{dr}{dt} = \frac{M_s \cdot \rho_m}{100 \cdot M_m \cdot \rho_s} D_L (C_L - C_e) \quad \dots\dots\dots (3)$$

- ここで、 r : 酸化物の半径(m)
- t : 凝固開始からの経過時間(s)
- M : 分子量(kg/mol) ρ : 密度(kg/m³)
- 添字 m : メタル s : 酸化物
- D_L : 溶鋼中の元素の拡散定数(m²/s)
- C_L : 溶鋼中の溶質濃度(mass%)
- C_e : 酸化物と平衡する溶質濃度(mass%)

酸化物の成長については、凝固時の偏析によって濃化した溶鋼中の溶質元素の濃度C_Lと、酸化物と平衡する溶質濃度C_eとの差が駆動力となる。溶鋼中のマイクロ偏析の推算に大中の式⁸⁾を用いてC_Lを計算した。なお、Table 1に示すとおり、酸素濃度は他元素の濃度より大幅に低く、酸化物の成長は酸素の拡散が律速していると仮定した。

D_L = 1.2 × 10⁻⁸ m²/s⁹⁾、酸素、鉄、酸化物の比重は、おのおの、1.14, 7.0, 4.6¹⁰⁾¹¹⁾として計算した。

酸化物が試料内に均一に分散していると仮定すると、1個の酸化物の周囲の体積要素中の物質収支は、酸化物として成長した量と鋼中に含有されている量の和で表わされ、次の(4)式で示される。

$$\frac{4\pi}{3} \cdot \{L^3 - r_0^3\} \cdot \rho_m \cdot \frac{C_L(0)}{100} + \frac{4\pi}{3} r_0^3 \cdot \rho_s \cdot \frac{C_s}{100} = \frac{4\pi}{3} \cdot \{L^3 - r(t)^3\} \cdot \rho_m \cdot \frac{C_L(t)}{100} + \frac{4\pi}{3} r(t)^3 \cdot \rho_s \cdot \frac{C_s}{100} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、L : 単位溶鋼球の半径(m)

- r₀ : 初期の酸化物の半径(m)
- C_L(0) : 凝固前(t=0)の溶鋼中の溶質濃度(mass%)
- ρ_s : 酸化物の密度(kg/m³)
- C_s : 酸化物中の元素濃度(mass%)
- r(t) : 凝固開始からt秒後の酸化物の半径(m)
- C_L(t) : 凝固中、酸化物が半径r(t)まで成長した時の溶鋼中の溶質濃度(mass%)

1個の酸化物の周囲の単位溶鋼球の半径Lは、鋼の単位体積当りの酸化物個数から(5)式で求めた。また、(5)式中の単位体積当りの酸化物個数N_vについては、酸化物の粒径d_iと単位面積当りの酸化物個数N_Aの実測値を使って、DeHoff¹²⁾によって提出されている(6)、(7)式から求めた。

$$\frac{4\pi}{3} L^3 \cdot N_v = 1 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$N_v = \frac{2}{\pi} N_A \frac{1}{d^*} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\frac{1}{d^*} = \frac{1}{n} \sum \frac{1}{d_i} \quad \dots\dots\dots (7)$$

- ここで、 N_v : 試料の単位体積当りの酸化物個数(m⁻³)
- N_A : 試料の単位面積当りの酸化物個数(m⁻²)
- d_i : 酸化物n個中のi番目の酸化物の見かけの粒径(m)
- d* : 酸化物粒径の調和平均値(m)

凝固の進行に伴う酸化物の成長の計算結果を冷却速度別にFig. 4, 5に示す。固相線、液相線温度を平居らの式¹³⁾で求め、部分凝固時間を計算すると、冷却速度が6 K/minの場合に約360sで、560K/minで約4sであった。

冷却速度が小さい6 K/minでは、初期粒径d₀(= 2r₀) = 0の場合、約3.5μmまで成長するが、初期粒径の増加とともに凝固中の酸化物の粒径の変化は小さくなる。この計算結果によると、6 K/minの冷却速度で凝固した鋳片部位に観察される約3.5μmより小さい酸化物は凝固中に晶出し成長したものと考えられる。これより大きい酸化物は凝固前に存在した一次脱酸生成物が凝固中に成長したものと考えられる。この場合、凝固中の成長量が凝固前の酸化物量に対して少ないため、見かけ上、凝固中の粒径変化が小さい。

一方、冷却速度が大きい560K/minでは、凝固中の酸化物粒径の増加は小さい。すなわち、初期粒径d₀ = 0の場合、約1μmまで成長するが、初期粒径が1μm以上では酸化物粒径の増加は殆ど認められない。本計算結果によると、1μm程度以下の酸化物は主に凝固中に晶出成長したものと考えられる。酸化物粒径の変化が小さい理由は、部分凝固時間が約4sと短く、成長時間が短いためと推定できる。なお、6 K/minの場合、粒径の変化が大きい理由は部分凝固時間が約360sと長く、凝固中の成長時間が長かったためと推定される。本計算結果によると、凝固中に新たに晶出し成長した酸化物の粒径は、凝固中の冷却速度が6と560K/minの場合で、おのおの、約3.5および1.0μm以下である。

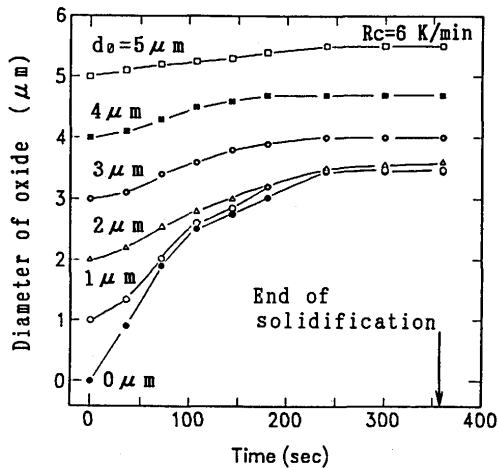


Fig. 4. Calculated diameter of oxide during solidification of Ti deoxidized steel for cooling rate of 6 K/min.

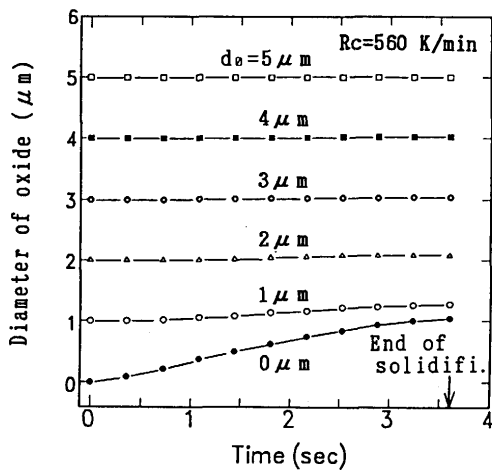


Fig. 5. Calculated diameter of oxide during solidification of Ti deoxidized steel for cooling rate of 560 K/min.

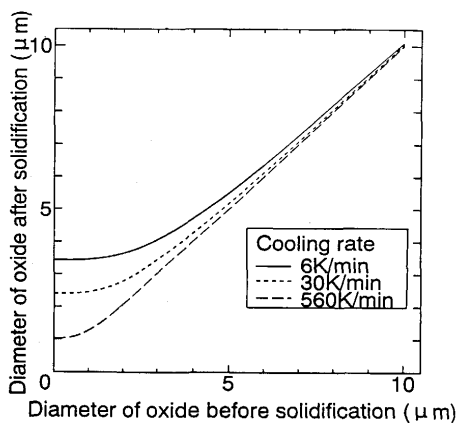


Fig. 6. Relationship between the diameter of oxide before solidification and that after solidification.

凝固前後の酸化物粒径の変化を冷却速度で分類してFig. 6に示す。冷却速度が小さいほど、また、初期粒径が小さいほど、凝固中の成長に伴う粒径の増加が大きいことが分かる。このように、酸化物の成長に初期粒径と凝固中の冷

却速度が大きく影響する。

(2) 凝固過程の酸化物組成変化

鋼中のTi, Al, Mnと酸化物が平衡していると考えて、凝固前の酸化物組成と凝固中の組成変化の計算を行った。使用した計算モデルは凝固偏析を考慮した酸化物晶出モデルであり¹⁴⁾、鋼中元素と酸化物の間の平衡は、Erikssonらが開発したSOLGASMIX¹⁵⁾で計算した。Ti酸化物の生成自由エネルギーおよびセルモデルのエネルギーパラメーターをTable 2, 3に示す。Ti酸化物のセルモデルのエネルギーパラメーターは、TiO₂に関して求めたパラメーターをそのままTi₂O₃に適用した。Ti酸化物以外の生成自由エネルギー、セルモデルのエネルギーパラメーターは文献14に記述されている値を用いた。

凝固の進行に伴う酸化物の晶出量の計算結果をFig. 7に示す。この結果によるとTi₂O₃の晶出量は凝固の進行とともに増大する。MnOの晶出は凝固の進行とともに若干増大する。また、Al₂O₃の量の凝固中の変化は小さい。凝固過程ではTi₂O₃とMnOが晶出するが、MnOの晶出する割合はTi₂O₃と比較するとかなり小さいため、凝固中にはTi₂O₃のみが

Table 2. Standard formation free energies of oxides. Standard state is hypothetical Henrian 1% solution for all components except iron. The standard state of iron is pure liquid. G = A + BT(cal/mole)

Species	A	B
Ti ₂ O ₃ (L)	-231171	70.82
Ti ₂ O ₃ (S)	-256910	82.65

Table 3. Parameters for the cell model oxide system. (cal/mole)

	Formation	Interaction
Ti ³⁺ - Si ²⁺	-4000	3000
Ti ³⁺ - Ti ³⁺	0	0
Ti ³⁺ - Al ³⁺	-500	-2000
Ti ³⁺ - Fe ³⁺	0	0
Ti ³⁺ - Fe ²⁺	-5000	-8000
Ti ³⁺ - Mn ²⁺	-5000	-8000
Ti ³⁺ - Mg ²⁺	-5000	-12000
Ti ³⁺ - Ca ²⁺	-9000	-35600

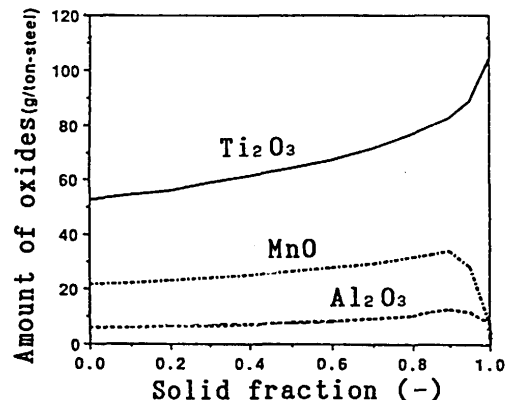


Fig. 7. Change in amount of oxides during solidification of Ti deoxidized steel (Calculated by an equilibrium model).

晶出成長すると仮定した場合の酸化物粒径と組成の経時変化を推算することができる。

Fig. 7 の計算では酸化物の粒径, および冷却速度に支配される酸化物の成長時間の影響が含まれていないため, これらの影響を含めた凝固中の酸化物の成長の検討を次に行う。

(3) 酸化物の粒径と組成変化に及ぼす冷却速度の影響

(1) の酸化物成長の計算結果に基づき, 酸化物組成の計算を行った。前述の凝固前の酸化物組成と, 凝固中の酸化物晶出挙動に基づき, 凝固中はTi₂O₃のみが晶出成長すると仮定した。

この仮定より, 酸化物中のTi₂O₃以外の量は一定であるので, 凝固前の酸化物と凝固中の酸化物との間に(8)式の物質収支式が成立する。

$$\frac{\pi}{6} \cdot d_0^3 \cdot (100 - C_{Ti_2O_3}(0)) = \frac{\pi}{6} \cdot d(t)^3 \cdot (100 - C_{Ti_2O_3}(t)) \quad (8)$$

ここで, d₀: 凝固前の酸化物粒径(m)

C_{Ti₂O₃}(0): 凝固前の酸化物のTi₂O₃濃度 (mass%)

d(t): 凝固開始後 t 秒後の酸化物の粒径(m)

C_{Ti₂O₃}(t): 凝固開始後 t 秒後の酸化物のTi₂O₃濃度 (mass%)

凝固前の酸化物組成について, 実測値に基づき, Ti₂O₃濃度は50mass%の値を採用した。(3), (4), (8)式を使い, 凝固前の酸化物の粒径を0~10μmの範囲で変化させて, 各冷却速度に対する酸化物の粒径と組成の関係を求めた。

冷却速度の小さい6 K/minの場合の結果をFig. 8に示す。実線は, 初期粒径別に凝固中の酸化物成長に伴う粒径とTi₂O₃濃度の変化を示し, 破線は, 凝固終了時の粒径における濃度を示す。初期粒径d₀が小さいほど, 凝固終了後のTi₂O₃濃度は高いが, 初期粒径d₀の増加とともに減少し, 凝固終了後の酸化物粒径が10μmではTi₂O₃濃度が50mass%と, ほぼ凝固前の組成に等しくなる。

冷却速度の大きい560K/minの場合も, Fig. 9に示すとおり, 小さい粒径ほど, 凝固終了時のTi₂O₃濃度が高く, 初期粒径d₀の増加に伴いその濃度も減少するが, Ti₂O₃濃度の増加は小さく, 凝固終了後の粒径が約4μmでほぼ凝固前の組成に等しくなり, 凝固中の成長の影響が殆ど認められなくなる。なお, 凝固中の冷却速度が6と560K/minの場合, 凝固前の粒径d₀が, おおの, 約10及び3μm以上の酸化物については, 凝固前の酸化物量に対して凝固中の成長量が少ないため, 凝固中のTi₂O₃濃度の変化は無視可能である。一方, 凝固中に新たに晶出し成長したと考えられる酸化物に関して, 初期粒径d₀が0μmの酸化物が成長した計算結果から, おおの, 3.5及び1.0μm以下の微小酸化物では, Ti₂O₃濃度がきわめて高くなると推定される。

凝固終了時の粒径d_fとTi₂O₃濃度の関係を冷却速度別にFig.10に示す。冷却速度が小さく, 粒径d_fが小さいほど, Ti₂O₃濃度が高くなる。すなわち, 粒径d_fが小さい場合, 冷却速度

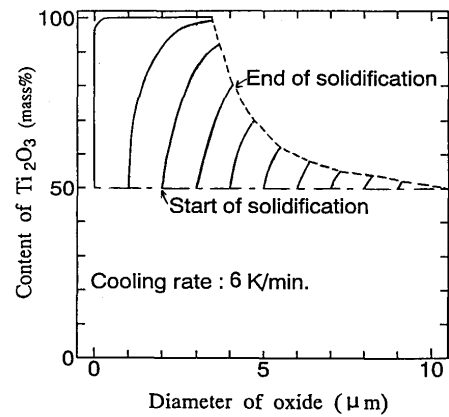


Fig. 8. Calculated content of Ti₂O₃ of oxide during solidification under cooling rate of 6 K/min.

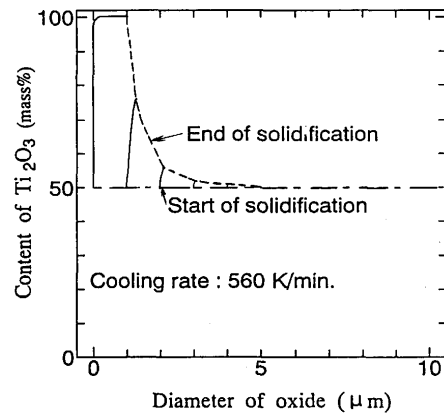


Fig. 9. Calculated content of Ti₂O₃ of oxide during solidification under cooling rate of 560 K/min.

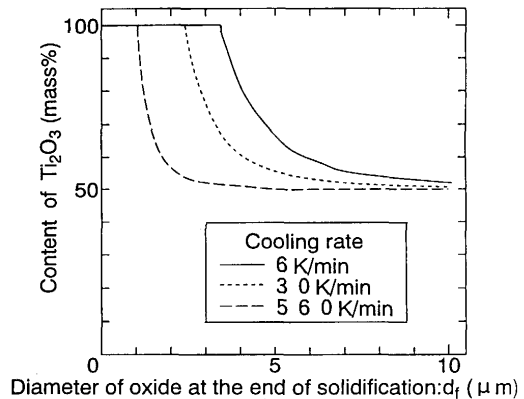


Fig. 10. Influence of the cooling rate during solidification on the relation between content of Ti₂O₃ and the diameter at the end of solidification.

が小さく, 凝固時間が長くなると, 凝固時に成長したTi₂O₃の割合が大きくなり, 酸化物組成の冷却速度依存性が大きくなることが分かる。一方, 粒径d_fが大きい場合は, 凝固時に晶出成長したTi₂O₃の酸化物全体に対する割合が小さく, 冷却速度の依存性が小さいことが分かる。定性的傾向として, 小さい酸化物の方が酸化物組成に及ぼす冷却速度の影響を受け易く, 冷却速度が小さい方が凝固時の晶出成分で

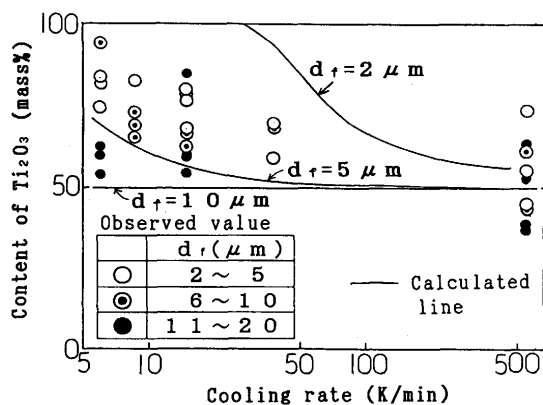


Fig. 11. Comparison of the calculated relationship between content of Ti_2O_3 and cooling rate with the observed one (d_f : diameter of oxide at the end of solidification).

ある Ti_2O_3 濃度が高くなることが理解できる。

凝固後の粒径で分類した冷却速度と酸化物の Ti_2O_3 濃度の関係に関する計算結果と実測値を Fig. 11 に示す。冷却速度の減少に伴い、粒径が小さい場合には Ti_2O_3 濃度の増加が大きく、粒径が大きくなると Ti_2O_3 濃度の粒径依存性が小さくなる事が分かる。

なお、凝固中の酸化物の浮上、凝集現象は、今回の解析対象とした Ti 脱酸鋼の場合と同様に比較材である Al-Ca 脱酸鋼において同様におこっていると考えられる。しかし、Fig. 1, 2 を比較すると、Ti 脱酸鋼のみが凝固速度の変化に伴い酸化物組成が変化していることから判断すると、酸化物の浮上、凝集現象が酸化物組成に与える影響は小さいものと推定される。

以上より、凝固後の酸化物中の Ti_2O_3 濃度は、凝固前の酸化物粒径が小さいほど、また凝固中の冷却速度が小さいほど、高くなり、拡散成長を仮定した凝固中の酸化物の組成と粒径の変化の推算結果で実測結果を説明できる。また、凝固過程における酸化物組成変化に及ぼす冷却速度の影響を定量化することにより、溶鋼段階で生成した一次脱酸生成物と凝固過程で生成した二次脱酸生成物の識別が可能となり、さらに、冷却速度による酸化物の組成制御技術の発展性が大きく開かれるものと考えられる。

5. 結言

凝固中に生成する酸化物挙動を解明することを目的とした研究の一環として、Ti 脱酸鋼の連続铸造铸片の酸化物の組成調査と、凝固中の酸化物組成と粒径の変化に及ぼす冷却速度の影響に関する理論解析を行った。得られた結果は次の通りである。

(1) 約 $10\mu\text{m}$ 以下の酸化物では、冷却速度の減少に伴って

Ti_2O_3 濃度が増加し、 Al_2O_3 濃度が減少し、より小さな酸化物ほど組成変化に及ぼす冷却速度の影響が顕著である。一方、約 $10\mu\text{m}$ 以上の酸化物では、組成の冷却速度依存性が殆ど認められない。すなわち、酸化物組成の冷却速度依存性は酸化物の大きさによって異なることが分かった。

(2) 凝固中の酸化物組成や粒径の変化の理論解析から、凝固中の酸化物の成長による粒径の増加は、冷却速度が小さいほど、また凝固前の酸化物の粒径が小さいほど大きくなる事が分かった。凝固中に新たに晶出し成長した酸化物の粒径は、凝固中の冷却速度が 6 と 560 K/min の場合、おのおの、約 3.5 および $1.0\mu\text{m}$ 以下であり、冷却速度が大きいくほど、成長時間が短くなるため、小さくなる。

(3) 凝固後の酸化物中の Ti_2O_3 濃度は、凝固前の酸化物粒径が小さいほど、また凝固中の冷却速度が小さいほど、高くなり、拡散成長を仮定した凝固中の酸化物の組成と粒径の変化の推算結果は定性的に実測結果を説明できる。なお、凝固中の冷却速度が 6 と 560 K/min の場合、凝固前の粒径が、おのおの、約 10 及び $3\mu\text{m}$ 以上の酸化物については、凝固前の酸化物量に対して凝固中の成長量が少ないため、凝固中の Ti_2O_3 濃度の変化は無視可能であり、一方、凝固中に新たに晶出し成長したと考えられる、おのおの、約 3.5 及び $1.0\mu\text{m}$ 以下の微小酸化物では、 Ti_2O_3 濃度がきわめて高くなると推定される。

最後に、本研究を遂行するに当たり、元東京大学工学部教授中村泰博士から貴重なご指導を頂き、深く感謝いたします。

文 献

- 1) J. Takamura and S. Mizoguchi: Proc. 6th IISC, Vol.1, (1990), p.591
- 2) 坂上六朗, 笹井興士: 鉄と鋼, **68** (1983), p.1288
- 3) M. Myers and M.C. Flemings: Metallurgical Transactions, **3** (1972), p.2225
- 4) 後藤裕規, 山口紘一, 宮沢憲一, 荻林成章, 田中和明: 鉄と鋼, **79** (1993), p.1082
- 5) 鈴木 章, 鈴木 武, 長岡 豊, 岩田至弘: 日本金属学会誌, **32** (1968), p.1302
- 6) H. Honma, S. Okita, S. Matsuda and K. Yamamoto: Welding Research Supplement, (1987), p.301
- 7) 松下幸雄, 盛 利貞, 不破 祐, 館 充, 森 一美, 瀬川 清: 冶金物理化学, (1970), p.246 [丸善]
- 8) 大中逸雄: 鉄と鋼, **70** (1984), S913
- 9) 鉄鋼の凝固, Suppl. (日本鉄鋼協会凝固委員会編), (1977), p.付1
- 10) 大谷正康: 鉄冶金熱力学, (1974), p.227 [日刊工業新聞社]
- 11) 化学便覧 (日本化学会編), (1966), p.75
- 12) R.T. DeHoff: Quantitative Microscopy, (1968), p.128 [McGraw-Hill Book Company]
- 13) 平居正純, 金丸和雄, 森 久: 学振19委-No.8837 (昭和43年12月)
- 14) W. Yamada, T. Matsumiya and A. Ito: Proc. Sixth Int. Iron and Steel Congress, Vol.1, (1990), p.618
- 15) G. Eriksson: Acta Chem. Scand., **25** (1971), p.2651