

# 凝固中に晶出する酸化物の生成挙動に及ぼす 一次脱酸生成物の影響

後藤裕規\*・宮沢憲一\*・本間博行\*<sup>2</sup>

Effect of the Primary Oxide on the Behavior of the Oxide Precipitated  
during Solidification of Steel

Hiroki GOTO, Ken-ichi MIYAZAWA and Hiroyuki HONMA

**Synopsis :** Effect of the primary oxide on the behavior of the oxide precipitated during solidification was investigated using Mn deoxidized steel which has primary oxides and soluble oxygen before solidification of the steel. The composition and size of oxides in the continuously cast steels were observed and theoretically analyzed. The results obtained are as follows.

MnO-FeO and MnO-FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxides were observed. The compositions of the oxides change with cooling rate of the steel and the size of oxide. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content of the oxide at low cooling rate is lower than that at high cooling rate. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content of the oxide decreases with the decrease in the size of the oxide.

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 MnO-FeO oxide is precipitated and grows regardless of primary oxide during solidification and MnO-FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide grows during solidification as MnO precipitates on the primary oxide which contains Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

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

## 1. 緒言

鋼中の数 $\mu\text{m}$ 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材質制御技術の開発がオキサイドメタラジの研究<sup>1)</sup>として進められている。鋼中に酸化物を微細に分散させる方法として凝固中に酸化物を生成させることは有力な方法の一つである。これまでに著者らは、凝固中に生成する酸化物の粒径分布および組成を調査解析し、これらに及ぼす鋼の冷却速度の影響を定量化した<sup>2)3)</sup>。さらに凝固中の酸化物の生成挙動を解明するためには、脱酸剤を溶鋼に添加した直後に生成するいわゆる一次脱酸生成物と、鋼が凝固する時に生成する二次脱酸生成物の識別、および両者の関係を明らかにすることが重要な課題である。

脱酸剤添加から凝固までの時間を充分保持することにより、一次脱酸生成物を浮上させる方法<sup>4)</sup>や、コールドクルーシブルを用い電磁力により一次脱酸生成物を溶鋼表面に排出させる方法<sup>5)</sup>により、二次脱酸生成物のみを生成させる実験室規模の研究が行なわれている。しかしながら、数 $\mu\text{m}$ 以下の微小な一次脱酸生成物を溶鋼から完全に浮上除去することは難しく、特に工業規模の大容量の実験の場合には、取鍋内の溶鋼深さが深く、数 $\mu\text{m}$ 以下の微小な酸化物を溶鋼から浮上除去することは極めて難しい。したがって、凝固

後の铸片には、一次脱酸生成物と二次脱酸生成物が共存していると考えられ、二次脱酸生成物の挙動を研究する場合、溶鋼に懸濁した一次脱酸生成物の影響を無視することはできない。

本研究では、二次脱酸生成物の生成挙動に及ぼす一次脱酸生成物の影響を明らかにするために、Alで予備脱酸することにより、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有した一次脱酸生成物を溶鋼中に生成および残留させ、かつ、凝固時の溶解酸素濃度を高く維持したMn脱酸鋼を用いて、凝固過程における酸化物の生成挙動を調査し、一次脱酸生成物と二次脱酸生成物の関係を検討した。

## 2. 実験方法

### (1) 実験方法

転炉<sup>6)</sup>、二次精錬の工程で溶製し、Table 1に示す成分に調整した後、連続铸造でスラブ形状に铸造した。

Table 1. Chemical compositions of Mn deoxidized steel(mass%).

C	Si	Mn	P	S	Al	O
0.004	0.004	0.34	0.016	0.008	0.001	0.0162

平成6年11月25日受付 平成7年4月24日受理 (Received on Nov. 25, 1994; Accepted on Apr. 24, 1995)

\* 新日本製鐵(株)君津技術研究所 (Kimitsu R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Kimitsu Kimitsu 229-11)

\* 2 新日本製鐵(株)君津製鐵所 (Kimitsu Works, Nippon Steel Corp.)

転炉出鋼時にMnを、二次精錬で脱炭素処理後にAlを添加し予備脱酸を行ない、次に溶鋼内にArガスを吹き込むことにより生成したアルミナを溶鋼から浮上除去し、その一部を溶鋼内に残存させた。なお、Al添加により溶解酸素濃度は570ppmから150ppmに低減した。

(2) 調査方法

240mm厚みの鋳片の幅方向の中央部から試料を厚み方向に切り出し、スラブの鑄造方向に垂直な断面において表面から4mmと120mmの位置の4mm<sup>2</sup>の視野の中の酸化物を調査した。酸化物の個数および粒径の測定は、光学顕微鏡を用いて1000倍の倍率で行なった。10個程度の酸化物の組成分析をEPMAにて行なった。なお、レプリカ法により2μm以下の酸化物を抽出し、酸化物の組成分析をEPMAにて行なった。

### 3. 実験結果

#### 3.1 酸化物の個数、粒径分布に及ぼす冷却速度の影響

鋼の凝固中の冷却速度を、二次デンドライトアーム間隔から鈴木らの式<sup>9)</sup>を用いると、4および120mmの位置で各々560, 6K/minと推算された。Fig. 1に示すとおり、560K/minの場合、2μm以下の微小な酸化物が多く、6K/minの場合、2~5μmの酸化物が多い。凝固中の冷却速度が酸化物の粒径分布に大きな影響を与えることが分かった。

#### 3.2 酸化物の組成分析結果

酸化物の組成分析を行なった結果、MnO, FeOおよびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とする酸化物とMnOとFeOを主体とする酸化物が主に観察された。これらの酸化物の組成に及ぼす冷却速度と粒径の影響を調べた。

粒径が10μmより大きい酸化物に関して、酸化物の組成に及ぼす冷却速度の影響を調査した結果をFig. 2に示す。冷却速度の減少とともに酸化物中のMnO濃度が増加し、逆にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度が減少する。粒径が2~10μmの酸化物の結果をFig. 3に示す。冷却速度の減少とともにMnO濃度が増加し、

逆にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度が大きく減少している。なお、FeO, SiO<sub>2</sub>濃度の変化の程度は小さい。粒径が2μmより小さい酸化物の結果をFig. 4に示す。MnOとFeOの酸化物であるが、冷却速度による組成の変化が殆ど認められない。

以上より、酸化物の組成に及ぼす冷却速度の影響は酸化物の大きさによって変化していることが分かった。そこで、

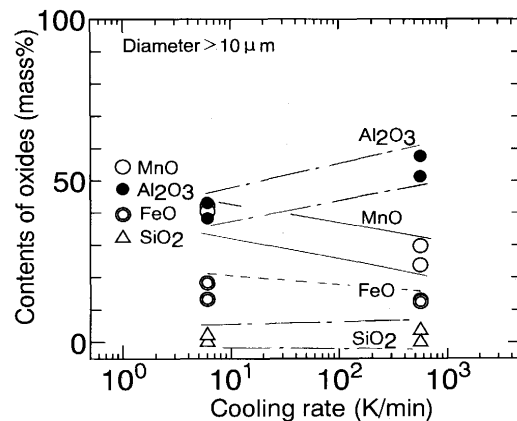


Fig.2. Effect of cooling rate on chemical compositions of the oxides larger than 10μm.

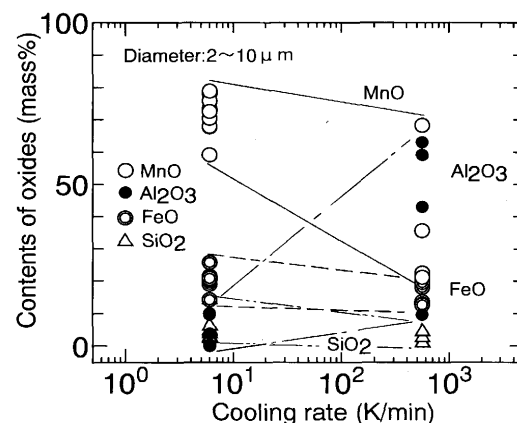


Fig.3. Effect of cooling rate on chemical compositions of the oxides whose diameter are in range of 2~10μm.

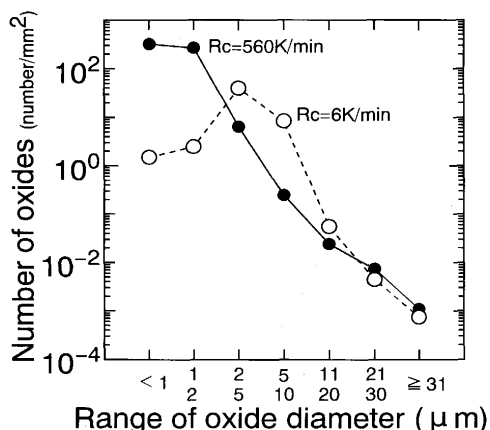


Fig.1. Effect of cooling rate during solidification on size distribution of oxides.

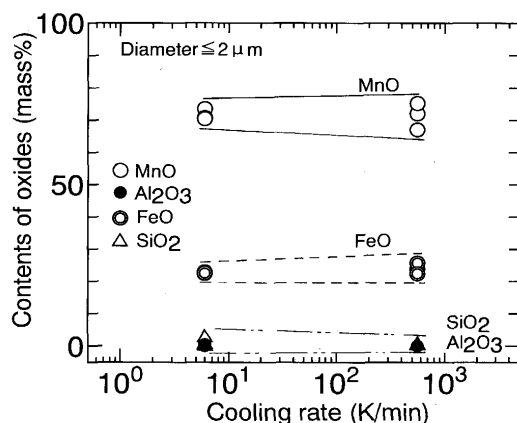


Fig.4. Effect of cooling rate on chemical compositions of the oxides smaller than 2μm.

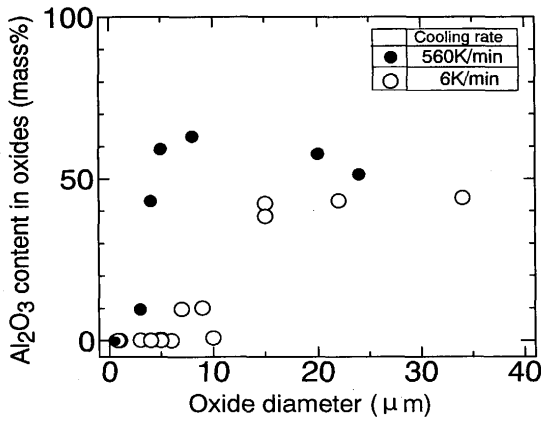


Fig. 5. Relationship between diameter of oxides and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in the oxides.

冷却速度の変化に伴って組成変化が大きいAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度に着目し、酸化物の粒径とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度の関係をFig. 5に示す。粒径が小さくなるとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度は低下するが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度の低下が開始する粒径は冷却速度によって変化している。すなわち、560K/minの場合には粒径が約5μm以下になると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度が低下する。一方、6K/minの場合には粒径が10~15μm以下になると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度が低下する。このように、酸化物中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の濃度は、冷却速度および酸化物の粒径に強く支配されていることが明らかとなった。

### 3・3 粒径別の酸化物の体積分布

酸化物の組成が粒径によって変化しているため粒径別に酸化物量を評価する。Fig. 1の酸化物粒径と個数から粒径別に酸化物の体積率を計算した。なお、この計算には、DeHoff<sup>7)</sup>によって提出されている(1)、(2)式と、酸化物の体積率に関する(3)式を用いた。560K/minと6K/minの場合の粒径別の酸化物の体積割合をFig. 6に示す。ただし、酸化物の体積率の合計を100vol%として記述した。

$$N_v = \frac{2}{\pi} \frac{N_A}{\bar{d}} \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{1}{\bar{d}} = \frac{1}{n} \sum_i \frac{1}{d_i} \dots\dots\dots (2)$$

$$V = \frac{\pi}{6} \bar{d}^3 \cdot N_v \dots\dots\dots (3)$$

- 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)
- $\bar{d}$  : 酸化物粒径の調和平均値 (m)
- $V$  : 酸化物の体積率

Fig. 6より、560K/minの場合、1~2μmの酸化物が全体の70vol%を占め、この大きさの酸化物が占める体積割合が最も大きいことが分かる。一方、6K/minの場合、2~5、5~10μmの酸化物が、おのおの約50vol%を占め、これらの大きさの酸化物が占める体積割合が大きい。冷却速度に伴う濃

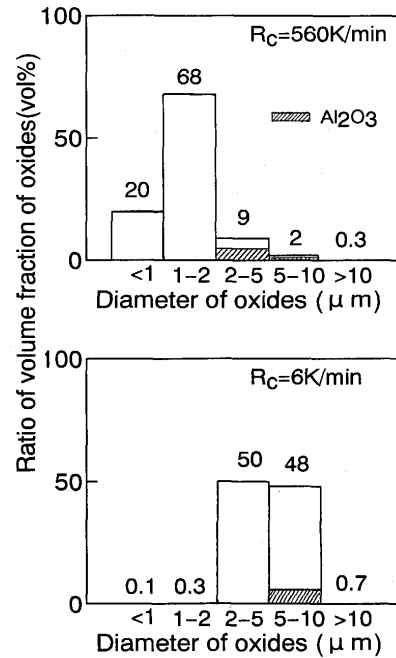


Fig. 6. Relationship between diameter of oxides and ratio of volume fraction of the oxides.

度変化が大きいAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に関して、酸化物中にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が含有している割合を(4)式を用いて粒径別に計算し、Fig. 6の中にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が占める割合を で示した。

$$V_{Al_{2}O_3}(d_i) = V(d_i) \cdot ((\text{mass}\% Al_2O_3)_i / 100) \dots\dots\dots (4)$$

- ここで、 $V_{Al_{2}O_3}(d_i)$  : 粒径 $d_i$ の酸化物中に占めるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量
- $V(d_i)$  : 粒径 $d_i$ の酸化物の体積割合
- $(\text{mass}\% Al_2O_3)_i$  : 粒径 $d_i$ の酸化物中の平均Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度

なお、 $(\text{mass}\% Al_2O_3)_i$ に関しては、Fig. 5において、粒径を、<1、1~2、2~5、5~10、>10μmに分類し、それらの酸化物の平均濃度を用いた。

560K/minの場合、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が含有されている酸化物は2μmより大きな酸化物であり、その体積割合は約10%である。6K/minの場合、2~10μmの酸化物の占める割合が98%であるが、2~5μmの酸化物はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を殆ど含有せず、5~10μmの酸化物はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有している。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量が酸化物の総量に占める割合は、560と6K/minの場合において、おのおの、4.8%と5.1%であり、ほぼ等しい。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、冷却速度に関係なく、溶鋼中に一定量残存していたものと考えられる。ただし、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有する酸化物の大きさが冷却速度によって異なっていることが特徴である。

## 4. 考察

### 4・1 凝固中の酸化物の組成変化

鋼中のMn、Al、Siと酸化物が平衡していると考え、凝固

Table 2. Conditions for the calculation of change in amount of oxides during solidification of Mn deoxidized steel.

Compositions (mass%)	C	Si	Mn	P	S	Al	O
	0.004	0.004	0.34	0.016	0.008	0.001	0.0162
Cooling rate							6k/min
Secondary dendrite arm spacing							400μm

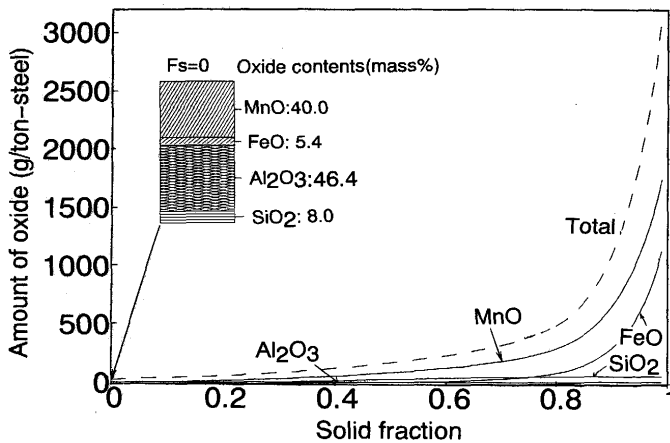


Fig. 7. Change in amount of oxides during solidification of Mn deoxidized steel.

偏析を考慮した酸化物品出モデル<sup>9)</sup>を使って、凝固前の酸化物の組成と凝固中の組成変化について計算した。その計算条件をTable 2 に示す。

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。この計算によると凝固前の溶鋼中に一次脱酸生成物が存在し、固相率が0の時の計算値からその組成を求めると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 46, MnO: 40, SiO<sub>2</sub>: 8, FeO: 5mass%である。同図より、凝固の進行とともにMnO, FeO, SiO<sub>2</sub>が晶出することが分かる。MnOの晶出量が多く、SiO<sub>2</sub>とFeOの晶出量はMnOの晶出量と比較すると少ない。この結果より、凝固前に溶鋼中にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有した一次脱酸生成物が存在し、凝固過程では主にMnOが晶出することが理解される。すなわち、酸化物のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度は初期値の46mass%から低くなる方向に、MnO濃度は初期値の40mass%から高くなる方向に変化する。

4・2 酸化物の成長に及ぼす一次脱酸生成物の影響

凝固中の冷却速度が変化すると部分凝固時間が変化するため、酸化物の成長時間が異なる。平居らの式<sup>9)</sup>により鋼の液相線温度と固相線温度を求め、冷却速度が560K/minと6 K/minの場合、部分凝固時間を推算すると、おのおの約2s, 140sであり、冷却速度により成長時間が大きく異なることが分かる。

凝固中に新たに晶出する酸化物の成長挙動を定量化するために、凝固時の酸化物の成長モデル<sup>2)</sup>を用いて凝固の進行に伴う酸化物の粒径変化を計算した。計算に用いた基本式は(5), (6)式である。

$$r \cdot \frac{dr}{dt} = \frac{M_s}{100 \cdot M_m} \cdot \frac{\rho_m}{\rho_s} D_L (C_L - C_e) \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 r: 酸化物の半径,  
 D<sub>L</sub>: 溶鋼中の元素の拡散定数, ρ: 密度,  
 M: 分子量, 添字 m: メタル, s: 酸化物  
 C<sub>L</sub>: 溶鋼中の溶質濃度,  
 C<sub>e</sub>: 酸化物と平衡する溶質濃度

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<sub>L</sub>と、酸化物と平衡する溶質濃度C<sub>e</sub>との差が駆動力となる。

1個の酸化物の周囲の体積要素中の物質収支は、酸化物として晶出した量と鋼中に含有されている量の和で表わされ、次の(6)式で計算される。

$$\frac{4\pi}{3} \cdot \{L^3 - r_0^3\} \cdot \rho_m \cdot \frac{C_L(0)}{100} + \frac{4\pi}{3} \cdot r_0^3 \cdot \rho_s \cdot \frac{C_s}{100} = \frac{4\pi}{3} \cdot \{L^3 - r(t)^3\} \cdot \rho_m \cdot \frac{C_L(t)}{100} + \frac{4\pi}{3} \cdot r(t)^3 \cdot \rho_s \cdot \frac{C_s}{100} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 L: 単位溶鋼球の半径(m),  
 r<sub>0</sub>: 初期の酸化物の半径(m),  
 C<sub>L</sub>(0): 凝固前(t=0)の溶鋼中の溶質濃度(mass%),  
 ρ<sub>s</sub>: 酸化物の密度(kg/m<sup>3</sup>),  
 C<sub>s</sub>: 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<sub>L</sub>(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%)。

本計算では、凝固中にMnOが晶出・成長し、酸化物は溶鋼中に均一に分散していると仮定し、酸化物の個数は6,560 K/minの場合の各々の実測値である53, 601個/mm<sup>2</sup>を用いた。計算条件と計算に用いたデータをTable 3, 4 に示す。

一次脱酸生成物の影響を検討するために、初期の酸化物の粒径を0~20μmまで変化させて、酸化物の成長計算を行い、凝固前後の酸化物粒径の関係を冷却速度別にFig. 8 に示す。6K/minでは、初期粒径が0μmの場合、約4.5μmまで成

Table 3. Conditions for the calculation of oxide growth during solidification.

Equilibrium oxygen content : O <sub>e</sub>	0.0150mass%
Initial oxygen content : O(0)	0.0150mass%
Initial Manganese content : Mn(0)	0.34mass%

Table 4. Equilibrium partition coefficients of elements between solid and liquid and the diffusion coefficients used for calculation.

	K <sup>10)</sup>	D <sub>s</sub> (cm <sup>2</sup> /s) <sup>10)</sup>	D <sub>L</sub> (cm <sup>2</sup> /s) <sup>10)</sup>
O	0.02	0.0371·exp(-23050/RT)	1.2x10 <sup>-4</sup>
Mn	0.77	0.76·exp(-53640/RT)	1.8x10 <sup>-3</sup> ·exp(-13000/RT)

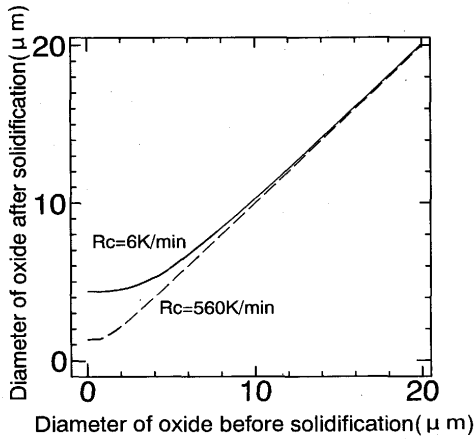


Fig.8. Relationship between the diameter of oxide before solidification and after solidification in Mn deoxidized steel.

長するが、初期粒径の増加とともに酸化物の粒径の変化は小さくなる。一方、560K/minでは、初期粒径が $30\mu\text{m}$ の場合、約 $1.5\mu\text{m}$ まで成長するが、初期粒径が $2\mu\text{m}$ 以上の場合には凝固中の成長による酸化物粒径の増加は小さい。

以上の計算結果に基づくと、560と6K/minの場合、おのおの約 $1.5\mu\text{m}$ 以下と約 $4.5\mu\text{m}$ 以下の酸化物は凝固時に晶出、成長した酸化物と推定され、おのおの $1.5\mu\text{m}$ 、 $4.5\mu\text{m}$ より大きい酸化物は、一次脱酸生成物に凝固中に晶出したものが加わったものと推定される。

なお、Fig. 6において、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含有していない酸化物が冷却速度が560と6K/minの場合、おのおの、 $2\mu\text{m}$ 以下、および $5\mu\text{m}$ 以下の酸化物であることと、この計算結果はほぼ一致している。

4・3 酸化物組成に及ぼす一次脱酸生成物の影響

凝固前に溶鋼中に存在している一次脱酸生成物が凝固後の酸化物組成に及ぼす影響を明らかにするために、各冷却速度における酸化物の粒径と組成の関係を検討した。一次脱酸生成物の影響を明確にするために、一次脱酸生成物に含有されている $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度の変化に着目した。Fig. 7に示したとおり、凝固中には主にMnOが晶出し、酸化物中の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量は一定であるため、凝固前の酸化物と凝固中の酸化物中のアルミナに関して、次の(7)式の物質収支式が成立する。

$$\frac{\pi}{6} \cdot d_0^3 \cdot C_{\text{Al}_2\text{O}_3}(0) = \frac{\pi}{6} \cdot d(t)^3 \cdot C_{\text{Al}_2\text{O}_3}(t) \dots\dots\dots (7)$$

- ここで、 $d_0$ ：凝固前の酸化物粒径(m)，
- $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}(0)$ ：凝固前の酸化物の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度(mass%)，
- $d(t)$ ：凝固開始後t秒後の酸化物の粒径(m)，
- $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}(t)$ ：凝固開始後t秒後の酸化物の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度(mass%)

凝固前の酸化物の組成に関して、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度は、Fig. 7に示す46mass%を用いた。(4)，(5)，(6)，(7)式を使い、酸化物粒径を0～ $20\mu\text{m}$ 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。

Fig. 9に6K/minの場合の結果を示す。図中の実線は初期粒径別に凝固中の酸化物成長に伴う粒径と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度の変化を示し、破線は凝固開始時と終了時の粒径と濃度を示す。初期粒径が小さいほど、凝固終了後の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度は低くなる。すなわち、初期粒径が $2\mu\text{m}$ より小さい場合、凝固後の酸化物の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度は5mass%以下である。また凝固後に $4.5\mu\text{m}$ 以下の酸化物の場合には $\text{Al}_2\text{O}_3$ を殆ど含有しない。一方、初期粒径の増加とともに $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度は増加し、凝固終了後の酸化物粒径が $10\mu\text{m}$ 以上では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度が約45mass%と、ほぼ凝固前の組成に等しくなる。

Fig.10に560K/minの場合の結果を示す。粒径が小さい場合、凝固終了時の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度が低く、また、初期粒径の増加に伴い凝固終了時の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度は増加する。粒径の増加による $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度の増加は大きく、凝固終了後の粒径が約 $4\mu\text{m}$ 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、冷却速度が6と560K/minの場合、凝固前の粒径が、おのおの、約10及び $5\mu\text{m}$ 以上の酸化物については、凝固前の酸化物量に対する凝固中の成長量の割合が少ないため、

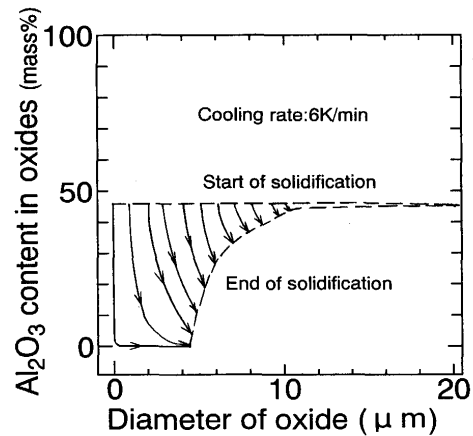


Fig.9. Calculated content of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in oxide during solidification at cooling rate of 6K/min.

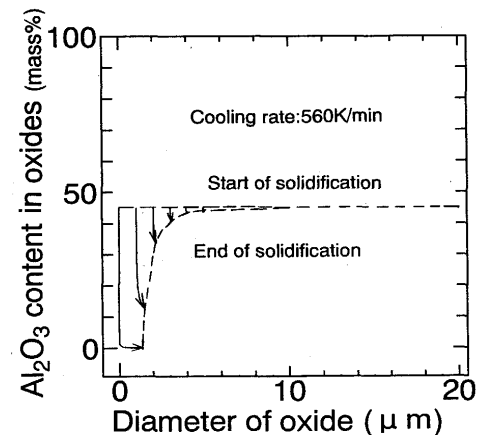


Fig.10. Calculated content of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in oxide during solidification at cooling rate of 560K/min.

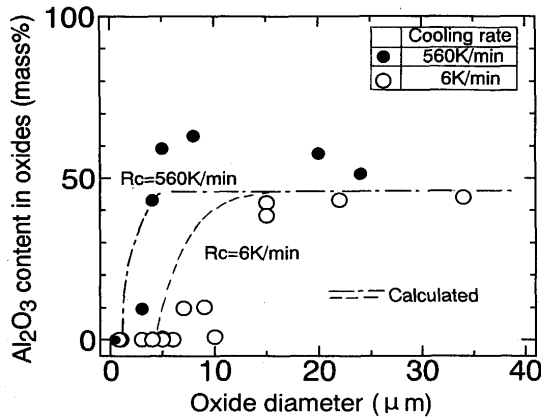


Fig.11. Relationship between diameter of oxides and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in the oxides.

凝固中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度の変化は無視可能なものとなる。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、初期粒径を0μmとして酸化物の成長計算を行なった結果から判断すると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有しない酸化物(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度=0mass%)は、6と560K/minの場合、おのおの、4.5及び1.5μmまで成長する。

凝固終了時の粒径とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度の関係の計算結果と実測値をFig.11に示す。冷却速度が小さく、酸化物の粒径が大きいほど、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度が高くなる傾向は実測値と計算値でほぼ一致している。

560K/minの場合、2μm以上の酸化物は一次脱酸生成物を核に成長したもので、成長時間が短く凝固中のMnOの晶出量が少ないためにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度が高い。また、凝固時に新たに酸化物が晶出・成長するが、この酸化物は一次脱酸生成物のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有せずMnO、FeOが主成分であり、成長時間が短いために、2μm以下の酸化物となる。この酸化物量は多く、Fig. 6に示したとおり全体の酸化物体積率の約90%を占める。

6K/minの場合、成長時間が長く一次脱酸生成物を核として成長する酸化物は5μm以上の大きさになる。成長時間が長くMnOの晶出量が多いため、560K/minの場合と比較して、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度が低くなる。凝固中に新たに晶出した酸化物は約5μmまで成長するが、その酸化物はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有せず、その量はFig. 6に示したとおり、全体の約50%を占める。一方、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有した一次脱酸生成物が成長した約5μm以上の酸化物が残りの50%を占めている。

以上より、一次脱酸生成物を核として凝固中に成長する酸化物と、凝固中に新たに晶出、成長する酸化物を、冷却

速度別に組成と粒径を調べることによって識別できた。

## 5. 結言

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有した一次脱酸生成物を溶鋼中に生成および残留させ、かつ、溶解酸素濃度を高く維持したMn脱酸鋼を用いて、凝固過程における酸化物の生成挙動を調査し、一次脱酸生成物と二次脱酸生成物の関係を検討した。得られた結果は以下のとおりである。

(1) 凝固時の冷却速度が大きい方が酸化物の個数が多く、平均粒径が小さい。

(2) 凝固後の酸化物は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO-FeO酸化物とMnO-FeO酸化物に分類でき、これらは、冷却速度と粒径により区分できる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO-FeO酸化物は、冷却速度が大きい560K/minの場合には約2μm以上、冷却速度が小さい6K/minの場合には約5μm以上の大きさであり、一次脱酸生成物を核として成長したものである。一方、MnO-FeO酸化物は、冷却速度が大きい560K/minの場合には約2μm以下、冷却速度が小さい6K/minの場合には約5μm以下の大きさであり、凝固中に新たに生成した酸化物である。このように、酸化物組成の粒径および冷却速度依存性を調査解析することにより、一次脱酸生成物を核にして成長する酸化物と凝固中に生成する酸化物を識別することが可能と考えられる。

最後に、本研究を遂行するにあたり、東京大学工学部佐野信雄教授、新日本製鐵(株)顧問梶岡博幸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) 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
- 3) 後藤裕規, 宮沢憲一, 山田 亘, 田中和明: 鉄と鋼, **80** (1994), p.113
- 4) 田辺 潤, 水渡英昭: 材料とプロセス, **6** (1993), p.1058
- 5) 若生昌光, 藤 健彦, 岡沢健介, 溝口庄三, 田中佳子: 材料とプロセス, **6** (1993), p.1172
- 6) 鈴木 章, 鈴木 武, 長岡 豊, 岩田至弘: 日本金属学会誌, **32** (1968), p.1302
- 7) R.T.DeHoff: Quantitative Microscopy, (1968), p.128 [McGraw-Hill Book Company]
- 8) W.Yamada, T.Matsumiya and A.Ito: Proc. Sixth Int. Iron and Steel Congress, Vol. 1 (1990), p.618 [ISIJ]
- 9) 平居正純, 金丸和雄, 森 久: 学振19委-No.8837 (昭和43年12月)
- 10) 鉄鋼の凝固, Suppl(日本鉄鋼協会凝固部会編), (1977) [日本鉄鋼協会]