

論 文

UDC 669.046.55 : 669.71 : 546.621-31

溶鉄の Al 脱酸時に生成する樹枝状ならびに
球状アルミナの生成機構*

草川 隆次**・塩原 融***・荒木 敏***

Formation Mechanism of Dendritic and Spherical Alumina
Formed When Iron is Deoxidized by Aluminum

Takaji KUSAKAWA, Yuh SHIOHARA, and Satoshi ARAKI

Synopsis:

This work was carried out to obtain the knowledge of the formation mechanisms of dendritic and spherical deoxidation-products. Aluminum was added as liquid state on the surface of the quiescent molten iron. After the specimen was quenched, its vertical section was analysed by XMA. The shapes of the deoxidation-products in the specimen were observed by SEM after deep etching.

The results obtained are summarised as follows.

(1) When the molten iron contains more surface active elements, the alumina/molten iron interfacial energy becomes lower. The lower this energy is, the smaller the critical super-saturation ratio for nucleation of alumina becomes. This critical super-saturation ratio is obtained as 5.55×10^8 .

(2) The dendritic deoxidation-products grown to aluminum-rich direction are α -alumina, and another grown to oxygen-rich is hercynite. These different shapes depend on the crystal structures. The smaller the super-saturation ratio is, the thinner the dendrites become along their principal axes, that is, they become acicular.

(3) The spherical deoxidation-products are formed by remelting of α -alumina by increasing soluble aluminum, or from their liquid state as complex oxides with low melting points.

(4) The clusters are grown by gathering of various deoxidation-products which have different floating velocities.

1. 緒 言

溶鉄の脱酸時に生成する脱酸生成物の形態は、脱酸速度ならびに鋼塊の健全性におよぼす影響が大きい。このような研究は従来より数多く報告されている。しかし、そのほとんどが攪拌浴における介在物の形態に関する研究であり、静止溶鉄中に主として観察される樹枝状アルミナ、ならびに球状アルミナの核生成、成長に関する研究は、BOGDANDY¹⁾²⁾, GABISIANI³⁾ らに代表される程度である。

近年、走査型電子顕微鏡 (SEM) が介在物の三次元的形態観察に使用されるようになってきた。そこで、本研究は静止溶鉄中に観察されるアルミナ系脱酸生成物の生成機構の検討を試み、同時に核生成に大きく影響すると考えられる。テルル等の表面活性剤の影響を検討した。

2. 実験方法

Fig. 1 に示すように、電解鉄より溶製した母材 50 g を、内径 12 mm ϕ の高アルミナ質タンマン管を用い、タンマン炉内の温度均一部で溶解した。なお、溶解条件は、炉内アルゴンガス吹込による不活性ガス雰囲気下、 $1600 \pm 5^\circ\text{C}$ である。

溶落後、15 min 間保持し、溶鉄初期組成を均一にした後初期組成分析用試料を、石英管を使用し、吸引採取し、水中急冷を行なった。酸素、テルルを電解鉄に富化した母材から得られた試料の初期組成は、酸素 ; 0.043 ~ 0.051% Te ; 0.04% であつた。その後直ちに、脱酸剤として、1.0 g の純アルミニウム (99.99%) を、石英管流出法を用い、液体状態で溶鉄表面に静かに添加した。添加後、30 sec, 5 min, 30 min 経過後、すみやかに

* 昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 12 月 26 日受付 (Received Dec. 26, 1977)

** 早稲田大学理工学部 工博 (School of Science and Engineering, Waseda University)

*** 早稲田大学大学院 (Graduate School, Waseda University, 2-8-26 Nishiwaseda Shinjuku-ku Tokyo 160)

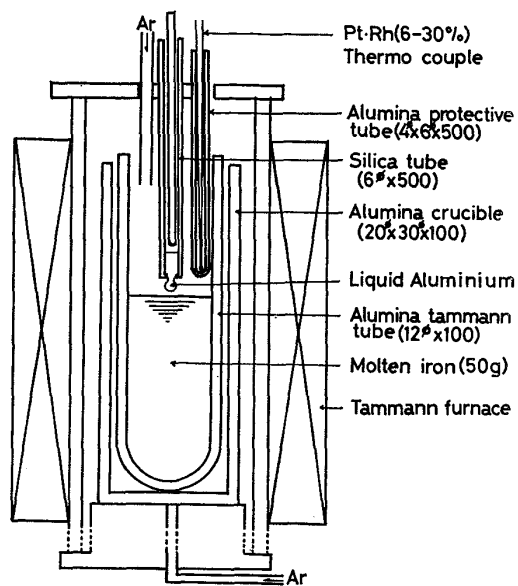


Fig. 1. Scheme of experimental apparatus.

炉外に取り出し、水中急冷を行なった。得られた試料の縦断面を X 線マイクロアナライザー (XMA) ならびに SEM 併用で、溶解 Al 濃度、介在物の形態、組成の定性、定量分析を行ない、電解深腐食後、脱酸生成物の三次元的形態を観察した。

3. 実験結果

3.1 試料内 Al 濃度・距離曲線

試料内アルミニウムの濃度距離曲線を、XMA による

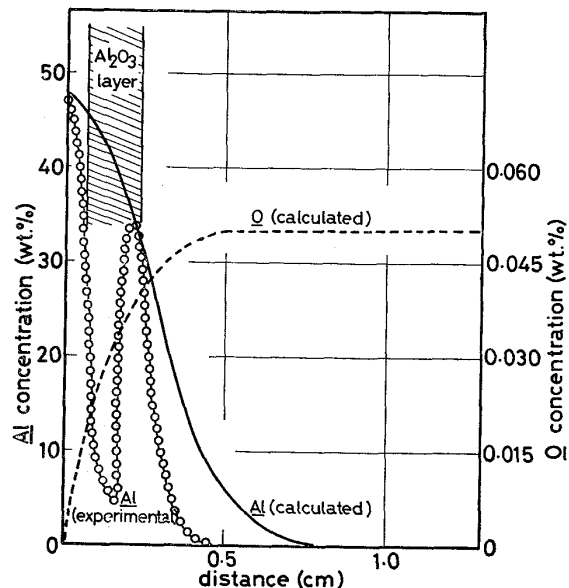
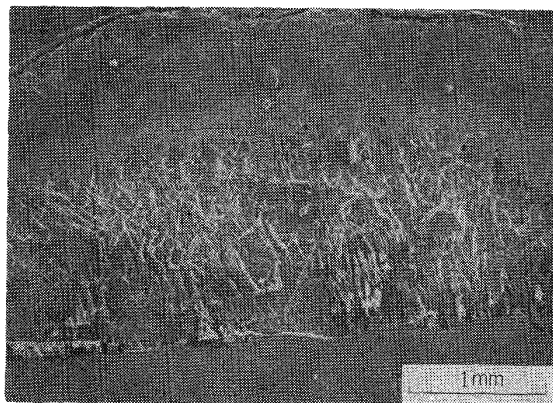
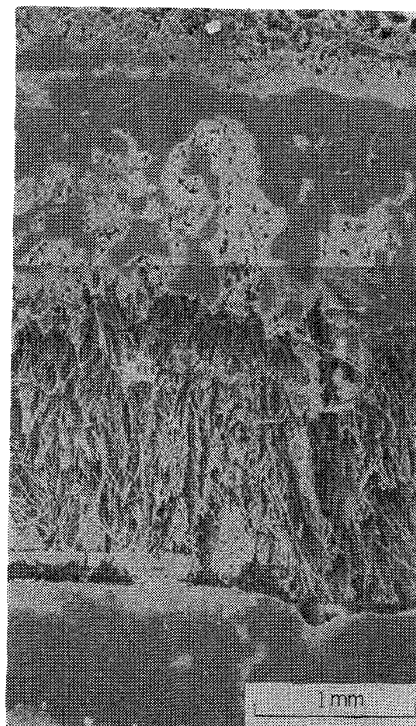


Fig. 2. Relation between distance from surface and $\bar{O}$ (calculated), $\bar{Al}$ (experimental & calculated) concentration in the matrix. holding time : 300 sec.



(1) Fe-Al-O system



(2) Fe-Al-O-Te system

Photo. 1. Secondary electron images of alumina layer for different initial compositions (holding time ; 300 sec.)

point by point 分析で測定した結果を Fig. 2 に示す。図中プロットが分析結果であり、破線は溶解酸素、実線は溶解アルミニウムの理論曲線である。斜線部は試料中に観察された層状アルミナ群の位置を示している。この XMA による分析結果が溶解濃度を分析していることは、前報⁴⁾⁵⁾において、化学分析、原子吸光法により、sol. Al, insol Al を分析することにより確認できている。Fig. 2 の結果より、溶解 Al 濃度の極大値の位置が層状アルミナ群の最下部と一致しており、その位置より上部においては保持時間 5 min 間の間に、アルミナ核生成後の成長が起り、溶解アルミニウム濃度は、アルミナ (Al_2O_3) 生成反応の平衡濃度まで低下し、また、そ

の位置より下部においてはアルミナの核生成のための過飽和度に達していないため、過飽和溶解 Al 濃度として分析されていると考えられる。

3.2 アルミナ系層状介在物群の位置

静止溶鉄表面にアルミニウムを接触させると、接触界面より下部に樹枝状アルミナの層状介在物群が観察される。この層状介在物群の位置は、保持時間が長く、溶鉄初期酸素量が高くなると深くなることは、すでに報告し⁶⁾、鰐部、佐野⁷⁾、SCHENCK, STEINMETZ, MEHTA⁸⁾と同様の結果が得られている。これは、溶解アルミニウムの移動が非定常拡散によるものと考えれば、同一初期酸素量のもとでは、保持時間が長い程、アルミニウムの

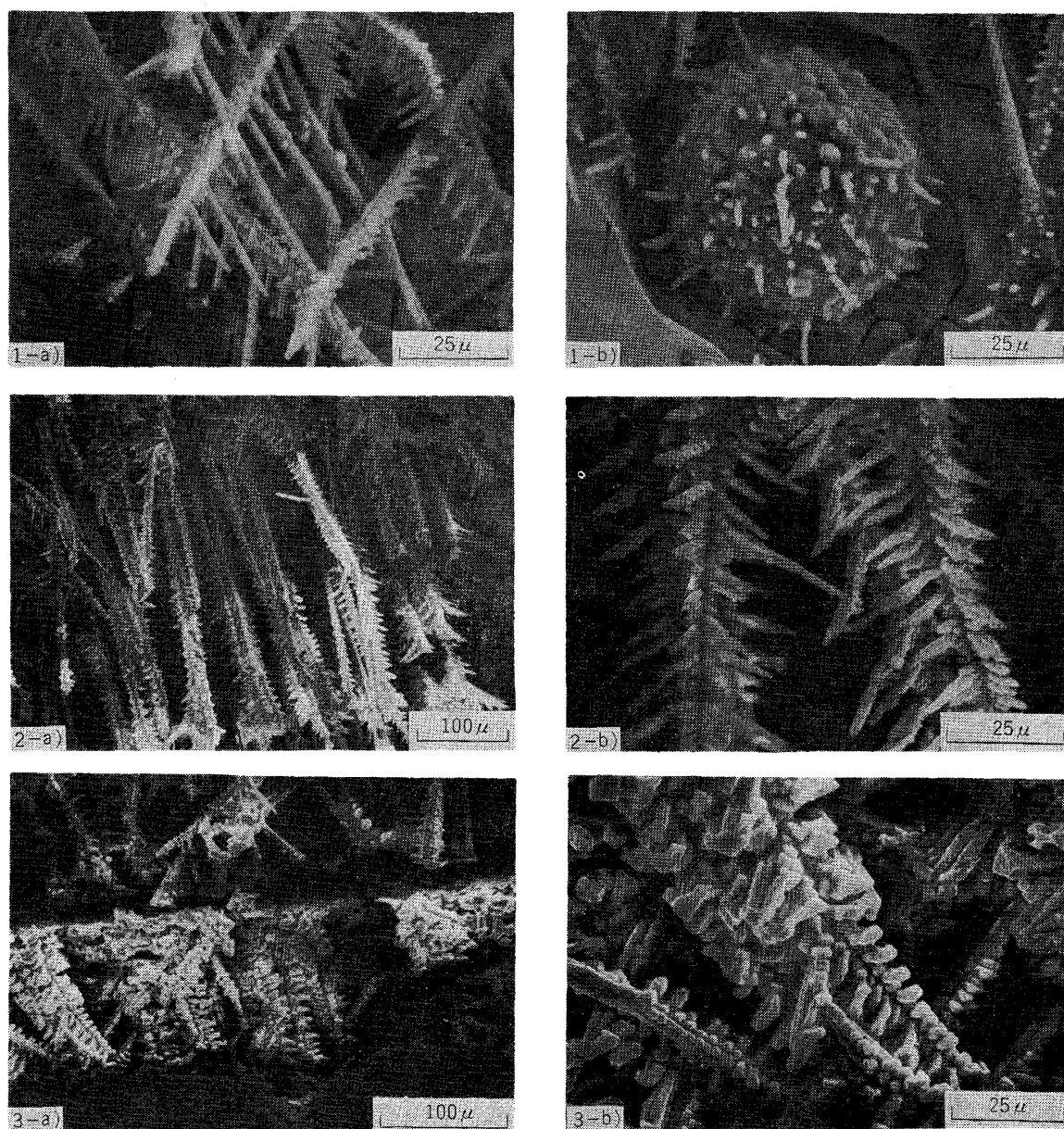


Photo. 2. Secondary electron images of deoxidation-products for different positions in alumina layer. (holding time; 300 sec.)

1) upper position, 2) middle position, 3) deep position. (Fe-Al-O system)

拡散移動深さが深くなり、アルミナ (Al_2O_3) 系介在物の核生成のための過飽和が、より深い位置で満たされる結果である。また同一保持時間のもとでは、初期酸素量が高い程、低 Al 濃度で十分過飽和が満たされることとなり、層状介在物群の位置が深く観察される。

本実験結果においては、ほぼ同一初期酸素量 0.051 wt.% ならびに同一保持時間 5 min において、Photo. 1 のように、層状介在物群の位置は、テルルの存在下において、深くなり、その厚さも厚く観察された。

3.3 脱酸生成物の形態

静止溶鉄中に主として観察されるアルミナ系脱酸生成物は、樹枝状ならびに球状を呈することは従来より数多く報告されている。本実験においても、電解深腐食後のアルミナ系脱酸生成物は、マクロ的には層状に、ミクロ的には樹枝状、雲状 (クラスター)、球状に観察された。

3.3.1 Fe-Al-O 系

初期酸素量 0.051 wt.% の溶鉄に対して、アルミニウムを液体状態で添加後、5 min 間保持した試料中のアルミナ系脱酸生成物の SEM 観察写真を Photo. 2 に示す。試料表面から 1.0~2.2 mm の位置にアルミナ層状

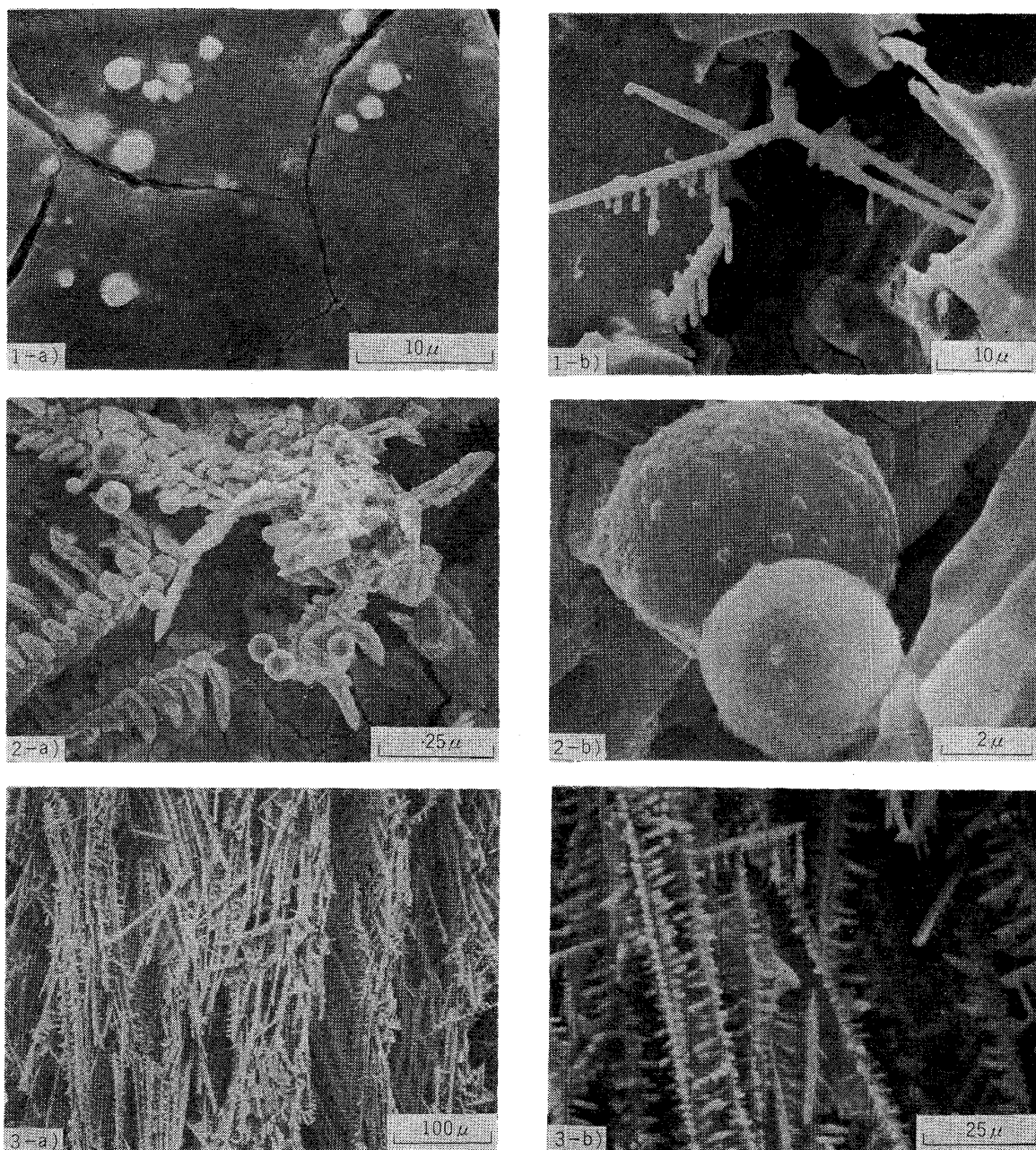


Photo. 3. Secondary electron images of deoxidation-products for different positions in alumina layer. (holding time ; 300 sec.)

1) upper position, 2) middle position, 3) deep position. (Fe-Al-O-Te system)

介在物群が観察されたが、その層状介在物群内上部においては、Photo. 2-1-a) のように主軸の長さが約 100μ 、太さが 5μ の樹枝状アルミナが観察された。また一方、Photo. 2-1-b) のように上浮分離途上に凝集成長したと考えられる $40\sim 50\mu$ の粗大球状クラスターが観察された。層状介在物群下部においては、Photo. 2-2 のように、主軸の長さが数 100μ 、太さが $20\sim 30\mu$ の大型樹枝状アルミナが密に、アルミニウムの移動方向に平行に成長している。さらに、層状介在物群最下部においては、Photo. 2-3 のように、形態の異なつた樹枝状脱酸生成物が下部方向へ成長している。このような下部方向、つまり酸素の濃度勾配方向に成長した樹枝状アルミナ

は、従来までの報告では区別されていない。この樹枝状アルミナは、溶解酸素の濃度勾配方向への FeO を伴つた樹枝状アルミナ（含ハーシナイト）と考えられる。

3.3.2 Fe-Al-O-Te 系

静止溶鉄中において、アルミナの核生成に大きく影響をおよぼすと考えられる表面活性元素として、テルルを母材に富化した状態で、液体状アルミニウムを添加した場合のアルミナ系脱酸生成物の SEM 観察写真を Photo. 3 に示す。Fe-Al-O 系と同様、試料上部においては、Photo. 3-1 のように、球状アルミナならびに、再溶解したと考えられるような樹枝状アルミナなどの $2\sim 20\mu$ の小さな脱酸生成物が観察された。また、層状介在物群

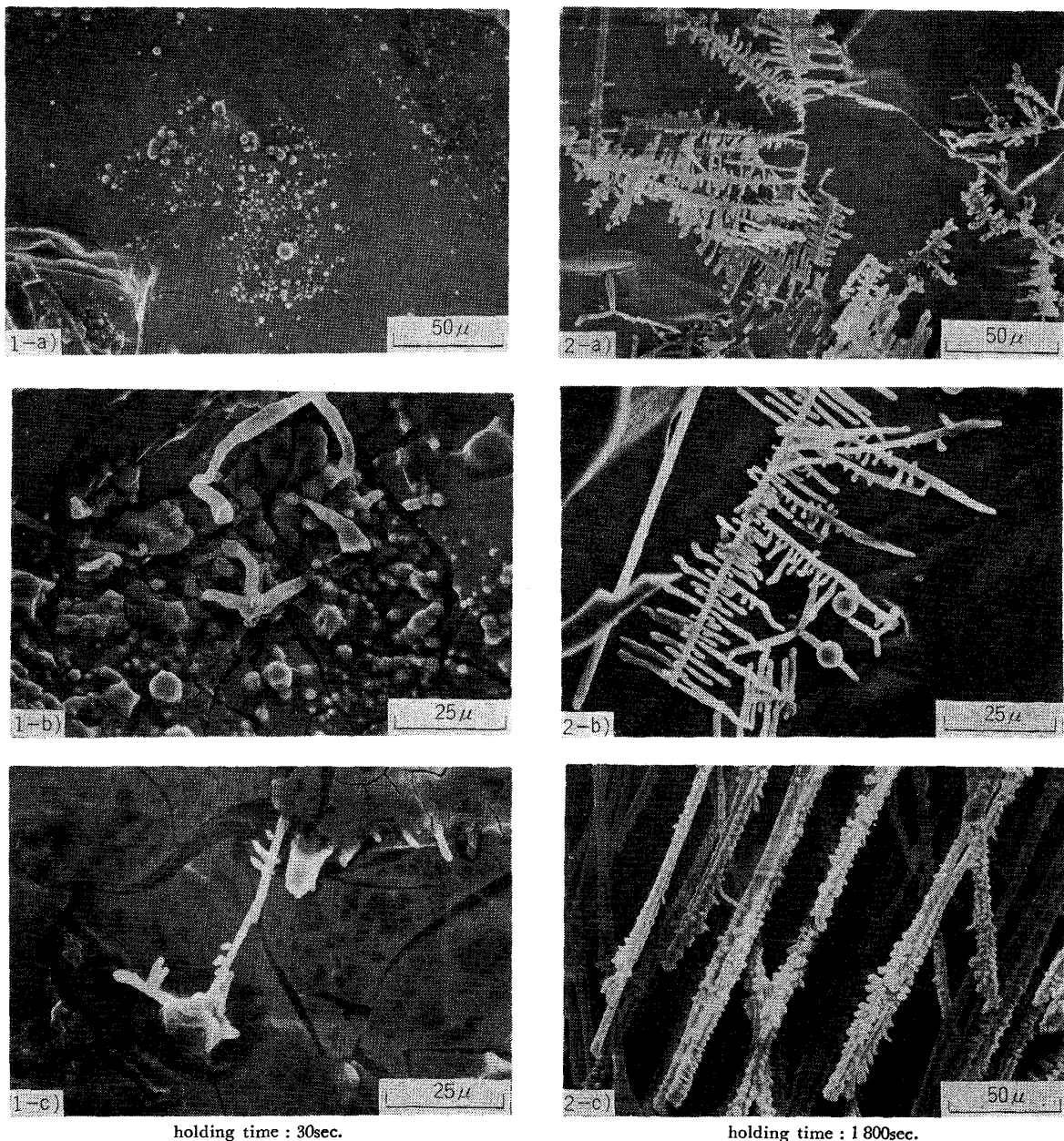


Photo. 4. Secondary electron images of deoxidation-products for different holding times. (Fe-Al-O system)

上部においては, Photo. 3-2 のように, 樹枝状アルミナが再溶解しかかった側枝の部分が球状化した樹枝状介在物が観察された. さらに, 層状介在物群下部においては, Fe-Al-O 系とは異なり, より密に主軸の細い針状に近いアルミナが, 溶解アルミニウムの濃度勾配方向に平行に成長している.

3.3.3 脱酸生成物の形態の経時変化

液体状アルミニウムを添加後保持時間 30 sec および 30 min における脱酸生成物の SEM 観察写真を Photo. 4 に示す.

Photo. 4-1 のように保持時間 30 sec においては, 1~10 μ の球状アルミナが主として観察され, また, それ程成長していない樹枝状アルミナが観察された. これは, アルミニウムの静止溶鉄中における拡散量が少なく, アルミナの核生成, 成長に十分な, アルミニウム過飽和が達していないためと考えられる. このように, 保持時間 30 sec では, 未成長のアルミナが観察されるだけであり, マクロ的層状介在物群は観察されない.

次に, 保持時間 30 sec の場合を Photo. 4-1 に示す. 脱酸生成物は, 保持時間 5 min の場合と同様, マクロ的には層状介在物群として観察され, 層状介在物群内上部においては, 主軸が 100 μ 程度で側枝が十分発達した樹枝状アルミナが観察された. さらに下部においては, 数 100 μ にもおよぶ主軸を有した樹枝状アルミナが密に観察される.

3.4 介在物の分類

溶鉄の脱酸時に観察される介在物としては, 一次脱酸

生成物, 二次脱酸生成物, および外来介在物の三種に大きく分類できる. このうち, 脱酸速度に大きく関係すると思われる介在物は, 一次脱酸生成物であり, その浮上分離速度が最も大きく溶鉄の脱酸速度に影響する.

静止溶鉄中においては Photo. 5 のように球状, 雲状, 樹枝状の三種類が観察される. これら一次脱酸生成物の組成を XMA により定量分析を行なった結果を Table 1 に示す. この表より, 球状に観察される介在物は FeO-Al₂O₃ 系の低融点酸化物であり, GABISIANI³⁾ の報告しているような, α -Al₂O₃ としては同定できなかった. 凝集成長した雲状クラスターは, Al₂O₃; 12~100% までの全組成範囲で観察される. このような雲状クラスターは, 種々の酸化物が, 浮上速度差に伴ない衝突凝集成長したものと考えられる. この成長機構に関しては, LIND-BORG, TORSELL⁹⁾ ならびに宮下¹⁰⁾ が理論的に検討報告している. 樹枝状に観察される介在物は Photo. 2-2 のように, アルミニウム rich 側に成長したものは, ほぼ 100% Al₂O₃ であり, Photo. 2-3 のように酸素 rich 側に成長したものは, FeO·Al₂O₃ (ハーシナイト) 組成となつてることが確認された.

4. 考 察

4.1 静止溶鉄中の Al, および O の拡散

前報⁴⁾⁵⁾において検討したが, 脱酸剤を液体状態で溶鉄表面に静かに添加した後の脱酸剤元素の移動は, ほぼ, KICK の第二法則にもとづく非定常拡散で解明できた.

溶鉄表面からの距離 x におけるアルミニウムの濃度

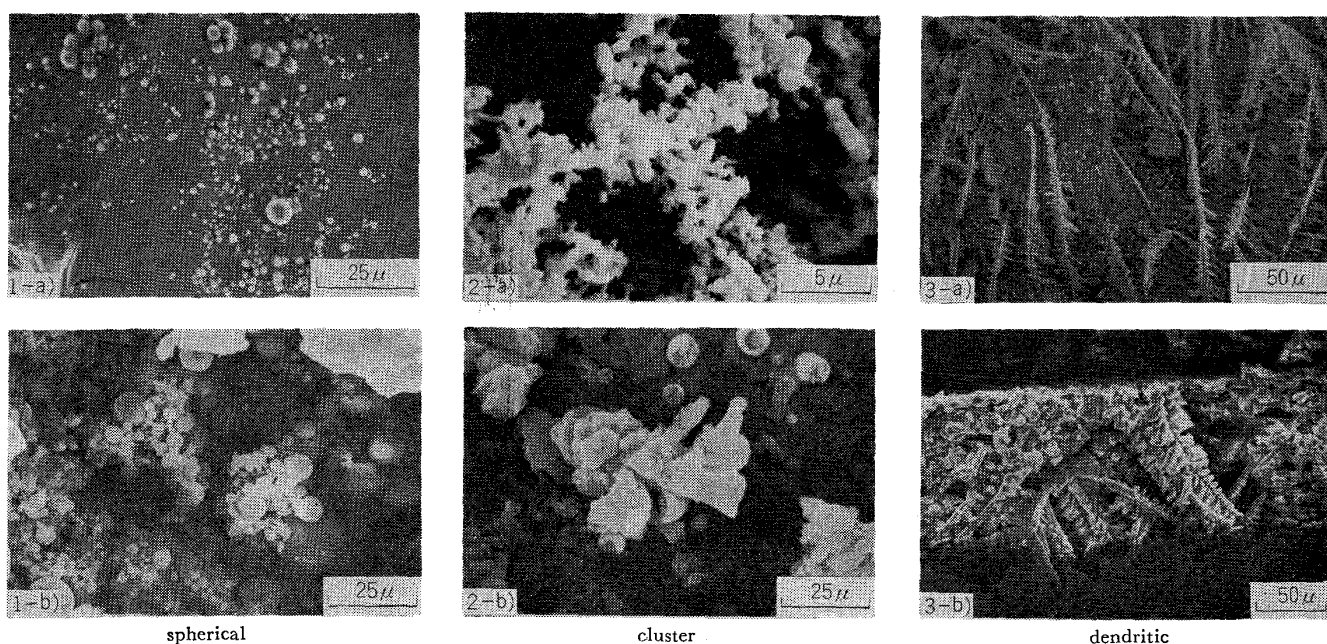


Photo. 5. Secondary electron images of three typical Fe-Al-O deoxidation-products.

Table 1. Compositions of inclusions for different shapes (analysed by XMA).

Shape	Composition(%)	
	Al ₂ O ₃	FeO
spherical	44	56
	32	68
	29	71
gathered (cluster)	100	-
	83	17
	75	25
	65	35
	53	47
	47	53
	15	85
	12	88
dendritic	100	-
	94	6
	92	8
	83	17
	81	19
	78	22
	71	29
	65	35
	49	51

(活量で表現される) C_X^A は、脱酸剤有効添加量を表わす定数 M 、溶鉄中のアルミニウムの拡散係数 D_{Al} 、脱酸剤添加後保持時間 t で、次式のように表わされる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{FICK の第二法則}) \dots (1)$$

$D = \text{const.}$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \dots (2)$$

初期条件 ; $x > 0, C = 0$

$$M = \int_0^\infty C dx = \text{const.}$$

境界条件 ; $x = \infty \quad C = 0$

$$C_X^A = \frac{M}{\sqrt{\pi D_{Al} t}} \exp \left(-\frac{x^2}{4 D_{Al} t} \right) \dots (3)$$

次に、溶鉄中酸素の移動は、脱酸剤添加前溶鉄初期酸素量が均一で、脱酸剤/溶鉄界面へ拡散するという条件で(2)式を解くと次式のように表わされる。

初期条件 ; $C = C_1$

境界条件 ; $C = C_e \quad x = 0 \quad t > 0$

$C = C_1 \quad x = \infty \quad t > 0$

C_e ; 平衡酸素量 = 0

$$C_X^O = C_1 \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{D_O t}} \right) \dots (4)$$

ここで、 C_1 は溶鉄中初期酸素量であり、 $\operatorname{erf}(y)$ はガスの誤差関数である。

このように得られた、(3) (4) 式を各保持時間で図示すると Fig. 3 のようになる。

上式において酸素の拡散式の導出に使用した境界条件 ($C = C_e, x = 0, t > 0$) では不十分である。厳密には、 C

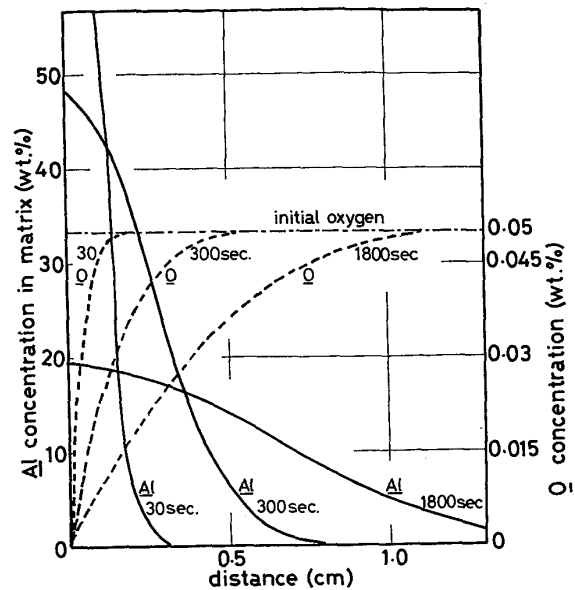


Fig. 3. Relation between distance from the surface and $\underline{\text{Al}}$, $\underline{\text{O}}$ concentration in matrix for different holding times, calculated from diffusion theory.

$= C_e$ の位置は脱酸生成物/溶鉄界面になる。ここでパラメーターとして均質核生成層からの距離 $x-a$ 、均質核生成後からの時間 $t-t_a$ を(4)式に代入すると次式のように表わされる。

$$C_X^O = C_1 \operatorname{erf} \left(\frac{x-a}{2 \sqrt{D_O (t-t_a)}} \right) \dots (4)'$$

(4)' 式において $a=0, t_a=0$ は溶鉄/脱酸剤界面の位置を初期均質核生成層の位置となる。

4.2 脱酸生成物の核生成

アルミナ系脱酸生成物の核生成のための過飽和度を、Photo. 1, 2, Fig. 2 のように観察された層状介在物群内最下部においての $\underline{\text{Al}}$, $\underline{\text{O}}$ 濃度 (拡散方程式より求まる濃度は活量で表現される。) からその溶解度積を求め、学振推奨平衡値¹¹⁾との比からアルミナ (Al_2O_3) の核生成のための臨界過飽和度 S^* は次式で表現される。

$$S^* = \frac{K'}{K_e} \dots (5)$$

ここで、 K' は過飽和溶解度積であり、 K_e は平衡溶解度積である。 Al_2O_3 が純粋であると考え、その活量を $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$ とすると 1600°C において $K_e = 9.54 \times 10^{-15} = a_{\text{Al}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3$ を与えることができる。

本実験結果より、保持時間 5 min における核生成の位置は、アルミニウム添加溶鉄表面より 0.22 cm の位置である。この位置における $\underline{\text{Al}}$, $\underline{\text{O}}$ 濃度を前述の(3), (4)式より求めると次のようになる。ここで 1600°C における Al の溶鉄中の拡散係数 D_{Al} を前

報⁴⁾⁵⁾より得られた $1.12 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の値を用い、Fig. 2 の縦軸切片より求められる M を 0.15 とすると、核生成位置における Al 濃度は次式のように求められる。

$$C'_{\text{Al}} = \frac{0.15}{\sqrt{\pi D_{\text{Al}} t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4D_{\text{Al}} t}\right) \\ = 0.322$$

次に酸素の溶鉄中の拡散係数を 1600°C において $D_0 = 6.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ¹²⁾ の値を用い、初期酸素濃度を 0.05wt% とすると、 O 濃度は次のように求められる。

$$C'_0 = C_1 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \\ = 0.0371$$

これら得られた Al , O 濃度より過飽和溶解度積を求めると次のように与えられる。

$$K' = (0.322)^2 \times (0.0371)^3 = 5.295 \times 10^{-6}$$

この過飽和溶解度積を (5) 式に代入すると、アルミナの核生成のための臨界過飽和度 S^* が求められる。

$$S^* = \frac{K'}{K_e} = \frac{5.295 \times 10^{-6}}{9.54 \times 10^{-15}} = 5.55 \times 10^8$$

このように得られた臨界過飽和度 S^* について古典的核生成理論で検討した。同時に、テルルなどの表面活性剤は固体アルミナ/溶鉄間の固液界面エネルギーを低下させることが考えられ、その S^* への影響を検討した。

古典的核生成理論は、従来より種々の文献で報告されており¹³⁾¹⁴⁾、ここでは詳細は省略する。

臨界核 r^* を生成するのに必要な臨界過飽和度 S^* は次式で表現される。

$$S^* = \exp\left\{\frac{2.7V}{RT}\left(\frac{\sigma^3}{kT \log A}\right)^{1/2}\right\} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 R ; 気体定数 ($8.314 \times 10^7 \text{ erg/mole } ^\circ\text{C}$)

k ; ボルツマン定数 ($1.381 \times 10^{-16} \text{ erg/} ^\circ\text{C}$)

T ; 温度 (K)

V ; 酸化物のモル容積 ($34.33 \text{ cm}^3/\text{mole}$)

A ; 頻度因子 (Al_2O_3 ; 10^{26} Turnbull & Fisher¹⁵⁾)

σ ; アルミナ/溶鉄固液界面エネルギー (erg/cm^2)

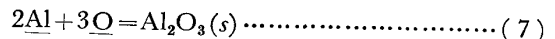
この式に純鉄とアルミナの固液界面エネルギー (2400 erg/cm^2) を代入して得られる $S^* = 5.25 \times 10^{11}$ が、坂尾ら¹⁶⁾の求めたとアルミナの均質核生成のための臨界過飽和度である。

(6) 式中で S^* に大きく影響する項は σ であり、ここでは荻野ら¹⁷⁾の結果を用い、アルミナ/溶鉄固液界面

エネルギーと酸素、テルルなどの表面活性元素濃度との関係を使用すると、例えば、酸素 0.04at% で約 1600 erg/cm^2 、同様に Te : 0.04at% で 1600 erg/cm^2 が得られている。この界面エネルギーを (6) 式に代入すると、 $S^* = 2.40 \times 10^6$ が得られる。このように、酸素、テルルなどの表面活性元素濃度増加に伴い、固液界面エネルギーが著しく低下するため、アルミナの核生成のための臨界過飽和度が低下し、本実験結果として得られた 5.55×10^8 の値に近くなる。このように S^* が低下すると、それだけ低い過飽和度で溶鉄中に Al_2O_3 が核生成することにより、Photo. 1 のように、テルルが存在すると、低過飽和度の位置、すなわち、低 Al 濃度側で核生成が起こり、層状介在物群の位置が深くなる。

4.3 アルミナの再溶解

溶鉄のアルミニウム時の脱酸反応は次のように表現される。



この反応の平衡定数を学振推奨値¹¹⁾より求めると、 1600°C で $K = 9.54 \times 10^{-15}$ が与えられる。この時 Al , O 濃度を重量% で表わすと、 Al 濃度が約 0.3wt% の時に酸素濃度に極小値を有する。この極値を与える Al 濃度を越えると、平衡酸素濃度は増加し、系外からの酸素の供給がなければ、(7) 式の反応は、かえつて左に進むことが予測される。これは、 Al 濃度が増加すると、酸素の活量を低下させ、重量% 表示を行うと、高酸素濃度でも低酸素活量となる。すなわち、相互作用助係数 e_{Al}^{O} が酸素の活量係数に及ぼす影響が大きいと考えられる。

この考慮を本実験結果に適用すると次のようになる。脱酸剤添加初期に核生成したアルミナは高 Al 濃度側つまり層状介在物群上部では、再溶解を起こし、Photo. 2-1, 3-1 のような形態を呈すると考えられる。

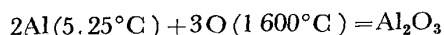
4.4 球状脱酸生成物の生成機構

球状アルミナは、その生成反応熱により、局部的に 2000°C を越える溶鉄温度となり、生成アルミナが液体状態を呈し、その高い表面張力のため球状となると GABISIANI³⁾は報告している。

前報で⁴⁾⁵⁾、静止溶鉄中へアルミニウムを添加した直後の溶鉄中層状介在物群の位置における温度変化を測定したところ、不活性ガス雰囲気下、すなわち溶鉄中酸素との脱酸反応だけの、反応熱とアルミニウムの溶鉄中への混合熱より上昇する温度を反応すると、約 50°C の温度上昇しか認められなかった。

また、大河平、佐藤、森¹⁸⁾は、 2030°C の高い溶融点を有するアルミナの結晶が $1600 \sim 1650^\circ\text{C}$ の溶鋼中か

ら析出する際、脱酸反応時の発熱による昇温を次のように計算している。



$$\Delta H = -267\text{kcal} \dots\dots\dots (8)$$

初期濃度 0.07wt% の溶鋼中で Al_2O_3 として析出するとしても、たかだか 30°C ほどであり、

$$(\text{比熱}) \times (\text{溶鋼の mass}) \times \Delta T = \text{反応熱}$$

$$0.14 \times \frac{48 \times 100}{0.07} \times \Delta T = 267 \times 10^3 \quad \Delta T = 28^\circ\text{C} \dots (9)$$

このように過冷却状態が消失されることがないので、過飽和状態が続くかぎり、アルミナの結晶は小球状から、樹枝状晶へと成長していくはずである。これらのことから、球状アルミナの生成は、液体状態を呈しているためとは考えられない。本実験結果 (Table 1) から明らかのように、 $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の低融点酸化物が球状脱酸生成物を呈すると考えられる。また、Photo. 3-2 のように、再溶解しつつある樹枝状アルミナの側枝が球状となり、対流等により切断され球状を呈することも考えられる。

4.5 樹枝状アルミナの生成機構

樹枝状アルミナの形態が $\text{Fe}-\text{Al}-\text{O}$ 系 (Photo. 2-2)、 $\text{Fe}-\text{Al}-\text{O}-\text{Te}$ 系 (Photo. 3-3) で相違が認められた。つまり、 $\text{Fe}-\text{Al}-\text{O}$ 系では幹の太い、その間隔の広い樹枝状アルミナが観察され、 $\text{Fe}-\text{Al}-\text{O}-\text{Te}$ 系では幹の細い針状に近い樹枝状アルミナが密に観察された。

溶鉄中にアルミニウムが拡散し、 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (hercynite) あるいは、 Al_2O_3 (アルミナ) が核生成するための臨界過飽和度に達するまでは、ほとんど介在物は析出しない。臨界過飽和度を越える過飽和に達して、脱酸生成物は核生成し、その後、平衡溶解度積よりも過飽和の量だけが、その臨界核を媒体 (substrate) として成長を起こすと考えられる。

$\text{Fe}-\text{Al}-\text{O}-\text{Te}$ 系の場合は、 $\text{Fe}-\text{Al}-\text{O}$ 系よりも前述のように、核生成のための臨界過飽和度は低く、それだけ核生成しやすく、また、成長時の脱酸生成物の構成元素の過飽和溶解度積が低いことになる。逆に、 $\text{Fe}-\text{Al}-\text{O}$ 系のように核生成のための臨界過飽和度が大きくなると、核生成しにくく、また、核生成時の過飽和溶解度積が大きくなると、樹枝状成長している主軸と溶鉄側の脱酸生成物の構成元素の濃度元素の濃度勾配が大きくなり、成長しつつある主軸の先端へ、これら構成元素 (本実験では、Al, O) 原子が拡散する速度が、(2) 式、(3) 式、(4) 式、Fig. 2、Fig. 3 式の関係と同様溶鉄中拡散係数が一定であつても速くなり、この結果として主軸の間隔はより大きくなると考えられる。すなわち、樹枝状アルミナ

の主軸の間隔は、脱酸生成物/溶鉄界面近傍の溶鉄側ミクロ的境界層の濃度勾配 (Al, O, 過飽和溶解度積と平衡溶解度積との差) が大きくなると広がる。

次に、樹枝状アルミナの主軸の太さは、次のように考えることができる。樹枝状晶は最大成長速度で成長するのが合理的ではあるが、成長時の Al, O の過飽和量が、それに対応する Al_2O_3 生成化学量論化関係に近くなつてくると、成長界面へ単位時間、単位断面積に拡散する Al と O のモル数が、



の反応で消費する関係に近づき、反応時間が長くなる。このことは、臨界過飽和度が大きくなると、化学量論化関係に相当する Al, O のモル数が多くなり、 $\text{Fe}-\text{Al}-\text{O}$ 系は、 $\text{Fe}-\text{Al}-\text{O}-\text{Te}$ 系よりも主軸の太さが太くなることが考えられる。これは、樹枝状晶の凝固機構における、熱伝導、過冷度を、拡散、過飽和度の関係に置き換えることにより推察できる。

樹枝状晶の形態は、その結晶構造により大きく作用される。 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ は六方晶であり、 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (hercynite) は立方晶である。ここで、これら二種類の樹枝状晶の成長機構を、PAPAPETROU¹⁹⁾、SARATOVKIN²⁰⁾ のモデルにあてはめて検討を行なつた。

PAPAPETROU は Fig. 4 のように樹枝状晶 (faceted dendrite) を形成する成長機構を示している。同様に Saratovkin は、二種類の結晶構造を有する結晶の端部からの成長を、Fig. 5 のように示している。これらの図より、本実験結果において観察される立方晶の $\text{FeO} \cdot$

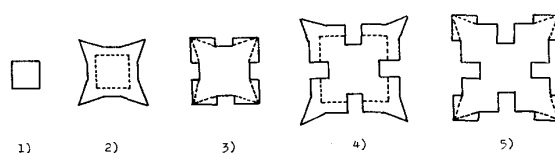


Fig. 4. Development of a faceted dendrite. (From PAPAPETROU¹⁹⁾).

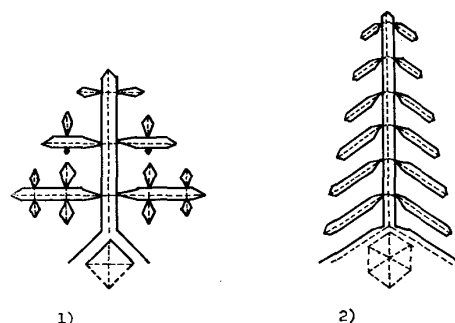


Fig. 5. Faceted dendrites of materials of two different crystal structures. (From SARATOVKIN¹⁹⁾)

Al_2O_3 (hercynite) は Fig. 4, Fig. 5-1 のような形態を呈し、六方晶の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum) は Fig. 5-2 のような形態を呈することが考えられる。これら両者のモデルから Photo. 2-2 のように溶解 Al の濃度勾配方向へ成長した樹枝状晶は、その形態から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であり、溶鉄中 Al の拡散前面から、溶解酸素の濃度勾配方向へ成長した Photo. 2-3 の樹枝状脱酸生成物は、 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (hercynite) と考えられる。

5. 結 言

静止溶鉄の Al による脱酸時に生成する脱酸生成物の生成機構を検討し、次のような結論が得られた。

(1) 溶鉄中、酸素、テルルなどの表面活性元素濃度が増加すれば、アルミナ/溶鉄間の固液界面エネルギーが低下し、アルミナの核生成のための臨界過飽和度は著しく低下し、溶鉄中においても、十分均質核生成すると考えられる。本実験結果より、 Al_2O_3 の核生成のための臨界過飽和度 S^* は、 5.55×10^8 が得られた。

(2) 脱酸生成物として生成した Al_2O_3 は、溶解 Al 濃度が 0.3wt% を越え、系外からの酸素の供給がなければ、再溶解し、球状を呈することが考えられる。

(3) 脱酸生成物として観察される球状介在物は(2)以外には、主として Al 添加直後 30sec 以内で核生成した、 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (hercynite) 系低融点酸化物である。

(4) 攪拌浴に多く観察される雲状(クラスター)介在物は、静止浴においても介在物の浮上速度差により、衝突凝集成長したものとして観察された。

(5) 樹枝状脱酸生成物は、必ずしも $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ だけとは限らず、 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (hercynite) の形態の異なる樹枝状脱酸生成物も存在する。つまり、核生成後、Al rich 側へ成長したものは、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であり、酸素 rich 側へ成長したものは、 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (hercynite) の樹枝状脱酸生成物である。

(6) 樹枝状脱酸生成物の形態は、成長初期においては、その結晶構造が大きく影響する。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は六方晶であり、 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (hercynite) は立方晶であり、その形態が異なることが確認できた。(Photo. 2-2, 2-3)

(7) 静止溶鉄中に主として観察される樹枝状アルミ

ナは、核生成時の過飽和度に作用される。つまり、Fe-Al-O 系のように、その過飽和度が高ければ、主軸の太い、間隔の広い樹枝状アルミナが生成し、Fe-Al-O-Te 系のように核生成時の過飽和度が低ければ、主軸の細い、針状に近い樹枝状アルミニウムが密に成長する。

文 献

- 1) L. V. BOGDANDY and W. MEYER: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 451
- 2) L. V. BOGDANDY and W. MEYER: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 235
- 3) A. G. GABISIANI, F. N. TAVADZE, and G. A. GONGADZE: 第6回日・ソ シンポジウム, (1977), p. 13
- 4) 草川隆次, 塩原 融, 大堀 学: 日本学術振興会製鋼 19 委-10039, 反応-432
- 5) 草川隆次, 塩原 融, 大堀 学: 鉄と鋼, 投稿中
- 6) 草川隆次, 塩原 融, 小泉 裕: 早大鋳研報告, 32 (1978), p. 7
- 7) 鰐部吉基, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 674
- 8) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and K. MEHTA: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 132
- 9) U. LINDBORG and K. TORSSELL: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 94
- 10) 宮下芳雄: 日本鋼管技報, No. 32, (1965), p. 29
- 11) 日本学術振興会製鋼第19委員会: “製鋼反応の推奨平衡値”(1968) 日刊工業新聞
- 12) P. M. SHURGIN and V. I. KRJUK: Izvest. Akad. Nauk. SSSR, OTN. Met. Gor. Delo., (1963) 3, p. 94
- 13) 坂尾 弘, 伊藤公允, 鰐部吉基: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1863
- 14) M. L. TURPIN and J. F. ELLIOTT: JISI, 204 (1966), p. 217
- 15) D. TURNBULL and J. FISHER: J. Chem. Phys., 17 (1949), p. 71
- 16) 向井楠宏, 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 1143
- 17) K. OGINO, A. NISHIWAKI, and K. NOGI: 第6回日・ソ シンポジウム, (1977), p. 1
- 18) 大河平和男, 佐藤憲夫, 森 久: 鋼と鋼, 59 (1973), p. 1166
- 19) A. PAPAPEFROU: Z. Krist. A. 92, 89 (1935)
- 20) D. D. SARATOVKIN: “Dendritic Crystallization” Consultants Bureau Transl, New York (1959)