高温度における固体鉄中でのアルミナ介在物の生成におよぼす固体鉄中の初酸素濃度について

鰐 部 吉 基* 佐 野 幸 吉*

Yoshimoto Wanibe and Kôkichi Sano : On the Effect of the Initial Oxygen Content in Solid Iron on the Formation of Alumina Inclusions During the Diffusion of Aluminum into Solid Iron at High Temperature. Sufficiently pure aluminum was put onto solid iron with a wide variety of controlled oxygen content, in order to investigate the effect of oxygen on the formation of the inclusions as well as the behavior of the formation of the inclusions in the case of sufficient supply of aluminum, and to measure the displacement of the solid-liquid interface which is closely related to such a reaction. The results were obtained with the naked eye, and by the microscope and the microanalyzer, and coordinated with the effects of the initial oxygen content and the reaction time. The results are :

(1) There were three distinguishable regions in the specimens ; region (I) in the range of more than about 50% aluminum, region (II) in the range of 20% and 50% aluminum, and region (III) in the range of nearly 0% aluminum.

(2) The thickness of region (II) increased with increases in reaction time, but decreased with increasing initial oxygen content.

(3) The stratiform inclusions group was formed near the boundary between regions (II) and (III), namely at the solid-liquid interface.

(4) Increasing both the initial oxygen content in solid iron and the reaction time caused the formed inclusions to grow excellently and increase in density.

(5) The displacement of the solid-liquid interface increased with increases in reaction time, but decreased with increasing initial oxygen content.

(6) An empirical linear law was held good to the displacement of the interface between regions (I) and (II), in which case there was no effect of the initial oxygen content. A parabolic law was held to the displacement of the solid-liquid interface, in which case there was the effect of the oxygen content.

(7) The diffusion of aluminum into iron was successfully analyzed by using the diffusion equations with a precipitation as discussed by Hermans and others.

(8) The aluminum content in the matrix which was corrected by using Philibert's equation is in good agreement with that estimated from the relative intensity of iron. But Banks' correction has some deviation from the actual data.

(Received May 23, 1968)

I. 結 言

前報⁽¹⁾において、著者らは酸素を含んだ固体鉄にドリルで穴をあけ、その穴へ純アルミニウム線をつめ込んで高温に保ち、そのアルミニウムが固体鉄中へ拡散し、固体鉄中の酸素と反応してアルミナ介在物が生成する挙動を調べた。その結果、この試片の固-液界面付近に介在物群が二つの層のようになって生成していることがわかった。そして前報⁽¹⁾で定義づけた層 (II) に属する介在物の成因を固体鉄中の酸素溶解度におよぼすアルミニウムの影響より考察したが、他方、層 (I) の介在物の成因はまだよくわからず、加熱途中の酸化などと考えられた。また、その際純アルミニウムの供給が十分になく、matrix の最もアルミニウム濃度が高いところでもおよそ 25% まで低下するし、さらに

このような方法では熔融アルミニウムと固体鉄間の界面の時間的変化も明確でなかった。

そこで本報告は、その加熱途中の酸化防止にとくに留意して実験するとともに、固体鉄中に含ませる酸素量を広範囲に調節し、その初酸素濃度に介在物の生成におよぼす影響を調べてみるためになされた。そしてさらにこの固体鉄と熔融アルミニウムとの間の反応を検討していく上に重要なその固-液界面の移動を測定するため、および熔融アルミニウムを十分に供給した場合の介在物の生成挙動を調べるため、本実験は固体鉄を下に置き、その上面に熔融アルミニウムを十分に供給して行なつた。

II. 実験装置ならびに方法

実験装置ならびに方法は、大体前報⁽¹⁾に報告したとおりである。ただ熔融アルミニウムを十分に供給するため、今回は前報に詳述した予備溶解で得た酸素を含んだ固体鉄試料の上部半分を切断除去し、その残部を固体鉄試料とし、

* 名古屋大学工学部金属学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

(1) 鰐部、佐野：本誌，33(1969)，16。

一方アルミニウム供給試料としては JIS 2 級の 18φ mm の純アルミニウム丸棒を約 30 mm 使用した。

また、本研究は固体鉄に含まれる初酸素濃度を種々に変え、その酸素量による介在物の生成におよぼす影響を調べることを目的にしている。そこで初酸素含有量の高い固体試料は予備溶解のときに電解鉄に酸化第二鉄を添加して溶製したが、一方初酸素含有量の低い試料は帯溶融精製法の原理を使用した。約 130 g の電解鉄を 26φ×22φ×90 mm の平底の半溶融アルミナルツボに入れて、15 kW の真空式タンマン炉を用い、中性アルゴン雰囲気流下で溶解した。溶け落ち後、溶鉄が一定温度に落ち着かせてから、そのルツボ支持台を 5 分間に 2 mm ずつ降下させ、ルツボを炉の均熱加熱部分より徐々に出して溶鉄の底部より凝固させた。そしてその上面まで凝固させた後、炉の電源を切り、冷却させた。このようにして得た試料の下部半分を固体鉄試料として実験に供した。

さらに本溶解に際して加熱途中の試料表面の酸化をできるだけ阻止するため、固体鉄とアルミニウム供給試料との接触面を各々研磨し、とくに清浄にした。そしてその固-液界面の変化を知るために、その固体鉄の円筒体試料の底部より上面までの長さをノギスを用いて正確に 4 か所で測定した。その後 26φ×22φ×60 mm の平底の半溶融アルミナルツボに固体鉄試料を下に、純アルミニウム試料をその上に入れ、前述のタンマン炉を用いて中性雰囲気中で実験した。この実験方法は前報⁽¹⁾に詳述したとおりであるが、ただ純アルミニウムが溶融後ただちに熱電対をその融体中に挿入して測温した。

以上のようにして得た円筒体の試料をその中心線を含んだ面で切断し、研磨し、まず肉眼および顕微鏡を用いて観察した。その後エレクトロン・プローブ・X線・マイクロアナライザーを用いてその matrix のアルミニウム濃度を 100 μ/min の速さの line scanning analysis と point analysis を併用して定量した。また、固体鉄試料中の初酸素濃度は、予備溶解で得た試料の上半分の界面の部分を取り出し、前報⁽²⁾で用いた真空抽出定容測圧法を用いて分析した。

III. 実験結果

実験は固体鉄中の初酸素濃度をおよそ 0.005% より 0.07% まで変化させ、その試料を 1450°C に保持する時間を 30 分、1 時間、2 時間、3 時間と定めた条件で行なつた。得られた試片を切断研磨し、肉眼で観察した結果が Photo.1 である。ただしこの Photo.1 の (a) および (b) はそれぞれ 50 mm と 100 mm の extension tube を使用して撮影したもので、上方が純アルミニウム側、下方が固体鉄側である。Photo.1 の (a) のようにこれら試片の肉眼的観察結果より、ただちにその試片には三つの明瞭に区別し得る領域が存在することがわかる。それゆえそれらの領域をここ

では上方、すなわちアルミニウム濃度の高い方より領域 (I)、領域 (II)、領域 (III) と名づける。まず領域 (I) は、

(a) 2 hr
0.00586% O

(b) 1 hr 0.0359% O

Photo.1 Macrophotographs of specimens (non-etched)

かなりの細い割れ目が入っていることで特徴づけられ、とくにその固体鉄側は非常にもろく、多くの太い割れ目が存在している。したがって多くの試片は取り出しや切断の際ここで割れてしまう。つぎに領域 (II) は、試料の切断や研磨より比較的硬い matrix を持つと考えられる部分である。領域 (III) は固体鉄と連なつた部分で、領域 (II) と比べその matrix は軟いと思われるので、Photo.1 の (b) のように領域 (II) と (III) との境界は明白である。そしてこの観察より、領域 (II) の厚さは反応時間の増加とともに増大することがわかつた。

つぎにこの試片を顕微鏡で観察してみると層のようになつた介在物群は領域 (II) と (III) との境界付近に存在するだけで、前報⁽¹⁾で詳述した層 (I) に相当する介在物群は存在しなかつた。そしてこの領域 (II) と (III) との境界付近にある介在物群が前報で定義づけた層 (II) の介在物群と一致すると考えられる。そこでこの介在物群を固体鉄に含ませた初酸素濃度および反応保持時間の変化でまとめてみた結果が Photo.2 である。ここで Photo.2 の写真全部は上側が溶融アルミニウム側、すなわち領域 (II) で、下側が固体鉄

(2) 鰐部、佐野：本誌，30(1966)，674。

(a) 30 min 0.00684% O

(e) 1 hr 0.0317% O

(b) 30 min 0.0304% O

(f) 2 hr 0.0324% O

(c) 30 min 0.0521% O

(g) 3 hr 0.0272% O

(d) 30 min 0.0648% O

Photo.2 Microphotographs of the stratiform inclusions group (non-etched, $\times 42 \times \frac{2}{3}$)

そして Photo.2 の (b), (e), (f), (g) を見てみると, この析出物の時間的变化はあまり明瞭とはいえないが, わずかに反応保持時間が長くなるにつれ, その析出物の大きさが増す傾向を知ることができた。

さらにここでこの領域 (II) と (III) には切断や研磨より硬度の差が認められ, その結果それらの間の境界には僅少の凹凸があると考えられたので, 位相差顕微鏡を用いて調べてみた。その結果が **Photo.3** である。Photo.3 の (a), (c) はそれぞれ (b), (d) の普通の顕微鏡写真を negative high contrast と negative medium contrast で撮したもので, 上側が領域 (II) で下側が領域 (III) である。したがって Photo.3 より, 領域 (III) の方が軟いため研磨されやすく, 光路が長くなっていることがわかる。

側, すなわち領域 (III) である。この Photo.2 の (a), (b), (c), (d) より, 固体鉄の初酸素濃度が増すにしたがい, その境界での介在物の析出が著しくなっていることが明白にわかる。

(a)

(b) negative high contrast 30 min, 0.00521% O

(c)

(d) negative medium contrast 3 hr, 0.027% O

Photo.3 Phase-contrast microphotographs of the boundary between the regions (II) and (III) (non-etched, $\times 70 \times \frac{2}{3}$)

そこでマイクロアナライザーを用いて前報⁽³⁾で詳述した手段でもつて、matrix 中のアルミニウムと鉄の濃度を定量し、それらの領域の存在している範囲を求めてみた。その結果、領域(I)はとくに割れなどのためばらつくが、matrix のアルミニウム濃度がおよそ 50% 以上にある。領域(II)はそのアルミニウム濃度が約 20% より 50% の範囲にあり、領域(III)はその濃度がほとんどない領域であることがわかった。そして領域(II)と(III)との間に急激なアルミニウム濃度差が存在しており、その境界が固-液界面であることがわかった。

つぎに肉眼的観察で指摘した領域(II)の厚さが反応保持時間とともに増加する現象を顕微鏡で測定し、固体鉄の初酸素濃度でまとめた。その結果を Fig.1 に示す。これ

Fig.1 Change of the region (II) in thickness

Fig.2 Removal of solid-liquid interface

よりその初酸素濃度が増すにつれ、その厚さは減少していることがわかる。

さらに領域(II)と(III)との境界、すなわち固-液界面の(3) 鰐部, 佐野: 本誌, 32(1968), 493.

移動を試片の底部からの測定に基づき逆算して、固体鉄の初酸素濃度でまとめたのが Fig.2 である。これによると界面の移動距離は反応時間の増加とともに増すが、酸素濃度の増加につれて減少していくことがわかる。

IV. 考 察

まず最初、固-液界面の移動を凝固の際の界面移動や酸化性ガスによる固体金属の内部酸化における反応面の移動と比較検討してみた。そこで Fig.1 と 2 に基づいて、その固-液界面と領域 (I) と (II) との間の界面の移動を、固体鉄の初酸素濃度を考慮し、反応保持時間に対して Fig.3 に

Fig.3 Discussion on removal of solid-liquid interface

白丸印でプロットしてみた。そして前述の凝固の界面移動や固体金属の内部酸化における反応界面の移動について経験的に求められた parabolic law⁽⁴⁾を適用するため、その移動した距離を自乗した値も Fig.3 に黒丸印で示す。この図より領域 (I) と (II) の界面の移動はわずかで、あまり初酸素濃度の影響が認められず、parabolic law より経験的な linear law⁽⁴⁾の方がよくあてはまる。そしてその式は k_1 を定数とし、 x を界面の移動した距離、 t を反応保持時間とすると、

$$x = k_1 t \quad (1)$$

となり、この k_1 は固体鉄中の初酸素濃度にかかわらず $2.41 \times 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ となる。一方、固-液界面、すなわち領域 (II) と (III) の界面は parabolic law に比較的よくあてはまり、その式は、 k_2 を定数とすると、

$$x = k_2 \sqrt{t} \quad (2)$$

となり、 k_2 は固体鉄中の初酸素濃度によって変り、その酸素濃度がおよそ 0.006% では $5.85 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1/2}$ 、酸素濃度が約 0.03% で $5.37 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1/2}$ 、初酸素濃度がおよそ 0.05% で $5.00 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1/2}$ となる。

つぎに前報⁽³⁾に考察したマイクロアナライザーを用いた matrix 中のアルミニウム濃度の定量化についてさらに検討してみる。試片の matrix をマイクロアナライザーで point analysis した値を用い、前報と同様アルミニウムの相対強度より求めたアルミニウム濃度を縦軸に取り、鉄の相対強度より逆算して求めたアルミニウム濃度を横軸にとると、その関係は Fig.4 になる。そして前報で鉄の相対強

Fig.4 Correction for EPMA analysis

度より逆算によるアルミニウム濃度がおよそ 25% 以下で求めた近似一次式 $C_{\text{est}} = 4.20 C_{\text{int}}$ は Fig.4 で (1) の直線になる。ここで C_{est} は鉄からの相対強度に基づいて求めたアルミニウム濃度で、 C_{int} はアルミニウムの相対強度より求めたアルミニウム濃度である。そしてこの Fig.4 よりアルミニウム濃度が高くなつてくるとこの近似式よりデータは上へ偏倚する。すなわち、近似式の 4.20 という係数は小さくなつてくることがわかる。さらに多元系の近似吸収補正式である Philibert の式を用いた補正曲線は Fig.4 の曲線 (2) となる。また、一般に多元系の吸収補正に用いる Barks の式⁽⁵⁾を適用してみると、Fig.4 の曲線 (3) となる。ただしこの Barks の式の適用にあたってまだその強度関数が未知であるため、前報⁽³⁾に詳述した外挿値を用いている。この図で Philibert の補正値は鉄の相対強度に基づいて求めたアルミニウム濃度とよく一致するが、ただ高アルミニウム濃度においては少し実際のデータより隔たる。一方、Barks の関係はデータとはほぼ同じ傾向を示すが、全アルミニウム濃度範囲で偏倚がある。

つぎに固体鉄中の初酸素濃度がおよそ 0.03% の試片を用い、そのマイクロアナライザーによる matrix の定量データより最初の固体鉄と溶融アルミニウムとの接触面からの距離とその位置でのアルミニウム濃度を時間別にプロットしてみると、Fig.5 になる。そこでこの関係を移動する界面を含んだ拡散の理論で検討してみた。本実験のように

(4) O.Kubaschewski and B.E.Hopkins: *Oxidation of Metals and Alloys*, London (1962).

(5) J.S.Barks: *Electron Probe Microanalysis*, John Wiley and Sons (1963), N.Y., London.

不連続的な拡散係数を持った系の拡散式は Neuman, Carslaw と Jaeger, Dankenwerts^{(6)~(8)} によつて取り扱わ

Fig.5 Relation between aluminum content and position in the specimens containing the initial oxygen content of about 0.03%

れているが、Fig.5のプロットより固体鉄へのアルミニウムの拡散はほとんどなく、界面の移動の方が先行していると考えられる。そこで彼らの解法の応用として Hermans⁽⁹⁾ によつて析出のある拡散に検討された式を適用し、まずその界面の移動する速さより溶融アルミニウム-鉄合金中のアルミニウムの拡散係数を $1.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ と推定した。そしてこれらの仮定より、位置とアルミニウム濃度との関係を時間別に計算して、Fig.5に曲線として示した。これより実測値と計算値とはかなりよい一致が得られた。

V. 結 言

前報において、酸素を含ませた固体鉄と純アルミニウム

- (6) J.Crank: *The Mathematics of Diffusion*, Oxford (1956).
- (7) H.S.Carslaw and J.C.Jaeger: *Conduction of Heat in Solid*, Oxford (1947).
- (8) P.V.Dankenwerts: *Trans. Faraday Soc.*, **46** (1950), 701.
- (9) J.J.Hermans: *J. Coll. Sci.*, **2** (1947), 387.

を接触させて、高温に保持し、その際生成する介在物の挙動を調べた。そこで本報告は、その固体鉄中の初酸素濃度を広範に調節し、それによる介在物の生成におよぼす影響を調べると同時に、このような反応の検討に重要な固-液界面の移動を測定し、さらに溶融アルミニウムを十分に供給した場合の介在物の生成挙動を調べる目的で実験した。その結果をまとめると以下のである。

(1) 肉眼的観察結果より、この試料には三つの明瞭に区別し得る領域が存在し、そのうちの領域(II)の厚さは反応保持時間の増加とともに増大することがわかつた。

(2) 顕微鏡試験の結果、層状とみなしえる介在物群は領域(II)と(III)との境界にあるだけで、これは前報で定義した層(II)に相当する。しかし、前報で詳述した層(I)に相当する介在物群は存在してなかつた。そして、この境界の介在物群は、程度の差はあるが、固体鉄の初酸素濃度および反応保持時間が増すにしたがつて、介在物の析出が著しく、その大きさを増す。

(3) 位相差顕微鏡の観察結果より、領域(II)と(III)との境界には凹凸が機械的研磨で生じることがわかつた。そしてこれは matrix のアルミニウム濃度のマイクロアナライザーによる定量結果より、固-液界面の急激なその濃度差と一致している。そして matrix のアルミニウム濃度が高い場合のマイクロアナライザーによる定量化を検討した。

(4) 領域(II)の厚さおよび固-液界面の移動距離は、反応保持時間とともに増すが、固体鉄の初酸素濃度の増加とともに減少していた。そしてこれを凝固の際の固-液界面の移動や酸化性ガスによる固体金属の内部酸化における反応界面の移動と比較検討すると、領域(I)と(II)との間の境界は、固体の初酸素量の影響を受けず linear law にあてはまるが、固-液界面は parabolic law にあてはまり、初酸素濃度による影響がみられた。

(5) 位置とそのアルミニウム濃度との関係を Hermansらの析出のある拡散の式を用いて検討すると、実測値と比較的よく一致した。