

モデル材料を用いた凝固過程における 介在物生成挙動のその場観察

In-situ Observation of Inclusion Formation Behaviors
during Solidification Process Using Model Alloy

川西 咲子* ・塚原 優希・寺島 慎吾・中尾 温斗・助永 壮平 ・柴田 浩幸 

Sakiko KAWANISHI*, Yuki TSUKAHARA, Shingo TERASHIMA, Haruto NAKAO, Sohei SUKENAGA and Hiroyuki SHIBATA

* Corresponding author. E-mail: kawanishi.sakiko.6h@kyoto-u.ac.jp

Received date: Nov. 5, 2024

Accepted date: Dec. 11, 2024

Advance published date: Dec. 18, 2024

DOI: <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2024-120>

Please cite this article as:

S. Kawanishi, Y. Tsukahara, S. Terashima, H. Nakao, S. Sukenaga and H. Shibata: *Tetsu-to-Hagané*, (2024),
(in Japanese). <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2024-120>



© 2024 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

「鉄と鋼」投稿申請書（原稿「タイトルページ」）

*ご記入にあたって： ○の付いた選択肢は、一つ選び、「●」として下さい。

記入日	2024/11/2				
投稿論文の題目 (日本語)	モデル材料を用いた凝固過程における介在物生成挙動のその場観察				
投稿論文の題目 (英語)	In-situ observation of inclusion formation behaviors during solidification process using model alloy				
原稿種類	☒ 論文 ☐ レビュー ☐ 速報論文 ☐ 寄書 ☐ 技術報告				
ISI International からの転載について	☐ 転載である (Vol.____, No.____, pp.____-____) ☒ 転載ではない				
No.	著者の名前(全員) ※和・英	会員 番号	ORCID iD 注1	所属 ※和・英	E-Mail
記入例	山田 太郎	2023 0001	0000- 0002- 6135- 9194	鉄鋼大学大学院科学技術学部応用科学専攻	yamada@tetsud ai.ac.jp
	Tarou YAMADA			Department of Engineering and Applied Sciences, Faculty of Science and Technology, University of Tekko	
A1	川西 咲子	2008 0051	0000- 0002- 3719- 3788	京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー ー応用科学専攻	kawanishi.sakik o.6h@kyoto- u.ac.jp
	Sakiko KAWANISHI			Department of Energy Science and Technology, Graduate School of Energy Science, Kyoto University	
A2	塚原 優希			東北大学大学院工学研究科 (現: AGC 株式会社)	yuki.tsukahara @agc.com
	Yuki TSUKAHARA			Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University (Currently AGC Inc.)	
A3	寺島 慎吾			東北大学大学院工学研究科 (現: 日本製鉄株式会社)	terashima.gf6.s hingo@jp.nipp onsteel.com
	Shingo TERASHIMA			Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University (Currently: Nippon Steel Corporation)	
A4	中尾温斗	2024 0719		京都大学大学院エネルギー科学研究科	nakao.haruto.78 r@st.kyoto- u.ac.jp
	Haruto NAKAO			Graduate School of Energy Science, Kyoto University	

注1 本会論文誌は各著者による ORCID の登録を推奨しています。ご利用されない場合は未記入で構いません。
<https://tetsutohagane.net/about/orcid>

No.	著者の名前(全員) ※和・英	会員 番号	ORCID iD 注1	所属 ※和・英	E-Mail
A5	助永壮平	20050 567	0000- 0002- 9086- 2784	東北大学多元物質科学研究所	sohei.sukenaga. d3@tohoku.ac .jp
	Sohei SUKENAGA			Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University	
A6	柴田浩幸	19940 791	0000- 0002- 9965- 7285	東北大学多元物質科学研究所	hiroyuki.shibat a.e8@tohoku.ac .jp
	Hiroyuki SHIBATA			Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University	
A7					

1

2

17

18

19

1. 緒言

溶鋼の凝固過程における二次介在物の生成は、マイクロ偏析がきっかけとなり生じる¹⁾。²⁾。マイクロ偏析の進行は液相線温度を低下させるため、凝固界面温度の低下をもたらし、その結果、介在物の溶解度(積)が低下する。これに加え、マイクロ偏析の進行に伴い液相中の溶質濃度が増大するため、介在物の溶解度を超えた場合に、ある確率で介在物の核生成を生じる。このように二次介在物の生成は、そのきっかけこそ明白であるものの、種々の複合的な要因の結果生じる複雑な現象と言える。凝固後の組織における二次介在物の分散制御は、鋼材の特性を大きく左右する重要な課題であるため、凝固後の組織における介在物のサイズおよび分散状態から、その生成挙動が検討されてきた³⁻¹¹⁾。しかし、凝固後の介在物の分布は、必ずしも介在物の生成位置と一致するとは限らず、液相中でいつ、どこで、どの過飽和度で介在物が晶出したのかは推定の域を出ない。よって、介在物の分散制御に向け、その生成挙動を明らかにすることが望まれている。

著者らは前報にて、一連の現象のきっかけであるマイクロ偏析の進行過程をその場観察により明らかにする新規手法を提案した¹²⁾。本手法では、蛍光試薬であるルモゲンイエローを添加したサクシノニトリル系モデル合金における溶質(ルモゲンイエロー)濃度を蛍光イメージングにより定量評価することができる。凝固過程のマイクロ偏析に由来して生じる溶質濃度分布を定量的に評価したところ、一方向凝固時に整列した一次デンドライトアームの樹間中央における溶質濃度分布が沖合いから凝固組織内部に向けてS字カーブを描くように上昇することを示した。また、溶質成分の平衡分配と固液各相における溶質拡散の進行により、実測した溶質濃度分布が再現されることを明らかにした。本手法に用いるサクシノニトリル-水-ルモゲンイエローの三元系におけるルモゲンイエローの溶解度(C_{LY}^{eq})は次式で表される¹²⁾。

$$C_{LY}^{eq}/\mu\text{mol L}^{-1} = 5.6908T/K - 22.508C_{H_2O}/\text{mass}\% - 1445.6 \quad (1)$$

よって、本系でマイクロ偏析が進行すると、1) 液相線温度の低下による凝固界面温度の低下および、2) 界面前方での水濃度の増加の両効果により、ルモゲンイエロー溶解度は減少する。加えて、3) ルモゲンイエローの濃化も生じるため、凝固過程におけるマイクロ偏

析の進行に伴いルモゲンイエローを未飽和から過飽和に転じさせることが可能である。この過飽和によるルモゲンイエローの晶出は、冒頭で述べた二次介在物の晶出原理と同一である。そこで、本研究ではルモゲンイエローを模擬介在物とみなし、その晶出挙動を蛍光顕微鏡を用いたその場観察により明らかにすることを目的とした。さらに、マイクロ偏析により生じる種々の過飽和^度における介在物の核生成頻度を評価し、古典的核生成理論を用いてその挙動を検討した。

2. 実験原理および方法

顕微鏡で拡大した数百 μm 角程度の微小な視野内で介在物を核生成させ、その挙動をその場観察により明らかにするには、核生成頻度の高い環境、すなわち、溶質濃度が飽和溶解度を大きく上回る高過飽和な溶液を用いる必要がある。そこで、凝固開始前の保持温度 (353 K)において、わずかに未飽和となるよう調整したサクシノニトリル-1 mass% 水-400 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ルモゲンイエロー溶液を用いることとした。同溶液を用いて凝固が進行した際の溶質の濃化の程度を把握するため、Scheil の式¹³⁾を用いた凝固計算を行った。得られた結果を、ルモゲンイエローの過飽和比($\frac{C_{\text{LY}}}{C_{\text{eq}}}$)の固相率(f_s)依存性として表した関係を Figure 1(a)に示す。なお、水およびルモゲンイエローの平衡分配係数には、それぞれ 0.09¹⁴⁾および 0.428¹²⁾を用いた。凝固開始時にはわずかに過飽和な程度であり、固相率の増加に伴い過飽和比は徐々に増加し、固相率 0.6 では過飽和比は 2.2 となる。その後急激に増加し、固相率 0.83 では過飽和比は 9.0 まで上昇する。前報¹²⁾ではデンドライト先端近傍におけるマイクロ偏析の挙動を評価したことから、はじめに前報に倣い、サクシノニトリル-1 mass% 水-400 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ルモゲンイエロー溶液を凝固した際の過飽和比を検討した。前報と同形状の固相の発達を想定し、溶質の平衡分配と固液各相での溶質拡散を考慮した数値解析¹⁵⁾により予測したデンドライト先端近傍における溶質の過飽和比分布を Figure 1(b)に示す。また、一次デンドライトアームの樹間中央での過飽和比の値を図中に示す。本評価領域における固相率は 0.4 程度までであり、そこでの過飽和比はいずれの領域も 2 未満であった。後述するように、予備実験により介在物の晶出を捉えるにはより大きな過飽和

比が必要であることがわかったことから、本研究では過飽和比が 2.5 を超えるようなより低温の領域を定点観察することとした。

その場観察には共焦点スキャナユニット(CSU-W1, 横河電機(株))を備えた倒立型の蛍光顕微鏡(IX83, (株)エビデント)を用いた。488 nm のレーザー光(60 mW)を落射式の励起光源として使用し、蛍光波長 520(± 25) nm での蛍光観察を 20 倍の対物レンズ(NA0.60)を用いて行った。撮影には sCMOS カメラ Zyla 4.2 (Andor、Oxford Instruments (株))を用い、露光時間は 50 ms とした。本条件における観察視野は 332.8 μm $\times$ 332.8 μm であり、焦点深度は 20 μm である。観察時の試料近傍の模式図を Figure 2 に示す。溶液を封入したガラスセル(溶液厚み 150 μm)を溶液保温領域(353 K)からサファイア水冷ステージ上に水平に移動させ、デンドライト成長を促した。ガラスヒーターからの伝熱によりサファイアステージには緩やかな温度勾配が存在するため、所定の温度領域を撮影できるよう観察視野を調整し、同領域における一定温度での介在物の晶出挙動を、サファイア越しに観察した。また、観察時の焦点深度と比べて溶液厚みが大きいことから、介在物の発生がどの高さで生じたのかを特定するため Z スイープ撮影を 5 μm 刻みで行った。この Z スイープ撮影を 60 秒ごとに繰り返し行うことにより、介在物の数密度の時間変化を調査した。なお、本撮影条件は、励起光源による退色の影響を最小限にしつつ、介在物の発生頻度の評価が可能になるよう考慮して決定したものであり、1 μm 以上のサイズの晶出物を捉えることができる。実験条件を Table 1 に示す。保持温度に至るまでの冷却速度に依存してデンドライトアーム間隔を始めとする凝固形態が変化することから、前報と同程度の冷却速度である徐冷(最大冷却速度: 0.69 K s⁻¹)に加え、急冷(同: 2.3 K s⁻¹)での冷却も行うこととした。なお、水冷ステージへの移動速度の調整により冷却速度を変化させており、赤外線カメラ(T530、Teledyne FLIR LLC)を用いて測定した観察領域の温度から各条件での最大冷却速度を算出した。また、分解能の劣る光学条件において実施した予備検討により、ルモゲンイエローの過飽和比が 2.3 では介在物の晶出は観察されず、過飽和比が 3.1–4.6 の条件において観察視野内に数個～数十個の介在物の晶出が観測された。これを踏まえ、介在物の晶出を幅広い過飽和比で観察すべく、ステージ上の観察位置の調整により、各冷却条件につ

き異なる 4 種類の保持温度での介在物の晶出挙動を調査することとした。Table 1 に示した各条件における溶質濃度は各溶質の平衡分配係数を用いて Scheil の式より求めた値である。急冷時の樹間でのルモゲンイエロー濃度を蛍光強度より実測したところ、平衡分配を仮定して予測される濃度と概ね一致したことから、ルモゲンイエローおよび水のいずれも本実験条件では平衡分配を生じたものとして整理した。本実験の実施範囲は Figure 1(a)の赤塗りの領域であり、固相率は 0.663–0.816、Scheil の式より計算されるルモゲンイエローの過飽和比は 2.63–6.64 である。また、核生成頻度は同一の条件でも実験ごとにばらつく可能性があることから、各条件につき 3 回以上の観察を行った。なお、観察領域の温度の測定には赤外線カメラ(T530、Teledyne FLIR LLC)を用い、各実験後に測定したガラスセル表面の温度を補正して実験温度とした。温度の補正や、試料溶液の作製については、前報¹²⁾を参照されたい。

3. 実験結果

3.1 介在物の晶出挙動

サクシノニトリル–1 mass% 水–400 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ルモゲンイエローを冷却し、種々の過飽和条件で保持した際の蛍光観察像を Figure 3 に示す。低過飽和条件の(a)(b)においては、図中に矢印にて晶出物の位置を示した。各条件にて蛍光を発する晶出物が発生し、時間経過に伴い晶出物の数が増加することが確認された。高過飽和条件の(c)(d)では、図中の黄色枠内の拡大にて例を示すように保持後 60 s で既に晶出物が存在し、その後多数の晶出物が発生する様子が観察された。なお、背景に液相が存在する箇所ではルモゲンイエローの濃化により蛍光強度が非常に高く、晶出物は相対的に暗く観察されるが、いずれの晶出物も蛍光を発することを確認している。これらの晶出物はいずれも模擬介在物であるルモゲンイエローが過飽和な溶液から晶出したものと考えられる。殆どの介在物が観測されたのは、顕微鏡の焦点が溶液とガラスセルとの界面に一致する位置であった。これより、これらの介在物はガラスセル上での不均一核生成により発生したと推測された。本蛍光観察には反射光学系を採用していることから、高固相率の固液共存状態における内部の撮影が

容易でないことを考慮し、比較的高過飽和な条件において、透過光学系の明視野観察により界面近傍と内部を観察した結果を Figure 4 に示す。なお、透過光学系の明視野観察像であるため、Figure 3 に示した蛍光観察像と異なり、非透過性の介在物は暗く映っている。

ガラスセル上には多数の介在物の晶出が認められ、溶液内部においても、わずかではあるが矢印にて示すように介在物が観測された。溶液内部の介在物は、ガラスセル上と比較し 1/100 以下の発生数であり、ごく少数であったことから、これらの発生は不均一核生成と比べ発生確率の低い均一核生成によるものと推測される。本研究においては、蛍光観察により溶液内部での介在物の発生挙動を観察するには至らなかった一方、ガラスセル上での不均一核生成には明確な過飽和依存性が認められ、時間の経過による晶出数の増大も確認された。よって、以後の評価ではガラスセル上における介在物の発生挙動に着目する。

一連の実験により、介在物の晶出数は冷却条件には依存せず、マクロな過飽和比が同程度であれば介在物の発生数は同程度であることがわかった。よって、デンドライト凝固により形成された各樹間に存在する液相中には過飽和比の分布のミクロスケールでの違いは存在するものの、各液相領域での溶質の拡散が比較的早いため、本実験の範囲では介在物の晶出数には影響せず、マクロな過飽和比で介在物の晶出現象を整理できると考えられる。また、Figure 3(c)(d)における 1020 s 後の画像より、介在物は視野全域で確認されるものの、均一には分布しておらず、多く晶出した領域が線状に並んでいることがわかる。これらの線状の領域は、凝固初期における液相領域、すなわち各条件での 60 s の画像における高輝度値の領域と一致している。よって、ミクロ偏析の進行により樹間には過飽和比の高い液相が存在することから、同領域において高頻度に介在物の晶出を生じたことがわかった。

介在物の晶出挙動を核生成理論に基づき議論するためには、核生成時の介在物の形状を把握する必要がある。生成する核のサイズは本研究に用いた共焦点レーザー蛍光顕微鏡の分解能以下であるため、核生成時の形状は不明であるが、観測直後の介在物であれば、核生成時に近い形状であったと推測される。そこで、Figure 3(c)の 60 s の画像中の赤色枠内の拡大像を Figure 5 に示す。いずれの介在物も円形状に近い状態で確認され、最小で直径

1.0 μm の介在物が観測された。これより、ガラスセル上で、介在物はレンズ形状あるいは円板状に不均一核生成したと推測される。その後、円形状の箇所を起点として放射状に、針状の介在物が伸長してサイズが拡大する様子が確認された(Figure 3)。低過飽和の条件においては、特にサイズの拡大が顕著であり、時間の経過に伴い徐々に拡大し、50 μm を超す針状の晶出物が形成された。よって、過飽和条件の違いは、介在物の晶出頻度だけでなく、その後の介在物のサイズにも大きく寄与することが明らかになった。急冷後の 310 K および 305 K での保持において観察された介在物の針状部分の長さの時間依存性を Figure 6 に示す。各条件において、長さは初期に大きく増大し、時間とともに徐々に成長速度が低下することがわかった。このとき、310 K および 305 K でそれぞれ 240 s および 180 s までは介在物の晶出数の増加が生じ、それ以降には介在物の個数は変化せず介在物のサイズの拡大のみが確認された。よって、介在物の晶出および成長により液相中のルモゲンイエローが消費されるため、その濃度が徐々に低下し、成長の駆動力となる濃度差が小さくなったことで、成長速度が徐々に低下したと考えられる。介在物の成長には液相中でのルモゲンイエローの拡散が関与すると推測されるが、詳細な成長機構を解明するためには液相中の濃度の変化を踏まえた議論が必要である。

3.2 介在物の数密度

各過飽和条件で得られた数密度の時間依存性を Figure 7 に示す。なお、数密度は、観察視野 ($332.8 \mu\text{m} \times 332.8 \mu\text{m}$) および焦点深度 (20 μm) より計算される体積を用いて、介在物数を除することで算出した。また、同一条件で 3 回以上の観察を行ったところ、介在物数の増加の傾向は同じであるものの、晶出数にはばらつきが存在したことから、各条件につき任意に選択した 1 回の観察結果を図に示した。介在物の数密度は、保持開始より一定の時間内では徐々に増加し続け、その後は概ね一定であった。また、保持温度が低いほど、すなわち、ルモゲンイエローの過飽和比が大きいほど数密度は顕著に増加した。各条件において、この増加時の傾きが核生成頻度に相当し、核発生および成長によりルモゲンイエローが消費され、その過飽和比が減少したことにより数密度が一定になったと考えられる。

また、両冷却条件において、過飽和比の最も大きな低温保持の条件では、数密度が最大値を示した後に徐々に減少することが確認された。これは、晶出した介在物間の距離が近い
ため、オストワルド成長により微小なサイズの介在物が消滅し、大きな介在物が成長した
ためである。本研究では、介在物の晶出挙動に焦点を当てていることから、以降は各条件
において数密度が増大する領域での傾きから得られた核生成頻度に着目して解析を行っ
た。

4. 考察

4.1 古典的核生成理論における核生成頻度

半径 r の球形状の均一核生成における Gibbs エネルギー変化(ΔG_{hom})は、介在物の生成
および境界面の生成に伴う Gibbs エネルギー変化の総和として、以下のように示される。

$$\Delta G_{\text{hom}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V(T) + 4\pi r^2 \sigma_{\text{SL}} \quad (2)$$

ただし、 $\Delta G_V(T)$ は温度 T での凝固により溶液から介在物が生成する際の単位体積あたり
の Gibbs エネルギー変化であり、 σ_{SL} は介在物-溶液間の界面エネルギーである。この場合
の核生成頻度(I_{hom})は次式で示される。

$$I_{\text{hom}} = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{hom}}^*}{k_b T}\right) = I_0 \exp\left(-\frac{\frac{16\pi\sigma_{\text{SL}}^3}{3\Delta G_V(T)^2}}{k_b T}\right) = I_0 \exp\left[-\frac{16\pi\sigma_{\text{SL}}^3}{3\left\{-RT\ln\left(\frac{c_{\text{LY}}}{c_{\text{eq}}}\right)/V_m\right\}^2 k_b T}\right] \quad (3)$$

なお、 I_0 は頻度因子、 k_b はボルツマン定数、 ΔG_{hom}^* は(2)式より求められるエネルギー障壁
の大きさ、 V_m はルモゲンイエローのモル体積($3.86 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$)である。

一方本研究では、前項で述べたように、介在物は初期には円形状で観察され、その殆ど
がガラスセルと溶液界面に存在した。そこで、Figure 8 に示すような半径 r の球の一部か
ら成る凸レンズ状の介在物がガラスセル上で発生したと仮定した。この介在物の形状は r
および接触角 θ で表され、ガラス表面は平面とする。凸レンズ形状の介在物の体積を
 V_s 、介在物-ガラス間の界面積および界面エネルギーを A_{SG} および σ_{SG} 、介在物-溶液間の
界面積および界面エネルギーを A_{SL} および σ_{SL} 、ガラス-溶液間の界面エネルギーを σ_{GL} と

すると、介在物の生成に伴う Gibbs エネルギーの変化($\Delta G_{\text{het}}(T, r, \theta)$)は、介在物の生成および境界面の生成・消滅に伴う Gibbs エネルギー変化の総和として、以下のように示される。

$$\Delta G_{\text{het}}(T, r, \theta) = V_s \Delta G_V(T) + A_{\text{SL}} \sigma_{\text{SL}} + A_{\text{SG}} (\sigma_{\text{SG}} - \sigma_{\text{GL}}) \quad (4)$$

この凸レンズ形状においては、以下の幾何学的関係が成立する。

$$A_{\text{SG}} = \pi r^2 \sin^2 \theta = \pi r^2 (1 - \cos \theta)(1 + \cos \theta) \quad (5)$$

$$A_{\text{SL}} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \quad (6)$$

$$V_s = \frac{4}{3} \pi r^3 f(\theta) \quad (7)$$

ただし、

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) \quad (8)$$

である。また、三相界面における力の釣り合いとして、以下に示す Young の関係の成立を仮定する。

$$\sigma_{\text{GL}} = \sigma_{\text{SG}} + \sigma_{\text{SL}} \cos \theta \quad (9)$$

(5)–(9)式を用いると、この不均一核生成における Gibbs エネルギー変化の総和は次式のよ

$$\Delta G_{\text{het}}(T, r, \theta) = \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V(T) + 4\pi r^2 \sigma_{\text{SL}} \right) f(\theta) \quad (10)$$

すなわち、レンズ形状の不均一核生成時の Gibbs エネルギー変化は、球形状の均一核生成時の $f(\theta)$ 倍となり、 θ に依存してエネルギー障壁の大きさ (ΔG_{het}^*) が変化する。よって、レンズ形状の不均一核生成の頻度 (I_{het}) は以下のように示される。

$$I_{\text{het}} = I_0 \exp \left(-\frac{\Delta G_{\text{het}}^*}{k_b T} \right) = I_0 \exp \left(-\frac{\Delta G_{\text{hom}}^* f(\theta)}{k_b T} \right) = I_0 \exp \left[-\frac{16\pi \sigma_{\text{SL}}^3 f(\theta)}{3 \left\{ -RT \ln \left(\frac{c_{\text{LY}}}{c_{\text{LY}}^{\text{eq}}} \right) / V_m \right\}^2 k_b T} \right] \quad (11)$$

これより、古典的核生成理論に基づくと、凸レンズ形状の不均一核生成頻度は、球形状の均一核生成と同様に、過飽和に関する変数を用いて下記のように示される。

$$\ln I_{\text{het}} \propto -\frac{1}{\left\{ \ln \left(\frac{c_{\text{LY}}}{c_{\text{LY}}^{\text{eq}}} \right) \right\}^2 T^3} \quad (12)$$

4.2 核生成頻度の評価

その場観察により得られたルモゲンイエローの核生成頻度と、(12)式の右辺の関係を Figure 9 に示す。同一の条件でのやや大きなばらつきが見られるものの、核生成頻度は過飽和条件に応じて概ね直線的に変化することが確認された。また、保持開始前の冷却条件の違いは、核生成頻度には影響しないことが確認された。このことは、冷却速度の大きな凝固過程においても平衡分配でマイクロ偏析が進行したことならびに、液相中での溶質の拡散が速いため溶質濃度の分布が比較的早期に解消され概ね一定の過飽和分布であったことを示している。すべての条件での結果より、最小二乗法を用いて直線近似を行い、直線の傾き(m)を評価した。(11)および(12)式より、介在物-溶液間の界面エネルギー(σ_{SL})は、 m を用いて以下のように示される。

$$\sigma_{SL} = \left(-\frac{3mR^2k_b}{16\pi V_m^2} \right)^{1/3} f(\theta)^{-1/3} \quad (13)$$

球状の均一核生成($\theta = 180^\circ$)を仮定した場合、傾き m から求められる介在物-溶液間の界面エネルギーは、 $\sigma_{SL} = 4.4 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ であった。一方、実際には溶液内部と比べガラス上での介在物の晶出が高頻度が発生したことから、 θ は比較的小さな値であったと推測される。 θ により σ_{SL} がどの程度変化するかを検討した結果を Figure 10 に示す。 $\theta = 15^\circ$ であれば $\sigma_{SL} = 4.6 \times 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$ 、 $\theta = 30^\circ$ であれば $\sigma_{SL} = 1.9 \times 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$ 、 $\theta = 60^\circ$ であれば $\sigma_{SL} = 8.1 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ と推算され、比較的濡れ性が良い場合でも、界面エネルギーは小さな値であることが分かった。本評価により推定された界面エネルギーの妥当性を検討するため、Table 2 に脂肪族化合物と水との界面エネルギーの報告値¹⁶⁾をまとめて示す。報告値は $(4-51) \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ であり、脂肪族化合物に親水基であるヒドロキシ基(-OH)が存在する場合には界面エネルギーが $1 \times 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$ 以下の低い値である¹⁶⁾。一方、Figure 10 中に示すように、本研究で用いた溶液の主成分であるサクシノニトリルはニトリル基(-CN)をもつ脂肪族化合物であり、介在物であるルモゲンイエローも同様にニトリル基を有する。官能基の類異性を考慮すると、その場観察の結果から得られた Figure 9 の近似直線の傾きより、両

者の界面エネルギーとして比較的小さな値が予想されたことは適当な結果と言える。したがって、本研究において古典的核生成理論に基づき実施した介在物の晶出現象に関する議論は妥当であったと結論づけられる。

以上より、模擬介在物であるルモゲンイエローは、マイクロ偏析の進行した液相において、古典的核生成理論に従って晶出し、その発生頻度は温度と溶質濃度によって決定される過飽和条件に依存して大きく変動することがわかった。

5. 結言

凝固過程におけるマイクロ偏析に由来する二次介在物の生成挙動を明らかにするために、サクシノニトリルを溶媒、水およびルモゲンイエローを溶質とする三元系モデル材料を用いた凝固過程のその場観察を蛍光イメージングにより行った。2つの異なる冷却速度で凝固を進行させ、その後一定温度での保持を行ったところ、以下の成果が得られた。

(1) サクシノニトリル-水-ルモゲンイエロー溶液からの凝固過程でのマイクロ偏析により模擬介在物であるルモゲンイエローが過飽和溶液から晶出する様子をその場観察することに成功した。介在物の晶出頻度は、冷却速度には依存しなかったことから、冷却速度により変化する液相内でのマイクロな過飽和比の分布の差は小さいことがわかった。一方、介在物の晶出量はルモゲンイエローの過飽和比が大きいほど増加し、過飽和な液相領域近傍から晶出することが明らかになった。

(2) 保持容器であるガラスセル上において、レンズ形状の不均一核生成が生じたと仮定し、古典的核生成理論に基づいた評価を行った結果、核生成頻度の対数は過飽和比と温度の関数に対して直線的に変化した。本相関より得られた介在物-溶液間の界面エネルギーは、ガラスセル上でのルモゲンイエローの接触角が 15° 以上であれば $4.6 \times 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$ 以下の比較的小さな値であった。サクシノニトリルとルモゲンイエローの官能基の類似性より本結果を説明でき、古典的核生成理論による議論が妥当であったと結論づけられた。以上より、介在物はマイクロ偏析の進行した液相中において古典的核生成理論に従って晶出し、その発生頻度は温度と溶質濃度により決定される過飽和条件

275 により大きく変動することが明らかになった。

276

277

278 利益相反に関する宣言

279 本論文に関して、開示すべき利益相反はない。

280

281 謝辞

282 本研究の一部は、日本鉄鋼協会「凝固過程の介在物生成・成長・変性機構」研究会、
283 「物質・デバイス領域共同研究拠点における共同研究」、第 30 回鉄鋼研究振興助成、製鋼
284 科学技術コンソーシアム研究助成、JSPS 科研費(JP23K23106)の支援により行われた。各
285 支援に感謝の意を表します。また、介在物のその場観察手法の開発にあたり有用なコメン
286 トをいただきました大阪大学 特任研究員 江阪久雄博士に謝意を表します。

287

288 Nomenclature

289 C_{LY}^{eq} : Solubility of lumogen yellow in liquid phase ($\mu\text{mol L}^{-1}$)

290 C_{H_2O} : Water concentration in liquid phase (mass%)

291 C_{LY} : Lumogen yellow concentration in liquid phase ($\mu\text{mol L}^{-1}$)

292 f_s : Fraction of solid (-)

293 r : Radius of spherical inclusion (m)

294 ΔG_{hom} : Gibbs energy change by homogeneous nucleation (J)

295 ΔG_{hom}^* : Energy barrier for homogeneous nucleation of inclusion (J)

296 ΔG_V : Gibbs energy change by formation of inclusion per unit volume (J m^{-3})

297 I_{hom} : Nucleation frequency by homogeneous nucleation (-)

298 I_0 : Pre-exponential factor for nucleation frequency (-)

299 V_m : Molar volume of lumogen yellow ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)

300 θ : Contact angle of inclusion on glass ($^\circ$)

301 V_s : Volume of inclusion (m^3)

302 σ_{SL} : Interfacial energy between solid (inclusion) and liquid (solution) ($N\ m^{-1}$)

303 σ_{SG} : Interfacial energy between solid (inclusion) and glass ($N\ m^{-1}$)

304 σ_{GL} : Interfacial energy between glass and liquid (solution) ($N\ m^{-1}$)

305 A_{SL} : Area between solid (inclusion) and liquid (solution) (m^2)

306 A_{SG} : Area between inclusion and glass (m^2)

307 ΔG_{het} : Gibbs energy change by heterogeneous nucleation (J)

308 ΔG_{het}^* : Energy barrier for homogeneous nucleation of inclusion (J)

309 I_{het} : Nucleation frequency by heterogeneous nucleation (-)

310

311 文献

312 1) S. Ji, Y. Ren and L. Zhang: *steel research international*, **94**(2023), 2200838.

313 <https://doi.org/10.1002/srin.202200838>

314 2) K. Oikawa, H. Otani, K. Ishida and T. Nishizawa: *Tetsu-to-Hagane*, **80**(1994), 623. (in

315 Japanese) https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.80.8_623

316 3) S. Roy, S. Patra, S. Neogy, A. Laik, S. K. Choudhary and D. Chakrabarti: *Metallurgical*

317 *and Materials Transactions A*, **43**(2012), 1845. <https://doi.org/10.1007/s11661-011-1045-9>

318 4) M. H. Lee and J. H. Park: *Metallurgical and Materials Transactions B*, **49**(2018), 877.

319 <https://doi.org/10.1007/s11663-018-1218-7>

320 5) L. Wang, Z. L. Xue, Y. L. Chen and X. G. Bi: *Processes*, **8**(2020), 10.

321 <https://doi.org/10.3390/pr8010010>

322 6) Q. Shu, V.-V. Visuri, T. Alatarvas and T. Fabritius: *Metallurgical and Materials*

323 *Transactions B*, **51**(2020), 2905. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01955-0>

324 7) J. Fu, Q. Nie, W. Qiu, J. Liu and Y. Wu: *Mater. Charact.*, **133**(2017), 176.

325 <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.10.001>

326 8) J. Liu, C. Liu, R. Bai, W. Wang, Q. Wang, H. Zhang and H. Ni: *Metallurgical and*

- Materials Transactions B*, **54**(2023), 685. <https://doi.org/10.1007/s11663-023-02718-3>
- 9) S. Fukumoto, Y. Sakaizawa, S. Kaneko and N. Ebihama: *Tetsu-to-Hagane* (2024), advance online publication. (in Japanese) <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2024-083>
- 10) H. Goto, K.-i. Miyazawa, K.-i. Yamaguchi, S. Ogibayashi and K. Tanaka: *Tetsu-to-Hagane*, **79**(1993), 1082. (in Japanese) https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.79.9_1082
- 11) H. Goto, K.-i. Miyazawa, W. Yamada and K. Tanaka: *Tetsu-to-Hagane*, **80**(1994), 113. (in Japanese) https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.80.2_113
- 12) S. Kawanishi, S. Terashima, Y. Tsukahara, S. Sukenaga, H. Esaka and H. Shibata: *Tetsu-to-Hagane* (2024), advance online publication. (in Japanese) <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2024-098>
- 13) E. Scheil: *Z. Metallkd.*, **34**(1942), 70. (in German) <https://doi.org/10.1515/ijmr-1942-340303>
- 14) H. Esaka, H. Taniguchi, K. Shinozuka and M. Tamura: *Materials Transactions*, **46**(2005), 902. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.902>
- 15) T. Matsumya, H. Kajioka, S. Mizoguchi, Y. Ueshima and H. Esaka: *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, **24**(1984), 873. <https://doi.org/10.2355/isijinternational1966.24.873>
- 16) J. N. Israelachvili: *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, Cambridge (2011), p. 418. ISBN978-0-12-375182-9
- 17) J. E. Smith, D. O. Frazier and W. F. Kaukler: *Scripta Metallurgica*, **18**(1984), 677. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(84\)90319-3](https://doi.org/10.1016/0036-9748(84)90319-3)

Table 1 Experimental conditions for in-situ observation of inclusion formation.

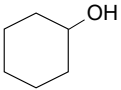
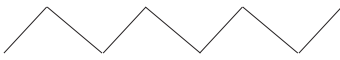
Cooling condition	Holding temperature, T / K	Fraction of solid ^{*1} , f_s	Water concentration ^{*2} , $C_{H_2O} / \text{mass}\%$	Lumogen Yellow concentration ^{*2} , $C_{LY} / \mu\text{mol L}^{-1}$	Supersaturation ratio, $\frac{C_{LY}}{C_{LY}^{eq}}$
Slow cooling (max 0.69 K s ⁻¹)	313	0.663	2.69	745	2.63
	307	0.747	3.49	878	3.77
	302	0.790	4.14	077	5.11
	299	0.810	4.53	1034	6.20
Rapid cooling (max 2.3 K s ⁻¹)	310	0.711	3.09	813	3.16
	305	0.766	3.75	918	4.25
	301	0.797	4.27	997	5.44
	298	0.816	4.66	1052	6.64

*1 f_s was calculated using liquidus slopes of $-6.1 \text{ K mass}\%^{-1}$ ¹⁷⁾ for water and $0 \text{ K } \mu\text{mol L}^{-1}$ ¹²⁾ for lumogen yellow.

*2 Solute concentrations were estimated using Scheil's equation. Here, equilibrium partition coefficients of 0.09 ¹⁴⁾ for water and 0.428 ¹²⁾ for lumogen yellow were used for calculation because equilibrium partition of lumogen yellow was confirmed under the rapid cooling condition,

360

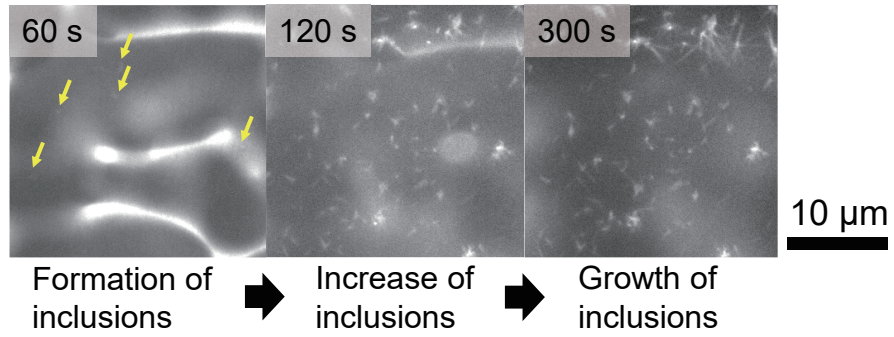
Table 2 Interfacial energy of aliphatic compounds to water at 293 K.

Aliphatic compound	Structure	Interfacial energy, σ / N m ⁻¹
Cyclohexanol		4×10^{-3}
1-Undecanol		9×10^{-3}
Cyclohexane		5.1×10^{-2}
<i>n</i> -Octane		5.1×10^{-2}

361

362

301 K, supersaturation ratio = 5.44



Graphical Abstract

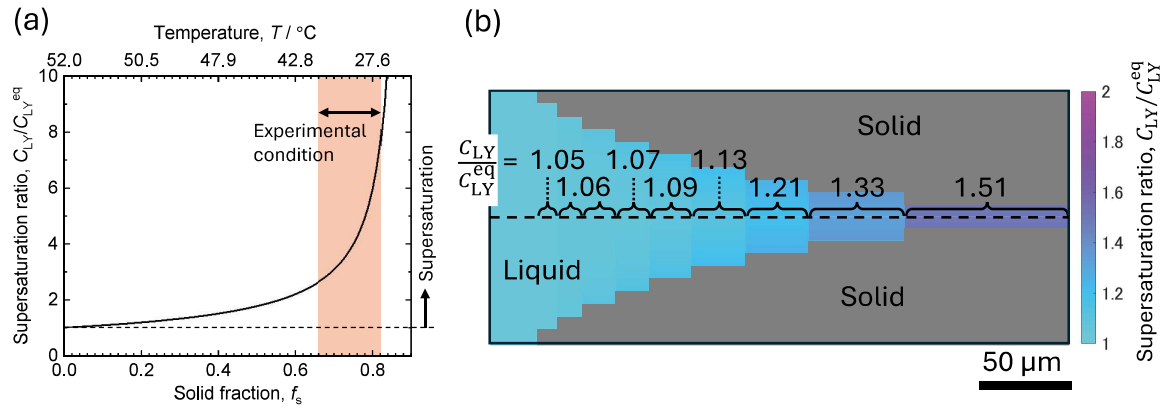


Fig. 1. (a) Relationship between supersaturation ratio of lumogen yellow and solid fraction of succinonitrile–1 mass% water– 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$ lumogen yellow calculated using Scheil's equation. (b) Colormap of supersaturation ratio of lumogen yellow around primary dendrite tip. Values of supersaturation ratio along the centerline of interdendritic region are shown in the figure.

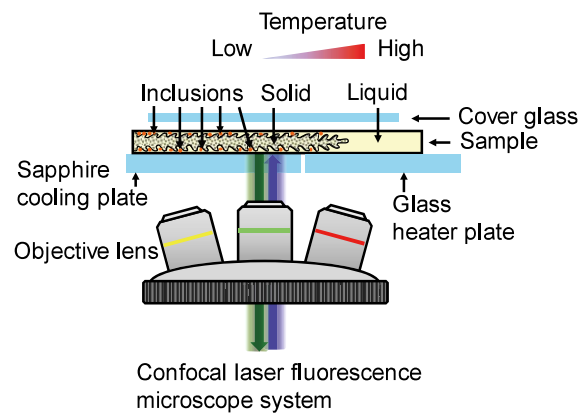


Fig. 2. Schematic of configuration of sample on a stage. (Color online)

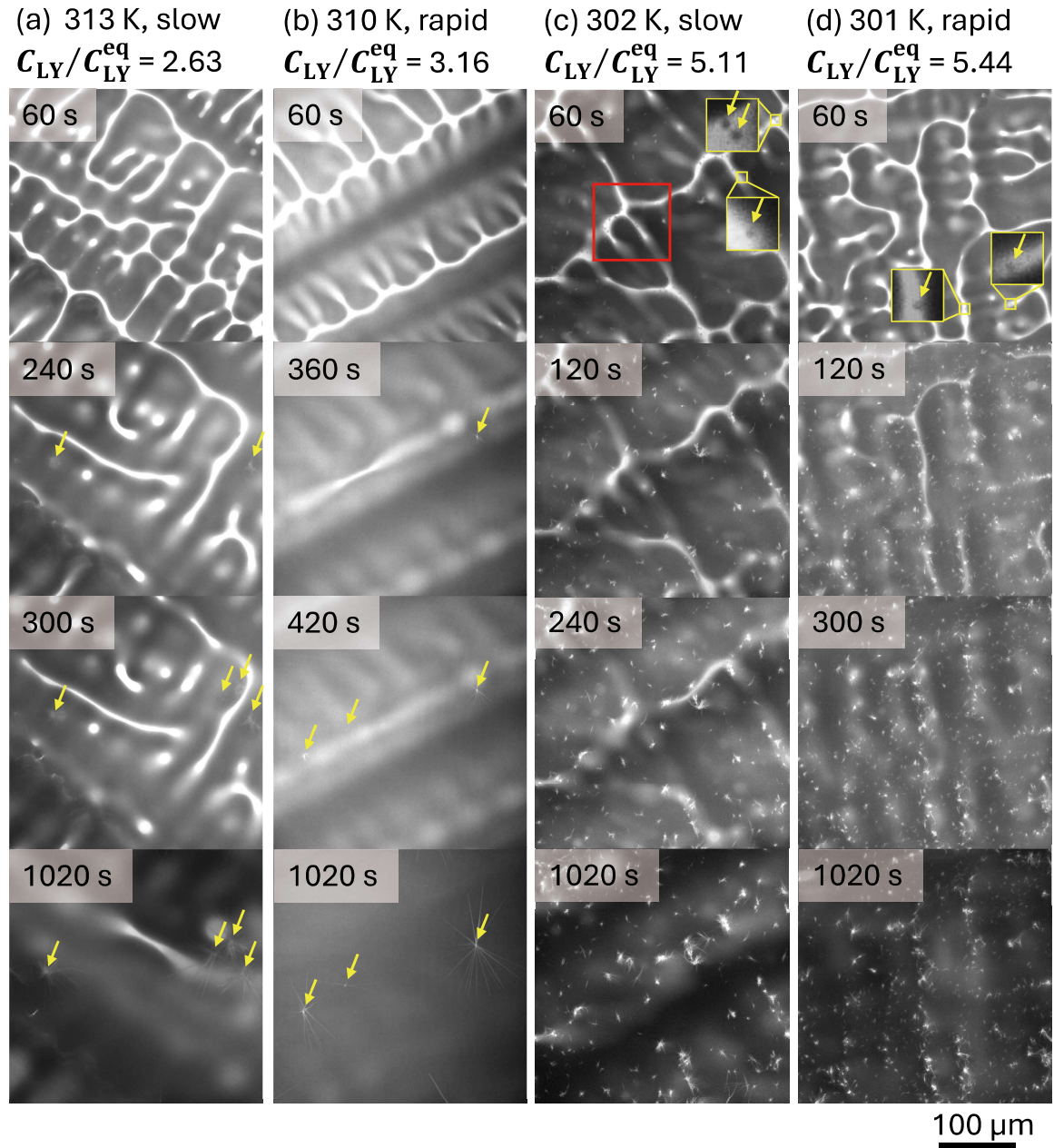


Fig. 3 Time evolution of inclusion formation behaviors during holding at various supersaturation conditions; (a) 313 K, (b) 310 K, (c) 302 K, and (d) 301 K. Descriptions of slow and rapid indicate the cooling rate before start of holding; max 0.69 K s^{-1} and max 2.3 K s^{-1} , respectively. Locations of inclusions in (a) and (b) are indicated by yellow arrow. (Color online)

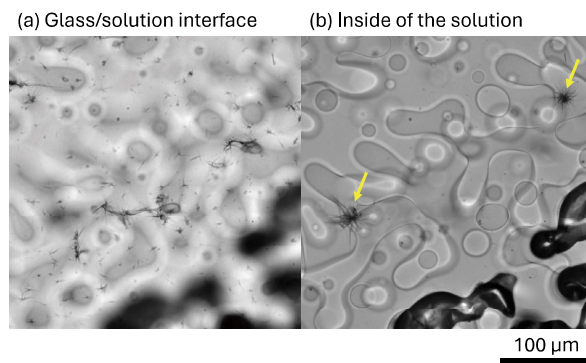


Fig. 4 Inclusions confirmed by bright-field image (a) on the glass cell and (b) inside the glass cell under holding at 302 K after slow cooling of max 0.69 K s^{-1} . (Color online)

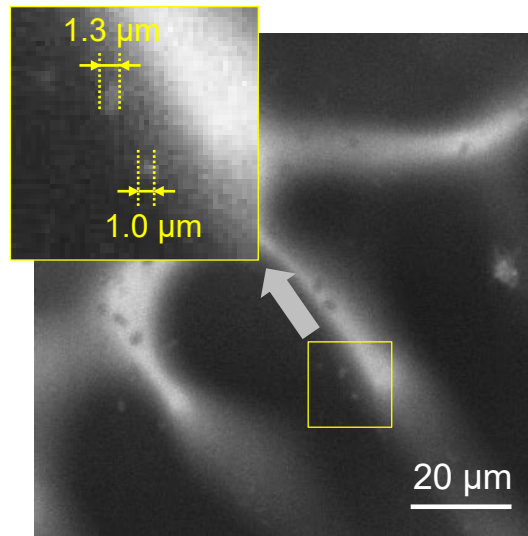


Fig. 5 Inclusions just after their formation. The image corresponds to the magnified view of red square in Fig. 3(c) at 60 s. (Color online)

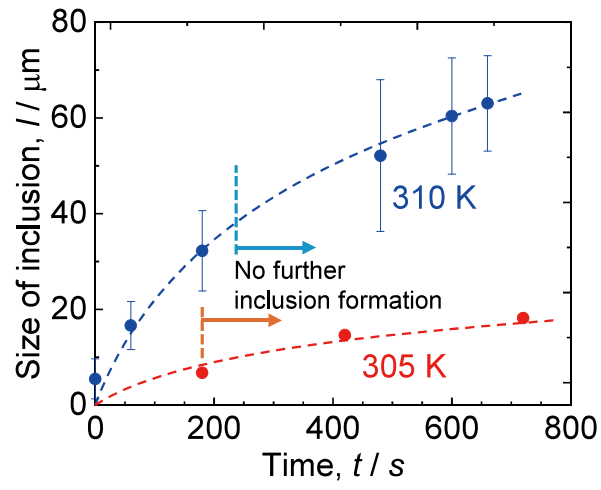


Fig. 6 Time dependence of size of inclusion. The length of the needle-shaped part from the center was measured. (Color online)

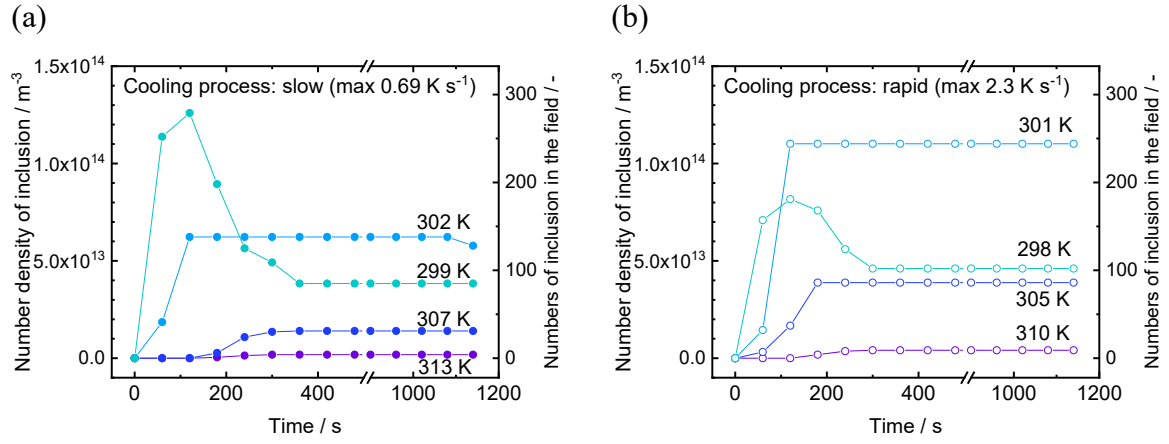


Fig. 7 Time dependence of number density of inclusion under various supersaturation conditions after cooling with (a) max 0.69 K s⁻¹ and (b) max 2.3 K s⁻¹. (Color online)

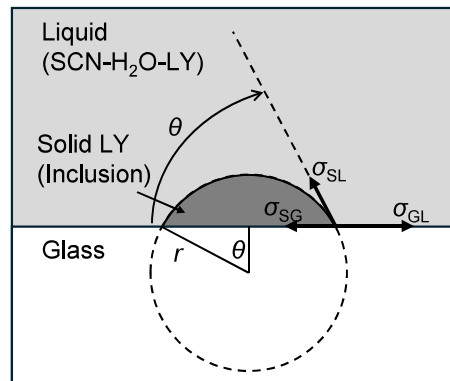


Fig. 8 Schematic image of inclusion on a glass cell.

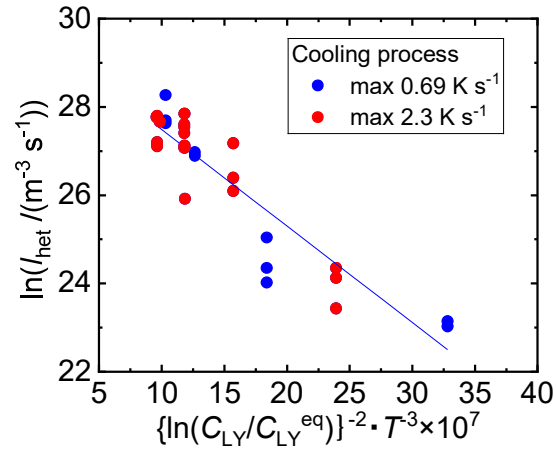


Fig. 9 Relationship between nucleation frequency and $\{\ln(C_{\text{LY}}/C_{\text{LY}}^{\text{eq}})\}^{-2} \cdot T^{-3}$ (Color online)

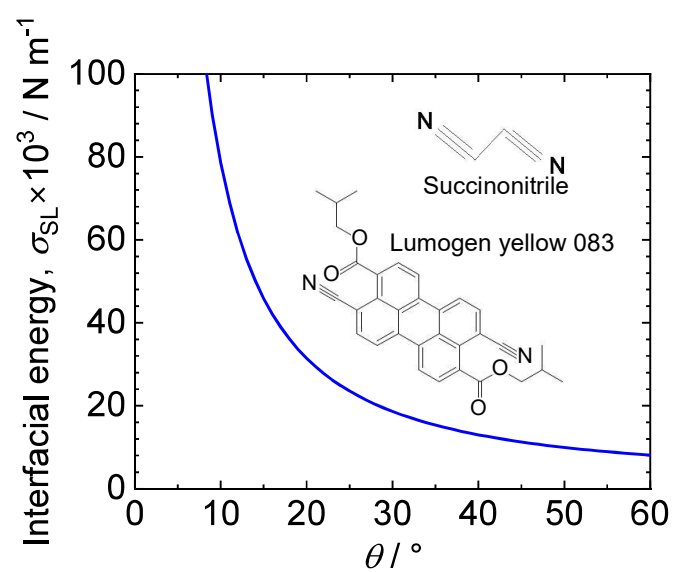


Fig. 10 Relationship between contact angle and estimated interfacial energy between inclusion and solution. Insets show molecular structures of succinonitrile (solvent) and lumogen yellow 083 (inclusion). (Color online)