

667.18.046.552 : 669.046.558 : 620.192.45

論

文

: 546.3-31

脱酸剤添加時における酸化物系介在物の生成機構について*

小島 康**・高橋喜一**・坂尾 弘***・佐野幸吉****

On the Mechanism of Formation of Oxide Inclusions
at the Addition of Deoxidizer

Yasushi KOJIMA, Kiichi TAKAHASHI, Hiroshi SAKAO and Kōkichi SANO

Synopsis:

By adding various deoxidizers to the liquid iron which was heated in the high frequency induction furnace, the dissolved state and growth of inclusions were observed at 1600°C. The results obtained are summarized as follows.

1) Metallic chromium dissolved very slowly into the liquid iron. That is, the distribution of chromium at the boundary between chromium and molten iron is considered a rate-determining step of this dissolution.

Inclusions were formed at a slower rate than the rate of dissolution, because they formed in the region of 26% Cr.

2) Fe-Mn alloy dissolved into the liquid iron as a laminar flow. Inclusions of MnO are formed around fine particles of Al_2O_3 as nuclei in this flow.

3) Ti, Si and Al were made to dissolve into the liquid iron by stirring with thermal convection due to the heat of mixing at the boundary between the deoxidizer and the molten iron. Cloudy inclusions were observed for these deoxidizers in this case.

On the basis of the nucleation theory, these phenomena were considered and the conclusions were drawn as follows.

4) Homogeneous nucleation occurred at the dissolving step for the elements Si, Ti and Al which had a high deoxidizing power and cloudy inclusions were formed at the initial period of deoxidation.

5) Contrary to the above, homogeneous nucleation did not occur for the elements Cr, and Mn which had a low deoxidizing power. These inclusions were formed through heterogeneous nucleation.

(Received 5 Sept. 1966)

1. 緒 言

製鋼時における脱酸反応は、脱炭反応とともに重要な反応である。また脱酸反応とともに脱酸生成物がどのような過程で溶鋼から浮上し、除去されるのかを明らかにすることも重要である。

従来、脱酸生成物が成長し、溶鋼から除去されるその脱酸速度は多くの研究者によつて観察され報告されてきたが、しかしその反応機構—脱酸剤と酸素の反応速度、酸化物の成長速度など—については反応が同時に起こり区別することが困難であるために、明確な理論は確立されていない。

脱酸剤が溶鋼中に投入された場合、脱酸剤の種類によつては珪素のように溶解熱が非常に大きい場合もあるが

マンガンのように溶解熱がほとんど零の場合もあるので、溶鋼中で攪拌が行なわれていたとしても、溶鋼と脱酸剤の接触界面での熱の対流による攪拌状態が全く異なるので脱酸剤の種類によつて溶鋼中に脱酸剤が均一に溶解するのに要する時間は非常に異なってくるものと考えられる。

溶鋼中の酸素濃度が一定としても、脱酸剤の種類によつて平衡恒数が異なるので脱酸剤投入直後において溶融界面での過飽和度は、それぞれの脱酸剤の最大の過飽和

* 昭和41年4月本会講演大会にて発表
昭和41年9月5日受付

** 名古屋大学工学部

*** 名古屋大学工学部 工博

**** 名古屋大学工学部 理博

度を示すが、しかしその値も脱酸剤によりそれぞれ異なる。また時間の経過とともに過飽和度は減少する。したがって、脱酸剤の種類、投入後の経過時間によつて、脱酸剤と酸素の化学反応速度、反応量も異なる。さらに過飽和度の差異が、酸化物粒子として成長するための核の発生頻度、および成長速度などに大きく影響する。

このように脱酸剤の種類によつては、酸化物系介在物が溶鋼中に生成される過程が異なると考えられるので、種々の脱酸剤について、その生成機構を理解し、総合的理論を組立てることが重要である。

従来介在物の生成機構の研究においては、ほとんど脱酸剤が溶鋼中に均一に溶解したと仮定して、この時から酸化物の核が生成し、成長すると考えて、種々の理論が組立てられてきた。しかし、著者らが先に本誌研究速報で報告した実験においても脱酸剤の溶解過程ですでに介在物が認められる。クロムの融点が溶鋼のそれに比して高いのでクロムの場合は溶解に時間が長くなり特殊な例であるとも考えられるがしかし、珪素やアルミニウムのように融点が低い場合においても、脱酸剤が投入された直後、非常に短時間においては、クロムの場合と同様な溶融状態を界面で呈するものと考えられる。したがって従来の研究ではほとんど検討を加えられなかつた。投入直後における脱酸剤の混合状態および介在物の生成状況を本研究で明らかにせんとした。

2. 実験装置および方法

実験装置は著者ら¹⁾が従来平衡実験に使用したガス洗浄装置ならびに水銀ギャップ式高周波加熱による反応炉からなつている。高純度アルミナルツボ中に、電解鉄 200 g を装入し、アルゴンガス雰囲気中で溶解した。溶鉄を、1600°C に約 10 min 保持し、初期酸素濃度を求めるため内径 3 mm の石英管で酸素分析試料を約 10 g 採取した。

脱酸剤をあらかじめブロックに切り出し、表面を研磨した後、木綿糸にて結び、1600°C に保たれた溶鉄面上に静かに投入した。所定の時間経過後直ちに高周波電源を切り、炉内で冷却した。冷却後試料を中央部で切断し

断面を研磨し、X線マイクロアナライザーにより、介在物および合金層の濃度変化を分析した。

実験に用いた脱酸剤の形状および化学的組成などについては、実験結果の各項で詳細に記述する。また脱酸剤の投下後電源切断までの溶解継続時間は、介在物が溶鉄中に多量に生成されるのに必要な時間である。Table 1 に示したように、この溶解時間がこれより短いと脱酸生成物が非常に小さくて分析できずまたその数も非常に少ない。またこれ以上長いと溶鉄中の介在物が成長浮上して数が非常に少なくなる。なお高周波電源切断後溶鋼の凝固までの所要時間は 25~30 sec であつた。

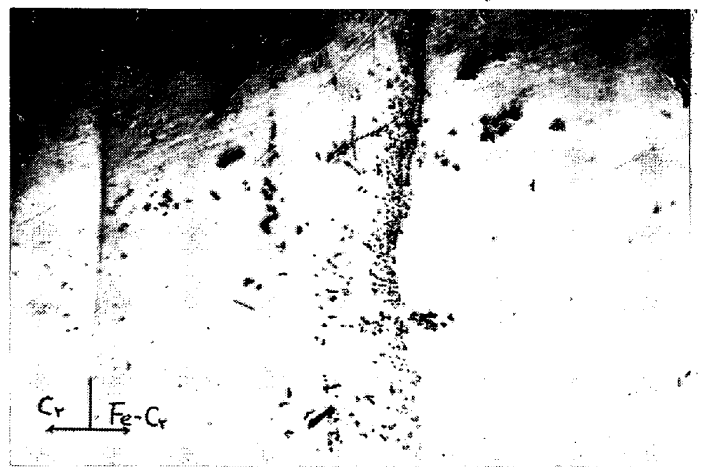
各種脱酸剤の実験条件を Table 1 に示した。

3. 実験結果

3.1 金属クロム

市販金属クロム (99.7%) のブロックを切断し、表面を研磨し直方体にして重量 8 g を溶鉄面へ投入した。金属クロムが溶鉄中に投入してから 3 min 溶解を継続した後凝固せしめた。

試料を切断し、肉眼的観察を行なつた結果、金属クロ



×42 (2/3)

Photo. 1. The growth of oxide inclusion at the boundary of chromium and molten iron. (Chromium 100% at the left side boundary)

Table 1. Initial conditions of deoxidation.

Elements	Initial oxygen content (%)	Weight of deoxidizer (g)	Holding time	Free energy change ²⁾ of dissolution into 1% solution (cal/mole)
Cr	0.080	8.0	3 min	-16.200
Fe-Mn(1:1)	0.067	8.0	30 sec	-17.000<
Ti	0.082	4.0	30 sec	-33.100
Al	0.083	3.0	15 sec	-24.700
Si	0.063	3.0	15 sec	-39.900

ムの周辺に酸化物の粒塊が析出している中間層が認められた。この部分を42倍に拡大し顕微鏡写真をPhoto. 1に示した。左端に未溶解の金属クロムの界面が認められる。この界面より右方向に離れるに従いクロム濃度が減少している。界面より200~400 μ の所に酸化物が多量に析出した帯状の場所が認められる。このように界面と酸化物が多量に析出した場所との関係は、未溶解金属クロムの上下あるいは左右に関係なく、金属クロムを全体に包んだような状態であった。

この中間層が金属クロムを投入したことにより温度が局部的に低下し、そのために酸化物が多量に析出したのではないかと疑問が生じたのでクロム20%合金溶鋼に酸素を飽和し、この溶鋼に先に行なつたと同様に金属クロムを投入した結果、全くこのような酸化物層が認められなかつたので、この酸化物層は、金属クロムが溶鉄中に溶解してゆく過程において、脱酸反応が起こり、その結果酸化物が生じたものと考えられる。

また溶鋼中においては酸化物は生成せず凝固過程で生成される⁹⁾という意見もある。凝固速度が酸素の拡散に比較して速い場合に一定体積中の酸素はすべて1コの酸化物に凝集すると仮定し溶液中の平均酸素濃度が0.08%として計算を行なうと、生じた酸化物の半径の7倍の範囲に他の酸化物が存在することはできない。しかし本研究における雲状の介在物群の場合を観察すると、介在物半径の7倍以内の場所に他の介在物が存在する。本研究では冷却の時の凝固速度が非常に速いので上記の仮定

がそのまま成立し、したがって凝固の時に酸化物が生成したとは考えられない。

Fig. 1に1600°Cにおける諸脱酸剤の脱酸能力を示した。またFig. 2にクロム濃度と酸素飽和溶解度の^{5)~7)}の関係を示した。Fig. 2によればクロムは5~10%で最も酸素の溶解度を下げることが理解される。HILTY⁶⁾らは溶鋼中クロム濃度と酸化物の関係を報告している。すなわちクロム濃度が3%以下では、この溶鋼と平衡する酸化物はFeO·Cr₂O₃であり、また9%以上ではCr₃O₄である。3%<Cr<9%の濃度においてはFeO·Cr₂O₃とCr₃O₄の固溶体になると報告している。このことは、生成した介在物の分析を行なうことによつていかなるクロム濃度においてその介在物が生成されたかを知る重要なポイントになる。

Photo. 1に示した界面におけるクロム濃度変化および酸化物が雲状に生成した場所との関係をFig. 3に示した。

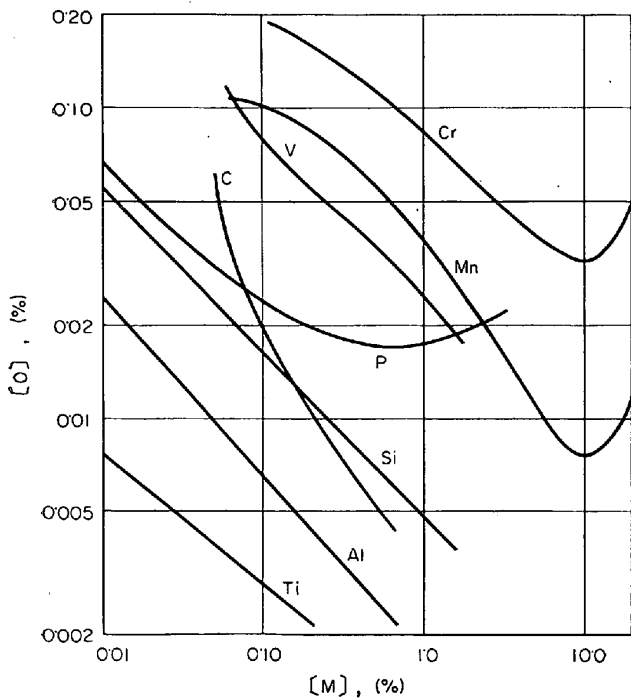


Fig. 1. The deoxidation power of various elements.

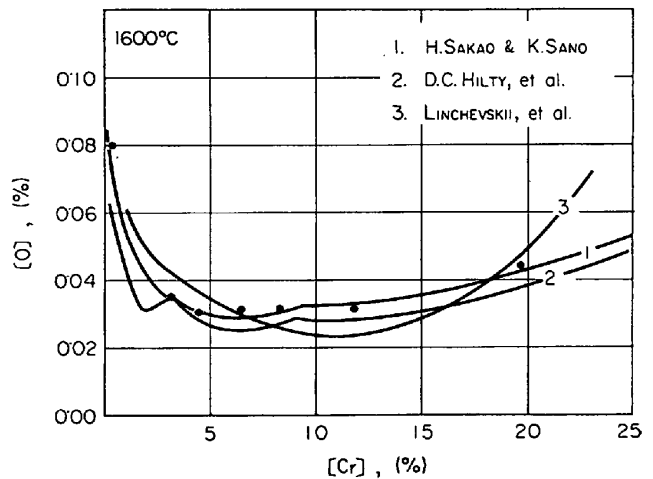


Fig. 2. Solubility of oxygen in iron-chromium alloy at 1600°C.

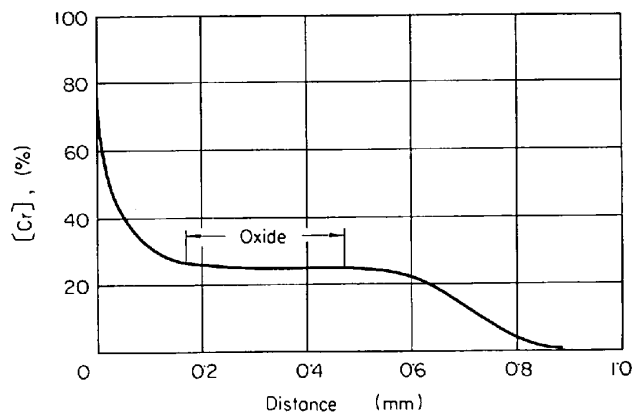


Fig. 3. The results of line scanning by XMA across the boundary between chromium and iron, and region formed of cloud like inclusions.

この図からも明らかなごとく、酸化物の生成場所はクロム濃度が 26% 付近であり先に記したごとく、クロムの脱酸能と比較して非常に興味ある現象を示している。

X線マイクロアナライザーによる介在物の分析値はその生成した場所や大きさなどによつてばらつきはあるが $Cr=51\sim57\%$, $Fe\ 22\sim12\%$, $(O=30\%)$ の濃度範囲を示した。そしてこのクロム濃度の変化と介在物の組成との間に規則的な関係は認められなかつた。

著者らは本研究とは別に、鉄-クロム溶液と平衡にある酸化物について検討し報告⁸⁾した。それによれば HULTYR らの実験結果とほぼ類似した値を得た。9% Cr 以上における酸化物が Cr_2O_3 か Cr_3O_4 であるかは判定しえなかつた。いずれにせよ、先に記したごとく本実験で得られた介在物は 9% 以下における酸化物に対応していることは明らかである。すなわちこれらの介在物はクロム添加初期濃度において生じた酸化物が結合し成長したことを示している。

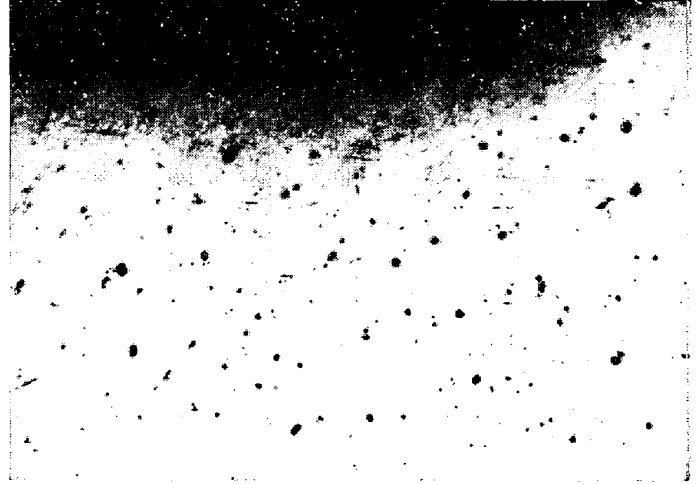
またクロムはよく知られているように溶鋼中クロム濃度が 5% までは脱酸剤としての能力を有するが 5% 以上になればクロムの共存のため酸素の活量係数が減少する結果、脱酸能力はむしろ低下する。溶鉄中に金属クロムを投入することにより、クロム濃度が 5% 以下では脱酸反応が進行し酸化クロムの分子が生ずる。しかし Photo. 1 で観察されたごとく、クロム濃度 5% 以下の場所では介在物は全く見られない。一般的に狭義の脱酸反応速度は他の反応段階に比較して速いと考えられる。したがつて介在物が全く認められない境界面より 500 μ 以上離れた場所、すなわちクロム濃度が 26% 以下の場所でも単分子の酸化クロムが溶鋼中に生成されているものと考えられる。以上の理由から、単分子の酸化クロムが観察しうる程度の大きさに成長するまでには、脱酸反応に比して、長時間を要することを実験結果は示していると結論できる。このように、成長するために長時間を必要とする理由については考察で検討する。

3.2 フェロマンガ (50%Mn)

金属マンガンのブロックが入手できなかったので、電解マンガンをを用いて Fe-Mn 合金を溶製した。すなわち、電解鉄 100 g を高純度アルミナルツボ中で溶解し、 H_2 ガスにて約 30 min 還元した。その後、炉内雰囲気 Ar ガスに置換し、電解マンガンを少量ずつ加え 50% Mn

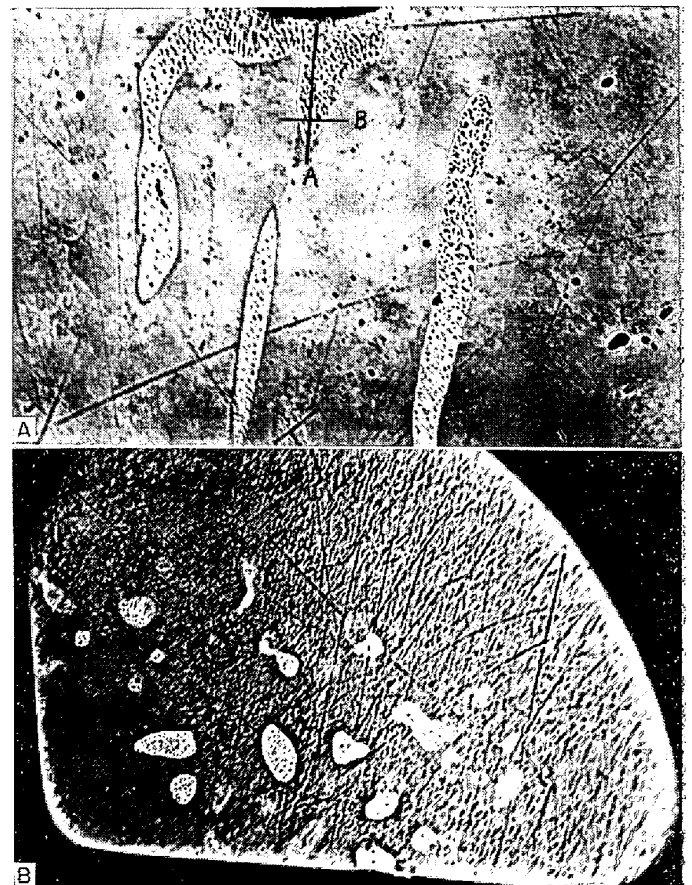
合金を溶製した。この合金から直方体ブロック 8 g を切り出し、表面を研磨し実験に用いた。

溶製した Fe-Mn 50% 合金についての 70 倍の顕微鏡写真を Photo. 2 に示した。写真より合金を溶製した



×70 (3/5)

Photo. 2. Aspects of Al_2O_3 -inclusion in Fe-Mn alloy prepared in the high alumina crucible.



A) Vertical cross section ×2.3 (3/5)

B) Horizontal cross section. Depth 10mm from the surface ×2.1 (3/5)

Photo. 3. Aspect of flowing layer of liquid Fe-Mn alloy.

X線マイクロアナライザーの測定条件は次のごとくである。

Used crystal; Quartz

Counting rate; 10^5 cpm

Accelerating voltage; 25kV

Absorbed current 0.207 μA

Fe: $K\alpha$, Cr: $K\alpha$

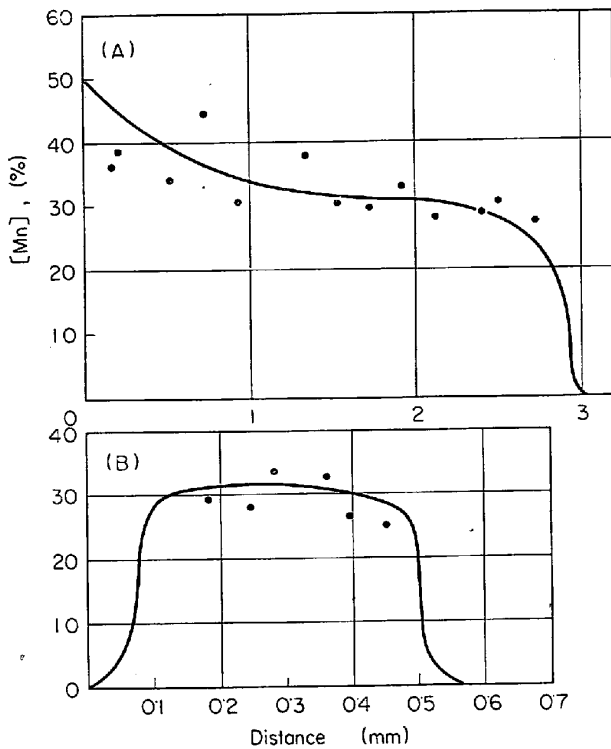


Fig. 4. The results of line scanning by XMA along the lines A and B shown in Photo. 3. A.



Photo. 4. The top of the flowing layer of liquid Fe-Mn alloy. $\times 42$ (3/5)

Table 2. Analytical results of inclusions.

Situation	Element	1	2	3	4
Matrix	Fe(%)	77.5	68.3	65.6	73.6
	Mn(%)	31.7	35.4	38.8	32.7
Oxide	Fe(%)	3.3	1.5	1.7	1.6
	Mn(%)	62.9	74.2	75.0	72.9
	O(%)	19.3	22.0	22.3	21.7
					Calc.

時すでに微細な酸化物が存在するのが認められる。この酸化物をX線マイクロアナライザーで分析した結果、すべてが Al_2O_3 系介在物であることが判明した。

投入した Fe-Mn は溶鉄の表面に浮かび約 15 sec で溶落した。そのまま約 15 sec 溶解を継続した後、高周波電源を切断し、Ar 雰囲気中炉内で放冷した。Photo. 3A に 2.3 倍の垂直方向の断面、また Photo. 3B に表面より約 10 mm 内部の水平方向の断面 2.1 倍の肉眼的観察結果を示した。

高周波によつて溶液内が攪拌されているにもかかわらず Fe-Mn 合金溶液が溶鉄中に層状をなして溶解しているのが観察され非常に特異な現象を呈している。

Photo. 3A 中の A および B 線に沿つて X 線マイクロアナライザーによる line scanning した結果を Fig. 4 A, B にそれぞれ示した。投下された Fe-Mn 合金の層流は 400μ ぐらいの波長で $\pm 5\%$ の波形の濃度変化をしながらゆるやかに Mn 濃度を減少する。この層流の先端部においては Mn 濃度が約 30% でここから急激に濃度が減少し零となる。

Photo. 3 B はこのような層流が無数に溶鉄内部に向かって流れていることを示している。

Photo. 4 に Photo. 3 の層流の最先端部の 42 倍の顕微鏡写真を示した。Fe-Mn 溶液中にすでに大きく成長した介在物が無数に見られる。

Matrix および酸化物の分析結果を Table 2 に示した。Matrix の Mn 濃度が種々変化しているが、これは異なつた場所の酸化物を分析したためである。Table 2 に示したごとく生成された介在物の大多数は MnO を多量に含有しているが、介在物のうち小数は、上記介在物とは全く異なつた過程で生成されたと考えられる介在物も観察された。この種の介在物については考察の項で記すことにする。

3.3 金属チタン

実験に使用した金属チタンの純度は 99% 以上である。この Ti を直方体に切り出し 4 g を溶鉄面上に投入した。投入後 15 sec で完全に溶落したが、さらに溶解を 15 sec 継続し、高周波を切断し、Ar 雰囲気中炉内で冷却した。この金属 Ti の融点は $1690^\circ C$ であるので溶解していく状態は Cr の場合に類似したものと予想されるにもかかわらず溶落までの時間が非常に速いのは注目すべきことである。

溶鉄の温度を下げ表面の一部を凝固させて金属 Ti を投入しても先と同様に短時間で溶落した。Ti が溶鉄に溶解する場合の混合熱は明確でないが以上の実験結果から推定すると、相当に大きな発熱をとめない、この発熱によつて境界面の温度が上昇し溶落するものと考えられる。

Photo. 5 に肉眼的観察による垂直方向の断面を示し



Photo. 5. Macrostructure of longitudinal cross section of Ti-Fe alloy. $\times 2.3$ (3/5)

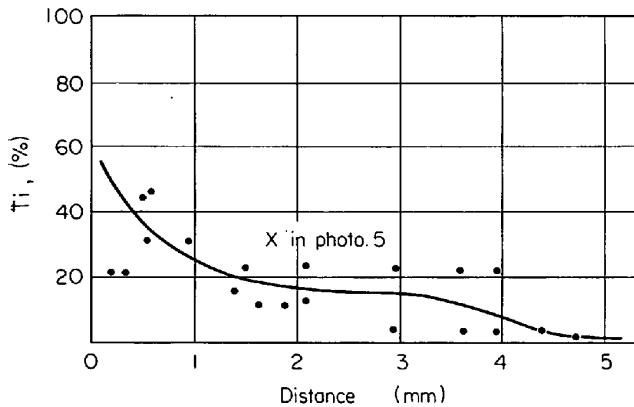


Fig. 5. The results of line scanning by XMA along the line shown in Photo. 5.

た。溶鉄面上部にチタン酸化物が多量に見受けられるが内部にはほとんど生成していない。Photo. 5はMnの場合と非常によく似た溶解過程を示しているかに見受けられる。しかし、Photo. 5中に示した線に沿ってX線マイクロアナライザーによる line scanning の結果、Fig. 5によれば、Mnの場合と濃度分布の形が全く異なり上部から下部にかけて Ti 濃度は漸減している。凝固時における偏析かあるいは Fe-Ti 化合物の生成のためか、X線マイクロアナライザーの分解能よりも微細な範囲で急激な濃度変化があるため、point analysis は不可能であった。それゆえ line scanning の時の chart に画かれた濃度の上限と下限の平均をその場所の濃度として、濃度と距離の関係を示したのが Fig. 5 である。Photo. 5中×印の場所を Fig. 5 に示したが、chart の前後でほとんどその変化は認められなかった。

介在物の分析結果はチタン酸化物で FeO 濃度はきわめて低い。Photo. 6 にチタン酸化物の顕微鏡写真を示した。

3.4 アルミニウム



Photo. 6. The growth of the oxide inclusion in Fe-Ti alloy. $\times 70$ (2/3)

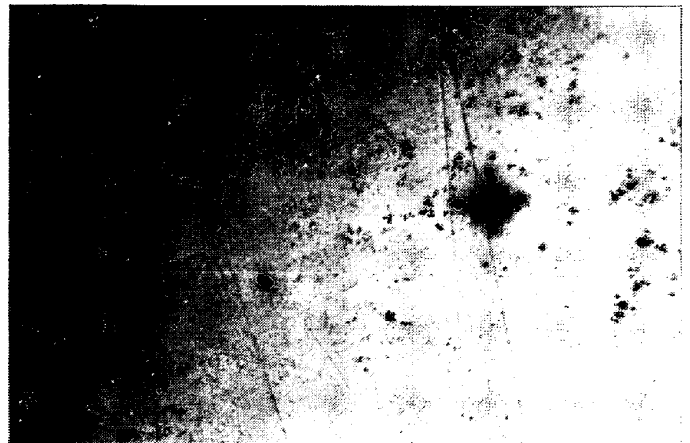


Photo. 7. Clusters of Al_2O_3 -inclusion. $\times 70$ (3/5)

金属アルミニウム約 3g を直方体に切断し溶鉄表面上に投入した。Al の融点は鉄のそれに比して、かなり低いので投入直後 7sec で溶落し溶鉄表面上を全体に覆ってしまった。溶解を更に継続して Al の溶落後 8sec 高周波炉の電源を切断した。X線マイクロアナライザーによる分析結果によれば Al はほとんど均一に溶鉄内部に溶解していることが判明した。介在物が群生した matrix の Al 濃度は 0.6~0.7% であり、投入した Al が完全に均一に溶解すれば 1.5% になるから、溶鉄表面にはなおかなり未溶解の Al が残留しており肉眼的観察とよく一致した。Photo. 7 に顕微鏡的観察結果を示した。表面より 2~3 mm 内部から下方に Al_2O_3 の微細な粒子群



Photo. 8. Clusters of SiO₂-inclusion. ×70 (3/5)

が肉眼的にも観察しえた。生成した介在物の分析結果は Al₂O₃ のみであった。

Al 投下後、直ちに高周波電源を切断すると溶鉄が凝固する前に Al は溶落し溶鉄とかなり混合する。この場合垂直方向の断面を観察すると Al は濃度勾配を持ち、規則的に溶解はせず界面の発熱にともなう。対流の影響によるのか、濃度の濃淡が不規則に現われる。

しかしこのように溶解が不完全になるように短時間で反応を停止させた場合には Al₂O₃ 系介在物は全く観察できない。このことは Al のように強い脱酸能を持った脱酸剤を添加しても、介在物が観察しうる程度の大きさになるまで成長するにはかなり時間が必要であることを示している。

3.5 珪素

珪素は直方体状に切断できなかつたので市販されたのをそのまま用いた。投入した珪素は 3g である。溶解条件は Al の場合と全く同様である。

Photo. 8 に顕微鏡的観察結果を示した。X 線マイクロアナライザーによる matrix の分析結果は介在物が雲状に生成している場所においては Si の濃度は 3~5% であつた。このことは、珪素が投下直後に溶鉄に溶解し表面から 10mm 以内ですでに 4% まで濃度が下がったことを示しているが、なお溶鉄内に均一に溶解しているのではない。すなわち Si が完全に均一に溶解すると濃度は約 1.5% になるからである。

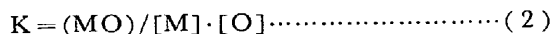
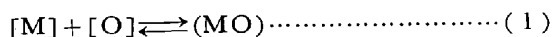
酸化物の分析結果はほとんど SiO₂ であつた。Si の場合も Al と同様に融点が高いので投下直後に高周波を切断しても溶鉄の凝固以前に溶落し溶鉄内に溶解する。しかしこのような短時間の溶解では介在物が十分に成長

せず顕微鏡により観察しても非常にわずかしら認められなかつた。

4. 考 察

脱酸剤投入から介在物の生成までの各種反応段階は次のごとく考えられる。すなわち、まず溶鋼中に投入された脱酸剤は、溶鋼中に溶解する。本研究の場合高周波で溶鉄を攪拌しているにもかかわらず、脱酸剤が溶鉄中に均一に溶解するにはかなりの時間を必要とする。したがつて、脱酸剤が溶解しながら溶鋼中の酸素と化学反応を行ないまず単分子の酸化物を生成する。生成した単分子の酸化物が数コあるいは、それ以上凝集し核を形成し核を中心に酸化物が凝集し介在物として成長する。すなわち、
 酸素+脱酸剤 \rightleftharpoons 単分子の酸化物 \rightleftharpoons 核 \rightarrow 介在物
 ここで脱酸剤M(原子量55)が溶鋼中酸素濃度0.07%に投入された場合につき考察してみる。

脱酸反応は次式によつて示すことができる。



脱酸剤と溶鋼との界面から *d* cm 離れた一定場所につき脱酸剤および酸素濃度の時間的変化について考察する。

脱酸剤は拡散によつてのみ溶鉄中に溶解するという最も簡単な場合を仮定して脱酸剤投入後の時間と濃度の関係は拡散恒数が与えられれば Fick の第2法則を解くことによつて求めうる。時間と濃度の関係を Fig. 6 中の A-線によつて示すことができる。

i) 脱酸剤と酸素とは全く化学反応を行なわないと仮定すれば酸素は全く減少しないので A' 線によつて表わ

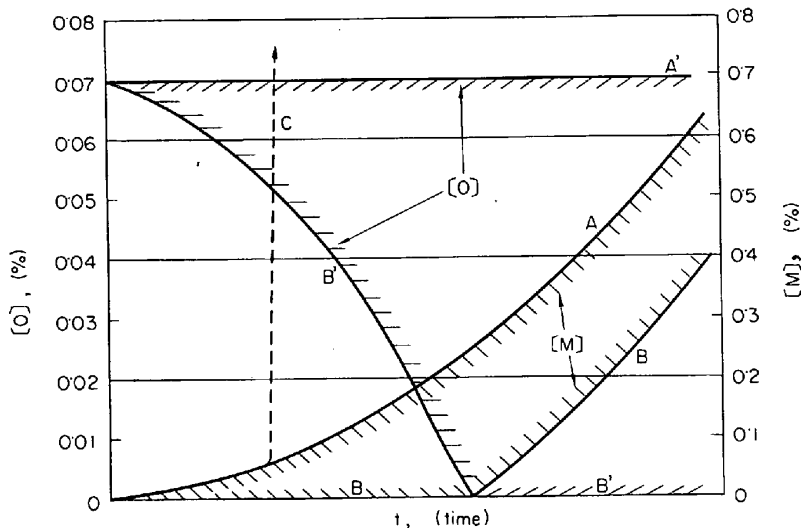


Fig. 6. The effects of dissolving rate of an element on the solubility of oxygen.

すことができる。

ii) 拡散によつて溶解した脱酸剤Mはすべて溶鋼中の酸素と反応して直ちに平衡に達すると仮定すれば上記の関係はB, B'線によつて平衡濃度を表わしうる。

脱酸剤が溶鋼中に投入されて拡散し拡散しながら酸素と化学反応を行なうのであるから上記のごとき全く両極端な仮定はどちらも正しくない。

脱酸剤が投入された直後、脱酸剤に非常に近い場所、すなわち界面付近においては、i)の仮定に近い状態が出現するであろうし、また比較的界面より遠い場所ではii)の仮定に近い状態であると考えられる。したがつて脱酸剤Mおよび酸素の取りうる濃度はAおよびB線の間およびA', B'の間の斜線の部分になる。また本研究の場合のごとき高周波で攪拌されている場合特にMnの場合のように層流で溶鉄中に溶解する場合にFig. 6中のC線のごとき急激に脱酸剤の濃度が短時間に増加し時間の経過とともに逆に濃度が最大値から減少する場合が考えられる。このような場所ではi)の仮定に近い状態が一時的に出現する。

ここで過飽和度を次のようにして求める。

$$S = [\%M] \cdot [\%O] / [\%M]_e \cdot [\%O]_e \dots \dots \dots (3)$$

ここで $[\%M]$, $[\%O]$ はそれぞれ溶鋼中脱酸剤の濃度および酸素濃度を示し、 $[\%M]_e$, $[\%O]_e$ はそれぞれ脱酸反応が平衡に達した時の濃度を示している。したがつてたとえば、それぞれの濃度がB, B'線上にあれば過飽和度は1となりAA'線上にあればその濃度の最大の過飽和度となる。また脱酸剤がC線のごとき濃度が急激に増加したり投入直後の界面ではその脱酸剤が取りうる最高の過飽和度となる。

本実験に用いたそれぞれの脱酸元素につき過飽和度を計算して示すと次のごとくなる。

Cr; 1~30 (Cr₂O₃, Cr=9%)

Mn; 1~10 (Mn=3%)

Ti; 1~10⁵ (Ti=0.04%)

~10³ (Ti=0.05%)

Si; 1~8×10² (Si=3%)

Al; 1~3×10¹⁰ (Al=3%)

過飽和度と核の発生頻度との関係を実験によつて求めることができる。最初に発生頻度と核の大きさの関係は次の計算式⁹⁾により知ることができる。

$$I = A \cdot \exp(-\Delta G^*/kT) \dots \dots \dots (4)$$

$$A = n^i \left(\frac{\sigma}{kT} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{2\Gamma}{9\pi} \right)^{1/3} \cdot n \cdot \frac{kT}{h}$$

$$\Delta G^* = \frac{4\pi(\gamma^*)^2}{3} \sigma$$

I; 核生成速度, ΔG^* ; 核生成の活性化エネルギー
 γ^* ; 臨界核の大きさ, σ ; 溶鉄と核の界面エネルギー
 h ; Planckの常数, n' ; 臨界核の表面の原子数
 n ; 溶鉄1cm³の原子数

核の大きさでの界面エネルギー σ の大きさが不明であるが、通常Al₂O₃の σ が1000 erg/cm²¹⁰⁾である。他の酸化物も核での大きさで σ の値があまりAl₂O₃の σ と変わらないと仮定してこの値を用いれば(4)式に諸数値を代入して臨界核の大きさと発生頻度の関係が得られる。このようにして、毎秒1cc中に1コの割合で核が生成する条件を満たすための臨界核の大きさを知ることができる。

また臨界核の大きさ r^* と過飽和度 S の関係は次式⁹⁾によつて示される。

$$r^* = \frac{2\sigma M}{\rho \cdot RT \cdot \ln S} \dots \dots \dots (5)$$

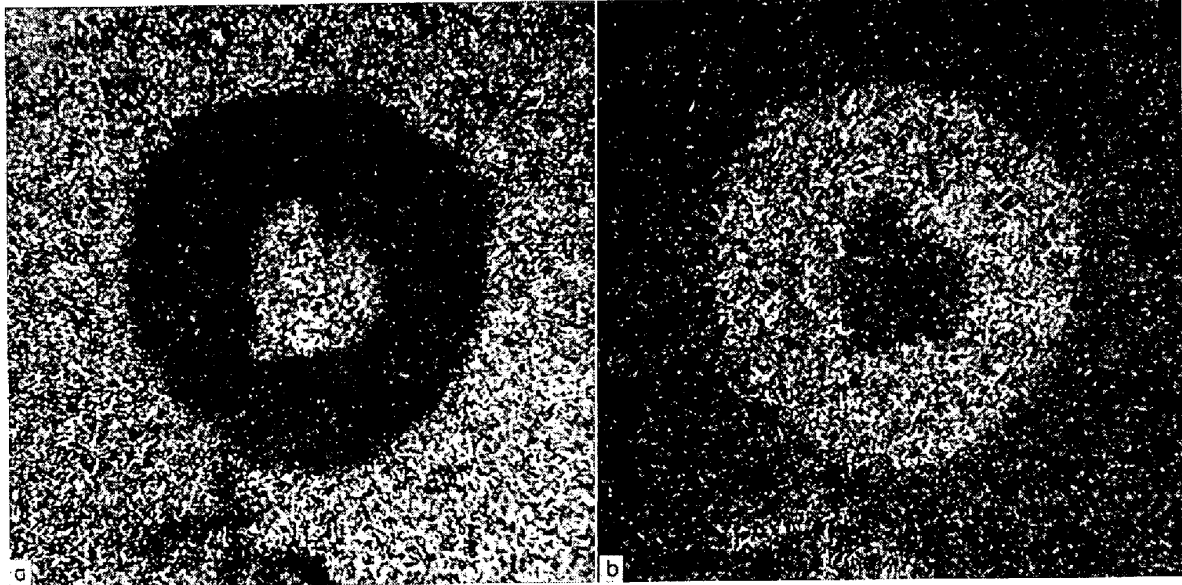
ρ ; 密度, M ; 分子量

この関係式は過飽和度が大きくなればなるほど臨界核の半径は小さくなることを示している。4式で求めた臨界核の大きさを5式に代入し過飽和度を求めると120~200となる。この場合の臨界核の半径は7~10Åであり分子数にすると十数分子となる。

したがつて先に示したようにTi, SiおよびAlなど強い脱酸能を有する元素は過飽和度が200以上になりうるので溶鉄中に投入された場合、溶鉄中に溶解していく過程で核を生成しうる。しかしMnやCrのような脱酸能が低い元素の場合には、溶鋼中で200以上の過飽和度が出現しないので核が生成する可能性はきわめて少ない。

一般的に核の生成において、過飽和度とlag-time, (遅延時間)との間に密接な関係が認められている。過飽和度が大きくなればなるほどlag-timeは小さくなり、過飽和度が1に近づくにつれてlag-timeは急激に増加する。MnやCrの場合かりに先に記したごとくhomogeneous nucleationによつて核が生成するとしても、脱酸剤投入後相当長時間経過しなければ、核が生成しえないものと考えられる。したがつてこの種の元素の酸化物の核の生成については比較的過飽和度が低くても核の生成が行ないうるheterogeneous nucleationによるのが妥当である。

このように考えると種々の介在物の生成状態について説明がつけられる。Al, Ti, およびSiのような高い脱酸能を有する元素は、溶解過程において核の生成が可能であるので無数の雲状介在物群ができる。これに反しCrやMnの場合にはこのような溶解過程で核の生成が

a) K_{α} of ironb) K_{α} of manganesePhoto. 9. Scanning image of inclusion by XMA. $\times 1200$ (2/3)

不可能であるため、炉壁あるいはほかの酸化物、あるいは脱酸剤の未溶解部との固液界面などの場所で核を生成し介在物として成長する。したがって巨大な小数の介在物となりやすい。

Mn の場合、溶解時の層流中にすでに巨大な介在物が成長しているが、これは先に Fe-Mn 溶製時に存在した Al_2O_3 が核となりここで成長したものと考えられる。もし Cr の場合と同様な介在物の成長過程をたどるとすれば、この種の介在物中に多量の FeO を含有すべきである。すなわち低 Mn 濃度で酸化物が生成されるとすれば平衡論的な計算¹¹⁾から FeO は分析結果より非常に高い値になると考えられる。介在物中のきわめて一部には Photo. 9 a, b に示すように、中心部に FeO を多量に含有した介在物も観察された。この種の介在物は Mn 低濃度の場所で核が生成したものと考えられる。したがって Cr の場合は溶鋼中へ Cr が拡散し、Cr の酸化物が生成し Mn の場合は、Fe-Mn 層流中へ Fe および O が入り高 Mn 濃度の場所で酸化物が生成されるので MnO を多量に含有する介在物が生じたものと結論される。

(Cr の場合溶解の時拡散が律速するので、拡散<化学反応、また Mn の場合層流で溶解するので低 Mn 濃度から高 Mn 濃度までの時間はきわめて短いので Mn と O の化学反応が高 Mn 濃度の場所で行なわれる。Fig. 4 a. 参照)

Cr の介在物は Cr の拡散による先端よりかなり離れて生成している。溶解時間も他の脱酸剤に比較して 6~10 倍要している。Cr の酸化物の生成および成長速度が他の脱酸剤の場合と比較して特別に非常に遅くなる理由

は存在しないので核の生成が先に記したごとく homogeneous nucleation によらないことを示している。Cr が溶鉄中へ投入直後固体の金属 Cr あるいは Fe-Cr 合金の固液界面が nucleation site となり介在物が生成されたものと考えられる。介在物が成長し、大きくなった酸化物が何らかの作用（凝縮熱などの熱的ショック）によつて分割され、再び成長する。このような連鎖反応は、過冷却の水蒸気中に氷晶核を投入した時の雪の結晶が連鎖反動的に多数急激に生成される場合と類似していると推定される。

著者らは以上核の生成について考察を行なつてきた。脱酸剤投入初期の段階においては、核の生成が重要である。先に計算したように過飽和度は、このような初期段階で一時的に最大値を示すが溶解が進行し化学反応が行なわれると過飽和度は急激に低下する。一定時間経過後においては過飽和度は 1 に近づきいわゆる均一核生成はほとんど停止する。このような時期には、溶解初期に生成された核や介在物が溶鋼の大部分に広がり種々の場所で介在物として成長する。この場合に介在物の成長速度あるいは、浮上速度が重要な問題となる。この種の研究は今までに多くの研究者ら¹²⁾によつて報告されてきた。また平衡論的見地から溶鋼組成と介在物の濃度関係を明らかにすることも重要である。

脱酸剤が溶鋼中に投入された場合、溶鉄といかに早く均一に溶解するかは過飽和度を決定する重要な因子である。脱酸剤投入直前の温度、比熱、溶融潜熱、溶解にともなう吸熱あるいは発熱量などを知り厳密に計算を行なつて投入量を決定し、熱の影響を考慮して実験を行なえ

ば本研究に使用した5元素の溶解速度の比較も可能であったが脱酸剤投入口の大きさによる制限や熱力学的数値が不明の元素もあつたので行なわなかつた。

高周波による溶鉄中の攪拌があるにもかかわらずAl, Si など比較的短時間で均一に溶解する元素や Mn, Cr のごとく溶解し難いものもある。したがつて溶解時間が各元素で異なつた。この溶解継続時間とTable 1の ΔF° (純金属が溶鉄中に1%溶解する時の1600°Cにおける free energy change) とよく対応している。

5. 結 言

溶鉄を1600°Cに保ち水銀間隙火花式高周波炉を用いて溶鉄を攪拌しこの中へ種々の脱酸剤を添加し溶解状態介在物生成状況を調べた。

1) Cr は溶鉄中への溶解がきわめて遅く Cr と溶鉄との界面での Cr の拡散が律速する。介在物の生成は溶解に比べ非常に遅い。Cr 濃度が約26%の所で介在物の多くは成長した。

2) Fe-Mn は溶鉄中へ層流をなして溶解する。介在物は Fe-Mn 中の Al_2O_3 系介在物を核として層流中にて生成される。

3) Ti, Si, Al は溶鉄との接触界面で発熱し熱対流による攪拌により溶解する。これらの脱酸剤は脱酸能がきわめて高いため雲状介在物群を作る。

以上介在物の生成状態がおのおのの脱酸剤で異なる。これらの現象を核生成理論にもとづき考察を行なつた結果次の結論を得た。

i) Si, Ti, Al などの脱酸能の強い元素は溶解していく過程でいわゆる homogeneous nucleation にて核を作り成長する。したがつてこの種の元素は脱酸初期において雲状介在物群を生成する。

ii) Cr や Mn のごとく脱酸能の低い元素は溶解していく過程で核を生成しえない。それゆえルツボ壁や脱酸剤との固液界面あるいは他の酸化物へ凝集したりしてこれらの場所でいわゆる heterogeneous nucleation を行ない介在物として成長するものと考えられる。

文 献

- 1) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 22
- 2) C. E. SIMS: Electric Furnace Steelmaking 2, p. 133
- 3) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 185
- 4) A. M. SAMARIN: 川合, 大谷訳: 鋼の脱酸の物理化学的原理, p. 12
- 5) 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 26 (1962) p. 236
- 6) D. C. HILTY, W. D. FORGENG and R. L. FOLKMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 203 (1955), p. 253
- 7) B. V. LINCHEVSKII and A. M. SAMARIN: Izvest. Akad. Nauk, SSSR. Otdel. Tech. Nauk., (1953) p. 691
- 8) 佐野, 坂尾, 小島, 高橋, 学振19委 7829 (1965)
- 9) W. F. DUNNING: Chemistry of the Solid State, p. 169 (1955) London
- 10) F. A. HALDEN and W. D. KINGERY: I. Phys. Chem., 59 (1955), p. 557
- 11) 吾妻ら: 製鉄, 製鋼; p. 231, 朝倉書店 (1961)
- 12) 佐野, 塩見, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 19