

技 術 資 料

脱 酸 の 原 理*

坂尾 弘**・伊藤公允**・鰐部吉基**

Principles of Deoxidation

Hiroshi SAKAO, Koin ITO, and Yoshimoto WANIBE

ま え が き

製鋼過程では、C, Si, P その他不純物元素を除去するため、溶鉄中に酸素を吹込み、いわゆる酸素吹錬を行なう。吹錬の進行にともなつて、溶鉄中の酸素量は次第に増加し、末期では溶鉄中のCとほぼ平衡にあり、かなり高濃度になる。この酸素はこのままでは造塊時に、Cと反応して気泡を生成し不健全な鋼塊の原因となつたり、酸化鉄などの酸化物介在物を生成し鋼質を悪くする。

脱酸は、このような酸素を溶鉄から除去しようとするものであり、酸素含有量を低下させて介在物の全量を減少させるだけではなく、介在物の形態や分布なども調整しなければならない場合がある。

このような重要性から、脱酸については、その原理的な問題から実際操業における技術にいたるまで多くの研究が行なわれ、解説あるいは成書まで出版されている。

ここでは、脱酸の原理について従来の文献を引用し、解説をすすめる。

1. 脱 酸 平 衡

1.1 脱酸反応の表現

Oを含む溶鉄に、Oとの親和力が大きい元素Mを添加すると、つぎの反応がおこる。



この反応が平衡に達したときは、

$$K = a_{M_x O_y} / a_M^x \cdot a_O^y \quad (2)$$

なる関係が成立し、平衡定数 K は温度のみの関数となる。活量 a_i は、酸化物については Raoult 基準をとり、濃度をモル分率で表わす。またMおよびOについては、Henry 基準をとり濃度を wt % で表わすのが普通である。

ここで脱酸生成物 $M_x O_y$ が純粋であるか、または飽和

している場合は、 $a_{M_x O_y} = 1$ となり、(2)式は(3)式のようになる。

$$K = 1 / a_M^x \cdot a_O^y \quad (3)$$

活量 a_M, a_O は濃度の関数であり、通常近似的につきの関係で表わす。

$$a_M = f_M \cdot [\%M], f_M = f_M^{(M)} \cdot f_M^{(3)} \cdot f_M^{(4)} \quad (4)$$

$$a_O = f_O \cdot [\%O], f_O = f_O^{(O)} \cdot f_O^{(3)} \cdot f_O^{(4)} \quad (5)$$

$$\log f_i^{(j)} = e_i^{(j)} \cdot [\%j] \quad (6)$$

特別の場合として(4), (5)式で、

$$f_M = 1, f_O = 1$$

あるいは $(f_M)^x \cdot (f_O)^y = \text{constant}$

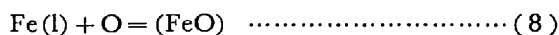
の場合は(3)式は

$$K' = 1 / [\%M]^x \cdot [\%O]^y \quad (7)$$

となり、いわゆる脱酸定数 $K'' = 1/K'$ を与えることになる。

脱酸生成物が純粋でなく、FeO をともなう溶液あるいは FeO との化合物を生成する場合もあるが、これについては後でやや詳しく述べる。

以上の強制脱酸(あるいは析出脱酸)のほか拡散脱酸があり、反応式は



平衡定数は

$$K = a_{FeO} / a_{Fe} \cdot a_O \quad (9)$$

a_{Fe}, a_{FeO} を Raoult 基準、モル分率尺度で表わすと、溶液中の酸素含有量はそれほど高くなることはないため、

$$a_{Fe} = N_{Fe} = 1 \quad (\text{or} = \text{constant})$$

したがって、 $K = a_{FeO} / a_O \quad (10)$

さらに $f_O = 1$ したがって $a_O = [\%O]$ の場合は、

$$K' = a_{FeO} / [\%O] \quad (11)$$

K' は温度のみの関数であり、Fe-O 2成分系における酸

* 昭和46年6月10日受付 (依頼技術資料)

** 名古屋大学工学部 工博

素溶解度から決定できる。

これまで述べたことから、わかるように、脱酸反応の平衡関係を知ることは、それぞれの成分が平衡にあるときの活量を求めることであり、さらに実際には、そのときの活量と濃度との間の関係を知ることである。

1.2 溶鉄中の酸素および脱酸元素の活量

製鋼反応に質量作用の法則を応用しようとする試みは、古くからあつた。C + O = CO 反応や Si + 2O = SiO₂ 反応に対しては、濃度を wt% で表わし、実験結果から $m' = [\%C][\%O]$ あるいは $K'_{Si} = [\%Si][\%O]^2$ を求めて見ると、実験誤差の範囲内でほとんど一定であつた²⁾³⁾。さらに、Mn による脱酸反応の実験結果³⁾も Fe-Mn 系が理想溶液であることを示した。これらの事実から、溶鉄中では溶質元素は、一般に理想的に働くかのように受取られたが、これは、当時の測定精度がそれほどよくなかつたことに加えて、(7)式の誘導の際に述べたように $[f_C \cdot f_O]$ あるいは $[f_{Si} \cdot f_O^2]$ の値が C あるいは Si 濃度が変化しても、それほど変化しないことによるものである。

1.2.1 溶鉄中の酸素の活量

脱酸においては、まず溶鉄中の O のとれやすさ、すなわち被脱酸性が問題になり、これは溶鉄中の O の活量 a_O によつてあらわすことができる。

(1) Fe-O 系

a_O の基準としては、Fe-O 2成分系で、O が無限希薄のときの濃度を取り、このとき濃度 [%O] と活量が等しくなるようにする。 a_O あるいは f_O を決定するためには、次式で示すように、溶鉄と H₂-H₂O 混合ガスとの反応の平衡関係を測定するのが普通である。



$$K = P_{H_2O} / P_{H_2} \cdot a_O \dots\dots\dots (13)$$

$$= K / f_O^{(O)} \dots\dots\dots (14)$$

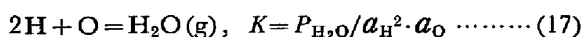
ここに $K' = P_{H_2O} / P_{H_2} \cdot [\%O]$

Fe-H₂-H₂O 系反応の平衡測定の報告は非常に多いが⁴⁾、一例として坂尾、佐野⁵⁾の結果を図1に示す。図において log K' は [%O] とほぼ直線関係を示すので、直線の [%O] → 0 における外挿値より log K, 傾斜から log f_O^(O) と [%O] の関係を求めることができる。その結果は、つぎのようである。

$$\log K = 7040/T - 3 \cdot 224 \dots\dots\dots (15)$$

$$\log f_O^{(O)} = (-1750/T + 0.76) \cdot [\%O] \dots\dots (16)$$

なお、この測定では気相中の P_{H₂O} および溶鉄中の a_O に相当して、次式



$$\Delta G^0 = -49640 + 0.19T \dots (18)$$

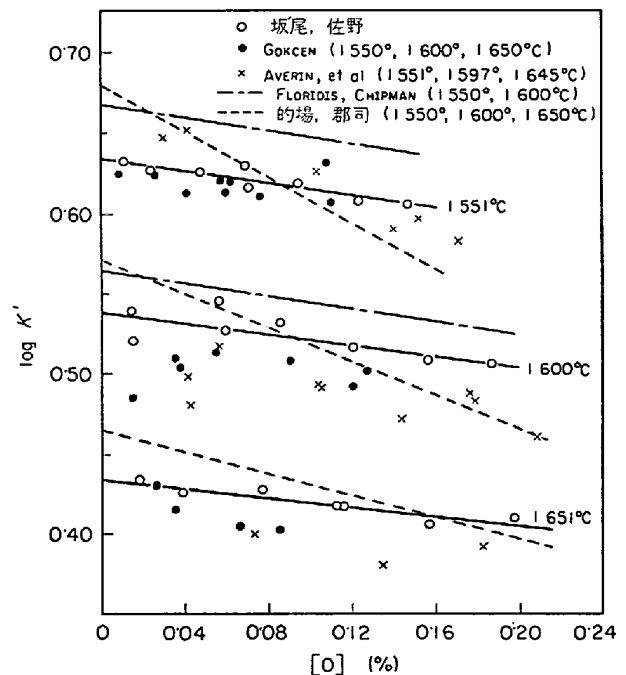


図1 Fe-H₂-H₂O 系反応の見かけの平衡定数と酸素量との関係 (坂尾, 佐野⁵⁾)

で規定される H が溶鉄に溶解しており、したがって厳密には (14) 式は $K = K' / f_O^{(O)} \cdot f_O^{(H)}$ とすべきである。しかし、(18) 式を用いて坂尾、佐野の実験条件から試算してみると、[H] = 3~10ppm の程度であり、一応 $f_O^{(H)} = 1$ として処理してもよいと考えられる。

(2) Fe-O-M 系

Fe-O-M 系において、Fe-O 系と同様の測定を行ない、見かけの平衡定数を求めこれを K' とすれば、次式

$$\log f_O^{(M)} = \log K' - \log K - \log f_O^{(O)} \dots\dots (19)$$

により、O に対する M の相互作用係数 $f_O^{(M)}$ を決定することができる。[%M] と log f_O^(M) の関係から、

$$e_O^{(M)} = [\partial \log f_O / \partial [\%M]]_{\%M \rightarrow 0, \%O \rightarrow 0} \dots\dots (20)$$

により、相互作用助係数 $e_O^{(M)}$ を求めることができる。

なお、a_O の標準状態を Raoult 則、原子率尺度で表わす場合の活量係数 γ^0 とし、

$$e_O^{(M)} = [\partial \ln \gamma^0 / \partial N_M]_{N_M \rightarrow 0, N_O \rightarrow 0} \dots\dots\dots (21)$$

で与えられる $e_O^{(M)}$ を相互作用母係数と称し、 $e_O^{(M)}$ との間には、つぎの関係がある⁶⁾。

$$e_O^{(M)} = 230(M_M / M_{Fe}) e_O^{(M)} + (M_{Fe} - M_M) / M_{Fe} \dots\dots\dots (22)$$

$e_O^{(M)}$ の値は、ここに述べた Fe(alloy)-H₂-H₂O 系反応の平衡を利用するほかに、O²⁻伝導体である ZrO₂(CaO), ThO₂(Y₂O₃)などを固体電解質として、電気化学的に、a_O を測定する方法がある⁷⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾。

たとえば Fe-Al-O 系については、FRUEHAN¹⁰⁾は、つぎの電池を構成し、

Cr-Cr₂O₃(s)/ThO₂(Y₂O₃)/Fe-Al-O(l), Al₂O₃

起電力 E(mV) を測定し、次式より

$$\log a_O = 4.62 - (13580 - 10.03 E) / T \dots (23)$$

a_O を求めた。

さらに第3の方法として、Fe-M-O系における脱酸平衡の直接の測定値を利用する場合がある。見かけの平衡定数 K' は(3)式を変形すると、つぎようになる。

$$\log K' = \log [\%M]^x \cdot [\%O]^y = \log K + x \log f_M + y \log f_O \dots (24)$$

ここで、通常酸素濃度が低いため

$$\log f_M = \log f_M^{(M)} \cdot f_M^{(O)} = \log f_M^{(M)} = e_M^{(M)} \cdot [\%M]$$

$$\log f_O = \log f_O^{(O)} \cdot f_O^{(M)} = \log f_O^{(M)} = e_O^{(M)} \cdot [\%M]$$

とすれば

$$\log K' = \log K + (x \cdot e_M^{(M)} + y \cdot e_O^{(M)}) \cdot [\%M] \dots (25)$$

となる。log K' と [%M] の間に直線関係があれば、その勾配より (xe_M^(M) + ye_O^(M)) を求めることができ、さらに e_M^(M) が既知である場合には、e_O^(M) を決定できる。たとえば Fe-Al-O系における e_O^(Al) = -1.0(1600°C) は、このようにして求められた値である¹¹⁾。

このようにして決定された e_O^(M) の値については、非常に多くの文献があるが、なお、溶鉄中に存在するすべての元素について研究されたわけではなく、また値がよく一致していないものもある。

ここでは、文献のすべてをあげることは紙数の都合で省略し、多くの文献を引用した SCHENCK and STEINMETZ¹²⁾ による e_i^(j) の値を引用するにとどめる。表1は、これを示す。

(3) e_O^(M) の値の推定

e_O^(M) あるいは e_M^(O) を実験によらないで推定しようとする試みは少なくない^{11), 13)~24)}。これらの詳細については、原著あるいは成書²⁵⁾ を参照されたい。ここでは坂尾、佐野²⁶⁾ による方法を紹介しておく。これは溶媒M中のOに及ぼすXの相互作用母係数 e_O^(X) を、金属溶液を構成する元素の酸素に対する親和力の差と金属溶液の理想性よりの偏移にもとづく自由エネルギー変化の関数として表わそうとするものである。すなわち

$$\log (1 - 2e_{O(M)}^{(X)} / Z) = \text{function} (4G_{OM}^\circ - 4G_{OX}^\circ + 4 \cdot 575 T \log \gamma_{X(M)}^\circ) \dots (26)$$

この式において左辺()内は竹内ら¹³⁾ による活量係数の理論式にもとづくものであり、Zは格子間に位置するO原子に最隣接して存在する金属原子の占める格子点の数で Z=11 ととる。また、4G_{OM}[°] および 4G_{OX}[°] は、それぞれMおよびXの酸化物の酸素1モル当たりの標準生成自由エネルギー変化である。いくつかの酸化物が存在する場合は、1600°Cにおいて安定な低級酸化物を選ぶ。

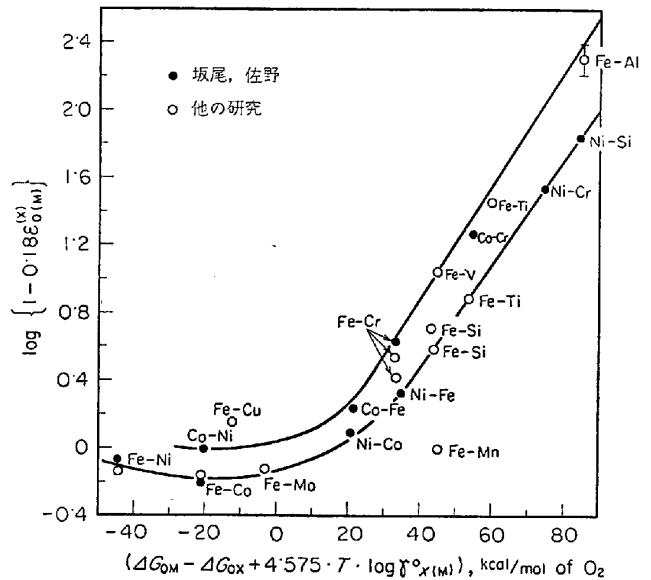


図2 種々の合金系における酸素に対する相互作用母係数 e_O^(X) と酸化物生成自由エネルギーとの関係、 ~1600°C、(坂尾、佐野²⁶⁾)

また γ_{X(M)}[°] は溶媒 M 中に X が無限希薄に溶解したときの Raoult 基準の活量係数を示す。

図2は、若干の系について(26)式の関係調べた結果を示す。図より明らかになることは、(i) 自由エネルギー項(横軸)が30 kcal以上では、両者の間にほぼ直線関係がある。この図には最近の値は記入されていないが、これらもほとんどすべてこの帯の中に入る。(ii) Fe-Mnにおける e_O^(Mn) = 0 は、この関係から、大きくはずれ検討する必要がある。(iii) この図によれば溶媒は溶鉄とかぎらず一般に M-X系について e_O^(X) の値を予測しうる。

(4) 濃厚溶液、多成分系溶液における a_O

クロム鋼のように、多くの合金元素を多量に含有する場合は、前に述べた(5)式あるいは(6)式が有効かどうか検討する必要がある。WAGNER¹⁾ による log f_O の Taylor 級数展開式を2次までとると次式が得られる。

$$\log f_i = \sum_{j=2}^m e_i^{(j)} \cdot [\% j] + \sum_{j=2}^m r_i^{(j)} \cdot [\% j]^2 + \sum_{j=2, k=2}^m r_i^{(j,k)} \cdot [\% j][\% k] \dots (27)$$

前述の(5)式は、(27)式の右辺第2項までは考慮に入れるが、第3項(cross product term)は無視することになる。図3は坂尾、佐野²⁷⁾ が Fe-Ni-O, Fe-Co-O, Ni-Co-O の各系における f_O の測定値から(27)式右辺第2項までを用いて、Fe-Ni-Co-O系の f_O を計算した結果と測定値との比較を示すもので、合金元素の濃度が高くなれば明らかに r_i^(j,k) 項を無視できなくなること

表 I 相 互 作 用 助 係 数 $e_i^{(j)}$ の 値

(j) i	Al	As	Au	B	C	Cges.	Co	Cr	Cu	Ge	H	Mn	Mo
Al	0.043				0.091	-0.019					0.234		
As						0.134							
Au						-0.069							
B						0.009					0.485		
C	0.042				0.19		0.012	-0.024	0.016		0.492		-0.009
Cges.	0.0069	0.036	0.012	0.021			0.0066	-0.015	0.018	0.034		-0.007	-0.007
Co					0.042	-0.046		-0.022			-0.010		
Cr					-0.118	-0.139	0.019	0.024	-0.87		-0.14		0.002
Cu					0.066	0.0145		-0.107	-0.021		-0.236		
Ge						0.118					0.410		
H	0.013			0.05	0.06		0.0018	-0.0022	0.0005	0.010		-0.0014	0.0014
Mn						-0.108					-0.311	-0.0027	
Mo					-0.102	-0.192					-0.274		
N	0.006	0.018		0.13	0.130	-0.18	0.0072	-0.040	0.009			-0.020	-0.025
Nb					-0.492	0.276					-0.607		
Ni					0.042	-0.018		-0.011			-0.25		
O	(-1.0)	-0.005			-0.44	-0.44	0.007	-0.041	-0.0095			-0.02	0.0035
P					0.24	-0.005		0.083			0.21	0	
Pt						-0.151							
S	0.054				0.113	0.003			-0.013		0.120	-0.025	
Sb						0.108							
Si	0.059				0.24	0.177		0.015			0.630	0.281	
Sn						0.095					0.118		
Ta						-0.363					-4.4		
Ti						-0.229					-3.04		
V					-0.173	-0.181					-0.72		
W					-0.108	-0.294					0.086		

イタリック体の数字は $e_i^{(j)}$ からの計算値であることを示す。

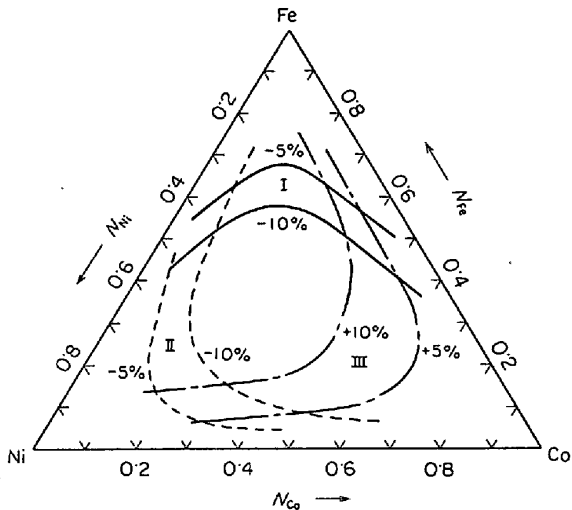


図 3 Fe-Ni-Co 合金中の酸素の活量係数の測定値に対する Wagner 近似式による計算値の相対偏差

1600°C

I : 標準状態 Fe-O, II : 標準状態 Ni-O

III : 標準状態 Co-O

$$\text{相対偏差 (\%)} = \frac{f_o(\text{計算}) - f_o(\text{測定})}{f_o(\text{測定})} \times 100$$

(坂尾, 佐野²⁷⁾)

を示す。また的場, 桑名²⁸⁾は, Ni, Co, W, Mo を含む溶鉄について, f_o を測定し, 合金元素の濃度が高くな

れば, $r_i^{(j,k)}$ 項を考慮する必要があることを示している。

一方小島, 佐野²⁹⁾および鈴木, 萬谷, 不破³⁰⁾はクロム鋼の Si による脱酸平衡を測定した結果から, 実験誤差の範囲内で, (たとえば誤差を $\pm 3\sigma = \pm 0.13$ とすれば) 20% Cr 程度までは (4), (5) 式の関係が成立すると述べている。

Fe-Ni-Cr-Si-O 系については, 鈴木ら³⁰⁾は 10% Cr, 5% Ni までならば (4), (5) 式でよいと述べ, 千野, 中村, 常富, 瀬川³¹⁾は 18% Cr-8% Ni でも成立すると報告している。

LUPIS and ELLIOTT¹⁹⁾は準化学モデルを多成分系に拡張し, 高次の相互作用パラメーターを低次の相互作用パラメーターから予知する関係式を導いた。たとえば, cross product term, $\rho_i^{(j,k)}$ は次式で与えられる。

$$\rho_i^{(j,k)} = (\epsilon_j^{(i)} \cdot \epsilon_k^{(j)} + \epsilon_k^{(j)} \cdot \epsilon_j^{(k)} + \epsilon_i^{(k)} \cdot \epsilon_j^{(i)}) / Z - \epsilon_k^{(j)} \dots \dots \dots (28)$$

ここで $\rho_i^{(j,k)}$ は濃度をモル分率で表わした場合の係数で, wt% で表わした $\gamma_i^{(j,k)}$ と一定の関係がある。

この関係を Fe-Cr-Si-O 系に適用すれば, $\rho_0^{(Si,Cr)} = 28$, $\gamma_0^{(Si,Cr)} \approx 34 \times 10^{-4}$ となる。いま 1% Si, 20% Cr を含む溶鋼を例にとれば

$$\gamma_0^{(Si,Cr)} \cdot [\%Si] [\%Cr] \approx 0.068$$

(H. SCHENCK and E. STEINMETZ¹²⁾)

N	Nb	Ni	O	P	Pt	S	Sb	Si	Sn	Ta	Ti	V	W
0.0076			(-1.68)			0.0478		0.056					
0.078			-0.113										
0.10													
0.112	-0.060	0.012	-0.34	0.057		0.09		0.106				-0.038	-0.003
0.134	-0.018	0.012	-0.22	0.013	0.007	0.015	0.025	0.086	0.023	-0.0068	-0.039	-0.025	-0.002
0.016			0.014										
-0.14		-0.009	-0.143		-0.004			0.023					
0.025			-0.050			-0.030							
	-0.0023	0		0.011		0.008		0.026	0.0053	-0.02	-0.06	-0.009	0.0048
0.065			-0.079			-0.046		0.0546					
-0.197			-0.0007										
	-0.067	0.010	(-0.16)	0.045		0.013	0.0088	0.065	0.007	-0.034	-0.63	-0.10	-0.0015
-0.468													
0.028		0.0021	0.014										
-0.183		0.006	-0.20	-0.147	0.0045	-0.133	-0.012	-0.131	-0.012			-0.11	0.009
0.094		0	-0.288	0.122		0.042		0.118					
			0.0063										
0.024			-0.27	0.043		-0.028		0.065					
0.045			-0.94										
0.135			-0.234			0.057		0.112				0.15	
0.027			-0.117										
-0.492													
-2.24													
-0.373			-0.369					0.27					
-0.073			-0.057										

となり、この値は、現在の測定精度からすれば、ほぼ誤差の範囲内にあり、Fe-Cr-Si-O系については、1% Si-20%Cr 程度までは(5)式が有効であることを示すことになり、前述の実験結果と一致する。

CHIPMAN³²⁾が提案した新しい濃度を使用すれば、分子率などの濃度を使用したときに比較して、1次の項のみで十分である場合が多いが、溶質がOの場合については、まだ検討されていない。

1.2.2 溶鉄中の脱酸素素の活量

溶鉄中の脱酸素素の活量を求める場合、現在のところ、(4)式が成立するものとして、さらに脱酸素素の添加量は通常の場合それほど高くなることはないとして(6)式を使用するのが普通である⁴⁾。しかし前にも述べたように、(4)式が常に成立するとは限らず実験的に検討する必要がある。この点については、 a_c の場合を除いては、ほとんど検討されていない。この理由は一般に多成分系溶液中の金属元素の活量の実験的決定が困難であることによる。たとえば表1で $e_{Si}^{Mn} = 0.281$ は小島、佐野³³⁾による測定値であるが、これは Fe-Mn-Si-O系におけるSiの脱酸平衡の測定結果を、(4)、(5)式が有効として、処理することにより間接的に求められたものである。同表中の e_{Si}^V も同様の手法によるものである³⁴⁾。もし(4)式が十分でなく、cross product term が必

要となるような場合は、決定された $e_i^{(j)}$ は、測定された系の特定の条件の下でのみ成立する補正係数と考えるべきであろう。 $e_{Si}^{X'}$ について久保、坂尾³⁵⁾が検討した結果によれば、前述の e_{Si}^{Mn} 、 e_{Si}^V の値はいずれもかなり大きすぎるのではないかと考えられる。

この項のはじめに述べたように(4)、(6)式を用いて f_M を決定し、脱酸の平衡関係を処理しても、多くの場合、大きなむじゅんを示さないのは、おそらく合金元素の濃度がそれほど高くないか、あるいは合金元素濃度が高い場合は $e_M^{X'}$ の値が小さいことによると考えられる。

脱酸素素の活量係数で重要なのは、無限希薄溶液における活量係数 γ_M^0 である。強力な脱酸素素であるAlの場合、信頼しうる脱酸平衡定数は、計算によつて求められたものであり⁴⁾、この場合には γ_{Al}^0 が重要な数値となる。この数値の決定には直接、間接の差はあるが、いずれにしても測定を必要とする。ここで興味があるのは LUPIS and ELLIOTT¹⁹⁾ が導いた、 γ_i^0 と $\epsilon_i^{(j)}$ との間の関係で次式で示す。

$$\ln \gamma_i^0 = (Z/2) \cdot \ln(1 - \epsilon_i^{(j)}) \dots\dots\dots (29)$$

図4は、55種の系について、 $\epsilon_i^{(j)}$ と $\log \gamma_i^0$ の測定値をプロットし、(29)式との関係を調べた結果を示す。ここで $Z=10$ としてある。図中●印で示したのはFeを溶媒とする系を特に区別したものであるが、Fe-C系を除

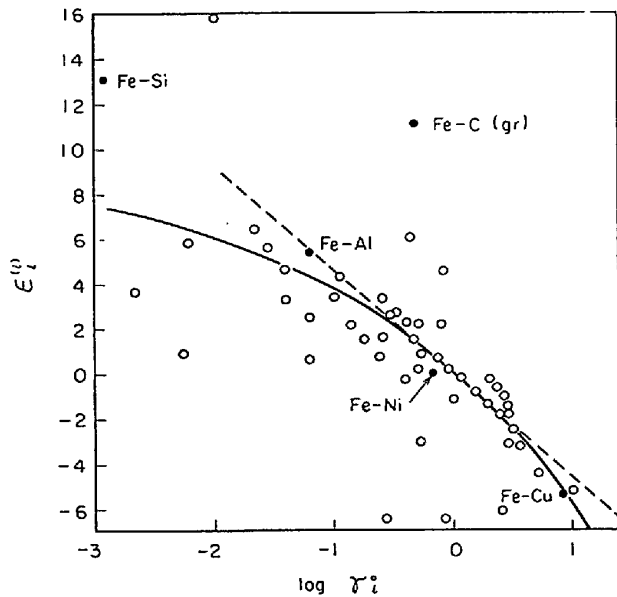


図4 $\epsilon_i^{(i)}$ と $\log \gamma_i^0$ との関係、●印は Fe-i 系の測定値、○印は溶媒が Fe 以外の系、曲線は (29) 式を、破線は regular solution の関係 (30) 式を示す (LUPIS and ELLIOT¹⁹⁾)

いて、これらの数値は、むしろ regular solution の関係

$$\epsilon_i^{(i)} = -2 \ln \gamma_i^0 \dots\dots\dots (30)$$

に近いように思われる。しかし Fe-Si 系溶液は完全な regular solution ではない³⁶⁾。(29) 式が常に成立するという保証はないが、坂尾、久保、石野の測定結果³⁷⁾では $\epsilon_{Si}^{(Si)} = 9.1$, $\log \gamma_{Si}^0 = -2.95^{38)}$ となり、この場合は (29) 式に近い。

1.3 脱酸生成物の活量

脱酸元素の種類、量に応じて種々の脱酸生成物を生ずるが、ここでは主として Mn, Si, Al の場合について述べる。

1.3.1 脱酸元素の濃度と脱酸生成物の関係

(1) Fe-Mn-O 系

この系の特徴は、Mn は脱酸力が弱い元素であり、FeO と脱酸生成物の MnO との性質が似ているため、平衡状態図がレンズ状³⁹⁾をなす点にある。図5は、1600°C 付近における Fe-Mn-O 系の断面を図解的に示したものである。%Mn=0 すなわち Fe-O 系の酸素溶解度は図の a 点で示され、FeO (厳密には FeO ではない) と平衡にある。これに Mn を添加すると脱酸がおこり、溶解度は図の曲線 abcd に沿って変化する。一方これにともなつて平衡酸化物の組成も FeO-MnO 線上を efg と動く。直線 be, cf, cg などは溶鋼組成と酸化物組成の共役線を示す。左上の FeO-MnO 2成分系相図が示すように溶鋼組成が abc の間は、液相の FeO-

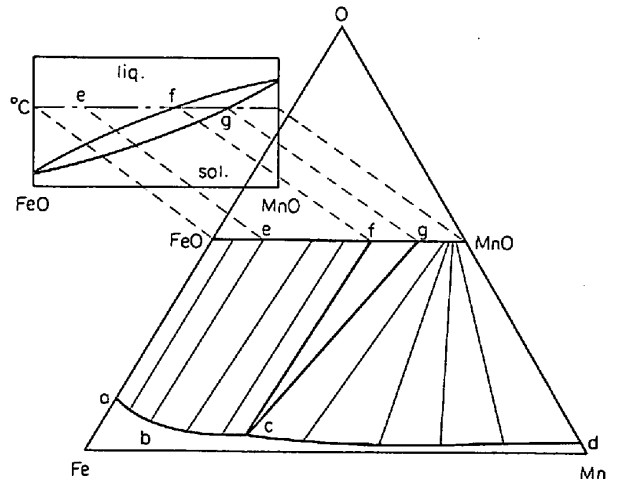


図5 Fe-Mn-O 系平衡における等温断面の図解 (1600°C 付近)

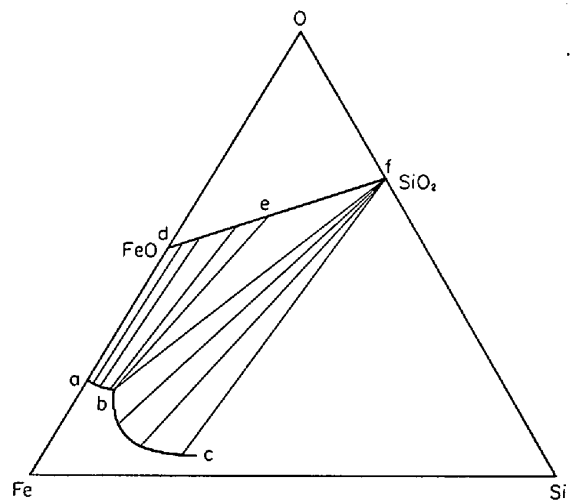


図6 Fe-Si-O 系平衡における等温断面の図解 (1600°C 付近)

MnO 溶液が生成するところであり、cd 組成では固相の FeO-MnO 固溶体が生成する。C 点は固液両相が同時に生成する点であり、相律から、この点は自由度が 1 となり、一定温度では、Mn 濃度、酸素濃度、酸化物組成が決定する。

このような系では、脱酸生成物組成は脱酸剤の濃度とともに変化し、メタル相に Fe が存在する限り脱酸生成物中の FeO は理論的には消失しない。これは Fe-Si-O, Fe-Al-O 系などとは異なる。

(2) Fe-Si-O 系

Fe-Si-O 系平衡の等温断面の図解を図6に示す。Fe-O 系に Si を添加すると、液相の FeO-SiO₂ 脱酸生成物を生じ、その組成は d→e と変化する。溶鋼組成が b になると脱酸生成物組成は e となり固体の SiO₂ が同時に生成するようになる。b 点の Si 濃度は、約 0.003% Si

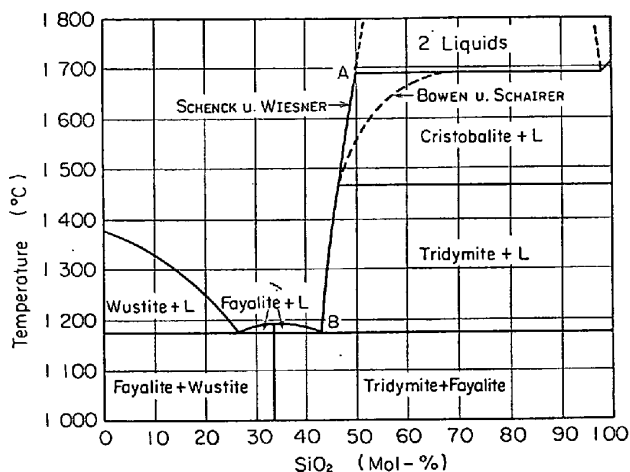


図7 FeO-SiO₂系平衡状態図 (SCHENCK and WIESNER⁴⁰)

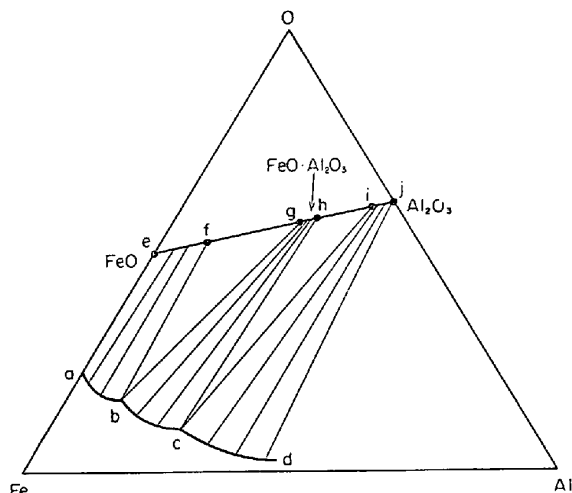


図9 Fe-Al-O系平衡における等温断面の図解 (1600°C付近)

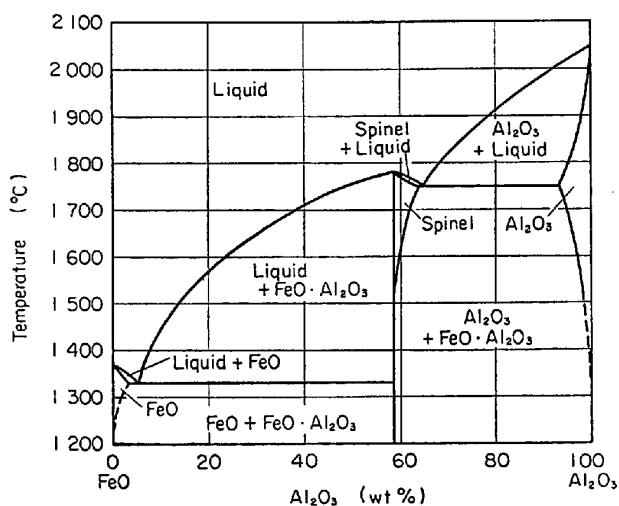


図8 FeO-Al₂O₃系平衡状態図 (FISCHER and Hoffmann⁴¹)

(1600°C) できわめて低い。一方、脱酸生成物組成は、図7のFeO-SiO₂系平衡状態図⁴⁰によれば1600°Cでは、ほぼ50% mol SiO₂である。Si濃度がこれ以上になれば、脱酸生成物はSiO₂(cristobalite)+liquidの途中の組成(図6でe f間の組成)になることはなく、純粋のSiO₂になる。これは、この範囲では脱酸生成物の酸素ポテンシャル(一定温度では a_{FeO} に相当)がFeO濃度の低下によっても変化せず、溶鋼の酸素ポテンシャルを越えるためである。

したがってFe-Si-O 3成分系に関する限り、通常のSi濃度では(1600°Cでは0.003% Si以上)、常に純粋のSiO₂が生成することになる。

(3) Fe-Al-O系

図8⁴¹に示す平衡状態図から明らかのように、この系には、通常の製鋼温度範囲では、FeO·Al₂O₃(Hercynite)

が存在し、Al濃度によつては、これが生成する可能性がある。

Al濃度と脱酸生成物の関係を図解的に図9に示す。a b間のAl濃度の溶鉄からはe f間のFeOに富んだ溶融酸化物が生成し、b cからはg h間の組成のFeO·Al₂O₃固溶体が、c以上ではi j間の組成のAl₂O₃固溶体が生成する。脱酸生成物組成がFeO·Al₂O₃(SS)からAl₂O₃(SS)に変化するc点のAl濃度をMcLEAN and WARD⁴²の測定値より求めるとつぎのようになる。

表2 Al₂O₃とFeO·Al₂O₃が共存するときの a_{Al} 、 a_O の値⁴⁾

温度(°C)	1550	1600	1650
a_{Al} (%)	4.5×10^{-6}	9.0×10^{-6}	1.8×10^{-5}
a_O (%)	0.045	0.058	0.072

表の値は活量で表わされているが、この濃度の付近では、ほぼwt%に等しいとみてよい。したがって平衡論的には、FeO·Al₂O₃が生成するAl濃度の上限は、きわめて低いことがわかる。溶融酸化物とFeO·Al₂O₃が共存するAl濃度b点の組成は、これより更に低いことは、いうまでもない。

(4) Fe-Mn-Si-O系

Mn-Si合金で複合脱酸を行なうと、好結果が得られることが知られているが、速度論的には、脱酸生成物が液状をなし、凝集しやすいとされている。

Fe-Mn-Si-O系は、相律によれば、自由度は2および3の場合がある。自由度2、したがって温度およびSi濃度(MnあるいはOでもよい)を指定することにより系の状態が決定するためには、脱酸生成物はSiO₂が飽和していなければならない。いいかえればSiおよび

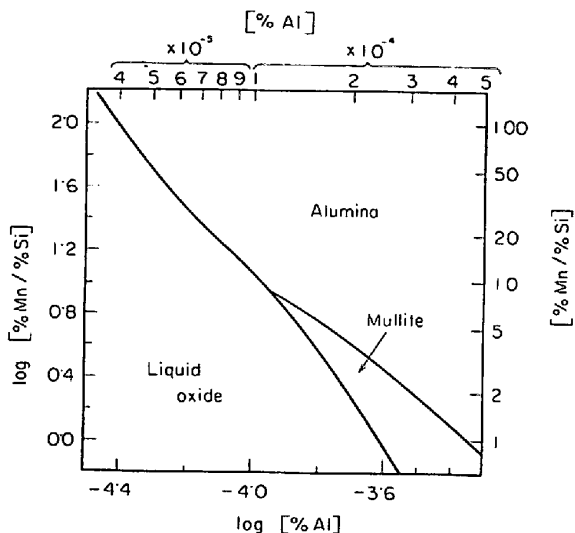


図 10 溶鋼組成と平衡酸化物組成との関係, 1600°C, % Mn + % Si + % Al = 1 とし て計算. (坂尾⁴⁶⁾)

Mn 濃度が与えられないと脱酸生成物組成は決定できない。脱酸生成物が SiO₂ で飽和しているときは, Mn と Si の濃度の間に, KÖRBER and OELSEN⁴³⁾ の研究でよく知られているように, 放物線に近い比例関係がある⁴⁴⁾⁴⁵⁾。

(5) Fe-Mn-Si-Al-O 系

この系は, 前の Fe-Mn-Si-O 系の場合よりも更に自由度が1つ増加するため, 温度と2つの成分の組成たとえば Mn および Al 濃度を指定しても, 液体酸化物が生成するかどうかは決定できない。図 10⁴⁶⁾ は溶鋼中の脱酸元素の含有量を % Mn + % Si + % Al = 1 としたとき, 平衡酸化物の組成と溶鋼組成の関係を示したものである。図から明らかなように Al がきわめて低いときでも Al₂O₃(s) が存在し, 実際操業の経験とはかなり異なるようである。後述する Al の脱酸限度の平衡値が実際の値とよく合わないことと符号している。

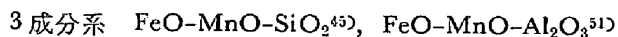
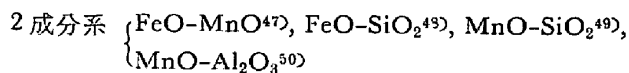
1.3.2 脱酸生成物の成分の活量

(1) 脱酸生成物のみの場合

脱酸生成物は, スラグと同様, その本質がイオン性溶液であることは, すでに明らかにされているが, イオン活量を用いて脱酸平衡の定量的な関係を十分あらわしうるほどにはなっていない。現在のところ, 脱酸生成物を各酸化物の集合体と考え, それぞれの活量を明らかにする方法がとられる場合が多い。

酸化物溶液の成分の活量の測定は, 容器の点で非常に制限され, いずれかの成分が飽和している場合が多い。

Mn, Si あるいは Al による脱酸生成物について, その活量が明らかにされているのは, つぎのような系である。



(2) 容器と脱酸生成物

脱酸生成物が容器材料の酸化物と反応して, その活量が低下することにより, 脱酸限度が向上する場合がある。鈴木, 萬谷, 不破³⁰⁾は Al₂O₃ および MgO のルツボを使用して Si 脱酸を行なわせ, その結果より 1600 °C でそれぞれ a_{SiO₂} = 0.31 (Al₂O_{3sat}-SiO₂ 系) および a_{SiO₂} = 0.07 (MgO_{sat}-SiO₂ 系) を得ているが, これらの値は別に決定されている Al₂O₃-SiO₂ 系および MgO-SiO₂ 系の a_{SiO₂} と一致せず, 今後の研究課題であると述べている。同様の研究は FISCHER and WAHLSTER⁵²⁾, 川和, 大久保⁵³⁾, 横山, 大井⁵⁴⁾らによつても行なわれ, 定性的には同様の結果が報告されている。

(3) 脱酸の熱力学的モデル

WARLSH, RAMACHNDRAN and FULTON⁵⁵⁾はステンレス鋼の酸素溶解度を計算により予測するため, つぎのような脱酸モデルを考えた。(i) 溶鋼中の O は Si 脱酸により支配され, Si の脱酸定数 $K = a_{SiO_2} / a_{Si} \cdot a_O^2$ により決定される, (ii) a_{SiO₂} は脱酸剤の活量比 a_{Mn}/a_{Si}, a_{Al}/a_{Si} などの関数として表わされる。

彼らは, 30 溶解について検討を行ない,

$$[\text{Anal O}] = 0.000064 + 0.91 [\text{Calc. O}]$$

標準偏差 σ = 0.00055%, 相関係数 r = 0.944 と好結果が得られたと述べている。

しかし, このモデルは経験的な要素をかなり含み, 彼らの決定した (ii) における関係が他の溶解条件においてもつねに成立するとは限らない。

1.4 脱酸の平衡関係

これまで述べたことから平衡関係はすべて規定できるので, ここではとくに興味のある点についてふれてみたい。

1.4.1 単独脱酸

Mn, Si, V, Al, C, Cr による脱酸限度については, 平衡推奨値が学振 19 委員会⁴⁾で詳細に検討されているので, ここでは, その結果のみを図 11 に示す。通常 C は脱酸元素として使用されることはないが, 真空溶解あるいは真空造塊においては, C は脱酸剤として働く。C による脱酸力は理論的には, p_{CO} を低くすることにより, いくらでも強くしうるはずであるが, 実際には, 耐火物からの酸素の補給, C-O 反応面における p_{CO} が真空槽のそれよりも大きいなどの理由により, 十分な効果が得られない。たとえば真空溶解の場合で P_{CO} ≈ 0.1 mm

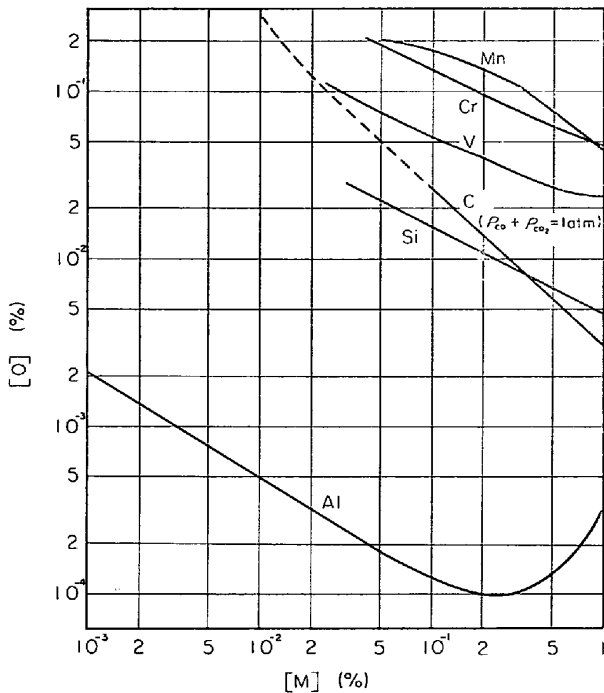


図 11 脱酸力の比較, 1600°C
(学振, 推奨平衡値⁴⁾)

Hg, 真空造塊の場合で $P_{CO} \approx 1 \text{ mmHg}$ 程度の効果しか期待できないという報告⁵⁶⁾がある。

図 11 における Al による脱酸は計算によるものであり, 実際操作ではもちろん, 実験室的溶解でも, 容易にこの酸素値は得られない場合が多い。この理由としては, 後述するような動力学的なものが多いが, 脱酸平衡に関連して興味があるのは, SCHENCK, STEINMETZ and MEHTA⁵⁷⁾ による研究である。彼らはタンマン炉で 200~300 g の純鉄を溶解し, Fe-Al(20%) 合金で脱酸した後, 試料を採取し, O および Al の分析を行なつて, 図 12 の結果を得た。彼らは, 析出曲線と平衡曲線との差は Al_2O_3 の表面エネルギーが高いことによるものとして計算を行ない, この理由が妥当であると述べている。すなわち彼らによれば, 一種の擬平衡が存在することになるが, これは図 12 のデータの再現性が良好であることならびに HILTY and CRAFTS⁵⁸⁾ の測定結果ともよく一致することから, もつともらしく考えられる。しかし, なおこの点については動力学的面からと併せて検討する必要がある。

単独の脱酸剤としては, 図 11 の元素のほかに, Ti, Zr, Ca, B, などがある。これらについては, なお研究結果が一致していないので, ここではふれないことにする。

一般に脱酸剤を添加すれば, 酸素溶解度は低下するが, Al などの強力な脱酸剤の場合は, 図 11 から明らかのように, 酸素溶解度の極小値が存在する。このとき

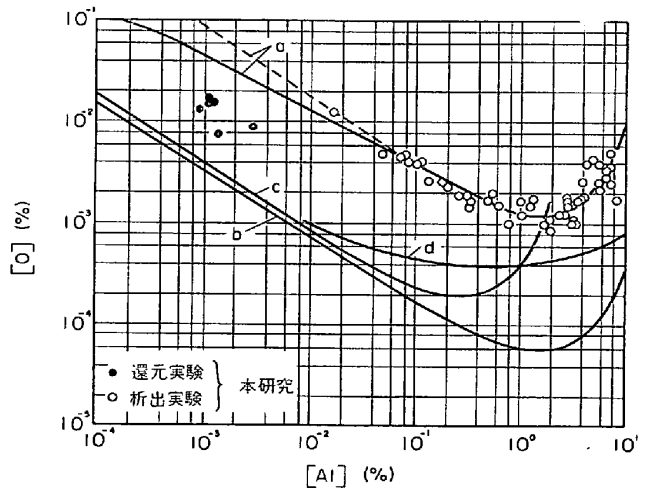


図 12 溶鉄の Al 脱酸における Al_2O_3 析出曲線 (1600°C)
 a { — 酸素量増加による表面張力の低下を考慮した場合の曲線
 — 考慮しない場合の曲線
 b 平衡曲線
 c d'ENTREMONT, GURNSEY and CHIPMAN および LANGENBERG, and CHIPMAN
 d SWISHER (1580°C) (SCHENCK, STEINMETZ, and MEHTA⁵⁷⁾)

の脱酸剤の濃度は, つぎのような計算により求めることができる。

$$x \cdot \underline{M} + y \cdot \underline{O} = M_x O_y (s) \dots\dots\dots (i)$$

$$K = 1/a_M^x a_O^y \quad (a_{M_x O_y} = 1) \dots\dots\dots (ii)$$

$$\log f_M = e_M^{(M)} \cdot [\%M] + e_M^{(O)} \cdot [\%O] \dots\dots\dots (iii)$$

$$\log f_O = e_O^{(O)} \cdot [\%O] + e_O^{(M)} \cdot [\%M] \dots\dots\dots (iv)$$

(iii) (iv) を (ii) に代入して整理し, [%O] を極小ならしめる [%M] を求めると

$$[\%M]_{\text{Min. O}} = -x/2 \cdot 3(x \cdot e_M^{(M)} + y \cdot e_O^{(M)}) \dots (31)$$

ただし, 必要条件として

$$(y/[\%O]) + (x \cdot e_M^{(O)} + y \cdot e_O^{(O)})/2 \cdot 3 > 0$$

(31) 式および表 1 の値を用いて, Al の場合について計算してみると [%Al] = 0.3 となり図 11 の結果とよく一致する。

1.4.2 複合脱酸

複合脱酸の効果は, 平衡論的には, 脱酸生成物の活量低下にもとづく, 脱酸限度の向上の点にある。実験結果としては, HILTY and CRAFTS⁵⁸⁾ による Mn-Si, Mn-Al, Mn-Si-Al による脱酸限度が有名であり, しばしば引用される。この結果は定性的には複合脱酸の効果が明らかになつてはいるが, 絶対値の点では, 最近の研究から見ると, 疑問の点が少なくない。とくに Al を含む系については, HILTY and CRAFTS の複合脱酸の酸素値は, Al 単独脱酸の平衡酸素値よりも約 1 けた高い。

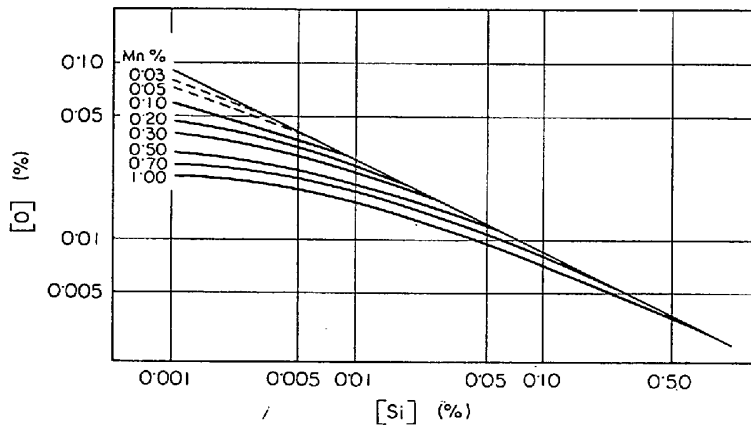


図 13 溶鉄の Si 脱酸におよぼす Mn の影響, 1560°C
(藤田, 丸橋⁴⁵⁾)

図 13 は, 藤田, 丸橋⁴⁵⁾による Mn-Si 複合脱酸の結果を示す. 図より明らかなように Mn の効果は Si が低いときに限られ, 0.1% Si 以上では, 1% Mn の添加でも大きな効果は期待できない.

Mn-Si-Al 系複合脱酸においても, Al の脱酸力が強力すぎるため, Mn, Si, の通常の濃度では, 平衡論的な脱酸限度の向上はおそらく小さいと思われる. これは図 10 から推察できる. この系における脱酸効果が大いなのは, 速度論的な理由によるものと考えられる.

1.4.3 拡散脱酸

酸素ポテンシャルの低いスラグと溶鋼を接触させると, 非金属介在物を鋼中に残存させることなく脱酸ができる. 平衡論的には析出脱酸と同じ内容の反応であり, すでに述べたことから明らかなようにスラグ中の α_{FeO} が最も重要な要因になる.

2. 脱酸速度

脱酸に関する速度論の進展は, 平衡論にくらべて, はるかに遅れ, 系統だつた研究報告が見られるようになったのは, 1957 年の FISCHER and WAHLSTER⁵²⁾によるものからであろう.

その後, 約 15 年間における理論および実験の両面からの努力の成果は誠に著しいものがあり, 脱酸機構の問題は, かなり整理されたように見受けられる.

一般に脱酸機構は, つぎの素過程にわけることができる.

- (1) 脱酸元素の溶解
- (2) 脱酸元素と酸素との化学反応
- (3) 脱酸生成物の核生成
- (4) 核の成長
- (5) 介在物粒子の溶鋼からの浮上分離

このおのおの具体的な内容になると, 現在なお見解が一致しない点も少なくない. たとえば脱酸の進行, すなわち溶鋼中からの酸素の除去過程は, 脱酸生成物の成長, 浮上分離の過程により支配されるという考え方と, 界面における化学反応が問題になるとする二つの立場がある.

最近の, 脱酸機構に関する宮下⁵⁹⁾と坂上⁶⁰⁾の解説は, それぞれの立場から進められたものであり, きわめて基本的で重要な問題であるが, 現在なお解決されたとはいえない. これは実験結果が, それぞれの条件に大きく支配され, 複雑な要因の重なりを完全に分離することが実験上困難であり, 多くの仮定に基づいた理論的解析に頼らざるを得ないことによるものである.

ここでは, 記事の性質上両者の意見を同等に取り上げるべきであろうが, かえつて読者の混乱を招くことをおそれ, 前者すなわち介在物浮上律速の立場から解説を進め, 最後に, 両者の対立の問題点にふれることにしたい.

なお, 介在物浮上律速については, 前述の宮下⁵⁹⁾による明快な考え方があり, ここでもその多くを引用したことを付記しておく.

2.1 脱酸元素の溶解

従来, 介在物の生成機構の研究のほとんどは, 脱酸剤が溶鋼に均一に溶解したと仮定し, 核生成やその成長の理論を組立てている. しかし小島, 高橋, 坂尾, 佐野⁶¹⁾らの研究によつても明らかなように, 溶鋼に添加された脱酸剤の周囲には, 攪拌浴においてすら, 溶解初期の過程では, きわめて高い濃度を保つ部分が存在する. したがつて, とくに脱酸の初期の解析には, この過程を考慮する必要がある.

BOGDANDY et al.⁶²⁾⁶³⁾は Zr や Al による脱酸において, 酸化物の核生成を脱酸剤の溶解過程と結びつけて解析している. また, 鰐部, 佐野⁶⁴⁾⁶⁵⁾は Al 脱酸において, 核生成のみならず成長をもこの溶解過程と共に考察する必要があると述べている.

CHIPMAN⁶⁶⁾は, 溶鋼に添加された Al は, 溶鋼中の酸素と反応して, ただちに Al_2O_3 の膜を作るため, 以後の溶解が抑制されると述べている. このことは鰐部ら⁶⁴⁾⁶⁵⁾によつても示され, また長谷川, 盛⁶⁷⁾の大気中での Al の Levitation 溶解でも支持されている.

2.2 溶鋼中における脱酸元素と酸素との化学反応

鉄鋼製錬の化学反応の速度は, 高温であるために, 一般には早いとされている. 脱酸反応についても, この

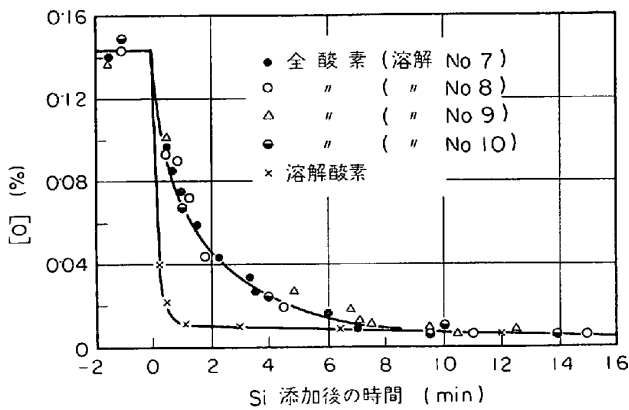


図 14 Si 脱酸における溶解酸素と全酸素の変化 (1600°C) (宮下⁷⁵⁾)

通念にしたがい、実験的証明がないままに、この前提のもとに全酸素または1次脱酸生成物としての酸素の減少の問題を取り扱ってきた。^{52)53)68)~71)}

しかし、このような前提が全面的に支持されているわけではない。たとえば Stms⁷²⁾は、このような取り扱いに疑問の余地があることを指摘しており、また泉田⁷³⁾は固体鋼中の介在物の状態を観察することにより、溶鋼中では脱酸反応が進むことはなく、酸素は過飽和に存在しようと述べている。さらに坂上は化学反応の進行は遅いと考⁶⁰⁾ Si 脱酸時の全酸素の減少速度に関する実験結果をこの立場から説明している⁷⁴⁾。

この問題を実験的に証明するためには、脱酸時における溶解酸素を1次脱酸生成物としての酸素と区別することが必要になる。なお、脱酸反応では、均一反応のみを取り出すことは実験的に不可能で、測定された化学反応過程には、脱酸生成物の核生成過程も含まれていると考⁶⁰⁾えるべきである。

2.2.1 溶解酸素の測定

(i) 放射性同位元素の利用

宮下⁷⁵⁾は、Si 脱酸後の溶鋼に、Si の放射性同位元素 ³¹Si を少量添加した後、試料を採取することにより、1次脱酸生成物と凝固時に生成する2次脱酸生成物を区別することができるという考えにもとづき、Si 脱酸時の溶解酸素濃度を求めている。図 14 に、溶解酸素と全酸素の時間変化を、また図 15 に Si 濃度およびこれと平衡すると仮定して計算した酸素および測定した溶解酸素の時間変化を示す。これらの図から、溶解酸素は全酸素にくらべて急速に減少し、かつ金属状 Si とほぼ平衡を保ちながら変化することがわかる。この結果より宮下は、脱酸の化学反応自体の進行はかなり早く、全酸素の減少速度は1次脱酸生成物が溶鋼から分離される速度により支配されると結論している。

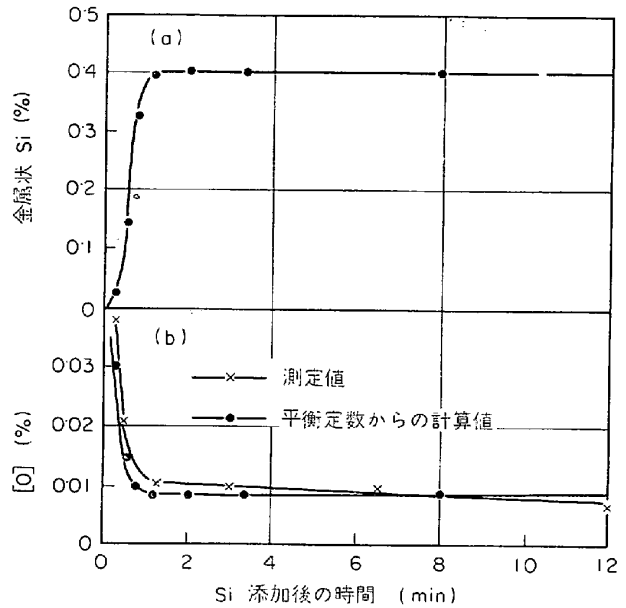
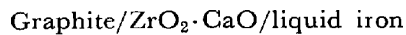


図 15 Si 脱酸における溶解酸素の計算値と測定値の時間変化 (1600°C) (宮下⁷⁵⁾)

(2) 起電力法の応用

すでに脱酸平衡のところでも述べたように、適当な固体電解質を用いた酸素濃度電池、たとえば、



を組立て、溶鉄中の酸素分圧を求めることができる。

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{P_{O_2}^{1/2}(\text{溶鋼中})}{P_{O_2}^{1/2}(\text{黒鉛上})} \right\} \dots\dots\dots (32)$$

さらに溶鋼中の酸素活量は、 $1/2O_2 = O$, $a_O = KP_{O_2}^{1/2}$ なる関係から求めることができるので、適当な条件の下では、起電力の時間変化が溶解酸素の時間変化に対応することになる。この方法で脱酸による溶鋼中の酸素の時間変化を測定した報告はかなり多いが、^{7)~10)76)} たとえば、後藤、松下⁹⁾は、Si 脱酸における起電力の時間変化は、抵抗加熱にもかかわらず、1分程度で最低値を示すと報告している。

ここで問題となるのは、(i) 起電力が直接対応するのは溶解酸素 (wt %) ではなく a_O であること、(ii) 起電力が常に a_O に対応するとは限らないこと⁷⁶⁾であるが、傾向としては、前述の宮下⁷⁶⁾の実験結果と一致している。このことは、この方法が、溶鋼中の溶解酸素に関する量を直接決定できるものであることを考えれば一層意義がある。

2.2.2 界面平衡を仮定した場合の溶解酸素の変化の計算

TURKDOGAN⁷⁷⁾ は、'HAM⁷⁸⁾ が核または脱酸生成物粒子が溶鋼との界面で平衡にあると仮定することによつて、理論的に導いた関係'を用いて脱酸後の溶解酸素の

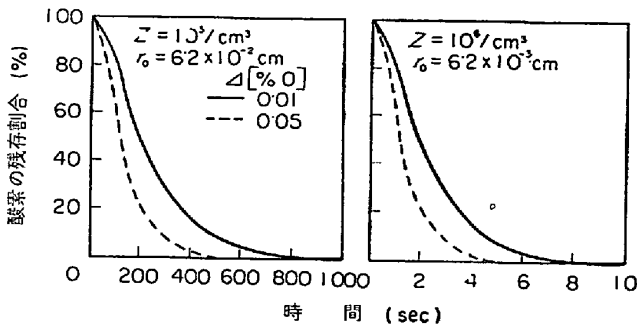


図 16 溶解酸素の減少速度におよぼす粒子数 Z の影響 (TURKDOGAN⁷⁷⁾)

時間変化を計算により求めた。この場合、溶解酸素の減少速度は、脱酸生成物粒子表面への反応物質の移動によって支配されることになる。TURKDOGAN は計算を簡単にするため、さらにいくつかの仮定を設けて、最終的につぎの式を導いた。

$$\frac{Dt}{r_0^2} \left(\frac{C_0 - C_i}{C_s} \right)^{1/3} = \frac{1}{6} \ln \left\{ \frac{u^2 + u + 1}{(u-1)^2} \right\} - \frac{1}{\sqrt{3}} \tan^{-1} \left(\frac{2u+1}{\sqrt{3}} \right) + \frac{1}{\sqrt{3}} \tan^{-1} \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (33)$$

ここで $u = \{C_0 - C_m\} / \{C_0 - C_i\}^{1/3}$,

C_0 : 溶鋼中の初酸素濃度

C_m : 溶鋼の溶解酸素濃度

C_i : 脱酸生成物と平衡する溶鋼中の酸素濃度

C_s : 脱酸生成物中の酸素濃度

D : 酸素の拡散係数

t : 時間

(33)式より求めた計算結果の一例を図 16 に示す。図において Z は単位体積の溶鋼中に存在する介在物の数を表わし、個々の介在物はそれぞれ半径 r_0 の拡散領域内で成長する。図より明らかなように溶解酸素の減少速度は Z の値により大きく変化する。Z の値について宮下⁷⁹⁾ は 0.5% Si で脱酸後 1~3 min 経過した溶鋼中の 1 次脱酸生成物の濃度は、半径 1.5μ 以上のものだけでも約 $10^7/cm^3$ に達することを確認している。また TORSSELL⁷²⁾ も 0.04% O の Si キルド鋼について 0.5μ 以上の介在物数は、 $2.5 \times 10^7/cm^3$ であると報告している。これらの Z 値は、図 16 で TURKDOGAN が設定したものよりもかなり大きく、溶解酸素はきわめて急速に低下すると考えられる。これらのことから宮下は、つぎのように結論している。すなわち脱酸時に生成される核の濃度は十分高いと考えられるので、脱酸生成物と溶鋼界面で化学平衡が成立している限り、脱酸元素または酸素の拡散によって、溶解酸素の減少が大きく遅滞することはないと述べている。

2.3 脱酸生成物の核生成

前節 2.2.2 の計算で必要となつた脱酸生成物粒子あるいは核の数 Z の実験的評価には、凝固過程による析出の影響があるのではないかという疑念がある。

これに対する理論的検討として核生成理論⁸⁰⁾⁸¹⁾を応用することが考えられる。

均質核生成理論によれば、過飽和状態における均質な溶鋼から、半径 r の球形の脱酸生成物が生成する場合の自由エネルギー変化 ΔG は次式で与えられる。

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - (4/3) \pi r^3 \Delta G_v \quad (34)$$

ここで σ : 酸化物の溶鋼に対する界面自由エネルギー

ΔG_v : 酸化物が生成するときの体積自由エネルギー変化

(34)式は、 r のある値において ΔG が極大値に達することを示している。このときの臨界半径 r^* は、核の大きさに対応し、(34)式よりつぎのように求められる。

$$r^* = 2\sigma / \Delta G_v \quad (35)$$

核が生成するためには、溶鋼は一定の過飽和状態にある必要があり、これを過飽和度 S として、つぎのように表わす。

$$S = C/C_e \quad (36)$$

ここに、 C : 過飽和溶鋼中の酸化物の溶解度積

C_e : 平衡溶解度積

S と ΔG_v との間には次の関係がある。

$$\Delta G_v = v \cdot RT \ln S \quad (37)$$

ここに v : 酸化物の分子容

(35), (37)式より

$$r^* = 2\sigma v / RT \ln S \quad (38)$$

すなわち、核の大きさは、過飽和度 S が大きく、界面エネルギー σ が小さいほど小さくなる。

一方、核の生成頻度 I (個数/単位時間・単位体積) は次式で与えられる。

$$I = A \cdot \exp(-\Delta G^*/kT) \quad (39)$$

ここに ΔG^* : 臨界核を生成するために必要な自由エネルギー変化

$$\Delta G^* = 16\pi\sigma^3 / 3\Delta G_v^2 \quad (40)$$

A : 頻度因子

TURPIN and ELLIOTT⁸²⁾ は A の値を、TURNBULL and FISCHER⁸³⁾ の方法により計算し表 3 のような値を求めた。また $I = 1$ 個/ $cm^3 \cdot sec$ に相当する ΔG_v は (39), (40) 式よりつぎのように得られる。

$$\Delta G_v^* = 2.7 \left(\frac{\sigma^3}{kT \log A} \right)^{1/2} \quad (41)$$

向井, 坂尾, 佐野⁸⁴⁾ は数種類の酸化物について TURPIN and ELLIOTT が求めた A の値を使用し (37) および (41)

表 3 酸化物の種類と核生成に必要な過飽和度 (向井, 坂尾, 佐野)⁸⁴⁾

酸化物の種類	v (cm ³ /mol)	σ (dyne/cm)	A	$S^*(=C/C_0)$
SiO ₂	27.24	1250	10 ²⁸	2.33 × 10 ³
FeO (50 mol%) - SiO ₂	21.43	400	10 ²⁹	2.96
FeO (66 mol%) - SiO ₂	19.49	300	10 ²⁹	1.90
FeO	15.62	180	10 ²⁰	1.29
Al ₂ O ₃	34.33	2400	10 ²⁶	5.25 × 10 ¹¹
FeO · Al ₂ O ₃	24.98	1700	10 ²⁵	1.51 × 10 ⁵

式より 臨界過飽和度 S^* を計算し表 3 の結果を報告した。この表によれば、界面エネルギー σ が大きくなれば核生成に必要な過飽和度は急に大きくなることがわかる。

すでに述べたように、脱酸剤の溶解過程では、きわめて高濃度の部分が存在し、そこでは、表 3 の SiO₂, Al₂O₃ に対する 過飽和度は容易に達せられる⁶¹⁾。したがって Si, Al による脱酸では、酸化物が均質核生成により生成する可能性が十分ある。

鱈部, 佐野⁸⁵⁾は Al 脱酸における 介在物群の生成には、ある一定値以上の酸素濃度が必要であることを見出し、これは、この濃度の酸素の存在により界面エネルギーが急に低下することと⁸⁶⁾により説明できると述べている。

以上の均質核生成に対して、泉田⁷³⁾は全く否定的で脱酸生成物は、すべて凝固時に析出すると述べている。これに対する多くの意見については、泉田の論文に対する誌上討論⁸⁷⁾を参照されたい。

酸化物が、すでに溶鋼中に存在する異相物質の上に析出するときは、いわゆる不均質核生成となり、酸化物と異相物質との構造上の差異が小さい場合ほど酸化物の析出は容易になることが知られている。

溶鋼中には、かような異相物質が存在する機会は少ないという考えがある。たとえば

- (i) 炉壁などの耐火物器壁,
- (ii) 添加された脱酸剤中にすでに存在する酸化物,
- (iii) 脱酸剤の溶解過程で高濃度の部分で均質的に生成, 成長し, 溶鋼中に分散した酸化物粒子,
- (iv) TURNBULL and CECH⁸⁸⁾による凝固結晶核の下地となる非金属性不純物などである。

したがって通常の脱酸では核生成のために脱酸が大きく遅れることはないと考えられている。

しかしながら、上述の核生成理論の応用にあたっては、界面エネルギーの評価など不確定な要素が、かなり多いため現在のところ定性的な評価にとどまっている。

2.4 核の成長

溶鋼中に生成した核が成長する機構として TORSELL⁷¹⁾は、つぎのような分類をしている。

- (1) 拡散による成長
- (2) 介在物の大きさによる溶解度の差にもとづく拡散凝集成長 (Ostwald ripening)
- (3) Brown 運動による衝突にもとづく凝集成長
- (4) 浮上速度の差による衝突にもとづく凝集成長
- (5) 溶鋼の運動による衝突にもとづく凝集成長

2.4.1 拡散による成長

2.2.2 で述べたように、脱酸生成物は溶鋼との界面で平衡を保ち、その成長は溶鋼中の脱酸元素あるいは溶解酸素の界面への拡散によりおこると考えて、BOGDANDY⁶²⁾, 佐野, 塩見, 松下⁷⁰⁾, TURKDOGAN⁷⁷⁾, TORSELL⁷¹⁾, らは計算を行なっている。

たとえば、TURKDOGAN⁷⁷⁾によれば、

$$r = r_0 \{ (C_0 - C_m) / C_s \}^{1/3} \dots \dots \dots (42)$$

ここで $r_0 = \left(\frac{3}{4\pi Z} \right)^{1/3}$

- r : 時間 t における粒子半径
- C_0 : 初期酸素濃度
- C_m : 時間 t における溶解酸素濃度
- C_s : 脱酸生成物中酸素濃度
- Z : 単位容積中の粒子数

C_m の時間 t による変化は前述の (33) 式により与えられるので、これを (42) 式に代入することにより半径 r と時間 t の関係を求めることができる。初期酸素濃度を [%O]₀ = 0.05, 介在物との平衡酸素濃度を [%O]_{i=0} とした場合の計算結果を図 17 に示す。すでに述べたように溶解酸素の減少はかなり早く終了するため、拡散にもとづく成長は脱酸直後のかなり短い時間に限定されることが図から明らかになる。

2.4.2 介在物の大きさによる溶解度の差にもとづく拡散凝集成長

核生成理論によれば、微粒子の溶媒に対する溶解度は、粒子が小さいほど、大きい。したがって、大きさの異なる 2 粒子が近づくと、小粒子は溶解して、大粒子へ拡散凝集するようになる。

LINDBORG and TORSELL⁸⁹⁾は、この機構にもとづいて GREENWOOD⁹⁰⁾の解析結果を用い、介在物の成長速度に

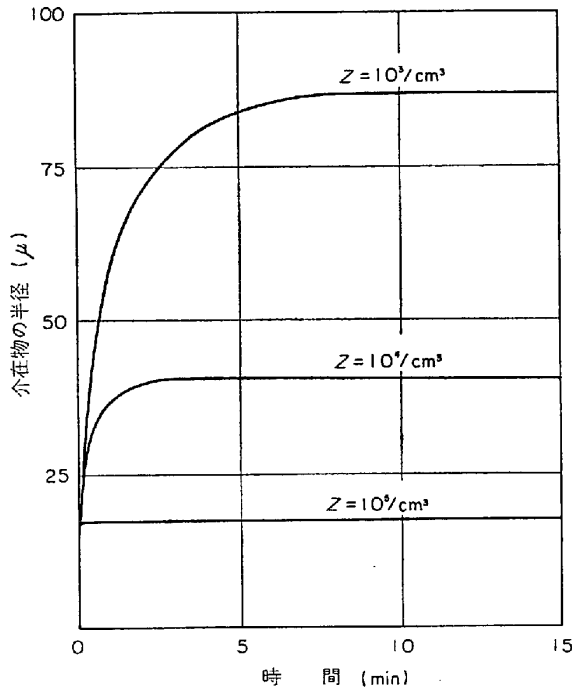


図 17 拡散成長による介在物半径の時間による変化 (TURKDOGAN⁷⁷⁾)

ついて、次の式を与えている。

$$\frac{dr}{dt} = \frac{k}{r^2} \left(\frac{r}{r_{Cr}} - 1 \right) \dots\dots\dots (43)$$

ここで、 $k = \frac{2\sigma v C_i D}{RT(C_s - C_i)}$

- σ : 介在物と溶鋼との間の界面エネルギー
- v : 介在物の分子容
- C_i : 介在物に接する溶鋼中の介在物構成元素の濃度
- C_s : 介在物中の構成元素の濃度
- D : 拡散係数

r_{Cr} : 介在物の平均半径, $r_{Cr}^3 = \frac{4}{9} kt$

(43)式によれば、平均半径が0から2.5 μ まで、あるいは2.5から3.0 μ に成長するのに30分を要することになり、通常の脱酸経過時間内ではほとんど問題にならないといえることができる。

2.4.3 Brown 運動による衝突凝集成長

この機構による成長は、佐野、塩見、松下⁷⁰⁾、宮下⁹¹⁾、川和、大久保⁵³⁾、LINDBORG and TORSELL⁸⁹⁾らによりとりあつかわれている。

単位体積中の溶鋼中の介在物の体積を α とすると、介在物の半径 r と時間 t との間に、つぎの関係がある。

$$r^3 = 2kT\alpha t / \pi \eta \dots\dots\dots (44)$$

- ここに r : 介在物半径
- k : Boltzmann 定数

T : 絶対温度

η : 溶鋼の粘性

(44)式によれば、介在物の半径 r は $t^{1/3}$ に比例するので、この機構による成長は粒子が小さいときに限られ、他の機構にくらべ成長への寄与は小さいと考えられる。

2.4.4 浮上速度の差による衝突にもとづく凝集成長

溶鋼中の介在物の浮上速度 u は、ある条件のもとでは、次のSTOKESの法則によつて与えられる。

$$u = \frac{2g(\rho_{Fe} - \rho_s)r^2}{9\eta} \dots\dots\dots (45)$$

- ここで g : 重力加速度
- ρ_{Fe} : 溶鋼の密度
- ρ_s : 介在物の密度
- r : 介在物の半径
- η : 溶鋼の粘性係数

(45)式より明らかなように、大粒子ほど浮上速度は大きい。宮下⁹¹⁾は、大粒子が浮上する場合、通過する空間内にある他の小さい(浮上速度の小さい)すべての粒子と衝突し、それらを吸収すると考えて、粒子半径 r の時間変化を次のように求めた。

$$r = \frac{r_0}{1 - \frac{g\alpha(\rho_{Fe} - \rho_s)r_0 t}{18\eta}} \dots\dots\dots (46)$$

- ここに r_0 : 介在物の初期の半径
- α : 介在物の体積率

(46)式によれば、右辺分母第2項が1にくらべて小さい間は粒子半径はほとんど変化しないが、1に近づくと急に大きくなることわかる。

2.4.5 溶鋼の運動による衝突にもとづく凝集成長

溶鋼が運動するさいは、その内部に速度勾配を生じ、その速度に応じて浮遊する粒子の速度に差を生ずる。したがつて前項の浮上速度の差による衝突成長と同じように、この場合にも粒子が衝突凝集成長する。この機構による粒子の成長はLINDBORG and TORSELL⁸⁹⁾により解析されている。粒子が衝突した場合、常に融合するかどうか、また融合するまでの時間ほどの程度かという点については、モデル実験による検討が向井、坂尾、佐野⁹²⁾により行なわれている。

2.4.6 介在物の成長に及ぼす各機構の寄与

LINDBORG and TORSELL⁸⁹⁾は、脱酸経過中におけるSiO₂粒子の大きさと、各成長機構との関係を図18のように示している。図によれば浮上速度の差による凝集成長の寄与が最も大きく、ついで溶鋼の運動による衝突凝集成長が大きい。

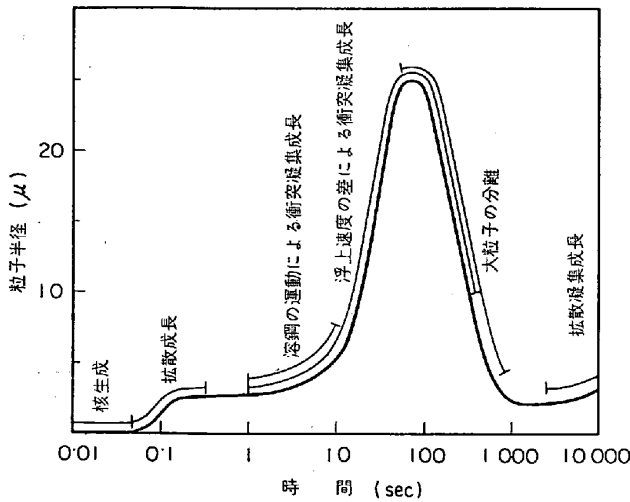


図 18 脱酸後の時間と SiO₂ 介在物粒子の大きさ、ならびに各成長機構の寄与 (LINDBORG and TORSSELL⁸⁹⁾)

また佐野、塩見、松下⁷⁰⁾は、Si 脱酸の実験結果を解析するにあたり、介在物の拡散成長、Brown 運動による成長、浮上速度の差による衝突成長の3機構を考察し図 19 を示している。そして実験結果と対比することにより、介在物の成長にとっては浮上過程における凝集が支配的であると述べている。

2.5 介在物の浮上分離

2.5.1 浮上速度の式

(1) Stokes の式

溶鋼からの介在物の浮上に対しては、つぎのような条件の下で Stokes の法則(45)式が成立する。

(i) Reynolds No = $\frac{d\rho u}{\eta} < 1$ であること、ただし、 d は介在物径、 ρ は溶鋼密度、 η は溶鋼の粘性、 u は定常

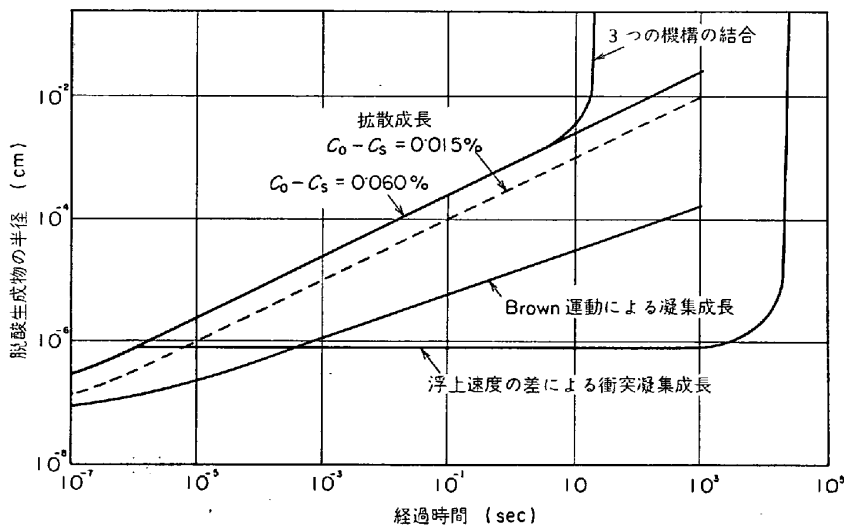


図 19 脱酸剤添加後の時間と脱酸生成物の半径の関係の計算。SiO₂ の成長について、(佐野、塩見、松下⁷⁰⁾)

浮上速度である。

(ii) 介在物球は剛体で、溶鋼との間にすべりが無いこと。

(2) LAMB の式

すべりがある場合に対し、LAMB⁹⁴⁾ は次式を与えている。

$$u = \frac{2g(\rho_{Fe} - \rho_s)r^2}{9\eta} \cdot \frac{3\eta + \beta r}{2\eta + \beta r} \dots\dots\dots (47)$$

ここで β はすべり摩擦係数であり、 $\beta = \infty$ の場合は STOKES の式(45)と一致し、 $\beta = 0$ の場合は STOKES の式の 3/2 倍の u を与える。

(3) POPPEL の式

液体中を浮上する粒子が液体である場合には、粒子内の液体の流動により粒子が受ける抵抗は減少し、浮上速度は増大する。これに対して POPPEL⁹⁵⁾ は、つぎの式を与えている。

$$u = \frac{2g(\rho_{Fe} - \rho_s)r^2}{9\eta} \cdot \frac{3(\eta + \eta')}{2\eta + 3\eta'} \dots\dots\dots (48)$$

ただし η' は粒子をつくる液体の粘性係数である。 $\eta \gg \eta'$ の場合は、(48)式による u は STOKES の式から得られる値の 3/2 倍となる。介在物粒子では、ほとんどの場合 $\eta \ll \eta'$ であり、(48)式は STOKES の式と一致する。

2.5.2 静止溶鋼における浮上

前述のように脱酸時における溶解酸素は、かなり急速に減少し、脱酸速度は介在物粒子の成長、浮上により支配されることが明らかになり、一次脱酸生成物の静止溶鋼中の浮上速度を求めようとする実験が行なわれるようになった。宮下、西川⁹⁶⁾は、(i) 溶鋼は完全に静止している、(ii) 1 次脱酸生成物は凝集しない、(iii) 介在物の

浮上速度は Stokes の式に従うと仮定し、介在物を十分に溶鋼中に分散させた後、一定時間静置して急冷凝固させた鋼塊試料中の介在物について解析を行なった。その結果によれば (i) 試料上部の介在物の粒度分布は静止させる直前のものとほとんど変化していない。(ii) 下部における粒度分布は介在物の浮上のため、粒径の小さい方にずれ、しかも介在物量は減少している、(iii) 鋼塊中の高さ方向における介在物の粒度分布は、介在物が STOKES の式による速度の 1~1.5 倍の速度で浮上したとして計算した理論値と一致する。(iv) したがって静止溶鋼中の介

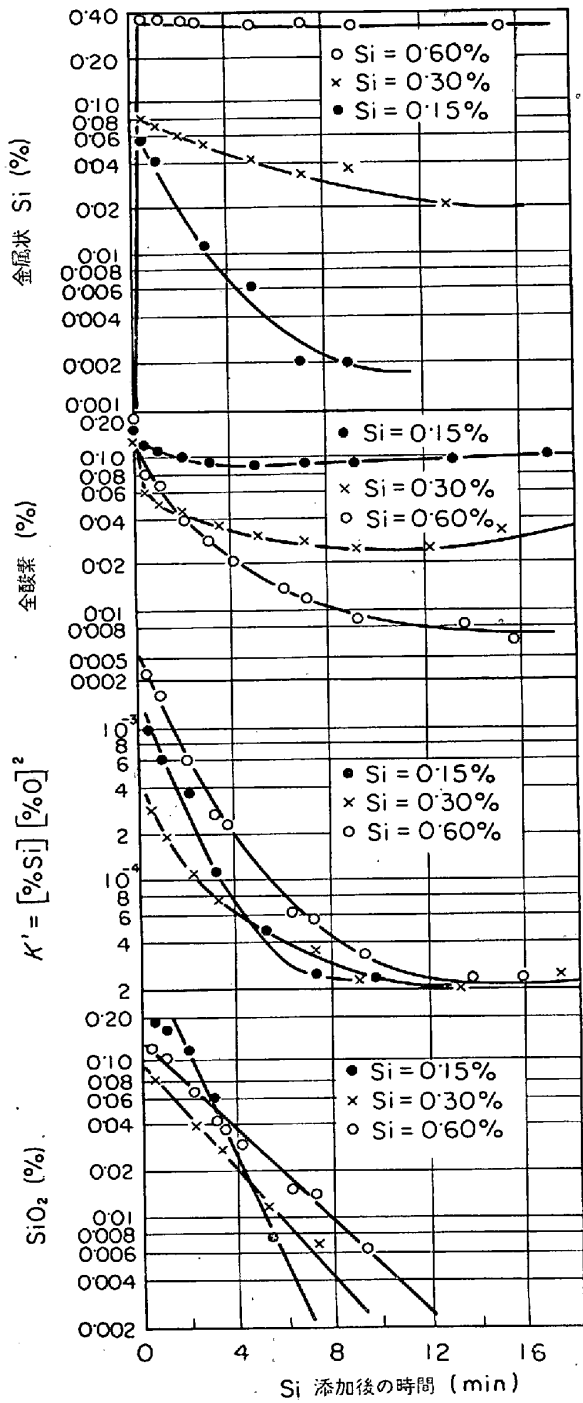


図 20 攪拌溶鋼の [Si] 脱酸 (川和, 大久保⁵³⁾)

在物の浮上はほぼ STOKES の法則に従うと考えてよいと述べている。

河合, 小林およびその共同研究者⁸⁷⁾⁸⁸⁾, 小林, 西海⁸⁹⁾, 川和, 大久保, 笹島, 郡司¹⁰⁰⁾らもほぼ同様の考え方で静止溶鋼における Al あるいは, Si 脱酸の結果を解析している。その結果, 本質的には, STOKES の法則あるいは, その補正式で浮上を説明できることが明らかになった。

2.5.3 攪拌溶鋼における分離

攪拌溶鋼中における介在物の分離速度あるいは全酸素

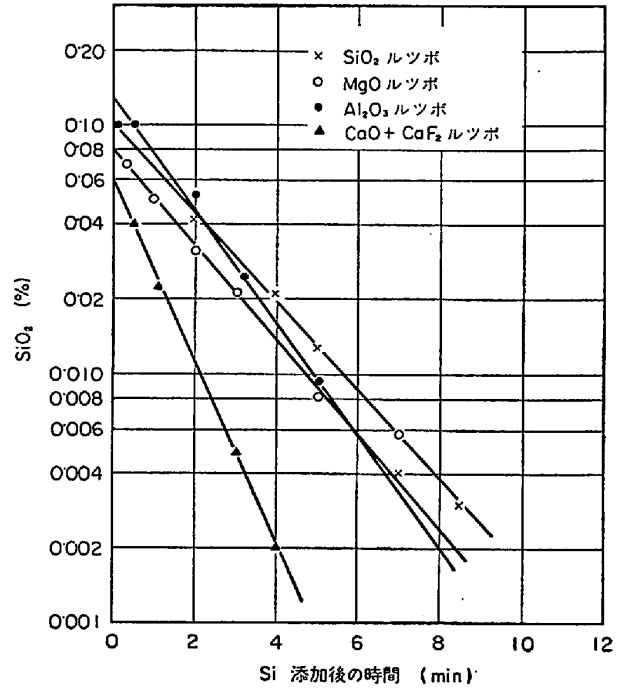


図 21 1次脱酸生成物の分離速度におよぼすルツボ材の影響 (攪拌溶鋼, Si 脱酸) (川和, 大久保⁵³⁾)

量の減少速度は, 多くの人により詳細に研究されている。^{52)53)68)~71)} これらの研究では, 高周波誘導溶解炉により鋼を溶解し, 脱酸剤添加後, 一定時間毎に試料を採取し, 試料中の介在物を観察すると共に, 酸素および脱酸元素の濃度を定量する。全酸素の減少は1次脱酸生成物の分離速度により支配されるとして, 分析濃度から求めた溶解度積 $K_{anal} = [%M]^x \cdot [%O]^y$ が平衡値と一致する点をもって1次脱酸生成物の浮上が終了したと考えて解析を行なっている。

川和, 大久保⁵³⁾は Si 脱酸による1次脱酸生成物の減少速度について, 図 20 のような結果を得ている。彼らによれば, 攪拌溶鋼の脱酸では, 脱酸剤添加直後に全酸素が急激に減少するきわめて短い期間と, それに続く1次脱酸生成物の時間変化が次式で与えられる長い期間があると述べている。

$$C = C_0 \cdot \exp(-kt) \dots\dots\dots (49)$$

ここで C : 1次脱酸生成物量

C₀ : 定数

t : 時間

k : 浮上分離係数

(49)式より求められる k の値の大小により分離速度の大きさを定量的に評価できる。(49)式が成立することは TORSSELL⁷¹⁾によつても確認されている。

1次脱酸生成物の分離速度は一般に, つぎの要因により影響を受けると考えられる。

- (i) 脱酸剤添加量
- (ii) 脱酸剤の種類
- (iii) 炉容
- (iv) 溶鋼の温度
- (v) ルツボ材質の種類

これら各項についての研究結果を要約すると、つぎのようになる。

(1) 脱酸剤添加量

一般には添加量が多いほど、分離速度は小さくなることが認められている⁵²⁾⁵³⁾。図 20 はその一例を示す。

(2) 脱酸剤の種類

川和, 大久保⁵³⁾が各種脱酸剤を使用して得た k の値をつぎに示す。

表 4 浮上分離係数の値 (1 600°C)

脱酸剤の種類, 量	k (/分)
0.3% Si	0.43
0.3% Al	0.42
0.5% Mn+0.3% Si	0.63
0.5% Mn+0.3% Al	0.52
0.5% Mn+0.3% Si+0.3% Al	0.62

表より複合脱酸は分離速度を大きくすることがわかる。脱酸剤添加直後の急激に全酸素が減少する期間について定性的に述べると、Si 脱酸よりも Al 脱酸のほうが分離速度は大きい。また複合脱酸では Mn を含む場合が、とくに分離速度が大きい。川和ら⁵³⁾は、これらの結果から、複合脱酸の効果は k の値を大きくすることよりも、むしろ初期脱酸速度を増大させる点にあると述べている。

Al による単独脱酸では、 Al_2O_3 介在物は一見微粒子で、浮上速度は小さいように見られるが、実際は Stokes 則から予測されるよりも、かなり早く浮上することが知られている。この理由として PLÖCKINGER⁶⁸⁾⁶⁹⁾は介在物と溶鋼の界面の性質を問題にしているが、これは(47)、(48)式を考慮すれば疑問である。むしろ TORSSBELL and OLETTE¹⁰¹⁾や浅野, 中野¹⁰²⁾が提案しているように、生成した Al_2O_3 粒子は溶鋼中で3次元的につながって群落をつくり、これを単位とする大きな代表径をもって早い速度で浮上すると考えるほうが合理的である。

(3) 炉容

FISCHER⁵²⁾は 4, 50, 300 kg の炉における実験結果から炉容が大きくなるにつれて、分離速度は小さくなるという結果を得たが、これは炉容により攪拌効果も異なる点を考慮する必要があると述べている。

(4) 溶鋼の温度

一般に、温度が高いほど、分離速度が大きくなる傾向がある⁵²⁾⁵³⁾。

(5) ルツボ材質の種類

ルツボ材質により1次脱酸生成物の分離速度および脱酸限度が影響されることは、かなり多くの人によつて報告されている。³⁰⁾²⁵⁾⁵³⁾⁵⁴⁾⁷⁰⁾⁷⁴⁾¹⁰³⁾ 一例として川和, 大久保⁵³⁾による Si 脱酸における結果を図 21 に示す。この結果によれば介在物の分離速度は、 SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , $CaO-CaF_2$ の順に大きくなり、1次脱酸生成物と化学親和力の強いルツボほど分離速度を大きくすることがわかる。

横山, 大井⁵⁴⁾は Si および Al 脱酸におけるルツボ材の影響を調べ、(i) 脱酸生成物とルツボ材の Ion-Oxygen attraction force ($I=Z/a$) の差が大きいほど到達酸素量は低くなる。(ii) 脱酸生成物とルツボ材との反応生成物の融点が低いほど脱酸生成物はルツボによく吸収されると述べている。

中西, 大井¹⁰³⁾は $Al_2O_3-SiO_2$ 複合ルツボ内の溶鉄を Al 脱酸して得られた脱酸曲線を、脱酸生成物が Stokes 則の浮上分離に加えて溶鋼の流動, Brown 運動のもとでルツボ壁と衝突し、ルツボ材の物性に依じて吸着分離されるものと仮定したモデルにしたがつて、むじゅんなく説明できると述べている。

2.6 脱酸の化学反応律速説

前節までは、脱酸時の溶解酸素はかなり急激に低下し、全酸素の減少は一次脱酸生成物の分離速度により支配されるという立場から脱酸反応速度を説明してきた。

しかし、この考え方が全面的に支持されているわけではない。坂上, 川崎, 鈴木, 佐藤⁷⁴⁾は自身らによる溶鉄の Si 脱酸の実験結果は、化学反応が遅いと考えの方が合理的に説明できると述べている。彼らは、その根拠として多くの実験事実をあげているが、重要と考えられるのはつぎのようなものである。

(1) Si を石英管内に入れておき、これを溶融した後、溶鉄を石英管内に採取し脱酸を行なわせる。一定時間毎に急冷した試料について、介在物の観察、Si および O の定量を行なう。その結果 Si 添加後、5 分間は SiO_2 粒子の拡散成長が続き、しかもその間、全酸素量はほとんど減少しない。これは溶解酸素が過飽和に存在していることを意味する。

(2) Si-Al 複合脱酸を行なうと、平衡組成よりも SiO_2 が過大に生成する。すなわち介在物と溶鋼の間に local equilibrium は成立していない。

(3) Si-Al 脱酸時の生成物の組成から、 $Si+2O \rightarrow SiO_2(k_{Si})$, $2Al+3O \rightarrow Al_2O_3(k_{Al})$ 反応の反応速度常数

比 k_{Al}/k_{Si} を求めると、この値は Al, Si の添加量、溶鉄中酸素濃度のいかにかわらず $k_{Al}/k_{Si} \approx 10^6$ (1600°C) と一定値を示す。これは化学反応律速を支持する。

(4) 溶解酸素の減少が必ずしも早くないことを示す実験結果として、DUCKWITZ, FÖRSTER and RICHTER¹⁰⁴⁾ の固体電解質による測定結果をあげている。彼らによれば、Zr 脱酸では 3 min 後でも溶解酸素は過飽和に存在している。

以上述べた見解は、これまた全面的に支持されているわけではなく、むしろ現在のところ少数意見のように思われる。

しかし、鉄鋼製錬反応が高温であるがために早いという考え方は、必ずしも常に正しいとは限らず、条件によっては化学反応律速になる場合もかなり見られる。脱酸の化学反応律速説も今後さらに慎重に検討されるべき問題と考える。

あ と が き

脱酸に関する文献は非常に多く、ここで取り上げたものだけでも 100 篇を越える。重要なもので取り上げなかった論文も少なくない。紙数の都合とはいいながら、これら論文の著者に対しては申し訳けなく思う次第である。

稿を終えるに当たり、脱酸の速度論は、ようやく問題点が整理され、的が絞られてきた感が深い。今後の研究の進展が望まれる。

文 献

- 1) C. WAGNER: "Thermodynamics of Alloys, (1952), Addison-Wesley Pub. Co. Inc.
- 2) H. C. VACHER and E. H. HAMILTON: Trans. AIME, 95 (1931), p. 124
- 3) F. KÖRBER and W. OELSEN: Stahl u. Eisen, 54 (1934), p. 297
ibid, 53 (1933), p. 46
- 4) 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
- 5) 坂尾・佐野: 金属学会誌, 23 (1959), p. 667
- 6) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, and E. STEINMETZ: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 37
- 7) 大谷, 三本木: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 22
- 8) W. A. FISCHER and W. A. ACKERMANN: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 695,
37 (1966), p. 779
- 9) 後藤, 松下: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 827
- 10) R. J. FRUEHAN, L. J. MARTONIK, and E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 1501
R. J. FRUEHAN: Met, Trans. AIME, 1 (1970), p. 865, and p. 3403
- 11) J. C. d' ENTREMONT, D. L. GUERNSEY, and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 14
- 12) H. SCHENCK and E. STEINMETZ: "Wirkungsparameter von Begleitelementen flüssiger Eisenlösungen und ihre gegenseitigen Beziehungen", Stahleisen-Sonderberichte, Heft 7 (1968)
- 13) 竹内およびその共同研究者: 金属学会誌, 14B (1950) No 1, p. 7, p. 12, p. 16, p. 23
15B (1951) No p. 1, p. 24, p. 30, p. 36
- 14) 斎藤: 金属学会誌, 14B (1950), No 1, p. 28.
No 41, p. 4. No 11, p. 1
- 15) 丹羽, 下地: 学振 19-No. 2734 (1952)
- 16) 和田, 斎藤: 金属学会誌, 25 (1961), p. 159
- 17) C. B. ALCOCK and F. D. RICHARDSON: Acta Met., 6 (1958), p. 385
- 18) J. PEARSON and E. T. TURKDOGAN: JISI, 176 (1954), p. 19
- 19) C. H. P. LUPIS and J. F. ELLIOTT: Acta Met., 14 (1966), p. 1019
- 20) C. H. P. LUPIS and J. F. ELLIOTT: ibid, 15 (1967), p. 265
- 21) 三本木, 大谷: 選研彙報, 11 (1955), p. 2
- 22) E. T. TURKDOGAN, R. A. HANCOCK, S. I. HERLITZ, and J. DENTAN: JISI Steel Inst., 183 (1956), p. 69
- 23) F. NEUMANN and H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), p. 477
- 24) M. OHTANI and N. A. GOKCEN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 533
- 25) たとえば, 松下, 盛, 不破, 館, 森, 瀬川: 冶金物理化学, (1970), 丸善
- 26) 坂尾, 佐野: 金属学会, 昭和 36 年度春期大会講演, 講演概要, p. 39
- 27) 坂尾, 佐野: 金属学会誌, 26 (1962), p. 34
- 28) 的場, 桑名: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 163
的場, 桑名: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1114
- 29) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 888
- 30) 鈴木, 万谷, 不破: 鉄と鋼: 56 (1970), p. 20
- 31) 千野, 中村, 常富, 瀬川: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 331
- 32) J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME 239 (1967), p. 1332
- 33) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 51 (1965) 1122
- 34) 瀬川, 常富, 中村, 千野: 鉄と鋼, 51 (1965) p. 1866
- 35) 久保, 坂尾: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 314
- 36) L. S. DARKEN: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 80
- 37) H. SAKAO, A. KUBO, and Y. ISHINO: International Conference on the Science and Technology of Iron and Steel, 1970 vol. 1. p. 230, Iron Steel Inst. Japan
- 38) F. WOOLEY and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1872

- 39) W. A. FISCHER and H. J. FLEISCHER: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 1
- 40) H. SCHENCK and G. WIESNER: Arch. Eisenhüttenw., 27(1956), p. 1
- 41) W. A. FISCHER and A. HOFFMANN: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 343
- 42) A. McLEAN and R. G. WARD: J. Metals, 17 (1965), p. 526
JISI, 204(1966), p. 8
- 43) F. KÖRBER and W. OELSEN: Stahl u. Eisen, 54 (1934), p. 297
- 44) 佐野, 小島: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1729
- 45) 藤田, 丸橋: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 830
- 46) 坂尾: 鉄と鋼, 56 (1970), No. 11, S. 621
- 47) H. SCHENCK, N. G. SCHMAHL, and A. K. BISWAS: Arch. Eisenhüttenw., 28(1957), p. 517
- 48) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking" vol. 2, p. 574, (1963), Addison-Wesley Pub. Co.
- 49) K. P. ABRAHAM, M. W. DAVIES, and F. D. RICHARDSON: JISI, 196(1960), p. 82
- 50) R. A. SHARMA and F. D. RICHARDSON: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1586
- 51) 丸橋: 鉄と鋼, 57 (1971) 891
- 52) W. A. FISCHER and M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 601
- 53) 川和, 大久保: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1569
- 54) 横山, 大井: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 454
- 55) R. A. WALSH, S. RAMACHANDRAN, and J. C. FULTON: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 1380
- 56) A. TIX, G. BANDEL, W. COUPETTE, and A. SICKBERT: Stahl u. Eisen, 79 (1959), p. 472
- 57) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and K. K. MEHTA: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 131
- 58) D. C. HILTY and W. CRAFTS: Trans. AIME, 188 (1950), p. 414, p. 425
- 59) 宮下: “非金属介在物の生成と分離”, 西山記念講座第2回, 43.11.22, 鉄鋼協会
- 60) 坂上: 金属学会誌, 6 (1967), p. 842
- 61) 小島, 高橋, 坂尾, 佐野: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 589
- 62) L. von BOGDANDY, W. MEYER, and I. N. STRANSKI: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 451
- 63) L. von BOGDANDY, W. MEYER, and I. N. STRANSKI: ibid, 34(1963), p. 235
- 64) 鱈部, 佐野: 金属学会誌, 30 (1966), p. 674
- 65) 鱈部, 佐野: 同上, 31 (1967), p. 795
- 66) J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), p. 1288
- 67) M. HASEGAWA and T. MORI: Trans. Iron Steel Inst. Japan, 8 (1968), p. 61
- 68) E. PLÖCKINGER and M. WAHLSTER: Stahl u. Eisen, 80 (1960), p. 659
- 69) E. PLÖCKINGER: JISI, 201 (1963), p. 576
- 70) 佐野, 塩見, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 19
- 71) K. TORSELL: Jernkont. Ann., 151 (1967), p. 890
- 72) C. E. SIMS: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1965), p. 367
- 73) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 185, 52 (1966), p. 1834
- 74) 坂上, 川崎, 鈴木, 佐藤: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 550
- 75) 宮下: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1049
- 76) 井上, 三本木, 大谷, 大森: 鉄と鋼: 53 (1967), p. 752
- 77) E. T. TURKDOGAN JISI, 204 (1966), p. 914
- 78) F. S. HAM: J. Phys. Chem. Solids, 6 (1958), p. 335
- 79) Y. MIYASHITA: “Kinetics of chemical reaction in silicon deoxidation of steel” presented for 97 th. AIME Annual Meeting in New York, Feb. 27, 1968
- 80) M. VOLMER and A. Z. WEBER: Z. Phys. Chem., 119 (1925), p. 227
- 81) R. BECKER and W. DÖRING: Ann.Phys., 24 (1935), p. 719
- 82) M. L. TURPIN and J. F. ELLIOTT: JISI, 204 (1966), p. 217
- 83) D. TURNBULL and J. FISHER: J. Chem. Phys., 17 (1949), p. 71
- 84) 向井, 坂尾, 佐野: 金属学会誌, 32 (1968), p. 1143
- 85) 鱈部, 佐野: 金属学会誌, 31 (1967) 199
- 86) F. A. HALDEN and W. D. KINGERY: J. Phys. Chem., 59 (1955), p. 557
- 87) 堀川, ほか: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1845
- 88) D. TURNBULL and R. E. CECH: J. Appl. Phys., 21 (1950), p. 804
- 89) U. LINDBORG and K. TORSELL: Trans. Met. Soc. AIME, 242(1968), p. 94
- 90) G. W. GREENWOOD: Acta Met., 4 (1956), p. 243
- 91) 宮下: 日本鋼管技報, No 32 (1965), p. 29
- 92) 向井, 坂尾, 佐野: 金属学会誌, 31 (1967), p. 923
- 93) 向井, 坂尾, 佐野: 日ソ, シンポジウム, 第2回講演会, 鉄鋼協会, 東京, (1969) 5月, (論文集として印刷中)
- 94) H. LAMB: “Hydrodynamics”, (1932), p. 597, Cambridge
- 95) S. I. POPEL and A. A. DERYABIN: Izv. VUZov, Cher. Met., (1965) No 4, 25
- 96) 宮下, 西川: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1454
- 97) 河合, 小林: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 546
河合, 小林, 米沢, 足立: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 549
- 98) 河合, 小林, 米沢: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 336

-
- 99) 小林, 西海: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 20
100) 川和, 大久保, 笹島, 郡司: 鉄と鋼, 52 (1966),
p. 531
101) K. TORRELL and M. OLETTE: Rev.Métall., 66
(1969), p. 813
102) 浅野, 中野: 鉄と鋼, 56 (1970) S625
103) 中西, 大井, 鉄と鋼, 55 (1969), p. 460
104) C. A. DUCKWITZ, E. FÖRSTER, and H. RICHTER:
Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968), p. 333
-