

論 文

Si 脱酸反応機構と冷却凝固過程における
SiO₂ 介在物の生成について*

坂上 六郎**・笹井 興士***

On the Deoxidation of Liquid Iron with Silicon and the Formation
of SiO₂ Inclusions during Solidification

Rokuro SAKAGAMI and Takashi SASAI

Synopsis:

The mechanism of the deoxidation of liquid iron with Si and the formation of SiO₂ inclusions during solidification were studied on the basis of the various facts.

The conclusions obtained were as follows.

- 1) The deoxidation reaction is not completed immediately after addition of Si and the supersaturation in liquid iron continues for several minutes.
- 2) The SiO₂ particle does not grow by the collision and coalescence with other particles, but grows principally by the diffusion of the solute atoms in the melt.
- 3) The growth of SiO₂ particle is controlled by the interfacial reaction.
- 4) The progress of the interfacial reaction is represented by the following equation.

$$\text{SiO}_2 + \text{O}(\text{abs}) = \text{Si} + 2\text{O} + \text{O}(\text{ads})$$
- 5) The process of the deoxidation with Si should be discussed taking account of the isolation of the SiO₂ inclusion from the melt and the decrease of the concentration of the dissolved oxygen.
- 6) The process of the deoxidation and the formation of SiO₂ inclusions during solidification are definitely influenced by nucleation and growth.

(Received Mar. 5, 1971)

1. 緒 言

著者らはこの数年間 Si 脱酸反応の機構を解明するために種々の実験を行ない、SiO₂ の核生成と成長について多くの興味ある事実を明らかにしてきたが、これらのすべてが解明されているわけではなく、Si 脱酸機構の全貌を理解するには、なお不明の点がいくつか残されている。

このため現在さらに研究を続行中であるが、今回はこれまでの成果を中心にして、Si 脱酸反応機構および凝固過程における SiO₂ 介在物生成を解說的に説明し、これに関する問題点を提起してみたい。

2. 実験方法

2.1 A実験

やく 450 g の電解鉄を種々の材質の坩堝中で溶解し、A 気流下で一定温度に保持してから、所定の金属 Si を

とりつけた石英管を溶鉄に浸漬し、2, 3 sec 攪拌する。以後時間ごとにサンプリングを行ない、採取試料の Si、酸素値の変化および抽出介在物の顕微鏡観察から脱酸反応の進行を追求した。

2.2 B実験

先端から 60 mm の高さに小孔をあけた石英管に所定量の Si を装入しておき、A 気流下でこれを溶鉄中に 30 mm 程度浸漬し、Si の溶融したところでさらに浸漬して小孔よりやく 20 g の溶鉄を採取する。採取直後および 30 mm の位置にもどして一定時間保持してから水中急冷した。溶解にはタンマン炉を使用した。

2.3 C実験

所定量の Si を含む SiO₂ 坩堝中の溶鉄を、1550°C にやく 1 hr 保持してから、温度を急激に 1600°C あるい

* 昭和46年3月5日受付

** 東北大学金属材料研究所 工博

*** 東北大学金属材料研究所

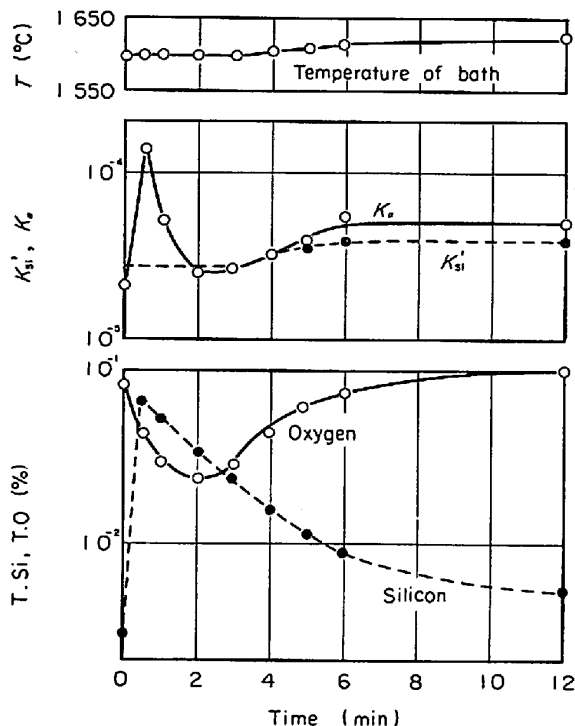


Fig. 1. Progress of the deoxidation after addition of 0.15% Si in a 4-kg silica crucible at 1600°C (FISCHER and WAHLSTER).

は1635°Cにあげる。これらの温度に到達してから以後サンプリングを開始し、 SiO_2 溶解反応の進行にともなう溶鉄Siおよび酸素変化を追跡した。A, C実験では高周波炉を使用した。

3. 実験結果と考察

3.1 FISCHER らの実験²⁾

FISCHER らはSi脱酸後採取した試料の全酸素および全Si濃度から見かけの溶解度積 $K_a = [\%T.Si][\%T.O]^2$ の時間変化をプロットし、これが平衡の溶解度積 K'_{Si} と一致した時点で生成した SiO_2 介在物は浮上し終わったと考え、この手法にもとづいて、 SiO_2 介在物の浮上におよぼすSi添加量、溶解温度、坩堝材質の影響などを論じている。(Fig. 1)

SiO_2 坩堝中の実験で、 K_a が K'_{Si} に一致したところでほぼ平衡状態に到達したとみなすことには問題がないとしても、これを SiO_2 介在物の分離終了時点とみなすところに、一つ的前提が含まれている。

すなわち、Si脱酸後の溶解酸素変化が不明の現在、極端な場合として、Fig. 1のSi、酸素曲線をそれぞれ溶解Si、溶解酸素曲線と考えることも可能なはずであり、単純に K_a が K'_{Si} と一致したところで生成した介在物が浮上を完了したと最初から決めてかかることはできない。

ところがFISCHER らはこのような見方のあることをまったく無視し、脱酸反応は高速反応であり、Si脱酸の場合も、Si添加直後に SiO_2 介在物の生成は完結しているであろうという従来からの漠然とした通説を暗黙の前提として、Si脱酸過程を考察しているわけであり、いわば片手落ちの議論をしているということが出来る。

脱酸反応が高速度で進行すると無条件に断定できない理由としては、常識的のことながら、つぎの2点があげられる。

1) 反応界面積

脱酸反応は典型的な界面反応であり、反応の速度は、まず反応界面積の大小によつて左右される。ところで界面積の大きさは、核生成によつて決まってくるが、この過程の実態がきわめて曖昧であることを考慮すると、脱酸反応がつねに反応界面積の大きい状況のもとに進行すると考えるのは、むしろ危険である。

2) 化学反応速度

高温における界面反応の機構はほとんど解明されておらず、高温反応即高速反応と断定してよい証拠はない。

化学反応によつて律速されるか、もしくは反応抵抗を無視しえないような反応系が、近年製鉄反応の場合にも多数報告されている点に注目すべきであろう。

このようなことから、脱酸過程を考察するときには、従来の通説にとらわれることなく現象を忠実に観察してゆくことが必要不可欠と考えられる。以下順を追つて実験結果を説明しよう。

3.2 B実験における SiO_2 粒子の成長

Photo. 1はSi添加量がやく0.1, 0.35, 0.8%の3系列について、試料採取直後および所定時間保持してから水中急冷した試料中に含まれる SiO_2 粒子の成長過程を電子顕微鏡で観察したものであり、またFig. 2はSi 0.35%添加後の粒子径分布の変化を示した。

これらの結果から明らかなように、 SiO_2 粒子は保持時間とともに次第に成長してゆき、5min後にSi~0.1%の場合には 1μ ていどからやく 6μ 、Si~0.8%の場合には 0.5μ から 4μ ていどの粒子に成長する。ただ5min以上保持してもそれ以上の成長は顕著に認められなかつた。また同一保持時間では、Si添加量の多いものほど粒子径は小さい。

さて粒子成長の機構としては、つぎの3種をあげることができる。

- 1) 小粒子の凝集
- 2) オストワルド成長
- 3) 拡散成長

まず1)の見方であるが、粒子の衝突、凝集によつて

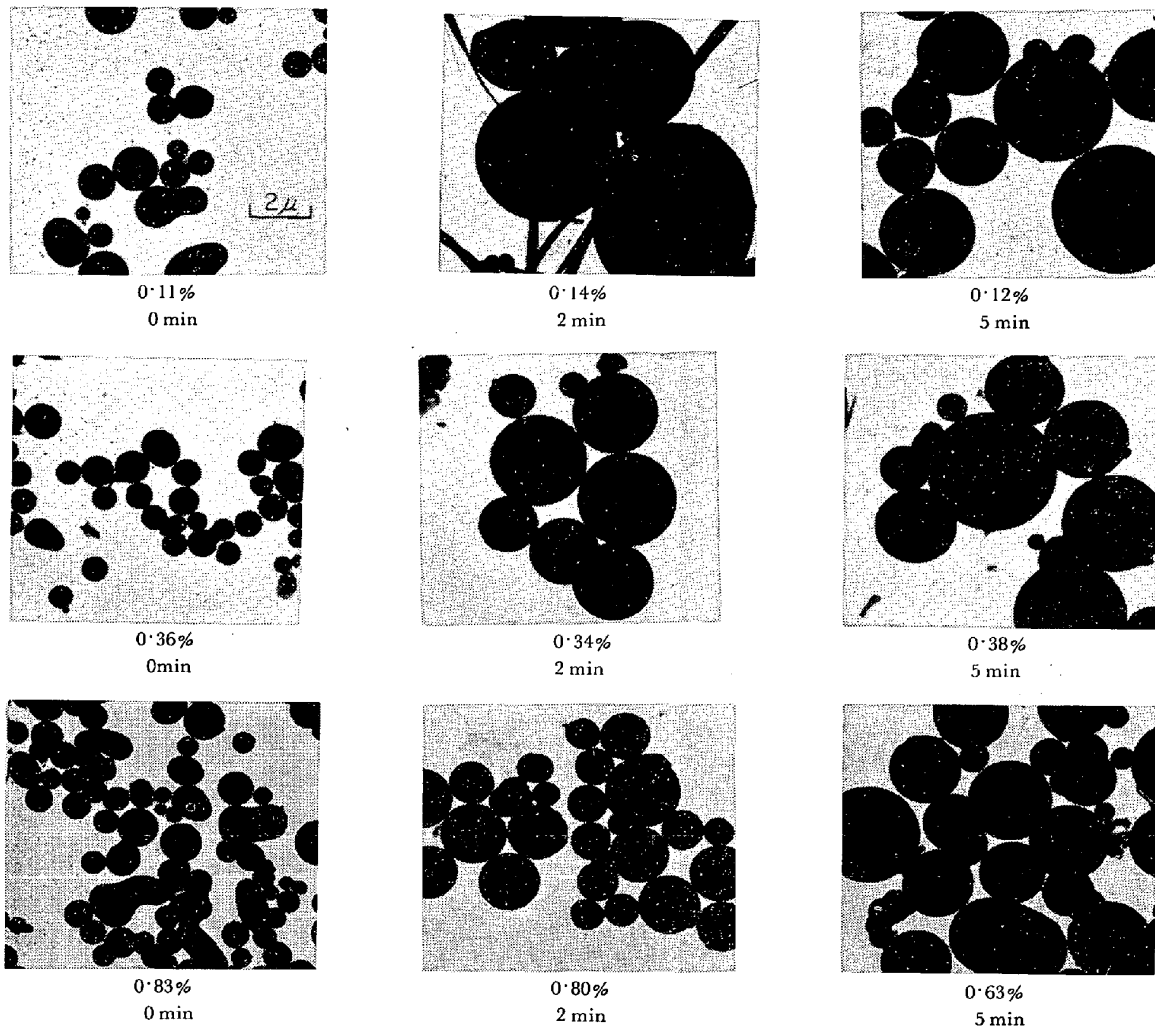


Photo. 1. Growth of SiO₂ particles after addition of various amount of silicon in the experiment B.

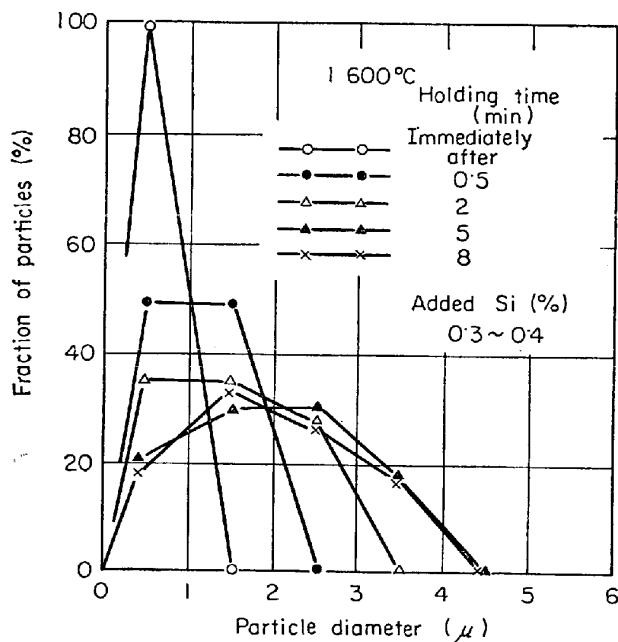


Fig. 2. Size distribution of SiO₂ particles at various holding time.

成長が進行するという考え方は、説明困難なくつかの事実によつて否定せざるをえない。

たとえば粒子はその大半が球形であり、小粒子が付着してできたと思われるような粒子は、小数の瓢箪形介在物を別にすれば（この種の介在物も2個の粒子が付着したものと断定できない）、まったく存在しなかつた。これに対しては、衝突した瞬間に一体の球形粒子になるという見方から一応反論することはできるが、SiO₂粒子の球形一体化はこのように容易に起こるものではない。

Photo. 2にB実験で Si-Mn 脱酸 (Si~0.15%, Mn~0.15%) したときの粒子成長を示した。脱酸生成物組成は MnO 量が1% 程度で SiO₂ 粒子とみなすことができ、また成長の挙動も Photo. 1 の場合とほとんど同様であるが、Si 脱酸のときと異なり、この場合には粒子のほぼ中心部に MnO の高い球形の別相が一個存在している。このものは脱酸直後の小粒子からすでに粒子の中心部に存在しており、保持時間中の成長過程に消滅し

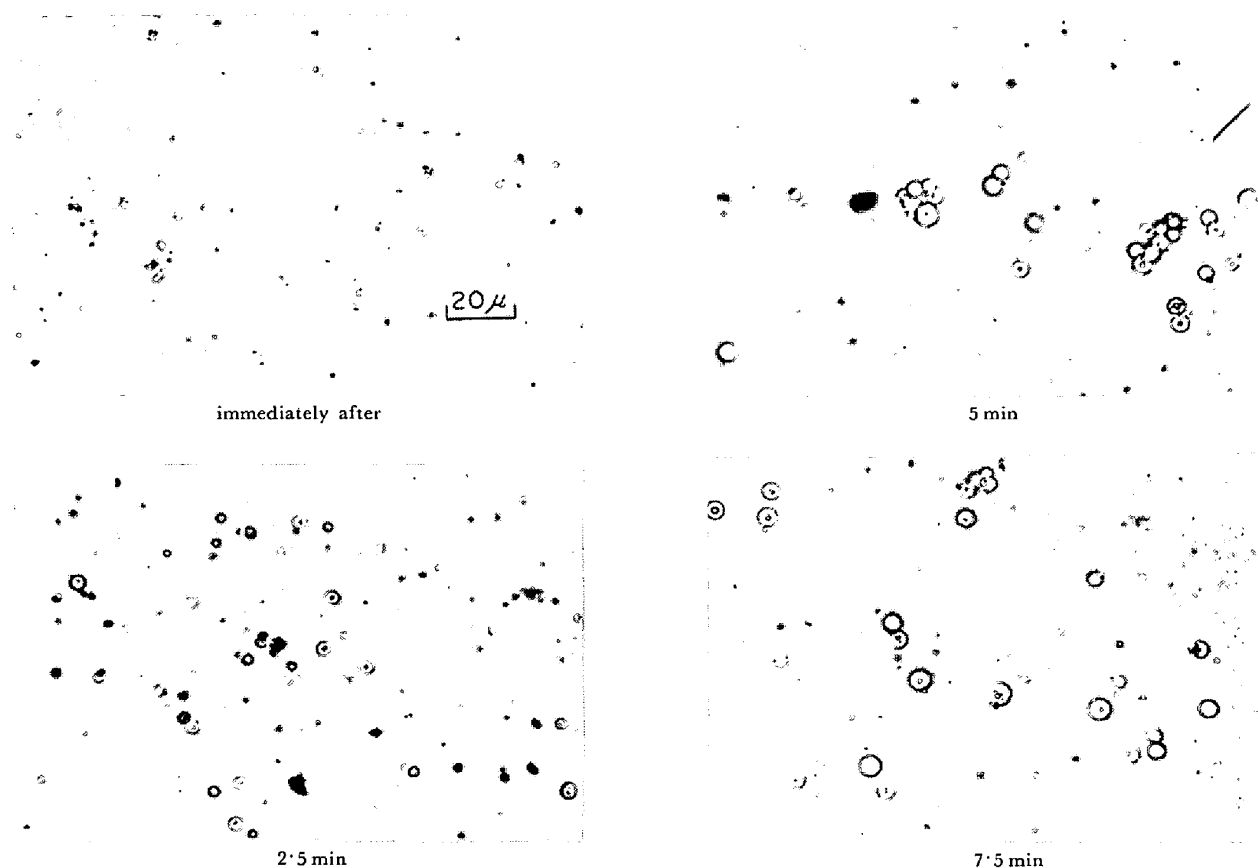


Photo. 2. Growth of oxide particles after addition of 0.15% Si and 0.15% Mn in the experiment B.

てしまうような不安定なものではなく、また SiO_2 粒子内を自由に動きまわることのできるものでもない。

したがって凝集によつて成長し、そのさい瞬間的に一体の粒子になるとした場合、成長粒子には中心といわず粒子内のいたる所にこのような小粒子が多数存在していなければならないはずである。成長粒子でも、これが中心部に一個しか認められないことは、Photo. 1 や Photo. 2 では、凝集がまったく起こっていないことも示したものと考えられる。また 5 min 以後は成長が顕著に認められないことも、凝集説にとつては致命的である。(Si-Mn 脱酸の詳細は別報に報告)

つぎはオストワルド成長の可能性であるが、前報でも計算例を示したように、この機構による粒子の成長速度はかなり遅く、その可能性をまったく否定することは問題があるにしても、5 min という短時間に 6μ ほどの粒子に成長する事実を説明することは困難である。またこの機構による Al_2O_3 の成長速度は、 SiO_2 のそれよりはるかに遅いはずであるのに、B 実験で Al 脱酸すると、 Al_2O_3 のほうが逆に大きく成長する事実も、Photo. 1, 2 の成長がオストワルド成長によるものではないことを裏付けている。

結局 3) の拡散成長が、これらの粒子成長を説明する唯一の機構であると結論される。

さて溶質原子の拡散によつて粒子が 5 min 間も成長を続けるということは、その間溶鉄中に Si や酸素が過飽和に溶解していたことを意味する。すなわち Si 脱酸では、脱酸後に溶解酸素が平衡値ないし定常値まで急激に低下するようなことはなく、B 実験の脱酸条件では、少なくとも 5 min 間は過飽和な状態の保持されることが明らかとなった。

なを B 実験では脱酸添加方法が特殊であるとはいえ、Photo. 1 や Photo. 2 の観察から判断すると、脱酸直後はむしろ脱酸反応はほとんど進行していないと考えざるをえない。この点は粒子の凝集が実際はきわめて起こりにくい機構であることとあわせて、認識を改める必要があると思われる。

3.3 溶解酸素変化-粒子成長速度

脱酸時に生成した SiO_2 粒子は、過飽和な溶解酸素を消費しながら成長してゆくが、溶解酸素変化とか粒子成長を定量的に考察する場合には、まずこれらの過程を支配している速度則を確立しておかなければならない。

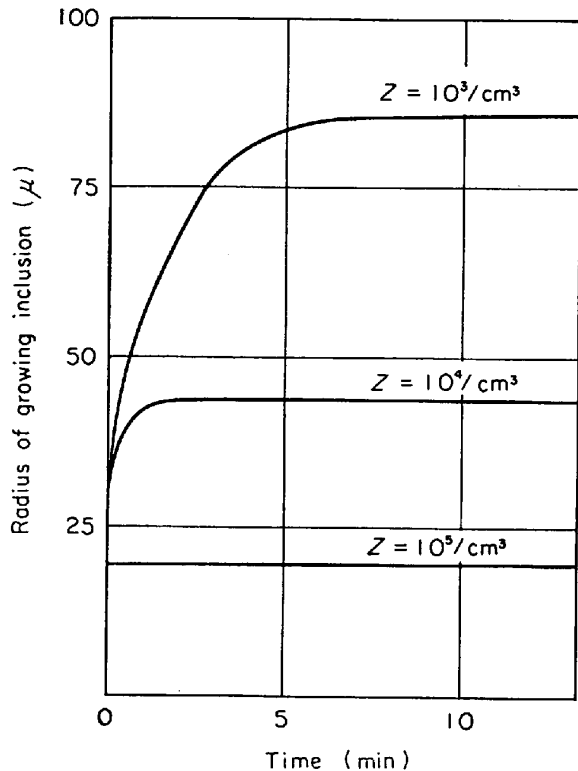


Fig. 3. Effect of number of nuclei on the rate of growth. $C_0=0.05\%$ $C_e=0$ (E. T. TURKDOGAN).

一般的には二つの対立した見方がある。

- 1) 溶質原子の拡散によつて律速される。
反応界面では local equilibrium が成立している。
- 2) 界面反応によつて律速される。
反応界面で local equilibrium は成立していない。

溶質原子の拡散によつて律速される場合の粒子成長速度は、TURKDOGAN が HAM の式を利用して計算しているが³⁾、初酸素濃度 0.05%、平衡酸素濃度 0 としたとき Fig. 3 のような結果がえられている。図から明らかのように、成長速度は単位体積中に含まれる粒子数 Z によつて著しい影響をうけ、 $Z=10^5/\text{cm}^3$ の場合にはただか 1 min で成長は終り、このとき粒子は 20μ ほどの大きさになる。ところが Photo. 1 あるいは Photo. 2 では 5 min 間も成長が続いており、しかも最終的な粒子径から判断して、粒子数が少なくとも $10^3/\text{cm}^3$ 以上あることは確実なことから、B 実験における SiO₂ 粒子の成長は、拡散律速的ではないと断定してよからう。

そこでつぎに界面反応によつて律速される場合を検討するわけであるが、この問題は結局 Si 脱酸反応機構の解明と、その速度式を確立することに帰着する。

しかしながら脱酸過程をまともに研究対象とした場合には、溶鉄中に存在する脱酸生成物の量とか分布状態あ

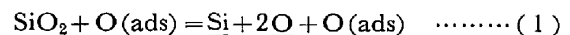
るいは反応界面積など見積もりのきわめて困難な因子が多いために、実験結果から反応機構を解析することはほとんど不可能といつてよい。このためには、まったく異なった観点から実験方法を考案することが必要となる。

3.4 溶鉄中への SiO₂ の溶解反応⁴⁾

実験的には、C 実験で SiO₂ の溶鉄中への溶解反応を研究することにした。すなわち 1550°C で平衡状態にある SiO₂ 坩堝中の溶鉄温度を、1600°C または 1635°C に急激に昇温し、これらの温度における平衡への移行過程を追求する方法である。その理由としては、1) 平衡に到達するまでの全過程を扱かうので、この過程が化学反応律速的と結論できれば、少なくとも高周波加熱下の攪拌浴においては、反応界面で local equilibrium の成立していないことが確立されることになる。また、2) 溶鉄の Si、酸素変化は、Si 脱酸反応の寄与も含め可逆反応形式でとりあつかうことになり、実験結果から SiO₂ 溶解反応と同時に Si 脱酸反応の機構も考察することができる。さらに 3) 本実験では脱酸過程に付随するような複雑な因子は介入してこないなどがあげられる。

Fig. 4 に 1635°C に昇温以後の溶鉄酸素変化を示したが、定常拡散式によつてデータを整理した結果は、Si 濃度によつてそれぞれ異なる曲線となり、拡散律速の過程と考えられないことが明らかとなった。

そこで化学反応律速の立場から考察するわけであるが Fig. 4 の結果から酸素増加の初速度と初酸素濃度の関係をプロットすると、Fig. 5 のような関係がえられ、これらの曲線の形が吸着等温線のそれにきわめて類似していることから、界面に吸着した酸素が reactant として直接反応に関与していると考え、種々検討した結果、SiO₂ 溶解反応および Si 脱酸反応の進行を表わす overall の反応式として、



を採用した。酸素増加の速度式は、

$$\begin{aligned} dC_{\text{O}}/dt &= \frac{2F}{V} (k_1 C_{\text{O(ads)}} - k_{-1} C_{\text{Si}} C_{\text{O}}^2 C_{\text{O(ads)}}) \\ &= \frac{2F}{V} \theta_0 L k_{-1} (K'_{\text{Si}} - C_{\text{Si}} C_{\text{O}}^2) \quad \dots\dots (2) \end{aligned}$$

ここで θ_0 : 酸素の界面皮覆率、

L : 界面における酸素の飽和吸着量

k_1, k_{-1} : SiO₂ 溶解反応, Si 脱酸反応の見かけの速度定数

Fig. 5 の関係から推定した吸着等温式を (2) 式に代入して計算した酸素曲線は、実験結果ときわめてよく一致し、SiO₂ 溶解反応は平衡到達までの全過程が (1) 式によつて律速されることを明らかにした。このことは、す

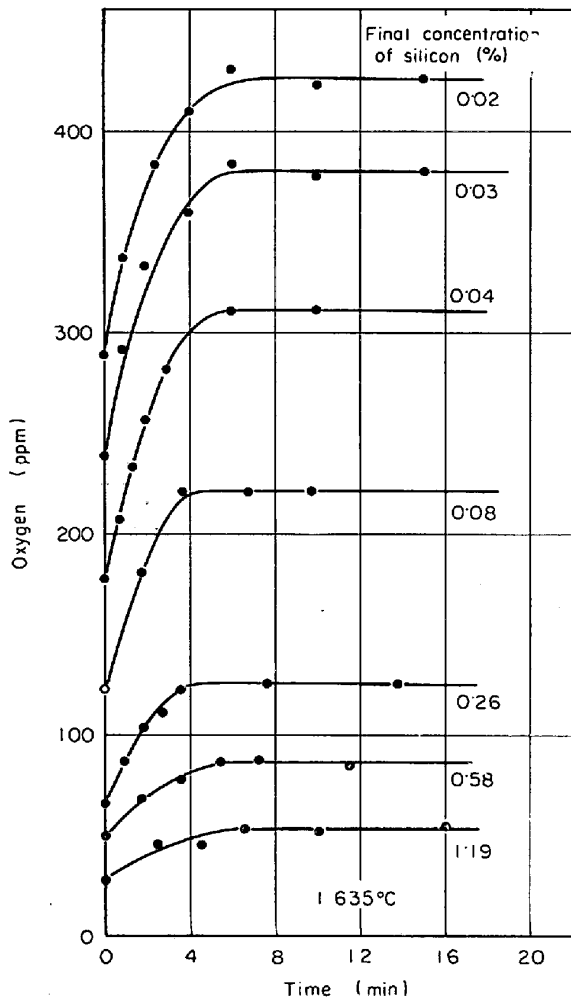


Fig. 4. Change of oxygen concentration in liquid iron with time, after the temperature being rapidly raised to 1635°C from 1550°C.

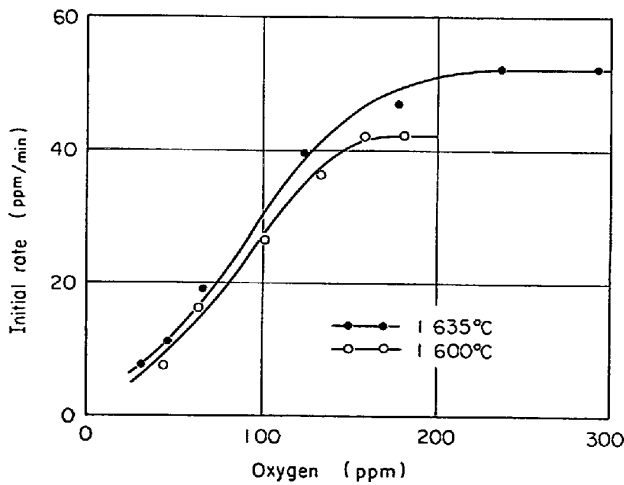


Fig. 5. Variation of the initial rate of oxygen increase with the initial concentration of oxygen.

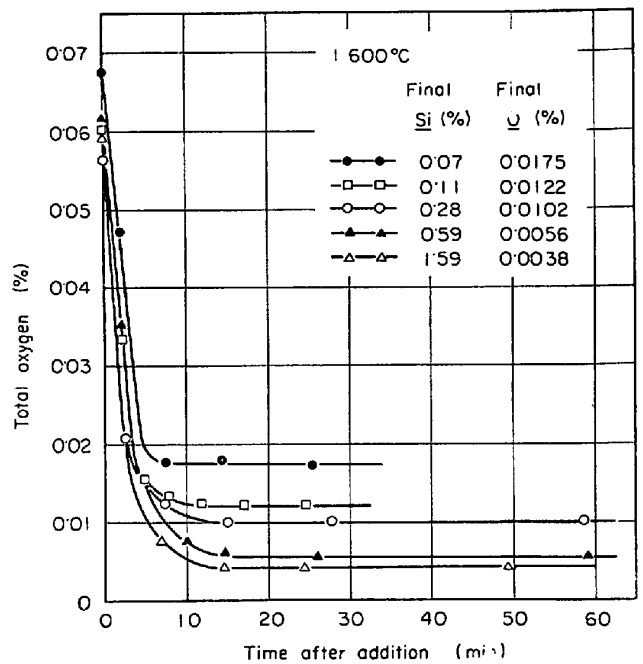


Fig. 6. Change of total oxygen of liquid iron with time after addition of various amount of Si at 1600°C

で述べたように、Si 脱酸反応の進行時反応界面で local equilibrium の成立していないことを意味している。

このようにして、B 実験の粒子成長が界面反応によって律速されることを確認し、また反応機構と速度式を確立した。

Si 脱酸反応の進行は、 $Si + 2O = SiO_2$ のような単純な化学方程式によつて表わすことができず、反応式に吸着酸素が含まれていることは、反応機構上きわめて注目すべき点と考えられるが、このことはまた吸着酸素が反応の進行にかぎらず、その他種々の脱酸現象に決定的影響を及ぼす可能性のあることを暗示している。

3.5 Si 脱酸過程

前節までの結果によつて、Si 脱酸の内容が漸次明りようになってきたが、脱酸過程の定量的考察には、なお未解決の問題が残されている。そのうちもつとも重要なものは、核生成と脱酸生成物の浮上分離の挙動であろう。

以下A実験の脱酸過程を例にとつて、これらの問題に触れてみる。

Fig. 6 は 1600°C に保持した SiO₂ 坩堝の溶鉄を Si 脱酸したときの酸素変化を示した。平衡酸素値が ~120ppm 以下の場合には、Si 濃度によらずいずれも平衡到達にやく 15 min を要するが、120ppm 以上の場合には、より短時間に平衡に到達するのが特徴的である。また Fig. 7 は 1660°C に保持してから温度を下げ、1600°C に保

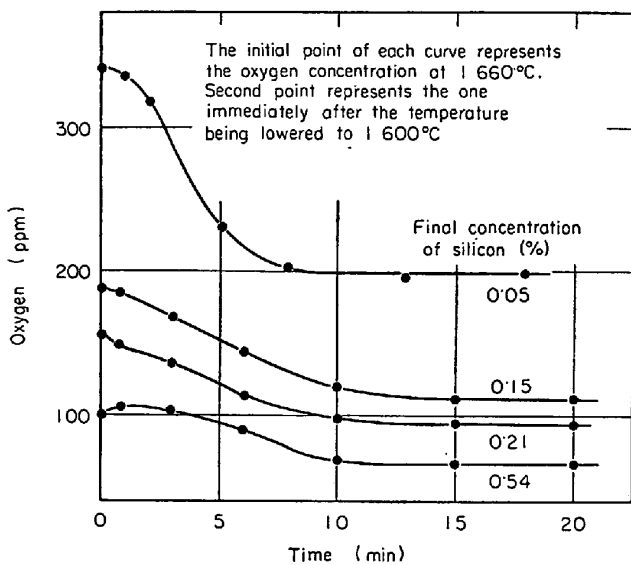


Fig. 7. The progress of the deoxidation after the temperature of the melt being lowered from 1660°C to 1600°C.

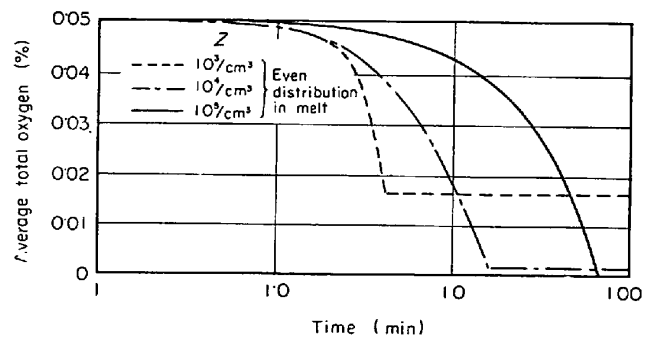


Fig. 8. Effect of number of nuclei and holding time on average total oxygen in liquid iron (E. T. TURKDOGAN).

持したときの脱酸過程を示したが、平衡到達時間については、まったく同様の特徴が認められた。なお Si 0.54%、初酸素濃度 0.01% の場合には、核生成のための incubation 期間があり、この期間中脱酸の進行しない様子が示されている。

平衡酸素値が 120 ppm 以上の場合、すみやかに平衡に到達するという事実は、酸素濃度の高いとき SiO₂ 粒子が系外に分離しやすいことを理由の一つにあげることができるが、これを説明することは容易でない。

たとえば脱酸後の SiO₂ 粒子の粒子径分布は、Si 添加量に無関係にほぼ同一の変化をしており、このような場合とくに粒子の成長が容易で大粒子になりやすいということはなかつた。

おそらく界面の性質が影響しているものと思われるが、ここで注目しなければならないのは、さきに述べたように、吸着酸素の挙動であろう。次報では吸着等温線の形から、吸着酸素間に引力の働くことを示唆したが、酸素濃度の高いとき、坩堝内壁と SiO₂ 粒子間につよい引力の作用するようなことがあれば、この事実を説明することは可能なことを指摘したい。

また A 実験でも Si, Si-Mn 脱酸後の生成物は大半が球形であり、さらに Si-Mn 脱酸の場合には、B 実験のときと同様粒子の中心部に球形の別相が 1 個存在していた。このことは、A 実験のような攪拌浴においても、粒子の衝突、凝集はほとんど起こつておらず、粒子の成長はもつぱら拡散成長によることを物語っている。

すなわち A 実験の場合にも、脱酸後の相当時間酸素が

過飽和に溶解していることは明らかであり、Fig. 6, 7 の脱酸過程を考察するさいには、生成粒子の浮上分離の問題以外に、溶解酸素の挙動も同時に考慮することが必要である。

これについては、溶解酸素がどこで消費されるかという問題がある。もし Si 脱酸反応が溶鉄中の SiO₂ 粒子の界面でのみ進行すると考えると、浴の攪拌状況などによつて、粒子の分離が速やかな場合には、TURKDOGAN や SCHENCK⁵⁾らの指摘しているように (Fig. 8)、過飽和のまま溶解酸素の低下しえない状態がしばしば実現することになる。しかしながら SiO₂ 坩堝中の溶鉄を Si 脱酸したときには、つねに $K'_{Si} = [\%Si][\%O]^2$ を満足する平衡状態に到達しており、過飽和な状態のえられることは皆無であつた。

このことは、脱酸反応の進行する場所がまだほかにもあることを暗示しており、泉田の指摘した坩堝内壁における反応進行を認めなければならない必然性があると考えられる。

現在 Si 脱酸後の溶解酸素変化を測定中であり、これが明らかとなれば、上記の問題点に関する認識はさらに深まるものと期待される。

つぎは核生成の問題であるが、脱酸反応の進行状況を左右するきわめて重大な過程であるにもかかわらず、現在これに関する知識はきわめて貧困である。

脱酸剤を投入し、攪拌するような場合には、添加時に脱酸元素の濃度の高い領域が一時的にできるはずであり、ここで核生成は容易に行なわれると考えられる。Si 添加量に無関係に脱酸の進行することを示した Fig. 6 の結果は、これを裏付けている。しかしながらこのことは脱酸反応の進行を論ずるとき、核生成過程を無視してよいということではない。

たとえば Fig. 7 Si 0.54% の脱酸経過は、核生成過程の及ぼす影響の興味ある一面を示しているといえよ

う。VOLMER らによると、球形粒子の核生成速度 I は次式で表わされるが²⁷⁾,

$$I = A \exp \{ -(\Delta G^* + \Delta G_A) / kT \} \dots\dots\dots (3)$$

$$\Delta G^* = \frac{16 - \sigma^3 v^2}{3(\Delta G_V)^2} \dots\dots\dots (4)$$

ΔG^* : 臨界核生成に要する自由エネルギー変化

σ : 界面エネルギー v : 酸化物分子容

ΔG_A : 溶質原子の拡散の活性化エネルギー

Fig. 7 では脱酸条件として与えた過飽和度 ΔG_V は、Si 濃度に無関係にすべて一定なので、結局 Si 0.54%、初酸素濃度 100 ppm の場合には、 σ が大きく、結果として ΔG^* が大きいため I が小さく、反応の進行が遅いと解される。

核生成過程によって反応の開始が遅くなる場合の酸素濃度が ~ 100 ppm 以下であるという事実と、平衡酸素濃度が同じく ~ 120 ppm 以下のときに平衡到達に長時間を要するという事実の間には、本質的なつながりがあると考えられ、反応の進行を核生成と成長という観点から見たとき、脱酸過程にはなお開拓の余地のあるきわめて興味ある問題が残されているように思われる。

3.6 凝固過程における介在物生成

凝固過程における介在物生成は、凝固温度における脱酸反応の進行とみなされるが、とくに凝固過程においては、種々の要因によって過飽和度の形成状況が異なり、そのため核生成と成長の挙動は一層複雑となる。しかしながら、われわれの観察する介在物は凝固試料中のものであり、これが凝固過程中にどのように変化したか、あるいはどのようにして生成し、成長したかを適確に把握することは、脱酸現象の理解のために不可欠といえる。

ここでは A 実験の平衡状態から採取した水冷試料中の介在物の観察結果を説明し、もつとも単純化した条件下の介在物生成を論じてみよう。なお以下に述べる観察事実は、その後報告された ELLIOTT らによる調査結果⁸⁾ とほとんど同一である。

平衡状態から析出した介在物には、大きさおよび形態からつぎの3種のものが認められた。

1) Si 濃度によって大きさの決まるほぼ一様な粒径の球形粒子、Si 濃度の高いとき粒子径は小さい。

(Photo. 3)

2) Si 濃度に無関係な 0.5μ 以下の微粒子。

3) 樹枝状介在物、Si 濃度の高いとき、量は少なく、形も小さい。

一方 Si, 酸素を含む溶鉄を水冷したときの SiO_2 の核生成には、同様に3種の機構が考えられる。

a) 凝固開始温度まで温度が降下する間に過飽和度が

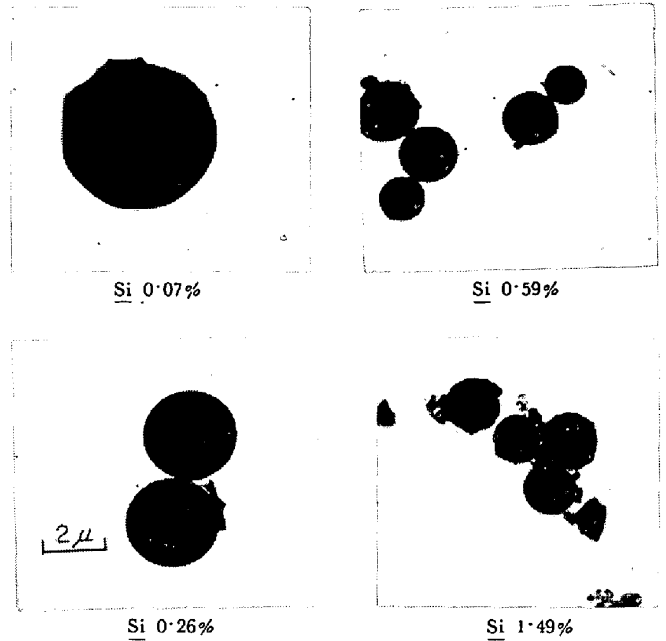


Photo. 3. SiO_2 particles in the specimen when it was rapidly cooled into water from equilibrium state.

形成され、核生成する。

b) 凝固前面に形成された過飽和度によって核生成する。

c) デンドライト樹間に溶質原子が濃化し、核生成する。

これら3者のなかで成長時間のもつとも長いものは、a) で生成した介在物であり、b) で生成した介在物はただちに凝固相に補捉されるので、成長時間はもつとも短い。

前記 1), 7), 3) の3種の介在物のなかでは、1) の球形粒子がもつとも長時間成長を続けたとみられることから、これらの粒子は a) の機構によって生成したものと考えてよい。また 2) の微粒子が b) の機構によって生成したことは明らかであり、この場合成長時間が短いので、粒子径が Si 濃度や冷却条件などによって影響されることも少ない。このように a), b) による介在物の生成、成長に消費される Si, 酸素の減少速度が遅く、デンドライト樹間に溶質が濃化されてくれば、やがて c) の機構によって核生成が起こる。樹枝状介在物は樹間濃縮部で新たに核生成した粒子あるいはすでに存在している粒子が成長するとき、樹間の間隙がせばまつており、また過飽和度も高いため、radial な方向に成長せず、間隙に沿った形態をとつたものと考えられる。

いま 1) の球形粒子に着目すると、その平均粒子直径は Si 0.07% ではやく 2μ 、Si 0.6% の場合にはやく 1μ で、粒子1個の体積は前者がやく8倍も大きい。し

かも樹枝状介在物は 0.07% のときに多量存在しているから、この粒子径の変化は平衡酸素濃度の差だけに起因するものではない。粒子数の大小とも関係があり、Si 0.07% の場合には、a) の核生成過程でより小数の核しか生成されなかつたことが明白である。

(3), (4)式によると、これは ΔG^* が大きく核生成速度が小さいからであるが、Fig. 7 に関する核生成過程の考察結果から、Si 0.07% (平衡酸素値~180ppm) の場合 σ は小さいと考えられるので、 ΔG^* が大きいことは結局、凝固温度までの冷却過程中小さな過飽和度 ΔG_V の形成によつて、つまり冷却過程の初期に核生成したことを意味している。

また樹枝状介在物が生成するのは、残液中の酸素の減少速度すなわち Si 脱酸の速度が小さいからであるが、この理由については、すでに 3.1 節で述べたとおりである。ELLIOTT さんも凝固過程では溶鉄中の Si、酸素間に平衡関係の成立してないことを確認し、同様に Si 脱酸反応の進行の遅いことも指摘している⁸⁾。

以上平衡状態から冷却した試料中の介在物観察から、その生成機構を考察した。一般的には、脱酸時に生成した 1 次介在物も存在しており、事情はさらに複雑となるが、いずれにしても凝固時の介在物生成には、脱酸過程と同様、核生成と成長の挙動が決定的な役割を果たしており、またこのさい界面の性質が重要な影響を及ぼすことを説明した。

凝固における介在物成機構の解明は、脱酸反応機構の解明にただちにつながるわけであり、冷却過程を制御できるような条件下で、今後さらに掘り下げた研究の行なわれることが望まれる。

4. 結 論

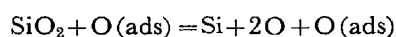
種々の実験結果にもとづいて、Si 脱酸反応機構および凝固時の介在物の生成機構を考察し、つぎのように結論をえた。

1) Si 脱酸では、Si 添加後に溶解酸素が急激に平衡値まで低下するようなことはない。酸素は相当時間過飽和に溶解している。

2) 生成した SiO₂ 粒子の凝集はほとんど起こらず、粒子の成長は、もつぱら拡散成長による。

3) 粒子の成長過程すなわち脱酸の進行は、攪拌浴では界面反応によつて律速される。

4) 界面反応の進行は次式によつて表わされる。



5) Si 脱酸過程は、生成した SiO₂ の分離と過飽和な溶解酸素の低下の両面から考察しなければならない。

6) 脱酸過程も凝固時の介在物生成も、ともに核生成と成長の挙動によつて決定的な影響をうける。

終わりに種々ご指導を賜りました東北大学金属材料研究所音谷登平教授に感謝いたします。

文 献

- 1) 坂上, 川崎, 鈴木, 佐藤: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 550
- 2) W. A. FISCHER and M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 601
- 3) E. T. TURKDOGAN: JISI, 204 (1966), p. 914
- 4) 坂上, 笹井: 鉄と鋼 投稿中
- 5) H. SCHENCK, E. STEINMETZ. and K. K. MEHTA: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 131
- 6) 泉田: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1834
- 7) J. H. HOLLOMON and D. TURNBULL: Progress in Metal Physics, 4 (1953), p. 333
- 8) G. FORWARD and J. F. ELLIOTT: Trans. AIME, 1 (1970), p. 2889

討 論

【質問】 宮下芳雄*

(1) SiO₂ 粒子の凝集性の否定

「SiO₂ 粒子の球形一体化は容易に起こるものでない」としているが、石英が製鋼温度で容易に軟化し、形ない状を変化しうることを考慮すると、こう簡単に否定できないと思う。

【回答】

Si 脱酸後の介在物は、脱酸後のいかなる時点でも、大半が輪郭のきわめて明確な球形粒子であつた。もし粒子が衝突、凝集によつて成長するとすると、いつでも球形粒子であるということは、衝突したとき、きわめて容易に、またすみやかに 2 個あるいは数個の粒子の球形一体化が起こることを認めなければならない。

ところが、前報 B 実験で、Si 脱酸後サンプラーに振動を与えると、瓢箪形とか楕円形の SiO₂ 介在物が著しく増加することを確認した。なぜにこれらの介在物は球形にならなかつたのか。その他、衝突説にとつて具合の悪い現象はいくつか報告したとおりである。Photo. 2 が核生成-成長機構による粒子成長を示していることは、素直に眺めれば理解できるのではないか。

【質問】 介在物成長の拡散律速の否定

根拠として、B 実験の粒子成長が Fig. 3 の $Z=10^5/\text{cm}^3$ の曲線に一致しないことをあげておられるが、TURKDOGAN の結果は非常に限られた条件のもとに得られており、これと一致しないからといって拡散律速そのものを否定することは行きすぎだと思う。

【回答】

B 実験の条件下では、TURKDOGAN の計算の前提になっている。核の均一分散をまず満足していると考えられる。その理由としては、Si が少なくとも 1 sec 以内には均一溶解することと、成長粒子の大きさがほぼ均一なことがあげられる。

さて実際の粒子成長速度は、拡散律速として計算したものより、はるかに遅い。拡散律速を否定する以外にな

いと思う。このことは、 SiO_2 溶解反応の速度論的研究から (次報, 本誌 1971 年 14 号), SiO_2 -溶鉄界面で local equilibrium は成立していないという形で証明された。

【質問】

Fig. 4 の結果が拡散律速で説明できないこと理由を説明下さるようお願いいたします。酸素が一定値に到達する時期が各ヒートで一致していることから、むしろ拡散方程式でうまく説明されると思う。

【回答】

Fig. 4 の結果の平衡到達時間は、 $\text{Si} > 0.58\%$ の場合 6 min, 0.26% , 0.08% が 4 min, $< 0.04\%$ の場合 6 min である。この結果が拡散律速で説明できないと述べた理由は、拡散方程式によつて説明できなかったからである。

【質問】

Fig. 5 の説明に $\text{O}(\text{ads})$ を導入したこと 冶金の意味づけのむずかしい $\text{O}(\text{ads})$ をもちだすまでもないと思う。 $\text{O}(\text{ads})$ は粒子の成長にしたがい変化する量なのであろうか。

【回答】

冶金の意味づけのむずかしい $\text{O}(\text{ads})$ とあるが、反応界面には、つねに吸着酸素が存在することを考慮すべきではないか。界面における酸素のやりとりの反応である脱酸反応の進行に、そこに存在する吸着酸素が冶金の意味をもたないとは考えられない。

【質問】

Fig. 5 と (2) 式の一致について 吸着等温式の内容がよくわからないが、Fig. 5 の結果を (2) 式に代入して得られた計算曲線が Fig. 4 の結果ときわめてよい一致を示すことは当然のように思える。

【回答】

Fig. 5 の結果から推定した吸着等温式を (2) 式に代入したことは、酸素曲線の打ち出し角度を与えたこととなるが、それ以後の酸素変化とか到達時間を与えてはいない。よい一致を示すのは当然というのは当たらない。

【質問】

Fig. 6 における平衡到達時間 $\text{O} = 120 \text{ ppm}$ の上下で、到達時間に明らかな差があることを重視しているが、 $\text{O} > 120 \text{ ppm}$ は 1 ヒートしか例がなく、かかる実験の再現性の悪さを考慮すれば、あまり差がないと判断したほうがよいように思う。

【回答】

$\text{O} = 120 \text{ ppm}$ の上下で到達時間に差があるという現象は、これまでの Si 脱酸、Si-Mn 脱酸ではいつでも経験

している。この理由は、本文中にも述べたように、現在まだ明らかではないが、Si 脱酸過程の本質にふれる問題と考える。

【質問】

(8) Fig. 7, $\text{Si} = 0.54\%$ の場合の解釈 $\text{Si} = 0.54$ と $\text{Si} = 0.21\%$ とで、図に示されるような本質的な差があるとは思えない。平衡値を信用すれば、Si 濃度が高くなるにしたがい、 O の温度変化量が小さくなる傾向は出てくるが、この場合もそのような傾向が現われたものと考えられないだろうか。

【回答】

(8) 酸素の温度変化量が小さくなるためとは考えられない。同種の実験を Si-Mn 脱酸でも行なっているが、初酸素濃度 $< \sim 100 \text{ ppm}$ の場合には、同様に酸素の低下しない潜伏期がある。

【質問】

Fig. 8 の解釈、化学反応進行の場所 過飽和のまま溶解酸素が低下しえないような状態はある仮定が成立しており、かつ Z が小さい場合のみありうる貴研究においては、自らすでに記述しているよう $Z > 10^5 / \text{cm}^3$ ですから、Fig. 8 からみてわかるように、過飽和状態が起り得ないのは明白である。したがって貴実験で、過飽和状態が起りえないから、脱酸反応進行の場所が SiO_2 粒子界面以外にあるとするのはおかしいと思う。

【回答】

(9) 小生の Si 脱酸に関する研究は、 $Z > 10^5 / \text{cm}^3$ なのに、なぜ過飽和と見られるような脱酸現象が観察されるのかということから始まっているわけである。

なお、A 実験の Si 脱酸過程では、酸素は過飽和に溶解していることを現在確認している。

【質問】

σ と I の関係 σ は Si の低い場合には変わる可能性があると思うが、 $\text{Si} = 0.21$, $\text{Si} = 0.54\%$ のそれぞれでは酸素値もそれほど差がないし、 σ に大きな差が出てくるとは考えられない。したがって、 σ から Fig. 7 の $\text{Si} = 0.54\%$ の O の挙動を説明するのはむずかしいと思う。このような実験結果の再現性はあるのだろうか。

【回答】

$\text{Si} 0.21\%$ と 0.54% で σ に大差があると考えられないとあるが、たとえば HALDEN and KINGERY の求めた Al_2O_3 -溶鉄の σ は $0 \sim 100 \text{ ppm}$ 以下になると、急激に低下している。Si 濃度に着目するよりも、酸素濃度に着目すべきであろう。再現性はある。