

## 論 文

UDC 669.046.558.3 : 669.014.6 : 669.787 : 621.039.85

放射性シリコンを利用した Si 脱酸後の溶解酸素  
変化の測定\*

坂 上 六 郎\*\*・笹 井 興 士\*\*

Determination of Changes of the Dissolved Oxygen Content after  
Silicon Deoxidation by the Use of the Radioactive Silicon

Rokuro SAKAGAMI and Takashi SASAI

## Synopsis:

Changes of the dissolved oxygen content after deoxidation with 0.1 % and 0.42 % silicon have been determined by fixing the oxygen as the radioactive  $\text{SiO}_2$  with the radioactive silicon (silicon-31) previously charged in the sampler and counting radioactivity of the inclusions extracted from the sample.

In both cases, the dissolved oxygen content decreases rapidly below the equilibrium value, and then increases gradually to reach it.

The mechanism of the silicon deoxidation has been discussed from the viewpoint that such changes of the dissolved oxygen is due to the non-uniform distribution of silicon formed in liquid iron immediately after silicon addition.

The conclusions are as follows:

- (1) In the regions where the silicon contents are high,  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) is produced, owing to the fast rate of reaction between silicon and oxygen, and the oxygen contents decrease to lower value than the equilibrium one.
- (2) The minimum of the dissolved oxygen attained immediately after silicon addition is regarded as a mean oxygen content at the time when silicon and oxygen dissolved uniformly in the melt.
- (3) The oxygen content increases again by the reaction  $\text{SiO}_2$  (crucible) =  $\text{Si} + 2 \text{O}$  and the deoxidation processes such as growth of the deoxidation products and adhesion of them to the crucible wall are rate controlled by this reaction.
- (4) The composition of  $\text{SiO}_x$  is not widely different from that of  $\text{SiO}_2$ .

## 1. 緒 言

前報では Si 脱酸後の酸素変化を Herty 法の原理を応用して測定し、酸素は溶鉄中に見掛け上過飽和に溶解しているという結果をえたが<sup>1)</sup>、これは溶鉄中に存在するきわめて微細な  $\text{SiO}_2$  が Al で還元されたためと解釈されることを述べた。しかしながら微細  $\text{SiO}_2$  なるものの実態についてはさらに検討する必要があり、また当初の目的であった溶解酸素変化も不明のまま残されたわけである。

そこで本研究では、前報と同様な実験原理のもとに、放射性シリコン (以下 \*Si と略記する) を使用して溶解

酸素変化を測定することを試みた。

\*Si を利用した溶解酸素変化の測定はすでに宮下によって行なわれており<sup>2)</sup>、溶解酸素は Si 添加後急激に減少し、1 min 以後はほぼ一定値を保つことが報告されている。このことは Si 脱酸反応がすみやかに完結することを示したものであり、脱酸反応機構についての従来の通説を決定的に裏付けたものとして受け入れられてきた。

しかしながら、宮下の実験方法には次に列挙するような問題点がある。

- 1) 溶解酸素変化は 1 回の溶解実験でえられたものではなく、Si 脱酸後所定時刻に \*Si を添加してから試料採取する実験を、\*Si の添加時期を変えて数回くりかえ

\* 昭和 49 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 50 年 9 月 10 日受付 (Received Sep. 10, 1975)

\*\* 東北大学金属材料研究所 工博 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, 2 Katahira Sendai 980)

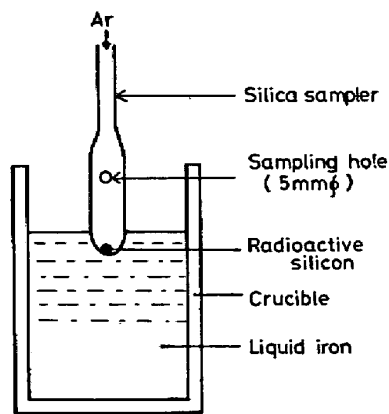


Fig. 1. Sampler in which radioactive silicon is previously charged.

し、個々の実験で求められた \*Si 添加時の溶解酸素値を結んだものである。溶解ごとに実験条件を調整したとしても、結果の信頼性には疑問がある。

- 2) Si 脱酸後所定時刻に \*Si を添加してから、試料を採取するまでのやく 40 sec 間に、浮上して除去される放射能をもつた  $\text{SiO}_2$  の量は無視できると仮定しているが、この仮定は、溶解酸素がその時刻に最初添加した Si と平衡にあるほど十分低下している場合初めて是認されるものである。しかしながら、溶解酸素が果して十分低下しているかどうかを決定するのが実験目的であることを考えれば、結果を予測したこの種の仮定のもとに実験を行なうことは、論理的に許されない。
- 3) 脱酸生成物と \*Si 間の置換反応が無視できる証拠として、脱酸 2 min 後に少量の \*Si を添加してから採取した試料中の  $\text{SiO}_2$  の放射能が、採取時間によらず一定な事実をあげている。しかしながら、溶鉄中に前報で述べたような微細な介在物が存在する場合には、当然置換反応の進行が予想され、この場合かりに一定の結果がえられたとしても、置換反応によつて微細  $\text{SiO}_2$  中に置換された \*Si 量と、溶解酸素から生成した  $\text{SiO}_2$  中の \*Si 量の和が一定であるからと解される。放射能が一定であるというだけで、置換反応を無視してよいことにはならない。

以上の観点から、報告されている溶解酸素変化そのものを再検討する必要があると考えられる。本実験ではこれらの点に留意して実験を行なつた。

## 2. 測定原理と実験方法

溶鉄中に含まれる溶解酸素の一部を、試料採取時サンプラーに装入した \*Si によつて放射能をもつた  $\text{SiO}_2$  として固定し、試料から抽出した  $\text{SiO}_2$  介在物の放射能を

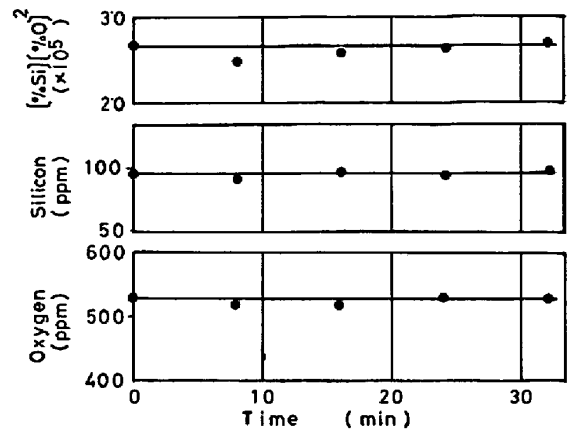


Fig. 2. Changes of oxygen, silicon and  $[\% \text{Si}] \cdot [\% \text{O}]^2$  with holding time after electrolytic iron being melted in silica crucible.

測定して溶解酸素を求めようとするものである。

実験方法としては<sup>3)4)</sup>、前報と同じ高周波溶解炉によつて  $1600^\circ\text{C}$  に 20 min 保持したやく 550 g の溶鉄に Si 添加後、所定時間に Fig. 1 のように \*Si を装入してある石英サンプラーの底部を溶鉄に浸漬して 10 sec ていど加熱する。\*Si の溶融したところで、さらにサンプラーを坩堝底まで浸漬してサンプラーの小孔からやく 10 g の溶鉄を採取し、水中急冷した。

本実験に使用した \*Si は、金属 Si (99.999%) を主として中性子束  $7 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$  の原研 2 号炉で 20 min 気送管照射して製造したが、照射直後の放射能は Si 1 g 当たりやく 12m Ci であつた。

また \*Si が採取試料中に短時間に均一溶解することは、試料上端部の Si 分析値と、Si 装入量、採取量から計算した Si 値がよく一致することから確認されている。

試料 2~5 g 中に含まれる介在物を温  $\text{H}_2\text{SO}_4(1+9)$  によつて抽出後、残渣を汚過洗滌し、いつたん灰化したのち汚過面積  $0.5 \text{ cm}^2$  のステンレス製汚過器で再度汚過し、介在物をメンブランフィルター上に一樣に分散させる。次にメンブランフィルターを挟む中間部分を取りはずして乾燥したのち、これをそのまま試料台にセットし、端窓型 GM 管により極間電圧 100 V、ディスクリミネータの電圧 10 mV の条件で放射能を測定した。測定時の計数率は 1000~10000 cpm であり、また半減期を確認するため測定は 20 min おきに最低 2 hr 続行した。

測定終了後、メンブランフィルターに X 線フィルムを密着させて介在物の分布状態を撮影したが、上記の 2 次汚過操作によつて、介在物はフィルター上にほぼ一樣に分散することが確かめられている。

なお放射能測定にさいしては、介在物試料による自己

Table 1. Comparison of the oxygen content obtained by gas analysis with that by chemical analysis of extracted residues.

Oxygen	Method Time (min)	Gas analysis (Ar carrier)			Chemical analysis of extracted residues								
		1	3	15	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1+9)			I <sub>2</sub> -alcohol			I <sub>2</sub> -ester		
					1	3	15	1	3	15	1	3	15
Oxygen* combined as SiO <sub>2</sub> (%)		—	—	—	0.043	0.029	0.017	0.044	0.029	0.018	0.041	0.030	0.017
Total oxygen (%)		0.043	0.030	0.018	0.043	0.029	0.017	0.044	0.029	0.018	0.041	0.030	0.017

\* Oxygen combined as FeO is trace.

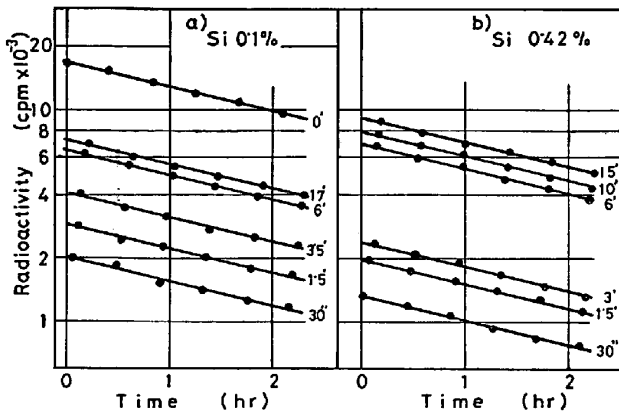


Fig. 3. Changes of radioactivity of inclusion with time.

吸収の影響を防止するため、各時点の残渣量が一定となるよう、脱酸後の全酸素変化を参照して試料の溶解量を決定した。

また Fig. 2 に、SiO<sub>2</sub> 坩堝中に溶解した電解鉄を 1600 °C に保持してから 15 min 後に、8 min 間隔で採取した試料の Si、酸素濃度および [% Si] [% O]<sup>2</sup> を示したが、保持時間中これらは一定値をとっており、雰囲気からの酸化はほとんど起こっていないことが確認された。なお溶解度積は 2.6 × 10<sup>-5</sup> であり、脱酸前の溶鉄中の Si、酸素は平衡関係にあると考えられる。

本実験では Fig. 1 のような石英サンプラーによつて試料を採取しているので、Si 脱酸後の溶解酸素変化を 1 回の実験で求められること、試料の凝固時間はたかだか 1, 2 sec で、この間に浮上する放射能をもつた SiO<sub>2</sub> の量は無視できること、また採取試料中の脱酸生成物と \*Si の置換反応も最小限におさえられるなど、宮下の実験方法の問題点はほぼ解決されたと考えられる。

### 3. 溶解酸素の計算方法

GM 管で測定した計数率から溶解酸素を計算するさい、次の 2 点を仮定する。

- 1) 最初添加した Si は、酸素と反応して SiO<sub>2</sub> を生成する。
- 2) 溶解酸素は凝固過程ですべて SiO<sub>2</sub> として析出する。

Table 1 に示したように、残渣分析から求めた酸素濃度とガス分析値 (Ar キャリヤー法) がほぼ一致すること、また EPMA による測定からも確かめられているように、介在物中には Fe がほとんど含まれていないことなどから、これらの仮定を一応妥当なものと考え、平衡状態を基準とした場合の計算式は、

$$I_t = K \frac{28}{32} \frac{W_t O_t}{100} \frac{*Si_t}{Si_t + *Si_t} \dots\dots\dots (1)$$

$$I_e = K \frac{28}{32} \frac{W_e O_e}{100} \frac{*Si_e}{Si_e + *Si_e} \dots\dots\dots (2)$$

また溶解 Si 濃度 Si<sub>t</sub>, Si<sub>e</sub> は、それぞれ次式より求められる。

$$Si_t = Si_i + Si_d - \frac{28}{32} (O_i - O_t) \dots\dots\dots (3)$$

$$Si_e = Si_i + Si_d - \frac{28}{32} (O_i - O_e) \dots\dots\dots (4)$$

ここで

I<sub>t</sub> : 脱酸後 t 時刻に採取した試料の W<sub>t</sub> g 中に含まれる SiO<sub>2</sub> を放射能測定したときの計数率

I<sub>e</sub> : 平衡状態で採取した試料の W<sub>e</sub> g 中に含まれる SiO<sub>2</sub> を放射能測定したときの計数率

W<sub>t</sub>, W<sub>e</sub> : 試料の溶解量

\*Si<sub>t</sub>, \*Si<sub>e</sub> : t 時刻および平衡状態で試料を採取するとき、サンプラーに装入した \*Si の重量 %

Si<sub>t</sub>, Si<sub>e</sub> : t 時刻および平衡状態の溶解 Si 濃度 (重量 %)

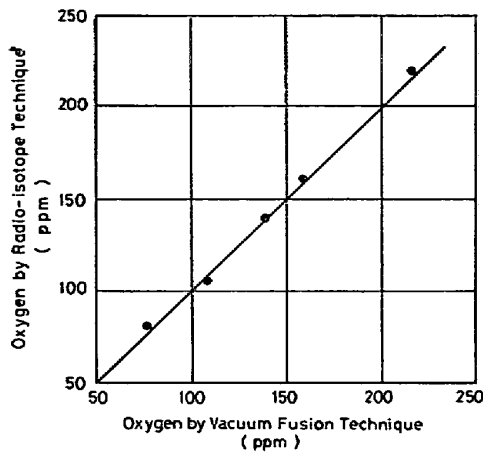


Fig. 4. Comparison of the oxygen concentration of liquid iron determined by the radio-isotope technique with that by the vacuum fusion technique.

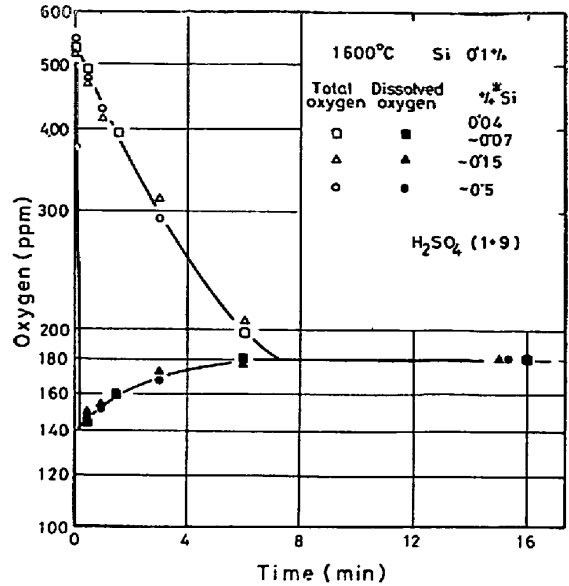


Fig. 6. Change of the dissolved oxygen content after 0.1% silicon addition. Effect of the charged amounts of radioactive silicon is also shown.

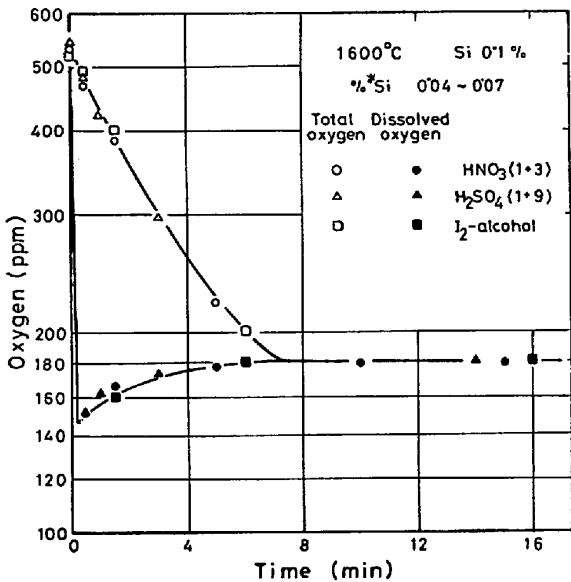


Fig. 5. Change of the dissolved oxygen content after 0.1% silicon addition. Effect of the solutions used for dissolution of sample is also shown.

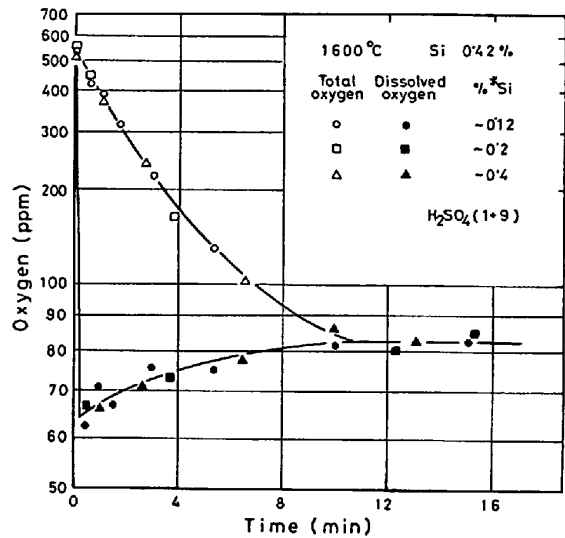


Fig. 7. Change of the dissolved oxygen content after 0.42% silicon addition.

Si<sub>i</sub> : 溶鉄の初期 Si 濃度 (重量%)

Si<sub>d</sub> : Si の添加量 (重量%)

O<sub>i</sub>, O<sub>e</sub> : 初期酸素および平衡酸素濃度 (重量%)

O<sub>t</sub> : t 時刻における溶解酸素濃度 (重量%)

28/32 : SiO<sub>2</sub> 中に含まれる Si, 酸素の重量比

K : \*Si の比放射能, GM 管の計数効率等を含む実験定数

上記の諸式で, I<sub>t</sub>, I<sub>e</sub> および O<sub>e</sub>, Si<sub>e</sub>, \*Si<sub>t</sub>, \*Si<sub>e</sub> などは既知であるから, 未知数 O<sub>t</sub> を計算することができる。

また初期状態を基準にする場合には, Si 添加前の溶鉄から Fig. 1 の要領で試料を採取しておけば, 次式と(1),

(3)式から O<sub>t</sub> が求められる。

$$I_t = K \frac{28}{32} \frac{W_i O_i}{100} \frac{*Si_i}{Si_i + *Si_i} \dots \dots \dots (5)$$

I<sub>t</sub> : 脱酸前に採取した試料の W<sub>i</sub> g 中に含まれる SiO<sub>2</sub> を放射能測定したときの計数率

\*Si<sub>i</sub> : 試料を採取するとき, サンプラーに装入した Si の重量%

W<sub>i</sub> : 試料の溶解量

しかしながら, 基準状態の選び方によって結果が相違することはなかつたので, 以下主として脱酸後の平衡状

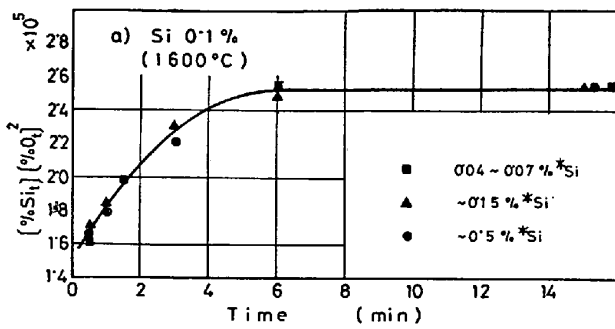


Fig. 8 a. Changes of the solubility product  $[\% \text{Si}_t] \cdot [\% \text{O}_t]^2$  after 0.1 % silicon addition.

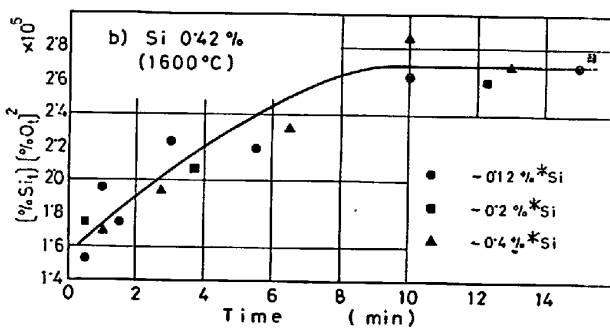


Fig. 8 b. Changes of the solubility product  $[\% \text{Si}_t] \cdot [\% \text{O}_t]^2$  after 0.42 % silicon addition.

態を基準として溶解酸素を計算した。

なお(4)式より算出した平衡 Si 濃度は分析値とほぼ一致しており、溶解 Si 濃度の計算式のうち、すくなくとも(4)式は妥当なことが確認されている。

#### 4. 実験結果

##### 4.1 計数率の経時変化と測定精度

原子炉で Si を放射化したとき、Al, Ca, Mn, Fe などの元素の放射性同位元素も同時に生成される。これらの元素は生成量がすくないかあるいは短時間に減衰するので、測定結果にはほとんど影響しないと考えられるが、この点を検討するため、本実験では計数率の測定を最低 2 hr まで続行した。Fig. 3 a, b に、Si 0.1 および 0.42 % 添加後採取した試料中の  $\text{SiO}_2$  を放射能測定したさいの計数率の経時変化を示したが、これらの結果から求めた半減期はほぼ 2.62 hr となり、放射性シリコン  $^{31}\text{Si}$  の半減期に一致する。このことから、GM 管の測定にかかった放射線はすべて  $^{31}\text{Si}$  の崩壊による  $\beta$  線であることが確認された。

Fig. 4 は、1600°C で平衡状態にある種々の Si 濃度の溶鉄について、初期酸素濃度を基準として本法によって求めた溶解酸素を真空溶融法による酸素値と比較したも

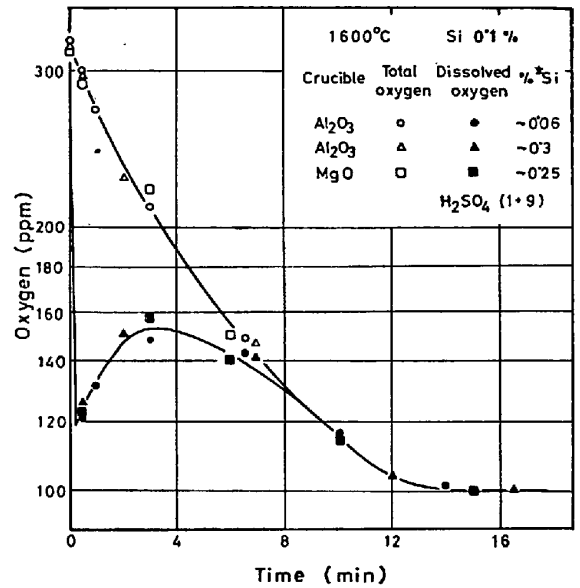


Fig. 9. Change of the dissolved oxygen content after 0.1 % silicon addition into molten iron melted in alumina and magnesia crucibles.

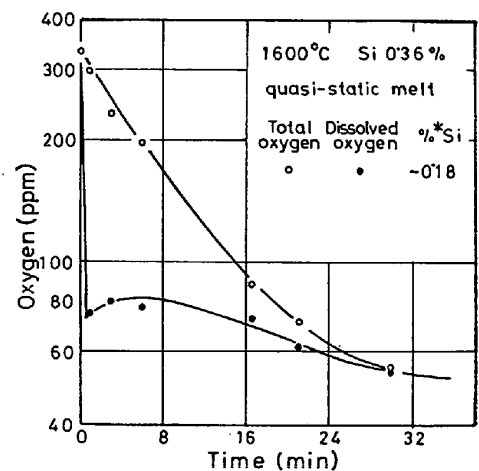


Fig. 10. Change of the dissolved oxygen content after 0.36% silicon addition into quasi-static melt.

のであるが、両者の一致は良好である。また本実験では溶解酸素変化を求めるため、それぞれの場合について 2 ~ 3 回実験を行なったが、測定点のバラツキは比較的小さかった。このような事実から、本実験では少なくとも  $\pm 5$  ppm の精度で溶解酸素の測定が可能と考えられる。

##### 4.2 溶解酸素変化

Fig. 5 に、1600°C で Si 0.1 % 添加後、サンプラーに 0.04~0.07 % 相当の \*Si を装入して試料採取した場合の溶解酸素変化と全酸素変化を示した。

全酸素はゆつくり減少して ~6 min で平衡値に到達するが、溶解酸素はいつたん平衡値以下の ~150 ppm まで低下したのち徐々に増加し、5~6 min 後に平衡値に到

達する。同図には、試料の溶解に  $\text{H}_2\text{SO}_4(1+9)$ ,  $\text{HNO}_3(1+3)$ , ヨウ素・メタノールを使用した場合の測定値を一括して示してあるが、溶解法による差は認められなかった。

Fig. 6 は  $1600^\circ\text{C}$  で Si 0.1% 添加後、サンプラーへの \*Si の装入量を 0.04~0.07, ~0.15, ~0.5% と 3 水準に変えた場合の結果であるが、\*Si の装入量による影響は認められず、Fig. 5 と同一の溶解酸素変化がえられた。

Fig. 7 には  $1600^\circ\text{C}$  で Si 0.42% 添加後、\*Si 装入量を ~0.12, ~0.2, ~0.4% の 3 水準に変えて求めた溶解酸素変化と、全酸素変化を示した。溶解酸素は ~65 ppm まで急激に低下してから増加し、やく 10 min で平衡値に到達する。0.1% Si 添加のさいより平衡到達に長時間を要するのが特徴的である。一方全酸素もやく 10 min で平衡値に達する。

なお上記の結果から、全酸素と溶解酸素は、Si 添加量によつて決まる時間後ほぼ同時刻に平衡に到達することがわかる。

Fig. 8 a, b には、 $\text{O}_t$  と  $\text{Si}_t$  の計算値 ((3)式) から求めた、Si 0.1, 0.42% 添加後の溶解度積  $[\% \text{Si}_t] \cdot [\% \text{O}_t]^2$  の変化を示した。

Fig. 9 は、 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SSA-H} : 95\% \text{Al}_2\text{O}_3, 4\% \text{SiO}_2)$ ,  $\text{MgO}(\text{MG} : 98\% \text{MgO}, 1\% \text{CaO})$  坩堝中に溶解した  $1600^\circ\text{C}$  の溶鉄 (初期酸素濃度 0.033%) に、Si を 0.1% 添加した場合の結果である。溶解酸素は  $\text{SiO}_2$  坩堝のときと同様いつたん急激に低下したのち 3~4 min まで増加するが、以後再び減少し、約 15 min 後に一定値を示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  坩堝では、溶解酸素変化に極大値のみられるのが明らかとなった。

Fig. 10 は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩堝を黒鉛坩堝内にセットして加熱溶解した準静止浴に、Si 0.36% 添加した場合の結果を示した。全酸素は攪拌浴よりもゆつくりと減少し、約 30 min 後にほぼ一定となる。一方溶解酸素は Fig. 9 と類似した変化をするが、変化速度は著しく遅い。

## 5. 考 察

本実験結果の著しい特徴は、溶解酸素が最初平衡値以下に低下してからふたたび増加して平衡値に到達することであるが、これと類似した変化は、固体電解質を利用して電気化学的に測定した  $\text{Zr}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  および  $\text{Ca-Si-Ba}^{2+}$  脱酸後の酸素変化についてもひろく認められており、少なくとも実験室規模の投入脱酸時に特有な一般的現象とみることができると考えられる。

さてこのような結果を説明するためには、次の観点から出発することが不可欠と考えられる。

1) 添加した Si が均一に溶解し、溶鉄中に一様な過飽和状態が形成されてから脱酸反応が進行すると考えると、溶解酸素の最低値はこの反応の平衡酸素値か、もしくは脱酸による酸素の減少速度と外部から溶鉄への酸素の移行速度のつりあつた定常酸素値を意味することになる。この場合には、それ以後溶鉄中に酸素が移行してきても、それに応じて脱酸反応は進行するはずであり、溶解酸素の増加することはない。このことから上記の現象は、投入脱酸時溶鉄内部に不可避免的に形成される脱酸元素の不均一分布<sup>10)</sup>に起因することが明らかである。実験結果を説明するためには、最初溶解酸素を急激に低下させた反応は、添加直後の Si が不均一分布している期間だけ進行し、均一溶解後はまったく進行しないと考えるべきである。

2) Si 脱酸反応がどのような状況で進行したとしても、生成物がすべて  $\text{SiO}_2$  の場合には、生成した微細  $\text{SiO}_2$  の分解によつて酸素の補給がすみやかに行なわれるため、溶解酸素が平衡値以下に低下することはない。したがつて Si 添加後の溶鉄内部には、少なくとも局部的に  $\text{SiO}_2$  より酸素ポテンシャルの低い Si の低級酸化物が生成し、その領域では溶解酸素が平衡値 ( $\text{SiO}_2$  共存下でその領域の Si と平衡する酸素値) よりかなり低下することを前提とする必要がある。

これらの点を骨子として、次に Si 脱酸反応機構を考察してみよう。

### 5.1 Si 脱酸反応機構

#### 5.1.1 Si の溶解過程と低級酸化物 $\text{SiO}_x(x < 2)$ の生成

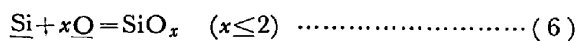
本実験では、添加した Si は添加時の攪拌および高周波加熱による攪拌によつて短時間に均一溶解すると考えられる。この間溶鉄中の各領域の Si 濃度は複雑に変化しながら平均値におちつくわけであるが、平均化が短時間に完了することから、定性的な考察には均一溶解までの途中の濃度変化は無視し、溶鉄中に種々の Si 濃度の領域が形成された添加直後の段階と、これが均一化された段階にのみ着目して議論を進めてよからう。

第 1 段階における脱酸反応の挙動であるが、まず過飽和度の著しく大きな高 Si 濃度領域では、反応はきわめて高速度で進行するから、Si, 酸素はちょうど 1:2 の比率に集合して安定相  $\text{SiO}_2$  を生成しようとするよりも、近傍に存在するもの同志で急速に結合しようとするのが実情であろう。この場合生成物としては、溶鉄中に Si が酸素より多量に存在することから、 $\text{SiO}_2$  組成より Si を過剰に含む Si の低級酸化物  $\text{SiO}_x(x < 2)$  が多数生成すると考えられる。

このような領域では、酸素濃度が減少してもすでに生成した  $\text{SiO}_x$  の分解速度-逆反応速度-が小さいため、反応はなお高速で進行し、上記と同様な理由で  $\text{SiO}_x$  を生成しつつ、溶解酸素はその領域の Si 濃度に対応した  $\text{SiO}_2$  共存下の平衡酸素値以下に低下する。

一方低 Si 濃度領域では、反応速度は比較的小さく、 $\text{SiO}_2$  を生成して安定な状態に移行しようとする傾向が優先すると考えられる。この場合には、 $\text{SiO}_2$  を生成しつつ反応は進行し、溶解酸素は平衡値にむかつて低下する。

第 1 段階における各領域の反応は、一括して次のように表わすことができる。

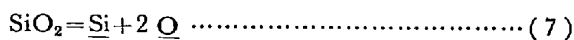


第 2 段階は不均一に分布した Si、酸素および生成物が攪拌によつて溶鉄中に均一に分散した段階であり、Fig. 5, 6, 7 に実測点からの外挿値として示した溶解酸素の最低値は、この時点の平均化された酸素値を意味したものと解される。この段階では溶解度積  $[\text{Si}] \cdot [\text{O}]^2$  は平衡のそれより小さく、(6) 反応はもはや進行しない。

なおこのような事情を勘案すると、脱酸直後の酸素の挙動は、脱酸剤の添加法、溶鉄の攪拌および外部からの酸素の移行状況などによつて異なることが予想される。しかしながら高酸素の溶鉄を脱酸する場合、脱酸元素の高濃度部で局部的に  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) のような非平衡の生成物が生成するのは一般的な現象と考えられ、平均化された溶解酸素値が平衡値もしくは定常値以下に低下する傾向はあるとみてよからう。Zr, Al 脱酸などについての前記の測定結果はこれを裏付けている。

### 5.1.2 生成物の成長と脱酸

第 2 段階以後は、次反応によつて主として  $\text{SiO}_2$  坩堝から\* 溶鉄中に Si、酸素が移行してくるが、



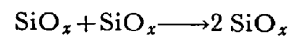
溶解酸素が平衡値にむかつて増加する期間、生成物の成長および系外への浮上・除去も進行し、全酸素は低下する。

ここで注目すべきことは、すでに述べたように全酸素と溶解酸素が Si 添加量によつて決る所定時間後 (Si 0.1%~6 min, 0.42%~10 min), ほぼ同時に平衡に到達する事実である。両酸素値が同時に平衡に到達する傾向は、前記の Zr, Al, Si 脱酸などの場合にも共通しており、偶然の一致とみることはできない。この事実は、生成物の成長および脱酸過程 (生成物の浮上・除去) が溶解酸素の増加と密接に関連していることを物語っている。

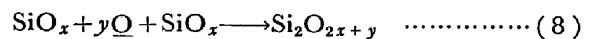
\* 溶鉄中に局部的に生成した  $\text{SiO}_2$  は、微細なため、均一分散の途中ほとんど分解・消失すると考えられる。

そこでこの点に着目して、まず成長過程を考察してみよう。Si 添加直後生成した介在物の大きさは、前報 (Herty 法) で結論したように、 $\mu\text{m}$  以下のきわめて微細なものと考えられるが、添加後 3 min 前後で  $10 \mu\text{m}$  ほどに成長した大粒子も存在するようになる。(前報では、溶鉄中に存在する脱酸生成物を  $\text{SiO}_2$  粒子および微細  $\text{SiO}_2$  とみたが、本実験の結果、これらは Si の低級酸化物であることが判明した。)

ところでこの期間中、介在物の表面で  $\text{Si} + x\text{O} \rightarrow \text{SiO}_x$  ( $x \leq 2$ ) 反応は進行しないから、このような粒子成長はもつぱら生成物同志の衝突、凝集に起因することが明らかである。しかしながら、成長過程に酸素が決定的な役割を果していることを考慮すると、凝集は生成物同志の単なる衝突によつて起こるのではなく、



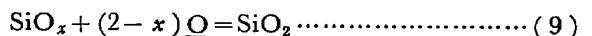
酸素が不可欠の成分として関与する、次式のような反応形式にしたがって進行するものと考えざるをえない\*\*。



(8) 式はまた、溶解酸素の増加とともに生成物の組成が  $\text{SiO}_x$  から逐次  $\text{SiO}_2$  にむかつて変化し、平衡に到達した時点では、少なくとも生成物の外殻部は  $\text{SiO}_2$  になることを意味している。すなわち、凝集と組成変化は並行して進行するということができる。

さて成長した介在物は順次系外に浮上してゆくが、(8) 式による介在物の成長は粒子の浮上そのものを表わしてはいないから、溶解酸素が平衡値に到達したとき、丁度浮上が完了するとは限らない。脱酸が成長粒子の浮上のみによつて行なわれるとすると、両酸素値が同時に平衡値に到達することは説明不可能である。

このことは浮上による脱酸以外に、坩堝壁への介在物の付着による脱酸を考慮する必要のあることを端的に示している。脱酸過程と溶解酸素の増加が密接に関連することから、坩堝壁における脱酸も次式のように表わすのが合理的であろう\*\*。



(9) 式は凝集の場合の (7) 式と同様、付着は  $\text{SiO}_x$  の坩堝壁への単純な衝突によつて起こるのではなく、この過程にも酸素が関与しており、坩堝壁で酸素を吸収し  $\text{SiO}_2$  に変化することによつてはじめて  $\text{SiO}_x$  の付着は進行することを示している。坩堝壁では  $\text{SiO}_2$  に変化するとしたのは、第 2 段階以後溶解酸素は増加しておりこの期間

\*\* Al 脱酸では、少量の Te によつて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の浮上が著しく促進されることが報告されている<sup>12)</sup>。この理由は現在不明であるが、脱酸後の酸素濃度が低く、また外部からの酸素の溶解も少ない場合、Te が (8), (9) 式の酸素と同様生成物の凝集、付着過程に不可欠な成分として関与することが類推される。

中内壁は  $\text{SiO}_2$  組成を保つと解されるからである。

全酸素と溶解酸素がほぼ同時に平衡値に到達したのは、溶解酸素が平衡値に接近するまで溶鉄中に残存していた微細介在物がここで坩堝壁に付着-除去されるからであり、また  $\text{Si}$  0.1% 添加後の脱酸が 0.42% よりすみやかに終了するのは、この場合(7)反応による酸素の移行速度がはやく、溶解酸素がより短時間に平衡値に到達するからである。

以上、脱酸生成物の凝集および坩堝壁への付着過程には、酸素が不可欠の成分として関与すること、またこれらの過程は(7)反応の進行速度によって律速されることを説明した。

ところで  $\text{Si}$  0.1% のほうが短時間に平衡値に到達する事実は、既報<sup>11)</sup>の  $\text{SiO}_2$  坩堝から溶鉄中への  $\text{Si}$ 、酸素の移行過程にみられた特徴とまったく合致している\*。このことは(7)反応の進行速度が化学反応によって律速されていることを物語っており、結局本実験の脱酸過程は、 $\text{Si} + 2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$  反応の反応速度によって律速されると考えられる。

従来脱酸過程は、脱酸時に生成を完了した脱酸生成物の単純な衝突・凝集速度あるいは坩堝壁への付着速度によって律速されると考えられてきたが、この考え方には根本的に問題のあることが明らかとなった。

### 5.1.3 低級酸化物の組成

これまで  $\text{Si}$  の低級酸化物を  $\text{SiO}_x$  もしくは  $\text{Si}_2\text{O}_{2x+y}$  等と表わしてきたが、次にその組成を固体試料中の介在物組成から推定してみよう。

溶鉄中に懸濁している生成物は凝固過程に組成と形態を変化するわけであるが、組成変化については、凝固過程では融点までの温度降下と固相前面における酸素の濃化によって、溶鉄は過飽和となるため、まず脱酸反応の進行による介在物の平均組成の変化が考えられる。すなわち急冷試料では、形成される過飽和度は比較的小さくまた反応温度も低いため、 $\text{Si} + 2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$  反応が生成物の表面あるいは溶鉄中で進行し、溶解酸素は  $\text{SiO}_2$  として固定される。その結果、固体試料中の介在物の平均組成は、2次生成  $\text{SiO}_2$  の混入分だけ溶鉄中の生成物の組成とは異なったものになる。

このほかに、(8)反応 ( $\text{SiO}_x + \text{O} \rightarrow \text{SiO}_{1+x}$ ,  $\text{SiO}_x + (2-x)\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$ ) による生成物自体の組成変化も考えられる。ただこの種の変化は生成物の表面層に限られるので、大半の生成物が微細な脱酸直後はともかく、生成

物が成長し、大粒子もかなり存在する時期の溶鉄から採取した試料では、組成変化に及ぼす寄与は小さい。たとえば  $\text{Si}$  添加 3 min 後の介在物の凝固過程の組成変化は、主として2次生成  $\text{SiO}_2$  の混入による平均組成の変化であり、固体試料中の介在物は、この時点で溶鉄中に懸濁していた低級酸化物と2次生成  $\text{SiO}_2$  の混合物とみなされる。

ところで Fig. 5, 7 の溶解酸素および全酸素変化によれば、両者は 3 min 後の試料中にはほぼ同量含まれているから、低級酸化物の組成が  $\text{SiO}_2$  と著しく異なる場合には、その存在を分析によって容易に検出できるはずである。しかしながら Table 1 のように、 $\text{Si}$  0.42% 添加後の試料の酸素分析値と介在物組成を  $\text{SiO}_2$  として残渣分析から求めた酸素値は、分析誤差内でよく一致している。

このことから、少なくともこの時点の脱酸生成物の組成は  $\text{SiO}_2$  にかなり近いと推定することができる。また本実験と既報<sup>11)</sup>の溶解酸素変化を比較すると、添加直後から 3 min まで(8)反応に消費された酸素量は ~25 ppm と見積られることから、脱酸直後の生成物の組成も  $\text{SiO}_2$  と著しく異なっているとは考えられない。

SIMS は  $\text{SiO}$  の生成を示唆しているが<sup>12)</sup>、安定相の組成からきわめて偏倚したこの種の亜酸化物が生成することはないとみてよからう。

なお3章では、 $\text{Si}$  添加後  $\text{SiO}_2$  が生成すると仮定して溶解酸素を求めたが、この仮定に起因する誤差は無視できる程度と解される。

### 5.2 介在物の赤外線吸収スペクトルと置換反応

$\text{Si}$  脱酸後の溶鉄中には、低級酸化物が相当多量にまた一部はきわめて微細な状態で存在することを述べたが、その存在はなんらかの方法で間接的に確認することができるはずである。ここでは介在物の赤外線吸収スペクトルの測定と置換反応についてふれてみよう。

#### 5.2.1 介在物の赤外線吸収スペクトル\*\*

$\text{Si}$  添加後所定時刻に採取した試料から介在物を抽出し、KBr 錠剤法によって赤外線吸収スペクトルを測定した。

1例として  $\text{Si}$  0.1% 添加後の結果を Fig. 11 に示したが、平衡状態から採取した試料中の介在物は、ガラス質  $\text{SiO}_2$  に特有な波数 1100, 800  $\text{cm}^{-1}$  の  $\nu_3$ ,  $\nu_1$  伸縮振動による吸収ピークと 475  $\text{cm}^{-1}$  の  $\nu_4$  変角振動による吸収ピークを示すのに対し、脱酸初期の介在物はこのほかに、1200, 1030  $\text{cm}^{-1}$  近傍に特徴的な肩ピークを示す。

この肩ピークは介在物中に  $\text{SiO}_2$  とは組成・構造の異なる

\* 同一初期条件で比較すると、本実験の増加速度は既報のそれより遅い。これは(8)、(9)反応が(7)反応と同時に進行するため、移行してきた酸素の一部が消費されるからである。

\*\* 詳細は別報。



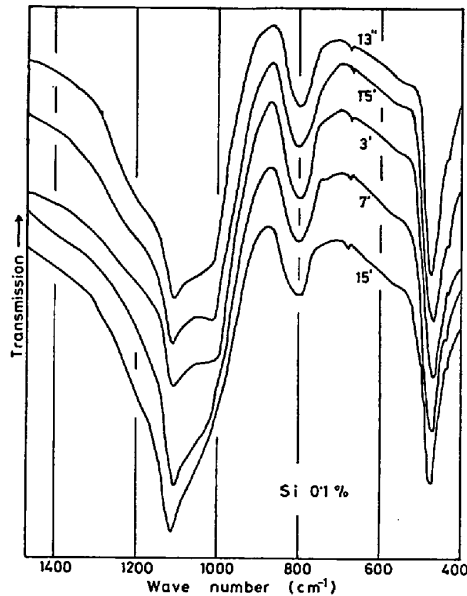


Fig. 11. Infra-red absorption spectra of inclusions in samples which were taken after 0.1% silicon addition.

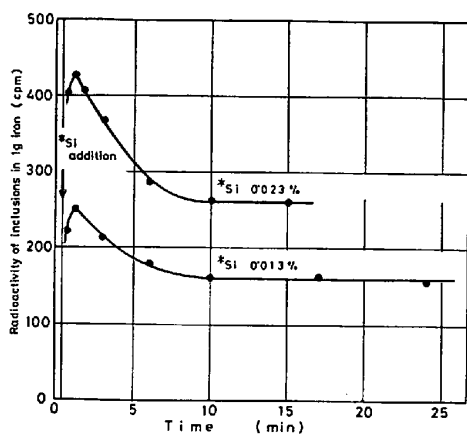


Fig. 12. Changes of radioactivity of inclusion contained in 1 g iron. Small amount of radioactive silicon was added at 25 sec after 0.42% silicon deoxidation.

るものが混入していることを示唆しており、溶鉄中に低級酸化物の存在していることを裏付けたものと考えられる。

なお Al 脱酸の場合にも、脱酸初期の介在物中に  $\theta$ ,  $\delta$ ,  $\kappa$  などの低温安定型といわれる構造不明確な  $Al_2O_3$  がかなり存在することが報告されているが<sup>14)</sup>、この種の介在物も同様に、脱酸後生成した Al の低級酸化物が凝固過程の組成変化をへて固体試料中に凍結されたものとみることができる。

### 5.2.2 置換反応

溶鉄中に存在するきわめて微細な低級酸化物と  $Si_3O_4$

は活発な置換反応を行なっていると予測され、またこの反応の進行状況は \*Si によって検出可能と考えられる。

そこで  $1600^\circ C$  に保持した  $SiO_2$  坩堝中の溶鉄を Si 0.42% 脱酸後 25 sec に、\*Si を 0.023 あるいは 0.013% 添加し、\*Si 添加 20 sec 以後石英管によって試料を採取し、抽出した介在物の放射能強度を測定した。なお予備実験で、添加した Si は少なくとも 10 sec 以内に均一溶解すること、および少量の Si の途中添加によって 0.42% Si 脱酸の脱酸過程はほとんど影響をうけないことを確認してある。

Fig. 12 に \*Si 添加後所定時刻に採取した試料の 1 g 中に含まれる介在物の放射能の強度変化を示した。介在物の放射能は \*Si 添加後約 1 min まで増加してから減少し、約 10 min で一定となる。最大値がみられるのは置換反応によって放射能をもった介在物濃度が増加する一方、浮上もしくは坩堝壁への付着によってこのような介在物が減少するからであり、また 10 min 後一定となるのは、坩堝内壁の  $SiO_2$  と \*Si はほとんど置換反応を起こさないためと解される。

この結果は、Si 脱酸後の溶鉄中に微細な介在物が多数含まれており、時間とともに漸次減少し平衡状態では消失することを示している。

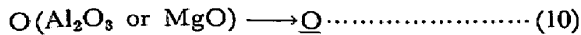
\*Si を利用した溶解酸素変化の測定でもつとも問題になるのは、置換反応の影響であろう。\*Si を添加してから採取試料の凝固するまで置換反応が進行すれば、生成物中に置換された \*Si 分だけ介在物の放射能強度は高くなり、溶解酸素の計算値は真の値より高くなる。しかしながら本実験では \*Si 添加後直ちに試料を急冷する方法をとっているため、この間の置換量は無視できる程度と考えられる。Fig. 6, 7 に示したように、溶解酸素値が \*Si の装入量に無関係によく一致することはこれを裏付けている。

### 5.3 $Al_2O_3$ , MgO 坩堝における Si 脱酸

$Al_2O_3$ , MgO 坩堝を使用した場合には、溶解酸素は最初急激に低下してから増加するが、3~4 min で最大値に達したのち、ふたたび減少して ~15 min 後にほぼ一定となる。

Si 添加時酸素が急激に低下するのは、 $SiO_2$  坩堝の場合とまったく同様な機構によるが、酸素の増加は最初、坩堝内壁に吸収されている酸素\*の移行によると解される。

\* 酸素濃度がよく 0.05% の電解鉄を  $Al_2O_3$ , MgO 坩堝中で溶解し、 $1600^\circ C$  で 30 min 保持すると、酸素濃度はよく 0.03% に減少する。このことは、酸素が  $FeO \cdot Al_2O_3$  のような形態で坩堝内壁に吸収されていることを示している。



内壁には以後  $\text{SiO}_x$  が付着し、 $\text{SiO}_2$  に変化するので、 $\text{SiO}_2$  皮膜で覆われた状態になれば、 $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} + 2 \text{O}$  反応によつて酸素は増加する。

最大値をへて溶解酸素がふたたび減少するのは、この時期から脱酸生成物の付着量が少なくなる一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  もしくは  $\text{MgO}$  との滓化反応によつて、内壁の  $a_{\text{SiO}_2}$  の低下が顕著となり、これに対応して  $\text{Si} + 2 \text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$  反応が進行するからである。また 8 min 以後全酸素と溶解酸素の一致することから、この時点で生成物の浮上除去は完了し、以後は坩堝内壁における  $\text{Si} + 2 \text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$  反応の進行によつて酸素の低下することがわかる。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{MgO}$  で坩堝材質による差がほとんど認められなかつたのは、本実験で使用した坩堝材質の場合、(10)、(7) 反応による酸素の溶解速度および滓化反応による  $a_{\text{SiO}_2}$  の変化が同様であつたからと解される。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  坩堝を使用した準静止浴の脱酸では、溶解酸素は上記と同様な機構によつて類似した変化をする。攪拌浴の場合より変化速度が著しく遅いのは、(7) 反応の進行が Si、酸素の拡散によつて律速されるためと考えられる。

## 6. 結 言

放射性シリコンで溶解酸素の一部を放射能をもつた  $\text{SiO}_2$  として固定する方法によつて、Si 脱酸後の溶解酸素変化を測定した結果、溶解酸素は最初平衡値以下の値に急激に低下したのちゆるやかに増加して平衡値に到達するか ( $\text{SiO}_2$  坩堝)、もしくは最大値に達してからふたたび減少して一定値に到達する ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  坩堝) ことが確認された。

このような結果は、Si 添加後溶鉄中に不可避免的に形成される Si の不均一分布に起因するとして Si 脱酸反応機構を考察した。えられた結論を要約すると、

- (1) 高 Si 濃度領域では反応速度が著しく大きいため、近傍に存在する Si、酸素同志で結合しようとする傾向が優先し、 $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) が生成される。
- (2) 溶解酸素の最低値は、Si、酸素が均一分散したときの平均化された酸素値を意味する。
- (3) 脱酸後の溶鉄中には、きわめて微細な低級酸化物が存在しており、このものと Si、酸素は活発な置換反

応を行なう。

- (4)  $\text{SiO}_x$  の成長および坩堝壁への付着過程には、酸素が不可欠の成分として関与する。
- (5) 本実験 (攪拌浴) の脱酸過程は、 $\text{SiO}_2$  から溶鉄への Si、酸素移行反応の反応速度によつて律速される。
- (6)  $\text{SiO}_x$  の組成は  $\text{SiO}_2$  にかなり近いと考えられる。
- (7)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  坩堝では、内壁に付着した  $\text{SiO}_2$  の活量が途中から低下するため、溶解酸素は最大値に達してからふたたび低下する。

終わりに、本研究の遂行にあたり終始御鞭撻を賜りました東北大学教授音谷登平先生および論文のまとめにさいし貴重な御意見をよせられました東北大学教授不破祐、大谷正康、萬谷志郎、東北大学助教授大野玲一、松本昇の諸先生に心から感謝いたします。また実験のさい終始御指導を賜りました東北大学教授鈴木進、同助手三頭聡明の諸先生に心からの謝意を表します。

## 文 献

- 1) 笹井, 坂上: 鉄と鋼, 62 (1976), p.798
- 2) 宮下: 鉄と鋼, 52 (1966), p.13
- 3) 三浦, 菅, 俣野: 放射線計測学, (1953) [裳華房]
- 4) 伊藤: アイントープ実験技術, (1962) [地人書館]
- 5) C. A. DUCKWITZ, et al: Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968), p.333  
A. FISCHER and C. PIEPER: ibid, 44 (1973), p.251
- 6) V. I. YAVOISKII, et al.: Stal, 3 (1970), p.228  
L. E. ROHDE, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 42 (1971), p.165
- 7) 柳沢, 丸山: 金属学会会報, 14 (1975), p.29  
E. FÖRSTER, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 45 (1974), p.405
- 8) P. M. MATHEW, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972), p.865
- 9) 熊井, 松永, 佐伯, 浅野: 鉄と鋼, 60 (1974), p.1310
- 10) J. CHIPMAN: Trans. AIME, 224 (1962), p.1288  
A. A. VERTMAN: 日ソ製鋼物理化学シンポジウム論文集 (1967), p.126
- 11) 坂上, 笹井: 鉄と鋼, 57 (1971), p.2197
- 12) 堀籠, 新名, 佐藤, 若林: ibid, 59 (1973), p.816
- 13) 本多, 広川: 鉄と鋼, 60 (1974), p.2013  
松本, 成田, 小山: ibid, 59 (1973), p.73