

論 文

Fe-Si-O 溶融合金の冷却凝固過程における SiO₂ 介在物の生成坂 上 六 郎*・笹 井 興 士*²

Formation of Silica Inclusions during the Cooling and Solidification of Fe-Si-O Alloys

Rokuro SAKAGAMI and Takashi SASAI

Synopsis :

Fe-Si-O alloy melt kept at 1 600°C or 1 645°C in silica crucible for 20 min was cooled to 1 555°C, and then heated again to the initial temperatures and kept for 20 min. Such cooling and heating cycle was repeated several times. Specimens were taken from the melt at 1 600°C and 1 555°C during each cooling period. Silica inclusions in the specimens generally consisted of three groups of different sizes; the smaller particles of 0.5 μ diam. delineated the cellular structure of the specimen, the medium ones of roughly 4 μ appeared inside of the cell, and the larger ones of 6~20 μ were randomly distributed. The number, size and form of particles of each size changed significantly with the silicon content of the melt, the sampler used and the repeated number of the cycle. It was concluded that the larger particles were formed during cooling of the melt and the medium and smaller ones precipitated during solidification of the specimen. The numbers of the larger sized particles in the specimens taken at 1 600°C and 1 555°C during each cooling period from 1 645°C agreed well with each other.

1. 緒 言

脱酸後溶鋼中に残存している溶解酸素は、鋼塊の冷却凝固時に大半が2次氧化物として析出するわけであるが、その析出挙動によつて鋼中介在物の最終的な分布状態、大きさ、形態などは著しい影響をうける。

したがつて冷却凝固過程における介在物の生成機構を明らかにすることは、介在物の発生状態と鋼塊の凝固条件との関連を考察するさい不可欠であるばかりでなく、また溶鉄の脱酸反応機構と密接な関係にあることから、これを解明する手がかりを提供するという観点からもきわめて有意義と考えられるが、この方面の研究は十分に行われているとはいえず、現状では未開拓の分野として残されている^{1)~6)}。

著者らはさきに Si 脱酸反応機構を考察したさい、Si 添加時溶鉄中には微細な生成物が多数生成し、以後これらが坩堝壁に付着するかもしくはゆつくりと成長しつつ浮上し、溶鉄から分離することを結論したが⁷⁾、このさい得られた知見をもとにすると、冷却凝固時の介在物の生成機構についてはさらに検討の余地があると考えられ

る。

本研究は Fe-Si-O 系溶鉄からの SiO₂ および Fe-シリケート介在物の生成機構を明らかにしようとするものであるが、ここではまず、種々の条件下におけるこれら介在物の生成状況を詳細に調査した結果を報告する。

なお実験結果と生成機構の考察は続報⁸⁾で行う。

2. 実 験 方 法

Fig. 1 に実験手順と試料採取に用いたサンプラーを示した。高純度の Ar ガスを 2 l/min で流してある高周波誘導炉によつて、1 600°C あるいは 1 645°C に溶解した SiO₂ りんぼ中 (内径: 40 mm) の電解鉄やく 650 g に 0.04 wt%~0.85 wt% 相当の金属 Si を添加し、ほぼ平衡状態に到達した 20 min 後に電源を切断する。溶鉄の温度が 1 555°C または 1 600°C、1 555°C に低下した時点で 1 回目の試料を採取したのち、再び 1 600°C、1 645°C に加熱し、ここで 20 min 保持する。以後図の手順に従つて数回冷却加熱を繰り返えし、2 回目以降の冷却過程でも同様に上記の各温度で試料を採取した。

昭和 55 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 4 月 21 日受付 (Received Apr. 21, 1981)

* 東北大学金属材料研究所 工博 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, 2-1-2 Katahira Sendai 980)

*² 東北大学金属材料研究所 (現: 日本重化学工業(株))工博 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Now Japan Metals & Chemicals Co., Ltd.)

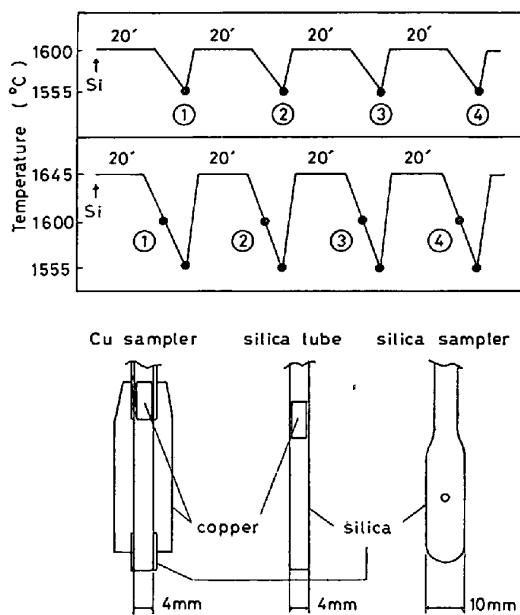


Fig. 1. Cooling and heating cycle and samplers used. The figure in circle refers to the repeated number of cycle.

Table 1. Change in the total oxygen content of Fe-Si-O alloy during cooling from 1600°C and 1645°C.

	Added Si%	Temperature (°C)	Cooling time (s)	Total oxygen content (%)
Quasi-static melt	0.1	1600 →1555	35	0.018 →0.018
	0.42	1600 →1555	35	0.008 →0.008
	0.42	1645 →1555	65	0.012 →0.011
Stirred melt	0.1	1600 →1555	45	0.018 →0.018
	0.42	1645 →1555	90	0.012 →0.010

試料採取には、内径 4mm の Cu サンプラーとシリカチューブおよび内径 10mm の石英サンプラーを使用し、採取後水中急冷したが、石英サンプラーの場合には採取後空冷するシリーズも試みた。試料の凝固時間は、Cu サンプラー：0.05 s、シリカチューブ：0.3 s、石英サンプラー（水冷）：3 s、石英サンプラー（空冷）：9 s の程度である⁹⁾。

試料はその一部を、Si 添加量が 0.1% 以上の場合には温硫酸 (1+9)、以下の場合には 14% ヨウ素メタノール溶液で溶解したのち、ろ過、洗浄、灰化するか、遠心分離によつて残渣を抽出し、これを透過顕微鏡、走査電顕で観察して介在物の粒度分布、形態を調査した。なお未使用の抽出残渣について、適宜化学分析もしくは X 線解析を行つた。また試料の断面を光学顕微鏡と EPMA によつて観察し、介在物の粒子数と分布状態および組成を調べた。さらに残りの試料は、一部を成分元素の分析

に供した。

温度の測定には (6:30)Pt-Rh 熱電対を使用した。Table 1 に各温度で採取した試料の全酸素濃度を示したが、1645°C→1555°C の冷却過程では全酸素濃度は 5% ほど減少しており、生成した SiO₂ 粒子の一部はこの間に浮上分離すると考えられる。これに対して 1600°C→1555°C では、全酸素濃度の変化は無視できる程度であった。

3. 実験結果

3.1 介在物の粒度分布

少量の抽出残渣をカナダバルサムのキシレン溶液によく分散させて作製した標本試料を 400 倍の透過顕微鏡で観察し、500~600 個の粒子（後記の小粒子を除く）を粒度ごとに計数した結果と、凝固方向に平行な試料断面に含まれる粒子の明視野および暗視野顕微鏡による計数結果から、Appendix の手法に従つて介在物の粒度分布を求めた¹⁰⁾¹¹⁾。なお粒径の決定には、走査電顕による観察結果も参照した。

Fig. 2 に、1600°C で Si 0.1% 添加後 1555°C の各時点①、②、③、④でシリカチューブによつて採取した試料中の介在物の粒度分布を示した。

平衡状態からの冷却凝固時に生成したこれらの介在物は、脱酸時の試料にみられるような連続的な粒度分布をとらず、直径 7~17 μ の大粒子、3~5 μ の中粒子および平均直径が 0.5 μ の球形粒子と枝の直径が 0.2~0.3 μ の樹枝状介在物さらに少量の棒状介在物を含む小粒子と、明らかに大きさの異なる 3 種類の粒子から成りたつていていることがわかる。また大粒子と中粒子は冷却加熱の繰り返えしに伴つて粒径が増大し、とくに大粒子ではそれが顕著であるに対し、小粒子では大きさの変化がほとんど認められないこと、さらに大粒子の粒径の分布幅は 2~5 μ、中粒子と小粒子（球形粒子の）では 0.5 μ と、

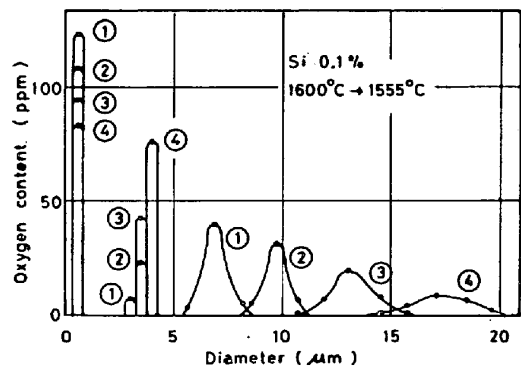


Fig. 2. Size distribution of silica inclusions in the specimens taken from the melt at 1555°C during cooling from 1600°C, Si 0.1%, silica tube.

各時点の大, 中, 小粒子はいずれも粒径のほぼ均一なことなどが特色としてあげられる。

このような特色は, 冷却加熱の繰り返しに伴う現象として, 本実験のすべての場合に共通して確認された。

なお図で縦軸を酸素量で表示したのは, 小粒子の粒子数が測定困難なためである。ここでは凝固試料の溶解酸素濃度を0と仮定し, 試料の全酸素濃度と大粒子および中粒子の酸素量との差を小粒子の酸素量とした。

3.2 粒子数と粒子形態の変化

上記のように, 大粒子と中粒子の粒径は冷却加熱の繰り返しかえしとともに増大したが, 粒子数と粒子形態にもこれと並行して特徴的な変化がみられた。

以下 Si 0.1% 添加の場合を例にとつて説明する。

Fig. 3 に大粒子と中粒子の粒子数, 平均粒径および粒子形態の変化を, また Photo. 1, 2 に走査電顕で観察した抽出残渣中の大粒子および1回目と4回目の中粒子, 小粒子を示した。

大粒子の粒子数は, 粒径変化とは逆に1回目やく $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ から4回目 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ にしだいに減少する。一方中粒子は 10^7 cm^{-3} 程度含まれており, また1回目から2回目にかけて減少したのち, 3, 4回目で再び増加する傾向がある。

粒子形態については, 大粒子は試料①, ②ではすべて球形であるが, 3回目以降から Photo. 1 のような raspberry type の介在物が発現し, ④ではこのものが大粒子の80%を占めるようになる。また③, ④の球形粒子は①, ②のそれと異なり, 表面にゆるやかな凹凸のあるものが多い。同様な傾向は中粒子の場合にもみられる。すなわち, 冷却加熱を繰り返すごとに raspberry type の介在物と, この場合にはさらに Photo. 2 のような2

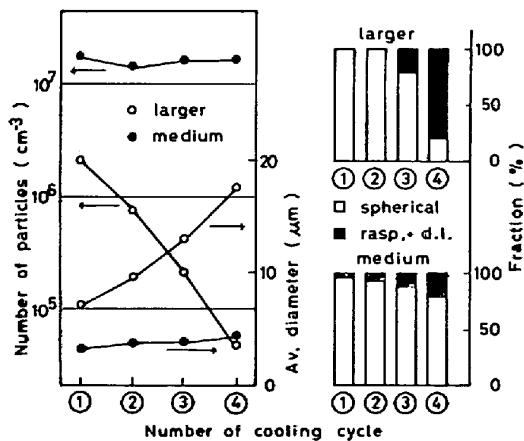


Fig. 3. Changes in the number, diameter and form of the larger and medium sized particles due to the repeated cooling, 1 600°C→1 555°C, Si 0.1%, silica tube.

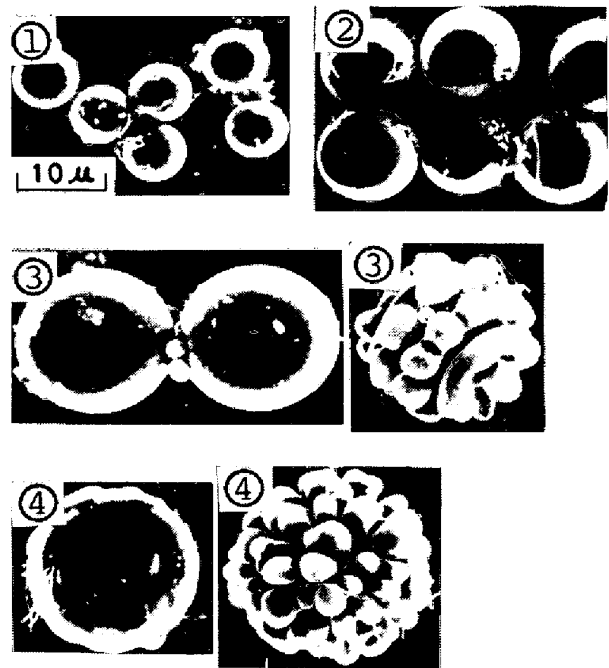
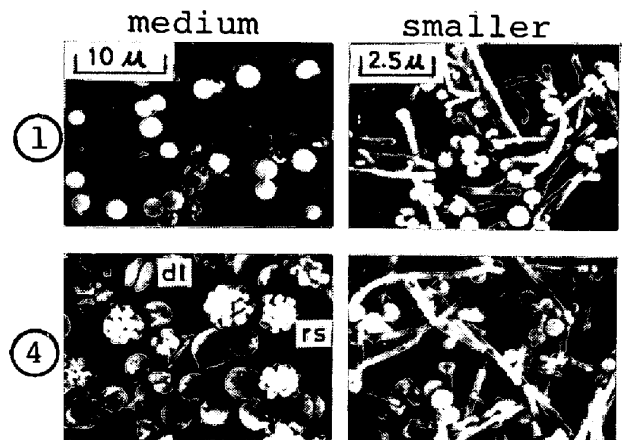


Photo. 1. Larger particles in the specimen taken at 1 555°C during cooling from 1 600°C, Si 0.1%, silica tube. From the 3rd cooling cycle, raspberry type inclusions appear together with spherical particles.



dl : double-leaf type, rs : raspberry type

Photo. 2. Medium and smaller sized particles in the specimen taken at 1 555°C during the 1st and 4th cooling from 1 600°C, Si 0.1%, silica tube. Smaller particles usually contain spherical particle and dendritic inclusion.

個の半球状粒子が対称的に連結した double-leaf type の介在物が多発するようになる。

これに対して小粒子を構成する球形粒子と樹枝状もしくは棒状介在物は, 抽出残渣を観察したところでは, 大きさ, 形態に顕著な変化は認められなかった。

3.3 Si 添加量と試料採取法の影響

前節では Si 0.1% 添加後シリカチューブで採取した試料中の介在物について述べたが, さらに広範囲な条件

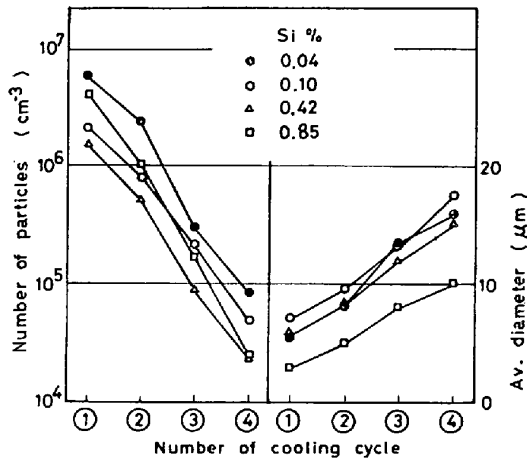


Fig. 4a. Changes in the number and diameter of the larger particles due to the silicon content of the melt, 1 600°C→1 555°C, silica tube.

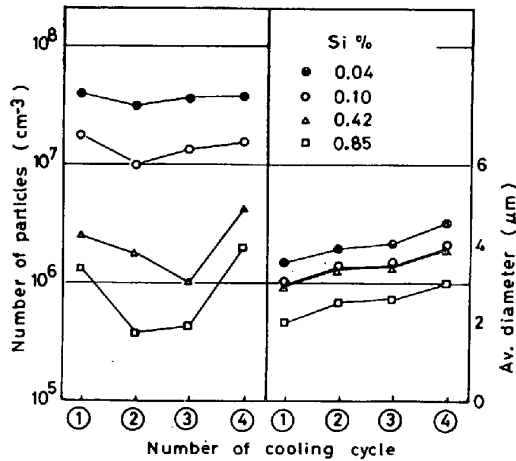


Fig. 4b. Changes in the number and diameter of the medium sized particles due to the silicon content of the melt, 1 600°C→1 555°C, silica tube.

Table 2. Equilibrium silicon and oxygen contents of Fe-Si-O alloys.

Added Si%	Temperature(°C)	Si%	O%
0.04	1 600	0.025	0.031
0.1	"	0.075	0.018
0.42	"	0.39	0.008
0.85	"	0.81	0.005
0.42	1 645	0.40	0.012

下の介在物の生成状況を把握するため、1 600°C からの冷却途中 1 555°C で試料採取する実験で、Si 添加量と試料採取法の影響を検討した。

Fig. 4a, b に、Si 添加量が 0.04, 0.1, 0.42, 0.85 %, 試料採取にシリカチューブを使用したさいの大粒子と中粒子の粒子数および平均粒径の変化を示した。なお Table 2 は、これらの Si を添加後平衡状態に到達した溶鉄の全 Si, 全酸素濃度の分析結果である。

大粒子の粒子数は、Si 添加量に無関係に 1 回目やく $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ から 4 回目 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ に減少する。粒

径はほぼ 6μ から 15μ に増大するが、0.85% の大粒子は例外で、 4μ から 10μ と他の場合よりかなり小さい。

中粒子の粒子数は、Si 0.04% が $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ でもつとも多く、添加量の増加とともに著しく減少する。また一般に 1 回目から 2 回目にかけて減少し、3, 4 回目で増加する傾向がみられる。粒径はやく 3μ から 5μ に増大するが、Si 添加量の高いほど小さくなる。

Fig. 5a, b は試料採取法の影響をみたもので、図には Si 0.1% 添加後 Cu サンプラー、シリカチューブ、石英サンプラー（水冷、空冷）で試料採取した場合を一括した。ただ石英サンプラーの 1 回目は、大粒子と中粒子の粒径、形態が類似しており、両者の識別が困難なため除外してある。

図から明らかのように、大粒子の粒子数はいずれもほ

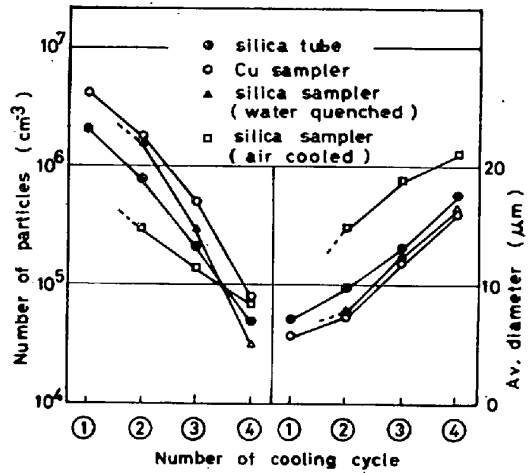


Fig. 5a. Changes in the number and diameter of the larger particles due to the sampler used, 1 600°C→1 555°C, Si 0.1%.

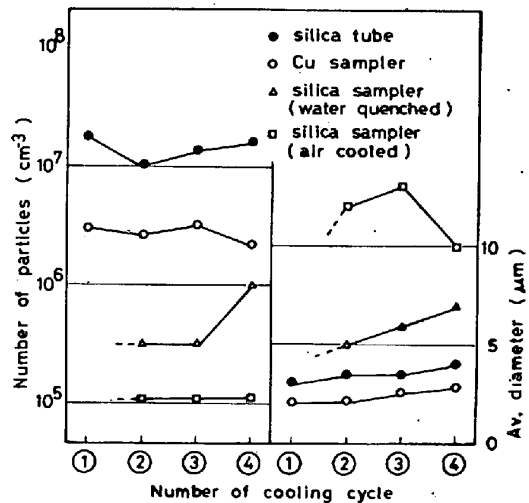


Fig. 5b. Changes in the number and diameter of the medium sized particles due to the sampler used, 1 600°C→1 555°C, Si 0.1%.

ほ $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ から $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ に減少し、サンプラーによる差は認められない。一方粒径の変化は、石英サンプラー(空冷)を除く三者はほぼ同様に、やく 6μ から 15μ に増大する。石英サンプラー(空冷)の大粒子だけが例外的に大きいのは、このていどの徐冷試料になると、凝固時の粒子成長が著しくなるためである。

中粒子については、粒子数はシリカチューブの場合がもつとも多く、以下 Cu サンプラー、石英サンプラー(水冷)、石英サンプラー(空冷)の順に減少する。なお実験終了後炉冷したるつば試料には、中粒子は存在しなかつた。また粒径は、徐冷試料ほど大きい。

さらに粒子形態であるが、一般に大粒子、中粒子とも冷却加熱の繰りかえしによつて、raspberry type もしくは double-leaf type の介在物が多発するようになる。例外は Si 0.85% の場合で、大粒子は1回目から4回目まですべて球形であり、中粒子もまた球形粒子が多数を占めた。

以上大粒子と中粒子の粒子数、粒径、形態に及ぼす Si 添加量および試料採取法の影響を述べたが、小粒子も、これらの条件によつて大きさ、形態が著しい影響を受ける。

Photo. 3 に、代表的な試料から抽出した小粒子を示した。

Si 0.1%、シリカチューブ採取の場合、小粒子は平均直径 0.5μ の球形粒子と枝の直径 0.3μ の樹枝状介在物から成りたつているが、Si 0.1%、Cu サンプラーでは、樹枝状介在物が消失し、小粒子は球形粒子のみとなる。また粒子直径は $0.2 \sim 0.5 \mu$ で、シリカチューブの場合と比較すると、かなり小さい。逆に Si 0.1%、石英

サンプラー(空冷)では、球形粒子は著しく減少し、樹枝状介在物と棒状介在物が大半を占める。このさいの球形粒子は直径やく 1μ 、樹枝状介在物は枝の直径 $0.3 \sim 0.5 \mu$ で、シリカチューブの場合より大きい。また Si 0.42%、シリカチューブの小粒子には、平均直径 0.5μ の球形粒子と枝の直径 0.3μ の樹枝状介在物のほかに、直径 $0.5 \sim 1.5 \mu$ の double-leaf type や raspberry type の粒子が含まれる。なお樹枝状介在物は Si 0.1%、シリカチューブの場合より少ない。さらに Si 0.04%、シリカチューブの場合も示したが、この場合小粒子はすべて球形であつた。

3.4 1600°C の溶鉄から採取した試料中の介在物

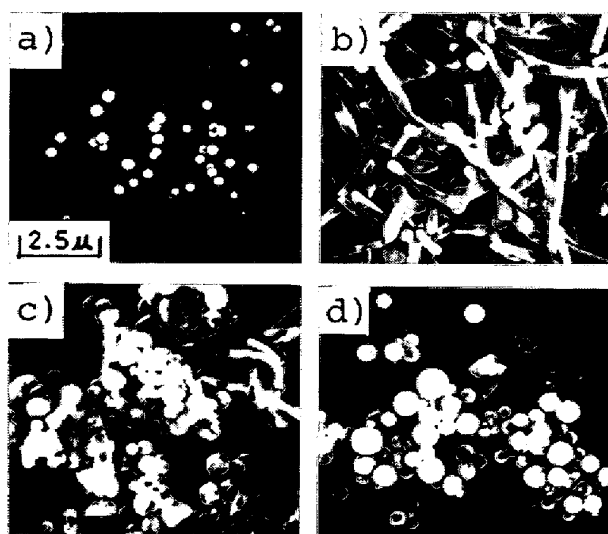
次に、初期状態である 1600°C の溶鉄から試料採取したさいの介在物の生成状況を検討した。

Photo. 4 には、Si 0.1% 添加後1回目と4回目の冷却直前の溶鉄からシリカチューブで採取した試料の抽出介在物を示したが、この場合大粒子はまったく存在せず、介在物は中粒子と小粒子の2種類のみとなる。

このうち中粒子の粒子数は、1回目 $3 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ から4回目 $2 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ に減少し、平均粒径は 3.5μ から 5μ に増大する。また double-leaf type や raspberry type の介在物も4回目のほうが多い。

一方小粒子には、平均直径 0.5μ の球形粒子と枝の直径 0.3μ の樹枝状介在物が含まれているが、冷却加熱の繰りかえしに伴う変化はほとんど認められなかつた。

このような傾向は、Photo. 2 の冷却過程で採取した試料の中、小粒子の場合と同様であり、1600°C でほぼ平衡状態にある溶鉄から採取した試料にも冷却加熱の影響のみられることが明らかとなつた。



a) Si 0.1%, Cu sampler b) Si 0.1%, silica sampler (air cooled) c) Si 0.42%, silica tube d) Si 0.04%, silica tube.

Photo. 3. Examples of smaller particles.

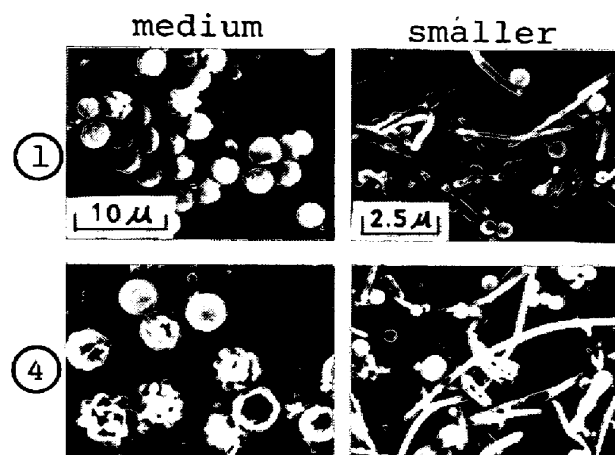
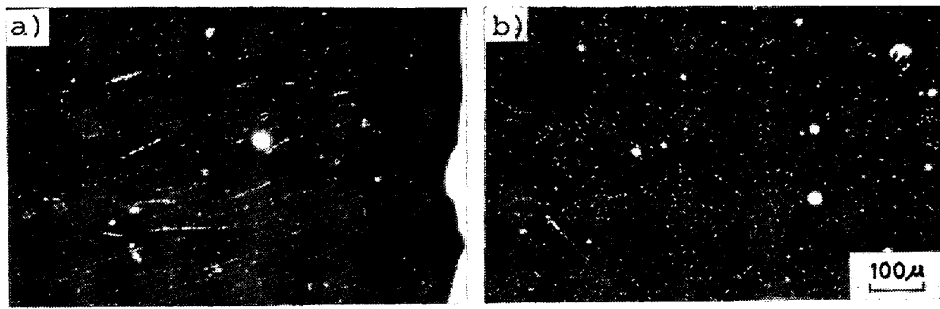
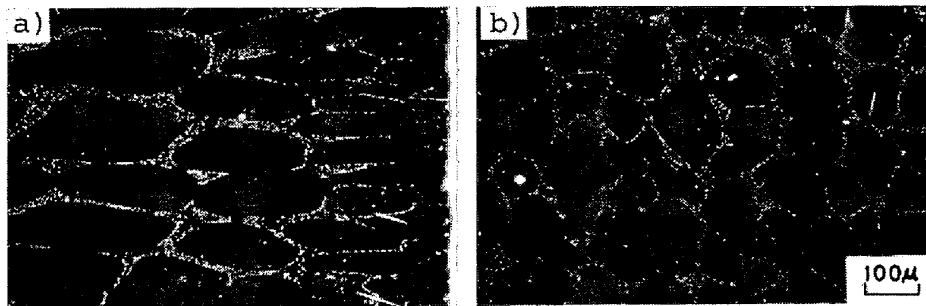


Photo. 4. Medium and smaller sized particles in the specimen quenched from 1600°C, Si 0.1%, silica tube. In such case larger particles are entirely absent.



a) parallel and b) perpendicular to heat flow.

Photo. 5. Microsection of the specimen observed in dark field, Si 0.1%, silica tube.



a) parallel and b) perpendicular to heat flow.

Photo. 6. Microsection of the specimen observed in dark field, Si 0.1%, silica sampler (air cooled).

3-5 介在物の分布状態

ここでは、エメリー紙とダイヤモンドペーストで機械的に研磨した試料断面を観察したさいの介在物の分布状態について述べる。

Photo. 5, 6 は、Si 0.1% 添加後の冷却過程でシリカチューブと石英サンプラー（空冷）によつて採取した試料の、凝固方向に平行および垂直な断面の暗視野顕微鏡像である。

これらの写真で、点状に見えるのが小粒子、大きい粒子は大粒子もしくは中粒子であるが、試料の外周部は幅 50 μ および 120 μ の部分が中粒子と小粒子の比較的少ない領域（以下 denuded zone と呼ぶことにする）となつており、その内側から中心に向かつてほぼ放射状に、典型的な cell 状の凝固組織が形成されている。

cell 間隔は、Cu サンプラー：10 μ，シリカチューブ：20 μ，石英サンプラー（水冷）：50 μ，石英サンプラー（空冷）：100 μ のていどで徐冷試料ほど大きく、いずれの場合も中心部で減少する。また徐冷試料では cell の境界部が厚くなる。

denuded zone の幅は、場所による変動が多少認められるが、平均的には Table 3 に示したように、Si 添加量が高く、冷却速度の遅い試料では増大し、また冷却加熱の繰り返しかえしに伴つてしだいに減少する。

Fig. 6a, b は、シリカチューブと石英サンプラー（空冷）で採取した試料の平行断面で、直径を中心線とする

Table 3. Average width of denuded zone.

Added Si%	Sampler	Number of cycle	Width(μ)
0.1	Cu sampler	①~④	0~10
	Silica tube	①	50
		④	30
	Silica sampler (water quenched)	①	80
		④	50
	Silica sampler (air cooled)	①	120
④		80	
0.42	Silica tube	①	120
		④	70

幅 1 mm（シリカチューブ）と 2 mm（石英サンプラー）の断面の、長さ 0.5 mm と 1 mm の面内に含まれる中粒子の粒子数を各区画ごとにプロットしたものである。中粒子は denuded zone の内側から発生しており、また中心部で若干多発する傾向がある。

このように明視野および暗視野顕微鏡によつて多数の試料を観察し、介在物の分布状態を検討したが、その結果、大粒子は試料の断面にまったく at random に分布しているのに対し、中粒子は cell 状凝固組織の cell の内部に、小粒子は cell の境界部に選択的に存在することが確認された。

大、中、小粒子については、分布状態のほかさらに大きさに明確な差のあること、また中粒子と小粒子は大粒子と異なり、試料の凝固条件によつて大きさ、粒子数、形態を含むすべての生成状況の著しく変化することなどが明らかにされている。

これらの事実を勘案すると、大粒子は 1555°C まで

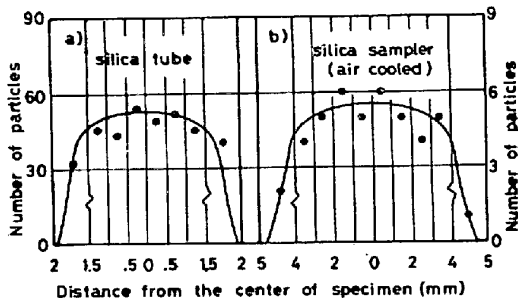


Fig. 6a,b. Changes in the number of the medium sized particles observed in the areas of 1 mm width \times 0.5 mm length (silica tube) and 2 mm width \times 1 mm length (silica sampler, air cooled) along the diameter of specimen, Si 0.1%.

の冷却過程で生成し、成長したもの、また中粒子は試料の凝固時固液界面の前方で生成したものが、成長初期に固相内に捕捉されたもの、さらに小粒子は最終凝固相である cell の境界部に析出したものと断定してよからう。

3-6 1645°C からの冷却過程で生成する SiO₂ 介在物

本研究では、Fig. 1 に示したように、1645°C で Si 0.42% 添加後冷却加熱を繰り返えし、1600°C、1555°C の各時点でシリカチューブによって試料採取する実験も行なった。この場合も、介在物は大きさの異なる大、中、小粒子に区分されるが、ここでは主として大粒子の挙動を説明する。

なお 1645°C から冷却するさい、電源を切断するか(準静止浴)、高周波炉の出力を 6.5 kW から 3 kW に下げる(攪拌浴)二つの方法をとった。1555°C までの冷却時間は、準静止浴では 65 s、攪拌浴では 90 s の程度であり、この間に溶鉄の全酸素濃度は 5% または 15% 減少した。

Fig. 7a, b に、準静止浴の冷却過程で生成した大粒子の粒度分布を示した。

1600°C の大粒子は、平均粒径が 1 回目 5 μ から 4 回目 22 μ に増大するが、1555°C の試料には、6 μ から 25 μ の大粒子のほかに、2 回目以降からこれより大きさの小さい 7 μ から 15 μ の大粒子が含まれている。すなわち、1555°C の 2 回目以降の試料には、1645°C から 1600°C までの第 1 段階と、1600°C から 1555°C までの第 2 段階の冷却過程で生成した 2 種類の大粒子の存在することがわかった。

Fig. 8 は、1600°C と 1555°C の大粒子の粒子数、平均粒径の変化を一括したものである。1555°C の結果については、実線で第 1 段階で生成した大粒子の粒子数と粒径変化を、破線で大粒子の総数と第 2 段階の大粒子

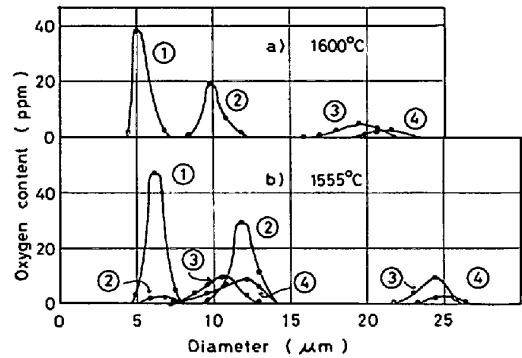


Fig. 7a,b. Size distribution of the larger particles in the specimens taken from the melt at 1600°C and 1555°C during cooling from 1645°C, Si 0.42%, quasi-static melt.

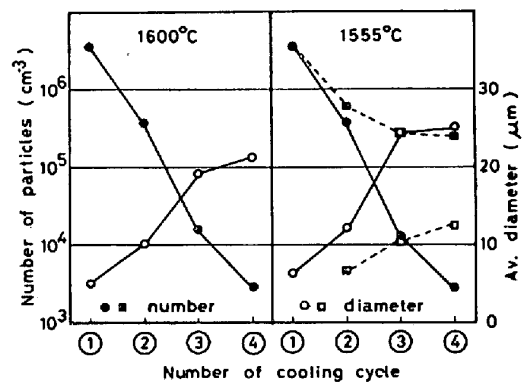


Fig. 8. Changes in the number and diameter of larger particles due to the repeated cooling from 1645°C to 1555°C, Si 0.42%, quasi-static melt. In the figure (1555°C) the solid lines refer to the particles formed during cooling from 1645°C to 1600°C. The dashed lines show the total number of particles formed from 1645°C to 1555°C and the diameter of particles formed from 1600°C to 1555°C.

の粒径変化を表示した。

1600°C の大粒子数は 1 回目やく $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ から 4 回目 $3 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ に減少し、1600°C の平衡状態から冷却した場合よりも、冷却加熱の繰り返えしに伴う減少率が多い。これに対して 1555°C では、2 段階にわたる粒子生成のため、4 回目でもほぼ $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ の大粒子が存在する。

ここで注目すべき点は、1600°C の大粒子と 1555°C の試料の第 1 段階で生成した大粒子の粒子数が、各時点ともよく一致することである。

この事実は、両者が明らかに同一の粒子であり、1555°C の第 1 段階の大粒子は、1600°C で生成していた大粒子がそのまま以後の冷却過程で成長したものであることを示す有力な証拠である。このことから、冷却過程における SiO₂ 粒子の成長は、少なくとも μ 程度の大きさ

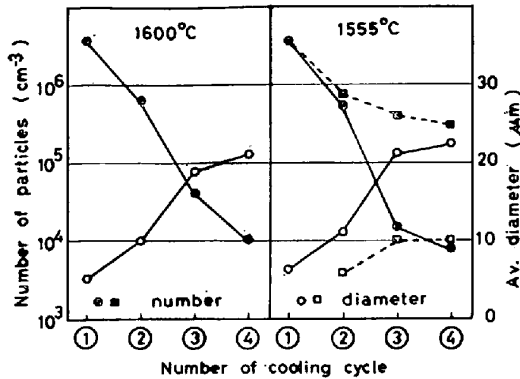


Fig. 9. Changes in the number and diameter of larger particles due to the repeated cooling from 1645°C to 1555°C, Si 0.42%, stirred melt. In the figure (1555°C) the solid lines refer to the particles formed during cooling from 1645°C to 1600°C. The dashed lines show the total number of particles formed from 1645°C to 1555°C and the diameter of particles formed from 1600°C to 1555°C.

に成長した粒子同志の衝突、凝集によるものではなく、これとは異なる機構で進行すると考えられる。

粒子形態の変化は、1600°C から冷却した場合とほぼ同様で、1600°C、1555°C いずれの試料も3回目以降から raspberry type の介在物が多発するようになる。また1555°C の試料では、第1段階よりも第2段階の大粒子に raspberry type が多い。

次に攪拌浴における実験結果であるが、Fig. 9 に大粒子の粒子数、平均粒径の変化を示したように、この場合も、1555°C の試料には2回目以降から大きさの異なる2種類の大粒子が生成している。

全酸素濃度が1555°C までの冷却過程でやく15%減少することを反映して、1555°C の第1段階の大粒子は1600°C の大粒子より、粒子数が若干少ないが、この点を除けば、冷却加熱の繰り返しに伴う粒子数と粒径の変化は、準静止浴の場合とほぼ合致する。

この事実は、攪拌浴と準静止浴における大粒子の成長機構に本質的な差のないことを物語っている。したがって、大粒子の成長をμ程度の大きさの粒子同志の衝突、凝集機構によつて説明することは同様に不合理であり、攪拌浴でも、このような成長粒子の衝突、凝集はほとんど起こらないと考えるのが妥当である。

両者の相違がもつとも顕著なのは、粒子形態である。攪拌浴では3回目以降も球形粒子が多い。また raspberry type の介在物も、凹凸の小さい球形に近いものが大半であつた。

なお中粒子と小粒子の生成状況は、攪拌浴と準静止浴でほとんど差が認められなかつた。

中粒子の粒径は、1600°C が4~5μ、1555°C が3~4μであり、冷却加熱の繰り返しに伴つて粒径は増大し、また double-leaf type や raspberry type の介在物が多発する。小粒子には、直径0.3~1μの球形粒子、直径0.5~1.5μの double-leaf type, raspberry type の粒子および枝の直径0.2μの樹枝状介在物が含まれるが、冷却加熱の繰り返しとともに球形粒子は減少し、double-leaf, raspberry type の粒子の増加する傾向がみられる。

3.7 介在物の形態

冷却凝固時に生成した SiO₂ 介在物の形態については、これまで特徴的な点をその都度説明してきたが、本節ではこれらの結果を大、中、小粒子ごとに整理し、粒子形態と実験条件との関連を総合的な観点から検討した。

Table 4 に、実験条件と形態を一覧表として示した。

大粒子は、Si 添加量、試料採取法に無関係に、冷却加熱の繰り返しとともに球形粒子から次第に raspberry type に変化する。4回目の大粒子には、このものが60~80% 含まれるのが通常である。ただ Si 0.85% の場合は例外で、このような形態変化は起らず、1回目から4回目まですべて球形であつた。また攪拌浴で生成した大粒子も球形が多い。

中粒子についても、冷却加熱の繰り返しに伴つて同様に double-leaf type や raspberry type の介在物が多発するようになる。しかしながらこの種の介在物の発現率は、大粒子の場合と異なり、Si 添加量、採取法によつて著しく変化する。Si 0.85% または Cu サンプラーで採取した試料では、4回目でも発現率はたかだか20%で、球形粒子が多い。このような場合、球形粒子以外は double-leaf type が主で、raspberry type の少ないのが特徴である。これに対して石英サンプラー(空冷)では、逆に球形粒子が少なく、2回目以降からは大半が raspberry type となる。一般に徐冷試料には double-leaf-type は存在しない。また Si 0.04% の場合は、石英サンプラー(空冷)で採取した試料に例外として raspberry type が生成するが、その他の採取法ではつねに球形であつた。

次に小粒子であるが、小粒子の形態変化は大粒子、中粒子の場合よりさらに顕著である。

まず Si 0.04% の小粒子は、いかなる場合もすべて球形であつた。一方 Si 0.1% の場合には、Cu サンプラーでは球形粒子、シリカチューブでは球形粒子と樹枝状介在物および少量の棒状介在物、石英サンプラー(空冷)では樹枝状介在物と棒状介在物および少量の球形粒子と

Table 4. Various forms of silica inclusions.

The abbreviations used are as follows : s, spherical ; dl, double-leaf type ; rs, raspberry type ; dn, dendritic ; ro, rod like

Sampler	Si%	Size	①	②	③	④
Silica tube	0.04	Larger	s	s	s, rs	s, rs
		Medium	s	s	s	s
		Smaller	s	s	s	s
	0.10	L	s	s	s, rs	s, rs
		M	s	s	s, dl, rs	s, dl, rs
		S	s, dn	s, dn	s, dn	s, dn
	0.42	L	s	s	s, rs	s, rs
		M	s	s	s, dl, rs	s, dl, rs
		S	s, dl, rs, dn	s, dl, rs, dn	s, dl, rs, dn	s, dl, rs, dn
	0.85	L	s	s	s	s
		M	s	s	s, dl	s, dl
		S	s, dl, dn	s, dl, dn	s, dl, dn	s, dl, dn
Cu sampler	0.10	L	s	s	s, rs	s, rs
		M	s	s	s, dl	s, dl
		S	s	s	s	s
Silica sampler (air cooled)	0.10	L	s	s, rs	s, rs	s, rs
		M	s	rs	rs	rs
		S	dn, ro	dn, ro	dn, ro	dn, ro

なり、採取法による変化が著しい。

また Si 0.42, 0.85% の場合は、採取法に関係なくいずれの試料にも、球形、double-leaf、raspberry、樹枝状の4種の小粒子が現れる。ただ 0.85% のほうが球形と double-leaf が多く、raspberry の比率は少ない。また両者とも、冷却加熱の繰り返しに伴って球形と double-leaf type は減少し、raspberry type の増加する傾向が認められた。

なお Si 0.1% 以上の試料に発現する樹枝状と棒状介在物は、Si 添加量の増大とともに著しく減少する。

以上本実験で観察された SiO₂ 介在物の形態を総括したわけであるが、大、中、小粒子の形態変化には、1) 冷却加熱の繰り返しに伴って球形粒子は減少し、double-leaf もしくは raspberry type の介在物が増加する、2) Si 添加量の高い場合や Cu サンプラーのような急冷試料では球形粒子が多く、raspberry type は少ない、3) 徐冷試料では raspberry type が生成しやすい、などいくつかの共通点がみられる。

この事実は、これら3種の介在物の形態変化が明らかに同一の因子によつて支配されていることを物語っている。

このようなことから、冷却凝固時の介在物の生成機構を解明するためには、粒子形態との関連にもつねに留意しつつ考察を進めることが不可欠と考えられる。

4. 結 言

Fe-Si-O 溶融合金の冷却凝固過程における SiO₂ 介在物の生成機構を明らかにするため、1645°C または 1600°C に保持した SiO₂ りつぼ中の溶鉄を 1555°C に冷却したのち、再び加熱してこれらの温度に保持するという冷却加熱操作を数回繰り返して、各冷却過程の

1600°C および 1555°C で採取した試料について、介在物の生成状況を詳細に検討した。

得られた結果を要約すると、

1) 介在物はいずれの場合も、大、中、小と大きさの異なる、しかしながらそれぞれがほぼ均一な大きさの3種類の粒子から成りたつている。

2) これら3種の粒子の粒径、粒子数、形態は、冷却加熱の繰り返し、Si 添加量および試料採取法など実験条件によつて著しく変化する。

3) 採取試料は外周部が中、小粒子の少ない denuded zone となつており、その内側から典型的な cell 状凝固組織が形成されている。

4) 大粒子は試料の断面に at random に分布しているが、中粒子は cell 状凝固組織の cell の内部に、また小粒子は cell の境界部に存在する。

5) このような結果から、大粒子は冷却過程で生成したもの、中粒子は試料の凝固時固液界面の前方で生成したもの、さらに小粒子は最終凝固相である cell の境界部に析出したものと断定した。

6) 1645°C からの冷却時 1600°C と 1555°C で採取した試料の大粒子は、準静止浴、攪拌浴とも粒子数がよく一致する。このことから、大粒子の成長は μ ていどの大きさの SiO₂ 粒子同志の衝突、凝集によるものではないことが明らかとなつた。

おわりに臨み、本研究の遂行に当たつて終始有益な御助言をいただいた東北大学金属材料研究所松本昇助教授に深く感謝する。

Appendix

1) 大粒子の粒子数と酸素量
直径 $D_1, D_2, \dots, D_i \mu \dots$ の大粒子がそれぞれ $n_1, n_2, \dots, n_i \dots$ の割合 ($n_1 + n_2 + \dots + n_i \dots = 1$) で含

まれる試料の断面で、粒径が中粒子の直径 D_m より大きな粒子として観察される D_i グループの大粒子の単位面積当たりの粒子数を $(N_A)_{im}$ とすると、単位体積当たりの粒子数 $(N_v)_i$ は、

$$(N_v)_i = n_i N_v = \frac{(N_A)_{im}}{f_{im} D_i} \dots\dots\dots (1)$$

ここで N_v は単位体積当たりの大粒子の総数、また f_{im} は直径 D_i の大粒子が試料断面で D_m より大きく観察される確率で、近似的に次式で与えられる。

$$f_{im} = \sqrt{1 - \left(\frac{D_m}{D_i}\right)^2} \dots\dots\dots (2)$$

(1)式をすべてのグループについて加算すると、単位面積当たりの大粒子の総数 $(N_A)_m$ と N_v の関係がえられる。

$$N_v = \frac{(N_A)_m}{\sum_i n_i f_{im} D_i} \dots\dots\dots (3)$$

また直径 D_i の大粒子の酸素量 C_0 (Wt%) は、

$$C_0 = \frac{10^{-10} \pi}{6} \frac{\rho_{SiO_2}}{\rho_{Fe}} \frac{M_{O_2}}{M_{SiO_2}} n_i N_v D_i^3 \dots\dots\dots (4)$$

ρ_{SiO_2} : SiO₂ の密度 (2.3 g·cm⁻³)

ρ_{Fe} : 固体鉄の密度 (7.8 g·cm⁻³)

M_{SiO_2}, M_{O_2} : SiO₂ および酸素の分子量

したがって抽出介在物を観察して大粒子の粒度分布から n_i と、中粒子の直径 D_m を決定しておき、さらに試料断面で D_m より大きな大粒子の粒子数を計数すれば、(2), (3), (4)式より N_v と C_0 を求めることができる。Fig. 2 および Fig. 7 に示した大粒子の粒度分布は、このようにして求めた C_0 と粒度の関係をプロットしたものである。

大粒子の計数は、通常 3~4 個の異なる断面で行ったが、測定誤差はたかだか ±5% であつた。なお raspberry type の介在物については、突起部も含めた粒子の直径が D_0 、中心球の直径が D_1 の場合、直径 (D_0

+ D_1)/2 の球形粒子と同一体積と近似した。酸素量の見積もり誤差はたかだか ±20% と考えられる。

2) 中粒子の粒子数と酸素量

中粒子の単位体積当たりの粒子数 N_v^m および酸素量 C_0^m は、cell の内部に分布している粒子のうち、直径 $\leq D_m$ の粒子の単位面積当たりの粒子数 N_m から、次式によつて計算した。

$$N_v^m = \frac{N_m - N_v \sum_i n_i f'_{im} D_i}{D_m} \dots\dots\dots (5)$$

$$C_0^m = \frac{10^{-10} \pi}{6} \frac{\rho_{SiO_2}}{\rho_{Fe}} \frac{M_{O_2}}{M_{SiO_2}} N_v^m D_m^3 \dots\dots\dots (6)$$

f'_{im} は、直径 D_i の大粒子が D_m より小さな粒子として観察される確率である。

$$f'_{im} = 1 - f_{im} \dots\dots\dots (7)$$

粒子数と酸素量の見積もり誤差は、それぞれ ±10% および ±30% と考えられる。

文 献

- 1) E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 2100
- 2) G. FORWARD and J. F. ELLIOTT: Met. Trans., 1 (1970), p. 2889
- 3) J. F. ELLIOTT: Proceedings ICSTIS Part 1 (1970), p. 416
- 4) 坂上六郎, 笹井興士: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1953
- 5) N. ARITOMI and K. GUNJI: Trans. ISIJ, 19 (1979), p. 152
- 6) N. ARITOMI and K. GUNJI: Trans. ISIJ, 20 (1980), p. 26
- 7) 坂上六郎, 笹井興士: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1189
- 8) 坂上六郎, 笹井興士: 鉄と鋼, 現在投稿中
- 9) 笹井興士, 坂上六郎: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 798
- 10) 佐久間健人, 西沢泰二: 日本金属学会会報, 10, (1971), p. 279
- 11) R. T. DEHOFF and F. N. RHINES: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 975