

© 1982 ISIJ

論 文

# Fe-Si-O 溶融合金の冷却過程における SiO<sub>2</sub> 介在物の生成機構

坂上 六郎\*・笹井 興士\*<sup>2</sup>

## The Formation Mechanism of Silica Inclusions during the Cooling of Fe-Si-O Alloy Melts

Rokuro SAKAGAMI and Takashi SASAI

### Synopsis :

Dissolved oxygen contents of Fe-Si-O alloy (0.1% Si addition) were determined at 1555°C during repeated cooling from 1600°C to 1555°C. The difference between the dissolved oxygen contents at 1600°C and 1555°C was significantly greater than the oxygen content corresponding to the larger sized silica particles formed during such cooling processes. This means that, besides the larger sized particles, a large number of very fine silica particles are present in the melt. It was thus proposed that very fine silica, presumably of several tens angstrom in size, precipitated easily in the melt with decreasing temperature and silica particles were formed by their successive adhesion to the possible nuclei suspended in the melt.

From a striking resemblance of morphology between the double-leaf type inclusion and the precursor of spherulite, the morphology of silica particles was explained on the basis of the regular branching mechanism known well as the formation mechanism of spherulite.

## 1. 緒 言

前報では Fe-Si-O 溶融合金の冷却凝固過程に生成する SiO<sub>2</sub> 介在物の粒子数, 粒径, 分布状態などを詳細に調査したが<sup>1)</sup>, 採取した試料には溶鉄の冷却過程で生成した大粒子および試料の凝固時に生成した中粒子と小粒子の3種が存在し, またこれら粒子の生成状況は, 冷却加熱の繰り返し, Si 添加量, 試料採取法等実験条件によつて著しくかつ特徴ある変化をすることを明らかにした。

しかしながらこれら介在物の生成機構を解明するためには, 1) 冷却過程における溶鉄の溶解酸素濃度の変化, 2) 凝固時の溶質の偏析の挙動, 3) 粒子形態と生成機構との関連等なお検討を要する問題が残されている。

本研究ではこれらの問題点に着目してさらに二, 三の実験を補足したが, 本報ではこれらの結果を述べるとともに, これまでえられた知見に基づいて考察した冷却過程における SiO<sub>2</sub> 介在物の生成機構について報告する。

## 2. 実験結果と考察

### 2.1 冷却過程における SiO<sub>2</sub> 介在物の生成機構

#### 2.1.1 溶解酸素濃度の測定

前報で, 大粒子はμていどの大きさの SiO<sub>2</sub> 粒子同志の衝突・凝集によつて成長したものではないことを結論したが, このような事実を前提として大粒子の生成・成長機構を考察する場合には, 冷却過程における溶鉄の溶解酸素濃度の変化を把握することが不可欠と考えられる。

そこで本実験では, シリカをつばに溶解した電解鉄やく 600g に Si 0.1% 添加後, Fig. 1 の手順に従つて 1600°C から 1555°C に数回冷却加熱を繰り返し, 冷却過程の 1555°C の各時点②, ③, ④, ⑤, ⑥ および 1555°C の平衡状態⑦の溶解酸素濃度を放射性シリコンを利用する方法によつて測定した。

実験方法としては, 1600°C で 20 min 保持した溶鉄に, Ar ガスを流してある内径 10 mm の石英サンプラーの底部を浸漬してから電源を切断し, 途中 1580°C で所定量の放射性シリコンをサンプラー内に投下し, 予熱する。温度が 1555°C に低下したときサンプラーをさらに溶鉄中に浸漬し, 底より 50 mm の位置にあけた小孔よりやく 10 g の溶鉄を採取し, 水中急冷した。ま

昭和 55 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 9 月 14 日受付 (Received Sept. 14, 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, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

\*<sup>2</sup> 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, Tohoku University, Now Japan Metals and Chemicals Co. Ltd.)

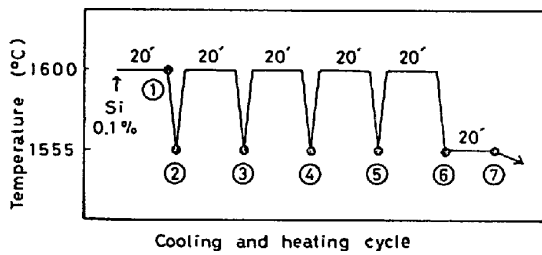


Fig. 1. Cooling and heating cycle carried out for the determination of the dissolved oxygen contents of Fe-Si-O alloy (Si 0.1%).

た溶解酸素濃度を計算するさいの基準試料として、1600°C で平衡状態にある溶鉄からも同様な手法によつて試料①を採取した。

試料の 3~5 g を温硫酸 (1+9) で溶解後、ろ過、洗浄、灰化し、抽出した残渣の放射能強度を端窓型 GM 管によつて測定した。測定原理および溶解酸素濃度の計算方法は既報で詳述したので<sup>2)</sup>、ここでは省略する。なお基準試料の溶解酸素濃度としては、この試料の酸素分析値 185 ppm を用いた。

Table 1. The dissolved oxygen contents of Fe-Si-O alloy at 1555°C, determined by using the equilibrium oxygen content at 1600°C as the reference.

Cooling Time from 1600°C to 1555°C (s)	Dissolved Oxygen Contents (ppm)						
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
35	185	125	128	111	116	124	118
20	185	115	123	119	120	116	121

Table 1 に②から⑦までの各時点の溶解酸素値を示した。この実験ではるつぼの周りに充填する  $Al_2O_3$  粉の粒度と詰め方を調節して冷却速度を変化させたが、上段は 1555°C までの冷却時間が 35 s、下段は 20 s のときの結果である。表から明らかなように、温度が 20~35 s ていどの時間で低下する場合には、冷却過程の 1555°C の溶解酸素濃度は、いずれも平衡状態⑦の酸素値 120 ppm にほぼ一致することが確認された<sup>†</sup>。

この事実は、初酸素濃度 185 ppm と 120 ppm との差  $\Delta O = 65$  ppm の酸素が、1555°C に低下した時点ではすでに  $SiO_2$  に変化していることを意味する。

しかも前報で述べたように<sup>1)</sup>、1555°C の各時点の全酸素濃度は 1600°C の初酸素濃度に等しいから、このさいの変化はるつぼ壁ではなく、溶鉄内部で進行したものであり、また生成した  $SiO_2$  は全量が溶鉄中に存在す

† ①を基準とし、放射能の計数率から計算した⑦の溶解酸素値 120 ppm は、この組成の溶鉄の 1555°C における平衡酸素値とよく一致する<sup>3)</sup>。このことは、放射性シリコンを利用して求めた各時点の溶解酸素値が妥当なことを裏付けている。

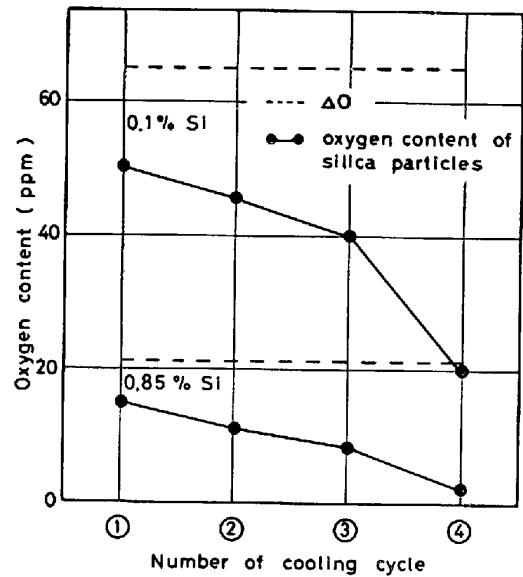


Fig. 2. Comparison of the oxygen content of larger sized silica particles and  $\Delta O$ .  $\Delta O$  is the difference between the dissolved oxygen contents of Fe-Si-O alloy at 1600°C and 1555°C.

ると解される。

#### 2.1.2 微細 $SiO_2$ の生成

以上述べたように、Si 0.1% 添加の場合は、冷却過程で 1600°C と 1555°C の平衡酸素値の差  $\Delta O$  はすべて  $SiO_2$  に変化するが、この間に生成した大粒子の酸素量と比較すると Fig. 2 のようになる。大粒子の酸素量の見積り誤差はたかだか  $\pm 20\%$  なので<sup>4)</sup>、図から大粒子の酸素量は  $\Delta O$  より明らかに小さく、また両者の差は冷却加熱の繰り返しかえしに伴つて増大することがわかる。大粒子は試料の凝固時に若干成長したものであることを考慮すると、1555°C における両者の実際の差は図の結果よりさらに大きくなると考えてよい。

すなわち 1555°C の溶鉄中には、大粒子となつている  $SiO_2$  のほかに、両者の差に相当する分だけ余分の  $SiO_2$  の存在することが明らかとなつた。

なお Si 添加量の異なる溶鉄の冷却過程においても、1555°C の溶解酸素濃度が平衡酸素値に一致するとする<sup>4)</sup>、大粒子の酸素量と  $\Delta O$  の間には類似の関係が認められる。図には 1 例として Si 0.85% の場合を併記した。

ここで問題となるのは余分の  $SiO_2$  であるが、冷却過程では大粒子以外に、光学顕微鏡、走査電顕等によつて観察可能な大きさの粒子は生成しないことが確認されている。したがつてこのものは、このような手段によつては観察不可能なきわめて微細な  $SiO_2$  であると考えざるをえない。既報では<sup>2)</sup>、Si 脱酸後溶鉄中に放射性シリコンと活発な置換反応を起こす微細な介在物が多数生成す

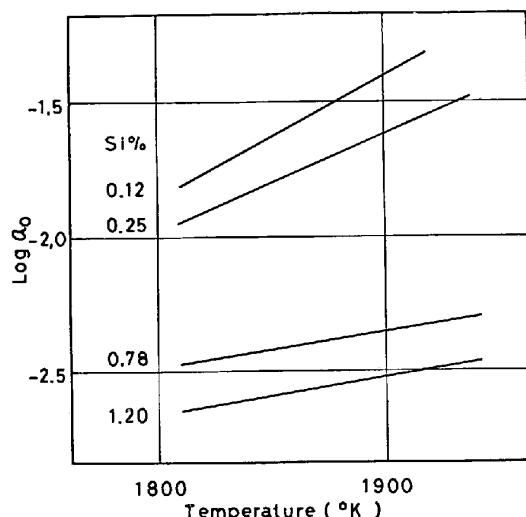


Fig. 3. Changes in the oxygen activities of Fe-Si-O alloys of various silicon contents during cooling from 1700°C.

ることを指摘したが、冷却過程における SiO<sub>2</sub> 生成の場合も事情はまったく同様といえることができる。

また V. I. YAVOISKY らも Fe-Si-O 溶融合金 (0.12 wt%~1.2 wt%Si) の 1700°C からの冷却過程における酸素活量の変化を電気化学的に測定しているが<sup>4)</sup>、Fig. 3 の結果から、溶解酸素濃度は温度の低下に伴ってつねにその温度の平衡酸素値を示しながら減少すると報告している。

これら二つの事実は、少なくとも冷却過程では溶解酸素濃度がつねにその温度の平衡値となるように、微細 SiO<sub>2</sub> が温度の低下とともに容易にかつ連続的に生成することを物語っている。

一方大粒子の生成時期であるが、Si 0.42% 添加後の冷却加熱の繰り返しで、Fig. 4 の各時点で採取した試料を観察すると、Photo. 1 のように、1590°C の試料にもすでに 5 μm 程度の大きさに成長した大粒子が存在する。したがって、大粒子の生成・成長も冷却直後から進行すると考えられる。

次節ではこれらの点を前提として、大粒子の生成機構を考察する。

### 2.1.3 冷却過程における大粒子の生成機構

溶鉄とは別相であるはずの微細 SiO<sub>2</sub> が温度の低下とともに連続的に生成し、またこれと並行して大粒子の成長も進行するという事実は、溶鉄中に SiO<sub>2</sub> の核発生に有効に働く不純物微粒子がきわめて多数存在しており、冷却過程では、これらがその有効度に応じて順次下地となつて SiO<sub>2</sub> が核発生し、以後 SiO<sub>2</sub> 粒子に成長すると考えれば説明可能のように思われる。

ところでこの考え方によれば、早期に核発生した SiO<sub>2</sub>

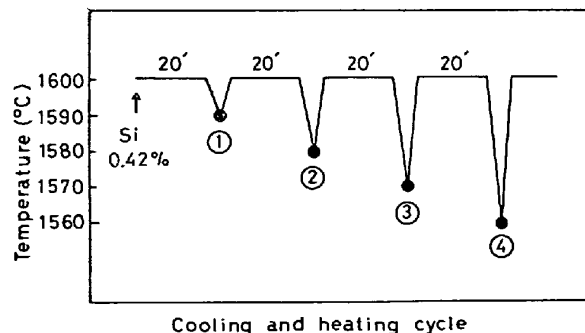


Fig. 4. Cooling and heating cycle from 1600°C to various temperatures.

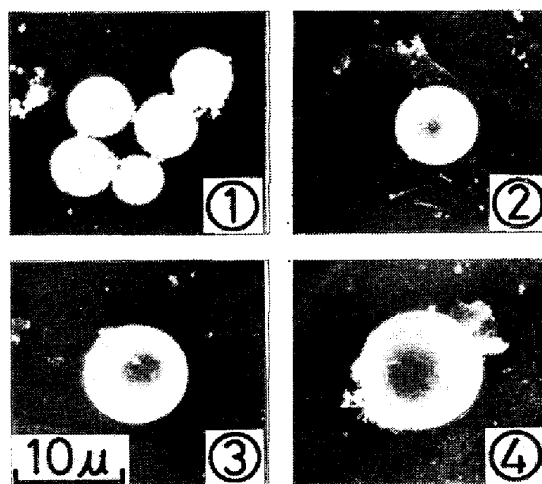


Photo. 1. Larger sized silica particles in specimens sampled during the repeated cooling shown in Fig. 4.

ほど大きな粒子に成長するから、温度が 1555°C に低下したとき、溶鉄中には微細 SiO<sub>2</sub> から大粒子まで生成時期に応じて大きさの異なる大小さまざまな SiO<sub>2</sub> 粒子が存在するはずであり、また大粒子の粒子数は冷却過程でさらに増大すると期待される。

しかしながら前報で明らかにしたように<sup>1)</sup>、1600°C から 1555°C への冷却時に生成した大粒子の大きさはほぼ均一であり、また 1645°C からの冷却途中 1600°C と 1555°C で採取した試料の大粒子数は一定であつた。

粒度が均一なことと粒子数が一定という事実は、大粒子の生成挙動のもつとも基本的な特徴とみなされるが、不均質核生成-成長の考え方によつてこれを説明することはきわめて困難である。問題は結局微細 SiO<sub>2</sub> が連続的に生成する事実と、一旦生成した SiO<sub>2</sub> は以後大粒子まで成長するという考え方を両立させようとしたことに帰着するわけであるが、このような事情を勘案すると、冷却過程の SiO<sub>2</sub> 介在物の生成機構は、従来の核生成-成長理論とは異なる観点から出発することが不可欠と考えられる。

ところで SiO<sub>2</sub> が過飽和度をほとんど必要とせず、温

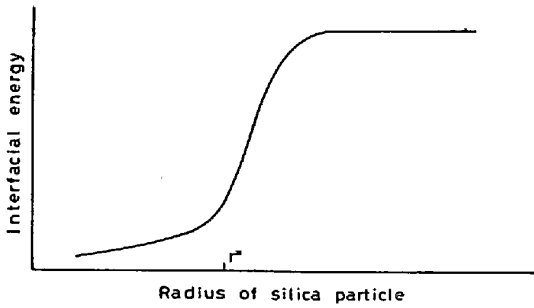


Fig. 5. Interfacial energy of a silica particle.  $r^*$  denotes the critical radius above which the interfacial energy increases rapidly.

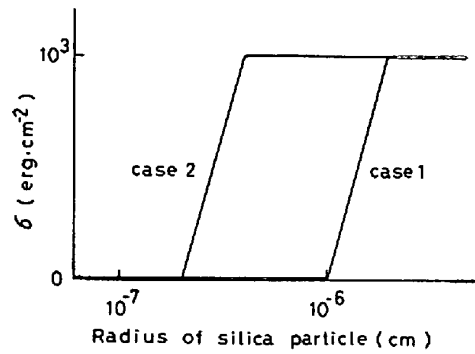


Fig. 6. Relationships between the interfacial energy of a silica particle and its radius, assumed for the calculation of  $\Delta G$ .

度の低下とともに連続的に生成する事実は、生成する  $\text{SiO}_2$  の界面エネルギーが著しく小さく、 $\text{SiO}_2$  の生成があたかも均一反応のように進行することを示唆している。

そこで  $\text{SiO}_2$  の界面エネルギーは、Fig. 5 に示したように、粒径の小さいとき著しく小さく、臨界の大きさ  $r^*$  以上から急激に増大して、バルクの大きさに達したとき通常の界面エネルギー値をとると仮定する<sup>12</sup>。

次にこのような仮定のもとに、 $\text{SiO}_2$  の生成に伴う遊離エネルギー変化  $\Delta G$  を計算した。このさい温度が  $1600^\circ\text{C}$  から  $1555^\circ\text{C}$  に低下してから  $\text{SiO}_2$  が生成する等温変化を想定すると、

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma + 4/3\pi r^3 \Delta G_V \dots\dots\dots (1)$$

$$\Delta G_V = \frac{1828R}{V} \ln \frac{K_{\text{Si}}(1828\text{K})}{K_{\text{Si}}(1873\text{K})} \dots\dots\dots (2)$$

$r$  : 粒子の半径  $\sigma$  :  $\text{SiO}_2$  の界面エネルギー

$\Delta G_V$  : 単位体積の  $\text{SiO}_2$  を生成するさいの遊離エネルギー変化

$V$  :  $\text{SiO}_2$  のモル容積  $K_{\text{Si}}$  : Si 脱酸の平衡定数

$\Delta G_V$  は  $-200 \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-3}$  ていどの値となるが、計算の便宜上  $-6 \cdot 10^9 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3}$  とし、また  $\sigma$  と  $r$  の関係として Fig. 6 の二つの case を選んで計算すると、Fig. 7 のような模式図がえられる。なお(1)式では生成する微細な  $\text{SiO}_2$  を球形粒子と仮定しているが、2.2 節でも述べるように、微細  $\text{SiO}_2$  の形態は球形よりむしろ板状ないし針状と考えるのが妥当のように思われる。ただそのような場合でも、 $r$  を長さ、厚さ等大きさを表すパラメータとすれば、議論の一般性が損なわれることはないと考えられる。

以下それぞれの case について説明すると、

case 1

$\sigma$  が  $100 \text{ \AA} < r < 200 \text{ \AA}$  の範囲で 0 から  $1000 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$

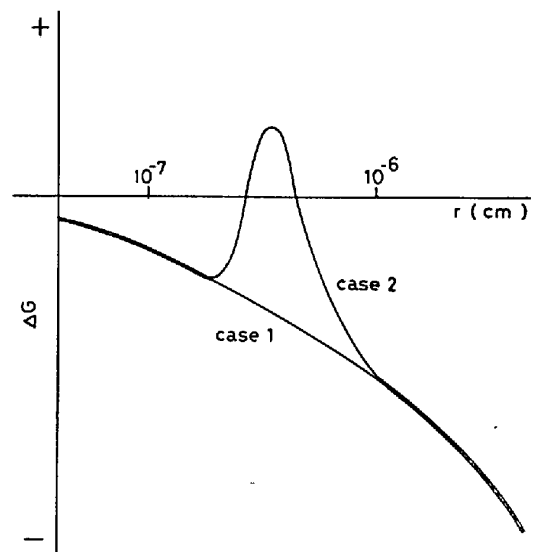


Fig. 7. Change of free energy due to the formation of a silica particle.

まで直線的に増大するとした場合であるが、 $r$  の比較的大きいところで  $\sigma$  が増大するため、 $r$  の全領域で界面エネルギー項より遊離エネルギー項の寄与が大きく、 $\Delta G$  は  $r$  の増大とともに一方的に減少する。

case 2

$\sigma$  が  $20 \text{ \AA} < r < 40 \text{ \AA}$  の範囲で 0 から  $1000 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$  に直線的に増大するとした場合で、 $\Delta G$  は  $r = 20 \text{ \AA}$  まで減少するが、 $r$  の小さい領域で  $\sigma$  が急増するため界面エネルギー項の寄与が無視できず、 $\Delta G$  は  $20 \text{ \AA} < r < 40 \text{ \AA}$  の範囲で増加するようになる。その結果  $\Delta G$  曲線には、Fig. 7 のように  $20 \text{ \AA}$  から  $100 \text{ \AA}$  にわたって barrier が現れる。

case 1 では  $\Delta G$  は  $\text{SiO}_2$  の生成・成長に伴って単調に減少するので、 $\text{SiO}_2$  は溶鉄から容易に生成し、以後大粒子まで成長することができる。したがってこの場合には、生成時期によつて大きさの異なる大小さまざまな  $\text{SiO}_2$  粒子が溶鉄中に存在することになる。

<sup>12</sup> YAVOISKY ちも前記の論文で、冷却過程では  $\text{SiO}_2$  が連続的に生成することを指摘しているが、この事実を説明するためには、生成物の粒径とその密度、界面エネルギー、組成などとの関係を考慮して、従来の核生成理論を修正する必要があることを強調している。

これに対して case 2 では SiO<sub>2</sub> は容易に生成するが、 $\Delta G$  の増大する 20 Å 以上の大きさに成長することはできず、溶鉄中には最大 20 Å までの大きさの微細 SiO<sub>2</sub> が多数生成する。しかも生成した微細 SiO<sub>2</sub> は界面エネルギーが小さく、分解する方向に  $\Delta G$  は増大するので、溶鉄中に再溶解することなく比較的安定に存在し、また微細 SiO<sub>2</sub> 同志の衝突による凝集も、それによつて  $r^*$  以上の粒子に成長することは、ここで  $\sigma$  が急増するため起こりえない。

以上 1555°C に保持した過飽和な溶鉄からの SiO<sub>2</sub> の生成挙動を、界面エネルギーが粒径によつて Fig. 5 のように変化する場合の二つの典型的な case について説明したわけであるが、界面エネルギーと粒径の間このような関係がある場合には、冷却過程においても SiO<sub>2</sub> はまったく同様な生成挙動を示すものと考えられる。

さて微細 SiO<sub>2</sub> の生成と大粒子の成長が冷却直後から並行して進行し、また大粒子の粒度が均一でかつ粒子数も一定という事実は、case 2 に該当する条件下で微細 SiO<sub>2</sub> が生成する一方、冷却過程の溶解酸素濃度が平衡酸素値に一致することから、大粒子は溶質の拡散によつて成長するのではなく、生成した微細 SiO<sub>2</sub> が構成単位となり、溶鉄中に懸濁する特定の不純物微粒子に順次付着することによつて成長すると考えると、矛盾なく説明することができる。

そこで次に、微細 SiO<sub>2</sub> から大粒子への成長過程を検討する。

微細 SiO<sub>2</sub> を厚さの無視できる板状のものとする、付着に伴う界面エネルギーの変化  $\Delta G_S$  は次式で与えられる。

$$\Delta G_S = \sigma_{OS} - \sigma_{MS} - \sigma_{OM} \dots\dots\dots (3)$$

ここで  $\sigma_{OS}$ ,  $\sigma_{MS}$ ,  $\sigma_{OM}$  はそれぞれ微細 SiO<sub>2</sub> と下地、溶鉄と下地および微細 SiO<sub>2</sub> と溶鉄間の界面エネルギーである。

下地が SiO<sub>2</sub> の場合もしくは下地の組成、構造が SiO<sub>2</sub> と類似している場合には、 $\sigma_{OS} \approx 0$  とおけるので

$$\Delta G_S \approx -\sigma_{MS} - \sigma_{OM} < 0 \dots\dots\dots (4)$$

大粒子の成長が冷却直後から開始するのは、溶鉄中に存在する多数の不純物微粒子のうち、このような条件を満たす、換言すれば下地としてもつとも有効に働く不純物に微細 SiO<sub>2</sub> が容易に付着するためである。1600°C から 1555°C への冷却加熱実験では、大粒子数が 1 回目  $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  から 4 回目  $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$  に減少することを報告したが、これはこの種の不純物の濃度が、冷却加熱の繰り返りによつて  $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  から  $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$  に減少したことを意味している。

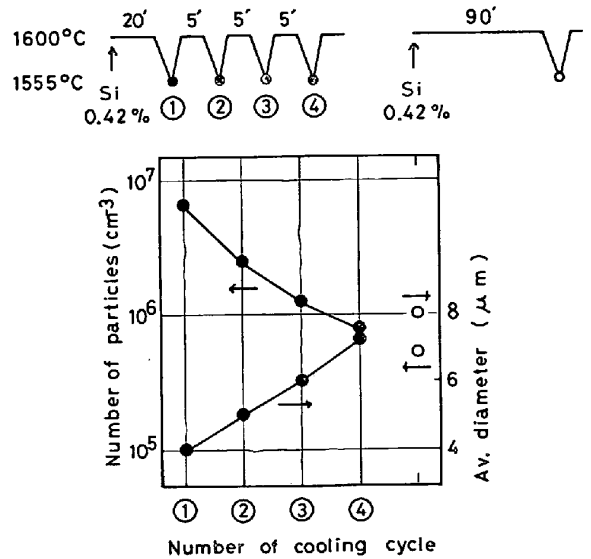


Fig. 8. Changes in the number and diameter of the larger sized particles formed during cooling from 1600°C to 1555°C.

なお Fig. 8 には、Si 0.42% 添加後 1600°C から 1555°C への冷却加熱の繰り返りかえしで、1600°C の保持時間を 5 min に短縮した場合と Si 0.42% 添加後 1600°C で 90 min 保持してから冷却して 1555°C で採取した試料の大粒子数を示した。前報の結果と比べると、両者とも粒子数の減少率は小さい。すなわち所定温度にただ長時間保持するよりは冷却加熱を繰り返りかえすほうが、またこのさい保持時間の長いほうが不純物の清浄効果の著しいことがわかる。

ここで注目すべきことは、不純物濃度が減少すると、生成した微細 SiO<sub>2</sub> の付着場所への拡散距離は増大することである。微細 SiO<sub>2</sub> は拡散する間に  $r^*$  の大きさまでは成長できるから、冷却加熱の繰り返りかえしによつて不純物濃度の減少するほど、ここに到達して付着する微細 SiO<sub>2</sub> の大きさ—構成単位—は一般に大きくなることが予測される。

また冷却過程で不純物微粒子や SiO<sub>2</sub> 粒子に付着する機会のない微細 SiO<sub>2</sub> も、 $r^*$  の大きさまでしだいに成長する。微細 SiO<sub>2</sub> の界面エネルギーは粒径とともに増大するが、(3)式から明らかのように、 $\sigma_{OM}$  の大きい場合には、 $\sigma_{OS}$  が大きく下地として有効度の低い不純物にも付着の起こることが予測される。1645°C からの冷却加熱実験では、2 回目以降の冷却過程から 1600°C 以下の温度で第 2 段の大粒子が生成したが、この現象は、温度が 1600°C に低下するまで付着せずに成長した微細 SiO<sub>2</sub> が、第 1 段のときより有効度の低い不純物にも付着するようになるためと考えられる。

構成単位としての微細 SiO<sub>2</sub> の大小は、粒子形態を支

配する因子としても重要であるが、この点については 2.2 でふれることにする。

以上冷却過程における  $\text{SiO}_2$  粒子の生成機構を、微細  $\text{SiO}_2$  の連続的な生成とこれを構成単位とした  $\text{SiO}_2$  粒子の成長を前提として説明した。

なお  $\text{SiO}_2$  の界面エネルギーとして Fig. 5 を仮定したのは、case 2 のような  $\Delta G$  曲線の導出にもつとも好都合であつたからであるが、R. C. TOLMAN や J. G. KIRKWOOD らも微小粒子の  $\sigma$  は一般に  $r$  の減少とともに減少することを報告しており<sup>5)6)</sup>、あながち唐突な仮定ではないことを付言する。

また  $\text{SiO}_2$  粒子が微細  $\text{SiO}_2$  を構成単位として成長するという考え方であるが、A. GLASNER らは<sup>7)~9)44°C</sup>で飽和する KCl, KBr 水溶液の 60°C からの冷却過程における沈殿の生成機構として、44°C 以下では温度の低下とともに KCl, KBr の微結晶 (bloc nucleus) が連続的に生成し、これらが種結晶に付着することによつて結晶に成長することを提案している。ここで述べた  $\text{SiO}_2$  粒子の生成機構は、彼らのいわゆる bloc nucleus theory と内容の類似したものといえよう。

## 2.2 $\text{SiO}_2$ 粒子の形態

本実験の試料には球形粒子をはじめとして種々の形態の介在物が観察されたが、これら粒子の形態は実験条件によつて著しく変化することを明らかにした。このようなことから、前報では、冷却凝固時の介在物の生成機構解明の一環として、形態の問題についても考察することが不可欠であると述べたわけであるが、ここでは、1) double-leaf type, raspberry type の介在物の生因 2) これらの形態が冷却加熱の繰り返しもつとも多発する理由 3) 球形粒子の生因など、もつとも特徴的な問題点を検討する。

### 2.2.1 double-leaf type の介在物

最初に double-leaf type の介在物を取りあげる。この介在物は、Photo. 2 に示したように、大きさのほぼ等しい 2 個の半球状粒子が対称的に連結したものであるが、中粒子の場合は Si 添加量 0.1% 以上、小粒子で



Photo. 2. Examples of double-leaf type silica particles.

## Gutta-percha

## Nylon 6

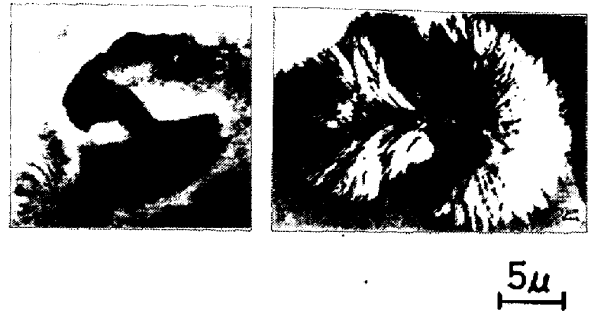


Photo. 3. The early states of Gutta-percha and Nylon 6 spherulites.

## $\text{SrSO}_4$

## $\text{SrCO}_3$

## $\text{BaCO}_3$



Photo. 4. Examples of inorganic compounds of double-leaf type.

は 0.42% 以上の 3 回目以降の試料に多発することが確認されている。

この種の介在物は、脱酸生成物としては類例のないきわめて特異なものと考えられるが、これとまったく同様な形態の小粒子は球晶（その物質の微結晶が特定の配列をとつて集合し、外形が球形をなすもの）生成の初期段階にも生成することがよく知られている。

Photo. 3 には高分子の観察例として、グッタペルカ<sup>10)</sup>とナイロン<sup>11)</sup>の場合を示した。中粒子と小粒子はいずれも試料の凝固時に生成し、成長の初期段階に固相内に捕捉されたものであることを考慮すると、両者は形態だけではなく、生成時期も符合することがわかる。また Photo. 4 には無機化合物の例を示した。 $\text{SrSO}_4$  は  $\text{K}_2\text{SO}_4$  水溶液にキレート試薬 EDTA を含む  $\text{SrCl}_2$  水溶液を混合したとき生成した沈殿であり<sup>12)</sup>、 $\text{SrCO}_3$  と  $\text{BaCO}_3$  は、少量の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を含むゼラチンゲルに拡散液として  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  の濃厚溶液を接触させたとき、ゼラチン液中に生成した結晶である<sup>13)</sup>。

Photo. 2 の介在物は Photo. 3, 4 に例示した生成物と形態がきわめて類似していることから、これらと同様な機構によつて成長したものと解してよからう。

さて double-leaf type の生成物および球晶の生成機構としては、A. KELLER らの提案した regular branching mechanism が著名である<sup>10)</sup>。それによれば、球

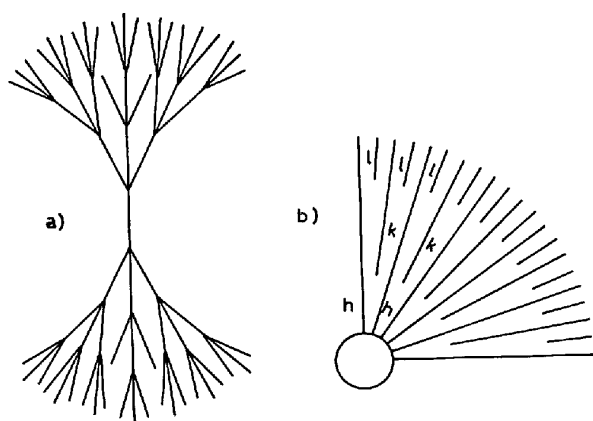


Fig. 9. Costructions for the illustration of regular periodic branching.

晶生成の初期段階では、Fig. 9 a) に模式的に示したように、最初微結晶が生成すると、その両端が次の微結晶発生に2次核となり、そこから特定の角度をもつていくつかの微結晶が発生分枝する。以後このような分枝が繰り返されることがあるが、ある時期から隣接する分枝相互間の空間的な妨害作用のためねじれが起こり、結果的に3次元の double-leaf type の微結晶集合体に成長する。

すなわち Photo. 2 の介在物は、微細 SiO<sub>2</sub> が不純物微粒子に順次付着する成長過程で、上記の規則的な分枝が起こった結果生成したものとみなされる。

このような中心小球が生成したのちも分枝は繰り返されるが、分枝間の妨害作用がますます強まるため、Fig. 9 b) の h のような許される分枝のみが急速に成長する。h間の空間が大きくなると k のような分枝が新たに発生するようになり、これを繰り返すことによつて

球晶に発達すると説明されている。

Photo. 5 は、Si 0.1% 添加の試料に含まれる中粒子のうち、double-leaf type と raspberry type の介在物を大きさの順に並べたものであるが、これによると raspberry type の介在物は double-leaf type の介在物がほぼ写真の順序に従つて成長したことが明らかである。このような成長の挙動は、Fig. 9 a) から Fig. 9 b) への成長パターンによく合致すると考えられる。

以上 double-leaf type と raspberry type の介在物の生因を、regular branching mechanism に立脚して説明した。問題はこれらの介在物が3回目以降の試料に多発する理由であるが、この問題の解釈も含めて次に球形粒子の生因を考察する。

### 2.2.2 球形粒子

球形粒子は Si 脱酸生成物の形態としてもつとも典型的なものであるが、本実験では、1, 2 回目の冷却過程で採取した試料や Si 脱酸後の試料などに多発する傾向が認められた。

球形粒子の生因については、従来 SiO<sub>2</sub> 粒子は製鋼温度で semi-liquid の状態にあるため、表面張力の影響を受けて球形となると考えられてきた。しかしながらまったく同一の温度条件のもとで、一方で double-leaf type や raspberry type の介在物が生成することから、このような解釈の不合理的ことは明白といえよう。

前節の考察から類推されるように、球形粒子も微細 SiO<sub>2</sub> を構成単位とし、regular branching mechanism によつて成長した球晶と考えるのが合理的である。

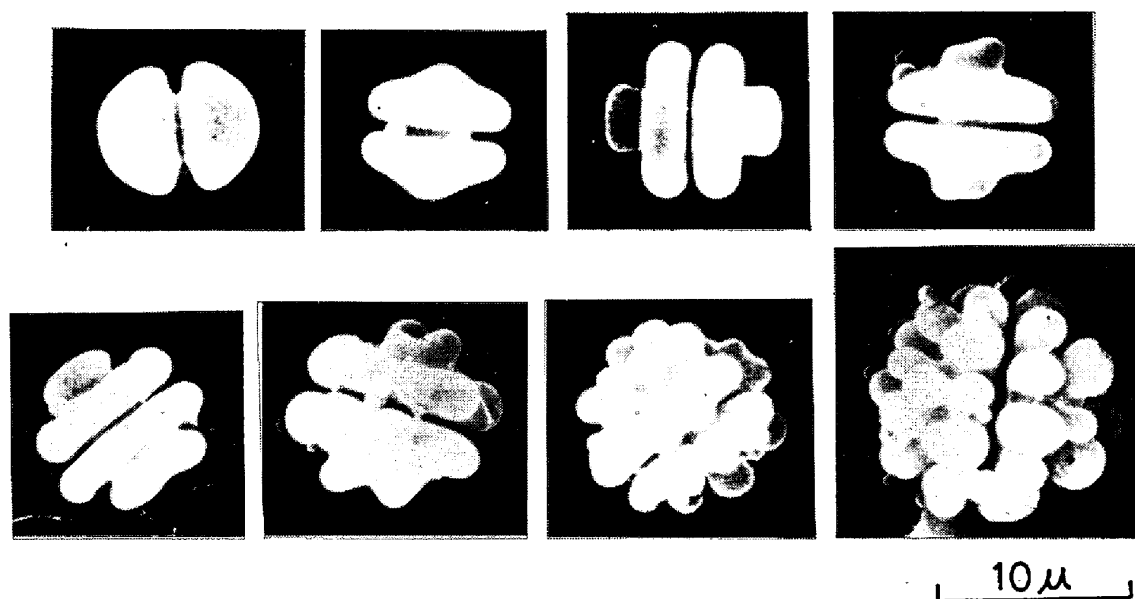


Photo. 5. Change in the morphology of silica particle from double-leaf to raspberry type.

ここで重要なことは、この機構では分枝の密度が生成物の形態に著しく影響することである。H. D. KEITH と F. J. PADDEN は<sup>14)</sup>、分枝は微結晶の表面に存在する大小さまざまな欠陥を核として発生するが、微結晶が小さいほど多数の欠陥が有効な核として働くので高密度の分枝が起こり、成長初期に形態は double-leaf type から球形に変化し、以後緻密な球形粒子として成長する。これに対して微結晶が大きい場合は、分枝の可能な場所がより大きな欠陥部分に限られるため、分枝密度は著しく低下し、その結果 raspberry type の介在物のように分枝間の間隔のあいたいわゆる open spherulite に発達すると報告している。

すなわち SiO<sub>2</sub> 粒子の形態は、構成単位としての微細 SiO<sub>2</sub> の大小によつて支配されると推察することができる。

彼らの所説に従えば、1, 2 回目の試料に球形粒子が多いのは、すでに指摘したように、この場合溶鉄中の不純物濃度が高く、そこに到達する微細 SiO<sub>2</sub> の大きさが一般に小さいため、成長時に高密度の分枝が起こるからであり、3 回目以降から double-leaf type や raspberry type の介在物が多発するのは、冷却加熱の繰り返しによつて不純物濃度が減少するため、大きな微細 SiO<sub>2</sub> が構成単位として付着することになり、分枝密度が低下するからと解される。

また Si 脱酸後の介在物にも球形粒子が多い。これは Si 添加時きわめて多数の SiO<sub>2</sub> が生成する一方、溶鉄中にも多数の不純物が存在するため、小さな微細 SiO<sub>2</sub> が構成単位となるからである。同様に Al 脱酸直後の溶鉄中にも球形粒子の多発することが報告されている<sup>15)16)</sup>が、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子が液体状態にあつたためではなく、この場合も脱酸初期の条件下で生成した球晶とみるのが妥当であろう。

### 2.2.3 SiO<sub>2</sub> 介在物の構造

前節では、SiO<sub>2</sub> 介在物の形態を regular branching mechanism に立脚して説明したが、すでに明らかなように、この機構では微細 SiO<sub>2</sub> が針状ないし板状などの異方性の強い微結晶であることを前提としている<sup>17)</sup>。したがつてこのような機構で成長した SiO<sub>2</sub> 介在物は、少なくとも結晶質のものでなければならない。

事実 Photo. 5 に示した double-leaf type から raspberry type への成長挙動には、明らかに成長の異方性が認められ、これらの介在物が本来結晶質であることを裏付けているように思われる。

この点を確認するため、種々の条件下で採取した試料の抽出残渣についてデバイシユレー法による X 線回折

Table 2. Diffraction values of alpha-quartz and silica inclusion.

Alpha Quartz		Silica Inclusion	
d(Å) ASTM	Intensity	d(Å) measured	Intensity
4.26	S		
3.34	SS	3.36	W
2.46	m	2.52	VW
2.28	m	2.23	VW
2.24	W		
2.13	W	2.09	VW
1.98	W		
1.82	m	1.81	VW
1.67	W		
1.66	W		
1.54	m	1.53	VW
1.45	W		
1.38	W		
1.37	m		
1.29	W		

を行つた。このさい残渣の抽出には、試料を温硫酸溶解後遠心分離と洗浄を繰り返して、最後に真空乾燥する方法をとつた。

非晶質の透明石英粉末のデバイ写真には 2θ が 20° ~ 25° の範囲に特有なハローが現れるだけで、回折線はまったく認められない。これに対して SiO<sub>2</sub> 介在物の場合は、このハロー以外に通常 4~5 本の薄い回折線が現れる。これらの回折線は、1600°C の平衡状態からシリカチューブで採取した急冷試料の介在物にも共通しているので、溶鉄の冷却過程もしくは試料の凝固時に結晶化が起こつたためとは考えられない。ASTM カードと照合すると、これらの回折線から算出した面間隔は、Table 2 に示したように、α-quartz のそれと比較的よく一致する。同様な知見はすでに足立、岩本らによつて報告されており<sup>18)</sup>、また H. A. SLOMAN ら<sup>19)</sup>や J. F. ELLIOTT<sup>20)</sup> も SiO<sub>2</sub> 介在物の回折写真には、同定の困難な、強度の弱い回折線の現われることを指摘している。

さてこのような回折結果から、SiO<sub>2</sub> 介在物は非晶質の SiO<sub>2</sub> と少量の結晶質 SiO<sub>2</sub> の混合物と解釈することができる。しかしながら SiO<sub>2</sub> 介在物が結晶質の微細 SiO<sub>2</sub> の集合体であるという観点にたつと、微細 SiO<sub>2</sub> は溶鉄中で急速に生成するため、全体として構造がひずんでいるが、非晶質物質のようにまったく random な原子配列をしているわけではなく、むしろ結晶に比較的近い構造を有しており、したがつてこのような微細 SiO<sub>2</sub> を構成単位として成長した SiO<sub>2</sub> 介在物は本来結晶質のもので解される。上記の結果はこれを裏付けているとみるのが妥当のように思われる。

以上本節では、double-leaf type の SiO<sub>2</sub> 粒子と球晶のプレカーサとして知られている生成物の形態がきわめて類似することに着目して SiO<sub>2</sub> 介在物の形態を論じ、さらにその構造について検討した。



なお本報では、紙数の制約から凝固時の介在物の生成機構を割愛したが、次報で詳説したい。

### 3. 結 言

SiO<sub>2</sub> るつばに溶解した Si 0.1% 添加の Fe-Si-O 合金を 1600°C の平衡状態から冷却したとき、1555°C に到達した合金の溶解酸素濃度は、到達時点でこの温度の平衡酸素値に低下することを確認した。一方この間に生成した SiO<sub>2</sub> 介在物（大粒子）の酸素量は 1600°C と 1555°C の平衡酸素値の差 4O より少ない。このようなことから、冷却過程の溶鉄中には、大粒子のほかにきわめて微細な SiO<sub>2</sub> の生成していることが明らかとなった。YAVOISKY らの結果も参照すると、微細 SiO<sub>2</sub> は温度の低下とともに容易にかつ連続的に生成すると考えられる。

そこで SiO<sub>2</sub> の界面エネルギーは粒径の小さいとき著しく小さいと仮定し、冷却過程では、生成した微細 SiO<sub>2</sub> が溶鉄中に存在する特定の不純物微粒子に順次付着することによって SiO<sub>2</sub> 粒子に成長するという観点から生成機構を論じた。

また double-leaf type の介在物と球晶のプレカーサとして知られる生成物の形態がきわめて類似することから、球晶の成長理論として提案された regular branching mechanism によって SiO<sub>2</sub> 粒子の形態と実験条件による形態変化を説明した。

これに関連して抽出介在物の X 線回折を行い、SiO<sub>2</sub> 粒子は本来結晶質と考えられることを述べた。

終わりに臨み、終始有益な討論をいただいた東北大学金属材料研究所助教授松本昇博士および溶解酸素濃度の測定にさいし、測定機器を心よく貸与されまた御指導をいただいた同所教授鈴木進博士、同助手三頭聡明博士に心から感謝します。

### 文 献

- 1) 坂上六郎, 笹井興士: 鉄と鋼, 68(1982), p.1754
- 2) 坂上六郎, 笹井興士: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1189
- 3) 製鋼反応の推奨平衡値 (学振 19 委編) (1968)
- 4) V. I. YAVOISKY, A. EVISHKAREV, S. A. BLIZNJUKOV, V. A. SAVINOV, and A. R. CAMALOV: 第 6 回日ソシンポジウム (1977), p. 267
- 5) J. H. HOLLOWAY and D. TURNBULL: Progress in Metal Physics, 4 (1953), p. 337 [Pergamon Press]
- 6) J. W. CHRISTIAN: The Theory of Transformations in Metals and Alloys Part 1 (1975), p. 418 [Pergamon Press]
- 7) A. GLASNER and M. TASSA: J. Crystal Growth 13/14 (1972), p. 441
- 8) A. GLASNER and M. TASSA: Israel J. of Chem., 12 (1974), p. 799
- 9) A. GLASNER and M. TASSA: Israel J. of Chem., 12 (1974), p. 817
- 10) A. KELLER and J. R. S. WARING: J. Polymer Sci., 17 (1955), p. 447
- 11) R. EPPE, E. W. FISCHER, and H. A. STUART: J. Polymer Sci., 34 (1959), p. 721
- 12) S. OTANI: Bull. Japan. Chem. Soc., 33(1960), p. 1543
- 13) H. W. MORSE and J. D. H. DONNAY: Am. Mineralogist, 21 (1936), p. 391
- 14) H. D. KEITH and F. J. PADDEN: J. Appl. Phys., 34 (1963), p. 2409
- 15) 大久保益太, 宮下芳雄, 今井寮一郎: 鉄と鋼, 54 (1968) 3, S 59
- 16) A. G. GABISIANI, F. N. TAVADZE, and G. A. GONGADZE: 第 6 回日ソシンポジウム (1977), p. 13
- 17) 高柳素夫: 結晶工学ハンドブック (1976), p. 221 [共立出版]
- 18) 足立 彰, 岩本信也, 齊藤吉弘: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 273
- 19) E. L. EVANS and H. A. SLOMAN: JISI, 172 (1952), p. 296
- 20) G. FORWARD and J. F. ELLIOTT: Met. Trans., 1 (1970), p. 2889