

## 誌 上 討 論

(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

鉄と鋼, 68 (1982), p. 2471~2479

## 【質問】

名古屋大学工学部 坂尾 弘

本研究には、従来知られていなかった、いくつかの点が報告されているが、討論者が関心を持ったのは、つぎのことである。すなわち

(i) 溶鉄中の不純物微粒子を異質核として SiO<sub>2</sub> が生成しつぎの (ii) で述べる微粒 SiO<sub>2</sub> がこれに付着して成長し、大粒子 SiO<sub>2</sub> になる。

(ii) 溶鉄中で均質核的に別相の微粒 SiO<sub>2</sub> が生成し、大粒子のところへ拡散して付着する。

ここでは、この結論にいたる根拠となつたつぎの3点について質問したい。

(1) 本研究では、溶鉄中の全酸素量は、1600°C から 1555°C に冷却しても変化しないと述べている。

1600°C の2回目以降の全酸素量が常に 1600°C の平衡値になつているというデータは示されていないが、これは当然そうなつているものとして論を進める。討論者は、本研究のように冷却、加熱を繰り返して系統的な調査を行つたわけではないが、全酸素量は冷却後かなり早くその温度の平衡値に一致するという認識を持つている。

そこで冷却後の 1555°C における全酸素量の経時変化およびこれに及ぼす冷却、加熱の繰り返しの影響について教えていただきたい。

(2) 本研究では、冷却により 1555°C に達すると、溶解酸素濃度は減少して 1555°C の平衡値と一致するようになるという結果を得ており、傍証として YAVOISKY *et al.* の研究結果を引用している。

しかし YAVOISKY *et al.* の研究は固体電解質によるもので、起電力発生の場合、脱酸反応の異質核となりうる可能性があるため確実な検証とはなり得ないと考えられる。なお YAVOISKY *et al.* の結果は、温度低下とともに溶解酸素の減少を示しているが、酸素濃度の値そのものは平衡値の約 2 倍であり、平衡を保ちながら減少することにはならない。

(3) 本研究によれば、冷却して 1555°C になつた溶鉄の全酸素量から溶解酸素量を差し引いた値 ΔO と、大粒子 SiO<sub>2</sub> から求めた酸素量との差を、均質核生成した別相の微粒子の存在を考えて説明している。

粒径の減少にともなう界面張力の低下を、微粒子の均質核生成の説明に使うことは、低下の可能性自体に異論をとるものではないが、実証できないため確実な根

拠にはなり得ない。また界面張力の熱力学的取扱いを 100 Å 以下まで拡張することは意味がないという考えもある。

微粒 SiO<sub>2</sub> のかわりに溶鉄中の酸素が Si により拘束された溶鉄と均一相の存在、たとえば Si-O クラスターのような存在を考えてはどうであろうか。こう考えると、\*Si による溶解酸素の測定における置換反応が問題になるかも知れないが、他方、別相の微粒 SiO<sub>2</sub> が大粒子のところまで拡散する移動機構の説明の困難さはさげられると思う。この点についての意見をうかがいたい。

## 【回答】

東北大学金属材料研究所 坂上六郎

最初に著者らの結論を (i), (ii) に要約しておられるが、誤解があると思われるので、改めて次のように要約しておきたい。

(i)  $\text{Si} + 2\text{O} = \text{SiO}_2$  反応はあたかも均一反応のように進行し、冷却過程では 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。

(ii) 生成した微細 SiO<sub>2</sub> は不純物微粒子に順次付着し、SiO<sub>2</sub> 粒子に成長する。

次に質問事項については、

(1) 1555°C における全酸素量の変化は、5 回目の冷却時についてのみ測定した。結果の一例を Fig. 1 に示したが、本実験では Si 0.1, 0.42% 添加のいずれの場合もやく 5 min で平衡値に到達する (図では、温度が 1555°C に低下した時点を経時軸 0 とした)。なおこの間通電しているの、攪拌浴における経時変化である。1 回目から 4 回目については実験していないので、冷却加熱の影響は不明である。

(2) YAVOISKY らが測定したのは固体電解質-溶鉄界面の酸素濃度であり、溶鉄バルクの溶解酸素濃度と比

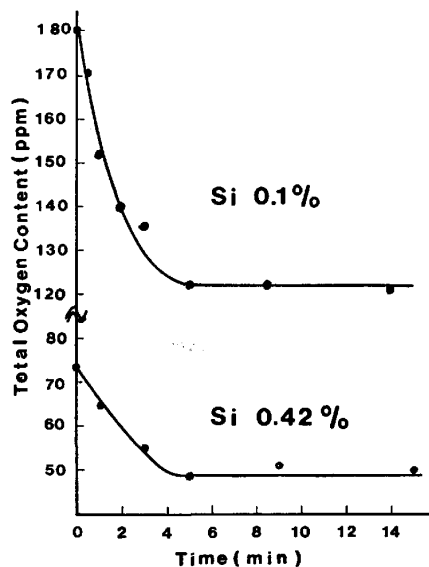


Fig. 1. Changes in the total oxygen content at 1555°C.

較するのは問題があるという御指適のように思われるが、著者らは両者の結果から、バルクと界面の酸素濃度は一致すると考えた。一致する理由としては(i)があげられるが、このような場合には、傍証として引用して差し支えないと考えられる。

また YAVOISKY らの結果からは、酸素濃度が平衡を保ちながら減少するとはいえないとの御指摘であるが、 $\log K_{Si}$  の温度変化を HILTY & CRAFTS や GOKCEN & CHIPMAN らのそれと比較した結果 (Fig. 5) をながめ、さらに彼らがこれをもとに酸素活量の温度変化は equilibrium-reversible change であると述べていることをすなおに受け取つて、平衡を保ちながら減少するとした。

(3)  $\Delta O$  と大粒子の酸素量との差は、a) 1555°C の溶解酸素濃度が平衡値に一致することから、生成相の組成としては  $SiO_2$  が妥当と考えられること、および b) 冷却過程では大粒子以外に観察可能な大きさの  $SiO_2$  粒子は生成しないことから、きわめて微細な  $SiO_2$  であると考えた。

界面張力に関する仮定は、前記の(i)の事柄を説明するのに、どうしても従来の核生成-成長理論からはみでる必要があると考えたからであるが、もちろん直接的な

証拠があるわけではないので、この仮定も含めて著者らの考え方が妥当かどうかは今後の批判を待ちたいと思う。ただ界面張力の熱力学的取り扱いを  $100 \text{ \AA}$  以下まで拡張するのは無意味と述べておられるように、従来の核生成論を適用できない実例が、脱酸のような身近な製鋼反応のなかにも現存しているのではないかということ、そのような場合の解釈の一つを提起したものと御理解いただきたい。

また Si-O クラスタを考へてはどうかという点については、微細  $SiO_2$  は大きさがせいぜい数十  $\text{\AA}$ 、形は球形ではなさそうだとすることを推定しただけで、その実態は明確ではない。しかしながらクラスタを考へても事情はまったく同様のよう思われ、現状では明快にお答えしかねる。

なお微細  $SiO_2$  の容易な生成とこれを構成単位とした  $SiO_2$  粒子の成長は、冷却凝固時に特有な機構ではなく、Si 添加後の脱酸過程についても当てはまると考えられる。この場合、脱酸速度は  $\mu$  程度に成長した粒子の浮上分離ではなく、生成した微細生成物の主として器壁への付着速度によつて律速されると考えられることを付言したい。

## コ ラ ム

### 鉄鋼業の発展と分析

近年分析機器の進歩は IC を始めとするエレクトロニクスの進歩に支えられてめざましいものがある。その結果鉄鋼材料の研究に対して新しい成分、組成に関する情報を提供できるようになり、材料研究の推進を飛躍的に向上させる一つの原動力となつている。このような分析技術の進歩ならびに鉄鋼研究の動向に伴つて分析研究の方向も一つの転換期を迎えているように思われる。

分析技術の進歩と製鉄技術、材料研究の進歩は表裏一体の関係にあり、それぞれが他を刺激し合つて進歩を続けてきた。歴史的に振り返ると重量法、容量法の古典的な化学分析法が主体であつた戦後の鉄鋼分析は、平炉炉前分析の迅速化、微量添加元素の分析に対処するために吸光度法が採用され、昭和 30 年代には高炉の大型化、転炉の導入を始めとする鉄鋼製造技術の近代化に対する操業管理の円滑化のために発光分光、けい光 X 線等の大型分析装置が導入された。

昭和 40 年代には合理化、省力化の要請から分析の自動化、電算機の導入、環境問題に対処するために原子吸光法の採用、材質研究への情報提供に対する EPMA の導入、析出物分析法の開発が行われた。オイルショックを契機として昭和 50 年代は量から質への転換、コスト低減、省資源、省エネルギー、さらには新規分野への展開と鉄鋼業の抱えている問題は多

い。これらの問題に対して分析研究もオンライン分析によるきめ細かい分析情報のフィードバック、状態分析、界面分析等による高品質化、新商品開発研究への情報提供が研究の中心になつている。

以上のように分析研究者は鉄鋼技術の進歩に伴う各種ニーズにいち早く取り組み、的確にその要請を満足させてきたが、30 年代までの化学優先の分析研究は影をひそめ物理、電気、計測等の知識、能力をより一層必要とするようになり、また次々と開発される分析機器を使いこなして材料研究者に新しくかつ有用な情報を提供することが大きな役割となつてきた。

十数年前からキャラクターゼーションという言葉をよく耳にする。この言葉が最初に用いられたのはセラミックの分野と聞いているが、コントロール可能な組成、組織、処理条件などと物性を結びつけようとするので、このような言葉はなくても材料研究者の研究そのものがキャラクターゼーションである。分析技術の進歩によつて得られる新しい情報が材料のキャラクターゼーションに有用かどうかということは分析研究者と材料研究者が緊密な連携の下に、系統的な研究を続けて明確になるものと考えられる。今や分析は単なる情報提供の手段ではなく材料研究の重要な鍵であるキャラクターゼーションそのものになりつつあるのではあるまいか。

(新日本製鉄(株)基礎研究所 現:新エネルギー総合開発機構 松本龍太郎)