

(74) Si 脱酸反応機構と冷却凝固過程における  $\text{SiO}_2$  介在物の生成について

東北大学 金属材料研究所 坂上六郎 佐藤圭司

○笹井興士

緒言 溶鉄中におけるSi脱酸反応の機構については、すでに報告したように、Si添加時に $\text{SiO}_2$ 生成が完結するようなことはありえず、一次介在物の浮上がすみやかな場合には、坩堝-溶鉄界面における $\text{SiO}_2$ 生成反応によって、溶鉄の脱酸素が律速されることを明らかにした。本報では $\text{SiO}_2$ 生成反応機構を明らかにするため、逆反応  $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} + 2\text{O}$  の進行を検討し、さらに冷却凝固過程における $\text{SiO}_2$ 生成の機構を考察した。

## 実験方法

- 1560°Cの平衡状態から急激に昇温し、1635°Cに到達してから以後の酸素増加過程を追跡する。
- 1660°Cの平衡状態から1600°Cに降温し、温度低下による脱酸過程を追跡する。
- 1600°Cの溶鉄に所定量のSiを添加し、脱酸過程における介在物の挙動を検討する。
- 石英サンプラーに装入してある所定量のSiが溶融したところで、~20gの溶鉄を採取し、時間保持による $\text{SiO}_2$ 粒子の生長を観察する。

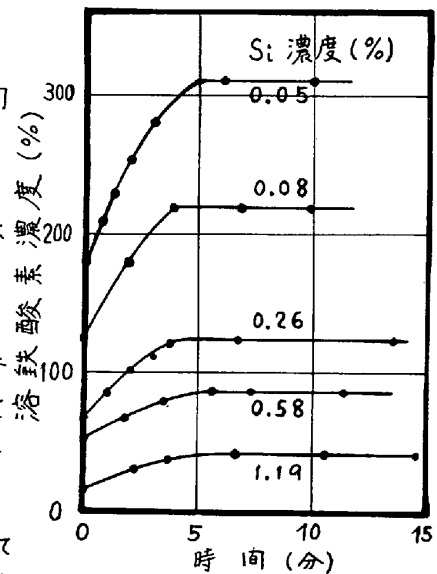
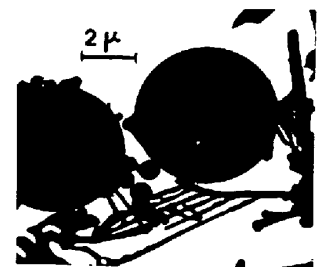
実験結果 A実験の結果を図1に示したが、要約すると

- 1)  $\text{SiO}_2$ 分解の初期速度は、溶鉄の初酸素濃度とともに増加する傾向がある。
- 2) 初酸素濃度の高い場合には、酸素はほぼ直線的に増加する。
- 3)  $\text{Si} > 0.5\%$ では、~6分で平衡に到達するが、 $\text{Si} < 0.3\%$ の場合には、むしろ短時間になる。

これらの事実から、 $\text{SiO}_2 \xrightarrow{k} \text{Si} + 2\text{O}$ の反応速度 $v$ は、 $v = k \cdot [\text{SiO}_2]$ のような単純な形で表はすことはできず、界面に吸着した酸素が、直接反応に関与するような、次式のような機構で進行することを暗示している。 $\text{SiO}_2 + \text{O(ad)} \rightarrow \text{Si} + 2\text{O} + \text{O(ad)}$  吸着酸素と $\text{SiO}_2$ 分解速度の関連を、定量的に説明したい。

またB,C両実験の平衡状態から採取した急冷試料の抽出介在物(すべて二次介在物)には、写真1のように、数 $\mu$ の球形粒子、樹枝状介在物、0.5 $\mu$ 程度の微粒子が含まれている。これら三種の介在物はつきのような挙動を示すことがわかった。

- 1) 平衡状態からの採取試料については、Si濃度の高いほど、また冷却速度の早いとき、球形粒子は小さい。
- 2) 微粒子の大きさは、Si濃度によってほとんど変化しない。
- 3) B,C両実験では、脱酸後平衡に到達するまでの粒子全分布は、ほぼ相似の変化をする。
- 4) 樹枝状介在物は、Si濃度が低く、冷却速度の遅いとき、多量に存在し、かつ太くなる。
- 5) C実験の脱酸直後を除き、B,C両実験では保持時間のいかんによらず、つねに樹枝状介在物が認められた。
- 6) D実験の $\text{Si} > 0.2\%$ の場合には、樹枝状介在物は観察されなかった。

図1.  $\text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{Si} + 2\text{O}$ の進行写真1 抽出介在物に含まれる三種の $\text{SiO}_2$ 介在物