

669.046.558.3:669.1404.

溶鉄のシリコン脱酸について*

坂上六郎**・川崎千歳***・鈴木いせ子****・佐藤圭司****

On the Deoxidation of Liquid Iron with Silicon

Rokuro SAKAGAMI, Chitoshi KAWASAKI, Iseko SUZUKI and Keiji SATO

Synopsis:

The mechanism on the deoxidation of liquid iron with Si was studied on the basis of the various facts obtained by the experiments A, B, and C.

Experiment A; An investigation was made on the change of the oxygen content in liquid iron and the shape and the size distribution of the inclusion, after addition of metallic Si.

Experiment B; The process of growth and the composition of the deoxidation products were studied, after the prompt and homogeneous dissolution of deoxidizer Si or Si-Al.

Experiment C; The mechanism of dissolution of oxygen from the SiO_2 crucible into liquid iron was studied.

The results obtained were summarized as follows.

1) The formation of SiO_2 is not completed immediately after addition of Si and consequently the supersaturation in liquid iron occurs until the equilibrium is reached.

2) It was concluded that the growth of the oxide particle or the deoxidation reaction was not controlled by the diffusion of the solute atom, but the reaction rate at the particle surface, and in general the local equilibrium was not maintained there even at steelmaking temperature.

3) The ratio of the rate constant for the reaction $\text{Si} + 2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$, $2\text{Al} + 3\text{O} \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3$ was estimated by means of the composition of the products obtained by the Si-Al deoxidation in the experiment B.

The ratio was constant in a wide range of the concentration of aluminium, silicon and oxygen in liquid iron.

4) In the experiment A, the greater part of the primary inclusion floats out rapidly and the total oxygen agrees nearly with the dissolved oxygen 5 minutes after addition of silicon.

5) The mechanism on the formation of the inclusion during solidification was discussed from the point of view of nucleation and growth of the oxide particle.

(Received Dec. 27, 1968)

1. 結 言

脱酸剤を添加してから最終的に平衡状態が達成されるまでには、核生成、核の成長ないし反応の進行、介在物の浮上などいくつかの過程を経なければならないが、これらのうちどの過程をとつてみても、現在その機構については不明の点が多々残されている。また冷却凝固時には二次介在物も析出してくるが、その生成、成長機構には今後の研究にまつ問題点が多い。

しかも実験条件の相違などによつて、上記の諸過程が互に関連しつつ多彩な変化をするために、脱酸反応機構については従来から活発に研究が行なわれているにもかかわらず、まだ全体を通してこれを統一的に理解できるまでには至っていない。現状ではむしろ最も基本的な問題点についてさえ、常に対立した見解があるといつても過言ではなからう。この間の事情については、著者の一人が脱酸反応の進行は早いか遅いかというテーマを主体

として、すでに解説したところである。

このような観点から本研究では最も一般的な脱酸剤であり、かつ研究も容易と考えられるシリコン脱酸に着目し、種々の条件下における反応進行について検討し、反応機構を考察した。

2. 実 験 方 法

本研究ではつぎのような3種類の実験を行なった。

2.1 A実験

Fig. 1 a に示したように、約450 gの電解鉄(C 0.002%, S 0.007%, Si 0.002%, Al 0.002%)を種々の坩堝(内径~40 mm ϕ)中で溶解し、A気流下で一定温度に

* 昭和43年4月本会講演大会にて発表

昭和43年12月27日受付

** 東北大学金属材料研究所 工博

*** (株)小松製作所

**** 東北大学金属材料研究所

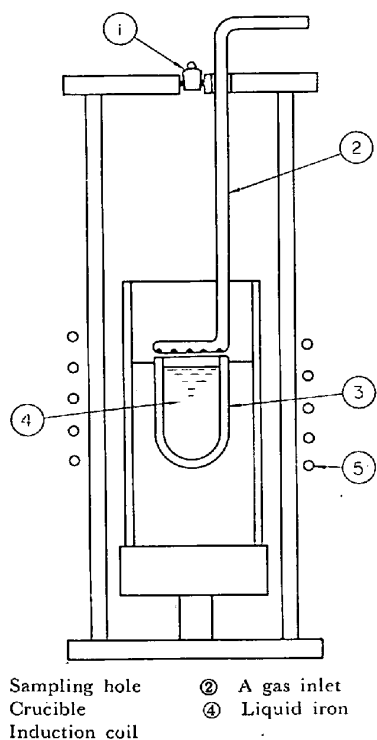


Fig. 1a. Apparatus for the experiment A.

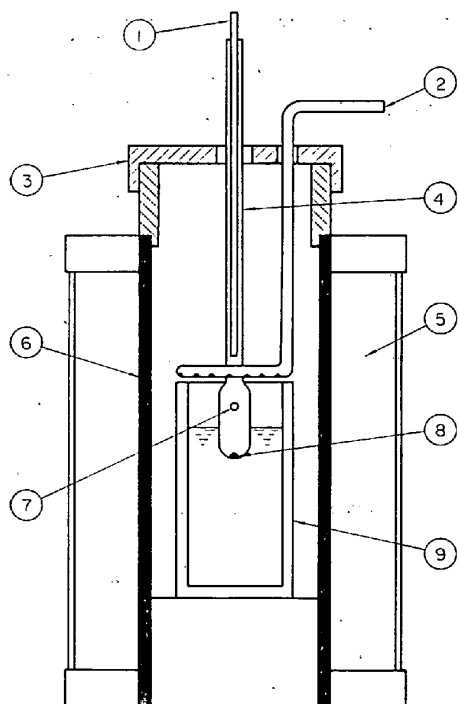


Fig. 1b. Apparatus for the experiment B.

保持してから、所定量の金属シリコンをとりつけた石英管を溶鉄に浸漬し、2, 3 sec 攪拌する。以後時間ごとにサンプリングを行ない、試料のシリコン、酸素値の変化および抽出介在物の顕微鏡観察から脱酸反応の進行を

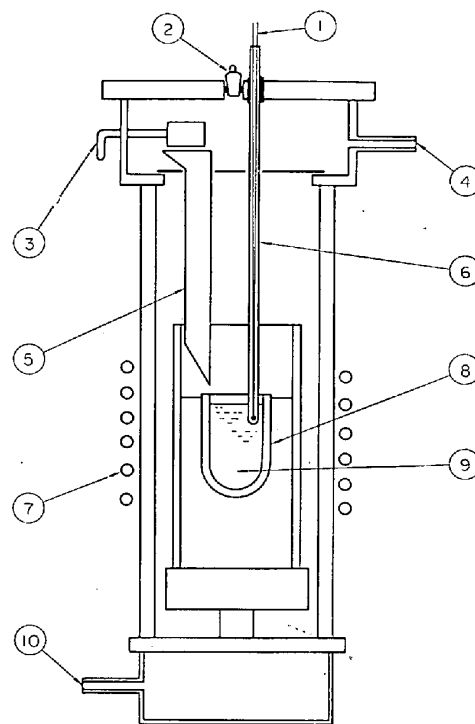


Fig. 1c. Apparatus for the experiment C.

検討した。

シリコン、酸素分析用には不透明石英管によつて約 5 g を、また介在物抽出を行なうときには石英サンプルを用いて約 15 g を採取した。溶鉄温度は Pt-Rh 熱電対を適宜溶鉄中に浸漬して測定した。

2.2 B実験

Fig. 1b のように先端から 60 mm の位置に小孔をあけた石英管に（内径～15 mm φ）所定量のシリコンを装入しておき、A 気流下でこれを溶鉄中に 30 mm 程度浸漬し、シリコンの熔融したところでさらに浸漬して小孔より約 20 g の溶鉄を採取する。採取直後および 30 mm の位置にもどして一定時間保持してから水中急冷した。

Si-Al 脱酸の場合には、はじめ装入しておいたシリコンが熔融したところで、所定量の Al 線を管内に投下したために試料を採取した。

なお添加%は添加量と採取重量より算出する。

溶解にはタンマン炉を使用し、また介在物の抽出には A, B 実験ともクリンガー・コッホ法とヨード・アルコール法を併用した。

2.3 C実験

Fig. 1c のような密閉炉内で溶解したシリカ坩堝（内径～40 mm φ）中の溶鉄にシリコンを添加し、浮上した皮膜を十分除去してから 1 hr ほど 1550°C に保持し、つ

ぎに 1635°C に急激に昇温する。この温度に到達してから (所要時間 ~ 25 sec) サンプルを開始し、 $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} + 2\text{O}$ の進行による溶鉄酸素の増加を追跡した。

溶鉄温度は Pt-Rh 熱電対を溶鉄に浸漬したまま連続的に測定した。

また A, B, C 実験とも、シリコンは重量法、酸素は真空溶融法によって定量した。

3. 実験結果

3.1 A 実験

3.1.1 シリコン濃度の影響

シリコン脱酸後の全シリコン、全酸素の変化は、一般的に Fig. 2 のようになる。

すなわち溶鉄酸素は添加後急激に低下するが、次第に減少速度はゆるやかとなり、ある時間がたつと一定値に落ち着き、以後長時間この状態を保つ。一方シリコンは添加直後やや高目になるが、2, 3 min 後からは一定値を示す。シリコン分析の精度が高ければ、酸素曲線と対応した変化をするはずであるが、重量法の精度ではこの変化を追跡できなかつた。そこで以下は主として酸素曲線に着目して、実験結果を述べる。

Fig. 3 は不透明石英坩堝を使用し、 1600°C でシリコン添加量を変えた場合の脱酸素曲線を示した。図から明らかなようにシリコン濃度の増加とともに平衡値は低下するが (これらの値は Fe-Si-O 系の平衡酸素値とほぼ一致している)、平衡値への到達時間もシリコン濃度によって差があり、Si 0.07% では 6, 7 min, 0.11% では 10 min, Si > 0.2% の場合には ~ 15 min となる。ま

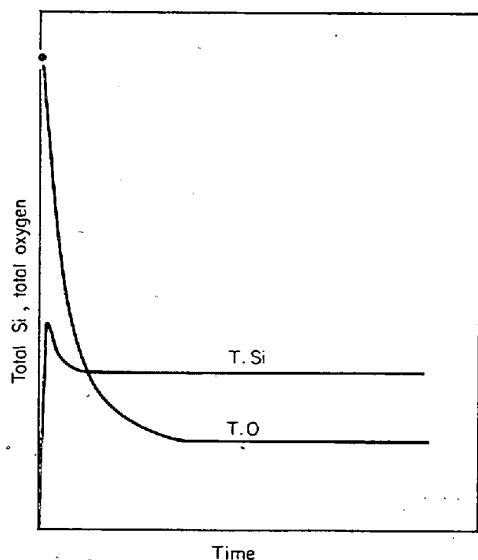


Fig. 2. Change of total Si and total oxygen in liquid iron with the lapse of time after addition of Si.

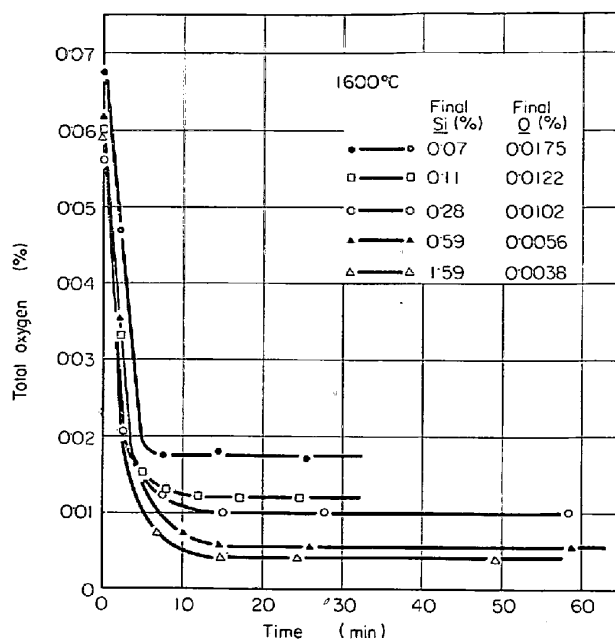


Fig. 3. Change of total oxygen in liquid iron with the lapse of time after addition of various amounts of Si at 1600°C .

た 0.07% のときには、その他の場合と異なり、脱酸後平衡状態までほとんど直線的に酸素が低下する。

なお 10 min とか 15 min というのは、実験中の温度の変動、ガス分析の誤差などを含めて、本実験の実験精度で推定した到達時間であつて、真の平衡到達時間を意味したものではないことを付言したい。

これとやや似た傾向は、すでに FISCHER からも報告しているが²⁾、その理由として彼らはシリコン濃度が高くなると溶鉄の粘性が増大し、その結果 SiO_2 粒子の浮上速度が減少するからと説明している。しかしながら中西らの測定によると³⁾、粘性はむしろ低下することが報告されており、彼らの説明は妥当なものとはいえない。

さてシリコン濃度が 0.1% 以下になると短時間に平衡に到達する理由としては、さらにつぎのような諸点をあげることができよう。

1) 到達酸素レベルが高いため、生成する SiO_2 量が少ない。

2) シリコン濃度が低下すると、脱酸生成物が SiO_2 から融点の低い $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 組成に変わってくる。

3) 到達酸素レベルが高いため、溶鉄- SiO_2 粒子界面の状態が浮上に好適である。

ところが 1) は Fig. 7 にも一例を示したように、初期酸素が 0.13% に増加しても到達時間に差は認められないし、2) については Table 1 のように A 実験の濃度範囲では、試料の採取時期、シリコン添加量、坩堝材質などに無関係にほぼ 100% SiO_2 とみなしてさしつか

Table 1. Influence of concentration of Si, time after addition, crucible material and temperature on the composition of the deoxidation product.

Final Si (%)	Time elapsed after addition (min)	Crucible	Temperature (°C)	FeO (%)	Al ₂ O ₃ (%)
0.07	2	SiO ₂	1600	3.8	1.5
"	63	"	"	2.1	1.1
0.26	21	SiO ₂	1600	4.7	1.0
"	89	"	"	2.6	1.1
0.08	2	SSA	1600	3.5	1.7
0.23	2	SSA	1600	2.9	1.7
0.20	2	SiO ₂	1650	2.4	1.5
"	60	"	"	2.8	1.3
0.58	2	SiO ₂	1650	3.7	1.5
"	79	"	"	3.7	1.0

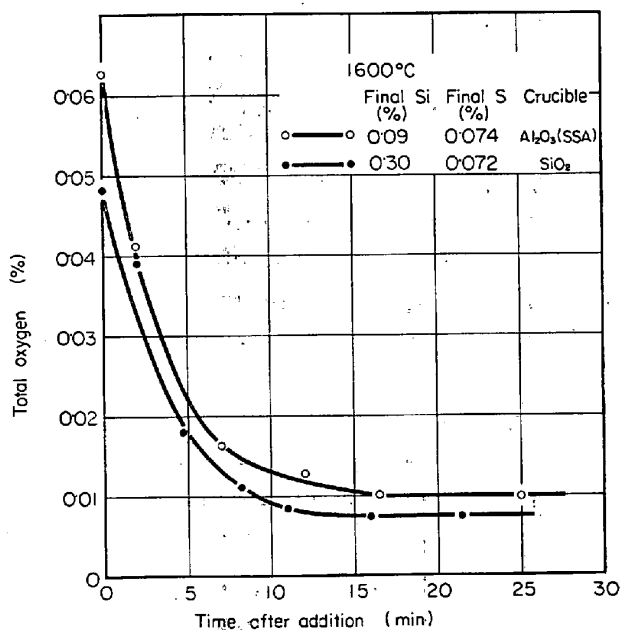


Fig. 4. Effect of S on the attainment to equilibrium.

えないことが明らかである。また3)については、STOKESの式に含まれている溶鉄の密度、粘性などがとくに著しく変化するとは考えられない⁴⁾。Fig. 3に示した程度の酸素濃度の差で顕著な変化をし、しかも粒子の浮上に影響を及ぼしそうな物性としては、溶鉄の表面張力があるが⁵⁾、Sをあらかじめ0.07%添加して表面張力を下げたおいても、Fig. 4のように到達時間は変化しなかつた。

このようなことから、Fig. 3の結果は上記の諸点すなわちSiO₂粒子の浮上の難易に着目したのでは説明困難といわざるをえない。

なお1), 2), 3)あるいはFISCHERらの考察の根底には、シリコン添加時にSiO₂粒子の生成は完結し、粒子が浮上し終われば平衡に達するという思想があることを指摘しておく必要がある。

3.1.2 到達時間に及ぼす温度の影響

Fig. 5はSiO₂坩堝を使用したSi~0.2%と~0.6%

の二系列の脱酸経過に及ぼす温度の影響を示したものである。

実験温度が1600°Cから1650°Cに上昇すると、平衡酸素値は高くなるが、到達時間のほうは0.6%の場合にはほとんど差が認められない。これに対して0.2%では1600°C 15 minから1650°Cで~7 minとなり、また溶鉄酸素は平衡値までほぼ直線的に低下する。

温度の上昇あるいは高周波パワーの増加によつてSiO₂粒子の浮上が促進されると考えると、Si 0.2%の結果は都合よく説明できるが、0.6%の場合には不都合となる。

この結果もまたSiO₂粒子の浮上に着目した見方からは、説明困難な事実といつてよからう。

しかしながらFig. 3, Fig. 5の結果に共通していることは平衡酸素値が120 ppm以上になると到達時間が短くなるということである。

たとえばFig. 5のSi 0.6%の場合には、平衡酸素値が~50 ppmから~100 ppmとなるが、これは1600°CでSiが0.6%から0.2%に低下したときの変化にほぼ等しく、このさい到達時間に差が認められなかつたことに対応しており、またSi 0.2%のときには~150 ppmに増加するが、この場合到達時間が短くなつたのは、平衡酸素値に着目すると1600°C Si 0.07%の挙動と類似していると考えられる。

3.1.3 坩堝材質の影響

Fig. 6にSiO₂およびSSA坩堝を使用したSi~0.07%の場合の脱酸曲線を示したが、SSA坩堝(Al₂O₃ 95%, SiO₂ 5%)を使用すると、まず平衡酸素値がかなり低下し、それと同時に到達時間も~15 minと長くなることがわかつた。

この両者は坩堝材質が異なるだけで、溶鉄量、坩堝形状、高周波の加熱パワー、シリコン添加量、添加方法などSiO₂粒子の浮上に影響しそうなその他の実験条件は

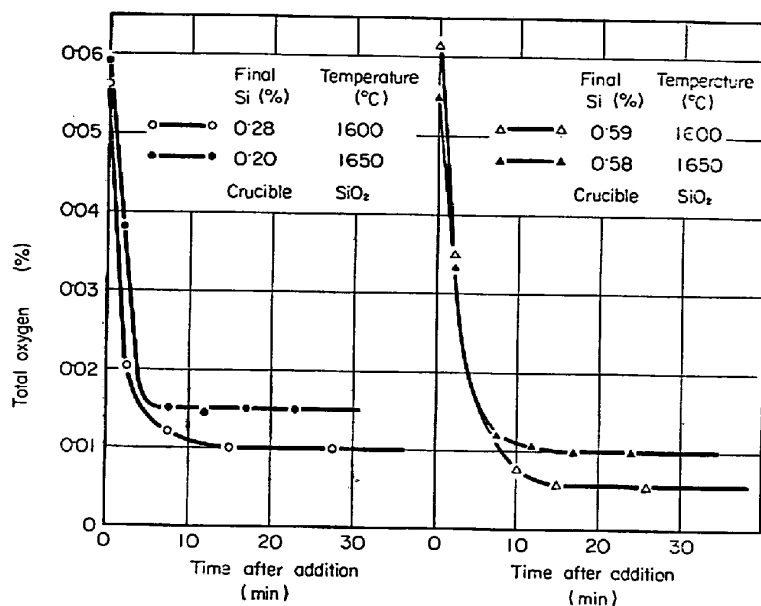


Fig. 5. Effect of temperature on the time required for the attainment to equilibrium.

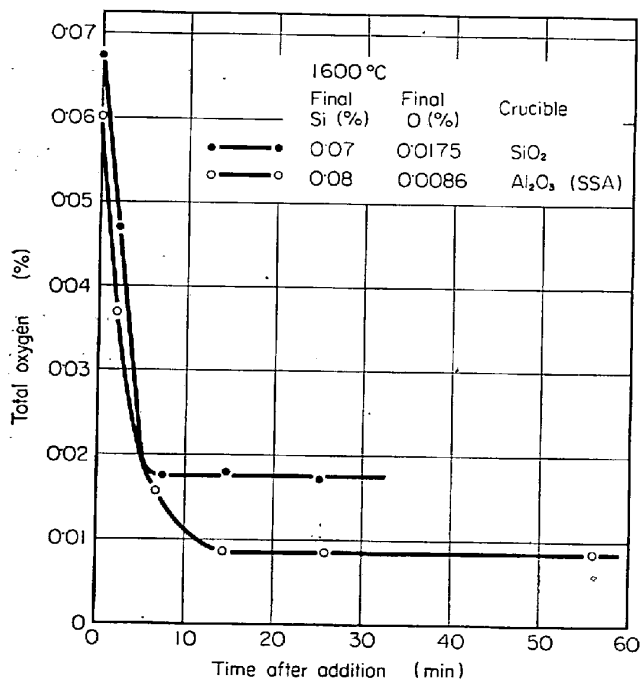


Fig. 6. Effect of crucible materials on the attainment to equilibrium after addition of a small amount of Si.

ほとんど同じであり、また生成物は坩堝材質に無関係にほぼ 100% SiO₂ とみなしてよく、さらに平衡到達までの途中についてみると、SiO₂ 粒子の粒子径変化も相似の推移をたどることが確認されている。したがって同じ SiO₂ が同一条件で浮上してゆくと考えられるので、到達値の大小はともかく、到達時間は両者とも同程度になつてよいはずであるが、実際は坩堝材質によつて差の生ずることが明らかとなつた。

この理由としては、SiO₂ 粒子は溶鉄表面へ浮上するだけではなく、高周波加熱による溶鉄の流動によつてその一部は坩堝内壁にも付着し、そのさい SiO₂ 坩堝が SSA 坩堝よりも SiO₂ 粒子を吸着しやすいからと解釈することもできる。

そこでさらに種々の坩堝を用い、Si0.2~0.3% 添加後の脱酸過程に及ぼす材質の影響を検討してみた。その結果を Fig. 7 に示したが、図から明らかなように到達酸素値は 50~100ppm と変化するが、酸素値がこの範囲内にある場合には、到達時間はいずれも ~15 min と一定であつた。

この事実、Fig. 6 に示した到達時間の著しい差を、SiO₂ 粒子の坩堝材への付着という観点から説明することも無理なことを物語っている。

むしろ生成物粒子の浮上、脱出とは無関係な現象として、到達酸素値が 120 ppm をこえると短時間に平衡に

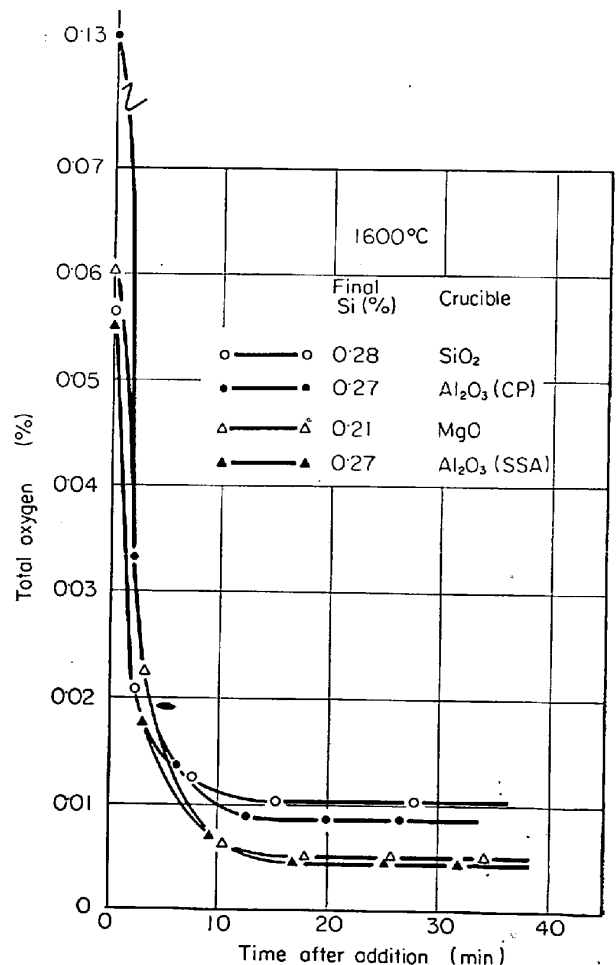


Fig. 7. Effect of crucible materials on the attainment to equilibrium.

到達すると見るべきことが、ここでもさらに確認されたと考えたほうが自然である。

このことはまた、これまで述べてきた考察の出発点にある脱酸剤添加時に反応が終結するという考え方に、そもそも本質的な問題のあることを示唆している。

3.1.4 初酸素濃度、溶解量の影響

A実験では初酸素濃度 $\sim 0.06\%$ 、溶解量 $\sim 450\text{ g}$ の場合が多かったが、 0.04% 、 0.13% 、 600 g 、 800 g についても検討した。しかしながらこのように初期条件を変えても、とくに到達時間は変化しなかった。

3.1.1 でもふれたように、生成粒子の浮上によつて脱酸素が律速されるとすれば、平衡酸素が同程度のとき、到達時間は初酸素濃度によつて影響を受けるはずである。

この結果もまた浮上説の欠陥を示しているといえよう。

なお初酸素濃度 0.13% の場合には、ポーラスなCP坩堝を使用した、酸素富化によつてやく 3 mm の深さに FeO が 10% ほど浸透していた。坩堝内壁の酸素ポテンシャルが高くなると、Fig. 7 に示したように到達酸素値は高くなる。FISCHER らの実験条件とその結果から推察されるように、坩堝ないし共存スラグの酸素ポテンシャルがさらに増大すれば、到達酸素値も上昇し、またこれが 120 ppm をこえるようになれば、到達時間も短くなることは前節の諸結果から予想してよい。

3.1.5 抽出介在物の観察

クリンガー・コッホ法ないしヨード・アルコール法で抽出された残査は、すべて白色または微灰色を呈し、実験条件とは無関係にほぼ 100% SiO_2 とみなせることを述べたが、Photo. 1 に $\text{Si} \sim 0.3\%$ 、Fig. 8, 9, 10 に $\text{Si} 0.07, 0.3, 0.6\%$ の場合の SiO_2 粒子の粒子径分布変化を示した*。

これらの結果から明らかなように、シリコン添加直後は $3 \sim 4\mu$ の粒子も含まれているが、一体に微細なものが多く、 2 min 後では $7 \sim 8\mu$ の粒子がかなり存在するようになる。 6 min 後になると大粒子は減少しており、 10 min を経過すると大半が $2, 3\mu$ 以下の粒子のみとなる。以後粒子径分布は保持時間によつてほとんど変化しない。

このような粒子径分布の時間的变化は、シリコン添加量によつて大差なく、ほぼ相似の変化をするが、Fig. 8 から明らかなように、 10 min 以後あるいは平衡到達以後の試料を観察すると、これらの球形粒子には均一な大きさの大粒子と 0.5μ 以下の微粒子が含まれていることがわかる。大粒子のほうは、 $\text{Si} 0.07\%$ では $2 \sim 3\mu$ 、 $\text{Si} 0.6\%$ では $\sim 1\mu$ と Si 濃度によつて変化するが、微粒子の大きさはほとんど変化しない。(Si 濃度の高い場合には、 1μ 以下の大きさなので、微粒子と一括して Fig. 9, 10 のように図示した。)

* 400 倍の透過顕微鏡で、1 視野やく 100 個の介在物を含む 10 視野を観察し、各視野中の介在物数を粒子径ごとに加算して、10 視野の総数に対する割合を縦軸にとつた。

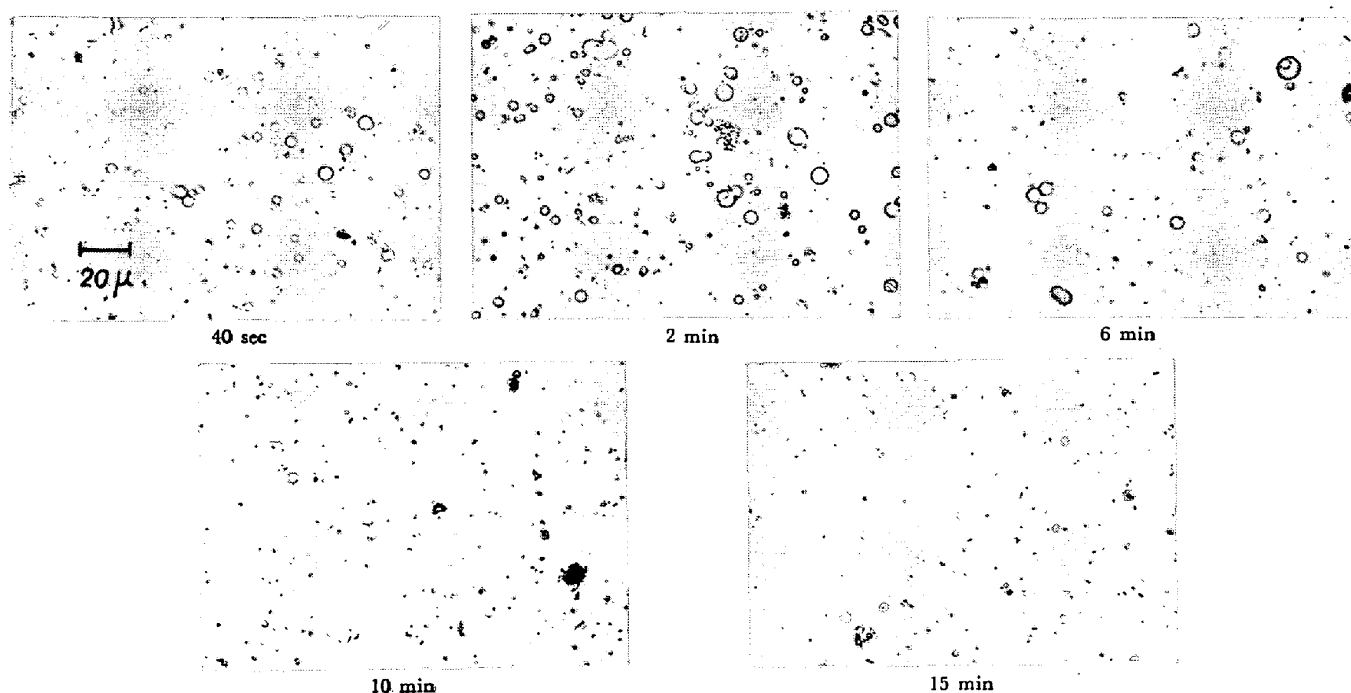


Photo. 1. Change in size and distribution of SiO_2 particles with the lapse of time after 0.33% silicon addition.

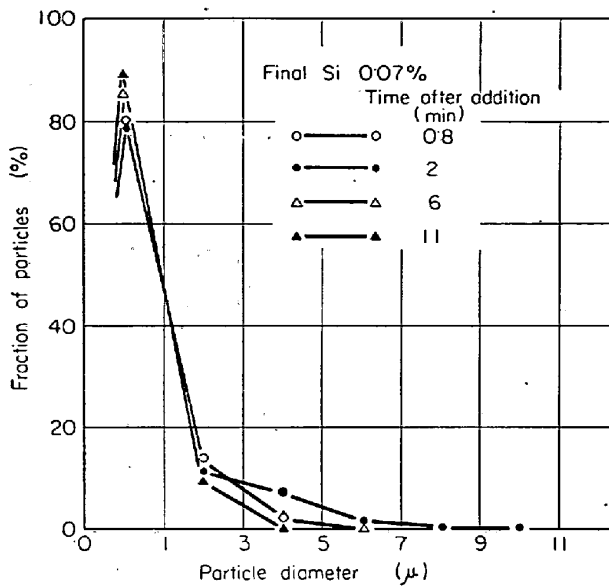


Fig. 8. Size distribution of deoxidation products at various time after addition of Si in the experiment A.

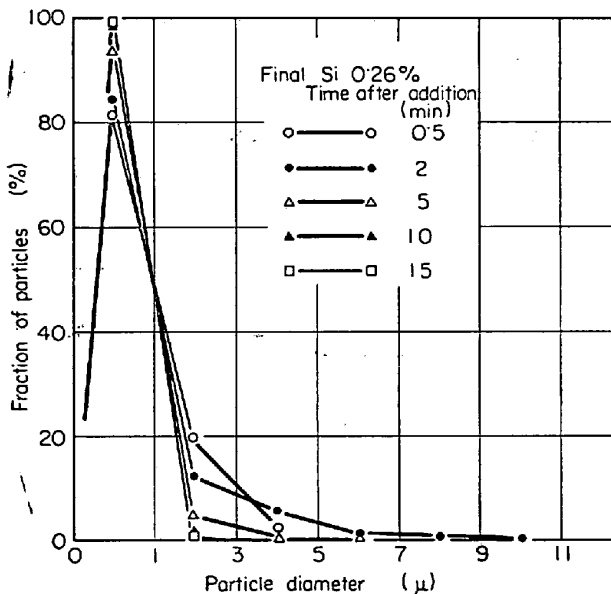


Fig. 9. Size distribution of deoxidation products at various time after addition of Si in the experiment A.

Photo. 2 に 1600°C で 2 hr ていど保持し、平衡状態に十分到達させてから水中急冷および炉中冷却した試料中の SiO_2 粒子を示したが、大粒子の粒子径は Si 濃度の高いとき、また水冷試料のほうが小さいことがうかがわれる。

また電子顕微鏡による観察の結果、A 実験の介在物には、シリコン添加直後を除くと例外なく Photo. 3 のような樹枝状ないし網目状の介在物の存在していることが明らかとなった。この種の介在物も Si 濃度が低く、冷却速度の遅いときに、大型でかつ多量に認められる。

なお SiO_2 粒子は大半が球形であるが、粒子が付着し

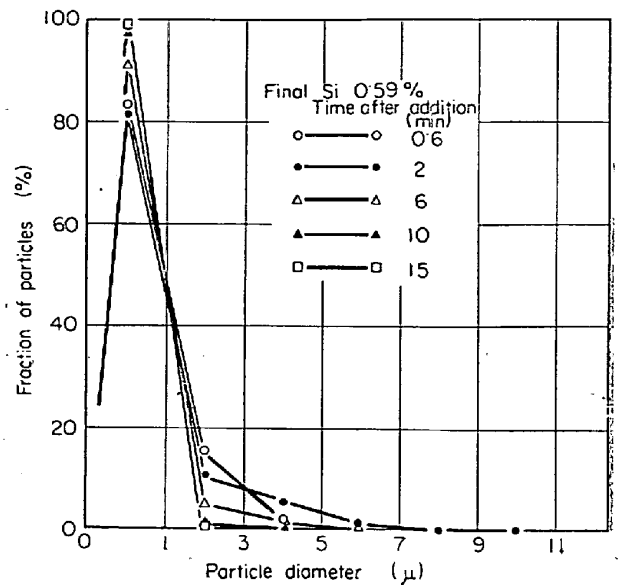


Fig. 10. Size distribution of deoxidation products at various time after addition of Si in the experiment A.

たような瓢箪形の介在物も多少含まれていた。

3.2 B 実験

前記の実験方法によつてやく 20 g の溶鉄を採取すると、高さ ~ 20 mm の試料がえられるが、採取直後急冷した試料の上部と下部を分析した結果、Table 2 に示したように両者に有意差が認められなかった。このことは 60 mm の高さの小孔から溶鉄が流入するさいの攪拌によつて、採取してから急冷するまでの 1, 2 sec の間にシリコンが完全に均一溶解したことを物語っている。

このような試料の介在物組成は Fig. 11 に示したように、溶鉄酸素が $\sim 0.04\%$ の場合には添加量が 0.06% をこすと、保持時間のいかんにかかわらず $100\% \text{SiO}_2$ となり、それ以下では次第に FeO が増加する。

Photo. 4 に添加量やく $0.1, 0.35, 0.8\%$ の 3 系列について、採取直後および採取後所定時間保持してから急冷した試料中の SiO_2 粒子を、Fig. 12 に 0.35% 添加したときの粒子径変化を示した。

これらの結果から明らかなように、同一保持時間では添加量が多いほど、 SiO_2 粒子径は小さい。また保持時間 5 min までは粒子は次第に大きくなっており、Si 0.1% の場合には、直径 $0.5 \sim 1 \mu$ から $5 \sim 6 \mu$ 、 0.8% では 0.5μ から $3 \sim 4 \mu$ へと成長している。しかしながら 5 min 以上保持しても、それ以後の成長は顕著に認められなかった。

なお試料の全酸素値は、Fig. 13 のようにほとんど減少していない。

Photo. 5 は Si-Al₂O₃ 脱酸における粒子成長の模様を示したものであるが、この場合も徐々に粒子は成長してお

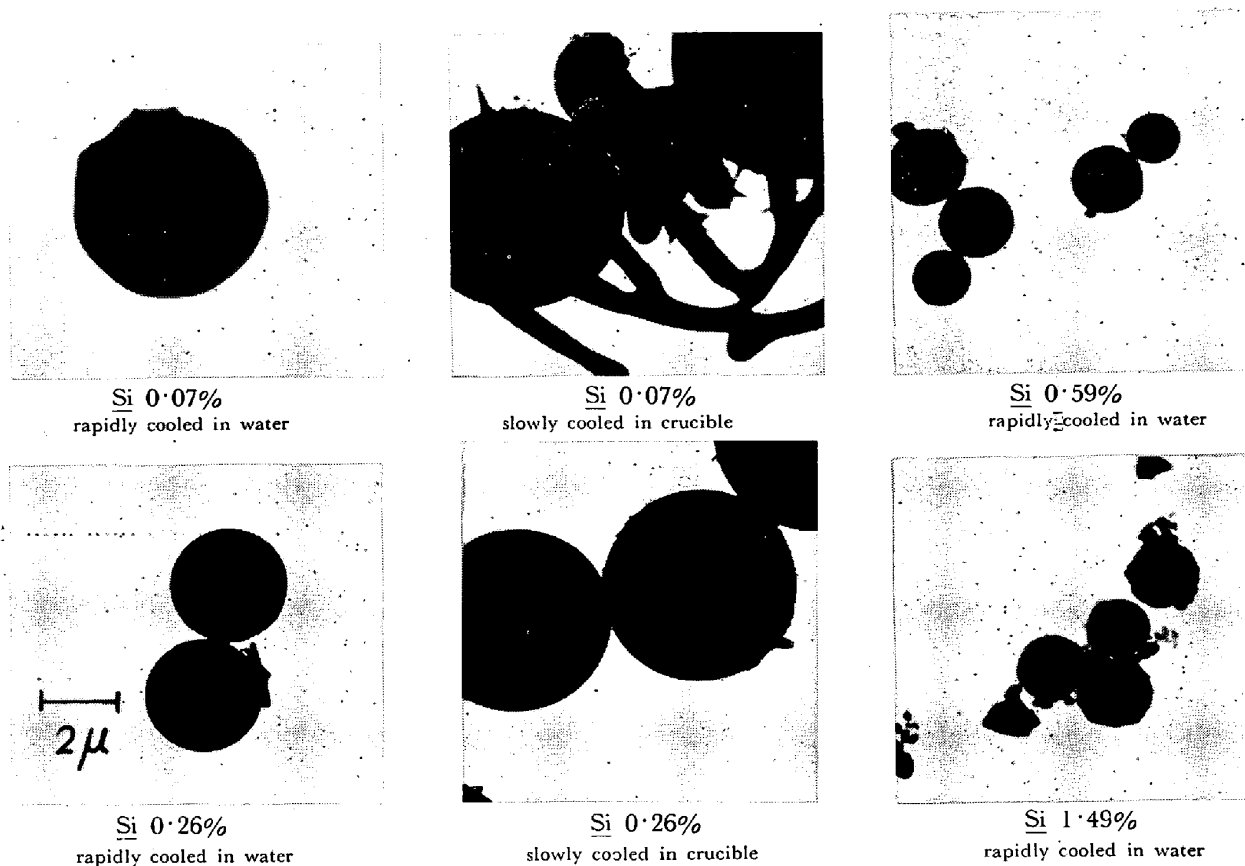
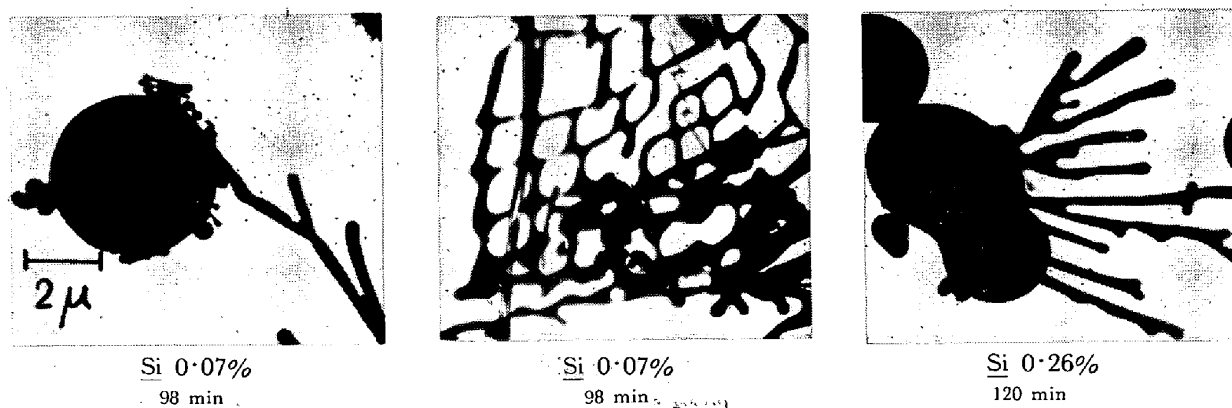
Photo. 2. Formation of SiO_2 particles during solidification from the equilibrium state.

Photo. 3. Morphological change of Dendritic inclusions with the lapse of time after addition of Si.

め、5 min間の保持で $2\sim 3\mu$ になる。

注目すべきことは、B実験では添加量が $0.04\sim 0.2\%$ の範囲にあり、かつ時間保持した試料以外は樹枝状介在物が全く認められなかったことであろう。

またA実験のときと同様、球形粒子が大半を占めたが瓢箪形のものも多少存在していた。

さて粒子成長の機構としては

1. 凝集
2. Ostwald ripening
3. 溶質原子の拡散による成長

などをあげることができるが、B実験の粒子成長が、粒子の衝突を前提とした凝集によるものであれば、Si脱酸でも、Si-Al脱酸でも、またSi添加量の多少にかかわらず、同一保持時間に同程度の大きさまで成長してよいはずである。また球形粒子が大半を占めており、粒子の凝集途中とみられるような介在物は、瓢箪形を別にすれば全く存在しなかった。もし衝突した瞬間に一体の球形粒子になるとすれば、大半が球形であつても凝集成長を否定することはできないが、このような解釈をすると瓢箪形の介在物も存在することが不都合となる。また

Table 2. Concentration of silicon in the upper and lower part of the sample.

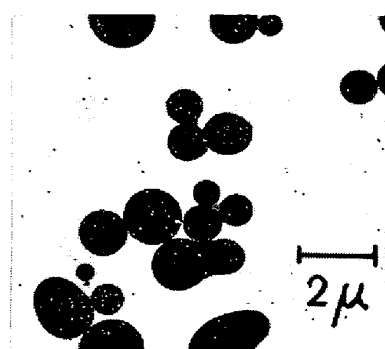
%	Added Si	Analysed Si (upper)	Analysed Si (lower)
Deoxidation with Si	0.45	0.46	0.45
	0.64	0.61	0.62
	0.82	0.79	0.80
Deoxidation with Si and Al	0.50	0.51	0.51
	0.55	0.56	0.57
	0.81	0.80	0.78
	0.91	0.94	0.94
Deoxidation with Si and V	0.90	0.88	0.89
	1.12	1.11	1.11
	1.40	1.36	1.35

Photo. 6 に採取後 2 min 間サンプラーに揺動を与えたときの介在物を示したが、この場合には瓢箪形ないし楕円形の粒子が著しく増加する。これは SiO_2 粒子の球形一体化が容易に完了するものではないことを明白に示したものであり、さらに Photo. 4 の成長が凝固過程ではなく、溶鉄中ですでに進行していたことを立証したものと解される。

つぎは Ostwald reipening であるが、LINDBORG⁸⁾ は at random に分散した粒子系の Ostwald reipening について、粒子界面で local equilibrium が成立することを前提として、次式を与えている。

$$r_{Cr}^3 = r_{Cr}^3(0) + 4/9 kt \quad \text{..... (1)}$$

$$k = \frac{2\sigma V_m C_0 D}{RT(C_P - C_0)} \quad \text{..... (2)}$$



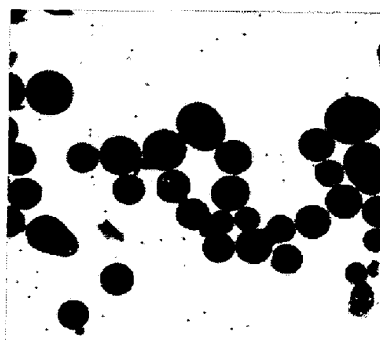
0.11% immediately after



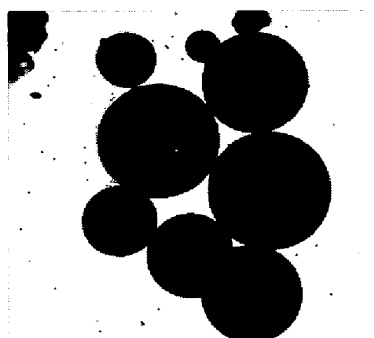
0.14% 2min



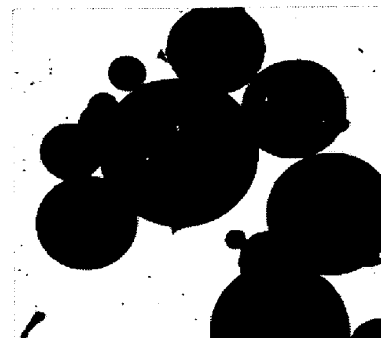
0.12% 5min



0.36% immediately after



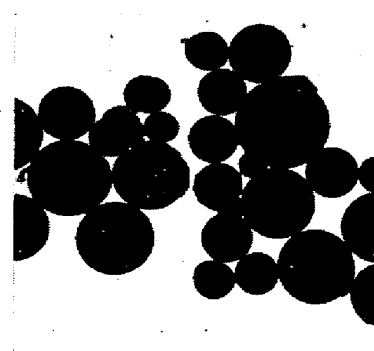
0.34% 2min



0.38% 5min



0.83% immediately after



0.80% 2min



0.63% 5min

Photo. 4. Growth of SiO_2 particles in the experiment B after addition of various amounts of silicon.

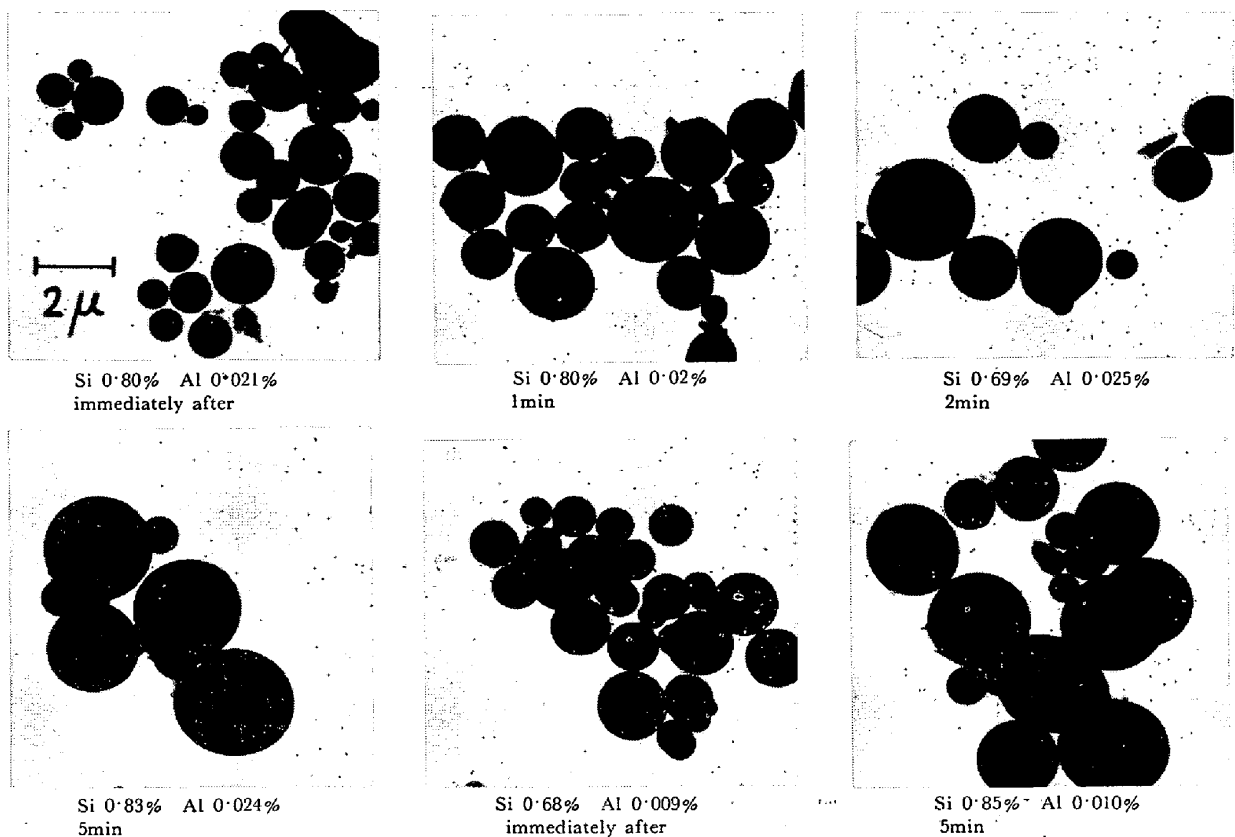


Photo. 5. Growth of particles in the experiment B after addition of various amounts of silicon and aluminium.

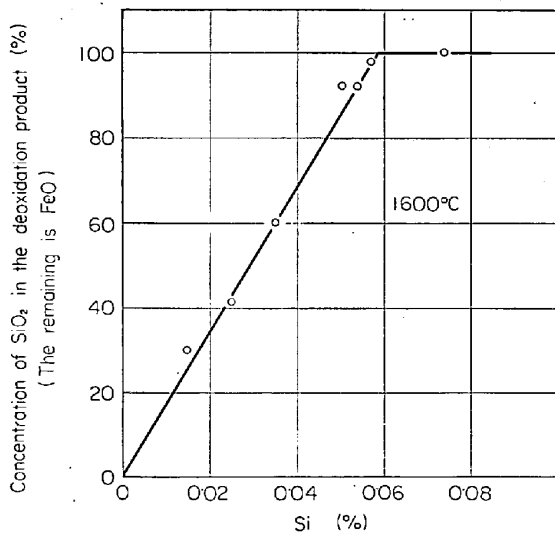


Fig. 11. Relation between concentration of SiO_2 and added amount of Si in the experiment B.

r_{Cr} : 平均粒子半径 $r_{Cr}(0)$: 初期平均粒子半径
 C_0 : 溶鉄酸素濃度 C_P : 粒子内酸素濃度
 D : 溶鉄中の酸素の拡散定数
 σ : 粒子-溶鉄間の界面エネルギー
 V_m : 粒子内の酸素のモル容積

SiO_2 粒子の生長について

$D = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $\rho = 1.2 \text{ g/cm}^3$, $C_0 = 7 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ ($\underline{O} = 0.01\%$), $V_m = 13 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\sigma = 1000 \text{ erg/cm}^2$

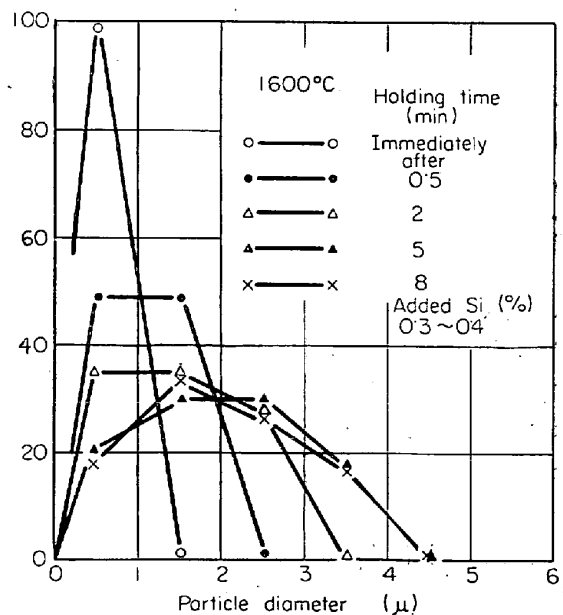
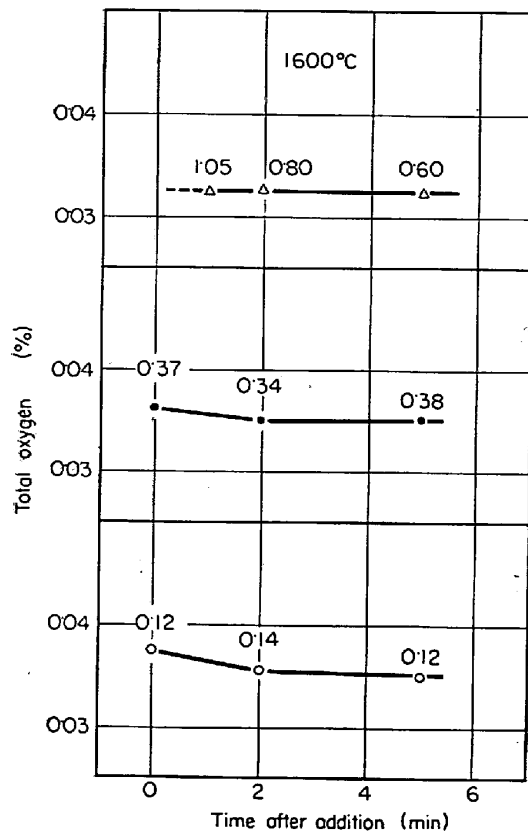


Fig. 12. Size distribution of deoxidation products showing particle growth at various holding time.



(The figures represent the added amounts of Si)

Fig. 13. Total oxygen after addition of nearly same quantities of Si in the experiment B.

Table 3. Growth rate of SiO_2 particle by Ostwald ripening.

$r_{\text{Cr}}(0)$ (μ)	r_{Cr} (μ)	Time (min)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)
0	1	1.7	1600
0	2	13	"
0	3	45	"
2	3	31	"

を代入すると, $4/9k = 0.01 \mu^3/\text{sec}$ となり, Table 3 のような結果がえられる. 反応律速を前提とすれば, 成長速度はさらに小さくなるが, いずれにしても 5 min ほどの短時間に 5, 6 μ の粒子に生長する事実を, この機構によつて説明することは無理のように思われる.

Photo. 7 の Al 脱酸を例にとると, (2) 式の C_0 は Si 脱酸 (0.2%) の $\sim 1/50$ と推定され, $\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}} > \sigma_{\text{SiO}_2-\text{Fe}}$ を考慮してもなお Al_2O_3 粒子の成長は, はるか

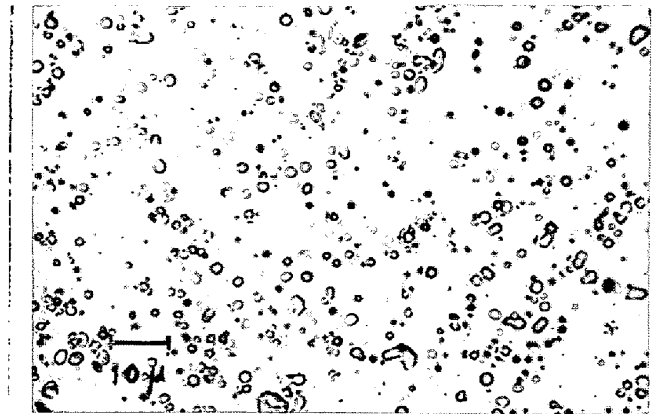


Photo. 6. Gourd-shaped and oval inclusions from the shaken melt.

に遅いと期待されるのに, 実際は Al 脱酸でも, 2 min 後には Si 脱酸のときと同程度あるいはそれ以上に粒子が成長していることも, この考えを支持している.

ただ Table 3 の結果から, Ostwald ripening の寄与を全く無視するのは問題のようであり, とくに溶解酸素が平衡値に近づいた成長末期には, 小粒子の消滅が成長の一部を分担している可能性はあるとみるべきであろう (いつたん凝固した試料を高温度で長時間保持するような場合には, 主としてこの機構によつて粒子成長が行なわれると考えられる).

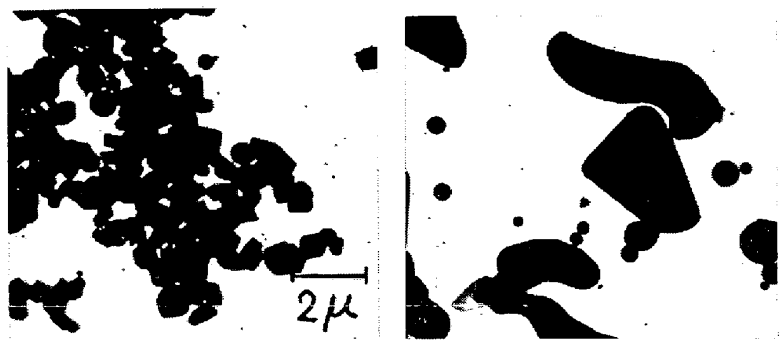
以上の考察から, 結局 Photo. 4 の粒子成長は, 大部分 3. の拡散成長によると結論するのが, 最も妥当である.

さて 5 min 間も拡散成長が続くことは, その間溶解酸素が過飽和の状態で残存していたことを端的に証明している.

すなわち A 実験の諸結果に基づいてすでに指摘したように, Si 添加時に SiO_2 生成が完結するという根本思想に問題のあることが, ここで決定的となった.

4. 考 察

脱酸反応の進行は, 一般的につぎのような 2 つの過程



0.12% Al immediately after addition of Al 0.09% Al 2min after addition of Al
Photo. 7. Inclusions after addition of Al.

によつて説明することができる。

1. 核生成

2. 成長

以下それぞれの過程を、実験事実と対照しつつ考察する。

4.1 核生成

溶鉄内部から安定な酸化物相が生成、成長してゆくためには、まず核生成のために十分な過飽和度を必要とすることが、BOGDANDY らの実験によつて明らかにされている⁹⁾。

いま均一な溶鉄内部に半径 r の球形酸化物を形成するときの全自由エネルギー変化を ΔG とすると、

$$\Delta G = 4\pi r^2 \cdot \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 (\Delta G_v/v) \quad (3)$$

ここで σ , ΔG_v は massive な酸化物と溶鉄間の界面エネルギーおよび自由エネルギー差とする。

$d(\Delta G)/dr = 0$ より臨界核の半径 r_c は

$$r_c = -\frac{2\sigma v}{\Delta G_v} \quad (4)$$

また臨界核生成に要する自由エネルギー変化 ΔG^* は

$$\Delta G^* = 16\pi\sigma^3 v^2 / 3(\Delta G_v)^2 \quad (5)$$

核生成速度 I は

$$I = A \exp \{-(\Delta G^* + \Delta G_A)/kT\} \quad (6)$$

頻度因子 A は、一般的には次式のように記述される¹⁰⁾。

$$A = Nn^*P\nu \quad (7)$$

ν : 酸化物分子容 N : 母相中の溶質原子数

ΔG_A : 溶質原子の拡散の活性化エネルギー

n^* : 臨界核表面の母相中の溶質原子数

P : 原子振動が臨界核の方向に起こる確率

ν : 溶質原子の振動数

(6), (7) 式は、核生成の過程が、embryo ないし nucleus への溶質原子の拡散によつて律速される場合の核生成速度を表わしたものであるが、純金属の凝固時の核生成などはともかくとして、溶鉄中に酸化物粒子が生成するような過程に、拡散律速の取扱いをしてよいかどうかは、一考する余地があるように思われる。

もし反応律速であるとすれば、(6) 式の ΔG_A は反応の活性化エネルギーの意味をもつことになり、また前指数項の内容も当然変わってくる。

TURPIN らは、 ΔG^* が I の選び方によつて敏感に変化しないことから、 $I = 1 \text{ nuclei/sec} \cdot \text{cm}^3$ とし

$$4.576 RT \log \frac{K_S}{K} = 2.7 v (\sigma^3/kT \log A)^{1/2} \quad (8)$$

K_S : 過飽和状態の溶解積 K : 平衡溶解積

Table 4. Calculated supersaturation necessary for homogeneous nucleation of oxides in iron at 1536°C.

(G. FORWARD & F. ELLIOTT¹³⁾)

Oxide	$\sigma_{\text{Fe-oxide}}$ (erg/cm ²)	r^* (Å)	K_S/K Critical supersaturation
FeO(l)	250	12.8	1.5
	500	9.1	3.2
Al ₂ O ₃ (s)	1500	4.8	3×10^4
	2000	4.2	8×10^6
SiO ₂ (s)	2500	3.7	5×10^9
	1000	6.2	2×10^2
	1300	5.9	2×10^3
	1500	5.1	2×10^4

を導き、 A , σ を適当に見積もつて、FeO(l), SiO₂(s), Al₂O₃(s) などの均一核生成に必要な過飽和度 K_S/K を Table 4 のように計算している¹²⁾¹³⁾。これらの計算値にどの程度意味があるかは、十分検討しなければならないが、SiO₂, Al₂O₃ など界面エネルギーの大きい場合にはかなりの過飽和度を必要とすることがうかがわれる。

さて脱酸剤添加時に脱酸生成物の生成が完結するというのを、核生成時に生成が完了するという意味に理解すると、この考え方は過飽和度 K_S/K が 1 でも核が生成されることを認めることになり、上記の均一核生成理論からすれば不合理である。

これに関連して、まず最初に単分子の酸化物ないし亜酸化物が生成されるという見解があるが¹⁴⁾¹⁵⁾、溶解酸素との区別が全くあいまいなこのような結合酸素を想定した背景には、溶解酸素が脱酸時に平衡値まで急激に低下するという誤まつた認識があり、これに合わせるために故意に生れてきたように思われ、合理的とはいえない。

Photo. 8 に、B 実験で Al 脱酸 (Al ~ 0.08%), Si-Al 脱酸 (Si ~ 0.8%, Al ~ 0.06%) 直後および 2 min 間保持後急冷した試料の介在物を示したが、組成はいずれも ~ 100% Al₂O₃ であるにもかかわらず、成長の仕方は全く異なっている。

この事実は、両者で核生成の挙動が違ふこと、および生成した核が成長に対してすでに特有の個性を持つていたことを裏付けており、このことはまた核が単分子のようなものではなく、数分子ないし数 10 分子からなる特定の容積を持つた粒子であることを示唆しているように思われる。

さて A, B 両実験では、脱酸剤添加後これが均一に溶解してゆく途中で、局部的に脱酸元素の濃度の高い領域ができるはずであり、この部分では大きな過飽和度が形成されるので、脱酸剤添加後核生成は高速度で進行すると考えられる。それ以後は生成した核表面あるいは反応

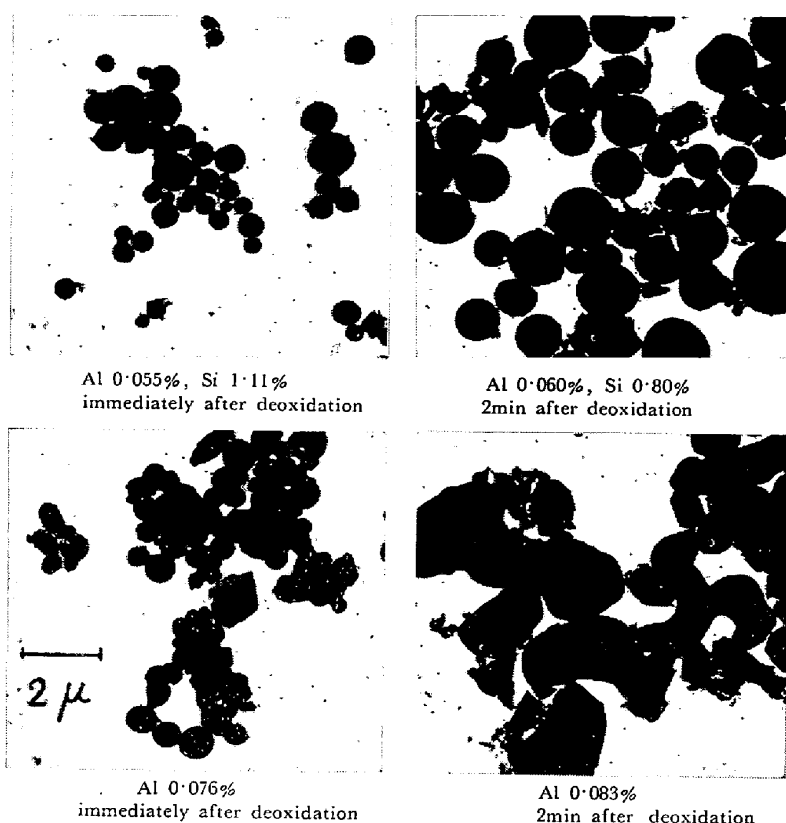


Photo. 8. The growth of the inclusions, composed of nearly 100% Al_2O_3 , in the deoxidation with Al and Al-Si.

界面で脱酸元素、溶解酸素が消費されつつ K_S/K は 1 まで低下してゆくと解すべきであろう。

この反応界面における過飽和度の低下に関連して考慮しなければならないのは、4.2.4 節でもふれるように、坩堝内壁における不均一核生成と反応の進行である。

一般に平滑界面上 (substrate) に spherical cap を生成するに要する仕事 ΔG^*_{het} および核生成速度 I_{het} は平衡接触角を θ とすると

$$\Delta G^*_{\text{het}} = \Delta G^* \cdot f(\theta) \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$I_{\text{het}} = A \exp(-\Delta G^* \cdot f(\theta) / kT) \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2 \quad \dots\dots\dots (11)$$

で与えられる¹⁶⁾。これらの関係から明らかなように、 $\theta < 180^\circ$ のとき $\Delta G^*_{\text{het}} < \Delta G^*$ となり、また $\theta \geq 90^\circ$ であれば $I_{\text{het}} \gg I$ となる。すなわち核生成は substrate によつて促進されることになる。ただ実際例についての θ の値が不明なので、坩堝内壁における核生成に必要な過飽和度を定量的に求めることは不可能であるが、普通行なわれている脱酸剤の添加条件下では、均一核生成の進行と併行して不均一核生成も起こり、坩堝内壁における反応進行を想定するのが常識的といえよう。

介在物界面と坩堝内壁における反応の進行比率は、それぞれの反応実界面積に比例するが、介在物は浮上減少

するものであり、これがすみやかに浮上するような条件のもとでは、平衡状態への反応進行は主として坩堝界面で行なわれる可能性がある。

以上均一核生成と不均一核生成について述べ、核生成時に SiO_2 の生成が完了するという解釈は不合理なこと、また A, B 両実験条件下では、均一核生成が阻止され、それによつて反応の進行が抑制されることは、實際上ほとんど問題とならないことを説明した。

ただこのことは、核生成の段階そのものを問題にしなくてもよいということではない。脱酸反応の進行は、核生成から始まるといえるので、Photo. 8 からも容易に理解されるように、この段階がある意味では以後の反応進行に決定的な影響をおよぼすといつても過言ではなく、種々の脱酸現象の考察に当たつて、その挙動を注目しなければならない。

とくに冷却凝固過程のように、過飽和度の形成状況が凝固の進行度、場所、凝固速度、介在物の有無などによつて異なり、それに応じて核生成速度が複雑に変化するような場合には、核生成の挙動を正確に把握することが必要不可欠となる。

4.2 成長

つぎは粒子の成長ないし反応の進行過程であるが、まず反応界面で local equilibrium が成立していることを前提とした拡散成長の立場から論じてみよう。

4.2.1 拡散成長

B 実験で観察された粒子成長は、保持時間中全酸素濃度がほとんど減少しないことから、生成粒子は浮上しておらず^{*}、また粒子径が比較的均一なことから介在物が溶鉄中にほぼ均一に分散していたと推測されることなどから、析出粒子の成長についての HAM¹⁷⁾、TURKDOGAN¹⁸⁾らの取扱いの初期条件、境界条件をほぼ満足していると考えられる。

TURKDOGAN によれば、脱酸後の溶鉄の酸素濃度および介在物の粒子径変化は、次式のように与えられる。

$$\frac{Dt}{r_0^2} \left(\frac{C_0 - C_e}{C_s} \right)^{1/3} = \frac{1}{6} \ln \frac{u^2 + u + 1}{(u - 1)^2} - \frac{1}{3} \tan^{-1} \frac{2u + 1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{3} \tan^{-1} \frac{1}{\sqrt{3}} \quad \dots\dots\dots (12)$$

* ストークスの式によつて計算した 5min 後の浮上距離は、Si 0.1% の場合でも、たかだか 1mm 程度にすぎない。

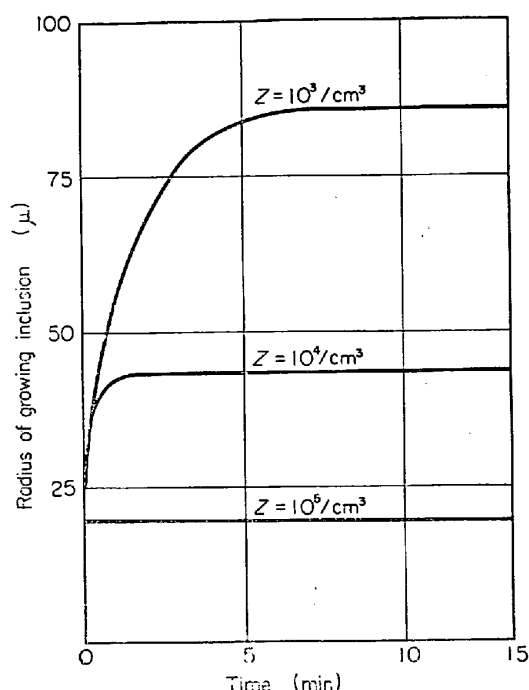


Fig. 14. Effect of number of nuclei on the rate of growth $C_0=0.05\%$ $C_e=0$
(E. T. TURKDOGAN¹⁸⁾)

$$r = r_0 \left(\frac{C_0 - C_m}{C_s} \right)^{1/3} \quad (13)$$

$$u = \left(\frac{C_0 - C_m}{C_0 - C_e} \right)^{1/3} \quad (14)$$

C_0, C_e : 溶鉄の初酸素および平衡酸素濃度

C_s : 介在物の酸素濃度

C_m : 溶鉄酸素濃度

$$r_0: \text{拡散領域の半径 } r_0 = \left(\frac{3}{4} \pi Z \right)^{1/3} \sim 0.62 Z^{-1/3}$$

Z : 単位体積中の核の数

(12), (13)式から計算した粒子成長の様態をFig. 14に示したが、図から明らかなように、 Z の大小が粒子成長に決定的役割を果たしており、 $Z=10^3/\text{cm}^3$ では5 minでいど成長が続くのたいたし、 $Z=10^5/\text{cm}^3$ ではきわめて短時間に成長を完了する。

Photo. 4の SiO_2 粒子は5 minも成長を続けておりFig. 14から判断すると、これは Z が $\sim 10^3/\text{cm}^3$ の場合に対応している。したがってこのさい粒子は $\sim 80 \mu$ まで成長しなければならないことになるが、実際の粒子半径は計算値より著しく小さい。

また Z の見積もりであるが、B実験では粒子が明らかに溶鉄中で成長しており、さらに全酸素濃度が低下しないことなどから、これらの成長粒子は溶鉄中に含まれて

いる一次の SiO_2 とみなすことができる。*

いま5 min後にほぼ成長を終わっていると考え、粒子1個に含まれる酸素量から、次式によって一次介在物の数を概算することができる。

$$Z = \frac{\text{溶鉄単位体積中の酸素重量}}{\text{成長を終わった粒子1個中の酸素重量}} \quad (15)$$

その結果は、Si 0.1%では $10^7/\text{cm}^3$ 、Si 0.35% $5 \times 10^7/\text{cm}^3$ 、0.8% $10^8/\text{cm}^3$ となり、 $10^8/\text{cm}^3$ よりはるかに大きい値となった。

したがってB実験では、いずれもきわめて短時間に成長を終了していなければならないことになる。

この事実は SiO_2 粒子の成長をlocal equilibriumを前提とした拡散成長の立場から説明することが適当ではないことを示す1つの有力な証拠といえる。

さらにSi-Al脱酸でも2, 3 minまでは成長が続いていると見られるが、 $Z \sim 10^8/\text{cm}^3$ と推定されることからAlのような強力な脱酸元素があつてもなお、この前提を無条件に採用することは問題のように思われる。

これを裏付ける実験事実として、つぎにSi-Al脱酸の脱酸生成物組成を説明しよう。

4.2.2 Si-Al 複合脱酸時の脱酸生成物組成

Fig. 15, 16にB実験の手法でSi-Al脱酸し、採取直後および所定時間保持後水中急冷した試料の介在物組成と添加Al%との関係を示した。なおSi添加量は、0.5~1%となるようにした。

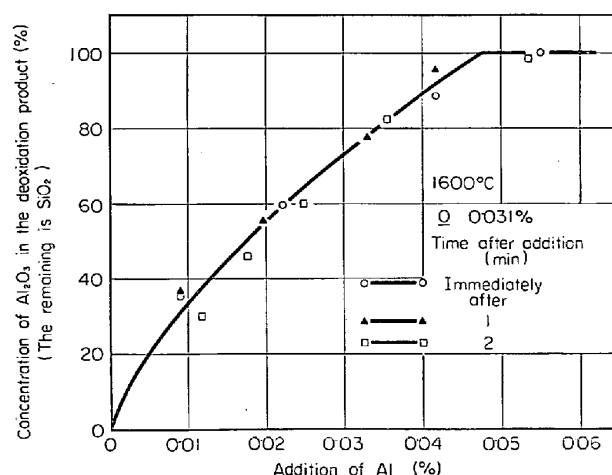


Fig. 15. Relation between concentration of Al_2O_3 and added amount of Al in the Al-Si deoxidation.

* 一次、二次介在物を判別する基準としてまず考慮しなければならないのは、粒子の大小ではなく、注目する粒子が、実態に溶鉄中に存在していたかどうかである。この点についての最も基本的な保証は、その粒子が溶鉄温度に保持する間に成長したことを確認することにある。

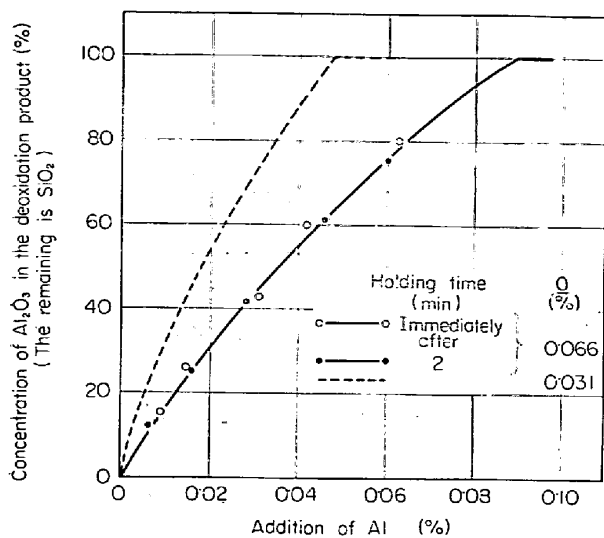


Fig. 16. Relation between concentration of Al_2O_3 and added amount of Al in the Al-Si deoxidation.

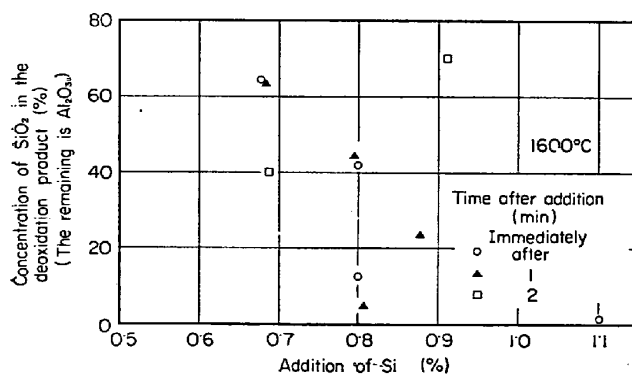


Fig. 17. Relation between concentration of SiO_2 and added amount of Si in the Al-Si deoxidation.

Fig. 17 から明らかなように、脱酸生成物組成は Si 添加量によつてほとんど影響を受けず、Al 添加量とともに Al_2O_3 は増加し、臨界 Al% に達すると組成は 100% Al_2O_3 となる。この臨界添加量は、溶鉄酸素濃度が高くなると増加する。すなわち酸素濃度の高い場合には、Al 添加量が同一でも SiO_2 の生成率が高い。

また保持時間が長くなると、 $\text{SiO}_2\%$ がわずかに増加する傾向が認められた。なお Table 5 に示したように、 Al_2O_3 60, 80% 組成の介在物は、Mullite 構造を呈した。

Si-Al 脱酸では、2 min 間の保持でほぼ成長を終わると思われるが、ここでえられた介在物組成が、平衡の関係から説明できるかどうかをまず検討する。

いま介在物粒子、 Si , Al , O 間に平衡状態が成立しているとする、

$$a_{\text{Al}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3 = K_{\text{Al}} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (16)$$

Table 5. Deoxidation product of mullite structure.

Deoxidation product, containing ~60% Al_2O_3 (Al-Si deoxidation)	Intensity	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ mullite
d (Å) measured		d (Å) ASTM
5.38	S	5.38
3.41	S S	3.42
2.87	W	2.88
2.69	m	2.69
2.54	m	2.54
2.43	W	2.42
2.34	W	2.30
2.19	m	2.20
2.12	W	2.12
1.85	W	1.84
1.70	W	1.71
1.60	m	1.60
1.53	m	1.52
1.46	W	1.46
1.43	W	1.44

$$a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{O}}^2 = K_{\text{Si}} \cdot a_{\text{SiO}_2} \quad (17)$$

$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}, a_{\text{SiO}_2}$: 介在物中の Al_2O_3 , SiO_2 の活量

$a_{\text{Al}}, a_{\text{Si}}, a_{\text{O}}$: 溶鉄中の平衡 Al, Si, O の活量

$K_{\text{Al}}, K_{\text{Si}}$: Al, Si 脱酸の平衡定数²¹⁾

(16), (17) 式より a_{O} を消去すると

$$a_{\text{Al}}^4 / a_{\text{Si}}^3 = K_{\text{Al}}^2 / K_{\text{Si}}^3 \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 / a_{\text{SiO}_2}^3 \quad (18)$$

% O_{eq} が小さいことを考慮すると、 $a_{\text{Al}} = \% \text{Al}_{\text{eq}}$, $a_{\text{Si}} = f_{\text{Si}}^{\text{Si}} \cdot \% \text{Si}_{\text{eq}}$ とすることができ、

$$[\% \text{Al}_{\text{eq}}]^4 / [f_{\text{Si}}^{\text{Si}} \cdot \% \text{Si}_{\text{eq}}]^3$$

$$= K_{\text{Al}}^2 / K_{\text{Si}}^3 \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 / a_{\text{SiO}_2}^3 \quad (19)$$

ここで $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, a_{SiO_2} はそれぞれのモル分率に等しいと仮定すると、(18) 式は次式のように変形される。

$$[\% \text{Al}_{\text{eq}}]^4 / [f_{\text{Si}}^{\text{Si}} \cdot \% \text{Si}_{\text{eq}}]^3$$

$$= K_{\text{Al}}^2 / K_{\text{Si}}^3 \cdot (1 - N_{\text{SiO}_2})^2 / N_{\text{SiO}_2}^3 \quad (20)$$

(20) 式で $\% \text{Al}_{\text{eq}}$, $\% \text{Si}_{\text{eq}}$ の値は不明であるが、さらに添加 Al, Si% から介在物中の Al_2O_3 , SiO_2 の Al 分, Si 分を差し引いたものと仮定すると、(この見積もりは冷凝固過程中に生成した Al_2O_3 , SiO_2 中の Al, Si 分も差し引くことになるので、実際の値を過少評価することになる。) (20) 式から N_{SiO_2} を算出することができる。

その結果は Table 6 に示したように、実際よりかなり小さな値となつた。この計算では $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, a_{SiO_2} についてあいまいな仮定をしているが、 $\% \text{Al}_{\text{eq}}$ を過少評価したことを考慮すると、Fig. 15, 16 の結果は、平衡組成よりも SiO_2 が過大に生成されているといつてさしつかえない。

このようにして、粒子成長を local equilibrium の成立

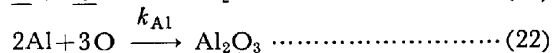
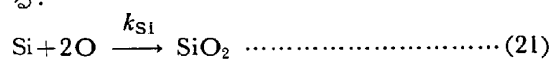
Table 6. Comparison of calculated N_{SiO_2} with analysed N_{SiO_2} .

Added Al (%)	Added Si (%)	Estimated Al _{eq} (%)	Estimated Si _{eq} (%)	N_{SiO_2} analysed	N_{SiO_2} calculated
0.011 ₄	0.91	0.0008	0.89	0.47	0.26
0.017 ₅	0.69	0.0011	0.68	0.37	0.13
0.024 ₅	0.69	0.0043	0.67	0.14	0.02
0.026 ₀	0.99	0.0046	0.98	0.25	0.03
0.035 ₅	0.81	0.0071	0.80	0.11	0.01

を前提として取り扱うことが不適当なことを、脱酸生成物組成に着目して明らかにすることができた。

さて成長過程に local equilibrium を適用できないとすれば、生成物組成は併発反応進行の取り扱いなどでよく知られているように¹⁹⁾²⁰⁾、反応界面に到達あるいは吸着した酸素が、いかなる比率で Al 、 Si との反応に消費されるかによつて、換言すれば Al-O 、 Si-O 間の反応速度の大小によつて決まってくる。

まず SiO_2 、 Al_2O_3 生成の律速素反応として、次式を採用する。



これらの反応式を採用し、これを解析するに当たつては、つぎのような仮定がなされている。

1) 生成した SiO_2 と Al 間の $3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Si}$ のような反応は、(21)、(22) 式の生成反応より遅く、実際上問題にしなくてもよい。

2) 逆反応は平衡位置の設定には重要な役割を果たすが、生成物組成にはほとんど影響しない。

3) 2 min 後には反応はほぼ終了しており、冷却過程で生成される少量の二次介在物によつて、一次介在物組成は影響をうけない。

(21)、(22) 式より SiO_2 、 Al_2O_3 生成の速度式として、次式が導かれる。

$$dC_{\text{SiO}_2}/dt = \frac{F(t)}{V} \cdot k_{\text{Si}} C_{\text{Si}} C_{\text{O}}^2 \quad (23)$$

$$dC_{\text{Al}_2\text{O}_3}/dt = \frac{F(t)}{V} \cdot k_{\text{Al}} C_{\text{Al}}^2 C_{\text{O}}^3 \quad (24)$$

C_{Si} 、 C_{Al} 、 C_{O} はそれぞれつぎのように書き換えることができるから、

$$C_{\text{Si}} = C_{\text{Si}}^0 - \alpha C_{\text{SiO}_2} \quad (25)$$

$$C_{\text{Al}} = C_{\text{Al}}^0 - \beta C_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (26)$$

$$C_{\text{O}} = C_{\text{O}}^0 - \alpha' C_{\text{SiO}_2} - \beta' C_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (27)$$

$$dC_{\text{SiO}_2}/dt = \frac{F(t)}{V} k_{\text{Si}} (C_{\text{Si}}^0 - \alpha C_{\text{SiO}_2}) (C_{\text{O}}^0 - \alpha' C_{\text{SiO}_2} - \beta' C_{\text{Al}_2\text{O}_3})^2 \quad (28)$$

$$dC_{\text{Al}_2\text{O}_3}/dt = \frac{F(t)}{V} k_{\text{Al}} (C_{\text{Al}}^0 - \beta C_{\text{Al}_2\text{O}_3})^2$$

$$(C_{\text{O}}^0 - \alpha' C_{\text{SiO}_2} - \beta' C_{\text{Al}_2\text{O}_3})^3 \quad (29)$$

(28)、(29) 式より t を消去すると、

$$dC_{\text{Al}_2\text{O}_3}/dC_{\text{SiO}_2} = k_{\text{Al}}/k_{\text{Si}} \cdot (C_{\text{Al}}^0 - \beta C_{\text{Al}_2\text{O}_3})^2$$

$$(C_{\text{O}}^0 - \alpha C_{\text{SiO}_2} - \beta' C_{\text{Al}_2\text{O}_3}) / (C_{\text{Si}}^0 - \alpha C_{\text{SiO}_2}) \quad (30)$$

C_{SiO_2} 、 $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$: 生成した SiO_2 、 Al_2O_3 の溶鉄中における重量%

C_{O} 、 C_{Si} 、 C_{Al} : 溶鉄中の O、Si、Al の重量%

C_{O}^0 、 C_{Si}^0 、 C_{Al}^0 : 溶鉄中の O、Si、Al の初濃度

α 、 β : SiO_2 、 Al_2O_3 中の Si、Al 分の換算係数

α' 、 β' : SiO_2 、 Al_2O_3 中の酸素分の換算係数

$F(t)$: 反応界面積 V : 溶鉄体積

C_{O}^0 としては溶鉄酸素濃度、また B 実験では脱酸素素がすみやかに均一溶解することが確かめられており、 C_{Si}^0 、 C_{Al}^0 としてはそれぞれの添加量を代入することができるので、(29) 式から速度常数比 $k_{\text{Al}}/k_{\text{Si}}$ をつぎの操作によつて求めることができる。

- 1) $k_{\text{Al}}/k_{\text{Si}}$ に任意の値を与える。
- 2) 初期条件として、 $C_{\text{SiO}_2} = 0$ のとき $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0$
- 3) C_{SiO_2} を 0 から C'_{SiO_2} まで変化させ、 $C_{\text{SiO}_2} = C'_{\text{SiO}_2}$ のときの $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ を求める
- 4) $k_{\text{Al}}/k_{\text{Si}}$ と $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ の関係をプロットし、 $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = C'_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ となるときの $k_{\text{Al}}/k_{\text{Si}}$ を求める。

(C'_{SiO_2} 、 $C'_{\text{Al}_2\text{O}_3}$: 分析で定量された SiO_2 、 Al_2O_3 の溶鉄中の重量%)

Fig. 15 のデータについて行なつた上記の操作を Fig. 18 に、えられた $k_{\text{Al}}/k_{\text{Si}}$ の値を Table 7 に一括した。

なお (30) 式の C_{Si} 、 C_{Al} 、 C_{O} につぎのような活量係数の補正を行なうと²¹⁾、最終的に (31) 式がえられる。

$$\log f_{\text{Al}} = -1.7 C_{\text{O}} + 0.06 C_{\text{Si}}$$

Table 7. The calculated $k_{\text{Al}}/k_{\text{Si}}$ for the various amount of aluminium and silicon addition.

O (%)	Added Al (%)	Added Si (%)	$k_{\text{Al}}/k_{\text{Si}}$ calculated by eq. (30)	$k_{\text{Al}}/k_{\text{Si}}$ calculated by eq. (31)
0.031	0.011 ₄	0.91	1.5×10^6	2.5×10^6
	0.017 ₅	0.69	2×10^6	3×10^6
	0.024 ₅	0.69	1.2×10^6	1.7×10^6
	0.026 ₀	0.99	3×10^6	4×10^6
	0.035 ₅	0.81	2×10^6	3×10^6
0.066	0.006 ₃	0.54	1×10^6	1.5×10^6
	0.016 ₀	0.68	7×10^5	1×10^6
	0.028 ₅	0.76	2×10^6	3×10^6
	0.046 ₅	0.89	1×10^6	1.3×10^6
	0.060 ₀	0.83	1.2×10^6	1.7×10^6

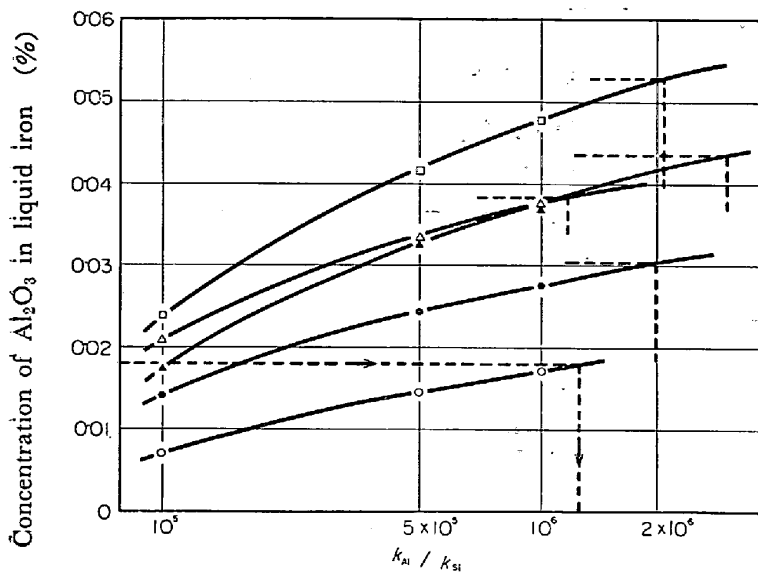


Fig. 18. Estimation of k_{Al}/k_{Si} for the Al-Si deoxidation of liquid iron containing 0.031% oxygen.

$$\log f_{Si} = 0.14C_{Si}$$

$$\log f_O = -1.0C_{Al} - 0.14C_{Si}$$

$$dC_{Al_2O_3}/dC_{SiO_2}$$

$$= 10^{(1.89C_{SiO_2} + 2.13C_{Al_2O_3} - 3.4C_O - 0.16C_{Si} - 1.0C_{Al})} \cdot k_{Al}/k_{Si} \cdot (C_{Al}^0 - \beta C_{Al_2O_3})^2 \cdot (C_O^0 - \alpha' C_{SiO_2} - \beta' C_{Al_2O_3}) / (C_{Si}^0 - \alpha C_{SiO_2}) \quad (31)$$

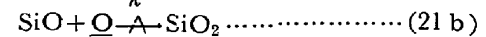
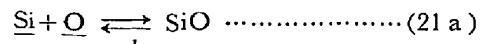
(31)式から同様な操作で求めた k_{Al}/k_{Si} も, Table 6 に掲げた。

表から明らかなように, (30) 式より求めた結果は, (31)式からのそれよりやや大きい, いずれも Si, Al, O 濃度に無関係に $\sim 10^6$ と一定値を示した。

最初に仮定した 1), 2), 3) の内容は, それぞれ妥当なものと考えられるので, 速度常数比が組成に関係なく一定値を示したことは, 少なくとも Si-Al 脱酸の脱酸生成物組成を化学反応律速の立場から解析したことが適切なことを立証したものであり, すでに説明した平衡関係からの組成の検討および粒子成長の挙動などを勘案して, B 実験における成長過程は, 拡散ではなく, 界面反応によって律速されていると結論してよい。

Si-Al 脱酸の脱酸生成物組成が, Si 添加量には無関係に Al 添加量によって決まったのは, 速度論的には k_{Al} が k_{Si} よりも 10^6 倍も大きいからと解釈することができる。

なお律速素反応としての採用した (21), (22) 式は, 3 原子ないし 5 原子の同時衝突を前提としている点で, 速度論の常識に反している。しかしながらたとえば SiO_2 の生成過程が, つぎのような素反応から成り立っており (Al_2O_3 生成についても同様)



(21b) 式が律速素反応で, (21a) 式はいわゆる予備平衡にあるとすると, SiO_2 生成速度 v は

$$v = kC_{SiO}C_O$$

$K = C_{SiO}C_O/C_{Si}$ の平衡関係を代入すると, 結局

$$v = \frac{k}{K} \cdot C_{Si}C_O^2$$

となり, 形式的には (21) 式を用いてもさしつかえないことになる²²⁾。 k_{Al}/k_{Si} が一定値としてえられたことは, SiO_2 , Al_2O_3 生成反応が (21), (22) 式のような機構によって完結していることを暗示している。

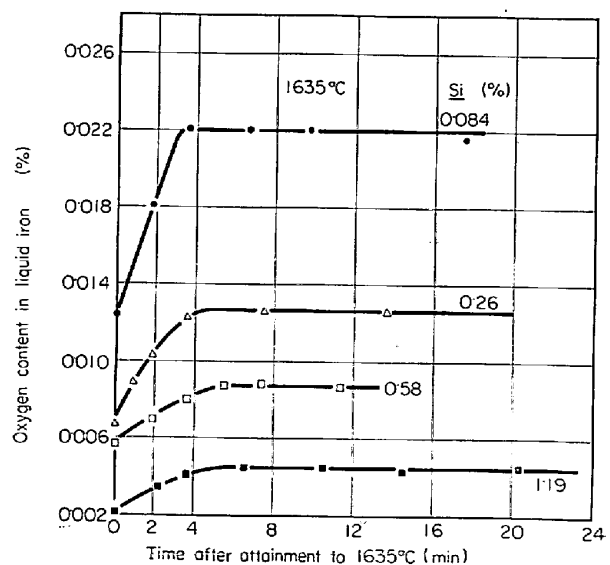
また (28), (29) 式を連立して解けば, SiO_2 , Al_2O_3 濃度の時間変化を計算でき, Fig. 15, 16

の結果をさらに説明することができるわけであるが, そのためには 4.3 節で述べるように, 成長過程における粒子数の減少も考慮して, 反応界面積 $F(t)$ を正確に評価しなければならない。この点は今後に残された課題として, さらに検討を続けたい。

さて B 実験の成長過程が反応律速とすれば, 当然 A 実験でも脱酸反応は反応律速で進行することが予想される。この予想を裏付ける事実として, つぎに逆反応の進行を説明しよう。

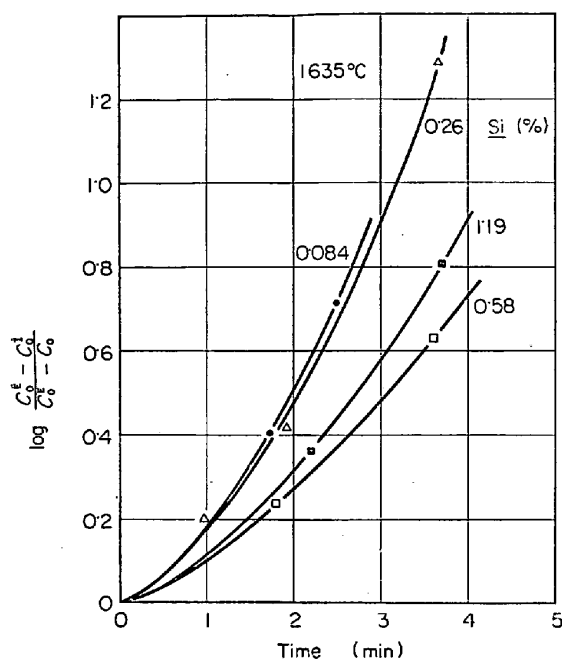
4.2.3 逆反応の進行

Fig. 19 に種々の Si 濃度の溶鉄を 1550°C にやく 1hr 保持してから, 1635°C に急激に昇温したときの酸素濃



(The figures represent the final Si content)

Fig. 19. Change of oxygen after attainment to 1635°C .



(The figures represent the final Si content)

Fig. 20. Relation between $\log (C_O^E - C_O^I) / (C_O^E - C_O)$ and time after attainment to 1635°C.

度の変化を示した。

温度上昇によつて $\bar{Q}$ は増加し、ある時間後には 1635°C の平衡値に到達するが、これらの結果を要約すると

1) Si濃度が高い場合には、いずれも～6 min で平衡値に到達するが、 $\text{Si} < 0.25\%$ ($\bar{Q} > \sim 120$ ppm) になると、到達時間が短くなる。

2) しかも低 Si 範囲では、酸素はほとんど直線的に増加する。

平衡値への到達距離の長いとき、むしろ短時間に平衡状態に到達することと、低 Si 範囲ではあたかも零次反応のように酸素が増加するという事実は、 SiO_2 坩堝からの酸素溶解 (Mg, P_2O_5 などによつて十分洗浄した A を使用しているの、零囲気からの侵入は無視できる) の律速段階が、溶鉄内部における酸素の拡散ではないことを端的に示している。

試みに拡散律速の立場から、次式によつて結果を整理すると、Fig. 20 のようになる。

$$dC_O/dt = \frac{F}{V} k (C_O^E - C_O) \quad \dots\dots\dots (32)$$

$$\ln \frac{C_O^E - C_O^I}{C_O^E - C_O} = \frac{F}{V} k \cdot t \quad \dots\dots\dots (33)$$

C_O^E : 坩堝-溶鉄界面の平衡酸素濃度

C_O^I : 溶鉄初酸素濃度 C_O : 溶鉄酸素濃度

F : 反応界面積

V : 溶鉄体積

k : 物質移行係数

拡散支配であれば、 $\ln \frac{C_O^E - C_O^I}{C_O^E - C_O}$ と t の関係は、すべて $\frac{F}{V} k$ を勾配とする一本の直線で表わされるはずであるが、実際は図のように、Si 濃度によつてそれぞれ異なる曲線となった。

このような著しい不一致は、逆反応 $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} + 2\text{O}$ の進行が、坩堝-溶鉄界面における化学反応によつて律速されていることを示唆しているが、Fig. 3 の脱酸素曲線が平衡への到達という点で、Fig. 19 と全く同傾向を示しまた攪拌度のより少ない B 実験の粒子成長が反応律速であることから、A 実験の脱酸反応の進行も、反応界面における化学反応によつて律速されると考えてよからう。

4.2.4 A 実験における脱酸反応の進行

そこで再び A 実験における Si 脱酸反応の進行を検討しよう。

前節までの考察によつて、A 実験でも Si 添加時に SiO_2 生成が完結するようなことはありえずな相当量の溶解酸素が未反応の状態に残存する と考えるべきこと、また A 実験の脱酸素曲線が、生成介在物の浮上を表わしていないことなどを明らかにしたわけであるが、溶解酸素の増加を示しており、したがつて介在物の浮上脱出とは無関係な C 実験の場合と、平衡到達の挙動が全く同傾向をとつた点を考慮すると、A 実験では添加後生成された一次介在物は比較的すみやかに浮上し、脱酸直後

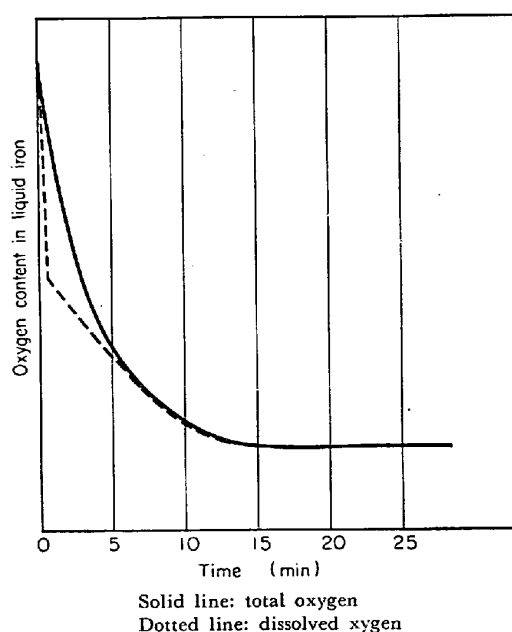


Fig. 21. Change of oxygen content in liquid iron after addition of Si in the experiment A.

素曲線とかなり近い変化をしながら平衡値に到達すると推定できる。なおこの図では、5 min以後一次介在物の占める酸素量を非常に少なく見積もっているが、これは一次介在物がこの時点で、ほとんど存在していないということではない。

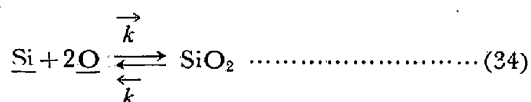
たとえば Si 0.07% の場合には、6.7 min でほぼ平衡状態に到達するが、6 min で採取した試料には、Fig. 8 のように一次介在物とみなせる直径 3 μ 以上の粒子が全体の 2% 程度存在している。いま全粒子数を $10^7/\text{cm}^3$ とすると、このような介在物は $2 \times 10^5/\text{cm}^3$ も存在していることになる。

これらの粒子は冷却凝固過程にも成長していることを考慮して、5 min 以後残存一次介在物に実際含まれている酸素量はきわめて微量であると解したい。

A 実験の到達時間が、真の平衡到達時間を意味したものでないとききに断わつたのは、このような残存介在物が完全に浮上、消滅して、真の平衡状態が達成されるのには、なお相当の時間を要すると考えられるからである。

さて Fig. 7 で説明したように、脱酸生成物がすべて SiO_2 であるにもかかわらず、定常酸素値は坩堝材質によつて決まり、また坩堝界面積の増加によつて、正逆両反応とも平衡到達時間が短縮されるなどの事実* から、A 実験では介在物界面と同時に、坩堝内壁も反応進行の場所であり、とくに大半の一次介在物が浮上した以後は、主として坩堝内壁における反応によつて溶解酸素は低下すると考えられる。

いま脱酸反応も坩堝内壁のみで進行し、また界面における律速反応として次式を採用すると、



正逆両反応の溶解酸素変化を、(35)、(36) 式から求めることができる。

$$\text{正反応} \quad -\frac{dC_{\text{O}}}{dt} = \frac{2F}{V} \cdot \vec{k} (C_{\text{Si}} \cdot C_{\text{O}}^2 - K') \quad \dots\dots\dots (35)$$

$$\text{逆反応} \quad \frac{dC_{\text{O}}}{dt} = \frac{2F}{V} \cdot \vec{k} (K' - C_{\text{Si}} C_{\text{O}}^2) \quad \dots\dots\dots (36)$$

$C_{\text{O}}, C_{\text{Si}}$: 溶鉄中の酸素、シリコン濃度(重量%)

K' : シリコン脱酸の平衡定数

F : 坩堝一溶鉄界面積

V : 溶鉄体積

$\frac{2F}{V} \cdot \vec{k} = 10 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ としたときの計算結果を Fig. 22 に示したが、これらを要約すると

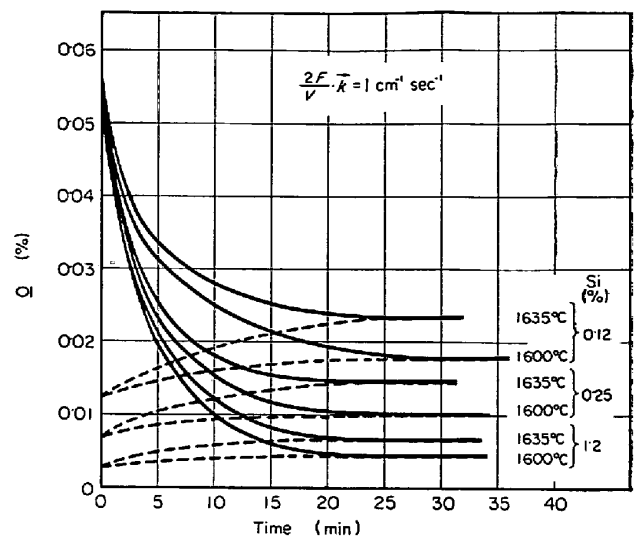


Fig. 22. Change of oxygen content in liquid iron calculated by the equations (35), (36).

- 1) Si > 0.3% では、ほぼ同時刻に平衡に到達する。
- 2) 脱酸反応については、初酸素濃度は到達時間にほとんど影響しない。
- 3) 高温ほど短時間に平衡に達する。
- 4) Si < 0.3% になると、Si 濃度の低下とともに平衡到達に時間がかかる。
- 5) 正逆両反応は同時刻に平衡に到達する。

このうち 1), 2) はともかく、4), 5) の内容は事実と著しく相違している。すなわち(35), (36) 式のような単純な反応モデルでは、正逆両反応の進行を部分的には説明できても、なお実際の挙動を定量的に説明できないことが明らかとなった。

したがってこれらの式は種々の観点から修正を必要とするが、まず最初に検討しなければならないのは、反応界面における濃度および反応進行に及ぼすその影響である。

Fig. 23 に逆反応の平衡到達時間と平衡酸素値の関係を示したが、これを KINGERY らによる Fe-O 系の表面張力 γ の測定結果と対比してみると (Fig. 24 参照)、両者は非常に類似しており、平衡への到達が表面張力と密接に関連していることが推察される。

しかしながら Fig. 4 に示したように、A 実験で溶鉄の表面張力を下げるために、あらかじめ S を 0.07% 添加しても、平衡到達時間は短縮されなかつた。すなわち表面張力そのものが、反応の進行に影響しているのではないことは明らかである。

(35), (36) 式の計算では、反応界面でも溶鉄バルクでも濃度は均一であるとして、溶鉄バルクの酸素変化を求めたわけであるが、酸素濃度とともに表面張力が低下す

*. 次報で報告予定

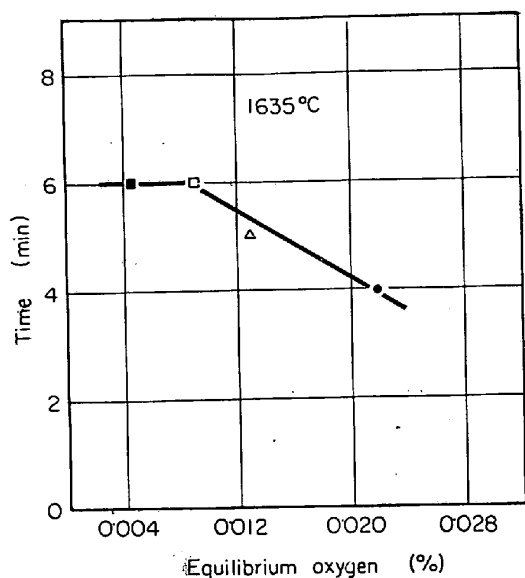


Fig. 23. Relation between equilibrium oxygen and the time required for the attainment to equilibrium.

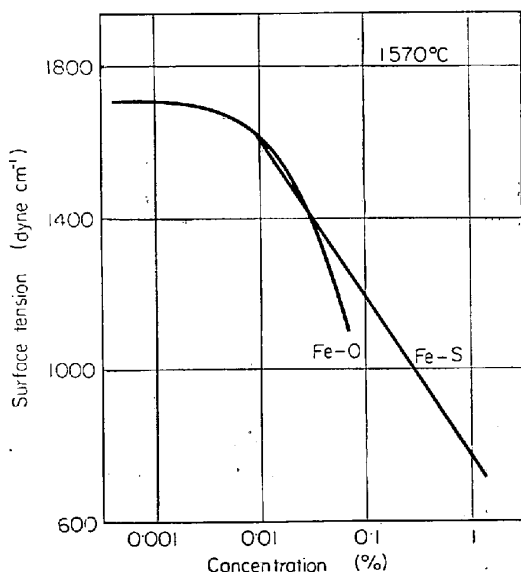


Fig. 24. Effect of S and O on the surface tension of liquid iron.
(F. A. HALDEN and W. D. KINGERY⁵³)

ることは、Siの影響を無視すると、次式からも明らかのように²³⁾、

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{dr}{d \ln C_O} \quad \dots\dots\dots (37)$$

Γ : 表面過剰濃度

酸素が溶鉄表面にバルク濃度よりも過剰に吸着されていることを意味しており、したがって実際にこれが問題となる Si 濃度の低い領域では、反応界面における酸素吸着と反応進行の関連をさらに検討し、この点を考慮した上で、まず正逆両反応の濃度タームを適正に表現する必

要がある。

なお逆反応の濃度タームを確立することによつて、Fig. 7に見られたような到達酸素値におよぼす坩堝材質の効果が定量的に説明できることを付言したい。

また酸素吸着は酸素を含む溶鉄表面に一般的に見られる現象なので、脱酸反応だけではなく、その他の界面反応進行にさいしても、なんらかの形で重要な影響をおよぼすことは想像にかたくない。(たとえば脱炭反応²⁴⁾)

つぎに問題としなければならないのは、正逆両反応で到達時間が異なることであろう。

平衡状態が達成されるのは、正逆両反応の速度が等しくなる時点であり、温度、平衡位置が同一であれば、一次介在物が多少残存していたとしても、前節の計算結果のように両者同時刻に平衡に到達することが期待されるからである。

この問題も、反応機構解明の一環として今後に残された課題であるが、その理由の1つとして、正反応では逆反応よりも反応の実界面積が小さいという、つぎのような考え方のあることを定性的に説明しておこう。

まずB実験では、5 minていど保持してもほとんど酸素の低下が見られないが、Si 0.1% 添加では $10^7/\text{cm}^3$ の介在物が存在していると考えられるから、粒子半径を2 minの時点で平均 1μ とし、また2 minと5 minの粒子数が同一とすれば、粒子の全表面積は単位体積当たり $\sim 2\text{ cm}^2$ となる。これはサンプラーとの接触面積(単位体積当たり $\sim 3\text{ cm}^2$) よりむしろ小さい。かりに粒子数が保持時間中減少することを考慮しても、粒子表面積が接触面積よりはるかに大きくなることはありえないように思われる。したがって接触界面でも一様に反応が進行するとすれば、当然酸素は漸減してよいはずである。

結局B実験では、接触界面で反応はほとんど進行しないわけであるが、これは Si がきわめて短時間に均一溶解するため、ほぼ均一に生成した核ないし微細介在物の界面における反応初期の過飽和度の低下が著しく、接触界面における不均一核生成が起こりえなかつたためと解される。

これにたいしてA実験では、鉄箔でカプセルしたSiを石英管にとりつけ、これを溶鉄中に浸漬して2, 3 sec攪拌するという添加方法をとっているため、Siは浸漬時溶鉄の表面層で溶解し、均一核生成はまずこの部分で瞬間的に起こる。以後 Si の拡散した領域で均一核生成が期待されるが、核生成、粒子成長にともなつて溶鉄酸素は全体として低下するはずであり、また高速度の SiO_2 核生成には Table 3 から推測されるように、かなりの過飽和度を必要とするので、拡散した全領域で連続的に均

一核生成が起こるとは考えられない。むしろ添加直後の拡散過程で生ずる高 Si 濃度部で、高速度の均一核生成は一応終結するとみるのが合理的であろう。しかも生成した核が攪拌によつて短時間に均一分散することは期待できないから、酸素、介在物量が少なく、均一核生成には不十分であるが、不均一核生成には十分の過飽和度をもつた領域が存在することになり、このような部分の坩堝-溶鉄界面でのみ不均一核生成が起こり、反応は進行する。

以上脱酸剤添加後の不均一核生成の起こり方について 1 つの解釈を述べ、坩堝内壁全面で一様に反応が進行するとは考えられないこと、また正反応のほうが逆反応よりも反応実界面積の小さいことを説明した。

このような見解に従えば、脱酸剤の添加条件と核生成の挙動は無関係ではありえず、使用する脱酸剤の状態(たとえば金属 Si か Ferro Si かなど)とか、添加方法などによつて、反応進行の状況が著しく影響されることを予想してよい。

反応機構についてのこれらの諸問題は、現在なお実験中であり、次報に報告する予定である。

4.3 冷却、凝固過程における介在物の生成

脱酸時の介在物生成と併行して、つねに考慮しなければならないのは、冷却凝固過程における介在物の生成であろう。なぜならば、われわれが観察する介在物は、大半が冷却過程で生成もしくは成長した可能性も、しばしばありうることであり、またその見方によつては、脱酸現象の把握そのものが、まったく内容の異なつたものになるからである。

本節では、A、B 両実験の試料から抽出した介在物観察にもとづいて考察した結果を定性的に述べ、いくつかの問題点を提起してみたい。

4.3.1 核生成

Photo. 3 に示したような樹枝状介在物は、溶鉄中に懸濁していた粒子が樹枝状に集積したものではなく、matrix が樹枝状に凝固するとき、樹間に析出した二次介在物であることは、その形態から見て凝う余地もない。

そこで樹枝状介在物の生因を凝固過程に関連させて考察するまえに、まず平衡状態から採取した水冷試料中の介在物の生成を検討してみよう。ここで観察される介在物はすべて二次介在物であり、冷却凝固過程における介在物の生成挙動を、最も単純化した条件のもとで考察することができるからである。

Fig. 8, 9, 10, Photo. 1 で説明したように、A 実験の平衡状態から採取した試料には、Si 濃度によつて決まるほぼ均一な粒径の球形粒子、樹枝状介在物および Si 濃

度には無関係な 0.5μ 以下の微粒子が含まれており、このうち前二者は、Si 0.07% のとき、明らかに大きく、また Si 濃度の増加とともに球形粒子は小さく、樹枝状介在物は減少する傾向があることを述べた。

さて Si, O を含む試料を水冷したとき生成される二次介在物は、核生成の時点に着目して、つぎのような 3 種類のものに区別しなければならない。

1) 凝固開始前、温度が凝固点まで降下する間に、平衡移動によつて過飽和度が形成され、核生成する。

2) 凝固進行中、凝固前面に形成された過飽和度によつて核生成する。

3) 凝固の進行に伴い、樹間への溶質原子の濃化によつて、過飽和度が形成され、核生成する。

一般的には、このほかに脱酸時に生成した一次介在物が含まれている。

これら三者のなかで成長時間の最も長いものは、1) で生成した介在物であり、2) で生成した介在物が、急冷試料では凝固前面の濃化層はきわめて薄く²⁵⁾、しかも生成物はただちに凝固相に補促されると考えられるので²⁶⁾²⁷⁾、成長時間は最も短い。

ここで 1) の可能性であるが、TURPIN らは $I = 1$ nuclei/sec·cm³, $\sigma_{Fe-SiO_2} = 1000$ erg/cm² と見積もつて、(8)式から推定したとき 60°C ていどの温度差では SiO₂ 核は生成しないことを報告しており、これをうのみにすると、凝固点までの冷却過程で SiO₂ が生成することはいえないように思われる。しかしながら次報で述べるように、C 実験とは逆に 60°C ていどの低温に冷却したさいの脱酸過程では、SiO₂ 粒子が明らかに生成、成長していることが確認されており、Fe-Si-O 系ないし Si 脱酸後の溶鉄では、まず 1) の機構による核生成を考慮しなければならない。

前記 3 種類の介在物のなかでは、Si 濃度によつてほぼ均一な球形粒子が最も長時間成長を続けたものとみなされるが、このことからこれらの球形粒子は、1) の機構で生成したものと考えられる。同様な理由から Si 濃度に無関係な 0.5μ 以下の微粒子は、2) の機構で生成したものとみてよからう。

いま 1) で生成した球形粒子に着目すると、その平均粒子直径は、Si 0.07% では $\sim 2\mu$ 、Si 0.6% の場合には $\sim 1\mu$ で、粒子 1 個の体積は前者がやく 8 倍も大きい。しかも樹枝状介在物は 0.07% のときに多量存在しているから、平均粒子径の大小は平衡酸素値の差(~ 150 ppm と ~ 60 ppm) だけに起因するものではない。すなわち粒子数の大小とも関係しており、Si 0.07% の場合

には、1) の冷却過程でより小数の核しか生成されなかつたことが明白である。

この理由として、Si 濃度の高いときには冷却時の過冷度が大きく、平衡移動度が大きいために、核生成時の過飽和度の高くなることが考えられるが、Fig. 25 に平衡状態到達後止電して炉中冷却したさいの冷却曲線を示したように、Si 濃度による過冷度の差はほとんど認められなかつた。

過冷度に差がないとすれば、いずれも平衡状態からの冷却過程なので、形成される過飽和度ないし SiO_2 核生成のための自由エネルギー変化 ΔG^* は、TURPIN らの考察にも見られるように、Si 濃度に関係に一定となる。

したがってこの事実は、(6) 式の指数項の大小に起因したものではなく、むしろ前指数因子の大小に依存したものと考えざるをえない。前指数因子の内容をいかに理解すべきかは、現在明らかとは云えないので、この現象を定量的に説明することは不可能であるが、核生成の過程が界面反応によつて律速される可能性も一考の余地があると述べたのは、このように一見単純に見えながら、拡散律速の核生成速度式からは、容易に説明できそうもない事実があるからである。今後の研究を要する興味ある問題であろう。

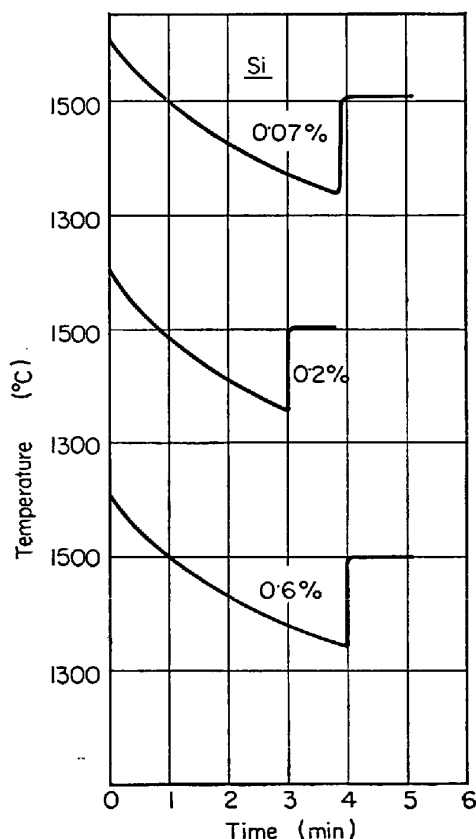


Fig. 25. Cooling curves for liquid irons of various content of silicon.

また水冷試料のほうが炉冷試料よりも粒子径が小さく、粒子数も多いが、この場合は同一平衡状態からの冷却過程であり、両者で前指数因子に差があるとは考えられないから、粒子数の大小は核生成速度に対する指数項の影響によるものと思われる。すなわち急冷試料の過冷度が徐冷試料のそれより大きいために²⁸⁾、核生成時の過飽和度が高く、生成速度が大きいからと解される。

つぎに2) の機構で生成する粒子は、生長時間が短いため、三者のなかでは最も小さく、また Si 濃度、冷却速度による核生成速度の大小が、粒子径におよぼす影響をうけることも少ない。なお Fig. 12 に示したように、保持時間とともに微粒子の数が減少してゆくのは、反応の進行とともに、また冷却過程にも溶解酸素が低下することに対応している。

このように1)、2) の機構による介在物の生成、成長に消費される溶解酸素の減少速度が遅く、樹間に溶質原子が濃化されてくれば、残液中の過飽和度は次第に高くなるから、やがて第3段の核生成が起こる。したがって3) による核生成は、溶解酸素の低下が遅い場合により起こりやすいことになる。

4.3.2 樹枝状介在物の生成

水冷試料では、冷却速度が大きいので、試料中にマクロ偏析を生ずることはないが²⁹⁾、matrixが樹枝状に凝固しているとき、最終凝固相に当たる樹間には溶質がミクロ的に濃化される。

樹枝状介在物は、このような樹間濃縮部で新たに核生成した粒子あるいはすでに存在している粒子が成長するとき、樹間の間隙が小さいため、radial な方向に成長することができず、間隙に沿った形態をとつたものと考えられる。

さて樹枝状介在物の析出については、Photo. 9, 10にも示したように、

1) A 実験では、Si 添加直後以外の試料には例外なく存在している。また Si 濃度、冷却速度の高いときに、量も形も小さくなる。

2) B 実験では、Si 添加量が $0.04\% < \text{Si} < 0.2\%$ の範囲にあり、しかも時間保持した試料にのみ観察され、それ以外の試料にはほとんど認められなかつた。

まずB実験で Si 濃度が高いとき、樹枝状介在物がほとんど観察されないのは、脱酸時に生成した一次介在物が多数残存しているため、これらの介在物および1)、2) の機構による粒子の生成、成長（一次介在物が存在しているとき、1)、2) の核生成が可能かどうかは、3) の場合と全く同様、それぞれの段階で十分な過飽和度が形成されるかどうかによつて決まる。Fig. 12の2 min以後に

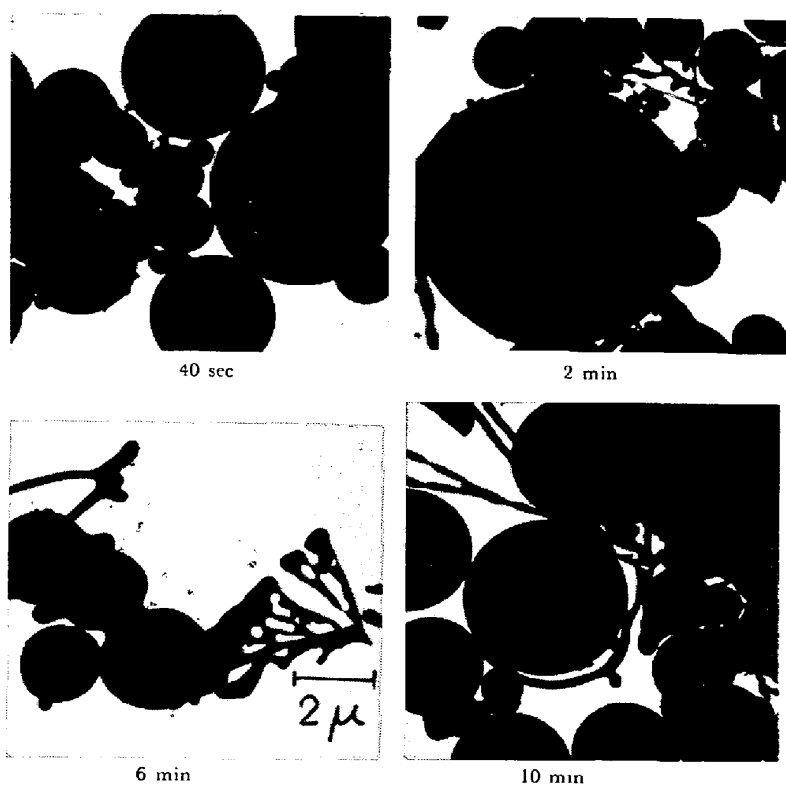


Photo. 9. Morphological change of SiO_2 particles and dendritic inclusions with the lapse of time after 0.33% silicon addition (experiment A)

含まれる 0.5μ 以下の粒子は、明らかに 2) の機構で核生成したものである。) に溶質が消費され、樹枝状介在物を多量に生成するほど、樹間に溶解酸素が濃化されなかつたためである。

また $0.04\% < \text{Si} < 0.2\%$ の場合、時間保持した試料に樹枝状介在物の認められた理由としては、Si 添加量の多少にかかわらず、脱酸直後からそれ以後の保持時間中に介在物粒子数の減少することがあげられよう。5 min 程度の保持時間中に粒子数の減少する機構としては、脱酸初期の Brown 運動による凝集も考えられるが、ここでは 1μ ないしそれ以上の粒子の成長を観察しているので、むしろ成長末期に Ostwald reipening によつて小粒子が消滅するためと解釈するのが妥当のように思われる。

ただ Ostwald reipening は、本来溶質濃度が平衡濃度に低下してから以後の粒子成長を説明する機構であるところに問題があり³⁰⁾、小粒子の消滅によるのではなく、むしろ脱後直酸は溶解酸素が高いため、冷却

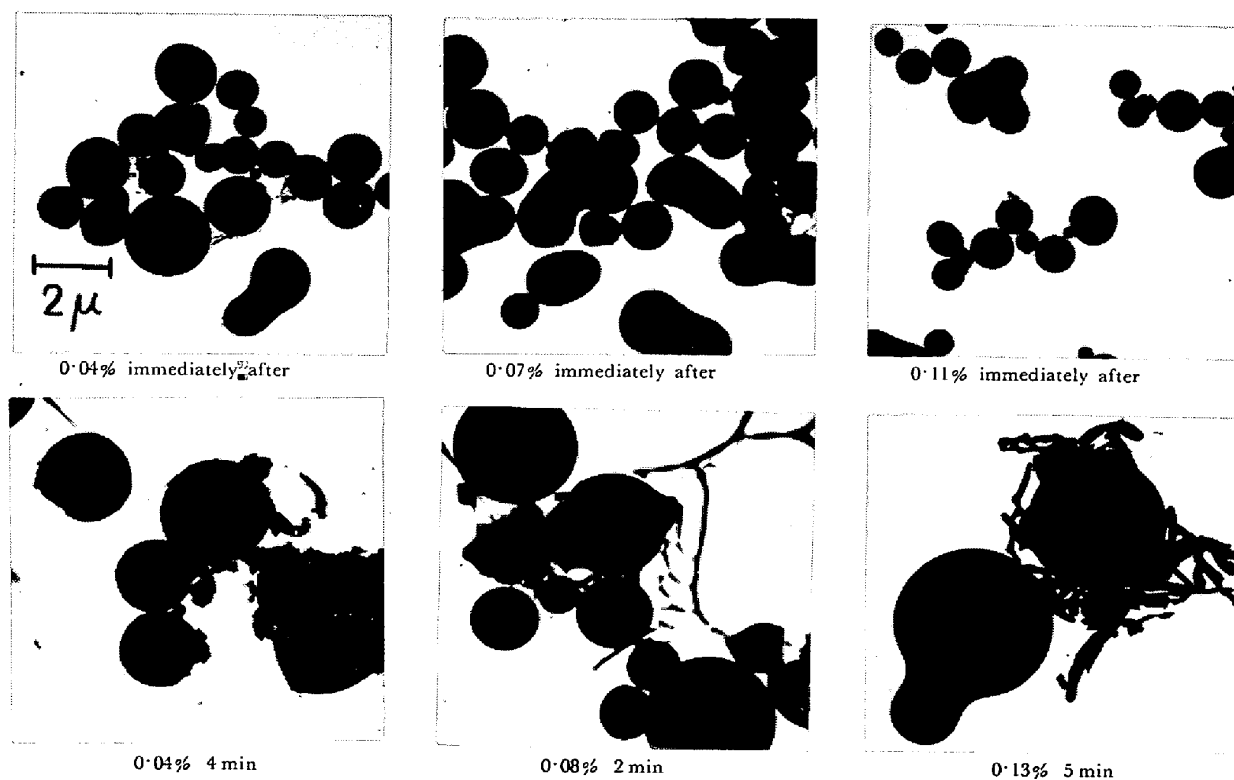


Photo. 10. Morphological change of SiO_2 particles and dendritic inclusion with the lapse of time after addition of small amount of silicon (experiment B)

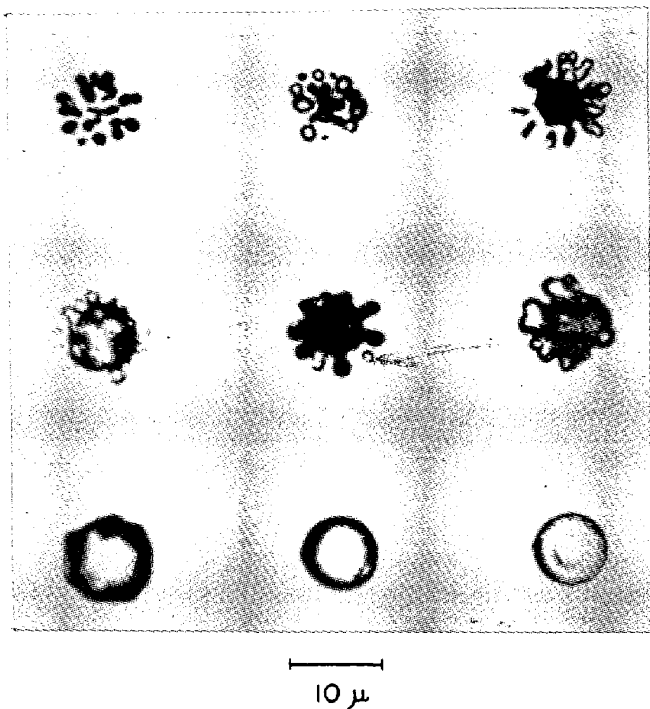


Photo. 11. Formation of strawberry inclusion.
(W. A. FISHER³¹⁾)

過程で 1) ないし 2) の機構によつて多数の核が生成し、成長するからとも考えられる。

この点は、4・2・2 節の反応界面積の評価とも関連しておお検討を要する問題である。

FISCHER³¹⁾, SAMARIN³²⁾ らは、Si 脱酸した試料には Photo. 11 のような介在物の存在することを報告し、 SiO_2 粒子の凝集成長の過程を示したものと説明している。また ZAPFFE, SIMS らは、同様な介在物の生成を、 $2\text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$ 反応の進行を裏付ける証拠とさえしているが³³⁾、このような外観を呈しているのは、試料の表面からその切断面を観察しているからで、実際は球形粒子を核として樹間に析出した二次介在物とみるべきであろう。

さらに B 実験で $\text{Si} < 0.04\%$ になると、樹枝状介在物が認められなくなるのは、生成物が FeO 含量の高いシリケートとなり、Table 4 から一応予測されるように均一核生成のための過飽和度が小さくなり、脱酸時および冷却凝固過程で多数の粒子が容易に生成するためと解される。

一方 A 実験では、添加直後を除くと Si 濃度の多少にかかわらず樹枝状介在物が観察されたのは、一次脱酸生成物の浮上が比較的すみやかで、B 実験のように、試料中に $10^3/\text{cm}^3$ オーダの一次介在物が存在していないことが最大の理由であり、また低 Si のさいに樹枝状介在物が多量にしかも大形に生成したのも、1), 2) で成生す

る粒子が少ないため、溶解酸素の低下速度が高 Si のときより遅く、樹間の間隙がまだせまらないうちに過飽和度が高くなり、生成介在物がすみやかに成長するからと考えられる。

なお A, B 両実験を比較したとき、最も著しい相違が一次介在物の多寡にあつたため、樹枝状介在物の生成は主として生成粒子数に着目して説明したわけであるが、たとえば A 実験の炉冷試料に大形の樹枝状介在物が生成する理由としては、樹枝状晶のアームスペーシングが、凝固速度の低下とともに増大することなども考慮する必要があろう³⁴⁾³⁵⁾。

以上凝固過程における介在物の生成、成長の挙動を論じたが、このような問題をさらに掘り下げてゆくためには凝固過程プロパーの問題解明と同時に、介在物の核生成と成長について、さらに適確な知識をもつことが必要不可欠といえよう。

5. 粒子浮上説について

以上検討してきた結果を要約すると、B 実験のように脱酸素の過程が生成粒子の浮上によつて律速される場合についても、溶解酸素が脱酸剤添加時に急激に平衡値まで低下するようなことはありえず、脱酸反応の進行は、あくまでも核生成と界面反応律速の成長過程として把握すべきであり、したがって生成粒子がすみやかに浮上するような条件のもとでは、A 実験のように脱酸素の過程が界面反応によつて律速される場合も十分ありうることを明らかにした。

しかしながら、このような考え方は、従来一般的に信奉されてきた粒子浮上説とは根本的に対立するものである。

そこで種々の脱酸現象が、粒子浮上説によつて矛盾なく説明されているかどうかをふり返つてみたい。

BORN³⁶⁾, PLÖCKINGER³⁷⁾ らは種々の脱酸剤を使用したときの脱酸速度を比較しているが、それによると、Si, Si-Mn, Ca-Si などよりは Al, Zr 脱酸のほうが短時間に定常酸素値に到達することを明らかにしている。ところが Al_2O_3 の密度は、 SiO_2 のそれより大きく、また Zr 脱酸の生成物は Si 脱酸のそれよりはるかに小さい。

小粒子が大粒子より、また重いものが軽いものより早く浮上するというこのような著しい矛盾に当面した PLÖCKINGER らは浮上に影響するその他の要因として、粒子界面の性質を考慮しなければならないとし、 Al_2O_3 , ZrO_2 よりも SiO_2 のほうが溶鉄によく濡れるからと説明している。

気相の関与しない介在物界面にたいして、濡れ性の良

否を論ずること自体妥当ではないが、かりにこの点を不問にしても、溶鉄の表面張力が低いとき、濡れ性がよいと一義的にいえないことは、たとえば Young 式の関係からも明らかである³⁹⁾。彼らの説明は、きわめてあいまいなものといわざるをえない。上記の諸結果は、むしろ彼らの考察の根底にある粒子浮上説の本質的な欠陥を示したものと考えたほうが自然であり、Al, Zr 脱酸の反応速度が Si 脱酸のそれより大きいという見方から、はるかに明快に説明することができる。

粒子浮上説の欠陥を示唆する事実、このほかにも報告されている。BOGDANDY らは溶鉄を Zr 脱酸したとき均一核生成のために 10^5 ていどの大きな過飽和度が必要なことを述べているが、このことは脱酸後も反応の進行状況によつては、相当時間過飽和な状態が存続しうることとを期待させる。泉田は、脱酸後の保持時間中いかなる時点においても、生成される介在物が樹間濃縮形であることから、酸素は溶鋼中に酸化物として懸濁していたものではなく、過飽和に溶解していたとしているが、上記の予想を最初に裏付けたものとして注目に値する。

さらに FÖRSTER らは Zr 脱酸後の溶解酸素変化を電気化学的に測定しているが³⁹⁾、Zr 添加後 3 min を経過しても溶解酸素が過飽和に溶解していることを明らかにし、浮上説の欠陥をさらに確実に指摘している。彼らの測定結果には、つぎのような留意すべき点がある。

1) Zr 添加時の初期過飽和度はきわめて大きいから、Si 脱酸時のそれと比較して、少なくとも $10^6/\text{sec} \cdot \text{cm}^3$ ていどの核生成が行なわれたとしても、なんらさしつかえない。このとき反応の進行が拡散律速であれば、(12)式から与えられるように、溶解酸素は数秒でいどないしはそれ以下の短時間に平衡値まで低下しなければならないことになる。3 min 後も過飽和状態であることは、反応進行が界面反応によつて律速されていることを暗示している。

2) 生成介在物の大半は、3 min 後にはほとんど浮上しており、以後の脱酸素曲線は Fig. 21 と全く同様にほぼ溶解酸素曲線とみなされ、その他の研究者によつても認められているように⁴⁰⁾⁴¹⁾、攪拌浴では一次生成介在物の大半は、比較的すみやかに浮上する。従来攪拌浴における脱酸後の酸素曲線を粒子の浮上を表わす曲線と考え、これを手がかりとして生成物粒子の凝集浮上を解析しようとする試みがあるが、反省する必要があるように思われる。

また実際問題としては、PLÖCKINGER らの報告からも予測されるように、脱酸効果あるいは清浄度を向上させる手段として、脱酸生成物の浮上性を改善しようとする

試みが、どれほど意味のあるアクションであるかも、改めて見直す必要があろう

なお粒子浮上説の欠陥に関連して問題になつてきた local equilibrium の前提の可否については、これが脱酸反応だけではなく、ほとんどすべての冶金現象の考察に重大な影響を及ぼすという意味で、さらに関心を払わなければならないが、反応進行に関するより精密な情報が蓄積されてくれば、また溶鉄中における化学反応の内容の原子論的な理解が深まれば、おのずから明白な解答ができるものと期待する。

いずれにしても、高温における化学反応速度はきわめて早く、物質の移動過程が反応進行の律速段階になるという思想は、今後十分再検討する必要があると思われるが、それと同時に、反応の全過程を通じて、化学変化の段階に最も興味があり、しかも未開拓のまま残された問題が含まれていることを強調したい。

6. 結 論

所定量の Si を添加してから以後、時間ごとに試料を採取し、酸素濃度の変化、介在物の形態、粒子径分布を追跡する A 実験、脱酸剤が短時間に均一溶解し、それ以後の粒子成長、生成介在物の組成に着目した B 実験、さらに温度変化にともなつて SiO_2 坩堝から溶鉄へ酸素の溶解する過程を検討する C 実験などを行ない、これらの結果にもとづいて、Si 脱酸反応の進行を総合的に考察した。

まず種々の条件下における A 実験の脱酸進行状況と、B 実験の粒子成長の挙動から、Si 脱酸時に SiO_2 生成が短時間に完結することはありえないことを明らかにした。

つぎに B 実験の粒子成長が、拡散律速から期待されるものよりかなり遅く、また Al-Si 複合脱酸時の脱酸生成物組成が、平衡状態に対応するものとは著しく異なることから、成長過程を拡散律速の立場から取り扱うのは不適当であり、local equilibrium は一般的にはむしろ成立していないと結論した。

Al-Si 脱酸時の脱酸生成物組成から、反応律速を前提

として、 $\text{Si} + 2\text{O} \xrightarrow{k_{\text{Si}}} \text{SiO}_2$, $2\text{Al} + 3\text{O} \xrightarrow{k_{\text{Al}}} \text{Al}_2\text{O}_3$ 反応の反応速度常数比 $k_{\text{Al}}/k_{\text{Si}}$ を求め、これが Si, Al 添加量、溶鉄酸素濃度のいかにかわらず、 $\sim 10^6 (1600^\circ\text{C})$ ときわめてよく一致することを示した。

B 実験の粒子成長が、界面反応律速で進行すること、また C 実験では溶鉄酸素の増加が拡散律速とは考えられず、さらに A, C 両実験の酸素曲線が、平衡値への到達

という点で同傾向を示したことから、A実験条件では最初生成した一次介在物の大半は比較的短時間に浮上し、以後は主として坩堝—溶鉄界面で脱酸反応は進行し、その律速段階は界面反応であることを述べた。

また坩堝—溶鉄界面における不均一核生成の起こり方を考察し、脱酸後の溶解酸素曲線を推定した。

さらに、冷却、凝固過程における介在物生成を、核生成と成長の観点から論じた。

最後に本研究の遂行にあたって、種々ご指導ご援助を賜った東北大学教授音谷登平博士、また実験に協力された東洋工業(株)青木恒三氏に感謝します。

文 献

- 1) 坂上: 日本金属学会会報, 6 (1967), p. 842
- 2) W. A. FISCHER and M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 601
- 3) 中西, 斎藤, 白石: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 881
- 4) E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVESON and J. F. BEISLER: Trans. AIME, 227 (1963), p. 1265
- 5) W. D. KINGERY and M. HUMENIK, Jr.: J. Phys. Chem., 57 (1953), p. 359
F. A. HALDEN and W. D. KINGERY: J. Phys. Chem., 59 (1955), p. 557
- 6) 大井, 横山: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, S 274
- 7) W. A. FISCHER and M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 601
Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 1
The Physical Chemistry of Steelmaking, (1959), p. 117
- 8) U. LINDBORG and K. TORSSELL: Trans. AIME, 242 (1968), p. 94
- 9) L. V. BOGDANDY, W. MEYER and I. N. STRANSKI: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 451
- 10) J. H. HOLLOMON and D. TURNBULL: Progress in Metal Physics, 4 (1953), p. 333
- 11) G. M. POUND: Liquid Metals and Solidification, (1958), p. 87
- 12) M. L. TURPIN and J. F. ELLIOTT: J. Iron Steel Inst., 204 (1966), p. 217
- 13) G. FORWARD and J. F. ELLIOTT: J. Metals, 19 (1967), p. 54
- 14) 小島, 高橋, 坂尾, 佐野: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 589
- 15) 泉田: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1834
- 16) D. TURNBULL and B. VONNEGUT: Indust. Eng. Chem., 44 (1952), p. 1292
- 17) F. S. HAM: J. Phys. Chem. Solids, 6 (1958), p. 335
- 18) E. T. TURKDOGAN: J. Iron Steel Inst., 204 (1966), p. 914
- 19) 大岩: 反応速度計算法, (1965)
- 20) S. WALAS: Reaction Kinetics for Chemical Engineers, (1959)
- 21) 日本学術振興会: 製鋼反応の推奨平衡値, (1968)
- 22) 広田: 反応速度, (1957)
K. J. LAIDLER: Reaction Kinetics, (1963)
- 23) 慶伊: 吸着, (1965)
- 24) J. H. SWISHER and E. T. TURKDOGAN: Trans. AIME, 239 (1967), p. 602
- 25) B. CHALMERS: Principles of Solidification, (1964)
- 26) B. CHALMERS: ibid.
- 27) D. R. UHLMANN and B. CHALMERS: J. Appl. Phys., 35 (1964), p. 2986
- 28) 高橋: 固体物理, 2 (1967) 12, p. 42
- 29) W. G. PFANN: Zone Melting, (1958)
- 30) 平野: 合金の時効過程とその解釈, (1968)
- 31) W. A. FISCHER and M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958) 1
- 32) A. M. SAMARIN: 鋼の脱酸と物理化学的原理 (1964)
- 33) C. A. ZABFFE and C. E. SIMS: Trans. AIME, 154 (1943), p. 192
- 34) J. J. KRAMER, G. F. BOLLING and W. A. TILLER: Trans. AIME, 227 (1963), p. 347
- 35) H. BILONI and G. F. BOLLING: Trans. AIME, 227 (1963), p. 1351
- 36) K. BORN and H. WITTSTRUCK: Stahl u. Eisen, 78 (1958), p. 1514
- 37) E. PLÖCKINGER and M. WAHLSTER: Stahl u. Eisen, 80 (1960), p. 659
E. PLÖCKINGER and R. ROSEGGER: Stahl u. Eisen, 77 (1957), p. 701
- 38) 佐々木: 界面化学, 実験化学講座 7
- 39) C. A. DUCKWITZ, E. FÖRSTER and H. RICHTER: Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968), p. 333
- 40) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 185
- 41) 中川, 百瀬: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1477