

論 文

UDC 669.787 : 669.14-404 : 536.421.541.123 : 669.112.222 :
669.046.55 : 669.046 : 669.782固液平衡温度における δ -鉄中の珪素と酸素の平衡*

藤澤 敏治**・野村 真***・坂尾 弘****

Silicon-Oxygen Equilibrium in δ -Iron at the Solid-Liquid Equilibrium Temperature

Toshiharu FUJISAWA, Makoto NOMURA, and Hiroshi SAKAO

Synopsis:

Experiments on the solid-liquid equilibrium relationship in Fe-Si-O alloys were carried out using the zone melting technique.

The deoxidation constant with silicon in liquid iron was $\log K_{\text{Si}(l)} = -5.18$ ($[\% \text{Si}(l)] < 0.64$) at the solid-liquid equilibrium temperature, which is in good agreement with the values given in the literature.

The silicon-oxygen equilibrium relationship in δ -iron at the solid-liquid equilibrium temperature is represented by the following equations:

$$\begin{aligned} \log a_{\text{Si}(s)} \cdot a_{\text{O}(s)}^2 &= -7.19 \quad ([\% \text{Si}(s)] \leq 0.5) \\ \log f_{\text{Si}(s)}^{\text{Si}} &= 0.086 \quad [\% \text{Si}(s)] \\ \log f_{\text{Si}(s)}^{\text{O}} &= -15.9 \quad [\% \text{O}(s)] \\ \log f_{\text{O}(s)}^{\text{Si}} &= -9.05 \quad [\% \text{Si}(s)] + 30[\% \text{Si}(s)]^2 \quad ([\% \text{Si}(s)] \leq 0.1) \\ \log f_{\text{O}(s)}^{\text{O}} &\approx 0 \end{aligned}$$

1. 緒 言

鋼の凝固過程において、溶鋼と δ -鉄との間の溶質(脱酸素素と酸素)の溶解度の差により生ずる脱酸生成物の析出は、溶鋼が必ず凝固をともなう以上さけることのできない現象である。この現象を定量的に把握するためには、溶鋼中における脱酸平衡関係とともに、 δ -鉄中におけるそれを知ることが必要である。溶鋼の脱酸に関しては従来数多くの研究が行われており、その平衡関係に関してもかなり多くの知見の集積がみられる。しかるに、 δ -鉄中における脱酸平衡を直接測定した報告は現在までのところ見あたらない。

本研究においては、浮遊帯域溶融法の手法を応用して、固体 SiO_2 共存状態における Fe-Si-O 系鉄合金の固液平衡を測定することにより、 δ -鉄中の Si と O の平衡関係を決定した。

2. 実 験 方 法

2.1 試料作成

電解鉄 (Fe>99.95%) をマグネシアるつぽにつめ、高

周波誘導加熱により熔融し、Ar- H_2 (1:1) 混合ガス気流で脱酸し酸素濃度を調節したのち、所定量の金属 Si (Si>99.9%) を添加して合金を溶製する。これを内径 8 mm の石英管内に吸上げ水中に急冷して、試料を作成し、7.7 ϕ ×250~300 mm の寸法に仕上げる。

2.2 実験装置

実験装置は高周波発振機および浮遊帯域溶融炉からなる。帯域溶融炉および加熱コイルの概要を Fig. 1 に示

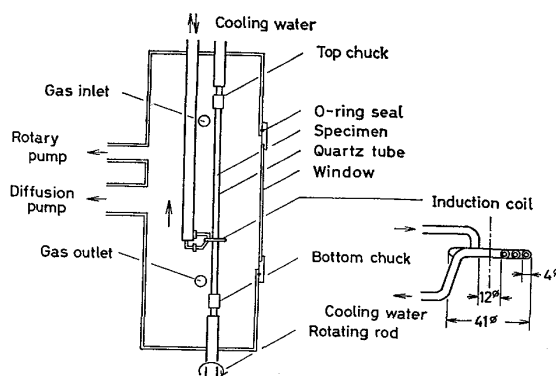


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

* 昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 7 月 28 日受付 (Received July 28, 1977)

** 名古屋大学大学院 (Graduate School, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

*** 名古屋大学大学院 (現 川崎製鉄(株)水島製鉄所) (Graduate School, Nagoya University, Now mizushima Works, Kawasaki Steel Corp.)

**** 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University)

す。高周波発振機は、発振周波数 390kHz、出力 12kW であり、サイラトロンによる陽極電圧制御方式を用い出力調整を行なう。試料棒(7.7 ϕ)には内径 7.8~7.9 mm の不透明石英管がかぶせられており、加熱コイルを上方に移動させて帯域溶融をおこなう場合、溶融帯と石英管とが接触するようになっている。

2.3 実験手順

前述のようにして作成した試料に内径 7.8~7.9 mm の石英管をかぶせ帯域溶融炉内に装着する。以後この試料を Fe-Si-O 系試料とよぶ。炉内の空気を真空ポンプにより 10^{-3} mmHg 以下にまで排気したのち、市販の希ガス高純度精製装置を通して精製した Ar を導入し置換する。実験中、Ar の炉内圧力を大気より数 mm 水柱だけ高く保ち実験終了まで一定流量(約 1000cc/min)流すようにした。試料下部を回転することにより、加熱部分が完全に溶融していることを確認したのち、回転をとめ加熱コイルを上方に一定速度(0.2~1 mm/min)で移動させた。加熱コイルを所定の距離移動させたのち、高周波電源を切り Ar 流量を増して急冷した。

これとは別に、比較のため、低酸素濃度の試料(40ppm 以下)について石英管をかぶせないで浮遊帯域溶融実験をおこなった。以後この試料を Fe-Si 系試料とよぶ。実験の手順は Fe-Si-O 系試料の場合とほぼ同様であるが、この場合には H_2 雰囲気下で実験をおこない、溶融帯の安定をはかるため試料下部を 38rpm で回転させた。

帯域溶融後の試料の長さ方向の溶質濃度分布は定量分析により求めた。分析方法および各元素の定量値の再現性は下記のとおりである。

(1) Si: モリブデン青吸光度法 (JIS-G 1212)

$$\begin{cases} \%Si \geq 0.1 & \text{で } \pm 0.004\% \\ \%Si < 0.1 & \text{で } \pm 0.002\% \end{cases}$$

(2) O: アルゴン融解自動電量滴定法 (クーロマトック "O")

$$\{\pm 4\text{ppm}\}$$

また一部の試料については、最終凝固部および溶融帯部を縦割りし、顕微鏡観察および EPMA 分析に供した。

2.4 帯域溶融法による固液平衡分配比の決定法の検討

Fig. 2 に長さ l の溶融帯を一定速度 f で距離 X だけ移動させながら帯域溶融をした場合の溶質の濃度分布を模式的に示す。固液界面では、溶質の固液分配から生ずる溶質移動と攪拌とにより拡散境界層 δ が生ずる。

帯域溶融法に関する従来の理論によれば、帯域溶融法により溶質の固液平衡分配比 $L = C_S / C_{L0}$ を求める方法にはつぎの 3 通りがある。

(1) スタート時の平衡関係による方法

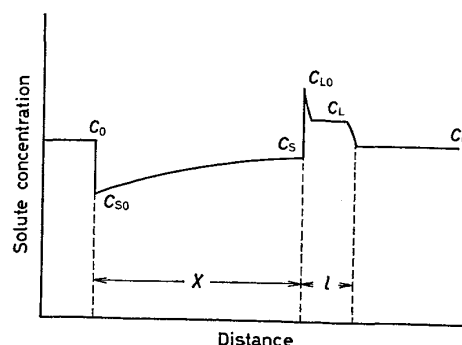


Fig. 2. Distribution of solute during zone melting (schematic).

帯域溶融スタート時には $C_{L0} = C_L = C_0$ であり、スタート直後の凝固相濃度 C_{S0} から $L = C_{S0} / C_0$ により直接平衡分配比が決定できる。しかし、溶融初期には溶融帯が不安定であること、固相濃度 C_S の最も変化の激しい部分で濃度分析を行うため、誤差が生じやすいことなどにより一般にはこの方法は用いられていない。また、本研究においては、 SiO_2 との平衡の条件を満たすために十分な時間および距離の溶融を行う必要があり、この方法を用いることはできない。

(2) 固相内濃度分布から求める方法

溶融帯 1 回通過後の固相内濃度分布は、Fig. 2 の記号を用いれば、

$$\ln(1 - C_S / C_0) = \ln(1 - L') - L' \cdot X / l \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$L' = C_S / C_L : \text{実効分配比}$$

により与えられ¹⁾、後述の(2)式の関係から平衡分配比 L を推定する。

(3) 最終凝固部の分配関係による方法

溶融帯の移動が十分進行し、溶融帯に対する溶質の流入および流出速度が一致して定常状態が達成されると、凝固界面の拡散境界層内の物質収支からつぎの BURTON et al.²⁾の式が成立する。

$$\ln(1/L' - 1) = \ln(1/L - 1) - f \cdot \delta / D \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$D : \text{溶質の拡散係数}$$

$$\delta : \text{拡散境界層の厚さ}$$

定常状態に達するまで十分長距離の溶融を行つた後、溶融帯を急冷して分析することにより終端部の C_S , C_L から実効分配比 L' を求め、(2)式による直線回帰から平衡分配比 L を推定する。

浮遊帯域溶融鉄中の溶質原子の分布に関する大岡ら³⁾の研究によれば、Mn のように蒸発速度がかなり大きい元素の場合には、従来の偏析のみを考慮した(1)式の関係では説明できない結果となり、固相内の溶質の濃度分布からは溶質の固液分配比を決定することはできない。本研究のように、 SiO_2 の溶融帯への溶解あるいは SiO_2

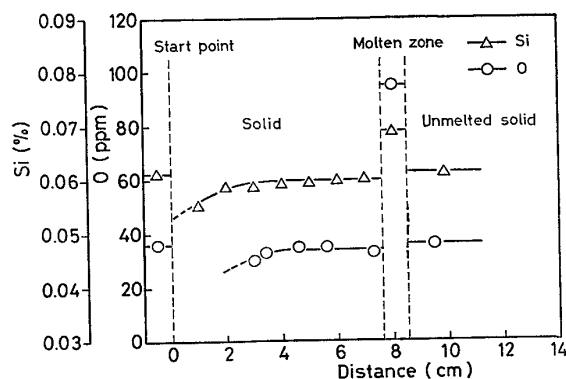


Fig. 3. Distribution of Si and O in iron after passage of one molten zone.

の生成反応のおこりうる条件下における帯域溶融実験においても、上記の Mn の場合と同様、固相内の溶質の濃度分布から固液分配比を求めることはできないと考えられる。したがって、本研究においては終端の溶質濃度の立ち上がりから分配比を求める (3) の方法を採用することにした。

3. 実験結果

帯域溶融後の Fe-Si-O 系試料の長さ方向の溶質濃度分布の 1 例を Fig. 3 に示す。図のように、Si および O 両元素ともに、溶融開始後約 3~4cm で分析誤差範囲内ではほぼ一定濃度となり、定常状態に達しているものとみることができる。この距離は、溶質濃度の終端の立ち上がりから求められた酸素の固液分配比を (1) 式に代入して得られる、定常状態に達するのに必要な溶融距離 (Fig. 3 の場合で約 7cm) に比較するとかなり短い。これは、 SiO_2 の溶鉄への溶解速度が大きく⁴⁾、帯域溶融の初期に石英管から溶融帯への SiO_2 の溶解が起こり、定常状態への到達を促しているものと考えられる。

Fe-Si 系試料については、約 3cm の溶融で定常状態に達し、(1) 式による計算値とほぼ一致する。また、Fe-Si 系試料の凝固部の酸素濃度はいずれの試料の場合にも 8~10ppm であり、明らかに同じ Si 濃度の Fe-Si-O 系試料のそれよりもかなり低いものであった。

Fig. 4 に Fe-Si-O 系試料の溶融部と最終凝固部の組成の関係を示す。図によれば各 Si 濃度のグループの固、液の組成は凝固速度によらずよく一致しているといえる。

つぎにこれらの結果を BURTON et al.²⁾ による (2) 式で整理してみる。Fig. 5 は Si の分配比と溶融帯移動速度 f との関係を示す。図から明らかなように Si 濃度 (% Si(l)) が高い場合は Si の分配比は f には無関係に一定値を示す。一方低 Si 濃度では明確な関係がなかったり、

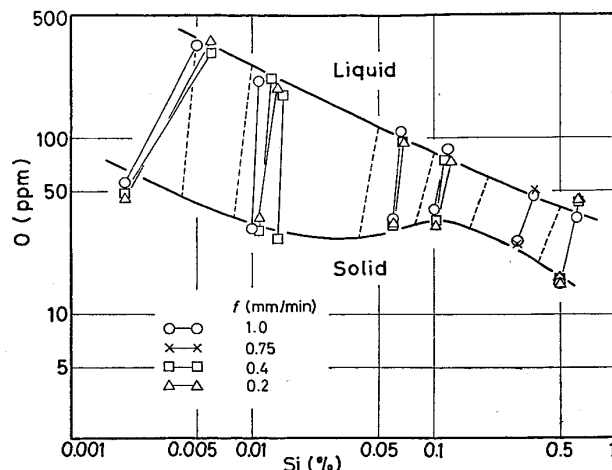


Fig. 4. Experimental results of Fe-Si-O system.

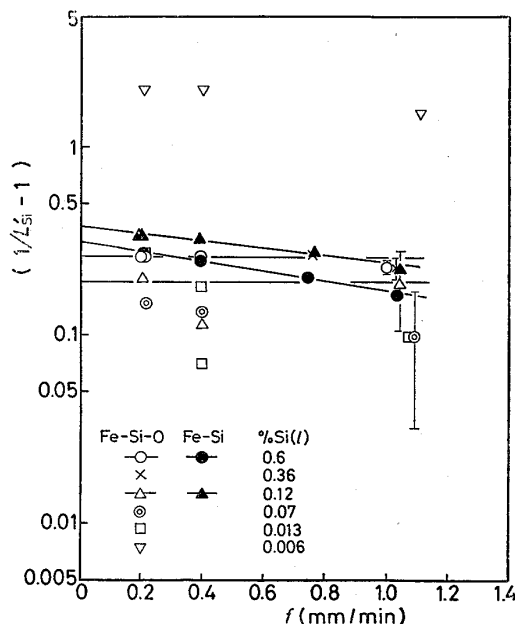


Fig. 5. Dependence on the traveling rate of the effective distribution ratio of silicon.

右下りの傾向を示すものも見られるが、分析誤差 ($\frac{1}{L_s}$ で示す) および高 Si 濃度の場合の関係を併せ考察すれば、これらはむしろ一定値を示すと考える方が妥当であろう。

Fe-Si 系試料の場合には明らかに溶融帯移動速度依存性が表れており、各測定値は負の勾配をもった直線上によくのついている。この直線の勾配から δ/D が求まるが、その値は約 0.1 min/mm であり、溶鉄中の Si の相互拡散係数 $D_{\text{Si}} = 3 \sim 4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ⁵⁾ から δ を算出すると、およそ $2 \times 10^{-3} \text{ cm}$ となる。 δ の値は強い攪拌を行つた時 10^{-3} cm 、弱い攪拌を行つた時 10^{-1} cm 程度といわれており¹⁾、本実験においてはかなり強い攪拌が溶融帯に生じていることがわかる。

図の縦軸との切片から求まる Fe-Si 系における Si の

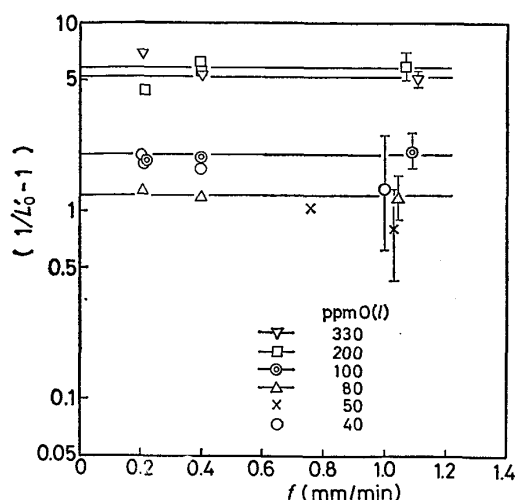


Fig. 6. Dependence on the traveling rate of the effective distribution ratio of oxygen.

固液平衡分配比 L_{Si} の値は前報⁶⁾の結果と測定誤差内で一致する。またこの値には Si 濃度依存性が認められるが、この点についても前報との一致はよい。なお縦軸との切片から求まる L_{Si} の値が Fe-Si 系と Fe-Si-O 系で異なっているのは、後述するように Si-O 間の相互作用の影響によるものである。

Fig. 6 は Fe-Si-O 系の酸素の分配比と f との関係を示すが、この場合も Si と同様、分配比は実験誤差内で一定値を示す。なお分配比の濃度依存性は、前述と同様に Si-O 間の相互作用によるものである。

4. 考 察

4.1 実験条件の検討

4.1.1 BURTON et al. の凝固モデルの適用性について
本研究で用いた(2)式は凝固界面における液側拡散境界層内における物質収支式から得られた解であり、この式が成立するためには以下の各条件が満足される必要がある。

(i) 凝固界面における固相および液相中の溶質濃度は、固液平衡分配比 L で表わされる平衡関係となつていくこと。

(ii) 凝固界面は平滑であり、いわゆる平面凝固状態であること。

(iii) 溶融帯に対する溶質の流入、流出速度が一致して定常状態が達成されていること。

なお(2)式は(1)式と異なり、固相内拡散が無視できない場合にも適用できる。

条件(i)は、他の多くの凝固に関する理論的取扱いにおいても、常に設定される基本的前提である。この前提にたつて本研究の Fe-Si 系の測定値から求めた L_{Si}

の値が、前報⁶⁾の固液平衡による測定結果とよく一致することから、条件(i)は十分妥当なものと考えられる。

つぎに条件(ii)については、Fe-Si および Fe-Si-O 系試料の EPMA 定量分析により、いずれも平滑平面を有することが確認された。さらに凝固相内部においても、デンドライト状凝固組織の存在を示すマイクロ偏析は検出されなかった。

条件(iii)については、前述の Fig. 3 が示すように定常状態が達成されていることは明らかである。

これらの検討により、本研究では(2)式の必要条件は十分成立しており、分配比 L' と溶融帯移動速度 f から平衡分配比 L を求めることができると考えられる。

Fe-Si 系については実際にそうであることは前に述べたとおりである (Fig. 5)。しかし Fe-Si-O 系については Fig. 5 および Fig. 6 に示すように L' の溶融帯移動速度依存性は認められなかった。これは(2)式によれば見掛け上 $\delta \rightarrow 0$ となることを意味する。Fe-Si 系の場合と溶融条件がいくらか異なるとしても、 $\delta = 0$ となることは不合理といわねばならない。したがって(2)式は Fe-Si-O 系の場合には完全には成立しないことになる。この理由として考えられるのは、(2)式の誘導において考慮されていない拡散境界層内における系外との溶質の受授の存在である。すなわち Fe-Si-O 系では、Si の脱酸反応が境界層内でおこっていることを考慮すべきである。このことは、(i)凝固界面においては、凝固の進行により液側への溶質の排出濃化があること、(ii)界面は SiO_2 の核生成に好都合な場所であること、(iii)後述するように (Fig. 7) Fe-Si-O 系の溶融帯バルク組成は SiO_2 との平衡組成とよく一致すること、から十分可能性がある。したがって、定常状態では溶質の濃化がこのような脱酸反応による溶質の消費とつりあい、バルクと界面の濃度が近似的に等しくなったものと推察される。

以上の考察から、Fe-Si-O 系においては BURTON et al. の凝固モデルは完全には成立しないが、前述の3条件が存在する限り、実験誤差の範囲内で $L = L'$ として平衡分配比を求めることができる。

4.1.2 固相内の SiO_2 について

凝固界面で Si による脱酸反応がおこり SiO_2 が生成すれば、凝固の進行によつて固相内に捕捉される可能性があることを考慮しなければならない。捕捉される量は、 SiO_2 の界面からの離脱に比較して界面の進行速度すなわち溶融帯移動速度 f が速いほど著しくなるであろう。この場合、本実験における分析法からみて Si の分析値に本質的な影響はないが、酸素の分析値には影響が表われ、 f が大きいほど分析値も高くなるはずである。

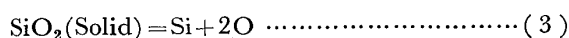
しかし Fig. 4 から明らかなように、各 Si 濃度のグループの固相中酸素濃度は f によらずよく一致している。よって溶融帯中において生成した SiO_2 の固相中への捕捉は無視できるものと考えられる。

帯域溶融後の Fe-Si-O 系試料の凝固部の顕微鏡観察によれば、最大約 2μ 程度のシリカもしくはシリケートの球形酸化物がごく少数ではあるが観察された。粒子の粒径分布は観測できなかったので十分なことはいえないが、観察された粒子の径および個数からその容積率を求め、 SiO_2 を仮定して濃度を推算してみた。その結果酸素の分析値におよぼす介在物粒子の影響は実験誤差の範囲内にとどまり、たとえこれらすべてが凝固時に固相中に捕捉されたものとしても、測定結果には影響をおよぼさないと考えられる。このことも上述の推察が正しいことを裏付けている。なお溶融帯部についても凝固部と同程度の量の介在物が観察されたにとどまり、生成した SiO_2 は速かに系外（例えば石英管壁）へ分離されたものと考えられる。

凝固後の固相はしばらくの間かなりの高温状態に保たれるため、温度降下による固相中の Si, O の溶解度積の減少に基き SiO_2 の生成反応がおこる可能性がある。この場合には前述の場合とは逆に固相中の Si 濃度の分析値に影響が表われることになる。ただし Si が O に比して十分高濃度な場合には影響はほとんどなく、Si が非常に低濃度の場合にのみその影響が表われる可能性がある。この点に関しては後述する。

4.2 溶融帯部における Fe-Si-O 系の平衡関係

本系は Si による溶鋼の脱酸反応の基本系であり古くから多くの報告がある。Si による溶鋼の脱酸反応は (3) 式で示され、その平衡定数は (4) 式で示される。



$$K_{\text{Si}}(l) = a_{\text{Si}}(l) \cdot a_{\text{O}}(l)^2 / a_{\text{SiO}_2} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ただし $a_{\text{Si}}(l)$, $a_{\text{O}}(l)$ はそれぞれ Si と O の濃度を重量パーセントで表わした無限希薄溶液を基準とした活量であり、また a_{SiO_2} は固体純物質を標準状態にとつた SiO_2 の活量である。本研究では、溶融帯と石英管とを接触させているので、 $a_{\text{SiO}_2} = 1$ とすれば (4) 式は (5) 式となり、Si による脱酸の濃度積は (6) 式で示される。

$$K_{\text{Si}}(l) = a_{\text{Si}}(l) \cdot a_{\text{O}}(l)^2 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$K'_{\text{Si}}(l) = [\% \text{Si}(l)] \cdot [\% \text{O}(l)]^2 \quad \dots\dots\dots (6)$$

本実験における Si の濃度範囲において $K'_{\text{Si}}(l)$ はほぼ一定であるとして Fig. 4 の結果から求めると、 $\log K'_{\text{Si}}(l) = -5.14$ となる。

平衡定数 $K_{\text{Si}}(l)$ は温度のみの関数であり、温度を定めれば組成によらず一定値をとる。本研究の実験方法で

は溶融帯の温度を直接測定することは困難であり、測温を行っていないので、適当な方法でこれを推定する必要がある。本実験条件下においては、凝固界面の温度は Fe-Si-O 系合金の固液平衡温度となつているものとみることができる。溶融帯バルク温度は界面温度より多少高くなつていであろうが、それほど大きな差はないものと考え、ここでは実験温度を固液平衡温度で近似することにした。前報⁶⁾によれば、Fe-Mn-Si 系合金の固液平衡温度が、Fe-Mn および Fe-Si 両 2 成分系状態図の液相線の勾配により近似的に表わされることが確認された。Fe-Si-O 系においても同様の関係が成立するものとする、温度は液相中の Si と O の濃度により (7) 式で表わされる。

$$T(K) = 1811 - 11.4[\% \text{Si}(l)] - 62.5[\% \text{O}(l)] \quad \dots\dots\dots (7)$$

Si による鉄の凝固温度降下率としては前報⁶⁾の結果を、また酸素については草野⁷⁾の結果を用いた。本実験結果について (7) 式を適用して温度を計算すると、 $1531 \sim 1537^\circ\text{C}$ となり（平均で 1535°C ）、この程度の温度変動ならばほぼ等温実験であるとみなすことができる。

平衡定数 $K_{\text{Si}}(l)$ は、活量を相互作用係数と濃度で表わし整理すれば (8) 式となる。

$$\begin{aligned} \log K_{\text{Si}}(l) = & \log \{ [\% \text{Si}(l)] \cdot [\% \text{O}(l)]^2 \} \\ & + \log f_{\text{Si}}^{\text{Si}}(l) + \log f_{\text{Si}}^{\text{O}}(l) + 2 \{ \log f_{\text{O}}^{\text{O}}(l) \\ & + \log f_{\text{O}}^{\text{Si}}(l) \} \quad \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

本実験においては Si および O は比較的低濃度であり、各相互作用係数 f_i^j は相互作用助係数 e_i^j により

$$\log f_i^j = e_i^j \cdot [\% i] \quad \dots\dots\dots (9)$$

と表わされ、(8) 式は (10) 式となる。

$$\begin{aligned} \log K_{\text{Si}}(l) = & \log \{ [\% \text{Si}(l)] \cdot [\% \text{O}(l)]^2 \} \\ & + \{ e_{\text{Si}}^{\text{Si}}(l) + 2e_{\text{Si}}^{\text{O}}(l) \} \cdot [\% \text{Si}(l)] \\ & + \{ e_{\text{O}}^{\text{Si}}(l) + 2e_{\text{O}}^{\text{O}}(l) \} \cdot [\% \text{O}(l)] \quad \dots\dots (10) \end{aligned}$$

$e_{\text{Si}}^{\text{Si}}(l)$ に関しては多くの報告があるが、前報⁶⁾の理由により SAKAO et al.⁸⁾の値 $e_{\text{Si}}^{\text{Si}}(l) = 0.0744$ を用いる。

$e_{\text{O}}^{\text{Si}}(l)$ としては、的場⁹⁾および CHIPMAN & PILLAY¹⁰⁾は $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 平衡法によりそれぞれ -0.137 , -0.16 , SYUI TSZEN-TSUI et al.¹¹⁾は溶鉄の Si 脱酸平衡の測定より -0.125 , SCHENCK et al.¹²⁾は CO/CO_2 平衡法により -0.131 という値を報告している。SIGWORTH & ELLIOTT¹³⁾は CO/CO_2 平衡法により求められた SCHENCK et al. の測定値を推奨しており、JANKE & FISCHER¹⁴⁾もまた $e_{\text{O}}^{\text{Si}}(l)$ としては -0.13 を推奨している。したがって、本研究においても SCHENCK et al.¹²⁾による $e_{\text{O}}^{\text{Si}}(l) = -0.131$ を用いる。

$e_{\text{Si}}^{\text{O}}(l)$ は (11) 式を用いて $e_{\text{O}}^{\text{Si}}(l)$ から求め、 $e_{\text{Si}}^{\text{O}}(l) = -$

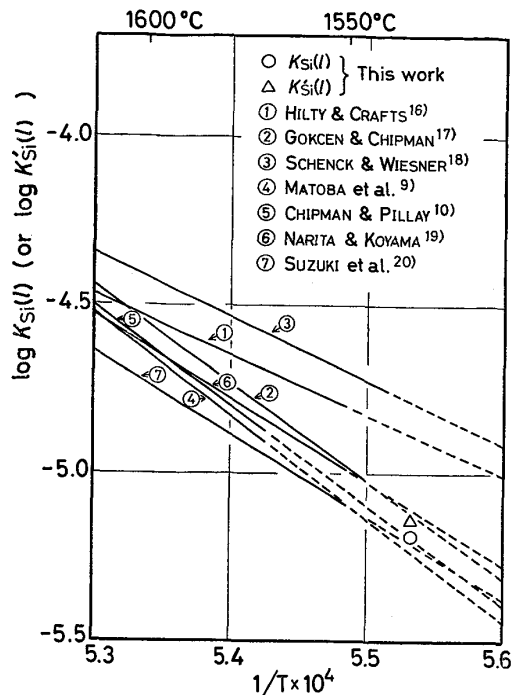


Fig. 7. Comparison of the deoxidation constant with silicon in liquid iron.

0.23 とした。

$$e_{\text{Si}}^{\text{O}} = (M_{\text{Si}}/M_{\text{O}}) \cdot e_{\text{O}}^{\text{Si}} + (1/230) \cdot \{1 - (M_{\text{Si}}/M_{\text{O}})\} \quad \dots\dots\dots (11)$$

M_{Si} , M_{O} : それぞれ Si および O の原子量

$e_{\text{O}}^{\text{O}}(l)$ としては、坂尾、佐野¹⁵⁾による測定値を本実験温度にまで外挿して得られた $e_{\text{O}}^{\text{O}}(l) = -0.21$ を用いる。なお本実験においては酸素は比較的低濃度であり、 $e_{\text{O}}^{\text{O}}(l)$ の項は無視しても結果に影響はない。

平衡定数 $\log K_{\text{Si}}(l)$ は上記の各相互作用助係数を用いれば実験結果から計算でき、

$$\log K_{\text{Si}}(l) = -5.18 \quad ([\% \text{Si}(l)] < 0.64) \quad \dots\dots (12)$$

となる。Fig. 4 の液相組成に対して示した実線は、この結果にもとづいて計算した Si と O の濃度の関係である。これを他の研究者の結果と比較すれば Fig. 7 のようになる。本研究における $\log K_{\text{Si}}(l)$ および $\log K'_{\text{Si}}(l)$ は多くの研究⁹⁾¹⁰⁾¹⁷⁾¹⁹⁾²⁰⁾の外挿値とよく一致しており、これより溶融帯は SiO_2 との平衡組成となつているものと考えられる。なお温度の推定に多少の誤差があつたとしても、この結論には影響がないことは同図の関係から明らかである。

以上の結果によれば、Fig. 4 に示した Fe-Si-O 系試料の測定結果はすべて、固体 SiO_2 共存状態において平衡する固相 (δ -鉄) および液相組成を示しているものとみることができる。したがって以後の解析には測定結果をそのまま利用する。

4.3 L^{O} および $f_{\text{O}}^{\text{Si}}(s)$ の決定

Fe-Si-O 系において、溶鉄中の酸素 $\text{O}(l)$ と δ -鉄中の酸素 $\text{O}(s)$ との平衡を考えると次式が成立する。

$$L^{\text{O}} = a_{\text{O}}(s)/a_{\text{O}}(l) \quad \dots\dots\dots (13)$$

ここにおいて、 L^{O} は溶鉄と δ -鉄間の酸素の分配に関する平衡定数であり、 $a_{\text{O}}(s)$ および $a_{\text{O}}(l)$ は濃度を重量パーセントで表わした無限希薄溶体を基準にとつた δ -鉄および溶鉄中の酸素の活量である。活量を相互作用係数と濃度で表わすと(13)式は(14)式となる。

$$\log L^{\text{O}} = \log L_0 + \log f_{\text{O}}^{\text{O}}(s) + \log f_{\text{O}}^{\text{Si}}(s) - \{\log f_{\text{O}}^{\text{O}}(l) + \log f_{\text{O}}^{\text{Si}}(l)\} \quad \dots\dots\dots (14)$$

$L_0 = [\% \text{O}(s)]/[\% \text{O}(l)]$: 酸素の固液平衡分配比

溶鉄については前述のように $\log f_{\text{O}}^{\text{O}}(l)$ は相互作用助係数 $e_{\text{O}}^{\text{O}}(l)$ により 1 次式で近似でき、(14)式は(15)式となる。

$$\log L^{\text{O}} = \log L_0 + \log f_{\text{O}}^{\text{O}}(s) + \log f_{\text{O}}^{\text{Si}}(s) - \{e_{\text{O}}^{\text{O}}(l) \cdot [\% \text{O}(l)] + e_{\text{O}}^{\text{Si}}(l) \cdot [\% \text{Si}(l)]\} \quad \dots\dots\dots (15)$$

草野ら⁷⁾の δ -鉄の酸素溶解度に関する研究によれば、Fe-O 系における酸素の固液平衡分配比は酸素濃度によらず、したがって温度に依存しないで一定である。この関係を(15)式に代入すれば、

$$\log L^{\text{O}} - \log L_0 = \log f_{\text{O}}^{\text{O}}(s) - e_{\text{O}}^{\text{O}}(l) \cdot [\% \text{O}(l)] = \text{const.} \quad \dots\dots\dots (15-1)$$

となる。ここで $\log f_{\text{O}}^{\text{O}}(s)$ についても

$$\log f_{\text{O}}^{\text{O}}(s) = e_{\text{O}}^{\text{O}}(s) \cdot [\% \text{O}(s)]$$

と近似することが可能であるものと仮定すれば、(15-1)式の関係から

$$e_{\text{O}}^{\text{O}}(s) = e_{\text{O}}^{\text{O}}(l)/L_0 \quad \dots\dots\dots (16)$$

となる。そこで(16)式に、 $e_{\text{O}}^{\text{O}}(l) = -0.21^{15)}$ 、 $L_0 = 0.0767^{7)}$ を代入して計算したところ、本実験条件下においては、(15)式における $\{\log f_{\text{O}}^{\text{O}}(s) - e_{\text{O}}^{\text{O}}(l) \cdot [\% \text{O}(l)]\}$ の項の影

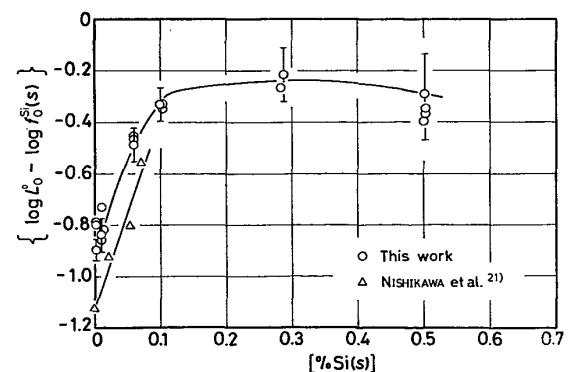


Fig. 8. Relation between $\{\log L^{\text{O}} - \log f_{\text{O}}^{\text{Si}}(s)\}$ and silicon content in solid.

響は実験誤差に比較してはるかに小さく、(15)式はつぎのように簡単に近似できることがわかった。

$$\log L^0_O = \log L_O + \log f^{\delta}_O(s) - e^{\delta}_O(l) \cdot [\%Si(l)] \quad (17)$$

$e^{\delta}_O(l)$ として前述のとおり SCHENCK et al.¹²⁾ の値、 -0.131 を使用して、Fig. 4 に示した測定結果を(17)式に代入して計算したところ、 $\{\log L^0_O - \log f^{\delta}_O(s)\}$ として Fig. 8 に示す結果が得られた。図中 $\pm$ で示した誤差範囲は、関係する成分の分析精度より推定した最大誤差を示すが、図の複雑化をさけるため代表的な測定値についてのみ示した。比較のために、西川ら²¹⁾ の Fe-O-Si 系における測定値についても同様の計算をおこない同図に示す。図のように、 $\{\log L^0_O - \log f^{\delta}_O(s)\}$ は固相中の Si 濃度 $[\%Si(s)]$ が 0.1% までは急激に増加する。その後わずかに増加し、ついで減少の傾向を示すようになるが、誤差を考慮すればほぼ一定値とみるべきであろう。図の縦軸との交点より $\log L^0_O$ が求まり、これと各 $[\%Si(s)]$ における $\{\log L^0_O - \log f^{\delta}_O(s)\}$ の値との差から $\log f^{\delta}_O(s)$ が求まる。 $\{\log L^0_O - \log f^{\delta}_O(s)\}$ を $[\%Si(s)]$ に関する 1 次式で近似することはできないので、 $[\%Si(s)] \leq 0.1$ までについて 2 次式で近似すると、

$$\log L^0_O = -0.925(L^0_O = 0.119) \quad (18)$$

$$\log f^{\delta}_O(s) = -9.05[\%Si(s)] + 30[\%Si(s)]^2 \quad (19)$$

となつた。

西川ら²¹⁾ の測定値からは、 $\log L^0_O = -1.12$ ($L^0_O = 0.076$)、 $\log f^{\delta}_O(s) = -7.4[\%Si(s)]$ が得られ、 L^0_O に関しては本研究の方が大きな値となつている。 $\log f^{\delta}_O(s)$ に関してみれば、本実験における $[\%Si(s)]$ が 0.012% と 0.06% の測定値を直線近似して得られる勾配は 7.6 となり、ほぼ同程度の大きさである。本実験から得られた L^0_O は、前述の理由により Fe-O 2 成分系における

酸素の固液平衡分配比 L_O と等しくなる。そこで、Fe-O 2 成分系における酸素の固液平衡分配比に関する従来の測定値と本実験結果とを比較してみると Table 1 のようになる。本実験結果は西川ら²¹⁾ の値よりは大きい、NILLES²⁵⁾ が、TANKINS & GOKCEN²⁸⁾ による δ -鉄の酸素溶解度の測定結果と、TAYLOR & CHIPMAN²⁹⁾ による溶鉄の酸素溶解度の測定結果から求めた値、 0.184 よりはいさく、両者のほぼ中間の値となつている。本実験による L^0_O が $[\%Si(s)] = 0$ への外挿値であること、ならびに比較的低酸素濃度範囲 (液相側の酸素濃度が 350ppm 以下) における測定結果であることを考え合わせれば、従来の測定値との一致はかなりよい。

4.4 δ -鉄中における Si による脱酸平衡について

一般に、脱酸元素 R が鉄中の酸素と反応して酸化物 R_mO_n を生成する反応の平衡を考えると、溶鉄中および固体鉄中についてそれぞれつぎの様な関係が成立する。

$$R_mO_n = mR (\text{in Fe}) + nO (\text{in Fe}) \quad (20)$$

$$K_R(l) = a_R(l)^m \cdot a_O(l)^n / a_{R_mO_n} \quad (21)$$

$$K_R(s) = a_R(s)^m \cdot a_O(s)^n / a_{R_mO_n} \quad (22)$$

ただし、 a_R 、 a_O はそれぞれ R および O の濃度を重量パーセントで表わした無限希薄溶体を基準とした活量であり、 $a_{R_mO_n}$ は純粋 R_mO_n を標準状態にとつた活量である。また (s)、(l) はそれぞれ固体鉄および溶鉄中の値であることを示す。また固液平衡温度においては、R および O の固液分配に関して、分配平衡定数 L^0_R 、 L^0_O により示される (23) (13) 式の関係が成立する。

$$L^0_R = a_R(s) / a_R(l) \quad (23)$$

$$L^0_O = a_O(s) / a_O(l) \quad (13)$$

(22) 式に (21) (23) (13) 式を代入し整理すれば

$$K_R(s) = K_R(l) \cdot (L^0_R)^m \cdot (L^0_O)^n \quad (24)$$

なる関係が得られる。この関係は、固液平衡温度における固体鉄中の R による脱酸平衡定数 $K_R(s)$ を、溶鉄中のそれより推算することのできる一般式である。

Table 1. Comparison of solid-liquid equilibrium distribution ratio of oxygen in Fe-O alloy.

Investigator	Distribution ratio of oxygen L_O	Method
TILLER ²²⁾ (1959)	0.1	Taken from phase diagram
FISCHER et al. ²³⁾ (1960)	0.02	Zone melting
CHIPMAN & ELLIOTT ²⁴⁾ (1963)	0.02	Taken from phase diagram
NILLES ²⁵⁾ (1964)	0.184	Estimation
HEPWORTH et al. ²⁶⁾ (1966)	0.059	Fe-H ₂ /H ₂ O equilibrium & estimation
KUSANO et al. ⁷⁾ (1968)	0.076	Solid-liquid equilibrium
OOKA et al. ³⁾ (1968)	0.091 ^{a)} *	Zone melting
	0.144 ^{b)} *	a) $f=0.2\text{ mm/min}$ b) $f=0.37\text{ mm/min}$
FISCHER & FRYE ²⁷⁾ (1970)	0.1 ^{c)}	Zone melting c) $f=0.16\sim0.49\text{ mm/min}$
This work	0.119	Zone melting of Fe-Si-O alloy

* Estimation in this work

R が Si の場合には, R_mO_n は SiO_2 となり, したがって(24)式は

$$K_{Si}(s) = K_{Si}(l) \cdot L_{Si}^0 \cdot (L_O^0)^2 \quad \dots\dots\dots (25)$$

となる. Si の固液分配平衡定数 L_{Si}^0 は, 前報⁶⁾の結果によれば

$$\log L_{Si}^0 = -0.152 \quad \dots\dots\dots (26)$$

であり, また固液平衡温度における溶鉄中の Si 脱酸平衡定数 $K_{Si}(l)$ および酸素の分配平衡定数 L_O^0 は, 前述のとおり本実験結果より(12)式および(18)式で与えられる. したがって, 固液平衡温度における δ -鉄中の Si による脱酸平衡定数 $K_{Si}(s)$ は,

$$\log K_{Si}(s) = \log a_{Si}(s) \cdot a_O(s)^2 = -7.19 \\ ([\%Si(s)] \leq 0.5) \quad \dots\dots\dots (27)$$

となる.

(27) 式は, 活量を相互作用係数と濃度とで表わすと(8)式と同様(28)式となる.

$$\log K_{Si}(s) = \log \{ [\%Si(s)] \cdot [\%O(s)]^2 \} \\ + \log f_{Si}^{Si}(s) + \log f_{Si}^O(s) \\ + 2 \{ \log f_O^O(s) + \log f_O^{Si}(s) \} \quad \dots\dots\dots (28)$$

$f_{Si}^{Si}(s)$ は前報⁶⁾によれば(29)式で表わされる.

$$\log f_{Si}^{Si}(s) = 0.086 [\%Si(s)] \quad \dots\dots\dots (29)$$

$f_{Si}^O(s)$ は Fig. 8 の関係から求められ, $[\%Si(s)] \leq 0.1$ においては(19)式で表わされる. $f_{Si}^O(s)$ は, (19)式の1次の項の係数 $e_{Si}^O(s) = -9.05$ を前出の(11)式に代入して $e_{Si}^O(s)$ を求め,

$$\log f_{Si}^O(s) = -15.9 [\%O(s)] \quad \dots\dots\dots (30)$$

と近似する. $f_O^O(s)$ は, 前述の理由により

$$\log f_O^O(s) = 0 \quad (f_O^O(s) = 1) \quad \dots\dots\dots (31)$$

とみてさしつかえない. 以上の各活量係数を(28)式に代入して, δ -鉄中の Si-O の平衡関係を計算した結果が, Fig. 4 の固相側組成について示した実線の関係である. 図のように各測定値を十分に表現することができる.

また, Si および O の固液分配平衡定数 L_{Si}^0 , L_O^0 に対して, 各活量係数の値を代入して計算すれば, 固相および液相組成の平衡関係を推算することができる. Fig. 4 中に破線で示したタイラインはこうして求めたものである. Fe-Si 2 成分系における Si の固液平衡分配比は, 前報⁶⁾によれば, 液相側の Si 濃度が 0~0.5% においては $L_{Si} = 0.70 \sim 0.72$ であるのに対し, 固体 SiO_2 平衡状態にある Fe-Si-O 系では図のように L_{Si} は約 0.8 にまで増大し, 測定結果をよく説明することができる. すなわち, Fig. 5 において Fe-Si 系と Fe-Si-O 系とで L_{Si} の値が異なっているのは, Si-O 間の相互作用によるものであることがわかる. $[\%Si(s)] = 0.002$ における測定値だけは, 計算値からかなりはずれている. これは

前述のように固相内における SiO_2 の生成反応により, Si の分析値が実際より低くなつたものと考えられる.

この考えに基づき, Si 濃度の測定値と計算値との差から反応した Si 量を推算すると約 20ppm となる. これは Si の分析精度と同程度の大きさであり, そのすべてが反応によるものかどうかは断言できない. しかしその他の高 Si 濃度の測定点には固相内反応の影響はほとんどないといふことができる.

Fig. 4 のように, $[\%Si(s)]$ がおよそ 0.03% までは酸素の分配比は大きくなるのであるが, 少量の Si の添加により液相中の酸素濃度が急激に小さくなるために, 固相中の酸素濃度は減少する. しかし $[\%Si(s)]$ がこれをこえると, 液相中の酸素濃度があまり変化しなくなるため, 固相中の酸素濃度は逆に徐々に増加してくる. その後 $[\%Si(s)]$ が 0.1% をこえると, $f_{Si}^{Si}(s)$ の変化がほとんどなくなるために酸素の分配比がほぼ一定値となり, 液相中の酸素濃度の減少にしたがつて固相中の酸素濃度は再び減少しはじめる.

4.5 熔融 Fe-Si-O 系合金の凝固過程における脱酸挙動について

ここでは Fig. 4 の結果を利用して, 固液平衡温度において固体 SiO_2 と平衡する熔融 Fe-Si-O 系合金が凝固する際の脱酸挙動について若干の検討を加える.

まず, 凝固進行中つねに平衡状態が保たれている場合について考察する. この場合にはつぎの共晶反応が起こり,



凝固完了時には, Fig. 4 中の固相組成を示す実線上の組成の δ -鉄に到達する. この最終組成は, 凝固界面において液相中へ排出される Si と O による SiO_2 の生成反応を考えれば計算できる. すなわち, (33) 式が成立し,

$$\frac{[\%Si]_i - [\%Si]}{[\%O]_i - [\%O]} = \frac{M_{Si}}{2M_O} \quad \dots\dots\dots (33)$$

M_{Si} , M_O : それぞれ Si および O の原子量
この初期組成 $[\%Si]_i$, $[\%O]_i$ として Fig. 4 の液相組成をとり, 同図の固相組成を示す実線との交点を求めればよい. またその際析出する SiO_2 量は, 初期組成と最終組成との差から計算できる.

Fig. 9 に示すように, 液相中の初期 Si 濃度が 0.1% 以上の場合には, 析出する SiO_2 量は非常にすくなくなる. また, 液相組成が 0.04%Si 以下の場合には液相中の酸素濃度が増加の方向に, 0.04%Si 以上の場合には Si 濃度増加の方向に, それぞれ液相組成が凝固進行中に変化するが, 0.04%Si, 0.013%O 組成の溶鉄には組

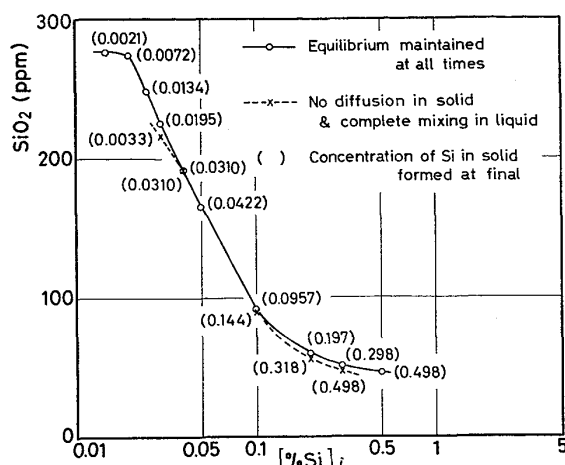


Fig. 9. Amount of SiO_2 formed during the solidification of liquid Fe-Si-O alloy equilibrated with SiO_2 .

成変化がなく、その組成のまま SiO_2 を析出して凝固が完了する。この溶鉄組成は、(7)式から求まる固液平衡温度（すなわち凝固開始温度）が最も高い（1536.7°C）組成でもある。

IYENGAR & PHILBROOK³⁰⁾ は Fe-Si-O 3 成分系状態図について熱力学的に詳細な検討を加えているが、彼らによれば、溶融 Fe-Si-O 系合金を冷却した場合に最初に (32) 式の共晶反応がおこる組成は、0.03%Si, 0.014%O である。これに対して、FORWARD et al.³¹⁾ は 0.04%Si, 0.013%O であると計算しており、上に示した本実験結果は FORWARD et al. の計算値と一致する。

つぎに、FORWARD et al.³¹⁾ が取り扱ったのと同様の凝固形態について計算してみる。すなわち、固相内拡散がなく、液相側は完全混合状態であり、さらに脱酸生成物 (SiO_2) は核生成などの障壁がなく固液界面において自由に析出することができる場合を考える。

溶融合金の一方向凝固に関する SCHEIL の式³²⁾

$$C_l = C_0(1 - f_s)^{(L-1)} \quad (34)$$

f_s : 凝固分率

C_0 : 溶質の初濃度

C_l : f_s における液相中の溶質濃度

L : 溶質の固液平衡分配比

を用いて、 f_s を 0.1 ずつ増加させ、その間 L は変化しないものとして凝固偏析による液相中の Si および O 濃度の増加を計算し、そのうち SiO_2 析出による Si, O の消費量を補正する。この操作を f_s が 0.9 になるまでくりかえし、液相組成の変化を計算する。そして、最後の $(1 - f_s) = 0.1$ の液相は平衡凝固するものとして得られた結果は Fig. 9 の破線のようになり、平衡凝固の場合と比較すると、 SiO_2 の総析出量にはあまり大きな差は認められない。ただし、0.03%Si(l) 以下および 0.2%Si(l) 以上の場合には、わずかながら SiO_2 析出量の減少の傾向が認められ、凝固完了後に熱処理をおこなうことにより、 SiO_2 量が増加する可能性のあることが考えられる。なお、凝固進行中の固液界面における固液両相の組成は、平衡凝固の場合と同様、Fig. 4 に示した組成上をそれぞれ変化するのであるが、Fig. 9 中に記した最終凝固部の Si 濃度からわかるように、平衡凝固の場合にくらべその変化量はかなり大きい。

溶鋼の凝固時における脱酸反応に関しては、現在までのところほとんど解明されていない状態にあるといつてもよい。しかし、溶鋼が必ず凝固する以上、この反応はさけることができない現象であり、今後のこの分野における研究の進展が望まれる。

5. 結 言

Fe-Si-O 系鉄合金の固液平衡関係を明らかにするため帯域溶融実験を行った。本研究の条件では、Fe-Si 2 成分系の場合は BURTON et al. の凝固モデルが十分成立する。他方 Fe-Si-O 3 成分系の場合は、Si による脱酸反応のため BURTON et al. の式は完全には成立しないが、実験誤差の範囲内で $L = L'$ として平衡分配比を求めることができるのを確かめた。

このようにして得られた平衡分配比を用い、 δ -鉄中の Si と O の平衡関係を決定した。

溶鉄中の Si 脱酸平衡定数は、固液平衡温度において

$$\log K_{\text{Si}}(l) = \log a_{\text{Si}}(l) \cdot a_{\text{O}}(l)^2 = -5.18$$

$$([\% \text{Si}(l)] < 0.64)$$

となり、従来の測定値とよく一致する。

固液平衡温度における δ -鉄中の Si 脱酸平衡関係は、以下の式で表わすことができる。

$$\log a_{\text{Si}}(s) \cdot a_{\text{O}}(s)^2 = -7.19 \quad ([\% \text{Si}(s)] \leq 0.5)$$

$$\log f_{\text{Si}}^{\text{Si}}(s) = 0.086[\% \text{Si}(s)]$$

$$\log f_{\text{Si}}^{\text{O}}(s) = -15.9[\% \text{O}(s)]$$

$$\log f_{\text{Si}}^{\text{Si}}(s) = -9.05[\% \text{Si}(s)] + 30[\% \text{Si}(s)]^2$$

$$([\% \text{Si}(s)] \leq 0.1)$$

$$\log f_{\text{O}}^{\text{O}}(s) = 0$$

文 献

- 1) W. G. PFANN: Zone Melting, 2nd ed. (1959), p. 13, p. 25 [John Wiley & Sons Inc.]
- 2) J. A. BURTON, R. C. PRIM, and W. P. SLICHTER: J. Chem. Phys., 21 (1953), p. 1987
- 3) 大岡耕之, 三村 宏, 矢野清之助, 添田精一: 金属学会誌, 27 (1968), p. 342
- 4) 坂上六郎, 笹井興士: 鉄と鋼, 57(1971), p. 2197

- 5) 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会編), (1972), p.92 [日本鉄鋼協会]
- 6) 藤澤敏治, 今岡和也, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 196
- 7) 草野昭彦, 伊藤公允, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 553
- 8) H. SAKAO, A. KUBO, and Y. ISHINO: Proc. ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ, 11 (1971), p.449
- 9) 的場幸雄, 郡司好喜, 桑名 武: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1328
- 10) J. CHIPMAN and T. C. M. PILLAY: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 1277
- 11) Syui TSZEN-TSZI, A. Yu. POLYAKOV, and A. M. SAMARIN: Izv. Akad. Nauk, SSSR, Otd. Tekhn. Nauk, Met. i Toplivo, (1961) No. 2, p. 115; 盛利貞訳: 学振 19 委-6941 (1962, 12月)
- 12) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and P. Chang-Hee RHEE: Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968), p. 803
- 13) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Metal Science, 8 (1974), p. 298
- 14) D. JANKE and W. A. FISCHER: Stahl u. Eisen, 95 (1975), p. 413
- 15) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 金属学会誌, 23 (1959), p. 667, p. 674
- 16) D. C. HILTY and W. CRAFTS: Trans. AIME, 188 (1950), p. 425
- 17) N. A. GOKCEN and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 194 (1952), p. 171, 197 (1953), p. 1017
- 18) H. SCHENCK and G. WIESNER: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 1
- 19) K. NARITA and S. KOYAMA: The second Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, Special Report No. 10 (1969), p. 34
- 20) 鈴木 鼎, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 20
- 21) 西川 潔, 草野昭彦, 伊藤公允, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1193 および私信
- 22) W. A. TILLER: JISI, 192 (1959), p. 338
- 23) W. A. FISCHER, H. SPITZER, and M. HISHINUMA: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 365
- 24) J. CHIPMAN and J. F. ELLIOTT: Electric Furnace Steelmaking ed. by C. E. Sims, vol. II (1963), p. 99 [Interscience Publishers]
- 25) P. NILLES: JISI, 202 (1964), p. 601
- 26) M. T. HEPWORTH, R. P. SMITH, and E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1278
- 27) W. A. FISCHER and H. FRYE: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 293
- 28) E. S. TANKINS and N. A. GOKCEN: Trans. ASM, 53 (1961), p. 843
- 29) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 154 (1943), p. 228
- 30) R. K. IYENGAR and W. O. PHILBROOK: Met. Trans., 4 (1973), p. 2181
- 31) G. FORWARD and J. F. ELLIOTT, with an appendix by T. KUWABARA and J. F. ELLIOTT: Met. Trans., 1 (1970), p. 2889
- 32) E. SCHEIL: Z. Metallk., 34 (1942), p. 70