

(243) Fe-Si-O系溶鉄の凝固過程におけるSiO₂介在物の生成機構

東北大金属材料研究所 ○坂上 大郎
(現: 日本重化学工業) 笹井 興士

緒言: 本報では1600°Cからの冷却途中1555°Cの溶鉄の溶解酸素濃度を測定したが、ここでえられた結果と前報の実験事実をもとに、冷却凝固時のSiO₂介在物の生成機構を考察する。

実験結果と考察: Si 0.1% 添加後、1600°Cからの冷却過程で、温度が35 sec および20 sec で1555°Cに低下したときの溶鉄の溶解酸素濃度を放射性シリコンを利用して測定した。表1のように、各時点の溶解酸素濃度はこの温度の平衡酸素値120 ppmとよく一致する。この事実は初酸素濃度185 ppmとの差 $\Delta O = 65 \text{ ppm}$ の酸素が冷却過程ですべてSiO₂に変化していることを示している。

一方この間に生成した大粒子の酸素量は、図1のように、各時点とも ΔO より小さい。冷却過程では、大粒子以外に観察できる大きさのSiO₂粒子は生成しないことが明らかなので、大粒子の酸素量と ΔO の差に相当するSiO₂は、きわめて微細な状態で溶鉄中に存在すると考えざるをえない。

ところでYavitskyらは、Fe-Si-O系溶鉄(Si 0.12~1.2%)の1700°Cからの冷却過程における酸素活量の变化を測定しているが、溶解度積の温度変化は平衡定数のそれとほぼ一致すると報告している。

こゝら二つの事実を考慮すると、冷却過程では溶解酸素濃度がいつでもその温度の平衡値を示すように、微細SiO₂が温度の低下とともに容易にがつ連続的に生成し、生成した微細SiO₂を構成単位としたSiO₂粒子への成長がこれと並行して進行するというのが、SiO₂粒子成長のパターンと解される。

SiO₂が容易に生成する事実を説明するためには、Yavitskyも示唆しているように、SiO₂-溶鉄の界面エネルギー σ が、SiO₂粒子の粒径の小さいとき著しく小さいと仮定することが不可欠と考えられる。(図2)

そこで σ - r の関係として二つのcaseを想定し、SiO₂の生成・成長に伴う遊離エネルギー変化 $\Delta G = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$ (ΔG_v : 単位体積のSiO₂を生成するさいの遊離エネルギー変化)を計算して模式的に示したのが図3である。なお $\Delta G_v = -6 \cdot 10^9 \text{ erg} \cdot \text{cm}^3$ とした。

いまcase IIのように、 σ が r の比較的小さいところ r^* で急激に増大するとした場合、 ΔG 曲線にはここでbarrierが現われるため、SiO₂は容易に生成するが、 r^* 以上には成長することゝできず、微細SiO₂として多数溶鉄中に懸濁することになる。このような微細SiO₂が溶鉄中に存在する不純物微粒子に順次付着しつつSiO₂粒子に成長すると考えると、上記の成長パターンおよび前報の実験結果の特徴を矛盾なく説明することゝできる。

本報ではこのような観点から、冷却凝固時のSiO₂粒子の生成・成長機構を考察し、またこれに関連した問題として、成長機構の直接的な反映とみられる粒子形態などについて論ずる。

表1.1を基準にして求めた1555°Cの溶鉄の溶解酸素濃度(ppm)

1600°C	1	2	3	4	5	6	7
1555°C	2	3	4	5	6	7	
	1	2	3	4	5	6	7
35	185	125	128	111	116	124	118
20	185	115	123	119	120	116	121

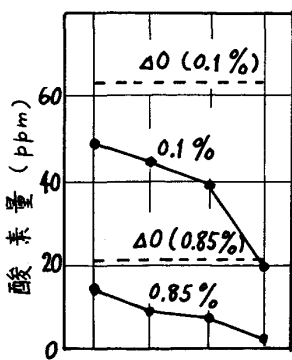


図1. 大粒子の酸素量と ΔO の比較

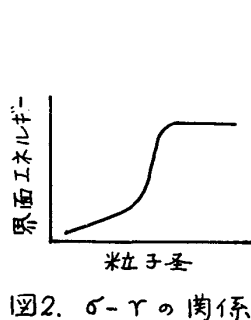


図2. σ - r の関係

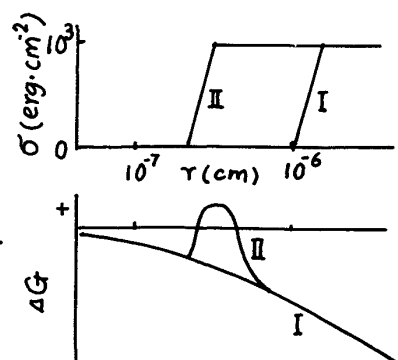


図3. 遊離エネルギー変化