脱 酸 反 応 帯 に つ い て*

向井楠宏** 坂尾 弘** 佐野幸吉**

Kusuhiro Mukai, Hiroshi Sakao and Kôkichi Sano : On the Deoxidation Reaction Zone. The deoxidation reaction zone at an early stage of the deoxidation process of liquid iron and at its reoxidation was investigated, and the following results were obtained. At the dissolving stage of the deoxidizer, a non-metallic phase rich in FeO would be able to nucleate homogeneously for a low supersaturation of the Fe-Mn-Si-Al-O system. This shows that the deoxidation reaction begins in the vicinity of the top of diffusion of deoxidizing elements. At the growth stage of the inclusion, activities of the deoxidizing elements at the surface of the inclusion will depend on the supply velocity of each element to the surface of the inclusion. So in the above-mentioned reaction zone, the composition of the inclusion, which can be determined by the activities will be greatly influenced by the diffusion of each element. The experimental data obtained by other investigators appear to support our predictions.

An experimental apparatus satisfying the conditions of the above-mentioned reaction zone was described. From the experimental results it has been concluded that the FeO-rich inclusions produced in the reaction zone change their compositions and sizes by the various types of reactions with liquid iron containing Si and Mn during floating up in the liquid iron.

(Received May 28, 1968)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾で著者らは、 $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系 介在物が溶鋼から浮上分離するのに最適な組成領域を指摘した。これはその組成領域の介在物を生成するような条件で脱酸すれば、清浄度のよい鋼を得ることが可能であることを示すものである。

しかしこの条件を求めるには、溶鋼と平衡する介在物という平衡論的見地からの追求だけでは不十分である。すなわち脱酸の初期に生ずる介在物は、脱酸元素が均一に溶解した場合に溶鋼との間に達成される平衡組成とは異なり、脱酸条件によつて異なる種々の組成をとるであろう。脱酸剤投入直後の脱酸初期には、多数の介在物が局部的に生成し、溶鋼の運動も活発で介在物同志が接触する機会が多いから、介在物の凝集粗大化の多くはこの時期に行なわれるはずである。したがつて脱酸初期の介在物の組成が介在物の浮上分離性に支配的な影響を与えることになるであろう。望ましい脱酸条件の解明のためには、それゆえ、脱酸初期に実現される脱酸反応帯モデルを考え、そこで生成した介在物が溶鋼中を移動していく過程での組成、形状を調べなければならない。本研究はこの脱酸反応帯の考察にもとづいて、これを実現する装置を組立て、上述の望ましい脱酸条件の解明を行なおうとするものである。

1. 脱 酸 反 応 帯 の 考 察

脱酸反応帯をいま、脱酸元素の溶解、介在物の核生成、生長が行なわれている溶鋼の領域であると定義する。溶鋼に

投入された脱酸剤は、自身の機械的な運動と溶鋼の動きに運ばれて、溶鋼の内部へ入り込み、その先端では拡散によつて溶解していくと考えられる。これは、酸素と脱酸元素の相互の拡散の場合と異なり、均一に酸素を溶解する溶鋼中へ脱酸元素が拡散していく状態であるから脱酸反応は、酸素濃度が最も高いところではじまることになる。核生成に関して、均一核生成の場合、均一核生成速度、 $I=1 \text{ nuclei/cm}^3 \text{ of matrix/sec}$ に必要な自由エネルギー、 $G_{\text{hom}}^{\text{crit}}$ は次式で与えられる⁽²⁾。

$$G_{\text{hom}}^{\text{crit}} = -2.7 v (\sigma^3 / kT \log A)^{1/2} \quad (1)$$

$G_{\text{hom}}^{\text{crit}}$ は溶鋼の脱酸元素の過飽和度 K/Ke によつて与えられるから、(1)式はつぎのようになる。

$$\ln (K/Ke) (2.7 v / RT) \cdot (\sigma^3 / kT \log A)^{1/2} \quad (1')$$

ここで σ は核と溶鋼との間の界面張力、 v は核のモル体積、 k はボルツマン常数、 T は絶対温度、 A は頻度因子である。(1')式より、 σ の小さい核は、小さな過飽和度で生成し得る。ほとんどの溶融酸化物は、FeO の添加によつて σ が著しく低下する⁽³⁾。脱酸元素の溶解過程では、脱酸元素の拡散によつて過飽和度が増加していくから、FeO 含有量の高い組成の核が生じることによつて、脱酸元素濃度の低いところでの均一核生成が可能になる。Table 1 は、諸家の文献値を(1')式に代入することによつて、種々の組成の核生成に必要な過飽和度の値を求めたものである。FeO (50 mol%) - SiO₂ 核を想定した場合

$$Ke = a_{\text{SiO}_2} / a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{O}}^2$$

から、過飽和度は $K/Ke = [\text{Si}] \cdot [\text{O}]^2 / [\text{Si}]_{\text{eq}} \cdot [\text{O}]_{\text{eq}}^2$ とな

(2) M.L.Turpin and J.F.Elliott : J.Iron Steel Inst., 204 (1966), 217.

(3) С. И. Попель : Сб. Науч. Тр. Уральский. Лолитехн. Ин-Т. (1963), No.126, 5.

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

* 溶鉄の Si, Mn, Al による単独および複合脱酸の研究 (第 3 報)

(1) 向井, 坂尾, 佐野 : 本誌, 31 (1967), 928.

る。Fe-Si-O 系の平衡に関する測定結果から^{(8)~(11)}, $[Q]_{eq.} = 0.08\%$, $[Si]_{eq.} = 0.003\%$ とすれば, $[Q] = 0.03\%$ の場

Table 1 Calculated supersaturation degree K/K_e for homogeneous nucleation

Species	v (cm ³ /mol)	(dyne/cm)	$A^{(2)}$	K/K_e	$G_{crit}^{(1)}$ (kcal)
SiO ₂	27.24 ⁽⁴⁾	1250 ⁽²⁾	10 ²⁸	2.33×10^3	-28.86
FeO (50 mol%) - SiO ₂	21.43 ⁽⁵⁾	400 ⁽³⁾	10 ^{29**}	2.96	-4.04
FeO (66 mol%) - SiO ₂	19.49 ⁽⁵⁾	300 ⁽³⁾	10 ^{29**}	1.90	-2.89
FeO	15.62 ⁽⁶⁾	180 ⁽³⁾	10 ³⁰	1.29	-0.874
Al ₂ O ₃	34.33 ⁽⁷⁾	2400 ⁽²⁾	10 ²⁶	5.25×10^{11}	-100.4
FeO·Al ₂ O ₃	24.98*	1700 ⁽²⁾	10 ²⁵	1.51×10^5	-44.39

* Calculated by assuming the ideal mixture of FeO and Al₂O₃; ** Estimated from the reference (2)

合, $[Si] = 0.09\%$ で $K/K_e = 4$ となり, FeO (50 mol%) - SiO₂ 核の生成が可能となる。一方 SiO₂ 核の生成のためには数十%の Si 濃度が必要になる。Al₂O₃ と FeO·Al₂O₃ の核生成に関しても Table 1 から FeO·Al₂O₃ 核が優先的に生ずること, したがって Al₂O₃ の核生成の場合より低い過飽和度での均一核生成が可能になる。同様にして複合脱酸の場合の Fe-Mn-Si-Al-O 系においても, FeO に富む核の生成を予想することができる。

核はその後の生長においても, 大きさが 10^{-6} cm 程度までは界面張力によって, 核の組成が, 巨視的な 2 相間の平衡組成からずれる可能性がある。この平衡組成からのずれによって生ずる系の界面エネルギーの変化 ΔE と, 体積自由エネルギーの変化 ΔG が $\Delta E + \Delta G < 0$ であれば, 組成はその方向へずれるであろう。FeO, MnO は酸化物と溶鋼との間の界面張力を著しく低下させることから, その方向への組成の移行が予想される。したがって上述の FeO に富む核は生成後もある時間安定して溶鋼中に存在し得ることが予想できる。

介在物がこれ以上大きくなると, 界面張力の影響は無視できるようになり, 組成に関して, 巨視的な 2 相スラグ-メタル間の平衡関係をもとにした取扱いが可能になる。その場合介在物の組成は, その表面での溶鋼の脱酸元素の活量によって決定される。Si 脱酸では

すなわち a_{Si} がこの組成を決定する。Al 脱酸の場合, FeO·Al₂O₃ と Al₂O₃ の安定性は,

(ただし FeO·Al₂O₃ と Al₂O₃ の相互の固溶は無視する)

から, a_{Al} に依存する。Si-Mn 脱酸の場合

から, a_{Mn} と a_{Si} との関係によつて FeO, MnO, SiO₂ の濃度が決まる。この脱酸元素の活量は, 介在物の生長が各元素の拡散によつて律速される場合, 介在物表面への各元素および酸素の拡散量に依存する。均一核生成が前述のように, 脱酸元素の低濃度のところ, すなわち, 脱酸元素の拡散の先端付近ではじまり, 脱酸反応が進行することは, 各元素の活量したがって介在物の組成が, その拡散量に依存する傾向をさらに助長することになる。

脱酸反応においては, 不均一核生成が行なわれる場合も考えなければならないが, この場合も低い過飽和度のところで脱酸反応が進むと考えられるから, 介在物の生長過程に関しては, 均一核生成の場合とほぼ同様のことがいえるであろう。

坂上⁽¹²⁾, 宮下⁽¹³⁾, 川和⁽¹⁴⁾は Si 脱酸の初期に SiO₂-FeO 系の大きな介在物が生成することを認めている。川和⁽¹⁴⁾はさらに Al, Mn-Al 脱酸においても, 脱酸の初期にそれぞれ, FeO·Al₂O₃, MnO·Al₂O₃ 系介在物が生成することを観察している。Straube⁽¹⁵⁾は, Mn による予備脱酸の後の Al 脱酸によつて, Al 添加直後に FeO, MnO に富む介在物が生成することを報告している。以上の諸家の実験事実とは, 脱酸の初期に生成する介在物の組成に関しての, 上記の考察の正しさを予想させるものであり, 単独脱酸の場合の FeO, Mn-Al 複合脱酸の場合の FeO, MnO の O, Mn が拡散量の大きい元素に相当する。なお酸素の拡散量が極端に大きい場合, これは, 溶鋼の空気酸化の際の脱酸反応帯に相当する。以上の結果から目的とする反応装置は反応界面で, FeO, MnO など拡散量の大きい元素の酸化物に富む介在物を生成させて, 溶鉄中に送り込むものでなければならない。そこで以下に示す反応装置を用いて, これによつて生成した介在物の組成, 形状の変化などの観察の可能性について種々の検討を行なつた結果, 本法が有効であるという見通しを得ることができた。なお本法によつて実現される脱酸反応帯は, 空気酸化のそれに近いので, 本実験装置は, 脱酸初期の脱酸反応帯のモデルとしての意味をもつ

(12) 坂上: 鉄と鋼, **48** (1962), 401.

(13) 宮下, 西川: 鉄と鋼, **52** (1966), 552.

(14) 川和, 大久保: 鉄と鋼, **53** (1967), 1569.

(15) H. Straube et al: Arch. Eisenhütt., **38** (1967), 509.

- (4) J.O'M. Bokris, J.W. Tomlinson and J.L. White: Trans. Faraday Soc., **52** (1956), 299.
 (5) J. Henderson, R.G. Hudson, R.G. Ward and G. Perge: Trans. AIME, **221** (1961), 807.
 (6) R.G. Ward and P.L. Sachdev: Trans. AIME, **233** (1965), 1496.
 (7) W.D. Kingery: J. Amer. Cer. Soc., **42** (1959), 6.
 (8) H. Schenck and G. Wiesner: Arch. Eisenhütt., **27** (1956), 1.
 (9) H.B. Bell: J. Iron Steel Inst., **201** (1963), 116.
 (10) 小島, 佐野: 鉄と鋼, **51** (1965), 1122.
 (11) 的場, 郡司, 桑名: 鉄と鋼, **45** (1959), 1328.

とともに、空気酸化の際の脱酸反応帯を実現するものにもなるから、これによる実験は、脱酸と空気酸化の二つの研究を包括することになる。

II. 実 験 方 法

実験装置—実験装置の概略を Fig.1 に、そのなかの反応管内部の拡大図を Fig.2 に示す。加熱炉は Pt-Rh の電気

Fig.1 Diagram of experimental apparatus

Fig.2 Reaction chamber

抵抗炉で内径 19 mm, 長さ 160 mm の内容積をもつ。その中に内径 6 mm ϕ , 外径 10 mm ϕ , 長さ 300 mm の高アルミナ質 ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 95\%$, SSA-H) の反応管を垂直に固定し, 下端から 100 mm の位置に, Si, Mn, Al など均一に溶解した溶鉄を, MgO 製の有孔支持盤で支える。MgO 盤の穴径と溶鉄の高さを適当に調節すれば, 溶鉄は自身の表面張力に支えられて, MgO 盤の穴から落下することはない。MgO 盤は, 2 mm の厚さの円盤に直径 1.5 mm ϕ の穴が 3 個あいているもので, 高アルミナ質管 ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 99.8\%$) で Fig.2 に示すように支えられる。酸化性ガスは, ガス入口 7 から高アルミナ質管を通つて反応管内に入り, MgO 盤の穴を通して溶鉄の下端に酸素を供給する。その結果溶鉄の下端では, 酸化反応により, 介在物が生成し, 溶鉄中を浮上する。

反応管内は, 精製アルゴンと水素の混合ガスを通して, 酸化性ガスを通ずる前の鉄試料の酸化を防いだ。アルゴンガスの精製は, アスカライト, P_2O_5 , 450°C の銅網炉, 550°C のマグネシウム炉を通して行ない, 水素ガスはアスカライト, シリカゲル, P_2O_5 , 白金アスベスト, シリカゲル, アスカライト, P_2O_5 の順に通して精製した。测温は, Pt Rh 30%-PtRh 6% 熱電対を用いて, Fig.1 に示すように反応管の外側で行ない, 溶鉄の位置に等しい高さでの熱電対の読みを溶鉄の温度とした。溶鉄の上端の温度を下端のそれより熱電対の読みで 20°C 高くして溶鉄内の対流を防いだ。酸化性のガスには, 主に水蒸気分圧約 55 mmHg のアルゴンガスを使用した。この水蒸気分圧は 40°C の恒温槽に浸した水蒸気飽和装置にアルゴンガスを通して得た。

MgO 盤—市販 chemical pure の MgO 粉を黒鉛ブロック内, 1600°C で 6 mm ϕ の棒状に焼結成形後 2 mm の厚さに切断し, その表面は半径 1.5 mm の同心円上の位置に等間隔に直径 1.5 mm ϕ の穴を 3 個ドリルであけ, 蒸溜水で洗浄後 1000°C で空焼したものである。

鉄試料—電解鉄をアルミナルツボ ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 98\%$, アランジット) 内, アルゴン水素混合気流中で溶融し, 1600°C に 40 分間保持後目標成分になるよう, Si, Mn あるいは Al を添加し, さらに 20 分間保持してから, 内径 6 mm ϕ の石英管で吸上げた。これを 1 cm の長さに切断し鉄ヤスリで研磨, エチルアルコールで洗浄を行なつて実験に供した。試料の重量は約 2 g である。

操作—Fig.1 に示す位置にゴム栓で反応管を固定したのち, コック a を開き, 精製アルゴン水素混合気流 (流速 30 cc/min, その混合比 $\text{H}_2/\text{A} \approx 1$) を 30 分間通す。つぎにコック a を閉じてさらに 30 分間管内のガスの置換を行なつた後昇温を開始する。炉温が 550°C になつてからは水素ガスを断つて昇温を続け, 30 分後に再びコック a を開いて反応管の上方の水素ガスをアルゴンガスで置換する。昇温を続けて, 鉄試料が溶融しはじめると管内は溶融した鉄試料によつて自動的に閉がれ, アルゴンガスは下方のガス出口から流出しはじめる。これによつて鉄試料の溶融開始を知り, 溶融後試料の下端での熱電対の読みを 1580°C に保ち,

酸化性ガスに切換え所定時間保持した後反応管ごと下方の水槽に沈める。得られた試料は鉄ヤスリで縦方向に削りとり、円柱状試料の中心軸を含む縦断面を露出させ、ダイヤモンドペーストバフ研摩の後、顕微鏡観察を行ない、X線マイクロアナライザーによつて介在物の組成の分析を行なつた。また真空型光電測光式発光分光分析装置(カントバック)により溶融前後の試料全面の脱酸素濃度の分析を行なつた。

III. 実 験 結 果

1. 実験装置の検討

実験装置の特性に関する予備実験と問題点の検討を以下に記す。

測温について一試料に電解鉄を用いて、鉄試料とそれに対応する測温位置での温度差を検討した結果、熱電対の読み $t^{\circ}\text{C}$ に対して、その位置に対応する試料の温度は $(t-30)^{\circ}\text{C}$ から $t^{\circ}\text{C}$ の間にあるものと推定した。

溶融後の鉄試料の形状—**Photo.1** に (a) 部分的に溶融し

Photo.1 The shape of the cross section of the quenched specimens

Table 2 The composition of iron samples and their experimental conditions

Sample No.	Composition (wt%)						Holding time (sec)	Oxidizing gas	Temperature (°C)
	Before run			After run					
	Mn	Si	Al	Mn	Si	Al			
A-1	0.59	0.40	0.049	0.42	0.34	0.018	480	H ₂ O	1580
A-2	0.59	0.40	0.049	0.34	0.33	0.009	900	H ₂ O	1580
A-4	0.59	0.40	0.049	0.32	0.31	0.007	1320	H ₂ O	1580

た試料, (b) 完全に溶融し, MgO 盤で正常に保持されている試料, (c) MgO 盤の穴を通りぬけて落下しはじめた試料の断面を示す。(a) は鉄試料が上部から溶融することを示す。鉄試料が静止して安定な状態にある (b) の形状の試料を得ることが望ましい。

溶融鉄試料の保持可能時間—電解鉄試料は 6 g のものをアルゴン水素混合気流中で 60 分以上保持することが可能であつた。しかし溶鉄の脱酸素濃度の増加と通ずるガスの酸素ポテンシャルの増加によつて、保持可能時間は短か

くなり、合金元素 1% を含む 2 g の試料は、アルゴン酸素混合気流中で最も短くなり、7 分間しか保持できなかつた。

酸化性ガスの溶鉄面への到達時間—Fig.1 に示すようにコック b あるいは c を開いても酸化性ガスはただちに溶鉄面へ到達しない。 $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 55 \text{ mm Hg}$ のアルゴンガスを 30 cc/min で送給した場合、180 秒後に $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 4.6 \text{ mm Hg}$, 540 秒後に 20 mmHg のアルゴンガスが溶鉄試料位置へ到達することが露点計を用いて確かめられた。酸素ガスは、その導入口(コック c) が水蒸気の場合(コック b) より反応管に近いからさらに短時間で到達するものと予想される。コック c を開いて酸素ガスを 20 秒間(流速 30 cc/min) 送給した場合、融点近くの鉄試料面は、アルゴンガスだけの場合のものと明らかに識別できる程度に黒く酸化されていた。

溶鉄試料の冷却速度—反応管を炉からはずして水中へ沈めるのに要する時間は 1 秒以内である。溶鉄中の介在物の分布、形状を忠実に凝固状態にもち来す条件を備えている冷却法の中では最も冷却速度の速いものであるといえる。

以上の結果をもとにして Table 2 に示す条件下で実験を行ない以下の結果を得た。Table 2 の測定前後の脱酸素濃度はカントバックによる試料全面の分析値である。保持時間は試料が溶融しはじめてから水冷するまでの時間を示す。 H_2O は 55 mmHg の水蒸気分圧のアルゴンガス、温度は熱電対の先端が試料の下端に位置するところでの読み温度である。

2. 介在物の形状と分布

8 分間保持した試料には介在物がほとんど存在せず、ガス相と接する MgO 盤の穴の部分の下端付近に **Photo.2** に示す介在物が観察されたにすぎない。試料の下端には、酸化膜が不連続的に存在する。13 分および 19 分間それぞれ

保持した試料には、たとえば **Photo.3** に示すように MgO 盤の穴の部分の下端から上方へ数百 μ にわたつて 10 μ 前後の球形介在物が一様に分布している。これより上部に移ると介在物は急に小さくなり、介在物の分布密度も小さくなる。酸化性ガスと接する試料の下端には 20 μ 程度の厚さの酸化膜が切れ目なく存在し、この酸化膜がくびれて溶鉄内に入り込む様子が観察される(**Photo.3**)。試料の下端の直上の介在物は、黒灰色の暗い介在物で、偏光下ではみえない(**Photo.4-a,a'**)。上方に移るにしたがつて、明かるい

Photo.2 Distribution of inclusions in the sample, No.A-1

Photo.3 Distribution of inclusions in the sample, No.A-4

Photo.4 The aspect of inclusions in the sample, No.A-4. Left, ordinary light, right, polarized light. (a) near the bottom surface of the specimen (b) the upper part of (a)

物を分析し、試料の下端からの距離と介在物の組成との関係を示したのが Fig.3, 4 である。FeO $\approx$ 100% の分析点は、鉄試料の下端の酸化膜の組成である。鉄試料の下端からの距離とともに FeO 含有量は絶えず減少する。MnO 含有量は最初増加した後、ほぼ一定値を保つ。SiO₂ 含有量は、絶えず増加する。Fig.3, 4 には同時にこれらの介在物

の間をぬつて走査したマトリックスの Mn, Si の X 線マイクロアナライザーによるラインアナリシスと、介在物から 5 μ 以内にあるマトリックスのスポットアナリシスの結果を示す。Mn 濃度は両者ほぼ等しいが、Si 濃度は、ラインアナリシスのほうが明らかに高い。

つぎにカントバック分析による試料全面の脱酸元素濃度の時間的变化を Fig.5 に示す。カントバックによる分析濃度は、介在物も含めて溶鉄中に残存する脱酸元素量を示す。試料の溶融直後にこの脱酸元素濃度がかかなり低下することから、この時期に脱酸反応が著しく進行していることが明らかになる。これは試料

珪酸塩系の介在物となり、偏光下で明るく輝く (Photo.4)。

つぎに X 線マイクロアナライザーを用いてこれらの介在

溶融開始後短時間保持した試料においても脱酸反応によって生じた介在物が多数存在することを予想させる。また短

時間保持して得た試料は溶融後の脱酸素濃度の変化が長時間の場合より少なく、目標とする溶鉄組成に近い条件で

く、Si では隣接するマトリックスの濃度のほうが低い。介在物の SiO_2 含有量はこの領域で界面からの距離とともに

Fig. 3 Relation between composition of inclusion and of matrix and distance from the bottom surface of sample, No. A-2

Fig. 4 Relation between composition of inclusion and of matrix and distance from the bottom surface of sample, No. A-4

実験できる利点がある。次報以後はこのためこの短時間保持の実験条件で実験を進めることにした。

IV. 考 察

1. 介在物の成因について

Photo. 3 が示すようにいずれの実験条件においても溶鉄の下端には厚さ 20μ 程度の酸化膜が存在し、その一部がくびれて溶鉄内に入り込んでいる。介在物の成因は主にこの酸化膜の溶鉄内への乳濁であると考えられる。なお脱酸素と酸素が溶融時に過飽和に溶解しており、観察される介在物は、凝固時に生じたものであるという可能性は、介在物の分布密度と、溶鉄の飽和酸素濃度との酸素バランスから否定される。

2. 介在物の組成および組成の分布について

介在物の組成は試料の下端からの距離とともに Fig. 4, 5 に示すような分布を示す。介在物に隣接するマトリックスとそれから約 10μ 以上はなれた点でのマトリックス Si, Mn 濃度は Fig. 4, 5 に示すように、Mn はほとんど差がな

Fig. 5 Variation of Si, Mn, Al content of liquid iron with the holding time in the atmosphere of Ar- H_2O gas mixture

増加しており、 MnO 含有量はほとんど一定組成であることを考慮すれば、介在物中の FeO が浮上中の溶鉄の Si と置換反応

を行なっていることが予想される。さらに上部に移ると介在物は小さくなり SiO_2 含有量が増加する。これは上記の置換反応だけでなく FeO , MnO の溶鉄中への再溶解[†] によつて介在物が小さくなり、その結果 SiO_2 含有率が相対的に増加するものと考えられる。

Fig. 3, 4 に示す組成の分布は、個々の介在物の密度差などにもとづく浮上速度の差によつて生じたとも考えられる。しかし物性値の変化による浮上速度の差からだけでは、組成の異なる介在物間の距離は、観察されるほど大きくなり得ない。さらに試料の溶融時には、その下端に $\text{FeO} \approx 100\%$ の酸化膜が存在すると考えてよいこと、鉄試料の保持時間を 13 分、19 分と変化させても同様の組成の分布を示すことから、溶鉄の下端では $\text{FeO} 100\%$ に近い組成であつた介在物が浮上中に置換反応、再溶解を行なつて上記のような組成の変化を示すものとするのが妥当である。

以上の結果から、本実験装置は溶鋼の脱酸初期あるいは空気酸化時に存在する脱酸反応帯を実現するモデルとして適当なものであり、生じた介在物のその後の組成、形状の変化を観察するのに有効な方法であると結論される。

V. 結 論

(1) 介在物の浮上分離性を支配する介在物の組成、大きさが脱酸反応の初期に大きな影響をうけるという観点に立つて脱酸初期および空気酸化時の脱酸反応帯の状況を考察し、つぎのことを明らかにした。(i) 脱酸元素の溶解過程では、界面張力の低い FeO に富む核が生成することによつて、過飽和度の小さい、すなわち脱酸元素濃度の低いと

[†] それぞれ $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe} + \text{O}$, $\text{MnO} \rightarrow \text{Mn} + \text{O}$ の形で溶解を意味するものとする。

ころでの均一核生成が可能である。(ii) その後の生長過程では、介在物表面への脱酸素元素、酸素の供給量が組成を決定することになるが、(i) によつて脱酸素元素濃度の低い拡散の先端に近いところで脱酸素反応が進む結果この傾向はさらに顕著になる。

(2) 望ましい脱酸素条件を解明する上で必要なこの脱酸素反

応帯モデルを実現する装置の作製にはほぼ成功した。この結果 Si, Mn を含む溶鉄の反応界面近くの介在物は、酸素の供給量が大きいため、FeO に富みさらに介在物の組成形状の分布などから、介在物は溶鉄を浮上する過程で置換反応、再溶解を行なつて、FeO 含有量を減少させ、 SiO_2 含有量を増加させていくものと推察した。