

- b. Wen LI-SHIH and P. P. ARSENYEV: *ibid.*, 7 (1961), p. 5
- c. L. D. LUCAS: *Compt. rend.* 218 (1964), p. 3760
- d. N. V. VATOLIN, A. A. VOSTRYAKOV and O. A. YESIN: *Phys. of Met., Metallography (Eng. Tr.)*: 15 Feb. (1963), p. 53
- 16) 日本鉄鋼協会編“鉄鋼便覧”丸善, 東京(1953), p. 319
- 17) R. E. GRACE and G. DERGE: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 212(1958), p. 331
- 18) D. W. MORGAN and J. A. KITCHNER: *Trans. Faraday Soc.*, 50 (1954), p. 51
- 19) W. F. HOLBROOK, C. C. FURNAS and T. L. JOSEPH: *Ind. Eng. Chem.* 24 (1932), p. 993
- 20) a. L. S. DARKEN and L. W. GURRY: “*Phys. Chem. of Metals*” McGraw Hill. N. Y. (1953), p. 408
b. 丹羽, 門, 大野: *金属学会誌*, 26 (1962), p. 726
- 21) たとえば丹羽, 門, 伊藤, 土屋: *金属学会誌*, 26 (1962), p. 722; 加藤, 小坂, 山田, 高柳, 蓑輪: *名工試報告*, 15 (1966), p. 301
- 22) M. J. SINNOT(飯田訳): “*技術者のための固体物理*”丸善, 東京(1958), p. 114
- 23) J. C. M. LI and P. CHANG: *J. Chem. phys.* 23 (1955), p. 518
- 24) S. BAN-YA and S. MATOBA: “*Phys. Chem. of Process Metallurgy*” Interscience Pub. N.Y. (1959), p. 373
- 25) 化学工学協会: “*化学工学便覧*”丸善, 東京(1955), p. 63
- 26) 森, 吉田: “*詳論化学工学*”朝倉, 東京(1962), p. 589
- 27) H. KNÜPPEL and F. OESTER: *Archv. Eisenhüttenw.*, 33 (1962), p. 726
- 28) 平田: *化学工学*, 28 (1964), p. 528
- 29) 化学工学協会: “*化学工学便覧*”丸善, 東京(1962), p. 40
- 30) C. R. WILKE and P. CHANG: *A.I.Ch.E. Journal* 1 (1955), p. 264
- 31) 小坂, 蓑輪: *鉄と鋼*, 52 (1966), p. 1429, 1432
- 32) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: “*Thermochemistry for Steelmaking*” II. Addison-wesley, London (1963), p. 627
- 33) K. H. BROKMEIER: *Electro wärme*, 18 (1960), p. 13
- 34) 高橋: “*高周波の工業への応用*”東京電機大, 東京(1960), p. 13
- 35) 川和, 大久保, 笹島: *鉄と鋼*, 52 (1966), p. 1460
- 36) 蓑輪, 小坂: *鉄と鋼*, 50 (1964), p. 1175

介在物の組成変化について*

小島 康**・佐野 幸吉***

On the Variations of the Components in the Inclusion

Yasushi KOJIMA and Kōkichi SANO

Synopsis:

After the equilibrium between molten iron and the systems FeO-MnO-SiO₂ and FeO-MnO-CrO-SiO₂ was established in the silica crucible at 1650°C, the temperature was lowered rapidly to 1550°C and this temperature maintained till the equilibrium was attained again. The variations of the concentration of the components in the liquid iron and slag were measured. The results obtained are summarized as follows:

1) MnO and FeO were reduced in the system FeO-MnO-SiO₂ slag by the excess silicon due to the lowering temperature at more than 0.18% manganese in the liquid iron. The relation between reduction ratio of MnO and the concentration of silica was estimated. Up to 0.18% manganese, this excess silicon, however, was not sufficient to deoxidize, MnO was not reduced in this case.

2) FeO, MnO and CrO were reduced in the system FeO-MnO-CrO-SiO₂ slag by the excess silicon same as the system FeO-MnO-SiO₂ in the case of 5% Cr. But in cases of 9% and 14% Cr, the reduction of these oxides did not occur. It was considered that the new phase was formed at the boundary of both phases.

3) It was anticipated from the experimental results obtained above that the equilibrium between inclusion and molten iron was established fast. The mechanism of the formation of oxide inclusions composed of FeO-MnO-SiO₂ system were examined experimentally by addition of deoxidizers. The results showed that if the processes of formation of oxide inclusions composed of FeO-MnO-SiO₂ system were examined experimentally by addition of deoxidizers. The results showed that if the processes of formation of inclusions could be known, based on the equilibrium data, the components of inclusion could be evaluated from

* 昭和40年10月, 昭和41年10月本会講演大会にて発表 昭和42年1月26日受付

** 名古屋大学工学部 *** 名古屋大学工学部 理博

the concentration of dissolved elements in the liquid iron.

(Received 26, 1967 Jan.)

1. 結 言

介在物と溶鋼の間の濃度の関係については従来、多くの研究が種々の系についてなされてきているが、正確な解析は容易でない。第1にどのような過程で介在物が生成されたのかを判定するのが困難であると同時に、溶鉄中に存在する介在物の組成を分析する適当な方法がなかったことである。

炉内雰囲気によつて酸化され生じた酸化物が溶鋼中に巻き込まれ介在物として鋼塊に残留する場合、あるいは炉壁との反応や熱的あるいは物理的応力などによつて、鋼中に混入する場合、また、温度降下にもなつて溶解度によつて溶鉄から遊離する場合など酸化物系介在物がその生成過程によつてその濃度組成に相異が生ずる。

また溶鋼中に混入した酸化物が大きければ大きいほど浮上速度が大きく、鋼塊中に凝固後残留する可能性は少ないが、小さければ小さいほど浮上速度が小さく溶鋼中に滞在する時間は長くなる。またこのような酸化物は、体積(重量)に対して比表面積は大きくなり溶鋼との化学反応の進行が速く平衡に達しやすくなる。したがつてこの種の酸化物は溶鋼中諸元素の濃度の影響を著しく受けるため濃度変化が大きくなる。凝固後、介在物の組成をかりに分析し求めても、その生成過程を推定するのは困難である。また介在物の初期の組成は先に記したごとくその生成過程によつて異なるのでその組成が溶鋼との化学反応によつて変化し完全に平衡に達したとしても、最終の介在物の成分に多かれ少なかれ影響する。したがつて溶鋼中の脱酸元素の濃度から介在物の組成を推定することは非常に難しい。

著者らは先に FeO-MnO-SiO₂ 系¹⁾および FeO-MnO-CrO-SiO₂²⁾ 系シリカ飽和スラッグと溶鋼との平衡関係につき報告を行なつた。溶鉄中の珪素、マンガン、クロムおよび酸素そしてスラッグ中の FeO, MnO, CrO, SiO₂ につき、相互の濃度関係を明らかにした。温度を降下させた場合に溶鋼中の諸元素の溶解度およびスラッグ中の各種成分の濃度がどのように変化するかを調べることから介在物がどのような組成変化を受けるかを考察した。

また Si-Mn 共同脱酸により生成する介在物と溶鋼との濃度関係もあわせて考察した。

2. 実験装置および方法

実験装置および方法についてはすでに発表したものとほぼ同じである。

シリカルubboをアルミナ保護ルツボの中へシリカ粉でスタンプした。各種金属酸化物を約 20 g 秤量しよく混合し、また電解鉄、電解マンガン、電解クロム、鉄-珪素合金 (Si=72%) を約 200 g 秤量し共に溶解前にルツボ中へ挿入した。アルゴン雰囲気中で 1650°C で反応系を 1hr 保持し、スラッグ-メタル間の反応を平衡に達せしめた。この後、溶鉄を内径 3 mm の石英管で吸い上げ水中で急冷し試料を採取した。最初の試料採取後急激に溶鋼の温度を降下させた。温度降下に要する時間は 1~1.5 min であつた。温度降下後所定の時間に試料を溶鉄中から順次採取した。

温度測定は、PtRh(5%)-PtRh(20%) 熱電対をシリカ保護管で被覆して溶鋼中に浸して連続的に行なつた。

3. 実験結果

温度降下にもなう酸化物の濃度変化についての実験はいずれも溶鉄中マンガン濃度 1% 以下で行なつた。実験は 2 コのグループに分け第 1 グループはいずれの場合も FeO-MnO-SiO₂ 系スラッグと溶鋼とを 1650°C に温度を保持し、反応が平衡に達した後高周波炉の電源を切断し、急激に温度を降下させ 1550°C に達した後再び高周波発振器を作動させ温度を 1550°C に安定させて実験を遂行した。

第 2 グループは FeO-MnO-CrO-SiO₂ 系スラッグと溶鉄との間の温度変化による濃度の変化を調べた。

第 1 グループ FeO-MnO-SiO₂ 系スラッグと溶鉄との濃度変化についての実験結果は次のごとくである。

1550°C に達した時を zero hr としてその前後の時間と各種成分の濃度変化の関係を第 1 グループにつき Fig. 1~3 に示した。この図からも明らかなように、温度降下後 15 min 経過すれば、スラッグと溶鉄との反応が平衡に達したものと考えられる。

酸素の分析は真空抽出法により行なつたので、酸素は溶鋼中に酸化物としてとどまつている酸素と溶解している酸素の和として求められた。

珪素は、モリブデン酸アンモンによる比色により分析を行なつたのできわめて小さな珪酸を除いてある程度の大きさまで成長した珪酸は分析値に影響しない。

マンガン濃度は珪素や酸素と異なつて時間が経過する

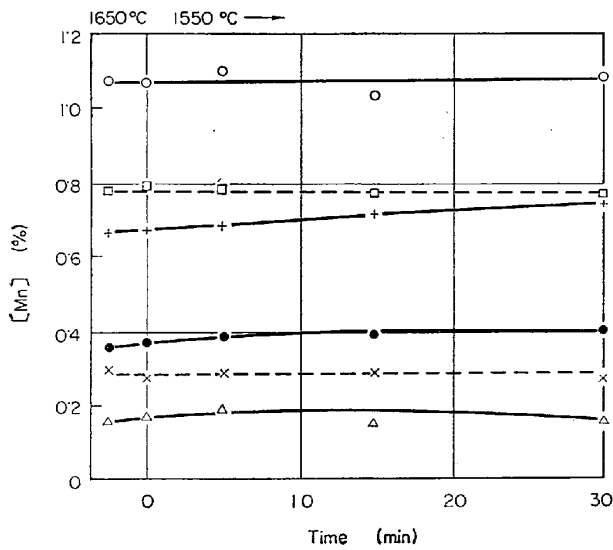


Fig. 1. Run of manganese content after the temperature was lowered from 1650°C to 1550°C. Full lines show the melting which was carried out contacting with silicate slags, and broken lines show the melting without slags.

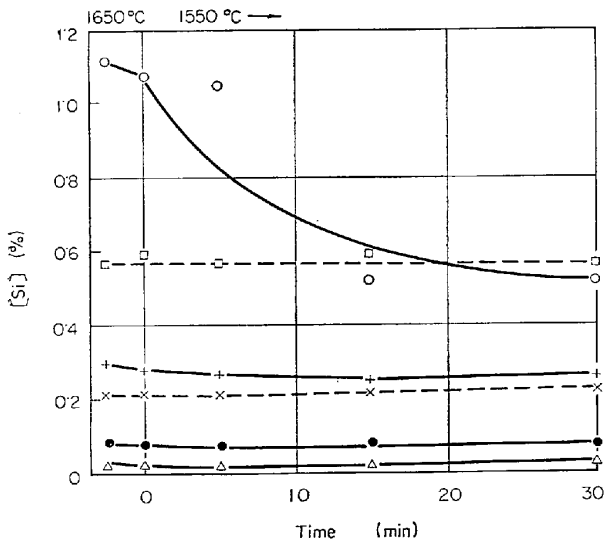


Fig. 2. Run of silicon content after the temperature was lowered from 1650°C to 1550°C.

にしたがつて 0.1% Mn を除いてほかはすべてその濃度がわずかに増加する傾向が認められる。

この系でルツボ壁と溶鉄面との接触界面がスラッグとして作用する。すなわち酸化物が全く溶鉄表面上に存在しない場合につき溶鋼中の諸成分の濃度変化について調べた。この場合には、先のグループと異なつて、スラッグとしての量がきわめて少ないので、スラッグと溶鉄とが化学反応を行なつても、珪素やマンガンの濃度に影響をおよぼすほどの量的変化は認められず、この場合は先のグループと異なつて温度降下の影響は、酸素濃度のみであつた。酸素濃度の減少が共存する珪素やマンガンと

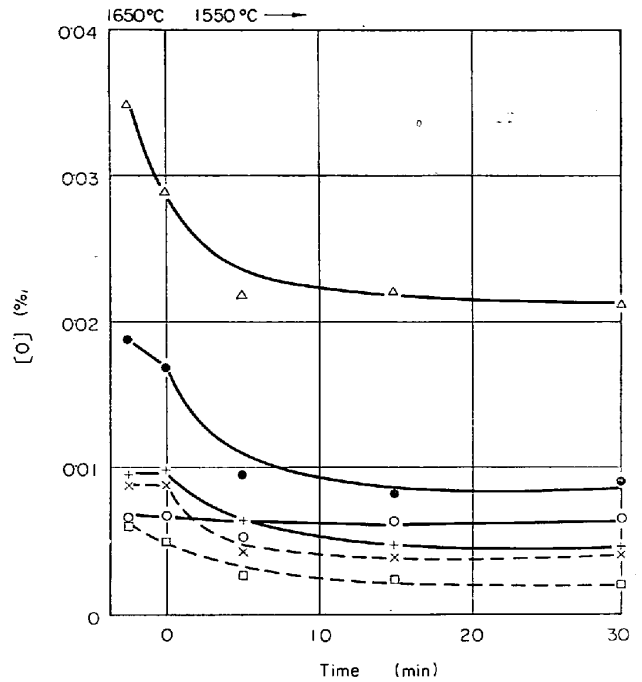


Fig. 3. Run of oxygen content after the temperature was lowered from 1650°C to 1550°C.

反応し酸化物を形成し溶鋼外へ除去されるがこの量は非常に少ないので溶鋼中の珪素やマンガンの濃度の変化はいずれも実験誤差内で認められなかつた。この場合も平衡に達するのに要した時間は約 15 min であつた。溶鋼とルツボ壁との反応が平衡に達するのに時間を要したのか、あるいは溶解度の差によつて生じた酸化物が溶鉄外へ除去される。すなわち浮上に要したのかは区別できない。しかし、宮下の実験⁹⁾によれば後者に要する時間は約 10 min であつた。したがつて両者共に同程度の速度であると考えられる。

第2グループ FeO-MnO-CrO-SiO₂ 系スラッグと溶鉄との反応は次のとおりである。第1グループと同様に 1650°C でスラッグとメタルを 1hr シリカルツボ中で溶解し平衡に達せしめた。1650°C で試料を採取後溶鋼の温度を先と同様に急激に 1550°C まで降下させた後所定の時間に試料を採取した。

各種成分の時間的変化を Table 1 に一括して記した。Table 1 から明らかなように、Cr 濃度が低ければ低いほど、かつまた、Mn 濃度が低ければ低いほど温度降下にもなつて Si や Mn の濃度変化が著しい。

著者らは先に FeO-CrO-MnO-SiO₂ 系スラッグと溶鋼との平衡について報告を行なつた。その実験結果に基づき、Cr 濃度が 5, 9, 14% について Si-Mn の濃度関係を 1650°C および 1550°C について Fig. 4 に示した。この図と実験結果とを比較することによつて 1550°C における Si と Mn の平衡濃度曲線からのずれを

Table 1. Variations of the concentrations of elements in liquid iron at the lowering temperature.

Sample No.	Cr	Si	Mn	O
11-1	4.70	0.255	0.340	0.0240
-2	4.81	0.238	0.412	0.0144
-3	4.77	0.233	0.435	0.0084
-4	—	0.233	0.446	0.0076
-5	4.76	0.176	0.457	0.0074
12-1	4.78	0.400	0.590	0.0156
-2	4.77	0.372	0.630	0.0099
-3	4.85	0.376	0.630	0.0058
-4	4.59	0.354	0.630	0.0056
-5	4.78	0.342	0.670	0.0054
13-1	5.12	0.788	0.870	0.0083
-2	—	0.788	0.885	0.0081
-3	—	0.788	0.885	0.0047
-4	5.12	0.788	0.885	0.0033
-5	5.14	0.788	0.900	0.0039
21-1	9.08	0.460	0.350	0.0226
-5	9.14	0.388	0.400	0.0099
22-1	8.87	0.750	0.648	0.0175
-5	8.80	0.737	0.683	0.0065
23-1	8.62	1.281	0.985	0.0108
-5	9.33	1.225	0.975	0.0050
31-1	14.71	0.900	0.427	0.0288
-5	14.21	0.884	0.437	0.0098
32-1	13.55	1.505	0.863	0.0234
-5	13.97	1.457	0.858	0.0101

-1; 1650°C, -2; 1550°C, t=0, -3; t=5 min, -4; t=15 min, -5; t=30 min

知ることができる。たとえば Table 1 の sample No. 11-5 は Si と Mn の濃度関係がほとんど 1550°C の平衡濃度と一致しているが sample No. 32-5 など Cr および Mn 濃度が高ければ高いほど平衡濃度から大きく離れていることが認められる。

4. 考 察

4.1 スラッグの濃度変化について

先に著者らは FeO-MnO-SiO₂ 系スラッグと溶鋼との間の平衡濃度関係を明らかにした。Si, Mn, O の間の濃度関係を Fig. 5 に示し 1650°C の溶解時および 1550°C の最終濃度を示した。図からも明らかなごとく 1650°C から 1550°C へと温度を降下させた場合に Si, Mn, O の関係はいずれも先の平衡関係とよく一致している。Fig. 6 に溶鋼中 Mn 濃度と SiO₂ 飽和スラッグ中の FeO, MnO の濃度を示した。スラッグと溶鋼との間に平衡関係が成立していると Mn 濃度一定の時、温度

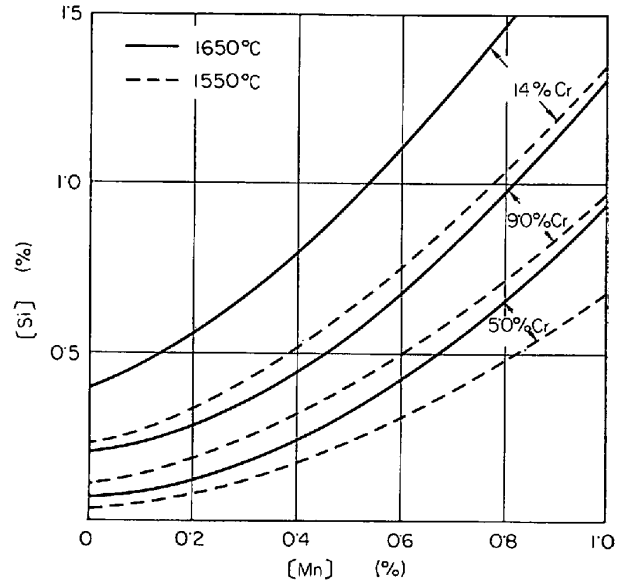


Fig. 4. The effect of the concentration of manganese on the solubility of silicon in the liquid iron chromium alloy equilibrated with the slags Fe-Mn-Cr-SiO₂ saturated with silica at 1550° and 1650°C.

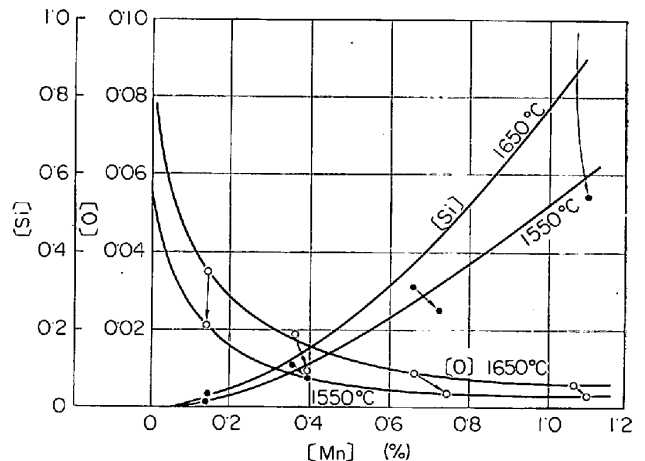


Fig. 5. The effects of the variation of temperature on the concentration of Si, Mn and O in the liquid iron equilibrated with silica saturated slags.

降下にもなつて MnO は増加し FeO は減少する。

先にも記したごとく 1650°C でスラッグと溶鋼とが完全に平衡に達した後に温度を降下させ再び溶鋼とスラッグを 1550°C で平衡に達せしめた。Fig. 6 の平衡濃度関係から推定すると、スラッグ中に MnO を増加させるために、溶鋼中の Mn は減少すべきであると考えられる。しかし実験結果が示しているように、Mn は溶鋼中に増加していることが明らかに認められる。平衡実験からの推定と実験結果との矛盾は 1550°C で溶鋼とスラッグが平衡であるとしたことに起因するのではないかと考えら

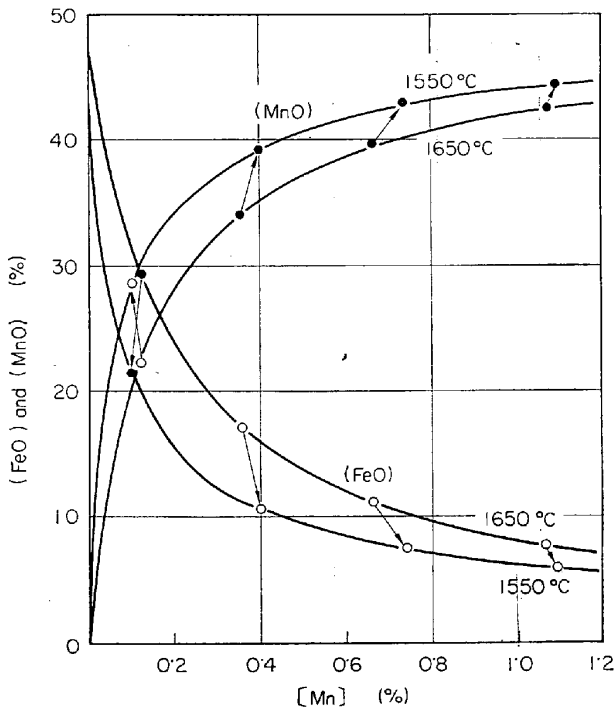
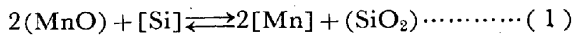


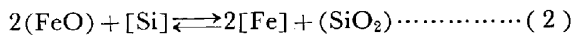
Fig. 6. The effects of the variation of temperature on the concentration of FeO and MnO in silicate slags.

れるが、1550°C に達してから 30 min 経過後の溶鋼中の諸元素の濃度関係は先に報告した平衡濃度関係とよく一致している。したがって平衡関係から MnO や FeO の濃度変化を推定する過程で何らかの誤りがあったことになる。

スラッグ中 (MnO) は



の反応にしたがつて溶鋼中に還元される。また同時に FeO は



の反応にしたがつて溶鋼中に還元される。したがって、スラッグ中の FeO, MnO の濃度が低下し、生成された SiO₂ がスラッグ中に増加する。増加した SiO₂ はスラッグ中で過飽和になり SiO₂ は析出するものと考えられる。先に示したように、スラッグと溶鋼とが 1650°C で平衡にあつたのが 1550°C へ温度を降下したことにより先の平衡関係が破れ、新しく再び平衡関係を樹立する。ここで Mn 濃度が 0.4% の場合につき濃度変化を調べる。

平衡にある酸化物のそれぞれの濃度は Fig. 5 から次のようになる。

temp.	(MnO)	(FeO)	(SiO ₂)
1650°C	35.0	15.6	49.4
1550°C	39.0	10.0	51.0

ここで計算を簡単にするために次のような仮定を行なう。

4.1.1 (MnO) が溶鋼中に全く還元されない場合

(イ) 2式にしたがつて生成された SiO₂ がスラッグへ合併しない場合

35.0% の (MnO) が (FeO) の減少によつて、みかけで 39.0% (1550°C の平衡濃度) にならなければならない。したがって (FeO) は次のごとく還元される。

$$(\text{MnO}) = 39.0 \times (35.0/39.0) = 35.0$$

$$(\text{FeO}) = 10 \times (35.0/39.0) = 9.0$$

SiO₂ のスラッグへの移動がないので次のごとき重量濃度になる。

$$\{49.4 / (35.0 + 9.0 + 49.4)\} \times 100 = 53\%$$

(ロ) 2式にしたがつて生成された SiO₂ がスラッグ中へ移動する場合

(イ) で計算したごとく減少する (FeO) は

$$\Delta \text{FeO} = 9.0 - 15.6 = -6.6$$

したがって 6.6% の (FeO) の減少によつて生成された SiO₂ を加え同様な計算を行なうと SiO₂ は 55% となる。

4.1.2 (MnO) が還元される場合

かりにスラッグ中 (MnO) が 30% 還元されたとすると

$$(\text{MnO}) = 35.0 \times (1 - 0.30) = 24.5$$

$$(\text{FeO}) = 10 \times (24.5/39.5) = 6.3$$

したがって $\Delta \text{MnO} = -10.5 (= 24.5 - 35.0)$, および $\Delta \text{FeO} = -9.3 (= 6.3 - 15.6)$ が溶鋼中に還元されたことになる。(1)および(2)式にしたがつて SiO₂ が生成され再びスラッグ中へ移動すると SiO₂ 濃度は 65.1% となる。このような計算を行なつて (MnO) の還元率とスラッグ中の SiO₂ 濃度の関係を Fig. 7 に示した。

溶解終了後ルツボ中でスラッグを自然放冷し冷却後取り出し分析した結果 SiO₂ 濃度は 63% であつた。先の

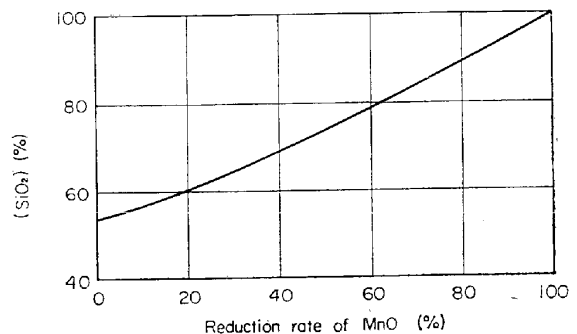


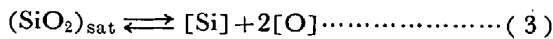
Fig. 7. The relation between the reduction rate of MnO and the concentration of silica in silicate slags.

平衡実験で得られたスラッグと比較して本実験で得られたスラッグはすべての場合灰色がかつて見えた。また溶鋼中の試料採取時に、スラッグの流動性につき特に注意して観察したが平衡実験のスラッグと全く粘性が異なり SiO₂ 析出のため流動性が悪くかつまた均一な溶液ではなかつた。

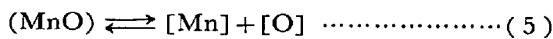
MnO の還元により Mn 濃度は増加するがこの増加率は、スラッグとメタルの重量比がそれぞれの溶解により異なるので MnO の還元率から直ちに求めることはできない。先に計算したように SiO₂ 濃度から推定すると MnO の還元率は約 28% である。しかしスラッグの流動状態から判断してすべてが均一な組成のスラッグとは考えられないので溶鋼との接触界面の近傍ではさらに高い還元率を示すものと考えられる。

以上スラッグ中の FeO や MnO の還元と SiO₂ 濃度との関係について明らかにしてきたが、一方溶鋼中の Mn, Si, O が温度降下によつてどのような反応を相互に行なうのかについて検討する。

溶鋼中 Si-O および Mn-O の間には次のごとき平衡が成立している。



$$\log K_{\text{Si}} = -23100/T + 7.591 \dots\dots\dots (4)$$



$$\log (K'_{\text{Mn-O}})^{-1} = -12760/T + 5.684 \dots\dots\dots (6)$$

ここで先に考察した場合と同様な条件すなわち Mn 濃度が 0.4% で考察してみる。

溶鋼中 Mn 濃度が 0.4% においてシリカ飽和スラッグと平衡にある Si および O の濃度は 1650°C においてそれぞれ 0.150 および 0.0152% である。また 1550°C においては 0.110 および 0.0071% である。したがつて温度降下によつて O 濃度の減少は 0.0079% (= 0.0150 - 0.0071%) である。O 濃度の減少がかりに SiO₂ の生成によつてのみ行なわれたとすると、脱酸のために消費された Si は 0.0069% である。しかし Si の減少量は 0.040% (= 0.150 - 0.110%) であるから脱酸に消費された Si 量を除くと 0.033% が FeO や MnO の還元で消費されたものと考えなければならない。

溶鋼中 Mn 濃度が 0.18% 以下においては、温度降下による O の減少量が化学量論的に Si の減少量よりも大きくなる。したがつてこの場合には、酸素の減少のために Mn が消費されることになる。本研究結果においても Mn 濃度が 0.165% の場合には温度降下によつて 0.154% まで減少し、この減少量が FeO の還元および脱酸に使用されたものと考えられる。

0.18% 以上においては、すべての実験において溶鋼

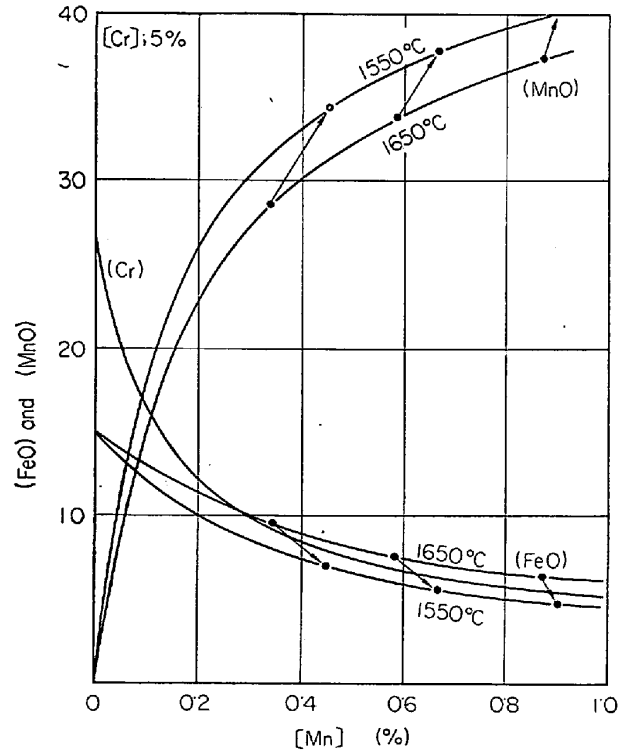


Fig. 8. The effects of the variation of temperature on the concentration of FeO and MnO in silicate slags equilibrated with liquid Fe-5% Cr alloy.

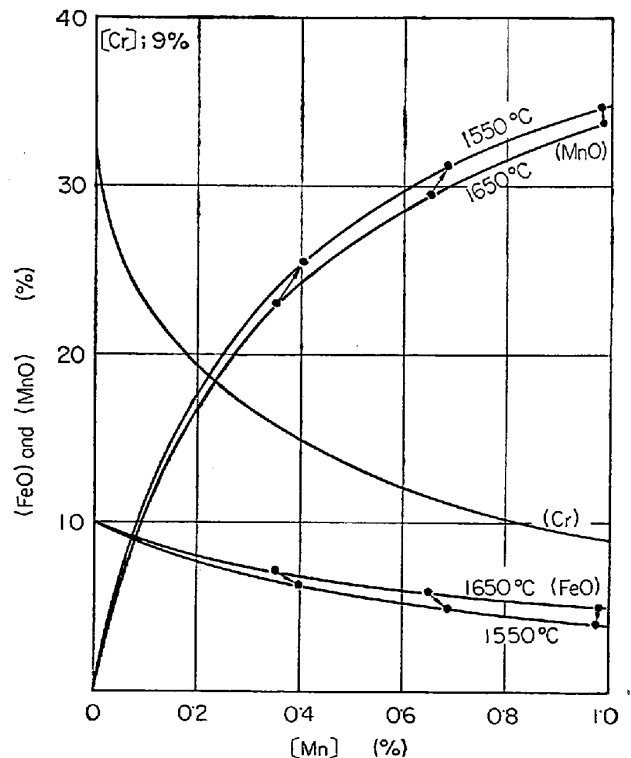


Fig. 9. The effects of the variation of temperature on the concentration of FeO and MnO in silicate slags equilibrated with liquid Fe-9% Cr alloy.

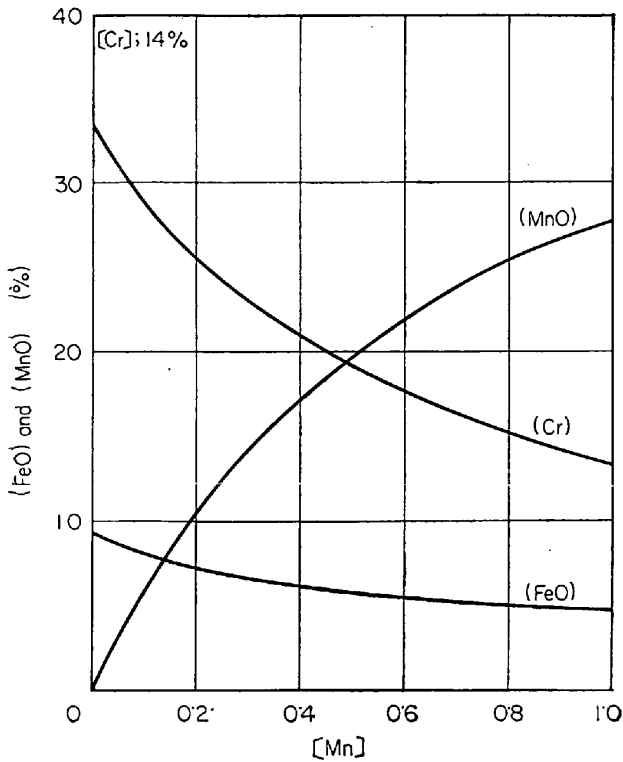


Fig. 10. The effects of the variation of temperature on the concentration of FeO and MnO in silicate slags equilibrated with liquid Fe-14% Cr alloy.

中 Mn が増加し先に計算したごとくスラグ中の MnO が還元されることを示している。

FeO-MnO-CrO-SiO₂ 系スラグと溶鋼との関係

5, 9, 14% Cr 濃度のおのおの場合につき先に著者が報告した研究結果に基づきスラグ中各種成分の平衡濃度を 1550°C および 1650°C につき Fig. 8~10 に示した。図からも明らかなように Cr 濃度が高くなればなるほど温度差による MnO や FeO の平衡濃度の差が少なくなり 14% Cr においては全く FeO や MnO の濃度差は実験誤差内で区別しえなかつた。またスラグ中 (Cr) 濃度はすべての場合につき温度依存性はない。

5% Cr の場合には先に示した FeO-MnO-SiO₂ 系スラグの場合とよく似た傾向を示す。すなわち溶鋼中の Si や Mn は 1550°C の平衡濃度となる。温度降下による Si 濃度の減少量は Fig. 5 と比較すれば明らかであるが第 1 グループの場合より大きい。したがって FeO や MnO の還元率も大きくなる。すなわち溶鋼中の Mn 濃度の増加量は先の系よりもかなり大きいことを実験結果は示している。スラグ中 MnO の還元にもなつて FeO や (Cr) も還元される。(Cr) の還元によつて溶鋼中に Cr が増加する。Mn の濃度の増加率から換算して 0.08~0.03% [Cr] は増加すべきであるが溶鋼中の Cr

の分析誤差のためこのような傾向を分析結果からは認められなかつた。

5% Cr の場合、先に計算したごとく MnO の還元率と、スラグ中 SiO₂ 濃度との関係を計算することは (Cr) がスラグ中に共存するために複雑となるが求めることはできる。(Cr) 自身は温度降下にもなう濃度変化はないが、しかし FeO や MnO の還元にもなつて FeO-MnO-CrO-SiO₂ 系溶液が減少するために MnO の還元率に比例して還元されるものと仮定して計算を行なつた。また生成された SiO₂ はすべてスラグ中に合併すると仮定して MnO の還元率と SiO₂ 濃度との関係を求めた。その結果 Fig. 6 に示した。FeO-MnO-SiO₂ 系の場合とほとんど一致した。

14% Cr の場合温度差によつてスラグの濃度変化は先の平衡実験では認められなかつたことはすでに記した。しかし溶鋼中で 1650°C で各成分の間に平衡が保たれた後温度降下を行なつて 1550°C 平衡関係が成立するためには Fig. 4 に示したように Si が著しく減少するかあるいは Mn が増加し 1550°C の Si-Mn 曲線上の濃度にならなければならない。しかし実験結果が示しているように Si-Mn の濃度関係は反応系の温度が 1550°C に達してもなお 1650°C の曲線に近い値を示している。すなわち平衡濃度よりも過剰の Si が溶鋼中に溶解していることになる。この過剰の Si が先にも記したごとくスラグ中の FeO, MnO や CrO を還元することにより silica 飽和スラグと平衡する溶鋼中の濃度に一致したが、14% Cr の場合にはそれと全く一致しないことは興味ある現象である。

先に記した (1) 式の平衡恒数は次のごとく表わすことができる。

$$K_{Si \cdot Mn} = a_{SiO_2} a_{Mn}^2 / a_{Si} \cdot a_{MnO}^2 = \{a_{SiO_2}\}_e \cdot \{a_{Mn}\}_e / \{a_{Si}\}_e \cdot \{a_{MnO}\}_e^2 \dots (7)$$

ここで { }_e はシリカ飽和スラグと溶鋼とが平衡関係にある場合のおのおのの活量を示す。

a_{SiO₂} は 1550°C への温度降下にもなつてスラグ中に過剰の SiO₂ が析出しても 1 以上にならないので

$$a_{SiO_2} = \{a_{SiO_2}\}_e$$

一定 Mn 濃度とすれば f_{Mn}^(Si) が先に報告したごとく 1 でないが近似的には次式が成立する。

$$a_{Mn} = \{a_{Mn}\}_e$$

Si は溶鋼中に過剰に存在するので

$$a_{Si} > \{a_{Si}\}_e$$

であるから (7) 式の平衡恒数を満足するためには次式が成立しなければならない。

$$a_{MnO} < \{a_{MnO}\}_e$$

また (2) 式の平衡恒数を用いることによつて FeO についても同様な結果が得られる。すなわち

$$a_{\text{FeO}} < \{a_{\text{FeO}}\}_e$$

また CrO についても同様な結果が得られる。

FeO, MnO, CrO が還元されることによつてそれらの濃度が減少し過剰の SiO₂ が析出し、そのためにスラッグは SiO₂ と FeO-MnO-CrO-SiO₂ との 2 相に分離する。このようにして 5% Cr の場合実験結果を考察した。しかし 14% Cr の場合は上にも記したごとくこのように 2 相に分離すると仮定するならば $a_{\text{MnO}} = \{a_{\text{MnO}}\}_e$ (FeO や CrO についても同様) であるために、実験結果と矛盾する。したがつて、以上のことから 14%Cr の場合には FeO, MnO, CrO が Si によつて還元されることによつて、スラッグと溶鋼との境界面に全く新しい相が形成されこれがスラッグの保護相のごとき働きをなすために、それ以上の還元が進行しないものと考えられる。

このように温度降下によつてスラッグの還元が進行しがたい場合、平衡実験を遂行する時には特に温度のゆらぎに特別な注意を払う必要があり、またスラッグの攪拌を十分に行なわないと、データが非常に大きく誤差を持つことになる。実験結果そのものに溶解時の最高温度の影響が直接に含まれることになる。

9% Cr の場合も 14% Cr の場合と同様にスラッグ中の MnO や FeO が還元されがたいことを実験結果は示している。9% および 14% Cr のいずれも酸素濃度は過剰の Si と平衡するために先の 1550°C の平衡酸素濃度よりかなり低い値となつている。

4.2 介在物と溶鋼との関係

介在物の生成過程は次のごとく 4 段階に区別しうる。

- a) 脱酸剤の投入、溶解
- b) 脱酸剤と酸素の反応、単分子の酸化物の生成
- c) 核の生成
- d) 成長、浮上

脱酸剤添加直後においては脱酸剤と溶鋼との界面においては一時的に最大の過飽和度となる。たとえば Al; 10¹⁰, Si; 8×10², Mn; 10 など²⁾である。溶鋼が静止浴で脱酸剤の溶解熱の発生にともなう対流が無視できれば脱酸剤は拡散のみによつて溶鋼中に溶解するので過飽和度は比較的小さな値となる。すでに著者らが報告したごとく溶解が攪拌をともなう場合—高周波攪拌、物理的手段による攪拌など—溶鋼の内部においても急激に濃度が高くなり過飽和度は高い値となる。このように過飽和度は、場所、時間により変化し一定でない。

過飽和度と核生成についての理論は古くから研究され

BOGDANDY⁶⁾などによつて介在物の生成の初期段階について核生成理論が適用された。著者らも先に核の生成と過飽和度との関係を調べ報告した。溶鋼中で過飽和度が 120~200 以上(界面エネルギーを 1000 erg/cm²の場合)に限り homogeneous nucleation が可能であることを示した。

脱酸剤投入によるような強制脱酸と異なつて凝固の際の濃化現象にみられる介在物の析出や温度降下による溶解度の減少による析出の場合など比較的ゆるやかな、すなわち過飽和度が 1~3 のような小さな場合にはむしろ heterogeneous nucleation が問題となる。またすでに生成している介在物への凝集とか耐火物表面での核生成など homogeneous nucleation と異なつて解明されなければならぬ。

脱酸剤投入後脱酸の終了の段階では、このように比較的平衡状態に近い場合には介在物と溶鋼との間に先に記したごとく反応が進行するものと考えられる。

ある程度成長した介在物が溶鋼中をゆるやかに浮上してゆく場合、成長速度と浮上速度とに着目してこの関係を解析した報告がすでに見られる。ここでは簡単に介在物が成長しないで一定の大きさで浮上した場合、介在物と溶鋼とが平衡に達するかどうかについて考察する。

一定の大きさで鋼浴内を介在物が浮上するとすれば、Stokes の法則にしたがうものと考えられる。

$$v = \frac{2}{9} \left(\frac{g r^2}{\eta} \right) (\rho_M - \rho_S) \dots \dots \dots (8)$$

v: 浮上速度, r: 介在物の半径, η: 粘度(溶鉄), ρ_M, ρ_S: 溶鉄および介在物の密度

半径 10 μ の介在物の浮上速度はしたがつて v = 0.01 cm/sec となりかなり鋼浴内に長時間滞在するものと考えられる。

ここで上記の大きさの介在物が溶鋼と非平衡の状態にあるものとして溶鋼と何秒で平衡に達するのか検討してみる。

本実験ではスラッグ層の厚みが約 4 mm で温度降下により平衡関係が破れ再び 1550°C で平衡に達するまでに約 15 min 必要とした。

スラッグと溶鋼との間の反応は介在物と溶鋼との間の反応に全く等しくまた拡散係数とか境膜の厚さなどの物理的諸数値が同じでかつこれらの間の反応速度を境膜を通しての元素の拡散が律速すると仮定して反応速度を求めると。

JOST³⁾は薄膜を用いて拡散係数を測定した。彼によれば拡散元素が入る界面から反対の面へ元素が拡散し、ここで反射され再び元の面へ向かつて拡散が進行するとし

た。したがって単位接触面積当たりの元素の移動は拡散する層の厚みに関係なく一定である。このようにして半径 10μ の介在物が平衡に達するまでの時間をスラッグと溶鋼との平衡到達時間から求めることができる。計算した結果 2~3sec 程度のごく単時間で平衡に達することが理解できる。

郡司ら⁹⁾は 150 t 平炉で Fe-Si 炉内脱酸を行ない脱酸剤投入後約 6 min で試料を採取しこの中の介在物を X線マイクロアナライザーで、またメタル試料はカントバックにより分析を行なった。介在物中の SiO_2 の分析結果が 50% 以上あつたので、彼らは SCHENCK¹⁰⁾ らによつて求められた酸性スラッグと溶鋼中の諸成分との間の平衡恒数などを用い介在物の組成から溶鋼中の諸成分を計算によつて求めた。その結果、分析値と計算値の間に良好な一致が見られたことを報告している。

しかし 150 t 平炉は塩基性平炉であると考えられるので溶鋼中の諸成分は塩基性スラッグと反応している。したがってこれらの成分の間では、近似的に塩基性スラッグと平衡している場合における濃度関係を示すものと考えられる。脱酸後介在物と溶鋼とが真に平衡関係にあるならば、むしろ介在物中の諸濃度は塩基性スラッグに類似した濃度を示すと考えるのが妥当である。

塩基性平炉であれば Si-Mn の濃度関係は、酸性スラッグと平衡している溶鋼中の Si-Mn 曲線 (Fig. 4 参照) より右方すなわち高 Mn 側にあり、塩基性スラッグと平衡関係にあるならばシリカ濃度は 50% より低い値となるべきである。介在物の生成、成長については彼らは何も説明していないが、酸性スラッグの場合の平衡恒数を用いて、計算値と実測値がよく一致した理由としては、次のごとく考えられる。Fe-Si が投入された後、スラッグと溶鋼との間の反応が平衡に達する前に、介在物と溶鋼 (Si-Mn の濃度関係が Si-Mn 曲線より左方) とが平衡に達したのと考えられる。このように解釈すれば酸性スラッグの場合の平衡恒数を用いて計算した理由が理解できる。しかしこれ以後時間の経過とともに溶鋼中の Si は減少し、均一化し、Si-Mn 曲線の右方に濃度関係がなつた場合に介在物の組成は SiO_2 が 50% 以下になるものと考えられる。著者らは脱酸剤投入直後の介在物の生成機構についての一連の研究を行なった。

溶鉄 200 g, 酸素濃度 0.07% のところへ金属 Si 2.5 g 投入し 10sec 後 Fe-Mn (Mn = 50%) 12.0 g 投入し 10sec 後電源を切断

した。この場合 Si はほぼ均一に溶解したが Fe-Mn は完全に溶解せず Mn 濃度 50% から先端(内部)へ行くにしたがって Mn 濃度が減少した。種々の Mn 濃度における介在物を X線マイクロアナライザーで分析した結果、50% Mn の所では介在物は MnO のみであつたが、しかし Mn 濃度が 18% では MnO; 72%, SiO_2 ; 26%, FeO; 2% であつた。

高周波攪拌による Fe-Mn 合金の溶解途上においてもすでに介在物の組成は溶鋼中 Si の影響を大きく受けたものと考えられる。生成された介在物中の SiO_2 濃度は Mn 濃度の減少とともに増大してゆく傾向が見られた。また投入順序を逆にして、溶鋼中へ Fe-Mn (50%) を 8.5 g 投入し 20sec 後 Fe-Si (72%) 2.5 g 添加し、7 sec 後高周波電源を切断し溶鋼を凝固させた時に生成した介在物を調べた。この介在物は周辺の Si 濃度がきわめて少ない最先端部 (この場合も Si の濃度勾配が認められた) のものである。介在物の組成は MnO; 58%, FeO; 2%, SiO_2 ; 40% であつた。

この種の介在物はいまだに球形にはならず明らかに固体状の介在物から液体の球状の介在物への変化の途上であるものと考えられた。

上記と同様な溶鋼中へ実際操業で使用されるシリマン (Si = 15.6%, Mn = 62.4%, C = 1.81%) 16 g を投入し 15sec 後凝固せしめその中に生成された介在物の分析結果は、MnO; 54.5%, SiO_2 ; 41.3%, FeO; 5.2% であつた。この場合もシリマンは完全に溶解せず急激な濃度勾配が認められた。この介在物は Mn 濃度が 2% のところのものであり Photo. 1 に示した。Si と Mn の

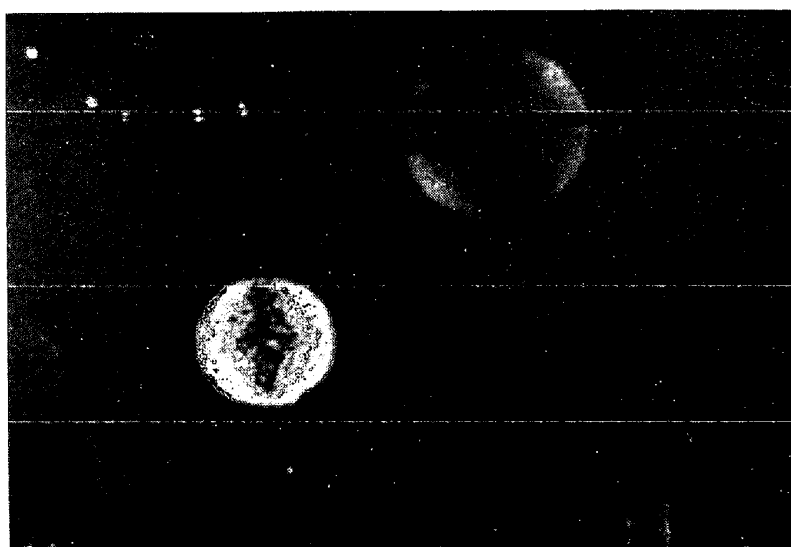


Photo. 1. The aspect of inclusions under polarized light. Si (15.6%) - Mn (62.4%) - C (1.81%) 16g, 20sec → solidified. ×400 (3/4)

濃度比は近似的に 1:4 でうすめられるものと仮定すると Si はしたがって 0.5% となる。

Si と Mn の活量はそれぞれの相互作用係数を用いることによつて計算しうる。

RAMACHANDRAN¹¹⁾らによれば、未飽和 SiO₂の活量は a_{Si} と a_{Mn} によつて求められることを示した。

$$\log a_{SiO_2} = -6.85 + 12700/T - 0.5 \log (a_{Mn}/a_{Si}) \quad \dots\dots\dots (9)$$

a_{SiO_2} は上記の Si, Mn の値を用いることによつて 0.67 となる。

$$\log K_{Si} = a_{Si} \cdot c_0^2/a_{SiO_2} = -23100/T + 5.68 \quad \dots\dots\dots (10)$$

(10) 式に 1600°C, a_{SiO_2} , a_{Si} を代入することにより a_0 を求めうる。また、

$$\log a_{FeO} = \log a_0 - \log a_{O(sat)} \quad \dots\dots\dots (11)$$

の関係から a_0 に(10)式から求めた値、また $a_{O(sat)}$ に TAYLOR と CHIPMAN¹²⁾ の値を代入することによつて $a_{FeO} = 0.023$ を得る。

TURKDOGAN¹³⁾らによつて FeO-MnO-SiO₂ 3元系スラッグにおける a_{FeO} はすでに求められており、前記介在物の濃度組成における a_{FeO} を求めると、 $a_{FeO} \ll 0.1$ となる。

一般的に塩基性スラッグと溶鋼とが平衡にある場合、それらの中に含まれる諸成分間の濃度関係について平衡論的研究はきわめて少なく、熱力学的諸数値を組合せることによつて計算を行なつても必ずしも正しい値は得られるとは限らないが近似的な濃度関係を推定することは可能である。このように介在物の組成から求めた a_{FeO} とメタル成分から計算した a_{FeO} とがかなりよく一致したことは、生成した介在物が非常に早く平衡に達することを示していると結論できる。したがって介在物の生成した過程一郡司らが行なつたごとく塩基性平炉で生成された介在物でも Si-Mn 濃度の関係からシリカ飽和スラッグにおける平衡計算一を正しく理解できれば、溶鋼中の成分から逆に介在物の組成を推定することができ。

これまでは FeO-MnO-SiO₂ 系介在物について溶鋼との関係を考察してきたが、しかし最初に生成した介在物が固体であつたり、また(1)で記したごとき FeO-MnO-CrO-SiO₂ 系スラッグのごとく反応しがたい系の介在物の組成は溶鋼中の諸成分の濃度からは推定できない。このような介在物はどのような過程で生成されたかを知ることが最も重要である。

5. 結 言

FeO-MnO-SiO₂ 系および FeO-MnO-CrO-SiO₂ 系スラッグと溶鋼とを 1650°C で平衡に保ち急激に温度を降下させ 1550°C で再び温度を安定させ平衡に達せしめた。そしてスラッグと溶鋼との間の濃度の変化を調べた結果は次のとおりである。

1) FeO-MnO-SiO₂ 系スラッグは温度降下によつて MnO や FeO は溶鋼中 Si によつて還元される。MnO の還元率と SiO₂ 濃度の関係を明らかにした (Mn 濃度 0.18%以上)。

Mn 濃度が 0.18% 以下においては溶鋼中 Si の減少量が少ないため Mn によつて脱酸される。したがつてこの場合はスラッグ中の MnO は還元されない。

2) FeO-MnO-CrO-SiO₂ 系スラッグでは溶鋼中 Cr が 5% の場合は FeO-MnO-SiO₂ 系と同様にスラッグ中の FeO, MnO, CrO は溶鋼中 Si によつて還元される。しかし Cr 濃度が 9% および 14% の場合には温度降下によつては還元されない。

3) スラッグの還元速度から介在物と溶鋼との間の平衡にはかなり早く達するものと推定される。FeO-MnO-SiO₂ 系介在物の生成条件の種々につき検討を行なつた。その結果介在物の生成過程を明らかにすれば溶鋼中の諸成分から計算によつて生成される介在物の組成を推定することが可能であることを示した。

文 献

- 1) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1122
- 2) *ibid* : *ibid*, 51 (1965), p. 1589
- 3) 宮下: *ibid*, 50 (1964), p. 509
- 4) J. CHIPMAN: "Basic Open Hearth Steelmaking" AIME, (1951), p. 658
- 5) 小島, 高橋, 坂尾, 佐野: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 589
- 6) L. Von BOGDANDY and W. MEYER: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 451
- 7) 佐野, 塩見, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 19
- 8) W. JOST: Z. Physik. Chem., 9 (1930), p. 73
- 9) 郡司, 大久保, 松井, 徳永: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 485
- 10) H. SCHENCK and G. WIESNER: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 1
- 11) R. A. WALSH and S. RAMACHANDRAN: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 560
- 12) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: *ibid*, 154 (1943), p. 228
- 13) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 173 (1953), p. 217