

討4 溶鋼の複合脱酸に関する熱力学的考察

—Si-Mn-Al系複合脱酸—

名古屋大学工学部

坂尾 弘

I. 緒言

溶鋼を脱酸する場合、単独の脱酸剤で処理するよりは、複合脱酸の方が有効であることは経験的に知られており、実験室的な脱酸速度の研究¹⁾もこれを裏づけている。これらは脱酸剤の複合添加による脱酸限度の改善と、脱酸生成物の被除去性の向上によるものとされている。

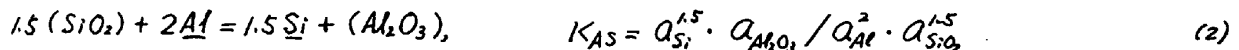
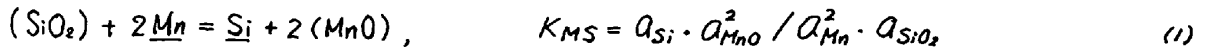
Si-Mn系複合脱酸においては、脱酸生成物は、ほぼ溶鋼と平衡にあり、FeO-MnO-SiO₂系酸化物の溶融温度、密度、表面張力、粘性などの物性値ならびにSiおよびMn濃度の関数である脱酸限度²⁾とから、脱酸剤の最適組成を評価することが可能である³⁾。

Si-Mn-Al系複合脱酸については、著者等³⁾は脱酸生成物を低減するための最適溶鋼組成を提案したが、介在物の平衡組成については不明のままであった。本研究では、まずこの点を明らかにし、ついで前述の最適組成との関係を考察した。

II. 脱酸生成物および溶鋼の平衡組成の決定

II.1. 溶鋼と脱酸生成物との平衡反応

Mn-Si-Al系複合脱酸による脱酸生成物は、一般的にはFeO-MnO-SiO₂-Al₂O₃系と考えなければならぬが、単純化してMnO-SiO₂-Al₂O₃系として考察を進める。この前提は、Mn, Si, Al濃度がある程度以上であり、平衡状態に近いところでは十分成立する。Mn, Si, Alと各酸化物との間にはつぎの反応が考えられる。



ここでSiO₂, MnO, Al₂O₃の活量は、標準状態と固体純物質にとり、Si, Mn, Alの活量は、溶鉄中の無限希薄溶液を基準にとる。

(1), (2)式中のK_{MS}, K_{AS}はつぎの反応の自由エネルギー変化⁴⁾より求められる。



したがって

$$\Delta G_{MS}^\circ = 2,740 + 8.21T, \quad \log K_{MS} = -2.12 \quad (1600^\circ C) \quad (3)$$

$$\Delta G_{AS}^\circ = -86,090 + 13.71T, \quad \log K_{AS} = 7.05 \quad (1600^\circ C) \quad (4)$$

(1), (2), (3), (4)式より溶鋼組成と脱酸生成物組成の関係を計算するためには、溶鋼成分の活量および脱酸生成物成分の活量を知る必要がある。前者は比較的容易に、かなり正確に値を求められるが、後者については、現在のところ推定する以外に方法がない。

II.2. MnO-SiO₂-Al₂O₃系溶液における成分の活量の推定

この系に関する測定結果は見当たらないので、2成分系における既知の数値を用いて推定する。

(1) MnO-SiO₂系: Abraham, Davies & Richardson⁵⁾による値を使用する。

(2) MnO-Al₂O₃系: Richardson⁶⁾の値を使用する。

(3) Al₂O₃-SiO₂系: この系には高温まで安定な化合物Mullite (3Al₂O₃·2SiO₂)が存在し、これの生成自由エネルギーより、次式により活量を求めることができる。

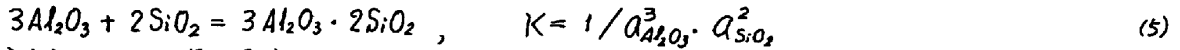


表1に文献における値を示す。

表1. Mulliteの生成自由エネルギーおよび $a_{Al_2O_3} = 1$ における a_{SiO_2} の値 (1600°C)

研究者	ΔG° (Kcal)	a_{SiO_2}
Richardson et al ⁷⁾	-34.5	0.01
Cooper, Kay ⁸⁾	-7.2	0.38
Rein, Chipman ⁹⁾	-5.7	0.46
三本木, 大森 ¹⁰⁾	—	~ 0.3 (1630°C)

結果の一致は必ずしも十分でないので、ここでは $a_{Al_2O_3} = 1$ において $a_{SiO_2} = 0.4$ とし、 $1/K = 0.16$ と見積つた。

(4) MnO-SiO₂-Al₂O₃系 : 均一溶液範囲における活量の値を前述の2成分系の数値を用いて決定する。まずMnO-SiO₂系における a_{SiO_2} と (%SiO₂) とを対数座標にプロットすると図1の○印で示すように良好な直線関係が存在する。3成分系でも同様の関係が成立するものと仮定し、(%Al₂O₃)/(%MnO) 比一定において $\log a_{SiO_2}$ と $\log (\%SiO_2)$ との関係を求める。この場合 $a_{SiO_2} = 1$ (に対する (%SiO₂)) は平衡状態図のSiO₂の液相線より容易に求められる。もう一つのreference pointとしては、MnO-SiO₂系における $a_{SiO_2} = 0.4$ の組成点と Al₂O₃ と 3Al₂O₃ · 2SiO₂ が共存する $a_{SiO_2} = 0.4$ の組成点とを三元図上で結ぶ直線上にとり、この線上では常に $a_{SiO_2} = 0.4$ と仮定する。図1の A/M = 7/3 の直線はこのようにして引いたものである。他の A/M 比についても同様の操作を行うと、3成分系溶液の任意濃度に対する a_{SiO_2} を決定できる。図2は SiO₂ の等活量曲線を示す。

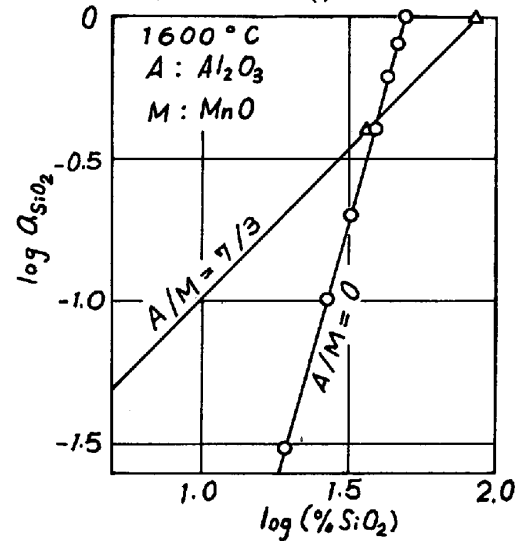


図1. (%Al₂O₃)/(%MnO) 比一定における a_{SiO_2} と (%SiO₂) との関係

つぎに a_{MnO} については、MnO-SiO₂ および MnO-Al₂O₃ 系の値を用い、3成分系の (SiO₂)/(Al₂O₃) 比一定における a_{MnO} を両2成分系の平均値に等しいと仮定して求める。この結果より得られる MnO の等活量線と図2の点線で示す。

$a_{Al_2O_3}$ については、後述の計算から明らかのように均一組成範囲における値は、本研究の目的から考えて、ほとんど意味がなく、Al₂O₃ および 3Al₂O₃ · 2SiO₂ が飽和する値を知るのみで十分である。

3Al₂O₃ · 2SiO₂ が共存する場合には(5)式に $1/K = 0.16$ および図2の a_{SiO_2} の値を代入して $a_{Al_2O_3}$ を求めることが出来る。

II-3. 溶鋼組成と脱酸生成物組成との関係

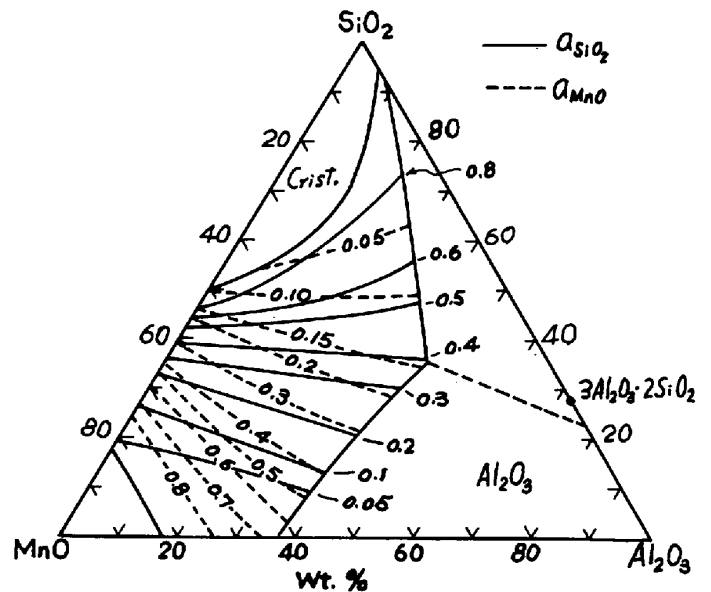


図2. MnO-SiO₂-Al₂O₃ 系における SiO₂ および MnO の等活量曲線 (1600°C)

Fe-Mn-Si-Al-O系は、相律によれば、自由度は酸化物相の数 r によって異なり、 $f=5-r$ で与えられる。酸化物が均一溶液をつくるときは $r=1$ 、 $f=4$ となり、温度のほかにMn、Si濃度を与えてもなお1変系となる。1600°C、 $(\%Mn)+(\%Si)=1$ として種々のMn/Si比において生成する酸化物組成を試算してみる。(1)、(3)式により、 $f_{Mn} \approx 1$ 、 $\log f_{Si} \approx 0.318 [\%Si]^{0.4}$ として各Mn/Si比に対する a_{MnO}^2/a_{SiO_2} を計算し、図2の等活量線を用いて酸化物組成を求め、3元図にプロットすると図3のようになる。図の各曲線においてAl濃度が与えられると酸化物組成が決定し、Al濃度の増加と共に Al_2O_3 濃度が増加することはいうまでもない。つぎに Al_2O_3 および $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ の固相が共存する

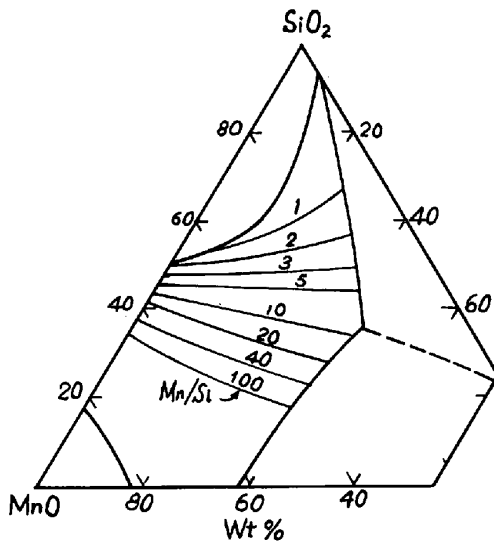


図3. $(\%Mn)+(\%Si)=1$, Mn/Si = 一定における溶鋼組成と酸化物組成の関係 (1600°C)

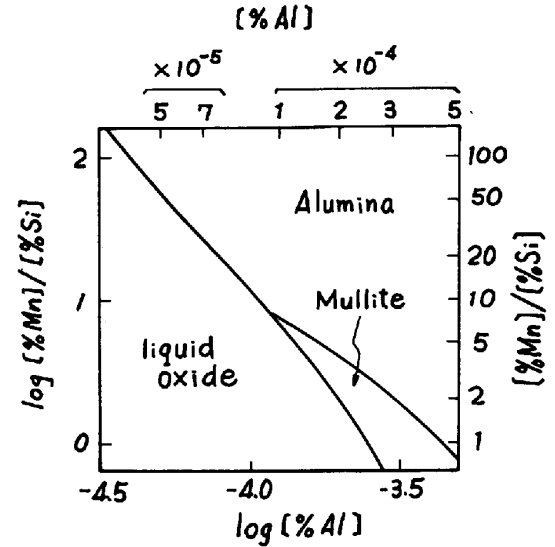


図4. $(\%Mn)+(\%Si)=1$, Mn/Si = 一定の溶鋼中の [%Al] と酸化物組成との関係 (1600°C)

酸化物組成において平衡Al濃度を計算してみる。再び1600°C、 $(\%Mn)+(\%Si)=1$ とし、(2)、(4)式より $f_{Al} \approx 1$ として [%Al] を求めると図4のようになる。図より、(1)均一酸化物溶液が存在するためにはAl濃度を非常に低くする必要がある。(2) Mn/Si比にもよるが1以上では $[\%Al] > 5 \times 10^{-4}$ で SiO_2 も存在しなくなることがわかる。すなわちAl濃度がきわめて低いところで固体酸化物が生成するようになる。

III. Si-Mn-Al系複合脱酸における最適溶鋼組成と平衡組成の関係

著者等¹¹⁾は鋼の脱酸にもとづく非金属介在物の低減を目的として脱酸反応帯モデルを考え、このモデルを実現する装置(図5参照)を作製した。実験方法の概略を述べると、脱酸剤と所定量含む溶鋼は内径6mmのアルミナ管中で、小孔を有するMgO板上に保持される(1580°C)。アルミナ管の下部より酸素ガスを導入し(30cc/min)、生成した酸化物を溶鋼中で浮上させる。90~120秒後に、試料を反応管に入れたまゝ水冷する。試料の中心を通る縦断面についてMn、Si、Al組成および介在物組成を測定する。図6に測定結果の一部を示す。溶鋼組成は $(\%Mn)+(\%Si)+(\%Al) \approx 1$ に調整した。同一Mn/Si比のものについては、介在物組成は、いずれも SiO_2 コーナーにわん曲する1本の滑らかな曲線上にある。Mn/Si比が小さくなるにしたがって曲線が SiO_2 コーナー側にわん曲する度合が強くなる。図の各測定点は、それぞれ独立の介在物について求められたものであるが、一つの介在物が溶鋼中を浮上するにしたがってその組成変化は、およそ $(FeO+MnO)$ コーナーから SiO_2 の高い組成を経て Al_2O_3 コーナーに向うものと考えてもよい。 SiO_2 コーナーへのわん曲度はAl濃度

によっても変化し、Al 濃度が増加すると平坦になる。

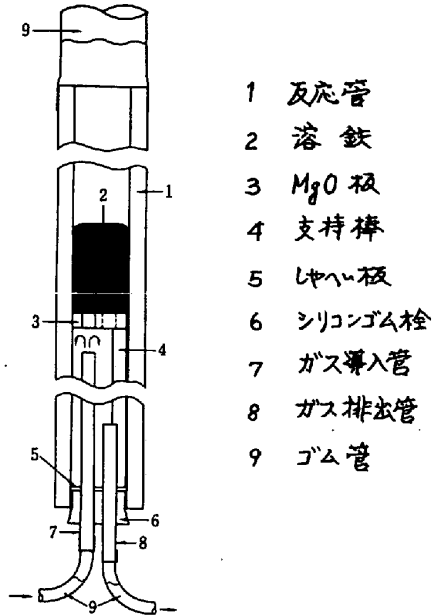


図5. 脱酸反応炉略図

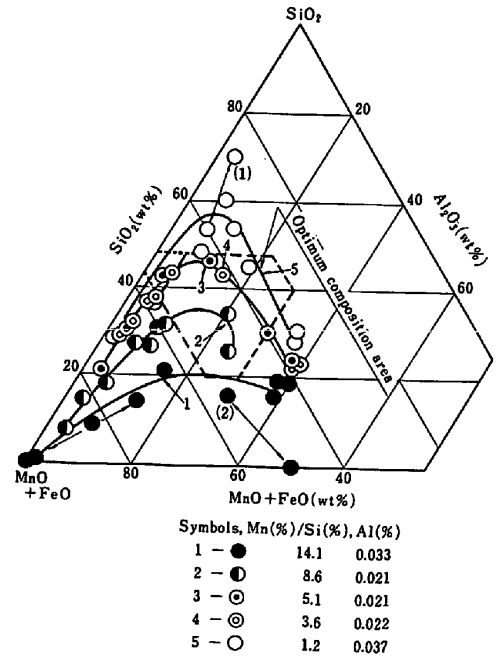


図6. 鉄試料の Mn, Si, Al 濃度と介在物組成との関係 (1580°C)

図3と図6との比較から、0.02~0.03% Al, Mn/Si = 1.2~8.6 の溶鋼組成で生成する介在物の最高 SiO₂ 濃度は、図3の平衡組成とほぼ一致する。図3では無視した FeO を考慮すれば両者の一致はさらに良くなる。一方図4によれば 0.03% Al を含む溶鋼と平衡する介在物相は明らかに純 Al₂O₃ のみであり、図6の各曲線が Al₂O₃ コーナーに何って収束する傾向にあるのは当然で、実験で得られた介在物は平衡に達する途中のものといえる。Si-Mn 脱酸で全く同様の条件で実験した結果では、介在物は殆ど溶鋼と平衡しているのに対して注目すべき点である。

最後に溶鋼中脱酸剤の濃度と平衡する酸濃度は、図4より明らかのように [%Mn] + [%Si] = 1 であれば Mn/Si 比とは殆ど無関係に 2Al + 3O = Al₂O₃ (s) 反応の平衡で規定される値となり、脱酸程度の改善効果は認められない。

文 献

1) 例えば W.A. Fischer et al : Arch. Eisenhüttenw. 28 (1957) 601; 松下, 佐野: 鉄と鋼, 47 (1961) 168; 川和, 大久保: 同 53 (1967) 19; 坂上他: 同 55 (1969) 550.
 2) 例えば H.B. Bell : J. Iron Steel Inst., 201 (1963) 116; 3) 向井, 坂尾, 佐野: Trans. Iron Steel Inst. Japan, 9 (1969) 203; 4) 学振推進値: 学振製鋼19委員会; 5) K.P. Abraham, M.W. Davies & F.D. Richardson: J. Iron Steel Inst., 196 (1960) 82; 6) F.D. Richardson: Steelmaking, The Chipman conference, MIT Press, (1962) 65; 7) F.D. Richardson, J.H. Jeffes & G. Whithers: J. Iron Steel Inst., 166 (1950) 213.
 8) A.C. Cooper & D.A.R. Kay: Trans. Brit. Cer. Soc. 60 (1961) 124; 9) R.H. Rein & J. Chipman: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965) 415; 10) 三本木, 大森: 金属学会誌, 21 (1957) 296;
 11) 向井, 坂尾, 佐野: Trans. Iron Steel Inst. Japan, 9 (1969) 196