

論 文

UDC 669.046.558.6 : 669.74 : 669.782 : 669.71 : 541.12 : 620.192.45

Mn-Si-Al 複合脱酸における溶鋼と脱酸生成物との平衡関係*

藤 澤 敏 治**・坂 尾 弘***

Equilibrium Relations between the Liquid Iron Alloys and the Deoxidation Products Resulting from Mn-Si-Al Complex Deoxidation

Toshiharu FUJISAWA and Hiroshi SAKAO

Synopsis:

The equilibrium relations between the liquid iron alloys of Fe-Mn-Si-Al-O system and the deoxidation products were studied.

Assuming that the products formed during the complex deoxidation with Mn-Si-Al alloys consisted of MnO, SiO₂, and Al₂O₃, the activities of the constituents in the MnO-SiO₂-Al₂O₃ system were determined thermochemically.

Using these results, the equilibrium relations between MnO-SiO₂-Al₂O₃ oxides and liquid iron were estimated at the condition of %Mn+%Si=1.

At the same time, the measurements on the equilibrium between the liquid iron alloys and the oxide inclusions were carried out at the melting temperature of the iron alloys, approximately 1535°C. The deoxidation products were trapped directly underneath the solid-liquid interface of metal without any contamination by the container material.

The experimental results agreed fairly well with the thermochemical calculation.

1. 緒 言

溶鋼の脱酸過程に生成し溶鋼中に残留した脱酸生成物は、鋼の機械的性質、電気的性質、耐食性などに悪影響をおよぼし鋼の品質を劣化させる。この介在物の低減に有効な方法のひとつとして複合脱酸法が広く用いられている。

複合脱酸は、各種脱酸元素を2種以上組合せて溶鋼に添加して脱酸を行なう方法であり、とくに Mn-Si 複合脱酸については研究報告^{1)~14)}も多く、その複合脱酸効果の現象についてはよく知られている。この現象は、Mn と Si による脱酸によつて生成した介在物中の SiO₂ の活量が MnO によつて低下させられ、Si の脱酸能が向上するという平衡論的要因、および脱酸生成物が液状をなし凝集しやすいため、溶鋼からの分離性が向上するという動力学的要因によつて説明されている。

Mn-Si 脱酸は予備脱酸としては有効であるが、脱酸能に限界があり鋼塊のスキンホールを防止するにはなお不十分である¹⁵⁾。また生成するマンガンシリケートは残

留介在物として最も好ましくない A 型介在物に属するため、通常は Al 脱酸が併用される。複合脱酸の平衡に関する従来の研究を見ると、2種以上の脱酸元素が溶鋼内に共存する場合の脱酸能については、Mn-Si を除いては Mn-Al¹⁶⁾ に関して行なわれはじめた程度であり、最も一般的で重要と思われる Mn-Si-Al 複合脱酸についての報告は皆無に等しい。

また Mn, Si, Al は鋼に一般に含まれる元素であり、この溶鋼の酸素に対する挙動を明らかにすることは、溶鋼の空気酸化、あるいは耐火物、スラグによる溶鋼の汚染防止対策についての知見を与えることにもなると考えられる。

本研究では、このような観点から Mn-Si-Al 複合脱酸における脱酸生成物と溶鋼との平衡関係について熱力学的考察および実験の両面から検討を行なった。

2. 熱力学的考察

2.1 脱酸生成物の活量

溶鋼と脱酸生成物間の平衡関係を考察するにあたり、

* 昭和 49 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 11 月 6 日受付 (Received Nov. 6, 1976)

** 名古屋大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

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

Table 1. Free energy of the formation of mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) and activity of SiO_2 in liquid oxide saturated with mullite and Al_2O_3 .

	$\Delta G_{\text{Mullite}}^\circ$	a_{SiO_2}	
		1 650°C	1 550°C
COOPER, KAY & TAYLOR ²³⁾	26 500-18T	0.346	0.419
REIN & CHIPMAN ²²⁾	-1 040-2.5T	0.466	0.462
JANAF ²⁴⁾	4 863-5.3T	0.494	0.511
SANBONGI & OHMORI ²⁵⁾		~0.3	(1 630°C)
SUZUKI, BAN-YA & FUWA ²⁶⁾		0.31	(1 600°C)

まず必要となるのは、脱酸生成物中の各成分の活量である。Mn-Si-Al 複合脱酸における生成物は一般的には FeO-MnO-SiO₂-Al₂O₃ 4 成分系を考える必要がある。

しかし溶鉄中に Mn, Si および Al がある程度の濃度で存在する場合には、脱酸生成物中の FeO 濃度は他成分に比較して非常に低くなる。したがって、ここでは簡単化のため FeO を無視し、MnO-SiO₂-Al₂O₃ 3 成分系として考察を進める。

この 3 成分系については、SHARMA and RICHARDSON¹⁷⁾ による 1 650°C の MnO の活量を除いては測定実験の報告はみあたらない。

先に、著者らの 1 人¹⁸⁾はこの 3 成分系の 1 600°C における等活量線図を報告しているが、これは MnO-SiO₂ および MnO-Al₂O₃ 両 2 成分系から熱力学的に推定したものであり、Galaxite(MnO·Al₂O₃) はその温度では存在しないものとして計算されている。

ここでは、SHARMA and RICHARDSON¹⁷⁾ の MnO の等活量線図を用い、1 550°C と 1 650°C における MnO-SiO₂-Al₂O₃ 3 成分系の各成分の活量を計算した。活量の標準状態はすべて固体純粋成分である。3 成分系状態図としては、基本的には MUAN and OSBORN¹⁹⁾ によるものを採用した。上記の 2 つの温度を選んだのは以下の理由による。

(1) SHARMA and RICHARDSON¹⁷⁾ により 1 650°C における a_{MnO} が測定されている。

(2) LINDON and BILLINGTON²⁰⁾ により 1 550°C で、 a_{MnO} がわずかであるが測定されている。

(3) 溶鋼の凝固時における脱酸生成物の挙動を知るうえに、溶鋼の凝固温度に近い温度における等活量線図が必要となる。

計算方法は、SCHUHMAN²¹⁾ により GIBBS-DUHEM の関係から 3 成分系について導かれた“Tangent intercept procedure”である。 a_{SiO_2} の計算の場合についてこれを示すと、次式のようになる。

$$\left[\log a_{\text{SiO}_2}^{\text{II}} = \log a_{\text{SiO}_2}^{\text{I}} = \int \log a_{\text{MnO}}^{\text{II}} \right]$$

$$\left[\frac{\partial n_{\text{MnO}}}{\partial n_{\text{SiO}_2}} \right]_{a_{\text{MnO}}, n_{\text{Al}_2\text{O}_3}} d \log a_{\text{MnO}} \Big|_{n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \dots \dots \dots (1)$$

ここで n_{MnO} , n_{SiO_2} , $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ は、それぞれ MnO, SiO₂, Al₂O₃ のモル数、 $a_{\text{SiO}_2}^{\text{I}}$ はいわゆる積分限を示す。信頼できる積分限としては SiO₂ 飽和の液相線が考えられ $a_{\text{SiO}_2}^{\text{I}}=1$ とするのが一般的である。この場合、SiO₂ 飽和組成までの全領域にわたり MnO の活量の値が必要になるが、SHARMA and RICHARDSON¹⁷⁾ の研究では高 SiO₂ 濃度領域の測定は行なわれていない。したがって、積分限はつぎの様に決定した。

まず、Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) の生成自由エネルギーから Mullite および Al₂O₃ が共存する状態における SiO₂ の活量を計算する。つぎに MnO-SiO₂ 2 成分系において a_{SiO_2} がこの値と等しくなる組成点を求め、この点と、[Mullite-Al₂O₃-液体酸化物] 3 相共存域の液体酸化物組成を示す点とを 3 成分系状態図上で直線で結ぶ。この直線上では、 a_{SiO_2} は一定と仮定し、これを積分限とした。なお、MnO-SiO₂ 2 成分系の各成分の活量としては、ABRAHAM, DAVIES and RICHARDSON⁹⁾ による測定結果を用いた。

ここで行なった処理は、全く便宜的なものにすぎないが、つぎの理由により、大きな誤差は生じないものと考えられる。

(1) 前述の積分限近傍における MnO の等活量線がほとんど直線に近い。

(2) CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系においても、この近傍では直線に近い SiO₂ の等活量線が報告されている²²⁾。

Table 1 に、文献に報告されている Mullite の生成自由エネルギーならびに、Mullite および Al₂O₃ 共存における 1 650°C および 1 550°C での a_{SiO_2} の計算値を示す。表から明らかなように a_{SiO_2} の値は必ずしもよく一致しているとはいえない。ここではこれらのおよその平均値をとり、1 650°C において $a_{\text{SiO}_2}=0.4$ とした。また 1 550°C における a_{SiO_2} は、一般に結晶性物質

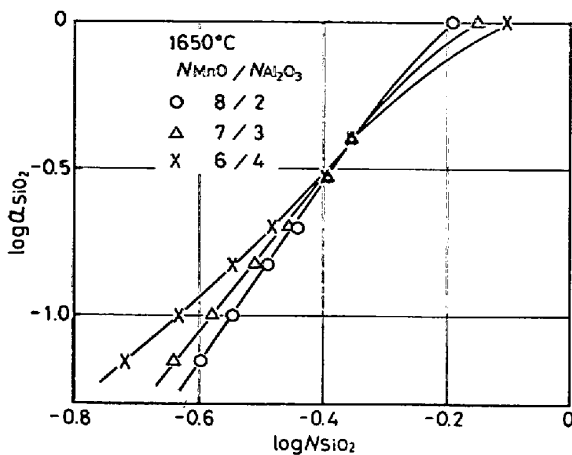


Fig. 1. Relation between log a_{SiO_2} and log N_{SiO_2} at 1650°C.

があずかる固体間反応では $\Delta S \approx 0$ となるので, Mullite の生成自由エネルギーに温度依存性がないものと仮定し, この値から計算した $a_{SiO_2} = 0.38$ を用いた.

a_{SiO_2} が, これら積分限より大きい高 SiO_2 濃度領域における見積りについては, DARKEN の 2 乗形式²⁷⁾, LUMSDEN のモデル²⁸⁾ あるいはその拡張により検討したが, $N_{SiO_2} = 0.4 \sim$ 飽和濃度の間を満足に表現できる関係は見出せなかつた. そこで, ここでは $N_{MnO}/N_{Al_2O_3}$ 比一定において, $N_{SiO_2} \leq 0.4$ における $\log a_{SiO_2} - \log N_{SiO_2}$ のプロットを SiO_2 飽和濃度における $a_{SiO_2} = 1$ まで滑らかな曲線で結ぶことにより a_{SiO_2} を推定した. その一例を Fig. 1 に示す. このようにして得られた SiO_2 の活量線図を利用することにより, 部分的にしか与えられていない MnO の活量線図を補足し液相全域に拡張した.

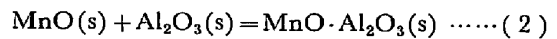
前記のように, 1550°C については $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 系のどの成分の活量線図についても文献中に報告がみられない. ABRAHAM, DAVIES and RICHARDSON⁹⁾ による $MnO-SiO_2$ 系における 1650°C および 1500°C の a_{MnO} の測定結果によれば, $RT \ln \gamma_{MnO}$ と $(1 - N_{MnO})^2$ との間にはかなりよい直線関係が存在する. しかもこの直線の勾配は温度に関せずほぼ一定である. そこで, いくつかの $N_{SiO_2}/N_{Al_2O_3}$ 比一定の組成に対してこの関係を適用し, 1650°C の a_{MnO} の値から 1550°C の a_{MnO} の値を推定した. なお, この際には下記のデータを考慮した.

- (1) $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 系状態図¹⁹⁾ の MnO の液相線.
- (2) LINDON and BILLINGTON²⁰⁾ による 1550°C における SiO_2 と Al_2O_3 のモル比が約 1.8 の $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 系脱酸生成物中の MnO の活量.
- (3) 丸橋¹⁶⁾ による, 1560°C における $FeO-MnO-$

Al_2O_3 系活量線図.

Al_2O_3 の活量を計算する場合には, Al_2O_3 飽和の液相線を積分限とした関係上, Galaxite の存在の有無について検討する必要がある. $MnO-Al_2O_3$ 系の状態図は 2, 3 報告されているが, 研究者によりかなりの相違がみられる. HAY, WHITE and McINTOSH²⁹⁾ によれば Galaxite の分解温度は 1560°C であるのに対し, OELSEN and HEYNERT³⁰⁾ によれば 1720°C である. また NOVOKHATSKII ら³¹⁾ は温度の上昇によつて Galaxite は分解せず, 1850±15°C において融解すると主張している. 一方, 丸橋¹⁶⁾ は $FeO-MnO-Al_2O_3$ 系の研究においては, 1560°C で Galaxite が存在するとして, データを処理している. 本研究においては, これらの結果を参照して Galaxite は少なくとも 1650°C 以下の温度では安定に存在するものとして計算を進めた.

本研究で用いた MUAN and OSBORN¹⁹⁾ による $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 系状態図は, 1650°C では Galaxite は存在しない図となつており, この部分については修正の必要がある. このため Galaxite の生成自由エネルギーの値を必要とするが, ここでは丸橋¹⁶⁾ による $FeO-MnO-Al_2O_3$ 系の活量線図から下記の反応の 1560°C における自由エネルギーを決定した.



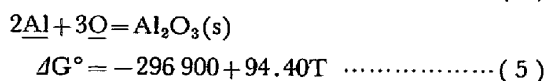
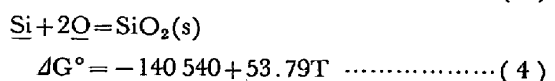
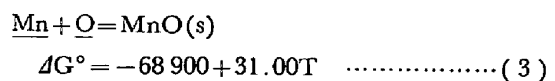
自由エネルギーの温度依存性については, 前述の Mullite の場合と同様に, これを無視しうるものとして, それぞれ 1550°C および 1650°C における Galaxite, Al_2O_3 共存スラグ中の MnO の活量が計算される. これらはそれぞれ $a_{MnO} = 0.16$, $a_{MnO} = 0.17$ である. これらの値と MnO の等活量線図とから, Al_2O_3 および Galaxite の液相線を修正した.

得られた計算結果を, $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 3 成分系等活量線図として Fig. 2 および Fig. 3 に示す.

2.2 $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 系酸化物と溶鋼との平衡関係

$Mn-Si-Al$ 複合脱酸は相律的には 5 成分系で自由度がかなり大きいため, 濃度の制限をあらかじめ設け, Mn と Si の濃度の和が 1 wt% 組成の溶鋼と脱酸生成物との関係について考察することにした.

計算に必要な各脱酸反応の熱力学的数値³²⁾をつぎに示す.



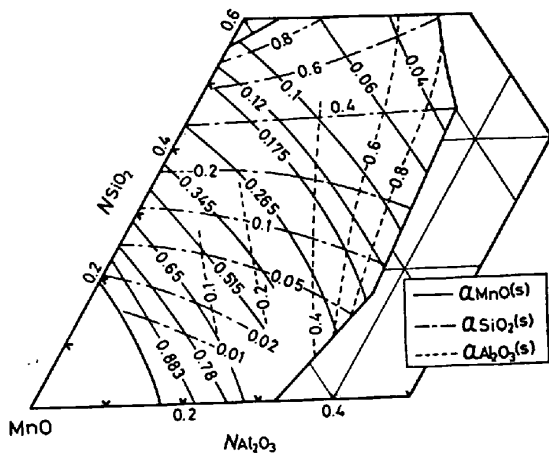


Fig. 2. Iso-activity lines for MnO, SiO₂ and Al₂O₃ in the ternary system at 1650°C.

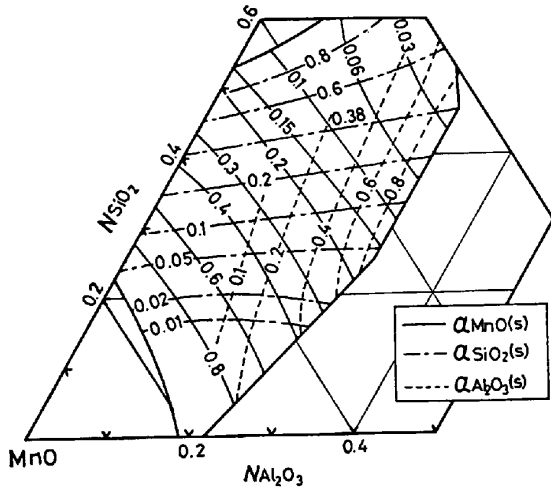
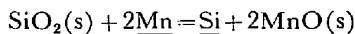


Fig. 3. Iso-activity lines for MnO, SiO₂ and Al₂O₃ in the ternary system at 1550°C.

$$\log f_{Si} = 0.318[\%Si], f_{Mn} = 1, f_{Al} = 1$$

f_{Si} , f_{Mn} , f_{Al} は、濃度を wt% であらわした無限希薄溶液を活量の基準にとつた場合の溶鋼中の各成分の活量係数を示す。

まず種々の Mn/Si wt% 比において、生成する酸化物組成を試算するため、つぎの反応を考える。



$$K_{MS} = a_{Si} \cdot a_{MnO}^2 / (a_{Mn}^2 \cdot a_{SiO_2}) \dots\dots\dots (6)$$

K_{MS} は(3), (4)式の自由エネルギーから求まる。また SiO₂ および MnO の標準状態はそれぞれ純粋固体である。各 Mn/Si 比に対する a_{MnO}^2/a_{SiO_2} を計算し、Fig. 2, Fig. 3 の等活量線図を用いて酸化物組成を求め、3成分系液相線図上にプロットすると、Fig. 4, Fig. 5 のようになる。

つぎに Al₂O₃, Mullite および Galaxite の各固相および液相の2あるいは3相が共存する酸化物組成につい

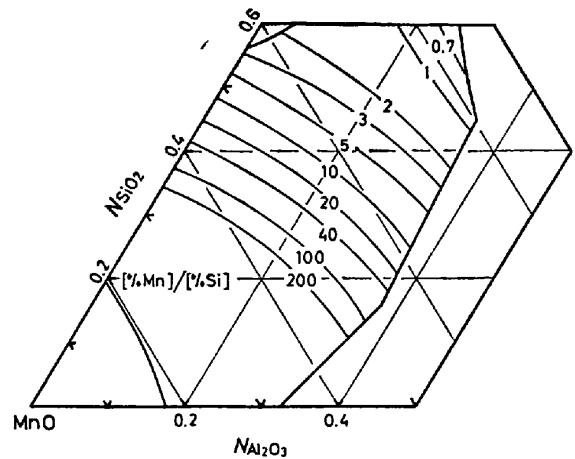


Fig. 4. Composition of liquid iron alloy in equilibrium with MnO-SiO₂-Al₂O₃ liquid oxide at 1650°C. ([%Mn]+[%Si]=1)

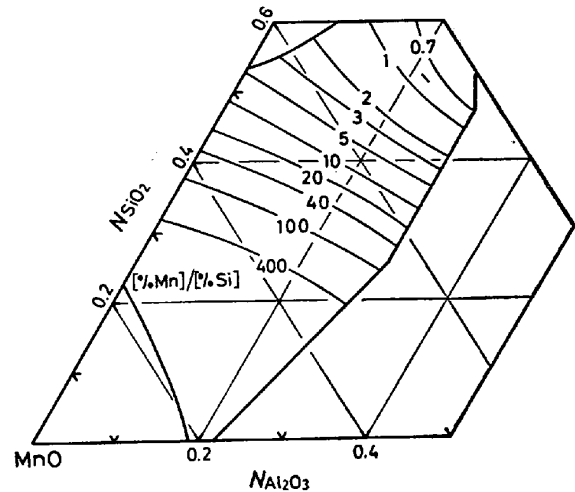


Fig. 5. Composition of liquid iron alloy in equilibrium with MnO-SiO₂-Al₂O₃ liquid oxide at 1550°C. ([%Mn]+[%Si]=1)

て、平衡 Al 濃度を計算すると Fig. 6 のようになる。

Fig. 5 の各曲線に対して、溶鋼中の Al と酸素との平衡関係を求めると、Fig. 7 に示す結果になる。図中の○印は、脱酸生成物が Al₂O₃, Mullite, Galaxite および液体酸化物のうちのいずれか 2 相が共存状態となる場合、●印は 3 相が共存状態となる場合であることを示す。

たとえば、Fig. 7 によれば、1550°C, Mn/Si=10 (%Mn=0.91, %Si=0.09) の場合、溶鋼中の Al 濃度が約 2 ppm すでに Al₂O₃ 飽和となり、それ以上の Al 濃度ではもはや Mn, Si は溶解酸素濃度に影響をおよぼさなくなる。すなわち平衡論的要因による複合脱酸の利点は認められなくなる。

3. 平衡測定実験

本実験の目的は、容器耐火物と未反応の脱酸生成物を

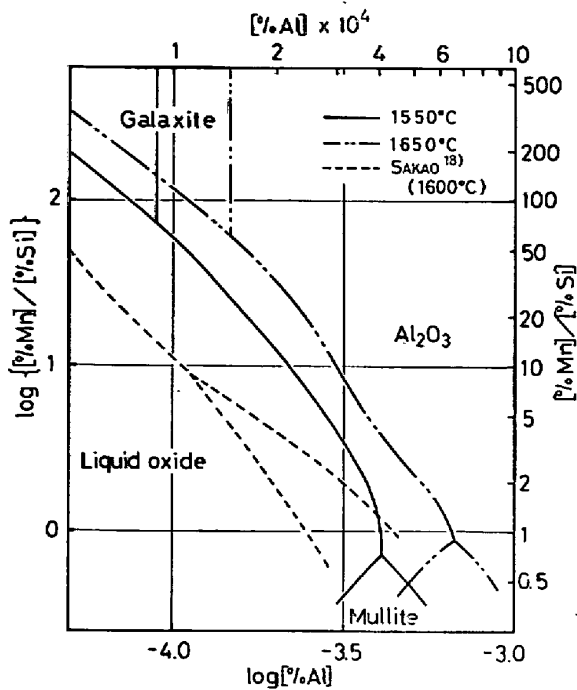
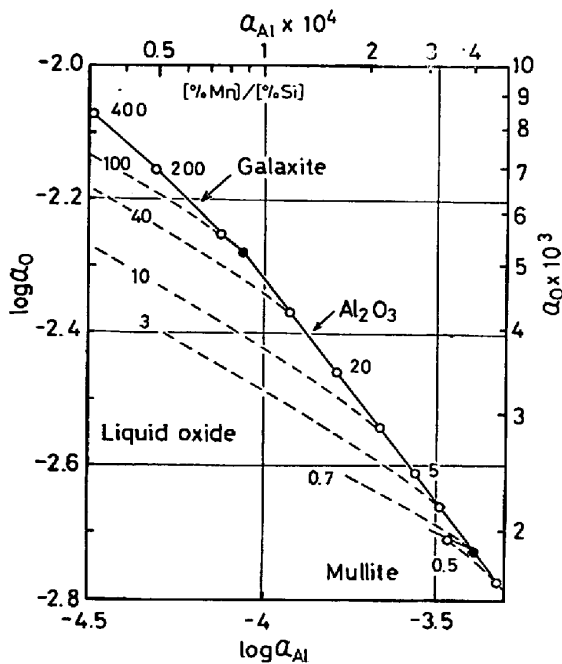


Fig. 6. Relation between aluminum content in liquid iron alloy and oxide phases. ($[\%Mn] + [\%Si] = 1$)



○ : Deoxidation products composed of two oxide phases
● : Deoxidation products composed of three oxide phases

Fig. 7. Effect of the ratio of manganese and silicon contents on the aluminum-oxygen equilibrium in liquid iron alloy at 1550°C. ($[\%Mn] + [\%Si] = 1$)

メタルの固液界面下にトラップすることにより、酸化物介在物と溶鋼組成との平衡関係を調べ、前述の熱力学的考察結果の信頼性を検討することにある。

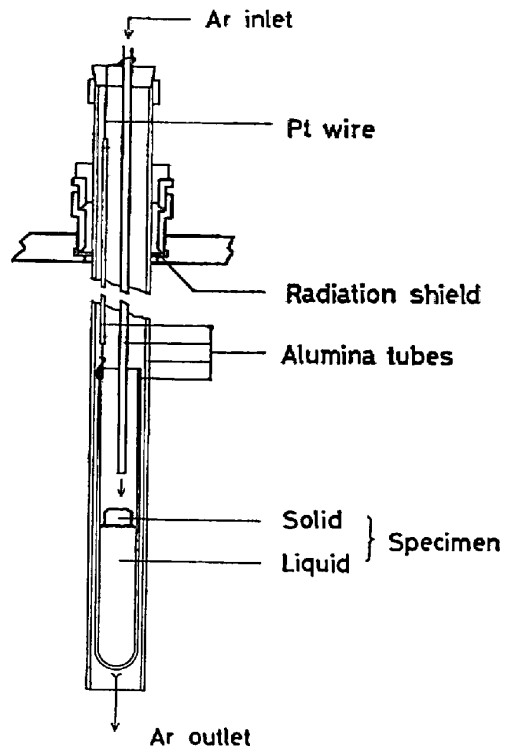


Fig. 8. Schematic diagram of reaction tube assembly.

3.1 実験装置

装置は、Ar 精製装置と反応炉からなっている。炉は棒状 SiC を発熱体とする 6.6kW の抵抗炉であり、温度調節は、炉壁から発熱体の最高温度直近まで挿入した熱電対 (PtRh 5%・PtRh 20%) を検出端として、PID 方式により自動制御する。1550°C における温度分布は、±2°C の均一温度部分の長さが 7cm であり、測定中の温度の変動は ±1°C 以内であった。Fig. 8 に反応管要部を示す。この反応管部は、実験にさきだち炉外で組立て、これを一定温度に保たれている炉内に挿入できるようになっている。反応終了後試料を急冷する時には、反応管外側のアルミナ製の鞘をのこし、試料の入っているアルミナ管のみを炉外に取り出し冷却することができる。

3.2 試料作成

電解鉄 (>99.95%Fe) 約 200 g をアルミナるつぼ (>99%Al₂O₃) につめ、Ar 気流中で高周波誘導加熱により溶解する。温度を 1600°C に保持し、Ar-H₂(1:1) の混合ガスにより約 1h 還元する。その後所定の組成になるよう金属 Mn (>99.96%) および Si (>99.9%) を添加する。再び 30 min 間 Ar-H₂(1:1) 混合ガス気流中で保持したのち金属 Al (>99.99%) を添加する。20 分後、溶鋼を内径 6 mm の石英管内に吸上げ水中急冷する。この試料を、研磨し約 9cm の長さに切斷し、エチ

ルアルコールにて洗浄して実験に供する。

合金組成は、Mn と Si の濃度の和が 1 wt% になるよう配合した。試料中の全酸素量および全 Al 量は、試料によつて若干変動があるが、それぞれ 30ppm O および 5 ppm Al の程度であつた。また C は 0.005% 以下、S, P はそれぞれ 0.005%, 0.003% 以下であつた。

3.3 実験手順

合金試料を一端封じのアルミナ管 ($6\phi \times 10\phi \times 300$, $>99\%Al_2O_3$) に入れ反応管部を組立てる。管内を Ar で置換したのち、アルミナ管を炉内に挿入し、試料の下部は溶融するが上部は固体のまま残り、固液が共存するような位置にセットする。実験中精製 Ar を反応管内外に通して試料の酸化を防ぎ、所定時間保持した後、アルミナ管を炉から取り出し水中急冷する。

試料を精密切断機により縦割し、中心軸を含む縦断面をダイヤモンドペーストによりバフ研磨の後、顕微鏡観察を行なう。介在物の代表的なものについては、EPMA による Mn, Si, Al および Fe 元素についての定量分析を行ない、酸化物を MnO , SiO_2 , Al_2O_3 および FeO として、その濃度を算出して、介在物中の酸化物相を決定する。

試料溶融部分については、各成分元素の化学分析を行なう。分析方法はつぎのとおりである。

- (1) Mn: 吸光光度法 (JIS-G1213)
- (2) Si: モリブデン青吸光光度法 (JIS-G1212)
- (3) O: アルゴン融解自動電量滴定法
(クーロマチック "O")

鋼中成分の分析用試片は溶融部分の中心部付近から採取した。この際問題となる成分元素の偏析は、EPMA の定量分析により調べ、化学分析結果に影響のないことを確認した。各元素の定量値の再現性は、それぞれ $\pm 0.02\%$ Mn, $\pm 0.004\%$ Si, ± 4 ppm O 以下である。

なお鋼中の Al 濃度は分析限度数 ppm 以下となり、本研究では定量を断念した。

Table 2. Equilibrium composition of specimens and oxide phases in inclusions.

No.	%Mn	%Si	ppm O	Oxide phases
13-1	0.24	0.860	14	Mu + A
13-2	0.21	0.725	22	Mu + A + L
7-1	0.38	0.434	21	Mu + A + L
9-1	0.76	0.168	26	A + L
9-2	0.75	0.111	28	L
10-1	0.80	0.096	28	A + L
10-2	0.83	0.119	32	A + L
11-1	0.89	0.042	33	A
11-2	0.86	0.052	41	A + L
12-2	1.01	0.028	34	A
12-3	1.10	0.032	40	A

A: Al_2O_3 , Mu: Mullite, L: Liquid oxide

3.4 結果

(1) 反応保持時間: 同一組成の合金試料について、反応保持時間のみを変えた一連の実験を行ない、酸素濃度、 a_{MnO} および a_{SiO_2} におよぼす反応時間の影響について調べた。この予備実験によれば、介在物が Al_2O_3 により飽和されている場合でも、介在物と溶鋼間の平衡は 2 ないし 3 h で十分達せられる。したがつて、本実験においては試料の反応保持時間をすべて 4 h とした。

(2) 温度: 本実験方法の場合、試料組成に依存して若干変化するが、ほぼ $1535^\circ C$ であつた。

(3) 分析結果: 試料溶融部分の化学分析結果および介在物組成を Table 2 に示す。Mn と Si の濃度の和が 1 wt% の条件に関しては完全に満足する結果にはならなかつた。

(4) 介在物: 観察された典型的な介在物の顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。これら介在物のほとんどは、試料の EPMA 線分析により検出される固液界面に存在した。なお顕微鏡観察では、この界面の位置はほとんど判定できなかつた。 Al_2O_3 単相の介在物は、ほとんどのものがクラスター状 (Photo. 1(a)) であつた。多相により構成されている介在物の場合、板状の Al_2O_3 が多数観察された (Photo. 1(c))。この Al_2O_3 は角ばつており、

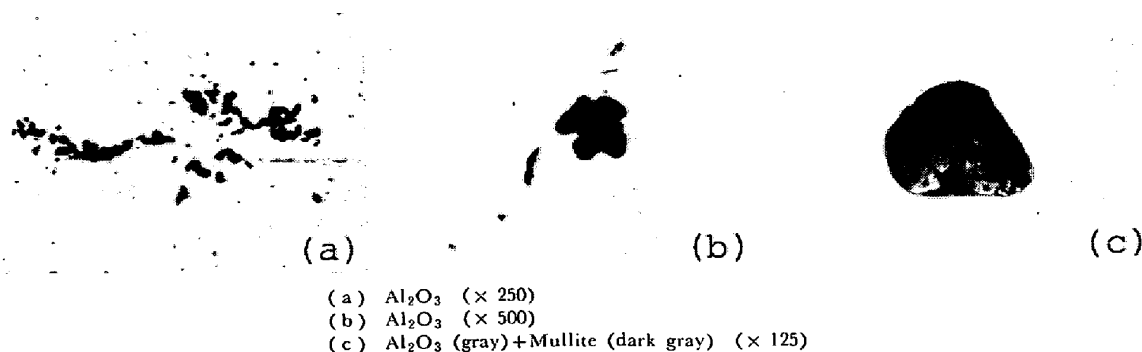


Photo. 1. Various types of inclusions in Fe-Mn-Si-Al-O system.

FeO, MnO あるいは SiO₂ と Al との置換反応により成長したものと推察される。

3.5 MnO および SiO₂ の活量

前記の (3)(4) 式にしたがい, MnO および SiO₂ の活量を求めた. a_{MnO} および a_{SiO_2} はそれぞれ次式で表わされる。

$$a_{MnO} = K_{MnO} \cdot f_{Mn}^{Si} \cdot f_{Mn}^{Mn} \cdot f_{Mn}^{Al} \cdot f_{Mn}^O \cdot [\%Mn] \cdot f_{O}^{Si} \cdot f_{O}^{Mn} \cdot f_{O}^{Al} \cdot f_{O}^O \cdot [\%O] \dots\dots\dots (7)$$

$$a_{SiO_2} = K_{SiO_2} \cdot f_{Si}^{Si} \cdot f_{Si}^{Mn} \cdot f_{Si}^{Al} \cdot f_{Si}^O \cdot [\%Si] \cdot (f_{O}^{Si} \cdot f_{O}^{Mn} \cdot f_{O}^{Al} \cdot f_{O}^O \cdot [\%O])^2 \dots\dots\dots (8)$$

K_{MnO} , K_{SiO_2} はそれぞれ (3), (4) 式の反応の平衡定数, f_i^j は溶鋼中の各成分の相互作用係数を示す. Al と酸素の濃度は, Mn および Si の濃度に比して非常に低いので,

$$f_{Mn}^{Al}, f_{Si}^{Al}, f_{O}^{Al}, f_{Mn}^O, f_{Si}^O, f_{O}^O = 1$$

としてさしつかえない. したがって次式が得られる。

$$a_{MnO} = K_{MnO} \cdot f_{Mn}^{Si} \cdot f_{Mn}^{Mn} \cdot [\%Mn] \cdot f_{O}^{Si} \cdot f_{O}^{Mn} \cdot [\%O] \dots\dots\dots (9)$$

$$a_{SiO_2} = K_{SiO_2} \cdot f_{Si}^{Si} \cdot f_{Si}^{Mn} \cdot [\%Si] \cdot (f_{O}^{Si} \cdot f_{O}^{Mn} \cdot [\%O])^2 \dots\dots\dots (10)$$

f_i^j の計算に用いた各相互作用係数をつぎに示す。

$$e_{Si}^{Si} = 3910/T - 1.77^{32)}$$

$$e_{O}^{Si} = -0.137^{32)}$$

$$e_{Mn}^{Si} = -1840/T + 0.964^{33)}$$

$$e_{Mn}^{Mn} = 0, e_{O}^{Mn} = 0^{32)}$$

なお e_{Si}^{Mn} は e_{Mn}^{Si} からつぎの関係を用いて計算した。

$$e_{Si}^{Mn} = M_{Si} \cdot e_{Mn}^{Si} / M_{Mn} + (M_{Mn} - M_{Si}) / (230 \cdot M_{Mn})$$

M_{Mn} , M_{Si} は Mn および Si の原子量を示す。

結果を Fig. 9, Fig. 10 に示す. 図中の実線は, Fig. 6 を用い反応温度を 1535°C に外挿した計算値である. 実験値と計算値とはほぼ一致しているとみることが出来る。

Mullite および Al₂O₃ が共存する場合, 酸化物中の a_{SiO_2} はつぎの反応によつて規定され温度のみに依存する。

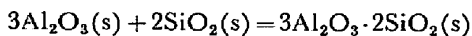


Fig. 10 における測定値は $a_{SiO_2}(s) = 0.36$ であり, 熱力学的に求めた 0.38 (図の水平線) とよく一致する。

3.6 溶鋼中平衡酸素濃度

溶鋼組成が [%Mn] + [%Si] = 1 における Mn/Si 比と酸素濃度について検討した. 前記のとおり, [%Mn] + [%Si] = 1 の条件に関しては満足な結果は得られなかつたため, 求めた a_{MnO} および a_{SiO_2} を用い溶鋼組成をこの条件を満たすように補正した. その結果を Fig. 11 に示す. 図中の実線は, Al₂O₃ あるいは Mullite の

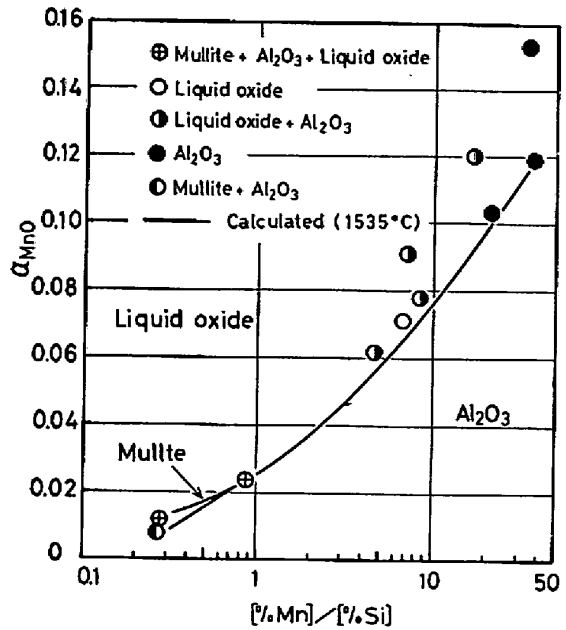


Fig. 9. Relation between a_{MnO} and the ratio of [%Mn]/[%Si].

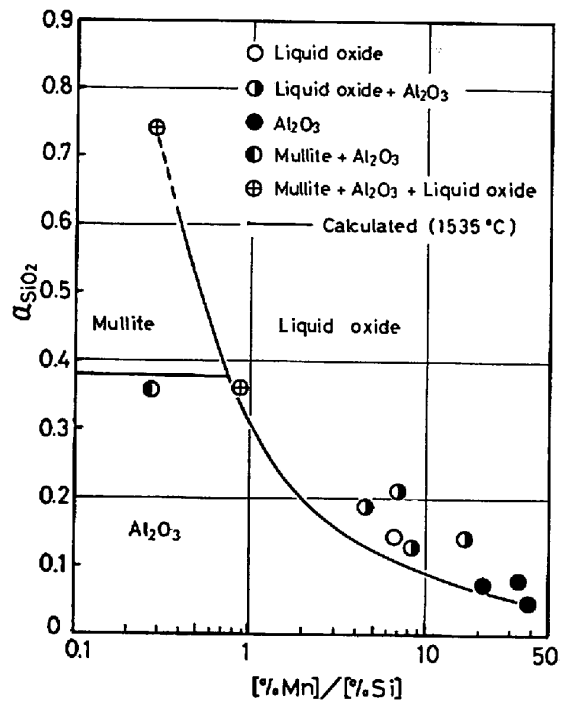


Fig. 10. Relation between a_{SiO_2} and the ratio of [%Mn]/[%Si].

固相が液相と共存する酸化物組成に対する計算値であり, Fig. 9, Fig. 10 の計算値に相当する。

Fig. 11 から明らかなように, Mn/Si 比が比較的小さい範囲においては, 1 点 (Mn/Si = 0.29 の ⊕) を除けば計算値と実験結果は非常によく一致する. しかしこの比が大きくなるにしたがって, 両者のずれは大きくなる. この傾向は Fig. 9 および Fig. 10 においてもみら

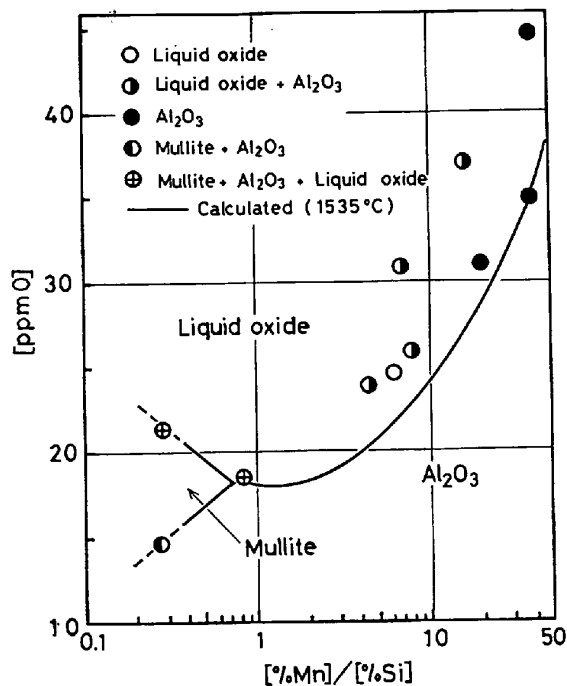


Fig. 11. Relation between oxygen content and [%Mn]/[%Si] ratio in liquid iron alloy at 1535°C. ($[\%Mn] + [\%Si] = 1$)

れる。Fig. 11 から明らかなように、Mn/Si 比が増大するにしたがい酸素濃度は高くなり、脱酸生成物中の FeO 濃度も高くなると考えられる。本研究における熱力学的考察においては FeO の存在は無視しており、これが計算値と実験値とのずれの原因の 1 つと考えられる。しかし計算にあたって設けた前提条件、仮定および計算過程における作図などの誤差を考えれば、実験結果と熱力学的考察結果との一致はかなりよいものといえよう。

4. 検 討

4.1 脱酸反応時における非金属介在物の組成変化について

著者らの研究室では、先に³⁴⁾、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を組立てて実験をおこない、介在物の溶鋼からの上浮分離に関する溶鋼中の脱酸元素の最適組成領域を追求した。そして Mn, Si, Al 濃度の和が約 1 wt% の溶鋼について Mn と Si の含有比を変え生成する介在物の形状と組成の変化を調べた。その結果より、溶鋼の平均組成と介在物組成との関係を示すと、Fig. 12 のようになる。

同一 Mn/Si 比のものについては、介在物組成はいずれも SiO₂ コーナーに対して凸に湾曲する 1 本の滑らかな曲線上にある。図の各測定点はそれぞれ独立の介在物

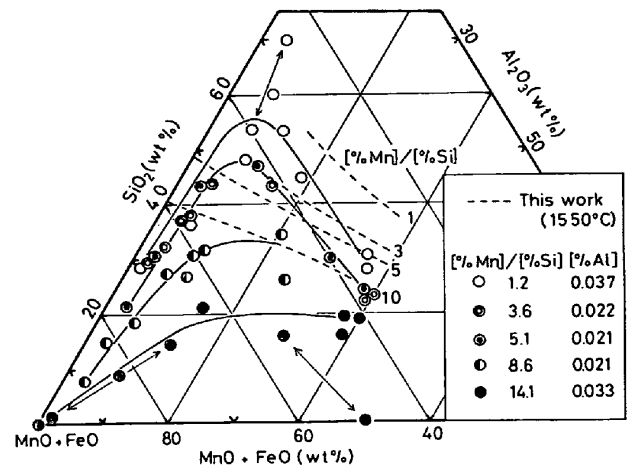


Fig. 12. Variation of the composition of inclusions in liquid iron alloys at 1580°C, MUKAI et al.³⁴⁾

について求められたものであるが、ひとつの介在物が溶鋼中を上浮するにしたがつてたどる組成変化は、およそ (MnO+FeO) コーナーから SiO₂ の高い組成を経て、Al₂O₃ コーナーに向うものと考えてよい。0.03%Al を含む溶鋼と平衡する介在物相は、Fig. 6 によれば、明らかに純 Al₂O₃ のみであり、この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。

Fig. 12 中の破線は、Fig. 5 の酸化物組成を重量濃度に変換して求めた等 Mn/Si 比曲線を示す。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 Fig. 5 の平衡組成とほぼ一致する。Fig. 5 では無視した FeO を考慮すれば両者の一致はさらによくなる。しかしこれ以後介在物の組成はむしろ平衡組成曲線からはなれていく傾向にある。

Fig. 12 の介在物のまわりのマトリックスにおける Mn, Si 濃度の EPMA 線分析によれば、MnO 含有量が減少しているか減少しはじめる高 MnO 組成の介在物では、介在物から約 20 μ の距離にわたってマトリックスの Mn 濃度の増加が観察され、20 μ 以上はなれた点でのバルクの Mn 濃度より約 2.7 倍も高くなっている。しかし Si 濃度に関してはこのような変化は認められなかった。SiO₂ が最高濃度に達するまでの (MnO+FeO) の減少は FeO 含有量の減少によるものであり、MnO 含有量の減少はこれ以後におこっている。

同一試料中の介在物を結ぶ曲線の高 Al₂O₃ 側の終端に位置する組成の介在物について、近接するマトリックスの Mn 濃度を溶鋼バルク組成の 2.7 倍とみつめれば Mn/Si 比も同じく 2.7 倍となり、平衡組成との一致はかなりよい。

以上の考察から、脱酸生成物は MnO および FeO の

濃度が高い初期組成から溶鋼中の Mn/Si 濃度比と平衡する組成にむかつて変化し、最高 SiO₂ 濃度に到達した後は、介在物に近接するマトリックス中に生ずる Mn の濃化により、Mn/Si 比のより高い溶鋼と平衡する組成にむかつて変化をつづけ、ついには Al₂O₃ 共存組成に達するものと考えられる。したがって、介在物に近接するマトリックス組成と平衡する酸化物組成を考えれば、介在物組成の変化は (MnO+FeO) コーナーから出発し、この平衡組成曲線に漸近する曲線として表わされる。

4.2 Mn-Si-Al 複合脱酸の有効性について

Mn-Si-Al 複合脱酸において溶鋼中の脱酸元素と平衡する酸素濃度は、 $[\%Mn] + [\%Si] = 1$ であれば Mn/Si 比とはほとんど無関係に、 $2Al + 3O = Al_2O_3(s)$ の反応の平衡で規定される値となり、脱酸限度の平衡論的要因による改善効果が認められないことは以上の考察により明らかである。複合脱酸法の有効性は、脱酸生成物が脱酸反応時に融合、成長に好都合なシリケート組成域³⁴⁾を通過することによりかなえられる被除去性の向上による。

脱酸生成物が非金属介在物として鋼中に残留した場合を考えると、Mn-Si 複合脱酸により生ずるシリケート系介在物は熱間加工時に塑性変形をおこしやすい^{35)~39)}、いわゆる A 型介在物である。Mn-Si-Al 複合脱酸によれば、脱酸反応時にはシリケート組成であつても、最終的には熱間加工により塑性変形をおこさない Al₂O₃ 質の C 型介在物となる。Mn-Si-Al 複合脱酸は、残留介在物組成からみても有利な脱酸法であるということができ

5. 結 言

Mn-Si-Al 複合脱酸における脱酸生成物と溶鋼との平衡関係について検討した。

Mn-Si-Al 複合脱酸による生成物は、MnO, SiO₂ および Al₂O₃ によつて構成されているものと考え、1650°C および 1550°C における 3 成分系の各成分の活量線図を熱力学的考察により推算した。

この結果に基づき、Mn と Si の濃度の和が 1 wt% 組成の溶鋼と、MnO-SiO₂-Al₂O₃ 系酸化物との平衡関係を計算した。

Fe-Mn-Si-Al-O 系における熔融鉄合金と酸化物系介在物との平衡関係を、メタルの熔融温度、約 1535°C、において測定した。脱酸生成物はメタルの固液界面下に容器耐火物の汚染をうけない状態でトラップされる。

実験結果は、上記の計算結果とかなりよい一致を示し、熱力学的考察結果の信頼性がかなり高いことが確認され

た。

終りにあたり、本研究遂行にあたり有益な御助言をいただきました髙部吉基博士に深く感謝いたします。

なお本研究は、昭和 49 年度科学研究費の援助により行なわれたものであることを附記し、感謝の意を表します。

文 献

- 1) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. Kais.-Wilh.-Inst., 15 (1933), p. 271
- 2) D. C. HILTY and W. CRAFTS: Trans. Met. Soc. AIME, 188 (1950), p. 425
- 3) N. A. TULIN: Moscow Steel Inst., (1952); 川合保治, 大谷正康訳, 的場幸雄校閲: A. M. Samarin 著, 鋼の脱酸の物理化学的原理, (1964) [日本鉄鋼協会]
- 4) H. B. BELL, A. B. MURAD and P. T. CARTER: Trans. Met. Soc. AIME, 194 (1952), p. 718
- 5) V. A. MCHEDLISHVILI and A. M. SAMARIN: Izdatel'stvo Akad. Nauk SSSR, (1953); 文献 3) 参照
- 6) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 175 (1953), p. 393
- 7) I. S. KULIKOV and A. M. SAMARIN: Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Tekh. Nauk, (1954), No. 10, p. 23; 文献 3) 参照
- 8) H. SCHENCK and G. WIESNER: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 1
- 9) K. P. ABRAHAM, M. W. DAVIES and F. D. RICHARDSON: JISI, 196 (1960), p. 82
- 10) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG and T. EL GAMMAL: Arch. Eisenhüttenw., 32(1961), p. 509
- 11) H. B. BELL: JISI, 201 (1963), p. 116
- 12) R. A. WALSH and S. RAMACHANDRAN: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 560
- 13) 小島 康, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 51(1965), p. 1122
- 14) 藤田春彦, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, 56(1970), p. 830
- 15) 田上豊助: 住友金属, 13 (1961), p. 325
- 16) 丸橋茂昭: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 891
- 17) R. A. SHARMA and F. D. RICHARDSON: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1586
- 18) 坂尾 弘: 鉄と鋼, 56 (1970), No. 11, s. 621
- 19) A. MUAN and E. F. OSBORN: Phase equilibria among oxides in steelmaking, (1965), p. 127 [Addison-Wesley]
- 20) P. H. LINDON and J. C. BILLINGTON: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 1775
- 21) R. SCHUHMAN, Jr.: Acta Met., 3 (1955), p. 219; 松下幸雄, 盛 利貞, 不破 祐, 館 充, 森 一美, 瀬川 清: 冶金物理化学, (1970) [丸善]
- 22) R. H. REIN and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 415
- 23) A. C. COOPER, D. A. R. KAY and J. TAYLOR: Trans. Brit. Ceram. Soc., 60 (1961), p. 124
- 24) JANAF Thermochemical Tables; (1965), The Thermal Research Laboratory, Dow Chemical Co., Midland, Michigan
- 25) 三本木貞治, 大森康男: 金属学会誌, 21(1957), p. 296

- 26) 鈴木 鼎, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 20
- 27) L. S. DARKEN: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 90
- 28) J. LUMSDEN: Physical Chemistry of Process Metallurgy Part 1, (1961), p. 165 [Interscience Publishers]
- 29) R. HAY, J. WHITE and A. B. MCINTOSH: J. West Scot. Iron Steel Inst., 42 (1934-35), p. 99; E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS and H. F. MCMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists, (1964), p. 114 [Am. Cer. Soc.]
- 30) W. OELSEN and G. HEYNERT: Arch. Eisenhüttenw., 26 (1955), p. 567
- 31) I. A. NOVOKHATSKII, L. M. LENEV, A. A. SAVINSKAYA and A. V. GOROKH: Zh. Neorgan. Khim., 11 (1966), p. 427; E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS and H. F. MCMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists 1969 Supplement, (1969), p. 89 [Am. Cer. Soc.]
- 32) 学振製鋼 19 委員会: 製鋼反応の推奨平衡値, (1968), p. 40, p. 56, p. 73, p. 74 [日刊工業新聞社]; J. B. GERO, T. B. WINKLER and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 188 (1950), p. 341, 的場幸雄, 郡司好喜, 桑名 武: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1328, J. CHIPMAN and J. F. ELLIOTT: Electric Furnace Steelmaking, (1963) vol. II, p. 133, p. 135
- 33) 向井楠宏, 内田秋夫: 鉄と鋼, 60(1974), p. 325
- 34) 向井楠宏, 坂尾 弘, 佐野幸吉: 金属学会誌, 32 (1968), p. 1155
- 35) P. J. H. MAUNDER and J. A. CHARLES: JISI, 206 (1968), p. 705
- 36) 岩井彦哉, 辻野文三, 伊佐重輝, 青武雄: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 887
- 37) J. A. CHARLES and I. UCHIYAMA: JISI, 207 (1969), p. 979
- 38) S. EKEROT: Scand. J. Met., 3 (1974), p. 21
- 39) S. EKEROT and B.-I. KLEVEBRING: Scand. J. Met., 3 (1974), p. 151