

論文

マグネシア耐火物の溶鉄との反応および脱酸中
の変質鰐部吉基*・下田達也*²・伊藤公允*³・坂尾 弘*Reaction of Magnesia Refractory on Molten Iron and Refractory
Transmutation during Deoxidation

Yoshimoto WANIBE, Tatsuya SHIMODA, Koin ITO, and Hiroshi SAKAO

Synopsis :

This report presents the elucidation on the reaction of magnesia refractory on molten iron and the refractory transmutation during the deoxidation of iron, based on the investigation of the oxygen concentration in iron melted in magnesia crucibles under Ar atmosphere and reduced pressures, and the examination of the refractory. The results obtained are the various time-dependent behaviors of dissolved oxygen according to differences in crucibles and environmental conditions, together with the growth of the refractory grains, and the particular transmutations of crucibles as to the deoxidation. The successful explanation of these results can be also discussed on the reasonable assumptions.

1. 結 言

溶鋼や溶滓と耐火物との反応は、炉材の使用原単位のみならず製品である鋼の性質に関連する。したがって、この問題については数多くの報告があるが、そのほとんどが実操業上における個々の問題を対象とした研究であり、基礎的な立場からの解明は少ない^{1)~7)}。

製鋼用の主な耐火物は酸化物であるから、溶鋼との反応を調べる場合には、溶解酸素量の変化をその指標とみなすことができる。そこで著者らは、マグネシア耐火物を用いてアルゴン雰囲気および減圧の下で溶解した溶鉄の酸素濃度の経時変化を調べ、その基本的な反応の解明を企てた。さらに、溶鉄を珪素あるいはマンガンで脱酸する場合に生じる耐火物における材質の変化についても検討した。

2. 実 験

2.1 装置ならびに試料

実験装置を溶解炉、アルゴン洗浄装置および排気用油回転ポンプで構成した。炉の加熱溶解用の電源としては、15 kVA、10 kHz の水銀間隙火花式高周波発振装置を用いた。熱電対で補正した光高温計および自動2色温度計で溶鉄表面を测温し、ピラニ真空計で真空度を計測

した。

市販されている見掛け気孔率 20% の多孔質マグネシアるつぼ (MG-1; 98%MgO, 1%CaO, その他; 50φ × 40φ × 100 mm) を主に使用し、気孔の無い緻密質のもの (MG-12; 97%MgO, 1%CaO, その他; 36φ × 26φ × 100 mm) を比較検討に用いた。また、珪素やマンガンによる溶鉄の脱酸処理におけるるつぼ壁の経時変化を観察するため、同種のるつぼより 5 × 5 × 30 mm の角棒状の試験片を切り出し、これをマグネシア・セメントにより石英管に接着、乾燥させて棒状試料を作製した。

2.2 実験方法

2.2.1 アルゴン雰囲気による実験

多孔質マグネシアるつぼ内に電解鉄を 300 g (緻密質のそれを用いた場合には 150 g) 装入し、精製アルゴン気流の下で高周波誘導加熱溶解する。酸化鉄 (III) の添加や水蒸気による酸化あるいは水素による還元で酸素濃度を調整する。その後直ちにアルゴン流量を 1 500 ml/min, 溶鉄の温度を 1 600 ± 10°C に調節保持し、実験開始時刻 $t=0$ とした。実験中適宜 5~10 g の溶鉄を内径 3 mm の石英管で吸い上げ採取して水中急冷し、酸素分析に供した。酸素分析は真空抽出定容測圧法あるいはアルゴン抽出自動電量滴定法で行った。

実験終了後炉内冷却したるつぼより溶鉄表面下約 10

昭和 57 年 9 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 10 月 12 日受付 (Received Oct. 12, 1982)
Trans. ISIJ Vol. 23 (1983) No. 7 (July) に掲載

- * 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)
- *² 日本鋼管(株)京浜製鉄所 (Keihin Works, Nippon Kokan K. K.)
- *³ 豊橋技術科学大学 工博 (Toyohashi University of Technology)

mm の部分を切り出し、エポラック樹脂で固めてボロン・カーバイト、 γ -アルミナあるいはダイヤモンド・ペーストで研磨する。表面に銅を蒸着させて、EPMA による各種試験（線分析、点分析、電子線吸収画像、 K_{α} 線画像）を実施した。さらに検鏡およびX線ノレコ分析も併用した。

2.2.2 減圧における実験

前節の多孔質マグネシアるつぼを用いたアルゴン雰囲気における実験と同様な操作で、実験開始時点の酸素分析用試料を採取する。その後直ちに油回転ポンプで炉内を排気し、圧力を減じる。実験中の各分析試料の採取は、その都度精製アルゴンを炉内に導入して行い、その後排気する手順を繰り返して実験を継続する。

2.2.3 脱酸剤を添加する実験

あらかじめ溶製した酸素を含む鉄をアルゴン雰囲気下でマグネシアるつぼ内で溶解し、直ちに棒状マグネシア試料2本をるつぼに接触させないように挿入保持する。すみやかに溶鉄温度を 1600°C に安定させ、1500 ml/min の精製アルゴン気流の下で約 1 h 保持して、耐火物壁に酸化鉄を侵入させておく。脱酸剤として所定量の珪素 (0.5 および 1%) またはマンガン (1%) を投入して実験を開始する ($t=0$)。適宜溶鉄を石英管内吸い上げ水中急冷法で採取すると同時に棒状マグネシア試料も溶鉄より引き上げる。

3. 実験結果

3.1 アルゴン雰囲気下における結果

アルゴン雰囲気において多孔質マグネシアるつぼ内で溶鉄を 1600°C に長時間保持すると、その酸素濃度は Fig. 1 のような経時変化をたどる。すなわち、溶鉄中

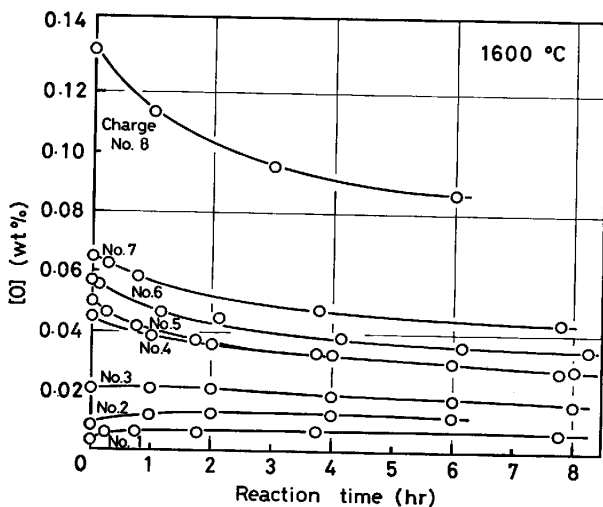


Fig. 1. Change in the oxygen concentration in molten iron in the porous magnesia crucible under a refined argon stream of 1500 ml/min.

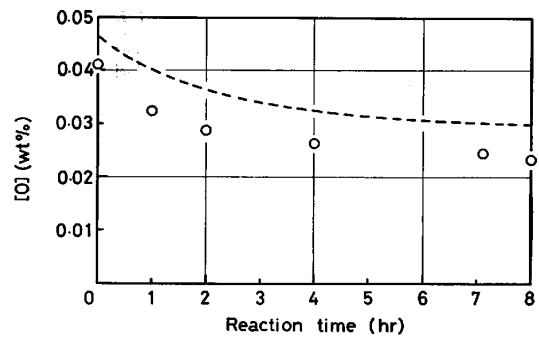


Fig. 2. Equivalent time-dependency of the oxygen concentration in molten iron in the dense magnesia crucible under a refined argon stream of 1500 ml/min; the broken curve obtained in the porous crucible.

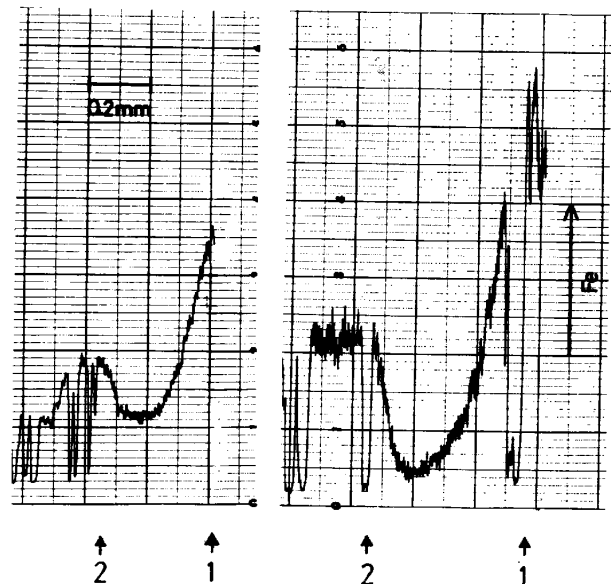


Fig. 3. Distributions of iron in magnesia grains (two samples), where the arrows 1 and 2 indicate the locations of the interfaces to the liquid iron and the inner pore, respectively.

の酸素の挙動はその濃度に依存し、濃度が高い時は時間と共に減少し、低い場合は逆に増加する。その変化の方向が逆転する境は、本実験条件においては約 125 ppm である。

Fig. 2 に緻密質マグネシアるつぼを用いた同様の結果を示す。多孔質るつぼによる結果と直接比較対照するために、るつぼの大きさや鉄の溶解量の違いを溶鉄とるつぼ間の界面積比で補正して図示した。両結果の間に差は認められない。

Photo. 1 に実験前後における緻密質るつぼの検鏡組織の差を例示する。溶鉄との界面近傍で結晶粒が成長することは、多孔質るつぼにおいても認められる。

実験後の多孔質るつぼにおいて、一端で溶鉄との界面を形成しつつ他端で気孔に接していたと思われる大きな

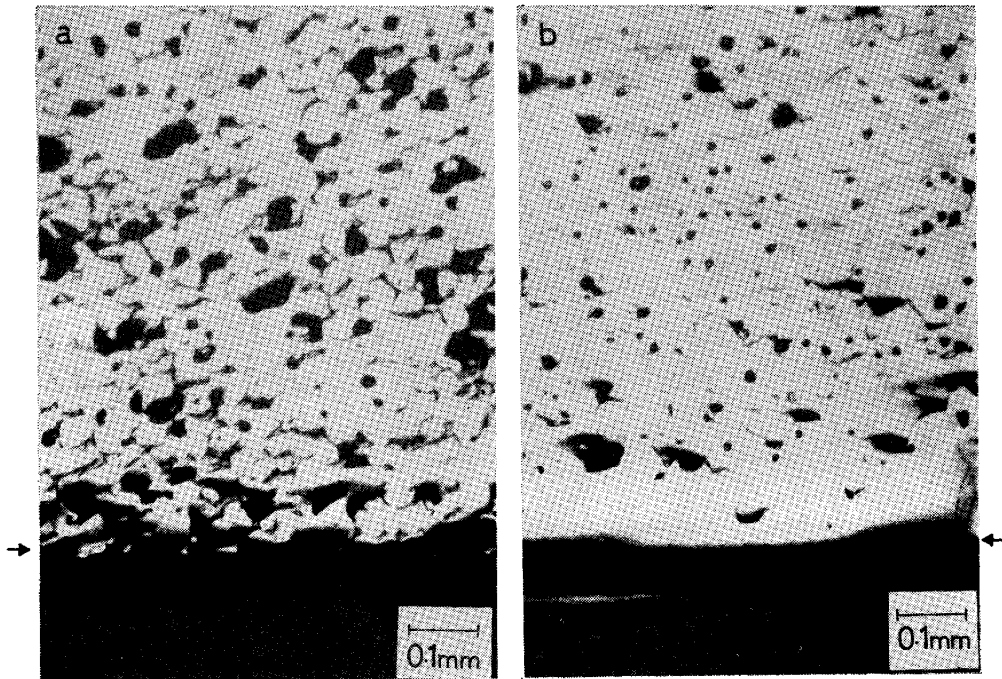


Photo. 1. Cross-sectional microphotographs at the interfaces of the dense magnesia crucibles a) before and b) after the experiment; the arrows indicate the surface and the interface to the liquid iron.

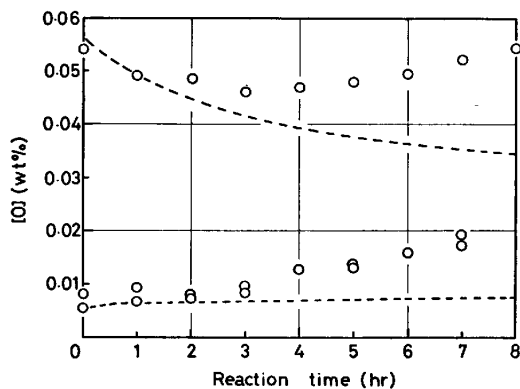


Fig. 4. Time-dependent oxygen concentration in molten iron in the porous magnesia crucible under a reduced pressure of $(2 \pm 1) \times 10^{-1}$ mm Hg; the broken curves obtained under a refined argon stream of 1500 ml/min.

ペリクレス粒の断面を EPMA で分析すると、Fig. 3 に示すような濃度分布を得る。鉄の濃度を示す強度は粒の中心の位置よりややつぼの内部側で極小となり、さらに内部では逆に濃化を示す。この知見は、多孔質マグネシアるつぼ中へ FeO が侵入するのに、空孔や粒界を経る機構が支配的であることを示唆する。

3.2 減圧における結果

Fig. 4 は、減圧の下における多孔質マグネシアるつぼ内の溶鉄の酸素濃度の経時変化を示す。炉内の圧力は、排気開始後 1 min 以内で 1 mmHg 以下に下がり、

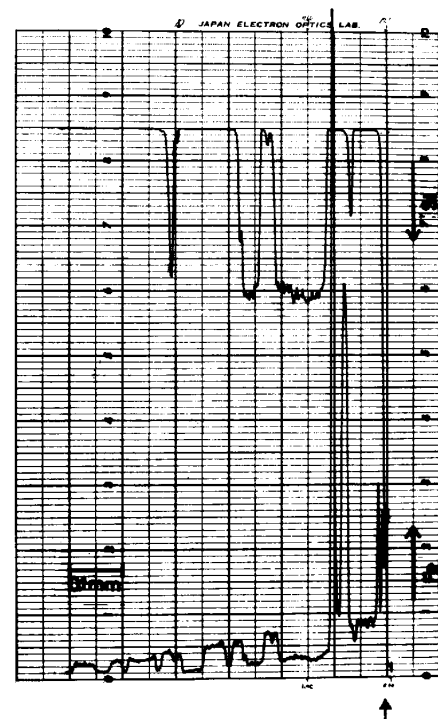


Fig. 5. Radial distributions of iron and silicon near the interface of the porous magnesia crucible after 1 h of 1%Si deoxidation; the arrow shows the interface.

以後 5 min で約 0.4 mmHg, 最終的に 0.1~0.3 mm Hg になるが、実験の後期程より低い圧力にしかも速く

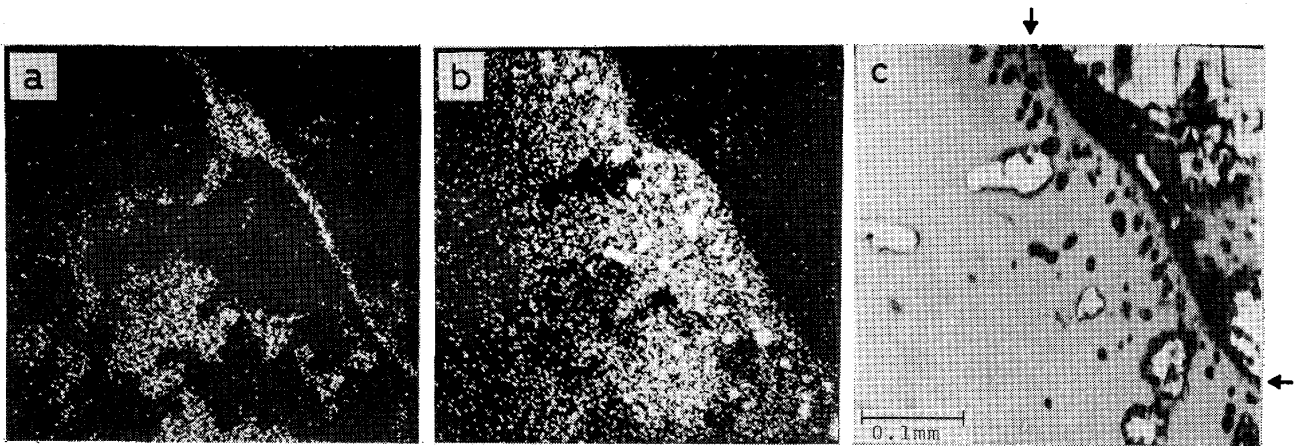


Photo. 2. Electron beam scanning images near the interface of the crucible shown in Fig. 5; a) Si-K α , b) Fe-K α and c) electron absorption; the arrows show the interface.

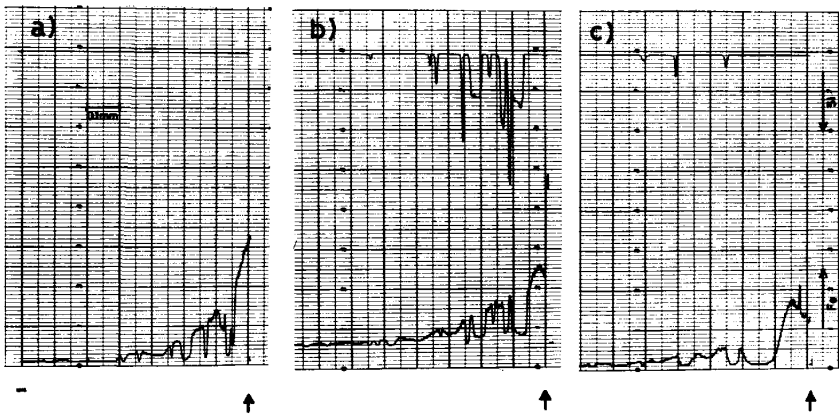


Fig. 6. Distributions of iron and silicon in the porous magnesia crucible; a) $t=0$ min, 0.10% O; b) $t=5$ min, 0.006% O; c) $t=30$ min, 0.005% O; the arrows show the interfaces to the liquid iron.

到達する。試料採取ごとにアルゴンの充填を繰り返す実験操作であるから、厳密な意味での減圧の結果は期待できないが、その挙動は実験開始後しばらくの間アルゴン雰囲気における結果と類似し、やがて時間と共に単調に増加する。増加する割合は後期程わずかに大きい。

3.3 脱酸剤を添加した実験結果

溶鉄を 1600°C で 1h 保持した後、珪素を 1% 添加し、さらに 1h 保持した多孔質マグネシアるつぼの断面を EPMA で分析し、鉄および珪素の濃度分布を調べた。その結果を Fig. 5 に示す。また、界面付近における電子線吸収画像、鉄および珪素の K α 線画像を Photo. 2 に示す。Fig. 5 に認められる幅をもった珪素強度のピークは、X線ノルメコ分析による同定の結果、ファヤライト Fe $_2$ SiO $_4$ をわずかに固溶したフォルステライト Mg $_2$ SiO $_4$ である Mg-Fe カンラン石 (Mg-Fe olivine) であることを確認した。

脱酸反応の進行に伴うるつぼ材質の変化を調査するために、棒状試料を用いて 0.5% の珪素添加で 30 min 脱酸処理する実験を行った。その EPMA による分析結果を多孔質のマグネシアにおける Fig. 6 の a, b, c で

例示する。ここで a は脱酸処理直前の棒状試料、b は脱酸後 5 分の棒状試料、c は実験終了時のるつぼ試料で得た結果である。緻密質のマグネシアを用いた場合も含め、脱酸反応の進行につれて溶鉄との界面で耐火材における鉄の濃度が減少している。

マンガンを 1% 投入して脱酸反応を行わせ、珪素脱酸における方法に準じて調べた。結果の特色は、(i) 耐火材におけるマンガンの濃度分布が薄膜の拡散に類似した型で、脱酸によつて耐火材の鉄濃度が界面で減少しないこと、(ii) 耐火材とメタルとのくいつきが生じること、(iii) 界面よりかなり内部 (約 0.3 mm) までの耐火材内に多数のメタル粒が存在したことである。

4. 考 察

4.1 アルゴン雰囲気下の溶鉄における酸素濃度の経時変化

多孔質のマグネシアるつぼを使用してアルゴン気流の下で保持した溶鉄における酸素濃度の経時変化を、 α 、 β 、 γ を係数とした修正指数関数式

$$[O] = \alpha + \beta \cdot \exp(\gamma \cdot t) \dots\dots\dots (1)$$

Table 1. Constants for the analysis of the time-dependent oxygen concentration in liquid iron.

No.	α	β	γ	I
1	0.0073	-0.0036	-1.24×10^{-4}	-4.96
2	0.0125	-0.0031	-1.64×10^{-4}	-4.78
3	—	—	—	—
4	0.0295	0.0164	-6.11×10^{-5}	-3.61
5	0.0278	0.0229	-5.53×10^{-5}	-3.61
6	0.0340	0.0229	-5.97×10^{-5}	-3.31
7	0.0410	0.0232	-4.45×10^{-5}	-3.05
8	0.0851	0.0494	-6.78×10^{-5}	-2.25

で精度よく表しうることを見出した。ここで [O] は溶鉄の酸素濃度 (質量 %), t は反応時間 (s) を表す。

Fig. 1 の各曲線は式(1)により描いたもので、その係数 α , β , γ の値を最小自乗法で求めて Table 1 にまとめた。実験誤差を考慮して実質的に意義のある実験 No. 4 から 8 の γ の値がほぼ一定であることは、注目に値する。したがって、任意時刻 $t-1$ と $t-2$ における酸素濃度の時間変化の間には、つぎの関係

$$\left(\frac{d[O]}{dt}\right)_{t-1} - \left(\frac{d[O]}{dt}\right)_{t-2} = \gamma ([O]_{t-1} - [O]_{t-2}) \dots\dots\dots (2)$$

が成立する。この関係は後述する反応機構を考察する際に用いる。

4.2 反応の機構ならびに速度

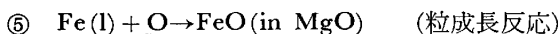
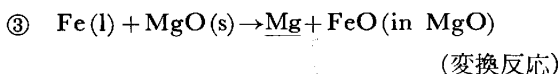
減圧およびアルゴン気流の下でマグネシアるつぼ内に溶鉄を保持した結果、溶鉄の酸素濃度の経時変化 (Fig. 1, 2, 4) やるつぼ界面における粒成長 (Photo. 1) および FeO の粒子内部への拡散 (Fig. 3) の知見を得た。これらの結果をもたらず反応として、

(1) 溶鉄と雰囲気との界面(界面積を A_{g-1} とする)

で、



(2) 溶鉄とるつぼとの界面 (A_{1-s}) で、



を考察することができる。ここで酸化反応②を考察する理由は、用いたアルゴン精製装置の保証する精製アルゴン中に残留する酸素の分圧 (容積比率 0.1 ppm 以下) が、本研究の実験条件における溶鉄中の酸素の分圧 (最大の場合でおよそ 5×10^{-9} 気圧と推算される) を上回るためである。

蒸発反応①の速度は、伊藤ら⁹⁾ による溶鉄からのマンガンの蒸発に関する研究より、減圧およびアルゴン気流

のいずれの場合においても蒸発元素 (本研究においてはマグネシウム) の濃度に関する 1 次式で表現でき、その総括物質移動係数は減圧において著しく大きいと推定できる。

酸化反応②は、窒素の溶鉄への溶解に関する研究⁹⁾ より類推すれば、アルゴン気流の条件では 2 次、減圧の下では 1 次の速度式として表示できる。

変換反応③に関する直接的な情報は無く、推定も困難である。また、溶解反応に対する一般式として溶液側の物質移動律速に基づく Nernst の式や反応律速に基づく種々の速度式が提案されているが¹⁰⁾、溶解反応④に関してはその知見がなく類推すら困難である。

⑤は FeO のマグネシアへの固溶による結晶粒の成長反応で、溶鉄中の酸素濃度を低下させる。本研究のような稀薄溶液における結晶粒の成長機構に関しては、つぎに述べる 3 つの異なるモデルが提出されている¹¹⁾。③微視的には粗い表面を形成する通常のランダム成長、⑥やや平滑な面と方向性をもつ、らせん位のステップにおける成長機構および④微視的に平滑面における指向性の核生成成長モデルである。成長の駆動力 (過飽和度) が余り大きくない場合においては、④のモデルを除外でき、その成長速度は、③に基づくとしたらその駆動力に比例し、⑥とすればその自乗に依存する。

次に、溶鉄のバルクにおいては均一混合が成立すると的前提で、溶鉄中の酸素とマグネシウムに関する物質移動速度の収支を考える。酸素の経時変化については、

$$d[O]/dt = (\text{溶解反応④による増加率}) - (\text{粒成長反応⑤による減少率}) + (\text{酸化反応②による増加率}), \dots\dots (3)$$

マグネシウムのそれは、

$$d[Mg]/dt = (\text{交換反応③による増加率}) + (\text{溶解反応④による増加率}) - (\text{蒸発反応①による減少率}) \dots (4)$$

となる。

ここでいま、③と④とで示した 2 つの反応によつてかなり速やかに溶鉄中のマグネシウムの濃度が定常値となり ($d[Mg]/dt=0$)、その両反応の速度の寄与が一定に落着くと仮定する。この仮定を換言すれば、比較的短い期間で式(4)の右辺第 1 項と第 2 項の和が第 3 項のマグネシウムの蒸発反応速度に等しくなつて、その濃度に関する 1 次式で表示でき、しかもそれが定常となるために不変であること、ならびに式(3)の④で示した反応の速度も一定になることを意味する。そこで、アルゴン雰囲気における式(3)を通常のランダムな粒子成長③とらせん位のステップにおける成長⑥の 2 通りで表現してみる

と、それぞれ

$$d[O]/dt = k_4(A_{1-s}/V) - k_{5-a}(A_{1-s}/V) ([O]/[O]_e) + k_2(A_{g-1}/V) ([O]_{Ar}^2 - [O]^2) \dots\dots\dots (5)$$

$$d[O]/dt = k_4(A_{1-s}/V) - k_{5-b}(A_{1-s}/V) ([O]/[O]_e)^2 + k_2(A_{g-1}/V) ([O]_{Ar}^2 - [O]^2) \dots\dots\dots (6)$$

となる。ここで k_i や k_{i-j} ($i=1, 2, \dots, 5; j=a, b$) はそれぞれ①の反応における①のモデルに基づく総括物質移動係数、 V は溶鉄容積、 $[O]_e$ は定常になつたマグネシウム濃度における平衡酸素濃度および $[O]_{Ar}$ は精製アルゴン中に残留する酸素ポテンシャルの濃度表示を表す。式(5)と(6)を $[O]$ の昇べき順に整理すると、

$$d[O]/dt = \{k_4(A_{1-s}/V) + k_2(A_{g-1}/V) [O]_{Ar}^2\} - \{k_{5-a}/[O]_e\} (A_{1-s}/V) [O] - k_2(A_{g-1}/V) [O]^2 \dots\dots\dots (5)'$$

$$d[O]/dt = \{k_4(A_{1-s}/V) + k_2(A_{g-1}/V) [O]_{Ar}^2\} - \{k_{5-b}/[O]_e^2\} (A_{1-s}/V) + k_2(A_{g-1}/V) \} [O]^2 \dots\dots\dots (6)'$$

となる。

ここで両式(5)'と(6)'を4.1で考察した式(2)の関係と較べてみると、耐火物の粒子成長⑥がモデル④で示した通常のランダムな機構を経ることと、精製アルゴン中の残留酸素による酸化の寄与が極めて少ないこと ($k_2 \times (A_{g-1}/V) [O]^2 \approx 0$) を示唆する。後者の酸化の寄与を無視できることは、大きさの異なる多孔質と緻密質のろつばにおける A_{1-s} を補正した A_{g-1} の異なる結果に差が生じないことも整合する。したがって、溶鉄中の酸素濃度の挙動を示す式として、マグネシウム濃度が定常に到達するまでの初期を除くと、結局、次式

$$d[O]/dt = M - N[O] \dots\dots\dots (7)$$

が成立する。ただし、 $M \equiv \{k_4(A_{1-s}/V) + k_2(A_{g-1}/V) [O]_{Ar}^2\}$ および $N \equiv \{k_{5-a}/[O]_e\} (A_{1-s}/V)$ である。

式(7)を積分すると、

$$\ln|[O] - (M/N)| = -Nt + I \dots\dots\dots (8)$$

となる。ここで I は積分定数を表す。式(7)が0となる最終到達定常酸素濃度 $[O]_{\infty} = (M/N)$ の値は、本条件の下では Fig. 1 に示した実験値より 0.0125 と推定できる。しかし、積分定数はマグネシウム濃度が定常状態に到達した場合における $\ln|[O] - [O]_{\infty}|$ の仮想的な初期値であるので、実験の初期条件からは決定できない。そこで、式(8)の左辺の値と時刻 t との関係を図示し、長期間側で得られる直線関係を $t=0$ まで外挿することで Table 1 に示す各測定値の積分定数 I を求めてまとめると、Fig. 7 を得る。直線の勾配より N の値を $1.82 \times 10^{-6} s^{-1}$ と決定できるとともに、 M の値として $2.28 \times 10^{-7} s^{-1}$ を得る。

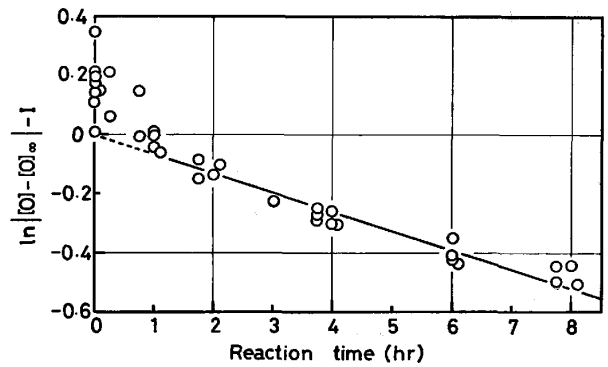


Fig. 7. Discussion on the mechanism of the time-dependent oxygen concentration in molten iron in the porous magnesia crucible under a refined argon stream of 1 500 ml/min.

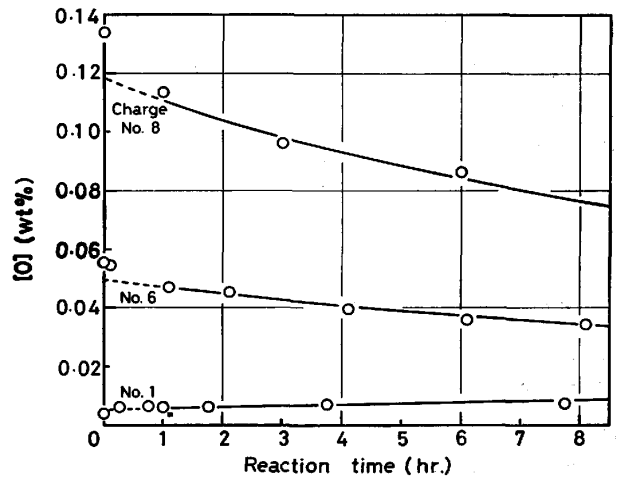


Fig. 8. Coincidence between the data and the curves calculated with Eq. (8).

さらにこの考察の妥当性を、Fig. 1 に示した実験結果より酸素濃度が大きく隔たる3つの実験 (No. 1, 6, 8) を選んで検討した。Fig. 8 に結果を示すが、式(8)で計算した曲線は実験の初期を除けば広い酸素濃度の範囲で極めて良く実験値を再現している。また、Fig. 7 と共にマグネシウム濃度の定常化にほぼ 1h を要するという知見をも得ることができる。

同様の取り扱いが緻密質のマグネシアろつばを用いた場合にも可能である。しかし、減圧の下における酸素濃度の挙動は、式(5)に代えて

$$d[O]/dt = k'_4(A_{1-s}/V) - k_{5-a}(A_{1-s}/V) ([O]/[O]_e) + k'_2(A_{g-1}/V) ([O]_v - [O]) = \{k'_4(A_{1-s}/V) - k'_2(A_{g-1}/V) [O]_v\} - \{k_{5-a}/[O]_e\} (A_{1-s}/V) + k'_2(A_{g-1}/V) \} [O] = M' - N' [O] \dots\dots\dots (9)$$

が成立する。ただし、上つきのダッシュは減圧とアルゴンの雰囲気において異なる値を示し、 $[O]$ における下つきの V は減圧の条件を表すとともに、 $M' \equiv \{k'_4(A_{1-s}$

$/V) - k'_2(A_{g-1}/V)[O]_v$ および $N' \equiv \{(k_{s-a}/[O]_a)(A_{1-s}/V) + k'_2(A_{g-1}/V)\}$ である。式(9)において、酸化反応②による寄与の有無は減圧の下で装置内に残存する気相の組成によつて見解が異なるが、いずれにせよ $M' \gg N'$ $[O]$ とみなすと Fig. 4 の結果をよく説明できる。また、実験後期において酸素濃度の増加がやや大きくなる傾向も、減圧の程度が高まる観察事実で定性的に説明できる。しかし、実験結果の項で詳述したように排気減圧とアルゴン置換の操作を数回繰り返すために、マグネシウム濃度の定常性の仮定が成立しないので定量的な検討はできない。

4.3 マグネシア粒内における鉄の拡散

Fig. 3 に例示した濃度分布曲線を用いて、いわば単結晶ペリクレス内の鉄(II)イオンの相互拡散係数を計算すると、約 $4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ となる。単結晶マグネシア中における鉄(II)イオンの相互拡散係数は、WUENSCHら¹²⁾によれば空气中 1600°C で $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、田賀井ら¹³⁾によると同じ条件で $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ および $P_{\text{O}_2} = 10^{-6} \text{ atm}$ 、 1600°C で $7 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ と報告されている。したがって、本研究の結果はこれらとおおよそその一致を示している。ただ、RIGBYら¹⁴⁾が指摘しているように、この拡散係数は雰囲気中の酸素ポテンシャルによつて規定される鉄(III)イオンの濃度すなわち陽イオン空孔濃度に依存する。また、BLANKら¹⁵⁾はその鉄濃度依存性も報告している。それ故、陽イオン空孔の拡散がペリクレス内の鉄の移動機構を支配していると考えられる。

4.4 脱酸によるマグネシアるつぼ材質の変化

4.4.1 珪素脱酸

(1) FeO-MgO-SiO₂系における共存相

1600°C における FeO-MgO-SiO₂系の平衡状態図の概略を Fig. 9 に示す。本実験で最終的に共存した相は、溶鉄相と (Fe, Mg)O 相および (Fe, Mg)₂SiO₄相の3相であった。これらの相の共存域は図中に (M+O) 領域として示す。一方、溶鉄中の珪素および酸素の濃度よりシリカの活量 a_{SiO_2} を熱力学的に計算¹⁶⁾すると、脱酸後 1 h で 0.11~0.23 となる。鈴木ら¹⁷⁾は 2 h 後に $a_{\text{SiO}_2} = 0.07$ を得たと報告している。FeO-SiO₂系¹⁸⁾、MgO-SiO₂系¹⁹⁾および CaO-FeO-SiO₂系²⁰⁾における液相領域の活量を測定した結果から、Fig. 9 の (L+M+O) 領域における a_{SiO_2} は 0.3 前後と推定できる。また、Mg₂SiO₄の生成自由エネルギー²¹⁾より MgO-Mg₂SiO₄の共存域では $a_{\text{SiO}_2} = 0.02$ と計算できる。したがって、(M+O) 領域においては $a_{\text{SiO}_2} = 0.02 \sim 0.3$ と推定でき、本実験および鈴木らの結果はこの推定と良く整合している。

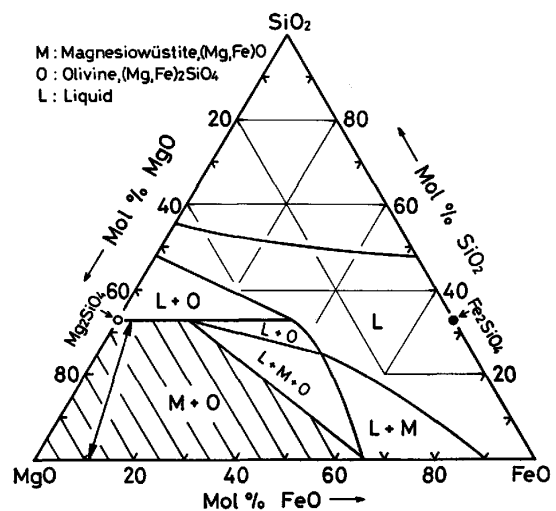


Fig. 9. Schematic phase diagram of FeO-MgO-SiO₂ system at 1600°C .

(2) るつぼ内での Mg-Fe カンラン石 (フォルステライト) の生成と界面における FeO の除去機構

Photo. 2 に示するつぼ材内の珪素は、界面付近に一樣に分布しているのではなく、もとは気孔と思われる場所に偏在している。このことは、珪素脱酸によつて生成した SiO₂ が FeO を含むマグネシアるつぼと反応して液相スラグとなり、るつぼの気孔に浸透しつつ MgO を著しく溶解濃化して前述の Mg-Fe カンラン石 (フォルステライト) を形成すると説明できる。

一方、Fig. 6 によると、脱酸反応の進行につれてるつぼ内に侵入させた FeO の濃度が界面で減少する。これは溶鉄とるつぼとの界面における



の反応により、その界面における FeO の濃度が低下するためである。図の b や c における鉄の強度における極大が界面よりやや内部側に位置していることは、粒内における FeO の移動の遅れを示唆している。

4.4.2 マンガン脱酸

(1) FeO-MgO-MnO系における共存相

この系で3価イオンの存在を無視すると全率固溶体の形成を考慮することができ、 1600°C における平衡状態図の概略は Fig. 10 となる。本実験における最終共存相は、溶鉄相および (Fe, Mg, Mn)O 相の2つの相であり、EPMA の分析によるるつぼ界面における組成を図中に表示する。一方、溶鉄のマンガンと酸素との濃度より a_{MnO} を計算すると、脱酸後半時間で 0.1~0.2 となる。これらの値は Fig. 10 の固溶体領域における a_{MnO} の値の範囲内であると考えて差しつかえない。

(2) 脱酸生成物とるつぼとの反応

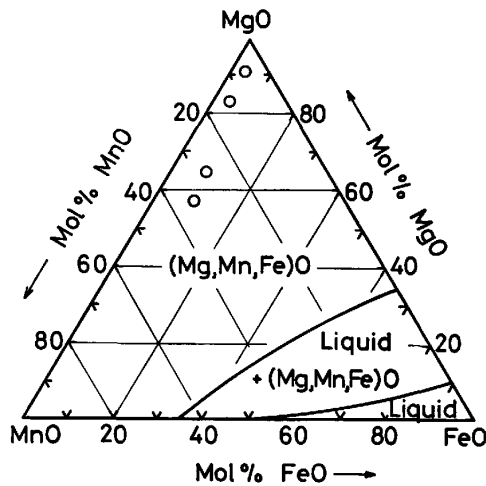


Fig. 10. Schematic phase diagram of FeO-MgO-MnO system at 1600°C.

本実験ではマンガンを1%添加しているのので、脱酸生成物は初期を除いて (Fe, Mn)O 固溶体である。したがって、その生成物が (Fe, Mg)O 固溶体のるつぼ界面に薄膜状に析出あるいは付着し、両固溶体間における相互拡散によつて単一相化すると考えられる。

5. 結 言

アルゴン雰囲気および減圧の下において溶鉄をマグネシアるつぼ中に保持し、その酸素濃度の経時変化を調べて基本的な反応過程を解明した。さらに珪素やマンガンによる溶鉄の脱酸処理において生じるマグネシア耐火物の変化も調査した。結果と考察をまとめると、

1) アルゴン気流の下で多孔質のマグネシアるつぼに溶鉄を保持すると、溶解酸素量は初濃度に応じて増減するが、減圧の下では単調に増加する。緻密質のるつぼを用いた場合もその挙動はほぼ同じである。これらの結果は、溶鉄中に解離溶解し気相へ逃散するマグネシウムの移動速度が早期に定常に達し、溶鉄中で一定濃度になると推定することにより良く説明できる。また、本研究における精製アルゴンの残留酸素の汚染溶解速度は極めて小さい。

2) るつぼの界面近傍における結晶粒は成長する。その成長は微視的に粗い面を形成する指向性のない通常のランダム機構によると推定できる。

3) FeO を含んだマグネシアるつぼ内の溶鉄を珪素

脱酸すると、その界面で FeO を還元すると同時に溶解スラグ相を生成し、空孔へ浸透しつつ (Mg, Fe)SiO₄ を形成する。マンガンによる脱酸の場合には、界面で薄膜状に (Fe, Mn)O 固溶体が析出あるいは付着し、拡散して (Fe, Mg, Mn)O 固溶体になる。

本研究において一部の測定を担当した伊藤達也工学士(藤倉電線(株))に謝意を表します。

文 献

- 1) W.A. FISCHER and A.H. HOFFMANN: Arch Eisenhüttenwes., 29 (1958), p. 339
- 2) 沢 繁樹, 渋谷正吾, 池田雅宣: 日特技報, 4 (1968), p. 3
- 3) S. KIENOW, R. KNÜPPEL, and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenwes., 46 (1975), p. 57
- 4) F. OETERS and Y. WANIBE; 同上, 50 (1979), p. 37
- 5) 馬越幹男, 森 克巳, 川合保治: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1726
- 6) Y. WANIBE, H. TSUCHIDA, T. FUJISAWA, and H. SAKAO: Trans. ISIJ, 23 (1983), p. 322
- 7) Y. WANIBE, H. TSUCHIDA, T. FUJISAWA, and H. SAKAO: 同上, 23 (1983), p. 331
- 8) 伊藤公允, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1161
- 9) 天野和男, 伊藤公允, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1179
- 10) 固体の関与する無機反応 (日本化学会編)(1975), p. 177 [東京大学出版会]
- 11) W.D. KINGERY, H.K. BOWEN, and D.R. UHLMANN: Introduction to Ceramics, 2nd Ed. (1976), p. 336 [John Wiley & Sons]
- 12) B.J. WUENSCH and T. VASLOS: J. Chem. Phys., 36 (1962), p. 2917
- 13) 田賀井秀夫, 岩井津一, 井関 孝: 窯業協会誌, 74 (1966), p. 366
- 14) E.B. RIGBY and I.B. CUTLER: J. Amer. Ceram. Soc., 48 (1965), p. 95
- 15) S.L. BLANK and J.A. PASK: 同上, 52 (1979), p. 669
- 16) 製鋼反応の推奨平衡値 (学振製鋼 19 委員会) (1968), p. 39 [日刊工業新聞社]
- 17) 鈴木 鼎, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 20
- 18) 横山栄一, 大井 浩: 同上, 55 (1969), p. 454
- 19) 川和高穂, 大久保益太: 同上, 53 (1967), p. 1569
- 20) 坂上六郎, 川崎平蔵, 鈴木いせ子, 佐藤圭司: 同上, 55 (1969), p. 550
- 21) J.F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, vol. 2 (1963), p. 305 [Addison-Wesley]