

論 文

溶鉄と $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系酸化物の平衡藤澤敏治*・鈴木正道*²・鰐部吉基*・坂尾 弘*Equilibrium between Molten Iron and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Oxides

Toshiharu FUJISAWA, Masamichi SUZUKI, Yoshimoto WANIBE and Hiroshi SAKAO

Synopsis :

Experimental study and thermodynamic consideration studies have been conducted on the equilibrium relationships in Fe-Al-Si-O system. The quantitative relations between the compositions of molten iron alloys and the oxide phases were determined experimentally. The equilibrium constants for the deoxidation by silicon and aluminum and for the formation of mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) from its constituent oxides were determined.

1. 緒 言

鋼中の酸化物系介在物は、製鋼技術の進歩にともない、外生的要因によるものが次第に減少する傾向にあり、最終的には脱酸に起因する内生的介在物が主要なものになると考えられる。このような介在物の組成や形態は、基本的には鋼中の脱酸元素の種類と濃度に依存し、脱酸反応の平衡関係によつて規定される。

単一の元素による単独脱酸についてはこれまで多くの研究があり、学振推奨平衡値¹⁾²⁾も提出されているが、複合脱酸の平衡値については信頼できる報告は少ない。

本研究は、実際上重要な Al-Si 合金による脱酸平衡を測定し、Al, Si を含む溶鉄と生成酸化物との間の平衡関係を明らかにし、あわせてこの研究の遂行上必要となる Si および Al の単独脱酸の平衡関係についても、問題点を検討した。

2. 実 験

溶鉄の Al-Si による脱酸平衡では、生成酸化物は厳密には $\text{Fe}_x\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 擬 3 成分系³⁾になるが、本研究では溶鉄中の Al および Si の濃度が高いので、平衡酸化物相中の Fe_xO 濃度を無視して、近似的に $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系として取り扱うことにする。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の平衡状態図の研究^{4)~11)}によれば、中間化合物としてムライト (Mullite, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) があり、少なくとも本研究の測定温度範囲 (1823~1873 K) では安定相として存在する。このため本研究では、平衡酸化物相を

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 系 (以後 Al_2O_3 飽和系) と $\text{SiO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (以後 SiO_2 飽和系) の 2 系列に分けて測定を行つた。

Al_2O_3 飽和系の実験では、従来この種の研究に多用されるアルミナるつば—誘導加熱—石英管吸上げ試料採取の方法における SiO_2 による溶鉄試料の汚染をさけるため、次の方法を採用することにした。反応容器としてアルミナ製の保護管を用い、抵抗加熱により試料を溶融し、反応終了後試料を保護管に入れたまま He ジェットで急冷する。この方法は、また試料採取時の酸化防止の点でも有利であるが、他方平衡達成に時間を要し、試料上下の温度差による平衡からのずれが問題になる。前者の問題は試料の出発組成の適切化により、また後者に対しては、炉の温度分布の改善によつて解決をはかつた。

SiO_2 飽和系の実験では、従来の石英るつば—誘導加熱—石英管吸上げの方法によつた。

2.1 Al_2O_3 飽和系における測定

2.1.1 装置

反応炉には、著者らが Fe-C 系の拡散係数の測定に使用したものをを用いたが、すでに報告¹²⁾したものとほとんど同じ仕様であり、ここでは概説にとどめる。炉は Mo 管抵抗炉で、PID 方式の温度制御により変動を $\pm 2\text{K}$ 以内に、また対輻射熱用として Mo 円板を用いることにより均熱部 100 mm を $\pm 3\text{K}$ 以内に保持できる。炉芯管 ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 99.5\%$, 内径 35 mm, 長さ 800 mm) の内部には Ar-5% H_2 混合ガスを上部より流し、この管内に一端封じのアルミナ製保護管 ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 99.5$

昭和 57 年 9 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 6 月 6 日受付 (Received June 6, 1985)

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

*² 名古屋大学大学院 (現:住友金属工業(株)) (Graduate School, Nagoya University, Now Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

%, 内径 6 mm, 外径 10 mm, 長さ 300 mm) を反応管として挿入する. 試料の酸化を防ぐため精製 Ar を反応管内に流し, さらに一部の溶解では反応管内の約 670 K の温度帯域に Cu 網を挿入した.

2.1.2 試料作製

電解鉄 (C, Mn, Cu, Si, S<0.004%, P<0.003%) 約 500 g をアルミナるつぼ (99%Al₂O₃) に入れ, 精製 Ar 気流中で高周波誘導加熱 (15 kW, 400 kHz) により融解する. 温度を約 1873 K に保ち, Ar-H₂ (1:1) 混合ガス気流中で約 1 h 還元を行い, 所要量の Si (99.99%) および Al (99.9%) を添加し, さらに 1 時間保持する. その後, 内径 5 mm の石英管で試料を吸上げ採取し水冷する. この試料を研磨し約 130 mm 長さにて切断し, エチルアルコールで洗浄して実験に供した.

2.1.3 実験方法

約 20 g の試料をアルミナ反応管に入れ, その上に特級試薬の Al₂O₃ と SiO₂ より合成したムライト片約 0.5 g をのせる. また一部の溶解では試料の下部にもムライト片をおいた. 反応管内の雰囲気真空排気, 精製 Ar ガス導入を繰り返して十分置換した後, Ar を流しながら所定温度の炉内に挿入し, 反応を行わせる. 一部の溶解では, 反応管内の約 670 K の温度域に Cu 網を挿入し, 酸素のディテクターとした. 所定時間後, 手早く反応管を炉外へ取り出し, He ジェット吹付け装置内で急冷する.

試料中の Si, Al および O の定量は, それぞれ次の方法によつた.

- (1) Si: 二酸化けい素重量法 (JIS G 1212)
- (2) Al: 原子吸光光度法 (JIS G 1245 および改良法¹³⁾)
- (3) O: アルゴン融解自動電量滴定法 (クーロマチック "O")

これらの方法による分析値の再現性は, ±0.04% Si, ±4 ppm Al, ±4 ppm O であつた.

2.2 SiO₂ 飽和系における測定

石英るつぼ (内径 35 mm, 高さ 60 mm) を使用し, ムライトの共存平衡を保証するため, 市販のムライト管 (47% Al₂O₃, 49% SiO₂, 外径 8 mm, 長さ 60 mm) をるつぼ壁に垂直に固着した.

電解鉄約 300 g をこのるつぼにつめ石英反応管に入れる. 精製 Ar で管内を置換した後, 高周波誘導加熱により融解し, 所定温度に保つ. 温度が安定した後, 所要量の Si を添加し, 約 10 min 後所要量の Al をさらに添加する. 反応終了後, 試料を石英管吸上げ採取し水冷する. 測温には自動 2 色温度計を使用し, 反応中の温度

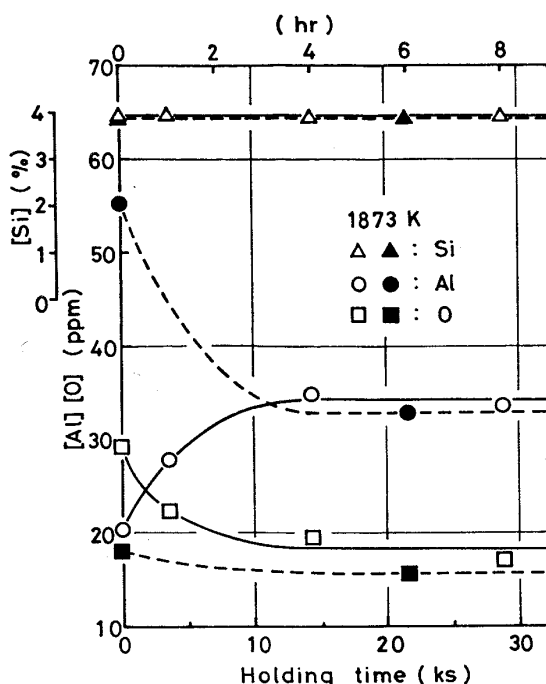


Fig. 1. Variation of iron alloy compositions with holding time at 1873K under alumina-mullite double-saturation.

を高周波出力のスタビライザーと手動調節の併用により ±5 K 以内に制御した. 採取試料は Al, Si, O の化学分析に供する.

3. 実験結果

3.1 Al₂O₃ 飽和系

同一組成の試料について, 反応時間を変えて溶質濃度の経時変化を測定した. Fig. 1 にその結果を示す. 図中の実線は, 反応温度 1873 K, 3.9% Si の場合の結果を示す. 反応容器の Al₂O₃ は溶鉄中の Si により還元され溶鉄中に Al が溶解し, 生成した SiO₂ は界面で Al₂O₃ と反応して 3Al₂O₃·2SiO₂ となる. また酸素濃度は, 最終的に Al および Si の双方と平衡する値となる. Si は濃度が他のものに比べて著しく高いため分析誤差の範囲内で一定値を示した.

図中の破線は, 実線のものと同方向の反応を行わせるため, 同じ組成の試料をまず 1923 K で 6 h 保持した後, 温度を下げ 1873 K で 6 h 保持した場合のものである. 4 h の保持によつて実線とよい一致を示し, 平衡の達成が確認されたが, 以後の反応時間は 6 h とした.

分析試料中には酸不溶解 Al (HCl-HNO₃ 混酸溶液 (1+1+2) を使用) が存在し, その量は反応の方向にかかわらず約 3 ppm Al と一定であつた. また平衡達成後は経過時間にかかわらずほぼ一定であつた. このことから, この不溶解 Al は平衡時の溶鉄中では溶解して存

Table 1. Summarized equilibrium data in the reaction of liquid iron with $Al_2O_3-3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ system.

No.	%Si	ppm Al	ppm O	Temp. (K)
1	1.97	21	17	1873
2	2.29	32	14	1873
3	3.29	36	12	1873
4	3.86	33	16	1873
5	1.73	18	16	1848
6	1.97	25	13	1848
7	2.85	24	14	1848
8	3.81	46	10	1848
9	3.86	32	13	1848
10	1.89	23	12	1823
11	2.03	18	16	1823
12	2.80	22	10	1823
13	2.82	19	10	1823

Table 2. Summarized equilibrium data in the reaction of liquid iron with $SiO_2-3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ system.

No.	%Si	ppm Al	ppm O	Temp. (K)
14	3.89	10	20	1848
15	3.95	10	20	1848
16	4.40	13	17	1848
17	4.56	12	14	1823

在し、冷却凝固時に Al_2O_3 となつたものと考え、溶解 Al の分析値に加算した。

Table 1 に平衡測定の結果を示す。

3.2 SiO_2 飽和系

Al 添加後 3~5 h に試料を採取し、各成分濃度の経時変化を調べたところ、3 h 以後では分析誤差内で一定値を示し、平衡の達成が確認された。

測定は $SiO_2-3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 系の共晶温度以下の 1823 および 1848 K で行つた。

Table 2 に測定結果を示す。

4. 考 察

4.1 Si による脱酸の平衡関係の検討

Si による溶鉄の脱酸平衡については非常に多くの報告があるが、的場ら¹⁴⁾の結果が一般に信頼されてきている。この値は石英るつぼ中の溶鉄と H_2-H_2O 混合ガスとの平衡測定の結果をもとにしているため、副反応 $SiO_2(s) + H_2(g) = SiO(g) + H_2O(g)$ が派生し、相互作用係数 f_{Si}^{Si} ($e_{Si}^{Si} = 0.318, 1873 K$) は過大に、 f_{Si}^{O} ($e_{Si}^{O} = -0.137, 1873 K$) は過小に (負値が大きくなる) 見積もられている可能性がある。しかし的場らによつて測定された $SiO_2(s) = Si + 2O$ 反応の固液平衡の測定値は、その後の多くの研究結果から考えて十分信頼できる。そこで、的場らのこの測定値を用いて次の検討を行つた。(i) f_{Si}^{Si} の信頼しうる値を選定し、(ii) この f_{Si}^{Si} と f_{Si}^{O} の値を用いて、的場らの [%Si], [%O] の平衡値を解析して、 f_{Si}^{Si} および $K_{Si} = a_{Si} \cdot a_O^2 / a_{SiO_2}$ を決定

する。

4.1.1 f_{Si}^{Si} の選定

Fe-Si 合金における f_{Si}^{Si} については、的場らのほかに多くの数値が報告²⁾されているが、最近の信頼しうる研究結果^{15)~20)}を見ると、おおよそ $e_{Si}^{Si} = 0.10$ 程度の値となつている。

SIGWORTH and ELLIOTT¹⁹⁾ は、それまでの値を検討し、自身らによる Fe-Si(l) 合金の混合熱¹⁵⁾と組み合わせることで次の関係を報告した。

$$\log f_{Si}^{Si} = \left(\frac{34.5}{T} + 0.089 \right) [\%Si] + \left(\frac{6.5}{T} - 0.0055 \right) [\%Si]^2 \dots\dots\dots (1)$$

この関係は、1823~1973 K, 2%Si 以下の範囲では相対偏差 1% の精度で次式で近似でき、通常の平衡関係の解析にはこの値で十分である。

$$\log f_{Si}^{Si} = e_{Si}^{Si} [\%Si] = 0.103 [\%Si] \dots\dots\dots (2)$$

しかし本研究の場合は Si 濃度が 4.5% にも達するので、以後の計算には式(1)の値を用いることにした。

4.1.2 的場らの測定値の解析

Si による脱酸反応および平衡定数を次式で表す。

$$SiO_2(s) = Si + 2O, K_{Si} = a_{Si} \cdot a_O^2 / a_{SiO_2} \dots\dots\dots (3)$$

a_{Si} , a_O は無限希薄溶液を標準状態にとり、濃度を質量%で表した活量、また a_{SiO_2} は固体純 SiO_2 を標準状態とする活量である。いま $a_{SiO_2} = 1$ とし、 K_{Si} を見掛けの平衡定数 $K'_{Si} = [\%Si] \cdot [\%O]^2$ と各相互作用係数 f_{Si}^j で表し、さらに $\log f_{Si}^j = e_{Si}^j [\%j]$ が成立する濃度範囲について考えると次式が得られる。

$$\begin{aligned} \log K_{Si} - e_{Si}^{Si} \left\{ 2[\%Si] + \frac{M_{Si}}{M_O} [\%O] \right\} \\ = \log K'_{Si} + \log f_{Si}^{Si} \\ + \left\{ 2e_{Si}^O + \frac{1}{230} \left(1 - \frac{M_{Si}}{M_O} \right) \right\} [\%O] \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

式(4)の導出にあつては、熱力学的変換式 $e_{Si}^O = e_{Si}^{Si} (M_{Si}/M_O) + \{1 - (M_{Si}/M_O)\}/230$ を利用した。ただし M_{Si} , M_O はそれぞれの原子量を表す。

f_{Si}^{Si} として前述の式(1)の値を用い、 e_{Si}^O として学振推奨値²⁾である次の値²¹⁾を用いる。

$$e_{Si}^O = -1750/T + 0.76 \dots\dots\dots (5)$$

これらの値と式(4)により、的場らの測定値を解析した結果を Fig. 2 に示す。各温度において直線近似した場合の勾配の値、 e_{Si}^{Si} は $-0.013 (1843 K)$, $-0.066 (1898 K)$, $-0.046 (1953 K)$ となり、温度依存性には熱力学的整合性が見られない。そこで測定値が多く、濃度範囲も広い 1898 K における次の値を採用することにする。

$$e_{Si}^{Si} = -0.066 \dots\dots\dots (6)$$

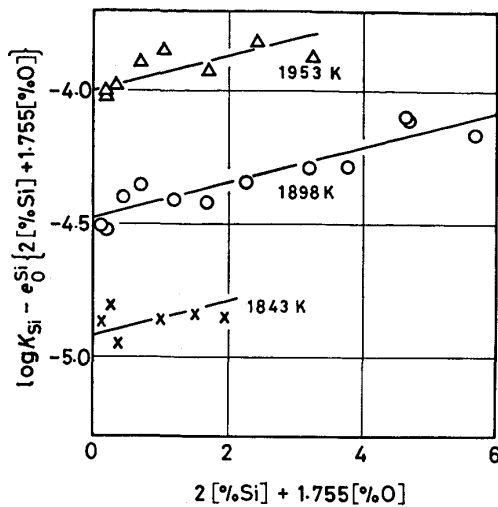


Fig. 2. Determinations of K_{Si} and e_O^{Si} values from the data of MATOBA et al., by using eq. (4).

Fig. 2 中の他の温度における実線は、 $e_O^{Si} = -0.066$ として引いたものである。

$\log K_{Si}$ の温度依存性は、各温度における測定値の数の重みをつけると次式のようなになる。

$$\log K_{Si} = -30110/T + 11.40 \quad \dots\dots\dots (7)$$

この値の標準偏差は ± 0.06 である。またこの式による K_{Si} の値は、的場らの原著の式にくらべると約 8% (1873 K) 小さい。

e_{Si}^O の値は、 e_O^{Si} より熱力学的変換式を用いて次のようになる。

$$e_{Si}^O = -0.119 \quad \dots\dots\dots (8)$$

4.1.3 実験による検討

前節で決定した e_O^{Si} の値は、従来の文献値の平均的な値、たとえば SIGWORTH and ELLIOTT¹⁹⁾ による $e_O^{Si} = -0.131$ とくらべると 1/2 にすぎない。本研究の Fe-Al-Si-O 系の平衡測定では Si 濃度は最高 4.6% にも達するので、 e_O^{Si} の値は測定結果の解析に大きな影響を及ぼすため、さらにこれを実験的に検討することにした。

測定は、1828 および 1863 K, Ar 雰囲気下、誘導加熱により Fe-Si-O 合金を石英るつぼ中で融解し、平衡達成後、石英管吸上げ法により採取した試料について、Si, O を定量することによつた。

測定結果を次式ならびに式(7)による K_{Si} , 式(1)による f_{Si}^{Si} を用いて解析し、 $\log f_O^{Si}$ と [%Si] の関係を示すと Fig. 3 のようになる。

$$\log f_O^{Si} = 1/2 \{ \log K_{Si} - \log K'_{Si} - (2e_O^O + e_{Si}^O) [\%O] - \log f_{Si}^{Si} \} \quad \dots\dots\dots (9)$$

ただし $(2e_O^O + e_{Si}^O) [\%O]$ の項は他の項にくらべて小さいため無視した。図には的場らの 1898 K の測定値と e_O^{Si}

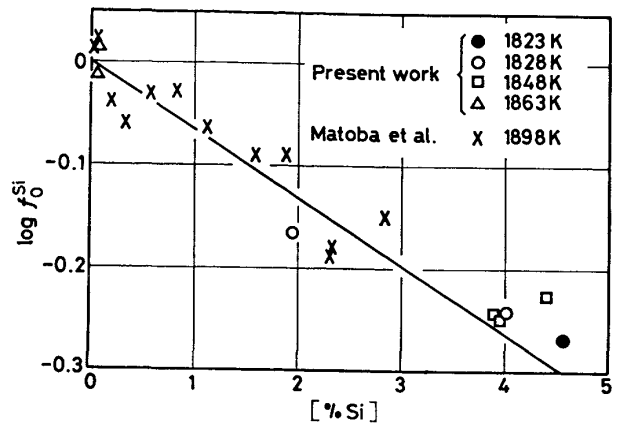


Fig. 3. Effect of silicon content on the activity coefficient of oxygen in molten iron.

$= -0.066$ に相当する直線を引きつた。なお 1823, 1848 K の値は SiO₂ 飽和系の測定結果 (Table 2) からのものを示す。

本研究の結果は、的場らの測定値のばらつきと同程度で、極めてよく一致する。この結果から、 $e_O^{Si} = -0.066$ の値の信頼性を確認することができた。

なお 1984 年に提出された学振新推奨値²⁾ は、本節の式(2), (6), (7)および(8)の結果を参照して決定された。

4.2 Al による脱酸の平衡関係の検討

溶鉄の Al による脱酸の平衡関係については従来から多くの研究結果が報告されており、1968 年に熱力学的計算にもとづく CHIPMAN and ELLIOTT²²⁾ の値が学振により推奨されたが、その後 1984 年になつて ROHDE et al.²³⁾ の測定にもとづく値が新しく推奨された。両者の間には若干の差があるので、本研究の測定値を用いて $K_{Al} = a_{Al} \cdot a_O^O$ の値を検討した。

本研究の測定対象の Fe-Al-Si-O 系では K_{Al} は次式で表される。

$$\log K_{Al} = \log K'_{Al} + 2 \log f_{Al}^{Al} \cdot f_{Al}^{Si} \cdot f_{Al}^O + 3 \log f_O^O \cdot f_{Si}^{Al} \cdot f_{Si}^O \quad \dots\dots\dots (10)$$

解析にあたり、相互作用助係数には新学振推奨値の次の値を用いた。

$$e_{Al}^{Al} = 80.5/T \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$e_{Al}^{Si} = -1.17 \quad (1873 \text{ K}) \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$e_{Al}^O = -1.98 \quad (1873 \text{ K}) \quad \dots\dots\dots (13)$$

e_{Al}^{Al} , e_{Al}^{Si} の 1873 K 以下の値は示されていないので、1873 K の値をそのまま用いた。なお式(11)~(13)の値のかわりに旧学振推奨値を用いても、本研究の測定濃度範囲では解析結果に影響はない。

e_{Al}^{Si} については WILDER ら²⁴⁾ が測定し、SIGWORTH and ELLIOTT¹⁹⁾ が推奨している次の値を用いた。

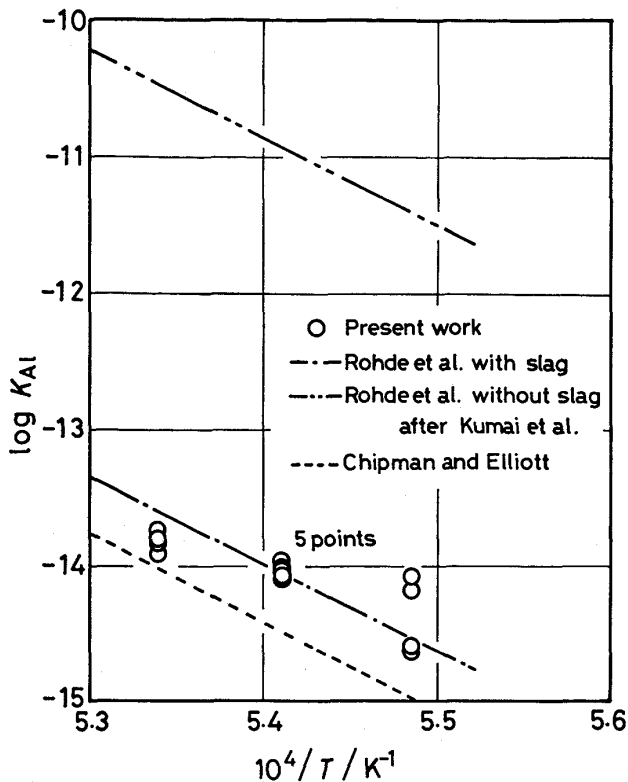


Fig. 4. Temperature dependency of the equilibrium constant K_{Al} for the reaction, $Al_2O_3(s) = 2Al + 3O$.

$$e_{Al}^{Si} = 0.056 \quad (1873 \text{ K}) \quad \dots\dots\dots (14)$$

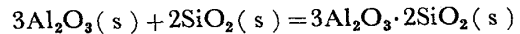
これらの相互作用助係数を用い、Table 1 に示す測定値 $K'_{Al} = [\%Al]^2 \cdot [\%O]^3$ を処理した結果を Fig. 4 に示す。図には比較のため新、旧学振推奨値の CHIPMAN and ELLIOTT²²⁾ および ROHDE et al.²³⁾ (with slag) の値、ならびに実操業における代表値として、熊井ら²⁵⁾ が引用した ROHDE et al. (without slag) の値を示した。

本研究の結果は、ROHDE et al. の値に近いが、もし前述の不溶解 Al 分を差し引くと CHIPMAN and ELLIOTT の値に近くなる。本研究の分析精度および温度変動 ($\pm 5 \text{ K}$) から見積もった $\log K$ の最大偏差は ± 0.85 であり、CHIPMAN and ELLIOTT の値も本研究の偏差内に入る。なお ROHDE et al. の測定値のばらつきも ± 0.8 程度で、本研究の最大偏差に相当する。

本研究の測定値と ROHDE et al. の K_{Al} , e_{Al}^{Al} , e_{Al}^{O} , e_{Al}^{Si} の値から、前とは逆に e_{Al}^{Si} の値を決定でき、1873, 1848, 1823 K でそれぞれ $e_{Al}^{Si} = 0.08, 0.05, 0.03$ となる。これらの値は、前に用いた WILDER らの $e_{Al}^{Si} = 0.056$ とかなりの一致を示すが、温度依存性に熱力学的疑問があり、 K'_{Al} の測定誤差を考慮すると、このようにして求めた e_{Al}^{Si} の信頼性は低い。

4.3 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ の生成反応平衡

ムライトの生成反応および平衡定数を次式で表す。



$$\dots\dots\dots (15)$$

$$K_M = a_{3Al_2O_3} / a_A^3 \cdot a_S^2 \quad \dots\dots\dots (16)$$

ただし、 A および S は Al_2O_3 および SiO_2 を示す。ここで Al_2O_3 および SiO_2 の活量の標準として固体純粋状態をとり、 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ については固体化学量論組成のものとする。 Al_2O_3 - SiO_2 系の平衡状態図ではムライトには固溶度があるものが多いが、ここでは簡単のためムライト、アルミナ、シリカのすべてが固溶度を有しないものとして検討を進める。

したがって本研究における Al_2O_3 飽和系では、 $a_A = 1$, $a_{3Al_2O_3} = 1$ となり a_S の値から平衡定数 K_M が求められる。 a_S の計算には、前述の 4.1 で検討した Si による脱酸の平衡定数、式(7)ならびに関係する相互作用係数の値を用いた。

また SiO_2 飽和系では $a_S = 1$, $a_{3Al_2O_3} = 1$ となり、 a_A の値から K_M を決定できる。 a_A の計算には、4.2 で検討し、本研究とよい一致を示した ROHDE et al. (with slag) による次式

$$\log K_{Al} = -64000/T + 20.57 \quad \dots\dots\dots (17)$$

ならびに関係する相互作用係数の値を用いた。

Al_2O_3 飽和系に対する測定結果 Table 1, ならびに SiO_2 飽和系に対する Table 2 より求めた $\log K_M$ の温度依存性を Fig. 5 に示す。図には、比較のため文献^{26)~34)} の値も示した。著者ら²⁶⁾ が 1823 K において MnO - SiO_2 - Al_2O_3 系スラグと溶鉄との平衡測定より得た値は本研究とよく一致する。またアルミナをつぼを用いた溶鉄の Si による脱酸平衡の測定結果^{27)~30)} から算出した値ともよい一致を示す。しかし $CO(g)$ 生成反応の平衡測定にもとづく COOPER et al.³¹⁾ あるいは REIN and CHIPMAN³²⁾ の値とは温度依存性が大きく異なる。本研究の分析精度および計算に用いた K_{Si} や K_{Al} 等の値の誤差から見積もった $\log K_M$ の最大偏差は、 Al_2O_3 飽和系では ± 0.7 , SiO_2 飽和系では ± 2.1 となり、温度依存性を論ずるには測定精度が不十分である。さらに今後の検討を要する。

4.4 Al_2O_3 - SiO_2 系酸化物と平衡する溶鉄の組成

本研究により得られた 1848 K における溶鉄組成と酸化物相との関係を Fig. 6 に示す。図中の実線および破線は、 $K_M = 11.8$ として、式(1), (6), (7), (11), (12), (14), (17)を用いて計算により求めた平衡酸化物の相境界ならびに溶鉄中の酸素濃度を示す。Fig. 6 から明らかのように、 Al_2O_3 の領域では Si 添加により平

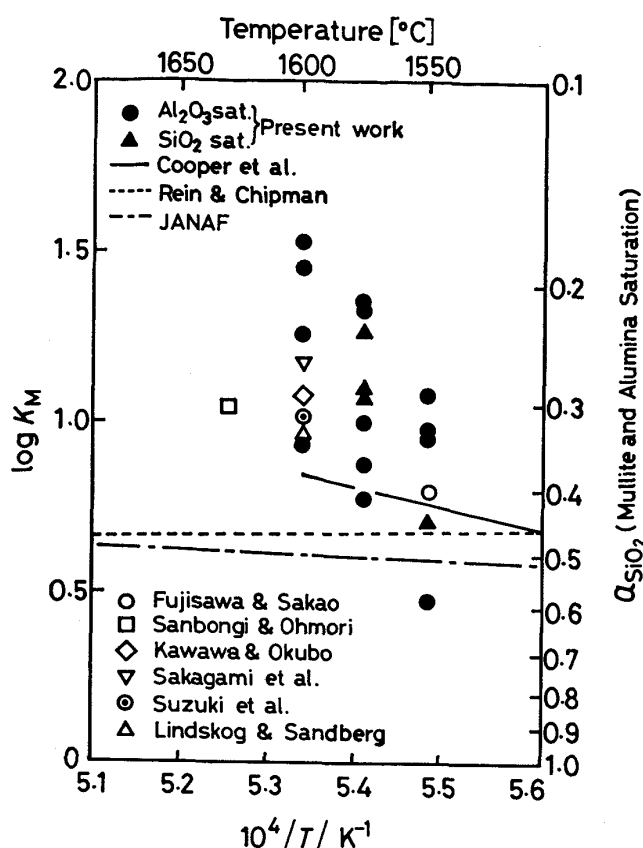


Fig. 5. Temperature dependency of the equilibrium constant K_M for the reaction of mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) formation.

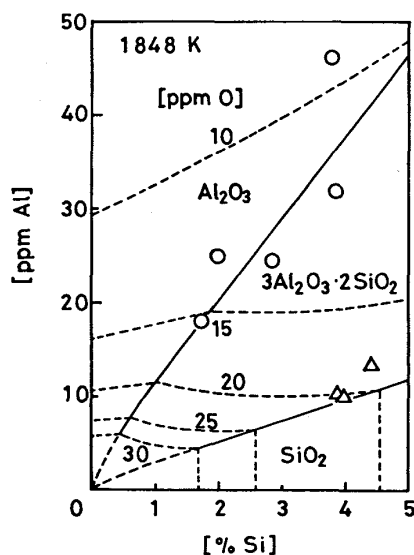


Fig. 6. Solute contents in molten iron equilibrated with Al₂O₃-SiO₂ oxides at 1848K.

平衡酸素濃度が増加するため、平衡論的な複合脱酸効果が期待できるのは平衡酸化物としてムライトが生成し、かつおよそ Al < 10 ppm の範囲である。また通常の添加量による Al の脱酸では、SiO₂ およびシリケートは安定には存在し得ないことがわかる。

5. 結 言

鋼中の酸化物系介在物の形態に直接関係する、溶鋼組成と介在物相との間に存在する定量的関係を明らかにすることを目的として、Fe-Al-Si-O 系の平衡について実験ならびに熱力学的検討を行い、次の結果を得た。

(1) $SiO_2(s) = Si + 2O$ 反応の平衡について次の値を得た。

$$\log K_{Si} = \log(a_{Si} \cdot a_O^2) / a_{SiO_2}$$

$$= -30110/T + 11.40$$

$$e_{Si}^{Si} = 0.103, e_O^{Si} = -0.066, e_{Si}^O = -0.119$$

$$e_O^O = -1750/T + 0.76$$

(1823~1923 K, < 3% Si)

これらの値は、1984年提出の学振19委員会による製鋼反応に関する推奨平衡値のもとになった。

(2) $Al_2O_3(s) = 2Al + 3O$ 反応の平衡について検討し、ROHDE et al. の値とよく一致する結果を得た。

(3) $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ の生成反応および a_{SiO_2} について検討したところ、アルミナるつぼを用い Si による脱酸平衡を測定した結果からの値とよく一致した。

(4) Fe-Al-Si-O 系における溶鉄中の Al, Si の濃度と平衡酸化物相の定量的関係を明らかにし Fig. 6 の結果を得た。

終わりにあたり、本研究の遂行に御協力下さいました高井章治技官に深謝いたします。また、Al の原子吸光分析について種々有益な御助言を賜りました新日本製鉄(株)名古屋製鉄所の皆様に厚く御礼申し上げます。なお本研究の一部は、昭和56~58年度科学研究費補助金によつたことを付記し感謝します。

文 献

- 1) 日本学術振興会製鋼第19委員会編：製鋼反応の推奨平衡値 (1968) [日刊工業新聞社]
- 2) 日本学術振興会製鋼第19委員会編：製鋼反応の推奨平衡値 改訂増補, 19委-No. 10588 (昭和59年11月)
- 3) A. MUAN and E. F. OSBORN: Phase equilibria among oxides in steelmaking (1965), p. 116 [Addison-Wesley]
- 4) N. L. BOWEN and J. W. GREIG: J. Am. Ceram. Soc., 7 (1924), p. 238, p. 410
- 5) N. A. TOROPOV and F. Ya. GALAKHOV: Doklady Akad. Nauk SSSR, 78 (1951), p. 299; Voprosy Petrog. i Mineral. Akad. Nauk SSSR, 2 (1953), p. 245
- 6) E. C. SHEARS and W. A. ARCHIBALD: Iron and Steel, 27 (1954), p. 61
- 7) G. TRÖMEL, K. H. OBST, K. KONOPICKY, H. BAUER and J. PATZAK: Ber. Deutsch. Keram. Ges., 34 (1957), p. 397
- 8) N. A. TOROPOV and F. Ya. GALAKHOV: Izv.

- Akad. Nauk SSSR Otd. Chimi. Nauk (1958), p. 8
- 9) S. ARAMAKI and R. ROY: J. Am. Ceram. Soc., 42 (1959), p. 644; 45 (1962), p. 229
 - 10) J. W. WELCH: Nature, 186 (1960), p. 546
 - 11) H. E. SCHWIETE and K. KONOPICKY: Ber. Deutsch. Keram. Ges., 40 (1963), p. 279
 - 12) 鰐部吉基, 高井章治, 小島 猛, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 186
 - 13) 鋼中微量アルミニウム分析方法 (新日本製鉄(株)社内標準法) (私信)
 - 14) 的場幸雄, 郡司好喜, 桑名 武: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1328
 - 15) F. WOOLLEY and J. F. ELLIOTT: Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1872
 - 16) 久保昭夫, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 314
 - 17) R. J. FRUEHAN: Metall. Trans., 1 (1970), p. 865
 - 18) R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER and K. K. KELLEY: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys (1973) [ASM]
 - 19) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Met. Sci., 8 (1974), p. 298
 - 20) 加藤栄一, 山田啓作, 阿部 宏: 学振 19 委-No. 10203 (昭和 54 年 9 月)
 - 21) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 23 (1959), p. 674
 - 22) J. CHIPMAN and J. F. ELLIOTT: Electric Furnace Steelmaking vol. II (1963), p. 133
 - 23) L. E. ROHDE, A. CHOUDHURY and M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenwes., 42 (1971), p. 165
 - 24) T. C. WILDER and J. F. ELLIOTT: J. Electrochem. Soc., 107 (1960), p. 628
 - 25) 熊井 浩, 松永 久, 佐伯 毅, 浅野鋼一: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1310
 - 26) 藤澤敏治, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1504
 - 27) 川和高穂, 大久保益太: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1569
 - 28) 坂上六郎, 川崎千歳, 鈴木いせ子, 佐藤圭司: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 550
 - 29) 鈴木 鼎, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 20
 - 30) N. LINDSKOG and H. SANDBERG: Scand. J. Metall., 2 (1973), p. 71
 - 31) A. C. COOPER, D. A. R. KAY and J. TAYLOR: Trans. Brit. Ceram. Soc., 60 (1961), p. 124
 - 32) R. H. REIN and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 233 (1965), p. 415
 - 33) 三本木貢治, 大森康男: 日本金属学会誌, 21 (1957), p. 296
 - 34) JANAF Thermochemical Tables; (1965), The Thermal Research Laboratory, Dow Chemical Co., Midland, Michigan