

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系融体-溶鉄間の Al-O 平衡

© 1992 ISIJ

論 文

水渡 英昭\*・井上 肇\*<sup>2</sup>・井上 亮\*<sup>3</sup>Aluminium-Oxygen Equilibrium between CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Melts and Liquid Iron

Hideaki SUITO, Hajime INOUE and Ryo INOUE

## Synopsis :

Aluminium-oxygen equilibria between CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melts and liquid iron were studied in the temperature range of 1823 to 1923 K, using alumina and lime crucibles. The equilibrium constant  $K$  for the reaction :  $2Al + 3O = Al_2O_3$  was discussed with reference to the supersaturation for nucleation of alumina, and compared with the previous experimental and thermodynamic data. The supersaturation was observed in the experiments in which an Fe-Al alloy with low concentrations of initial oxygen was used under the condition of no stirring. Supersaturation increased with a decrease of oxygen content in liquid iron. Two types of alumina inclusions with a size of 2~5  $\mu$ m and below 0.1  $\mu$ m were observed by SEM.

**Key words :** CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slags; aluminium-oxygen equilibrium; deoxidation; activity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; supersaturation.

## 1. 緒 言

製鋼過程における脱酸については、多くの研究者により平衡論、速度論および現象論的立場から基礎的研究がなされてきた。しかし、脱酸反応機構の解明は脱りん、脱硫反応等と比べて、十分なされているとは言えない。その主な理由として、脱酸現象が核生成を伴う不均質反応によるものであることが考えられる。Al 脱酸の平衡定数の値についても、従来の値は必ずしも一致しておらず、また実験室と実操業での平衡値の違いは、りん、硫黄の場合と比べて著しく大きい。従来、これらのデータのばらつきについて、非平衡、介在物の懸濁、および過飽和現象の面から説明されている。

ROHDE, CHOUDHURY と WAHLSTER<sup>1)</sup> は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 介在物の除去を目的として CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグ共存下で Ar ガス吹込みによる攪拌を行う実験により、Al 脱酸平衡定数を求めている。本研究では彼らと同様に CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグ-溶鉄間の実験を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO るつばを用いて 1823~1923 K 間で行った。また、一部の実験においては機械的攪拌等を行った。これらの方法で得られた結果をもとに、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグ-溶鉄間の Al-O 平衡および過飽和度について検討したので報告する。

本研究では N あるいは S の分配についても同時に実験を行った。それらの結果については別報<sup>2)</sup>で述べる。

## 2. 実 験

## 2.1 溶解操作

溶解は LaCrO<sub>3</sub> 発熱体を用いた縦型抵抗炉により行った。Fe-Al 合金は、高純度電解鉄 (99.99 mass%, O = 30 mass ppm, C = 10 mass ppm, Ca < 1 mass ppm, Si < 10 mass ppm, Al = 3 mass ppm, 東邦亜鉛(株)製) と片状 Al (99.999 mass%) を所定量秤量し、Ar 雰囲気下でアーク溶解を行って合金ボタンとしたものである。CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグは、状態図<sup>3)</sup>を参考にして試薬特級の CaCO<sub>3</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いてあらかじめ溶製した。Fe-0.0001~33 mass% Al 合金 (25 g, 初期 O 濃度 20~40 mass ppm) と CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグ (7 g) を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> るつば ( $\phi 26 \times \phi 20 \times 55$  mm) または CaO るつば ( $\phi 25 \times \phi 19 \times 50$ , 吉沢石灰工業(株)製) を用いて、1823, 1873 および 1923 K において、脱酸 Ar 気流中で溶解した。溶解時間は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> るつばでは 160~250 min, CaO るつばでは 45~140 min とした。メタルおよびスラグが入ったるつばを炉上部から炉均熱帯 ( $\pm 2$  K で 3 cm) までゆっくり下降させる際には、スラグが先に溶

平成 2 年 9 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 5 月 21 日受付 (Received May 21, 1991)

\* 東北大学選鉱製錬研究所 Ph. D. (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

\*<sup>2</sup> 東北大学大学院 (Graduate School, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980)

\*<sup>3</sup> 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

解し、るつぼ内面を被った後にメタルが溶解し始めた。溶解実験後、炉からるつぼを取り出し、Heガスで急冷後水中急冷した。

上記の溶解実験の他に、1873 Kで  $\text{Al}_2\text{O}_3$  るつぼを用いて、以下に述べる三つの方法により溶解を行った。第1の方法は攪拌を頻繁に行う方法である。高純度電解鉄と  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  系スラグを  $\text{Al}_2\text{O}_3$  るつぼに溶解し、初期  $\underline{\text{O}}$  濃度を高くした(約 1000 mass ppm)後、Fe-10 mass% Al 合金を所定量添加し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  棒で攪拌した。攪拌は 30 min ごとに 10 min 間、5 回繰り返す。最後に 1 h 静置し急冷した。第2の方法は温度の変化を与える方法である。1873 Kにおいて Fe-Al 合金(初期  $\underline{\text{O}}$  濃度 20~40 mass ppm)と  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  系スラグを  $\text{Al}_2\text{O}_3$  るつぼ中で 1 h 保持した後、鉄の凝固温度以下の 1773 K まで温度を下げ、30 min 保持した。次に、1873 K まで温度を上げ、3 h 保持後急冷を行った。第3の方法は、スラグを用いずに第1の方法と同様の攪拌操作を行ったものである。

## 2.2 分析方法

Fe-Al 合金中の全酸素の定量には不活性ガス搬送融解-赤外線吸収法を用いた。Al を含む試料の定量では、融解時に発生する Al 蒸気が炉内低温部においてガス中の CO と反応し酸素定量値を低下させる(ゲッターリング作用)。0.1 mass% 以上の Al を含む試料についてはこの影響を抑えるため Sn 浴-Ni カプセル法を用い、さらに黒鉛るつぼを二重るつぼとした。0.1 mass% 以下の Al を含む試料では Al のゲッターリング作用は無視できるので、浴剤を用いずに定量した。酸素分析法の詳細については別報<sup>4)</sup>で述べる。

メタル試料中の Al および Ca 分析は、酸可溶性と酸不溶性について行った。すり合わせ三角フラスコにメタル試料約 1 g を入れ、 $\text{CO}_2$  ガス気流 (100  $\text{cm}^3/\text{min}$ ) で約 10 min 置換した後、上部液だめより HCl (1+1) 30  $\text{cm}^3$  を加え加熱溶解した。得られた溶液を開孔径 0.1  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターにより吸引ろ過し、ろ液中の酸可溶 Al および Ca を ICP 発光分光分析法により定量した。ろ過物はフィルターと共に白金るつぼ中で灰化処理を行い、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1 g でアルカリ融解した後、HCl (1+1) 10  $\text{cm}^3$  で溶解した。この溶液中の Al および Ca を ICP 発光分光分析法により定量し、酸不溶 Al, Ca 濃度とした。微量濃度域における Ca および Al の分析精度は、それぞれ  $\pm 0.1$  mass ppm および  $\pm 0.2$  mass ppm であった。

スラグ試料については、希 HCl またはアルカリ融剤により加熱融解し、得られた試料溶液中の Ca, Al を

ICP 発光分光分析法により定量して、CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度を求めた。

## 3. 実験結果及び考察

本実験で得られたメタルおよびスラグ試料の化学組成を 1873 K について Table 1 および 2 に示す。表中、 $n$  は分析個数を表す。1823, 1923 K での実験結果については別報<sup>2)</sup>に与える。

### 3.1 酸素濃度と Al 濃度の関係

1873 K において、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  るつぼおよび CaO るつぼを用いたスラグ共存下で行った実験で得られたメタル試料中の酸素濃度と Al 濃度の関係を Fig. 1, 2 に示す。図中の Total Al 濃度とは酸可溶 Al と酸不溶 Al の各濃度の和である。酸可溶 Al とは鉄中に溶存している Al であり、酸不溶 Al とは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物である。この  $\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物は溶解時に生成した一次脱酸生成物ではなく、冷却、凝固時に生成した二次脱酸生成物であると本研究ではみなした。それゆえ、Total Al 濃度および Total  $\underline{\text{O}}$  濃度が、それぞれ溶解温度における溶存 Al 濃度、溶存  $\underline{\text{O}}$  濃度であると考えられる。

Fig. 1, 2 において、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  るつぼと CaO るつぼを用いた実験結果を比較すると、後者の酸素濃度の方が前者のそれよりも低い値を示した。また同一るつぼを用いた場合、温度が高くなると酸素濃度も高くなった。

2.1 項の実験方法で述べた、スラグ共存下で攪拌および温度変化を与えた実験による 1873 K の結果を Fig. 1 に与える。図から明らかなどおり、これらの酸素濃度は、同一 Total Al 濃度において、前述の一定温度静置の実験結果より低い値となっている。スラグを用いずに行った攪拌実験の結果を Fig. 1 に示す。実験方法により異なったこれらの結果については、3.2 項で議論する。

Total Al 濃度と酸不溶 Al 濃度の関係を 1823~1923 K について Fig. 3 に示す。図より、酸不溶 Al 濃度は低 Total Al 濃度域では若干低い値を示す傾向があるものの、ある範囲内ではばらついており、ほとんど一定とみなせると考えた。また、溶解操作法による違いも認められなかった。これが、酸不溶 Al を二次脱酸生成物として考えた理由の一つである。この点については 3.4 項で議論する。

### 3.2 従来の研究との比較

従来の代表的な研究者<sup>1)5)~7)</sup>による 1873 K における Al 濃度と実測  $\underline{\text{O}}$  濃度の関係を Fig. 4 に示す。ROHDE<sup>1)</sup>, FRUEHAN<sup>5)</sup>, JANKE と FISCHER<sup>7)</sup> は高い初期  $\underline{\text{O}}$  濃度を有する溶鉄に Al を添加した実験、すなわち  $2\text{Al} + 3\underline{\text{O}} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$  の反応式で表される酸化側からの実験を、

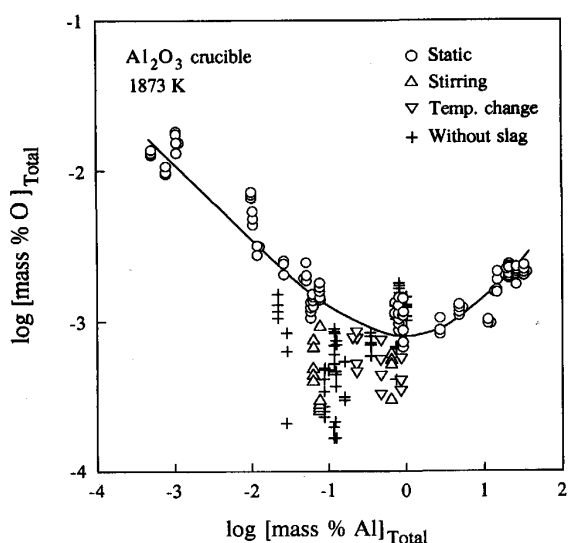
Table 1. Chemical compositions of metal and slag obtained in the experiment at 1873 K.

No.	Time (min)	Metal						Slag				
		Al		n	Total O			N (mass ppm)	Ca (mass ppm)	Ca (mass %)	Al (mass %)	N (mass ppm)
		Sol. (mass %)	Insol. (mass ppm)		Max. (mass ppm)	Min. (mass ppm)	Ave.					
Static (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> crucible)												
A-101	193	2.76	<0.2	3	10.4	8.3	9.2	7.80	3.1	25.4	33.4	81.6
A-102	181	11.4	0.3	3	10.2	9.7	9.9	13.0	5.1	25.2	33.4	239
A-103	180	32.7	3.4	5	23.5	20.0	21.3	3.46	9.6	26.1	33.7	22.0
A-104	180	15.1	4.4	5	21.6	15.4	17.4	4.89	5.1	26.7	34.0	209
A-105	180	21.2	2.5	7	23.9	19.7	21.8	3.07	5.8	26.7	34.3	181
A-106	180	26.0	5.1	5	23.0	17.5	20.9	4.07	10.4	26.7	33.4	272
A-107	240	0.0772	2.9	5	17.6	14.2	15.7	51.6	0.62	25.2	34.2	66.6
A-108	220	0.834	3.6	8	14.3	8.6	11.4	19.8	0.47	25.2	34.3	281
A-109	210	0.0596	0.3	4	13.8	10.8	12.4	169	0.61	25.2	34.1	166
A-110	203	4.77	9.6	5	12.8	11.0	11.9	10.0	3.2	24.9	34.6	776
A-111	214	0.0624	2.4	4	15.2	13.3	14.6	369	0.45	24.9	34.5	310
A-112	212	0.0265	2.0	3	24.9	20.5	23.3	377	0.75	24.7	34.5	178
A-113	210	0.0563	1.9	4	24.8	18.5	20.7	369	1.1	24.8	34.2	327
A-114	217	0.00984	2.8	3	72.5	66.8	69.5	328	0.71	24.5	34.3	10.6
A-115	210	0.0117	3.8	3	31.4	27.5	30.1	215	0.12	24.7	34.0	33.8
A-116	220	0.0103	2.5	3	54.0	43.5	48.3	278	0.49	24.9	34.4	11.2
A-117	200	0.0011	<0.2	5	176.3	131.5	156.5	81.3	<0.1	26.3	33.3	10.8
Stirring (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> crucible)												
A-121	231	0.671	1.2	5	6.1	1.5	4.4	3.85	2.5	23.9	34.6	54.0
A-122	231	0.0805	1.2	5	9.3	2.7	4.1	21.0	0.90	24.4	34.8	38.7
A-123	234	0.0658	0.7	5	7.6	4.1	5.5	17.0	1.1	25.2	34.6	31.9
Temperature change (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> crucible)												
A-124	180	0.902	2.5	4	5.7	2.0	2.6	23.4	1.8	24.7	34.3	433
A-125	180	0.492	3.7	4	7.5	3.3	5.2	29.6	1.5	25.5	34.1	504
A-126	183	0.238	2.3	5	8.8	4.7	6.8	89.5	0.69	25.3	33.6	326
Static (CaO crucible)												
C-101	45	0.0038	7.5	4	19.5	15.2	16.9	80.8	4.2	42.1	21.5	75.5
C-102	52	0.0476	4.2	6	9.9	4.7	6.7	89.5	2.2	43.3	20.3	427
C-103	50	0.637	4.7	3	8.5	6.5	7.7	70.0	8.2	42.0	21.9	3090
C-104	56	0.0056	3.9	5	11.8	8.0	10.2	86.1	0.46	42.1	21.5	54.8
C-105	55	0.478	2.7	7	7.7	5.4	6.5	42.4	11.1	41.5	22.6	1680
C-106	101	14.2	4.9	4	17.4	14.0	16.1	7.81	34.6	40.6	22.4	2430
C-107	100	9.39	3.0	4	17.0	10.5	13.6	12.9	13.7	41.0	22.7	2540
C-108	124	4.38	10.8	4	18.9	15.1	16.4	10.8	11.6	41.0	22.3	2440
C-109	93	0.0101	0.3	5	9.0	5.4	7.1	375	2.7	40.7	22.3	253
C-100	60	0.372	0.9	6	12.3	6.7	9.2	18.2	2.6	40.9	22.8	354
C-111	100	0.357	0.3	4	12.8	8.1	11.4	14.9	1.7	40.8	23.0	315
C-112	140	0.282	1.2	4	16.7	9.2	14.2	21.2	3.1	41.3	22.4	276

Table 2. Chemical compositions of metal obtained in the without slag experiment at 1873 K.

No.	Time (min)	Al		n	Total O		
		Sol. (mass %)	Insol. (mass ppm)		Max. (mass ppm)	Min. (mass ppm)	Ave.
A-303	629	0.0297	5.5	3	8.3	21	5.5
A-304	662	0.102	2.2	2	5.3	4.1	4.7
A-305	686	0.128	2.2	3	7.1	2.1	4.6
A-306	261	0.790	0.4	9	12.6	4.0	9.0
A-307	270	0.124	1.3	8	8.9	1.7	5.9
A-308	185	0.0225	2.6	4	15.1	10.6	12.6
A-309	135	0.0920	<0.2	8	4.7	2.3	3.5
A-310	133	0.861	3.4	7	16.2	12.3	14.3
A-311	151	0.366	<0.2	5	8.2	5.8	7.3
A-315	162	0.169	3.3	3	5.4	3.1	4.0
A-316	321	0.132	<0.2	5	7.4	1.7	4.4
A-317	131	1.07	3.7	5	14.4	10.0	12.1

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> るつばを用いて行っている。Al 添加時に生成した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 介在物の浮上分離促進のために、JANKE と FISCHER<sup>7)</sup> は常に機械的な攪拌を、また ROHDE ら<sup>1)</sup> はスラグ共存下で Ar ガスバブリングを行っている。一方、SCHENCK ら<sup>5)</sup> はスラグを用いていないが、本研究と同じ

Fig. 1. Log [mass% O]<sub>Total</sub> plotted against log [mass% Al]<sub>Total</sub> in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crucible at 1873 K.

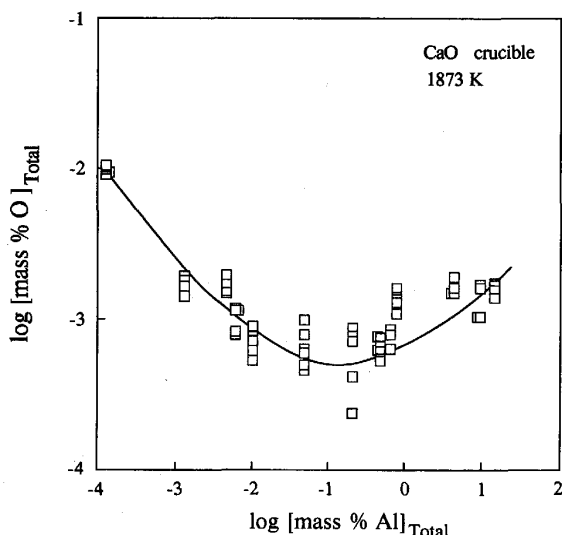


Fig. 2. Log [mass% O]<sub>Total</sub> plotted against log [mass% Al]<sub>Total</sub> in CaO crucible at 1873 K.

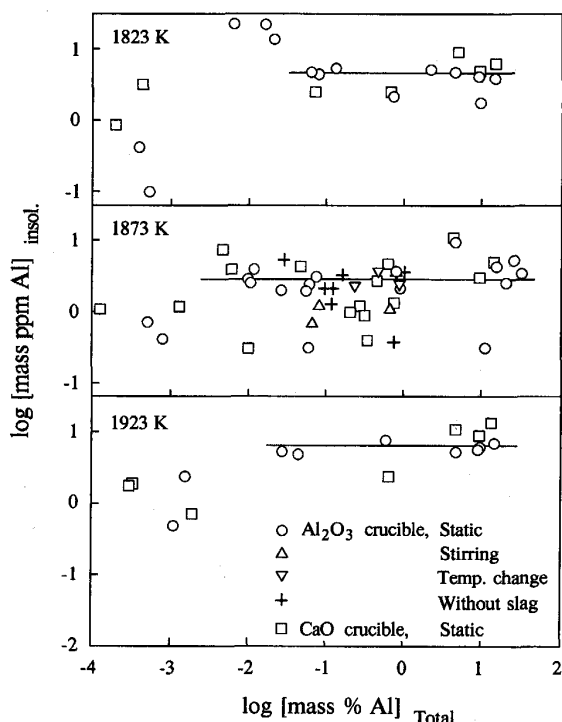


Fig. 3. Relationships between the content of acid-insoluble Al and that of total Al.

く低い初期 O 濃度の Fe-Al 合金を溶解する実験を、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  るつばを用いて行っている。彼らの酸素濃度は従来の研究結果と比べて高いが、その理由は過飽和によるためであると説明されている。さらに、彼らは純鉄を CO ( $1.33 \times 10^5$  Pa) 中で溶解し、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Al} + 3\text{O}$  の還元反応実験を行っているが、その値は FRUEHAN<sup>6)</sup> および JANKE と FISCHER<sup>7)</sup> の値よりも高い。

OZTURK と TURKDOGAN<sup>8)</sup> は REIN と CHIPMAN<sup>9)</sup> の研究を

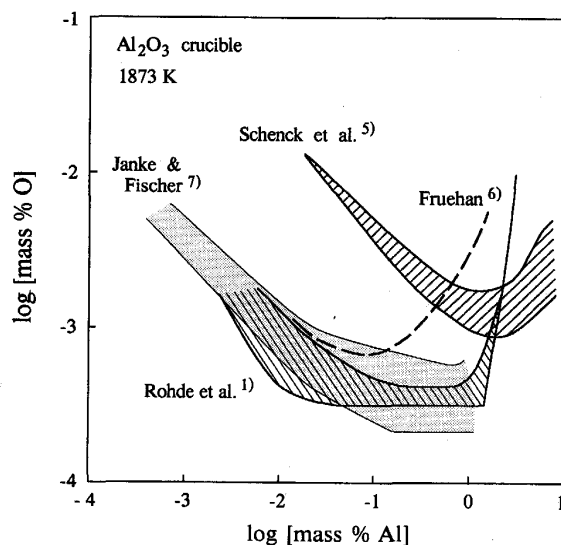


Fig. 4. Aluminium-oxygen equilibrium obtained by previous investigators<sup>1)5)-7)</sup>.

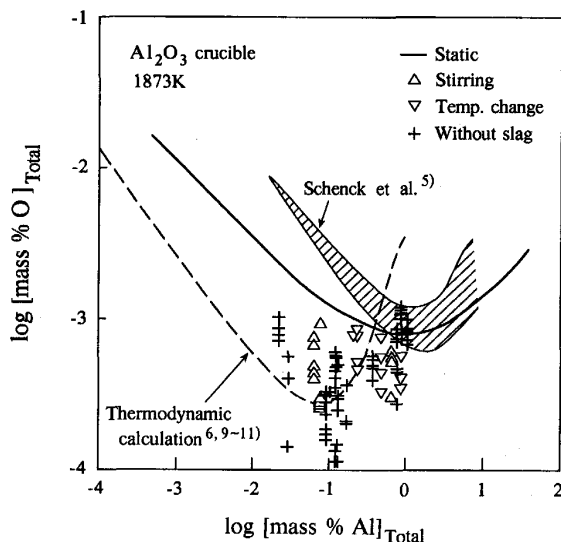


Fig. 5. The content of total oxygen plotted against that of Al at the composition saturated with an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crucible at 1873 K.

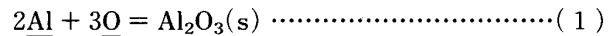
もとに  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  系スラグにおける固体基準の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  活量値を示している。彼らによる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  るつば飽和組成の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  活量 (1873 K で  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.33$ ) を用いて、SCHENCK ら<sup>5)</sup>の結果を  $\log a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  の値の差だけ平行移動することにより、スラグ共存の場合に換算した。その結果を Fig. 5 に斜線で示す。また、この  $\text{Al}_2\text{O}_3$  活量値、 $2\text{Al}(l) + 3/2\text{O}_2(g) = \text{Al}_2\text{O}_3(s)$ <sup>10)</sup>、 $\text{Al}(l) = \text{Al}^6)$  および  $1/2\text{O}_2 = \text{O}^{11)}$  の各  $\Delta G^\circ$  値、各相互作用助係数値<sup>11)</sup>から収束計算によって求めた結果を Fig. 5 に破線で示す。図から明らかなように、初期 O 濃度の低いメタルを用いて、酸化側から攪拌等を行わずに得られた本実験結果

は, SCHENCK<sup>5)</sup>の結果をスラグ共存の場合に換算した値と高 Al 濃度域 (>0.5 mass%) で一致している. 一方, 本研究においてスラグ共存下で, 初期 O 濃度の高いメタルを用いて酸化側から攪拌しながら行った実験, および, 温度変化を与えた実験の結果を Fig. 5 に示す. また, スラグを用いず高い初期 O 濃度の溶鉄に Al を添加し攪拌した実験結果を, スラグ共存の場合に換算したものを Fig. 5 に与える. これらの結果は, Fig. 4 に示す FRUEHAN<sup>6)</sup>, JANKE と FISCHER<sup>7)</sup> の値をスラグ共存の場合に換算した結果, および, ROHDE<sup>1)</sup>の結果とよく一致した. さらに, 彼らの値は熱力学計算の結果とよく一致している.

初期 O 濃度を高めてから Al を添加した実験では, 高い Al 濃度と高い O 濃度の溶鉄中で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の均質核生成が促進される. さらに攪拌を行うことにより Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 介在物を凝集成長させ浮上させた. 温度変化を与えた実験結果については以下のように説明される. 1873 K において, 過飽和に存在する溶存酸素は, 降温時の凝固までの冷却過程で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 介在物の均質核生成に寄与する. さらに凝固過程では, 固-液間の Al と O の分配係数<sup>12)13)</sup>が 1 より小さいため, 液相中に Al と O が濃縮して過飽和度が高くなり, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 介在物 (二次脱酸生成物) が生成する. 再び 1873 K に昇温してメタルを液体とすると, 冷却凝固過程で生じた二次脱酸生成物は浮上しスラグ層に吸収される. この時点において, 溶鉄中に存在している酸素濃度は 1873 K における平衡 O 濃度よりも低いと思われる. その後, 3h 保持し還元側より Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → 2Al + 3O の反応によって平衡に到達させた. Fig. 5 において酸化側, 還元側からの実験結果がほぼ一致していることから, 平衡値が得られていると考えられる.

### 3.3 アルミニウム脱酸の過飽和度

Al による溶鉄の脱酸平衡式は次式で与えられる.



相互作用助係数を用いて (1) 式の平衡定数  $K_1$  を変形すると

$$\begin{aligned} 2 \log [\text{mass \% Al}] + 3 \log [\text{mass \% O}] - \log a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \\ = - \{ (2M_{\text{Al}}/M_{\text{O}}) [\text{mass \% O}] + 3 [\text{mass \% Al}] \} e_{\text{O}}^{\text{Al}} \\ - \log K_1 - 2e_{\text{Al}}^{\text{Al}} [\text{mass \% Al}] - 3e_{\text{O}}^{\text{O}} [\text{mass \% O}] \\ \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

ここで  $M_i$  は  $i$  成分の原子量である. 溶鉄中の O 濃度は低く, さらに  $e_{\text{Al}}^{\text{Al}}$ ,  $e_{\text{O}}^{\text{O}}$  の値<sup>11)</sup>は小さいため, (2) 式の右辺の最後の 2 項は無視できる.

本実験における 1873 K の結果について,  $\{3.37 [\text{mass \% O}] + 3 [\text{mass \% Al}]\}$  項と  $\{2 \log [\text{mass \% Al}] + 3 \log [\text{mass \% O}]\}$  項の関係を Fig. 6, 7 に示す. REIN と CHIPMAN<sup>9)</sup> によれば, 1873 K において Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> るつばおよび CaO るつば中の CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活量値はそれぞれ 0.33 および 0.0048 である. これらの活量値を用いて, Fig. 5 で理論値を求めたと同様の収束計算を行い, Al 濃度と O 濃度の関係を算出した. その結果を Fig. 6, 7 に実線で示す.

著者らのグループはスラグ-ガス間<sup>14)</sup>および Fe-Al 合金-スラグ間<sup>2)</sup>で窒素の分配平衡実験を行った. それぞれの実験で求めたスラグ中の AlN 活量係数を比較することにより Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活量値を評価したところ, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> るつば飽和組成については REIN と CHIPMAN<sup>9)</sup> の値 ( $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.25$  (1823 K), 0.33 (1873 K), 0.42 (1923 K)) とよく一致した. 一方, CaO るつば飽和の CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活量値は, 1823 K で 0.0017, 1873 K で 0.0006, 1923 K で 0.0003 となり, REIN と CHIPMAN<sup>9)</sup> による値 (それぞれ, 0.0063, 0.0048, 0.0042) とは大きく

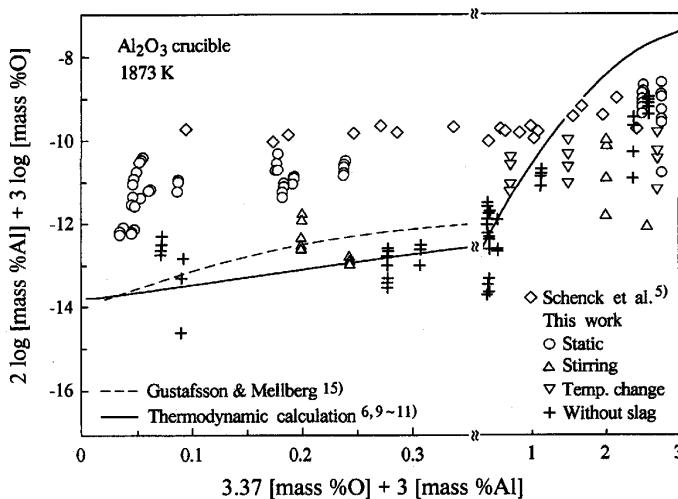


Fig. 6. Apparent equilibrium constant obtained by use of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crucible at 1873 K.

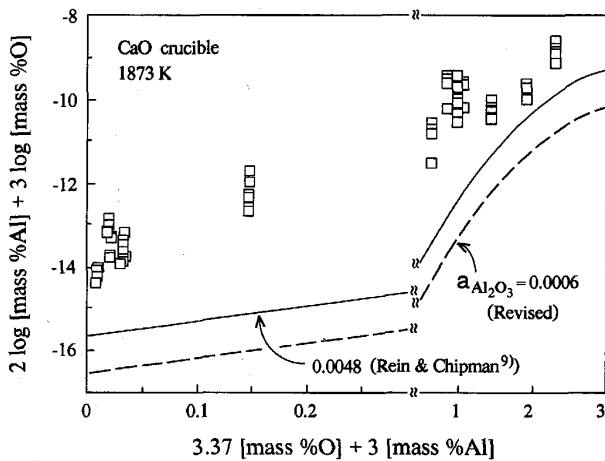


Fig. 7. Apparent equilibrium constant obtained by use of CaO crucible at 1873 K.

異なった。この  $Al_2O_3$  活量値の評価に関しては、スラグ-ガス間および Fe-Al 合金-スラグ間での硫黄の分配平衡実験結果の比較、および、sulfide capacity の温度依存性の面から行った<sup>2)</sup>。その結果、REIN と CHIPMAN による CaO りつば飽和組成での  $a_{Al_2O_3}$  値より約 1 桁低い値が見積もられた。新たに得られた  $a_{Al_2O_3}$  値を用いて、同様の収束計算を行った結果を Fig. 7 に破線で示す。

GUSTAFSSON と MELLBERG<sup>15)</sup> が FRUEHAN<sup>6)</sup> および JANKE と FISCHER<sup>7)</sup> のデータをまとめた結果を、(2)式に従って  $a_{Al_2O_3} = 0.33^9)$  の場合に変換する、すなわち、 $\log a_{Al_2O_3}$  の値の差だけ平行移動することにより、 $Al_2O_3$  りつば飽和スラグ共存の場合に換算した。その結果を Fig. 6 中に破線で与える。SCHENCK ら<sup>5)</sup>の実験結果、およびスラグを用いずに攪拌した本実験結果についても同様に換算し、Fig. 6 に示した。

Fig. 6 より、 $Al_2O_3$  りつばを用いた場合、本研究の静置実験の結果および SCHENCK ら<sup>5)</sup>の結果はいずれも低 Al 濃度域では酸素が過飽和状態にあり平衡値ではないが、本研究において、高 O 濃度の溶鉄に Al を添加し攪拌した実験、および、温度変化を与えた実験により得られた結果はほぼ平衡値に近いことがわかる。これに対して、高 Al 濃度域では平衡値よりも低い酸素濃度となっている。これは、高 Al 濃度域における平衡 O 濃度が、相互作用助係数を用いた理論計算では十分評価できないためと考えられる。Fig. 6 に示すごとく、FRUEHAN<sup>6)</sup> および JANKE と FISCHER<sup>7)</sup> のデータをまとめた GUSTAFSSON と MELLBERG の値<sup>15)</sup>と、熱力学的諸値から計算した値、および、本研究の攪拌実験によるデータは、低 Al 濃度域でよく一致した。従って、1873 K における(1)式の脱酸平衡定数  $K_1$  は、Fig. 6 中の切片の値に

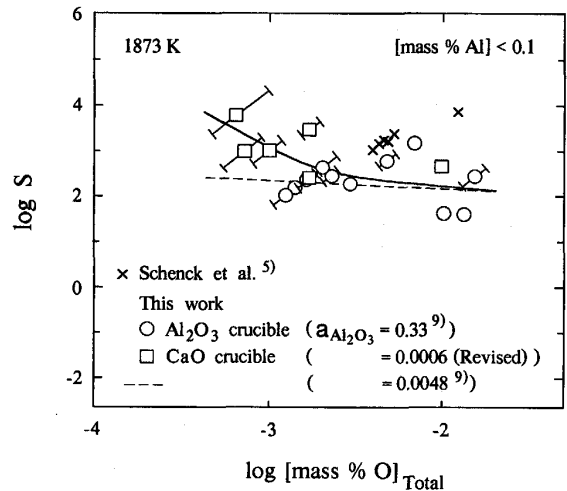


Fig. 8. Relationship between the supersaturation ratio and oxygen content at 1873 K.

$-\log a_{Al_2O_3}$  を加えることにより得られ、 $K_1 = 10^{-13.35}$  である。Fig. 7 より、CaO りつばを用いた場合、いずれの Al 濃度においても本研究の静置実験の結果は平衡値より高く、酸素が過飽和状態にあることがわかる。

Fig. 6, 7 において、各実験点と平衡曲線との差は過飽和度  $S$  として(3)式で定義される。

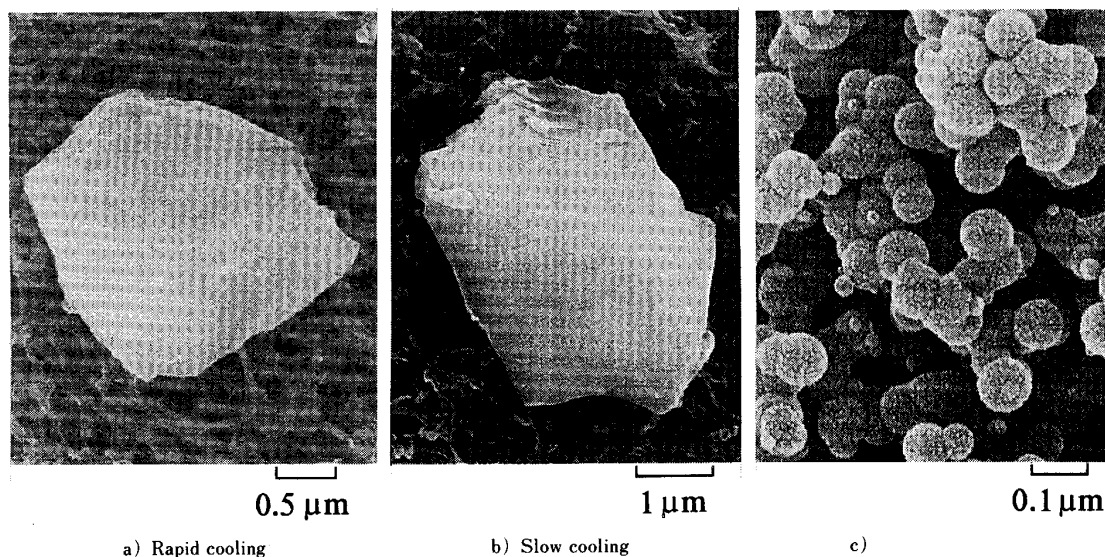
$$\log S = \log \frac{[\%Al]^2 \cdot [\%O]^3}{[\%Al]_{eq}^2 \cdot [\%O]_{eq}^3} \dots\dots\dots (3)$$

この過飽和度  $S$  と実測 O 濃度の関係を、Al 濃度 0.1 mass% 以下、1873 K について Fig. 8 に示す。ここで、CaO りつばを用いた場合の  $a_{Al_2O_3} = 0.0006$  として過飽和度を算出した。同図中に SCHENCK ら<sup>5)</sup>の結果も同時に示す。彼らのデータから求めた過飽和度は本研究結果によりわずかに高い。 $Al_2O_3$  りつばおよび CaO りつばを用いた静置実験において、酸素濃度が低いほど過飽和度が大きいことがわかる。また、CaO りつばによる実験結果について REIN と CHIPMAN<sup>9)</sup>の  $a_{Al_2O_3}$  値を用いた場合は、Fig. 8 中の□印の実験点より約 1 桁低い値となった。この場合の関係を破線で示す。これらの結果は以下のように説明される。

均質核発生理論から、球状  $Al_2O_3$  介在物生成の臨界核半径  $r^*$  と過飽和度  $S$  の間には(4)式の関係が示される。

$$RT \ln S = \frac{2\sigma v}{r^*} \dots\dots\dots (4)$$

ここで  $\sigma, v$  はそれぞれ、溶鉄- $Al_2O_3$  間の界面エネルギー、 $Al_2O_3$  のモル容積である。HALDEN と KINGERY<sup>16)</sup>の結果によると、 $\sigma$  は溶鉄中の酸素濃度に著しく依存する。すなわち、酸素濃度が低いほど  $\sigma$  は高くなり、(4)式より過飽和度は高くなる。CaO りつばを用いた場合



a) Rapid cooling

b) Slow cooling

c)

Photo. 1. SEM image for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusion after dissolving metal by HCl.

のメタル中平衡酸素濃度は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> るつぼの場合より低いことから、過飽和度は CaO るつぼによる実験結果において大きくなると考えられる。このことは REIN と CHIPMAN<sup>9)</sup> より低い  $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  値が望ましいことを意味している。

過飽和度は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> るつぼおよび CaO るつぼのいずれの場合においても、1823 K では大きく、1923 K では小さくなった。

### 3.4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 介在物

本研究では酸不溶 Al として検出された Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 介在物を、冷却・凝固の際に生成した二次脱酸生成物として取り扱った。この点についてさらに検討するために、以下の実験方法でメタル試料を作製し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 介在物の分布状態および形状について SEM 観察を行った。

脱酸 Ar 気流中、1873 K で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> るつぼ中に純鉄を溶解し、試薬特級 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加えることにより初期 O 濃度を約 1000 mass ppm とした。これに 1.6 mass% Al に相当する量の Fe-50 mass% Al 合金を添加し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 棒で約 2 min 攪拌した後、るつぼごと炉外に取り出して He ガス吹付けおよび水中急冷を行った。得られたメタル試料の縦断面を鏡面研磨し、SEM 観察を行ったところ、メタル表面近傍には 0.3~2 μm の多面体状結晶および 0.5~1.3 μm の球状結晶が集合している模様が認められた。これらの結晶は CaO を含まない Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であることを EPMA により確認した。メタル中心部および底部にはこれら結晶はほとんど認められなかった。このことから、昇温時および 1873 K に保持中に生じた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 一次脱酸生成物の浮上は極めて早いことがわかった。

0.5 および 0.005 mass% Al を含む鉄を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> るつぼ中、1873 K で 3.5 h 保持し、それぞれ急冷 (He ガス吹付け後水中急冷) と徐冷 (炉から取り出し放冷) を行った。これらのメタル試料を CO<sub>2</sub> 気流中で HCl (1+1) に溶解した後、開孔径 0.1 μm のメンブランフィルターで吸引ろ過し、フィルター上の酸不溶物を SEM 観察した。Fe-0.5 mass% Al 合金についての SEM 像写真を Photo. 1 に示す。Fe-0.5 mass% Al 合金を急冷した場合には 2~3 μm の多面体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶が認められた (Photo. 1 a)) が、徐冷した場合には 3~5 μm 程度の大きさ (Photo. 1 b)) であり、徐冷によって結晶が成長していることがわかった。また、いずれの場合にも 0.1 μm 以下の微細 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶が認められた (Photo. 1 c))。Fe-0.005 mass% Al 合金についても、徐冷による結晶の成長が認められた。0.1 μm 以下の微細結晶数は Fe-0.5 mass% Al 合金の場合より少なかった。

本研究において、攪拌および温度変化を与えることにより平衡値が得られた実験の試料中にも、上記 2 種類、すなわち、2~3 μm と 0.1 μm 以下の大きさの介在物が認められた。また、Fig. 3 において、その酸不溶 Al 濃度は静置実験の結果とほぼ同等であった。これらの実験事実から、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶の中で、2~5 μm の大きさのものは溶解温度 (1873 K) から鉄の融点までの冷却過程で生じたと考えた。また、凝固過程では、前述したように、Al および O が液相側で濃縮し過飽和度が高くなって Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 介在物が生じるものの、十分成長する前に凝固してしまうために 0.1 μm 以下の大きさにとどまったと推論される。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 介在物の生成機構については、現在詳細に検討している。

## 4. 結 言

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグと平衡する Fe-Al 合金の脱酸に関する研究を行い、以下の結果を得た。

1) 静置した実験で得られたメタル試料中の酸素濃度は平衡値より高かった。このことから、Al による脱酸で生じる Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 介在物は、ある程度以上の過飽和度が存在しなければ核生成しないことがわかった。

2) 高い初期酸素濃度の溶鉄に Al を添加し攪拌を行う方法、および、溶解後いったん凝固させて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 介在物を生成させることにより過飽和度を低下させ、再び昇温して還元側から平衡に到達させる方法により平衡値が得られた。

3) 過飽和度は酸素濃度により変化し、低酸素濃度ほど大きな値が得られた。

4) メタルの断面および酸不溶 Al の SEM 観察により、一次脱酸生成物としての Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のメタル融体中での浮上は速やかであり、凝固したメタル中に存在する酸不溶 Al は冷却・凝固過程で生じた二次脱酸生成物であると考えられた。

本研究を行うに当たり、高純度電解鉄を御提供下さいました東邦亜鉛(株)安村弘之氏に深謝いたします。

## 文 献

- 1) L. E. ROHDE, A. CHOUDHURY and M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenwes., **42** (1971), p. 165
- 2) R. INOUE, H. INOUE and H. SUIITO: ISIJ Int., **31** (1991), p. 1389
- 3) B. HALLSTEDT: J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990), p. 15
- 4) 井上 亮, 水渡英昭: 日本金属学会誌, **55** (1991), p. 975
- 5) H. SCHENCK, E. STEINMETZ and K. K. MEHTA: Arch. Eisenhüttenwes., **41** (1970), p. 131
- 6) R. J. FRUEHAN: Metall. Trans., **1** (1970), p. 3403
- 7) D. JANKE and W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenwes., **47** (1976), p. 195
- 8) B. OZTURK and E. T. TURKDOGAN: Met. Sci., **18** (1984), p. 299
- 9) R. H. REIN and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, **233** (1965), p. 415
- 10) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, **2** (1963) [Addison-Wesley]
- 11) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Met. Sci., **8** (1974), p. 298
- 12) L. BOGDANDY, W. MEYER and I. N. STRANSKI: Arch. Eisenhüttenwes., **34** (1963), p. 235
- 13) M. T. HEPWORTH, R. P. SMITH and E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, **236** (1966), p. 1278
- 14) K. TOMIOKA and H. SUIITO: ISIJ Int., **31** (1991), p. 1316
- 15) S. GUSTAFSSON and P. -O. MELLBERG: Scand. J. Metall., **9** (1980), p. 11
- 16) F. A. HALDEN and W. D. KINGERY: J. Phys. Chem., **59** (1955), p. 557