

チタンマンガン脱酸時における溶鋼-脱酸生成物間の平衡

森岡 泰行*・森田 一樹*²・月橋 文孝*²・佐野 信雄*²Equilibria between Molten Steels and Inclusions
during Deoxidation by Titanium-Manganese Alloy

Yasuyuki MORIOKA, Kazuki MORITA, Fumitaka TSUKIHASHI and Nobuo SANO

Synopsis : The relationship between the equilibrium compositions of Fe-Ti-Mn melts and those of coexisting oxides has been investigated by employing a cold crucible at 1873K.

The oxygen content was shown to decrease with increasing the contents of manganese and titanium, the effect of the latter being significant. The metals which had the same contents of manganese, regardless of their titanium contents, were equilibrated with molten oxides having a constant activity ratio of MnO and Fe₂O. Using the metal compositions and Gibbs energies of the formation of component oxides, iso-activity contours of MnO, Fe₂O and TiO_{1.5} for the MnO-Fe₂O-TiO_{1.5} melts at 1873K were evaluated.

The optimal conditions for practical deoxidation processes with Ti-Mn alloys are discussed.

Key words : steelmaking ; thermodynamics ; inclusion ; oxide ; deoxidation ; MnO-Fe₂O-TiO_{1.5} system ; Ti-Mn ; oxide metallurgy ; cold crucible.

1. 緒言

溶鋼の脱酸過程に生成し、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すために、その除去に多大の努力が払われてきた。一方では、鋼中酸化物の粒径や分布、組成を制御することにより、オーステナイト粒内に微細フェライトを析出させるための核として利用しようとする考え（オキサイドメタラジー）¹⁾が提案されている。この変態核の一つとして知られているMnSは、鋼の精錬や凝固過程で生成する酸化物中に析出するので、その分布や粒径が制御できれば、製鋼段階での材質管理が可能となる。このためには、脱酸時における溶鋼と脱酸生成物の平衡やその存在形態を明らかにする必要がある。

溶鋼の脱酸、鋼の結晶粒の微細化に極めて効果的であり、合金化を目的とする添加剤としても広く用いられているチタンの基本的介在物であるMnO-TiO_x系は、MnSの析出マトリックスとして利用できる可能性があるが²⁾、チタンマンガンによる脱酸平衡そのものが明らかにされていない。本研究では、介在物組成の制御を念頭に置き、コールドクルーシブルを用いて溶鋼中のチタン、マンガン、酸素の濃度と溶鋼と平衡する酸化物融体の組成との関係を調べ、チタンマンガンによる脱酸について熱力学的に検討を行った。

2. 実験方法

一般に脱酸平衡実験では溶鋼を保持するるつぼからの溶鋼中へのるつぼ材の元素および酸素の溶解があるため、るつぼ材質で飽和したフラックスによる溶鋼の脱酸平衡しか測定できない。るつぼを使わないレピテーション法では、浮揚できる溶鋼量は数g程度に限られ、組成分析に必要な量として0.1~0.2gのフラックスを共融させ平衡実験を行うと、フラックスが溶鋼からの伝熱のみで溶融するため、両相の温度差が大きく均一温度での平衡到達が難しくなる。本実験で用いたコールドクルーシブル型溶解では、Fig. 1に示すように大量の鉄をるつぼと接触することなく溶解できるの

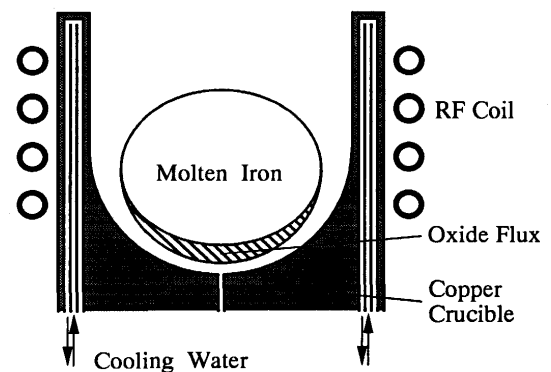


Fig. 1. Schematic view of experimental apparatus.

平成6年6月22日受付 平成6年9月2日受理 (Received on June 22, 1994; Accepted on Sep. 2, 1994)

* 東京大学大学院生 (現:トヨタ自動車(株)) (Graduate Student, The University of Tokyo, now Toyota Motor Co., Ltd.)

* 2 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113)

で、(フラックス重量)/(鉄重量)比が小さく、均一温度での脱酸平衡実験が可能である。

実験方法としてはまず、コールドクルーシブル型高周波溶解炉(最大出力20kW, 周波数500kHz)内をロータリーポンプを用いて約 10^{-1} Paに減圧し、アルゴンガスを約 7×10^4 Paまで導入した後、予め銅るつぼ(内径30mm×高さ35mm)に装填した電解鉄(酸素濃度 1.5×10^{-2} mass%以下)約30gを溶解し、マンガン、チタン、 TiO_2 の粉末試薬および試薬 $MnCO_3$ を焼成して得た MnO 粉末を所定組成に秤量した混合粉末を添加した。チタンを含まない実験ではフラックスの溶融を促進するため、 Fe_2O_3 も合わせて添加した。生成したフラックスは浮揚力を受けず、浮揚した溶鋼の底部に付着して溶融するため、添加量に制限があり、また温度を溶鋼温度になるべく近づけるために添加量は約0.2gとした。添加後の平衡到達までの保持時間については、マンガンおよび MnO , Fe_2O_3 のみを添加した予備実験を行い既存のデータ³⁾と比較して平衡を確認した上で10minとした。温度は炉上部より二色温度計を用いて測定し、手動制御により 1873 ± 10 Kに保持した。

雰囲気ガスとしてはソーダライム、過塩素酸マグネシウム、823Kに加熱したマグネシウム片を通して二酸化炭素、水、酸素を除去したアルゴンを用いた。

実験後、電源を切ることにより水冷銅るつぼに接触させて急冷凝固した試料を鉄とフラックスに分離し、鉄についてはチタン、マンガン、酸素、フラックスについては MnO , $TiO_{1.5}$, Fe_2O_3 の定量を行った。鉄およびフラックス中のマンガン、チタンの定量にはそれぞれ原子吸光度法、ジアンチピリルメタン吸光度法を、鉄中の酸素には高周波誘導加熱赤外吸収法を用いた。フラックス中の鉄はo-フェナントロリン吸光度法により定量した全鉄の濃度から、 Fe_2O_3 ($t=0.95$)として求めた。

なお、スラグ量の制約によりスラグ中のチタンの価数分析を行えなかったため、ここでは全てのチタンが本条件下で最も安定と考えられる3価で存在するものと仮定した。また、チタンを3価として求めたスラグの組成分析結果では全分析値の合計がほぼ100mass%になっていることから、この仮定は妥当であると判断した。

3. 実験結果および考察

まず、本実験方法によるフラックス-溶鋼間の平衡を確認する目的でマンガンおよび MnO , Fe_2O_3 のみの添加による脱酸平衡の実験を保持時間10minで行った。結果をTable 1およびFig. 2に示す。図中の曲線はChipmanら³⁾により得られたものであり、本実験結果はこれとよく一致している。このことから、本実験ではフラックス-溶鋼間の反応は平衡に達しているものと判断し、以後のチタンを添加した実験でも保持時間を10minとした。

Table 1. Equilibration results for the Fe-Mn-O system.

Sample No.	Iron (mass%)		Oxide (mass%)	
	Mn	O	MnO	Fe_2O_3
1	0.126	0.1187	29.7	70.2
2	0.166	0.1166	25.0	75.0
3	0.280	0.0915	62.5	37.4
4	0.635	0.0604	65.3	34.7
5	0.907	0.0513	89.1	10.9

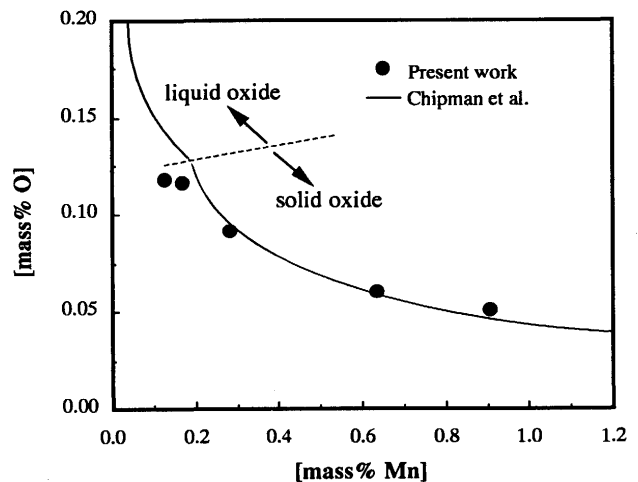


Fig. 2. Relationship between manganese and oxygen contents of iron in equilibrium with a FeO - MnO liquid or solid solution at 1873K.

チタンとマンガンを添加した1873Kでの脱酸平衡実験後の鉄およびフラックスの組成分析結果をTable 2に、鉄中の種々のマンガン濃度におけるチタンと酸素の濃度をFig. 3に示す。表に示すように、一部の鉄中のチタン濃度の分析結果に信頼性のある値が得られなかったため、それらの試料は後述するフラックスの解析のみに用いた。図中の破線(mass% Mn=0)は、鈴木ら⁴⁾によるチタンのみを添加した実験結果を低チタン濃度側に外挿して求めたものである。少量のチタンの添加により、溶鋼中の酸素濃度が大きく低下し、マンガン1.411mass%, チタン0.0039mass%の添加で溶鋼中酸素濃度が0.0040mass%となった。また、同一チタン濃度で比較した場合、マンガン添加量の増加にともない酸素濃度が低下しており、平衡酸化物の活量を下げることによる複合脱酸効果を示唆している。

1873Kにおいて溶鋼と平衡するフラックス組成を MnO - Fe_2O_3 - $TiO_{1.5}$ 三元系状態図上にプロットしたものをFig. 4に示す。図中の○は同温度でフラックス中に固相が共存していたものを、●は均一に溶融していたものを表している。1873Kにおいて、 Fe_2O_3 濃度が10mass%以下では $TiO_{1.5}$ 濃度が約80mass%まで本フラックスは液相として存在することがわかる。

鉄中のチタン濃度と、フラックス中の $TiO_{1.5}$ 濃度との関係をFig. 5に示す。図中の●はフラックスが液相であることを、○はフラックス中に固相が共存していることを表している。マンガン濃度がほぼ一定(0.59~0.84mass%)の場合、鉄中

Table 2. Equilibration results for the Fe-Mn-Ti-O system.

Sample No.	Iron (mass%)			Oxide (mass%)		
	Mn	Ti	O	MnO	TiO _{1.5}	Fe ₂ O
11	0.275	0.0026	0.0101	30.9	58.7	10.5
12	0.278	n.d.	0.0540	36.1	22.4	41.6
13	0.287	0.0002	0.0619	31.9	16.2	51.9
14	0.287	0.0014	0.0127	14.9	80.1	5.0
15S	0.289	n.d.	0.0056	2.1	76.3	21.5
16	0.296	—	0.0389	44.8	38.7	16.4
17	0.307	0.0014	0.0119	23.0	54.3	22.7
18	0.310	0.0016	0.0138	28.0	64.2	7.8
19	0.320	0.0014	0.0123	13.1	82.3	4.6
20	0.339	0.0013	0.0153	39.5	43.3	17.2
21	0.345	n.d.	0.0377	41.0	25.9	28.0
22	0.363	0.0012	0.0153	24.3	63.5	12.2
23	0.380	0.0014	0.0185	32.7	57.0	10.3
24	0.392	—	0.0443	45.8	21.1	33.1
25	0.396	—	0.0447	47.7	27.0	25.4
26	0.410	—	0.0361	46.7	25.3	28.0
27	0.420	—	0.0345	49.7	29.5	20.9
28	0.430	—	0.0175	27.0	64.0	9.0
29	0.459	n.d.	0.0187	40.5	47.8	11.6
30	0.492	—	0.0318	52.8	26.7	20.5
31	0.494	—	0.0105	12.8	80.7	6.5
32	0.571	n.d.	0.0180	41.8	40.1	18.1
33	0.586	0.0031	0.0077	15.7	77.8	6.5
34	0.587	—	0.0177	20.4	70.1	9.6
35	0.594	0.0009	0.0119	24.2	68.1	7.7
36	0.595	—	0.0094	34.5	55.5	9.9
37S	0.605	—	0.0007	6.7	82.8	10.4
38	0.612	n.d.	0.0224	37.5	54.1	8.4
39	0.617	0.0035	0.0082	15.9	72.6	11.6
40	0.624	0.0003	0.0212	50.1	41.1	8.8
41	0.637	0.0024	0.0098	22.4	68.6	9.0
42	0.652	0.0015	0.0091	24.8	67.5	7.7
43	0.662	0.0012	0.0138	40.1	47.9	12.0
44	0.686	0.0012	0.0121	29.2	63.0	7.8
45S	0.713	—	0.0012	4.5	81.9	13.9
46	0.718	0.0045	0.0065	15.4	80.9	3.7
47	0.727	—	0.0187	37.0	56.2	6.7
48S	0.731	0.0360	0.0013	2.3	93.5	4.3
49S	0.731	0.5410	n.d.	5.5	90.0	4.5
50S	0.735	0.0346	0.0016	4.8	86.1	9.1
51	0.745	0.0111	0.0025	9.6	80.2	10.2
52	0.774	0.0010	0.0151	42.5	44.4	13.1
53S	0.788	—	0.0008	4.8	90.5	4.8
54	0.803	0.0023	0.0097	45.9	46.9	7.2
55	0.843	0.0027	0.0070	19.9	76.5	3.6
56	0.925	n.d.	0.0368	58.5	27.4	14.1
57	0.947	—	0.0158	34.2	59.4	6.4
58	1.050	0.0034	0.0081	10.8	78.7	10.5
59	1.377	0.0024	0.0056	30.8	64.8	4.4
60	1.405	0.0033	0.0044	18.2	80.8	1.0
61	1.411	0.0039	0.0040	27.5	69.5	3.0
62	1.438	0.0026	0.0071	45.4	50.6	4.1
63	1.498	—	0.0064	30.0	66.5	3.5
64	1.505	0.0030	0.0054	35.6	59.4	4.9
65	1.534	0.0002	0.0194	64.2	25.9	10.0
66	1.570	0.0003	0.0159	62.1	20.5	17.4
67	1.602	0.0002	0.0179	63.7	23.4	12.9

n.d. : below detectable value,
 — : no reliable data due to abnormally scattering values,
 S : with solid phase in the molten oxide

のチタン濃度の増加にともないフラックス中のTiO_{1.5}濃度も増加し、鉄中のチタン濃度が約0.03mass%以上ではフラックス中に固相が析出する。

鉄中のマンガン濃度がほぼ一定のとき、鉄中のチタンおよび酸素濃度が低いことからマンガンの活量はほぼ一定である。溶媒である鉄の活量はほぼ1と仮定できるので、(1)

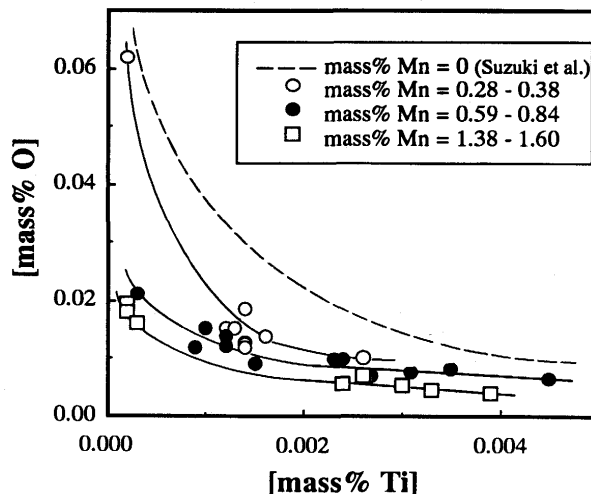


Fig. 3. Relationship between [mass% Ti] and [mass% O] in iron with various Mn contents at 1873K.

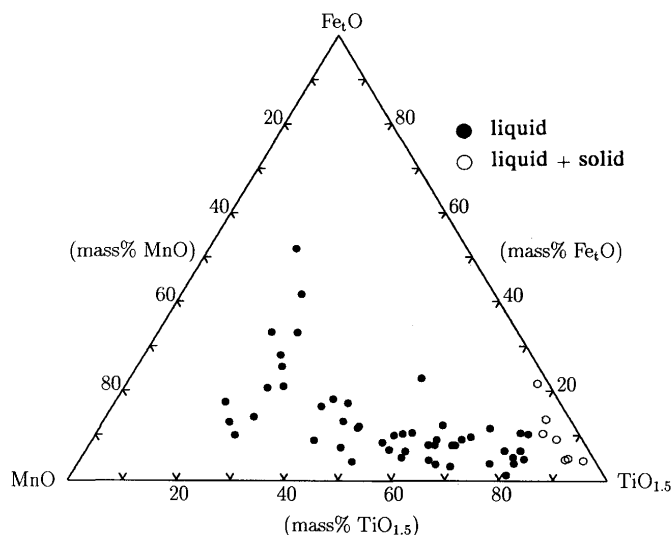


Fig. 4. Oxide composition after equilibration for the MnO-Fe₂O-TiO_{1.5} system at 1873K.

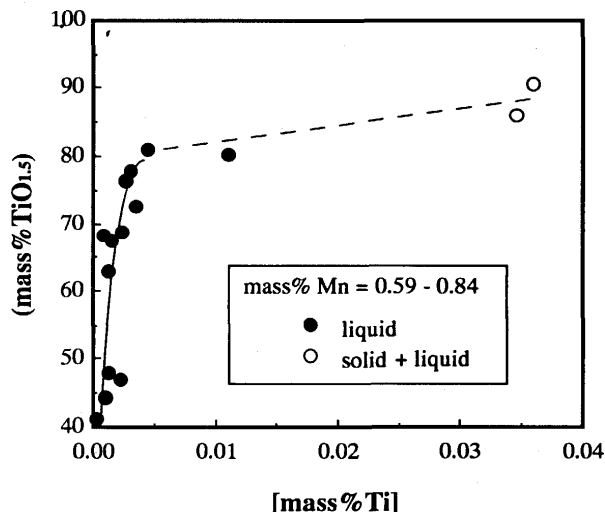
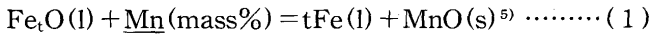


Fig. 5. Relationship between [mass% Ti] in iron and (mass% TiO_{1.5}) in the oxide at 1873K.

式の反応に基づく(3)式より, Fig. 3中の各マンガン濃度の曲線上の溶鋼と平衡するフラックス組成は変動するが, 活量の比 ($a_{\text{MnO}}/a_{\text{Fe}_t\text{O}}$) はほぼ一定となることが予測できる。

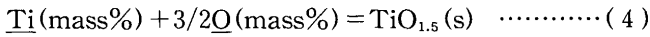


$$\Delta G^\circ = -170,000 + 79.5T [\text{J/mol}] \quad (2)$$

$$K = \frac{a_{\text{Fe}_t\text{O}} \cdot a_{\text{MnO}}}{a_{\text{Fe}_t\text{O}} \cdot a_{\text{Mn}}} \quad (3)$$

ここで a_i は括弧内の状態を基準とした i 成分の活量を表す。Fig. 3で用いたデータに関して, 溶鋼と平衡するフラックス組成および鉄中のマンガン濃度から求めた等活量比線 ($a_{\text{MnO}}/a_{\text{Fe}_t\text{O}}$) を Fig. 6に示す。溶鋼中のマンガン濃度が $\text{mass}\% \text{Mn} = 0.28 \sim 0.38, 0.59 \sim 0.84, 1.38 \sim 1.60$ に対応する $a_{\text{MnO}}/a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ の値はそれぞれ $0.84 \sim 1.19, 2.15 \sim 2.73, 4.47 \sim 5.19$ となる。マンガン濃度がほぼ一定の溶鋼と平衡するフラックス組成は, 等活量比線 ($a_{\text{MnO}}/a_{\text{Fe}_t\text{O}}$) 上に収束していることがわかる。

次に溶鋼組成よりそれと平衡するフラックス中の $\text{MnO}, \text{Fe}_t\text{O}, \text{TiO}_{1.5}$ の活量 ($a_{\text{MnO}}, a_{\text{Fe}_t\text{O}}, a_{\text{TiO}_{1.5}}$) を求める方法を述べる。溶鋼とフラックス間のチタンの反応は(4)式で表される。



$$\Delta G^\circ = -581,000 + 199T [\text{J/mol}]^{5)6)} \quad (5)$$

$$K = \frac{a_{\text{TiO}_{1.5}}}{(f_{\text{Ti}}^{\text{l}} \cdot f_{\text{Ti}}^{\text{m}} \cdot f_{\text{Ti}}^{\text{o}} \cdot [\text{mass}\% \text{Ti}]) \cdot (f_{\text{O}}^{\text{l}} \cdot f_{\text{O}}^{\text{m}} \cdot f_{\text{O}}^{\text{o}} \cdot [\text{mass}\% \text{O}])^{3/2}} \quad (6)$$

ここで, f_i^j は j 成分の i 成分の活量係数に影響をおよぼす因子を表し, Table 3に示す相互作用助係数 $e_i^{j5)}$ により与えられる。(4)式に示す反応の標準自由エネルギー変化(5)式と, それぞれの1873Kでの相互作用助係数により, (6)式を用い

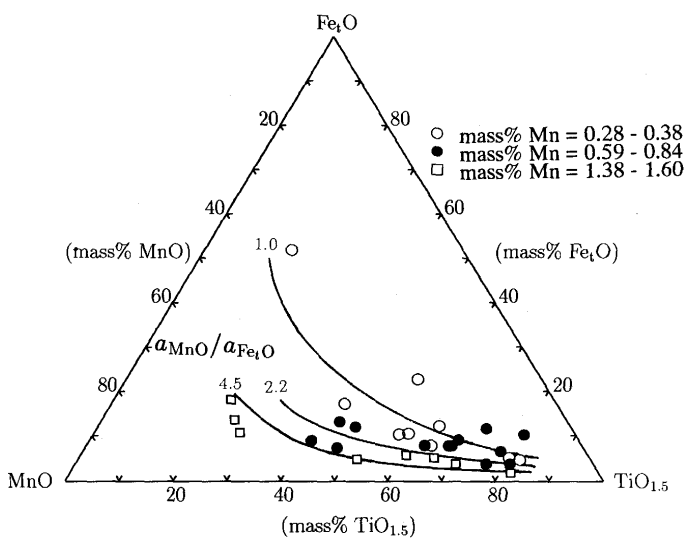


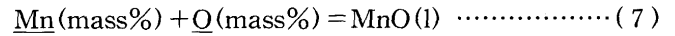
Fig. 6. Contours of the values for $a_{\text{MnO}}/a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ in the $\text{MnO}-\text{Fe}_t\text{O}-\text{TiO}_{1.5}$ system at 1873K.

Table 3. Interaction parameters for the Fe-Mn-Ti-O system at 1873K⁵⁾.

i	j	e_i^j
Ti	Ti	0.042
Ti	Mn	-0.043
Ti	O	-3.4
Mn	Ti	-0.05
Mn	Mn	0
Mn	O	-0.083
O	Ti	-1.12
O	Mn	-0.021
O	O	-0.17

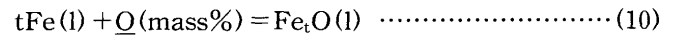
て $\text{TiO}_{1.5}$ の活量を計算することができる。

$\text{MnO}, \text{Fe}_t\text{O}$ の活量についても, それぞれ(9), (12)式を用いて同様に求めた。



$$\Delta G^\circ = -244,000 + 108T [\text{J/mol}]^{5)} \quad (8)$$

$$K = \frac{a_{\text{MnO}}}{(f_{\text{Mn}}^{\text{l}} \cdot f_{\text{Mn}}^{\text{m}} \cdot f_{\text{Mn}}^{\text{o}} \cdot [\text{mass}\% \text{Mn}]) \cdot (f_{\text{O}}^{\text{l}} \cdot f_{\text{O}}^{\text{m}} \cdot f_{\text{O}}^{\text{o}} \cdot [\text{mass}\% \text{O}])} \quad (9)$$



$$\Delta G^\circ = -118,000 + 49.8T [\text{J/mol}]^{5)} \quad (11)$$

$$K = \frac{a_{\text{Fe}_t\text{O}}}{f_{\text{O}}^{\text{l}} \cdot f_{\text{O}}^{\text{m}} \cdot f_{\text{O}}^{\text{o}} \cdot [\text{mass}\% \text{O}]} \quad (12)$$

以上のようにして計算した各フラックス中の液体基準の Fe_tO および MnO の等活量線図をそれぞれ Fig. 7, Fig. 8に実線で示す。 $\text{TiO}_{1.5}$ の活量については, 溶鋼中のチタン濃度が数ppm~数十ppmと低いいためチタン濃度から求めた活量の誤差が大きく, 等活量線を精度よく得られなかったため, 後述するように Fe_tO の活量より計算して求めた。

Fig. 7に示すように, 一定 Fe_tO 濃度において MnO 濃度の

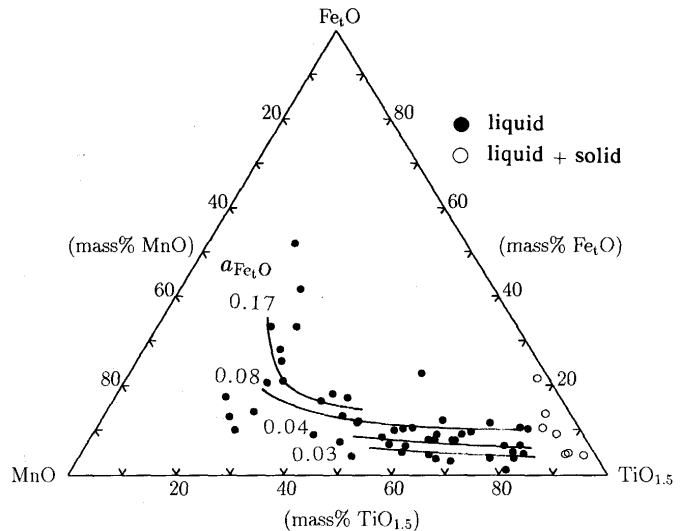


Fig. 7. Isoactivity lines for Fe_tO calculated from metal compositions for the $\text{MnO}-\text{Fe}_t\text{O}-\text{TiO}_{1.5}$ system at 1873K.

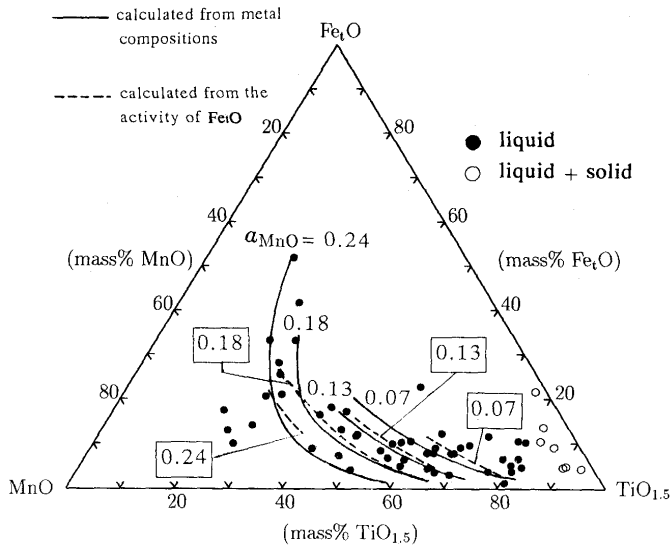


Fig. 8. Isoactivity lines for MnO calculated from metal compositions and those calculated from the activity of FeO for the MnO-FeO-TiO_{1.5} system at 1873K.

増加とともにFe_tOの活量は減少している。MnOが塩基性酸化物であることから、このことはFe_tOが酸性酸化物として作用していることを示唆している。またこのことは、Fig. 8において、一定MnO濃度、Fe_tO濃度20mass%以下で、Fe_tO濃度の増加とともにMnOの活量が減少する事実からも説明できる。しかし、Fe_tOが20mass%以上においては逆の傾向が見られ、上述のように説明できないが、これはFe_tO濃度の増加とともに系の酸素ポテンシャルが上がり、チタンのレドックス平衡に影響を与えた結果、すなわちTi⁴⁺の増加により他の成分の活量が影響を受けたためと推定されるが、確認が必要である。

溶鋼組成より計算して得たMnOの等活量線を検討するため、Fig. 7で得たFe_tOの等活量線よりSchuhmannの方法⁷⁾を用いて(13)式により計算した活量線と比較した。

$$[\log a_{MnO}^2 = \log a_{MnO}^1 - \int_{\log a_{FeO}^1}^{\log a_{FeO}^2} \left(\frac{\partial n_{FeO}}{\partial n_{MnO}} \right)_{a_{FeO}, n_{TiO_{1.5}}} d \log a_{FeO}] \frac{n_{MnO}}{n_{TiO_{1.5}}} \dots \dots (13)$$

(13)式中のa¹_{MnO}はMnOとTiO_{1.5}のモル分率比、n_{MnO}/n_{TiO_{1.5}}が一定の直線上で積分を行うときの積分限を表しており、a²_{MnO}は求めるMnOの活量を表している。MnO-TiO_{1.5}系のa_{MnO}が知られていないため、MnOとTiO_{1.5}のモル分率比が等しい直線とFig. 7のFe_tO濃度の最も低いFe_tO等活量線との交点におけるMnOの活量をFig. 8の実線により求めて積分限とした。Fe_tOの等活量線より計算して求めたMnOの等活量線を、溶鋼組成より計算して求めた等活量線と比較してFig. 8中に破線で示す。二つの曲線はよく一致している。

MnOの等活量線と同様に、TiO_{1.5}の等活量線をFe_tOの等活量線から求めた。MnOの場合と同様に既知のデータが存在しないため、積分限としては、TiO_{1.5}とMnOのモル分率

比が一定の直線とFe_tOの等活量線との交点におけるTiO_{1.5}の活量を溶鋼組成より計算して用いた。得られたTiO_{1.5}の等活量線をFig. 9に示す。前述したように溶鋼中の組成から得られる活量の値には大きなばらつきが見られ、積分限に用いた値の精度は高くないが、Fig. 9によれば、一定TiO_{1.5}濃度において、MnOの増加とともにTiO_{1.5}の活量が減少する。このことはMnOとTiO_{1.5}が相互に溶解しやすいことを示唆しており、チタン脱酸を行った場合の脱酸生成物が純粋なTiO_{1.5}でなく、MnOを含んだ複合酸化物であるという事実と合致する。

溶鋼中のマンガン濃度とチタン濃度の比(mass%Mn/mass%Ti)とフラックス組成との関係をFig.10に示す。濃度比が一定の曲線は、いずれもMnO側に凸になっており、MnO

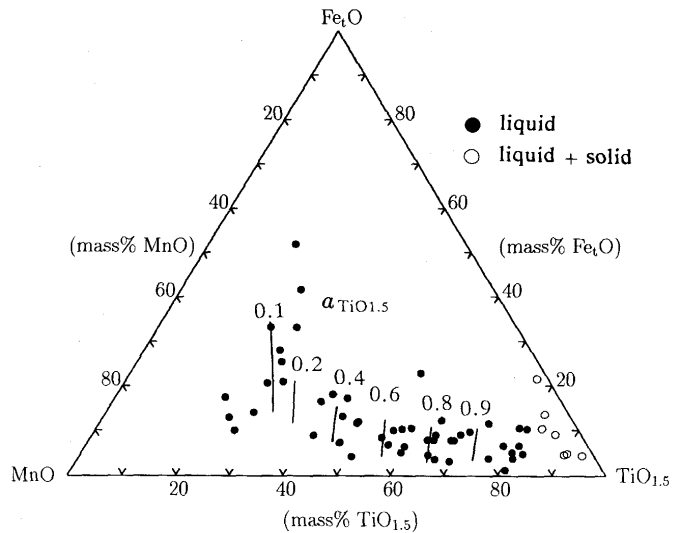


Fig. 9. Isoactivity lines for TiO_{1.5} calculated from the activity of FeO for the MnO-FeO-TiO_{1.5} system at 1873K.

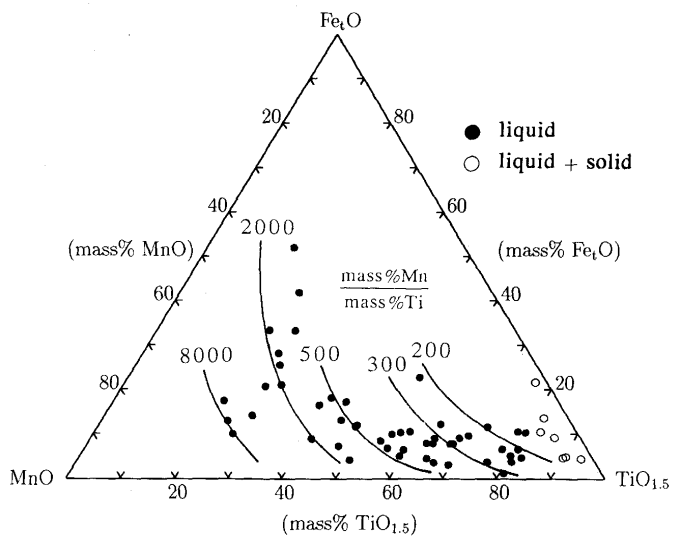


Fig. 10. Relationship between oxide composition and the ratio of [mass% Mn]/[mass% Ti] at 1873K.

濃度が増加するにしたがって濃度の比が増加している。

チタン脱酸を行った場合、実際に観察されるMnS析出核となる介在物はほとんどが球状であり、その生成時には液相であったものと考えられている⁹⁾。また、フェライトの変態核となるMnSはTiO_{1.5}上に析出しやすいという事実を考慮すると、MnSを析出させる脱酸生成物の組成はMnO-Fe_tO-TiO_{1.5}三元系状態図の低Fe_tO、高TiO_{1.5}濃度側が適している。すなわち、脱酸生成物がフェライト変態核として作用するには、次の二つの条件を満たす溶鋼組成が望ましいと考えられる。

(1) Fe_tO濃度の低いフラックスを得るには溶鋼組成とフラックス組成の関係 (Fig. 6) より、溶鋼中マンガン濃度は約0.5mass%以上であること。

(2) 高TiO_{1.5}濃度の溶融フラックスと平衡するためには、Fig.10の等 (mass%Mn/mass%Ti) 濃度比線より、溶鋼中のマンガン濃度とチタン濃度との比が約300であること。

(1), (2)より脱酸生成物がフェライト変態核として作用するには、1873Kで脱酸を行う場合、溶鋼中のマンガン濃度が約0.5mass%、チタン濃度が約0.002mass%の溶鋼組成が適当である。このときの脱酸生成物組成は、約15mass%MnO, 80mass%TiO_{1.5}, 5mass%Fe_tOとなる。

本研究より1873KでのMnO-Fe_tO-TiO_{1.5}三元系の液相領域は広範囲において存在することが判明したが、MnSの添加によりMnO-SiO₂二元系フラックスの共晶温度が低下するという小山ら⁹⁾の結果から、フラックス中に硫黄を含む場合液相領域はさらに大きくなるものと推定される。

若生ら¹⁰⁾は温度低下にともない含まれている硫黄が複合酸化物上にMnSの形で析出する機構を提案しており、複合酸化物が一次介在物であるとすればこのことは本研究結果から次のように推察できる。温度の低下にともない、液相として存在していた一次介在物中に、まずTiO_{1.5}やMnO-TiO_{1.5}系化合物が初晶として析出し、残留する液相中の溶解度を超えたMnSが初晶上に析出する。

実際のフェライト変態核が一次介在物か二次介在物かは明らかではないが、後者の場合でも、本研究結果をもとに溶鋼組成を調整することにより、凝固中に生成する二次介

在物組成を制御できるものと考えられる。

4. 結言

コールドクルーシブルを用いて1873Kで鉄とフラックスを浮揚平衡溶解することにより以下の知見を得た。

1) チタンマンガン脱酸による鉄中のチタン、マンガン濃度と酸素濃度の関係を得た。

2) 1873Kにおける鉄とMnO-Fe_tO-TiO_{1.5}系介在物との組成の関係を得、TiO_{1.5}が約80mass%以下の組成のフラックスは液相として存在することがわかった。

3) 鉄中の酸素、マンガン濃度から1873KでのMnO-Fe_tO-TiO_{1.5}三元系におけるFe_tOおよびMnOの等活量線を得た。また、Fe_tOの活量よりSchuhmannの方法を用いてTiO_{1.5}の等活量線を求めた。

4) 1873Kで脱酸生成物がフェライト変態核として作用するには、マンガン濃度が約0.5mass%、チタン濃度が約0.002mass%の溶鋼組成が適当であると考えられ、このときの脱酸生成物組成は15mass%MnO, 80mass%TiO_{1.5}, 5mass%Fe_tOとなる。

最後に、本研究を行うにあたり、各種の分析に御協力をいただいた東京大学工学部中村成子氏に深く感謝の意を表す。

文 献

- 1) 高村仁一, 溝口庄三: 材料とプロセス, 3 (1990), p.276
- 2) 若生昌光, 溝口庄三, 荻林成章: 材料とプロセス, 6 (1993), p.252
- 3) J.Chipman, J.B.Gero and T.B.Winkler: Trans. AIME, 188 (1950), p.341
- 4) 鈴木健一郎, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と鋼, 58 (1972), p.1579
- 5) The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking, Steelmaking Data Sourcebook, (1988), p.111, p.125, p.280 [Gordon and Breach Science Publishers, New York]
- 6) E.T.Turkdogan: Physical Chemistry of High Temperature Technology, (1980), p.5 [Academic Press, New York]
- 7) R.Schuhmann, Jr.: Acta Met., 3 (1955), p.219
- 8) 上島良之, 湯山英俊, 溝口庄三, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 75 (1989), p.501
- 9) 小山徳寿, 月橋文孝, 佐野信雄: 鉄と鋼, 79 (1993), p.1334
- 10) 若生昌光, 澤井 隆, 溝口庄三: 鉄と鋼, 78 (1992), p.1697