

溶鋼中でのスピネル(MgO·Al₂O₃)非金属 介在物生成に関する熱力学

伊東 裕恭*・日野 光元*²・萬谷 志郎*³

Thermodynamics on the Formation of Non-metallic Inclusion of Spinel(MgO·Al₂O₃) in Liquid Steel

Hiroyasu ITOH, Mitsutaka HINO and Shiro BAN-YA

Synopsis : The non-metallic spinel inclusion, MgO·Al₂O₃, has a high melting point, and produces an undeformed C-type inclusion in steel products. Therefore, it is very harmful in the production of high grade wire, spring and bearing steels. Thus it is necessary to develop a methodology by which we can predict the occurrence of such inclusion.

Dolomite crucible was used to increase the magnesium content in liquid iron in the present experiment on thermodynamics of spinel formation.

Discussed is the thermodynamics of the formation of spinel non-metallic inclusions during co-deoxidation with aluminum and magnesium in the present work, based on the previous work of deoxidation equilibrium with magnesium, calcium and aluminum in liquid iron by the authors in order to evaluate the activities of oxygen and dissolved deoxidizers in the thermodynamic description by the first and second order interaction parameters including the cross product terms.

Key words : secondary steelmaking ; spinel non-metallic inclusion ; co-deoxidation ; equilibrium constant ; activity ; interaction parameter.

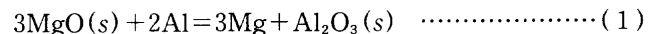
1. 緒言

スピネル(MgO·Al₂O₃)型鋼中非金属介在物は従来あまり見られなかった介在物であるが¹, 最近では高純度鋼, 特に酸素濃度が10×10⁻⁴mass %以下の低酸素鋼の溶製時に生成することが大きな問題となっている。しかしその成因や生成経路などは全く不明であるといつてよい。そのため, 溶鋼二次精錬後, 溶鋼中の酸素量を再び増加させるなどの消極的手段により生成を避けているのが現状である。

本件に関連する従来の報告は, マグネシア系耐火材と溶鋼の反応の研究^{1,2)}, 高Al含有ステンレス鋼で熱間加工性改良のためMg濃度を低下させる精錬法の研究³⁾が報告されている。スピネル生成条件についての研究はわずかに高炭素アルミキルド鋼に関する研究⁴⁾はあるが, 考察に用いた平衡の熱力学諸数値に問題があり, 計算したスピネル生成領域と実測値が一致しなかった。そこで本研究では, 著者が報告した, Mg脱酸⁵⁾, Ca脱酸⁶⁾, Al脱酸平衡⁷⁾に関する熱力学諸数値を用いて, スピネル生成条件を熱力学的に明らかにすると共に, その生成条件を実測し前者と比較することを目的とした。

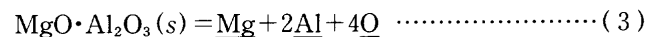
2. 本研究の原理

MgO耐火物と溶鉄中のAlの反応は(1)式で表され, ここで溶出するMgと, 溶存Oと, 脱酸生成物Al₂O₃(s)により, (2)式でスピネルが生成すると考えられる。



従って, 出現すると考えられる脱酸生成物相は, MgO, MgO·Al₂O₃およびAl₂O₃であり, 各相の出現条件を示す相安定図の作成は工業的に意味のあることである。

本研究ではスピネル介在物生成を, Al-Mg-O系複合脱酸として, (3)式のようにとりあげる。



本研究では, MgOるつぽを用いた溶鉄のAl脱酸, Al₂O₃るつぽを用いたMg脱酸, あるいは直接MgO·Al₂O₃るつぽを用いたAl脱酸を行い, この複合脱酸を研究した。

また, ドロマイト{(MgO)_m(CaO)_n}るつぽを用いてAl脱酸を行うと, るつぽからの溶鉄中へのMg溶出量がMgOるつ

平成9年7月15日受付 平成9年10月3日受理 (Received on July 15, 1997; Accepted on Oct. 3, 1997)

* 東北大学研究生 (現: 吉澤石灰工業(株)) (Research Student, Tohoku University, now Yoshizawa Lime Industry)

* 2 東北大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980-77)

* 3 東北大学名誉教授 (Professor Emeritus, Tohoku University); 秋田工業高等専門学校 (Akita National College of Technology)

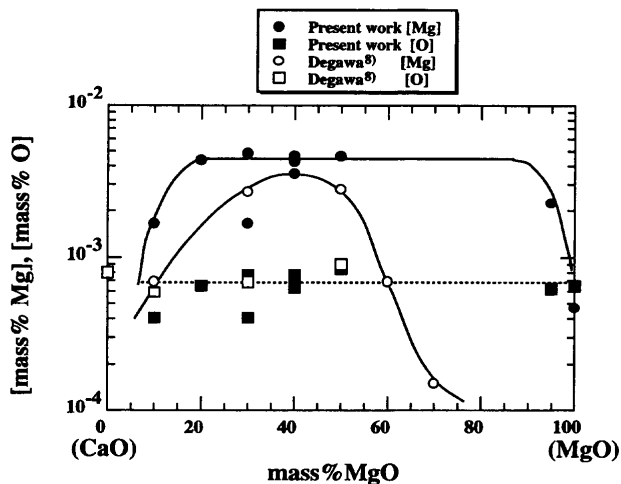


Fig. 1. Relation between (mass % MgO) in dolomite crucible and the dissolved elements in liquid iron at 1873K.

ばを用いた場合より増大するという出川の報告⁸⁾を参考とし、本研究でも確認実験を行った。実験は彼らと同一条件であり、ドロマイトルつぼ中のMgO/CaO質量比を変化させ、Alを0.5mass%添加、1873Kで10min保持で溶解を行い、電源を切って試料を急冷し、鉄中に溶出するMg濃度を調べた。結果を出川のと比較してFig. 1に示した。本実験により、出川の結果を確認できたので、溶鉄中のMg分析精度の向上を図って、Al-Mg-Ca-O系複合脱酸反応からも、スピネル介在物の生成条件を熱力学的に明らかにした。

3. 実験方法

実験装置および方法は前報^{5,6)}と同じであるため概略のみを記す。試料の溶解には高周波誘導炉を用いる。溶解用試料として、高純度電解鉄を一回の溶解で約90g使用した。溶解用つぼはMgO, Al₂O₃, スピネル(MgO·Al₂O₃)およびドロマイトルつぼで、寸法はいずれも25^{0.D.}×20^{1.D.}×50^{1.D.}mmである。試料は200ml/minの(1:1)Ar-H₂混合ガス中で昇温し、試料が完全に溶解した後、H₂雰囲気中で2h以上脱酸を行った。脱酸剤としては、MgO, MgO·Al₂O₃つぼを用いる場合は、市販のFe-48%Al合金を、Al₂O₃つぼを用いる場合は、Fe箔で包装した市販のMgを使用した。脱酸剤投入して所定時間溶鉄を1873K, 1948K, または2023Kに保持した後、電源を切って試料を急冷した。なお大部分の実験は1873Kで行った。

急冷試料は、るつぼ-鉄界面に生成する平衡相を調査するため、るつぼから分離し、鉄側に付着した酸化層をカタナイフで削り落としX線回折用試料とした。

介在物は鉄-るつぼ界面、あるいは引け巣より約0.5mmの範囲に集中しているため、Al, Mg, Caおよび酸素分析用試料はそれら界面から少なくとも1mm以上離れた内部から切出した。試料は酸溶解後、4メチル-2ペンタノンを用いて

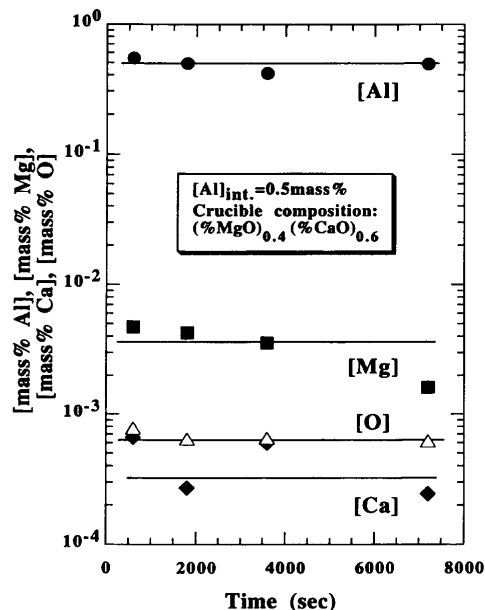


Fig. 2. Concentration change of the dissolved elements in liquid iron after addition of Al at 1873K.

鉄を溶媒抽出し、水溶液中に内標準元素としてYを加え、ICP発光分光分析にてAl, Mg, Caを定量した。試料中の酸素の定量には、不活性ガスインパルス融解赤外線吸収法を用いた。Al含有率が0.1mass%以上の試料については、あらかじめ分析用黒鉛坩堝中に錫粒を入れ試料と同時に熔融させることにより分析誤差を最小限に抑えた。

4. 実験結果と考察

4・1 平衡到達時間の決定

ドロマイトルつぼを用いた、1873KにおけるAl脱酸平衡実験において、Al投入後の保持時間に対する成分変化を、MgO/CaO=40/60(質量比)のるつぼを使用して調べ、Fig. 2にその結果を示した。これより、脱酸剤投入後30min以降の各成分濃度はほぼ一定になっており、Al投入後60minを平衡時間とすることが適当であると判断した。

4・2 実験条件と脱酸生成物組成

実験結果によれば、スピネル相の生成はMgO/CaO>90/10(質量比)の範囲に限られていた。るつぼ中のCaO含有率が10mass%以上ではスピネル相は検出されず、平衡相はCaOおよびMgOのみであった。本実験方法で同定した酸化物の種類にはるつぼ片が混入している恐れもある。

4・3 ドロマイトルつぼ中の(MgO/CaO)比と脱酸生成物相の関係

ドロマイトルつぼの(MgO/CaO)組成比によりどのような脱酸生成物相が出現するかを推定するため、実験に使用するドロマイトル坩堝の組成に対応して、CaO-Al₂O₃-MgO系の三元系状態図⁹⁾より、(MgO)_m(CaO)_n-Al₂O₃系の擬二元系状態図の作図を試みた。国内産天然ドロマイトルの代表組成

に近い質量比MgO/CaO=40/60, および本実験でスピネル相が現出したMgO/CaO=90/10の二例を代表としてFig. 3に示した。図より1873KではMgO/CaO=40/60の場合, 52 mass% Al₂O₃以上の組成域で, またMgO/CaO=90/10の場合, 15mass% Al₂O₃以上で, MgO系の場合はAl₂O₃が極少量存在しさえすれば必ずスピネルが出現する。これより脱酸生成物として少量のAl₂O₃が生成しても, ドロマイト中のMgO濃度が増加するほどスピネルが生成しやすくなる傾向になることが推察される。

4・4 スピネル生成に関するAl, Mg, Caおよび酸素に係わる交差項の検討

ドロマイトをつばを用いた溶鉄のAl脱酸平衡実験においては, Mg, Ca, Al, および酸素が相互に関与する二次の相互作用係数, 特にクロスプロダクト項も考慮する必要がある。そこでドロマイトをつばを用いた溶鉄のAl脱酸, あるいはマグネシアをつばを用いた溶鉄のAl脱酸時に, スピネル(MgO·Al₂O₃)が生成する反応に注目して, $r_0^{(Mg,Al)}$, $r_0^{(Ca,Al)}$, および $r_0^{(Ca,Mg)}$ を決定した。

スピネル平衡の基本反応である(3)式の平衡定数 $K_{MgO·Al_2O_3}$ は(4)式で表される。

$$MgO \cdot Al_2O_3(s) = \underline{Mg} + 2\underline{Al} + 4\underline{O} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$K_{MgO \cdot Al_2O_3} = a_{Mg} \cdot a_{Al}^2 \cdot a_O^4 / a_{MgO \cdot Al_2O_3} \quad \dots\dots\dots (4)$$

MgO·Al₂O₃が生成した時, $a_{MgO \cdot Al_2O_3} = 1$ なので, (4)式は

$$K_{MgO \cdot Al_2O_3} = [\%Mg][\%Al]^2[\%O]^4 \cdot f_{Mg} \cdot f_{Al}^2 \cdot f_O^4 \quad \dots\dots\dots (5)$$

と表すことができる。なお見かけの平衡定数 $K'_{MgO \cdot Al_2O_3}$ は(6)式で表すことができる。

$$K'_{MgO \cdot Al_2O_3} = [\%Mg][\%Al]^2[\%O]^4 \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで a, f はそれぞれ活量と活量係数を表し, 各成分の

活量基準状態は, 酸化物の場合は純物質, 溶存元素の場合は濃度単位をmass%に取った無限希薄溶液である。前報⁵⁻⁷⁾と同様にして(5)式の両辺の対数を取り, 一次と二次の相互作用助係数で表示すると(7)式が得られる。

$$\begin{aligned} \log K'_{MgO \cdot Al_2O_3} = & \log K'_{MgO \cdot Al_2O_3} + (e_{Mg}^{(O)} + 2e_{Al}^{(O)} + 4e_O^{(O)}) [\%O] \\ & + (e_{Mg}^{(Mg)} + 2e_{Al}^{(Mg)} + 4e_O^{(Mg)}) [\%Mg] + (e_{Mg}^{(Al)} + 2e_{Al}^{(Al)} + 4e_O^{(Al)}) \\ & [\%Al] + (e_{Mg}^{(Ca)} + 2e_{Al}^{(Ca)} + 4e_O^{(Ca)}) [\%Ca] + (r_{Mg}^{(O)} + 2r_{Al}^{(O)}) \\ & [\%O]^2 + 4r_0^{(Mg)} [\%Mg]^2 + 4r_0^{(Al)} [\%Al]^2 + 4r_0^{(Ca)} [\%Ca]^2 \\ & + (r_{Mg}^{(Mg,O)} + 2r_{Al}^{(Mg,O)} + 4r_0^{(Mg,O)}) [\%Mg][\%O] + (r_{Mg}^{(Al,O)} \\ & + 2r_{Al}^{(Al,O)} + 4r_0^{(Al,O)}) [\%Al][\%O] + (r_{Mg}^{(Ca,O)} + 2r_{Al}^{(Ca,O)} \\ & + 4r_0^{(Ca,O)}) [\%Ca][\%O] + 4(r_0^{(Mg,Al)} [\%Mg][\%Al] + \\ & r_0^{(Ca,Al)} [\%Ca][\%Al] + r_0^{(Ca,Mg)} [\%Ca][\%Mg]) \dots\dots (7) \end{aligned}$$

ただし, $e_{Mg}^{(Al)}$ (= -0.017 at 1873K) についてはMizinら¹⁰⁾, $e_{Ca}^{(Al)}$ (= -0.072 at 1873K) についてはSponsellerら¹¹⁾の値を使用した。また $e_{Mg}^{(Ca)}$ については前報^{5,6)}と同様に0とみなした。

なお二次の相互作用助係数については, 本実験範囲においてMg-Mg間, Mg-Ca間, O-O間の相互作用力はMg-O間, Ca-O間, Al-O間の相互作用力に比較して十分に小さいことが予想されること, さらに $r_0^{(O)}$ は酸素飽和溶解量の学振推奨値評価の基となっているLarson & Chipmanのデータを解析した結果, 酸素飽和溶解値の高濃度まで, 0として良いことを確認することから⁵⁻⁷⁾, $r_{Mg}^{(Mg,Al)}$, $r_{Al}^{(Mg,Al)}$, $r_{Mg}^{(Ca,Al)}$, $r_{Al}^{(Ca,Mg)}$, $r_{Mg}^{(Ca,Mg)}$, $r_{Al}^{(Ca,Mg)}$, $r_{Mg}^{(Mg)}$, $r_{Al}^{(Al)}$, $r_{Mg}^{(Ca)}$, $r_{Al}^{(Mg)}$, $r_{Mg}^{(Mg)}$, $r_{Al}^{(Al)}$ については, 上記と同様の理由から, $r_{Mg}^{(O)}$, $r_{Al}^{(O)}$, $r_{Mg}^{(Al,O)}$, $r_{Al}^{(Ca,O)}$, $r_{Mg}^{(Al,Al)}$, $r_{Al}^{(Mg,O)}$, $r_{Mg}^{(Ca,O)}$, $r_{Al}^{(Mg,Al)}$, $r_{Mg}^{(Mg,Al)}$, $r_{Al}^{(Mg,Al)}$ に比較して十分小さいことが推察されるので, 前報同様, 0とみなした⁵⁻⁷⁾。Lupisの関係式¹²⁾を用いてMg, Ca, AlおよびOが相互に関与する二次の交差項の関係は(8)-(11)式で表せる。

$$r_{Mg}^{(Al,O)} = 1.52 r_0^{(Mg,Al)} - 0.0152 e_O^{(Al)} + 0.01 e_{Mg}^{(Al)} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$r_{Mg}^{(Ca,O)} = 1.52 r_0^{(Ca,Mg)} - 0.0152 e_O^{(Ca)} + 0.01 e_{Mg}^{(Ca)} \quad \dots\dots\dots (9)$$

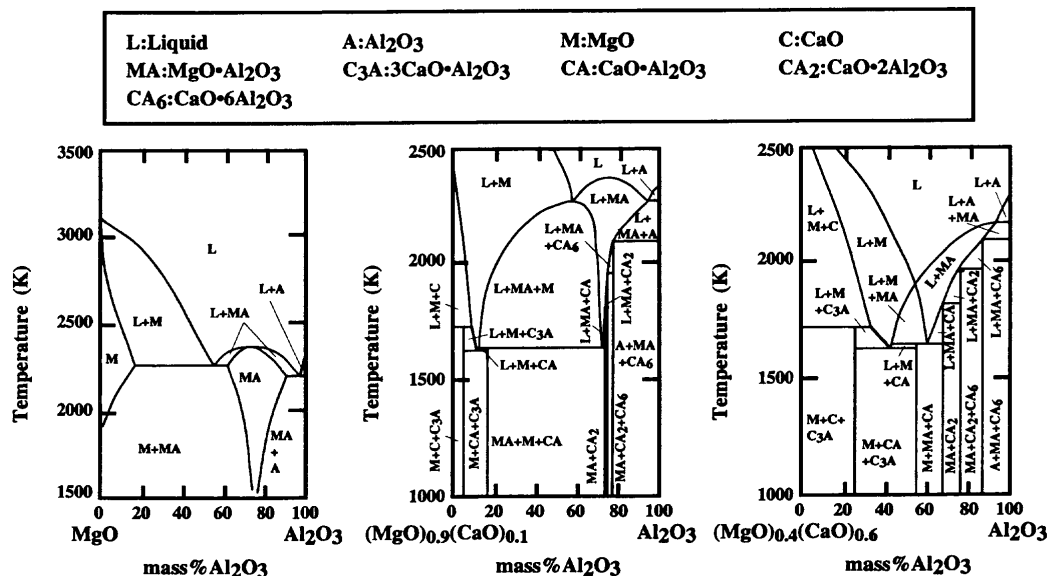
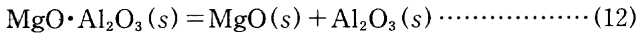


Fig. 3. Phase diagrams in the system MgO-Al₂O₃ and (MgO)_m(CaO)_n-Al₂O₃.

$$r_{Al}^{(Mg,O)} = 1.69 r_0^{(Mg,Al)} - 0.0169 e_0^{(Mg)} + 0.01 e_{Al}^{(Mg)} \dots\dots\dots (10)$$

$$r_{Al}^{(Ca,O)} = 1.69 r_0^{(Ca,Al)} - 0.0169 e_0^{(Ca)} + 0.01 e_{Al}^{(Ca)} \dots\dots\dots (11)$$

(7)式に、(8)-(11)式、並びにMg⁵⁾、Ca⁶⁾、およびAl脱酸平衡⁷⁾に関する熱力学諸数値を代入して交差項を求める。ただし鉄中に溶解する元素濃度から見てAl-Mg-Oに関わる項、すなわちr₀^(Mg,Al)を最優先で決定した。(12)式に示すMgO(s)とAl₂O₃(s)からのスピネル生成の平衡定数はKnackeらの値¹³⁾を用いて、1873KにおいてlogK_{sp} = -1.18とした。



$$\log K_{sp} = a_{MgO} \cdot a_{Al_2O_3} / a_{MgO \cdot Al_2O_3} = -0.604 - 1080 / T^{13)} \dots (13)$$

この値を用い、前報^{5,7)}で報告した(14)-(17)式を組み合わせると、(18)式から1873KでlogK_{MgO·Al₂O₃} = -20.54となる。

$$MgO(s) = Mg + O \dots\dots\dots (14)$$

$$K_{MgO} = a_{Mg} \cdot a_O / a_{MgO} = -4.280 - 4700 / T^{5)} \dots\dots\dots (15)$$

$$Al_2O_3(s) = 2Al + 3O \dots\dots\dots (16)$$

$$K_{Al_2O_3} = a_{Al}^2 \cdot a_O^3 / a_{Al_2O_3} = 11.620 - 45300 / T^{7)} \dots\dots\dots (17)$$

$$MgO \cdot Al_2O_3(s) = Mg + 2Al + 4O \dots\dots\dots (3)$$

$$K_{MgO \cdot Al_2O_3} = a_{Mg} \cdot a_{Al}^2 \cdot a_O^4 / a_{MgO \cdot Al_2O_3} = 6.736 - 51080 / T \dots (18)$$

交差項は(7)式を、Y = r₀^(Mg,Al)X + logK_{MgO·Al₂O₃}の形に変形し、1873Kにおける実験データを代入することによって、Fig. 4に示すように、傾きとしてr₀^(Mg,Al) = -150を得た。同様にして(7)式を変形し、r₀^(Mg,Al) = -150を代入して、r₀^(Ca,Al)、r₀^(Ca,Mg)をそれぞれ勾配とし、logK_{MgO·Al₂O₃}を切片とする図を作ったところ、r₀^(Ca,Al)、r₀^(Ca,Mg)は共に0とおくことができることを確認した。これらの値を用いて、(8)-(11)式の関係から、1873Kで次の値が求まった。

$$r_{Mg}^{(O,Al)} = -230 \dots\dots\dots (19)$$

$$r_{Al}^{(O,Mg)} = -260 \dots\dots\dots (20)$$

4・5 脱酸生成物としてのMgO, MgO·Al₂O₃, Al₂O₃相安定図

Mg, Al脱酸およびスピネルの平衡式の平衡定数は各成分の活量を用いて、(15)、(17)および(18)式のように表され

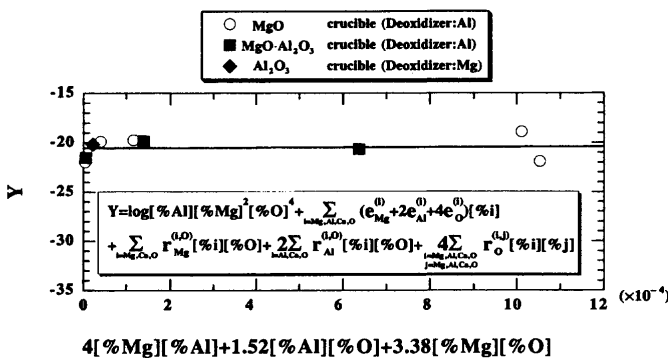
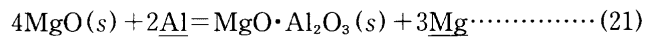


Fig. 4. Determination of $-r_0^{(Mg,Al)}$ as slope and $\log K_{MgO \cdot Al_2O_3}$ as intercept.

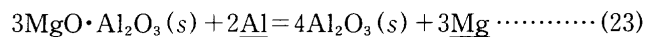
る。これらの式を相互作用係数を用いて展開すればドロマイトるつぼを用いて溶鉄のAl脱酸を行った場合、いずれの式もMg, Al, CaおよびOを変数とする関数として表される。

MgO-Al₂O₃系状態図¹⁴⁾によると、製鋼温度では、MgOとMgO·Al₂O₃間にはほんの少し固溶度があるが、本系に関する成分活量値の報告がないことから、理想固溶体を仮定し、(15)、(18)式から算出できる、(14)式と(3)式を組合わせた、(21)式の平衡定数(22)に式において、 $a_{MgO} = 0.99, 0.99$ or 0.98 (at 1873, 1948 or 2023K), $a_{MgO \cdot Al_2O_3} = 0.96, 0.90$ or 0.82 (at 1873, 1948 or 2023K)と置くことにより、MgO/MgO·Al₂O₃の境界線が計算できる。



$$\log K_{MgO/MgO \cdot Al_2O_3} = -23.856 + 32280 / T \dots\dots\dots (22)$$

一方、MgO·Al₂O₃とAl₂O₃間では、Al₂O₃へのMgO·Al₂O₃の固溶度はないが、MgO·Al₂O₃へのAl₂O₃の固溶度はかなりあり、ここでも理想固溶体を仮定して、 $a_{MgO \cdot Al_2O_3} = 0.64, 0.56$ or 0.48 (at 1873, 1948 or 2023K), $a_{Al_2O_3} = 1$ (at 1873, 1948 or 2023K)とし、(3)、(16)式の平衡式より、両式から[O]を消去した(23)、(24)式から、MgO·Al₂O₃/Al₂O₃各相の境界線を求めることができる。



$$\log K_{MgO \cdot Al_2O_3/Al_2O_3} = -26.274 + 27950 / T \dots\dots\dots (24)$$

[mass% O]をパラメータとし、[mass% Al]と[mass% Mg]を変数として、1873KにおけるMgO-Al₂O₃系の相安定図をFig. 5に描き、CaOを含まないるつぼを用いた本実験結果をプロットして比較した。本実験で得られたスピネルが生成した領域、並びに松野⁴⁾の結果は、大部分本研究で評価したスピネル相領域と一致している。また計算した等酸素濃度線は実測の酸素濃度とよく一致していた。本図の等酸素濃度線は、Al濃度が(100-1000) × 10⁻⁴mass%の時、酸素濃度が低くなるに従ってスピネルが生成し易くなるという、実操作における傾向と極めてよく一致する。

4・6 CaO-Al₂O₃-MgO系液状脱酸生成物の相安定図

次に、ドロマイトるつぼ使用時の相安定図について評価した。ドロマイトるつぼを使用しAl脱酸を行うとすると、Fig. 1とFig. 2に示したように、るつぼ中のMgOと溶鉄中のAlが反応して、溶鉄中に大量のMgが溶け出してくると同時に、Fig. 2に示したように、少量のCaも溶け出してくる。このような場合、脱酸生成物はCaO-Al₂O₃-MgO系となる。

CaO-Al₂O₃-MgO系では、Fig. 3に示すように、高Al₂O₃側でスピネルと平衡する酸化物相はAl₂O₃でなくCaO·2Al₂O₃となる。よって高Al₂O₃側のMgO·Al₂O₃/CaO·2Al₂O₃相境界の評価には(3)式と、Ca脱酸平衡に関する(25)、(26)式⁶⁾、並びにCaO(s)とAl₂O₃(s)からのCaO·2Al₂O₃(s)の生成反応に関する(27)、(28)式を用いた。(27)式の平衡定数である(28)式には永田らの値¹⁵⁾、logK_{CaO·2Al₂O₃} = -1.79 (at 1873K),

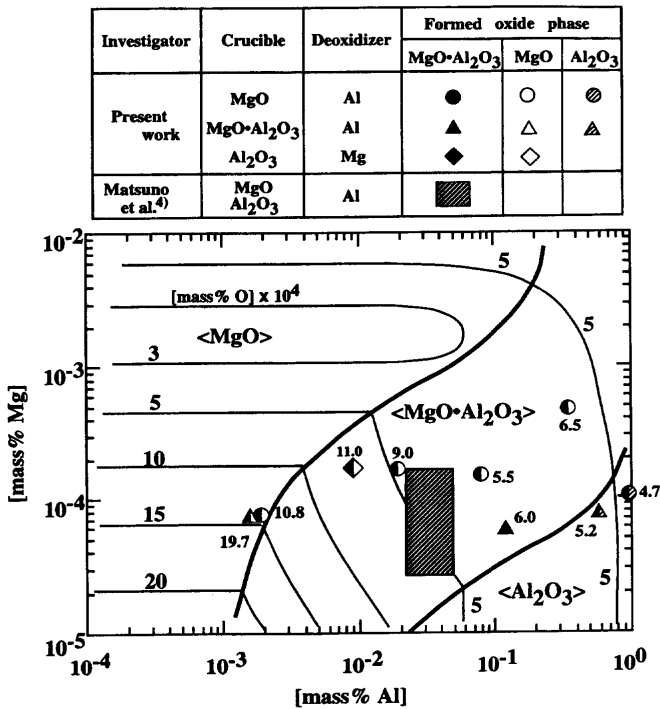
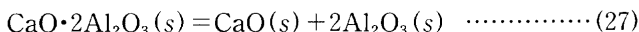


Fig. 5. Phase stability diagram of MgO, MgO·Al₂O₃ and Al₂O₃ inclusions, and iso-oxygen contour lines calculated at 1873K with the experimental data.

を採用した。

$$\text{CaO}(s) = \underline{\text{Ca}} + \underline{\text{O}} \dots\dots\dots (25)$$

$$\log K_{\text{CaO}} = a_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{O}} / a_{\text{CaO}} = -3.292 - 7220/T^{(6)} \dots\dots\dots (26)$$



$$\log K_{\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3} = a_{\text{CaO}} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 / a_{\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3} = -1.349 - 820/T^{(15)} \dots\dots\dots (28)$$

状態図⁹⁾によれば、CaO-Al₂O₃-MgO系の場合、製鋼温度で溶融域が現われる。本3元系についてはKor²⁾と著者¹⁶⁾により各成分活量測定が行なわれている。各液相線上でのこれらの結果を利用すれば、CaO-Al₂O₃-MgO系において液状に生成する介在物領域を特定できる。このようにして評価した、MgO/MgO·Al₂O₃/CaO·2Al₂O₃相安定図の計算結果を、[mass % Ca] = 1 × 10⁻⁴および 2 × 10⁻⁴の場合について、Fig. 6とFig. 7に示した、両図中にハッチングした領域は、液状に生成する介在物領域を示している。Korの結果を利用する場合にはMgO·Al₂O₃と平衡する液相線についてのみ評価したが、MgOとMgO·Al₂O₃が共に飽和する溶鉄組成は両者間でやや異なるが、両者の結果はほぼ一致していた。

著者による各成分の活量測定結果を利用して評価した、MgO/MgO·Al₂O₃の相境界の計算結果は、Fig. 5～7で大きな変動はないが、等酸素濃度線は変化している。1873Kでの本実験における観察結果はこれらの相安定図と若干の相違は認められるが、概略一致していることがわかる。

一方、Fig. 6とFig. 7に比較のために示した、木村らの結果¹⁷⁾はMgO、MgOとMgO·Al₂O₃、またはMgO·Al₂O₃と

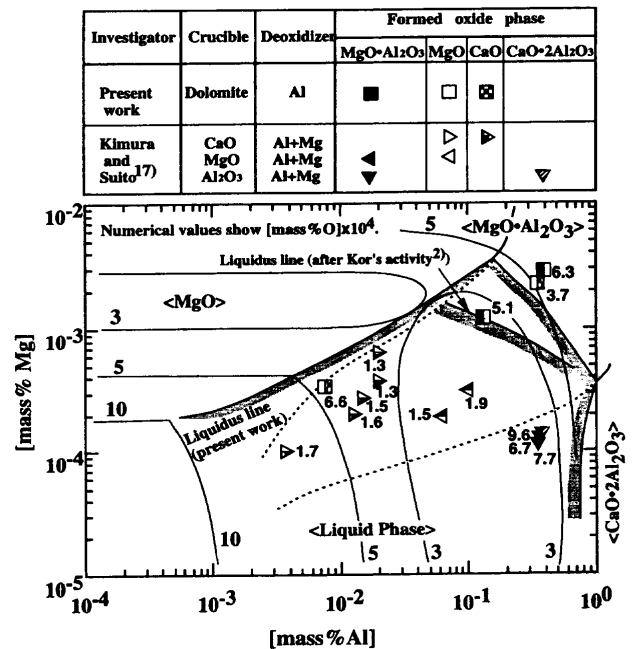


Fig. 6. Phase stability diagram of MgO, MgO·Al₂O₃ and CaO·2Al₂O₃ inclusions, and iso-oxygen contour lines at 1873K with the experimental data, where [mass % Ca] = 1 × 10⁻⁴.

Investigator	Crucible	Deoxidizer	Formed oxide phase		
			MgO·Al ₂ O ₃	MgO	CaO
Present work	Dolomite	Al	■	□	⊠
			◼	◻	◻
Kimura and Suito ¹⁷⁾	CaO MgO	Al+Mg Al+Mg	◄	▷	▷
			◄	▷	▷

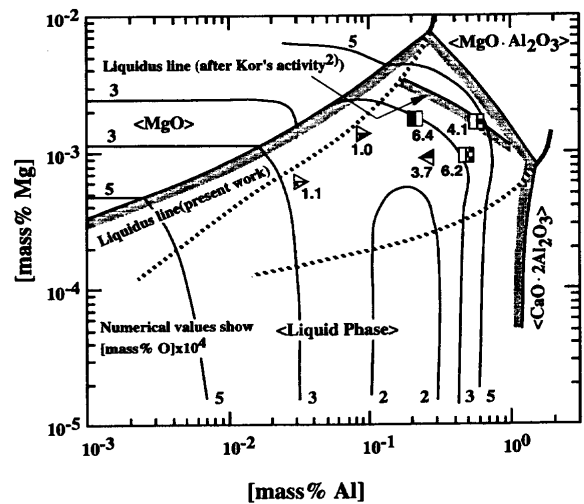


Fig. 7. Phase stability diagram of MgO, MgO·Al₂O₃ and CaO·2Al₂O₃ inclusions, and iso-oxygen contour lines at 1873K with the experimental data, where [mass % Ca] = 2 × 10⁻⁴.

CaO·2Al₂O₃飽和CaO-Al₂O₃-MgO系スラグと溶鉄を1873Kで平衡させた実験で、 $a_{\text{MgO}} = 1$ あるいは $a_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} = 1$ であるとした実験より得た結果である。これらのデータは2、3点を除けば、本研究で評価した相境界と傾向はかなり一致している。

以上の計算を、[mass % Ca] = (0.1, 0.2, 0.5, 1, 2) ×

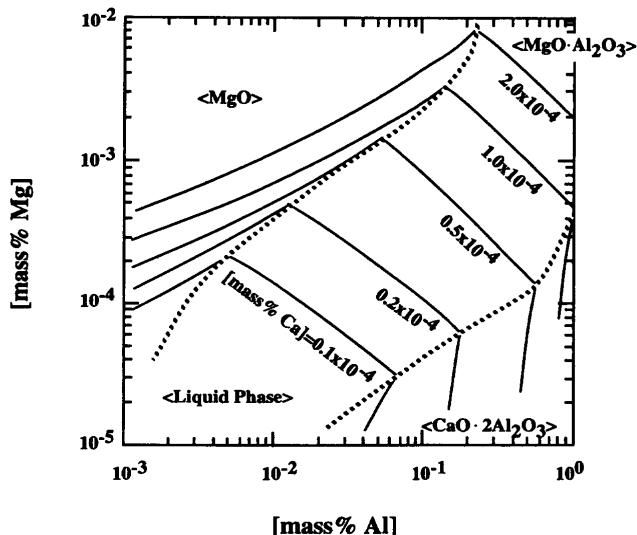


Fig. 8. Phase stability diagram of MgO, MgO·Al₂O₃ and CaO·2Al₂O₃ inclusions, and liquidus lines at 1873K with [mass % Ca] = (0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0) × 10⁻⁴.

10⁻⁴について行い、MgO系耐火物容器内でAl脱酸する時、生成する脱酸生成物を特定する、MgO/MgO·Al₂O₃/CaO·2Al₂O₃の相安定図を1873Kで作成した。ここでもFig. 6, Fig. 7と同様に、液状脱酸生成物領域をも合わせて評価し、この結果をFig. 8に示した。

5. 結論

スピネル生成反応を、Mg-Al-O系、あるいはMg-Al-Ca-O系複合脱酸反応と考え、実験を行ない、熱力学的考察を行った。その結果、以下の知見が得られた。

(1) ドロマイトるつぼを用いた実験により、Mg, Al, Ca, 及びOに関連する交差項を1873Kで次のように決定した。

$$r_0^{(Mg,Al)} = -150 \quad r_0^{(Ca,Al)} = 0 \quad r_0^{(Ca,Mg)} = 0$$

(2) これらと、前報でのMg, Ca, Al脱酸平衡に関する諸数値を用いて、MgO系耐火物容器内でAl脱酸する時、生成する脱酸生成物の種類を特定する、MgO/MgO·Al₂O₃/Al₂O₃、並びにMgO/MgO·Al₂O₃/CaO·2Al₂O₃の相安定図を、[mass % O]と[mass % Ca]をパラメータとし、[mass % Al]

と[mass % Mg]を変数として作成し、実験結果と一致することを確認した。

本研究を行なうに当たり分析方法を御指導下さった広川東北大学名誉教授に感謝します。また実験に当たり協力頂いた鈴木裕之工学士(現中央発条(株))、鈴木毅裕工学士(現国際電気工業(株))、さらに本研究を進めるに当たりドロマイトるつぼの使用を示唆して下さい下さった音谷登平東北大学名誉教授、三井造船(株)出川通工学博士に感謝します。また、ドロマイトるつぼを提供して下さい下さった吉澤石灰工業(株)、(株)カルシードに感謝します。

本研究は(社)日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興資金による助成テーマ研究(平成6年度, 7年度)の一環として行ったものである。記して謝意を表します。

文 献

- 1) 鱈部吉基, 下田達也, 伊藤公允, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **69** (1983), 1280.
- 2) G.J.W.Kor: International Calcium Treatment Symposium, The Inst. of Materials, London, (1988), 1.
- 3) 中尾隆二, 坪井晴己, 竹内英磨, 森重博明, 三宅光雄: 鉄と鋼, **73** (1987), S941.
- 4) 松野英寿, 菊地良輝, 河井良彦: 日本學術振興會製鋼第19委員会 介在物小委員会第4回研究会資料, (1991), 31.
- 5) 伊東裕恭, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **83** (1997), 623.
- 6) 伊東裕恭, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **83** (1997), 695.
- 7) 伊東裕恭, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 773.
- 8) 出川 通: 東北大学博士論文, (1985).
- 9) A.Muan and E.F.Osborn: Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking, Addison-Wesley Publishing Co., Mass., (1965), 101.
- 10) V.G.Mizin, Y.A.Agejev, A.Y.Zaslavsky, Y.A.Danilovich, S.A. Arehugov and N.A.Tulyan: The 9th Japan-USSR Joint Sympo. on Phys. Chem. of Metall. Processes, ISIJ, Tokyo, (1983), 92.
- 11) L.Sponseller and R.A.Flinn: Trans.Metall.Soc. AIME, **230** (1964), 876.
- 12) C.H.Lupis: Chemical Thermodynamics of Material, North Holland, New York, (1983), 254; 256.
- 13) O.Knacke, O.Kubachewskii and K.Hesselmann: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, (1991).
- 14) E.M.Levin, C.R.Robbins and H.F.McMurdie: Phase Diagram for Ceramists, Am. Cer.Soc., Columbus, (1964), 110.
- 15) 永田和宏, 田辺 潤, 後藤和宏: 鉄と鋼, **75** (1989), 2023.
- 16) M.Hino, S.Kinoshita, Y.Ehara, H.Itoh and S.Ban-ya: Proc. 5th Intern. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts '97, ISS, Warrendale, (1997), 53.
- 17) T.Kimura and H.Suito: Metall. Trans.B, **25B** (1994), 33.