

# MnO-SiO<sub>2</sub>-CrO<sub>x</sub>系融体中のMnOおよびSiO<sub>2</sub>の活量と Si脱酸プロセスにおける介在物-ステンレス 溶鋼間の平衡関係

棚橋 満\*・谷口 剛\*<sup>2</sup>・粥川 友宏\*<sup>3</sup>・山内 睦文\*<sup>4</sup>・藤澤 敏治\*<sup>5</sup>

Activities of MnO and SiO<sub>2</sub> in the MnO-SiO<sub>2</sub>-CrO<sub>x</sub> Melt and Equilibrium Relation among Inclusions of This Ternary System and Molten Stainless Steel during Si-deoxidation Process

Mitsuru TANAHASHI, Tsuyoshi TANIGUCHI, Tomohiro KAYUKAWA,  
Chikabumi YAMAUCHI and Toshiharu FUJISAWA

**Synopsis** : The activities of MnO and SiO<sub>2</sub> in the liquid phase region of the MnO-SiO<sub>2</sub>-CrO<sub>x</sub> ternary system saturated with MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solution were determined by conducting the equilibrium experiments between the above-mentioned ternary liquid phase and molten iron under the condition of the oxygen partial pressure,  $P_{O_2} = 2 \times 10^{-6}$  Pa at 1873K. By using the thermodynamic data of the MnO-SiO<sub>2</sub>-CrO<sub>x</sub> system determined in the previous and the present studies by the authors, the effect of the amount of Si addition on the equilibrium oxygen concentration in molten stainless steel and the composition of non-metallic inclusions under the various conditions of Si-deoxidation process were calculated with the aid of the thermodynamic data related to molten steel. The behavior of inclusions formed during the process is discussed based on the results obtained.

**Key words**: deoxidation; stainless steel; inclusion; MnO-SiO<sub>2</sub>-CrO<sub>x</sub> system; thermodynamic activity; MnO; SiO<sub>2</sub>; equilibrium relation.

## 1. 緒言

製鋼プロセスの脱酸工程では、一般的に複数の脱酸元素が関与するため、添加する脱酸剤の種類や量によって溶鋼中で生成する非金属介在物の組成・形態が大きく変化する。この介在物は鉄鋼材料の品質を大きく左右するので、とりわけ清浄化が要求されるステンレス鋼の製造においては、脱酸工程での介在物の組成形態制御が製品の品質を左右するキープロセスとなる。この技術開発に関する代表的基礎研究としては、瀬川らがオーステナイト系ステンレス鋼 (Cr濃度: 18 mass%, Ni濃度: 8 mass%, Mn濃度: 0.7 mass%) のSi脱酸実験を行ったものがあるが、彼らはSi添加量の増加にともない介在物組成がMn-クロマイト (MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 単相→Mn-クロマイトとMn-シリケートの2相→Mn-シリケート単相→Mn-シリケートとシリカ (SiO<sub>2</sub>) の2相→シリカ単相のように推移すると報告している (Fig. 5(a) の上図参照のこと)<sup>1)</sup>。しかしながら、著者らの知る限り、ステンレス鋼中に介在する脱酸生成物の基本系であるMnO-SiO<sub>2</sub>-CrO<sub>x</sub> 3成分系の熱力学的性質についてはほとんど知られていないので、介在物生成が平衡状態で起

こっているのか、平衡に至るまでの過渡的な状態であるのかさえ不明である。

そこで著者らは、ステンレス鋼のSi脱酸工程 (以降、Si脱酸プロセスと称する) を想定し、このプロセスで介在物を制御するために必要な基礎的知見となる介在物とステンレス溶鋼間の平衡関係を明らかにすることを目的として、操業条件に近いと考えられる温度  $T=1873$ K, 系の酸素分圧  $P_{O_2} = 2 \times 10^{-6}$  Pa の条件で、以下のMnO-SiO<sub>2</sub>-CrO<sub>x</sub> 3成分系に関する熱力学データの測定を行ってきた。

- 先行研究①: 上記3成分系の状態図をFig. 1のように決定した<sup>2)</sup>。ただし、図中ではCr酸化物をCrO<sub>x</sub>と表している。この酸化物についてはCrが多数の価数を有しているため酸素分圧の条件によってこの価数が変化することが予想されるが、価数の特定を行っていないため、このような表記法をとった。なお、同じ理由により本報のCr酸化物も同様に表記した。
- 先行研究②: 主要介在物であるMn-クロマイト (Fig. 1の状態図上の◆に相当するMnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体) の標準生成Gibbs自由エネルギーの値を、MnO飽和の条件下、上記酸素分圧を含む  $P_{O_2} = 2 \times 10^{-6}$  Pa ~  $1.5 \times 10^{-4}$  Pa の範囲

平成15年6月26日受付 平成15年9月12日受理 (Received on June 26, 2003; Accepted on Sep. 12, 2003)

\* 名古屋大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464-8603)

\* 2 名古屋大学大学院生 (現: 山陽特殊製鋼 (株)) (Graduate Student, Nagoya University, now Sanyo Special Steel Co., Ltd.)

\* 3 名古屋大学大学院生 (現: アラコ (株)) (Graduate Student, Nagoya University, now Araco Co., Ltd.)

\* 4 名古屋大学名誉教授 (現: 中部大学工学部) (Emeritus Professor, Nagoya University, now School of Engineering, Chubu University)

\* 5 名古屋大学難処理人工物研究センター (Research Center for Advanced Waste and Emission Management, Nagoya University)

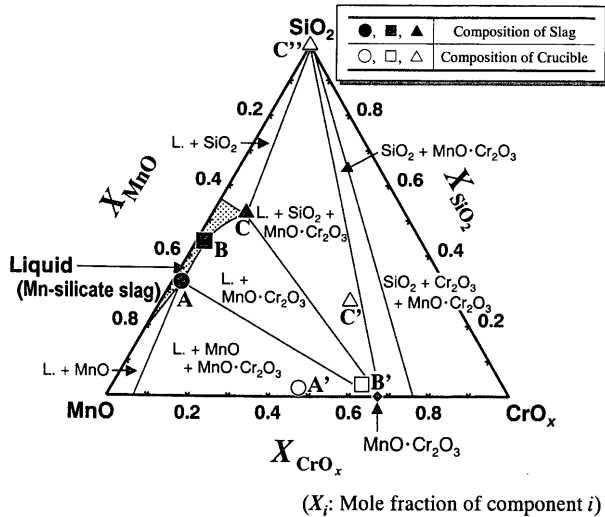


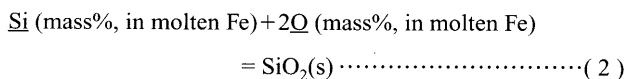
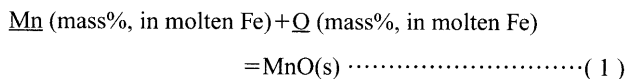
Fig. 1. Compositions of the MnO-SiO<sub>2</sub>-CrO<sub>x</sub> slag and crucible used in the present study plotted on the phase diagram of this ternary system for P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 2 × 10<sup>-6</sup> Pa at 1873K (after the authors<sup>2)</sup>).

で測定した<sup>3)</sup>。

本研究では、介在物としてMn-クロマイトと並び称されるMn-シリケート系介在物 (Fig. 1中のハッチ部分で示されるMnO-SiO<sub>2</sub>-CrO<sub>x</sub> 3成分系の融体領域であり、以降、Mn-シリケートスラグと称する) に注目し、先行研究<sup>①</sup>および<sup>②</sup><sup>3)</sup>と同様のT=1873K, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 2 × 10<sup>-6</sup> Paの条件で、この領域におけるMnOとSiO<sub>2</sub>の活量を測定した。さらに、上記先行研究<sup>2,3)</sup>と本研究にて得られたMnO-SiO<sub>2</sub>-CrO<sub>x</sub> 3成分系の熱力学データをもとにSi脱酸プロセス時の介在物とステンレス溶鋼間の平衡関係を計算により求めたので、この結果についても言及する。

## 2. Mn-シリケートスラグの成分活量の測定原理

温度と酸素分圧を制御した条件下でMn-シリケートスラグと溶鉄の平衡を測定することにより、本系スラグ中のMnOとSiO<sub>2</sub>の活量を決定した。この実験では、



なる反応が生じる。これらの反応の標準Gibbs自由エネルギー変化は、それぞれ、

$$\begin{aligned} \Delta G_1^\circ &= -RT \ln \left( \frac{a_{\text{MnO}}}{h_{\text{Mn}} \cdot h_{\text{O}}} \right) \\ &= -RT \ln \left( \frac{a_{\text{MnO}}}{(f_{\text{Mn}}[\% \text{Mn}]) \cdot (f_{\text{O}}[\% \text{O}])} \right) \dots\dots\dots(3) \end{aligned}$$

$$\Delta G_2^\circ = -RT \ln \left( \frac{a_{\text{SiO}_2}}{h_{\text{Si}} \cdot h_{\text{O}}^2} \right) = -RT \ln \left( \frac{a_{\text{SiO}_2}}{(f_{\text{Si}}[\% \text{Si}]) \cdot (f_{\text{O}}[\% \text{O}])^2} \right) \dots\dots\dots(4)$$

と表される。式中のa<sub>i</sub>はMn-シリケートスラグ中の成分iのRaoult基準の活量で、h<sub>i</sub>とf<sub>i</sub>はそれぞれ溶鉄中の成分iのmass%表示Henry基準の活量と活量係数である。なお、f<sub>i</sub>は溶鉄中の各溶質成分間の相互作用助係数e<sub>i</sub><sup>j</sup>および各成分のmass%濃度[%i]を用いて、

$$\log f_i = \sum_j e_i^j [\%j] \dots\dots\dots(5)$$

と表される。ここで、ΔG<sub>1</sub><sup>o</sup>、ΔG<sub>2</sub><sup>o</sup>およびe<sub>i</sub><sup>j</sup>の値としては、日本学術振興会により推奨データとして整理されている溶鋼中の各種溶質成分の熱力学データ (製鋼反応の推奨平衡値)<sup>4)</sup>を用いることができるので、所定組成のMn-シリケートスラグと平衡する溶鉄中の各成分濃度 (Mn, Cr, Si, C, O濃度)を測定することにより、式(3)~(5)の関係から、各スラグ組成におけるa<sub>MnO</sub>とa<sub>SiO<sub>2</sub></sub>の値を求めることができる。

本研究では、Fig. 1の状態図のMnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体と共存する液相線上の黒塗りのプロット点(A~C)で示した3種類のスラグ組成 (それぞれ、スラグA、スラグB、スラグCと称する)を対象として成分活量を測定した。スラグAはMnO固溶体ならびにMnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体と平衡するスラグ組成であり、スラグCは固体SiO<sub>2</sub>ならびにMnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体と平衡するスラグ組成である。スラグAとスラグCの間の液相線組成のスラグBは、MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体のみと平衡する。

なお、実験系の酸素分圧については、CO-1%CO<sub>2</sub>混合ガス (CO(g)-CO<sub>2</sub>(g)平衡関係からT=1873KにおいてP<sub>O<sub>2</sub></sub> = 2 × 10<sup>-6</sup> Paに相当<sup>5)</sup>)を用いて気相による制御を試みた。

## 3. 実験方法

### 3.1 坩堝の組成と作製法

活量測定の対象スラグの組成はすべてMnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体と平衡する液相線上にあるので、MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体を主成分とする坩堝を自作して用いた。スラグAの実験ではFig. 1中の○の点A'の組成の坩堝を、スラグBの実験では□の点B'の組成の坩堝を、スラグCの実験では△の点C'の組成の坩堝をそれぞれ用いることとした。

Fig. 1中の点A'~C'の3種類の組成の坩堝の作製法は、先行研究<sup>②</sup>の実験におけるMnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体の坩堝の製法<sup>3)</sup>とおおむね同様である。十分に乾燥させた試薬特級MnCO<sub>3</sub>粉をT=1223KにてAr-H<sub>2</sub>混合ガス雰囲気下で熱分解させることにより作製したMnO粉末と市販の試薬特級

SiO<sub>2</sub>粉末およびCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を、所定組成となるようにそれぞれ秤量して十分に混合した。各酸化物相互の反応を促進させるため、この混合物をゴム製の袋に充填し、油圧式静水圧ラバープレス (CIP) にて約 0.36 GPa の圧力で圧粉し、 $T=1873\text{K}$ 、CO-1%CO<sub>2</sub> 混合ガス雰囲気下で 86.4 ks (24h) 間保持して焼結した。その後、この焼結体をいったん粉砕し、再び CIP にて同圧力で円筒坩堝型 (内径 10 mm, 外径 22 mm, 高さ 30 mm) に成形した。この成形体を上記の条件で再度焼結し、坩堝として活量測定に供した。

なお、スラグ C の実験に限り、点 C' の組成の自作の坩堝を用いた実験に加えて、石英坩堝 (Fig. 1 中の組成 C'' の  $\Delta$  のプロット点に相当する) を用いた実験も行った。

### 3.2 活量測定

$T=1873\text{K}$ 、CO-1%CO<sub>2</sub> 混合ガス雰囲気の中で、Fig. 1 の点 A~C の組成となるよう予備溶製したスラグ 1g と所定組成の Fe-Mn-Cr 合金 9g を自作の MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 主成分の坩堝あるいは石英坩堝中で 72~252 ks (20~70 h) 間反応させた。反応後、坩堝ごとヘリウムガスを噴射することにより冷却し試料を凝固させて、坩堝、スラグ、合金相を分離し、合金相については Cr, Mn, Si 濃度を ICP 発光分光分析法により、O 濃度を不活性ガス-融解赤外線吸収法により、C 濃度を電量滴定分析法により、それぞれ定量した。また、坩堝およびスラグ相については、EPMA (電子プローブ・マイクロアナライザー) による元素定量分析に供した。

## 4. 実験結果

### 4.1 平衡到達の確認

反応時間を 2 通りに変化させてスラグ A の実験を行った場合の溶鉄組成ならびに溶鉄中の酸素分圧  $P_{\text{O}_2}$  の値を、経時変化として Fig. 2 に示す。なお、(d) 図中の破線は、気相の酸素分圧である  $P_{\text{O}_2}^0=2 \times 10^{-6} \text{ Pa}$  を示している。溶鉄中の  $P_{\text{O}_2}$  の決定には、以下の溶鉄への酸素の溶解反応 (式 (6)) の標準 Gibbs 自由エネルギー変化の関係式 (7) を利用した。



$$\Delta G_0^\circ = -RT \ln \left( \frac{h_{\text{O}}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} \right) = -RT \ln \left( \frac{f_{\text{O}}[\% \text{O}]}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} \right) \dots \dots \dots (7)$$

なお、 $p_{\text{O}_2}$  は次式のように定義した規格化酸素分圧である。

$$p_{\text{O}_2} = (P_{\text{O}_2}/\text{Pa}) / (P^\circ/\text{Pa}), \quad P^\circ = 101325 \text{ Pa} \dots \dots \dots (8)$$

Table 1 に示されるように、 $\Delta G_0^\circ$  の値<sup>4,5)</sup> と溶鉄中の O に関する相互作用助係数  $e_{\text{O}}^{\text{O}}$  の値<sup>4)</sup> が既知であるので、実験後の鉄試料中の Mn, Cr, Si, C, O 濃度を測定することにより、溶鉄中の  $P_{\text{O}_2}$  を計算することができる。ただし、 $f_{\text{O}}$  に及ぼす Cr と O 間の相互作用の影響については、すべての実験

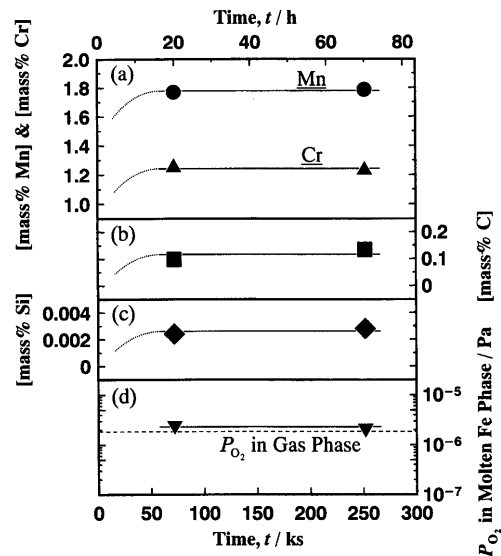


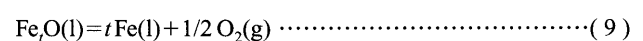
Fig. 2. Time dependences of concentrations of (a) Mn, (b) Cr, (c) Si and (d) oxygen partial pressure in molten iron phase reacted with the molten MnO-SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag (Slag A) saturated with MnO and MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions under CO-1%CO<sub>2</sub> atmosphere at 1873K.

について鉄試料中の Cr 濃度が 3 mass% 未満であったので、この条件で適用可能な  $e_{\text{O}}^{\text{Cr}}$  の値を用いた。

(d) 図から、溶鉄中の  $P_{\text{O}_2}$  の値は、反応時間を変化させても一定値を示しており、気相の  $P_{\text{O}_2}$  の値ともおおむね等しくなっている。また、(a)~(c) 図に示されるように、溶鉄中の各溶質成分濃度も各々一定値と見なせる。この図から、本実験系は、気相を含めて、72 ks の反応時間で平衡に達しているものと考えられる。この結果を踏まえ、スラグ B および C の実験については、安全をみて、反応時間を 86.4 ks (24 h) 以上に設定した。

### 4.2 酸化物相 (Mn-シリケートスラグ, MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体等) への Fe の混入

実験後冷却した坩堝およびその内部の試料に関して、合金相と分離した酸化物試料を EPMA 分析に供したところ、A~C のいずれの組成のスラグを用いた実験においても、合金相との共存相として、Mn-シリケートスラグに相当する相と MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体に相当する相の存在が確認された。ただし、スラグ相をはじめとした SiO<sub>2</sub> 固相以外の酸化物各相からは主要構成成分以外に微量の Fe 成分が検出され、実験中に合金相から酸化物相へ Fe が溶解あるいは混入していたことが分かった。Mn, Si, Cr, O および Fe を対象とした上記定量分析によると、Mn-シリケートスラグ中の Fe 濃度は平均で 0.5 at% 程度であった。また、本実験では温度と酸素分圧が  $T=1873\text{K}$ 、 $P_{\text{O}_2}=2 \times 10^{-6} \text{ Pa}$  と規定されているので、上記スラグ相に溶解した酸化鉄の活量を、



$$\Delta G_0^\circ = 231400 - 44.00(T/\text{K}) \quad (T=1823-1973\text{K})^{4,5)} \dots \dots \dots (10)$$

Table 1. Thermodynamic properties related to molten iron used in the present study.<sup>3-5)</sup>

Standard Gibbs Free Energy Change									
Reaction					$\Delta G^\circ / \text{J}$		Temp. Range / K		Ref.
$\text{Mn}(\text{mass\%, in molten Fe}) + \text{Q}(\text{mass\%, in molten Fe}) = \text{MnO}(\text{s})$					$-241000 + 105.93 (T / \text{K})$		1823 - 1973		4)
$\text{Si}(\text{mass\%, in molten Fe}) + 2 \text{Q}(\text{mass\%, in molten Fe}) = \text{SiO}_2(\text{s})$					$-576440 + 218.2 (T / \text{K})$		1823 - 1973		4)
$1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{Q}(\text{mass\%, in molten Fe})$					$-113700 - 5.83 (T / \text{K})$		1823 - 1973		4, 5)
$\text{Mn}(\text{mass\%, in molten Fe}) + 2 \text{Cr}(\text{mass\%, in molten Fe}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{MnO-satd.})$					$-755 (\pm 4)^\dagger$		1873		3)
First-order Interaction Parameter ([mass% Cr] < 3)									
<i>i</i>	<i>j</i>	$e_i^j$	Temp. Range / K	Ref.	<i>i</i>	<i>j</i>	$e_i^j$	Temp. Range / K	Ref.
Mn	Mn	0.00	1823 - 1973	4)	Cr	Mn	$0.0038^{\dagger\dagger}(0.0039 \text{ at } 1843 \text{ K})$	1873	4)
	Cr	$0.0038^{\dagger\dagger}(0.0039 \text{ at } 1843 \text{ K})$	1873			Cr	0.00	1823 - 1923	
	Si	$-1838 (T / \text{K})^{-1} + 0.964$	1818 - 1893			Si	$-0.004^{\dagger\dagger}(-0.004 \text{ at } 1903 \text{ K})$	1873	
	Ni	$-0.0071^{\dagger\dagger}(-0.0072 \text{ at } 1843 \text{ K})$	1873			Ni	0.0002	1873	
	O	-0.083	1823 - 1973			O	-0.189	1823 - 1923	
	C	$-1370 (T / \text{K})^{-1} + 0.690$	1823 - 1873			C	-0.114	1873	
Si	Mn	$-940 (T / \text{K})^{-1} + 0.495$	1818 - 1893	4)	O	Mn	-0.021	1823 - 1973	4)
	Cr	$-0.0003^{\dagger\dagger}(-0.0003 \text{ at } 1903 \text{ K})$	1873			Cr	-0.055	1823 - 1923	
	Si	0.103	1823 - 1973			Si	-0.066	1823 - 1973	
	Ni	0.005	1873			Ni	0.006	1873	
	O	-0.119	1823 - 1973			O	$-1750 (T / \text{K})^{-1} + 0.76$	1823 - 1923	
	C	$380 (T / \text{K})^{-1} - 0.023$				C	-0.421	1733 - 2033	
First- and Second-order Interaction Parameters Related to Cr ([mass% Cr] = 3 - 30)									
<i>i</i>	<i>j</i>	$e_i^j$	Temp. Range / K	Ref.	<i>i</i>	<i>j</i>	$r_i^j$	Temp. Range / K	Ref.
Cr	Cr	0.00	1873 - 2073	4)	Cr	O	$0.00608^{\dagger\dagger\dagger}$	1873 - 2073	4)
	O	$-1235 (T / \text{K})^{-1} + 0.481$	1873 - 2073		O	Cr	$10.2 (T / \text{K})^{-1} - 4.87 \times 10^{-3}$	1873 - 2073	4)
O	Cr	$-380 (T / \text{K})^{-1} + 0.151$	1873 - 2073	4)			$r_{\text{Cr}}^{\text{Cr},\text{O}} = r_{\text{O}}^{\text{Cr},\text{O}} = 0.00374^{\dagger\dagger\dagger}$	1873 - 2073	4)

† The value of  $\Delta G^\circ$  at 1873 K was determined in the  $P_{\text{O}_2}$  range from  $2 \times 10^{-6}$  to  $6 \times 10^{-5}$  Pa.<sup>3)</sup>

†† The values of  $e_i^j$  at 1873 K were estimated from  $e_i^j$  at *T* K, using  $e_i^j[\text{at } 1873 \text{ K}] = (T/1873) \cdot e_i^j[\text{at } T \text{ K}]$ .

††† The values of  $r_{\text{Cr}}^{\text{Cr},\text{O}}$  and  $r_{\text{O}}^{\text{Cr},\text{O}}$  ( $r_{\text{Cr}}^{\text{Cr},\text{O}}$ ) were determined from the value of  $r_{\text{O}}^{\text{Cr}}$ , using  $r_{\text{O}}^{\text{Cr}} \approx (M_{\text{Cr}}/M_{\text{O}})^2 \cdot r_{\text{O}}^{\text{Cr}}$  and  $r_{\text{Cr}}^{\text{Cr},\text{O}} = r_{\text{O}}^{\text{Cr},\text{O}} \approx (2M_{\text{Cr}}/M_{\text{O}}) \cdot r_{\text{O}}^{\text{Cr}}$ , respectively. ( $M_i$ : Atomic weight of component *i*)

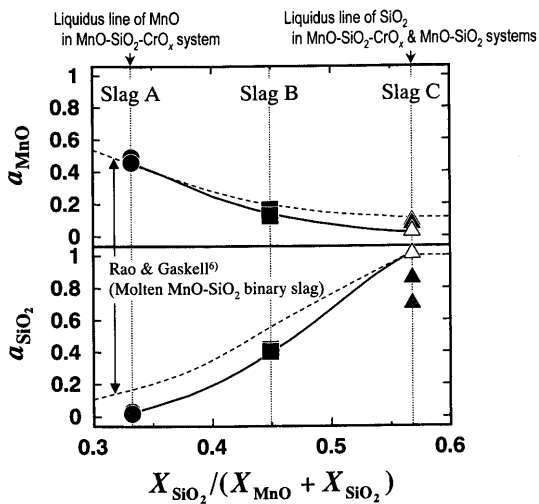
の平衡関係から見積もることができ、 $a_{\text{Fe}}=1$ と仮定した場合にはおおよそ $a_{\text{FeO}}=0.064$ となった。ただし、得られた酸化鉄の活量については、化学量論的な化合物である“FeO”は存在しないため、溶鉄と平衡する純粋な液体のFe<sub>2</sub>Oを標準状態とした値である。しかしながら、本実験では、得られた酸化物試料は複数の相が共存した状態となっており、上記分析法により正確に各相のFe濃度を定量することが困難であったため、酸化物相へのFeの移行のメカニズムや構成成分の活量への影響を明らかにすることはできなかった。ただし著者らは、先行研究②での溶鉄とMnO・Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体間の平衡実験の際にも、固溶体中の一部のMnがFeに置換していたことを確認した。この研究では、MnO・Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体と平衡させる担体金属種を鉄から銅に変更した実験も行い、この固溶体の熱力学的特性に及ぼすFeの置換の影響については無視できることを明らかにしている<sup>3)</sup>。

したがって、本研究においても、Mn-シリケートスラグ相へのFeの溶解が各構成成分活量に及ぼす影響は小さいであろうと予想される。ただし、先行研究②や本研究で確認された介入物-ステンレス溶鋼間のFeの挙動は、実操業での介入物制御の観点からも興味深い現象であり、この挙動に関する詳細な研究を行えば、より高精度の介入物制御が可能となるものと考えられる。

#### 4.3 Mn-シリケートスラグ中のMnOとSiO<sub>2</sub>の活量

各実験により得られた溶鉄相の平衡組成 (Mn, Cr, Si, C, Q濃度) ならびに Table 1 に示した  $\Delta G_1^\circ$ <sup>4)</sup>,  $\Delta G_2^\circ$ <sup>4)</sup> および相互作用助係数  $e_i^j$  の値<sup>4)</sup> から、2章に記した原理にしたがって、スラグA~CにおけるMnOおよびSiO<sub>2</sub>の活量を決定した。これらの活量を、スラグ中のSiO<sub>2</sub>とMnOのモル分率の比  $X_{\text{SiO}_2}/(X_{\text{MnO}}+X_{\text{SiO}_2})$  で表したスラグ組成に対しプロットして Fig. 3 に示す。また、比較のため、Rao and Gaskellにより報告されている同一温度でのMnO-SiO<sub>2</sub> 2成分系スラグにおけるMnOとSiO<sub>2</sub>の活量<sup>6)</sup>も破線で示した。

本研究により得られたMnOの活量は、スラグ中のSiO<sub>2</sub>濃度が上昇しスラグ組成が点A→点B→点Cと推移するにしたがって、低下する傾向にある。MnO固溶体とも平衡しているスラグAにおける $a_{\text{MnO}}$ は約0.5であり、純粋なMnOの活量に相当する1と比べて大きく低下している。これはMnO中に固溶したCrO<sub>x</sub>の影響によるものであると予想される。MnO・Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体が高温度でも安定な酸化物間化合物であることを考慮すると、MnOに対するCrO<sub>x</sub>の親和力は大きいと推察されるので、MnO固溶体およびスラグAにおけるMnOがCrO<sub>x</sub>により安定化され、その結果として $a_{\text{MnO}}$ が1から大きく低下したものと考えられる。Fig. 1の状態図では、MnO固溶体およびMnO・Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体と平衡する液相組成に相当する点AがMnO-SiO<sub>2</sub> 2成分系の場合のMnO飽和組成<sup>6)</sup>に比べて高SiO<sub>2</sub>濃度方向へシ



Present Study (Molten MnO-SiO <sub>2</sub> -CrO <sub>x</sub> ternary slag)		
Symbol	Composition of Slag	Composition of Crucible
●	A	A'
■	B	B'
▲	C	C'
△	C	C''

Fig. 3. Activities of MnO and SiO<sub>2</sub> in the molten MnO-SiO<sub>2</sub>-CrO<sub>x</sub> slag saturated with MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solution for P<sub>O<sub>2</sub></sub>=2×10<sup>-6</sup> Pa at 1873K.

フトしているが、この液相組成のシフトは、上述したスラグAにおけるMnOの活量の大幅な低下に起因するものと考えられる。

一方、SiO<sub>2</sub>の活量は、スラグ組成が点A→点B→点Cと推移するにしたがい増加する傾向にある。ただし、スラグCの結果については、スラグAとBの場合とは異なり、測定誤差が大きくなっている。図中▲で示したMnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体を主成分とした坩堝を用いた実験により得られたa<sub>SiO<sub>2</sub></sub>の値は、△で示した石英坩堝を用いた実験の結果であるa<sub>SiO<sub>2</sub></sub>=1より低くなっている。この測定誤差の原因については不明であるが、本研究では、a<sub>SiO<sub>2</sub></sub>=1の△の結果をスラグC中のSiO<sub>2</sub>の活量として採用した。この理由を以下に記す。Fig. 1の状態図から明らかなように、MnOとは異なりSiO<sub>2</sub>はほとんど固溶体幅を有しておらず、SiO<sub>2</sub>の液相線組成に対応するMnOとSiO<sub>2</sub>のモル比は、CrO<sub>x</sub>を含んでいないMnO-SiO<sub>2</sub> 2成分系の場合のそれ<sup>6)</sup>と比べて変化していない。これらの知見から、固体SiO<sub>2</sub>と平衡しているスラグCにおけるSiO<sub>2</sub>の活量は純粋なSiO<sub>2</sub>に相当するa<sub>SiO<sub>2</sub></sub>=1と見なすのが妥当であろうと考えられる。したがって本研究では、スラグC中のSiO<sub>2</sub>ならびにMnOの活量としては、石英坩堝を用いた測定により得られた△の結果を採用した。

結果をRao and Gaskellが報告しているMnO-SiO<sub>2</sub> 2成分系スラグの成分活量<sup>6)</sup>と比較検討する。MnOの活量については、MnO-SiO<sub>2</sub> 2成分系スラグの場合よりも低くなっており、SiO<sub>2</sub>濃度が上昇するにしたがい、その差は大きく

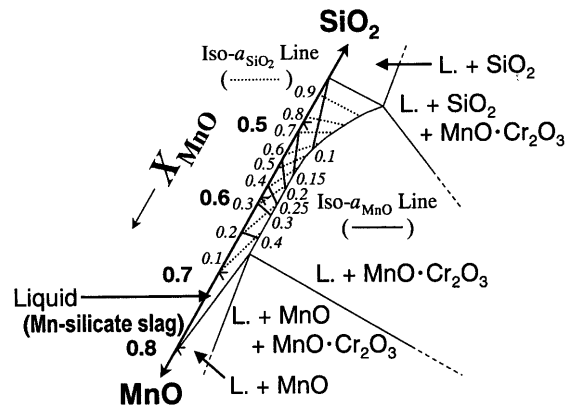


Fig. 4. Iso-activity lines of MnO and SiO<sub>2</sub> in the molten MnO-SiO<sub>2</sub>-CrO<sub>x</sub> slag for P<sub>O<sub>2</sub></sub>=2×10<sup>-6</sup> Pa at 1873K.

なっている。先述したように、スラグ中のMnOがCrO<sub>x</sub>により安定化されたためMnOの活量がMnO-SiO<sub>2</sub> 2成分系スラグの場合より低値を示したものと考えられる。Fig. 1の状態図では、スラグ組成が点A→点B→点Cと推移するにつれてCrO<sub>x</sub>の含有量は増加していることから、このようにスラグ組成が推移するにしたがって、MnO-SiO<sub>2</sub> 2成分系スラグにおけるMnOの活量との差異は、より顕著になっている。一方SiO<sub>2</sub>の活量についても、SiO<sub>2</sub>飽和組成の場合の点Cを除いて、MnO-SiO<sub>2</sub> 2成分系スラグの場合よりも小さな値となっている。この挙動についても、CrO<sub>x</sub>が影響を及ぼしたものと推察される。すなわち、強酸性酸化物であるSiO<sub>2</sub>に対してはCrO<sub>x</sub>が塩基として作用したため、SiO<sub>2</sub>の活量が、CrO<sub>x</sub>を含んでいないMnO-SiO<sub>2</sub> 2成分系の場合より低値を示したものと考えられる。

次に、本測定により得られたMnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体と平衡するMn-シリケートスラグの液相線上のMnOとSiO<sub>2</sub>の活量およびRao and Gaskellにより報告されているMnO-SiO<sub>2</sub> 2成分系スラグ中の成分活量<sup>6)</sup>を用いて、Mn-シリケートスラグ領域全域におけるMnOとSiO<sub>2</sub>の等活量線を作図することを試みた。ただし、Fig. 1の状態図に示されるように、本系スラグはCrO<sub>x</sub>含有量が非常に少ない細長い領域であることから、MnO-SiO<sub>2</sub> 2成分系における成分活量とMn-シリケートスラグの液相線上のそれが等しくなる組成を結んだ直線をその成分の等活量線とした。作図した等活量線図をFig. 4に示す。この図は、Fig. 1のハッチで示したスラグ領域部分を拡大したものであり、スラグ領域中の実線がMnOの等活量線を、点線がSiO<sub>2</sub>の等活量線を表している。また、MnOとSiO<sub>2</sub>の頂点を結ぶ線(状態図の正三角形の左側斜辺)の左側に付した0.1から0.9の斜体の数値は、SiO<sub>2</sub>の各等活量線のa<sub>SiO<sub>2</sub></sub>の値を表しており、MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体と平衡するスラグの液相線の右側に付した0.1から0.4の斜体の数値は、MnOの各等活量線のa<sub>MnO</sub>の値を表している。

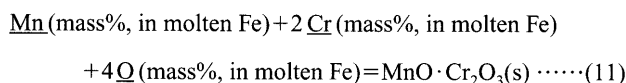
## 5. Si脱酸プロセスにおける MnO-SiO<sub>2</sub>-CrO<sub>x</sub>系 介在物-ステンレス溶鋼間の平衡関係

### 5.1 計算原理

本実験ならびに先行研究<sup>①</sup><sup>2)</sup>, <sup>②</sup><sup>3)</sup>により求めてきた  $T=1873\text{K}$ ,  $P_{\text{O}_2}=2 \times 10^{-6}\text{Pa}$  における MnO-SiO<sub>2</sub>-CrO<sub>x</sub> 3成分系の熱力学データをもとに、本3成分系介在物-ステンレス溶鋼間の平衡関係から、Si脱酸プロセスにおける溶鋼中の Q 濃度と Si 添加量の関係を計算により求めた。本計算では、オーステナイト系ステンレス鋼の Si 脱酸実験<sup>①</sup>により生成が確認されている Mn-クロマイト (MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Mn-シリケート (Mn-シリケートスラグ), シリカ (SiO<sub>2</sub>) の3種類の介在物を想定した。一方、ステンレス溶鋼組成に関しては、Cr 濃度と C 濃度はそれぞれ 18 mass% と 0.05 mass% とし、Ni 濃度をオーステナイト系ステンレス鋼組成に相当する 8 mass% あるいはフェライト系のそれに相当する 0 mass% の2種類とした場合について、Mn 濃度を変化させて計算した。計算に用いた熱力学データは、すべて Table 1 中に示したものをを用いた。

#### 5.1.1 Mn-クロマイト-ステンレス溶鋼系

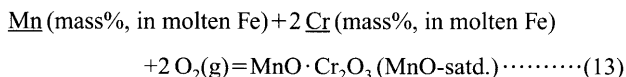
本系の平衡関係については、



の反応の標準 Gibbs 自由エネルギー変化に関する以下の関係式をもとに評価した。

$$\begin{aligned} \Delta G_{11}^\circ &= -RT \ln \left( \frac{a_{\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3}}{h_{\text{Mn}} \cdot h_{\text{Cr}}^2 \cdot h_{\text{O}}^4} \right) \\ &= -RT \ln \left( \frac{1}{(f_{\text{Mn}}[\% \text{Mn}]) \cdot (f_{\text{Cr}}[\% \text{Cr}])^2 \cdot (f_{\text{O}}[\% \text{O}])^4} \right) \end{aligned} \dots\dots(12)$$

式中の  $a_{\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3}$  については、MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体と溶鋼との平衡を考えているので、1とした。また、 $\Delta G_{11}^\circ$ の値については、先行研究<sup>②</sup>にて求められている、



の反応の標準 Gibbs 自由エネルギー変化  $\Delta G_{13}^\circ$  の値<sup>3)</sup> と  $\Delta G_{11}^\circ$  の値<sup>4,5)</sup> (いずれの値も Table 1 参照のこと) を組み合わせることにより得られる。したがって、式 (12) の関係から、溶鋼に任意の量の Si を添加して生成した MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体と平衡する溶鋼中の Q 濃度を求めた。ただし、 $\Delta G_{13}^\circ$  については MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体の標準状態を MnO 飽和組成とした場合の実測値であるので、この計算では、脱酸生成物である Mn-クロマイトの組成としては MnO 飽和 MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を前提としている。なお、式 (12) 中の  $f_{\text{Mn}}$  について

は、溶鋼中の Mn, Cr, Ni, C, O, Si の6成分に関する1次の相互作用を考慮して、式 (5) の関係から求めた。 $f_{\text{Cr}}$  と  $f_{\text{O}}$  に関しては、Cr 濃度が非常に高いので、上記の6成分に関する1次の相互作用に加えて、親和力の強い Cr と O 間の相互作用に限り、以下の2式のように2次の項まで考慮した。

$$\log f_{\text{Cr}} = \sum_j e_{\text{Cr}}^j[\%j] + r_{\text{Cr}}^{\text{O}}[\% \text{O}]^2 + r_{\text{Cr}}^{\text{Cr}}[\% \text{Cr}][\% \text{O}] \dots\dots(14)$$

$$\log f_{\text{O}} = \sum_j e_{\text{O}}^j[\%j] + r_{\text{O}}^{\text{Cr}}[\% \text{Cr}]^2 + r_{\text{O}}^{\text{CrO}}[\% \text{O}][\% \text{Cr}] \dots\dots(15)$$

上式中の  $e_{\text{Cr}}^{\text{O}}$ ,  $e_{\text{O}}^{\text{Cr}}$  については、Cr 濃度が 3~30 mass% の範囲で適用可能な値を用いた (Table 1 参照のこと)。

#### 5.1.2 Mn-シリケート-ステンレス溶鋼系

スラグ状の Mn-シリケートが溶鋼中に生成する時の反応ならびにその反応の標準 Gibbs 自由エネルギー変化は式 (1)~(4) で表される。したがって、本研究にて得られた任意の組成の Mn-シリケートスラグにおける MnO と SiO<sub>2</sub> の活量の値 (Fig. 3 および Fig. 4) を式 (3) と (4) に代入し、これら2式の間を同時に満たす Q 濃度と Si 添加量の関係を数値代入法により決定した。ただし、式 (3), (4) 中の  $f_{\text{Mn}}$  と  $f_{\text{Si}}$  については Mn, Cr, Ni, C, O, Si の6成分を対象とした式 (5) の関係を、 $f_{\text{O}}$  については式 (15) の関係を用いて、それぞれ評価した。

#### 5.1.3 シリカ-ステンレス溶鋼系

本系については、反応式 (2) の標準 Gibbs 自由エネルギー変化の関係式 (4) を用いて計算した。ただし、この計算では、Si脱酸プロセスにおいては純粋な SiO<sub>2</sub> が生成すると仮定し、式 (4) 中の  $a_{\text{SiO}_2}$  の値は1とした。また、 $f_{\text{Si}}$  と  $f_{\text{O}}$  については、5.1.1 と 5.1.2 の場合と同様の取扱いをした。

### 5.2 計算結果および考察

結果の一例として、Si 添加量とステンレス溶鋼中の平衡 Q 濃度、ならびにその時に共存する介在物組成の関係を Fig. 5 に示す。(a) 図はオーステナイト系ステンレス鋼の場合の、(b) 図はフェライト系ステンレス鋼の場合の結果を示している。また、Mn 濃度が 0.2 mass% の場合を実線で、0.5 mass% の場合を破線で表した。

(a) 図, (b) 図ともに、Mn 含有量が 0.2 mass% (図中実線) と 0.5 mass% (図中破線) のいずれの場合も、Si 添加量の増加にともなって溶鋼と平衡する介在物組成が、MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単相 → MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Mn-シリケート 2相共存 → Mn-シリケート単相 → Mn-シリケート+SiO<sub>2</sub> 2相共存 → SiO<sub>2</sub> 単相のように変化するという計算結果が得られた。また、オーステナイト系ステンレス鋼については、瀬川らが報告している Si 脱酸実験により得られた Si 添加量と介在物量比や組成の関係を比較して示しているが、本計算結果はこの報告とも良く一致している。このことから、ステンレス鋼の Si 脱酸プロセスにおいては、Si 添加量による介在物

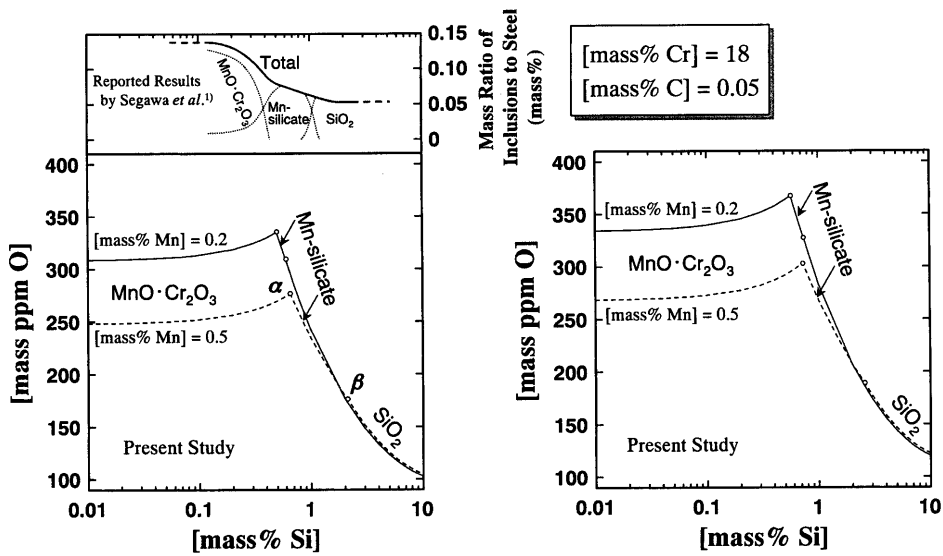


Fig. 5. Estimated relations between concentrations of  $O$  and  $Si$  in molten (a) austenitic and (b) ferritic stainless steels containing 18 mass% of  $Cr$  and 0.05 mass% of  $C$  equilibrated with inclusions of the  $MnO-SiO_2-CrO_x$  system at 1873K.

(a) Austenitic Stainless Steel ([mass% Ni] = 8) (b) Ferritic Stainless Steel ([mass% Ni] = 0)

組成の推移や脱酸挙動がおおむね平衡状態にあるものと考えられるので、平衡計算により、介在物の生成挙動や脱酸挙動を予測することが可能となる。そこで、平衡する介在物の組成ごとに溶鋼との平衡関係および脱酸挙動について以下のように検討した。

$MnO \cdot Cr_2O_3$  固溶体と溶鋼が平衡する低  $Si$  添加量 ( $Si$  濃度: およそ 1 mass% 以下) の条件では、オーステナイト系、フェライト系いずれのステンレス鋼の場合も、 $Si$  添加量が増加すると  $O$  濃度が上昇する傾向を示すことから、この条件では脱酸効果が全くない。この  $O$  濃度の挙動は、脱酸剤が溶解した  $Si$  と  $O$  の間の相互作用に起因していると考えられる。また、溶鋼中の  $Mn$  濃度が高い方が  $O$  濃度は低下している。オーステナイト系とフェライト系ステンレス鋼を比較すると、前者の方がわずかではあるが  $O$  濃度が低くなっている。

$SiO_2$  と溶鋼が平衡する高  $Si$  添加量 ( $Si$  濃度: およそ 1 mass% 以上) の条件では、オーステナイト系、フェライト系いずれのステンレス鋼の場合も、 $O$  濃度は  $Mn$  濃度の影響をほとんど受けておらず、溶鋼中に溶解した  $Si$  と生成した  $SiO_2$  との平衡で  $O$  濃度が定まっており、 $Si$  添加量の増加にともない  $O$  濃度は大きく低下している。すなわち、この条件で最も大きな脱酸効果が認められる。

$Mn$ -シリケート融体と溶鋼が平衡する中程度の  $Si$  添加量 ( $Si$  濃度: 1 mass% 程度) の条件では、オーステナイト系、フェライト系いずれのステンレス鋼の場合も、溶鋼中の  $Mn$  濃度が高くなるにしたがい、 $Mn$ -シリケートと溶鋼の平衡を示す境界線 (例えば曲線  $\alpha\beta$  等の図中小さいな白丸で挟まれた曲線) は低  $O$  濃度側にシフトし、見かけ上  $Si$  の脱酸力は強化されている。また、 $Mn$ -シリケートが溶鋼と平衡する  $Si$  濃度範囲は、溶鋼中の  $Mn$  濃度が低くなるにしたがって狭くなる傾向にある。このように、 $Mn$ -シリケートが生成する条件での脱酸挙動は、 $Mn$  濃度に大き

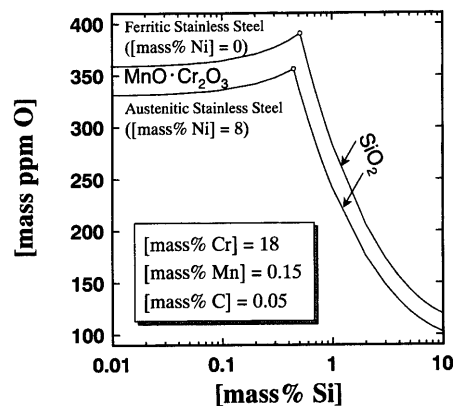


Fig. 6. Estimated relations between concentrations of  $O$  and  $Si$  in molten austenitic and ferritic stainless steels containing 18 mass% of  $Cr$ , 0.15 mass% of  $Mn$  and 0.05 mass% of  $C$  equilibrated with inclusions of the  $MnO-SiO_2-CrO_x$  system at 1873K.

く影響を受けると予想されるので、 $Mn$  濃度がさらに低くなった場合を想定して平衡計算を行った。一例として、0.15 mass% の  $Mn$  を含有したオーステナイト系、フェライト系ステンレス鋼の場合の計算結果を Fig. 6 に示す。いずれのステンレス鋼についても、0.15 mass% まで  $Mn$  濃度が低下した場合には、 $Mn$ -シリケートが溶鋼と平衡する  $Si$  濃度範囲が消失していることが分かる。さらに計算を繰り返して、 $Mn$ -シリケートが溶鋼との平衡相として現れなくなる  $Mn$  濃度の臨界値を求めると、オーステナイト系の場合が 0.18 mass% で、フェライト系の場合が 0.16 mass% であることが分かった。この臨界  $Mn$  濃度以下のステンレス鋼の  $Si$  脱酸プロセスでは、 $Si$  添加量が増加するにしたがい、介在物の組成が  $MnO \cdot Cr_2O_3$  単相  $\rightarrow MnO \cdot Cr_2O_3 + SiO_2$  2 相共存  $\rightarrow SiO_2$  単相のように変化するものと予想される。

本研究のまとめとして、 $Mn$ -シリケートスラグの成分活量測定の結果および平衡計算により得られた結果をもとに、一例として、オーステナイト系ステンレス鋼 ( $Cr$  濃

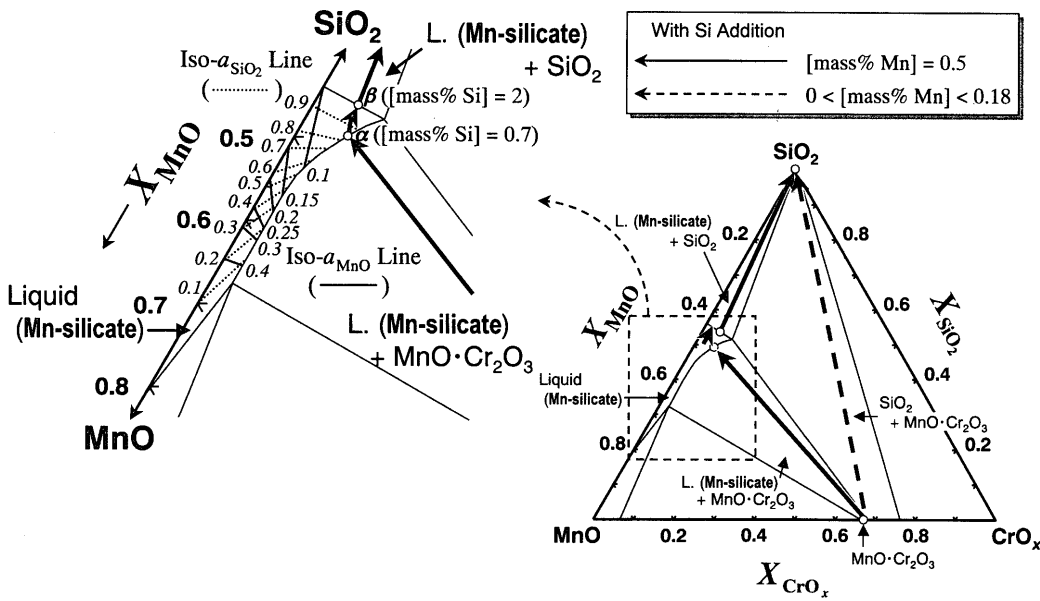


Fig. 7. Composition change in inclusions of the MnO-SiO<sub>2</sub>-CrO<sub>x</sub> system formed during the Si-dioxidation process of austenitic stainless steel at 1873K with amount of Si addition.

度：18 mass%，Ni濃度：8 mass%，C濃度：0.05 mass%）のSi脱酸プロセスにおいて、Si添加量を変化させた場合の介在物組成の推移を、MnO-SiO<sub>2</sub>-CrO<sub>x</sub> 3成分系状態図上に矢印で示す(Fig. 7)。Mn濃度が0.5 mass%の場合、介在物組成はMnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSiO<sub>2</sub>と共存するMn-シリケート融体の液相組成近傍をかすめるように、MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からMn-シリケートを経てSiO<sub>2</sub>へと実線の矢印のように推移する。Mn-シリケート領域を拡大した図に注目すると、α点、β点はFig. 5(a)図のα点、β点に相当するが、それぞれ、Si添加量が溶鋼に対して0.7 mass%となったところで介在物組成がMnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からMn-シリケートに(α点)、Si添加量がさらに増えて2 mass%となったところでMn-シリケートからSiO<sub>2</sub>に変化する(β点)。一方、Mn濃度が0.18 mass%以下の場合、介在物組成はMn-シリケート領域を経由しない破線の矢印のような簡単な組成変化となる。

## 6. 結言

ステンレス鋼のSi脱酸プロセスにてMnO-SiO<sub>2</sub>-CrO<sub>x</sub> 3成分系介在物の組成・形態制御を行う際に有用な情報となる介在物-ステンレス溶鋼間の平衡関係を明らかにすることを目的として、以下の2つの研究(I), (II)を行った。

(I) 操業条件に近いT=1873K, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=2×10<sup>-6</sup>Paの条件で、上記3成分系スラグと溶鉄との平衡実験を行い、MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体と平衡するスラグの液相線におけるMnOとSiO<sub>2</sub>の活量を求めた。さらに、スラグ領域全域における上記2成分の等活量線図を作図した。

(II) 研究(I)の結果ならびに既報の本3成分系の熱力学データ<sup>2,3)</sup>を用い、脱酸剤であるSiの添加量とステンレス溶鋼の脱酸挙動や生成する介在物組成の関係を平衡計算により求めた。得られた知見を以下に示す。

(1) 得られたSi脱酸挙動の平衡計算結果は、既報のSi脱酸実験の結果<sup>1)</sup>と良く一致しており、Si脱酸プロセスにおける脱酸挙動や介在物生成は平衡状態にある可能性が高い。したがって、平衡計算を行うことにより、任意の組成のステンレス鋼のSi脱酸プロセスにおける介在物の生成挙動や脱酸挙動を予測することができる。

(2) Mn濃度が0.18 mass%以上のオーステナイト系ステンレス鋼およびMn濃度が0.16 mass%以上のフェライト系ステンレス鋼については、Si添加量の増加にともない、生成する介在物組成がMnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Mn-シリケート→Mn-シリケート→Mn-シリケート+SiO<sub>2</sub>→SiO<sub>2</sub>のように変化する。

(3) ステンレス鋼中のMn濃度が(2)で示した値より低くなった場合には、Mn-シリケートが介在物として生成することはなく、Si添加量の増加にともないMnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>→SiO<sub>2</sub>のように組成が変化する。

(4) オーステナイト系、フェライト系いずれのステンレス鋼の場合も、Si添加量の違いにより生成する介在物組成が(2), (3)のように変化する。それにとまって溶鋼の脱酸挙動のSi添加量依存性も大きく異なる。

## 文 献

- 1) K.Segawa, Y.Nakamura, T.Fukuyama and M.Uchimura: *Seitetsu Kenkyu*, (1971) No. 273, 150.
- 2) M.Tanahashi, N.Furuta, Ch.Yamauchi and T.Fujisawa: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 1309.
- 3) M.Tanahashi, N.Furuta, T.Taniguchi, Ch.Yamauchi and T.Fujisawa: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 7.
- 4) *Steelmaking Data Sourcebook, Revised Ed.*, ed. by The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking, Gordon and Breach Science Publishers, Montreux, (1988).
- 5) *Thermochemical Data of Pure Substances*, 2nd Ed., ed. by I. Barin, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, (1993), Part I, 271, 272, 650.
- 6) B.K.D.P.Rao and D.R.Gaskell: *Metall. Trans. B*, **12B** (1981), 311.