



鋼のMn-Si-Al複合脱酸に関する
平衡論的研究

藤澤敏治

目 次

緒 論	1
第1章 Mn-Si-Al複合脱酸における溶鋼と脱酸生成物との平衡関係	4
1.1 緒 言	4
1.2 熱力学的考察	5
1.2.1 脱酸生成物の活量	5
1.2.2 MnO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ 系酸化物と溶鋼との平衡関係	12
1.3 平衡測定実験	19
1.3.1 実験装置	19
1.3.2 試料作成	21
1.3.3 実験手順	21
1.3.4 結果	24
1.3.5 MnOおよびSiO ₂ の活量	27
1.3.6 溶鋼中平衡酸素濃度	30
1.4 検 討	32
1.4.1 脱酸反応時における非金属介在物の組成変化について	32
1.4.2 Mn-Si-Al複合脱酸の有効性について	35
1.5 結 言	36
文 献	37

第2章 $MnO-SiO_2-Al_2O_3-FeO$ 系スラグと溶鋼 との平衡	41
2.1 緒言	41
2.2 実験方法	42
2.2.1 試料の作成	42
(1) 鉄合金試料	42
(2) 合成スラグ	42
2.2.2 実験装置	43
2.2.3 実験手順	43
2.3 結果および考察	45
2.3.1 平衡到達時間	45
2.3.2 $(MnO+FeO)-SiO_2-Al_2O_3$ 系における Al_2O_3 の液相線	45
2.3.3 スラグ成分の活量	49
2.3.4 Mullite および Al_2O_3 が共存するスラグ中の SiO_2 の活量	56
2.3.5 Galaxite および Al_2O_3 が共存するスラグ中の MnO の活量	58
2.3.6 Al_2O_3 共存スラグと平衡する溶鋼組成	59
2.3.7 ケイ酸塩スラグ成分の活量の理論推算式 について	61
2.4 結言	70
文献	71

第3章 固液平衡温度における δ -鉄中のMnおよび	
Siの活量	75
3.1 緒言	75
3.2 実験方法	75
3.2.1 実験装置	75
3.2.2 試料作成	76
3.2.3 実験手順	76
3.3 実験結果	77
3.3.1 反応保持時間	77
3.3.2 平衡温度	77
3.3.3 固液平衡分配比の決定	78
3.4 考察	78
3.4.1 解析原理	78
3.4.2 Fe-Mn-Si系溶融合金に関する熱力学的 パラメーター	82
(1) Fe-Mn系	82
(2) Fe-Si系	84
(3) Fe-Mn-Si系	86
3.4.3 δ -鉄中のMn、Siに関する熱力学的パラメーター	87
(1) $\epsilon_{Mn}^{Mn}(s)$ および $\ln \gamma_{Mn}^{\circ}(s)$	87
(2) $\epsilon_{Mn}^{Si}(s)$ および $\ln \gamma_{Mn}^{\circ}(s)$	89
(3) $\epsilon_{Si}^{Si}(s)$ および $\ln \gamma_{Si}^{\circ}(s)$	91
3.4.4 溶鋼および δ -鉄中のSiの相互作用母係数 間の相関性	96

3.4.5	Fe-Mn-Si系におけるMn、Siの固液平衡 関係の推算式	98
3.5	結言	102
	文献	104
第4章 固液平衡温度における δ -鉄のSiによる 脱酸素平衡		
		110
4.1	緒言	110
4.2	実験方法	110
4.2.1	試料作成	110
4.2.2	実験装置	111
4.2.3	実験手順	111
4.2.4	帯域溶融法による固液平衡分配比の 決定法の検討	113
4.3	実験結果	116
4.4	考察	126
4.4.1	L^0 および $f_{Si}^{Si}(s)$ の決定	126
4.4.2	δ -鉄中におけるSiによる脱酸素平衡について	131
4.4.3	溶融Fe-Si-O系合金の凝固過程における 脱酸素挙動について	135
4.5	結言	139
	文献	141
第5章 Mn-Si-Al複合脱酸素平衡におよぼす鋼の		

凝固の影響	144
5.1 緒言	144
5.2 Mn-Si-Al複合脱酸生成物と平衡する鋼の 固液平衡関係	145
5.3 固液平衡温度においてMnO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ sat. スラグと平衡するδ-鉄合金組成	149
5.4 結言	163
文献	164
総括	165

緒 論

鋼塊中に発現し製品の品質を著しく害する欠陥のおもなもののひとつとして酸化物系非金属介在物がある。これら介在物の量、形状、大きさ、介在状況は鋼質に大きな影響をおよぼすため、できるだけ清浄な鋼を溶製するように努力されているが、非金属介在物の量を低減することは多くの研究にもかかわらずなかなか困難な問題である。

このような酸化物系介在物はその根源から、内生的なものと同外生的なものとは大別される。内生的な非金属介在物の主たる根源としては、脱酸剤の使用による1次ならびに2次脱酸生成物がある。外生的な根源としては、精錬スラグ、耐火物の溶蝕ならびに機械的混入によるもの、溶鋼の空気酸化による酸化物などが考えられる。一般に外生的要因に起因する非金属介在物は造塊条件を制御することによりかなりの程度まで軽減することができるが、1次あるいは2次脱酸生成物に起因する介在物の軽減は通常の脱酸法および造塊法をとる限り非常に困難である。

この脱酸生成物による介在物の低減に有効な方法のひとつとして複合脱酸法が広く用いられている。複合脱酸は各種脱酸元素を2種以上組合せて溶鋼に添加して脱酸をおこなう方法であり、この複合脱酸効果の現象は、脱酸剤の複合添加による脱酸限度の改善と、脱酸生成物の被除去性の向上によるものとされている。複合脱酸剤としてはMn-Si系

脱酸剤がよく知られているが、Mn-Si脱酸では脱酸能に限界があり、鋼塊のスキンホールを防止するにはなお不十分である。また大型のシリケート系介在物を多発しやすい傾向がある。このためキルド鋼では通常Al脱酸が併用され、取鍋における最終脱酸でMn、Si、Alによる複合脱酸をおこなう。

複合脱酸の平衡に関する従来の研究をみると、2種以上の脱酸元素が溶鋼内に共存する場合の脱酸能については、前述のMn-Siを除けばMn-Alに関しておこなわれている程度であり、最も一般的かつ重要と考えられるMn-Si-Al複合脱酸についての報告は皆無に等しい。

また、Mn、Si、Alは鋼に一般に含まれる元素であり、この溶鋼の酸素に対する挙動を明らかにすることは、溶鋼の空気酸化あるいは耐火物やスラグによる溶鋼の汚染防止対策についての知見を与えることにもなる。

一方、溶鋼と δ -鉄の溶質（脱酸元素および酸素）の溶解度差により鋼の凝固過程においていわゆる二次脱酸生成物が析出する現象は、溶鋼が必ず凝固をとこなう以上さけることのできない現象である。これらの二次脱酸生成物は浮上分離に十分な機会を与えられないため、非金属介在物として鋼塊中に残留する可能性が大きい。さらに凝固後の鋼塊中に残留する非金属介在物は、製品にいたるまでの種々の熱処理過程においてその組成および形態を変化することがよく知られている。脱酸生成物のこのような挙動を定量的に把握するためには、溶鋼と脱酸生成物との平衡関

係のみならず、凝固後の固体の鋼と脱酸素生成物との平衡関係にまでいたる広範な知見の集積が必要である。

本研究はこのような観点から、製鋼温度の溶鋼から凝固後の δ -鉄合金にいたる、Mn-Si-Al複合脱酸素生成物と鋼との平衡に関する熱力学的諸数値を得ようとするものである。

第1章 Mn-Si-Al複合脱酸における溶鋼と脱酸生成物との平衡関係

1.1 緒言

溶鋼の脱酸過程に生成し溶鋼中に残留した脱酸生成物は、鋼の機械的性質、電氣的性質、耐食性などに悪影響をおよぼし鋼の品質を劣化させる。この介在物の低減に有効な方法のひとつとして複合脱酸法が広く用いられている。

複合脱酸は、各種脱酸元素を2種以上組合せて溶鋼に添加して脱酸を行なう方法であり、とくにMn-Si複合脱酸については研究報告^{1)~14)}も多く、その複合脱酸効果の現象についてはよく知られている。この現象は、MnとSiによる脱酸によって生成した介在物中のSiO₂の活量がMnOによって低下させられ、Siの脱酸能が向上するという平衡論的要因、および脱酸生成物が液状をなし凝集しやすいため、溶鋼からの分離性が向上するという動力学的要因によって説明されている。

Mn-Si脱酸は予備脱酸としては有効であるが、脱酸能に限界があり鋼塊のスキンホールを防止するにはなお不十分である¹⁵⁾。また生成するマンガンシリケートは残留介在物として最も好ましくないA型介在物に属するため、通常はAl脱酸が併用される。複合脱酸の平衡に関する従来の研究を見ると、2種以上の脱酸元素が溶鋼内に共存する場合の脱酸能については、Mn-Siを除いてはMn-Al¹⁶⁾に関して

行なわれはじめた程度であり、最も一般的で重要と思われる Mn-Si-Al 複合脱酸についての報告は皆無に等しい。

また Mn、Si、Al は鋼に一般に含まれる元素であり、この溶鋼の酸素に対する挙動を明らかにすることは、溶鋼の空気酸化、あるいは耐火物、スラグによる溶鋼の汚染防止対策についての知見を与えることにもなると考えられる。

本章では、このような観点から Mn-Si-Al 複合脱酸における脱酸生成物と溶鋼との平衡関係について熱力学的考察および実験の両面から検討を行なった。

1.2 熱力学的考察

1.2.1 脱酸生成物の活量

溶鋼と脱酸生成物間の平衡関係を考察するにあたり、まず必要となるのは、脱酸生成物中の各成分の活量である。Mn-Si-Al 複合脱酸における生成物は一般的には $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 4成分系を考える必要がある。しかし溶鉄中に Mn、Si および Al がある程度の濃度で存在する場合には、脱酸生成物中の FeO 濃度は他成分に比較して非常に低くなる。したがって、ここでは簡単化のため FeO を無視し、 $\text{MnO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 3成分系として考察を進める。

この3成分系については、Sharma and Richardson¹⁷⁾ による 1650 °C の MnO の活量を除いては測定実験の報告はみあたらない。

坂尾¹⁸⁾ はこの3成分系の 1600 °C における等活量線図を

報告しているが、これは $\text{MnO}-\text{SiO}_2$ および $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 両
2成分系から熱力学的に推定したものであり、Galaxite
($\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) はその温度では存在しないものとして計算
されている。

ここでは、Sharma and Richardson¹⁷⁾ の MnO の等活量
線図を用い、 1550°C と 1650°C における $\text{MnO}-\text{SiO}_2-$
 Al_2O_3 3成分系の各成分の活量を計算した。活量の標準状
態はすべて固体純粋成分である。3成分系状態図としては、
基本的には Muan and Osborn¹⁹⁾ によるものを採用した。
上記の2つの温度を選んだのは以下の理由による。

(1) Sharma and Richardson¹⁷⁾ により 1650°C に
おける a_{MnO} が測定されている。

(2) Lindon and Billington²⁰⁾ により 1550°C で、
 a_{MnO} がわずかであるが測定されている。

(3) 溶鋼の凝固時における脱酸生成物の挙動を知るうえに、
溶鋼の凝固温度に近い温度における等活量線図が必要と
なる。

計算方法は、Schuhmann²¹⁾ により Gibbs-Duhem の
関係から3成分系について導かれた “Tangent intercept
procedure” である。 a_{SiO_2} の計算の場合についてこれを
示すと、次式のようになる。

$$\left[\log a_{\text{SiO}_2}^{\text{II}} = \log a_{\text{SiO}_2}^{\text{I}} - \begin{pmatrix} \log a_{\text{MnO}}^{\text{II}} \\ \log a_{\text{MnO}}^{\text{I}} \end{pmatrix} \right.$$

$$\left(\frac{\partial n_{\text{MnO}}}{\partial n_{\text{SiO}_2}} \right)_{n_{\text{MnO}}, n_{\text{Al}_2\text{O}_3}} d \log a_{\text{MnO}} \Big|_{n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (1-1)$$

ここで n_{MnO} 、 n_{SiO_2} 、 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ は、それぞれ MnO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 のモル数、 $a_{\text{SiO}_2}^I$ はいわゆる積分限を示す。信頼できる積分限としては SiO_2 飽和の液相線が考えられ

$a_{\text{SiO}_2}^I = 1$ とするのが一般的である。この場合、 SiO_2 飽和組成までの全領域にわたり MnO の活量の値が必要になるが、Sharma and Richardson¹⁷⁾ の研究では高 SiO_2 濃度領域の測定は行なわれていない。したがって、積分限はつぎの様に決定した。

まず、Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) の生成自由エネルギーから Mullite および Al_2O_3 が共存する状態における SiO_2 の活量を計算する。つぎに $\text{MnO}-\text{SiO}_2$ 2成分系において a_{SiO_2} がこの値と等しくなる組成点を求め、この点と、[Mullite- Al_2O_3 -液体酸化物] 3相共存域の液体酸化物組成を示す点とを3成分系状態図上で直線で結ぶ。この直線上では、 a_{SiO_2} は一定と仮定し、これを積分限とした。なお、 $\text{MnO}-\text{SiO}_2$ 2成分系の各成分の活量としては、Abraham, Davies and Richardson¹⁸⁾ による測定結果を用いた。

ここで行なった処理は全く便宜的なものにすぎないが、つぎの理由により、大きな誤差は生じないものと考えられる。

(1) 前述の積分限近傍における MnO の等活量線がほとんど直線に近い。

(2) $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系においても、この近傍では

直線に近い SiO_2 の等活量線が報告されている²²⁾。

Table 1-1 に、文献に報告されている Mullite の生成自由エネルギーならびに、Mullite および Al_2O_3 共存における 1650°C および 1550°C での a_{SiO_2} の計算値を示す。表から明らかのように a_{SiO_2} の値は必ずしも良く一致しているとは言えない。ここではこれらのおよその平均値をとり、 1650°C において $a_{\text{SiO}_2} = 0.4$ とした。また 1550°C における a_{SiO_2} は、一般に結晶性物質があつかる固体間反応では $\Delta S \simeq 0$ となるので、Mullite の生成自由エネルギーに温度依存性がないものと仮定し、この値から計算した $a_{\text{SiO}_2} = 0.38$ を用いた。

a_{SiO_2} が、これら積分限より大きい高 SiO_2 濃度領域における見積りについては、Darken の 2 乗形式²⁷⁾、Lumsden のモデル²⁸⁾ あるいはその拡張により検討したが、 $N_{\text{SiO}_2} = 0.4 \sim$ 飽和濃度の間を満足に表現できる関係は見出せなかった。そこで、ここでは $N_{\text{MnO}}/N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 比一定において、 $N_{\text{SiO}_2} \leq 0.4$ における $\log a_{\text{SiO}_2} - \log N_{\text{SiO}_2}$ のプロットを SiO_2 飽和濃度における $a_{\text{SiO}_2} = 1$ まで滑らかな曲線で結ぶことにより a_{SiO_2} を推定した。その 1 例を Fig. 1-1 に示す。このようにして得られた SiO_2 の活量線図を利用することにより、部分的にしか与えられていない MnO の活量線図を補足し液相全域に拡張した。

前記のように、 1550°C については $\text{MnO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系のどの成分の活量線図についても文献中に報告がみられな

Table 1-1 Free energy of the formation of mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)
 and activity of SiO_2 in liquid oxide saturated with
 mullite and Al_2O_3 .

	$\Delta G_{\text{Mullite}}^{\circ}$	a_{SiO_2}	
		1650°C	1550°C
Cooper, Kay & Taylor ²³⁾	26,500 - 18 T	0.346	0.419
Rein & Chipman ²²⁾	-1,040 - 2.5 T	0.466	0.462
J A N A F ²⁴⁾	4,863 - 5.3 T	0.494	0.511
Sanbongi & Ohmori ²⁵⁾		~ 0.3 (1630°C)	
Suzuki, Ban-ya & Fuwa ²⁶⁾		0.31 (1600°C)	

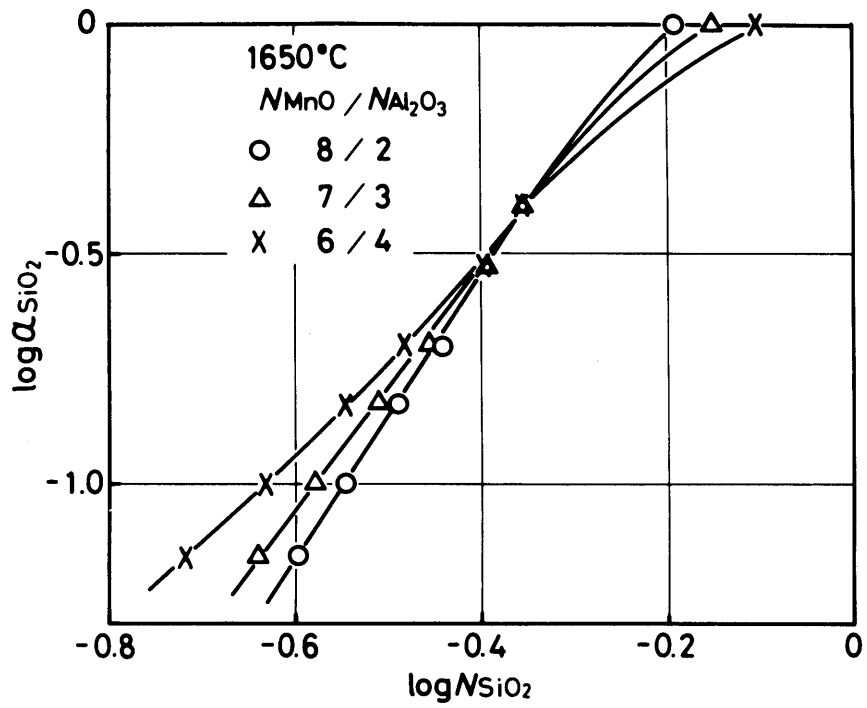


Fig.1-1 Relation between $\log a_{SiO_2}$ and $\log N_{SiO_2}$ at 1650°C.

い。 Abraham, Davies and Richardson⁹⁾ による $MnO-SiO_2$ 系における $1650^\circ C$ および $1500^\circ C$ の α_{MnO} の測定結果によれば、 $RT \ln \gamma_{MnO}$ と $(1 - N_{MnO})^2$ との間にはかなり良い直線関係が存在する。 しかもこの直線の勾配は温度に関せずほぼ一定である。 そこで、いくつかの $N_{SiO_2} / N_{Al_2O_3}$ 比一定の組成に対してこの関係を適用し、 $1650^\circ C$ の α_{MnO} の値から $1550^\circ C$ の α_{MnO} の値を推定した。 なお、この際には下記のデータを考慮した。

- (1) $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 系状態図¹⁹⁾ の MnO の液相線。
- (2) Lindon and Billington²⁰⁾ による $1550^\circ C$ における SiO_2 と Al_2O_3 のモル比が約 1.8 の $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 系脱酸生成物中の MnO の活量。
- (3) 丸橋¹⁶⁾ による、 $1560^\circ C$ における $FeO-MnO-Al_2O_3$ 系活量線図。

Al_2O_3 の活量を計算する場合には、 Al_2O_3 飽和の液相線を積分限とした関係上、Galaxite の存在の有無について検討する必要がある。 $MnO-Al_2O_3$ 系の状態図は 2、3 報告されているが、研究者によりかなりの相違がみられる。 Hay, White and McIntosh²⁹⁾ によれば Galaxite の分解温度は $1560^\circ C$ であるのに対し、Oelsen and Heynert³⁰⁾ によれば $1720^\circ C$ である。 また Novokhatskii et al.³¹⁾ は温度の上昇によって Galaxite は分解せず、 $1850 \pm 15^\circ C$ において融解すると主張している。 一方丸橋¹⁶⁾ は $FeO-MnO-Al_2O_3$ 系の研究においては、 $1560^\circ C$ で Galaxite が存在

するとして、データを処理している。本研究においては、これらの結果を参照して Galaxite は少なくとも 1650°C 以下の温度では安定に存在するものとして計算を進めた。

本研究で用いた Muan and Osborn¹⁹⁾ による $\text{MnO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系状態図は、 1650°C では Galaxite は存在しない図になっており、この部分については修正の必要がある。このため Galaxite の生成自由エネルギーの値を必要とするが、ここでは丸橋¹⁶⁾ による $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の活量線図から下記の反応の 1560°C における自由エネルギーを決定した。



自由エネルギーの温度依存性については、前述の Mullite の場合と同様に、これを無視しうるものとして、それぞれ 1550°C および 1650°C における Galaxite、 Al_2O_3 共存スラグ中の MnO の活量が計算される。これらはそれぞれ $a_{\text{MnO}} = 0.16$ 、 $a_{\text{MnO}} = 0.17$ である。これらの値と MnO の等活量線図とから、 Al_2O_3 および Galaxite の液相線を修正した。

得られた計算結果を、 $\text{MnO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 3成分系等活量線図として Fig. 1-2 および Fig. 1-3 に示す。

1.2.2 $\text{MnO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系酸化物と溶金鋼との平衡関係

$\text{Mn}-\text{Si}-\text{Al}$ 複合脱酸は相律的には5成分系で自由度がかなり大きいので、濃度の制限をあらかじめ設け、 Mn と Si の濃度の和が $1\text{wt}\%$ 組成の溶金鋼と脱酸生成物との関係について考察することにした。

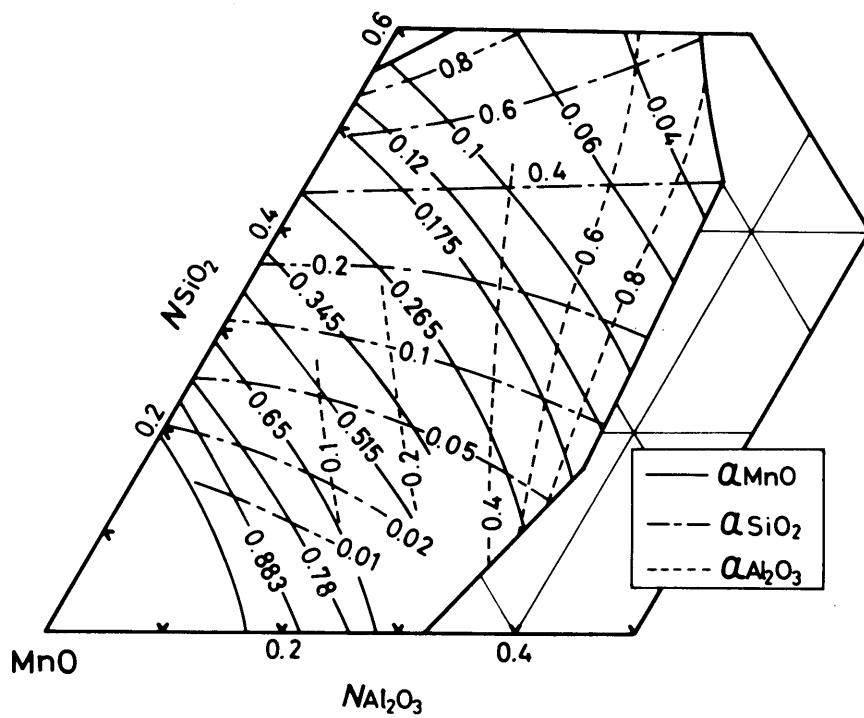


Fig.1-2 Iso-activity lines for MnO, SiO₂ and Al₂O₃ in the ternary system at 1650°C.

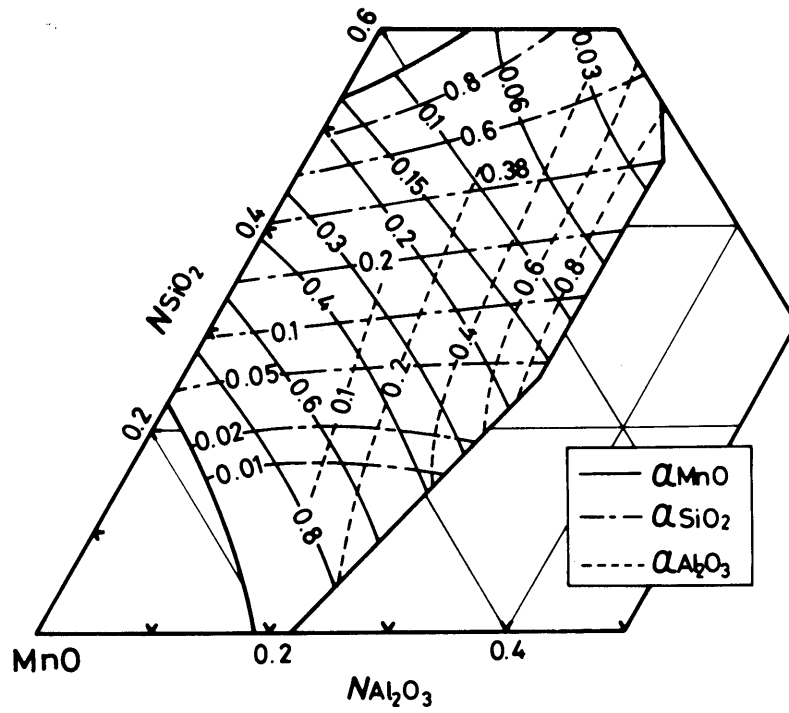
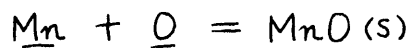
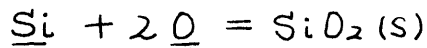


Fig.1-3 Iso-activity lines for MnO, SiO₂ and Al₂O₃ in the ternary system at 1550°C.

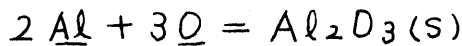
計算に必要な各脱酸反応の熱力学的数値³²⁾をつぎに示す。



$$\Delta G^\circ = -68,900 + 31.00 T \quad (1-3)$$



$$\Delta G^\circ = -140,540 + 53.79 T \quad (1-4)$$

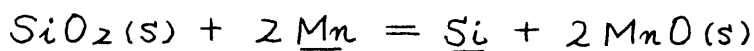


$$\Delta G^\circ = -296,900 + 94.40 T \quad (1-5)$$

$$\log f_{\text{Si}} = 0.318 [\% \text{Si}], \quad f_{\text{Mn}} = 1, \quad f_{\text{Al}} = 1$$

f_{Si} 、 f_{Mn} 、 f_{Al} は、濃度を重量パーセントであらわした無限希薄溶液を活量の基準にとった場合の溶金鋼中の各成分の活量係数を示す。

まず種々の Mn/Si 比において、生成する酸化物組成を試算するため、つぎの反応を考える。



$$K_{\text{MS}} = a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{MnO}}^2 / (a_{\text{Mn}}^2 \cdot a_{\text{SiO}_2}) \quad (1-6)$$

K_{MS} は (1-3)、(1-4) 式の自由エネルギーから求まる。また SiO_2 および MnO の標準状態はそれぞれ純粋固体である。各 Mn/Si 比に対する $a_{\text{MnO}}^2 / a_{\text{SiO}_2}$ を計算し、Fig. 1-2、Fig. 1-3 の等活量線図を用いて酸化物組成を求め、3成分系液相線図上にプロットすると、Fig. 1-4、Fig. 1-5 のようになる。

つぎに Al_2O_3 、Mullite および Galaxite の各固相および液相の 2 あるいは 3 相が共存する酸化物組成について、平衡 Al 濃度を計算すると Fig. 1-6 のようになる。

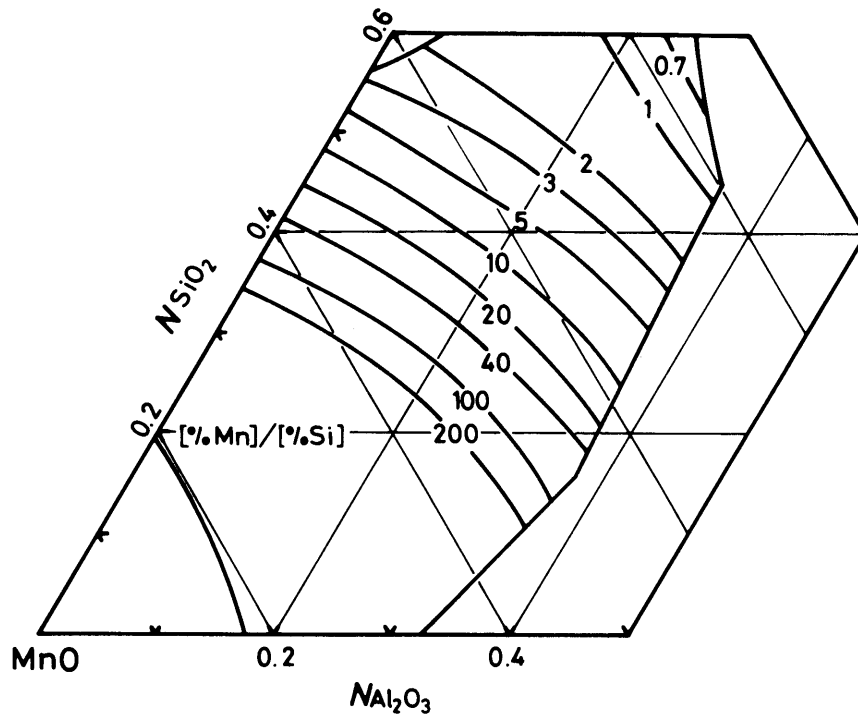


Fig.1-4 Composition of liquid iron alloy in equilibrium with
 MnO-SiO₂-Al₂O₃ liquid oxide at 1650°C.

$$([\%Mn] + [\%Si] = 1)$$

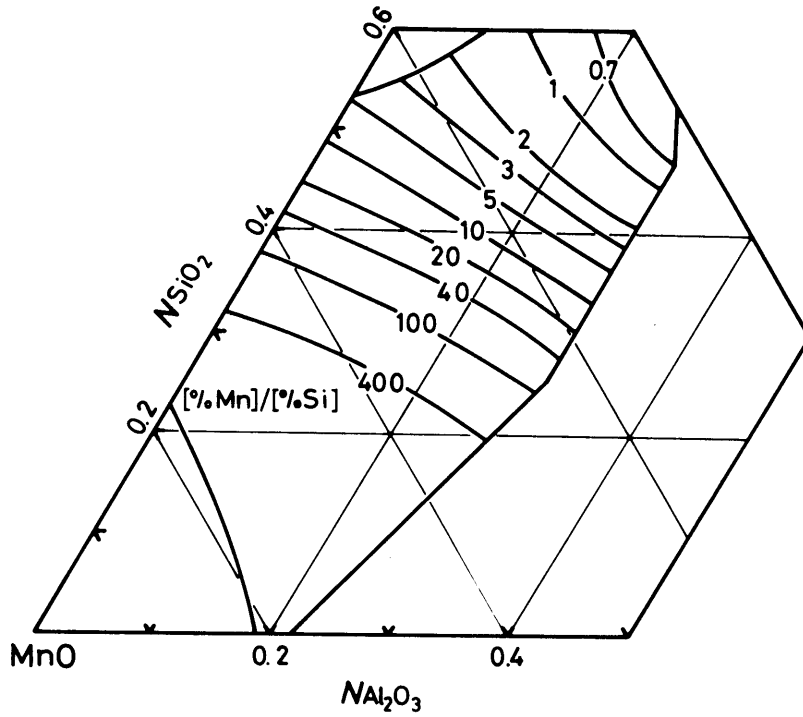


Fig.1-5 Composition of liquid iron alloy in equilibrium with
 MnO-SiO₂-Al₂O₃ liquid oxide at 1550°C.

$$([\%Mn] + [\%Si] = 1)$$

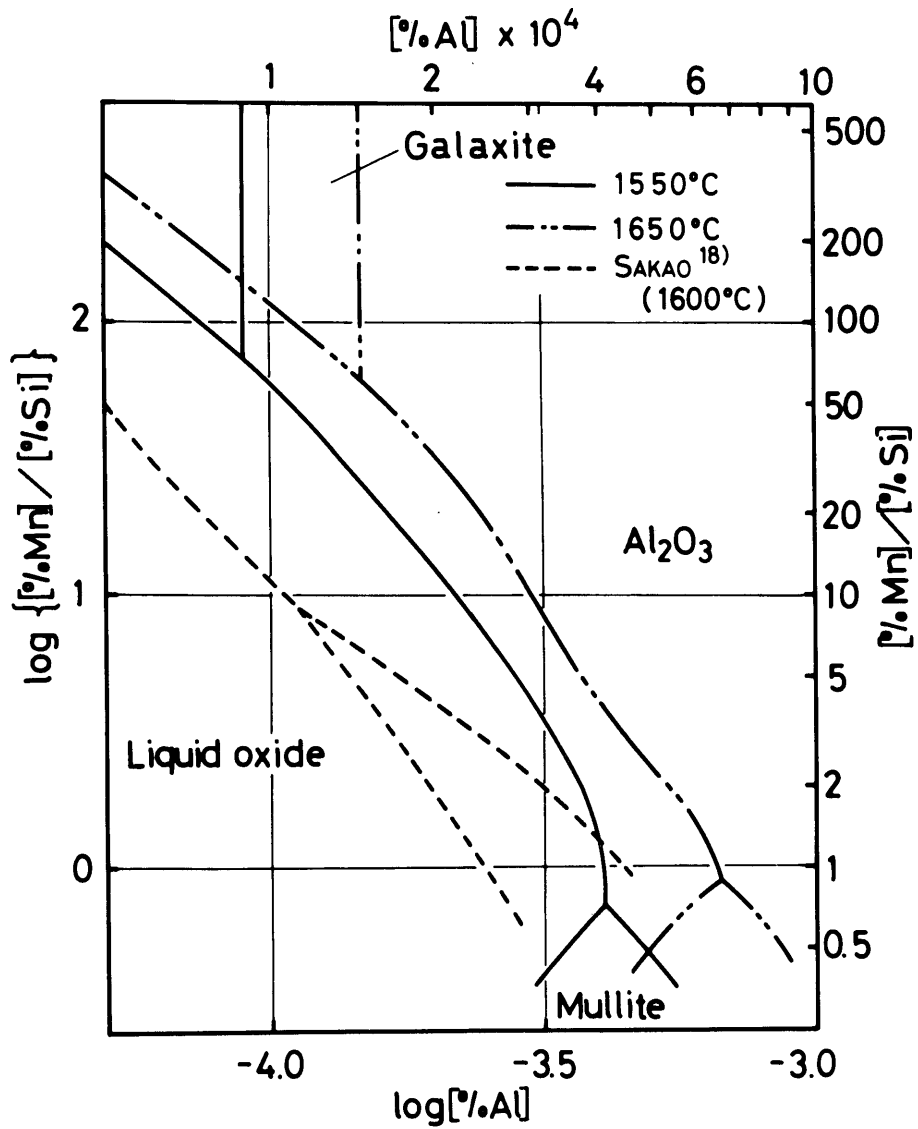


Fig.1-6 Relation between aluminum content in liquid iron alloy and oxide phases. ($[\%Mn] + [\%Si] = 1$)

Fig. 1-5 の各曲線に対して、溶鋼中のAlと酸素との平衡関係を求めると、Fig. 1-7 に示す結果になる。図中の○印は、脱酸生成物が Al_2O_3 、Mullite、Galaxite および液体酸化物のうちのいずれか2相が共存状態となる場合、●印は3相が共存状態となる場合であることを示す。

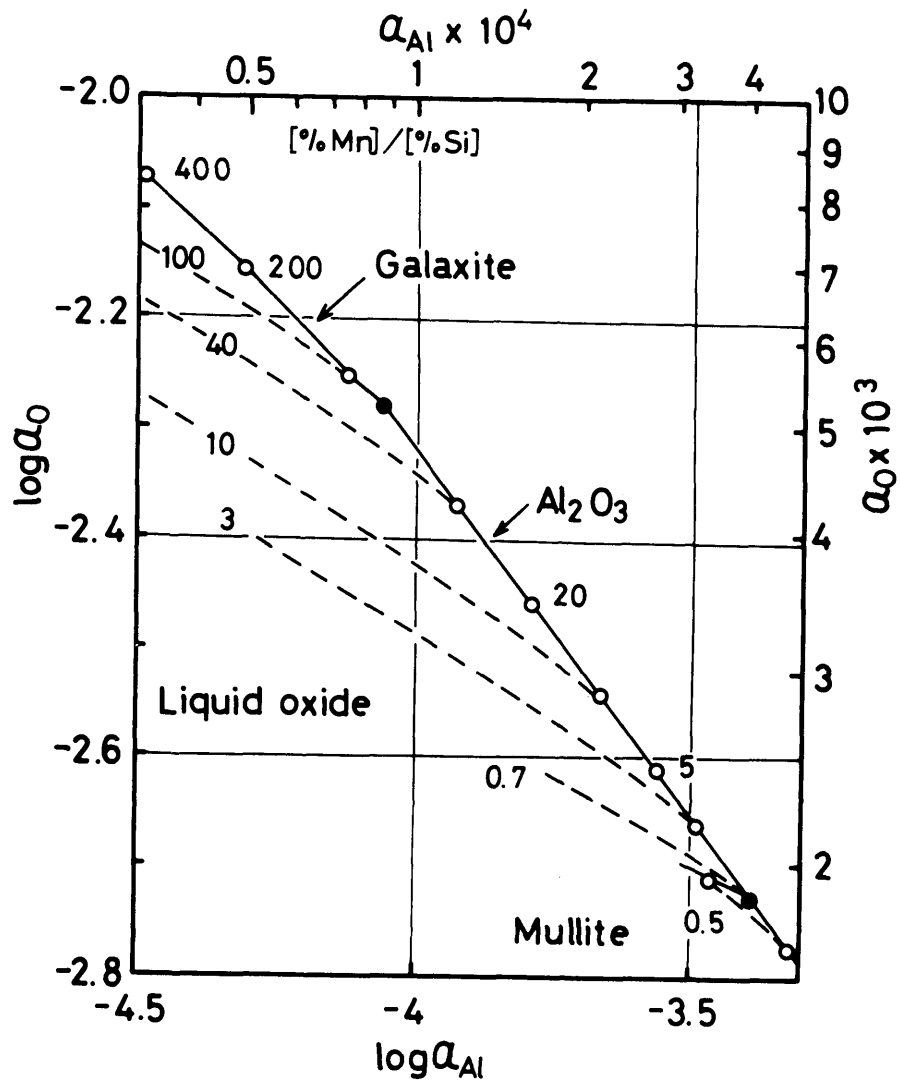
たとえば、Fig. 1-7 によれば、 $1550^{\circ}C$ 、 $Mn/Si = 10$ ($\%Mn \doteq 0.91$ 、 $\%Si \doteq 0.09$) の場合、溶鋼中のAl濃度が約2 ppm ですでに Al_2O_3 飽和となり、それ以上のAl濃度ではもはやMn、Siは溶解酸素濃度に影響をおよぼさなくなる。すなわち平衡論的要因による複合脱酸の利点は認められなくなる。

1.3 平衡測定実験

本実験の目的は、容器耐火物と未反応の脱酸生成物をメタルの固液界面下にトラップすることにより、酸化物介在物と溶鋼組成との平衡関係を調べ、前述の熱力学的考察結果の信頼性を検討することにある。

1.3.1 実験装置

装置は、Ar精製装置と反応炉からなっている。炉は棒状SiCを発熱体とする6.6 Kwの抵抗炉であり、温度調節は、炉壁から発熱体の最高温部直近まで挿入した熱電対 (PtRh 5%・PtRh 20%) を検出端として、PID方式により自動制御する。 $1550^{\circ}C$ における温度分布は、 $\pm 2^{\circ}C$ の均一温度部分の長さが7 cmであり、測定中の温度の変動



○ : Deoxidation products composed of two oxide phases

● : Deoxidation products composed of three oxide phases

Fig.1-7 Effect of the ratio of manganese and silicon contents on the aluminum - oxygen equilibrium in liquid iron alloy at 1550°C. ($[\% \text{Mn}] + [\% \text{Si}] = 1$)

は $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内であった。Fig. 1-8に反応管要部を示す。この反応管部は、実験室にさきだち炉外で組立て、これを一定温度に保たれている炉内に挿入できるようになっている。反応終了後試料を急冷する時には、反応管外側のアルミナ製の鞘をのこし、試料の入っているアルミナ管のみを炉外に取り出し冷却することができる。

1.3.2 試料作成

電解鉄 ($\text{Fe} > 99.95\%$) 約200gをアルミナるつぼ ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 99\%$) につめ、Ar気流中で高周波誘導加熱により溶解する。温度を 1600°C に保持し、Ar-H₂ (1:1)の混合ガスにより約1時間還元する。その後所定の組成になるよう金属Mn ($> 99.96\%$) およびSi ($> 99.9\%$) を添加する。再び30分間Ar-H₂ (1:1)混合ガス気流中で保持したのち金属Al ($> 99.99\%$) を添加する。20分後、溶鋼を内径6mmの石英管内に吸上げ水中急冷する。この試料を、研磨し約9cmの長さに切断し、エチルアルコールにて洗浄して実験に供する。

合金組成は、MnとSiの濃度の和が1wt%になるよう配合した。試料中の全酸素量および全Al量は、試料によって若干変動があるが、それぞれ30ppm Oおよび5ppm Alの程度であった。またCは0.005%以下、S、Pはそれぞれ0.005%、0.003%以下であった。

1.3.3 実験手順

合金試料を一端封じのアルミナ管 ($6\phi \times 10\phi \times 300$ 、

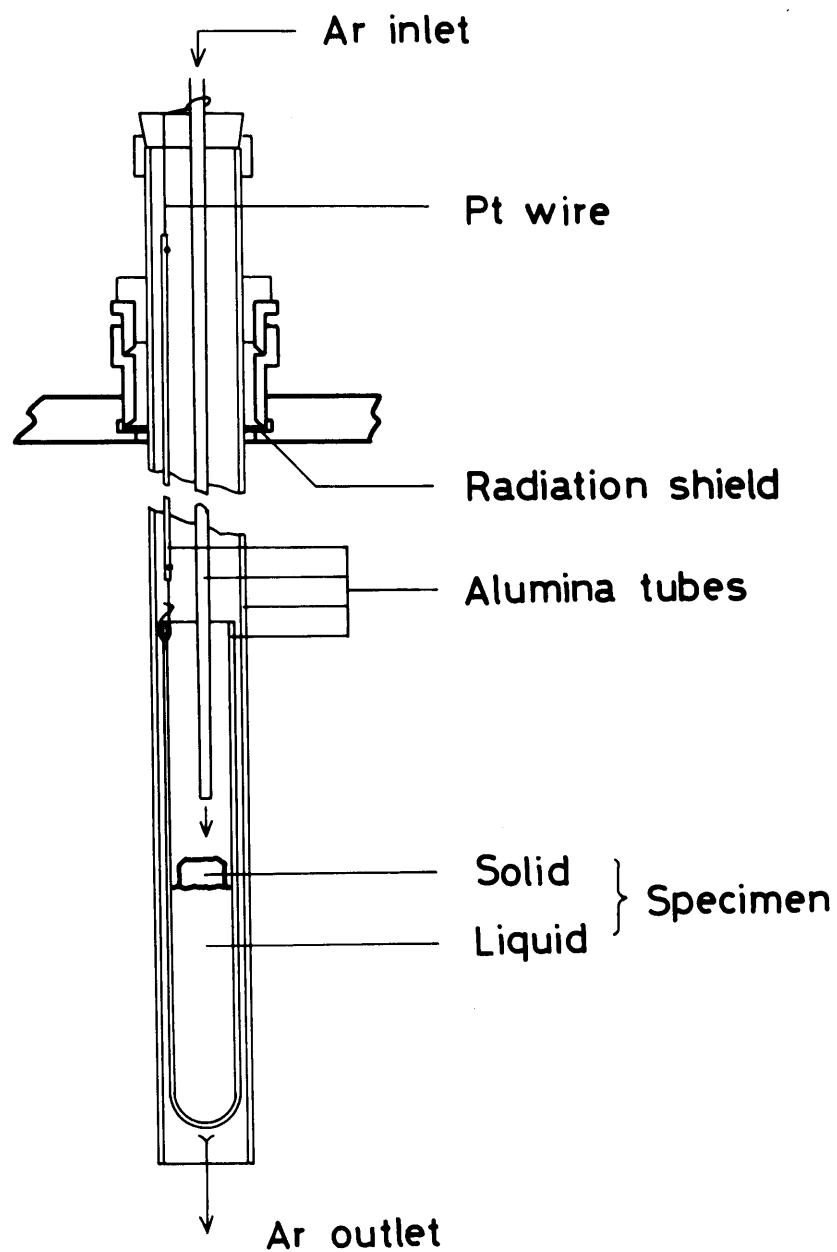


Fig.1-8 Schematic diagram of reaction tube assembly.

Al₂O₃ > 99%) に入れ反応管部を組立てる。管内をArで置換したのち、アルミナ管を炉内に挿入し、試料の下部は溶融するが上部は固体のまま残り、固液が共存するような位置にセットする。実験中精製Arを反応管内外に通して試料の酸化を防ぎ、所定時間保持した後、アルミナ管を炉から取り出し水中急冷する。

試料を精密切断機により縦割し、中心軸を含む縦断面をダイヤモンドペーストによりバフ研磨の後、顕微鏡観察を行なう。介在物の代表的なものについては、EPMAによるMn、Si、AlおよびFe元素についての定量分析を行ない、酸化物をMnO、SiO₂、Al₂O₃ およびFeOとして、その濃度を算出して、介在物中の酸化物相を決定する。

試料溶融部分については、各成分元素の化学分析を行なう。分析方法はつぎのとおりである。

- (1) Mn : 吸光光度法 (JIS-G1213)
- (2) Si : モリブデン青吸光光度法 (JIS-G1212)
- (3) O : アルゴン融解自動電量滴定法
(クーロマチック“O”)

鋼中成分の分析用試片は溶融部分の中心部付近から採取した。この際問題となる成分元素の偏析は、EPMAの定量分析により調べ、化学分析結果に影響のないことを確認した。各元素の定量値の再現性は、それぞれ±0.02% Mn、±0.004% Si、±4 ppm O 以下である。

なお鋼中のAl濃度は分析限度数 ppm 以下となり、本研

究では定量を断念した。

1.3.4 結果

(1) 反応保持時間 : 同一組成の合金試料について、反応保持時間のみを変えた一連の実験を行ない、酸素濃度、 a_{MnO} および a_{SiO_2} におよぼす反応時間の影響について調べた。この予備実験によれば、介在物が Al_2O_3 により飽和されている場合でも、介在物と溶鋼間の平衡は 2 ないし 3 時間で十分達せられる。したがって、本実験においては試料の反応保持時間をすべて 4 時間とした。

(2) 温度 : 本実験方法の場合、試料組成に依存して若干変化するが、ほぼ $1535^\circ C$ であった。

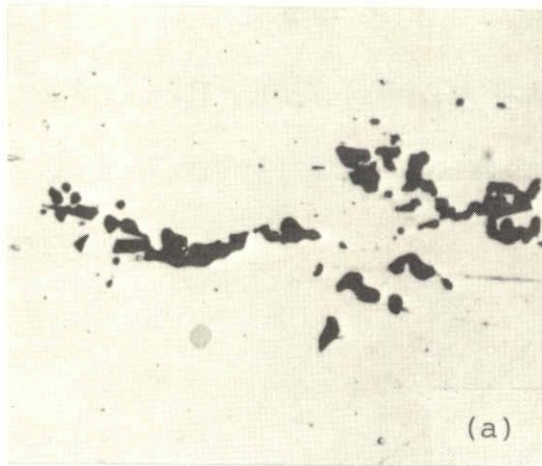
(3) 分析結果 : 試料溶融部分の化学分析結果および介在物組成を Table 1-2 に示す。Mn と Si の濃度の和が 1 wt% の条件に関しては完全に満足する結果にはならなかった。

(4) 介在物 : 観察された典型的な介在物の顕微鏡写真を Photo. 1-1 に示す。これら介在物のほとんどは、試料の EPMA 線分析により検出される固液界面に存在した。なお顕微鏡観察では、この界面の位置はほとんど判定できなかった。 Al_2O_3 単相の介在物は、ほとんどのものがクラスター状 (Photo 1-1 (a)) であった。多相により構成されている介在物の場合、板状の Al_2O_3 が多数観察された (Photo 1-1 (c))。この Al_2O_3 は角ばっており、 FeO 、 MnO あるいは SiO_2 と Al との置換反応により成長したものと推察される。

Table 1-2 Equilibrium composition of specimens and oxide phases
in inclusions.

No.	%Mn	%Si	ppm O	oxide phases
13-1	0.24	0.860	14	Mu + A
13-2	0.21	0.725	22	Mu + A + L
7-1	0.38	0.434	21	Mu + A + L
9-1	0.76	0.168	26	A + L
9-2	0.75	0.111	28	L
10-1	0.80	0.096	28	A + L
10-2	0.83	0.119	32	A + L
11-1	0.89	0.042	33	A
11-2	0.86	0.052	41	A + L
12-2	1.01	0.028	34	A
12-3	1.10	0.032	40	A

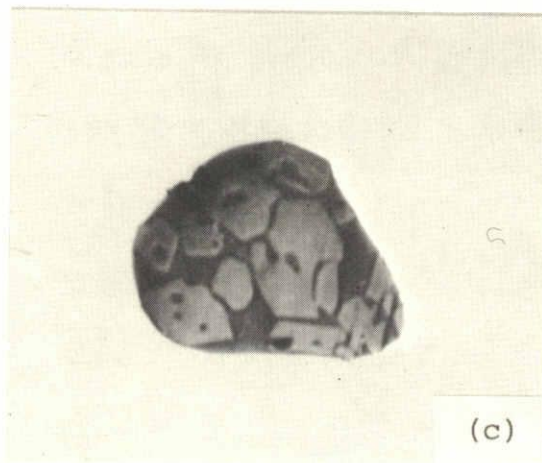
A : Al_2O_3 , Mu : Mullite, L : Liquid oxide



(a) Al_2O_3
(x 500)



(b) Al_2O_3
(x 1000)



(c) Al_2O_3 (gray) +
Mullite (dark gray)
(x 250)

Photo.1-1 Various types of inclusions in Fe-Mn-Si-Al-O system.

1.3.5 MnOおよびSiO₂の活量

前記の(1-3)、(1-4)式にしたがい、MnOおよびSiO₂の活量を求めた。a_{MnO}およびa_{SiO₂}はそれぞれ次式で表わされる。

$$a_{MnO} = K_{MnO} \cdot f_{Mn}^{Si} \cdot f_{Mn}^{Mn} \cdot f_{Mn}^{Al} \cdot f_{Mn}^O \cdot [\%Mn] \cdot f_o^{Si} \cdot f_o^{Mn} \cdot f_o^{Al} \cdot f_o^O \cdot [\%O] \quad (1-7)$$

$$a_{SiO_2} = K_{SiO_2} \cdot f_{Si}^{Si} \cdot f_{Si}^{Mn} \cdot f_{Si}^{Al} \cdot f_{Si}^O \cdot [\%Si] \cdot (f_o^{Si} \cdot f_o^{Mn} \cdot f_o^{Al} \cdot f_o^O \cdot [\%O])^2 \quad (1-8)$$

K_{MnO}、K_{SiO₂}はそれぞれ(1-3)、(1-4)式の反応の平衡定数、f_i^jは溶鋼中の各成分の相互作用係数を示す。Alと酸素の濃度は、MnおよびSiの濃度に対して非常に低いので、

$$f_{Mn}^{Al}, f_{Si}^{Al}, f_o^{Al}, f_{Mn}^O, f_{Si}^O, f_o^O \cong 1$$

としてさしつかえない。したがって次式が得られる。

$$a_{MnO} = K_{MnO} \cdot f_{Mn}^{Si} \cdot f_{Mn}^{Mn} \cdot [\%Mn] \cdot f_o^{Si} \cdot f_o^{Mn} \cdot [\%O] \quad (1-9)$$

$$a_{SiO_2} = K_{SiO_2} \cdot f_{Si}^{Si} \cdot f_{Si}^{Mn} \cdot [\%Si] \cdot (f_o^{Si} \cdot f_o^{Mn} \cdot [\%O])^2 \quad (1-10)$$

f_i^jの計算に用いた各相互作用助係数をつぎに示す。

$$e_{Si}^{Si} = 3,910/T - 1.77 \quad (32)$$

$$e_o^{Si} = -0.137 \quad (32)$$

$$e_{Mn}^{Si} = -1,840/T + 0.964 \quad (33)$$

$$e_{Mn}^{Mn} = 0, \quad e_o^{Mn} = 0 \quad (32)$$

なおe_{Si}^{Mn}はe_{Mn}^{Si} (33)からつぎの関係を用いて計算した。

$$e_{Si}^{Mn} = M_{Si} \cdot e_{Mn}^{Si} / M_{Mn} + (M_{Mn} - M_{Si}) / (230 \cdot M_{Mn})$$

M_{Mn}、M_{Si}はMnおよびSiの原子量を示す。

結果をFig. 1-9、Fig. 1-10に示す。図中の実線は、

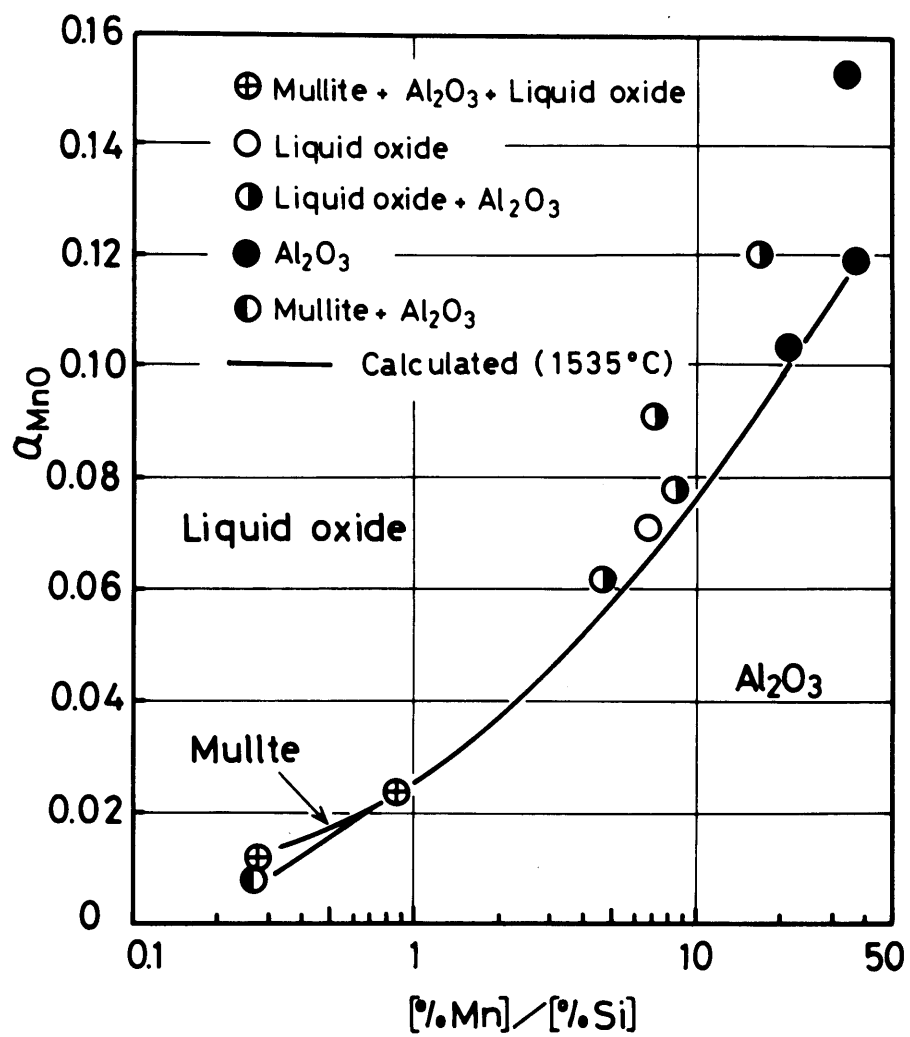


Fig.1-9 Relation between a_{MnO} and the ratio of $[\%Mn]/[\%Si]$.

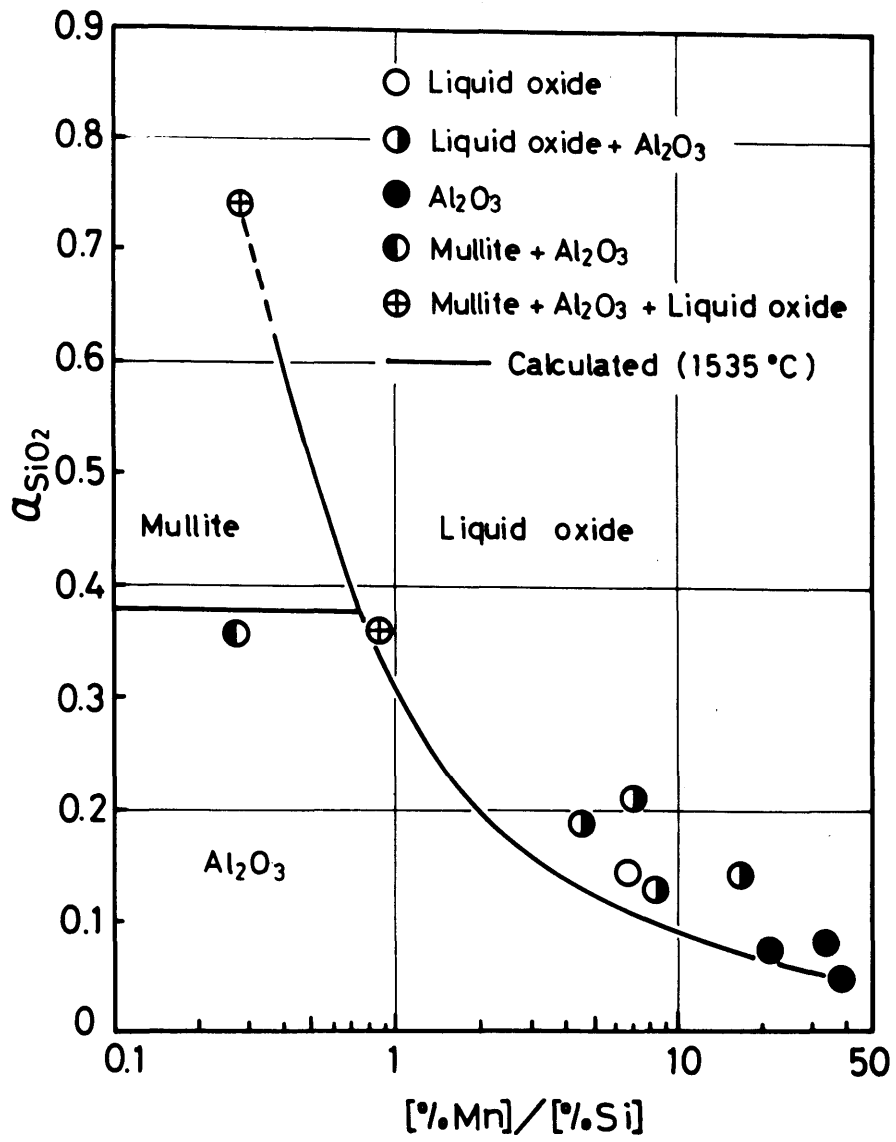


Fig.1-10 Relation between a_{SiO_2} and the ratio of $[Mn]/[Si]$.

Fig. 1-6 を用い反応温度を 1535°C に外挿した計算値である。実験値と計算値とは大略一致しているとみることができる。

Mullite および Al_2O_3 が共存する場合、酸化物中の a_{SiO_2} はつぎの反応によって規定され温度のみに依存する。

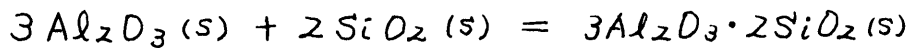


Fig. 1-10 における測定値は $a_{\text{SiO}_2(\text{s})} = 0.36$ であり、熱力学的に求めた 0.38 (四の水平線) とよく一致する。

1.3.6 溶鋼中平衡酸素濃度

溶鋼組成が $[\% \text{Mn}] + [\% \text{Si}] = 1$ における Mn/Si 比と酸素濃度について検討した。前記のとおり、 $[\% \text{Mn}] + [\% \text{Si}] = 1$ の条件に関しては満足な結果は得られなかったため、求めた a_{MnO} および a_{SiO_2} を用い溶鋼組成をこの条件を満たすように補正した。その結果を Fig. 1-11 に示す。四中の実線は、 Al_2O_3 あるいは Mullite の固相が液相と共存する酸化物組成に対する計算値であり、Fig. 1-9、Fig. 1-10 の計算値に相当する。

Fig. 1-11 から明らかなように、Mn/Si 比が比較的小さい範囲においては、1点 (Mn/Si = 0.29 の ⊕) を除けば計算値と実験結果は非常によく一致する。しかしこの比が大きくなるにしたがって、両者のずれは大きくなる。この傾向は Fig. 1-9 および Fig. 1-10 においてもみられる。Fig. 1-11 から明らかなように、Mn/Si 比が増大するにしたがい酸素濃度は高くなり、脱酸生成物中の FeO 濃度も高くなると考えられる。本研究における熱力学的考察においては FeO の存在

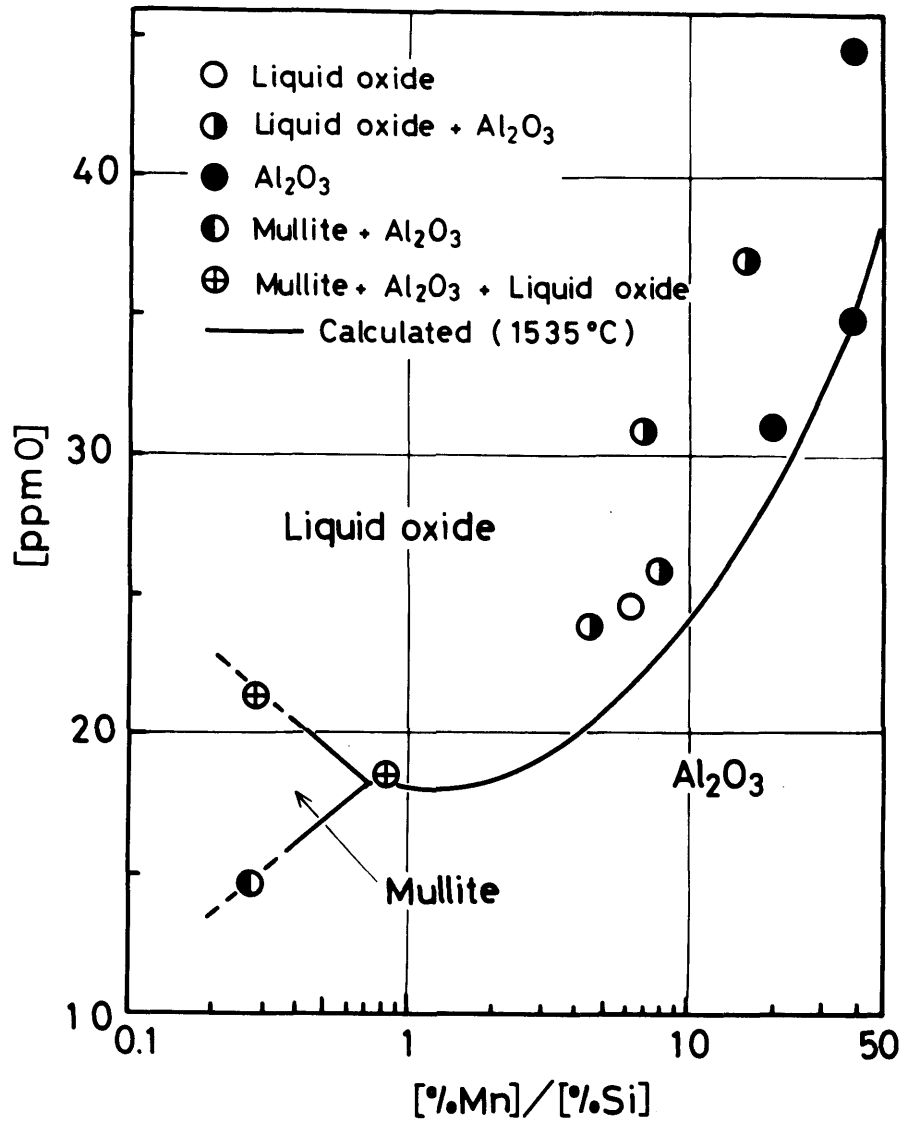


Fig.1-11 Relation between oxygen content and [%Mn]/[%Si] ratio in liquid iron alloy at 1535°C. ([%Mn] + [%Si] = 1)

は無視しており、これが計算値と実験値とのずれの原因のひとつと考えられる。しかし計算にあたって設けた前提条件、仮定および計算過程における作図などの誤差を考えれば、実験結果と熱力学的考察結果との一致はかなり良いものと言えよう。

1.4 検討

1.4.1 脱酸反応時における非金属介在物の組成変化について

著者の研究室では、先に³⁴⁾、鋼の脱酸にもとづく非金属介在物の低減を目的として脱酸反応帯モデルを考え、このモデルを実現する装置を組立てて実験をおこない、介在物の溶鋼からの浮上分離に関する溶鋼中の脱酸元素の最適組成領域を追求した。そしてMn、Si、Al濃度の和が約1wt%の溶鋼についてMnとSiの含有比を変え生成する介在物の形状と組成の変化を調べた。その結果より、溶鋼の平均組成と介在物組成との関係を示すと、Fig. 1-12のようになる。

同一Mn/Si比のものについては、介在物組成はいずれもSiO₂コーナーに対して凸に湾曲する一本の滑らかな曲線上にある。図の各測定点はそれぞれ独立の介在物について求められたものであるが、ひとつの介在物が溶鋼中を浮上するにしたがってたどる組成変化は、およそ(MnO + FeO)コーナーからSiO₂の高い組成を経て、Al₂O₃コーナーに向うもの

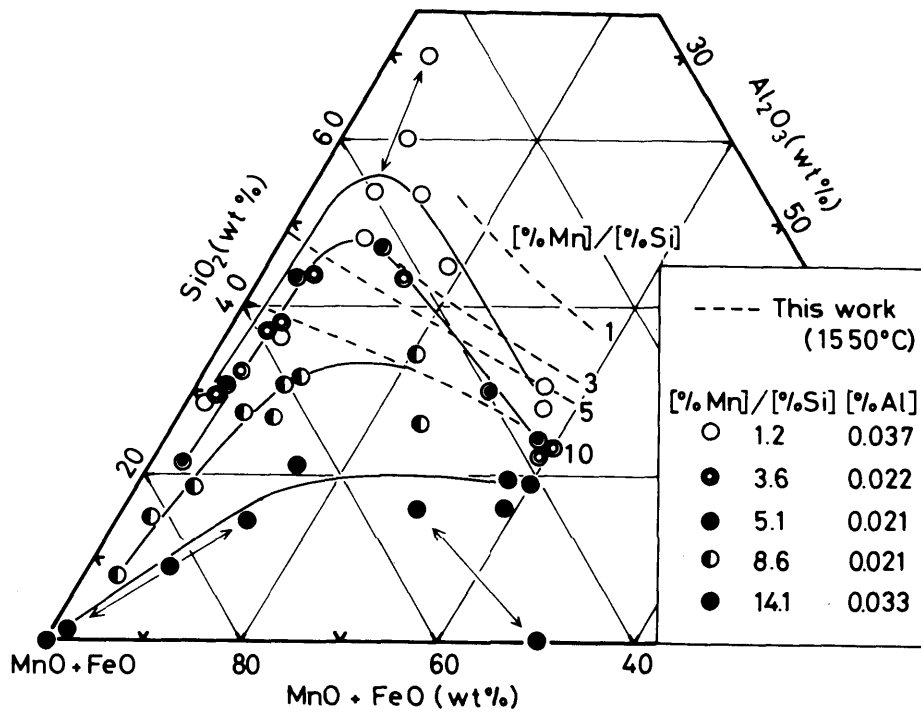


Fig.1-12 Variation of the composition of inclusions in liquid iron alloys at 1580°C, Mukai et al.³⁴⁾

と考えてよい。0.03% Alを含む溶鋼と平衡する介在物相は、Fig. 1-6によれば、明らかに純 Al_2O_3 のみであり、この実験で得られた介在物は平衡に達する途中のものといえる。

Fig. 1-12中の破線は、Fig. 1-5の酸化物組成を重量濃度に変換して求めた等Mn/Si比曲線を示す。0.02~0.03% Al、Mn/Si = 1.2 ~ 8.6の溶鋼組成で生成する介在物の最高 SiO_2 濃度はFig. 1-5の平衡組成とほぼ一致する。Fig. 1-5では無視したFeOを考慮すれば両者の一致はさらに良くなる。しかしこれ以後介在物の組成はむしろ平衡組成曲線からはなれていく傾向にある。

Fig. 1-12の介在物のまわりのマトリックスにおけるMn、Si濃度のEPMA線分析によれば、 MnO 含有量が減少しているか減少しはじめる高 MnO 組成の介在物では、介在物から約20 μ の距離にわたってマトリックスのMn濃度の増加が観察され、20 μ 以上はなれた点でのバルクのMn濃度より約2.7倍も高くなっている。しかしSi濃度に関してはこのような変化は認められなかった。 SiO_2 が最高濃度に達するまでの($MnO + FeO$)の減少はFeO含有量の減少によるものであり、 MnO 含有量の減少はこれ以後に起こっている。

同一試料中の介在物を結ぶ曲線の高 Al_2O_3 側の終端に位置する組成の介在物について、近接するマトリックスのMn濃度を溶鋼バルク組成の2.7倍とみればMn/Si比も同じく2.7倍となり、平衡組成との一致はかなりよい。

以上の考察から、脱酸生成物はMnOおよびFeOの濃度が
高い初期組成から溶鋼中のMn/Si濃度比と平衡する組
成にむかって変化し、最高SiO₂濃度に到達した後は、介在
物に近接するマトリックス中に生ずるMnの濃化により、
Mn/Si比のより高い溶鋼と平衡する組成にむかって変化
をつづけ、ついにはAl₂O₃共存組成に達するものと考えられる。
したがって、介在物に近接するマトリックス組成と平衡する
酸化物組成を考えれば、介在物組成の変化は(MnO+FeO)
コーナーから出発し、この平衡組成曲線に漸近する曲線
として表わされる。

1.4.2 Mn-Si-Al複合脱酸の有効性について

Mn-Si-Al複合脱酸において溶鋼中の脱酸元素と平衡
する酸素濃度は、 $[\%Mn] + [\%Si] = 1$ であればMn/Si比
とはほとんど無関係に、 $2Al + 3O = Al_2O_3(s)$ の反応の平
衡で規定される値となり、脱酸限度の平衡論的要因に
よる改善効果が認められないことは以上の考察により明ら
かである。複合脱酸法の有効性は、脱酸生成物が脱酸
反応時に融合、成長に好都合なシリケート組成域³⁴⁾を
通過することによりかなえられる被除去性の向上による。

脱酸生成物が非金属介在物として鋼中に残留した場合
を考えると、Mn-Si複合脱酸により生ずるシリケート系介在物
は熱間加工時に塑性変形をおこしやすい^{35)~39)}、いわゆる
A型介在物である。Mn-Si-Al複合脱酸によれば、脱
酸反応時にはシリケート組成であっても、最終的には熱間

加工により塑性変形をおこさない Al_2O_3 質の C 型介在物となる。Mn-Si-Al 複合脱酸は、残留介在物組成からみても有利な脱酸法であるといえることができる。

1.5 結 言

Mn-Si-Al 複合脱酸における脱酸生成物と溶鋼との平衡関係について検討した。

Mn-Si-Al 複合脱酸による生成物は、 MnO 、 SiO_2 および Al_2O_3 によって構成されているものと考え、 $1650^\circ C$ および $1550^\circ C$ における 3 成分系の各成分の活量線図を熱力学的考察により推算した。

この結果に基づき、Mn と Si の濃度の和が 1 wt% 組成の溶鋼と、 $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 系酸化物との平衡関係を計算した。

Fe-Mn-Si-Al-O 系における溶融鉄合金と酸化物系介在物との平衡関係を、メタルの溶融温度、約 $1535^\circ C$ 、において測定した。脱酸生成物はメタルの固液界面下に容器耐火物の汚染をうけない状態でトラップされる。

実験結果は、上記の計算結果とかなりよい一致を示し、熱力学的考察結果の信頼性がかなり高いことが確認された。

文 献

- 1) F. Körber and W. Oelsen : Mitt. Kais.-Wilh.-Inst., 15 (1933), p. 271
- 2) D.C. Hilty and W. Crafts : Trans. Met. Soc. AIME, 188 (1950), p. 425
- 3) N. A. Tulin : Moscow Steel Inst., (1952);
川合保治、大谷正康 訳, 的場幸雄 校閲 : A. M. Samarin 著, 鋼の脱酸の物理化学的原理, (1964)
[日本鉄鋼協会]
- 4) H. B. Bell, A. B. Murad and P. T. Carter :
Trans. Met. Soc. AIME, 194 (1952), p. 718
- 5) V. A. Mchedlishvili and A. M. Samarin :
Izdatelstvo Akad. Nauk SSSR, (1953);
文献 3) 参照
- 6) E. T. Turkedogan and J. Pearson : JISI, 175
(1953), p. 393
- 7) I. S. Kulikov and A. M. Samarin : Izvest.
Akad. Nauk SSSR, Otdel. Tekh. Nauk,
(1954), No. 10, p. 23 ; 文献 3) 参照
- 8) H. Schenck and G. Wiesner : Arch. Eisenhütten-
enw., 27 (1956), p. 1
- 9) K. P. Abraham, M. W. Davies and F. D. Richardson :
JISI, 196 (1960), p. 82
- 10) H. Schenck, M. G. Froberg and T. El Gammal :

- Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 509
- 11) H. B. Bell : JISI, 201 (1963), p. 116
 - 12) R. A. Walsk and S. Ramachandran : Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 560
 - 13) 小島康、佐野幸吉 : 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1122
 - 14) 藤田春彦、丸橋茂昭 : 鉄と鋼, 56 (1970), p. 830
 - 15) 田上豊助 : 住友金属, 13 (1961), p. 325
 - 16) 丸橋茂昭 : 鉄と鋼, 57 (1971), p. 891
 - 17) R. A. Sharma and F. D. Richardson : Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1586
 - 18) 坂尾弘 : 鉄と鋼, 56 (1970), No. 11, s. 621
 - 19) A. Muan and E. F. Osborn : Phase equilibria among oxides in steelmaking, (1965), p. 127
[Addison-Wesley]
 - 20) P. H. Lindon and J. C. Billington : Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 1775
 - 21) R. Schuhmann, Jr. : Acta Met., 3 (1955), p. 219 ;
松下幸雄、盛利貞、不破祐、館充、森一美、瀬川清 : 冶金物理化学, (1970) [丸善]
 - 22) R. H. Rein and J. Chipman : Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 415
 - 23) A. C. Cooper, D. A. R. Kay and J. Taylor : Trans. Brit. Ceram. Soc., 60 (1961), p. 124
 - 24) JANAF Thermochemical Tables ; (1965),

The Thermal Research Laboratory, Dow Chemical
Co., Midland, Michigan

- 25) 三本木貢治、大森康男：金属学会誌，21(1957), p.296
- 26) 鈴木鼎、萬谷志郎、不破祐：鉄と鋼，56(1970),
p.20
- 27) L. S. Darken : Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p.90
- 28) J. Lumsden : Physical Chemistry of Process Metallur-
gy Part 1, (1961), p.165 [Interscience Publishers]
- 29) R. Hay, J. White and A. B. McIntosh : J. West Scot.
Iron Steel Inst., 42(1934-35), p.99 ; E. M. Levin,
C. R. Robbins and H. F. McMurdie : Phase Diagrams
for Ceramists, (1964), p.114 [Am. Cer. Soc.]
- 30) W. Delsen and G. Heynert : Arch. Eisenhüttenw.,
26(1955), p.567
- 31) I. A. Novotkhatkii, L. M. Lener, A. A. Savinskaya
and A. V. Gorokh : Zh. Neorgan Khim., 11(1966),
p.427 ; E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMur-
die : Phase Diagrams for Ceramists 1969
Supplement, (1969), p.89 [Am. Cer. Soc.]
- 32) 学振製鋼19委員会：製鋼反応の推奨平衡値，(1968),
p.40, p.56, p.73, p.74 [日刊工業新聞社] ;
J. B. Gero, T. B. Winkler and J. Chipman : Trans. AIME,
188(1950), p.341
- 的場幸雄、郡司好喜、桑名武：鉄と鋼，45(1959),

P. 1328

J. Chipman and J. F. Elliott: *Electric Furnace Steelmaking*, (1963) vol. II, P. 133, P. 135

- 33) 向井楠宏、内田秋夫: 鉄と鋼, 60 (1974), P. 325
- 34) 向井楠宏、坂尾弘、佐野幸吉: 金属学会誌, 32 (1968), P. 1155
- 35) P. J. H. Maunder and J. A. Charles: *JISI*, 206 (1968), P. 705
- 36) 岩井彦哉、辻野文三、伊佐重輝、青武太雄: 鉄と鋼, 55 (1969), P. 887
- 37) J. A. Charles and I. Uchiyama: *JISI*, 207 (1969), P. 979
- 38) S. Ekerot: *Scand. J. Met.*, 3 (1974), P. 21
- 39) S. Ekerot and B.-I. Klevebring: *Scand. J. Met.*, 3 (1974), P. 151

第2章 MnO-SiO₂-Al₂O₃-FeO系スラグと 溶鋼との平衡

2.1 緒言

溶鋼のMn-Si-Al複合脱酸素に関する研究はかなり多く^{1)~4)}、その有効性が認められている。しかしながら、この脱酸素生成物すなわちMnO-SiO₂-Al₂O₃-FeO系スラグ中の各成分の活量に関する研究は、これまでほとんど報告されていない。わずかにSharma and Richardson⁵⁾がたくみな方法でMnO-SiO₂-Al₂O₃系における1650°CのMnOの活量を測定しているにすぎない。

第1章においては、MnO-SiO₂-Al₂O₃系の各成分の活量線図を、熱力学的考察により決定し、この結果にもとづき、溶鋼と脱酸素生成物との平衡関係を考察した。そして、脱酸素時における通常の溶鋼中のAl濃度のもとでは、溶鋼中の脱酸素元素と平衡する酸素濃度は、 $2Al + 3O = Al_2O_3(s)$ の反応の平衡で規定される値となり、脱酸素限度の平衡論的要因による改善効果は認められず、Mn-Si-Al複合脱酸素の有効性は、脱酸素生成物が脱酸素反応時に融合、成長に好都合なシリケート組成域を通過することによりかなえられる被除去性の向上によるものであることを示した。

本章では、Mn、SiおよびAlを含有する溶鋼と、MnO-SiO₂-Al₂O₃-FeO系スラグとの平衡関係を1550°Cで測定し、各成分の活量について検討した結果について報告する。

2.2 実験方法

2.2.1 試料の作成

(1) 鉄合金試料

前章と同様、電解鉄 ($Fe > 99.95\%$) をアルミナるつぼにつめ、高周波誘導炉を用いて溶解し、 $Ar-H_2 (1:1)$ の混合ガスで還元したのち、所定量の Mn 、 Si 、 Al を添加して作成する。

(2) 合成スラグ

$MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 系合成スラグは、以下のようにして作成する。 MnO_2 、金属 Mn 、 SiO_2 および Al_2O_3 の粉末混合物のタブレット約 $100g$ をタンマン管 ($Al_2O_3 > 99\%$) につめる。発熱体として黒鉛るつぼを用い、高周波誘導炉にて、 Ar 気流中で溶解する。約 30 分間 $1600^\circ C$ に保持したのち、炉の電源を切り炉冷する。これを数 mm 径の小片に砕いたものを実験に用いる。

使用した原料は以下のとおりである。

- 1) MnO_2 : Merck zur Analyse
- 2) 金属 Mn : 電解 Mn ($Mn > 99.96\%$) を粉碎したものの
- 3) SiO_2 : 特級試薬無水珪酸 ($SiO_2 > 99.9\%$)
- 4) Al_2O_3 : ガスクロマトグラフィ用アルミナ

合成スラグ組成は、 $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 系状態図における $1550^\circ C$ の Al_2O_3 、Mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、あるいは Galaxite ($MnO \cdot Al_2O_3$) の液相線上のいくつかの

組成を選んだ。

2.2.2 実験装置

装置は前章と同様であり、PID方式の自動温度調節装置付きSiC抵抗炉を用いた。装置の概要をFig. 2-1に示す。反応容器には、一端封じのアルミナ管(12φ×17φ×500, Al₂O₃ > 99%)を用いた。炉の温度調節用に、炉壁から発熱体の最高温部直近にまで熱電対(PtRh 5%・PtRh 20%)が挿入されており、さらに炉内の試料位置の温度を別の熱電対(PtRh 5%・PtRh 20%)により測定することができる。温度分布は、1550±2°Cの均一温度部分の長さが7cmであり、測定中の温度の変動は±1°C以内であった。

2.2.3 実験手順

前述のようにして作成した合成スラグ8gを、アルミナ反応管に入れる。管内をArで置換したのち、1550°Cに制御されている炉の均熱帯に反応管を挿入する。スラグが溶融したのち、合金試料を少量ずつ合計30g投入する。投入終了時をもって反応開始時間とする。スラグおよびメタルは一定時間保持し、平衡に達せしめる。この間、反応管内には100 cc/min、炉芯管内には500 cc/minの流速で精製Arを流し試料の酸化を防ぎ、また試料の平衡到達をうながすため、30分間隔でアルミナ棒によりスラグおよびメタルの攪拌をくりかえす。平衡達成後、反応管を炉から取り出し水中に入れ試料を急冷する。

得られたスラグ試料については、全Fe、MnO、SiO₂お

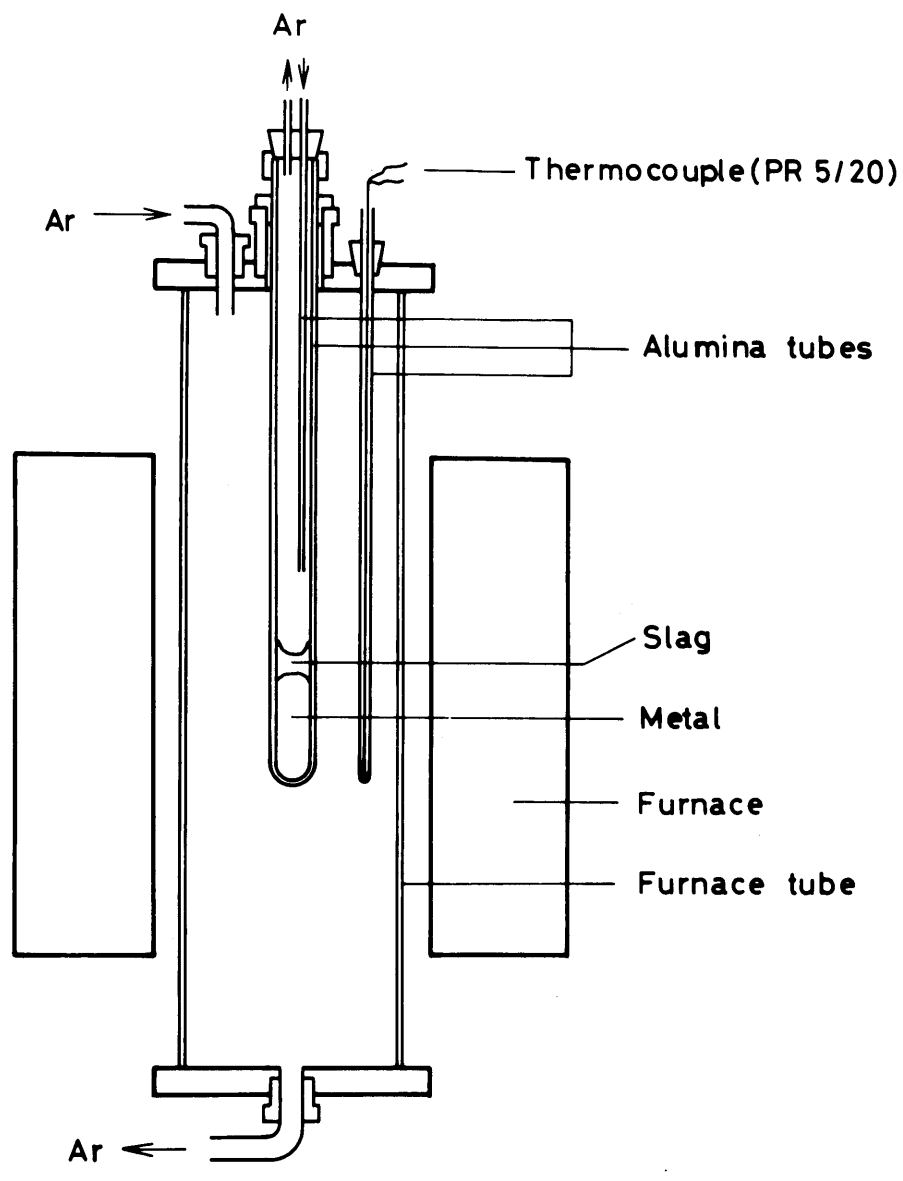


Fig.2-1 Experimental apparatus.

よび Al_2O_3 の、メタル試料については、Mn、Si および O の定量をおこなう。全 Fe、 Al_2O_3 は EDTA 滴定法⁶⁾、 MnO 、 SiO_2 は重量法⁷⁾による。メタルの分析法は前章と同様である。

なおスラグ中の Fe は非常に低濃度であり、すべて FeO としてあつかった。メタル中の Al 濃度は分析限度数 ppm 以下となり、定量を断念した。

各スラグ成分の定量値の再現性は、それぞれ $\pm 0.7\%$ MnO、 $\pm 0.8\%$ SiO_2 、 $\pm 0.7\%$ Al_2O_3 、 $\pm 0.06\%$ FeO 以下、メタル中の各成分の定量値の再現性は、 $\pm 0.02\%$ Mn、 $\pm 0.004\%$ Si、 $\pm 4\text{ppm O}$ 以下であった。

2.3 結果および考察

2.3.1 平衡到達時間

平衡到達時間はつぎの様に決定した。同一組成の母合金および合成スラグを使用し、保持時間のみを変えて一連の実験を行なった。この結果から、メタル中の Mn、Si および O の濃度と保持時間との関係をプロットすると Fig. 2-2 になる。図によれば、4 時間以後はほぼ一定のメタル組成となっており、メタルとスラグとの平衡は 4 時間でほぼ達せられる。したがって、以後の実験では反応保持時間をすべて 5 時間とした。

2.3.2 $(MnO + FeO) - SiO_2 - Al_2O_3$ 系における

Al_2O_3 の液相線

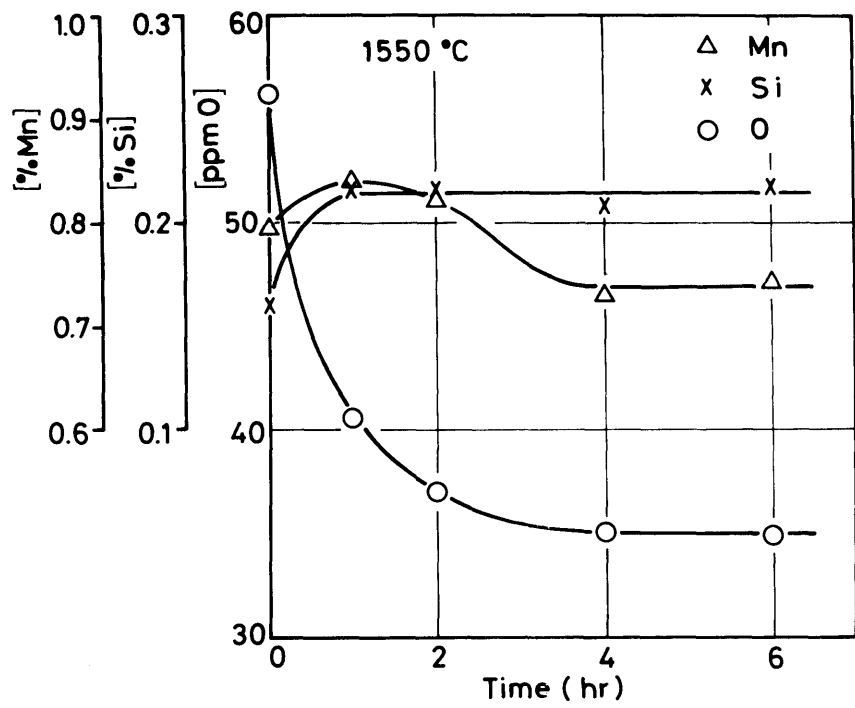


Fig.2-2 Change of manganese, silicon and oxygen content in liquid iron alloy.

合成スラグ組成(初期組成)と、実験後のスラグ組成との関係を Fig. 2-3 に示す。ここでは、実験後のスラグ中の FeO の濃度は 3 mol % 以下であるので、(MnO + FeO) - SiO₂ - Al₂O₃ 擬定 3 成分系として示した。図中の実線は、MnO - SiO₂ - Al₂O₃ 系状態図⁸⁾ から前章において推定した液相線である。実験後の組成は、図のように初期組成から変化している。しかも、SiO₂ 濃度が低いスラグほど Al₂O₃ 高濃度側への移行が顕著である。

MnO - SiO₂ - Al₂O₃ 系状態図⁸⁾ は、約 1300 °C 以下の測定結果⁹⁾ と、この 3 成分系を構成する各 2 成分系の状態図とから推定されたものであり、実際に本研究の実験温度近傍において測定されたものではない。しかも、これら 2 成分系、ことに MnO - Al₂O₃ 系の状態図は、研究者によりかなりの相違がみられる。したがって、この 3 成分系状態図の液相線が真の位置から多少ずれていることは十分に考えられる。

初期組成を Al₂O₃ の液相線上に合ったスラグの場合、 $(N_{MnO} + N_{FeO}) / N_{SiO_2}$ の比があまり変化していないのに対し、Mullite あるいは Galaxite の液相線上に初期組成が位置するスラグの場合には、この比が Al₂O₃ 共存領域の方向へかなり変化している。本実験においては、反応容器にアルミナ管を用いており、平衡に到達すれば当然スラグは Al₂O₃ 共存組成となる。本研究においてはスラグ中の酸化物相の同定はおこなっていないが、以上のような理由により、

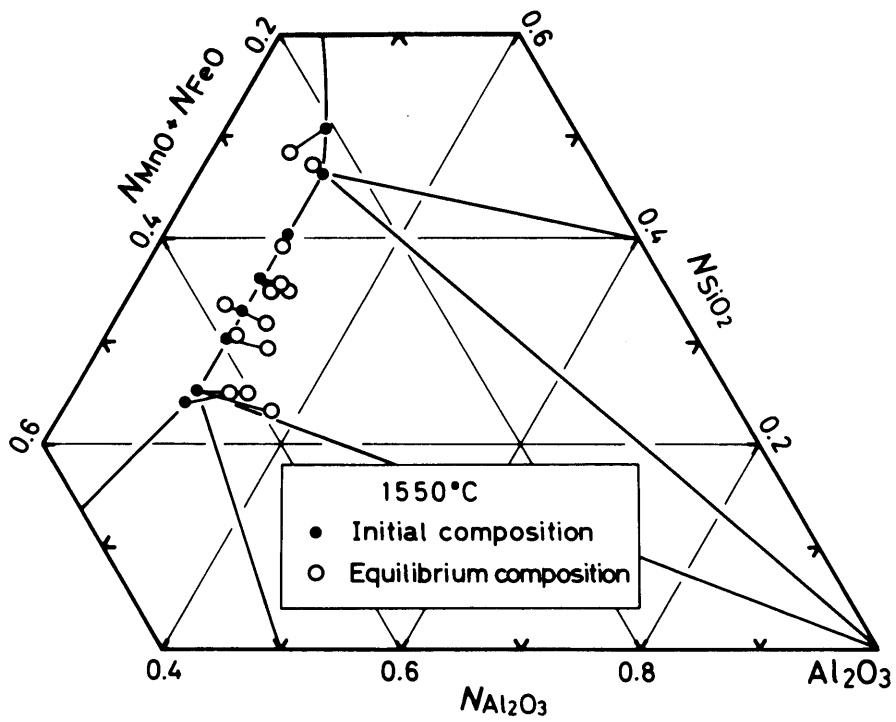


Fig.2-3 Chemical composition of slags.

スラグの $(N_{MnO} + N_{FeO}) / N_{SiO_2}$ 比の実験前後の変化からみると、 1550°C における Al_2O_3 共存域は、この比がおよそ $0.5 \sim 1.7$ の領域に限られるものと考えられる。したがって、この比が 1.7 以上になれば *Galaxite* 共存、逆に 0.5 以下になれば *Mullite* 共存の領域となる。

2.3.3 スラグ成分の活量

Table 2-1 に平衡達成後のメタル試料の分析結果を示す。この結果から、(2-1)、(2-2)式にしたがってスラグ中の MnO および SiO_2 の活量を求めた。



ここで (s) は活量の標準状態が固体純物質であることを示す。(2-1)、(2-2)両式の自由エネルギー値には学振推奨値¹⁰⁾を採用し、メタル中の各成分の相互作用助係数としては下記のものを用いた。

$$\begin{aligned} e_{Si}^{Si} &= 0.375^{10)} & e_O^{Si} &= -0.137^{10)} \\ e_{Mn}^{Si} &= -0.045^{11)} & e_{Si}^{Mn} &= -0.021^{11)} \\ e_{Mn}^{Mn} &= 0^{10)} & e_O^{Mn} &= 0^{10)} \end{aligned} \quad (2-3)$$

Fig. 2-4 および Fig. 2-5 に、 MnO および SiO_2 の活量とそれぞれのモル分率との関係を示す。図中 σ で示した誤差範囲は、関係する成分の分析誤差より推定した最大誤差を示す。

著者は前章において、 $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 系における Sharma and Richardson⁵⁾ による MnO の活量の測定値から、Schuhmann¹²⁾ の “Tangent intercept procedure”

Table 2-1 Chemical composition of metal specimens.

No.	%Mn	%Si	ppm O
26-1	1.22	0.043	44
19-1	1.15	0.041	39
19-2	1.09	0.040	39
18-1	0.88	0.057	43
18-2	0.80	0.058	44
24-2	0.93	0.150	35
24-3	0.89	0.145	36
20-1	0.73	0.209	35
20-4	0.74	0.218	35
21-2	0.88	0.235	29
22-1	0.76	0.415	24
23-1	0.46	0.623	22
25-1	0.18	0.269	35

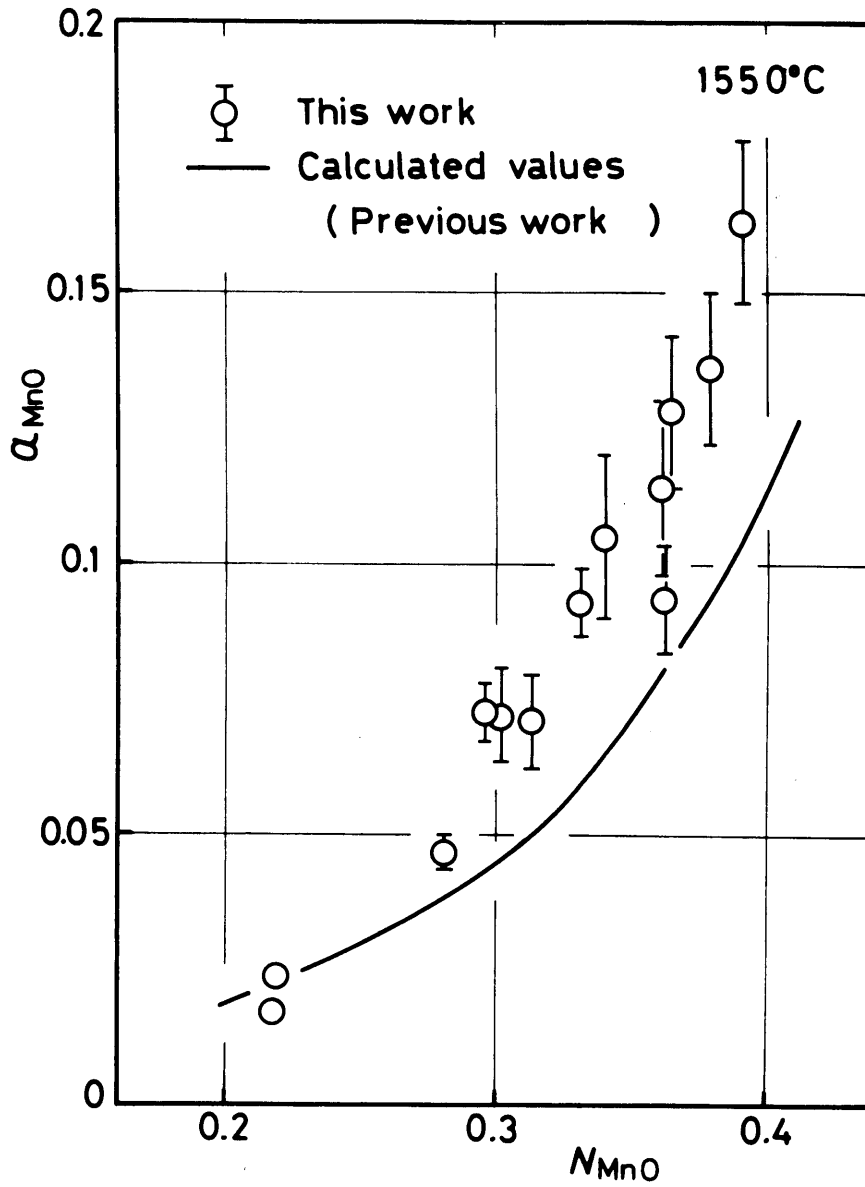


Fig.2-4 Activities of MnO, relative to solid, in MnO-SiO₂-Al₂O₃-FeO melts saturated with Al₂O₃ at 1550°C.

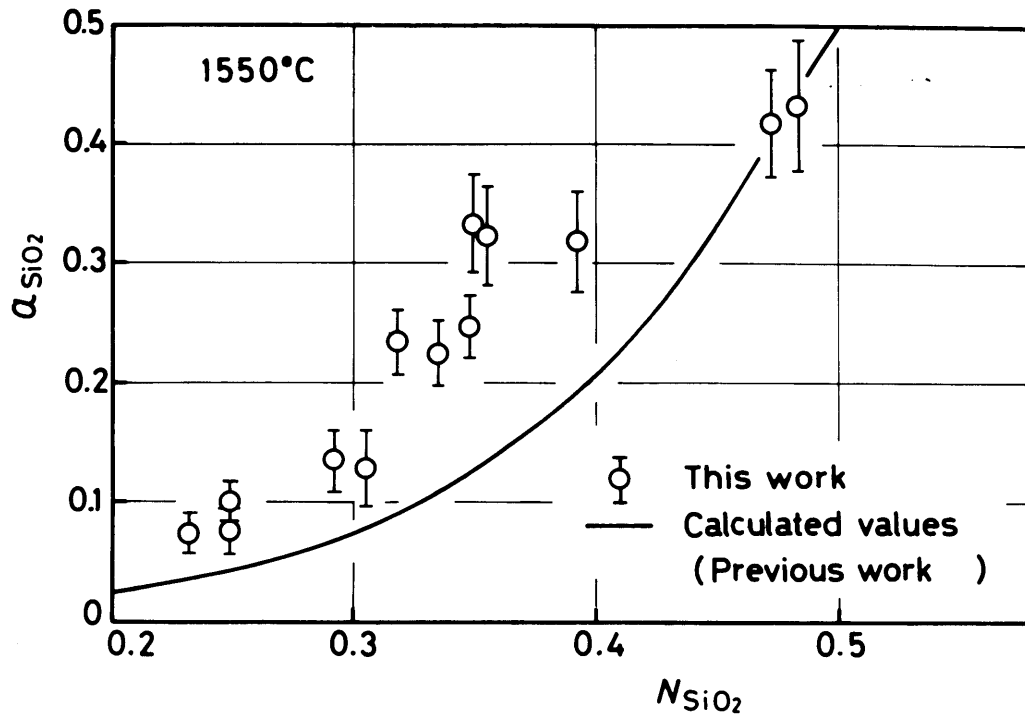


Fig.2-5 Activities of SiO_2 , relative to solid, in $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ melts saturated with Al_2O_3 at 1550°C .

により、 $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 系の各成分の等活量線図を求めた。図中の実線は、 Al_2O_3 液相線上のスラグ組成についてこの結果を示したものである。 MnO 、 SiO_2 のいずれの場合にも、測定結果は計算値より高い活量値を示している。しかし、 MnO の場合は $a_{MnO} < 0.15$ という低活量範囲の値であり、計算値の誤差を考慮すれば、測定値との不一致はそれほど重大なものではない。

SiO_2 の場合は、 $a_{SiO_2}-N_{SiO_2}$ の関係を滑らかな曲線で表わすことは困難であり、測定値との不一致の原因を計算値の誤差のみに求めることはできない。つぎにこの原因について考察してみる。

スラグ組成を示した Fig. 2-3 からわかるように、同一合成スラグを用いた実験が何組かある。これら各組の実験後のスラグ組成は、同図の Al_2O_3 コーナーからひいた直線上によくのる。状態図の原理から明らかのように、 Al_2O_3 の液相線より右側の組成のスラグは、固体の Al_2O_3 と、これとタイラインでむすばれる液相線上の組成の液体酸化物との二相共存の状態をとる。すなわち、図中のスラグ組成は、純粋な液体酸化物の組成を示すものではなく、固体 Al_2O_3 をも合わせた平均組成を示すものとみることができる。同一タイライン上のスラグは、 $(N_{MnO} + N_{FeO}) / N_{SiO_2}$ 比がほぼ同じであるとみることができ、 a_{MnO} および a_{SiO_2} とこの比との関係を調べると、Fig. 2-6 および Fig. 2-7 のようになる。これらを、Fig. 2-4 および Fig. 2-5 と比較すると、測定値は滑らかな曲線上

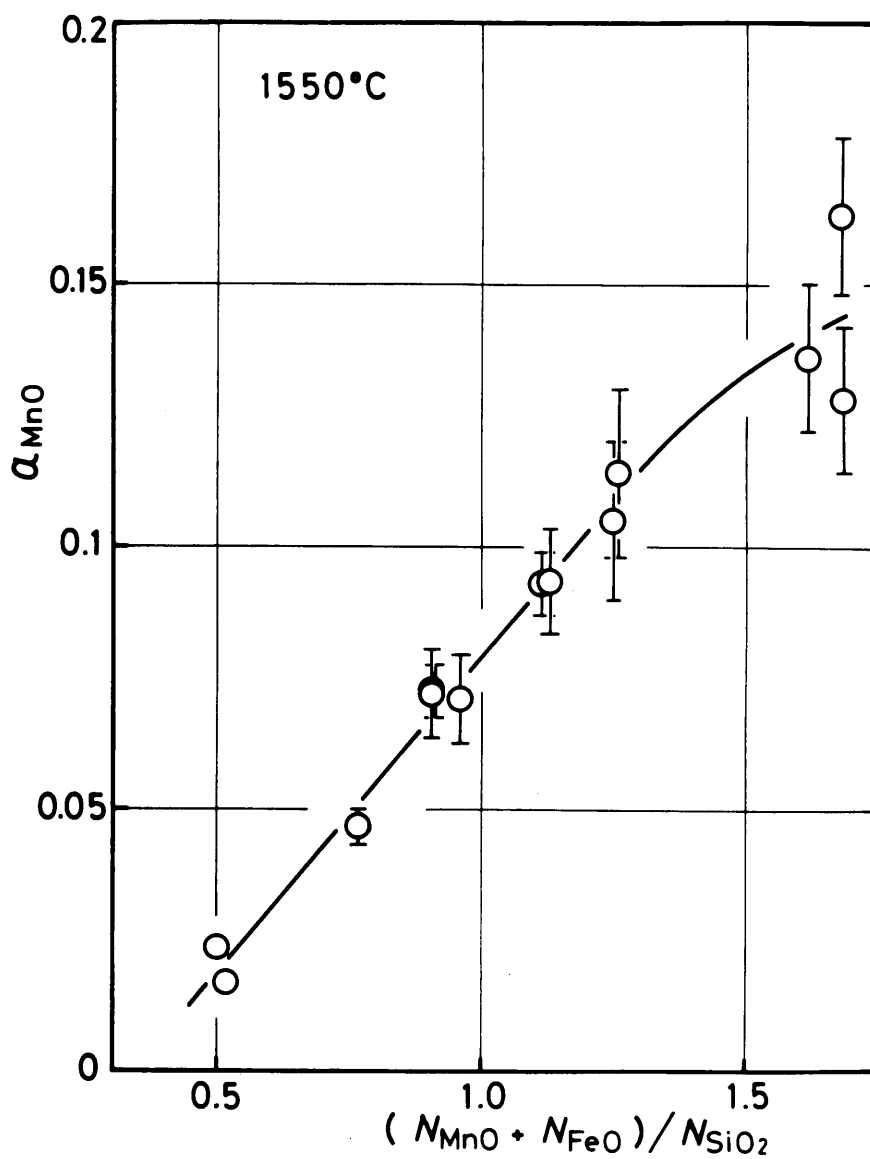


Fig.2-6 Relation between activity of MnO and $(N_{\text{MnO}} + N_{\text{FeO}}) / N_{\text{SiO}_2}$ ratio in MnO-SiO₂-Al₂O₃-FeO melt saturated with Al₂O₃.

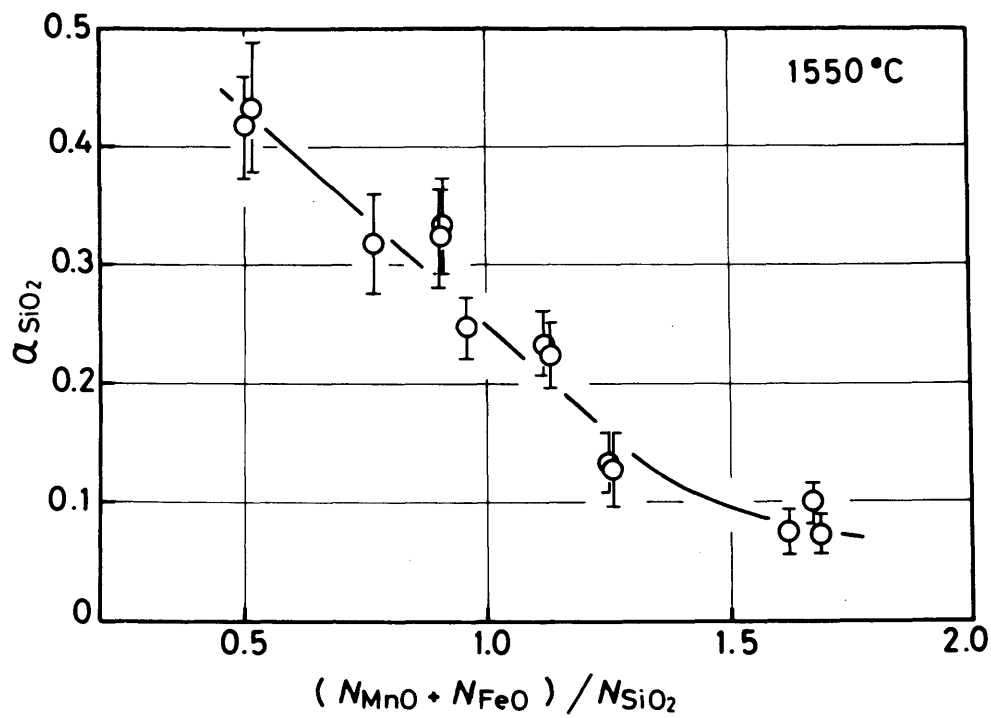
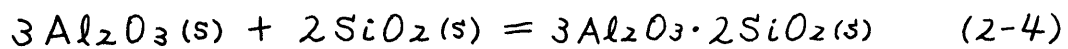


Fig.2-7 Relation between activity of SiO_2 and $(N_{\text{MnO}} + N_{\text{FeO}}) / N_{\text{SiO}_2}$ ratio in $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ melt saturated with Al_2O_3 .

によくのっていることがわかる。また、 $(N_{MnO} + N_{FeO}) / N_{SiO_2}$ 比が 0.5 ~ 1.3 の組成では、 a_{MnO} および a_{SiO_2} はともに 1 次関数的に変化する。なお、本実験のスラグおよびこれに近い組成のスラグについて、急冷法¹³⁾による液相線温度の測定を試みたが、試料を最高 20 時間一定温度に保持しても、 Al_2O_3 の析出、溶解の傾向を明瞭に判断することはできなかった。

2.3.4 Mullite および Al_2O_3 が共存するスラグ中の SiO_2 の活量

Mullite および Al_2O_3 が共存する状態におけるスラグ中の SiO_2 の活量は、次式の反応の平衡関係により規定される値となる。



2.3.2 に述べた理由により、Fig. 2-3 において SiO_2 濃度が最も高い側のふたつのスラグが、[Mullite - Al_2O_3 - 液体酸化物] の 3 相共存組成に相当し (2-4) 式で規定される a_{SiO_2} の値を示すものと考えられる。Mullite の生成自由エネルギーについてはいくつかの報告があり、これらから求めた $1550^\circ C$ の a_{SiO_2} と本実験結果とを比較してみる。Table 2-2 にこれらの値を示す。本研究によれば、 $a_{SiO_2} \approx 0.42$ であり、Cooper, Kay and Taylor¹⁴⁾ の値に一番近い。

一方、アルミナるつぼを用いた Si 脱酸実験において、脱酸剤添加後、鋼浴を長時間一定温度に保持することにより、溶鋼組成から算出された SiO_2 の活量が 1 以下にまで低下

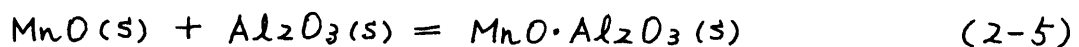
Table 2-2 Activity of SiO_2 in liquid oxide saturated with
mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) and Al_2O_3 .

	a_{SiO_2}	$^{\circ}\text{C}$	
This work	0.42	1550	
Cooper, Kay & Taylor ¹⁴⁾	0.419	1550	
Rein & Chipman ¹⁵⁾	0.462	1550	
J A N A F ¹⁶⁾	0.511	1550	
Sanbongi & Ohmori ¹⁷⁾	~ 0.3	1630	
Sakagami et al. ¹⁸⁾	0.26	1600	Si-deoxidation in alumina crucible
Kawawa & Ōkubo ¹⁾	0.29	1600	
Suzuki, Ban-ya & Fuwa ¹⁹⁾	0.31	1600	
Lindskog & Sandberg ²⁰⁾	0.33	1600	

することが報告されている^{1) 18)~20)}。これは、るつぼ材の Al_2O_3 と脱酸素生成物との反応により、Mullite が生成するためであると説明されている。しかし、脱酸素平衡より計算した a_{SiO_2} の値 (Table 2-2) は、Mullite の生成自由エネルギーから求めた値よりかなり低い。したがって、Mullite は共存せず、Si 脱酸素生成物は Al_2O_3 に溶解して Al_2O_3 s.s. として存在しているものと考えられるが、この点に関してはなお今後の検討を要する。

2.3.5 Galaxite および Al_2O_3 が共存するスラグ中の MnO の活量

前項と同様、Galaxite および Al_2O_3 が共存するスラグ中の MnO の活量は、次式の反応の平衡関係により規定される。



この場合には、やはり 2.3.2 の理由により、Fig. 2-3 において SiO_2 濃度が 1 番低い側の 3 つのスラグが、[Galaxite - Al_2O_3 - 液体酸化物] の 3 相共存組成に相当する。これらの結果から、 $a_{MnO} \doteq 0.15$ ($1550^\circ C$) となる。

Galaxite の生成自由エネルギーに関する報告はみあたらない。しかし、丸橋²¹⁾ は $FeO - MnO - Al_2O_3$ 系スラグの研究において、 $1560^\circ C$ のスラグ中の各成分酸化物の 3 成分系等活量線図を示しており、この結果の $MnO - Al_2O_3$ 2 成分系上の Galaxite の液相線上の組成における a_{MnO} および $a_{Al_2O_3}$ から、(2-5) 式の平衡定数が計算できる。ただし、彼は液体純物質を活量の標準状態にとっており、固

体基準の活量に換算する必要がある。そこで各物質の溶融熱および融点として彼による値、 MnO : 12.7 Kcal/mol 、 1750°C および Al_2O_3 : 20 Kcal/mol 、 2030°C を用いて換算すると、Galaxite および Al_2O_3 共存状態における a_{MnO} は、 1560°C で 0.16 となる。これは、本実験結果の 1550°C における 0.15 とよく一致するといえる。

2.3.6 Al_2O_3 共存スラグと平衡する溶鋼組成

前章において著者は、 $Fe-Mn-Si-Al-O$ 系鉄合金の溶融温度における溶鋼組成と脱酸生成物相との関係を報告した。温度は 1535°C であり、溶鋼組成は Mn と Si の濃度の和が $1wt\%$ であった。その結果より、溶鋼中の酸素濃度と脱酸生成物相との関係を示したのが前章の Fig. 1-11 である。本研究結果を、 $[\%Mn] + [\%Si] = 1$ に換算し、同様に図示する (Fig. 2-8)。本実験は、 Al_2O_3 共存の条件下でおこなっており、熱力学的な計算結果の、 Al_2O_3 相と液体酸化物相とをへだてる実線と一致すべきである。しかし、測定値はこの曲線よりかなり液体酸化物側に入ったところであり、 $[\%Mn]/[\%Si]$ 比が大きくなるにしたがい、酸素濃度は計算値のような指数関数的な変化はせず、1次関数的に増加する。この傾向は前章の Fig. 1-11 においてもみられ、その点において両実験結果は一致する。

藤田と丸橋²²⁾ は、 1560°C における溶鋼内の $Si-Mn-O$ 平衡について調べ、一定の Mn 濃度のもとにおける溶鋼中の $Si-O$ の平衡関係を示した。本実験結果についても同

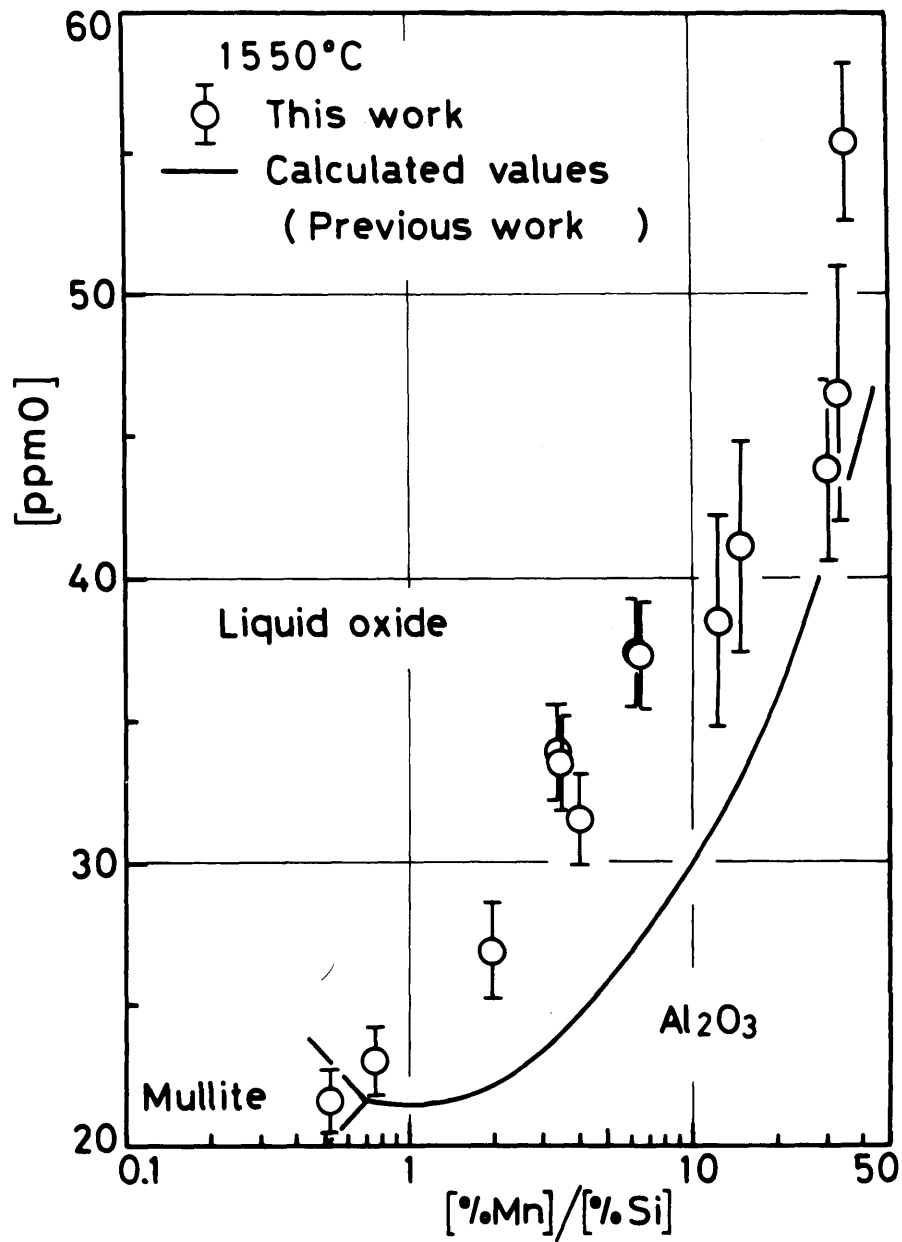


Fig.2-8 Compositions of liquid iron alloys in equilibrium with MnO-SiO₂-Al₂O₃-FeO melts saturated with Al₂O₃ at 1550°C.
 ([%Mn] + [%Si] = 1)

様の図が描ける (Fig. 2-9)。

Al_2O_3 が共存するスラグの場合にも、彼らの結果と同様の傾向をもつことがわかる。すなわち、一定の Si 濃度においても共存する Mn 濃度が高くなるにつれて平衡酸素濃度は減少するが、Si 濃度が高くなるにつれて Mn の効果は小さくなり、複合脱酸効果が減少する傾向を示している。ただし、彼らの結果にくらべ、スラグに Al_2O_3 が加わったことにより、同じ Mn および Si 濃度においても平衡する酸素濃度はかなり低くなる。そして、この効果は Si 濃度が低いほど顕著である。

2.3.7 ケイ酸塩スラグ成分の活量の理論推算式について

溶融ケイ酸塩が、カチオン、遊離の酸素アニオン、および種々の大きさのシリケート錯アニオンから構成されるイオン性液体であることは広く認められている。

Masson et al.^{23) 24)} は、シリケート錯アニオンの構造を明らかにすることにより、 $MO-SiO_2$ 型溶融スラグ中の成分酸化物 MO の活量が組成の関数として計算できることを示した。ただし、彼らの方法では SiO_2 の活量を直接計算することはできない。Kapoor and Froberg^{25) 26)}、Lahiri²⁷⁾ もまた、 $MO-SiO_2$ 型の溶融スラグの構造モデルに関して類似の研究を行なっている。

横川と丹羽²⁸⁾ は、シリケートの Random network model に準格子模型を適用し、統計力学的に $MO-SiO_2$ 系の MO および SiO_2 の活量を計算した。さらに、彼らはこの理論を $M_1O-M_2O-SiO_2$ 3 成分系にまで発展させてい

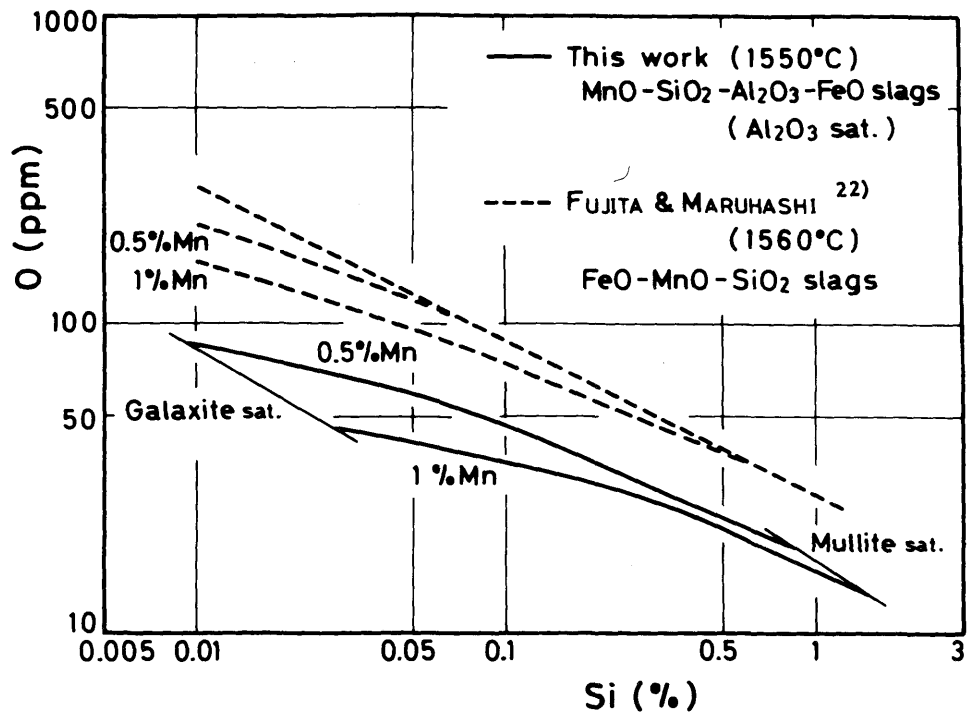


Fig.2-9 Effect of manganese on the silicon - oxygen equilibrium in liquid iron alloy.

る²⁹⁾。

しかし、 SiO_2 と同様に網状構造の錯アニオンを形成する Al_2O_3 が共存する $\text{MO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 型酸化物融体の挙動は、いまだ明らかにはされていない。

Lumsden³⁰⁾は、これらのシリケート錯アニオンを考えた理論とは異なり、酸素アニオンとカチオンとからなる構造を考え、正則溶液モデルで、 $\text{FeO}-\text{FeO}_{1.5}-\text{SiO}_2$ 3成分系の各成分の活量が表わされることを示した。

藤田と丸橋²²⁾は、Lumsdenと同様、正則溶液近似で $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$ 系の各成分の活量を表わした。

Bell et al.³¹⁾は、これらLumsden、藤田と丸橋の結果をもとに、さらに自身の実験結果を加えて、 $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2-\text{AlO}_{1.5}$ 4成分系における 1550°C の FeO および MnO の活量係数を下記の(2-6)、(2-7)式で表わした。

$$\begin{aligned}\log \gamma_{\text{FeO}} = & -1.2 N_{\text{SiO}_2}^2 - 0.05 N_{\text{AlO}_{1.5}}^2 \\ & + 1.0 N_{\text{MnO}} \cdot N_{\text{SiO}_2} + 0.55 N_{\text{MnO}} \cdot N_{\text{AlO}_{1.5}} \\ & + 0.25 N_{\text{SiO}_2} \cdot N_{\text{AlO}_{1.5}} + 0.11 \quad (2-6)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\log \gamma_{\text{MnO}} = & -2.2 N_{\text{SiO}_2}^2 - 0.6 N_{\text{AlO}_{1.5}}^2 \\ & - 1.0 N_{\text{FeO}} \cdot N_{\text{SiO}_2} - 0.55 N_{\text{FeO}} \cdot N_{\text{AlO}_{1.5}} \\ & - 1.3 N_{\text{SiO}_2} \cdot N_{\text{AlO}_{1.5}} \quad (2-7)\end{aligned}$$

これらの式中の係数を解析することにより、 γ_{SiO_2} についても同様の関係(2-8)式を導くことができる。

$$\begin{aligned}\log \gamma_{\text{SiO}_2} = & -1.2 N_{\text{FeO}}^2 - 2.2 N_{\text{MnO}}^2 \\ & - 1.5 N_{\text{AlO}_{1.5}}^2 - 3.4 N_{\text{FeO}} \cdot N_{\text{MnO}}\end{aligned}$$

$$- 2.65 N_{\text{FeO}} \cdot N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$- 3.1 N_{\text{MnO}} \cdot N_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (2-8)$$

本実験結果とこれら3式とを比較してみる。ただし、これらの式で示された活量係数は液体基準をとっており、活量の標準状態の変換が必要である。Bell et al. は MnO および SiO₂ の溶融自由エネルギーについては明示していないので、MnO-SiO₂ 系における 1550 °C の MnO の液相線組成 ($N_{\text{MnO}} = 0.81$) から (2-7) 式を用いて MnO の溶融自由エネルギーを計算したところ、 $\Delta G_{\text{MnO}}^f = 1.43 \text{ Kcal/mol}$ (1550 °C) となり、Kubaschewski et al.³²⁾ の 1.48 Kcal/mol (1550 °C) と、Schenck et al.³³⁾ の 1.04 Kcal/mol (1550 °C) との中間の値となった。SiO₂ の溶融自由エネルギーとしては Lumsden³⁰⁾ の値を用いた。(2-6) ~ (2-8) 式の2乗形式により計算される活量と、実測値との間には、Fig. 2-10 ~ Fig. 2-12 に示すような対応が得られた。すなわち、Fig. 2-10 における計算 $a_{\text{FeO}}(l)$ はスラグ組成から (2-6) 式により得られた各活量であり、縦軸は、このスラグと平衡する溶鋼中の酸素から計算された活量値である。なお本実験による $a_{\text{FeO}}(l)$ の計算には、学振推奨値¹⁰⁾ を用いた。

FeO の場合には、計算値と実測値とはほぼ対応をしているが、MnO の場合には、 a_{MnO} が小さくなるにしたがい、すなわち SiO₂ 濃度が高くなるにつれて、計算値の方が実測値より大きくなり、良い対応は見られない。また、(2-8) 式から SiO₂ の液相

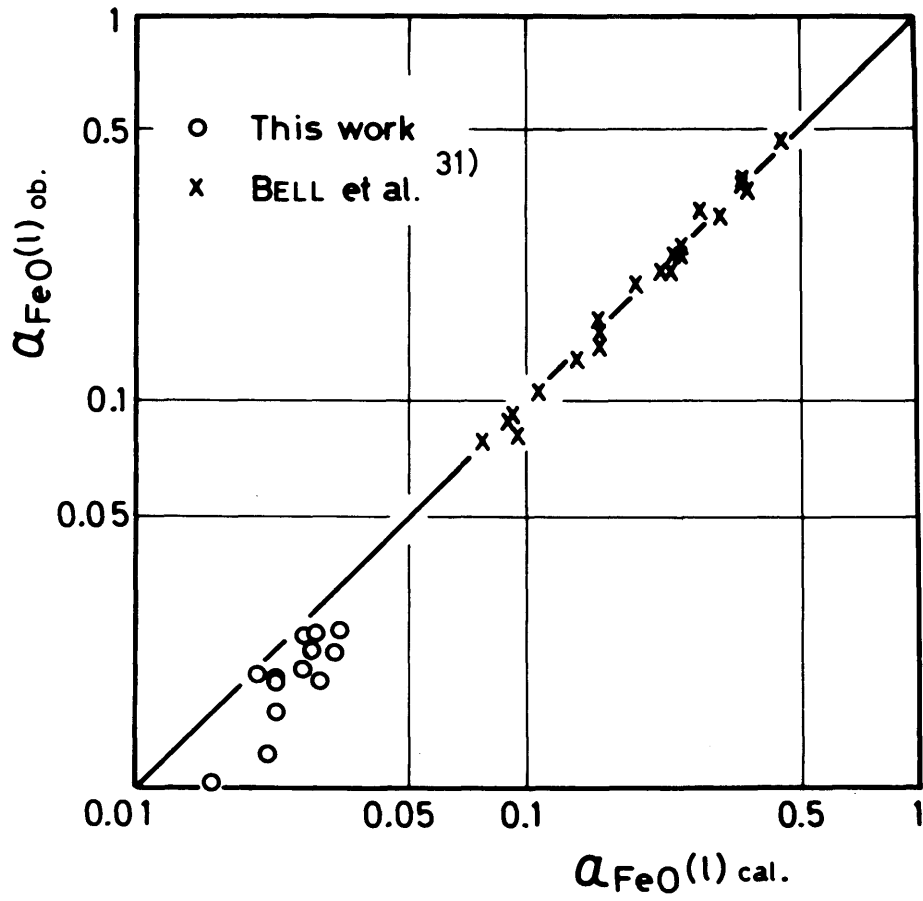


Fig.2-10 Comparison of $a_{\text{FeO}}(l)$ observed with $a_{\text{FeO}}(l)$ calculated by quadratic formalism.

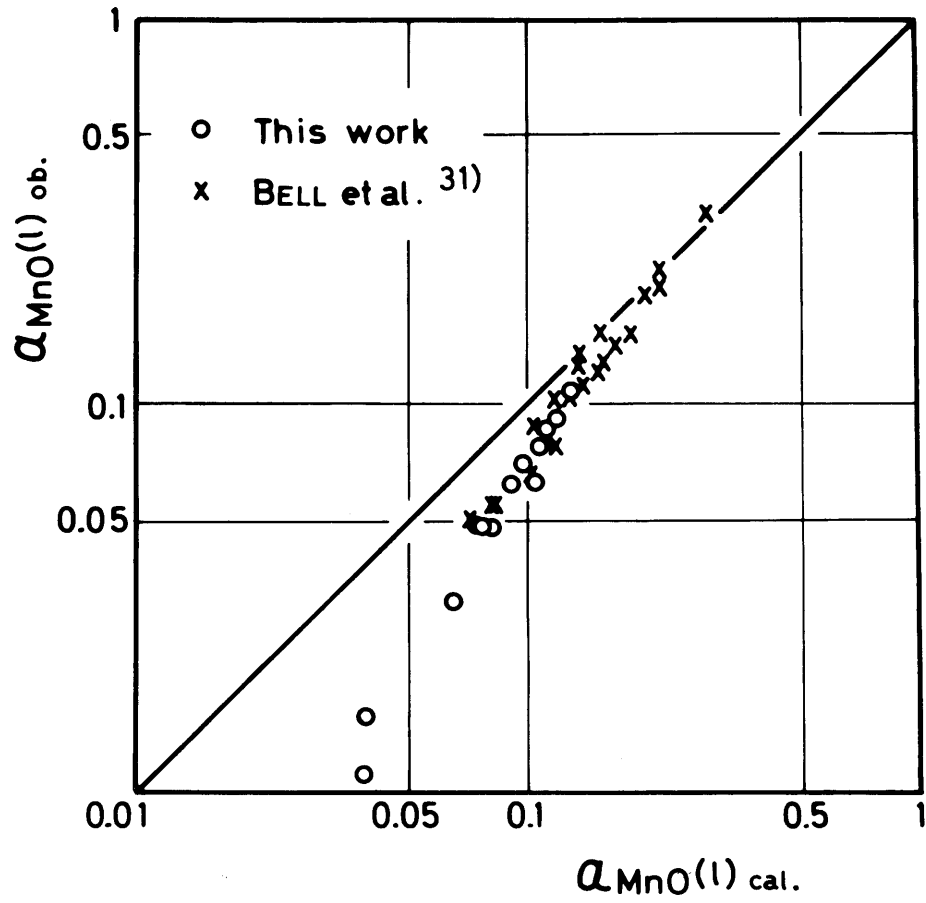


Fig.2-11 Comparison of $a_{\text{MnO}}(l)$ observed with $a_{\text{MnO}}(l)$ calculated by quadratic formalism.

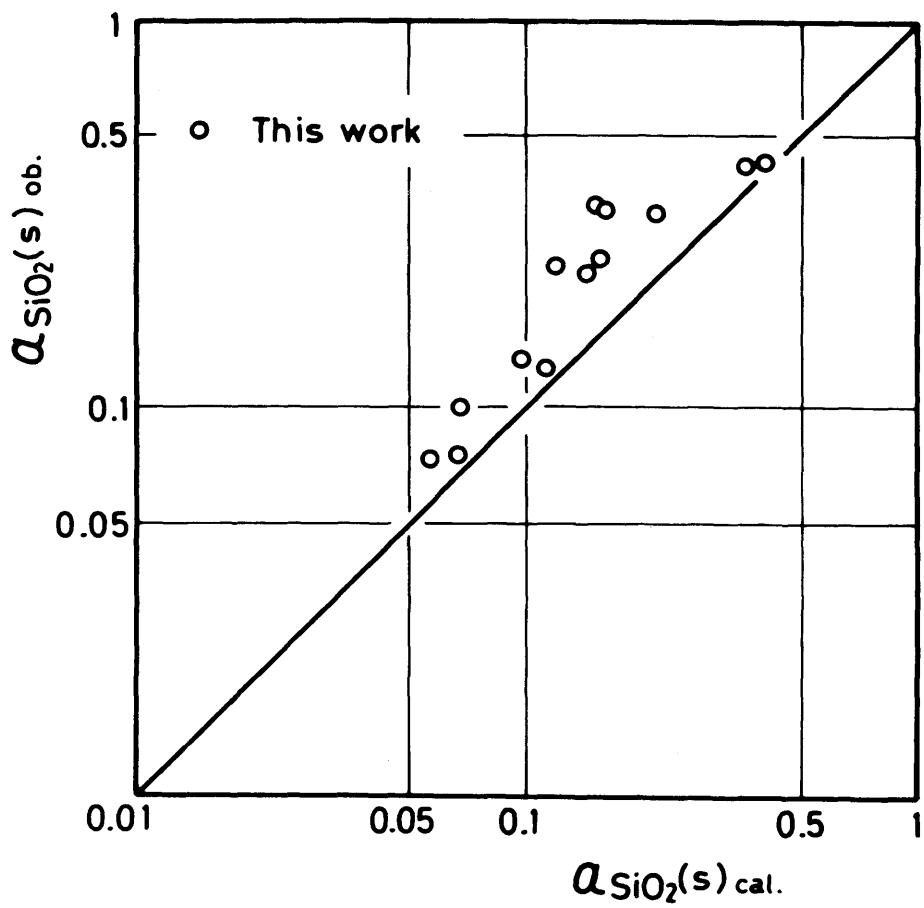


Fig.2-12 Comparison of $a_{\text{SiO}_2}(\text{s})$ observed with $a_{\text{SiO}_2}(\text{s})$ calculated by quadratic formalism.

線を計算すると、 $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 系で N_{SiO_2} が 0.7 以下の組成ですでに $a_{SiO_2}(s) = 1$ となり、*Muan and Osborn*⁸⁾ の状態図で示されるような、 $MnO-SiO_2$ に Al_2O_3 がわずかに加わることによりおこる急激な SiO_2 の溶解度の増加の傾向は表現できない。これは、*Lumsden* の考えたモデルが、実際のスラグの構造と合わないためと考えられる。

このように、 $MnO-SiO_2-Al_2O_3-FeO$ 系スラグの各成分の活量を、シリケートスラグの構造モデルとむすびつけて、数式表示することはできなかったので、前章において *Gibbs-Schuhmann* の関係から求めた $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 系の活量線図を、本実験結果をもちいて修正するにとどめた (Fig. 2-13)。 Al_2O_3 、*Galaxite* および *Mullite* の液相線は、本実験の平衡スラグ組成 (Fig. 2-3) から決定し、直線近似で示した。また、 SiO_2 の等活量線は、前章においてほとんど直線であると計算されており、 Al_2O_3 の液相線上における点と、 $MnO-SiO_2$ 系においてこれと SiO_2 の活量が等しい組成点とを直線でむすんだ。

以上のように、 $MO-SiO_2$ 型の二成分系シリケートスラグの成分酸化物の熱力学的活量と錯アニオンの構造に関する従来の知見は、これを3成分以上の多成分系スラグにまで拡張するにはなお不備な点が多い。今後のこの分野における研究の進展を期待するものであるが、本研究結果はその基礎的資料となるであろう。

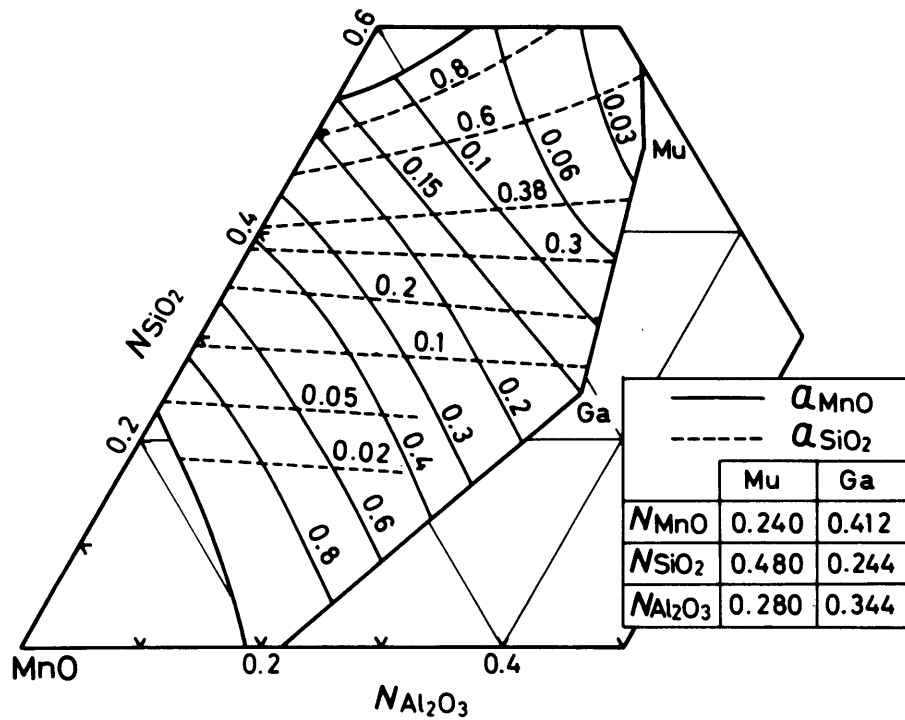


Fig.2-13 Iso-activity lines for MnO and SiO₂ in MnO-SiO₂-Al₂O₃ system at 1550°C.

2.4 結言

反応容器にアルミナ管を用い、 $MnO-SiO_2-Al_2O_3-FeO$ 系スラグと溶鋼との平衡を $1550^\circ C$ にて測定した。

スラグは Al_2O_3 共存組成であり、 FeO 濃度は $3 mol\%$ 以下であった。

メタル組成から求めたスラグ中の MnO および SiO_2 の活量は、 $(N_{MnO} + N_{FeO}) / N_{SiO_2}$ 比が $0.5 \sim 1.3$ の組成においては、この比に対してともに直線関係を示した。

Al_2O_3 および Mullite 共存のスラグ中の $a_{SiO_2(s)}$ は 0.42 、 Al_2O_3 および Galaxite 共存のスラグ中の $a_{MnO(s)}$ は 0.15 であった。

Al_2O_3 が共存する状態のスラグと平衡する溶鋼組成について検討した。 Mn と Si の濃度の和が $1 wt\%$ の組成の溶鋼中の平衡酸素濃度を求めたところ、前章の実験結果とよく合う結果が得られた。

本実験結果から、 $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 3成分系における $1550^\circ C$ の、 Al_2O_3 、Mullite および Galaxite の液相線を決定し、前章において熱力学的考察により得られた、 MnO および SiO_2 の等活量線図を修正した。

文 献

- 1) 川和高穂、大久保益太：鉄と鋼，53 (1967)，
P. 1569
- 2) 向井楠宏、坂尾弘、佐野幸吉：金属学会誌，32
(1968)，P. 1155
- 3) P. H. Lindon and J. C. Billington：Trans. Met.
Soc. AIME，245 (1969)，P. 1775
- 4) J. Andersson：Jernkont. Ann.，154 (1970)，
P. 429
- 5) R. A. Sharma and F. D. Richardson：Trans. Met.
Soc. AIME，233 (1965)，P. 1586
- 6) 日本學術振興会：鉄鋼迅速分析法 続，
(1966)，P. 349 [丸善]
- 7) 学振製鋼19委員会：鉄鋼化学分析全書 第10巻、
(1963)，P. 12，P. 16 [日刊工業新聞社]
- 8) A. Muan and E. F. Osborn：Phase equilibria
among oxides in steelmaking，(1965)，P. 127
[Addison - Wesley]
- 9) R. B. Snow：J. Amer. Ceram. Soc.，26 (1943)，
P. 11
- 10) 学振製鋼19委員会：製鋼反応の推奨平衡値，
(1968)，P. 40，P. 73，P. 74，P. 126 [日刊工業
新聞社]；
J. B. Gero, T. B. Winkler and J. Chipman：

- Trans. AIME, 188 (1950), p. 341
- 的場幸雄、郡司好喜、桑名武：鉄と鋼，45(1959)，
p. 1328
- C. R. Taylor and J. Chipman : Trans. AIME, 154
(1943), p. 228
- 11) 向井楠宏、内田秋夫：鉄と鋼，60(1974)，p. 325
 - 12) R. Schukmann, Jr.: Acta Met., 3(1955), p. 219
 - 13) 日本化学会：奥馬喰化学講座 続1，(1966)，p. 479
[丸善]
 - 14) A. C. Cooper, D. A. R. Kay and J. Taylor : Trans.
Brit. Ceram. Soc., 60 (1961), p. 124
 - 15) R. H. Rein and J. Chipman : Trans. Met. Soc.
AIME, 233 (1965), p. 415
 - 16) JANAF Thermochemical Tables ; (1965),
The Thermal Research Laboratory, Dow Chemical
Co., Midland, Michigan
 - 17) 三本木貢治、大森康男：金属学会誌，21(1957)，
p. 296
 - 18) 坂上六郎、川崎千歳、鈴木いせ子、佐藤圭司：
鉄と鋼，55(1969)，p. 550
 - 19) 鈴木鼎、萬谷志郎、不破祐：鉄と鋼，56(1970)，
p. 20
 - 20) N. Lindskog and H. Sandberg : Scand. J. Met.,
2(1973), p. 71

- 21) 丸橋茂昭：鉄と鋼，57(1971)，P.891
- 22) 藤田春彦、丸橋茂昭：鉄と鋼，56(1970)，P.830
- 23) C. R. Masson：Proc. Roy. Soc.，A287(1965)，
P.201
- 24) C. R. Masson, I. B. Smith and S. G. Whiteway：
Can. J. Chem.，48(1970)，P.1456
- 25) M. L. Kapoor and M. G. Froberg：Arch. Eisen-
hüttenw.，41(1970)，P.1035
- 26) M. G. Froberg and M. L. Kapoor：Stahl u. Eisen，
91(1971)，P.182
- 27) A. K. Lakiri：Trans. Faraday Soc.，67(1971)，
P.2952
- 28) T. Yokokawa and K. Niwa：Trans. JIM，10
(1969)，P.3
- 29) T. Yokokawa and K. Niwa：Trans. JIM，10
(1969)，P.81
- 30) J. Lumsden：Physical Chemistry of Process
Metallurgy Part 1，(1961)，P.165
[Interscience Publishers]
- 31) I. D. Sommerville, I. Ivanchev and H. B. Bell：
International Symposium on Metallurgical
Chemistry, II Applications in Ferrous Meta-
llurgy, July 19th 1971, Sheffield Univ.
- 32) O. Kubaschewski, E. L. Evans and C. B. Alco-

ck: Metallurgical thermochemistry, 4th ed.,
(1967) [Pergamon Press Ltd.]

- 33) H. Schenck, N. G. Schmahl and A. K. Biswas:
Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 517

第3章 固液平衡温度における δ -鉄中の MnおよびSiの活量

3.1 緒言

鋼中に存在する非金属介在物は、製品に至るまでの種々の熱処理過程によりその組成および形態を変化することが知られている¹⁾。介在物のこれらの挙動を明確にするためには、凝固後の鋼中に含有される脱酸素元素など諸元素ならびに介在物の熱力学的性質を定量的に知ることが必要である。

第1章および第2章では、鋼のMn-Si-Al系複合脱酸素において生成する脱酸素生成物について研究し、その熱力学的性質を明らかにした。その結果は鋼の凝固後における介在物に対しても適用できる資料のひとつとなる。

一方、固体鉄中の脱酸素元素の熱力学的性質については、Cは別として、溶鉄にくらべてその報告はきわめて少ない。

本章においては、溶鋼の脱酸素元素として広く用いられているMnとSiをとりあげ、Fe-Mn-Si系合金について固相と液相の間の溶質の分配平衡を測定し、分配比と組成の関係から δ -鉄中のMnおよびSiに関する熱力学的パラメータを決定した。

3.2 実験方法

3.2.1 実験装置

実験装置は第1章と同様である。

3.2.2 試料作成

第1章と同様、電解鉄をアルミナるつぼ($Al_2O_3 > 99\%$)に入れ、高周波誘導加熱により溶融し、 $Ar-H_2(1:1)$ 混合ガス気流で1時間脱酸したのち、所定量の電解Mnおよび金属Siを添加して合金を溶製する。これを石英管内に吸上げ、水中に急冷して試料を作製し、 $6\phi \times 80\text{mm}$ の寸法に仕上げる。合金組成は、 $Si < 2\%$ 、 $Mn < 2.6\%$ である。

3.2.3 実験手順

第1章の場合と同様にして、固相-液相間の溶質の分配平衡を測定した。

合金試料を一端封じのアルミナ管に入れ、反応管部を組立てる。管内を精製Arで置換したのちアルミナ管を炉内に挿入し、試料の下部は溶融するが上部は固体のまま残り固-液両相が共存するような位置にセットする。実験中精製Arを反応管内外に通して試料の酸化を防ぎ、所定時間保持した後試料を炉からとり出し水中急冷する。

得られた試料を精密切断機により縦割りし、中心軸を含む縦断面をバフ研磨ののち、試料各部のMnおよびSiの濃度をEPMAにより定量分析する。さらに、試料の溶融部分については各成分元素の化学分析を行なう。分析方法はつぎのとおりである。

(1) Mn: 吸光光度法 (JIS-G 1213)

(2) Si : モリブデン青吸光光度法 (JIS - G 1212)

(3) O : アルゴン融解自動電量滴定法
(クーロマチック “ O ”)

EPMA点分析により得られた試料の濃度プロフィールによれば、固液界面近傍の固相中(未溶融部)の溶質濃度がほぼ一定の領域は数mmであったため、固相部分の化学分析は行わなかった。

3.3 実験結果

3.3.1 反応保持時間

同一組成の合金試料について反応保持時間のみを変えた一連の実験を行ない、EPMA定量分析により固液界面の形状およびMn、Siの固液分配比の変化を調べた。この結果、界面形状がほぼ平坦となり分配比も一定値となるためには、試料を5時間保持すれば十分であることが確認された。したがって反応保持時間はすべて5時間とした。

3.3.2 平衡温度

EPMA分析により決定された試料中の固液界面の位置と炉内の温度分布とから固液界面の温度を求め、これを平衡温度とした。この平衡温度 t_e ($^{\circ}\text{C}$)と液相組成との関係を調べたところ、次式で示す関係が得られた。

$$t_e(^{\circ}\text{C}) = 1538 - 4.73 [\% \text{Mn}(l)] - 11.4 [\% \text{Si}(l)] \quad (3-1)$$

文献のFe-MnおよびFe-Si両2成分系状態図によれば、

Fe側の液相線のそれぞれの勾配（後出 Table 3-5 参照）は、(3-1)式の係数とかなりよく一致する。したがって Fe-Mn-Si系合金の液相線温度が、Fe-Mn、Fe-Si 両二成分系状態図の液相線の勾配により近似的に表わされることがわかる。

3.3.3 固液平衡分配比の決定

試料断面の固液界面部分の固相および液相中の Mn、Si の濃度を EPMA 定量分析により測定し、これより固液平衡分配比、 $L_{Mn} = [\%Mn(s)] / [\%Mn(l)]$ 、 $L_{Si} = [\%Si(s)] / [\%Si(l)]$ を決定した。EPMA 分析値（未補正）と化学分析値とは一致しないが、両者の比は本研究の測定範囲内では濃度に依存せず一定しており、分配比の決定には EPMA 分析値をそのまま使用した。また濃度の絶対値としては、液相組成としては化学分析値をとり、固相組成は液相濃度に分配比を乗じて決定した。EPMA 分析値には ±4% の相対誤差が含まれており、決定した分配比には最大 ±8% の誤差がみこまれる。Table 3-1 に結果を示す。表から明らかのように、Fe-Si、Fe-Mn 合金に Mn もしくは Si が加わることにより L_{Si} 、 L_{Mn} はともに大きくなる。これより Mn と Si との間には相互作用が存在することが推察される。

3.4 考察

3.4.1 解析原理

厳密に言えば本系は Fe-Mn-Si-O₄ 成分系であるが、

Table 3-1 Equilibrium distribution ratio between liquid and solid
in Fe-Mn-Si alloys.

No.	Composition of liquid iron alloy			Distribution ratio		t_e (°C)
	Mn (%)	Si (%)	O (ppm)	L_{Mn}	L_{Si}	
K-15	0	1.990	9	—	0.72	1517
K-19	0	1.967	9	—	0.73	1515
K-6	0.26	0.660	14	0.77	0.73	1531
K-25	0.32	0.762		0.75	0.76	1524
K-10	0.43	0.582	13	0.74	0.73	1529
K-8	0.47	0.432	18	0.74	0.68	1534
K-7	0.52	0.431	20	0.74	0.75	1532
K-23	0.64	0.690		0.73	0.74	1527
K-21	0.67	0.237	30	0.75	0.77	1523
K-22	1.01	0	34	0.71	—	1534
K-13	2.56	0	19	0.73	—	1527
K-12	2.62	0	19	0.70	—	1526

Table 3-1に示すように液相中の酸素濃度はかなり低く、固相中の酸素濃度はこれよりさらに低いものと考えられる。よってここではFe-Mn-Si系成分系として解析をおこなう。

Fe-Mn-Si系に対して、固液平衡に関する溶媒の化学ポテンシャル式から導かれる次式を適用する。

$$\frac{L_f(T_0 - T)}{R \cdot T_0 \cdot T} = \ln \frac{N_{Fe(s)}}{N_{Fe(l)}} \quad (3-2)$$

L_f : 純鉄の溶融熱 (cal/mol)

R : 気体定数 1.987 cal/mol·K

T_0 : 純鉄の溶融温度 1811 K

$N_{Fe(s)}$: 温度 T (K)における固相中の鉄のモル分率

$N_{Fe(l)}$: 温度 T (K)における液相中の鉄のモル分率

この式を用い、Table 3-1に示す全測定値から純鉄の溶融熱を求めると、

$$L_f = 3640 \pm 980 \text{ cal/mol}$$

となる。この値は Orr and Chipman²⁾がFeの熱力学的関数において採用した値 $3300 \pm 100 \text{ cal/mol}$ とかなりよく一致する。

つぎにFe-Mn-Si系について液相中のMn(l)と固相中のMn(s)との平衡を考えると次式が成立する。

$$\frac{\Delta G_{f, Mn}^{\circ}}{R \cdot T} = \ln \frac{\gamma_{Mn(s)} \cdot N_{Mn(s)}}{\gamma_{Mn(l)} \cdot N_{Mn(l)}} \quad (3-3)$$

$\Delta G_{f, Mn}^{\circ}$: Mnの溶融自由エネルギー変化

$$3500 - 2.31T \text{ (cal/mol)}^{3)}$$

$\gamma_{Mn}(s)$ 、 $\gamma_{Mn}(l)$: 固相中および液相中のMnの
活量係数

$N_{Mn}(s)$ 、 $N_{Mn}(l)$: 固相中および液相中のMnの
モル分率

(3-3)式において、活量の標準状態は、液相中のMnの場合には液体純Mn、固相の場合には固体純Mn(δ)をとる。

$\gamma_{Mn}(s)$ および $\gamma_{Mn}(l)$ に対して Wagner⁴⁾ による展開の一次近似を適用すると(3-3)式はつぎのようになる。

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_{f, Mn}^{\circ}}{R \cdot T} &= \ln \left(\frac{N_{Mn}(s)}{N_{Mn}(l)} \right) + \ln \left(\frac{\gamma_{Mn}(s)}{\gamma_{Mn}(l)} \right) \\ &+ \epsilon_{Mn}^{Mn}(s) \cdot N_{Mn}(s) - \epsilon_{Mn}^{Mn}(l) \cdot N_{Mn}(l) \\ &+ \epsilon_{Mn}^{Si}(s) \cdot N_{Si}(s) - \epsilon_{Mn}^{Si}(l) \cdot N_{Si}(l) \end{aligned} \quad (3-4)$$

ここにおいて ϵ_j^i は i - j 元素間の相互作用母係数、 γ_i° は無限希薄溶体における i 元素の活量係数である。

Si に関しても(3-4)式と同様の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_{f, Si}^{\circ}}{R \cdot T} &= \ln \left(\frac{N_{Si}(s)}{N_{Si}(l)} \right) + \ln \left(\frac{\gamma_{Si}(s)}{\gamma_{Si}(l)} \right) \\ &+ \epsilon_{Si}^{Si}(s) \cdot N_{Si}(s) - \epsilon_{Si}^{Si}(l) \cdot N_{Si}(l) \\ &+ \epsilon_{Si}^{Mn}(s) \cdot N_{Mn}(s) - \epsilon_{Si}^{Mn}(l) \cdot N_{Mn}(l) \end{aligned} \quad (3-5)$$

$\Delta G_{f, Si}^{\circ}$: Si の溶融自由エネルギー変化

$$12110 - 7.18T \text{ (cal/mol)}^{3)}$$

なお式中の記号はMnの場合に準ずる。

これらの式に既知の熱力学的パラメーターの値を代入して測定結果を解析することにより δ -鉄中の Mn、Si に関する熱力学的パラメーターの値を推算する。(3-4)、(3-5)式において、現在までのところ未知のパラメーターは $\gamma_{Mn}^0(s)$ 、 $\epsilon_{Mn}^{Mn}(s)$ および $\epsilon_{Mn}^{Si}(s)$ ($=\epsilon_{Si}^{Mn}(s)$) である。

3.4.2 Fe-Mn-Si系 溶融合金に関する熱力学的パラメーター

この方法では、別個の測定で得られた多くの熱力学的パラメーターの値を測定値と組合せて解析を行うため、各数値の選択には十分注意する必要がある。そこでまず必要となる熱力学的パラメーターの値の文献値の検討を試みた。なお相互作用母係数 ϵ_j^i 、 ϵ_i^j および助係数 e_j^i 、 e_i^j 相互間の変換には希薄溶体において得られるつぎの関係を用いた。

$$e_j^i = (M_j / M_i) \cdot e_i^j + (1/230) \{1 - (M_j / M_i)\} \quad (3-6)$$

$$\epsilon_j^i = 230 (M_i / M_{Fe}) \cdot e_j^i + \{1 - (M_i / M_{Fe})\} \quad (3-7)$$

$$\epsilon_j^i = \epsilon_i^j \quad (3-8)$$

ここにおいて、 M_i 、 M_j および M_{Fe} はそれぞれ i 、 j および Fe 元素の原子量である。

(1) Fe-Mn系

溶融 Fe-Mn 合金に関する報告は Table 3-2 に示すように、かなり多い。この系は構成元素間の相互作用が小さ

Table 3-2 Activity coefficient and interaction parameter of Mn in liquid Fe-Mn alloy.

Investigator	$\gamma_{\text{Mn}}^{\circ}(l)_{1600^{\circ}\text{C}}$	$\epsilon_{\text{Mn}}^{\text{Mn}}(l)_{1600^{\circ}\text{C}}$	Method
Körber & Oelsen ⁵⁾ (1932)	1	0	Deoxidation equilibrium
Turkdogan & Pearson ⁶⁾ (1953)	1	0	Deoxidation equilibrium
Sanbongi & Ohtani ⁷⁾ (1955)	1 (1590°C)	0 (1590°C)	E M F
Chipman & Elliott ⁸⁾ (1963)	1	0	Estimation
Hultgren et al. ⁹⁾ (1963)	1.38 (1590°C)	-0.64* (1590°C)	Estimation
Elliott et al. ¹⁰⁾ (1963)	1.3 (1590°C)	-0.5* (1590°C)	Estimation
Chipman ¹¹⁾ (1964)	1	0	Estimation
Schultz et al. ¹²⁾ (1966)	1 (1538°C)	0 (1538°C)	Vapor transport
Schwerdtfeger ¹³⁾ (1967)	1.2*	-0.3*	E M F
Hultgren et al. ¹⁴⁾ (1973)	1.33 (1590°C)	-0.57* (1590°C)	Estimation
Steiler et al. ¹⁵⁾ (1973)	1.47	-0.7	Vapor transport
Janke & Fischer ¹⁶⁾ (1976)	—	0.786	E M F
Arita & Pierre ¹⁷⁾ (1976)	0.667	7.3	Vapor transport

* Estimation in this work

いたためか、理想溶体、正偏移あるいは負偏移とすべての場合を含んでいる。

これらの結果によれば、Fe-Mn溶液を理想溶体として取扱うことも考えられるが、ここでは信頼しうる測定結果の多くが正偏移を示すことから、Hultgren et al. (1973)¹⁴⁾の推奨値を採用することにした。すなわち彼らは溶融Fe-Mn合金を正則溶体としてあつかっているので

$$\ln \gamma_{Mn}^{\circ}(l) = 531/T \quad (3-9)$$

$$\epsilon_{Mn}^{Mn}(l) = -1062/T \quad (3-10)$$

(2) Fe-Si系

溶融Fe-Si合金に関しては、Table 3-3に示すように多くの報告がある。一般に、この系では個々の研究者の測定値のばらつきにくらべて、測定者間のばらつきが著しく、測定値の系統誤差が大きいことが特徴である。

学振推奨値³⁴⁾のもとになった的場、郡司、桑名²²⁾による $\epsilon_{Si}^{Si}(l)$ の値は、他のものにくらべてかなり大きい。丹羽ら²⁷⁾は、この理由として彼らの結果には副反応によるSiO生成の影響があると述べている。*

従来の文献値の検討は多くの人によって行われているが、比較的新しいところではWoolley and Elliott³¹⁾ならびに

* 的場らによる $K'_{Si} = [\%Si] \cdot [\%O]^2$ は十分信頼できる。彼らによる $K_{Si} = a_{Si} \cdot a_O^2$ から K'_{Si} を求める場合には、彼らによるパラメーターを用いる必要がある。

Table 3-3 Activity coefficient and interaction parameter of Si in liquid Fe-Si alloy.

Investigator	$r_{Si}^o(1)_{1600^{\circ}C}$	$\epsilon_{Si}^{Si}(1)_{1600^{\circ}C}$	Method
Gokcen & Chipman ¹⁸⁾ (1952)	7.7×10^{-3}	—	Deoxidation equilibrium
Sanbongi & Ohtani ¹⁹⁾ (1953)	1.3×10^{-2} (1520°C)	—	E M F
Chipman et al. ²⁰⁾ (1954)	7.2×10^{-3}	3.4 *	Ag-Fe distribution
Ohtani ²¹⁾ (1955)	4.3×10^{-3} (1540°C)	12* (1540°C)	E M F
Matoba et al. ²²⁾ (1959)	1.1×10^{-2}	37	Fe-SiO ₂ -H ₂ /H ₂ O equilibrium
Chipman & Pillay ²³⁾ (1961)	—	36	Fe-SiO ₂ -H ₂ /H ₂ O equilibrium
Syui Tszen-Tzsi et al. ²⁴⁾ (1961)	—	17.8	Vapor pressure
Chipman & Elliott ⁸⁾ (1963)	1.1×10^{-3}	—	Estimation
Chipman & Baschwitz ²⁵⁾ (1963)	1.25×10^{-3}	13	Ag-Fe distribution
Turkdogan et al. ²⁶⁾ (1963)	1.26×10^{-3}	14	Ag-Fe dist. & Si ₃ N ₄ equilibrium
Niwa & Shinmei ²⁷⁾ (1963)	7.0×10^{-4}	10	Estimation
Smith & Taylor ²⁸⁾ (1964)	8.5×10^{-4} *	13.2 *	Ag-Fe dist. & SiO ₂ + 2C = Si + 2CO
Schwerdtfeger & Engell ²⁹⁾ (1964)	2.5×10^{-3} *	9.3 *	E M F
Murakami et al. ³⁰⁾ (1967)	—	17	Ag-Fe distribution
Woolley & Elliott ³¹⁾ (1967)	1.35×10^{-3}	12.7	Heat of mixing & estimation
Fruehan ³²⁾ (1970)	4.75×10^{-3}	9.8	E M F
Sakao et al. ³³⁾ (1971)	—	9.1 (1560°C)	Fe-SiO-H ₂ -H ₂ O equilibrium
Hultgren et al. ¹⁴⁾ (1973)	1.32×10^{-3}	8 *	Estimation

* Estimation in this work

Hultgren et al.¹⁴⁾によるものがある。Woolley and Elliottは、自身らによる混合熱の測定値を用いて γ 関数による整理を行ない、つぎの結果を報告している。

$$\ln \gamma_{Si}^0(l) = -15820/T + 1.84 \quad (3-11)$$

$$E_{Si}^{Si}(l) = 4000/T + 10.6 \quad (3-12)$$

また Hultgren et al. は、 $\gamma_{Si}^0(l)$ についてはこれとほぼ同じ値を推奨しているが、 $E_{Si}^{Si}(l)$ についてはやや小さい値をとっている。最近の Fruehan³²⁾ ならびに Sakao et al.³³⁾ の値がこれとよく一致しているのは注意すべきである。

本研究では、 $\gamma_{Si}^0(l)$ については Woolley and Elliott³¹⁾ による値、また $E_{Si}^{Si}(l)$ については Woolley and Elliott ならびに Sakao et al.³³⁾ によるつぎの値を採用することにした。

$$E_{Si}^{Si}(l) = 9.1 \quad (3-13)$$

(3) Fe-Mn-Si系

小島ら³⁵⁾ および Narita et al.³⁶⁾ は、 SiO_2 飽和スラグと Fe-Si-Mn-O 系 溶融鉄合金間の平衡測定を行ない、その結果から $e_{Si}^{Mn}(l)$ を求め、それぞれ 0.281 (1550~1650°C) および 0.051 (1600°C) を得た。これらの値を $E_{Si}^{Mn}(l)$ に換算すると、小島らの値は 63.6、Narita et al. の値は 11.6 となる。一方、向井と内田³⁷⁾ は closed chamber method により 溶融鉄合金中の Mn の活量係数におよぼす第3元素の影響を測定し、 $e_{Mn}^{Si}(l)$ として次式の結果を得た。

$$e_{Mn}^{Si}(l) = -1838/T + 0.964 \quad (1545 \sim 1620^\circ C) \quad (3-14)$$

これを $\varepsilon_{Si}^{Mn}(l)$ に換算すると

$$\varepsilon_{Si}^{Mn}(l) = -212600/T + 112.0 \quad (3-15)$$

となり、小島らや *Narita et al.* の値に対して負の小さな値 (1600 °C で $\varepsilon_{Si}^{Mn}(l) = -1.5$) となる。

スラグ-メタル間の平衡関係から $e_{Si}^{Mn}(l)$ を求める場合は、別個の測定で得られた $e_{Si}^{Si}(l)$ 、 $e_{O}^{O}(l)$ 、 $e_{Si}^{Si}(l)$ 、 $e_{O}^{Mn}(l)$ など、多くの測定値の誤差の累積を考慮しなければならない。これに対して向井ら³⁷⁾の方法は、測定法が直接簡明なため、このような誤差の入る余地が小さい点ですぐれた方法といえる。すでに久保と坂尾³⁸⁾が指摘し、*Sigworth and Elliott*³⁹⁾が推奨したように、 $\varepsilon_{Si}^{Mn}(l)$ は 0 に近い値が妥当なものと考えられる。以上のことを考慮して、 $\varepsilon_{Si}^{Mn}(l)$ の値には向井ら³⁷⁾の値 (3-15) 式を使用することにした。

3.4.3 δ-鉄中の Mn、Si に関する熱力学的パラメーター

(1) $\varepsilon_{Mn}^{Mn}(s)$ および $\ln \gamma_{Mn}^{\circ}(s)$

Fe-Mn 2成分系の測定値に対して (3-4) 式を適用し変形すると (3-4.1) 式となる。

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{Mn}^{\circ}(s) + \varepsilon_{Mn}^{Mn}(s) \cdot N_{Mn}(s) \\ = \Delta G_{f, Mn}^{\circ} / R \cdot T - \ln (N_{Mn}(s) / N_{Mn}(l)) \\ + \ln \gamma_{Mn}^{\circ}(l) + \varepsilon_{Mn}^{Mn}(l) \cdot N_{Mn}(l) \end{aligned} \quad (3-4.1)$$

(3-4.1) 式の右辺は、本研究の測定値および既知の $\Delta G_{f, Mn}^{\circ}$ ならびに (3-9)、(3-10) 式の熱力学的パラメーターを用いれば計算が可能であり、この値と $N_{Mn}(s)$ との関係から $\varepsilon_{Mn}^{Mn}(s)$ および $\ln \gamma_{Mn}^{\circ}(s)$ が求められる。Fig. 3-1 にこの関係を示す

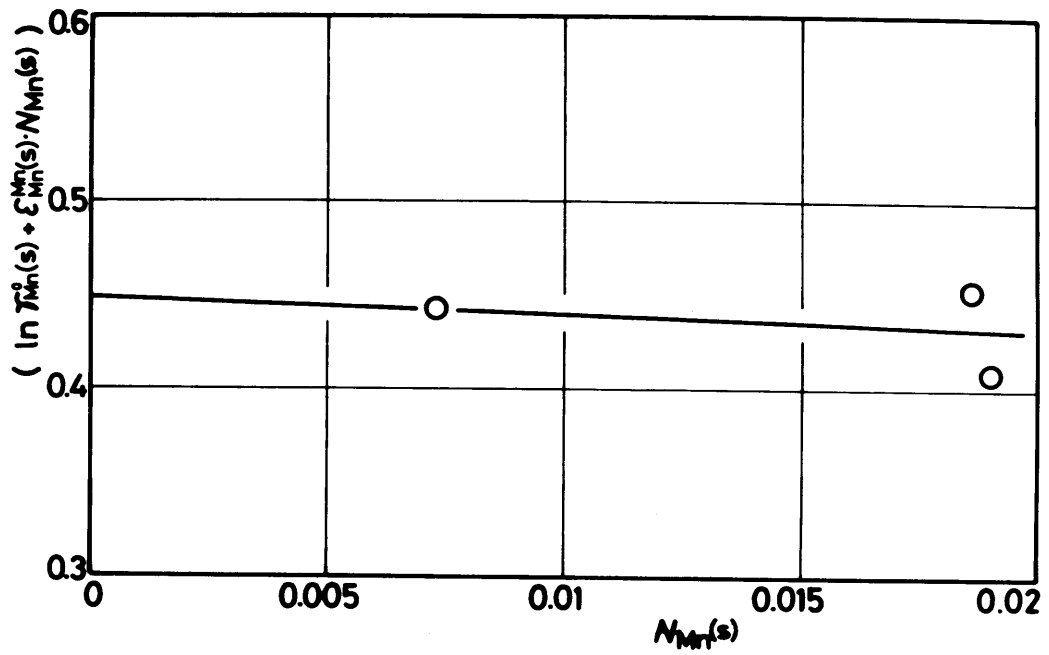


Fig.3-1 Relation between $(\ln \gamma_{Mn}^o(s) + \epsilon_{Mn}^{Mn}(s) \cdot N_{Mn}(s))$ and $N_{Mn}(s)$ in Fe-Mn alloy.

が、この系の測定値は3点で、両者の関係を統計的処理によって求めることができない。そこでここでは低濃度の点を通り、高濃度の2点の間を通る直線で近似することにした。これよりつぎの値が得られる。

$$\begin{aligned} \varepsilon_{Mn}^{Mn}(s) &= -0.9 (\pm 2) \\ \ln \gamma_{Mn}^{\circ}(s) &= 0.45 (\pm 0.08) \end{aligned} \quad (3-16)$$

この結果によれば、Fe-Mn系合金は δ -鉄においても溶融状態の場合と同様に、理想溶体からわずかに正に偏移することがわかる。

(2) $\varepsilon_{Mn}^{Si}(s)$ および $\ln \gamma_{Mn}^{\circ}(s)$

(1)の場合と同様(3-4)式を変形し、

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{Mn}^{\circ}(s) + \varepsilon_{Mn}^{Si}(s) \cdot N_{Si}(s) \\ = \Delta G_{f, Mn}^{\circ} / R \cdot T - \ln (N_{Mn}(s) / N_{Mn}(l)) \\ + \ln \gamma_{Mn}^{\circ}(l) + \varepsilon_{Mn}^{Mn}(l) \cdot N_{Mn}(l) \\ + \varepsilon_{Mn}^{Si}(l) \cdot N_{Si}(l) - \varepsilon_{Mn}^{Mn}(s) \cdot N_{Mn}(s) \end{aligned} \quad (3-4.2)$$

(1)で求めた(3-16)式の $\varepsilon_{Mn}^{Mn}(s) = -0.9$ を用い、Fe-Mn-Si系の測定結果と既知の $\Delta G_{f, Mn}^{\circ}$ 、(3-9)、(3-10)、(3-15)式とから(3-4.2)式の右辺を計算して($\ln \gamma_{Mn}^{\circ}(s) + \varepsilon_{Mn}^{Si}(s) \cdot N_{Si}(s)$)を求める。この値と $N_{Si}(s)$ との関係をプロットするとFig. 3-2のとおりであり、最小自乗法により1次式で解析するとつぎの値が得られる。

$$\begin{aligned} \varepsilon_{Mn}^{Si}(s) &= -13 (\pm 2) \\ \ln \gamma_{Mn}^{\circ}(s) &= 0.44 (\pm 0.08) \end{aligned} \quad (3-17)$$

$\ln \gamma_{Mn}^{\circ}(s)$ の値は前述の(3-16)式の値とよく一致する。

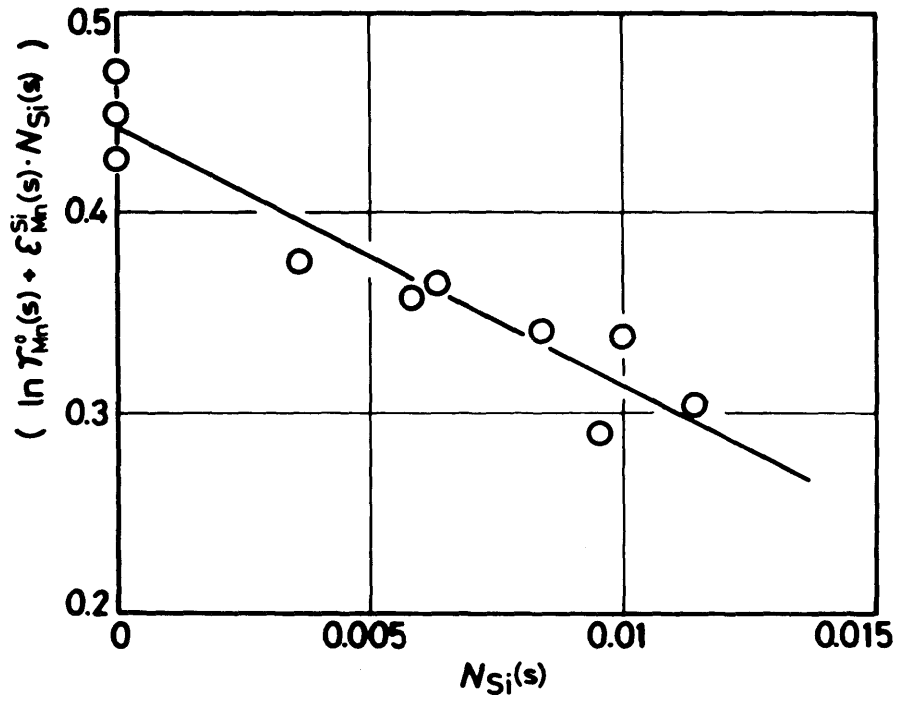


Fig.3-2 Relation between $(\ln \gamma_{Mn}^o(s) + \epsilon_{Mn}^{Si}(s) \cdot N_{Si}(s))$ and $N_{Si}(s)$ in Fe-Mn-Si alloy.

(3) $\varepsilon_{Si}^{Si}(s)$ および $\ln \gamma_{Si}^{\circ}(s)$

δ -鉄中の Si の活量に関しては、EMF 法による Sakao and Elliott⁴⁰⁾ の 1100 ~ 1370 °C における測定と、先に当研究室でおこなった SiO ガスを媒体とする化学平衡を利用した石野ら⁴¹⁾ の 1400 ~ 1495 °C における測定以外に報告はない。

Sakao and Elliott⁴⁰⁾ によれば、 δ -鉄中の Si の活量係数 $\gamma_{Si}(s)$ は

$$\begin{aligned} \log \gamma_{Si}(s) = & (-7070/T + 1.19) \\ & + (18300/T - 6.30) N_{Si}(s) \end{aligned} \quad (3-18)$$

であり、本奥馬喰の平均温度 1527 °C に外挿すると

$$\ln \gamma_{Si}^{\circ}(s) = -6.30, \quad \varepsilon_{Si}^{Si}(s) = 8.9 \quad (3-19)$$

となる。一方、石野ら⁴¹⁾ によれば

$$\begin{aligned} \log \gamma_{Si}(s) = & (-3230/T - 1.15) \\ & + (23400/T - 8.67) N_{Si}(s) \end{aligned} \quad (3-20)$$

であり、同じく 1527 °C に外挿すると

$$\ln \gamma_{Si}^{\circ}(s) = -6.78, \quad \varepsilon_{Si}^{Si}(s) = 9.97 \quad (3-21)$$

となる。

両研究結果を比較すると、 $\gamma_{Si}^{\circ}(s)$ に関してはかなりの差があるものの、 $\varepsilon_{Si}^{Si}(s)$ は測定方法が異なるにもかかわらずかなりよい一致を示している。そこで本研究において測定した Si の固液平衡分配比から δ -鉄中の Si の活量係数を推算し、これらの報告と比較検討を行なった。

Mn の場合と同様に、Si の固液分配平衡に関する (3-5)

式を次式のように変形して解析をおこなう。

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{Si}^{\circ}(s) + E_{Si}^{Si}(s) \cdot N_{Si}(s) \\ = \Delta G_{f, Si}^{\circ} / RT - \ln(N_{Si}(s) / N_{Si}(l)) \\ + \ln \gamma_{Si}^{\circ}(l) + E_{Si}^{Si}(l) \cdot N_{Si}(l) \\ + E_{Si}^{Mn}(l) \cdot N_{Mn}(l) - E_{Si}^{Mn}(s) \cdot N_{Mn}(s) \end{aligned} \quad (3-5.1)$$

$E_{Si}^{Mn}(s)$ には (2) で求めた (3-17) 式の $E_{Mn}^{Si}(s) = -13$ を利用する。溶鋼中の Si に関する $E_{Si}^{Si}(l)$ としては、先に選んだ Woolley and Elliott³¹⁾ の値とともに、Sakao, Kubo and Ishino³³⁾ による 1560°C における値、 $E_{Si}^{Si}(l) = 9.1$ 、を用いた場合についても解析をこころみた。なお Woolley and Elliott は $\gamma_{Si}(l)$ を二次までのパラメーターを用いて表わしており、この場合には (3-5.1) 式の右辺には二次の項 $\rho_{Si}^{Si}(l) \cdot N_{Si}^2(l)$ が加わることになる。

$$\rho_{Si}^{Si}(l) = 39800/T - 26.7 \quad (3-22)$$

本実験の測定値および既知の熱力学的パラメーターを (3-5.1) 式の右辺に代入して求めた $(\ln \gamma_{Si}^{\circ}(s) + E_{Si}^{Si}(s) \cdot N_{Si}(s))$ と $N_{Si}(s)$ との関係は Fig. 3-3 のようになる。この結果を最小自乗法により 1 次式で解析すると、 $E_{Si}^{Si}(l)$ として Woolley and Elliott³¹⁾ の値を用いた場合には

$$(3-5.1) - W - E$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{Si}^{\circ}(s) &= -6.83 (\pm 0.08) \\ E_{Si}^{Si}(s) &= 15.3 (\pm 4.8) \end{aligned} \quad (3-23.1)$$

となり、Sakao, Kubo and Ishino³³⁾ の値を用いた場合には

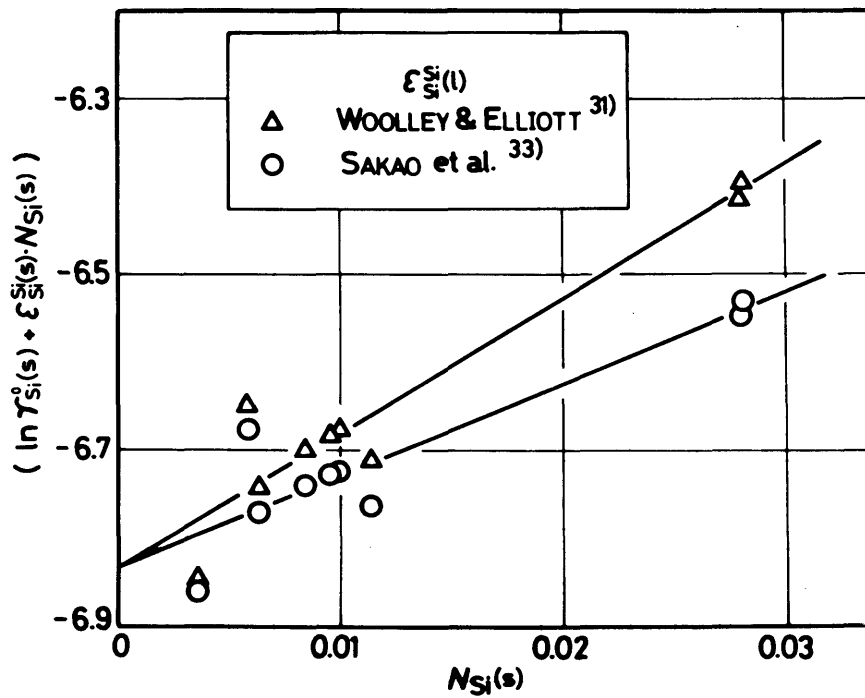


Fig.3-3 Relation between $(\ln \gamma_{Si}^o(s) + \epsilon_{Si}^{Si}(s) \cdot N_{Si}(s))$ and $N_{Si}(s)$ in Fe-Mn-Si alloy.

(3-5.1) - S - K - I

$$\ln \gamma_{Si}^0(s) = -6.83 (\pm 0.08)$$

$$\varepsilon_{Si}^{Si}(s) = 10.4 (\pm 4.7)$$

(3-23.2)

となる。

したがって、 $\varepsilon_{Si}^{Si}(l)$ としてどちらの値を用いても、得られた $\ln \gamma_{Si}^0(s)$ の値には差がなく、石野ら⁴¹⁾の測定結果 -6.78 とよく一致する。 $\varepsilon_{Si}^{Si}(s)$ の場合には、利用した $\varepsilon_{Si}^{Si}(l)$ の値の違いにより得られた結果は大きく異なった値となっており、利用する $\varepsilon_{Si}^{Si}(l)$ の値によっては大きな誤差を生じる可能性のあることがわかる。Sakao, Kubo and Ishino³³⁾による $\varepsilon_{Si}^{Si}(l)$ を用いた場合には、得られた $\varepsilon_{Si}^{Si}(s)$ は石野ら⁴¹⁾の(3-21)式および Sakao and Elliott⁴⁰⁾の(3-19)式と誤差範囲内で一致しており、本実験結果を矛盾なく説明できる値としては(3-23.2)式の結果を採用しなければならない。

しかし、Fe-Mn-Si 3成分系におけるSiの固液平衡分配比から求めた上記の結果にはかなりの誤差がみこまれ、本来ならばFe-Si 2成分系におけるSiの固液平衡分配比の濃度依存性から δ -鉄中のSiの活量係数を推算するのがより好ましいことは言うまでもない。

Table 3-4は、3.4.3においてこのようにして得られた δ -鉄中のMnおよびSiに関する熱力学的パラメーターの値を一括して示す。

Table 3-4 Activity coefficients and interaction parameters of Mn and Si in δ -iron.

Eq. (3-16)	$\epsilon_{\text{Mn}}^{\text{Mn}}(\text{s})$	- 0.9 (\pm 2)	$e_{\text{Mn}}^{\text{Mn}}(\text{s})$	- 0.004	: < 1.9%Mn(s)
Eq. (3-23.2)	$\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(\text{s})$	10.4 (\pm 4.7)	$e_{\text{Si}}^{\text{Si}}(\text{s})$	0.086	: < 1.4%Si(s)
Eq. (3-17)	$\epsilon_{\text{Mn}}^{\text{Si}}(\text{s})$	- 13 (\pm 2)	$e_{\text{Mn}}^{\text{Si}}(\text{s})$	- 0.12	: < 0.6%Si(s)
Eq. (3-17)	$\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Mn}}(\text{s})$	- 13 (\pm 2)	$e_{\text{Si}}^{\text{Mn}}(\text{s})$	- 0.057	: < 0.5%Mn(s)
Eq. (3-17)	$\ln \gamma_{\text{Mn}}^{\circ}(\text{s})^*$	0.44 (\pm 0.08)	L_{Mn}°	0.72 (\pm 0.06)	
Eq. (3-23.2)	$\ln \gamma_{\text{Si}}^{\circ}(\text{s})^{**}$	- 6.83 (\pm 0.08)	L_{Si}°	0.70 (\pm 0.06)	

* Standard state : Pure solid manganese

** Standard state : Pure solid silicon

3.4.4 溶鋼および δ -鉄中のSiの相互作用母係数間の 相関性

盛と一瀬⁴²⁾はFe-N-j 3成分系溶体について1600°Cの e_N^j と1200°Cあるいは1000°Cのオーステナイトにおけるそれらとが置換型元素jに関してはきわめてよい直線関係を示すことを見出した。一方、木村と坂尾⁴³⁾はSiOガスを媒体とする化学平衡を利用して δ -鉄中のSiの活量におよぼすフェライト生成置換型元素V、Cr、MoおよびWの影響を調べ、1400°Cにおける $\epsilon_{Si}^j(s)$ の値を決定した。その結果によれば、溶鋼(1600°C)と δ -鉄(1400°C)の間の ϵ_{Si}^j には、ある程度の相関性の存在が認められた。

そこで本研究において得られた $\epsilon_{Si}^{Mn}(s)$ および $\epsilon_{Si}^{Si}(s)$ とそれらとを比較してみるとFig. 3-4のようになる。またS⁵¹⁾⁵²⁾、N⁵³⁾⁵⁴⁾およびC⁵⁵⁾⁵⁶⁾に関しては、ガスとの平衡により δ -鉄中における各元素の活量におよぼすSiの影響が調べられており、これらから算出した $\epsilon_{Si}^j(s)$ を同図にプロットしてみた。測定温度に差はあるものの、比較的よい相関性を示しているものとみることができる。

盛ら⁴²⁾は、第3元素jが置換型元素の場合にはきわめて高い相関関係を示すが、侵入型元素のCはこの関係から大きくはずれると述べている。Fig. 3-4には置換型、侵入型の双方の値が含まれているが、このような傾向は明瞭には認められない。また文献の $\epsilon_{Si}^S(s)$ 、 $\epsilon_{Si}^O(s)$ の値には図に記入できないほどはずれたもの($\epsilon_{Si}^S(s) = 33.6$ ⁵²⁾、

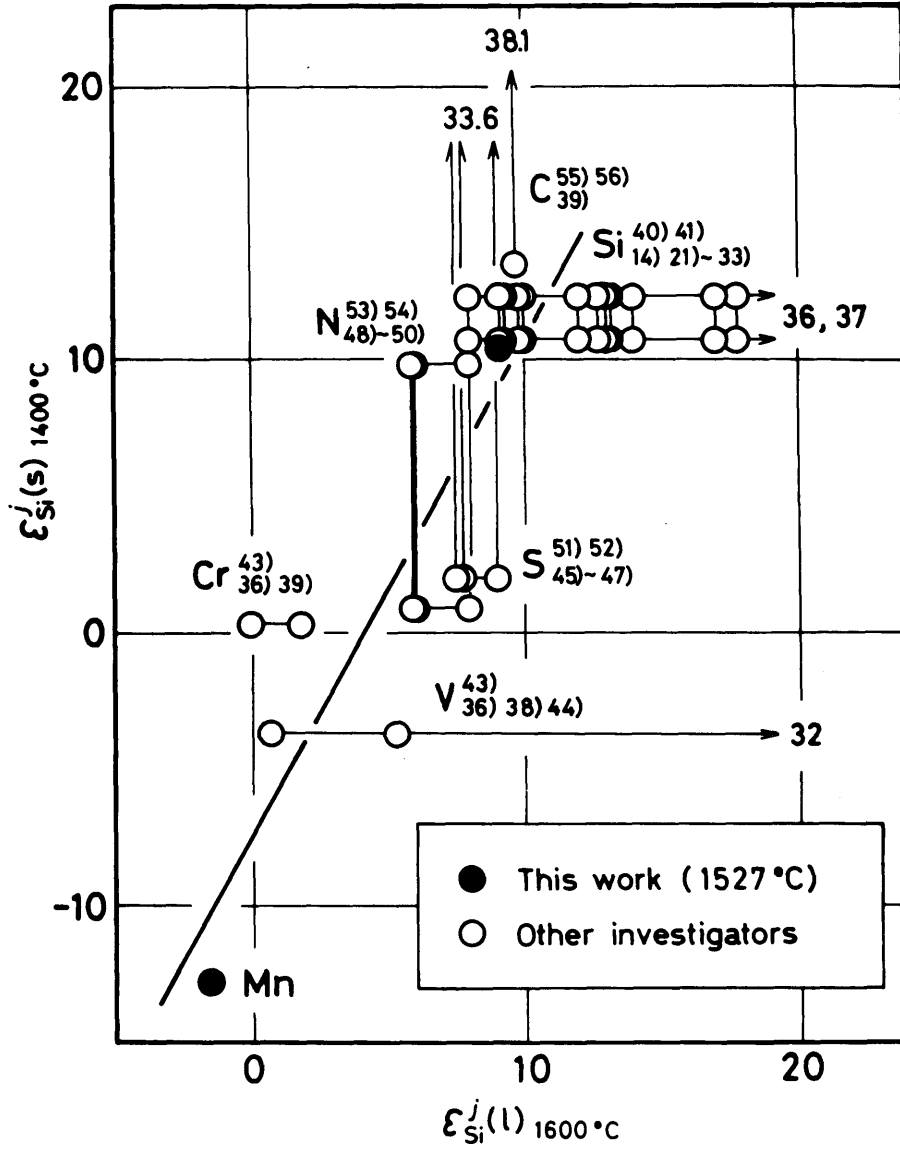


Fig.3-4 Relation between interaction parameters of Si dissolved in liquid iron (at 1600°C) and in δ -iron (at 1400°C).

$\varepsilon_{Si}^0(s) = -927^{57})^*$ もある。 Fig. 3-4 に示した相関性の検討に関してはさらに今後データの蓄積を要する。

3.4.5 Fe-Mn-Si系におけるMn、Siの固液平衡関係の推算式

3.4.3 で決定した δ -鉄中のMnおよびSiに関する熱力学的パラメーターを用いることにより、任意のMn、Si濃度におけるFe-Mn-Si系の固相(δ -鉄)-液相間の平衡関係を推算することが可能である。すなわち次式が成立する。

$$\underline{Mn}(l) = \underline{Mn}(s) \quad (3-24.1)$$

$$\begin{aligned} \log L_{Mn}^{\circ} &= \log ([\%Mn(s)] / [\%Mn(l)]) \\ &+ e_{Mn}^{Mn}(s) \cdot [\%Mn(s)] - e_{Mn}^{Mn}(l) \cdot [\%Mn(l)] \\ &+ e_{Mn}^{Si}(s) \cdot [\%Si(s)] - e_{Mn}^{Si}(l) \cdot [\%Si(l)] \end{aligned} \quad (3-24.2)$$

ここにおいて、 L_{Mn}° は濃度を重量パーセントで表わした無限希薄溶体を活量の基準にとった場合の(3-24.1)式の平衡定数、 $e_j^i(s)$ 、 $e_j^i(l)$ はそれぞれ固相および液相中における相互作用助係数である。

SiについてもMnと同様の関係式が成立する。

$$\underline{Si}(l) = \underline{Si}(s) \quad (3-25.1)$$

$$\begin{aligned} \log L_{Si}^{\circ} &= \log ([\%Si(s)] / [\%Si(l)]) \\ &+ e_{Si}^{Si}(s) \cdot [\%Si(s)] - e_{Si}^{Si}(l) \cdot [\%Si(l)] \end{aligned}$$

* 原論文中の Fig. 6 より $e_0^{Si}(s) = -8.02$ を求め $\varepsilon_{Si}^0(s)$ に換算した。

$$+ e_{Si}^{Mn}(s) \cdot [\%Mn(s)] - e_{Si}^{Mn}(l) \cdot [\%Mn(l)] \quad (3-25.2)$$

(3-4)式と(3-24.2)式、(3-5)式と(3-25.2)式との対応からそれぞれつぎの関係が成立する。

$$\begin{aligned} \ln L_{Mn}^{\circ} &= \Delta G_{f, Mn}^{\circ} / R \cdot T + \ln \gamma_{Mn}^{\circ}(l) \\ &- \ln \gamma_{Mn}^{\circ}(s) \end{aligned} \quad (3-24.3)$$

$$\begin{aligned} \ln L_{Si}^{\circ} &= \Delta G_{f, Si}^{\circ} / R \cdot T + \ln \gamma_{Si}^{\circ}(l) \\ &- \ln \gamma_{Si}^{\circ}(s) \end{aligned} \quad (3-25.3)$$

これらの式に本研究の結果を代入すれば、

$$L_{Mn}^{\circ} = 0.72 (\pm 0.06) \quad (3-24.4)$$

$$L_{Si}^{\circ} = 0.70 (\pm 0.06) \quad (3-25.4)$$

したがって各相互作用助係数の値を(3-24.2)、(3-25.2)式に代入すると、それぞれ(3-24.5)、(3-25.5)式となる。

$$\begin{aligned} \log [\%Mn(s)] &= -0.144 + \log [\%Mn(l)] \\ &+ 0.004 [\%Mn(s)] - (4.69/T) [\%Mn(l)] \\ &+ 0.12 [\%Si(s)] \\ &+ (-1838/T + 0.964) [\%Si(l)] \end{aligned} \quad (3-24.5)$$

$$\begin{aligned} \log [\%Si(s)] &= -0.152 + \log [\%Si(l)] \\ &- 0.086 [\%Si(s)] + 0.074 [\%Si(l)] \\ &+ 0.057 [\%Mn(s)] \\ &+ (-939.6/T + 0.495) [\%Mn(l)] \end{aligned} \quad (3-25.5)$$

T: 固液平衡温度 (K) T = t_e + 273

これらふたつの式と平衡温度推算式(3-1)式とを組合せることにより、任意のMnおよびSi濃度のFe-Mn-Si系溶融鉄合金と平衡する δ -鉄中のMnおよびSi濃度が計算できる。

これらの式によれば、Fe-Mn 2成分系におけるMnの固液平衡分配比 L_{Mn} はMnの濃度に関せず、したがって温度に依存しないで、 $L_{Mn} = 0.72$ でほぼ一定である。これに対して、Fe-Si 2成分系における L_{Si} は、たとえば 0.5% Si(l) で $L_{Si} = 0.715$ 、1% Si(l) で $L_{Si} = 0.725$ 、2% Si(l) で $L_{Si} = 0.741$ となり、Si濃度に依存して変化することがわかる。

鋼中に合金元素として、あるいは不純物として含有される諸元素の偏析は、鋼材品質に悪影響をおよぼすため、各元素の偏析程度の指標となる固液平衡分配比に関しては数多くの報告がある。また平衡状態図の固相線と液相線との関係からも平衡分配比の算出が可能である。2成分系鉄合金におけるMnおよびSiの固液平衡分配比について、本実験結果と文献の値とを比較すると Table 3-5 のようになる。 L_{Mn} の場合は Hume-Rozherg and Buckley⁶¹⁾ および Fischer and Frye⁶³⁾ の値に、 L_{Si} の場合は Übelacker⁶⁸⁾ の値に近い。

表によれば熱分析法などの方法により得られた状態図から計算した平衡分配比に比べ、zone melting 法による測定結果はいくぶん大きめの値となっている傾向が見られる。しかし、Mn、Siに関しては zone melting 法による測定値がすくないこと、各研究者により測定結果にかなりの相違がみられることなどの理由により明確には断定できず、この点に関して

Table 3-5 Comparison of solid-liquid equilibrium distribution ratios of Mn and Si in binary iron alloys.

X	Investigator	Distribution ratio of X		Slope of liquidus line (°C/%X)	Method
		L_X	%X(s)		
Mn	Hansen ⁵⁸ (1958)	0.123	0~0.4	-2.2	Phase diagram
	Tiller ⁵⁹ (1959)	0.15	—	—	Taken from phase diagram
	Fischer & Uberoi ⁶⁰ (1962)	0.80	0.76, 0.77*	—	Zone melting
	Chipman & Elliott ⁸ (1963)	0.90	—	—	Taken from phase diagram
	Elliott et al. ¹⁰ (1963)	0.768	0~10	-4.82	Phase diagram
	Hume-Rothery & Buckley ⁶¹ (1964)	0.734	0~5	-5.19	Thermal analysis
	Ooka et al. ⁶² (1968)	0.85	0.1*	—	Zone melting
	Fischer & Frye ⁶³ (1970)	0.73(±0.04)	0.042~0.22*	—	Zone melting of alloyed steel
	Metals Handbook ⁶⁴ (1973)	0.627	0~4.5	-5.16	Phase diagram
	This work	0.72(±0.06)	0~1.9	-4.73	Solid-liquid equilibrium
Si	Kurnakow & Urasow ⁶⁵ (1922)	0.66	0~2	-11.37	Cooling curve
	Haughton & Becker ⁶⁶ (1930)	0.67	0~3.4	-14.0	Thermal analysis & Quenching
	Osawa & Murata ⁶⁷ (1940)	0.81	5	—	Thermal analysis
	Hansen ⁵⁸ (1958)	0.60	0~1.2	-11.7	Phase diagram
	Tiller ⁵⁹ (1959)	0.7	—	—	Taken from phase diagram
	Fischer & Uberoi ⁶⁰ (1962)	0.85	2.01, 2.03*	—	Zone melting
	Chipman & Elliott ⁸ (1963)	0.83	—	—	Taken from phase diagram
	Elliott et al. ¹⁰ (1963)	0.607	0~3	-13.96	Phase diagram
	Übelacker ⁶⁸ (1967)	0.756	0~2	-11.37	Balance magnétique
	Hoffmann ⁶⁹ (1968)	0.80	0.004~5.1*	—	Zone melting
	Fischer & Frye ⁶³ (1970)	0.77(±0.04)	0.83~3.81*	—	Zone melting of alloyed steel
	Metals Handbook ⁶⁴ (1973)	0.834	0~2.5	-15.83	Phase diagram
	This work	0.70~0.74 (±0.06)	0~1.5	-11.4	Solid-liquid equilibrium

* Initial concentration

はなお今後の検討を要する。

3.5 結言

Fe-Mn-Si系合金について固相と液相との平衡を測定し、MnおよびSiの固液平衡分配比を求めた。

固液平衡温度 t_e ($^{\circ}\text{C}$) は、液相中の Mn、Si の濃度により次式で表わされる。

$$t_e (^{\circ}\text{C}) = 1538 - 4.73 [\% \text{Mn}(\text{l})] - 11.4 [\% \text{Si}(\text{l})]$$

得られた固液平衡分配比と組成の関係から、 δ -鉄中の Mn および Si の活量を求めつぎのような結果を得た。

$$\ln \gamma_{\text{Mn}}^{\circ}(\text{s}) = 0.44 \quad \epsilon_{\text{Mn}}^{\text{Mn}}(\text{s}) = -0.9$$

$$\ln \gamma_{\text{Si}}^{\circ}(\text{s}) = -6.83 \quad \epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}(\text{s}) = 10.4$$

$$\epsilon_{\text{Mn}}^{\text{Si}}(\text{s}) = \epsilon_{\text{Si}}^{\text{Mn}}(\text{s}) = -13$$

活量の標準状態は固体の純 Mn(δ) および Si (*dia.*) である。

この結果から、任意の Mn、Si 濃度の Fe-Mn-Si 系溶融鉄合金と平衡する δ -鉄中の Mn、Si の濃度が計算できる。

$$\begin{aligned} \log [\% \text{Mn}(\text{s})] &= -0.144 + \log [\% \text{Mn}(\text{l})] \\ &\quad + 0.004 [\% \text{Mn}(\text{s})] - (4.69/T) [\% \text{Mn}(\text{l})] \\ &\quad + 0.12 [\% \text{Si}(\text{s})] \\ &\quad + (-1838/T + 0.964) [\% \text{Si}(\text{l})] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log [\% \text{Si}(\text{s})] &= -0.152 + \log [\% \text{Si}(\text{l})] \\ &\quad - 0.086 [\% \text{Si}(\text{s})] + 0.074 [\% \text{Si}(\text{l})] \\ &\quad + 0.057 [\% \text{Mn}(\text{s})] \end{aligned}$$

$$+ (-939.6/T + 0.495) [\%Mn(l)]$$

T : 固液平衡温度 (K) $T = t_e + 273$

文 献

- 1) (例えは) 佐野幸吉、伊藤公允、三輪光司、久田秀夫：
鉄と鋼，54(1968)，No.10，s.513
- 2) R. L. Orr and J. Chipman : *Trans. Met. Soc. AIME*,
239(1967)，P. 630
- 3) J. F. Elliott and M. Gleiser : *Thermochemistry
for steelmaking*, vol. I (1960), P. 66, P. 96
[Addison - Wesley]
- 4) C. Wagner : *Thermodynamics of Alloys*, (1952),
P. 51 [Addison - Wesley]
- 5) F. Körber and W. Oelsen : *Mitt. Kais. Wilh.
Inst. Eisenforsch.*, 14(1932)，P. 181
- 6) E. T. Turkdogan and J. Pearson : *JISI*, 175
(1953)，P. 393
- 7) K. Sanbongi and M. Ohtani : *Sci. Repts. Res.
Inst. Tohoku Univ.*, A7(1955)，P. 204
- 8) J. Chipman and J. F. Elliott : *Electric Furnace
Steelmaking* ed. by C. E. Sims, vol. II (1963),
P. 99, P. 133 [Interscience Publishers]
- 9) R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson and K. K.
Kelley : *Selected Values of Thermodynamic
Properties of Metals and Alloys*, (1963), P. 726
[John Wiley & Sons, Inc.]
- 10) J. F. Elliott, M. Gleiser and V. Ramakrishna :

- Thermochemistry for Steelmaking, vol. II (1963),
P.402, P.409, P.510 [Addison-Wesley]
- 11) J. Chipman: Basic Open Hearth Steelmaking 3rd ed. ed. by G. Derge, (1964), P.678 [AIME]
 - 12) C.W. Schultz, N. Riazance and S.L. Payne: U.S. Bur. Mines Rep. Invest., No. 6807 (1966)
 - 13) K. Schwerdtfeger: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), P.1276
 - 14) R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser and K.K. Kelley: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, (1973), P.840, P.879 [ASM]
 - 15) J.-M. Steiler, P. Riboud, M. Onillon and M. Olette: Compt. Rend., 277C (1973), P.1207
 - 16) D. Janke and W.A. Fischer: Arch. Eisenhüttenw., 47 (1976), P.147
 - 17) 有田 稔、G. R. St. Pierre: 私信
 - 18) N.A. Gokcen and J. Chipman: Trans. AIME, 194 (1952), P.171, 197 (1953), P.1017
 - 19) 三本木貢治、大谷正康: 鉄と鋼, 39 (1953), P.683
 - 20) J. Chipman, J.C. Fulton, N.A. Gokcen and G.R. Gaskey, Jr.: Acta Met., 2 (1954), P.439
 - 21) M. Ohtani: Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ., A7 (1955), P.487

- 22) 的場幸雄、郡司好喜、桑名武：鉄と鋼，45(1959)，
P.1328
- 23) J. Chipman and T. C. M. Pillay : Trans. Met. Soc. AIME,
221(1961), P.1277
- 24) Syui Tszen-Tszi, A. Yu. Polyakov and A. M. Samarin : Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Chernaya
Met., (1961), No. 1, P.12
- 25) J. Chipman and R. Baschwitz : Trans. Met. Soc.
AIME, 227(1963), P.473
- 26) E. T. Turkdogan, P. Grievson and J. F. Beisler :
Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), P.1258
- 27) 丹羽貴知蔵、新明正弘：学振19季-7267(1963,
7月)
- 28) G. Smith and J. Taylor : JISI, 202(1964), P.577
- 29) K. Schwerdtfeger and H.-J. Engell : Arch.
Eisenhüttenw., 35(1964), P.533
- 30) 村上昌三、萬谷志郎、不破祐：鉄と鋼，53(1967)，
P.779
- 31) F. Woolley and J. F. Elliott : Trans. Met. Soc.
AIME, 239(1967), P.1872
- 32) R. J. Fruehan : Met. Trans., 1(1970), P.865
- 33) H. Sakao, A. Kubo and Y. Ishino : Proc. ICSTIS,
Suppl. Trans. ISIJ, 11(1971), P.449
- 34) 学振製鋼19季員：製鋼反応の推奨平衡値，

- (1968), p. 40 [日刊工業新聞社]
- 35) 小島康、佐野幸吉：鉄と鋼，51(1965)，p. 1122
- 36) K. Narita and S. Koyama: The Second Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, Special Report No. 10 (1969), p. 34 [The Iron and Steel Institute of Japan]
- 37) 向井楠宏、内田秋夫：鉄と鋼，60(1974)，p. 325
- 38) 久保昭夫、坂尾弘：鉄と鋼，54(1968)，p. 314
- 39) G. K. Sigworth and J. F. Elliott: Metal Science, 8(1974), p. 298
- 40) H. Sakao and J. F. Elliott: Met. Trans., 6A(1975), p. 1849
- 41) 石野義弘、白木久史、坂尾弘：鉄と鋼，58(1972)，No. 4, s. 65
- 42) 盛利貞、一瀬英爾：金属学会誌，32(1968)，p. 949
- 43) 木村進、坂尾弘：鉄と鋼，59(1973)，No. 4, s. 54
- 44) 瀬川清、常富栄一、中村泰、千野博考：鉄と鋼，51(1965)，p. 1866
- 45) S. Ban-ya and J. Chipman: Trans. Met. Soc. AIME, 245(1969), p. 133
- 46) C. W. Sherman and J. Chipman: Trans. AIME, 194(1950), p. 317

- 47) J. P. Morris and A. J. Williams, Jr. : *Trans. ASM*,
41 (1949), p. 1425
- 48) R. D. Pelke and J. F. Elliott : *Trans. Met. Soc. AIME*,
218 (1960), p. 1088
- 49) 前川静弥、中川義隆 : *鉄と鋼*, 46 (1960), p. 748
- 50) H. Schenck, M. G. Froberg and H. Graf : *Arch.
Eisenhüttenw.*, 30 (1959), p. 533
- 51) T. R. Mager : *Trans. Met. Soc. AIME*, 230 (1964), p. 773
- 52) 西川潔、伊藤公允、佐野幸吉 : *鉄と鋼*, 56 (1970),
p. 1467
- 53) N. S. Corney and E. T. Turkedogan : *JISI*, 180 (1955),
p. 344, 184 (1956), p. 52
- 54) M. L. Pearce : *Trans. Met. Soc. AIME*, 227 (1963),
p. 1393
- 55) R. P. Smith : *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948), p. 2724
- 56) D. A. Leak and G. M. Leak : *JISI*, 189 (1958), p. 256
- 57) 西川潔、草野昭彦、伊藤公允、佐野幸吉 : *鉄と鋼*,
55 (1969), p. 1193
- 58) M. Hansen : *Constitution of Binary Alloys 2nd
ed.*, (1958), p. 665, p. 713 [Mcgraw-Hill]
- 59) W. A. Tiller : *JISI*, 192 (1959), p. 338
- 60) W. A. Fischer and R. Uberoi : *Arch. Eisenhüttenw.*,
33 (1962), p. 661
- 61) W. Hume-Rothery and R. A. Buckley : *JISI*, 202

- (1964), p. 534
- 62) 大岡耕之、三村宏、矢野清之助、添田精一：金属学会誌、27(1968), p.342
- 63) W.A. Fischer and H. Frye : Arch. Eisenhüttenw., 41(1970), p.293
- 64) ASM Handbooke Committee : Metals Handbooke 8th ed., vol.8(1973), p.303, p.306 [ASM]
- 65) N. Kurnakow and G. Urasow : Z. anorg. u. allg. Chem., 123(1922), p.92
- 66) J.L. Haughton and M.L. Becker : JISI, 121(1930), p.315
- 67) 大澤與美、村田考：金属学会誌, 4(1940), p.228
- 68) E. Übelacker : Mem. Sci. Rev. Met., 64(1967), p.183
- 69) A. Hoffmann : Arch. Eisenhüttenw., 39(1968), p.191

第4章 固液平衡温度における δ -鉄の Siによる脱酸素平衡

4.1 緒言

鋼の凝固過程において、溶鋼と δ -鉄の溶質(脱酸素元素と酸素)の溶解度の差により生じる脱酸素生成物の析出は、溶鋼が必ず凝固をともなう以上さけることのできない現象である。この現象を定量的に把握するためには、溶鋼中における脱酸素平衡関係とともに、 δ -鉄中におけるそれを知ることが必要である。溶鋼の脱酸素に関しては従来数多くの研究が行われており、その平衡関係に関してもかなり多くの知見の集積がみられる¹⁾。しかるに、 δ -鉄中における脱酸素平衡を直接測定した報告は現在までのところみあたらない。

本章においては、浮遊帯域溶融法の手法を応用して、固体 SiO_2 共存状態におけるFe-Si-O系鉄合金の固液平衡を測定することにより、 δ -鉄中のSiとOの平衡関係を決定した。

4.2 実験方法

4.2.1 試料作成

電解鉄($Fe > 99.95\%$)をマグネシアるつぼにつめ、高周波誘導加熱により溶融し、Ar-H₂(1:1)混合ガス気流で脱酸素し酸素濃度を調節したのち、所定量の金属Si($Si > 99.9\%$)を添加して合金を溶製する。これを内径8mmの石英

管内に吸上げ水中に急冷して試料を作成し、 $7.7\phi \times 250 \sim 300 \text{ mm}$ の寸法に仕上げる。

4.2.2 実験装置

実験装置は高周波発振機および浮遊帯域溶融炉からなる。帯域溶融炉および加熱コイルの概要を Fig. 4-1 に示す。高周波発振機は、発振周波数 390 KHz 、出力 12 Kw であり、サイクロンによる陽極電圧制御方式を用い出力調整を行なう。試料棒 (7.7ϕ) には内径 $7.8 \sim 7.9 \text{ mm}$ の不透明石英管がかぶせられており、加熱コイルを上方に移動させて帯域溶融をおこなう場合、溶融帯と石英管とが接触するようになっている。

4.2.3 実験手順

前述のようにして作成した試料に内径 $7.8 \sim 7.9 \text{ mm}$ の石英管をかぶせ帯域溶融炉内に装着する。以後この試料を Fe-Si-O 系試料とよぶ。炉内の空気を真空ポンプにより 10^{-3} mm Hg 以下にまで排気したのち、市販の希ガス高純度精製装置を通して精製した Ar を導入し置換する。実験中、Ar の炉内圧力を大気より数 mm 水柱だけ高く保ち実験終了まで一定流量 (約 1000 cc/min) 流すようにした。試料下部を回転することにより、加熱部分が完全に溶融していることを確認したのち、回転をとめ加熱コイルを上方に一定速度 ($0.2 \sim 1 \text{ mm/min}$) で移動させた。加熱コイルを所定の距離移動させたのち、急激に高周波電源を切り Ar 流量を増して急冷した。

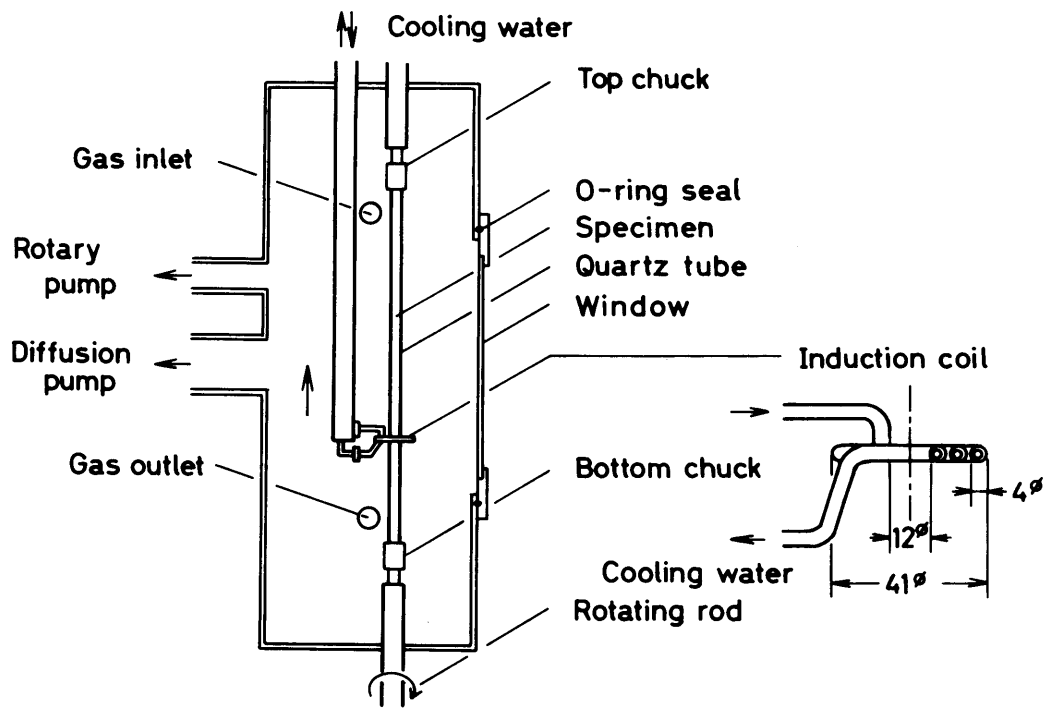


Fig.4-1 Schematic diagram of experimental apparatus.

これとは別に、比較のため、低酸素濃度の試料（40 ppm以下）について石英管をかぶせないで浮遊帯域溶融虫実験をおこなった。以後この試料を Fe-Si 系試料とよぶ。実験の手順は Fe-Si-O 系試料の場合とほぼ同様であるが、この場合には H₂ 雰囲気下で実験をおこない、溶融虫帯の安定をはかるため試料下部を 38 rpm で回転させた。

帯域溶融後の試料の長さ方向の溶質濃度分布は化学分析により求めた。分析方法および各元素の定量値の再現性は下記のとおりである。

(1) Si : モリブデン青吸光光度法 (JIS-G1212)

$$\left. \begin{array}{l} \%Si \geq 0.1 \text{ で } \pm 0.004 \% \\ \%Si < 0.1 \text{ で } \pm 0.002 \% \end{array} \right\}$$

(2) O : アルゴン融解自動電量滴定法

(クローマチック“O”)

$$\{ \pm 4 \text{ ppm} \}$$

また一部の試料については、最終凝固部および溶融虫帯部を縦割りし、顕微鏡観察および EPMA 分析を行なった。

4.2.4 帯域溶融法による固液平衡分配比の決定法の検討

Fig. 4-2 に長さ l の溶融虫帯を一定速度 f で距離 X だけ移動させながら帯域溶融をした場合の溶質の濃度分布を模式的に示す。固液界面では、溶質の固液分配から生ずる溶質移動と攪拌とにより拡散境界層 δ が生ずる。

帯域溶融法に関する従来の理論によれば、帯域溶融

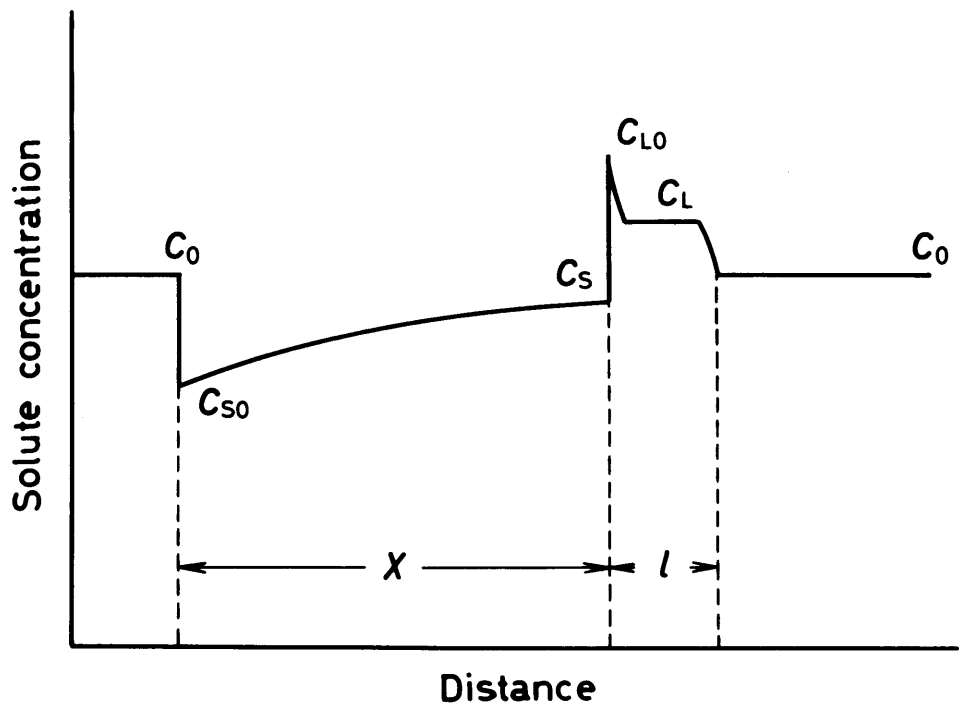


Fig.4-2 Distribution of solute during zone melting (schematic) .

法により溶質の固液平衡分配比 $L = C_s / C_L$ を求める方法には下記の3通りがある。

(1) スタート時の平衡関係による方法

帯域溶融スタート時には $C_{L0} = C_L = C_0$ であり、スタート直後の凝固相濃度 C_{s0} から $L = C_{s0} / C_0$ により直接平衡分配比が計算できる。しかし、溶融初期には溶融帯が不安定であること、固相濃度 C_s の最も変化の激しい部分で濃度分析を行なうため、誤差が生じやすいことなどにより一般にはこの方法は用いられていない。また、本研究においては、 SiO_2 平衡の条件を満たすために長時間、長距離の溶融をする必要があり、この方法を用いることはできない。

(2) 固相内濃度分布から求める方法

溶融帯1回通過後の固相内濃度分布は、Fig. 4-2の記号を用いれば、

$$\ln(1 - C_s / C_0) = \ln(1 - L') - L' \cdot X / l \quad (4-1)$$

$$L' = C_s / C_L : \text{実効分配比}$$

により与えられ²⁾、後述の(4-2)式の関係から平衡分配比 L を推定する。

(3) 最終ゾーンの分配関係による方法

溶融帯の移動が十分進行し、溶融帯に対する溶質の流入および流出速度が一致して定常状態が達成されると、凝固界面の拡散境界層内の物質収支から下記の Burton et al.³⁾ の式が成立する。

$$\ln(1/L' - 1) = \ln(1/L - 1) - f \cdot S / D \quad (4-2)$$

D : 溶質の拡散係数

δ : 拡散境界層の厚さ

定常状態に近づくまで十分長距離の溶融を行なった後、溶融帯を急冷して分析することにより終端部の C_s 、 C_L から実効分配比 L' を求め、(4-2)式による直線回帰から平衡分配比 L を推定する。

浮遊帯域溶融鉄中の溶質原子の分布に関する大岡ら⁴⁾の研究によれば、Mnのように蒸発速度がかなり大きい元素の場合には、従来の偏析のみを考慮した(4-1)式の関係では説明できない結果となり、固相内の溶質の濃度分布からは溶質の固液分配比を決定することはできない。本研究のように、 SiO_2 の溶融帯への溶解あるいは SiO_2 の生成反応のおこりうる条件下における帯域溶融実験においても、上記のMnの場合と同様、固相内の溶質の濃度分布から固液分配比を求めることはできないと考えられる。したがって、本研究においては終端の溶質濃度の立ち上がりから分配比を求める(3)の方法を採用することにした。

4.3 実験結果

帯域溶融後のFe-Si-O系試料の凝固部の顕微鏡観察によれば、最大で約 2μ 程度のシリカもしくはシリケートと見られる小さな球形酸化物がごく少数観察された。これらすべてが凝固時に介在物として固相中にとりこまれたものとして、その容積率から SiO_2 を仮定して濃度を推算したが、溶解酸

素および溶解Siの分析値におよぼす影響は実験誤差の範囲内であった。溶融帯部についても、凝固部と同程度の量のシリカもしくはシリケートを観察したにとどまった。

溶融帯およびその近傍のEPMA定量分析によれば、試料の固液界面は平面で、その位置は試料表面から観察される界面の位置と一致することが確認された。

帯域溶融後のFe-Si-O系試料の長さ方向の溶質濃度分布の1例をFig. 4-3に示す。図のように、SiおよびO両元素ともに、溶融開始後3~4cmで分析誤差範囲内ではほぼ一定濃度となり、定常状態に達しているものとみることができる。この距離は、溶質濃度の終端の立ち上がりから求められた酸素の固液分配比を(4-1)式に代入して得られる、定常状態に達するのに必要な溶融距離(Fig. 4-3の場合で約7cm)に比較するとかなり短い。これは、 SiO_2 の溶鉄への溶解速度が大きく⁵⁾、帯域溶融の初期に石英管から溶融帯への SiO_2 の溶解が起こり、定常状態への到達を促しているものと考えられる。

Fe-Si系試料についても、約4cmの溶融で定常状態に達していることが確認された。また、Fe-Si系試料の凝固部の酸素濃度はいずれの試料の場合にも8~10ppmであり、明らかに同じSi濃度のFe-Si-O系試料のそれよりもかなり低いものであった。

Fig. 4-4にFe-Si-O系試料の溶融部と最終凝固部の組成の関係を示す。図によれば各Si濃度のグループの固、

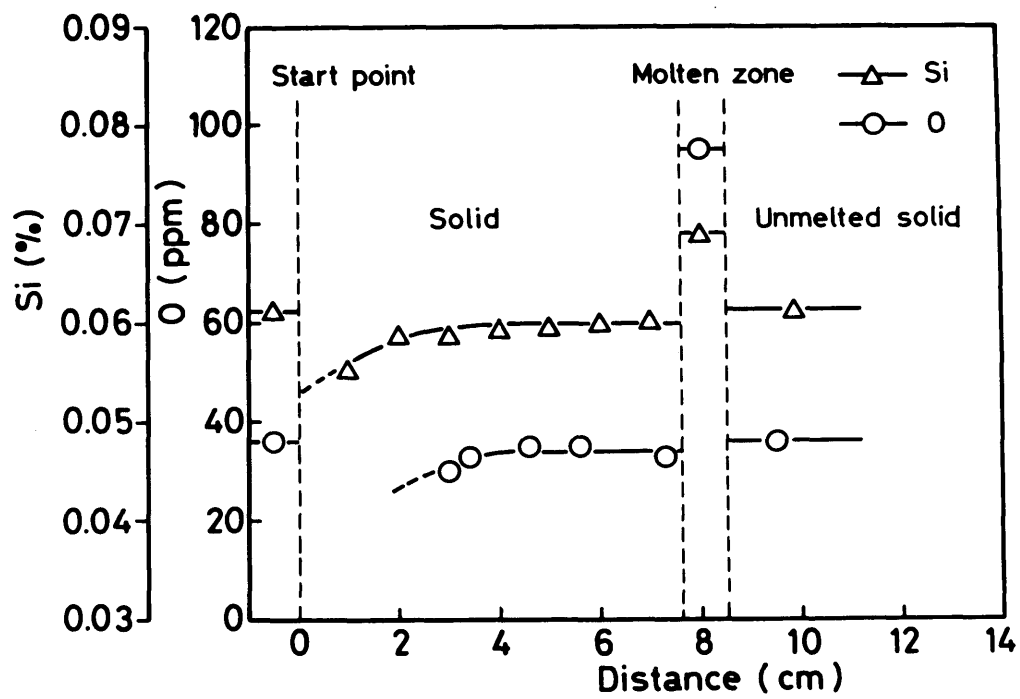


Fig.4-3 Distribution of Si and O in iron after passage of one molten zone.

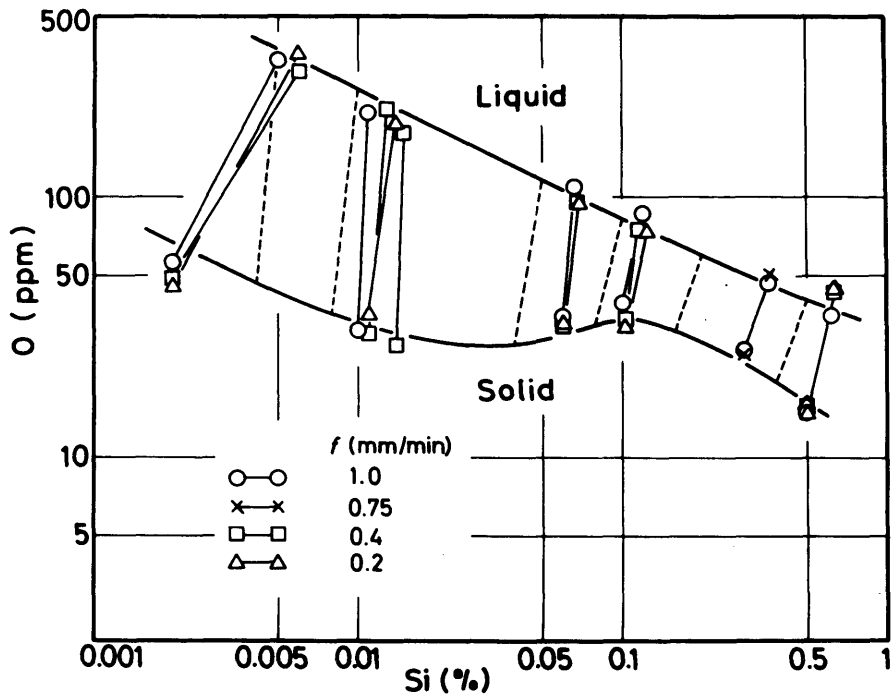


Fig.4-4 Experimental results of Fe-Si-O system.

液の組成は凝固速度によらずよく一致している。そこでまず、Burton et al.³⁾による(4-2)式でこの結果を整理してみる。

Siの分配比と溶融帯移動速度 f との関係をFig. 4-5に示す。溶融帯のSi濃度(%Si(l))が0.1%以下のものについては、分析誤差(Iで示す)が大きく明確な関係は得られないが、Fe-Si-O系試料のSiの分配比は f に依存せずほぼ一定値と見てもよいことがわかる。

Fe-Si系試料の場合には、終端の立ち上がりから求めた各測定値は負の勾配をもった直線上によくのり、溶融帯移動速度依存性が表われており、固液界面においてBurton et al.³⁾の式で表わされるような溶質の濃化現象が生じていることが推察される。この直線の勾配から δ/D が求まるが、その値は約 0.1 min/mm であり、溶鉄中のSiの相互拡散係数が $D_{Si} = 3 \sim 4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ⁶⁾であることから δ を算出するとおおよそ $2 \times 10^{-3} \text{ cm}$ となる。 δ の値は強い攪拌を行なった時 10^{-3} cm 、弱い攪拌を行なった時 10^{-1} cm 程度といわれており²⁾、本実験においてはかなり強い攪拌が溶融帯に生じていることがわかる。また図の縦軸の切片から求まるFe-Si系におけるSiの固液平衡分配比には濃度依存性が認められ、Si濃度の高い方が分配比も大きくなっている。これは前章の結果とよく一致する。

Fig. 4-6に示した酸素の場合にも、Siと同様分配比は本実験の範囲内では f に依存せず実験誤差内で一定値となっている。

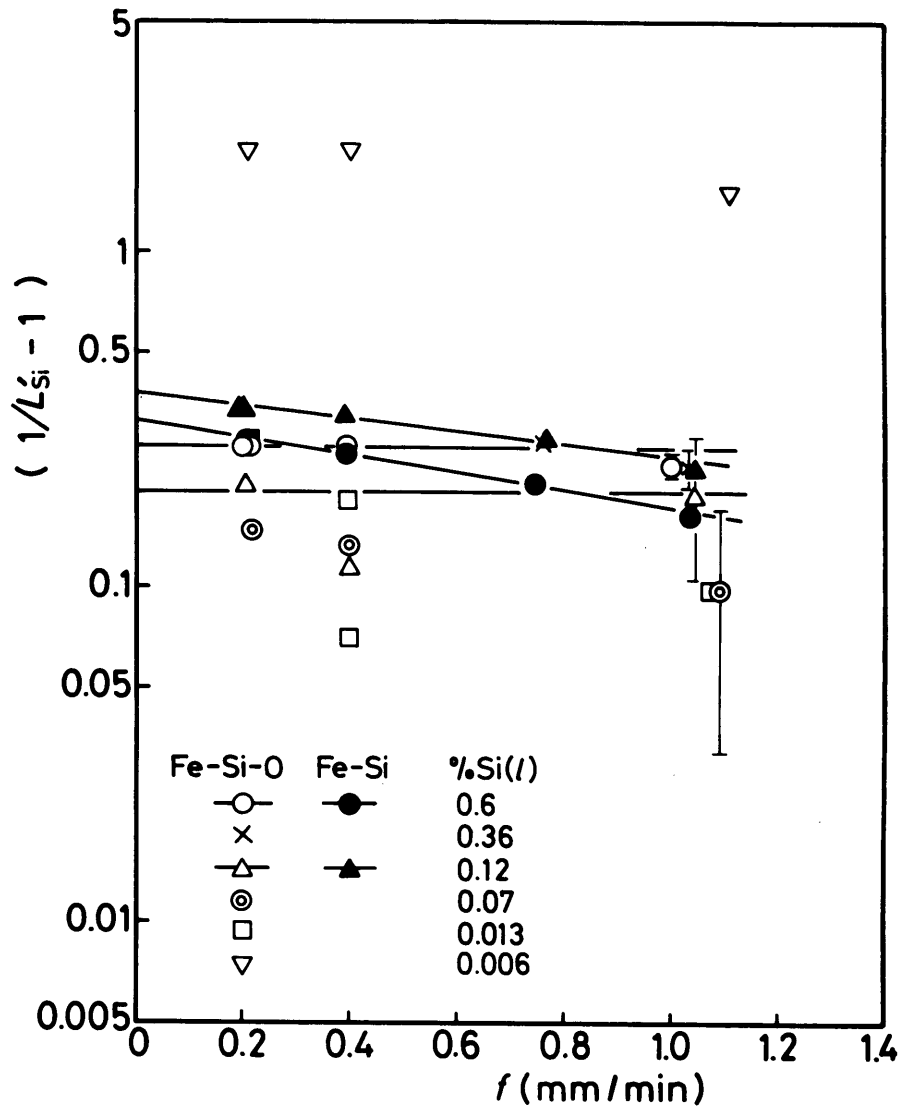


Fig.4-5 Dependence on the traveling rate of the effective distribution ratio of silicon.

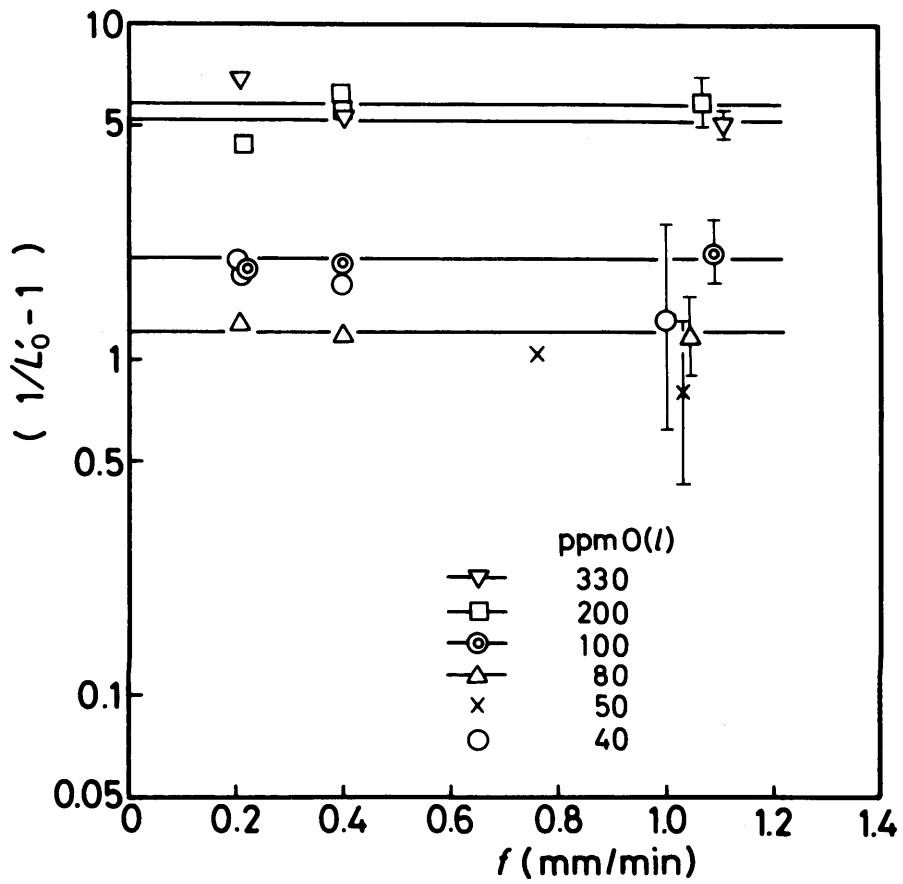


Fig.4-6 Dependence on the traveling rate of the effective distribution ratio of oxygen.

以上の結果より、Fe-Si-O系の場合には固液界面における溶融帯中の溶質の濃化はほとんどなく、溶融帯のバルク組成と界面の組成とはほぼ等しいとみることができる。

つぎに、液相組成についてSiとOとの平衡関係を調べてみる。本系はSiによる溶鋼の脱酸素反応の基本系であり古くから多くの報告がある。Siによる溶鋼の脱酸素反応は(4-3)式で示され、その平衡定数は(4-4)式で示される。



$$K_{\text{Si}(l)} = a_{\text{Si}(l)} \cdot a_{\text{O}(l)}^2 / a_{\text{SiO}_2} \quad (4-4)$$

ただし $a_{\text{Si}(l)}$ 、 $a_{\text{O}(l)}$ はおのおのSiとOの濃度を重量パーセントで表わした無限希薄溶液を基準とした活量であり、また a_{SiO_2} は固体 SiO_2 を活量の標準状態にとった。本実験では、溶融帯と石英管とを接触させているので、 $a_{\text{SiO}_2} = 1$ とすれば(4-4)式は(4-5)式となり、Siによる脱酸素の濃度積は(4-6)式で示される。

$$K_{\text{Si}(l)} = a_{\text{Si}(l)} \cdot a_{\text{O}(l)}^2 \quad (4-5)$$

$$K'_{\text{Si}(l)} = [\% \text{Si}(l)] \cdot [\% \text{O}(l)]^2 \quad (4-6)$$

本実験におけるSiの濃度範囲において $K'_{\text{Si}(l)}$ はほぼ一定であるとしてFig. 4-4の結果から求めると、 $\log K'_{\text{Si}(l)} = -5.14$ となる。

平衡定数 $K_{\text{Si}(l)}$ は温度のみに依存する関数であり、温度を定めれば組成によらず一定値となる。本実験方法では溶融帯の温度を直接測定することは困難であり、本研究においては測温を行なっていないので、何らかの方法で温度を推定する必

要がある。本実験条件においては、実験温度は Fe-Si-O 系合金の固液平衡温度となり、組成に依存して多少変化するものと考えられる。前章によれば、Fe-Mn-Si 系合金の固液平衡温度が Fe-Mn および Fe-Si 両 2 成分系状態図の液相線の勾配により近似的に表わされることが確認された。Fe-Si-O 系においても同様の関係が成立するものとする、温度は液相中の Si と O の濃度により (4-7) 式で表わされる。

$$T(K) = 1811 - 11.4 [\%Si(l)] - 62.5 [\%O(l)] \quad (4-7)$$

Si による鉄の凝固温度降下率としては前章の結果を、また酸素については草野ら⁷⁾の結果を用いた。本実験結果について (4-7) 式を適用して温度を計算すると、1531 ~ 1537°C となり (平均で 1535°C)、この程度の温度変動ならばほぼ等温実験であるとみなすことができる。

平衡定数 $K_{Si(l)}$ は、活量を相互作用係数と濃度で表わし整理すれば (4-8) 式となる。

$$\begin{aligned} \log K_{Si(l)} &= \log \{ [\%Si(l)] \cdot [\%O(l)]^2 \} \\ &\quad + \log f_{Si}^{Si(l)} + \log f_{Si}^O(l) \\ &\quad + 2 \{ \log f_O^O(l) + \log f_O^{Si(l)} \} \end{aligned} \quad (4-8)$$

本実験においては Si および O は比較的 low 濃度であり、各相互作用係数 f_j^i は相互作用助係数 e_j^i により

$$\log f_j^i = e_j^i \cdot [\%i] \quad (4-9)$$

と表わされ、(4-8) 式は (4-10) 式となる。

$$\begin{aligned} \log K_{Si(l)} &= \log \{ [\%Si(l)] \cdot [\%O(l)]^2 \} \\ &\quad + \{ e_{Si}^{Si(l)} + 2 e_O^{Si(l)} \} \cdot [\%Si(l)] \end{aligned}$$

$$+ \{ e_{Si}^0(l) + 2 e_O^0(l) \} \cdot [\%O(l)] \quad (4-10)$$

$e_{Si}^0(l)$ に関しては多くの報告があるが、前章の理由により Sakao et al.⁸⁾ の値 $e_{Si}^0(l) = 0.0744$ を用いる。

$e_{Si}^0(l)$ としては、的場ら⁹⁾ および Chipman and Pillay¹⁰⁾ は H_2/H_2O 平衡法によりそれぞれ -0.137 、 -0.16 、Syui Tszen-Tszi et al.¹¹⁾ は溶鉄の Si 脱酸素平衡の測定より -0.125 、Schenck et al.¹²⁾ は CO/CO_2 平衡法により -0.131 という値を報告している。Sigworth and Elliott¹³⁾ は CO/CO_2 平衡法により求められた Schenck et al. の測定値を推奨しており、Janke and Fischer¹⁴⁾ もまた $e_{Si}^0(l)$ としては -0.13 を推奨している。したがって、本研究においても Schenck et al.¹²⁾ による $e_{Si}^0(l) = -0.131$ を用いる。

$e_{Si}^0(l)$ は (4-11) 式を用いて $e_{Si}^0(l)$ から求め、 $e_{Si}^0(l) = -0.23$ とした。

$$e_{Si}^0 = (M_{Si}/M_O) \cdot e_{Si}^0 + (1/230) \cdot \{ 1 - (M_{Si}/M_O) \} \quad (4-11)$$

M_{Si} 、 M_O : それぞれ Si および O の原子量

$e_O^0(l)$ としては、坂尾と佐野¹⁵⁾ による測定値を本実験温度にまで外挿して得られた $e_O^0(l) = -0.21$ を用いる。なお本実験においては酸素は比較的 low 濃度であり、 $e_O^0(l)$ の項は無視しても結果に影響はない。

平衡定数 $\log K_{Si}(l)$ は上記の各相互作用助係数を用いれば実験結果から計算でき、

$$\log K_{Si}(l) = -5.18 \quad ([\%Si(l)] < 0.64) \quad (4-12)$$

となる。 Fig. 4-4 の液相組成に対して示した実線は、この結果にもとづいて計算した Si と O の濃度の関係である。これを他の研究者の結果と比較すれば Fig. 4-7 のようになる。本研究における $\log K_{Si(l)}$ および $\log K_{Si(s)}$ は多くの研究⁹⁾¹⁰⁾¹⁷⁾¹⁹⁾²⁰⁾の外挿値とよく一致しており、これより溶融帯は SiO_2 との平衡組成になっているものと考えられる。

以上の結果によれば、Fe-Si-O系試料の帯域溶融の初期には、石英管から溶融帯への Si および O の補給があり、溶融帯中の溶質濃度を SiO_2 との平衡組成にまで濃化させることにより定常状態への到達を促し、定常状態到達後は、固液界面の液側拡散境界層内における溶質の濃化を SiO_2 の生成反応によっておさえ、溶融帯のバルクの溶質濃度と固液界面の濃度をほぼ等しくしているものと推察できる。すなわち、Fig. 4-4 に示した Fe-Si-O系試料の測定結果はすべて、固体 SiO_2 共存状態において平衡する固相 (δ -鉄) および液相組成を示しているものとみることができ、したがって以後の解析には測定結果をそのまま利用する。

4.4 考察

4.4.1 L^0 および $f_{O_2}^{Si(s)}$ の決定

Fe-Si-O系において、溶鉄中の酸素 $O(l)$ と δ -鉄中の酸素 $O(s)$ との平衡を考えると次式が成立する。

$$L^0 = a_{O(s)} / a_{O(l)} \quad (4-13)$$

ここにおいて、 L^0 は溶鉄と δ -鉄間の酸素の分配に関する

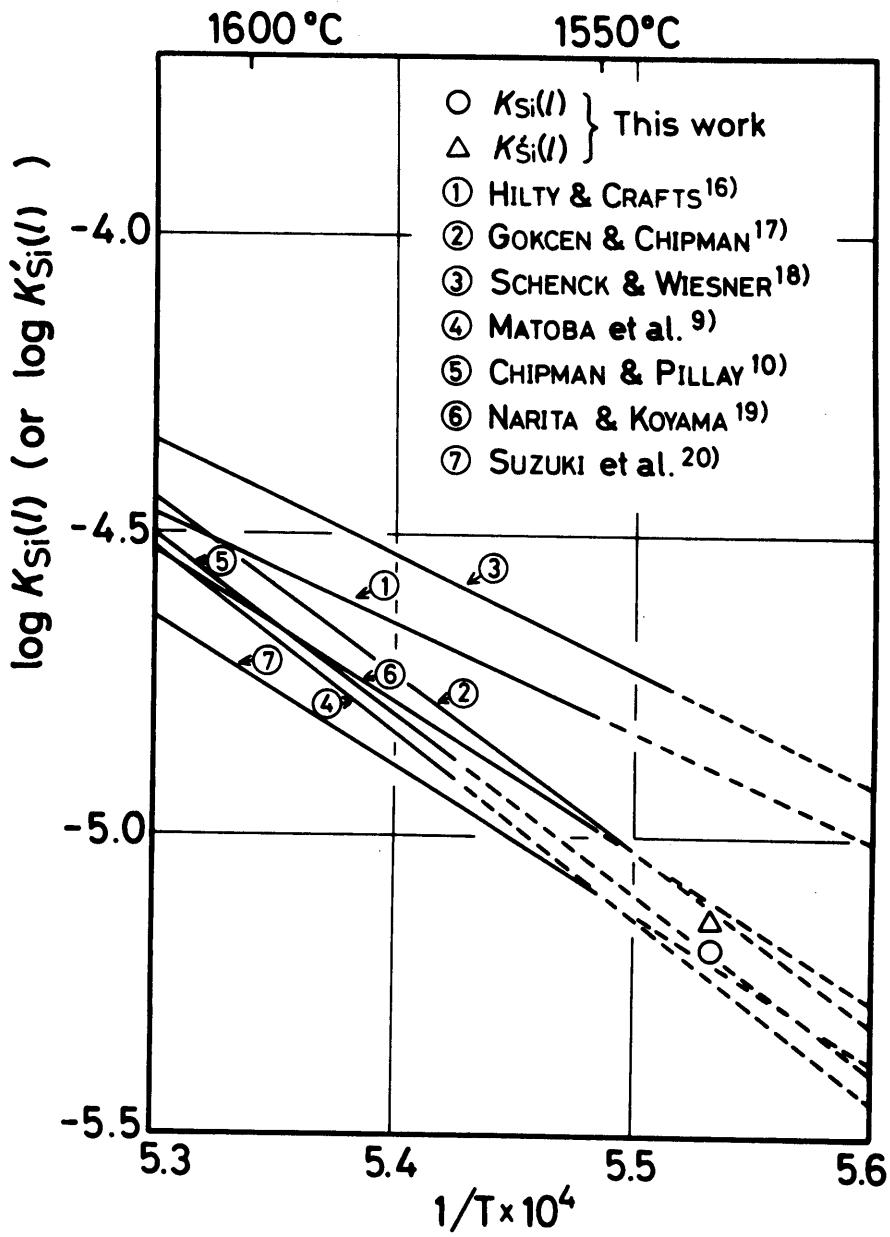


Fig.4-7 Comparison of the deoxidation constant with silicon in liquid iron.

平衡定数であり、 $a_0(s)$ および $a_0(l)$ は濃度を重量パーセントで表わした無限希薄溶体を基準にとった δ -鉄および溶鉄中の酸素の活量である。活量を相互作用係数と濃度で表わすと(4-13)式は(4-14)式となる。

$$\log L^{\circ} = \log L_0 + \log f_0^{\circ}(s) + \log f_0^{Si}(s) - \{ \log f_0^{\circ}(l) + \log f_0^{Si}(l) \} \quad (4-14)$$

$L_0 = [\%O(s)] / [\%O(l)]$: 酸素の固液平衡分配比
溶鉄については前述のように $\log f_j^i(l)$ は相互作用係数 $e_j^i(l)$ により1次式で近似でき、(4-14)式は(4-15)式となる。

$$\log L^{\circ} = \log L_0 + \log f_0^{\circ}(s) + \log f_0^{Si}(s) - \{ e_0^{\circ}(l) \cdot [\%O(l)] + e_0^{Si}(l) \cdot [\%Si(l)] \} \quad (4-15)$$

草野ら⁷⁾の δ -鉄の酸素溶解度に関する研究によれば、Fe-O系における酸素の固液平衡分配比は酸素濃度によらず、したがって温度に依存しないで一定である。この関係を(4-15)式に代入すれば、

$$\begin{aligned} \log L^{\circ} - \log L_0 &= \log f_0^{\circ}(s) - e_0^{\circ}(l) \cdot [\%O(l)] \\ &= \text{const.} \end{aligned} \quad (4-15.1)$$

となる。ここで $\log f_0^{\circ}(s)$ についても

$$\log f_0^{\circ}(s) = e_0^{\circ}(s) \cdot [\%O(s)]$$

と近似することが可能であるものと仮定すれば、(4-15.1)式の関係から

$$e_0^{\circ}(s) = e_0^{\circ}(l) / L_0 \quad (4-16)$$

となる。そこで(4-16)式に、 $e_0^{\circ}(l) = -0.21^{15)}$ 、 $L_0 = 0.076^{7)}$ を代入して計算したところ、本実験条件下においては、(4-15)

式における $\{ \log f_0^O(s) - e_0^O(l) \cdot [\%O(l)] \}$ の項の影響は実験誤差に比較してはるかに小さく、(4-15)式はつきのように簡単に近似できることがわかった。

$$\log L^O = \log L_0 + \log f_0^{Si}(s) - e_0^{Si}(l) \cdot [\%Si(l)] \quad (4-17)$$

$e_0^{Si}(l)$ として前述のとおり Schenck et al.¹²⁾ の値、 -0.131 を使用して、Fig. 4-4 に示した測定結果を (4-17) 式に代入して計算したところ、 $\{ \log L^O - \log f_0^{Si}(s) \}$ として Fig. 4-8 に示す結果が得られた。図中 \square で示した誤差範囲は、関係する成分の分析精度より推定した最大誤差を示すが、図の繁雑化をさけるため代表的な測定値についてのみ示した。比較のために、西川ら²¹⁾ の Fe-O-Si 系における測定値についても同様の計算をおこない同図に示す。図のように、 $\{ \log L^O - \log f_0^{Si}(s) \}$ は固相中の Si 濃度 $[\%Si(s)]$ が 0.1% までは急激に増加する。その後わずかに増加し、ついで減少の傾向を示すようになるが、誤差を考慮すればほぼ一定値とみるべきであろう。図の縦軸との交点より $\log L^O$ が求まり、これと各 $[\%Si(s)]$ における $\{ \log L^O - \log f_0^{Si}(s) \}$ の値との差から $\log f_0^{Si}(s)$ が求まる。 $\{ \log L^O - \log f_0^{Si}(s) \}$ を $[\%Si(s)]$ に関する 1 次式で近似することはできないので、 $[\%Si(s)] \leq 0.1$ までについて 2 次式で近似すると、

$$\log L^O = -0.925 \quad (L^O = 0.119) \quad (4-18)$$

$$\log f_0^{Si}(s) = -9.05 [\%Si(s)] + 30 [\%Si(s)]^2 \quad (4-19)$$

$$([\%Si(s)] \leq 0.1)$$

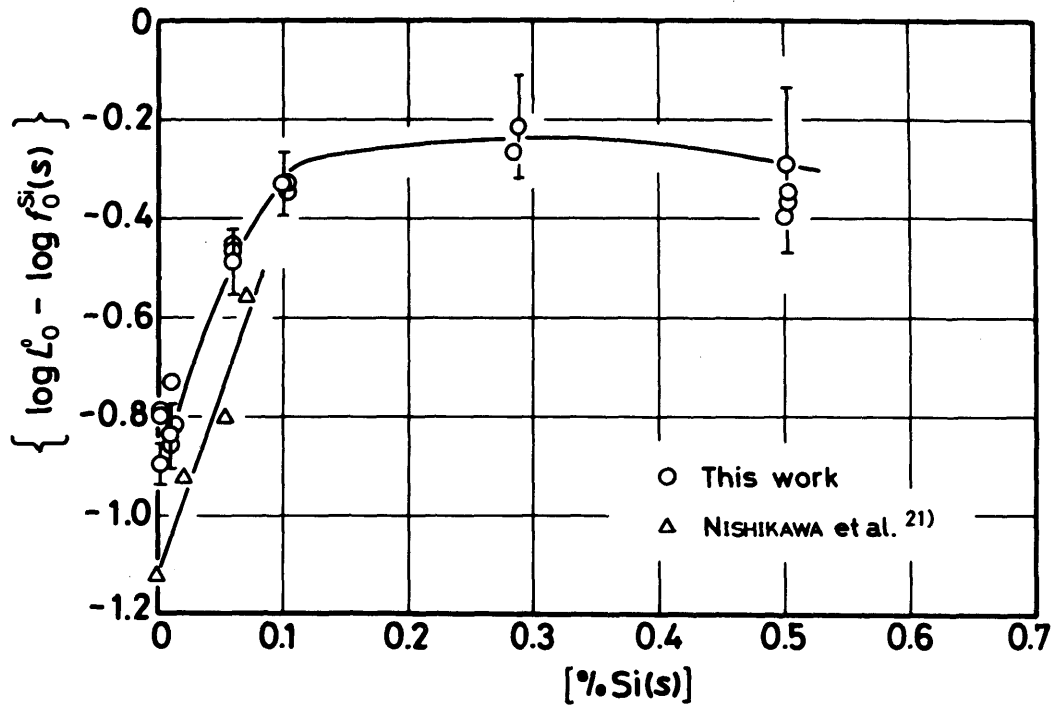


Fig.4-8 Relation between $\{\log L_0^o - \log f_0^{Si}(s)\}$ and silicon content in solid.

となった。

西川ら²¹⁾の測定値からは、 $\log L^{\circ} = -1.12$ ($L^{\circ} = 0.076$)、 $\log f_{\text{O}}^{\text{Si}}(s) = -7.4 [\% \text{Si}(s)]$ が得られ、 L° に関しては本研究の方が大きな値となっている。 $\log f_{\text{O}}^{\text{Si}}(s)$ に関してみれば、本実験における $[\% \text{Si}(s)]$ が0.012%と0.06%の測定値を直線近似して得られる勾配は7.6となり、ほぼ同程度の大きさである。本実験から得られた L° は、前述の理由によりFe-O₂成分系における酸素の固液平衡分配比 L_0 と等しくなる。そこで、Fe-O₂成分系における酸素の固液平衡分配比に関する従来の測定値と本実験結果とを比較してみるとTable 4-1のようになる。本実験結果は西川ら²¹⁾の値よりは大きい、Nilles²⁵⁾が、Tankins and Gokcen²⁸⁾による δ -鉄の酸素溶解度の測定結果と、Taylor and Chipman²⁹⁾による溶鉄の酸素溶解度の測定結果から求めた値、0.184よりはちいさく、両者のほぼ中間の値となっている。本実験による L° が $[\% \text{Si}(s)] = 0$ への外挿値であること、ならびに比較的低温濃度範囲(液相側の酸素濃度が350ppm以下)における測定結果であることを考え合わせれば、従来の測定値との一致はかなりよい。

4.4.2 δ -鉄中におけるSiによる脱酸素平衡について

一般に、脱酸素元素Rが鉄中の酸素と反応して酸化物 $R_m O_n$ を生成する反応の平衡を考えると、溶鉄中および固体鉄中についてそれぞれつぎの様な関係が成立する。

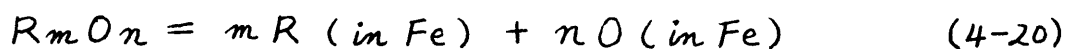


Table 4-1 Comparison of solid-liquid equilibrium distribution ratio of oxygen in Fe-O alloy.

Investigator	Distribution ratio of oxygen L_0	Method
Tiller ²²⁾ (1959)	0.1	Taken from phase diagram
Fischer et al. ²³⁾ (1960)	0.02	Zone melting
Chipman & Elliott ²⁴⁾ (1963)	0.02	Taken from phase diagram
Nilles ²⁵⁾ (1964)	0.184	Estimation
Hepworth et al. ²⁶⁾ (1966)	0.059	Fe-H ₂ /H ₂ O equilibrium & estimation
Kusano et al. ⁷⁾ (1968)	0.076	Solid-liquid equilibrium
Ooka et al. ⁴⁾ (1968)	0.091 ^{a)} *	Zone melting
	0.144 ^{b)} *	a) f=0.2 mm/min b) f=0.37 mm/min
Fischer & Frye ²⁷⁾ (1970)	0.1 ^{c)}	Zone melting c) f=0.16~0.49 mm/min
This work	0.119	Zone melting of Fe-Si-O alloy

* Estimation in this work

$$K_R(l) = a_{R(l)}^m \cdot a_{O(l)}^n / a_{RmOn} \quad (4-21)$$

$$K_R(s) = a_{R(s)}^m \cdot a_{O(s)}^n / a_{RmOn} \quad (4-22)$$

ただし、 a_R 、 a_O はそれぞれRおよびOの濃度を重量パーセントで表わした無限希薄溶体を基準とした活量であり、

a_{RmOn} は純粋 $RmOn$ を標準状態にとった活量である。

また(s)、(l)はそれぞれ固体鉄および溶鉄中の値であることを示す。また固液平衡温度においては、RおよびOの固液分配に関して、分配平衡定数 L°_R 、 L°_O により示される(4-23)、(4-13)式の関係が成立する。

$$L^{\circ}_R = a_{R(s)} / a_{R(l)} \quad (4-23)$$

$$L^{\circ}_O = a_{O(s)} / a_{O(l)} \quad (4-13)$$

(4-22)式に(4-21)、(4-23)、(4-13)式を代入し整理すれば

$$K_R(s) = K_R(l) \cdot (L^{\circ}_R)^m \cdot (L^{\circ}_O)^n \quad (4-24)$$

なる関係が得られる。この関係は、固液平衡温度における固体鉄中のRによる脱酸平衡定数 $K_R(s)$ を、溶鉄中のそれより推算することのできる一般式である。

RがSiの場合には、 $RmOn$ は SiO_2 となり、したがって(4-24)式は

$$K_{Si}(s) = K_{Si}(l) \cdot L^{\circ}_{Si} \cdot (L^{\circ}_O)^2 \quad (4-25)$$

となる。Siの固液分配平衡定数 L°_{Si} は、前章の結果によれば

$$\log L^{\circ}_{Si} = -0.152 \quad (4-26)$$

であり、また固液平衡温度における溶鉄中のSi脱酸平衡定数 $K_{Si}(l)$ および酸素の分配平衡定数 L°_O は、前述のとおり本

実験結果より(4-12)式および(4-18)式で与えられる。したがって、固液平衡温度における δ -鉄中のSiによる脱酸素平衡定数 $K_{Si}(s)$ は、

$$\log K_{Si}(s) = \log a_{Si}(s) \cdot a_{O}(s)^2 = -7.19 \quad (4-27)$$

([%Si(s)] \leq 0.5)

となる。

(4-27)式は、活量を相互作用係数と濃度とで表わすと(4-8)式と同様(4-28)式となる。

$$\begin{aligned} \log K_{Si}(s) = & \log \{ [%Si(s)] \cdot [%O(s)]^2 \} \\ & + \log f_{Si}^{Si}(s) + \log f_{Si}^O(s) \\ & + 2 \{ \log f_O^O(s) + \log f_O^{Si}(s) \} \end{aligned} \quad (4-28)$$

$f_{Si}^{Si}(s)$ は前章によれば(4-29)式で表わされる。

$$\log f_{Si}^{Si}(s) = 0.086 [%Si(s)] \quad (4-29)$$

$f_{Si}^O(s)$ は Fig. 4-8 の関係から求められ、[%Si(s)] \leq 0.1 においては(4-19)式で表わされる。 $f_{Si}^O(s)$ は、(4-19)式の1次の項の係数 $e_{Si}^O(s) = -9.05$ を前出の(4-11)式に代入して $e_{Si}^O(s)$ を求め、

$$\log f_{Si}^O(s) = -15.9 [%O(s)] \quad (4-30)$$

と近似する。 $f_O^O(s)$ は、前述の理由により

$$\log f_O^O(s) \doteq 0 \quad (f_O^O(s) \doteq 1) \quad (4-31)$$

とみてさしつかえない。以上の各活量係数を(4-28)式に代入して、 δ -鉄中のSi-Oの平衡関係を計算した結果が、Fig. 4-4の固相側組成について示した実線の関係である。四のように各測定値を十分に表現することができる。

また、SiおよびOの固液分配平衡定数 L_{Si} 、 L_O に対して、各活量係数の値を代入して計算すれば、固相および液相組成の平衡関係を推算することができる。Fig. 4-4中に破線で示したタイラインはこうして求めたものである。Fe-Si₂成分系におけるSiの固液平衡分配比は、前章によれば、液相側のSi濃度が0~0.5%においては $L_{Si} = 0.70 \sim 0.72$ であるのに対し、固体SiO₂平衡状態にあるFe-Si-O系では図のように L_{Si} は約0.8にまで増大し、測定結果をよく説明することができる。[%Si(s)] = 0.002における測定値は、計算値からかなりはずれているように見えるが、Siの分析精度を考えれば両者にそれほど大きな差があるわけではない。

Fig. 4-4のように、[%Si(s)]がおよそ0.03%までは酸素の分配比は大きくなるのであるが、少量のSiの添加により液相中の酸素濃度が急激に小さくなるために、固相中の酸素濃度は減少する。しかし[%Si(s)]がこれをこえると、液相中の酸素濃度があまり変化しなくなるため、固相中の酸素濃度は逆に徐々に増加してくる。その後、[%Si(s)]が0.1%をこえると、 $f_O^{Si}(s)$ の変化がほとんどなくなるために酸素の分配比がほぼ一定値となり、液相中の酸素濃度の減少にしたがって固相中の酸素濃度は再び減少しはじめる。

4.4.3 溶融Fe-Si-O系合金の凝固過程における

脱酸素挙動について

ここではFig. 4-4の結果を利用して、固液平衡温度において固体SiO₂と平衡する溶融Fe-Si-O系合金が凝固する際

の脱酸素挙動について若干の検討を加える。

まず、凝固進行中つねに平衡状態が保たれている場合について考察する。この場合にはつぎの共晶反応が起こり、



凝固完了時には、Fig. 4-4中の固相組成を示す実線上の組成の δ -鉄に到達する。この最終組成は、凝固界面において液相中へ排出されるSiとOによる SiO_2 の生成反応を考えれば計算できる。すなわち、(4-33)式が成立し、

$$\frac{[\%Si]_i - [\%Si]}{[\%O]_i - [\%O]} = \frac{M_{Si}}{2M_O} \quad (4-33)$$

M_{Si} 、 M_O ：それぞれSiおよびOの原子量

この初期組成 $[\%Si]_i$ 、 $[\%O]_i$ としてFig. 4-4の液相組成をとり、同図の固相組成を示す実線との交点を求めればよい。またその際析出する SiO_2 量は、初期組成と最終組成との差から計算できる。

Fig. 4-9に示すように、液相中の初期Si濃度が0.1%以上の場合には、析出する SiO_2 量は非常にすくなくなる。また、液相組成が0.04%Si以下の場合には液相中の酸素濃度が増加の方向に、0.04%Si以上の場合にはSi濃度増加の方向に、それぞれ液相組成が凝固進行中に変化するが、0.04%Si、0.013%O組成の溶鉄には組成変化がなく、その組成のまま SiO_2 を析出して凝固が完了する。この溶鉄組成は、(4-7)式から求まる固液平衡温度（すなわち凝固開始温度）が最も高い（1536.7℃）組成でもある。

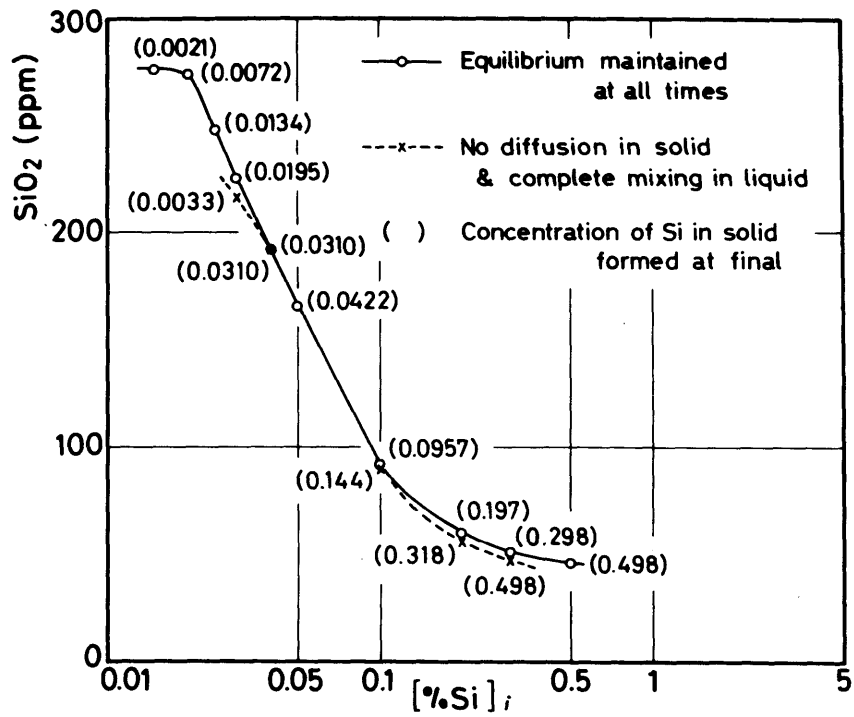


Fig.4-9 Amount of SiO₂ formed during the solidification of liquid Fe-Si-O alloy equilibrated with SiO₂.

Iyengar and Philbrook³⁰⁾はFe-Si-O₃成分系状態図について熱力学的に詳細な検討を加えているが、彼らによれば、溶融Fe-Si-O系合金を冷却した場合に最初に(4-32)式の共晶反応がおこる組成は、0.03%Si、0.014%Oである。これに対して、Forward et al.³¹⁾は0.04%Si、0.013%Oであると計算しており、上に示した本実験結果はForward et al.の計算値と一致する。

つぎに、Forward et al.³¹⁾が取り扱ったのと同様の凝固形態について計算してみる。すなわち、固相内拡散がなく、液相側は完全混合状態であり、さらに脱酸生成物(SiO₂)は核生成などの障壁がなく固液界面において自由に析出することができる場合を考える。

溶融合金の一方凝固に関するScheilの式³²⁾

$$C_L = C_0(1 - f_s)^{L-1} \quad (4-34)$$

f_s : 凝固分率

C_0 : 溶質の初濃度

C_L : f_s における液相中の溶質濃度

L : 溶質の固液平衡分配比

を用いて、 f_s を0.1ずつ増加させ、その間 L は変化しないものとして凝固偏析による液相中のSiおよびO濃度の増加を計算し、そのうちSiO₂析出によるSi、Oの消費量を補正する。この操作を f_s が0.9になるまでくりかえし、液相組成の変化を計算する。そして、最後の $(1 - f_s) = 0.1$ の液相は平衡凝固するものとして得られた結果はFig. 4-9の破線のように

になり、平衡凝固の場合と比較すると、 SiO_2 の総析出量にはあまり大きな差は認められない。ただし、 $0.03\% \text{Si}(\ell)$ 以下および $0.2\% \text{Si}(\ell)$ 以上の場合には、わずかながら SiO_2 析出量の減少の傾向が認められ、凝固完了後に熱処理をおこなうことにより、 SiO_2 量が増加する可能性のあることが考えられる。なお、凝固進行中の固液界面における固液両相の組成は、平衡凝固の場合と同様、Fig. 4-4に示した組成上をそれぞれ変化するのであるが、Fig. 4-9中に記した最終凝固部の Si 濃度からわかるように、平衡凝固の場合にくらべその変化量はかなり大きい。

溶鋼の凝固時における脱酸反応に関しては、現在までのところほとんど解明されていない状態にあるといってもよい。しかし、溶鋼が必ず凝固する以上、この反応はさけることができない現象であり、今後のこの分野における研究の進展が望まれる。

4.5 結言

浮遊帯域溶融法の手法を応用して固体 SiO_2 共存状態における $\text{Fe}-\text{Si}-\text{O}$ 系鉄合金の固液平衡関係を測定することにより、 δ -鉄中の Si と O の平衡関係を決定した。

溶鉄中の Si 脱酸平衡定数は、固液平衡温度において

$$\log K_{\text{Si}(\ell)} = \log a_{\text{Si}(\ell)} \cdot a_{\text{O}(\ell)}^2 = -5.18$$
$$([\% \text{Si}(\ell)] < 0.64)$$

となり、従来の測定値とよく一致する。

固液平衡温度における δ -鉄中のSi脱酸素平衡関係は、
以下の式で表わすことができる。

$$\log a_{Si}(s) \cdot a_O(s)^2 = -7.19 \quad ([\% Si(s)] \leq 0.5)$$

$$\log f_{Si}^{Si}(s) = 0.086 [\% Si(s)]$$

$$\log f_{Si}^O(s) = -15.9 [\% O(s)]$$

$$\log f_O^{Si}(s) = -9.05 [\% Si(s)] + 30 [\% Si(s)]^2$$

$$([\% Si(s)] \leq 0.1)$$

$$\log f_O^O(s) \doteq 0$$

文 献

- 1) (例えば) 学振製鋼19委員会：製鋼反応の推奨平衡値, (1968) [日刊工業新聞社]
- 2) W. G. Pfann : *Zone Melting*, 2nd ed. (1959), P. 13, P. 25 [John Wiley & Sons Inc.]
- 3) J. A. Burton, R. C. Prim and W. P. Slichter : *J. Chem. Phys.*, 21 (1953), P. 1987
- 4) 大岡耕之、三村宏、矢野清之助、添田精一：金属学会誌, 27 (1968), P. 342
- 5) 坂上六郎、笹井興士：鉄と鋼, 57 (1971), P. 2197
- 6) 溶鉄・溶滓の物性値便覧(鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会編), (1972), P. 92 [日本鉄鋼協会]
- 7) 草野昭彦、伊藤公允、佐野幸吉：鉄と鋼, 54 (1968), P. 553
- 8) H. Sakaio, A. Kubo and Y. Ishino : *Proc. ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ*, 11 (1971), P. 449
- 9) 的場幸雄、郡司好喜、桑名武：鉄と鋼, 45 (1959), P. 1328
- 10) J. Chipman and T. C. M. Pillay : *Trans. Met. Soc. AIME*, 221 (1961), P. 1277
- 11) Syui Tszen-Tszl, A. Yu. Polyakov and A. M. Samarin : *Izv. Akad. Nauk, SSSR, Otd. Tekhn. Nauk, Met. i Toplivo*, (1961) No. 2, P. 115 ; 盛利貞 訳：学振19委-6941 (1962,

12月)

- 12) H. Schenck, E. Steinmetz and P. Chang-Hee Rhee : Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968), p. 803
- 13) G. K. Sigworth and J. F. Elliott : Metal Science, 8 (1974), p. 298
- 14) D. Janke and W. A. Fischer : Stahl u. Eisen, 95 (1975), p. 413
- 15) 坂尾弘、佐野幸吉 : 金属学会誌, 23 (1959), p. 667, p. 674
- 16) D. C. Hilty and W. Crafts : Trans. AIME, 188 (1950), p. 425
- 17) N. A. Gokcen and J. Chipman : Trans. AIME, 194 (1952), p. 171, 197 (1953), p. 1017
- 18) H. Schenck and G. Wiesner : Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 1
- 19) K. Narita and S. Koyama : The Second Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, Special Report No. 10 (1969), p. 34
- 20) 鈴木鼎、萬谷志郎、不破祐 : 鉄と鋼, 56 (1970), p. 20
- 21) 西川潔、草野昭彦、伊藤公允、佐野幸吉 : 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1193 および私信
- 22) W. A. Tiller : JISI, 192 (1959), p. 338

- 23) W. A. Fischer, H. Spitzer and M. Hiskinuma :
Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), P. 365
- 24) J. Chipman and J. F. Elliott : Electric Furnace
Steelmaking ed. by C. E. Sims, vol. II (1963),
P. 99 [Interscience Publishers]
- 25) P. Nilles : JISI, 202 (1964), P. 601
- 26) M. T. Hepworth, R. P. Smith and E. T. Turkdogan :
Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), P. 1278
- 27) W. A. Fischer and H. Frye : Arch. Eisenhüttenw.,
41 (1970), P. 293
- 28) E. S. Tankins and N. A. Gokcen : Trans. ASM,
53 (1961), P. 843
- 29) C. R. Taylor and J. Chipman : Trans. AIME, 154
(1943), P. 228
- 30) R. K. Iyengar and W. O. Philbrook : Met. Trans.,
4 (1973), P. 2181
- 31) G. Forward and J. F. Elliott, with an appendix
by T. Kuwabara and J. F. Elliott : Met. Trans.,
1 (1970), P. 2889
- 32) E. Scheil : Z. Metallk., 34 (1942), P. 70

第5章 Mn-Si-Al複合脱酸素平衡に およぼす鋼の凝固の影響

5.1 緒言

鋼塊中に残留し製品の品質を害する非金属介在物の主なものとして、脱酸素剤の溶鋼への添加に起因する酸化物介在物がある。

溶鋼をMn、Si、Alにより複合脱酸素処理した場合には、第1章で述べたように、脱酸素生成物が脱酸素反応時に融合、成長に好都合なシリケート組成域を通過することにより被除去性が向上するため、これらの1次脱酸素生成物のほとんどは鋼浴外に分離されてしまうであろう。これに対して、凝固過程すなわち液相線と固相線の間においては、溶鋼の温度降下および凝固に伴ない発生するいわゆる2次脱酸素生成物は、溶鋼の粘性の増大に加え、晶出した鉄結晶の枝に補足される可能性が大きくなるため、その浮上分離は非常に困難となる。しかし一方では、凝集作用もまた起こりにくくなり、マクロ的な大きさへの成長も抑制されるものと考えられる。したがって、鋼塊中に残留する脱酸素生成物としては、比較的粒径の小さな1次生成物と2次生成物が主なものとなる。

これらの粒径の小さな介在物は比表面積が大きいいため、凝固の進行による平衡関係の変化の影響を受けやすい。一般に高温ほど化学反応速度や拡散が速いことを考え合わせれば、大型鋼塊の中心部のように凝固後かなり長時間高温状態が

づくような条件下では、これを無視することはできない。

このような凝固による脱酸生成物の析出量、およびその組成、形態の変化を知るためには、脱酸生成物と鋼の平衡関係に鋼の凝固がいかなる影響をおよぼすかを知ることが必要である。

第1章および第2章では、Mn-Si-Al複合脱酸生成物と溶鋼との平衡関係について述べた。第3章では δ -鉄中におけるMn、Siの熱力学的パラメーターを明らかにした。また第4章では、本脱酸反応の基本系のひとつであるFe-Si-O系における固液平衡関係を測定し、 δ -鉄中におけるSi-Oの平衡関係を決定した結果について述べた。本章においては、これら前章までに得られた知見をもとにして、Mn-Si-Al複合脱酸平衡におよぼす鋼の凝固の影響について検討し、鋼の凝固にもなう脱酸生成物介在物の析出および組成変化について考察を加えた。

5.2 Mn-Si-Al複合脱酸生成物と平衡する鋼の 固液平衡関係

まず、Mn-Si-Al複合脱酸した鋼の固液平衡関係について検討する。

すでに述べたように、第1章において、Fe-Mn-Si-Al-O系鉄合金(Mn+Si+Al \cong 1%)の溶融温度、約1535 $^{\circ}$ C、における溶融鉄合金と脱酸生成物との平衡関係の測定結果を示した。この結果から、固体Al₂O₃と共存状態にあるMnO-SiO₂-Al₂O₃系溶融酸化物と平衡する溶鋼について、一定のMn濃

度のもとにおける溶鋼中のSi-Oの平衡関係が求められる。

この関係は、実験条件からみて固液平衡温度における液相組成とみることができ、そこでこの液相と平衡する固相組成の推算をこころみる。

Mn、Siの固液分配平衡関係に関しては第3章の結果を利用し、Oのそれに関しては第4章の結果を用いる。すなわち、

$$\log L^{\circ}_{Mn} = \log a_{Mn(s)} / a_{Mn(l)} = -0.144 \quad (5-1)$$

$$\log L^{\circ}_{Si} = \log a_{Si(s)} / a_{Si(l)} = -0.152 \quad (5-2)$$

$$\log L^{\circ}_O = \log a_O(s) / a_O(l) = -0.925 \quad (5-3)$$

ここにおいて、 L°_{Mn} 、 L°_{Si} 、 L°_O はそれぞれ溶鉄と δ -鉄間のMn、Si、Oの分配に関する平衡定数であり、 $a_i(s)$ および $a_i(l)$ は、濃度を重量パーセントで表わした無限希薄溶体を基準にした δ -鉄および溶鉄中の*i*成分の活量である。

これらから固相組成を計算するには、第3章および第4章中にすでに記した各成分元素間の相互作用係数以外に、鉄中のAlと他の溶質元素との間の相互作用ならびにMnとOとの間の相互作用の大きさを知る必要がある。しかし第1章で示したように、液相中のAlは非常に低濃度であると考えられるので、ここではAlの影響は無視する。液相中のMnとOとの間の相互作用に関しても、それぞれ

$$\log f^{\text{Mn}}_O(l) \doteq 0 \quad \log f^{\text{O}}_{Mn}(l) \doteq 0 \quad (5-4)$$

と近似してさしつかえない¹⁾。固相中のMnとOとの間の相互作用に関しては、著者は測定をおこなっていないので西川ら²⁾の測定結果を用いる。すなわち $f^{\text{Mn}}_O(s)$ は固相中のMn濃度

により次式で表わされる。

$$\left\{ \begin{array}{l} \log f_0^{\text{Mn}}(s) = -2.32 [\% \text{Mn}(s)] + 5.03 [\% \text{Mn}(s)]^2 \quad (5-5) \\ \qquad \qquad \qquad ([\% \text{Mn}(s)] \leq 0.25) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \log f_0^{\text{Mn}}(s) = -0.266 \quad (5-6) \\ \qquad \qquad \qquad ([\% \text{Mn}(s)] > 0.25) \end{array} \right.$$

また(5-5)式の1次の項の係数 $e_0^{\text{Mn}}(s)$ より $e_{\text{Mn}}^0(s)$ を求め、

$$\log f_{\text{Mn}}^0(s) = -7.98 [\% \text{O}(s)] \quad (5-7)$$

と近似する。さらに固液平衡温度は、第3章の(3-1)式と第4章の(4-7)式を組合わせた(5-8)式により推算する。

$$T(K) = 1811 - 4.73 [\% \text{Mn}(l)] - 11.4 [\% \text{Si}(l)] - 62.5 [\% \text{O}(l)] \quad (5-8)$$

$[\% i(l)]$: 液相中の*i*成分の濃度

結果をFig. 5-1に示す。すなわち、図の上側の2本の太い実線が第1章の結果から計算した $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sat. スラッグと平衡する液相組成であり、Mn濃度が0.3%ならびに0.5%の場合を示す。図の下側の2本の太い実線は、これらの液相組成から計算された固相組成を示し、細線は平衡する固-液の組成を示すタイラインである。固相中Mn濃度が一定値とならないのは、共存元素のSiやOの相互作用効果によりMnの固液平衡分配比 $L_{\text{Mn}} = [\% \text{Mn}(s)] / [\% \text{Mn}(l)]$ が変化するためである。

Fe-Si-O系について示した第4章のFig. 4-4と比較すると、Fig. 5-1では固相-液相間の酸素濃度の差が非常に減少していることがわかる。特に固相中のSi濃度がおよそ0.1%以

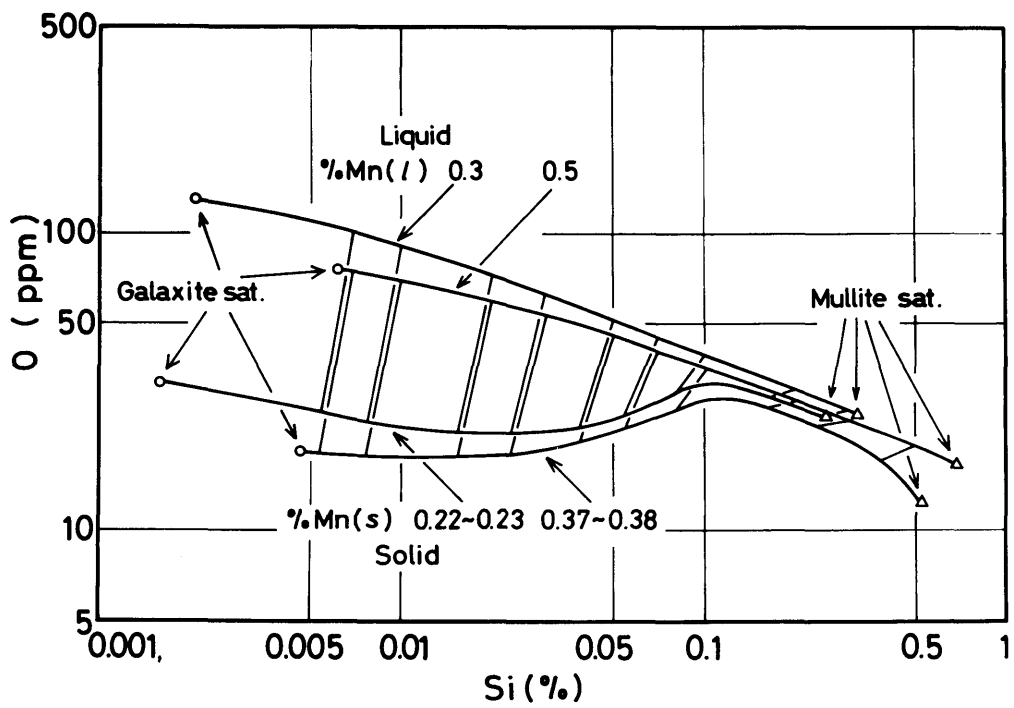


Fig.5-1 Composition of both liquid and solid iron alloys in equilibrium with $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sat. slags at the solid-liquid equilibrium temperature.

上になると、その差はほとんどなくなる。これは、複合脱酸効果により脱酸生成物中の SiO_2 の活量が1以下に低下するため液相中の酸素濃度が減少すること、ならびにMnとOの相互作用により固相中のOの活量係数が小さくなるために固相中の酸素濃度が増加する、このふたつの相刺効果の結果である。

溶鋼の凝固過程において析出する脱酸生成物量に関しては、厳密には酸化物の核生成プロセス、溶鋼の凝固形態、凝固偏析によるデンドライトアーム間における溶質の濃化現象、さらには平衡する脱酸生成物の組成など複雑な多くの因子を考慮したうえで検討する必要がある。しかし Fig. 5-1 に関する限り、固相-液相間の酸素濃度の差からみて、Mn-Si-Al 複合脱酸処理の結果、溶鋼の凝固温度において溶鋼中のMn濃度が0.3~0.5%で、Siが0.1%以上共存するならば、凝固過程における脱酸生成物の析出量をかなり少量におさえることができるものと推察できる。

このように、Mn-Si-Al 複合脱酸の場合には、Si単独脱酸の場合にくらべ固-液の酸素濃度の差を更に小さくして、凝固時における2次脱酸生成物の析出量を低減することができる。この点からも複合脱酸が鋼中の介在物量の抑制に有効であることがわかる。

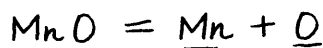
5.3 固液平衡温度において $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sat.

スラグと平衡する δ -鉄合金組成

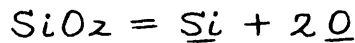
第2章においては、固体 Al_2O_3 共存状態の MnO-SiO_2 -

Al₂O₃ (-FeO)系スラグ中の MnO および SiO₂ の活量の測定結果から、このスラグと平衡する 1550°C の溶鋼について、一定の Mn 濃度のもとにおける Si-O の平衡関係を求めた。また本章の前節においては、鋼の固液平衡温度における溶鋼について同様の関係を求めた。本節においては、これらと同様の方法により、固液平衡温度における δ-鉄合金について同様の関係を推算し、Mn-Si-Al 複合脱酸生成物と鋼との平衡関係におよぼす鋼の凝固の影響について考察する。

δ-鉄合金においても溶鋼の場合と同様つぎの様な脱酸平衡が成り立つ。



$$K_{\text{Mn}(s)} = a_{\text{Mn}(s)} \cdot a_{\text{O}(s)} / a_{\text{MnO}} \quad (5-9)$$



$$K_{\text{Si}(s)} = a_{\text{Si}(s)} \cdot a_{\text{O}(s)}^2 / a_{\text{SiO}_2} \quad (5-10)$$

ここで MnO、SiO₂ の活量は標準状態を固体純物質にとり、Mn、Si、O の活量は δ-鉄合金中の無限希薄を基準にとる。

(5-9)、(5-10)式より脱酸生成物と δ-鉄合金組成の関係を求めるためには、脱酸生成物中の各成分の活量の関係を知る必要がある。第1章の測定結果より MnO-SiO₂-Al₂O₃ sat. スラグ中の a_{MnO} と a_{SiO₂} との関係が求まる。これは前節でも述べたように、鋼の固液平衡温度における脱酸生成物成分の活量の関係を示しているものとみることができる。したがって δ-鉄中における Mn および Si の脱酸平衡関係 (5-9)、(5-10)式がわかれば、Mn、Si および O の濃度の

関係が計算可能である。

前章において示したように、(5-11)式で表わされる固液平衡温度における δ -鉄中の脱酸素元素RとOとの平衡関係は、

$$R_m O_n = m \underline{R} + n \underline{O} \quad (5-11)$$
$$K_R(S) = a_{R(S)}^m \cdot a_{O(S)}^n / a_{R_m O_n}$$

溶鋼中のRの脱酸素平衡定数 $K_R(L)$ と、R、Oの固液分配平衡定数 L°_R 、 L°_O により(5-12)式で表わされる。

$$K_R(S) = K_R(L) \cdot (L^{\circ}_R)^m \cdot (L^{\circ}_O)^n \quad (5-12)$$

この関係より $K_{Si}(S)$ を求めたところ前章のとおり

$$\log K_{Si}(S) = -7.19 \quad (5-13)$$

となった。そこでMnについても同様に求めてみる。第3章、第4章の測定結果より $\log L^{\circ}_{Mn} = -0.144$ 、 $\log L^{\circ}_O = -0.925$ であり、また溶鋼中のMnの脱酸素平衡定数 $K_{Mn}(L)$ は学振推奨値³⁾によれば

$$\log K_{Mn}(L) = -1.554 \quad (1535^{\circ}C) \quad (5-14)$$

となる。したがって、固液平衡温度における δ -鉄中のMnの脱酸素平衡定数 $K_{Mn}(S)$ は、

$$\begin{aligned} \log K_{Mn}(S) &= \log K_{Mn}(L) + \log L^{\circ}_{Mn} + \log L^{\circ}_O \\ &= -2.623 \end{aligned} \quad (5-15)$$

このようにして得られたMn濃度が0.3%の場合の計算結果をFig. 5-2に示す。比較のため、1550°Cおよび固液平衡温度の溶鋼に関する結果も同図に示す。この結果より、各Si濃度について、1550°Cと固液平衡温度の溶鋼間の酸素溶解度の差と、固液平衡温度における溶鋼と δ -鉄合金

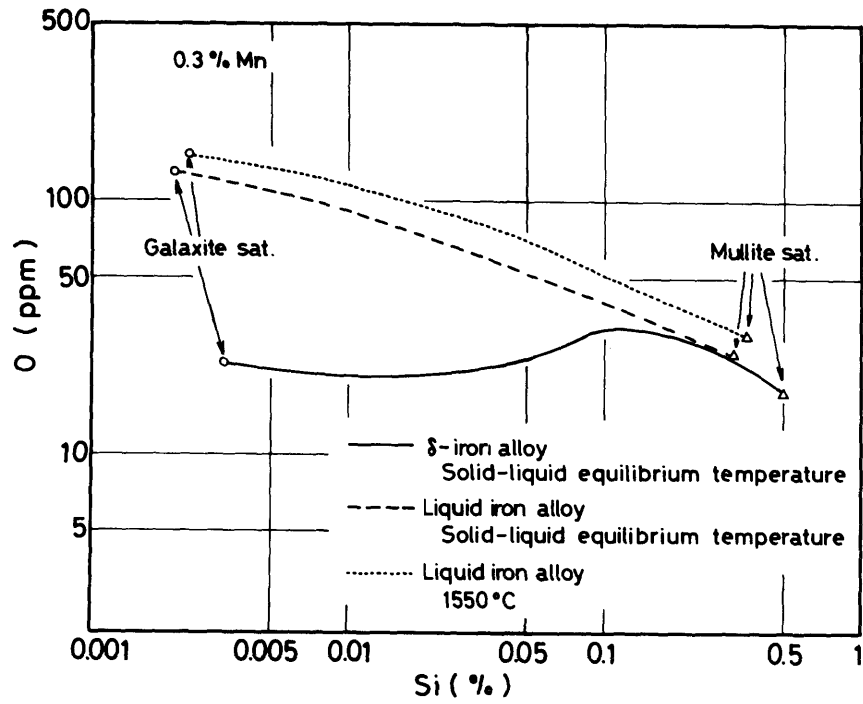


Fig.5-2 Silicon - oxygen equilibrium in 0.3%Mn containing iron alloys under $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sat. slags.

間の酸素溶解度の差とを比較すると Fig. 5-3 のようになる。

溶鋼の温度降下による酸素溶解度の減少量は、Si濃度が減少するにつれ若干の増加を示すものの、0.003~0.05%Siの範囲では20~30ppmの低値でほぼ一定している。これに対して、凝固による酸素溶解度の減少量は、Si濃度が減少するにつれかなり急激な増加を示し、%Si < 0.09では、凝固による酸素溶解度の減少量が溶鋼の温度降下によるそれを上まわっている。

また Fig. 5-2 によれば、 Al_2O_3 と Mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、ならびに Al_2O_3 と Galaxite ($MnO \cdot Al_2O_3$) の境界の Si濃度はともに、溶鋼においては温度降下により低Si濃度側へ移行するが、これに対して、鋼の凝固によつては逆に高Si濃度側へ移行する。このことから、Mn、Si濃度が同じ溶鋼でも、平衡する固体 Al_2O_3 共存状態の溶融スラグの組成は、低温ほどより SiO_2 濃度が高い組成であることが推察される。また固液平衡温度の溶鋼と δ -鉄合金では、 δ -鉄合金の方が溶鋼の場合より平衡するスラグは SiO_2 濃度が低くなる。このような平衡スラグ組成の変化の傾向は、溶鋼の温度降下ならびに凝固によりひきおこされる脱酸生成物介在物の組成変化の方向を示すものであるとみることができ。ただし鋼中のSi濃度がかなり低い場合には、Fig. 5-3 に示したように、温度降下および凝固により過剰となる酸素量が多いため、これと反応して脱酸生成物を析出することによる鋼中の脱酸元素濃度の減少量が大きく、こ

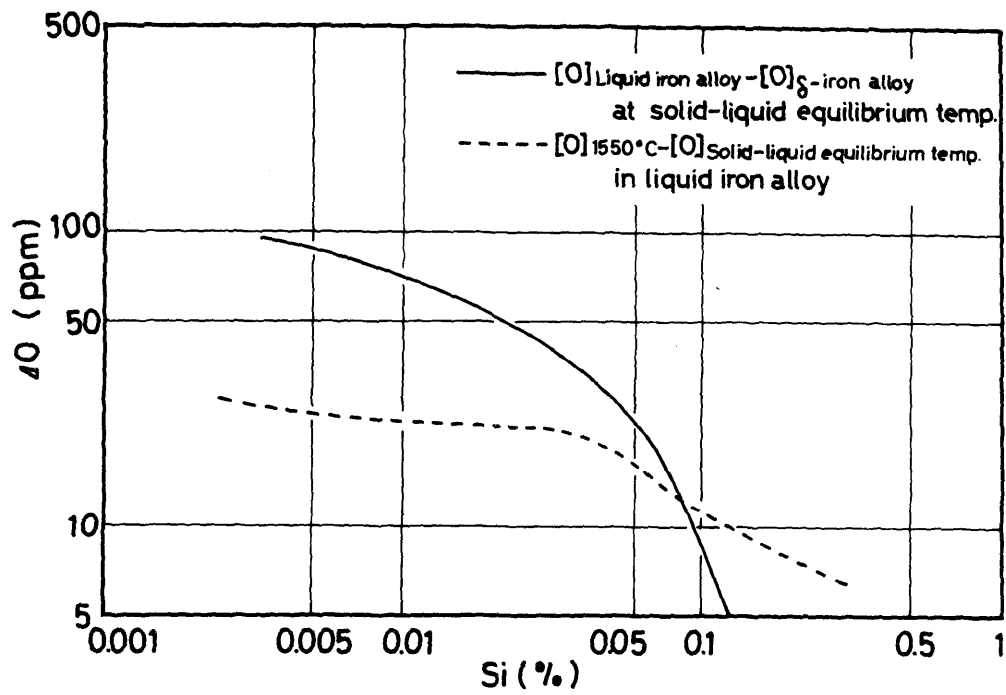


Fig.5-3 Difference of oxygen solubilities in iron alloys calculated from Fig.5-2 .

これらの図の関係のみから直ちにスラグ組成の変化を予測することはできない。過剰酸素量が比較的少ない高Si組成においては、脱酸生成物の析出による鋼中の脱酸元素濃度の減少も少なく、上述のような介在物の組成変化の傾向がほぼそのまま適用できるものと考えられる。

つぎに、Fig. 5-2の関係から平衡Al濃度を求めてみる。固液平衡温度における δ -鉄中のAlの脱酸平衡定数 $K_{Al}(s)$ についても、MnやSiの場合と同様(5-12)式をAlに適用した(5-16)式の関係を用いれば算出が可能である。

$$K_{Al}(s) = K_{Al}(l) \cdot (L_{Al}^{\circ})^2 \cdot (L_O^{\circ})^3 \quad (5-16)$$

しかし本研究においてはFe中のAlの固液平衡関係を測定していない。

Alの固液平衡関係は次式で表わされる。

$$L_{Al}^{\circ} = a_{Al}(s) / a_{Al}(l) \quad (5-17)$$

Al濃度が非常に希薄な場合には、 a_{Al} は[%Al]で近似でき、(5-17)式は(5-18)式となり、平衡定数 L_{Al}° はAlの固液平衡分配比 L_{Al} と等しくなる。

$$L_{Al}^{\circ} \approx [\%Al(s)] / [\%Al(l)] = L_{Al} \quad (5-18)$$

そこでFe-Al系平衡状態図から L_{Al} を求める。

最近のFe-Al系状態図⁴⁾によれば、Fe側の液相線と固相線の関係は、以前のHansen⁵⁾の状態図とはかなり異なっており、固液共存領域が非常に狭くなっている。したがって、状態図から L_{Al} を正確に求めることは困難である。そこで L_{Al} の状態図からの推算はつぎのようにした。

第3章に示したFeの固液平衡に関する(3-2)式をFe-Al系に適用すると(5-19)式となる。

$$\frac{L_f(T_0 - T)}{R \cdot T_0 \cdot T} = \ln \frac{(1 - N_{Al(s)})}{(1 - N_{Al(l)})} \quad (5-19)$$

L_f : 純鉄の溶融熱 3300 cal/mol⁶⁾

T_0 : 純鉄の溶融温度 1811 K

$N_{Al(s)}$: 温度 T (K) における固相中のAlのモル分率

$N_{Al(l)}$: 温度 T (K) における液相中のAlのモル分率

Al濃度が非常に希薄な場合には(5-19)式は

$$\frac{L_f \cdot \Delta T}{R \cdot T_0^2} = N_{Al(l)} - N_{Al(s)} \quad (5-20)$$

$$\Delta T = T_0 - T$$

と近似でき、 $N_{Al(s)}$ 、 $N_{Al(l)}$ を重量パーセントで表わし整理すれば、

$$L_{Al} = 1 - \frac{100 M_{Al} \cdot L_f}{M_{Fe} \cdot R \cdot T_0^2} \cdot \left(\frac{\Delta T}{[\%Al(l)]} \right) \quad (5-21)$$

となる。ここにおいて M_{Al} 、 M_{Fe} はそれぞれAlおよびFeの原子量である。 $(\Delta T / [\%Al(l)])$ はAlによるFeの凝固温度低下率に相当し、Metals Handbook⁴⁾によれば $(\Delta T / [\%Al(l)]) \cong 0.70$ であり、

$$L_{Al} \cong 0.983 \quad (5-22)$$

となる。

一瀬ら⁷⁾は、クヌーゼンセル質量分析法によりFe-Al合金の活量係数およびその温度依存性を測定した。彼らによれば、無限希薄溶体におけるAlの活量係数 γ_{Al}° は、固体Fe-Al合金に対して

$$\ln \gamma_{Al}^{\circ}(s) = -8650/T + 1.56 \quad (5-23)$$

溶融Fe-Al合金に対して

$$\ln \gamma_{Al}^{\circ}(l) = -8550/T + 1.55 \quad (5-24)$$

となる。ここにおいて、活量の標準状態はいずれの場合も液体の純粋Alをとっている。Alの固液分配平衡定数 L_{Al}° はこれらの活量係数からも求めることができる。すなわち、第3章の(3-24.3)、(3-25.3)式と同様の(5-25)式に

$$\log L_{Al}^{\circ} = \log \gamma_{Al}^{\circ}(l) - \log \gamma_{Al}^{\circ}(s) \quad (5-25)$$

上記の一瀬ら⁷⁾の測定結果を代入すると

$$L_{Al}^{\circ} = 1.046 \quad (1535^{\circ}\text{C}) \quad (5-26)$$

となる。これによれば、Alが非常に希薄な濃度領域においては L_{Al} が1より大きくなるため、(5-21)式の関係から温度勾配が正となり、液相線温度が最高となる組成が存在することとなる。Fe-Al合金を熱分析法により測定したLee⁸⁾の状態図には最高液相線温度組成の存在が認められるが、彼はこれは試料中の酸素の影響であると考えており、現在のところこの点に関しては明確にはなっていない。したがって、ここではMetals Handbook⁴⁾の状態図から算出した(5-22)式の値を採用することにした。なお一瀬ら⁷⁾の測定値から求めた値、(5-26)式を用いても以後の考察

結果に大きな影響は表われない。

溶鋼中のAlの脱酸素平衡定数 $K_{Al}(l)$ として学振推奨値³⁾ (5-27)式を用いて計算した結果を Fig. 5-4 に示す。

$$\log K_{Al}(l) = -64900/T + 20.63 \quad (5-27)$$

図のように $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ sat. スラグと平衡するAl濃度は、溶鋼、 δ -鉄合金のいずれの場合にも数ppm以下となる。(5-27)式の学振推奨値は計算によるものであり、実際操業ではもちろん、実験室的溶解でも容易にこの値が得られない場合が多いことはよく知られている。Rohde et al.⁹⁾ は、Alの脱酸素に際してスラグの有無が大きな要因として作用し、スラグの無い場合には計算値より大幅に高い酸素濃度になると報告している。このように必ずしも酸素濃度が計算値まで低くならない原因として、Schenck et al.¹⁰⁾ は Al_2O_3 の表面エネルギーが高く析出のための過飽和度が必要であり、擬平衡状態にあるものとして説明している。

熊井ら¹¹⁾ は、冷延用低炭素鋼の連続鋳造における脱酸素の研究において、大容量の実用溶鋼の脱酸素現象を対象としているため、Rohde et al.⁹⁾ のスラグの無い場合の条件にほぼ一致しているものと考え、彼らのデータより $Al-O-Al_2O_3$ 系の平衡値を求め、これを用いて解析をおこなった。その結果、実際の現象をよく説明できると報告している。また川和ら¹²⁾ は、連鋳スラグの小型介在物におよぼす $Mn-Si-Al$ 複合脱酸素の影響の研究において、本研究における第1章の Fig. 1-2 および Fig. 1-3 をもとにして熱力学的考察をおこなっているが、そ

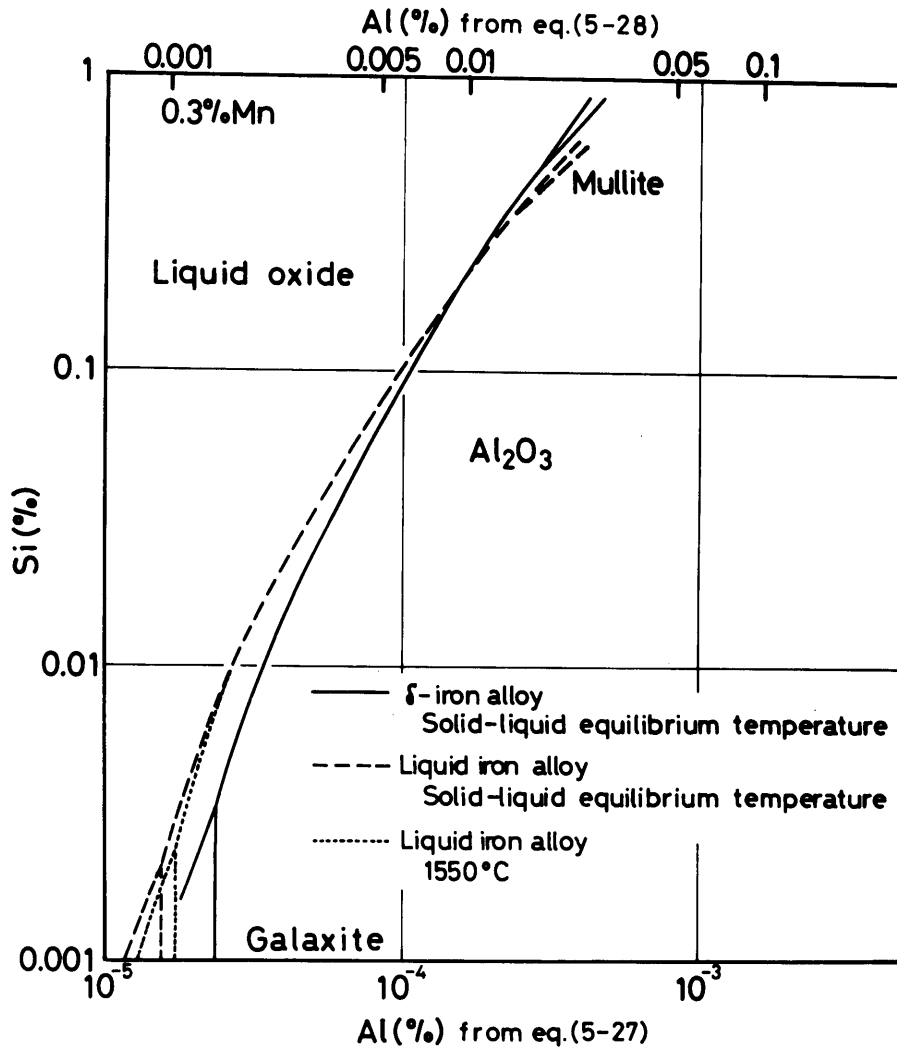


Fig.5-4 Relation between aluminum content in iron alloy and oxide phases. (Mn = 0.3%)

の際にも熊井らと同様、Rohde et al. のスラグの無い場合のデータより Al の脱酸平衡定数として (5-28) 式を求め、これを用いて解析をすすめている。(ただし、この場合 $-64900/T$ は学振の値をそのまま使用している。)

$$\log K_{Al}(l) = -64900/T + 24.19 \quad (5-28)$$

$K_{Al}(l)$ として (5-27) 式のかわりに (5-28) 式を用いた場合にも、Fig. 5-4 の関係は、横軸の Al 濃度が平行移動するだけで、各曲線相互の関係には影響をおよぼさない。(5-28) 式を用いた場合の Al 濃度を参考のため Fig. 5-4 の上部横軸に記す。

Fig. 5-4 によれば、 1550°C と固液平衡温度の溶鋼ではほとんど差が認められない。また凝固の前後をくらべてもそれほど大きな差がみられない。しかし第 1 章の Fig. 1-6 から明らかのように、Mn および Si 濃度が一定の場合、溶鋼においては $\text{MnO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ sat. スラグと平衡する Al 濃度は温度が低下すると減少する。すなわち、温度低下により固体 Al_2O_3 共存状態となる傾向が強くなる。ところが Fig. 5-4 でわかるように、溶鋼から δ -鉄合金への相変態により平衡 Al 濃度の逆転がおこる。すなわち、0.3% Mn の場合、Si 濃度が 0.2% 以下であると、固液平衡温度の δ -鉄合金において $\text{MnO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ sat. スラグと平衡する Al 濃度が、溶鋼中のそれより大きくなっている。

これより凝固による鋼中の酸化物介在物の組成変化の方向を推察すると、凝固前の溶鋼中においては、平衡酸化物組

成である純 Al_2O_3 の単相であった介在物が、凝固により平衡組成が溶融酸化物に変わることによって、溶融酸化物あるいはその中間段階の〔 Al_2O_3 + 溶融酸化物〕の二相共存状態となる可能性が考えられる。低Si濃度組成においては、凝固により過剰となる酸素量が多く（Fig. 5-3参照）、この過剰酸素によりかなりの量のSiやAlが消費されることを考え合わせれば、この介在物の相変態の傾向はさらに強いものとなる。しかしSiが比較的高濃度の組成においては、過剰酸素によるSiやAlの消費量がわずかであること、ならびに平衡Al濃度の逆転がないことにより、このような介在物の相変態はおこりにくい。

凝固後鋼の温度がかなり降下してくると、拡散ならびに化学反応速度がおそくなり、鋼と介在物間の反応は事実上無視しうる状態になる。この状態では、介在物におよぼす温度降下の影響としては、もはや酸化物系状態図で表わされる相変態のみを考えればよい。すなわちこの場合、 $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 系状態図の Al_2O_3 の液相面上の組成の脱酸生成物介在物は、温度降下にしたがって純 Al_2O_3 を晶出しながら残液の組成をしだいに低融点組成のシリケートに変えていく。このような介在物を含有する鋼を熱間加工すれば、残液であったところの低融点組成部分が軟化あるいは融解し、〔 Al_2O_3 + 溶融酸化物〕の二相共存状態となり、加工の影響を受け介在物は変形をおこす。溶融酸化物の量が Al_2O_3 の部分に比して多ければ多いほど、介在物は Al_2O_3 粒が溶

融酸化物によりつながって帯状に点在する形に塑性変形をおこしやすくなる。このタイプの介在物も、いわゆるA型介在物（Mn-シリケートなどがこれに相当する）と同様、鋼材品質の点からみて好ましいものとはいえない。これに対して、鋼の凝固時にすでに Al_2O_3 単相であった介在物は、温度降下によっても Al_2O_3 のままであり、上記のような相変態や塑性変形はおこさない。したがって、このような介在物の組成変化をさけるためには、溶鋼の温度降下および凝固により過剰となる酸素量にみあう十分な量のAlの添加を必要とするが、これが多すぎると、脱酸過程において複合脱酸効果がなくなり、Al単独脱酸時にみられるような Al_2O_3 クラスターが発生する恐れがある。 Al_2O_3 クラスターの多発は、鋼塊割れ、鑄込みノズルの閉塞、さらには鋼板の表面疵の原因となるため好ましくなく、必要量の下限を狙ってAl添加を行なうことが必要である。

以上の考察結果によれば、鋼の凝固時における二次脱酸生成物の析出量を少量におさえることにより凝固後も鋼中に残留する介在物量を低減させ、かつその介在物が鋼の品質に悪影響をあまりおよぼさない組成および形態とするためには、Mnの濃度が0.3%の場合、 $[\%Si] = 0.2 \sim 0.3$ とするのが適当であることがわかる。さらにAl濃度に関していえば、大容量の実用溶鋼についてはRohde et al.⁹⁾による(5-28)式が適用できるものとする、 $[\%Al] \approx 0.01$ 程度とするのが適当と考えられる。

5.4 結言

Mn-Si-Al複合脱酸平衡におよぼす鋼の凝固の影響について検討した。

Mn-Si-Al複合脱酸生成物と平衡する鋼について、その固液平衡関係を求めた結果によれば、溶鋼の凝固温度において、溶鋼中のMn濃度が0.3~0.5%となる場合、Siが0.1%以上共存するならば、凝固過程における二次脱酸生成物の析出量をかなり少量におさえることができるものと推察された。

さらに、前章までの研究結果をもとにして、固液平衡温度において $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ sat. スラッグと平衡する δ -鉄合金組成について熱力学的計算をおこなった。この結果と、溶鋼に関する同様の関係との比較より、溶鋼の温度降下および凝固による鋼中の脱酸生成物介在物の組成変化について検討した。

文 献

- 1) G. K. Sigworth and J. F. Elliott : *Metal Science*, 8 (1974), p. 298
- 2) 西川潔、草野昭彦、伊藤公允、佐野幸吉 : *鉄と鋼*, 55 (1969), p. 1193 および私信
- 3) 学振製鋼19委員会 : 製鋼反応の推奨平衡値, (1968), p. 56, p. 73 [日刊工業新聞社]
- 4) ASM Handbook Committee : *Metals Handbook* 8th ed., vol. 8 (1973), p. 260 [ASM]
- 5) M. Hansen : *Constitution of Binary Alloys* 2nd ed., (1958), p. 91 [Mcgraw-Hill]
- 6) R. L. Orr and J. Chipman : *Trans. Met. Soc. AIME*, 239 (1967), p. 630
- 7) 一瀬英爾、山内隆、盛利貞 : *鉄と鋼*, 63 (1977), p. 417
- 8) J. R. Lee : *JISI*, 194 (1960), p. 222
- 9) L. E. Rohde, A. Choudhury and M. Wahlster : *Arch. Eisenhüttenw.*, 42 (1971), p. 165
- 10) H. Schenck, E. Steinmetz and K. K. Mehta : *Arch. Eisenhüttenw.*, 41 (1970), p. 131
- 11) 熊井浩、松永久、佐伯毅、浅野鋼一 : *鉄と鋼*, 60 (1974), p. 1310
- 12) 川和高穂、石黒守幸、碓井務 : 学振19季-9927 (1976年5月)

総 括

本研究は、製鋼温度の溶鋼から凝固後の δ -鉄合金にいたる、Mn-Si-Al系複合脱酸生成物と鋼との平衡に関する知見を得ることを目的とした。

第1章および第2章においては、Mn-Si-Al系複合脱酸生成物と溶鋼との平衡関係について研究した。

まず第1章では、Mn-Si-Al系複合脱酸による生成物の基本系であるMnO-SiO₂-Al₂O₃ 3成分系酸化物の各成分の活量線図を熱力学的考察により推算し、この結果にもとづき、溶鋼組成と酸化物組成の平衡関係を計算した。あわせて行なった実験の結果は上記の計算結果とかなり良い一致を示し、熱力学的考察結果の信頼性がかなり高いことが確認された。また、脱酸時における通常の溶鋼中のAl濃度のもとでは、溶鋼中の脱酸元素と平衡する酸素濃度は、 $2Al + 3O = Al_2O_3$ の反応の平衡で規定される値となり、複合脱酸による脱酸限度の平衡論的要因にもとづく改善効果は認められず、むしろその有効性は、脱酸生成物が脱酸反応時に融合、成長に好都合なシリケート組成域を通過することによりかなえられる被除去性の向上によるものであることを示した。

そこで第2章においては、Mn-Si-Al系複合脱酸において最も重要と考えられる、固体Al₂O₃共存状態のMnO-SiO₂-Al₂O₃-FeO系スラグと溶鋼との平衡関係を1550°Cにお

いて測定した。この結果より、 $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 3成分系における $1550^\circ C$ の Al_2O_3 、Mullite および Galaxite の液相線を決定し、さらに第1章において熱力学的考察により得られた MnO 、 SiO_2 の等活量線図を修正した。また本測定結果にもとづき、ケイ酸塩スラグ成分の活量の理論推算式に関して検討したが、従来提出されている理論では満足な結果は得られなかった。

一方、鋼の凝固過程における2次脱酸生成物の析出現象や、凝固時および固体の鋼中における脱酸生成物介在物の挙動を明確にするためには、凝固後の鋼中に含有される脱酸元素など諸元素ならびに介在物の熱力学的性質を定量的に知ることが必要である。

第1章および第2章において得られた $Mn-Si-Al$ 複合脱酸生成物の熱力学的性質に関する結果は、鋼の凝固後における介在物に対しても適用できる資料のひとつである。

第3章においては、溶鋼の脱酸元素として広く用いられている Mn と Si をとりあげ、 $Fe-Mn-Si$ 合金について固相と液相の間の溶質の分配平衡を測定し、これから δ -鉄合金中の Mn および Si に関する熱力学的パラメーターを決定した。

また第4章においては、 $Mn-Si-Al$ 複合脱酸反応の基本系のひとつである $Fe-Si-O$ 系の固液平衡関係を測定し、固液平衡温度における δ -鉄合金中の $Si-O$ の平衡関係を決定した。この結果によれば、 δ -鉄合金中では Si と O の相互作用が非常に大きく、無視できないことが明らかになった。

第5章においては、前章までに得られた結果をもとにして、 $Mn-Si-Al$ 系複合脱酸平衡におよぼす鋼の凝固の影響について検討した。 $Mn-Si-Al$ 複合脱酸生成物と平衡する鋼について、その固液平衡関係を求めた結果によれば、鋼中の Mn 濃度が $0.3 \sim 0.5\%$ の場合、 Si が 0.1% 以上共存するならば、凝固過程における2次脱酸生成物の析出量をかなり少量におさえることができるものと推察された。また、固液平衡温度において $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ sat. スラグと平衡する δ -鉄合金組成を熱力学的計算により求めた。この結果と、溶鋼に関する同様の関係との比較より、溶鋼の温度降下および凝固による鋼中の脱酸生成物介在物の組成変化について検討し、介在物量が少なくかつその介在物が鋼の品質に悪影響をあまりおよぼさない組成および形態とすることにより、より高品質な鋼を製造する可能性について調べた。

以上溶鋼を Mn 、 Si 、 Al により複合脱酸処理することにより、酸化物系介在物量を低減し、より高品質な鋼を製造するうえに必要な鋼中成分元素および脱酸生成物の熱力学的性質、ならびにこれらの間の平衡関係について多くの重要な知見を得ることができた。

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の作製にあたって、終始御指導賜わった名古屋大学教授 工学博士坂尾弘先生に深く謝意を表します。また研究中、直接関係に御鞭撻をいただきました金属ならびに鉄鋼工学教室の諸先生、ならびに日頃種々御協力を仰ぎました名古屋大学工学部金属工学科第四講座の諸氏に厚く御礼の言葉を申し上げます。

本論文に関する研究報告

- 1) Oxide Inclusions Formed in the Fe-O-Mn-Si-Al System at its Liquidus Temperature
T. Fujisawa and H. Sakao : The Fifth Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, Special Report No. 22 (1975), P. 283 [I. S. I. J.]
- 2) Mn-Si-Al複合脱酸における溶鋼と脱酸生成物との平衡関係
藤澤敏治、坂尾弘：鉄と鋼，63 (1977)，P. 1494
- 3) MnO-SiO₂-Al₂O₃-FeO系スラグと溶鋼との平衡
藤澤敏治、坂尾弘：鉄と鋼，63 (1977)，P. 1504
- 4) 固液平衡温度における δ -鉄中のMnおよびSiの活量
藤澤敏治、今岡和也、坂尾弘：鉄と鋼
64 (1978), No. 2 (掲載決定)
- 5) 固液平衡温度における δ -鉄中の珪素と酸素の平衡
藤澤敏治、野村真、坂尾弘：鉄と鋼
(投稿中)