

報告番号 ※ 甲第 1123号

## 主論文の要旨

題名 鋼の Mn-Si-Al 複合脱酸に関する  
平衡論的研究

氏名 藤澤敏治

## 主論文の要旨

報告番号 ※甲第**1126**号 氏名 藤澤敏治

本論文は、製鋼温度の溶鋼から凝固後の $\delta$ -鉄合金にいたる、Mn-Si-Al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研究であり、緒論と総括のほか5章から構成されている。

緒論では本研究の目的と意義について述べた。

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、多くの研究が行なわれているが、未解決の問題が少なくない。

酸化物系介在物の主たる根源のひとつは、脱酸剤の使用による脱酸生成物であり、この介在物の低減に有効な方法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。

複合脱酸の平衡に関する従来の研究をみると、

## 主論文の要旨

報告番号 ※甲第 号 氏名 藤澤敏治

二種以上の脱酸素元素が溶鋼内に共存する場合の脱酸素能については、 $Mn-Si$  や  $Mn-Al$  に関して行なわれている程度であり、最も一般的かつ重要な  $Mn-Si-Al$  複合脱酸素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に起因する介在物の低減についての知見を与えることにもなる。

第1章および第2章においては、 $Mn-Si-Al$  複合脱酸素生成物と溶鋼との平衡関係について研究した結果について述べた。

まず第1章では、 $Mn-Si-Al$  複合脱酸素による脱酸素生成物の基本系である  $MnO-SiO_2-Al_2O_3$  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脱酸素生成物組成の平衡関係を決定した。あわせて、 $Fe-Mn-Si-Al-O$  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、合金の溶融温度、約  $1535^{\circ}C$  において測定した。実験の結果は、上記の計算結果

## 主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名	藤澤敏治
------	-----	---	----	------

とかなり良い一致を示し、熱力学的考察の結果の信頼性がかかなり高いことが確認された。この結果から製鋼における脱酸時の通常のAl濃度では、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ることが明らかになった。したがって、この場合は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生ず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複合脱酸において最も重要と考えられる、固体 $Al_2O_3$ 共存状態のMnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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。その結果を要約すると以下のごとくである。メタル組成から求めたスラグ中のMnOおよびSiO<sub>2</sub>の活量は、 $(N_{MnO} + N_{FeO}) / N_{SiO_2}$ 比が0.5~1.3の組成においては、この比に対してともに直線関係を示すことがわかった。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  (Mullite)共存のスラグ中のSiO<sub>2</sub>の活量

### 主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名	藤澤敏治
<p>は0.42, <math>Al_2O_3</math> および <math>MnO \cdot Al_2O_3</math> (Galaxite) 共存のスラグ中の <math>MnO</math> の活量は0.15であった。これらの結果より, <math>MnO-SiO_2-Al_2O_3</math> 3成分系における1550℃の <math>Al_2O_3</math>, <math>3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2</math> および <math>MnO \cdot Al_2O_3</math> の液相線組成を決定し, さらに第1章において熱力学的考察により得られた <math>MnO</math>, <math>SiO_2</math> 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ず, <math>MO-SiO_2</math> 型2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不備な点が多いことが明らかとなった。</p> <p>一方, 溶鋼とS-鉄との間の溶質(脱酸素元素および酸素)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まらう以上させ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高い。鋼の凝固過程におけるこのよう</p>				

## 主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名	藤澤敏治
------	-----	---	----	------

な二次脱酸生成物の析出現象や、凝固時および凝固後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必要がある。

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の検討に対して必要な資料となる。

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、固体鉄中における熱力学的性質を明らかにする目的で、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た。得られた固液平衡分配比と組成の関係から、固液平衡温度における  $\delta$ -鉄合金中の Mn および Si に関する熱力学的パラメータを決定した。この結果によれば、 $\delta$ -鉄合金中においては溶鋼中よりも溶質間の相互作用がかなり大きく、さらに溶鋼および  $\delta$ -鉄合金中の Si の相互作用パラメータ間にはある程度の相関性の存在が認められた。

## 主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名	藤澤敏治
------	-----	---	----	------

第4章においては、 $Mn-Si-Al$ 複合脱酸素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明らかにするため、帯域溶融実験を行った。本研究の条件では、 $Fe-Si$ 2成分系の場合はBurtonらの凝固モデルが十分成立するが、 $Fe-Si-O$ 3成分系の場合は、 $Si$ による脱酸素反応のため完全には成立しない。しかし凝固条件の検討から、(見掛けの分配比) = (平衡分配比) と見なしうることを明らかにした。

このようにして得られた平衡分配比を用い、固液平衡温度における $\delta$ -鉄合金中の $Si$ と $O$ の平衡関係を決定した。この結果によれば、 $\delta$ -鉄合金中では $Si$ と $O$ の相互作用が非常に大きく、介在物生成に対して最も大きな要因となることが明らかとなった。

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、 $Mn-Si-Al$ 複合脱酸素平衡におよぼす鋼の凝固の影響について検討した結果について述べた。

$Mn-Si-Al$ 複合脱酸素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、適当な溶鋼組成をえらぶことにより、溶鋼の凝固過程に

## 主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名	藤澤敏治
------	-----	---	----	------

おける二次脱酸素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、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  $\delta$ -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素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条件を明らかにすることができた。

総括では、本研究によって得られた主要な成果を要約し列挙した。