

# 特別講演

□学術功績賞受賞記念

## 溶鋼と固体酸化物相(耐火物・非金属介在物)間の反応

Reaction between Liquid Steel and Solid Oxide Phase  
(Refractories and/or Non-metallic Inclusion)

日野光兀  
Mitsutaka Hino

東北大学 大学院工学研究科  
金属工学専攻 教授

### 1 はじめに

ここ30年間、高純度、高潔淨鋼製造技術は目を見張る発展を遂げてきている。1970年代は、大量生産鋼中の不純物濃度は、例えばりんや硫黄濃度は50-100mass ppmが普通であったが、鋼が要求される機械的特性が一層厳しくなり、1980年代に入ると、50mass ppmを下回り、1990年代に突入すると、10mass ppmを切ることが要求されるようになってきた。この歴史的な変遷を辿ってみると、製鋼工程では、炭素、水素、窒素を除く不純物は、当然のことながら、酸化、還元反応を利用してスラグで精錬が行われてきているので、溶鋼中の酸素濃度をいかに制御するかということがキー・ポイントとなるが、不純物濃度が10mass ppmを下回るようになると、溶鋼は、これまで精錬剤であったスラグから、むしろ汚染されるようになってきた。また、反応容器である製鋼炉の耐火物からも同様に汚染されるようになってきた。従って、これからは、高純度、高潔淨鋼製造技術のキー・ポイントは、いかに溶鋼とスラグ、耐火物や脱酸生成物である非金属介在物との反応を上手に制御できるかということになる。

本稿では、著者がこれまで研究を行ってきた、溶鋼と耐火物、非金属介在物などの固体酸化物相間の反応について述べ、この固-液相間反応の制御が、高純度、高潔淨鋼製造のために、いかに重要であるか私見を述べてみたい。

### 2 溶鋼と非金属介在物間の反応

精錬工程で実施される単独脱酸では、一般にこれまで脱酸生成物は純酸化物として取り扱われてきて、その考えに立脚して、日本学術振興会製鋼第19委員会でもその平衡値<sup>1)</sup>を推奨している。しかし、最近の著者らのグループの研究によると弱脱酸剤使用の場合必ずしも純酸化物が生成していないことが判明してきた。この章では、これらの2、3の例を取り上げたい。

#### 2.1 溶融Fe-Mn合金中でのMn-O間平衡

溶鋼のMn脱酸は、脱酸の基本法の1つであり、古くから多くの研究報告が行われてきて、学振19委でもその平衡値<sup>1)</sup>を推奨している。しかし各研究者がどのMn濃度域で測定を行ったかにより、脱酸平衡値は大きく食い違っていた。

Mn脱酸生成物は一般に純MnO (s) であると考えられているが、Fig.1に示したMnO-Fe<sub>2</sub>O系状態図によると、本2元系は全率固溶体を形成する系で、製鋼温度で純MnO (s) は生成しないことがわかる。従って、これまでの研究で取り扱ってきた脱酸生成物であるMnO (s) の活量は1であるとするには大いに疑問を生じることになる。この疑問を解決するには、MnO-Fe<sub>2</sub>Oと平衡するFe-Mn合金組成を先ず明らかにし、更に(Mn、Fe) O固溶体中のMnO、Fe<sub>2</sub>O成分活量を定量する必要がある。

そこで、著者ら<sup>2)</sup>はMnO-Fe<sub>2</sub>Oと平衡するFe-Mn合金組成について製鋼温度で測定し、Fig.2に示す結果を得た。すなわち、ほぼ純粋のMnO (s) とみなせるMn脱酸生成物と

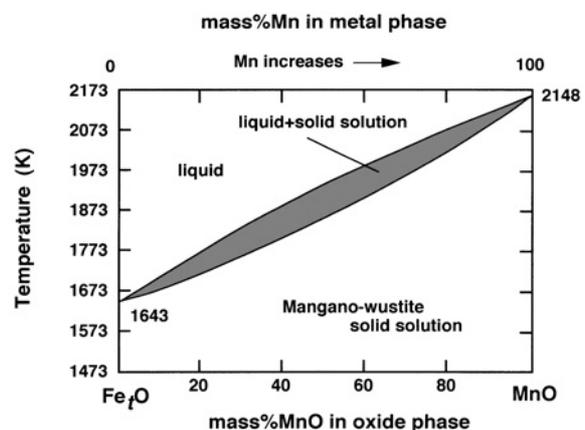


Fig.1 Phase diagram of Fe<sub>2</sub>O-MnO system  
(after Fischer&Fleischer)

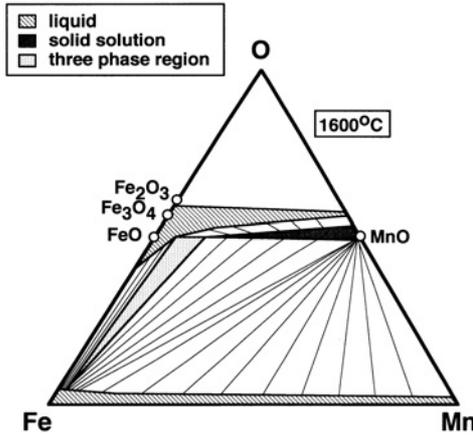


Fig.2 Schematic illustration of Fe-Mn-O phase diagram, which shows the possible change of the composition of oxide phase in equilibrium with liquid Fe-Mn-O alloy at 1,600°C.

平衡する Fe-Mn 合金組成は Mn 濃度が約 4mass % 以上の合金に限定されることを明らかにし、そこで Mn 脱酸平衡値を以下のように求めた。

$$\text{MnO (s)} = \text{Mn} + \text{O} \dots \dots \dots (1)$$

$$\log K_{\text{Mn}} = -11900/T + 5.10 \quad (1823\text{K} < T < 1923\text{K}) \dots \dots \dots (2)$$

$$e_{\text{O}}^{\text{Mn}} = -0.037 \quad (\text{mass \% Mn} < 24, 1823\text{K} < T < 1923\text{K}) \dots \dots \dots (3)$$

その Mn 濃度以下では脱酸生成物は純 MnO (s) ではなく、(Mn, Fe) O 固溶体であることが判明した。従って、普通鋼の Mn 脱酸で通常取り扱われる、Mn 濃度範囲では、脱酸生成物は純 MnO (s) ではないことが明らかとなった。

そこで、著者ら<sup>2)</sup>は (Mn, Fe) O 固溶体中の MnO、Fe<sub>1</sub>O 成分活量を定量し、更に MnO-Fe<sub>1</sub>O スラグ中の成分活量も実測<sup>3)</sup>して、これらと平衡する溶融 Fe-Mn 合金中の Mn-O 間平衡関係を明らかにし、Fig.3 の結果<sup>2)</sup>を得た。Fig.3 は、2、3 の実験結果を除けば、溶融 Fe-Mn 合金中の Mn-O 間平衡関係は統一的に定量化されたことを意味している。この事実は、溶鋼と脱酸生成物の非金属介在物は非常に容易に反応し、この 2 相間の反応を定量化しなければ、脱酸程度を正確に定量化できないことを表している。

2.2 溶融 Fe-Cr 合金中での Cr-O 間平衡

Fe-Cr 系ステンレス鋼溶製の際、最も基本となるデータは、溶融 Fe-Cr 合金中での Cr-O 間の平衡関係である。この平衡関係についても学振 19 委から Fig.4 に示した推奨値<sup>1)</sup>が提出されている。この系でも、溶融 Fe-Cr 合金と平衡する Cr 酸化物相は合金中の Cr 濃度により、低濃度側では FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s)、高濃度側では Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s) と変化すると報告されており、

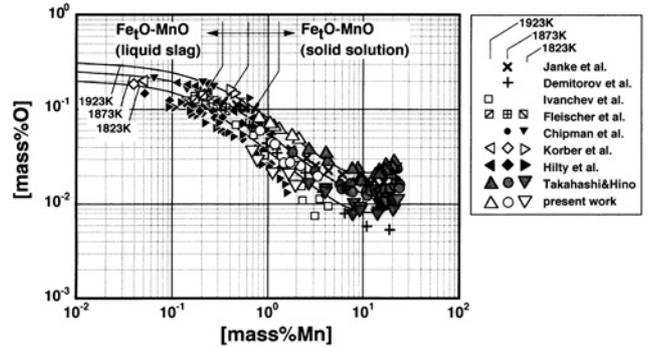


Fig.3 Equilibrium relation between [%Mn] and [%O] with FeO-MnO slag or solid solution.

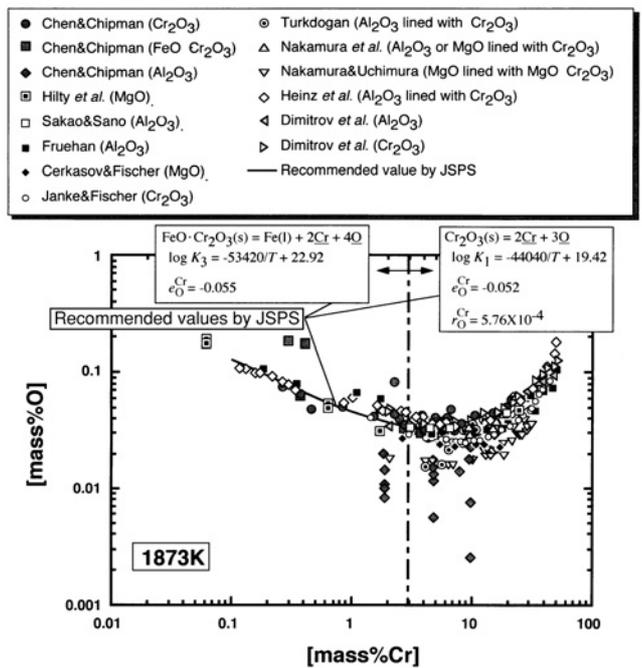


Fig.4 Equilibrium relation between [%Cr] and [%O] in liquid iron near 1873K.

学振 19 委の推奨値ではその臨界濃度を約 2mass % であるとしている。しかし Fig.4 から、この臨界濃度前後における相互作用係数  $e_{\text{O}}^{\text{Cr}}$  が異なった値が推奨され、かつ各測定者間で大きく食い違っていることがわかる。

そこで著者らは、Fe<sub>1</sub>O-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 元系状態図中には FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体が存在することから、MnO-Fe<sub>1</sub>O 2 元系の場合と同様に、先ず Fe<sub>1</sub>O-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系と平衡する溶融 Fe-Cr 合金の相関係を明らかにし、Fig.5 の結果<sup>4)</sup>を得た。Fig.5 より、学振 19 委の推奨値とは異なり、製鋼温度では約 7mass % Cr が臨界濃度で、それ以下の濃度では FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体と、それ以上では純 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s) と Fe-Cr 合金とが平衡することを明らかとした。そこで、約 7mass % Cr 濃度以上での純 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s) と共存する溶融 Fe-Cr 合金中での Cr-O 間の平衡関係の測定値から、次の値<sup>5)</sup>を報告した。

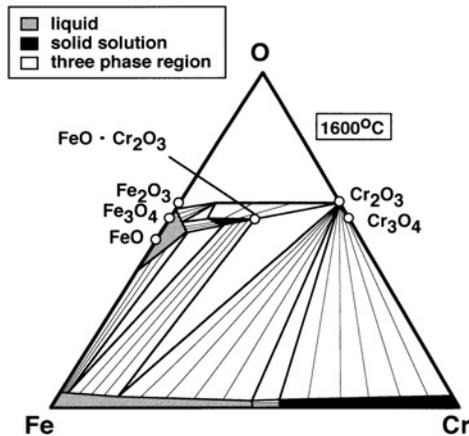
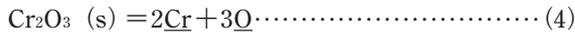


Fig.5 Schematic illustration of Fe-Cr-O phase diagram, which shows the possible change of the composition of oxide phase in equilibrium with liquid Fe-Cr-O alloy at 1,600 °C.



$$\log K_{\text{Cr}} = -36200/T + 16.1 \quad (1823\text{K} < T < 1923\text{K}) \dots \dots \dots (5)$$

$$e_{\text{O}}^{\text{Cr}} = -123/T + 0.034 \quad (\text{mass}\% \text{Cr} < 46, 1823\text{K} < T < 1923\text{K}) \dots \dots \dots (6)$$

従って、例えば Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩堝を自製して、その中で Fe-Cr 合金を溶融して平衡実験を行っても、Cr 濃度が約 7mass% 以下では、溶鋼-坩堝界面に FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体が形成され、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活量が 1 ではなく、かつ FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体中へは Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が広濃度範囲で固溶するため、FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体範囲内で、Fig.6 に示すように、FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活量値も Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活量値もほぼ 0 から 1 の範囲で変化することが判明した<sup>6,7)</sup>。その結果、最終的には溶融 Fe-Cr 合金中での Cr-O 間の平衡関係として、Fig.7 の結果<sup>6,7)</sup> を得た。

ところで先達の各測定結果が大きく食い違っていることを考察したところ、多くの実験では、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩堝を自製せずに、MgO または Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩堝に Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をライニングして溶解用坩堝として使用している。しかるに Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、MgO との間にピクロクロマイト MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体を形成し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との間には全率固溶体を形成することが知られている。従って、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をライニングした MgO または Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩堝を使用した場合、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活量が 1 ではなくってしまう。その一例として、Nakamura and Uchimura の結果<sup>8)</sup> を考察してみると、彼らは MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をライニングした MgO 坩堝を使用した測定を行っている。この場合、上述したように、もちろん Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活量は 1 ではない。この時の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活量を森田ら<sup>9)</sup> が提出している MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成自由エネルギー値に基づいて算出し、(4) - (6) 式で示す値を用いて、彼らの条件下

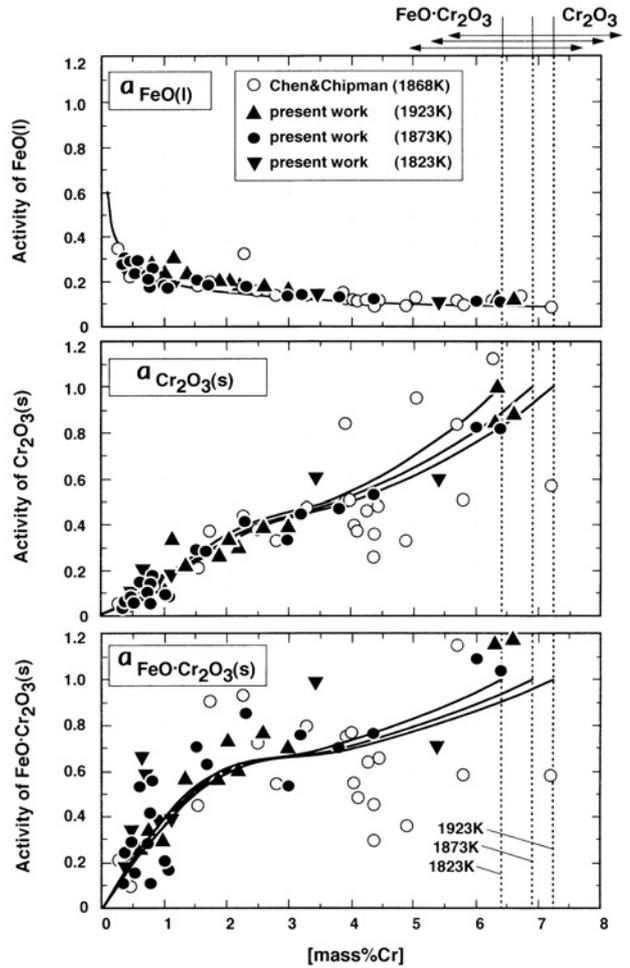


Fig.6 Activities of FeO (l), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s) and FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s) in oxide phase which is in equilibrium with liquid Fe-Cr-O alloy at 1823, 1873 and 1923K.

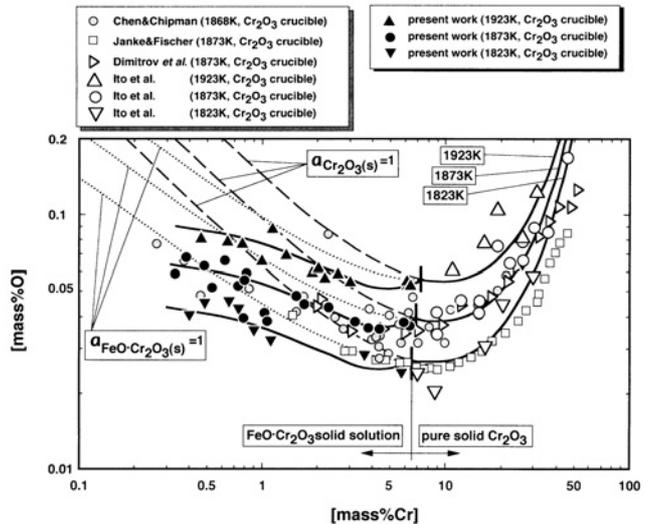


Fig.7 Equilibrium relation between Cr and O contents in liquid iron saturated with pure solid Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solution.

での Cr-O 間の平衡関係を求めたところ、Fig.8 に示したように、彼らの実測値とよく一致した。

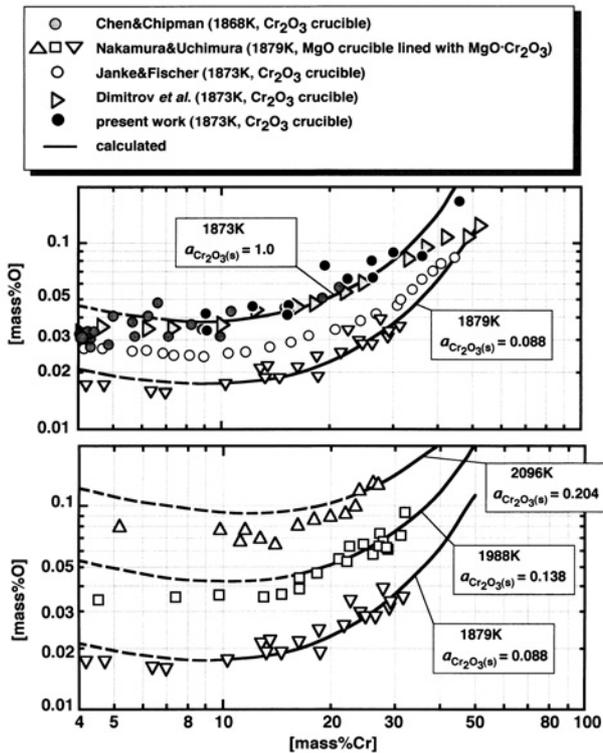


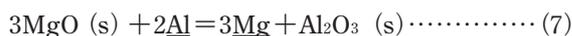
Fig.8 Equilibrium relation between [mass%Cr] and [mass%O] in liquid iron at various activities of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3 溶鋼と耐火物間の反応—スピネル非金属介在物生成の熱力学—

以上の測定結果から、実は耐火材として何を使用するかによって、合金元素と酸素間の平衡値は明瞭に異なっていることが判明した。

そこで次に溶鋼と耐火物間の反応について考察してみたい。ここでは、スピネル非金属介在物生成の熱力学を取り上げる。スチールコード材や軸受け鋼などの製造工程では、MgO系れんがを耐火材として使用した取鍋内でAl脱酸を行うと、溶存酸素濃度が10mass ppm以下の時スピネルが生成することが知られている。また、ステンレス鋼溶製をマグクロれんがを耐火材として使用した取鍋内でAl脱酸を行うと、Al濃度が50mass ppm以下で、酸素濃度が30mass ppm以下の時、やはりスピネルが生成することが知られている。しかし、その成因や生成機構はいまだよく知られていないのが現状である。

以上の所見から、著者らはスピネル非金属介在物の成因は、次に示すように、強力なAl脱酸により取鍋の耐火物であるMgO系れんがが解離され、ここで溶出したMgと、溶存酸素、脱酸生成物であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が反応し、スピネルが生成するものと考察した<sup>4)</sup>。



従って、著者らはスピネル介在物生成を、Al-Mg-O系の複合脱酸として、次式のように取り上げた。



この結果、この脱酸工程で出現すると考えられる脱酸生成物相は、MgO、MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、各相の出現条件を示す相安定図の作成は、工業的に大いに意味のあることである。MgO相とMgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相間、MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相間の相境界線は(10)式から(13)式で示す熱力学量から描くことができる<sup>10)</sup>。



$$\log K_{\text{MgO/MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} = -23.64 + 32285/T \cdots \cdots (11)$$



$$\log K_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3} = -26.92 + 27940/T \cdots \cdots (13)$$

これらの諸数値と、上記の相境界線上、並びにMgO相、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相、MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体域における各温度でのMgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の活量値<sup>11)</sup>を挿入すれば、溶鉄中での脱酸生成物であるMgO、MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>各相の相安定図が、O濃度をパラメータにして、Al、Mg濃度の関数として作成できる。このようにして作成したのがFig.9<sup>11)</sup>である。Fig.9中に、生産現場におけるスピネルの観察域を記したが、スピネルの相安定領域に完全に一致している。

### 4 溶鋼と耐火物、非金属介在物間の反応

以上のスピネル介在物生成機構を考察すると、精錬工程で溶鋼中に生成した非金属介在物は耐火物と反応していることがわかる。そこで本稿では更に熔融Fe-Cr合金の脱酸平衡について考察してみたい。

#### 4.1 熔融Fe-Cr合金のSi脱酸平衡

著者らは鉄クロム鉱石中への脈石成分の溶解度を調査する目的で、FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中へのSiO<sub>2</sub>の溶解度を実測した<sup>4)</sup>ところほとんど無視できることが判明した。またステンレス鋼溶製炉の耐火材がMgO系であることを考慮すると、Fe-Cr合金溶製工程でのSi脱酸時の相関係はFig.10のようになる。ここで注目すべき点は、高Cr合金が平衡するCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>へも、低Cr合金が平衡するFeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>へも、そしてこの時耐火物との間での反応で生成するFeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

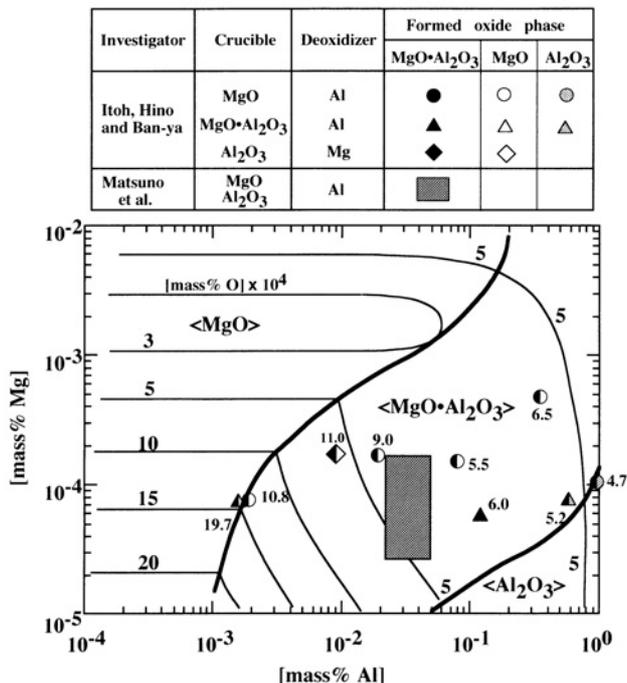


Fig.9 Phase stability diagram of MgO-MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system in equilibrium with liquid iron at 1873K.

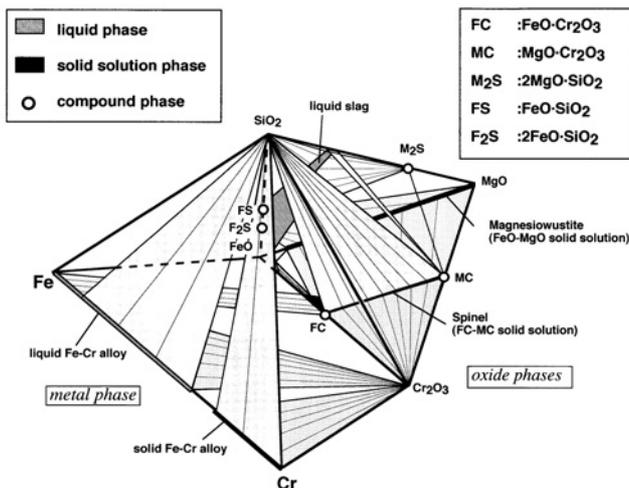


Fig.10 Schematic illustration on the phase relation among Fe-Cr alloy, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, MgO-, FeO-based solid solution and SiO<sub>2</sub>.

MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体中へのSiO<sub>2</sub>の溶解度はほとんど無視できるということである。

従って、最近、Suzuki *et al.*<sup>12)</sup>はSiの活量係数に及ぼすCrの影響を報告しているが、この結果と前述の相平衡を利用すれば、溶融Fe-Cr合金のSi脱酸平衡関係はFig.11<sup>4)</sup>のように示され、Fe-Cr合金へはSi脱酸はほとんど効果がないことがわかる。

#### 4.2 溶融Fe-Cr合金のAl脱酸平衡

同様に、既報の状態図の知識から、Fe-Cr合金溶製工程で

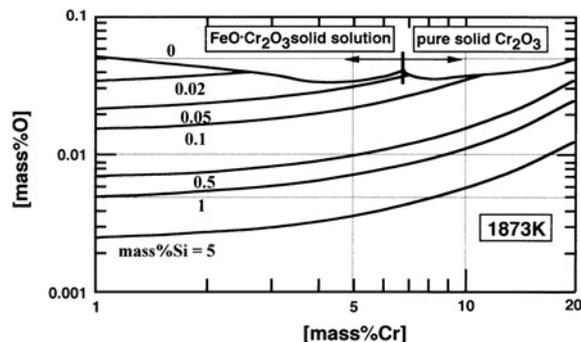


Fig.11 Equilibrium relation between Cr and O contents in liquid iron as a function of Si content in metal.

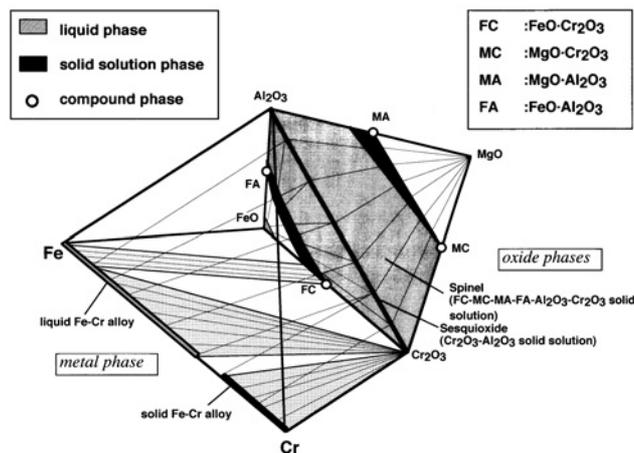


Fig.12 Schematic illustration on the phase relation among Fe-Cr alloy, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, MgO-, FeO based solid solution and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

のAl脱酸時の相関係はFig.12に示すようになる。この系での特徴は、脱酸生成物であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がFe-Cr合金と平衡する酸化物のFeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体、純Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)、並びに耐火物との間での反応で生成するFeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体といずれも固溶体を生成するということである。従って、溶融Fe-Cr合金のAl脱酸時のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の活量は1とすることは非常に仮定しにくいことであり、今後のこの系における固溶体の熱力学の研究が大いに期待されることである。

また、紙面の制約上省略するが、Fe-Cr合金溶製工程でのSi、Al共同脱酸時の相関係は更に複雑であり、ステンレス鋼の脱酸のキー・テクノロジーはいかに真空脱炭を上手に使いこなせるかということにあるものと考えられる。

## 5 おわりに

本稿では、著者がこれまでどのような思想で、溶鋼と耐火物、非金属介在物などの固体酸化物相間の反応について研究を行ってきたかを述べてみた。今後、これを契機に、更なる

高純度、高潔淨鋼製造技術の向上のために、溶鋼と固体酸化物相間反応の研究を志向する仲間が増えることを期待している。

最後に、これまで研究とは何かということを見せて下さった、東北大学・不破祐、萬谷志郎、故的場幸雄各名誉教授、元ペンシルベニア大学教授・故G. R. Belton先生、D. R. Gaskell先生、研究指導して下さいました、東北大学・井口泰孝教授、石井不二夫元講師、一緒に研究をして頂いている、同大・長坂徹也助教授、堤康一元助手、三木貴博助手の先生方、並びに、研究の内容をよく理解して、これまで共同研究して下さいました、研究室の卒業生諸君に厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) Steelmaking Data Sourcebook. Part I, ed. by The 19<sup>th</sup> Committee on Steelmaking, The Japan Society for the Promotion of Science, Gordon and Breach Science Publishers, (1988)
- 2) K. Takahashi and M. Hino : High Temp. Mater. and Proc., 19 (2000), 1.
- 3) S. Ban-ya, M. Hino, N. Yuge and I. Kikuchi : Tetsu-to-Hagané, 77 (1991), 1419.
- 4) T. Nagasaka, T. Itoh, M. Kimoto and M. Hino : Steelmaking Conf. Proc., Iron and Steel Soc., Warrendale, Pa, USA, 84 (2001), 953.
- 5) T. Itoh, T. Nagasaka and M. Hino : ISIJ Int., 40 (2000), 1051.
- 6) M. Hino and T. Nagasaka : Proc. of the Brimacombe Memorial Sympo., ed. by G. A. Irons and A. W. Cramb, TMS, ISS and TMS-CIM, Vancouver, Canada, (2000), 243.
- 7) M. Hino, K. Takahashi, T. Itoh, I. Kikuchi and T. Nagasaka : Proc. of 6<sup>th</sup> Intern. Conf. on Slags, Fluxes, and Salts, The Royal Inst. of Tech., Stockholm, (2000), CD-ROM.
- 8) Y. Nakamura and M. Uchimura : Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 13 (1973), 343.
- 9) K. Morita, A. Inoue, N. Takeyama and N. Sano : Tetsu-to-Hagané, 74 (1988), 999.
- 10) H. Itoh, M. Hino and S. Ban-ya : Metall. Mater. Trans. B, 28B (1997), 953.
- 11) K. Fujii, T. Nagasaka and M. Hino : ISIJ Int., 40 (2000), 1059.
- 12) K. Suzuki, S. Ban-ya and M. Hino : ISIJ Int., 41 (2001) 8, 813.

(2001年5月29日受付)