

# Electrochemical Studies on Supersaturation of Aluminum Deoxidation in Liquid Iron Using Solid Electrolyte Sensors(固体電解質センサーによる溶鉄中のアルミニウム脱酸の過飽和に関する電気化学的研究)

著者	李 光 強
号	1783
発行年	1997
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/10590">http://hdl.handle.net/10097/10590</a>

氏名	Li Guang Qiang 李 光 強
授与学位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成9年11月12日
学位授与の根拠法則	学位規則第4条第2項
最終学歴	昭和63年1月 中国東北工学院大学院金属工学専攻修士課程 修了
学位論文題目	Electrochemical Studies on Supersaturation of Aluminum Deoxidation in Liquid Iron Using Solid Electrolyte Sensors (固体電解質センサーによる溶鉄中のアルミニウム脱酸の過飽和に関する電気化学的研究)
論文審査委員	主査 東北大学教授 水渡 英昭 東北大学教授 井口 泰孝 東北大学教授 日野 光兀

## 論文内容要旨

### 緒言

アルミナ系介在物による材料特性の劣化および製品の表面欠陥を無くするためには、脱酸、再酸化、冷却凝固過程における介在物の析出現象を定量的に解析することが重要である。そのためには、まず、アルミナの析出に関する過飽和度を評価しなければならない。

溶鉄中のアルミニウム脱酸の過飽和度に関する従来の研究によれば、アルミナ介在物の生成においては、ある程度以上の過飽和度が存在しないと、アルミナの析出核は生成しない。アルミナの核生成のための臨界過飽和比

$$S^{\circ}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{(a_{\text{Al}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3)_{\text{ss}}}{(a_{\text{Al}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3)_{\text{eq}}}$$

は $10^2 \sim 10^{14}$ と大きく異なった値が報告されている。古典的均質核生成理論から臨界過飽和度を評価する場合、溶鉄—アルミナ間の界面エネルギーに及ぼす核半径および溶質濃度の影響を明らかにしなければならない。アルミニウム脱酸に関する従来の研究の多くは、凝固試料中の全酸素濃度および全アルミニウム濃度の化学分析値から過飽和度を評価したものである。

本論文では、化学分析による溶鉄中の酸素、アルミニウムおよび合金元素の各濃度、および、固体電解質センサー（ムライトおよびジルコニア系）による溶鉄中の酸素およびアルミニウムの活量値から、アルミニウム脱酸に関する過飽和現象を電気化学的に検討することであり、全編7章よりなる。

## 第一章 序論

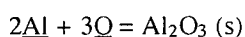
本章では、本研究の背景と目的について述べた後、アルミニウム脱酸の過飽和度に関する従来の研究を概観し、本研究の特徴について述べている。

## 第二章 チューブタイプのムライトおよびプラグタイプのジルコニア化学センサーの特徴

ムライト ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) は酸素イオン伝導体であることが知られている。本研究で用いたムライトチューブは sol-gel 法により合成した高純度  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  粉末を圧粉成型し、焼成したものである。ムライト固体電解質の電子伝導性パラメーターの値は低いために極低酸素ポテンシャルまでの測定ができ、さらに溶鉄中のアルミニウム濃度が測定できることを明らかにした。溶鉄中の極低酸素活量はプラグタイプの  $\text{ZrO}_2$ -9 mol% MgO センサーを用いることにより、電気化学的酸素透過の影響を受けずに精度よく測定できることについても明らかにした。

## 第三章 Fe-Al および Fe-Ni (<30 mass%)-Al 系合金中の Al 脱酸に関する過飽和

本章では、Fe-Al および Fe-Ni (<30 mass%)-Al 系合金中の Al 脱酸の過飽和に関する実験結果をまとめた。実験は 1873 K、脱酸 Ar 気流中でアルミナをつばを用いて行った。平衡実験の場合、初期酸素濃度の高い溶鉄に Fe-Al 合金を添加し、



の析出反応を生じさせた。過飽和実験の場合、あらかじめアーク炉で溶製した Fe-2~5 mass% Al 合金と所定量の高純度電解鉄を溶解し、攪拌した後、1 時間保持して、起電力の測定を行った。Fe-Ni (<30 mass%)-Si 系合金については、1823 K、脱酸 Ar 気流中で、 $\text{SiO}_2$  飽和のムライトをつばを用いて平衡および過飽和実験を行った。

Fe-Al 系合金について、従来の研究と本研究の結果をまとめた。平衡実験の場合、ムライトおよびジルコニアセンサーの起電力値から求めた酸素活量値は、分析から求めた酸素および Al (<0.5 mass%) 濃度から計算により求めた酸素活量値とよく一致した。過飽和実験の場合、ジルコニアセンサーにより測定した酸素活量値は過飽和状態にあるバルク酸素に対応していることを明らかにした。ムライトセンサーを用いて測定した酸素活量値は、ムライト/溶鉄界面でのムライト中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と溶鉄中の Al との間の反応により決まる値に対応することを明らかにした。従って、バルク中の酸素が過飽和でも、この界面平衡により溶鉄中の Al または Si 活量を測定することができる。

Fe-Ni (<30 mass%)-Al 系合金では、ムライトとジルコニアセンサーによる起電力測定から求めた酸素、Al 活量値、および、化学分析から求めた酸素、Al 濃度の結果から、Al 脱酸における過飽和現象が存在することが分かった。

Fe-Ni (<30 mass%)-Si 系合金では、Si 脱酸に関する過飽和現象は認められなかった。なお、起電力測定から求めた Al と Si の活量値、および、化学分析から求めたこれらの濃度値を用いて、溶鉄中の Ni-Al、Ni-Si、Ni-O 間における Wagner の一次と二次の相互作用助係数を求めた。

#### 第四章 Fe-Al-M系合金中のAl脱酸の過飽和に及ぼす合金元素(Fe, C, Mn, Cr, Si, Ti, Zr, Ce)の影響

Fe-Al系合金中のAl脱酸の過飽和に及ぼす合金元素(Fe, C, Mn, Cr, Si, Ti, Zr, Ce)の影響に関する実験を行った。

まず、過飽和状態にある酸素活量値の経時変化をムライトおよびジルコニアセンサーを用いて調べた。Fe-Al-Mn系合金では、Fe-Al系合金にMnを添加した後、約15分でAlとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が平衡する際の酸素活量値が得られたが、Fe-Al-Ti系合金では、長時間経過後も過飽和となっていた。Fe-Al-Si系合金においても、Fe-Si合金添加した後、約10分でAlとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が平衡する際の酸素活量値が得られた。

Al脱酸の過飽和に及ぼす合金元素(Fe, C, Mn, Cr, Si, Ti, Zr, Ce)の影響を調べた実験では、Fe-Al-M (M = Fe, C, Mn, Cr, Si, Ti, Zr, Ce)系合金をアルミナるつぼ中で溶解し、1時間保持した。その後、ジルコニアおよびムライトセンサーを用いて、これら合金中での過飽和の酸素活量および平衡酸素活量をそれぞれ測定し、合金元素Mの濃度との関係を明らかにした。過飽和度の対数(log S°<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>)を、化学分析から求めたAl、酸素の濃度および各々の相互作用係数を用いて求めた。Fe-Al-M (M = Fe, C, Mn, Cr, Si)系合金では、Mが低濃度範囲では時間に依存せず過飽和が認められたが、Mが一定濃度以上 ([mass % M] > 0.3) では平衡となっていた。一方、Fe-Al-M (M = Ti, Zr, Ce)系合金では、一定M濃度下でlog S°<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>の値はAl濃度に依存せず過飽和となり、Fe-Al-Ti系合金では高Ti濃度域 ([mass % Ti] = 1) でも過飽和となっていた。

#### 第五章 Fe-M (M = Al, Zr, Si) およびFe-Al-M (M = C, Mn, Cr, Si, Ti)系合金における臨界過飽和度の電気化学的測定

Al脱酸の臨界過飽和度を以下に示す二つの方法で測定した。Fe-Al合金を脱酸Ar気流中、1873Kでアルミナるつぼを用いて溶解し、CO<sub>2</sub>ガスを間欠的に融体表面に吹き付けて、攪拌しながらジルコニアおよびムライトセンサーを用いてa<sub>O</sub>およびa<sub>Al</sub>を求めた。これらの値から求めたlog S°<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>の経時変化曲線(log S°<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> = 3.3に到達後、a<sub>Al</sub>値は急激に減少する)から、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の析出の臨界過飽和度はlog \*S°<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> = 3.3と求められた。他の方法では、Fe-Al系合金に少量のFe-2 mass%Al合金を間欠的に上部より添加し、起電力測定を行うことによりlog S°<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>を求めた。この方法で求めたlog \*S°<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>の値は3.5であった。

起電力測定により求めたFe-Zr系合金中のZrO<sub>2</sub>析出の臨界過飽和度はlog \*S°<sub>ZrO<sub>2</sub></sub> = 1.3であった。また、Fe-Si系合金ではlog \*S°<sub>SiO<sub>2</sub></sub> = 0であり、SiO<sub>2</sub>析出にとって過飽和度は不必要であることが分かった。

Fe-Al-M (M = C, Mn, Cr, Si, Ti)系合金についても、CO<sub>2</sub>ガスを間欠的に融体表面に吹き付ける方法を用いて、起電力法によりlog \*S°<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>を求めた。それらの結果はFe-Al系合金での値より低くなった。M = C, Mn, Cr, Siの場合log \*S°<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> = 0.8 ~ 1.3, M = Tiの場合log \*S°<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> = 2.3であった。Fe-Al-M系合金で観察されたように、\*S°<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>の値が添加元素の種類によって異なる原因として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と溶鉄間の界面エネルギーの低下、またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外のFeO·MO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の析出が考えられる。

#### 第六章 Fe-Al およびFe-Al-M (M = C, Mn, Cr, Si, Ti)系合金中の介在物

本章では、Fe-Al およびFe-Al-M (M = C, Mn, Cr, Si, Ti)系合金中で生成した介在物の組成、形態および粒径分布を調べた。

Fe-Al系合金について、Fe-0.045あるいは0.2 mass%Al合金をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>るつぼ中、1873Kで溶解し、CO<sub>2</sub>ガスを融体表面に間欠的に吹き付けて、酸素濃度をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>析出の臨界過飽和度まで高めた。ジルコニアプラグタイプ固体電解質センサーを用いて酸素活量を測定し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の析出を確認した後、メタルを内径2～3mmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>管中に吸引した。熱対流のない条件下で一定時間保持後、水中急冷した。EPMAによる介在物組成の分析結果から、Fe-0.2 mass%Al系合金の場合Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の析出が認められたが、Fe-0.045 mass%Al系合金の場合FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成をもつ介在物も観察された。なお、Fe-Al系合金中の二次介在物の組成は凝固過程における冷却速度によって異なることも観察された。

Fe-Al-M (M = Mn, Cr, Si, Ti)系合金についての実験では、酸素とAlとの関係が過飽和となっているFe-Al系合金にFe-M合金を添加し、ジルコニアおよびムライト固体電解質センサーを用いて酸素とAlの活量を測定した。短時間(1～2分)後、るつぼごと炉外に取り出しHeガスを吹き付けながら水中急冷を行った。急冷したメタル試料の上部から介在物を抽出し、EPMAによる定量分析を行った。その結果、広い範囲の組成をもつ介在物(FeO·MO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の生成が認められた。これらの介在物と合金間の界面エネルギーはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のそれと比べて低いと考えられることから、これら介在物が析出しやすくなったものと思われる。

## 第七章 結論

本研究で得られた結果を総括した。

## 審査結果の要旨

アルミナ系介在物による材料特性の劣化および製品の表面欠陥を無くするためには、脱酸、再酸化、冷却凝固過程における介在物の析出現象を定量的に解析することが重要である。そのためには、まず、アルミナの析出に関する過飽和度を評価しなければならない。

本論文は、溶鉄中の酸素、Al および合金元素の分析から求めた各濃度、および、固体電解質センサー（ムライトおよびジルコニア系）から求めた溶鉄中の酸素および Al の活量値を用いて、Al 脱酸に関する過飽和現象を電気化学的に検討することを目的としたもので、全編7章よりなる。

第一章は序論である。

第二章では、固体電解質として使用したムライト ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) の特徴について述べている。

第三章では、Fe-Al および Fe-Ni (<30 mass%) - Al 系合金中の Al 脱酸の過飽和に関する実験結果をまとめている。過飽和実験の場合、ジルコニアセンサーにより測定した酸素活量値は過飽和状態にあるバルク酸素に対応することを明らかにしている。起電力測定から求めた酸素、Al 活量値、および、化学分析から求めた酸素、Al 濃度の結果から、Al 脱酸における過飽和現象の存在を明らかにしている。

第四章では、Fe-Al-M 系合金の Al 脱酸の過飽和に及ぼす合金元素 M (M = Te, C, Mn, Cr, Si, Ti, Zr, Ce) の影響に関する実験を行い、ジルコニアおよびムライトセンサーを用いて、これら合金中での過飽和の酸素活量および合金中の Al 濃度に対応する平衡酸素活量をそれぞれ測定し、合金元素 M の濃度との関係を明らかにしている。また、過飽和度に及ぼす合金元素の種類および濃度の影響について検討している。

第五章では、CO<sub>2</sub> ガスを間欠的に Fe-Al 融体表面に吹き付ける方法、および、Fe-Al 系合金に少量の Fe-2 mass% Al 合金を間欠的に上部より添加する方法によりジルコニアおよびムライトセンサーを用いて、析出の臨界過飽和度を求めている。さらに、臨界過飽和度に及ぼす合金元素 C, Mn, Cr, Si, Ti の影響についても調べている。

第六章では、Fe-Al 系および Fe-Al-M (M = C, Mn, Cr, Si, Ti) 系合金中で生成した介在物の組成、形態および粒径分布を調べている。

第七章は結論である。

以上要するに本論文は、溶鉄中の Al 脱酸に関する過飽和現象を固体電解質センサーを用いた電気化学的手法により解明し、清浄鋼の精錬のための基礎データとして、Al 脱酸の過飽和度におよぼす合金元素の影響を調べ、Al 脱酸の臨界過飽和度の測定を行ったものであり、金属工学の発展に寄与するところが少ない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。