669.046.582:669.094.3:541.127

(95) 溶解雰囲気ガスによる各種鋼滓の酸化に関する研究

日本製鋼所，室蘭製作所
理博 前川静弥・理博 中川義隆・○岩田健宏

Studies on the Oxidation Reaction of Various Slags Melted under Various Atmospheric Conditions.

Dr. Shizuya MAEKAWA, *Dr. Yoshitaka* NAKAGAWA and *Takehiro* IWATA

1. 緒 言

鋼の溶解精錬過程において，溶解雰囲気ガスより鋼滓を通じて鋼浴中へ供給される酸素量は鋼浴中の全酸素量に対してかなりの割合を占めると言われている．したがつて，かなり強酸化性の雰囲気ならびに鋼滓下で溶解精錬を行なう塩基性平炉において，炉内脱酸あるいは合金元素の添加などを有効適切に行なうためにはこの鋼滓を通じて鋼浴中へ供給される酸素の挙動の実態を明らかにする必要がある．しかしこの問題については極最近，2，3の報告[1]が発表されている程度であまり理論的な解析が行なわれていないようである．すなわち，従来から溶解雰囲気ガス中の酸素は主として次に示す各反応段階を経て鋼滓を通じて鋼浴中へ到達するものと考えられている．

$$2(FeO)+1/2O_2 \rightarrow (Fe_2O_3) \quad \cdots\cdots (1)$$

$$(Fe_2O_3)+\underline{Fe} \rightarrow 3(FeO) \quad \cdots\cdots (2)$$

$$(FeO) \rightarrow \underline{O} \quad \cdots\cdots (3)$$

しかし，上記のごとき反応経路に関する速度論的な研究が殆んど行なわれていない．そこで本実験では，まず上記(1)の反応段階について反応速度論的な解析を行なうために，酸素分圧をいろいろ変えた $(Ar+O_2)$ 混合ガスまたは空気による各種鋼滓の酸化速度を調べた．

2. 実 験 要 領

2·1 実験試料

純 Fe_2O_3，電解鉄粉および硅石粉 (SiO_2: 99·97%) の各所定量を乳鉢中にて十分粉砕混合し，Ar 気流中にて1100°C に 2hr 加熱して $2FeO \cdot SiO_2$ を作製した．これに所定量の CaO を配合して実験試料とした．

各実験試料鋼滓の化学組成は Table 1 に示す通りである．

2·2 実験装置

実験装置を Fig. 1 に示す．

すなわち，自動記録式熱天秤部，反応炉部および $(Ar+O_2)$ 混合ガスの調製装置などより成つている．この自動記録式熱天秤はセットされた試料の重量が変化すると，光電管に投射された光量が変化する構造になつている．そしてこの光量変化による電橋回路での出力電圧が天秤下部のソレノイドコイルに饋還される．この饋還電流が可変抵抗を通つた時の電圧降下分として，電子管式記録計に入り，重量変化分として 7·5sec 間隔に連続記録される．なお本実験におけるこの天秤の感度は 0·5mg，記録計の確度は 0·5%である．

Table 1. Chemical compositions of slag samples used for the experiment.

	FeO	Fe_2O_3	CaO	SiO_2	(CaO)/(SiO_2)
Acidic	29·9	1·1	20·0	49·3	0·4
Neutral	〃	〃	34·2	34·8	1·0
Basic	〃	〃	39·1	29·9	1·3

2·3 実験経過

上記の自動記録式熱天秤の白金溶解炉内（Ar ガス雰囲気）にセットした白金坩堝 (13mm∮×8mmh) 中で約 1g の鋼滓試料を溶融する．所定温度に到達後，これに約 1000°C に予熱された $(Ar+O_2)$ 混合ガスまたは空気を 300cc/min の速度で通じて酸化せしめた．実験温度は 1250°C より 1500°C まで4段階に変化し，各温度で約 30min 間保持した．温度の測定は 13% Pt-Rh 熱電対を用い，鋼滓表面直上の温度を 7·5sec 間隔で自動温度記録計に記録せしめた．

3. 実 験 結 果

3·1 各種鋼滓の酸化状況

各種鋼滓の酸化状況と実験温度ならびに酸素分圧との関係をそれぞれ Fig. 2 示す．

すなわち，各鋼滓とも一般に温度の上昇とともに酸化速度が大となる．また酸素分圧が高いほど酸化速度は大

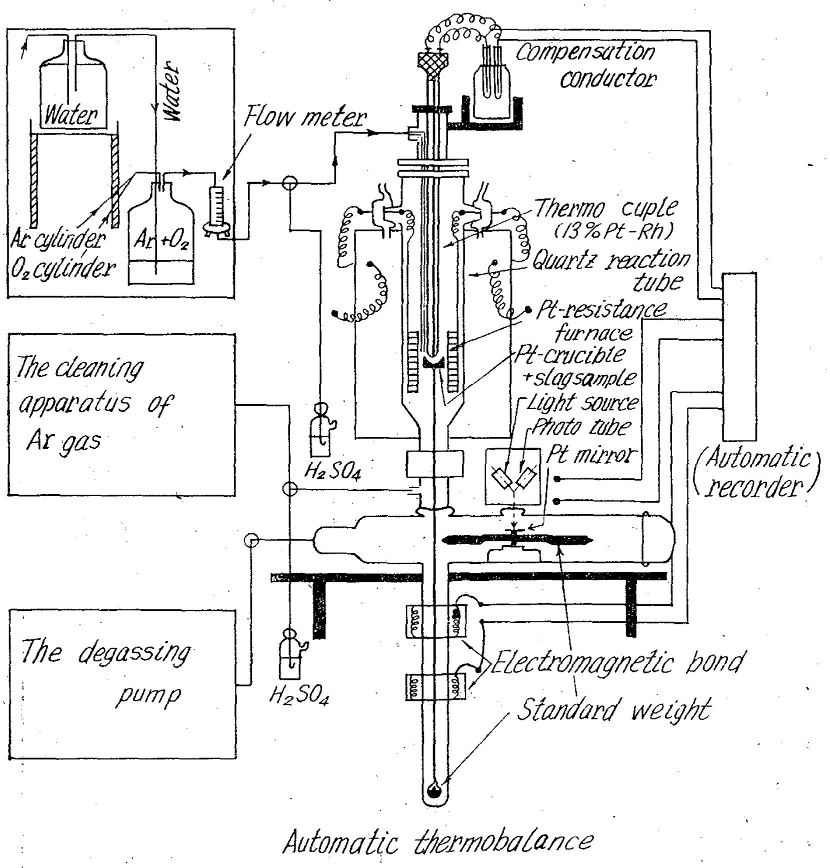

Fig. 1. The apparatus used in the experiment.

きい.

3・2　酸化反応の平衡到達状況

3・2・1　実験終期における各種鋼滓の酸化度

各実験終期における各種鋼滓の酸化度の値，$Fe^{+++}/Fe^{+++}+Fe^{++}$ を計算した結果を Table 2 に示す. 括弧内の値は *H.* LARSON ら[2)] が本実験における各種鋼滓とほぼ同一組成の鋼滓を 1550°C で各種酸素分圧の雰囲気ガスと平衡せしめた時の $Fe^{+++}/Fe^{+++}+Fe^{++}$ の値を示す. すなわち，本実験（1450°C および 1550°C）における各種鋼滓の酸化度の値は *H.* LARSON らの測定値(1550°C）に比較すると若干低値を示すが，総体的にほぼ近似した値を示している. したがつて，本実験の酸化条件のもとでは,各種鋼滓とも実験終期において,酸化反応がほぼ平衡状態に到達していることが予測された.

3・2・2　鋼滓の酸化度と 2，3 の因子との関係

Table 1 によると，鋼滓の酸化度は酸化ガス中の酸素分圧が大きいほどまた鋼滓の塩基度が高いほど大となる. この傾向は *H.* LARSON らの実験結果と一致している. また各種鋼滓とも温度が高いほど酸化度の値は小さくなる.

3・2・3　平衡到達後の鋼滓中 Fe^{+++}/Fe^{++} と酸素分圧との関係

本実験における各種鋼滓の酸化反応は *F. D.* RICHARDSON[3)] によると下記の式で表わされる.

$$2Fe^{++}+1/2O_2=2Fe^{+++}+O^{=},$$

$$K=a^2_{Fe^{+++}}/a^2_{Fe^{++}}\cdot Po_2^{1/2} \quad \cdots\cdots(1)$$

ここに $a_{Fe^{+++}}, a_{Fe^{++}}$……鋼滓中 Fe^{+++}，Fe^{++} 各イオンの活量.

各イオンの活量係数 $f_{Fe^{+++}}, f_{Fe^{++}}$ とすると $a_{Fe^{+++}}=f_{Fe^{+++}}\cdot Fe^{+++}$ %，$a_{Fe^{++}}=f_{Fe^{++}}\cdot Fe^{++}$ %

今，$f_{Fe^{+++}}\fallingdotseq 1$，$f_{Fe^{++}}\fallingdotseq 1$ と仮定し，(1) 式の平衡恒数を書き直すと

$$K=Fe^{+++}/Fe^{++}\cdot Po_2^{1/4} \quad \cdots\cdots(2)$$

故に，$\log(Fe^{+++}/F^{++})=1/4\log Po_2+\log K'$　(3)

そこで，各実験終期における Fe^{+++}/Fe^{++} の対数値と Po_2 の対数値との関係を図示すると Fig. 3 のごとくなる.

$FeO-Fe_2O_3$ 系の平衡関係についての WHITE[4)] および *J.* CHIPMAN[5)] の結果（図中破線）によると，一般に Po_2 が一定ならば温度が低いほど Fe^{+++}/Fe^{++} の値は高く

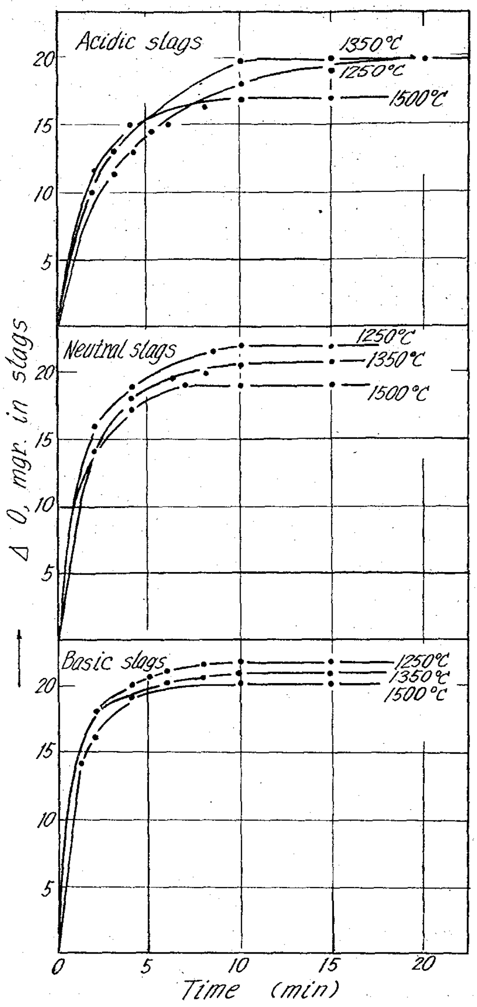

Fig. 2. Relation between the oxidation rate of various slags and experimental temperature.

Table 2. The oxidizing coefficient of various slags at the final stage in oxidation process.

Po_2, atm	Oxidizing coefficient, $Fe^{+++}/Fe^{+++}+Fe^{++}$			
	CaO/SiO=0·40	CaO/SiO_2=1·0	CaO/SiO_2=1·3	CaO/SiO_2=2·24
0·2 (air)	{0·69 (1250°C) 0·68 (1350°C) 0·57 (1500°C) [0·68]	{0·75 (1250°C) 0·78 (1350°C) 0·71 (1500°C) [—]	{0·75 (1250°C) 0·73 (1350°C) 0·70 (1500°C) [0·79]	{— — — [0·89]
0·20 ($Ar+O_2$)	0·53 (0·68)	0·61 (—)	0·65 (0·79)	(0·89)
0·15 ($Ar+O_2$)	0·56 (0·61)	0·59 (—)	0·62 (0·75)	(0·85)
0·10 ($Ar+O_2$)	0·48 (0·57)	0·56 (—)	0·59 (0·72)	(0·83)
0·026 (CO_2)	[0·44]	[—]	[0·63]	[0·75]
$9·1\times10^{-6}$ (CO_2/CO=11·4)	[0·19]	[—]	[0·35]	[0·52]
$4·4\times10^{-7}$ (CO_2/CO=2·50)	[0·12]	[—]	[0·25]	[0·38]

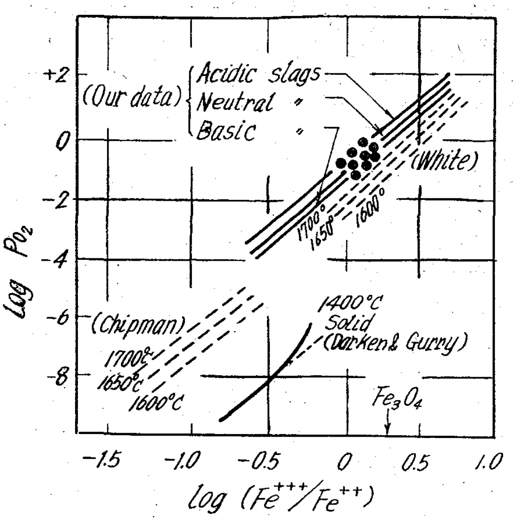

Fig. 3. Relation between Fe^{+++}/Fe^{++} of various slags and Po_2 at final stage of each oxidation procedure.

なる．これに反して，本実験（1450°C）の各酸素分圧における Fe^{+++}/Fe^{++} の値は WHITE および *J.* CHIPMAN らの値（1600°C～1700°C）に比べてかなり低値を示している．また本実験の場合鋼滓の塩基度の低下とともに Fe^{+++}/Fe^{++} の値が低下することがわかる．これは Fe^{++} の活量に対する塩基度の影響がかなり大きいためと考えられる．

3・3 各種鋼滓の酸化速度およびそれと2，3の因子との関係

3・3・1 各種鋼滓の酸化速度

各種鋼滓の酸化速度の測定結果と酸化条件との関係を一括して Table 3 に示す．すなわち，総体的に中性鋼滓の酸化速度が最も大きく，塩基性，酸性の順に小さくなる．ここで Fig. 2 に示したごとく，酸化開始後３分までは各鋼滓とも直線的に重量が増加し，酸化速度が一定であるが，3min 以降平衡到達までは時間の経過にともなつて酸化速度が小さくなる．

そこで，次に酸化開始後 3min まで（以後酸化初期と記す.）と3min 以降（以後酸化後期と記す.）とに分けて，各期間内の平均酸化速度と 2，3 の因子との関係を示した．

3・3・2 酸化速度と酸素分圧との関係

各種鋼滓とも酸化初期では酸素分圧が大なるほど酸化速度が大である．酸化後期では酸化速度に対する酸素分圧の影響の程度はあまり著しくくない．

3・3・3 酸化速度と塩基度との関係

酸化初期では各温度ならびに各酸素分圧において，酸化速度は CaO/SiO＝0・4 から 1・0 にかけて著しく増大するが，(CaO)/(SiO_2)＝1・0 から 1・3 にかけては酸化速度は殆んど変化しないかまたはやや低下する傾向を示している．酸化後期では酸化速度と塩基度との関係は明瞭でなかつた．

3・3・4 酸化速度と温度との関係

酸化初期，後期ともに各鋼滓とも温度の上昇とともに酸化速度が増大するがその影響の程度はあまり著しくなかつた．

4. 結　　言

溶解雰囲気ガスによる鋼滓の酸化反応の機構を速度論的に解析するための予備実験として，まず各種組成の FeO-SiO_2-CaO 系鋼滓の空気または（$Ar+O_2$）混合ガスによる酸化速度を主体に実験した結果，下記のごとき中間的な結論を得た．

4・1 酸化反応の平衡到達状況

各実験終期における各種鋼滓の酸化度の値は同一組成の鋼滓について *H.* LARSON らが測定した平衡到達時における鋼滓の酸化度の値とほぼ一致した．このことから，本実験条件のもとでは，実験終期において鋼滓の

Table 3. Relationship between the oxidization rate of various slags and their oxidizing conditions.

Type of slags, No.		Oxidizing conditions				Oxidization rate, mg/min		
		Po_2, atm	Gas flow rate cc/min	Tem. °C	(CaO)/(SiO_2)	Initial(1) stage	Final(2) stage	Whole stage
Acidic	A-5	0・2 (air)	300	1250°	0・4	3・76	0・34	0・68
	-6	〃	〃	1350°	〃	4・26	0・44	1・01
	-7	〃	〃	1500°	〃	4・50	0・29	1・13
	-8	0・20	〃	1450°	〃	3・25	0・49	1・28
	-9	0・15	〃	〃	〃	2・88	0・75	1・46
	-10	0・10	〃	〃	〃	2・60	0・48	1・00
Neutral	N-1	0・2 (air)	300	1250°	1・0	6・50	0・28	2・15
	-2	〃	〃	1350°	〃	6・43	0・24	2・10
	-3	〃	〃	1500°	〃	6・00	0・29	2・00
	-4	0・20	〃	1450°	〃	4・90	0・42	2・05
	-5	0・15	〃	〃	〃	4・50	0・25	1・82
	-6	0・10	〃	〃	〃	3・83	0・46	1・52
Basic	B-1	0・2 (air)	300	1250°	1・33	4・60	0・37	0・95
	-2	〃	〃	1350°	〃	5・93	0・67	2・53
	-3	〃	〃	1500°	〃	5・43	0・27	1・30
	-4	0・20	〃	1450°	〃	4・97	0・23	1・90
	-5	0・15	〃	〃	〃	4・50	0・38	1・71
	-6	0・10	〃	〃	〃	3・50	0・75	1・67

(1) by 3 minutes after the beginning of oxidation.
(2) from 3 minutes to the time when the equilibrium of the reaction is reached.

669.046.582.3:546.722-31/-188

酸化反応は平衡に到達していることが予測された．

4·2 酸化速度

i）一般に中性，塩基性，酸性の順に酸化速度は小さくなる．

ii）酸素分圧との関係

酸化初期；酸素分圧に比例して大となる．

酸化後期；著しい影響なし．

iii）塩基度との関係

酸化初期；(CaO)/(SiO_2)＝0·4～1·0 では増大する．(CaO)/(SiO_2)＝1·0～1·3 ではやや低下する．この理由については FeO-SiO_2-CaO 系鋼滓では (CaO)/(SiO_2)≒1 において粘性が極小値を示し[6]，FeO の活量が極大値を示している[7]ため，鋼滓の酸化が促進されるためと考えられる．酸化後期；明瞭な関係なし．

なお上記のごとく酸化初期と後期とでは酸化速度に及ぼす各因子の影響の程度が異なるから，両時期においては鋼滓の酸化反応の機構が異なるものと考えられる，したがつて鋼滓の酸化反応の機構を明らかにするには，各時期における酸化反応の律速段階についてさらに深く検討する必要があると考えられる．

文 献

1）郡司，桝井： 鉄と鋼，50，(1964) 11，p. 1831.

2）*H.* Larson & *J.* Chipman: J. Metals, Sept. (1953) p. 1089.

3）*F. D.* Richardson: Physical Chemistry of Process Metallurgy, Faraday Society, (1948) 4, p. 244.

4）White: Iron Steel Inst. Carnegie Mem., (1938), 271.

5）*J.* Chipman: Trans. Amer. Soc. Metals, (1941), p. 964.

6）沢村宏： 理論鉄冶金学（昭 30）丸善．

7）*E.* T. Turkdogan & *J.* Pearson: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 173 (1953), p. 217.

(96) MO-FeO-SiO_2 系スラッグ中の FeO の活量について

名古屋大学工学部

○小島 康・理博 佐野 幸吉

On the Activity of Iron Oxide in the Slags MO-FeO-SiO_2 Systems.

Yasushi Kojima and *Dr. Kōkichi* Sano

1. 緒 言

スラッグ相中の各種金属酸化物の個々の成分の濃度変化によつてスラッグの化学的性質や物理的性質にいかなる影響をおよぼすかを明らかにできれば製鋼反応の熱力学的な考察は比較的容易になるであろうし，また造塊時に発生する2次介在物の化学的性質も推察[1]し得る．しかし溶融状態でスラッグの化学的組成や性質を測定する適当な方法は高温のために限られており容易でない．

先に著者[2]らは珪酸飽和スラッグと溶鋼との間のクロムの分配係数およびマンガンの脱酸恒数について報告を行なつた．これらクロムの分配係数やマンガンの脱酸恒数は従来スラッグ中の FeO 濃度の関数として表わされ用いられてきた．しかしスラッグ中に酸化クロムが溶解すると，これらの値は単純に FeO 濃度の関数として表わすことができず FeO 濃度の代りに FeO の活量を関数として用いなければならないことを示した．

溶鋼中酸素濃度とスラッグ中 FeO 濃度との間には，密接な関連があり3元系スラッグと酸素濃度の間の関係についてはすでにいろいろな報告が見受けられる．著者らは珪酸飽和スラッグ中の FeO 濃度と酸素濃度の関係におよぼす，CaO，Al_2O_3，MnO および CrO の影響を調べた．またこれらの酸化物が FeO の活量にどのように影響するかを調べた結果を報告する．

2. 実験装置および方法

実験装置および方法についてはすでに発表[3]したものと同じである．水銀間隙火花式高周波炉とガス洗浄装置からなつている．使用したルツボはシリカルツボである．シリカルツボをアルミナ保護ルツボの中へシリカ粉でスタンプし，この中へ SiO_2，Fe_2O_3 および CaO，Al_2O_3，MnO_2，Cr_2O_3 の内一種類の酸化物を総量で約 20g，電解鉄，鉄珪素合金（72%）および金属酸化物に対応する金属を全量で約 150g 秤量し，ともに装入した．これをアルゴンガス雰囲気中で 1600°C に反応系を 1hr 保持し，スラッグ-メタル反応を平衡に達せしめた．

温度の測定には PtRh (5%)-PtRh (20%) 熱電対を用いた．

溶鉄を 3mm の石英管で吸上げ水中で急冷し試料を採取した．スラッグは炉内でアルゴン雰囲気中で自然放冷を行ない．冷却後取り出し細く砕き分析試料とした．

3. 実 験 結 果

MO-FeO-SiO_2 系（MO は金属酸化物を示し，CaO，Al_2O_3，MnO および CrO あるいは Cr_3O_4 を表わしている．以下簡単にするために，それぞれ Ca-系，Al-系……などと略す）における飽和シリカ濃度におよぼすい

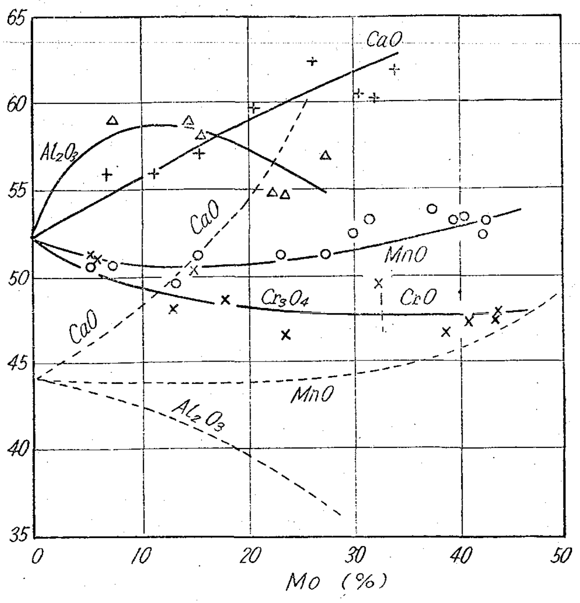

Fig. 1. The effects of the various oxides on the solubilities of silica in the slag saturated with silica at 1600°C. Broken lines obtained by Schenck at 1540°C.