

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;  $(CaO)/(SiO_2) = 0.4 \sim 1.0$  では増大する。  
 $(CaO)/(SiO_2) = 1.0 \sim 1.3$  ではやや低下する。この理由については FeO-SiO<sub>2</sub>-CaO 系鋼滓では  $(CaO)/(SiO_2) = 1$  において粘性が極小値を示し<sup>6)</sup>、FeO の活量が極大値を示している<sup>7)</sup>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、したがっ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, 榎井: 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<sub>2</sub> 系スラグ中の 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<sub>2</sub> Systems.

Yasushi KOJIMA and Dr. Kōkichi SANO

1. 緒 言

スラ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グの化学的性質や物理的性質に及ぼす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し得る。しかし溶融状態でスラ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<sup>2)</sup>らは珪酸飽和スラ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グ中 FeO 濃度との間には、密接な関連があり3元系スラ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グ中の FeO 濃度と酸素濃度の関係におよぼす、CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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<sup>3)</sup>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。使用したルッポ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<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の内一種類の酸化物を総量で約 20 g, 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 150 g 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<sub>2</sub> 系 (MO は金属酸化物を示し, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO および CrO あるいは Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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

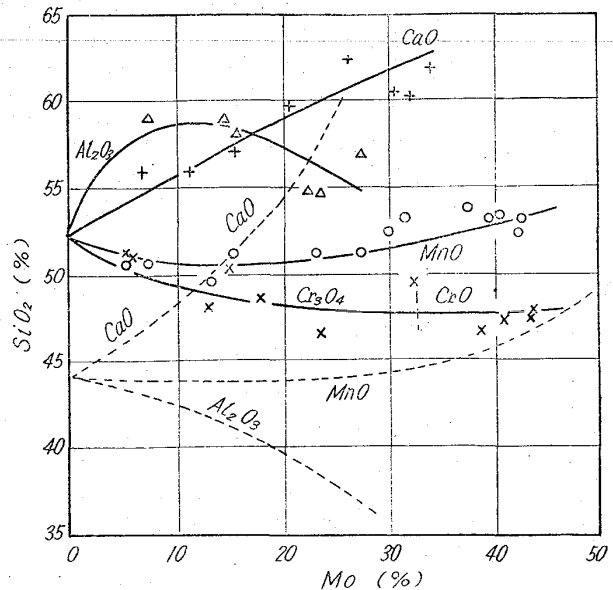


Fig. 1. The effects of the various oxides on the solubilities of silica in the slag saturated with silica at 1600°C. Broken lines obtained by Schenck at 1540°C.

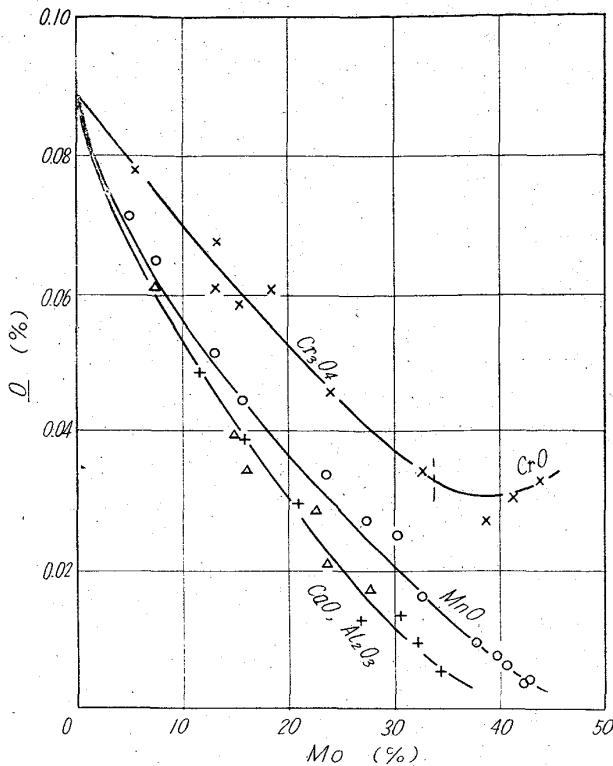


Fig. 2. The effects of the various oxides on the solubilities of oxygen in the liquid iron at 1600°C.

ろいろの金属酸化物の影響を求めて Fig. 1 に示した。FeO-SiO<sub>2</sub> 系スラグに CaO が溶解すると飽和シリカ濃度は直線的に増加する。1540°C における H. SCHENCK<sup>4)</sup> によつて求められたこの関係は本研究結果と傾向は同じであるが増加率は彼らの値が大きい。

アルミナが FeO-SiO<sub>2</sub> 系に溶解すると、急激に飽和シリカ濃度は増加し、更にアルミナが 15% 以上になると減少し始めてアルミナが 30% 以上になると状態<sup>5)</sup>からも理解できるがこの系の融点が上昇し 1600°C では固体の Mullite (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) が析出し始め均一な相のスラグができず平衡実験は遂行できなかつた。

Al-系スラグは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が増加するにしたがい融点が下降し約 20% で最低値になり再び上昇し、約 30% 以上になると実験温度以上になる。したがつてシリカの飽和溶解度が一時的に増加し、融点の上昇とともに減少すると考えられる。それゆえに 1540°C における SCHENCK<sup>4)</sup> の結果が単調に減少していることからシリカが飽和に達していなかつたのではないかと推察される。

金属酸化物の溶解により、酸素濃度がどのように変化するかを Fig. 2 に示した。Ca, Al および Mn-系はそれぞれ類似した傾向を示すが Cr-系では添加酸化物が増加するにもかかわらず酸素濃度は減少から増加へとその傾向を転ずる。

飽和シリカ濃度が添加金属酸化物によつて影響を受けなければスラグ中の FeO 濃度は、

$$(\% \text{ FeO}) = 48 - (\% \text{ MO})$$

となり簡単に Fig. 2 の横軸の座標を転換すれば、FeO 濃度と酸素濃度の関係はそのまま成立するが、Fig. 1 に

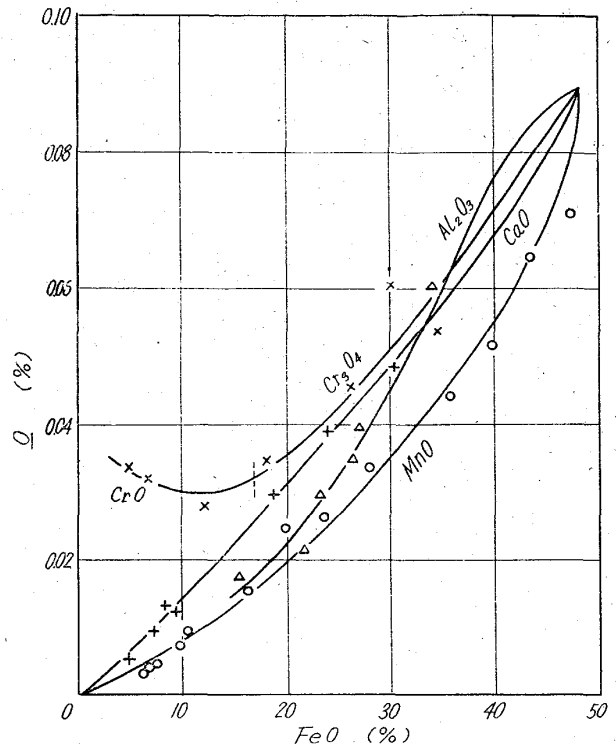


Fig. 3. The relation between the solubilities of oxygen and the iron oxide at 1600°C.

示したようにシリカ濃度は変化する。したがつてこの関係は Fig. 2 の座標転換では求められない。

FeO 濃度と酸素濃度との関係を Fig. 3 に示した。飽和シリカ濃度の変化のために Mn-系と Al-および Ca-系の相互位置が逆転する。また Al-系と Ca-系の関係も変化する。

Cr 系においては FeO 濃度が減少するにもかかわらず、酸素濃度が増加しほかの系と異なつた傾向を示す。

#### 4. 考 察

一般的にスラグ中の FeO の活量はスラグと平衡している溶鉄中の酸素濃度から計算し得る。すなわち、純粋な FeO(l) と平衡関係にある溶鉄中の酸素濃度を [%O]<sub>sat</sub> と表わすと、多種の酸化物からなるスラグ中の FeO の活量は次式にしたがつて計算し得る。

$$\log a_{\text{FeO}} = \log [\% \text{ O}]_{\text{obs}} - \log [\% \text{ O}]_{\text{sat}}$$

ここで [%O]<sub>obs</sub> は多種の酸化物からなるスラグと平衡している溶鉄中の酸素濃度である。しかし溶鉄中の酸素の活量に著しく影響をおよぼす元素、すなわち珪素やクロムなどが共存する場合には、FeO の活量を求める場合に重量パーセントの代りに酸素の活量を上式に用いなければならない。

TAYLOR と CHIPMAN<sup>6)</sup> によつて求められた純粋な FeO(l) と平衡している酸素の飽和溶解度は

$$\log [\% \text{ O}]_{\text{sat}} = -6320/T + 2.734$$

また坂尾、佐野<sup>7)</sup> によつて報告された酸素の活量係数と組み合わせることによつて a<sub>O(sat)</sub> を各温度につき求めることができる。

本報告で取扱つたいろいろの系の酸素の活量を次のようにして求めた。

Al-系での 1600°C における実験酸素濃度範囲では溶

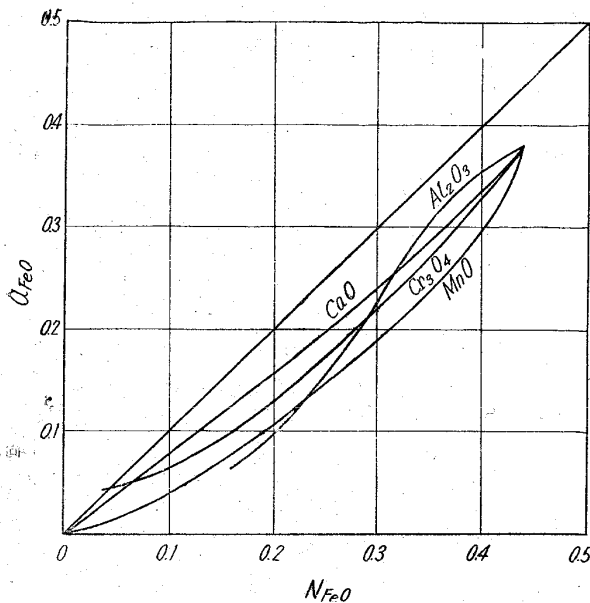
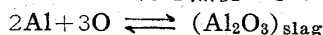


Fig. 4. The relation between the iron oxide and the mole fraction of the iron oxides in the slag saturated with silica.

鉄中の珪素濃度は最大で 0.15% であり近似的には活量計算においてほとんど無視できる。また



上式にしたがつて溶解するアルミニウムは分析によつても極めて少なく、また上式の平衡定数<sup>9)</sup>からの計算によつても濃度が小さく活量計算においては無視した。

Ca-系においても Al-系と同様に溶鉄中に溶解するカルシウムは極く少量であるので無視した。酸素濃度が低くなるにしたがい、溶鉄中の珪素濃度は増加する。この場合には、珪素の酸素におよぼす相互作用係数<sup>9)</sup>を用いて計算した。

Mn-系<sup>10)</sup>や Cr-系<sup>11)</sup>についてはすでに著者らが珪素-酸素の平衡について報告し、その中で酸素の活量の計算方法をすでに報告してあるのでここでは省略した。

酸素の活量の比から求めた  $a_{\text{FeO}}$  とスラグ中の FeO のモル濃度との関係を Fig. 4 に示した。

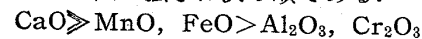
溶鉄中にクロムが増加するにしたがい最初クロムの脱酸作用により酸素濃度が減少する。酸素濃度はクロムが 5~10% で最低となり再び増加する。したがつて酸化クロムがスラグ中に増加し FeO が減少するにもかかわらず酸素濃度は増加する。クロムの増加にともなつて、酸素の活量は減少するが  $N_{\text{FeO}}$  が 0.04 以下になると、実験値もなく  $N_{\text{FeO}}$  が零に近づくにしたがい  $a_{\text{FeO}}$  がどのような値になるのか不明である。

FeO の活量とモル濃度との関係は次式によつて表わすことができる。

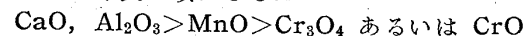
$$a_{\text{FeO}} = \gamma_{\text{FeO}} \cdot N_{\text{FeO}}$$

$\gamma_{\text{FeO}}$  に影響する因子としては、スラグ中で陰イオンとして働くシリカの飽和溶解度の変化、および陽イオンとして挙動する金属酸化物の化学的性質である。各酸化物成分の化学的性質を支配する最大の要因は金属イオンと酸素イオン間の結合の強さであり、この強さは塩基性を示す量としてよく知られている。本研究で取扱つた

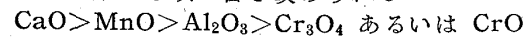
酸化物の塩基性の強さは次の順である。



添加酸化物により酸素溶解度の減少度は Fig. 2 から明らかなごとく次の順になる。



$\text{Al}_2\text{O}_3$  が電離した場合には 3 価の陽イオンになりここでイオン当量あたりの酸素溶解度の減少量をとれば上記の関係は次のごとく順に書き改められる。



したがつて定性的には溶鉄中の酸素溶解度におよぼす金属酸化物の影響はその塩基度の強さに対応すると結論できる。したがつて  $\gamma_{\text{FeO}}$  に影響する因子として金属酸化物の塩基性の強さは当然であるが、しかし、さらに、陰イオンとして働くシリカの電離も重要である。スラグ中のイオン反応や電離度などは明らかでないが、Fig. 4 の Al-系の活量と濃度の関係は、よくその両性電解質としての挙動を示している。

## 5. 結 言

MO-FeO-SiO<sub>2</sub> 系スラグと溶鉄との平衡関係を 1600 °C につき調べた結果を得た。

- 1) 珪酸の飽和溶解度におよぼす金属酸化物の影響。
- 2) 各種金属酸化物がスラグ中に増加すると酸素の溶解度が減少する。

金属酸化物の塩基性としての強さと、酸素溶解度の減少度に相関関係があることを明らかにした。

- 3) FeO の活量におよぼす金属酸化物の影響は、金属酸化物の塩基性としての強さ、および珪酸イオンと関係があるがしかしその量的関係は明らかにし得なかつた。

## 文 献

- 1) 群司, 大久保, 榎井, 徳永: 鉄と鋼, 50, (1964), p. 485.
- 2) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1836.
- 3) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 22.
- 4) H. SCHENCK & G. WIESNER: Arc. Eisenhüttenw. 27 (1956), p. 1.
- 5) J. F. SCHAIRER & K. YAGI: Am. J. Sci., Bowen Volume p. 489 (1952) "Phase Diagram for Ceramists" p. 140, The American Ceramists Sci.
- 6) C. R. TAYLOR & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 154 (1943), p. 228.
- 7) 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 23 (1959), p. 236.
- 8) 沢村, 荒木, 学振資料 19委 4511, (1957).
- 9) J. CHIPMAN & R. WASCHWITZ: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng. 227 (1963), p. 472.
- 10) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 投稿中 (1964年6月18日受理).
- 11) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 888.