

第 4 会場 (製鋼基礎・造塊・非金属介在物)

(91) FeO の活量について

(SiO<sub>2</sub> 未飽和スラグと溶鋼との平衡—I)

名古屋大学, 工学部

三輪光司・○小島 康・理博 佐野幸吉

On the Activity of Iron Oxide

(The equilibrium between the slag unsaturated with silica and molten iron—I)

Kaji Miwa, Yasushi Kojima  
and Dr. Kōkichi Sano

1. 緒 言

Si および Mn の個々の脱酸平衡に関しては Al とともに、溶鋼の脱酸反応に関して最も基礎的なデータであるので従来から多くの研究者によって報告されてきた。

著者らはシリカ飽和スラグと溶鋼との間の平衡関係につき一連の報告を行なってきた。通常実験操作が特殊な場合を除いて塩基性の条件で行なわれているので、シリカ未飽和スラグを用いてスラグと溶鋼との関係を明らかにすることは重要であり、また応用性に富んでいたものと考えられる。しかし、シリカ未飽和スラグと溶鋼との平衡に関する研究は非常に少なく、シリカ飽和スラグの場合に比較して、多くの実験的困難さがともなうために、必ずしも一致した結果は得られていない。ルツボ材とスラグの反応が不可避免的に付随する。そしてこの反応がしばしば実験結果に大きな影響をおよぼすものと考えられる。現在の段階ではスラグと全く反応しない良好なルツボ材の入手は不可能でありルツボ材の影響を取り除くための実験的工夫——回転ルツボ中の溶解——がなされてきたがよい結果は得られなかつた。したがって実験的手段によつてルツボ材の影響を取り除くことができなないので、スラグと溶鋼との反応を考察する場合にルツボ材の影響を定量的に取り扱ひ得ることができればこの問題を解決することができる。ここで著者らはこの研究の始めに MgO ルツボを用い、FeO-MnO-SiO<sub>2</sub> 系スラグと溶鋼との平衡関係を求め BELL<sup>2)</sup> によつて先に求められた結果と比較しつつ問題点を明らかにせんとした。

2. 実験装置および方法

平衡実験に用いた装置はガス洗浄装置と溶解炉からできている。溶解には M. G. (motor generator 3600 サイクル) 発振器を取りつけた真空回転炉を用いた。

MgO ルツボ中に電解鉄約 250 g と少量の電解マンガン量を秤量し、炉内にセットした。回転炉内のガスを真空ポンプにより排気した後、十分に洗浄した Ar ガスを炉内に導入し置換した後大気圧より 2~3 mmHg 高く炉内 Ar ガスの圧力を保ち溶解を開始した。溶落後ルツボを 150 rpm 10 min 間回転した後停止しルツボ上部の試料採取口より所定の酸化物を添加した。

スラグは溶鋼およびルツボ壁と反応しながらルツボ壁の周囲に浮遊した溶鋼表面の中央部に約

10 mm ぐらい溶鉄表面が直接見られるように、スラグ量を調節した。またこの表面に 2 色温度計を指向させ溶鋼の温度を連続的に測定した。溶解はすべて 1600°C にて行なつた。

スラグ添加後 30 min, 1 hr と溶鉄を内径 3 mm の石英管で吸上げ試料を採取した。スラグは溶解終了後、アルゴンガス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。スラグの分析はすべて化学分析にて行なつた。

3. 実験結果および考察

溶鋼およびスラグ中の各種成分の活量の関係は次式によつて示すことができる。

$$a_0 = f_0' \cdot f_0^{(Si)} \cdot f_0^{(Mn)} \cdot [\%O] \dots\dots\dots (1)$$

$$a_{Mn} = f_{(Mn)}' \cdot f_{Mn}^{(Si)} \cdot f_{Mn}^{(O)} \cdot [\%Mn] \dots\dots\dots (2)$$

$$a_{Si} = f_{Si}' \cdot f_{Si}^{(Mn)} \cdot f_{Si}^{(O)} \cdot [\%Si] \dots\dots\dots (3)$$

このように溶鋼中の各種成分の活量の関係は、溶鋼中の共存元素の濃度が既知であれば、すでに相互作用係数が多くの研究者<sup>3)~5)</sup> によつて求められているので、(1)~(3) 式を用いて計算することができる。さらにこれらの活量を用いて、スラグ中の各種成分との関係を知ることができる。すなわち

$$a_{FeO} = a_{0(obs)} / a_{0(max)} \dots\dots\dots (4)$$

RAMACHANDRAN<sup>6)</sup> らは HILTY<sup>7)</sup> らの実験結果に基づき未飽和シリカスラグ中の SiO<sub>2</sub> の活量を次式によつて求めることができることを示した。

$$\log a_{SiO_2} = -6.85 + 12700/T - 6.5 \log a_{Mn} / a_{Si} \dots\dots\dots (5)$$

また a<sub>MnO</sub> は Mn の分配平衡式を用いて平衡恒数から逆算し得る。すなわち、

$$a_{MnO} = K_{Mn} \cdot a_{FeO} \cdot a_{Mn} \dots\dots\dots (6)$$

このように溶鋼と平衡するスラグ中の各種成分の活量は溶鋼中の成分の活量から計算することができるが、しかしスラグ中の成分の濃度は求めることができない。このことは、例えば溶鋼組成と介在物の濃度関係を

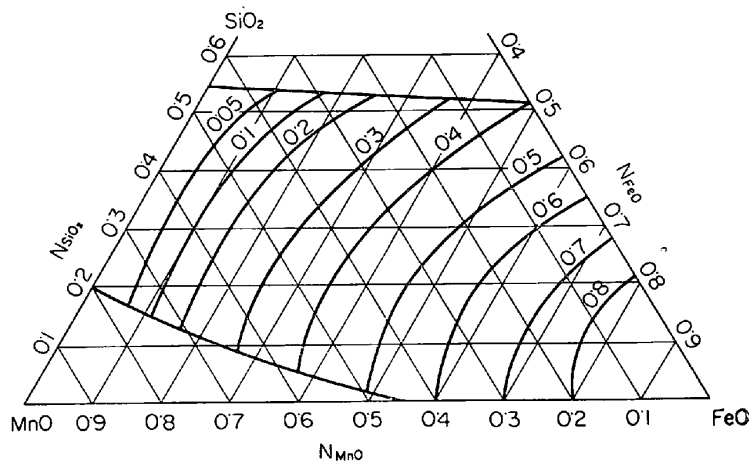


Fig. 1. Isoactivity lines for FeO in system FeO-(MnO+MgO)-SiO<sub>2</sub> (obtained by BELL).

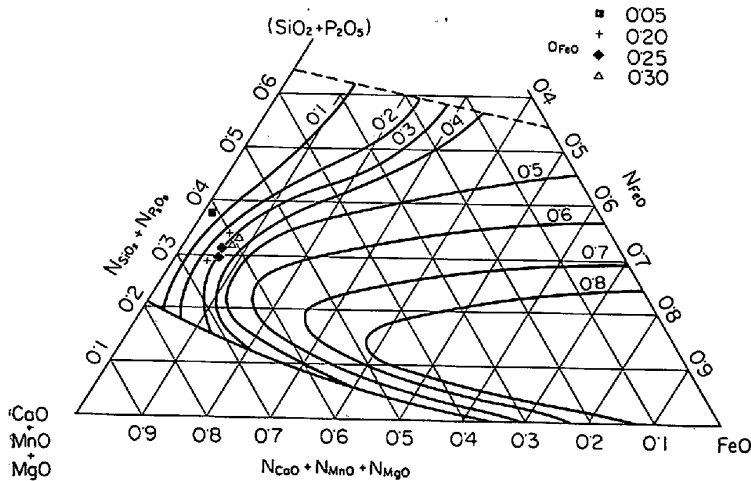


Fig. 2. Activity of iron oxide in complex slags (obtained by TURKDOGAN).

考察する場合に介在物中の濃度とその活量の関係が不明であるので常に直面する問題である。

FeO-MnO-SiO<sub>2</sub> 系スラッグと溶鋼との平衡に限って従来の研究を調べてみると、代表的研究として TURKDOGAN<sup>9)</sup> からおよび BELL<sup>2)</sup> の研究が見受けられる。これら 3 成分の濃度と FeO の等活量曲線を見ると、両者の間に非常に大きな差異が認められる。TURKDOGAN らの研究では塩基性成分として MgO や CaO がまた酸性成分として P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> がそれぞれ共存するので、その影響が実験結果に現われたものとも考えられる。これら代表的な等活量曲線を Fig. 1 および Fig. 2 に示した。また著者らの研究結果を Fig. 2 に併記した。

ここでスラッグ中各種成分の濃度と活量の関係をさらに詳細に調べてみよう。

BELL は FeO-MnO-SiO<sub>2</sub> 3 元系スラッグ中の FeO の活量を求める場合に理想混合理論を多元系シリケート溶液に適用することによって求めた。すなわち、

$$a_{FeO}(m) = a_{FeO}(b_2) \cdot N'_{Fe} \sqrt{\frac{a_{SiO_2}(b_1)}{a_{SiO_2}(b_2)}} \dots \dots \dots (7)$$

ここで

$$X = N_{FeO}/N_{SiO_2}$$

$N'_{Fe}$  陽イオンのモル分率 (鉄)

$m$ , 3 元系,  $(b_1)$  MnO-SiO<sub>2</sub> 2 元系

$(b_2)$  FeO-SiO<sub>2</sub>

2 元系をそれぞれ示す。

このようにして計算し求めた FeO の等活量曲線が Fig. 1 である。著者らが彼の実験値を用いて (1) および (4) 式から計算した FeO の活量が (7) 式を用いて得た BELL の結果とよく一致しなかつた。

また BELL 自身も (7) 式から得た FeO の等活量曲線を用いて溶鋼中の酸素濃度を逆算して報告しているが、この計算した酸素濃度と彼の実験値はよく一致しない。

理想混合理論を用いて  $a_{MnO}$  や  $a_{SiO_2}$  も同様な計算を行なつてそれぞれの等活量曲線を描くことができる。このようにして求めた  $a_{MnO}$  と  $a_{FeO}$  を用いて、(6) 式に代入すると  $a_{Mn}$  を求めるこ

とができる。 $a_{Mn}$  を (2) 式に代入することによって [%Mn] を求め BELL の実験値と比較すると、両者の間に大きな差が認められる。また理想混合理論から求めた  $a_{FeO}$  と [%Mn] を組合せ (6) 式を用いて計算することによって得られる  $a_{MnO}$  は理想混合理論から求めた  $a_{MnO}$  とよく一致しない。

BELL の実験値が正しいとすれば理想混合理論を多元系シリケート溶液に適用しスラッグ成分の活量を計算することが誤りであることになり、また理想混合理論が正しいとすれば BELL の実験において MgO がスラッグ中に混入したために、その影響が現われた結果計算値と実験値とが一致しない理由と考えられる。

本研究結果は Fig. 2 に示したように BELL の実験結果とよく一致せずむしろ TURKDOGAN らによつて示された FeO の等活量曲線に一致した。

ルツボ内では、スラッグと溶鋼およびスラッグとルツボの反応が同時に起こる。実験によれば 30min, 60min と時間が経過するにつれて、溶鋼中の酸素濃度は減少した。すなわち、このことは前者の反応速度が後者の反応速度に比較して速いことを示している。スラッグとルツボ間の反応は除々に MgO 飽和スラッグへとその組成を変化する。したがつて前者の反応平衡はスラッグ成分の変化に対応して平衡が移動することになる。

Fig. 3 にスラッグ組成と溶鋼中の等 Mn 濃度曲線を BELL らの実験結果とともに示した。先に記したごとく BELL は理想混合理論にもとずき  $a_{FeO}$  および  $a_{MnO}$  を求め第 (6) 式を用いて逆に等 Mn 曲線を描いた結果その曲線は実験結果とよく一致せず Fig. 3 の曲線より FeO 側に大きく離れて位置している。Fig. 3 の等 Mn 曲線と TURKDOGAN らによつて示された FeO の等活量曲線を組合せ (6) 式に代入すると、 $a_{MnO}$  は理想混合理論によつて得られた BELL の結果と非常によく一致する。このことはすなわち、FeO-MnO-SiO<sub>2</sub> 系スラッグにおいて、 $a_{MnO}$  は理想混合理論により計算した値とよく一致

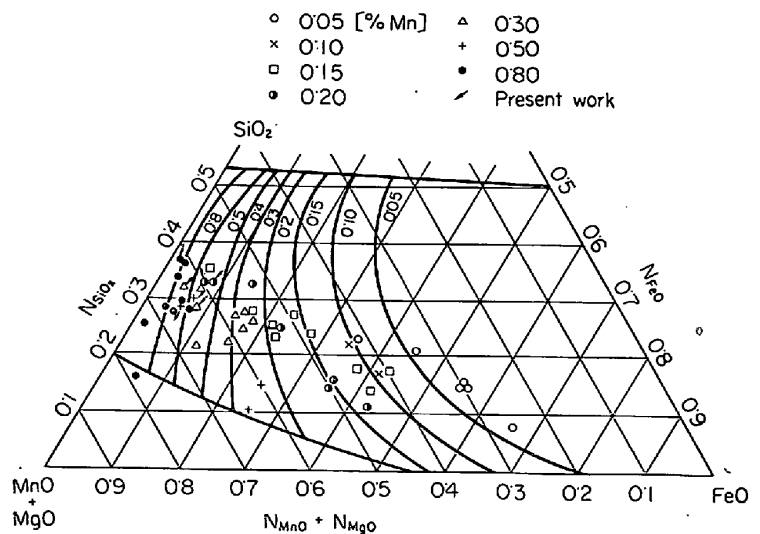


Fig. 3. Concentration of manganese in liquid iron at 1550°C.

し、 $a_{FeO}$  は全く一致しない。同一溶液でありながらこのように矛盾した結果が得られた理由としては次のことが考えられる。MgO を全く無視して単純に理想混合溶液であるとして計算したことによる。MgO が FeO-MnO-SiO<sub>2</sub> 系スラグに混入したために、MnO や FeO の活量にあるいは、スラグの平衡組成にどのような影響をおよぼすのか定量的に示すには、さらに多くの系やデータを必要とするものと考えられる。現在の段階では、早急に結論を出すことはできない。

#### 4. 結 言

シリカ未飽和 FeO-MnO-SiO<sub>2</sub> 系スラグと溶鋼とを MgO ルツボ中 1600°C で溶解し、スラグと溶鋼との平衡関係を調べた。従来この系のスラグに理想混合理論を多元系に適用することによつて、各種成分の熱力学的考察が行なわれてきたが、溶鋼中の諸成分の活量を用い、スラグ中の活量との関係を調べたところ、単純に理想混合理論を適用できないことが判明した。すなわち、ルツボ材の影響が実験結果に大きく影響する。経験的には、TURKDOGAN らの等活量曲線と理想混合理論から求めた  $a_{MnO}$  を用いると、平衡諸濃度をよく説明できることを示した。

#### 文 献

- 1) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 23, その他一連の研究
- 2) H. B. BELL: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 201 (1963), p. 116
- 3) 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 23 (1959), p. 671
- 4) 的場, 郡司, 桑名: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1328
- 5) J. CHIPMAN and R. WASCHWITZ: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 473
- 6) R. A. WALSCH and S. RAMACHANDRAN: *ibid.*, 227 (1963), p. 560
- 7) D. C. HILTY and W. CRAFTS: *ibid.*, 188(1950), p. 425
- 8) 郡司, 的場: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 758
- 9) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 173 (1953), p. 217

### (92) 溶鉄中におけるアルミニウムと酸素との相互作用について

富士製鉄, 釜石製鉄所 ○小林 啓 三  
東北大学, 選鉱製錬研究所

工博 大森 康男・工博 三本木貢治  
Study on the Interaction between Aluminum and Oxygen in Liquid Iron

Keizo KOBAYASHI, Dr. Yasuo ŌMORI  
and Dr. Kōji SANBONGI

#### 1. 緒 言

アルミニウムは溶鋼の脱酸剤, 粒度調整剤として広く使用されているが, 溶鉄中でのアルミニウムと酸素との平衡関係の測定はまだ十分精度よくなされていない。

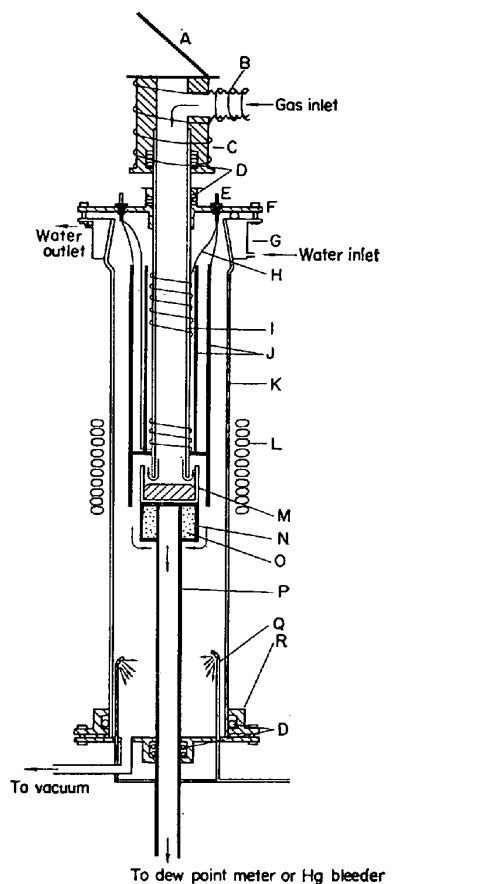
溶鉄中でのアルミニウムと酸素の関係についてこれまで GOKCEN and CHIPMAN<sup>1)</sup>, d'ENTREMONT et al.<sup>2)</sup> および MCLEAN and BELL<sup>3)</sup> らの直接測定, また Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) + 3C = 2Al + 3CO の平衡測定結果と既知のデータの組合せより間接的に求めたもの<sup>4)~6)</sup>, ならびに熱力学数値より計算決定したもの<sup>7)</sup> などがあつた。しかしこれらの結果は必ずしも一致せず, 特に相互作用はまだ正確に求められていない。

本研究は, 1800°C, 1700°C でアルミナるつぼ中で H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガスと溶鉄を平衡させ, アルミニウムと酸素の相互作用について測定した。酸素分析はアルゴン送気法酸素分析を用いて精度を向上させた。

#### 2. 実験方法

実験は酸素ポテンシャルの低い領域の混合ガスを使用するため, ArH<sub>2</sub> とともに脱水, 脱酸素に注意した。特に熱分離効果防止のために用いた Ar は, 630°C に加熱した Ca, Mg 片を通し脱酸素, 脱窒素を行なつた。

所定の H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガスを得るため H<sub>2</sub> を飽和 LiCl



- |   |                    |
|---|--------------------|
| A : Mirror  | B : Brass bellows  |
| C : Brass inlet tube                                  | D : O-ring packing |
| E : Preheater terminals                               | F : Brass top      |
| G : Brass top (water cooled)                          | H : Mo-wire        |
| I : Preheater tube (Alumina) I. D. 15mm, O. D. 20mm   |                    |
| J : Insulating tubes (Alumina)                        |                    |
| K : Quartz tube, I. D. 46mm, L. 600mm                 |                    |
| L : Induction coil                                    |                    |
| M : Alumina crucible, I. D. 24mm, O. D. 30mm, L. 30mm |                    |
| N : Supporting disc (Alumina) O : Alumina powder      |                    |
| P : Supporting tube (Alumina) O. D. 12mm              |                    |
| Q : Quenching tube                                    | R : Brass bottoms  |

Fig. 1. The reaction chamber.