

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。

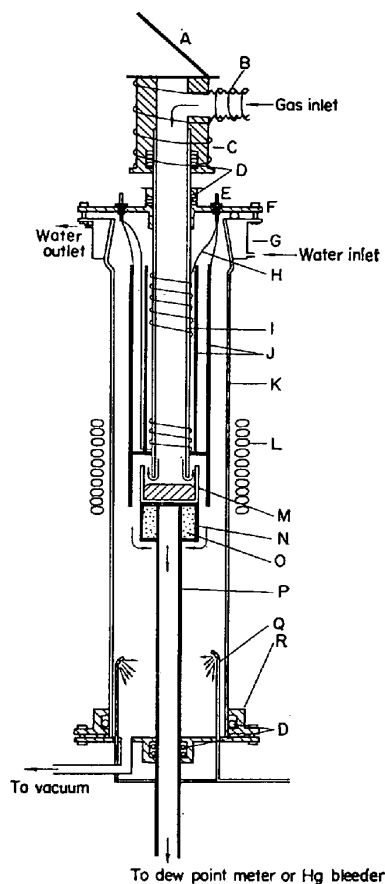
溶鉄中でのアルミニウムと酸素の関係についてこれまで GOKCEN and CHIPMAN<sup>1)</sup>, d'ENTREMONT et al.<sup>2)</sup> および MCLEAN and BELL<sup>3)</sup> らの直接測定, また Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) + 3C = 2Al + 3CO の平衡測定結果と既知のデータの組合せより間接的に求めたもの<sup>4)~6)</sup>, ならびに熱力学数値より計算決定したもの<sup>7)</sup> などがあつた。しかしこれらの結果は必ずしも一致せず, 特に相互作用はまだ正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> とも脱水, 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 (Alumidum) I. D. 15mm, O. D. 20mm  |                    |
| J : Insulating tubes (Alumidum)                       |                    |
| K : Quartz tube, I. D. 46mm, L. 600mm                 |                    |
| L : Induction coil                                    |                    |
| M : Alumina crucible, L. D. 24mm, O. D. 30mm, L. 30mm |                    |
| N : Supporting disc (Alumidum)                        | O : Alumina powder |
| P : Supporting tube (Alumidum) O. D. 12mm             |                    |
| Q : Quenching tube                                    | R : Brass bottoms  |

Fig. 1. The reaction chamber.

溶液中を通過させた。

反応系を Fig. 1 に示す。本系はガス置換を完全かつ容易ならしめるため、ロータリーポンプで約  $10^{-3}$  mmHg まで排気でき、またガス流はるつぽ上部で規制される。試料溶解中混合ガスの  $H_2O$  分圧を正確におさえるため、反応系の前部および尾部よりガスを露点計に導き常時チェックした。

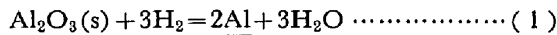
実験は反応系内の露点が  $-30^{\circ}C$  ( $P_{H_2O}=0.3$  mmHg) 以下になったのち、水銀ギャップ式高周波発振装置で溶解し、ガス導入管と溶鉄面が  $3\sim 5$  mm になるよう調節する。その後所定の  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  に設定した  $H_2-H_2O-Ar$  混合ガスを導入し、 $5\sim 10$  hr 保持したのち、下部に降下し He ガスで急冷した。

酸素分析は、アルゴン送気法酸素分析装置を使用し分析値はすべて  $\pm 0.0002\%$  の誤差で一致した。アルミニウム分析は、オキシゲン吸光度法を用い、相対誤差で  $\pm 5\%$  以下であった。

3. 実験結果および考察

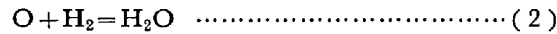
3.1 アルミニウムと酸素との相互作用

溶鉄、アルミナるつぽ、 $H_2-H_2O$  ガス間の平衡はつぎの反応式で示される。



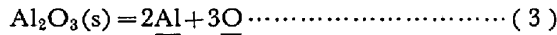
$$K_1 = a_{Al}^2 \cdot (P_{H_2O}/P_{H_2})^3$$

$$K'_1 = [\%Al]^2 \cdot (P_{H_2O}/P_{H_2})^3$$



$$K_2 = 1/a_O \times (P_{H_2O}/P_{H_2})$$

$$K'_2 = 1/[\%O] \times (P_{H_2O}/P_{H_2})$$



$$K_3 = a_{Al}^2 \cdot a_O^3$$

$$K'_3 = [\%Al]^2 \times [\%O]^3$$

ただし  $K_1, K_2, K_3$  は平衡定数、 $K'_1, K'_2, K'_3$  はみかけの平衡定数、 $a_{Al}, a_O$  は活量の基準を無限希釈溶液にとり、濃度を重量百分率で表わしたときの活量である。

活量係数を、 $f_{Al}, f_O$  とすると次の関係式が成り立つ。

$$K_1 = K'_1 \cdot f_{Al}^2 \dots\dots\dots (4)$$

$$K_2 = K'_2 / f_O \dots\dots\dots (5)$$

$$K_3 = K'_3 \cdot f_{Al}^2 \cdot f_O^3 \dots\dots\dots (6)$$

$$f_{Al} = f'_{Al} \cdot f_{Al}^{(O)} \cdot f_{Al}^{(H)} \dots\dots\dots (7)$$

$$f_O = f'_O \cdot f_O^{(Al)} \cdot f_O^{(H)}$$

ここで  $f'_j$  はそれ自身の影響、 $f_j^j$  は溶質 j の影響を

示す項である。本実験の Al, O 濃度では  $f'_{Al}, f'_O$  はほぼ 1 に等しく、また  $f_{Al}^{(H)}, f_O^{(H)}$  は 1 と仮定すると、(4)、(5)、(6) 式は

$$\log K_1 = \log K'_1 + 2 \log f_{Al}^{(O)} \dots\dots\dots (8)$$

$$\log K_2 = \log K'_2 - \log f_O^{(Al)} \dots\dots\dots (9)$$

$$\log K_3 = \log K'_3 + 2 \log f_{Al}^{(O)} + 3 \log f_O^{(Al)} \dots\dots (10)$$

Table 1 に  $1800^{\circ}C, 1700^{\circ}C$  の実験結果を示す。

Fig. 2 に  $\log K'_2$  と  $[\%Al]$  との関係を示す。図中の  $[\%Al]$  ゼロの測定値は鈴木<sup>8)</sup>が同一装置で行なつた Fe-O 系の  $1800^{\circ}C$  および  $1700^{\circ}C$  の測定値である。

酸素におよぼすアルミニウムの相互作用助係数  $e_O^{(Al)}$  は

$$e_O^{(Al)} [\%Al] = \log K'_2 - \log K_2 \dots\dots\dots (11)$$

より直線関係を仮定して Fig. 2 より求まる。その値は、 $1800^{\circ}C, 1700^{\circ}C$  でそれぞれ  $-2.9, -19$  である。

$e_O^{(Al)}$  は WAGNER<sup>9)</sup> の関係式

$$e_O^{(Al)} = 27/16 \times e_O^{(Al)} \dots\dots\dots (12)$$

を用いて (10) 式を変形した (13) 式より  $\log K'_3$  と  $1.12[\%O] + [\%Al]$  のプロットの傾きより同様にして求められる。

$$\log K_3 = \log K'_3 + 3e_O^{(Al)} (1.12[\%O] + [\%Al]) \dots\dots\dots (13)$$

$1800^{\circ}C, 1700^{\circ}C$  でその値はそれぞれ  $-2.7, -15$  で

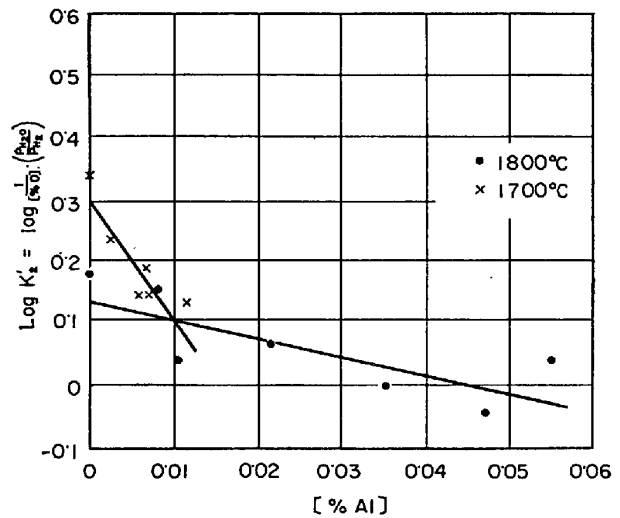


Fig. 2. Experimental values of  $\log K'_2$ .

Table 1. Equilibrium data for heats at  $1800^{\circ}C$  and  $1700^{\circ}C$ .

Temperature $^{\circ}C$	Heat No.	Hours at temp.	$P_{H_2O}/P_{H_2} \times 10^3$	Oxygen wt %	Aluminum wt %	$K'_1 \times 10^{11}$	$K'_2$	$K'_3 \times 10^{11}$
1800	Al-H-14	8	2.89	0.0026	0.055	7.29	1.11	5.32
	Al-H-16	8	3.94	0.0044	0.041	12.9	0.90	18.0
	Al-H-15	7.5	4.94	0.0050	0.035	14.8	0.19	15.3
	Al-H-24	6	6.62	0.0057	0.022	8.54	1.16	13.4
	Al-H-22	4.5	8.30	0.0076	0.011	6.42	1.09	4.94
	Al-H-23	5	11.5	0.0081	0.0082	10.2	1.42	3.57
1700	Al-E-2	10	4.05	0.0030	0.012	0.89	1.35	0.36
	Al-H-25	11	6.62	0.0048	0.0068	1.34	1.37	0.73
	Al-H-8	10	6.62	0.0043	0.0068	1.34	1.54	0.36
	Al-H-21	6	8.34	0.0059	0.0059	2.02	1.41	0.71
	Al-H-19	6	11.5	0.0067	0.0036	2.08	1.72	0.16

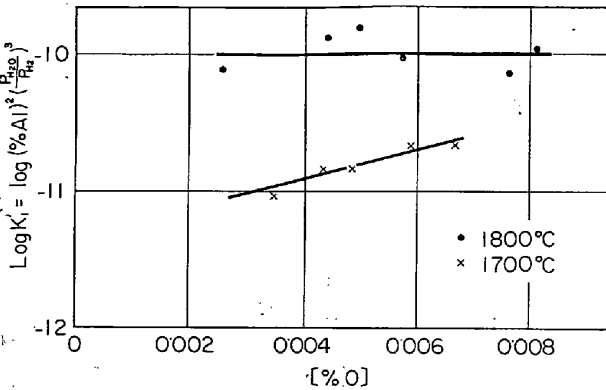


Fig. 3. Experimental values of  $\log K_1'$ .

直接求めた値とよく一致しているとみなせる。  
アルミニウムにおよぼす酸素の相互作用助係数  $e_{Al}^{O_1}$  は (8) 式より

$$\log K_1' - \log K_1 = -2e_{Al}^{O_1} [\%O] \dots\dots\dots (14)$$

が成りたつので Fig. 3 で直線関係を仮定して傾きより、1800°C, 1700°C ではそれぞれ +4.7, -52 という値が求まる。1800°C の  $e_{Al}^{O_1}$  が正になったのは Fig. 3 の 1800°C のプロットがかなり大きい分散を示すため、実験本来の難かしさに起因するものと考えられる。

本実験の  $e_{O}^{Al}$  の値は、酸素分析誤差  $\pm 0.0002\%$  を考慮すれば、1800°C, 1700°C でそれぞれ

$$e_{O}^{Al} \text{ 1800°C} = -2.9 \pm 1.0$$

$$e_{O}^{Al} \text{ 1700°C} = -19 \pm 3$$

となる。この値は従来の測定者らの値より負で大きい。

GOKCEN and CHIPMAN<sup>1)</sup> の同一手法の実験結果では、1760°C と 1695°C の測定値に有意差がなく、かつ  $e_{Al}^{O_1}$  は実際の測定値より求めていること、MCLEAN and BELL<sup>3)</sup> の実験でも同様な分散のため  $e_{Al}^{O_1}$  が求められず、d'ENTREMONT et al.<sup>2)</sup> の測定はアルゴン 1 気圧下での脱酸平衡であり  $e_{O}^{Al}$  の算出にあたっては外挿値を使用している。

本実験の測定値は、これらの点および実験誤差を考慮すれば妥当性のある値と考えられる。

### 3.2 $O + H_2 = H_2O$ 反応の平衡定数

Fig. 2 の直線の切片より  $\log K_2$  の値が求まり、1800°C, 1700°C でそれぞれ 0.136, 0.307 である。

この値は三本木・大森<sup>10)</sup> の Fe-O 系の 1550~1650°C の測定値を高温側に外挿した値とよく一致する。

### 3.3 $Al_2O_3(s) + 3H_2 = 2Al + 3H_2O$ 反応の平衡定数

(1) 式の平衡定数  $K_1$  は Fig. 3 の酸素濃度ゼロへの外挿値として求まる。これに対し、Electric Furnace Steelmaking<sup>7)</sup> のデータおよび三本木・大森<sup>10)</sup> の Fe-O 系のデータより (1) 式の標準自由エネルギー変化、 $\Delta G^\circ$  を算出すると、

$$\begin{aligned} Al_2O_3(s) + 3H_2 &= 2Al + 3H_2O \\ \Delta G^\circ &= 191,540 - 45.26T \\ \log K &= -41,800/T + 9.89 \dots\dots (15) \end{aligned}$$

となり、本実験の  $\log K_1$  の値は 1700°C でよく一致し、1800°C で対数値で 0.3 の差でよく一致している。

### 3.4 $Al_2O_3(s) = 2Al + 3O$ 反応の平衡定数

(3) 式の平衡定数  $K_3$  は各温度で  $e_{O}^{Al}$ ,  $e_{Al}^{O_1}$  が決定

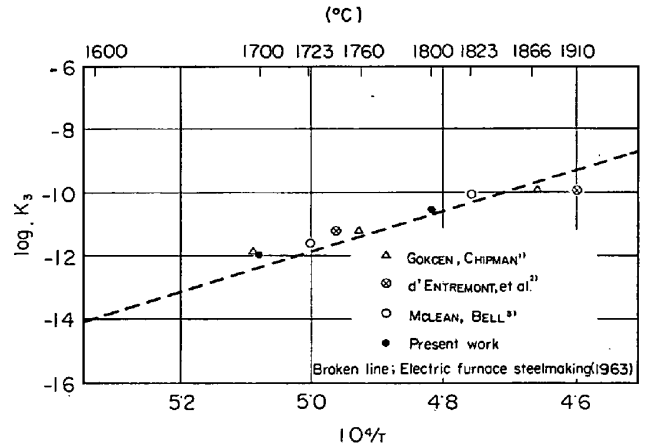


Fig. 4. Effect of temperature on the aluminum deoxidation constant.

されれば (10) 式より算出される。実験では 1800°C の  $e_{Al}^{O_1}$  が正しく決定されなかつたので、 $\log K_3$  と  $1.12 [\%O] + [\%Al]$  のプロットを濃度ゼロ軸に外挿した値で評価する。1800°C, 1700°C での  $\log K_3$  の値はそれぞれ -10.34, -11.96 と求まる。

Fig. 4 に  $\log K_3$  と  $1/T$  の関係を図示した。図中の破線は Electric Furnace Steelmaking<sup>7)</sup> 中に計算されている値であり、GOKCEN and CHIPMAN<sup>1)</sup>, d'ENTREMONT et al.<sup>2)</sup> および MCLEAN and BELL<sup>3)</sup> らの結果も掲示した。

本実験結果は従来の測定値と良い一致を示す。実験が 1800°C, 1700°C の 2 つの温度系列で測定されたため、温度関係は得られなかつたが、溶鉄中のアルミニウムの脱酸定数式には、Electric Furnace Steelmaking で掲示されている計算式が妥当であろう。

## 4. 結 言

$H_2-H_2O$  混合ガスを用い、溶鉄中のアルミニウムと酸素との相互作用を測定しつぎの結果を得た。

(1) 酸素の活量係数におよぼすアルミニウムの影響を求めつぎの結果を得た。

$$e_{O}^{Al} = -2.9 \quad \text{at } 1800^\circ\text{C} \quad \underline{Al} < 0.06$$

$$e_{O}^{Al} = -19 \quad \text{at } 1700^\circ\text{C} \quad \underline{Al} < 0.02$$

(2) アルミニウムの活量係数におよぼす酸素の影響を求めつぎの結果を得た。

$$e_{Al}^{O_1} = -52 \quad \text{at } 1700^\circ\text{C} \quad \underline{O} < 0.01$$

最後に、本実験遂行にあたり、アルミニウム分析で終始有益な指導と助言を賜りました。東北大学選鉱製錬研究所 菅野卓治教授、または温度測定で協力を賜った同所斎藤研究室の方々に感謝致します。

## 文 献

- 1) N. A. GOKCEN and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 197 (1953), p. 173
- 2) J. C. d'ENTREMONT, D. C. GUERNSEY and J. CHIPMAN: ibid., 227 (1963), p. 14
- 3) A. MCLEAN and H. B. BELL: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 203 (1965), p. 14
- 4) 柴田, 柳橋: 鉄と鋼, 39 (1953), p. 393
- 5) 丹羽, 新明, 工藤, 宮村: 金属学会誌, 26 (1962),

p. 769

- 6) W. GELLER and K. DICKE: Archiv. Eisenhüttenwes., 16 (1943), p. 431  
 7) C. E. SIMS: Electric Furnace Steelmaking, Vol. II, John Wiley & Sons, New York, (1963)  
 8) 鈴木: 東北大学工学研究科修士論文, (1966)  
 9) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys, Addison-Wesley Press, (1952)  
 10) 三本木, 大森: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1292

### (93) 溶融スラグの分解電圧測定

(溶融滓精錬に関する研究—Ⅱ)

国立名古屋工業技術試験所

○加藤 誠・工博 蓑輪 晋

Decomposition Voltage Measurements of Molten Slags

(Research on the molten slag refining—Ⅱ)

Makoto KATO and Dr. Susumu MINOWA

#### 1. 緒 言

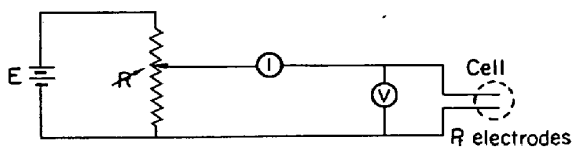
鉄鋼の精錬反応を電気化学的手法を応用して促進させようとする場合には、溶融スラグの電気化学的性質を知る必要がある。電気伝導度の測定については先に報告したが、今回は電解精錬を試みるうえで確実に捕捉しておかねばならない分解電圧の測定について報告する。

分解電圧の測定には可逆電池起電力を測定する方法と、2極法による電流-電圧曲線の屈曲点から直接決定する方法とがあるが、対象スラグが複雑な系であり測定温度も高いので、測定としては白金電極を用いた2極法を採用した。

#### 2. 実 験

##### 2.1 測定装置および方法

測定回路の構成を Fig. 1 に示す。図で①および②は精密級直流電流計および電圧計であり、溶融スラグ中に浸漬された2本の白金電極間に摺動抵抗 (R 矢印) を調整して加えられた電圧 (V) とそのときの電流値 (I) を読みとり V-I curve を描くことにより分解電圧を決定する。電極の固定および昇降は先に報告した電導度測定装置<sup>2)</sup>のものをそのまま使用し、電極深さは初め 15 mm を採用したのであるが電極の消耗を考慮して測定の大部分を 3 mm で行なった。なお溶解槽は白金ルツボであり、温度はスラグ中に直接 Pt-Pt-Rh (13%) 熱電対



E: Battery      ①: Ammeter  
 R: Slide rheostats      ②: Voltmeter

Fig. 1. Measuring circuit of decomposition voltage.

を浸漬して測定した。

##### 2.2 測定対象スラグ

測定を行なったスラグは先に報告した粘性係数あるいは電導度測定に供したものと同一である。すなわち、CaO (43)-SiO<sub>2</sub> (43)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14) 系を基本とし、これに各種の酸化物あるいはフッ化物を加えた4元系溶融スラグの分解電圧を測定し、各添加物の効果を検討することとした。

#### 3. 結果と考察

まず分解電圧の温度依存性をみるために mother slag について求めた V-I curve を Fig. 2 に示す。1200°C における V-I 関係は直線的であり、分解電圧に相当する屈曲点を有しない。これはスラグが溶融状態にないため、分解は起らず単なる直流電位降下法によるスラグの抵抗測定にすぎない。1300°C では curve に屈曲はあるが、一応分解電圧に相当する屈曲点が認められ、1410°C ではより明確な屈曲点が存在する。しかし分解電圧の値としては、1320°C と 1410°C で明白な差は認め難く、溶融状態においては約 0.9V 付近からスラグの分解が開始されるものと思われる。

一般に分解電圧は温度が高くなるにしたがってほぼ直線的に低下するのであるが、上述のごとくスラグの場合は温度依存性がかなり小さく、明白な差として測定し難いので、以下の4元系スラグについては 1500~1520°C

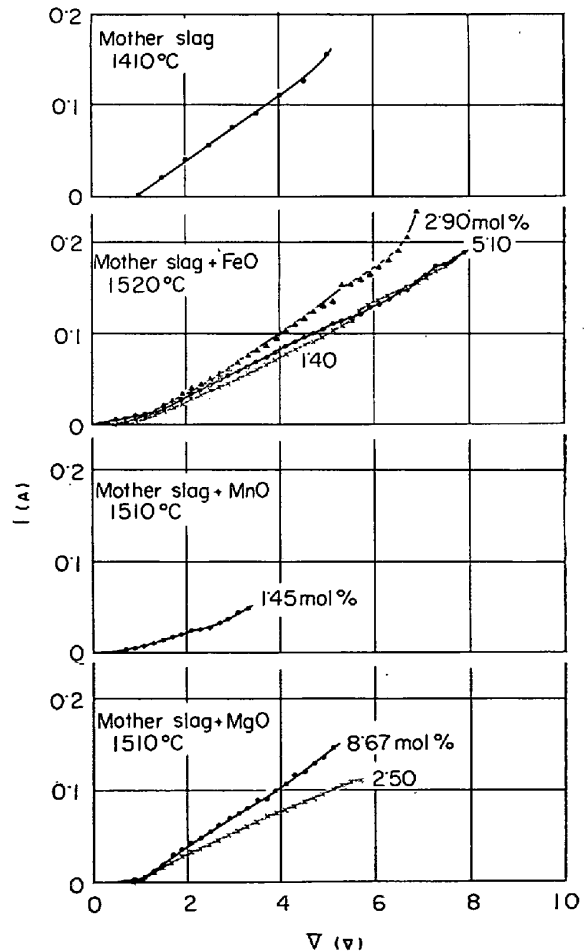


Fig. 2. V-I curve of mother slag under varying temperatures.