

## 論 文

UDC 669.184.235.82 : 541.127.1 : 546.72-31

## 塩基性製鋼スラグの酸化鉄活量について\*

石 黒 守 幸\*\*・大久保 益 太\*\*\*

## On Activity of Iron Oxide in Basic Steelmaking Slags

Moriyuki ISHIGURO and Masuta OKUBO

## Synopsis:

Studies were made on a calculation method of the iron oxide activity in basic multi-components steelmaking slag.

The studies have revealed:

1) Among previously proposed calculation methods, there is no generalized one being capable to calculate the iron oxide activity range of multi-component slag. The methods proposed by ELLIOTT et al and HERAHY-MENKO et al are reliable to calculate the iron oxide activity to some extent and the equilibrium oxygen content in metal can be calculated with a standard deviation of about 200 ppm; the oxygen content is in equilibrium with the slag that has a high basicity and (% Fe<sub>l</sub>O) of more than 5%.

2) On the assumption that the molten slag dissociates completely to the ionic species, effects of calculation methods of ionic fraction assuming various ionic species of the iron oxide on the iron oxide activity are discussed.

As the result, a new calculation method on iron oxide activity has been introduced by authors

$$a_{\text{FeO}} = \gamma_{\text{FeO}} \cdot N_{\text{O}^{2-}} \cdot N_{\text{Fe}^{2+}}$$

$\log \gamma_{\text{FeO}} = -2.0268(N_{\text{O}^{2-}})^3 + 4.6970(N_{\text{O}^{2-}})^2 - 4.5452(N_{\text{O}^{2-}}) + 1.8776$  assuming that iron oxide is dissociated to the species Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and O<sup>2-</sup>, and utilizing the calculation method on ionic fraction proposed by FLOOD et al. This calculation method is available to determine average oxidation potential of slags.

3) When (CaF<sub>2</sub>) content is less than 80%, (CaF<sub>2</sub>) component in the slag increase the iron oxide activity and increase the equilibrium oxygen content in the metal by about 200ppm compared to that in metal, which is equilibrium with the slag free from (CaF<sub>2</sub>)

## 1. 緒 言

製鋼炉内のスラグ-メタル間の諸反応を解析するには、まずスラグの酸化ポテンシャルを正確に把握することが必要である。

スラグ成分の大部分が酸化鉄から成る場合には、すでに信頼しうる値が求められているが<sup>1)~3)</sup>、一般の多成分系製鋼スラグの酸化ポテンシャルについては、多くの実験と計算法が発表されているものの、それらの値が、どのような条件下で、どの程度の精度で信頼できるのかは必ずしも明確ではない。

そこで、LD転炉の吹錬反応を解析するのに最も適した、酸化鉄の活量計算法を見出すため、過去に発表された主な計算法の適用性について検討するとともに、あわせて、1つの新たな計算法を提案した。また、酸化鉄の活量に及ぼす CaF<sub>2</sub> の影響についても検討を行なった。この検討には、多量のデータを正確に処理するため電子

計算機 (IBM 360-70) を用いた。

## 2. 今までに提案された種々の計算法の検討と考察

## 2.1 今までに提案された種々の計算法について

熔融スラグ成分の活量は、熔融スラグを構成する化学種 (chemical species) の物理化学的な挙動によつて変化すると考えられ、熔融スラグの構造をベースにして論じられている。

Table 1 に、今までに提案された製鋼スラグの酸化鉄活量の主な計算法をまとめて示した。

熔融スラグの構造は、研究の初期において、凝固スラグの顕微鏡組織、状態図などを根拠にして、電気的に中性な酸化物および、これらが結合した化合物から成ると考えられていた。いわゆる分子説 (Concept of molecular association) といわれる考え方であるが、多成分系熔融スラグの酸化鉄活量を推定するのに、この分子説

\* 昭和44年10月 本会講演大会にて発表 昭和51年5月4日受付 (Received May 4, 1976)

\*\* 日本鋼管(株)技術研究所福山研究所 (Technical Research Center, Nippon Kokan K.K., 1 Kokan-cho Fukuyama 720)

\*\*\* 日本鋼管(株) (Nippon Kokan K.K.)

Table 1. Proposed methods for calculation of iron oxide activity.

No.	Proposers	Concept of slag structure	Bases of calculation	Data No. in Table.2*	Published year
1	FETTERS & CHIPMAN <sup>1)</sup>	Molecular association	Iso-activity diagram of $a_{FeO}$ in quasi-ternary ( $Y_{SiO_2}$ )-( $Y_{CaO} + Y_{MgO}$ )-( $Y_{FeO}$ ) system	1	1941
2	TAYLOR & CHIPMAN <sup>2)</sup>	Molecular association	Iso-activity diagram $a_{FeO}$ in quasi-ternary ( $Y_{SiO_2}$ )-( $Y_{CaO} + Y_{MgO}$ )-( $Y_{FeO}$ ) system, assuming $Al_2O_3$ has no effect on $a_{FeO}$	2	1942
3	WINKLER & CHIPMAN <sup>4)</sup>	Molecular association	Assuming free CaO, $CaF_2O_4$ , $Ca_4P_2O_9$ , FeO, $Ca_2SiO_6$ , $Ca_4Si_2O_8$ , 2s molecular components, $N_{FeO}$ is calculated from a cubic equation introduced by dissociation equilibrium among molecular components, and $N_{FeO}$ is equal to $a_{FeO}$	3	1946
4	TURKDOGAN & PEARSON <sup>5)</sup>	Molecular association	Iso-activity diagram of $a_{FeO}$ in quasi-ternary ( $N_{SiO_2} + N_{Al_2O_3}$ )-( $N_{CaO} + N_{MnO} + N_{MgO}$ )-( $N_{FeO}$ ) system, assuming $P_2O_5$ has no effect on $a_{FeO}$	1, 2, 3, 4 and Others	1953
5	ELLIOTT & LUERSEN	Molecular association	Iso-activity diagram of $a_{FeO}$ in quasi-ternary ( $N_{SiO_2} + N_{Al_2O_3} + N_{P_2O_5}$ )-( $N_{CaO} + N_{MnO} + N_{MgO}$ )-( $N_{FeO}$ ) system	2, 3 and Others	1955
6	HERASYMENKO & SPEIGHT <sup>7)</sup>	Ionic dissociation	Anions : $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Mn^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ Cations : $O^{2-}$ , $SiO_4^{4-}$ , $PO_4^{3-}$ , $AlO_3^{3-}$ , $F^-$ $a_{FeO} = \frac{K(N'_{Fe^{2+}} \sqrt{N'_{O^{2-}}})}{\exp(7000/T - 3.258)}$	3	1950
7	SCIMAR <sup>8)</sup>	Ionic dissociation	Anions : $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Mn^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ Cations : $O^{2-}$ , $SiO_4^{4-}$ , $PO_4^{3-}$ , $AlO_3^{3-}$ $a_{FeO} = (\gamma_{Fe^{2+}} \cdot \gamma_{O^{2-}}) (N'_{Fe^{2+}} \cdot N'_{O^{2-}})$ $= f(N'_{O^{2-}}) \cdot (N'_{Fe^{2+}} \cdot N'_{O^{2-}})$	Scimar (not published)	1962
8	LÖSCHER <sup>9)</sup>	Ionic dissociation	Anions : ibid to Scimar Cations : ibid to Scimar $a_{FeO} = 1.11 \exp [5.79(1 - N_{O^{2-}})^2] (N_{Fe^{2+}} \cdot N_{O^{2-}})$ $L_{FeO} = \exp (5762/T - 2.439)$	6, 7 and others	1965

\* Data used for leading each calculation method.

をモデルとして取扱った計算法として、FETTER と CHIPMAN<sup>1)</sup>, TAYLOR と CHIPMAN<sup>2)</sup>, WINKLER と CHIPMAN<sup>4)</sup> TUSKDOGAN と PEARSON<sup>5)</sup> および ELLIOTT と LUERSEN<sup>6)</sup> の方法がある。

熔融スラグに関する熱力学的、電気化学的研究が盛んになるにつれ、熔融スラグは、電気的中性な分子の集合体ではなく、種々のイオンに解離していることが明らかとなりつつある。これがいわゆるイオン説(Ionic theory)であるが、このイオン解離の考え方を酸化鉄活量の推定に取り入れた研究が活発に行なわれてきた。現在のところ、熔融スラグは、Table 1 に示したような陽イオンと陰イオンに解離しているというモデルが採用されており、HERASYMENKO と SPEIGHT<sup>7)</sup>, SCIMAR<sup>8)</sup>, LÖSCHER<sup>9)</sup> の計算法が主なものである。

最近、丸橋ら<sup>18)</sup>は、熔融スラグの熱力学的挙動が、スラグ構成成分の正則溶液として近似でき、 $FeO$ - $MnO$ - $SiO_2$  三元系熔融スラグの各成分活量が、 $FeO$ - $MnO$ 系、 $FeO$ - $SiO_2$  系、 $MnO$ - $SiO_2$  各二元系成分間の相互作用

に関連したエネルギーパラメーターを用いることにより正しく求めることができることを示した。その後、 $FeO$ - $MnO$ - $SiO_2$ - $Al_2O_3$  系について、BELL ら<sup>19)</sup>, 坂尾ら<sup>20)</sup>によつて、同様な取扱いがなされ、多成分系熔融スラグの成分活量の計算に、このような正則溶液モデルが利用されている。しかしながら、現在のところ、本研究の対象となつている多成分系塩基性製鋼スラグの活量を計算するのに必要な、各二元系のエネルギーパラメーターが、満足には求められていないのでこの方法の検討は割愛した。

## 2.2 多成分系スラグの酸化鉄活量の測定例

Table 2 に、今までに報告された多成分系製鋼スラグの酸化鉄活量の主な測定者と測定条件を示した。

測定は、1940~1950 年代に精力的に行なわれており、スラグ、メタル成分の分析値、溶鋼温度測定値の信頼性については、ある程度問題があるものも含まれていると思われるが、最近、丸橋らにより、酸化鉄-CaO 系<sup>10)</sup>, 酸化鉄-SiO<sub>2</sub> 系<sup>11)</sup>の FeO 活量に関する精密な測定がな

Table 2. Conditions for measuring iron oxide activity.

No.	Researchers	Temp. (°C)	Slag components (wt%)										Furnace	Crucible	Atmosphere	Method of Temp. measurement	Time* (min)	Weight		Published year
			FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaF <sub>2</sub>	Slag						Metal		
1	FETTERS and CHIPMAN <sup>1)</sup>	1538 1820	0.4 92	tr 15	tr 40	—	tr 30	0.4 44	—	—	—	Induction	MgO	N <sub>2</sub>	Thermo-couple (W-Mo)	30	—	30 kg	1941	
2	TAYLOR and CHIPMAN <sup>2)</sup>	1582 1668	20 77	0.4 22	tr 37	—	tr 24	2 43	tr 5	—	—	"	MgO	N <sub>2</sub>	Thermo-couple (W-Mo)	—	—	—	1942	
3	WINKLER and CHIPMAN <sup>4)</sup>	1530 1738	0.7 77	0.1 8	tr 48	tr 39	1.5 30	0.6 40	tr 19	tr 18	0	"	MgO	N <sub>2</sub>	Thermo-couple (W-Mo)	30	—	30 kg	1946	
4	ROCCA et al <sup>2)</sup>	1588 1572	0.1 16	tr 0.5	tr 30	—	tr 58	tr 49	tr 18	tr 80	0	"	MgO	N <sub>2</sub>	Thermo-couple (W-Mo)	30	—	30 kg	1951	
5	FISCHER and VON ENDE <sup>10)</sup>	1530 1700	Fet 2.2 ~46.1	tr 46.1	tr 63	—	tr 4.2	0.1 12	tr 3.9	tr 33	12	"	CaO	N <sub>2</sub>	Thermo-couple (Pt-Rh)	—	150 g ~200	1 kg	1952	
6	PETER et al <sup>14)</sup>	1590 1680	0.8 25	2 15	tr 63	tr 6	2 10	0.1 12	tr 33	tr 33	12	Resistance	CaO-MgO	N <sub>2</sub>	Pyrometer thermo-couple	15	—	—	1956	
7	KNÜPPEL et al <sup>15)</sup>	1550 1650	0.1 47	tr 14	tr 59	0.5 5	—	0.2 5	tr 42	tr 42	0.3	"	CaO	N <sub>2</sub>	Pyrometer	10	25 ~40 g	0.1 kg	1966	

\* The time allowed for attainment of equilibrium.

され、Table 2 の No. 1, No. 5 のデータの一部から求めた FeO 活量が充分信頼できることを示している。ただ、No. 6, No. 7 の温度測定については、光高温計を使用している点、測温値に多少問題があるかもしれない。

また、スラダー-メタル平衡実験では、特にメタルを誘導加熱する炉を使用する場合は、スラグの温度がメタル温度より低くなりやすいので、スラグを補助加熱するよう配慮することが必要とされている。

Fig. 1 は Table 2 に示した種々の平衡実験データのスラグ組成を  $(N_{SiO_2} + N_{P_2O_5} + N_{Al_2O_3}) - (N_{CaO} + N_{MgO} + N_{MnO}) - (N_{Fe_2O_3})$  擬三元系ダイアグラムにプロットしたものである。同図中には、LD 転炉の吹錬中のスラグ組成範囲、及び、平炉精錬中のスラグ組成範囲をあわせて示した。

### 2.3 種々の計算法の検討と考察

Table 1 に示した種々の計算法が、どのような条件下で、どの程度の精度で信頼できるかを明確にするため、Table 2 のデータを用い、次のような検討を行なった。

すなわち、種々の計算法によつて、与えられたスラグ成分と温度とから、そのスラグと平衡する溶鋼中の酸素濃度  $([ \% O ]_{i, cal})$  を計算し、測定された溶鋼の酸素濃度  $([ \% O ]_{i, ob})$  と比較した。この際、判断の基準として、(1)式と(2)式を計算し、全データの傾向を調べるためには、grad (原点を通る回帰線の傾き)、sigma (回帰線に対する全データの標準偏差) を採用し、個々のデータについては  $R_i$  により信頼性の検討を行なった。

$$[ \% O ]_{cal} = grad \cdot [ \% O ]_{ob} \dots \dots (1)$$

$$R_i = [ \% O ]_{i, cal} / [ \% O ]_{i, ob} \dots \dots (2)$$

Fig. 2 に grad と sigma の意味を示したが、grad が 1 に近く、かつ sigma の値が小さいほど、計算値が実測値とよく一致することを示している。

計算結果を Table 3 に示した。N は計算可能であったデータ数を示しており、種々の計算法により、計算可能な成分濃度範囲が決まっているため、計算されたデータ数 N は、与えられたデータ数より少なくなる場合がある。また同表中で、 $0.95 < grad < 1.05$  を満

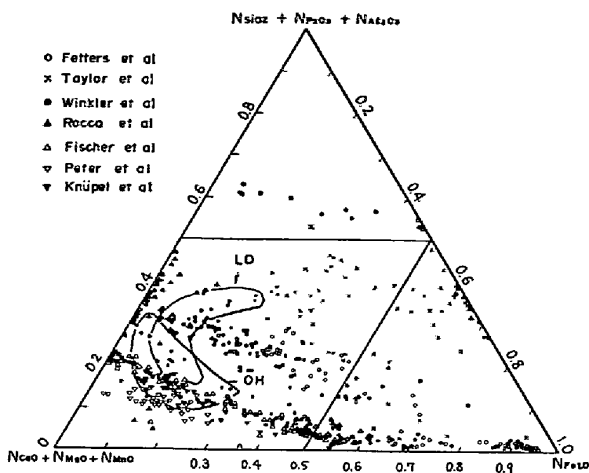


Fig. 1. Equilibrated data in quasi-ternary diagram.  
LD : Range of slags in LD converter  
OH : Range of slags in basic open hearth

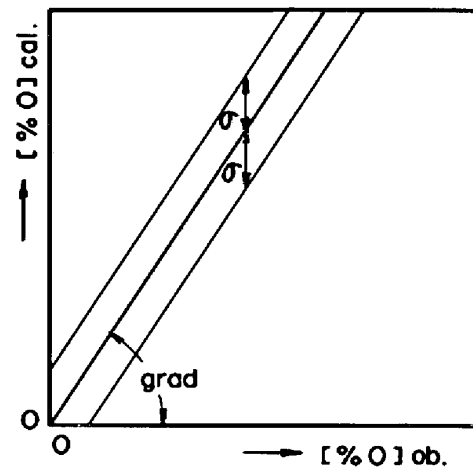


Fig. 2. Meaning of grad. and sigma in table 3.

足する結果を太線で囲い、 $0.90 < grad \leq 0.95$ ,  $1.05 \leq grad < 1.10$ を満足するものは二重線で囲った。更に、それぞれの計算法を作るために使用されたデータについては、計算されたデータ数を ( ) で囲って示した。

Table 3 の計算結果から次のことがわかる。

① どの計算法を使つても、その計算式を決定するのに用いたデータ (N を ○ で囲つたもの) は、当然計算値と実測値は、よく一致するはずであるが、TURKDOGAN

らの計算法で WINKLER らのデータと ROCCA らのデータを計算したもの、及び LÖSCHER の計算法で PETER らのデータを計算したものは、一致せず、使用データの選択を行なつた可能性が考えられる。

② どの計算法も、FETTERS らのデータは、すべて満足しているが、すべての測定者のデータ組成範囲に適用できる計算法は、現状では、まだ提案されていない。

③ どの計算法も、PETER らのスラグ組成範囲のデータには適用できない。

そこで、少なくとも、LD 転炉吹錬のスラグ組成範囲

Table 3. Results of investigation on calculation methods previously proposed.

N	grad
	sigma

N: Numbers of data. Meaning of grad and sigma show in Fig 2

Circle sign shows the data used for making each calculation method.

Calculation method \ Data	Fetters and Chipman	Taylor and Chipman	Winkler and Chipman	Rocca Grant and Chipman	Fischer and Von Ende	Peter Esche and Oelsen	Knüppel Oeters and Gru β
Fetters and Chipman	(124) 1.04 0.0222	26 1.00 0.0218	39 1.31 0.0390	10 1.63 0.0078	41 1.04 0.0129	0	3 1.23 0.0115
Taylor and Chipman	123 1.00 0.0203	(66) 0.97 0.0182	40 1.26 0.0383	17 1.87 0.0842	44 0.98 0.0144	0	3 1.19 0.0142
Winkler and Chipman	149 0.98 0.0326	51 6.09 1.7920	(98) 0.97 0.0326	34 4.01 0.2044	0	47 0.87 0.0191	48 1.27 0.0126
Turkdogan and Pearson	(150) 1.05 0.0282	(66) 0.94 0.0181	(98) 1.17 0.0250	(45) 1.31 0.0511	85 1.54 0.0206	47 1.22 0.0206	48 1.56 0.0166
Elliott and Luerssen	149 1.01 0.0205	(62) 0.92 0.0199	(98) 0.96 0.0205	43 1.11 0.0461	85 0.97 0.0177	47 0.58 0.0105	48 0.85 0.0110
Herasyenko and Speight	142 0.98 0.0314	31 2.08 0.2981	(92) 1.00 0.0206	21 0.94 0.0234	0	47 0.66 0.0163	48 1.00 0.0121
Scimar	127 1.02 0.0268	7 0.88 0.0278	87 1.13 0.0262	16 0.91 0.0176	0	47 0.79 0.0195	48 1.17 0.0107
Löscher	129 0.97 0.0296	13 0.98 0.0334	76 1.12 0.0539	19 0.89 0.0198	0	(47) 0.62 0.0146	(48) 1.06 0.0103

を含み、かつ、計算値のバラツキ (Sigma) が小さくできるだけ多数の測定者のデータに適用できる計算法を、Table 3 から選ぶと、ELLIOTT らの方法と HERASYMENKO らの方法が選定できる。

この二つの計算法の適用限界を更に明確にするため、 $R_i$  と  $(\%Fe_t)$  の関係に着目して整理すると、Fig. 3, Fig. 4 のようになる。なお両図において PETER らのデータは、適用できないのが明白であるので除外した。

両図を比較すると、TAYLOR らのデータは、ELLIOTT らの計算法では、ほぼ  $R_i=1$  と計算されるが、HERASYMENKO らの計算法では、 $R_i>2$  のものが多くでていることがわかる。この理由は、TAYLOR らのデータが、Fig. 1 に示したように同一の  $(Fe_tO)$  レベルで比較すると、他の測定者のデータに比べ低塩基度範囲のものも多く、このため、HERASYMENKO らの計算法では、 $N_{O^2-}$  が低下するため、結果として  $[\%O]_{cal}$  が大きく計算されることによると考えられる。したがって HERASYMENKO らの計算法は WINKLER らのデータ組成範囲から大きく低塩基度にずれるスラグ組成は使用できないことを示している。

更に、両計算法とも、 $(\%Fe_t)$  が 5% 以下となると  $R_i$  が 1 から大きく偏寄するので、この範囲スラグ組成への適用には注意が必要である。

2.4 酸化鉄活量に及ぼす  $(CaF_2)$  の影響について

Table 1 からわかるように、酸化鉄活量の計算にあたり  $(CaF_2)$  の影響を考慮した式は、HERASYMENKO らの式のみである。また、 $(CaF_2)$  を含む多成分系製鋼スラグの測定値は、非常に少なく、WINKLER らの 7 データ (4~17.6%  $CaF_2$ ) と、ROCCA らの 24 データ (0.4~80.4%  $CaF_2$ ) にとどまる。これらのデータを使い、HERASYMENKO らの計算式により  $[\%O]_{cal}$  を計算し、 $[\%O]_{ob}$  に対してプロットすると Fig. 5 のようになる。WINKLER らのデータは 7 個とも 100~300 ppm 低く計算される。ROCCA らのデータは、計算された 13 個のデータ (他のデータは  $N_{O^2-}<0$  となり計算不能) は、 $(\%Fe_t)$  が 5% 以下の低濃度のもものが大部分であるため大きなバラツキとなっており、 $(\%CaF_2)$  との相関は認められない。このように HERASYMENKO の計算法は、 $CaF_2$  の影響を考慮に入れているものの、その挙動を十分説明するにはいたっていない。

ELLIOTT らの計算法は、 $(CaF_2)$  の影響を考慮してはいないが、前述のデータを使つて  $[\%O]_{cal}$  を計算すると、Fig. 6 のようになる。

ROCCA らのデータは、 $(\%Fe_t)$  が 5% 以下の低濃度

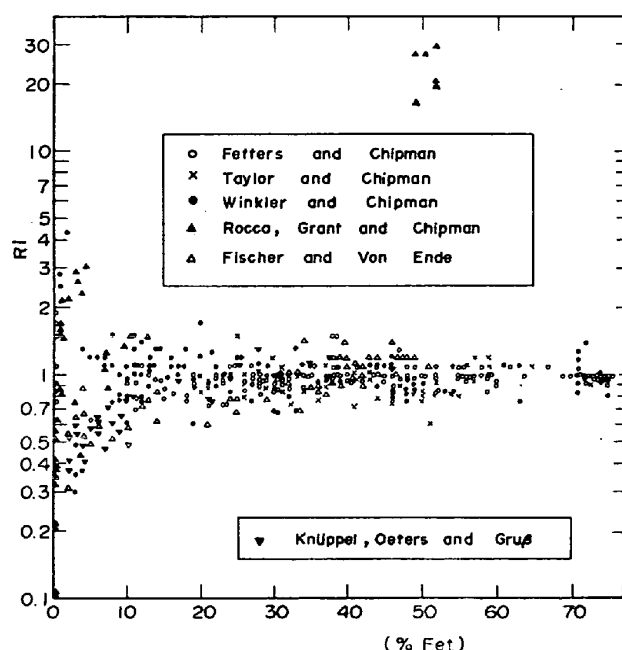


Fig. 3. Relation between  $R_i$  and  $(\%Fe_t)$ , calculation method of ELLIOTT and LUERSSEN.

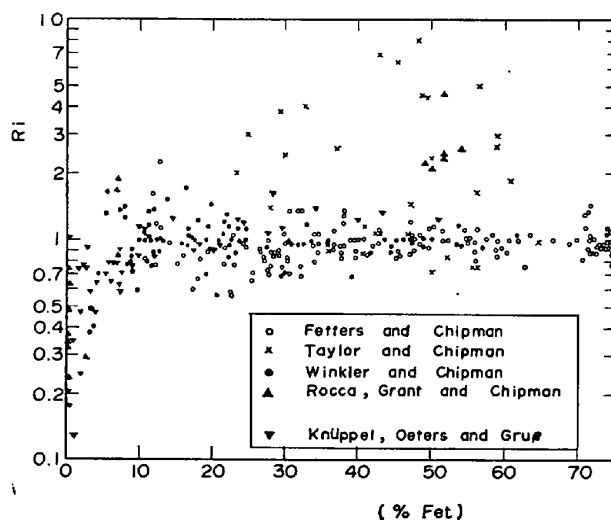


Fig. 4. Relation between  $R_i$  and  $(\%Fe_t)$ , calculation method of HERSYMENKO and SPEIGHT.

が大部分であるため、大きなバラツキとなつてはいるが、WINKLER らのデータは、7 個とも 200 ppm ほど低目に計算され、やはり、 $(\%CaF_2)$  との相関は認められない。

いずれの計算法で、どちらのデータを処理しても、平均的に、 $R_i<1$  となることから、スラグ中の  $(CaF_2)$  は酸化鉄活量を増加させると考えられる。データのバラツキの少ない、WINKLERの結果から判断すると、 $[\%O]_{cal}$  は、 $[\%O]_{ob}$  より約 200 ppm 程小さくなるのがわかる。

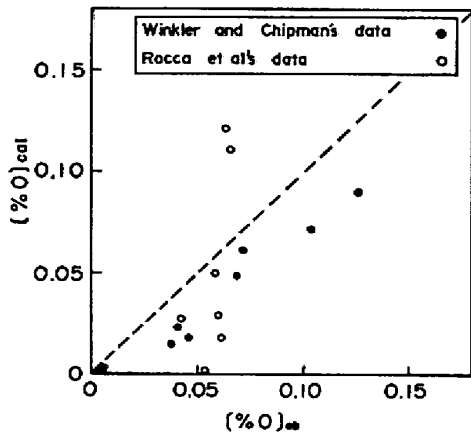


Fig. 5. Relation between [%O]<sub>cal</sub> by HERASYMENKO & SPEIGHTS method and [%O]<sub>ob</sub> equilibrated steelmaking slags containing (CaF<sub>2</sub>).

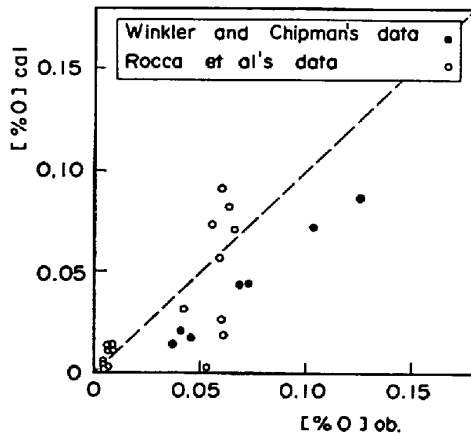


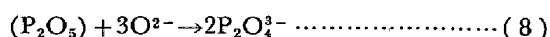
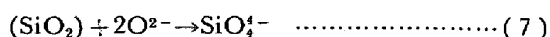
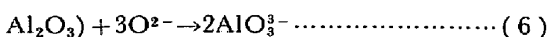
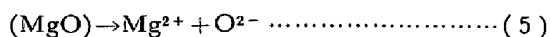
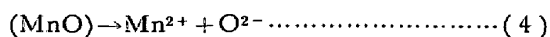
Fig. 6. Relation between [%O]<sub>cal</sub> by ELLIOTT & Luerssen's method and [%O]<sub>ob</sub> equilibrated steelmaking slags containing (CaF<sub>2</sub>).

### 3. 多成分系製鋼スラグの酸化鉄活量計算法 についての1方法

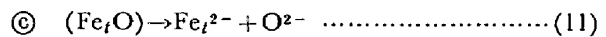
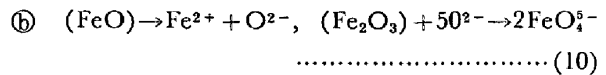
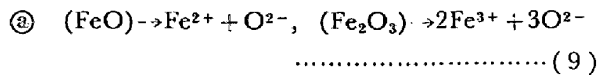
#### 3.1 計算方法についての1方法

溶融スラグは、その諸物性（電気伝導度、粘性、電解特性、表面張力、透電恒数）から考えて、イオン性溶液と考えられている。問題は、どのようなイオン種に、どの程度解離しているかであるが、溶融スラグの構造として、一応、次のような仮定を行なった。

〔仮定1〕 スラグ構成化合物は、溶融状態では、次のようにイオン又は錯イオンに解離する。



酸化鉄については、次の3通りの取扱いを行つた。



〔仮定2〕 イオン分率の計算には、次のような TEMKIN のイオン説<sup>16)</sup>と、FLOOD らの<sup>17)</sup>のイオン説を使用した。

① TEMKIN のイオン分率

$$N_{A^{k+}} = \frac{n_{A^{k+}}}{\sum n_{A^{k+}}}, N_{B^{k-}} = \frac{n_{B^{k-}}}{\sum n_{B^{k-}}} \dots\dots\dots (12)$$

② FLOOD らのイオン分率

$$N'_{A^{k+}} = \frac{kn_{A^{k+}}}{\sum kn_{A^{k+}}}, N'_{B^{k-}} = \frac{kn_{B^{k-}}}{\sum kn_{B^{k-}}} \dots\dots\dots (13)$$

次に酸化鉄の活量を(14)式のように定義し、 $\gamma_{FeO}$ を(15)式のように、 $N_{O^{2-}}$  (又は  $N'_{O^{2-}}$ ) の関数として求める方法をとつた。

$$\begin{aligned} a_{FeO} &= Fe^{2+} \cdot a_{O^{2-}} \\ &= (\gamma_{Fe^{2+}} \cdot N_{Fe^{2+}}) (\gamma_{O^{2-}} \cdot N_{O^{2-}}) \\ &= (\gamma_{Fe^{2+}} \cdot \gamma_{O^{2-}}) N_{Fe^{2+}} \cdot N_{O^{2-}} \\ &= \gamma_{FeO} \cdot N_{Fe^{2+}} \cdot N_{O^{2-}} \dots\dots\dots (14) \end{aligned}$$

(ただし、FLOOD らのイオン分率の場合、上式の  $N$  は  $N'$  となる)

$$\gamma_{FeO} = f_1(N_{O^{2-}} \text{ 又は } f_2(N'_{O^{2-}}) \dots\dots\dots (15)$$

(15)式の関数形及び定数を決定するには、Table 2 に示した FETTERS らと WINKLER らの測定データを使用した。この際、酸化鉄活量の標準状態として、(16)式の温度関数を用いた。

$$\log L_{FeO} = \frac{6320}{T} - 2.7343 \dots\dots\dots (16)$$

こうして、計算法の種類としては、2種のイオン分率に関して、それぞれ3種の酸化鉄解離の組合わせがあるので、合計6種類となり、 $\gamma_{FeO}$ についても、6種の関係が求まる。1例として、イオン分率の計算に FLOOD らのイオン説を使用し、酸化鉄の解離として(9)式を仮定した場合の  $\gamma_{FeO}$  と  $N_{O^{2-}}$  との関係を Fig. 7 に示した。他の5種の場合も、ほぼ類似の関係が得られ、 $\log \gamma_{FeO}$  は  $N_{O^{2-}}$  (又は  $N'_{O^{2-}}$ ) の3次関数として回帰できることがわかつた。

$\log \gamma_{FeO}$  を  $N_{O^{2-}}$  (又は  $N'_{O^{2-}}$ ) の3次関数として求めたものを Table 4 に示した。

このようにして求めた  $\gamma_{FeO}$  を用いれば、酸化鉄活量はスラグ成分濃度から計算でき、任意のスラグと平衡するメタル中酸素濃度は、スラグ成分濃度と温度さえわか

Table 4. Regression coefficients of equation concerning relations between  $\gamma_{FeO}$  and  $N_{O^{2-}}$   
 $\log \gamma_{FeO} = A \cdot (N_{O^{2-}})^3 + B \cdot (N_{O^{2-}})^2 + C \cdot (N_{O^{2-}}) + D$   
 (Replace  $N_{O^{2-}}$  to  $N_{O^{1/2-}}$  in case of FLOODS et al's ionic theory)

Ionic theory	Ionic species of iron oxides	A	B	C	D	Total numbers of data	R**2 (TOT)	$\sigma$	Symbol
TEMKIN	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> O <sup>2-</sup>	-1.5490	+3.4205	-3.6581	+1.7814	226	0.968	0.085	$\gamma_{FeO}$ -(1)
	Fe <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup> , FeO <sup>3-</sup>	-1.6212	+4.0335	-4.3237	+1.8486	225	0.971	0.131	$\gamma_{FeO}$ -(2)
	Fe <sub>i</sub> <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	-1.2677	+3.0187	-3.4997	+1.7072	226	0.968	0.070	$\gamma_{FeO}$ -(3)
FLOOD et al	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> O <sup>2-</sup>	-2.0268	+4.6970	-4.5452	+1.8776	226	0.974	0.075	$\gamma_{FeO}$ -(4)
	Fe <sup>2+</sup> , O <sup>2-</sup> , FeO <sup>3-</sup>	-3.6444	+7.7351	-6.2387	+2.0111	225	0.975	0.088	$\gamma_{FeO}$ -(5)
	Fe <sub>i</sub> <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	-1.8480	+4.5225	-4.5389	+1.8213	226	0.976	0.074	$\gamma_{FeO}$ -(6)

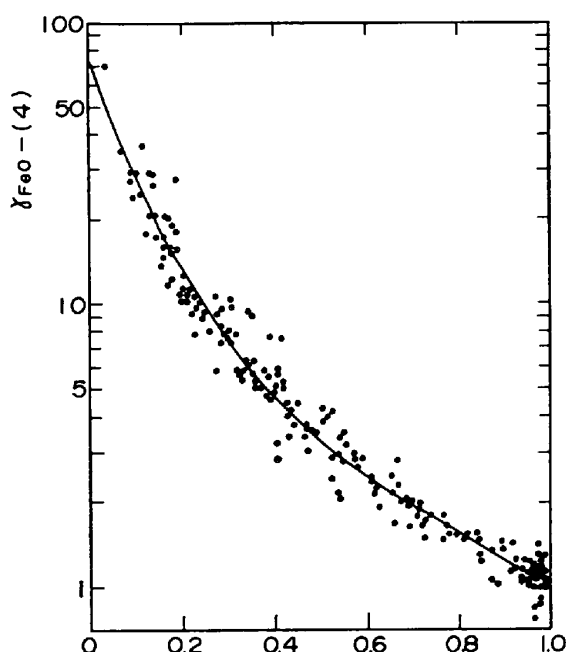


Fig. 7. An example of relation between  $\gamma_{FeO}$  and  $N_{O^{2-}}$ .

れば計算できることになる。

### 3.2 新計算法の検討と考察

前節の従来法の検討に用いた諸データを使い、従来法と同じ検討法を行なった。Table 5に、6種の計算法に関するN, grad, sigmaの検討結果を示した。

Nが与えたデータより少なくなるのは、 $a_{FeO} > 1$ となつたデータを除外したためである。

Table 5から次のことがわかる。

①  $\gamma_{FeO}$  決定のために用いた FETTERS らと WINKLER らのデータは、当然、すべての計算法について、 $[%O]_{cal}$  は  $[%O]_{ob}$  と対応してほぼ一致しているが、sigma から判断して、酸化鉄の取扱ひとして Fe<sub>i</sub>O を用いたものが一番良好で、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が FeO<sup>3-</sup> となるとして取扱つた方

法が一番悪くなつている。この理由は、当時の FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分別定量の精度に問題があつたためと思われる。

② TAYLOR らと ROCCA らのデータは、どちらのイオン説の場合も、酸化鉄のイオン種として、Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, O<sup>2-</sup> の解離を仮定したものが良好である。したがつて、FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分別定量が正しく求められていれば、これらのスラグ組成範囲において、Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, O<sup>2-</sup> の解離を仮定した取扱ひが、一般性の点ですぐれていると考えられる。

③ PETER らのデータは、酸化鉄を Fe<sub>i</sub>O として取扱う方法が良好であることから、FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分別定量値が正しくない可能性が大きい。

④ TEMKIN のイオン説と FLOOD らのイオン説には明確な差が認められなかつたが、KNÜPPEL らのデータをも、ほぼ正しく取扱ひする点から判断して、FLOOD らのイオン説の方が一般性の点ですぐれていると言える。

結局、FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分析値が妥当なものであれば、FLOOD らのイオン説に従ひ、イオン分率を計算し、酸化鉄の解離を、Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, O<sup>2-</sup> として取扱う方法が、一般性の点ですぐれた計算法と考えられる。なお、分析値として、Total Fe しか得られていない場合は、TEMKIN のイオン説の方法が、sigma が小さくなつているが明確な差とは言い難い。

Fig. 8 には、一般性の点ですぐれていると考えられる FLOOD らのイオン説と (9) 式の酸化鉄イオン解離を仮定した場合の  $R_i$  と (%FeO) の関係を示した。いずれのデータの場合も (%FeO)  $\geq 10$  の範囲では、ほぼ  $R_i = 1$  となつており、スラグ酸化ポテンシャルの平均レベルを判定するのに適していることがわかる。

### 3.3 酸化鉄活量に及ぼす (CaF<sub>2</sub>) の影響について

塩基性製鋼スラグ中に CaF<sub>2</sub> が含まれる場合、CaF<sub>2</sub> は、Ca<sup>2+</sup> と F<sup>-</sup> に完全解離すると考えられる。イオン

Table 5. Results of investigation on new calculation methods.

N	grad
	sigma

N: Numbers of data

Meaning of grad and sigma show in Fig 2

Circle sign shows the data used for making each calculation method

Calculation method		Data													
Ionic theory	Ionic species of iron oxides	Fetters and Chipman		Winkler and Chipman		Taylor and Chipman		Rocca Grant and Chipman		Fischer and Von Ende		Peter Esche and Oelsen		Knüppel Oeters and Grub	
Temkin	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> O <sup>2-</sup>	(143)	1.00 0.0258	(92)	1.02 0.0165	11	1.00 0.0296	21	1.00 0.0162	0		47	0.77 0.0187	48	1.15 0.0128
	Fe <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup> , FeO <sub>4</sub> <sup>5-</sup>	(141)	1.00 0.0256	(92)	1.01 0.0191	0		15	0.82 0.0146	0		47	0.77 0.0162	48	1.11 0.0159
	Fe <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	(142)	1.00 0.0238	(92)	1.01 0.0160	16	1.06 0.0551	15	0.86 0.0150	85	1.07 0.0195	47	1.05 0.0153	48	1.27 0.0144
Flood et al	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> O <sup>2-</sup>	(143)	1.00 0.0266	(92)	1.03 0.0174	13	1.03 0.0392	21	0.94 0.0142	0		47	0.71 0.0176	48	1.09 0.0125
	Fe <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup> , FeO <sub>4</sub> <sup>5-</sup>	(141)	1.00 0.0268	(92)	1.01 0.0251	6	0.89 0.0182	15	0.78 0.0153	0		47	0.71 0.0151	48	1.03 0.0160
	Fe <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	(142)	0.98 0.0245	(92)	1.02 0.0166	18	1.06 0.0555	15	0.82 0.0140	85	1.08 0.0195	47	0.96 0.0143	48	1.20 0.0146

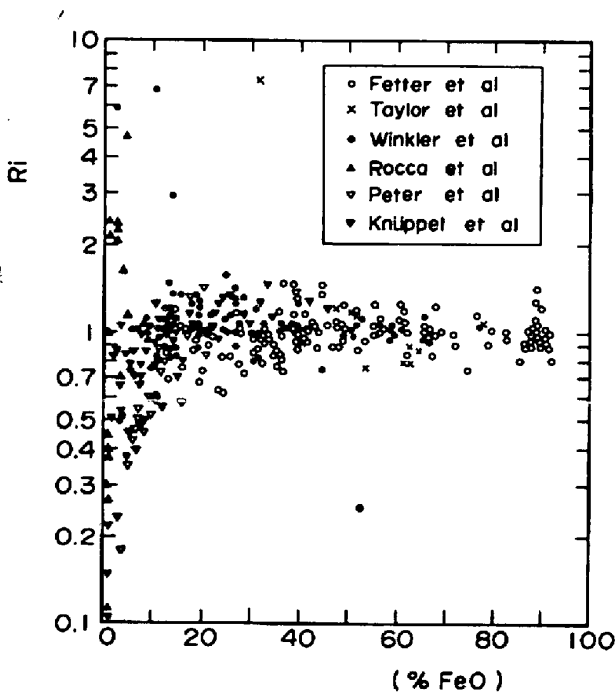


Fig. 8. Relation between Ri and (%FeO) in case of using  $\gamma_{FeO}-(4)$ .

分率の計算に、この影響を加え、前述の  $\gamma_{FeO}-(4)$  を使用して、WINKLER らと ROCCA らの (CaF<sub>2</sub>) を含むデータから [%O]<sub>cal</sub> を求め、[%O]<sub>ob</sub> に対してプロットすると Fig. 9 のようになる。WINKLER らのデータは [%O]<sub>ob</sub> に対して [%O]<sub>cal</sub> は、約 200 ppm 低く計算され、ROCCA らのデータもバラツキが大きい、すべ

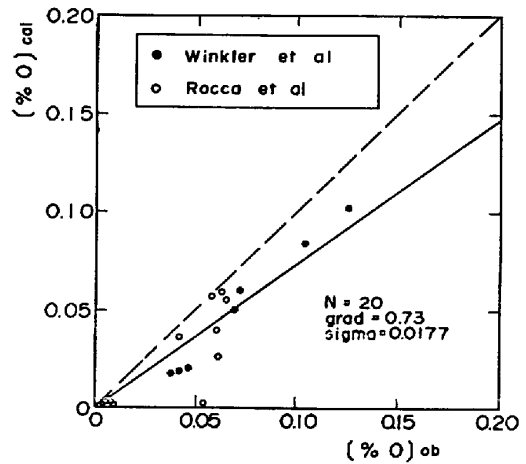


Fig. 9. Relation between [%O]<sub>cal</sub> and [%O]<sub>ob</sub> equilibrated slag containing (CaF<sub>2</sub>), [%O]<sub>cal</sub>: calculated by  $\gamma_{FeO}-(4)$ .

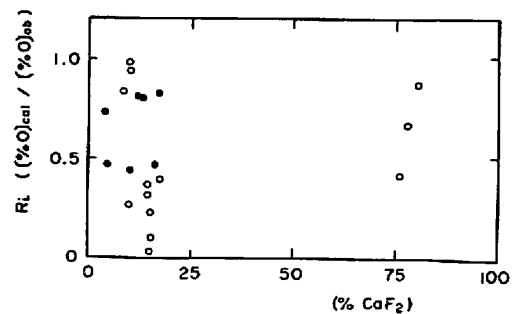


Fig. 10. Relation between Ri and (%CaF<sub>2</sub>) [%O]<sub>cal</sub>: calculated by  $\gamma_{FeO}-(4)$ .



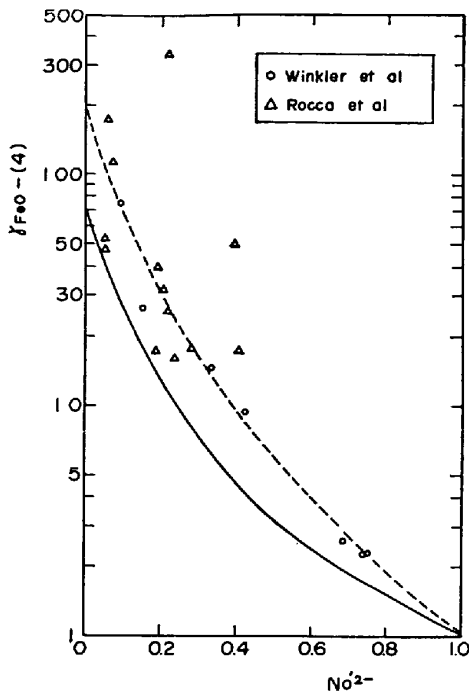


Fig. 11. Relation between  $\gamma_{FeO}-(4)$  and  $N_{O^{2-}}$  in case of molten slags containing  $(CaF_2)$ .

て低目に計算される。また、 $(CaF_2)$ 含有量の影響は、Fig. 10 に示すように、 $(CaF_2)$ が4~80%変化しても、ほとんど変化しないことがわかる。このような $(CaF_2)$ の酸化鉄活量の増大傾向を $\gamma_{FeO}$ の値で評価すると、Fig. 11 のようになる。図中の実線は、 $(CaF_2)$ を含まないスラグの $\gamma_{FeO}$ に関する回帰曲線で Fig. 7 の曲線と同一のものである。WINKLER らと ROCCA らの $\gamma_{FeO}$ は、明らかに、すべてのデータが、実線の上部にあり、スラグ中の $(CaF_2)$ は、ほぼ点線で示した値ほど酸化鉄の活量係数を増大させることが認められる。

#### 4. 結 論

多成分系製鋼スラグの酸化鉄活量の計算法について検討し、次の結果を得た。

1) 従来提案されている計算法では、製鋼スラグのすべての組成範囲を満足する方法はないが、低塩基度および $(\%Fe_t) < 5\%$ を除いたスラグ組成範囲ではELLIOTT らとHERASYENKO らの方法が信頼でき、そのスラグと平衡する溶解酸素濃度を標準偏差で、約200ppmの精度での計算が可能である。

2) 酸化鉄活量の新しい計算法を見出すため、熔融スラグのイオン解離を仮定し、イオン分率計算法と、酸化鉄のイオン種の影響について検討した結果、FLOOD らのイオン分率を用い、酸化鉄の解離を $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $O^{2-}$ として取扱う方法がすぐれていることを示し、次の計算

法を提案した。本方法は、特に、スラグ酸化ポテンシャルの平均レベルを判定するのに適している。

$$\begin{aligned} a_{FeO} &= \gamma_{FeO} N'_{O^{2-}} \cdot N'_{Fe^{2-}} \\ \log \gamma_{FeO} &= -2.0268(N'_{O^{2-}})^3 + 4.6970(N'_{O^{2-}})^2 \\ &\quad - 4.5452(N'_{O^{2-}}) + 1.8776 \end{aligned}$$

3) スラグ中の $(CaF_2)$ はスラグの酸化鉄活量を増加させ、 $(\%CaF_2) < 80\%$ の範囲で、 $(CaF_2)$ を含まないスラグに比べ溶鋼中の平衡酸素濃度を約200ppm増加させる。

終りにあたり、本研究の遂行にあたり、御指導いただきました、名古屋大学教授、坂尾弘博士に深く感謝の意を表します。

#### 記 号

$Y_A$ : スラグ成分(A)のモル%

$Fe_tO$ : スラグの(Total Fe)がFeOの組成をもつとしたもの

$N_A$ : スラグ成分(A)のモル分率

$n_{A^+}$ :  $A^+$ のイオン濃度

$N_{A^+}$ : TEMKIN<sup>16)</sup>のイオン分率の定義より求めた $A^+$ のイオン分率

$N''_{A^+}$ : FLOOD<sup>17)</sup>らのイオン分率の定義より求めた $A^+$ のイオン分率

$N'''_{A^+}$ :  $N'''_{A^+} = \frac{n_{A^+}}{\sum n^{(+)} - \sum n^{(-)}}$ より求めた $A^+$ のイオン分率

#### 文 献

- 1) K. L. FETTERS and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 40 (1940), p. 170~198
- 2) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 154 (1943), p. 227~248
- 3) 学振製鋼19委員会: 製鋼反応の推奨平衡値, (1968), p. 126 [日刊工業新聞社]
- 4) T. B. WINKLER and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 167 (1946), p. 111~133
- 5) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 173 (1953), p. 217~223
- 6) J. F. ELLIOT and F. W. LUERSSEN: J. Metals, (1955), p. 1129~1136
- 7) P. HERASYMENKO and G. E. SPEIGHT: JISI, 166 (1950), p. 169~183
- 8) R. SCIMAR: Steel and Coal, 16 (1962), p. 505~509
- 9) W. LÖSCHER: Arch. Eisenhüttenw, 36 (1965), p. 237~248
- 10) 藤田, 入谷, 丸橋: 鉄と鋼, 54(1968), p. 359~370
- 11) 藤田, 丸橋: 鉄と鋼, 55(1969), p. 249~259
- 12) R. ROCCA, N. J. GRANT, and J. CHIPMAN: J. Metals, 3(1951), p. 319~326
- 13) W. F. FISCHER and H. von ENDE: Stahl u.

- 
- Eisen, 72(1952), p. 1398~1408
- 14) O. PETER, W. V. ESCHE, and W. OELSEN: Arch. Eisenhüttenw., 27(1956), p. 219~230
- 15) H. KNÜPPEL, F. OETERS, and H. GRUSS: Arch. Eisenhüttenw., 30(1959), p. 441~450
- 16) M. TEMKIN: Acta Physicochemica U.R.S.S., 20 (1945), p. 411
- 17) H. FLOOD and K. GRJOTHEIN: JISI, 17(1952), p. 64~70
- 18) 藤田, 丸橋: 鉄と鋼, 56(1970), p. 830~850
- 19) I. D. SOMMERVILLE, I. IVANCHEV, and H. B. BELL: Chemical metallurgy of Iron and Steel Inst, Proc. "International Symp. Metallurgical Chemistry, Reld Univ. Sheffield, 19th-21st July, 1971)
- 20) 藤沢, 坂尾: 鉄と鋼, 61 (1975) 12, S 524
-