

論 文

UDC 669.184.235 : 669.046.58 : 546.46-31 : 546.72-31

Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系スラグの MgO 飽和溶解度
と Fe³⁺/Fe²⁺ 平衡沈 載 東*・萬谷 志郎*²The Solubility of Magnesia and Ferric-Ferrous Equilibrium in
Liquid Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO Slags

Jae-Dong SHIM and Shiro BAN-YA

Synopsis :

The solubility limit of magnesia and the ferrous-ferric oxide equilibrium have been measured for the Fe_tO-MgO, Fe_tO-SiO₂-MgO and Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO slags in equilibrium of liquid iron at the temperature range from 1 550° to 1 650°C. The results obtained are summarized as follows ;

1) The solubility limit of magnesia and the ferric oxide content in Fe_tO-MgO slags are represented by the following empirical formulae.

$$\log(\text{wt}\% \text{MgO}) = -6000/T + 4.21 \quad (\pm 0.05) \quad 1536^\circ - 1660^\circ \text{C} \dots \dots \dots (1)$$

$$\log(\text{wt}\% \text{Fe}_2\text{O}_3) = 3553/T - 1.00 \quad (\pm 0.05) \quad 1536^\circ - 1660^\circ \text{C} \dots \dots \dots (5)$$

2) The solubility limit of magnesia in Fe_tO-SiO₂-MgO slags has been established at the temperatures of 1 550°, 1 600° and 1 650°C. The value of $A = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ in this slags decreases with increasing silica content.

3) The solubility limit of magnesia in Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO slags decreases with increasing Fe_tO content and slag basicity, and it becomes almost constant, 6.-8. wt% in the range of basicity higher than 2(=wt%CaO/wt%SiO₂). The value of $A = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ in these slags increases with increasing the slag basicity and with decreasing Fe_tO content in basic slags.

1. 結 言

最近の LD 転炉製鋼法では、炉床耐火材料の保護を目的として積極的に MgO 系造滓剤を添加する。そのため製鋼スラグは MgO 飽和に近い状態で操業されている。したがって、製鋼スラグへの MgO の飽和溶解度を測定することは、スラグの物理化学的性質を知る上でも、また実操業における炉床耐火物の侵食や造滓剤添加量を推定する上でも重要である。従来これらに関する基礎的な数値として、Fe_tO-MgO 2 元系スラグについては CHIPMAN と FETTERS¹⁾ および SCHENCK と PFAFF²⁾ の測定値があるが、いずれも JOHANSON と MUAN³⁾ による状態図よりかなり低い値である。Fe_tO-SiO₂-MgO 3 元系については実測例は見あらず、BOWEN と SCHAIRER⁴⁾ による推測された状態図が提出されているのみである。また Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系に関しては、FETTERS と CHIPMAN⁵⁾ による測定があるが、高周波溶解炉を使用し、溶解時間が短く、MgO 飽和溶解度もかなり低い値で十分な結果とは言えない。

本研究は、製鋼スラグの MgO 飽和溶解度に関する基礎研究として、溶鉄共存の下における Fe_tO-MgO 系、Fe_tO-SiO₂-MgO 系および Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系スラグの MgO 飽和溶解度を 1 550°~1 650°C の範囲で測定したものであり、同時に Fe³⁺/Fe²⁺ 平衡とスラグ組成の関係を調査した結果である。すなわち、MgO るつぼの中に一定組成のスラグと純鉄を装入して、アルゴン雰囲気中で一定温度に加熱溶解する。十分平衡に到達した後、るつぼごと冷却する。次いで急冷試料のスラグの全組成分析および鉄中酸素分析を行う。これによりスラグの MgO 飽和溶解度、Fe³⁺/Fe²⁺ 平衡、系の酸素ポテンシャル、およびスラグ-メタル間の酸素の分配平衡などを同時に測定することができる。本報告ではこれらの結果のうち状態図に関する MgO の飽和溶解度と Fe₂O₃ の平衡含有量について述べる。

2. 実 験 方 法

2.1 実験装置

実験装置は溶解雰囲気用 Ar 精製装置、反応管および

昭和 54 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 10 月 16 日受付 (Received Oct. 16, 1980)

* 韓国科学技術研究所 工博 (Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea)

*² 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

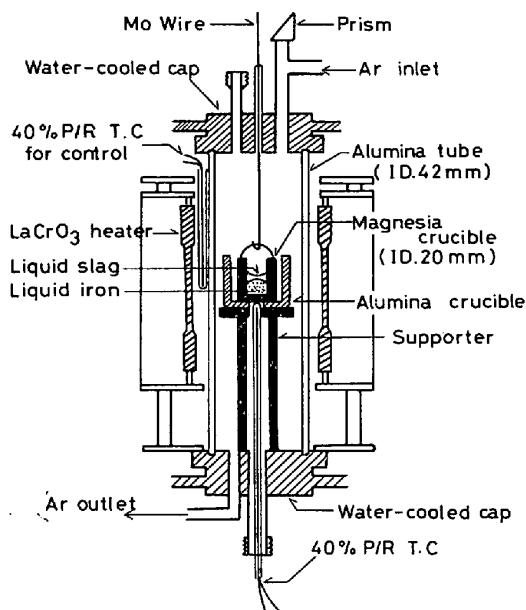


Fig. 1. Arrangement of apparatus.

溶解炉の各部よりなる。反応管と溶解炉の略を Fig. 1 に示す。溶解炉は LaCrO_3 を発熱体とする垂直型電気抵抗炉である。反応管 ($53 \times 42 \times 1000$ mm) はアルミナ製 (Degussa, AL23) であり、上下の水冷却キャップにより炉体に固定している。反応管内下部には均熱帯までるつぼ支持台を入れ、その上にアルミナ製保護のつぼを置く。炉内温度の制御は、20%Rh-Pt-40%Rh-Pt 熱電対を炉体上部より均熱帯内に挿入し、これを PID 自動温度調節装置に連結して行い、測定中 $\pm 1.5^\circ\text{C}$ の範囲で一定に維持した。実験温度の測定は、炉底部より反応管内るつぼ底部に挿入した熱電対により行い、精密級 20 mV 直流電位差計を用いて計測した。なお、これらの熱電対は Au および Pd を用いて wire bridge 法により定期的に補正した。

2.2 溶解用材料

溶解用るつぼは市販の高純度焼結 MgO るつぼ ($26 \times 20 \times 45$ mm) を使用し、溶解用材料は純鉄と実験室で溶製した人工スラグである。

純鉄試料は電解鉄を真空溶解鑄造後に鍛造した丸棒を使用した。その不純物は $\text{C} < 0.003\%$, $\text{Si} < 0.007\%$, $\text{S} < 0.005\%$, $\text{P} < 0.004\%$, $\text{O} < 0.005\%$ である。

人工スラグは溶製用酸化物として、 CaO , MgO , SiO_2 は特級試薬を用い、 Fe_tO (ウスタイト) は実験室で作製したものを使用した。 Fe_tO (ウスタイト) は、特級試薬の Fe_2O_3 と電解鉄粉を $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe} = 2.85$ に混合した粉末を鉄製るつぼに入れ、Ar 気流中で 800°C に 3 h 加熱後急冷し、粉碎・磁選処理したものを使用した。これらの各種酸化物を適宜に配合して、均一に溶解後冷却し

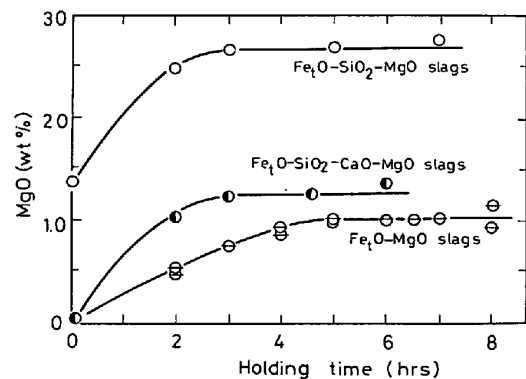


Fig. 2. Approach to equilibrium at 1600°C .

て粉碎したものを母スラグとし、これに適当量の Fe_tO を配合して 1 回のスラグ試料とした。配合に当たっては、 $\text{Fe}_t\text{O-SiO}_2\text{-MgO}$ 系の場合には状態図⁴⁾上の液相線より 10~15% MgO の低い組成を用い、 $\text{Fe}_t\text{O-MgO}$ 系と $\text{Fe}_t\text{O-SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ 系の測定では MgO を含まないスラグを初期スラグとして使用した。1 回の溶解に使用した試料重量は、純鉄は 25 g、スラグ試料は溶鉄の表面を完全に覆うよう、組成に応じて 5.5~7 g とした。

2.3 実験操作

MgO るつぼに所定量の純鉄とスラグ試料を入れ、反応管内上部に Mo 線にて吊す。次いで雰囲気用 Ar を 100 ml/min の割合で流す。反応管内を十分 Ar で置換し炉温を実験温度に昇温する。実験温度に到達後 MgO るつぼをゆつくり降下して支持台上の保護るつぼ中に静置する。その後、Ar 雰囲気中にて実験温度に 3~5 h 保持して十分平衡に達せしめる。平衡到達後は、Mo 線にて MgO るつぼごと吊り上げ、炉外にて黒色になるまで水中急冷し、その後直ちに He 冷却箱に移して、He 気流中で室温まで冷却する。

溶解中におけるスラグ-メタル間反応、MgO の溶解反応などのうちで、MgO 溶解が最も遅い反応であることより、平衡到達時間の検討として、スラグ中 MgO 含有量と時間との関係を測定した。その結果を Fig. 2 に示す。これより、 $\text{Fe}_t\text{O-SiO}_2\text{-MgO}$ 系と $\text{Fe}_t\text{O-SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ 系の測定では 3 h 以上、 $\text{Fe}_t\text{O-MgO}$ 系の測定では 5 h 以上でスラグ中 MgO 含有量が一定値に達することが分かり、本研究では測定系により平衡時間を 3~5 h とした。

2.4 化学分析

急冷した MgO るつぼからスラグ相と鉄相を分離する。スラグ相については、るつぼとの接触面を 1~2 mm 程度以上グラインダーで削り取り、残りを 150 mesh まで粉碎後、簡単な磁選処理により小さい粒鉄を除去して化学分析試料とする。急冷したスラグとるつぼの接触部

Table 1. MgO content in solidified slag sample.

Initial composition (wt%)			Temp. (°C)	Wt% of MgO at different sampling positions	
Fe _t O	SiO ₂	CaO		Center of crucible	Vicinity of cruciblewall
78	16	6	1600	17.23	18.06
78	16	6	1650	19.10	20.06
65	25	10	1600	26.97	25.52
65	25	10	1650	26.38	26.71
50	36	14	1600	34.77	35.11

には Magnesio-wüstite 固溶体相の生成が、またスラグ中には過飽和に溶解した Magnesio-wüstite 粒子の混入などが状態図より予想される。急冷試料の顕微鏡観察によると、スラグ-るつぼの接触面にはごく薄い Magnesio-wüstite の生成相が見られるが、凝固スラグ内部には過飽和で析出したと考えられる大形の異相の存在は認められなかった。Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系の測定につき、3 h 溶解後急冷し、るつぼの中心部とグラインダ仕上げした外壁付近の 2 箇所より採取した試料につき MgO 分析をした結果を Table 1 に示す。両者の値は分析誤差の範囲で一致しており、3~5 h の溶解後は、熔融スラグは MgO で飽和した均一な液相よりなつていていると考えられる。なお本研究では、純 MgO るつぼを使用しているが、MgO と Fe_tO は均一固溶体 Magnesio-wüstite を作るから、Fe_tO を含む熔融スラグと平衡する固相は Magnesio-wüstite である。

分析法としては、Fe²⁺ と全 Fe は重クロム酸カリウム溶液による酸化還元滴定法⁶⁾、SiO₂ は過塩素酸脱水による重量法⁶⁾、CaO は NN 指示薬による EDTA 逆滴定法⁷⁾、MgO は TPC 指示薬による EDTA 滴定法⁷⁾ を採用した。また、鉄中の酸素分析はアルゴン送気電量法と真空溶融法を併用した。

3. 実験結果および考察

前述の方法により実験した結果を整理し、Fe_tO-MgO 2 元系の実験結果を Table 2 に、Fe_tO-SiO₂-MgO 3 元系を Table 3 に、また Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 4 元系を Table 4 にそれぞれ示した。各 Table 中には、平衡到達後におけるスラグの全組成分析値と溶鉄中酸素量の他に、スラグ中の硫黄量についても記述している。これは全溶解試料量に対し 0.1% 程度の硫黄を添加して、同時にスラグ-メタル間の硫黄の分配平衡を測定した結果である。スラグ-メタル間の酸素と硫黄の分配平衡に関する結果およびその考察は紙面の関係で本報告の続報として報告することとし、本報告では状態図に関する MgO の飽和溶解度と平衡 Fe₂O₃ 量について考察する。

Table 2. Experimental Results for the Fe_tO-MgO System.

Heat No.	Temp. (°C)	In metal (wt%)		In slag (wt%)			
		S	O	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	S
KF-2B	1533	0.058	0.171	83.01	7.08	9.66	0.171
KF-3	1562	0.062	0.189	81.20	7.59	10.92	0.198
KF-4	1596	0.067	0.218	80.28	7.08	12.84	0.174
KF-5	1633	0.057	0.241	80.25	6.64	12.30	0.157
KF-6	1658	0.054	0.268	80.14	6.80	12.80	0.146
FMT-2	1620	0.065	0.224	80.14	7.97	11.02	0.141
FMT-3	1600	0.052	0.212	81.10	7.40	10.40	0.125
FMT-5	1580	0.044	0.217	79.44	9.42	10.44	0.117
FMT-6	1560	0.053	0.187	80.90	9.44	8.48	0.149
FMT-7	1540	0.054	0.164	80.85	8.96	9.07	0.135
HT5-A	1537	0.067	0.170	83.35	7.91	8.17	0.211
HT5-C	1573	0.055	0.189	82.14	8.42	8.87	0.157
HT-3F	1600		0.206	81.60	8.84	10.41	
HT-3E	1600		0.207	81.30	9.32	8.43	
HT-4D	1600		0.205	81.16	8.14	10.01	
HT5-B	1555		0.181	82.83	8.11	8.38	
HT5-C	1600		0.215	79.44	6.55	11.50	

Table 3. Experimental Results for the Fe_tO-SiO₂-MgO System.

Heat No.	Temp. (°C)	In metal (wt%)		In slag (wt%)				
		S	O	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	S
SMF-1	1600	0.092	0.206	59.74	4.08	14.13	19.63	0.093
SMF-2	1600	0.069	0.186	42.55	2.76	25.66	28.11	0.061
SMF-3	1600	0.100	0.166	34.76	2.30	26.68	35.69	0.039
SMF-5	1600	0.095	0.187	57.47	3.75	15.64	22.42	0.087
SMF-6	1600	0.090	0.196	50.10	3.95	21.05	25.22	0.081
SMF-7	1600	0.087	0.192	47.85	3.82	21.73	26.04	0.062
SMF-9	1600	0.098	0.184	46.53	3.60	21.09	28.67	0.056
SMF-10	1600	0.098	0.178	44.19	3.59	21.00	31.55	0.051
SMF-11	1600	0.099	0.173	36.42	2.42	25.05	34.84	0.036
SMF-12	1600	0.112	0.146	23.97	1.25	31.73	41.84	0.094
SMF-13	1600	0.085	0.199	68.26	5.33	6.02	20.63	0.121
SMF-14	1600	0.130	0.138	19.31	1.21	32.99	44.50	0.033
SMF-15	1600	0.084	0.201	55.83	3.65	16.69	23.64	0.016
SMF-16	1600	0.089	0.125	16.47	0.88	32.07	50.61	0.017
SMF-17	1600	0.060	0.210	77.26	6.23	5.27	12.47	0.149
SMF-26	1600	0.083	0.184	56.42	3.91	17.47	22.28	0.082
SMF-27	1600	0.094	0.173	37.85	2.22	26.33	32.07	0.051
SMF-28	1600	0.071	0.208	68.69	5.76	11.64	14.01	0.125
KSM-1	1600	0.064	0.201	71.82	4.10	9.81	13.47	0.109
KSM-2	1600	0.074	0.190	55.84	3.04	19.59	21.85	0.075
KSM-3	1600	0.071	0.165	35.66	1.78	28.25	33.02	0.032
KSM-4	1650	0.077	0.237	65.70	4.03	10.00	20.37	0.098
KSM-5	1650	0.076	0.218	53.33	2.93	18.44	24.61	0.072
KSM-6	1650	0.107	0.189	33.93	2.02	26.92	35.37	0.046
KSM-7	1550	0.081	0.159	72.36	5.05	10.01	12.35	0.146
KSM-8	1550	0.077	0.156	53.72	2.19	20.03	22.34	0.080
KSM-9	1550	0.076	0.147	39.00	1.78	29.90	29.41	0.043
KSM-10	1600	0.092	0.195	63.33	3.78	14.25	17.23	0.127
KSM-11	1600	0.091	0.182	45.99	2.79	23.52	26.97	0.066
KSM-12	1600	0.076	0.158	31.58	1.79	31.57	34.77	0.028
KSM-13	1650	0.079	0.235	61.02	3.81	15.62	19.10	0.101
KSM-14	1650	0.089	0.214	46.39	2.73	21.28	27.68	0.061
KSM-15	1650	0.091	0.185	27.30	1.57	27.94	41.20	0.021
KSM-16	1550	0.080	0.152	66.21	4.66	14.17	13.18	0.137
KSM-17	1550	0.086	0.159	46.79	2.75	24.06	26.38	0.077
KSM-18	1550	0.102	0.141	35.55	1.68	31.50	30.15	0.036
KSM-19	1600	0.069	0.205	68.27	4.19	11.35	15.61	0.129
KSM-20	1600	0.083	0.192	61.27	4.00	16.20	18.51	0.124
KSM-21	1600	0.097	0.172	41.60	2.41	23.52	31.88	0.070
KSM-22	1650	0.092	0.237	66.68	4.01	12.60	16.78	0.072
KSM-23	1650	0.083	0.231	58.99	3.43	15.49	21.64	0.100
KSM-24	1650	0.105	0.215	42.22	2.18	24.09	33.14	0.063
KSM-25	1550	0.076	0.158	69.61	4.32	11.80	14.36	0.141
KSM-26	1550	0.089	0.153	57.83	3.23	16.86	22.57	0.114
KSM-27	1550	0.081	0.156	41.78	2.30	25.86	30.06	0.069
SMF-19	1600		0.184	43.57	3.00	24.84	29.00	
SMF-20	1600	0.083	0.082	12.15	1.09	49.43	37.34	0.018
SMF-21	1600		0.147	29.84	1.80	30.26	36.33	
SMF-22	1600	0.096	0.050	7.42	1.39	50.98	40.22	0.030
SMF-23	1600		0.139	23.75	0.89	38.53	34.84	
SMF-24	1600		0.168	36.32	1.97	27.98	33.27	
SMF-29	1600		0.205	73.18	6.62	8.62	12.87	

また熔融ウスタイトは Fe-O 平衡状態図からもわかるように、化学量論的な FeO ではなく、FeO と Fe₂O₃ の混合した均一溶体である。しかし、本研究のように鉄と平衡する熔融スラグ中の Fe₂O₃ 量は最大 10 wt% で、多くの場合 5 wt% 程度であることより、鉄と平衡する熔融酸化鉄を Fe_tO で表示し、 $N_{Fe_tO} = N_{FeO} + N_{Fe_2O_3}$

Table 5. Comparison of MgO solubility in Fe_tO-MgO slags with other investigations.

Investigators	Wt% of MgO			Remarks
	1 550°C	1 600°C	1 650°C	
Present work	8.29	10.15	12.30	log(%MgO) = -6 000/T + 4.21 Fe _t O-MgO phase diagram log(%MgO) = -6 600/T + 4.02 from Bild 5 of Ref. (2) from Table 4 of Ref. (8)
Johanson et al. ³⁾	8.	10.	12.	
Fetters et al. ⁵⁾	2.5	3.1	3.9	
Schenck et al. ²⁾	4.3	6.0	8.4	
Gokcen ⁸⁾	—	6.65	—	

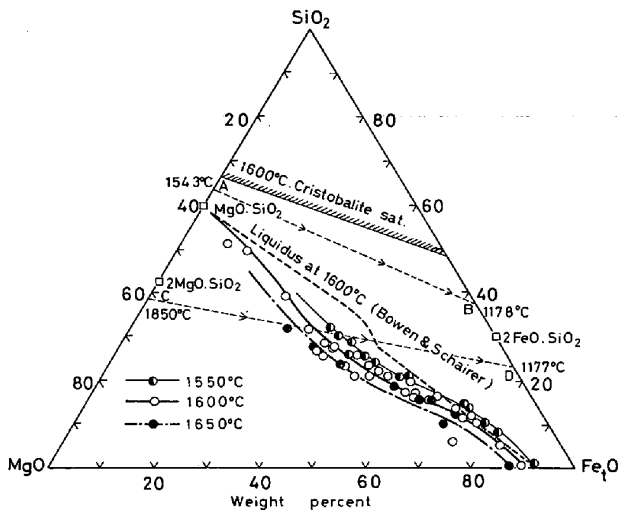


Fig. 4. Solubility of MgO in Fe_tO-SiO₂-MgO slag in contact with iron, A, B, C, D, eutectic.

いた一致している。

3.1.2 Fe_tO-SiO₂-MgO 3 元系スラグ

溶鉄と平衡する Fe_tO-SiO₂-MgO 系スラグへの MgO 飽和溶解度を 1550°, 1600° および 1650°C で測定した結果を Fig. 4 に示す。これより Fe_tO-SiO₂-MgO 系における MgO の溶解度は SiO₂ 濃度の高くなるほど増

加し, Fe_tO 量の増加するほど減少することがわかる。図中 A, B, C, D はそれぞれの 2 元系における共晶点である。本系は比較的単純な状態図を作ることが予想されることより, 線分 AB, CD の直線的な共晶線を推定した。

本系に関してはこれまで詳細な実測結果はなく, FeO-Fe₂O₃-SiO₂-MgO 4 元系の相関係より投影法により推定した BOWEN と SCHAIRER⁴⁾ および OSBORN と MUAN¹⁰⁾ の状態図が提出されている。Fig. 4 中に BOWEN と SCHAIRER⁴⁾ による 1600°C の液相等温線を比較のため図示した。両者の値を比較すると, MgO-Fe_tO および MgO-SiO₂ ののおおの 2 元系ではよく一致しているが, 中央部分ではかなり相違し, Fe_tO が 40 wt% 付近では, 本研究で実測した MgO 溶解度は, BOWEN と SCHAIRER⁴⁾ による推定値より 10 wt% 程度高い値を示している。

3.1.3 Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系スラグ

Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系スラグの MgO 飽和溶解度は, 最近の LD 転炉における高 MgO 操業と関連して重要である。したがって, 本研究では (Fe_tO) = 10~90 wt%, (wt%CaO)/(wt%SiO₂) = 0.1~4.5 の広い範囲

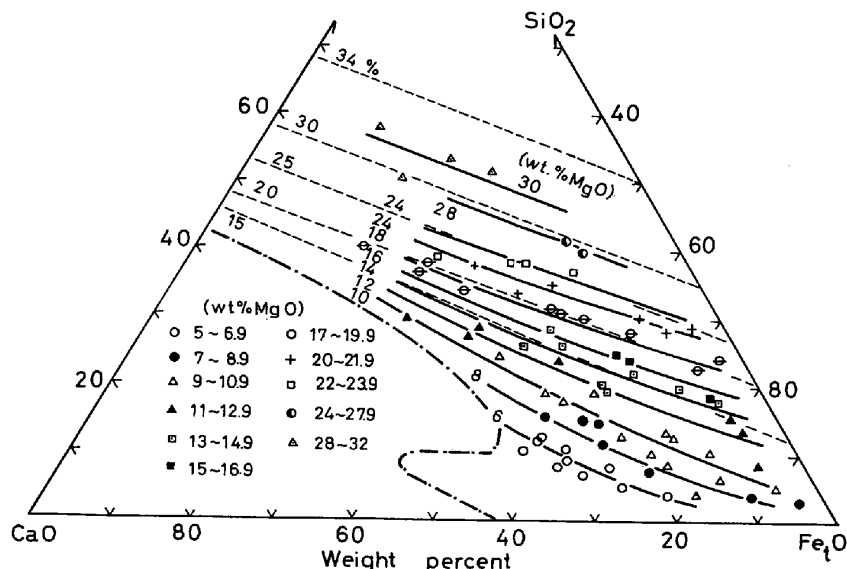


Fig. 5. Solubility of MgO in Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO slag in contact with iron at 1 600°C.

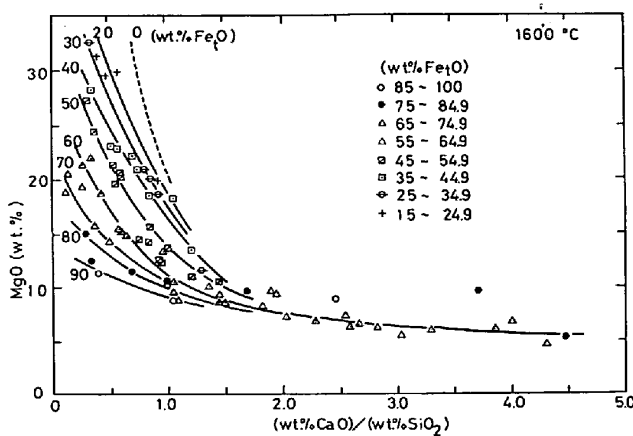


Fig. 6. Effect of Fe_2O_3 content and basicity on the solubility of MgO in $Fe_2O_3-SiO_2-CaO-MgO$ slags at $1600^\circ C$.

について MgO 溶解度を測定した。1600°C にて溶鉄と平衡する $Fe_2O_3-SiO_2-CaO-MgO$ 系スラグの MgO 溶解度の測定結果を Fig. 5 に示す。同図は (wt% Fe_2O_3) + (wt% SiO_2) + (wt% CaO) = 100% に換算した 3 元系図上に示している。図中の点線は OSBORN と MUAN¹⁰⁾ による $SiO_2-CaO-MgO$ 3 元系状態図と著者らの前述した $Fe_2O_3-SiO_2-MgO$ 3 元系の実測値より直線近似した推定線を示す。MgO 溶解度の実測値は (%MgO) が 30% 以下では、両者の 3 元系より推定した値によく一致し、大略直線的に変化している。これより (MgO) の飽和溶解度は (Fe_2O_3) 一定濃度では (SiO_2) 量の多いほど、すなわち塩基度 = (wt% CaO)/(wt% SiO_2) の低い酸性スラグほど大きくなり、一定塩基度では (Fe_2O_3) 量の少ないほど増大することがわかる。Fig. 6 には 1600°C における MgO 溶解度を塩基度と (Fe_2O_3) 量との関連で図示した。これより MgO 溶解度は、塩基度 2 以下の範囲では、塩基度と (Fe_2O_3) 量によつて大きく左右され、塩基度の低いほど、また (Fe_2O_3) 量の低いほど、MgO 溶解度は増大する。これに対して塩基度 2 以上の高塩基度範囲では、MgO 溶解度は、塩基度の増加により僅かに減少し、同一塩基度では (Fe_2O_3) の高いほど増大する傾向はあるが、それらの影響は極めて小さい。(wt% CaO)/(wt% SiO_2) = 1.9 の量比は dicalcium silicate ($2CaO \cdot SiO_2$) の化学量論的組成に対応することにより、dicalcium silicate の組成より高塩基性スラグでは、MgO 溶解度はスラグ組成にあまり関係なく 6~8 wt% であり、LD 転炉における高 MgO 操業の末期スラグ組成と大略一致することは興味深い結果である。

この種の研究として既に 2, 3 の報告が提出されている。FETERS と CHIPMAN⁵⁾ は高周波溶解炉を使用し、本研究と同様の測定を行つているが、その値は全般的に

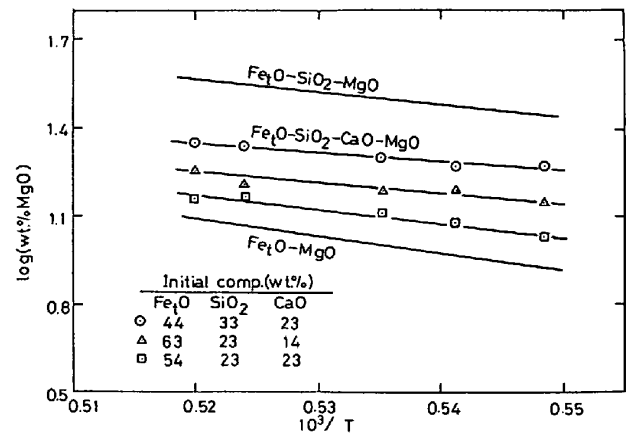


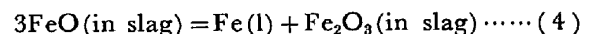
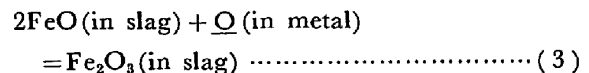
Fig. 7. Effect of temperature on solubility of MgO. 本研究結果より 2~5% MgO が低い値であり、スラグ-メタル相の温度不均一と平衡時間の短いことが原因であると考えられる。また最近に到り BARDENHEUER ら¹¹⁾ と TROMEL ら¹²⁾ の値が報告されている。前者は実際の転炉スラグ対象として $Fe_2O_3-(SiO_2)-(CaO)'$ の擬 3 元系による表示であり、後者は $Fe_2O_3-SiO_2-CaO-MgO$ 系の正 4 面体表示による相関係図を平行投影法により $Fe_2O_3-SiO_2-CaO$ 3 元系になおしたもので、本研究結果との直接的な比較は困難である。

MgO 溶解度の温度依存性を 2, 3 のスラグ組成について測定した結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7 によると、温度依存性はスラグ組成に関係なくだいたい一定で、前述の Fe_2O_3-MgO 系と大略平行な直線で示される。従つて、一定組成のスラグにつき温度 T_m で測定した MgO 溶解度 (%MgO) $_{T_m}$ は、次式によつて任意の温度 T における MgO 溶解度 (%MgO) $_T$ に換算できる。

$$\log(\text{wt}\% \text{MgO})_T = \log(\text{wt}\% \text{MgO})_{T_m} - 6000(T_m - T)/T \cdot T_m \quad \dots \dots \dots (2)$$

3.2 スラグ中における Fe^{3+}/Fe^{2+} の平衡関係

既述のように、溶融酸化鉄には化学量論的な組成の純 FeO は存在せず、常に Fe^{3+} イオンが含まれている。この場合、溶融スラグ中の Fe^{3+} イオンおよび Fe^{2+} イオンと溶鉄間には次の平衡関係が成立している。



上記反応における見掛けの平衡定数は、純 $FeO-Fe_2O_3$ 2 元系においても、その組成 (雰囲気酸素ポテンシャル) により複雑な変化をする¹³⁾。そのため Fe^{3+}/Fe^{2+} 平衡はスラグ中における Fe^{3+} イオンと Fe^{2+} イオンのモル比、 $A = Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の値で表示することが一般に行われている。 $A = Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の値は、これまでの研究^{14)~17)} によると、溶解温度、雰囲気酸素ポテンシャルお

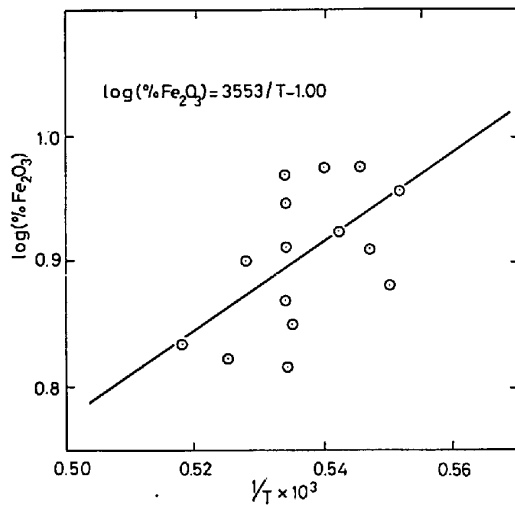


Fig. 8. Fe₂O₃ content in Fe_tO-MgO slags in contact with iron.

よび共存酸化物の種類と量により変化する。本研究のように、1 気圧、MgO(s) 飽和におけるスラグ-メタル間反応では、溶解スラグの配合における、Fe_tO に対する MgO を除く他種酸化物の配合量を規定すれば、一定温度において平衡関係は定まり、スラグ組成と酸素ポテンシャルは自動的に決まる。以下に、Magnesiowüstite(s) および溶鉄と平衡する Fe_tO-MgO 系、Fe_tO-SiO₂-MgO 系、および Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系スラグ中の Fe₂O₃ 量と $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の値につき測定した結果について述べる。

3.2.1 Fe_tO-MgO 系スラグ

溶鉄と平衡する MgO 飽和の Fe_tO-MgO 系スラグにおける Fe₂O₃ 含有量を 1533°~1685°C の範囲で測定した結果を Fig. 8 に示す。測定値にはかなりのばらつきがあるが、Fe³⁺/Fe²⁺ の化学分析の困難さを考慮すれば十分な精度であり、実験式として (wt%Fe₂O₃) 量は次式で示される。

$$\log(\text{wt}\% \text{Fe}_2\text{O}_3) = 3553/T - 1.00 (\pm 0.05) \dots\dots 1550^\circ \sim 1650^\circ \text{C} \dots\dots (5)$$

すなわち、Fe₂O₃ の含有量は溶解温度の上昇により低下し、1600°C では 7~9 wt% である。この値は PHILLIPS と MUAN⁷⁾ による FeO-Fe₂O₃-MgO 系状態図による値にだいたい一致している。

Fig. 9 に $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の値と温度との関係を図示した。本実験条件下では、温度上昇により、スラグへの MgO の溶解度および系の酸素ポテンシャルが同時に増大し、その影響が同時に含まれているが、溶鉄および MgO(s) と平衡するスラグ中の $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の値は、温度上昇により減少することがわかる。Fig. 9 中には 2, 3 の報告を比較のため図示したが、FISCHER と ENDE

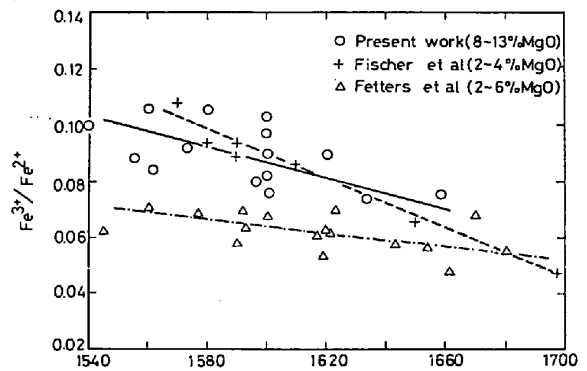


Fig. 9. Effect of temperature on the ratio of Fe³⁺/Fe²⁺ in Fe_tO-MgO slag in equilibrium with liquid iron.

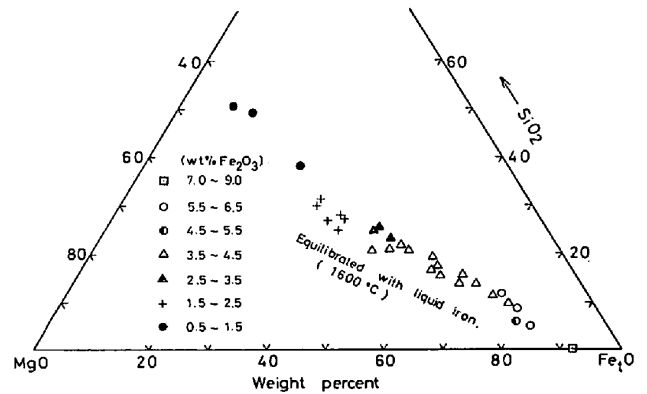


Fig. 10. Fe₂O₃ content in Fe_tO-SiO₂-MgO slag in equilibrium with liquid iron at 1600°C.

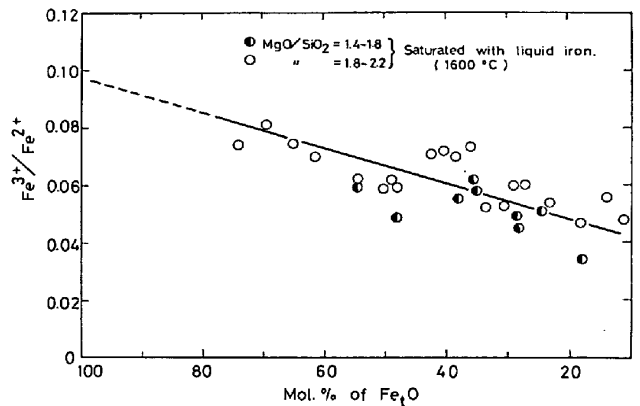


Fig. 11. Relation between the ratio of Fe³⁺/Fe²⁺ and Fe_tO content in Fe_tO-SiO₂-MgO slags.

ら¹⁸⁾の結果は本研究と比較的近い値であるが、CHIPMAN と FETTERS ら¹⁾の結果は本研究より低い値である。

3.2.2 Fe_tO-SiO₂-MgO 系スラグ

Fig. 10 に 1600°C にて溶鉄と平衡する Fe_tO-SiO₂-MgO 系スラグの MgO 飽和組成における (Fe₂O₃) 量を示す。これより MgO 飽和 Fe_tO-SiO₂-MgO 系スラグ中の (Fe₂O₃) 量は (Fe_tO) 量の増加、すなわち (SiO₂) 量の減少により増加することがわかる。この間における

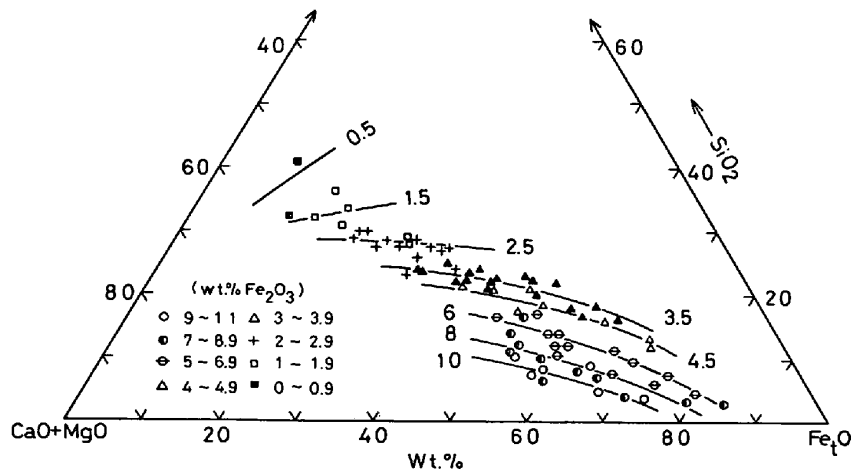


Fig. 12. Fe_2O_3 content in $Fe_tO-SiO_2-CaO-MgO$ slags in equilibrium with liquid iron at $1600^\circ C$.

平衡 P_{O_2} 値の変化は $2.5 \times 10^{-9} \sim 5.5 \times 10^{-9}$ 程度である。

これらの関係を $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の変化で示せば Fig. 11 のようである。すなわち MgO 飽和 Fe_tO-SiO_2-MgO 系では $MgO/SiO_2=1.4 \sim 2.2$ (モル比) の間でしか測定できないが、このような弱塩基性の範囲では $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の値は (Fe_tO) 量の増加により増大することがわかる。またこれを同一 (Fe_tO) 量で比較すれば MgO/SiO_2 の大きいほど Fe^{3+}/Fe^{2+} の値は大きくなる。 (Fe_tO) 量と $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の関係は、 $Fe_tO-CaO-SiO_2-MgO$ 系の項で述べるように、塩基度 2 前後のところで逆転することと関連して興味あることである。同直線を X 軸まで外挿した値は、 $1600^\circ C$ における純粋な熔融酸化鉄における Fe^{3+}/Fe^{2+} の値であり大略 0.1 が得られる。この値は FISCHER と ENDE ら¹⁸⁾ による 0.09 に大略一致する。

3.2.3 $Fe_tO-SiO_2-CaO-MgO$ 系スラグ

MgO 飽和 $Fe_tO-SiO_2-CaO-MgO$ 系スラグの $1600^\circ C$ における等 Fe_2O_3 濃度線を $Fe_tO-SiO_2-(CaO+MgO)$ 擬三元系図上に図示すれば Fig. 12 のようである。これより (Fe_2O_3) 濃度はスラグ中 (SiO_2) 濃度によって著しく影響され、高塩基度組成より酸性範囲までの間に 10 wt% Fe_2O_3 より 0.5 wt% Fe_2O_3 まで減少することがわかる。本系は製鋼反応の基本系であることより、すでに 2, 3 の報告があるが、本研究の結果は同一条件で測定した FETTERS と CHIPMAN⁵⁾ の値より少し低い値である。ALLEN と SNOW¹⁹⁾ は Fe_tO-SiO_2-CaO 3 元系上に (Fe_2O_3) 含有量を表示しているが、測定条件が異なるので直接的な比較は困難であるが、本研究と比較的一致した値である。

これらの結果を $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ と塩基度、 $(CaO+MgO)/(SiO_2)$ (モル比)、 の関係で $1600^\circ C$ で整理すれ

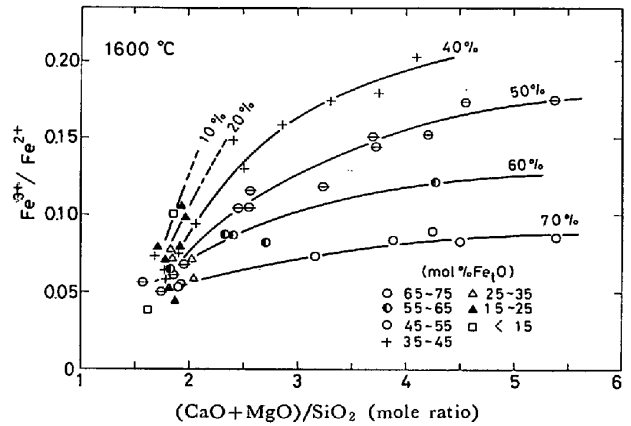


Fig. 13. Relation between the ratio of Fe^{3+}/Fe^{2+} and the molar ratio of $(CaO+MgO)/SiO_2$ in $Fe_tO-SiO_2-CaO-MgO$ slag in equilibrium with liquid iron.

ば Fig. 13 のようである。 Fig. 13 の結果は MgO 飽和 $Fe_tO-SiO_2-CaO-MgO$ 系 ($(MgO)/(MgO+CaO)=0.2 \sim 0.9$) で大部分の測定値は塩基度 2 以上の強塩基性の範囲である。このような強塩基性の範囲では、 $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の値は、等 (Fe_tO) 濃度では塩基度の増加により増大し、等塩基度では (Fe_tO) 量の低いほど大きい値となる。しかし、これらの関係を塩基度 2 以下の弱塩基性範囲に延長すると、 $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ と (Fe_tO) 量の関係が逆転するものと考えられる。これは (FeO) の塩基としての作用が弱塩基性範囲では相対的に強くなり、後述するように $a_{O^{2-}}$ が大きくなるためと考えられる。したがって、 Fig. 11 の Fe_tO-SiO_2-MgO 系と Fig. 13 の結果は MgO が CaO に比較して弱い塩基であることを考慮すれば互いに矛盾した結果ではなく、同一の傾向を示すものと考えられる。

また $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の値におよぼす (CaO) と (MgO) の影響を比較するため、 Fig. 14 に $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の値と MgO 置換率の関係を図示した。 (Fe_tO) および

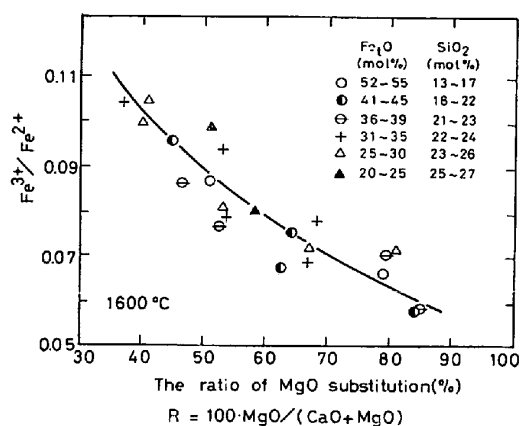
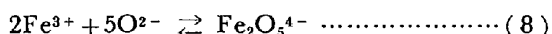
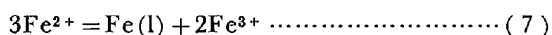
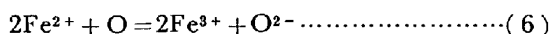


Fig. 14. Effect of MgO on the ratio of Fe³⁺/Fe²⁺ in Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO slag at 1600°C.

(SiO₂)濃度が大体一定の組成では、CaO に対する MgO の置換率が大きくなるほど $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の値は減少する。すなわち、 $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の増加におよぼす (CaO) の効果は (MgO) より大きいことがわかる。

$A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の値は、これまでの研究によると、酸性酸化物の添加により減少し、塩基性酸化物の添加により増大することが知られている。これより $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の変化をもつてスラグ塩基度の指標とする提案²⁰⁾も行われている。このような塩基度による $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の変化は前述の (3) 式および (4) 式からは説明できず、Fe³⁺ イオンはスラグ中で一部錯イオンを形成していると考えられる。鉄の錯イオンの形態としては種々のものが提案されているが、CHIPMAN と CHANG ら²¹⁾ による Fe₂O₅⁴⁻ イオンを仮定すれば、(3) 式、(4) 式は次のように書くことができる。



上記 (8) 式の左辺における酸素イオン活量 $a_{O^{2-}}$ の値はスラグの塩基度と直接関連しており、塩基性酸化物の添加により $a_{O^{2-}}$ の値が大きくなるため、Fe₂O₅⁴⁻ イオンが安定となり、スラグ分析値としての Fe³⁺ イオンが高くなり、 $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の値は増大する。本研究の結果はこれらの関係を明確に表している。

4. 結 言

溶鉄と平衡する Fe_tO-MgO 系、Fe_tO-SiO₂-MgO 系、および Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系スラグの MgO 飽和溶解度と Fe³⁺/Fe²⁺ 平衡関係をスラグ-メタル間反応より 1550°~1650°C の範囲で測定して次の結果を得た。

1. Fe_tO-MgO 2 元系スラグにおける MgO の溶解度と、MgO 飽和における (Fe₂O₃) 量は次の実験式で示

される。

$$\log(\text{wt}\% \text{MgO}) = -6000/T + 4.21 \quad (\pm 0.05) \\ 1536^\circ \sim 1660^\circ \text{C} \dots\dots\dots (1)$$

$$\log(\text{wt}\% \text{Fe}_2\text{O}_3) = 3553/T - 1.00 \quad (\pm 0.05) \\ 1536^\circ \sim 1660^\circ \text{C} \dots\dots\dots (5)$$

2. Fe_tO-SiO₂-MgO 3 元系スラグにおける MgO の飽和溶解度を 1550°, 1600°, 1650°C で求め、3 元状態図上に示した。

3. Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 4 元系スラグにおける MgO の飽和溶解度は、Fe_tO 量の低いほど、塩基度 ((wt%CaO)/(wt%SiO₂)) の低い程、大きくなるが、(wt%CaO)/(wt%SiO₂) > 2 ではスラグ組成にあまり関係なく大略 6~8 wt% である。

4. MgO 飽和 Fe_tO-MgO 系スラグの $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の値は温度上昇により減少する。1600°C における熔融純酸化鉄の Fe³⁺/Fe²⁺ の値は 1600°C で 0.1 であった。

5. MgO 飽和 Fe_tO-SiO₂-MgO 系スラグ中の $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の値は、(SiO₂) 量の増加すなわち (Fe_tO) 量の減少によつて減少する。

6. MgO 飽和 Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系スラグ中の $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の値は塩基度の高いほど大きくなる。また塩基度 2 以上では、Fe_tO の多いほど $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の値は減少するが、塩基度 2 以下ではこの関係が逆転する傾向がある。Fe³⁺ イオンをより安定にする程度は (CaO) と (MgO) は同等ではなく、(CaO) の方がより大きい。

終わりに当たり、本研究の遂行に御協力下さいました国生秀美、五十嵐英二、三森弘之の各工学士、東北大学工学部金属工学科助手丸山信俊氏、同技官小倉勝広氏、および有益な御助言をいただきました東北大学名誉教授不破祐氏に感謝いたします。

文 献

- 1) J. CHIPMAN and K. L. FETTERS: Trans. ASM, 29 (1941), p. 953
- 2) H. SCHENCK and W. PFAFF: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 741
- 3) R. E. JOHANSON and A. MUAN: J. Amer. Ceram. Soc., 48 (1935), p. 361
- 4) N. L. BOWEN and J. F. SCHAIRER: Amer. J. Sci., 29 (1935), p. 151
- 5) K. L. FETTERS and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 145 (1941), p. 95
- 6) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会編: 鉄鋼化学分析全書, 第 8 巻, (1963), [日刊工業新聞社]
- 7) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会編: 鉄鋼迅速分析法 (続) (1966), p. 354 [丸善]

- 8) *N. A. GOKCEN*: *Trans. AIME*, 206 (1950), p. 1558
- 9) *B. PHILLIPS* and *A. MUAN*: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 45 (1962), p. 591
- 10) *E. F. OSBORN* and *A. MUAN*: *Phase Equilibrium Diagrams of Oxide System, Plate 2, System CaO-MgO-SiO₂*, *Amer. Ceram. Soc.*, (1960)
- 11) *F. BARDENHEUER*, *H. ENDE*, and *R. SOLMEKE*: *Arch. Eisenhüttenw.*, 44 (1973), p. 451
- 12) *G. TRÖMEL*, *K. KOCH*, *W. FIX*, and *N. GROBKURTH*: *Arch. Eisenhüttenw.*, 40 (1969), p. 969
- 13) *L. S. DARKEN* and *R. W. GURRY*: *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946), p. 798
- 14) *H. LARSON* and *J. CHIPMAN*: *Trans. Met. Soc. AIME*, 197 (1953), p. 1089
- 15) *E. T. TURKDOGAN* and *P. M. BILLS*: *JISI*, 186 (1957), p. 329; 187 (1958), p. 143
- 16) 萬谷志郎, 渡部忠男: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1809
- 17) 萬谷志郎, 千葉 明, 彦坂明秀: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1484
- 18) *W. A. FISCHER* and *H. ENDE*: *Arch. Eisenhüttenw.*, 23 (1952), p. 21
- 19) *W. C. ALLEN* and *R. B. SNOW*: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 38 (1955), p. 264
- 20) 森 一美: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 466
- 21) *J. CHIPMAN* and *L. C. CHANG*: *Trans. AIME*, 185 (1949), p. 191