

石灰飽和 Fe_tO-CaO-CaF₂ 系スラグと溶鉄間の 酸素の平衡

論文

原 茂太*・床並 徹二*²・荻野 和己*

Oxygen Equilibrium between Liquid Iron and CaO-saturated Fe_tO-CaO-CaF₂ Slags

Shigeta HARA, Tetsuji TOKONAMI and Kazumi OGINO

Synopsis :

Equilibrium between molten iron and molten Fe_tO-CaO-CaF₂ slags was established at 1600°C under a CaO-saturated condition. The results are summarized as follows,

(1) Oxygen content in liquid iron equilibrated with CaO-saturated iron oxide melt is given by the following equation.

$$\log[\%O] = -5240/T + 1.743 \quad (1848 < T/K < 1933)$$

(2) Solubility line of CaO in Fe_tO-CaO-CaF₂ melts at 1600°C equilibrated with liquid iron is similar to that saturated with the slag equilibrated with solid iron at 1450°C reported by HAWKINS and DAVIES.

(3) Addition of CaF₂ to Fe_tO-CaO_{sat.} melts decreased the oxygen contents in liquid iron, while the activity coefficient of Fe_tO in the melts, γ_{Fe_tO} increased with increase of CaF₂ content.

Key words : CaO-saturated slag; Fe_tO-CaO-CaF₂ melts; equilibrium; CaO solubility; molten iron; oxygen distribution.

1. 緒 言

鉄鋼製錬プロセスにおいて、ホタル石 (CaF₂) はスラグ成分として実操業において広く用いられているが、その冶金学的特性については必ずしも明確ではない。石灰飽和条件下での溶鉄-溶融スラグ間の平衡に関する研究は三本木と渡辺¹⁾、FISCHER と ENDE²⁾、WRAMPMEYER ら³⁾などすでにいくつかの報告がある。この種の実験では、1600°C 以上の高温で平衡に達するに必要な時間だけ溶融スラグを保持することができる緻密なつぼを必要とすることから、マグネシア製の焼成つぼを使用した報告例が多い。近年、焼成度の高い緻密な石灰るつぼが商業的に供給されるようになった。このるつぼを用いて溶鉄-溶融スラグ間の平衡実験を行ったところ、溶融スラグの保持性にきわめて優れており、長時間にわたる溶鉄-溶融スラグ間の平衡実験に耐え得ることが分かった。そこで本研究では、この焼成石灰るつぼを用いて溶鉄と Fe_tO-CaO-CaF₂ 系スラグとの平衡実験を行い、酸素溶解度に及ぼす CaF₂ の効果に検討を加えた。さら

に、溶鉄と平衡する Fe_tO-CaO-CaF₂ 系スラグ融体への石灰の飽和溶解度曲線を求めた。その結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 石灰るつぼ

実験に用いた石灰るつぼ (カルシード製) は、内径が 270 mm (上部)~160 mm (低部)、深さ 320 mm、厚さ 3 mm のものであり、純度 99.9 mass% 以上の電融石灰を高温焼成して作成されている。予備実験によれば、このるつぼは 1600°C で 1 h 以上の溶融スラグを保持しても、スラグの浸食に十分耐え得ることが分かった。このるつぼを用いるスラグ-メタルの平衡実験では、電解鉄を約 20~25 g とスラグ試料を約 10 g 用いた。実験後の試料の状況は、スラグがメタル面を完全に覆っており、このような試料について分析を行った。

2.2 実験装置および手順

実験には Fig. 1 に示す高周波誘導加熱炉を用いた。ここで、モリブデンるつぼを発熱体として用い、これと

平成 3 年 8 月 5 日受付 (Received Aug. 5, 1991)

* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

*2 大阪大学大学院 (現:(株)神戸製鋼所) (Graduate School, Osaka University, Now Kobe Steel Ltd.)

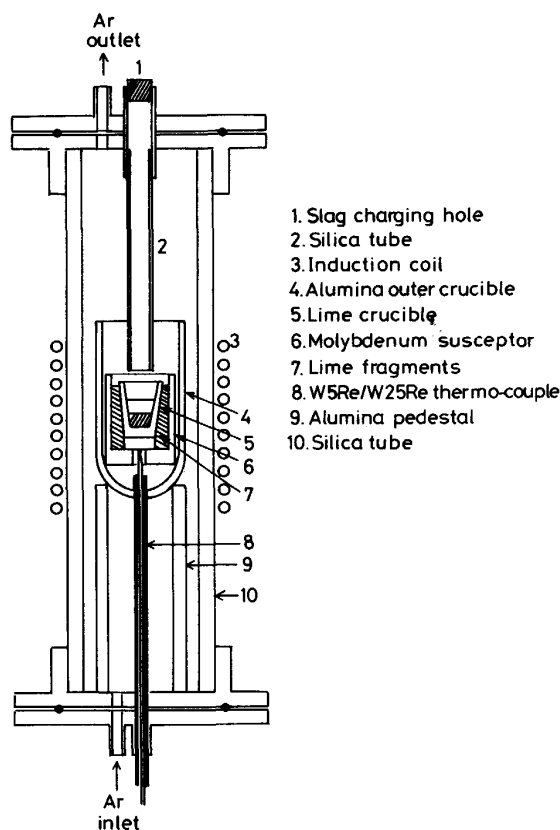


Fig. 1. Experimental apparatus used for slag-metal equilibria.

石灰るつぼの間に石灰の小片をつめてモリブデンるつぼの固定とるつぼの均熱性を高めた。その結果、溶鉄と溶融スラグ間の温度差はほとんど検出されなかった。

実験では、石灰るつぼ中に保持した電解鉄を Ar 雰囲気下で加熱・溶解し、実験温度に達した後 30~60 min 保持した。炉内の温度測定は、あらかじめ温度の検定を施した W5% Re-W25% Re の熱電対をるつぼ底部に配置して行った。実験温度に一定時間保持後、炉上部からスラグ試料を投下して溶鋼と接触させた。スラグの投入により、約 20°C 程度の温度の低下が認められたので、スラグ投入後直ちに実験温度 (1575~1650°C) に制御し、その後 30 min 以上保持した後、炉のスイッチを切って Ar ガス中で炉冷した。冷却後の試料は分析に供した。

2.3 スラグ試料

試料は、試薬しゅう酸第一鉄 ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を大気中で加熱分解して得られたヘマタイトと試薬炭酸カルシウム (CaCO_3) を 70 mass% Fe_2O_3 -30 mass% CaO 組成となるように混合し、鉄るつぼ中で加熱溶解後鉄板上に流し出して作成した。ふっ化カルシウムを含む試料は、粉碎した上記試料に試薬ふっ化カルシウム (CaF_2) を目

的組成になるように配合し、混合・圧粉して準備した。

2.4 試料の分析

得られたメタル試料について、Ar ガスキャリアー・熱伝導度測定法による分析装置 (Leco 社製) を用いて酸素分析を行った。スラグ試料については、スラグ中になるつぼ成分の CaO が剥離して遊離石灰としての混入が予測された。この誤差を避けるためるつぼ壁からできるだけ離れた中央部でスラグ試料を採取した。スラグ試料はメノウの乳鉢を用いて粉碎し、簡単な磁選処理を施した後分析を行った。全鉄 (T. Fe) の分析は、過マンガン酸カリウム滴定法⁴⁾、二価の鉄イオン (Fe^{2+}) の分析は Ar 送気過マンガン酸カリウム滴定法 (JIS M8213)⁵⁾ を用いた。全カルシウム (T. Ca) は、過マンガン酸カリウム滴定法⁴⁾、ふっ素イオン (F^-) はふっ素イオン選択電極法⁶⁾⁷⁾を用いて定量した。遊離石灰の分析は、エチレングリコール抽出-塩酸滴定法⁴⁾によった。

3. 結果及び考察

3.1 CaO 飽和の Fe_2O_3 - CaO_{sat} スラグ融体と平衡する溶鉄の酸素溶解度

溶鉄と Fe_2O_3 - CaO_{sat} 2 元系スラグを平衡させた後の試料の分析結果を Table 1 に示す。鉄中の酸素濃度の温度変化を Fig. 2 に示す。いずれも保持時間は 30 min

Table 1. Experimental results for FeO - Fe_2O_3 - CaO_{sat} system.

Run No.	Temperature (°C)	Slag composition (mass%)			[O] (mass%)
		FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	
2	1607	51.18	19.73	29.09	0.0869
3	1611	64.38	6.94	29.13	0.0935
15	1575	55.24	15.40	29.36	0.0800
20	1700	Not determined			0.1157
21	1611	61.64	11.94	26.42	0.0962
22	1650	54.32	14.37	31.31	0.1027

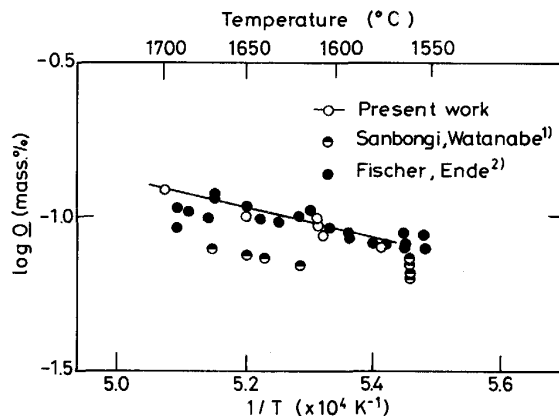
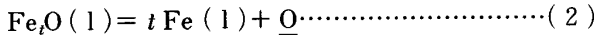


Fig. 2. Change of oxygen content in liquid iron equilibrated with CaO -saturated iron oxide melt with temperature.

以上である。鉄中の酸素濃度は温度の上昇とともに増加し、次式で示すことができる。

$$\log [\% \text{O}] = -5240/T + 1.743 \dots\dots\dots (1)$$

ここで、溶鉄とスラグ中の酸化鉄に(2)式の平衡を考えると、その平衡定数は(3)式となる。



$$K = \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{Fe}_2\text{O}}} \dots\dots\dots (3)$$

また、この平衡定数は次のように与えられる⁸⁾。

$$\log K = -6150/T + 2.604 \dots\dots\dots (4)$$

TAYLOR と CHIPMAN⁹⁾ によれば、溶融酸化鉄と平衡する溶鉄への飽和酸素溶解度は次式で示される。

$$\log [\% \text{O}]_{\text{sat.}} = -4320/T + 2.734 \dots\dots\dots (5)$$

(1793~1973 K)

また、坂尾と佐野¹⁰⁾によれば、溶鉄中の酸化鉄の活量係数 f_{O} は次式となる。

$$\log f_{\text{O}} = (-1750/T + 0.76) [\% \text{O}] \dots\dots\dots (6)$$

これら(4)、(5)、(6)式を組み合わせると、溶鉄と平衡する純酸化鉄を基準とした溶融スラグ中の酸化鉄の活量は次式より求めることができる。

$$\log a_{\text{Fe}_2\text{O}} = \log a_{\text{O}} + 6150/T - 2.604 \dots\dots\dots (7)$$

本研究で得られた溶鉄中の酸素量を用いて、溶鋼と平衡する CaO 飽和スラグ中の酸化鉄の活量を算出し、Fig. 3 に示す。ここで、 $N_{\text{Fe}_2\text{O}}$ は沈と萬谷¹¹⁾および萬谷と長林¹²⁾らと同様に $N_{\text{Fe}_2\text{O}} = N_{\text{FeO}} + N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ としてスラグの分析値より算出した。スラグ中の酸化鉄の活量は、従来の報告¹²⁾と同様に、温度上昇とともに減少傾向を示した。本結果は、三本木と渡辺¹⁾の報告値より幾分高いが、FISCHER と ENDE²⁾の結果とは良い一致を示した。前者の結果との相違の理由は明確ではない。本研究において、メタル面をスラグが完全に覆っていない試料では、メタル中の酸素濃度が幾分低値を与えることが認められたことから、三本木と渡辺の測定ではメタル表面をスラ

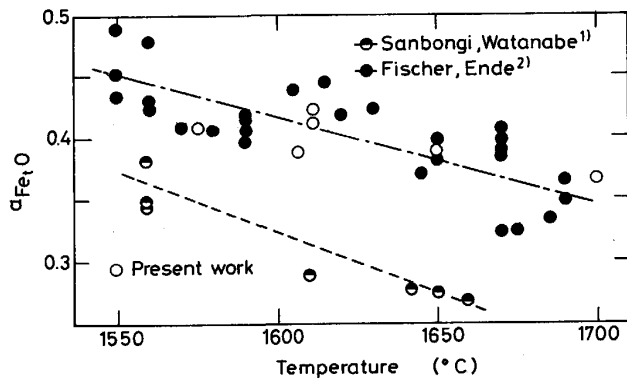


Fig. 3. Effect of temperature on activity of Fe₂O in CaO-saturated Fe₂O-CaO melt.

グが完全に覆っていないことも一つの理由ではないかと推察される。

この系の融体に正則溶液を仮定すれば、温度 T_1 , T_2 とその温度での活量係数 γ_1 , γ_2 の間には次の関係が成立する。

$$RT_1 \ln \gamma_1 = RT_2 \ln \gamma_2 \dots\dots\dots (8)$$

Fig. 4 には温度による $RT \ln \gamma_{\text{Fe}_2\text{O}}$ の値の変化を示し、この値はほぼ温度に依存しないことがわかる。すなわち、この系の融体はほぼ正則溶体として取り扱えることを示唆するものである。

3.2 Fe₂O-CaO_{sat}-CaF₂ 3 元系融体の石灰飽和溶解度

1600°C において溶鋼と Fe₂O-CaO_{sat}-CaF₂ 3 元系スラグを平衡させた後のスラグ試料の組成およびメタル試料中の酸素濃度を Table 2 に示す。いずれの実験においても、保持時間は 30 min とした。Fig. 5 には本測定で得られたこの系融体中への石灰の飽和溶解度を WRAMPMEYER ら³⁾, SHIROTA と JANKE¹³⁾ の報告値と共に示す。本測定値は彼らのそれと幾分異なり、とくに CaF₂ 高濃度域では大きく異なっている。SHIROTA と JANKE¹³⁾ はレビテーション法を用いて測定を行っているが、その方法ではスラグ-メタルの分離は難しく、分析用のスラグ試料が少ないことなどの実験上の困難がある

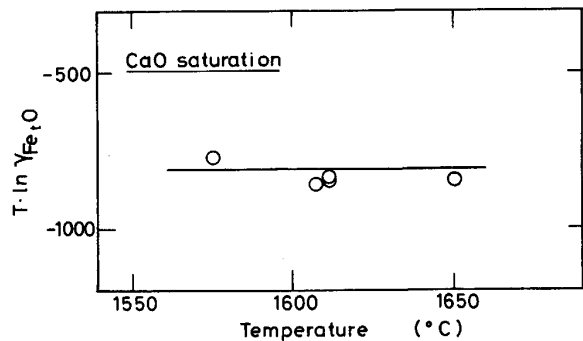


Fig. 4. Relation between $T \cdot \ln \gamma_{\text{Fe}_2\text{O}}$ and temperature for CaO-saturated Fe₂O-CaO melt.

Table 2. Experimental results for FeO-Fe₂O₃-CaO_{sat}-CaF₂ systems.

Run No.	Slag composition (mass%)				[O] (mass%)
	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	CaF ₂	
F-5	10.42	11.12	37.86	40.61	0.0522
F-6	21.95	4.93	38.83	34.28	0.0607
F-8	27.33	9.38	42.86	20.43	0.0555
F-9	37.06	7.96	36.96	18.03	0.0648
F-10	39.93	12.34	32.30	6.28	0.0687
F-13	11.43	11.56	35.01	42.00	0.0488
F-14	20.37	4.90	42.39	32.34	0.0586
F-15	22.47	5.54	43.55	28.44	0.0521
F-19	10.42	11.16	35.09	43.33	0.0413
F-26	15.32	13.26	37.16	34.27	0.0499
F-27	6.37	9.71	25.59	58.33	0.0333
F-28	10.15	13.12	29.09	47.65	0.0410

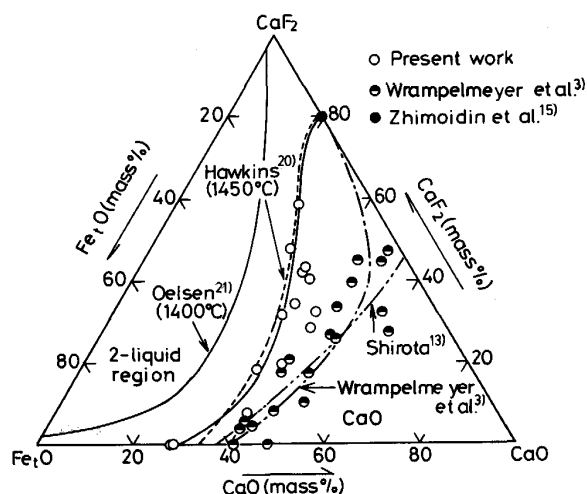


Fig. 5. Solubility line of CaO in $\text{Fe}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{CaF}_2$ system equilibrated with liquid iron at 1600°C .

点に問題があると考えられる。一方、WRAMPMEYERら³⁾は焼成した石灰るつばを用いた結果である。この場合には、スラグ中に入るつば成分である CaO が剥離してスラグ中に懸濁し高い石灰の溶解度を得たのではないかと考えた。そこで、この点を調査するために、凝固したスラグ試料について EPMA を用いるエネルギー分散法 (EDX) による局所分析を行った。本研究に用いた非常に緻密なるつばの場合においても、るつば壁近傍とるつばから離れたるつば中央部の近くでのスラグ試料中の Fe と Ca の分析値に相異が認められた。例えば、外見적으로는均一に見える試料においても、るつば壁近傍では、 $\text{Fe} = 21 \text{ mass\%}$, $\text{Ca} = 52 \text{ mass\%}$ を示すのに対し、るつば壁から離れた部分では $\text{Fe} = 24 \text{ mass\%}$, $\text{Ca} = 49 \text{ mass\%}$ との差異が存在した。この結果からは、るつば壁から離れた中央部分では遊離石灰の懸濁がなく、スラグの組成的にも均一であると仮定すると、るつばの壁近傍では 15 mass% 程度の遊離 CaO が懸濁していることとなる。透過性のあるるつばでは、るつば材料の剥離による遊離 CaO 量はさらに多くなるものと推察される。

CaO-CaF₂ 系融体の状態図¹⁴⁾によれば、この系の CaO と CaF₂ の間に化合物や固溶体を形成しない。このことは、凝固試料の分析からは、均一融体を形成していたスラグ成分としての CaO と懸濁していた遊離石灰とを区別することが困難であることを意味している。そこで、遊離石灰の少ないと考えられるるつば壁から離れた中央部より採取したスラグの分析値をその代表組成と定めた。ZHIMOIDIN ら¹⁵⁾によれば、CaO-CaF₂ 融体への石灰の飽和溶解度は 1600°C において 20 mass% であり、その温度による変化は小さい。本測定によると 1600°C における $\text{Fe}_2\text{O}-\text{CaO}$ 系融体中への石灰の溶解度は 29

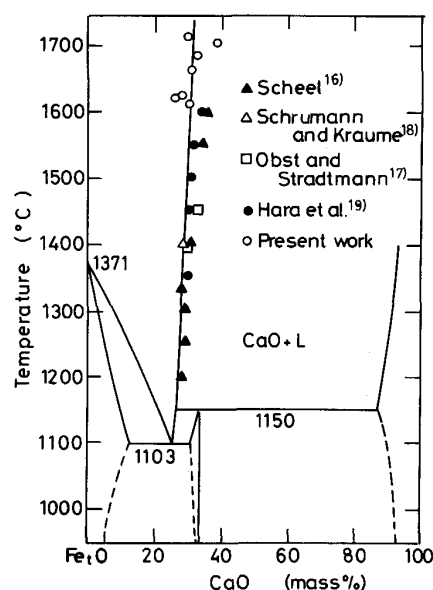


Fig. 6. Phase diagram for $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}$ system at iron saturation¹⁴⁾.

mass% である。Fig. 6 に示すように、従来の研究結果^{16)~19)}と比較するとこの系でも、温度変化に伴う石灰の溶解度の変化は非常に少ないと考えられる。これらの結果を考慮して、 1600°C での CaO-CaF₂ 系融体と $\text{Fe}_2\text{O}-\text{CaO}$ 系融体への石灰の溶解度をそれぞれ 20 mass%, 29 mass% と定め、本研究で得られたスラグ分析組成の CaO 濃度の低い部分を滑らかに結んで Fig. 5 に示す石灰の飽和溶解度曲線を作成した。この 1600°C における石灰の飽和溶解度線は、CaF₂ の低濃度域を除き、HAWKINS と DAVIES²⁰⁾ が固体鉄をるつばとして求めた 1450°C のそれとほぼ一致し、OELSEN と METZ²¹⁾ により報告された 2 相分離領域とはほぼ平行して変化する。このことから、CaO-CaF₂ 系や $\text{Fe}_2\text{O}-\text{CaO}$ 系と同様に、 $\text{Fe}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{CaF}_2$ 融体への石灰の飽和溶解度は 1450°C から 1600°C の間ではほとんど変化しないと考えられる。

3.3 石灰飽和 $\text{Fe}_2\text{O}-\text{CaO}_{\text{sat.}}-\text{CaF}_2$ 3 元系スラグと平衡する溶鉄の酸素溶解度

1600°C における石灰飽和の $\text{Fe}_2\text{O}-\text{CaO}_{\text{sat.}}-\text{CaF}_2$ スラグとの平衡する溶鉄中の酸素量とスラグ中の Fe_2O 濃度との関係を Fig. 7 に示す。WRAMPMEYER ら³⁾の報告では本結果とは CaF₂ の高濃度域で石灰の飽和溶解度が大きく異なっており、これは既述のように遊離石灰によりスラグ組成が影響を受けているためと考えられる。そこで、これらに対比するため、遊離石灰の存在による影響を受けないスラグ中の鉄とふっ素の重量比 ($F/(F+Fe)$) をパラメーターとして導入し、グラフの横軸とし

た. Fig. 8 で横軸の値が大きいほど CaF₂ 濃度が高く, 小さくなるほど Fe₂O 濃度は高くなることを表している. このようなパラメーターを用いて整理すると, 本結果は WRAMPMEYER ら³⁾の報告値と良好な一致を示した.

鉄中の酸素濃度から(5), (6), (7)式を用いてスラグ中の酸化鉄の活量を算出し, 上記パラメーター (F/(F+Fe)) による変化を Fig. 9 に示す. IWASE ら²²⁾は,

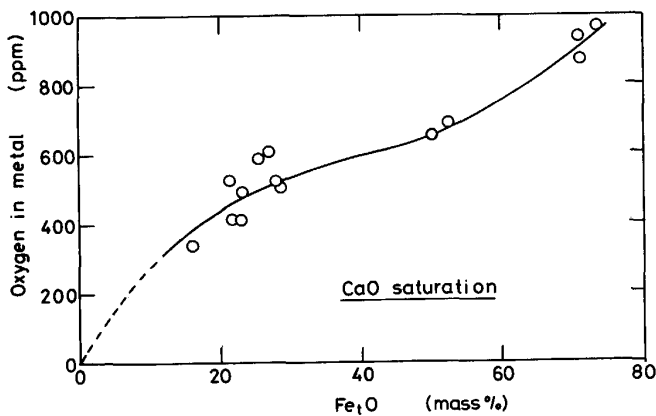


Fig. 7. Change of oxygen content in iron equilibrated with Fe₂O-CaO_{sat.}-CaF₂ slag at 1600°C with Fe₂O content in slags.

起電力測定により固体鉄と平衡する Fe₂O-CaO-CaF₂ 3 元系融体中の酸化鉄の活量を 1400°C で測定した. また, KAY ら²³⁾は鉄るつば中に保持した Fe₂O-CaO-CaF₂ 3 元系融体と気相とを平衡させることにより, CaF₂ 高濃度域におけるこの系での酸化鉄の活量測定を 1410~1500°C で測定した. これらの報告値の外挿により石灰飽和組成の酸化鉄と活量を求めた. さらに, MASSON の方法²⁴⁾を用いて 1600°C における酸化鉄の活量に換算して Fig. 9 に示している. 本結果はこれらの結果と同様の傾向を示し, 石灰飽和スラグ中の CaF₂ 濃度の増加 (すなわち, Fe₂O 濃度の減少) と共に酸化鉄の活量は減少し, 酸化鉄の活量係数は Fig. 10 に示すようにスラグ中の CaF₂ 濃度が増すにつれて増加する. KAY ら²³⁾によれば, CaF₂-Fe₂O 系は広い 2 液相分離領域を有し, この系における酸化鉄の活量係数は高く保持されている. したがって, 石灰で飽和した Fe₂O-CaO-CaF₂ 3 元系融体においても, CaF₂ の高濃度域ではその傾向が現れるのではないかと考えられる.

以上の結果より, 石灰飽和の Fe₂O-CaO_{sat.}-CaF₂ 3 元系スラグでは CaF₂ 濃度が増すにつれて, 平衡する溶鉄中の酸素濃度は減少するが, Fe₂O 濃度の低下に見合う酸素濃度の低下は見られないこととなる. これは, CaF₂ 高濃度域においては Fe₂O と CaF₂ との相互作用

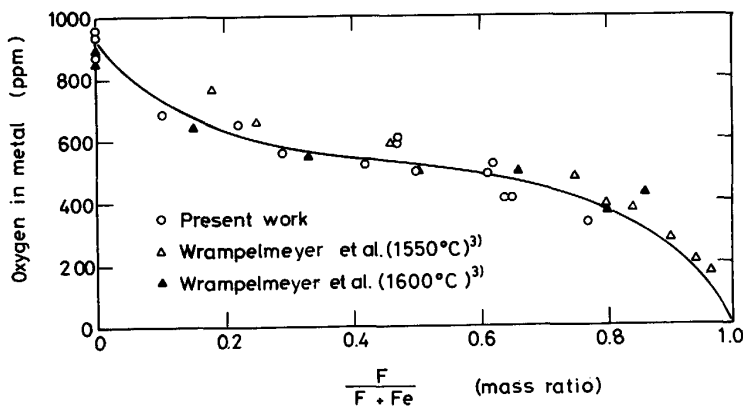


Fig. 8. Oxygen content in iron equilibrated with Fe₂O-CaO_{sat.}-CaF₂ slag at 1600°C as a function of the mass ratio, F/(F+Fe).

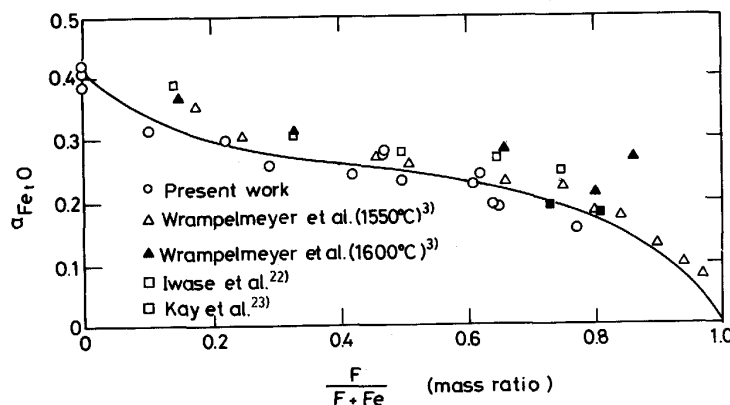


Fig. 9. Activity of iron oxide, Fe₂O, in Fe₂O-CaO_{sat.}-CaF₂ slag saturated with iron at 1600°C as a function of the mass ratio, F/(F+Fe).

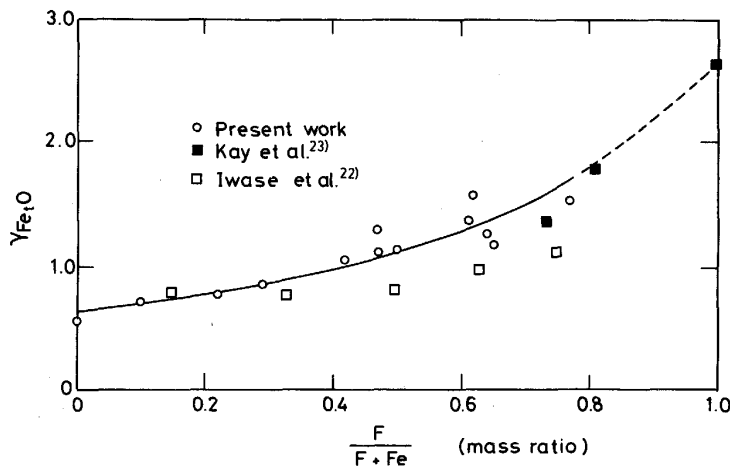


Fig. 10. Activity coefficient of iron oxide, γ_{Fe_2O} at $1600^\circ C$ as a function of the mass ratio, $F/(F+Fe)$.

の増加によるスラグ中の Fe_2O の活量係数の増加による
と結論される。

4. ま と め

高焼成の石灰るつぼを用いて $1550\sim 1700^\circ C$ の範囲
で溶鉄と Fe_2O-CaO_{sat} 2 元系スラグとの平衡実験を
行った。その結果は以下に要約される。

(1) 溶鉄中の酸素量は次式で示され、温度の増加によ
り減少することが分かった。

$$\log [\%O] = -5240/T + 1.743$$

$$(1848 < T/K < 1973)$$

(2) Fe_2O-CaO_{sat} 2 元系融体はほぼ正則融体として取
り扱えることが示唆された。

(3) 溶鉄と平衡する $Fe_2O-CaO-CaF_2$ 3 元系スラグの
 $1600^\circ C$ における CaO の飽和溶解度曲線を定めた。

(4) CaO 飽和の $Fe_2O-CaO-CaF_2$ 3 元系スラグと平衡
する溶鉄の $1600^\circ C$ での酸素溶解度は CaF_2 濃度の増加
と共に減少するが、それに伴う Fe_2O 濃度の減少に見合
うほどは大きくない。これは CaF_2 濃度が増加すると
 Fe_2O と CaF_2 との相互作用の増加によるスラグ中の
 Fe_2O の活量係数の増加に起因すると結論された。

文 献

- 1) 三本木貢治, 渡辺司郎: 鉄と鋼, **42** (1956), p. 861
- 2) W. A. FISCHER and H. Vom ENDE: Arch. Eisenhüttenwes., **23** (1952), p. 22
- 3) J-C. WRAMPPELMAYER, S. DIMITROV and D. JANKE: Steel

- Research, **61** (1990), p. 1
- 4) 新版鉄鋼化学分析全書(日本学術振興会製鋼第19委員会編)[日刊工業新聞社]
- 5) 日本工業規格(JIS) M8213 (1983)
- 6) 白石 裕: 選鉱製錬研究所彙報, **31** (1975), p. 47
- 7) 井樋田睦, 石井照明: 日本鋼管技術, **60** (1973), p. 55
- 8) 製鋼反応の推奨平衡値(改訂増補)(日本学術振興会製鋼第19委員会編)(1984)
- 9) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., **154** (1943), p. 228
- 10) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, **23** (1959), p. 667
- 11) 沈 載東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 1745
- 12) 萬谷志郎, 長林 烈: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 261
- 13) Y. SHIROTA and D. JANKE: Proc. The Sixth Japan-Germany Seminar (1984), p. 126
- 14) NPL (National Physical Laboratory) Report Chem. 100, July (1979), p. 19 [Teddington, Middlesex, UK]
- 15) G.F. I. ZHIMOIDIN and A. K. CHATTERJEE: Ind. Lab. (1971) 209, p. 226
- 16) R. SCHEEL: Arch. Eisenhüttenwes., **45** (1974), p. 751
- 17) Von K-H OBST and J. STRADTMANN: Arch. Eisenhüttenwes., **40** (1969), p. 615
- 18) E. SCHRUMANN and G. KRAUME: Arch. Eisenhüttenwes., **47** (1976), p. 327
- 19) S. HARA, T. ARAKI and K. OGINO: Proc. 2nd International Symp. Metallurgical Slags and Fluxes (1984), p. 441 [THE METALLURGICAL SOC. AIME]
- 20) R. J. HAWKINS and M. W. DAVIES: J. Iron Steel Inst., **209** (1971), p. 226
- 21) W. OELSEN and H. METZ: Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. Eisenforsch, Dusseldorf, **23** (1941), p. 195
- 22) M. IWASE, E. ICHISE and N. YAMADA: ISS. Trans., **4** (1984), p. 47
- 23) D. A. R. KAY, A. MITCHELL and M. RAM: JISI, **2** (1970), p. 141
- 24) C. R. MASSON: Proc. Royal Soc., **287A** (1965), p. 201