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

(SiO₂ 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・〇小島 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)

Kōji 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つて報告されてきた。

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つてきた。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あるとなすために、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。したがつ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い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-SiO₂ 系スラグと溶鋼との平衡関係を求め BELL²⁾ 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。

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

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

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

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^{3)~5)} 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

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

RAMACHANDRAN⁶⁾ らは HILTY⁷⁾ らの実験結果に基づき未飽和シリカスラグ中の SiO₂ 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。

$$\log a_{\text{SiO}_2} = -6.85 + 12700/T - 6.5 \log a_{\text{Mn}} / a_{\text{Si}} \dots\dots\dots (5)$$

また a_{MnO} 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、

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

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)-SiO₂ (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-SiO₂ 系スラ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 TURKDOGAN⁹⁾ および BELL²⁾ 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 P₂O₅ 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-SiO₂ 3 元系スラグ中の 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、

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

ここで

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

N'_{FeO} 陽イオンのモル分率 (鉄)

m , 3 元系, (b_1) MnO-SiO₂ 2 元系

(b_2) FeO-SiO₂

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った。

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画くことができる。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 らによって示された FeO の等活量曲線に一致した。

ルツボ内では、スラグと溶鋼およびスラ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。スラグとルツボ間の反応は除々に MgO 飽和スラグへとその組成を変化する。したがって前者の反応平衡はスラ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 曲線を画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 らによって示された 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って得られた 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-SiO₂ 系スラグにおいて、 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_2 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_2 系スラグと溶鋼とを MgO ルツボ中 $1600^\circ C$ 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って、各種成分の熱力学的考察が行われてきたが、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. WALSH 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, 選鉱製鉄研究所

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 ÔMORI
and Dr. Kôji SANBONGI

1. 緒 言

アルミニウムは溶鉄の脱酸剤, 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 GOKSEN and CHIPMAN¹⁾, d'ENTREMONT et al.²⁾ および MCLEAN and BELL³⁾ らの直接測定, また $Al_2O_3(s) + 3C = 2Al + 3CO$ 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^{4)~6)}, ならびに熱力学数値より計算決定したもの⁷⁾ などがある。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, $1800^\circ C$, $1700^\circ C$ でアルミナるつぼ中で H_2 - H_2O 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_2 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, $630^\circ C$ に加熱した Ca , Mg 片を通し脱酸素, 脱窒素を行なった。

所定の H_2 - H_2O 混合ガスを得るため H_2 を飽和¹⁾ $LiCl$

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 (Alumdam) I. D. 15mm, O. D. 20mm	
J : Insulating tubes (Alumdam)	
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 (Alumdam)	O : Alumina powder
P : Supporting tube (Alumdam) 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、またガス流はつば上部で規制される。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 $-30^{\circ}C$ ($P_{H_2O} \approx 0.3$ mmHg) 以下になつたのち、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 3~5 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、5~10 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 $\pm 5\%$ 以下であつた。

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、アルミナをつば、 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。

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

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

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

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

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

ここで f'_i 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

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

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

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

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⁸⁾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

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

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 WAGNER⁹⁾ の関係式

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

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。

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

$1800^{\circ}C, 1700^{\circ}C$ 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 $e_{Al}^{(O)}$ は (8) 式より

$$\log K'_1 - \log K_1 = -2e_{Al}^{(O)} [\%O] \quad (14)$$

が成りたつて 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 $e_{Al}^{(O)}$ 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 $e_{Al}^{(O)}$ 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

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

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

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 CHIPMAN¹⁾ 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 $e_{Al}^{(O)}$ は実際の測定値より求めていないこと、MCLEAN and BELL³⁾ の実験でも同様な分散のため $e_{Al}^{(O)}$ が求められず、d'ENTREMONT et al.²⁾ の測定はアルゴン 1 気圧下での脱酸平衡であり $e_{Al}^{(O)}$ 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 $O + \bar{H}_2 = H_2O$ 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¹⁰⁾ 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 Steelmaking⁷⁾ のデータおよび三本木・大森¹⁰⁾ の Fe-O 系のデータより (1) 式の標準自由エネルギー変化、 ΔG° を算出すると、

$$\Delta G^\circ = 191,540 - 45.26T$$

$$\log K = -41,800/T + 9.89 \quad (15)$$

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 $e_{Al}^{(O)}$ 、 $e_{Al}^{(O)}$ 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 $e_{Al}^{(O)}$ が正しく決定されなかつたので、 $\log K'_1$ 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 Steelmaking⁷⁾ 中に計算されている値であり、GOKCEN and CHIPMAN¹⁾、d'ENTREMONT et al.²⁾ および MCLEAN and BELL³⁾ 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。

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

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

(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。

$$e_{Al}^{(O)} = -52 \quad \text{at } 1700^\circ\text{C} \quad \frac{O}{Al} < 0.01$$

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いました。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 袁輪 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⑦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²⁾ 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 ⑦: 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¹⁾ に供したものと同一である。すなわち、CaO (43)-SiO₂ (43)-Al₂O₃ (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.

Fig. 3. V-I curves of molten slags containing FeO, MnO or MgO.

Fig. 4. V-I curves of molten slags containing Cr_2O_3 , P_2O_5 or TiO_2 .

母の一定温度についてのみ測定を行なうこととした。
Fig. 3 に FeO, MgO あるいは MnO を加えた 4 元

Fig. 5. V-I curves of molten slags containing NaF, CaF_2 , MgF_2 or AlF_3 .

系スラグの V-I curve を示す。図の FeO あるいは MgO を加えた場合にみるように、添加物の量を変化させても分解電圧はほとんど変化していない。MgO を加えた場合の分解電圧はほとんど mother slag と等しいが、FeO あるいは MnO を加えた場合には屈曲点以下がなだらかに尾を引いており、分解電圧を明白に決定することは難しいが、わずかに mother slag より低いようである。

Fig. 4 には Cr_2O_3 , P_2O_5 あるいは TiO_2 を添加した場合のスラグについて測定した V-I curve を示した。 P_2O_5 あるいは TiO_2 を加えた場合にはほとんど mother slag と同様な分解電圧を示すが、 Cr_2O_3 添加の場合は屈曲点が明白でなくかなり低い電圧で分解が開始されているが、分解電圧はわずかに高くなっているようである。

Fig. 5 には NaF, CaF_2 , MgF_2 あるいは AlF_3 を加えたスラグについて測定した V-I curve を示した。

Table 1. Results of spectrographic analysis.

Slag	Pt electrode	Element										
		Fe	B	Si	Mg	Mn	P	Al	Ca	Cu	Na	Sr
Mother slag	Anode	+	+	+	+			+	+	+	++	+
〃	Cathode	++	+	++	++			++	++	++	++	+
〃 + P ₂ O ₅	〃	+	+	++	+	+	+	+	+	+	++	
〃 + NaF	〃	+		++	+			+	+		++	
〃 + AlF ₃	〃	++		++	+	±		++	+		++	

いずれのフッ化物を加えた場合についても分解電圧は mother slag よりも高くなっており、フッ化物は分解電圧を高くする。なお CaF₂ がもつとも分解電圧を高めているようにみうけられるが、これは測定温度が低いため、分解電圧を高める効果はフッ化物の種類にはほとんど依存していないようである。

このように酸化物を添加した場合には、MgO, P₂O₅, および TiO₂ を含むスラグは同様の V-I curve を描き明白な屈曲点を有するが、FeO, MnO および Cr₂O₃ を含むスラグでは屈曲点は明瞭でなくなだらかな尾を引いて同様な傾向を示している。しかし、いずれの添加においても分解電圧はあまり変化せず、ほとんど mother slag と同じ値である。一方、フッ化物を添加したスラグでは明白な屈曲点を有し、分解電圧は高くなる。したがって、電界により精錬反応を促進させる場合に、不純物の移入を抑制するという意味からすれば、フッ化物基のスラグを用いて分解電圧の高い flux で精錬を行なうことが得策であろう。

以上のごとく分解電圧の測定実験を行なつたのであるが、電解による析出物が何であるかを知るために、V-I curve を測定した後の白金電極について分光分析を行なつた。その結果を Table 1 に示す。

上表のごとく分解電圧測定実験終了後の陰極には、スラグ構成主成分のうち network modifier と考えられる Ca だけでなく、former と考えられる Si や Al の析出も認められる。このようにスラグ中に考えられる陽イオンのほとんどが陰極に析出しているのは、V-I 関係の測定が一般のスラグの構成成分の分解電圧よりはるかに高いと思われる 4~8V までも行なわれているためである。参考として 1000°C 付近におけるこれらスラグ成分の分解電圧の実測値あるいは熱力学的な計算値を調べてみれば、酸化物ではほとんどが 2V 近辺に集中して大差がなく^{5)~6)}、フッ化物では 3V を越す値が報告⁶⁾されている。しかし、これらは白金電極を使用した場合であつて、黒鉛電極を使用した場合には酸化物で 1.2V 近辺^{7~9)}、フッ化物では 0.2V 近辺⁷⁾と極端に異なつた値が報告されている。したがって、本測定結果からスラグの分解がどの成分の分解により開始されるかを断定することはできないが、白金電極を使用した場合は酸化物、黒鉛電極を使用した場合はフッ化物がスラグの分解を支配することが予想される。

4. 結 言

白金電極を用いた 2 極直接法により 1500°C 付近において溶融スラグの分解電圧を測定した結果を得た。

1) Mother slag [CaO (43)-SiO₂ (43)-Al₂O₃ (14)]

について分解電圧の温度依存性を調べたところ、溶融状態における分解電圧の温度依存性は小さかつた。

2) Mother slag に MgO, FeO, MnO, P₂O₅, TiO₂ あるいは CrO₃ を加えてもほとんど分解電圧は変化しないが、FeO, MnO および Cr₂O₃ を含むスラグでは分解電圧に相当する V-I curve の屈曲点が明確でなくなる。

3) フッ化物を加えることによりスラグの分解電圧は高くなるが、その効果はフッ化物の種類には関係しないようである。

4) 分解電圧の測定実験終了後の陰極には、スラグ中に存在すると思われる陽イオンのほとんどが析出した。

文 献

- 1) 加藤, 義輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1846; 52 (1966) 4, p. 580; 52 (1966) 10, p. 1436, p. 1438, p. 1441
- 2) 加藤, 義輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1844
- 3) M. D. THOMPSON and A. L. KAYE: Trans. Electrochem. Soc., 67 (1935), p. 169
- 4) P. DROZBACH: Z. Elektrochem., 36 (1930), p. 179
- 5) M. D. THOMPSON and R. G. SEYL: Trans. Electrochem. Soc., 64 (1933), p. 321
- 6) 野崎: 電気化学, 13 (1948), p. 60
- 7) B. NEUMANN and H. RICHTER: Z. Electrochem., 31 (1925), p. 481

(94) 溶融スラグの粘性測定における黒鉛材料使用の可否について

国立名古屋工業技術試験所

○加藤 誠・工博 義輪 晋

Propriety of Viscosity Measurements of Molten Slags with Graphite Apparatus

Makoto KATO and Dr. Susumu MINOWA

1. 緒 言

溶融スラグの粘性測定実験における検出部材料として黒鉛が使用されることがある。これは黒鉛が比較的高温度での測定に耐え、材料としても安価に入手されかつ加工も容易だからである。しかし粘性測定における黒鉛使用については多くの問題があり、TURKDOGAN¹⁾らおよび BOCKRIS²⁾らは黒鉛材料を使用して測定された粘性