

PS-12 溶融製鋼スラグ中の酸素ポテンシャルの迅速測定

東京工業大学: 砂山寛之, 川上正博, 後藤和弘

1. 緒言 製鋼プロセスにおいて、反応進行時のスラグ中の PO_2 を知ることは、プロセスを理解する上で極めて重要なことと考えられる。製鋼スラグ中の PO_2 は Fe^{2+} と Fe^{3+} の比によって決まることが知られている。^{1),2)} しかし、それらの分析には時間を要するので、本研究では、 ZrO_2 を基とした各種固体電解質を用いた酸素濃度電池により、溶融状態にあるスラグ中の PO_2 を直接その場で測定することとを試みた。また、測定終了後のセルの断面観察等により、信頼できる起電力を得るための条件を検討した。なお、本研究の最終目的は、吹錬中の転炉や電気炉における実測にある。

2. 実験方法 固体電解質は日本化学工業製の $Zr11$, $Zr9M$, $Zr6Y$ の一端閉管を主に用いた。 Mo , MoO_3 または Cr , Cr_2O_3 を管内につめ標準極とした。管の先端外側に Pt 線と巻き測定極とした。また、そこに $Fe-Pt$ 線を接続し、熱電対とした。スラグは Fe_xO を 20~50% 含む Fe_xO-SiO_2-CaO 系である。測定温度は 1420~1670°C である。雰囲気中の PO_2 は $\log PO_2$ として 0~-8 に制御した。 FeO , Fe_2O_3 , CaO , SiO_2 の粉末と所定量秤量し、純アルミナルツボに入れ溶解する。一定時間、所定温度に保持後、セルをスラグ内に挿入して温度、起電力を測定する。その後、純アルミナ管によりスラグ試料を採取、水中に急冷した。採取試料は、EDTA 法により分析して、 Fe^{2+} , Fe^{3+} を求めた。セルは縦割にして、その断面を走査電顕により観察し、また、EPMA により Zr , Fe の分布を調べた。

3. 実験結果 図1に、1670°C で $Zr11$ を用いた実測例を示す。起電力は一度山を越えて一定になる型を示している。1450°C の測定結果と、この一定起電力から求める

$\log PO_2$ と Fe^{2+} , Fe^{3+} の割合との関係で示したのが図2である。図中の○は配合値、●は分析値、△は文献値²⁾であるが、TimucinとMorris²⁾ のガス平衡測定とほぼ一致している。図3は、 $Zr11$ の断面の走査電顕観察とEPMAの分析結果より、 Fe_xO の浸透の様子を模式的に示したものである。 Fe_xO は $ZrO_2 \cdot CaO$ の粒界にかなり速く浸透していくが、断面を貫通しないかぎり、安定な起電力が得られ測定に影響しなかった。また浸透速度は粒径が大きい程遅く、安定起電力も長時間得られた。文献 1) H. Larson & J. Chipman; Met. Trans. AIME(1953) 1089, 2) M. Timucin & A. E. Morris; Met. Trans. 1(1970) 3193

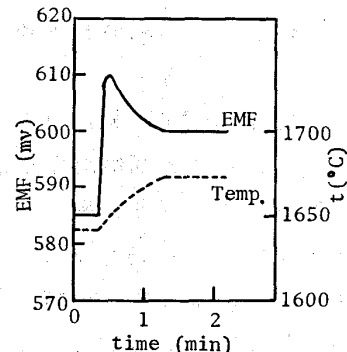


図1. 実測チャートの例

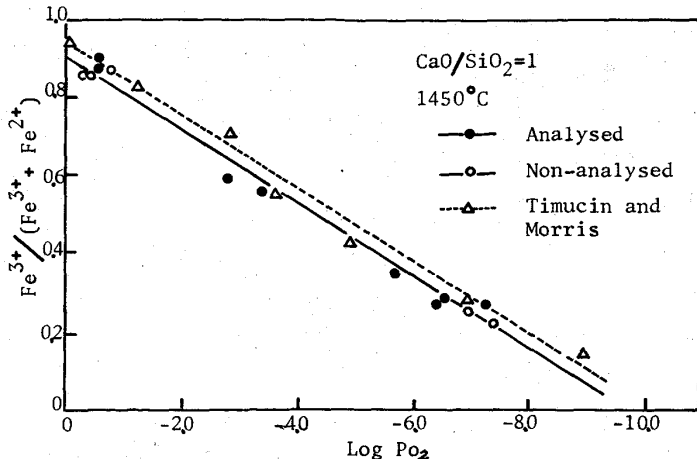


図2. PO_2 とスラグ中 Fe^{2+} , Fe^{3+} との関係

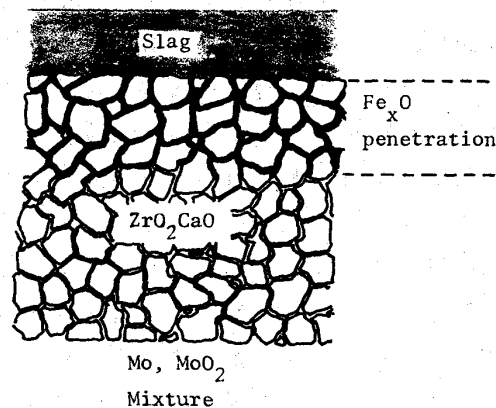


図3. 電解質内への Fe_xO の浸透図