

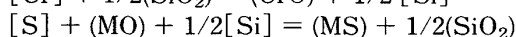
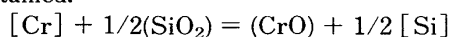
論 文

炭素飽和フェロクロムと $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系スラグ間のクロムおよび硫黄分配片山 博*・曹 定*²・佐々木務*³・高塚健司*⁴Distributions of Chromium and Sulphur between Carbon-saturated Ferrochrome and $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Slag

Hiroshi G. KATAYAMA, Ting TSAO, Tsutomu SASAKI and Kenji TAKATSUKA

Synopsis :

Experiments have been made to measure the chromium and sulphur distributions between carbon-saturated Cr-Fe-C alloy and $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ slag at 1 550 and 1 598 °C. The reduction of SiO_2 proceeds very slowly, so that its equilibrium is not attained within the present duration of run. However, the following reactions are so fast that the local equilibria corresponding to the progress of the SiO_2 reduction are attained.



Based on the above reactions, the chromium and sulphur distributions between metal and slag have been analyzed with respect to temperature, slag composition and optical basicity (Λ). The main equations obtained are as follows :

$$\log (\% \text{Cr}) [\% \text{Si}]^{1/2} / [\% \text{Cr}] = -3.59(N_{\text{CaO}} + 0.5 N_{\text{MgO}} - 0.1 N_{\text{Al}_2\text{O}_3} - N_{\text{SiO}_2}) - 4\,260/T - 0.02$$

$$\log [\% \text{S}] [\% \text{Si}]^{1/2} / (\% \text{S}) = -3.69(N_{\text{CaO}} + 0.6 N_{\text{MgO}} - 0.3 N_{\text{Al}_2\text{O}_3} - N_{\text{SiO}_2}) - 29\,840/T + 14.62$$

$$\log [\% \text{S}] [\% \text{Si}]^{1/2} / (\% \text{S}) = 14.9 \Lambda - 31\,270/T + 24.96$$

The validity of these equations have been discussed in comparison with the data reported by the other investigators.

Key words : ferrochrome making ; ferrochrome-slag equilibrium ; chromium distribution ; sulphur distribution ; lime equivalent coefficient ; optical basicity.

1. 緒 言

近年、脱電力のフェロクロム製錬法として石炭系燃料を用いる粉状クロム鉱石の熔融還元法が注目され、各所でその開発試験が活発に行われている^{1)~10)}。このプロセスの基礎的研究としては、クロム鉱石の熔融還元機構の解明に加えて、メタル-スラグ間の諸成分の分配平衡の研究も重要である。しかし、この方面の従来の研究は主として低クロムの炭素飽和溶鉄について行われており^{11)~13)}、フェロクロム製錬を対象として高炭素高クロム合金を用いた分配平衡研究は非常に少ない¹⁴⁾¹⁵⁾。しかも、それらの研究もクロムのみの分配平衡を検討しているにすぎず、有害元素である硫黄の分配平衡の研究は見当たらない。

本研究では、CO 雰囲気中 1 550°C および 1 600°C の温度において $\text{Cr/Fe} \approx 1$ の炭素飽和 Cr-Fe-C 合金と $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系スラグの溶解実験を行い、得られたデータを解析してメタル-スラグ間のクロムおよび硫黄分配のスラグ組成および温度依存式を導き出した。また、従来の研究結果と比較することにより、それらの実験式の妥当性を検討した。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

フェロクロム試料は黒鉛るつばに所定量の電解鉄、電解クロムおよび黒鉛粉末を入れ、高周波炉により約 1 600°C にて溶製したものである。その化学組成を Table 1 に示す。なお、 Cr/Fe 比を比較的低くしたのは、

昭和 61 年 10 月本会講演大会にて一部発表 昭和 62 年 3 月 11 日受付 (Received Mar. 11, 1987)

* 室蘭工業大学 工博 (Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho Muroran 050)

*² 室蘭工業大学 (現: 中国船舶公司武漢鍛造所) (Muroran Institute of Technology, Now Wuhan Forging Works, Chinese State Shipbuilding Co-operation)

*³ 室蘭工業大学 (現: 中部鋼鉄(株)) (Muroran Institute of Technology, Now Chubu Steel Plate Co., Ltd)

*⁴ 室蘭工業大学 (現: 理学電機(株)) (Muroran Institute of Technology, Now Rigaku Corporation)

Griffing ら¹⁶⁾の Cr-Fe-C 系状態図に基づき本実験条件下において (Cr, Fe)₇C₃ が固相として析出するのを避けるためである。

スラグ試料はまず8種類の2～4元系の母スラグを作製し、それらを種々の割合に混合することにより組成を変化させた。母スラグは特級試薬の CaCO₃, MgO, Al₂O₃ および清浄な石英ガラス管の破片を所定量ずつ黒鉛るつぼに入れ、高周波炉により約 1600°C にて溶製した。その配合組成を Table 2 に示す。その他、溶解実験に際しては特級試薬の Cr₂O₃ をスラグ対比で 0.5%, FeS(S=33.8%) をメタル対比で 0.3～0.5% S の割合で添加した。

2.2 実験方法

溶解実験に用いた装置の概略図を Fig. 1 に示す。反応管は内径 50 mm の高純度アルミナ管であり、その上方に試料昇降用のガラス管をとりつけた。温度は PID

Table 1. Chemical composition of alloy used (wt%).

Cr	C	Si	Fe
45.74	7.9	0.03	Bal.

Table 2. Mixing composition of mother slags (wt%).

No.	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
S 1	0	30	55	15
S 2	30	0	55	15
S 3	20	30	35	15
S 4	50	0	35	15
S 5	10	30	60	0
S 6	40	0	60	0
S 7	55	0	45	0
S 8	25	30	45	0

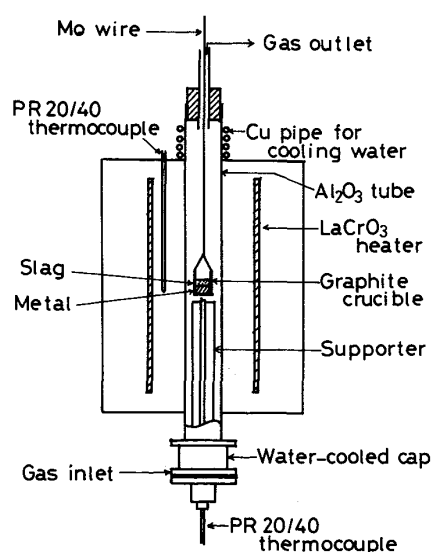


Fig. 1. Experimental apparatus.

自動温度調節計により所定温度の±5°C に調節した。試料の温度は反応管下部より試料容器の黒鉛るつぼの底に接するように挿入した Pt-40%Rh/Pt-20%Rh 熱電対により測定するとともに、時々反応管上部から試料るつぼ内に同種の熱電対を挿入して直接測定し補正した。

内径 24 mm, 深さ 40 mm の黒鉛るつぼにメタル試料 15 g, スラグ試料 7 g, 所定量の Cr₂O₃ および FeS を入れ、反応管の上端に 0.5 mmφ の Mo 線で吊り下げた。次に、初め Ar, ついで CO ガスを 400～500 cm³/min で流して反応管内を CO 雰囲気としたのち、CO ガス流量を 100 cm³/min に切り換えた。その後、試料を 30 s に 1 cm の速度で降下させ、所定温度に所定時間保持後同じ速度で吊り上げた。なお、反応管内に有毒な CO ガスが含まれるために、このような試料の冷却方法をとったが、この方法でも試料が凝固するまで数分を要するに過ぎないので、その間のメタル-スラグ間の成分移動は無視できるものと思われる。試料は反応管の上端で十分放冷後 Ar ガスを通じて CO ガスを追い出してから取り出した。

冷却後の試料は黒鉛るつぼとの接触面およびメタル、スラグ相互の接触面をそれぞれ削り取り、残りのメタルおよびスラグ塊を粉砕してそれぞれの分析試料を得た。メタル中の各成分およびスラグ中の S は鉄鋼分析の JIS 法に準じて定量した。スラグ中の S 以外の各成分は通常の湿式分析法¹⁷⁾により定量したが、一部は蛍光 X 線分

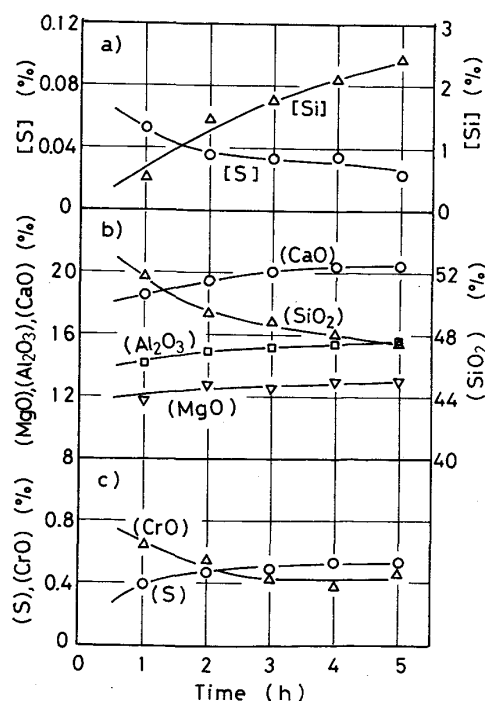


Fig. 2. Change in the compositions of metal and slag with time at 1550°C.

析法を採用した。

3. 実 験 結 果

初めに、1550°C においてメタルおよびスラグ中各成分の濃度の経時変化を検討した。スラグ試料は母スラグ S1 と S2 の 2:3 混合物を用いた。得られた結果を Fig. 2 に示す。(CrO) および (S) 濃度は 3 h 以後はほぼ一定する。(SiO₂) は 5 h の長時間溶解後においても還元が進行中で、それにともなつて [Si] 濃度が増加し、スラグ中の他成分の濃度が上昇する。

一般に、溶鉄中炭素による (SiO₂) の還元反応は極めて遅く、その平衡の達成には著しく長時間を要する¹⁸⁾。しかし、Mn, Cr, Ti, S 等は、分配反応が比較的速やかであり、(SiO₂) の還元が徐々に進行中でもそれらの元素に関してはメタル-スラグ間で擬平衡の状態が保たれることが知られている¹⁹⁾。実際に、前田ら¹⁵⁾は 1500°C において Cr/(Cr+Fe)=0.425 の炭素飽和メタルと CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラグを溶解し、(SiO₂) の還元が

進行中でも 2.5 h 以後はメタル-スラグ間の Cr 分配に関して擬平衡の状態に達することを報告しているため、本実験では溶解保持時間を主として 2.5 h とした。ただし、後述のように一部の実験では 1.5 h の溶解実験も行った。

溶解温度を 1550°C および 1598°C の 2 レベルに変化させて得られたメタルおよびスラグ試料の分析値を Table 3 に示す。メタル-スラグ間分配比の温度依存性を検討する上では温度をさらに広範囲に変化させる必要があるが、本実験で用いたフェロクロム試料は 1550°C より低温では固相が析出し¹⁶⁾、一方 1600°C より高温では (CrO) および (SiO₂) の還元が著しく進行し、それらの濃度が大幅に低下するので温度範囲が制約された。なお、1598°C では 2.5 h 溶解すると、(SiO₂) 濃度が大幅に低下する結果としてスラグ組成が固相析出領域に入る場合が多くなるので、溶解保持時間は 1.5 h としたが、この溶解時間でも Cr および S のメタル-スラグ間の分配反応が擬平衡の状態に到達することは後述の

Table 3. Chemical compositions of metal and slag (wt%).

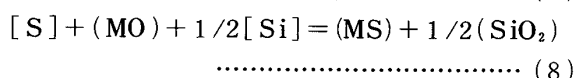
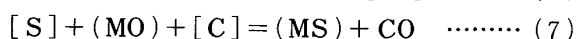
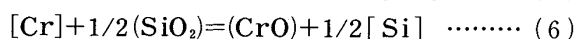
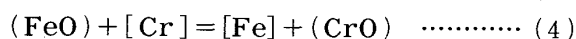
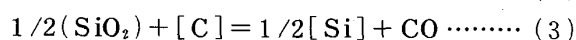
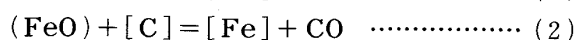
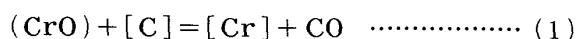
No.	Temp. (°C)	Time (h)	Metal				Slag						
			C	Cr	Si	S	CrO	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	S
P 1	1550	1	8.16	43.85	0.50	0.052	0.64	18.46	11.67	51.70	14.09	—	0.389
P 2		2	7.75	44.07	1.47	0.035	0.54	19.44	12.67	49.33	14.87	—	0.466
P 3		3	7.69	43.98	1.76	0.033	0.42	20.01	12.49	48.78	15.13	—	0.483
P 4		4	7.60	43.59	2.09	0.034	0.37	20.36	13.00	47.95	15.41	—	0.528
P 5		5	7.35	43.53	2.41	0.022	0.45	20.42	12.93	47.36	15.54	—	0.529
E 1	1550	2.5	7.28	43.17	1.91	0.030	0.68	9.12	31.33	56.61	0.34	0.16	0.594
E 2			8.18	44.42	0.63	0.007	0.09	54.53	1.91	42.81	0.16	0.01	0.789
E 3			7.25	43.33	3.01	0.013	0.35	42.70	1.43	54.40	0.19	0.03	0.764
E 4			7.98	43.83	0.79	0.006	0.17	28.25	26.10	43.00	0.12	0.04	0.821
E 5			6.95	43.76	2.36	0.023	0.50	25.95	16.39	56.26	0.29	0.05	0.783
E 6			7.71	43.76	1.15	0.008	0.21	49.60	1.70	49.42	0	0.01	0.834
E 7			7.88	44.17	1.57	0.015	0.29	35.70	14.14	51.06	0	0.03	0.792
E 8			7.83	43.74	1.55	0.017	0.35	19.50	28.20	51.00	0.18	0.04	0.894
E 9			7.89	43.95	1.50	0.012	0.29	34.01	14.45	50.44	0.21	0.02	0.892
E10			7.46	44.00	1.86	0.060	0.90	0	30.05	51.90	15.90	0.15	0.548
E11			8.66	43.74	1.58	0.058	0.66	10.50	19.60	52.60	15.40	0.10	0.392
E12			7.23	43.27	1.42	0.065	0.53	20.20	9.70	53.50	14.70	0.12	0.606
E13			8.10	43.52	1.26	0.101	0.52	29.60	0.07	53.60	14.80	0.09	0.985
E14			7.74	44.79	0.88	0.043	0.27	39.10	0.09	45.50	14.60	0.03	1.368
E15			8.32	44.46	0.34	0.016	0.14	46.60	0.09	37.40	14.60	0.03	1.558
E16			8.02	43.14	0.55	0.015	0.15	38.00	10.00	36.70	14.30	0.05	1.516
E17			7.76	45.51	0.52	0.012	0.20	28.77	18.40	36.10	14.50	0.05	1.493
E18			8.43	45.20	1.20	0.018	0.37	19.98	18.75	43.60	15.15	0.08	0.650
E19			7.40	42.61	0.95	0.032	0.38	29.20	9.90	45.10	14.40	0.06	1.306
E20			7.90	44.21	0.92	0.023	0.42	44.20	0	48.80	7.60	0.06	0.894
E21			7.48	43.46	1.45	0.087	0.73	10.20	24.00	57.30	7.50	0.09	0.668
E22			7.74	44.59	0.47	0.012	0.16	29.30	22.80	40.60	7.40	0.05	1.145
E23			7.48	41.11	0.92	0.045	0.55	21.20	22.50	48.80	7.40	0.06	1.033
E24			7.95	43.86	1.37	0.094	0.68	22.70	11.60	58.20	7.60	0.07	0.849
E25			8.01	43.59	0.72	0.016	0.12	41.40	10.30	41.20	7.20	0.04	1.411
E26			7.77	43.30	1.08	0.088	0.48	16.00	13.50	48.50	22.40	0.04	0.508
E27			7.93	43.25	0.77	0.037	0.25	39.20	0	40.50	21.40	0.05	1.011
E28	1598	1.5	7.50	44.63	2.43	0.042	0.30	23.14	11.95	43.95	17.41	0.17	0.366
E29			7.98	43.82	1.69	0.017	0.22	33.45	19.99	37.91	16.29	0.12	0.569
E30			8.45	44.65	0.44	0.016	0.10	40.84	10.46	31.86	15.07	0.16	0.630
E31			7.43	43.22	2.90	0.037	0.62	12.12	23.51	42.86	17.52	0.19	0.391
E32			8.11	43.84	1.57	0.021	0.13	19.73	27.21	35.53	15.88	0.13	0.675
E33			8.38	44.44	0.84	0.013	0.10	31.01	20.58	31.75	15.75	0.11	0.843
E34			7.52	44.04	2.24	0.031	0.23	39.16	0	42.30	16.34	0.07	0.683
E35			8.07	44.75	1.04	0.019	0.18	46.21	0	36.28	15.04	0.06	1.078
E36			7.78	44.10	2.01	0.036	0.27	27.76	11.23	43.26	15.98	0.09	0.521
E37			7.97	44.34	1.27	0.026	0.13	36.81	10.77	35.32	15.31	0.09	0.971
E38			7.73	44.39	2.01	0.043	0.28	16.79	21.95	43.03	16.04	0.10	0.732
E39			7.90	44.82	1.56	0.017	0.12	26.92	20.97	34.60	15.66	0.09	1.000
E40		1	7.79	44.14	1.74	0.048	0.38	27.20	10.93	44.21	15.57	0.14	0.725
E41		2	7.67	43.51	2.29	0.036	0.21	28.76	11.89	40.87	16.73	0.10	1.047

とおりである。

4. 考 察

4.1 本反応系における成分分配反応

本実験条件下において、S を添加した炭素飽和溶融フェロクロムとスラグ間において起こると考えられる諸反応は、分子論的に表示すれば(1)～(8)式のようなのである。なお、スラグに Cr₂O₃ を添加したが、強還元性雰囲気下ではスラグ中の Cr は Cr²⁺ として存在するとされているので¹¹⁾¹²⁾²⁰⁾²¹⁾、CrO として表示した。



ここで、MO: 塩基性酸化物。

上記のうち反応(2)の平衡は著しく右側に偏っており、したがって反応(2)、(4)および(5)の平衡を検討するのはあまり意味がない。Cr および S のメタル-スラグ間分配は、それぞれ反応(1)および(7)の平衡関係によって決められるはずである。しかし本実験の測定時間内では前述のように反応(3)が進行中であるため、Cr および S のメタル-スラグ間分配はそれぞれ反応(6)、(8)によって規定され、したがって反応(1)および(7)は平衡に到達していない。すなわち、反応系の酸素ポテンシャルは反応(3)の進行にともなうて徐々に低下しているが、このような状況下でも反応(6)および(8)が擬平衡の状態に到達し得ることは前述したとおりである。そこで、本研究ではメタル-スラグ間の Cr および S 分配を OELSEN ら²²⁾と同様に次式で定義される反応(6)および(8)についての分配比を用いて検討することとした。

$$K'_{\text{Cr-Si}} = (\% \text{Cr}) [\% \text{Si}]^{1/2} / [\% \text{Cr}] \quad \cdots \cdots (9)$$

$$K'_{\text{S-Si}} = [\% \text{S}] [\% \text{Si}]^{1/2} / (\% \text{S}) \quad \cdots \cdots (10)$$

ここで、[] および () はそれぞれメタル相、スラグ相中の成分を示し、濃度は質量パーセントを用いた。

4.2 クロム分配

前述のように、高 Cr の炭素飽和溶鉄とスラグ間の Cr 分配については、前田らの研究¹⁴⁾¹⁵⁾しか見当たらない。彼らの 1500°C における (%Cr) の測定結果は本研究の結果と近似する。しかし同氏らが溶融メタル相を

共存させずにスラグ中の (CrO) の固体炭素による還元平衡を CO 雰囲気中 1500°C にて測定した結果²¹⁾は (%Cr)=0.002~0.025% であり、本研究より低温であるにもかかわらず著しく低い値である。これは本研究の測定時間内では反応系の酸素ポテンシャルは反応(3)の進行の程度によって規定されており、したがって反応(6)の擬平衡の状態は保たれているとはいえ、反応(1)は平衡に到達していないためである。

反応(6)についての分配比 $K'_{\text{Cr-Si}}$ はメタル-スラグ間の Mn および S 分配の場合²²⁾と同様に一定温度ではスラグ組成のみの関数として整理できると推定される。本研究ではスラグ組成としてモル率を用い、さらに同じ塩基性成分 (CaO, MgO)、酸性成分でも、それぞれの $K'_{\text{Cr-Si}}$ に及ぼす影響が相違することを考慮して、次の一般式が成り立つものと仮定した。

$$\log K'_{\text{Cr-Si}} = \alpha \sum K_i N_i + \beta \quad \cdots \cdots (11)$$

ここで、 α, β : 定数、 K_i : 各成分のライム当量係数、 N_i : 各成分のモル分率。

実験データの多い 1550°C の場合について、(11)式にしたがって試行錯誤法により解析し、最も相関係数 R が大きく標準偏差 σ が小さい各 K_i 値を決定し、次式を得た。

$$\log K'_{\text{Cr-Si}} = -2.45 \sum K_i N_i - 2.40 \quad \cdots \cdots (12a)$$

ここで、 $\sum K_i N_i = N_{\text{CaO}} + 0.5 N_{\text{MgO}} - 0.1 N_{\text{Al}_2\text{O}_3} - N_{\text{SiO}_2}$ 。

上式にしたがって全実験データをプロットした結果を Fig. 3 に示す。(12a)式は図中の直線(a)であり、 $R=0.93$, $\sigma=0.13$ とかなり良好な相関関係が成り立つ。なお、図中の 1~5 の数字を付した黒丸印は 1550°C

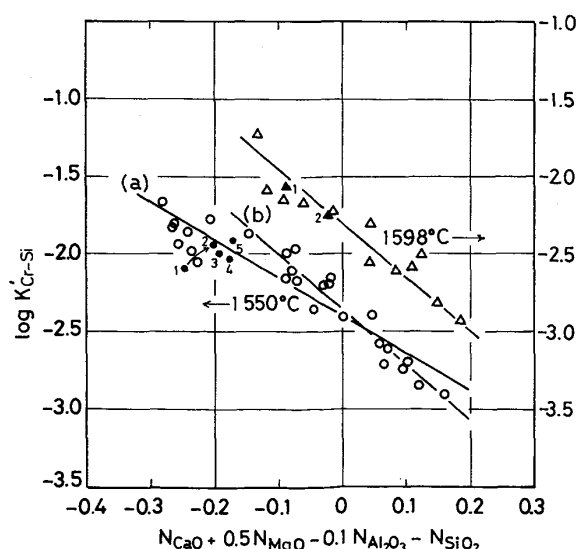


Fig. 3. Plot of the $\log K'_{\text{Cr-Si}}$ against $(N_{\text{CaO}} + 0.5N_{\text{MgO}} - 0.1N_{\text{Al}_2\text{O}_3} - N_{\text{SiO}_2})$ at 1550 and 1598°C.

にてそれぞれ 1~5 h の各時間溶解後のデータであり、2 h 以後のデータは回帰直線(a)の近傍に分布するので前述したように反応(6)が擬平衡状態に達したと見なせることを示す。また、黒三角印は 1598°C にて 1 h および 2 h 溶解後のデータで、この温度では 1 h でも擬平衡の状態に達することを示す。

Fig. 3 において 1550°C のプロットは全体としてわん曲しているの、 $\sum K_i N_i > -0.1$ の範囲のデータについて再度上記と同様の方法で回帰直線を求めた結果は(b)線であり、次式で表される。

$$\log K'_{\text{Cr-Si}} = -3.59 \sum K_i N_i - 2.36 \quad \dots\dots (12b)$$

この式の各 K_i 値は(12a)式と同じであるが、その相関は(12a)式より良好である ($R=0.95$, $\sigma=0.087$)。なお、 $\log K'_{\text{Cr-Si}}$ 対 $\sum K_i N_i$ のプロットが $\sum K_i N_i$ が小さくなると(12b)の関係から低値側にずれる原因は十分解明できないが、酸化クロムの両性的挙動およびメタル組成の影響などが考えられる。

1598°C のデータについては、回帰線の勾配は(12b)式と同一であるとして切片だけを決定し、次にその切片値と(12b)式の切片値を用いて温度依存項を決定し、次式を導いた。

$$\log K'_{\text{Cr-Si}} = -3.59 \sum K_i N_i - 4260/T - 0.02 \quad \dots\dots (13)$$

Cr の分配比 $L_{\text{Cr}} (= (\% \text{Cr}) / [\% \text{Cr}])$ の式は(13)式を変形して次のように導かれる。

$$\log L_{\text{Cr}} = -3.59 \sum K_i N_i - 0.5 \log [\% \text{Si}] - 4260/T - 0.02 \quad \dots\dots (14)$$

4.3 硫黄分配

OELSEN ら²²⁾は 1550°C において炭素飽和溶鉄と高炉スラグ間の硫黄分配を反応(8)に基づいて解析し、 $[\% \text{Si}]$ が 0.01~6.5% とかなり広範囲に変化しているにもかかわらず、スラグ組成との間に次の関係が成り立つことを報告している。

$$\log K'_{\text{S-Si}} = -2.00 B + 0.92 \quad \dots\dots (15)$$

ここで、 $B = \{(\% \text{CaO}) + (\% \text{MgO})\} / (\% \text{SiO}_2)$ 。

そこで、炭素飽和 Cr-Fe-C 合金の場合にも $\log K'_{\text{S-Si}}$ がスラグ組成のみの関数であり、(11)式の関係が成り立つものとして、試行錯誤法により解析した。その結果、1550°C においては次式が導かれた。

$$\log K'_{\text{S-Si}} = -3.69 \sum K_i N_i - 1.75 \quad \dots\dots (16)$$

ここで、 $\sum K_i N_i = N_{\text{CaO}} + 0.6 N_{\text{MgO}} - 0.3 N_{\text{Al}_2\text{O}_3} - N_{\text{SiO}_2}$ 。

上式にしたがつて全実験データをプロットした結果を Fig. 4 に示す。図中の 1~5 の数字を付した黒丸印は 1550°C にてそれぞれ 1~5 h の各時間溶解後、1, 2 の数字を付した黒三角印は 1598°C にてそれぞれ 1 h お

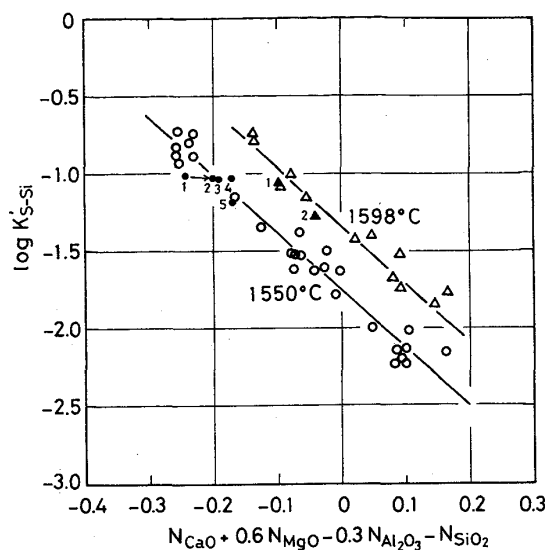


Fig. 4. Plot of the $\log K'_{\text{S-Si}}$ against $(N_{\text{CaO}} + 0.6N_{\text{MgO}} - 0.3N_{\text{Al}_2\text{O}_3} - N_{\text{SiO}_2})$ at 1550 and 1598°C.

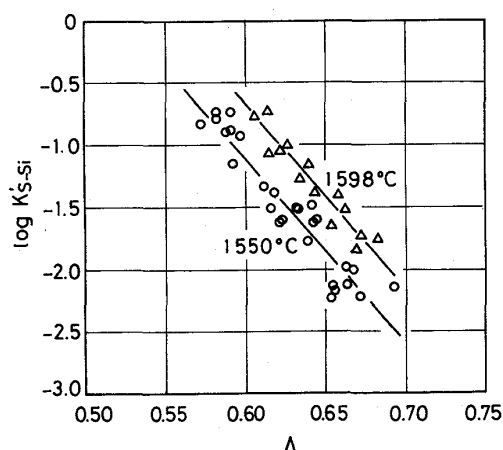


Fig. 5. Plot of the $\log K'_{\text{S-Si}}$ against optical basicity of slag at 1550 and 1598°C.

よび 2 h 溶解後のデータであり、これより 1550°C では 2 h 以後、1598°C では 1 h 以後は反応(8)が擬平衡の状態に達したとみなすことができる。図示されるように(16)式は本実験で用いた全スラグについて良好な相関関係が成り立ち (1550°C では $R=0.98$, $\sigma=0.10$), $\log K'_{\text{Cr-Si}}$ の場合のようにわん曲を示さない。

1598°C の場合はデータ数が少ないので、(16)式の勾配を用いて切片のみを決定し、温度依存項を含む次式を導いた。

$$\log K'_{\text{S-Si}} = -3.69 \sum K_i N_i - 29840/T + 14.62 \quad \dots\dots (17)$$

一方、スラグの Sulphide capacity ($C_S = (\% \text{S}) P_{\text{O}_2}^{1/2} / P_{\text{S}_2}^{1/2}$)²³⁾ と光学塩基度 (Λ)²⁴⁾²⁵⁾ との間には良好な相関関係が成り立つことが知られている^{25)~28)}。 $[\% \text{Si}]$ が

反応系の酸素ポテンシャルを規定することを考慮すると、 K'_{S-Si} は C_S にある程度対応する値と考えられるので、同様に $\log K'_{S-Si}$ と Δ の関係を検討した。その結果は Fig. 5 に示されるように比較的良好な相関を示し (1550°C では $R=0.95$, $\sigma=0.16$)、次式が導かれた。

$$\log K'_{S-Si} = -14.9 \Delta - 31270/T + 24.96 \quad (18)$$

硫黄の分配比 ($L_S = (\%S)/(\%Si)$) については、(17) および(18)式を変形することにより次の各式が導かれた。

$$\log L_S = 3.69 \sum K_i N_i + 0.5 \log [\%Si] + 29840/T - 14.62 \quad (19)$$

$$\log L_S = 14.9 \Delta + 0.5 \log [\%Si] + 31270/T - 24.96 \quad (20)$$

4.4 C_S の実験式との比較

上記各式の妥当性を検討するため、各スラグ成分の K_i 値および実験式の係数を $\log C_S$ の実験についての従来の解析結果²⁵⁾²⁶⁾²⁸⁾と比較して Table 4 に示す。ただし、KALYANRAM ら³⁰⁾³¹⁾のデータについての $\log C_S$ の実験式(II)は本研究において解析した結果である。

K_i 値はスラグ系およびその組成範囲が相違すると変化し、とくに (SiO₂) および (Al₂O₃) 濃度の影響が大きい。すなわち、(SiO₂) 濃度が増加し相対的に (Al₂O₃) 濃度が低下すると、 K_{MgO} は 0.1 から 0.7 まで増加し、 $K_{Al_2O_3}$ は -1.0 から -0.3 まで変化する。本研究のスラグは KALYANRAM らが用いた 4 元系のスラグと組成が比較的類似するので、両者の K_{MgO} および $K_{Al_2O_3}$ を比

較すると、本研究の方がいずれもいくぶん高い値である。この原因は上記の傾向から推定すると本研究のスラグの方が (Al₂O₃) 濃度が低く (SiO₂) 濃度が高いデータが多いためと考えられる。なお両者の実験式の勾配 α は、 $\log C_S$ と $\log K'_{S-Si}$ とは逆比例の関係にあるので符号は逆であるが、絶対値は良く一致する。

一方、 Δ を用いた実験式の勾配を見ると、種々のスラグ系についての多数のデータを解析した結果は $\alpha \approx 12$ である²⁵⁾²⁶⁾。しかし、スラグ系別に解析すると α は相互に相違し、CaO-MgO-Al₂O₃ 系スラグでは 12 より著しく高く、CaO-MgO-SiO₂ 系ではいくぶん低い値である。CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 4 元系スラグの α は本研究の結果も含めて良く一致し、スラグの組成範囲がかなり相違してもほとんど変化しない。

以上より、 K'_{S-Si} は少なくとも $[\%Si] < 5\%$ の場合は C_S と同様に一定温度ではスラグ組成のみの関数と見なすことができ、したがって、本研究で導き出した各実験式はかなりの精度で適用可能と考えられる。ただし、 $[\%Cr]$ が本研究のレベルより大幅に変化した場合については未検討で、今後の検討課題である。なお、 K'_{Cr-Si} の実験式についての各成分の K_i 値は K'_{S-Si} の実験式のそれとはかなり相違するので、 K'_{Cr-Si} が一定温度ではスラグ組成のみの関数とすることにはいくぶん問題がありそうである。そのため、その実験式の適用可能なスラグ組成範囲も限定されることは前述したとおりである。

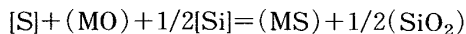
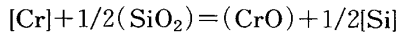
Table 4. Comparison of the experimental equations derived in the present study with those of sulphide capacity derived from the data of other investigators.

Investigator (Temperature)	Slag composition (wt%)				K_i			I		II		Remarks
	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	α	β	α	β	
This study (1550, 1598°C)	0~55	0~31	0~22	36~57	0.6	-0.3	-1.0	-3.69	-29840/T +14.62	-14.86	-31270/T +24.96	$\log K'_{S-Si}$
					0.5	-0.1	-1.0	-3.59	-4260/T -0.02	—	—	$\log K'_{Cr-Si}$
KALYANRAM and BELL ³¹⁾ (1500°C)	36~52	1.5~10	43~57	—	0.2	-1.0	—	3.94	-3.78	19.70	-17.57	$\log C_S$
KALYANRAM et al. ³⁰⁾ (1500°C)	11~48	4~26	—	38~65	0.7	—	-0.8	4.73	-4.84	11.48	-11.53	$\log C_S$
	20~52	—	3~30	32~68	—	-0.5	-1.0	3.36	-4.09	13.03	-12.63	
	17~44	5~15	8~19	30~65	0.5	-0.5	-1.0	3.66	-4.04	14.68	-13.59	
CAMERON et al. ³²⁾ (1550°C)	35~57	—	16~59	2~34	—	-0.8	-1.0	3.38	-4.03	—	—	$\log C_S$
TSAO and KATAYAMA ²⁸⁾²⁹⁾ (1575, 1600, 1650°C)	26~51	7~17	22~57	0~18	0.1	-0.8	-1.0	3.44	-9894/T +2.05	14.20	-9894/T -7.55	$\log C_S$
DUFFY et al. ²⁵⁾ (1500°C)	130 data from KALYANRAM et al. ³⁰⁾³¹⁾				—			—		12.0	-11.9	$\log C_S$
SOSINSKY and SOMMERVILLE ²⁶⁾ (1500°C)	183 data from THEMSELVES and KALYANRAM et al. ³⁰⁾³¹⁾				—			—		12.6	-12.3	$\log C_S$

$$I: \log C_S \text{ (or } K') = \alpha \sum K_i N_i + \beta \quad II: \log C_S \text{ (or } K'_{S-Si}) = \alpha \Delta + \beta$$

5. 結 言

炭素飽和 Cr-Fe-C 合金と CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラグ間のクロムおよび硫黄分配を 1550°C および 1598°C において測定した。スラグ中の SiO₂ の還元は著しく遅く、本研究の測定時間内では平衡に到達しないが、クロムおよび硫黄に関しては次の各反応が擬平衡の状態を保つことを見出した。



これらの反応に基づいてクロムおよび硫黄のメタル-スラグ間分配を解析し、次の各実験式を導いた。

$$\begin{aligned} \log [\% \text{Cr}] \cdot [\% \text{Si}]^{1/2} / [\% \text{Cr}] &= -3.59(N_{\text{CaO}} \\ &+ 0.5 N_{\text{MgO}} - 0.1 N_{\text{Al}_2\text{O}_3} - N_{\text{SiO}_2}) - 4260/T - 0.02 \\ \log [\% \text{S}] \cdot [\% \text{Si}]^{1/2} / (\% \text{S}) &= -3.69(N_{\text{CaO}} \\ &+ 0.6 N_{\text{MgO}} - 0.3 N_{\text{Al}_2\text{O}_3} - N_{\text{SiO}_2}) - 29840/T - 14.62 \\ \log [\% \text{S}] \cdot [\% \text{Si}]^{1/2} / (\% \text{S}) &= -14.9\Delta - 31270/T + 24.96 \end{aligned}$$

また、従来報告されている Sulphide capacity の実験式と比較することにより、上記の各実験式の妥当性を検討した。

おわりに、本研究の試料の分析に協力された室蘭工大鎌田隆吉氏に謝意を表する。

文 献

- 1) 角戸三男, 稲谷稔宏, 高田至康, 片山英司, 浜田尚夫, 槌谷暢男: 鉄と鋼, **69** (1983), S12
- 2) 片山英司, 高田至康, 角戸三男, 稲谷稔宏, 浜田尚夫, 槌谷暢男: 鉄と鋼, **69** (1983), S14
- 3) 高田至康, 片山英司, 角戸三男, 稲谷稔宏, 浜田尚夫, 槌谷暢男: 鉄と鋼, **69** (1983), S837, S838
- 4) 福島 勤, 川崎 清, 佐々木貞行: 鉄と鋼, **69** (1983), S834, S835
- 5) 桑原正年, 片山裕之, 石川英毅, 藤田正樹, 佐々木俊明: 鉄と鋼, **70** (1984), S116
- 6) 榎戸恒夫, 片山裕之, 桑原正年, 藤田正樹, 佐々木俊明: 鉄と鋼, **70** (1984), S117
- 7) 桑原正年, 斉藤 力, 片山裕之, 石川英毅, 藤田正樹: 鉄と鋼, **70** (1984), S118
- 8) 梶岡博幸, 石川英毅, 片山裕之, 桑原正年, 藤田正樹: 鉄と鋼, **71** (1985), S922
- 9) 平田 浩, 片山裕之, 瀧 保成: 鉄と鋼, **72** (1986), S114
- 10) 松尾充高, 平田 浩, 片山裕之, 石川英毅, 梶岡博幸, 徳光直樹: 鉄と鋼, **72** (1986), S970
- 11) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch, **21** (1935), p. 231
- 12) C. W. MCCOY and W. O. PHILBROOK: Trans. Metall. Soc. AIME, **212** (1958), p. 226
- 13) 新美稔生, 松下幸雄, 金森九郎: 鉄と鋼, **4** (1955), p. 1075
- 14) 前田正史, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, **62** (1976), S520
- 15) 前田正史, 名井 肇, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, **64** (1978), S597
- 16) N. R. GRIFFING, W. D. FORGENG and G. W. HEALY: Trans. Metall. Soc. AIME, **224** (1962), p. 148
- 17) 鉄鋼分析化学全書 8 巻 (日本学術振興会製鋼第 19 委員会編) (1963), p. 204 [日刊工業新聞社]
- 18) たとえば, J. R. RAWLING and J. F. ELLIOTT: Trans. AIME, **233** (1965), p. 1539
- 19) Y. KAWAI and K. MORI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **13** (1973), p. 303
- 20) 大谷正康: 鉄と鋼, **42** (1956), p. 1095
- 21) 前田正史, 佐野信雄: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 759
- 22) W. OELSEN, H. G. SCHUBERT and K. KLEIN: Arch. Eisenhüttenwes., **38** (1967), p. 675
- 23) F. D. RICHARDSON and C. J. B. FINCHAM: J. Iron Steel Inst., **178** (1954), p. 4
- 24) J. A. DUFFY and M. D. INGRAM: J. Inorg. Nuclear Chem., **37** (1975), p. 1203
- 25) J. A. DUFFY, M. D. INGRAM and I. D. SOMMERVILLE: J. Chem. Soc., Farad. Trans., **1**, **74** (1978), p. 1410
- 26) D. J. SOSINSKY and I. D. SOMMERVILLE: Metall. Trans. B, **17** (1986), p. 331
- 27) 井上 亮, 水渡英昭, 大谷正康: 東北大学選研彙報, **42** (1986), p. 25
- 28) T. TSAO and H. G. KATAYAMA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **26** (1986), p. 717
- 29) 曹 定, 片山 博: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1293
- 30) M. R. KALYANRAM, T. G. MACFARLANE and H. B. BELL: J. Iron Steel Inst., **195** (1960), p. 58
- 31) M. R. KALYANRAM and H. B. BELL: Trans. Brit. Ceram. Soc., **60** (1961), p. 135
- 32) J. CAMERON, T. B. GIBBONS and J. TAYLOR: J. Iron Steel Inst., **204** (1966), p. 1223