

CaO 飽和 CaO-Al₂O₃-Fe₂O 系スラグと
溶鉄間の O, P, S 分配平衡萬谷志郎*・日野光元*・佐藤 淳*²・寺山 統*³O, P and S Distribution Equilibria between Liquid Iron
and CaO-Al₂O₃-Fe₂O Slag Saturated with CaO

Shiro BAN-YA, Mitsutaka HINO, Atsushi SATO and Osamu TERAYAMA

Synopsis:

Equilibrium oxygen, phosphorus and sulphur distribution between liquid iron and CaO-Al₂O₃-Fe₂O slag saturated with CaO has been studied at the temperature range from 1550 to 1650°C in order to know the applicability of the slag to secondary refining of steel and the approximate validity of the regular solution model for the aluminate slag.

As the results, it is guessed that CaO saturated CaO-Al₂O₃-Fe₂O slag would be useful the secondary refining of steel. It was confirmed that regular solution model was satisfied for oxygen distribution between liquid iron and aluminate slag as well as that between liquid iron and silicate or phosphate slag in our previous work. Sulphur distribution ratio and sulphide capacity of the aluminate slag were determined as the function of slag composition and temperature.

Key words: secondary steelmaking; ladle metallurgy; slag; physical chemistry; oxygen distribution; dephosphorization; desulphurization; aluminate slag; sulphide capacity; regular solution model.

1. 緒 言

CaO-Al₂O₃ 系を主成分とするスラグは従来 ESR 法に使用されている以外、金属製錬であまり問題とされていなかったため、その熱力学的性質に関する十分な研究は行われていない。しかし最近に至り LF 法などの溶鋼の 2 次精錬用スラグとして注目されるようになった。

著者らは CaO-Al₂O₃ 系スラグを積極的に金属精錬に应用することを目標に、本系スラグの酸化性および還元性での精錬特性を研究することを目的として、前報ではまず CaO-Al₂O₃-Fe₂O_x 系フラックスによる溶銑処理について報告した¹⁾。本報ではこれに引き続き CaO-Al₂O₃-Fe₂O 系フラックスによる溶鋼処理について研究した。すなわち CaO-Al₂O₃-Fe₂O 系フラックスを出鋼処理に使用することを目標に CaO 飽和 CaO-Al₂O₃-Fe₂O 系スラグと溶鉄間の酸素、りん、硫黄の分配平衡を測定し、従来製鋼過程で使用されている 2CaO·SiO₂ 飽和系スラグや、予備処理した溶銑を製錬する際、転炉

で生成する MgO 飽和系スラグでのこれらの元素の分配平衡値の報告値と比較検討した。

2. 実験方法

CaO るつばを用いて Ar 雰囲気下、るつば型に加工した鉄 15 g と、その中に充填した CaO-Al₂O₃-Fe₂O 系合成スラグ 10 g を溶解し、1550-1650°C でスラグ-メタル間の分配平衡を測定した。本研究では酸素、りん、硫黄の分配を同時に測定するため全試料中りん、硫黄共に 0.1-0.9 mass% となるように Fe-P、Fe-S 合金を添加した。平衡到達後試料を水中、次いで He を吹き付けて急冷し、スラグは粉碎し磁選後、Fe²⁺、T. Fe、CaO、Al₂O₃、P₂O₅、S を、鉄は O、P、S につき分析した。

3. 実験結果

実験結果を整理し Table 1 に示す。熔融ウスタイトは FeO と Fe₂O₃ の混合均一融体であるので、鉄と平衡する熔融酸化鉄を Fe₂O で表示し、 $N_{Fe_2O} = N_{FeO} +$

平成元年 10 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 7 月 23 日受付 (Received July 23, 1990)

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

*² 東北大学大学院 (Graduate School, Tohoku University)

*³ 東北大学大学院 (現: 日新製鋼(株)) (Graduate School, Tohoku University, Now Nisshin Steel Co., Ltd.)

Table 1. Experimental results for the equilibria between liquid iron and FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-CaO slag saturated with CaO.

Run No.	Temp. (°C)	In slag (mass%)						In metal (mass%)		
		FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S	P	S	O
CA101	1601	5.47	1.24	52.67	38.13	0.3284	0.154	0.0120	0.026	0.0179
CA102	1598	22.41	13.18	45.09	17.66		0.179		0.017	0.0535
CA201	1601	9.28	2.83	53.13	32.44	0.5394	0.214	0.0060	0.035	0.0275
CA202	1601	11.09	5.26	51.28	29.78	0.3168	0.134	0.0016	0.037	0.0356
CA203	1603	15.86	6.58	50.58	25.05	0.3575	0.167	0.0017	0.028	0.0448
CA204	1601	20.83	10.83	47.42	18.09	0.3611	0.181	0.0004	0.024	0.0521
FC201	1600	27.70	11.89	46.35	11.59	0.3520	0.175	0.0006	0.021	0.0584
FC202	1597	33.57	13.99	42.12	8.40	0.3142	0.172	0.0002	0.018	0.0666
FC203	1600	33.64	15.20	43.63	5.25	0.3065	0.168	0.0002	0.017	0.0694
CAT01	1602	21.92	16.63	45.40	16.48	0.4327	0.211	0.0006	0.029	0.0541
CAT02	1602	21.25	12.73	49.10	14.26					0.0542
CA301	1603	2.63	0.19	53.69	39.89	0.2418	0.181	0.0580	0.017	0.0087
FC301	1604	43.64	12.91	41.71	0.43		0.192		0.017	0.0770
CA401	1600	4.79	1.01	53.58	35.63	0.4165	0.216	0.0275	0.029	0.0165
FC401	1600	38.77	13.86	43.52	2.30	0.4959	0.237	0.0008	0.021	0.0713
FC402	1601	40.00	12.78	39.23	2.67	0.5014	0.241	0.0007	0.020	0.0768
SH101	1654	3.71	0.42	56.84	35.71	2.3081	0.920	0.4648	0.083	0.0150
SH103	1654	20.69	3.17	51.99	17.92	2.9425	0.896	0.0126	0.129	0.0555
SH104	1652	26.21	8.98	49.13	11.50	2.9552	1.067	0.0062	0.111	0.0690
SL101	1548	2.67	0.76	56.14	37.35	2.1138	1.364	0.5017	0.079	0.0077
SL201	1549	1.61	0.23	55.19	39.65	2.5048	1.079	1.8766	0.040	0.0039
L300	1545	2.36	0.39	56.69	40.34	0.5629	0.862	0.1973	0.072	0.0051
L301	1547	3.74	0.16	55.64	38.25	1.3480	0.944	0.1296	0.107	0.0069
L302	1549	12.01	3.25	54.47	30.36	1.5259	0.986	0.0093	0.158	0.0242
L303	1538	18.59	3.92	51.69	23.61	1.4744	0.899	0.0047	0.145	0.0315
L304	1555	25.15	7.22	49.27	17.78	1.3705	0.952	0.0026	0.125	0.0448
L305	1551	35.25	7.72	45.27	10.96	1.6423	0.958	0.0022	0.096	0.0530
L306	1554	40.14	11.61	37.11	5.10	1.5949	1.027	0.0011	0.084	0.0612
L307	1548	47.49	13.02	38.61	0.00	1.5678	1.029	0.0021	0.083	0.0624
H300	1645	2.78	0.00	58.31	36.81	0.5744	0.802	0.2766	0.075	0.0127
H301	1649	10.19	0.93	53.35	30.35	1.7682	1.010	0.0283	0.168	0.0267
H302	1651	15.10	3.60	55.46	24.06	1.4720	0.983	0.0085	0.154	0.0407
H303	1654	37.65	10.16	45.80	5.34	1.5302	1.083	0.0025	0.108	
H304	1654	45.79	9.49	42.61	0.00	1.5405	1.139	0.0021	0.092	

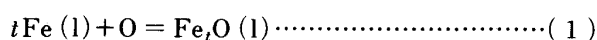
$N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ として処理した。N はモル分率を意味し、FeO 及び Fe₂O₃ はそれぞれ化学量論的組成の酸化鉄を表すこととする。

3.1 溶鉄と平衡する CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系スラグへの CaO 溶解度

本スラグ系はるつば材の CaO と平衡しているの、実験結果から本溶融スラグ中への CaO の溶解度が得られる。1550、1600、1650°C での本測定結果を Fig. 1 に示す。本系での CaO 溶解度は Al₂O₃ 濃度の増加に伴い増加する。Fig. 1 中には WRAPPELMEYER ら²⁾ による 1550、1600、1700°C での測定値も示したが本結果とは大略一致しており、本 3 元系の結果を CaO-Al₂O₃、CaO-Fe₂O₃ 各 2 元系へ外挿すると各 2 元系状態図³⁾ での CaO の溶解度に良く一致した。

3.2 CaO 飽和 CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系スラグと溶鉄間の酸素分配平衡

酸化鉄を含むスラグ-溶鉄間の酸素分配平衡は (1)-(3) 式で示される。



$$K_1 = a_{\text{Fe}_2\text{O}} / a_{\text{O}} \quad (2)$$

$$\Delta G^\circ_1 = -RT \ln K_1 = -28130 + 11.91 T^{(4)} (\text{cal}) \quad (3)$$

酸化鉄の活量基準状態は溶鉄と平衡する溶融酸化鉄であ

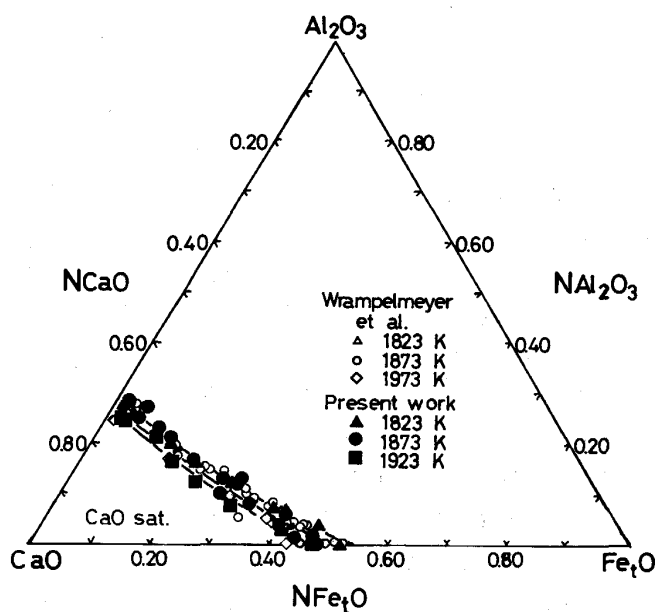


Fig. 1. Solubility of CaO in CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ slag equilibrated with liquid iron.

り、その濃度単位はモル分率である。酸素の活量は Henry 基準で、濃度単位は mass% である。

本論文では実用上の観点から、活量の代わりに濃度を採用し、(6) 式で酸素分配比を定義し結果を整理した。

$$L_0 \equiv N_{\text{Fe}_2\text{O}} / [\text{mass}\% \text{O}] \quad (4)$$

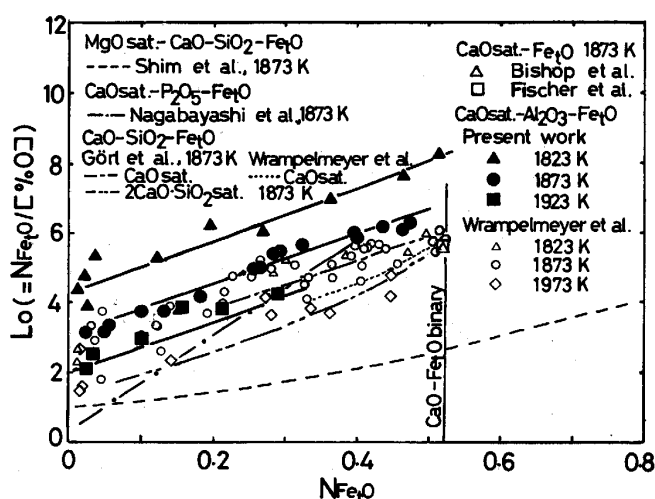


Fig. 2. Oxygen distribution ratio between CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ slag saturated with CaO and liquid iron, and the comparison of the ratios between aluminate, silicate or phosphate slag and liquid iron.

本研究で得られた CaO 飽和 CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系スラグと溶鉄間の酸素分配比 L_O と N_{FeO} の関係を Fig. 2 に示す。CaO 飽和線上での L_O は N_{FeO} の増加に伴いほぼ直線的に増加し、高温になるほど低下している。一方同様の条件で測定した WRAPPELMEYER ら²⁾ による結果は本結果より同一温度、同一 N_{FeO} でやや低 L_O 値を示している。

本研究における結果を、1600°C で CaO 飽和 CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 系珪酸塩スラグ²⁾⁵⁾、CaO 飽和 CaO-Fe₂O₃ 系スラグ⁶⁾⁷⁾、並びに CaO 飽和 CaO-P₂O₅-Fe₂O₃ 系りん酸塩スラグ⁸⁾、更には従来の製鋼スラグである 2CaO·SiO₂ 飽和 CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 系⁵⁾ や、予備処理溶鉄を製錬する際、転炉で生成する MgO 飽和 MgO-CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 系スラグ⁹⁾ と溶鉄間で測定した諸家の L_O 値と比較し Fig. 2 に示す。本研究で得た 1600°C での CaO 飽和 CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系スラグと溶鉄間酸素分配比 L_O を $N_{Al_2O_3} = 0$ へ外挿した CaO 飽和 CaO-Fe₂O₃ 系スラグでの L_O は、BISHOP ら⁶⁾、FISCHER ら⁷⁾ の結果と大略一致した。

Fig. 2 より、同一 Fe₂O₃ 濃度で比較すると L_O は MgO 飽和系、2CaO·SiO₂ 飽和系、CaO 飽和系珪酸塩スラグ、CaO 飽和系アルミネートスラグの順に大きくなり、この順に同一 Fe₂O₃ 濃度のスラグと平衡する溶鉄中の酸素濃度が低下することになる。また L_O の Fe₂O₃ 濃度依存性は異なるが、CaO 飽和系アルミネートスラグの L_O は CaO 飽和系りん酸塩スラグの L_O よりも大きいことがわかる。

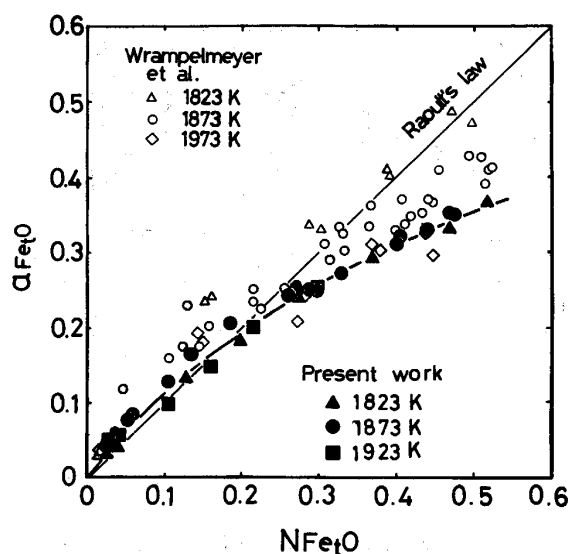


Fig. 3. Activity of Fe₂O₃ in CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ slag equilibrated with solid CaO and liquid iron.

3.3 溶鉄と平衡する CaO 飽和 CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系スラグ中酸化鉄の活量

スラグ中の酸化鉄の活量は TAYLOR ら¹⁰⁾ による溶鉄中の飽和酸素濃度の実測値を用いて (5) 式により求めた。

$$a_{FeO} = a_O / a_{O,sat} \dots \dots \dots (5)$$

ここで a_O は次式を用いて算出した。

$$\log f_O = (-1750/T + 0.76)[\text{mass}\%O]^{(4)} + 0.006 [\text{mass}\%P]^{(11)} - 0.17 [\text{mass}\%S]^{(12)} \dots \dots \dots (6)$$

また $a_{O,sat}$ は純溶融酸化鉄と平衡する溶鉄中の酸素活量で (7)、(8) 式で計算できる。

$$\log f_{O,sat} = (-1750/T + 0.76)[\text{mass}\%O]_{sat}^{(4)} \dots \dots \dots (7)$$

$$\log [\text{mass}\%O]_{sat} = -6320/T + 2.734^{(10)} \dots \dots (8)$$

本研究で得た酸化鉄の活量を Fig. 3 に示す。 a_{FeO} は温度の依存性はほとんど認められず、 N_{FeO} が 0.2 までは N_{FeO} が増加する時急激に増加し Raoult の法則よりわずかに正に偏倚しているが、 $N_{FeO} > 0.2$ では N_{FeO} が増加すると漸増し Raoult の法則より負に偏倚している。前述の WRAPPELMEYER ら²⁾ の結果では、 a_{FeO} の温度依存性は認められ同一 N_{FeO} で本結果よりやや高い値を示している。

3.4 CaO 飽和 CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系スラグと溶鉄間のりん分配平衡

本研究では、イオン説の立場から脱りん反応を定式化するために、反応生成物としてりん原子 1 個を含有する (PO_{2.5}) を仮定して、りん分配平衡式を表した¹³⁾¹⁴⁾。

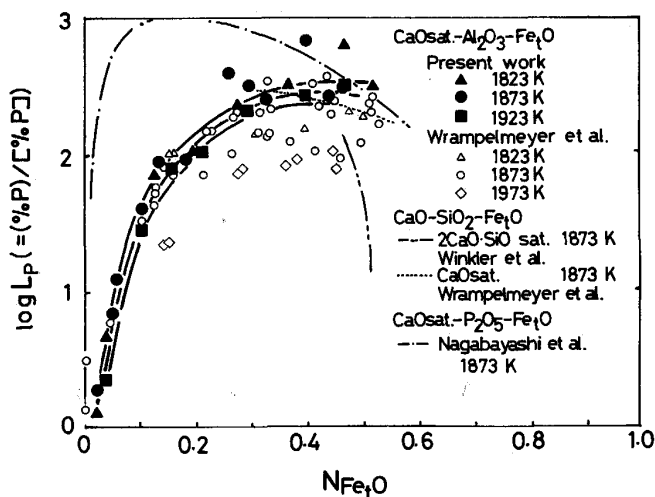


Fig. 4. Phosphorus distribution ratio between CaO-Al₂O₃-Fe₂O slag saturated with CaO and liquid iron, and the comparison of the ratios between aluminate, silicate or phosphate slag and liquid iron.

$$\underline{P} + 2.5 \underline{O} = (\text{PO}_{2.5})_{\text{in slag}} \quad \cdots \cdots (9)$$

(9)式から、濃度を mass% で表示した。見掛けのりん分配比 L_P は次式で定義できる。

$$\begin{aligned} L_P &= (\%P)/[\%P] \\ &= 0.44(\% \text{PO}_{2.5})/[\%P] = 0.44(\% \text{P}_2\text{O}_5)/[\%P] \end{aligned} \quad \cdots \cdots (10)$$

本研究で得られた CaO 飽和 CaO-Al₂O₃-Fe₂O 系スラグと溶鉄間のりん分配比 L_P と $N_{\text{Fe}_2\text{O}}$ の関係を Fig. 4 に示す。 L_P は、 $N_{\text{Fe}_2\text{O}} < 0.2$ までは $N_{\text{Fe}_2\text{O}}$ の増加と共に急激に増加し、 $N_{\text{Fe}_2\text{O}} > 0.2$ では $N_{\text{Fe}_2\text{O}}$ が増加してもほぼ一定値を示している。本研究結果によると 1600°C で L_P は $N_{\text{Fe}_2\text{O}} = 0.5$ で約 280 となり、 L_P は低温のほど大きな値となった。

本研究で得た L_P を同条件下で測定した Wrampelmeyer ら²⁾ による L_P 、1600°C で CaO 飽和、または 2CaO·SiO₂ 飽和 CaO-SiO₂-Fe₂O 系スラグでの Wrampelmeyer ら²⁾、Winkler ら¹⁵⁾ による値、並びに CaO 飽和 CaO-P₂O₅-Fe₂O 系りん酸塩スラグ¹³⁾¹⁴⁾ の値に比較して Fig. 4 中に示す。同図より本結果は Wrampelmeyer らによる結果とほぼ一致している。また同 $N_{\text{Fe}_2\text{O}}$ 濃度で比較すると、CaO 飽和珪酸塩スラグでの測定値とはほぼ一致するが、2CaO·SiO₂ 飽和珪酸塩スラグでの L_P 値より大きく、CaO 飽和 CaO-P₂O₅-Fe₂O りん酸塩スラグでの値より約 1 桁小さな値となっている。

3.5 CaO 飽和 CaO-Al₂O₃-Fe₂O 系スラグと溶鉄間の硫黄分配平衡

スラグ-メタル間の硫黄の分配平衡式はイオン式で示

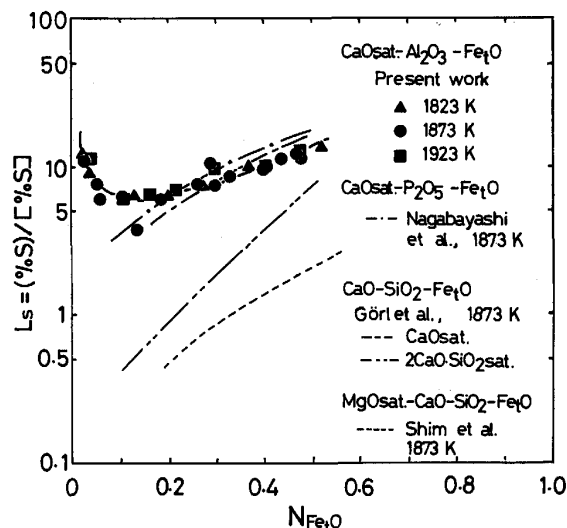


Fig. 5. Sulphur distribution ratio between CaO-Al₂O₃-Fe₂O slag saturated with CaO and liquid iron, and the comparison of the ratios between aluminate, silicate or phosphate slag and liquid iron.

せば次式のようなになる。

$$\underline{S} + (\text{O}^{2-}) = (\text{S}^{2-}) + \underline{\text{O}} \quad \cdots \cdots (11)$$

$$\begin{aligned} K_{11} &= a_{\text{S}^{2-}} \cdot a_{\text{O}} / (a_{\text{S}} \cdot a_{\text{O}^{2-}}) \\ &= f_{\text{S}^{2-}} \cdot (\%S) \cdot a_{\text{O}} / (f_{\text{S}} \cdot [\%S] \cdot a_{\text{O}^{2-}}) \quad \cdots \cdots (12) \end{aligned}$$

ここで a_{S} 、 a_{O} は溶鉄中硫黄と酸素の活量、 $a_{\text{S}^{2-}}$ 、 $a_{\text{O}^{2-}}$ はスラグ中硫黄と酸素のイオン活量である。しかしイオン活量を求めることは不可能なことから、次のような指標でスラグの脱硫力を示すことが行われてきた。

$$L_S = (\%S)/[\%S] = K_{11} \cdot \{f_{\text{S}} \cdot a_{\text{O}^{2-}} / (f_{\text{S}^{2-}} \cdot a_{\text{O}})\} \quad \cdots \cdots (13)$$

本研究で得た硫黄分配比 L_S と $N_{\text{Fe}_2\text{O}}$ の関係を Fig. 5 に示す。 L_S は、 $N_{\text{Fe}_2\text{O}} < 0.1$ までは $N_{\text{Fe}_2\text{O}}$ の増加と共に急激に減少し、 $N_{\text{Fe}_2\text{O}} \approx 0.1$ で最小値を示し、 $N_{\text{Fe}_2\text{O}} > 0.1$ では逆に $N_{\text{Fe}_2\text{O}}$ の増加に伴い直線的に増加している。本実験範囲内では L_S の温度依存性は認められなかった。

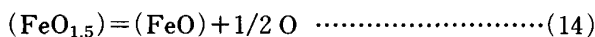
本研究で得られた CaO 飽和 CaO-Al₂O₃-Fe₂O 系スラグでの L_S を、1600°C で CaO 飽和並びに 2CaO·SiO₂ 飽和 CaO-SiO₂-Fe₂O 系スラグでの測定値⁵⁾、MgO 飽和 MgO-CaO-SiO₂-Fe₂O 系スラグでの測定値¹⁶⁾、更に CaO 飽和 CaO-P₂O₅-Fe₂O 系スラグでの測定値¹⁷⁾ に比較して Fig. 5 中に示す。Fig. 5 より本アルミネート系スラグでの結果は $N_{\text{Fe}_2\text{O}} > 0.1$ では CaO 飽和珪酸塩スラグと CaO 飽和りん酸塩スラグ系での結果とほぼ一致している。しかし 2CaO·SiO₂ 飽和や MgO 飽和珪酸塩スラグでの測定値より約 1 桁大きな値である。

4. 考 察

4.1 相互作用エネルギー値の検討

以上の実験結果で示したように、 L_S はさほどでもないが L_O 並びに L_P は温度に依存し、これら3者はいずれもスラグ組成に大きく依存している。これを定量的に扱うために、著者らがこれまで鉄珪酸塩系スラグ^{9)18)~23)}、並びに鉄りん酸塩系スラグ^{10)13)14)24)~26)}で整合性を確認してきた正則溶液モデル^{27)~29)}を本報では鉄アルミネート系スラグ-溶鉄間の酸素分配に適用を試みた。

スラグ中の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 平衡は本モデルでは化学反応を陽イオン1個当たりで表現するので次式のようになる。



$$\begin{aligned} \Delta G_{14}^{\circ} &= -RT \ln (a_{\text{FeO}} \cdot a_{\text{O}}^{1/2} / a_{\text{FeO}_{1.5}}) \\ &= -RT \ln \{ \gamma_{\text{FeO}} \cdot X_{\text{FeO}} \cdot a_{\text{O}}^{1/2} / (\gamma_{\text{FeO}_{1.5}} \cdot X_{\text{FeO}_{1.5}}) \} \\ &= 16422 - 13.15 T^9 \text{ (cal)} \quad \text{.....(15)} \end{aligned}$$

本モデルでは成分 i の活量係数 γ_i は次式で示される。

$$RT \ln \gamma_i = \sum_j \alpha_{ij} X_j^2 + \sum_j \sum_k (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}) X_j X_k \quad \text{.....(16)}$$

ここで X_i は陽イオン分率、 α_{ij} は O^{2-} 格子の空隙に配置している i 陽イオン- j 陽イオン間の相互作用エネルギー値である。また各成分の活量基準は正則溶液の仮定から推定された仮想的な化学量論組成の純液体に取っている。

本測定結果に本モデルを適用した。(16)式を(15)式に代入し、既知の α_{ij} ²³⁾²⁹⁾を用いると(17)式を得る。

$$\begin{aligned} &(\alpha_{\text{Al}^{3+}-\text{Fe}^{2+}} - \alpha_{\text{Al}^{3+}-\text{Fe}^{3+}}) X_{\text{AlO}_{1.5}} \\ &= 4460 (X_{\text{FeO}_{1.5}} - X_{\text{FeO}}) - 15400 X_{\text{CaO}} \\ &\quad - RT \ln (X_{\text{FeO}} \cdot a_{\text{O}}^{1/2} / X_{\text{FeO}_{1.5}}) \\ &\quad - 16422 + 13.15 T \equiv \text{YA (cal)} \quad \text{.....(17)} \end{aligned}$$

(17)式で右辺は実験条件と分析値から計算できる既知項で左辺は未知項である。本系で正則溶液の関係が成立すれば、YA と $X_{\text{AlO}_{1.5}}$ の間には原点を通る直線関係が成立する。この関係を図示したのが Fig. 6 である。本研究では実験条件の都合上、 $X_{\text{AlO}_{1.5}}$ の低い領域でしか測定できなかったが、Fig. 6 より YA と $X_{\text{AlO}_{1.5}}$ は図中に示した原点を通る直線に漸近する。この勾配から次の値を得た。

$$\alpha_{\text{Al}^{3+}-\text{Fe}^{2+}} - \alpha_{\text{Al}^{3+}-\text{Fe}^{3+}} = -8300 \text{ (cal)} \quad \text{.....(18)}$$

次にスラグ-溶鉄間の酸素分配平衡について考えると、本モデルでは次式で示される。



$$\Delta G_{19}^{\circ} = -RT \ln (a_{\text{O}} / a_{\text{FeO}})$$

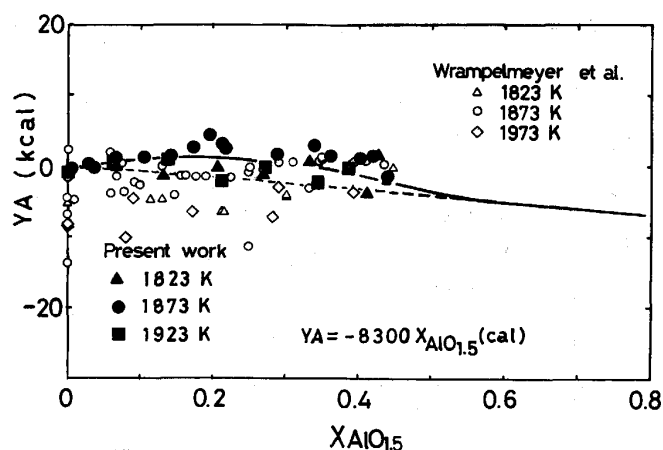


Fig. 6. Relation between YA and $X_{\text{AlO}_{1.5}}$ in CaO-Al₂O₃-FeO-Fe₂O₃ slag equilibrated with solid CaO and liquid iron.

$$\begin{aligned} &= -RT (\ln a_{\text{O}} - \ln X_{\text{FeO}}) + RT \ln \gamma_{\text{FeO}} \\ &= 30615 - 13.86 T^9 \text{ (cal)} \quad \text{.....(20)} \end{aligned}$$

(16)式を(20)式に代入し同様に整理すると(21)式を得る。

$$\begin{aligned} &\alpha_{\text{Al}^{3+}-\text{Fe}^{2+}} (1 + X_{\text{AlO}_{1.5}} / X_{\text{CaO}}) - \alpha_{\text{Al}^{3+}-\text{Ca}^{2+}} \\ &= \{ 4460 X_{\text{FeO}_{1.5}}^2 + 7500 X_{\text{CaO}}^2 \\ &\quad + 12760 X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{AlO}_{1.5}} \\ &\quad - 10940 X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{CaO}} + 22900 X_{\text{AlO}_{1.5}} X_{\text{CaO}} \\ &\quad + RT \ln (a_{\text{O}} / X_{\text{FeO}}) + 30615 - 13.86 T \} \\ &\quad / (X_{\text{AlO}_{1.5}} X_{\text{CaO}}) \equiv \text{YB (cal)} \quad \text{.....(21)} \end{aligned}$$

(21)式の関係を図示したのが Fig. 7 である。Fig. 7 より YB と $1 + X_{\text{AlO}_{1.5}} / X_{\text{CaO}}$ の関係は図中に示す直線に漸近している。この直線の勾配と切片から次の値を得た。

$$\alpha_{\text{Al}^{3+}-\text{Fe}^{2+}} = -5500 \text{ (cal)} \quad \text{.....(22)}$$

$$\alpha_{\text{Al}^{3+}-\text{Ca}^{2+}} = -32500 \text{ (cal)} \quad \text{.....(23)}$$

従って(18)、(22)式より次の値を得る。

$$\alpha_{\text{Al}^{3+}-\text{Fe}^{3+}} = +2800 \text{ (cal)} \quad \text{.....(24)}$$

4.2 正則溶液モデルによる CaO 飽和 CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系スラグ中の酸化鉄活量の算出

既報²³⁾²⁹⁾及び本報で求めた α_{ij} 値を用いれば(16)式により γ_{FeO} は算出可能である。本研究で対象とした CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系では(25)式となる。

$$\begin{aligned} &RT \ln \gamma_{\text{FeO}} \text{ (R. S.)} \\ &= -4460 X_{\text{FeO}_{1.5}}^2 - 7500 X_{\text{CaO}}^2 - 5500 X_{\text{AlO}_{1.5}}^2 \\ &\quad + 10940 X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{CaO}} - 12740 X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{AlO}_{1.5}} \\ &\quad + 19500 X_{\text{CaO}} X_{\text{AlO}_{1.5}} \text{ (cal)} \quad \text{.....(25)} \end{aligned}$$

しかし本モデルから算出される a_{FeO} は常用の非化学量論組成 Fe_2O の活量値とは異なるので、実測値の $a_{\text{Fe}_2\text{O}}$ と比較する場合、両活量基準の変換が必要である。これに対し著者らは次式を提出している¹⁹⁾。

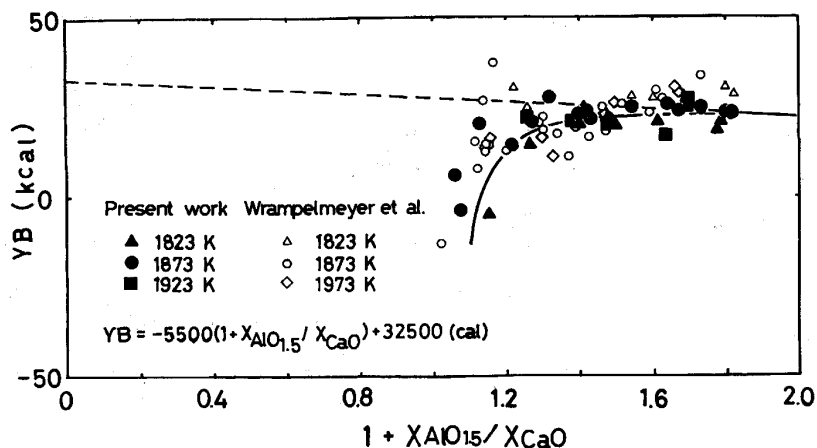


Fig. 7. Relation between YB and $1 + X_{AlO_{1.5}}/X_{CaO}$ in $CaO-Al_{2}O_{3}-FeO-FeO_{1.5}$ slag equilibrated with solid CaO and liquid iron.

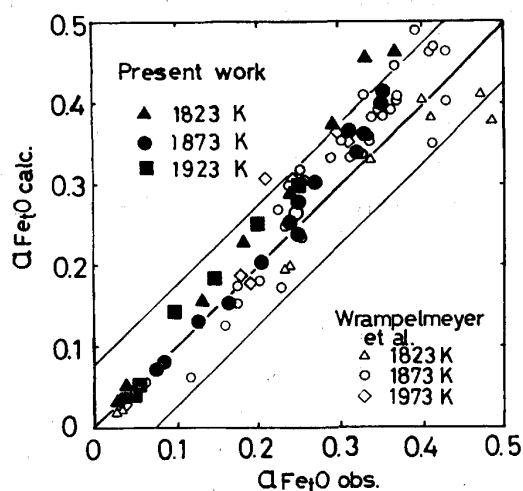


Fig. 8. Comparison of iron oxide activity observed with the calculated by regular solution model.

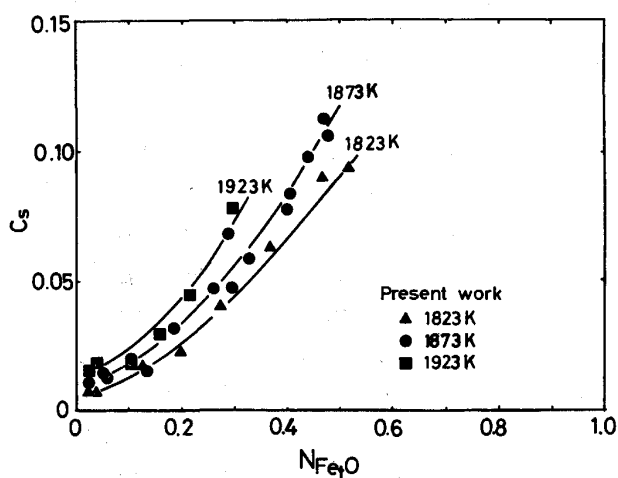
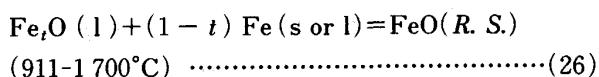


Fig. 9. Sulphide capacity of $CaO-Al_{2}O_{3}-Fe_{2}O_{3}$ slag equilibrated with solid CaO and liquid iron.



$$RT \ln a_{Fe_2O_3}(l) = RT \ln a_{FeO}(R. S.) - 2040 + 1.707 T(\text{cal}) \quad (27)$$

$$\log \gamma_{Fe_2O_3}(l) = \log \gamma_{FeO}(R. S.) + \log (X_{FeO}/N_{Fe_2O_3}) - 446/T + 0.373 \quad (28)$$

(28)式中の $\gamma_{FeO}(R. S.)$ を(16)式を用いて正則溶液モデルで算出し、(28)式から本研究で対象としたアルミネート系スラグについて $a_{Fe_2O_3}$ を算出し、測定結果と比較して Fig. 8 に示した。同図より実験誤差を考慮すれば両者は良く一致しているとみなせる。本実験で取り扱った酸化鉄濃度領域は、転炉工程後の出鋼処理工程としては十分網羅している領域である。

4.3 Sulphide capacity

RICHARDSON ら³⁰⁾ は L_S が温度、スラグ組成、系の酸素ポテンシャルの関数なので、(11)式と(29)-(32)式を組み合わせガス-スラグ間の硫黄分配平衡を示す(33)式

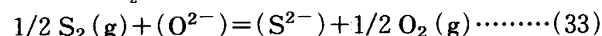
を得、これを展開した(34)式の Sulphide capacity, C_S を定義した。

$$O = 1/2 O_2(g) \quad (29)$$

$$\log \{P^{1/2}_{O_2}/a_O\} = -6070/T - 0.210^{(4)} \quad (30)$$

$$S = 1/2 S_2(g) \quad (31)$$

$$\log \{P^{1/2}_{S_2}/a_S\} = -6535/T + 0.964^{(4)} \quad (32)$$



$$C_S \equiv (\%S)(P_{O_2}/P_{S_2})^{1/2} = K_{33}(a_{O^{2-}})/(f_{S^{2-}}) \quad (34)$$

ここで K_{33} は(33)式の平衡定数である。

本研究で測定した CaO 飽和 $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ 系スラグと溶鉄間の硫黄分配値 L_S から C_S を算出して Fig. 9 に示した。 C_S は温度並びに $N_{Fe_2O_3}$ の増加と共に増加している。

ところで著者らは前報¹⁷⁾で多くの珪酸塩系、並びにりん酸塩系スラグで Sulphide capacity とスラグ組成との間に次の実験式が成立することを見出している。

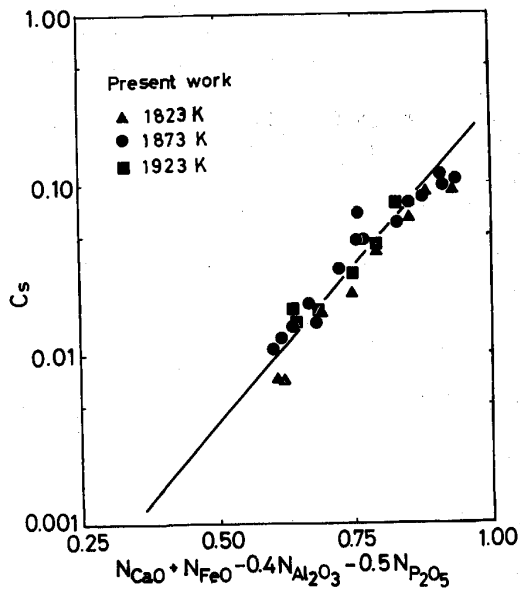


Fig. 10. Relation between basicity index and sulphide capacity.

$$\log C_S = -4.210 + 3.645 (BI) \quad (35)$$

ここで, (BI) は(36)式で与えられる塩基度指数である.

$$(BI) = N_{CaO} + N_{FeO} + 0.5 N_{MgO} - 0.5 N_{P_2O_5} \quad (36)$$

そこで本研究結果のアルミネート系スラグについても同様の実験式を求めたところ, (36)式の右辺に $-0.4 \times N_{Al_2O_3}$ の項を加えた(37)式に示す塩基度指数 (BI) を用いると (BI) と $\log C_S$ との間には前報と全く同一の直線関係が見出された. これを Fig. 10 に示す.

$$(BI) = N_{CaO} + N_{FeO} + 0.5 N_{MgO} - 0.4 N_{Al_2O_3} - 0.5 N_{P_2O_5} \quad (37)$$

4.4 CaO 飽和 CaO-Al₂O₃-Fe₂O 系スラグ-溶鉄間の硫黄分配比の定量化

(11), (12), (29)-(34)式より次式を得る.

$$\log \{(\%S)/[a_S]\} = \log C_S - \log [a_O] - 465/T + 1.174 \quad (38)$$

(38)式と(1)-(3)式を組み合わせると(39)式を得る.

$$\log \{(\%S)/[a_S]\} = \log C_S - \log a_{Fe_2O} + 5685/T - 1.430 \quad (39)$$

(39)式はスラグ-溶鉄間の硫黄分配比と Sulphide capacity の関係を表している.

C_S は(35), (37)式より, また a_{Fe_2O} は(25)-(28)式でスラグ組成と温度から算出可能である. 従ってこれらの式からスラグ-溶鉄間の硫黄分配比は推算可能である.

本法を本研究結果に適用して, 硫黄分配比の計算値と実測値を比較して図示すると Fig. 11 のようになり, $\log \{(\%S)/a_S\}$ の計算値と実測値は, 前報¹⁷⁾での珪酸塩並びにりん酸塩系スラグと同様に ± 0.4 の精度内で

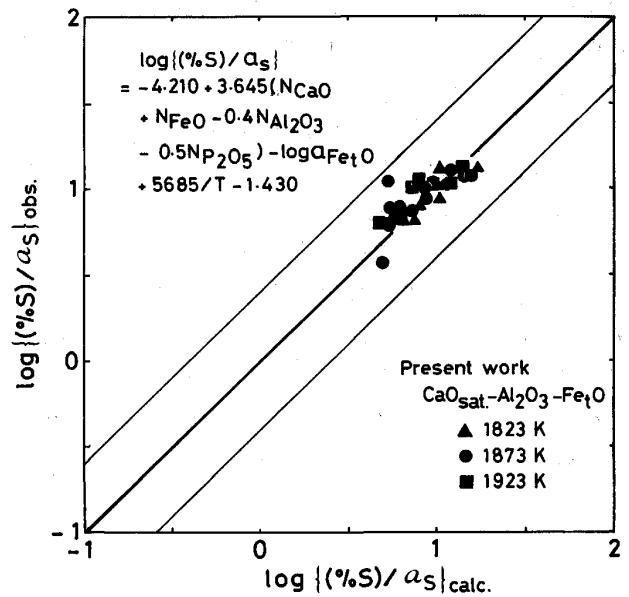


Fig. 11. Comparison of observed sulphur distribution ratio and the calculated.

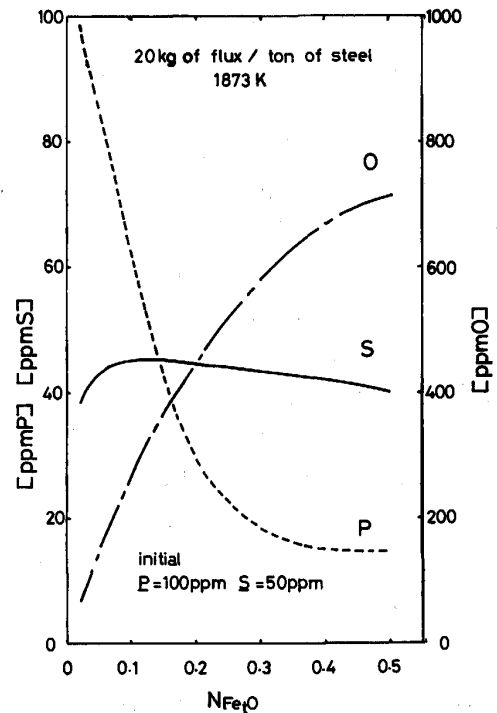


Fig. 12. Estimation of oxygen, phosphorus and sulphur contents in steel after the secondary steelmaking by CaO-Al₂O₃-Fe₂O flux saturated with CaO.

一致した.

4.5 CaO 飽和 CaO-Al₂O₃-Fe₂O 系スラグの実操業への応用

本実験条件下では, スラグ量がメタル量に対し大量であるにもかかわらず, 平衡到達時間が約 20 min 程度と

極めて短いことを考慮すると、本系スラグを実操業で出鋼処理に応用できることは極めて有望である。そこで出鋼時に $P = 100$ ppm, $S = 50$ ppm であり、出鋼温度が 1600°C であったとし、 CaO 飽和 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグ 20 kg/t-steel で出鋼処理を行えば、もしスラグ-メタル間反応が平衡に到達するものと仮定すると、本実験結果を基にして、処理後の溶鉄中の P , S , O 濃度をスラグ中の $N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ に対して算出すると Fig. 12 となる。例えば $N_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0.3$ の場合、処理後の鉄中各元素の濃度はそれぞれ $P \approx 18$ ppm, $S \approx 43$ ppm, $O \approx 577$ ppm となる。従って本系スラグはとりわけ出鋼脱りんに極めて有用なフラックスであることが推察される。

5. 結 言

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系フラックスを出鋼処理に使用することを目標に、 CaO 飽和 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグと溶鉄間の酸素、りん、硫黄の分配平衡を測定し、従来製鋼過程で使用されてきている $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和系スラグや、予備処理溶銑を製錬する際、転炉で生成する MgO 飽和系スラグでのこれらの元素の分配平衡値の報告書と比較検討した。

その結果本 CaO 飽和アルミネート系スラグは $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和や MgO 飽和の珪酸塩系スラグに比較して、同一 Fe_2O_3 濃度で L_O , L_P , L_S 共に大きいことがわかった。従って本アルミネート系スラグは出鋼処理用フラックスとして十分利用できることが判明した。

本実験の遂行に当たり、 CaO るつばを提供して下さいました吉澤石灰工業(株)、並びに実験にご協力下さった早川 聡(現:昭和アルミニウム)、新倉昭男(現:東北大学大学院)、及び王社斌(中国山西長治鋼鉄公司、現:東北大学研究生)各工学士に感謝します。本研究の研究費の一部は文部省科学研究費一般研究 B(昭和 62, 63, 平成元年度)によった。記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) S. BAN-YA, M. HINO, R. NAGABAYASHI and O. TERAYAMA: 1988 W. O. Philbrook Memorial Sympo. Conf. Proc., Toronto (1988), p. 109 [ISS of AIME]; 鉄と銅, **75** (1989), p. 66
- 2) J. C. WRAMPELMAYER, S. DIMITROV and D. JANKE: Steel Res., **60** (1989), p. 539
- 3) R. W. NURSE, J. H. WELCH and A. J. MAJUMDAR: Trans. Brit. Ceram. Soc., **64** (1965), p. 416; A. K. CHATTERJEE and G. I. ZHMOIDIN: J. Mater. Sci., **7** (1972), p. 93; R. E. JOHNSON and A. MUAN: J. Am. Ceram. Soc., **48** (1965), p. 360
- 4) 製鋼反応の推奨平衡値(改訂)(日本学術振興会製鋼第 19 委員会編), 学振 19 委-No. 10588 (昭和 59 年 11 月)
- 5) E. GÖRL, F. OETERS and R. SCHEEL: Arch. Eisenhüttenwes., **37** (1966), p. 441
- 6) H. L. BISHOP, Jr., N. J. GRANT and J. CHIPMAN: Trans. TMS of AIME, **212** (1958), p. 185
- 7) W. A. FISCHER and H. vom ENDE: Arch. Eisenhüttenwes., **23** (1952), p. 21
- 8) 長林 烈, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と銅, **74** (1988), p. 1585
- 9) 沈 載東, 萬谷志郎: 鉄と銅, **67** (1981), p. 1735, p. 1745; 萬谷志郎: 大韓金属学会誌, **20** (1982), p. 51; S. BAN-YA and J.-D. SHIM: Can. Metall. Quart., **23** (1983), p. 319; The Ninth Japan-USSR Joint Sympo. on phys. Chem. of Metall. Process, Moscow (1983), p. 29
- 10) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. AIME, **154** (1943), p. 228
- 11) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と銅, **49** (1963), p. 753
- 12) 不破 祐, 大沼啓明: 鉄と銅, **64** (1978), S632
- 13) 長林 烈, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と銅, **74** (1988), p. 1770
- 14) R. NAGABAYASHI, M. HINO and S. BAN-YA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **29** (1989), p. 140
- 15) T. B. WINKLER and J. CHIPMAN: Trans. AIME, **167** (1946), p. 111
- 16) 沈 載東, 萬谷志郎: 鉄と銅, **68** (1982), p. 251
- 17) 長林 烈, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と銅, **76** (1990), p. 183
- 18) S. BAN-YA, A. CHIBA and A. HIKOSAKA: Proc. Australia/Japan Extractive Metall. Sympo. (1980) [Aus. I. M. M.; Victoria (1980), p. 457; 鉄と銅, **66** (1980), p. 1484
- 19) 萬谷志郎, 日野光元, 湯下憲吉: 鉄と銅, **71** (1985), p. 853
- 20) 萬谷志郎, 日野光元, 竹添英孝: 鉄と銅, **71** (1985), p. 1765
- 21) 萬谷志郎, 日野光元, 竹添英孝: 鉄と銅, **71** (1985), p. 1903; Proc. Intern. Sympo. on Metall. Slags and Fluxes, Lake Tahoe, ed. by H. A. FINE and D. R. GASKELL (1984), p. 395 [TMS of AIME]; Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **25** (1985), p. 1122
- 22) 萬谷志郎, 日野光元, 湯下憲吉, 江尻 満: 学振 19 委-No. 10748, 反応-636 (昭和 61 年 10 月)
- 23) 萬谷志郎, 日野光元: 鉄と銅, **73** (1987), p. 476
- 24) 萬谷志郎, 渡部忠男: 鉄と銅, **63** (1977), p. 1809
- 25) 萬谷志郎, 長林 烈: 鉄と銅, **68** (1982), p. 261; S. BAN-YA, T. WATANABE and R. NAGABAYASHI: Japan-United States Seminar (Advances in the Sci. of Iron- and Steelmaking) (1983), p. 27 [JSPS]
- 26) 長林 烈, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と銅, **74** (1988), p. 1577
- 27) J. LUMSDEN: Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part I, N. Y. (1961), p. 165 [Interscience Publisher]
- 28) 萬谷志郎: 第 42 回西山記念技術講座(日本鉄鋼協会編)(1976), p. 67; シンポジウム予稿・溶融酸化物の物理化学(日本金属学会編)(1983 年 4 月), p. 4
- 29) 萬谷志郎, 日野光元: 鉄と銅, **74** (1988), p. 1701
- 30) F. D. RICHARDSON and C. J. B. FINCHAM: J. Iron Steel Inst., **178** (1954), p. 4; Proc. Roy. Soc. A, **223** (1954), p. 40