

氏 名	あら	と	とし	あき
	荒	戸	利	昭
授与学位	工	学	博	士
学位授与年月日	昭和 56 年 3 月 25 日			
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項			
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻			
学位論文題目	溶融酸化物および塩中の酸化鉄の活量に関する研究			
指導教官	東北大学教授 大谷 正康			
論文審査委員	東北大学教授 大谷 正康	東北大学教授 萬谷 志郎		
	東北大学教授 徳田 昌則			

## 論 文 内 容 要 旨

製鉄および製鋼過程における溶融スラグ中の酸化鉄 ( $\text{Fe}_T\text{O}$ ) は重要なはたらきをする。たとえば、前者の場合溶銑に対するスラグの脱硫能など、後者においては鋼浴からスラグ浴への諸成分の移動現象に関与している。

また、最近の動向として注目されている溶銑の予備処理に関しても  $\text{Fe}_T\text{O}$  を含む各種精錬剤における  $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$  のデータは精錬剤の持つ酸素ポテンシャルを推定するために有用である。

本研究は従来精度の高い測定が困難であるとされていた高炉スラグ中の  $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$  を測定することを目的とし、 $\text{Fe}_T\text{O}$  低濃度域の  $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$  の電気化学的手法による測定法を確立した。さらに同法を改良し、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_T\text{O}$  系スラグおよび  $\text{CaO}-\text{CaCl}_2-\text{Fe}_T\text{O}$  系溶融塩の  $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$  の測定に応用した。そして測定結果にもとづき熱力学的考察を行った。特に  $\text{CaCl}_2-\text{Fe}_T\text{O}$  系溶融塩の測定結果とイオン溶液のモデルによる理論計算値とを比較し、実際の融体についての示唆を得ると同時にモデルを用いた  $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$  の予測の可能性を述べたものである。

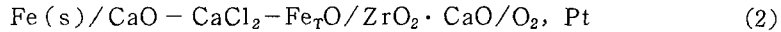
本論文は全編 7 章から成る。以下に各章ごとについて内容の概略を記す。

第 1 章は緒論であり、本研究の目的、研究内容、および従来の研究概観について記述した。

第 2 章では電気化学的測定法に関する理論について記述した。

第 3 章では実験装置、実験手法の確立、および実験操作などについて記述した。実験手法の確立に関しては電極形状、電池の持つ特性などについての予備実験の結果を記した。測定に用いた

生成電池の構成を(1), (2)に示す。



測定される起電力Eと酸化鉄活量 $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ の関係式は(3)で表わされる。

$$E = -(\Delta G^0/nF) - (2.303RT/nF) \log(a_{\text{Fe}_T\text{O}}/a_{\text{Fe}} \cdot \text{Po}_2^{1/2}) \quad (3)$$

(1)の電池に用いた基準極の形状は、本質的には水渡らにより作成されたものと同様である。これは白金電極の先端がリング状をしており、この部分で熔融スラグと白金が接触する。従って本法では白金リングの位置を決めることが重要であり、特徴でもある。

予備実験の結果、白金リングの高さを変えて測定した起電力は、ある点でピークもしくはプラトウを有する変化を示した。そこで測定値としてピークもしくはプラトウとなった値を採用した。また電極反応の価電数nは2であることが明らかになった。

(2)の構成に用いた基準極にはCaO安定化の $\text{ZrO}_2$ 固体電極質を使用した。同一条件のもとでは(1)および(2)はほぼ一致した結果がえられた。(1)の電池によって起電力測定中の状況をFig.1に模式的に示す。

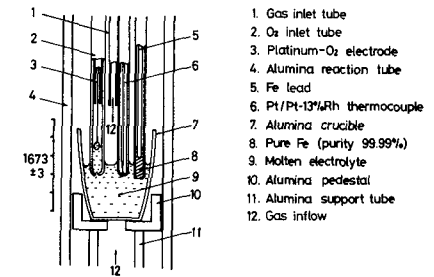


Fig.1 Cell used to measure EMF.

第IV章では高炉系合成スラグの $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ の測定結果ならびに考察内容を記述した。以下に概略する。

(1)  $1400^\circ\text{C}$ ,  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_T\text{O}$ 系に関する結果では、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.4 \sim 1.1$ の組成範囲で $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ は理想溶液挙動に対し正偏倚を示し、活量係数 $\gamma_{\text{Fe}_T\text{O}}$ は塩基度( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ )の上昇とともに高くなった。実際の高炉系スラグに最も近い組成(40 wt%  $\text{CaO}-40 \text{SiO}_2-20 \text{Al}_2\text{O}_3$ )では $1400^\circ\text{C}$ の $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ は2.2がえられた。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度12.5 mol%一定の組成における $\text{Fe}_T\text{O}$ の等活量曲線をFig.2に示す。

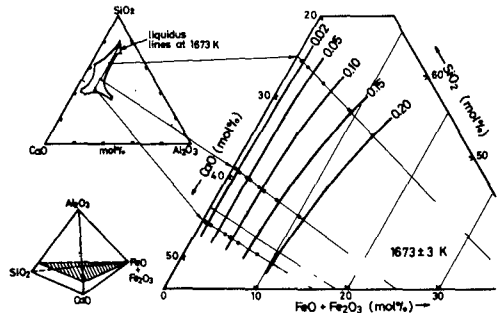


Fig.2 Isoactivity lines of  $\text{Fe}_T\text{O}$  in  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_T\text{O}$  melts.

また $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.0$ で一定とし $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度をかえた組成について $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ を比較すると、一定の $\text{Fe}_T\text{O}$ 濃度における活量は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度が高くなるとともに低下した。この結果は、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.0$ の条件では $\text{Al}_2\text{O}_3$ は $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ に対し酸性酸化物的挙動をとることを示している。

(2)  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{Fe}_T\text{O}$ 系スラグについては $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2 = 1.26$ 一定、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.9 \text{ mol}\%$ 一定で $\text{MgO}$ 濃度が7.5および12.5 mol%と異なる2種類のスラグを測定の対象とし、2 mol%以下の範囲で $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ を測定した。 $1400^\circ\text{C}$ の $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ は理想溶液挙動に対し正偏倚を示した。 $1400^\circ\text{C}$ で $\text{MgO}$ の高い(12.5 mol%)組成では、 $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ は全体的に低い値を示した。この結果は $\text{CaO}$ と $\text{MgO}$ の $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ におよぼす影響が等価ではなく、 $\text{MgO}$ は $\text{CaO}$ より相対的に弱い塩基性酸化物であることを示している。 $1550^\circ\text{C}$ の推定値は電池の起電力の温度依存性の結果

からえられたが、1400°Cの $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ に比べて低下し、特にMgO 12.5 mol %を含有するスラグでは理想溶液挙動にほぼ等しい値となった。

(3) CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ の温度依存性の結果からスラグ中にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が混合、溶解する時のGibbsの部分モル自由エネルギー変化量( $\Delta \overline{G}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^M$ )をはじめとし、 $\Delta \overline{H}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^M$ 、 $\Delta \overline{S}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^M$ および $\Delta \overline{S}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{M, \text{XS}}$ を計算した。本系でえられた結果をCaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系に関するBodsworthの結果と比較した。

第V章では、溶銑の同時脱りん脱硫用精錬剤として注目されているNa<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系、Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系、およびCaO-CaCl<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ の測定結果ならびにそれに伴う考察について記述した。これらの系が実際の精錬剤として用いられる時のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度は数%以下の低濃度であり、本研究では約2%以下の範囲で測定を行った。内容の概略を以下に記す。

(1) Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 mol%以下でHenry則に従うことがわかった。Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 0.5の組成の $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ は理想溶液挙動から負に偏倚するのに対してNa<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 1.0および1.5の組成では正偏倚を示しNa<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>の上昇とともに $r_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ が高くなった。

(2) Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系では(Na<sub>2</sub>O + CaO)/SiO<sub>2</sub> = 1.5の組成ではCaO濃度が0 → 10 mol%と高くなるのにともない $r_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ は7.5 → 3.0へと大きく低下した。このことはNa<sub>2</sub>Oに比べてCaOが相対的に弱い塩基性酸化物であることを示唆している。

(3) Fe<sup>3+</sup>/(Fe<sup>2+</sup> + Fe<sup>3+</sup>) =  $j$ と組成との関係については、 $j$ 値は塩基度の上昇とともに増加し、Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系では(Na<sub>2</sub>O + CaO)/SiO<sub>2</sub> = 1.5の組成ではCaO濃度が高くなるのにともない、 $j$ 値は低下した。

CaO-CaCl<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系溶融塩の $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ はCaO/CaCl<sub>2</sub> = 0/100, 5/95, 10/90, 20/80および30/70 (mol%比)の組成において1000, 1200および1300°Cの温度で測定し以下の知見を得た。

(4) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 mol%以下の濃度範囲での $r_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ は、CaOを含まないCaCl<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2元系における値が最も高く、CaO濃度の増加とともに低下した (Fig. 3)。このことはCaO-CaCl<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系融体ではCaOとFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との親和力が強いことを示唆している。本系の結果はCaO-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系についてKayらにより得られた結果とよく一致した。Cl<sup>-</sup>イオンの方がF<sup>-</sup>イオンよりも $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ もしくは $r_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ を高める効果があると考えられる。

(5) 各組成における $\log r_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ と1/Tの関係から $\Delta \overline{H}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^M$ はCaO濃度0 → 30 mol%と高くなるのにともない8 → 41 Kcal/molと高くなる。これはHawkinsらによりえられたCaO-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系での値(CaO濃度0 → 13.4 mol%の変化に対応して $\Delta \overline{H}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^M = 46 \rightarrow 16$  Kcal/mol)と絶対値では良く一致したが、CaO濃度の上昇に対する $\Delta \overline{H}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^M$ の変化の傾向が逆である。これがF<sup>-</sup>イオンとCl<sup>-</sup>イオンのハロゲンイオンの相違に基づくものであるか否かは現在のところ明

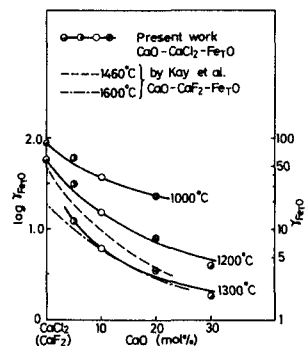


Fig. 3  
Log  $r_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  as a function of concentration of CaO in CaO-CaCl<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

らかではない。

第Ⅶ章では、第1節で溶融酸化物および溶融塩の熱力学的取扱いに関する従来の研究の概略を記述した。第2節ではCaCl<sub>2</sub>-Fe<sub>T</sub>O系溶融塩に関する本研究の実測値とイオン溶液モデルによる計算値とを比較するために、Temkin, Floodら、およびBlanderにより提案されている各モデルを概説した。第3節ではCaCl<sub>2</sub>-Fe<sub>T</sub>O系, CaF<sub>2</sub>-MnO系およびCaF<sub>2</sub>-FeO系について第2節に概説した各モデルによる理論計算値と実測値とを比較した結果を記した。融体中でFe<sup>2+</sup>とO<sup>2-</sup>イオンとの会合状態を仮定してたてられたBlanderのモデルによる計算値がFeO低濃度域において良く一致し、その結果はCaX<sub>2</sub>-MO系溶融塩(X=F, Cl, MO=FeO, MnO)融体中でM<sup>2+</sup>イオンとO<sup>2-</sup>イオンはrandom mixingの状態ではなく、錯陰イオンを形成するような会合状態にあることを示唆している。第4節ではa<sub>Fe<sub>T</sub>O</sub>の予測の可能性に言及した。

第Ⅶ章は「総括」であり、本研究の概要とその成果について記述した。

## 審査結果の要旨

製銑および製鋼過程における溶融スラグ中の酸化鉄はその系の酸素ポテンシャルを支配する重要な因子で、酸化鉄濃度が高い製鋼過程ではその測定結果は数多く報告されている。しかし最近とみに注目されている溶銑の予備処理用フラックス中の酸化鉄の挙動あるいは酸化鉄濃度の低い高炉系スラグ中の酸化鉄の活量を明らかにすることが要求されている。本論文はかかる未開拓のスラグあるいは塩中の酸化鉄の活量を電気化学的手法により測定したもので全編7章よりなる。

第1章は緒論で本研究の目的、従来の研究概観を述べている。

第2章では電気化学的測定法に関する基礎的事項を述べ、第3章では実験手法の確立に関し、電極形状、電池の持つ特性あるいは $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ の分布などに関する詳細な予備実験を行い、生成電池として取扱いうることを明らかにしている。

第4章は高炉系スラグ中の酸化鉄の活量( $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ )の測定結果ならびに考察である。 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.4 \sim 1.1$ の組成範囲、 $1400^\circ\text{C}$ において、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_T\text{O}$  4元系では $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ は理想溶液挙動より正偏倚を示し、活量係数( $r_{\text{Fe}_T\text{O}}$ )は塩基度の上昇とともに大きくなることを明らかにした。さらに焼結鉍成分としてその役割が注目されている $\text{MgO}$ を添加した5元系に拡張、測定を行った。すなわち、 $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2 = 1.26$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.9 \text{ mol}\%$ 、 $\text{MgO}$ 濃度7.5および12.5 mol%の2種類の系を対象とし、2 mol%  $\text{Fe}_T\text{O}$ 以下の $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ を測定した。 $1400^\circ\text{C}$ では $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ は正偏倚を示すが、 $\text{MgO}$ の高い組成では $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ は低下する傾向を示し、かつ温度依存性から推測し、 $1500^\circ\text{C}$ 以上では理想溶液挙動に近いことなどを明らかにした。これらはいずれも重要な知見である。

第5章では溶銑の同時脱燐、脱硫剤として注目されている $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_T\text{O}$  3元系、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_T\text{O}$  4元系および $\text{CaO}-\text{CaCl}_2-\text{Fe}_T\text{O}$ 系に関する $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ の結果および考察を述べている。3元系では $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.5$ の時、 $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ は理想溶液から負の偏倚を示すのに対し、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1$ および1.5では正に偏倚することを見出している。4元系では $(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})/\text{SiO}_2 = 1.5$ 組成では $\text{CaO}$ 濃度が0から10 mol%まで増加するに伴い $r_{\text{Fe}_T\text{O}}$ は低下する結果が得られ、 $\text{Na}_2\text{O}$ に較べて $\text{CaO}$ が相対的に弱い塩基性であることを示唆している。

$\text{CaO}-\text{CaCl}_2-\text{Fe}_T\text{O}$  3元系については $\text{CaO}$  30 mol%までの範囲で、1000、1200および $1300^\circ\text{C}$ の温度水準で測定を行っている。 $\text{Fe}_T\text{O}$ が2 mol%以下の濃度では $r_{\text{Fe}_T\text{O}}$ は $\text{CaO}$ を含まない $\text{CaCl}_2-\text{Fe}_T\text{O}$  2元系の値が最も高く、 $\text{CaO}$ 濃度増加とともに低下する結果が得られ、本融体では $\text{CaO}$ と $\text{Fe}_T\text{O}$ との親和力が強いことを示している。本系の結果を実験手法の異なる $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Fe}_T\text{O}$  3元系の結果と比較し、その傾向の類似性から本結果の妥当性に触れている。

第6章では $\text{CaCl}_2-\text{Fe}_T\text{O}$  2元系に関する実測結果と3種のイオン溶液モデルによる計算値を比較し、2元系についてBlanderのモデルに一致することを示した。

第7章は結論である。

以上要するに、本論文は溶融酸化物および塩中の酸化鉄の活量を電気化学的に測定し、その活量を求め、これら諸系の熱力学的数値を与えたもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。