

AKTIVITÄT DES EISENOXYDES IN $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ SCHLACKEN BEI 1600°C .

YASUSHI KOJIMA, MICHIO INOUE und TAKAO IRIMAJIRI

Abteilung für Metallurgie

(Received September 26, 1968)

In den früheren Arbeiten^{1),2)} haben die Verfasser das Gleichgewicht zwischen flüssigen Eisenlösungen und kieselensäuregesättigten Schlacken FeO-MgO-SiO_2 und FeO-MnO-SiO_2 im Magnesiatiegel durchgeführt. Obwohl die Aktivität des Eisenoxides bei dem Experiment durch die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in der Eisenlösung im Gleichgewicht mit der Schlacke leicht und sicher festgestellt worden ist, stimmten aber die bisher eingetragenen Ergebnisse^{3),4)} nicht mit einander überein; ein großer Unterschied im Resultat beider Isoaktivitätskurven wurde im $\text{FeO-(MnO+CaO+MgO)-SiO}_2$ System von E. T. Turkdogan und Mitarbeiter³⁾ und auch im FeO-MgO-SiO_2 System der Verfasser festgestellt.

Was den Einfluß des Magnesiumgehaltes auf die Aktivität des Eisenoxides angeht,—von den Verfasser in der vorangegangenen Arbeit schon gezeigt—wird die Aktivität des Eisenoxides bei ihrer Mischung in der Schlacke ziemlich stark beeinflusst.

Wenn der im Experiment benützte Tiegelbaustoff nicht aus einer Komponente der Schlacke besteht, sind die Ergebnisse strenggenommen gleich denen mit quaternärer und auch mehrfacher Schlacke und nicht gleich denen mit ternärer Schlacke. Der Grund ist, der Tiegelbaustoff löst sich in der Schlacke auf.

Im Vergleich mit der thermodynamischen Errechnung der Komponenten in der Eisenlösung ergibt die Abschätzung der Schlackenkomponenten folgende Unterschiede:

Erstens ist die Änderung des Oxydgehaltes so groß, daß man den gelösten Stoff von Lösungsmittel gemäß der allgemeinen Lösungstheorie nicht unterscheiden kann.

Zweitens ändert sich die Umsetzung in der Schlacke entsprechend ihrem Gehalt. Die chemische Qualität der Schlacken beeinflusst ziemlich groß auf Eisenlösung. Beim Gleichgewichtsverfahren zwischen ternärer Schlacke und Eisenlösung sind die Schlackenkomponenten immer auf engem Konzentrationsbereich auf die Liquiduslinie bei einer konstanten Temperatur beschränkt.

Wegen der verschiedenen beschränkten experimentalen Bedingungen kann man keine vollinhaltlichen Ergebnisse erzielen, um eine zusammenfassende thermodynamische Theorie über die Schlackenkomponenten aufzustellen. Um die fundamentalen Daten über das Gleichgewicht zu gewinnen, und auch um die thermodynamischen Fragen zu lösen, wurde das Gleichgewicht im Tonerde, der oft ebenso wie der Magnesiatiegel gebraucht wird, erstmalig untersucht, obwohl das Gleichgewicht zwischen Eisen und Schlacke $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ im Hinblick auf die praktische Stahlerzeugung nicht so notwendig ist.

Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Die Vorrichtung bestand aus einer Gaspülapparatur und einem Hochfrequenzofen. Im Tonerdeschutztiegel wurde der sinterne Tonerdetiegel (>97%) mit Tonerdepulve festgemacht.

Vor der Erhitzung wurden Elektrolyteisenrd. 200 g und die benutzbaren reinen Oxyde Fe_2O_3 , Al_2O_3 und SiO_2 rd. 12 g zusammen in einem Tonerdetiegel gewogen und in den Ofen gestellt. Argon wurde mit erhitzender Magnesiumschicht (rd. 600°C) und Kupferdraht (rd. 400°C), Blaugel und Phosphorsäureanhydrid vom Sauerstoff gereinigt und bei 200 c.c./min. in den Ofen geblasen.

Nachdem das Gas in dem Ofen durch Argon ersetzt war, hielt man den Schmelzdruck 2~3 Torr höher als die Außenatmosphäre und begann die Schmelzung. Nachdem Eisen und Oxyde nieder schmelzten, ließ man mit dem Quarzrohr die ungeschmolzenen Oxyde auf die Oberfläche des gelösten Eisens eindringen. Die Schlacke schwamm anfangs an der Innenseite des Tiegels und reagierte stark auf die Wand des Tiegels und auf das flüssige Eisen.

Die Hauptmenge der Schlacke war am Rand des Tiegels beschränkt, so daß man auf dem Zentralraum rd. 10 mm die Oberfläche des flüssigen Eisens unmittelbar beobachten konnte.

Man richtete den zwei Farbe-Pyrometer gegen diese bloße Oberfläche des flüssigen Eisens und die Temperatur wurde fortwährend gemessen. Die Temperaturmessungen wurden durch Aufnahme von Schmelzpunkten überprüft und bestätigt. Die höchste Schwankung der Temperatur bei der Messung betrug $\pm 5^\circ\text{C}$.

Da Versuche zeigten, daß hierfür Zeiten rd. 40 min. nach der Niederschmelzung des Eisens und der Oxyde zum Gleichgewicht ausreichten, wurde die Schmelzung 60 min. lang fortgesetzt.

Die Entnahme der Badproben wurde mit Quarzrohren (3 mm Dmr.) aus der Schmelze gesaugt und mit Wasser abgeschreckt. Weil aus der flüssigen Schlacke nur eine kleine Menge gewonnen wurde, war die Schlacke zusammen mit dem Tiegel im Ofen in der Argonatmosphäre auf Raumtemperatur gekühlt. Da die Eisenlösung und die Schlacke in weniger als 40 sek. nach Ausmachen des Stromes des Ofens erstarrten, wird angenommen, daß eine Änderung der Schlackenkomponenten nicht beachtet wurde. Die Schlackenprobe wurde aus dem Tiegel genommen und zu feinem Pulver gemahlen.

Der Sauerstoff im Stahl wurde durch Heißextraktionen bei 1750°C durchgeführt und durch Druckmessung an der Konstantmenge analysiert. Das Silizium wurde mit Photometrie analysiert. Alle Komponenten der Schlacke wurden durch chemische Analyse durchgeführt.

Versuchsergebnisse und Erörterung

Die analytischen Ergebnisse der Schlackenkomponenten im Gleichgewicht mit Eisenlösung im Tonerdetiegel sind bei 1600°C in Bild 1 wiedergegeben. Die punktierte Linie zeigt auch die Liquiduslinie dieses Systems aus dem von J. F. Schairer⁵⁾ festgestellten Zustandsschaubild bei 1600°C .

Die Liquiduslinien der kieselsäuregesättigten Schlacke wurden durch Gleichgewichtsuntersuchungen im Kieselsäuretiegel bei 1540°C von H. Schenck und G. Wiesner⁶⁾ und auch in gleicher Weise von Verfassern⁷⁾ bei 1600°C schon bestimmt. Diese Ergebnisse sind in Bild 1 gleichzeitig wiedergegeben.

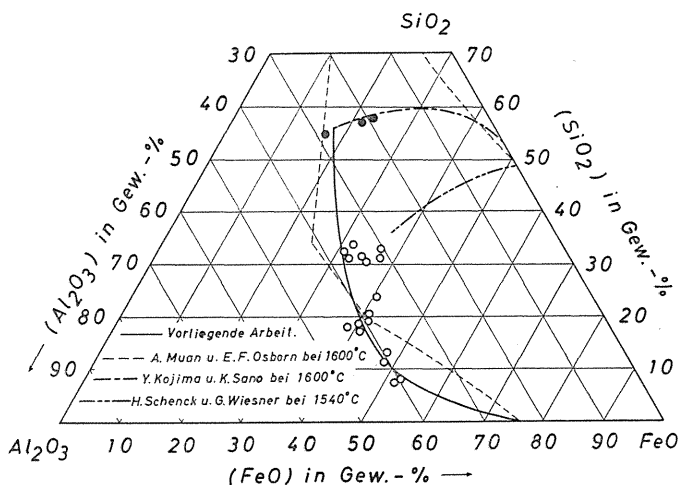


BILD 1. Liquiduslinie des Zustandsschaubildes im System FeO-Al₂O₃-SiO₂ bei 1600°C.

Das Gleichgewicht in vorliegender Arbeit wurde im Tonerdetiegel (>97%) durchgeführt, wie es schon oben beschrieben wurde. Die Linie, die das analytische Resultat der vorliegenden Arbeit anzeigt, wurde mit der Liquiduslinie der kieselensäuregesättigten Schlacke verbunden, wobei das Zustandsschaubild dieses Systems die Liquiduslinie bei 1600°C anzeigt.

Bei weniger als 20% Kieselsäuregehalt, weicht diese gezeichnete Liquiduslinie ab von der Liquiduslinie von J. F. Schairer und zwar zur tonerdereichen Seite hin: bei Kieselsäuregehalt zwischen 20% und 40%, weicht sie dagegen zur tonerarmen Seite ab, wie es in Bild 1 wiedergegeben ist.

Die gekühlten pulverigen Schlacken wurden durch röntgenographische Behandlung analysiert. Diese Oxyde bestehen aus 2FeO·SiO₂, FeO·Al₂O₃, 3Al₂O₃·2SiO₂ u.s.w., und entsprechend dem Kieselsäuregehalt ändern die Oxyde ihre Komponenten. In allen Schlacken wurde kein reines Oxyd, Al₂O₃ oder FeO gefunden; daher kann man annehmen, daß die gewonnene Schlacken in der Gleichgewichtsuntersuchung bei 1600°C homogen geschmolzen ist, obwohl die gewonnene Schlacke aus der Vermischung von reinen Oxyden hergesteelt wurde.

In Bild 2 wurden die Abhängigkeiten zwischen Sauerstoffgehalt in flüssigem Eisen und Eisenoxydgehalt in der Schlacke bei 1600°C wiedergegeben. Die punktierte Kurve in Bild 2 zeigt auch diese von Verfassern festgestellte Beziehungen der kieselensäuregesättigten Schlacken bei 1600°C.

Die Abweichung der Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes in der flüssigen Eisenlösung ist kleiner als der in der kieselensäuregesättigten Schlacke; d.h. der Einfluß des Tonerdezusatzes auf den Verteilungskoeffizienten des Sauerstoffs ist deutlich aus Bild 2 erkennbar.

Es ist eine sehr bekannte Tatsache, daß die Aktivität des Eisenoxydes in der Schlacke durch die Konzentration des Sauerstoffs in flüssigem Eisen, die sich im Gleichgewicht mit der Schlacke erhält, errechnet werden kann. Früher schon haben die Verfasser über die Aktivität des Eisenoxydes in vielfacher Komponentenschlacke berichtet. Die folgende Gleichung hat sich ergeben.

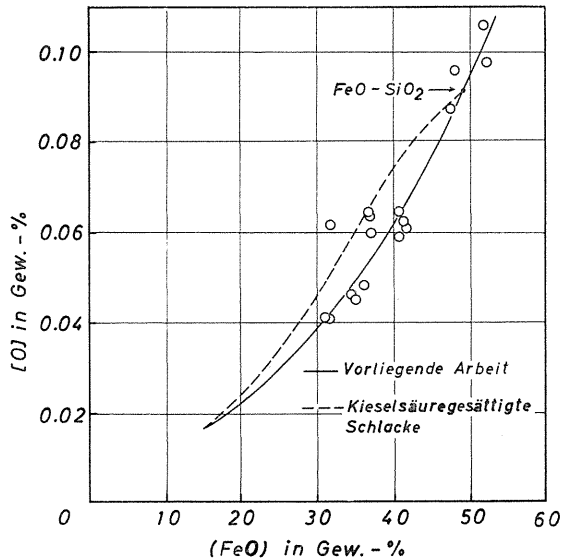


BILD 2. Abhängigkeit zwischen Sauerstoffgehalt und Eisenoxyd.

$$\lg a_{\text{FeO}} = \lg a_{\text{obs}} - \lg a_{\text{sat}} \quad (1)$$

wo a_{obs} die Aktivität des Sauerstoffs in flüssigem Eisen ist, welche sich im Gleichgewicht mit der mehrfachen Komponentenschlacke hält. Man kann die Aktivität des Sauerstoffs in vielen Stoffsystemen errechnen, wobei man die verschiedenen Wirkungskoeffizienten benutzt, die schon von zahlreichen Forschern gefunden wurden. a_{sat} kann man errechnen durch die Verbindung der bestimmten Sauerstoffsättigung von C. R. Taylor und Mitarbeiter⁸⁾ und dem angegebenen Aktivitätskoeffizienten des Sauerstoffs von H. Sakao und K. Sano⁹⁾.

Bild 3 gibt das Verhältnis zwischen der auf diese Weise errechneten Aktivität des Eisenoxydes und seiner Konzentration im FeO-Al₂O₃-SiO₂ System wieder. Bild 3 zeigt die Ergebnisse durch Gleichgewichtsuntersuchung mit kieselsäuregesättigter Schlacke von Verfassern und die Ergebnisse durch die Messung der Sauerstoffsättigung im Tonerdetiegel mit Hilfsgas H₂/H₂O bei 1600°C von H. Sakao und K. Sano. Aus Bild 3 vermutet man, daß die Aktivität des Eisenoxydes im ternären System eine ziemlich negative Abweichung zeigt gegen über dem Raoult'schen Gesetze, während die von H. Sakao und K. Sano angezeigte Aktivität des Eisenoxydes im binären System geringfügig positive Abweichung zeigt. Die Abweichung des ternären Systems ist bedeutens größer als die des Kieselsäuregesättigten Systems.

Bei der Behandlung in der vorangegangenen Arbeit über das Gleichgewicht zwischen Eisenlösung und Schlacke im FeO-MgO-SiO₂ System von Verfassern wurde die Möglichkeit der Anwendung der sogenannten Ionentheorie von P. Herasymenko und Mitarbeiter¹⁰⁾ oder die Möglichkeit der Idealmischungstheorie auf die Beziehung unter Schlackenkomponenten auf Grund der zahlreichen früher gegebenen thermodynamische Daten überlegt, aber die befriedigende Folgerung ist nicht erreicht worden.

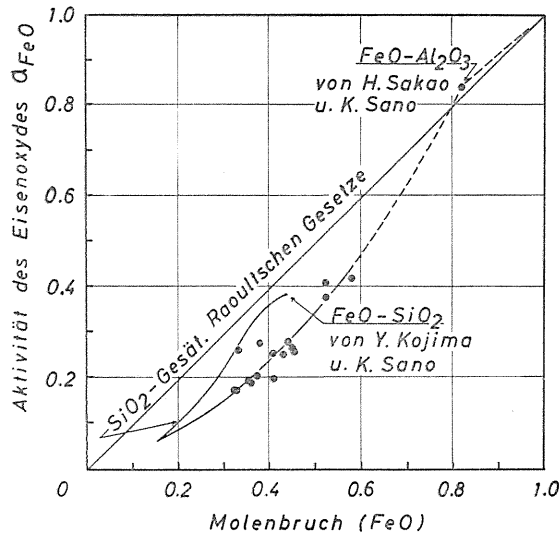


BILD 3. Abhängigkeit zwischen der Aktivität des Eisenoxydes und dem Eisenoxydgehalt in den Schlacken.

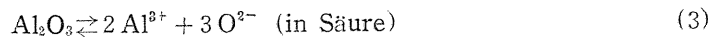
Beschränkt nur auf die Schlacke $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ wollen die Verfasser hier die Rechnungsmethode der Aktivität des Eisenoxydes in beliebigen flüssigen Schlackenkomponenten betrachten.

Das quantitative Verhältnis zwischen Ferri- und Ferroion-gehalt im Wüstit im Gleichgewicht mit dem verschiedenen Sauerstoffpotential von K. Mori^{(11), (12)} wurde in vorangegangenen Arbeiten bestimmt und gleichzeitig wurde im Wüstit der Einfluß durch die Addition eines verschiedenen Oxydes auf dieses Verhältnis quantitativ festgestellt. Aus diesen experimentalen Resultaten definierte K. Mori eine neue Basizität als $B_L = b_i \cdot N_i$, wo b_i die Konstante für ein eigenes Oxyd ist, und N_i das Gehalt der i -Komponente im Molenbruch. Die Werte b_i der betreffenden Oxyde in vorliegender Arbeit sind folgende.

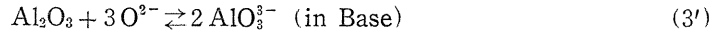
Oxyd;	SiO_2	Al_2O_3	FeO
b_i ;	-6.3	-0.2	3.5

Beim Experiment von K. Mori wurden im Wüstit die Oxyde rd. 10~20 Gewichtsprozent addiert. Man vermutete, daß die unbedingte Anwendung der Meßwerte auf die Rechnung der Basizität nicht richtig ist, wenn der Gehalt der Schlackenkomponenten sich bedeutend änderte, wie bei vorliegender Arbeit; N_{SiO_2} ; 0~0.5, N_{FeO} ; 0.15~1.00, und $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$; 0~0.35.

Die Basizität der Schlacke errechnet sich deswegen folgt; in der Schlacke des betreffenden Systems dissoziierten die Oxyde sich nach der Formel,



oder



Wie es schon F. D. Richardson und Mitarbeiter¹³⁾ klar gemacht haben, wurde die chemische Verbindung der Kieselsäurenetzstruktur Si-O-Si entsprechend dem Begleitmetallionengehalt dissoziiert. Dann änderte sie sich vom größten Anion zum kleinsten SiO_4^{4-} . Der Dissoziationsgrad der Kieselsäure hat enge Beziehungen zu der Basizität des Begleitoxides. Hier wird angenommen, daß i) der Kieselsäure-dissoziationsgrad in der Schlacke $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ nach der Formel $\alpha = \sqrt{1 - N_{\text{SiO}_2}}$ gilt. ii) Eisen (II)-oxyd dissoziiert völlig Ionen als Fe^{2+} und O^{2-} . iii) Tonerde in saurer Schlacke dissoziiert sich als Base und umgekehrt. Gemäß der Berechnung der Basizität hat die undissoziierte Kieselsäure nur eine verdünnbare Wirkung. Da die dissoziierende Tonerde zwei Kationen erzeugt, wird ihre Gehalt doppelt bei der Berechnung.

Um die neue Basizität zu errechnen, muß erst der Molenbruch N_i bzw. des Begleitoxides aller Ionen in der Schlacke abschätzen. Inzwischen nur die Kationkonzentrationen in Anwendung zu bringen, wurde der Molenbruch bzw. des Begleitoxides durch die folgenden Gleichung bestimmt;

$$N'_{\text{SiO}_2} = N_{\text{SiO}_2} (1 - \sqrt{N_{\text{SiO}_2}}) / C \quad (5)$$

$$N'_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2 N_{\text{Al}_2\text{O}_3} / C \quad (6)$$

$$N'_{\text{FeO}} = N_{\text{FeO}} / C \quad (7)$$

wo

$$C = N_{\text{SiO}_2} + 2 N_{\text{Al}_2\text{O}_3} + N_{\text{FeO}} \quad (8)$$

Das Verhältnis zwischen Aktivität des Eisenoxides und Basizität in der Schlacke $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ wird in Bild 4 wiedergegeben.

b_i des Wüstits ist 3.5 und seine Aktivität ist 1. Die geschlossenen Kreise in Bild 4 zeigen die eingetragene Aktivität des Eisenoxides von J. F. Elliott¹⁴⁾ in den Schlacken FeO-SiO_2 und von Verfassern in kieselsäuregesättigten Schlacken. Die offene Kreise zeigen die Aktivität des Eisenoxides $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$ von H. Sakao und Mitarbeiter⁹⁾ und tonerdegesättigter Schlacken der Verfasser.

Wenn die Basizität b_i in der Schlacke $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ auf obengenannte Weise errechnet war, konnte die Aktivität des Eisenoxides in einer beliebigen Komponente mit Benützung von Bild 4 errechnet werden. Die Isoaktivitätskurven sind in Bild 5 gezeigt. Die ausgedrückten Isoaktivitätskurven stimmen mit den Linien, den nämlich die Isoaktivitätspunkten auf beider Komponenten, FeO-SiO_2 , kieselsäuregesättigter $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ und $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$, tonerdegesättigter $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ verknüpft in gerader Linie, überein.

Um die Aktivität des Eisenoxides in ternärer Schlacke zu berechnen, kann man sie durch die Anwendung der Idealmischungstheorie auf diesem System feststellen, wie H. B. Bell mit der Schlacke FeO-MnO-SiO_2 es bestimmt hat.

$$a_{\text{FeO}}(t) = a_{\text{FeO}}(b) \cdot N'_{\text{Fe}} \cdot x \sqrt{\frac{a_{\text{SiO}_2}(b)}{a_{\text{SiO}_2}(t)}} \quad (9)$$

wo $a_{\text{FeO}}(t)$ und $a_{\text{FeO}}(b)$ die Aktivität des Eisenoxides in ternärem und binärem

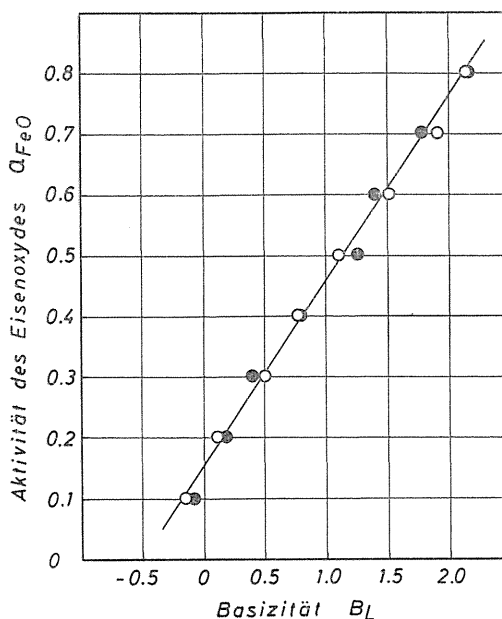


BILD 4. Einfluß der Basizität der Schlacke $FeO-Al_2O_3-SiO_2$ auf die Aktivität von Eisenoxyd.

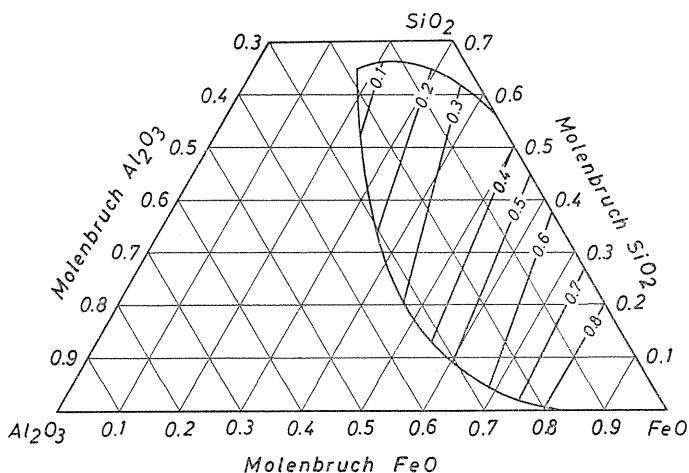


BILD 5. Aktivität von Eisen(II)-oxyd bei 1600°C.

System $FeO-SiO_2$ bzw. bedeuten. N'_{Fe} ist der Molenbruch des Eisenkations. $a_{SiO_2}(t)$ und $a_{SiO_2}(b)$ bedeuten die Aktivität der Kieselsäure in ternärem und binärem System bzw. und x ist N_{FeO}/N_{SiO_2} . Um diese Gleichung zu lösen, muß man die Aktivität der Kieselsäure auf der Liquiduslinie errechnen, da die Schlacke von $SiO_2-Al_2O_3$ sich nie bei 1600°C löst. $a_{SiO_2}(t)$ in diesem Konzentrationsbereich ist aber bisher nicht bekannt. Die Errechnung kann deswegen durch diese Gleichung nicht durchgeführt werden.

Auf Grund der sogenannten Ionentheorie, wie von P. Herasymenko und Mitarbeiter und von H. Flood und Mitarbeiter¹⁵⁾ im früher angegebenen Schrifttum aufgezeigt, wurde die Aktivität des Eisenoxydes in diesem System überlegt. Wie schon allgemein bekannt ist, kann man keine Errechnung anstellen über sauerer Komponenten $N_{O_2}^- = 1/2 \{ \sum n \cdot N_{Me^{n+}} - \sum n' \cdot N_{A^{n-}} \} \leq 0$, wo n und n' elektrone Wertigkeit des Kations und Anions bzw. bedeuten. N ist der Molenbruch des x -Ions. Um diesen Fehler zu vermeiden, haben die Verfasser in früher Arbeit gezeigt, daß N_{O_2} durch die freie Mischungsenthalpie einer Schlacke errechnet wurde. Da die frei Mischungsenthalpie in diesem System bis jetzt nicht bekannt ist, wurde die Aktivität des Eisenoxydes in einer beliebigen Komponente nicht errechnet.

Die Berechnungsmethode der Aktivität des Eisenoxydes durch die Basizität einer Schlacke wandte man, wie in vorliegender Arbeit, nicht an auf die Schlacke FeO-MgO-SiO₂, die aus starker Baseschlacke besteht, sondern nur auf die zwitterhafte Tonerde-Schlacke.

Um die verschiedenen qualitativen Schlacken zu bestimmen, muß man die physikalische und chemische Eigenschaft alles Begleitoxides genau abschätzen und weitere Forschungen machen.

Zusammenfassung

Das Gleichgewicht zwischen flüssiger Eisenschmelze und ternärer Schlacke FeO-Al₂O₃-SiO₂ wurde im Tonerdetiegel bei 1600°C durchgeführt.

In der tonerdegessättigten Schlacke wurde die Abhängigkeit der Aktivität des Eisenoxydes von ihrem Gehalt bestimmt. Die Aktivität des Eisenoxydes zeigt eine ziemlich negative Abweichung gegenüber dem Raoult'schen Gesetz.

Den Dissoziationsgrad der Kieselsäure als $\sqrt{1 - N_{SiO_2}}$ vorausgesetzt, wird das Verhältnis zwischen Basizität und Aktivität des Eisenoxydes durch folgende Gleichung ausgedrückt.

$$a_{FeO} = 0.31 B_L + 0.15 \quad (10)$$

Angenommen, daß obige Beziehungen immer in den flüssigen Schlacken FeO-Al₂O₃-SiO₂ entstehen, wurden die Isoaktivitätlinien des Eisenoxydes in diesem System wiedergegeben.

Schrifttum

- 1) Miwa, K., Y. Kojima u. K. Sano: Tetsu-to-Hagané, **53** (1967), S. 321/3.
- 2) Kojima, Y., M. Inouye u. K. Sano: Archi. Eisenhüttenw. In Vorbereitung.
- 3) Turkdogan, E. T. u. J. Pearson; J. Iron & Steel Inst., **173** (1953), S. 317/23.
- 4) Bell, H. B.: J. Iron & Steel Inst., **201** (1963), S. 116/21.
- 5) Schairer, J. F. u. K. Yagi: "phase Diagrams of Ceramists" S. 140, The Amer. Cer. Soc.
- 6) Schenck, H. u. G. Wiesner: Archi. Eisenhüttenw., **27** (1956), S. 1/11.
- 7) Kojima, Y. u. K. Sano: Trans. I.S.I.J., **7** (1967), S. 87/94.
- 8) Taylor, C. R. u. J. Chipman: Trans., Met. Soc. AIME, **154** (1943), S. 228/47.
- 9) Sakao, H. u. K. Sano: Nippon Kinzoku Gakkaishi, **23** (1959), S. 671/4.
- 10) Herasymenko, P. u. G. E. Speight: J. Iron & Steel Inst., **166** (1950), Teil 1, S. 169/83, Teil 2, S. 289/303.
- 11) Mori, K.: Nippon Kinzoku Gakkaishi, **23** (1960), S. 383/6.
- 12) Mori, K.: Tetsu-to-Hagané, **46** (1960), S. 466/73.
- 13) Fincham, C. J. B. u. F. D. Richardson: Proc. Roy. Soc., **A 223** (1954), S. 40/62.
- 14) Elliott, J. F.: J. Metals, **7** (1955), S. 486/8.
- 15) Flood, H., T. Förland u. K. Grjotheim: Z. Anorg. Allg. Chemie, **276** (1954), S. 289/315.