

註 2

二つの指数函数の差が第1圖 *Oab* 曲線の如く表しうるとき、圖から係数を求めるには次の如くする。(11)式に於て

$$\theta_s = A_1 \varepsilon^{-\alpha_1 t} - A_2 \varepsilon^{-\alpha_2 t}$$

t が相當に大きい時は

$$\theta_s \doteq A_1 \varepsilon^{-\alpha_1 t}$$

となる。*t* の大きい所即ち *ab* 曲線の部分から *A*₁ と α_1 とを決定する。次にこの *A*₁ と α_1 とを使用して

$$A_1 \varepsilon^{-\alpha_1 t} - \theta_s = A_2 \varepsilon^{-\alpha_2 t}$$

を計算し、これから *A*₂ と α_2 とを決定する。

(昭和 26 年 6 月寄稿)

CaO-SiO₂-FeO系, CaO-SiO₂-Al₂O₃系溶融スラッグ構成成分の活量計算

(昭和 26 年 4 月本會講演大會にて講演)

松 下 幸 雄*

ON THE CALCULATIONS OF THE ACTIVITIES OF MOLTEN SLAG COMPONENTS OF CaO-SiO₂-FeO AND CaO-SiO₂-Al₂O₃ SERIES

Yukio Matsushita

Synopsis: The author calculated the amount of active components by making use of the data given in some literatures on SiO₂, FeO (in 1600°C) in the fundamental ternary systems CaO-SiO₂-Al₂O₃ and CaO-SiO₂-FeO respectively, which are the principal parts of blast furnace slag and basic open hearth furnace or electric arc furnace slag playing an important role in making pig iron or steel. It is possible to infer, from these diagrams showing iso-activity lines, the relative functions of main slag components. But alteration of diagram into intuitive one by acquiring more accurate knowledge of the diagram of ternary phases is desired.

At the same time the more reliable data on the activities of slag components are accumulated by measuring them physico-chemically or electrochemically, the more precise iso-activity diagrams will be gained. It is assured that much useful information of its application to the practical operation will be obtained, if the method of calculation applied to the basic binary or ternary systems should be applied to the splendid results recently developed.

I. 緒 言

溶鑛爐スラッグや製鋼スラッグの構成成分の中、主要な SiO₂, CaO 或は FeO, 更に Al₂O₃ 等の高温操業状態における活量を知ること、スラッグの實際の活動能や鹽基度を理解する上にきわめて望ましい。實驗的には溶鐵と、それに平衡した溶滓との二液相の酸素分配を求めたり、溶滓—溶鐵—混合ガスの化學平衡を測定したり、或は溶滓のイオン性を利用して電氣化學的に実施することができる。この方面は近年とみに活潑な研究が行われ本邦でも歐米においても數多の報告がある。しかし勿論系統的な総合的なものは少なく、全く新しい分野であつて、現場の要求に應える道は、はるかに遠い。今後のデータに期待する所甚だ切なるものがあるが、本報には斬新

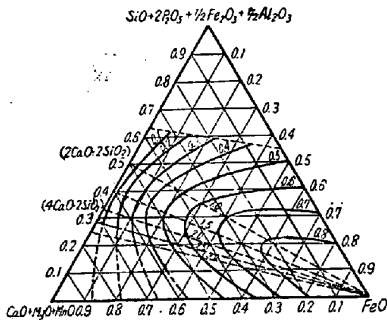
なソ連邦及びアメリカの論文に與えられた主題の二つの系について、既知の FeO 及び SiO₂ 活量から残りの構成成分のそれを計算した結果を述べた。これは單なる計算にすぎないが、参考になる點も多いと思われ、將來基礎三元系について實測する場合に、その中の一成分の活量を知れば、均一な單相溶液である限り、他の残りの成分の活量が計算される便宜を與えた。

II. 計算の方法

鹽基性スラッグの基本系 CaO-SiO₂-FeO 三元系については、電弧爐溶滓に對して緒言にふれた第一法によるソ連邦の報告¹⁾がある。これは CaO+MgO+MnO の

* 東京大學助教授 東京大學生産技術研究所第四部

鹽基と, SiO₂+2P₂O₅+1/2Fe₂O₃+1/2Al₂O₃ の酸と FeO の三元組成図(モル%)中に FeO の 1600°C における等活量線を 0.8~0.1 にわたって 8 本の二次曲線として與えている。これは純 FeO の活量を基準としたものである。本報では便宜上 ΣCaO-ΣSiO₂-FeO 系と記して, ΣCaO 及び ΣSiO₂ の活量を求めた。文献の FeO 活量図を第 1 圖に再録した。こゝには計算の便宜上, モル%をモル分率に變えている。

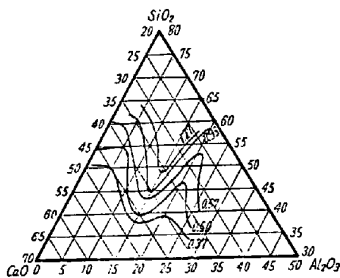


第 1 圖 ΣCaO-ΣSiO₂-FeO 系における FeO の等活量線 (1600°C)

(濃度 : モル分率)

圖中 1.0~3.0 の数字は ΣCaO/ΣSiO₂ 比を示す

次に溶鑛爐スラッグの基本系 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 三元系については, この人工合成滓に對して緒言の第三法によつたアメリカの論文²⁾が擧げられる。これは 1600°C における SiO₂ の活量を, β-crystobalite を単位にとつて 1.27, 0.93, 0.67, 0.50 及び 0.37 の 5 本の等活量線がかなり奇妙な形で示されていて, その眞偽に對する批判はとも角一應第 2 圖にそのまま掲げた。この組成は重量%であるが, 計算にはモル分率に變える必要があつた。



第 2 圖 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系における SiO₂ の等活量線 (1600°C)

(濃度 : 重量%)

上記に從つて第 2, 第 3 成分の活量を求めるには, 既に L. S. Darken³⁾ が常温における H₂SO₄-H₂O-SO₂系, 1650°C の Fe-Si-H₂ 系について論じた方法がほゞそのまま適用される。これは一般に恒温, 恒壓において單相

となつた三元溶液のモル自由エネルギー及びその中の二成分の微分分子自由エネルギーを, 或る一成分のそれを實驗的にきめて全部計算するもので, Henry 則(無限稀釋における極限法則)を假定し, Gibbs-Duhem 式を用いて比較的簡単に證明できる。その詳細な説明は省くが, 1-2-3 という三元系において, 各成分のモル分率を N_i とし, N₁/N₃=const. のとき, 2 なる成分の活量係數 r₂ が既知ならば

$$RT \ln r_2 = \bar{F}_2 - \bar{F}_2^i = \bar{F}_2^{xs} \dots \dots \dots (1)$$

こゝに R: 氣體恒數, T: 絶對温度であり, \bar{F} は微分分子自由エネルギー, i という右肩の添字はその理想状態における値を示している。なほ xs は excess の意味である。この場合には全體の excess energy は

$$F^{xs} = (1-N_2) \left[\int_1^{N_2} \bar{F}_2^{xs} / (1-N_2)^2 dN_2 \right]_{N_1/N_3} - N_1 \left[\int_1^0 \bar{F}_2^{xs} / (1-N_2)^2 dN_2 \right]_{N_3=0} - N_3 \left[\int_1^0 \bar{F}_2^{xs} / (1-N_2)^2 dN_2 \right]_{N_1=0} \dots \dots \dots (2)$$

こゝに N₁/N₃, N₃=0 及び N₁=0 という添字は, それぞれ N₁/N₃=const., N₃=0 及び N₁=0 において積分を實施することを意味している。更に F^{xs} が求めれば, 1 及び 3 成分の excess energy は

$$\bar{F}_1^{xs} = (1-N_1)^2 \{ \partial(F^{xs} / 1-N_1) / \partial N_1 \}_{N_2/N_3} \dots \dots (3)$$

$$\bar{F}_3^{xs} = (1-N_3)^2 \{ \partial(F^{xs} / 1-N_3) / \partial N_3 \}_{N_1/N_2} \dots \dots (4)$$

つづいて, この特殊の場合として N₂=0, 即ち 1-3 二元系の excess energy も計算できる。即ち

$$F_{(1-3)}^{xs} = \left[\int_1^0 \bar{F}_2^{xs} / (1-N_2)^2 dN_2 \right]_{N_1/N_3} - N_1 \left[\int_1^0 \bar{F}_2^{xs} / (1-N_2)^2 dN_2 \right]_{N_3=0} - N_3 \left[\int_1^0 \bar{F}_2^{xs} / (1-N_2)^2 dN_2 \right]_{N_1=0} \dots \dots \dots (5)$$

これだけの準備をして計算を實施するには, たとえば ΣCaO-ΣSiO₂-FeO 系では第 1 圖において, 頂點 FeO を通る 14 本の線分を引き對邊の ΣCaO-ΣSiO₂ 系に交わらせる。この線分上では ΣCaO/ΣSiO₂, 即ち N₁/N₃=const. であつて第 1 圖中には 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 及び 3.0 という場合に一例が示されている。この 14 本の線分の特殊の場合が FeO-ΣCaO, FeO-ΣSiO₂ 系であつて, それぞれ N₃=0, N₁=0 に對應する。任意の N₂ に對して r₂ は容易に圖から求められるので, (1) から \bar{F}_2^{xs} が計算される故 (2) 式の各項を圖解積分によつて解き, \bar{F}^{xs} が決定される。これが分れば同じく圖解法で (3), (4) から \bar{F}_1^{xs} , \bar{F}_3^{xs} が計算され, それぞれ r₁, r₃ が求

められるので、これで未知の活量がきまる。この際 F_1^{ps} , F_2^{ps} から F_2^{ps} を逆に誘導できるわけで、計算の出発点に立ち戻つて前の F_2^{ps} に一致するかどうかの確認ができるので、これの十分満足されたものが後節に述べたように、同じく三元組成圖中に等活量線として示されたのである。更に (5) 式によれば FeO の對邊になつてい

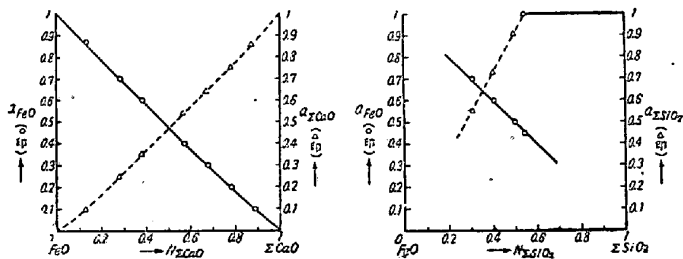
る $\Sigma\text{CaO}-\Sigma\text{SiO}_2$ 系のデータも誘導できる。
 なお第二の CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系においては、頂點 SiO₂ を通つて 13 本の線分を引き同様の計算を行えばよいが、たゞ (2) 式第 1 項の被積分項中 $F_2^{ps}/(1-N_2)^2$ 對 N_2 の曲線が或る $N_2=p$ において横軸 N_2 を知るの
 で、 $\int_1^{N_2}$ を $\int_p^{N_2}$ に變えれば宜しい。同時に (2) 式第 2, 3 項の常數項においても \int_1 を \int_p に變える必要がある。

又この計算のついでに、上記の活量既知成分の對邊の系を (5) 式に従つて計算すると共に、三元組成圖の各邊に相當する二元系に對しても、一般の Duhem-Margules 式から各成分の活量を決定してみた。但し L₀ Ching Chang 等の與えたデータが不足しているので、SiO₂ の對邊としての CaO-Al₂O₃ 系は誘導できなかつた。これに對しては SiO₂-Al₂O₃ 系の知識が必要で、著者も電氣化學的に溶融スラッグを調べるかたわら、それを研究したいと考えている。

III. 計算の結果

(a) $\Sigma\text{CaO}-\Sigma\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 系の計算結果

まづ活量既知の FeO をはさむ兩二元系については第 3 圖 (a), (b) のようになつた。この中前者に對しては ΣCaO

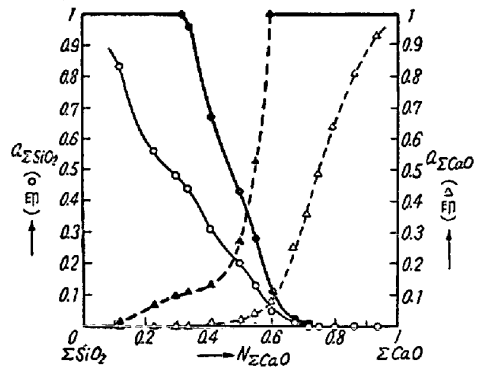


(a) (b)

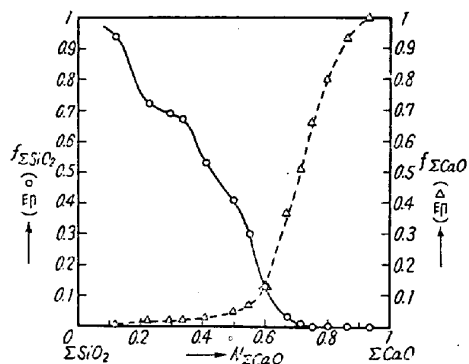
第 3 圖(a) FeO- ΣCaO 系における兩成分の活量 (1600°C) (濃度:モル分率)

第 3 圖(b) FeO- ΣSiO_2 系における兩成分の活量 (1600°C) (濃度:モル分率)

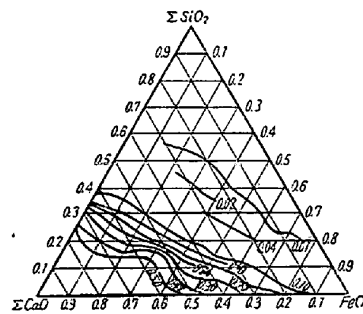
の飽和濃度が未知であるから一應純 ΣCaO を基準としてあるので、實際には $a_{\Sigma\text{CaO}}$ の相對位置には多少の偏りをまぬがれないし、同時に Fe₂O₃ の影響も無視されている。次に FeO の對邊に當る $\Sigma\text{CaO}-\Sigma\text{SiO}_2$ 系は第



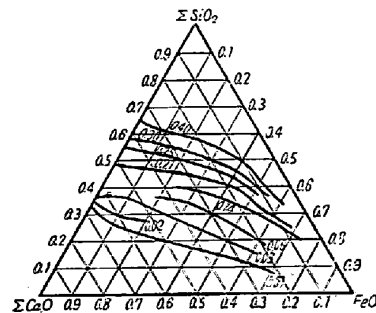
第 4 圖 $\Sigma\text{CaO}-\Sigma\text{SiO}_2$ における兩成分の活量 (1600°C) (濃度:モル分率)



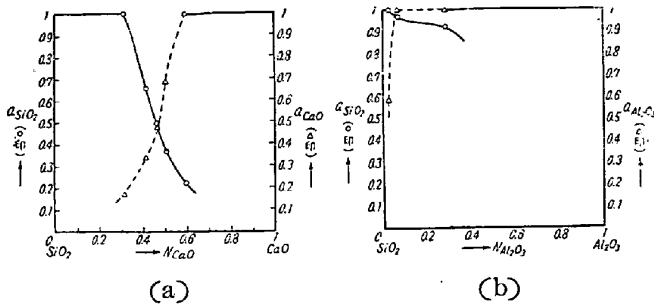
第 5 圖 $\Sigma\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系における兩成分の活量係數 (1600°C) (濃度:モル分率)



第 6 圖 $\Sigma\text{CaO}-\Sigma\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 系における ΣCaO の等活量線 (1600°C) (濃度:モル分率)

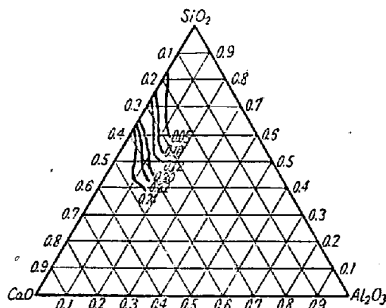


第 7 圖 $\Sigma\text{CaO}-\Sigma\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 系における ΣSiO_2 の等活量線 (1600°C) (濃度:モル分率)

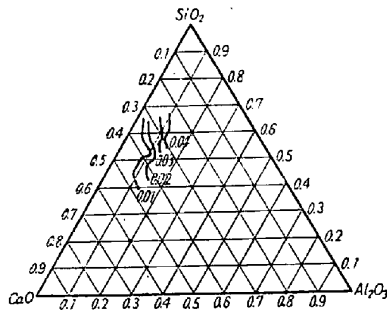


第8圖(a) CaO-SiO₂ 系における兩成分の活量 (1600°C) (濃度: モル分率)

第8圖(b) SiO₂-Al₂O₃ 系における兩成分の活量 (1600°C) (濃度: モル分率)



第9圖 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系におけるCaOの等活量線 (1600°C) (濃度: モル分率)



第10圖 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系におけるAl₂O₃の等活量線 (1600°C) (濃度: モル分率)

4, 5 圖に示した. この中第4圖においては, かりに CaO-SiO₂ 系の 2CaO·SiO₂ 飽和及び β-cristobalite 飽和点を用いて, 黒丸及び黒三角のように補正してみた. 最後に三元系における ΣCaO, ΣSiO₂ の等活量線はそれぞれ第6, 7圖のようになった. この場合も, 三元状態圖に従つて見掛けの値を補正すれば模様が変わることは前記の通りである.

(b) CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の計算結果

これも同様にして, SiO₂ をはさむ各二元系に対しては第8圖 (a), (b) が得られた. 然し前節にふれたように SiO₂-Al₂O₃ 系のデータが乏しいので, SiO₂ に相對する CaO-Al₂O₃ 系は誘導できなかつた. 三元の場合における CaO, Al₂O₃ の等活量線はそれぞれ第9, 10圖の如くである. これから明らかなように第2圖の原形に多少疑問の節が想像せられ, 現在實際の溶鐵爐スラッグについて精細な検討を加えている.

IV. 結 言

製鉄もしくは製鋼にあづかつて重要な反應機能を果たしている溶鐵爐スラッグ及び鹽基性スラッグの基本系, 即ち CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系及び CaO-SiO₂-FeO 系を取り上げ, 文献によつて與えられているそれぞれの系における SiO₂, FeO の活量 (1600°C) から他成分の活量を計算した. これによつて各系における構成成分の機能が相互に關連して知られるわけである. 然しながら三元状態圖の精確な知識によつて, 直觀的な活量圖に補正することが望ましい. 同時に物理化學的に或は電氣化學的にスラッグ成分の活量を實測し, このデータが蓄積されればますます信頼のおける活量圖が與えられよう. この方面の近年における目覺ましい發展による成果に, 二, 三元系の基礎系に與えられた計算方法が適用されれば, 現場操業に眞に役立つ有用な知識が得られると信ずる.

おわりにこの論文の計算及び整理は, 2ヶ月以上を費した甚だ煩はしいアルバイトであつたが, 始終着實に計算に當られた當研究室の澤本新子嬢に深甚の謝意を表する. (昭和 26 年 6 月寄稿)

文 献

- 1) A. M. Samarin, A. W. Poliakov & L. A. Shvartsman: Izvest. Akad. Nauk. SSSR. (1949) 12, 1639.
- 2) Lo Ching Chang & G. Derge: Trans. AIME., Iron & Steel Div. 172 (1947) 90.
- 3) L. S. Darken: J. Amer. Chem. Soc. 72 (1950) 7, 2909.