
 論 文

シリカ飽和スラッグ中 FeO の活量について*

小島 康**・佐野 幸吉***

On the Activity of Iron Oxide in the Silica-Saturated Slags

Yasushi KOJIMA and Kōkichi SANO

Synopsis:

The general relationship between oxygen in the liquid iron and iron oxide in the slag is well understood as the distribution of oxygen.

There are many reports dealing with the equilibrium between ternary slag FeO-CaO-SiO₂ and FeO-MnO-SiO₂ and oxygen in the liquid iron. And also, thermodynamical consideration on the variation in chemical properties of oxides in the slag has been made by many workers. It is, however considered that their theories involved in themselves some questions and assumptions. Authors measured the effects of the following oxides, namely, CaO, Al₂O₃, MnO, CrO, on the distribution of oxygen and examined the distribution coefficients of chromium for the quaternary system, FeO-CrO-CaO-SiO₂ saturated with silica and liquid Fe-Cr alloy.

Authors discussed on the questions whether or not the distribution of chromium in this system could be given as a linear function of iron oxide as shown by KÖRBER et al., or activity of iron oxide, the same as FeO-CrO-MnO-SiO₂ system reported previously by authors.

The equilibrium between the molten iron and the slag was studied in the silica crucible at 1600°C. The results obtained are summarized as follows.

1) The effects of various oxides on the silica content in the silica saturated slag correspond to the melting point of its silicate.

2) The solubility of oxygen decreases with an increase in the added oxide in FeO-SiO₂ system. It is recognized that there exists some relationship between the diminution rate of oxygen and the strength in terms of the basicity of added oxide.

3) The effects of various oxides on the activity of iron oxide are related with the strength in terms of the basicity of added oxide. The activity of iron oxide was represented by the following empirical formula.

$$a_{\text{FeO}} = 0.388 - (1.30 N_{\text{M}^{2+}} - 1.14 N_{\text{M}^{2+}}^2) / \sqrt{I}$$

where I refers to the ion-oxygen attraction.

4) The equilibrium relation between three forms of oxygen in silicate melts as shown by RICHARDSON was studied for the ternary slags saturated with silica.

The concentration of (O²⁻) was abruptly changed with the variation of cation in silica saturated slag.

5) Distribution of chromium was obtained for the quaternary slag FeO-CaO-CrO-SiO₂. The results show that the distribution coefficient of chromium is affected by CaO. And it can not be represented by the concentration of iron oxide as shown by KÖRBER et al., but by the activity of iron oxide. It showed good agreement with the results reported previously for the system FeO-CrO-MnO-SiO₂ by authors.

6) Expedient method of calculating the activity of iron oxide in the quaternary system can be obtained by using the activity of iron oxide in ternary system. The calculated values showed close agreement with the experimental results.

(Received 2 Mar. 1966)

* 昭和40年4月本会講演大会にて発表 昭和41年3月2日受付

** 名古屋大学工学部 *** 名古屋大学工学部 理博

1. 緒 言

スラッグ相中の各種金属酸化物の個々の成分の濃度変化によつて、熔融スラッグの化学的性質や物理的性質がいかなる影響を受けるかを明らかにできれば、製鋼反応の熱力学的考察は比較的容易になるであろうし、また、造塊時に生成される2次介在物の化学的性質も推察し得る。しかし、熔融状態でスラッグの化学的性質を直接測定する適当な実験方法は、高温であるため容易でなく限られる。著者らは、溶鋼とスラッグの間の平衡恒数の測定により、スラッグ成分の熱力学的諸数値を解明した。

先に著者らは、珪酸飽和スラッグと溶鋼との間のクロムの分配係数¹⁾²⁾、およびマンガンの脱酸恒数³⁾について報告を行なつた。クロムの分配係数⁴⁾⁵⁾やマンガンの脱酸恒数は従来、スラッグ中のFeO濃度の関数として表わされ、直接濃度を計算に用いてきた。しかし、スラッグ中に酸化クロムが溶解すると、これらの値は単純にFeO濃度の関数としては表わすことができずFeO濃度の代りに、FeOの活量を用いることによつて、これらの関係を便宜的に求め得ることを先に報告した。したがつてスラッグと溶鋼との関係を考察する場合には、FeOの活量が非常に重要となるので各種の系につき検討を行なつた。

溶鋼中酸素濃度と、スラッグ中FeO濃度との関係は酸素の分配としてよく知られている。3元系スラッグと溶鋼中酸素濃度の平衡関係については、FeO-CaO-SiO₂系⁶⁾あるいはFeO-MnO-SiO₂系⁷⁾⁸⁾などにつき種々報告されている。しかし、スラッグ中の各種成分の熱力学的な関係については、現在でも不明確な点や疑問が多く見受けられる。

著者らは珪酸飽和スラッグ中のFeO濃度と酸素濃度の関係におよぼすCaO、Al₂O₃、MnOおよびCrOの影響を調べた。さらにFeO-CrO-CaO-SiO₂系スラッグと溶鋼とを平衡に保ち、先に報告したFeO-CrO-MnO-SiO₂系スラッグと溶鋼との間の平衡の場合と同様に、クロムの分配係数がFeOの活量によつて関数として表わされるのか、あるいは単にKÖRBERらによつて表わされたごとく、濃度の関数として示すことが可能であるのかを検討した。

2. 実験装置および方法

実験装置および方法はすでに発表したものと同じである¹⁾。水銀間隙火花式高周波炉とガス洗浄装置からなつている。

使用したルツボはシリカルツボである。シリカルツボ

をアルミナ保護ルツボの中へシリカ粉でスタンプした。

所定の酸化物を全量で約20g秤量し、よく混合し、また電解鉄、鉄-珪素合金(Si=72%)、金属酸化物に対応する電解金属を総量で約150g秤量し、共にルツボ中へ装入し、溶解した。

アルミナ保護ルツボとシリカルツボの間にグラフアイト製管を挿入し、スラッグと溶鋼の温度を均一に保つた。

アルゴンガス雰囲気中で所定の温度に反応系を1hr保持し、スラッグ-メタル間の反応を平衡に達せしめた。温度の測定にはPtRh(5%)—PtRh(20%)熱電対温度計を用い連続的に行なつた。溶鉄を内径3mmの石英管で吸上げ水中で急冷し、試料を採取した。スラッグは、アルゴン雰囲気中炉内で自然放冷を行ない、冷却後取り出し、細かく碎き分析試料とした。

酸化物および鋼中諸元素の分析法は前報と同様であるのでここでは省略した。

3. 実験結果

平衡実験は、2ケのグループに分けて行なつた。第1グループは、シリカ飽和3元系スラッグFeO-MO-SiO₂系と溶鋼、また第2グループはシリカ飽和FeO-CaO-CrO-SiO₂スラッグと溶鋼との間の平衡関係をいずれも1600°Cで調べた。

第1グループの実験結果は次のごとくである。

FeO-MO-SiO₂系における飽和シリカ濃度におよぼす金属酸化物(Al₂O₃、CaO、MnOおよびCrO)の影響

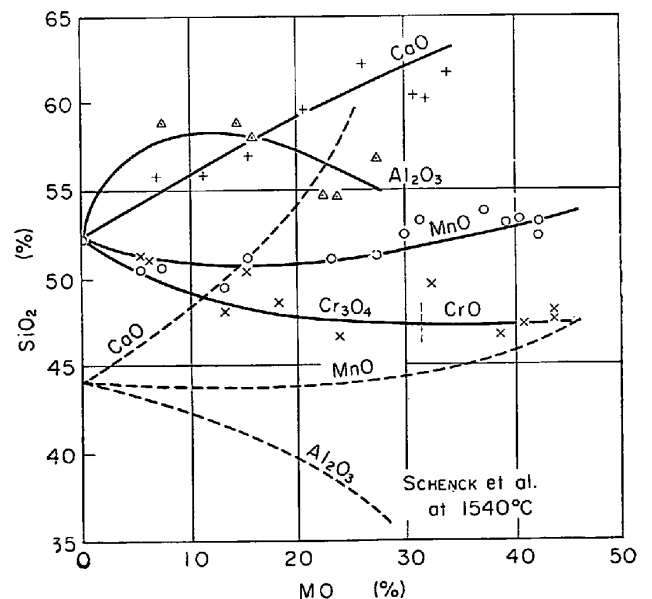


Fig. 1. The effects of various oxides on silica content in the silica saturated slag.

を Fig. 1 に示した. 図からも明らかなごとく, シリカ飽和濃度は添加酸化物の種類によつては, 非常に大きな影響を受ける. 飽和シリカ濃度が変化するために, 添加酸化物が, FeO 濃度や溶鋼中酸素濃度におよぼす影響を定量的に検討する時に, その大きさの比較が複雑になることは免れない. しかしながら, この飽和溶解度の変化が添加酸化物の塩基性の強さに対応していることは興味深い.

FeO-SiO₂ 系スラグに CaO を添加した場合, その濃度を増加させるにしたがい, シリカの飽和濃度はほとんど直線的に増加する. CaO 濃度が 35% 以上になると, この系のスラグの流動性が極めてよくなり, そしてシリカルツボを激しく浸すので実験は不可能であつた. 1540°C における SCHENCK⁹⁾らによつて報告されたこの関係を Fig. 1 に併記した. 飽和シリカ濃度におよぼす CaO の影響は, 本研究とはほとんど同じであるが増加率 $\{(SiO_2)_{FeO-CaO-SiO_2} - (SiO_2)_{FeO-SiO_2} / (CaO)\}$ は彼らの結果の方が大きい.

FeO-SiO₂ 系スラグに Al₂O₃ が溶解すると, Al₂O₃ が低濃度の範囲では, 飽和シリカ濃度が急激に増加するが, Al₂O₃ の濃度が 15% 以上になると, 逆に飽和濃度は減少する. Al₂O₃ が 30% 以上になると状態図からも理解できるが, この系の融点が 1600°C 以上になる. したがつて 1600°C の実験温度では固体の Mullite (3Al₂O₃·2SiO₂) が析出し, 均一な相のスラグができず平衡実験は遂行できなかつた. FeO-Al₂O₃-SiO₂ 3 元系状態図¹⁰⁾によれば SiO₂-FeO (SiO₂ 濃度が約 50%) に Al₂O₃ が溶解するにしたがい融点が下降し, Al₂O₃ 濃度が約 20% で最低値になり, さらに Al₂O₃ が増加すると融点が上昇し Al₂O₃ が約 30% で 1600°C になる. したがつて SiO₂ の飽和溶解度はスラグの融点の下降につれて増加し, そしてスラグの融点の上昇とともに逆に減少するものと考えるのが妥当である. それゆえ SCHENCK らの実験結果では Fig. 1 に示したように Al₂O₃ の増加にともなつて単調に飽和溶解度が減少しているが, これはシリカが十分に飽和に達していなかつたものと推察される.

種々の金属酸化物の添加により, 酸素濃度がどのように変化するかを Fig. 2 に示した. CaO, Al₂O₃ および MnO をそれぞれスラグ中に添加することにより, その濃度の増加にともなつて, 酸素濃度は単調に減少するが, CrO の場合は含有量の増加とともに, 減少から増加へとその傾向を変える.

飽和シリカ濃度が添加金属酸化物によつて全く影響を受けなければ, スラグ中 FeO 濃度は次式によつて求

めることができる.

$$(\%FeO) = 48 - (\%MO) \dots\dots\dots (1)$$

したがつて, 簡単に Fig. 2 の横軸の座標を変換すれば

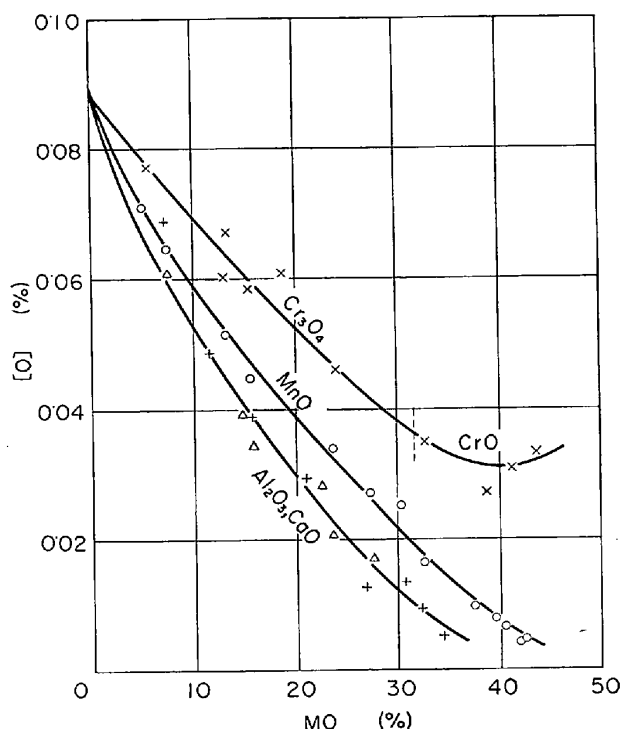


Fig. 2. The effects of various oxides in the slag on the solubility of oxygen in the liquid iron.

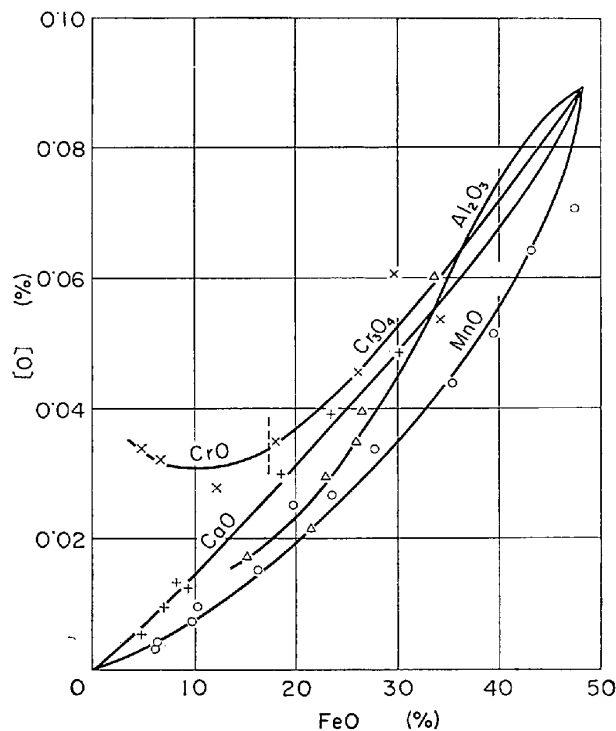


Fig. 3. The relation between the solubility of oxygen and the concentration of iron oxide in the silica saturated slag.

FeO濃度と酸素濃度との関係はそのまま成立するが、Fig. 1 に示したように SiO₂濃度が増加するので両者の関係をFig. 2の座標転換によつては表わし得ない。FeO濃度と酸素濃度との関係をFig. 3に示した。飽和シリカ濃度の変化のためにMnO系とAl₂O₃およびCaO系の相互の位置が逆転する。またFig. 2でAl₂O₃とCaOの添加酸化物の影響を全く区別し得なかつたがFig. 3では明らかに区別し得る。

第2グループの実験結果は次のごとくである。

FeO-CaO-CrO-SiO₂系スラッグ中のFeO濃度と、溶鋼中酸素濃度との関係をFig. 4に示した。またこの図は先に第1グループで求めたFeO-CaO-SiO₂系酸性スラッグに酸化クロムを添加することによつてFeO濃度と酸素濃度がどのように変化するかを示している。すなわちFeO-MnO-CrO-SiO₂系におけるFeO濃度と酸素濃度の関係と同様に、酸化クロムがスラッグ中に増加するにつれて、酸素濃度はFeO濃度の微小な変化によつて著しく変化する。したがつてこのことは、FeO-CrO-SiO₂系に添加酸化物としてMnO、あるいはCaOを選択した場合に、KÖRBERら⁴⁾が報告しているように安易に、クロムの分配係数を単にFeO濃度の関数として平衡式に代入して計算を行なうと誤りになることを示している。またクロムの分配係数は先に著者らがFeO-MnO-CrO-SiO₂系スラッグで得た実験結果とよく似た傾向を示している。すなわちFeO-CrO-SiO₂系におけるこの関係に比較し、本系におけるクロムの分配係数は下に偏位している。

4. 考 察

4.1 FeO-MO-SiO₂系におけるFeOの活量

一般的にスラッグ中のFeOの活量はスラッグと平衡している溶鉄中の酸素濃度から計算し求め得る。すなわちWüstiteと平衡関係にある溶鉄中の酸素濃度を[%O]_{sat}と書き表わすと、多種の酸化物からなるスラッグ中のFeOの活量は次式にしたがつて求め得る。

$$\log a_{FeO} = \log [\%O]_{obs} - \log [\%O]_{sat} \dots (2)$$

ここで[%O]_{obs}は多種の酸化物からなるスラッグと平衡している溶鉄中の酸素濃度である。しかし溶鉄中に酸素の活量にいちじるしく影響をおよぼす元素、すなわち珪素やクロムなどが共存する場合にFeOの活量を求め

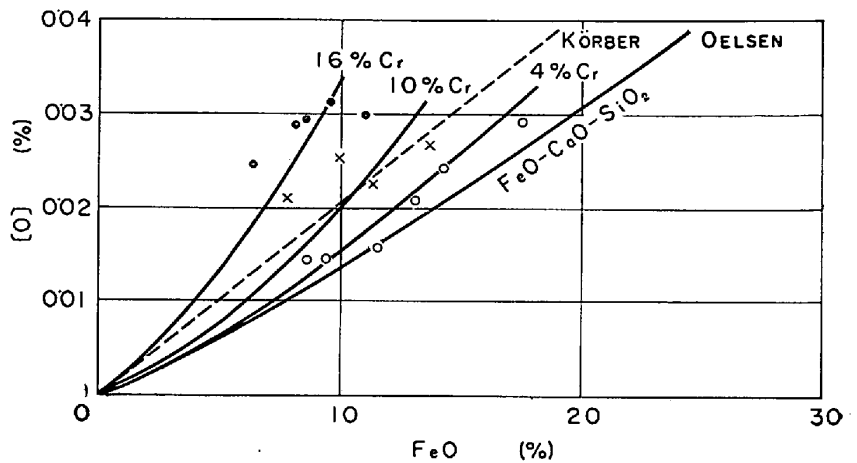


Fig. 4. The relation between the solubility of oxygen and the concentration of iron oxide in the FeO-CaO-CrO-SiO₂ system saturated with silica.

るには酸素の重量パーセントの代りに活量を(2)式で用いなければならない。

Wüstiteと平衡している酸素の飽和溶解度の温度式はTAYLORとCHIPMAN¹¹⁾によつて求められ次のごとく表わされる。

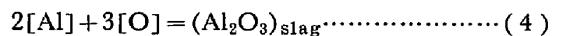
$$\log [\%O]_{sat} = -6320/T + 2.734 \dots (3)$$

厳密には、飽和酸素溶解度も酸素濃度が高いので溶解度の代りに活量を計算に用いるべきであり、坂尾、佐野²⁾によつて報告されている酸素の活量係数を用いてa_{sat}を各温度につき計算すべきである。

本報告で取扱つた種々の3元系の酸素の活量を次のようにして求めた。

FeO-Al₂O₃-SiO₂系:

本実験における酸素濃度の範囲では、溶鉄中の珪素濃度の最大は0.15%であり、近似的には酸素の活量におよぼす珪素の影響は無視できる。また、



(4)式にしたがつて溶鋼中に溶解するAlは分析によつても極めて少なく、また上式の平衡恒数¹³⁾からの計算によつても濃度がきわめて小さく、酸素の活量におよぼすAlの影響はないものとして、活量の計算では無視した。

FeO-CaO-SiO₂系:

FeO-Al₂O₃-SiO₂系と同様に溶鋼中に溶解するCaはほとんどないものと考えられる。それゆえ、Caの分析は行なわれなかつた。Caの酸素におよぼす影響についても従来報告されていないので、酸素の活量を求める計算において無視した。酸素濃度が低くなるにしたがい溶鉄中の珪素濃度は増加する。したがつてこの場合には珪素の酸素の活量におよぼす相互作用係数を用いて計算した。

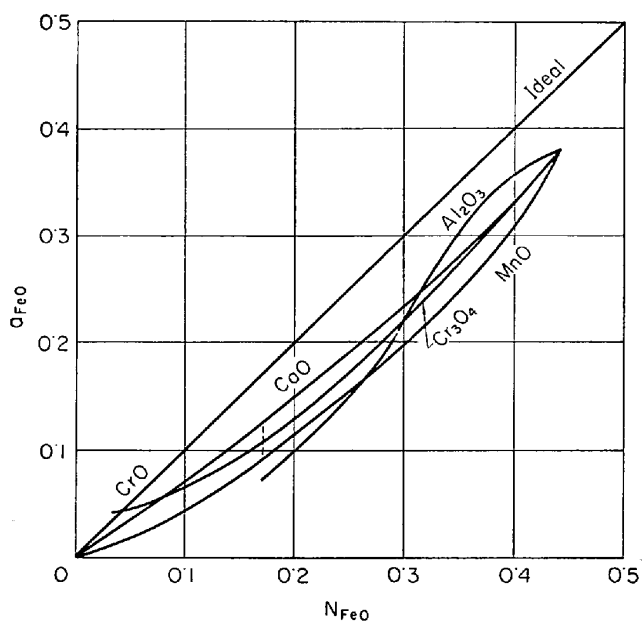


Fig. 5. The activity of iron oxide in the ternary slag saturated with silica.

FeO-MnO-SiO₂ 系や, FeO-CrO-SiO₂ 系についてはすでに著者らは珪素-酸素の平衡について報告¹⁴⁾し, その中で酸素の活量の計算方法について詳細に報告したのでここでは省略する.

このようにして求めた酸素の活量の比から FeO の活量を計算し, モル濃度との関係を Fig. 5 に示した. 溶鉄中にクロムが増加するにしたがい, 最初クロムの脱酸作用により酸素濃度が減少するが, 溶鉄中にクロムが6~10%含まれると酸素濃度が最低となりクロムが更に増加すると再び酸素濃度が増加する. しかしクロムの増加にともなつて酸素の活量が減少するので N_{FeO} が 0.04 以下になると実験値もなく N_{FeO} が零に近づくにしたがい a_{FeO} がどのような値になるか不明である.

FeO の活量とモル濃度との関係は活量係数を用いて, 一般的に次のごとく表わされる.

$$a_{FeO} = \gamma_{FeO} \cdot N_{FeO} \dots\dots\dots (5)$$

γ_{FeO} に影響する因子としては, スラグ中で陰イオンとして作用するシリカの電離, 飽和溶解度の変化および陽イオンとして挙動する金属酸化物のそれぞれの化学的性質であると考えられる. おおのこの酸化物の化学的性質を支配する最大の因子は, 金属イオンと酸素イオン間の結合の強さであり, この強さは塩基性を示す量としてよく知られている. それらを一括して Table 1¹⁵⁾ に示した.

本研究で取扱つた酸化物の塩基性の強さは Table 1 から明らかなごとく次の順になる,



Table 1. Oxides and ion-oxygen attraction.

Oxide	$I = 2z/a^2$	Quality
SiO ₂	3.16	acidic
Al ₂ O ₃	1.90*, 1.66**	intermediate
Cr ₂ O ₃	1.44	"
FeO	0.87	basic
MnO	0.83	basic
CaO	0.70	basic

I ; Metallic ion-oxygen attraction
 a ; Distance of both ions
 z ; the value of the electronic charge
 *; Co-ordination number 4, anion
 **; Co-ordination number 6, cation

Cr₂O₃ は酸性スラグにおいて, 溶鋼中クロム濃度が3%を境にして Cr₃O₄ から CrO へと化学組成が変化することを著者らはすでに報告¹⁶⁾した. Table 1 には Cr₃O₄ や CrO の値は記されていないが両者いずれも Cr₂O₃ より I の値は小さくなるものと考えられる.

Al₂O₃ が電離した場合 3 価の陽イオンとなりここでイオン当量あたりの酸素溶解度の減少率を取れば Fig. 2 に示した関係は次のごとく順に書き改められる.

CaO > MnO, > Al₂O₃, Cr₃O₄ あるいは CrO したがって定性的には溶鉄中の酸素の溶解度におよぼす金属酸化物の影響はその塩基度の強さに対応すると結論できる.

酸素の溶解度におよぼす金属酸化物の影響はこのように定性的に関係づけられる. しかし Fig. 5 で示したごとく a_{FeO} と添加酸化物の関係は全く塩基度と関係がないと考えられるが, 先に記したごとく, SiO₂ 飽和濃度が増加するので添加酸化物の影響を定量的に示していない. すなわち Fig. 5 では単に, 共存する酸化物の種類によつて, 一定 FeO 濃度における a_{FeO} がどのような値を示すかを表わしているにすぎない.

ここで a_{FeO} と添加酸化物のモル濃度との関係を Fig. 6 に示した. Al₂O₃ の場合は Al₂O₃ 1 モルが電離した場合に 6 当量の陽イオンが生ずるので他の 2 価の金属イオン当量あたりの強さで比較するために, 濃度の3倍を求め図に示した. 添加酸化物が FeO-SiO₂ 系スラグに溶解すると, a_{FeO} は減少する. その減少率は図からも明らかなごとく塩基度の強さと対応して添加酸化物の塩基度が強ければ強いほど大きい.

Table 1 に示した酸化物とイオン結合の強さ I を用いて, Fig. 6 の a_{FeO} と $N_{M^{2+}}$ との関係は次の実験式によつて示すことができる.

$$a_{FeO} = 0.388 - (1.30N_{M^{2+}} - 1.14N_{M^{2+}}^2) / \sqrt{I} \dots\dots\dots (6)$$

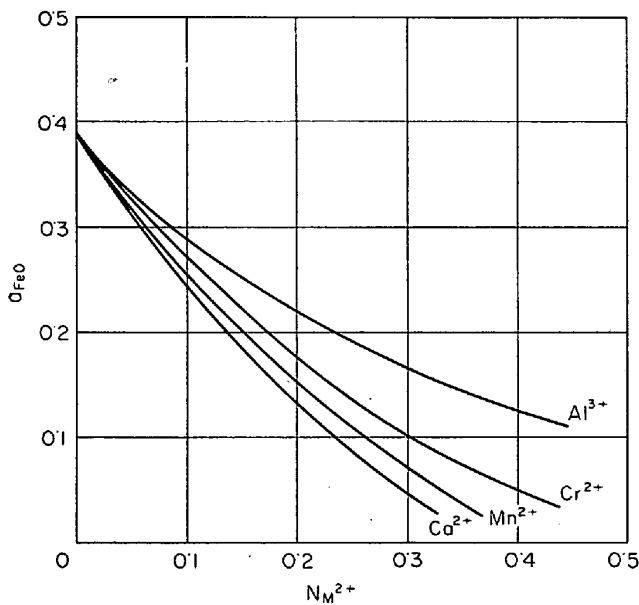


Fig. 6. The effects of cations on the activity of iron oxide. (per bivalence)

(5)と(6)式から γ_{FeO} は次のごとく求めることができる。

$$\gamma_{FeO} = \{0.388 - (1.30N_{M^{2+}} - 1.14N_{M^{2+}}^2) / \sqrt{I}\} / N_{FeO} \dots\dots\dots (7)$$

ここで $1/\sqrt{I}$ は $a/\sqrt{2z}$ であるので、 γ_{FeO} あるいは a_{FeO} は両イオン間の距離と直接に関係づけられる。酸性スラッグ中の FeO の活量は、このように、添加金属酸化物の塩基性の強さと、密接な関連があることが理解できる。また(6)式を用いることによつて FeO-MO-SiO₂ 系スラッグ中の添加金属酸化物の I からその濃度と FeO の活量を正確に求めることができる。

先にも記したごとく CrO や Cr₃O₄ の I は Table 1 に示されていないが実験値から逆に I の値を求めることができる。CrO の場合、すなわちスラッグ中 FeO 濃度が 17 wt% 以下においては I が 1.00 となり、かなり塩基性を示すものと考えられ、また Cr₃O₄ の場合、すなわちスラッグ中 FeO 濃度が 17 wt% 以上では I が 1.20 となる。

4.2 シリカ飽和スラッグ中陰イオンについて

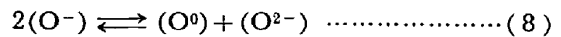
γ_{FeO} に影響する因子としては金属酸化物の塩基性の強さはもちろん先に記したごとく重要であるが、しかし陰イオンとして働くシリカの電離も同時に重要な因子と考えられる。

塩基性酸化物 CaO, FeO などは珪酸塩溶液中において、陽イオン Ca²⁺ や Fe²⁺ と陰イオン O²⁻ に解離する。SiO₂ などの酸性酸化物は解離した陰イオンと結合して種々の大きさの陰イオンとなる。SiO₂ は純粋状態では SiO₄ 四面体を一つの単位とした網目構造を形成し

ているが、これに塩基性酸化物 MO を添加すると次第に Si-O-Si の結合が切れて巨大な陰イオンから SiO₄⁻ の小さな陰イオンとなる。

FINCHAM と RICHARDSON¹⁷⁾ は珪酸塩溶液において酸素は3種類の化学的形態で存在することを示した。すなわち、珪素と2重結合をしている酸素; (O⁰), 珪酸イオンを形成している酸素; (O⁻), 何ら結合せず2価の陰イオンとして溶解している酸素; (O²⁻) である。

Toop¹⁸⁾はこれら3種の酸素の間には次のごとき平衡関係が成立するものと考えて、3元系スラッグ中の陰イオンについて報告している。



$$K = (N_{O^0}) \cdot (N_{O^{2-}}) / (N_{O^-})^2 \dots\dots\dots (9)$$

ここで (N_{O⁰}), (N_{O²⁻}), および (N_{O⁻}) はスラッグ1モルあたりのそれぞれの酸素のモル濃度である。スラッグ中 SiO₂ 濃度を N_{SiO₂} とすると、酸素と珪素の結合の数 B は次式によつて求め得る。

$$B = 2N_{O^0} + N_{O^-} = 4N_{SiO_2} \dots\dots\dots (10)$$

したがつて

$$N_{O^0} = 1/2\{4N_{SiO_2} - N_{O^-}\} \dots\dots\dots (11)$$

(N_{O²⁻}) は塩基性金属イオン濃度から珪酸塩を形成した金属イオン濃度を引けば求めることができる。したがつて

$$N_{O^{2-}} = (1 - N_{SiO_2}) - N_{O^-} / 2 \dots\dots\dots (12)$$

(11) および (12) 式を (9) 式に代入すると平衡恒数 K と N_{O⁻} の関係を知ることができる。

$$4K = (N_{SiO_2} - N_{O^-})(2 - 2N_{SiO_2} - N_{O^-}) / (N_{O^-})^2 \dots\dots\dots (13)$$

酸素イオンがシリカとの混合によつて反応した実際のモル数は N_{O⁻}/2 である。したがつて Free energy change は次式によつて表わすことができる。

$$\Delta G^{mix} / 4.575T = N_{O^-} / 2 \cdot \log K \dots\dots\dots (14)$$

ΔG^{mix} は珪酸塩スラッグ中各種成分のそれぞれの活量を測し、この値から求めることができる。FeO-MnO-SiO₂ 系のシリカ飽和スラッグの ΔG^{mix} は、先に著者らが報告した FeO および MnO のそれぞれの活量を用いて計算した。また FeO-CaO-SiO₂ 系の ΔG^{mix} は著者らが先に求めた a_{FeO} および ELLIOTT⁶⁾ が求めた CaO の活量を用いて計算し、その結果を Fig. 7 に示した。FeO-Al₂O₃-SiO₂ 系および FeO-CrO-SiO₂ 系スラッグについては、それぞれの添加金属酸化物の活量を本研究では求めることができなかつたので ΔG^{mix} は計算し得なかつた。

このようにして ΔG^{mix} を知ることによつて (13) および (14) 式に飽和シリカ濃度を代入し連立方程式を解

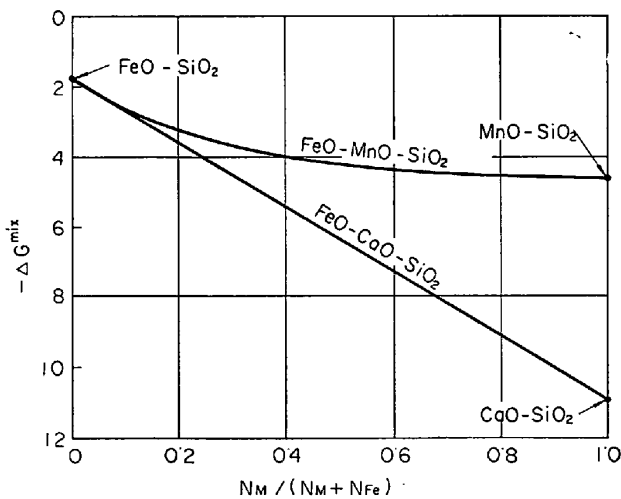


Fig. 7. Free energies change of mixing ternary slag saturated with silica.

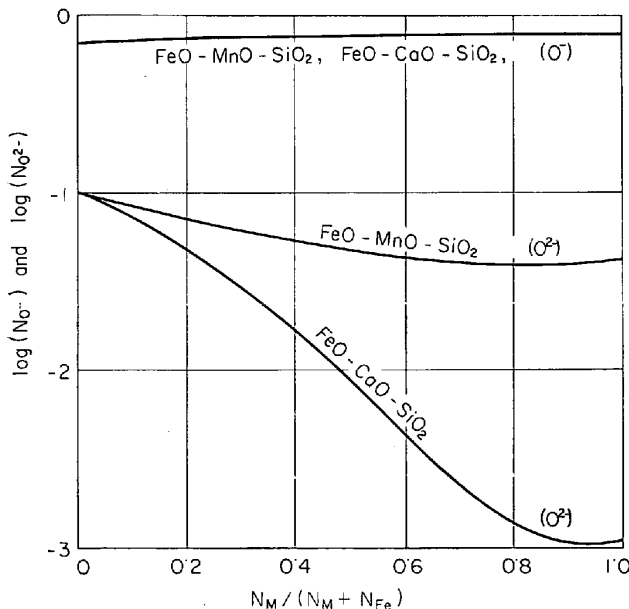


Fig. 8. The effects of cation on the concentration of (O^{2-}) and (O^-) in the silica saturated slag.

ければ K および N_{O^-} をそれぞれ求めることができる。

Fig. 8 に N_{O^-} および $N_{O^{2-}}$ の濃度におよぼす陽イオンの影響を示した。 N_{O^-} はイオンの種類が変化しても、ほとんど一定の値を示し、その大きさはほとんど N_{O^-} に等しいので図には示さなかつた。

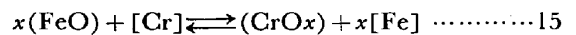
(O^{2-}) 濃度は図からも明らかなごとく Fe^{2+} と共存する Ca^{2+} あるいは、 Mn^{2+} の増加にともなつて激しく減少する。したがつて、それぞれの系の平衡恒数 K は、シリカ飽和スラグにおいて (O^-) や (O^0) の濃度によつてはほとんど影響されず (O^{2-}) の濃度変化に対応して、変化する。すなわち、 Ca^{2+} や Mn^{2+} の増加にともなつて減少する。

$FeO-CaO-SiO_2$ 系においては (O^{2-}) 濃度が非常に小さいことから判断して、珪酸中の Ca^{2+} はほとんど珪酸塩を形成し $CaO \cdot nSiO_2$ ($CaSiO_3$, Ca_2SiO_4 ……など) となつてゐることを示している。

$FeO-Al_2O_3-SiO_2$ 系および $FeO-CrO-SiO_2$ 系については、3 元系全領域にわたつて a_{FeO} の等活量曲線を明らかにすれば Gibbs-Duhem 式を適用し Al_2O_3 や CrO の活量を求められる。これから ΔG^{mix} を計算し得る。先に記したごとく種々の系の ΔG^{mix} あるいは (O^-) , (O^{2-}) などを比較することにより、陰イオンの挙動をよりよく理解できるものと考えられる。

4.3 クロムの分配について

先に著者らは $FeO-CrO-SiO_2$ 系および $FeO-MnO-CrO-SiO_2$ 系スラグと平衡にある溶鋼中クロムの分配について報告を行なつた。 $FeO-CrO-SiO_2$ 系におけるクロムの分配係数は単に濃度のみの関数として活量を用いないで計算し得ることを示した。すなわちクロムと鉄との酸化還元平衡を次式によつて表わした。



$$K'_{Cr} = (Cr) / [Cr] \cdot (FeO)^x = L_{Cr} / (FeO)^x \dots\dots\dots (16)$$

ここで FeO 濃度が 17% 以下の場合には $x=1$ であり 17% 以上である場合には $x=1.33$ である。したがつて各成分の活量が近似的にその濃度で代用し得る場合には、クロムの分配係数は FeO 濃度に応じて FeO の 1 次あるいは 1.33 次の関係になる。

しかし $FeO-MnO-CrO-SiO_2$ 系におけるクロムの分配係数は $FeO-CrO-SiO_2$ 系と同様に計算を行なうと、スラグ中に MnO が共存すると MnO 濃度によつて種々の値を取る。すなわち MnO の濃度によつて分配係数の値が影響されるので単純に 1 次式とはならない。このように系が複雑になるにしたがつて、各種成分の濃度によつて平衡恒数 K_{Cr} を計算することができなくなる。しかしスラグ中の各種成分の活量については溶鋼中諸元素の活量のごとく十分現在の段階では研究されておらず実験的にも理論的にも求めるのが困難であり不明確である。

著者らは比較的計算が容易な FeO の活量を用いて (16) 式の計算を次のごとく表わした。

$$K''_{Cr} = L_{Cr} / a_{FeO}^x \dots\dots\dots (17)$$

ここで x を近似的に 1 と仮定して $FeO-CrO-SiO_2$ 系および $FeO-MnO-CrO-SiO_2$ 系の両者につき (17) 式の関係の求めたところ非常に良好な結果が得られた。また (17) 式を使用すれば溶鋼およびスラグ中の濃度関係を推定するに十分であることを示した。

MnO の代りに CaO を用いて FeO-CaO-CrO-SiO₂ 系スラッグにおけるクロムの分配係数がどのような値になるのかを調べた. CaO は MnO と異なつて分解して溶鋼中に溶解するようなことがないのでその影響はスラッグのみにとどまると考えられる. したがつて CaO はスラッグ中に溶解した場合に単純に各種成分を希釈する作用のみであれば, クロムの分配係数は FeO-CrO-SiO₂ 系と同様 FeO 濃度のみの関数として表わされ計算に用いることができる, しかし FeO の活量に何らかの作用をおよぼすならば FeO-MnO-CrO-SiO₂ 系のごとく分配係数は FeO の活量の関数として表わされ, 計算に用いなければならない. クロムの分配係数と FeO 濃度の関係を求めてみると, FeO-MnO-CrO-SiO₂ 系の場合と同様に例えば等 FeO 濃度において CaO 濃度の変化によりクロムの分配係数は変化する. すなわちこのことはクロムの分配係数は単純に FeO 濃度の関数とならないことを示している.

FeO の活量を計算し分配係数との関係を Fig. 9 に示した. 図からも明らかなごとくこの関係は上記の 2 系におけるそれと非常によく一致した.

FeO-CaO-CrO-SiO₂ 系の a_{FeO} と N_{FeO} との関係は FeO-MnO-CrO-SiO₂ 系の場合と同様に, 溶鋼中のクロム濃度によつて変化する. WAGNER¹⁹⁾によつて示されたごとく希薄溶液においては, 相互作用係数を使用することにより単純な系の濃度関係からより複雑な系の濃度関係の計算により, かなり正確に推定できる. しかしスラッグの場合, 諸酸化物の濃度変化が溶鋼中の諸成分

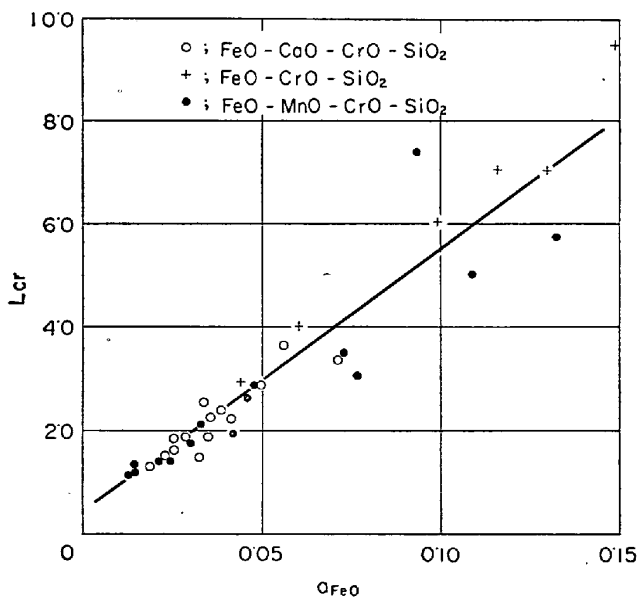


Fig. 9. The relation between the distribution of chromium and the activity of iron oxide in various systems.

の濃度変化に比較して非常に大きい. それゆゑ, 希薄溶液理論を使用することはできない.

ここでシリカ飽和 3 元系スラッグ中の FeO の活量を用いてシリカ飽和 4 元系スラッグ中の a_{FeO} を便宜的方法によつて求めてみよう.

Fig. 6, あるいは (6) 式を用いることによつて 3 元系スラッグの添加酸化物 M_1O および M_2O の濃度と a_{FeO} の関係を知ることができる. 4 元系スラッグ中の M_1O と M_2O のモル濃度をそれぞれ N_{M_1} および N_{M_2} とすると $N_{M_1} + N_{M_2}$ の濃度におけるそれぞれの 3 元系スラッグの a_{FeO} を求める. 4 元系スラッグ中の a_{FeO} は次式によつて求めることができる.

$$a_{FeO} = (a_{FeO})_{M_1} - \left\{ (a_{FeO})_{M_1} - (a_{FeO})_{M_2} \right\} \frac{N_{M_1}}{N_{M_2} + N_{M_1}} \dots \dots \dots (18)$$

FeO-MnO-CrO-SiO₂ 系スラッグにおいて 1600°C で先に著者らが行なつた平衡実験においてスラッグ中の分析結果の一例を示すと

Oxide	SiO ₂	FeO	(Cr)	MnO
Weight per cent	49.1	6.0	11.0	31.8
Mole fraction	0.527	0.048	0.136	0.289

Fig. 6 から $(a_{FeO})_{Cr} = 0.040$, および $(a_{FeO})_{Mn} = 0.010$

上記の関係を (18) 式に代入し a_{FeO} を計算すると $a_{FeO} = 0.019$ となる. 一方上記スラッグと平衡する溶鋼中の酸素濃度から a_{FeO} を計算すると $a_{FeO} = 0.019$ となり両者の間に非常に良好な一致が見られる.

また FeO-CaO-CrO-SiO₂ 系スラッグにおいても同様な計算を行なえば a_{FeO} を求めることができる. Fig. 5 から理解できるが, $(a_{FeO})_{Ca}$ と $(a_{FeO})_{Cr}$ の両曲線は, 比較的似た軌跡を示しているので, 等 N_{FeO} で a_{FeO} は FeO-MnO-CrO-SiO₂ 系ほど大きく CaO の影響を受けない. また FeO-CaO-SiO₂ 系スラッグで N_{CaO} が約 0.37 で a_{FeO} が零となる. $N_{Ca} + N_{Cr}$ が 0.37 以上の場合に計算を行なうには, N_{CaO} を更に外挿し $(a_{FeO})_{Ca}$ を負として (18) 式の計算をすればよい.

FeO-CaO-SiO₂ 系において CaO の増加にともなつて飽和 SiO₂ 濃度は著しく増加した. FeO-CaO-CrO-SiO₂ 系においても溶鋼中クロム濃度が小さければ飽和 SiO₂ 濃度は同様に増加し [Cr] が 4% では 60% 以上にもなるが [Cr] が 16% においては, CaO が増加しても飽和 SiO₂ 濃度はほとんど変化せず FeO-CrO-SiO₂ 系とほとんど同様な傾向を示す. したがつて飽和シリカ濃度の変化が陰イオンの状態を示す一つの表われであるとするれば, 低クロム濃度と平衡するスラッグ中の陰イオンは FeO-CaO-SiO₂ 系に似た状態であり, また高クロ

△濃度においては FeO-CrO-SiO₂ 系と似た挙動を示すものと考えられる。

5. 結 言

シリカ飽和酸性スラッグと溶鉄との平衡関係を 1600 °C につき調べ次の結果を得た。

1) 珪酸の飽和溶解度におよぼす金属酸化物の影響はその金属の珪酸塩の融点と関係がある。

2) 各種金属酸化物がスラッグに増加すると、溶鉄中の酸素の溶解度が減少する。金属酸化物の塩基性としての強さと酸素溶解度の減少度に相関々係があることを明らかにした。

3) FeO の活量におよぼす金属酸化物の影響は金属酸化物の塩基性としての強さに関係し次の実験式を得た。

$$a_{\text{FeO}} = 0.388 - (1.30N_{\text{M}^{2+}} - 1.14N_{\text{M}^{2+}}) / \sqrt{I}$$

4) RICHARDSON らによつて示された3種の酸素の結合様式の間平衡関係をシリカ飽和 FeO-CaO-SiO₂ 系および FeO-MnO-SiO₂ 系につき明らかにした。その結果陽イオンの変化にともなつて (O²⁻) の濃度が著しく変化することが明らかになつた。

5) シリカ飽和 FeO-CaO-CrO-SiO₂ 系スラッグと鉄-クロムの分配係数を測定した。

クロムの分配係数は CaO 濃度によつて影響を受け、KÖRBER らによつて示されたごとく単に FeO 濃度の関数とはならず先に著者らが FeO-MnO-CrO-SiO₂ 系で報告したごとく、FeO の活量の関数として表わされ先の結果とよく一致した。

6) 3元系スラッグの FeO の活量から4元系スラッグの活量を計算した結果実験値と計算値に良好な一致がみられた。

終りにのぞみ、本研究に対しご協力下さつた中野恒男工学士に御礼申し上げます。

文 献

- 1) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 23
- 2) *ibid*: *ibid*: 51 (1965), p. 1589
- 3) *ibid*: *ibid*: 51 (1965), p. 1122
- 4) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. Kais-Wilh-Inst. 17 (1935), p. 231
- 5) W. J. LAPITZKI: Chem Abst., 32 (1938), p. 465
- 6) J. F. ELLIOTT: J. Metals, 7 (1955), p. 485
- 7) D. C. HILTY and W. CRAFTS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 188 (1950), p. 425
- 8) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 175 (1953), p. 393
- 9) H. SCHENCK and G. WIESNER: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 1
- 10) J. F. SCHAIRER and K. YAGI: Am. J. Sci., Bowen vol. (1952), p. 489
"Phase Diagram for ceramists", p. 140, The American Ceramists Sci.
- 11) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 154 (1943), p. 228
- 12) 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 23 (1959) p. 236
- 13) 沢村, 荒木: 学振 19 委-4511, (1957)
- 14) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 888
- 15) 鉄鋼便覧: 日本鉄鋼協会編, (1962), p. 15
- 16) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1418
- 17) C.T.B. FINCHAM and F. D. RICHARDSON: Proc. Roy. Soc., A223 (1954), p. 40
- 18) G. W. TOOP and C. S. SAMIS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 224(1962) p. 878
- 19) C. WAGNER: "Thermodynamics of Alloys", (1952), p. 51