

## 論 文

# FeO-SiO<sub>2</sub> 系スラグにおける活量の研究\*

藤田 春彦\*\*・丸橋 茂昭\*\*\*

## Activities in the Iron-Oxide Silica Slags

*Haruhiko FUJITA and Shigeaki MARUHASHI*

**Synopsis:**

The distribution of oxygen between molten iron and silica-iron oxide slags was determined at 1560°C and the results were used to determine the activities of the components in the iron oxide-silica system.

The activity of iron oxide changes from positive deviation from ideality at low silica concentration to negative deviation beyond 0.28 mole fraction of silica.

At the silica saturated composition, a value of 0.455 for the iron oxide activity was obtained.

The activity of silica, which is calculated from GIBBS-DUHEM equation, shows considerable positive deviation from ideal behavior for any composition where silica concentration is greater than about 0.1 mole fraction.

The free energy of formation of liquid fayalite in the melt was calculated through the activity data.

These activity data give a value of -5.45 kcal/mol at 1560°C—a result which is in agreement with some other investigators'.

From the phase diagram, and the thermal data for Wüstite, the activities of iron oxide in the melt were deduced over the range where the liquid is in equilibrium with solid Wüstite and the results were compared with the values obtained from the slag-metal equilibrium study. It was shown that the estimated values lie close to experimental results.

The "excess stability" curve was constructed from the activity diagram. The curve has the maximum value at 2FeO-SiO<sub>2</sub> composition, which is in agreement with the DARKEN's finding for the similar system studied by SCHUHMAN et al..

The theories on the ionic structure of the iron oxide-silica melts were discussed.

(Received July 15, 1968)

## 1. 緒 言

FeO-SiO<sub>2</sub> 系におけるシリカ飽和組成の FeO 活量については、シリカるつぼを利用して、従来からも比較的多くの研究が行なわれているが、シリカ未飽和組成のスラグについては、とくに溶鉄と平衡する場合の成分活量に対しては、実験技術上の制約からこれまでほとんど実験的検討が加えられていない。すなわち溶鉄と平衡するスラグ相には、るつぼ構成物質の混入がさけられないために、FeO-SiO<sub>2</sub> 純 2 元系スラグにおける各成分活量をシリカ未飽和の広い組成範囲にわたって測定することは、きわめて困難である。したがつて、これまでの研究においては、たとえば、SCHUHMAN and ENSIO<sup>1)</sup>、あるいは、BODSWORTH<sup>2)</sup>の実験のごとく、鉄の融点以下の温度において、鉄るつぼ中の FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系スラグと CO-CO<sub>2</sub>、または、H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガスとの平衡関係が利用されている。

製鋼温度範囲における FeO, SiO<sub>2</sub> の活量は、これら

の実験値に温度補正をほどこして推定されている。

SCHUHMAN and ENSIO の実験値に温度補正した ELLIOTT<sup>3)</sup> の濃度～活量曲線によれば、1600°C における FeO 活量は、シリカが低濃度の領域では、わずかに理想状態より正偏位を示し、シリカ高濃度域ではかなり大きい負偏位を示す。これに対して溶鉄と平衡するスラグについて測定した TAYLOR and CHIPMAN<sup>4)</sup> の実験では、FeO-SiO<sub>2</sub> 系はほぼ理想溶液であるとみなされている。

FeO-SiO<sub>2</sub> 系はスラグ、または脱酸生成物としては最も基本的な系のひとつであるにもかかわらず、以上の例に述べたように、本系の製鋼温度範囲における各成分活量については一致した結論が得られていない。

FeO-SiO<sub>2</sub> 系スラグのシリカ未飽和範囲の各成分活量について明らかにすることは、実際的な立場からは、低

\* 昭和43年4月本会講演大会にて発表

昭和43年7月15日受付

\*\* 日新製鋼(株) 工博

\*\*\* 日新製鋼(株)

シリコン濃度におけるシリコンの脱酸生成物の組成に関して重要であり、また、さらに複雑な多元系硅酸塩の熱力学的挙動の解明のためにも、いつそうの検討が望まれるものと考える。

先にわれわれは、回転るつぼ溶解炉を利用してつぼ物質のスラグ相への溶解混入を防止し、溶鉄と平衡する  $\text{FeO}-\text{CaO}$  系溶融スラグ中の各成分活量を測定した<sup>5)</sup>が、以下では同様な手段を  $\text{FeO}-\text{SiO}_2$  系スラグに応用して、各成分活量を求め検討を加えた。

## 2. 実験方法

シリカ未飽和組成のスラグと溶鉄との反応には、回転するつぼ溶解炉を利用した。実験方法の詳細はすでに報告<sup>5)</sup>したので、異なる点、および必要事項を中心にその概略について述べる。

マグネシアるつぼ(外径104×内径88×高さ180(mm))を用い電解鉄4kgをアルゴン雰囲気中で溶解した。電解鉄が溶解した後、溶鉄温度をほぼ1560°Cに調整し、200rpmの回転を与え、溶鉄表面中心部で径30~40mmの溶融部を残して固体鉄のデッキを形成した。固体鉄デッキ<sup>5)</sup>が安定して存在することを確かめて、溶鉄温度を1560°Cに調整した。続いて軽くプレスし塊状に成型した酸化第二鉄を、これが溶融し、溶鉄表面全体をおおう程度の量を添加した。30~40min保持し、溶鉄に酸素を飽和させた後、溶鉄表面のスラグを完全に除去し、測温した。溶鉄温度が安定していることを確かめた後実験を開始した。 $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ スラグを生成させるために、不透明石英の粉末と酸化第二鉄の粉末をよく混合し、塊状に成型した添加物を20~30g溶鉄上に添加した。完全に溶融したスラグが得られてより40min保持し、分析用のスラグ試料を9mmの軟鋼棒で採取し純水中に急冷した。残余のスラグを完全に除去し、外径9×内径8(mm)、底部より40mmの位置に3mmの孔を有する一端を封じた石英管で溶鉄試料を採取し水中に急冷した。続いて測温し、反応開始時の温度とこの時期の温度の読みの差が±10°Cにあることを確認した。測温用熱電対は60-30 PtRh、保護管は外径8mm、肉厚1mmの不透明石英を用いた。1回の溶解で、以上のような操作を3~4回連続して行なつた。

シリカ飽和組成のスラグの場合には、シリカるつぼを用い、通常の高周波溶解法で実験した。外径100×内径84×高さ180(mm)のシリカるつぼで電解鉄4kgをアルゴンガスの雰囲気中で溶解した。温度を1560°Cに調整したのち、溶鉄温度が変動しないよう酸化第二鉄の粉末を徐々に添加した。添加量は溶鉄表面のるつぼ周辺部に

15~20mmのスラグ帯が生成する程度におさえた。

不透明石英の保護管を有する熱電対を間接的に浸漬し、溶鉄温度を1560°C±10°Cに制御し40min保持した。スラグは軟鋼棒で、溶鉄は不透明石英採取管で採取し急冷した。

採取したスラグは粉碎後、金属鉄を除去し、T.Fe( $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ),  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ について分析した。T.Fe,  $\text{MgO}$ の分析法は前報と同様であり、 $\text{SiO}_2$ は酸分解重量法である。代表的組成のスラグについてX線回折による組成同定を行なつた。酸素は真空溶融ガスクロマトグラフ方式で分析した。

## 3. 実験結果

シリカ未飽和組成のスラグの場合にはマグネシアるつぼを用いたにもかかわらずスラグ中の  $\text{MgO}\%$  は最大0.25%であり、実験中スラグとるつぼ壁の接触は完全に防止されていたことを示している。スラグ中の  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2(\%)$  の合計は98~99(%)程度であり、他の不純物はきわめて少ないものと思われる。以下実験値の整理においては上記3成分以外のものは無視し、また  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$  は区別せず全鉄を酸化物  $\text{FeO}$ として表現し、スラグ系を  $\text{FeO}-\text{SiO}_2$  2元系として取り扱つた。

### 3.1 溶鉄内酸素溶解度におよぼすスラグ中シリカ濃度の影響

Fig. 1には飽和酸素値とスラグ中シリカ濃度  $\text{SiO}_2$  重量%の関係を示した。この場合の  $\text{SiO}_2$  重量%は分析値そのものである。同図には代表的成分のスラグについてのX線回折による組成同定の結果を示しているが、シリカ未飽和組成では、いずれの場合についても Wüstit

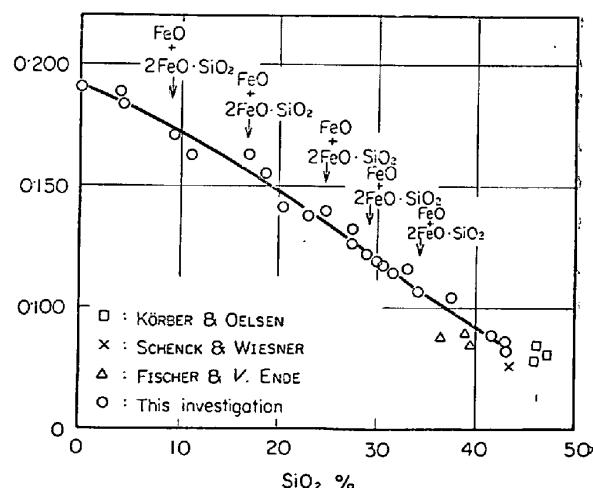


Fig. 1. The solubility of oxygen in a molten iron under silica-iron oxide slags.

(FeO), および, fayalite (2FeO·SiO<sub>2</sub>) の回折線が得られた。

シリカるつぼを用いたシリカ飽和組成のスラグに関する実験によれば, FeO スラグに対する SiO<sub>2</sub> の飽和溶解度は平均 43% である。またこの場合の溶鉄中の酸素飽和値は 0.087% であった。

シリカ飽和の FeO-SiO<sub>2</sub> スラグ下の飽和酸素値については、比較的多くの測定例があるが、これらのうちの代表的なものを同じく Fig. 1 に示した。FISCHER and v. ENDE<sup>6</sup>, KÖRBER and OELSEN<sup>7</sup> の実験値は、スラグ成分、溶鉄中酸素の分析値が報告されているので、これらの実験値のうち 1560°C ± 10°C の範囲のものを選びプロットで示した。

SCHENCK and WIESNER<sup>8</sup> はシリカ飽和 FeO-SiO<sub>2</sub> スラグと平衡する溶鉄酸素値に対して次の関係を与えている。

$$\log [\% \text{O}] = -6120/T + 2.212 \quad \dots \dots \dots (1)$$

また FeO スラグへの SiO<sub>2</sub> の溶解度と温度の関係は次のように与えられている。

$$\log N_{\text{SiO}_2} = -536T - 0.025 \quad \dots \dots \dots (2)$$

または, %SiO<sub>2</sub> = 0.0215T + 4.00  $\dots \dots \dots (2)'$   
(1), (2)'式から 1560°C における溶鉄酸素、スラグ中シリカの飽和値は、それぞれ 0.075%, 43.5% となる。

本実験の結果はシリカの飽和値では SCHENCK and WIESNER の値に、酸素飽和値は KÖRBER and OELSEN の値に近い結果が得られている。

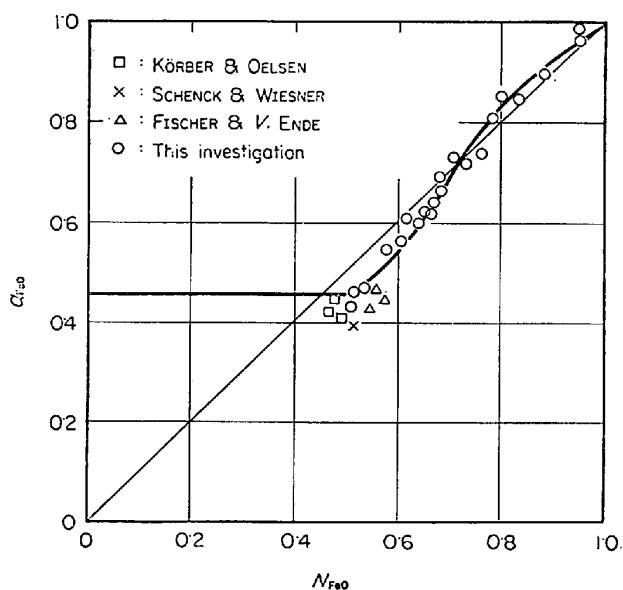
シリカ未飽和範囲では、溶鉄内酸素は FeO スラグとの平衡値 0.191% より、シリカ濃度の増加とともに減少し、シリカ飽和スラグとの平衡値 0.087% へと連続的に変化している。

### 3.2 FeO-SiO<sub>2</sub> 系溶融スラグにおける FeO, SiO<sub>2</sub> 活量

FeO 活量:  $a_{\text{FeO}}$  は 1560°C の FeO スラグ下の酸素飽和値を 0.191% とし、 $a_{\text{FeO}} = [\% \text{O}] / 0.191$  の関係より求めた。

Fig. 2 に  $a_{\text{FeO}}$  と FeO のモル分率  $N_{\text{FeO}}$  の関係を示した。同図においては、 $N_{\text{FeO}}$  が 0.52 以下では、固体シリカ ( $\beta$ -cristobalite) と FeO-SiO<sub>2</sub> 融体の 2 相共存範囲であり、またシリカに対する FeO の溶解度は無視できるから、この組成範囲の  $a_{\text{FeO}}$  は、シリカ飽和点のそれに等しく、組成にかかわらず一定となることを考慮している。

Fig. 2 にみられるように、シリカ未飽和範囲の  $a_{\text{FeO}}$  は、全体的には理想状態にかなり近い挙動を示すが、シリカの低濃度域  $N_{\text{SiO}_2} < 0.28$  では、 $a_{\text{FeO}}$  は、わずかに正偏位であり、 $N_{\text{SiO}_2} > 0.28$  より飽和点 ( $N_{\text{SiO}_2} = 0.48$ ) までは負偏位となつていて、シリカ飽和組成の  $a_{\text{FeO}}$  は



Standard state : pure liquid iron-oxide in equilibrium with molten iron.

Fig. 2. Activity curve of the iron oxide at 1560 °C for the silica-iron oxide binary system saturated with iron.

0.455, FeO の活量係数  $\gamma_{\text{FeO}}$  は 0.875 である。

シリカ飽和 FeO-SiO<sub>2</sub> 系スラグにおける  $a_{\text{FeO}}$  の従来の測定例を比較のため Fig. 2 に示した。なお、KÖRBER and OELSEN, SCHENCK and WIESNER の測定値では基準とする FeO スラグ下の飽和酸素値には TAYLOR and CHIPMAN の実験値を用い、FISCHER and v. ENDE のそれには彼ら自身のマグネシア飽和の FeO スラグ下の飽和酸素値を用いた。これらの実験値によればシリカ飽和 FeO-SiO<sub>2</sub> スラグの  $a_{\text{FeO}}$  は、1560°C において 0.39~0.47 の範囲にあるが、本実験における測定値もこの範囲にふくまれる。

Fig. 2 の結果と GIBBS-DUHEM の関係から、固体純シリカを基準としたシリカの活量  $a_{\text{SiO}_2}$  を求めた。すなわち

$$\log a_{\text{SiO}_2} - \log a_{\text{SiO}_2}(N_{\text{FeO}}=0.52) =$$

$$- \int_{N_{\text{FeO}}=0.52}^{N_{\text{FeO}}} (N_{\text{FeO}}/N_{\text{SiO}_2}) \cdot d \log a_{\text{FeO}} \dots (3)$$

ただし、 $a_{\text{SiO}_2}(N_{\text{FeO}}=0.52)=1$  である。以上のようにして求めた  $a_{\text{SiO}_2}$  とスラグ組成の関係と、Fig. 2 に示す  $a_{\text{FeO}}$  とスラグ組成の関係を対比して Fig. 3 に示した。Fig. 3 にみられるように  $a_{\text{SiO}_2}$  は全組成域にわたりいちじるしい正偏位を示す。

### 4. 実験値の検討

#### 4.1 $a_{\text{FeO}}$ , $a_{\text{SiO}_2}$ に関する従来の実験値、および熱力学的計算値との比較

シリカ飽和スラグにおける FeO 活量の測定例はこれ

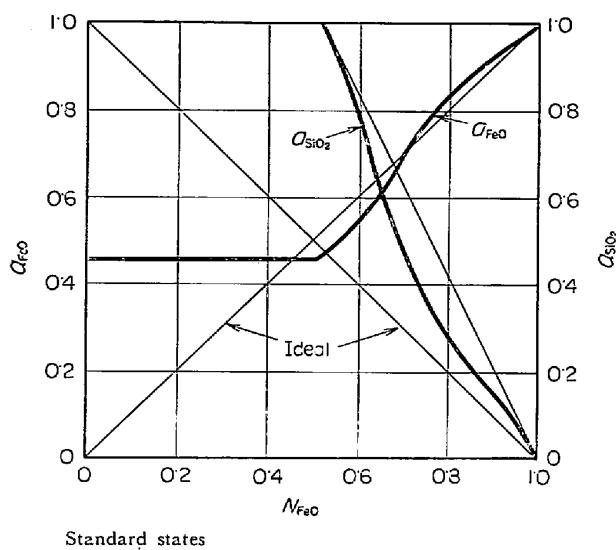


Fig. 3. Activity curve at 1560°C for the silica-iron oxide binary system saturated with iron.

までも比較的多く見受けられ、Fig. 2に引用した $\text{FeO}-\text{SiO}_2$  2元系スラグに関する研究以外に、ほかの酸化物  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ などを含有する多元系硅酸塩スラグに関する研究も数多く行なわれている。佐野、坂尾、小島<sup>9)</sup>は 1600°Cにおいて、シリカ飽和の各種硅酸塩スラグ中の  $\text{FeO}$  活量に関して詳細な研究を行なつたが、これらの実験値を  $\text{FeO}-\text{SiO}_2$  2元系に外挿すれば、 $\gamma_{\text{FeO}}$  はほぼ 0.89 に收れんしている。したがつて  $\gamma_{\text{FeO}}$  の温度依存性は少ないものとし、かつ  $\text{FeO}-\text{SiO}_2$  系スラグへのシリカ飽和溶解度を 1560°Cにおいて 48 mol% とすれば、シリカ飽和点における  $a_{\text{FeO}}$  はほぼ 0.43 である。Fig. 2に示す  $\text{FeO}-\text{SiO}_2$  2元系に関するほかの研究結果とあわせて考えれば、シリカ飽和点における  $a_{\text{FeO}}$  は 0.39~0.47 であると考えてもよいから本実験で得た  $a_{\text{FeO}}$  = 0.455 はほぼ妥当であるといえるであろう。

シリカ未飽和組成範囲の各成分活量の測定はきわめて少ない。SCHUHMAN and ENSIO<sup>10)</sup>は、1258~1407°Cにおいて  $\gamma$ -Fe 飽和の  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系スラグと  $\text{CO}-\text{CO}_2$  混合ガスを平衡させることによって鉄の融点以下の温度範囲における各成分活量を測定した。BODSWORTH<sup>11)</sup>は  $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$  混合ガスを用いて同様な実験を行なつたが、この両者の結果はよく一致している。SCHUHMAN and ENSIO<sup>10)</sup>の実験においては  $a_{\text{FeO}}$  は温度に依存しないことが見い出されているが、ELLIOTT<sup>3)</sup>はこの実験値に温度補正をほどこすことによつて、1600°Cの両成分の活量と濃度の関係を求めた。すなわち ELLIOTT は  $\log \gamma_{\text{FeO}}$  が  $1/T$  の一次式で表現されるものと仮定し、SCHUHMAN

らの実験温度と 1873°K の比を  $\log \gamma_{\text{FeO}}$  の実験値に乗じて 1600°Cの  $\gamma_{\text{FeO}}$  を得た。

Fig. 4 には 1560°Cにおける本実験の結果を SCHUHMAN and ENSIO の 1258~1407°Cにおける実験値、および ELLIOTT によつて 1600°Cの値に補正されたものと比較して示した。

TAYLOR and CHIPMAN<sup>4)</sup>は回転るつば溶解炉を利用して  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$  系スラグと溶鉄間の酸素の分配平衡を測定したが、この結果によると  $\text{FeO}-\text{SiO}_2$  組成域では  $a_{\text{FeO}}$  はほぼ理想法則にしたがうことが認められている。

TURKDODAN and PEARSON<sup>10)</sup>は FETTERS and CHIPMAN<sup>11)</sup>, TAYLOR and CHIPMAN, あるいは SCHUHMAN and ENSIO の実験値を再整理し、製鋼温度範囲の  $a_{\text{FeO}}$ ,  $a_{\text{SiO}_2}$  を求めた。すなわち CHIPMAN らの高温の実験値と SCHUHMAN らの低温の実験値より両成分の相対部分分子エンタルピーを求め、これより  $\text{FeO}-\text{SiO}_2$  系の積分溶解熱を計算した。この結果が REY<sup>10)</sup>の熱力学的計算値にほぼ一致することから彼らの推定値がほぼ妥当であると述べられている。

RICHARDSON<sup>12)</sup>は BOWEN and SCHAIRER<sup>13)</sup>の求めた  $\text{FeO}-\text{SiO}_2$  2元系状態図と、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$  に関する熱的諸数値から各成分活量を求めた。

Fig. 5 に本実験値とこれらの研究結果を対比して示した。Fig. 4 に示されているように、SCHUHMAN らの実験値はシリカ低濃度域では若干の正偏位を示すが、シリカ濃度の増加とともに理想状態よりの偏位は負に移行し活量係数はシリカ飽和点付近までは、シリカ濃度の増加に伴い減少している。ELLIOTT の 1600°Cの活量曲線は SCHUHMAN らの曲線よりも全体的に理想状態に近づいているが、同様な濃度依存性を示す。本実験によつて得

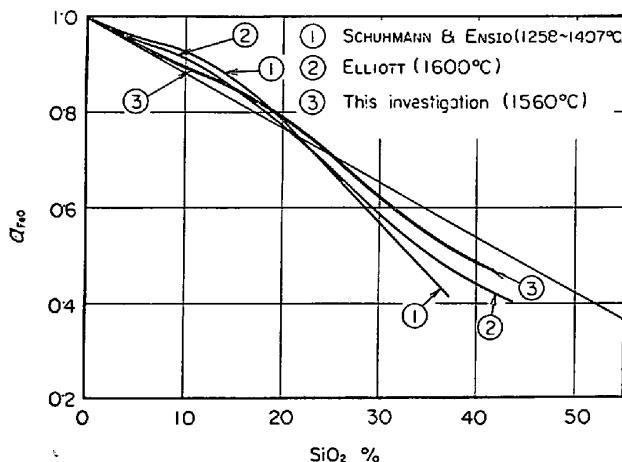


Fig. 4. Comparison with other results in iron oxide activity.

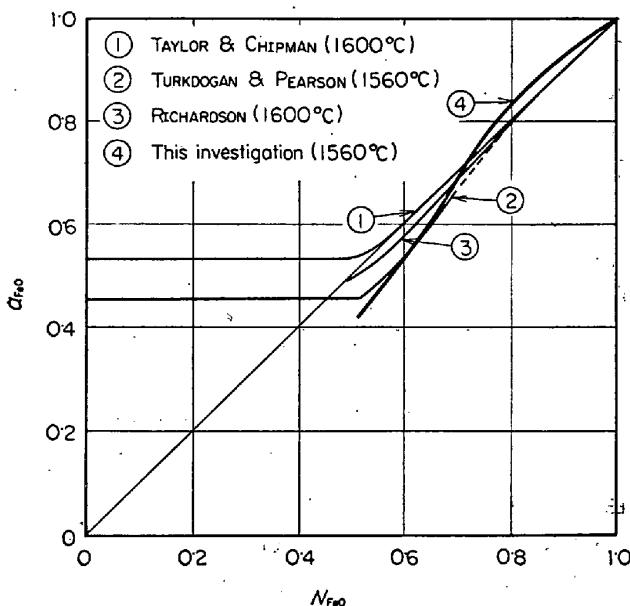


Fig. 5. Comparison with other results in iron oxide activity.

られた活量曲線の全体的な形状は ELLIOTT, あるいは SCHUHMAN の曲線に類似しているが、さらに理想状態に近づいている。

Fig. 5 の CHIPMAN の活量曲線は理想溶液にしたがうものとして表現されている。これに対して RICHARDSON のそれは、シリカ未飽和範囲の全域にわたり理想溶液に非常に近づいた負偏位の曲線である。本実験値はこれらの研究結果にくらべると、シリカの高濃度域での負偏位の程度が大きく、またシリカ低濃度域では正偏位となる点で異なつていて。

TURKDOGAN の活量曲線では ELLIOTT, SCHUHMAN の活量曲線、あるいは本実験結果においてみられるような  $\alpha_{\text{FeO}}$  が正偏位を示す濃度範囲の  $\alpha_{\text{FeO}}$  は与えられていないが、 $\alpha_{\text{FeO}}$  が負偏位となる組成範囲では、本実験結果は TURKDOGAN の結果によく一致している。

Fig. 6 にはシリカの活量の比較を示す。SCHENCK and WIESNER の曲線は 1258~1407°C の SCHUHMAN の  $\alpha_{\text{FeO}}$  に関する実験値 (Fig. 4) を積分して求めたものと思われる。ELLIOTT のそれは Fig. 4 に示した  $\alpha_{\text{FeO}}$  と成分濃度の関係を利用して同じく GIBBS-DUHEM の積分により求めたもので、いずれも溶液と平衡する固体シリカを基準にしている。RICHARDSON の曲線は  $\alpha_{\text{FeO}}$  とは独立に FeO-SiO<sub>2</sub> 2 元系状態図から推定したもので、仮想的な過冷液体シリカを活量の基準にしている。

実験温度、活量の基準が異なり厳密な比較にはならないが、本実験値は正偏位の程度が ELLIOTT あるいは SCHUHMAN の値よりも大きく、TAYLOR and CHIP-

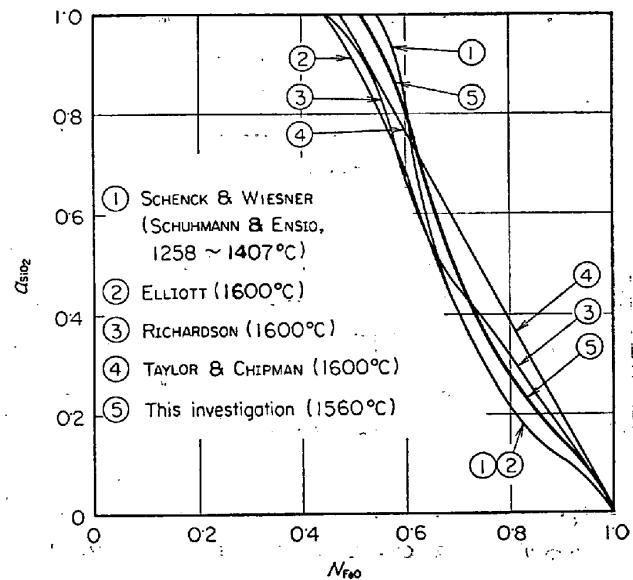


Fig. 6. Comparison with other results in silica activity.

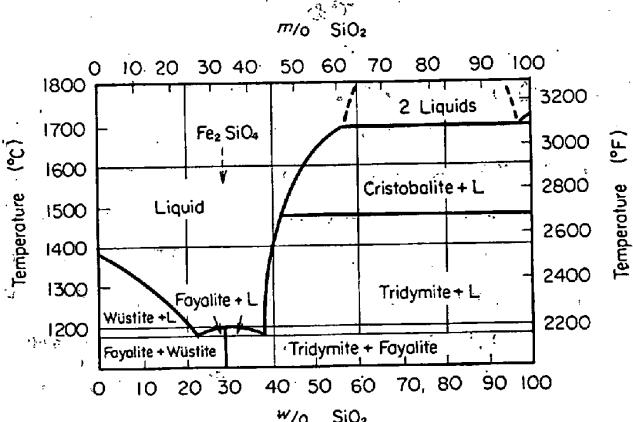


Fig. 7. Phase diagram of SiO<sub>2</sub>-FeO system.  
(BOWEN and SCHAIRER)

MAN のそれよりは小さい。本実験結果はどちらかといえば、RICHARDSON の計算値に近い値となつていて。

#### 4・2 FeO-SiO<sub>2</sub> 系状態図による $\alpha_{\text{FeO}}$ の推定、および 溶融 fayalite (2FeO-SiO<sub>2</sub>) の生成自由エネルギー

Fig. 7 には BOWEN and SCHAIRER により求められた FeO-SiO<sub>2</sub> 系の状態図を示したが、同図にみられるように FeO 側には SiO<sub>2</sub> を固溶しない固体 Wüstite (FeO) と FeO-SiO<sub>2</sub> 融体の共存域があり、Wüstite の晶出曲線が求められている。またシリカの高濃度域ではシリカの晶出曲線があるが、これらを利用して純溶融物質を基準にした FeO-SiO<sub>2</sub> 融体中の各成分活量を推定することができる。以下では FeO の晶出曲線を利用して融体中の FeO 活量を推定した。

FeO の晶出曲線に沿つたある温度  $T_c$  においては、純 FeO (固体) が晶出し、FeO-SiO<sub>2</sub> 融体と平衡するから、固体純 FeO を基準にとつた  $\alpha_{\text{FeO}}(s)$  は 1 とおく

ことができる。すなわち FeO の晶出曲線に沿つた任意の温度において次の関係が成立する。

$$\log a_{\text{FeO}(I)(T_c)} - (ΔH_f/4.575) \\ (1/T_f - 1/T_c) \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

ただし  $\Delta H_f$  は FeO の溶融熱,  $T_f$  は溶融温度である:

(5)式において、 $\Delta H_f$ ,  $T_f$ ,  $T_c$ などの熱的数値を状態図などから知れば、 $a_{FeO(1) \times (T_c)}$ が求められる。さらに $a_{FeO(1) \times (T_c)}$ を任意の温度の活量  $a_{FeO(1)}$  に補正するには任意の組成における FeO の部分分子溶解熱の数値が知られていなければならないが、これに関するデータは十分でない。

$\Delta H_f$ ,  $T_f$ に関する数値は実験的に求められているものもあるが、 SCHENCK, SCHMAHL and BISWAS<sup>14)</sup>は FeO-MnO 系状態図の作製にあたつて、 DARKEN and GURRY の実験値について検討し、  $\Delta H_f = 8000 \text{ cal}$ ,  $T_f = (1385 + 273)^\circ\text{K}$  とするのが妥当であるとしている。これに対して、 FISCHER and FLEISCHER<sup>15)</sup>は同じく FeO-MnO 系状態図の検討にあたつて  $\Delta H_f = 8000 \text{ cal}$ ,  $T_f = (1370 + 273)^\circ\text{K}$  を採用している。BOWEN らの状態図では、  $T_f$  は  $(1370 + 273)^\circ\text{K}$  とされているので、(5)式の計算には、  $\Delta H_f = 8000 \text{ cal}$ ,  $T_f = (1370 + 273)^\circ\text{K}$  とした。2 FeO·SiO<sub>2</sub> との共晶組成付近までの計算結果を Fig. 8 に示す。各計算値に  $1560^\circ\text{C}$  までの温度補正をほどこせば、これらの点はさらに理想状態に近づくことを考慮すれば、 FeO-SiO<sub>2</sub> 系状態図から推定される  $a_{\text{FeO}}$  は、少

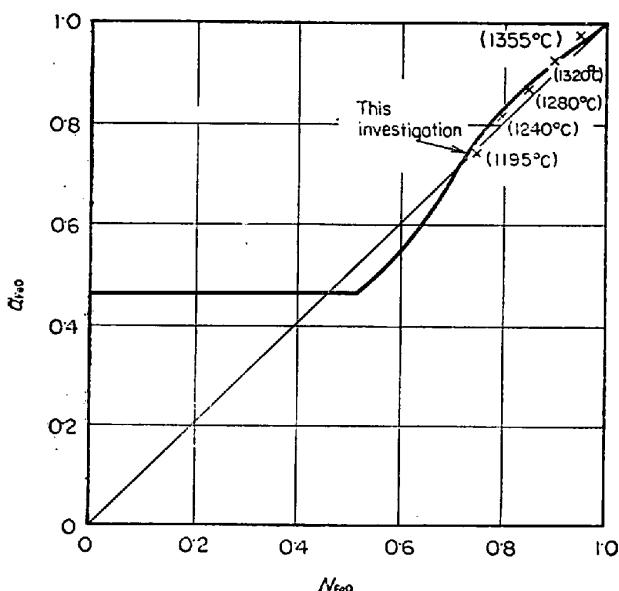


Fig. 8. Activities of liquid FeO in the melt over the range of temperatures and compositions where the liquid is in equilibrium with solid FeO.

なくとも  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  との共晶組成までの高  $\text{FeO}$  濃度域ではきわめて理想状態に近い挙動を示すものと推定される。Fig. 8において実線で示す本実験結果は、この推定値にそれほど矛盾しないものとみなされる。

Fig. 3 に示す  $a_{\text{FeO}}$ ,  $a_{\text{SiO}_2}$  と濃度の関係から溶融 fayalite の生成自由エネルギー  $\Delta F_{\text{fay}}$  を求めることができる。

fayalite の生成反応は次のように表わされる。



$$K_{\text{fay.}} = a_{\text{FeO}}^2 \cdot a_{\text{SiO}_2} \quad \dots \dots \dots \quad (6)'$$

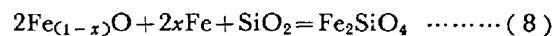
$$\Delta F_{\text{fay.}} = -RT \ln K_{\text{fay.}} \quad \dots \dots \dots \quad (7)$$

fayalite 組成における溶体中の FeO, SiO<sub>2</sub> の部分分子自由エネルギーは 1560°Cにおいて、Fig. 3 からそれぞれ-1·67, -2·11 kcal と計算されるから、溶融ウスタイトと固体シリカによる fayalite の生成自由エネルギーは化合物 1 molあたり-5·45 kcal となる。

またシリカ ( $\beta$ -cristobalite) の溶融エンタルピーを  $3 \cdot 10 \text{ kcal/mol}$ , 溶融温度  $1986^\circ\text{K}$  として,  $a_{\text{SiO}_2}$  を純液体を基準とした活量に変換し, 溶融ウスタイト, シリカよりの fayalite の生成自由エネルギーを求めるところ  $-5 \cdot 69 \text{ kcal/mol}$  となる.

TURKDOGAN<sup>17)</sup> は TURKDOGAN and BILL<sup>18)</sup> が測定した  $1550^{\circ}\text{C}$  の Fe-Si-O 系の酸素の活量から  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系の各成分の活量を求め、この結果を利用して、溶融ウスタイトと固体シリカからの fayalite の生成自由エネルギーを求めたが、この結果によれば  $1550^{\circ}\text{C}$  において  $\Delta F_{\text{fay.}} = -5.8 \text{ kcal/mol}$  である。さらに TURKDOGAN<sup>17)</sup> は、 $25^{\circ}\text{C}$  における fayalite の生成熱の測定値、エントロピー、および比熱に関する測定値を組み合わせて  $1550^{\circ}\text{C}$  における fayalite の生成自由エネルギーを推定したが、この結果では  $4.9 \pm 2 \text{ kcal/mol}$  となつた。

RICHARDSON<sup>12)</sup> はウスタイト中の鉄、酸素イオンの比が化学量論的な比よりずれていることを考慮して、fayalite の生成反応を次のように表現した。



$$\Delta F_{\text{fay.}} = 4 \cdot 575 \log a_{\text{Fe}(1-x)}^2 \text{O} \cdot a_{\text{Fe}}^{2x} \cdot a_{\text{SiO}_2} \dots (9)$$

溶鉄と平衡しているスラグ系に対しては  $a_{\text{Fe}} = 1$  とおくことができる。 (9)式で表わされる  $\Delta F_{\text{fay}}$  は RICHARDSON, JEFFES and WITHERS<sup>19)</sup> の計算によると次のように与えられている。

$$\Delta F_{\text{fay.}} = -6830 + 0.8T \quad (1808 \sim 1986^\circ\text{K})$$

したがつて  $1560^{\circ}\text{C}$  においては  $\Delta F_{\text{fay.}} = -5.36 \text{ kcal/mol}$  である。

以上のように本実験による活量の測定値から得られる fayalite の生成自由エネルギーの値は、これとは独立に

求められた諸種の熱的数値を用いて推定された  $\Delta F_{fay}$  の値に比較的よく一致する。

#### 4.3 FeO-SiO<sub>2</sub> 系溶融スラグにおける “excess stability”

DARKEN<sup>20)</sup>は多くの種類の溶液において“stability”または“excess stability”と呼ばれる関数が、溶液の各成分間の相互作用の結果、たとえばこの系における化合物生成に対応する組成において、いちじるしい変化を示すことを見い出した。

成分“1”，“2”よりなる2元系溶液において“process stability”は次のように定義される。

excess stability  $\equiv -4 \cdot 606RT$

すなわち  $\text{FeO}-\text{SiO}_2$  系溶融スラグにおける “excess stability” は  $\log \gamma_{\text{FeO}}$  と  $N^2\text{SiO}_2$  の関係を与える曲線の任意濃度における接線の勾配から求められる。Fig. 3 の活量曲線を利用して本系の “excess stability” を求め、濃度との関係を示せば Fig. 9 のようになる。また同図には SCHUHMAN and ENSIO<sup>1)</sup>の実験値から求めた 1350 °C 付近の温度における  $\text{FeO}-\text{SiO}_2$  系の “excess stability” をもあわせて示した。

両曲線ともに FeO ほぼ 66 mol%付近の fayalite 相当の組成に “excess stability” のピークを示す。さらに低温の実験値である SCHUMANN らの曲線に比較して、本実験値により求められたより高温の “excess stability”

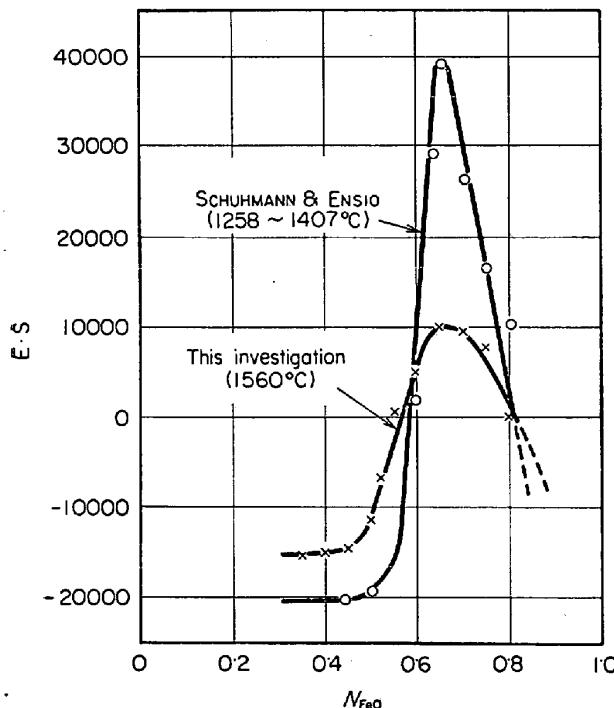


Fig. 9. Excess stability of iron oxide-silica binary system.

曲線のピークは幅が広く、かつ高さが小さくなっている点が注目される。

以上のように Fig. 3 の活量曲線から求めた “excess stability” 曲線のピークが予想されたように fayalite 組成の点にみられたことは、この活量曲線の形状が熱力学的法則を満足しており、その形状がほぼ妥当であるとみなしうる根拠となるものと思われる。

## 5. 溶融硅酸塩の理論的取り扱いについて

溶融スラグはその成分酸化物、あるいはその化合物などから構成されているとするいわゆる分子論的取り扱いは、現在においてもスラグと溶鉄間のほとんどあらゆる平衡反応に適用され、また構成成分の濃度にかわる活量を導入することによって満足すべき結果が得られている。一方また、その電気伝導、粘性などに関する研究から溶融スラグは種々のイオン的特性を有する融体であることについても広く認められているところである。

HERASYMENKO and SPEIGHT<sup>21)</sup> は塩基性溶融スラグのイオン的特性を考慮して、スラグと溶鉄間の種々の平衡反応を解析した。すなわち塩基性酸化物  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  などはスラグ中で完全に解離し、 $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  などの金属陽イオンと酸素イオン  $\text{O}^{2-}$  になるものと考えられている。一方  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  などの酸性酸化物は、これら塩基性酸化物から供給された  $\text{O}^{2-}$  イオンと反応し、 $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AlO}_4^{3-}$ , のような錯陰イオンを形成するものとする。

このような考え方の下に、単位量あたりのスラグ中の各イオン種のモル数を求め、 $i$  イオンのイオン分率  $N_i$  を次のように定義する。

ただし、 $n_i$ :  $i$  イオンのモル数、 $\sum n_j$ : すべてのイオン種のモル数の和、たとえば  $j = \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{O}^{2-}, \text{SiO}_4^{4-}$  などである。このようにして求められたイオン分率を用いて溶鉄とスラグ間の酸素の分配平衡は次のように表現されている。



$$k_{\text{O}}^{\text{Fe}} = (N_{\text{Fe}^{2+}} + N_{\text{O}^{2-}}) / [\% \text{O}] \quad \dots \dots \dots \quad (12)'$$

HERASYMENTKO らは、FETTERS and CHIPMAN<sup>11)</sup>の  
 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$  系スラグと溶鉄間の酸素の分配  
 平衡に関する実験値を以上の考え方によつて解析した。  
 その結果  $\log k_0^{\text{Fe}}$  は一定温度では  $\log N\text{O}^{2-}$  の一次式と  
 なることを見い出した。1560°Cにおける  $k_0^{\text{Fe}}$  と  $N\text{O}^{2-}$   
 の関係を Fig. 10 に示す。

一方、FROHBERG<sup>22)</sup>は、塩基性溶融スラグの構造に対して HERASYMENKO らと同様なモデルを適用し、陽イオ

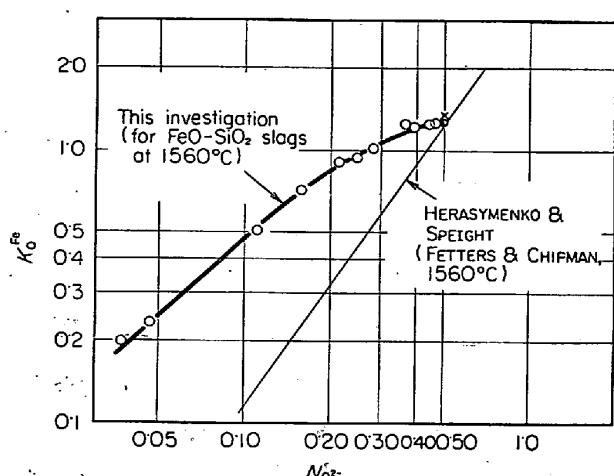


Fig. 10. Dependence of  $k_O^{Fe}$  on the ionic fraction of oxygen ion  $O^{2-}$ .

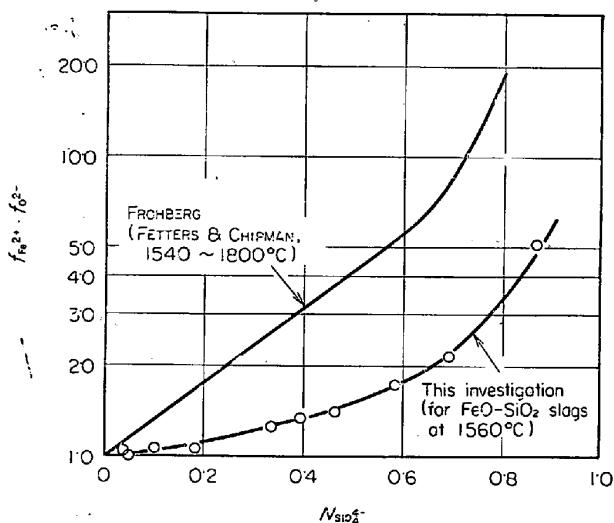


Fig. 11. Dependence of  $f_{Fe^{2+}} \cdot f_{O^{2-}}$  on the ionic fraction of silicate ion  $SiO_4^{4-}$ .

ン、陰イオンの各イオン分率をTEMKIN<sup>23)</sup>の定義にしたがつて次のように表わした。

$$N_{(ij)}^+ = n_{(ij)}^+ / \sum n_{(l)}^+, \quad N_{(ij)}^- = n_{(ij)}^- / \sum n_{(m)}^- \quad \dots \dots \dots \quad (13)$$

すなわち  $N_{(ij)}^+$ ,  $N_{(ij)}^-$  は陽イオン, 陰イオン分率である。また成分  $(ij)$  の活量は次のように表現される。

$$\alpha_{(ij)} = f_{(ij)}^+ \cdot N_{(ij)}^+ \cdot f_{(ij)}^- \cdot N_{(ij)}^-$$

ただし  $f_{(ij)}^+$ ,  $f_{(ij)}^-$  は陽イオン  $i$ , 陰イオン  $j$  の活量係数である。

(12)式の反応に対しては

$$k_O^{Fe} = f_{Fe^{2+}} \cdot N_{Fe^{2+}} \cdot f_{O^{2-}} \cdot N_{O^{2-}} \quad \dots \dots \dots \quad (14)$$

である。ただし(14)式の  $N_{Fe^{2+}}$ ,  $N_{O^{2-}}$  は(13)式の定義による。

FROHBERG は FETTERS and CHIPMAN<sup>11)</sup>の実験値を整理して、1550～1800°Cにおいて、ほとんど温度に依存せず、( $f_{Fe^{2+}} \cdot f_{O^{2-}}$ ) と  $N_{SiO_4^{4-}}$  の間には、Fig. 11 に示

すように、 $N_{SiO_4^{4-}} < 0.6$ においてほぼ直線的関係が成立することを見出している。

以上のような塩基性スラグに適用された HERASYMENKO and SPEIGHT, FROHBERG のイオン的取り扱いが、本系のような FeO-SiO<sub>2</sub> 系にまで拡張できるかどうか検討してみた。各イオン分率の算出法から明らかのように、これらのイオン的取り扱いは、オルソ硅酸塩 (2MO·SiO<sub>2</sub>) の組成比までの低シリカ濃度の範囲にかぎられる。

Fig. 10 は HERASYMENKO らの結果と比較したものである。同図に示すように FeO-SiO<sub>2</sub> 系スラグにおいては、 $\log k_O^{Fe}$  は  $\log N_{O^{2-}}$  の一次式とはならず、より次数の高い曲線となっている。また同じ  $N_{O^{2-}}$  の値に対する  $k_O^{Fe}$  は、 $N_{O^{2-}} = 0.5$ 、すなわち純 FeO スラグにおいては、HERASYMENKO らの整理した FETTERS and CHIPMAN の値に一致しているが、その他においては、本実験で得た FeO-SiO<sub>2</sub> 系の値が高い。

Fig. 11 には FROHBERG の解析結果と本実験値を比較して示した。 $\log f_{Fe^{2+}} \cdot f_{O^{2-}}$  が  $N_{SiO_4^{4-}} < 0.6$  では、 $N_{SiO_4^{4-}}$  の増加に伴い直線的に増加し、さらに  $N_{SiO_4^{4-}}$  の高い範囲では直線性からはずれ急激な増加を示す点では両曲線ともによく似た傾向を示すが、同じ  $SiO_4^{4-}$  濃度における  $f_{Fe^{2+}} \cdot f_{O^{2-}}$  の値はかなり異なっている。

以上に述べたように塩基性スラグに適用された HERASYMENKO らのイオン的取り扱いを FeO-SiO<sub>2</sub> 系スラグのような酸性スラグに拡大適用した場合、その結果は必ずしも一致しない。FROHBERG, HERASYMENKO らのイオン的取り扱いでは、塩基性酸化物の解離によって供給された  $O^{2-}$  イオンは、すべて  $SiO_2$  と結合し、 $SiO_4^{4-}$  イオンを形成するという仮定があり、このために 2MO·SiO<sub>2</sub> に対応する組成以上にシリカ濃度の高い組成範囲には適用できない。しかしながら現実の場合には、硅酸錯イオンの熱解離があり、シリカの高濃度域においても  $Si^{4+}$  と結合していない  $O^{2-}$  イオンの存在を考慮に入れなければならないものと考えられる。

溶融硅酸塩の構造については、電気伝導度、粘性などの動力学的特性に関する研究、あるいはそのほかの間接的な特性の測定値を基にして、種々の考え方が提唱されているが、TOOP and SAMIS<sup>24)</sup>は RICHARDSON<sup>25)</sup> らのモデルに基づいて、溶融硅酸塩中の平衡を次のように取り扱つた。

すなわち、溶融硅酸塩中には  $\Rightarrow Si-O-Si \Leftarrow$  のように両側の Si との間にボンドを形成する酸素イオン  $O^\circ$ ,  $\Rightarrow Si-O^-$  のように一方のみ Si と結合しているもの  $O^-$ , さらには、Si とボンドを形成しない酸素イオン  $O^{2-}$  の 3

種類の酸素イオンが存在するものとし、塩基性酸化物とシリカの混合反応を次のように表わす。



かつ塩基性酸化物の種類、温度に応じて次の平衡関係が成立しているものとする。

$$k = \{(O^{\circ}) \cdot (O^{2-})\} / (O^-)^2 \quad \dots \dots \dots \quad (15)'$$

ただし  $(O^{\circ})$ ,  $(O^{2-})$ ,  $(O^-)$  はスラグ 1 molあたりの  $O^{\circ}$ ,  $O^{2-}$ ,  $O^-$  イオンのモル数である。 $(15)'$  式に電荷のつりあいと物質収支の条件を考慮して  $(O^-)$  を  $k$ ,  $N_{SiO_2}$  の項で表現できる。

また混合の自由エネルギー変化  $\Delta F_{mix}$  は

$$F_{mix}/4 \cdot 575 \cdot T = \{(O^-)/2\} \cdot \log k \quad \dots \dots \dots \quad (16)$$

と表わされる。TOOP and SAMIS は若干の 2 元系溶融硅酸塩についての実験値と比較し、ELLIOTT の研究した FeO-SiO<sub>2</sub> 系については  $k = 0.17$  でほぼ一致することを見出している。

一方、丹羽、横川<sup>[26]</sup>は TOOP らと同様な考え方から溶融硅酸塩の構造を次のように考えている。

いま  $n_{SiC_2}$  モルの SiO<sub>2</sub> と  $n_Mo$  モルの金属酸化物 Mo からなる溶融硅酸塩中の Si, M, O の配列について考える。酸素イオンは最密充填されており、酸素イオンの構成する格子の 4 面体位置に Si が配列され SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> 4 面体を形成する。この SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> 4 面体は互にその頂点の酸素イオンを共有し、種々の錯イオンを作るが、このように 4 面体頂点の共有が許される Si の配列位置は、SiO<sub>2</sub> の Si, O の化学量論比から推察されるように酸素イオン数の半数であると仮定する。すなわち  $(n_{SiO_2} + 1/2n_{MO})$  モルの位置が、 $n_{SiO_2}$  モルの Si の配列に許されるものとする。この場合酸素イオンを中心にして Si が互に近接イオンとなつた場合、すなわち SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> 4 面体頂点の酸素イオンが共有された場合に  $\Rightarrow Si-O-Si \Leftarrow$  の結合が形成される。塩基性酸化物の解離によって供給された O<sup>2-</sup> イオンは Si と結合して、その結果  $\Rightarrow Si-O-Si \Leftarrow$  のブリッジを破壊し、 $\Rightarrow Si-O^-$  のような結合を形成する。すなわちこの場合、片側の Si 位置は空孔であるとみなす。この場合、金属陽イオンは破壊されたブリッジの近傍のより配位数の高い空孔に位置し、したがつて Si, O の配列を決めるこによって、金属陽イオンの位置は自動的に指定されるものと考える。

また酸素イオンの両側が空孔となつている場合、これを O<sup>2-</sup> とみなす。

以上のようなモデルにしたがえば、シリカと塩基性酸化物の混合は次のように表わすことができる。



(17)式は(15)式と同じ意味の表現であり、 $O^{\circ}$ ,  $O^-$ ,

O<sup>2-</sup> イオンの数を求めるることは、Si の位置する 4 面体格子上の Si-Si, Si-V, V-V(ただし V : 空孔)のイオン対の数を求ることと同じ意味である。丹羽、横川は、ほぼ以上のようなモデルについて各種の熱力学関数をより一般的な combinatory formula から導いた。

以下では同様なモデルにおいて、GUGGENHEIM の準化学式の方法によつて溶融 FeO-SiO<sub>2</sub> 系の混合の自由エネルギー変化などの熱力学関数を求めた。

いま  $(n_{SiC_2} + 1/2n_{FeO})$  mol の Si<sup>4+</sup> の配列位置において、 $n_{SiO_2}$  モルの Si<sup>4+</sup> と  $1/2n_{FeO}$  モルの空孔が無秩序に分布して Si-V 対を形成する確率は  $2x_{Si} \cdot x_V$  である。ただし、

$$x_{Si} = n_{SiC_2} / (n_{SiC_2} + 1/2n_{FeO}),$$

$$x_V = 1/2n_{FeO} / (n_{SiC_2} + 1/2n_{FeO})$$

である。したがつて Si-V 対の数は  $(ZN/2) \cdot 2x_{Si} \cdot x_V$  である。ここに Z は第 2 配位殻の配位数、また N は Si<sup>4+</sup> と空孔の全数で、アボガドロ数に等しくなるように選んである。無秩序分布からの偏差の確率を  $\eta$  で定義すると、Si<sup>4+</sup> と空孔の無秩序分布が許されない場合の Si-V 対の数は  $(ZN/2)(2x_{Si} \cdot x_V + \eta)$  と表わされる。同時に Si-Si, V-V 対の数も同じように  $(ZN/2)(x_{Si}^2 - 1/2\eta)$ ,  $(ZN/2)(x_V^2 - 1/2\eta)$  となる。

(17)式の、単位体積あたりの  $\Rightarrow Si-O-Si \Leftarrow, O^{2-}, \Rightarrow Si-O^-$  の数をそれぞれ  $P_{Si-Si}$ ,  $P_{V-V}$ ,  $P_{Si-V}$  で表わすと次の関係が成立するものと考える。

$$P_{Si-V}^2 / (P_{Si-Si} \cdot P_{V-V}) = K \quad \dots \dots \dots \quad (18)$$

(17) 式のボンドあたり、エネルギー変化を  $2w/Z$  とすれば、(18)式は次のようになる。

$$(2x_{Si} \cdot x_V + \eta)^2 / \{ (x_{Si}^2 - 1/2\eta) \cdot (x_V^2 - 1/2\eta) \} \\ = \alpha \cdot \exp(-2wN/ZRT) \quad \dots \dots \dots \quad (19)$$

w=0, すなわち無秩序分布では  $\eta=0$  であるから  $\alpha=4$  である。(19)式より

$$2 \ln(1 + \eta/2x_{Si} \cdot x_V) - \ln(1 - \eta/2x_{Si}^2) \\ - \ln(1 - \eta/2x_V^2) = -2wN/ZRT \quad \dots \dots \dots \quad (20)$$

無秩序分布からの偏差が小さい、すなわち  $\eta < 2x_{Si} \cdot x_V$ ,  $\eta/2 < x_{Si}^2, x_V^2$  とすれば、(20)式の対数項を展開し、2 次以上の項を無視できる。かくして  $\eta$  は次のように与えられる。

$$\eta = -2x_{Si}^2 \cdot x_V^2 (2wN/ZRT) \quad \dots \dots \dots \quad (21)$$

したがつて Si-V 対の数は

$$P_{Si-V} = (ZN/2) \{ 2x_{Si} \cdot x_V - 2x_{Si}^2 \cdot x_V^2 (2wN/ZRT) \} \\ \dots \dots \dots \quad (22)$$

また混合のエネルギー変化  $\Delta E_{mix}$  は次のようになる。

$$\Delta E_{mix} = (ZN/2) \{ 2x_{Si} \cdot x_V - 2x_{Si}^2 \cdot x_V^2 \\ (2wN/ZRT) \} (w/Z)$$

$$=x_{\text{Si}} \cdot x_{\text{V}} \cdot (wN) - x_{\text{Si}}^2 \cdot x_{\text{V}}^2 \cdot \{2(wN)^2 / ZRT\} \quad \dots (23)$$

混合の自由エネルギー  $\Delta F_{\text{mix}}$  は

$$\Delta F_{\text{mix}} = T \int_0^{1/T} \Delta E_{\text{mix}} d\left(\frac{1}{T}\right) \dots \dots \dots (24)$$

の関係によつて求まる。

$T \rightarrow \infty$ において無秩序分布となることから(24)式の積分定数が定まることを考慮して(23), (24)式より  $\Delta F_{\text{mix}}$  を求めれば

$$\Delta F_{\text{mix}} = x_{\text{Si}} \cdot x_{\text{V}} \cdot (wN) - x_{\text{Si}}^2 \cdot x_{\text{V}}^2 \cdot (wN)^2 / ZRT \\ + RT(x_{\text{Si}} \ln x_{\text{Si}} + x_{\text{V}} \ln x_{\text{V}}) \dots \dots \dots (25)$$

である。ただし  $\text{FeO-SiO}_2$  系におけるシリカのモル分率を  $N_{\text{SiO}_2} (=n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{FeO}}+n_{\text{SiO}_2})$  とすれば、 $x_{\text{Si}}=2N_{\text{SiO}_2}/(1+N_{\text{SiO}_2})$ ,  $x_{\text{V}}=(1-N_{\text{SiO}_2})/(1+N_{\text{SiO}_2})$  である。

一方 Fig. 3 に示す  $a_{\text{FeO}}$ ,  $a_{\text{SiO}_2}$  と濃度の関係から混合の自由エネルギーと濃度の関係を求めることができる。Fig. 3 に示す  $a_{\text{SiO}_2}$  は固体純物質を基準にしているから、シリカ ( $\beta$ -cristobalite) の溶融熱を  $3 \cdot 10 \text{ kcal/mol}$  として溶融純シリカを基準にした活量に換算し  $\Delta F_{\text{mix}}$  を計算した。

結果を Fig. 12 に示す。この実験値と Toop and Samis により導かれた(16)式、あるいは(25)式との対応について検討した結果、Toop らの式では  $k=0.20$ , (25) 式では  $w=0$  で Fig. 12 に示す程度の一致が得られた。Fig. 12 にみられるように理論式はいずれもシリカが40 mol%以下の低濃度域では実験値に比較的近いが、高濃度範囲ではかなり差が著しくなり、全組成範囲を説明するには、近似性は必ずしも良好とはいえない。しかし先に述べた丹羽、横川による溶融硅酸塩のモデルは  $\text{FeO-SiO}_2$  系以外の 2, 3 の系については、その熱力学的挙動をよく説明している。 $\text{FeO-SiO}_2$  系に対してその近似性がややわくなるのは、本系が真の 2 元系でなく、常に  $\text{Fe}^{3+}$  イオンが共存することもひとつの大きな原因であろうと思われる。すなわちウスタイト中の Fe, O の比は一般に非化学量論的なものであり、常に過剰の陽イ

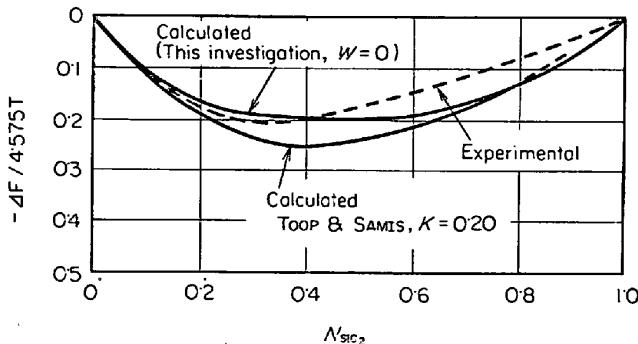


Fig. 12. Calculated free energy of mixing for iron-oxide-silica binary system.

オン空孔が存在すると考えられているが、これらのことを考えたモデルの検討も必要であろうと思われる。

しかしながら  $w=0$  とした場合に(25)式と実験値が、とくにシリカの低濃度範囲では比較的一致することから少なくとも  $\text{FeO-SiO}_2$  系における均一融体相内では、イオンの分布は無秩序分布からそれほどへだたつてはないものと思われる。またその結果、混合のエネルギー変化はきわめて小さく、自由エネルギー変化にはエントロピー変化の寄与が大きいものと推定される。

$w=0$  の場合の  $P_{\text{Si-Si}}$ ,  $P_{\text{V-V}}$ ,  $P_{\text{Si-V}}$ , すなわち  $\text{O}^\circ$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}^-$  イオンの平衡濃度は  $(ZN/2)x_{\text{Si}}^2$ ,  $(ZN/2)x_{\text{V}}^2$ ,  $(ZN/2)2x_{\text{Si}} \cdot x_{\text{V}}$  より求められる。Fig. 13 には  $\text{FeO-SiO}_2$  系融体 1 モル中の  $\text{O}^\circ$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}^-$  イオンの平衡濃度と  $N_{\text{SiO}_2}$  の関係を示した。

Fig. 13 にみられるように  $\text{O}^{2-}$  イオンの濃度はシリカの増加に伴い減少はするが、 $2\text{FeO-SiO}_2$  の組成において零ではなくて(15)'式などに応じた解離濃度を有している。

Toop らの取り扱いにしたがつて  $(\text{O}^-)/\{(\text{O}^-) + (\text{O}^\circ) + \text{Si}^{4+}\}$ などを任意の硅酸錯イオン中の  $\text{O}^-$  などの割合であると考えて、錯イオン中の  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^\circ$ ,  $\text{Si}^{4+}$  の割合とシリカ濃度の関係を Fig. 14 に示した。錯イオン中の  $\text{Si}^{4+}$  の割合はシリカ濃度が増加してもそれほど大きくはならないが、 $\text{O}^-$  は急激に減少し、 $\text{O}^\circ$  は増加する。すなわち硅酸陰イオンの重合がシリカ濃度の増加につれて進んでいることを示している。

$2\text{FeO-SiO}_2$  の組成に近いシリカ 33 mol% では、硅酸錯イオン中の  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{O}^\circ$  の割合が等しく、 $\text{O}^-$  はこれらの 2 倍の割合である。これはちょうどすべての陰

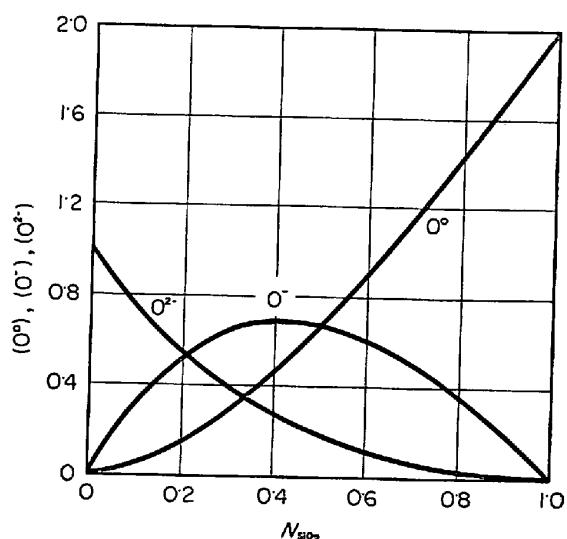


Fig. 13. Value of  $(\text{O}^\circ)$ ,  $(\text{O}^-)$  and  $(\text{O}^{2-})$  in equilibrium for iron oxide-silica binary system.

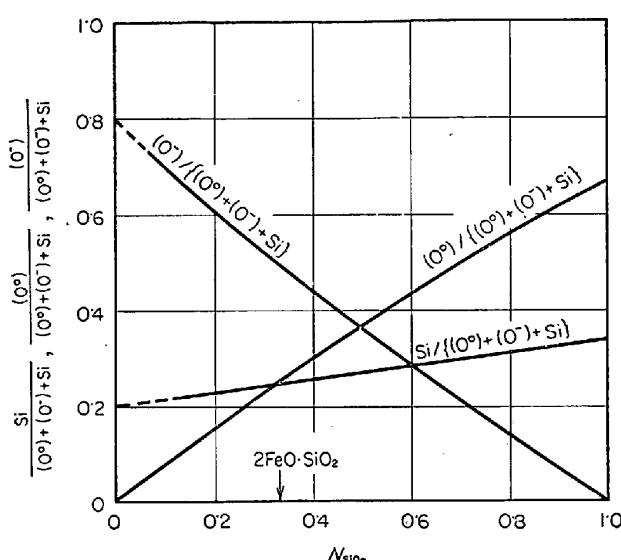


Fig. 14. The proportions of silicon; Si, double-bonded oxygen; O° and single-bonded oxygen O⁻ in silicate anion for the iron oxide-silico system.

イオンが、たとえば、Si<sub>3</sub>O<sub>6</sub><sup>6-</sup>, Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub><sup>8-</sup>, Si<sub>5</sub>O<sub>15</sub><sup>10-</sup> のような 1-ring anion, あるいはまた SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> のような chain anion を形成していることに対応している。これに対しで、RICHARDSON<sup>12)</sup> は 2FeO·SiO<sub>2</sub> の組成においては、>Si-O-Si< のすべてのブリッジが破壊され、陰イオンとしては SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> が存在すると考えている。

FeO-SiO<sub>2</sub> 系における粘度の測定結果<sup>28)</sup>によると、この系の粘度は 2FeO·SiO<sub>2</sub> の点で急激に高くなることが知られている。したがつて 2FeO·SiO<sub>2</sub> 組成においては、むしろ chain anion のような陰イオンの存在を予想するのが妥当のようにも思われるが、これらの陰イオンの挙動については、さらに今後なんらかの実験的確認が必要である。

## 6. 総 括

1560°C における FeO-SiO<sub>2</sub> 系スラグと溶鉄間の酸素の分配平衡からウスタイト、シリカの活量を求めた。

1. シリカ飽和組成における溶鉄中の平衡酸素 % は 0.087%， $a_{FeO}=0.455$ ,  $\gamma_{FeO}=0.875$  であった。

また FeO-SiO<sub>2</sub> 系スラグに対するシリカの飽和溶解度は 43% であった。

2. シリカ未飽和組成における  $a_{FeO}$  (溶融純 FeO 基準) は  $N_{SiO_2}<0.28$  ではわずかに正偏位、 $N_{SiO_2}>0.28$  よりシリカ飽和点までは負偏位であった。

$a_{SiO_2}$  (固体純 SiO<sub>2</sub> 基準) は全濃度域において、著しい正偏位を示した。

3. 実験的に求めた  $a_{FeO}$ ,  $a_{SiO_2}$  より溶融 fayalite の

生成自由エネルギーを推定した結果、-5.45 kcal/mol となつた。

4. FeO-SiO<sub>2</sub> 系状態図とそのほかの熱的測定値を組み合わせて、fayalite との共晶組成までの低シリカ濃度域における  $a_{FeO}$  を推定した結果、実験値と比較的よい対応を示した。

5. FeO-SiO<sub>2</sub> 系の活量の測定値から “excess stability” を求めた結果、fayalite の生成組成 ( $N_{SiO_2}=0.33$ )においてピークが認められた。

6. FeO-SiO<sub>2</sub> 系スラグの構造について簡単な考察を加えた。

## 文 献

- 1) R. SCHUHMAN and P. J. ENSIO: Trans. Met. Soc. AIME, 191 (1951), p. 401
- 2) C. BODSWORTH: J. Iron Steel Inst., 193 (1959), p. 13
- 3) J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 203 (1955), p. 485
- 4) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: ibid., 154 (1943), p. 228
- 5) 藤田, 入谷, 丸橋: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 99
- 6) W. A. FISCHER and H. von ENDE: Arch. Eisenhüttenw., 23 (1952), p. 21
- 7) F. KÖRBER and OELSEN: Mitt. Kais.-Wilh.-Inst., 15 (1933), p. 271
- 8) H. SCHENCK and G. WIESNER: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 1
- 9) 佐野, 小島: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1729
- 10) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst., 173 (1953) p. 217
- 11) K. L. FETTERS and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 145 (1941), p. 95
- 12) F. D. RICHARDSON: The Physical Chemistry of Process Metallurgy Disc. Fara. Soc., No. 4 (1948), p. 244 [Butterworths, London]
- 13) N. L. BOWEN and J. F. SCHAIRER: Amer. J. Sci., 24 (1932), p. 117. cf. Thermochemistry for Steel making, vol. 2, p. 467 [Addison-Wesley Pub. Co. Inc.]
- 14) H. SCHENCK, N. G. SCHMAHL and A. K. BISWAS: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 517
- 15) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: J. Amer. Chem. Soc., 68 (1946), p. 798
- 16) W. A. FISCHER and H. J. FLEISCHER: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 1
- 17) E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), p. 294
- 18) E. T. TURKDOGAN and P. M. BILLS: J. Iron Steel Inst., 186 (1957), p. 329
- 19) F. D. RICHARDSON, J. H. E. JEFFES and G. WITHERS: ibid., 166 (1950), p. 213
- 20) L. S. DARKEN: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1381
- 21) P. HERASYMENKO and G. E. SPEIGHT: J. Iron

- Steel Inst., 166(1950), p. 169  
 22) M. G. FROHBERG: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961),  
 p. 1  
 23) M. TEMKIN: Acta Physicochimica USSR, 20  
 (1945), p. 411  
 cf. Molten Salt Chemistry, by Milton BLANDER.  
 p. 127 [Interscience Pub.]  
 24) G. W. TOOP and C. S. SAMIS: Trans. Met. Soc.  
 AIME, 422 (1962), p. 879  
 25) F. D. RICHARDSON: The Physical Chemistry of  
 Steelmaking, p. 55 [published by The Technology  
 Press of MIT and John Wiley — Sons. Inc.]  
 26) 丹羽, 横川: 19委 8529, (昭42. 5. 10)  
 27) E. A. GUGGENHEIM: Mixture, (1952), [Oxford]  
 28) P. RÖNTGEN, H. WINTERHAGER and R.  
 KAMMEL: Erz. Metall., 9 (1956), p. 207 cf. 金属  
 学会報, 11 (1963), p. 615

## 溶融滓における粘性と電導性の関係について\*

加藤 誠\*\*・蓑輪 晋\*\*\*

Relation between the Viscosity and Conductivity of Molten Slags

Makoto KATO and Susumu MINOWA

### Synopsis:

Relation between the viscosity and electrical conductivity was discussed with the molten  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  or  $[\text{CaO}(43)-\text{SiO}_2(43)-\text{Al}_2\text{O}_3(14)]$ -addition system, from the arrangements of the data which were reported in previous works. The viscosity coefficient and conductivity were related with each other, in the equation  $\log \eta = a + b \cdot \log \kappa$ . The calculated viscosity coefficient is in good agreement with observed one. The estimation of the density, surface tension, viscosity coefficient or conductivity from the slag composition was tried on the molten  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  system.

(Received July 1, 1968)

### 1. 緒言

鉄鋼精錬においては精錬用滓の溶融状態における性状を知ることがきわめて重要であり、精錬反応を速度論的に考察するうえで、その溶融状態における諸物性定数が要求される。そこで筆者らは、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系鉱滓を基本系としてとりあげ、これに各種の酸化物、フッ化物あるいは塩化物を加えた溶融滓の諸物性定数の測定を試み、その結果を報告してきた<sup>1)</sup>。本報においては、これらの測定結果を整理することにより粘性と電導性との関係を考察し、さらに粘性係数と比電導度相互の換算を試みることとする。基本三元系についてはまた既存の文献値を整理し、滓組成から物性値を推定することも試みる。

なお滓の物性を論ずるにあたつては、電導度として当量電導度あるいは分子電導度を採用すべきであろうが、i) 溶融滓の密度を精度高く測定することはきわめて困難である、ii) 滲のごとく複雑な融体において分子量としていかなる値を採用すべきか、などの問題が存在して比電導度からの変換が困難である。そこで本報において

は、比較的精度高く測定された比電導度の値をそのまま用いて検討することとした。

### 2. 粘性係数および比電導度の測定結果と考察

測定供試鉱滓および測定方法については、すでに詳細を報告<sup>1)</sup>しているのでここでは述べないこととし、測定結果に関してのみ以下に整理する。

#### 2.1 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系

三元系鉱滓の2成分比を一定として第3成分含量を変化させた場合の粘性係数および比電導度の温度依存性をFig. 1～3に示す。図のごとく粘性係数および比電導度の温度依存性は高温溶融域と低温度域とで大きく異なる。

まず高温溶融域においては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{SiO}_2$  含量の高い滓ほど粘性は高く、 $\text{CaO}$  含量の高い滓ほど粘性は低い値が得られていて、ケイ素およびアルミニウム。

\* Trans. ISIJ, 9 (1969) p. 47

昭和43年7月1日受付

\*\* 名古屋工業技術試験所

\*\*\* 名古屋工業技術試験所 工博