

FeO-MnO-SiO₂ スラグと溶鉄との平衡*

70574

藤田春彦**・丸橋茂昭***

Equilibrium between FeO-MnO-SiO₂ Slags and Molten Iron

Haruhiko FUJITA and Shigeaki MARUHASHI

Synopsis

The experimental work on the equilibrium between molten iron and FeO-MnO, FeO-MnO-SiO₂ slags at 1560°C was carried out in a rotating crucible furnace, thereby avoiding the slag to contact with the refractory.

From the molten slag-metal equilibrium data, it is shown that FeO-MnO system behaves ideally in liquid region, and also shown that it extends to 36 mol% MnO, which is in a fair agreement with the phase diagram.

When the composition of FeO-MnO slag, which is in equilibrium with molten iron, is in the two-phase region, the solubility of oxygen in the molten iron substantially remains constant at 0.125% regardless of slag composition.

Combining those results on slag-metal equilibria with the data on heat of fusion of FeO, the heat of fusion of MnO was estimated, by assuming an ideal FeO-MnO solid solution behavior. This was found to be 12700 cal/mol.

The value of $K''_{Mn} (=N_{MnO}/N_{FeO}/[\% Mn])$ is fairly constant at 4.45, when the slag consists of FeO and MnO, while in the slag of FeO-MnO-SiO₂, K''_{Mn} varies with silica content according to the equation.

$$\text{Log } K''_{Mn} = 1.056 N_{SiO_2} + \text{Log } 4.45$$

It is shown that the similar equation can be derived by a simple regular solution equation with the interaction parameter; FeO-MnO : O, FeO-SiO : -6700 cal/mol, and MnO-SiO : 15600 cal/mol.

To check the values of interaction parameters thus obtained, the composition-activity relation for each end system, or along the silica liquidus are derived also according to the regular solution formula with the same interaction parameter, and are compared with the experimental data.

The agreement with experimental data is reasonably good, except for the calculated silica activity referred to solid silica, of which the absolute level is much lower than experimental data.

In order to make the calculated silica activity, referred to solid silica, be fitted to the experimental result, the free energy for the fusion of silica should be assessed as follows;

$$\Delta F_f^{SiO_2} = 8800 - 2.0T$$

Iso-activity diagram for the FeO-MnO-SiO₂ melts and iso-concentration diagram for the molten iron in equilibrium with those slags are constructed, based on both the calculation according to the regular solution formula and the experimental data.

(Received Aug. 4, 1969)

1. 緒 言

マンガンの脱酸能がシリコンの共存によつて向上するいわゆるシリコンマンガンの複合脱酸効果の現象については、すでによく知られている。この現象はマンガンとシリコンによる脱酸によつて生成した介在物中のマンガンの酸化物の活量が、その他の成分、とくにシリカによつて低下させられることで説明される。しかしながらこの脱酸生成物、すなわち FeO-MnO-SiO₂ 系スラグ中

の各成分活量に及ぼす成分濃度の影響に関する研究はきわめて少なく不明な点も多い。

本系のシリカ飽和線に沿つた組成については、KÖRBER & OELSEN,¹⁾ SCHENCK & WIESNER²⁾, さらに最近では佐野、小島³⁾ などの実験があり、比較的多くの知見の集積があるが、シリカ未飽和組成については現在にい

* 昭和43年9月、44年4月本会講演大会にて発表
昭和44年8月4日受付

** 日新製鋼(株)周南研究所 工博

*** 日新製鋼(株)周南研究所

たるも、なお、ほとんど実験的検討は行なわれていない。

シリカ未飽和 FeO-MnO-SiO₂ 系スラグの成分活量、あるいは本系スラグと溶鉄間のマンガン、シリコン、酸素の分配平衡について HILTY & CRAFT⁴⁾、あるいは BELL, MURAD, & CARTER⁵⁾ は回転るつぼ溶解炉によつて、るつぼ構成物質のスラグ相への混入を防止し、実験的検討を加えようとしたが、満足すべき結果を得るには至らなかった。

BELL⁶⁾ はマグネシアるつぼを用いてシリカ未飽和の FeO-MnO-SiO₂-(MgO) 系スラグと溶鉄間のマンガン、シリコンなどの分配平衡について調べた。スラグとるつぼ壁の反応のために実験は低シリカ濃度の範囲にかぎられたが、これらの実験値に RICHARDSON⁷⁾ が溶融硅酸塩の熱力学的取り扱いに対して提唱した理想混合理論を適用して本系の各成分の等活量曲線図、および本系スラグと平衡する溶鉄中のマンガン、シリコン、酸素の等濃度曲線図を作製した。佐野、小島⁸⁾ は BELL と同様な実験方法によつて、本系スラグと溶鉄間のマンガン、酸素の分配平衡について調べたが、BELL の結果には一致しなかった。

HEALY⁹⁾ は、すでに測定されている FeO-SiO₂, MnO-SiO₂, FeO-MnO 各 2 元系の活量と成分濃度の関係、および 3 元系溶融硅酸塩中のシリカの活量と濃度の関係についての RICHARDSON の仮定、さらに“GIBBS-SCHUMANN の式”を利用して本系の各成分の等活量曲線などを求めた。

以上のように、FeO-MnO-SiO₂ 系の各成分活量、あるいはスラグと溶鉄間のマンガン、シリコン、あるいは酸素の分配平衡に関しては、BELL の実験のようにスラグ中にかなりのマグネシアが存在する場合のような実験か、あるいは HEALY の研究のように各端子 2 元系に関する実験値からの推定に基づいて議論されており、FeO-MnO-SiO₂ 3 元系に関する直接的な実験はいまだ実施されていない。

これまでには、回転るつぼ溶解炉を利用した特殊な実験方法により、るつぼ構成物質のスラグ相への混入を防止し、CaO-FeO, SiO₂-FeO 各 2 元系スラグの活量に関する実験的検討を行なつた。以下では同様な実験方法を応用してるつぼ構成物質で汚染されない FeO-MnO-SiO₂ 3 元系スラグの活量、あるいは溶鉄中のマンガン、酸素濃度と平衡スラグ組成の関係について検討した。

FeO-MnO-SiO₂ 3 元系スラグに関する実験に先立つて、今回の実験条件の確認のために、FeO-MnO 2 元系スラグと溶鉄間のマンガン、酸素の分配平衡について調べた。

FeO-MnO 系スラグに対するマグネシアの溶解度は比較的低いために良質のマグネシアるつぼが利用できれば、静止溶解によつても FeO-MnO 2 元系に比較的近いスラグの下で実験が可能である。したがつて、これまでも多数の実験、研究が行なわれており、またこれらの研究結果について詳細な検討が加えられ、CHIPMAN et al.¹⁰⁾ の実験値を基にした学振推奨式が決定されている。したがつて FeO-MnO 2 元系スラグに関する実験を行ないその結果を、信頼しうる従来の実験結果と比較、検討することは、われわれの回転るつぼ溶解法による実験条件の確認に有効な手段であると考えられる。

2. 実験方法

回転るつぼ溶解による実験方法はすでにこれまで実施してきた他のスラグ系に対する実験方法と同様である¹¹⁾。FeO-MnO, シリカ飽和、未飽和組成の FeO-MnO-SiO₂ スラグのすべての場合にマグネシアるつぼを用いた。スラグを生成させるために、あらかじめ酸化第二鉄、または酸化第二鉄とシリカ粉末の混合物で酸素を飽和させた溶鉄に金属マンガン、または金属マンガン、シリコンを添加した。また場合によつては、あらかじめマンガン、シリコンを添加した溶鉄に酸化第二鉄を適量添加し、高、低酸素濃度の両側より反応を行なわせた。反応保持時間は完全に溶融したスラグが溶鉄上に生成してから少なくとも 40 min、大部分の場合に 1 hr とした。実験温度はいずれの場合も 1560°C である。

シリカ飽和 FeO-MnO-SiO₂ 系スラグに関しては、以上のマグネシアるつぼを用いた回転溶解法以外に、シリカるつぼを用いた通常の静止高周波誘導溶解による実験も行なつた。

内径 84×外径 100×高さ 180(mm) のシリカるつぼを用いて電解鉄 4 kg をアルゴン雰囲気中で溶解した。溶鉄温度を 1560°C に調整し、金属マンガン、場合によつては酸化第二鉄を適量添加した。1 hr 保持後メタル、スラグを採取した。実験は低マンガン濃度より開始し、順次高濃度へと溶解し同一るつぼで連続 4~5 回の実験を行なつた。各実験において生成したスラグは軟鋼棒でほぼ完全に除去し、かつ多量の溶鉄試料を採取することによつて溶鉄表面を下げ新しいスラグラインが生成するようにした。

マンガン濃度が高くなると多量のスラグが生成し、溶鉄表面のかなりの部分がこのスラグで覆われるようになるが、この場合には実験中にスラグを適量除去し、るつぼ壁より 10~20 mm の中でスラグが存在するようにして、スラグ表面からの放熱を少なくするよう努めたが、

実験中にスラグが再び生成してすべての場合については目的を達することはできなかつた。

以上の実験において、採取したスラグ試料については、T.Fe, Fe^{2+} , Mn, Si, Mg, メタル試料については Mn, Si, O を分析した。T.Fe, Fe^{2+} の分析は重クロム酸カリウム滴定法、シリカ、マンガン酸化物は重量法、メタル中マンガンの分析は過硫酸アンモン吸光光度法、シリコンについてはとくに微量含有量範囲について検討された水銀陰極電解モリブデン青法である。酸素分析は真空溶融ガスクロマトグラフ方式である。

3. 実験結果

FeO-MnO, およびシリカ未飽和の FeO-MnO-SiO₂ 系スラグ中のマグネシア濃度はマグネシアをつぼを用いたにもかかわらず回転溶解法によつていずれの場合も 0.30% 以下とすることができた。FeO-MnO 系スラグの FeO, Fe₂O₃, MnO の合計は大部分の場合について 98~99% であつた。このうち Fe₂O₃ は 6~12% であつたが、以下の実験値の整理においては Fe^{2+} , Fe^{3+} は区別せず全鉄の値を FeO とみなし、系を FeO-MnO 2 元系として取り扱つた。

FeO-MnO-SiO₂ 系における FeO, Fe₂O₃, MnO, SiO₂ の分析値の合計は小数の例外を除いて 98~100% であつた。Fe₂O₃ は大部分の場合について約 5% 以下、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ は平均約 0.05 であり、したがつて本実験値の範囲では T.Fe を FeO と表現した内容はほぼ化学量論的 FeO に近いものと考えてよいであろう*。

3.1 FeO-MnO 系溶融スラグと平衡する溶鉄の酸素濃度とスラグ中マンガン酸化物濃度の関係

Fig. 1 にスラグ中マンガン酸化物; MnO% と溶鉄中酸素; O% の関係を示した。O% は MnO% の増加とともに MnO = 36% までは直線的に減少し、MnO; 36~55% の範囲では、ほぼ 0.126% の酸素値で一定にとどまる。MnO が 54% をこえて増加すると再び O% は減少する。

以上のような MnO% と O% の関係は、平衡する FeO-MnO スラグの形態に対応している。実験中の観察によれば、MnO; 36% までのスラグは、いずれも流動性の良好な液体スラグであり、MnO; 36~55% のスラグは粘調な液状、もしくはほぼ固体状、MnO; 65% 付近のスラグは完全に固体状であつた。FeO-MnO 系状態図を参考にすれば、これらは FeO-MnO 溶液相、均一溶液相と FeO-MnO 固溶体の二相、および FeO-

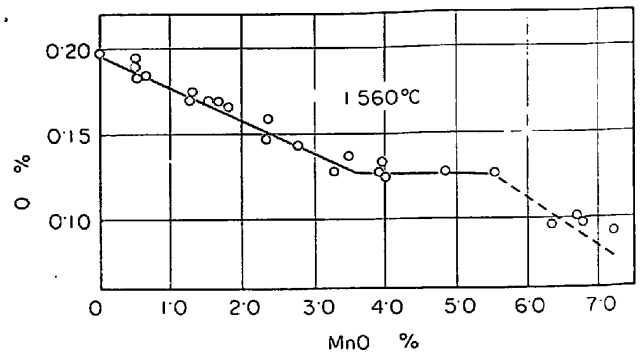


Fig. 1. The solubility of oxygen in a molten iron under FeO-MnO slags.

MnO 固溶体との平衡範囲であることがわかる。

FeO-MnO 系状態図については、これまでも種々検討されているが、SCHENCK, SCHMAHL, & BISWAS¹²⁾の論文にも紹介されているように、いずれも著しく異なつている。従来の研究結果をその状態図の形態によつて大別すると HERTY & DANILOFF¹²⁾, ANDREW, MADDOCKS, & FOWLER¹²⁾の状態図は全率固溶を示すタイプであり、HAY, HOWAT, & WHITE¹²⁾のそれは、ほぼ 1430°C, MnO; ~35% で包晶反応を示し、固相で α , β の二相に分離する結果を与えている。このように従来の研究結果が一致しないことから SCHENCK et al.¹²⁾は、本系状態図について再検討を行なつたが、この研究によれば、FeO-MnO 系が全率固溶体を形成することが確認され、たとえば 1560°C における均一溶体範囲は MnO; 39% までであり、融体-固溶体二相共存範囲は MnO; 39~51% となつている。

また FISCHER & FLEISCHER¹³⁾はマンガン酸化物によつてつぼを作製し、溶鉄と FeO-MnO スラグ間のマンガンの分配平衡について測定した。この研究においては、FeO スラグに対する固体マンガン酸化物の溶解度曲線が求められているが、この曲線は約 1550°C, MnO; 38% において屈曲点を有し、FeO-MnO 系の液相線がこの組成点を境にして 2 種の曲線から成り立っているようにみえる。すなわち液相線の形状は全率固溶体を形成する系のそれではなくて、包晶反応を示す系のそれに対応しているとみなすことができる。しかしながら FISCHER et al. はスラグの光学的顕微鏡的観察、および FeO-MnO 固溶体の格子定数測定値と成分濃度の関係から固相においても二相分離の徴候が認められないとし、SCHENCK et al. と同様に全率固溶体の生成を仮定し、液相線に関する実験値から固相線を熱力学的計算によつて求めた。この FISCHER et al. の研究によれば、1560°C における均一溶体の範囲は MnO; 30% まで、二相領域は MnO; 30~46% となつている。

* 以下特にならぬかぎり FeO は T.Fe を酸化物の形で表現した Fe₂O を意味する。

Table 1. Composition of two phase region in the FeO-MnO system at 1560°C.

	HERTY ¹²⁾	ANDREW ¹²⁾	HAY ¹²⁾	FISCHER ¹²⁾	SCHENCK ¹²⁾	This investigation	
	et al.	et al.	et al.	et al.	et al.	Observed	Calculated*
% MnO	64~94	77~85	30~74	30~46	39~51	36~54	36~50

* $\Delta H_f^{FeO} = 8500 \text{ cal/mol}$

FeO-MnO 系の状態図に関する以上のような研究結果において FeO-MnO 均一溶体と固溶体の二相が共存する領域のマンガンの濃度範囲についてまとめると Table 1 のようになる。本実験によつて得られた二相領域は SCHENCK et al. の実験結果に比較的近い。なお本実験において求められた固相線の組成には後述のような疑問があるので、実験的に決定された液相線とウスタイトの溶融熱を用いて熱力学的計算によつて求められた固相線濃度も参考までに示した。

3.2 FeO-MnO 2 元系における FeO 活量

Fig. 2 には溶鉄と平衡する溶融純 FeO を基準とした FeO の活量 a_{FeO} とそのモル分率 N_{FeO} の関係を示した。純 FeO スラグと平衡する溶鉄の飽和酸素値は、本実験においては 0.196% (1560°C) と与えられ、また溶鉄中のマンガンの相互作用は無視できるから a_{FeO} は $a_{FeO} = 0\% / 0.196$ の関係により求めた。

FeO 濃度がほぼ 64~100 mol% では均一液相であるが、この範囲の a_{FeO} はほぼ RAOULT の法則に従い理想挙動を示す。FeO; 44~64 mol% では液相、固相の共存範囲であり、液相内の a_{FeO} は常に固相内の a_{FeO} に等しいため $a_{FeO} = 0.46$ で一定値にとどまる。

二相共存の FeO 下限濃度から均一固溶体相の範囲では、均一液相においてみられたごとく a_{FeO} が理想法則に従うとすれば実験値を通る活量線は Fig. 2 の点線で示すような結果を与えるであろう。

Fig. 2 に示す均一固相範囲の a_{FeO} と組成の関係 (点線) から FeO の溶融熱 ΔH_f^{FeO} を求めることができる。液体、固体基準の活量をそれぞれ $a_{FeO}(l)$, $a_{FeO}(s)$ とすれば

$$a_{FeO}(l) = \lambda \cdot a_{FeO}(s) = \lambda \cdot N_{FeO}(s) \dots\dots (1)$$

ただし $\lambda \equiv \exp[\Delta H_f^{FeO} / R \cdot (1/T_f - 1/T)]$, $N_{FeO}(s)$ は固溶体相の FeO モル分率, T_f は FeO の溶融温度である。(1) 式より $T_f = (1385 + 273)^\circ K$, $T = (1560 + 273)^\circ K$ とした場合, $a_{FeO}(l)$, $N_{FeO}(s)$ に関する実験値を用いて $\Delta H_f^{FeO} = 13300 \text{ cal/mol}$ と与えられる。

FeO の溶融熱については, DARKEN & GURRY¹²⁾ の測定値があり SCHENCK, SCHMAHL, & BISWAS¹²⁾ は FeO-

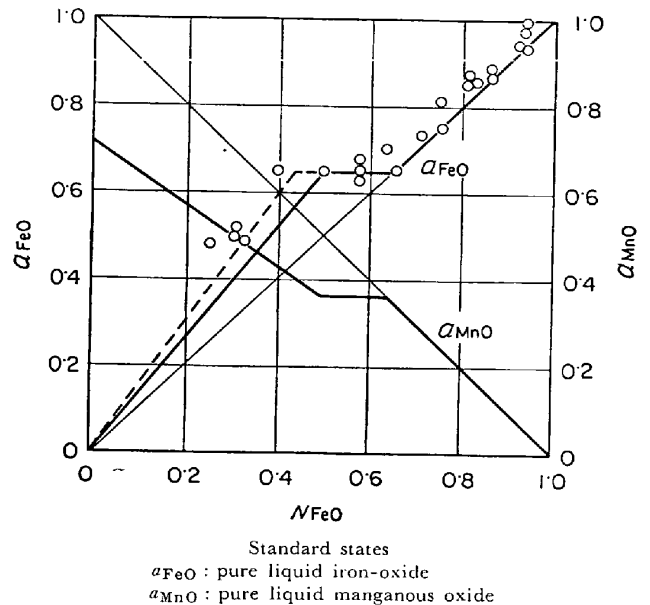


Fig. 2. Activity of components for FeO-MnO slags (1560°C).

MnO 系の液相線、固相線を熱力学的に計算する場合に、この実験値を基にして $\Delta H_f^{FeO} = 8000 \pm 500 \text{ cal/mol}$ と推定した。この値にくらべると本実験で得られた ΔH_f^{FeO} の値は異常に高い。これは固体スラグと溶鉄間の平衡について、回転するつぼ法で実験する場合、スラグと溶鉄間の温度差が著しくなることが原因と思われる。

$\Delta H_f^{FeO} = 8500 \text{ cal/mol}$ とすれば均一固相の液体基準の活量 a_{FeO} と組成の関係は Fig. 2 の実線で示すような活量線図となり、実験値 (点線) よりやや低い値を与えることになる。この結果、二相領域における FeO-MnO 固溶体相のマンガンの濃度としては実験値 54 mol% を 50 mol% と修正するのが妥当と思われる。これより (1) 式と同様の関係を用いて、マンガンの溶融温度 1750°C に対応する溶解熱は 12700 cal と与えられる。これは SCHENCK et al. によつて推定された値 10500 cal にくらべると約 2000 cal 高い値である。KUBASCHEWSKI & EVANS¹⁴⁾ による $13000 \pm 1500 \text{ cal}$ に近い値である。

純液体基準の a_{MnO} と組成の関係は同じく Fig. 2 に

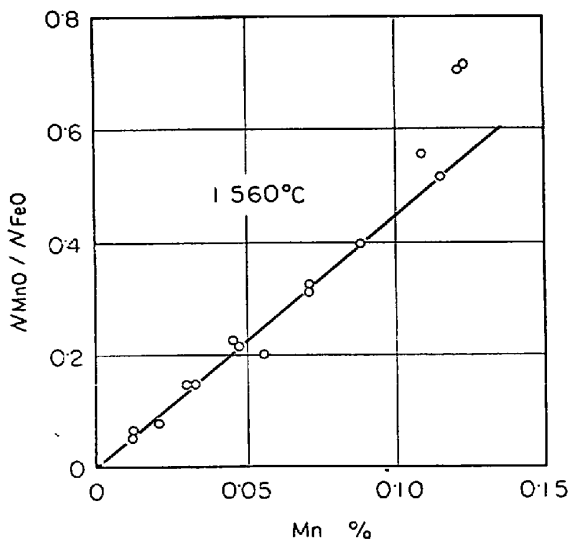
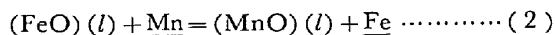


Fig. 3. Relation between N_{MnO}/N_{FeO} and % Mn.

示すごとくで、均一液相では当然 RAOULT の法則に従い、均一固相ではマンガン酸化物の溶解熱によつて補正され、 $a_{MnO}=N_{MnO}$ の関係から偏位した勾配を有する直線関係を示す。実験温度 (1560°C) においては、マンガン酸化物は固体であるから液体基準の活量は $N_{MnO}=1$ においても 0.717 であり、1 にはならない。

3.3 (FeO + Mn = (MnO) + Fe) の反応について

溶鉄と平衡するスラグが溶体の場合について、 N_{MnO}/N_{FeO} と溶鉄のマンガン濃度 $Mn\%$ の関係を Fig. 3 に示す。この直線の勾配は次式反応の平衡恒数 K_{Mn}^I を与える。



$$K_{Mn}^I = a_{MnO}/a_{FeO} \cdot a_{Mn} \approx N_{MnO}/N_{FeO} [\%Mn] = K_{Mn}^{II}$$

Fig. 3 より $K_{Mn}^I = 4.45 (1560^\circ C)$ である。 K_{Mn}^I に関する従来のおもな研究結果と比較すれば、Table 2 に示すように本実験値は的場、郡司¹⁵⁾の研究結果に近い。

スラグが固体である場合、同じ反応の平衡恒数 K_{Mn}^S について、実験値の平均は 9.69 であつた。これは先に FeO の溶融熱の値について述べたように、実験条件にも問題があり 妥当な値とは考えられない。したがつて $\Delta H_f^{FeO} = 8500 \text{ cal}$, $\Delta H_f^{MnO} = 12700 \text{ cal}$ とし、 $K_{Mn}^I = 4.45$ より K_{Mn}^S を求めると 7.87 (1560°C) となり、的場、郡司¹⁵⁾の結果にはほぼ一致する。

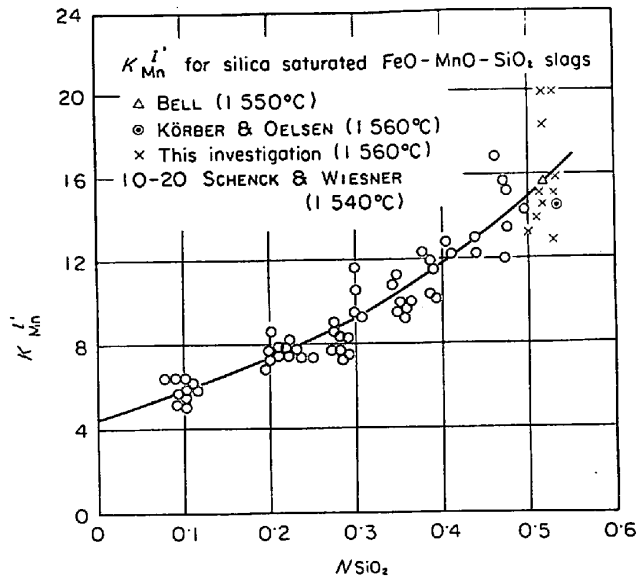


Fig. 4. Variation of K_{Mn}^{II} with silica contents in FeO-MnO-SiO₂ slags.

3.4 マンガンの分配平衡におよぼすスラグ中シリカ濃度の影響

FeO-MnO-SiO₂ 系溶融スラグと溶鉄が平衡する場合について、(2)式反応の見かけの平衡恒数 K_{Mn}^{II} とスラグ中のシリカモル分率 N_{SiO_2} の関係を Fig. 4 に示した。 $N_{SiO_2}=0$ すなわち FeO-MnO 2 元系スラグにおいては $K_{Mn}^I = K_{Mn}^{II} = 4.45 (1560^\circ C)$ であるが FeO-MnO-SiO₂ 系スラグの場合には K_{Mn}^{II} は N_{SiO_2} の増加とともに指数関数的に大となり、シリカ飽和組成では K_{Mn}^{II} はほぼ 16 に達する。

シリカ飽和 FeO-MnO-SiO₂ 系スラグと溶鉄が平衡する場合の $K_{Mn}^{II} (SiO_2 \text{ sat.})$ については、これまでも多くの測定結果が報告されているが、これらの代表的なものと比較すると Fig. 4 のごとくである。すなわち Körber & Oelsen¹⁴⁾ の実験による 1550~1570°C の測定値の平均では $K_{Mn}^{II} (SiO_2 \text{ sat.}) = 14.5$, Bell⁶⁾ の 1550°C の実験では平均 15.7 である。Schenck & Wiesner によれば 1540°C において $K_{Mn}^{II} (SiO_2 \text{ sat.}) = 10 \sim 20$ である。1560°C の本実験結果は、これら従来の研究結果にそれほど矛盾しないものとみなすことができる。

Table 2. Comparison of values of K_{Mn}^I at 1560°C.

	KÖRBER ¹⁶⁾ et al.	HILTY ⁴⁾ et al.	GERO ¹⁰⁾ et al.	FISCHER ¹³⁾ et al.	MATOBA ¹⁵⁾ et al.	OELSEN ¹⁷⁾ et al.	This investigation
K_{Mn}^I	2.37	2.94	3.66	3.21	4.82	5.76	4.45

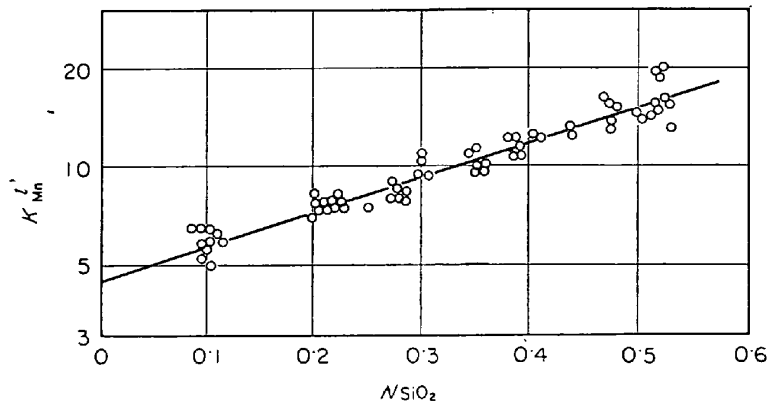


Fig. 5. Variation of $\log K'_{Mn}$ with silica contents in FeO-MnO-SiO₂ slags.

Fig. 4 に示す K'_{Mn} と N_{SiO_2} の関係は Fig. 5 のように $\log K'_{Mn}$ と N_{SiO_2} の関係では直線性を示す。両者の関係は次式のように表わすことができる。

$$\log K'_{Mn} = 1.056 N_{SiO_2} + \log 4.45 \quad (3)$$

3.5 FeO-MnO-SiO₂ 系溶融スラグに関する 3元正則溶液近似

$\log K'_{Mn}$ が N_{SiO_2} のみの関数として Fig. 5, または (3) 式で示されるような直線関係となることについては、以下のような解釈が可能である。

いま FeO-MnO-SiO₂ 系溶解スラグの熱力学的挙動が 3元正則溶液として近似できるものと仮定する。この場合混合に伴うエンタルピー、エントロピーの変化、 ΔH_m , ΔS_m はそれぞれつぎのように与えられる。

$$\Delta H_m = e_1 N_{FeO} \cdot N_{MnO} + e_2 N_{FeO} N_{SiO_2} + e_3 N_{SiO_2} N_{MnO} \quad (4)$$

$$\Delta S_m / R = N_{FeO} \ln N_{FeO} + N_{MnO} \ln N_{MnO} + N_{SiO_2} \ln N_{SiO_2} \quad (5)$$

ただし N_i ($i = FeO, MnO, SiO_2$) は i 成分のモル分率、 e_1, e_2, e_3 は FeO-MnO, FeO-SiO₂, SiO₂-MnO の相互作用エネルギーに比例する定数である。(4), (5) 式より混合の自由エネルギー ΔF_m が求められ、 i 成分のモル数を n_i とすれば $(\partial \Delta F_m / \partial n_i)_{j \neq i}$ より i 成分の純液体を基準とした活量 a_i , 活量係数 γ_i が求められる。

$$RT \ln \gamma_{FeO} = e_1 N_{MnO} (N_{MnO} + N_{SiO_2}) + e_2 (N_{MnO} + N_{SiO_2}) - e_3 N_{MnO} N_{SiO_2} \quad (6)$$

$$RT \ln \gamma_{MnO} = e_1 N_{FeO} (N_{FeO} + N_{SiO_2}) + e_3 N_{SiO_2} (N_{FeO} + N_{SiO_2}) - e_2 N_{FeO} N_{SiO_2} \quad (7)$$

$$RT \ln \gamma_{SiO_2} = e_2 N_{FeO} + N_{MnO} + e_3 N_{MnO} (N_{FeO} + N_{MnO}) - e_1 N_{FeO} N_{MnO} \quad (8)$$

すでに述べたように FeO-MnO 系は理想溶液を形成することから、(6)~(8) 式において、FeO-MnO の相

相互作用エネルギーパラメータ e_1 は 0 とみなすことができる。 $e_1 = 0$ の場合、(6), (7) 式よりつぎの関係が求められる。

$$RT \ln (\gamma_{FeO} / \gamma_{MnO}) = (e_3 - e_2) N_{SiO_2} \quad (9)$$

一方(2)式反応よりつぎの関係が与えられる。

$$RT \ln K'_{Mn} = RT \ln (\gamma_{FeO} / \gamma_{MnO}) + RT \ln K'_{Mn} \quad (10)$$

(9), (10) 式より

$$\log K'_{Mn} = \Delta e' \cdot N_{SiO_2} + \log K'_{Mn} \quad (11)$$

ただし $\Delta e' = (e_2 - e_3) / 4.575 \cdot T$ であり、一定温度においては定数である。すなわち $\log K'_{Mn}$ は一定温度において N_{SiO_2} との間に直線関係を持たなければならないことが示される。(11) 式と実験式(3)とを比較することによつて、1560°C においては、 K'_{Mn} は理想溶液である FeO-MnO 2元系において求められた 4.45 に等しく、また $(e_2 - e_3) = 8860 \text{ cal}$ となることがわかる。

さらに以上の結果を利用して、つぎのような方法によつて e_2, e_3 を分離して求めることができる。

溶鉄とスラグ間の酸素の分配平衡はつぎのように表わされる。

$$(FeO) = \underline{Fe} + \underline{O} \quad (12)$$

$$a_O / a_{FeO} = (a_O / N_{FeO}) (1 / \gamma_{FeO}) = K_{Fe} \quad (12')$$

(12') 式対数を取り、(6) 式を代入すれば、 $e_1 = 0$ の場合

$$\log (a_O / N_{FeO}) - \Delta e' N_{MnO} N_{SiO_2} = e_2' N_{SiO_2}^2 - \log K_{Fe} \quad (13)$$

したがつて(13)式の左辺と $N_{SiO_2}^2$ の関係は $e_2' (= e_2 / 4.575 \cdot T)$ を勾配とする直線関係を示すことになる。 $\Delta e'$ は(3), (11) 式から求められているから各 $N_{SiO_2}^2$ に対する(13)式の左辺は計算できる。

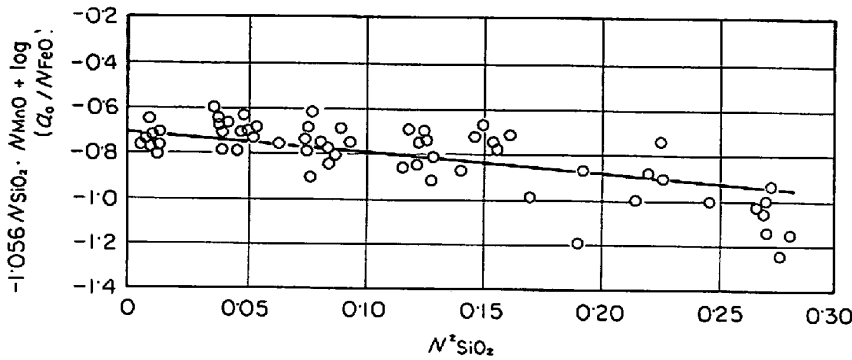


Fig. 6. Relation between $(-1.056 N_{SiO_2} \cdot N_{MnO} + \log(a_0/N_{FeO}))$ and $N^2_{SiO_2}$ for FeO-MnO-SiO₂ slags.

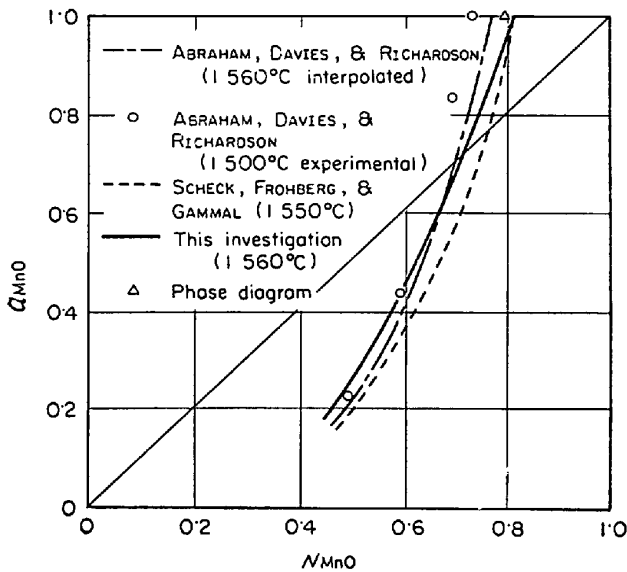


Table 7. Activities of MnO relative to solid for the MnO-SiO₂ binary system.

Fig. 6 に 1560°C における $\{\log(a_0/N_{FeO} - \Delta e' N_{MnO} N_{SiO_2})\}$ と $N^2_{SiO_2}$ の関係を示した。この直線と $N^2_{SiO_2} = 0$ の縦軸との交点は $-\log K_{Fe}$ である。この点は -0.708 、すなわち $a_{FeO} = 1$ のスラグと平衡する溶鉄内の酸素濃度を 0.196% にとり、近似的に $a_0 = [\%O]$ とした。Fig. 6 の直線の勾配より $e_2 = -6700\text{cal}$ と与えられる。したがって、 $(e_2 - e_3) = 8860\text{cal}$ の結果より $e_3 = -15600\text{cal}$ となる。

以上求めた e_2, e_3 の各エネルギーパラメータを用いれば、FeO-MnO-SiO₂ 系スラグの任意の温度における液体純物質を基準にした各成分活量が(6)~(8)式より求めることができる。

3.6 エネルギーパラメータ e_2, e_3 に関する検討

3.6.1 MnO-SiO₂ FeO-SiO₂ 2 元系の活量に関する検討

FeO-MnO-SiO₂ 3 元系の混合の自由エネルギー変化

が(4), (5)式から与えられるような3元正則溶液である場合、FeO-MnO, MnO-SiO₂, FeO-SiO₂ の各2元系も、それぞれの成分活量が以下に示すような形で与えられる2元系正則溶液とならなければならない。

すなわち i, j 2 成分からなる正則溶液の各成分活量 a_i, a_j とそのモル分率 N_i, N_j の関係は

$$RT \ln a_i = e_{ij} N_j^2 + RT \ln N_i \dots \dots \dots (14)$$

$$RT \ln a_j = e_{ij} N_i^2 + RT \ln N_j \dots \dots \dots (15)$$

ここに e_{ij} は成分 i, j 間の相互作用に関連したエネルギーパラメータで、FeO-MnO 系については e_{12} 、FeO-SiO₂ 系; $e_{13} = e_2$ 、MnO-SiO₂ 系; $e_{23} = e_3$ である。ただし FeO-MnO 系においては理想溶液の法則がほぼ成立するから $e_{11} = 0$ である。

FeO-MnO-SiO₂ 3 元系において求められたエネルギーパラメータ e_2, e_3 などが任意の組成、濃度において妥当であるためには、以上のような端子2元系の成分活量と濃度の関係をもよく説明するものでなければならない。

MnO-SiO₂ 系の各成分活量については ABRAHAM, DAVIES, & RICHARDSON⁸⁾ SCHENCK, FROBERG, & GAMMAL¹⁹⁾による実験値があり、また FeO-SiO₂ 系については SCHUMANN & ENSIO²⁰⁾あるいは著者ら²¹⁾の実験結果がある。これらを利用してエネルギーパラメータ e_2, e_3 の値について検討した。

SiO₂-MnO の相互作用を表わすエネルギーパラメータ e_3 は -15600cal と与えられたが、これを用いて 1560°C における MnO-SiO₂ 2 元系の a_{MnO} を(14)式から計算し、そのモル分率との関係を示せば Fig. 7 のようになる。ただし ABRAHAM et al. SCHENCK et al. の活量曲線では純固体物質が活量の基準になっているから、これと比較ができるように(14)式から求められた活量を、先に MnO-FeO 2 元系に関する実験で求めたマンガン酸化物の溶融エンタルピー 12700cal (温度 1750°C) を用いて純固体基準の活量に換算した。また Fig. 7 における ABRAHAM et al. の 1560°C の活量曲線は 1500, 1600°C における彼らの実験値から推定したものである。すなわち一定組成における活量の温度による変化はつぎのように与えられる。

$$\log a_{MnO} = \bar{L}_{MnO} / 4575 \cdot T + e \text{ const.} \dots \dots \dots (16)$$

ただし \bar{L}_{MnO} はマンガン酸化物の相対部分分子エンタルピーで温度に対して独立であるとみなした。

Fig. 7 において、本研究による計算活量値はマンガン酸化物が飽和析出する組成、ほぼ 80 mol% MnO 付近では SCHENCK et al. の曲線 (1550°C) に近いが、これよりシリカ濃度が増加するにつれて ABRAHAM et al. の曲線によく一致するようになる。本実験値から推定される活量曲線と成分濃度の関係から、MnO-SiO₂ 元系の 1560°C における固体マンガン酸化物の晶出組成 (a_{MnO} (固体基準)=1 により与えられる⁶) は、シリカほぼ 19 mol% に相当する。既知の状態図によれば、この組成はシリカほぼ 20 mol% であり、この点に関しては推定活量曲線はよく一致している。これに対して ABRAHAM et al. の実験に基づくマンガン酸化物飽和組成はシリカ 23% mol である。

ついで MnO-SiO₂ 系における a_{SiO_2} と組成の関係について検討した。(14), (15)式で求められる活量を同じく純固体物質基準の活量とするために、この温度で液相と平衡する固体シリカ; β -Cristobalite の溶融温度 ($T_f = 1986^\circ\text{K}$), 溶融エンタルピー ($\Delta H_f^{\text{SiO}_2} = 3100\text{cal}$) を用いて計算したが、結果は従来の ABRAHAM et al. SCHENCK et al. の活量曲線とはまったく一致しなかつた。

MnO-SiO₂ の相互作用のエネルギーパラメータ e_3 の値は上述のように a_{MnO} に対しては妥当なものであつたから、液体シリカ基準の活量に対しては(14), (15)式が成立するものとして、固体シリカ基準の活量 $a_{\text{SiO}_2}(s)$ への換算補正係数をつぎのようにして求めた。

$a_{\text{SiO}_2}(s)$ はつぎの式で与えられる。

$$\log a_{\text{SiO}_2}(s) = e_3' N_{\text{MnO}}^2 + \log N_{\text{SiO}_2} + (\Delta F_f^{\text{SiO}_2}/4 \cdot 575 \cdot T) \dots \dots \dots (17)$$

ただし $e_3' = (e_3/4 \cdot 575 \cdot T)$, $(\Delta F_f^{\text{SiO}_2}/4 \cdot 575 \cdot T)$ は一定温度において定数である。(17)式において、シリカ飽和点 $N_{\text{SiO}_2} = N_{\text{SiO}_2}(s)$ において $a_{\text{SiO}_2}(s) = 1$ となるように $(\Delta F_f^{\text{SiO}_2}/4 \cdot 575 \cdot T)$ を定めた。 $N_{\text{SiO}_2}(s)$ は状態図から 1560°C において 0.53 とした。その結果、MnO-SiO₂ 系の 1560°C における $(\Delta F_f^{\text{SiO}_2}/4 \cdot 575 \cdot T)$ は 0.687 ($\Delta F_f^{\text{SiO}_2} = 5760\text{cal}$) となつた。

以上のような固体シリカ基準への変換においてみられる矛盾は FeO-SiO₂ 系の a_{SiO_2} についても認められた。すなわち FeO-MnO-SiO₂ 系に関する実験において得られたエネルギーパラメータ $e_2 = -6700\text{cal}$ を用いて(14), (15)式と状態図による固体シリカ飽和点 (1560°C においてシリカ 48 mol%) から求めた $(\Delta F_f^{\text{SiO}_2}/4 \cdot 575 \cdot T)$ は 1560°C において 0.535 ($\Delta F_f^{\text{SiO}_2} = 4500\text{cal}$) である。

MnO-SiO₂, および FeO-SiO₂ 系の活量データより求めた 1560°C の固体シリカの溶融自由エネルギー $\Delta F_f^{\text{SiO}_2}$ は 4500~5800 cal で、従来の熱的データより求

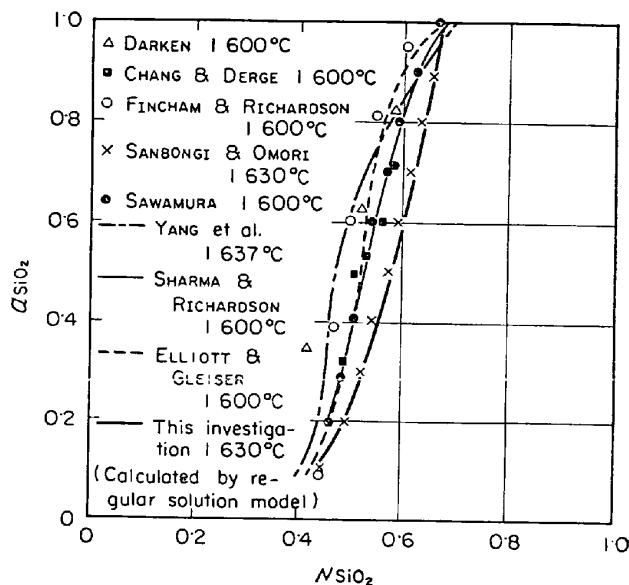


Fig. 8. Comparison of silica activity measurements with the calculated silica activity in the CaO-SiO₂ system.

まる値にくらべて著しく高い。

以上述べたような固体シリカの溶融自由エネルギーに関する矛盾が、本実験の誤差によるものであるか、あるいは溶融珪酸塩系を正則溶液で近似する場合に一般的に認められる現象であるかについて検討するために、CaO-SiO₂ 系の成分活量について検討した。

CaO-SiO₂ 系の a_{SiO_2} については、これまでも a_{CaO} から GIBBS-DUHEM の積分により間接的に求めたもの、あるいは直接 a_{SiO_2} を測定した実験などを含めてかなりの研究例がある。Fig. 8 にこれらの結果をまとめて示す。

MnO-SiO₂, FeO-SiO₂ 系などについて行なつた取り扱い方と同様に、固体シリカ基準の活量と組成の関係が(17)式の形で表わされるものとして、状態図によるシリカ飽和点と各活量曲線上の任意の点から、CaO-SiO₂ の相互作用エネルギーに関連するパラメータ e と補正係数 $(\Delta F_f^{\text{SiO}_2}/4 \cdot 575 \cdot T)$ を求めた。活量曲線上の任意の点としては、Fig. 8 に示す各研究者による活量曲線が比較的一致しているシリカ 45 mol% 付近の活量を選んだ。計算の結果、 $e = -33100\text{cal}$, $\Delta F_f^{\text{SiO}_2}/4 \cdot 575 \cdot T = 0.604$ ($\Delta F_f^{\text{SiO}_2} = 5260\text{cal}$) とすることによつて、三本木、大森²⁵⁾の実験値によく一致する。(Fig. 8)

以上のような検討結果から、溶融珪酸塩系に対して正則溶液近似を適用する場合に用いなければならない仮想的なシリカの溶融自由エネルギー $\Delta F_f^{\text{SiO}_2}$ と温度の関係は、(17)式の類似の関係と状態図のシリカの液相線から求めることができる。FeO-SiO₂ 系については $\Delta F_f^{\text{SiO}_2}$

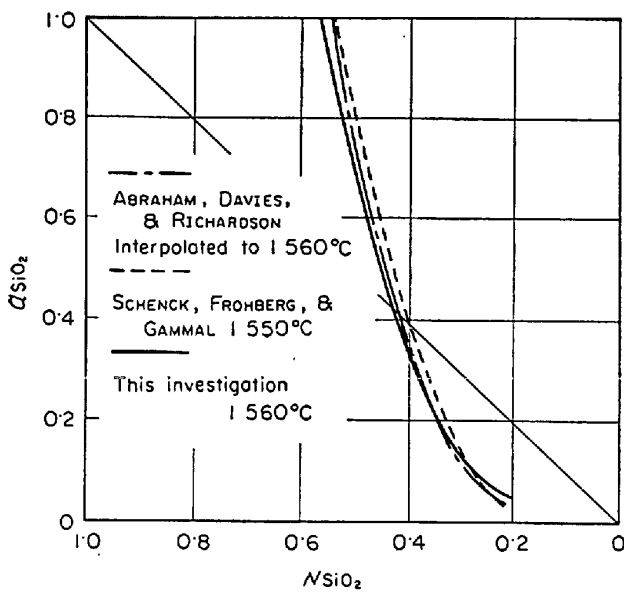


Fig. 9. Activities of silica relative to solid in MnO-SiO₂ binary system.

とTの関係は必ずしも直線的ではないが、MnO-SiO₂、CaO-SiO₂系ではほぼ直線関係を示し、その勾配、すなわち熔融エントロピー $\Delta S_f^{SiO_2}$ も約 2.0 cal/deg. mol でほぼ等しい。したがって FeO-SiO₂ 系についても勾配を 2.0 cal/deg. mol とし直線関係を想定した。

このように各系について、エントロピー項を 2.0 cal/deg. mol と一定にしてエンタルピー項を求め、その平均によつてつぎの関係を得た。

$$\Delta F_f^{SiO} = 8800 - 2.0T \dots\dots\dots (18)$$

(18)式によつて得られるシリカの熔融自由エネルギーを固体基準の活量への変換に用い、さらには、FeO-MnO-SiO₂系において求めた MnO-SiO₂間のエネルギーパラメータ $e_3 = -15600$ calによつて計算された MnO-SiO₂ 2元系の $a_{SiO_2}(s)$ を ABRAHAM et al. SCHENCK et al. のそれらと比較した。(Fig. 9)この推定活量曲線は ABRAHAM et al. の実験値によく一致している。

Fig. 10 は FeO-MnO-SiO₂ 系において求められたエネルギーパラメータ e_2 の値、および(18)式を利用して求めた FeO-SiO₂ 2元系の a_{SiO_2} と著者らの実験値を比較したものであるが、シリカ飽和点付近を除いて両者はよく一致しているように見える。しかしながら Fig. 10 に示す a_{SiO_2} の実験値は、Fe_{1.5}O-SiO₂ 系の $a_{Fe_1.5O}$ から求めたものであるから、以下に述べるように、正則溶液近似によつて求められた活量とは厳密には異なるべきである。したがって、この2種の活量が一致したことは、正則溶液近似による計算の基礎となつている e_2 の値に関する本実験の誤差、先に実施した Fe_{1.5}O-SiO₂ 系に関する実験の誤差、とくに $a_{Fe_1.5O}$ についての実験誤差など

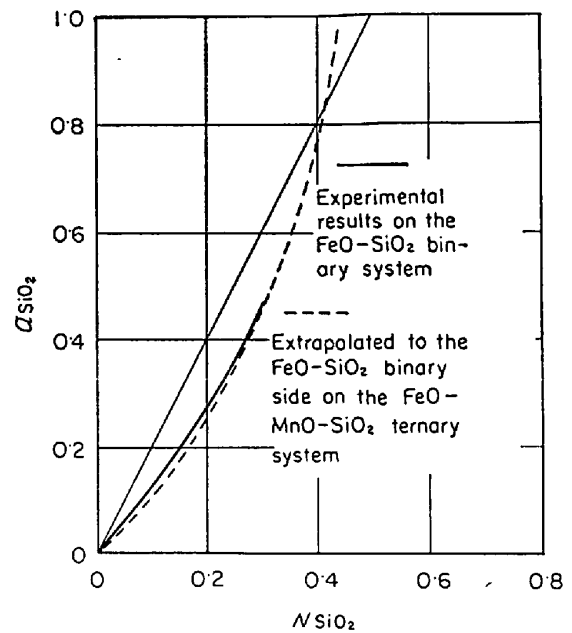


Fig. 10. Activities of silica relative to solid in FeO-SiO₂ binary system.

が互に相殺した結果であるとみなすべきである。化学量論的 FeO-SiO₂ 系の液体基準の a_{FeO} (化学量論的) は、同様にパラメータ e_2 を用いて(14)式などから求めることができる。Fe_{1.5}O-SiO₂ 系の $a_{Fe_1.5O}$ については、先に著者ら²¹⁾が実験的に求めているが、この活量曲線の形状から明らかのように $a_{Fe_1.5O}$ は正則的な偏位を示さない。すなわち Fe_{1.5}O-SiO₂ 系の $a_{Fe_1.5O}$ は低シリカ濃度の範囲では正偏位であり、シリカ濃度の増加とともに負偏位へと移行する。 $a_{Fe_1.5O}$ に関するこのような挙動は SCHUMANN et al.²⁰⁾の実験によつても確かめられている。しかしながらこの $a_{Fe_1.5O}$ は化学量論的な Fe、O の比を有する FeO の活量ではなくて Fe²⁺、Fe³⁺ を区別せずこれらの分析値をすべて Fe²⁺ とし便宜的に考えた Fe_{1.5}O なる酸化物の活量である。

BODWSWCRTH & DAVIDSON³⁰⁾は SCHUMANN et al. により求められた Fe_{1.5}O-SiO₂ 2元系の Fe_{1.5}O 活量曲線にみられる低シリカ濃度域の正偏位は、化学量論的な FeO の活量曲線には認められなくなり、これが常に負偏位を与える曲線となることを示した。したがって先に求めた $a_{Fe_1.5O}$ の内容をさらに検討してみる必要がある。

このために Fe_{1.5}O を化学量論的な FeO、および FeO_{1.5} からなる混合物であると考え、Fe_{1.5}O-SiO₂ 2元系を FeO-FeO_{1.5}-SiO₂ 3元系で表現し、この系に正則溶液近似を適用してみる。この場合、各成分の活量係数と組成の関係は(6)~(8)式と同様な形で表現される。すなわち、これらの式において添字 MnO を FeO_{1.5} とすることによつてそのまま適用できる。ただしこの場合のエネル

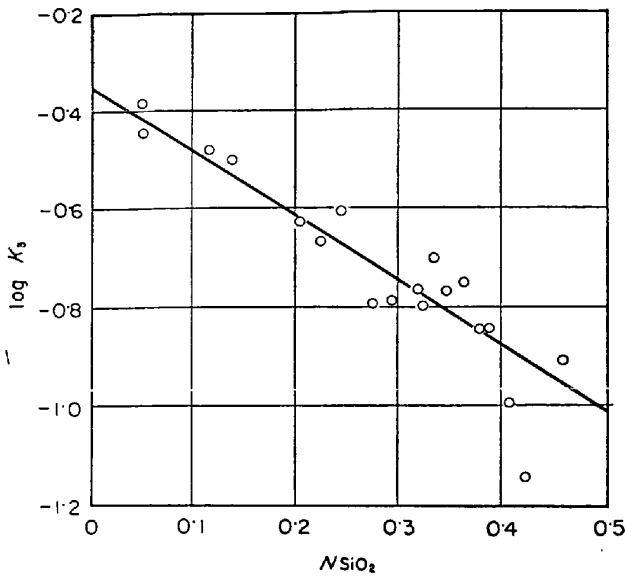
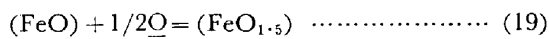


Fig. 11. Variation of $\log K_3'$ with silica contents in FeO-SiO₂ system.

ギーパラメータ e_1, e_2, e_3 は、それぞれ FeO-FeO_{1.5}, FeO-SiO₂, FeO_{1.5}-SiO₂ の相互作用に関連したものになる。

まずつぎの反応を考える。



$$K_3 = a_3/a_2 \cdot a_0^{1/2} \approx (\gamma_3/\gamma_2) (N_3/N_2)$$

$$[\% \text{O}]^{1/2} = (\gamma_3/\gamma_2) K_3' \dots\dots\dots (19')$$

ただし、 $a_2, a_3, N_2, N_3, \gamma_2, \gamma_3$ は FeO, FeO_{1.5} のそれぞれ活量、モル分率、活量係数である。

(6), (7)式と類似の関係から

$$RT \ln(\gamma_3/\gamma_2) = (e_3 - e_2) N_{\text{SiO}_2} + e_1 (N_2 - N_3) \dots\dots\dots (20)$$

(19')式を用いて

$$RT \ln K_3' = RT \ln K_3 - (e_3 - e_2) N_{\text{SiO}_2} - e_1 (N_2 - N_3) \dots\dots\dots (21)$$

先の Fe_tO-SiO₂ 系に関する実験値²¹⁾を用いて $\log K_3'$ ($\equiv \log N_3/N_2 [\% \text{O}]^{1/2}$) と N_{SiO_2} の関係を調べてみると Fig. 11 のような傾向が認められ、 $\log K_3'$ と N_{SiO_2} の間にはつぎのような一次式の関係が成立している。

$$\log K_3' = -1.31 N_{\text{SiO}_2} - 0.35 \dots\dots\dots (22)$$

(21), (22)式をくらべることによつて $e_1 = 0, (e_3 - e_2) = 11\,000\text{cal}$ となる。

また FeO-FeO_{1.5}-SiO₂ 系スラグと溶鉄間の酸素の分配平衡について(12)式の反応を考え、まったく同様な方法で次式の関係計算する。

$$RT \ln([\% \text{O}]/N_2) + (e_3 - e_2) N_2 N_3 = e_2 N^2_{\text{SiO}_2} - RT \ln K_{\text{Fe}} \dots\dots\dots (23)$$

左辺の計算値を $N^2_{\text{SiO}_2}$ に対してプロットすることに

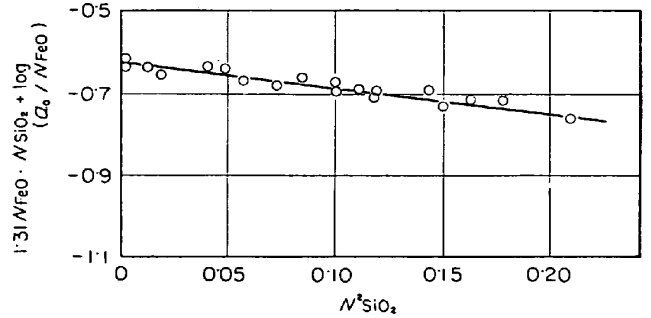


Fig. 12. Relation between $(1.31N_{\text{FeO}} \cdot N_{\text{SiO}_2} + \log (a_3/N_{\text{FeO}}))$ and $N^2_{\text{SiO}_2}$ for FeO-SiO₂ slags.

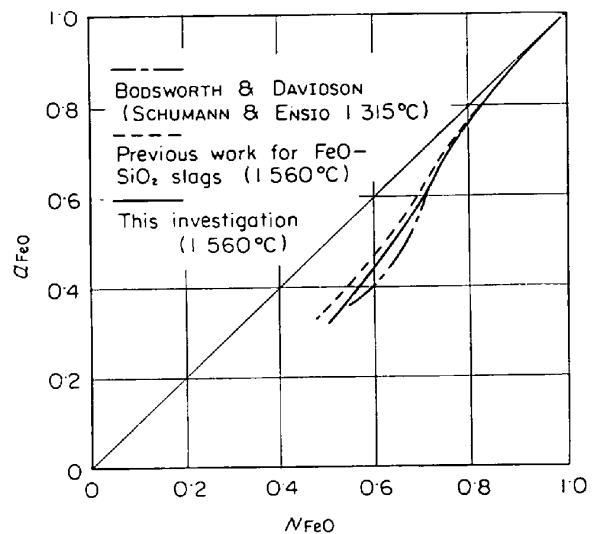


Fig. 13. Activities of stoichiometric FeO for the FeO-SiO₂ binary system.

よつて Fig. 12 のような結果が得られ、これより $e_2 = -5\,200\text{cal}, e_3 = 5\,800\text{cal}$ と与えられる。

一方 FeO-MnO-SiO₂ 系における Fe_tO は実験値の範囲では Fe³⁺ がきわめて低濃度であるため、ほぼ化学量論的 FeO に等しいと考えることができる。したがつてこの系において求めた FeO-SiO₂ 間のエネルギーパラメータ e_2 は、上述のようにして FeO-FeO_{1.5}-SiO₂ 系について得た FeO-SiO₂ 間のエネルギーパラメータとほぼ同じものと考えてよい。

FeO-FeO_{1.5}-SiO₂, および FeO-MnO-SiO₂ の各系で求められたパラメータ e_2 を基にして計算された化学量論的 FeO-SiO₂ 2元系の a_{FeO} (化学量論的) と組成の関係を比較すれば Fig. 13 のごとくで、両者はほぼ一致している。

3.6.2 シリカ飽和 FeO-MnO-SiO₂ 3元系の活量に関する検討

(1) FeO-MnO-SiO₂ 系におけるシリカ飽和溶解度線

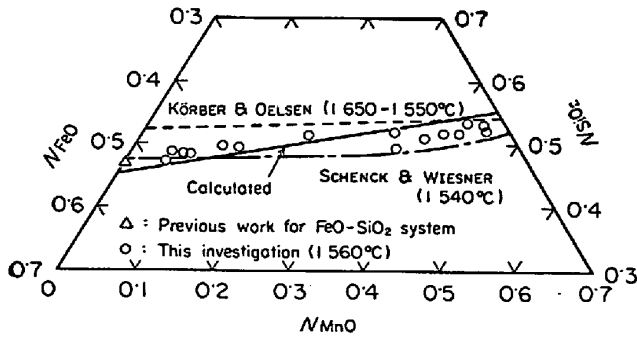


Fig. 14. Comparison of data on the solubility of solid silica for FeO-MnO-SiO₂ slags.

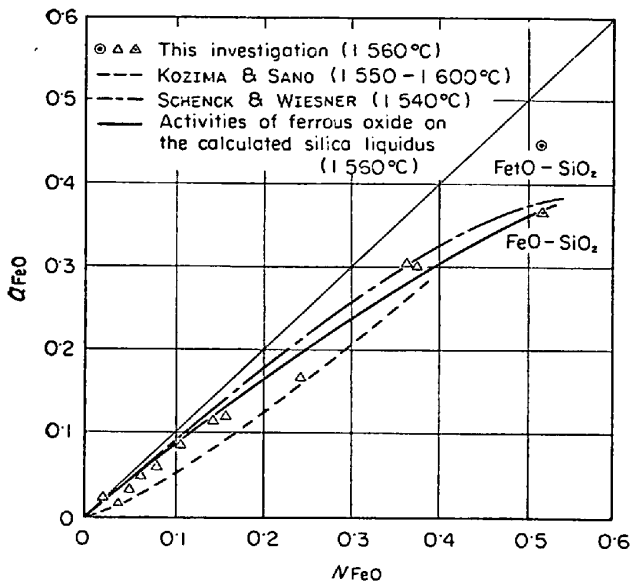


Fig. 15. The activity of ferrous oxide in silica saturated FeO-MnO-SiO₂ slags.

シリカ飽和溶解度線上の組成においては、FeO-MnO-SiO₂系融体は常に固体シリカと平衡しているから、融体中の固体シリカ基準のシリカの活量は組成にかかわらず常に $a_{SiO_2}(s) = 1$ で一定である。(8)式と(18)式から $a_{SiO_2}(s)$ とスラグ組成の関係はつぎのように与えられる。

$$RT \ln a_{SiO_2}(s) = (N_{FeO} + N_{MnO})(e_2 N_{FeO} + e_3 N_{MnO}) - e_1 N_{FeO} N_{MnO} + RT \ln N_{SiO_2} + \Delta F_f^{SiO_2} \dots \dots (24)$$

e_1, e_2, e_3 についてすでに求められた値、および固体シリカ飽和の条件 $a_{SiO_2}(s) = 1$ を代入すれば 1560°C においてつぎの関係が求まる。

$$\log N_{SiO_2}(s) = (N_{FeO}(s) + N_{MnO}(s)) + (0.80 N_{FeO}(s) - 1.86 N_{MnO}(s)) + 0.612 \dots \dots (24')$$

ただし $(N_{SiO_2}(s), N_{FeO}(s), N_{MnO}(s))$ はシリカ飽和線上の各成分のモル分率である。(24)式において $N_{SiO_2}(s)$ を与えれば $N_{FeO}(s), N_{MnO}(s)$ が求められるから、これらの交点を結ぶ曲線が固体シリカの飽和溶解度線である。

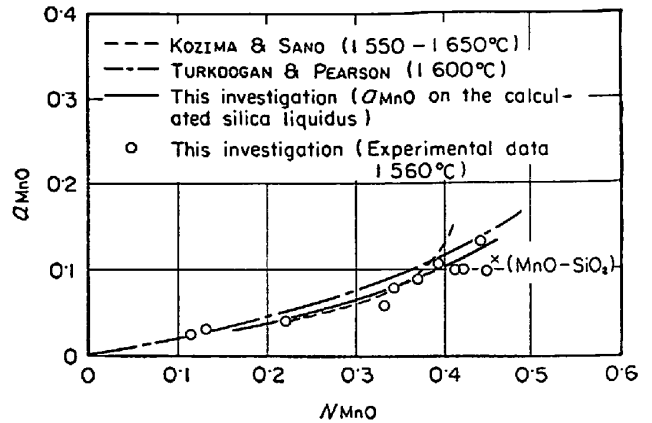


Fig. 16. The activity of manganous oxide in silica saturated FeO-MnO-SiO₂ slags.

ある。このようにして求めた結果を Fig. 14 のように FeO-MnO-SiO₂ 3元座標上に示し、シリカをつぼを用いて実験的に求められた Körber & Oelsen¹⁾ (1550~1650°C)、Schenck & Wiesner²⁾ (1540°C)、あるいは本実験で得た著者らの測定値と比較した。

(24)式による計算飽和溶解度は、FeO-SiO₂側ではこれらの実験値にくらべてシリカ濃度がやや低く、MnO-SiO₂側では高めである。しかしながら、われわれの実験値を含めて、Schenck et al. あるいは Körber et al. の同種の実験結果の間においても、固体シリカ飽和溶解度線に Fig. 14 に示すごとく、約 7~8 mol% の差がある(温度の影響は無視できる)ことを考えれば、計算値と実験値の一致の程度は比較的良好であるとみなしうる。

(2) シリカ飽和、FeO-MnO-SiO₂ スラグにおける a_{MnO}, a_{FeO}

(24)式から与えられる固体シリカ飽和溶解度線、またはシリカをつぼを用いて実験的に求めた溶解度線にそつた a_{FeO}, a_{MnO} を(6)、(7)式とパラメータ e_2, e_3 の値を用いて計算することができる。固体シリカ飽和線として実験値を用いた場合と、(24)式による計算値を用いた場合について a_{FeO}, a_{MnO} とスラグ組成の関係を求めてみたが両者の間にはほとんど差は認められなかった。

Fig. 15 には計算飽和溶解度線 $a_{SiO_2} = 1$ に沿つたスラグにおける a_{FeO} と N_{FeO} の関係を(6)式によつて求めた結果を、シリカ飽和スラグに関する実験値と比較して示した。計算により求められた a_{FeO} とスラグ組成の関係は実験値とよく一致している。

シリカをつぼにおいて行なわれたシリカ飽和組成のスラグ中の a_{FeO} に関する従来の実験値と、本研究における実験値、あるいは計算値との比較を同じく Fig. 15 に示す。本研究における計算値は低 FeO 濃度域、すなわ

ち MnO-SiO₂ 側においては SCHENCK et al. (1 550°C) の実験結果とよく一致し, a_{FeO} に関してしほとんど理想溶液に近い挙動を示す. 一方 FeO-SiO₂ 側ではむしろ小島, 佐野³⁾ (1 550, 1 600°C のみの実験値に対して活量曲線を推定した. の実験値に一致するようになり, 理想溶液からの偏位は SCHENCK et al. の実験値よりも大きくなる.

Fig. 16 には 同様な方法で求めた シリカ飽和 FeO-MnO-SiO₂ スラグ中の a_{MnO} と N_{MnO} の関係を示した. 計算値と実験値との一致はほぼ良好である. またこれらの結果を従来の実験値と比較して Fig. 16 に示している. KÖRBER et al. の実験値を再整理した TURKDOGAN & PEARSON³¹⁾ の曲線と, 本研究における計算曲線とは比較的良好に一致している. これに対して小島らによつて与えられた曲線は (MnO); 35 mol% 以下では TURKDOGAN et al. あるいは本研究の活量曲線とよい一致を示すが, 35 mol% (MnO) 以上において急激に a_{MnO} が増加する傾向を示す点で前二者と異なる. 小島らの曲線におけるこの a_{MnO} の急激な増加は, a_{MnO} の計算の過程で用いた a_{Mn} がシリコンの共存によつて大きくなるにもかかわらず酸素濃度が減少しないためであると説明されている. すなわち小島らの研究では $f_{Mn}^{(Si)}$ が考慮されているのに対して TURKDOGAN et al. および著者らの実験結果においては $f_{Mn}^{(Si)}$ が無視されていることの差が, とくに MnO-SiO₂ 側において溶鉄中のシリコンが高くなるにつれて著しくなっているものと思われる.

MnO-SiO₂ 2 元系におけるシリカ飽和点の固体基準の a_{MnO} は ABRAHAM et al. の実験によれば, MnO; 45 mol% において $a_{MnO}=0.15$ (1 560°C), SCHENCK et al. の実験では MnO; 48 mol% において $a_{MnO}=0.15$ (1 550°C) である. したがって液体基準の活量 a_{MnO} は MnO;

45~48 mol% においてほぼ 0.11 である. TURKDOGAN et al. あるいは本研究において得られた a_{MnO} の曲線を MnO-SiO₂ 2 元系まで外挿して得られる a_{MnO} は 0.13~0.15 であり, MnO-SiO₂ 2 元系に関する実験値に近い結果が得られる. これに対して小島らの実験結果を外挿して求まる MnO-SiO₂ 2 元系 (シリカ飽和) 付近の a_{MnO} は著しく高いように思われる.

3.7 FeO-MnO-SiO₂ 系スラグにおける a_{FeO} , a_{MnO} , a_{SiO_2} について

以上のごとく FeO-MnO-SiO₂ 系溶融スラグの熱力学的挙動が 3 元正則溶液に従うものとして導いた FeO-SiO₂, MnO-SiO₂ 間の相互作用を表わすエネルギーパラメータ e_2 , e_3 の値は, また FeO (化学量論的)-SiO₂, MnO-SiO₂ 各 2 元系の成分活量の既知の実験値を説明するに十分妥当な値であつた. さらにこれらのパラメータを用いて計算した FeO-MnO-SiO₂ 系の固体シリカ飽和溶解度線, あるいは FeO-MnO-SiO₂ sat. スラグ中の a_{FeO} , a_{MnO} の挙動についても従来の実験とほぼ一致した.

これらの検討結果から本研究において求めたエネルギーパラメータ e_2 , e_3 の値を用いて (6)~(8) 式から計算される各成分の活量は, シリカ未飽和の FeO-MnO-SiO₂ 系スラグについても, 端子 2 元系, あるいはシリカ飽和組成のスラグの成分活量について計算した場合と同じ程度の精度で実験値との一致を示すものと期待される.

以下では (6)~(7) 式を利用してシリカ未飽和の FeO-MnO-SiO₂ 系溶融スラグの成分活量と組成の関係を求め, その結果を本実験で得た測定値, あるいは 2, 3 の従来の研究結果と対比検討した.

3.7.1 シリカ未飽和 FeO-MnO-SiO₂ 系スラグの

a_{FeO} , a_{MnO} , a_{SiO_2}

(6) 式から液体基準の a_{FeO} とスラグ組成の関係を求め, Fig. 17 に等活量曲線として示した. Fig. 17 に示す等活量曲線と端子 2 元系 FeO-SiO₂ 軸の交点における a_{FeO} と N_{FeO} の関係は, 先にも述べたように化学量論的 FeO-SiO₂ 2 元系に関するものであるから, 著者らが別途求めた Fe₁O-SiO₂ 系の a_{Fe_1O} と N_{Fe_1O} の関係には一致しない. 溶鉄で飽和されたスラグにおいて FeO 濃度の低い場合には, Fe₁O はほぼ化学量論的 FeO に近い内容を有するから, FeO が低濃度域では a_{Fe_1O}

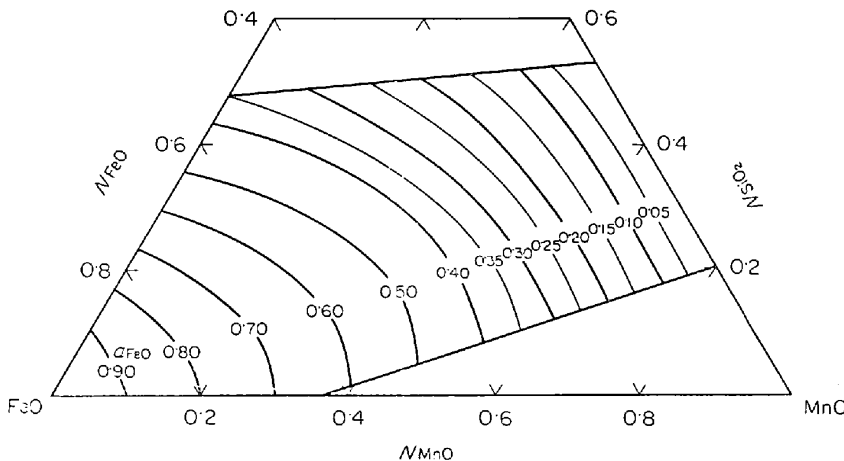


Fig. 17. Isoactivity lines for liquid FeO for FeO-MnO-SiO₂ slags (1 560°C).

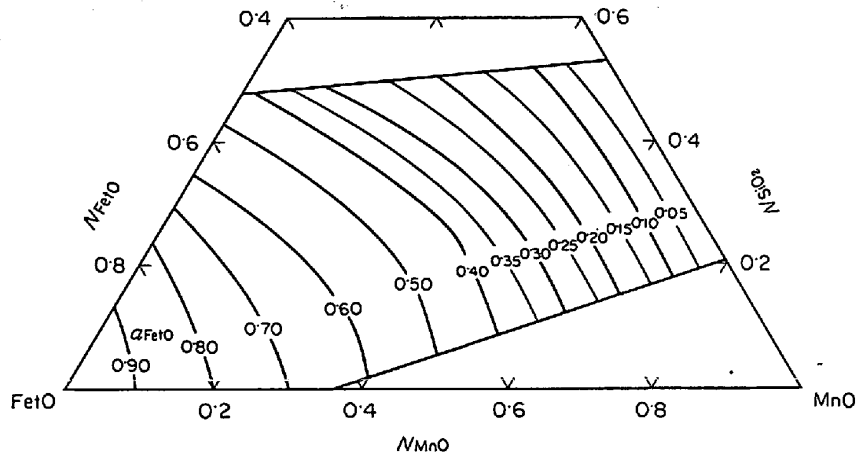


Fig. 18. Isoactivity lines of liquid Fe_1O for Fe_tO - MnO - SiO_2 slags. (1560°C)

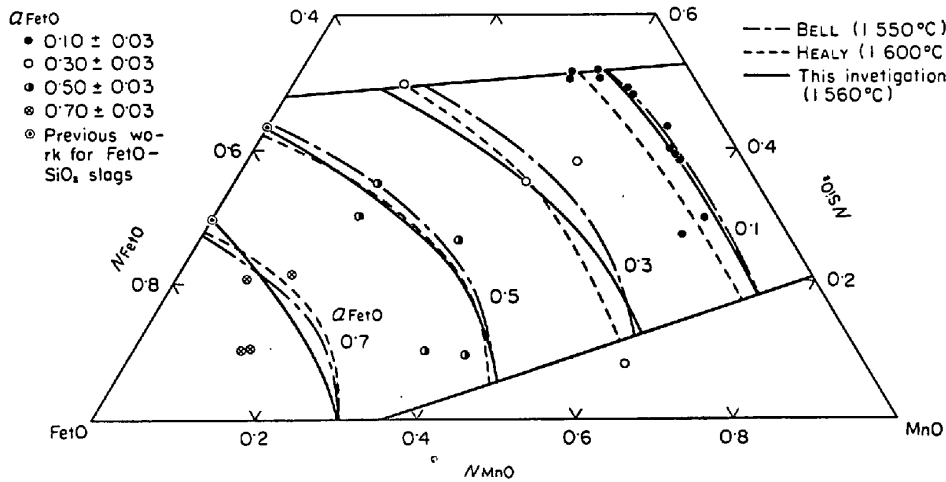


Fig. 19. Comparison of data on Fe_1O activities for Fe_tO - MnO - SiO_2 slags.

はほぼ a_{FeO} (化学量論的) に一致するであろう。しかしながら FeO 濃度が高くなるにつれて、 a_{FeO} (化学量論的) と a_{Fe_tO} の差は大きくなるであろうから、とくに均一融体内の FeO - SiO_2 側では a_{Fe_tO} の等活量曲線は a_{FeO} (化学量論的) のそれとは異なってくるものと思われる。このために、実用上必要と思われる Fe_tO - MnO - SiO_2 系の a_{Fe_tO} の等活量曲線を、 Fe_tO - SiO_2 2元系上での a_{Fe_tO} と N_{Fe_tO} の関係は別途著者らの求めた実験値に一致するものとし、またシリカ飽和 FeO - MnO - SiO_2 系に関する実験値、および Fig. 17 の a_{FeO} (化学量論的) 等活量曲線を基にして求めた。(Fig. 18)

なお、 FeO - MnO 2元系では a_{FeO} (化学量論的)、 a_{Fe_tO} はいずれもそのモル分率に等しいとしているが、Fig. 2 に示したように a_{Fe_tO} はほぼ N_{Fe_tO} に等しく、また化学量論的 FeO と MnO の相互作用についても、 Fe_tO - SiO_2 系に関する取り扱いと同様な方法によつてこれが無視できることを確かめてある。

Fig. 19 は a_{Fe_tO} 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 の場合について従来の研究結果と比較した。また本実験値をプロットで示しこれらの等活量曲線と比較した。

BELL の等活量曲線はマグネシヤが共存する FeO - MnO - SiO_2 系スラグについての実験値に RICHARDSON の提唱した理想混合理論を適用して求められたものである。HEALY の曲線は、まず、 FeO - SiO_2 , MnO - SiO_2 の各端子 2元系の中間の均一融体の a_{SiO_2} は一定シリカ濃度において、各 2元系の $\log a_{SiO_2}$ を結ぶ $\log a_{SiO_2} - N_{FeO}$ (または N_{MnO}) の直線関係で近似できるという RICHARDSON の仮定に基づいて 3元系融体内の a_{SiO_2} を求め、得られたシリカの等活量曲線を用いて GIBBS-SCHUMANN の方法で積分することによつてシリカ未飽和均一融体内の a_{Fe_tO} , a_{MnO} を求めた。

これら 3種の a_{Fe_tO} 等活量曲線はいずれもよく一致している。本研究において得られた実験値のプロットは、等活量曲線の全体的な形状を推定するには不足である

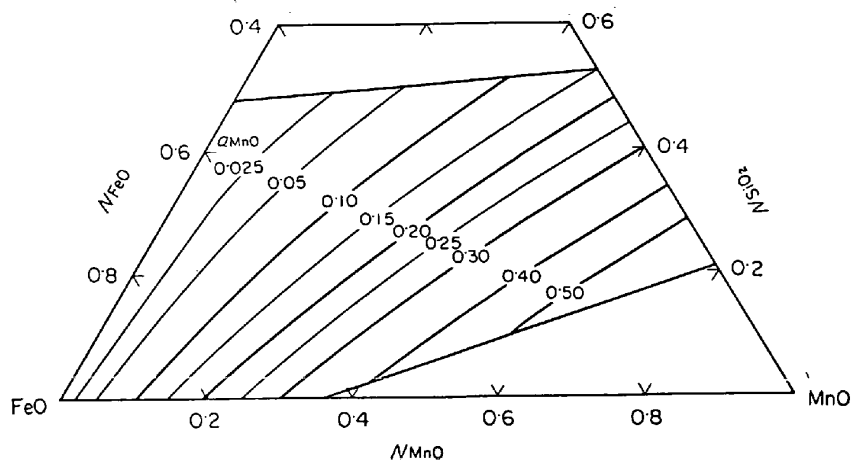


Fig. 20. Isoactivity lines for liquid MnO for FeO-MnO-SiO₂ slags. (1560°C)

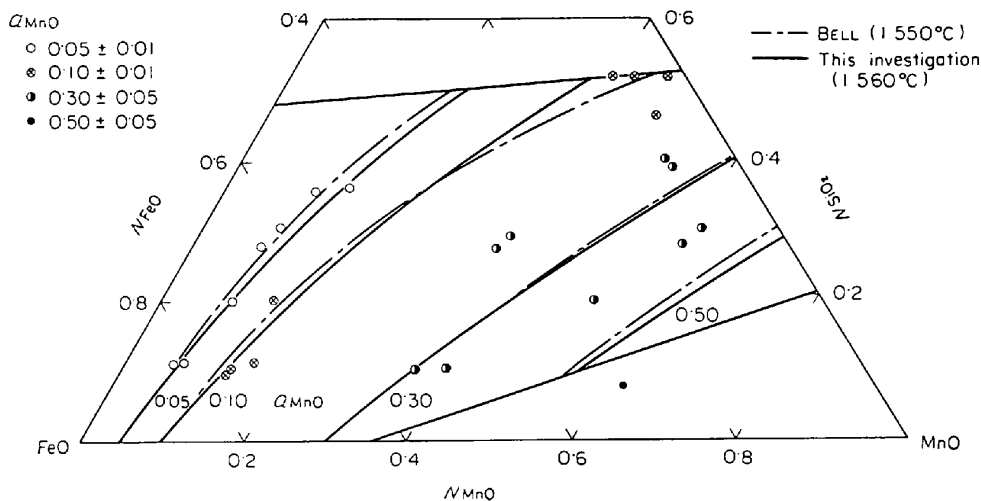


Fig. 21. Comparison of data on MnO activities for FeO-MnO-SiO₂ slags.

が、これらの等活量曲線から予想されるスラグ組成付近に位置していることから Fig. 18, 19 はほぼ妥当な結果を与えているものと思われる。

Fig. 20 には純液体基準の a_{MnO} 等活量曲線を示す。 a_{MnO} はスラグ組成にかかわらず常に負の偏位を示し、この偏位の程度はシリカ濃度の増加とともに著しくなっている。

Fig. 21 には a_{MnO} ; 0.05, 0.1, 0.3 および 0.5 の等活量曲線を BELL のそれらと比較した。HEALY は純固体基準の等活量曲線を与えているので Fig. 21 には示さなかつた。Fig. 21 に示すように本研究で得た a_{MnO} 等活量曲線は BELL のそれによく一致している。本研究における実験値のプロットは a_{MnO} が大なる範囲のものが不足であるが、低活量域の実験値はこれらの等活量曲線とよく一致し、正則溶液近似から得られた活量曲線の形状、位置が妥当であることを示している。

(8)式, (18)式から均一融体内の純固体シリカ基準の a_{SiO_2} を求め Fig. 22 に等活量曲線で示した。シリカの等活量曲線は、全般的には FeO-SiO₂ 2元系における a_{SiO_2} と MnO-SiO₂ 2元系の a_{SiO_2} をほぼ直線で結ぶような形状で、固体シリカ飽和溶解度線にほぼ平行に表われている。先に述べたように RICHARDSON は一定シリカ濃度において、 $\log a_{\text{SiO}_2}$ と N_{FeO} (または N_{MnO}) の間に直線関係があるものと仮定したが、Fig. 22 の等活量曲線についてこの仮定を検討してみると Fig. 23 のようにこの仮定が成立していることがわかる。

Fig. 24 は BELL, HEALY および本研究の等活量曲線を a_{SiO_2} が 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 の場合について比較した。シリカの等活量曲線についても本研究の結果は、どちらかといえば BELL のそれに近いが、HEALY の等活量曲線との差も必ずしも大きくはなく、この3者の曲線には本質的な差はないように思われる。

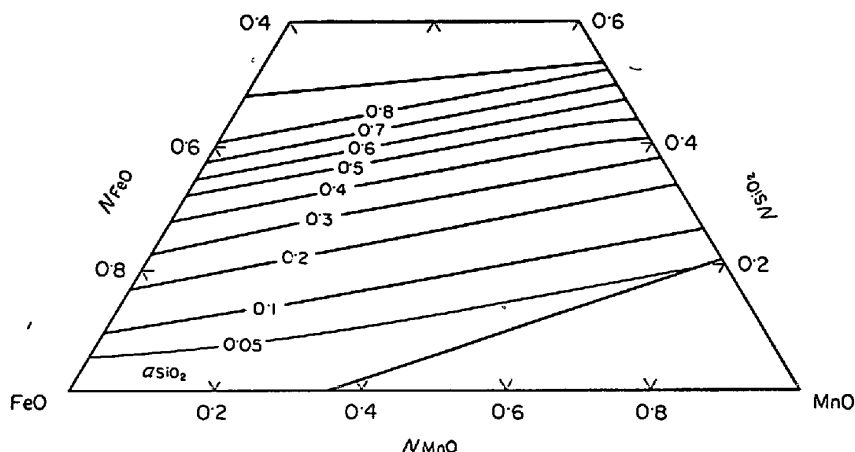


Fig. 22. Isoactivity lines for silica relative to solid for FeO-MnO-SiO₂ slags (1560°C).

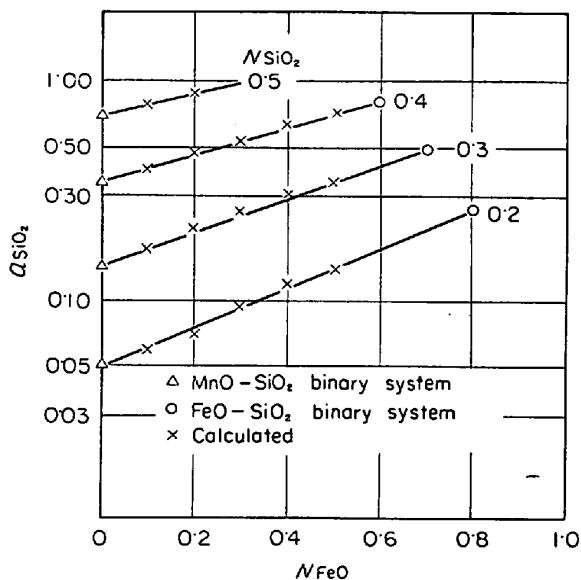


Fig. 23. Interpolation of silica activities between binary systems.

本研究の範囲では溶鉄中のシリコン濃度が低いので、溶鉄中の Si-O 平衡関係から a_{SiO_2} を求めることには問題があつた。このため実験値と計算値との対比は行なわなかつた。

3.7.2 FeO-MnO-SiO₂ 系スラグと平衡する溶鉄中の酸素、マンガン、シリコンの等濃度曲線

シリカ未飽和 FeO-MnO-SiO₂ 系スラグと平衡する溶鉄中のシリコン濃度はきわめて低く、かつマンガンと酸素の相互作用を無視できるから $a_O/a_{Fe_2O} = [\%O]/a_{Fe_2O} = 0.196$ (1560°C) とおくことができる。この関係と a_{Fe_2O} 等活量曲線から、スラグ組成とこれに平衡する溶鉄中酸素濃度の関係を求め、酸素等濃度曲線を作製した。(Fig. 25), Fig. 26 にはこれらの代表的な曲線について実験値との対比を示した。

マンガンの等濃度曲線は、(3)式において一定のマンガン濃度の値を与えることによつて各 N_{SiO_2} に対する N_{FeO}/N_{MnO} が求められるから、この点を三元座標上で

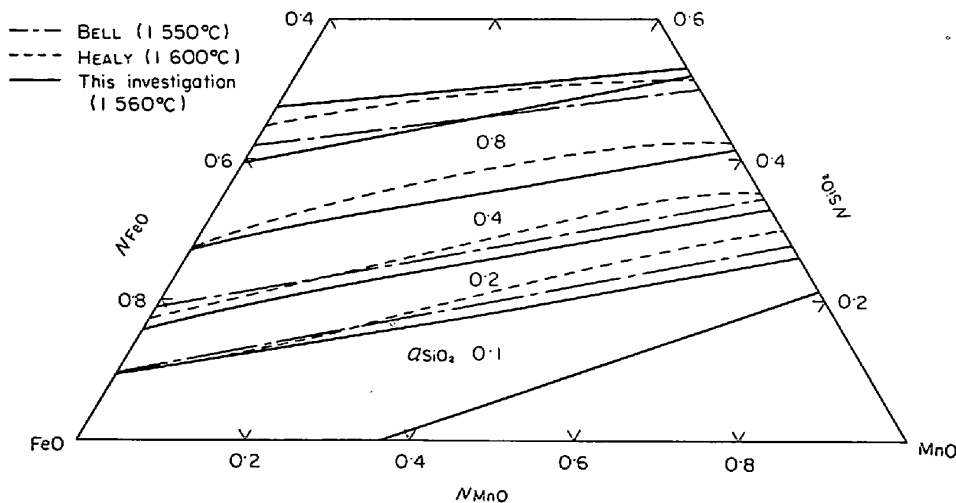


Fig. 24. Comparison of data on silica activities for FeO-MnO-SiO₂ slags.

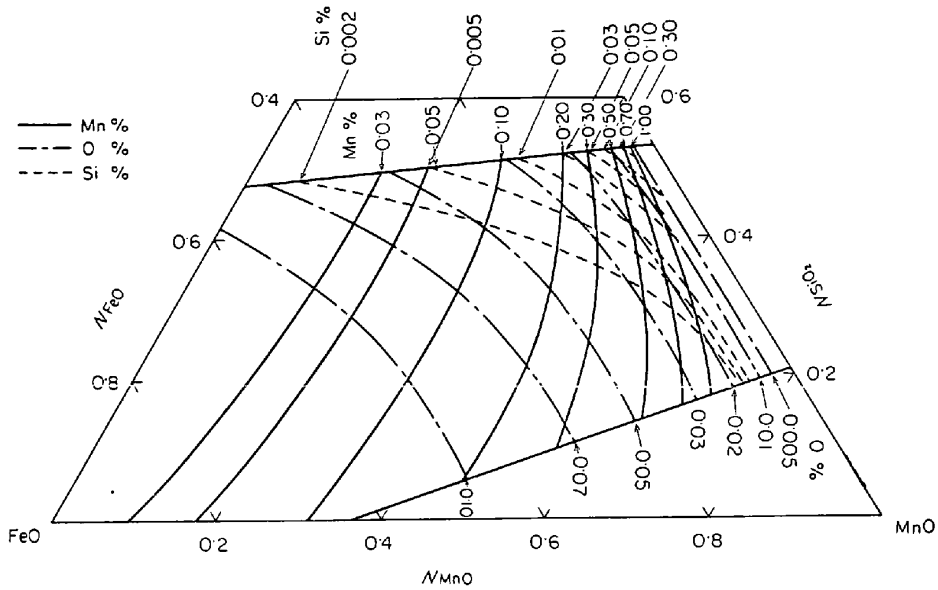


Fig. 25. Metal composition in equilibrium with FeO-MnO-SiO₂ slags(1560°C).

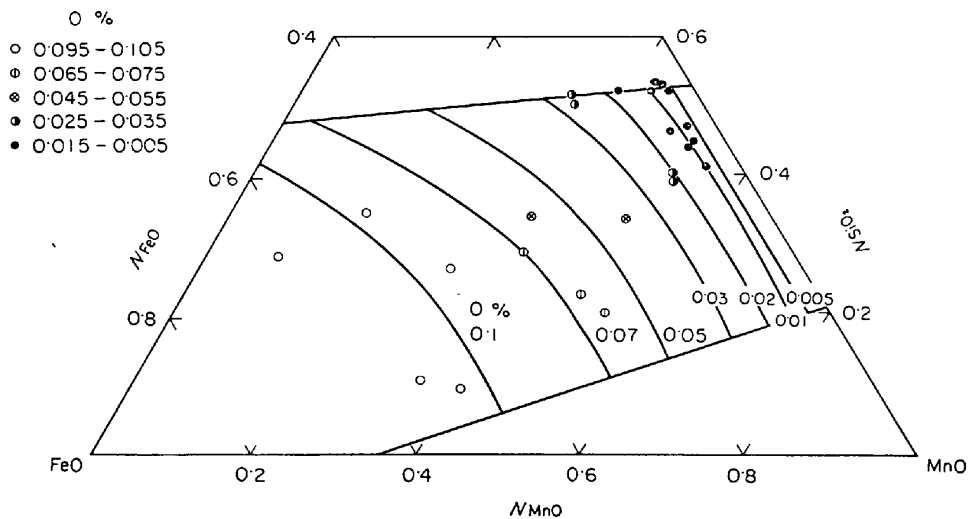


Fig. 26. Oxygen contents of liquid iron at 1560°C in equilibrium with FeO-MnO-SiO₂ slags.

結ぶことによつて得た。その結果を Fig. 25 に示し、本実験値との比較を Fig. 27 に示した。正則溶液近似による計算により求められたマンガンの等濃度曲線と実験値は良好な一致を示している。

シリコン等濃度曲線は a_{Fe_2O} , a_{SiC_2} の等活量曲線を利用してつぎのようにして求めることができる。以下の(25)式反応の平衡恒数 K_{Si} と(12)式反応の平衡恒数 K_{Fe} を組み合わせることによつて(25)式反応の平衡恒数 K_{Si-Fe} を求める。

$$(SiO_2) = \underline{Si} + 2\underline{O} \dots\dots\dots (25)$$

$$a_{Si} \cdot a_0^2 / a_{SiO_2} \approx [\%Si][\%O]^2 / a_{SiC_2} = K_{Si} \dots (25')$$

$$\underline{Si} + 2(FeO) = 2\underline{Fe} + (SiO_2) \dots\dots\dots (26)$$

$$a_{SiO_2} / a^2_{Fe_2O} \cdot a_{Si} \approx a_{SiO_2} / a^2_{Fe_2O} \cdot [\%Si]$$

$$= K_{Si-Fe} = (K_{Fe})^2 / K_{Si} \dots\dots\dots (26')$$

K_{Si} を求めるために、シリカ飽和 FeO-MnO-SiO₂ 系スラグと平衡する溶鉄中の Si-O の平衡関係について検討した。Fig. 28 にはシリカをつぼを用いた静止溶解と、マグネシヤをつぼを用いた回転溶解法によつて得た実験結果を示した。Fig. 28 に示す回転溶解法による実験のスラグ組成は、すべて飽和溶解度以上のシリカを含有するものである。静止溶解法による実験値と回転溶解法による実験値はよく一致している。Fig. 28 に比較したように本研究による 1560°C の Fe-Si-O 等温線は、学振式³²⁾によるものにくらべて、同一シリコン濃度に対する酸素値がやや低めであるが、この差は酸素の分析誤差内で無視できる。Fig. 28 に示す実験値において K_{Si} の平

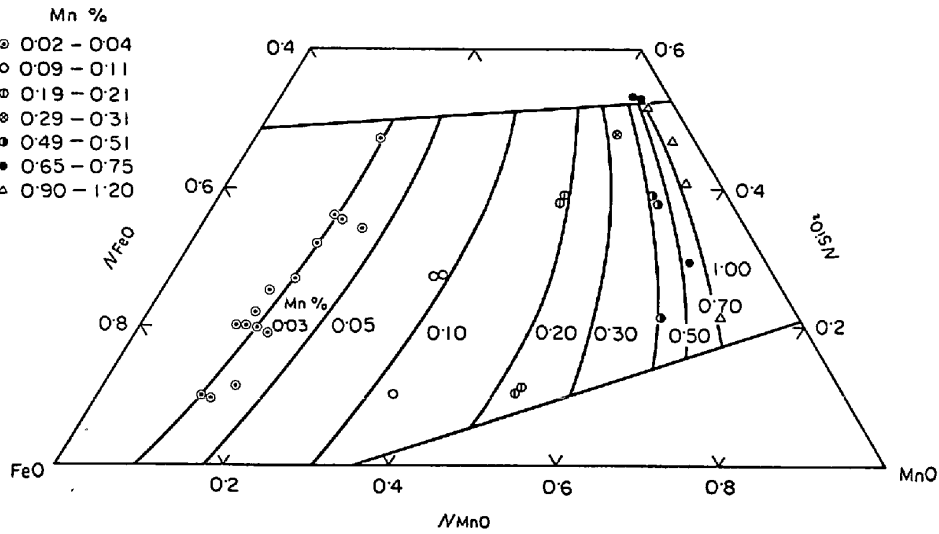


Fig. 27. Manganese contents of liquid iron at 1560°C in equilibrium with FeO-MnO-SiO₂ slags.

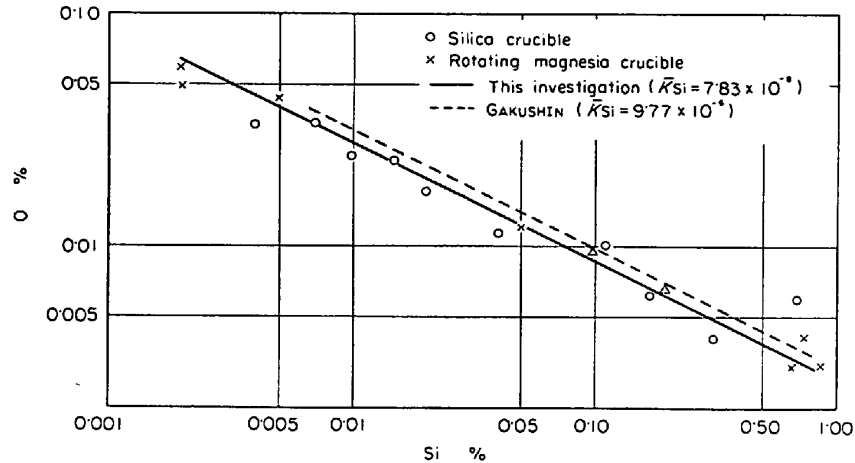


Fig. 28. Oxygen-silicon equilibrium in liquid iron at 1560°C with silica saturated FeO-MnO-SiO₂ slags.

均は 7.83×10^{-6} である。これより(26')式, K_{Si-Fe} は 4.91×10^3 (1560°C) となる。

(26')式より一定のシリコン濃度を満足しなければならぬ a_{SiO_2}/a_{FeO} の値が決まるから Fig. 18, 22 の a_{FeO} , a_{SiO_2} の等活量曲線上でこの点を求め、この点の軌跡によつてシリコンの等濃度曲線を求めた。Fig. 25 にその結果を示した。

シリコンとマンガンで脱酸された溶鉄中にこれと平衡する組成を有する介在物が見出されることについては、しばしば報告されているところであるが、最近向井、坂尾、佐野³⁹⁾は巧みな実験方法によつて、シリコン、マンガン、あるいはシリコン、マンガン、アルミニウムで脱酸された溶鉄中に存在する介在物と脱酸元素濃度の関係を調べた。このうちシリコン、マンガンを脱酸された溶鉄中の代表的介在物組成と本実験で得た Fig. 25 の

等濃度曲線から与えられる同一のシリコン、マンガン濃度に対応する介在物組成を比較すれば、Table 3のごとくで、この両者はよく一致している。

3.8 シリコン、マンガンの複合脱酸効果

Fig. 25 に示すシリコン、マンガン、酸素の等濃度曲線から、溶鉄内の 1560°C における Si-Mn-O 平衡について調べた。Fig. 29 には一定のマンガン濃度の下における溶鉄中の Si-O の平衡関係を示した、一定のシリコン濃度においても共存するマンガンの濃度が高くなるにつれて平衡酸素濃度は減少するが、シリコン濃度が高くなるにつれてマンガンの効果は小さくなり、複合脱酸効果が減少する傾向を示している。とくに溶鉄中にシリコンが 0.10% 以上存在している場合には、シリコンの脱酸力に対して 1% までのマンガンの影響はきわめて少ない。一方共存するマンガン濃度が高く、シリコン濃

Table 3. Comparison of the composition of inclusion with that calculated from slag-metal equilibrium data.

Composition of liquid iron (wt%) ⁸³⁾			Observed composition of inclusion (wt%) ^{83)*}			Calculated composition of inclusion (wt%) ^{**}		
Mn	Si	Al	MnO	SiO ₂	FeO	MnO	SiO ₂	FeO
1.17	0.04	0.010	58.3	36.7	4.2	57.6	38.0	4.3
0.61	0.09	0.008	43.9	51.1	5.0	47.4	49.0	4.4

* at 1580°C ** at 1560°C

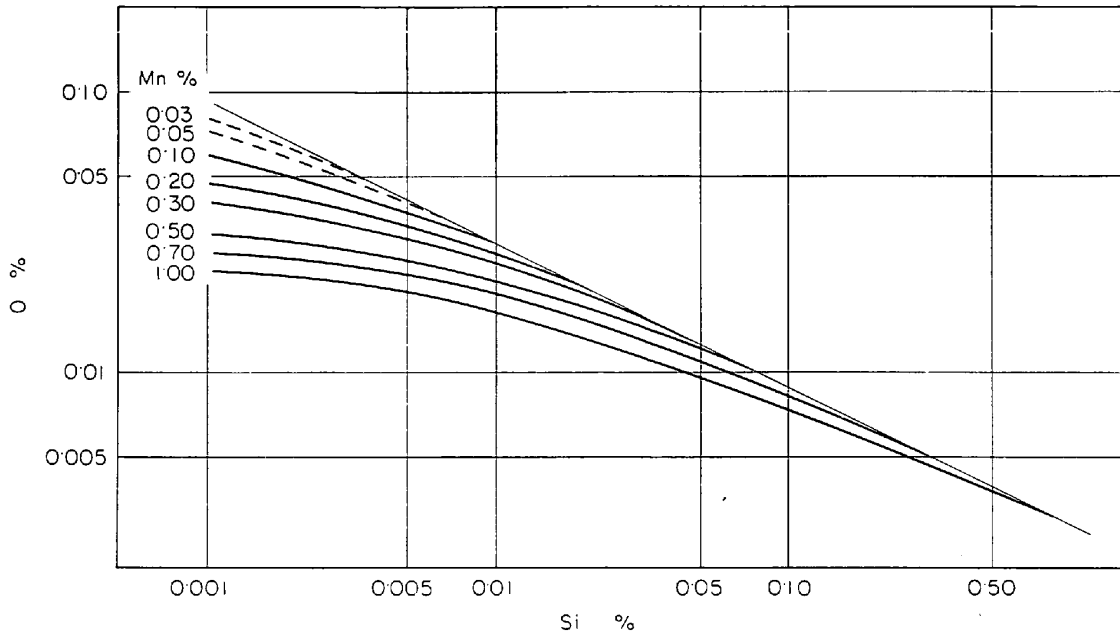


Fig. 29. Effect of manganese on the silicon-oxygen equilibrium in liquid iron at 1560°C.

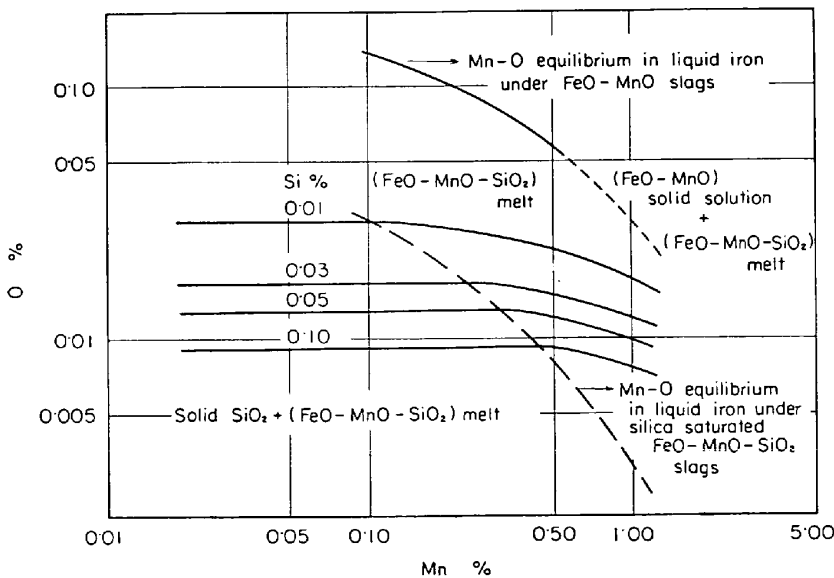


Fig. 30. Effect of silicon on the manganese-oxygen equilibrium in liquid iron at 1560°C.

依存するようになる。

Fig. 30 は一定濃度のシリコンが共存する場合の溶鉄中の Mn-O 平衡関係を示したものである。マンガン単独の脱酸曲線にくらべて、わずかのシリコンが共存することによってマンガンの脱酸力が著しく向上することがわかる。シリコンが共存する場合のマンガンの脱酸曲線には、それぞれの共存シリコン濃度に応じて、平衡酸素値がマンガン濃度に依存しない領域が表われている。この領域は固体シリカとの平衡領域で、したがって溶鉄中の酸素濃度は Si-O 平衡によって決定される。この領域を越えてマンガン濃度が増加すると酸素はマンガン濃度の増加とともに減少しはじめる。この領域がシリカ未飽和 FeO-MnO-SiO₂ スラグ

度の低い範囲ではシリコンの変化による酸素濃度の変化は少なく、溶鉄中の酸素はほとんどマンガン濃度のみに

との平衡領域で、溶鉄中の酸素値はシリコンとマンガンの濃度によって決定される。

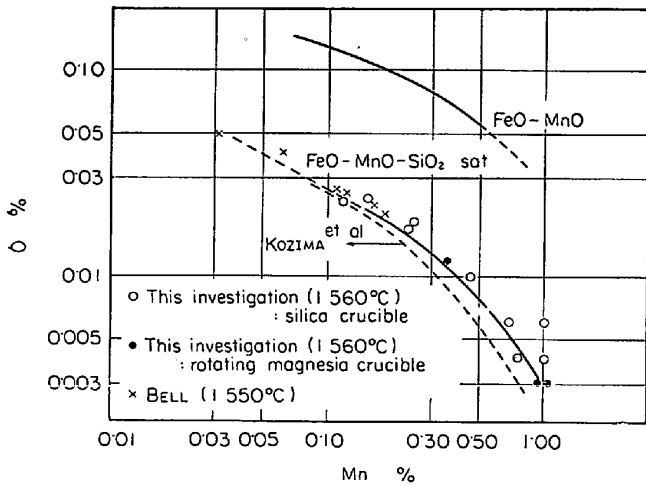


Fig. 31. Manganese-oxygen equilibrium in liquid iron under silica saturated FeO-MnO-SiO₂ slags.

この両領域の境界点の軌跡で表わされる Mn-O の関係は、固体シリカ飽和溶解度線上のそれであるから、たとえば、シリカをつぼを用いて実験された Mn-O の関係に一致しなければならない。この境界線に相当する Mn-O の平衡関係を、本研究においてシリカをつぼを用いて行なった実験、およびシリカ飽和スラグと溶鉄の平衡を回転マグネシアをつぼで行なった実験による測定値、さらには小島ら、BELL のシリカをつぼによる実験結果と比較した。(Fig. 31) いずれもよく一致しているように思われる。

Fig. 29, 30 に示したようなシリコンとマンガンによる複合脱酸効果を表わす Si-Mn-O 平衡の関係は、すでに HILTY & CRAFT⁴⁾、あるいは BELL⁶⁾によっても報告されている。これらの研究の結果と比較すると、本実験 (1560°C) によつて与えられた Si-Mn-O の関係は、固体シリカ飽和スラグ付近を除けば BELL の実験結果にほぼ近い。これに対して HILTY & CRAFT の実験結果か

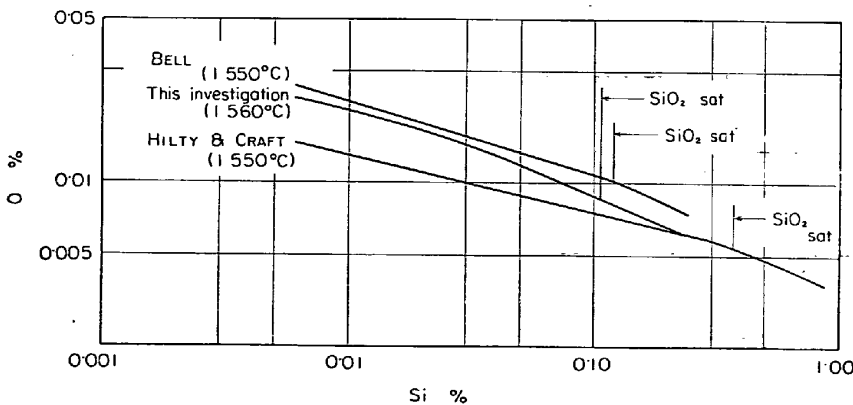


Fig. 32. Comparison of data on silicon-manganese-oxygen equilibrium in liquid iron (0.50% Mn).

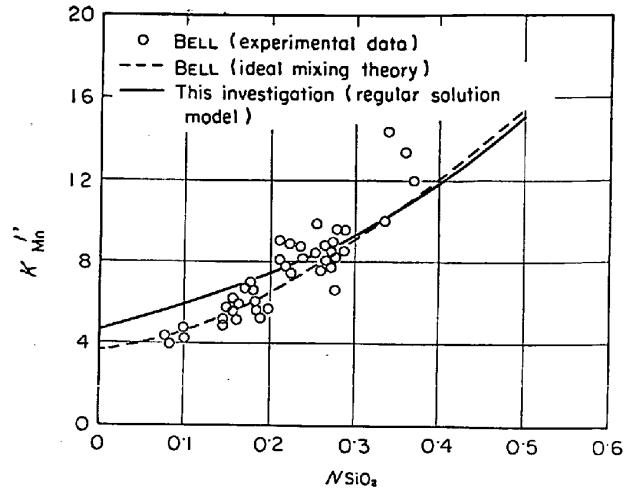


Fig. 33. Variation of K'_{Mn} with silica contents in FeO-MnO-SiO₂ slags.

ら与えられる平衡酸素は、同一シリコン、マンガン濃度においても、本実験、あるいは BELL の実験値にくらべてかなり低く、またある一定のマンガン濃度において固体シリカが晶出するシリコン濃度もはるかに高くなっている。Fig. 32 には共存マンガン濃度が 0.50% の場合について、これら 3 種の Si-O 平衡関係を比較した。

BELL の実験では、マグネシアをつぼを用いたために、スラグ中のシリカ濃度が高くなるにつれてマグネシア濃度がかなり高くなっている。(最大 42 mol% MgO) したがって、この実験におけるスラグは全般的には FeO-MnO-SiO₂-MgO 系であるとみなされるべきものである。本研究では、BELL の実験にくらべてはるかにマグネシア濃度の低い FeO-MnO-SiO₂ 系スラグを用いたにもかかわらずこの両者の実験結果が各種の点で比較的良好な一致を示した。BELL は実験値の整理においてスラグ中にかなりのマグネシアが存在することを考慮に入れて、この影響を補正するために理想混合理論を適用

し、これから得られる結果を実験値と対比して、スラグ成分の等活量曲線、溶鉄元素の等濃度曲線などを求めている。Fig. 33 はこの理想混合理論から導かれる K'_{Mn} とシリカ濃度の関係を BELL 自身のマグネシアをつぼにおける実験値と比較したものであるが、この計算曲線に対して、実験値の適合性はシリカ濃度が高くなるにつれて、すなわちマグネシア濃度が高くなるにつれて明らかに悪くなっている。しかしながら低マグネシア濃度の実験値がこの計算曲線によく一致することから、

この計算曲線に基づいて実験値の整理がなされている。したがって BELL の論文にみられる等活量曲線、等濃度曲線はマグネシアの影響は補正されているものと考えてよい。したがって BELL の実験結果と本研究の結果がほぼ一致したことは、理想混合理論から導かれる結果と、本研究において用いた正則混合理論による結果が一致するとみなすべきである。

HILTY et al. により求められた Si-Mn-O の平衡関係は BELL, および本研究の結果にくらべて平衡酸素濃度がかかなり低い。HILTY et al. の実験では、スラグとるつぼ壁の分離に成功しなかつたので、スラグ組成については不明であるが、溶鉄中のシリコン濃度から考えてかなりシリカの多いスラグであつたものと想像される。このスラグがるつぼ壁と反応し、るつぼ構成物質であるマグネシア、あるいはアルミナがその飽和溶解度限まで混入したような FeO-MnO-SiO₂-MgO, または FeO-MnO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグが平衡していたものと思われる。このために単純な FeO-MnO-SiO₂ 系スラグにおけるよりも、同一のマンガン、シリコン濃度における平衡酸素値が低下しているのではなからうかと思われる。Fig. 33 に示すように BELL の実験値では、スラグのシリカ濃度が高い、すなわちマグネシア濃度が高いほど K'_{Mn} は FeO-MnO-SiO₂ 系スラグに対する計算値よりも高くなつている。このことは、HILTY et al. の研究と本実験の間にみられる平衡酸素濃度の差と関連があるように思われる。

4. 総 括

回転るつぼ溶解法によつて、1560°C における FeO-MnO 系スラグと溶鉄間のマンガンの分配平衡について調べた。

1. FeO-MnO 2 元系における均一液相と固体-液体二相共存域の境界の組成は、スラグ-溶鉄の平衡実験から、1560°C においては MnO; 36 mol % である。FeO-MnO 固溶体に理想溶液を仮定して、FeO の溶融熱を 8500cal とした場合、マンガン酸化物の溶融熱は 12700cal であつた。

2. FeO-MnO 均一融体における a_{FeO} はほぼ理想溶液の法則に従う。

3. (FeO) (l) + \underline{Mn} = (MnO) (l) + \underline{Fe} 反応の平衡恒数 K'_{Mn} (1560°C) は 4.45 であつた。

回転るつぼ溶解法とシリカるつぼを用いた静止溶解法を併用して、シリカ飽和、および未飽和の FeO-MnO-SiO₂ 系スラグと溶鉄間のマンガンの分配平衡について調べた。

4. K'_{Mn} はスラグ中のシリカ濃度の増加とともに大となる傾向が認められた。両者の関係はつぎの式で表わされる。

$$\log K'_{Mn} = 1.056 N_{SiO_2} + \log 4.45$$

5. FeO-MnO-SiO₂ 系溶融スラグの熱力学的関数を正則溶液近似で表現することによつて、 $\log K'_{Mn}$ と N_{SiO_2} の間に成立する直線関係を説明することができた。この場合、FeO-MnO, FeO-SiO₂, MnO-SiO₂ の各成分間の相互作用に関連したエネルギーパラメータ e_1, e_2, e_3 として $e_1=0, e_2=-6700\text{cal}, e_3=-15600\text{cal}$ が得られた。

6. FeO-MnO-SiO₂ 系溶融スラグの熱力学的特性を表現するに必要なエネルギーパラメータを用いて、MnO-SiO₂, FeO-SiO₂ 各端子 2 元系の成分活量を、同じく正則溶液近似によつて求めた。計算によつて求められた a_{MnO} , および化学量論的 FeO の活量 a_{FeO} は従来の実験値に一致した。ただし、固体基準のシリカの活量を正則溶液近似で表現する場合にはシリカの溶融自由エネルギーとして次式を用いる必要がある。

$$\Delta F_f^{SiO_2} = 8800 - 2.0T$$

7. 3 元正則溶液近似により求められた FeO-MnO-SiO₂ 系のシリカ飽和溶解度線は、実験的に得られた飽和溶解度線にほぼ一致した。飽和溶解度線は次式で与えられる。

$$\log N_{SiO_2} = (N_{FeO} + N_{MnO}) (0.80N_{FeO} + 1.86N_{MnO}) + 0.612$$

8. シリカ飽和 FeO-MnO-SiO₂ 系スラグの各成分活量と組成の関係を同じく正則溶液近似により求め、従来の実験値と比較したが、この両者はよく一致した。

9. 各端子 2 元系、およびシリカ飽和 FeO-MnO-SiO₂ 系の成分活量と組成などの関係を利用して検討したエネルギーパラメータを用い、同じく正則溶液近似によつて、シリカ未飽和 FeO-MnO-SiO₂ 系スラグについて、等活量、等濃度曲線を求め、実験値と比較、検討した。

得られた等濃度曲線を用いて、シリコンとマンガンを同時に脱酸された溶鉄中に見出された介在物の組成と溶鉄中のシリコン、マンガン濃度の関係を推定し、これが実測値とよく一致していることを確かめた。

10. 等濃度曲線を利用して、Si-Mn-O の脱酸平衡関係を明らかにした。

文 献

- 1) F. KÖRBER and O. EISEN: Mitt. Kais-Wilh.-Inst. 15(1933), p.271
- 2) H. SCHENCK and G. WIESNER: Arch. Eisenhüt-

- tenw., 27(1956), p. 1
- 3) 佐野, 小島: 鉄と鋼, 52(1966), p. 1729
 - 4) D. C. HILTY and W. CRAFT: Trans. Met. Soc. AIME, 188(1950), p. 414
 - 5) H. B. BELL, A. B. MURAD, and P. T. CARTER: Trans. Met. Soc. AIME, 194(1952), p. 718
 - 6) H. B. BELL: J. Iron Steel Inst., 201(1963), p. 116
 - 7) F. D. RICHARDSON: The Physical Chemistry of Steelmaking p. 68 [published by The Technology Press of MIT and John Wiley-Sone. Inc.]
 - 8) 佐野, 小島: 学振 19 委 8355, 反応 229, 昭和 42.2.14
 - 9) G. W. HEALY: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 207
 - 10) J. CHIPMAN, J. B. GERO, and T. B. WINKLER: Trans. Met. Soc. AIME, 188(1950), p. 341
 - 11) 藤田, 入谷, 丸橋: 鉄と鋼 54(1968) p. 99
 - 12) H. SCHENCK, N. G. SCHMAHL, and A. K. WISWAS: Arch. Eisenhüttenw., 28(1957), p. 517
 - 13) W. A. FISCHER and H. J. FLEISCHER: Arch. Eisenhüttenw., 32(1961), p. 1
 - 14) O. KUBASCHEWSKI and L. EVANS: Metallurgical Thermochemistry, London 1956
 - 15) 的場, 郡司: 鉄と鋼, 49(1963), p. 758
 - 16) F. KORBER and W. OELSEN: Mitt K. W. Inst., 14(1932), p. 181
 - 17) W. OELSEN and G. HEYNERT: Arch. Eisenhüttenw., 26(1955), p. 567
 - 18) K. P. ABRAHAM, M. W. DAVIES, and F. D. RICHADSON: J. Iron Steel Inst., 198(1960), p. 82
 - 19) H. SCHENCK, G. FROHBERG, and T. El GAMMAL: Arch. Eisenhüttenw., 32(1961), p. 509
 - 20) R. SCHUMANN and P. J. ENSIO: Trans. Met. Soc. AIME, 191(1951), p. 401
 - 21) 藤田, 丸橋: 鉄と鋼 55(1969) p. 249
 - 22) L. S. DARKEN: 文献 27) 参照
 - 23) L. C. CHANG and G. DERGE: Trans. Met. Soc. AIME, 172(1947), p. 90
 - 24) C. J. B. FINCHAM and F. D. RICHARDSON: Proc. Roy. Soc., A 223(1954), p. 40
 - 25) 三本木, 大森: 金属学会誌, 21(1957), p. 296
 - 26) 沢村: 鉄と鋼, 47(1961), p. 1873
 - 27) L. YANG, C. L. McCABE, and R. MILLER: Physical Chemistry of Steelmaking, p. 63 [published by The Technology Press of MIT and John Wiley-Sone Inc.]
 - 28) R. A. SHARMA and F. D. RICHARDSON: J. Iron Steel Inst., 200(1962), p. 373
 - 29) J. F. ELLIOTT and M. GLISER: Thermochemistry for Steelmaking vol. 2. p. 573 [Addison-Wesley Pub. Co. Inc.]
 - 30) C. BODSWORTH and I. M. DAVIDSON: Physical Chemistry of Proecss Metallurgy Part I p. 233

[Interscience Publishers, New York, London]

- 31) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst., 182(1953), p. 394
- 32) 学振 19 委員会: 19 委 7607 昭和 39.7.16
- 33) 向井, 坂尾, 佐野: 金属学会誌, 32(1968), p. 1149

討 論

【質問】 1. 金材技研 郡司好喜

回転坩堝法を利用するとにの利害, 得失について

【回答】

通常の静止るつぼ法で, スラグ-溶液反応について実験する場合には, スラグ系はるつぼ耐火物で飽和された系にかぎられる。これに対して, 回転るつぼ法では, 坩堝とスラグの接触を防止し, 坩堝耐火物で汚染されないスラグと溶鉄の反応に関する実験を行なうことができる。したがって, 原則的には任意のスラグ系を実験の対象とすることができる。このような利点が考えられる反面, これまでのわれわれの経験から, 以下のような大きな欠点があるように思われる。

まず, その第 1 の点は, 回転坩堝法の発想の根底をなすところの, 回転容器内の液体自由表面が形成するおう面の底部に, スラグをとどめることは, 特別な手段を講じないかぎり實際上ほとんど不可能に近いと思われることである。

この点については, われわれが回転るつぼ法を取り上げるに先立つて, 回転数, 温度, スラグの種類などの条件について種々検討したが, いずれも満足な結果を得るに至らなかった。しかしながら, これらの予備実験を通して, この問題を解決するためにふたつの手段があるように思われた。

ひとつは, 特別な手段を用いない場合, きわめて少量のスラグであれば, これを溶鉄表面の中心部に安定してとどめることができる確率は高いように思われた。しかしながら, このスラグの量は, スラグの種類によっても異なるようであるが, たとえば, 坩堝内径 87 mm の場合に 7 mm 程度以下 (スラグ厚さはきわめて薄い) であり, 信頼性のある分析の試料としては不十分である。

他の方法は, われわれの実験で行なってきたような, 溶鉄表面に凝固殻を形成してスラグと坩堝の接触を防止する方法である。この方法では局部的に溶鉄と固体鉄が接触しているにもかかわらず, 回転による凝固殻の冷却効果と電気的入力とをバランスさせて, 凝固殻が再溶融しないようにしているため, この条件を保つ温度の範囲がきわめて狭い。すなわち, より高温では凝固殻は再溶融し, より低温では, 溶鉄自体が凝固する。このために反応の温度依存性については, 實際上実験することはできない。

凝固殻を生成した状態で, さらに高温で実験しようとする場合, 理論的には回転数を高くすればよいが, この場合には溶鉄内の温度勾配が無視できなくなるようである。

回転坩堝法の第二の欠点は溶鉄内の温度勾配が, 回転数が高くなるにつれて著しくなるように思われる点である。たとえば, 回転数が高くなるにつれて, 伝導誤差が

問題とならないような熱電対の必要挿入深さが大きくなる傾向が認められる。この傾向は、凝固殻の存在の有無にかかわらず同様である。

第3の欠点は、第2の欠点とも関連するが、スラグ温度の低下がまぬがれない点であろうと思われる。本文中 FeO-MnO 固溶体と溶鉄の実験結果について述べたように、スラグが固体の場合には特に問題となるように思われる。ただしこの点は通常の静止坩堝法によつても、高周波誘導溶解による場合は、特別な補助的な加熱手段を講じなければ同様に問題とはなるであろうが、回転坩

堝法では一層これが強調される危険性があるものと思われる。

【質問】 2.

この測定方法を脱磷、脱硫平衡に利用できないか。

【回答】

質問1について述べたように、平衡の温度依存性の測定に利用するのはむずかしいように思われる。平衡のスラグ組成への依存性については、スラグが均一融体を形成する組成についてのみ回転坩堝法を利用するのがよいと思われる。