

論 文

FeO-MnO-Al₂O₃ 系スラグと溶鉄の平衡

丸 橋 茂 昭**

Equilibrium between FeO-MnO-Al₂O₃ Slags and Molten Iron

Shigeaki MARUHASHI

Synopsis:

The experimental work on the equilibrium between molten iron and FeO-MnO-Al₂O₃ slags at 1560°C has been carried out to determine the activities of the constituent oxides.

In the range of liquid slag composition, the activity of iron oxide shows positive deviation from ideality, which is increased with increasing alumina contents and attains to maximum at about 50 mol % FeO composition regardless of alumina contents.

On the other hand, the activity of manganous oxide shows a progressive slight increase in negative deviation from the ideal solution law as the slag composition increases in alumina or manganous oxide contents.

Isoactivity diagram of the constituent oxides for the FeO-MnO-Al₂O₃ slags and isoconcentration diagram for the molten iron in equilibrium with those slags are established by the calculation based on DARKEN's quadratic formalism and experimental data.

A statistical mechanical treatment is applied to derive the thermodynamic behavior of the FeO-MnO-Al₂O₃ slags and the results are compared with those obtained by the same treatment for FeO-MnO-SiO₂ system.

(Received Aug. 6, 1970)

1. 緒 言

シリコンとマンガンの複合脱酸効果については KÖRBER と OELSEN¹⁾の研究以来よく知られているが、シリコンと同様に普遍的な脱酸元素であるアルミニウムとマンガンの複合脱酸効果に関する研究はきわめて少ない。

前報²⁾においては脱酸生成物、すなわちスラグ系のシリカが飽和濃度から未飽和濃度にわたる組成の FeO-MnO-SiO₂ 系スラグと溶鉄との平衡関係について述べた。この研究においては、スラグ中の各成分の相互作用の結果、シリカ、マンガン酸化物の各活量が低下し、シリコンとマンガンが共存する場合の平衡酸素濃度は、各脱酸元素が単独で存在する場合よりも低下することを明らかにした。すなわち、2種以上の脱酸元素が共存する場合の複合脱酸効果は、脱酸生成物中のこれらの脱酸元素の酸化物の活量が各酸化物相互の作用によつていかに変化するかによつて説明される。

したがつて、マンガンとアルミニウムによつて同時に脱酸された結果生成するスラグ；FeO-MnO-Al₂O₃ 系の各成分活量、とくに a_{MnO} 、 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ が理想法則より負

に偏位するような場合には、アルミニウムとマンガンの複合脱酸効果が現われるべきである。

アルミニウムとマンガンの複合脱酸効果について、HILTY と CRAFTS³⁾は溶鉄内のアルミニウムと平衡する酸素が、0.5%のマンガンが共存することによつてかなり低下することを実験的に認めている。またマンガンの脱酸平衡の実験において、アルミナるつぽを使用すると、溶鉄中の酸素は、マグネシアるつぽにおける実験値から予想される値よりもかなり低下することを指摘している。

また OELSEN と HEYNERT⁴⁾はアルミナるつぽを用いて、(Fe, Mn)O·Al₂O₃ スピネルの飽和した FeO-MnO-Al₂O₃ 系スラグと溶鉄間のマンガンの分配平衡を調べ、 $K'_{\text{Mn}} (=N_{\text{MnO}}/N_{\text{FeO}}[\% \text{Mn}])$ の値が FeO-MnO 2元系スラグと溶鉄が平衡する場合の値とシリカ飽和 FeO-MnO-SiO₂ 系スラグと平衡する場合の中間の値になることを認めている。このようにアルミナるつぽにお

* 昭和44年10月本会講演大会にて発表
昭和45年8月6日受付

** 日新製鋼(株)周南研究所

いて実験されたマンガンの脱酸反応の平衡値が FeO-MnO 2 元系スラグと平衡する場合の値よりも低下することは、るつぼ構成物質であるアルミナが混入した FeO-MnO-Al₂O₃ 系スラグ中のマンガン酸化物の活量はマグネシアるつぼで実験したときに生成する FeO-MnO 系スラグ中の活量よりも低いことを示している。

本研究においては、従来より未検討のまま残されている FeO-MnO-Al₂O₃ 均一液相スラグと溶鉄間の平衡関係を測定し、アルミニウム、マンガンの複合脱酸効果について検討するために本系スラグの各成分活量を求めた。

2. 実験方法

2.1 FeO-MnO-Al₂O₃ 系スラグと溶鉄との平衡実験

FeO-MnO-Al₂O₃ 系均一液相スラグと溶鉄との平衡実験はこれまでの実査と同様にマグネシアるつぼを用いた回転溶解法³⁾によつた。スラグを生成させるために、金属マンガンを追加後、アルミナと酸化第二鉄の粉末を混合して溶鉄上に添加した。また場合によつては、粉碎した金属マンガンとアルミナ、酸化第二鉄の混合物を添加した。スラグを均一液相とするために OELSEN et al. の研究を参考にしてスラグ中のアルミナがほぼ 20 % 以下になるようにアルミナ粉末を配合した。反応保持時間は 50~60 min とした。実験温度は 1560°C である。

採取したスラグ試料については T. Fe(Fe²⁺, Fe³⁺), Al, Mn, メタル試料については, Mn, O を分析した。各元素の分析法はこれまでの実験²⁾におけると同様である。

2.2 アルミナるつぼにおける Fe-Mn-O-(Al) 平衡実験

アルミナ飽和 (厳密には (Fe, Mn) O·Al₂O₃ 飽和) の FeO-MnO-Al₂O₃ 系スラグと平衡する溶鉄中の Mn-O の関係を調べるために、アルミナるつぼ (Cp 3, Al₂O₃ > 98%, 内径 87×外径 104×高さ 180 mm) を用いて通常の静止溶解で実験を行なつた。アルゴン雰囲気において電解鉄 4 kg を溶解し、溶鉄温度を 1560°C に調整後、金属マンガンを投入して 60 min 保持した。マンガン脱酸によつて生成したスラグはすみやかにるつぼに吸収され、スラグ試料は採取することはできなかった。同一るつぼによつて連続して 4 回の実験を行なつた。この場合溶鉄中のマンガン濃度を段階的に順次増加させた。

3. 実験結果

実験中の観察によれば、スラグはいずれも流動性の比較的良好な液状スラグであつた。スラグ成分 FeO, Fe₂O₃, MnO, Al₂O₃ の合計は 97~99 % である。スラグ中のマグネシアの分析は行なつていないが、これまでの実験結果からみて 0.3 % 以下であろうと思われる。

Fe₂O₃ の濃度は、いずれのスラグでも比較的高く、アルミナ濃度に比べて必ずしも無視できないが、便宜上 2 価, 3 価の鉄イオンを区別せず、全鉄の分析値を FeO に換算し、系を FeO-MnO-Al₂O₃ 3 元系と考え実験値を整理した。

3.1 溶鉄内の Mn-O 平衡について

実験値の中で、スラグ中のアルミナが約 10, 15 mol % のものを選んで、それぞれの場合について、溶鉄中の Mn-O 平衡関係を示せば Fig. 1 のようになる。またアルミナるつぼにおける Mn-O 平衡に関する著者の実験結果、および 1550°C における OELSEN, et al.⁴⁾ の実験値、その他、FeO-MnO 2 元系溶融スラグと平衡する場合の Mn-O 平衡²⁾、およびシリカ飽和 FeO-MnO-SiO₂ 系溶融スラグ (シリカるつぼ) と平衡する場合の Mn-O 平衡関係²⁾を示した。

FeO-MnO-Al₂O₃ 系溶融スラグと平衡する溶鉄中の酸素は FeO-MnO 系スラグと平衡する場合にくらべて、同じマンガン濃度においても多少低値を示している。しかしながら、シリカ飽和 FeO-MnO-SiO₂ 系スラグと平衡する場合にくらべると、はるかに酸素濃度は高い。すなわち、アルミニウム+マンガンの複合脱酸効果はシリコン+マンガンの組み合わせによる場合よりもはるかに小さいことを示している。この理由はアルミナによるマンガン酸化物の活量低下がシリカによる場合よりも少ないことにもよるが、ひとつには FeO-MnO-Al₂O₃ 系における均一液相を示す組成範囲 (アルミナ濃度) が、FeO-MnO-SiO₂ 系にくらべてきわめて狭いことにもよる。FeO-MnO-SiO₂ 系における均一液相範囲はシリカが約 50 mol % まで拡がっているが、FeO-MnO-Al₂O₃ 系ではアルミナがほぼ 20 mol % までとなつている。

スラグ中のアルミナが 10 mol % から飽和値のほぼ 20 mol % の範囲では、マンガンの脱酸力におよぼすアルミナ濃度の影響は明らかでない。これは狭いアルミナ濃度範囲におけるマンガンの脱酸能の差が実験誤差内にあるためと思われる。

アルミナるつぼにおける著者の実験結果は OELSEN, et al. の実験値によく一致している。

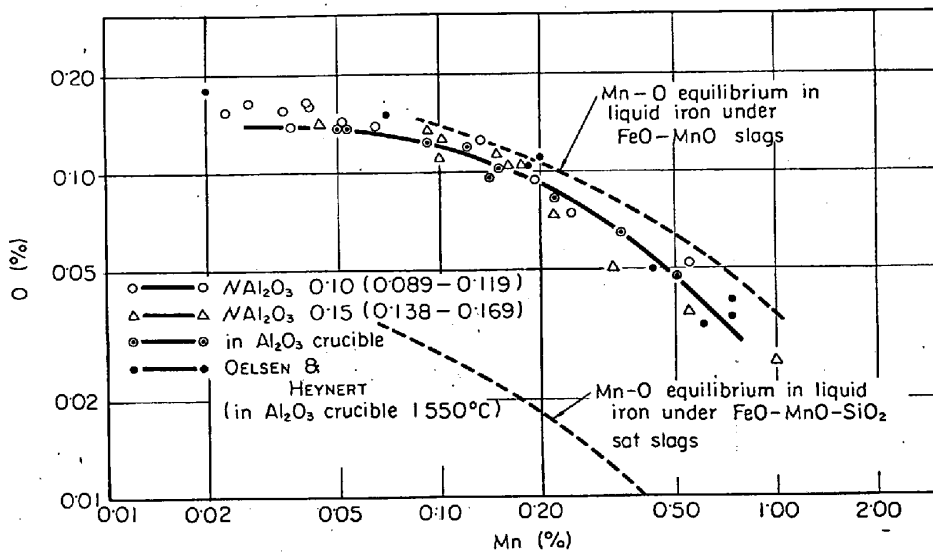


Fig. 1. Mn-O equilibrium in liquid iron under FeO-MnO-Al₂O₃ slags at 1560°C.

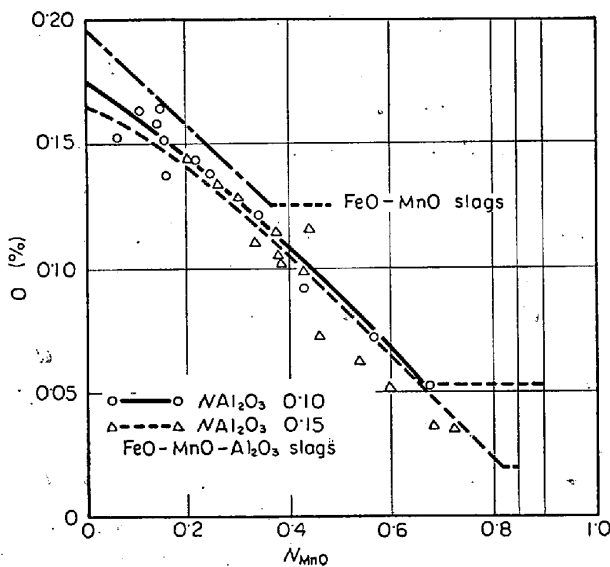


Fig. 2. The solubility of oxygen in molten iron under FeO-MnO-Al₂O₃ slags at 1560°C.

3.2 溶鉄中マンガン、酸素濃度とスラグ組成の関係

Fig. 2 にスラグ中マンガン酸化物濃度と溶鉄中酸素濃度の関係を示した。FeO-MnO 2 元系スラグではマンガン酸化物が 35 mol % までは、その濃度増加につれて溶鉄中酸素は理想法則にしたがって直線的に減少し、MnO : 35~55 mol % では、スラグ相が固相-液相の二相領域になることに対応して酸素は一定値にとどまる²⁾。

これに対して FeO-MnO-Al₂O₃ 系スラグと平衡する場合にはアルミナが 10, 15 mol % のいずれの場合でも酸素はマンガン酸化物の増加とともに連続的に減少している。このことはアルミナ濃度 10, 15 mol % の FeO-MnO-Al₂O₃ 系は 1560°C において MnO; ~70 mol %

までは均一液相を形成することを示している。本系のマンガン固溶体の晶出域は HAY, McINTOSH, RAIT, WHITE⁶⁾ の研究を参考にすれば、アルミナ 10 mol % において MnO; ~65 mol %, アルミナ 15 mol % の場合 MnO; ~80 mol % より固溶体の晶出域に入ることになる。

スラグ中のマンガン酸化物が同一濃度においても、溶鉄中の酸素はスラグ中のアルミナ濃度が高いほど低い。マンガン酸化物 0 mol % における縦軸 (Fig. 2) は FeO-

Al₂O₃ 2 元系における酸素濃度を与えるが、アルミナ 10, 15 mol % の各曲線の O% ($N_{MnO} = 0$) は、すでに報告した FeO-Al₂O₃ 2 元系スラグの実験値⁷⁾ に合致させてある。

Fig. 3 は溶鉄中マンガン濃度とスラグのマンガン酸化物濃度の関係を示す。スラグのマンガン酸化物と溶鉄のマンガンの関係はアルミナ 10, 15 mol % の場合については区別できないが、これらの曲線は、FeO-MnO 2 元系液体スラグの場合の曲線とアルミナをつぼにおける (Fe, Mn) O · Al₂O₃ 飽和 FeO-MnO-Al₂O₃ スラグ (OELSEN, et al. 1550°C) の場合の曲線との中間にあり、スラグ中のアルミナ濃度が高いほど、同一マンガン濃度におけるスラグのマンガン酸化物濃度は低くなることを示している。

FeO-MnO 2 元系スラグでは 1560°C において溶鉄マンガン約 0.12 % 以上では、FeO-MnO 固溶体となる⁸⁾ が、Fig. 3 においては、低マンガン濃度域における実験値から計算される液体に対する曲線を比較のために高マンガン濃度域まで延長している。この曲線との比較から明らかなように、FeO-MnO-Al₂O₃ 系スラグにおいては、溶鉄中のマンガンが高濃度域で増加しても、スラグ中のマンガン酸化物は、それほど増加しないことが特徴である。

Fig. 4 にはスラグのウスタイト濃度と溶鉄中酸素濃度の関係を示す。FeO-MnO-Al₂O₃ 系スラグと平衡する溶鉄の酸素は、いずれの場合も、理想溶液を形成する FeO-MnO 系スラグと平衡する場合よりも高く、ウスタイトの活量が正偏位であることを示している。溶鉄酸素濃度の理想溶液からの偏差の程度はスラグ中アルミナ

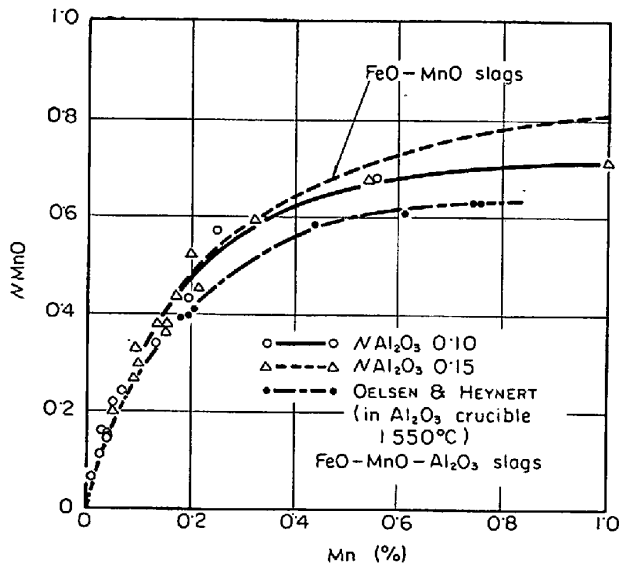


Fig. 3. Effect of % Mn in molten iron on manganese oxide concentration in FeO-MnO slags at 1560°C.

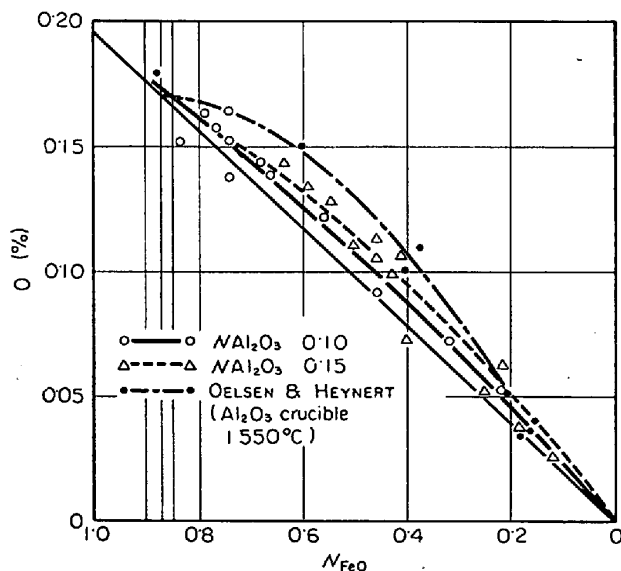


Fig. 4. Relation between oxygen contents in molten iron and iron oxide concentration in FeO-MnO-Al₂O₃ slags.

濃度が高いほど大きい。またこの偏差の程度は FeO ; ~50 mol % 付近で最大となる傾向を示す。

なお、溶鉄中のアルミニウムとスラグ組成の関係については、たとえばアルミナの活量が 1 場合について、学振式によつて酸素 0.05 % の場合を考えて計算しても、溶鉄アルミニウム濃度は 10⁻⁴ % のオーダーであり、明らかに分析精度を越えた値であるために、本実験においてはとくに検討は加えなかつた。

3.3 ウスタイト、マンガン酸化物の活量について

実験値を利用して、スラグ組成と a_{FeO} , a_{MnO} の関係

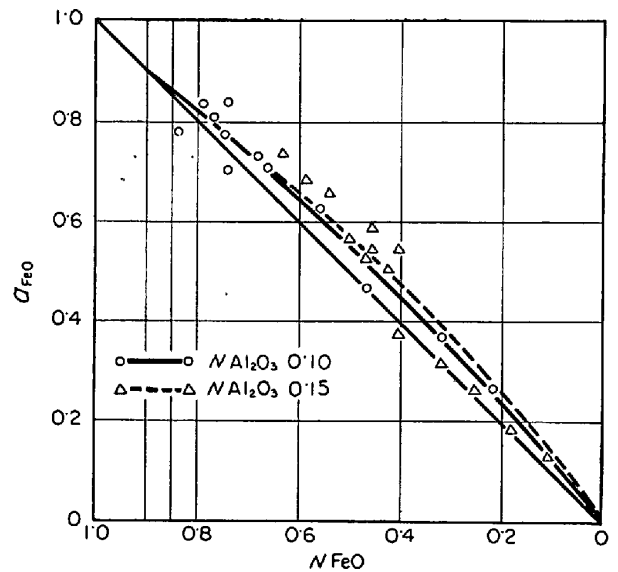


Fig. 5. Iron oxide activities FeO-MnO-Al₂O₃ slags.

を求めた。 a_{FeO} は、これまでと同様に $a_{FeO} = O\%/O^*$ % ($O^* = 0.196$) の関係によつて求めた。 a_{MnO} は次式の関係により求めた。

$$a_{MnO} = a_{Mn} \cdot a_O / K_{Mn-O} \approx [\%Mn][\%O] / K_{Mn-O} \quad (1)$$

ただし、 K_{Mn-O} については FeO-MnO 系溶融スラグについて求められた値 4.405×10^{-2} を用いた。

Fig. 5 には N_{FeO} と a_{FeO} の関係を示した。スラグ中のアルミナが 10, 15 mol % のいずれの場合も a_{FeO} は正偏位を示し、その偏位の程度はアルミナ濃度の高いほど大きくなる傾向を示す。

Fig. 6 には a_{MnO} と N_{MnO} の関係を示した。 a_{FeO} とは異なり a_{MnO} は均一液相組成では、理想溶液に非常に近いが、つねに負の偏位を示す。理想溶液からの偏位は a_{FeO} の場合と同様にアルミナが高いほど大きい。

3.4 スラグ成分の等活量曲線、および溶鉄中のマンガンの、酸素の等濃度曲線

Fig. 5, Fig. 6 の結果を利用してスラグ成分の等活量線図を作製した。

FeO-MnO-Al₂O₃ 系のスピネル飽和線は 1550, 1600, 1650°C の各温度に対して OELSEN, et al.⁴⁾ の実験によつて与えられている。OELSEN, et al. の実験によれば飽和線の温度による偏位はわずかであるから、本研究における均一液体範囲の表示には OELSEN, et al. による 1550°C の飽和線をそのまま用いた。

また本系のマンガン酸化物固溶体の晶出域は HAY, McINTOSH, RAIT, WHITE の状態図⁵⁾ によれば、FeO-MnO, MnO-Al₂O₃ 端子 2 元系のマンガン酸化物晶出

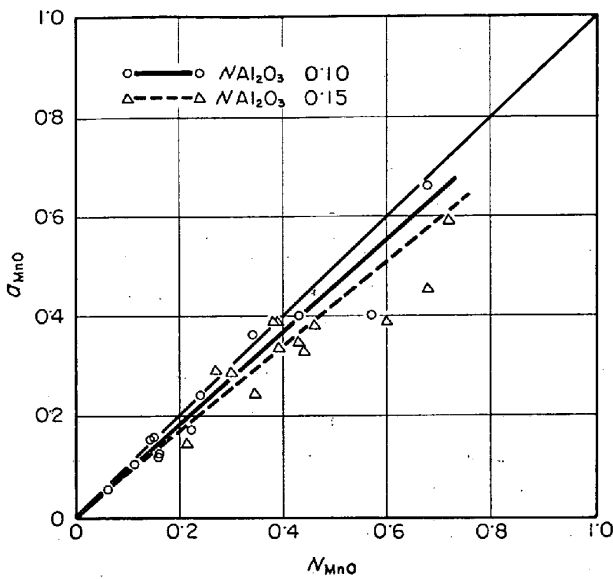


Fig. 6. Activities of manganous oxide in $\text{FeO-MnO-Al}_2\text{O}_3$ slags.

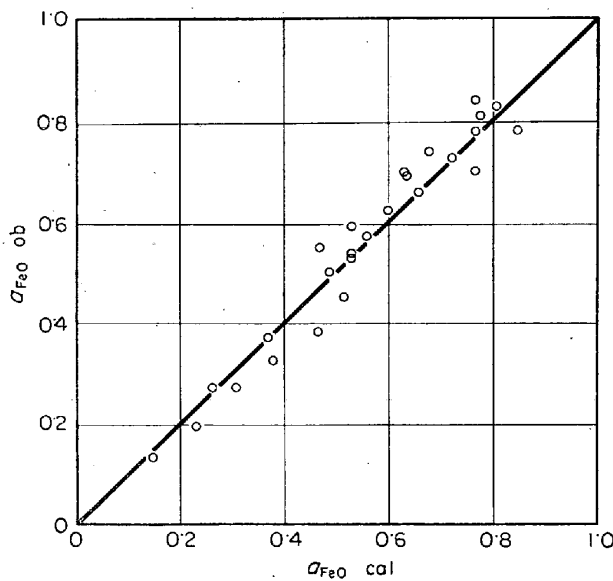


Fig. 7. Comparison of a_{FeO} observed with a_{FeO} calculated by quadratic for malism.

点を結ぶほぼ直線上の組成より始まるので、固溶体の飽和線をこの直線で近似した。

Fig. 5, Fig. 6 の実験値に基づいて等活量線図を作製する場合、実験値のばらつきが比較的大きいために等活量線図として得られた a_{FeO} , a_{MnO} 相互の関係は、たとえば GIBBS-DUHEM の関係のような熱力学的な関数関係を厳密には満足しない。

これを満足させるには、 a_{FeO} の等活量線を実験値に基づいて作製し、これを利用して GIBBS-SCHUHMANN の関係によつて a_{MnO} の等活量線を得ることも考えられるが、この方法によると a_{FeO} 等活量線についての実験誤

差、作図上の誤差などが a_{MnO} 等活量線に相乗され、Fig. 6 の結果を等活量線に表わした結果との差が著しくなる。これをさけるために、実験値を DARKEN の二乗形式⁹⁾によつて整理し、各係数を決定し、スラグの各成分活量とその組成の関係を求め、等活量線図を作製した。

1.2.3 3元系溶液における各成分の活量係数と組成の関係は二乗形式によればつぎのように表わされる。

$$\log \gamma_1 = \alpha_{12}N_2^2 + \alpha_{13}N_3^2 + (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23})N_2N_3 \dots (2)$$

$$\log (\gamma_2/\gamma_2^0) = -2\alpha_{12}N_2 + (\alpha_{23} - \alpha_{12} - \alpha_{13})N_3 + \alpha_{12}N_2^2 + \alpha_{13}N_3^2 + (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23})N_2N_3 \dots (3)$$

$$\log (\gamma_3/\gamma_3^0) = -2\alpha_{13}N_3 + (\alpha_{23} - \alpha_{12} - \alpha_{13})N_2 + \alpha_{12}N_2^2 + \alpha_{13}N_3^2 + (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23})N_2N_3 \dots (4)$$

α_{12} , α_{13} , α_{23} などは 1-2, 1-3, 2-3 各 2元系について定められた定数 (一定温度, 圧力) である。

1; FeO, 2; MnO, 3; Al₂O₃ とすれば FeO-MnO, FeO-Al₂O₃ 各 2元系は理想溶液とみなしうるから、 $\alpha_{12} = \alpha_{13} = 0$, $\gamma_2^0 = \gamma_3^0 = 1$ とおくことができる。

また a_{FeO} とスラグ組成に関する実験値に基づけば、 $\alpha_{23} = -1.0$ とおくことにより、2乗形式により計算される活量と実測値の間には Fig. 7 に示すような対応が得られた。すなわち、Fig. 7 における計算 a_{FeO} はスラグ組成から二乗形式により得られた各活量であり、縦軸はこのスラグと平衡する溶鉄中の酸素から $a_{\text{FeO}} = 0\% / 0.196$ の関係により得られた活量値である。

a_{FeO} とスラグ組成の関係から実験的に定められた $\alpha_{23} = -1.0$ を用いて、同様に (3) 式によつて与えられる a_{MnO} と溶鉄中マンガン、酸素濃度から $a_{\text{MnO}} = [\% \text{Mn}] [\% \text{O}] \times 22.7$ の関係によつて求まる a_{MnO} との間には Fig. 8 のような対応が認められた。したがつて本実験値については $\alpha_{12} = \alpha_{13} = 0$, $\alpha_{23} = -1.0$, $\gamma_2^0 = \gamma_3^0 = 1$ とおくことによつてウスタイト、マンガン酸化物、あるいはアルミナの活量とスラグ組成の関係を二乗形式で表わすことができるものと考えられる。すなわち、各液体純物質を基準にとつた活量と組成の関係は次式ようになる。

$$\log a_{\text{FeO}} = N_{\text{MnO}}N_{\text{Al}_2\text{O}_3} + \log N_{\text{FeO}} \dots (5)$$

$$\log a_{\text{MnO}} = -N_{\text{Al}_2\text{O}_3}(1 - N_{\text{MnO}}) + \log N_{\text{MnO}} \dots (6)$$

$$\log a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = N_{\text{MnO}}(1 - N_{\text{Al}_2\text{O}_3}) + \log N_{\text{Al}_2\text{O}_3} \dots (7)$$

Fig. 9 に (5)~(6) 式に基づいて作製した各活量の等活量線図を示す。ただし、アルミナの活量は、その溶融熱を 20kcal/mol, 溶融温度 2303°K とし、固体基

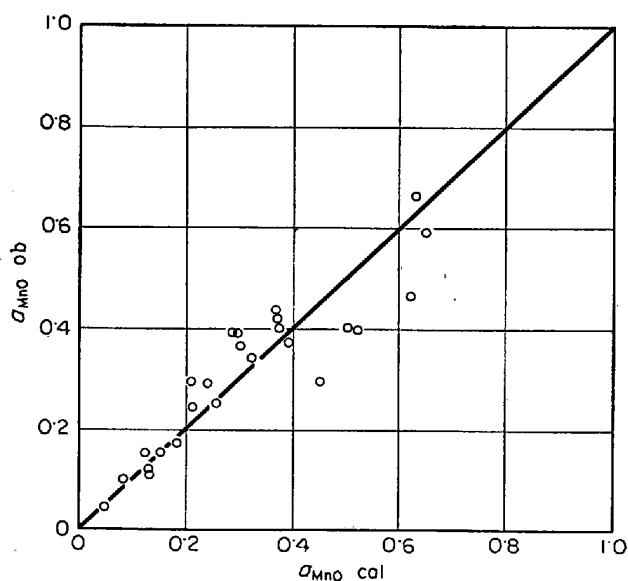


Fig. 8. Comparison of a_{MnO} observed with a_{MnO} calculated by quadratic formalism.

準の活量に換算して表示している。

Fig. 10 には, Fig. 9 の結果を利用して, FeO-MnO-Al₂O₃ 系スラグと平衡する溶鉄中の酸素, マンガンの等濃度線を求めた結果を示す。

4. FeO-MnO-Al₂O₃ 系溶融スラグの熱力学関数とそのイオンの特性

以下では溶融スラグのイオン性を考慮した液体構造を仮定して, FeO-MnO-Al₂O₃ 系スラグの熱力学関数, とくに活量と成分濃度の関係について検討した。なお, FeO-MnO-Al₂O₃ 系は現実には Fe₂O-MnO-Al₂O₃ 系であり, 厳密には Fe³⁺ の挙動についても考慮すべきであるが, 以下の取り扱いにおいては Fe³⁺ のイオンの特性は Fe²⁺ のそれに近似的に等しい, すなわち, Fe³⁺

は陽イオンとして存在し, 他の陽イオン, 陰イオンとの相互作用も Fe²⁺ の場合にほぼ等しく, 一般によく行なわれるように Fe₂O は形式的には FeO とみなせるものと仮定した。

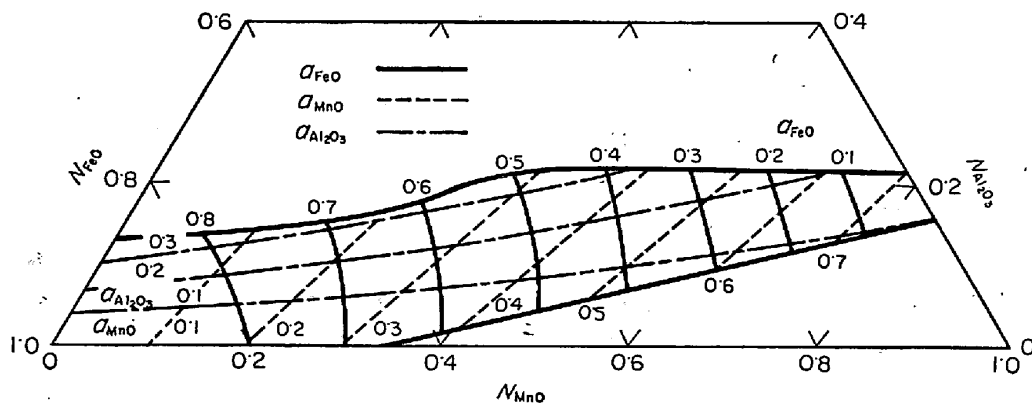
FeO-MnO-Al₂O₃ 系溶融スラグ中のアルミナは AlO₃²⁻ のような錯陰イオンを形成するものと仮定する。Al³⁺ が Si⁴⁺ と同じような網状構造生成元素として作用することは, その ion-oxygen attraction の値より推定されることではあるが, その錯陰イオンの形状として AlO₃²⁻ を考えることについては実験的確認はない。

FeO; n_{FeO} , MnO; n_{MnO} , Al₂O₃; $n_{Al_2O_3}$ 各モルからなる FeO-MnO-Al₂O₃ 系溶融スラグの混合反応をつぎのように考える。



(8) 式の反応によつて液体 FeO; Fe²⁺-O²⁻ が液体 Mn₃Al₂O₆; Mn²⁺-AlO₃²⁻ と混合する場合, 陽イオン位置の Fe²⁺ は Mn²⁺ によつてそのまま置換されるが, 陰イオン O²⁻ を AlO₃²⁻ で置換する場合には, O²⁻ イオン 3 個が 2 個の AlO₃²⁻ イオンで置換され, 同時に 1 個の陰イオン空孔が導入される。すなわち, AlO₃²⁻ イオンの半数の陰イオン空孔が導入されなければならない。したがつて, (8) 式によつて混合生成した n_{FeO} モルの FeO, n_{MnO} モルの MnO, $n_{Al_2O_3}$ モルの Al₂O₃ からなる FeO-MnO-Al₂O₃ 系溶融スラグ中には Fe²⁺; n_{Fe} , Mn²⁺; n_{Mn} , O²⁻; n_O , AlO₃²⁻; n_{AlO} , 陰イオン空孔; n_V モルが存在する。これらのイオンのモル数と FeO, MnO, Al₂O₃ 各モル数の間には次の関係がある。

$$\left. \begin{aligned} n_{Fe} &= n_{FeO} & n_O &= n_{FeO} + n_{MnO} - 3n_{AlO} \\ n_{Mn} &= n_{MnO} & n_{AlO} &= 2n_{Al_2O_3} \\ & & n_V &= 1/2 n_{AlO} = n_{Al_2O_3} \end{aligned} \right\} \dots (9)$$



Standard states

- a_{FeO} : Pure liquid iron oxide in equilibrium with molten iron.
- a_{MnO} : Pure liquid manganese oxide.
- $a_{Al_2O_3}$: Pure solid alumina.

Fig. 9. Isoactivity lines in FeO-MnO-Al₂O₃ slags at 1560°C.

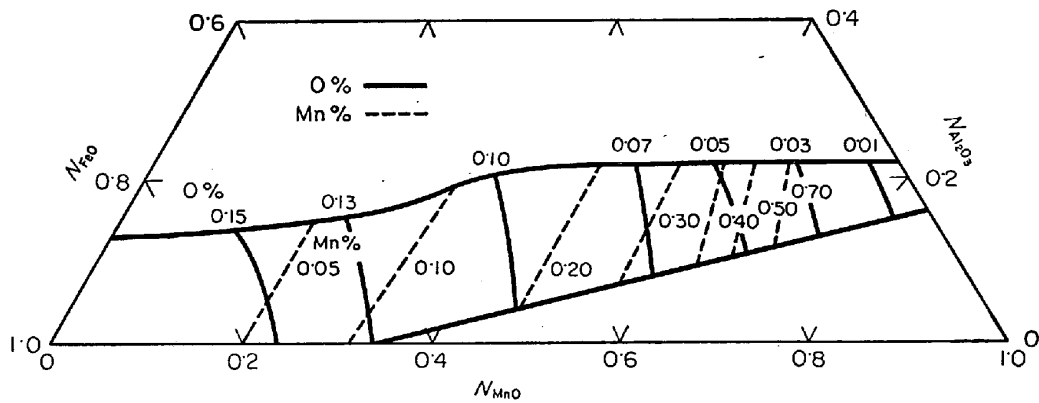


Fig. 10. Oxygen and manganese contents of a molten iron in equilibrium with FeO-MnO-Al₂O₃ slags at 1560°C.

各陽イオン、陰イオンおよび陰イオン空孔が、おのおの陽イオン格子点、陰イオン格子点に無秩序に分布する場合、その配列のエントロピー S はつぎのように与えられる。

$$S/k = \ln \Omega \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$\Omega = \frac{(n'_{Fe} + n'_{Mn})!}{n'_{Fe}! n'_{Mn}!} \cdot \frac{(n'_O + n'_V + n'_{AlO})!}{n'_O! n'_V! n'_{AlO}!} \dots (11)$$

ただし k はボルツマン常数、また $n'_i = N_{O_i}$, N_O はアボガドロ数である。また FeO, Mn₃Al₂O₆ における各イオンの配列の数を与える Ω_{FeO} , Ω_{MA} はつぎのようになる。

$$\Omega_{FeO} = 1 \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$\Omega_{MA} = \frac{(n'_{AlO} + n'_V)!}{n'_{AlO}! n'_V!} \quad \dots\dots\dots (13)$$

したがって、混合のエントロピー変化 ΔS は

$$\Delta S/k = \ln \Omega / \Omega_{FeO} \cdot \Omega_{MA} \quad \dots\dots\dots (14)$$

または

$$\begin{aligned} \Delta S/R = & -N(x_{Fe} \ln x_{Fe} + x_{Mn} \ln x_{Mn}) \\ & -N(x'_O \ln x'_O + x'_{AlO} \ln x'_{AlO}) \quad \dots (15) \end{aligned}$$

ただし

$$\begin{aligned} N = & (n_{Fe} + n_{Mn}) = (n_O + n_V + n_{AlO}) \\ = & (n_O + 3/2 n_{AlO}) \quad \dots\dots\dots (16) \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} x_{Fe} = n_{Fe}/N, \quad x_{Mn} = n_{Mn}/N \\ x'_O = n'_O/N, \quad x'_{AlO} = 3/2 n_{AlO}/N \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (17)$$

すなわち x'_O , x'_{AlO} は各イオンの当量分率である。

FeO に関する部分分子エントロピー変化は

$$\Delta \bar{S}_{FeO} = (\partial \Delta S / \partial n_{FeO})_{n_{MnO}, n_{Al_2O_3}} \quad \dots\dots\dots (18)$$

$$= -R \ln x_{Fe} x'_O \quad \dots\dots\dots (18)'$$

つぎにこの系の内部エネルギーの配列項について考えてみる。系のイオン配列にもとづくエネルギーは、陽イオン-陰イオンのような反対符号のイオン対、および、陽イオン、あるいは陰イオン同志のような同符号のイオン

対の相互作用の項からなるものと考えられる。

配列エネルギーに対する反対符号のイオン対の相互作用による寄与 U_{AC} はつぎのように与えられる。

$$\begin{aligned} U_{AC} = & \sum_i \sum_j (x_{Fe} \cdot x'_O \cdot u_1 + x_{Fe} \cdot x_{AlO} \cdot u_2 \\ & + x_{Mn} \cdot x'_O \cdot u_3 + x_{Mn} \cdot x_{AlO} \cdot u_4 \\ & + x_{Fe} \cdot x_V \cdot u_5 + x_{Mn} \cdot x_V \cdot u_6) \quad \dots\dots\dots (19) \end{aligned}$$

ただし、 $x_{AlO} = n_{AlO}/N$, $x_V = n_V/N$ である。また i は陽イオン位置、 j は陰イオン位置、 u_1 は i 位置にある Fe²⁺ イオンと j 位置にある O²⁻ イオンの間の相互作用エネルギーに比例する常数である。 u_2, u_3, \dots についても同様である。この二重和における項では i, j が互いに相隣るような位置に対応するものが大部分であろう。すなわち、 U_{AC} は主として最近接イオン対の相互作用に基づくものと考えられる。

系の構造が、すなわち各イオンの配位数が組成の変化に影響されないものとし、 $\sum_i \sum_j$ をそれぞれ 1 モルの陽イオン、陰イオン位置について取れば、

$$\sum_i \sum_j u_l = E_l \quad (l=1, 2, \dots, 6) \quad \dots\dots\dots (20)$$

たとえば E_1 は 1 モルの液体 FeO における陽イオン Fe²⁺ と陰イオン O²⁻ の相互作用エネルギーに比例する常数である。(20)式を用いることによつて、

$$\begin{aligned} U_{AC} = & N(x_{Fe} \cdot x'_O \cdot E_1 + x_{Fe} \cdot x_{AlO} \cdot E_2 \\ & + x_{Mn} \cdot x'_O \cdot E_3 + x_{Mn} \cdot x_{AlO} \cdot E_4 \\ & + x_{Fe} \cdot x_V \cdot E_5 + x_{Mn} \cdot x_V \cdot E_6) \quad \dots\dots\dots (21) \end{aligned}$$

同温度にある液体 FeO を基準にとつて、 U_{AC} を n_{FeO} について微分することによつて異種符号イオン対の相互作用に関する FeO の部分分子エネルギーの変化 $\Delta \bar{U}_{FeO}^{AC}$ が求められる。

$$\Delta \bar{U}_{FeO}^{AC} = (\partial U_{AC} / \partial n_{FeO})_{n_{Al_2O_3}} - E_1 \quad \dots\dots\dots (22)$$

$$= b_{AC} \cdot x_{Mn} \cdot x'_{AlO} \quad \dots\dots\dots (22)'$$

ただし、 $b_{AC} = 2/3 E_2 + E_3 + 1/3 E_5 - 2/3 E_4 - E_1 - 1/3 E_6$

である。

その他、陽イオン-陽イオン、陰イオン-陰イオン間の相互作用も考慮すべきで、あらゆるイオン対の相互作用に基づく内部エネルギーの混合に伴う変化に関するFeOの部分分子量 $\Delta\bar{U}_{\text{FeO}}$ はつぎのように表わすことができる。

$$\Delta\bar{U}_{\text{FeO}} = \Delta\bar{U}_{\text{FeO}}^{\text{AC}} + \Delta\bar{U}_{\text{FeO}}^{\text{CC}} + \Delta\bar{U}_{\text{FeO}}^{\text{AA}} \dots (23)$$

$$= b_{\text{AC}} \cdot x_{\text{Mn}} \cdot x'_{\text{AlO}} + \Delta\bar{U}_{\text{FeO}}^{\text{CC}} + \Delta\bar{U}_{\text{FeO}}^{\text{AA}} \dots (23)'$$

ただし $\Delta\bar{U}_{\text{FeO}}^{\text{CC}}$, $\Delta\bar{U}_{\text{FeO}}^{\text{AA}}$ は陽イオン-陽イオン、陰イオン-陰イオン対の相互作用に関連する FeO の部分分子エネルギー変化である。

(18), (23)式より FeO の部分分子自由エネルギーの変化 $\Delta\bar{F}_{\text{FeO}}$ はつぎのように与えられる。

$$\Delta\bar{F}_{\text{FeO}} = b_{\text{AC}} \cdot x_{\text{Mn}} \cdot x'_{\text{AlO}} + \Delta\bar{U}_{\text{FeO}}^{\text{CC}} + \bar{U}_{\text{FeO}}^{\text{AA}} + RT \ln x_{\text{Fe}} \cdot x'_{\text{O}} \dots (24)$$

MnO についても同様に扱って次式がえられる。

$$\Delta\bar{F}_{\text{MnO}} = b'_{\text{AC}} \cdot x_{\text{Fe}} \cdot x'_{\text{AlO}} + \bar{U}_{\text{MnO}}^{\text{CC}} + \Delta\bar{U}_{\text{MnO}}^{\text{AA}} + RT \ln x_{\text{Mn}} \cdot x'_{\text{O}} \dots (25)$$

ここに、 $b'_{\text{AC}} = -b_{\text{AC}}$ であることは明らかである。

また、 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, n_{MnO} 一定の下で n_{FeO} の変化に対応する n_{O} の変化は、 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, n_{FeO} 一定の下で n_{MnO} の変化に対応する n_{O} の変化に等しいと考えることができるから、いま陰イオン-陰イオン対の相互作用エネルギーの項を U_{AA} とすれば

$$\begin{aligned} \bar{U}_{\text{FeO}}^{\text{AA}} &= (\partial U_{\text{AA}} / \partial n_{\text{FeO}})_{n_{\text{MnO}}, n_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \\ &= (\partial U_{\text{AA}} / \partial n_{\text{O}})_{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \\ &= (\partial U_{\text{AA}} / \partial n_{\text{MnO}})_{n_{\text{FeO}}, n_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \bar{U}_{\text{MnO}}^{\text{AA}} \dots (26) \end{aligned}$$

さらに、液体純 FeO, MnO 中における陰イオン-陰イオン; $\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$ の相互作用によるエネルギーの項 $\bar{U}_{\text{AA}}^{\text{O}}$ は等しいとみなすことができるから

$$\begin{aligned} \bar{U}_{\text{FeO}}^{\text{AA}} &= \bar{U}_{\text{MnO}}^{\text{AA}} - U_{\text{AA}}^{\text{O}} = \bar{U}_{\text{MnO}}^{\text{AA}} - \bar{U}_{\text{AA}}^{\text{O}} \\ &= \Delta\bar{U}_{\text{MnO}}^{\text{AA}} \dots (27) \end{aligned}$$

また、陽イオン-陽イオンの相互作用に関連した $\Delta\bar{U}_{\text{FeO}}^{\text{CC}}$, $\Delta\bar{U}_{\text{MnO}}^{\text{CC}}$ については Mn^{2+} , Fe^{2+} のイオンの特性、たとえば、電荷、イオン半径などが互に近い値であること、あるいはまた、その結果として FeO-MnO 系溶融スラグが理想溶液を形成することなどを考慮して

$$\Delta\bar{U}_{\text{FeO}}^{\text{CC}} = \Delta\bar{U}_{\text{MnO}}^{\text{CC}} = 0 \dots (28)$$

と仮定する。

以上の (27), (28) の結果を利用して、FeO-MnO- Al_2O_3 系における FeO, MnO の活量と組成の関係はつぎのように表わすことができる。

$$\begin{aligned} RT \ln a_{\text{FeO}} &= b_{\text{AC}} \cdot x_{\text{Mn}} \cdot x'_{\text{AlO}} + \Delta\bar{U}_{\text{AA}} \\ &+ RT \ln x_{\text{Fe}} \cdot x'_{\text{O}} \dots (29) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} RT \ln a_{\text{MnO}} &= -b_{\text{AC}} \cdot x_{\text{Fe}} \cdot x'_{\text{AlO}} + \Delta\bar{U}_{\text{AA}} \\ &+ RT \ln x_{\text{Mn}} \cdot x'_{\text{O}} \dots (30) \end{aligned}$$

ただし、 $\Delta\bar{U}_{\text{AA}} \equiv \Delta\bar{U}_{\text{FeO}}^{\text{AA}} = \Delta\bar{U}_{\text{MnO}}^{\text{AA}}$ であり、 $x'_{\text{AlO}} \rightarrow 0$, または $x'_{\text{O}} \rightarrow 1$ において $\Delta\bar{U}_{\text{AA}} \rightarrow 0$ となるような陰イオン濃度の関数である。

スラグと溶鉄間のマンガンの分配平衡関係は

$$(\text{FeO}) + \text{Mn} = (\text{MnO}) + \text{Fe} \dots (31)$$

$$K_{\text{Mn}}^{\text{I}} = a_{\text{MnO}} / a_{\text{FeO}} \cdot a_{\text{Mn}} \approx a_{\text{MnO}} / a_{\text{FeO}} \cdot [\% \text{Mn}] \dots (32)$$

であるから、(29), (30), (32) 式を組み合わせることによつてつぎの関係が求められる。

$$\begin{aligned} RT \ln (x_{\text{Mn}} / x_{\text{Fe}} [\% \text{Mn}]) &= b_{\text{AC}} x'_{\text{AlO}} \\ &+ RT \ln K_{\text{Mn}}^{\text{I}} \dots (33) \end{aligned}$$

あるいは

$$\begin{aligned} RT \ln K_{\text{Mn}}^{\text{I}} (\text{FeO-MnO-Al}_2\text{O}_3) &= b_{\text{AC}} \cdot x'_{\text{AlO}} \\ &+ RT \ln K_{\text{Mn}}^{\text{I}} \dots (33)' \end{aligned}$$

ここに、 K_{Mn}^{I} は (32) 式反応の見かけの平衡恒数; $N_{\text{MnO}} / N_{\text{FeO}} \cdot [\% \text{Mn}] = x_{\text{Mn}} / x_{\text{Fe}} [\% \text{Mn}]$ である。すなわち、FeO-MnO- Al_2O_3 系スラグと溶鉄間のマンガンの分配反応の見かけの平衡恒数は AlO_3^- イオンの当量分率の一次関数となる。

FeO-MnO- SiO_2 系溶融スラグの混合反応について次式反応



を考えることによつて、まったく同様な取り扱いを行ない、 $K_{\text{Mn}}^{\text{I}} (\text{FeO-MnO-SiO}_2)$ がシリカ錯イオンの当量分率の一次関数となることが導かれる。すなわち

$$\begin{aligned} RT \ln K_{\text{Mn}}^{\text{I}} (\text{FeO-MnO-SiO}_2) &= b'_{\text{AC}} \cdot x'_{\text{SiO}} \\ &+ RT \ln K_{\text{Mn}}^{\text{I}} \dots (35) \end{aligned}$$

ただし、 $x'_{\text{SiO}} = 2n_{\text{SiO}} / n_{\text{O}} + 2n_{\text{SiO}}$, n_{SiO} , n_{O} は SiO_4^{4-} , O^{2-} イオンのモル数、 b_{AC} は (34) 式反応における陽イオン-陰イオンの相互作用エネルギーの項の変化量で定数である。(35) 式の形式は Flood, et al.⁹⁾ が彼ら自身のイオン理論によつて、熱力学的に導いた式と同様である。

Fig. 11, Fig. 12 は (33)', (35) 式の妥当性を著者の実験値²⁾によつて検討したものであるが、 $\log K_{\text{Mn}}^{\text{I}}$ と x'_{AlO} , あるいは x'_{SiO} の間には、ほぼ直線関係が成立するようであり、実験値の範囲では $b_{\text{AC}} = 1.9 \text{ kcal/mol}$, $b'_{\text{AC}} = 3.6 \text{ kcal/mol}$ と与えられる。

以上のようなイオンモデルによる FeO の活量の妥当性について検討するために (29) 式における $\Delta\bar{U}_{\text{FeO}}^{\text{CC}}$, $\Delta\bar{U}_{\text{FeO}}^{\text{AA}}$, すなわち、同符号の電荷を有するイオン対の相互作用を評価する必要がある。同種符号のイオン間の相互作用については、たとえば O^{2-} イオン相互の作用を

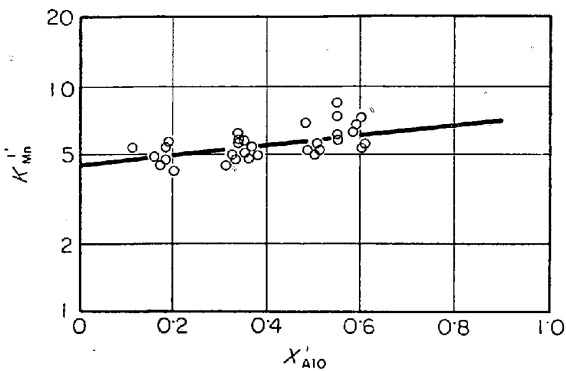


Fig. 11. Variation of K'_{Mn} with equivalent fraction of AlO_3^- ion: X'_{AlO} in FeO-MnO- Al_2O_3 slags.

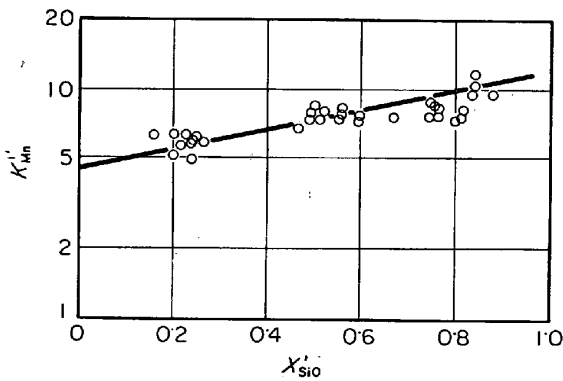


Fig. 12. Variation of K'_{Mn} with equivalent fraction of SiO_4^- ion: X'_{SiO} in FeO-MnO- SiO_2 slags.

考えてみると、いずれも Fe^{2+} イオンでとり囲まれた O^{2-} イオン間の相互作用と、周囲に Mn^{2+} のみを有する O^{2-} イオン同志の相互作用、あるいはそれぞれ異なる陽イオンを隣接するものとは当然異なるものと思われる。すなわち同種符号のイオン対の相互作用は大部分が第二配位殻に存在するイオン間の相互作用と考えられるから、周囲に存在するほかのイオンの影響を考慮する必要があるが、いまかりに、これを無視した場合について検討してみる。

位置 i, j にある陽イオン同志の相互作用によるエネルギー U_{CC} は上述の方法と同様な取り扱いによつてつぎのようになる。

$$U_{CC} = \sum_i \sum_j \left(x_{Fe}^2 \cdot \frac{e_1^C}{2} + x_{Mn}^2 \cdot \frac{e_2^C}{2} + x_{Fe} \cdot x_{Mn} \cdot e_3^C \right) \dots \dots \dots (36)$$

ただし、 e_1^C, e_2^C, e_3^C は i, j 位置にある Fe^{2+} 、あるいは Mn^{2+} イオン同志、または Fe^{2+} と Mn^{2+} の間の相互作用エネルギーに比例する常数である。陽イオン格子点 1 モルについて

$$\sum_i \sum_j e_1^C = e_1^C, \dots \dots \dots$$

とすれば、混合エネルギーの陽イオン同志の相互作用に関する項 ΔU_{CC} はつぎのように表わすことができる。

$$\Delta U_{CC} = N \left(x_{Fe}^2 \cdot \frac{e_1^C}{2} \cdot x_{Mn}^2 \cdot \frac{e_2^C}{2} + x_{Fe} \cdot x_{Mn} \cdot e_3^C \right) - n_{Fe} \cdot \frac{e_1^C}{2} - n_{Mn} \cdot \frac{e_2^C}{2} \dots \dots \dots (37)$$

したがつて FeO に関する部分モル量 $\Delta \bar{U}_{FeO}^{CC}$ は

$$\Delta \bar{U}_{FeO}^{CC} = \Delta \epsilon_c \cdot x_{Mn}^2 \dots \dots \dots (38)$$

ただし、 $\Delta \epsilon_c = (e_1^C/2 + e_2^C/2 - e_3^C)$ である。

また位置 k, l にある陰イオン同志の相互作用に基づくエネルギー項 U_{AA} は

$$U_{AA} = \sum_k \sum_l \left(x_{O}^2 \cdot \frac{e_1^A}{2} + x_{AlO}^2 \cdot \frac{e_2^A}{2} + x_V^2 \cdot \frac{e_3^A}{2} + x_O \cdot x_{AlO} \cdot e_4^A + x_O \cdot x_V \cdot e_5^A + x_{AlO} \cdot x_V \cdot e_6^A \right) \dots (39)$$

ここに、 $e_i^A (i=1, 2, \dots, 6)$ は $O^{2-}-O^{2-}$ 、 $AlO_3^- - AlO_3^-$ 、陰イオン空孔 $(AV)-(AV)$ 、 $O^{2-}-AlO_3^-$ 、 $O^{2-}-(AV)$ 、 $AlO_3^--(AV)$ の相互作用エネルギーに比例する常数である。

陰イオン格子点 1 モルについて $\sum_k \sum_l e_i^A = e_i^A, \dots \dots$ などとすれば混合に伴う変化量 ΔU_{AA} はつぎのようになる。

$$\Delta U_{AA} = N \left(x_O^2 \cdot \frac{e_1^A}{2} + x_{AlO}^2 \cdot \frac{e_2^A}{2} + x_V^2 \cdot \frac{e_3^A}{2} + x_O \cdot x_{AlO} \cdot e_4^A + x_O \cdot x_V \cdot e_5^A + x_{AlO} \cdot x_V \cdot e_6^A \right) - n_O \cdot \frac{e_1^A}{2} - n_{AlO} \cdot \frac{e_2^A}{2} - n_V \cdot \frac{e_3^A}{2} \dots \dots \dots (40)$$

FeO に関する部分モル量 $\Delta \bar{U}_{FeO}^{AA}$ は

$$\Delta \bar{U}_{FeO}^{AA} = \Delta \epsilon_A \cdot x_{AlO}^2 \dots \dots \dots (41)$$

ただし、 $\Delta \epsilon_A = 1/3(2e_4^A + e_5^A - 2/3e_2^A - 1/6e_3^A - 2/3e_6^A - 3/2e_1^A)$ である。

(29)式に(38)、(41)式を代入すれば次式が得られる。

$$RT \ln a_{FeO} = b_{AC} \cdot x_{Mn} \cdot x'_{AlO} + \Delta \epsilon_c \cdot x_{Mn}^2 + \Delta \epsilon_A \cdot x_{AlO}^2 + RT \ln x_{Fe} \cdot x'_O \dots \dots \dots (42)$$

$x'_{AlO} = 0$ 、すなわち FeO-MnO 系では $a_{FeO} = N_{FeO} = x_{Fe}$ であるから $\Delta \epsilon_c(x'_{AlO} = 0) = 0$ である。先に述べたように FeO-MnO 2 元系の $\Delta \epsilon_c(x'_{AlO} = 0)$ と FeO-MnO- Al_2O_3 系における $\Delta \epsilon_c$ は必ずしも一致しないと思われるが、前記の仮定のごとく $\Delta \epsilon_c(x'_{AlO} = 0) = \Delta \epsilon_c = 0$ とする。

$x_{Mn} = 0$ 、すなわち FeO- Al_2O_3 系の a_{FeO} とイオン濃度の関係はつぎのようになり、この 2 元系の実験値から $\Delta \epsilon_A(x_{Mn} = 0)$ の値を求めることができる。

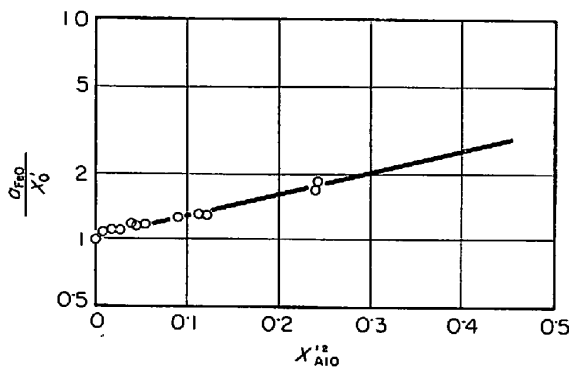


Fig. 13. Relation between $\log (a_{FeO}/X'_O)$ and X'^2_{AlO} in FeO-Al₂O₃ system.

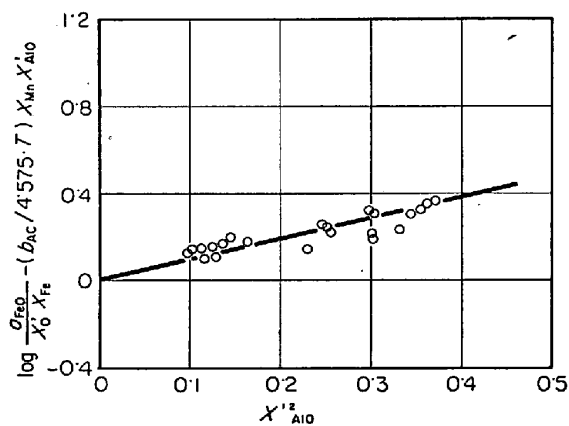


Fig. 14. Relation between $\left[\log \frac{a_{FeO}}{X'_O \cdot X'_{Fe}} - \left(\frac{b_{AC}}{4.575 \cdot T} \right) X_{Mn} \cdot X'_{AlO} \right]$ and X'^2_{AlO} in FeO-MnO-Al₂O₃ system.

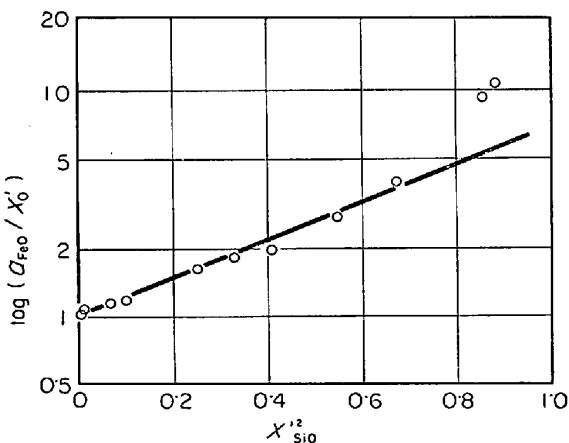


Fig. 15. Relation between $\log (a_{FeO}/X'_O)$ and X'^2_{SiO} in FeO-SiO₂ system.

$$RT \ln a_{FeO}(x_{Mn}=0) = \Delta \epsilon_A(x_{Mn}=0) x'^2_{AlO} + RT \ln x'_O \quad (43)$$

FeO-Al₂O₃ 系に関する著者の実験データ⁷⁾によつて (43)式の関係について検討してみると Fig. 13 のように

x'^2_{AlO} と $\log (a_{FeO}/x'_O)$ の間には直線関係が成立している。この結果によつて $\Delta \epsilon_A(x_{Mn}=0) = 8.7 \text{ kcal/mol}$ と与えられる。

FeO-Al₂O₃ 系における陰イオン同志の相互作用を求めらるにあつては陽イオンとしては Fe²⁺ のみが存在するから、 $\Delta \epsilon_A(x_{Mn}=0)$ に及ぼす陽イオンの影響は考慮する必要はない。

陰イオン同志の相互作用に及ぼす陽イオンの影響が Fe²⁺-Mn²⁺-O²⁻-AlO₃⁻ の系においても無視できるとすれば、Fe²⁺-O²⁻-AlO₃⁻ 系において求められた $\Delta \epsilon_A(x_{Mn}=0)$ は FeO-MnO-Al₂O₃ 系の $\Delta \epsilon_A$ と一致すべきである。

b_{AC} については (33) 式の関係によりすでに与えられており、 $\Delta \epsilon_c = 0$ と仮定することによつてつぎの関係が得られる。

$$\log (a_{FeO}/x_{Fe} \cdot x'_O) - (b_{AC}/4.575 \cdot T) x_{Mn} \cdot x'_{AlO} = \Delta \epsilon_A/4.575 \cdot T x'^2_{AlO} \quad (44)$$

(44) 式の左辺と x'^2_{AlO} の関係を Fig. 14 に示す。両者の間にはほぼ直線関係が成立しており、この結果より $\Delta \epsilon_A = 8.0 \text{ kcal/mol}$ となる。

以上のように、FeO-Al₂O₃ 2元系について求められた $\Delta \epsilon_A$ は FeO-MnO-Al₂O₃ 3元系についてえられた $\Delta \epsilon_A$ にくらべて約 0.7 kcal/mol 高いが、実験値の精度からいえば、この差は無視できる程度である。

FeO-MnO-SiO₂ 系についても同様な検討を行なうことができる。FeO-MnO-SiO₂系における a_{FeO} とイオン濃度の関係は(42)式と同じくつぎのように与えられる。

$$RT \ln a_{FeO} = b'_{AC} \cdot x_{Mn} \cdot x'_{SiO} + \Delta \epsilon_c \cdot x'^2_{Mn} + \Delta \epsilon'_A \cdot x'^2_{SiO} + RT \ln x_{Fe} \cdot x'_O \quad (45)$$

ただし $\Delta \epsilon_c = 0$ と仮定する。

また FeO-SiO₂ 系における a_{FeO} とイオン濃度の関係は(43)式と同様につぎのようになる。

$$RT \ln a_{FeO}(x_{Mn}=0) = \Delta \epsilon'_A(x_{Mn}=0) x'^2_{SiO} + RT \ln x'_O \quad (46)$$

Fig. 15 は (46) 式より $\Delta \epsilon'_A(x_{Mn}=0)$ を求めるために、FeO-SiO₂ 系に関する実験値¹⁰⁾を用いて $\log (a_{FeO}/x'_O)$ と x'^2_{SiO} の関係を示したものである。この直線の勾配より $\Delta \epsilon'_A(x_{Mn}=0) = 7.2 \text{ kcal/mol}$ となる。

一方、(45) 式によつて FeO-MnO-SiO₂ 系の実験値から、この3元系における $\Delta \epsilon_A$ を求めることができる。Fig. 16 に示す直線の勾配から $\Delta \epsilon_A = 7.1 \text{ kcal/mol}$ と与えられる。

以上のように、FeO-SiO₂, FeO-MnO-SiO₂ 系においても、陰イオン同志の相互作用はほぼ等しい ($\Delta \epsilon'_A(x_{Mn}=0) \approx \Delta \epsilon'_A$)、すなわち、陰イオン同志の相互作用

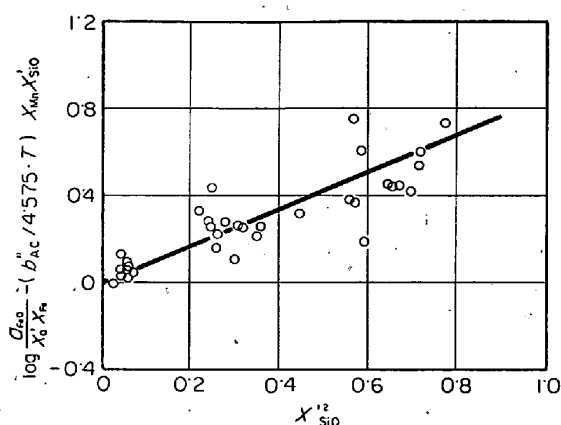


Fig. 16. Relation between $\left[\log \frac{a_{\text{FeO}}}{X'_O \cdot X_{\text{Fe}}} - (b'_{AC} / 4.575 \cdot T) X_{\text{Mn}} \cdot X'_{\text{SiO}} \right]$ and X'^2_{SiO} in FeO-MnO-SiO₂ system.

におよぼす Fe²⁺, Mn²⁺ の影響はほぼ等しいものと思われる。

これらのことは Fe²⁺, Mn²⁺ がよく似たイオンの特性を有していることを考えれば当然のことで、少なくとも陽イオンとして Fe²⁺, Mn²⁺ のみが存在している場合には、陰イオン同志の相互作用におよぼす陽イオンの影響の差は無視してもよいと思われる。

以上のように、陽イオン-陽イオンの相互作用の寄与が無視できるような場合、陰イオン同志の相互作用としては2元系について得られた値をそのまま用いることができるようであり、(42), (45)式によつて、FeO-MnO-Al₂O₃, FeO-MnO-SiO₂ 系の a_{FeO} におよぼす錯陰イオン濃度の影響を知ることができるものと考えられる。

5. 総 括

回転するつぼ (マグネシア) 法とアルミナるつぼを用いた静止溶解法によつて、FeO-MnO-Al₂O₃ 系スラグと溶鉄間のマンガン、酸素の分配平衡を測定した。

(1) 溶鉄中のMn-O平衡はスラグ中のアルミナ濃度の増加とともに低酸素側に移行する。しかしながら、スラグに対する (Fe, Mn)O·Al₂O₃ スピネルの飽和溶解度が FeO-MnO-SiO₂ 系におけるシリカのそれにくらべてかなり低く、かつ a_{MnO} の低下におよぼすアルミナの影響もシリカにくらべて小さいために、アルミナるつぼ (スピネル飽和) における Mn-O 平衡は、シリカるつぼ (シリカ飽和) における場合にくらべて、はるかに高酸素側に位置する。

(2) 溶鉄中の酸素は、一定アルミナ濃度において、

マンガン酸化物濃度の増加とともに減少する。

アルミナが共存することによつて、固体マンガン酸化物 (固溶体) の晶出域は FeO-MnO 2元系にくらべて高濃度側に移行し、アルミナを約 15 mol % 含有するスラグでは、実験値の範囲 (MnO ; ~70 mol % まで) で、マンガン酸化物の濃度の増加とともにつねに酸素は低下した。

(3) スラグ中のマンガン酸化物は溶鉄中マンガンの増大により当然増加するが、アルミナ濃度が高いほど、同一マンガン濃度におけるマンガン酸化物の濃度は高い。

(4) 均一溶体内の a_{FeO} は実験組成全域において、ほぼ正偏位であり、アルミナ濃度にかかわらず FeO ; ~50 mol % でその偏位は最大となる。また理想溶液からの偏位は、アルミナ濃度の増大とともに著しくなる。

(5) 均一溶体内の a_{MnO} はつねに負偏位であり、その偏位の程度はアルミナ濃度が大きなるほど大である。

(6) DARKEN の二乗形式によつて実験値を整理し、FeO-MnO-Al₂O₃ 均一溶体の各成分の等活量線図、およびスラグと平衡する溶鉄内の酸素、マンガンの等濃度線図を作成した。

(7) FeO-MnO-Al₂O₃ 系が Fe²⁺, Mn²⁺, O²⁻, AlO₃⁻イオンからなると考えて、各イオンの無秩序な分布と、あらゆるイオン対の相互作用の和から成り立つ配列内部エネルギーを考えることによつて、系の熱力学関数を導き、スラグ-溶鉄間のマンガンの分配反応の見かけの平衡定数 K'_{Mn} , a_{FeO} , a_{MnO} におよぼすイオン濃度の影響について検討を加えた。同様な取り扱い方を FeO-MnO-SiO₂ 系に適用し、得られた結果を FeO-MnO-Al₂O₃ 系と比較した。

(i) K'_{Mn} と錯陰イオン濃度 (当量分率) との間にはつぎの関係が成立する。

$$RT \ln K'_{\text{Mn}} (\text{FeO-MnO-Al}_2\text{O}_3) = b_{AC} \cdot x'_{\text{AlO}} + RT \ln K'_{\text{Mn}} \quad b_{AC} = 1.9 \text{ kcal/mol}$$

$$RT \ln K'_{\text{Mn}} (\text{FeO-MnO-SiO}_2) = b'_{AC} \cdot x'_{\text{SiO}} + RT \ln K'_{\text{Mn}} \quad b'_{AC} = 3.6 \text{ kcal/mol}$$

(ii) a_{FeO} とイオン濃度の関係は次式で表わすことができる。

$$RT \ln a_{\text{FeO}} = b_{AC} \cdot x_{\text{Mn}} \cdot x'_{\text{AlO}} + \Delta \epsilon_c \cdot x_{\text{Mn}}^2 + \Delta \epsilon_A \cdot x'^2_{\text{AlO}} + RT \ln x_{\text{Fe}} \cdot x'_O$$

$$RT \ln a_{\text{FeO}} = b'_{AC} \cdot x_{\text{Mn}} \cdot x'_{\text{SiO}} + \Delta \epsilon_c \cdot x_{\text{Mn}}^2 + \epsilon'_A \cdot x'_{\text{SiO}} + RT \ln x_{\text{Fe}} \cdot x'_O$$

ただし、 $\Delta \epsilon_c = 0$, $\Delta \epsilon_A = 8.0 \text{ kcal/mol}$, $\Delta \epsilon'_A = 7.1 \text{ kcal/mol}$ である。

(iii) FeO-MnO-Al₂O₃, FeO-MnO-SiO₂ 各3元系

について求められた陰イオン同志の相互作用に関連したエネルギーパラメータ $\Delta\epsilon_A(\text{AlO}_3^- - \text{O}^{2-})$, $\Delta\epsilon'_A(\text{SiO}_4^- - \text{O}^{2-})$ の値は, $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 各 2 元系について求められた値にほぼ一致した.

文 献

- 1) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. Kais. Wilh. Inst., 14 (1932), p. 181
- 2) 藤田, 丸橋: 鉄と鋼, 56 (1970) 7, p. 830~851
- 3) D. C. HILTY and W. CRAFTS: Trans. Met. Soc. AIME, 194 (1952), p. 718
- 4) W. OELSEN and G. HEYNERT: Arch. Eisenhüttenw., 26 (1955), p. 567
- 5) 藤田, 入谷, 丸橋: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 360
- 6) R. HAY, A. B. McINTOSH and J. R. RAIT: J. West of Scotland Iron Steel Inst., 44 (1936/37), p. 85
- 7) 藤田, 丸橋: 鉄と鋼, 55 (1969) 3, p. 77

- 8) L. S. DARKEN: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 90
- 9) H. FLOOD and J. M. TOGURI: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 525
- 10) 藤田, 丸橋: 鉄と鋼, 55 (1969) 4, p. 4

討 論

【質問】 東北大 万谷志郎

回転式溶解炉を使用した場合, スラグとメタルの温度は同じでか. もしスラグ温度が低い場合, どの程度測定値に影響しているか.

【回答】

スラグ温度が低いと思われる. しかし, これまでの $\text{FeO}-\text{CaO}$, $-\text{SiO}_2$, $-\text{MnO}$ などに関する一連の実験によつて明らかのように, 流動性が良好なスラグ組成の範囲であれば, スラグ層を薄くすることによつて, 少なくともマンガン, 酸素の分配反応に関する測定値については, 静止溶解法による実験結果と大差はないように思われる.