

(142) スラゲーメタル間の酸素の分配に関する一考察

東北大学 工学部

○ 萬 谷 志 郎

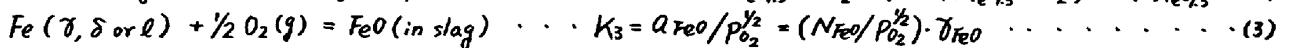
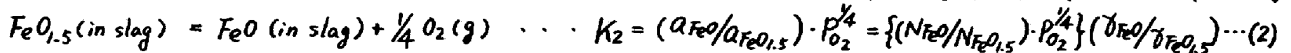
I 緒言 製鋼過程におけるスラゲーメタル間の酸素の分配平衡は、従来、Taylor and Chipman または、Turkdogan and Pearson らにより提出された擬三元系等活量線図を基にして求める方法が正統法として行なわれ、また一方で、スラゲがイオン性溶体であるとする考え方より、これを定量的に取扱うモデルが提案されてきた。しかし、これらのモデルの多くは強塩基性の限られた範囲にしか利用できない現状である。本報告はJ. Lumsden<sup>(1)</sup>により提案された正規溶液モデルを製鋼スラゲに適用して、スラゲーメタル間の酸素の分配平衡を、どの程度まで定量的に表示できるかにつき、従来の諸報告の値を再計算してみた結果を示すものである。

II 方法 Lumsdenの正規溶液モデルでは、溶融スラゲは単純陽イオンとO<sup>2-</sup>陰イオンよりなるものとし、O<sup>2-</sup>イオンは総ての陽イオンに共通な陰イオンであるから、イオン間の相互作用は、陽イオン間のみ考えればよく、しかも、その間に正則溶液の関係が満足されているとする。すなわち、より単純に表現すれば、O<sup>2-</sup>イオンの海の中に陽イオンが無秩序配列していると考ええる。多元系正規溶液では、微分混合熱ΔH<sub>i</sub>および活量係数γ<sub>i</sub>の間には次の関係がある。

$$\Delta H_i = RT \ln \gamma_i = \sum_j \alpha_{ij} N_j^2 + \sum_j \sum_k (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}) N_j N_k \dots \dots \dots (1)$$

但し、各成分はi, j, k, ...の順, N<sub>i</sub>は陽イオン分率, α<sub>ij</sub>はi-j間の相互作用エネルギー(cal)である。計算は(2)式のFe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>平衡, および(3)式の鉄の酸化反応に関する平衡測定値を基にして, FeOを含む二元系および三元系スラゲについて, 相互作用エネルギーα<sub>ij</sub>を求め, これらの値をTaylor and ChipmanらのFeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO 4元系スラゲに適用して, (1)式の適応性を確かめた。

III 結果 本モデルの適応性および相互作用エネルギーの決定に用いた基本反応式は次の2式である。



(1)式, (2)式, (3)式の間係を, FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>二元系, FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>三元系, FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO三元系, およびFeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO 4元系スラゲに適用して計算したところ, FeOが極端に高い範囲を除けば, 本モデルがよく満足され, 相互作用エネルギーとして次の値が得られた。α<sub>12</sub>(FeO~Fe<sub>0.5</sub>) = -4460 (Lumsdenの値), α<sub>13</sub>(FeO~SiO<sub>2</sub>) = -10,100, α<sub>14</sub>(FeO~CaO) = -12,000, α<sub>23</sub>(Fe<sub>0.5</sub>~SiO<sub>2</sub>) = 3,800, α<sub>24</sub>(Fe<sub>0.5</sub>~CaO) = -27,400, α<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>~CaO) = -65,000 cal.

これらの結果より, 製鋼反応の基本スラゲであるFeO-SiO<sub>2</sub>-CaO系では, N<sub>FeO</sub> < 0.9の広い範囲で本モデルが適合するものと考えられ, スラゲーメタル間の酸素の分配は次式で示される。



$$\Delta G^\circ = 30592 - 13.83T, \log K (= a_O / a_{FeO}) = -6687/T + 3.023 \dots (5)$$

$$RT \ln \gamma_{FeO} = -4460 N_{Fe_{0.5}}^2 - 10100 N_{SiO_2}^2 - 12000 N_{CaO}^2 - 10760 N_{Fe_{0.5}} N_{SiO_2} + 10940 N_{FeO} N_{CaO} + 42900 N_{SiO_2} N_{CaO} \dots \dots \dots (6)$$

この関係を図1に示した。上式はこれまでの測定誤差よりみて, 溶鉄中酸素量を±10%以上の精度で計算できるものと考えられる。

文献 1. J. Lumsden: Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part 1. (1959) P165, Interscience Publishers.

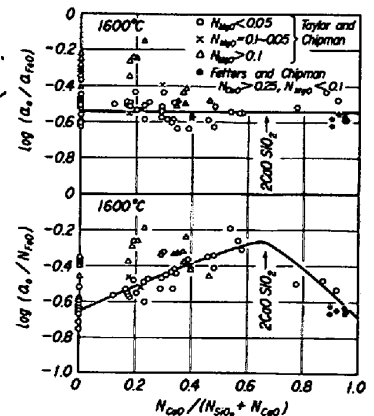


図1. スラゲーメタル間の酸素の分配平衡