

## 論 文

UDC 669.046.58 : 541.27 : 546.722-31

SiO<sub>2</sub>-MgO-FeO 三元系における FeO の活量測定と  
シリカの結合状態について\*

坂輪 光弘\*\* · S. G. WHITEWAY\*\*\* · C. R. MASSON\*\*\*

Activities of FeO in the Ternary System SiO<sub>2</sub>-MgO-FeO and  
Constitution of SiO<sub>2</sub>

Mitsuhiro SAKAWA, S. G. WHITEWAY, and C. R. MASSON

## Synopsis:

Activities of FeO in the ternary system MgO-SiO<sub>2</sub>-FeO are measured by means of the levitation method in an induction furnace.

Activities of MgO in the binary system MgO-SiO<sub>2</sub> are calculated from the activities of FeO in this ternary system MgO-SiO<sub>2</sub>-FeO.

Theoretical expressions derived for molecular size distributions in multichain polymers (polymer theory) are applied to this binary system MgO-SiO<sub>2</sub>, and the theoretical curve from the polymer theory fits the calculated values of activities of MgO in the system MgO-SiO<sub>2</sub> when the equilibrium constant of the polymer theory ( $K_{11}$ ) is 0.01.

Application of the polymer theory to the ternary system MgO-SiO<sub>2</sub>-FeO seems to be possible with several assumptions.

## 1. 緒 言

MO-SiO<sub>2</sub> (MO は塩基性酸化物) 型溶融酸化物の融体の研究は古くは融点の測定から始まり、近年この融体の構造を明らかにしようという試みまで数多く行なわれてきた<sup>1)~3)</sup>。

そのなかで MASSON ら<sup>4)5)</sup>は成分の熱力学的性質を各種陰イオンの生成と結びつけて、Polymer theory を提出した。

著者らはまだ試みられていない MgO-FeO-SiO<sub>2</sub> 3 元系の FeO の活量測定を行ない、その測定値から MgO-SiO<sub>2</sub> 2 元系の MgO の活量を求めて、この 2 元系への Polymer theory の適用を試みた。さらに Polymer theory が 3 元系に用いることができるかどうか考察した。

## 2. Polymer theory について

SiO<sub>2</sub>-MO 2 元系において、溶融状態では M<sup>2+</sup>, O<sup>2-</sup>

とシリカ陰イオンのみが存在するとし、次の 3 つの仮定をおく。

(1) シリカ陰イオンはリングまたは網目状構造はとらえないとする。

(2) 同じ 2 元系内では、(Si-O<sup>-</sup>) が縮合して (Si-O<sup>o</sup>-Si) となる確率は常に一定である。すなわちどのように大きく縮合したシリカ陰イオンもその一端の (Si-O<sup>-</sup>) が縮合する時の確率は (Si-O<sup>-</sup>) 1 個が (Si-O<sup>o</sup>-Si) となる確率と同じである。

(3) MO の活量は M<sup>2+</sup> イオン分率と O<sup>2-</sup> イオン分率の積で表わせるとする。

$$a_{MO} = N_{M^{2+}} \cdot N_{O^{2-}}$$

そこで溶融状態では次のイオンが浴中に存在している。

陽イオン : M<sup>2+</sup>

陰イオン : O<sup>2-</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>6-</sup>, ... Si<sub>x</sub>O<sub>3x+1</sub><sup>2(x+1)-</sup>.....

今 (Si-O<sup>-</sup>) を単位として、2Si-O<sup>-</sup> = (Si-O-Si) + O<sup>2-</sup>

\* 昭和 49 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 50 年 6 月 30 日受付 (Received June 30, 1975)

\*\* 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博 (Fundamental Research Laboratories Nippon Steel Corp. 211 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki)

\*\*\* カナダ・N.R.C. Dr. (Atlantic Regional Laboratory, National Research Council of Canada, Halifax, Nova Scotia)

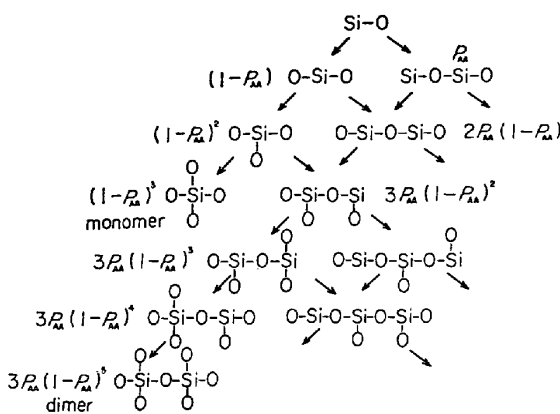
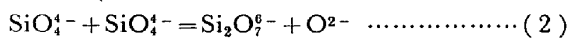


Fig. 1. Derivation of molecular size distribution for polymers derived from the Si-O. P<sub>AA</sub> is the probability that any group selected at random from the uncommitted groups will be an Si-O group.

の縮合する確率を P<sub>AA</sub> とすると Fig. 1 のごとく各シリカ陰イオンのイオン分率は P<sub>AA</sub> の関数で表わせる。すなわち Si<sub>x</sub>O<sub>3x+1</sub><sup>2x+1-</sup> のイオン分率 (N<sub>x</sub>) は次式で示される。

$$N_x = \frac{(3x)!}{(2x+1)!x!} (P_{AA})^{x-1} \cdot (1-P_{AA})^{2x+1} \cdot (1-N_{O^{2-}}) \dots (1)$$

次に(2)式の反応の平衡定数を K<sub>11</sub> とすると K<sub>11</sub> は(3)式で示される。



$$K_{11} = \frac{N_2 \cdot N_{O^{2-}}}{N_1^2} = \frac{3P_{AA}(1-P_{AA})^6 N_{O^{2-}}}{(1-P_{AA})^6 \cdot (1-N_{O^{2-}})}$$

$$= \frac{3P_{AA}N_{O^{2-}}}{(1-P_{AA})(1-N_{O^{2-}})} \dots (3)$$

ここで N<sub>O<sup>2-</sup></sub> は酸素イオン分率, N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>, ... N<sub>x</sub> はそれぞれ SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>6-</sup>... Si<sub>x</sub>O<sub>3x+1</sub><sup>2x+1-</sup> のイオン分率を表わす。

MO の活量を a<sub>MO</sub> とすると(4)式で表わせる。

$$a_{MO} = N_{M^{2+}} \cdot N_{O^{2-}} = N_{O^{2-}} (\because N_{M^{2+}} \equiv 1) \dots (4)$$

次に SiO<sub>2</sub> のモル分率 (N<sub>SiO<sub>2</sub></sub>) を求めると(5)式が得られる。

$$N_{SiO_2} = \frac{\text{シリカ陰イオンからの SiO}_2}{M^{2+} \text{と結びついた O}^{2-} \text{+シリカ陰イオンからの O}^{2-} \text{と SiO}_2}$$

$$= \frac{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots + xN_x}{N_{O^{2-}} + 3N_1 + 5N_2 + \dots + (2x+1)N_x}$$

$$= \frac{\sum xN_x}{N_{O^{2-}} + \sum (2x+1)N_x}$$

$$= \frac{\sum xN_x / \sum N_x}{1/(1-N_{O^{2-}}) + 2\sum xN_x / \sum N_x} \dots (5)$$

(∵ ∑ N<sub>x</sub> + N<sub>O<sup>2-</sup></sub> = 1)

$$\frac{\sum xN_x}{\sum N_x} = \frac{(\text{Si-O}) \text{ 単位の数}}{\text{シリカ陰イオンの数}} = \bar{x}_n \text{ とする.}$$

今 (Si-O<sup>-</sup>) 単位の総数を N, (Si-O<sup>-</sup>-Si) の O<sup>0</sup> の数を (O<sup>0</sup>) とすると, 酸素の総数は N(4-1)である。(起点の O<sup>-</sup> を除く)

$$P_{AA} = (O^0)/3N$$

$$\therefore (O^0) = 3NP_{AA} \dots (6)$$

また

$$\bar{x}_n = \frac{N}{N - (O^0)} = \frac{1}{1 - 3P_{AA}} \dots (7)$$

(5)式と(7)式から SiO<sub>2</sub> のモル分率がえられる。

$$N_{SiO_2} = \frac{1/(1-3P_{AA})}{1/(1-N_{O^{2-}}) + 2/(1-3P_{AA})}$$

$$= \frac{1/(1-3P_{AA})}{1/(1-a_{MO}) + 2/(1-3P_{AA})}$$

P<sub>AA</sub> を K<sub>11</sub> で表わすと(9)式または(10)式が求まる。

$$N_{SiO_2} = \frac{1}{\frac{1}{1-a_{MO}} + \frac{1}{1 - \frac{3K_{11}(1-a_{MO})}{3a_{MO} + K_{11} - a_{MO}K_{11}}}}$$

$$\frac{1}{N_{SiO_2}} = 2 + \frac{1}{1-a_{MO}} - \frac{3}{1-a_{MO}(1-3/K_{11})} \dots (10)$$

(9)式あるいは(10)式から SiO<sub>2</sub> の濃度と MO の活量が求まっていれば, 平衡定数 K<sub>11</sub> を見いだすことができる。この K<sub>11</sub> から縮合の確率 P<sub>AA</sub> が求まり, 各シリカ陰イオンの生成が計算できる。

### 3. 実 験

MgO-FeO-SiO<sub>2</sub> を含むスラグ成分と金属鉄とを同時に高周波炉中で浮遊熔融させ, 熔融金属 Fe と平衡にあるスラグ成分中の FeO の活量測定を行った。

#### 3.1 試薬およびガス

金属鉄は BISC 社製であり, 酸素以外の不純物は 0.05%, 酸素は 0.097% である。

FeO は金属鉄と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Anachemia Chem.) から調製した。

SiO<sub>2</sub> と MgO は種々の配合の焼結体にして用いた。焼結体は水分を除去してデシケーター中に保存してある SiO<sub>2</sub> (Mallinckrodt) と MgO (BDH chemicals) を混合してダイス中で成型し, 900°C に保つた炉中で 4 hr 保持して調製した。

Ar (Canada Liquid Air Co.) と He (Airco) ガスは 880°C の Ti 炉中を通し精製して用いた。

3.2 装置および実験方法

高周波炉中で浮遊溶解させる装置は DISTIN ら<sup>6)</sup>と同じである。試料の調製は下記のごとく行なつた。まず金属鉄丸棒に 0.2 インチの直径の穴をあけ、そこに SiO<sub>2</sub>-MgO 焼結体と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を秤量してそう入し、テーパのついた金属鉄ストッパーで穴をふさいで試料とした。試料の総重量は約 1.5 g, スラグ成分は約 0.07 g である。

上述のごとく調製した試料を高周波炉中で浮遊溶解させ、高周波炉の出力と Ar, He ガスの比率を変えることによつて所定の温度にまで上昇させた。所定温度に 5 min 間保持した後、金属成分は減圧スポイトで吸収し、スラグ成分は水中に落してクエンチするか、または Mo 線に附着して分離採取した。このようにして得た試料のスラグ成分の組成と金属成分中の酸素を分析、定量して FeO の活量測定用のデータとした。

温度の測定は Fe, Al, Pb の融点で補正した光高温計で行つた。測定温度は金属成分中で行ない、光高温計の目盛誤差は 1900 ± 20°C の範囲であつた。

なおスラグ-金属間の温度差は認められたが、5 min 以上スラグと金属を高周波炉中で保持すると、金属中の酸素濃度が一定となることからスラグ、金属間の平衡を仮定した。

3.3 FeO の活量算出

FeO の活量は金属鉄と平衡にある non-stoichiometric の 'FeO' を標準として算出した。

$$a_{\text{FeO}} (\text{スラグ成分中の 'FeO' の活量}) = \frac{\underline{Q}\text{wt}\%}{(\underline{Q}^\circ\text{wt}\%)}$$

ここで、

$\underline{Q}\text{wt}\%$  : スラグ成分と平衡にある FeO 中の酸素濃度

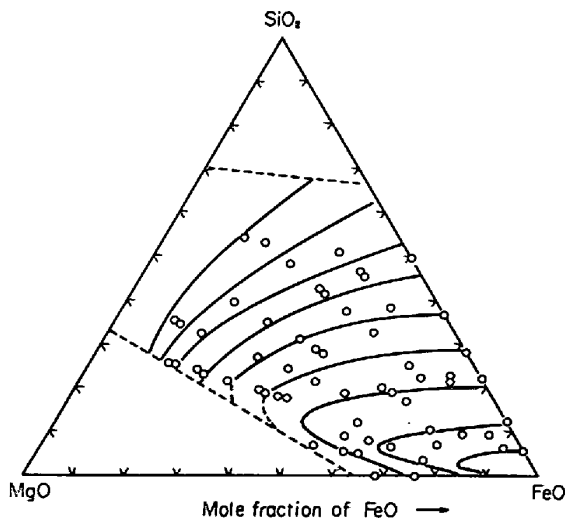


Fig. 2. Isoactivity lines of FeO at 1900°C in the MgO-SiO<sub>2</sub>-FeO system.  
○ : measured points

(wt%)

$\underline{Q}^\circ\text{wt}\%$  : 'FeO' と平衡にある Fe 中の酸素濃度 (wt%)

さらに  $\underline{Q}^\circ\text{wt}\%$  は次式<sup>6)</sup>で示されるとした。

$$\log_{10}(\underline{Q}^\circ\text{wt}\%) = -\frac{6329}{T(^{\circ}\text{K})} + 2.734 \dots \dots (12)$$

以下 'FeO' の活量  $a_{\text{FeO}}$  を  $a_{\text{FeO}}$  と記す。

4. 実験結果

Fig. 2 に FeO-SiO<sub>2</sub>-MgO 3 元系における FeO の活量測定結果を示す。なお MgO 濃度の高い領域は高融点のため測定できなかった。

5. 考察

5.1 MgO-SiO<sub>2</sub> 2 元系の MgO の活量計算と Polymer theory の平衡定数 ( $K_{11}$ )

測定した FeO-SiO<sub>2</sub>-MgO 3 元系における FeO の活量から MgO-SiO<sub>2</sub> 2 元系の MgO の活量を計算するため、はじめに測定できなかった MgO-FeO 2 元系の MgO の高濃度域の FeO の活量を推定した。次にこれら測定値、推定値を使つて MgO-SiO<sub>2</sub> 2 元系の MgO の活量を求めた。そしてこの活量-濃度曲線を満足するような平衡定数 ( $K_{11}$ ) の値を探した。

まず MgO-FeO 2 元系の FeO の活量は DARKEN<sup>7)</sup>の方法により求めた。すなわち金属 2 元系と同じく酸化物 2 元系にも、成分 1 の高濃度、低濃度域において、成分 1 の活量係数の対数は成分 2 のモル分率の 2 乗と直線関係があると仮定した。このようにして求めた FeO の

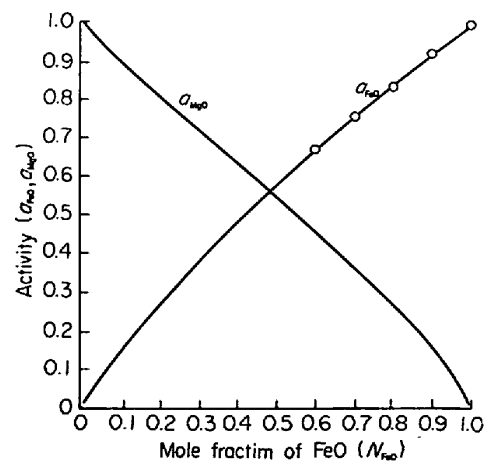


Fig. 3. Activities of FeO and MgO for the system FeO-MgO. The line of  $a_{\text{FeO}}$  is calculated values by the Darken's method<sup>7)</sup>, the line of  $a_{\text{MgO}}$  is calculated values from  $a_{\text{FeO}}$  by the Gibbs-DUHEM equation.  
○ : measured point

活量係数から FeO-MgO 2 元系の FeO の活量を求め、Fig. 3 に FeO の活量と Gibbs-Duhem の式から求めた MgO の活量とを示した。

次に MgO-SiO<sub>2</sub> 2 元系における MgO の活量を求めるため 3 元系における FeO の活量を MgO の活量に変えることを考える。

一般に 3 元系における成分 2 の活量が既知の場合、成分 1 または成分 3 の活量を求める方法は DARKEN<sup>9)</sup>, WAGNER<sup>10)</sup>, SCHUHMAN<sup>11)</sup>などの方法が良く知られている。WAGNER, SCHUHMAN の方法は成分 1-3 の 2 元系の活量が既知であることを必要とする。そこで DARKEN の方法を用いることにした。

今混合による系の自由エネルギー変化 (G) と成分 2 の混合による自由エネルギー変化 ( $\bar{G}_2$ ) の関係は次のように表わせる。

$$G_2 = G + (1 - N_2) (\partial G / \partial N_2)_{N_1/N_3} \dots\dots\dots (13)$$

ここで N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>3</sub> は成分 1, 2, 3 のモル分率。

同じく過剰モル自由エネルギー変化で表わすと (14) 式になる。

$$\bar{F}_2^{xs} = F^{xs} + (1 - N_2) (\partial F^{xs} / \partial N_2)_{N_1/N_3} \dots\dots\dots (14)$$

(14) 式を積分すると (15) 式がえられる。

$$F^{xs} = (1 - N_2) \left[ \int_1^{N_2} \bar{F}_2^{xs} / (1 - N_2)^2 \cdot dN_2 \right]_{N_1/N_3} - N_1 \left[ \int_1^0 \bar{F}_2^{xs} / (1 - N_2)^2 \cdot dN_2 \right]_{N_3=0} - N_3 \left[ \int_1^0 \bar{F}_2^{xs} / (1 - N_2)^2 \cdot dN_2 \right]_{N_1=0} \dots\dots\dots (15)$$

ここで  $\bar{F}_2^{xs} = RT \ln \gamma_2$  ( $\gamma_2$  は成分の活量係数)

(15) 式の右辺の積分を行なうため、 $\ln \gamma_{FeO} / (1 - N_{FeO})$  と  $N_{FeO}$  の関係が次式で示されると仮定した。

$$\ln \gamma_{FeO} / (1 - N_{FeO})^2 = A + BN_{FeO} + CN_{FeO}^2 + DN_{FeO}^3 + EN_{FeO}^4 + FN_{FeO}^5 + GN_{FeO}^6 \dots\dots\dots (16)$$

ここで A, B...G は定数

$N_{FeO} / N_{SiO_2}$  の比が種々に変わっても いずれも最大誤差 3.6% で (16) 式で表わされることがわかった。得られた MgO-SiO<sub>2</sub> 2 元系における過剰モル自由エネルギー変化を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 の結果から MgO-SiO<sub>2</sub> 2 元系における MgO の活量を計算した。

Fig. 5 は上述のように計算した MgO の活量とそれを

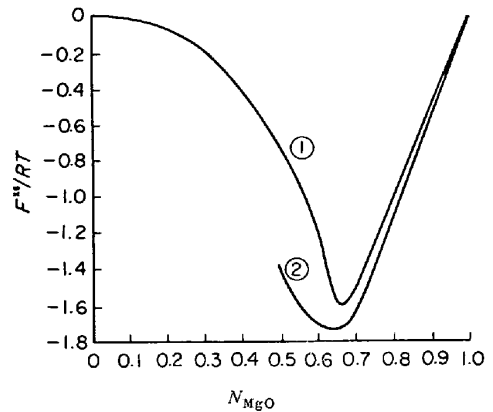


Fig. 4. Excess free energy chart for the system MgO-SiO<sub>2</sub>①, compared with the system CaO-SiO<sub>2</sub>②.

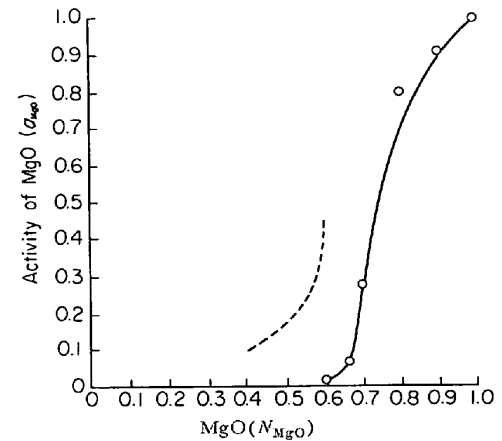


Fig. 5. Activity of MgO plotted against mole fraction of MgO-SiO<sub>2</sub> at 1900°C.  $\circ$  from excess molar free energies of mixing (Fig. 4). The line is calculated from equation (10) with  $K_{11}=0.01$  The broken line is after J. F. ELLIOTT<sup>12)</sup> (1600°C)

満足する Polymer theory からの理論曲線とを示した。Fig. 5 から Polymer theory の平衡定数 ( $K_{11}$ ) の値は 0.01 がこの系の活量曲線と一致する。

Fig. 6 に  $K_{11}=0.01$  の時のシリカ陰イオンの分布を計算して示した。

Table 1 に従来求められている SiO<sub>2</sub> を含む 2 元系酸化物の平衡定数 ( $K_{11}$ ) の値と今回得られた SiO<sub>2</sub>-MgO 2 元系の値とを示した。

Table 1. Comparison of  $K_{11}$  for various binary systems SiO<sub>2</sub>-Mo.

Oxide	CaO <sup>3)</sup>	MgO*	PbO <sup>3)</sup>	MnO <sup>3)</sup>	FeO <sup>3)</sup>			CaO <sup>3)</sup>	NiO <sup>3)</sup>
温度 (°C)	1 600	1 900	1 000	1 600	1 300	1 600	1 900	1 450	1 700
$K_{11}$	0.0016	0.01	0.196	0.25	0.70	1.0	1.35	2.6	46

\*This work

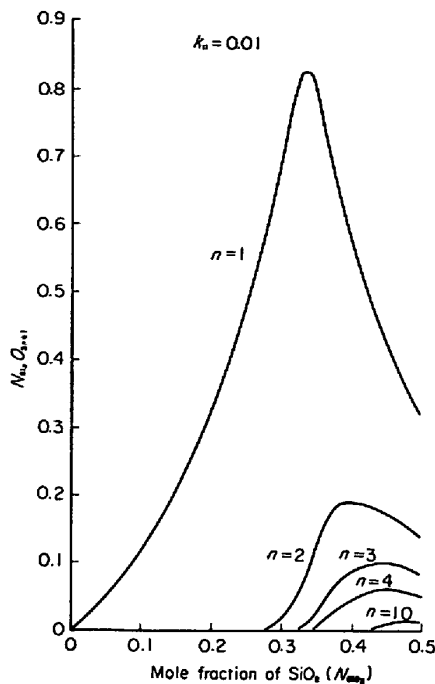


Fig. 6. Ion fractions of  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$  and  $\text{Si}_{10}\text{O}_{31}^{22-}$  plotted against mole fraction of silica for the system  $\text{MgO-SiO}_2$ .

Table 1 から  $\text{MgO-SiO}_2$  系は  $\text{CaO-SiO}_2$  系に次いで  $\text{SiO}_4^{4-}$  が安定に存在する系であると思われる。

5-2 Polymer theory の 3 元系への適用

Polymer theory は前述のごとく次の 2 つのステップから成り立っている。

(1) シリカ陰イオンの分布を表わすこと。すなわち  $\text{SiO}_4^{4-} + \text{SiO}_4^{4-} = \text{Si}_2\text{O}_7^{6-} + \text{O}^{2-}$  の平衡があるとして、この平衡定数を  $K_{11}$  とおき、この値によつて陰イオンの分布の程度を表わす。

(2) この  $K_{11}$  の値を実測できる値と対応させて求める。2 元系の場合カチオンのランダム混合を仮定して活量と  $K_{11}$  の関係を求めた。

しかし 3 元系の場合 MASSON<sup>3)</sup> は次の 2 つのことが問題となることを指摘している。

(イ) シリカ陰イオン分布の変化 (3 元系内は 1 つの  $K_{11}$  では表わせない。)

(ロ) 1 つのカチオンがシリカ陰イオンと選択的に結びつき、カチオン間のランダム混合がなくなる。

そこで 3 元系の場合カチオンのランダム混合を仮定できないので、2 元系の場合のように  $K_{11}$  と活量をストレートに結びつけることができない。

以上を勘案して  $\text{FeO-MgO-SiO}_2$  3 元系の場合次の 3 つの仮定をおいた。

(1)  $\text{MgO}$  と  $\text{FeO}$  のモル比が一定の系内では  $K_{11}$

は一定である。

(2)  $\text{Mg}^{2+}$  の方が  $\text{Fe}^{2+}$  より強くシリカ陰イオンと結びつき、カチオン間のランダム混合はない。その結果 2 元系でカチオンのランダム混合を仮定した  $K_{11}$  の値と 3 元系での  $K_{11}$  では意味が異なる。

(3)  $\text{MgO}$  と  $\text{FeO}$  のモル比が一定の系内では  $\text{FeO}$  の活量は次式で表わされるとした。

$$a_{\text{FeO}} = \gamma \cdot N_{\text{Fe}^{2+}}^* \cdot N_{\text{O}^{2-}} \dots \dots \dots (17)$$

ここで  $\gamma$  は  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Mg}^{2+}$  の相互作用係数 (ここでは  $\text{FeO-MgO}$  2 元系における  $\text{FeO}$  と  $\text{MgO}$  のそのモル比での活量係数を用いた。)

$$N_{\text{Fe}^{2+}}^* =$$

$$\frac{\text{シリカ陰イオンと結びついていない } \text{Fe}^{2+} \text{ の数}}{\text{シリカ陰イオンと結びついていない } \text{Fe}^{2+} \text{ と } \text{Mg}^{2+} \text{ の数}}$$

今  $\text{FeO-MgO-SiO}_2$  3 元系における  $\text{MgO}$  と  $\text{FeO}$  のモル比を一定にして  $\text{SiO}_2$  の濃度を変化させると  $\text{FeO}$  の活量は  $\text{SiO}_2$  濃度の増加と共に増加し、その後減少していく。すなわち  $\text{SiO}_2$  の濃度の低い領域では  $\text{FeO}$  の活量は  $\text{FeO}$  の濃度減少にもかかわらず増加している。そこでこの領域では上述の仮定 (2) のようにシリカ陰イオンが  $\text{Fe}^{2+}$  イオンよりも  $\text{Mg}^{2+}$  イオンと強く結びつき、その結果見掛け上  $\text{Fe}^{2+}$  イオンが増加するとした。一方さらに  $\text{SiO}_2$  の濃度が高くなるとシリカ陰イオンが増し  $\text{Mg}^{2+}$  イオンはすべてシリカ陰イオンと結びついていると考え、 $N_{\text{Fe}^{2+}}^* = 1$ 、またフリーの  $\text{Mg}^{2+}$  イオンもないので  $\gamma = 1$ 、故に  $a_{\text{FeO}} = N_{\text{O}^{2-}}$  が成り立つとした。

すなわち  $\text{SiO}_2$  の低濃度域ではシリカ陰イオンが非常に少ないと考え、 $N_{\text{O}^{2-}} = 1$  とし、 $a_{\text{FeO}} = \gamma \cdot N_{\text{Fe}^{2+}}^*$  が成り立つとし、 $\text{SiO}_2$  高濃度域では  $a_{\text{FeO}} = N_{\text{O}^{2-}}$  とおけるとした。

次に  $\text{SiO}_2$  低濃度域の  $N_{\text{Fe}^{2+}}^*$  を求めてみる。今  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ ,  $\dots$ ,  $\text{Si}_x\text{O}_{3x+1}^{2x+1-}$  の陰イオン分率をそれぞれ  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $\dots$ ,  $N_x$  とし、これらが  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Mg}^{2+}$  のうち  $\text{Fe}^{2+}$  イオンと結びつく割合を  $y$  とする。

$$(\text{シリカ陰イオンと結びついていない } \text{Fe}^{2+} \text{ のイオン分率}) = N_{\text{FeO}} - (2y N_1 + 3y N_2 + \dots + (x+1)y N_x) = N_{\text{FeO}} - y \sum (x+1) N_x \dots \dots \dots (18)$$

$$N_{\text{SiO}_2} = N_1 + 2N_2 + \dots + xN_x = \sum xN_x \dots \dots \dots (19)$$

$$(19) \text{式と } (7) \text{式を用いると } (18) \text{式は次のようになる。} \\ N_{\text{FeO}} - y (\sum xN_x + \sum N_x) = N_{\text{FeO}} - y [N_{\text{SiO}_2} + (1 - 3P_{\text{AA}}) N_{\text{SiO}_2}] \dots \dots \dots (20)$$

同じようにして  $\text{Mg}^{2+}$  についても求められる。

$$(\text{シリカ陰イオンと結びついていない } \text{Mg}^{2+} \text{ のイオン分率}) = N_{\text{MgO}} - [2(1-y) N_1 + 3(1-y) N_2 + \dots + (x$$

$$+1)(1-y)N_x = N_{MgO} - (1-y)[N_{SiO_2} + (1-3P_{AA})N_{SiO_2}]$$

$$N_{SiO_2}] \dots \dots \dots (21)$$

故に

$$N_{Fe^{2+}}^* = \frac{N_{FeO} - y[N_{SiO_2} + (1-3P_{AA})N_{SiO_2}]}{N_{FeO} + N_{MgO} - N_{SiO_2} - (1-3P_{AA})N_{SiO_2}} \dots (22)$$

$N_{FeO}/N_{MgO} = C$  とすると,

$$N_{Fe^{2+}}^* = \frac{[C/(1+C)] \cdot (1-N_{SiO_2}) - y[N_{SiO_2} + (1-3P_{AA})N_{SiO_2}]}{1-2N_{SiO_2} - (1-3P_{AA})N_{SiO_2}} \dots \dots \dots (23)$$

次に  $y$  については現在のところ十分な関数型までは解らないが,  $Mg^{2+}$  の方が  $Fe^{2+}$  よりシリカ陰イオンと結びつきやすいと仮定したことから次のように  $MgO-SiO_2$  系の  $K_{11}$  と  $FeO-SiO_2$  系の  $K_{11}$  の逆比例関係を仮定した。

$$\frac{y}{1-y} = \frac{MgO-SiO_2 \text{ 二元系における } K_{11} \text{ の値}}{FeO-SiO_2 \text{ 二元系における } K_{11} \text{ の値}} \dots \dots \dots (24)$$

(23) と (24) 式を用いれば  $FeO-SiO_2-MgO$  3 元系における  $SiO_2$  低濃度域の  $FeO$  の活量が計算できる。

Fig. 7 は上述の方法で求めた計算値と測定結果を比較したものである。

しかし陰イオンと結びついている  $Fe^{2+}$  イオンあるいは  $Mg^{2+}$  イオンの実際上の意味,  $y$  の求め方,  $\gamma$  の意味などいくつかの問題は残されている。

## 5. 結 論

$FeO-MgO-SiO_2$  3 元系における  $FeO$  の活量を高周波炉中での浮遊溶融法で求め, 次のことを明らかにした。

(1)  $MgO-FeO$  2 元系における  $MgO$  の活量を 3 元系における  $FeO$  の活量から計算した。そしてこの活量-濃度曲線は Polymer theory の平衡定数 ( $K_{11}$ ) を 0.01 とおいた理論曲線とよく一致した。

(2) 3 元系への Polymer theory の適用を考察し, その可能性のあることを示した。

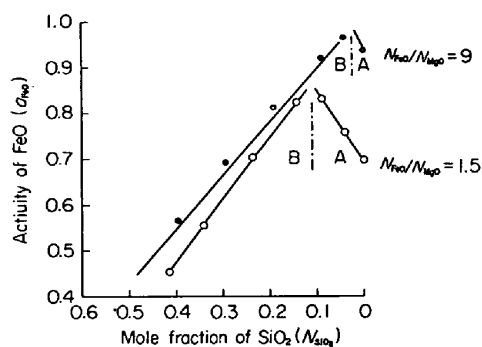


Fig. 7. Application of the polymer theory to the ternary system  $MgO-SiO_2-FeO$ .

In the A regions lines correspond to  $a_{FeO} = \gamma \cdot N_{Fe^{2+}}^*$  in the B regions lines correspond to  $a_{FeO} = N_{O^{2-}}$  ○●: measured points

## 謝 辞

スラグ成分の分析および鉄中の酸素の分析は Mr. G. CAINES と Mr. J. UHER の助力を得ました。

## 文 献

- 1) 総説として  
横川敏雄: 日本金属学会報, 13(1974), p. 3
- 2) たとえば R. G. WARD: The Physical Chemistry of Iron and Steel Making(1962) Edward-Arnold Ltd.
- 3) C. R. MASSON: JISI, 210(1972), p. 89
- 4) S. G. WHITWAY, I. B. SMITH, and C. R. MASSON: Can. J. Chem., 48(1970), p. 33
- 5) C. R. MASSON, I. B. SMITH, and S. G. WHITEWAY: Can. J. Chem., 48(1970), p. 1456
- 6) P. A. DISTIN, S. G. WHITEWAY, and C. R. MASSON: Can. Met. Q., 10(1971), p. 13
- 7) L. S. DARKEN: Trans. AIME, 239(1967), p. 80
- 8) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: Physical Chemistry of Metals, (1963), p. 340 Mac Graw-Hill Co.
- 9) L. S. DARKEN: J. Am. Chem. Soc., 72(1950), p. 2909
- 10) 松下幸雄, 他: 冶金物理化学(1970), p. 68 [丸善]
- 11) R. SCHÜHMANN: Acta Met., 3(1955), p. 219
- 12) J. F. ELLIOTT, et al.: Thermochemistry for Steelmaking, 2(1963), p. 575 [Addison-Wesley]