

論 文

UDC 669.046.58 : 536.7 : 541.127

固体鉄飽和 Fe_tO-P₂O₅ 系スラグの熱力学*

萬 谷 志 郎**・渡 部 忠 男***

Thermodynamics of Fe_tO-P₂O₅ Slags Saturated with Solid Iron

Shiro BAN-YA and Tadao WATANABE

Synopsis:

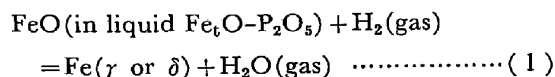
As a first step in a study of the physical chemistry of dephosphorization in steelmaking process, equilibrium measurements were made of hydrogen-steam mixtures of simple Fe_tO-P₂O₅ slags in equilibrium with solid iron in the temperature range from 1 200 to 1 450°C. Activities of Fe_tO and P₂O₅ in the slags were determined from the data. Activity of Fe_tO negatively deviated from Raoult's law and its of P₂O₅ showed positive deviation from Henry's law. The ferrous and ferric concentrations of slags, expressed as Fe⁺²/Fe⁺³, were decreased by the addition of P₂O₅.

The iso-activity lines in FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ slags at 1 600°C were calculated by applying the regular solution model of Lumsden to the experimental data.

1. 結 言

製鋼過程における脱りん反応は、脱炭、脱硫と並んで重要な基礎反応であり、これまで多くの研究¹⁾がなされてきた。しかし、それらの多くはメタル-スラグ間のりんの分配について経験的な分配率を応用したものであり、脱りん反応を十分理解するためには、スラグ中の各成分の活量に関する知識が必要である。本研究はりん酸塩スラグ中各成分の活量測定を目的として、Fe(solid)-(phosphate slag) - {H₂/H₂O} 間の化学平衡を測定してスラグ中酸化鉄の活量 a_{FeO} を求め、これより熱力学的関係式を用いて各成分の活量を求めようとするものであり、今回はその第1報として Fe_tO-P₂O₅ 2元系の結果について報告する。

固体鉄と平衡する溶融 Fe_tO-P₂O₅ 系スラグと H₂/H₂O 間の平衡関係は次の(1)式で示される。



$$K = (P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})/a_{\text{Fe}_t\text{O}} \dots\dots\dots (2)$$

すなわち、固体の純鉄るつぽを使用して Fe_tO-P₂O₅ 系スラグを溶解し、一定混合比の H₂/H₂O 混合ガス下で十分に平衡に達せしめ、その後試料を急冷してスラグの組成分析を行なう。(2)式における平衡定数 K の値が分つていれば、測定結果よりスラグ中の酸化鉄の活量 a_{Fe_tO} を求めることができ、(P₂O₅) の活量は Gibbs-

Duhem の式より計算することができる。

本研究はこの原理に基づき、測定温度 1 200~1 450°C、(wt% P₂O₅) = 0~31、P_{H₂O}/P_{H₂} = 0.60~0.88 の測定範囲で実験を行ったものである。

2. 実 験 方 法

2.1 実験装置

実験装置はこれまで H₂/H₂O 平衡測定²⁾で使用されてきたものとほとんど同様である。

水素流量 (230~240 ml/min) とアルゴン流量 (200 ml/min) は毛管流量計で調節する。H₂/H₂O 混合ガスの混合比は、希望温度に制御した恒温水槽中に浸漬した水蒸気飽和器中に水素を通すことによつて得られる。H₂/H₂O 混合比は予備実験で検討したところ、恒温水槽温度 70~80°C、水素流量 300 ml/min 以下の範囲では、既報³⁾の純水飽和蒸気圧値に比較して、±1% 以内の誤差範囲で一致した飽和蒸気圧値の得られることを確認した。

試料溶解用加熱炉としてはモリブデン電気抵抗炉を使用し、PID自動温度制御装置を用いて、測定中の実験温度は ±2°C の範囲で一定に保つことができた。

反応管の概略を Fig. 1 に示す。反応管にはアルミ管 (50×42×1 000 mm, Degussit AL23) を使用し、その下部には溶解試料急冷用の水冷式銅管を連結している。平衡測定中は両者の管の間はアルミニウム箔で仕切

* 昭和 49 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 2 月 21 日受付 (Received Feb. 21, 1977)
 ** 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aoba Aramakiyaza Sendai 980)
 *** 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd)

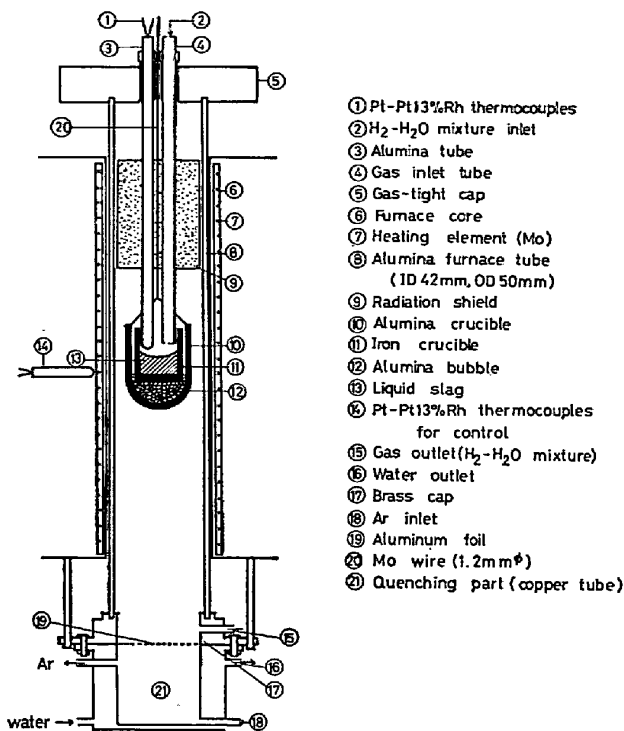


Fig. 1. Arrangement of apparatus.

られている。Fe₂O₃-P₂O₅ 系スラグを装入した鉄るつぼはアルミナ製保護るつぼ (30×24×35 mm, SSA-H) に入れてモリブデン線に吊し、反応管内均熱帯の所定の位置に設置する。H₂/H₂O 混合ガスは反応管上部の銅製キャップより挿入したアルミナ管を通して溶解試料表面近くに導入した。この状態で反応管中央部に ±2°C の範囲内で 6 cm 程度の均熱帯が得られた。

温度測定は 2 対の Pt-Pt 13% Rh 熱電対を用いて行つた。1 対の熱電対はモリブデン電気抵抗炉の側部より挿入して温度制御用とし、PID 自動温度制御装置に連結した。他方の熱電対は反応管上部より溶解るつぼ近くに挿入して実験温度の測定に使用した。実験温度の測定は精密級 20mV 直流電位差計 (島津 PD-20) により行ない、熱電対の起電力は wire bridge 法により金およびパラジウムを用いて補正した。

2.2 使用するつぼおよび溶解試料の調製

溶解用るつぼは電解鉄を原料として深絞りまたは切削加工により作製した 2 種のものを使用した。深絞りるつぼの大きさは 21×17×14 mm でありその化学組成は [%C]=0.005, [%Si]=0.007, [%Mn]=0.02 である。切削加工るつぼは旋盤加工により 21×15×20 mm に加工したもので、その化学組成は [%C]=0.004, [%Si]=0.007, [%Mn]=0.01 である。(P₂O₅) 含有量の高いスラグを溶解する場合には、主として厚肉の后者のるつぼを使用した。

1 回の溶解試料は 3.5~4.0 g であり、実験室で作製したウスタイト (マグネタイト飽和に近い組成) とフェロりん酸 (3FeO·P₂O₅) を適宜に配合して使用した。ウスタイトは電解鉄粉 (純度 99.9% 以上) を空气中で完全に酸化してヘマタイトを作り、これと電解鉄粉を FeO の組成になるよう配合し、アルゴン気流中で 800°C に加熱して作製した。フェロりん酸は上記のように作製したウスタイトに特級りん酸第 2 アンモニウム塩 ((NH₄)₂HPO₄) を 3FeO·P₂O₅ の組成になるよう配合し、アルゴン気流中で 750°C に加熱して作製した。

2.3 実験操作

実験温度に炉温を升温し、反応管上部より反応管内にアルゴンを流した状態で、反応管下部より試料を入れたアルミナ製保護るつぼをモリブデン線に吊して装入する。その後、アルゴンを流した状態で試料を反応管内の所定の位置まで吊り上げる。試料の吊り上げ操作中は最初の 10 min はアルゴンを流し、その後は Ar-H₂-H₂O 混合ガスに切り換え、約 25 min 程度で均熱帯の所定の位置に装置する。反応管内の温度が実験温度に十分安定してから、約 9 h そのままの状態を保持する。平衡到達後は試料を急速に下部の急冷用水冷式管中に下げる。試料はアルミニウム箔を破り、アルゴン雰囲気中に保たれた水冷式銅管中で急冷される。

2.4 試料の化学分析

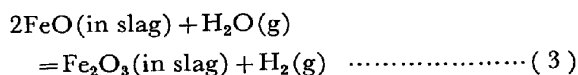
急冷した純鉄るつぼはその外周面を清浄にした後、試料粉砕器内で衝撃を加えて凝固試料を取り出し、粉砕して分析試料とする。固体鉄で飽和した熔融ウスタイト中では Fe²⁺/Fe³⁺ の平衡、3Fe²⁺ ⇌ Fe(s) + 2Fe³⁺ の反応により金属鉄が生成する。したがって、スラグ中に混入した微細な金属鉄粒を除去するため、試料粉砕後に磁選処理を行つた。化学分析は Fe²⁺、全 Fe、および P₂O₅ について行つた。Fe²⁺ と全鉄はデフェニールアミンを指示薬とした重クロム酸カリウム滴定法、りんは硫酸ヒドラジン還元モリブデン青吸光度法によつた。これらの分析結果は (FeO), (Fe₂O₃), (P₂O₅) として整理したが、上記 3 成分の和は 100±0.5% の範囲に入り、分析値の再現性は良好であつた。

3. 平衡到達時間と凝固試料の X 線回折

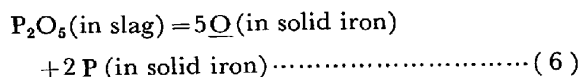
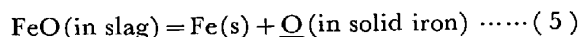
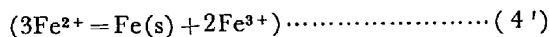
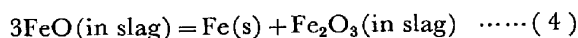
3.1 平衡関係

本研究において目的としている主反応は、既述の (1) 式であるが、熔融酸化鉄中には常に Fe³⁺ イオンが存在し、Fe³⁺/Fe²⁺ およびスラグ-メタル間には、次の平衡関係が同時に成立している。

ガス-スラグ間反応



スラグ-メタル間反応



すなわち、Fe-O 2 元系平衡状態図からも分かるように固体鉄で飽和した溶融酸化鉄は化学量論的な FeO ではなく、FeO と Fe₂O₃ の混合した均一溶体である。Fe³⁺/Fe²⁺ の間には(3)式および(4)式で示した平衡関係がある。したがって、本系は厳密には FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ 3 元系スラグであるが、Fe₂O₃ の含有量は(10wt% Fe₂O₃) 以下であるので、X_{Fe_tO} = X_{FeO} + X_{Fe₂O₃} として Fe_tO-P₂O₅ 擬 2 元系としても取り扱うことができる。

また、固体鉄中には(5)式、(6)式に示す反応によって酸素およびりんが固溶する。固体鉄の酸素溶解度は極めて低く、本研究では(5)式は無視することができる。(6)式による固体鉄へのりんの固溶限度は TRÖMEL と SCHWERDTFEGER⁴⁾の研究による状態図を利用して推定することができる。Fig. 2 に TRÖMEL と SCHWERDTFEGER⁴⁾による固体鉄で飽和した Fe_tO-P₂O₅ 系平衡状態図を示す。図中 a~b はウスタイトの液相線、c~d は平衡する固体鉄中にりんが溶解して固体鉄が溶融し始めるスラグ組成を示している。したがって、本研究の実験組成範囲は a~b と c~d の曲線に囲まれた範囲に限定される。また、Fig. 2 と Fe-P 平衡状態図⁵⁾より固体鉄へのりんの固溶濃度を推定すると、本研究の範囲では最大 [2wt%P] であり、大部分の測定では [1wt%P] 以下である。本研究においては固体鉄坩堝へ溶解した平衡りん濃度を正確に測定することができなかつたので固体鉄は純粋な鉄を仮定して a_{Fe} = 1 として以下の計算を行った。

3.2 平衡到達時間

実験に先き立ち平衡到達時間について検討した。その結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 の結果は溶解温度 1400 °C、P_{H₂O}/P_{H₂} = 0.845、水素流量 230 ml/min にて、予想される平衡濃度よりかなり (P₂O₅) 配合量の高い組成より出発した場合である。Fig. 3 の結果によれば、溶解時間 7~8 h 以後では、(FeO)、(T.Fe)、(P₂O₅) とほぼ一定値になり平衡に達しているものと考えられる。したがって、本研究では溶解時間を 9 h として以後の測定を行った。また、ウスタイトを含むスラグを鉄坩堝で溶解すると、他の研究者によつても報告されているように、スラグが坩堝内壁を伝つて這い出る現象があ

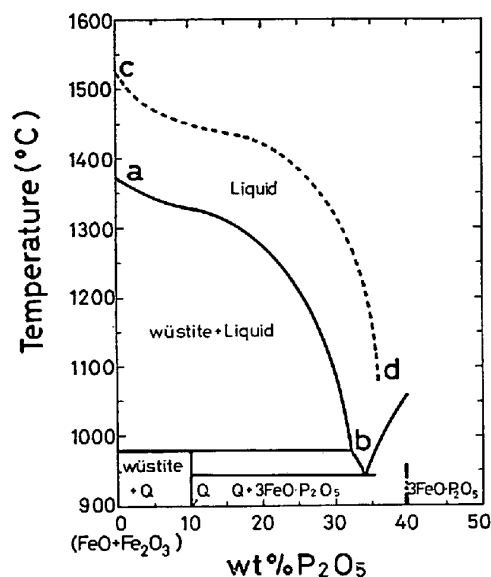


Fig. 2. Phase diagram of Fe_tO-P₂O₅ system saturated with solid iron (after TRÖMEL and SCHWERDTFEGER).

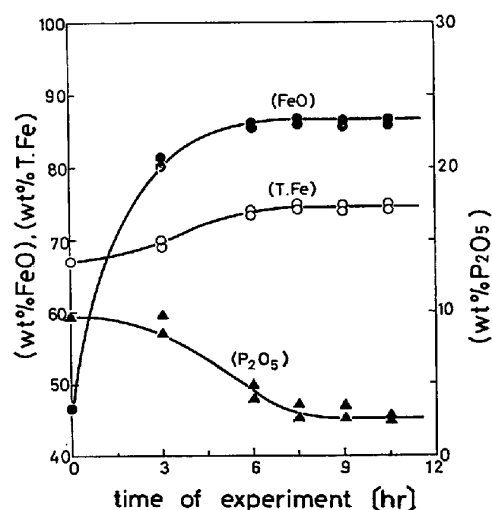


Fig. 3. Approach to equilibrium: P_{H₂O}/P_{H₂} = 0.845, flow rate of H₂ = 230 ml/min, temperature = 1400 °C.

る。この現象は溶解温度の高い程、ウスタイト含有量の高い程顕著である。この困難を防ぐため二、三の工夫を試みたが完全な防止はできず、したがって、長時間にわたる実験は困難であつた。

3.3 凝固試料のX線回折

固体鉄で飽和した Fe_tO-P₂O₅ 系状態図においては、TRÖMEL と SCHWERDTFEGER⁴⁾の研究によると、Fig. 2 に示すように (10wt% P₂O₅) に不明相Qが存在する。これを確かめるため、X線ディフラクトメータ(島津自記X線分析装置、GX-3形)により凝固試料のX線回折を行った。X線回折用試料は、平衡測定後の急冷試料の一

部を取り-100メッシュに粉砕して使用した。また、酸化物系の急冷試料ではしばしば準安定相の析出することがあるので、急冷試料を更に900°Cにて4~100h焼鈍した試料についてもX線回折を行つた。焼鈍試料は、-100メッシュに粉砕した急冷試料を鉄坩堝中に入れ、さらに石英製真空カプセル中に封入して900°Cに所定時間加熱した後に急冷して使用した。これらの結果をTable 1およびTable 2に示す。Table 1中第1項は使用した $Fe_4O-P_2O_5$ スラグ中の(P_2O_5)のwt%を、第2項はTRÖMELとSCHWERDTFEGER⁴⁾の状態図より予想される安定相を、第3項および第4項は急冷試料と900°C焼鈍試料のX線回折結果を示す。これらのX線回折結果から、凝固試料は組成により、W、P、P'、およびPQの4相よりなつていることが確認された。これらの結果をASTMカードに照合すると、Wはウスタイト、Pは $3FeO \cdot P_2O_5$ に完全に一致するが、P'およびPQ相はASTMカードに見当らない不明相である。不明相P'およびPQのX線回折像および回折強度をTable 2に示す。P'相はASTMカードの $3FeO \cdot P_2O_5$ における $d=3.42$ 、 $I/I_1=90$ 線が消失している以外では $3FeO \cdot P_2O_5$ に極めて似た回折像を示すことより、 $3FeO \cdot P_2O_5$ の格子の歪んだもので本質的には $3FeO \cdot P_2O_5$ と同じ物質ではないかと考えられる。PQ相は急冷した試料では希に、900°C焼鈍した試料では明瞭に現れ、化学組成(33wt% P_2O_5)の附近で極めて顕著に現れることより、 $4FeO \cdot P_2O_5$ (33.06wt% P_2O_5)ではないかと推定される。また、TRÖMELとSCHWERDTFEGER⁴⁾らが示すように(10wt% P_2O_5)の組成附近では不明相Qに相当する不明の回折像は本研究の凝固試料では全く

Table 1. X-ray analysis of mixed phases in solidified $Fe_4O-P_2O_5$ slag.

(wt% P_2O_5)	After phase diagram	Quenched sample	Annealing sample	Annealing time (h)
2.6	W+Q	W	W+(P')	4
6.6	W+Q	W+(P)	W+(PQ)	100
8.9	W+Q	W+(P)	W+PQ+(P')	4
11.9	Q+P	W+P	W+P'+(PQ)	100
16.1	Q+P	W+P	W+PQ	4
20.9	Q+P	W+P	W+PQ	4
26.4	Q+P	W+P +(PQ)	W+PQ	4
31.6	Q+P	W+P +(PQ)	W+PQ	4
36.0	Q+P	P	P+(PQ)	4
39.1	Q+P	P	P	100

W: Wustite, Q: unknown phase in phase diagram
 P: $3FeO \cdot P_2O_5$, P': unknown phase ($3FeO \cdot P_2O_5$?)
 PQ: unknown phase ($4FeO \cdot P_2O_5$?)
 (): weak in intensity; annealing temp. 900°C
 33.06 wt% P_2O_5 in $4FeO \cdot P_2O_5$
 39.70 wt% P_2O_5 in $4FeO \cdot P_2O_5$

Table 2. X-ray diffraction patterns of unknown phases in $Fe_4O-P_2O_5$ slag.

P'		PQ	
d (Å)	I/I ₁	d (Å)	I/I ₁
4.30	18	3.26	21
3.23	13	3.16	12
3.10	24	2.93	16
2.98	49	2.79	23
2.91	50	2.73	46
2.85	100	2.62	36
2.70	61	2.59	100
2.54	17	2.51	62
2.25	14	2.46	33
2.01	16	2.42	25
1.86	22	2.23	16
1.83	17	2.18	58
1.68	13	2.12	32
1.63	16	2.04	22
1.56	13	1.65	18
		1.53	25
		1.49	16

Rad. CoK α , $\lambda=1.7902$, Filter Fe, I/I₁ visual (intensity)

認められなかつた。

これらの結果より、 $Fe_4O-P_2O_5$ 系にはTRÖMELとSCHWERDTFEGER⁴⁾らの示す不明相Qは存在せず、共晶温度ではウスタイトと $3FeO \cdot P_2O_5$ が析出し、900°C以下の温度における安定相は化学組成によりウスタイト、 $4FeO \cdot P_2O_5$ 、および $3FeO \cdot P_2O_5$ ではないかと考えられる。なお、Fig. 2におけるウスタイトの液相線a~bは、後述する活量測定の結果からも大体正しいものと推測される。

4. 実験結果

4.1 平衡定数

既述の方法により、1200、1300、1350、1400、1425および1450°Cの各温度につき測定した結果をTable 3に示す。

本研究における平衡関係は(1)式および(2)式に示したように、一定温度においては、 P_{H_2O}/P_{H_2} の値が決まればスラグ中の酸化鉄の活量 a_{Fe_2O} は一定の値を示す。すなわち、スラグ中のりん酸の平衡濃度 $X_{P_2O_5}$ (モル分率)は P_{H_2O}/P_{H_2} の関数になる。Fig. 4に $\log(P_{H_2O}/P_{H_2})$ とスラグ中の平衡りん酸濃度の関係を図示した。これより、スラグ中の平衡りん酸濃度は一定 P_{H_2O}/P_{H_2} の下では温度の低下とともに増加する。また、一定温度の下での平衡りん酸濃度は P_{H_2O}/P_{H_2} の低下とともに直線的に増加し、 $X_{P_2O_5}=0.12$ (21wt% P_2O_5)以上ではその増加の割合が減少していくことが分る。図中点線の部分は固体ウスタイトの範囲であり、実線部分の実測値より内挿して求めた。

Table 3. Experimental results.

Run No.	P _{H₂O} /P _{H₂}	Slag Composition			Temperature (°C)
		FeO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	P ₂ O ₅ (%)	
1.8	0.818	85.27	12.70	2.03	1 450
1.10	0.808	85.88	10.75	3.29	1 450
1.1	0.795	87.58	9.32	2.85	1 450
1.2	0.791	85.38	11.05	3.21	1 450
1.4	0.783	84.24	10.24	5.21	1 450
1.7	0.779	83.93	10.24	4.62	1 450
2.7	0.823	85.47	11.04	3.36	1 425
2.1	0.819	85.94	10.16	3.81	1 425
2.2	0.793	83.00	9.64	7.35	1 425
2.3	0.786	81.39	7.90	10.59	1 425
2.4	0.767	81.90	8.13	10.10	1 425
2.5	0.736	77.03	6.86	15.89	1 425
2.6	0.725	77.30	6.60	16.10	1 425
3.1	0.864	86.50	10.80	2.60	1 400
3.2	0.856	86.30	10.84	2.91	1 400
3.3	0.854	86.04	10.91	2.97	1 400
3.4	0.852	85.22	10.48	4.40	1 400
3.5	0.846	85.51	10.53	4.27	1 400
3.6	0.828	84.87	10.24	4.83	1 400
3.7	0.819	82.01	9.11	8.94	1 400
3.10	0.819	81.67	9.06	9.36	1 400
3.9	0.813	82.47	9.32	8.20	1 400
3.8	0.812	83.77	9.97	6.67	1 400
3.11	0.794	80.67	8.47	10.44	1 400
3.28	0.788	79.77	7.78	12.48	1 400
3.14	0.785	79.89	7.90	12.20	1 400
3.13	0.781	80.31	8.01	11.98	1 400
3.12	0.779	80.54	7.95	11.56	1 400
3.17	0.770	78.07	7.04	14.85	1 400
3.15	0.768	78.35	7.22	14.37	1 400
3.29	0.754	77.32	6.46	16.24	1 400
3.30	0.753	77.54	6.65	16.12	1 400
3.16	0.750	75.32	6.20	18.53	1 400
3.19	0.734	73.82	5.07	20.89	1 400
3.21	0.732	74.78	6.51	18.54	1 400
3.23	0.727	74.09	5.19	20.88	1 400
3.20	0.711	74.35	5.26	20.17	1 400
3.24	0.710	73.15	5.20	21.07	1 400
3.22	0.707	72.39	5.22	22.50	1 400
3.27	0.699	72.12	4.89	23.17	1 400
3.25	0.697	73.13	4.66	21.77	1 400
3.26	0.697	72.64	4.77	22.74	1 400
4.1	0.900	85.20	10.34	4.65	1 350
4.2	0.889	83.71	9.73	6.58	1 350
4.3	0.864	82.76	8.87	8.65	1 350
4.5	0.834	78.68	7.66	13.72	1 350
4.6	0.829	78.96	7.48	13.93	1 350
4.7	0.802	75.82	6.81	17.34	1 350
4.8	0.760	72.72	5.40	21.90	1 350
4.9	0.696	70.19	4.42	24.86	1 350
4.10	0.646	68.69	3.68	27.39	1 350
4.11	0.616	68.17	3.75	27.86	1 350

Fig. 4で各温度における実測値を X_{P₂O₅}→0 へ延長したY軸切片の値は、固体鉄と純粋な溶融ウスタイトが平衡する時の log (P_{H₂O}/P_{H₂}) の値、すなわち、(1)式の平衡定数の値 log K を示している。固体鉄には 1 392°C (1 665°K) に γ⇌δ 変態があり、その標準自由エネルギーの値は熱力学資料⁶⁾によると次式のようなのである。

Table 3. Continued. Experimental results.

Run No.	P _{H₂O} /P _{H₂}	Slag Composition			Temperature (°C)
		FeO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	P ₂ O ₅ (%)	
5.2	0.854	75.29	5.99	18.52	1 300
5.3	0.833	74.80	6.16	18.64	1 300
5.4	0.826	74.84	6.39	18.65	1 300
5.5	0.795	73.34	5.57	21.00	1 300
5.6	0.778	73.73	5.19	21.99	1 300
5.7	0.769	71.58	5.17	23.05	1 300
5.8	0.760	71.90	5.16	22.93	1 300
5.9	0.730	71.30	4.57	24.09	1 300
5.10	0.705	70.30	4.29	25.36	1 300
5.11	0.694	69.86	4.37	25.80	1 300
5.12	0.675	69.41	4.16	26.37	1 300
5.13	0.649	68.07	3.71	27.85	1 300
5.14	0.636	67.65	3.53	28.58	1 300
5.15	0.631	67.31	3.40	29.34	1 300
5.16	0.612	66.90	3.72	29.40	1 300
6.1	0.741	68.69	2.99	27.93	1 200
6.3	0.711	67.43	3.07	28.78	1 200
6.2	0.706	69.06	3.10	27.80	1 200
6.4	0.675	67.28	3.11	29.47	1 200
6.5	0.652	66.44	2.69	30.86	1 200
6.6	0.637	66.16	2.80	30.40	1 200
6.7	0.616	65.70	2.73	31.13	1 200
6.10	0.602	65.88	2.69	31.06	1 200

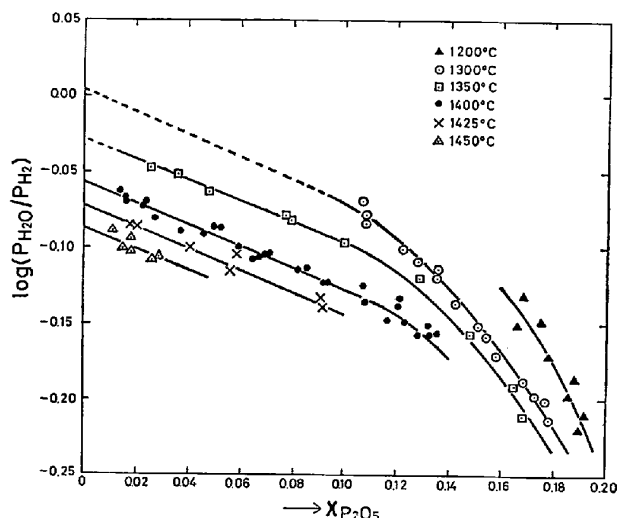
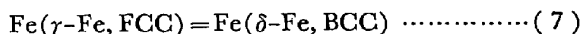
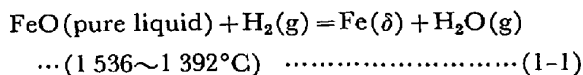


Fig. 4. Gas composition in equilibrium with iron-phosphate slags saturated with solid iron.



ΔG° = 260 - 0.16T (7')

実測値中 1 350°C の値については (7') 式より補正を行ない、δ-Fe と純粋な溶融ウスタイトが平衡する log (P_{H₂O}/P_{H₂}) と絶対温度の逆数の関係を 1 450~1 350°C の範囲で図示すれば Fig. 5 のようである。よい直線関係が得られ、(1)式の平衡定数として次式が得られた。



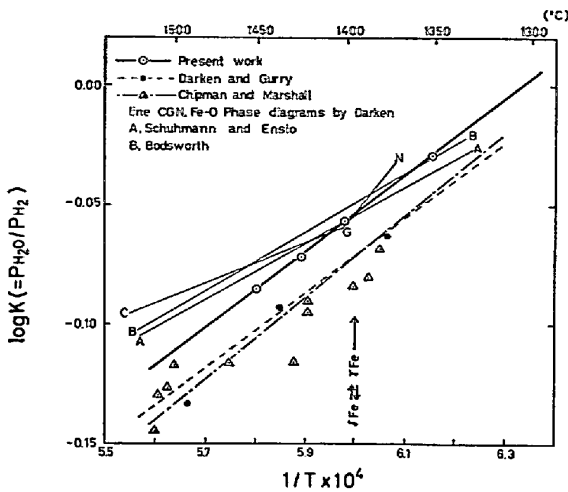
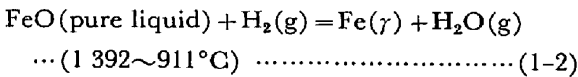


Fig. 5. Temperature function of $\log K(=P_{H_2O}/P_{H_2})$.

$$\left. \begin{aligned} \log K_1(=P_{H_2O}/P_{H_2}) &= 1588/T - 1.007 \\ \Delta G_1^\circ &= -7265 + 4.607T \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2-1)$$



$$\left. \begin{aligned} \log K_2(=P_{H_2O}/P_{H_2}) &= 1645/T - 1.042 \\ \Delta G_2^\circ &= -7525 + 4.767T \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2-2)$$

本系については DARKEN と GURRY⁸⁾をはじめ数人の研究者^{6)~11)}により測定がなされてきたが、比較のためこれらを Fig. 5 中に示した。DARKEN と GURRY⁸⁾の測定は CO/CO₂ 混合ガスとの平衡より測定したものであり、熱力学資料¹²⁾¹³⁾より (1) 式平衡に換算して示した。本研究の結果は比較的最近の報告である SCHUMANN と ENSIO¹⁰⁾ および BODSWORTH¹¹⁾の値とよく一致している。

4.2 Fe³⁺/Fe²⁺ 間の平衡関係

既述のように、本研究におけるスラグは厳密にはFeO-Fe₂O₃-P₂O₅ 3元系スラグであり、FeO と Fe₂O₃ の間には(3)式および(4)式で示した平衡関係がある。この場合、Fe³⁺/Fe²⁺ の値は溶解温度、雰囲気酸素ポテンシャル、および共存酸化物の種類により変化する¹⁴⁾²⁰⁾。

Fig. 6 に $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ とスラグ中りん酸濃度 $X_{P_2O_5}$ との関係を図示した。すなわち、 $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の値は $X_{P_2O_5}$ の増大によりほぼ直線的に減少し、酸性酸化物である P₂O₅ の添加により Fe²⁺ がより安定になることが分かる。また、同一りん酸濃度について温度の影響をみると、溶解温度の高い程 $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の値は小さくなる傾向はあるが、温度の影響は極めて小さく、測定誤差の範囲に入る程度である。これらの結果より、固体鉄飽

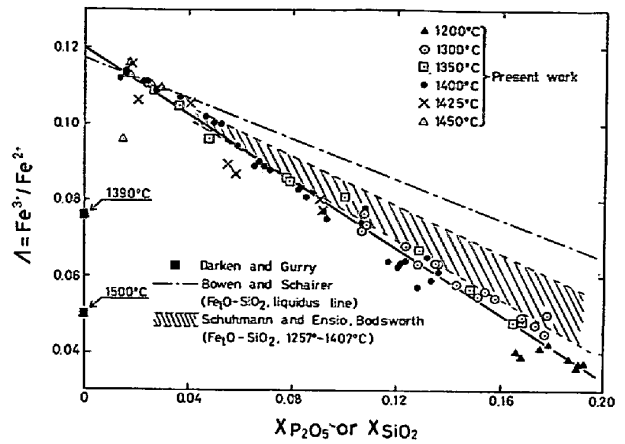


Fig. 6. $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ for iron phosphate slags in equilibrium with solid iron.

和における FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ 3元系スラグ中の $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の値は実験式として次式で示される。

$$A(=Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.120 - 0.438X_{P_2O_5} \dots\dots\dots (8)$$

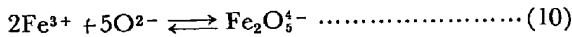
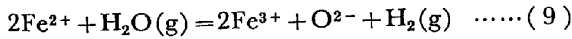
(1200~1450°C).....

同一系に対する他の研究者の測定は見当たらないが、同じ傾向を示す Fe₂O-SiO₂ 系の結果を比較のため Fig. 6 に示した。図中 SCHUMANN と ENSIO¹⁰⁾ および BODSWORTH¹¹⁾の測定は固体鉄飽和における Fe³⁺/Fe²⁺ の値を、BOWEN と SCHAIRER¹⁵⁾ は Fe₂O-SiO₂ 系状態図における液相線上の Fe³⁺/Fe²⁺ を測定した結果である。これより固体鉄飽和における Fe³⁺/Fe²⁺ の値は、同一モル分率で比較すれば、(P₂O₅) の方が (SiO₂) より大きく A の値を低下せしめることが分かる。

また、固体鉄と平衡する純粋な溶融ウスタイト中の (Fe₂O₃) 量として、BOWEN と SCHAIRER¹⁵⁾は 1380±5°C で (11.6wt% Fe₂O₃) を報告しているが、本研究における (wt% P₂O₅)→0 への延長の値は (11.7wt% Fe₂O₃) と極めてよい一致を示している。また、DARKEN と GURRY⁸⁾ らの純粋な溶融ウスタイト中での Fe³⁺/Fe²⁺ の実測値はかなりばらついてはいるが、1390, 1500°C の値を示すと Fig. 6 中■印のようであり、本研究の結果よりかなり低い値である。

一般に $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の値は温度の低いほど、ガス相中の酸素ポテンシャルの高いほど大きい値を示すことが知られている¹⁴⁾²⁰⁾。しかし、本研究のように固体鉄飽和の条件下では、一定温度においてガス相の酸素ポテンシャルとりん酸含有量を自由に变化させることができない。したがって Fig. 6 の結果を同一りん酸含有量で比較する場合には、A の値には酸素ポテンシャルと温度の変化が同時に影響をおよぼしている。また、共存酸化物の影響については、酸性酸化物の添加により A の値は減少す

ることが知られている¹⁴⁾²⁰⁾. すなわち, スラグ相中の Fe³⁺/Fe²⁺ 間の平衡は(3)式, (4)式のように示されるが, 3価の鉄はスラグ中で一部が錯イオンを形成している. 鉄の錯イオンの形態としては種々のものが提案されているが, CHIPMAN と CHANG¹⁶⁾らによる Fe₂O₄²⁻ イオンを仮定すれば, 3価の鉄イオンと Fe₂O₄²⁻ イオンの間には(9)式, (10)式の平衡が成立している.



一般に塩基性酸化物を添加すれば Fe₂O₄²⁻ イオンが安定になるため, 分析値としての Fe³⁺ の含有量が高くなり *A* の値は増大するが, P₂O₅ のような酸性酸化物では逆の理由から *A* の値は減少する.

4.3 酸化鉄とりん酸の活量

熔融ウスタイトには既述のように化学量論的な組成の FeO は存在しない. それゆえ, 酸化鉄の活量の基準としては, 固体鉄と平衡する純粋な熔融ウスタイトをとりこれを 1 とする. また, 既述の理由から本系を Fe_tO-P₂O₅ 擬二元系として取り扱えば, 酸化鉄の活量 *a*_{Fe_tO} は(2)式と(2-1)および(2-2)式の組合せより次式によつて求められる.

$$\log a_{\text{Fe}_t\text{O}} = \log(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}) - 1588/T + 1.007\dots (1536\sim 1392^\circ\text{C}) \quad \dots\dots (11)$$

$$\log a_{\text{Fe}_t\text{O}} = \log(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}) - 1645/T + 1.042\dots (1392\sim 911^\circ\text{C}) \quad \dots\dots (12)$$

上式より求めた酸化鉄の活量 *a*_{Fe_tO} と酸化鉄のモル分率との関係を Fig. 7 に示した. これより熔融ウスタイトの活量 *a*_{Fe_tO} は全領域にわたつてラウールの法則より負偏倚することが分る. また, *a*_{Fe_tO} におよぼす温度の影響は高 (Fe_tO) 濃度範囲では明らかではないが, (P₂O₅) の濃度が高くなると明瞭に現れ, 温度の低いほど *a*_{Fe_tO} の値は低くなる. Fig. 7 中の一点鎖線は TRÖMEL と SCHWERDTFEGGER⁴⁾らの Fe_tO-P₂O₅ 二元系状態図のウスタイト液相線と Fe_{0.975}O に関する熱力学資料¹²⁾¹³⁾より 1400°C について計算した *a*_{Fe_tO} の値であり, 両者の値はほぼ一致している.

次に Fig. 7 における *a*_{Fe_tO} より熔融ウスタイトの活量係数 $\gamma_{\text{Fe}_t\text{O}}$ を求め, $RT \ln \gamma_{\text{Fe}_t\text{O}}$ と *X*_{P₂O₅} の関係を図示すれば Fig. 8 のようである. $RT \ln \gamma_{\text{Fe}_t\text{O}}$ は温度に無関係に *X*_{P₂O₅} の関数として示すことができる.

Fe_tO-P₂O₅ 二元系において熔融ウスタイトの活量が分かれば Gibbs-Duhem の式よりりん酸の活量を求めることができる. この場合, りん酸の活量の基準としては (P₂O₅) の無限希薄溶液すなわちヘンリー基準とした. Gibbs-Duhem の式より第2成分の活量を求める場合,

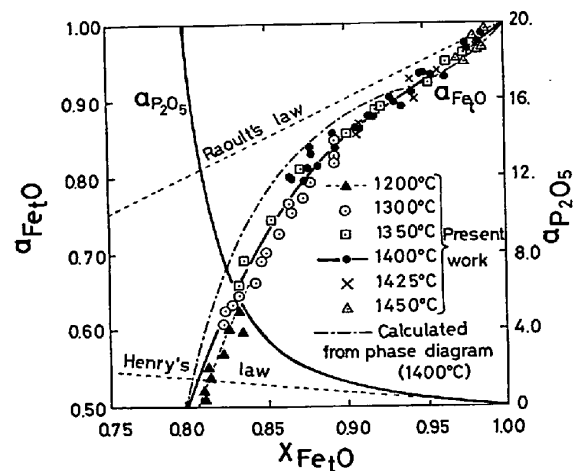


Fig. 7. Activities of iron oxide and phosphorus pentoxide in Fe_tO-P₂O₅ slags.

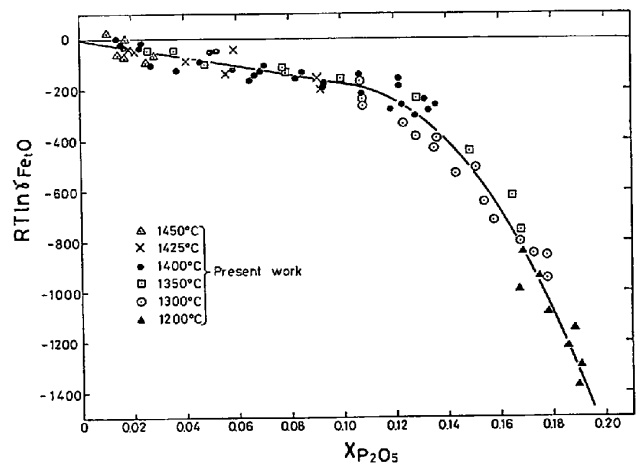


Fig. 8. Activity efficient of iron oxide in Fe_tO-P₂O₅ slags.

第2成分の無限希薄溶液側より積分する方法は従来ほとんど行なわれていない. それは図上積分の第1項が無限大になるため近似による誤差を含み, この誤差が最終積分項まで持ち込まれるからである. それゆえ, 本研究では積分初項の誤差を最小にするため α 関数¹⁷⁾を用いて次式にしたがつて積分した.

$$RT \ln \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5} = -[\alpha_{\text{Fe}_t\text{O}} X_{\text{P}_2\text{O}_5} X_{\text{Fe}_t\text{O}}] \frac{X_{\text{P}_2\text{O}_5} = X_{\text{P}_2\text{O}_5}}{X_{\text{P}_2\text{O}_5} = 0} - \int_{X_{\text{P}_2\text{O}_5} = 0}^{X_{\text{P}_2\text{O}_5} = X_{\text{P}_2\text{O}_5} } \alpha_{\text{Fe}_t\text{O}} dX_{\text{P}_2\text{O}_5} \quad \dots\dots (13)$$

Fig. 9 に Fe_tO-P₂O₅ 擬二元系における $\alpha_{\text{Fe}_t\text{O}}$ を図示した. Fig. 9 の結果に(13)式の関係を利用して算出した *a*_{P₂O₅} の値は積分初項の誤差を考慮しても 5% 誤差以内で信頼性のあるものと考えられる. 1400°C における *a*_{P₂O₅} の計算結果を Fig. 7 に併記した. これより Fe_tO-P₂O₅ 二元系スラグ中りん酸の活量はヘンリーの法則より著しく正偏倚することが分る.

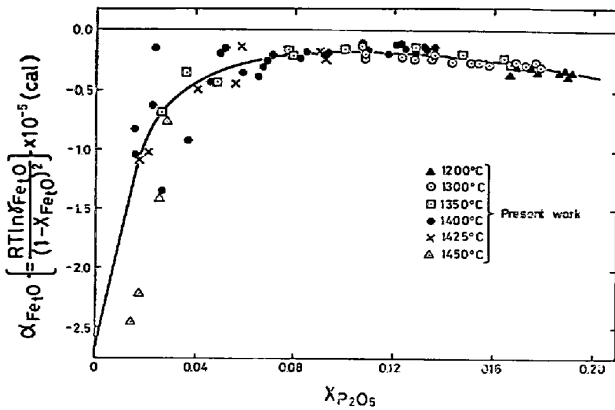


Fig. 9. α_{FeO} function in $FeO-P_2O_5$ slags.

以上の結果を総括して、1400°Cにおける $FeO-P_2O_5$ 2元系スラグにおける α 関数、活量および活量係数をTable 4に示した。

5. 考 察

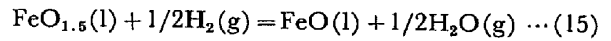
これまでスラグを $FeO-P_2O_5$ 擬2元系として取り扱ってきたが、Fig. 9の結果によれば α_{FeO} は $X_{P_2O_5} = 0.06$ 以上ではほぼ一定値を示し、この範囲では近似的に正規溶液の関係式を利用できることを示している。それゆえ、本測定結果にLUMSDENの正規溶液モデル¹⁸⁾¹⁹⁾を適用して $FeO-Fe_2O_3-P_2O_5$ 3元系として取り扱うことを試みた。LUMSDENの正規溶液¹⁸⁾¹⁹⁾モデルでは、熔融スラグ中ですべての酸化物は陽イオンと単純 O^{2-} イオンに解離しており、各陽イオン間には正視溶液の関係が成立しているとするものである。多元系正規溶液における成分の活量係数は次の一般式で示され、活量係数は濃度の関数として示すことができる。

$$RT \ln \gamma_i = \sum_j \alpha_{ij} N_j^2 + \sum_j \sum_k (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}) N_j N_k \dots \dots \dots (14)$$

ただし、成分の順は $ij k \dots$ の順であり、 α_{ij} は陽イオン間の相互作用エネルギー (cal), N_i は陽イオン分率を示す。

5.1 Fe^{3+}/Fe^{2+} 平衡への応用

ガス相とスラグ中 Fe^{3+}/Fe^{2+} 間の平衡式は(3)式に示したが、これを陽イオン1個当りの反応に置きなおせば(15)式のようなのである。 $FeO-Fe_2O_3-P_2O_5$ 3元系について平衡定数および成分の活量係数を(14)式に従って示せば(15-1)~(15-3)式のようなになる。



$$RT \ln K = RT \ln N_{FeO}/N_{FeO_{1.5}} + RT \ln \gamma_{FeO}/\gamma_{FeO_{1.5}} + 0.5RT \ln P_{H_2O}/P_{H_2} \dots \dots \dots (15-1)$$

$$RT \ln \gamma_{FeO} = \alpha_{12} N_{FeO_{1.5}}^2 + \alpha_{13} N_{PO_{2.5}}^2 + (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23}) N_{FeO_{1.5}} N_{PO_{2.5}} \dots \dots \dots (15-2)$$

$$RT \ln \gamma_{FeO_{1.5}} = \alpha_{12} N_{FeO}^2 + \alpha_{23} N_{PO_{2.5}}^2 + (\alpha_{12} + \alpha_{23} - \alpha_{13}) N_{FeO} N_{PO_{2.5}} \dots \dots \dots (15-3)$$

$$\Delta G^\circ = 317 - 5.77T \dots \dots \dots (15-4)$$

$$\alpha_{12}(Fe^{2+} \sim Fe^{3+}) = -4460 \dots \dots \dots (15-5)$$

上式において α_{12} は $Fe^{2+} \sim Fe^{3+}$, α_{13} は $Fe^{2+} \sim P^{5+}$, α_{23} は $Fe^{3+} \sim P^{5+}$ 間の相互作用エネルギーである。(15-4)および(15-5)式はLUMSDEN¹³⁾により報告された値である。

(15-1)から(15-5)式を組合せ、未知項を左辺に既知項を右辺に移して式を整理すれば次式を得る。

$$\begin{aligned} (\alpha_{23} - \alpha_{13}) N_{PO_{2.5}} &= 4.575T \log N_{FeO}/N_{FeO_{1.5}} \\ &+ 2.288T \log P_{H_2O}/P_{H_2} \\ &+ 4460(N_{FeO} - N_{FeO_{1.5}}) + 317 - 5.77T \\ &= YA \dots \dots \dots (16) \end{aligned}$$

(16)式において右辺は測定値より分かる値でありこれをYAとすれば、正規溶液モデルが成立する場合にはYA

Table 4. Activities of FeO and P_2O_5 in liquid $FeO-P_2O_5$ slag at 1400°C.

$X_{P_2O_5}$	$\alpha_{FeO} \times 10^{-5}$	$\alpha_{P_2O_5} \times 10^{-5}$	1400°C			
			Raoult's law standard		Henry's law standard	
			$\log \gamma_{FeO}$	α_{FeO}	$\log \gamma_{P_2O_5}$	$\alpha_{P_2O_5}$
0.00	-2.70	-2.70	0	1	0	0
0.01	-1.80	-2.02	-0.0024	0.985	0.527	0.034
0.02	-0.90	-1.36	-0.0047	0.969	0.701	0.100
0.04	-0.45	-0.84	-0.0094	0.939	0.860	0.290
0.06	-0.30	-0.63	-0.0141	0.910	0.951	0.535
0.08	-0.23	-0.51	-0.0192	0.880	1.019	0.836
0.10	-0.18	-0.43	-0.0235	0.853	1.062	1.15
0.12	-0.19	-0.39	-0.0357	0.811	1.160	1.74
0.14	-0.22	-0.38	-0.0563	0.755	1.297	2.77
0.16	-0.26	-0.38	-0.0870	0.688	1.470	4.73
0.18	-0.32	-0.40	-0.136	0.600	1.706	9.15
0.20	-0.38	-0.42	-0.199	0.506	1.975	18.9

$$RT \ln \gamma_{FeO} = \alpha_{FeO}(1 - X_{FeO})^2, \quad RT \ln \gamma_{P_2O_5} = \alpha_{P_2O_5}(X_{Fe^{2+}O} - 1)$$

は原点を通る $N_{PO_{2.5}}$ の 1 次式で示される。Fig. 10 に YA と $N_{PO_{2.5}}$ の関係を図示した。測定値には多少のばらつきはあるが、 $N_{PO_{2.5}}=0.14$ 以上ではほぼ直線関係があり、この勾配より次式が得られる。

$$(\alpha_{23}-\alpha_{13})=11\,000\pm 1\,300\text{ cal} \quad (17)$$

$N_{PO_{2.5}} < 0.14$ の範囲で上式の関係が成立しないのは、LUMSDEN も指摘しているように純粋なウスタイトは半導体的な性質をもち完全解離していないためと考えられる。

5.2 鉄の酸化反応への応用

固体鉄の H_2/H_2O 混合ガスによる酸化還元反応は既述の(1)式と同様に次式で示すことができ、これに上述のモデルを応用すれば(18-1)~(18-4)式のようなである。



$$RT \ln K = RT \ln P_{H_2}/P_{H_2O} + RT \ln N_{FeO} + RT \ln \gamma_{FeO} \quad (18-1)$$

$$RT \ln \gamma_{FeO} = \alpha_{12} N_{FeO_{1.5}}^2 + \alpha_{13} N_{PO_{2.5}}^2 + (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23}) N_{FeO_{1.5}} N_{PO_{2.5}} \quad (18-2)$$

$$\Delta G^\circ(\gamma-Fe) = 5\,508 - 3.09T \quad (18-3)$$

$$\Delta G^\circ(\delta-Fe) = 5\,248 - 2.93T \quad (18-4)$$

上式中(18-3)と(18-4)式は LUMSDEN¹⁸⁾ により提出された(18)式の標準自由エネルギーであるが既述の(2-1)および(2-2)式とは標準状態が異なり、化学量論的組成の純溶融 FeO を仮定してそれを標準状態としている。

また(18-2)式右辺第3項の値は $(\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23}) = \alpha_{12}$

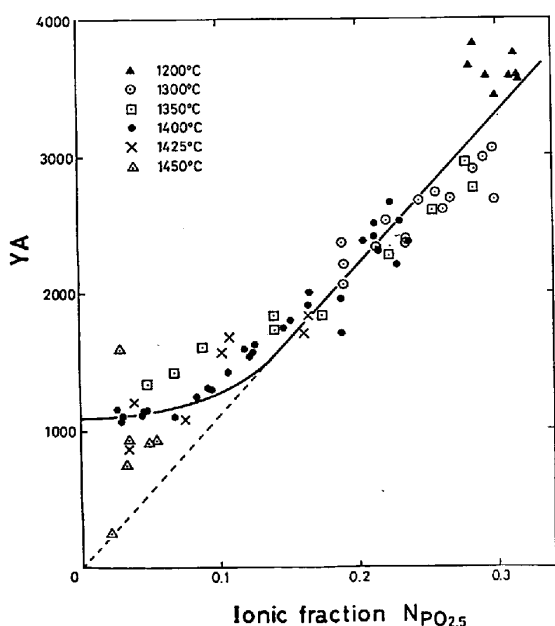


Fig. 10. Application of regular solution model for Fe^{3+}/Fe^{2+} equilibrium in $FeO-Fe_2O_3-P_2O_5$ slags.
 $YA = 4.575T \log(N_{FeO}/N_{FeO_{1.5}}) + 2.288T \log(P_{H_2O}/P_{H_2}) + 4\,460(N_{FeO} - N_{FeO_{1.5}}) + 317 - 5.77T$.

$-(\alpha_{23}-\alpha_{13}) = (-4\,460) - (11\,000) = -15\,460$ である。(18-1) から(18-4) 式を組合せて式を整理すれば次式を得る。

$$\alpha_{13} N_{PO_{2.5}}^2 = 4.575T \log P_{H_2O}/P_{H_2} - 4.575T \log N_{FeO} + 4\,460 N_{FeO_{1.5}}^2 + 15\,460 N_{FeO_{1.5}} N_{PO_{2.5}} - \Delta G^\circ = YB \quad (19)$$

(19)式に従つて YB と $N_{PO_{2.5}}^2$ の関係を図示すれば Fig. 11 のようである。 YB 軸の目盛が大きいので実測値にはかなりのばらつきはあるが、 $N_{PO_{2.5}}^2 > 0.02$ の範囲につき原点を通る直線を仮定すれば α_{13} の値として次式を得る。

$$\alpha_{13}(Fe^{2+} \sim P^{5+}) = -7\,500 \pm 1\,000\text{ cal} \quad (20)$$

(17)式と(20)式より(21)式が得られる。

$$\alpha_{23}(Fe^{3+} \sim P^{5+}) = 3\,500 \pm 1\,600\text{ cal} \quad (21)$$

以上の結果より、 $Fe^{2+} \sim Fe^{3+}$ の間には -4460 cal、 $Fe^{2+} \sim P^{5+}$ 間には -7500 cal の引力が、 $Fe^{3+} \sim P^{5+}$ 間には $+3500$ cal の斥力が働いていることが分かり、これらの値は他の熱力学的な性質と照合しても十分合理性のある値である。

これまでの結果より、 $FeO-Fe_2O_3-P_2O_5$ 3元系における各成分の活量係数は $N_{PO_{2.5}} > 0.14$ の範囲では次式によつて示される。

$$RT \ln \gamma_{FeO} = -4\,460 N_{FeO_{1.5}}^2 - 7\,500 N_{PO_{2.5}}^2 - 15\,460 N_{FeO_{1.5}} N_{PO_{2.5}} \quad (22)$$

$$RT \ln \gamma_{FeO_{1.5}} = -4\,460 N_{FeO}^2 + 3\,500 N_{PO_{2.5}}^2 + 6\,540 N_{FeO} N_{PO_{2.5}} \quad (23)$$

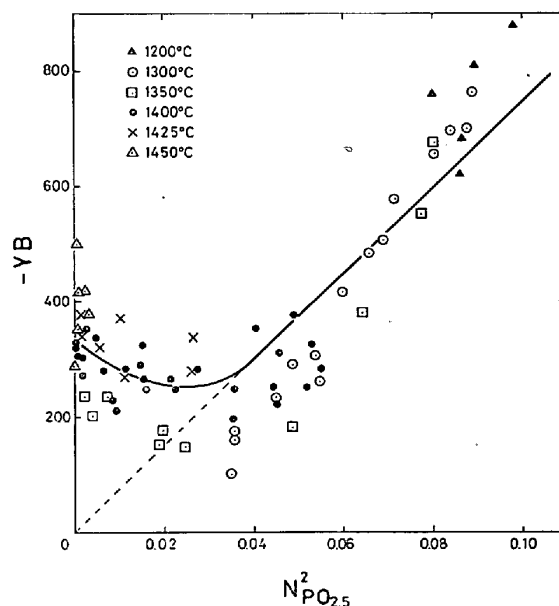


Fig. 11. Application of regular solution model for the oxidation of solid iron.
 $YB = -4.575T \log N_{FeO} + 4.575T \log(P_{H_2O}/P_{H_2}) + 4\,460 N_{FeO_{1.5}}^2 + 15\,460 N_{FeO_{1.5}} N_{PO_{2.5}} - \Delta G^\circ$.

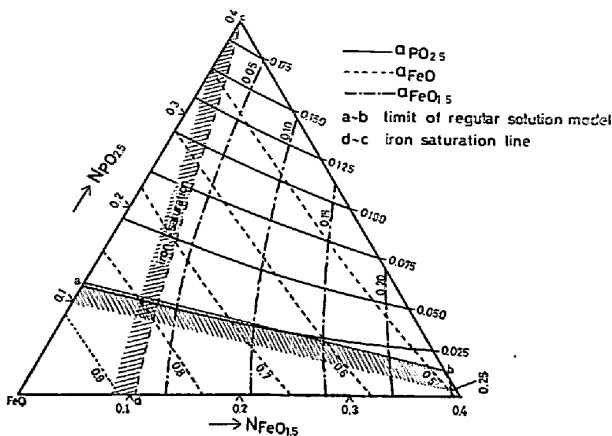


Fig. 12. Iso-activity curves in FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ system at 1600°C.

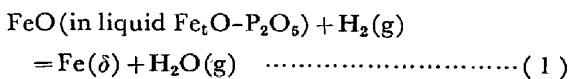
$$RT \ln \gamma_{PO_{2.5}} = -7500N_{FeO}^2 + 3500N_{P_{2O_5}}^2 + 460N_{FeO}N_{P_{2O_5}} \dots (24)$$

上式より FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ 3元系スラグの 1600°C における各成分の等活量線図を示せば Fig. 12 のようである。Fig. 12 中 a ~ b 線は正規溶液モデルが成立する範囲を、c ~ d 線は溶鉄の飽和値を示す線である。なお上式の活量の基準はそれぞれの純粋な液体がとられている。

6. 結 言

固体鉄と平衡する溶融 Fe_tO-P₂O₅ 2元系スラグと H₂/H₂O 混合ガス間の平衡関係を 1200~1450°C の範囲で測定して次の結果を得た。

1. 平衡定数：平衡式および平衡定数として次の結果を得た。



$$\log K_1 (= P_{H_2O}/P_{H_2}) = 1588/T - 1.007 \quad \left. \begin{array}{l} \log K_1 = -7265 + 4.607T \\ \dots \dots \dots (2-1) \end{array} \right\}$$

2. Fe_tO と P₂O₅ の活量：(2-1) 式を基準にして Fe_tO-P₂O₅ 擬2元系スラグ中の a_{Fe_tO} と a_{P₂O₅} を求めた。この結果を Table 4 および Fig. 7 に示す。

3. Fe³⁺/Fe²⁺ 平衡：A=Fe³⁺/Fe²⁺ の値は (P₂O₅) の添加により減少し、実験式として次式が得られた。

$$A (= Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.120 - 0.438X_{P_{2O_5}} \dots (8)$$

4. LUMSDEN モデルの応用：測定結果に LUMSDEN の正規溶液モデルを応用した結果、N_{PO_{2.5}}=0.14~0.36 の範囲ではこのモデルが適合し、相互作用エネルギーとし

て次の結果が得られた。

$$\alpha_{13}(Fe^{2+} \sim P^{5+}) = -7500 \text{ cal} \dots (20)$$

$$\alpha_{23}(Fe^{3+} \sim P^{5+}) = 3500 \text{ cal} \dots (21)$$

終りに当り本研究の遂行に御協力下さいましたトピー工業宮下悟工学士、日本製鋼所佐々木一男工学士、東北大学工学部金属工学科助手丸山信俊工学士、同技官手嶋周吉氏、および同技官小倉勝広氏、X線回折を御指導下さいました同大学工学部金属工学科講師嶋影和宜博士に深く感謝いたします。また本研究につき昭和 48 年度文部省科学研究費一般研究(c)の御援助をいただきましたことを感謝いたします。

文 献

- 1) Electric Furnace Steelmaking, Vol II, AIME, Interscience Publishers (1963)
- 2) 的場幸雄, 桑名 武: 鉄と鋼, 51(1965), p. 163
- 3) International Critical Tables, Vol III, McGraw-Hill, (1928), p. 210
- 4) G. TRÖMEL and K. SCHWERDTFEGER: Arch. Eisenhüttenw., 34(1963), p. 55
- 5) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, N.Y. (1958)
- 6) H. SCHENCK: Phys. Chem. Eisenhüttenproz., 1(1934), p. 292
- 7) 三本木貢治: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, 6 (1950), p. 65
- 8) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: J. Amer. Chem. Soc., 68(1946), p. 798
- 9) J. CHIPMAN and S. MARSHALL: J. Amer. Chem. Soc., 62(1940), p. 299
- 10) R. SCHNEMANN and P. J. ENSIO: Trans. AIME, 191(1951), p. 401
- 11) C. BODSWORTH: JISI, 175 (1959), p. 13
- 12) Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy: Bureau of Mines, Bulletin 584, (1960)
- 13) Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, National Bureau of Standards, Tech. Note 270-1(1965)
- 14) H. LARSON and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 197(1953), p. 1089
- 15) N. L. BOWEN and J. F. SCHAIERER: Amer. J. Sci., 24(1932), p. 177
- 16) J. CHIPMAN and L. C. CHANG: Trans. AIME, 185(1949), p. 191
- 17) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: Physical Chemistry of Metals, (N.Y.) McGraw-Hill (1953)
- 18) J. LUMSDEN: Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part 1, Interscience Publishers (N.Y.), (1961), p. 165
- 19) J. LUMSDEN: Thermodynamics of Molten Salts Mixture, (London), Academic Press, (1966)
- 20) E. T. TURKDOGAN and P. M. BILLS: JISI, 186 (1957), p. 329; 187(1958), p. 143