

論 文

UDC 669.18.046.582 : 541.12

MnO-SiO₂-Al₂O₃-FeO 系スラグと溶鋼との平衡*

藤 澤 敏 治**・坂 尾 弘***

Equilibrium between MnO-SiO₂-Al₂O₃-FeO Slags and Liquid Steel

Toshiharu FUJISAWA and Hiroshi SAKAO

Synopsis:

This study is aimed to obtain the data of the activities of MnO and SiO₂ in MnO-SiO₂-Al₂O₃-FeO slags saturated with Al₂O₃, and of the equilibrium between manganese, silicon and oxygen in liquid steel at 1 550°C.

The results are summarized as follows:

The FeO content in the slag is less than 3 mol%. Both a_{MnO} and a_{SiO_2} change linearly against the ratio of $(N_{\text{MnO}} + N_{\text{FeO}})/N_{\text{SiO}_2}$ in the region of the ratio from 0.5 to 1.3. The activity of SiO₂ in the slag saturated with mullite (3Al₂O₃·2SiO₂) and Al₂O₃ is 0.42, and the activity of MnO in the slag saturated with galaxite (MnO·Al₂O₃) and Al₂O₃ is 0.15 at 1 550°C.

The oxygen content in liquid steel in equilibrium with slags saturated with Al₂O₃ is calculated. It is in good agreement with the results of the previous experimental work of present authors.

The liquidus lines of Al₂O₃, mullite and galaxite in MnO-SiO₂-Al₂O₃ system at 1 550°C are determined, and the iso-activity lines for MnO and SiO₂, which were determined thermochemically in the previous work, correct and represent in the ternary diagram.

1. 結 言

溶鋼の Mn-Si-Al 複合脱酸に関する研究はかなり多く^{1)~4)}, その有効性が認められている。しかしながら, この脱酸生成物すなわち MnO-SiO₂-Al₂O₃-FeO 系スラグ中の各成分の活量に関する研究は, これまでほとんど報告されていない。わずかに, SHARMA & RICHARDSON⁵⁾ がたぐみな方法で MnO-SiO₂-Al₂O₃ 系における 1 650°C の MnO の活量を測定しているにすぎない。

前報⁶⁾において, 著者らは MnO-SiO₂-Al₂O₃ 系の各成分の活量線図を, 熱力学的考察により決定し, この結果にもとづき, 溶鋼と脱酸生成物との平衡関係を考察した。そして, 脱酸時における通常の溶鋼中の Al 濃度のもとでは, 溶鋼中の脱酸元素と平衡する酸素濃度は, $2\text{Al} + 3\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ の反応の平衡で規定される値となり, 脱酸限度の平衡論的要因による改善効果は認められず, Mn-Si-Al 複合脱酸の有効性は, 脱酸生成物が脱酸反応時に融合, 成長に好都合なシリケート組成域を通過することによりかなえられる被除去性の向上によるものであることを示した。

本研究では, Mn, Si および Al を含有する溶鋼と,

MnO-SiO₂-Al₂O₃-FeO 系スラグとの平衡関係を 1 550°C で測定し, 各成分の活量について検討した結果について報告する。

2. 実 験

2.1 試料の作成

2.1.1 鉄合金試料

前報⁶⁾と同様, 電解鉄 (Fe>99.95%) をアルミナるつぼにつめ, 高周波誘導炉を用いて溶解し, Ar-H₂(1:1) の混合ガスで還元したのち, 所定量の Mn, Si, Al を添加して作成する。

2.1.2 合成スラグ

MnO-SiO₂-Al₂O₃ 系合成スラグは, 以下のようにして作成する。MnO₂, 金属 Mn, SiO₂ および Al₂O₃ の粉末混合物のタブレット約 100g をタンマン管 (Al₂O₃>99%) につめる。発熱体として黒鉛るつぼを用い, 高周波誘導炉にて, Ar 気流中で溶解する。約 30 min 間 1 600°C に保持したのち, 炉の電源を切り炉冷する。これを数 mm 径の小片に砕いたものを実験に用いる。

使用した原料は以下のとおりである。

(1) MnO₂: Merck zur Analyse

* 昭和 50 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 11 月 6 日受付 (Received Nov. 6, 1976)

** 名古屋大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

*** 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University)

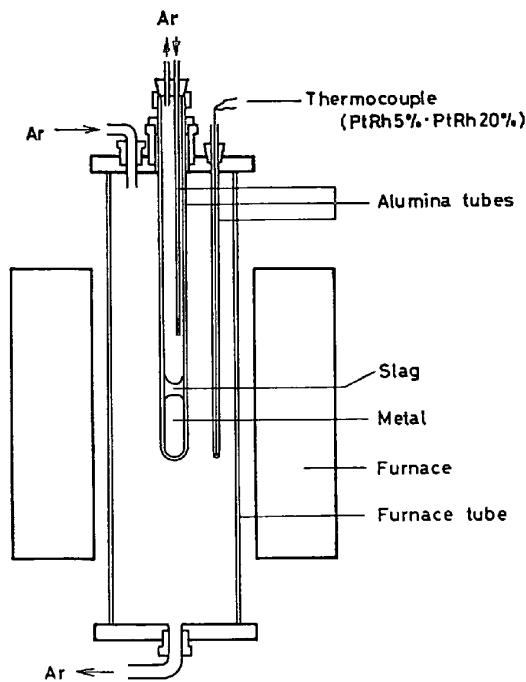


Fig. 1. Experimental apparatus.

(2) 金属 Mn: 電解 Mn (Mn>99.96%) を粉砕したもの

(3) SiO₂: 特級試薬無水珪酸 (SiO₂>99.9%)

(4) Al₂O₃: ガスクロマトグラフィ用アルミナ

合成スラグ組成は, MnO-SiO₂-Al₂O₃ 系状態図における 1550°C の, Al₂O₃, Mullite (3Al₂O₃·2SiO₂), あるいは Galaxite (MnO·Al₂O₃) の液相線上のいくつかの組成を選んだ。

2.2 実験装置

装置は前報⁶⁾と同様であり, PID 方式の自動温度調節装置付き SiC 抵抗炉を用いた。装置の概要を Fig. 1 に示す。反応容器には, 一端封じのアルミナ管 (12φ×17φ×500, Al₂O₃>99%) を用いた。炉の温度調節用に炉壁から発熱体の最高温部直近にまで熱電対 (PtRh5%·PtRh20%) が挿入されており, さらに炉内の試料位置の温度を別の熱電対 (PtRh5%·PtRh20%) により測定することができる。温度分布は, 1550±2°C の均一温度部分の長さが 7cm であり, 測定中の温度の変動は ±1°C 以内であった。

2.3 実験方法

前述のようにして作成した合成スラグ 8g を, アルミナ反応管に入れる。管内を Ar で置換したのち, 1550°C に制御されている炉の均熱帯に反応管を挿入する。スラグが溶融したのち, 合金試料を少量ずつ合計 30g 投入する。投入終了時をもって反応開始時間とする。スラグおよびメタルは一定時間保持し, 平衡に達せしめる。こ

の間, 反応管内には 100cc/min, 炉芯管内には 500cc/min の流速で精製 Ar を流し試料の酸化を防ぎ, また試料の平衡到達を促すため, 30 min 間隔でアルミナ棒によりスラグおよびメタルの攪拌をくりかえす。平衡達成後, 反応管を炉から取り出し水中に入れ試料を急冷する。

得られたスラグ試料については, 全 Fe, MnO, SiO₂ および Al₂O₃ の, メタル試料については, Mn, Si および O の定量をおこなう。全 Fe, Al₂O₃ は EDTA 滴定法⁷⁾, MnO, SiO₂ は重量法⁸⁾による。メタルの分析法は前報⁶⁾と同様である。

なおスラグ中の Fe は非常に低濃度であり, すべて FeO としてあつた。メタル中の Al 濃度は分析限度数 ppm 以下となり, 定量を断念した。

各スラグ成分の定量値の再現性は, それぞれ ±0.7% MnO, ±0.8% SiO₂, ±0.7% Al₂O₃, ±0.06% FeO 以下, メタル中の各成分の定量値の再現性は, ±0.02% Mn, ±0.004% Si, ±4ppm O 以下であつた。

3. 結果および考察

3.1 平衡到達時間

平衡到達時間はつぎのようにして決定した。同一組成の母合金および合成スラグを使用し, 保持時間のみを変えて一連の実験を行なつた。この結果から, メタル中の Mn, Si および O の濃度と保持時間との関係をプロットすると Fig. 2 になる。図によれば, 4 h 以後はほぼ一定のメタル組成となつており, メタルとスラグとの平衡は 4 h でほぼ達せられる。したがって, 以後の実験では反応保持時間をすべて 5 h とした。

3.2 (MnO+FeO)-SiO₂-Al₂O₃ 系における Al₂O₃ の液相線

合成スラグ組成 (初期組成) と, 実験後のスラグ組成

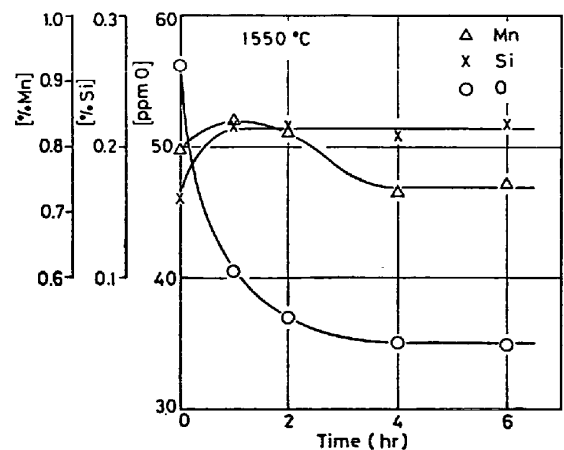


Fig. 2. Change of manganese, silicon and oxygen content in liquid iron alloy.

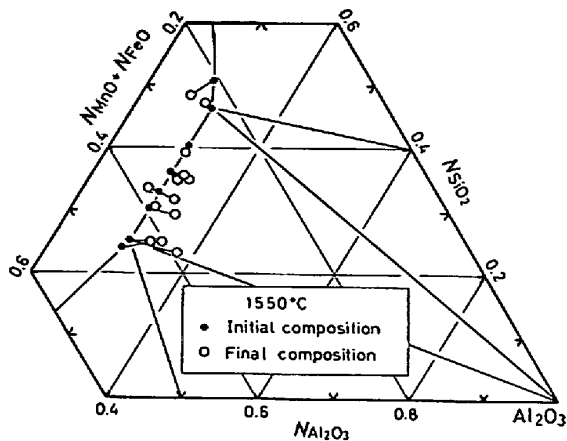


Fig. 3. Chemical composition of slags.

との関係をFig. 3に示す。ここでは、実験後のスラグ中のFeOの濃度は3mol%以下であるので、(MnO+FeO)-SiO₂-Al₂O₃ 擬3成分系として示した。図中の実線は、MnO-SiO₂-Al₂O₃ 系状態図⁹⁾から推定した⁶⁾液相線である。実験後の組成は、図のように初期組成から変化している。しかも、SiO₂濃度が低いスラグほどAl₂O₃高濃度側への移行が顕著である。

MnO-SiO₂-Al₂O₃ 系状態図⁹⁾は、約1300°C以下での測定結果¹⁰⁾と、この3成分系を構成する各2成分系の状態図とから推定されたものであり、実際に本研究の実験温度近傍において測定されたものではない。しかも、これら2成分系、ことにMnO-Al₂O₃系の状態図は、研究者によりかなりの相違がみられる。したがって、この3成分系状態図の液相線が真の位置から多少ずれていることは十分に考えられる。

初期組成をAl₂O₃の液相線上にとつたスラグの場合、(N_{MnO}+N_{FeO})/N_{SiO₂}の比があまり変化していないのに対し、MulliteあるいはGalaxiteの液相線上に初期組成が位置するスラグの場合には、この比がAl₂O₃共存領域の方向へかなり変化している。本実験においては、反応容器にアルミナ管を用いており、平衡に到達すれば当然スラグはAl₂O₃共存組成となる。本研究においてはスラグ中の酸化物相の同定はおこなっていないが、以上のような理由により、スラグの(N_{MnO}+N_{FeO})/N_{SiO₂}比の実験前後の変化からみると、1550°CにおけるAl₂O₃共存域はこの比がおおよそ0.5~1.7の領域に限られるものと考えられる。したがって、この比が1.7以上になればGalaxite共存、逆に0.5以下になればMullite共存の領域となる。

3-3 スラグ成分の活量

Table 1 に平衡達成後のメタル試料の分析結果を示

Table 1. Equilibrium composition of metal specimens.

| No. | %Mn | %Si | ppm O |
|------|------|-------|-------|
| 26-1 | 1.22 | 0.043 | 44 |
| 19-1 | 1.15 | 0.041 | 39 |
| 19-2 | 1.09 | 0.040 | 39 |
| 18-1 | 0.88 | 0.057 | 43 |
| 18-2 | 0.80 | 0.058 | 44 |
| 24-2 | 0.93 | 0.150 | 35 |
| 24-3 | 0.89 | 0.145 | 36 |
| 20-1 | 0.73 | 0.209 | 35 |
| 20-4 | 0.74 | 0.218 | 35 |
| 21-2 | 0.88 | 0.235 | 29 |
| 22-1 | 0.76 | 0.415 | 24 |
| 23-1 | 0.46 | 0.623 | 22 |
| 25-1 | 0.18 | 0.269 | 35 |

す。この結果から、(1)、(2)式にしたがってスラグ中のMnOおよびSiO₂の活量を求めた。

$$\underline{\text{Mn}} + \underline{\text{O}} = \text{MnO} (s) \dots\dots\dots (1)$$

$$\underline{\text{Si}} + 2\underline{\text{O}} = \text{SiO}_2 (s) \dots\dots\dots (2)$$

ここで(s)は活量の標準状態が固体純物質であることを示す。(1)、(2)両式の自由エネルギー値には学振推奨値¹¹⁾を採用し、メタル中の各成分の相互作用助係数としては下記のものを用いた。

$$\begin{aligned} e_{\text{Si}}^{\text{I}} &= 0.375^{11)} & e_{\text{O}}^{\text{I}} &= -0.137^{11)} \\ e_{\text{Mn}}^{\text{I}} &= -0.045^{12)} & e_{\text{Si}}^{\text{II}} &= -0.021^{12)} \\ e_{\text{Mn}}^{\text{II}} &= 0^{11)} & e_{\text{O}}^{\text{II}} &= 0^{11)} \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

Fig. 4およびFig. 5に、MnOおよびSiO₂の活量と

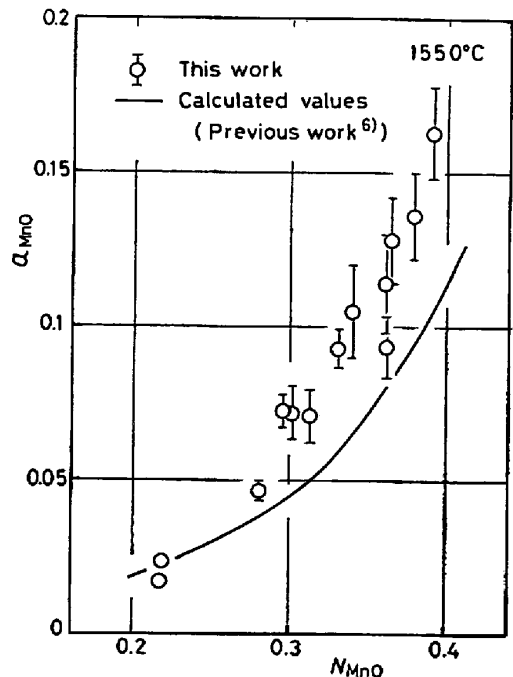


Fig. 4. Activities of MnO, relative to solid, in MnO-SiO₂-Al₂O₃-FeO melts saturated with Al₂O₃ at 1550°C.

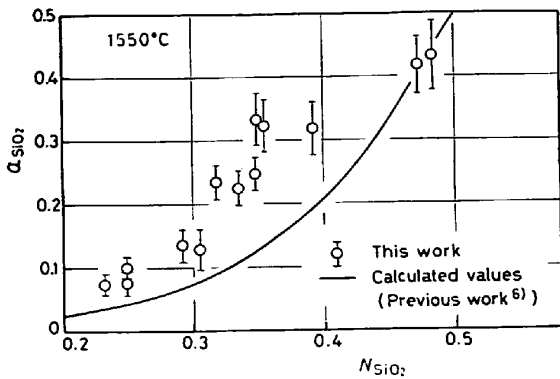


Fig. 5. Activities of SiO₂, relative to solid, in MnO-SiO₂-Al₂O₃-FeO melts saturated with Al₂O₃ at 1550°C.

それぞれのモル分率との関係を示す。図中 \odot で示した誤差範囲は、関係する成分の分析誤差より推定した最大誤差を示す。

著者らは前報⁶⁾において、MnO-SiO₂-Al₂O₃系における SHARMA & RICHARDSON⁵⁾による MnO の活量の測定値から、SCHUHMAN¹³⁾の“Tangent intercept procedure”により、MnO-SiO₂-Al₂O₃系の各成分の等活量線図を求めた。図中の実線は、Al₂O₃液相線上のスラグ組成についてこの結果を示したものである。MnO, SiO₂のいずれの場合にも、測定結果は計算値より高い活量値を示している。しかし、MnO の場合は $a_{\text{MnO}} < 0.15$ という低活量範囲の値であり、計算値の誤差を考慮すれば、測定値との不一致はそれほど重大なものではない。

SiO₂ の場合は、 a_{SiO_2} - N_{SiO_2} の関係を滑らかな曲線で表わすことは困難であり、測定値との不一致の原因を計算値の誤差のみに求めることはできない。つぎにこの原因について考察してみる。

スラグ組成を示した Fig. 3 からわかるように、同一合成スラグを用いた実験が何組もある。これら各組の実験後のスラグ組成は、同図の Al₂O₃ コーナーからひいた直線上によくのる。状態図の原理から明らかなように Al₂O₃ の液相線より右側の組成のスラグは、固体の Al₂O₃ と、これとタイラインでむすばれる液相線上の組成の液体酸化物との 2 相共存の状態をとる。すなわち、図中のスラグ組成は、純粋な液体酸化物の組成を示すものではなく、固体 Al₂O₃ をも合わせた平均組成を示すものとみることができ。同一タイライン上のスラグは、 $(N_{\text{MnO}} + N_{\text{FeO}}) / N_{\text{SiO}_2}$ 比がほぼ同じであるとみることができ、 a_{MnO} および a_{SiO_2} とこの比との関係を調べると、Fig. 6 および Fig. 7 のようになる。これらを、Fig. 4 および Fig. 5 と比較すると、測定値は滑らかな曲線上によくのっていることがわかる。また、 $(N_{\text{MnO}} +$

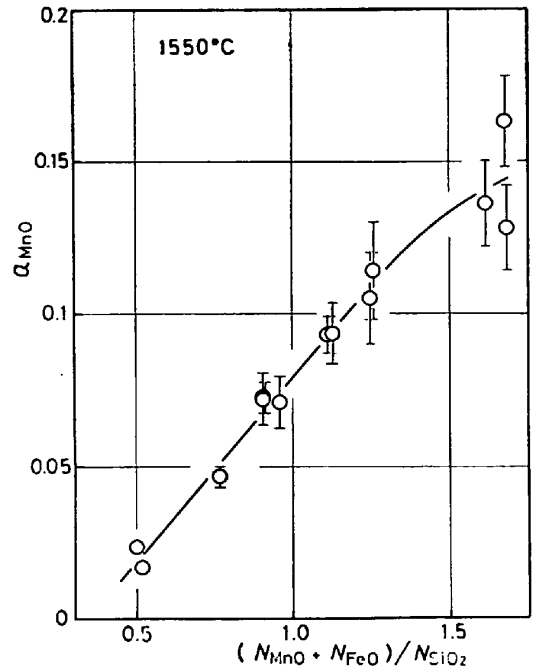


Fig. 6. Relation between activity of MnO and $(N_{\text{MnO}} + N_{\text{FeO}}) / N_{\text{SiO}_2}$ in MnO-SiO₂-Al₂O₃-FeO melt saturated with Al₂O₃.

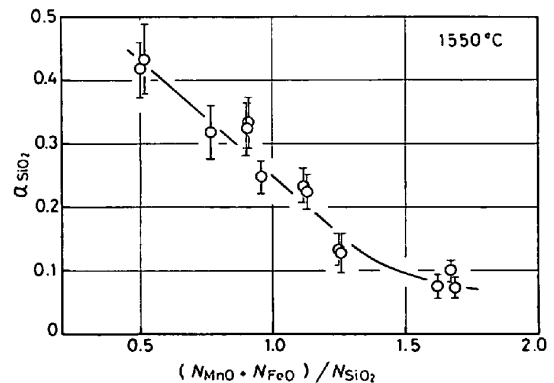
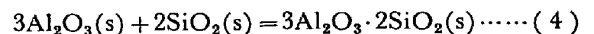


Fig. 7. Relation between activity of SiO₂ and $(N_{\text{MnO}} + N_{\text{FeO}}) / N_{\text{SiO}_2}$ in MnO-SiO₂-Al₂O₃-FeO melt saturated with Al₂O₃.

$N_{\text{FeO}}) / N_{\text{SiO}_2}$ 比が 0.5~1.3 の組成では、 a_{MnO} および a_{SiO_2} はともに 1 次関数的に変化する。なお、本実験のスラグおよびこれに近い組成のスラグについて、急冷法¹⁴⁾による液相線温度の測定を試みたが、試料を最高 20 h 一定温度に保持しても、Al₂O₃ の析出、溶解の傾向を明瞭に判断することはできなかった。

3.4 Mullite および Al₂O₃ が共存するスラグ中の SiO₂ の活量

Mullite および Al₂O₃ が共存する状態におけるスラグ中の SiO₂ の活量は、次式の反応の平衡関係により規定される値となる。



3.2 に述べた理由により、Fig. 3 において SiO₂ 濃度

Table 2. Activity of SiO₂ in liquid oxide saturated with mullite (3Al₂O₃·2SiO₂) and Al₂O₃.

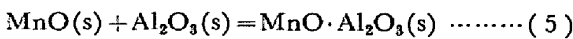
| | a_{SiO_2} | Temperature (°C) | |
|--------------------------------------|--------------------|------------------|--------------------------------------|
| This work | 0.42 | 1 550 | |
| COOPER, KAY & TAYLOR ¹⁵⁾ | 0.419 | 1 550 | |
| REIN & CHIPMAN ¹⁶⁾ | 0.462 | 1 550 | |
| JANAF ¹⁷⁾ | 0.511 | 1 550 | |
| SANBONGI & OHMORI ¹⁸⁾ | ~0.3 | 1 630 | |
| SAKAGAMI et al. ¹⁹⁾ | 0.26 | 1 600 | } Si-deoxidation in alumina crucible |
| KAWAWA & ŌKUBO ¹⁾ | 0.29 | 1 600 | |
| SUZUKI, BAN-YA & FUWA ²⁰⁾ | 0.31 | 1 600 | |
| LINDSKOG & SANDBERG ²¹⁾ | 0.33 | 1 600 | |

が最も高い側のふたつのスラグが、[Mullite-Al₂O₃-液体酸化物]の3相共存組成に相当し(4)式で規定される a_{SiO_2} の値を示すものと考えられる。Mulliteの生成自由エネルギーについては、いくつかの報告があり、これらから求めた 1550°C の a_{SiO_2} と本実験結果とを比較してみる。Table 2にこれらの値を示す。本研究によれば、 $a_{\text{SiO}_2}=0.42$ であり、COOPER, KAY & TAYLOR¹⁵⁾の値に一番近い。

一方、アルミナるつぼを用いたSi脱酸実験において、脱酸剤添加後、鋼浴を長時間一定温度に保持することにより、溶鋼組成から算出された SiO₂ の活量が、1以下にまで低下することが報告されている^{1)19)~21)}。これは、るつぼ材の Al₂O₃ と脱酸生成物との反応により、Mulliteが生成するためであると説明されている。しかし、脱酸平衡より計算した a_{SiO_2} の値 (Table 2) は、Mulliteの生成自由エネルギーから求めた値よりかなり低い。したがって、Mulliteは共存せず、Si脱酸生成物は Al₂O₃ に溶解して Al₂O₃ s.s. として存在しているものと考えられるが、この点に関してはなお今後の検討を要する。

3.5 Galaxite および Al₂O₃ が共存するスラグ中の MnO の活量

前節と同様、Galaxite および Al₂O₃ が共存するスラグ中の MnO の活量は、次式の反応の平衡関係により規定される。



この場合には、やはり 3.2 の理由により Fig. 3において SiO₂ 濃度が1番低い側の3つのスラグが、[Galaxite-Al₂O₃-液体酸化物]の3相共存組成に相当する。これらの結果から、 $a_{\text{MnO}}=0.15$ (1550°C) となる。

Galaxiteの生成自由エネルギーに関する報告はみあたらない。しかし、丸橋²²⁾は FeO-MnO-Al₂O₃ 系スラグの研究において、1560°C のスラグ中の各成分酸化物

の3成分系等活量線図を示しており、この結果のMnO-Al₂O₃ 2成分系上の Galaxite の液相線上の組成における a_{MnO} および $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ から、(5)式の平衡定数が計算できる。ただし、彼は液体純物質を活量の標準状態にとつており、固体基準の活量に換算する必要がある。そこで各物質の溶融熱および融点として彼による値、MnO: 12.7kcal/mol, 1750°C および Al₂O₃: 20kcal/mol, 2030°C を用いて換算すると、Galaxite および Al₂O₃ 共存状態における a_{MnO} は、1560°C で 0.16 となる。これは、本実験結果の 1550°C における 0.15 とよく一致するということができる。

3.6 Al₂O₃ 共存スラグと平衡する溶鋼組成

前報⁶⁾において著者らは、Fe-Mn-Si-Al-O 系鉄合金の溶融温度における溶鋼組成と脱酸生成物相との関係を報告した。温度は 1535°C であり、溶鋼組成は Mn と Si の濃度の和が 1wt% であつた。その結果より、溶鋼中の酸素濃度と脱酸生成物相との関係を示したのが前報⁶⁾の Fig. 11 である。本研究結果を、[%Mn]+[%Si]=1 に換算し、同様に図示する (Fig. 8)。本実験は、Al₂O₃ 共存の条件下でおこなつており、熱力学的な計算結果の、Al₂O₃ 相と液体酸化物相とをへだてる実線と一致すべきである。しかし、測定値はこの曲線よりかなり液体酸化物側に入つたところにあり、[%Mn]/[%Si]比

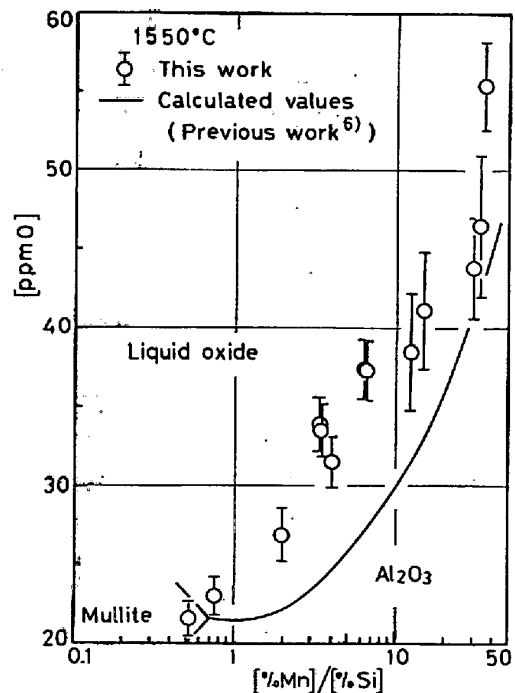


Fig. 8. Compositions of liquid iron alloys in equilibrium with MnO-SiO₂-Al₂O₃-FeO melts saturated with Al₂O₃ at 1550°C. ([%Mn]+[%Si]=1)

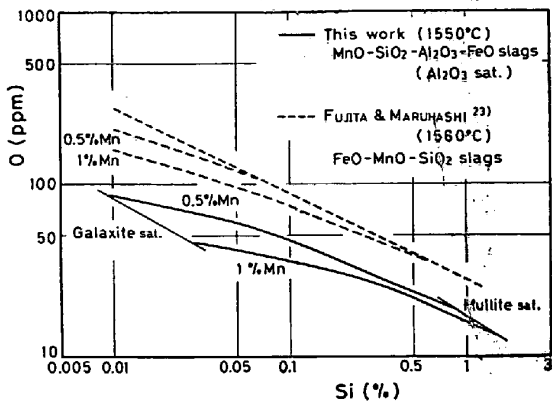


Fig. 9. Effect of manganese on the silicon-oxygen equilibrium in liquid iron alloy.

が大きくなるにしたがい、酸素濃度は計算値のような指数関数的な変化はせず、1次関数的に増加する。この傾向は前報⁶⁾の Fig. 11 においてもみられ、その点において両実験結果は一致する。

藤田と丸橋²³⁾は、1560°Cにおける溶鋼内の Si-Mn-O 平衡について調べ、一定の Mn 濃度のもとにおける溶鋼中の Si-O の平衡関係を示した。本実験結果についても同様の図が描ける (Fig. 9)。

Al₂O₃ が共存するスラグの場合にも、彼らの結果と同様の傾向をもつことがわかる。すなわち、一定の Si 濃度においても共存する Mn の濃度が高くなるにつれて平衡酸素濃度は減少するが、Si 濃度が高くなるにつれて Mn 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。ただし、彼らの結果にくらべ、スラグに Al₂O₃ が加わったことにより、同じ Mn および Si 濃度においても平衡する酸素濃度はかなり低くなる。そして、この効果は Si 濃度が低いほど顕著である。

3.7 ケイ酸塩スラグ成分の活量の理論推算式について

溶融ケイ酸塩が、カチオン、遊離の酸素アニオン、および種々の大きさのシリケート錯アニオンから構成されるイオン性溶体であることは広く認められている。

MASSON ら²⁴⁾²⁵⁾は、シリケート錯アニオンの構造を明らかにすることにより、MO-SiO₂ 型溶融スラグ中の成分酸化物 MO の活量が組成の関数として計算できることを示した。ただし、彼らの方法では SiO₂ の活量を直接計算することはできない。KAPoor & FROHBERG²⁶⁾²⁷⁾、LAHIRI²⁸⁾ もまた、MO-SiO₂ 型の溶融スラグの構造モデルに関して類似の研究を行なっている。

横川と丹羽²⁹⁾は、シリケートの Random network model に準格子模型を適用し、統計力学的に MO-SiO₂ 系の MO および SiO₂ の活量を計算した。さらに、彼らはこの理論を M_IO-M_{II}O-SiO₂ 3 成分系にまで発展

させている³⁰⁾。

しかし、SiO₂ と同様に網状構造の錯アニオンを形成する Al₂O₃ が共存する MO-SiO₂-Al₂O₃ 型酸化物融体の挙動は、いまだ明らかにはされていない。

LUMSDEN³¹⁾は、これらのシリケート錯アニオンを考えた理論とは異なり、酸素アニオンとカチオンとからなる構造を考え、正則溶液モデルで、FeO-FeO_{1.5}-SiO₂ 3 成分系の各成分の活量が表わされることを示した。

藤田と丸橋²³⁾は、LUMSDEN と同様、正則溶液近似で FeO-MnO-SiO₂ 系の各成分の活量を表わした。

BELL ら³²⁾は、これら LUMSDEN、藤田と丸橋の結果をもとに、さらに自身の実験結果を加えて、FeO-MnO-SiO₂-AlO_{1.5} 4 成分系における 1550°C の FeO および MnO の活量係数を下記の (6) (7) 式で表わした。

$$\begin{aligned} \log \gamma_{\text{FeO}} = & -1.2N_{\text{SiO}_2}^2 - 0.05N_{\text{AlO}_{1.5}}^2 \\ & + 1.0N_{\text{MnO}} \cdot N_{\text{SiO}_2} + 0.55N_{\text{MnO}} \cdot N_{\text{AlO}_{1.5}} \\ & + 0.25N_{\text{SiO}_2} \cdot N_{\text{AlO}_{1.5}} + 0.11 \dots \dots (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log \gamma_{\text{MnO}} = & -2.2N_{\text{SiO}_2}^2 - 0.6N_{\text{AlO}_{1.5}}^2 \\ & - 1.0N_{\text{FeO}} \cdot N_{\text{SiO}_2} - 0.55N_{\text{FeO}} \cdot N_{\text{AlO}_{1.5}} \\ & - 1.30N_{\text{SiO}_2} \cdot N_{\text{AlO}_{1.5}} \dots \dots (7) \end{aligned}$$

これらの式中の係数を解析することにより、 γ_{SiO_2} についても同様の関係 (8) 式を導くことができる。

$$\begin{aligned} \log \gamma_{\text{SiO}_2} = & -1.2N_{\text{FeO}}^2 - 2.2N_{\text{MnO}}^2 \\ & - 1.5N_{\text{AlO}_{1.5}}^2 - 3.4N_{\text{FeO}} \cdot N_{\text{MnO}} \\ & - 2.65N_{\text{FeO}} \cdot N_{\text{AlO}_{1.5}} \\ & - 3.1N_{\text{MnO}} \cdot N_{\text{AlO}_{1.5}} \dots \dots (8) \end{aligned}$$

本実験結果とこれら 3 式とを比較してみる。ただし、これらの式で示された活量係数は液体基準をとっており、活量の標準状態の変換が必要である。BELL らは MnO および SiO₂ の溶融自由エネルギーについては明示していないので、MnO-SiO₂ 系における 1550°C の MnO の液相線組成 ($N_{\text{MnO}}=0.81$) から (7) 式を用いて MnO の溶融自由エネルギーを計算したところ、 $\Delta G_{\text{MnO}}^{\text{融}} = -1.43 \text{ kcal/mol}$ (1550°C) となり、KUBASCHEWSKI ら³³⁾の 1.48 kcal/mol (1550°C) と、SCHENCK ら³⁴⁾の 1.04 kcal/mol (1550°C) との中間の値となつた。SiO₂ の溶融自由エネルギーとしては LUMSDEN³¹⁾ の値を用いた。(6)~(8)式の 2 乗形式により計算される活量と、実測値との間には、Fig. 10~Fig. 12 に示すような対応が得られた。すなわち、Fig. 10における計算 $a_{\text{FeO}}(l)$ はスラグ組成から (6) 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鋼中の酸素から計算された活量値である。なお本実験による $a_{\text{FeO}}(l)$ の計算には学振推奨値¹¹⁾を用いた。

FeO の場合には、計算値と実測値とはほぼ対応して

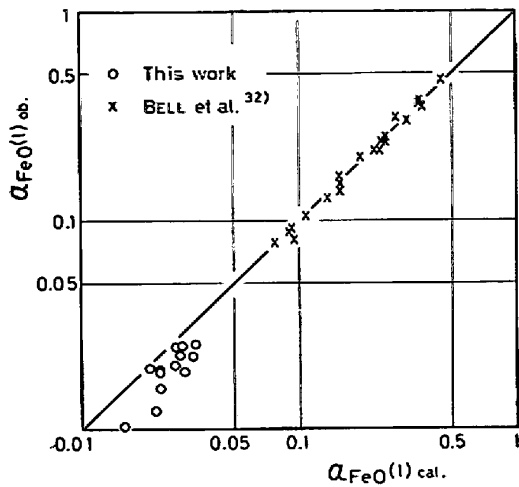


Fig. 10. Comparison of $a_{FeO}(l)$ observed with $a_{FeO}(l)$ calculated by quadratic formalism.

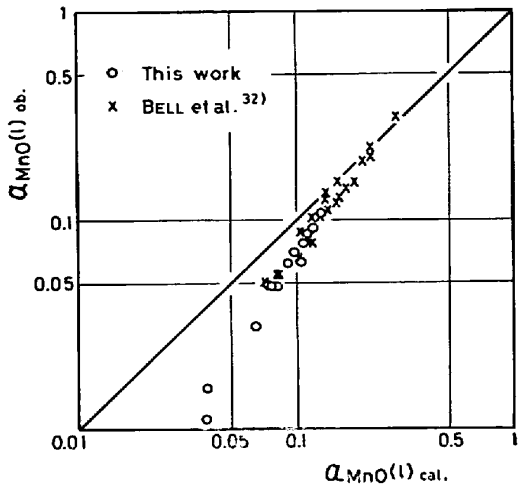


Fig. 11. Comparison of $a_{MnO}(l)$ observed with $a_{MnO}(l)$ calculated by quadratic formalism.

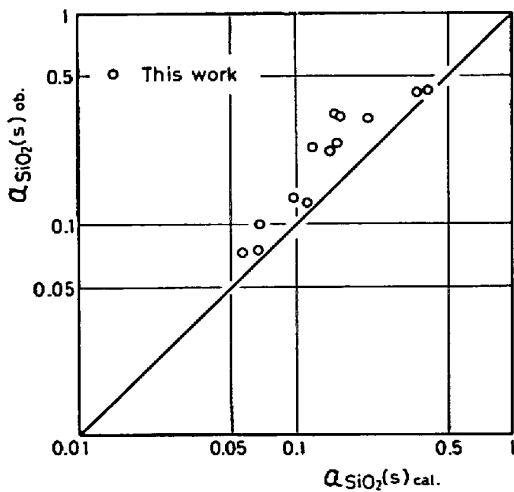


Fig. 12. Comparison of $a_{SiO_2}(s)$ observed with $a_{SiO_2}(s)$ calculated by quadratic formalism.

いるが、MnO の場合には、 a_{MnO} が小さくなるにしたがい、すなわち SiO_2 濃度が高くなるにつれて、計算値の方が実測値より大きくなり、良い対応は見られない。また、(8) 式から SiO_2 の液相線を計算すると、MnO-SiO₂-Al₂O₃ 系で N_{SiO_2} が 0.7 以下の組成ですでに $a_{SiO_2}(s)=1$ となり、MUN & OSBORN⁹⁾ の状態図で示されるような、MnO-SiO₂ に Al₂O₃ がわずかに加わることによりおこる急激な SiO_2 の溶解度の増加の傾向は表現できない。これは、LUMSDEN の考えたモデルが、実際のスラグの構造と合わないためと考えられる。

このように、MnO-SiO₂-Al₂O₃-FeO 系スラグの各成分の活量を、シリケートスラグの構造モデルと結びつけて、数式表示することはできなかつたので、前報⁶⁾において GIBBS-SCHUHMANN の関係から求めた MnO-SiO₂-Al₂O₃ 系の活量線図を、本実験結果をもちいて修正するにとどめた (Fig. 13)。Al₂O₃, Galaxite および Mullite の液相線は、本実験の平衡スラグ組成 (Fig. 3) から決定し、直線近似で示した。また、SiO₂ の等活量線は、前報においてほとんど直線であると計算されており、Al₂O₃ の液相線上における点と、MnO-SiO₂ 系においてこれと SiO₂ の活量が等しい組成点とを直線でむすんだ。

以上のように、MO-SiO₂ 型の 2 成分系シリケートスラグの成分酸化物の熱力学的活量と錯アニオンの構造に関する従来の知見は、これを 3 成分以上の多成分系スラグにまで拡張するにはなお不備な点が多い。今後のこの分野における研究の進展を期待するものであるが、本研究結果はその基礎的資料となるであろう。

4. 結 言

反応容器にアルミナ管を用い、MnO-SiO₂-Al₂O₃-

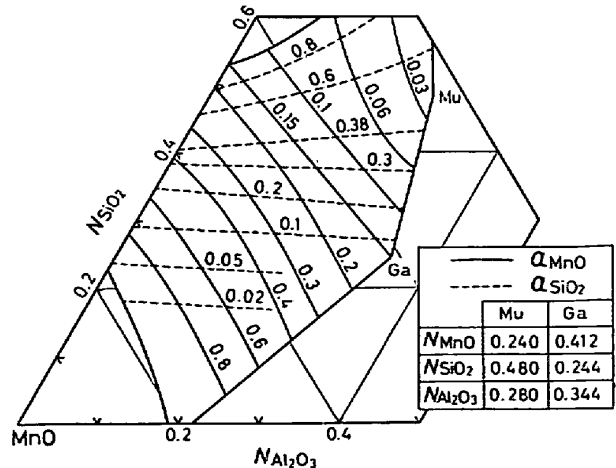


Fig. 13. Iso-activity lines for MnO and SiO₂ in MnO-SiO₂-Al₂O₃ system at 1550°C.

FeO 系スラグと溶鋼との平衡を 1550°C にて測定した。スラグは Al₂O₃ 共存組成であり、FeO 濃度は 3mol% 以下であつた。

メタル組成から求めたスラグ中の MnO および SiO₂ の活量は、 $(N_{\text{MnO}} + N_{\text{FeO}}) / N_{\text{SiO}_2}$ 比が 0.5~1.3 の組成においては、この比に対してともに直線関係を示した。Al₂O₃ および Mullite 共存のスラグ中の $a_{\text{SiO}_2}(s)$ は 0.42, Al₂O₃ および Galaxite 共存のスラグ中の $a_{\text{MnO}}(s)$ は 0.15 であつた。

Al₂O₃ が共存する状態のスラグと平衡する溶鋼組成について検討した。Mn と Si の濃度の和が 1wt% の組成の溶鋼中の平衡酸素濃度を求めたところ、前報の実験結果とよく合う結果が得られた。

本実験結果から、MnO-SiO₂-Al₂O₃ 3成分系における 1550°C の、Al₂O₃, Mullite および Galaxite の液相線を決定し、前報において熱力学的考察により得られた、MnO および SiO₂ の等活量線図を修正した。

終りにあたり、本研究の遂行に名古屋大学学生時代熱心に御協力下さいました新東工業奥村潔学士、愛知製鋼前田三希男学士に深く感謝します。なお本研究の経費の一部は、昭和 49 年度文部省科学研究費の補助によつたことを附記して謝意を表します。

文 献

- 1) 川和高穂, 大久保益太: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1569
- 2) 向井楠宏, 坂尾弘, 佐野幸吉: 金属学会誌, 32 (1968), p. 1155
- 3) P. H. LINDON and J. C. BILLINGTON: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 1775
- 4) J. ANDERSSON: Jernkont. Ann., 154 (1970), p. 429
- 5) R. A. SHARMA and F. D. RICHARDSON: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1586
- 6) 藤澤敏治, 坂尾弘: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1494
- 7) 日本学術振興会: 鉄鋼迅速分析法続, (1966), p. 349 [丸善]
- 8) 学振製鋼 19 委員会: 鉄鋼化学分析全書 第10巻 (1963), p. 12, p. 16 [日刊工業新聞社]
- 9) A. MUAN and E. F. OSBORN: Phase equilibria among oxides in steelmaking, (1965), p. 127 [Addison-Wesley]
- 10) R. B. SNOW: J. Amer. Ceram. Soc., 26 (1943) p. 11
- 11) 学振製鋼 19 委員会: 製鋼反応の推奨平衡値, (1968), p. 40, p. 73, p. 74, p. 126 [日刊工業新聞社]; J. B. GERO, T. B. WINKLER and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 188 (1950), p. 341, 的場幸雄, 郡司好喜, 桑名武: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1328, C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 154 (1943), p. 228
- 12) 向井楠宏, 内田秋夫: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 325
- 13) R. SCHUHMAN, Jr.: Acsa Mes., 3 (1955), p. 219
- 14) 日本化学会: 実験化学講座 続 1, (1996), p. 479 [丸善]
- 15) A. C. COOPER, D. A. R. KAY and J. TAYLOR: Trans. Brit. Ceram. Soc., 60 (1961), p. 124
- 16) R. H. REIN and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 415
- 17) JANAF Thermochemical Tables; (1965), The Thermal Research Laboratory, Dow Chemical Co., Midland, Michigan
- 18) 三本木貢治, 大森康男: 金属学会誌, 21 (1957), p. 296
- 19) 坂上六郎, 川崎千歳, 鈴木いせ子, 佐藤圭司: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 550
- 20) 鈴木鼎, 萬谷志郎, 不破祐: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 20
- 21) N. LINDSKOG and H. SANDBERG: Scand. J. Met., 2 (1973), p. 71
- 22) 丸橋茂昭: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 891
- 23) 藤田春彦, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 830
- 24) C. R. MASSON: Proc. Roy. Soc., A 287 (1965), p. 201
- 25) C. R. MASSON, I. B. SMITH and S. G. WHITEWAY: Can. J. Chem., 48 (1970), p. 1456
- 26) M. L. KAPOOR and M. G. FROHBERG: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 1035
- 27) M. G. FROHBERG and M. L. KAPOOR: Stahl u. Eisen, 91 (1971), p. 182
- 28) A. K. LAHIRI: Trans. Faraday Soc., 67 (1971), p. 2952
- 29) T. YOKOKAWA and K. NIWA: Trans. JIM, 10 (1969), p. 3
- 30) T. YOKOKAWA and K. NIWA: Trans. JIM, 10 (1969), p. 81
- 31) J. LUMSDEN: Physical Chemistry of Process Metallurgy Part 1, (1961), p. 165 [Interscience Publishers]
- 32) I. D. SOMMERVILLE, I. IVANCHEV and H. B. BELL: International Symposium on Metallurgical Chemistry II Applications in Ferrans Metallurgy, July 19th 1971, Sheffield Univ.
- 33) O. KUBASCHEWSKI, E. LL. EVANS and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, 4th ed., (1967) [Pergamon Press Ltd.]
- 34) H. SCHENCK, N. G. SCHMAHL and A. K. BISWAS: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 517