

© 1982 ISIJ

論 文

電気化学的手法による熔融高炉系スラグ中の酸化鉄活量の測定

荒戸 利昭*・徳田 昌則*²・大谷 正康*²

Activity Measurement of Fe_TO in Molten Blast Furnace Type Slags by EMF Method

Toshiaki ARATO, Masanori TOKUDA, and Masayasu OHTANI

Synopsis :

Activity measurement of Fe_TO in molten blast furnace(B.F.) type slags by the method of equilibrating molten slag with iron melt or gas involves great difficulties due to fairly low oxygen potential or a small content of Fe_TO in molten slags.

Then, in this work, EMF method was adopted for $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ measurement in B.F. type slags. The activity of Fe_TO ($a_{\text{Fe}_T\text{O}}$) was calculated from EMF of the following cell.

Fe(pure solid)/CaO-SiO₂-Al₂O₃(-MgO)-Fe_TO/O₂, Pt. Oxygen pressure in the cell at EMF measurement was kept at approximately 10⁻¹⁰ atm, at 1400°C by CO-CO₂ mixture.

A Pt-O₂ electrode with a Pt ring was employed as the standard electrode.

The results obtained are summarized as follows :

(1) $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ in the melt of CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe_TO (CaO/SiO₂=0.4~1.2 mol% ratio, Al₂O₃=12.5 mol%) indicates a positive deviation from the ideality in the range of Fe_TO content 0.2~10 mol% at 1400°C. Activity coefficient ($\gamma_{\text{Fe}_T\text{O}}$) at 1400°C increases from 1.4 to 2.0 with increase in CaO/SiO₂ ratio from 0.4 to 1.2.

(2) The value of $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ in the melts of CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-Fe_TO indicates less positive departure from the ideal solution behavior in the range of Fe_TO content 0.2~2 mol% at 1400°C than those in the melts without MgO.

(3) Thermodynamic quantities of mixing of Fe_TO were calculated by using the data of log $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ versus reciprocal absolute temperature (1/T). Gibbs's partial molar free energy of mixing of Fe_TO in the melts of CaO-SiO₂-Al₂O₃ increases from -17 to -5 kcal/mol with increasing Fe_TO content in the range of 0.3~10 mol%.

1. 緒 言

スラグは金属製錬工程で必然的に生成される滓であつた。しかしその製錬操作を円滑に行うには、スラグには状況に応じた特性が要求され、その特性を保証することは重要な課題である。製鉄および製鋼過程におけるスラグ-メタル(以下 S-M と称する)反応を考える場合、S-M 反応系の酸素ポテンシャル (P_{O_2})を知ることは、製鉄過程では高炉炉床部における各種元素の還元過程または S-M 間における S, Si, Mn などの成分の分配比を知る上で重要である。高炉炉床部における酸素ポテンシャルは平衡論的には C 飽和、 $P_{\text{CO}} = \text{炉内 CO 分圧}$ の条件で規定されるブドワー平衡値に等しいとみなすことができるが、実操業での $a_{\text{SiO}_2}/a_{\text{Si}}$ 、および $a_{\text{MnO}}/a_{\text{Mn}}$ などのデータから、ブドワー平衡からずれていることが指摘

されている¹⁾。一方、熔融スラグ-溶鉄間の Fe の酸化還元速度は一般に大きいので、ほとんどの系で Fe に関しては部分平衡の成立していることが期待される。その場合には、スラグ中の酸化鉄 (Fe_TO) の活量を高炉炉床部における酸素ポテンシャルを代表する量として位置づけることができよう。従つて高炉スラグ中の $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ を測定することは重要な課題であると考えられる。

製鋼スラグ中の Fe_TO の活量については以前から多くの研究者による測定が行われているが²⁾、高炉系スラグ中の Fe_TO の活量を直接測定した例は認められない。その原因としては、高炉系スラグ中の Fe_TO 濃度は極めて低いため、従来の固体鉄るつぽと熔融スラグを平衡させて CO-CO₂ 混合ガスなどで気相中酸素分圧を規定する方法等では、十分に低い Fe_TO 濃度に保持するのが不可能であることが挙げられる。

昭和 55 年 4 月本会講演大会にて一部発表 昭和 57 年 1 月 18 日受付 (Received Jan. 18, 1982)

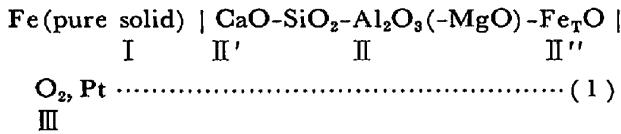
* 東北大学選鉱製錬研究所 (現: (株)日立製作所) 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Now Hitachi Ltd.)

*² 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

そこで本研究では Fe_TO 低濃度域の活量測定に有効であると考えられる電気化学的手法を用いることとした。

2. 測定原理および測定方法

実験に用いた生成電池の構成を(1)に示す。



この電池の起電力と融体中の Fe_TO の活量 a_{Fe_TO} の関係を式(2)に示す。

$$E = -(\Delta G^\circ/nF) - \{2.303 RT/nF\} \log(a_{Fe_TO}/a_{Fe} \cdot P_{O_2}^{1/2}) - \sum_i \int_{II''}^{II'} \frac{t_i}{nF} d\mu_i^{(3)} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 E : 測定される起電力に Fe-Pt 間の接触熱起電力を補正した値 (V)

ΔG° : $Fe(S) + (1/2)O_2(g) = Fe_TO(l)$ の標準生成自由エネルギー変化

$$\Delta G^\circ = -62000 + 14.94T \text{ (cal/mol)}^4$$

n : 電荷 (この場合 $n=2$)

F : ファラデー定数 (23060 cal/V·mol)

R : 気体定数 (1.987 cal/mol·K)

T : 絶対温度 (K)

a_{Fe_TO} : $Fe_TO(l)$ の活量

a_{Fe} : $Fe(s)$ の活量 (この場合 Raoult 基準にとり $a_{Fe}=1$)

P_{O_2} : 基準極 (III) におけるスラグ-酸素極界面での酸素分圧 ($P_{O_2}=1 \text{ atm}$)

i : スラグ中の各種イオン種

t_i : イオン種 i の輸率

μ_i : イオン種 i の化学ポテンシャル

酸化鉄の活量の基準は固体の純鉄と平衡する純粋の熔融酸化鉄にとる。

起電力測定に用いた炉は SiC 発熱体の抵抗炉である。±3°C の温度範囲で制御された炉の温度は Pt/Pt-13%Rh の熱電対で測定した。熱電対の起電力補正は純ニッケル (融点 1453°C) および純銅 (融点 1083°C) を用いて行った。

熔融電解質 (以下スラグと称する) は市販特級試薬 CaO, SiO₂, Al₂O₃, および MgO の所定量をよく混合し、黒鉛のつぼ中で 1500°C, 1 h 熔融保持してから Ni 板上に急冷し粉碎したものである。酸化鉄は純鉄粉と試薬特級 Fe₂O₃ を等モルずつよく混合した粉末を純鉄のつぼ中に入れ、高純度精製アルゴン気流中で 1000°C に加熱し作成したものをを用いた。

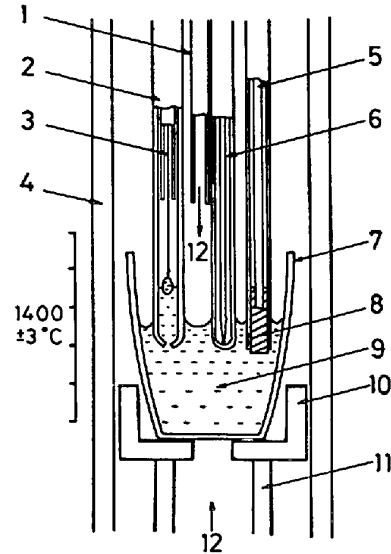


Fig. 1. Cell arrangement used for EMF measurements.

測定時には母スラグと Fe_TO を所定の重量比にあうようによく混合し、高純度再結晶アルミナるつぼ (内径 40 mm, 高さ 50 mm) に入れ炉の均熱部に装した。炉の上部には電極保護管を挿入する水冷キャップを固定させ、炉を密閉形にした。昇温と同時に炉内を CO-CO₂ 混合ガスで置換し起電力測定時の炉内酸素分圧が $2.0 \times 10^{-10} \text{ atm}$ になるように制御した。混合ガスは過塩素酸マグネシウムおよび無水五酸化リンによつて十分乾燥させた。試料は所定温度に 2 h 熔融攪拌保持し気相と十分平衡に到達させたのち、電極をスラグ中に挿入した。電極の高さを調整し、静止させた時点から 5 min ないし 10 min で起電力は ±5 mV の範囲内で安定した。それと同じ幅で 20 min ないし 30 min 起電力が一定であることが確認できた時、その値を測定値とした。

Fig. 1 に測定部の概略を示す。電池の起電力は ±1 mV の精度で内部抵抗 1 MΩ の電位差計を用いて記録した。なお、酸素電極中には十分乾燥させた純酸素を 50 cm³/min 流し、 $P_{O_2}=1 \text{ atm}$ に保持した。起電力測定後は電極を上昇させ、スラグをるつぼごと取り出し水中急冷して分析用試料とした。

スラグ中成分の分析はスラグを -100 mesh に粉碎し以下の方法に従った。二価鉄は炭酸ガス雰囲気溶解重クロム酸カリウム滴定法 (JIS M8213)、全鉄は SnCl₂ 還元重クロム酸カリウム滴定法 (JIS M8212) もしくは L-アスコルビン酸滴定法⁵⁾ により分析を行った。

3. 予備実験 (測定方法の確立)

(1) 電極形状の確立

(i) Fe 電極

Fig. 1 に示した Fe 電極の形状は最終的に決められたものである。はじめは、先端の純鉄棒がスラグと気相の両方に接触する型を用いたが、その時の起電力は気相中の酸素分圧の変化を受けて変化し、スラグ中の酸化鉄の濃度に対応しないことがわかった。そこで、Fig. 1 に示すような電極先端部を完全にスラグ中に浸漬させる型とした。これは、外径 3 mm の軟鉄棒の先端に外径 4 mm, 長さ 25 mm, 純度 Fe=99.99% の純鉄棒を接続し純鉄棒を再結晶高純度アルミナ管 (内径 4 mm, 外径 6 mm, 長さ 600 mm) の一端に埋め込んだものである。

(ii) 基準極

Fig. 1 に示した基準極 (酸素白金電極) の形状は本質的には水渡ら⁶⁾により作成されたものと同様である。電極保護管は先端部に小孔を有するアルミナ管である。起電力測定時にはスラグを小孔から管内部に浸入させ、白

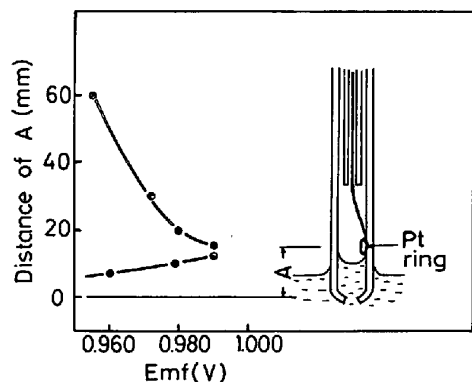
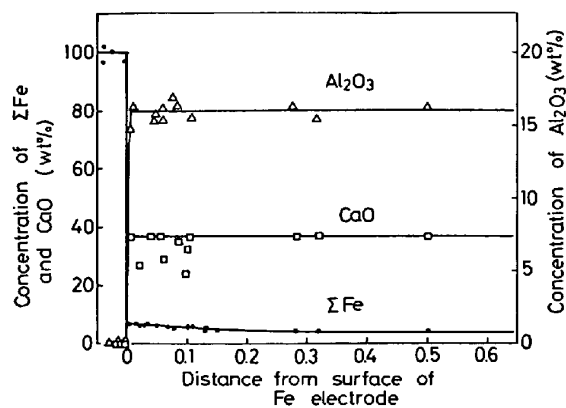


Fig. 2. Relationship between the position of a Pt ring and observed EMF. (40 wt% CaO-40SiO₂-20Al₂O₃, 1400°C, 2 mol% Fe_TO)



(A) $P_{O_2} = 0.21$ atm

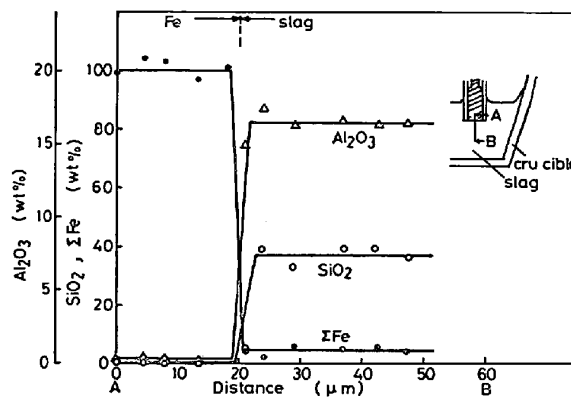
金電極と接触させる。白金電極は先端がリング状をしており、上部からアルミナ細管により導入した純酸素をリング部分に吹きつけて酸素分圧を一定とする。この型の電極ではスラグと電極線および気相、三相の接触を適正に保証しなければならない。従つてリングの高さ方向の位置を決めることが最も重要な点であり、特徴でもある。Fig. 2 にリングの位置と起電力の関係の1例を示す。起電力は白金リングを上げるにつれはじめは連続的に増大し最大値を示す点が存在するが、さらにリングを上げると逆に起電力は低下することがわかった。スラグの組成によつては、最大値を示すプラトーとなる場合もあつた。こうした現象は水渡ら⁶⁾による実験結果によく一致している。この最大値のえられた位置のまま、スラグと電極を炉冷し、断面を観察したところ、Fig. 2 の右側の図に示したような状況が観察され、リングにはスラグのガラス状膜が形成されていた。よつて最大値の得られる位置では、スラグ-白金-酸素の三相共存が保証されているとみなし、測定値にはこの最大値を採用した。

また、基準極側の酸素分圧を 1~0.1 atm の間で変化させ起電力を測定したところ、良い再現性がえられた。しかし、酸素分圧が低いほど一定起電力に到達するのに要する時間の長いことが明らかとなつたので、基準極側の酸素分圧は 1 atm とした。

(2) 起電力におよぼす雰囲気酸素分圧の影響

前述のごとく鉄電極は雰囲気への露出を避ける構造としたが、この場合でも雰囲気の酸素分圧が高い場合には起電力値に影響が認められ、その絶対値が低下した。これに付随する現象としては、鉄電極周辺に鉄についての濃度勾配が生成し、スラグ中の Fe³⁺ 濃度が増加した。

Fig. 3(A) および (B) に鉄電極周辺のスラグ中の濃度分布について EPMA による結果を示す。用いた試料の諸条件を Table 1 に示す。(A), (B) の場合ともに



(B) $P_{O_2} \approx 5 \times 10^{-10}$ atm

Fig. 3. The result of line analysis of slag around the iron electrode by EPMA.

一定の時間起電力を測定した後、スラグ中に電極を浸漬したまま炉冷、スラグを凝固させ、Fe 電極-スラグ界面を縦方向に切断し鏡面研磨して観察用試料とした。空气中での測定である(A)の結果では、全鉄濃度 (ΣFe) が Fe 電極表面より変化しているのが認められた。電極表面の ΣFe は EPMA の結果によれば約 7.4 wt% であった。一方、スラグ中心部は化学分析によれば $\Sigma\text{Fe} = 4.4 \text{ wt}\%$ であり、明らかに ΣFe の勾配が電極近傍に存在している。それに対し、雰囲気中の酸素分圧の低い(B)の場合では、電極表面から 20μ 以内での ΣFe 平均値が約 5.0 wt% であり、スラグ中心部の分析値 $\Sigma\text{Fe} = 4.9 \text{ wt}\%$ とよく一致した。以上のことから気相の酸素分圧が高い場合には、鉄電極をスラグ中に保持しても、そのわずかな酸化は避けられず、鉄電極表面からの酸化鉄の溶解により、濃度勾配が生じ、これが(2)式第3項の拡散起電力の寄与をもたらして、起電力値を低下させたものと考えられる。よつて本研究では $1400 \sim 1460^\circ\text{C}$ における気相中の酸素分圧を $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガスで 10^{-10} atm のレベルに制御した。この条件ではスラグの j 値 $\equiv \text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) = (\text{全鉄濃度} - 2 \text{価鉄濃度})/\text{全鉄濃度}$ が 0.2 以下となり、実際の高炉スラグの場合の j 値によく対応している。

(3) Fe^{3+} イオン濃度の影響

Fig. 4 に、 $\text{CaO}45.3 \text{ mol}\% - \text{SiO}_2 42.2 - \text{Al}_2\text{O}_3 12.5$ の母スラグに酸化鉄を加え、スラグ中の Fe^{2+} および Fe^{3+} のイオン濃度比を変えた場合のスラグ中の FeO 濃度と起電力との関係を示す。FeO 濃度は化学分析値である。Fig. 4 の結果は、起電力と $\log N_{\text{FeO}}$ との間には j 値の値とは無関係にある一定の傾きの直線関係が成りたつことを示している。この直線の傾きは理論式(2)中の $-(2.303RT/nF)$ に等しく、Fig. 4 の値では $n=2$ の場合に一致する。従つてここで示した範囲ではスラグ中に Fe^{3+} が存在する場合も電池反応の荷電数 n は 2 であると言える。この図で Fe^{2+} イオン濃度が一定の場合、 j 値が大きくなる (Fe^{3+} イオン濃度が増加する) と起電力は低下している。起電力の低下には(2)式によれば(i) a_{FeO} が増大することと、(ii) 第3項の

Table 1. Experimental conditions for line analysis of EPMA.

	Fig. 4 (A)	Fig. 4 (B)
Slag Composition(mol%)	$\text{CaO} : \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 45.3 : 42.2 : 12.5	$\text{CaO} : \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 45.3 : 42.2 : 12.5
P_{O_2} in gas(atm) phase	0.21 (by air)	6×10^{-10} (by $\text{CO}-\text{CO}_2$ mixture)
ΣFe content in slag before EMF measurements(mol%)	4.4	5.0

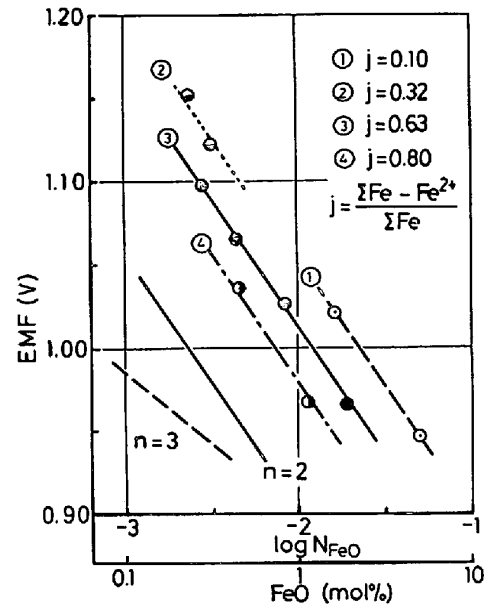


Fig. 4. Relationship between EMF and $\log N_{\text{FeO}}$. (N_{FeO} = mol fraction of FeO obtained by chemical analysis)

寄与が大きくなることの2つの理由が考えられる。理論的には Fe^{3+} イオンの増加は a_{FeO} の低下をもたらす⁷⁾ので(i)の理由は考えられない。本研究の場合、図中の j 値は雰囲気中の酸素分圧と対応しているので起電力の低下は Fe^{3+} の増加による電子伝導の寄与や前述の濃度勾配によつて、(2)式第3項の効果があらわれた結果と解釈すべきであろう。

4. 結果および考察

(1) $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_T\text{O}$ 系

Fig. 5(A) に本系における起電力とスラグ中の Fe_TO 濃度との関係を示す。横軸の Fe_TO 濃度は測定後スラグ中の FeO と Fe_2O_3 の濃度を分析によりもとめ、 $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_T\text{O}$ としてその mol% 単位の値を対数で示したものである。測定結果は各スラグ組成においていずれも Fig. 4 の場合と同様に、 $-(2.303RT/2F)$ の傾きを有する直線上に位置した。

Fig. 6 および 7 に 1400°C における Fe_TO の等活量線を示す。Fig. 6 は $\text{Al}_2\text{O}_3 = 12.5 \text{ mol}\%$ 一定とし、 CaO/SiO_2 比をパラメータとして変化させた場合の等活量線で、 $\text{Fe}_T\text{O} 0 \text{ mol}\%$ の軸が $\text{CaO}-\text{SiO}_2-12.5\text{Al}_2\text{O}_3$ の組成に対応している。この等活量線のえがかれている面は、同図左下の擬4元系を意味する正四面体ではほぼ斜線で示した部分である。本研究の測定範囲は CaO/SiO_2 (mol% 比) にして $0.40 \sim 1.07$ の範囲である。この範囲内で等活量曲線の傾向は $\text{Fe}_T\text{O} 2 \text{ mol}\%$ 以下ではほぼ平行であり $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ は CaO/SiO_2 に関係せずほぼ

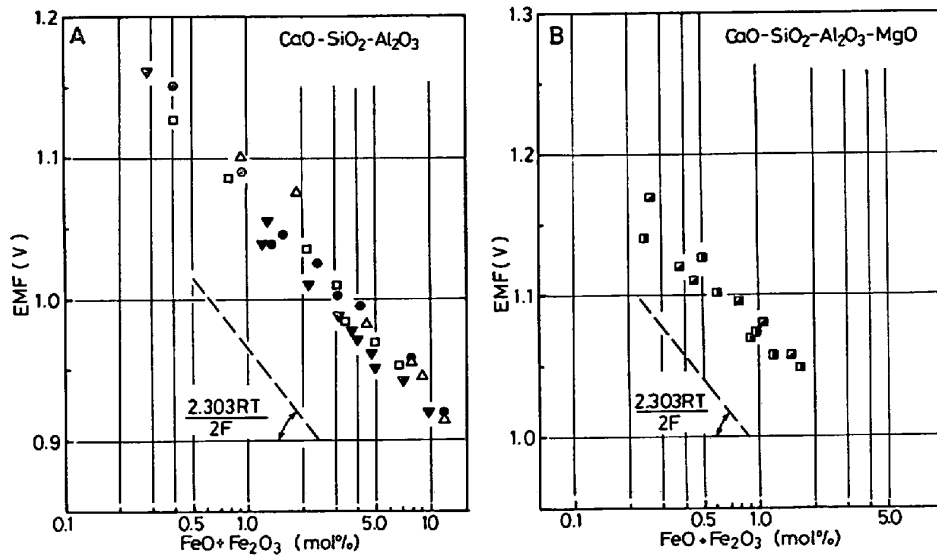


Fig. 5. Relationship between EMF and concentration of Fe_TO in (A) $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_TO$ and (B) $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-Fe_TO$ at $1400^\circ C$, \blacktriangledown : $45.3 mol\% CaO-42.2SiO_2-12.5Al_2O_3$, \triangle : $25.0-62.5-12.5$, \square : $38.7-48.8-12.5$, \bullet : $37.5-37.5-25.0$, \blacksquare : $38.3CaO-40.3SiO_2-8.9Al_2O_3-12.5MgO$, \blacksquare : $43.2-40.3-8.9-7.5$

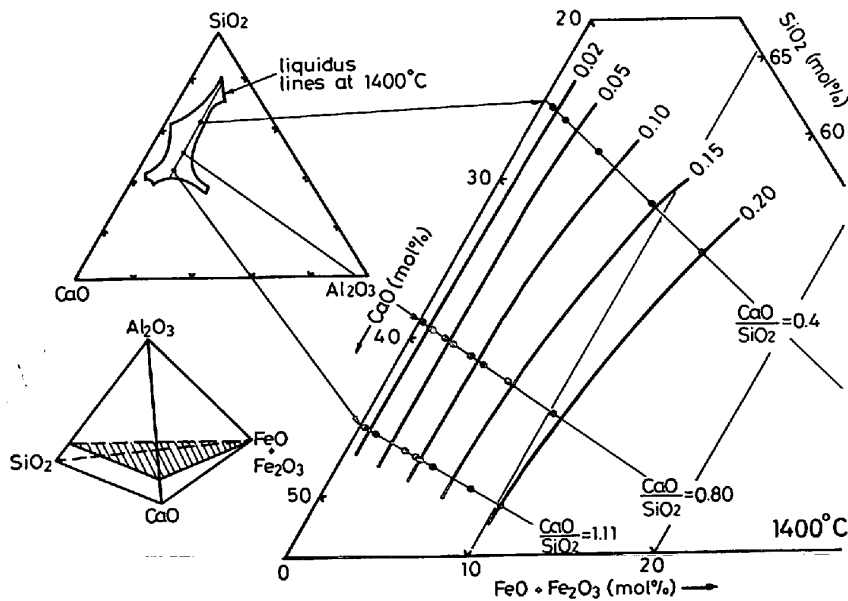


Fig. 6. Isoactivity lines of Fe_TO in the melts of $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_TO$ at $1400^\circ C$. (Al_2O_3 content of mother slag is $12.5 mol\%$.)

一定であることを示している。 Fe_TO 濃度が高くなるにつれてずれが大きくなり、 a_{FeTO} の値も例えば $FeTO=10 mol\%$ では、 $CaO/SiO_2=0.4$ の時の 0.16 が $CaO/SiO_2=1.07$ では 0.20 に高くなっている。すなわち CaO/SiO_2 の上昇に対し $FeTO$ の活量係数が 1.6 から 2.0 へ高くなることがわかる。

このような $FeTO$ の等活量曲線の形状は $CaO-SiO_2-FeTO$ 系で求められている $FeTO$ の等活量曲線⁹⁾ の形状と類似している。また Fig. 7 は $CaO/SiO_2=1.0$ の組成で Al_2O_3 濃度を $8.0 mol\% \sim 25.0 mol\%$ の間の

$1400^\circ C$ での $FeTO$ の等活量曲線を示した図である。 $FeTO=10 mol\%$ における a_{FeTO} は $Al_2O_3=8 mol\%$, $CaO/SiO_2=1$ の組成では 0.20 であるのに対し、 $Al_2O_3=25 mol\%$, $CaO/SiO_2=1$ の組成では 0.16 に低下している。このように Al_2O_3 が $FeTO$ の活量を低下させる効果を有することは、 $CaO/SiO_2=1$ の組成で Al_2O_3 が $FeTO$ に対し酸性酸化物的挙動をとることを示唆している。また本研究で測定した $FeTO$ 濃度約 $10 mol\%$ 以下の濃度範囲で各組成の a_{FeTO} が Henry 則に従うことがわかった。そこで $FeTO$ の活量係数 (γ_{FeTO})

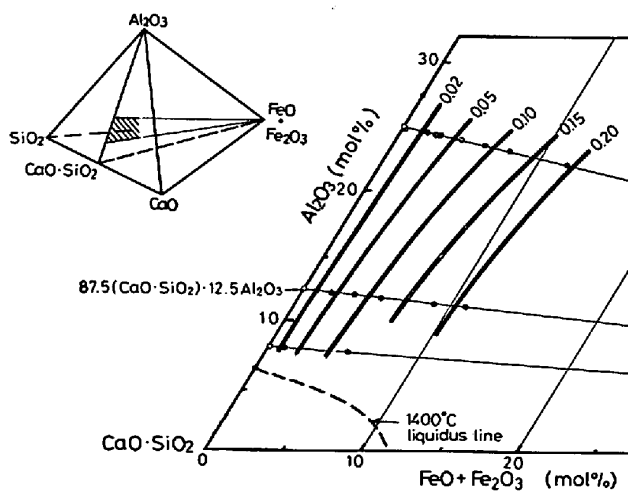


Fig. 7. Isoactivity lines of Fe_TO in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_T\text{O}$ melts at 1400°C . ($\text{CaO/SiO}_2=1.0$ mol% ratio)

Table 2. $\gamma_{\text{Fe}_T\text{O}}$ in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_T\text{O}$ at $\text{Al}_2\text{O}_3=12.5$ mol% constant, 1400°C .

Slag composition (mol%)			CaO/SiO ₂	$\gamma_{\text{Fe}_T\text{O}}$
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃		
45.3	42.2	12.5	1.07	2.16 ± 0.24
38.7	48.8	12.5	0.79	2.08 ± 0.32
25.0	52.5	12.5	0.40	1.66 ± 0.08

をもとめた結果を Table 2 に示す。このように測定した範囲では $\gamma_{\text{Fe}_T\text{O}}$ はいずれも 1 より大きく、実用の高炉スラグに最も近い組成では 1400°C において $\gamma_{\text{Fe}_T\text{O}}=2.1$ がえられた。

(2) $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Fe}_T\text{O}$ 系

本系のスラグによる測定結果を Fig. 5(B) に示す。この系では次に示す 2 種類の組成のスラグを用いて比較した。(i) $\text{CaO}=38.3$, $\text{SiO}_2=40.3$, $\text{Al}_2\text{O}_3=8.9$, $\text{MgO}=12.5$, (ii) $\text{CaO}=43.2$, $\text{SiO}_2=40.3$, $\text{Al}_2\text{O}_3=8.9$, $\text{MgO}=7.5$ (単位は mol%)。すなわち、これらは $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2=1.26$, $\text{Al}_2\text{O}_3=8.9$ mol% が一定であり CaO と MgO の濃度比が異なるもので Fe_TO の活量に対する塩基性スラグ中の MgO 濃度の影響を検討することが可能である。Fig. 8 に 1400°C と 1550°C における $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ と Fe_TO 濃度との関係を示す。本手法による $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ の測定限界は 0.15 mol% Fe_TO である。 1400°C の結果は実測値、 1550°C の値は $1400\sim 1460^\circ\text{C}$ でもとめた起電力と温度との関係を外挿してえた推定値である。 1400°C ではいずれの組成とも $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ は理想溶液挙動を示す直線より正に偏倚している。一方、MgO 濃度の高い組成での偏倚は相対的に小さいことから、MgO は Fe_TO に対して CaO よりも相対的に弱い塩基性酸化物としての挙動を示すものと推

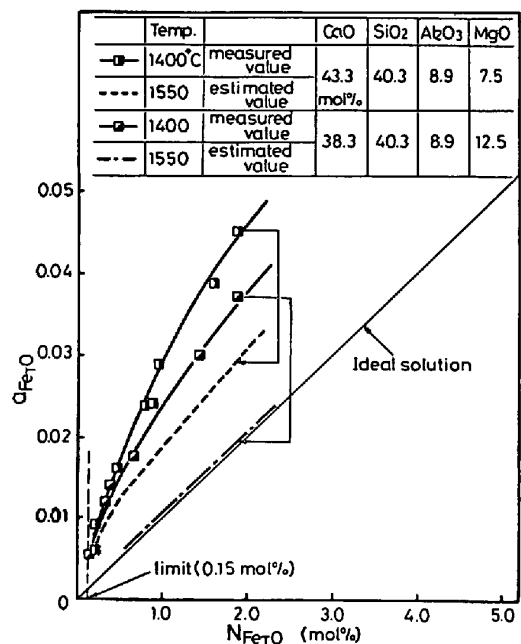


Fig. 8. Variation of $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ with concentration of Fe_TO in the melts of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Fe}_T\text{O}$ at 1400°C and 1550°C . (Values at 1550°C were estimated)

定される。 $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ に対するスラグ中の MgO の影響についてはこれまでも多くの研究者により論じられている。BISHOP ら⁹⁾は CaO あるいは $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和の $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_T\text{O}$ 系スラグの $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ を測定し、MgO 飽和の $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Fe}_T\text{O}$ 系スラグの同一濃度における値より 15~30% 低いと報告している。FISCHER ら¹⁰⁾はドロマイト飽和の $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_T\text{O}$ 系スラグの $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ を $1530\sim 1680^\circ\text{C}$ で測定し BISHOP らの $\text{CaO-Fe}_T\text{O}$ 2 元系スラグの結果と比較している。また最近では、沈ら¹¹⁾が MgO 飽和 $\text{MgO-SiO}_2\text{-Fe}_T\text{O}$ 系および MgO 飽和 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Fe}_T\text{O}$ 系スラグについて $1550\sim 1650^\circ\text{C}$ の $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ を測定している。それらの結果はいずれも CaO を MgO で置換することにより $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ が高くなることを示しており、本研究結果とは逆の傾向を有する。しかし、従来の結果は上述したように CaO, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ もしくは MgO を飽和させ $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2>1.5$ の高塩基性を対象とし、さらに Fe_TO 濃度が約 20~80 mol% と極めて高い濃度域におけるものである。また Al_2O_3 の有無の効果を考慮に入れる必要があり、 Fe_TO 濃度が数% 以下と 20~80% の高い場合とで、MgO 濃度の $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ に与える影響が逆転する可能性も含め、今後検討を要する課題と考えられる。

本研究と同様の高炉系スラグの $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ を求めた例としては 1550°C での VENKATRADI と BELL¹²⁾による結果が

ある。VENKATRADI らはスラグ-メタル間の S の分配比とサルファイドキャパシティの値から計算により $a_{Fe_T O}$ をもとめている。対象となつているスラグ組成は本研究の場合と比較して SiO_2 と Al_2O_3 の濃度範囲が大きく異なるため単純な比較はできないが、平均として $\gamma_{Fe_T O}$ が 1 に近似できる結果となつている。そこで、本起電力の温度依存性から 1550°C へ外挿しもとめた推定値

を VENKATRADI らの結果と比較した。本結果からの推定値を Fig. 8 に示した。1400°C に比べいずれの組成とも $a_{Fe_T O}$ は低下し、特に $MgO=12.5 \text{ mol}\%$ 組成のスラグでは $a_{Fe_T O}$ はほぼ理想溶液挙動を示す値に一致する。

なお、起電力の温度依存性による直線外挿をそのまま高温に延長すると、1550°C 以上では $\gamma_{Fe_T O} < 1$ となる可能性が生ずるが、実際にはしだいに $\gamma_{Fe_T O} \rightarrow 1$ となるものと推測される。従つて 1550°C 以上での起電力の温度に対する変化は理論式(2)中の $(-ΔG^0/nF)$ の温度に対する変化量に等しくなると予想される。

(3) 熱力学的検討

CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe_TO 系における $\log a_{Fe_T O}$ と $1/T$ との関係性を Fig. 9 に示す。この結果にもとづいて Fe_TO(l) の CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグに対する混合の部分モル自由エネルギー変化量 $\Delta \bar{G}_{Fe_T O}^M$ が(3)式によりもとめられる。

$$\Delta \bar{G}_{Fe_T O}^M = RT \ln a_{Fe_T O} = -nF(E - E^0) \dots\dots\dots (3)$$

また他の熱力学数値は以下の式(4)~(6)で与えられる。

$$\Delta \bar{H}_{Fe_T O}^M = \partial(R \ln a_{Fe_T O}) / \partial(1/T) \dots\dots\dots (4)$$

$$\Delta \bar{S}_{Fe_T O}^M = (\Delta \bar{H}_{Fe_T O}^M - \Delta \bar{G}_{Fe_T O}^M) / T \dots\dots\dots (5)$$

$$\Delta \bar{S}_{Fe_T O}^M = \Delta \bar{S}_{Fe_T O}^{M,XS} - (R \ln N_{Fe_T O}) \dots\dots\dots (6)$$

45.3 mol% CaO-42.2SiO₂-12.5Al₂O₃ 系の 1400°C における結果を Table 3 に示す。また同表には CaO-SiO₂-Fe_TO 系の測定値¹²⁾から著者が計算した値を比較のために示した。高炉系スラグに関するこうした熱力学数値の計算例は過去に報告がなく CaO-SiO₂-Fe_TO 系に関する数値との比較にとどまらざるをえないが、まず 1400°C の場合 $\Delta \bar{G}_{Fe_T O}^M$ については本研究の結果は Fe_TO 濃度の増加とともに -17 kcal/mol から -5 kcal/mol へと増加しており CaO-SiO₂-Fe_TO 系の場合と同様の傾向が認められる。一方、CaO-SiO₂-Fe_TO 系の場合には $a_{Fe_T O}$ の温度依存性は Fe_TO < 46 mol% と Fe_TO > 50 mol% とでは逆の傾向を示し、Fe_TO < 46 mol% では吸熱反応、Fe_TO > 50 mol% では発熱反応で

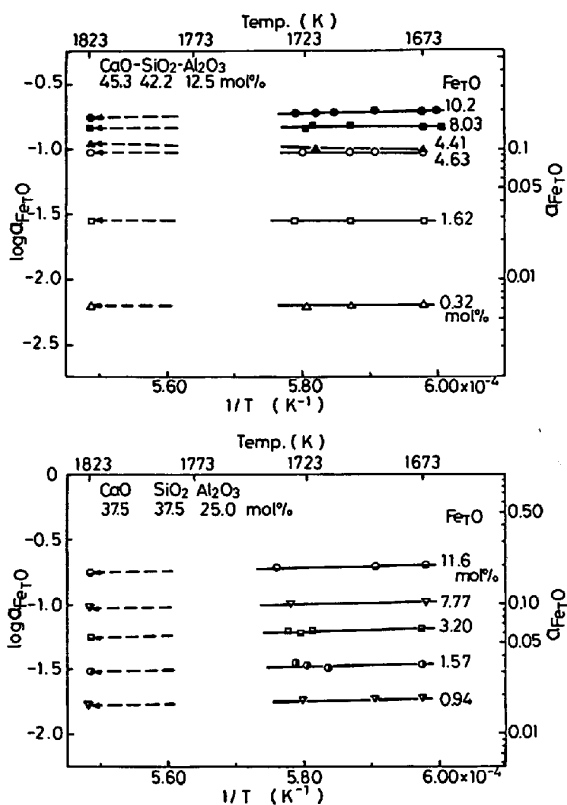


Fig. 9. Relationship between $\log a_{Fe_T O}$ and $1/T$ in the system CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe_TO.

Table 3. Thermodynamic values for the system CaO-SiO₂(-Al₂O₃)-Fe_TO.

(i) 45.3CaO-42.2SiO₂-12.5Al₂O₃ at 1400°C

No	$N_{Fe_T O}$ (mol%)	$\Delta \bar{G}_{Fe_T O}^M$ (kcal/mol)	$\Delta \bar{H}_{Fe_T O}^M$ (kcal/mol)	$\Delta \bar{S}_{Fe_T O}^M$ (cal/mol-deg)	$\Delta \bar{S}_{Fe_T O}^{M,XS}$ (cal/mol-deg)
30	0.32	-16.8	0.5	-10.1	-1.2
35	1.62	-11.8	-2.3	5.7	-2.6
38	4.41	-7.8	-12.5	2.9	-3.3
32	4.63	-8.0	-6.4	0.9	-5.4
39	8.03	-6.4	-1.8	2.8	-2.2
41	10.2	-5.4	3.8	5.5	1.0

(ii) Thermodynamic values for the system CaO-SiO₂-Fe_TO at 1396°C

Slag composition (mol%)			$\Delta \bar{G}_{Fe_T O}^M$ (kcal/mol)	$\Delta \bar{H}_{Fe_T O}^M$ (kcal/mol)	$\Delta \bar{S}_{Fe_T O}^M$ (cal/mol-deg)	$\Delta \bar{S}_{Fe_T O}^{M,XS}$ (cal/mol-deg)
CaO	SiO ₂	Fe _T O				
22	48	30	-4.9	-10.4	-3.3	-5.7
22	46	32	-4.3	-9.1	-2.9	-5.2
22	42	36	-3.4	-6.9	-2.1	-4.1
22	38	40	-2.7	-5.7	-1.8	-3.6
22	34	44	-2.2	-3.4	-0.7	-2.3
22	32	46	-2.0	-2.3	-0.2	-1.7
22	28	50	-1.5	1.1	1.6	0.2
22	24	54	-1.1	5.7	4.1	2.9

あることを示している。これに対し、本系の場合には $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ の大きな温度依存性は認められず、CaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグに Fe_TO(l) が混合、溶解する際の反応が発熱もしくは吸熱いずれの反応であるかを決定することはできなかつた。

5. 結 言

高炉系スラグ中の酸化鉄 (Fe_TO) の活量測定を行うことを目的として、固体純鉄電極と酸素白金電極を用いた生成電池の起電力測定条件を次の(1)のように確立し、(2)以下の結果がえられた。

(1) 酸素白金電極の白金線はスラグと接触する部分をリング状にし、熔融スラグの薄膜が生成されるようにした。

(2) CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe_TO 系融体 (CaO/SiO₂ = 0.4~1.2, Al₂O₃ = 12.5 mol%) の $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ は 1400°C, Fe_TO = 0.2~10 mol% の範囲で理想溶液挙動に対して正偏倚を示す。Fe_TO ≤ 10 mol% の濃度範囲の活量と濃度の関係からもとめた活量係数 ($\gamma_{\text{Fe}_T\text{O}}$) は CaO/SiO₂ 比が 0.4 から 1.2 へ高くなるのに従い、1.4 から 2.0 へ増加した。

(3) CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-Fe_TO 系融体の $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ は 1400°C で Fe_TO 濃度が 0.2~2 mol% の範囲で理想溶液挙動から正の偏倚を示した。(i) CaO38.3-SiO₂40.3-Al₂O₃8.9-MgO12.5 mol% の組成と(ii) CaO43.2-SiO₂40.3-Al₂O₃8.9-MgO7.5 の組成での $\gamma_{\text{Fe}_T\text{O}}$ は (i) のスラグにおける方が大きな値を示し、(CaO+MgO)/SiO₂ = 1.25 の塩基度のスラグでは MgO は

Fe_TO に対し CaO よりも相対的に弱い塩基性酸化物挙動を示すと思われる。

(4) 各組成のスラグにおける $a_{\text{Fe}_T\text{O}}$ と温度の逆数との関係から、Gibbs の混合部分自由エネルギーを算出した。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金によつた。記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) 田口整司, 植谷暢男, 高田至康, 岡部俠児: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 691
- 2) 過去の研究を測定原理別に整理集録したものに, 荒戸利昭, 徳田昌則: 東北大学選研彙報, 35 (1979), p. 160 がある
- 3) C. WAGNER: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, 4, ed. by P. DELAHAY, (1966) 1[John Wiley and Sons.]
- 4) JANAF THERMOCHEMICAL TABLES ed. by D. R. STULL (1968)
- 5) 三上健治: 分析化学, 27 (1978), p. 160
- 6) 水渡英昭, 山田養司, 大谷正康: 日本金属学会誌, 40 (1976), p. 951
- 7) C. BODSWORTH and I. M. DAVIDSON: *Physical Chemistry of Process Metallurgy* (1959) p. 233
- 8) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: *Trans. Met. Soc. AIME.*, 154 (1942), p. 288
- 9) H. L. BISHOP, N. J. GRANT, and J. CHIPMAN: *Trans. Met. Soc. AIME*, 212 (1958), p. 185
- 10) W. A. FISCHER and H. SPITZER: *Arch. Eisenhüttenw.*, 29 (1958), p. 611
- 11) 沈 載東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1745
- 12) A. S. VENKATRAJ and H. B. BELL: *JISI*, 207 (1969), p. 1110