

討 9 正則溶液モデルによるスラグ成分の活量の算出

東北大学 工学部

萬谷志郎, 日野光元

1. 緒言

フラックスやスラグを用いて溶鉄, 溶鋼を酸化精錬する場合, Fe_2O を始めとする各成分の活量の組成依存性を明らかにすることが重要である。

著者は多くのスラグ系で, $Fe(s, \text{溶鉄}) - (Fe_2O - SiO_2 - MxOy, l, \text{スラグ}) - \{H_2O/H_2\}$ 間の化学平衡の測定により, 酸化鉄の活量 a_{Fe_2O} を求め, さらに本系に Lumsden が提案したスラグへの正則溶液モデル⁽¹⁾を適用し, 他成分の活量を算出している。これらの活量の計算値を諸家の実測値と比較したところ, 溶鉄予備処理用ソーダ系フラックスや製鋼スラグの広範囲組成で十分適用性のあることを確認したので, 本研究では, 主に $Fe_2O - SiO_2 - CaO$ 系を例に取り挙げ, これらのスラグが溶鉄と平衡する場合の, スラグ各成分の活量, Fe^{3+}/Fe^{2+} 比, スラグ-メタル間界面の平衡酸素分圧などを算出し, スラグ-メタル間の酸素の分配など若干の検討を行なった。

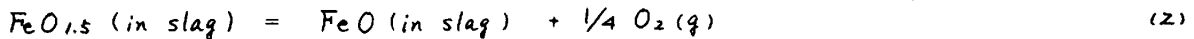
2. $Fe_2O - SiO_2 - CaO$ 系スラグの正則溶液モデルの整合性

2.1 Fe^{3+}/Fe^{2+} 平衡

正則溶液モデルでは, スラグ成分 i の活量係数 γ_i は (1) 式で与えられる。

$$RT \ln \gamma_i = \sum_j \alpha_{ij} X_j^2 + \sum_j \sum_k (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}) X_j X_k \quad (1)$$

ここで, α_{ij} は陽イオン $i - j$ 間の相互作用エネルギー (cal) で, 成分の順は i, j, k, \dots である。酸化鉄を含むスラグとガス間には (2) 式で示す平衡関係がある。



(2) 式において各酸化鉄の活量係数を (1) 式を用いて算出し, (2) 式の自由エネルギー変化の式に代入し, 実験で測定できる項と, 未知の項に分離し整理すると, $Fe_2O - CaO$ 系では (3) 式, $Fe_2O - SiO_2 - CaO$ 系では (4) 式を得る。

$$(\alpha_{Fe^{3+}-Ca^{2+}} - \alpha_{Fe^{2+}-Ca^{2+}}) X_{CaO} = YA \quad \text{for System } Fe_2O - CaO \quad (3)$$

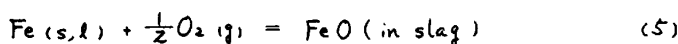
$$(\alpha_{Fe^{3+}-Ca^{2+}} - \alpha_{Fe^{2+}-Ca^{2+}}) \frac{X_{CaO}}{X_{SiO_2}} = YB \quad \text{for System } Fe_2O - SiO_2 - CaO \quad (4)$$

ただし, YA, YB は実験条件等により求まる既知項である。

(3) 式, (4) 式の関係と, 過去に発表された諸家の測定値より求め, Fig. 1 に示した。

2.2 Fe^{2+}/Fe 平衡

鉄と平衡する $Fe_2O - SiO_2 - CaO$ 系スラグとガス間には (2) 式と同時に, (5) 式で示す平衡関係が存在する。



(5) 式に正則溶液モデルを適用し, 整理すると (6) 式を得る。

$$\alpha_{Fe^{2+}-Ca^{2+}} \left(1 + \frac{X_{CaO}}{X_{SiO_2}}\right) - \alpha_{Si^{4+}-Ca^{2+}} = YC \quad (6)$$

ここで, YC は実験条件で求まる既知項である。

(6) 式の関係と, 諸家の測定値より求め, Fig. 2 に示した。

Figs. 1, 2 は共に $X_{CaO}/X_{SiO_2} > 0.67$ で非常に良い直線関係を示すので, $Fe_2O - SiO_2 - CaO$ 系スラグは高 SiO_2 濃度域を除き,

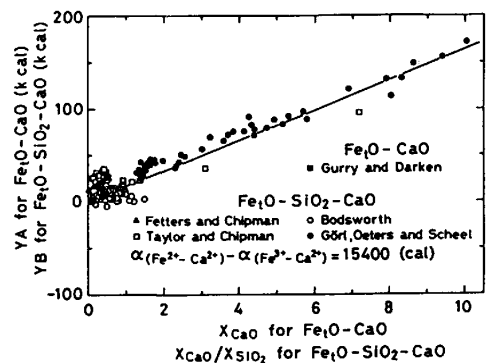


Fig. 1. Relation between YA and X_{CaO} in $FeO-Fe_{1.5}-CaO$ slags in equilibrium with $P_{CO_2} = 1$ atm., and relation between YB and X_{CaO}/X_{SiO_2} in $FeO-Fe_{1.5}-SiO_2-CaO$ slags in equilibrium with iron.

広塩基度域で正則溶液モデルに整合することが判り, Figs. 1, 2より Ca^{2+} が関与する相互作用エネルギーを求められることができた。

3. 相互作用エネルギー α_{ij} の検討

上記の方法で求まる相互作用エネルギーは正則溶液の仮定に基づいており, 各スラグ成分の活量係数に及ぼす他成分の影響を表わす値である。従って α_{ij} は各陽イオンを夫々含む単純酸化物から複合酸化物を生成する際の生成熱 ΔH^M と対応関係がある。しかし ΔH^M の正確な資料は極めて少ない。

一般に酸化物の融解熱は固体複合酸化物の生成熱 ΔH_{15}^M に較べ極めて小さく, かつ複合酸化物の生成熱の温度係数も非常に小さいので, 2元素の場合, (7)式の関係が近似的に成立する。

$$\Delta H_{15}^M = \alpha_{ij} X_i X_j \quad (7)$$

ΔH_{15}^M の値として $\Delta H_f^{\circ}, 298$ を採用し, 過去著者らが測定した α_{ij} との (7) 式の関係を示したのが Fig. 3 である。Fig. 3 より $\Delta H_f^{\circ}, 298 \leq 10 \text{ kcal}$ の範囲では (7) 式を満足しており, カルシウム・シリケートより相互作用エネルギーが小さい酸化物から成る複合酸化物については, ほぼ全組成域で正則溶液として取扱えるものと推察できる。

4. Fe^{3+}/Fe^{2+} 平衡への正則溶液モデルの適用

Lumsdenにより (2) 式の自由エネルギー変化が与えられているので, ガス相中の P_{O_2} , または溶鉄中の a_O , 並びに温度がわかれば正則溶液モデルからスラグ中の Fe^{3+}/Fe^{2+} 比の組成依存性を算出できる。 Fe_2O-SiO_2-CaO 系にモデルを適用し, 算出した Fe^{3+} 分率を $N_{Fe_2O_3}$ 量に換算し, 実験値と比較したのが, Fig. 4 であり, 両者は良く一致する。

5. スラグ-メタル界面の平衡 P_{O_2} への正則溶液モデルの適用

(5) 式の自由エネルギー変化は, 同様に Lumsdenにより与えられている。従ってスラグ組成から, 正則溶液モデルにより溶鉄-スラグ間の平衡 P_{O_2} を算出できる。これを本系スラグが溶鉄と平衡する場合につき算出し, 上記の Fe^{3+}/Fe^{2+} 比のスラグ組成依存性と共に Fig. 5 に示した。

6. スラグ成分の活量計算

正則溶液モデルにより算出した活量は, 各酸化物の濃度として陽イオン/個当りのモル分率を採用し, 基準状態として夫々の正則溶液の関係が成立すると仮定した純粋な液体である。一般の場合には, その温度で存在する純物質が活量の基準に採られている。従って

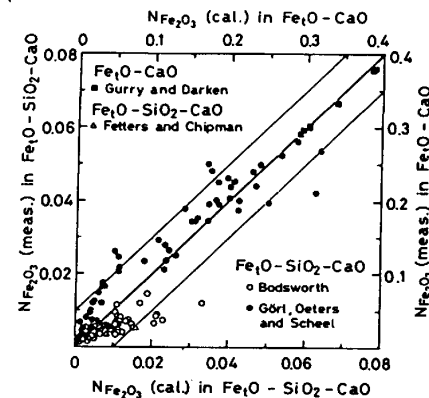


Fig. 4. Relation between calculated and measured $N_{Fe_2O_3}$ contents in Fe_2O-CaO slags in equilibrium with $P_{CO_2} = 1 \text{ atm.}$, and that in Fe_2O-SiO_2-CaO slags in equilibrium with iron.

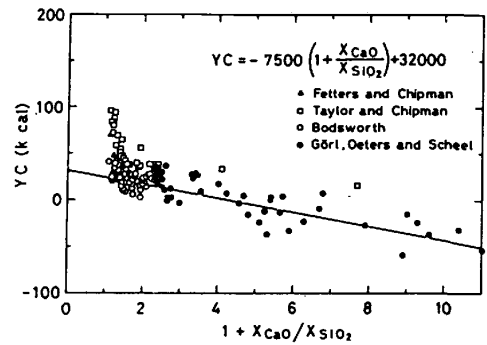


Fig. 2. Relation between YC and $1 + X_{CaO}/X_{SiO_2}$ in $FeO-Fe_{0.5}-SiO_2-CaO$ slags in equilibrium with iron.

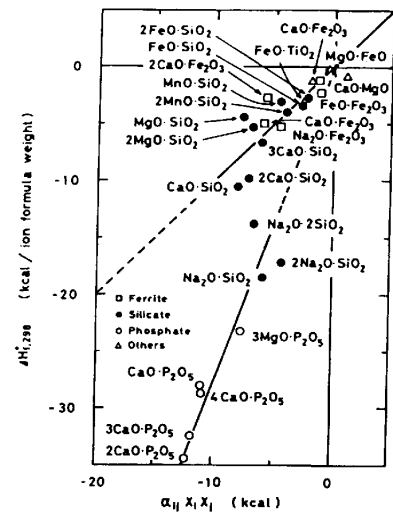


Fig. 3. Correlation between interaction energies and heats of formation of complex oxides from the oxides at 298 K.

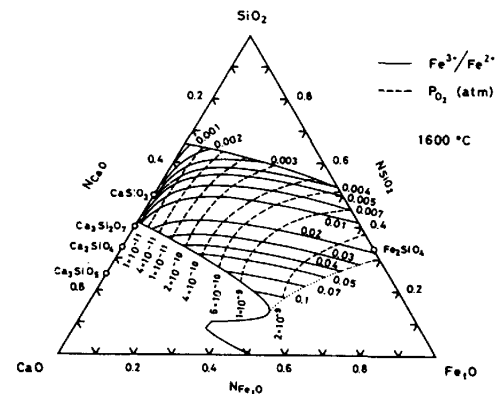


Fig. 5. Iso- Fe^{3+}/Fe^{2+} ratio curves and iso-equilibrium P_{O_2} curves at the interface between Fe_2O-SiO_2-CaO slags and liquid iron at 1600 °C.

これらの活量間の変換式が必要である。

6.1 Fe₂Oの活量

諸家のFe₂O-SiO₂系スラグの測定結果は良く正則溶液モデルに整合していた。そこで、本系のa_{Fe₂O}とガス相中のP_{O₂}との平衡式と(5)式の平衡式を組合せて、鉄と平衡する純Fe₂Oと化学量論組成FeOの活量の変換式として次式を得た。

$$RT \ln a_{Fe_2O(l)} = RT \ln a_{FeO(R.S.)} - 2040 + 1.707T \quad (8)$$

(8)式の関係を図6に実験で示し、同図には正則溶液モデルで算出したa_{FeO}と実験値a_{Fe₂O}とを対比して示したが、両者はシリカヤウスタイト飽和組成を除き、全スラグ組成域、広温度域で極めて良く(8)式の関係を満たしている。そこで(8)式の関係とFe₂O-SiO₂-CaO系スラグに適用し、a_{Fe₂O}の計算値と実験値をFig. 7に示した。両者はa_{Fe₂O} < 0.6で良く一致している。

6.2 SiO₂の活量

Fe₂O-SiO₂系スラグの測定よりα_{Fe₂O} = RT ln Y_{Fe₂O} / (1 - N_{Fe₂O})²と求めFig. 8に示した。α_{Fe₂O}によりa_{Fe₂O}(l)の温度関数を求め、これらにGibbs-Duhemの式を適用してa_{SiO₂(s)}の温度関数を求めた。スラグ組成からa_{SiO₂(R.S.)}を算出し、上記のa_{SiO₂(s)}と対比して、相互の変換式として(9)式を得た。

$$RT \ln a_{SiO_2(\beta-cr)} = RT \ln a_{SiO_2(R.S.)} + 6462 - 0.474T \quad (9)$$

変態の自由エネルギー変化と組合せて得たa_{SiO₂(β-cr)}とa_{SiO₂(R.S.)}の対応関係をFe₂O-SiO₂系について示したのがFig. 9である。実験値と計算値の対応は極めて良い。

そこで(9)式の関係とCaO-SiO₂系に適用し、正則溶液関係からa_{SiO₂(β-cr)}を算出し、諸家の結果と対比しFig. 10に示した。本計算値はKeyらの測定に非常に良く一致している。

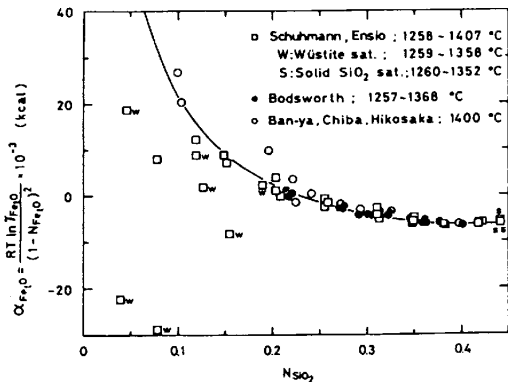


Fig. 8. α-function of Fe₂O in Fe₂O-SiO₂ slags.

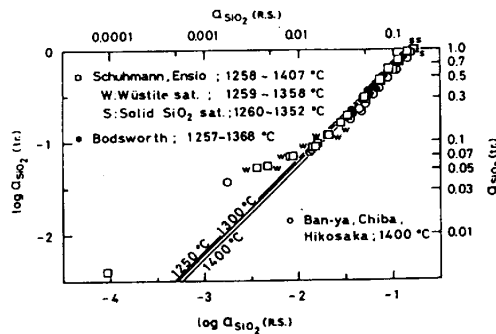


Fig. 9. Relation between calculated a_{SiO₂(β-cr)} and measured in Fe₂O-SiO₂ slags in equilibrium with solid iron.

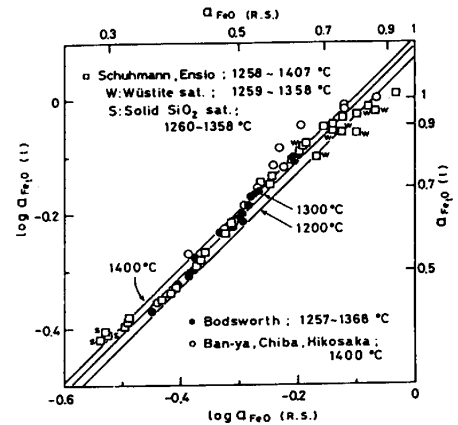


Fig. 6. Relation between calculated and measured a_{Fe₂O} in Fe₂O-SiO₂ slags.

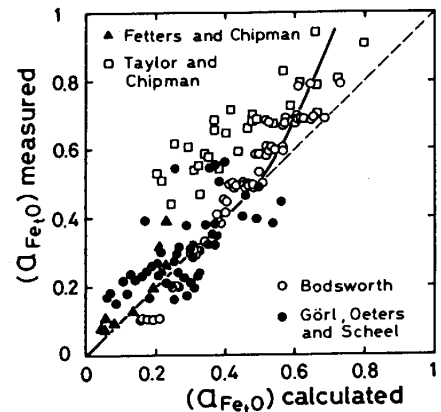


Fig. 7. Comparison of calculated a_{Fe₂O} with measured in Fe₂O-SiO₂-CaO slags in equilibrium with iron.

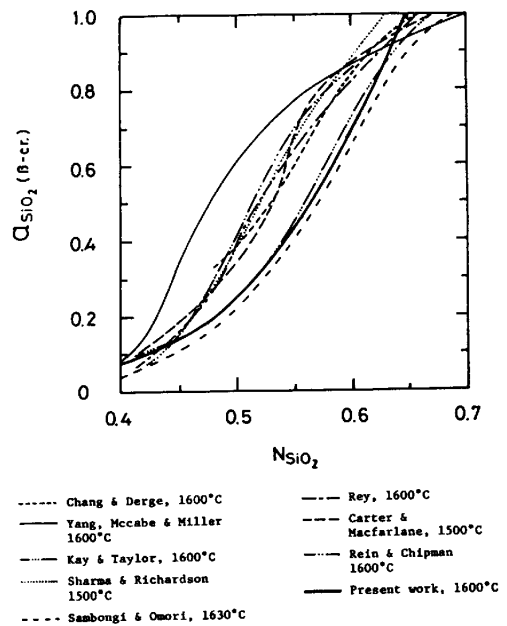
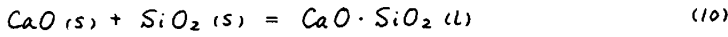


Fig. 10. Activity of SiO₂ in CaO-SiO₂ system.

6.3 CaOの活量

(10)式に示すCaO·SiO₂(l)の生成自由エネルギー変化を用いて、 a_{CaO} の変換式を求めた。



即ち、CaO-SiO₂系でCaO/SiO₂=1での $a_{SiO_2}(\beta-cr)$ を(9)式を用いて算出し、次に(10)式で $a_{CaO \cdot SiO_2(l)}=1$ とおき、(10)式の自由エネルギー変化を組合せて $a_{CaO(s)}$ の温度依存性を求めた。これらと、CaO-SiO₂組成で各温度での $a_{CaO(R.S.)}$ と正則溶液関係から求め、相互の値を比較してCaOの活量の変換式として(11)式を得た。

$$RT \ln a_{CaO(s)} = RT \ln a_{CaO(R.S.)} + 4340 - 5.571/T \quad (11)$$

(11)式の関係をCaO-SiO₂系に適用し、 $a_{CaO(s)}$ を算出して諸家の測定値と対比して示したのがFig. 11である。本モデルの計算値は、Keyらの値に良く一致している。

6.4 Fe₂O-SiO₂-(CaO, MnO, Na₂O)系スラグ成分の活量

以上の関係式を用いてFe₂O-SiO₂-CaO三元系スラグの成分の活量の組成依存性を算出し、Fig. 12に示した。

また、著者が以前測定したFe₂O-SiO₂-MnO系、Fe₂O-SiO₂-Na₂O系スラグに、Fe₂O-SiO₂-CaO系と同様に正則溶液モデルを適用し、各成分の活量を算出した。これらをFig. 13とFig. 14に示した。

7. 結言

製鋼スラグの基本系であるFe₂O-SiO₂-CaO系、Fe₂O-SiO₂-MnO系、並びに製鉄予備処理用フラックスの基本系であるFe₂O-SiO₂-Na₂O系の3種の含Fe₂Oスラグに正則溶液モデルを適用したところ、前二者はFe₂O、SiO₂濃度の極端に高い組成域を除けば、またNa₂Oを加えた系では高Na₂O濃度領域を除けば十分に正則溶液関係を満足していた。

従って、本系系の各スラグ成分の活量を正則溶液モデルから算出し、これらを常用の活量値に変換した。また本系スラグが溶鉄と接する場合のスラグ中のFe³⁺/Fe²⁺比、界面での平衡P_{O₂}を算出した。

参考文献

(1) J. Lumsden: "Physical Chemistry of Process Metallurgy" Part I, [Interscience Publisher] N.Y. (1961), P. 165

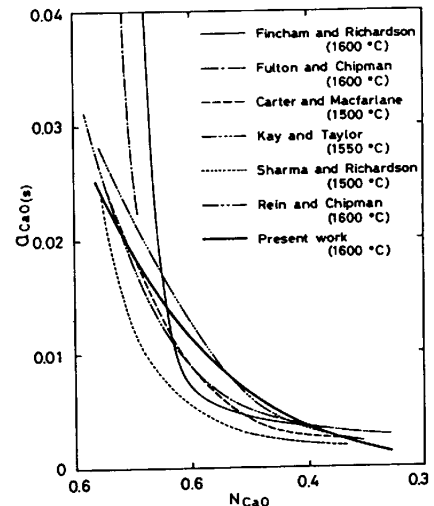


Fig. 11. Activity of CaO in CaO-SiO₂ system.

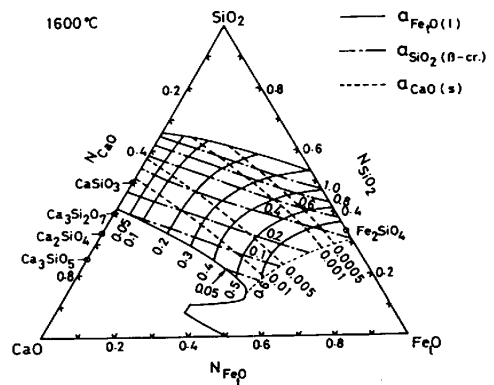


Fig. 12. Iso-activity curves of the components in Fe₂O-SiO₂-CaO slags in equilibrium with liquid iron at 1600 °C.

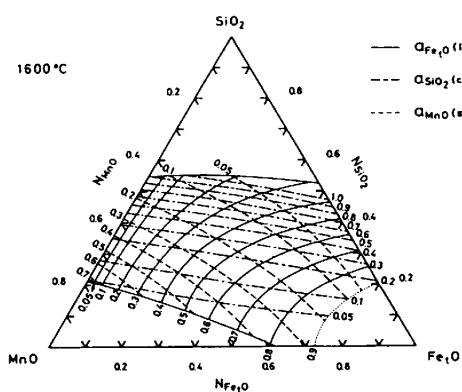


Fig. 13. Iso-activity curves of the components in Fe₂O-SiO₂-MnO slags in equilibrium with liquid iron at 1600 °C.

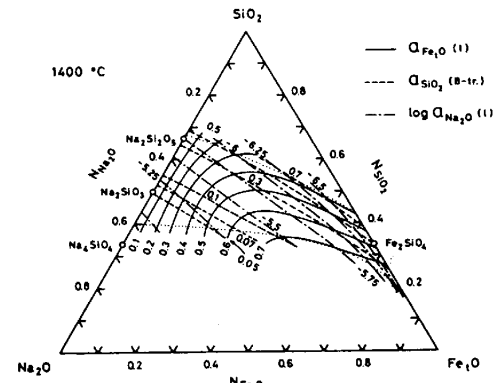


Fig. 14. Iso-activity curves of the components in Fe₂O-SiO₂-Na₂O slags in equilibrium with liquid iron at 1600 °C.