

(132) 固体鉄と平衡する Fe_tO-SiO_2-MnO 系スラグの熱力学

東北大学 工学部

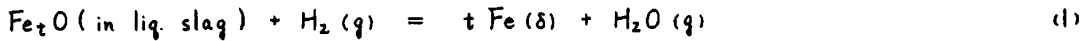
萬谷志郎 ・日野光元
湯下憲吉

1. 緒言 マンガンは鋼材の機械的性質改善のために不可欠な元素であるので、マンガンのスラグ-メタル間分配に関する熱力学的知見を得ることは重要である。このマンガンの分配にはスラグ中の酸化鉄の活量が大きく影響するので、古くからマンガンスラグ中の a_{Fe_2O} の測定結果がいくつか報告されているが、各成分活量に及ぼす成分濃度の影響に関する研究は少なく、不明な点も多い。そこで本研究では、スラグ-溶鉄間のマンガンの分配に関する基本系である、鉄と平衡する Fe_tO-MnO 2元系、 Fe_tO-SiO_2-MnO 3元系スラグ中の Fe_tO の活量を $1450^\circ C$ で測定した。更に本系に正則溶液モデルを適用し、各成分の活量に及ぼす他成分の影響を定量化した。

2. 実験方法 実験室で作成した FeO , Fe_2SiO_4 , $MnSiO_3$, Mn_2SiO_4 , SiO_2 を適宜配合し、アルゴン気流中、鉄るつぽで溶解して急冷し、粉碎、磁選して作成した数種類のマスタースラグを所用の組成に調合し、約4grの供試スラグとする。

電解鉄を真空溶融し、鑄造した丸棒から切削加工して作成したるつぽに、上記の合成スラグを装入し、電気坩堝炉で $1450^\circ C$ で加熱溶解する。これに一定比の H_2O/H_2 混合ガスを反応させ、 $Fe(\delta)-(Fe_tO-MnO \text{ or } Fe_tO-SiO_2-MnO \text{ slags})-[H_2O/H_2]$ 間の化学平衡の測定を行なった。予備実験の結果、平衡到達時間は約6時間で充分であることが判った。充分に平衡に達した後、試料をアルゴン雰囲気中で急冷し、粉碎、磁選後、 Fe^{2+} 、全鉄、 SiO_2 、 MnO について組成分析を行なった。

3. 実験結果および考察 固体鉄と平衡する溶融 Fe_tO-MnO , Fe_tO-SiO_2-MnO 系スラグと H_2O/H_2 混合ガス間には、次式で示される平衡関係がある。



$$K = (P_{H_2O}/P_{H_2}) / a_{Fe_tO} \quad (2)$$

ここで a_{Fe_tO} の標準状態は固体鉄と平衡する溶融ウスタイトとする。萬谷ら¹⁾は(2)式の平衡定数として、 $1450^\circ C$ で $K=0.8216$ を得ている。この値と H_2O/H_2 混合ガス比から a_{Fe_tO} を測定した。 Fe_tO-SiO_2-MnO 系での Fe_tO の等活量線図を Fig. 1 に示す。Fig. 1 より、 Fe_tO-SiO_2 系への MnO の添加は、 a_{Fe_tO} を Fe_tO と $2MnO \cdot SiO_2$ の組成を結ぶ組成に向か、て急激に増大させる効果があることが判る。

本系の測定結果に正則溶液モデルを適用し検討したところ、極端に Fe_tO 濃度の高い範囲を除いた溶融組成範囲で良くモデルに整合し、陽イオン間の相互作用エネルギーとして、次の値を得た。

$$\alpha(Mn^{2+} \sim Fe^{2+}) = 1,700 \text{ cal}$$

$$\alpha(Mn^{2+} \sim Fe^{3+}) = -13,500 \text{ cal}$$

$$\alpha(Mn^{2+} \sim Si^{4+}) = -18,000 \text{ cal}$$

これらの値を用いて、スラグの各構成成分の活量の算出、ならびに溶鉄と平衡する本系スラグの Fe^{3+}/Fe^{2+} 比、溶鉄-スラグ界面での平衡 P_{O_2} のスラグ組成依存性を算出した。

参考文献; 1) 萬谷, 渡部: 鉄と鋼, 63(1977) P. 27

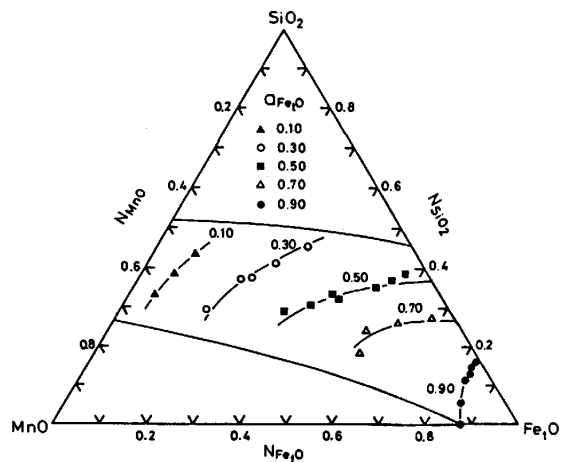


Fig. 1 Iso-activity curves of Fe_tO in Fe_tO-SiO_2-MnO slags in equilibrium with solid iron at $1450^\circ C$.