

© 1984 ISIJ

Fe_tO-MnO-MO_x (MO_x=PO_{2.5}, SiO₂, AlO_{1.5}, MgO, CaO) 系スラグ-溶鉄間のマンガン平衡に関する考察 論文

水 渡 英 昭* · 井 上 亮*²

Thermodynamic Considerations on Manganese Equilibria between Liquid Iron and Fe_tO-MnO-MO_x (MO_x=PO_{2.5}, SiO₂, AlO_{1.5}, MgO, CaO) Slags

Hideaki SUITO and Ryo INOUE

Synopsis :

The previous results on manganese distribution between liquid iron and Fe_tO-containing slags have been summarized. The apparent equilibrium constant $K'_{Mn} = N_{MnO} / ([\%Mn] \cdot N_{Fe_tO})$ in the Fe_tO-MnO slags can be expressed as

$$\log K'_{Mn} = 7572/T - 3.599$$

The variations of K'_{Mn} with slag compositions in the Fe_tO-MnO-MO_x (MO_x=PO_{2.5}, SiO₂, AlO_{1.5}, MgO, CaO) ternary melts as well as in MgO-saturated CaO-Fe_tO-SiO₂-MnO slags have been discussed on the basis of the regular solution model and the RICHARDSON's ideal silicate mixing.

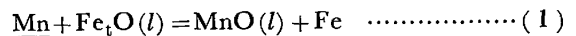
1. 緒 言

酸化鉄を含むスラグ-溶鉄間のマンガンの分配平衡に関する研究は従来数多くなされている。それらの研究をスラグ成分によつて分類すると、Fe_tO-MnO 2成分系^{1)~8)}、Fe_tO-MnO-P₂O₅ (-SiO₂, -Al₂O₃, -CaO, -MgO) 3成分系^{9)5)6)8)~14)}、P₂O₅濃度の高い製鋼スラグである CaO-P₂O₅-Fe_tO-MnO 系^{15)~17)}および MgO飽和 CaO-Fe_tO-SiO₂-MnO 系スラグ¹⁸⁾¹⁹⁾に分けられる。

本報告は既に発表されている Fe_tO-MnO 2成分系スラグ-溶鉄間のマンガン分配平衡の値を用いて $K'_{Mn} = N_{MnO} / (N_{Fe_tO} \cdot [\%Mn])$ の温度およびスラグ組成依存性さらに Fe_tO-MnO 2成分系の液相線、固相線について検討を行った。上記3成分系スラグ-溶鉄間のマンガンの分配平衡値^{3)5)~14)}について、RICHARDSONの珪酸塩の理想溶体モデル²⁰⁾(文献5)8)10)~12)のFe_tO-MnO-SiO₂系)およびLUMSDENの正則溶体モデル²¹⁾を適用し、それらのモデルの妥当性について検討した。著者らが求めた1550°~1650°C間のMgO飽和CaO-Fe_tO-SiO₂-P₂O₅(≤3%) -MnO(2~5%)系スラグ-溶鉄間のマンガンの分配比のデータ²²⁾にLUMSDENの正則溶体モデル²¹⁾を適用した結果について報告する。

2. Fe_tO-MnO系スラグ-溶鉄間のマンガン分配

(1)式で表される反応の平衡定数、見掛けの平衡定数をそれぞれ K_{Mn} , K'_{Mn} とするとそれらは(3), (4)式で表される。



$$\Delta G^\circ = -31730 + 14.18T \text{ (cal)}$$

$$[\text{Appendix-3}] \dots\dots\dots(2)$$

$$\log K_{Mn} = 6936/T - 3.099 \dots\dots\dots(3)$$

$$K'_{Mn} = N_{MnO} / (N_{Fe_tO} \cdot [\%Mn]) \dots\dots\dots(4)$$

ここで N_{Fe_tO} , N_{MnO} はスラグ中の全鉄量から求めた Fe_tO 成分および MnO 成分のモル分率, $[\%Mn]$ はメタル中のマンガンの重量パーセントを表す。

Fe_tO-MnO 系スラグ-メタル間の実験は i) MgO るつば¹⁾, ii) レビテーション溶解⁴⁾, iii) 回転るつば溶解⁸⁾, iv) MnO るつば^{2)3)5)~7)}を用いて行われている。これらのデータから見掛けの平衡定数, Fe_tO, MnO の活量係数, Fe_tO-MnO の液相線, 固相線および溶鉄中の平衡酸素濃度について検討した結果を以下に述べる。ただし本論文の計算ではメタル相中のマンガン濃度が 1% 以下の値を用いた。

昭和 58 年 7 月 1 日受付 (Received July 1, 1983)

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

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

2.1 見掛けの平衡定数 K'_{Mn}

CHIPMAN, GERO と WINKLER¹⁾ は MgO るつぽを用いて 1568°~1743°C 間でマンガンの分配実験を行っている。彼らの結果のうち, CaO, SiO₂, MgO の濃度の和が 6% 以下のスラグ組成 (12 点) について (4) 式で与える K'_{Mn} の温度依存性を求めた。その結果を (5) 式で与える。

$$\log K'_{Mn} = 6551/T - 3.008 \quad (r=0.897) \dots \dots \dots (5)$$

ここで r は相関係数を示す。

CARYLL と WARD⁴⁾ はレビテーション溶解法を用いて 1650°~1870°C 間で実験を行っている。彼らのデータのうち 2 点を除いた 16 点を用いて求めた $\log K'_{Mn}$ の温度依存性は (6) 式で与えられる。

$$\log K'_{Mn} = 4640/T - 2.046 \quad (r=0.865) \dots \dots \dots (6)$$

さらに藤田, 丸橋⁸⁾ は回転るつぽ溶解法により 1560°C で実験を行い, K'_{Mn} の値を 4.45 と報告している。

FISCHER と FLEISCHER²⁾³⁾, FISCHER と BARDENHEUER⁵⁾⁶⁾ は MnO るつぽを用いた一連の研究を行っている。著者らは彼らのデータのうち, Table 1 に与えるスラグ組成のデータを用いて, $\log K'_{Mn}$ の温度依存性を求めた。Fig. 1 に $\log K'_{Mn}$ と $1/T$ の関係を図示する。彼らの値 ($n=65$) について一次回帰により次式が得られる。

$$\log K'_{Mn} = 7572/T - 3.599 \quad (r=0.957) \dots \dots \dots (7)$$

Table 1. Logarithms of K'_{Mn} in Fe_tO-MnO system.

	Slag compositions	$\log K'_{Mn}$	n	r	Ref.
Fischer and Fleischer	SiO ₂ ≤ 1.7%	7050/T - 3.346	18	0.980	2
Fischer and Fleischer	CaO + SiO ₂ < 4%	9231/T - 4.507	9	0.939	3
Fischer and Bardenheuer	SiO ₂ ≤ 2.5%	7317/T - 3.435	25	0.964	5
Fischer and Bardenheuer	Al ₂ O ₃ < 4%	7480/T - 3.538	13	0.978	6

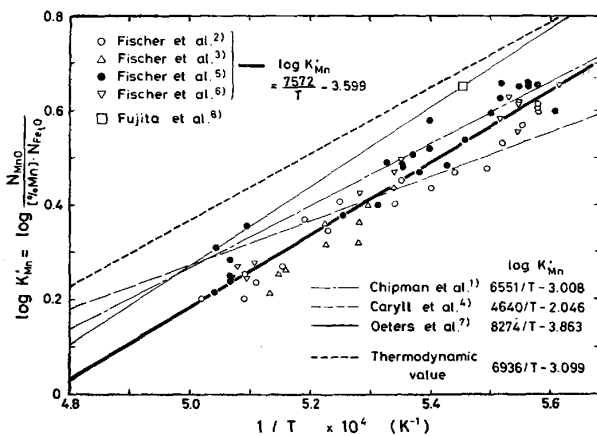


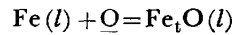
Fig. 1. Logarithms of K'_{Mn} plotted against $1/T \times 10^4 (K^{-1})$.

(7)式による直線を Fig. 1 中に太い実線で示す。

最近, OETERS ら⁷⁾により MnO るつぽを用いて行われた結果から求めた $\log K'_{Mn}$ ($=8274/T - 3.863$) の値についても図中に示す。さらに CHIPMAN ら¹⁾, CARYLL ら⁴⁾の $\log K'_{Mn}$ の値および (3) 式の熱力学データ, $\log K_{MnO}$ の値についても比較のために示す。 $\log K_{MnO}$ の値と比べて各々の $\log K'_{Mn}$ はいずれも小さい値を示している。CARYLL らの値の温度依存性は小さい。Fig. 1 に示すこれらの値は KÖRBER と OELSEN¹⁰⁾ の Fe_tO-MnO-SiO₂ 系スラグについての結果 ($\log K'_{Mn} = 7940/T - 3.166$) とは大きく異なっている。

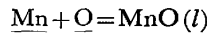
2.2 Fe_tO, MnO の活量係数

次の各反応の標準自由エネルギー変化 ΔG° は (8), (9) 式で与えられる。



$$\Delta G^\circ = -27740 + 11.66T \quad (cal)$$

[Appendix-2] $\dots \dots \dots (8)$



$$\Delta G^\circ = -59470 + 25.84T \quad (cal)$$

[Appendix-1] $\dots \dots \dots (9)$

Table 1 で与える FISCHER らの実験データ²⁾³⁾⁵⁾⁶⁾を用いて, (8), (9) 式の見掛けの平衡定数の対数 $\log \{N_{Fe_tO} / (a_{Fe} \cdot a_O)\}$, $\log \{N_{MnO} / (a_{Mn} \cdot a_O)\}$ の温度依存性を求めた。ただし計算には次の熱力学諸値²³⁾を用いた: $a_{Fe} = N_{Fe}$, $e_O^{(O)} = -1750/T + 0.734$, $e_O^{(Mn)} = -0.021$, $e_{Mn}^{(O)} = -0.083$, $e_{Mn}^{(Mn)} = 0$ 。 N_{Fe_tO} と N_{MnO} の和を 1 に換算せずに N_{Fe_tO} , N_{MnO} の値は彼らの値をそのまま用いた。その結果を Fig. 2 に図示する。一次回帰により得られた関係式を (10), (11) 式で与える。

$$RT \ln \{N_{Fe_tO} / (N_{Fe} \cdot a_O)\}$$

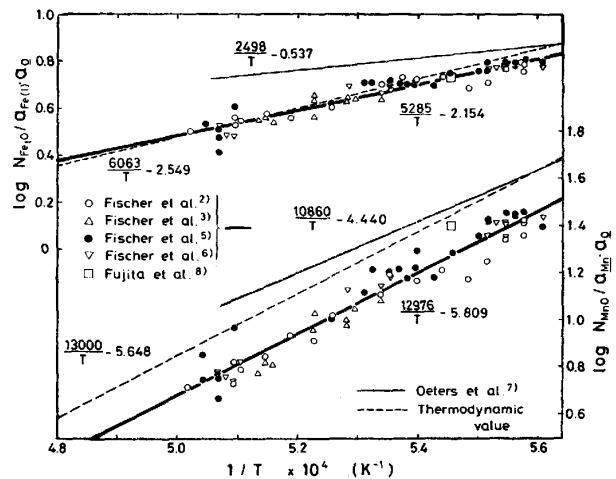


Fig. 2. Logarithms of $N_{Fe_tO} / (a_{Fe} \cdot a_O)$ and $N_{MnO} / (a_{Mn} \cdot a_O)$ plotted against $1/T \times 10^4 (K^{-1})$.

$$= 24\,180 - 9.85T \quad (r=0.949) \dots\dots\dots (10)$$

$$RT \ln \{N_{\text{MnO}} / (a_{\text{Mn}} \cdot a_{\text{O}})\} \\ = 59\,370 - 26.58T \quad (r=0.971) \dots\dots\dots (11)$$

(10), (11)式で表される直線を Fig. 2 中に太い実線で示す. 図中に比較のために藤田と丸橋⁸⁾, OETERS ら⁷⁾の結果も示す.

Fe_tO-MnO 系融体が理想溶体とみなせるならば, (8), (9)式の ΔG° と(10), (11)式とはそれぞれ一致することになる. 換言すれば Fig. 2 中の点線で与える熱力学値と実験値との差がそれぞれ Fe_tO, MnO の活量係数の対数に対応する.

2.3 液相線, 固相線

FISCHER と FLEISCHER²⁾ による MnO るつぼを用いた実験から求めた Fe_tO-MnO 系の液相線を Fig. 3 に太い実線で示す. 彼らは MnO の融点が $1875 \pm 25^\circ\text{C}$ であることを実験的に確かめ, この値と Fe_tO の融解のエントロピ 4.90 e.u から求めた MnO の融解熱 $\Delta H_f = 10\,500 \text{ cal}$ の値および Fe_tO-MnO 固溶体が理想溶体であるとして固相線を求めている. その結果を図中に細い実線で示す. また MnO るつぼを用いて求めた OETERS ら⁷⁾の液相線と固相線をそれぞれ図中に太い点線と細い点線で示す. FISCHER と FLEISCHER³⁾, FISCHER と BARDENHEUER⁵⁾⁶⁾の結果も図中に示す. ただし用いたデータは Table 1 に与えたスラグ組成範囲で, Fe_tO, MnO 濃度の和を 100% に換算して用いた. これらのデータは OETERS らの液相線と FISCHER らのそれとの中間にほぼばらついていることがわかる.

FOSTER と WELCH²⁴⁾ は $850 \sim 1\,150^\circ\text{C}$ 間で H₂/H₂O 混合ガスと Fe_tO-MnO 固溶体を平衡させる実験から, この固溶体は理想溶体であると結論づけている. しかし他の研究者²⁵⁾²⁶⁾によれば Fe_tO, MnO の活量は正に偏

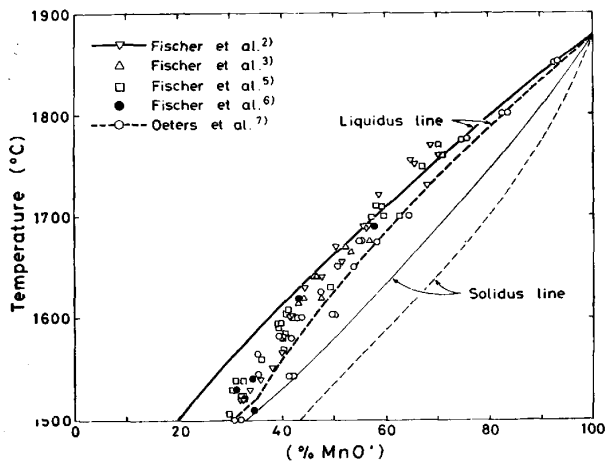


Fig. 3. Solidus and liquidus lines for the Fe_tO-MnO system.

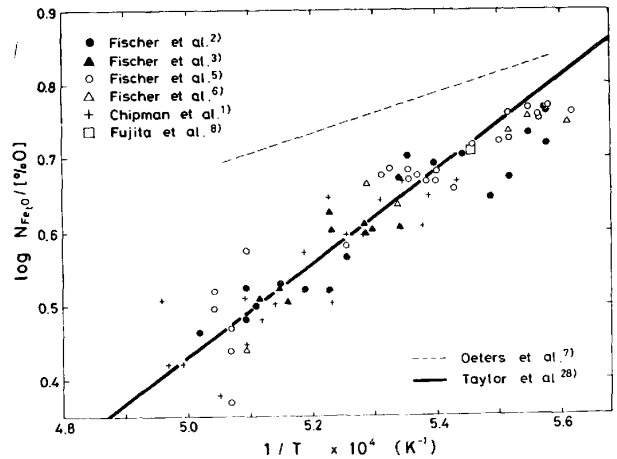


Fig. 4. Logarithms of $N_{\text{Fe}_t\text{O}} / [\% \text{O}]$ plotted against $1/T \times 10^4 (\text{K}^{-1})$.

位している結果が得られている. 藤田, 丸橋⁸⁾による $1\,560^\circ\text{C}$ での Fe_tO の活量は Raoult の法則に従う結果を得ているが厳密には少し正に偏位している.

2.4 平衡酸素濃度

CHIPMAN ら¹⁾, FISCHER ら²⁾³⁾⁵⁾⁶⁾, OETERS ら⁷⁾および藤田ら⁸⁾のデータを用いて求めた $\log(N_{\text{Fe}_t\text{O}} / [\% \text{O}])$ と $1/T$ の関係を Fig. 4 に示す. 純 Fe_tO と平衡する溶鉄中の酸素濃度 ($\log[\% \text{O}] = -6\,320/T + 2.734^{27)}$ を比較のために実線で示す. この直線と点線で示した OETERS ら⁷⁾の結果とは著しく異なっているが他者のデータはばらつきが大きいがほぼ直線上にのっている. このことより Fe_tO は理想溶体挙動を示すことがわかる.

3. Fe_tO-MnO-MO_x (MO_x=PO_{2.5}, SiO₂, AlO_{1.5}, MgO, CaO) 3成分系スラグ-溶鉄間のマンガン分配

従来報告されている Fe_tO-MnO-MO_x (MO_x=PO_{2.5}, SiO₂, AlO_{1.5}, MgO, CaO) スラグ-溶鉄間のマンガンの分配比に関するデータ^{3)5)6)8)~14)}を用いて $\log K'_{\text{Mn}}$ の値を求め, MO_x のモル分率に対して温度 $1\,500 \sim 1\,570^\circ\text{C}$, $1\,580 \sim 1\,620^\circ\text{C}$, $1\,640 \sim 1\,710^\circ\text{C}$ の場合についてそれぞれ図示したのが Fig. 5~7 である. Fe_tO-MnO-PO_{2.5} 系スラグ⁸⁾ および藤田, 丸橋⁸⁾の Fe_tO-MnO-SiO₂ 系スラグのデータについては彼らの論文からの図から読み取り, $\log K'_{\text{Mn}}$ を求めた. 図中 $N_{\text{MO}_x} = 0$ の矢印の点, すなわち Fe_tO-MnO 系スラグの各温度における $\log K'_{\text{Mn}}$ の値は(7)式から求めたものである. Fig. 5~7 から明らかながごとく, $\log K'_{\text{Mn}}$ は AlO_{1.5}, SiO₂, PO_{2.5} 濃度の増加と共に増大し, CaO, MgO 濃度の増加により減小している.

(1)式の K'_{Mn} と K_{Mn} との関係は $a_{\text{Mn}} = [\% \text{Mn}]$ と

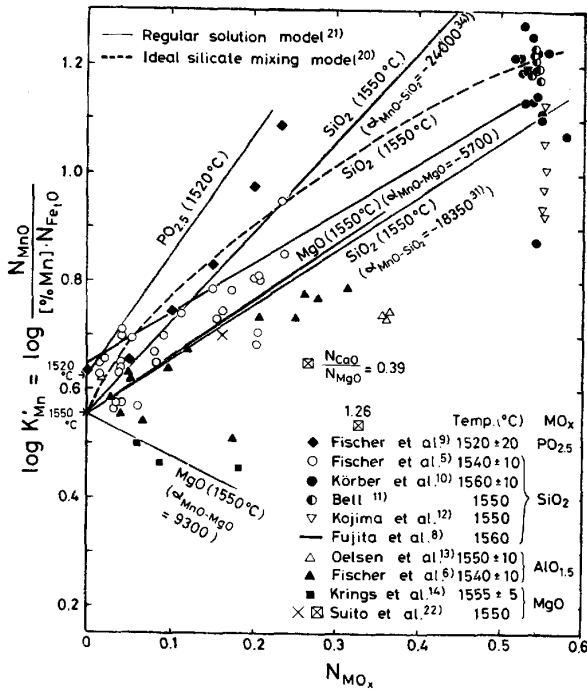


Fig. 5. Logarithms of K'_{Mn} plotted against N_{MO_x} ($N_{MO_x} = PO_{2.5}, SiO_2, MgO$) at 1500~1570°C.

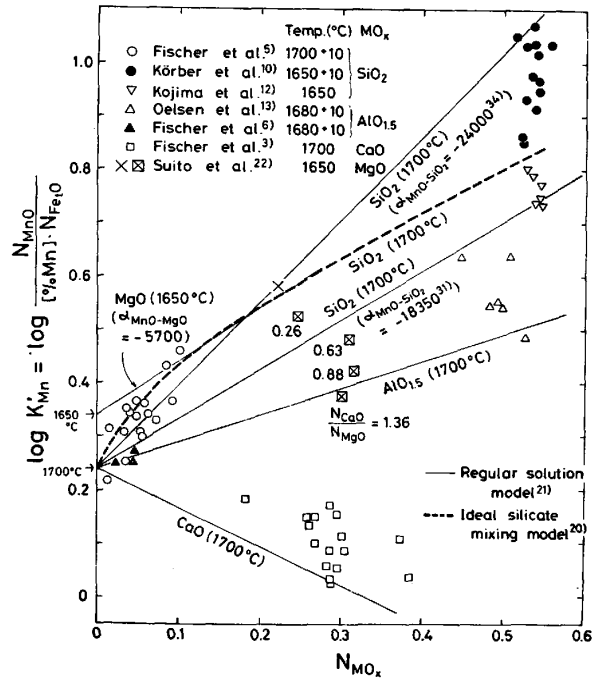


Fig. 7. Logarithms of K'_{Mn} plotted against N_{MO_x} ($N_{MO_x} = SiO_2, AlO_{1.5}, CaO, MgO$) at 1640~1710°C.

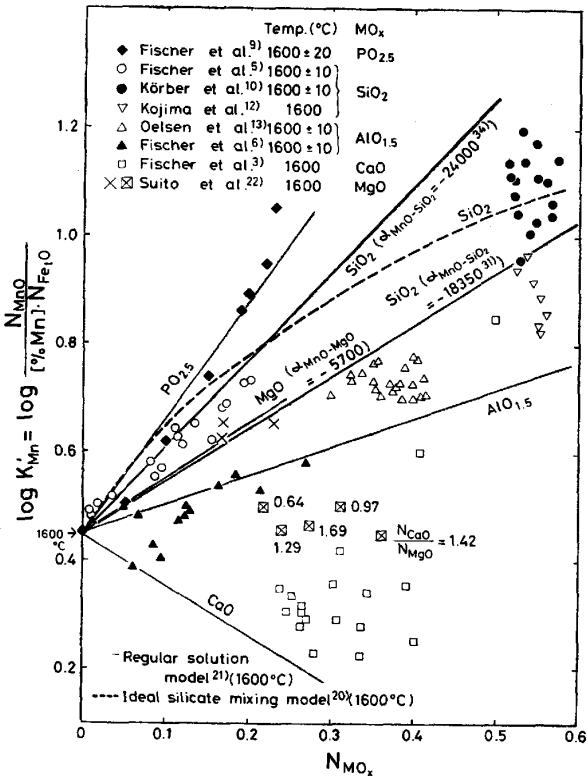


Fig. 6. Logarithms of K'_{Mn} plotted against N_{MO_x} ($N_{MO_x} = PO_{2.5}, SiO_2, MgO, AlO_{1.5}, CaO$) at 1600±20°C.

みなすならば次式が成立する。

$$\log K'_{Mn} = \log K_{Mn} + \log (\gamma_{FeO} / \gamma_{MnO}) \dots (12)$$

ここで、 γ_{FeO} 、 γ_{MnO} はそれぞれ FeO 、 MnO の活量

係数である。

MnO は FeO よりも塩基性酸化物であるため、 P_2O_5 、 SiO_2 等の酸性酸化物との相互作用を考えると γ_{MnO} は γ_{FeO} よりも小さい値となる。従つて Fig. 5~7 に示すごとく MnO 、 FeO よりも MO_x が酸性になるにつれて、 $\log K'_{Mn}$ の値は大きくなつてゐる。CaO の場合と同様に MgO の場合の $\log K'_{Mn}$ の値は減少しているが、著者ら²²⁾ の×印で示す MgO 飽和 FeO - MnO 系スラグ-溶鉄間の平衡実験から求めた $\log K'_{Mn}$ の値は Fig. 5 に示す 1550°C の KRINGS と SCHACKMANN¹⁴⁾ の MgO - FeO - MnO 系の結果と異なつており FeO - MnO - SiO_2 系スラグから求めた $\log K'_{Mn}$ の値とほぼ等しい。一方著者らの FeO - MnO - CaO - MgO 系スラグ-溶鉄間のデータ²²⁾ から求めた $\log K'_{Mn}$ の値を Fig. 5~7 中に□印で示す。□印に示した数値は N_{CaO} / N_{MgO} 比である。この値が大きくなるにつれて $\log K'_{Mn}$ の値は小さくなつてゐることがわかる。 MgO は FeO 、 MnO よりも酸性であるため、 MgO 添加により $\log K'_{Mn}$ は増加すると考える方がよいと思われる。

BELL, MURAD と CARTER²⁵⁾ は FeO - MnO - SiO_2 - MgO 系スラグ-溶鉄間のマンガンの分配から、 K'_{Mn} の値と wt% SiO_2 の関係を求めている。その結果、 SiO_2 濃度が 20 wt% 以上で K'_{Mn} はほぼ一定となつてゐる。

$\log K'_{Mn}$ の MO_x 濃度依存性については上記の定性的な説明は可能であるが、本研究では (3.1)、(3.2) 項

において、2つのモデルを用いて定量的な検討を行った。

3.1 正則溶体モデル²¹⁾

Fe_tO-MnO-MO_x 3成分系スラグに正則溶体モデル²¹⁾を適用すると Fe_tO, MnO の活量係数は(13), (14)式で与えられる。

$$RT \ln \gamma_{Fe_tO} = \alpha_{Fe_tO-MnO} N_{MnO}^2 + \alpha_{Fe_tO-MO_x} N_{MO_x}^2 + (\alpha_{Fe_tO-MnO} + \alpha_{Fe_tO-MO_x} - \alpha_{MnO-MO_x}) \times N_{MnO} \cdot N_{MO_x} \dots (13)$$

$$RT \ln \gamma_{MnO} = \alpha_{Fe_tO-MnO} N_{Fe_tO}^2 + \alpha_{MnO-MO_x} N_{MO_x}^2 + (\alpha_{Fe_tO-MnO} + \alpha_{MnO-MO_x} - \alpha_{Fe_tO-MO_x}) \times N_{Fe_tO} \cdot N_{MO_x} \dots (14)$$

ここで α_{Fe_tO-MnO} 等は Fe_tO-MnO 系等の正則溶体の相互作用エネルギーを表し、定数である。さらに α_{Fe_tO-MnO} の値は Fe_tO-MnO 系融体が理想溶体とほぼ近似されるので零と考えられ、その場合、(13), (14)式より次式が成立する。

$$RT \ln (\gamma_{Fe_tO} / \gamma_{MnO}) = (\alpha_{Fe_tO-MO_x} - \alpha_{MnO-MO_x}) N_{MO_x} \dots (15)$$

藤田、丸橋⁸⁾は 1560°C の Fe_tO-MnO-SiO₂ 系スラグ-溶鉄間のマンガン分配比のデータにこの正則溶体モデルを適用し(15)式の関係より $\alpha_{Fe_tO-SiO_2} - \alpha_{MnO-SiO_2} = 8860$ cal の値を得ている。さらに $Fe(l) + O = Fe_tO(l)$ の平衡定数を K とし、 $a_{Fe} \approx 1$ とすれば(13)式を用いることにより次式が成立する。

$$RT \ln (a_{O} / N_{Fe_tO}) - (\alpha_{Fe_tO-MO_x} - \alpha_{MnO-MO_x}) N_{MnO} \cdot N_{MO_x} = \alpha_{Fe_tO-MO_x} N_{MO_x}^2 - RT \ln K \dots (16)$$

(16)式の左辺と $N_{SiO_2}^2$ の関係を図示することにより $\alpha_{Fe_tO-SiO_2} = -6700$ cal を求め、 $\alpha_{Fe_tO-SiO_2} - \alpha_{MnO-SiO_2} = 8860$ cal から $\alpha_{MnO-SiO_2} = -15600$ cal の値を得ている。

Fig. 5~7 に与えるごとく、 $\log K'_{Mn}$ と N_{MO_x} との関

係は各研究者間でかなりばらついているため、これらのデータを用いて(15), (16)式より(13), (14)式の相互作用エネルギーの各値を求めることはできない。そこで本研究では FeO_{1.5} との相互作用を無視して、Table 2 に与える従来の研究者が求めた FeO, MnO と MO_x との相互作用エネルギーの値を用いて、(12), (15)式から $\log K'_{Mn}$ と N_{MO_x} の関係を求めた。その結果を Fig. 5~7 中に細い直線で示す。ただし、 $\alpha_{MnO-PO_{2.5}}$, $\alpha_{MnO-MgO}$ の値についてはデータがなかつたので、Fig. 6 に示す FISCHER ら⁹⁾の 1600°C の Fe_tO-MnO-P₂O₅ 系スラグおよび Fig. 5 の KRINGS ら¹⁴⁾の 1550°C の Fe_tO-MnO-MgO 系スラグの結果を用いて(12), (15)式より $\alpha_{MnO-PO_{2.5}}$ および $\alpha_{MnO-MgO}$ の値をそれぞれ -26000 cal および 9300 cal と求めた。ただし、(12)式における $\log K_{Mn}$ の値は本研究で得られた(7)式を用いた。一方、Fig. 5~7 に×印で与える著者ら²²⁾の Fe_tO-MnO-MgO 系スラグ-溶鉄間のデータから求めた $\alpha_{MnO-MgO}$ の値は -5700 ± 1000 cal であった。

3.2 珪酸塩の理想混合に関する RICHARDSON のモデル²⁰⁾

RICHARDSON の珪酸塩の理想混合モデル²⁰⁾によれば、Fe_tO-MnO-MO_x 3成分系スラグにおける Fe_tO·yMO_x-MnO·yMO_x 擬2成分系の混合自由エネルギー変化は陽イオンのみの Random 混合で表される。その結果、(17), (18)式が成立する。

$$a_{Fe_tO \cdot yMO_x} = a_{Fe_tO}(t) \cdot a_{MO_x}^y(t) / (a_{Fe_tO}(Fe_tO \cdot yMO_x) \cdot a_{MO_x}^y(Fe_tO \cdot yMO_x)) = N_{Fe_tO \cdot yMO_x} \dots (17)$$

$$a_{MnO \cdot yMO_x} = a_{MnO}(t) \cdot a_{MO_x}^y(t) / (a_{MnO}(MnO \cdot yMO_x) \cdot a_{MO_x}^y(MnO \cdot yMO_x)) = N_{MnO \cdot yMO_x} \dots (18)$$

ここで $a_{Fe_tO}(t)$, $a_{MnO}(t)$, $a_{MO_x}(t)$ は上記3成分系の Fe_tO, MnO, MO_x の活量を、 $a_{Fe_tO}(Fe_tO \cdot yMO_x)$ 等は

Table 2. Interaction parameter.

System	α_{i-j} (cal)	Ref.	System	α_{i-j} (cal)	Ref.
FeO-PO _{2.5}	-7500	29	MnO-PO _{2.5}	-26000*	9
FeO-SiO ₂	-10000	21, 30, 31	MnO-SiO ₂	-18350	30
FeO-AlO _{1.5}	-420	31		-24000	33
FeO-MgO	3070	32	MnO-AlO _{1.5}	-5000	30, 33
FeO-CaO	-12000	31		-5700*	22
	-11500	33	MnO-MgO	9300*	14
CaO-SiO ₂	-65000	31	MnO-CaO	-4000	33
CaO-MgO	4500	32		7800	31
SiO ₂ -MgO	-30500	32	SiO ₂ -FeO _{1.5}	3200	21
FeO-MnO	0	33		-5620	32
FeO-FeO _{1.5}	-4460	21	MgO-FeO _{1.5}	-27400	31
			NaO _{0.5} -FeO _{1.5}	-37500	39
			MnO-FeO _{1.5}	-3000*	

* estimated

Fe_tO-MO_x 2成分系における Fe_tO·yMO_x 組成での Fe_tO の活量等を示す。

(17), (18)式より

$$\ln(\gamma_{Fe_tO(t)}/\gamma_{MnO(t)}) = \ln\{a_{Fe_tO \cdot (Fe_tO \cdot yMO_x)} \cdot a_{MO_x}^y(Fe_tO \cdot yMO_x) / (a_{MnO(MnO \cdot yMO_x)} \cdot a_{MO_x}^y(MnO \cdot yMO_x))\} \dots (19)$$

$$= \frac{(1+y)}{RT} (\Delta G_{Fe_tO \cdot yMO_x}^M - \Delta G_{MnO \cdot yMO_x}^M) \dots (20)$$

BELL¹¹⁾ は Fe_tO-MnO-MgO-SiO₂ 系スラグ-溶鉄間のマンガンの分配実験を行い、K'_{Mn} を N_{SiO₂} に対して図示し、(12)式に(19)式を代入して求めた K'_{Mn} の計算値と実測値を比べている。その結果、K'_{Mn} の実測値の方が計算値より若干高い傾向を示している。本研究では MnO-SiO₂ 系の混合の自由エネルギー ΔG^M の温度依存性のデータ³⁴⁾、MnO の融解の自由エネルギー³⁵⁾および Fe_tO-SiO₂ 融体を正則溶体と仮定しての熱力学値³⁶⁾を(19)式(または(20)式)に代入することにより(12)式を用いて log K'_{Mn} と N_{MO_x} の関係を Fe_tO-MnO-SiO₂ 系について求めた。ただし(12)式における log K'_{Mn} の値は本研究で得られた(7)式を用いた。その結果を点線で Fig. 5~7 に示す。

最近、GASKELL とその共同研究者³⁷⁾³⁸⁾ は正則溶体モデルと珪酸塩の理想混合モデルとの関係について FeO-MnO-SiO₂ 3成分系について詳細に検討を行っている。その結果、GASKELL³⁸⁾ は正則溶体モデルにおいて、α_{FeO-MnO}=0 ならば、(17), (18)式で表示される珪酸塩の理想混合モデルの関係は(13)式の正則溶体モデルから導出されることを示している。正則溶体モデルで α_{FeO-MnO}=0 として導出された(15)式と RICHARDSON のモデルから導出した(19), (20)式を比較すると一定 N_{SiO₂} 下では ln(γ_{Fe_tO(t)}/γ_{MnO(t)}/) は定数であり N_{Fe_tO}/N_{MnO} 比に依存しないが、Fig. 5~7 に示すように正則溶体モデルでは N_{SiO₂} に対して直線関係があるのに対し、RICHARDSON のモデルでは直線関係にはない。図より明らかとなり、Fe_tO-MnO-SiO₂ 系スラグ-溶鉄間の従来の研究者の log K'_{Mn} の値は大きくばらついているために、いずれのモデルが実測値によく対応するかは本研究の検討から明らかではない。}}

3.3 MgO 飽和 CaO-SiO₂-Fe_tO-MnO 系スラグ-溶鉄間のマンガン分配

多成分系スラグ中の i 成分の活量係数は正則溶体モデルを用いると、次式で与えられる。

$$RT \ln \gamma_i = \sum_j \alpha_{i-j} X_j^2 + \sum_j \sum_k (\alpha_{i-j} + \alpha_{i-k} - \alpha_{j-k}) X_j X_k \dots (21)$$

CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-SiO₂-MnO 系スラグにおける MnO の活量係数を、Table 2 に与える正則溶体の相互作用エネルギーの値を用いて求めた。α_{i-j} の値と化合物 ij の ΔH₂₉₈⁰ との間に相関があることが見出されている³⁹⁾ので、本研究では α_{FeO_{1.5}-MnO} の値を MgO·Fe₂O₃、CaO·Fe₂O₃、Na₂O·Fe₂O₃、MnO·Fe₂O₃ の ΔH₂₉₈⁰ をそれぞれ -3 700 cal, -14 580 cal, -21 000 cal, -4 800 cal とした値⁴⁰⁾と Table 2 に示すそれらの α_{i-j} の各値の関係から求めた。その結果、-3 000 cal となつた。α_{MnO-SiO₂} の値は Table 2 で与えた -18 350 cal を使い、また α_{MnO-MgO} の値は先に述べたとおり、著者らのデータ²²⁾を用いて本研究で求めた -5 700 cal の値を用いた。このようにして求めた γ_{MnO} の値と Mn+O=MnO(l), ΔG⁰ = -55 820 + 23.64T (cal) [Appendix-1, (10)' 式] の値を用いて求めた純液体を標準状態とする γ_{MnO(l)} と比較した。その結果を Fig. 8 に示す。また α_{MnO-MgO} = -5 700 cal のかわりに α_{FeO-MgO} = α_{MnO-MgO} = 3 070 cal と仮定して求めた結果についても同時に図示する。Fig. 5 に与える KRINGS と SCHACKMANN¹⁴⁾ のデータを用いて求めた α_{MnO-MgO} = 9 300 cal の値を用いたところ log γ_{MnO(l)} の値が実測値のそれと比べて大きくなりまた大きくばらついた。Fig. 8 に示した α_{MnO-MgO} = 3 070 cal の計算値は実測値とほぼ等しいが α_{MnO-MgO} = -5 700 cal の値の場合、実測値の方が高くなつており 1:1 の対応から平行にずれている。

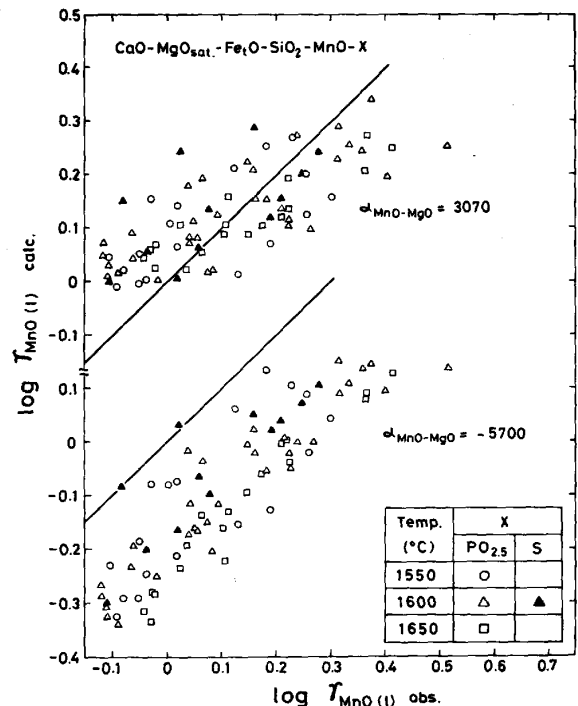


Fig. 8. Comparison of log γ_{MnO(l)} calculated from regular solution model with observed values.

しかし、FeO-MnO-MgO 系スラグについての実験点が数少ないため、 $\alpha_{\text{MnO-MgO}}$ の値については今後、詳しく検討する必要がある。

4. ま と め

酸化鉄を含むスラグ-溶鉄間のマンガンの分配平衡に関する従来の研究をまとめ、つぎの結果を得た。

1) Fe_tO-MnO 系スラグのデータから得られた見掛けの平衡定数 $K'_{\text{Mn}} = N_{\text{MnO}} / (N_{\text{Fe}_t\text{O}} \cdot [\% \text{Mn}])$ は次式で表された。

$$\log K'_{\text{Mn}} = 7.572/T - 3.599$$

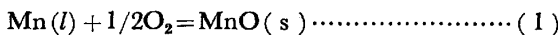
また、 $\ln\{N_{\text{Fe}_t\text{O}} / (N_{\text{Fe}} \cdot a_{\text{O}})\}$ と $\ln\{N_{\text{MnO}} / (a_{\text{Mn}} \cdot a_{\text{O}})\}$ の温度依存性を求め熱力学データと比較することにより、 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ は Raoult の法則に従うが、 a_{MnO} は正に偏位する傾向があることがわかった。

2) Fe_tO-MnO-MO_x 系スラグにおいて見掛けの平衡定数 K'_{Mn} は PO_{2.5}, SiO₂, AlO_{1.5} の各濃度の増加とともに増大し、CaO 濃度の増加によつて減少した。このことは正則溶体モデルおよび SiO₂ を含む系については珪酸塩の理想混合モデルの計算結果と比較的よく対応した。MgO 濃度の増加によつて従来の結果では K'_{Mn} の値が減少したが、著者らのデータでは増加する傾向がみられた。

Appendix

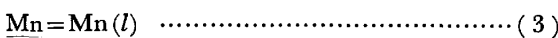
1) $\text{Mn} + \text{O} = \text{MnO}(l)$

次の反応の標準自由エネルギー変化は次式で与えられる。

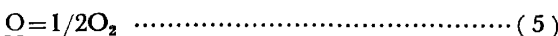


$$\Delta G^\circ = -96\,950 + 20.90T^{(41)} \text{ (cal)} \dots\dots\dots (2)$$

$$(\Delta G^\circ = -95\,840 + 20.14T^{(42)} \text{ (cal)}) \dots\dots\dots (2)'$$

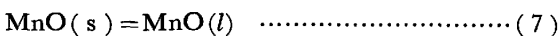


$$\Delta G^\circ = -976 + 9.12T^{(23)} \text{ (cal)} \dots\dots\dots (4)$$



$$\Delta G^\circ = 28\,000 + 0.69T^{(23)} \text{ (cal)} \dots\dots\dots (6)$$

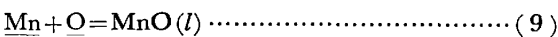
Fe_tO の融解熱 (8000 cal)²⁾, Fe_tO の融点 (1370°C)²⁾, MnO の融点 (1875°C)²⁾ の各値を用いて、Fe_tO の融解のエントロピが MnO のそれと等しいと仮定して次式が求まる。



$$\Delta G_f = 10\,460 - 4.87T \text{ (cal)} \dots\dots\dots (8)$$

$$(\Delta G_f = 13\,000 - 6.31T^{(35)} \text{ (cal)}) \dots\dots\dots (8)'$$

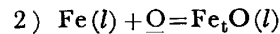
(2), (4), (6), (8)式より



$$\Delta G^\circ = -59\,470 + 25.84T \text{ (cal)} \dots\dots\dots (10)$$

((2)', (4), (6), (8)') 式より

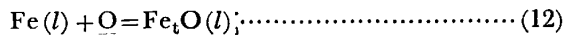
$$\Delta G^\circ = -55\,820 + 23.64T \text{ (cal)} \dots\dots\dots (10)'$$



TAYLOR と CHIPMAN²⁷⁾ の純 Fe_tO と平衡する溶鉄中の酸素濃度は次式で与えられる。

$$\log [\% \text{O}] = -6\,320/T + 2.734 \dots\dots\dots (11)$$

(13)式で与えられる相互作用助係数 $e_{\text{O}}^{(\text{O}^{23})}$, および $a_{\text{Fe}} = N_{\text{Fe}}$ の関係から(12)式の ΔG° は(14)式のように求まる。



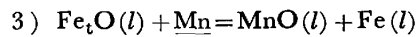
$$e_{\text{O}}^{(\text{O})} = -1\,750/T + 0.734 \dots\dots\dots (13)$$

$$\Delta G^\circ = (-8\,006 + 3.36T)A - 28\,914 + 12.51T + 4.575T \log \{16(100 - A) / (1\,600 + 39.85A)\} \text{ (cal)} \dots\dots\dots (14)$$

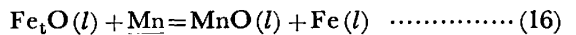
$$\text{ここで } A = [\% \text{O}] = 10^{-6\,320/T + 2.734}$$

(14)式の ΔG° と T の関係を一次回帰することにより

$$\Delta G^\circ = -27\,740 + 11.66T \text{ (cal)} \dots\dots\dots (15)$$



(10), (15)式より(16)式の ΔG° , $\log K_{\text{Mn}}$ は



$$\Delta G^\circ = -31\,730 + 14.18T \text{ (cal)} \dots\dots\dots (17)$$

$$\log K_{\text{Mn}} = 6\,936/T - 3.099 \dots\dots\dots (18)$$

(10)', (15)式より

$$\Delta G^\circ = -28\,080 + 11.98T \text{ (cal)} \dots\dots\dots (17)'$$

$$\log K_{\text{Mn}} = 6\,137/T - 2.619 \dots\dots\dots (18)'$$

文 献

- 1) J. CHIPMAN, J. B. GERO, and T. B. WINKLER: Trans. AIME, 188 (1950), p. 341
- 2) W. A. FISCHER and H. J. FLEISCHER: Arch. Eisenhüttenwes., 32 (1961), p. 1
- 3) W. A. FISCHER and H. J. FLEISCHER: Arch. Eisenhüttenwes., 32 (1961), p. 305
- 4) D. B. CARYLL and R. G. WARD: JISI, 205 (1967), p. 28
- 5) W. A. FISCHER and P. W. BARDENHEUER: Arch. Eisenhüttenwes., 39 (1968), p. 559
- 6) W. A. FISCHER and P. W. BARDENHEUER: Arch. Eisenhüttenwes., 39 (1968), p. 637
- 7) F. OETERS, K. KOCH, R. SCHEEL, and U. NÖLLE: Arch. Eisenhüttenwes., 48 (1977), p. 475
- 8) 藤田春彦, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 830
- 9) W. A. FISCHER and H. J. FLEISCHER: Arch. Eisenhüttenwes., 36 (1965), p. 791
- 10) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. Kais-Wilh.-Inst., 15 (1933), p. 271
- 11) H. B. BELL: JISI, 201 (1963), p. 116
- 12) 小島 康, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1122
- 13) W. OELSEN and G. HEYNERT: Arch. Eisenhüttenwes., 26 (1955), p. 567
- 14) W. KRINGS and H. SCHACKMANN: Z. anorg. u. allg. Chem., 202 (1931), p. 99; 206 (1932),

- p. 337
- 15) H. KNÜPPEL, F. OETERS, and H. GRUB: Arch. Eisenhüttenwes., 30 (1959), p. 253
 - 16) H. KNÜPPEL and F. OETERS: Stahl Eisen, 81 (1961), p. 1437
 - 17) G. TRÖMEL and W. FIX: Arch. Eisenhüttenwes., 33 (1962), p. 745
 - 18) T. B. WINKLER and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 167 (1946), p. 111
 - 19) H. L. BISHOP, Jr., N. J. GRANT, and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 212 (1958), p. 890
 - 20) F. D. RICHARDSON: Trans. Faraday Soc., 52 (1956), p. 1312
 - 21) J. LUMSDEN: "Phys. Chem. of Process Metall." part I (1961), p. 165 [Interscience Publisher, New York]
 - 22) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 70 (1984) 7 に掲載予定
 - 23) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Metal Science, 8 (1974), p. 298
 - 24) P. K. FOSTER and A. J. E. WELCH: Trans. Faraday Soc., 52 (1956), p. 1626
 - 25) H. J. ENGELL: Z. Physik Chem. (Frankfurt), 35 (1962), p. 192
 - 26) K. SCHWERDTFEGER and A. MUAN: Trans. AIME, 239 (1967), p. 1114
 - 27) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 154 (1943), p. 228
 - 28) H. B. BELL, A. B. MURAD, and P. T. CARTER: Trans. AIME, 194 (1952), p. 718
 - 29) 萬谷志郎, 渡部忠男: 鉄と鋼, 63 (1977), p.1809
 - 30) I. D. SOMMERVILLE, I. IVANCHEV, and H. B. BELL: "Chemical Metallurgy of Iron and Steel" Symposium, Sheffield (1971), p. 23
 - 31) 萬谷志郎, 千葉 明, 彦坂明秀: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1484
 - 32) 沈 載東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 67 (1981), p.1745
 - 33) I. D. SOMMERVILLE and H. B. BELL: "International Symposium on Metallurgical Slags" Can. Inst. of Min. Metallurgy (1980) Halifax
 - 34) B. K. D. P. RAO and D. R. GASKELL: Metall. Trans., 12B (1981), p. 311
 - 35) I. BARIN and O. KNACKE: "Thermochemical Properties of Inorganic Substances" [Springer-Verlag, Berlin] (1973)
 - 36) R. SCHUHMAN, Jr. and P. J. ENSIO: Trans. AIME, 191 (1951), p. 401
 - 37) K. S. SONG and D. R. GASKELL: Metall. Trans., 10B (1979), p. 15
 - 38) D. R. GASKELL: "Metallurgical Treatises" ed. by J. K. TIEN and J. F. ELLIOTT [Metallurgical Society of AIME] (1981)
 - 39) 竹添英孝: 東北大学大学院修士学位論文(1983年)
 - 40) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: "Metallurgical Thermochemistry" 5th ed. (1979) [Pergamon Press]
 - 41) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: "Thermochemistry for Steelmaking" Vol. 1 (1960) [Addition Wesley Pub. Co., Reading Mass.]
 - 42) E.T. TURKDOGAN: "Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980) [Academic Press]