

© 1985 ISIJ

Fe_tO-Na₂O 系および Fe_tO-SiO₂-Na₂O 系スラグの成分活量と Fe³⁺/Fe²⁺ 平衡

論文

萬谷 志郎*・日野 光兀*・竹添 英孝*²

Activities of the Constituents and Fe³⁺/Fe²⁺ Equilibrium in Fe_tO-Na₂O and Fe_tO-SiO₂-Na₂O Slags

Shiro BAN-YA, Mitsutaka HINO and Hidetaka TAKEZOE

Synopsis :

The chemical equilibria of gas-slag reactions have been studied to clarify the effect of soda on the thermodynamic properties of slags under hot metal treatment. The slags studied are the Fe_tO-Na₂O system equilibrated with one atmospheric CO₂ at 1 610°C by using Pt crucible and Fe_tO-SiO₂-Na₂O system equilibrated with H₂O/H₂ gas mixture at 1 400°C by using solid iron crucible. The influence of slag composition on the Fe³⁺/Fe²⁺ ratio and the activity of iron oxide has been determined.

It has been clarified that the results can be expressed in terms of LUMSDEN's regular solution model over wide ranges of composition in the systems of Fe_tO-Na₂O and Fe_tO-SiO₂-Na₂O. The iso-Fe³⁺/Fe²⁺ ratio lines, iso-P_{O₂} lines and iso-activity lines of each component for the Fe_tO-SiO₂-Na₂O slag in equilibrium with liquid iron at 1 400°C have been calculated using the regular solution model.

1. 緒 言

最近溶銑予備処理法として各種酸化性フラックスによる方法が研究されているが、なかでも炭酸ソーダは脱りん力、脱硫力が強く広く一般の注目を集めている^{1)~5)}。しかし酸化鉄を含むソーダ系スラグの熱力学的研究は、るつぼの汚染やソーダの蒸発など、実験上の困難さから極めて少ない^{6)~8)}。

本研究ではソーダによる溶銑予備処理に関する基礎資料を得るため、ソーダ系スラグ中の酸化鉄の活量と Fe³⁺/Fe²⁺ 比に及ぼす Na₂O の影響を明らかにすることを目的とした。その目的に沿って、第1に 1 610°Cでの Fe_tO-Na₂O 2元系スラグと P_{CO₂}=1 atm との平衡関係を測定した。続いて第2に 1 400°Cで Fe_tO-SiO₂-Na₂O 3元系スラグと固体鉄及び H₂O/H₂ 混合ガス間の平衡関係を測定した。

正則溶液モデル⁹⁾を適用したところ、極端に FeO または SiO₂ の高濃度域を除けば、両系スラグとも広い溶融組成域で良い整合性が得られた。従って、これより Fe_tO-Na₂O 系並びに Fe_tO-SiO₂-Na₂O 系スラグ中の Fe³⁺/Fe²⁺ 比、各スラグ成分の活量、更にスラグ-メタル界面の平衡酸素ポテンシャルに及ぼすスラグ組成の影響を定量的に論じた。

2. 実験方法

本研究での2系列の測定は同一の実験装置と類似の実験方法で行った。その詳細は既報¹⁰⁾で述べているが、その概要は次のとおりである。

2.1 Fe_tO-Na₂O 系

4.0 g の合成スラグ試料を装入した白金るつぼを反応管内に白金線で吊り下げ、純 CO₂ 雰囲気中に 1 610°C で 6 h 保持する。平衡到達後、試料を速やかに反応管下端部の水冷キャップ直上まで降下させ、同時に反応管内の雰囲気を Ar に切り換えて、急冷する。

2.2 Fe_tO-SiO₂-Na₂O 系

4.0 g の合成スラグ試料を装入した鉄るつぼを反応管内に Mo 線で吊り下げ、H₂O/H₂ 混合ガス雰囲気中に 1 400°C で 7 h 保持する。平衡到達後、試料を速やかに Ar 雰囲気に保たれた下部の急冷用水冷銅管中に降下する。

2.3 化学分析

急冷試料は粉碎後に簡単な磁選処理で金属鉄を除去し、Fe²⁺ と全鉄は重クロム酸カリウム酸化滴定法で、SiO₂ は JIS 重量法で、Na は原子吸光分光分析法で化学分析した。組成分析値は FeO, Fe₂O₃, SiO₂, Na₂O 量に換算した結果、Fe_tO-Na₂O 系では合計 98.4±1.6wt%

昭和 58 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 3 月 18 日受付 (Received Mar. 18, 1985)

* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

*² 東北大学大学院 (現: (株)神戸製鋼所) (Graduate School, Tohoku University, Now Kobe Steel Ltd.)

であり, $Fe_tO-SiO_2-Na_2O$ 系では合計 100 ± 1 wt% であった。

なお本論文中, N_i は酸化物 i のモル分率, X_i は陽イオン i の陽イオン分率を表すことにする。

3. 実験結果

3.1 Fe^{2+} と Fe^{3+} との間の平衡

3.1.1 Fe_tO-Na_2O 系

熔融酸化鉄は化学量論的な FeO ではなく, FeO と Fe_2O_3 の均一混合融体であり, 本系は厳密には 3 元系スラグであるが, 便宜上酸化鉄濃度を $N_{Fe_tO} = N_{FeO} + N_{Fe_2O_3}$ として, Fe_tO-Na_2O 擬 2 元系として取り扱う。1610°C で $P_{CO_2} = 1$ atm と平衡する本系スラグの分析結果を Table 1 に示す。なおこれらのスラグ中の CO_2 濃度は分析の結果 0.2 wt% 以下であった。平衡組成を $FeO-Fe_2O_3-Na_2O$ 3 元系状態図として Fig. 1 に示す。図中には比較のため, GURRY ら¹¹⁾による同実験条件下での Fe_tO-CaO , Fe_tO-MnO 各擬 2 元系スラグの平衡組成を同時に示した。Fig. 1 から, Fe_tO への Na_2O

Table 1. The composition of $FeO-Fe_2O_3-Na_2O$ melts in equilibrium with $P_{CO_2} = 1$ atm at 1610°C.

Run No.	Slag composition (wt%)			Fe^{3+} Fe^{2+}
	FeO	Fe_2O_3	Na_2O	
1	11.31	70.20	17.20	5.585
2	15.80	67.86	14.12	3.865
3	23.81	65.25	7.74	2.466
4	27.41	64.27	5.63	2.110
5	31.07	62.72	3.48	1.816
6	35.82	60.91	2.42	1.530
7	41.21	58.51	0.20	1.278

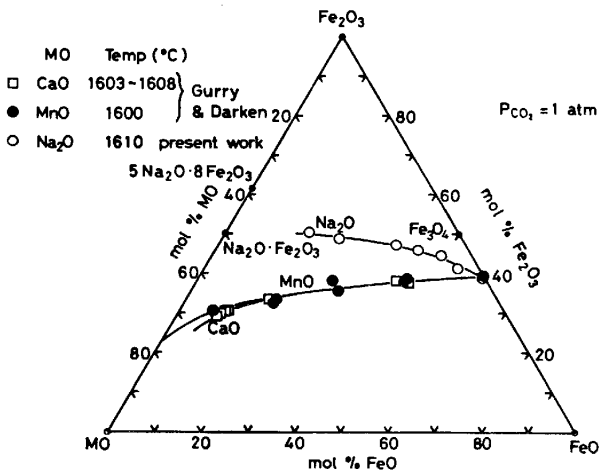


Fig. 1. Ferrous and ferric oxide contents in $FeO-Fe_2O_3-MO$ melts under $P_{CO_2} = 1$ atm in the vicinity of 1600°C.

の添加は Fe^{3+}/Fe^{2+} の値を急激に増加させ, その割合は CaO や MnO と比較して同一濃度で約 3 倍強であることがわかる。

3.1.2 $Fe_tO-SiO_2-Na_2O$ 系

1400°C で固体鉄並びに H_2O/H_2 混合ガスと平衡する本系スラグの測定結果を Table 2 に示す。本系における Fe^{3+}/Fe^{2+} と N_{Fe_tO} の関係を, N_{Na_2O}/N_{SiO_2} をパラメーターとして整理した結果を Fig. 2 に示す。同図中には萬谷ら¹²⁾による Fe_tO-SiO_2 2 元系の結果も比較のため示した。 N_{Fe_tO} 一定では N_{Na_2O}/N_{SiO_2} の増加により Fe^{3+}/Fe^{2+} の値は急激に増加している。このことより, Na_2O は Fe_tO-Na_2O 系の場合と同様に本系でも強塩基性酸化物として働いている。また $N_{Na_2O}/$

Table 2. The composition of $Fe_tO-SiO_2-Na_2O$ melts in equilibrium with solid iron at 1400°C.

Run No.	P_{H_2O} P_{H_2}	Slag composition (wt%)				Fe^{3+} Fe^{2+}		α_{Fe_tO}
		FeO	Fe_2O_3	SiO_2	Na_2O			
1	0.395	40.25	1.95	44.95	13.14	0.044	0.452	
2	0.394	48.44	3.53	40.78	5.89	0.066	0.450	
3	0.393	28.14	3.61	42.58	25.06	0.115	0.449	
24	0.394	29.10	3.87	41.93	24.82	0.120	0.450	
25	0.392	29.79	2.94	42.84	24.00	0.089	0.448	
5	0.482	52.04	3.74	37.20	5.67	0.065	0.551	
6	0.482	29.67	5.01	39.93	25.15	0.152	0.550	
7	0.482	43.44	0.68	41.71	14.13	0.014	0.551	
8	0.481	28.02	4.93	41.62	24.35	0.158	0.550	
18	0.482	55.72	3.68	36.38	4.50	0.059	0.551	
9	0.571	37.55	4.91	37.17	20.63	0.118	0.653	
10	0.572	57.51	3.04	32.82	5.19	0.048	0.654	
11	0.569	30.42	6.97	36.19	27.55	0.206	0.650	
12	0.568	49.94	2.87	35.68	11.03	0.052	0.649	
17	0.566	61.75	3.55	30.59	2.61	0.052	0.647	
20	0.568	39.91	4.30	36.65	18.54	0.097	0.648	
13	0.615	52.97	6.60	31.74	7.28	0.112	0.702	
15	0.611	62.85	4.74	28.70	2.89	0.068	0.698	
16	0.610	46.72	5.62	33.98	12.82	0.108	0.696	

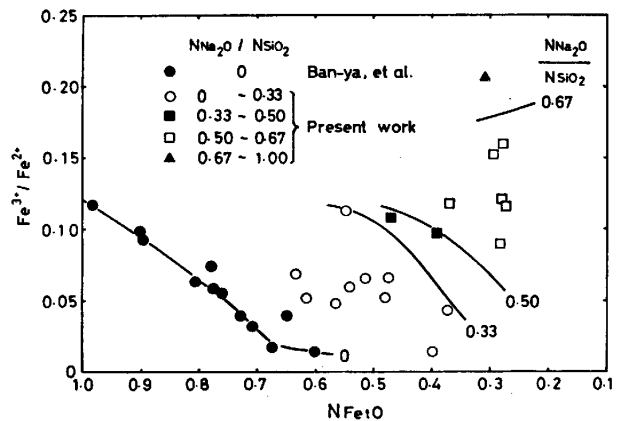
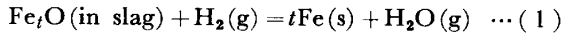


Fig. 2. The ratio of Fe^{3+}/Fe^{2+} in $Fe_tO-SiO_2-Na_2O$ slags in equilibrium with solid iron at 1400°C.

N_{SiO₂} 一定では N_{Fe_tO} の増加によりやはり Fe³⁺/Fe²⁺ の値は、強塩基の組成範囲を除き、増加し Fe_tO が相対的に塩基として働いていると考えられる。

3.2 Fe_tO-SiO₂-Na₂O 系スラグ中の酸化鉄の活量

本実験での基本反応式は(1)式で示されるので、固体鉄と平衡する純溶融酸化鉄を基準状態とする酸化鉄の活量は、実験温度での平衡定数と H₂O/H₂ 混合ガス比とから、(2)式を用いて算出できる。



$$K_1 = (P_{H_2O}/P_{H_2})/a_{Fe_tO} \dots (2)$$

ここで、平衡定数 K₁ は既報¹⁰⁾ で求められている。

なお本研究で用いた熱力学的数値は Table 3 にまとめて示した。

1400°C で固体鉄と平衡する Fe_tO-SiO₂-Na₂O 系スラグ中の a_{Fe_tO} の測定結果を Table 2 と Fig. 3 に示した。Fig. 3 中の Fe_tO-SiO₂ 2 元系での値は萬谷ら¹²⁾によるものである。Fig. 3 から N_{Fe_tO} が一定のどこ

Table 3. Standard free energies of the reactions.

Reactions	Free energy change (cals)	References
Fe _t O (1) + H ₂ (g)	ΔG° = -7 265	10
= tFe (δ) + H ₂ O (g)	+4.607 T	
FeO _{1.5} (R.S.)	ΔG° = 30 310	9
= FeO (R.S.) + 1/4O ₂ (g)	-12.67 T	
FeO _{1.5} (R.S.) + 1/2H ₂ (g)	ΔG° = 317	9, 25, 26
= FeO (R.S.) + 1/2H ₂ O (g)	-5.77 T	
Fe (δ) + H ₂ O (g)	ΔG° = 5 225	9, 25, 26, 29
= FeO (R.S.) + H ₂ (g)	-2.90 T	
Fe (δ) + 1/2O ₂ (g)	ΔG° = -54 761	9, 25, 26
= FeO (R.S.)	+10.89 T	
Fe (δ) = Fe (1)	ΔG° = 3 630 - 2.01 T	29
Fe _t O (1) + (1-t) Fe (s or l)	ΔG° = -2 040	18
= FeO (R.S.)	+1.707 T	
SiO ₂ (β-tr) = SiO ₂ (R.S.)	ΔG° = 6 490 - 0.491 T	18
SiO ₂ (β-cr) = SiO ₂ (R.S.)	ΔG° = 6 462 - 0.474 T	18
SiO ₂ (1) = SiO ₂ (R.S.)	ΔG° = 4 172 + 0.674 T	18
Na ₂ O (1) + 2 SiO ₂ (β-cr)	ΔG° = -57 891	37
= Na ₂ O · 2 SiO ₂ (1)	-1.000 T	

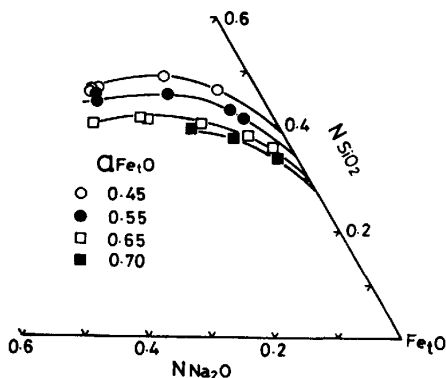


Fig. 3. Iso-activity curves of Fe_tO-SiO₂-Na₂O slags in equilibrium with solid iron at 1400°C.

ろで比較すれば、N_{Na₂O}/N_{SiO₂} が増加すると、a_{Fe_tO} は急激に増大し、Fe_tO-SiO₂ 2 元系への Na₂O の添加は a_{Fe_tO} を著しく増大させることがわかる。

本系スラグはソーダによる溶銑予備処理用スラグの基本系であるが、現在まで本系に関する熱力学的数値の実測例は極めて少なく、荒戸ら⁷⁾は N_{Fe_tO} < 0.02、刘ら⁸⁾は N_{Fe_tO} < 0.3 という酸化鉄の極低濃度範囲で、酸化鉄の活量を電気化学的に測定しているに過ぎない。本測定結果は刘らの測定値に比べ、Na₂O が a_{Fe_tO} を増大させる影響がより大きく求められている。本測定では刘らが実験対象としたような N_{Na₂O}/N_{SiO₂} 比が大きく N_{Fe_tO} が小さいスラグでは、反応時間中にソーダが揮発するので、初期配合組成を保つことができず測定不可能であった。

4. 考 察

著者は既報^{10)12)~22)}で、LUMSDEN が提唱した正則溶液モデルで Fe_tO-CaO-SiO₂-MgO 系や Fe_tO-SiO₂-MnO 系スラグなどの製鋼スラグの熱力学的性質を記述できることを示している。従つて溶銑予備処理過程での反応への本モデルの適用を試みるため、酸化鉄を含むソーダ系スラグへの本モデルの整合性を検討した。

多元系正則溶液中での成分 i の活量係数は次式で表される⁹⁾²³⁾²⁴⁾。

$$RT \ln \gamma_i = \sum_j \alpha_{ij} X_j^2 + \sum_j \sum_k (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}) X_j X_k \dots (3)$$

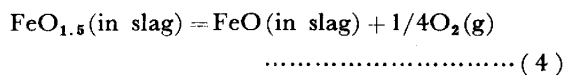
ここで α_{ij} は (i イオン)-O-(j イオン) 間の相互作用エネルギーである。

4.1 正則溶液モデルの整合性

4.1.1 ソーダスラグ中の Fe³⁺/Fe²⁺ 平衡

(1) FeO-Fe₂O₃-Na₂O 系スラグ

正則溶液の適用の一例として、P_{CO₂} = 1 atm 雰囲気下での FeO-FeO_{1.5}-NaO_{0.5}(1-2-4 成分) 系スラグ中の Fe²⁺ と Fe³⁺ 間の平衡反応を考えると、反応式は(4)式で、その平衡定数は(5)式で示される⁹⁾。



$$RT \ln K_4 = RT \ln (\gamma_{FeO} / \gamma_{FeO_{1.5}}) + RT \ln (X_{FeO} / X_{FeO_{1.5}}) + 0.25RT \ln P_{O_2} \dots (5)$$

(5)式に既知の値 α₁₂(Fe²⁺-Fe³⁺) = -4 460 cal⁹⁾ を代入し、整理すると次式を得る。

$$\begin{aligned} & (\alpha_{14} - \alpha_{24}) X_{NaO_{0.5}} \\ & = -30 310 + 12.64T + 4.576T \log (X_{FeO_{1.5}} / X_{FeO}) \\ & \quad - 4 460 (X_{FeO} - X_{FeO_{1.5}}) - 0.25 \times 4.576T \log P_{O_2} \end{aligned}$$

$$\equiv YA \dots\dots\dots (6)$$

(6)式の左辺は未知項であり、右辺は測定値から算出できる既知項である。もし本系が正則溶液ならば、(6)式の関係から算出できる YA と Na⁺ の陽イオン分率 X_{NaO_{0.5}} の関係は原点を通る直線で示されるはずである。本系で得られた実測値は Fig. 4 に示すように、X_{NaO_{0.5}} と YA との間には良い直線関係が成立している。

(2) FeO-Fe₂O₃-SiO₂-Na₂O 系

一定の H₂O/H₂ 混合ガス比下でのFeO-FeO_{1.5}-SiO₂-NaO_{0.5}(1-2-3-4 成分)系スラグ中の Fe²⁺ と Fe³⁺間の平衡反応へ正則溶液モデルを適用すると1400°C で次式が得られる^{9)12)25)~28)}。

$$\begin{aligned} &(\alpha_{14} - \alpha_{24}) X_{NaO_{0.5}} / X_{SiO_2} \\ &= - (7656 / X_{SiO_2}) \log (X_{FeO} / X_{FeO_{1.5}}) \\ &- 4460 (X_{FeO} - X_{FeO_{1.5}}) / X_{SiO_2} + 9345 / X_{SiO_2} \\ &- (3828 / X_{SiO_2}) \log (P_{H_2O} / P_{H_2}) + 17800 \\ &\equiv YB \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

(7)式で計算した実験結果を前述の Fig. 4 に同時に示した。本系スラグで得られた結果は X_{NaO_{0.5}}/X_{SiO₂} ≃ 0.67 より高塩基性範囲で、上述の FeO-Fe₂O₃-Na₂O系スラグの結果と同様の勾配を持つ、原点を通る直線で示された。両系の直線の勾配より次の値を得た。

$$(\alpha_{14} - \alpha_{24}) = 22500 \text{ cal} \dots\dots\dots (8)$$

NaO_{0.5} の低濃度組成域で正則溶液の関係から偏倚し

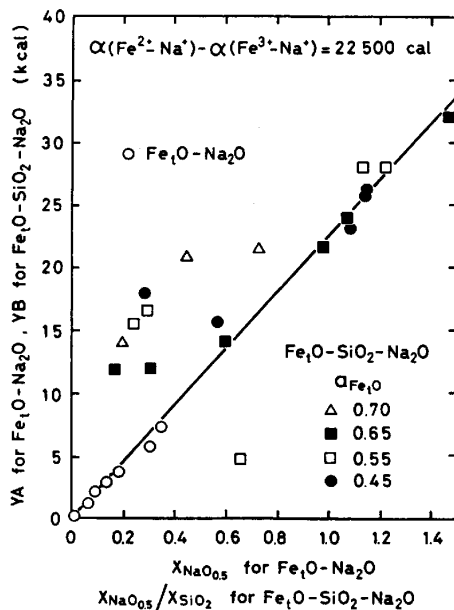
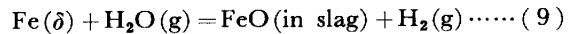


Fig. 4. Relation between YA and X_{NaO_{0.5}} in FeO-FeO_{1.5}-NaO_{0.5} slags under P_{CO₂} = 1 atm at 1610 °C, and relation between YB and X_{NaO_{0.5}}/X_{SiO₂} in FeO-FeO_{1.5}-SiO₂-NaO_{0.5} slags in equilibrium with solid iron at 1400°C.

ているのは、高 SiO₂ 濃度の範囲ではスラグが共有結合的性質を持つ溶液となり、完全にイオン解離していないことに原因があると考えられる。

4.1.2 FeO-Fe₂O₃-SiO₂-Na₂O 系スラグと鉄の平衡 鉄るつぽと平衡している FeO-FeO_{1.5}-SiO₂-NaO_{0.5}系スラグと H₂O/H₂ 間の平衡反応は次式で示される⁹⁾²⁵⁾²⁶⁾²⁹⁾。



$$\begin{aligned} RT \ln K_9 &= RT \ln \gamma_{FeO} + RT \ln X_{FeO} \\ &- RT \ln (P_{H_2O} / P_{H_2}) \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

1400°C では未知項は次式で表せる。

$$\begin{aligned} &\alpha_{14} (1 + X_{NaO_{0.5}} / X_{SiO_2}) - \alpha_{34} \\ &= - [7656 / (X_{NaO_{0.5}} X_{SiO_2})] \log X_{FeO} \\ &+ 4460 X_{FeO_{1.5}} (1 - X_{FeO}) / (X_{NaO_{0.5}} X_{SiO_2}) \\ &+ 10000 (1 - X_{FeO}) / X_{NaO_{0.5}} + 7800 X_{FeO_{1.5}} / X_{NaO_{0.5}} \\ &- 373 / (X_{NaO_{0.5}} X_{SiO_2}) + [7656 / (X_{NaO_{0.5}} X_{SiO_2})] \\ &\times \log (P_{H_2O} / P_{H_2}) - (\alpha_{14} - \alpha_{24}) X_{FeO_{1.5}} / X_{SiO_2} \\ &\equiv YC \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

Fig. 5 に示すように、X_{NaO_{0.5}}/X_{SiO₂} ≃ 0.67 より高塩基性領域で、YC と (1 + X_{NaO_{0.5}}/X_{SiO₂}) との間には直線関係が成立し、その勾配より次の値が得られる。

$$\alpha_{14} (Fe^{2+} - Na^+) = 4600 \text{ cal} \dots\dots\dots (12)$$

Fig. 5 のY切片と(10)式から次の相互作用エネルギーが求まる。

$$\alpha_{24} (Fe^{3+} - Na^+) = -17900 \text{ cal} \dots\dots\dots (13)$$

$$\alpha_{34} (Si^{4+} - Na^+) = -26600 \text{ cal} \dots\dots\dots (14)$$

4.2 正則溶液モデルによる活量計算

既報及び本研究で得たα_{ij}を用いて、本 FeO-FeO_{1.5}-SiO₂-NaO_{0.5} 4元系スラグ中での各成分の活量係数は、極端に FeO, SiO₂ 濃度が高い領域を除けば、次式で示

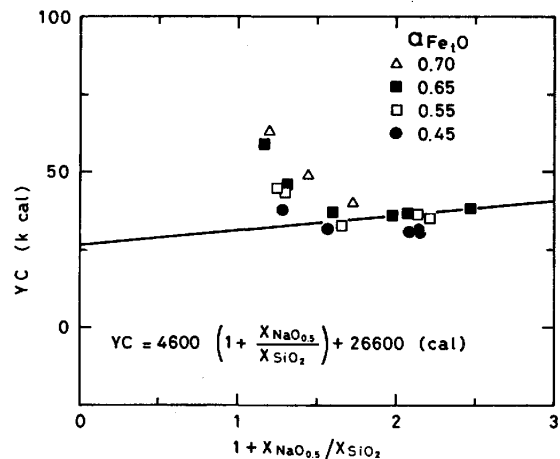


Fig. 5. Relation between YC and 1 + X_{NaO_{0.5}}/X_{SiO₂} in FeO-FeO_{1.5}-SiO₂-NaO_{0.5} slags in equilibrium with solid iron at 1400°C.

される.

$$RT \ln \gamma_{FeO} = -4460X_{FeO_{1.5}}^2 - 10000X_{SiO_2}^2 + 4600X_{NaO_{0.5}}^2 - 22260X_{FeO_{1.5}}X_{SiO_2} + 18040X_{FeO_{1.5}}X_{NaO_{0.5}} + 21200X_{SiO_2}X_{NaO_{0.5}} \dots (15)$$

$$RT \ln \gamma_{FeO_{1.5}} = +7800X_{SiO_2}^2 - 17900X_{NaO_{0.5}}^2 - 4460X_{FeO}^2 + 16500X_{SiO_2}X_{NaO_{0.5}} + 13340X_{SiO_2}X_{FeO} - 26960X_{NaO_{0.5}}X_{FeO} \dots (16)$$

$$RT \ln \gamma_{SiO_2} = -26600X_{NaO_{0.5}}^2 - 10000X_{FeO}^2 + 7800X_{FeO_{1.5}}^2 - 41200X_{NaO_{0.5}}X_{FeO} - 900X_{NaO_{0.5}}X_{FeO_{1.5}} + 2260X_{FeO}X_{FeO_{1.5}} \dots (17)$$

$$RT \ln \gamma_{NaO_{0.5}} = +4600X_{FeO}^2 - 17900X_{FeO_{1.5}}^2 - 26600X_{SiO_2}^2 - 8840X_{FeO}X_{FeO_{1.5}} - 12000X_{FeO}X_{SiO_2} - 52300X_{FeO_{1.5}}X_{SiO_2} \dots (18)$$

ここで(15)~(18)式における各活量の基準状態は, 正則溶液の関係が成立すると仮定した, それぞれの純粋な液体が採られている.

佐野⁶⁾は CO₂/CO 混合ガス並びに固体鉄と平衡する Fe_tO-SiO₂-Na₂O-Na₂CO₃ 系スラグ中での FeO の活量を 1300°C で測定した. その結果を Fig. 6 に示した. 佐野はスラグ組成の分析値を明示していないので CO₂ 濃度は不明であるが, 塩基度 $N_{Na_2O}/(N_{SiO_2} + N_{FeO_{1.5}})$ が増加し N_{FeO} が減少するとスラグ中への CO₂ 溶解度が急増すると報告している. 同図には上記のスラグに CO₂ が溶解していない本研究の Fe_tO-SiO₂-Na₂O 系スラグ中の a_{FeO} を(15)式を用いて 1300°C で算出

し同時に示し対比した. その際, Fe³⁺/Fe²⁺ 比は次節で述べるように正則溶液の関係を満足しているとして算出した. a_{FeO} の佐野による測定値と本研究による計算値とは酸性スラグ組成域ではかなり一致しているが, 高塩基組成で, かつ N_{FeO} の低組成域で実測値が計算値より著しく小さくなっているのは, 本系スラグ中への CO₂ 溶解に起因するものと推察される. 従つて Fe_tO-SiO₂-Na₂O 系スラグ中では CO₂ は強酸性酸化物として働いているものと考えられる.

4.3 鉄と平衡する Fe_tO-SiO₂-Na₂O 系スラグ中での Fe³⁺/Fe²⁺ 比と P_{O₂} の算出への正則溶液モデルの適用

Fe_tO-SiO₂-Na₂O系スラグが溶鉄と平衡する場合のスラグ中の Fe³⁺/Fe²⁺ 比は, 前述のように本系スラグが多元系正則溶液関係を満足するので, (15), (16)式を利用し(19), (20)式により算出できる⁹⁾²⁵⁾²⁶⁾.

$$Fe(l) + 2FeO_{1.5}(l) = 3FeO(l) \dots (19)$$

$$2 \log X_{Fe^{3+}} - 3 \log X_{Fe^{2+}} = \frac{3}{4.576T} RT \ln \gamma_{FeO} - \frac{2}{4.576T} RT \ln \gamma_{FeO_{1.5}} + \frac{487}{T} - 2.719 \dots (20)$$

スラグ-溶鉄界面での平衡 P_{O₂} は同様に正則溶液モデルを用いて(15), (21), (22)式により算出できる⁹⁾²⁵⁾²⁶⁾²⁹⁾.

$$Fe(l) + 1/2O_2(g) = FeO(l) \dots (21)$$

$$\log P_{O_2} = 2(\log X_{FeO} + \frac{RT \ln \gamma_{FeO}}{4.576T} - \frac{12760}{T} + 2.819) \dots (22)$$

これらの式を用いて 1400°C で本系スラグが溶鉄と平衡する場合の Fe³⁺/Fe²⁺ 比と平衡 P_{O₂} のスラグ組成依存性を求めて Fig. 7 に示した. 同図中点線ではさまれた領域は, 本研究と Fe_tO-SiO₂ 系での結果¹²⁾とから得られた, 正則溶液モデルに整合する組成域を表す. Fe³⁺/Fe²⁺ の計算値は, 塩基度 N_{Na_2O}/N_{SiO_2} 一定の組成で比較すると, $N_{Fe_2O} \leq 0.10$ の範囲では N_{Fe_2O} の増加に従い急激に増加する. 一方 $N_{Fe_2O} \geq 0.10$ の範囲では Fe³⁺/Fe²⁺ の値は, 塩基度が約 0.67 以上では N_{Fe_2O} の増加と共にわずかに減少し, 塩基度が約 0.67 以下では N_{Fe_2O} の増加と共に徐々に増加し, 先に Fig. 2 に示した本系スラグが 1400°C で固体鉄と平衡する場合の測定結果と極めて良く定量的に一致した. これは鉄の融解の自由エネルギー変化が 1400°C で 267 cal²⁹⁾と非常に小さいためと推察される.

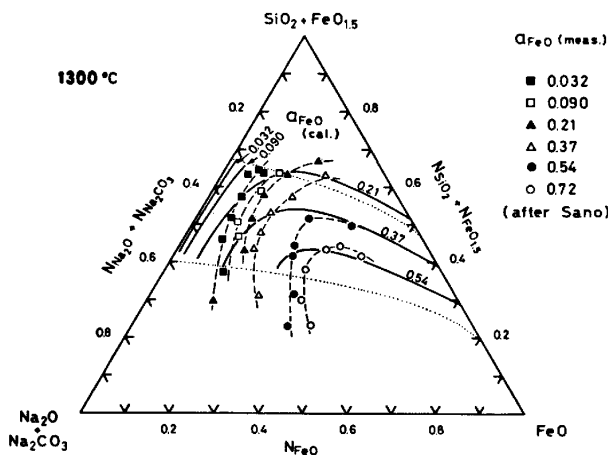


Fig. 6. Comparison of a_{FeO} calculated by regular solution model with a_{FeO} measured by Sano in FeO-FeO_{1.5}-SiO₂-Na₂O-Na₂CO₃ slags in equilibrium with solid iron at 1300°C.

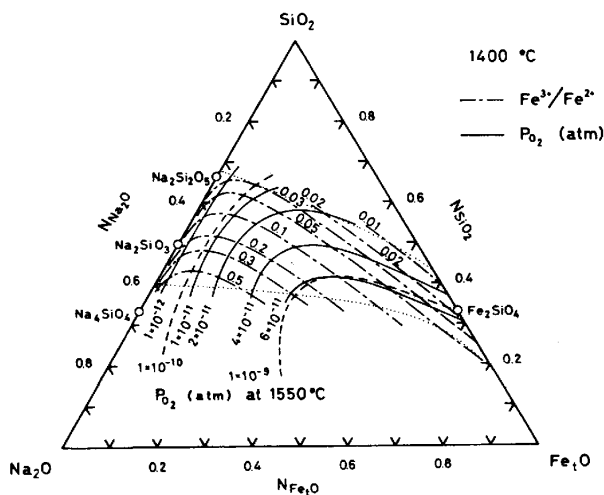


Fig. 7. Contours of Fe^{3+}/Fe^{2+} ratio in $Fe_2O-SiO_2-Na_2O$ slags and equilibrium P_{O_2} at interface between the slags and liquid iron at $1400^\circ C$.

川嶋ら³⁰⁾は $Na_2O \cdot SiO_2-20 \text{ mol}\% Fe_2O_3$ スラグと溶鉄を接触させスラグ-溶鉄界面の P_{O_2} を $1550^\circ C$ で実測した。そこで $Fe_2O-SiO_2-Na_2O$ 系スラグが $1550^\circ C$ で溶鉄と平衡する時の P_{O_2} を(22)式を用いて算出し、等 P_{O_2} 線図として前述の Fig. 7 に破線で示した。正則溶液モデルによる計算値は川嶋らの実測値と良く一致していた。

4.4 $Fe_2O-SiO_2-Na_2O$ 系スラグの構成成分の活量

(15)~(18)式で示した正則溶液モデルでの各成分の活量の基準状態は正則溶液が満足されていると仮定した仮想的な液体が採られている。しかし一般には、考慮している温度で安定な状態の純物質を各スラグ成分の活量の基準状態としている。従つてこれらの異なつた基準状態の活量値間の変換が必要である。その詳細は前報に記述してある¹⁸⁾。

4.4.1 酸化鉄の活量

鉄と平衡する時、スラグ中の非化学量論組成の $Fe_tO(l)$ と正則溶液モデルから算出する化学量論組成の $FeO(R.S.)$ との間の活量の変換式は次式で与えられる¹⁸⁾。

$$Fe_tO(l) + (1-t)Fe(s \text{ or } l) = FeO(R.S.) \dots\dots (23)$$

$$RT \ln a_{Fe_tO(l)} = RT \ln a_{FeO(R.S.)}$$

$$- 2040 + 1.707T \text{ cal}$$

$$= RTX_{FeO} + RT \ln \gamma_{FeO} - 2040 + 1.707T \text{ cal} \dots\dots (24)$$

4.4.2 SiO_2 の活量

各 SiO_2 相を基準状態とした活量と、正則溶液モデルから算出する活量 $a_{SiO_2}(R.S.)$ の変換式は(25)~(30)式で示される¹⁸⁾。

$$SiO_2(\beta-tr) = SiO_2(R.S.) (<1470^\circ C) \dots\dots (25)$$

$$RT \ln a_{SiO_2}(\beta-tr) = RT \ln X_{SiO_2} + RT \ln \gamma_{SiO_2}$$

$$+ 6490 - 0.491T \text{ cal} \dots\dots (26)$$

$$SiO_2(\beta-cr) = SiO_2(R.S.) (1470^\circ - 1723^\circ C) \dots (27)$$

$$RT \ln a_{SiO_2}(\beta-cr) = RT \ln X_{SiO_2} + RT \ln \gamma_{SiO_2}$$

$$+ 6462 - 0.474T \text{ cal} \dots\dots (28)$$

$$SiO_2(l) = SiO_2(R.S.) (>1723^\circ C) \dots\dots (29)$$

$$RT \ln a_{SiO_2}(l) = RT \ln X_{SiO_2} + RT \ln \gamma_{SiO_2}$$

$$+ 4171 + 0.674T \text{ cal} \dots\dots (30)$$

$1200^\circ C$ で Na_2O-SiO_2 系での $a_{SiO_2}(\beta-tr)$ の値を(25)式で算出し、Fig. 8 に他者の測定値^{31)~36)}と比較して示した。本計算値は CHARLES の測定値³²⁾とかなり良く一致している。

4.4.3 Na_2O の活量

$a_{Na_2O}(l)$ と $a_{NaO_{0.5}}(R.S.)$ との間の変換の自由エネルギー変化を $2Na_2O \cdot SiO_2(l)$, $Na_2O \cdot SiO_2(l)$ または $Na_2O \cdot 2SiO_2(l)$ の生成の自由エネルギー変化³⁷⁾³⁸⁾を利用して計算し、Fig. 9 に示した。本報では Na_2O の活量の変換式として、 $Na_2O \cdot 2SiO_2(l)$ ³⁶⁾の生成の自由エネルギー変化を利用して算出した次式を採用した。

$$Na_2O(l) = 2NaO_{0.5}(R.S.) \dots\dots (31)$$

$$\Delta G_{31} = -44227 + 5.465T \text{ cal} (1132 - 1470^\circ C)$$

$$\dots\dots (32)$$

$$RT \ln a_{Na_2O}(l) = 2RT \ln a_{NaO_{0.5}}(R.S.)$$

$$- 44227 + 5.465T \text{ cal}$$

$$= 2(RT \ln X_{NaO_{0.5}} + RT \ln \gamma_{NaO_{0.5}})$$

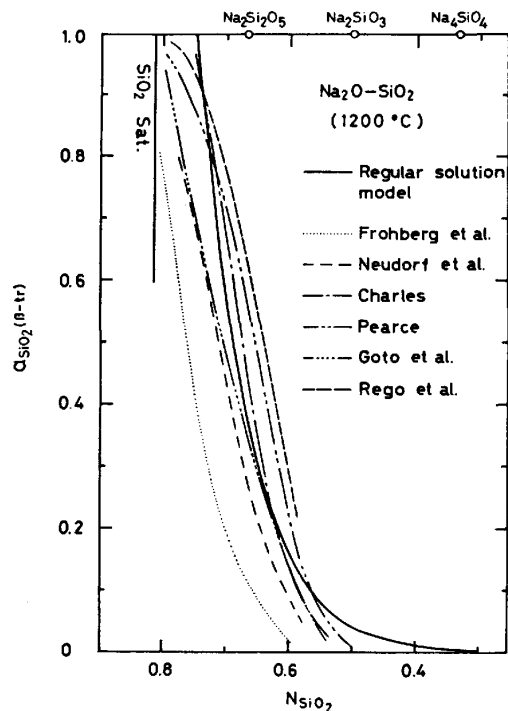


Fig. 8. Comparison of $a_{SiO_2}(\beta-tr)$ in Na_2O-SiO_2 slags at $1200^\circ C$.

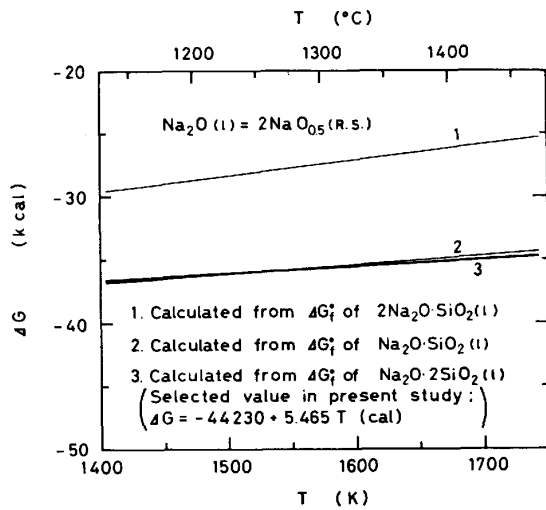
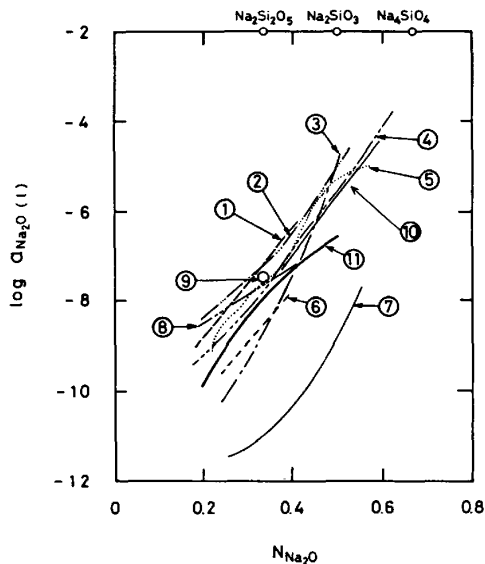


Fig. 9. Conversion factor of Na₂O activity.



- ① REGO, SIGWORTH, PHILBROOK, ② CHARLES ③ FROHBERG, CAUNE, KAPOOR ④ YAMAGUCHI, IMAI, GOTO ⑤ KOSAKA, SATO, YOKOGAWA ⑥ NEUDORF, ELLIOTT ⑦ PEARCE ⑧ HOLMQUIST ⑨ SANDERS, HALLER ⑩ TSUKIHASHI, WERME, MATSUMOTO, KASAHARA, YUKINOBU, HYODO, SHIOMI, SANO ⑪ Present work

Fig. 10. Comparison of $a_{\text{Na}_2\text{O}}(l)$ in Na₂O-SiO₂ slags at 1200°C.

$$-44227 + 5.465T \text{ cal} \dots\dots\dots (33)$$

Fig. 9 に示すように、Na₂O·SiO₂(l) の生成自由エネルギー変化³⁷⁾³⁸⁾を用いた Na₂O の活量の変換式はほぼ(32)式と等価であった。しかし 2Na₂O·SiO₂(l) の生成自由エネルギー変化³⁸⁾を用いた Na₂O の活量の変換式は全く異なつた式となつた。従つて(33)式は $N_{\text{Na}_2\text{O}}/N_{\text{SiO}_2} \leq 1$ の組成域で有効である。

(33)式により 1200°C での Na₂O-SiO₂ 2 元系スラグ中の $a_{\text{Na}_2\text{O}}(l)$ を算出し、Fig. 10 に過去発表された活量値^{31)~36)39)~42)}と比較して示した。本計算値は FROHBERG ら³³⁾、山口ら³⁵⁾、並びに TSUKIHASHI ら⁴²⁾による

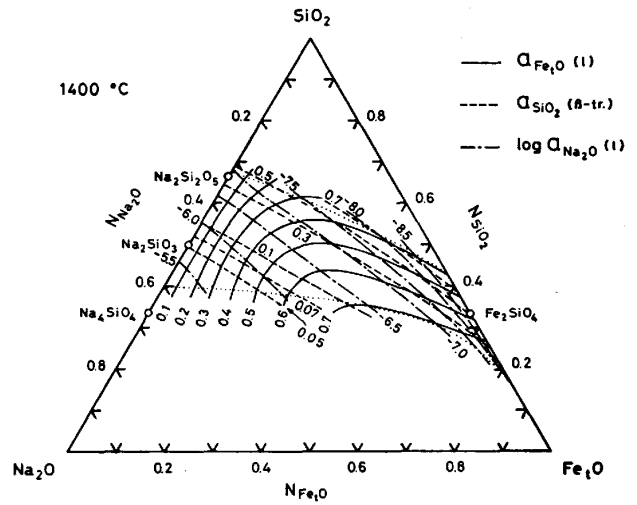


Fig. 11. Iso-activity curves of the components in Fe_tO-SiO₂-Na₂O slags in equilibrium with liquid iron at 1400°C.

測定値と良く一致している。

4.4.4 溶鉄と平衡する Fe_tO-SiO₂-Na₂O 系スラグ中の各構成成分の活量

1400°C で溶鉄と平衡する Fe_tO-SiO₂-Na₂O 系スラグの各成分の活量を、(24)、(26)、(33)式を用いて正則溶液の関係より求め、等活量線図として Fig. 11 に示した。同図中に描いた点線は正則溶液モデルを適用できる組成域を示す。Fig. 11 より Fe_tO-SiO₂ 2 元系スラグへの Na₂O の添加は $a_{\text{Fe}_t\text{O}}(l)$ を急激に増加させ、溶銑予備処理工程におけるソーダの使用はスラグによる酸化精錬に非常に有効であることが熱力学的に明白となつた。また $a_{\text{Na}_2\text{O}}(l)$ は表示してある組成域では $10^{-5.5}$ 以下と非常に小さいが、スラグから Na₂O(l) が Na(g) と O₂(g) に分解し蒸発すると仮定すると、Na₂O·SiO₂ 付近で $P_{\text{Na}} \approx 10^{-2} \text{ atm}$ となり、本測定で初期配合組成を保持できなかったのが理解できる。一方、 $a_{\text{SiO}_2}(\beta\text{-tr})$ はこの狭い組成域で 0.05~0.7 と急激に変化しているのが判明した。

5. 結 言

ソーダによる溶銑予備処理に関する基礎資料を得る目的で、酸化鉄を含有するナトリウム珪酸塩の熱力学的性質を求める 2 系列の測定を行つた。第 1 の実験として 1610°C で白金のつぼ中に保持した Fe_tO-Na₂O 系スラグと CO₂ の化学平衡を測定した。第 2 の実験として、1400°C で固体鉄のつぼを用い Fe_tO-SiO₂-Na₂O 系スラグと H₂O/H₂ 混合ガス間の平衡を測定した。これらの測定より、スラグ中の Fe³⁺/Fe²⁺ 比と酸化鉄活量に及ぼす Na₂O の影響を定量化した。

イオン説の立場からスラグ中の陽イオンに対する正則溶液モデルを適用したところ、FeO と SiO₂ の高濃度組成域を除き、実験誤差範囲内でモデルと両系スラグは十分に整合した。実験結果から Na⁺ と Fe²⁺, Fe³⁺, Si⁴⁺ 各イオン間の相互作用エネルギーを決定し、1400 °C で溶鉄と平衡する Fe₂O-SiO₂-Na₂O 系スラグ中での等 Fe³⁺/Fe²⁺ 比線図、等 P_{O₂} 線図、各構成成分の等活量線図を正則溶液モデルを用いて算出した。

文 献

- 1) 例えば、森谷尚玄、藤井正信: 鉄と鋼, 63(1977), S 622
- 2) 例えば、山本里見、梶岡博幸: 鉄と鋼, 65(1979), S 210
- 3) 例えば、井上 亮、水渡英昭: 鉄と鋼, 65(1979), p. 1838
- 4) 例えば、丸川雄浄、城田良康、姉崎正治、平原弘章: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 323
- 5) 例えば、山本里見、原島和海: 鉄と鋼, 69(1983), p. 32
- 6) 佐野信雄: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 378
- 7) 荒戸利昭、徳田昌則、大谷正康: 鉄と鋼, 66 (1980), S 901
- 8) 刈 越生、永田和宏、後藤和弘: 鉄と鋼, 70 (1984), S 200
- 9) J. LUMSDEN: Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part I (1961), p. 165 [Interscience Publisher, N. Y.]
- 10) 萬谷志郎、渡部忠男: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1809
- 11) R. W. GURRY and L. S. DARKEN: J. Am. Chem. Soc., 72 (1950), p. 3906
- 12) 萬谷志郎、千葉 明、彦坂明秀: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1484
- 13) 沈 載 東、萬谷志郎: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1735
- 14) 沈 載 東、萬谷志郎: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1745
- 15) 萬谷志郎、長林 烈: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 261
- 16) 萬谷志郎: 大韓金属学会誌, 20 (1982), p. 51
- 17) S. BAN-YA and J.-D. SHIM: Can. Met. Quart., 23 (1983), p. 319
- 18) 萬谷志郎、日野光元、湯下憲吉: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 853
- 19) S. BAN-YA, A. CHIBA and A. HIKOSAKA: Australia Japan Extractive Metallurgy Sympo., Sydney (1980), p. 457
- 20) S. BAN-YA and J.-D. SHIM: The Ninth Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, Moscow (1983), p. 29 [ISIJ]
- 21) S. BAN-YA, T. WATANABE and R. NAGABAYASHI: Japan-United States Seminar (Advances in the Science of Iron- and Steelmaking), Kyoto (1983), p. 27 [ISIJ]
- 22) S. BAN-YA, M. HINO and H. TAKEZOE: Proc. Int. Sympo. on Metallurgical Slags and Fluxes, ed. by H. A. FINE and D. R. GASKELL, TMS of AIME, Lake Tahoe (1984), p. 395
- 23) 萬谷志郎: 第 42 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1976), p. 67
- 24) 萬谷志郎: シンポジウム予稿・溶融酸化物の物理化学 (1983 年 4 月 18 日), p. 4 [日本金属学会]
- 25) K. K. KELLY: Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy, XIII-Bureau of Mines Bull. 584 (1960) [U. S. Govern., Washington, D. C.]
- 26) D. D. WAGMAN, W. H. EVANS, V. B. PARKER, I. HALOW, S. M. BAILEY and R. H. SCHUMM: Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, NBS Tech. Note 270-3 (1968) [U. S. Govern., Washington, D. C.]
- 27) E. MARTIN, O. I. H. ABDELKARIM, I. D. SOMMERVILLE and H. B. BELL: Metal-Slag-Gas Reactions and Processes, ed. by Z. A. FOUOLIS and W. W. SMELTZER, Toronto (1975), p. 1 [The Electrochem. Soc.]
- 28) I. C. SMITH and H. B. BELL: Trans. Bull. Inst. Min. & Metall., 79 (1970), C253
- 29) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. I (1960) [Addison Wesley Pub. Co. Ltd.]
- 30) 川嶋一斗士、永田和宏、後藤和弘: 鉄と鋼, 67 (1981), S 189
- 31) M. L. PEARCE: J. Am. Cer. Soc., 47 (1964), p. 342; 48 (1965), p. 611
- 32) R. J. CHARLES: J. Am. Cer. Soc., 50 (1967), p. 631
- 33) M. G. FROHBERG, E. CAUNE and M. L. KAPOOR: Arch. Eisenhüttenwes., 44 (1973), p. 585
- 34) D. A. NEUDORF and J. F. ELLIOTT: Metall. Trans., 11B (1980), p. 607
- 35) S. YAMAGUCHI, A. IMAI and K. S. GOTO: Scand. J. Metallurgy, 11 (1982), p. 263; 日本金属学会誌, 47 (1983), p. 736
- 36) D. N. REGO, G. K. SIGWORTH and W. O. PHILBROOK: Proc. of Japan-United States Seminar, Kyoto (1983), p. 87 [ISIJ]
- 37) D. R. STULL and H. PROPHET: JANAF Thermochemical Tables, NSRDS-NBS 37, 2nd Ed. (1971) [U. S. Govern., Washington, D. C.]
- 38) I. BARIN, O. KNACKE and O. KUBASCHEWSKI: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Suppl. (1977) [Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, N. Y.]
- 39) S. HOLMQUIST: J. Am. Cer. Soc., 49 (1966), p. 467
- 40) D. M. SANDERS and W. K. HALLER: J. Am. Cer. Soc., 60 (1977), p. 138; 62 (1979), p. 424
- 41) S. KOHSAKA, S. SATO and T. YOKOKAWA: J. Chem. Thermodynamics, 11 (1974), p. 547
- 42) F. TSUKIHASHI, A. WERME, F. MATSUMOTO, A. KASAHARA, M. YUKINOBU, T. HYODO, S. SHIOMI and N. SANO: Proc. Int. Sympo. on Metallurgical Slags and Fluxes, ed. by H. A. FINE and D. R. GASKELL, TMS of AIME, Lake Tahoe (1984), p. 89