

# 熔融 $Fe_tO-SiO_2$ 系スラグの生成熱測定

萬谷志郎\*・井口泰孝\*・本多 弘<sup>\*2</sup>・石塚晴彦<sup>\*3</sup>

## Heats of Formation of Liquid $Fe_tO-SiO_2$ Slags

Shiro BAN-YA, Yasutaka IGUCHI, Hiroshi HONDA and Haruhiko ISHIZUKA

### Synopsis:

The heat of mixing of silica ( $\beta$ -cristobalite) with liquid wustite melted in an iron vessel has been directly measured at 1420°C by the modified isoperibol calorimeter (iso-thermal jacket type). Mixing of solid silica with liquid wustite is an exothermic reaction and the measured heat,  $\Delta H_{Fe_tO(l)-SiO_2(\beta-cristobalite)}$ , is about -900 cal/mol at the fayalite composition. Heats of mixing of liquid silica with liquid wustite,  $\Delta H_{Fe_tO(l)-SiO_2(l)}$ , are obtained by the combination of this direct measured results and heat of fusion of  $SiO_2$  in the reference. This result is discussed in comparison with the estimated values by the thermochemical data and by the assumption of the regular solution.

### 1. 緒 言

熔融スラグの生成熱は、スラグの物理化学的基礎数値として重要であるだけでなく、実際の金属製錬におけるスラグ生成反応や熱精算などに関連する必要な資料である。しかし、高温におけるスラグの生成熱の直接測定は、使用容器の選定、混合方法、混合による微小温度変化の正確な検出などに、実験上多くの困難が伴うためほとんど行われていないのが現状である。

著者らは先に製鋼温度 (1600°C) 付近で測定可能な等温壁型熱量計を考案し、既に 20 種の熔融 2 元鉄合金の混合熱を測定して報告した<sup>1)~3)</sup>。本研究では、これに 2, 3 の改良を加え、金属製錬における基本スラグである  $Fe_tO-SiO_2$  系の生成熱を 1420°C で直接測定した。すなわち、固体鉄をつば中にて溶媒としての熔融ウスタイト ( $Fe_tO(l)$ ) を溶融し、これに溶質としての固体シリカ ( $SiO_2(\beta-cristobalite)$ ) を浸漬し攪拌混合して温度変化を実測する。熱量計本体の熱容量は、固体鉄をつば下部に取り付けた内部ヒーターに一定電力を供給して測定する。これより混合による発生熱量を求めることができる。溶解するつばとして固体鉄の使用は安価で不純物の侵入を防ぐのみでなく、鉄飽和の条件により系の酸素ポテンシャルを規定できる利点がある。

本系のスラグは厳密には  $FeO-Fe_2O_3-SiO_2$  3 元系であるが、鉄飽和の条件下では  $Fe_2O_3$  の量は最大 10%

程度<sup>4)</sup>であるので  $Fe_tO-SiO_2$  擬 2 元系として処理した。また既報のシリカの融解熱のデータ<sup>5)~10)</sup> と組み合わせ、 $Fe_tO(l)-SiO_2(l)$  の液-液混合の熱量変化を推定し、従来本系について報告されている他の熱力学的データ<sup>4)~11)~12)</sup> と比較した。

### 2. 実験装置および実験方法

#### 2.1 実験装置

実験装置は熱量計を設置した反応管、モリブデン線を巻いた電気抵抗加熱炉、混合熱測定雰囲気用 Ar および加熱炉発熱体保護用 ( $N_2+H_2$ ) 精製装置、排気装置、温度測定、熱量検定および加熱炉温度制御に必要な電気回路と記録計より構成されている。加熱炉は上部、下部と中央部の発熱体を独立して制御することが可能であり、1420±2°C で約 10 cm の温度均一域が得られた。また等温壁の温度変動は混合および熱量検定に要する 2~3 h にわたり ±0.1°C 以下であり、高温での熱量測定に不可欠な安定な加熱炉である。反応管は半熔融アルミナ質 (内径 65, 外径 75, 長さ 1000 mm) であり、熱量計本体の上部、下部の空間は保温のためアルミナれんがを充填した。

#### 2.2 熱量計

Fig. 1 に熱量計の断面図を示す。熱量計全体は反応管内の温度均一域に設置した。熱量計は熱量計本体である  $Fe_tO$  を装入する鉄製混合容器、等温壁となる熱容

昭和 56 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 9 月 10 日受付 (Received Sep. 10, 1984)

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

<sup>\*2</sup> 東北大学大学院 (現: 石川島播磨重工業(株)) (Graduate School, Tohoku University, Now Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.)

<sup>\*3</sup> 東北大学大学院 (現: 川崎製鉄(株)) (Graduate School, Tohoku University, Now Kawasaki Steel Corp.)

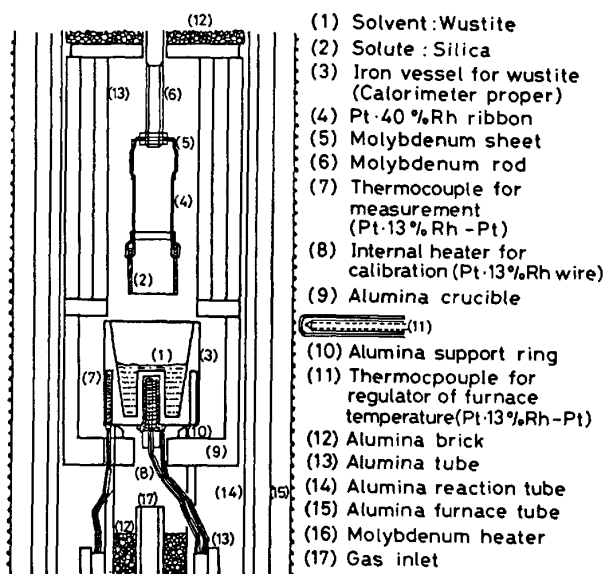


Fig. 1. Calorimeter assembly.

量の大きいアルミナ製容器および溶質としての SiO<sub>2</sub> 保持部分よりなる。円筒形の SiO<sub>2</sub> は反応管上部より上下に可動な鉄およびモリブデン製の支持棒の先端に Pt-40%Rh 合金線で固定した。鉄製混合容器の形状は熱量計内および熱量計と外部との間の熱移動の状況を大きく変動させることを避けるために、前報<sup>1)~3)</sup>までの溶融鉄合金系の測定に用いたベリリア製混合容器と相似にした。

すなわち、Fig. 1 に示すように外径 34 mm、高さ 38 mm、内容積 16 cm<sup>3</sup> で、底部側壁に温度測定用熱電対 (Pt-13%Rh/Pt) のための小孔、底部中央に熱量計本体の熱容量検定用内部発熱体 (Pt-10%Rh 合金線) 挿入のための突起部を有している。なお熱電対、内部発熱体ともベリリアペーストで埋め込み、相互の電気的絶縁を完全にした。ベリリアは前報<sup>2)</sup>で述べているように高温でも、電気絶縁性が良好であるのに対し、熱伝導性が良い。

2.3 測定試料

Fe<sub>2</sub>O (ウスタイト) は、特級試薬の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (純度 99.9% 以上) と電解鉄粉 (99.0% 以上) を化学量論組成の FeO となるように配合し鉄るつぼに入れ、Ar 気流中で 1250°C、4h 加熱後急冷し、粉碎磁選処理したものを使用した。この Fe<sub>2</sub>O 粉末を混合容器中で溶融し十分鉄と平衡させた混合直前の試料を反応管外に取り出し急冷し、鉄の 2 価と 3 価の量を化学分析により定量したところ、著者ら<sup>4)</sup>の先に報告した平衡組成とほぼ等しいことが確認された。したがって、混合時の Fe<sub>2</sub>O (ウスタイト) の組成は鉄と平衡する純粋な Fe<sub>2</sub>O であることができる。

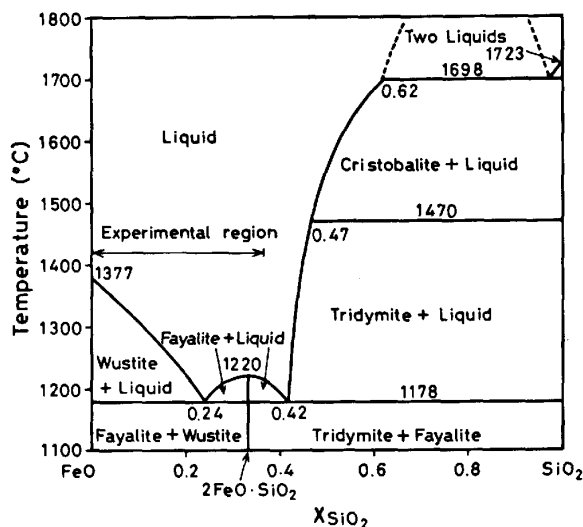


Fig. 2. Phase diagram for FeO-SiO<sub>2</sub> system.

SiO<sub>2</sub> (シリカ) 試料は市販の不透明石英管 (純度 99.9% 以上) (外径 18~22 mm、肉厚 1 mm) を所定の重量に応じた長さに加工して使用した。溶質試料の形状として、円筒形が前述の混合容器の形状からみて、最適である。SiO<sub>2</sub> (シリカ) は種々の同質異像態を有する。そこで SiO<sub>2</sub> 試料を実験温度 1420°C に保持し急冷し、X線回折により同定したところ、α-クリストバライトが確認された。したがって、混合時の SiO<sub>2</sub> は高温安定型の β-クリストバライトであると考えた。

Fig. 2 に鉄と平衡する FeO-SiO<sub>2</sub> 系の状態図を示す。これは BOWEN, SCHAIRER<sup>13)</sup> の状態図を基に最近のデータを加え、モル分率で表示したものである。本研究では鉄るつぼが強度的に安全である 1420°C を実験温度として選定した。測定組成範囲は X<sub>SiO<sub>2</sub></sub> ≈ 0.33 までであり図中に示した。

2.4 実験操作

混合容器に Fe<sub>2</sub>O 試料約 25~30 g 装入し、目的組成になるように長さを調整し加工した円筒形 SiO<sub>2</sub> 試料とともに、Fig. 1 に示すように設置し、Ar 気流の下で昇温を開始する。実験温度 1420°C において熱量計本体が熱平衡に到達するとともに完全に溶融ウスタイトが鉄るつぼと平衡に到達後 (通常 1420°C において約 2~3 h) 支持棒を下げ円筒形 SiO<sub>2</sub> を溶融 Fe<sub>2</sub>O に浸漬し混合を行う。この際 Pt-40%Rh 合金リボン製の先端部をスラグ内で上下動させることにより、若干の攪拌を行う。混合容器の側壁に挿入した熱電対により検出された混合によつて生じた温度変化に相当する熱起電力を増幅し記録する。固体 SiO<sub>2</sub> と溶融 Fe<sub>2</sub>O の混合反応は早く 1 min 以内で熱量計の温度変化が最大に達した後ゆっくりと減少し混合前の温度に回復する。その後熱量計

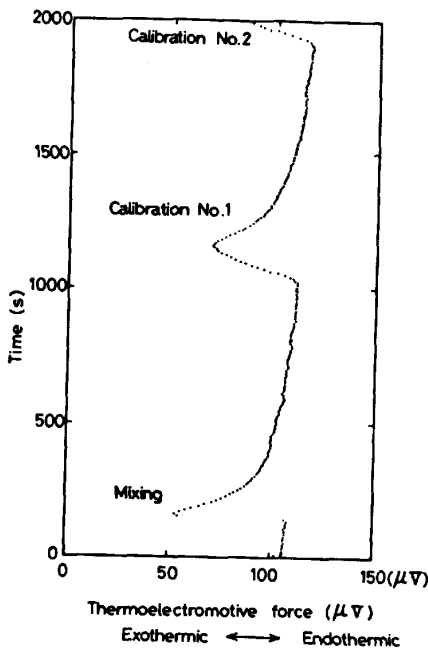


Fig. 3. A typical example of measurement.

本体の熱容量を検定するために定量力供給回路より内部発熱体に約 10 W の電力を所定時間供給し、混合時と同様に熱量計本体の温度変化を測定する。この検定を数回繰り返す。温度変化-時間曲線の 1 例を Fig. 3 に示す。混合、検定後炉を降温し、冷却凝固した試料につき化学分析により SiO<sub>2</sub>、全鉄を定量し、スラグ組成を決定する。

2.5 熱量の算出

本実験で用いている等温壁型熱量計では混合が終了し温度変化が最大に達するまでに熱量計本体と周囲との間で熱移動が起きる。したがって、混合によつて生じた熱量を求めるにはこれらの補正が必要である。熱量算出法は前報<sup>2)</sup>に詳細に述べられているのでここでは要点のみを記述する。

今、熱移動が(1)式で示す NEWTON の冷却の法則に従うと仮定すれば、この補正は非常に簡単になり、(2)、(3)式より熱量を求めることができる。

$$\frac{dQ}{dt} = W \cdot \frac{d\theta}{dt} = W \cdot k(\theta_0 - \theta) \dots\dots\dots (1)$$

$$\Delta Q = (\Delta\theta_{max} + \Delta\theta_{loss}) W \dots\dots\dots (2)$$

$$\Delta\theta_{loss} = k \int_0^{t_{max}} (\theta_0 - \theta) dt \dots\dots\dots (3)$$

ここで

$dQ/dt$  : 単位時間当たりの熱移動量 (cal/s)

$W$  : 熱量計本体の熱容量 (cal/°C)

$d\theta/dt$  : 単位時間当たりの熱量計本体の温度変化 (°C/s)

$k$  : 熱量計本体の単位熱容量当たりの NEWTON の総括熱移動係数 (1/s)

$\theta_0$  : 等温壁の温度, すなわち, 測定開始前の熱量計本体の温度 (°C)

$\theta$  : 時間  $t$  (s) における熱量計本体の温度 (°C)

$\Delta Q$  : 混合あるいは熱量検定により熱量計本体内で発生, または吸収された熱量 (cal)

$\Delta\theta_{max}$  : 混合または熱量検定によつて生じた熱量計本体の最大温度変化 (°C)

$\Delta\theta_{loss}$  : 温度変化が最大に達するまでに, 熱量計本体から, あるいは熱量計本体へ移動した熱量による熱量計本体の温度変化 (計算値) (°C)

$t_{max}$  : 混合あるいは検定開始より熱量計本体の温度変化が最大に達するまでの時間 (s)

3. 実験結果および考察

3.1 Fe<sub>2</sub>O(l)-SiO<sub>2</sub>(β-cristobalite) 系の混合熱

溶融ウスタイト (Fe<sub>2</sub>O(l)) と固体シリカ (SiO<sub>2</sub>(β-cristobalite)) とを混合して得られた熱量計本体の温度-時間曲線の冷却過程を解析し、先の(1)式の NEWTON の冷却の法則が満足されるか検討する。(1)式を  $\theta = \theta_{max}$  の時  $t=0$  として積分すると(4)式が得られる。

$$\ln|\theta_0 - \theta| = -kt + \ln|\theta_0 - \theta_{max}| \dots\dots\dots (4)$$

Fig. 4 に X<sub>SiO<sub>2</sub></sub> = 0.26 の組成のスラグについて得られた結果の冷却曲線の解析結果を示す。図より混合および熱量検定において  $\ln|\theta_0 - \theta|$  と時間  $t$  との間には良い直線関係が認められる。また  $t=0$  に外挿して得られた  $\theta_{max}$  と実測された値とはほぼ実験誤差範囲内で一致し

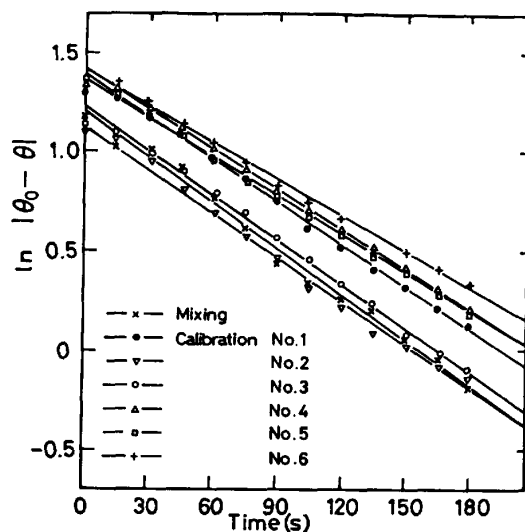


Fig. 4. Analysis of cooling curves.

た。したがって、本実験においても前報<sup>2)</sup>と同様熱量計本体と周囲との間の熱移動が NEWTON の冷却の法則に従うことが確認され、この直線の勾配より(1)式、(3)式の *k* が得られる。また内部発熱体による熱容量検定から *W* が求められるので、(2)式に従って混合による熱量が算出できる。

ここで混同を避けるために得られた混合熱に対する表現法を定義する。本研究で直接測定された熱量は溶融 Fe<sub>2</sub>O へ固体 SiO<sub>2</sub>(β-cristobalite) を溶解した際に生成した溶融スラグ 1 mol 当たりのエンタルピー変化である。したがって、これを Δ*H*<sub>Fe<sub>2</sub>O(l)-SiO<sub>2</sub>(β-cristobalite)</sub> と表現し、溶融 Fe<sub>2</sub>O と溶融 SiO<sub>2</sub> との液-液混合熱を Δ*H*<sup>M</sup><sub>Fe<sub>2</sub>O(l)-SiO<sub>2</sub>(l)</sub> で表示することにする。

溶融ウスタイトと固体シリカの混合によって得られた Δ*H*<sub>Fe<sub>2</sub>O(l)-SiO<sub>2</sub>(β-cristobalite)</sub> を Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 擬二元系として Fig. 5 に示す。測定組成範囲は SiO<sub>2</sub> 高濃度になるにつれスラグの粘性が高くなるため Fayalite (2FeO·SiO<sub>2</sub>) 組成付近までに限定された。混合反応は発熱であり Fayalite 組成で Δ*H*<sub>Fe<sub>2</sub>O(l)-SiO<sub>2</sub>(β-cristobalite)</sub> = -900 cal/mol である。生成溶融スラグのモル数は混合前に溶融酸化鉄が鉄と平衡していると考え著者ら<sup>4)</sup>の先に報告した平衡値 11.7 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を基準とし凝固後の試料中の SiO<sub>2</sub> 定量値を組み合わせて決定した。

以上本系を擬二元系として取り扱ってきたが、厳密には FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 3元系スラグであり、FeO と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との間には平衡関係が存在し鉄と平衡している場合 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> の値は一定温度で SiO<sub>2</sub> 濃度によって変化する。Fig. 3 の熱量計本体の温度-時間曲線より本系の混合が非常に短時間で起こり終了していることが推測

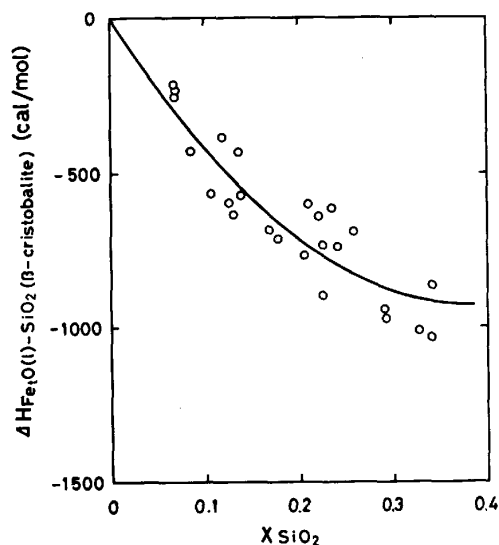


Fig. 5. Heat of mixing of Fe<sub>2</sub>O(l)-SiO<sub>2</sub>(β-cristobalite).

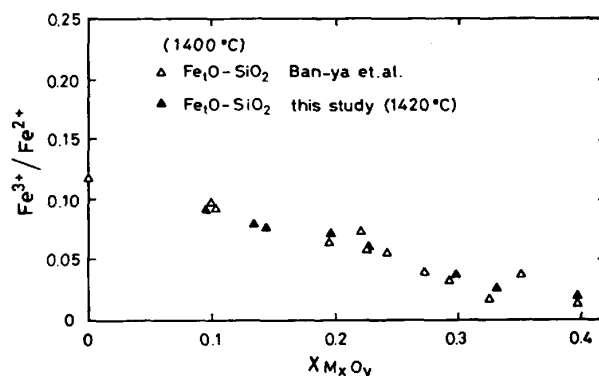


Fig. 6. Comparison of Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> values at the present work with equilibrium data for Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> melt in contact with metallic iron.

Table 1. Thermochemical data of SiO<sub>2</sub> (β-cristobalite).

Reference	Melting point (K)	Heat of fusion (cal/mol)	Heat capacity, C <sub>p</sub> (cal/deg·mol)	
			a	b × 10 <sup>3</sup> c
WICKS and BLOCK	2 001	1 840	14.40	2.04
ELLIOTT and GLEISER	1 986	3 100		
STULL and PROPHET JANAF Table	1 996	2 290 ± 500	15.93	0.96 (20.5 for SiO <sub>2</sub> (l))
BARIN and KNACKE	1 996	2 290	17.1	0.452 -9.34 (20.5 for SiO <sub>2</sub> (l))
RICHARDSON	1 986	1 400 ± 400		
KUBASCHEWSKI and ALCOCK	1 995	2 600 ± 800	17.39	0.31 -9.90 (20.6 for SiO <sub>2</sub> (l))

されるので、同一条件の下で混合急冷実験を行い平衡到達についての検討を行った。混合後 1 min 以内に混合容器を反応管外に取り出し急冷し、試料中の 2 価と 3 価の鉄イオンを定量した結果 Fig. 6 に示すように著者ら<sup>4)</sup>の先に報告した 1400 °C における平衡値と非常に良く一致した。したがって、本系では混合が非常に短時間で進行し、しかも鉄るつぼとの平衡も短時間で満足されていると考えられる。

### 3.2 Fe<sub>2</sub>O(l)-SiO<sub>2</sub>(l) 系の混合熱

本実験で得られた Δ*H*<sub>Fe<sub>2</sub>O(l)-SiO<sub>2</sub>(β-cristobalite)</sub> と、固体シリカ (β-cristobalite) の実験温度における融解熱とから、溶融 Fe<sub>2</sub>O と溶融 SiO<sub>2</sub> との混合熱 Δ*H*<sup>M</sup><sub>Fe<sub>2</sub>O(l)-SiO<sub>2</sub>(l)</sub> を求めることができる。Table 1 に示すように従来報告されているシリカの融点、融解熱、比熱などの熱化学データ<sup>5)~10)</sup>の間にはかなり大きな不一致が認められる。したがって、本研究では各データの平均値に近いと考えられる JANAF Table<sup>7)</sup> に集録された値を用いて(5)式のように本実験温度である 1420 °C における融解熱を求めた。ただし、シリカの状態は前述のように混合前の実験温度において β-クリストバライトである

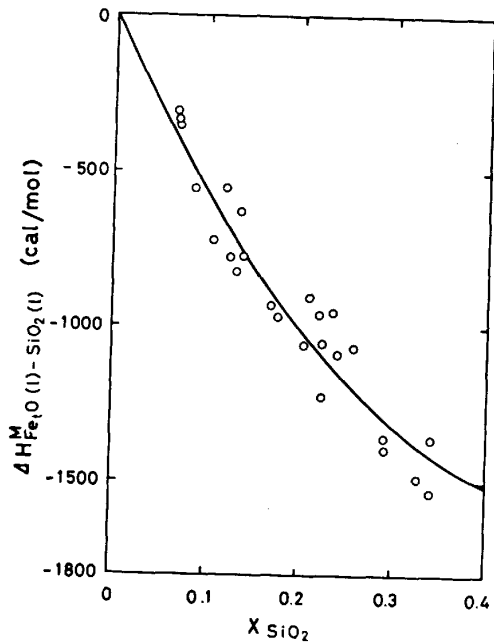


Fig. 7. Heat of mixing of liquid wustite with liquid silica.

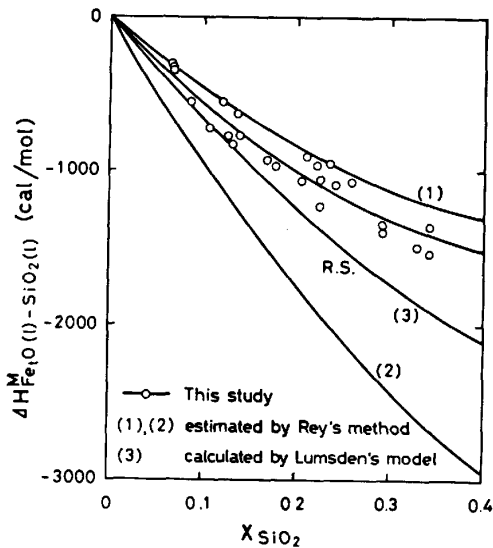


Fig. 8. Comparison of the present result with the estimated value by REY's method and calculated value by the regular solution model.

ことが確認されている。

$$\begin{aligned} \Delta H_{1693}(\text{fusion}) &= \Delta H_{1996}(\text{fusion}) \\ &+ \int_{1996}^{1693} \{C_p(l\text{-silica}) - C_p(\beta\text{-cristobalite})\} dT \\ &= 1442 \text{ cal/mol} \dots \dots \dots (5) \end{aligned}$$

この値を用いて得られた熔融  $\text{Fe}_2\text{O}$  と熔融  $\text{SiO}_2$  との混合熱  $\Delta H^M_{\text{Fe}_2\text{O}(l)-\text{SiO}_2(l)}$  を Fig. 7 に示す。

3.3 熱力学的推測値との比較

$\text{Fe}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系スラグの混合熱について従来直接測定された値は全く報告されていない。したがって、ここでは REY の方法による推測値と正則溶液モデルを用いた

計算値との比較を試みる。

3.3.1 REY の方法による熱力学的推測値

REY<sup>14)</sup> は 1953 年に  $\text{FeO}(l)-\text{SiO}_2(l)$  系の混合熱を  $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , メタ珪酸塩 ( $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ), オルソ珪酸塩 ( $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ) の融解熱, 生成熱などの熱化学データを利用して推測した。本研究では彼と同じ方法で最近の熱化学データ<sup>6)10)15)~17)</sup>を用いて混合熱  $\Delta H^M_{\text{Fe}_2\text{O}(l)-\text{SiO}_2(l)}$  を推測した。得られた結果を Fig. 8 の曲線 (1), (2) に示す。(1), (2)の違いは用いた熱化学データの違いに基づく。この方法は融解熱, 生成熱の温度依存性を全く無視した粗い近似であるが, 本研究における実測値  $\Delta H^M_{\text{Fe}_2\text{O}(l)-\text{SiO}_2(l)}$  は (1), (2)の曲線の間位置している。

3.3.2 正則溶液モデルに基づく計算値

LUMSDEN<sup>18)</sup> は  $\text{FeO}-\text{FeO}_{1.5}-\text{SiO}_2$  3元系スラグの熱力学的性質を定量的に表示するために, 熔融スラグを単純陽イオン ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ) と単純酸素イオン ( $\text{O}^{2-}$ ) よりなるイオン性融体と仮定すれば, 正則溶液の関係式が適合することを示した。これらのモデルの整合性はさらに著者ら<sup>4)</sup>により確認された。そこで本研究においてもこの仮定の下に LUMSDEN および著者ら<sup>4)</sup>によつて得られている陽イオン間の相互作用エネルギーを適用して本系の混合熱を計算した。得られた結果を Fig. 8 に曲線 (3)として示す。曲線 (3)は本研究の実測値と良く一致している。

3.4 部分モル混合熱

本研究で得られた積分量より部分量を計算するために  $\xi$  関数,  $\xi = \Delta H^M_{\text{Fe}_2\text{O}(l)-\text{SiO}_2(l)} / X_{\text{SiO}_2} \cdot X_{\text{Fe}_2\text{O}}$  を求め Fig. 9 に示す。鉄と平衡する  $\text{Fe}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系スラグは SCHUHMANN と ENSIO<sup>11)</sup>, BODSWORTH<sup>12)</sup>, 著者ら<sup>4)</sup>によるガス-スラグ間の平衡実験結果からは厳密な意味での正則溶液とは言えない。しかしながら, Fig. 9 に示した本研究の組成範囲内で得られた  $\xi$  関数は実験誤差範囲内でほぼ定数と見なせる。したがって, ここでは  $\text{Fe}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系を正則溶液とみなし, 得られた  $\xi$  関数より, 積分モル混合熱, 部分モル混合熱を次式で示すように求めた。ただし標準状態はそれぞれ純粋な液体である。

$$\xi = \frac{\Delta H^M_{\text{Fe}_2\text{O}(l)-\text{SiO}_2(l)}}{X_{\text{SiO}_2} \cdot X_{\text{Fe}_2\text{O}}} = -6290 \dots \dots \dots (6)$$

$$\Delta H^M_{\text{Fe}_2\text{O}(l)-\text{SiO}_2(l)} = -6290(1 - X_{\text{SiO}_2}) X_{\text{SiO}_2} \dots \dots \dots (7)$$

$$\Delta \bar{H}^M_{\text{SiO}_2(l)} = -6290 + 12580 X_{\text{SiO}_2} - 6290 X_{\text{SiO}_2}^2 \dots \dots \dots (8)$$

$$\Delta \bar{H}^M_{\text{Fe}_2\text{O}(l)} = -6290 X_{\text{SiO}_2}^2 \dots \dots \dots (9)$$

Table 2 および Fig. 9 にこれらの関数より求めた積

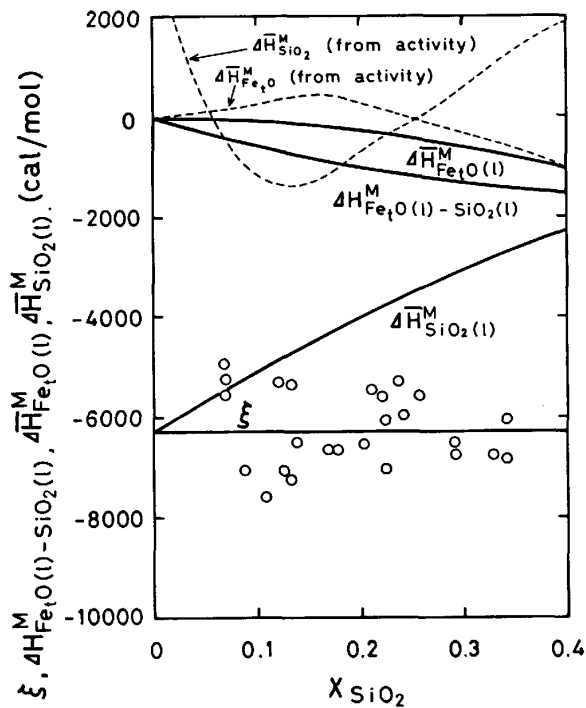


Fig. 9. Heat of mixing,  $\xi$ -function and partial molar enthalpies for liquid Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> slags.

Table 2. Integral and partial molar heats of mixing of Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> slags.

$X_{SiO_2}$	$\Delta H_{Fe_2O(l)-SiO_2(\beta\text{-crystalite})}$ (cal/mol)	$\Delta H_{Fe_2O(l)-SiO_2(l)}$ (cal/mol)	$\Delta \bar{H}_{Fe_2O}$ (cal/mol)	$\Delta \bar{H}_{SiO_2}$ (cal/mol)
0	0	0	0	-6 290
0.05	-227	-299	-16	-5 677
0.10	-422	-566	-63	-5 095
0.15	-586	-802	-142	-4 545
0.20	-718	-1 006	-252	-4 026
0.25	-819	-1 179	-393	-3 538
0.30	-888	-1 321	-566	-3 082
0.35	-926	-1 431	-771	-2 658
0.40	-933	-1 510	-1 006	-2 264

分量, 部分量を示す。

ガス-スラグ平衡実験で得られるそれぞれの成分の活量の温度依存性から, 部分モル混合熱を求めることができる。しかしながら, SCHUHMANN と ENSIO<sup>11)</sup> は鉄と平衡する Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系スラグ中の Fe<sub>2</sub>O の活量は鉄珪酸塩スラグ全組成範囲にわたって温度に依存せず,  $\Delta \bar{H}_{Fe_2O(l)} = 0 \pm 400$  cal/mol であると報告している。一方  $\Delta \bar{H}_{SiO_2(l)}$  についてもほぼ零であるとしている。この結論は実験温度が異なる SCHUHMANN と ENSIO<sup>11)</sup>, BODSWORTH<sup>12)</sup>, 著者ら<sup>4)</sup> の測定した Fe<sub>2</sub>O の活量がきわめて良く一致していることから確かめられる。しかしながら, たとえ本系が真の正則溶液でないとしても, 正則溶液であると仮定して活量値から部分モル混合熱  $\Delta \bar{H}_i^M = RT \ln \gamma_i$  を求めると Fig. 9 に示す点線が得られる。このようにして得られた値, 特に,  $\Delta \bar{H}_{SiO_2(l)}$  は実

測値と大きく異なる。したがって特に Fe<sub>2</sub>O の高濃度における正則溶液の仮定は成立しないと考えられる。

### 3.5 測定誤差の評価

本研究で測定値の精度を左右する因子の一つとして, 温度測定, 検出の誤差があるがこれは最も影響が小さい。その他の因子として, 混合試料の温度差, 凝固後の組成分析によつて決定する試料組成に基づく誤差はるつば内の上部と下部で偏析が存在するためこれを考慮する必要がある。更に熱量算出において熱移動係数  $k$  の変動に基づく誤差であるがこれは (2) 式の  $\Delta \theta_{max}$ ,  $\Delta \theta_{loss}$  の値に影響を及ぼし, この変動による誤差は最も大きい。また熱量計本体の熱容量検定の際にも同様の誤差が考えられ, 供給電気エネルギーの変動とともに熱量計本体の熱容量  $W$  の値に影響を与える。これらの因子に基づく誤差を定量的に導出することは困難であるが, 以上述べた系統的誤差, 偶発的誤差を近似的に求め, 統計的処理により本系の誤差を  $\pm 15\%$  と見積もつた。

## 4. 結 言

溶融スラグの生成熱について等温壁型高温熱量計による測定を試みたところ, 熱量計本体と周囲との間の熱移動が実験誤差範囲内で NEWTON の冷却の法則に従うことが確かめられ熱量の算出が可能となつた。

溶融スラグ系の熱測定の第 1 段階として鉄と平衡する溶融ウスタイトと固体シリカとの間の混合熱を 1 420°C で測定した。本系を Fe<sub>2</sub>O(l)-SiO<sub>2</sub>(s) の擬 2 元系とした場合の混合はたとえシリカの融解熱が必要であるとしても発熱であり, 混合熱  $\Delta H_{Fe_2O(l)-SiO_2(\beta\text{-crystalite})}$  は Fayalite 組成で約 -900 cal/mol であつた。

溶融 Fe<sub>2</sub>O と溶融 SiO<sub>2</sub> との間の液-液混合熱  $\Delta H_{Fe_2O(l)-SiO_2(l)}$  を直接測定値である  $\Delta H_{Fe_2O(l)-SiO_2(\beta\text{-crystalite})}$  とシリカ ( $\beta$ -クリストバライト) の融解熱とを組み合わせて求めた。

本研究で得られた混合熱  $\Delta H_{Fe_2O(l)-SiO_2(l)}$  と熱化学データを基にした予測値および正則溶液を仮定して求めた計算値との比較を行った。

終わりに当たり, 本研究について有益な御助言をいただきました東北大学名誉教授不破 祐先生, 東北大学工学部石井不二夫, 日野光元両工学博士に感謝致します。

## 文 献

- 1) Y. TOZAKI, Y. IGUCHI, S. BAN-YA and T. FUWA: Chemical Metallurgy of Iron and Steel (1971), p. 130 [ISI, London]
- 2) 井口泰孝, 戸崎泰之, 柿崎光雄, 不破 祐, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 925
- 3) 井口泰孝, 昇祥一郎, 斎藤 研, 不破 祐: 鉄と

- 鋼, 68 (1982), p. 633
- 4) 萬谷志郎, 千葉 明, 彦坂明秀: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1484
  - 5) C. E. WICKS and F. E. BLOCK: "Thermodynamic Properties of 65 Elements—Their Oxides, Halides, Carbides, and Nitrides", 605, (1963) [Bureau of Mines, Bull.]
  - 6) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: "Thermochemistry for Steelmaking, vol. I (1960) [Addison Wesley Publication]
  - 7) D. R. STULL and H. PROPHET: "JANAF Thermochemical Tables, NSRDS-NBS 37, 2nd ed. (1971) [U. S. Govern.]
  - 8) I. BARIN and O. KNACKE: "Thermochemical Properties of Inorganic Substances (1973) [Springer Verlag]
  - 9) F. D. RICHARDSON: "Physical Chemistry of Melts in Metallurgy (1974) [Academic Press]
  - 10) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: "Metallurgical Thermochemistry, 5th ed. (1979) [Pergamon Press]
  - 11) R. SCHUHMAN and P. J. ENSIO: "Trans. AIME, 191 (1951), p. 401
  - 12) C. BODSWORTH: "JISI, 175 (1959), p. 13
  - 13) N. L. BOWEN and J. F. SCHAIRER: "Am. J. Sci., 5th Ser., 24 (1932), p. 200
  - 14) M. REY: "The Physical Chemistry of Melts, (1953), p. 63 [IMM, London]
  - 15) K. K. KELLEY: "Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy XIII, 584, (1960) [Bureau of Mines, Bull.]
  - 16) 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)
  - 17) 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 270-4, (1969)
  - 18) J. LUMSDEN: "Thermodynamics of Molten Salt Mixtures (1966) [Academic Press]