

© 1985 ISIJ

Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MnO 系スラグ成分の活量

論文

萬谷 志郎\*・日野 光兀\*・湯下 憲吉\*<sup>2</sup>Activity of the Constituents in Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MnO Slags in Equilibrium with Solid Iron

Shiro BAN-YA, Mitsutaka HINO and Noriyoshi YUGE

## Synopsis:

Measurements have been made of the equilibrium between H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> gas mixtures and Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MnO melts contained in Fe crucible at 1450°C. The influence of slag composition on the activity of iron oxide and the Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> ratio has been determined. It has been confirmed that the results can be expressed in terms of LUMSDEN's regular solution model over wide ranges of composition in the system Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MnO except for SiO<sub>2</sub> saturation and FeO rich region. The iso-activity lines for each component for these slags in equilibrium with liquid iron at 1600°C have been calculated using the regular solution model.

## 1. 緒 言

熔融 Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MnO 系スラグの各成分の活量と Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 平衡は、製鋼過程における Mn 分配や Si-Mn 複合脱酸に関する基礎資料として重要である。本系については、Fe<sub>t</sub>O-MnO 系についての幾つかの測定<sup>1)~8)</sup>、Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MnO 系については SiO<sub>2</sub> 飽和系<sup>9)~11)</sup>と、SiO<sub>2</sub> 未飽和系の実測<sup>4)~8)</sup>があるのみで、他はこれらの結果を再計算したものである<sup>10)~12)~15)</sup>。これらの報告では Fe<sub>t</sub>O-MnO 系、及び (Fe, Mn)O 飽和 Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MnO 系を理想溶液であると仮定して、各スラグ成分の活量を計算している。しかし MnO-SiO<sub>2</sub> 系は理想溶液でないこと<sup>16)~18)</sup>、MnO 量が高くなると Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 比が高くなること<sup>19)</sup>、またより厳密には本系は FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MnO 4 元系として取り扱うべきであることを考えると、理想溶液の仮定には大きな問題がある。

そこで本研究では著者らの前報<sup>20)~30)</sup>に引き続き、1450°C で鉄るつぼを使用して、固体鉄と平衡する FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MnO 系スラグと H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> 混合ガス間の平衡を測定した。また得られた結果について正則溶液モデル<sup>31)</sup>との整合性を検討した。その結果、極端に FeO の高い範囲と SiO<sub>2</sub> 飽和付近を除けばモデルとの整合性の高いことが判明した。これより各成分の活量をスラグ組成の関数として定量的に表示できた。

## 2. 実験方法

実験装置及び方法は前報<sup>21)</sup>で詳細に述べたので、本報では前報との相違点のみ記述する。

スラグ試料としては数種類のマスター・スラグを実験

室で作製した。

実験操作は本実験温度が 1450°C である以外は前報と全く同じである。すなわち配合試料 4g を純鉄るつぼ中に装入し、一定 H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> 混合ガス中にて十分化学平衡に達せしめ、その後下部冷却部で急冷凝固する。なお予備実験により、平衡到達には約 6h で十分であることを確認した。

急冷試料は粉碎後簡単な磁選処理を行い分析に供した。化学分析は、Fe<sup>2+</sup> と全鉄は重クロム酸カリウム酸化滴定法で、SiO<sub>2</sub> は JIS 重量法で、Mn は原子吸光分光分析法で行った。分析値は FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MnO 量に換算し、4 成分合計して 100±1 wt% の範囲にあり、分析値の再現性は良好であつた。

なお本論文中、N<sub>i</sub> は酸化物 i のモル分率、X<sub>i</sub> 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<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MnO 系スラグ中の酸化鉄の活量

本系での酸化鉄の活量 a<sub>Fe<sub>t</sub>O</sub> は、萬谷ら<sup>21)</sup>が提出した (1) 式の ΔG° を用い、1450°C で (2) 式により求め Table 1 に示した。

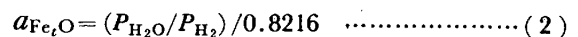
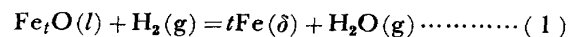


Fig. 1 に本測定で得た a<sub>Fe<sub>t</sub>O</sub> を N<sub>MnO</sub>/N<sub>SiO<sub>2</sub></sub> をパラメータとして図示した。Fig. 1 から、一定の N<sub>Fe<sub>t</sub>O</sub> で比較すると、N<sub>MnO</sub>/N<sub>SiO<sub>2</sub></sub> が増大すると a<sub>Fe<sub>t</sub>O</sub> は急増し、Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub> 2 元系スラグへの MnO の添加は a<sub>Fe<sub>t</sub>O</sub> を著しく増大することがわかる。ここで、N<sub>Fe<sub>t</sub>O</sub> = N<sub>FeO</sub> + N<sub>F</sub> と e<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 定義する。

昭和 59 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 9 月 21 日受付 (Received Sep. 21, 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 (Graduate School, Tohoku University)

Table 1. The composition of  $Fe_tO-SiO_2-MnO$  melts in equilibrium with solid iron at  $1450^\circ C$ .

Run No.	$P_{H_2O}$	slag composition (wt%)				$Fe^{3+}$	
		FeO	$Fe_2O_3$	$SiO_2$	MnO	$Fe^{2+}$	$a_{Fe_2O}$
101	0.082	5.46	0.46	29.14	63.64	0.076	0.100
102	0.083	6.73	0.90	34.26	57.06	0.120	0.100
103	0.082	9.02	1.23	39.09	50.41	0.123	0.100
104	0.083	4.03	1.62	23.88	71.42	0.362	0.101
301	0.246	18.82	0.52	26.06	54.29	0.025	0.299
302	0.245	22.73	0.98	33.16	42.98	0.039	0.299
303	0.245	28.69	2.29	36.57	33.10	0.072	0.299
304	0.245	32.92	3.41	40.73	23.76	0.093	0.298
306	0.244	25.18	2.43	33.01	40.30	0.087	0.297
501	0.409	35.31	2.13	25.76	36.42	0.054	0.499
502	0.412	39.98	3.10	26.81	29.79	0.070	0.500
504	0.408	53.03	3.59	30.83	13.14	0.061	0.496
505	0.409	58.21	2.56	34.41	4.80	0.040	0.499
506	0.411	56.14	2.54	32.48	8.67	0.041	0.499
508	0.411	29.89	3.45	18.97	47.57	0.104	0.500
509	0.411	57.09	4.01	34.44	4.77	0.063	0.501
510	0.411	30.84	3.28	23.05	43.60	0.096	0.499
575	0.410	45.40	3.97	27.74	22.27	0.079	0.499
500	0.413	43.98	4.87	28.96	23.10	0.100	0.502
701	0.576	54.44	4.54	20.52	20.50	0.075	0.702
702	0.575	60.41	4.43	22.66	12.62	0.066	0.700
703	0.574	66.35	4.80	23.41	4.46	0.065	0.699
704	0.574	54.64	5.16	15.28	24.40	0.085	0.700
705	0.577	52.03	6.38	14.83	26.97	0.110	0.700
706	0.575	52.70	4.69	12.55	29.10	0.080	0.700
901	0.738	77.65	8.03	10.37	3.44	0.093	0.899
902	0.739	76.56	8.98	11.86	2.45	0.106	0.901
903	0.738	76.92	9.24	13.00	1.00	0.108	0.899
904	0.736	76.08	10.12	9.03	5.61	0.120	0.896
905	0.741	76.89	9.64	4.70	8.82	0.113	0.902

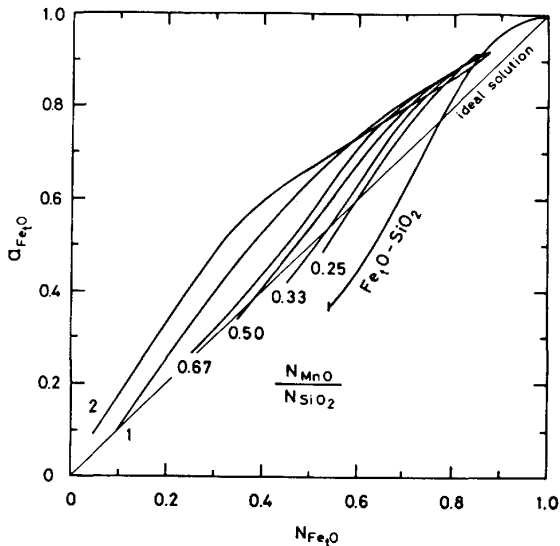


Fig. 1. Activity of  $Fe_2O$  in  $Fe_tO-SiO_2-MnO$  slags in equilibrium with solid iron at  $1450^\circ C$ .

なお、本研究で使用した熱力学数値は Table 2 に総て示した。

Table 2. Standard free energies of the reactions.

Reactions	Free energy change (cals)	References
$Fe_tO(l) + H_2(g) = tFe(\delta) + H_2O(g)$	$\Delta G^\circ = -7265 + 4.607 T$	21
$FeO_{1.5}(R.S.) = FeO(R.S.) + 1/4 O_2(g)$	$\Delta G^\circ = 30310 - 12.67 T$	31
$FeO_{1.5}(R.S.) + 1/2 H_2(g) = FeO(R.S.) + 1/2 H_2O(g)$	$\Delta G^\circ = 317 - 5.77 T$	31, 40, 41
$Fe(\delta) + H_2O(g) = FeO(R.S.) + H_2(g)$	$\Delta G^\circ = 5225 - 2.90 T$	31, 40-42
$Fe(\delta) + 1/2 O_2(g) = FeO(R.S.)$	$\Delta G^\circ = -54761 + 10.89 T$	31, 40, 41
$Fe(\delta) = Fe(t)$	$\Delta G^\circ = 3630 - 2.01 T$	42
$Fe_tO(l) + H_2(g) = tFe(\gamma) + H_2O(g)$	$\Delta G^\circ = -7525 + 4.767 T$	21
$Fe(\gamma) + H_2O(g) = FeO(R.S.) + H_2(g)$	$\Delta G^\circ = 5485 - 3.06 T$	31, 40, 41
$SiO_2(\beta-tr) = SiO_2(\beta-cr)$	$\Delta G^\circ = 30 - 0.017 T$	43
$SiO_2(\beta-cr) = SiO_2(l)$	$\Delta G^\circ = 2290 - 1.147 T$	44
$MnO(s) = MnO(l)$	$\Delta G^\circ = 13000 - 6.317 T$	42

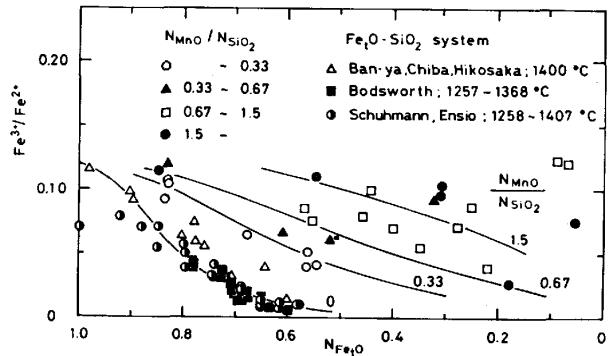
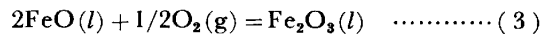


Fig. 2. The ratio of  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  for  $N_{Fe_2O}$  at various  $N_{MnO}/N_{SiO_2}$  in  $Fe_tO-SiO_2-MnO$  slags in equilibrium with solid iron at  $1450^\circ C$ .

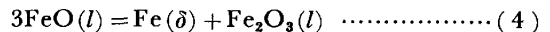
### 3.2 $Fe_tO-SiO_2-MnO$ 系スラグ中の $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ 平衡

溶融酸化鉄は化学量論的な  $FeO$  ではなく、 $FeO$  と  $Fe_2O_3$  の混合均一融体であり、ガス-スラグ及びスラグ-メタル間には次の平衡関係が同時に成立している。

ガス-スラグ間反応



スラグ-メタル間反応



$1450^\circ C$  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  $X_{Fe^{3+}}/X_{Fe^{2+}}$  の値を Table 1 に示す。この値と  $N_{Fe_2O}$  の関係を、 $N_{MnO}/N_{SiO_2}$  をパラメータとして整理した結果を Fig. 2 に示す。同図中には萬谷ら<sup>22)</sup>、SCHUHMANN ら<sup>32)</sup>、BODSWORTH<sup>33)</sup> による  $Fe_tO-SiO_2$  2 元系の結果も比較のため示した。

## 4. 考 察

以上の実験では、 $Fe_tO-SiO_2$  系スラグ中の  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  平衡、並びに  $a_{Fe_2O}$  に及ぼす  $MnO$  の添加の影響を実

測した。次に Fe<sub>1.5</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MnO 系スラグ中での酸化鉄以外の成分の活量の算出を試みる。この方法としては SCHUHMANN 法など種々提案されているが<sup>34)</sup>、算出値が大きな誤差を持つ。

LUMSDEN<sup>31)</sup>、BELL ら<sup>15)35)~39)</sup>、藤田ら<sup>8)</sup>、萬谷ら<sup>20)~30)</sup>は Fe<sub>1.5</sub>O を含む製鋼スラグに正則溶液モデルを適用して多くの 2 及び 3 元系で整合性のあることを報告している。そこでここでも本モデルの整合性について検討し、本スラグ中の各成分の活量などについて考察した。

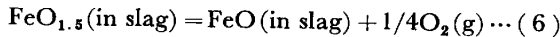
4.1 正則溶液モデルの整合性

正則溶液モデルのスラグへの適用法は既報<sup>20)~30)</sup>に詳細に述べているので本報では略記する。本モデルを適用すれば、多元系正則溶液における成分 *i* の活量係数  $\gamma_i$  は (5) 式で示される<sup>20)30)31)</sup>。

$$RT \ln \gamma_i = \sum_j \alpha_{ij} X_j^2 + \sum_j \sum_k (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}) X_j X_k \dots (5)$$

ここで、 $\alpha_{ij}$  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*……である。

GURRY ら<sup>19)</sup>は 1600°C で FeO-FeO<sub>1.5</sub>-MnO (①-②-④) 系スラグと P<sub>CO<sub>2</sub></sub>=1 atm との間の化学平衡を測定した。このガス-スラグ間反応を (6) 式のように陽イオン 1 個当たりで表し、本モデルを適用する。



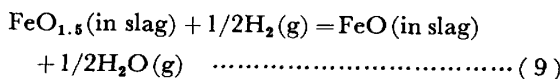
$$RT \ln K_6 = RT \ln (\gamma_{FeO} / \gamma_{FeO_{1.5}}) + RT \ln (X_{FeO} / X_{FeO_{1.5}}) + 0.25 RT \ln P_{O_2} \dots (7)$$

過去得られた  $\alpha_{12}$  (Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup>) = -4 460 cal<sup>31)</sup> を用いると、実験温度 TK で (8) 式を得る。

$$\begin{aligned} (\alpha_{14} - \alpha_{24}) X_{MnO} &= -30 310 + 12.67T + 4.576T \log (X_{FeO_{1.5}} / X_{FeO}) \\ &\quad - 4 460 (X_{FeO} - X_{FeO_{1.5}}) - 0.25 \times 4.576T \log P_{O_2} \\ &\equiv YA \dots (8) \end{aligned}$$

左辺は未知項で、右辺は、*X<sub>i</sub>* は分析で、*P<sub>O<sub>2</sub></sub>* は計算で与えられる既知項であり、これを YA とおく。GURRY らの結果について (8) 式の関係を図示したのが Fig. 3 である。Fig. 3 で *X<sub>MnO</sub>* と YA の間には直線関係が成立し、正則溶液の関係を十分満足している。

また本研究で得た FeO-FeO<sub>1.5</sub>-SiO<sub>2</sub>-MnO (①-②-③-④) 系スラグの測定結果について (9) 式の関係を検討した。



$$RT \ln K_9 = RT \ln (\gamma_{FeO} / \gamma_{FeO_{1.5}}) + RT \ln (X_{FeO} / X_{FeO_{1.5}}) + 0.5 RT \ln (P_{H_2O} / P_{H_2}) \dots (10)$$

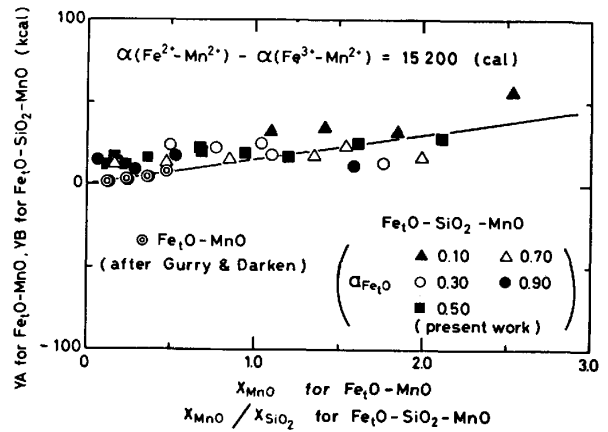


Fig. 3. Relation between YA and *X<sub>MnO</sub>* in FeO-FeO<sub>1.5</sub>-MnO slags under P<sub>CO<sub>2</sub></sub>=1 atm at 1600°C, and relation between YB and *X<sub>MnO</sub>*/*X<sub>SiO<sub>2</sub></sub>* in FeO-FeO<sub>1.5</sub>-SiO<sub>2</sub>-MnO slags in equilibrium with solid iron at 1450°C.

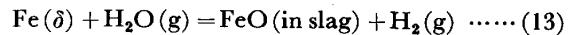
過去得られた相互作用エネルギー値<sup>22)31)35)38)</sup>を用いると、最終的には実験温度 TK で (11) 式を得る。

$$\begin{aligned} (\alpha_{14} - \alpha_{24}) X_{MnO} / X_{SiO_2} &= \{-317 + 5.775T - 4.576T \log (X_{FeO} / X_{FeO_{1.5}}) \\ &\quad - 2.288T \log (P_{H_2O} / P_{H_2}) - 4 460 (X_{FeO} \\ &\quad - X_{FeO_{1.5}})\} / X_{SiO_2} + 17 800 \equiv YB \dots (11) \end{aligned}$$

(11) 式で *P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>*/*P<sub>H<sub>2</sub></sub>* は実験条件で決まる。*X<sub>MnO</sub>*/*X<sub>SiO<sub>2</sub></sub>* と YB の間には Fig. 3 に示すように *X<sub>MnO</sub>*/*X<sub>SiO<sub>2</sub></sub>* > 0.67 の組成域で (8) 式の関係から得られたのと同様の勾配を持つ、原点を通る直線関係が得られた。これらの勾配より次の値を得た。

$$\alpha_{14} - \alpha_{24} = 15 200 \text{ cal} \dots (12)$$

次に (13) 式に示すガス相と平衡する Fe<sup>2+</sup>/Fe 平衡反応に本モデルを適用した。



$$RT \ln K_{13} = RT \ln \gamma_{FeO} + RT \ln X_{FeO} - RT \ln (P_{H_2O} / P_{H_2}) \dots (14)$$

過去得られた相互作用エネルギー値<sup>22)31)35)38)</sup>を用いると、実験温度 TK で (15) 式を得る。

$$\begin{aligned} \alpha_{14} (1 + X_{MnO} / X_{SiO_2}) - \alpha_{34} &= \{-5 225 + 2.90T - 4.576T \log X_{FeO} + 4.576T \\ &\quad \log (P_{H_2O} / P_{H_2}) \\ &\quad + 4 460 X_{FeO_{1.5}} (1 - X_{FeO}) + 10 000 X_{SiO_2} (1 - X_{FeO}) \\ &\quad + 7 800 X_{FeO_{1.5}} X_{SiO_2} - (\alpha_{14} - \alpha_{24}) X_{FeO_{1.5}} X_{MnO}\} / \\ &\quad (X_{SiO_2} \cdot X_{MnO}) \equiv YC \dots (15) \end{aligned}$$

( $\alpha_{14} - \alpha_{24}$ ) は (12) 式で与えられる。本実験結果について (15) 式の関係を図示したのが Fig. 4 である。*a<sub>Fe<sub>1.5</sub>O</sub>* が極端に大きい測定 (0.90)、並びに *X<sub>MnO</sub>*/*X<sub>SiO<sub>2</sub></sub>* < 0.67 のスラグ組成域の測定を除けば、1 + *X<sub>MnO</sub>*/*X<sub>SiO<sub>2</sub></sub>* と YC の間には直線関係が成立しており、勾配から  $\alpha_{14}$ , YC

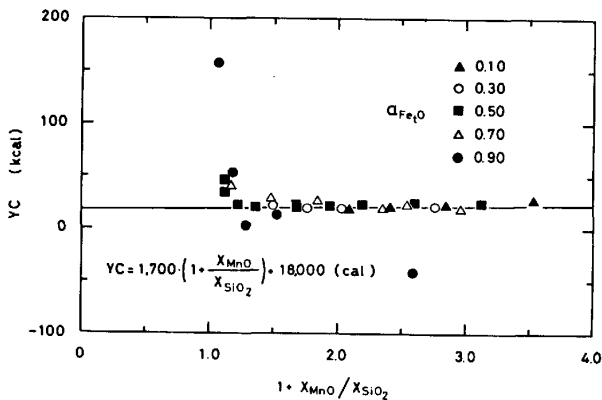


Fig. 4. Relation between YC and  $1 + X_{MnO}/X_{SiO_2}$  in FeO-FeO<sub>1.5</sub>-SiO<sub>2</sub>-MnO slags in equilibrium with solid iron at 1450°C.

切片から  $-\alpha_{34}$  の値が求まる。これらと(12)式とを組み合わせると MnO に関する相互作用エネルギーとして次の値が求まった。

$$\alpha_{14}(Fe^{2+}-Mn^{2+}) = +1700 \text{ cal} \dots\dots\dots (16)$$

$$\alpha_{24}(Fe^{3+}-Mn^{2+}) = -13500 \text{ cal} \dots\dots\dots (17)$$

$$\alpha_{34}(Si^{4+}-Mn^{2+}) = -18000 \text{ cal} \dots\dots\dots (18)$$

高 FeO 濃度の範囲で正則溶液関係から偏倚するのはウスタイトの半導体的性質のため、また高 SiO<sub>2</sub> 濃度域で同様に偏倚するのは、その組成域でスラグが共有結合的性質を持つ溶液となるためと考えられる。しかし実際の製鋼スラグでは FeO や SiO<sub>2</sub> の濃度が極端に高い範囲はあまり問題にならないことを考えると、本系スラグへの正則溶液モデルの適用は十分有意義であると考えられる。

4.2 Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MnO 系スラグの構成成分の活量

4.2.1 正則溶液モデルによる活量計算

既報及び本研究で得た  $\alpha_{ij}$  を用いて、本 FeO-FeO<sub>1.5</sub>-SiO<sub>2</sub>-MnO 4 元系スラグ中での各成分の活量係数は、極端に FeO, SiO<sub>2</sub> 濃度が高い領域を除けば、次式で示される。

$$RT \ln \gamma_{FeO} = -4460X_{FeO1.5}^2 - 10000X_{SiO_2}^2 + 1700X_{MnO}^2 - 22260X_{FeO1.5} \cdot X_{SiO_2} + 10740X_{FeO1.5} \cdot X_{MnO} + 9700X_{SiO_2} \cdot X_{MnO} \dots\dots\dots (19)$$

$$RT \ln \gamma_{FeO1.5} = +7800X_{SiO_2}^2 - 13500X_{MnO}^2 - 4460X_{FeO}^2 + 12300X_{SiO_2} \cdot X_{MnO} + 13340X_{SiO_2} \cdot X_{FeO} - 19660X_{MnO} \cdot X_{FeO} \dots\dots\dots (20)$$

$$RT \ln \gamma_{SiO_2} = -18000X_{MnO}^2 - 10000X_{FeO}^2 + 7800X_{FeO1.5}^2 - 29700X_{MnO} \cdot X_{FeO} + 3300X_{MnO} \cdot X_{FeO1.5} + 2260X_{FeO} \cdot X_{FeO1.5} \dots\dots\dots (21)$$

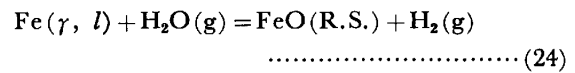
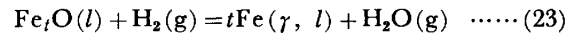
$$RT \ln \gamma_{MnO} = +1700X_{FeO}^2 - 13500X_{FeO1.5}^2 - 18000X_{SiO_2}^2 - 7340X_{FeO} \cdot X_{FeO1.5} - 1800X_{FeO} \cdot X_{SiO_2} - 39300X_{FeO1.5} \cdot X_{SiO_2} \dots\dots\dots (22)$$

4.2.2 活量の変換

正則溶液モデルで算出した活量は、各酸化物の濃度として陽イオン 1 個当たりのモル分率を採用し、基準状態としてはそれぞれの正則溶液の関係が成立すると仮定した純粋な液体が採られている。一般の場合には、その温度で安定な純物質が活量の基準に採られている。従つてこれらの活量間の変換式が必要である。

(a) 酸化鉄の活量変換

(1), (13), 並びに(23), (24)式を組み合わせると、



固体鉄と平衡するスラグ中の、正則溶液モデルから計算される化学量論組成 FeO の活量  $a_{FeO}(R.S.)$  と、非化学量論組成 Fe<sub>t</sub>O の活量  $a_{Fe_tO}(l)$  の変換式として(27)式を得る。

$$Fe_tO(l) + (1-t)Fe(\gamma, \delta, l) = FeO(R.S.) \dots\dots\dots (25)$$

$$\Delta G_{25} = -2040 + 1.707T \dots\dots\dots (26)$$

$$RT \ln a_{Fe_tO}(l) = RT \ln a_{FeO}(R.S.) - 2040 + 1.707T = RT \ln X_{FeO} + RT \ln \gamma_{FeO} - 2040 + 1.707T \dots\dots\dots (27)$$

上記の  $a_{FeO}(R.S.)$  と  $a_{FeO}(l)$  間の変換式は 911°~1700°C の範囲で成立する。

SCHUHMAN<sup>32)</sup>, BODSWORTH<sup>33)</sup>, 萬谷<sup>22)</sup>は固体鉄と平衡する Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub> 2 元系スラグ中の  $a_{Fe_tO}(l)$  を実測しており、3 者の結果は非常に良く一致している。そこで 3 者のスラグ組成分析値から(19)式を用いて  $a_{FeO}(R.S.)$  を算出し、実測値  $a_{Fe_tO}(l)$  と対比して Fig. 5 にプロットした。Fig. 5 には(27)式の実線を示した。両者は SiO<sub>2</sub> や 'FeO' 飽和の組成を除き、全スラグ組成域で温度 1257°~1407°C の範囲で極めて良く一致している。そこで(27)式を用いて Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MnO 3 元系スラグ中での  $a_{Fe_tO}(l)$  の等活量線を、点線で示した正則溶液近似ができる組成域内で描き、実測値と比較して Fig. 6 に示した。両者は極めて良く一致しており、(27)式は本 3 元系でも十分有効である。

そこで(27)式を用いて、本系スラグが溶鉄と平衡する場合の  $a_{Fe_tO}(l)$  を 1550°C で算出し、一例として(Mn, Fe)O 飽和組成域で他者の値<sup>8)10)14)</sup>と比較し Fig. 7 に示した。他者の結果はスラグ中の鉄イオンはすべて Fe<sup>2+</sup> として存在すると仮定している。従つて、本研究の計算

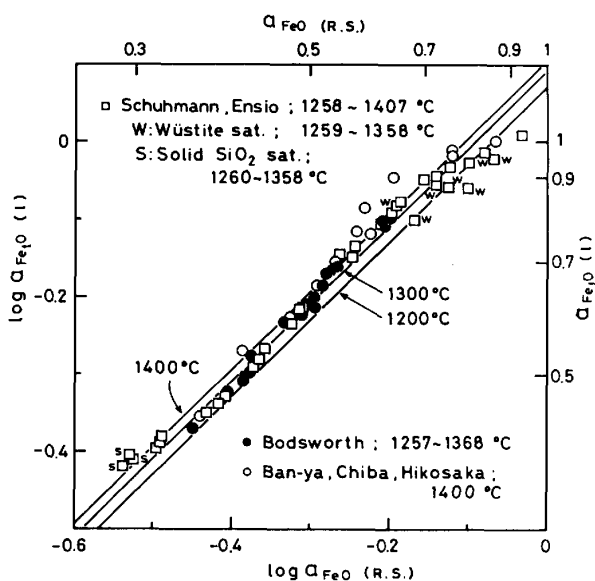


Fig. 5. Relation between calculated and measured  $a_{Fe_2O}$  in  $Fe_2O-SiO_2$  slags.

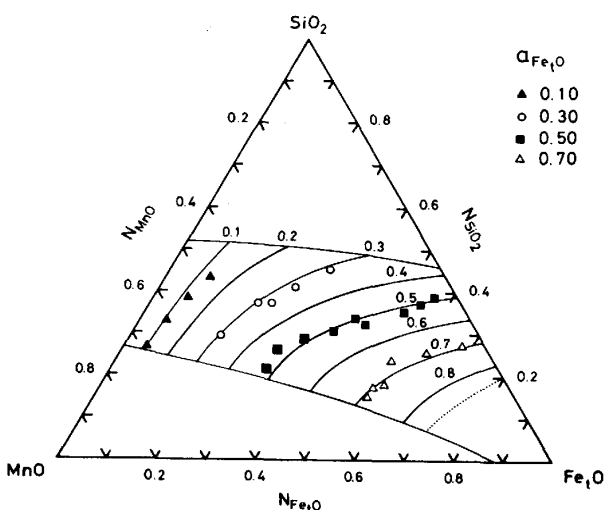
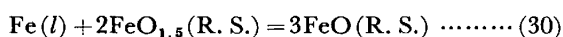
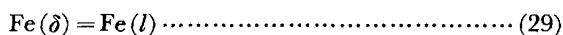
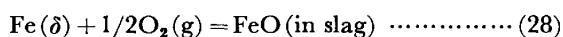


Fig. 6. Comparison of calculated  $a_{Fe_2O}$  with the measured one in  $Fe_2O-SiO_2-MnO$  slags in equilibrium with solid iron at 1450°C.

値をこれらと比較する場合、(6)式と(28)、(29)式を組み合わせて得られる(30)式を満足するように算出した2, 3 価の鉄をすべて2 価鉄として存在すると換算し、その濃度を  $N_{FeO}$  とした。



藤田ら<sup>8)</sup>と BELL<sup>10)</sup> は  $Fe_2O-MnO$  2 元系を、HEALY<sup>14)</sup> はこの2 元系のほかに (Mn, Fe)O 飽和線上の本3 元系スラグも理想溶液であるとして  $a_{FeO}(l)$  を算出している。しかし、本研究から得られた  $\alpha_{14}(Fe^{2+}-Mn^{2+})$ ,  $\alpha_{24}(Fe^{3+}-Mn^{2+})$  は零でなく、また Fig. 2 に示したよ

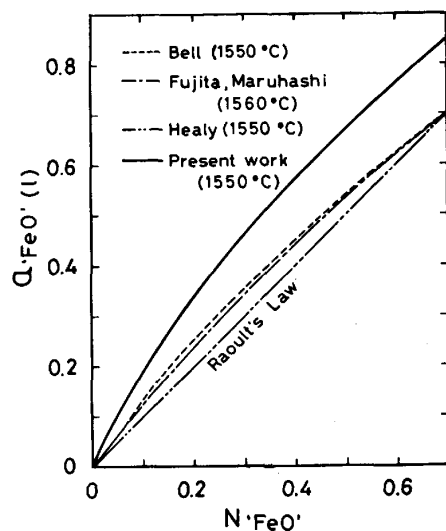


Fig. 7. Activity of 'FeO'(l) in 'FeO'- $SiO_2-MnO$  slags saturated with liquid iron and solid (Mn, Fe)O in the vicinity of 1550°C.

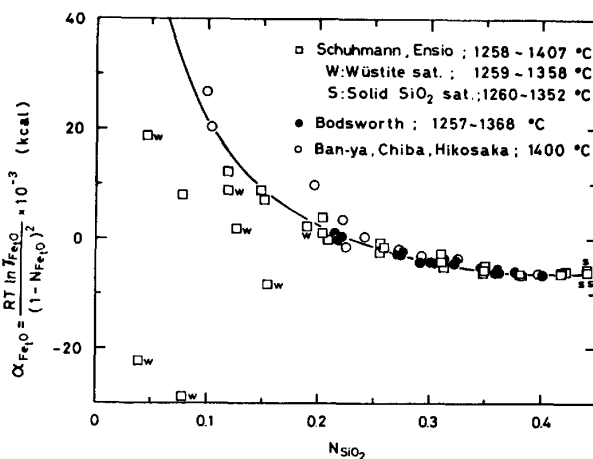


Fig. 8.  $\alpha$ -function of  $Fe_2O$  in  $Fe_2O-SiO_2$  slags.

うに、MnO 濃度が増加すると酸化鉄中で  $Fe^{3+}$  が急増することにより、 $Fe_2O-MnO$  2 元系スラグは理想溶液として取り扱えないことは明らかである。従つて本研究の計算値が他者の値に比べ、 $SiO_2$  濃度が高い範囲ではほぼ一致するにもかかわらず、Fig. 7 に示すように (Mn, Fe)O 飽和付近で約 25% 大きくなっているのは理想溶液からの偏倚に起因するものと考えられる。

(b)  $SiO_2$  の活量変換

SCHUHMAN ら, BODSWORTH, 萬谷らが測定した、固体鉄と平衡する  $Fe_2O-SiO_2$  2 元系スラグ中の  $Fe_2O$  について、(31)式に示す  $\alpha$  関数は Fig. 8 に示すように3 者間で極めて良く一致した。

$$\alpha_{Fe_2O} = RT \ln \gamma_{Fe_2O} / (1 - N_{Fe_2O})^2 \dots\dots\dots (31)$$

そこで(31)式で  $a_{Fe_2O}(l)$  の温度関数を求め、これらに GIBBS-DUHEM の式を適用して  $a_{SiO_2}(\beta-tr)$  の温度関数

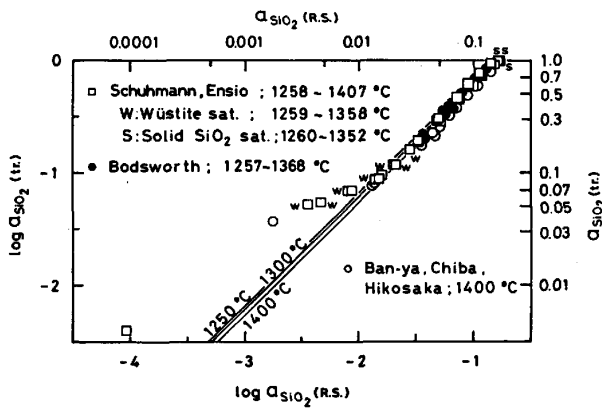


Fig. 9. Relation between calculated  $a_{SiO_2}(\beta-tr)$  and the measured one in  $FeO-SiO_2$  slags in equilibrium with solid iron.

を求めた。3者のスラグ組成から(21)式を用いて  $a_{SiO_2}$  (R. S.) の温度依存性を算出し、 $a_{SiO_2}(\beta-tr)$  の温度関数と比較し、これらの活量間の変換式として(32)~(34)式を得た。

$$SiO_2(\beta-tr) = SiO_2(R. S.) \dots\dots\dots (32)$$

$$\Delta G_{32} = 6490 - 0.491T (< 1470^\circ C)$$

$$RT \ln a_{SiO_2}(\beta-tr) = RT \ln a_{SiO_2}(R. S.)$$

$$+ 6490 - 0.491T = RT \ln X_{SiO_2} + RT \ln \gamma_{SiO_2}$$

$$+ 6490 - 0.491T \dots\dots\dots (33)$$

(33)式の関係を図9に実線で示した。図9には3者のスラグ組成から算出した  $a_{SiO_2}(R. S.)$  と、 $a_{SiO_2}(\beta-tr)$  を対比してプロットした。同図より(33)式で示した  $SiO_2$  活量の変換式は  $SiO_2$  と 'FeO' 飽和組成を除き、全スラグ組成域で有効であることがわかる。

そこで  $SiO_2$  の変態の自由エネルギー変化を利用すれば、各  $SiO_2$  相を基準とした活量と正則溶液モデルから算出する活量  $a_{SiO_2}(R. S.)$  の変換式として(34)~(37)式を得る。

$$SiO_2(\beta-cr) = SiO_2(R. S.) \dots\dots\dots (34)$$

$$\Delta G_{34} = 6462 - 0.474T (1470^\circ - 1723^\circ C) \dots\dots\dots (35)$$

$$SiO_2(l) = SiO_2(R. S.) \dots\dots\dots (36)$$

$$\Delta G_{36} = 4172 + 0.674T (> 1723^\circ C) \dots\dots\dots (37)$$

(35)式に本研究で求めた(21)式を代入し、 $MnO-SiO_2$  2元系スラグ中の  $a_{SiO_2}(\beta-cr)$  を算出し、図10に過去発表された値<sup>16)~18)</sup>と比較して示す。本研究による計算値は、1500°Cで他者の値と良く一致した。従つて(33)、(35)、(37)式の変換式は  $FeO-SiO_2$  系のみならず、 $MnO-SiO_2$  系でも有効であることがわかる。

そこで(35)式を用い、 $FeO-SiO_2-MnO$  系スラグが溶鉄と平衡する時の  $a_{SiO_2}(\beta-cr)$  を求め、一例として

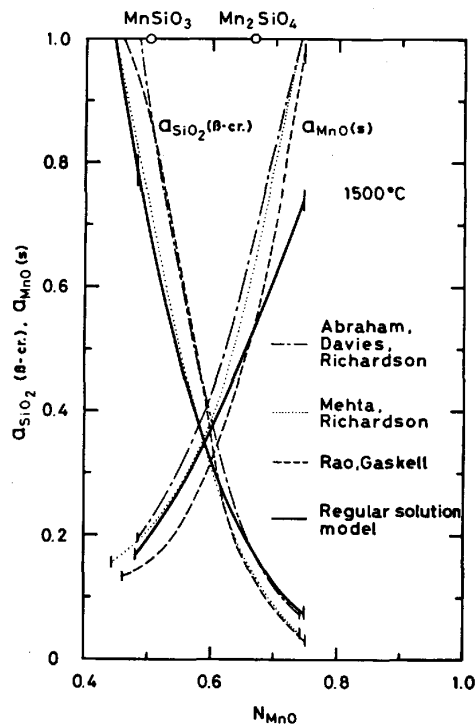


Fig. 10. Comparison of the activities of the components in  $MnO-SiO_2$  slags at 1500°C.

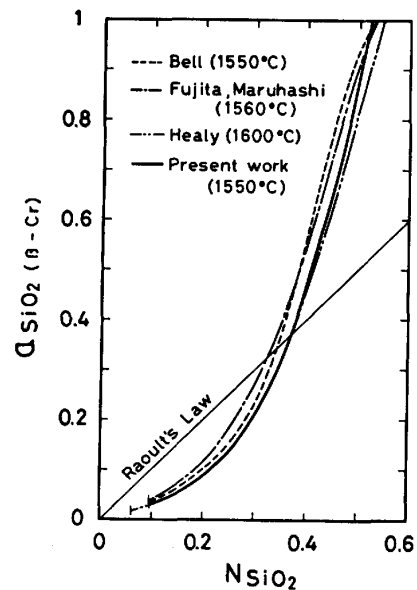


Fig. 11. Activity of  $SiO_2(\beta-cr)$  at the composition of  $N_{FeO'}/N_{MnO}=1$  in ' $FeO$ '- $SiO_2$ - $MnO$  slags in equilibrium with liquid iron in the vicinity of 1550°C.

$N_{FeO'}/N_{MnO}=1$  の組成で他者の値<sup>9)10)14)</sup>と比較して図11に示した。本研究結果は、図11でも見られるように  $SiO_2$  飽和の極く近傍を除き、ほぼ全組成域で他者の値と極めて良く一致している。これは本研究結果より、 $SiO_2$  飽和付近では正則溶液近似ができないことを反映している。

(c) MnO の活量変換

RAO ら<sup>18)</sup>は MnO-SiO<sub>2</sub> 2 元系スラグ中の  $a_{MnO}(s)$  測定結果を用いて, 単純酸化物からの MnO·SiO<sub>2</sub>(*l*) の生成自由エネルギー変化を 1400°~1600°C で求めた. そこで MnO-SiO<sub>2</sub> 2 元系の  $N_{MnO}/N_{SiO_2}=1$  での  $a_{SiO_2}(\beta-cr)$  を(35)式により算出し, RAO らの生成自由エネルギー変化と組み合わせて, この組成での  $a_{MnO}(s)$  の温度依存性を求めた. これらの値と, 本研究で求めた(22)式を用い, 同組成, 各温度に対し算出した  $a_{MnO}(R.S.)$  を比較して, (38)~(40)式に示す MnO 活量の変換式を導出した.

$$MnO(s) = MnO(R.S.) \dots\dots\dots (38)$$

$$\Delta G_{38} = 10\,000 - 5.025T (< 1\,785^\circ C) \dots\dots\dots (39)$$

$$RT \ln a_{MnO}(s) = RT \ln a_{MnO}(R.S.) + 10\,000$$

$$- 5.025T = RT \ln X_{MnO} + RT \ln \gamma_{MnO}$$

$$+ 10\,000 - 5.025T \dots\dots\dots (40)$$

(40)式により本 2 元系スラグ中の  $a_{MnO}(s)$  を算出し, Fig. 10 に他者の測定値<sup>16)~18)</sup>と比較して示した.  $a_{MnO}(s) < 0.67$  で本計算値は諸家の値と良く一致している.

MnO の融解の自由エネルギー変化を利用すれば, MnO(*l*) を基準とした  $a_{MnO}(l)$  と  $a_{MnO}(R.S.)$  の変換式として(41), (42)式を得る. この変換の自由エネルギーは 1600°C で -580 cal と極めて小さい.

$$MnO(l) = MnO(R.S.) \dots\dots\dots (41)$$

$$\Delta G_{41} = -3\,000 + 1.292T (> 1\,785^\circ C) \dots\dots\dots (42)$$

(42)式を用い Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MnO 系スラグが溶鉄と平衡する時の  $a_{MnO}(l)$  を求め, 一例として (Mn, Fe)O

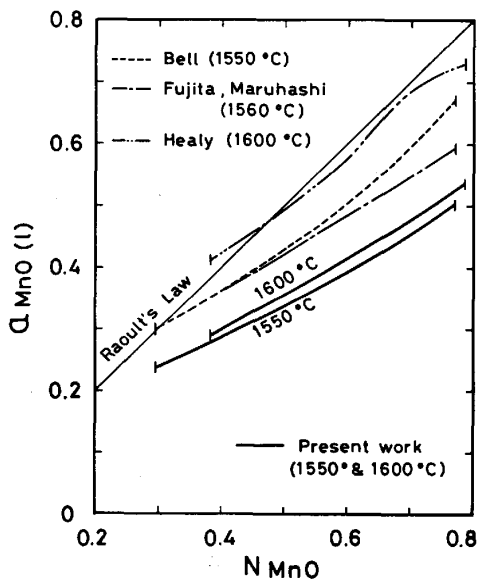


Fig. 12. Activity of MnO(*l*) in 'FeO'-SiO<sub>2</sub>-MnO slags saturated with liquid iron and solid (Mn, Fe)O in the vicinity of 1550°C.

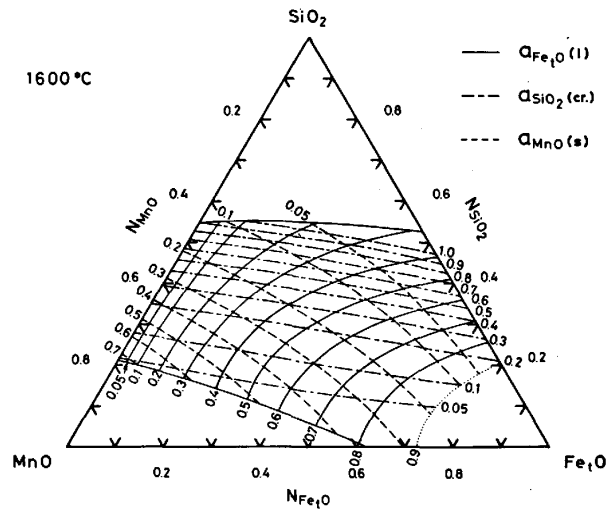


Fig. 13. Iso-activity curves of the components in Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MnO slags in equilibrium with liquid iron at 1600°C.

飽和線上で他者の値<sup>9)10)14)</sup>と比較して Fig. 12 に示した. 本研究で算出した  $a_{MnO}(l)$  は,  $a_{FeO}(l)$  の場合と同様に SiO<sub>2</sub> 濃度が高い組成では他者の値と良く一致しているが, Fig. 12 に認められるように (Mn, Fe)O 飽和付近では, 溶液中の 'FeO' が理想的挙動をすると仮定して算出した他者の  $a_{MnO}(l)$  とは異なり, 約 25% 小さな値を示した. しかし本研究より (Mn, Fe)O 飽和溶液は理想溶液でないことは明白であるので, 本計算は妥当な値であると考えられる.

(d) Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MnO系スラグ中構成成分の活量の計算

本研究で導出した(27), (35), (40)式を用いて, 1600°C で溶鉄と平衡する Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MnO 系スラグの各成分の活量を, 正則溶液の関係より求め, 等活量線図として Fig. 13 に示した. Fig. 13 より, Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 2 元系スラグへの MnO の添加は  $a_{Fe_2O}(l)$  を著しく増大させ, 溶鉄のスラグによる酸化精錬に非常に有効であることが明白となった.

5. 結 言

固体鉄るつばを使用し, 1450°C で溶融 Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MnO 3 元系スラグと H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> 混合ガス間の平衡関係を測定して次の結果を得た.

(1) 固体鉄と平衡する本系スラグ中の  $a_{Fe_2O}(l)$  と Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 値の組成依存性を求めた. Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 2 元系スラグ中への MnO の添加は  $a_{Fe_2O}(l)$  を大幅に増加させる.

(2) 測定結果に正則溶液モデルを適用し, 本系は極端に Fe<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub> 濃度の高い範囲を除けば, ほぼ全溶融

組成域で十分整合性のあることを確認し,  $Fe^{2+}-Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}-Mn^{2+}$ ,  $Si^{4+}-Mn^{2+}$  間の相互作用エネルギーを求めた. これらの値から  $Fe_2O-MnO$  2元系スラグは理想溶液でないことが判明した.

(3) 正則溶液モデルで計算される活量値と, 通常使用される活量値との変換式を求め,  $1600^{\circ}C$  で溶鉄と平衡する  $Fe_2O-SiO_2-MnO$  系スラグの各成分の等活量線を計算した.

終わりに当たり, 実験に協力された菊地一郎工学士に感謝致します.

### 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) W. A. FISCHER and P. W. BARDENHEUER: Arch. Eisenhüttenwes., 39 (1968), p. 559
- 5) W. A. FISCHER and P. W. BARDENHEUER: Arch. Eisenhüttenwes., 39 (1968), p. 637
- 6) D. B. CARYLL and R. G. WARD: JISI, 205 (1967), p. 28
- 7) F. OETERS, K. KOCH, R. SCHEEL and U. NOLLE: Arch. Eisenhüttenwes., 48 (1977), p. 475
- 8) 藤田春彦, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 830
- 9) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. Kais-Wilh-Inst., 15 (1933), p. 271
- 10) H. B. BELL: JISI, 201 (1963), p. 116
- 11) 小島 康, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1122
- 12) H. B. BELL, A. B. MURAD and P. T. CARTER: Trans. AIME, 194 (1952), p. 718
- 13) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 175 (1953), p. 393
- 14) G. W. HEALY: Trans. Metall. Soc. AIME, 227 (1963), p. 207
- 15) I. D. SOMMERVILLE, I. IVANCHEV and H. B. BELL: Chemical Metallurgy of Iron and Steel, Proc. Int. Sympo. Metall. Chem.-Applications in ferrous metallurgy, The Iron and Steel Inst., Sheffield (1971), p. 23
- 16) K. P. ABRAHAM, M. W. DAVIES and F. D. RICHARDSON: JISI, 196 (1960), p. 82
- 17) S. R. MEHTA and F. D. RICHARDSON: JISI, 203 (1965), p. 524
- 18) B. K. RAO and D. R. GASKELL: Metall. Trans., 12B (1981), p. 311
- 19) R. W. GURRY and L. S. DARKEN: J. Am. Chem. Soc., 72 (1950), p. 3906
- 20) 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
- 21) 萬谷志郎, 渡部忠男: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1809
- 22) 萬谷志郎, 千葉 明, 彦坂明秀: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1484
- 23) 沈 載東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1735
- 24) 沈 載東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1745
- 25) 萬谷志郎, 長林 烈: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 261
- 26) 萬谷志郎: 大韓金属学会誌, 20 (1982), p. 51
- 27) S. BAN-YA and J.-D. SHIM: Can. Met. Quart., 23 (1983), p. 319
- 28) 萬谷志郎, 日野光兀, 竹添英孝: 鉄と鋼, 68 (1982), S289; 69 (1983), S944
- 29) 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
- 30) 萬谷志郎: シンポジウム予稿, 溶融酸化物の物理化学 (日本金属学会) (1983 年 4 月 18 日), p. 4
- 31) J. LUMSDEN: Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part I (1961), p. 165 [Interscience Publisher, N. Y.]
- 32) R. SCHUHMAN, Jr. and P. J. ENSIO: Trans. AIME, 191 (1951), p. 401
- 33) C. BODSWORTH: JISI, 193 (1959), p. 13
- 34) 例えば, 松下幸雄, 盛 利貞, 不破 祐, 館 充, 森 一美, 瀬川 清: 冶金物理化学 (1970), p. 53[丸善]
- 35) I. C. SMITH and H. B. BELL: Trans. Bull. Inst. Min. & Metall., 79 (1970), C253
- 36) I. C. SMITH and H. B. BELL: 同上, 80(1971), C55
- 37) E. MARTIN and H. B. BELL: 同上, 83 (1974), C193
- 38) E. MARTIN, O. I. H. ABDELKARIM, I. D. SOMMERVILLE and H. B. BELL: Metal-Slag-Gas Reactions and Processes, ed. by Z. A. FOROULIS and W. W. SMELTZER, The Electrochem. Soc., Toronto (1975), p. 1
- 39) I. D. SOMMERVILLE and H. B. BELL: Proc. Int. Sympo. on Metallurgical Slags, Can. Inst. of Min. Metall., Halifax (1980)
- 40) K. K. KELLEY: Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy, XIII-Bureau of Mines Bull. 584 (1960) [U. S. Govern., Washington, D. C.]
- 41) 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.]
- 42) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. I (1960) [Addison Wesley Pub. Co. Ltd.]
- 43) J. P. COUGHLIN: Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy, XII-Bureau of Mines Bull. 542 (1954) [U. S. Govern., Washington, D. C.]
- 44) D. R. STULL and H. PROPHET: JANAF Thermochemical Tables, NSRDS-NBS 37, 2nd Ed. (1971) [U. S. Govern., Washington, D. C.]