

正則溶液モデルを基礎とした2乗形式による 製鋼過程でのスラグ-メタル間平衡反応式の 定式化

萬 谷 志 郎*・日 野 光 元*²

Mathematical Expression of Slag-Metal Equilibria in Steelmaking Process by Quadratic Formalism Based on Regular Solution Model

Shiro BAN-YA and Mitsutaka HINO

1. 緒 言

溶融スラグの諸熱力学的数値は近年急速に充足されつつあるが、その測定誤差は測定系によつては10~30%程度であり、実際操業に係る多成分系スラグに関する数値は極めて不十分な状態にある。そのため金属製錬に関するスラグ-メタル間反応などは、まだ塩基度のような物理化学的意味の曖昧な指標を用いて図式表示することが行われている。これらの問題を解決するにはスラグ中各成分の活量をスラグ組成と温度の関数として数式表示することが必要である。最近このような考えに基づき、溶融スラグの熱力学的数値や状態図を推算する多くのモデルが提案され、国際会議などでは一つのセッションとして取り上げられている。著者らは過去15年間、酸化鉄を含む酸化性スラグの活量測定を行い、また過去における他者の測定も合わせ、製鋼過程におけるスラグ-メタル間反応の平衡値を、正則溶液モデルにより数式化することを試みてきたが、本論文ではその現状に関する概略を述べることにする。

2. 溶融スラグの構造モデル

熱力学的に測定された活量係数は熱力学的な理想性からの偏倚の程度を示す値で、その内容には全く触れていないから、これらを定量的数式で表示するためには構造モデルを仮定しなければならない。これまで提案されてきた溶融スラグのモデルをTURKDOGANの著書¹⁾に従つて整理すれば構造関連モデル(Structure-related model)と構成的モデル(Constitutional model)に分類

される。

前者は溶融珪酸塩中に存在する珪酸錯陰イオンの構造と各種イオンの存在割合を中心に数式化を図る。1962年TOOPとSAMIS²⁾により提案されて以来、MASSONら³⁾、横川と丹羽⁴⁾、BORGIANIとGRANATI⁵⁾、KAPOOR, MEHROTRAとFROHBERG⁶⁾、LINとPELTON⁷⁾、GAYEとWELFRINGER⁸⁾らにより新しい提案がなされてきた。これらのモデルでは2元系、またモデルによつては、3元系以上の溶融珪酸塩に関する活量や状態図をかなり良く再現すると同時に、珪酸錯陰イオンの形態を推定できる点で興味深い。

構成的モデルでは、溶融スラグの構成成分を適宜に選ぶことにより、質量作用の法則、理想溶液、または正則溶液の成立を仮定して、熱力学的数値の定式化を計る。この種のモデルの歴史は古く1930年代に溯る。活量曲線の組成依存性を説明する方法として $2CaO \cdot SiO_2$ 、 $2FeO \cdot SiO_2$ のような安定複合酸化物の存在を仮定するモデル^{9)~14)}、またこれらの複合酸化物が一部解離しているとする有名なSCHENCKの著書(1932)¹⁵⁾に代表される溶融スラグの分子論、HERASYMENKOら¹⁶⁾、TEMKIN¹⁷⁾およびFLOODら¹⁸⁾に代表される溶融スラグイオン解離説、その他RICHARDSONによる理想混合モデル(1956)¹⁹⁾、LUMSDENによる正則溶液モデル(1961)²⁰⁾などが、構成的モデルの代表的なものとして挙げられる。

しかしいずれのモデルも溶融混合酸化物の熱力学的性質を全組成範囲にわたつて完全に数式化するには到っていない。従つて現状ではあくまでも多くの仮定や予想の基に成立し得ることを考えに入れて使用する必要がある。

昭和59年10月・60年4月・60年10月・61年10月本会講演大会にて発表 昭和62年9月28日受付 (Received Sep. 28, 1987) (依頼解説)

* 東北大学工学部教授 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University)

*² 東北大学工学部助教授 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

Key words: regular solution; mathematical model; steelmaking; slag; metallurgical reaction; chemical equilibrium; thermodynamic property; chemical composition; temperature dependence; phase diagram.

3. 熔融スラグの正則溶液モデル

上記の種々の構造モデルで、熔融スラグの熱力学的性質を多成分系にわたってまで数式化するのが極めて困難な原因は、共存する塩基性酸化物の種類と量により錯陰イオンの形態が異なることである。すなわち熔融スラグ中で陽イオンの種類と量によりスラグ中酸素の分極の程度が異なってくることである。これらの問題点を回避するための手段として、イオン半径が陽イオンより大きい O^{2-} イオンが熔融スラグの主格子を構成し、その間隙に陽イオンが無秩序配置すると仮定し、各陽イオン間の相互作用エネルギーにより理想性からの偏倚の程度を評価することも1方策である。このような溶液では陽イオンに関して正則溶液の関係が満足するはずであり、混合エントロピーは理想混合エントロピーとなり、微分混合熱 $\Delta\bar{H}_i$ と活量係数 γ_i の間には次の関係が成立する²¹⁾。

$$\begin{aligned} \bar{G}_i^E &= \Delta\bar{H}_i = RT \ln \gamma_i \quad (\bar{S}_i^E = 0) \dots\dots\dots (1) \\ RT \ln \gamma_i &= \sum_j \alpha_{ij} X_j^2 + \sum_j \sum_k (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}) X_j X_k \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

ただし、 $i \neq j \neq k$ 。

ここで、 X_i は陽イオン分率、 α_{ij} は O^{2-} イオン格子の間隙に配置している i 陽イオン- j 陽イオン間の相互作用エネルギー値である。また各成分の活量基準は正則溶液の仮定から推定された仮想的化学量論組成の純液体にとられている。(2)式より熔融スラグの熱力学的性質はスラグ組成と温度の関数として表示できることになる。例えば、 i - j 二元系では成分 i の活量係数は(3)式で示される。

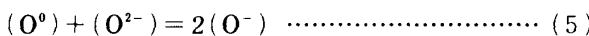
$$RT \ln \gamma_i = \alpha_{ij} (1 - X_i)^2 \dots\dots\dots (3)$$

ここで α_{ij} は上述の i 陽イオン- O^{2-} - j 陽イオン間の相互作用エネルギー値で、(4)式で表される。

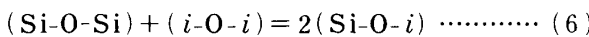
$$\alpha_{ij} = (ZN_0/2)(2u_{ij} - u_{ii} - u_{jj}) \dots\dots\dots (4)$$

u_{ii} , u_{jj} , u_{ij} はそれぞれ i - O - i , j - O - j , i - O - j ペアの結合エネルギーで、 Z は最隣接陽イオン数、 N_0 はアボガドロ数を表す。

以上に示した、イオン性融体での正則溶液の考え方を前章で概説した構造関連モデルの一つである TOOP と SAMIS によるモデルと対比すると次のようになる。TOOP と SAMIS は珪酸塩中での酸素イオンの重合反応を(5)式で示した。



これを上記法で表現すれば(6)式となる。



従つて(4)式右辺中の $(2u_{ij} - u_{ii} - u_{jj})$ 項は、 j が Si^{4+} イオンの場合、(6)式により $(Si-O-i)$ 結合を1個作るに必要な反応熱 ΔH_6^0 の倍の値であり、 α_{ij} は1molの $(Si-O-i)$ 結合の生成エネルギーに相当することになる。それ故 α_{ij} 値の大小は $(i-O-j)$ 結合生成の難易性を表している。

従つてイオン性融体の正則溶液モデルで錯陰イオンの形態を考慮していないことは問題にならないが、陽イオンの配置の方法には問題がある。すなわち陽イオンはイオン種とスラグ組成域により4, 6, 8配位を取ることが知られているが、本モデルでは無秩序配置を仮定している。しかし最近の早稲田らの研究²²⁾によると多くの2元系珪酸塩中では、陽イオンの酸素配位数は中間組成域で4~5程度の値を示すことが報告されている²³⁾。従つて本モデルの多元系スラグへの適用に際しては、構造が類似している中間組成域に制限すれば、熱力学的数値を十分定式化することが可能ではなくである。また(2)式の右辺は2乗形式で表現されているから、多成分系スラグでは濃度の低い5%以下の成分を無視しても、かなりの精度で $RT \ln \gamma_i$ 値を推算できる。

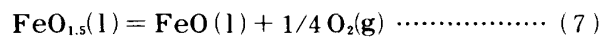
本モデルの実際的应用においては、正則溶液の関係が成立する範囲を明確にすること、相互作用エネルギー値 α_{ij} を正確に求めること、及び慣用の活量値との基準変換などの問題がある。

4. 相互作用エネルギー値の決定

相互作用エネルギー値 α_{ij} の決定には Fe^{3+}/Fe^{2+} , Fe^{2+}/Fe , 並びに $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Fe$ の各平衡反応を利用してきた。本論文では一例として Fe_2O - CaO - P_2O_5 擬三元系を取り上げて α_{ij} の決定法を解説する。

4.1 Fe^{3+}/Fe^{2+} 平衡

イオン性融体への正則溶液モデルの適用では上述のことからわかるように陽イオン1個当たりの化学反応を考えることになる。従つて Fe^{3+}/Fe^{2+} 平衡は(7)式で示される。



$$\Delta G_7^0 = 30310 - 12.67 T \text{ cal}^{20)} \dots\dots\dots (8)$$

$\alpha_{Fe^{2+}-Fe^{3+}}$ は $-4460 \text{ cal}^{20)21)}$ と報告されているので、(7), (8)式を FeO - $FeO_{1.5}$ - CaO - $PO_{2.5}$ 系スラグ/溶鉄間反応に適用し、各成分の活量係数を(2)式で算出すれば、最終的に(9)式を得る。

$$\begin{aligned} &(\alpha_{Fe^{2+}-Ca^{2+}} - \alpha_{Fe^{3+}-Ca^{2+}}) X_{Ca^{2+}} / X_{P^{5+}} \\ &+ (\alpha_{Fe^{2+}-P^{5+}} - \alpha_{Fe^{3+}-P^{5+}}) \\ &= [-16422 + 13.15 T - 4.576 T] \log(X_{Fe^{2+}} / X_{Fe^{3+}}) + 0.5(\log[\%O] + (-1750/T \\ &+ 0.76)[\%O] + 0.07[\%P])) - 4460(X_{Fe^{2+}} - X_{Fe^{3+}}) X_{P^{5+}} \text{ cal}^{24)26)} \equiv YA \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

また H_2O - $H_2(g)$ / FeO - $FeO_{1.5}$ - CaO - $PO_{2.5}(l)$ / $Fe(s)$ 間反応に適用すれば(10)式を得る。

$$\begin{aligned} &(\alpha_{Fe^{2+}-Ca^{2+}} - \alpha_{Fe^{3+}-Ca^{2+}}) X_{Ca^{2+}} / X_{P^{5+}} + (\alpha_{Fe^{2+}-P^{5+}} \\ &- \alpha_{Fe^{3+}-P^{5+}}) = [-317 + 5.775 T - 4.576 T \cdot \\ &\{\log(X_{Fe^{2+}} / X_{Fe^{3+}}) + 0.5 \log(P_{H_2O} / P_{H_2})\} \\ &- 4460(X_{Fe^{2+}} - X_{Fe^{3+}})] / X_{P^{5+}} \text{ cal}^{25)26)} \\ &\equiv YB \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

著者らの測定結果²⁷⁾²⁸⁾ について(9), (10)式の間係を

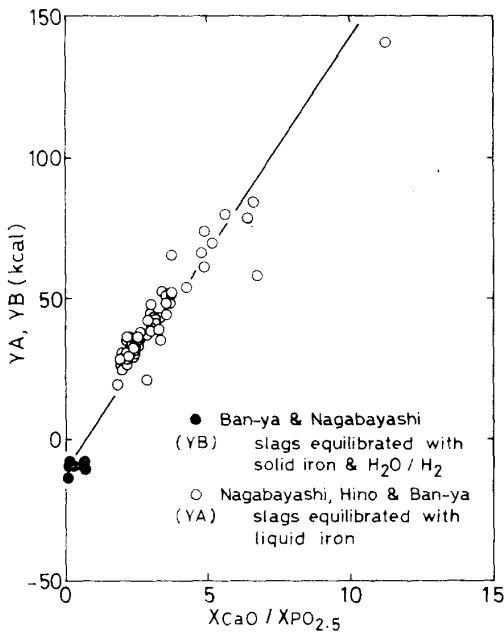


Fig. 1. Relation between YA or YB and $X_{CaO}/X_{PO_{2.5}}$ in FeO-FeO_{1.5}-CaO-PO_{2.5} slags equilibrated with iron.

Fig. 1 に同時に示した. YA と YB は共に $X_{Ca^{2+}}/X_{P^{5+}}$ と良い直線関係があり, 陽イオンに関して正則溶液の関係を十分満足していることが確認できる. この勾配と切片から次の値が求まる.

$$\alpha_{Fe^{2+}, Ca^{2+}} - \alpha_{Fe^{3+}, Ca^{2+}} = +15400 \text{ cal} \quad (11)$$

$$\alpha_{Fe^{2+}, P^{5+}} - \alpha_{Fe^{3+}, P^{5+}} = -11000 \text{ cal} \quad (12)$$

4.2 Fe²⁺/Fe 平衡

鉄の酸化還元平衡は次式で示される.

$$Fe(\gamma, \delta \text{ or } l) + 1/2 O_2(g) = FeO(l) \quad (13)$$

$$\Delta G_{13}^{\circ}(\gamma) = -54501 + 10.73 T \text{ cal}^{29} \quad (14)$$

$$\Delta G_{13}^{\circ}(\delta) = -54761 + 10.89 T \text{ cal}^{20} \quad (15)$$

$$\Delta G_{13}^{\circ}(l) = -58391 + 12.90 T \text{ cal}^{29} \quad (16)$$

著者らの既報³⁰⁾により $\alpha_{Fe^{2+}, P^{5+}}$ として(17)式が与えられているので,

$$\alpha_{Fe^{2+}, P^{5+}} = -7500 \text{ cal} \quad (17)$$

FeO-FeO_{1.5}-CaO-PO_{2.5}/Fe(l) 間反応で(13)式の平衡に(2), (16)式を適用し, さらに(11), (17)式を用いれば(18)式になる.

$$\alpha_{Fe^{2+}, Ca^{2+}}(1 + X_{Ca^{2+}}/X_{P^{5+}}) - \alpha_{Ca^{2+}, P^{5+}} = (4460 X_{Fe^{3+}}^2 + 7500 X_{P^{5+}}^2) / (X_{Ca^{2+}} \cdot X_{P^{5+}}) + 15460 X_{Fe^{3+}} / X_{Ca^{2+}} - 10940 X_{Fe^{3+}} / X_{P^{5+}} + 7500 + [4.576 T] - \log X_{Fe^{2+}} + (-1750 / T + 0.76) \cdot [\%O] + 0.07[\%P] + \log[\%O] + 30615 - 13.86 T] / (X_{Ca^{2+}} \cdot X_{P^{5+}}) \text{ cal}^{24-26} \equiv YC \quad (18)$$

H₂O-H₂(g)/FeO-FeO_{1.5}-CaO-PO_{2.5}(l)/Fe(δ) 間反応に適用すれば(19)式を得る.

$$\alpha_{Fe^{2+}, Ca^{2+}}(1 + X_{Ca^{2+}}/X_{P^{5+}}) - \alpha_{Ca^{2+}, P^{5+}}$$

$$= [-5225 + 2.90 T - 4.576 T \log X_{Fe^{2+}} - \log(P_{H_2O}/P_{H_2})] + 4460 X_{Fe^{3+}}(1 - X_{Fe^{2+}}) / (X_{Ca^{2+}} \cdot X_{P^{5+}}) + [7500(1 - X_{Fe^{2+}}) + 3500 X_{Fe^{3+}}] / X_{Ca^{2+}} - 15400 X_{Fe^{3+}} / X_{P^{5+}} \text{ cal}^{24/25} \equiv YD \quad (19)$$

4.3 Fe³⁺/Fe²⁺/Fe 平衡

Fe³⁺/Fe²⁺/Fe 平衡は次式で示される.

$$Fe(\gamma, \delta \text{ or } l) + 2 FeO_{1.5}(l) = 3 FeO(l) \quad (20)$$

$$\Delta G_{20}^{\circ}(\gamma) = 6119 - 14.61 T \text{ cal}^{31} \quad (21)$$

$$\Delta G_{20}^{\circ}(\delta) = 5859 - 14.45 T \text{ cal}^{31} \quad (22)$$

$$\Delta G_{20}^{\circ}(l) = 2229 - 12.44 T \text{ cal}^{31} \quad (23)$$

鉄と平衡する FeO-FeO_{1.5}-CaO-PO_{2.5} 系スラグに正則溶液モデルを適用し, (20)~(23)式を整理すると(24)式を得る.

$$\alpha_{Fe^{3+}, Ca^{2+}}(1 + X_{Ca^{2+}}/X_{P^{5+}}) - \alpha_{Ca^{2+}, P^{5+}} = 15400(X_{Fe^{2+}} - 3)/X_{P^{5+}} + [-4460(2 X_{Fe^{2+}} - 3 X_{Fe^{3+}} + X_{Fe^{2+}} \cdot X_{Fe^{3+}}) - 7500(X_{Fe^{2+}} - 3) X_{P^{5+}} + 3500(X_{Fe^{3+}} + 2) X_{P^{5+}} - \Delta G_{20}^{\circ} - 4.576 T \cdot (3 \log X_{Fe^{2+}} - 2 \log X_{Fe^{3+}})] / (X_{Ca^{2+}} \cdot X_{P^{5+}}) \text{ cal}^{20/30} \equiv YE \quad (24)$$

著者らの測定結果²⁷⁾²⁸⁾について(18), (19), (24)式の間関係を Fig. 2 に同時に示した. YC, YD, YE はいずれも $1 + X_{Ca^{2+}}/X_{P^{5+}}$ と良い直線関係があり, 陽イオンに関して正則溶液の関係を十分満足している. この勾配と切片から次の値が求まる.

$$\alpha_{Fe^{2+}, Ca^{2+}} = -7500 \text{ cal} \quad (25)$$

$$\alpha_{Fe^{3+}, Ca^{2+}} = -22900 \text{ cal} \quad (26)$$

$$\alpha_{Ca^{2+}, P^{5+}} = -60000 \text{ cal} \quad (27)$$

同様の方法により, 酸化鉄を含む多くのスラグ系^{23)27)~38)}から著者が求めた相互作用エネルギー値 α_{ij} を, 他者が求めた値^{20)39)~47)}と比較して, 一括して Table 1 に示す. これらの α_{ij} 値は積分混合熱 ΔH^M やイオン半径, イオン価と良い相関関係が見出されてお

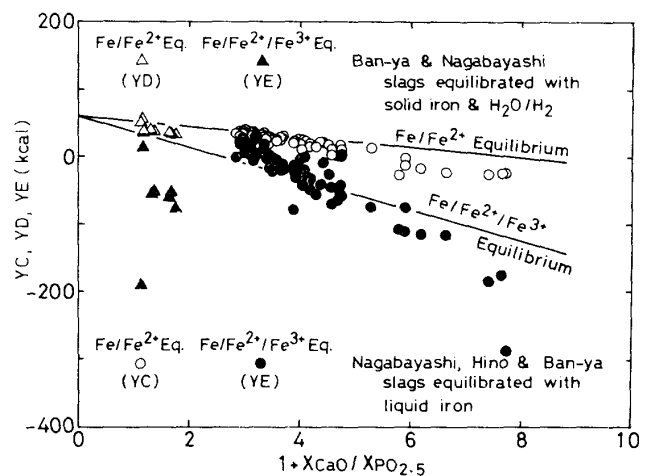


Fig. 2. Relation between YC, YD or YE and $1 + X_{CaO}/X_{PO_{2.5}}$ in FeO-FeO_{1.5}-CaO-PO_{2.5} slags equilibrated with iron.

Table 1. Interaction energies between cations.

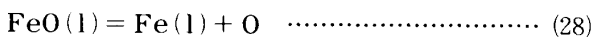
Ion-Ion	Interaction energy, a_{ij} (cal)		
	BAN YA <i>et al.</i>	Reference	Other investigators (Ref.)
$Fe^{2+} - Fe^{3+}$			-4 460 LUMSDEN (20) 0 FUJITA <i>et al.</i> (40)
$Fe^{2+} - Na^+$	+4 600	(34)	
$Fe^{2+} - Mg^{2+}$	+8 000	(23)	
$Fe^{2+} - Ca^{2+}$	-7 500	(23)	-11 500 SOMMERVILLE <i>et al.</i> (46) -3 500 FUJITA <i>et al.</i> (39)
$Fe^{2+} - Mn^{2+}$	+1 700	(31)	0 FUJITA <i>et al.</i> (40), BELL <i>et al.</i> (42,43) -800 MARTIN <i>et al.</i> (45)
$Fe^{2+} - Al^{3+}$			-420 SOMMERVILLE <i>et al.</i> (43)
$Fe^{2+} - Ti^{4+}$	-9 000	(29)	-10 000 SMITH <i>et al.</i> (41), MARTIN <i>et al.</i> (45)
$Fe^{2+} - Si^{4+}$	-10 000	(29)	-10 000 LUMSDEN (20), SOMMERVILLE <i>et al.</i> (43) -6 700 FUJITA <i>et al.</i> (40) -5 200 FUJITA <i>et al.</i> (40)
$Fe^{2+} - P^{5+}$	-7 500	(30)	
$Fe^{3+} - Na^+$	-17 900	(34)	
$Fe^{3+} - Mg^{2+}$	-700	(23)	
$Fe^{3+} - Ca^{2+}$	-22 900	(23)	-24 500 FUJITA <i>et al.</i> (39)
$Fe^{3+} - Mn^{2+}$	-13 500	(31)	-3 000 SUITO <i>et al.</i> (47)
$Fe^{3+} - Ti^{4+}$	+300	(29)	+4 200 SMITH <i>et al.</i> (41,42)
$Fe^{3+} - Si^{4+}$	+7 800	(29)	+3 200 LUMSDEN (20) +5 800 FUJITA <i>et al.</i> (40)
$Fe^{3+} - P^{5+}$	+3 500	(30)	
$Na^+ - Mn^{2+}$	+19 200	(72)	
$Na^+ - Si^{4+}$	-26 600	(34)	
$Na^+ - P^{5+}$	-12 000	(35)	
$Mg^{2+} - Ca^{2+}$	-24 000	(23)	
$Mg^{2+} - Mn^{2+}$	+14 800	(38)	-5 700 SUITO <i>et al.</i> (47) +9 300 SUITO <i>et al.</i> (47)
$Mg^{2+} - Si^{4+}$	-16 000	(23)	
$Mg^{2+} - P^{5+}$	-9 000	(36)	
$Ca^{2+} - Ti^{4+}$			-40 000 SOMMERVILLE <i>et al.</i> (46)
$Ca^{2+} - Si^{4+}$	-32 000	(23)	-33 100 FUJITA <i>et al.</i> (40)
$Ca^{2+} - P^{5+}$	-60 000	(36)	
$Mn^{2+} - Ca^{2+}$	-22 000	(38)	-4 000 SOMMERVILLE <i>et al.</i> (46) -5 000 SOMMERVILLE <i>et al.</i> (43)
$Mn^{2+} - Al^{3+}$			-16 000 SOMMERVILLE <i>et al.</i> (43)
$Mn^{2+} - Ti^{4+}$			-15 600 FUJITA <i>et al.</i> (40)
$Mn^{2+} - Si^{4+}$	-18 000	(31)	-18 350 SOMMERVILLE <i>et al.</i> (43) -24 000 SOMMERVILLE <i>et al.</i> (46) -26 000 SUITO <i>et al.</i> (47)
$Mn^{2+} - P^{5+}$	-20 300	(72)	-12 500 SOMMERVILLE <i>et al.</i> (43)
$Al^{3+} - Si^{4+}$			+25 000 MARTIN <i>et al.</i> (45)
$Ti^{4+} - Si^{4+}$			
$Si^{4+} - P^{5+}$	+20 000	(35), (36)	

り²³⁾³⁵⁾, 単なる Curve fitting によるパラメーターではなく, 物理化学的に十分意味のある数値であることが著者により示されている。

5. 正則溶液モデルによる製鋼スラグ-溶鉄間平衡反応式の定式化

5.1 酸素分配平衡

正則溶液モデルによるスラグ-溶鉄間の酸素分配平衡は次式で示される。



$$\Delta G_{28} = -RT \ln K_{28} = -RT \ln (a_O / a_{FeO})$$

$$= -RT (\ln f_O + \ln \{ \%O \} - \ln X_{FeO})$$

$$+ RT \ln \gamma_{FeO} = 30 615 - 13.86 T \text{ cal}^{33)} \dots\dots (29)$$

温度, スラグ組成, 並びに溶鉄中の共存元素の濃度がわかれば, (29), (2)式から正則溶液モデルを用いて溶鉄中の溶解酸素濃度を推算できる。著者の前報²³⁾により本モデルは酸化鉄の活量が 0.7 以下のスラグ組成域で

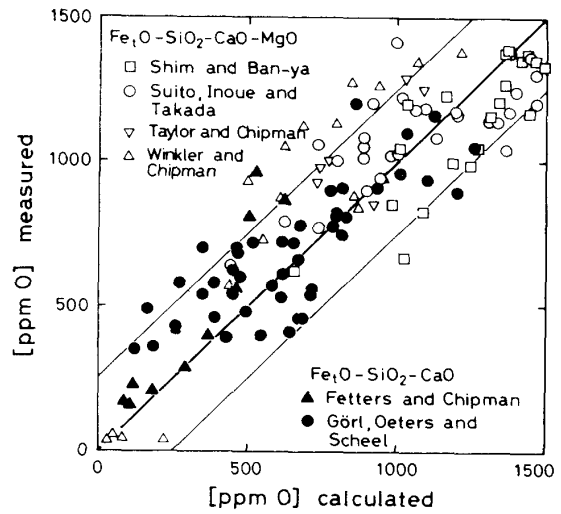


Fig. 3. Estimated values for oxygen contents by regular solution model and the measured values in liquid iron equilibrated with $Fe_1O-(CaO + MgO)-SiO_2$ slags.

整合性のあることを確認したので, このスラグ組成域での実験結果のみに着目し, $Fe_1O-(CaO+MgO)-SiO_2$ 系スラグと溶鉄間の酸素分配を測定した諸家の結果^{11)~13)32)48)49)}につき, 溶鉄中の酸素濃度のモデルによる計算値と実測値との対応を Fig. 3 に示した。両者は良く一致し, 製鋼スラグ-溶鉄間の酸素分配への本モデルの整合性は極めて良い。

5.2 Fe^{3+}/Fe^{2+} 平衡

スラグ中の Fe^{3+}/Fe^{2+} 平衡関係は, ガスとスラグが平衡する場合は (7), (8)式で, 鉄とスラグが平衡する場合は (20)~(23)式で示される。従つて (2)式により γ_{FeO} , $\gamma_{FeO_{1.5}}$ を算出し, (7), (8)式または (20)~(23)式に代入すれば, スラグ中の Fe^{3+}/Fe^{2+} 比を正則溶液モデルで (30)~(33)式により数値計算できる。

ガス-スラグ平衡

$$\log (X_{Fe^{3+}} / X_{Fe^{2+}}) = 6 624 / T - 2.769 + 0.25 \log P_{O_2} + (RT \ln \gamma_{FeO} - RT \ln \gamma_{FeO_{1.5}}) / 4.576 T \dots\dots (30)$$

スラグ-メタル平衡

$$2 \log X_{Fe^{3+}} - 3 \log X_{Fe^{2+}} = 1 337 / T - 3.193 + (3 RT \ln \gamma_{FeO} - 2 RT \ln \gamma_{FeO_{1.5}}) / 4.576 T \quad (\gamma-Fe) \dots\dots (31)$$

$$= 1 280 / T - 3.158 + (3 RT \ln \gamma_{FeO} - 2 RT \ln \gamma_{FeO_{1.5}}) / 4.576 T \quad (\delta-Fe) \dots\dots (32)$$

$$= 487 / T - 2.719 + (3 RT \ln \gamma_{FeO} - 2 RT \ln \gamma_{FeO_{1.5}}) / 4.576 T \quad (1-Fe) \dots\dots (33)$$

本モデルで算出した Fe^{3+}/Fe^{2+} 比から $N_{Fe_2O_3}$ を算出し, $P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$ と平衡する Fe_1O-CaO 系⁵⁰⁾, 溶鉄と平衡する $Fe_1O-CaO-SiO_2$ 系¹¹⁾¹²⁾⁴⁸⁾, 固体鉄と平衡する同系スラグ⁵¹⁾ の実測値とを例に取り上げて, モデ

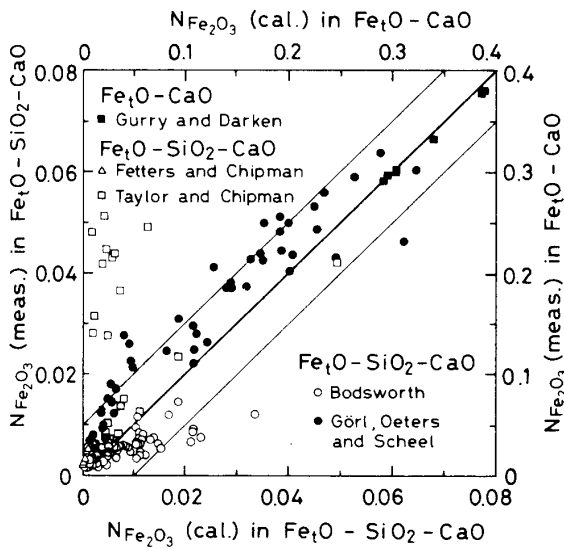


Fig. 4. Estimated values for $N_{Fe_2O_3}$ by regular solution model and the measured values in Fe_tO -CaO slags equilibrated with $P_{CO_2}=1$ atm and in Fe_tO -CaO- SiO_2 slags equilibrated with iron.

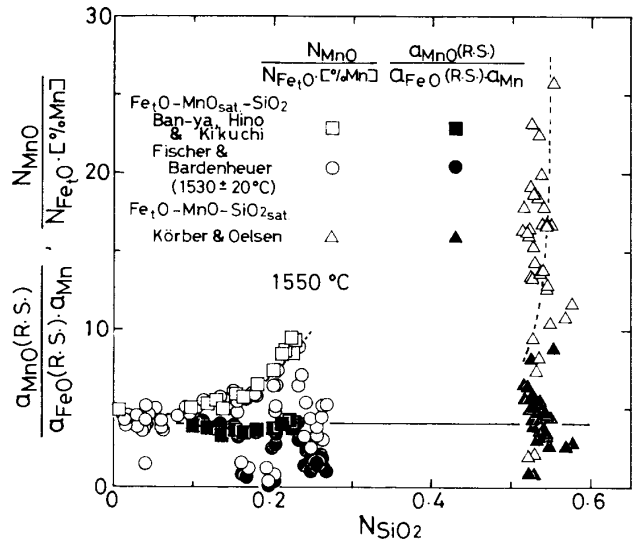
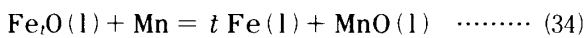


Fig. 5. Relation between $a_{MnO}(R.S.)/(a_{FeO}(R.S.) \cdot a_{Mn})$ or $N_{MnO}/(N_{Fe_tO} \cdot [\%Mn])$ and N_{SiO_2} in Fe_tO -MnO- SiO_2 slags equilibrated with liquid iron at 1550°C.

ルが整合する $a_{FeO}(l) < 0.7$ の組成域内で比較したところ、Fig. 4 に示したように TAYLOR ら¹²⁾ の測定値は計算値に比べ異常に $N_{Fe_2O_3}$ が高いが、他の測定値と実測値は非常に良く一致した。従つて TAYLOR らによるスラグ中の Fe_2O_3 の分析値に問題があつたものと考えられる。この他、 Fe^{3+}/Fe^{2+} 平衡のモデルによる計算値と実測値との良い一致は Fe_tO - Na_2O -($SiO_2 + P_2O_5$)系³⁴⁾³⁵⁾、($Fe_tO + MnO$)-($CaO + MgO$)- SiO_2 系³¹⁾³⁷⁾³⁸⁾、 Fe_tO -($CaO + MgO$)-($SiO_2 - P_2O_5$)系²⁸⁾でも確認されている。

5.3 マンガン分配平衡

スラグ-溶鉄間のマンガン分配平衡は(34)、(35)式で示される。



$$K_{34} = a_{MnO}(l) / (a_{Fe_tO}(l) \cdot a_{Mn}) \quad \dots\dots\dots (35)$$

$$K'_{34} = N_{MnO}(l) / (N_{Fe_tO}(l) \cdot [\%Mn]) \quad \dots\dots\dots (36)$$

従来、多元系スラグ中の $Fe_tO(l)$ 、 $MnO(l)$ の活量はスラグ組成の関数として定式化されていないので、マンガン分配に関しては各種スラグ系について、(36)式で示す見掛けの平衡定数のスラグ組成依存性を図示してきたに過ぎない。1550°Cでの($Fe_tO + MnO$)- SiO_2 系スラグと溶鉄間のマンガン分配の測定^{52)~54)}を例に取り上げてFig. 5に示せば、見掛けの平衡定数は SiO_2 濃度に大きく依存していることがわかる。従つてまだマンガン分配を測定していないスラグ系に関しては溶鉄中のMn濃度を予知することは不可能である。

しかし正則溶液モデルを適用すれば、未測定の種類スラグ系-溶鉄間のマンガン分配についても、溶鉄中の平衡Mn濃度を予知することができる。すなわち本モデル

を使用するとマンガン分配平衡は(37)、(38)式で示される。



$$K_{37} = a_{MnO} / (a_{FeO} \cdot a_{Mn}) = (\gamma_{MnO} X_{MnO}) / (\gamma_{FeO} X_{FeO} a_{Mn}) \quad \dots\dots\dots (38)$$

γ_{MnO} 、 γ_{FeO} は(2)式を用いて算出可能なので、これらを(38)式に代入し算出した K_{37} がスラグ組成に依存しなければ、モデルにより各種スラグと平衡する溶鉄中のMn濃度を算出できることになる。上述の($Fe_tO + MnO$)- SiO_2 系スラグ-溶鉄間のマンガン分配測定結果につき K_{37} を算出し N_{SiO_2} 依存性をFig. 5中に示した。 K_{37} は上述の K'_{34} とは異なり、明瞭に N_{SiO_2} に依存せず一定値を示す。従つて本モデルによりマンガン分配を定式化できることがわかる。この事実をより確実にするため、1550°Cにおける($Fe_tO + MnO$)-($CaO + MgO$)- SiO_2 系スラグと溶鉄間のマンガン分配に関する諸家の測定結果^{13)52)~58)}について同様の計算を試みて、その結果をFig. 6に示した。Fig. 6よりモデルにより算出したマンガン分配平衡定数はスラグ組成に関係なくほぼ一定値を示した。以上のように、本モデルによりマンガン分配平衡反応式は次式により定式化でき、温度とスラグ組成がわかれば溶鉄中のMn濃度はモデルで予知できることがわかつた。

$$\log K_{37} = 3505 / T - 1.056 \quad \dots\dots\dots (39)$$

なお(39)式は今後更にスラグ系を拡張して検討を要する値で、今回は Tentative values である。

5.4 りん分配平衡

塩基性スラグによる溶鉄の脱りん反応式はスラグの分子論、またはイオン説により(40)~(42)式で表される。

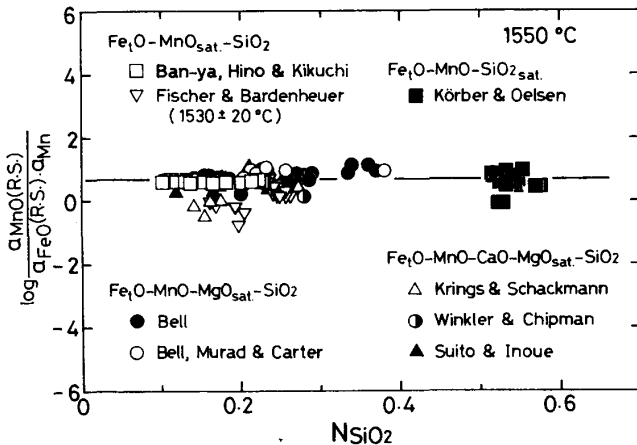


Fig. 6. Relation between $\log [a_{MnO}(R.S.) / (a_{FeO}(R.S.) \cdot a_{Mn})]$ and N_{SiO_2} in $(FeO + MnO)-(CaO + MgO)-SiO_2$ slags equilibrated with liquid iron at $1550^\circ C$.

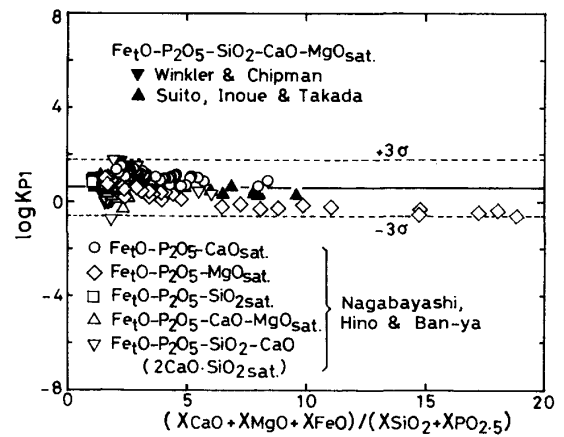
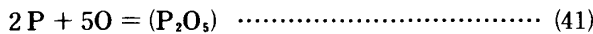
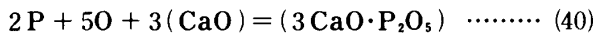


Fig. 7. Relation between $\log K_{P1}$ and $(X_{CaO} + X_{MgO} + X_{FeO}) / (X_{SiO_2} + X_{PO_{2.5}})$ in $(FeO + FeO_{1.5})-(PO_{2.5} + SiO_2)-(CaO + MgO)$ slags equilibrated with liquid iron at $1600^\circ C$.

分子論:

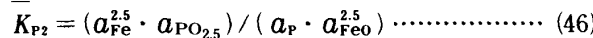
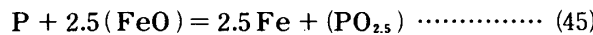
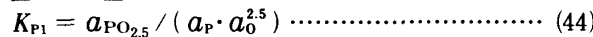
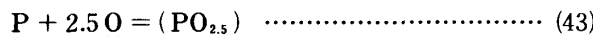


イオン説:



イオン説による取扱いは、スラグがイオン性理想溶液ではなく、 O^{2-} イオンの活量は理論的に測定不可能な値で、かつ活量の基準状態が存在しないことから、何らかの仮定を設けない限り(42)式を定式化することはできない。

ところで、スラグに正則溶液モデルを適用した場合、脱りん反応式は(43)式または(45)式で示される。



(44), (46)両式においてスラグ成分の活量は(2)式で算出できるので、両式共正則溶液モデルで定量化可能である。

例として諸家により測定された $1600^\circ C$ での $FeO-(CaO+MgO)-(SiO_2+P_2O_5)$ 系スラグと溶鉄間のりん分配¹³⁾⁴⁹⁾⁵⁹⁾を取り上げてみる。本系における見掛けのりん分配比 $L'_P = (wt\%P) / [wt\%P]$ は既報⁵⁹⁾に示したように $10^{-1} \sim 10^3$ とスラグ組成により大きく変化している。これらの諸結果に正則溶液モデルを適用し、(2)式で $PO_{2.5}$ の活量を算出し、(44), (46)式で示す(43), (45)式の平衡定数 K_{P1}, K_{P2} を算出し、一例として Fig. 7 に塩基度 $(X_{CaO} + X_{MgO} + X_{FeO}) / (X_{SiO_2} + X_{PO_{2.5}})$ に対して $\log K_{P1}$ を図示した。Fig. 7 で全測定者の結果とも、 K_{P1} はスラグ組成に依存せず一定値を示した。また K_{P2} についても検討したところ、一定温度で同様に一定値と

なり、 K_{P1}, K_{P2} の温度依存式として次式を得た⁵⁹⁾。

$$\log K_{P1} = 17060 / T - 8.510 \quad (\sigma = 0.4) \quad (47)$$

$$\log K_{P2} = 328 / T - 0.936 \quad (\sigma = 0.4) \quad (48)$$

以上より正則溶液モデルでりん分配平衡反応式も定式化できることを確認した。

6. 活量基準の変換

活量は本来相対的な値であるから基準を決めなければ表示することはできず、一般には一定温度で安定な形の純物質を基準にする。しかし本モデルでは、正則溶液の関係が成立すると仮定した純溶体を基準にしている。従って両者の間には変換が必要である。

a_{SiO_2} の活量変換について、LUMSDEN⁶⁰⁾ は熔融珪酸塩はイオン性溶体であるのに対して、純熔融 SiO_2 は共有結合性溶体であり、 $a_{SiO_2}(ionic) \rightarrow a_{SiO_2}(covalent)$ の変換のエネルギーが活量変換に必要な値であるとしている。しかしその内容は単に ionic-covalent 間の変換エネルギーのみではなく、溶体構造の変化もその中に含まれていると考えられる。従って現象論的には、熔融珪酸塩は厳密には正則溶液ではなく前述(1)式の関係は成立しないが、活量係数は(2)式で十分近似できる。従って活量係数を(2)式で近似したことによって起こるエネルギー上の矛盾を活量基準の変換で補填していると考えられる。このことは金属溶液における DARKEN の 2 乗形式⁶¹⁾による多元系活量の表示法とその概念は全く同じである。その実例を Fig. 8 に示す。すなわち $CaO-SiO_2$ 系での a_{SiO_2} は多くの研究者により研究されているが⁶²⁾、TAYLOR 一派らの測定値⁶³⁾⁶⁴⁾を 2 元系の正則溶液の関係を示すと Fig. 8 のようになる。Fig. 8 中上図は $CaO-SiO_2$ 系状態図であり、 a_{SiO_2} の値は SiO_2 の液相線に従って $a_{SiO_2}(s) = 1$ と取られている。この場合、活

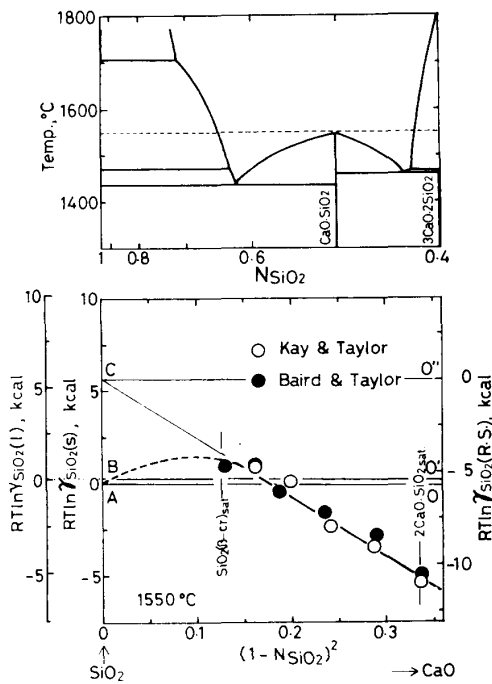


Fig. 8. Activity coefficient of SiO₂ in CaO-SiO₂ binary slag at 1550°C.

量基準は純固体 (A 点) であり, AO 線を基線として $RT \ln \gamma_{SiO_2}(s)$ の左縦軸スケールで測定値を見ており, Fig. 8 下図に見られるように, 熔融範囲における $RT \ln \gamma_{SiO_2}(s)$ は大略正則溶液の関係を満足している. しかし SiO₂ の融解の自由エネルギーを用いて, $RT \ln \gamma_{SiO_2}(s)$ を $RT \ln \gamma_{SiO_2}(l)$ に変換し, BO' 線を基線として $RT \ln \gamma_{SiO_2}(l)$ の最左縦軸のスケールで測定値を見, $N_{SiO_2} = 1$ へ外挿すると切片は $RT \ln \gamma_{SiO_2}(l) = 0$ (B 点) にはいかない. すなわち (2) 式の関係はだいたい満足されているが, (1) 式の関係は満足せず厳密には正則溶液ではない. しかし熔融範囲の測定値を $N_{SiO_2} = 1$ の C 点に延長して, CO' 線を基線として右縦軸スケールより測定値を見れば, この系は正に正則溶液である. CO' 線を基準にしてスラグを取り扱うのが本モデルであり, SiO₂ の慣用の固体基準または液体基準の活量と本モデルによる活量基準の変換エネルギー量はそれぞれ AC, BC 間の値になる. なお Fig. 8 中下図の勾配は (2) 式から明らかのように $a_{Ca^{2+} Si^{4+}}$ 値を意味する.

本モデルでの活量値と慣用の活量値との間での, 上述の変換定数は次の 3 方法により決定する.

6.1 同一組成の活量を比較して求める方法

活量基準の異なる二つの活量並びに活量係数の比は同一温度, 同一組成では濃度単位に関係なく一定である. 例えば Fe₂O-SiO₂ 系では $a_{Fe_2O}(l)$ は諸家²⁹⁾⁵¹⁾⁶⁵⁾ により測定されており良く一致しているの, GIBBS-DUHEM の関係式を用いて $a_{SiO_2}(s)$ を算出できる. これを (2)

式により正則溶液モデルで算出される $a_{SiO_2}(R.S.)$ と比較すれば, $\Delta G^\circ = RT \ln a_{SiO_2}(s) - RT \ln a_{SiO_2}(R.S.)$ が求まり, これを統計的に処理すれば活量の変換定数 ΔG° が求まる. この操作を各実験温度で行い, また SiO₂ の変態の自由エネルギー変化を利用して, SiO₂ 活量の変換定数の温度関数を次式のように決定した³¹⁾³⁵⁾.

$$SiO_2(\beta\text{-tr}, \beta\text{-cr or } l) = SiO_2(R.S.) \dots\dots\dots (49)$$

$$\Delta G_{49}^\circ = RT \ln a_{SiO_2}(\beta\text{-tr}) - RT \ln a_{SiO_2}(R.S.) = 6490 - 0.491 T \text{ cal} \dots\dots\dots (50)$$

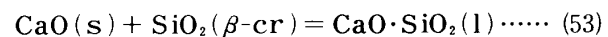
$$\Delta G_{49}^\circ = RT \ln a_{SiO_2}(\beta\text{-cr}) - RT \ln a_{SiO_2}(R.S.) = 6462 - 0.474 T \text{ cal} \dots\dots\dots (51)$$

$$\Delta G_{49}^\circ = RT \ln a_{SiO_2}(l) - RT \ln a_{SiO_2}(R.S.) = 4172 - 0.674 T \text{ cal} \dots\dots\dots (52)$$

このように Fe₂O-SiO₂ 2 元系から決定した SiO₂ 活量の変換定数は Fig. 8 からも明らかなように CaO-SiO₂ 2 元系においても全く同値である. また同変換定数を用いて本モデルにより $a_{SiO_2}(s)$ を算出し実測値と比較したところ, MnO-SiO₂ 系³¹⁾, Na₂O-SiO₂ 系³⁴⁾³⁵⁾ でも両者は良く一致した. そこで 3 元系での一例として 1600°C で溶鉄と平衡している Fe₂O-CaO-SiO₂ 系における等 $\log \gamma_{SiO_2}(\beta\text{-cr})$ 線を算出し, 従来よく引用される ELLIOTT による推算値⁶⁶⁾ と比較して Fig. 9 に示した. 両者は大部異なっているが, 前報²³⁾ で指摘したように CHIPMAN らによる同系での Fe₂O の活量測定結果^{11)~14)} を基にして推算した ELLIOTT の値は信頼性に欠けると考えられる.

6.2 複合酸化物の標準生成自由エネルギー値を利用する方法

a_{CaO} の変換を一例として示すと, CaO·SiO₂(l) の生成自由エネルギーは次式で与えられている.



$$\Delta G_{53}^\circ = -5200 - 8.8 T \text{ cal}^{67)} \dots\dots\dots (54)$$

CaO-SiO₂ 系で $N_{CaO}/N_{SiO_2} = 1$ の組成では $a_{CaO \cdot SiO_2}(l) = 1$ である. 同組成での $a_{SiO_2}(\beta\text{-cr})$ は (51) 式で求まるので, この値を (53), (54) 式に代入して $a_{CaO}(s)$ を求め, これと (2) 式から算出される $a_{CaO}(R.S.)$ の値と比較することにより次の変換式が求まる.

$$CaO(s) = CaO(R.S.) \dots\dots\dots (55)$$

$$\Delta G_{55}^\circ = 4340 - 5.571 T \text{ cal}^{23)} \dots\dots\dots (56)$$

(55), (56) 式を用いて, モデルにより 1600°C で溶鉄と平衡している Fe₂O-CaO-SiO₂ 系における等 $\log \gamma_{CaO}(s)$ 線を計算し, ELLIOTT による推算値⁶⁶⁾ と比較して上記の Fig. 9 に図示した. 両者は特に CaO-SiO₂ 2 元系付近で大きく異なるが, 本モデルによる CaO-SiO₂ 2 元系での $a_{CaO}(s)$ は諸家の測定値^{64)67)~71)}, 取り分け KAY ら⁶⁴⁾ の測定結果と極めて良く一致している²³⁾.

6.3 標準生成自由エネルギー値より求める方法

個々の化学反応について標準生成自由エネルギーがわかっている時にはその差から変換定数を決定できる.

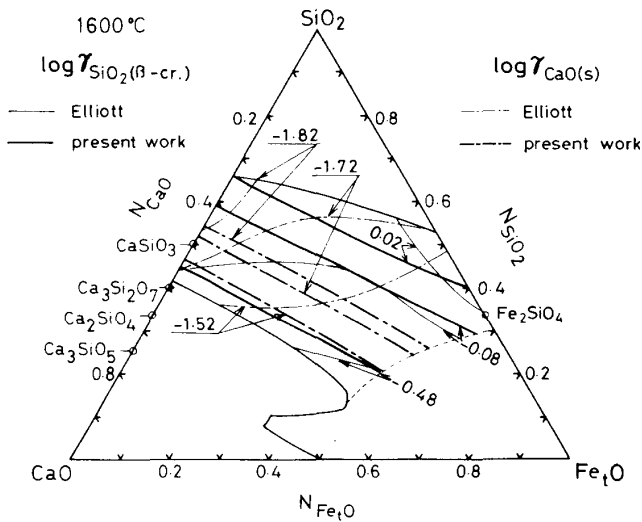


Fig. 9. Comparison of the estimated values for $\gamma_{\text{SiO}_2(\beta\text{-cr})}$ and $\gamma_{\text{CaO}(s)}$ by regular solution model and by ELLIOTT in FeO-SiO₂-CaO slag equilibrated with liquid iron at 1600°C.

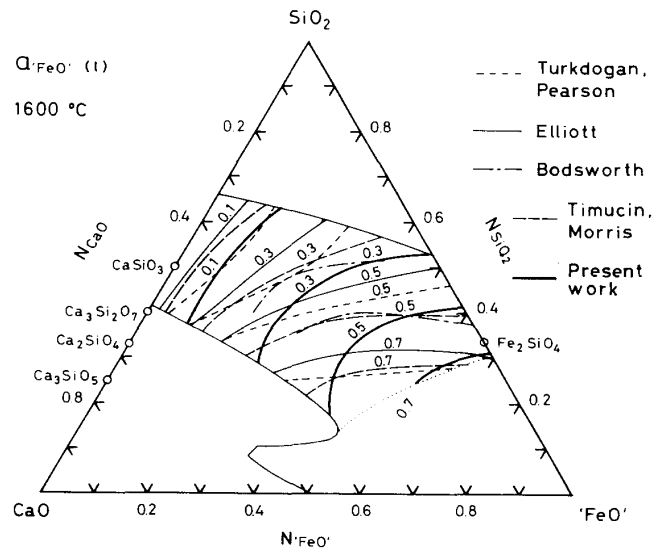
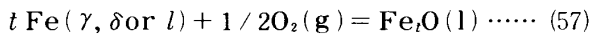


Fig. 10. Comparison of $a_{\text{FeO}(l)}$ in 'FeO'-SiO₂-CaO slag equilibrated with liquid iron at 1600°C.

金属鉄と平衡する溶融スラグ中酸化鉄の活量は、多くの場合(57)式のガス-スラグ-メタル間反応または(61)式のスラグ-メタル間反応を利用して求められてきた。

ガス-スラグ-メタル間反応

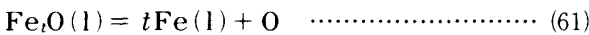


$$\Delta G_{57}^\circ(\gamma) = -52461 + 9.023 T \text{ cal}^{30} \dots\dots (58)$$

$$\Delta G_{57}^\circ(\delta) = -52721 + 9.183 T \text{ cal}^{30} \dots\dots (59)$$

$$\Delta G_{57}^\circ(l) = -56351 + 11.193 T \text{ cal}^{30} \dots\dots (60)$$

スラグ-メタル間反応



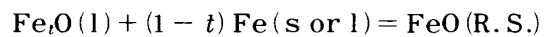
$$\Delta G_{61}^\circ = 28130 - 11.910 T \text{ cal}^{24} \dots\dots (62)$$

$$\log [\% \text{O}]_{\text{sat.}} = -6320 / T + 2.734^{24} \dots\dots (63)$$

$$\log f_{\text{O}}^\circ = (-1750 / T + 0.76) [\% \text{O}]^{24} \dots\dots (64)$$

上記関係における酸化鉄の活量基準は従来より「金属鉄と平衡する純溶融ウスタイトを基準としてこれを1とする」ようにとられてきた。ところで Fe-O 平衡状態図によるとウスタイトには化学量論的組成の FeO (Fe : O = 1 : 1, 原子比) は存在せず、鉄と平衡する組成で 10~11% の Fe₂O₃ を含む FeO-Fe₂O₃ 均一溶体である。それゆえ本論文では化学量論組成 FeO を基準とする場合と区別するため、上記のような基準の活量を $a_{\text{FeO}(l)}$ と表示し、 $N_{\text{FeO}} = N_{\text{FeO}} + N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ (または $N_{\text{FeO}'} = N_{\text{FeO}} + 2N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ としている報告もある) を仮定している。

ところでスラグの正則溶液モデルでは FeO/Fe 平衡は前述のように(13)~(16)式で示される。ここでの FeO の活量を $a_{\text{FeO}}(\text{R. S.})$ と表示すると、前述のように $a_{\text{FeO}(l)}$ とは活量基準が異なるから両者間の換算が必要であり、(13)~(16)式と(57)~(60)式または(61)~(64)式との組合せから次式が得られる³¹⁾³⁵⁾。



$$\dots\dots\dots (65)$$

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

$$-2040 + 1.707 T \text{ cal} \dots\dots\dots (66)$$

(66)式から本モデルを用いて算出した $a_{\text{FeO}(l)}$ は FeO-SiO₂²⁹⁾, FeO-TiO₂²⁹⁾, FeO-P₂O₅³⁰⁾ 各 2 元系, FeO-SiO₂-M_xO_y (M_xO_y = Na₂O³⁴⁾, CaO²³⁾, MgO²³⁾, MnO³⁷⁾, FeO-P₂O₅-M_xO_y (M_xO_y = Na₂O³⁵⁾, CaO³⁶⁾, MgO³⁶⁾, SiO₂³⁶⁾) 各 3 元系, FeO-SiO₂-MnO-M_xO_y (M_xO_y = Na₂O⁷²⁾, CaO³⁷⁾³⁸⁾, MgO³⁸⁾, P₂O₅⁷²⁾, FeO-P₂O₅-CaO-M_xO_y (M_xO_y = MgO³⁶⁾, SiO₂³⁶⁾) 各 4 元系, FeO-(CaO+MgO)-(SiO₂+P₂O₅) 5 元系³⁶⁾ の実測値と、FeO 濃度が極端に高い組成域を除けば、極めて良く一致した。一例を示せば、1600°C で溶鉄と平衡する 'FeO'-CaO-SiO₂ 系スラグにおける等 $a_{\text{FeO}(l)}$ 線を算出し、従来広く引用される BODSWORTH⁵¹⁾, ELLIOTT⁶⁶⁾, TURKDOGAN ら⁷³⁾, TIMUCIN ら⁷⁴⁾ による推算値、実測値と比較して Fig. 10 に示した。本モデルによる計算値は 'FeO'-SiO₂ 2 元系周辺では BODSWORTH の低温での測定値からの外挿値と良く一致しているが、2CaO·SiO₂ 飽和付近ではいずれの推測値とも一致しない。しかし本計算値は 2CaO·SiO₂ 飽和の本系スラグと溶鉄の酸素分配を実測した GÖRL ら⁴⁸⁾ の結果とは Fig. 3 で示したように良く一致している。

上述の方法で著者がこれまで求めた活量の変換定数を Table 2 に一括して示した。

7. 正則溶液モデルの現状と今後の発展性

近年 GAYE ら⁸⁾ は、構造モデルの一つである、横川

Table 2. Conversion factors of activities.

Reactions	Free energy change (cal)	Reference
Fe _l O(l) + (1-t)Fe(s or l) = FeO(R. S.)	$\Delta G^\circ = -2040 + 1.707 T$	(31)
SiO ₂ (β-tr) = SiO ₂ (R. S.)	$\Delta G^\circ = 6490 - 0.491 T$	(31)
SiO ₂ (β-cr) = SiO ₂ (R. S.)	$\Delta G^\circ = 6460 - 0.474 T$	(31)
SiO ₂ (l) = SiO ₂ (R. S.)	$\Delta G^\circ = 4170 + 0.674 T$	(31)
MnO(s) = MnO(R. S.)	$\Delta G^\circ = 10000 - 5.025 T$	(31)
MnO(l) = MnO(R. S.)	$\Delta G^\circ = -3000 + 1.292 T$	(31)
Na ₂ O(l) = 2NaO _{0.5} (R. S.)	$\Delta G^\circ = -44230 + 5.465 T$	(34)
CaO(s) = CaO(R. S.)	$\Delta G^\circ = 4340 - 5.571 T$	(23)
CaO(l) = CaO(R. S.)	$\Delta G^\circ = -9770 - 1.124 T$	(23)
MgO(s) = MgO(R. S.)	$\Delta G^\circ = 8210 - 4.000 T$	(23)
MgO(l) = MgO(R. S.)	$\Delta G^\circ = -5570 + 0.438 T$	(23)
P ₂ O ₅ (l) = 2PO _{2.5} (R. S.)	$\Delta G^\circ = 12600 - 55.14 T$	(59)

ら⁴⁾により提案され、その後 KAPOOR ら⁶⁾が発展させた、格子モデルを更に多元系に拡張し、大いに注目されている。その折、GAYE らは (i 陽イオン)-O-(j 陽イオン) から成るセルをスラグ中に想定し、セル生成自由エネルギーとセル相互作用エネルギーも純粋な酸化物と複合酸化物の生成自由エネルギーを利用して算出し、固相については理想固溶体を仮定し、酸化物の熱力学的性質を推定した。従つて彼らのモデルは酸化物の状態図での液相線や固相線を推定するには本モデルより優れていると思われるが、均一溶体組成域での各成分の活量値については第6章に詳解したように、熔融組成域での活量や Fe³⁺/Fe²⁺ 平衡の実測値を基としている本モデルの方がより優れていることは明らかであり、スラグ-メタル間の分配平衡の記述には本モデルがより有効であると考えられる。

しかし一般論としていかなるモデルも適用範囲にはおのずと制限がある。正則溶液モデルも同様である。正則溶液モデルでは(2)式で示したように、活量係数はスラグの構成成分濃度に関して2乗形式で表現されているから、多元系への拡張には極めて有力なモデルである。しかし実在溶体では(2)式が全組成域にわたつて成立することはあり得ない。ところが次式の関係が (1-X_i)² 軸の両端のかなり広範囲で成立することは実在溶体が知られている。

$$RT \ln \gamma_i(\text{real solution}) = \sum_j \alpha_{ij} X_j^2 + \sum_j \sum_k (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}) X_j X_k + \Delta G^\circ_{\text{conversion}} \dots \dots \dots (67)$$

従つて本稿で詳述したように(67)式中の $\Delta G^\circ_{\text{conversion}}$ は活量基準の変換定数であるから、この $\Delta G^\circ_{\text{conversion}}$ の値を上述の方法で求め、(67)式を用いて平衡式を定式化すれば、拡張した正則溶液モデル、すなわち DARKEN が命名した2乗形式 (Quadratic formalism) で、スラグ-メタル間の多くの元素の分配比を、広いスラグ組成域で推定可能となろう。

8. 結 言

本論文では現在までに提案されている熔融スラグの構造モデルをまず概説し、正則溶液モデルがその中でどのような立場に位置しているかを述べ、モデルの内容を紹

介した。次に製鋼過程におけるスラグ-メタル間反応の平衡値を、酸素、マンガン及びりんの分配を例に取り上げて、正則溶液モデルにより数式化できることを詳解した。更に本モデルにより算出される活量値と慣用の活量値との差異の物理化学的意味を明確にした。ここで概説したように、相互作用エネルギー値と活量変換定数は単純な2元系から実験的に求めた値であるにもかかわらず、3元系、更には多元系でもそれぞれ同一の値を適用できることはたいへん興味深いことである。

LUMSDEN は本来この正則溶液モデルを、多くの陽イオン、陰イオン種を含む溶融塩に適用し発展させたのであるから、F⁻ や Cl⁻ を含む近年の製鉄製鋼用フラックスにも本モデルを適用することは原理的には可能なはずであるので、読者による今後のますますの発展を望んでいる。

文 献

- 1) E. T. TURKDOGAN: Physicochemical Properties of Molten Slags and Glasses (1983) [The Metal Society, London]
- 2) G. W. TOOP and C. S. SAMIS: Trans. TMS-AIME, 224 (1962), p. 873, Can. Metall. Quart., 1 (1962), p. 129
- 3) C. R. MASSON: Proc. Roy. Soc., A287 (1965), p. 1409, S. G. WHITEWAY, I. B. SMITH and C. R. MASSON: Can. J. Chem., 48 (1970), p. 33, p. 201, p. 1456
- 4) T. YOKOKAWA and K. NIWA: Trans. Jpn. Inst. Met., 10 (1969), p. 3, p. 83
- 5) C. BORGIANNI and P. GRANATI: Metall. Trans. B, 8 (1977), p. 147, 10 (1979), p. 21
- 6) M. L. KAPOOR, G. M. MEHROTRA and M. G. FROBERG: Arch. Eisenhüttenwes., 45 (1974), p. 213, p. 663, Proc. Aust. Inst. Mining Metall., 254 (1975), p. 11
- 7) P. L. LIN and A. D. PELTON: Metall. Trans. B, 10 (1979), p. 667
- 8) H. GAYE and J. WELFRINGER: Proc. Int. Sympos. on Metall. Slags and Fluxes, ed. by H. A. FINE and D. R. GASKELL, TMS of AIME, Lake Tahoe (1984), p. 357
- 9) J. H. WHITELEY: Proc. Cleveland Instn. Engrs., 59 (1922-23), p. 36
- 10) L. S. DERKEN and B. M. LARSON: Trans. AIME, 150 (1942), p. 87
- 11) K. L. FETTERS and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 145 (1941), p. 95
- 12) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 154 (1943), p. 228
- 13) T. B. WINKLER and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 167 (1946), p. 111

- 14) N. J. GRANT and J. CHIPMAN: *Trans. AIME*, **167** (1946), p. 134
- 15) H. SCHENCK: *Einführung in die Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse* (1932, 1934) [Springer, Berlin], (1945) [BISRA translation, London]
- 16) P. HERASYMENKO: *Trans. Farad. Soc.*, **34** (1938), p. 1245, P. HERASYMENKO and G. E. SPEIGHT: *J. Iron Steel Inst.*, **166** (1950), p. 169
- 17) M. TEMKIN: *Acta Physicochimica USSR*, **20** (1945), p. 411, A. SAMARIN, M. TEMKIN and L. SCHVARTZMAN: *Acta Physicochimica USSR*, **20** (1945), p. 421
- 18) H. FLOOD and T. FØRLAND: *Acta Chimica Scand.*, **1** (1947), p. 592, H. FLOOD and K. GRJOTHEIM: *J. Iron Steel Inst.*, **171** (1952), p. 64, H. FLOOD, FØRLAND and K. GRJOTHEIM: *Sy. Molten Slags Inst. Min. Met.* (1953), p. 46, T. FØRLAND and K. GRJOTHEIM: *Metall. Trans. B*, **8** (1977), p. 645, **9** (1978), p. 45
- 19) F. D. RICHARDSON: *Trans. Farad. Soc.*, **52** (1956), p. 1312
- 20) J. LUMSDEN: *Phys. Chem. of Process Metall.*, Part I, ed. by G. R. St. PIERRE, *Metall. Soc. Conf.*, **7** (1961), p. 165 [Interscience, New York]
- 21) 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, シンポジウム予稿・溶融酸化物の物理化学(日本金属学会編)(1983年4月18日), p. 4
- 22) 早稲田嘉夫, 白石 裕, J. M. TOGURI: *日本金属学会誌*, **43** (1979), p. 1009, Y. WASEDA and J. M. TOGURI: *Metall. Trans. B*, **8** (1977), p. 563, Y. WASEDA: *Can. Metall. Quart.*, **20** (1981), p. 57
- 23) 萬谷志郎, 日野光元: *鉄と鋼*, **73** (1987), p. 476
- 24) 製鋼反応の推奨平衡値(改訂増補)(日本学術振興会製鋼第19委員会編), 学振19委-No. 10588(昭和59年11月)
- 25) K. K. KELLEY: *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) 萬谷志郎, 長林 烈: *鉄と鋼*, **68** (1982), p. 261, S. BAN YA, T. WATANABE and R. NAGABAYASHI: *Japan-United States Seminar (Advances in the Science of Iron- and Steelmaking)*, JSPS (1983), p. 27
- 28) 長林 烈, 日野光元, 萬谷志郎: *鉄と鋼*, **71** (1985), S. 277, **74** (1988), p. 1577
- 29) S. BAN YA, A. CHIBA and A. HIKOSAKA: *Proc. Australia/Japan Extractive Metall. Sympo.* 1980(1980), p. 457 [Aus. I. M. M., Victoria], *鉄と鋼*, **66** (1980), p. 1484
- 30) 萬谷志郎, 渡部忠男: *鉄と鋼*, **63** (1977), p. 1089
- 31) 萬谷志郎, 日野光元, 湯下憲吉: *鉄と鋼*, **71** (1985), p. 853
- 32) 沈 載東, 萬谷志郎: *鉄と鋼*, **67** (1981), p. 1735
- 33) 沈 載東: *鉄と鋼*, **67** (1981), p. 1745, 萬谷志郎: *大韓金属学会誌*, **20** (1982), p. 51, S. BAN YA and J. -D. SHIM: *Can. Metall. Quart.*, **23** (1983), p. 319, *The Ninth Japan-USSR Joint Sympo. on Phy. Chem. of Metall. Process*, Moscow (1983), p. 29
- 34) 萬谷志郎, 日野光元, 竹添英孝: *鉄と鋼*, **71** (1985), p. 1765
- 35) 萬谷志郎, 日野光元, 竹添英孝: *鉄と鋼*, **71** (1985), p. 1903, *Proc. Int. Sympo. on Metall. Slags and Fluxes*, ed. by H. A. FINE and D. R. GASKELL, TMS of AIME, Lake Tahoe (1984), p. 395, *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **25** (1985), p. 1122
- 36) 長林 烈, 日野光元, 萬谷志郎: *鉄と鋼*, **71** (1985), S. 903, **74** (1988), p. 1585
- 37) 萬谷志郎, 日野光元, 湯下憲吉: *鉄と鋼*, **71** (1985), S. 933
- 38) 萬谷志郎, 日野光元, 江尻 満: *鉄と鋼*, **72** (1986), S. 223, 学振19委-No. 10748(昭和61年10月)
- 39) 藤田春彦, 入谷喜雄, 丸橋茂昭: *鉄と鋼*, **54** (1968), p. 359
- 40) 藤田春彦, 丸橋茂昭: *鉄と鋼*, **56** (1970), p. 830
- 41) I. C. SMITH and H. B. BELL: *Trans. Bull. Inst. Min. & Metall.*, **79** (1970), C. 253
- 42) I. C. SMITH and H. B. BELL: *Trans. Bull. Inst. Min. & Metall.*, **80** (1971), C. 55
- 43) I. D. SOMMERVILLE, I. IVANCHEV and H. B. BELL: *Chem. Metall. of Iron and Steel*, The Iron and Steel Inst., Sheffield (1971), p. 23
- 44) E. MARTIN and H. B. BELL: *Trans. Bull. Inst. Min. & Metall.*, **83** (1974), C. 193
- 45) E. MARTIN, O. I. H. ABDELKARIN, 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
- 46) I. D. SOMMERVILLE and H. B. BELL: *Proc. Int. Sympo. on Metall. Slags*, Can. Inst. on Min. Metall., Halifax (1980)
- 47) H. SUIITO and R. INOUE: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **24** (1984), p. 257, *鉄と鋼*, **70** (1984), p. 533
- 48) E. GÖRL, F. OETERS and R. SCHEEL: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **37** (1966), p. 441
- 49) 水渡英昭, 井上 亮, 高田 稔: *鉄と鋼*, **67** (1981), p. 2645
- 50) R. W. GURRY and L. S. DARKEN: *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950), p. 3906
- 51) C. BODSWORTH: *J. Iron Steel Inst.*, **193** (1959), p. 13
- 52) F. KÖRBER and W. OELSEN: *Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforschung*, **15** (1933), p. 271
- 53) W. A. FISCHER and P. W. BARDENHEUER: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **39** (1968), p. 559
- 54) 萬谷志郎, 日野光元, 菊地 一郎: *鉄と鋼*, **72** (1986), S. 936
- 55) W. KRINGS and H. SCHACKMANN: *Z. anorg. Chemie*, **206** (1932), p. 337
- 56) H. B. BELL, A. B. MURAD and P. T. CARTER: *Trans. AIME*, **194** (1952), p. 718
- 57) H. B. BELL: *J. Iron Steel Inst.*, **201** (1963), p. 116
- 58) 水渡英昭, 井上 亮: *鉄と鋼*, **70** (1984), p. 672
- 59) R. NAGABAYASHI, M. HINO and S. BAN YA: *Preprints of the 7th Japan-Germany Seminar on Fundamentals of Iron and Steelmaking*, Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Düsseldorf (1987), p. 63, *鉄と鋼*, **74** (1988), p. 1770
- 60) J. LUMSDEN: *Thermodynamics of Molten Salt Mixtures* (1966) [Academic Press, London & New York]
- 61) L. S. DARKEN: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **239** (1967), p. 80, p. 90
- 62) 第3版鉄鋼便覧Ⅰ(日本鉄鋼協会編)(1981), p. 54 [九善]
- 63) J. D. BAIRD and J. TAYLOR: *Trans. Faraday Soc.*, **54** (1958), p. 527
- 64) D. A. R. KAY and J. TAYLOR: *Trans. Faraday Soc.*, **56** (1960), p. 1372
- 65) R. SCHUHMAN, Jr. and P. J. ENSIO: *Trans. AIME*, **191** (1951), p. 401
- 66) J. F. ELLIOTT: *Trans. AIME*, **203** (1955), p. 485
- 67) R. H. REIN and J. CHIPMAN: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **233** (1965), p. 415
- 68) P. T. CARTER and T. G. MACFARLANE: *J. Iron Steel Inst.*,

-
- 185 (1957), p. 54
- 69) R. A. SHARMA and F. D. RICHARDSON: *J. Iron Steel Inst.*, **200** (1962), p. 373
- 70) C. J. B. FINCHAM and F. D. RICHARDSON: *Proc. Roy. Soc. A*, **223** (1954), p. 40
- 71) J. C. FULTON and J. CHIPMAN: *Trans. AIME*, **200** (1954), p. 1136
- 72) 萬谷志郎, 日野光元, 江尻 満: *鉄と鋼*, **73** (1987), S1025
- 73) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: *J. Iron Steel Inst.*, **197** (1953), p. 217
- 74) M. TIMUCIN and A. E. MORRIS: *Metall. Trans.*, **1** (1970), p. 3193
-