

料技術研究所郡司好喜博士に深く感謝します。

文 献

- 1) J. F. ELLIOTT et al.: The Physical Chemistry of Steelmaking, (1958) p. 237, [John Wiley & Sons]
- 2) G. DERGE and C. E. BIRCHENALL: Trans. Met. Soc., AIME, 197 (1953), p. 1648
- 3) 宮下: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1049
- 4) R. B. BIRD, W. E. STEWART and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena, (1960) p. 607, [John Wiley & Sons]
- 5) R. HAY, D. D. HOWART and J. WHITE: J. West Scot. Iron & Steel Inst., 41 (1933~4), p. 97
- 6) H. SCHENCK, N. G. SCHMAHL and A. K. BISWAS: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 517
- 7) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: Physical Chemistry of Metals, (1953) p. 485 [McGraw-

- Hill]
- 8) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking 2, (1963), p. 553, [Addison-Wesley Publishing]
- 9) J. CHIPMAN, J. B. GERO and T. B. WINKLER: Trans. Met. Soc., AIME, 188 (1950), p. 341
- 10) H. TOWERS and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 209 (1957), p. 769
- 11) J. C. FULTON and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., AIME, 215 (1959), p. 888
- 12) J. R. RAWLING and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc., AIME, 233 (1965), p. 1539
- 13) 吉井, 谷村: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 833
- 14) 川合, 森: 学振19委 8199 (1966)
- 15) M. GRIMBLE, R. G. WARD and D. J. WILLIAMS: J. Iron Steel Inst., 203 (1965), p. 264
- 16) 大谷, 徳田, 杉浦, 芦塚: 学振19委 8231 (1966)
- 17) 白石: Private communication

FeO-CaO系スラグにおける活量の研究*

藤田春彦**・入谷喜雄***・丸橋茂昭***

Activities in the Iron-Oxide Lime Slags

Haruhiko FUJITA, Yoshio IRITANI and Shigeaki MARUHASHI

Synopsis:

The experimental procedure to reduce contamination of the slag by reaction with crucible in a rotating crucible furnace has been described.

The distribution of oxygen between molten iron and lime-iron oxide slags has been determined and used to calculate activities of Fe_tO , CaO in the system.

The solubility of oxygen in a molten iron at 1560°C under pure iron oxide slag or lime saturated iron oxide slag conforms to the results of other investigators.

When the lime content is less than 0.23 mole fraction, the activity of iron oxide, which is defined as the ratio of the observed oxygen content of the metal to that under pure iron oxide slag, deviates slightly positive from Raoult's law.

In the range of lime content more than 0.23 mole fraction, it reveals negative deviation, which is increased with lime content. Iron oxide activity in the lime saturated iron oxide slag is 0.45 at 1560°C .

It has been determined that α -function for Fe_tO defined as $\log \gamma_{\text{Fe}_t\text{O}} / (1 - N_{\text{Fe}_t\text{O}})^2$ is a linear function of lime content, that is, $\alpha_{\text{Fe}_t\text{O}} = 1.0 - 4.3 N_{\text{CaO}}$.

Taking the components of the system as Fe_tO , CaO , the activity of lime has been calculated from the Gibbs-Duhem equation.

(Received 16 Dec. 1967)

1. 緒 言

$\text{CaO-Fe}_t\text{O}$, または $\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 系における Fe_tO または FeO 活量の測定, あるいは平衡酸素ポテンシャルの測定についてこれまで行なわれた実験において石灰未飽和組成の範囲では LARSON and CHIPMAN などの研

究にみられるように主としてガス-スラグ間の平衡が, また飽和組成では石灰るつばを用いて, 溶鉄-スラグ間の

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表

昭和42年12月15日受付

** 日新製鋼(株)呉製鉄所 工博

*** 日新製鋼(株)呉製鉄所

酸素分配平衡が利用されている。

石灰未飽和組成の Fe_2O_3 , FeO 活量を測定する場合、純鉄、白金などの金属製容器を用いて一定の酸素ポテンシャルを有する気体とスラグを平衡させることによつて容器物質によるスラグの汚染を防止し実験が可能であるが、この場合、実験温度は容器金属の溶融点以下に制約されるため製鋼温度範囲で実験するためには白金製容器のように鉄よりも高い溶融点を有し、かつスラグ相と反応しない金属製容器が必要となる。白金製容器を用いた場合でも今われわれの対象とする鉄飽和組成のような低い酸素圧の条件の下では、白金容器自体の鉄による汚染が問題となるであろう。

石灰るつぽを用いた場合には、当然石灰飽和組成にかぎられ、未飽和範囲の Fe_2O_3 , FeO 活量を求めるにはスラグの溶液的挙動に対して、例えば正則溶液 (regular sol.) などの仮定をもうけて推定しなければならない。

石灰未飽和組成のスラグ中 Fe_2O_3 , FeO 活量を求めるために溶鉄-スラグ平衡を利用すれば、鉄飽和組成のスラグ成分の活量に関して直接的な測定値が得られるが、るつぽ構成物質によるスラグの汚染が問題である。

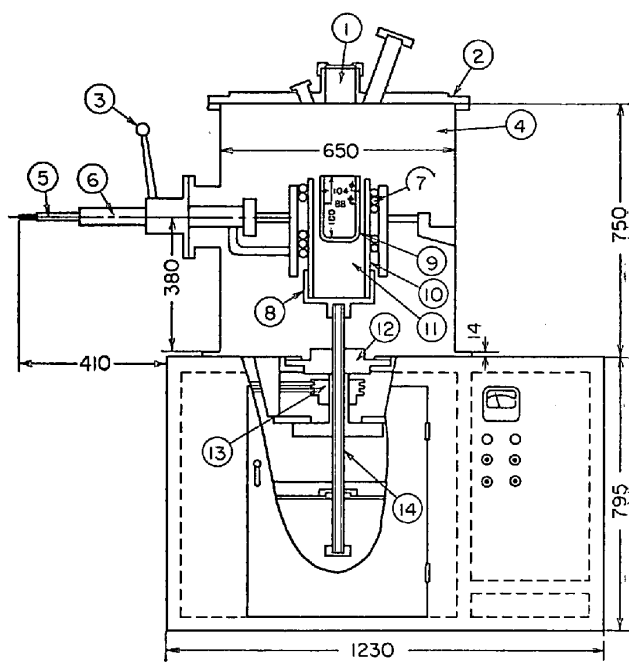
るつぽ構成物質のスラグへの混入をさけるために、回転るつぽ溶解炉の利用が試みられているが、この方法においてもスラグ-るつぽ間の接触を完全に断つことは実際上多くの問題がある。

しかしながら、回転るつぽ溶解炉をこの目的に利用する実験技術について種々検討を続けた結果、以下に説明するような方法によつて少なくともスラグ-るつぽ壁の接触を防止することが可能となつた。以下ではこの方法を利用して $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグと溶鉄間の酸素分配平衡から Fe_2O_3 活量を石灰未飽和範囲より飽和値までにわたり測定し、本実験方法の妥当性について検討するために従来の測定値との比較などを行なつた。

2. 実験条件の検討

2.1 スラグとるつぽ壁の接触防止について

回転るつぽ溶解炉を利用してスラグ-溶鉄反応について研究した例としては、 $\text{FeO, FeO-CaO-SiO}_2$ 系スラグと溶鉄間の酸素分配平衡に関する TAYLOR & CHIPMAN²⁾, Si, Mn, Al あるいは、それらの複合脱酸反応に関する HILTY & CRAFT³⁾ また FeO-MnO-SiO_2 系スラグと溶鉄間の酸素、マンガンの分配反応についての BELL, MURAD & CARTER⁴⁾ の実験がある。比較的新しい研究の例としてはスラグ中 Cr 酸化物の Si による還元反応に関する MCCOY & LANGENBERG⁵⁾ の実験があげられる。これらの回転るつぽ溶解炉を使用した諸実験のう



① Sight and sampling hole, ② Stainless steel cover, ③ Tilting handle, ④ Vacuum tight shell, ⑤ Power inlet (inner), ⑥ Power inlet (outer), ⑦ Copper tube coil, ⑧ Silica sleeve stainless steel holder, ⑨ Crucible (MgO), ⑩ Silica sleeve, ⑪ Bubbled alumina, ⑫ Rubber seal and bearing, ⑬ Driving pulley, ⑭ Water cooled steel shaft

Fig. 1. Rotating crucible furnace.

ち、TAYLOR & CHIPMAN の実験ではスラグとるつぽ壁の接触はほぼ防止されたが、HILTY & CRAFT あるいは BELL et al. が実験対象とした MnO-FeO , MnO-SiO_2 - FeO 系スラグにおいてはるつぽとの接触を防止することはできなかった。

Fig. 1 は本実験に用いた回転るつぽ溶解炉の概略である。本装置は周波数 20 kC の真空管式発振器を備え、内径 88×外径 104×高さ 180 (mm) のるつぽによつて 4 kg の鉄を中性雰囲気中で溶解し、30~360 rpm の範囲で任意に回転数が選択できるようになっている。本溶解装置によつて FeO , $\text{SiO}_2\text{-FeO}$, CaO-FeO 系スラグなど種々の組成のスラグについて回転数、温度の各種の条件で実験を行なつたが、いずれの組成のスラグをも、溶鉄の回転表面の中心部に安定してとどめておくことはできなかった。一般に SiO_2 あるいは CaO 飽和組成のスラグは回転表面の中心部にとどまりやすい傾向が認められたが、これらの組成のスラグでも反応保持時間 30 min. の間には、漸次回転表面の中心部より周辺部に上昇し、るつぽ壁に吸収され、最終状態では、中心部にとどまるスラグ量は分析試料としては不十分な量であつた。容器内の液体の自由表面が回転運動によつて形成するおう面の断面形状は簡単な力学計算より明らかなように、角速度のみをパラメータとして含む 2 次曲線である。すなわ

ち液体の特性を表わす比重,あるいは粘性などをパラメータとして含まないから,同一の回転数ではいかなる溶体も同一形状の回転表面となる.したがってスラグ,溶鉄のように二相に分離する溶体を同一容器に入れて回転を与えても,両相の形成する回転表面の形状は両相間の界面張力を考慮しなければ同一であるから当然スラグはるつぽ壁と接触する.すなわちスラグがるつぽ壁より分離される状態は,スラグ組成,あるいは温度によつて支配されると考えられる二相間の界面張力が適当な場合のみ可能である.したがって回転るつぽ溶解炉を用いたとしても通常の実験方法ではスラグ-るつぽ壁の分離は,あるスラグ組成の下でのみ可能ではあろうが,このように都合のよい条件が広範なスラグ組成範囲にわたって存在することはきわめて疑問である.

しかしながら一連の予備実験において次のような現象を見出すことができた.すなわちある回転数,温度の条件,本実験では 200 rpm, 1560°C の下で回転溶解を行なうと,回転による溶鉄表面に対する空冷効果,および回転によつて上昇した溶鉄とるつぽ壁境界の溶鉄表面が低温のるつぽ壁に接触したために生ずる温度低下のために,溶鉄の回転表面の外周部,すなわちるつぽ壁との接触部より凝固鉄の殻が中心部に向つて進行してくる.この場合,回転表面底部の熔融部の径が 40~50 mm 程度になったときに,この部分より多量の溶鉄をくみ出せば溶鉄の表面は低下し,熔融部とその上面に形成されている凝固殻はるつぽ壁の近傍の狭い範囲を除いては分離される.このようなデッキ状の凝固殻が形成されるとその下面の溶鉄は回転による空冷効果が減少するため,新しく凝固殻を形成することなく,しかも上部に形成されたデッキ状凝固殻は表面積が増大するために空冷効果が一層著しくなり,電気的入力とつり合つて 1560°C の溶鉄と固体鉄が安定に共存するようになる. Photo. 1 a はこのような状態で回転を与えながら凝固させた場合の断面の形状である. Photo. 1 b は回転を中止して凝固させた場合,それ以前に形成されていたデッキ状凝固殻の形状を示している.

以上述べたような条件でスラグ溶鉄-反応を行なわせると,スラグとるつぽ壁の接触を防止することができた.

2.2 温度勾配

さきに述べたような溶解方法において第一に問題となるのは,固体鉄と 1560°C の溶鉄が共存することから溶鉄内の温度勾配の程度である.一般に熱電対による測温では,熱電対集合体自身による伝導誤差のために溶鉄下の浅い部分の測温には問題がある.したがって今の場合

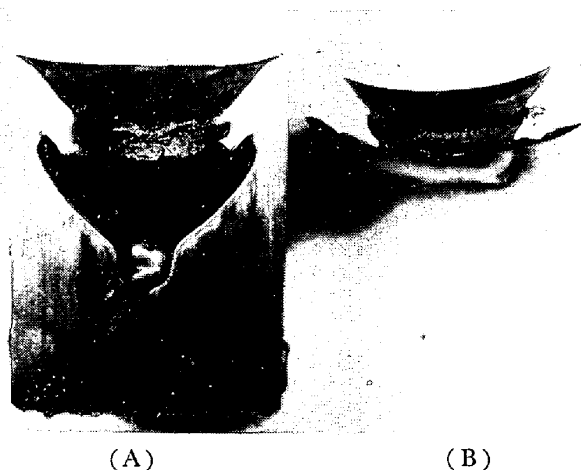


Photo. 1. (A) Shape of metal allowed to solidify during rotation. (B) Shape of metal solidified above the melt during rotation.

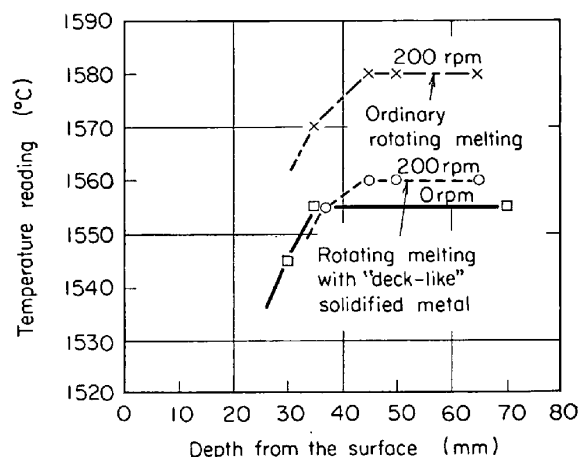


Fig. 2. The depth of immersion of thermocouple necessary for a reliable temperature measurement.

静止溶解に比較した温度分布,特に一定温度値を示す熱電対の必要浸漬深さを問題にすることにした.

Fig. 2 はこのような意味で静止溶解,デッキを形成しない場合の回転溶解 (200rpm),デッキを形成した場合の回転溶解の各々の場合について,るつぽ中心部の溶鉄下の各深さで測温した結果である.用いた熱電対集合体は素線 0.5 mm ϕ PtRh(6-30),絶縁管 3 mm ϕ 2 孔および保護管は内径 5 mm,外径 9 mm のアルミナ (SSA-S) である.同一温度水準の測温ではないが,一定温度値を示す必要浸漬深さは静止溶解では 35 mm 以上,回転溶解では両者とも 45 mm 以上となっている.このことから考えて回転溶解の場合の温度勾配が多少きびしいように思われる.同じ回転溶解の場合,デッキ状凝固鉄が存在する場合とそうでない場合では必要浸漬深さにはほとんど差は認められなかった.

デッキ状凝固殻と溶鉄の接触面積は、熔融表面の全面積に対してほぼ 5% 以下と見積られる。この接触部の温度境界層は、高周波誘導攪拌によつてきわめて狭く、この部分に急激な温度勾配が形成されているものと思われる。

2.3 濃度勾配

Fig. 2 に示したように回転溶解を行なうと静止溶解にくらべてやや大きな温度勾配が存在する疑いがあるので、この温度勾配に伴う濃度勾配、とくに酸素の濃度分布について調べた。前記のような方法でデッキを形成し、FeO スラグ (Fe_2O_3 添加) と溶鉄を 40~50 min 1560°C で平衡させた。溶鉄試料の採取前には湯面のスラグを軟鋼棒でほぼ完全に除去した。この状態において肉厚 1 mm × 内径 8 mm × 長さ 150 mm 以上的一端封じの不透明石英管に底部より 10, 15, 30, 40, 50 (mm) の位置で径 3 mm の孔にいずれも銅板キャップを有する採取管をその一端が、るつぼ底部に接するまですばやく挿入して溶解試料を採取した。採取位置と O% の関係を Fig. 3 に示した。

この結果によると、表面下 10~20 mm の位置で採取した試料は、30 mm 以上で採取した試料にくらべて酸素は 0.005% 程度低い場合もあったが、ほとんど変わらない場合もあった。分析誤差、および試料内偏析などを考慮すれば濃度勾配は認められないとみなしてもよいであろう。

2.4 鉄試料内の酸素の偏析

以下の実験に用いた採取管による鉄試料内の酸素の偏析について、試料先端より 6 ケ所の位置で調べたが、分析値の最大、最小の差は 0.005% 程度で試料内偏析はほとんど認められなかった。

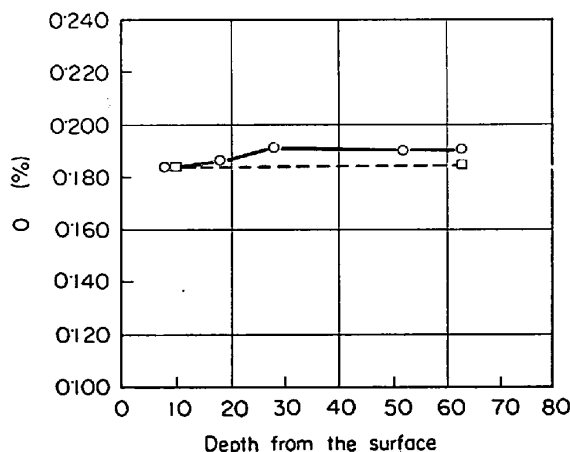


Fig. 3. The distribution of oxygen in the melt along the central axis of a rotating crucible.

2.5 反応保持時間

本実験においては、スラグ層を通して溶鉄試料をとり出すことをさけたために、同一スラグ下での酸素分配平衡に要する時間を知ることができなかった。

スラグと溶鉄間の酸素の分配平衡に要する時間はほぼ同じような実験において 30 min 程度であるといわれているから^{27,28}、これを根拠に 30~40 min の保持時間とした。

FeO, CaO(飽和)-FeO スラグについて 1560°C においてこの条件で溶鉄内飽和酸素値を測定した結果、後述のように TAYLOR & CHIPMAN²⁹ あるいは FISCHER & ENDE³⁰ の同温度における FeO, CaO(飽和)-FeO スラグそれぞれの飽和酸素値に一致していた。

3. 実験方法

実験に用いた溶解炉を Fig. 1 に示した。Fig. 1 における不透明石英製の外筒⑩の中心部に内径 88 mm × 外径 104 mm × 高さ 180 mm のマグネシヤるつぼ⑪を偏心しないようセットし、外筒⑩とるつぼ⑪の間に泡沫アルミナ (10メッシュ以下) を充填し、るつぼが回転中に移動しない程度に軽くつき固める。次いで電解鉄 4 kg を装入しタンク⑤を排気後乾燥アルゴンを導入し、タンク内雰囲気アルゴンガスに置換し溶解する。溶解中アルゴンガスを 3 l/min 程度流した。電解鉄が安全に溶解した後①より熱電対を溶鉄内に挿入し、1600°C 程度まで昇温した後、入力を調整し、ほぼ 5°C/min で温度を降下させ純鉄の凝固点を測定した。かくして求めた凝固点を 1530°C として熱電対を補正した。(実験の後半はこの種の熱分析を各実験ごとに行なうことは略略し、実験溶解 1 回につき素線の先端 15~20 mm を切断し、熱分析は適時行なつた。) 凝固後再び昇温し、溶鉄温度が 1560~1600°C になれば 200rpm の回転を与える。先に述べた凝固殻が適当に発達すれば、直ちに溶鉄をくみ出し、デッキを形成させる。再び測温を行ない溶鉄温度を 1560°C とし、デッキ状凝固殻が再溶解しないよう調整する。熱電対は PtRh(6-30) を、保護管は 9 (外) × 5 (内) × 120 mm の SSA-S(Al_2O_3) を用いた。デッキが安定に存在することを確かめて、ブロック状に成型した酸化第二鉄 (Fe_2O_3) 20 g × 2 ケを熔融部に添加し、これが完全に溶解してより 30~40 min 一定温度 1560°C で保接した。この間のアルゴンガス流量は 3 l/min とした。所定の時間経過後、ガス流量を 10 l/min に増加し、試料採取孔①より先端を研磨した 9 mm φ の軟鋼棒にスラグを付着させて純水中に急冷した。化学分析、X線回折に必要な量約 5 g のスラグを採取するためにほぼ 50 本の

軟鋼棒を必要とした。試料としてのスラグを採取後、残余のスラグは別に用意した軟鋼棒で完全に除去する。ついで内径 8 mm×外径 9 mm×100 mm の一端封じの不透明石英管に底部より 40 mm の位置に 3 mmφ の孔を有する採取管をその底部が、るつぽ底部に接するまで挿入して溶鉄試料を採取し、水中急冷した。続いて照電対により測温したこのときの温度とスラグ添加前の測温値の読みの差が $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 以内のものを実験値として採用した。

初期の実験では、温度調整のために実験中スラグ層を通して測温したが、保護管がスラグにより侵食されスラグ中にかなりの Al_2O_3 が混入したために保持中の測温は中止した。

CaO-FeO スラグについても上記 FeO スラグの場合と同じような方法で実験した。ただしこの場合、種々の組成になるようにあらかじめ混合、プレス成型した（酸化第二鉄+石灰）を添加した。また反応保持時間はブロックが完全に溶解してより 30~40 min とした。一般に同一の石灰混合比のスラグについての実験を 1 溶解で 3~4 回連続して実施した。

なおスラグ調整は T.Fe>68%, (SiO_2 : ~0.10%, CaO; tr., MgO; ~0.5%, Al_2O_3 ; ~0.10%, MnO; ~0.80%, S; ~0.001%) の純度の酸化第二鉄と試薬級石灰を微粉に粉碎したものをよく混合し、軽い圧力で、塊状にプレス成型したままのもので、特に焼結などの予備処理はほどこしていない。これらは実験開始直前に調整した。

採取したスラグは分析時まで真空デシケータに保存したが、スラグ中に混入した鉄粉を除去するために、分析前に 80~100 メッシュ程度まで粉碎してふるい分けせざるを得なかつた。

スラグについては、T.Fe, Fe^{++} , Ca, Mg, Al の分析および X 線回折による組成同定を行なつた。T.Fe, Fe^{++} は重クロム酸カリ滴定法, Ca は修酸カルシウム沈殿容量法である。

溶鉄試料は採取試料の先端部より 0.2~0.3 g の試料を切出し、真空溶融-ガスクロマトグラフ方式で酸素を定量した。0.10% 以上の高酸素含有量の試料の分析においては特につぎの点に留意した。すなわち、抽出時、多量のガスが短時間に発生するために、溶融試料がスプラッシュとなつて黒鉛のつば内より飛散するのを防ぐため、黒鉛のつば上にロ斗状の黒鉛製カバーを置いた。また多量の発生ガスによつて抽出管内の真空度が一時的に 10^{-2} 程度に低下し、放電が生ずる。この場合には、分析値は一般に低値を与える傾向があつたので、運動タイマ

ーによつて試料添加後 20 sec 高圧電源を断ち、一時間な放電を防止した。

4. 実験結果

Table 1 にスラグ、溶鉄内酸素の分析値をまとめた。これらは、いずれも 1560°C の実験値である。Table 1 に示すようにマグネシヤ (MgO) るつぽを用いたにもかかわらずスラグ中の $\text{MgO}\%$ は、いずれもほぼ 0.40% 以下となつており、実験中スラグとるつぽ壁の接触はほとんどなかつたことを示している。ただし測温時にスラグが存在した場合には、熱電対保護管がスラグと反応したために最高 6% までの Al_2O_3 が混入した場合があつた。

Table 1. Experimental data.

Fe_tO	FeO	Fe_2O_3	CaO	MgO	Al_2O_3	O
93.4	87.66	6.78	tr.	0.30	0.52	0.189
95.0	—	—	tr.	3.82	—	0.191
94.0	—	—	tr.	0.27	0.32	0.194
87.8	85.14	3.20	5.76	0.28	2.81	0.171
87.6	81.91	6.72	5.33	tr.	3.91	0.173
88.6	—	—	5.90	0.18	3.44	0.178
88.0	83.35	5.39	7.02	0.08	2.74	0.170
83.7	76.52	8.18	12.49	0.10	0.37	0.159
84.0	75.08	10.18	12.14	0.05	0.31	0.164
83.9	76.16	8.78	12.35	tr.	0.42	0.164
84.2	76.16	9.18	12.21	tr.	0.42	0.168
79.1	70.05	10.38	17.13	0.19	0.89	0.146
76.5	67.54	10.18	17.83	0.10	1.98	0.145
66.5	54.97	12.97	23.51	tr.	6.32	0.132
70.2	57.48	14.37	26.55	0.34	0.29	0.112
69.4	—	—	28.66	0.16	1.83	0.112
64.1	50.30	15.57	30.34	0.30	2.38	0.103
83.3	—	—	14.31	tr.	0.28	0.165
81.4	—	—	16.20	tr.	0.27	0.158
79.4	—	—	18.03	0.06	0.26	0.152
66.3	—	—	31.40	0.36	0.28	0.085
64.4	—	—	32.45	tr.	0.14	0.085
64.1	—	—	32.03	tr.	0.29	0.084

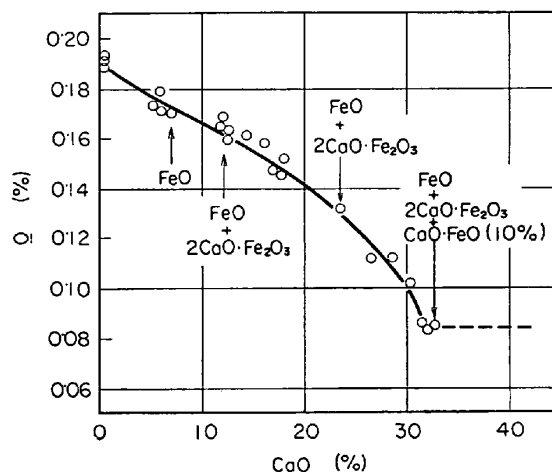


Fig. 4. The solubility of oxygen in a molten iron under lime-iron oxid slags.

混入源が明らかな成分を含めて、スラグ構成成分 FeO , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Al_2O_3 の合計はほぼ 98% であるが、以下実験値の整理にあたっては、 FeO , Fe_2O_3 , CaO 以外のすべての成分は無視した。

4.1 溶鉄内酸素溶解度におよぼすスラグ中 CaO 量の影響

Fig. 4 にはスラグ中 CaO wt% と酸素溶解度の関係を示した。 FeO スラグ下の酸素溶解度については、すでに TAYLOR & CHIPMAN²⁾ によつてつぎのように与えられている。

$$\log \% \text{O} = -6320/T + 2.734$$

したがつて 1560°C における酸素溶解度は 0.194% である。本実験における測定値の平均は 0.191% で両者はほぼ一致している。

Fe_tO - CaO 系スラグにおける石灰飽和組成下の酸素溶解度については BISHOP, GRANT & CHIPMAN³⁾, あるいは FISCHER & ENDE⁶⁾ の測定結果がある。いずれの実験においても石灰つばを用いて CaO (飽和)- FeO スラグと溶鉄を平衡させ酸素溶解度を測定したものである。FISCHER & ENDE の実験結果では 1560°C におけるスラグ中の石灰飽和値はほぼ 32 wt%, この場合の酸素溶解度は平均 0.086% である。BISHOP et al. によれば FeO スラグに対する石灰溶解度、および CaO (飽和)- FeO スラグ下の酸素溶解度は、それぞれ次式で与えられる。

$$\log \text{mol} \% \text{CaO} = -1070/T + 2.19 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\log \% \text{O} (\text{CaO}_{\text{sat}} - \text{Fe}_t\text{O}) = -5200/T + 1.742 \quad \dots\dots\dots (2)$$

したがつて 1560°C における石灰飽和値、酸素溶解度はそれぞれ 34wt%, 0.0805% である。

Fig. 4 にみられるように石灰飽和組成における本実験の酸素溶解度は、これら従来の測定値にほぼ一致している。

X線回折による組成同定の代表的な結果を Fig. 4 に併記した。 CaO ; 0.7wt% の FeO スラグについて得られた回折線は、Wüstite のみであつた。 CaO ; 12.26 wt% のスラグでは Wüstite 以外に $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の回折線が認められた。 CaO ; 32 wt% のスラグでは Wüstite, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 以外に更に 10wt% の Wüstite を固溶した固体石灰の存在が確認された。 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の回折強度は石灰濃度の増加と共に大となり、Wüstite のそれは逆に減少した。

4.2 Fe_tO , CaO 活量について

Fe_tO 活量, $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ は次式によつて求めた。

$$a_{\text{Fe}_t\text{O}} = \text{O}\% / \text{O}^*\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

ただし $\text{O}^*\%$ は FeO スラグ下の酸素溶解度で、いまの

場合 0.191% とした。また $\text{O}\%$ は任意の石灰濃度の FeO スラグと平衡する溶鉄酸素量である。(3) 式における $\text{O}\%$, $\text{O}^*\%$ は厳密にはそれぞれ活量で表現すべきであるが、溶鉄内の共存元素がきわめて少ないこと、また酸素自身の相互作用も少ないので、重量%濃度で表示した。

また、スラグ相には FeO , Fe_2O_3 , CaO 以外の成分も多少存在するが、これらは無視し、さらに 2 価, 3 価の鉄は区別せず全鉄を Fe_tO で表現し、スラグ相を CaO - Fe_tO 二元系とした場合の Fe_tO モル分率 $N_{\text{Fe}_t\text{O}}$ と $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ の関係を Fig. 5 に示した。なおこの図において Fe_tO 70 mol% 付近のプロットはスラグ中にほぼ 6% の Al_2O_3 を含有するので、このプロットは一応参考にとどめ、全体としての活量曲線をなめらかに表現したものである。

石灰未飽和の範囲 (実線) $N_{\text{Fe}_t\text{O}} > 0.77$ では $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ はわずかではあるが正偏位の傾向を示し、 $N_{\text{Fe}_t\text{O}}$; 0.77 より石灰飽和に相当する $N_{\text{Fe}_t\text{O}}$; 0.60 まで石灰濃度の増加と共に急激に負偏位となる。石灰飽和組成の $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ は 0.45 である。

状態図¹⁴⁾のうえからは、1560°C において FeO が 2 ~ 60 mol% では融体 (CaO - Fe_tO) + 固体 CaO (2 mol% の FeO を固溶) の二相範囲であるから、この範囲では融体中の Fe_tO は固相中の Fe_tO と平衡し、 Fe_tO 活量はつねに石灰飽和組成のそれに等しく一定である。また

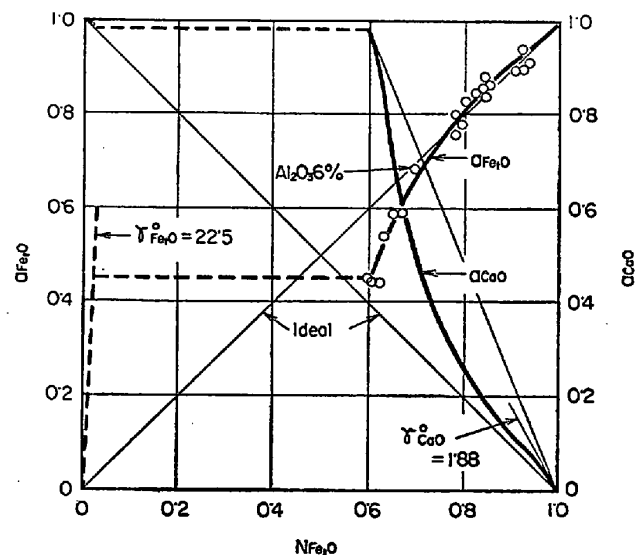


Fig. 5. Activity curve at 1560°C for the iron saturated lime-iron oxide binary system. Standard states
 Fe_tO ; pure liquid iron-oxide in equilibrium with molten iron.
 CaO ; pure solid lime.

Fe_tO が 2 mol% 以下の固相範囲では, HENRY の法則が成立すると仮定できるから, $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ と $N_{\text{Fe}_t\text{O}}$ の間には直線関係が成立するであろう. このような考えに基づいて実験値を内挿すれば, $N_{\text{Fe}_t\text{O}} < 60 \text{ mol\%}$ における $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ と Fe_tO 濃度の関係は Fig. 5 の点線のように表現できる.

以上のようにして求めた $N_{\text{Fe}_t\text{O}}$ と $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ の関係を利用し, GIBBS-DUHEM の積分より石灰活量 a_{CaO} を求めた. a_{CaO} の基準は固体純石灰とした. 先ずこのために CaO-Fe_tO 系の均一融体内にかぎりこの液体が正則(regular), または subregular として, さらには $\log \gamma_{\text{Fe}_t\text{O}}$ が石灰濃度の高次の項を含む適当な関数で表わされるかどうかについて検討し, かくして求めた関数を石灰飽和組成より純 Fe_tO 組成まで積分して a_{CaO} を求めようとした.

すなわちつぎのように定義される関数 $\alpha_{\text{Fe}_t\text{O}}$ と石灰のモル分率濃度 N_{CaO} の関係について検討した.

$$\alpha_{\text{Fe}_t\text{O}} \equiv \log \gamma_{\text{Fe}_t\text{O}} / (1 - N_{\text{Fe}_t\text{O}})^2 \quad (4)$$

(4)式において Fe_tO の活量係数 $\gamma_{\text{Fe}_t\text{O}}$ は Fig. 5 の曲線と対応する $N_{\text{Fe}_t\text{O}}$ の値から計算で求めた数値をもちいた. 実測値を用いなかつた理由は $\gamma_{\text{Fe}_t\text{O}}$ がほぼ 1 かまたはそれ以下であるため $\gamma_{\text{Fe}_t\text{O}}$ のばらつきによる $\log \gamma_{\text{Fe}_t\text{O}}$ あるいは $\alpha_{\text{Fe}_t\text{O}}$ の変動が強調され, $\alpha_{\text{Fe}_t\text{O}}$ と N_{CaO} の関係を明瞭に把握できなかつたためである.

Fig. 6 はこのようにして求めた $\alpha_{\text{Fe}_t\text{O}}$ と N_{CaO} の関係を示した. 均一融体内, $N_{\text{CaO}} > 0.1$ では両者の間にはほぼ直線的な関係が成立するが, $N_{\text{CaO}} < 0.1$ の低濃度範囲でも両者の間に, 高濃度域で成立する直線関係が成立しているかどうか確かなことはいえない. しかしながらい

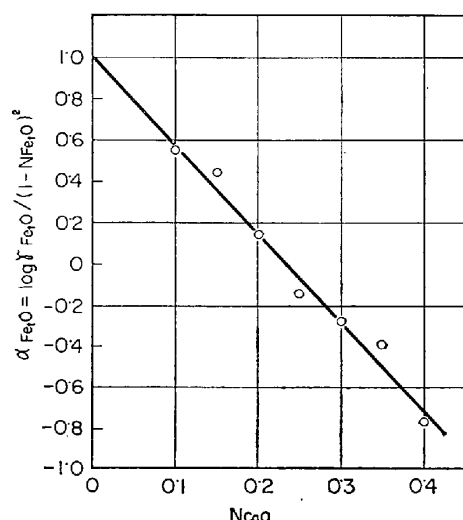


Fig. 6. α -function at 1560°C for the CaO-Fe_tO binary system saturated with iron.

まの場合均一融体内全域にわたり $\alpha_{\text{Fe}_t\text{O}}$ は N_{CaO} の一次式として近似的に表現されるものとみなせば, つぎのように表わされる.

$$\alpha_{\text{Fe}_t\text{O}} = 1.0 - 4.3 N_{\text{CaO}} \quad (5)$$

GIBBS-DUHEM の積分を $\alpha_{\text{Fe}_t\text{O}}$ を用いて表わせばつぎのようになる.

$$\log \gamma_{\text{CaO}} = -\alpha_{\text{Fe}_t\text{O}} \cdot N_{\text{CaO}} (1 - N_{\text{CaO}}) - \int_1^{11} \alpha_{\text{Fe}_t\text{O}} \delta_{\text{CaO}} \quad (6)$$

この場合, 石灰の活量係数 γ_{CaO} の基準を固体純石灰にとれば, 石灰飽和値 $N_{\text{CaO}} = 0.4$ において融体は 98 mol% の CaO を含有する CaO-Fe_tO 固溶体と平衡しかつ固溶体中の a_{CaO} は RAOULT の法則にしたがうとみなせるから $a_{\text{CaO}}(\text{固溶体}) = 0.98 = a_{\text{CaO}}(\text{溶液})$ である. すなわち $N_{\text{CaO}} = 0.40$ において $\gamma_{\text{CaO}} = 2.45$ であるから (6)式における積分開始点をこの条件にとれば $\log \gamma_{\text{CaO}}$ と N_{CaO} の関係はつぎのように与えられる.

$$\begin{aligned} \log \gamma_{\text{CaO}} = & -(1.0 - 4.3 N_{\text{CaO}}) N_{\text{CaO}} (1 - N_{\text{CaO}}) \\ & - N_{\text{CaO}} (1.0 - 2.15 N_{\text{CaO}}) + 0.273 \\ & (N_{\text{CaO}} \leq 0.40) \end{aligned} \quad (7)$$

Fig. 4 には (7)式より求められた γ_{CaO} を用いて計算した a_{CaO} と N_{CaO} の関係を実線で示した. なお, 融体 + CaO + Fe_tO 固溶体の二相範囲では, $a_{\text{CaO}}(\text{固溶体}) = 0.98 = a_{\text{CaO}}(\text{溶液})$ であり, 固体均一相範囲では $a_{\text{CaO}} = N_{\text{CaO}}$ として活量曲線を表現した.

4.3 実験結果の検討

溶鉄飽和の純粋な CaO-Fe_tO 系スラグにおける石灰未飽和組成の Fe_tO, または FeO 活量を直接測定した例はこれまで見受けられないが, これに近い実験として CHIPMAN とその共同研究者の研究があげられる.

FETTERS & CHIPMAN⁹⁾ は通常の静止溶解 (高周波誘導炉) において, マグネシヤるつぽを用いて CaO-SiO₂-Fe_tO 系スラグと溶鉄の酸素分配平衡について, スラグ組成の広い範囲にわたって測定した. TAYLOR & CHIPMAN²⁾ は回転るつぽ溶解炉を用いて同様な実験をくり返した. BISHOP, GRANT & CHIPMAN⁷⁾ は, これらの CaO (MgO)-SiO₂-Fe_tO 系の実験値を SiO₂; 0wt% の CaO (MgO)-Fe_tO 軸まで内挿し, CaO-Fe_tO 系スラグにおける石灰未飽和組成の Fe_tO 活量を推定した. ELLIOTT⁹⁾ は TAYLOR & CHIPMAN の実験値をもとにし, CaO-Fe_tO 系スラグは正則溶液であるとみなして Fe_tO, CaO 活量を計算した. TURKDOĞAN & PEARSON¹⁰⁾ は同じく FETTERS & CHIPMAN, TAYLOR & CHIPMAN などの CaO (MgO)-SiO₂-Fe_tO 系の実験値を整理し, SiO₂ 含有量が 0.001~0.008 モル分率のほぼ CaO-Fe_tO 系とみな

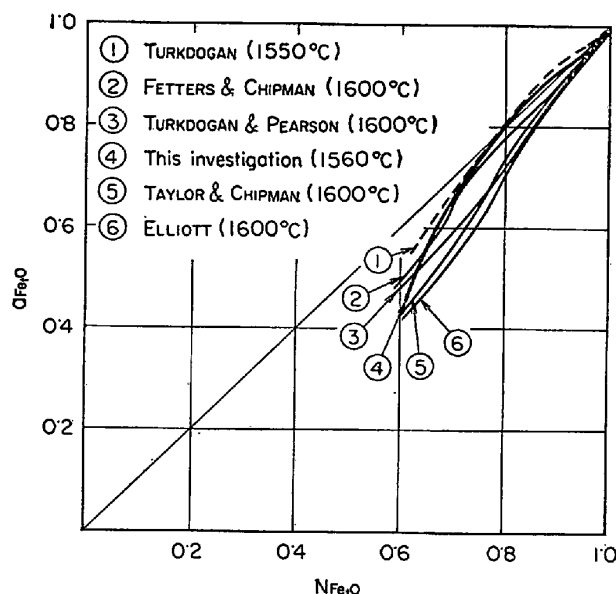


Fig. 7. Comparison with other results in iron oxide activity.

せる系の Fe_tO 活量などを求めた。LARSON & CHIPMAN¹⁾は $\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグと CO-CO_2 混合ガスを平衡させ、スラグの平衡酸素圧と石灰濃度の関係を調べた。この実験値と FETTERS & CHIPMAN の実験値から、均一融体範囲における CaO , FeO , Fe_2O_3 の活量曲線を求めた。TURKDOGAN¹¹⁾¹²⁾はこの実験値を再整理し、 $\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグ中の各成分の活成分の活量曲線を求めると同時に、 CaO-FeO 系中の FeO 活量を推定した。

以上のような $\text{CaO(MgO)-Fe}_t\text{O}$ 系、または CaO-FeO 系スラグにおける Fe_tO 活量の従来の測定値、あるいは推定値と本実験結果を均一融体範囲で比較すれば Fig. 7 のようになる。

TAYLOR & CHIPMAN あるいはこれらの実験値をもとにした ELLIOTT の活量曲線、さらには TURKDOGAN & PEARSON が整理し、求めた活量曲線は、石灰飽和組成までいずれもかなり大きな負偏位を示す曲線で、本実験結果とは、石灰飽和付近の点を除いてはかなり異なっている。

一方 FETTERS & CHIPMAN の活量曲線は、全組成範囲にわたり負偏位ではあるが本実験で正偏位となっている組成範囲では、理想状態に近く、またこれ以外の濃度範囲でも石灰飽和付近を除けば本実験の結果に近い変化を示している。

TURKDOGAN の活量曲線では、 FeO 活量が与えられており、他の研究者あるいは本実験によつて与えられている Fe_tO 活量とは意味が異なるが、溶鉄と平衡する FeO

スラグを基準にとつた場合、スラグ中の Fe_2O_3 濃度が低いために、溶鉄飽和のスラグ中では近似的に $a_{\text{FeO}} = a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ とみなせるであろうと考え比較のために示した。TURKDOGAN の与えた活量曲線は 77 mol% 以上で正偏位を示す曲線で、各濃度における活量の値も本実験値に近い。

Fig. 7 に示す各種の活量曲線は、その全体的な傾向からつぎのふたつのグループに区別することができるであろう。すなわちひとつは石灰飽和値までの全城にわたりかなり著しい負偏位を示す TAYLOR & CHIPMAN, ELLIOTT, TURKDOGAN & PEARSON の曲線であり、他方は Fe_tO がほぼ 77 mol% 以上で理想状態に近い負、また正偏位を示す FETTERS & CHIPMAN, TURKDOGAN あるいは本実験値などである。このうち ELLIOTT の曲線は TAYLOR & CHIPMAN の実験値にもとづいたものである。TURKDOGAN & PEARSON の与えた曲線は FETTERS & CHIPMAN および TAYLOR & CHIPMAN の実験をまとめて整理しているが、曲線の形状もこれらの中間的なものになっている。TURKDOGAN の曲線は LARSON & CHIPMAN の活量図を再整理したものであるが、LARSON & CHIPMAN の活量図において溶鉄飽和域は、FETTERS & CHIPMAN の実験値を参考にしてから、TURKDOGAN の与えている活量曲線も当然 FETTERS & CHIPMAN の実験値が基になっているものと考えられる。

以上のように各種の活量曲線が与えられてはいるが、実験的には FETTERS & CHIPMAN および TAYLOR & CHIPMAN の二種類であるとみなすことができる。本実験の結果はどちらかといえば FETTERS & CHIPMAN の実験結果に近い。

Fig. 7 に示すように TAYLOR & CHIPMAN のグループに属する曲線は 1600°C、FETTERS & CHIPMAN のグループに入る TURKDOGAN。本実験のそれは 1550~1560°C であり、比較する条件が異なるが、活量の一般的特性として高温ほど理想状態に近づくことを考えれば両者の間には本質的な差があるものと思われる。

FETTERS & CHIPMAN の実験は通常の静止高周波溶解炉においてマグネシャるつばを用いたものであるが、この場合の $\text{CaO-Fe}_t\text{O}$ 系スラグは 3~5% 程度の MgO を含有するが、この程度のマグネシャ量は結果には大きく影響していないと思われる。

Fig. 8 は本実験で得られた $\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 系における $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ mol% と酸素溶解度の関係を FETTERS & CHIPMAN¹⁾の 1550°C の結果と比較したものであるが、純 Fe_tO スラグ下、すなわち $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 100$ mol% の部分を除いては両者はほとんど一致している。

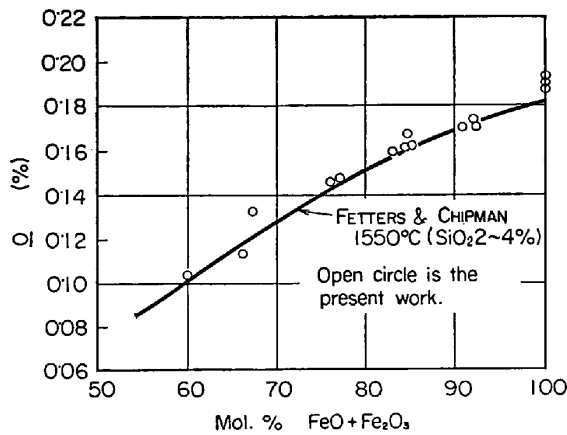


Fig. 8. The oxygen solubility in the molten iron under FeO-Fe₂O₃-CaO slags.

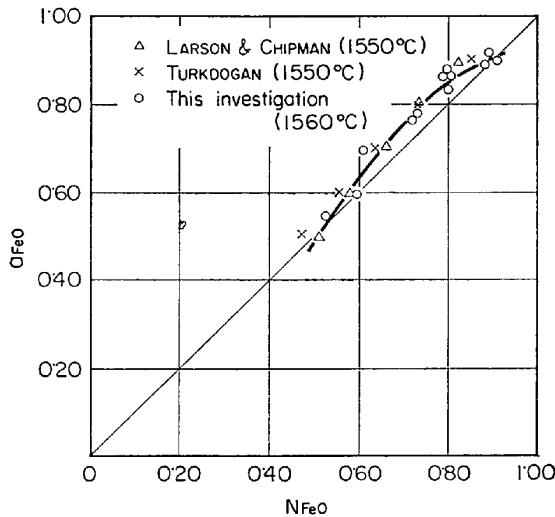


Fig. 9. The activity of ferrous oxide at 1560°C in CaO-FeO-Fe₂O₃ system. (standard state pure liquid FeO in equilibrium with liquid iron)

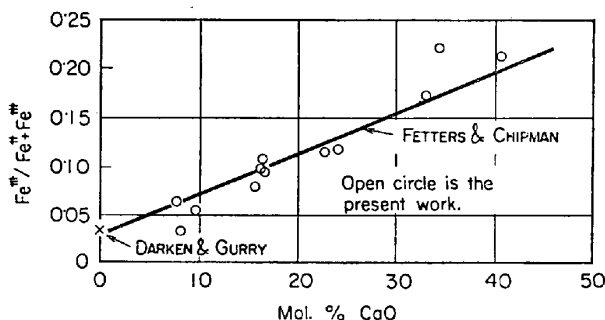


Fig. 10. Fe³⁺/Fe²⁺+Fe³⁺ for lime-iron oxide slags in equilibrium with iron at 1560°C.

Fig. 9 は LARSON & CHIPMAN¹⁾およびTURKDOGAN¹⁾の CaO-FeO-Fe₂O₃ 系活量図の溶鉄飽和線上の FeO 濃度と非化学量論的 FeO の活量; a_{FeO} の関係を同じく本実験の CaO-FeO-Fe₂O₃ 系におけるそれらと比較し

たものであるがいずれもよく一致している。

また Fig. 10 はスラグ中の Fe³⁺/Fe²⁺+Fe³⁺と N_{CaO} の関係を示したものである。同図の直線は FETTERS & CHIPMAN および DURKEN & GURRY の実験値に対して引いたものである。本実験の各プロットを通る直線を想定すれば、全体的にはやや勾配の大きい直線となるようであるが大差はないものといえる。

5. 考 察

Fig. 5 に示したように CaO-Fe₂O 系の Fe₂O 活量は石灰濃度の増加に伴い正偏位より負偏位へと変化し、単純な正則混合を示さない。いま A, B 成分よりなる 2 元系正則混合においては、A-B, A-A, B-B の各対の相互作用エネルギー E_{AB} , E_{AA} , E_{BB} は成分濃度に依存せず、また各成分の活量の正負の偏位は $(2E_{AB}-E_{AA}-E_{BB})=W$ が負であるか、正であるかによって説明される。すなわち A-A, B-B 対の混合によって生成する 2 種の A-B 対のエネルギーの絶対値が、A-A, B-B 対のエネルギーの絶対値の和よりも大なる場合には A-B のような異種対が生成し難く、A, B 成分の活量はつねに正偏位として測定され、また W が負の場合には逆に負偏位となる。したがって、Fig. 5 の結果は、CaO-Fe₂O 間の相互作用が、型式的には“反撥”から“引力”へと石灰濃度の増加にともない変化することを示している。すなわちパラメータ W が石灰濃度の関数であることを意味している。このように対の相互作用エネルギーが成分濃度の関数として取り扱われる場合についてはすでに HARDY¹³⁾ が“subregular solution”の名称で取り扱っている。

A, B 2 成分の正則混合における混合のエントロピー変化 ΔH はつぎのように表現できる。

$$\Delta H = WN_A N_B \quad (8)$$

(ただし、この場合、 $W = 1/2ZN(2E_{AB}-E_{AA}-E_{BB})$, Z ; 配位数, N ; アボガドロ数)

8 式において HARDY は W が、A, B モル分率濃度; N_A , N_B の関数としてつぎのように表現されると仮定した。

$$W = \alpha_1 N_A + \alpha_2 N_B \quad (9)$$

したがって

$$\Delta H = \alpha_1 N_A^2 N_B + \alpha_2 N_A N_B^2 \quad (10)$$

正則混合の場合と同じく、混合のエントロピーが理想的であるとすれば混合の自由エネルギー変化 ΔF は、

$$\Delta F = \alpha_1 N_A^2 N_B + \alpha_2 N_A N_B^2 + RT(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B) \quad (11)$$

したがって成分 A の活量は

$$RT \ln a_A = RT \ln N_A + N_B^2(2\alpha_1 - \alpha_2) \\ + N_B^3(2\alpha_2 - 2\alpha_1) \dots\dots\dots (12)$$

$A \equiv \text{Fe}_t\text{O}$, $B \equiv \text{CaO}$ とすれば

$$RT \ln \gamma_{\text{Fe}_t\text{O}} = N_{\text{CaO}}^2(2\alpha_1 - \alpha_2) + N_{\text{CaO}}^3(2\alpha_2 - 2\alpha_1) \\ \dots\dots\dots (13)$$

したがって $\log \gamma_{\text{Fe}_t\text{O}}/N_{\text{CaO}}^2 \equiv \alpha_{\text{Fe}_t\text{O}}$ とおけば (13) 式はつぎのように表わされる.

$$4 \cdot 575 \cdot T \cdot \alpha_{\text{Fe}_t\text{O}} = (2\alpha_1 - \alpha_2) \\ + (2\alpha_2 - 2\alpha_1)N_{\text{CaO}} \dots\dots\dots (14)$$

すなわち関数 $\alpha_{\text{Fe}_t\text{O}}$ は一定温度において N_{CaO} の一次式で表わされる. 実験的には 1560°C で (5) 式のようになるから

$$\alpha_1 = -9650 \text{ cal}, \alpha_2 = -27700 \text{ cal} \text{ と与えられる.}$$

以上のように $\text{CaO}-\text{Fe}_t\text{O}$ 系は実験の範囲では “subregular solution” としての挙動を示すようである. しかしながらこの取り扱いによつて得られた結果の内容, 例えば, さきに求めた α_1, α_2 の数値の物理的意味, $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}$ の相互作用の解釈にまで問題を発展させることはおおいに疑問である. すなわち $\text{CaO}-\text{Fe}_t\text{O}$ 系が “subregular solution” として取り扱うことができたのは, 系を構成する成分を $\text{Fe}_t\text{O}, \text{CaO}$ とみなしたためであると思われる.

Fe_tO の溶液的挙動について考察する場合, Fe_tO の内容について考えなければならない. Fe_tO は定義のようにスラグ中の 2 価, 3 価の鉄イオンを区別せず全鉄としての分析値を FeO の形態で表現したものであるからたとえば Fe_tO 活量の濃度依存性は $\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ 活量, それぞれの濃度依存性の合成されたものとみなすことができるであろう.

以上のことについて, さらに検討を進めるために系を $\text{CaO}, \text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ あるいは, また, イオンの表示では $\text{Ca}^{++}, \text{Fe}^{++}, \text{Fe}^{+++}, \text{O}^{--}$ よりなる溶融スラグであると考えてみる. 溶融スラグがイオンの性格を有する溶液であることについては, すでに諸種の物性から明らかであるが, その構造, 少なくとも $\text{Ca}^{++}, \text{Fe}^{++}, \text{Fe}^{+++}, \text{O}^{--}$ よりなる溶融スラグのそれについては必ずしも明確ではない. しかしながらひとつの構造モデルとして, イオン半径の大きな酸素イオンのマトリックス中にイオン半径の小さい陽イオンが, その電荷の大きさにかわらず無秩序に分布しているような状態を考えることができるであろう.

いま n_2 mol の FeO (化学量論的), $1/2 n_3$ mol の Fe_2O_3 および n_{Ca} mol の CaO が混合した場合, 混合のエントロピー ΔS はつぎのように与えられるであろう.

$$\Delta S = -nR(N_2 \ln N_2 + N_3 \ln N_3 + N_{\text{Ca}} \ln N_{\text{Ca}}) \\ \dots\dots\dots (15)$$

ただし $n = n_2 + n_3 + n_{\text{Ca}}$ $N_i = n_i/n$ ($i = 2, 3, \text{Ca}$)

イオン結晶においては 2 mol の Fe^{+++} イオンが 3 mol の Fe^{++} , または Ca^{++} イオンを置換した場合, ここに 1 mol の陽イオン空格子点が導入されることを考慮しなければならないが, (15) 式ではこれを無視している. これはまた, FeO, CaO よりなる混合融体に Fe_2O_3 を添加した場合に生ずる陽イオン空格子点の増加は最初から融体に存在していた空格子点の減少とつりあつて全体としての空格子点の増加はないという仮定にも相当する.

また (15) 式では, 分配関数におけるイオンの振動など内部自由度に関する項は混合によつて変化しないことを前提としている.

同じように, 各イオンの振動エネルギーは混合によつても変化しないとこれらの混合溶液において各イオンがその平衡位置に存在する状態でのエネルギー U_0 はすべてのイオン対の相互作用の和で与えられるとし, かつ空格子点との相互作用はその濃度が低いために U_0 に対する寄与は理視できるとすれば, U_0 は次式のように表現できる.

$$U_0 = 1/2 \sum_i \sum_j (N_2^2 U_{2-2} + N_3^2 U_{3-3} + N_{\text{Ca}}^2 U_{\text{Ca}-\text{Ca}} \\ + 2N_2 N_3 U_{2-3} + 2N_2 N_{\text{Ca}} U_{2-\text{Ca}} + 2N_3 N_{\text{Ca}} U_{3-\text{Ca}}) \\ + \sum \sum U_{\text{C}} \dots\dots\dots (16)$$

ただし i, j は 2 コの陽イオン位置, U_{l-m} は l イオン m イオン間の相互作用エネルギー ($2; \text{Fe}^{++}, 3; \text{Fe}^{+++}, \text{Ca}; \text{Ca}^{++}$) である. また $\sum \sum U_{\text{C}}$ は陽イオン-陰イオンおよび陰イオン相互の相互作用によるエネルギーの総和である.

混合のエネルギー ΔE は (16) 式で与えられる U_0 と n_2 mol の FeO , $1/2$ mol の Fe_2O_3 , n_{Ca} mol の CaO の純粋状態でのエネルギー $U_0(2), U_0(3), U_0(\text{Ca})$ との差で与えられる. これらを (16) 式と同じような取り扱いによつて求め $U_0 - \{U_0(2) + U_0(3) + U_0(\text{Ca})\} = \Delta E$ を計算すれば次式が得られる.

$$\Delta E = 1/2(n_2 + n_3 + n_{\text{Ca}}) \{N_2 N_3 (2E_{2-3} - E_{2-2} - E_{3-3}) \\ + N_2 N_{\text{Ca}} (2E_{2-\text{Ca}} - E_{2-\text{Ca}} - E_{2-\text{Ca}}) \\ + N_3 N_{\text{Ca}} (2E_{3-\text{Ca}} - E_{3-\text{Ca}} - E_{3-\text{Ca}})\} \dots\dots\dots (17)$$

ただし $E_{l-m} = \sum_i \sum_j U_{l-m}$ である. また (16) 式における $\sum \sum U_{\text{C}}$ の項は混合によつても各成分の構造が変わらないとすれば計算の過程でキャンセルされて (17) 式の表現に入つてこない.

凝縮相では $\Delta E \approx \Delta H$ であることを考慮して (15), (17) 式より $RT \ln a_2 = (\partial \Delta F / \partial n_2)_{3, \text{Ca}}$ などが求まりこ

れより各陽イオンの活量係数がつぎのように与えられる

$$RT \ln \gamma_2 = -e_3 N_3 N_{Ca} + (N_3 + N_{Ca}) (e_1 N_3 + e_2 N_{Ca})$$

$$RT \ln \gamma_3 = -e_2 N_2 N_{Ca} + (N_2 + N_{Ca}) (e_1 N_2 + e_3 N_{Ca})$$

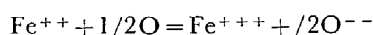
$$RT \ln \gamma_{Ca} = -e_1 N_2 N_3 + (N_2 + N_3) (e_2 N_2 + e_3 N_3) \quad \dots\dots\dots (18)$$

$$\text{ただし } e_1 = 1/2(2E_{2-3} - E_{2-2} - E_{3-3}),$$

$$e_2 = 1/2(2E_{2-Ca} - E_{2-2} - E_{Ca-Ca})$$

$e_3 = 1/2(E_{3-Ca} - E_{3-3} - E_{Ca-Ca})$, γ_2 , γ_3 , γ_{Ca} は Fe^{++} , Fe^{+++} , Ca^{++} の活量係数である.

Fe^{++} , Fe^{+++} , Ca^{++} , O^{--} の各イオンよりなる溶融スラグと溶鉄間の酸素の分配反応に関連して, つぎの反応を考えることができる.



$$\gamma_3 \cdot N_3 \cdot a_{O^{--}}^{1/2} / \gamma_2 \cdot N_2 [\%O]^{1/2} = K \quad \dots\dots\dots (19)$$

O^{--} が共通陰イオンであるかぎり先の取り扱いにおいては $a_{O^{--}} = 1$ とみなすことができる.

また(18)式の関係を用いて

$$RT \ln (\gamma_3 / \gamma_2) = (e_3 - e_2) N_{Ca} + e_1 (N_2 - N_3) \quad \dots\dots (20)$$

(19)式と組合せることによって

$$RT \ln (N_3 / N_2 \cdot [\%O]^{1/2}) = RT \ln K - (e_3 - e_2) N_{Ca} - e_1 (N_2 - N_3) \quad \dots\dots (21)$$

なる関係が得られる.

しかるに実験の範囲で $\log (N_3 / N_2 \cdot [\%O]^{1/2})$ と N_{Ca} の関係について調べてみると Fig. 11 のように両者にはつぎのような直線的関係が認められる. すなわち1560°C において

$$\log N_3 / N_2 \cdot [\%O]^{1/2} = 2.4 N_{Ca} - 0.98 \quad \dots\dots (22)$$

任意の N_2 , N_3 に対して(22)式が成立するためには,

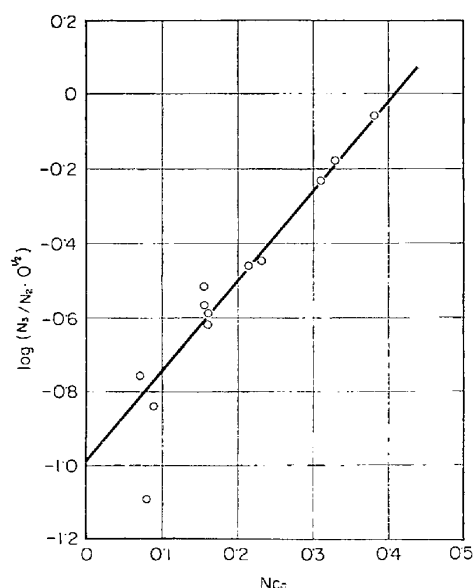


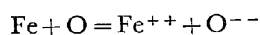
Fig. 11. Relation between $\log (N_3 / N_2 \cdot O^{1/2})$ and N_{Ca} .

(21)式において $e_1 = 0$, $-(e_3 - e_2) = 21000 \text{ cal}$ である.

$e_1 = 0$ であることは FeO と Fe_2O_3 の混合がほぼ理想的に行なわれることを意味している. したがって(19)式の平衡定数 K は, (22)式において $N_{CaO} \rightarrow 0$ の点で与えられる. すなわち

$$\log K (\equiv N_3 / N_2 \cdot [\%O]^{1/2}) = -0.98 \quad \dots\dots (23) \\ (1560^\circ C)$$

つぎにスラグ中 Fe^{++} と溶鉄内酸素の間にはつぎの反応を考えることができる.



$$\gamma_2 \cdot N_2 / [\%O] = K' \quad \dots\dots\dots (24)$$

一方(18)式において $e_1 = 0$ の場合

$$RT \ln \gamma_2 = -e_3 N_3 N_{Ca} + e_2 N_{Ca} (N_3 + N_{Ca})$$

であるから, (24)式と組合せることによって

$$RT \ln N_2 / [\%O] - (e_3 - e_2) N_3 N_{Ca} = RT \ln K' - e_2 N_{Ca}^2 \quad \dots\dots\dots (25)$$

(25)式において左辺は先に求めた $(e_3 - e_2)$ の値を用いて計算できるから, これと N_{Ca}^2 の関係から, この直線の勾配として e_2 が求まる.

Fig. 12 は N_{Ca}^2 と (25) 式左辺の関係を示した. 図の結果から $e_3 = -3500 \text{ cal}$ と与えられる. したがって $e_3 = -24500 \text{ cal}$ となる.

すなわち $Ca^{++} - Fe^{+++}$ 対の生成によるエネルギー変化は $Ca^{++} - Fe^{++}$ の場合にくらべてはるかに大きい. したがって $FeO - Fe_2O_3$ 系スラグに石灰が添加された場合, 石灰濃度の比較的高い範囲で Fe_tO の活量が急激に低下する現象は, パラメータ e_3 が負で大きな値であることからみて, Fe_tO の中の Fe_2O_3 の活量が石灰によつて急激に低下するためであると考えられる. 先に示した平衡スラグのX線回折の結果によるとスラグ中に石灰が存在することによつて $2CaO \cdot Fe_2O_3$ の生成が認められたが, これは CaO と Fe_2O_3 の間には負の強い相互作用が存在することを意味しており, 石灰による Fe_2O_3 の活量の低下を定性的に説明しているものとみる

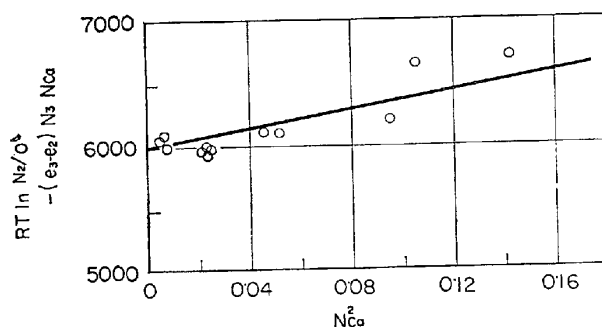


Fig. 12. Relation between $\{RT \ln N_2 / O - (e_3 - e_2) \cdot N_3 \cdot N_{Ca}\}$ and N_{Ca}^2 .

ことができる。

一方石灰が低濃度の範囲で Fe_tO の活量は、わずかではあるが正偏位を示した。これらについてはつぎのような解釈もできるであろう。

Fe^{++} イオンについての活量関係は、(18)式において $e_1 = 0$ の場合

$$RT \ln \gamma_2 = -(e_3 - e_2) N_3 N_{\text{Ca}} + e_2 N_{\text{Ca}}^2$$

であるが、 $(e_3 - e_2)$ 、 e_2 について先に求めた数値を用いれば

$$\log \gamma_2 = 2.4 N_3 N_{\text{Ca}} - 0.417 N_{\text{Ca}}^2 \dots\dots\dots (26)$$

である。(26)式において $N_{\text{Ca}} < 6.00 N_3$ では常に $\gamma_2 > 1$ で正偏位を示すことになるが、実験の範囲では、この条件が満足されており、Fig. 9 に示したごとく、 γ_2 は常に 1 以上である。石灰濃度の低い範囲では、 N_3 は小であるに対し N_2 は大であるから、 Fe_tO の活量変化には Ca^{++} 濃度に対する N_2 の依存性が支配的であり全体的には Fe_tO 活量が活量が正偏位として認められたものと思われる。

6. 総 括

回転るつぼ溶解炉によつてスラグをるつぼ壁より分離する実験方法について説明した。

(1) 1560°C 、200rpm において溶鉄表面上にデッキ状凝固鉄の殻を形成し、これと溶鉄表面を部分的に接触させることによつて溶鉄表面上のスラグが回転運動によつてるつぼ壁まで上昇することを防ぐことができる。

(2) この場合溶鉄内の階度勾配は静止溶解にくらべて若干大きいようであるが、一般の回転溶解にくらべて差はない。また酸素の濃度勾配は分析誤差内で無視できる。

以上の実験方法を応用して 1560°C における $\text{CaO}-\text{Fe}_t\text{O}$ 系スラグと溶鉄間の酸素の分配平衡を測定した。

(1) FeO スラグ下の溶鉄の酸素溶解度は 0.191% でありこれは TAYLOR & CHIPMAN の実験結果にほぼ一致した。

(2) CaO (飽和)- FeO スラグ下の酸素溶解度は 0.084% であり、従来の石灰るつぼを用いた実験結果にほぼ一致した。

(3) 石灰未飽和組成の Fe_tO 活量は、スラグを $\text{CaO}-\text{Fe}_t\text{O}$ 系とみなした場合、 $N_{\text{Fe}_t\text{O}} > 0.77$ ではわずかに正偏位であり、これより石灰飽和値までは石灰濃度の増加と共に負偏位が著しくなる。

(4) 均一融体内でつぎの関係が成立する。

$$\log \gamma_{\text{Fe}_t\text{O}} / (1 - N_{\text{Fe}_t\text{O}})^2 = 1.0 - 4.3 N_{\text{CaO}}$$

(5) Fe_tO 活量曲線はむしろ FETTERS & CHIPMAN の実験値に近く、TAYLOR & CHIPMAN のそれとはかなり異なっていた。

(6) 溶鉄と平衡している $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の実験範囲の溶液的挙動は、各イオンの無秩序な分布と陽イオン空格子点の存在を無視した簡単なモデルである程度説明できた。

文 献

- 1) H. LARSON and J. CHIPMAN: Trans. AIMME, 197 (1953), Sept., p. 1089
- 2) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. AIMME, 154 (1943), p. 228
- 3) D. C. HILTY and W. CRAFT: Trans. AIMME, 188 (1950), p. 414
- 4) H. B. BELL, A. B. MURAD and P. T. CARTER: Trans. AIMME, 194 (1952), Jul. p. 718
- 5) C. W. MCCOY & F. C. LANGENBERG: J. Metals, 15 (1964), May, p. 421
- 6) W. A. FISCHER and H. vom ENDE: Arch. Eisenhüttenw, 23 (1952), p. 21
- 7) H. L. BISHOP Jr. N. J. GRANT and J. CHIPMAN: Trans. AIMME, 212 (1958), Apr., p. 185
- 8) K. L. FETTERS and J. CHIPMAN: Trans. AIMME, 145 (1941), p. 95
- 9) J. F. ELLIOTT: Trans. AIMME, (1955), Mar., p. 485
- 10) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst., 173 (1953), Mar., p. 217
- 11) E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIMME, 221 (1961), p. 546
- 12) E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIMME, 221 (1961), p. 1090
- 13) H. K. HARDY: Acta Met. 1 (1953), p. 202
- 14) J. ELLIOTT, M. GLEISEN and V. RAMAKRISHNA "Thermochemistry for steelmaking" vol. 2 (1963), p. 464
Addison-Wesley Publishing Company, Inc.