

東北大学工学部

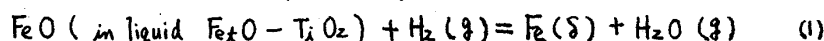
萬谷 志郎

○彦坂 明秀

I 緒言 本研究は、酸化鉄を含む溶融スラグの熱力学的性質に関する研究の一貫として、 $\text{FeO} - \text{TiO}_2$ 二元系スラグについて、各成分の活量、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 平衡、および Lumsden の正則溶液モデルの適合性などを再検討したものであり、同一系については、Smith と Bell⁽²⁾ の報告があるのみである。

II 実験方法 適宜に配合した $\text{FeO} - \text{TiO}_2$ 系スラグ約4gを純鉄坩堝中に装入し、Mo電気抵抗炉中にて1400℃に加熱溶解する。これに一定混合比の $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合ガスを流して約9時間保持する。十分平衡に達せしめた後に試料を急冷凝固する。急冷試料については Fe^{2+} 、全鉄、および TiO_2 量を分析してスラグ組成を求める。

III 実験結果および考察 固体鉄と平衡する溶融 $\text{FeO} - \text{TiO}_2$ 系スラグと $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合ガス間の平衡関係は次の(1)式で示される。



$$K = (P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}) / a_{\text{FeO}} \quad (2)$$

ここで溶融 FeO の活量 a_{FeO} は、固体鉄と平衡する純粋な溶融 FeO を1とする。一定温度において $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 比が決まれば(2)式からわかるように、スラグ中の溶融 FeO の活量 a_{FeO} およびスラグ組成は一定値を示す。図1において $N_{\text{TiO}_2} \rightarrow 0$ への延長における $\log (P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})$ の値は、固体鉄と純粋な溶融 FeO が平衡するときの $\log (P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})$ の値、すなわち(1)式の平衡定数の値である。その値はさきに萬谷-渡部⁽³⁾ が $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系より求めた値とよく一致し、1400℃で $K = 0.875$ である。この値を基準にして求めた a_{FeO} の値を図2に示す。 a_{FeO} の値は、 $N_{\text{TiO}_2} < 0.25$ までは理想溶液に近く、その後は負に偏倚する。さらに Gibbs-Duhem の式により求めた a_{TiO_2} の値を図示した。

本系は厳密には $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 三元系スラグであり、 FeO と Fe_2O_3 の間には次の平衡関係がある。



図3に $N_{\text{TiO}_2} \times \Gamma = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の関係を図示した。 Γ の値は N_{TiO_2} の添加により減少し、 Fe^{2+} が安定になる。すなわち TiO_2 が酸性酸化物として挙動していることがわかる。

さらに $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 三元系について、Lumsden の正則溶液モデルの適合性について検討したが、 $N_{\text{TiO}_2} = 0.25$ 以上では大略本モデルが適用でき相互作用エネルギーとして次の結果を得た。

$$\alpha_{13} (\text{Fe}^{2+} \sim \text{Ti}^{4+}) = -9000 \text{ cal}$$

$$\alpha_{23} (\text{Fe}^{3+} \sim \text{Ti}^{4+}) = 4000 \text{ cal}$$

文献 (1) 萬谷, 千葉 鉄と鋼 62 (1976) 8519

(2) I.C. Smith, H.B. Bell Inst. Met. (1970) p. 253

(3) 萬谷, 渡部 鉄と鋼 63 (1977) p. 1809

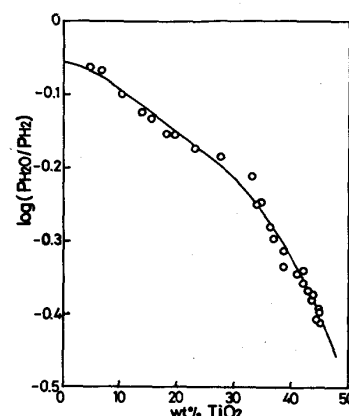


図1 ガス組成と平衡スラグ組成

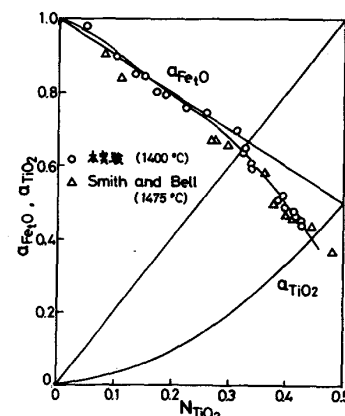


図2 FeO , TiO_2 の活量

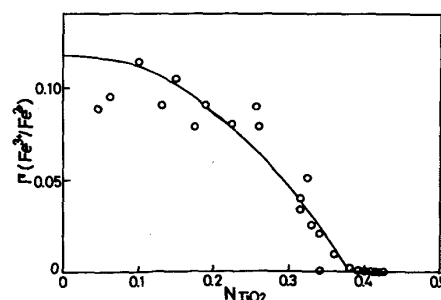


図3 $N_{\text{TiO}_2} \times \Gamma = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の関係