

論 文

UDC 669.15'74-198 : 669.15'782-198 : 669.046.582 : 541.128

炭素飽和Mn合金溶液と各種溶滓との間の平衡と活量の計算*

田 中 章 彦**

Equilibria between Mn Alloy Melts Saturated with C and Various Kinds of Molten Slags and Calculation of the Activities

Akihiko TANAKA

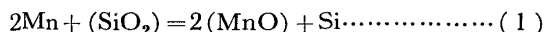
Synopsis:

In order to make clear the physical chemistry of the distribution reaction of Mn and Si between alloy melts and molten slags in the production furnace of high carbon ferromanganese and silicomanganese, the Mn-Si-C_{sat.} and Mn-Fe-Si-C_{sat.} alloy melts were equilibrated with MnO-SiO₂, CaO-MnO-SiO₂, CaO-MnO-Al₂O₃-SiO₂ and CaO-MnO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ slags. From these experimental results, following thermochemical values were calculated by using the activities obtained previously by the author and some investigators;

- (1) The activities of Si in Mn-Si-C_{sat.} melts at 1500 and 1550°C, and in Mn-Fe-Si-C_{sat.} melts at 1500°C.
- (2) The activities of SiO₂ in CaO-MnO-SiO₂ molten slags at 1500°C.
- (3) The values of $a_{\text{MnO}}/a_{\text{SiO}_2}$ in CaO-MnO-Al₂O₃-SiO₂ molten slags at 1500°C.
- (4) The values of $a_{\text{MnO}}/a_{\text{SiO}_2}$ in CaO-MnO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ molten slags equilibrated with Mn-Fe-Si-C_{sat.} alloy melts at 1600°C.

1. 緒 言

高炭素フェロマンガンの製造において、製品の品質、Mnの収率を最終的に決定するのは製鉄炉中における溶融合金と溶滓間の成分分配反応である。これには多くの反応が関与するが、最も重要なMnおよびSiの分配については次式によると思われる、従来の諸研究もこの式の平衡条件の検討にむけられてきた。



すなわち、ISCHBECK¹⁾、笹部²⁾などのフェロマンガンの製造の溶鉄炉、電気炉の作業データによる解析、田辺³⁾⁴⁾、HEYNERT⁵⁾による実験室的研究の成果が注目される。しかしながら、上述の諸研究は合金溶液中の諸成分の活量が不明であるため、濃度によりそれぞれの定義による見かけの平衡定数を計算し、これと溶滓の塩基度、温度との関係を検討したものである。TURKDOGAN⁶⁾は作業データと一部の実験データを利用し独自の手法により、溶滓中のSiO₂の活量を得ている。なお(1)の化学反応は製鉄炉中でも重要であり、これに関するものとして、OELSEN⁷⁾⁸⁾、KOOTZ⁹⁾¹⁰⁾、STUKEL¹¹⁾、

SCHENCK^{12)~16)} および PHILBROOK¹⁷⁾ による成果が見られる。

以上のように溶融合金-溶滓間のMnならびにSiの分配に関する報告は少なくない。しかしながら、いずれもマンガ系合金鉄の製鉄反応の検討に十分に役立つものとは思われない。その大きな原因はMnを主成分とする合金溶液のMnおよびSiの活量、さらには多元系スラグのSiO₂およびMnOの活量がほとんど未知であることにあるように思われる。少量成分を除外すると高炭素マンガ系合金鉄はMn-Fe-Si-C_{sat.}系、これに平衡する溶滓はCaO-MnO-Al₂O₃-MgO-SiO₂系とみなすことができる。筆者はさきに流動法により1400°CにおいてMn-Si-C_{sat.}系ならびにMn-Fe-Si-C_{sat.}系合金溶液のMnの蒸気圧を実測し、この結果よりMnの活量 a_{Mn} を求めて報告した^{18)~20)}。本研究はこの結果ならびに従来の溶滓の諸成分の活量に関する諸報告の結果を利用して、あらたに行つた高炭素マンガ系合金鉄と溶滓との間のMnおよびSiの分配についての実験結果を検討し、両相の諸成分の未知の活量を求めたものである。

* 昭和54年11月19日受付 (Received Nov. 19, 1979)

** 室蘭工業大学 工博 (Muroran Institute of Technology, 27 Mizumoto-cho Muroran 050)

Table 1. Chemical composition of materials used for preparation of samples(%).

	Mn	C	Si	P	S	Fe
Electrolytic manganese	99.96	0.007	0.007	0.001	0.019	0.001
Electrolytic iron	0.005	0.005	0.005	0.003	0.003	99.9
Metallic silicon	—	0.10	98.00	0.05	0.05	0.70
	Fixed carbon	Moisture	Ash	Volatile matter		
Graphite powder	99.13	0.25	0.19	0.43		

2. 実験方法

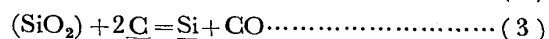
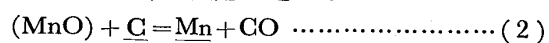
本実験ではあらかじめ純金属ならびに高純化学薬品より溶製した母合金ならびに母鋳滓を目的組成になるように配合し、後述の装置中で所定温度にて所定時間溶融保持して平衡に達せしめ、急冷後の合金鉄ならびに鋳滓を分析した。実験は数年にわたって行われ、その間に装置、方法にいくぶんの改良が加えられ、実験精度が向上したが、結果には大きな差が生じないと思われるので、以下最終的に使用した装置方法について詳述する。

母合金の溶製には電解マンガ、電解鉄、金属けい素ならびに電極黒鉛棒の切削粉を使用した。それぞれの化学組成を Table 1 に示す。これらの原料を適宜配合し、黒鉛るつぼ中で Ar ガスを表面に吹きこみながら、高周波電気炉中で溶解し、溶融物を鉄板上に流し、固化後細粒状に粉碎し、数種の Mn-C_{sat.}, Mn-Fe-C_{sat.}, Mn-Si-C_{sat.} 系の母合金を調製した。ただし Mn-C_{sat.} 合金は保存中に変質粉化しやすいので、のちには電解 Mn を所要量の炭素とともに直接配合した場合もある。

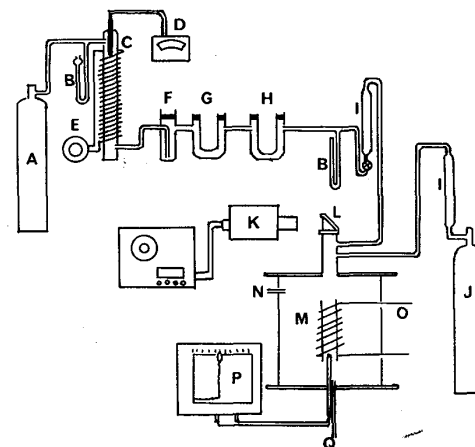
母鋳滓は試薬特級無水けい酸、酸化アルミニウム、蓚酸マンガ、炭酸カルシウム、けい酸カルシウム、けい酸アルミニウム、けい酸マグネシウムなどを加熱分解および脱水し、配合後圧縮成形して得たタブレットを母合金同様な方法で溶融して作製した。MnO の高い母鋳滓は溶製時に黒鉛により一部還元されるので、蓚酸マンガを加熱安定化して作製した Mn₂O₃, Mn₃O₄ を直接添加した。

以上により得られた母合金、母鋳滓はそれぞれ化学分析を行い、目的の組成にそれぞれの組成に配合し平衡実験に供した。

本実験においては前述の(1)式の反応のほかにつぎに示す(2)および(3)の反応も起こる。



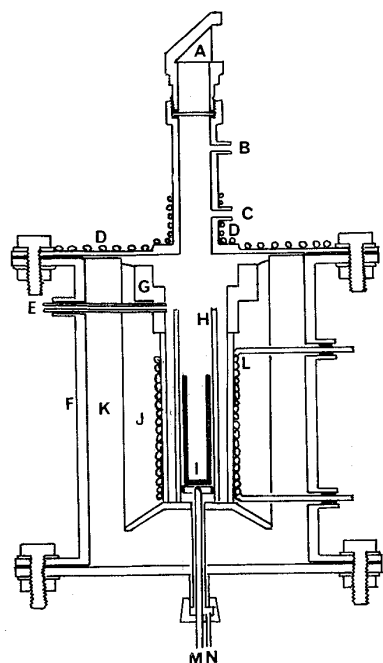
これらの反応は CO 発生反応であるので、雰囲気中の CO の分圧が低いと溶滓中の MnO および SiO₂ の還元がほとんど無限に進行し、これらが消失するまで(1)



A : CO gas tank, B : Pressure gauge, C : Activated Cu tower, D : Pyrometer, E : Slidax, F : Alkali tower, G : Silica gel tube, H : P₂O₅ tube, I : Flowmeter, J : Ar gas tank. K : Two-color eye pyrometer, L : Prism, M : Furnace, N : Ar gas outlet, O : High freq. terminal, P : Temp. recorder, Q : CO gas outlet.

Fig. 1. Experimental apparatus.

式も平衡に到達しない。したがって本実験ではすべて純 CO 雰囲気中で行った。使用した装置の系統図を Fig. 1 に示す。市販の CO ガスを各吸収剤中を通過させて、O₂, CO₂ および水分を除去し炉中に入力した。しかし定温保持期間は Mn の蒸発量を最小にし、これによる平衡の移動を抑える目的で CO の送入を常時停止し、排気弁のみを開放し、炉内圧を大気圧に保持した。ほかに Ar ガスの流通径路を設けたが、これは CO ガスの室内放散を妨ぐために実験前後の雰囲気置換を目的とするものである。炉は Fig. 2 に示すように高周波コイルを内蔵した密閉型のものである。使用した高周波発生装置は 8 kW の出力をもち、周波数は 100 kHz である。炉内の耐火物は Mn 蒸気による溶食に耐えるようにすべて高純度質アルミナ製のものをを用いた。炉蓋中央部に設けたプリズムによる炉内観察、測温上の障害を除くため CO ガスは下向方向に流した。測温は炉底より黒鉛るつぼの底面はほぼ接するように挿入した Pt40Rh-Pt20Rh 熱電対、ならびに炉頂のプリズムを通して 2 色光差式高温温度計によつて常時測温記録した。これらは随時合金溶液と溶滓との界面に挿入する熱電対による測定温度と比較



A : Prism B : CO gas inlet C : Ar gas inlet D : Cooling pipe E : Ar gas outlet F : Furnace shell G : High alumina tube H : Fused alumina tube I : Graphite crucible J : Alumina sand L : Insulating brick L : Induction coil M : Thermo couple N : CO gas outlet

Fig. 2. Cross section of the heating furnace.

補正した。使用するつぼは高純度電極より切削したもので内径 25 mm ϕ ，高さ約 100 mm である。溶解した合金，および鋳滓の量はそれぞれ 30 g, 15 g で溶解後の容積はほぼ等量になる。

溶滓と合金溶液との間に起こる前述の 3 反応のうち，(1) および (2) 式の反応にくらべて (3) の反応はきわめて遅い。したがって (3) の反応の進行にただちに追従して (1) および (2) の反応が進行し平衡するものとみなされてきた。本研究では実験にさきだち数回の組成のことなる合金と鋳滓の組み合わせにより，溶解定温保持間の時間の経過にともなう両相の組成変化を検討した結果，平衡組成より比較的にはなれた合金鋳滓より出発した実験においては 60 min 経過後はほぼ (1) 式が平衡しながら (3) 式の進行に伴って両相の組成が変動しつつあることを示し，120 min 経過後もなお (3) 式が，完全に平衡に達したといえない状態にあつた。これに対して平衡に近い組成の両相の組み合わせから出発した場合は 90 min 以内に (3) 式の反応もほぼ平衡に達し，その後の両相の組成変動はほとんど見られなかつた。この予備実験の結果から，本研究のすべての実験は過去のデータを参照して平衡にきわめて近い組成の両相の組み合わせから出発し，120 min 定温に保持したので上記 3 式ともに平衡に達していたものと思われる。

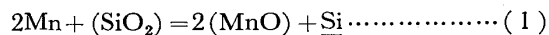
120 min 経過後，電源を切りコイル内および炉蓋面の循環水量ならびに CO 流量を高め，るつぽのまま試料を急冷した。数 s 内にスラグ相が固化し，融点の低い組成の合金も 1 min 程度で凝固したと思われるのでこの間の両相間の Mn, Si の移行は無視できると思われる。凝固冷却後るつぽを破碎し合金と鋳滓を注意深く分離した。合金試料はるつぽより炭素の機械的混入のおそれのある部分を削り落とし，細かく破碎しその全量を縮分し分析試料とした。したがって冷却時の偏析による分析偏差はないものと思われる。鋳滓試料はとくに粘性の高い場合各成分の拡散が不十分であることも考えられ，また表面には析出炭素も見られたので，合金，鋳滓接触面に近接した部分から試料を採取した。

分析はすべて JIS の湿式容量法 (KMnO₄ 滴定, K₂Cr₂O₇ 滴定, EDTA 滴定) ならびに鉄鋼中炭素分析法に準じて行つた。合金の分析は Fe, Si, C を行い Mn を残分としたが，時折 Mn も行い確認した。鋳滓は全成分分析した。全成分の総計は 98~102% 以内であつた。

3. 実験結果と活量計算

3.1 Mn-Si-C_{sat.} 系合金溶液と MnO-SiO₂ 系溶滓との平衡組成と活量計算

前述のように，Mn を主成分とする炭素飽和合金溶液と溶滓との間の Mn および Si の平衡分配は (1) で示される反応により，従来の諸報告では検討されている。



KUBASCHEWSKI²¹⁾ の著書の付表により，この反応の自由エネルギー変化 ΔG° を計算すると (4) 式に示す値になる。

$$\Delta G^\circ = 31\,400 - 5.06T \text{ (cal)} \dots\dots\dots (4)$$

これより (1) 式の反応の平衡定数 K は次式になる。

$$\log K = -6\,863/T + 1.11 \dots\dots\dots (5)$$

(1) 式の平衡定数はまた (5) 式であらわされる。

$$K = \frac{a_{\text{MnO}}^2 a_{\text{Si}}}{a_{\text{SiO}_2} a_{\text{Mn}}^2} \dots\dots\dots (6)$$

(5) および (6) 式より (7) 式の関係が得られる。

$$\log \frac{a_{\text{Si}}}{a_{\text{Mn}}^2} = -\frac{6\,863}{T} + 1.11 - \log \frac{a_{\text{MnO}}^2}{a_{\text{SiO}_2}} \dots\dots\dots (7)$$

したがって a_{MnO} および a_{SiO_2} が既知ならば $a_{\text{Si}}/a_{\text{Mn}}^2$ の値を知ることができる。なお本論文で用いる a_X は図表を含めてすべて純 X を標準状態とした RAULT 基準の活量である。

MnO-SiO₂ 系の各成分の活量については RAY²²⁾, ABRAHAM ら²³⁾, MEHTA ら²⁴⁾, SCHENCK ら¹⁶⁾ ならびに GASKELL²⁵⁾ の報告がある。これらの結果を比較すると

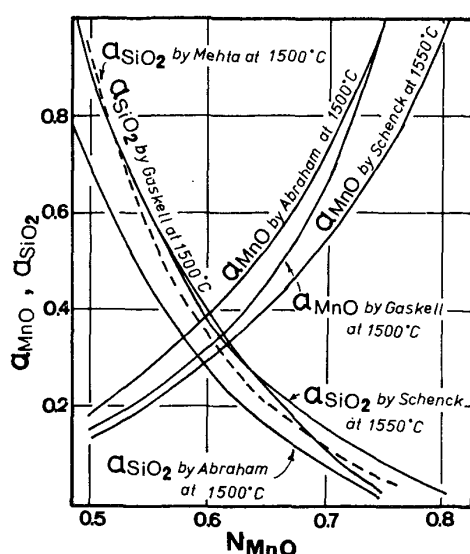


Fig. 3. Activities of MnO and SiO₂ in MnO-SiO₂ melts obtained by various investigators.

Table 2. Compositions of Mn-Si-C_{sat.} alloy melts and MnO-SiO₂ slags in equilibrium at 1500°C and 1550°C.

Temp. (°C)	Heat No.	N _{Mn}	N _{Si}	N _C	N _{SiO₂}	N _{MnO}
1500	1	0.713	0.023	0.264	0.364	0.636
	2	0.729	0.033	0.238	0.392	0.603
	3	0.716	0.039	0.245	0.401	0.599
	4	0.716	0.051	0.233	0.409	0.591
	5	0.718	0.056	0.226	0.420	0.580
	6	0.710	0.078	0.212	0.427	0.573
1550	1	0.712	0.025	0.263	0.370	0.630
	2	0.708	0.041	0.251	0.391	0.609
	3	0.709	0.059	0.232	0.418	0.582
	4	0.719	0.047	0.234	0.401	0.599
	5	0.707	0.059	0.234	0.415	0.585
	6	0.711	0.081	0.208	0.432	0.568

Fig. 3 になる。

本研究で得られた多数の平衡組成のうち、これらの活量値を適用できるのは Table 2 に示す 1500 ならびに 1550°C の実験結果である。1500°C については ABRAHAM らおよび GASKELL は a_{MnO} および a_{SiO_2} の双方の値を得ている。1550°C では SCHENCK らの値が適用できる。したがってこれらの値を用いて (5) 式により $a_{\text{Si}}/a_{\text{Mn}}^2$ の値を計算すると Fig. 4 が得られた。Fig. 3 では各研究の値に大きな差が見られなかったが、Fig. 4 では同じ温度の ABRAHAM らと GASKELL による結果では無視できない差が生じた。なお、最近 RANKIN²⁶⁾はこの系の鉄滓に対する SiO₂ 溶解度を修正し、 a_{MnO} および a_{SiO_2} 値を計算し、いじりくく改変している。これについてはさらに詳細な検討を要するので、本論文では

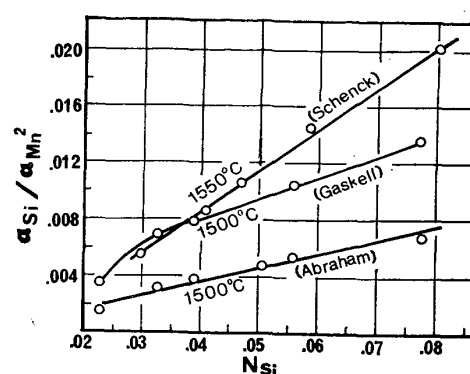


Fig. 4. The value of $a_{\text{Si}}/a_{\text{Mn}}^2$ calculated by using the activities of the slag components quoted from literatures.

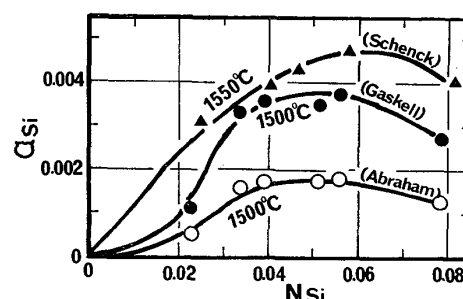


Fig. 5. The activities of Si in Mn-Si-C_{sat.} melts at 1500 and 1550°C obtained by using the activities of slag components quoted from literatures.

除外することにした。

Mn-Si-C_{sat.} 系溶液の a_{Mn} について筆者は 1400°C における実測結果をすでに報告した¹⁸⁾²⁰⁾。本研究の平衡実験温度と 100~150°C の差があるが、他に利用できるデータが得られないので、この温度差による a_{Mn} の変化は無視できるものと仮定して本実験結果に適用すると Fig. 5 に示す a_{Si} の値を得ることができた。当然ながら、この図においても溶滓の a_{MnO} および a_{SiO_2} 値に ABRAHAM の値を用いた場合と GASKELL の値を用いた場合では、同じ 1500°C においていちじるしい差がある。GASKELL の活量値は ABRAHAM らの値を吟味修正したものであるので、本研究では以後 GASKELL の値を採用して計算する。

3.2 Mn-Fe-Si-C_{sat.} 系合金溶液と MnO-SiO₂ 系溶滓との平衡組成と活量計算

Mn-Si-C_{sat.} 系溶液に Fe が添加されても、Fe はほとんど酸化されることがなく、溶滓中の FeO は無視できる。したがって、前節とまったく同じ方法により、この 4 元系合金溶液の $a_{\text{Si}}/a_{\text{Mn}}^2$ 値を計算することができる。Table 2 はこの系の溶融合金-溶滓間の平衡組成を示す。この値より GASKELL の得た MnO-SiO₂ の系溶

Table 3. Compositions of Mn-Fe-Si-C_{sat.} alloy melts and MnO-SiO₂ slags in equilibrium at 1500 and 1550°C.

Temp. (°C)	Heat No.	N _{Mn}	N _{Fe}	N _C	N _{Si}	N _{MnO}	N _{SiO₂}
1500	1	0.702	0.012	0.260	0.026	0.621	0.379
	2	0.685	0.029	0.255	0.031	0.617	0.383
	3	0.670	0.045	0.252	0.033	0.608	0.392
	4	0.674	0.035	0.255	0.036	0.611	0.389
	5	0.640	0.075	0.245	0.039	0.608	0.392
	6	0.609	0.015	0.239	0.042	0.605	0.395
	7	0.609	0.107	0.246	0.038	0.606	0.394
	8	0.580	0.139	0.238	0.043	0.595	0.405
	9	0.544	0.179	0.232	0.045	0.590	0.410
	10	0.510	0.217	0.228	0.045	0.578	0.413
1550	1	0.675	0.037	0.241	0.047	0.605	0.395
	2	0.630	0.081	0.230	0.059	0.596	0.404
	3	0.568	0.141	0.220	0.072	0.593	0.407

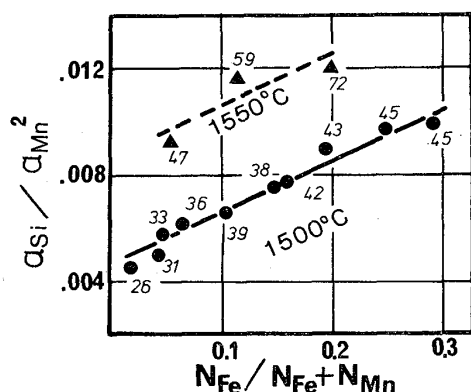


Fig. 6. Effect of Fe content on the value of $a_{\text{Si}}/a_{\text{Mn}}^2$ in Mn-Fe-Si-C_{sat.} melts at 1500 and 1550°C. Numbers close to each point give the values of N_{Si} . ($\times 10^{-3}$)

滓の各成分の活量値を用いることにより(7)式にしたがつて $a_{\text{Si}}/a_{\text{Mn}}^2$ 値が得られる。この値を $N_{\text{Fe}}/(N_{\text{Fe}} + N_{\text{Mn}})$ に対してプロットすると Fig. 6 になる。図より 1500°Cにおける各点はほぼ一直線上にあると認められ、(8)式であらわすことができる。

$$a_{\text{Si}}/a_{\text{Mn}}^2 = 0.019 \{N_{\text{Fe}}/(N_{\text{Fe}} + N_{\text{Mn}})\} + 0.0047 \quad (8)$$

1550°Cではわずか3点しか求めなかつた。1550°Cでは MnO-SiO₂ 系溶液の a_{MnO} および a_{SiO_2} の値は SCHENCK によつて得られているが、SCHENCK の値は計算結果に異常値を与えるので、GASKELL の 1500°C の値をそのまま使用し、その結果を参考までに示した。

この結果より前述の筆者の得た 1400°Cにおける a_{Mn} 値を仮に用いると、この Mn-Fe-Si-C_{sat.} 系合金溶液における a_{Si} を得ることができる。この結果について後述の Fig. 12 に合わせて示す。

3.3 Mn-Si-C_{sat.} 系合金溶液と CaO-MnO-SiO₂ 系溶滓との平衡組成と活量計算

CaO-MnO-SiO₂ 系溶滓の a_{MnO} については ABRAHAM ら²⁷⁾がすでに知られていた MnO-SiO₂ 系、CaO-SiO₂ 系の活量値を基礎として計算し、実測値と比較することにより 1500 ならびに 1600°C における MnO の等活量曲線を得ている。MEHTA ら²⁸⁾も同じ測定を行い、両者の結果はほぼ一致した。しかしながら、これらの研究によつて確かめられた組成範囲は本研究で必要とする低 MnO 域におよんでいない。他に該当する報告も見られないので、ABRAHAM らの結果より計算して外挿することによつて得られた Fig. 7 を本実験結果に適用することとした。

本研究によるこの系の合金溶液と溶滓との平衡組成を Table 4 に示す。この結果を Fig. 4 の GASKELL ならびに SCHENCK の活量値から得られた Mn-Si-C_{sat.} 溶液の $a_{\text{Si}}/a_{\text{Mn}}^2$ 値および Fig. 7 の a_{MnO} 値を (7) 式に代入することにより a_{SiO_2} 値を得ることができる。Fig.

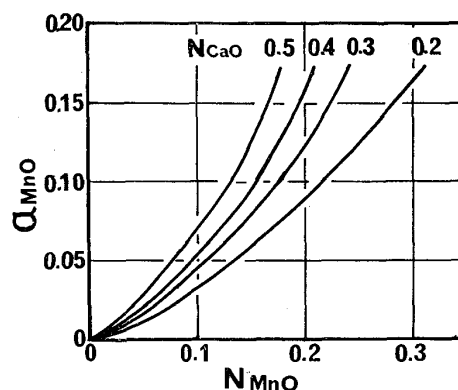


Fig. 7. Activities of MnO in CaO-MnO-SiO₂ melts at 1500°C extrapolated from the results obtained by Abraham, et al²³⁾.

Table 4. Compositions of Mn-Si-C_{sat.} alloy melts and CaO-MnO-SiO₂ slags in equilibrium at 1500 and 1550°C.

Temp. (°C)	Heat No.	N _{Mn}	N _{Si}	N _C	N _{MnO}	N _{CaO}	N _{SiO₂}
1500	1	0.684	0.125	0.191	0.110	0.347	0.543
	2	0.701	0.107	0.192	0.109	0.348	0.543
	3	0.730	0.068	0.202	0.112	0.366	0.523
	4	0.724	0.076	0.200	0.099	0.376	0.505
	5	0.841	0.054	0.105	0.082	0.412	0.506
1550	1	0.741	0.140	0.119	0.121	0.315	0.565
	2	0.722	0.166	0.123	0.105	0.330	0.566
	3	0.684	0.098	0.208	0.112	0.347	0.542
	4	0.690	0.140	0.170	0.068	0.408	0.524
	5	0.697	0.086	0.217	0.064	0.439	0.497
	6	0.744	0.064	0.192	0.066	0.444	0.490

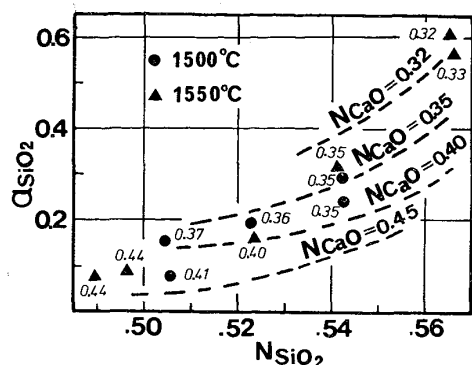


Fig. 8. Activities of SiO_2 in CaO-MnO-SiO_2 melts at 1500 and 1550°C. Numbers close to the each point indicate N_{CaO} .

Table 5. Composition of Mn-Fe-Si- C_{sat} alloy melts and CaO-MnO-SiO_2 slags in equilibrium at 1500°C.

Heat No.	N_{Mn}	N_{Fe}	N_{Si}	N_{C}	N_{MnO}	N_{CaO}	N_{SiO_2}
1	0.548	0.144	0.158	0.149	0.118	0.406	0.475
2	0.544	0.146	0.171	0.139	0.067	0.444	0.486
3	0.538	0.126	0.210	0.126	0.053	0.477	0.468
4	0.562	0.146	0.148	0.144	0.122	0.395	0.477
5	0.555	0.146	0.159	0.140	0.118	0.410	0.469
6	0.544	0.150	0.164	0.141	0.107	0.412	0.479
7	0.559	0.151	0.115	0.175	0.079	0.482	0.435
8	0.548	0.150	0.119	0.183	0.074	0.492	0.431
9	0.550	0.148	0.121	0.181	0.060	0.514	0.421
10	0.614	0.072	0.118	0.194	0.066	0.508	0.426
11	0.620	0.073	0.058	0.249	0.125	0.445	0.430
12	0.615	0.072	0.056	0.257	0.138	0.428	0.434
13	0.515	0.183	0.015	0.287	0.126	0.485	0.389
14	0.679	0.005	0.059	0.257	0.099	0.477	0.424
15	0.665	0.009	0.119	0.207	0.131	0.403	0.466
16	0.524	0.183	0.041	0.252	0.113	0.467	0.420
17	0.523	0.180	0.063	0.234	0.080	0.491	0.429
18	0.513	0.179	0.063	0.245	0.095	0.472	0.433
19	0.588	0.069	0.131	0.202	0.051	0.534	0.415
20	0.501	0.163	0.209	0.127	0.072	0.418	0.510
21	0.559	0.135	0.147	0.159	0.111	0.399	0.490
22	0.506	0.167	0.218	0.109	0.073	0.431	0.496
23	0.663	0.005	0.150	0.182	0.088	0.459	0.458

8はこの結果を示す。1500°Cと1550°Cとでは a_{SiO_2} 値に大きな差がなく、同じ SiO_2 含量では CaO 含量の増加とともに a_{SiO_2} が低下する傾向が認められた。

3.4 Mn-Fe-Si- C_{sat} 系合金溶液と CaO-MnO-SiO_2 系溶滓との平衡組成と活量計算

Mn-Fe-Si- C_{sat} 系合金溶液と CaO-MnO-SiO_2 系溶滓との平衡組成を1500°Cにおいて実験により求めた結果をTable 5に示す。この系の合金溶液の組成と活量との間にはさきに(8)式の関係が得られた。この関係は $N_{\text{Si}} < 0.045$ の低Si濃度域で得られたものであるが、この域内では N_{Si} の多少にかかわらず成立したので、これを本実験の結果にも適用できるものと仮定し

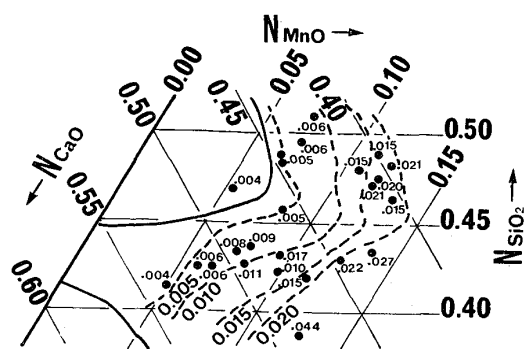


Fig. 9. Iso-activity lines of SiO_2 in CaO-MnO-SiO_2 melts at 1550°C.

(8)式より $a_{\text{MnO}}^2/a_{\text{SiO}_2}$ 値を計算した。さらにこの系の溶滓の a_{MnO} 値としてFig. 7の値を用いると a_{SiO_2} の値を得る。Fig. 9はこのようにして得られた CaO-MnO-SiO_2 系溶滓の SiO_2 の等活量曲線である。図において $N_{\text{CaO}} = N_{\text{SiO}_2} = 0.5$ の点を中心として描いた実線でかこまれた区域は CaSiO_3 の固相の析出域であり、 CaO と SiO_2 との分子間引力が強く、 a_{SiO_2} 値がこの付近ではほとんど0になり、これから離れるにしたがつて a_{SiO_2} 値は高くなる。なお、前述のFig. 8は本図の酸性側にはほぼ接続するものであるが、数値的に相当高い。この区域は SiO_2 の析出域に近く a_{SiO_2} が急速に上昇することが当然考えられるが、Fig. 8はGASKELLによる MnO-SiO_2 系溶滓の a_{MnO} 、Fig. 9はABRAHAMの CaO-MnO-SiO_2 系溶滓の a_{MnO} より外挿した値をそれぞれの計算に用いたことにもよると思われる。

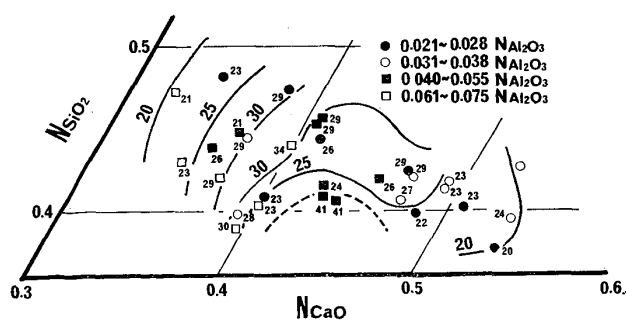
この計算の過程において得られた $a_{\text{Si}}/a_{\text{Mn}}^2$ 値と筆者の測定によるMn-Fe-Si- C_{sat} 系合金溶液の a_{Mn} 値を用いて、この系の合金溶液の a_{Si} の値が計算できる。この結果については次節以後の結果と合わせてFig. 12に示す。

3.5 Mn-Fe-Si- C_{sat} 系合金溶液と $\text{CaO-MnO-Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 系溶滓との平衡組成と活量の計算

Mn-Fe-Si- C_{sat} 系合金溶液と $\text{CaO-MnO-Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 系溶滓との1500°Cにおける平衡組成をTable 6に示す。表においてA, B, CおよびDの各群は溶滓中の Al_2O_3 含量によつて分別したものである。合金溶液の組成が前節とまったく同じであるので、同じ計算法により $a_{\text{MnO}}^2/a_{\text{SiO}_2}$ 値を得ることができる。得られた $a_{\text{MnO}}^2/a_{\text{SiO}_2}$ 値は、本実験を行つた Al_2O_3 濃度域内では、 Al_2O_3 の影響をほとんどうけることがなく、Fig. 10に示されるような組成にともなう変化を示す。すなわち $a_{\text{MnO}}^2/a_{\text{SiO}_2}$ 値は N_{CaO} に大きく支配され、 $N_{\text{CaO}} = 0.38$ までは CaO の含量の増加とともに高くなり、これ以上では

Table 6. Composition of Mn-Fe-Si-C_{sat.} alloy melts and CaO-MnO-Al₂O₃-SiO₂ slags in equilibrium at 1500°C.

Heat No.	N_{Mn}	N_{Fe}	N_{Si}	N_C	N_{CaO}	N_{SiO_2}	N_{MnO}	$N_{Al_2O_3}$
A 1	0.542	0.138	0.151	0.167	0.345	0.482	0.152	0.021
2	0.594	0.068	0.172	0.166	0.382	0.473	0.122	0.023
3	0.633	0.071	0.053	0.243	0.470	0.412	0.085	0.023
4	0.547	0.157	0.029	0.267	0.484	0.399	0.095	0.022
5	0.565	0.135	0.041	0.259	0.507	0.401	0.069	0.023
6	0.623	0.072	0.045	0.260	0.372	0.442	0.162	0.024
7	0.548	0.149	0.031	0.272	0.399	0.406	0.167	0.028
8	0.523	0.189	0.038	0.250	0.536	0.376	0.060	0.028
B 1	0.629	0.076	0.058	0.237	0.472	0.420	0.075	0.033
2	0.544	0.137	0.144	0.175	0.491	0.416	0.055	0.038
3	0.636	0.076	0.059	0.229	0.472	0.420	0.076	0.032
4	0.517	0.179	0.139	0.165	0.413	0.444	0.105	0.038
5	0.612	0.094	0.086	0.208	0.536	0.394	0.033	0.037
6	0.478	0.296	0.141	0.085	0.523	0.425	0.021	0.031
7	0.543	0.137	0.145	0.175	0.491	0.416	0.055	0.038
C 1	0.540	0.171	0.123	0.166	0.373	0.444	0.143	0.040
2	0.575	0.132	0.069	0.224	0.429	0.419	0.109	0.043
3	0.602	0.101	0.107	0.190	0.358	0.438	0.163	0.041
4	0.702	0.000	0.064	0.235	0.440	0.404	0.116	0.040
5	0.565	0.099	0.158	0.178	0.456	0.418	0.083	0.043
6	0.600	0.072	0.124	0.204	0.406	0.455	0.085	0.054
7	0.603	0.071	0.125	0.201	0.406	0.455	0.084	0.055
8	0.690	0.000	0.058	0.252	0.431	0.408	0.107	0.054
9	0.600	0.091	0.066	0.243	0.473	0.404	0.068	0.055
D 1	0.566	0.135	0.066	0.233	0.400	0.403	0.130	0.067
2	0.482	0.159	0.193	0.166	0.323	0.472	0.139	0.066
3	0.521	0.154	0.102	0.223	0.348	0.429	0.162	0.061
4	0.655	0.065	0.135	0.145	0.397	0.388	0.151	0.064
5	0.647	0.037	0.129	0.187	0.402	0.431	0.098	0.069
6	0.629	0.078	0.067	0.226	0.382	0.398	0.145	0.075

Fig. 10. Values of a_{MnO^2}/a_{SiO_2} in CaO-MnO-Al₂O₃-SiO₂ melts at 1500°C ($\times 10^{-2}$).

低下の傾向を示す。図の下方に破線で図んだ異常な高値を示す2点がある。これは固相析出によるものと推定される。

ABRAHAM ら²³⁾はこの系の溶滓の MnO の活量係数を求め報告しているが、これは 1650°C, $N_{MnO}=0.07$ の条件に限られたもので、本実験結果には適用できない。したがって、この結果から a_{SiO_2} を得ることはできないが、Fig. 10 はこの系の溶滓の組成から、これと平衡する合金溶液の組成を推定する上に実用的な価値があ

るものと思われる。

つぎに前述と同じ方法により、この合金溶液の a_{Si} を計算した。この結果は次節の Fig. 12 に合わせて示す。

3.6 Mn-Fe-Si-C_{sat.} 系合金溶液と CaO-MnO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ 系溶滓との平衡組成と活量計算

前節の溶滓系にさらに MgO を添加し、実際操業の溶滓に近い組成の CaO-MnO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ の 5 元系溶滓と Mn-Fe-Si-C_{sat.} 系合金溶液とを 1500 ならびに 1600°C で平衡させた。この場合の両相の平衡組成を Table 7 に示す。これより前節と同様な方法により a_{MnO^2}/a_{SiO_2} 値を得た。しかし、この 5 元系溶滓の a_{MnO} については適用できる報告がなく a_{SiO_2} を単独に知ることができない。また、得られた a_{MnO^2}/a_{SiO_2} 値を 5 元系溶滓の各成分を示す座標上に表現することも困難である。したがって Fig. 11 にこれと平衡する合金溶液の組成座標上に a_{MnO^2}/a_{SiO_2} 値をプロットした。溶滓に MgO が添加されると融点が上昇し 1500°C の場合は非正則溶液としての挙動をいちじるしく示すためか、組成による a_{MnO^2}/a_{SiO_2} 値の変動が急激であり、かつまた測

Table 7. Compositions of Mn-Fe-Si-C_{sat.} alloy melts and CaO-MnO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ slags in equilibrium at 1500 and 1600°C.

Temp. (°C)	Heat No.	N_{Mn}	N_{Fe}	N_{Si}	N_{C}	N_{MnO}	N_{CaO}	N_{SiO_2}	$N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	N_{MgO}
1500	1	0.55	0.18	0.23	0.04	0.11	0.27	0.56	0.01	0.06
	2	0.59	0.19	0.10	0.13	0.23	0.17	0.43	0.01	0.16
	3	0.54	0.15	0.02	0.29	0.13	0.27	0.35	0.10	0.16
	4	0.50	0.22	0.05	0.27	0.12	0.25	0.36	0.06	0.21
	5	0.50	0.19	0.04	0.28	0.09	0.28	0.33	0.09	0.22
	6	0.61	0.16	0.04	0.20	0.06	0.45	0.32	0.09	0.08
	7	0.55	0.17	0.21	0.07	0.01	0.47	0.35	0.05	0.12
	8	0.55	0.21	0.05	0.18	0.01	0.35	0.34	0.07	0.23
	9	0.60	0.17	0.02	0.21	0.11	0.35	0.30	0.07	0.16
	10	0.54	0.17	0.02	0.28	0.03	0.47	0.33	0.06	0.11
	11	0.55	0.23	0.03	0.20	0.03	0.44	0.32	0.06	0.15
	12	0.56	0.20	0.04	0.20	0.02	0.46	0.32	0.06	0.14
	13	0.54	0.17	0.11	0.18	0.03	0.54	0.28	0.06	0.09
	14	0.61	0.17	0.16	0.07	0.12	0.17	0.58	0.02	0.11
	15	0.57	0.17	0.17	0.09	0.03	0.26	0.49	0.03	0.19
	16	0.58	0.13	0.19	0.09	0.05	0.17	0.56	0.05	0.17
	17	0.59	0.16	0.11	0.14	0.08	0.19	0.40	0.07	0.25
	18	0.59	0.14	0.13	0.14	0.05	0.16	0.46	0.03	0.29
	19	0.58	0.15	0.10	0.17	0.07	0.25	0.50	0.06	0.13
1600	1	0.51	0.18	0.10	0.22	0.05	0.34	0.43	0.06	0.13
	2	0.51	0.20	0.09	0.21	0.15	0.21	0.45	0.11	0.08
	3	0.58	0.11	0.04	0.27	0.11	0.32	0.36	0.08	0.13
	4	0.67	0.15	0.02	0.16	0.04	0.38	0.35	0.08	0.15
	5	0.58	0.11	0.02	0.29	0.03	0.44	0.33	0.07	0.13
	6	0.56	0.14	0.01	0.28	0.03	0.50	0.31	0.04	0.13
	7	0.53	0.15	0.14	0.18	0.05	0.46	0.40	0.03	0.07
	8	0.50	0.20	0.08	0.22	0.04	0.47	0.39	0.03	0.06
	9	0.62	0.09	0.04	0.25	0.05	0.45	0.37	0.03	0.10
	10	0.62	0.07	0.03	0.28	0.03	0.48	0.35	0.05	0.10
	11	0.54	0.16	0.09	0.21	0.06	0.49	0.32	0.08	0.05
	12	0.61	0.08	0.05	0.26	0.01	0.57	0.31	0.06	0.05
	13	0.61	0.09	0.05	0.25	0.02	0.59	0.29	0.05	0.05
	14	0.63	0.08	0.09	0.21	0.07	0.43	0.40	0.02	0.08
	15	0.58	0.10	0.15	0.17	0.06	0.47	0.39	0.03	0.06
	16	0.53	0.16	0.14	0.17	0.05	0.49	0.34	0.07	0.05
	17	0.61	0.09	0.12	0.18	0.02	0.57	0.31	0.04	0.05
	18	0.50	0.21	0.05	0.23	0.05	0.44	0.40	0.04	0.07
	19	0.47	0.21	0.18	0.15	0.04	0.39	0.44	0.03	0.11
	20	0.55	0.13	0.18	0.14	0.01	0.49	0.36	0.08	0.06
	21	0.55	0.13	0.17	0.15	0.06	0.42	0.39	0.07	0.07
	22	0.56	0.14	0.16	0.14	0.07	0.36	0.41	0.05	0.11
	23	0.56	0.12	0.17	0.15	0.02	0.56	0.33	0.04	0.06
	24	0.56	0.14	0.16	0.14	0.04	0.53	0.33	0.04	0.06
	25	0.57	0.09	0.20	0.14	0.05	0.38	0.41	0.02	0.13

定点が局部的にかたよつたため得られた値を参考として示すにとどめた。1600°C の場合は目的とした全濃度域にはば分布したデータが得られたので図示したような概略の等高線を描くことができた。

つぎに上記計算の過程において得られた $a_{\text{Si}}/a_{\text{Mn}}$ に筆者の蒸気圧の測定により得られた a_{Mn} を代入すると Mn-Fe-Si-C_{sat.} 系の溶液における a_{Si} の値を知ることができる。さらに MnO-SiO₂ 系, CaO-MnO-SiO₂ 系ならびに CaO-MnO-Al₂O₃-SiO₂ 系溶滓との平衡組成

からもこの合金溶液の a_{Si} を計算した。これら4者を合わせて 1500°C における a_{Si} の値を Mn-Fe-Si-C_{sat.} 系合金組成図上に示し, Si の等活量曲線を描くと Fig. 12 になる。この図は炭素飽和系であり, N_{Si} が高くなると N_{C} は低下する。すなわち図の上方ほど炭素濃度が低い。炭素飽和系では図示されるように Si の活量は 0 に近く, 活量係数もきわめて低い。この5元系は該当する相図もなく, 関連する熱力学的諸値も乏しいので, 推測にすぎないがつぎのように見ることができる。 $N_{\text{Si}}=0.20$ の低

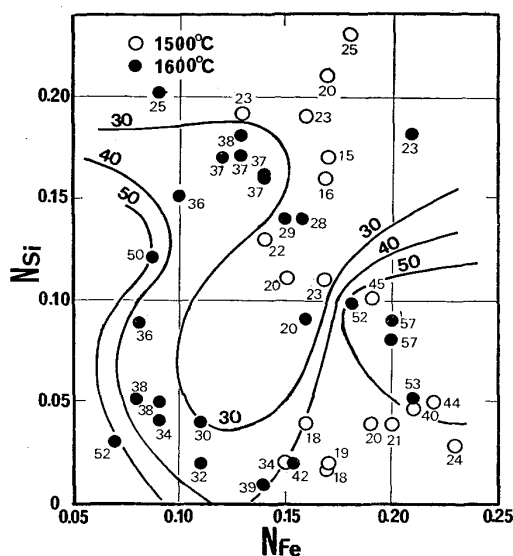


Fig. 11. Values of $a_{\text{MnO}_2}/a_{\text{SiO}_2}$ in the CaO-MnO- Al_2O_3 -MgO-SiO₂ slags equilibrated with Mn-Fe-Si-C_{sat.} alloy melts ($\times 10^{-2}$). Contour lines are drawn by using the values at 1600°C.

Fe 域ピークは筆者の研究²⁰⁾によると低融点域に相当し、実験温度と融点の差が大きく、いちじるしく負に偏していた Si の活量がいくぶん理想溶液に近づくためと思われる。 $N_{\text{Si}}=0.06$ の低 Fe 域を中心としたピークは固相において Mn, Fe の炭化物の安定域であり、液相にも Mn, Fe と C の間の原子間引力が強く、Si の活量をいくぶん高めることが考えられる。以上の点を除いては図の下方すなわち低 Si 側で a_{Si} は低い。図の左方すなわち高 Fe 側に至るほど a_{Si} が低いのは過去の多くの Fe-Si 系, Fe-Si-C 系の報告に見られるように $N_{\text{Si}} < 0.20$ の範囲内では a_{Si} がきわめて低いことにより理解できる。図は炭素飽和系であるので N_{Si} が 0.20 以上になると N_{C} は 0 に近くなり、その傾向がとくに強くあらわれる。

4. 結 言

高炭素フェロマンガンの製錬における合金溶液-溶滓間の Mn および Si の分配反応を物理化学的に検討することを目的として、それぞれの相の実験可能な最も単純な系、すなわち Mn-Si-C_{sat.} 系の合金溶液と MnO-SiO₂ 系の溶滓との平衡から出発し、実際操作に近い Mn-Fe-Si-C_{sat.} 系合金溶液と CaO-MnO- Al_2O_3 -MgO-SiO₂ 系溶滓との平衡に至る多数の実験を行い、両相の各成分の平衡組成を知ることができた。この結果に筆者の測定によつて得られた各合金溶液の Mn の活量値、ならびに従来の各研究者の報告にもとづく各系の溶滓成分の活量値を適用することにより、

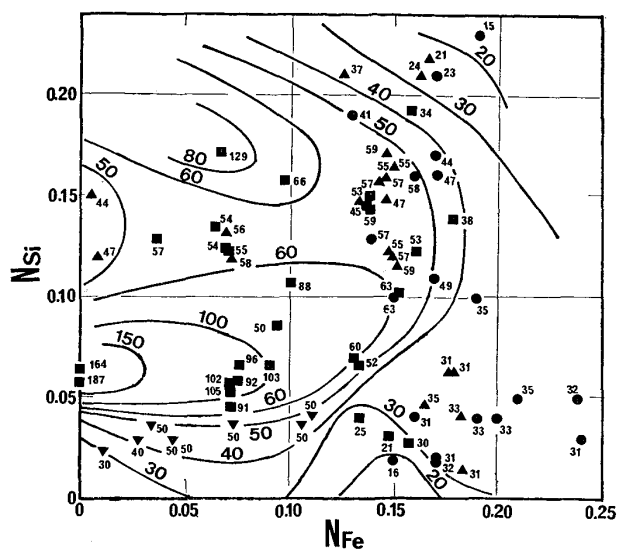


Fig. 12. Iso-activity lines of Si in Mn-Fe-Si-C_{sat.} alloy melts at 1500°C ($\times 10^{-5}$). ∇ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$ and $\bullet$ indicate the results in equilibrium with MnO-SiO₂, CaO-MnO-SiO₂, CaO-MnO- Al_2O_3 -SiO₂ and CaO-MnO- Al_2O_3 -MgO-SiO₂ slags respectively.

つぎの諸値を得ることができた。

- (1) Mn-Si-C_{sat.} 系 (1500°, 1550°C) ならびに Mn-Fe-Si-C_{sat.} 系 (1500°C) の合金溶液における Si の活量
- (2) CaO-MnO-SiO₂ 系溶滓の 1500°C における SiO₂ の活量
- (3) CaO-MnO- Al_2O_3 -SiO₂ 系溶滓の 1500°C における $a_{\text{MnO}_2}/a_{\text{SiO}_2}$ 値
- (4) 1600°C において Mn-Fe-Si-C_{sat.} 系合金溶液と平衡する CaO-MnO- Al_2O_3 -MgO-SiO₂ 系溶滓の $a_{\text{MnO}_2}/a_{\text{SiO}_2}$ 値

本研究の計算過程において、既知のデータの不足からいくぶん異なつた温度の活量値や既報データの外挿値を用いざるを得なく、得られた諸値の精度はなお不十分なものであると思われる。とくに、前述の RANKIN の例に見られるような本研究の基礎として用いた熱力学的数値に関するあらたな改変があると、本研究で得られた活量値もかなり変わってくることも考えられる。しかしながら従来ほとんど未知であつた濃度範囲のこれらの合金溶液系ならびに溶滓系の諸成分の活量の組成変化にともなう変化の傾向が示され、今後のマンガ系合金鉄製錬の物理化学的研究に本研究の成果が一助となり得るものと思われる。

本研究の公表にあたり、御助言、御指導ならびに御協力いただいた東北大学工学部、同選鉱製錬研究所、室蘭

工業大学ならびに関係各社の諸氏に深謝する。

文 献

- 1) P. ISCHBECK and J. WILLEMS: Arch. Eisenhüttenw., 23 (1952), p. 1
- 2) 笹部 誠: 鉄と鋼, 28(1942), p. 1145
- 3) 田辺伊佐雄, 斎藤 恕, 西田太一, 上坂健一: 日本金属学会誌, 20(1956), p. 188
- 4) 田辺伊佐雄, 斎藤 恕, 西田太一, 奥 孝一: 日本金属学会誌, 20(1956), p. 594
- 5) G. HEYNERT and J. WILLEMS: Stahl u. Eisen, 77 (1957), p. 1717
- 6) E. T. TURKDOGAN: JISI, 179 (1956), p. 74
- 7) W. OELSEN and H. MAETZ: K. Wilh. Inst. Eisenforsch., 21 (1939), p. 335
- 8) W. OELSEN and H. MAETZ: Stahl u. Eisen, 69 (1949), p. 147
- 9) T. KOOTZ., and W. OELSEN: Arch. Eisenhüttenw., 21 (1950), p. 77
- 10) T. KOOTZ., A. MICHEL, and H. RELLEMEYER: Arch. Eisenhüttenw., 25 (1954), p. 299
- 11) J. E. STUKEL and J. COCUBINSKY: J. Metals 218 (1954), p. 353
- 12) H. SCHENCK and F. NEUMANN: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 263
- 13) H. SCHENCK and F. NEUMANN: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), p. 705
- 14) H. SCHENCK and F. NEUMANN: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 83
- 15) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, and T. E. GMMEL: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 567
- 16) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, and T. E. GAMMEL: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 509
- 17) W. O. PHILBROOK and S. T. TURBY: Trans. AIME, 227 (1963), p. 227
- 18) 田中章彦: 日本金属学会誌, 41(1977), p. 601
- 19) A. TANAKA: Trans. JIM, 20 (1979), p. 516
- 20) A. TANAKA: Trans. JIM, 21 (1980), p. 72
- 21) O. KUBASCHEWSKI, E. LL. EVANS, and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, 4th edit. (1967), p. 421 [Pergamon Press]
- 22) Ray. M.: Disc. Farad. Soc., 4 (1948), p. 257
- 23) K. P. ABRAHAM, M. W. DAVIES, and F. D. RICHARDSON: JISI, 196 (1960), p. 82
- 24) S. R. MEHTA and F. D. RICHARDSON: JISI, 233 (1965), p. 524
- 25) D. R. GASKELL: Met. Trans., 5 (1974), p. 776
- 26) W. J. RANKIN: Met. Trans., 9B (1978), p. 726
- 27) K. P. ABRAHAM and F. D. RICHARDSON: Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part I, (1951), p. 263 [Interscience Publisher]
- 28) S. R. MEHTA and F. D. RICHARDSON: Trans. AIME, 233 (1965), p. 524