

論 文

UDC 669.046.58 : 536.7

固体鉄と平衡する $\text{Fe}_t\text{O}-\text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M}_x\text{O}_y = \text{CaO}, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$)

2 元系スラグの熱力学*

萬谷 志郎**・千葉 明***・彦坂 明秀****

Thermodynamics of $\text{Fe}_t\text{O}-\text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M}_x\text{O}_y = \text{CaO}, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{and Al}_2\text{O}_3$)

Binary Melts in equilibrium with Solid Iron

Shiro BAN-YA, Akira CHIBA, and Akihide HIKOSAKA

Synopsis:

As a fundamental study of physical chemistry of steelmaking slags, equilibria between hydrogen-water gas mixture and liquid slags contained in solid iron crucibles have been measured for four binary slags of $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}$, $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_t\text{O}-\text{TiO}_2$ and $\text{Fe}_t\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ systems at 1400 °C. From the data, the activity of iron oxide and the ratio of ferrous and ferric iron ($A = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) were calculated for the composition of slags. In view of ionic theory, a regular solution model for cations was applied to evaluate the thermodynamic properties of complex slags from those of the binary slags. Three binary slags of $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}$ and $\text{Fe}_t\text{O}-\text{TiO}_2$ systems conformed to the regular solution model within the experimental error except for the extremely FeO rich region. It was confirmed that the oxygen distribution between slag and metal was quantitatively expressed with this model over the wide range of slag composition.

1. 緒 言

製鋼スラグは $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ 3 元系酸化物を主成分とする複雑な多元系溶液である。このような系の物理化学的性質を明らかにするには、まずその基礎となる 2 元系に関するデータが必要である。本研究はこのような考えに基づき、 $\text{Fe}(\text{solid}, \text{るつぽ})-(\text{Fe}_t\text{O}-\text{M}_x\text{O}_y, \text{liquid slag})-\{P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}\}$ 間の化学平衡の測定より、酸化鉄を含む 2 元系スラグ中の酸化鉄の活量 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ を求め、更に熱力学的関係式より他成分の活量を求めようとするものであり、すでに $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系については報告した。本報告はこれに引き続き、1400°C にて測定可能な系として、 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}$, $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_t\text{O}-\text{TiO}_2$ および $\text{Fe}_t\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ の 4 つの 2 元系につき測定した結果であり、更にこれら 2 元系のデータを基にして多元系の値を推測する方法として、正規溶液モデル²²⁾につき検討したものである。

2. 実 験 方 法

2.1 実験装置と使用材料

実験装置および方法については前報で詳細に述べたので、ここではその大略を記述する。

実験装置は $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合ガス調整装置、アルミナ製反応管 (50×42×1000 mm Degussit AL 23) および試料加熱溶解用モリブデン電気抵抗炉よりなっている。 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合ガスの混合比は、希望温度に制御した恒温水槽中に浸漬した水蒸気飽和器中に水素を通すことによつて調整した。温度測定は 2 対の Pt-Pt13% Rh 熱電対を用いて行つた。1 対の熱電対はモリブデン電気抵抗炉側部より挿入して温度制御用とし、PID 自動温度制御装置に連結し、±2°C の範囲で一定温度に保つことができた。他方の熱電対は反応管内溶解るつぽ近くに挿入して実験温度の測定に使用した。実験温度の測定は精密級 20 mV 直流電位差計 (島津 PD-20) により行つた。

溶解用るつぽは電解鉄を真空溶解して溶製した純鉄丸棒 (成分: C<0.004%, Si<0.007%, Mn<0.01%) より

* 昭和 53 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 1 月 7 日受付 (Received Jan. 7, 1980)

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

*** (株)鉄源堺工場 (Sakai Works, Tetsugen)

**** (株)神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.)

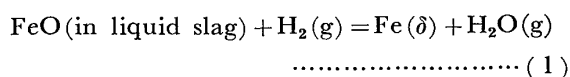
施盤加工した $21 \times 15 \times 24 \text{ mm}$ の純鉄るつぼを使用した。1 回の溶解試料量は $3.5 \sim 4.0 \text{ g}$ であり、実験室で作製したウスタイトに適当量の添加酸化物を配合して用いた。添加酸化物として、 CaO , TiO_2 , Al_2O_3 は市販の特級試薬を、 SiO_2 は石英管屑を洗浄粉碎して使用した。

2.2 実験操作

実験温度に炉の温度を昇温し、反応管内をアルゴンで十分置換した後、反応管下部より試料を入れた鉄るつぼをアルミナ製保護るつぼに入れてモリブデン線につるして装入する。その後、アルゴンを流した状態で試料を反応管内所定の位置までつり上げる。試料つり上げ操作中、はじめの 10 min はアルゴンを流し、その後は H_2 - H_2O -Ar 混合ガス (H_2 流量 $230 \sim 240 \text{ ml/min}$, Ar 流量 200 ml/min) に切り換え、約 25 min で均熱帯の所定の位置に装置する。平衡到達時間は予備実験によれば $7 \sim 8 \text{ h}$ であることより、約 9 h 一定温度に保持した。平衡到達後は試料を急速に下部の急冷用水冷式銅管中に下げる。試料はアルゴン雰囲気中に保たれた水冷式銅管中で急冷される。急冷試料は粉碎後に簡単な磁選処理を行い、 Fe^{2+} 、全鉄、および添加酸化物につき化学分析を行った。組成分析値は FeO , Fe_2O_3 , M_xO_y 量に換算して、3 成分合計にして大部分のものは $100 \pm 1\%$ の範囲にあり、分析値の再現性は良好であった。

3. 本系の平衡関係

固体鉄と平衡する溶融 2 元系スラグと $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合ガス間の化学反応および平衡定数は (1) 式と (2) 式で示される。



$$(K_1 = (P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})/a_{\text{Fe}_t\text{O}}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

(2) 式の平衡定数として著者ら¹⁾ の一人により次式が提出されている。すなわち $a_{\text{Fe}_t\text{O}}=1$ の状態では次のようである。

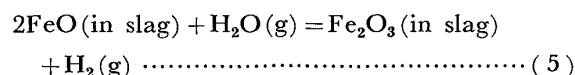
$$\left. \begin{aligned} \log K_1 &= \log (P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}) = 1588/T - 1.007 \\ \Delta G_1^\circ &= -7265 + 4.607T \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (1392^\circ \sim 1536^\circ \text{C}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

これらより、固体鉄と平衡する純粋な溶融酸化鉄を基準にした酸化鉄の活量 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ は次式によつて得られる。

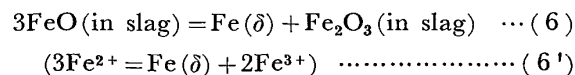
$$\log a_{\text{Fe}_t\text{O}} = \log (P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}) - 1588/T + 1.007 \quad \dots\dots\dots (4)$$

本研究で目的としている主反応は、既述の (1) 式であるが、溶融酸化鉄中には常に Fe^{3+} イオンが存在し、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ およびスラグ-メタル間には、次の平衡関係が同時に成立している。

ガス-スラグ間反応



スラグ-メタル間反応



すなわち、固体鉄で飽和した溶融酸化鉄は化学量論的な FeO ではなく、 FeO と Fe_2O_3 の混合した均一溶体である。 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の間には (5) 式および (6) 式で示した平衡関係があり、 $A = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の値が添加酸化物によりどのように変化するか興味のある問題である。本系は厳密には $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}_x\text{O}_y$ 3 元系スラグであるが、 Fe_2O_3 の含有量は $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}$ 系を除けば $10 \text{ wt}\%$ 以下であり、従つて $N_{\text{Fe}_t\text{O}} = N_{\text{FeO}} + N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ として $\text{Fe}_t\text{O}-\text{M}_x\text{O}_y$ 擬 2 元系として取り扱うこともできる。

4. 実験結果

4.1 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}$ 系

$\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}$ 系の実験結果を Table 1 に、また (4) 式に従つて求めた酸化鉄の活量 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ と組成の関係を Fig. 1 に示した。これより、 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}$ 系における $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ の値は理想溶液よりかなり大きく負に偏倚することがわかる。 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}$ 系は製鋼反応の基礎系であることより、これまで FETTERS と CHIPMAN⁷⁾ らを初めとして多くの実測値^{7)~10)} や計算値^{11)~14)} が提出されてきた。これらの

Table 1. Experimental results of $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}$ system at 1400°C .

Heat No.	$P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$	wt percent			$a_{\text{Fe}_t\text{O}}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
		FeO	Fe_2O_3	CaO		
C B-1	0.862	85.66	10.18	4.33	0.985	0.107
C B-2	0.841	83.73	10.28	6.21	0.961	0.110
C B-4	0.809	82.17	10.47	7.82	0.924	0.115
C B-3	0.794	82.33	9.99	8.08	0.907	0.109
C B-6	0.761	78.98	10.54	10.04	0.869	0.120
C B-5	0.752	81.18	9.80	8.65	0.859	0.109
C B-8	0.708	78.00	10.01	12.00	0.809	0.115
C B-7	0.705	76.61	10.86	12.04	0.805	0.128
C B-9	0.671	75.24	10.75	13.73	0.767	0.129
C B-10	0.662	71.24	14.14	14.68	0.756	0.179
C B-12	0.622	70.80	13.01	16.27	0.711	0.165
C B-11	0.617	70.70	11.87	16.98	0.705	0.151
C B-14	0.573	65.63	14.94	19.32	0.655	0.205
C B-13	0.570	66.49	12.92	20.79	0.651	0.175
C B-15	0.531	64.92	12.91	21.82	0.607	0.179
C B-16	0.507	62.53	14.80	22.45	0.579	0.213
C B-17	0.493	61.39	15.22	23.64	0.563	0.223
C B-18	0.451	56.14	16.33	27.57	0.515	0.262
C B-19	0.410	53.96	17.02	29.03	0.468	0.284

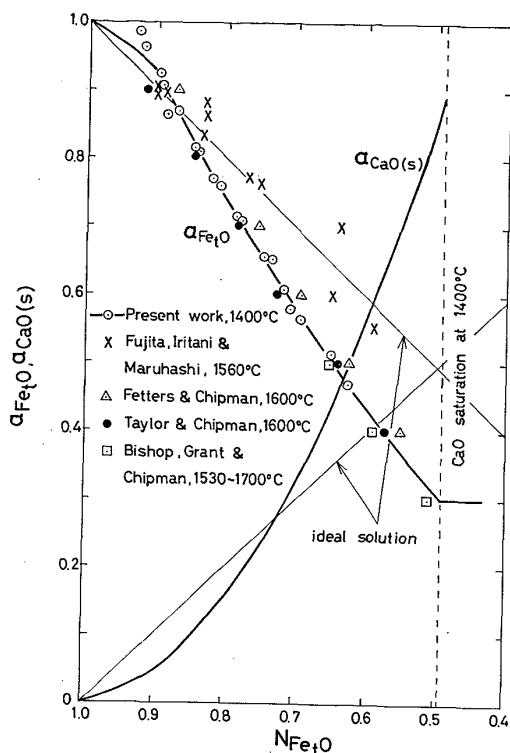


Fig. 1. Activities of $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}$ system in contact with metallic iron.

多くはスラグ-メタル間の酸素の分配平衡より求めたもので、使用するつぼの汚染による MgO や SiO_2 の混入やスラグ-メタルの温度不均一などの問題がある。本研究では固体鉄をつぼを使用し、電気抵抗加熱炉を用いているので、これらの問題点は完全に解消されている。これまでの実測値の代表的なものを比較のため Fig. 1 中に示したが、本研究の結果は TAYLOR と CHIPMAN⁸⁾ らの値に最も近く、また $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ の温度変化はあまり大きくないことが推測される。

$\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}$ 系スラグ中 CaO の活量は擬 2 元系を仮定して、Gibbs-Duhem の式により、次式によって求められる。

$$\log a_{\text{CaO}} = - \int_{N_{\text{CaO}}=N'_{\text{CaO}}}^{N_{\text{CaO}}=N_{\text{Fe}_t\text{O}}} \frac{N_{\text{Fe}_t\text{O}}}{N_{\text{CaO}}} d \log a_{\text{Fe}_t\text{O}} + \log a'_{\text{CaO}} \quad \dots \dots \dots (7)$$

ここで a'_{CaO} は $N_{\text{CaO}}=N'_{\text{CaO}}$ における CaO の活量である。

金属鉄と接触した $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}$ 系状態図はいまだ不明の点があるが、JOHNSON と MUAN²⁾ による最近の報告によると 1400°C で固体 CaO は少量の酸化鉄を固溶し、 $N_{\text{CaO}}=0.9$ (88% CaO , 12% FeO) の固体 CaO と $N_{\text{CaO}}=0.51$ (40% CaO , 40.3% FeO , 19.7% Fe_2O_3) の溶融 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}$ 系スラグが平衡する。これより少量の酸化鉄を固溶する固体 CaO については理想溶液を仮定

Table 2. Experimental results of $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2$ system at 1400°C .

Heat No.	$P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$	wt percent			$a_{\text{Fe}_t\text{O}}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
		FeO	Fe_2O_3	SiO_2		
CA-1	0.876	87.42	11.29	1.37	1.001	0.116
CA-2	0.854	82.23	9.00	7.94	0.976	0.098
CA-3	0.838	81.88	8.42	8.26	0.957	0.093
CA-6	0.787	77.73	5.52	16.30	0.899	0.064
CA-7	0.717	74.55	6.15	18.36	0.819	0.074
CA-11	0.669	74.67	4.61	20.36	0.764	0.056
CA-10	0.664	74.69	4.87	18.61	0.759	0.059
CA-12	0.611	72.54	3.22	23.08	0.698	0.040
CA-13	0.569	71.64	2.56	25.25	0.650	0.032
CA-14	0.518	69.91	1.35	28.54	0.592	0.017
CA-16	0.469	66.25	2.90	30.69	0.536	0.039
CA-18	0.387	63.02	0.99	35.09	0.442	0.014

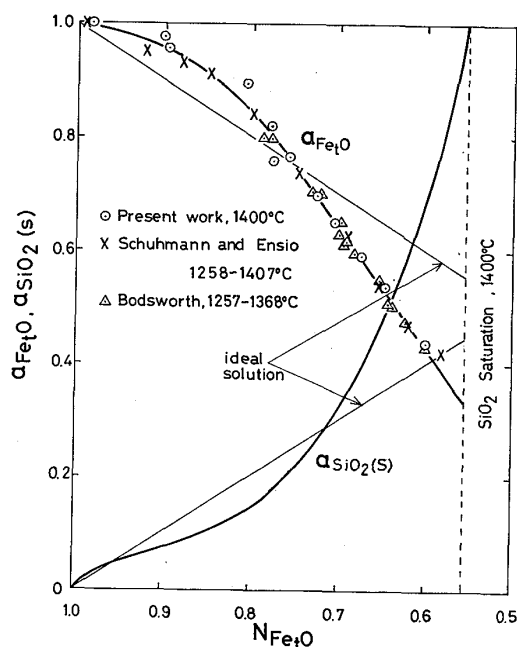


Fig. 2. Activities of $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2$ system in contact with metallic iron.

し、 $N_{\text{CaO}}=0.51$ の時 $a'_{\text{CaO}}=0.9$ として (7) 式により積分して $a_{\text{CaO}(s)}$ を求め、Fig. 1 中に図示した。

4.2 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2$ 系

$\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2$ 系の測定結果を Table 2 に、固体鉄と平衡する酸化鉄の活量 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ と組成の関係を Fig. 2 に示した。 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2$ 系における $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ の値は $N_{\text{SiO}_2}=0.25$ 程度までは理想溶液より正に偏倚するが、その後は負に偏倚する。本系に関してはすでに CO/CO_2 混合ガスによる SCHUHMAN と ENSIO¹⁵⁾ および $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合ガスによる BODSWORTH¹⁶⁾ による同様の測定値があるが、本研究を含めた 3 者の測定値は極めてよい一致を示している。またこれらの結果より $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ の温度変化は

極めて小さいことがわかる。

$\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2$ 系の状態図⁹⁾によると, 1400°C では $N_{\text{SiO}_2}=0.446$ (40% SiO_2 , 59% FeO , 1% Fe_2O_3) の $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグが純固体 SiO_2 と平衡することにより, $N'_{\text{SiO}_2}=0.446$ の時 $a'_{\text{SiO}_2}=1$ として (7) 式より SiO_2 の活量 $a_{\text{SiO}_2(s)}$ を求め Fig. 2 中に図示した。

4.3 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{TiO}_2$ 系

$\text{Fe}_t\text{O}-\text{TiO}_2$ 系の測定結果を Table 3 に, 酸化鉄の活量 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ と組成の関係を Fig. 3 に示した. $\text{Fe}_t\text{O}-\text{TiO}_2$ 系の $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ の値は, $N_{\text{TiO}_2}=0.25$ 程度まで理想溶液に近い挙動を示し, その後は理想溶液より負に偏倚する. 本系に関しては $\text{CO}_2-\text{H}_2-\text{Ar}$ 混合ガスとの平衡による SMITH と BELL¹⁷⁾ らの測定があり, 本研究結果とよく一致している。

これらの結果より $\text{Fe}_t\text{O}-\text{TiO}_2$ 系における TiO_2 の活量を求めるためには, Gibbs-Duhem の式の積分における基準が必要である. MACCHESNEY と MUAN⁴⁾ らによる最近の研究によれば, 金属鉄と接触した $\text{Fe}_t\text{O}-\text{TiO}_2$ 系状態図には Ulvöspinel ($2\text{FeO}, \text{TiO}_2$), Ilmenite

Table 3. Experimental results of $\text{Fe}_t\text{O}-\text{TiO}_2$ system at 1400°C .

Heat No.	$P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$	wt percent			$a_{\text{Fe}_t\text{O}}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
		FeO	Fe_2O_3	TiO_2		
CC-1	0.868	86.77	8.55	4.90	0.992	0.089
HC-1	0.858	84.15	8.85	6.48	0.980	0.095
CC-2	0.793	79.89	10.20	10.35	0.906	0.115
CC-3	0.751	78.03	7.87	14.02	0.858	0.091
HC-3	0.733	76.00	8.83	15.46	0.838	0.105
CC-4	0.699	73.06	7.46	19.45	0.799	0.092
HC-4	0.698	75.19	6.57	18.00	0.797	0.079
HC-5	0.680	69.73	4.13	25.45	0.777	0.053
CC-5	0.672	70.44	6.38	23.27	0.768	0.081
HC-6	0.659	65.26	6.65	27.69	0.753	0.092
CC-6	0.649	66.81	5.92	27.23	0.741	0.080
HC-8	0.567	62.42	1.75	34.61	0.647	0.025
CC-8	0.562	62.68	3.63	34.03	0.642	0.052
HC-9	0.536	62.77	0.	34.63	0.612	0.
CC-9	0.526	62.88	1.12	36.50	0.601	0.016
CC-10	0.487	60.90	0.53	38.81	0.556	0.008
HC-10	0.459	58.31	0.	42.41	0.524	0.
CC-11	0.451	59.23	0.	40.93	0.515	0.
CC-12	0.440	57.94	0.	42.14	0.503	0.
HC-11	0.430	57.96	0.	42.52	0.491	0.
CC-13	0.425	56.45	0.	43.74	0.485	0.
CC-14	0.416	56.41	0.02	43.55	0.475	0.000
HC-12	0.404	55.93	0.	44.66	0.462	0.
CC-16	0.403	55.21	0.13	44.50	0.460	0.002
CC-15	0.402	55.35	0.	44.65	0.459	0.
HC-13	0.393	55.32	0.	44.47	0.448	0.
CC-17	0.389	55.13	0.	44.97	0.444	0.

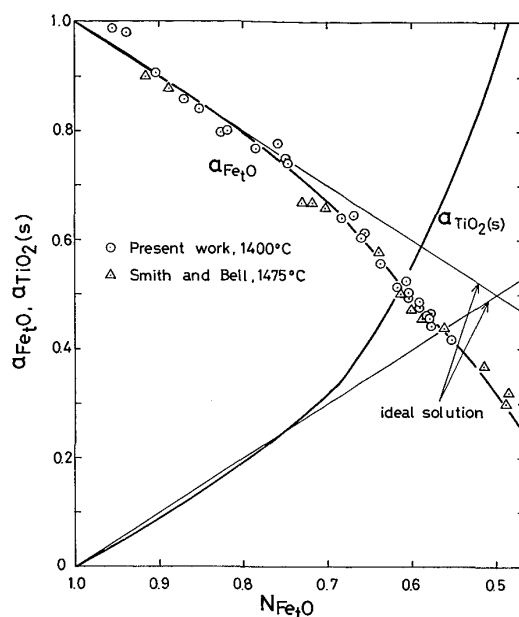
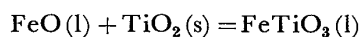


Fig. 3. Activities of $\text{Fe}_t\text{O}-\text{TiO}_2$ system in contact with metallic iron.

(FeO, TiO_2), Pseudobrookite ($\text{FeO}, 2\text{TiO}_2$) の 3 つの化合物があり, Ilmenite に関する熱力学資料が最も確かであるので 1400°C におけるその生成自由エネルギーを基準にした. すなわち最近の熱力学資料集¹⁸⁾ によれば Ilmenite の融点は 1367°C であり, $1377^\circ\text{C} \sim 1527^\circ\text{C}$ の範囲で溶融 Ilmenite の生成自由エネルギーとして次式が報告されている。



$$\Delta G^\circ = 6519 - 6.27T \dots \dots \dots (8)$$

(8) 式に 1400°C にて $N_{\text{TiO}_2}=0.5$ の時, $a_{\text{FeTiO}_3(\text{l})}=1$ と実測値 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}=0.32$ を代入すれば $a_{\text{TiO}_2(\text{s})}=0.946$ を得る. すなわち (7) 式の Gibbs-Duhem の式において $N'_{\text{TiO}_2}=0.5$ の時, $a'_{\text{TiO}_2(\text{s})}=0.946$ として積分を行つた結果を Fig. 3 中に図示した. しかし, Fig. 3 の結果によれば 1400°C で $N_{\text{TiO}_2}=0.52$ 程度で $a_{\text{TiO}_2(\text{s})}=1$ になり, まだかなりの溶融範囲が残っている. これより (8) 式の値はもう少し低い値が期待され今後の研究が必要である。

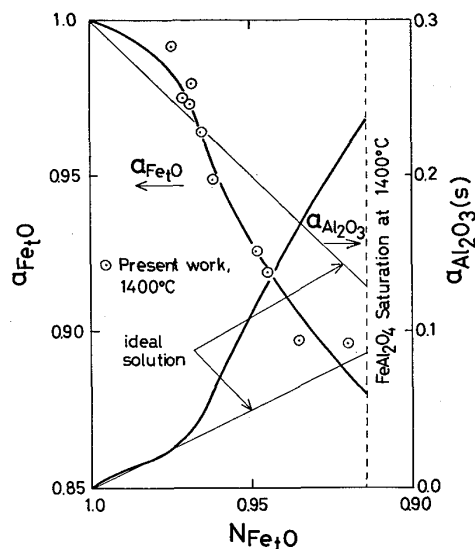
4.4 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系

$\text{Fe}_t\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系における測定結果を Table 4 に, 酸化鉄の活量 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ と組成の関係を Fig. 4 に示す. これより $\text{Fe}_t\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系における $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ の値もこれまでの系と同様に理想溶液より負偏倚を示すことがわかる。

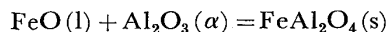
金属鉄と平衡する $\text{Fe}_t\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系状態図⁵⁾ によると 1400°C では $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0.086$ (11% Al_2O_3 , 77.9% FeO , 11.1% Fe_2O_3) の溶融 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグが固体 Hercynite ($\text{FeAl}_2\text{O}_4(\text{s})$) と平衡する. Hercynite の生成

Table 4. Experimental results of $\text{Fe}_t\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ system at 1400°C .

Heat No.	$P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$	wt percent			$a_{\text{Fe}_t\text{O}}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
		FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3		
HD-2	0.868	85.82	11.72	3.49	0.992	0.123
HD-1	0.858	83.91	11.37	4.12	0.980	0.122
CD-3	0.854	84.71	11.80	3.88	0.975	0.125
CD-4	0.852	84.35	11.76	4.11	0.973	0.125
CD-1	0.844	82.35	12.96	4.58	0.964	0.142
HD-3	0.831	83.09	12.05	4.91	0.949	0.130
HD-4	0.811	81.73	11.20	6.72	0.926	0.123
CD-5	0.805	81.78	11.42	7.24	0.919	0.126
CD-6	0.786	80.15	11.67	8.37	0.897	0.131
HD-5	0.784	78.42	10.89	10.24	0.896	0.125
CD-7	0.759	76.40	10.86	12.24	0.867	0.128

Fig. 4. Activities of $\text{Fe}_t\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ system in contact with metallic iron.

自由エネルギーは最近の熱力学資料¹⁸⁾¹⁹⁾によれば次のようである。

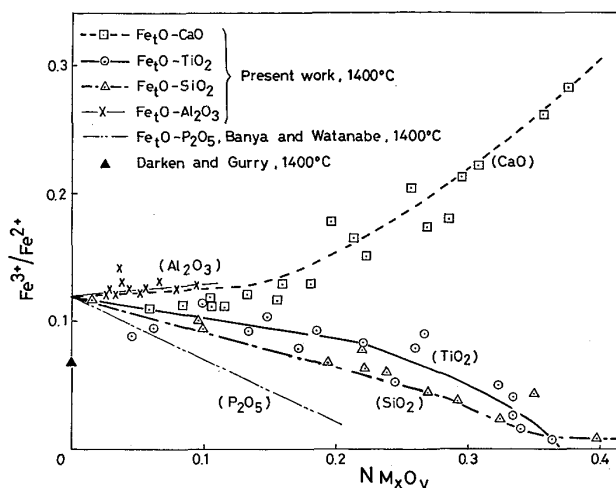


$$\Delta G^\circ = -14150 + 5.34T \quad \dots\dots\dots (9)$$

1400°C にて $N_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.086$ の時, $a_{\text{FeAl}_2\text{O}_4(s)} = 1$ および実測値 $a_{\text{Fe}_t\text{O}} = 0.879$ を(9)式に代入して, $a_{\text{Al}_2\text{O}_3(s)} = 0.237$ が得られる。すなわち, (7)式にて $N'_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.086$ の時 $a'_{\text{Al}_2\text{O}_3(s)} = 0.237$ として積分すれば $a_{\text{Al}_2\text{O}_3(s)}$ の値が得られる。これを Fig. 4 中に示した。本系に関してはスラグ-メタル間の酸素の分配より丸橋²⁰⁾による 1560°C の測定値があり, 理想溶液に近い値を得ており本研究の結果とは多少相違する。

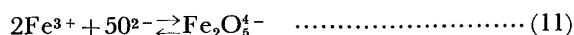
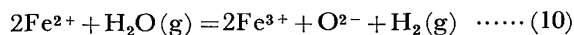
4.5 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 間の平衡関係

既述のように, 本研究におけるスラグは厳密には $\text{FeO}-$

Fig. 5. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -equilibrium in $\text{Fe}_t\text{O}-\text{M}_x\text{O}_y$ melts in contact with metallic iron at 1400°C .

$\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}_x\text{O}_y$ 3元系スラグであり, FeO と Fe_2O_3 の間には(5)式および(6)式で示した平衡関係がある。この場合, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の値は溶解温度, 雰囲気中の酸素ポテンシャルおよび共存酸化物の種類により変化する。Fig. 5 に $A = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ と各種添加酸化物濃度の関係を図示した。また同図中には著者らがさきに行った $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系の結果¹⁾も比較のため示した。測定値には多少のばらつきはあるが, 塩基性酸化物である (CaO) の添加により A の値は大きくなるのに対して, 酸性酸化物の添加により A の値は $(\text{P}_2\text{O}_5) > (\text{SiO}_2) > (\text{TiO}_2)$ の順で減少し, 中性酸化物といわれる (Al_2O_3) 添加では A の値は幾分増加の傾向を示すがその変化量は極めて小さい。このように酸化物の塩基度と A の変化量がよく対応することは極めて興味深い。また Fig. 5 における $N_{\text{M}_x\text{O}_y} \rightarrow 0$ への延長すなわち純粋な溶融酸化鉄中における A の値は $A = 0.12$ ($11.7\text{wt}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$) となり, BOWEN と SCHAIRER³⁾ による ($11.6\text{wt}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$) と極めてよく一致するが DARKEN と GARRY²⁴⁾ の値より多少高い。

スラグ相中の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 間の平衡は(5)式および(6)式のように示されるが, 3価の鉄の一部はスラグ中で錯イオンを形成している。鉄の錯イオンの形態としては種々のものが提案されているが, CHIPMAN と CHANG²⁵⁾ による $\text{Fe}_2\text{O}_5^{4-}$ イオンを仮定すれば, Fe^{3+} イオンと $\text{Fe}_2\text{O}_5^{4-}$ イオンの間には(10)式, (11)式の平衡が成立していると考えられる。

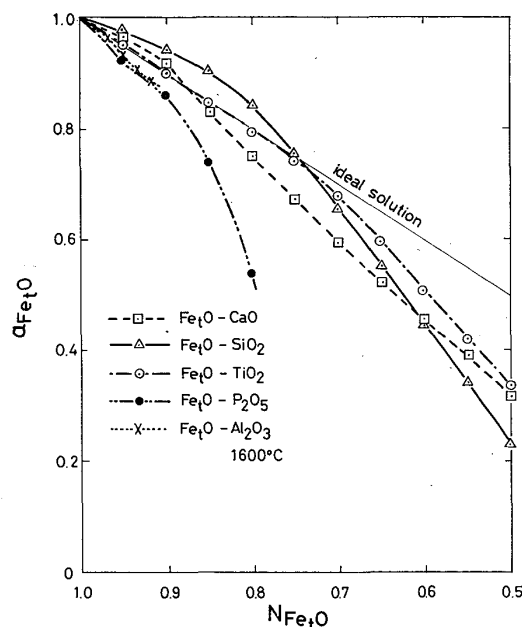


一般に塩基性酸化物を添加すれば $\text{Fe}_2\text{O}_5^{4-}$ イオンが安定になるため, 分析値としての Fe^{3+} の含有量が高くな

Table 5. Activity of iron oxide in $\text{Fe}_t\text{O}-\text{M}_x\text{O}_y$ melts in contact with metallic iron, 1400°C.

$N_{\text{M}_x\text{O}_y}$	$a_{\text{Fe}_t\text{O}}$			
	$\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}$	$\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_t\text{O}-\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_t\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3^*$
0.05	0.970	0.980	0.954	0.995
0.10	0.920	0.950	0.902	0.988
0.15	0.828	0.913	0.848	0.976
0.20	0.742	0.848	0.792	0.948
0.25	0.666	0.755	0.736	0.929
0.30	0.580	0.650	0.674	0.912
0.35	0.512	0.540	0.590	0.898
0.40	0.438	0.430	0.499	0.886
0.45	0.374		0.408	
0.50	0.312		0.320	

*The concentration of $N_{\text{M}_x\text{O}_y}$ in $\text{Fe}_t\text{O}-\text{M}_x\text{O}_y$ is $N_{\text{M}_x\text{O}_y} \times (2/10)$.


 Fig. 6. Activity of iron oxide in $\text{Fe}_t\text{O}-\text{M}_x\text{O}_y$ binary melts in contact with metallic iron at 1600°C.

り A の値は増大するが、酸性酸化物では逆の理由から A の値は減少する。

4.6 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{M}_x\text{O}_y$ 2 元系の酸化鉄活量の比較

これまで測定してきた4つの2元系における1400°Cの $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ の値をまとめて Table 5 に示した。各系における $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ の値は高温になる程理想溶液に近づく傾向を示すが、その温度関数は極めて小さく実験誤差の範囲に入る程度であると考えられる。しかし、広い温度範囲で測定した著者らの前報 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ の結果¹⁾ によると、活量および活量係数での温度の影響は $RT \ln \gamma_{\text{Fe}_t\text{O}} = \alpha(1 - N_{\text{Fe}_t\text{O}})^2$ で近似できる。それゆえこの仮定

が正しいとして各系における1600°Cの $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ を求め Fig. 6 にまとめて示した。Fig. 6 によればいずれの系においても添加酸化物の濃度の高い範囲では、 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ の値は理想溶液より負偏倚を示している。酸化鉄の活量は $a_{\text{Fe}_t\text{O}} \propto a_{\text{Fe}} \cdot a_{\text{O}}$ で示され、固体鉄と平衡する条件下では a_{Fe} は一定であるから、 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ の値は熔融スラグ中の酸素の物理化学的挙動に大きく左右されることが考えられる。しかし、純粋な Fe_tO は完全なイオン性溶体ではなく、半導体的な性質をもった溶体であり、これに SiO_2 などの酸化物を添加すればしだいにイオン性を増す複雑な溶体であり、これらを十分に説明することは困難である。

5. 考 察

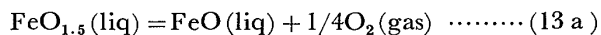
熔融スラグのイオンの性質を表すため、これまで多くのモデルが提案されて来た。ここでは、既述のような2元系スラグの基礎データを基にして、多元系スラグの熱力学的性質を表示する方法として、LUMSDEN²²⁾により提案された正規溶液モデルの適用につき検討してみた。多元系正規溶液における成分 i の活量係数 γ_i は次式²¹⁾²²⁾ によつて示される。

$$RT \ln \gamma_i = \sum_j \alpha_{ij} X_j^2 + \sum_j \sum_k (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}) X_j X_k \quad (12)$$

ここで、 X_j は成分 i のカチオン分率、 α_{ij} はカチオン i, j 間の相互作用エネルギー (cal)、成分の順は $i, j, k, \dots$ である。

5.1 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}_x\text{O}_y$ 系への応用

LUMSDEN の正規溶液モデル²¹⁾²²⁾ では特殊な複合錯イオンは仮定せず、カチオン1個当たりにつき考えるので、 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}_x\text{O}_y$ 系の取り扱い方の1例として $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系(①-②-③成分系)における $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 平衡について示せば次式のようなものである。



$$\Delta G^\circ = 30310 - 12.67T \quad (\text{LUMSDEN})^{22)} \quad (13b)$$

$$\alpha_{12}(\text{Fe}^{2+} \sim \text{Fe}^{3+}) = -4460 \quad (\text{LUMSDEN})^{22)} \quad (13c)$$

$$RT \ln K = RT \ln X_{\text{FeO}}/X_{\text{FeO}_{1.5}} + 0.25$$

$$RT \ln P_{\text{O}_2} + RT \ln \gamma_{\text{FeO}}/\gamma_{\text{FeO}_{1.5}} \quad (13d)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{FeO}} = \alpha_{12} X_{\text{FeO}_{1.5}}^2 + \alpha_{13} X_{\text{SiO}_2}^2 + (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23}) X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{SiO}_2} \quad (13e)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{FeO}_{1.5}} = \alpha_{12} X_{\text{FeO}}^2 + \alpha_{23} X_{\text{SiO}_2}^2 + (\alpha_{12} + \alpha_{23} - \alpha_{13}) X_{\text{FeO}} X_{\text{SiO}_2} \quad (13f)$$

上式において、未知項を左辺に既知項を右辺に移して式を整理すれば次式を得る。

$$\begin{aligned} (\alpha_{23} - \alpha_{13}) X_{\text{SiO}_2} &= 4460 (X_{\text{FeO}} - X_{\text{FeO}_{1.5}}) \\ &+ RT \ln X_{\text{FeO}}/X_{\text{FeO}_{1.5}} + 0.25 RT \ln P_{\text{O}_2} \\ &+ 30310 - 12.67T = YA \quad (14) \end{aligned}$$

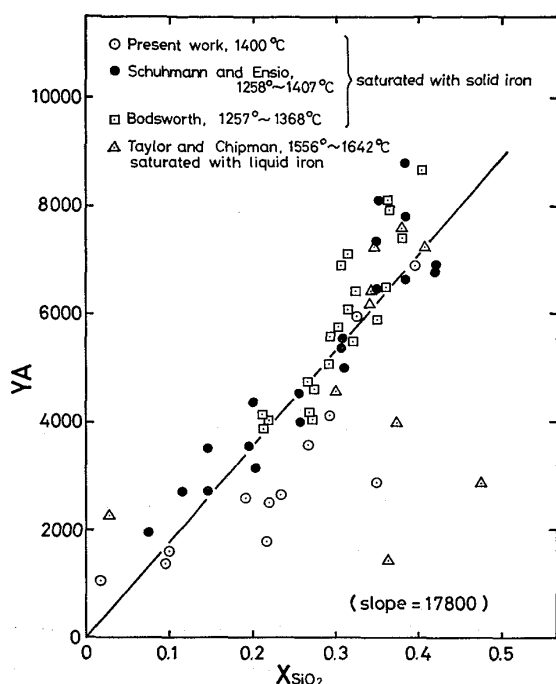
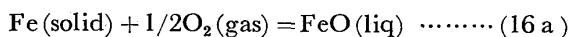


Fig. 7. Relation between YA and X_{SiO_2} in FeO- $FeO_{1.5}$ - SiO_2 system in contact with iron.

正規溶液の関係が本系に適用できるとすれば、(14)式における既知項 YA は X_{SiO_2} に対して原点を通る直線で示されねばならない。その結果を Fig. 7 に示す。TAYLOR と CHIPMAN⁸⁾ によるスラグ-メタル間の酸素の分配平衡における FeO- Fe_2O_3 - SiO_2 系における 2, 3 のばらつきを除けば、本測定を含めた 4 者^{8) 15) 16)} の測定値はよい一致を示し、1257~1642°C の広い温度範囲でよい直線関係が得られており、この勾配として次の値が得られる。

$$(\alpha_{23} - \alpha_{13}) = 17800 \pm 2000 \text{ (cal)} \dots\dots\dots (15)$$

同じように、金属鉄 (γ , δ -Fe) で飽和した FeO- Fe_2O_3 - SiO_2 系 (①-②-③成分系) スラグと平衡する酸素圧の関係は次式で示される。



$$\Delta G^0(\delta Fe) = -54501 + 10.73T \dots\dots\dots (16b)$$

$$\Delta G^0(\delta Fe) = -54761 + 10.89T \text{ (LUMSDEN)}^{22)} \dots\dots\dots (16c)$$

$$RT \ln K = RT \ln X_{FeO} - 0.5RT \ln P_{O_2} + RT \ln \gamma_{FeO} \dots\dots\dots (16d)$$

$$RT \ln \gamma_{FeO} = \alpha_{12} X_{FeO_{1.5}}^2 + \alpha_{13} X_{SiO_2}^2 + (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23}) X_{FeO_{1.5}} X_{SiO_2} \dots\dots\dots (16e)$$

上式において既知項と未知項を整理すれば次式を得る。

$$\alpha_{13} X_{SiO_2}^2 = -RT \ln X_{FeO} + 0.5RT \ln P_{O_2} + 4460 X_{FeO_{1.5}}^2 + 22260 X_{FeO_{1.5}} X_{SiO_2} - \Delta G^0 = YB \dots\dots\dots (17)$$

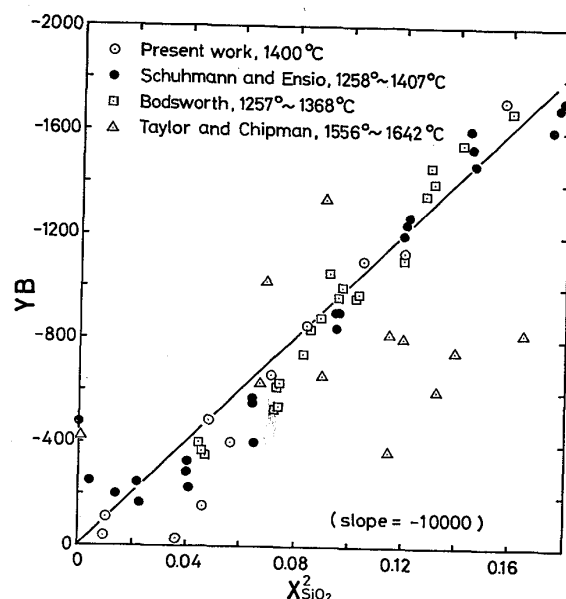


Fig. 8. Relation between YB and $X_{SiO_2}^2$ in FeO- $FeO_{1.5}$ - SiO_2 system in contact with iron.

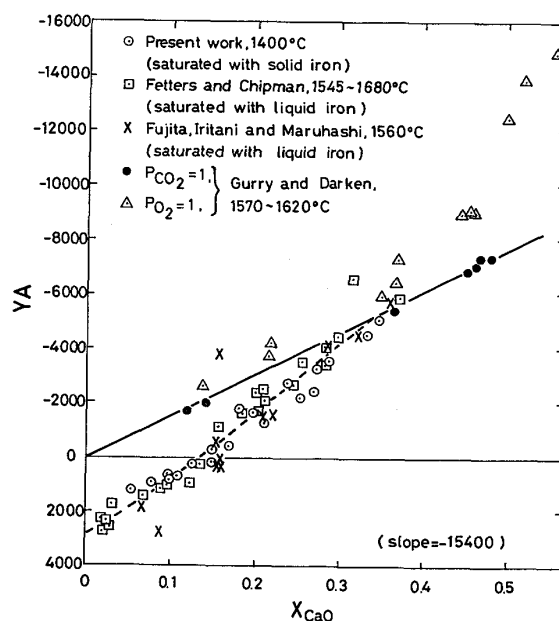


Fig. 9. Relation between YA and X_{CaO} in FeO- $FeO_{1.5}$ -CaO system in contact with iron.

(17)式に従って計算した結果を Fig. 8 に示す。YB と $X_{SiO_2}^2$ の間にはよい直線関係があり、その勾配より次式を得る。

$$\alpha_{13}(Fe^{2+} \sim Si^{4+}) = -10000 \pm 2000 \text{ (cal)} \dots\dots (18)$$

(15)式と(18)式より α_{23} の値として次の値が得られる。

$$\alpha_{23}(Fe^{3+} \sim Si^{4+}) = 7800 \pm 4000 \text{ (cal)} \dots\dots (19)$$

FeO- Fe_2O_3 -CaO 系についても同様の計算を行つた結果を Fig. 9 と Fig. 10 に示す。Fig. 9 は(13)式と同様に熔融スラグ中 Fe^{3+}/Fe^{2+} の平衡関係を示したもの

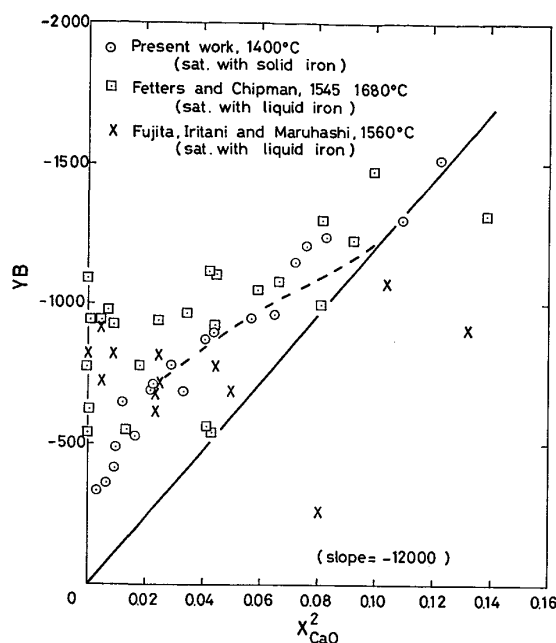


Fig. 10. Relation between YB and X^2_{CaO} in $\text{FeO}-\text{Fe}_{0.5}\text{O}-\text{CaO}$ system in contact with iron.

である。これらより極端に FeO の高い範囲 ($X_{\text{FeO}} > 0.75$) を除けば大略正規溶液の関係を満足しており、特に GURRY と DARKEN⁶⁾ による $P_{\text{CO}_2}=1$ の結果はよい直線関係を示している。この勾配は次式のようなのである。

$$(\alpha_{\text{Fe}^{3+} \sim \text{Ca}^{2+}} - \alpha_{\text{Fe}^{2+} \sim \text{Ca}^{2+}}) = -15\,400 \pm 3\,000 \quad (\text{cal}) \quad \dots\dots\dots (20)$$

既述のように $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系では $X_{\text{FeO}} > 90$, また $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ 系では $X_{\text{FeO}} > 0.75$ の範囲では正規溶液の関係より偏倚しており、正規溶液モデルの適用範囲には制限のあることが分かる。このように高 FeO 濃度の範囲で正規溶液の関係より偏倚する理由は、純 FeO が半導体的性質をもつた溶液で完全解離していないことに原因する²²⁾と考えられる。しかし、現実のスラグは SiO_2 や CaO などの多成分を含み、 FeO の極端に高い範囲はあまり問題にならないことを考えると、正規溶液モデルの適用は十分な意味があると考えられる。Fig. 10 は $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ 系について(16)式と同じ方法により、鉄の酸化に関する平衡関係を計算した結果であり、Fig. 9 における正規溶液の関係を満足している組成範囲の結果より、その勾配として次式を決定した。

$$\alpha_{\text{Fe}^{2+} \sim \text{Ca}^{2+}} = -12\,000 \pm 3\,000 \quad (\text{cal}) \quad \dots\dots\dots (21)$$

(20)式と(21)式より次の値が得られる。

$$\alpha_{\text{Fe}^{3+} \sim \text{Ca}^{2+}} = -27\,400 \pm 5\,000 \quad (\text{cal}) \quad \dots\dots\dots (22)$$

$\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系の結果は紙面の関係で割愛するが、 $X_{\text{FeO}} < 0.85$ の範囲でよく正規溶液の関係を満足し、その相互作用エネルギーの値を Table 6 に示した。

Table 6. Interaction energy between ions.

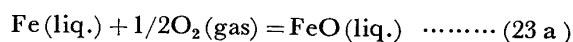
Ion~ion	Interaction energy, α_{ij} (cal)	
	Present work	Other investigators
$\text{Fe}^{2+} \sim \text{Fe}^{3+}$		-4 460 (Lumsden, 1961)
$\text{Fe}^{2+} \sim \text{Si}^{4+}$	$-10\,000 \pm 2\,000$	-10 000 (Lumsden, 1961)
$\text{Fe}^{2+} \sim \text{Ca}^{2+}$	$-12\,000 \pm 3\,000$	
$\text{Fe}^{2+} \sim \text{Ti}^{4+}$	$-9\,000 \pm 2\,000$	-10 000 (Smith and Bell, 1970)
$\text{Fe}^{2+} \sim \text{P}^{5+}$	$-7\,500 \pm 1\,000$	
$\text{Fe}^{3+} \sim \text{Si}^{4+}$	$+7\,800 \pm 4\,000$	+3 200 (Lumsden, 1961)
$\text{Fe}^{3+} \sim \text{Ca}^{2+}$	$-27\,400 \pm 5\,000$	
$\text{Fe}^{3+} \sim \text{Ti}^{4+}$	$+300 \pm 4\,000$	
$\text{Fe}^{3+} \sim \text{P}^{5+}$	$+3\,500 \pm 1\,600$	
$\text{Ca}^{2+} \sim \text{Si}^{4+}$	$-65\,000 \pm 2\,000$	

$\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の結果は Al_2O_3 飽和 ($X_{\text{AlO}_{1.5}} = 0.15$) で測定範囲が限られ、正規溶液の適合性を十分検討できなかった。

本研究およびこれまで求められてきた相互作用エネルギーの値を一括して Table 6 に示す。この結果によると、 $\text{Fe}^{3+} \sim \text{Si}^{4+}$, $\text{Fe}^{3+} \sim \text{P}^{5+}$, $\text{Fe}^{3+} \sim \text{Ti}^{4+}$ 間の相互作用エネルギーの値は正であり互いに斥力が作用しているが、他の系は負で引力が作用しており、相互作用エネルギーの値とこれらの複合酸化物の生成自由エネルギーや反応熱との間には非常により相関のあることが分かる。

5.2 スラグ-メタル間の酸素の分配平衡に関する適用

溶鉄と平衡する $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ 系 (①-②-③-④ 成分系) スラグと平衡酸素圧の関係は次式で示される。



$$\Delta G^0 = -58\,391 + 12.90T \quad \dots\dots\dots (23\text{ b})$$

$$RT \ln K = RT \ln X_{\text{FeO}} - 0.5RT \ln P_{\text{O}_2} + RT \ln \gamma_{\text{FeO}} \quad \dots\dots\dots (23\text{ c})$$

$$RT \ln \gamma_{\text{FeO}} = \alpha_{12}X^2_{\text{FeO}_{1.5}} + \alpha_{13}X^2_{\text{SiO}_2} + \alpha_{14}X^2_{\text{CaO}} + (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23})X_{\text{FeO}_{1.5}}X_{\text{SiO}_2} + (\alpha_{12} + \alpha_{14} - \alpha_{24})X_{\text{FeO}_{1.5}}X_{\text{CaO}} + (\alpha_{13} + \alpha_{14} - \alpha_{34})X_{\text{SiO}_2}X_{\text{CaO}} \quad \dots\dots\dots (23\text{ d})$$

上式において未知項は α_{34} のみであり、既知項を整理すれば次式を得る。

$$\alpha_{34}X_{\text{SiO}_2}X_{\text{CaO}} = RT \ln X_{\text{FeO}} - 0.5RT \ln P_{\text{O}_2} - 4\,460X^2_{\text{FeO}_{1.5}} - 10\,000X^2_{\text{SiO}_2} - 12\,000X^2_{\text{CaO}} - 22\,260X_{\text{FeO}_{1.5}}X_{\text{SiO}_2} + 10\,940X_{\text{FeO}_{1.5}}X_{\text{CaO}} - 22\,000X_{\text{SiO}_2}X_{\text{CaO}} + \Delta G^0 = XC \quad \dots\dots\dots (24)$$

$\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ 系スラグ溶鉄間の酸素の分配

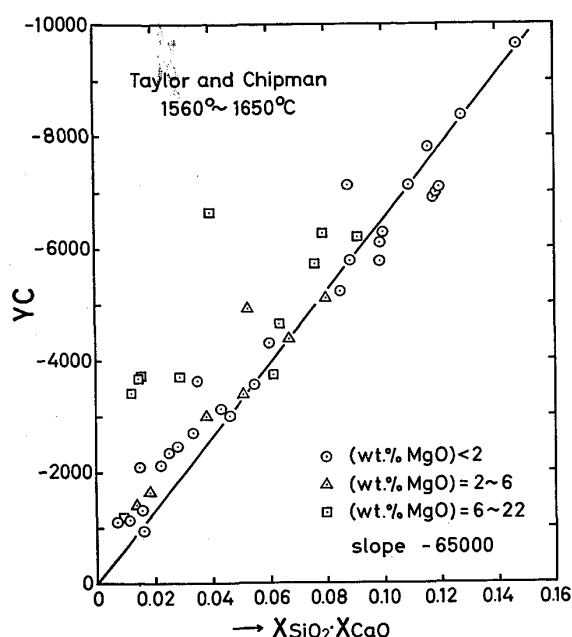
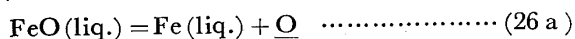


Fig. 11. Relation between YC and $X_{SiO_2} \cdot X_{CaO}$ in FeO-FeO_{1.5}-SiO₂-CaO system in equilibrium with liquid iron.

平衡を測定した TAYLOR と CHIPMAN⁸⁾ の値を基にして(24)式より計算した結果を Fig. 11 に示す. 彼等の測定には MgO 濃度の高いものが 2, 3 含まれており, 本計算では MgO の影響を無視している. Fig. 11 の結果によると MgO の高い 2, 3 の結果を除くと極めてよい直線関係が得られ, その勾配として次式を得る.

$$\alpha_{34}(Si^{4+} \sim Ca^{2+}) = -65\,000 \pm 2\,000 \quad (\text{cal}) \quad (25)$$

以上の結果より, 正規溶液モデルは, 酸性範囲から塩基性範囲にわたる濃度範囲および広い温度範囲について, FeO-Fe₂O₃-SiO₂-CaO 系スラグと溶鉄間の酸素の分配平衡を定量的に表示できることがわかる. 従来提出されてきたスラグに関するモデルでは CaO/SiO₂ > 2 の塩基性範囲を表示してきたことに比較すれば, 本モデル適合性の優れていることは明らかである. 最近の熱力学データ^{23) 26) 27)}と(23b)式を組み合わせ, 更にこれまでの結果を総括すれば, スラグ-メタル間の酸素の分配平衡は次式によつて定量的に表示できる.



$$\Delta G^\circ = 30\,615 - 13.86T \quad (26b)$$

$$\log K(a_O/a_{FeO}) = -6\,692/T + 3.030 \quad (26c)$$

$$RT \ln K = RT \ln a_O - RT \ln X_{FeO}$$

$$- RT \ln \gamma_{FeO} \quad (26d)$$

$$RT \ln \gamma_{FeO} = -4\,460 X_{FeO_{1.5}}^2 - 10\,000 X_{SiO_2}^2$$

$$- 12\,000 X_{CaO}^2 - 22\,260 X_{FeO_{1.5}} X_{SiO_2}$$

$$+ 10\,940 X_{FeO_{1.5}} X_{CaO} + 43\,000 X_{SiO_2} X_{CaO}$$

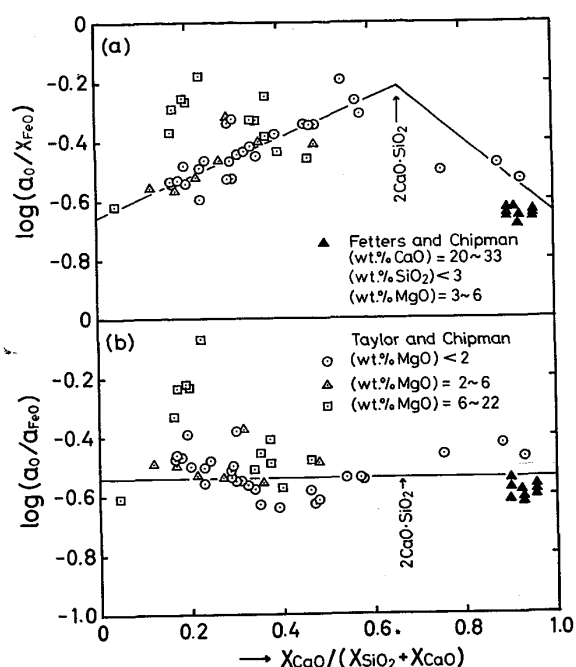


Fig. 12. Effect of slag compositions on the distribution of oxygen between slag and metal at 1600°C.

$$\dots\dots\dots (26e)$$

(26)式によつて得られた値と, TAYLOR と CHIPMAN⁸⁾ による実測値との比較を 1600°C について Fig. 12 に示した. Fig. 12 によれば, 見掛けの平衡定数 $\log a_O/a_{FeO}$ の値は 2CaO $\cdot$ SiO₂ 組成に最大値を示すが, (26)式より計算した $\log a_O/a_{FeO}$ は組成に無関係に一定値を示す. また MgO の高いものは偏倚しているが, MgO の影響については次報で詳細に報告する予定である. (26)式の関係より熔融スラグと平衡する溶鉄中酸素量を広い組成範囲について $\pm 10\%$ の精度で予知することができる. なお(26)式における FeO の活量の基準は, 化学量論的組成の熔融 FeO であり, (4)式のそれとは異なる. また(16b)式, (23b)式, (26b)式などは LUMSDEN の報告値²²⁾と最近の熱力学データ^{18) 26) 27)}を組み合わせ求めたものである.

6. 結 言

固体鉄るつばを使用し, 1400°C にて鉄と平行する Fe_tO-M_xO_y 擬 2 元系スラグと H₂/H₂O 混合ガス間の平衡関係を測定して次の結果を得た.

1) Fe_tO-CaO, Fe_tO-SiO₂, Fe_tO-TiO₂, Fe_tO-Al₂O₃ 系の 4 つの擬 2 元系スラグにおける a_{FeO} を求め Table 5 に示した. またこれらの値を基にして Gibbs-Duhem の式より他成分の活量を求めた.

2) 固体鉄飽和における Fe³⁺/Fe²⁺ 平衡の値を Fig.

6 に示した. 塩基性成分である CaO は Fe^{3+} を安定にし, 酸性成分では $\text{P}_2\text{O}_5 > \text{SiO}_2 > \text{TiO}_2$ の順で Fe^{2+} を安定にする. Al_2O_3 の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 平衡への影響は小さい.

3) これら4つの擬2元系スラグへの正規溶液モデルの適合性につき検討し, 極端に FeO の高くない範囲では大略適合することを確かめた. 相互作用エネルギーの値を Table 6 に示した.

4) スラグ-メタル間の酸素の分配平衡に正規溶液モデルを適用し, 広い組成範囲について平衡酸素量を $\pm 10\%$ の精度で予測できることを示した.

本研究を行うに当たり, 御協力をいただきました葭矢悦央, 林一寛工学士, 本学助手丸山信俊工学士, 同技官小倉勝広氏および, 御指導を賜りました東北大学名誉教授不破祐先生に深く感謝いたします.

文 献

- 1) 萬谷志郎, 渡部忠男: 鉄と鋼, 63(1977), p. 1809
- 2) R. E. JOHNSON and A. MUAN: J. Am. Ceram. Soc, 48 (1965), p. 360
- 3) N. L. BOWEN and J. F. SCHAIRER: Am. Sci, 5 th Ser. 24 (1932), p. 200
- 4) J. B. MACCHESNEY and A. MUAN: Am. Mineralogist, 46 (1961), p. 578
- 5) I. A. NOVOKHATSKII, B. F. BELOV, A. V. GOROKH, and A. A. SAVINSKAYA: Russ. J. Phys. Chem., 39[11] (1965), p. 1498
- 6) R. W. GURRY and L. S. DARKEN: J. Amer. Chem. Soc, 72 (1950), p. 3906
- 7) K. L. FETTERS and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 145 (1941), p. 95
- 8) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 154 (1943), p. 228
- 9) H. L. BISHOP, N. J. GRANT, and J. CHIPMAN:

- Trans. AIME, 212 (1958), p. 185
- 10) 藤田春彦, 入谷喜雄, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 359
- 11) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 173 (1953), p. 217
- 12) H. LARSON and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 197 (1953), p. 1089; 200 (1954), p. 759
- 13) J. F. ELLIOTT: Trans. AIME, 203 (1955), p. 485
- 14) E. T. TURKDOGAN: 221 (1961), p. 1090
- 15) R. SCHUHMAN and P. J. ENSIO: Trans. AIME, 191 (1951), p. 401
- 16) C. BODSWORTH: JISI, 175 (1959), p. 13
- 17) I. C. SMITH and H. B. BELL: Trans. Inst. Min. Met., C23 (1970)
- 18) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking II, (1963) [Addison-Wesley Pub. Co. Inc.]
- 19) J. C. CHAN, C. B. ALCOCK, and K. T. JACOB: Canad. Metall. Quart. 12 (1973), p. 439
- 20) 丸橋茂昭: 鉄と鋼, 57(1971), p. 891
- 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
- 22) J. LUMSDEN: Phys. Chem. of Process Metall. Part 1 (1961), p. 165 [Interscience Publisher, New York]
- 23) 日本學術振興会, 製鋼第19委員会, 製鋼反応の推奨平衡値 (1968) [日刊工業新聞社]
- 24) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: J. Amer. Chem. Soc., 68 (1946), p. 798
- 25) J. CHIPMAN and L. C. CHANG: Trans. AIME, 185 (1949), p. 191
- 26) K. K. KELLEY: U. S. Bur. Mine. Bull, (1960) 584
- 27) Nat. Bur. Std. (U. S), Tech. Note, No 270-3 (1965)