

(287)

アルカリ土類酸化物-ハロゲン化物-酸化鉄系 フラックスの熱力学的研究

京都大学 工学部 ○ 荻 茂 彦、一瀬 英 爾、岩瀬 正 則

【1 緒言】

近年、製鋼、2次精錬プロセスでは、アルカリ土類酸化物-塩化物系のフラックスが使用されているが、これらのフラックスの熱力学的性質はほとんど不明である。著者らは、これまで、これらのフラックス中の酸化鉄の活量を測定してきた。測定対象はMO + MCl₂ + FeO系（以下フッ化物系）、あるいは、MO + MF₂ + FeO系（以下塩化物系）（ただし、M = Ca, Sr, Ba）、合計6つの3元系フラックスである。これらの測定結果の一部は、すでに報告した^{1/}。本報では、これらの結果をまとめて報告し、アルカリ土類酸化物-ハロゲン化物-酸化鉄系フラックスに共通した熱力学的性質について考察する。

【2 実験方法】

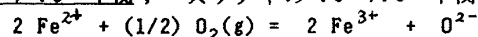
実験方法としては、ジルコニアを用いた起電力法を採用した。実験方法の詳細については、文献^{1/}を参照されたい。なお、この実験方法は著者らが考案したものであるが、Chavez^{2/}、Dippenaar^{3/}らは、著者らがすでに測定したスラグ系について追実験を行なったところ、きわめて良好な一致が得られた事を報告している。

【3 実験結果】

3.1 活量の組成依存性； 塩化物系、フッ化物系を問わず、酸化物/ハロゲン化比が大きくなるに従って酸化鉄の活量は低下した。また、Fig.1に示すように、酸化物/ハロゲン化比が同じ場合には、Ca系、Sr系、Ba系の順に活量は低下する。

3.2 3元系状態図； 活量測定結果をもとにして得られた等温断面図をFig.2に示すが、均一液相領域は、Ca系、Sr系、Ba系の順に広がる。

3.3 Fe²⁺/Fe³⁺平衡； スラグ中のFe²⁺/Fe³⁺平衡は、



と表わされるが、ここでFe²⁺イオンとFe³⁺イオンの活量係数の比は、スラグ組成によらず一定と仮定すると、
 $\log a_{\text{O}^{2-}} = (1/2) \log P_{\text{O}_2} + 2 \log [(Fe^{2+}) / (Fe^{3+})] + \log K$ となる。この式の右辺第二項までの値とFeOモル分率との関係をFig.3に示した。フッ化物系では、この値はX_{FeO}のみの関数であり、MO/MF₂に依存しない。一方塩化物系では、MO/MCl₂比によって変化した。

3.4 活量の温度依存性； すべての系について次式によって活量の温度依存性を表わしうることがわかった。

$$RT \ln \gamma_{\text{FeO}} = \text{一定}$$

【文献】

- 1/ CaO-CaCl₂-FeO系: Trans ISS/AIME, 4(1984), 53,
CaO-CaF₂-FeO系: ibid, 4(1984) 69, BaO-BaCl₂-FeO系: ibid, 8(1986) 37.,
- 2/ F.Chavez et al.: Trans. JIM, 26(1985), 825.
- 3/ Dippenaar et al.: J.S.Afr.Inst. Min. Met., 86(1986), P.443

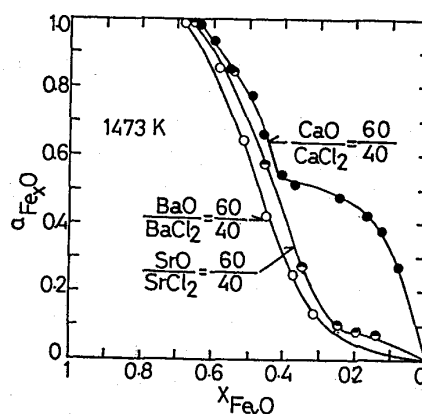


Fig. 1 Activities of FeO in MO + MCl₂ + FeO fluxes at 1473 K

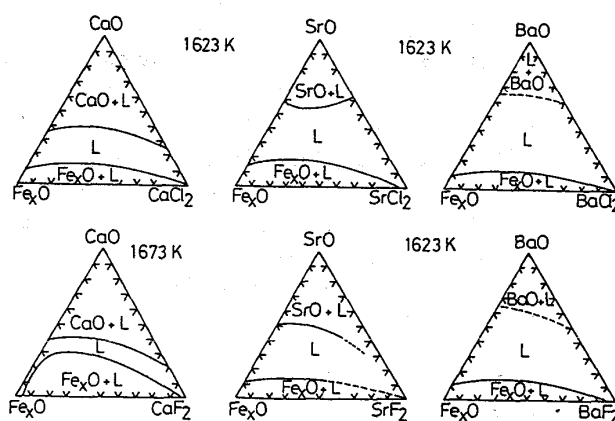


Fig. 2 Phase diagrams of ternary systems, MO + MX₂ + FeO

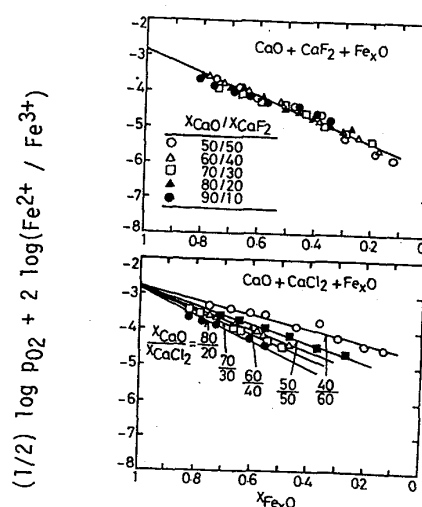


Fig. 3 Fe²⁺/Fe³⁺ equilibria within MO + MX₂ + FeO melts at 1623 K