

鉄と平衡する Fe_tO -MnO スラグ成分の
活量測定

© 1991 ISIJ

論 文

萬谷志郎*・日野光元*・湯下憲吉*²・菊地一郎*³Activity Measurement of the Constituents in Fe_tO -MnO Slag
Equilibrated with Iron

Shiro BAN-YA, Mitsutaka HINO, Noriyoshi YUGE and Ichiro KIKUCHI

Synopsis:

Measurements have been made to study the equilibrium between $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ gas mixture and Fe_tO -MnO melt in Fe crucible at 1450 and 1500°C. The influence of slag composition on the activity of iron oxide and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio has been clarified.

The activity of MnO in Fe_tO -MnO slag in equilibrium with iron and the oxygen content in liquid iron equilibrated with this slag have been calculated using α -function of Fe_tO . As the result, it has been confirmed that Fe_tO -MnO slag shows approximately ideal behaviour. Furthermore, the dissolved oxygen content in liquid iron equilibrated with Fe_tO -MnO slag has been evaluated based on the present results.

Key words: steelmaking; slag; metallurgical constituent; physical chemistry; activity; Fe_tO -MnO system.

1. 緒 言

従来, Mn はフェロマンガンとして鋼浴に添加されてきたが, 最近では, 製鋼炉内にマンガニウムを投入し, 炉内での直接還元が広く行われている. 従って, スラグ-溶鉄間の Mn 分配平衡についての広い組成範囲における知見が必要である.

本分配平衡については, 実際の還元においては, CaO を含む多元系スラグであるが, ここで基本となる Fe_tO -MnO 2 元系スラグについて, KÖRBER ら¹⁾, CHIPMAN ら²⁾, FISCHER ら³⁾⁴⁾, CARYLL ら⁵⁾, 藤田ら⁶⁾ 及び OETERS ら⁷⁾ による測定があり, これらの報告では, Fe_tO -MnO 2 元系スラグを理想溶液として平衡定数を求めている.

また溶液と Fe_tO -MnO- SiO_2 系スラグ間での Mn 分配については, SiO_2 飽和系についての KÖRBER ら⁸⁾, BELL⁹⁾, 小島ら¹⁰⁾, 藤田ら⁶⁾ の測定と, SiO_2 未飽和系の BELL ら¹¹⁾, BELL⁹⁾, FISCHER ら⁴⁾, 藤田ら⁶⁾ の実測があり, 他の報告^{12)~15)} は, これらの結果を再計算して Mn 分配平衡を考察したものである. これらの報告のう

ち, BELL⁹⁾ と HEALY¹³⁾ は, 本 3 元系に RICHARDSON が提唱した理想混合モデル¹⁶⁾ を適用して各スラグ成分の活量を算出し, 実測値と一致していると報告している. この時, HEALY は, MnO の固溶体である (Mn, Fe)O 飽和系を理想溶液であると仮定している. 一方, 萬谷ら¹⁷⁾ は, 鉄と平衡する Fe_tO -MnO- SiO_2 系スラグ中の Fe_tO の活量を実測し, 藤田ら⁶⁾, SOMMERVILLE ら¹⁴⁾ と同様に, 本系は (Mn, Fe)O 飽和領域も含めて理想溶液とはみなすことはできず, 広い組成範囲で正則溶液として取り扱えることを示している. なおこの時, 藤田らと SOMMERVILLE らは, Fe_tO -MnO 2 元系は理想溶液であるとしている.

従来, Mn 分配平衡定数を求める場合, 上述のように, Fe_tO -MnO 2 元系スラグを用いた溶鉄との Mn 分配から, または多元系スラグ-溶鉄間の Mn 分配のデータを, Fe_tO , MnO 以外の他成分濃度を 0 になるように Fe_tO -MnO 2 元系スラグへ外挿し, Mn 分配平衡定数を求めてきているが, 各研究者間で必ずしも一致した平衡定数が求められていない¹⁸⁾. 従って, Fe_tO -MnO 2 元系スラグの理想性を実験的に正確に再検討する必要がある

平成 3 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 12 月 7 日受付 (Received Dec. 7, 1990)

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

*² 東北大学大学院 (現: 川崎製鉄(株)) (Graduate School, Tohoku University, Now Kawasaki Steel Corp.)

*³ 東北大学大学院 (現: NKK) (Graduate School, Tohoku University, Now NKK Corporation)

る。

そこで本研究では、液相範囲に大きな制限はあるが、系の酸素ポテンシャルを正確に制御可能な方法である $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 混合ガス、 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{MnO}$ 2元系スラグ、固体鉄るつば間の化学平衡を測定することにより、 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{MnO}$ 2元系スラグ成分の活量を実測した。更に、本系に関するこれまで報告されている測定値も併せ、総合的に本 2 元系スラグの理想性を検討した。

2. 実験方法

実験装置と方法は前報¹⁹⁾で述べたので、本報ではその概要を記す。

実験装置は、Ar, H_2 の精製装置、 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 混合ガス調整装置、アルミナ製反応管 (50×42×1 000 mm)、試料加熱溶解用モリブデン線電気抵抗炉及び試料急冷部より成っている。 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 混合ガスは、希望温度に制御した恒温水槽内に浸漬した水蒸気飽和器中に H_2 を通すことにより調整した。温度測定は、2 対の Pt-Pt・13% Rh 熱電対を用いて行った。1 対の熱電対は、モリブデン電気抵抗炉側部から挿入して温度制御用とした。他方の熱電対は、反応管内溶解るつば直上に設置して実験温度の測定に使用した。

溶解るつばとしては、電解鉄を真空溶解して溶製した純鉄丸棒 (成分: $\text{C} < 0.004 \text{ wt}\%$, $\text{Si} < 0.007 \text{ wt}\%$, $\text{Mn} < 0.01 \text{ wt}\%$) より旋盤加工した 21×15×24 mm の純鉄るつばを使用した。

スラグ試料は次のように作成した。'FeO' は電解鉄粉と特級試薬 Fe_2O_3 を FeO の組成になるように混合し、Ar 雰囲気下、鉄るつば内で、900°C にて 5 h 焼結し、急冷後粉碎し、磁選して金属鉄を除去し作成した。 MnO は、特級 MnCO_3 試薬を約 1 000°C で空气中で熱分解し作成した MnO_2 を、 H_2 で還元し作成した。

反応管内を Ar で十分置換した後、実験温度に炉を昇温し、 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{MnO}$ 2 元系スラグの配合試料 4 g を純鉄るつば中に装入し、アルミナ保護るつば内に設置した状態で反応管下部からモリブデン線で反応管内均熱帯まで吊り上げる。その操作中、初めの 10 min は Ar を導入し、その後は $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{Ar}$ 混合ガスに切り換え、約 25 min で所定の位置に設置する。炉内で 1 450 並びに 1 500°C にて一定比の $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 混合ガスと約 6 h 反応させ十分化学平衡に達せしめる。この平衡到達時間は、本系スラグに SiO_2 が加わった $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MnO}$ 3 元系スラグについて同様の平衡実験を行い、スラグ成分の経時変化を調査して決定したものである。その後、試料を速やかに Ar 雰囲気に保たれた炉下部冷却部に降下し、急

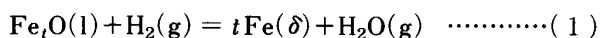
冷凝固させた。

急冷試料は、粉碎後、簡単な磁選処理を行い、スラグ中の金属鉄を除去し化学分析に供した。定量分析は、 Fe^{2+} 、全鉄、 MnO について行った。 Fe^{2+} と全鉄は、ジフェニルアミンスルホン酸を指示薬とする重クロム酸カリウム滴定法により、Mn は原子吸光度法により定量した。スラグ組成の分析値は、合計で $100 \pm 2 \text{ wt}\%$ の範囲にあり、分析値の再現性は良好であった。

3. 実験結果

3.1 鉄と平衡する $\text{Fe}_t\text{O}-\text{MnO}$ 2元系スラグ中の酸化鉄の活量

本系での基本の化学反応式は、(1)式で示される。



(1)式の ΔG° 、並びに平衡定数は、萬谷ら¹⁹⁾により(2)、(3)式のように提出されている。

$$\Delta G^\circ_1 = -30\,397 + 19.276T (\text{J}) \quad (1\,392 \sim 1\,536^\circ\text{C}) \quad \cdots \cdots (2)$$

$$\log K_1 = 1\,588/T - 1.007 \quad \cdots \cdots (3)$$

従って、酸化鉄の活量 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ は、(4)式から算出できる。

$$a_{\text{Fe}_t\text{O}} = (P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})/K_1 \quad \cdots \cdots (4)$$

ここで各成分の活量基準は、鉄は純 δFe で、酸化鉄は純 δFe と平衡する純酸化鉄である。また濃度単位としてはモル分率を採用し、 $N_{\text{Fe}_t\text{O}} = N_{\text{FeO}} + N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ と定義した。

本研究で得た $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ の結果を実験条件と共に Table 1 に、さらに $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ の $N_{\text{Fe}_t\text{O}}$ による変化を Fig. 1 に示

Table 1. Composition of $\text{Fe}_t\text{O}-\text{MnO}$ melt in equilibrium with solid iron and $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ gas mixture.

Run No.	Temp. (°C)	$P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$	Slag composition (wt%)			$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$a_{\text{Fe}_t\text{O}}$
			FeO	Fe_2O_3	MnO		
FM- 1	1449	0.823	89.49	11.28		0.114	1.000
FM- 2	1450	0.806	85.61	10.67	3.98	0.112	0.982
FM- 3	1451	0.790	83.87	10.47	6.25	0.112	0.962
FM- 4	1448	0.775	80.75	8.41	10.76	0.094	0.942
FM- 5	1450	0.754	81.67	8.35	10.56	0.092	0.919
FM- 6	1450	0.740	80.56	8.37	11.22	0.093	0.901
FM- 7	1450	0.726	78.58	7.71	12.82	0.088	0.880
FM-11	1449	0.822	87.77	11.01	0.40	0.113	0.998
FM-12	1449	0.817	86.42	12.16	1.62	0.127	0.993
FM-13	1448	0.813	86.10	9.97	3.01	0.104	0.987
FM-14	1450	0.799	85.30	10.18	4.66	0.107	0.975
FM-15	1450	0.786	83.38	10.50	6.43	0.113	0.957
FM-16	1452	0.777	82.37	9.34	8.46	0.102	0.948
FM-31	1501	0.649	73.93	6.33	18.99	0.077	0.840
FM-32	1499	0.580	69.04	5.53	25.32	0.072	0.749
FM-34	1500	0.764	85.82	11.78	2.19	0.123	0.988
FM-35	1499	0.737	84.88	7.17	8.02	0.076	0.951
FM-36	1500	0.709	81.88	7.90	11.52	0.087	0.916
FM-37	1501	0.673	79.75	6.22	14.38	0.070	0.871
FM-38	1501	0.619	73.78	5.48	20.84	0.067	0.800

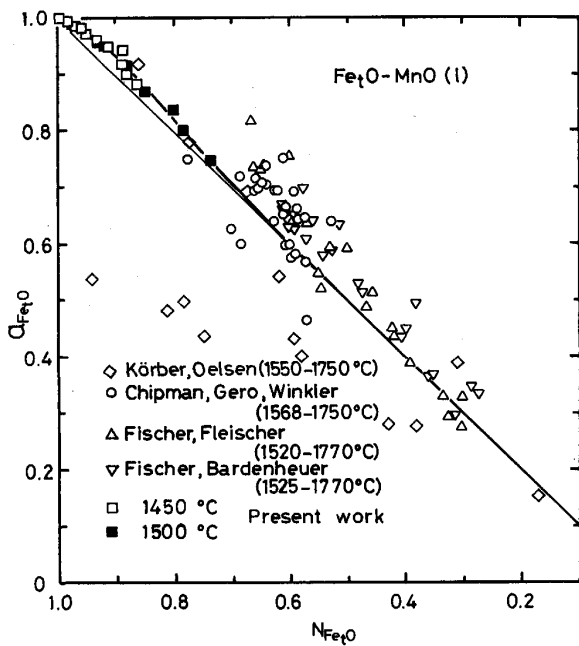


Fig. 1. Activity of Fe₂O in Fe₂O-MnO slag equilibrated with iron.

す。

Fig. 1 より, $a_{\text{Fe}_2\text{O}}$ の温度依存性は, 実験範囲内ではほとんど認められず, $N_{\text{Fe}_2\text{O}} > 0.7$ の組成域では, $a_{\text{Fe}_2\text{O}}$ は理想溶液の挙動よりやや正に偏倚しているのがわかる。

同図中には, 溶鉄と Fe₂O-MnO 2 元系スラグ間の Mn 分配平衡を測定した諸家の結果の内, スラグ中の Fe₂O₃ の分析値をも明示している, MgO るつばを使用し実験した KÖRBER ら¹⁾, CHIPMAN ら²⁾, (Mn, Fe)O るつばを使用して実験した FISCHER ら^{3,4)} の測定値も比較のため示した。この場合, スラグ中の酸化鉄の活量は, TAYLOR ら²⁰⁾ による溶鉄中の飽和酸素濃度の実測値を用いて (5) 式により算出した。

$$a_{\text{Fe}_2\text{O}} = a_{\text{O}} / a_{\text{O}, \text{sat.}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで a_{O} の計算に当たって, f_{O} は, 次式を用いて求めた。

$$\log f_{\text{O}} = (-1750/T + 0.76)[\text{wt}\% \text{O}]^{18)} - 0.021[\text{wt}\% \text{Mn}]^{18)} \quad \dots\dots\dots (6)$$

また $a_{\text{O}, \text{sat.}}$ は純溶融酸化鉄と平衡する溶鉄中の酸素活量で, これを計算するに当たって $f_{\text{O}, \text{sat.}}$ は (7), (8) 式で計算できる。

$$\log f_{\text{O}, \text{sat.}} = (-1750/T + 0.76)[\text{wt}\% \text{O}]_{\text{sat.}}^{18)} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\log [\text{wt}\% \text{O}]_{\text{sat.}} = -6320/T + 2.734^{20)} \quad \dots\dots\dots (8)$$

ほぼ全組成域で実験している KÖRBER らの $a_{\text{Fe}_2\text{O}}$ は, Raoult の法則から負に偏倚している。一方, $N_{\text{Fe}_2\text{O}} < 0.7$ の組成域で大部分測定している CHIPMAN らの $a_{\text{Fe}_2\text{O}}$

は, ばらつきは大きい, ほぼ理想溶液の関係を満たしている。しかし, FISCHER らの $a_{\text{Fe}_2\text{O}}$ は, Raoult の法則からやや正に偏倚している。

次に, 本系に SiO₂ を添加した Fe₂O-SiO₂-MnO 系スラグについて, $a_{\text{Fe}_2\text{O}}$ に及ぼす SiO₂ の影響を 1450°C で調査した。 $a_{\text{Fe}_2\text{O}}$ を算出する方法は, 上記の方法と全く同様である。結果を Table 2 並びに Fig. 2 に示す。

Fig. 2 は実験温度で Fe₂O-SiO₂-MnO 融体領域中に描いた, Fe₂O の等活量線の測定結果を, $N_{\text{MnO}}/N_{\text{SiO}_2}$ 比をパラメーターとして, $a_{\text{Fe}_2\text{O}}$ を $N_{\text{Fe}_2\text{O}}$ に対して図示したものである。同図中には本研究で得た Fe₂O-MnO 系, 並びに Fe₂O-SiO₂ 系について, 測定結果が互いに良く一致している SCHUHMANN ら²¹⁾, BODSWORTH²²⁾, 萬谷 ら²³⁾ の結果も比較のため図示した。Fig. 2 より, Fe₂O-SiO₂ 2 元系では, $a_{\text{Fe}_2\text{O}}$ は $N_{\text{Fe}_2\text{O}} > 0.8$ では Raoult 則より正に偏倚し, $N_{\text{Fe}_2\text{O}} < 0.8$ では Raoult 則より負に偏倚しているが, これに MnO を添加していくと, 2MnO·SiO₂ と Fe₂O とを結ぶ線, すなわち $N_{\text{MnO}}/N_{\text{SiO}_2} = 2$ の組成に向かって, 理想溶液の挙動から大きく正に偏倚していくのがわかる。さらに MnO を添加していき, (Mn, Fe)O 飽和に相当する $N_{\text{MnO}}/N_{\text{SiO}_2} \approx 2.64$ の時, 図が繁雑になるので省略するが, $a_{\text{Fe}_2\text{O}}$ の $N_{\text{Fe}_2\text{O}}$ によ

Table 2. Composition of Fe₂O-MnO-SiO₂ melt in equilibrium with solid iron and H₂O/H₂ gas mixture at 1450°C.

Run No.	$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$	Slag composition (wt%)				$\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}$	$a_{\text{Fe}_2\text{O}}$
		FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	SiO ₂		
101	0.082	5.46	0.46	63.64	29.14	0.076	0.100
102	0.083	6.73	0.51	57.06	34.26	0.068	0.100
103	0.082	9.02	0.41	50.41	39.09	0.041	0.100
104	0.083	4.03	0.78	71.42	23.88	0.174	0.101
301	0.246	18.82	0.52	54.29	26.06	0.025	0.299
302	0.245	22.73	0.81	42.98	33.16	0.032	0.299
303	0.245	28.69	1.06	33.10	36.57	0.033	0.299
304	0.245	32.92	1.59	23.76	40.73	0.044	0.298
306	0.244	25.18	0.69	40.30	33.01	0.025	0.297
501	0.409	35.31	2.26	36.42	25.76	0.058	0.499
502	0.412	39.98	2.60	29.79	26.81	0.059	0.500
504	0.408	53.03	2.81	13.14	30.83	0.048	0.496
505	0.409	58.21	2.47	4.80	34.41	0.038	0.499
506	0.411	56.14	1.96	8.67	32.48	0.031	0.499
508	0.411	29.89	3.44	47.57	18.97	0.104	0.500
509	0.411	57.09	3.19	4.77	34.44	0.050	0.501
510	0.411	30.84	2.51	43.60	23.05	0.073	0.499
575	0.410	45.40	2.12	22.27	27.74	0.042	0.499
500	0.413	43.98	1.77	23.10	28.96	0.036	0.502
701	0.576	54.44	4.02	20.50	20.52	0.066	0.702
702	0.575	60.41	4.43	12.62	22.66	0.066	0.700
703	0.574	66.35	4.32	4.46	23.41	0.059	0.699
704	0.574	54.64	5.33	24.40	15.28	0.088	0.700
705	0.577	52.03	5.89	26.97	14.83	0.102	0.700
706	0.575	52.70	5.34	29.10	12.55	0.091	0.700
901	0.738	77.65	8.66	3.44	10.37	0.100	0.899
902	0.739	76.56	8.31	2.45	11.86	0.098	0.901
903	0.738	76.92	8.79	1.00	13.00	0.103	0.899
904	0.736	76.08	9.61	5.61	9.03	0.114	0.896
905	0.741	76.89	9.28	8.82	4.70	0.109	0.902

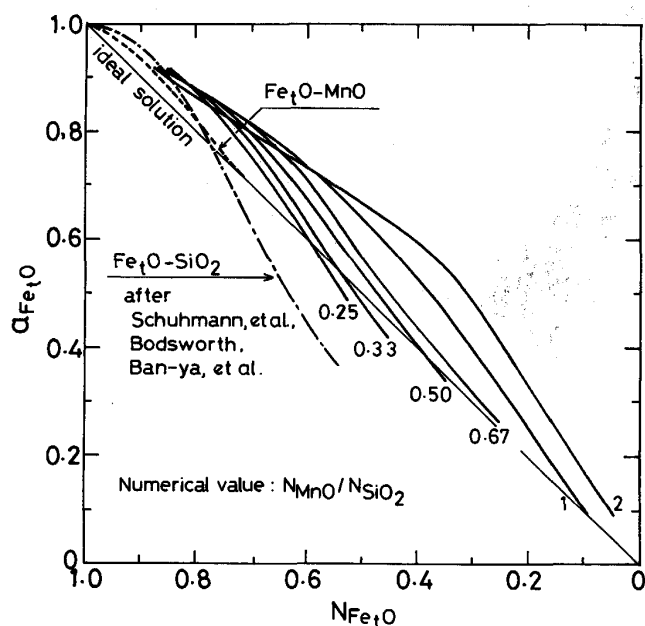
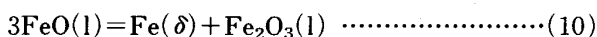
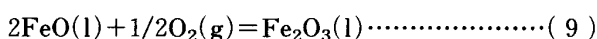


Fig. 2. Activity of Fe_1O in $\text{Fe}_1\text{O-SiO}_2\text{-MnO}$ slag equilibrated with solid iron at 1450°C .

る変化は、 $N_{\text{MnO}}/N_{\text{SiO}_2}=2$ の時とほぼ一致し、理想溶液でないことは明らかである。しかし、やがて $\text{Fe}_1\text{O-MnO}$ 2 元系に達すると、溶液はほぼ理想溶液の挙動を示すことがわかる。

3.2 鉄と平衡する $\text{Fe}_1\text{O-MnO}$ 2 元系スラグ中の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 平衡

溶融酸化鉄は化学量論的な FeO ではなく、 FeO と Fe_2O_3 の混合均一融体であり、ガス-スラグ及びスラグ-金属間には次の平衡関係が同時に成立している。



本研究で得た 1450 及び 1500°C で固体鉄並びに

$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 混合ガスと平衡するスラグ中の鉄の陽イオン分率比 $X_{\text{Fe}^{3+}}/X_{\text{Fe}^{2+}}$ の値を Table 1 に示した。この値と $N_{\text{Fe}_1\text{O}}$ との関係を、Fig. 3 に示す。 $X_{\text{Fe}^{3+}}/X_{\text{Fe}^{2+}}$ 比はスラグ中の MnO の濃度が増加すると単調に減少し、本系スラグでは MnO が Fe_1O より酸性酸化物であることがわかる。また実験温度範囲内では温度の依存性は極めて小さく、著者らによる他のスラグ系の結果²⁴⁾ と同様の傾向が認められた。同図中には KÖRBER ら¹⁾, CHIPMAN ら²⁾, FISCHER ら^{3,4)} による結果も同時に示した。 MgO るつばを使用して $\text{Fe}_1\text{O-MnO}$ 系スラグと溶鉄間の平衡を測定した KÖRBER ら, CHIPMAN らの結果は、ばらつきは大きいだが、 $\text{Fe}_1\text{O-MnO}$ 系スラグと固体鉄及び $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 混合ガス間の平衡を測定した本実験結果とおおむね一致している。しかし、もし本系スラグでも $X_{\text{Fe}^{3+}}/X_{\text{Fe}^{2+}}$ 比の温度依存性が認められないことが正しいならば、本来上記三者の結果と一致しなければならないが、 $(\text{Mn, Fe})\text{O}$ 飽和 $\text{Fe}_1\text{O-MnO}$ 系スラグと溶鉄間の平衡を測定した FISCHER らによる結果では、同一スラグ組成で高い $X_{\text{Fe}^{3+}}/X_{\text{Fe}^{2+}}$ 比が得られている。

次に、本系に SiO_2 を添加した $\text{Fe}_1\text{O-SiO}_2\text{-MnO}$ 系スラグについて、 $X_{\text{Fe}^{3+}}/X_{\text{Fe}^{2+}}$ 比に及ぼす SiO_2 の影響を測定した。結果を Table 2 並びに Fig. 4 に示す。Fig. 4 中では $N_{\text{MnO}}/N_{\text{SiO}_2}$ 比をパラメーターとして、 $X_{\text{Fe}^{3+}}/X_{\text{Fe}^{2+}}$ 比を $N_{\text{Fe}_1\text{O}}$ に対して図示してあり、同図には本研究で得た $\text{Fe}_1\text{O-MnO}$ 系、並びに $\text{Fe}_1\text{O-SiO}_2$ 系について測定した SCHUHMANN ら²¹⁾, BODSWORTH²²⁾, 萬谷 ら²³⁾ の結果も比較のため図示した。Fig. 4 より、 $\text{Fe}_1\text{O-SiO}_2$ 2 元系に MnO を添加していくと、同一 $N_{\text{Fe}_1\text{O}}$ で、 $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ と Fe_1O を結ぶ線、すなわち $N_{\text{MnO}}/N_{\text{SiO}_2}=2$ の組成に向かって $X_{\text{Fe}^{3+}}/X_{\text{Fe}^{2+}}$ 比は増加する。しかしさらに MnO を添加して $\text{Fe}_1\text{O-MnO}$ 系

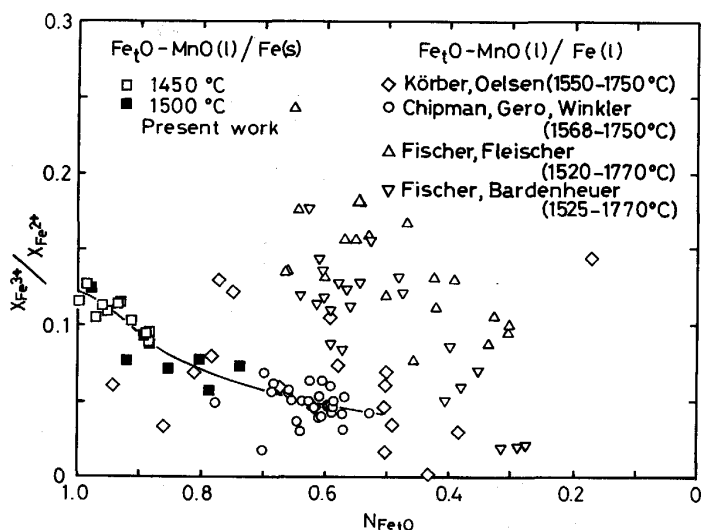


Fig. 3. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio in $\text{Fe}_1\text{O-MnO}$ slag equilibrated with iron.

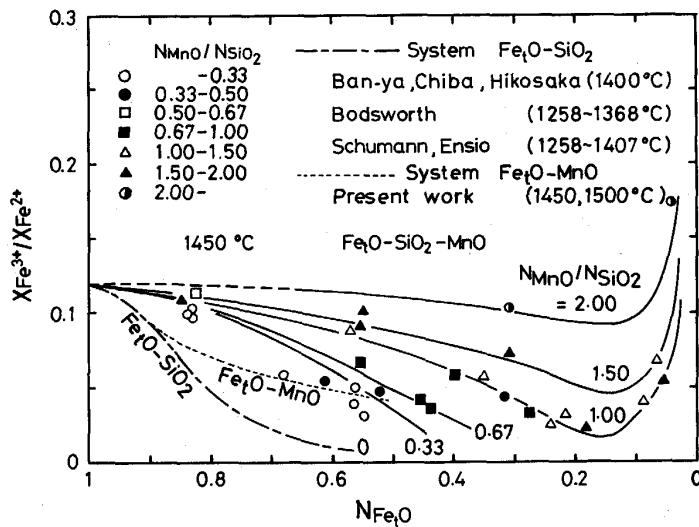


Fig. 4. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio for $N_{\text{Fe}_2\text{O}}$ at various $N_{\text{MnO}}/N_{\text{SiO}_2}$ in $\text{Fe}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MnO}$ slag equilibrated with solid iron at 1450°C.

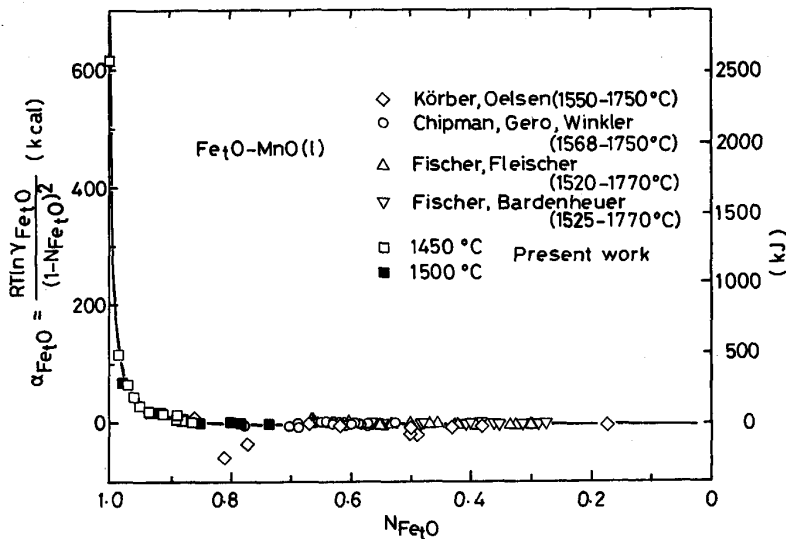


Fig. 5. α -function of Fe_2O in $\text{Fe}_2\text{O}-\text{MnO}$ slag equilibrated with iron.

に達すると、 $X_{\text{Fe}^{3+}}/X_{\text{Fe}^{2+}}$ 比は再び低下することがわかる。また同一 $N_{\text{MnO}}/N_{\text{SiO}_2}$ 比で比較すると、 $N_{\text{Fe}_2\text{O}} \geq 0.15$ では $N_{\text{Fe}_2\text{O}}$ が減少すると $X_{\text{Fe}^{3+}}/X_{\text{Fe}^{2+}}$ 比は減少するが、 $N_{\text{Fe}_2\text{O}} \leq 0.15$ では逆に $N_{\text{Fe}_2\text{O}}$ が減少すると、 $X_{\text{Fe}^{3+}}/X_{\text{Fe}^{2+}}$ 比は急激に増加する。

4. 考 察

4.1 鉄と平衡する $\text{Fe}_2\text{O}-\text{MnO}$ 2元系スラグ中の MnO の活量

液体の熱力学的性質を論じるために、DARKEN and GURRY は(11)式で示す α 関数を導入した²⁵⁾。

$$\alpha_{\text{MO}} = RT \ln \gamma_{\text{MO}} / (1 - N_{\text{MO}})^2 \quad \text{.....(11)}$$

全組成域で α 関数が 0 の場合その溶液は理想溶液であり、0 でないある一定値の場合その溶液は正則溶液である。また α 関数が低濃度域のみで一定値を示す溶液を準正則溶液と呼称する。

そこで本実験、及び KÖRBER ら、CHIPMAN ら、FISCHER らによる結果から、(12)式で示す鉄と平衡する $\text{Fe}_2\text{O}-\text{MnO}$ 系スラグ中の Fe_2O の α 関数を算出してみた。

$$\alpha_{\text{Fe}_2\text{O}} = RT \ln \gamma_{\text{Fe}_2\text{O}} / (1 - N_{\text{Fe}_2\text{O}})^2 \quad \text{.....(12)}$$

求めた $\alpha_{\text{Fe}_2\text{O}}$ と $N_{\text{Fe}_2\text{O}}$ との関係を Fig. 5 に示す。Fig. 5 より 1450~1770°C の温度範囲で測定した全者の結果には多少ばらつきが認められるが、 $\alpha_{\text{Fe}_2\text{O}}$ と $N_{\text{Fe}_2\text{O}}$ とは図中に描いた一本の曲線で関係づけられる。この形状を見ると $N_{\text{Fe}_2\text{O}} > 0.7$ 、とりわけ $N_{\text{Fe}_2\text{O}} > 0.9$ のごく狭い組成域で $\alpha_{\text{Fe}_2\text{O}}$ は正の値を示しているが、 $N_{\text{Fe}_2\text{O}} < 0.9$ ではおおよそ 0 の値となり、ほぼ理想溶液となっている。

鉄と平衡する $\text{Fe}_2\text{O}-\text{MnO}$ 系スラグ中の MnO の活量係数は、Fig. 5 に示した $\alpha_{\text{Fe}_2\text{O}}$ について Gibbs-Duhem 積分をすることにより、次式により算出できる²⁵⁾。

$$RT \ln \gamma_{\text{MnO}} = -[N_{\text{Fe}_2\text{O}} N_{\text{MnO}} a_{\text{Fe}_2\text{O}}] \frac{N_{\text{MnO}} = N_{\text{MnO}}}{N_{\text{MnO}} = 1} - \int_{N_{\text{MnO}}=1}^{N_{\text{MnO}}=N_{\text{MnO}}} a_{\text{Fe}_2\text{O}} dN_{\text{MnO}} \cdots (13)$$

ここで MnO の活量の基準状態は純粋な溶融 MnO である。一例として、Fig. 5 に示した $a_{\text{Fe}_2\text{O}}$ 関数を用いて、

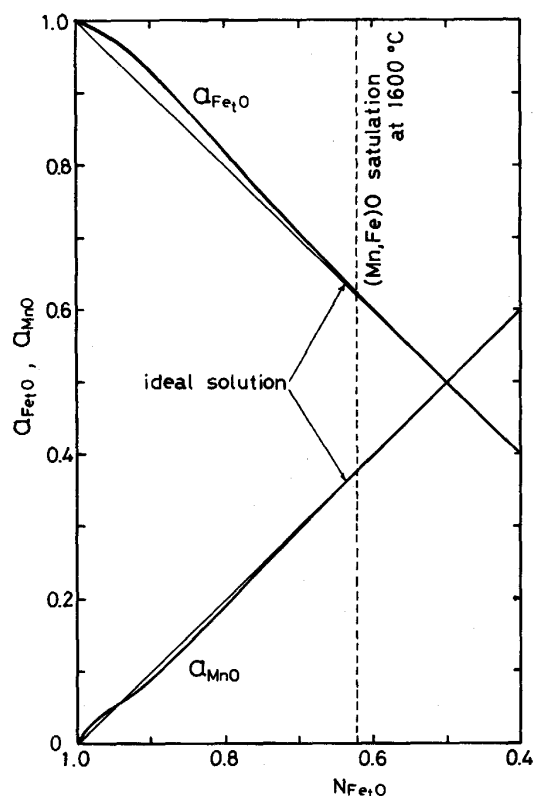


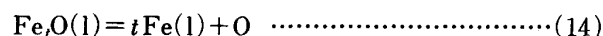
Fig. 6. Activities of the constituents in Fe_2O -MnO slag equilibrated with liquid iron at 1600°C .

本法により鉄と平衡する Fe_2O -MnO 系スラグ中の Fe_2O と MnO の活量を 1600°C において求めると Fig. 6 のようになる。なお種々温度を変化させて両成分の活量を算出したが、Fig. 6 に示した結果とほぼ一致した。従って、本研究で実測されたように、本系スラグ成分の活量値の温度依存性は極めて小さいものと考えられる。

以上の結果より、本系スラグは $N_{\text{Fe}_2\text{O}} < 0.7$ の組成域で理想挙動を示すことが確認された。しかし $a_{\text{Fe}_2\text{O}}$ は $N_{\text{Fe}_2\text{O}} > 0.7$ の組成域では Raoult の法則より正に偏倚している。一方 a_{MnO} は、 $N_{\text{Fe}_2\text{O}} < 0.7$ では $a_{\text{Fe}_2\text{O}}$ と同様に理想溶液の挙動を示しているが、 $0.7 < N_{\text{Fe}_2\text{O}} < 0.95$ では Raoult の法則より負に偏倚し、 $0.95 < N_{\text{Fe}_2\text{O}}$ の組成域では逆に Raoult の法則より正に偏倚している。しかしこれらの理想性からの偏倚量は 2~3% と極めて小さく、総括的に見て実験精度などを考慮すれば、 Fe_2O -MnO 2 元系スラグは全組成域でほぼ理想挙動を示すものとみなして良いことがわかった。一方、 Fe_2O - SiO_2 -MnO 系は、本研究結果と前報¹⁷⁾で詳述した結果とを組み合わせると、 Fe_2O -MnO 2 元系域を除けば、溶融域全域を正則溶液としてほぼ取り扱ってよいものと思われる。

4.2 Fe_2O -MnO 2 元系スラグと平衡する溶鉄中の酸素濃度

Fe_2O を含有するスラグと溶鉄中の酸素との平衡は、(14)~(16)式で示される。



$$\Delta G^\circ_{14} = 117\,696 - 49.857 T^{18} (\text{J}) \cdots \cdots (15)$$

$$\log K_{14} = -6\,150/T + 2.604 \cdots \cdots (16)$$

従って、スラグと平衡する溶鉄中の酸素の活量は、(17)

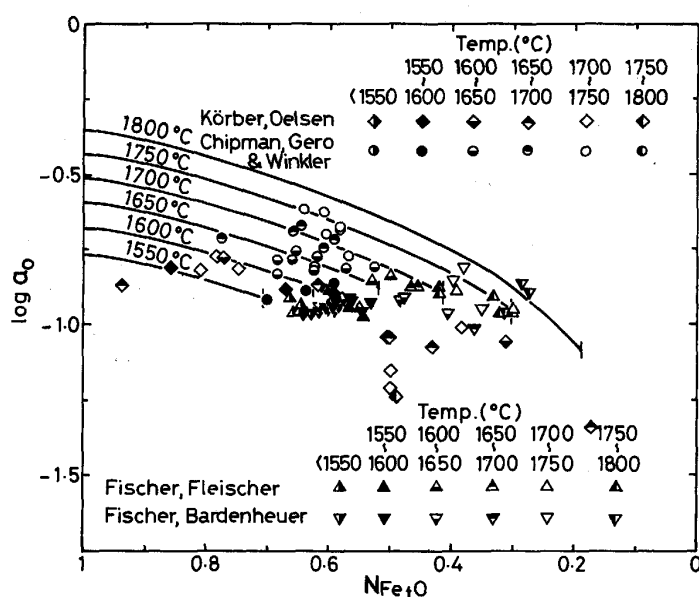


Fig. 7. Calculated oxygen content in liquid iron equilibrated with Fe_2O -MnO slag.

式で与えられる。

$$\log a_{\text{O}} = \log K_{14} + \log a_{\text{Fe}_2\text{O}} \quad \dots\dots\dots (17)$$

本 Fe₂O-MnO 2 元系スラグと溶鉄が平衡していると仮定して、溶鉄中の酸素の活量を、Fig. 5 に示した $a_{\text{Fe}_2\text{O}}$ 関数を用いて(17)式から算出し、温度をパラメーターとしてスラグ組成との関係を示せば Fig. 7 の実線のようになる。Fig. 7 において各温度におけるスラグの液相線組成は、FISCHER らが提出した状態図³⁾を参考にした。Fig. 7 中には本系の平衡を測定している KÖRBER ら、CHIPMAN ら、FISCHER らの実測値も図示したが、KÖRBER らの結果を除くと、他者の結果は計算値と実測値は良く一致している。なお溶鉄中の酸素の活量係数に及ぼす Mn の影響は、(6)式に示すように、極めて小さいので、Fig. 7 中の縦軸の酸素の活量は酸素濃度とみなしても良い。

5. 結 言

固体鉄をつばを使用し、熔融 Fe₂O-MnO 2 元系スラグと H₂O/H₂ 混合ガス間の平衡関係を 1450 及び 1500°C で測定し、本結果と、溶鉄と同系スラグ間の平衡を測定した諸家の結果とをも考慮して次の結果を得た。

鉄と平衡する熔融 Fe₂O-MnO 2 元系スラグは、実験精度を考慮すると、全組成域で理想溶液の挙動を示すとみなしても良いことを確認した。

本実験の遂行に当たり、化学分析に協力された江尻満工学修士(現:新日本製鉄(株))に感謝します。本研究費の一部は文部省科学研究費 C (昭和 63 年度,平成元年度)によった。記して感謝の意を表します。

文 献

1) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. Kais.-Wilh. Inst.

- Eisenforschung, 14 (1932), p. 181
- 2) J. CHIPMAN, J. B. GERO and T. B. WINKLER: Trans. AIME, 188 (1950), p. 341
- 3) W. A. FISCHER and H. J. FLEISCHER: Arch. Eisenhüttenwes., 32 (1961), p. 1
- 4) W. A. FISCHER and P. W. BARDENHEUER: Arch. Eisenhüttenwes., 39 (1968), p. 559
- 5) D. B. CARYLL and R. G. WARD: J. Iron Steel Inst., 205 (1967), p. 28
- 6) 藤田春彦, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 830
- 7) F. OETERS, K. KOCH, R. SCHEEL and U. NÖLLE: Arch. Eisenhüttenwes., 48 (1977), p. 475
- 8) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. Kais.-Wilh. Inst. Eisenforschung, 15 (1933), p. 271
- 9) H. B. BELL: J. Iron Steel Inst., 201 (1963), p. 116
- 10) 小島 康, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1122
- 11) H. B. BELL, A. B. MURAD and P. T. CARTER: Trans. AIME, 194 (1954), p. 718
- 12) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst., 175 (1953), p. 393
- 13) G. W. HEALY: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 207
- 14) I. D. SOMMERVILLE, I. IVANCHEV and H. B. BELL: Chemical Metallurgy of Iron and Steel, Proc. Int. Sympo. Metall. Chem.-Applications in Ferrous Metallurgy (1971), p. 23 [The Iron Steel Inst., Sheffield]
- 15) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 533
- 16) F. D. RICHARDSON: Trans. Faraday Soc., 52 (1956), p. 1312
- 17) 萬谷志郎, 日野光元, 湯下憲吉: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 853
- 18) 製鋼反応の推奨平衡値(改訂増補)(日本学術振興会製鋼第 19 委員会編)学振 19 委-No. 10588 (昭和 59 年 11 月)
- 19) 萬谷志郎, 渡部忠男: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1809
- 20) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 154 (1943), p. 228
- 21) R. SCHUHMAN, Jr. and P. J. ENSIO: Trans. AIME, 191 (1951), p. 401
- 22) C. BODSWORTH: J. Iron Steel Inst., 193 (1959), p. 13
- 23) 萬谷志郎, 千葉 明, 彦坂明秀: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1484
- 24) 萬谷志郎, 日野光元: 鉄と鋼, 74 (1988), p. 1701
- 25) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: Physical Chemistry of Metals (1953), p. 264, p. 271 [McGraw-Hill Book Com., Inc.]