

正則溶液モデルに基礎を置く2乗形式による 溶融珪酸塩系スラグのハイドロキシル・キャパシティの推算

萬谷 志郎*・日野 光兀*・長坂 徹也*

Estimation of Hydroxyl Capacity of Molten Silicates by Quadratic Formalism Based on the Regular Solution Model

Shiro BAN-YA, Mitsutaka HINO and Tetsuya NAGASAKA

Synopsis : An attempt has been made to estimate the hydroxyl capacities of some molten silicates by the regular solution model of Lumsden, which has been extensively developed to be applied to slag-metal reactions in steelmaking process by the authors. The slag systems discussed were of $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ binaries and $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$, $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MnO}$ and $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ ternaries. In the present work, it was assumed that the water vapor is dissolved in the slag as $\text{HO}_{0.5}$, and the hydroxyl capacity is redefined as $C'_{\text{OH}} = X_{\text{HO}_{0.5}} / (P_{\text{H}_2\text{O}}/P^0)^{1/2}$, where, $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P^0 are partial pressure of water vapor in the gas phase and the atmospheric pressure(Pa), respectively. The interaction energies between hydrogen ion and cation i, $\alpha_{\text{H}-i}$, have been derived based on the regular solution model in the present work. As the result, it has been confirmed that the model has been applicable to predict the hydroxyl capacities over the wide range of slag composition discussed. It has been found that C'_{OH} calculated by the model showed the minimum value at the slag composition of about unit basicity. The hydroxyl capacities calculated by the model have agreed with the measured within ± 0.002 .

Key words : hydroxyl capacity ; solubility ; water vapor ; regular solution model ; quadratic formalism ; thermodynamics ; physical chemistry ; molten silicate slag.

1. 緒言

溶融スラグの水蒸気溶解度, すなわちハイドロキシル・キャパシティは, 溶鋼中の水素濃度制御にとって重要な知見であり, ガラス工学や地質学においても意味が持たれるため, これまでいくつかのスラグ系についての実測値が報告されている。これらのハイドロキシル・キャパシティ値は, 最近日本学術振興会製鋼第19委員会が編集したChemical Properties of Molten Slags¹⁾に収録されている。また, 近年溶融スラグの水蒸気溶解速度についても数例の研究報告²⁾がなされている。後述するように, 溶融スラグ中への水蒸気の特徴的な溶解挙動については, 共通した見解が得られているが, 広いスラグ組成にわたって水蒸気溶解度をスラグ組成と温度の関数として定式化する試みはいまだ行なわれていない。

著者らは先にLumsdenの正則溶液モデル³⁾⁴⁾に基礎をおく2乗形式により, 製鋼過程におけるスラグ-メタル間のP, Mn, O, 及びSi分配の定式化に成功しており, 本モデルが溶融スラグの物理化学的性質を定量的に表わす有効な手段であることを示してきた^{4)~14)}。

本研究は, 溶融珪酸塩スラグへの水蒸気溶解反応に対して本モデルの適用を試み, スラグのハイドロキシル・キャパシティをスラグ組成と温度の関数として定量的に表わすことの可能性について検討した結果を示す。

2. 溶融珪酸塩スラグのハイドロキシル・キャパシティに関する従来の研究結果

溶融スラグの水蒸気溶解度に関する従来の研究によれば, 水蒸気溶解度は気相中の水蒸気分圧の1/2乗に比例し, 次式で定義されるハイドロキシル・キャパシティ, C_{OH} は, 温度とスラグ組成のみの関数になる¹⁾。

$$C_{\text{OH}} = (\text{mass}\% \text{H}_2\text{O}) / (P_{\text{H}_2\text{O}}/P^0)^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

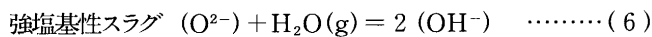
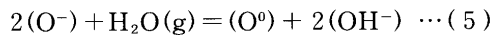
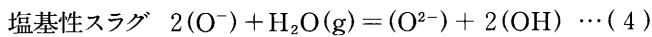
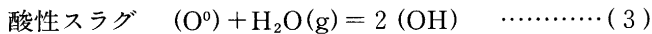
ここで, $(\text{mass}\% \text{H}_2\text{O})$ はスラグ中の H_2O 濃度, $P_{\text{H}_2\text{O}}$ は気相中の平衡水蒸気分圧 (Pa), P^0 は大気圧 (101 325Pa) である。なお本論文では, スラグ中の水蒸気をモル分率で表わし, (2)式で再定義したモル分率ハイドロキシル・キャパシティ C'_{OH} を用いて諸家の測定結果を再整理した。

$$C'_{OH} = X_{HO_{0.5}} / (P_{H_2O} / P^0)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで $X_{HO_{0.5}}$ は、スラグ中の $HO_{0.5}$ のモル分率である。

C'_{OH} のスラグ組成依存性に関しては、これまで種々のスラグ系において同様の傾向が認められている。すなわち、後に示すように SiO_2 に CaO や K_2O , Na_2O , Li_2O などの塩基性酸化物を添加すると C'_{OH} は減少するが、 SiO_2 と塩基性酸化物のモル比が1近傍で極小値を示し、それ以上の添加では C'_{OH} は逆に増加に転じる^{15)~19)}。また、 $CaO-SiO_2$ に MnO , MgO , Li_2O , SrO などを添加した3元系においても、これら塩基性酸化物濃度一定の下で CaO/SiO_2 を増加させていくと、 C'_{OH} は CaO/SiO_2 比が1近傍で極小値を示す傾向が認められている^{20)~24)}。

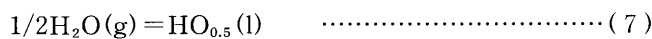
以上の結果より、従来水蒸気はスラグ中で両性酸化物的な挙動を示し、水蒸気は溶融珪酸塩中へ次の(3)~(6)式に示す反応に従って溶解すると考えられてきた²⁵⁾。



ここで、 (O^0) , (O^-) , (O^{2-}) はそれぞれ架橋、非架橋及び自由酸素イオン、 (OH) は水酸基、 (OH^-) は水酸イオンである。すなわち、水蒸気はスラグの塩基度によって溶解形態が変化し、上記の各反応のスラグ組成依存性で、水蒸気の溶解総量を示すハイドロキシル・キャパシティが塩基度に対して極小値を示す現象を説明している。

3. 溶融珪酸塩スラグの水蒸気溶解反応への正則溶液モデルの適用

本論文では、溶融スラグ中への水蒸気の溶解反応を统一的に正則溶液モデルで処理する関係上、スラグ中の水蒸気は陽イオン1個を含む $HO_{0.5}$ であると仮定する。この仮定に基づけば、スラグへの水蒸気溶解反応は(7)式で表わされ、その平衡定数は(8)式で与えられる。



$$K_7 = a_{HO_{0.5}} / (P_{H_2O} / P^0)^{1/2} \\ = \gamma_{HO_{0.5}} X_{HO_{0.5}} / (P_{H_2O} / P^0)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 $HO_{0.5}$ の活量基準は、正則溶液の関係が満足されると仮定した純液体 $HO_{0.5}$ である。

(2)式と(8)式を組合わせて変形すれば、(9)式を得る。

$$RT \ln C'_{OH} = RT \ln K_7 - RT \ln \gamma_{HO_{0.5}} \quad \dots\dots\dots (9)$$

(9)式より、 K_7 すなわち(7)式の反応の ΔG° と $\gamma_{HO_{0.5}}$ が既知ならば、 C'_{OH} はスラグ組成と温度の関数として定量的に与えられる。本論文では、正則溶液モデル⁴⁾¹⁰⁾¹²⁾を用いて、この

$\gamma_{HO_{0.5}}$ を算出することを試みた。

正則溶液モデルのスラグへの適用例は、著者ら^{4)~14)}によって既に多数の報告がなされているので、本報ではその概略を述べる。本モデルによれば、多元系正則溶液における $HO_{0.5}$ の活量係数 $\gamma_{HO_{0.5}}$ は次式で示される。

$$RT \ln \gamma_{HO_{0.5}} = \sum_i \alpha_{H-i} X_i^2 + \sum_i \sum_j (\alpha_{H-i} + \alpha_{H-j} - \alpha_{i-j}) X_i X_j \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここで、 α は酸素イオンを介した陽イオン間の相互作用エネルギーであり、 H は水素イオン、 i, j はスラグを構成するその他の陽イオン ($H \neq i \neq j$) である。正則溶液モデルでは、各酸化物の構成陽イオン1個あたりを基本単位とし、 X_i は陽イオン分率である。今注目しているスラグ系において α_{i-j} が既知ならば、後述のようにその系での C'_{OH} の値より α_{H-i} , α_{H-j} を決定でき、(10)式より $\gamma_{HO_{0.5}}$ をスラグ組成の関数として記述できる。更に ΔG°_7 を決定すれば、(9)式と(10)式を組合せることにより、任意の温度とスラグ組成における C'_{OH} を計算することが可能となる。

これまで C'_{OH} が測定されているスラグ系のうち、水素以外の陽イオン間の相互作用エネルギー値 α_{i-j} が既知であり、正則溶液モデルを適用して考察することが可能なスラグ系をTable 1に示す。また各 α_{i-j} の値を一括してTable 2に示す。 Li_2O-SiO_2 , K_2O-SiO_2 系における α_{Li-Si} , α_{K-Si} はこれまで求められていなかったが、後述するように本研究ではこれらの値を新たに決定した。なお、著者らが求めた α_{i-j} は珪酸塩系スラグにおいて決定された値であることを考慮し、 SiO_2 を含まないアルミネート系スラグは検討対象から除外した。また、 Fe_2O_3 含有スラグのハイドロキシル・キャパシティは興味深い知見であり、本研究でも検討を試みたが、測定例が少ないことに加えて、スラグ中の Fe^{3+}/Fe^{2+} 比が明らかではないものが多いため、厳密な解析が困難であった。

4. ΔG°_7 と相互作用エネルギー値の決定

4.1 純 SiO_2 系

溶融珪酸塩スラグのハイドロキシル・キャパシティを正則溶液モデルを用いて解析するにあたっては、(10)式よりわかるように、まず(7)式の ΔG° ならびに H^+-Si^{4+} 間の相互作用エネルギー α_{H-Si} を決定することが重要である。そのためには、純溶融 SiO_2 への水蒸気の溶解度に関する知見が必要である。 SiO_2-H_2O 系の熱力学的諸量から ΔG°_7 を直接導出することは現状では困難であったが、 α_{H-Si} を以下の手順で決定した。

Kennedyら²⁶⁾は、 SiO_2-H_2O 系の相平衡を1273から1573K、全圧200から970MPa、 SiO_2 中の H_2O 濃度10から35mol%の範囲で実測した。それによれば、 P_{H_2O} が増加し、 H_2O が SiO_2 中に溶解することで固体 SiO_2 の融点は急激に低下する。全圧40MPa、1743Kの条件では、融体中の H_2O 濃度は約10mol

Table 1. Slag systems discussed in the present work.

System	Reference
SiO ₂	26)
CaO-SiO ₂	17)~19), 27)~29)
K ₂ O-SiO ₂	15), 16)
Li ₂ O-SiO ₂	16)
Na ₂ O-SiO ₂	16)
CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	17), 18), 27), 29)~31)
CaO-SiO ₂ -MgO	20)~23)
CaO-SiO ₂ -MnO	20)
CaO-SiO ₂ -P ₂ O ₅	17), 18)

Table 2. Interaction energies between cations *i* and *j*, α_{i-j} .

Ion-Ion	α_{i-j} (J)	Reference
Al ³⁺ -Si ⁴⁺	-127610	13)
Ca ²⁺ -Si ⁴⁺	-133890	9)
K ⁺ -Si ⁴⁺	- 81030	present work
Li ⁺ -Si ⁴⁺	-142130	35), present work
Mg ²⁺ -Si ⁴⁺	- 66940	9)
Mn ²⁺ -Si ⁴⁺	- 75310	7)
Na ⁺ -Si ⁴⁺	-111290	8)
P ⁵⁺ -Si ⁴⁺	+ 83680	8), 11)
Al ³⁺ -Ca ²⁺	-154810	13)
Mg ²⁺ -Ca ²⁺	-100420	9)
Mn ²⁺ -Ca ²⁺	- 92050	12)
P ⁵⁺ -Ca ²⁺	-251040	11)

%に達する。このSiO₂-H₂O系融体と平衡する固相は、1993 Kから1743Kの温度範囲では、純粋な固体SiO₂ (β-cristobalite)である。すなわち、融体中のSiO₂の活量は、純固体β-cristobaliteに基準を置けば常に1である。一方、正則溶液モデルに従えば、SiO₂-HO_{0.5}2元系融体中のSiO₂の活量係数は、次に示す(12)式と(10)式を組合せることにより(13)式で与えられる。

$$\text{SiO}_2(1) = \text{SiO}_2(\text{R.S.}) \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$K_{11} = a_{\text{SiO}_2}(\text{R.S.}) / a_{\text{SiO}_2}(1) \\ = \gamma_{\text{SiO}_2}(\text{R.S.}) (X_{\text{SiO}_2}(\text{R.S.}) / a_{\text{SiO}_2}(1)) \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{SiO}_2}(\text{R.S.}) \\ = \alpha_{\text{H-Si}} X^2_{\text{HO}_{0.5}}(\text{R.S.}) \\ = RT \ln (a_{\text{SiO}_2}(1) / X_{\text{SiO}_2}(\text{R.S.})) + RT \ln K_{11} \\ \equiv \text{YA} \quad \dots\dots\dots (13)$$

SiO₂(1), SiO₂ (R.S.) の活量基準は、それぞれ純粋な液体SiO₂, 正則溶液を仮定した純液体SiO₂であり、両活量基準の変換の自由エネルギー変化、すなわちΔG°₁₁は、著者ら¹⁰⁾¹²⁾により(14)式のように与えられている。

$$\Delta G^\circ_{11} = -RT \ln K_{11} = 17450 + 2.82T \text{ J}^{10)12)} \quad \dots\dots (14)$$

また、SiO₂-H₂O系状態図²⁶⁾のβ-cristobaliteの液相線組成と(15)式の自由エネルギー変化より、各温度におけるγ_{SiO₂}(1)を求めることができる。

$$\text{SiO}_2(\beta\text{-cr}) = \text{SiO}_2(1) \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$\Delta G^\circ_{15} = 9851 - 4.81T \text{ J}^{32)} \quad \dots\dots\dots (16)$$

更にRT ln γ_{SiO₂}(1)が温度に依存せず一定であると仮定すれ

ば、一定温度におけるa_{SiO₂}(1)を算出できる。もしSiO₂-HO_{0.5}融体が正則溶液の関係を満足するならば、(13)式よりYAとX²_{HO_{0.5}}の間には原点を通る直線関係が成立し、その勾配よりα_{H-Si}を決定することができる。

上記の方法で計算された1873KにおけるYAとX²_{HO_{0.5}}の関係をFig. 1に示す。図中のプロットは状態図から読取った値であり、その精度にはやや問題が残されるように思われるが、Fig. 1よりわかるように、両者の間にはほぼ直線関係が成立する。ただし、Fig. 1中の直線は原点を通過せず、その切片の値は約-22kJとなっている。(14)式は、萬谷と日野¹⁰⁾¹²⁾が、実在溶液と正則溶液の間でSiO₂の活量基準を相互に変換するために導出したものであり、X_{SiO₂} < 0.7の組成範囲で導出されている。従って、(14)式が成立するSiO₂濃度範囲には制限があることがその論文中でも指摘されている。Fig. 1に示したSiO₂濃度範囲はX_{SiO₂} > 0.82であり、SiO₂の活量基準の変換値、すなわち(14)式で示したΔG°₁₁は、本融体組成域には適用できない。従ってFig. 1に示した結果では、Y切片上ではRT ln K₁₁に関する量が前報¹⁰⁾¹²⁾とは偏倚するものと思われる。実際Fig. 1に示したように、本研究結果ではRT ln K₁₁は前報の値と異なっていたが、YAとX²_{HO_{0.5}}の間に直線関係が認められることから、SiO₂-HO_{0.5}2元系も正則溶液の関係は満足されていることが判明した。そこで、その勾配からα_{H-Si}を+30000Jと決定した。

$$\alpha_{\text{H-Si}} = +30000 \text{ J} (X_{\text{HO}_{0.5}} < 0.18) \quad \dots\dots\dots (17)$$

4・2 アルカリ金属酸化物-SiO₂系

KurkjianとRussell¹⁶⁾は、Na₂O-SiO₂, K₂O-SiO₂及びLi₂O-SiO₂系のC'OHを測定している。彼らの測定は広い温度及び組成範囲にわたっており、相互作用エネルギー値やΔG°₇など、重要なパラメータを導出するには好都合な系である。そこで本研究では、まず著者らの一連の研究においてもまだ求められていないK⁺, Li⁺とSi⁴⁺間の相互作用エネルギー

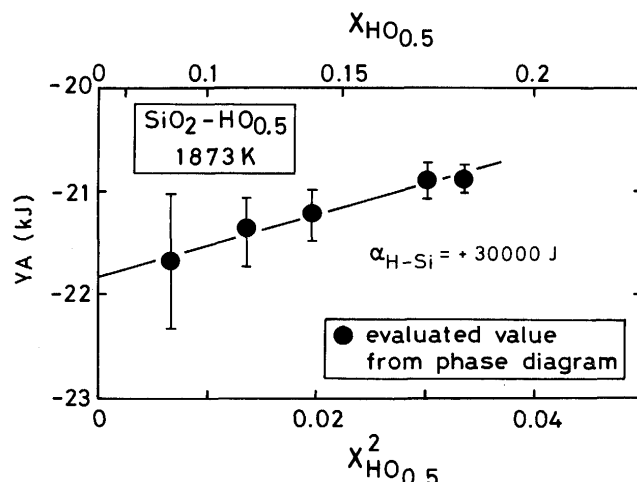


Fig. 1. Relation between YA and X²_{HO_{0.5}} (R.S.) in SiO₂-HO_{0.5} binary melt saturated with solid SiO₂ (β-crist.) at 1873K.

値を決定するために、 K_2O-SiO_2 及び Li_2O-SiO_2 スラグ中の K_2O 、 Li_2O の活量値を検討した。

4・2・1 α_{K-Si} 及び α_{Li-Si} の決定

K_2O-SiO_2 2元系スラグ中の純液体基準の K_2O の活量と、正則溶液を仮定した $KO_{0.5}-SiO_2$ 系中の $KO_{0.5}$ の活量係数の間には、(13)式と同様に(19)式の関係がある。

$$1/2K_2O(l)=KO_{0.5}(R.S.) \quad \dots\dots\dots (18)$$

$$\begin{aligned} RT \ln (a^{1/2}_{K_2O}(1)/X_{KO_{0.5}}(R.S.)) \\ = RT \ln \gamma_{KO_{0.5}}(R.S.) - RT \ln K_{18} \\ = \alpha_{K-Si} X^2_{SiO_2}(R.S.) - RT \ln K_{18} \quad \dots\dots\dots (19) \end{aligned}$$

Steiler³³⁾による本系スラグ中の K_2O の活量を(19)式に従って整理した結果をFig. 2に示す。全組成域で(19)式の関係が満足されているとはいえないが、 $X_{SiO_2}=0.45$ 近傍を境とする2本の直線関係で整理でき、準正則溶液として近似できることがわかる。すなわち、これまで著者ら^{4)~14)}が行ってきた正則溶液モデルの製鋼スラグへの適用例にも示されてきたように、スラグ組成範囲を限ればその範囲では正則溶液の関係が近似的に成立しているとみなすことができる。後に示すように、 K_2O-SiO_2 スラグの C'_{OH} は、 X_{SiO_2} が0.5から0.7の組成範囲で測定されている。そこで、Fig. 2における $X_{SiO_2}>0.45$ の結果より、(20)式で示される α_{K-Si} 値を得た。

$$\alpha_{K-Si} = -81030J \quad (0.25 < X_{KO_{0.5}} < 0.55) \quad \dots\dots\dots (20)$$

Li_2O-SiO_2 系においては、Charles³⁴⁾による活量値を同様に整理し、 α_{Li-Si} について検討した。詳細は省略するが、 $\alpha_{Li-Si} = -150kJ$ が得られ、潘³⁵⁾らの結果、 $-142130J$ とほぼ一致した。潘らは、 $Li_2O-CaO-SiO_2-Fe_2O_3$ スラグ中の Fe_2O_3 の活量算出に正則溶液モデルを適用し、5から10mass% Fe_2O_3 の組成域において α_{Li-Si} を求めている。従って、以後の考察では潘らの提案した値を用いた。

$$\alpha_{Li-Si} = -142130J \quad (0.35 < X_{LiO_{0.5}} < 0.6) \quad \dots\dots\dots (21)$$

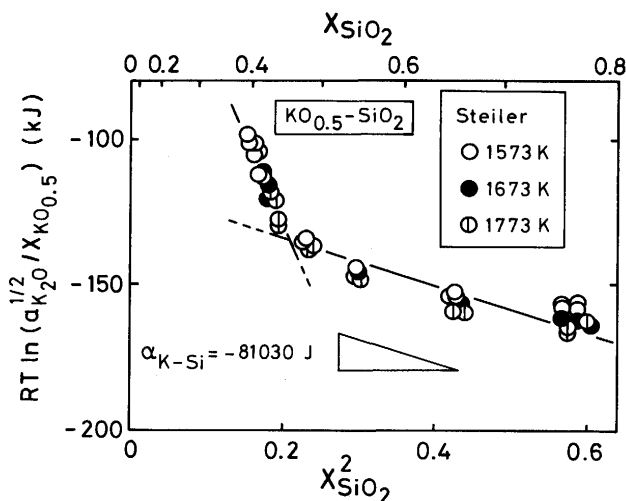


Fig. 2. Relation between $RT \ln (a^{1/2}_{K_2O}(1)/X_{KO_{0.5}}(R.S.))$ and $X^2_{SiO_2}(R.S.)$ in $KO_{0.5}-SiO_2$ binary slags.

4・2・2 水素-アルカリ金属イオン間の相互作用

エネルギー値の決定

アルカリ金属酸化物を $MO_{0.5}$ と表わし、 $MO_{0.5}-SiO_2$ 系スラグの水蒸気溶解反応、すなわち $HO_{0.5}-MO_{0.5}-SiO_2$ 系反応に(9)、(10)式を適用すれば(22)式が導かれる。

$$\begin{aligned} RT \ln K_7 = & \alpha_{H-M} X^2_{MO_{0.5}} + \alpha_{H-Si} X^2_{SiO_2} \\ & + (\alpha_{H-M} + \alpha_{H-Si} - \alpha_{M-Si}) X_{MO_{0.5}} X_{SiO_2} \\ & + RT \ln C'_{OH} \quad \dots\dots\dots (22) \end{aligned}$$

ここで、 $X_{HO_{0.5}} \ll X_{MO_{0.5}}$ 、 X_{SiO_2} なので $X_{MO_{0.5}} + X_{SiO_2} = 1$ と近似し、(22)式を既知項と未知項に分けて整理すれば次式を得る。

$$\begin{aligned} \alpha_{H-M} X_{MO_{0.5}} - RT \ln K_7 \\ = -\alpha_{H-Si} (1 - X_{MO_{0.5}}) \\ - \alpha_{M-Si} X_{MO_{0.5}} (X_{MO_{0.5}} - 1) - RT \ln C'_{OH} \\ \equiv YB \quad \dots\dots\dots (23) \end{aligned}$$

(23)式より、もし正則溶液の関係が満足されるならば、 $MO_{0.5}$ 濃度と YB の間には直線関係が成立し、その直線の勾配より α_{H-M} が、そして切片より $RT \ln K_7$ が求められる。

Na_2O-SiO_2 系における YB と $NaO_{0.5}$ 濃度の関係を例として示すとFig. 3のようである。Fig. 3中のプロットは、Russell¹⁵⁾及びKurkjianとRussell¹⁶⁾による実測値である。いずれの結果においても、ほぼ直線関係が成立し、正則溶液の関係が大略満足されているものと考えられる。この直線の勾配より、(24)式を得た。

$$\alpha_{H-Na} = +9750J \quad (0.25 < X_{NaO_{0.5}} < 0.66) \quad \dots\dots\dots (24)$$

$KO_{0.5}-SiO_2$ 及び $LiO_{0.5}-SiO_2$ 系の C'_{OH} についても同様に、(23)式を適用し、KurkjianとRussell¹⁶⁾の結果を整理したところ、いずれも YB と $X_{MO_{0.5}}$ の間にはほぼ直線関係が認められ、これより(25)、(26)式が得られた。

$$\alpha_{H-Li} = +1500J \quad (0.35 < X_{LiO_{0.5}} < 0.60) \quad \dots\dots\dots (25)$$

$$\alpha_{H-K} = +13520J \quad (0.26 < X_{KO_{0.5}} < 0.50) \quad \dots\dots\dots (26)$$

4・3 $CaO-SiO_2$ 2元系

4・3・1 α_{H-Ca} 値の決定

$CaO-SiO_2$ 系は製鋼スラグの基本系であり、後に述べる $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系とともに、これまで C'_{OH} の測定例^{15)~19)27)~29)}が最も多く報告されている系であるが、その結果は測定者間で十分一致しているとは言えない。

$CaO-SiO_2$ 系スラグの C'_{OH} に正則溶液モデルを適用すれば、(23)式と同様に(27)式が導かれる。

$$\begin{aligned} \alpha_{H-Ca} X_{CaO} - RT \ln K_7 \\ = -\alpha_{H-Si} (1 - X_{CaO}) - \alpha_{Ca-Si} X_{CaO} (X_{CaO} - 1) \\ - RT \ln C'_{OH} \equiv YC \quad \dots\dots\dots (27) \end{aligned}$$

Fig. 4は、諸家の測定結果を(27)式に従って整理したものである。測定者間で結果の相違は大きいが、著者の一人に

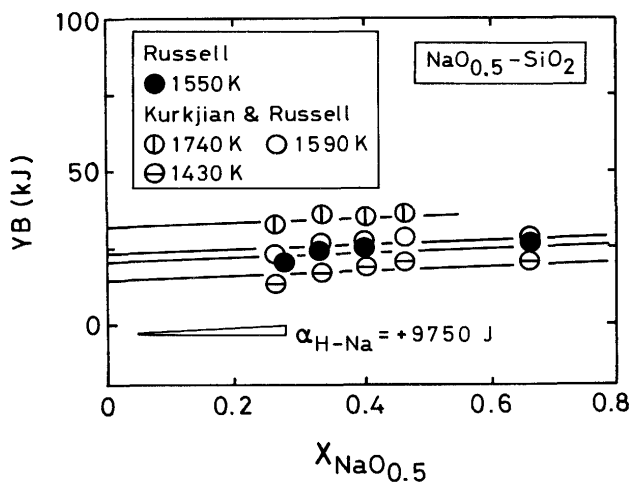
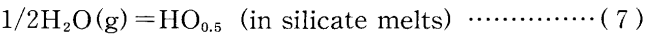


Fig. 3. Relation between YB and $X_{NaO_{0.5}}$ in $NaO_{0.5}-SiO_2$ slags.

よる測定結果¹⁸⁾ではほぼ直線関係が成立し、ここでも正則溶液の関係が満足されているものと考えられる。この直線の勾配より、(28)式を得た。

$$\alpha_{H-Ca} = +15100J \quad (0.37 < X_{CaO} < 0.57) \quad \cdots \cdots (28)$$

4・3・2 (7)式の反応の自由エネルギー変化の決定
Fig. 4の直線の切片より求められた $RT \ln K_7$ と温度の関係を図5に示す。図中には、同様にして1823Kで得られた結果、及び前節で求めたアルカリ珪酸塩系で求められた $RT \ln K_7$ の値も同時に示してある。Fig. 5より、 $CaO-SiO_2$ 、 K_2O-SiO_2 、 Na_2O-SiO_2 、 Li_2O-SiO_2 系スラグで求められた $RT \ln K_7$ と温度 T の間には、スラグ系に依存しない1本の良好な直線関係が成立していることがわかる。この結果より、 ΔG_7° の温度関数として(29)式が得られた。



$$\Delta G_7^\circ = -19800 + 26.32 T J \quad (1430K < T < 1873K) \quad (29)$$

4・4 $CaO-SiO_2-MO_x$ 3 元系

$CaO-SiO_2-MO_x$ 3 元系スラグへの水蒸気溶解反応に正則モデルを適用し、式を整理すれば(30)式が導かれる。

$$\begin{aligned} & \alpha_{H-M} X_{MO_x} \\ &= -\alpha_{H-Ca} X_{CaO} - \alpha_{H-Si} X_{SiO_2} \\ & \quad - (\alpha_{Ca-M} + \alpha_{M-Si} - \alpha_{Ca-Si}) X_{SiO_2} X_{CaO} \\ & \quad - \alpha_{Ca-M} X_{CaO} (X_{CaO} - 1) \\ & \quad - \alpha_{M-Si} X_{SiO_2} (X_{SiO_2} - 1) + RT \ln K_7 - RT \ln C'_{OH} \\ & \equiv YD \quad \cdots \cdots (30) \end{aligned}$$

α_{H-M} を除くパラメータはすべて既知なので、諸家による C'_{OH} の測定結果より、 α_{H-M} を求めることができる。

3 元系スラグのハイドロキシル・キャパシティに対する(30)式の適用例として、 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系における結果を示せばFig. 6のようである。本系は、高炉スラグの基本系であり、比較的多数の C'_{OH} の測定例^{(17)(18)(27)(29)~(31)}がある。本系

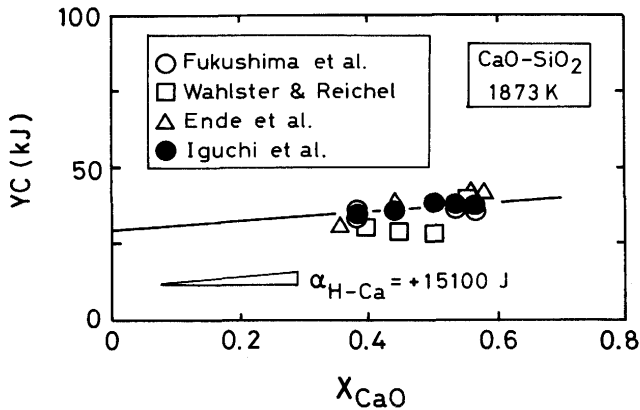


Fig. 4. Relation between YC and X_{CaO} in $CaO-SiO_2$ slags.

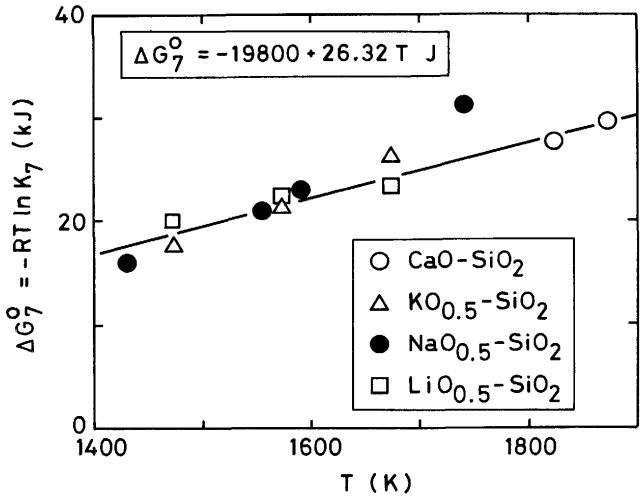


Fig. 5. Temperature dependence of $RT \ln K_7$ obtained in $CaO-SiO_2$ 、 $NaO_{0.5}-SiO_2$ 、 $LiO_{0.5}-SiO_2$ and $KO_{0.5}-SiO_2$ slags.

でも正則溶液の関係が満足されているならば、(30)式より YD と $X_{AlO_{1.5}}$ の間には原点を通る直線関係が成立するはずである。Fig. 6より、ばらつきの大きなSachdevら²⁹⁾の結果を除けば、 YD と $X_{AlO_{1.5}}$ の間には原点を通る直線関係が認められ、正則溶液の関係がほぼ成立していることがわかる。従って、この直線の勾配より、 α_{H-Al} として(31)式のように決定した。

$$\alpha_{H-Al} = -24400J \quad (X_{AlO_{1.5}} < 0.5) \quad \cdots \cdots (31)$$

同様にして、 $CaO-SiO_2-MgO$ 、 $CaO-SiO_2-PO_{2.5}$ 及び $CaO-SiO_2-MnO$ 系についても(30)式を適用して結果の整理を行った。これらの系における C'_{OH} の実測例^{(17)(18)(20)~(23)}は少ないが、いずれの系においても諸家の測定値は原点を通る1本の直線関係で整理でき、正則溶液の関係がほぼ満足されていることがわかった。詳細は省略するが、各スラグ系の検討結果より、(32)~(34)式の値を得た。

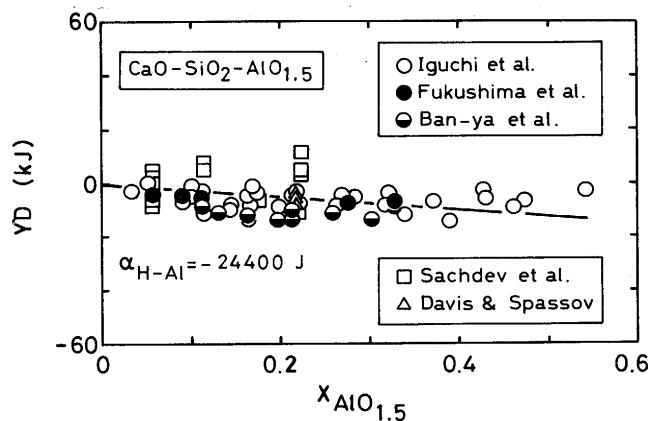


Fig. 6. Relation between YD and $X_{AlO_{1.5}}$ in $CaO-SiO_2-AlO_{1.5}$ slags.

$$\alpha_{H-Mg} = +15800 \text{ J } (X_{MgO} < 0.35) \quad \dots\dots\dots (32)$$

$$\alpha_{H-P} = +7700 \text{ J } (X_{PO_{2.5}} < 0.12) \quad \dots\dots\dots (33)$$

$$\alpha_{H-Mn} = -8230 \text{ J } (X_{MnO} < 0.20) \quad \dots\dots\dots (34)$$

本研究で決定された H^+ —陽イオン間の相互作用エネルギー α_{H-i} の値をTable 3に示す。Table 2とTable 3より、 α_{H-i} は、他の陽イオン—陽イオン間の相互作用エネルギー α_{i-j} に比べて約1桁小さな値であることがわかる。すなわち、 C'_{OH} のスラグ組成依存性は、スラグのマトリックスを構成する水素以外の陽イオン間の相互作用によってほぼ支配されるといことが示唆される。

5. ハイドロキシル・キャパシティの正則溶液モデルによる計算値と実測値の比較

Table 3に示した α_{H-i} 値を用い、 $CaO-SiO_2$ 系及びアルカリ珪酸塩スラグにおける C'_{OH} を正則溶液モデルによって計算した結果を実測値と比較してFig 7, 8に示す。いずれもモデル計算結果は、 C'_{OH} がある塩基度で極小値を示す特徴的な傾向をよく表現している。すなわち、従来この現象は、水蒸気の溶解形態が系の塩基度に依存して変化すると説明されてきたが、たとえ $HO_{0.5}$ なる単一の酸化物形態を仮定したとしても、陽イオン間の相互作用のみを考慮するだけでも十分説明が可能である。スラグ中の水蒸気の存在形態を厳密に明らかにすることは現状では困難であるが、本論文のような単純なモデルでもその溶解度を記述できることは非常に興味深い。なお、モデル計算結果の傾向を明確に示すために、Fig. 7, 8中には全組成域にわたるモデル計算値を示したが、本研究で求めた各 α 値の適用組成範囲外における本モデル適用の可能性については今後の検討課題である。

Fig. 9は、1823Kでの $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系スラグにおける C'_{OH} の等高線を描いた結果である。Fig. 9中には、諸家の実測値を比較して示したが、塩基性領域において計算値は実

Table 3. Interaction energies between hydrogen and cation, α_{H-i} , determined in present work.

Ion-Ion	α_{H-i} (J)
H^+-Al^{3+}	-24400
H^+-Ca^{2+}	+15100
H^+-K^+	+13520
H^+-Li^+	+1500
H^+-Mg^{2+}	+15800
H^+-Mn^{2+}	-8230
H^+-Na^+	+9750
H^+-P^{5+}	+7700
H^+-Si^{4+}	+30000

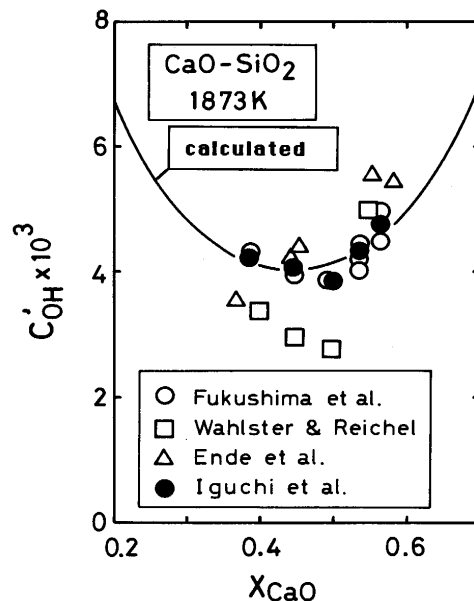


Fig. 7. Comparison of C'_{OH} calculated by the regular solution model with C'_{OH} measured in $CaO-SiO_2$ slags at 1873K.

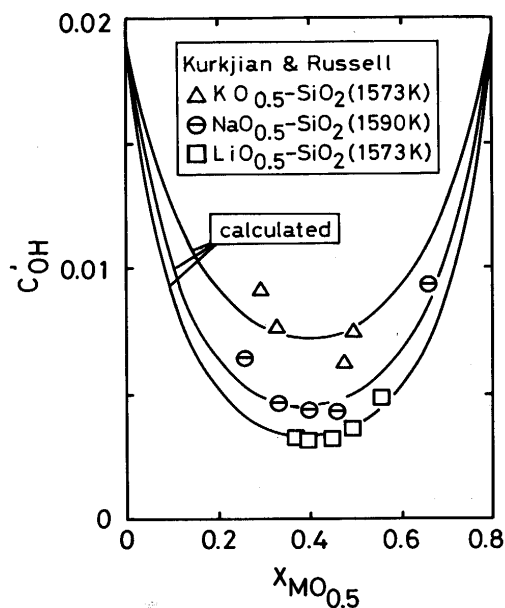


Fig. 8. Comparison of C'_{OH} calculated by the regular solution model with C'_{OH} measured in $NaO_{0.5}-SiO_2$, $LiO_{0.5}-SiO_2$ and $KO_{0.5}-SiO_2$ slags.

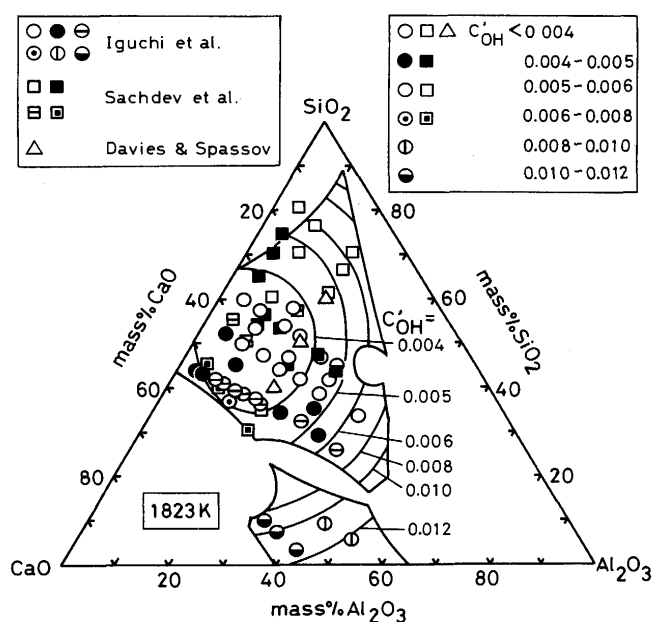


Fig. 9. Comparison of C'_{OH} calculated by the regular solution model with C'_{OH} measured in CaO-SiO₂-AlO_{1.5} slags at 1823K.

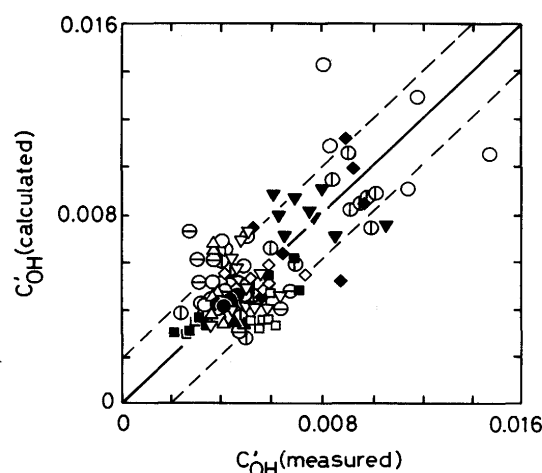
測値とよく一致している。一方、Al₂O₃濃度が高い酸性スラグ領域では、計算値は実測値よりやや高くなる傾向にあるが、この組成領域では水蒸気の溶解速度は非常に遅くなる³¹⁾ため、諸家の結果は十分平衡に達していなかった可能性がある。Fig. 9に示した等 C'_{OH} 線は、同一のAl₂O₃濃度で比較すると、CaOとSiO₂のモル比が約1の組成で最小値を示す形を呈している。最近1673Kで本系スラグの C'_{OH} を測定した萬谷ら³¹⁾も、本研究結果と同じ傾向を見出している。

諸家^{15)~23)27)~31)}による珪酸塩スラグの C'_{OH} の実測値を、本モデルによる計算値と比較してFig.10に示す。スラグ系が大きく異なるにもかかわらず、計算値と実測値は、その大部分が±0.002の範囲内で一致している。このように、正則溶液モデルに基礎を置く2乗形式により、著者らがこれまで示してきた製鋼過程におけるスラグ-金属間のP, Mn, O, Si分配のみならず、スラグのハイドロキシル・キャパシティも定式化することが可能である。

6. 結論

溶融珪酸塩スラグへの水蒸気HO_{0.5}の溶解反応に対する正則溶液モデルの整合性について検討した。その結果、本研究で検討対象としたいずれの系においても本モデルの整合性を確認でき、水素イオンとその他の陽イオンとの間の相互作用エネルギー値を求めた。

溶融スラグの水蒸気溶解度が系の塩基度に対して極小値を示す現象は、従来水蒸気の溶解形態が系の塩基度に対応して変化するためと考察されてきた。しかし、本モデルによれば、HO_{0.5}なる単一の形態を考えても、各陽イオン間の



CaO-SiO₂
● Iguchi et al.
Na₂O-SiO₂
○ Russell
◆ Kurkjian & Russell
K₂O-SiO₂
▼ Kurkjian & Russell
Li₂O-SiO₂
■ Kurkjian & Russell
CaO-SiO₂-Al₂O₃
○ Iguchi et al.
⊖ Sachdev et al.
□ Ban-ya et al.
CaO-SiO₂-MgO
▽ Iguchi & Fuwa
△ Sosinsky et al.
▲ Ban-ya et al.
CaO-SiO₂-MnO
◇ Iguchi & Fuwa

Fig. 10. Estimated values for C'_{OH} by the regular solution model and the measured values in molten binary and ternary silicate slags.

相互作用からこのような現象を定量的に説明することが可能である。

正則溶液モデルによるハイドロキシル・キャパシティの計算値は実測値と±0.002の範囲内で一致した。

終りにあたり、有益な御助言を賜った京都大学化学研究所助教授横尾俊信博士に謝意を表します。

文 献

- 1) Chemical Properties of Molten Slags, ed. by S.Ban-ya and M. Hino, Iron Steel Inst. Jpn., Tokyo, Japan, (1991)
- 2) 例えば, D. J. Zuliani, M. Iwase, A. McLean and T. R. Meadowcroft: Can. Metall. Q., **20** (1981), p. 181
- 3) J. Lumsden: Phys. Chem. of Process Metall., Part I, ed. by G. R. St. Pierre, Metall. Soc. Conf., **7** (1961), p. 165 [Interscience, New York]
- 4) 萬谷志郎: 第42回西山記念技術講座(日本鉄鋼協会編), (1976), p. 96
- 5) 萬谷志郎, 千葉明, 彦坂明秀: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1484
- 6) 沈載東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 1735, p. 1745
- 7) 萬谷志郎, 日野光元, 湯下憲吉: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 853
- 8) 萬谷志郎, 日野光元, 竹添英孝: 同上, p. 1765, p. 1903
- 9) 萬谷志郎, 日野光元: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 476
- 10) 萬谷志郎: 第122・123回西山記念技術講座(日本鉄鋼協会編), (1988), p. 1
- 11) 長林烈, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 1577, p. 1585, p. 1770
- 12) 萬谷志郎, 日野光元: 鉄と鋼, 同上, p. 1701
- 13) 藤田貴: 東北大学工学部修士学位論文, (1990), 田中秀栄: 東北大学工学部修士学位論文, (1992)
- 14) 萬谷志郎, 日野光元, 佐藤淳, 寺山統: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 361
- 15) L. E. Russell: J. Soc. Glass Tech., **41** (1957), p. 304T
- 16) C. R. Kurkjian and L. E. Russell: J. Soc. Glass Tech., **42** (1958), p. 130T

- 17) T. Fukushima, Y. Iguchi, S. Ban-ya and T. Fuwa : Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **6** (1966), p. 225
- 18) Y. Iguchi, S. Ban-ya and T. Fuwa : Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **9** (1969), p. 189
- 19) M. Wahlster and H.-H. Reichel : Arch. Eisenhüttenwes, **40** (1969), p. 19
- 20) Y. Iguchi and T. Fuwa : L'Hydrogene Dans Les Metaux, **2** (1972), p. 424
- 21) Y. Iguchi and T. Fuwa : Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **10** (1970), p. 29
- 22) D. J. Sosinsky, M. Maeda and A. McLean : Metall. Trans., **16 B** (1985), p. 61
- 23) 萬谷志郎, 井口泰孝, 山本誠司 : 鉄と鋼, **72** (1986), p. 2210
- 24) Y. Iguchi, S. Ban-ya and T. Fuwa : Chem. Metall. of Iron and Steel., (1971), p. 28
- 25) 今井光雄, 大井浩, 江見俊彦 : 鉄と鋼, **48** (1962), p. 111
- 26) G. C. Kennedy, G. J. Wasserburg, H. C. Heard and R. C. Newton : Am. J. Sci., **260** (1962), p. 501
- 27) J. H. Walsh, J. Chipman, T. B. King and N. J. Grant : J. Met., **8** (1956), p. 1568
- 28) H. Ende, K. Hagen and H. Trenkler : Arch. Eisenhüttenwes, **40** (1969), p. 27
- 29) P. L. Sachdev, A. Majdic and H. Schenck : Metall. Trans., **3** (1972), p. 1537
- 30) M. W. Davies and A. Spassov : J. Iron Steel Inst., **205** (1967), p. 1031
- 31) 萬谷志郎, 井口泰孝, 永田俊介 : 鉄と鋼, **71** (1985), p. 55
- 32) E. T. Turkdogan : Phys. Chem. High Temp. Tech., (1980), p. 20 [Academic Press, New York]
- 33) J. M. Steiler : Proceedings of International Conference on the Physical Chemistry of Iron and Steelmaking, Versailles, (1978), p. 254
- 34) R. J. Charles : J. Am. Ceram. Soc., **50** (1967), p. 631
- 35) 潘偉, 大谷美智浩, 平沢政広, 佐野正道, 森一美 : 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1488