

熔鐵中の珪素, 熔滓及び H₂, H₂O 間の平衡に就て*

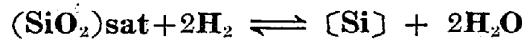
(I) (SiO₂)_{sat} + 2H₂ ⇌ [Si] + 2H₂O 平衡の測定

昭和 24 年 4 月 日本鐵鋼協會第 37 回講演會講演

三本木貢治**・大谷正康***

ON THE EQUILIBRIUM AMONG SILICON IN MOLTEN IRON, MOLTEN SLAG AND H₂ - H₂O MIXED GAS

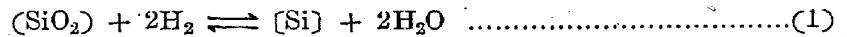
(1) Measurement of equilibrium of the reaction



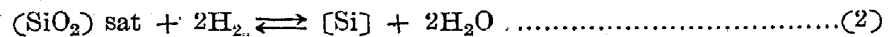
By Koji Sanbongi and Masayasu Otani

Synopsis :

The reduction of silica from molten slag to molten iron by H₂ gas is one of important reactions in iron and steel making process and the equation is shown as follows:



when the slag is saturated with SiO₂ equation (1) becomes,



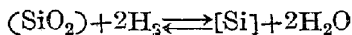
As the direct measurement of the equilibrium of equation (1) is difficult we have measured the equilibrium of equation (2), using a pure silica crucible at the temperature range from 1500° C to 1600° C.

From the experimental results it is found that (a) the relation between ($p_{\text{H}_2}^2/p_{\text{H}_2\text{O}}^2$) and [Si] % at a given temperature is expressed by a straight line, and the solution of molten iron-silicon may be accepted as an ideal solution at the silicon concentration below about 10% and (b) the temperature function of the equilibrium constant is expressed as follows;

$$\log K_{\text{Si-H}}^{\text{S}} \left(= \frac{p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 [\text{Si}]} \right) = \frac{12803}{T} - 3.1673$$

I. 緒 言

製鉄製鋼反應の基礎的研究として、鐵の存在下に於る珪酸の水素による還元平衡即ち



反應の測定は重要な課題の一つであるが、從來までに¹⁾²⁾ 鑛滓が珪酸で飽和された系に就て實測があるにすぎず、珪酸未飽和の場合は、實驗上の困難から實測がなく未知の領域である。最近米國に於て³⁾、熔融 SiO₂-CaO 系, SiO₂-CaO-Al₂O₃ 系について電氣化學的測定より、SiO₂ の活量を求めている。珪酸飽和の系を測定した柴田, 田尻兩氏¹⁾ の結論の如く、Fe-Si 溶液が Si の比較的高濃度まで理想溶液と見做し得るならば、電氣化學的に求めた活量と組合せて、SiO₂-CaO 系, SiO₂-CaO-Al₂O₃

系の鑛滓組成と [Si] の關係を容易に求める事が出来る。先づ著者等は其の最も基礎反應である珪酸飽和の系につき、柴田, 田尻兩氏の結論の如くなるか、どうかの検討をも兼ねて實測し、更に SiO₂-CaO 系, SiO₂-CaO-Al₂O₃ 系鑛滓, 熔鐵中の珪素, H₂/H₂O 間の平衡關係を算出した。本報告に於ては、珪酸飽和系の實測結果を述べることにする。

II. 鐵—珪素—鑛滓—H₂/H₂O 間の平衡

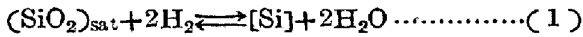
本系は鑛滓が珪酸で飽和した場合と、未飽和の場合の二つに區分されるが、以下専ら前者に就て論ずる。

* 選鑛製鍊研究所報告 64 號

** 東北大學教授 選鑛製鍊研究所 工學博士

*** 東北大學 選鑛製鍊研究所 工學士

珪酸の水素による還元反応式は次式で示される。



平衡恒数 $K_{\text{Si-H}}^{\text{S}}$ は次の如くなる。ここに $a[\text{Si}]$ は珪素の活量を示す。

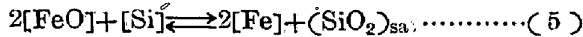
$$K_{\text{Si-H}}^{\text{S}} = \frac{p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a[\text{Si}]} \dots\dots\dots (2)$$

本系は相律的に三変系となり， $f(T, p, p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}, [\text{Si}]) = 0$ となり，壓力は反応の前後に変化ない故，温度，瓦斯相の混合地が決れば，熔鉄中の珪素が決定する。

(1) の反応については，既に柴田，田尻¹⁾ 兩氏の實測結果があり平衡恒数と温度の関係を次式で與えている。

$$\log K_{\text{Si-H}}^{\text{S}} = \frac{10518}{T} - 2.3305 \dots\dots\dots (3)$$

一方該系は既知の諸式を組合せ熱力學的に求める事が出来る筈であり，著者等は次の二式を用い計算を行った。



(4), (5) 式の平衡恒数の温度函数は Körber u. Olsen²⁾，柳橋氏³⁾ に依り夫々次式を與えられて居る。

$$\log K_4 \left(= \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2} \cdot [\text{FeO}]} \right) = \frac{9952.26}{T} - 5.3908 \dots\dots\dots (4)'$$

$$\log K_5 \left(= [\text{Si}] \cdot [\text{FeO}]^2 \right) = -\frac{32360}{T} + 14.153 \dots\dots\dots (5)'$$

(4), (5) 式より $(\text{SiO}_2)_{\text{sat}} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons [\text{Si}] + 2\text{H}_2\text{O}$

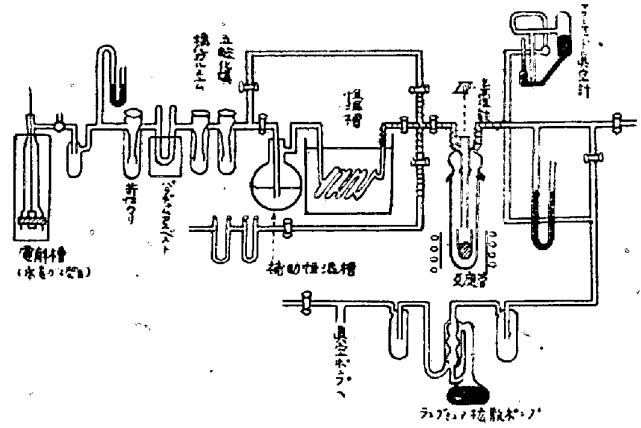
$$\log K_{\text{Si-H}}^{\text{S}} \left(= \frac{p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{Si}]} \right) = \frac{12376}{T} - 3.3714 \dots\dots\dots (6)$$

(3)(6) 式で與えられる関係を第6圖に示し，(6) 式より求めた $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ と $[\text{Si}]$ の関係を第1表に示し

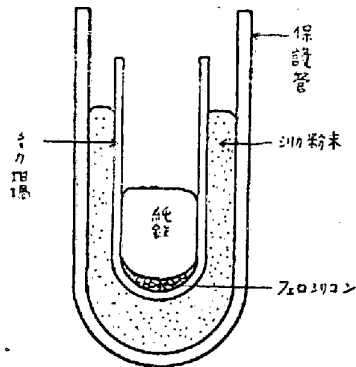
た。

III. 實驗装置及び操作

第1圖に實驗装置の概略を示した。Eは高周波誘導爐，Rは透明石英の反応管で，その切斷面を第2圖に示



第1圖 裝置



第2圖 坩堝の縦斷面

す。坩堝は外徑 21mm，長さ 60mm の不透明石英管で，この中に純鐵約 25 瓦，及び適當量の Fe-Si を入

第1表 Equilibrium Values of [Si], Calculated from eq. (6).

Temperature of thermostat °C	$(p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}})^2$	1500°C $K=4060$ [Si] %	1550°C $K=2613$ [Si] %	1600°C $K=1721$ [Si] %	1650°C $K=1159$ [Si] %
0	27192	6.70	10.41	15.80	23.43
1	23501	5.80	8.99	13.66	20.24
2	20363	5.02	7.79	11.83	17.55
3	17636	4.34	6.75	10.25	15.05
4	15302	3.77	5.86	8.89	13.20
5	13294	3.27	5.09	7.72	11.47
6	11556	2.85	4.42	6.71	9.97
7	10060	2.48	3.85	5.85	8.68
8	8755.4	2.16	3.35	5.09	7.56
9	7635.3	1.88	2.92	4.44	6.58
10	6663.5	1.64	2.55	3.86	5.75
11	5821.7	1.43	2.23	3.38	5.04
12	5091	1.25	1.95	2.96	4.40
13	4457	1.10	1.71	2.59	3.84
14	3904	0.86	1.50	2.26	3.37

れ、第2圖の如くプロテクター中に入れる。

これと坩堝の間には、實驗中万一坩堝が破損して、熔鐵が流出する様な場合を考慮しシリカ粉末をつめた。S は恒温槽でその中に5箇の水蒸氣飽和管が入れてある。B は補助恒温槽である。A なる電解装置で發生した水素ガスを順次 KOH, パラジウムアスベスト, CaCl₂, P₂O₅ の各洗滌層を通して、恒温槽に入れ、こゝで所定の温度の飽和水蒸氣壓を與え反應管に導く。これまでの部分はすべて Ni-Cr 線で加熱して、水蒸氣の凝結を防いでいる。測定に際しては、真空中で容器中の水分を完全に除くため、1000°C 附近まで加熱、冷却をまつて再び真空中に引き、1/1000mmHg に達すれば H₂/H₂O 瓦斯で徐々に置換し、瓦斯の流れが定常になれば加熱熔解する。一定温度に一定時間保持した後可及的急速に冷却せしめる。瓦斯流速は約 70cc/min である。

使用した純鐵及び Fe-Si の成分を第2~3表に示す。

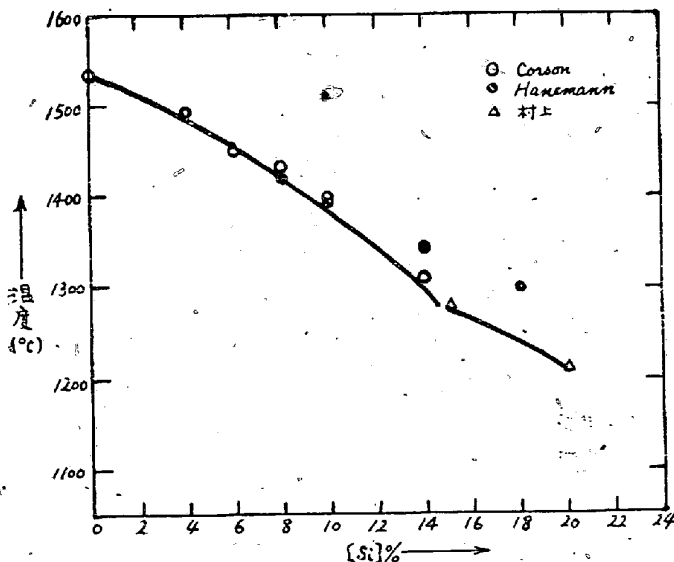
第2表 Composition of pure Iron.

C	Si	Mn	P	S
0.03%	0.04	0.03	0.004	0.013

第3表 Composition of Fe-Si.

Fe	Si	Mn	Al	Ca
4.22%	93.27	0.04	1.55	1.17

測温は光高温計により純鐵, Ni, Co を真空熔解して補正し、熔解に際しては熔落温度を測定し毎回補正を行ったが、その際 Fe-Si 二元状態圖を参照した。第3圖に示す様に各測定者により相當の差異が認められるが、



第3圖 Fe-Si 状態圖

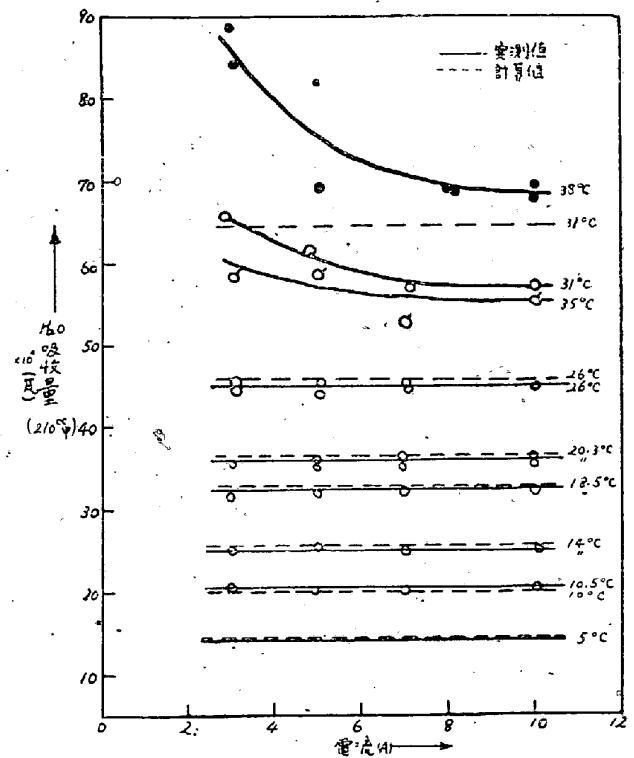
比較的一致しているのは 10% 位までであり、従て本實驗に於ては Si 10% までの範圍に限定した。又平衡に達する時間を短縮するため、豫め Fe-Si を加えたが、添加量は第1表に示す [Si] % を一應の目安として、その前後 0.3% の範圍になる様に計算して添加した。

IV. 豫備實驗

水素瓦斯中の水蒸氣飽和度の檢定。

恒温槽の一定温度に於て、水素瓦斯が水蒸氣瓦斯で飽和しているか、否かは極めて重要でまづこの檢定を行つた。

その方法は恒温槽を通つて來た混合瓦斯を P₂O₅ 吸收管に導き、水蒸氣を吸收せしめ、吸收量と電流との關係を求め且計算値と比較した。電解電流を變えると即ち瓦斯流速を變えると、若し水蒸氣で飽和していないならば、電流が大きくなるにつれ流速も増し、吸收量が低下し、飽和しているならばその關係は一定値を示す筈である。實驗結果を第4圖に示した。圖中點線は計算値である。



第4圖 電解と水蒸氣吸收量の關係

尚吸收量は 2/0cc 中の増量を示す。これより明かな如く、恒温槽が 26°C 以上になれば不飽和を示しているが、これ以下では 10A まで直線關係にあり、計算値ともよく一致し、水蒸氣が飽和している事を確認出来る。不飽和の場合でも補助恒温槽の温度を上昇すると、飽和せしめる事が出来るが、實驗上さほどの温度を必要とし

ないために、その間の定量的な関係は求めなかつた。以上の結果より爾後の実験に用いる温度では常に水蒸気は飽和している事を認め、熱分離効果をも考慮して本装置

最高の電解電流 10A 即ち流速約 70cc/min で実験を行った。

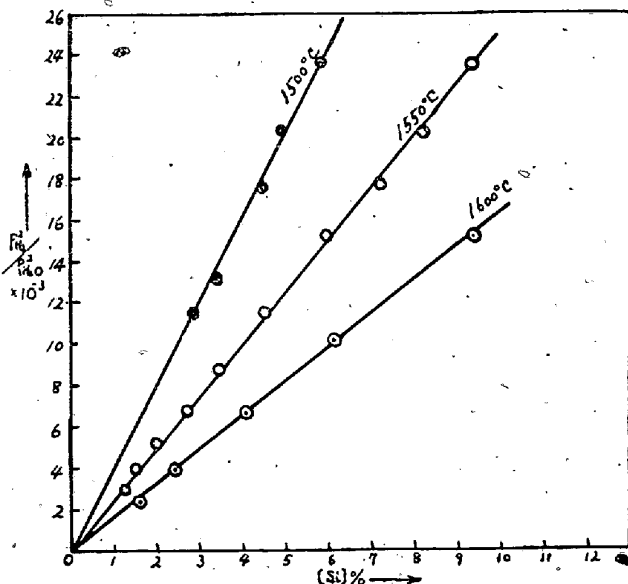
第4表 Results of experiments.

Heating temperature	Heating NO.	Temperature of thermostat	Holding time (min)	Analysis of [Si] %	equilibrium value of [Si] %	equilibrium constant. K	Symbol.
1500°C	60	6°C	15	3.03	2.89	4020	♀
"	61	"	30	2.91			"
"	62	"	40	2.87			"
"	63	5	30	3.34	3.35	3970	"
"	64	"	20	3.13			"
"	65	"	40	3.37			"
"	66	3	20	4.61	4.44	3980	"
"	67	"	30	4.47			"
"	68	"	40	4.43			"
"	70	2	30	4.90	4.91	4147	"
"	71	"	40	4.91			"
"	73	1	30	5.83	5.84	4024	"
"	74	"	40	5.84			"
1550	1	14	20	1.47	1.45	2693	♀
"	2	"	40	1.46			♂
"	3	"	20	1.47			♂
"	4	"	40	1.43			♀
"	5	10	40	2.62	2.61	2553	♀
"	6	"	20	2.59			♀
"	7	"	40	2.65			♂
"	8	"	20	2.76			♂
"	9	8	20	3.44	3.35	2614	♀
"	10	"	40	3.31			♀
"	11	"	20	3.76			♂
"	12	"	40	3.37			♂
"	13	6	20	4.25	4.52	2557	♀
"	14	"	10	4.30			♀
"	15	"	20	4.91			♂
"	16	"	40	4.64			♂
"	29	"	30	4.51			♀
"	30	"	40	4.52			♀
"	17	12	30	1.94	1.97	2584	♀
"	18	"	40	1.96			"
"	19	16	30	1.20	1.21	2483	"
"	20	"	40	1.22			"
"	21'	4	5	6.15	6.03	2533	"
"	21	"	30	6.04			"
"	22	"	40	6.02			"
"	23	2	30	8.22	8.23	2474	"
"	24	"	40	8.25			"
"	25	1	20	9.35	9.34	2516	"
"	26	"	40	9.34			"
"	27	3	20	7.26	7.24	2436	"
"	28	"	40	7.22			"

1600	41	18	30	1.58	1.58	1469	♀
"	42	"	20	1.58			"
"	43	14	15	2.38			"
"	44	"	40	2.33	2.33	1676	"
"	45	"	30	2.34			"
"	46	10	30	4.05	4.04	1650	"
"	47	"	40	4.04			"
"	48	7	20	6.18	6.18	1628	"
"	49	"	40	6.18			"
"	50	4	20	9.41	9.40	1628	"
"	51	"	40	9.38			"

V. 実験結果

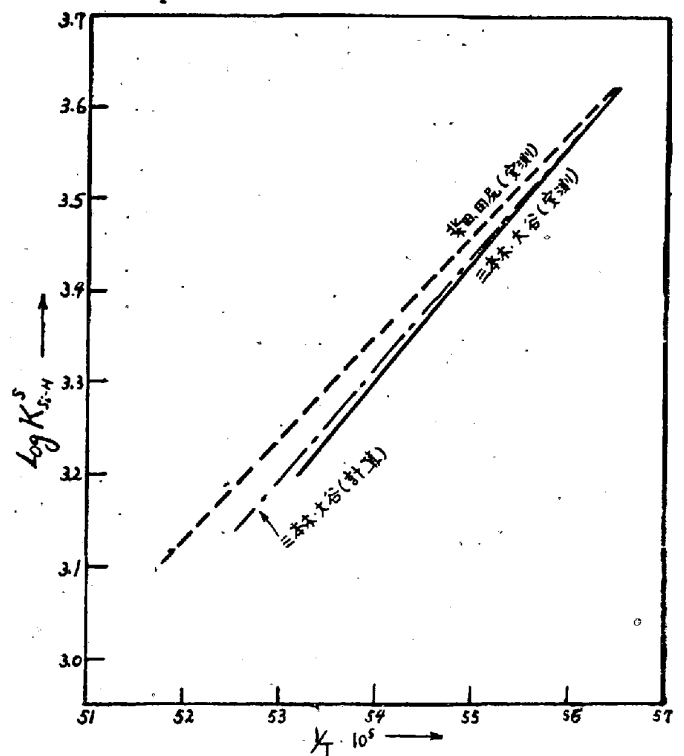
測定結果を總括すると第4表の如し。♂なる記號は第1表に計算した [Si] % より約 0.3% 位高い Si を含む様に配合したものであり、♀は約 0.3% 低い Si から出發したものである。表から明かな様に上下兩側から熔解しても約 30 分位で平衡に達している。熔解番號 13~16 は 0.5% 上下から出發したものであるが、40分に達するも平衡に達せず、改めて 0.3% 下から出發して平衡に達せしめた。実験結果より各温度に於て (p_{H₂}/p_{H₂O})² - [Si] の關係を求めると第5圖に示す如く一直線上にあり、理想溶液であると見做し得る。



第5圖 1500°C~1600°C に於ける p_{H₂}²/p_{H₂O}² と [Si] % の關係

次に平衡恒數の温度函数を統計的に計算して次式を得た。この關係を第6圖に示す。

$$\log K_{Si-H}^S = \frac{12803}{T} - 3.6173 \dots \dots \dots (7)$$



第6圖 log K_{Si-H}^S と温度の逆數との關係

(7)式より各温度に於る平衡恒數を求めると第5表の如し。

第5表 Equilibrium Constant at 1500~1600°C

T°K	1773	1823	1873
K _{Si-H} ^S	4068	2545	1653

第5圖から明かな様に (p_{H₂}/p_{H₂O})² - [Si] の關係は各温度共ほゞ直線關係にあり、理想溶液と見做され、柴田、田尻兩氏¹⁾の結果と一致する。第6圖に比較のため、著者等の實測値、計算値及び柴田、田尻兩氏の實測値をあげたが、三者の間には決定的な差異は認められない。

熱分離効果の影響であるが、從來迄に多くの人々⁶⁾⁻¹⁰⁾により研究されているが、流動法の場合にはそれは除去

出来る様である。Fe-O-H系に就て、その影響を考慮したものと、しないものに區別してみると、流動法でも1650°C以上になると明かな差異が認められるが、それ以下の温度では認められず、著者等の実験条件では特殊の装置を施さなかつた。熔解試料に就て酸素分析装置未完のため、分析出来なかつたが、後日を期したい。

VI. 結 語

以上実験結果より次の事を知つた。

1. Fe-Si 二元溶液に於て Si 約 10% 迄は理想溶液と見做し得る。
2. $(\text{SiO}_2)_{\text{sat}} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons [\text{Si}] + 2\text{H}_2\text{O}$ 反應の平衡恒數の温度函数として次式を得た。

$$\log K_{\text{Si-H}}^{\text{S}} = \frac{12803}{T} - 3.1673 \dots\dots\dots (7)$$

(7)式の値は柴田、田尻兩氏の實驗結果及び著者等の計算値と實驗誤差範囲にて一致する。

測定温度範囲は 1500°C~1600°C である。

擧筆するに當り種々御批判御助言を賜つた東北大學的

場教授に深甚の謝意を捧げる。又實驗の遂行は宇都、鎌田兩君の御援助に依るもので記して謝意を表す。

(昭, 24, 8 月寄稿)

文 献

- 1) 柴田, 田尻; 金屬學會誌, 2. (1942). 44.
- 2) Zapfe & Sims; Metal Technology. Sep. (1942).
- 3) Lo Ching Chang & G. Derge; A. I. M. E. Nov. (1946).
- 4) Körber u. Oelsen; Mit. K. W. I. 15. (1933). 271, 18 (1936) 109.
- 5) 柳橋哲夫; 未發表。
- 6) S. Chapman; Proc. Roy. Soc. London. (A) 93. (1916). 1.
- 7) P. H. Emett & Schultz; J. Amer. Chem. Soc. 55. (1933). 1376.
- 8) E. D. Eastman & S. Ruben; J. Amer. Chem. Soc. 57. (1935). 97.
- 9) 柴田・田尻; 日本化學會誌, 6. (1935). 722.
- 10) 柴田善一; 日本化學會誌, 6. (1935). 736.

鑄鐵に及ぼすガスの影響 (II)**

(熔銑中の水素分析用試料採取法に関する實驗)

(昭和 24 年 4 月日本鐵鋼協會講演大會講演)

前 川 靜 彌*

THE EFFECTS OF GASES ON CAST IRON (II)

Shizuya Maekawa

Synopsis:— The author has investigated the method of sampling of hydrogen in molten iron. The results obtained are as follows;—

- 1) By means of sampling on the case of molten steel, the result obtained is generally high and inconstant.
- 2) Sample must be chilled perfectly.
- 3) Addition of deoxidizer is not needed
- 4) On the sample within the range of 2.5~4.0% C and 1.5~3.5% Si, if the diameter of sample is about 15m/m, it is chilled perfectly.
- 5) The surface of sample is not needed to be finished.
- 6) For cooling the sample after taken up from mould, mercury must be used.

* 日本製鋼所室蘭製作所研究部

** 鐵と鋼第 35 年第 3 號 15 頁に報告したものを第 I 報とする。