

溶鐵中の珪素, 溶滓及び H₂-H₂O 間の平衡について* (II)

(SiO₂)_{CaO} + 2H₂ ⇌ [Si] + 2H₂O 反應の測定

(昭和 25 年 4 月本會講演大會にて講演)

三本木 貢治** 大谷 正 康***

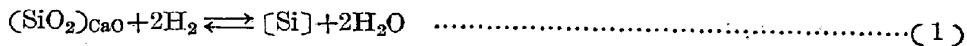
ON THE EQUILIBRIUM AMONG SILICON IN MOLTEN IRON MOLTEN SLAG AND H₂-H₂O MIXED GAS. (II)

Measurement of equilibrium of the reaction, (SiO₂)_{CaO} + 2H₂ ⇌ [Si] + 2H₂O

Koji Sanbongi and Masayasu Otani

Synopsis :

Measuring the following reaction (1) with the CaO crucible at the temperature range from 1,550 to 1,650°C, the authors determined the equilibrium value of silicon in molten iron and calculated the activity of SiO₂ in molten SiO₂-CaO binary slag from equation (2) under the condition of 2CaO·SiO₂ saturation



$$a_{SiO_2} = K_{Si-H}^S [Si] / \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right)^2 \quad \dots\dots\dots(2)$$

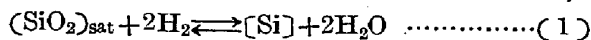
Furthermore, combining authors' experimental values with Lo-Ching chang & G. Derge's values, the authors calculated the activity of CaO from equation (3)

$$\log \frac{a_{CaO}}{N_{CaO}} - \log \frac{a'_{CaO}}{N'_{CaO}} = - \int \frac{N_{SiO_2}}{N_{CaO}} \frac{dN_{SiO_2}}{N_{SiO_2}} \log \frac{a_{SiO_2}}{N_{SiO_2}} \quad \dots\dots\dots(3)$$

Where N_{CaO}, N_{SiO₂}, are mol. fraction of CaO, SiO₂ respectively and a'_{CaO}, N'_{CaO}, N'_{SiO₂} are values of the standard state. The authors conclusively established the relationship among [Si], molten SiO₂-CaO binary slag and H₂-H₂O mixed gas.

I. 緒 言

製鉄, 製鋼いづれの過程に於ても, 溶鉄溶鋼中の各種元素間の関係は勿論重要なものであるが, 溶滓と溶鉄, 溶鋼間の相互反應はより重要な課題である。著者等は後者の問題の一例として, 溶鐵中の珪素, 溶滓及び H₂-H₂O 間の平衡關係を究明せんとし, 先に珪酸飽和系¹⁾につき次式に示す珪酸の水素による還元平衡を實測し,



平衡恒數の溫度函數式として (2) 式を得, 更に Fe-Si 二元溶液は比較的高濃度まで理想溶液と見做し得ると結論した。

$$\log K_{Si-H}^S \left(= \frac{P_{H_2}^2}{P_{H_2O}^2 \cdot [Si]} \right) = \frac{12300}{T} - 3.167 \dots(2)$$

引續き CaO 坩堝を使用し, CaO 飽和の下で**** 1550

~1650°C の溫度範圍で SiO₂-CaO 二元 鑛滓, 純鐵を H₂-H₂O 混合ガス氣流中で溶解し, 珪酸の活量を求め, 著者等の實驗結果と L. C. Chang & G. Derge 兩氏²⁾の實驗結果を組合せ, SiO₂-CaO 二元溶融鑛滓の熱力學的數値を算出した。

II. 鐵—珪素—鑛滓—H₂/H₂O 間の平衡

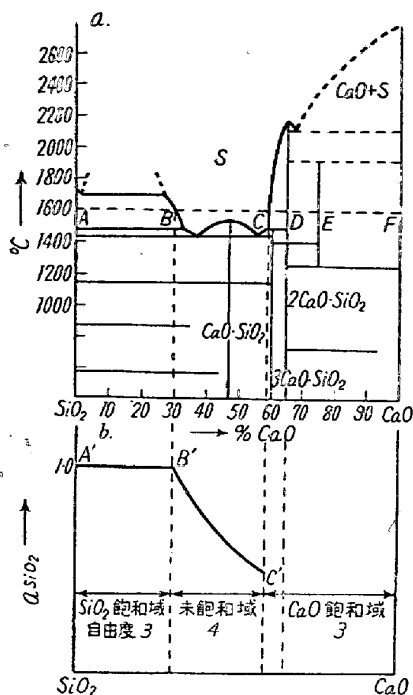
前報¹⁾では珪酸飽和系について考察したが, 未飽和系も含め SiO₂-CaO 二元系について述べる。第 1 圖 (a)

* 選鑛製鍊研究所報告第 88 號

** 東北大學教授 選鑛製鍊研究所 工博

*** 東北大學助教授 選鑛製鍊研究所 工

**** CaO 飽和と記述したが, 實は 2CaO·SiO₂ 飽和である。以下簡單のため CaO 飽和と假稱する。



● 第1圖 SiO₂-CaO 二元状態圖及び a_{SiO₂}-SiO₂% の關係 (Jour. Amer. Ceramic Soc. Vol. 16, 1933)

に SiO₂-CaO 二元状態圖, (b) に 1600°C に於ける珪酸の活量 a_{SiO₂}と鑛滓組成の關係を圖解的に示した。

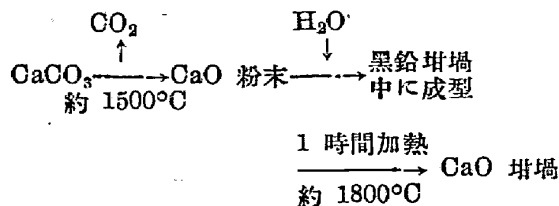
同圖で AB 間即ち SiO₂ 飽和域では自由度 3, 珪酸の活量は純 β-クリストバライトを標準にとれば, この範圍ではすべて a_{SiO₂}=1 である。BC 間は溶融域で自由度 4, 珪酸の活量は CaO の増加につれ漸次減少の傾向をとるものと考えられる。CF 間は CaO 飽和域である。CF 間を一括して CaO 飽和域としたが, CD 間は化合物 2CaO·SiO₂ 飽和域で, CaO 飽和と云い得るのは状態圖に見る通りもつと高温度の 2100°C 以上にならなければならないが, 解説上 CF 間を CaO 飽和域と假稱した。C 點に於ては適當な坩堝があれば自由度 3 とする事が出来て, f(T, P, H₂/H₂O: [Si], CaO/SiO₂) = 0 より T, P, H₂/H₂O を決めれば本系の平衡が成立し溶鐵中の珪素が決定される筈である。

III 實驗装置及び操作

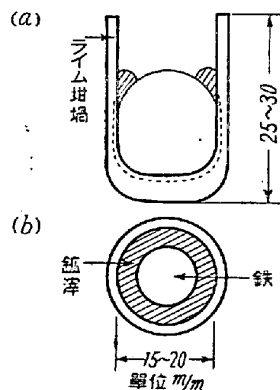
實驗装置については前報¹⁾に述べたので省略するが, 新に考慮した點を補足する。石英反應管の周圍はアスベストで覆い, その上にニクロム線を巻き加熱した。水冷キャップ摺合せ部分は水を流さず, 室温を考慮に入れその都度適當な温水を入れ水蒸氣の凝結を防止した。

操作であるが, 著者等は CaO 坩堝を溶解坩堝として使用したが, この CaO 坩堝は實驗室で作製した。その

方法を略記すれば次の通りである,



即ち CaO 粉末に適量の蒸留水を加え, 炭素の混入を防ぐためパラフィン塗付した黒鉛坩堝中に成型し, 高周波爐で極力高温で約 1 時間加熱する。出来上りの CaO 坩堝は冷却後直ちにデシケーターに保存し, 吸濕を防止する。坩堝の寸法並びに坩堝内の形状を第 2 圖 (a), (b) に示す。



第2圖 ライム坩堝寸法並びに形状

次に使用鑛滓であるが, 純粋な石英を細粉した珪酸粉末と沈澱炭酸石灰を配合して調整した。鑛滓組成を第 1 表に示す。

第 1 表

| 成分 | SiO ₂ | CaO |
|----|------------------|-------|
| % | 41.80 | 58.09 |

純鐵, フェロシリコン, 鑛滓を CaO 坩堝に入れ, 溶解に移る前に豫め 1500°C 位の温度まで反應管内を真空加熱し, 尙吸着する水分或は附着物を除去する。冷却後 10⁻³ mm Hg まで真空に引き徐々に H₂/H₂O を送り定常の流れになれば, 溶解を始める。一定時間, 一定温度に保持したる後, 可及的速かに冷却し, 鐵中の珪素, 鑛滓を分析する。凝固まで約 30 秒位である。尙測温は補正した光高温計によつたが, 第 2 圖 (b) の如く測温部分は溶湯の表面で, 鑛滓の添加量が多いと溶湯面が覆はれ測温不能となるので, 鑛滓の添加量はその都度一定でなく, 坩堝, 試料の分量に應じて加減したが大體 3 位である。

IV. 實驗結果

1550, 1600, 1650°C に於ける實測結果を第2表に總括する。

第2表 實驗結果

| 1550°C | | | | | | |
|--------|---------|----------------------------------|---------|------|---------|--------|
| 溶解番號 | 恒温槽溫度°C | H ₂ /H ₂ O | 保持時間(分) | Si % | 平衡 Si % | 珪素鐵添加% |
| 10 | 16 | 54.81 | 50 | 0.28 | 0.25 | 0.35 |
| 11 | " | " | 40 | 0.33 | | " |
| 13 | " | " | 12 | 0.26 | | " |
| 17 | " | " | 50 | 0.30 | | " |
| 18 | " | " | 40 | 0.28 | | " |
| 19 | " | " | 30 | 0.22 | | " |
| 20 | 12 | 71.35 | 50 | 0.34 | 0.35 | 0.50 |
| 21 | " | " | 40 | 0.32 | | " |
| 24 | " | " | 50 | 0.35 | | " |
| 30 | " | " | 40 | 0.33 | 0.51 | 0.40 |
| 31 | " | " | 30 | 0.33 | | " |
| 39 | 10 | 81.63 | 50 | 0.51 | | " |
| 40 | " | " | 40 | 0.50 | 0.81 | " |
| 41 | " | " | 30 | 0.66 | | " |
| 43 | " | " | 30 | 0.61 | | " |
| 48 | 8 | 93.57 | 30 | 0.68 | 0.81 | 0.70 |
| 49 | " | " | 50 | 0.81 | | " |
| 50 | " | " | 40 | 0.83 | | " |
| 54 | 6 | 107.50 | 50 | 0.96 | 1.00 | 0.90 |
| 55 | " | " | 40 | 1.09 | | " |
| 56 | " | " | 30 | 1.01 | | " |
| 1600°C | | | | | | |
| 溶解番號 | 恒温槽溫度°C | H ₂ /H ₂ O | 保持時間(分) | Si % | 平衡 Si % | 珪素鐵添加% |
| 2 | 16 | 54.81 | 50 | 0.35 | 0.31 | 0.4 |
| 3 | " | " | 40 | 0.31 | | " |
| 4 | " | " | 30 | 0.29 | | " |
| 5 | " | " | 20 | 0.35 | | " |
| 14 | " | " | 20 | 0.30 | | " |
| 15 | " | " | 60 | 0.30 | | " |
| 16 | " | " | 40 | 0.31 | 0.54 | " |
| 32 | 12 | 71.35 | 50 | 0.52 | | " |
| 33 | " | " | 20 | 0.51 | | " |
| 34 | " | " | 40 | 0.56 | 0.67 | " |
| 35 | 10 | 81.63 | 50 | 0.64 | | " |
| 36 | " | " | 40 | 0.69 | | " |
| 37 | " | " | 30 | 0.70 | 0.85 | " |
| 45 | 8 | 93.57 | 50 | 0.84 | | " |
| 46 | " | " | 40 | 0.82 | | " |
| 47 | " | " | 30 | 0.90 | 1.30 | " |
| 51 | 6 | 107.50 | 50 | 1.25 | | " |
| 52 | " | " | 30 | 1.32 | | " |
| 53 | " | " | 40 | 1.40 | " | |
| 1650°C | | | | | | |
| 溶解番號 | 恒温槽溫度°C | H ₂ /H ₂ O | 保持時間(分) | Si % | 平衡 Si % | 珪素鐵添加% |
| 60 | 16 | 54.81 | 50 | 0.42 | 0.45 | 0.45 |
| 61 | " | " | 40 | 0.53 | | " |
| 62 | " | " | 30 | 0.24 | | " |
| 90 | " | " | 60 | 0.45 | 0.74 | " |
| 74 | 12 | 71.35 | 40 | 0.75 | | " |
| 80 | " | " | 50 | 0.74 | | " |
| 83 | " | " | 30 | 0.74 | | " |
| 71 | 10 | 81.63 | 40 | 1.10 | " | 1.0 |

| | | | | | | |
|----|---|--------|----|------|------|------|
| 72 | " | " | 30 | 1.01 | 1.01 | " |
| 79 | " | " | 50 | 1.01 | | " |
| 82 | " | " | 40 | 1.03 | | " |
| 63 | 8 | 93.57 | 50 | 1.26 | | 1.40 |
| 64 | " | " | 47 | 1.26 | 1.26 | " |
| 66 | 6 | 107.50 | 50 | 1.88 | | 1.80 |
| 67 | " | " | 40 | 1.91 | 1.90 | " |

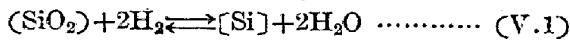
第3表 a_{SiO₂} の 値

| 溶解温度(°C) | 恒温槽温度(°C) | PH ₂ /PH ₂ O | Si% | a _{SiO₂} | a _{SiO₂} (平均) | N _{SiO₂} |
|----------|-----------|------------------------------------|------|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| 1550 | 16 | 54.81 | 0.25 | 0.22 | 0.22 | 0.413 |
| | 12 | 71.35 | 0.35 | 0.18 | | |
| | 10 | 81.63 | 0.51 | 0.20 | | |
| | 8 | 93.57 | 0.81 | 0.24 | | |
| | 6 | 107.50 | 1.00 | 0.22 | | |
| 1600 | 16 | 54.81 | 0.31 | 0.18 | 0.18 | 0.403 |
| | 12 | 71.35 | 0.54 | 0.18 | | |
| | 10 | 81.63 | 0.67 | 0.17 | | |
| | 8 | 93.57 | 0.84 | 0.16 | | |
| | 6 | 107.50 | 1.30 | 0.19 | | |
| 1650 | 16 | 54.81 | 0.45 | 0.16 | 0.16 | 0.393 |
| | 12 | 71.35 | 0.75 | 0.16 | | |
| | 10 | 81.63 | 1.00 | 0.16 | | |
| | 8 | 93.57 | 1.26 | 0.16 | | |
| | 6 | 107.50 | 1.90 | 0.18 | | |

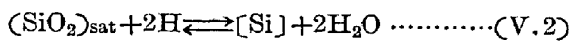
V. 溶融 SiO₂-CaO 二元系の SiO₂, CaO の活量の決定

(1) 珪酸の活量 a_{SiO₂}

珪酸の水素による還元平衡の一般式は次式で示される。



鉄滓が珪酸で飽和されている場合は(V.2)式で表わされ、その平衡恒数を K_{Si-H}^S で示せば(V.3)式の如くなる



$$K_{Si-H}^S = \frac{P_{H_2}^2}{P_{H_2O}^2} \cdot \frac{1}{[Si]} \dots\dots\dots (V.3)$$

先に珪酸飽和系についての実験結果より平衡恒数の温度函数を決定し、H. Fe-Si 二元溶液は比較的高濃度まで理想溶液と見做し得る事が明かになった。此等を考慮して次式が導かれる。

$$K_{Si-H}^S = \frac{P_{H_2}^2}{P_{H_2O}^2} \cdot \frac{a_{SiO_2}}{[Si]} = K_{Si-H}^S \dots\dots\dots (V.4)$$

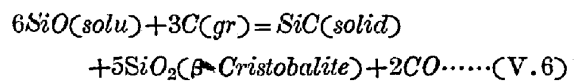
これを整理して

$$a_{SiO_2} = K_{Si-H}^S \cdot [Si] / \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right)^2 \dots\dots\dots (V.5)$$

(5) 式に於て K_{Si-H}^S , P_{H_2}/P_{H_2O} は既知で $[Si]\%$ が決まれば a_{SiO₂} は決定される。従つて本実験より求めた

Si の平衡値を (V.5) 式に代入すれば、CaO 飽和の條件に於ける a_{SiO₂} を算出する事が出来る。この結果を第3表に示した。

次に第1圖 (a) BC 間の a_{SiO₂} は L.C. Chang & G. Derge 兩氏が電氣化學的に求めた。即ち兩氏は SiO₂-CaO, SiO₂-CaO-Al₂O₃ 人工鐵滓を黒鉛坩堝に入れ之を一方の極とし、他極として SiC 極を鐵滓中に挿入し、起電力の測定より鐵滓中の a_{SiO₂} を測定した。この場合最も可能な電池反應として次式を提出している。

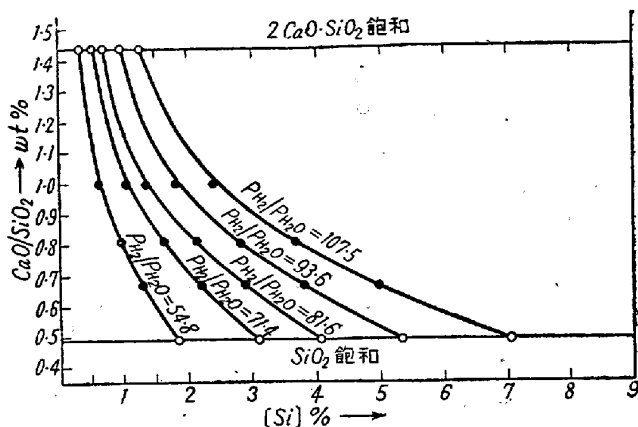


$$E - E_0 = - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{CO}}{(a_{SiO_2})^6} \dots\dots\dots (V.7)$$

起電力の壓力變化の実験を行い、該反應に含まれる電子数を決定し n=12 とし、

$$E - E_0 = - \frac{RT}{2F} \ln a_{SiO_2} \dots\dots\dots (V.8)$$

より二元系、三元系の a_{SiO₂} と SiO₂ 0.483~0.583 (モル分率)の範圍で算出している。以上で B, C 點を含む BC 全領域に亘つて a_{SiO₂} が知れたわけで、著者等はこれを使つて(V.5)式より逆に $[Si]$ 値を求め、 $[Si]$ -CaO/SiO₂-H₂/H₂O 間の平衡關係を SiO₂-CaO 二元系に就き求めたが、1600°C に於ける一例を第3圖に示した。



第3圖 1600°C に於ける [Si]-CaO/SiO₂-H₂/H₂O の平衡關係

(2) CaO の活量 a_{CaO}

a_{SiO_2} は前述の通り溶融域全體に亘り知り得たが、それに應ずる CaO の活量を次の如く算出した。SiO₂-CaO 二元系に於ける SiO₂, CaO のモル分率を夫々 N_{SiO_2} , N_{CaO} とし、活量係数を r_{SiO_2} , r_{CaO} とすれば次式が成立する。

$$d \log r_{CaO} = - \frac{N_{SiO_2}}{N_{CaO}} d \log r_{SiO_2} \dots (V.8)$$

$$N_{SiO_2} + N_{CaO} = 1 \dots (V.9)$$

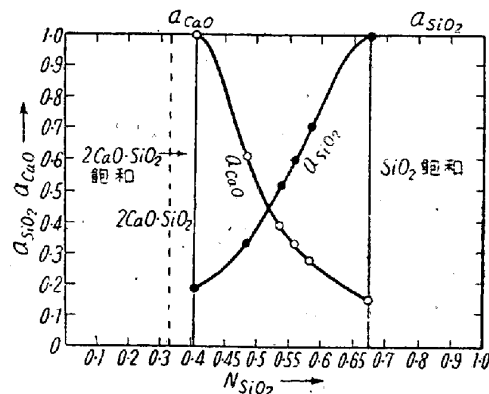
(V.8) 式に $r_{CaO} = a_{CaO}/N_{CaO}$, $r_{SiO_2} = a_{SiO_2}/N_{SiO_2}$ を代入し積分すれば、

$$\log \frac{a_{CaO}}{N_{CaO}} - \log \frac{a'_{CaO}}{N'_{CaO}} =$$

$$- \int \frac{N_{SiO_2}}{N_{CaO}} d \log \frac{a_{SiO_2}}{N_{SiO_2}} \dots (V.10)$$

SiO₂-CaO 二元状態圖から明かな通り 1550~1650°C の温度範圍では溶融部分は大凡 0.4 < N_{SiO_2} < 0.7 で、この範圍で (V.10) は成立しなければならぬ。CaO の基準點としては 2CaO · SiO₂ 化合物に相當する $N_{CaO} = 0.67$ に於て $a_{CaO} = 1$ とした。 a'_{CaO} , N'_{CaO} は常數 N'_{SiO_2} は一定温度に於て一定値を示すものである。即ちその温度に於ける初晶組成點である。(V.10) より N_{SiO_2}

/ N_{CaO} を縦軸に $\log \frac{a_{SiO_2}}{N_{SiO_2}}$ を横軸に取り、曲線と兩軸の圍む面積を測る圖解求積法により a_{CaO} を計算する事が出来る。その結果を第4表に示し、1600°C に於ける a_{SiO_2} - N_{SiO_2} , a_{CaO} - N_{CaO} の關係を第4圖にあげた。



第4圖 1600°C に於ける a_{SiO_2} - N_{SiO_2} , a_{CaO} - N_{CaO} の關係

第4表 a_{CaO} , r_{CaO} 値

| N_{SiO_2} | a_{SiO_2} | a_{SiO_2}/N_{SiO_2} | N_{CaO} | N_{SiO_2}/N_{CaO} | $1 + \log \frac{a_{SiO_2}}{N_{SiO_2}}$ | a_{CaO} | r_{CaO} | r_{SiO_2} | °C |
|-------------|-------------|-----------------------|-----------|---------------------|--|-----------|-----------|-------------|------|
| 0.413 | 0.22 | 0.5327 | 0.587 | 0.7036 | 0.7265 | 1 | 1.70 | 0.53 | 1500 |
| 0.483 | 0.40 | 0.8302 | 0.517 | 0.9342 | 0.9192 | 0.63 | 1.22 | 0.83 | " |
| 0.533 | 0.605 | 1.1351 | 0.467 | 1.1413 | 1.0550 | 0.42 | 0.90 | 1.14 | " |
| 0.558 | 0.68 | 1.2186 | 0.442 | 1.2624 | 1.0859 | 0.35 | 0.79 | 1.22 | " |
| 0.583 | 0.787 | 1.3499 | 0.417 | 1.3981 | 1.1287 | 0.29 | 0.70 | 1.35 | " |
| 0.655 | 1 | 1.5267 | 0.345 | 1.8986 | 1.1838 | 0.20 | 0.58 | 1.53 | " |
| 0.403 | 0.18 | 0.4467 | 0.597 | 0.6750 | 0.6500 | 1 | 1.68 | 0.45 | 1600 |
| 0.483 | 0.334 | 0.6915 | 0.517 | 0.9342 | 0.8398 | 0.62 | 1.20 | 0.69 | " |
| 0.533 | 0.529 | 0.9925 | 0.467 | 1.1413 | 0.9967 | 0.39 | 0.84 | 0.99 | " |
| 0.558 | 0.603 | 1.0806 | 0.442 | 1.2624 | 1.0337 | 0.33 | 0.75 | 1.08 | " |
| 0.583 | 0.710 | 1.2178 | 0.417 | 1.3981 | 1.0856 | 0.27 | 0.65 | 1.22 | " |
| 0.685 | 1 | 1.4599 | 0.315 | 2.1746 | 1.1643 | 0.15 | 0.48 | 1.46 | " |
| 0.393 | 0.16 | 0.4071 | 0.607 | 0.6474 | 0.6097 | 1 | 1.65 | 0.41 | 1650 |
| 0.533 | 0.47 | 0.8818 | 0.467 | 1.1413 | 0.9454 | 0.40 | 0.86 | 0.88 | " |
| 0.558 | 0.54 | 0.9677 | 0.442 | 1.2624 | 0.9857 | 0.33 | 0.77 | 0.99 | " |
| 0.583 | 0.65 | 1.1149 | 0.417 | 1.3981 | 1.0473 | 0.26 | 0.62 | 1.11 | " |
| 0.706 | 1 | 1.4051 | 0.294 | 2.4014 | 1.1477 | 0.12 | 0.41 | 1.42 | " |

VI. 考 察

(1) $2CaO-SiO_2$ 化合物生成の有無

著者等の実験並びに計算は $2CaO-SiO_2$ 化合物を基準點に採っているので、實際に存在するか否かは実験結果の信頼性に對し極めて重要な事であり、二、三の諸點からその存在を確認した。

(i) 顯微鏡検査

CaO 坩堝と溶融鐵滓の接觸面から薄片試料をとり、クロスニコルを用いて検査の結果、 $2CaO-SiO_2$ 化合物の存在を確認した。凝固後の鐵滓についての検査であり、 $CaO-SiO_2$ 化合物も見られるが、溶解時には後述の事と併せて $2CaO-SiO_2$ 化合物が溶鐵と接觸していると見做して差支えないと思う。

(ii) 鐵滓分析

平衡にあると思はれる鐵滓試料を化學分析したが、これも大體次の組成であつた。

| SiO ₂ % | CaO% | 備 考 |
|--------------------|-------|------------------------------|
| 39.95 | 60.05 | CaO = 100 - SiO ₂ |
| 39.84 | 60.16 | |

第1圖でO點の組成に極めて近い値を示している事を知る。尙固體 CaO, SiO₂ を接觸せしめ、1000~1200°C でその變化を調べた。Jander & Hoffmann 兩氏³⁾によれば $2CaO-SiO_2$ の生成反應は一番早く行はれるものである。勿論この結果を以て直ちに著者等の $2CaO-SiO_2$ 生成を判定するのは早計であるが、第2圖(a)に示す様に CaO 坩堝と溶鐵の接觸部分は明かに別相をなし、すぐ剝離出来る事と以上の事實等を考慮すれば $2CaO-SiO_2$ 化合物の生成は確かである。

(2) 熱分離効果の影響

使用したガス系が H_2-H_2O 系である以上此の影響は無視する事は出来ず、混合ガス比を所期の一定比に保持し得るか、否かは極めて重要な問題である。従來多くの研究があるが最近 Dastur & Chipman 兩氏⁴⁾はこの熱分離効果を取上げ、Fe-O-H 系に就き詳細に論じているが、筆者等の場合には P_{H_2}/P_{H_2O} が極めて大きい數値を示しているので、本効果の起る確率は逆に小さいものと推定され、既述の如き防止策に止めた。恒温槽より反應管に至る枝管はニクロム線で加熱したので水分の凝結は起らなかつたが、キャップ摺合せ部分に水を流した場合、こゝに水分が凝結し、この場合平衡系は寧ろ酸化方向に移動し珪素は痕跡を示した。従つて狀況に應じキ

ャップには温水を流した。

(3) a_{SiO_2} , a_{CaO} に就き計算値との比較

P. Murray & J. White 兩氏⁵⁾は主として、二元鐵滓の活量を夫々の成分と化合物間に成立する解離平衡に着目し、その恒數より遊離成分を算出し、全遊離成分を1とした時、夫々遊離して存在する各成分をモル分率であらわし、それが活量を示すものとして求めている。基準點が筆者のそれと異つてゐるが、補正換算したものを第5表にあげた。

又 M. Rey 氏⁶⁾は $CaO-SiO_2$ 系平衡状態圖の固相線と生成熱、溶解熱を適當に組合せ活量を計算しているが、詳細な數値ではないので概略的な値を下表に併せ掲げた。

第 5 表

| 基準點 測定點 1600°C に於ける活量 | $N_{SiO_2}=0.655$ $N_{SiO_2}=0.413$ a_{SiO_2} | $N_{CaO}=0.587$ $N_{CaO}=0.345$ a_{CaO} |
|-----------------------------|---|---|
| Authors (obs) | 0.18 | 0.15 |
| P. Murray & J. White(Cal) | 0.11~0.10 | 0.10 |
| M. Rey (Cal) | 0.10 | — |

著者等の實測結果と多少違つてゐるが、第4圖からも明かな様に珪酸の活量はせまい溶融範圍で大きく變化しているのが注目される。

VII. 結 語

以上述べた所を總括すれば次の通りである。

(1) $(SiO_2)_{CaO} + 2H_2 \rightleftharpoons [Si] + 2H_2O$ 反應の平衡を 1550°~1650°C の溫度範圍で測定し、 $2CaO-SiO_2$ 飽和の條件に於ける珪酸の活量を次の如く算出した。

| 溫度 °C | a_{SiO_2} (平均値) |
|-------|-------------------|
| 1550 | 0.22 |
| 1600 | 0.18 |
| 1650 | 0.16 |

(2) 著者等の既報の實驗結果¹⁾、本實驗結果及び L. C. Chang & G. Derge 兩氏の結果²⁾と組合せ、 SiO_2-CaO 二元鐵滓の溶融状態に於ける夫々の活量、活量係數を算出した。

(3) SiO_2-CaO 二元系につき $[Si]-CaO/SiO_2-H_2/H_2O$ 間の平衡關係を 1550~1650°C の溫度範圍に亘り明かにした。

終りに臨み終始御批判、御鞭撻を賜つた東北大學教授

工博的場幸雄氏、顯微鏡検査を引受けて下さった理博竹内教授に深甚の謝意を捧げる。又實驗の遂行は門間工學士の援助に依るもので記して謝意を表す。研究費の一部は文部省科學研究費によつた事を附記する。

(昭和 25 年 11 月寄稿)

文 献

- 1) 三本木, 大谷; 鐵と鋼, 36, 5 號
- 2) L. C. Chang & G. Derge: A. I. M. E (1946) No. 2101
- 3) Jander u. Hoffmann: Physikalische Chemie der Silikate 565.
- 4) M. N. Dastur & J. Chipman: Equilibrium in the Reaction of H_2 with O_2 in liquid Iron.
- 5) P. Murray & J. White: Equilibrium in Systems containing iron oxide and their bearing on the problem of the Constitution of liquid open-hearth slags. The Faraday Society 1948. 287
- 6) M. Rey: The Thermodynamic Activity of Silica and of Oxide in Silicate melts. The Faraday Society 1948. 257.

焼入高速度鋼の常温に於ける Stabilization について

岡本正三* 永倉 充*

ON THE STABILIZATION AT ROOM TEMPERATURE OF QUENCHED HIGH SPEED STEELS

Masazo Okamoto and Mitsuru Nagakura

Synopsis :

It has been found that the Ar'' transformation by subzero-cooling of high speed steels has intimate relations with the holding time at room temperature of oil quenched steels, and that the above phenomenon may be dealt with in the same way as in the case of stabilization of many other steels.

The longer the holding time at room temperature after quenching is, the less the amount of the Ms' transformation on the followed subzero-cooling becomes and the lower the Ms' temperature drops.

On the subzero-cooling till $-150^{\circ}C$ of tempered steels, the secondary Ar'' point can be found at -25° in the case of 550°-30 min. tempering. By further tempering at 600°C of the above treated (quenched, tempered and subzero-cooled) steel, the ternary Ar'' transformation is found distinctly at above room temperature on cooling from the tempering temperature.

I. 緒 言

今次の大戦以來、特に米國に於て盛んに研究されてきた一般鋼の Stabilization (安定化) の問題¹⁾に關聯して高速度鋼の液體空氣による冷却が行はれ²⁾、その Sub-zero 變態の存在が確められ、Mf 點以下に於ても尙若干量のオーステナイトの殘存をみることなどが斷片的に報告されてきた。低温處理はまだ高速度鋼の熱處理に應用されるに至つていないが、かゝる處理は高速度鋼の性能を改良する問題と關連しており、この問題の詳細はまだ十分には検討されていない。よつてかゝる變態の舉動を

検討するために行つた實驗結果を次に述べて尙一二の考察を附加したい。

II. 試料及び實驗方法

試料には第 1 表の如き組成の三種類の鋼を用いた。寸法は膨脹測定試料に於ては $5\phi \times 70mm$ とし、硬度、顯微鏡測定試料として、No.1 試料の $8\phi \times 8mm$ の圓筒狀試片を選んだ。

焼入處理としては豫め $900^{\circ}C$ に豫熱された試料を、

* 東京工業大學