

# 1 氣壓の CO 中における Fe-C-Si 系熔銑と SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系鑛滓の平衡關係について

(昭和 26 年 10 月本會講演大會にて講演)

澤 村 宏\* 澤 村 惇\*\*

## EQUILIBRIUM RELATIONS BETWEEN PIG IRON OF Fe-C-Si SYSTEM AND SLAG OF SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SYSTEM UNDER ONE ATMOSPHERIC PRESSURE OF CO

*Hiroshi Sawamura, Dr. Eng., and Jun Sawamura*

The equilibrium relations in question were studied experimentally and the following results were obtained.

(1) When equilibrium temperatures were constant, C and Si contents in the pig iron respectively increased and decreased, as the basicity of the slag became higher.

(2) When the basicity of the slag was constant, the Si content in the pig iron increased as temperature rises and the C content in the pig iron was almost independent of temperature.

The equilibrium relation between the C and the Si in the pig iron was also determined.

### I. 緒 言

熔鑛爐或は電氣爐等による製銑操業において爐床内で接觸する熔銑と鑛滓間の平衡關係は銑の成分を決定する重要な問題である。

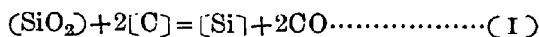
今第 1 圖の如く爐床内に熔銑が溜り、その上をコークスを混入した熔滓が拖い、その上にガスが存在する状態を想定する。但し

熔銑：Fe-C-Si 系

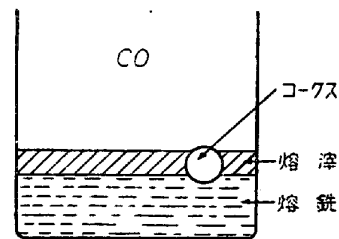
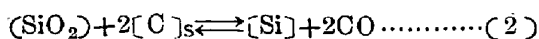
熔滓：SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系 (但し Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度は一定で 10%)

ガス：CO

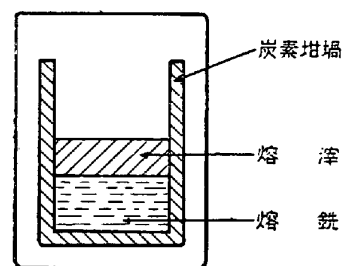
斯様な條件の下で 熔滓中の SiO<sub>2</sub>, 熔銑中の C, 及び Si と CO との間に (1) 式反應が起ることが知られている。



理想的の場合として第 2 圖に示す密閉反應室内に CO を封入したとき、この系内における (1) 式反應の平衡關係について考察することにする。但し熔銑及び熔滓は夫々上記と同様に Fe-C-Si 系, SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系 (但し Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度は 10%) であるとする。この場合熔銑は C で飽和されているから (1) 式反應の平衡は次式で表わされる。



第 1 圖



第 2 圖

但し [C]<sub>s</sub> は C で飽和された熔銑の C.

(2) 式の平衡恒数を k とすれば

$$k = \frac{f_3[\text{Si}]}{f_1(\text{SiO}_2)f_2^2[\text{C}]_s} \cdot p_{\text{CO}}^2 \dots\dots\dots (3)$$

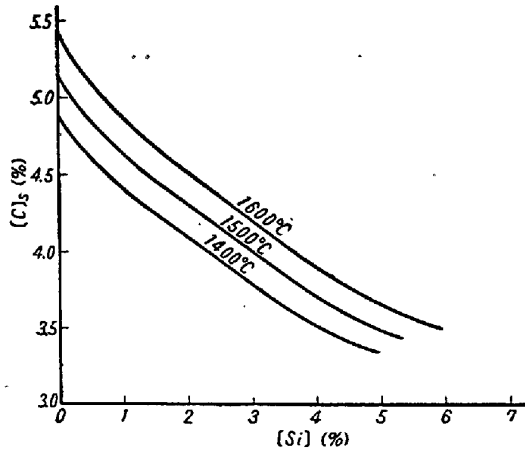
但し f<sub>1</sub>, f<sub>2</sub>, f<sub>3</sub> は夫々 (SiO<sub>2</sub>), [C]<sub>s</sub>, [Si] の活量係數 (3) 式より

\* 京都大學工學部冶金學教室 工博

\*\* 京都大學工學部冶金學教室

$$f_1(\text{SiO}_2) = \frac{1}{K} \cdot \frac{f_3[\text{Si}]}{f_2^2[\text{C}]^2_s} p^2_{\text{CO}} \dots\dots(4)$$

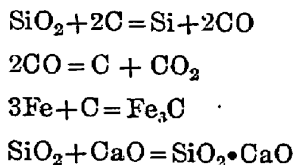
・さて(2)式平衡が成立すれば同時に熔鉄内において [C]<sub>s</sub> と [Si] との平衡も成立しなければならない。これについて Schiehtel-Piwowarsky<sup>1)</sup> の研究結果を示せば第3図の如くである。



第 3 図

即ち一定温度において [C]<sub>s</sub> 或いは [Si] が與えらるれば [Si] 或は [C]<sub>s</sub> が自ら定まる。又 [C]<sub>s</sub> が減少するに従つて [Si] は漸次増加する。従つて [C]<sub>s</sub> が減少するに従い [Si]/[C]<sub>s</sub><sup>2</sup> は漸次増加することが知られる。故に p<sub>CO</sub> が一定であれば平衡状態にある熔鉄の [C]<sub>s</sub> 或いは [Si] が與えらるれば(4)式からそれに應じて (SiO<sub>2</sub>) が決定し、逆に (SiO<sub>2</sub>) が與えられると熔鉄の [C]<sub>s</sub> 及び [Si] が定まる。熔滓の (SiO<sub>2</sub>) が與えらるれば熔滓内で同時にその成分間に平衡が成立しなければならない。この場合 (Σ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が一定であるから (CaO) は一定となり従つて (Σ CaO)/(Σ SiO<sub>2</sub>) が定まるから上記の条件の下で(2)式反應の平衡状態においては一定温度の下で熔滓の (Σ CaO)/(Σ SiO<sub>2</sub>) と熔鉄の成分との間には一定の関係が成立することがわかる。

上記の結果に異議を唱える學者<sup>2)</sup>があるので更に第2圖に示す系内における(2)式反應の平衡を相律で検討するに系内において起る反應は次の如くであるとすれば



成分數=6, 相數=4 であるからこの系の自由度=4.

故にこの系では温度, p<sub>CO</sub> 及び (Σ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度が一定なるとき (SiO<sub>2</sub>) 濃度に應じて平衡条件が決定する。系内で他の反應が起つても同様の結果が得られる。即ち相律によるも前と同様に温度, p<sub>CO</sub> 及び (Σ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度

が一定であれば鑄滓の (Σ CaO)/(Σ SiO<sub>2</sub>) と熔鉄成分との間に相関関係が存在することが知られるのである。

## II. 實 験

(1) 實驗の方針: 第2圖に示す如き密閉した反應室内で平衡を成立せしむるのが理想的であるが、前記の理論に従い後で詳述するように反應室内で鉄と鑄滓とを炭素坩堝に入れて熔融しそのうちに約1気圧のCOを通じ氣相を約1気圧分壓のCOとして實驗を行うことにした。著者は先に定性的の域を脱せないが理論的に上の關係を求めた<sup>3)</sup>。本實驗はその結果を基にして進めることにした。

(2) 試料の製作: 實驗は高炭素白鉄, 金屬珪素及び合成滓を用いて行つた。高炭素白鉄は第1表の如き成分の兼二浦白鉄を黒鉛坩堝に入れ, その表面を木炭粉で覆いタンマン爐を用い約1600°Cで熔融した後これを金型に鑄込んで製作した。その成分は第1表の如くである。

第 1 表

原料鉄及び試料鉄	C%	Si%	S%	P%	Mn%
兼二浦白鉄	3.9	0.004	0.007	0.008	Tr
高炭素白鉄	5.08	0.010	0.011	0.009	0.007

合成滓は第2表の如き成分の市販の珪砂, 炭酸カルシウム及びアルミナを Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=10% で鹽基度が種々異なるように配合し, 黒鉛坩堝に入れ, タンマン爐を用い約1600°Cにて溶解した後金型に鑄込んで製作した。各種合成滓の成分は第3表の如くである。

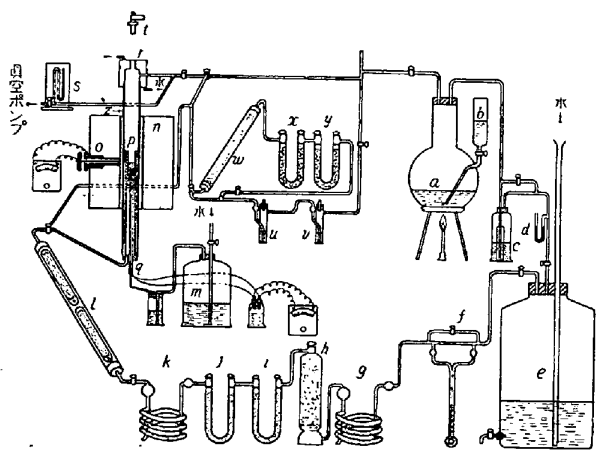
第 2 表

	SiO <sub>2</sub> %	CaO%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %
珪砂	95.55	—	—
炭酸カルシウム	0.21	56.3	—
アルミナ	—	—	約 100

第 3 表

SiO <sub>2</sub> %	CaO%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	鹽基度
68.2	21.6	9.8	0.32
57.9	30.0	9.3	0.50
56.2	32.1	10.6	0.57
53.7	37.4	9.8	0.70
45.7	41.1	9.7	0.90
46.5	44.9	8.3	0.96
40.9	46.9	10.2	1.14
39.2	50.9	9.1	1.30
36.9	51.9	9.3	1.40

(3) 実験装置及び実験方法: 実験装置は第4圖に示す如きものでCOを加熱した濃硫酸aに蟻酸bを滴下して発生せしめ、これを濃硫酸cにて脱水した後これを流動パラフィンを浮かしたガス貯槽eに溜める。ガス貯槽の上部より水を流してガスを押出し、反応管に送る前に流速計f、アルカリ性没食子酸溶液g、曹達石灰h、鹽化カルシウムi、j、濃硫酸k、五酸化燐l等の中を通して $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 等を除去する。熔解爐にはタンマン爐nを、反応管には獨逸のStaatliche Porzellan-Manufacture Berlinで“K-Masse.”と云う名で販賣されている硬質磁性管zを用いた。試料熔解用の黒鉛坩堝は外徑25mm、内徑19mm、長さ70mmの大きさのものでその灰分は0.25%、硫黄は0.18%である。試料の温度測定には特に意を用い、反応管の下部より白金-白金ロヂウム熱電對qを入れて黒鉛坩堝の下部に保護管の先端がふれるようにし、爐の温度を上昇せしむる時反応管中に錫を熔解した黒鉛坩堝を入れ、そのなかに白金-白金ロヂウム熱電對を入れ坩堝底部の温度と坩堝内部の温度を比較し、両者が一致するように反応管の位置を定めた。又爐の發熱體の温度を一定にするために炭素-炭化珪素熱電對oを使用し、同時に第4圖に示す如く反応管の蓋上部を閉じた硝子板を通して光高温計tで鑛滓の温度を測定した。その結果温度の變化は1500°Cで平均 $\pm 7^\circ\text{C}$ 、1600°Cで平均 $\pm 10^\circ\text{C}$ であつた。mは熱電對qを入れた保護管内雰囲気常に酸化性に保ち熱電對の損傷を防ぐ目的で用いた空気が貯槽である。



a: 濃硫酸  
b: 蟻酸  
c: 濃硫酸  
d: 壓力計  
e: ガス貯槽  
f: 流速計  
g: アルカリ性没食子酸  
h: 曹達石灰  
i, j: 鹽化カルシウム  
k: 濃硫酸  
l: 五酸化燐  
m: 電氣貯槽  
n: タンマン爐  
o: 炭素-炭化珪素熱電對  
p: 黒鉛坩堝  
q: 白金-白金ロヂウム熱電對  
r: 水冷套  
s: 壓力計  
t: 光高温計  
u, v: 水酸化バリウム  
w: 曹達石灰  
x, y: 苛性加里  
z: 硬質磁性管

第4圖

上述の如く反応管中に先ず錫を入れた黒鉛坩堝を入れて坩堝の内と底の温度を比較しながら加熱して行き、その温度が約800°C位となりたるとき坩堝を取出し次に反応管中に金屬珪素、高炭素白銑、合成滓の順に装入した黒鉛坩堝pを入れ真空ポンプで内部を1mm水銀壓程度迄真空にした後、COを100cc/minの流量で流しつゝ爐温を10°C/minの速さで上昇せしめた。

試料の温度を一定時間、一定温度に保持した後黒鉛坩堝を可及的速に爐外に取出し坩堝諸共水中で急冷した。銑鐵試料は外部を約2mm研磨機で削り取り、出来るだけ均一な分析試料を採るように注意を拂つた。一回實驗の熔解量は高炭素白銑15gr、合成滓6grであつて金屬珪素は必要に應じその量を加減した。反応管中のガス壓力は實驗中約1気壓の一定壓力に保持した。

#### (4) 熔銑及び鑛滓が平衡に達する迄の時間の決定

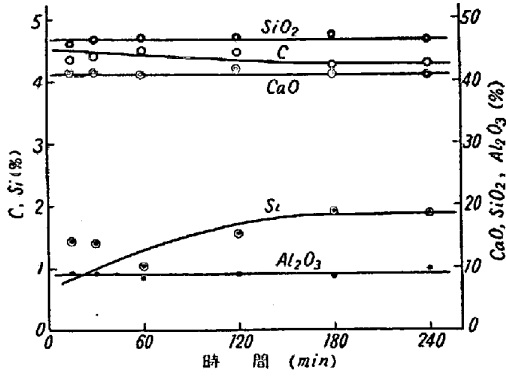
(i) 1400°Cの場合: 熔銑と鑛滓が1400°C平衡に達する迄の時間を決定する爲に次の實驗を行つた。先に求めた理論的考察<sup>4)</sup>の結果を参考として、高炭素白銑15gr鹽基度0.9の合成滓6gr、金屬珪素0.51grを配合熔解し1400°Cにおいて15min~240minの間の種々時間保持した。その結果は第5圖の如くである。この結果によると1400°Cにおいては約2hr 30minの後に熔銑と鑛滓は殆ど平衡状態に達することがわかる。

(ii) 1500°Cの場合: 1400°Cにおけると類似の方法で鹽基度0.57及び1.14の2種類の合成滓を用いて實驗を行つた。鹽基度=1.14の合成滓を用いた場合の結果は第6圖、鹽基度=0.57の合成滓を用いた場合の結果は第7圖の如くである。この結果によると1500°Cにおいては約2hr後には熔銑と鑛滓とが平衡状態に達することがわかる。

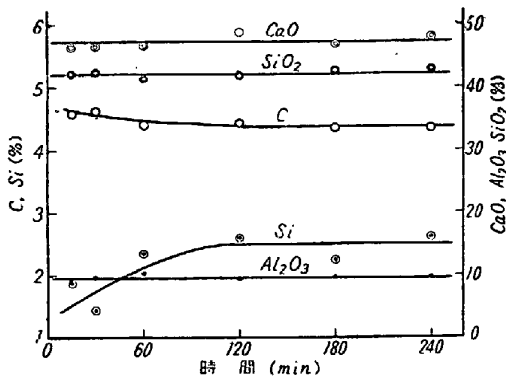
(iii) 1600°Cの場合: この場合も前と同様の方法で鹽基度0.96の合成滓を使用して實驗を行つた。その結果は第8圖の如くである。この結果によれば1600°Cの場合も約2hr後には熔銑のC、Si共ほぼ一定成分となり、熔銑と鑛滓とが平衡状態に達することが知られる。尙平衡状態に達したと考えられる銑鐵試料中のSは約0.01%で第1表に示した高炭素白銑試料のS%と殆ど變化無く、Mn、Pの含有量も變化が無いと考えられるから、これ等の不純物が平衡値に及ぼす影響は全く無視することができる。

#### (5) 各種鹽基度の鑛滓と熔銑との平衡

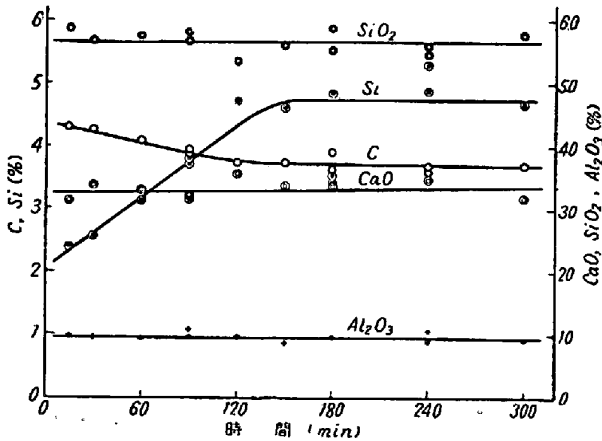
(4)の實驗結果により熔銑と鑛滓が1400°Cにおいては約2hr 30min、1500°C、1600°Cにおいては約2hr後に平衡状態に達することを確かめたので第3表に示した



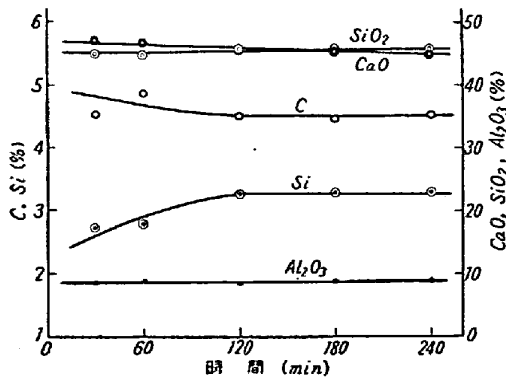
第 5 圖



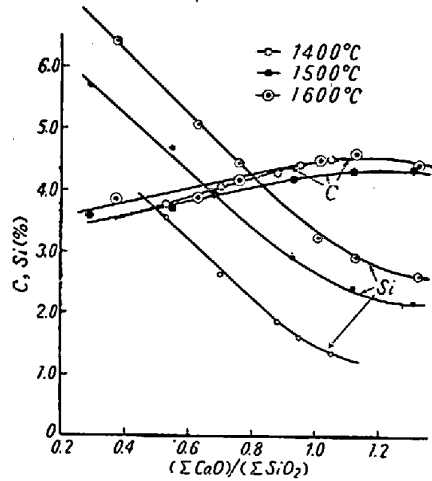
第 6 圖



第 7 圖



第 8 圖



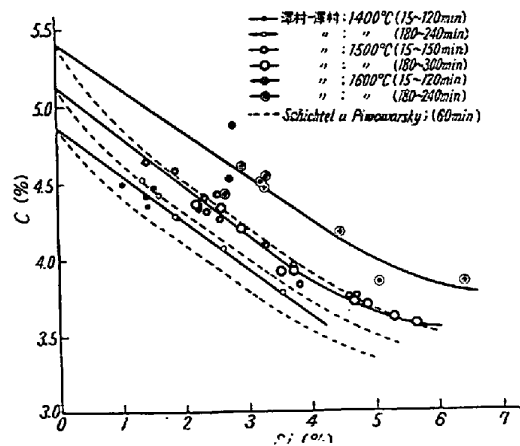
第 9 圖

各種鹽基度の合成滓を用い、熔解時間を 3hr として 1400°C、1500°C 及び 1600°C における鐵滓の鹽基度と熔鉄の成分との平衡關係について實驗を行つた。その結果は第 9 圖の如くである。

この實驗結果から鐵滓の鹽基度が増すにつれて熔鉄中の C は増加し Si は減少する、鐵滓の鹽基度が一定である場合は温度が上るにつれてこれと平衡する熔鉄中の Si は増加し、C は本實驗の温度範囲では殆ど變らないことが知られる。

尚以上の實驗において一定温度に保持して後 1hr 後反應管から出るガス中の CO<sub>2</sub> 微量分析を第 4 圖 u, v, w, x, y の装置により行つた結果 CO<sub>2</sub> 平均値は 0.0014% であることを知つた。

次に以上の實驗結果から熔鉄中における C と Si の平衡關係を求めると第 10 圖の如くである。



第 10 圖

Ruer u. Biren<sup>5)</sup> 及び Schichtel u. Piwowarsky<sup>6)</sup> の實驗結果による Si=0% のときの鐵中への C の熔解度は 1400°C で約 4.8%, 1500°C で約 5.2%, 1600°C では約 5.4% である。この實驗の結果は正確で信頼す

るに足ると考えられるから、これと著者の実験結果とを結合して平衡関係を第 10 圖中の實線の如く決定したのである。

第 10 圖には Schichtel u. Piwowarsky の実験結果も示してあるが、著者の結果はこれ等の結果と相當異つている。その原因については將來究明する必要がある。

### III. 總 括

(1) CO 分壓 1 気圧の下で SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (但し Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=10%) 系鑛滓の鹽基度と Fe-C-Si 系熔銑の成分との間の平衡関係を 1400°C, 1500°C 及び 1600°C において測定した。

(2) 上記の鑛滓と熔銑とが 1400°C においては約 2hr 30min, 1500°C 及び 1600°C においては 2hr にして平衡状態に達することを知つた。

(3) 上記の平衡状態において温度一定のとき鑛滓の鹽基度が大なる程熔銑の C 含有量はとなり Si 含有量

は小となる。温度が上昇するに従い、鑛滓の鹽基度が一定なるとき Si 含有量はとなり C 含有量は殆ど變化しない。

(4) 熔銑の C 含有量と Si 含有量との平衡関係を決定した。(昭和 26 年 12 月寄稿)

### 文 献

- 1) Schichtel-Piowarsky: Arch. Eisenhüttenw., 3 (1929) 139
- 2) 的場—三本木: 東北六選鑛製錬研究所彙報, 6 (1950) 113
- 3) 澤村—澤村: 八幡製鐵所技術研究所自發研究, 20 號 (1948)
- 4) 澤村—澤村; 同上
- 5) Ruer-Biren: Z. anorg. u. allg. Chem., 113 (1920) 98
- 6) Schichtel-Piowarsky: 前出 (1)

## FeO-SiO<sub>2</sub> 系, FeO-MnO-SiO<sub>2</sub> 系溶融スラグの電気傳導度

(昭和 26 年 4 月本會講演大會にて講演)

森 一 美\* 松 下 幸 雄\*\*

### THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF MOLTEN FeO-SiO<sub>2</sub> AND FeO-MnO-SiO<sub>2</sub> SLAGS

*Kazumi Mori and Yukio Matsushita*

#### Synopsis

The specific electrical conductivity ( $\kappa$ ) of the systems FeO-SiO<sub>2</sub> and FeO-MnO-SiO<sub>2</sub> was measured over the temperature range 100°~1420°C. In the conductivity-temperature curves generally appeared two kinds of anomalous points, of which the one was faint and the other more appreciable. The former corresponded to the temperature of the precipitating primary phases and the latter to that of solidifying.

The conduction was ionic over the measured range of concentrations in molten state, but in the solidified state electrons also took part in the conduction.

The conductivity decreased with increasing SiO<sub>2</sub> mol%. In the system FeO-SiO<sub>2</sub> log  $\kappa$  changed linearly with SiO<sub>2</sub> mol% in molten state. The same relation was obeyed by some of the other binary systems.

The curve log  $\kappa - 1/T$  (T: absolute temperature) consisted of the two straight lines, and the energy of activation at higher temperatures was 1.5~2 times as large as that of at lower temperatures.

\* 茨城大學講師, 工學部金屬工學教室 \*\* 東京大學助教授, 生産技術研究所第 4 部