

する接触面積の増加によるものと考えられる。

(4) 粗粒と細粒とで接触係数が異つている。砂粒の形状が相似ならば、この様なことは起らない筈であるが、破碎した時の割れ方が同一でないため形状が相似にならないことに因ると考える。

### VIII. 總 括

(1) 鑄鋼用珪砂について見掛比重、粒度をかえ常温より 1000°C 迄の見掛熱傳導度を測定した。

(2) 珪砂の見掛熱傳導度を粒度、見掛比重、温度、接触係数を変数として含む式を誘導し、適当な接触係数を選べば計算値と実験値と略一致することを確かめた。

(3) 1400°C 迄の熱傳導を計算により求めた。

(4) 砂の粒度、見掛比重と熱傳導度との関係が明らかになれば實際鑄造の場合に適用してその鑄造性を正確な

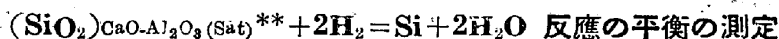
らしめることも可能であり、又 1000°C 以上の高温に於ける熱傳導度も知ることが出来るから、鑄鋼の鑄造の場合に適用出来る。尙 1000°C 近くの高温度に於て砂の焼結により熱傳導度が大となることを知つたが焼結機構等につき目下研究続行中である。

尙本研究は文部省科学研究費の補助によつて行つたことを附記し感謝の意を表する。(昭和 28 年 8 月寄稿)

### 文 献

- 1) 川下研介: 熱傳導論 (1941) 282
- 2) H. A. Schwarz: Trans. Am. Found. Assoc, 53 (1945) 159
- 3) Landolt: Physik. u. chem. Tabellen., Zweit. Erg. Bd, (II) (1931) 1274
- 4) 芝龜吉: 物理常數表 (1948)

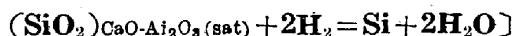
## 熔鐵中の珪素、熔滓及び H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 混合瓦斯間の平衡 (IV)



(昭和 28 年 4 月本会講演大会にて講演)

的場 幸雄<sup>1)</sup>・三本木貢治<sup>2)</sup>・中村 元<sup>3)</sup>

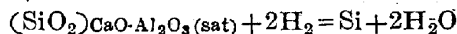
### ON THE EQUILIBIUM AMONG SILICON IN MOLTEN IRON, BLAST-FURNACE SLAG AND H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O MIXED GAS (IV) [INVESTIGATION OF THE EQUILIBRIUM OF THE REACTION



Sachio Matoba, Dr. Eng., Koji Sanbongi Dr. Eng., & Hajime Nakamura

#### Synopsis:

Using a pure Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crucible, authors measured the following reaction under the conditions of 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or 3CaO · 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> saturation at the temperatures of 1,550° and 1,600°C;



Further, the activities of SiO<sub>2</sub> in the molten slags of SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ternary system were calculated from the equilibrium values of Si in molten iron at a given temperature and gas ratio p<sub>H<sub>2</sub></sub>/p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, where the pure β-cristobalite was taken as the standard state. The authors illustrated the relation of the equilibrium among Si in molten iron, activity of SiO<sub>2</sub> of the SiO<sub>2</sub>-CaO-

\* 選鑛製鍊研究所報告第 162 號

\*\* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 飽和の SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系鑛滓中の SiO<sub>2</sub> を意味する

- 1) 東北大學教授 金屬工學科 工博
- 2) 同教授 選鑛製鍊研究所 工博
- 3) 同 大學院研究獎學生 金屬工學科 工

$\text{Al}_2\text{O}_3$  molten slag saturated with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$  mixed gas.

Finally, authors determined the liquidus lines in the presence of molten iron at temperatures of  $1,500^\circ$  and  $1,600^\circ\text{C}$  on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  side of  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  ternary diagram from the equilibrium compositions of slags.

## I 緒 言

熔鉄中に溶解している共存元素間の化学熱力学的研究の進歩に伴い、製鉄製鋼反応における鉄滓の挙動についても種々の研究が報告されているが、最近実験室において電気化学的方法による成果が報告され、かなり微細な点まで明らかにされて来た。しかし実際の製鉄諸反応の要求に應ずるには、熔鉄—熔滓—混合気相間の平衡論的及び速度論的研究を含めた総合的な考察が必要であり各分野における基本的な基礎研究の総合は研究の進歩と共に今後の問題であろう。著者等は熔鉄、熔滓、瓦斯相間の基礎的な平衡反応の中、熔滓中の  $\text{SiO}_2$  の  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$  混合瓦斯による還元反応の平衡実験を行い、熔鉄中の Si 及び熔滓中の諸成分の熱力学的数値を明らかにして来た。本還元平衡の基礎飽和系として、 $\text{SiO}_2$  飽和系<sup>1)</sup>、 $\text{SiO}_2\text{-CaO}$  2元鉄滓系の  $\text{CaO}$  飽和系<sup>2)</sup>、及び  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  3元鉄滓の  $\text{CaO}$  飽和系<sup>3)</sup> については、既に実験結果の報告を重ねて来た。本報告では引続き同3元系の基礎飽和系としての  $\text{Al}_2\text{O}_3$  飽和系についてその平衡関係を明らかにする。

## II. 平衡の相律的考察

熔鉄、熔融鉄滓 ( $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系) 及び  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$  混合瓦斯系の平衡関係を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  飽和の条件で相律的考察を加えて見る。今圧力1気圧温度  $1,600^\circ\text{C}$  とすれば同3元鉄滓の平衡状態図より  $\text{Al}_2\text{O}_3$  側の飽和条件は、鉄滓組成により  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $3\text{CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  がある。今  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  化合物飽和について考えて見よう。かかる実験においては、溶解坩堝として  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  化合物製のものを使用すれば良いわけであるが、実際問題としてこれは困難であるので、純  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩堝の内面即ち熔滓相に接している部分を此の化合物で覆っておけば良い。かかる条件において相律を適用すると、独立成分数6、存在する相数4、であり従つて自由度は4となる。即ち4変系であり4変量を規定しなければ本平衡系の成立は考えられない。

各変量間の関係は前報<sup>3)</sup>においても既に述べた所であるが、同一組成の鉄滓においては温度、圧力一定の場合には  $\text{PH}_2/\text{PH}_2\text{O}$  比の増加と共に還元  $\text{Si}$  量も増加し、圧

力、 $\text{PH}_2/\text{PH}_2\text{O}$  の一定の場合には温度の高い程  $\text{Si}$  量は大きくなる。又温度、圧力及び  $\text{PH}_2/\text{PH}_2\text{O}$  の一定の場合でも鉄滓組成の変化により、 $\text{SiO}_2$  の活量が変化するので還元される  $\text{Si}$  量も変化して来る。CaO 側の結果<sup>3)</sup>では鉄滓中の  $\text{SiO}_2$  量の減少に伴い、 $\text{SiO}_2$  の活量も低下し従つて  $\text{Si}$  量も減少して居るが、 $\text{SiO}_2$  の活量に及ぼす鉄滓成分の影響及びその濃度の影響については不明であり実験結果に俟つのみである。

以上の考察に基いて実験を行い、各平衡諸量を決定した。

## III. 実験装置及び実験方法

装置及び方法は前報<sup>3)</sup>で報告したもので行つた。本系で使用した溶解坩堝は、内径  $15\sim 17\text{mm}$ 、高さ  $25\sim 30\text{mm}$  の純  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩堝で実験室で自製したものである。純鉄試料は第1表に掲げる如き成分のもので、外径  $14\text{mm}$ 、高さ  $20\sim 25\text{mm}$  (重量  $25\sim 35\text{gr}$ ) のブロックを使用した。

第1表 純鉄成分

成分	C	Si	Mn	P	S
%	0.03	0.04	0.63	0.004	0.013

鉄滓は状態図上  $\text{Al}_2\text{O}_3$  側液相線上の組成を実験室にて熔製したもので、その組成は第2表に示す。

なお平衡状態に達するに要する時間短縮の目的で添加する純珪素は、市販の金属珪素 (推定 98% Si) を粉砕し酸処理したものを石英坩堝で二度熔融したものを使用した。

## IV. 実験結果

実験結果を一括して第3表及び第4表に掲げる。表における時間の起点としては試料の完全溶解時をもつてした。

各分析値は実験温度に一定時間保持した後、可及的速かに冷却した試料についてのものである。表に見る如く本系の平衡は試料の溶解後大体 40 分で平衡状態にあると考えて良く、 $\text{SiO}_2$  の活量及び  $\text{PH}_2/\text{PH}_2\text{O}$  比に依りて、時間に無関係に一定の  $\text{Si}$  量を示す。此の平衡  $\text{Si}$  量は鉄

第2表 鑛 滓 成 分

鑛滓種	SiO <sub>2</sub> %	CaO%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	使用溫度	鑛滓種	SiO <sub>2</sub> %	CaO%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	使用溫度
A.S.1	77.9	5.7	15.2	1,550°C	A.S.5	76.6	5.7	17.1	1,600°C
A.S.2	56.5	12.3	32.1	"	A.S.6	57.9	15.1	28.9	"
A.S.3	31.1	20.8	47.0	"	A.S.7	50.8	18.3	30.9	"
A.S.4	18.1	30.3	51.0	"	A.S.8	35.3	25.3	50.2	"
				"	A.S.9	14.3	33.4	50.6	"

第3表 1,550°C における實驗結果

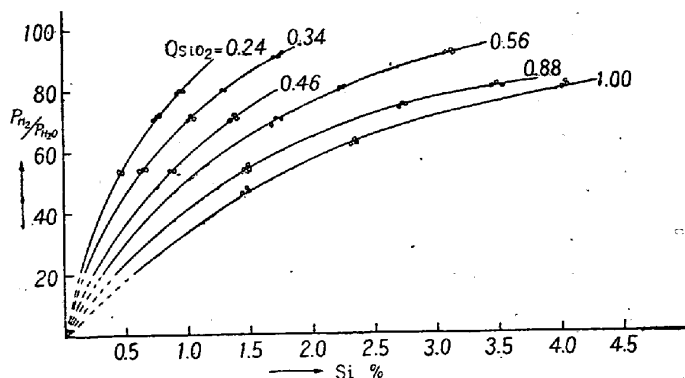
熔番	恒温槽溫度 °C	pH <sub>2</sub> /pH <sub>2</sub> O	初期Si%	時間(分)	分析Si%	平衡Si%	SiO <sub>2</sub> %	CaO%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %
101	10.0	79.94	2.20	70	1.92		78.3	5.4	14.5
102	"	79.94	"	60	2.00	1.95	75.4	5.9	16.6
103	"	79.94	"	50	1.95		77.3	5.1	15.3
104	12.0	71.17	1.70	70	1.55		79.4	5.5	15.6
105	"	71.52	"	55	1.50	1.53	77.1	5.7	16.4
106	"	71.11	"	50	1.53		78.6	5.3	16.7
107	16.0	53.99	1.20	70	0.91		76.2	5.6	17.5
108	"	53.87	"	55	0.89	0.89	79.4	5.2	15.2
109	"	54.07	"	50	0.89		76.7	5.4	16.8
204	10.0	80.81	1.60	60	1.49		57.0	10.9	31.2
205	"	81.16	"	40	1.55	1.50	54.0	13.1	34.1
206	"	81.25	"	70	1.47		55.4	9.9	35.7
201	12.0	70.79	1.20	70	1.22		56.8	9.9	33.6
202	"	70.56	"	45	1.19	1.20	53.8	11.2	36.4
203	"	70.83	"	58	1.20		58.4	10.9	32.8
207	16.0	54.68	0.80	70	0.70		56.7	11.7	32.7
208	"	54.64	"	55	0.71	0.71	57.2	11.7	31.9
301	10.0	81.16	1.00	70	0.96		33.9	20.5	44.3
302	"	81.16	"	60	0.91	0.92	33.2	23.0	43.3
303	"	81.34	"	50	0.89		30.5	22.6	45.1
304	12.0	70.97	0.75	50	0.71		31.8	24.3	44.8
305	"	70.63	"	70	0.75	0.73	30.0	22.1	46.7
306	"	70.63	"	60	0.73		32.7	21.8	47.5
307	16.0	54.51	0.45	70	0.46		32.1	21.9	44.8
308	"	54.39	"	55	0.43	0.45	34.2	21.5	43.4
309	"	54.64	"	50	0.43		33.7	20.0	45.5
401	10.0	80.90	0.80	70	0.77		16.9	29.2	52.3
402	"	80.81	"	50	0.72	0.77	16.1	33.7	50.9
403	"	79.94	"	60	0.80		17.6	30.7	51.5
404	12.0	71.80	0.60	70	0.58		18.6	28.4	51.5
405	"	72.08	"	55	0.55	0.57	18.1	29.1	51.2
407	16.0	54.03	0.38	70	0.31		17.4	31.7	53.1
408	"	54.07	"	55	0.32	0.32	19.4	29.5	50.8
409	"	54.51	"	50	0.35		18.9	30.7	51.2

滓中の SiO<sub>2</sub> の H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合瓦斯による還元の限度を示すものであり第1図に示す如く pH<sub>2</sub>/pH<sub>2</sub>O-Si の関係は SiO<sub>2</sub> の活量によりそれぞれ異なる曲線関係にあり、SiO<sub>2</sub> の活量の増加につれ pH<sub>2</sub>/pH<sub>2</sub>O 比の変動に対し、還元量は敏感に変動している。

鑛滓の分析値から、これ等鑛滓がそれぞれ飽和条件を満足させて居り、3元状態図上 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 側液相線上の組成として良いと考えられるのであるが之については後述する。

第4表 1,600°C における實驗結果

熔番	恒温槽温度 °C	PH <sub>2</sub> /PH <sub>2</sub> O	初期Si%	時間(分)	分析Si%	平衡Si%	SiO <sub>2</sub> %	CaO%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %
510	10.0	80.82	3.40	70	3.37		73.0	5.1	19.2
511	"	80.55	"	41	3.61	3.56	70.9	5.4	22.6
512	"	80.90	"	60	3.99		71.4	4.9	24.2
507	12.0	71.45	2.20	40	2.76		71.5	4.6	23.3
508	"	72.01	"	70	2.76	2.76	70.9	6.2	22.2
509	"	70.16	"	55	2.74		72.5	6.3	19.3
503	16.0	55.01	1.40	50	1.66		73.4	6.6	20.1
504	"	54.96	"	54	1.53	1.58	72.6	5.3	22.1
505	"	54.64	"	70	1.54		70.8	8.1	19.8
605	8.0	91.91	2.50	60	3.24		59.9	10.7	27.1
606	"	92.02	"	50	3.02	3.12	56.2	10.6	27.1
612	10.0	81.34	2.30	60	2.16		56.8	15.3	28.9
613	"	81.25	"	50	2.22	2.20	56.8	13.9	30.2
609	12.0	71.17	1.80	80	1.67		57.2	11.5	29.2
610	"	71.31	"	70	1.70	1.70	57.1	12.3	28.7
611	"	71.17	"	60	1.74		57.5	12.8	30.3
705	12.0	70.16	2.00	45	1.36		46.2	15.8	40.3
707	"	71.80	"	70	1.34	1.36	46.1	14.5	40.0
708	"	70.09	"	50	1.43		46.5	14.1	35.9
715	16.0	54.39	1.00	70	0.90		44.1	18.9	35.3
716	"	54.43	"	50	0.87	0.88	49.5	16.8	33.3
810	8.0	90.35	1.80	60	1.75		30.9	23.4	45.8
811	"	91.01	"	70	1.74	1.75	33.1	21.2	45.7
812	"	91.23	"	50	1.80		32.5	22.0	45.6
807	10.0	80.81	1.40	55	1.40		34.5	23.2	43.3
808	"	80.63	"	70	1.24	1.30	33.4	24.3	42.3
809	"	80.81	"	45	1.21		31.4	22.3	46.3
801	12.5	70.56	1.00	70	1.01		34.3	25.2	40.5
802	"	70.63	"	50	1.04	1.02	31.2	23.6	44.1
803	"	71.59	"	40	0.98		31.9	26.3	41.8
804	16.0	54.72	0.80	70	0.64		33.6	21.4	44.6
805	"	54.84	"	55	0.58	0.64	30.7	22.6	45.8
806	"	54.84	"	40	0.72		32.1	22.8	47.7
910	8.0	90.21	1.40	60	1.36		17.5	32.8	51.3
911	"	90.41	"	50	1.33	1.35	16.6	31.2	53.6
907	10.0	80.12	1.00	55	0.79		14.1	33.4	50.6
908	"	80.43	"	70	0.82	0.84	16.1	31.0	48.5
913	"	81.26	"	50	0.84		15.0	30.3	50.4
906	12.0	70.09	0.60	70	0.74		13.2	32.9	50.0
914	"	71.89	"	50	0.66	0.74	16.6	34.3	53.2
915	"	71.99	"	60	0.72		13.2	36.1	54.8
916	16.0	54.64	0.30	70	0.47		13.1	35.7	54.9
917	"	54.43	"	60	0.48	0.48	14.1	35.0	53.5



第1圖  $p_{H_2}/p_{H_2O}$ - $\underline{Si}$  の關係 (1,600°C)

V. 熔融 SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3元鑛滓の SiO<sub>2</sub> の活量

SiO<sub>2</sub> の活量の標準として純 β-クリストバライトをとれば，鉍滓が SiO<sub>2</sub> で飽和されている場合の平衡関係は次の如き反応式及び平衡恒数で表わされる。

$$(SiO_2)_{(Sat.)} + 2H_2 = \underline{Si} + 2H_2O \dots\dots(1)$$

$$K^{S_{Si-H}} = (p_{H_2}/p_{H_2O})^2 \cdot 1/\underline{Si} \dots\dots(2)$$

此の平衡恒数の温度函数は既に第1報<sup>1)</sup>で報告した如く次の如く示される。

$$\log K^{S_{Si-H}} = 12,800/T - 3.62 \dots\dots(3)$$

更に本実験の  $\underline{Si}$  濃度の範囲では， $\underline{Si}$  の活量係数は恒数と見做し得る事が明らかにされ，又著者の一人及び大谷氏<sup>2)</sup>による電気化学的測定により Fe-Si 系溶液の  $\underline{Si}$  活量を求めた結果よりも，本実験の  $\underline{Si}$  濃度の範囲では Henry の法則に従っている事が明らかにされた。以上を考慮して本系の平衡関係を次の如く表わせば

$$(SiO_2)_{CaO-Al_2O_3(Sat.)} + 2H_2 = \underline{Si} + 2H_2O \dots\dots(4)$$

$$K_{SiH} = (p_{H_2}/p_{H_2O})^2 \cdot a_{SiO_2}/\underline{Si} \dots\dots(5)$$

$K_{Si-H}$  は  $K^{S_{Si-H}}$  に等しい故，本系における SiO<sub>2</sub> の活量は

$$a_{SiO_2} = K^{S_{Si-H}} \cdot \underline{Si} \cdot p_{H_2O}^2 / p_{H_2}^2 \dots\dots(6)$$

より求められる。(6)式に本実験より求めた各平衡値を代入し算出した結果を一括して第5表に示す。

第5表 鑛滓組成と SiO<sub>2</sub> の活量

鑛滓種	1,550°C	
	範囲	平均値
A.S.1	74.2 < SiO <sub>2</sub> < 81.0 5.0 < CaO < 5.9 14.4 < Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 18.7 0.75 < α <sub>SiO<sub>2</sub></sub> < 0.81	77.6% 5.5% 16.1% 0.78

鑛滓種	1,600°C	
	範囲	平均値
A.S.2	51.9 < SiO <sub>2</sub> < 60.4 9.1 < CaO < 13.3 29.5 < Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 37.5 5.57 < α <sub>SiO<sub>2</sub></sub> < 0.63	56.2% 11.2% 33.6% 0.60
A.S.3	29.2 < SiO <sub>2</sub> < 35.8 19.0 < CaO < 24.9 41.4 < Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 48.7 0.34 < α <sub>SiO<sub>2</sub></sub> < 0.40	32.5% 22.0% 45.1% 0.37
A.S.4	15.2 < SiO <sub>2</sub> < 20.6 28.0 < CaO < 32.9 49.2 < Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 54.0 0.26 < α <sub>SiO<sub>2</sub></sub> < 0.32	17.9% 30.4% 51.5% 0.29
A.S.5	69.8 < SiO <sub>2</sub> < 74.0 3.4 < CaO < 8.0 17.6 < Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 24.8 0.83 < α <sub>SiO<sub>2</sub></sub> < 0.93	71.9% 5.7% 21.2% 0.88
A.S.6	54.7 < SiO <sub>2</sub> < 60.1 9.5 < CaO < 15.3 24.2 < Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 33.3 0.51 < α <sub>SiO<sub>2</sub></sub> < 0.60	57.4% 12.4% 28.8% 0.56
A.S.7	41.6 < SiO <sub>2</sub> < 51.5 11.7 < CaO < 21.2 30.7 < Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 43.1 0.40 < α <sub>SiO<sub>2</sub></sub> < 0.51	46.5% 16.0% 36.9% 0.46
A.S.8	29.6 < SiO <sub>2</sub> < 35.4 20.1 < CaO < 26.3 39.0 < Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 49.8 0.30 < α <sub>SiO<sub>2</sub></sub> < 0.39	32.5% 23.2% 44.4% 0.34
A.S.9	11.8 < SiO <sub>2</sub> < 17.8 29.5 < CaO < 37.1 47.0 < Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 57.2 0.19 < α <sub>SiO<sub>2</sub></sub> < 0.30	14.8% 33.3% 52.1% 0.24

なお表中に示されている範囲は，測定値及び計算値の95%信頼限界を示すものである。

VI. SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3元系鑛滓の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 側液相線

第3表及び第4表に掲げた鉍滓の分析値は，それぞれ1,550°及び1,600°Cにおける平衡組成であり，その組成により

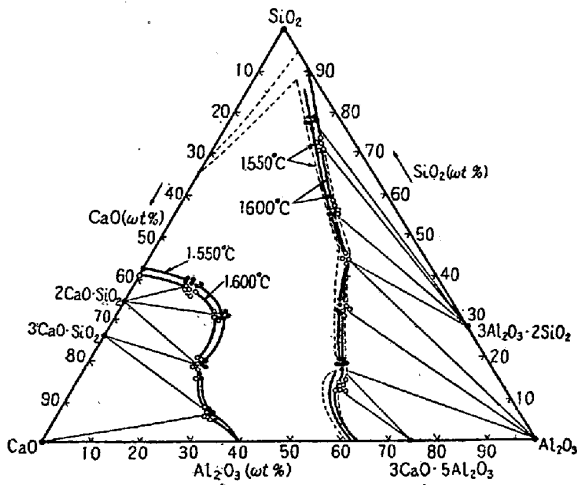
$$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(S) = 3Al_2O_3(l) + 2SiO_2(l) \dots\dots(7)$$

$$Al_2O_3(S) = Al_2O_3(l) \dots\dots(8)$$

$$3CaO \cdot 5Al_2O_3(S) = 3CaO(l) + 5Al_2O_3(l) \dots\dots(9)$$

の平衡の何れか一つが前記  $\underline{Si}$  平衡と同時に成立している。従って本実験による平衡状態に到達後の鉍滓はその組成により上記(7)~(9)の何れかを満足している故，坩堝内面の飽和固態部分には何れかの化合物が認

められる筈である。著者等は各種の鉍滓について、かかる部分の鉍物学的検査を行い、その化合物を確認した。従つて第3表及び第4表に示す鉍滓組成は、 $Al_2O_3$  側液相線上のものであると考えられ、これを第2図に示す。



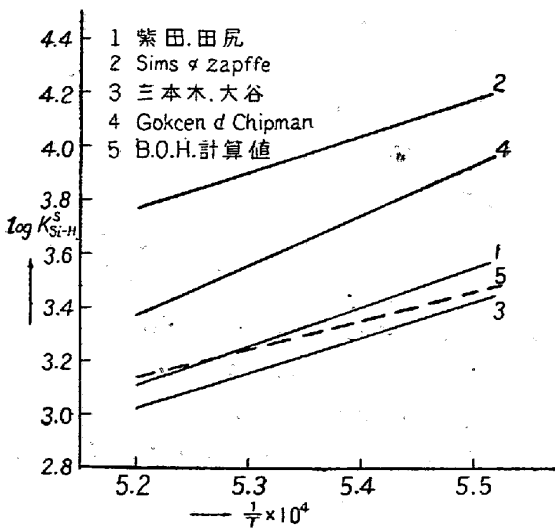
第2圖  $Al_2O_3$  側液相線

図中実線は本実験結果であり、点線は平衡状態図<sup>5)</sup>における液相線であるが、著者等の場合は熔鉄相の共存した場合であり、多少の移動は認められるが比較的良く一致した結果を与えている。

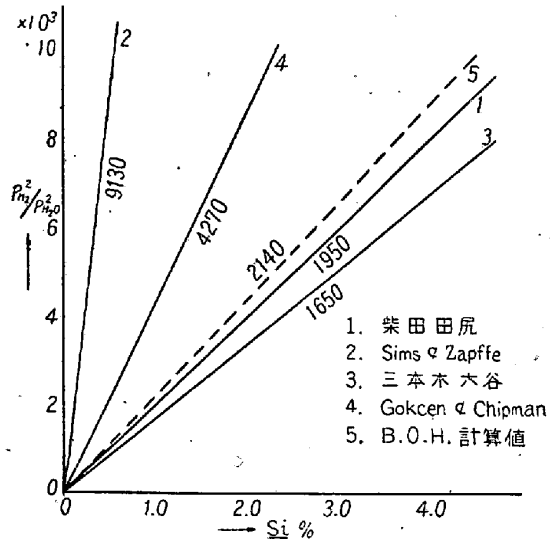
VII. 考 察

1)  $(SiO_2) + 2H_2 = Si + 2H_2O$  反応の平衡

$SiO_2$  の  $H_2$ - $H_2O$  混合瓦斯による異相還元反応の平衡は、その基礎系として鉍滓が  $SiO_2$  で飽和した場合について、既に柴田、田尻両氏<sup>6)</sup>及び Sims 及び Zapffe<sup>7)</sup>によりなされ、最近 Gokcen 及び Chipman<sup>8)</sup> によつて報告されているが、平衡恒数の測定値は測定者により、かな



第3圖  $\log K^S_{Si-H} - 1/T$  の関係

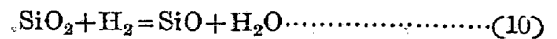


第4圖 1,600°C における平衡恒数値

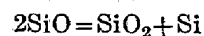
りの差異が認められる。(第3図及び第4図参照) これら数値の何れがより妥当な値であるかは、俄かに断定することは出来ないが、従来より熔鉄相の存在下においては  $SiO_2$  の還元反応は、その速度も還元量もかなり大きい事が言われている<sup>9)</sup>。従つて本異相還元反応においても同様に考えられるのではあるが、その間の詳細な研究は行われていない。著者等の測定結果<sup>1)</sup>は柴田、田尻両氏<sup>6)</sup>の結果とかなり良く一致して居り、Basic Open-Hearth Steelmaking<sup>10)</sup>による同計算値とも比較的近い値を示している。更に  $SiO_2$ - $CaO$  二元鉍滓系における  $SiO_2$  の活量値についても、著者等の  $CaO$  飽和系における測定値は、White 及び Murray<sup>11)</sup>、Rey<sup>12)</sup> の  $CaO$  飽和系における計算値より多少高いが、未飽和領域における Chang 及び Derge<sup>13)</sup> 並びに松下、坂上両氏<sup>14)</sup>による電気化学的測定による実測値と比し妥当な値である。以上考察すれば本系の平衡恒数値としては、著者等の値は比較的妥当な値であると考えられる。

2)  $SiO$  の存在

最近  $SiO$  の固体を瓦斯の状態から急激に Chilling する事により得られた事が報告され<sup>15)</sup>、その物理的並びに化学的性質についても、かなり明らかにされて来た。又 Tombs 及び Welch<sup>16)</sup> は  $SiO_2$  を  $H_2$ - $H_2O$  混合瓦斯で還元する際  $SiO$  の生成される事を考え



の反応の平衡を測定し、同時に



の分解反応も考えている。これら反応は高  $SiO_2$  滓の場合にも存在すると考えられて居り<sup>16)</sup>、著者等の実験においても熔鉄、熔滓及び気相中における  $SiO$  の存在につ

いて考察を加え、SiO<sub>2</sub> の還元機構並びに還元平衡を考察しなければならないのであるが、現在熔鉄及び熔滓相中における SiO については、不明なので本報においてはふれない事にする。

3) 熔融 SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系鉄滓の SiO<sub>2</sub> の活量値  
 熔融 SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 三元鉄滓の SiO<sub>2</sub> の活量値については、先に Chang 及び Derge<sup>15)</sup>により黒鉛-SiO を極とした電池反応の起電力の測定により求められ、最近更に松下、坂上両氏<sup>17)</sup>により測定され、SiO<sub>2</sub> の活量に及ぼす CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の挙動及び濃度の影響について考察を加えられている。これらの測定値は鉄滓の未飽和の範囲におけるものであり、著者等の飽和鉄滓における場合とその機構並びに挙動については、多少異なる点があるかとも考えられるのであるが、傾向としては類似している。

著者等の場合、SiO<sub>2</sub> の活量は熔鉄中に還元される Si 量の最大量と関係するものであり、これに及ぼす CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の影響は、SiO<sub>2</sub> 量がほぼ同じである場合、その比即ち CaO/SiO<sub>2</sub> 及び Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> によつて甚だしく異つて来るものと考えられる。

又熔融鉄滓の電気化学的測定により、熔融状態において少くともイオン解離をしている事は疑いのない事実であるが、いかなるイオン形をとり又いかなる形のイオンにどの程度に解離しているかは現在尙未知である。本3元鉄滓系においてイオンの存在を考慮した場合、SiO<sub>2</sub> の活量は何を意味するものであるか、又各成分の濃度の如何によつてイオン形及びその解離度がどの様に変化するかは重大な課題であるが、今後の発展に俟たなければならない未知の領域である。

### VIII. 結 語

以上述べた所を総括すると次の通りである。

1) (SiO<sub>2</sub>)CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Sat)+2H<sub>2</sub>=Si+2H<sub>2</sub>O 反応の平衡を 1,550° 及び 1,600°C において測定し、3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び 3CaO·5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 化合物飽和の条件における平衡関係を明らかにした。

2) SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系鉄滓の熔鉄相の存在下における Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 側液相線を 1,550° 及び 1,600°C において定し、同液相線上における鉄滓の SiO<sub>2</sub> の活量を算出した。  
 摺筆するに当り、鉄滓の鉄物学的検査に多大の御尽力を載いた東北大学教授、竹内常彦博士及び実験遂行上種

々の御便宜を載いた東北大学助教授、大谷正康工学士に深甚の感謝の意を捧げる。又実験遂行に協力下さつた斎藤正工学士並びに鉄滓分析その他に種々援助を載いた金属工学科学生、大森康男君初め研究室各位に厚く謝意を表わす。

尙研究費の一部は文部省科学研究費によつた事を附記して謝意を表す。(昭和 28 年 7 月寄稿)

### 文 献

- 1) 三本木貢治, 大谷正康: 鐵と鋼, **36**, (1950) 5, p.1
- 2) 三本木貢治, 大谷正康: 鐵と鋼, **37**, (1951) 9, p.13
- 3) 三本木貢治, 大谷正康, 中村元: 鐵と鋼, **38**, (1952) 9, p. 12
- 4) 三本木貢治, 大谷正康: 鐵と鋼, **39**, (1953) 293 及び **39** (1953) 683
- 5) N. L. Bowen & J. W. Greig: Amer. J. Sci. **13** (1927), 35  
 F. Körber & W. Oelsen: Stahl u. Eisen, **60** (1940) 921
- 6) 染田善一, 田尻惟一: 日本金屬學會誌, **9**, (1942) 44
- 7) C. E. Sims & Z. A. Zapffe: Tran. A. I. M. E., **154**, (1943), 192.
- 8) N. A. Gokcen & J. Chipman: Trans. A. I. M. E., **194**, (1952), 172
- 9) H. H. Meyer: Mitt. K. W. Inst. Eisenf., **9**, (1927), 273  
 F. Wüst: Stahl u. Eisen, **48** (1928), 1273
- 10) Basic Open-Hearth Steelmaking (1951), 638 (A. I. M. E.)
- 11) J. White & P. Murray: Discussions of the Faraday Society, **4**, (1948) 287
- 12) M. Rey: Discussions of the Faraday Society **4**, (1948), 257.
- 13) L. C. Chang & G. Derge: Trans. A. I. M. E., **172**, (1947), 90
- 14) 松下幸雄, 坂上六郎: 鐵と鋼, **39** (1953) 294
- 15) N. C. Tombs & A. J. E. Welch: J. Iron & Steel Inst., **172** (1952), 69
- 16) P. V. Geld, A. I. Kholodov & N. N. Buinov: Chem. Abst. **44** (1950), 10638
- 17) 松下幸雄, 坂上六郎: 鐵と鋼, **39**, (1953) 296