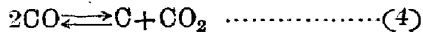


及び



なる反應が起る。この場合、(1)、(2)、(3)式より明かな様に、還元反應が行われる際には、CO ガスと CO<sub>2</sub> ガスとの間には、容積變化は生じないが、(4)式の炭素沈澱反應を起すと、生成した CO<sub>2</sub> ガスは、送入した CO ガスに比し、容積が半減するから、

送り込む CO 量	A cc
排出する CO 量	B cc
還元による CO <sub>2</sub> 量	C cc
分解による CO <sub>2</sub> 量	D cc
CO <sub>2</sub> 定量用 U 字管増量	E g

とすると、次式が成立する。

$$A - B = C + 2D$$

$$E = 44(C + D) / 22400$$

これより C、及び D は、夫々次の様になる。

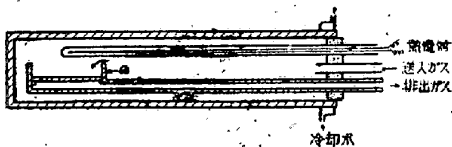
$$C = B - A + 1018 E \dots\dots(5)$$

$$D = A - B - 509 E \dots\dots(6)$$

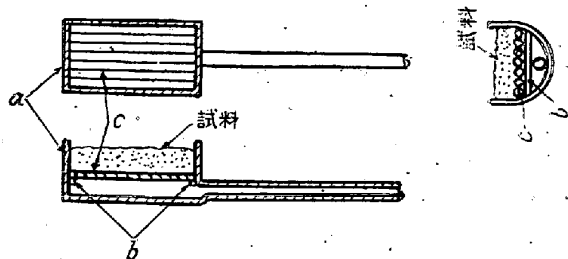
従つて、(5)式より減少酸素量を、(6)式より沈澱炭素量を求めることができる。

以上の理論に基き、試料としては、基準となる化學的純粹な Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及び印度産の赤鐵礦、金平磁鐵礦、及び諏訪、群馬等の褐鐵礦を用いて、400°C より 50°C 毎に 800°C まで、9 段階の溫度で基礎的な試験を行つた。

還元装置の中より主要部分たる反應室と、試料容器を圖示すると、第 1 圖、及び第 2 圖の如くなる。



第 1 圖 反應管

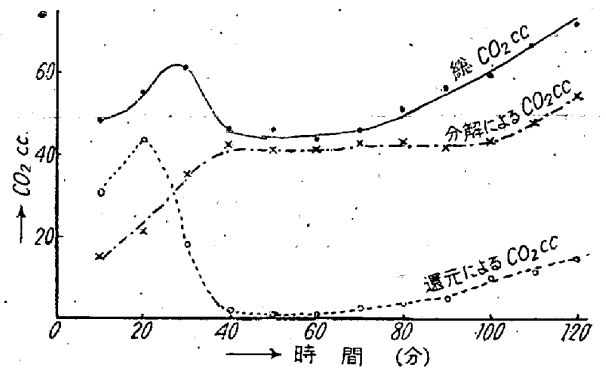


第 2 圖 試料容器

2 g の試料は容器 a の中程の台 b の上に並べられたアルミナ製の棒 c の上に約 3 mm の厚さに入れられ、

反應ガスは上方から試料の中を通過しなければ反應管外に逃れられぬ様にし、試料とガスを十分に接觸させる様にして反應速度の増大を計つた。送入ガスを 30 cc/min に一定し、排出ガス量を正確に計つて何れも標準状態に換算すると共に、5 分間毎に CO<sub>2</sub> ガスを定量し、前述の式を用いて反應進度を計算し、反應後の試料の化學分析と對照した。

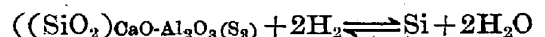
試験は各溫度に於て再現性を確めるために數回行い、よく一致した結果を得たが、こゝには代表として、化學的純粹な Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 450°C の反應狀況を第 3 圖に示す。



第 3 圖 450°C に於ける Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反應進度曲線

低溫度に於ける反應進度は、從來の流通式のものに比較して特に著しく、炭素沈澱も試料の内部まで全體にわたつて行われ、反應後の試料は、もぐらを通つた様にむくむくと持上げられていた。反應進度は第 3 圖から明かな様に、低級酸化物の生成狀況、及びそれが觸媒となつて炭素沈澱が進行する狀況が得られ、各種の鐵石のそれと比較することによつて、夫々の鐵石の被還元性を始め、他の多くの特性を連続的に明かにすることができた。他方に於ては、同一の試料を固體炭素で還元し、本試験と對照する事によつて、還元反應の本質について研究した。

### (66) 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 (V)

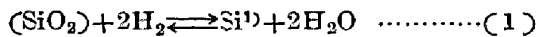


反應の平衡の測定)

東北大學金屬工學科教授 工博 的場幸雄  
同 選鑛製鍊研究所教授 工博 三本木貢治  
同 金屬工學科 工中 村元

製鉄、製鋼反應の物理化學的研究の重要な課題の一つである鑛滓についての研究は、從來より種々行われて居る。筆者等は熔鐵、熔滓間の平衡實驗、即ち熔鐵相の存

在下における熔滓中の  $\text{SiO}_2$  の,  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$  混合瓦斯による還元平衡反應



の實測により, 熔鐵中の珪素, 熔滓中の  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等の熱力學數値を究明せんとして, 先上記(1)反應の  $\text{SiO}_2\text{-CaO}$  二元系中の  $\text{SiO}_2$  並びに  $\text{CaO}$  飽和系<sup>2)</sup> について報告し, 更に  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  三元系中  $\text{CaO}$  飽和系<sup>3)</sup> について報告した. 本報では同三元系中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  飽和系<sup>4)</sup> について報告する.

$\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  三元系熔滓を使用し, 上記(1)反應の平衡實驗を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  飽和系という条件を含めて相律的に考察すると, 函數式として次の如く表らわされる自由度4の系となる.

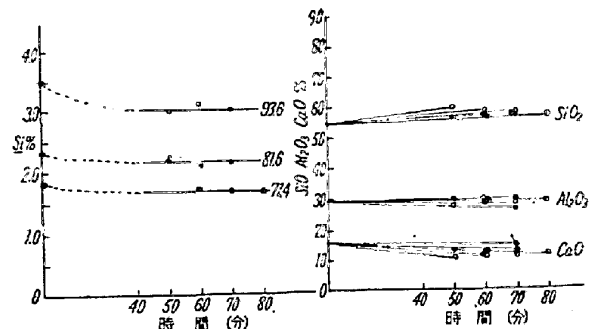
$$\left. \begin{aligned} f(T, P, P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{CaO}/\text{SiO}_2, \text{Si}, \text{Al}_2\text{O}_3) &= 0 \\ \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 &= 100 \end{aligned} \right\} \dots\dots(2)$$

即ち獨立四變量を決めなければ本系の平衡は成立せず, 従つて關係諸量の數値も決定する事は出来ない. 筆者等は此の考察に基いて實驗を行い, 平衡諸量を決定した.

使用熔滓は  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  三元平衡狀態圖の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  側の  $1,600^\circ\text{C}$  及び  $1,550^\circ\text{C}$  における液相線上の組成の數値を黒鉛坩堝にて熔製し, 細粉にしたものを用いた. 熔解坩堝としては, 實驗室自製の純  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩堝を使用し, 飽和条件を満足せしめた. 純鐵試料は,  $25\sim 35\text{g}$  で之に適量の金屬珪素を平衡狀態に到達する時間短縮の目的で添加し, 熔滓をかぶせて坩堝に入れ, 高周波爐により反應管内で熔解した. 尙本熔解に入る前に, 試料を装入した反應管内を約  $1,500^\circ\text{C}$  に眞空に引きつつ加熱し, 冷却後  $10^{-4}\text{mmHg}$  まで眞空に引き, 試料及び反應管に吸着する水分, 瓦斯或は附着物を除去し其の影響を防いだ. 然る後徐々に  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  混合比を一定にした混合瓦斯を送り込み, 定常な瓦斯流となつた後熔解を開始した. 測温は補正した光高温計を使用した, 温度の一定保持のため温度變動指示器を併用した. 平衡到達に要する時間は, 大體熔解後一定温度に保持してから約 40 分である.

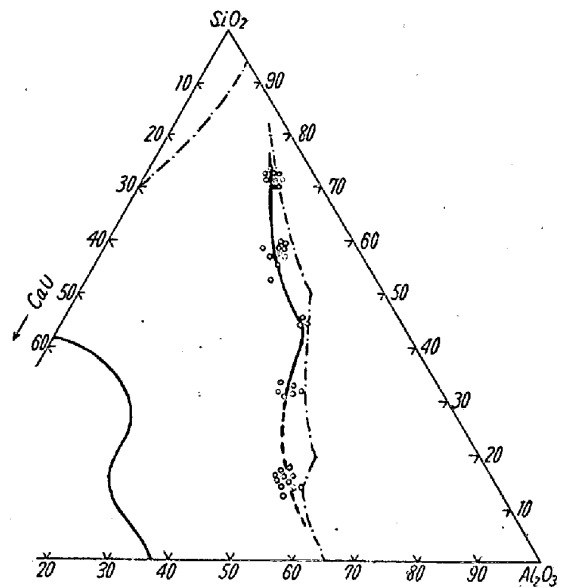
實驗結果の一部を第1圖及び第2圖に示す.

第1圖は各平衡値の決定を示すもので, 横軸に時間をとリ縦軸に一定温度に一定時間保持した後, 可及的速かに冷却した試料の各分析値を示したものである. 第2圖は之等平衡熔滓組成を, 三元圖上に示したもので, 飽和条件を満足していると考えられるので, 之は  $1,600^\circ\text{C}$  における熔鐵相存在下の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  側液相線である. 尙圖中鎖線は Bowen & Greig の平衡狀態圖の液相線であ



第1圖 (a)

第1圖 (b)



第 2 圖

る. 以上の實測値より筆者等は,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  飽和の熔融三元熔滓中の  $\text{SiO}_2$  の活量を算出した. 即ち, 先に筆者等の求めた(1)反應の平衡恒數  $K_{\text{Si-H}}$ ,

$$K_{\text{Si-H}} = (P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}})^2 \cdot a_{\text{SiO}_2}/\text{Si} \dots\dots\dots(3)$$

を使用し,  $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\text{Si}$  に各平衡値を代入して  $a_{\text{SiO}_2}$  を求めた, 結果の一部を第1表に示す. 第1表に見る如く,

第 1 表

熔滓種	組成及び活量	平均
A. S.-1	$69.8 < \text{SiO}_2\% < 74.0$	71.9%
	$3.4 < \text{CaO}\% < 8.0$	5.7%
	$17.6 < \text{Al}_2\text{O}_3\% < 24.8$	21.2%
	$0.84 < a_{\text{SiO}_2} < 0.93$	0.88
A. S.-2	$54.7 < \text{SiO}_2\% < 60.1$	57.4%
	$9.5 < \text{CaO}\% < 15.3$	12.4%
	$24.2 < \text{Al}_2\text{O}_3\% < 33.3$	28.8%
	$0.51 < a_{\text{SiO}_2} < 0.60$	0.56

本系の  $\text{SiO}_2$  の活量は熔滓中の  $\text{SiO}_2$  量の減少につれ著しく低下している. 熔融  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  三元熔滓系中の  $\text{SiO}_2$  の活量については, 電氣化學的實驗により二

三報告されて居り、 $\text{SiO}_2$  の活量に及ぼす  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の影響も論じられているが、筆者等は之等結果と比較し種々の考察を加えた。

—脚 註—

- 1) 熔鐵中の珪素を示す。
- 2) 正確には  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  化合物飽和である。
- 3) 三元系の飽和條件は、鑛滓組成により變化するのであるが、便宜上一括して  $\text{CaO}$  飽和系とした。
- (4) 同様飽和條件は變化する。

### (67) 熔鐵中の共存元素の活量について (II)

(熔鐵中の珪素の活量)

東北大學選鑛製鍊研究所 工博

三本木 貢 治

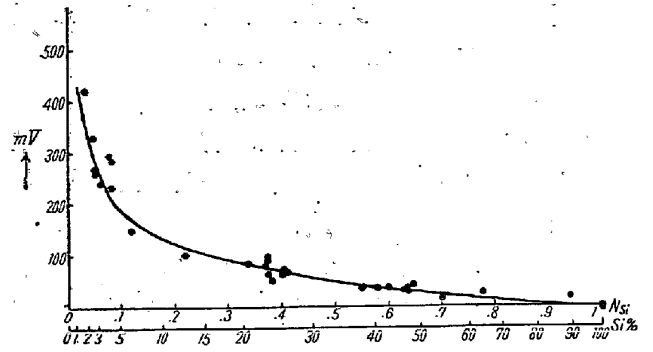
〃 大谷 正 康

先に熔鐵中に熔解する炭素の活量につき報告したりが、それと類似の方法で珪素の活量を測定した結果を報告する。熔鐵中の珪素の舉動に關しては慣用の化學平衡實驗<sup>2-5)</sup>或は計算<sup>6-7)</sup>等種々論ぜられているが、珪素濃度の程度の差はあるが、珪素の低濃度側は大體に於てヘンリーの法則に従っている點では一致している。然し全領域に亘つて Fe-Si 二元溶液が如何なる舉動を示すかは推定の域を出ず、實測がない。著者等は先に平衡實驗より珪素の舉動を究明したがその検討も兼ね電氣化學的に珪素の活量を測定した。測定装置、方法は先の報告と大體同一で省略するが、構成電池は次の如し。

Fe-Si 二元溶液 |  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  三元鑛滓 | Si

即ち標準極として純珪素、他極として種々の Fe-Si 合金を用い、導線としては  $\phi$ /mm Mo 線を使用した。標準側の純珪素は酸處理後二度石英坩堝で熔解したもので分光分析結果からしても純度は良いものである。豫備實驗として熱起電力、再現性等の検討も行つたが、詳細は省略する。本實驗の操作上留意すべきは Fe-Si 溶液中に於ける珪素の擴散速度は定性的ではあるが、遅いという事で測定時にも、充分の時間を經過して測るべきである。この擴散速度に關しても佐野教授<sup>6)</sup>が言及されているが、全く一致する所である。

實驗溫度は 1,530~1,540°C の範圍を中心に行つたが、溫度の影響をみるために、多少變つた溫度で行つてみたが、溫度の影響は左程著しくない様である。第 1 圖に  $N_{\text{Si}}(\text{Si}\%)$ - $mV$  の關係を示した。珪素濃度の相當高い側は測定誤差が大きくなるので餘り測定は行わな



第 1 圖  $mV$ - $N_{\text{Si}}(\text{Si}\%)$  の關係

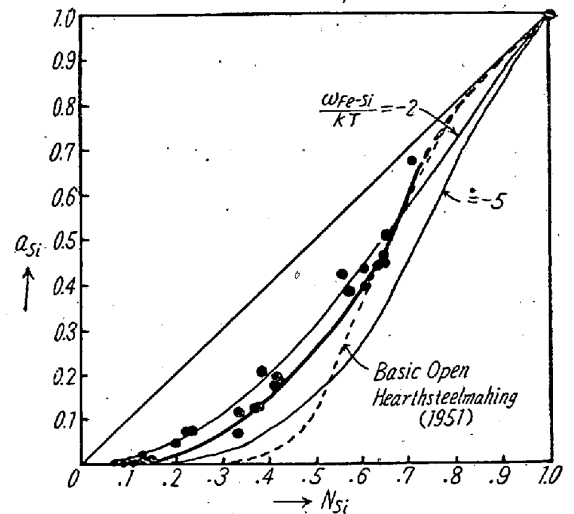
つたが、兩極とも純珪素の時はそのポテンシャルは 0 である。

$E$  と  $a_{\text{Si}}$  の關係は (1) 式で導かれる。即ち

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{S}{a_{\text{Si}}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{S}{a'_{\text{Si}}} \dots \dots (1)$$

$E$ : 起電力(V),  $a_{\text{Si}}$ : Fe-Si 二元溶液の珪素の活量,  $a'_{\text{Si}}$ : 純珪素の活量

上式より筆者等の實驗結果より  $n \approx 4$  として  $N_{\text{Si}}$ - $a_{\text{Si}}$  の關係を求めると第 2 圖の如くなる。



第 2 圖  $a_{\text{Si}}$ - $N_{\text{Si}}$  の關係

更に Fe-Si 二元溶液は正則溶液ではないかとの論議つもあり、本實驗結果より参考迄に統計熱力學的計算を行つてみた。即ち正則溶液として近似的に珪素の活量は次式で導かれる。

$$a_{\text{Si}} = \frac{x_{\text{Si}}}{x_{\text{Fe}} + x_{\text{Si}}} \exp \left\{ \frac{W_{\text{Fe-Si}}}{kT} \left( \frac{x_{\text{Fe}}}{x_{\text{Fe}} + x_{\text{Si}}} \right)^2 \right\}$$

$$= N_{\text{Si}} \exp \left\{ \frac{W_{\text{Fe-Si}}}{kT} (1 - N_{\text{Si}})^2 \right\} \dots \dots (2)$$

こゝに  $N_{\text{Si}}$ : 珪素のモル分率  $W_{\text{Fe-Si}}$ : Fe-Si の相互作用エネルギー

この假定が正しければ (2) 式より  $\ln \frac{a_{\text{Si}}}{N_{\text{Si}}}$  を縦軸に、