

料より銑鉄を製造する研究の一分担研究であつて、同先生に対し厚く御礼申し上げ度たい (昭和29年7月寄稿)

文 献

1) George Sengfelder: S. u. E. (1950) 765.
 2) George Sengfelder: S. u. E. (1952) 1577.
 3) May 11 (1951) 1099~1102.
 4) R. J. Morton: Blast Furnace Coke Oven and Raw Material Committee. A.I.M.E.

(1951) 122.
 5) F. M. Hamilton: Blast Furnace Coke Oven Material Committee. A.I.M.E. (1951) 135.
 6) Reed W. Hyde: 同上, p. 141.
 7) 保本 保: 鉄と鋼, 27年 10 月号 82.
 8) 中村信夫, 佐藤 豊: 金属学会誌, 28 年, 122~125.
 9) 燃烧容量法 (学振法).

熔鉄中の共存元素の活量について (III)

(熔融 Fe-Mn 系の Mn の活量*)

(昭和 29 年 4 月本会講演大会にて発表)

三本木 貢 治**・大 谷 正 康***

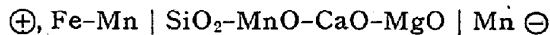
ON ACTIVITIES OF COEXISTING ELEMENTS IN MOLTEN IRON (III)

(The Activity of Manganese in Molten Fe-Mn alloy)

Koji Sambongi, Dr. Eng. and Masayasu Ohtani

Synopsis:

By constructing the following electrode concentration cell and by a potentiometer, authors measured the electromotive force corresponding to the change in the manganese content in iron:



The temperature of the experiment was about $1,590 \pm 5^\circ\text{C}$ and for the measurement of temperature, a Pt-Pt/Rh thermocouple was used. The theoretical relation between the electromotive force E (V) and the activity of manganese, a_{Mn} was as follows:

$$E = RT/nF \times \ln a_{\text{Mn}}^i / a_{\text{Mn}} - RT/nF \times \ln a_{\text{Mn}}^i / a'_{\text{Mn}} \dots \dots \dots (1)$$

where

a_{Mn}^i = the activity of manganese ion in the molten slag

a'_{Mn} = the activity of pure manganese

when pure manganese was selected so as to be in a standard state, the following equation was obtained from eq. (1):

$$E = -0.0002T/n \times \log a_{\text{Mn}} \dots \dots \dots (2)$$

n was approximately determined as $n=2$ by a calculation from the authors' data. From eq. (2) the activities of manganese were determined for all over the range.

From the authors' result, Fe-Mn binary solution was recongnized to be approximately an ideal solution in all over the range.

Judging from considerations made from several points of view, Fe-Ni and Fe-Co binary solution were also considered to follow the Raoults' law as in the case of Fe-Mn binary solution.

I. 結 言

* 東北大学選鉱製錬研究所報告, 第 193 号
 ** 東北大学選鉱製錬研究所, 工博
 *** " " " 々員

熔鉄中に共存する C, Si, Mn, P, S, O 等の諸元素の挙

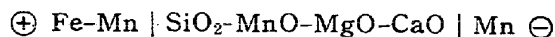
動を明確に知るには、熔鉄に於ける夫々の元素の活量或いは活量係数を知らなければならない。例を熔鉄中の S にとつてみると、Fe-S 二元系では S 濃度が増大するにつれて活量係数は減少するが、この系に C, Si, P 等が含まれる場合は S の活量係数は増大する。換言すれば此等諸元素は S の逃散能を増大させ、より脱硫され易い条件となる。定量的にこの関係を述べると、例えば C=3.75%, S=0.15%, Si=1.20%, Mn=2.0% 位の鉄鉄成分のものでは、S の活量係数は大体 5 の値を示し、Fe-S 乃至低炭素鋼の場合に較べて約 5 倍程度脱硫され易い状態になつている事が判つて来た。

かかる定量的な関係が判つているのは Fe-S 系にすぎないが、他の諸元素について活量或いは活量係数を求める事は製錬過程の重要な一端を探知する事になる。勿論實際製錬は複雑な異相、多元系の様相を示すが、二元系を基礎として漸次多元系に進み、製錬過程解明の糸口を見出さんとするものである。斯る考えの下に既に Fe-C²⁾, Fe-Si³⁾ 系について活量測定を終つたが、今回は Fe-Mn 系について報告する。Mn の挙動に関しては脱酸平衡、或いは脱硫反応を中心に取扱つた数多くの研究があるが、金属溶液として Fe-Mn 系がどの様な挙動をなすかに関しては系統だつた実測がない。然し最近迄の各種の実験結果或いは熱力学的データを基礎に考えれば本系は大體理想溶液を形成すると見做しても差支えないようであるが、その検討の意味も兼ねて全領域に亘り実測を行つた。

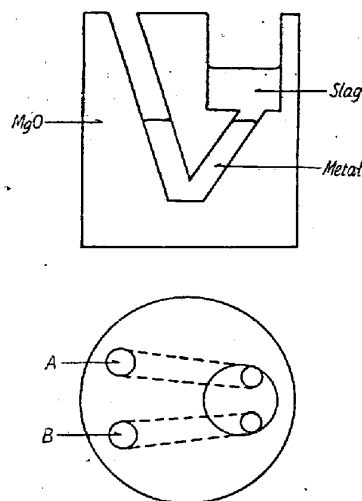
更に Mn, Ni 及び Co は類似した元素で Fe-Ni, Fe-Co 二元溶液も略々同様の挙動をするものと考えられる。

II. 実験操作

詳細は第 1 報²⁾ に述べたので省略するが、本実験に於いては次の如き濃淡電池を構成した。



即ち標準極として電解 Mn を、他極は種々の Mn を含む Fe-Mn 合金を、MnO を含む鉍滓を中間電解質として利用した。溶解坩堝はマグネシア坩堝でその形状を第 1 図に示す。この坩堝は自製で成型法を簡単に述べると、市販の重質マグネシアを優良黒鉛中で 1,500°C 位、約 40 分位空焼きし、60 メッシュに粉碎後、所要寸法の黒鉛坩堝中で第 1 図の如くつき固める。この際粉碎後のマグネシアに多少の水を加える。引続き黒鉛坩堝ごと高周波炉中で 1,800~1,900°C 位に加熱する。注意すべき点はこの際最初から急熱せず徐熱する事で最初の急



第 1 図 マグネシア坩堝の形状

熱はクラックの原因となる。斯くして出来上つた坩堝はデシケーター中に保存する。

測定に当つては再び黒鉛坩堝中に MgO 坩堝を入れ、所要の温度以上まで徐熱する。然る後 A 側に Mn 含有量 X の Fe-Mn 合金を入れ、B 側に電解 Mn を入れる。A, B 側の熔融後、内径 10mm の石英管を通し C 部分に予め調整した MnO を含む鉍滓を添加し、中間電解質とする。合成鉍滓は高純度の酸化マンガン、SiO₂ 或いは CaO を MgO 或いは Al₂O₃ 坩堝で溶解調整したもので、その冷却後の鉍滓の色は黒茶色である。所定の温度に達すれば、W 線を A, B 側に入れ両者の間の起電力をポテンシオメーターで測定する。この場合 W 線は挿入附近で熔鉄相と同程度の温度とし、測定時間を短縮すれば、W の溶解を防止し得る。測定が終れば坩堝が破損しない場合は更に A 側に Mn 或いは Fe を添加し測定を行う。この際 Mn の熔鉄中の拡散速度の遅い事に注意して、添加後充分の時間をおいて測定した。測定後の試料は前回同様 A 側より、石英細管をつけた注射器により、分析試料としての所定量を吸き上げた。使用純鉄成分は C=0.03%, Si=0.04%, Mn=0.03%, S=0.13%, P=0.004% で電解マンガンの分析結果は 99.9% である。

Mn の分析は主として蒼鉛酸ソーダ法によつたが、光電分光比色計によつても分析を行つた。

III. 実験結果

第 1 表に綜括する。起電力 (mV) と Mn のモル分率の関係を第 2 図に示す。起電力 E (V) と Mn の活量 a_{Mn} の間には次式が成立する。

$$E = RT/nF \times \ln a_{Mn}^i / a_{Mn} - RT/nF \times \ln a_{Mn}^i / a_{Mn}' \\ = RT/nF \times \ln a_{Mn}' / a_{Mn} \dots \dots \dots (3.1)$$

ここに a_{Mn} : Fe-Mn 二元系の Mn の活量

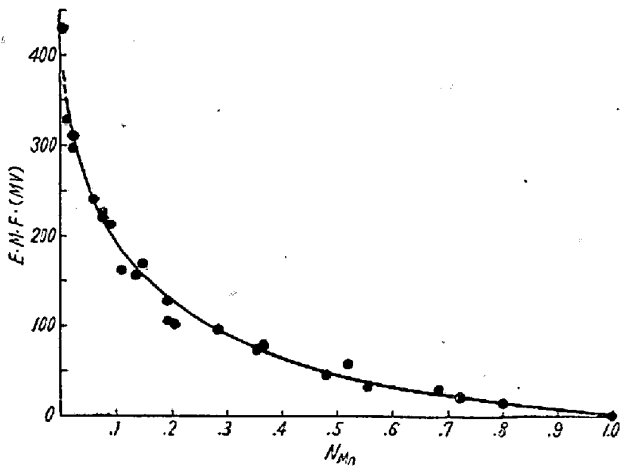
a'_{Mn} : 純 Mn の活量

a'_{Mn} : 熔融鉄滓中の Mn イオンの活量

第 1 表 1,590±5°C に於ける実験結果

熔解番号	Mn(%)	N_{Mn}	E (V)	a_{Mn}	備 考
3	0.77	0.0078	0.2950	0.027	SiO ₂ =59% MnO=8.4% CaO=29%
4	8.95	0.091	0.2123	0.074	"
5	19.18	0.194	0.1020	0.285	"
6	53.71	0.541	0.0802	0.372	(統計的に棄却)
7	99.9		0	1	SiO ₂ =54% MnO=8.4% CaO=29%
8	1.15	0.012	0.310	0.022	"
10	27.70*	0.280	0.0923	0.330	"
11	13.36	0.134	0.1550	0.148	"
12	19.35	0.196	0.1250	0.215	"
13	47.42	0.480	0.0408	0.605	"
14	54.31	0.55	0.0327	0.669	"
15	79.47	0.80	0.015	0.832	"
18	1.20	0.013	0.3307	0.017	"
20	7.76*	0.079	0.2202	0.067	SiO ₂ =54% CaO=29% MnO=8.4%
21	10.37*	0.104	0.1597	0.66	SiO ₂ =50% CaO=30% MnO=10%
25	67.53	0.68	0.0305	0.66	"
28	4.68	0.048	0.2420	0.051	"
29	6.93	0.070	0.1825	0.106	"
30	0.38	0.004	0.4350	0.006	"
31	14.42*	0.146	0.1664	0.129	"
33	19.51	0.198	0.1019	0.286	"
35	52.18	0.524	0.0648	0.452	"
37	36.45*	0.368	0.0836	0.358	"
38	35.11	0.355	0.0711	0.418	"
39	71.40*	0.717	0.0232	0.752	"

* 2 回の分析結果



第 2 図 起電力 E (mV) と N_{Mn} の関係
1,590°C ±5°C

標準状態として純 Mn を採り $a'_{Mn}=1$, 従つて (3.1) 式より (3.2) 式が誘導される.

$$E = -RT/nF \times \ln a_{Mn} = -0.002T/n \times \log a_{Mn} \quad \dots\dots\dots (3.2)$$

本式で n の決定は前報²⁾と同様にして, Mn 濃度の低い所では $N_{Mn} = a_{Mn}$ が成立するものと考えられ, 実験結果より,

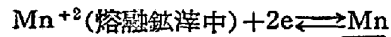
$$E_1 = -RT/nF \times \ln N_1 \quad \dots\dots\dots (3.3)$$

$$E_2 = -RT/nF \times \ln N_2 \quad \dots\dots\dots (3.4)$$

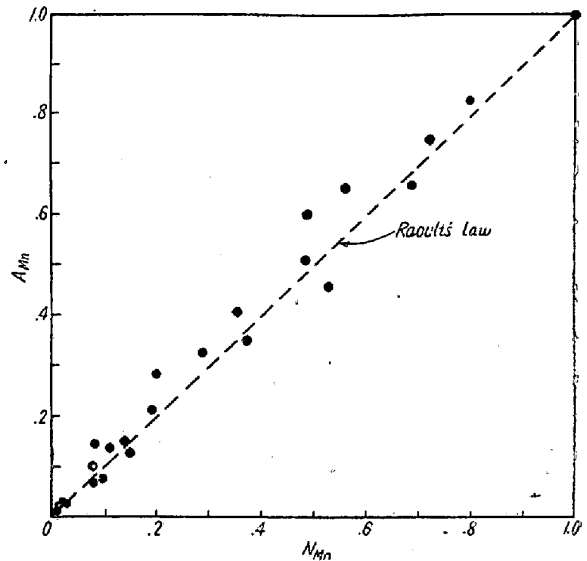
$$(3.3) - (3.4) \quad E_1 - E_2 = -RT/nF \times \ln N_1/N_2$$

$$= -0.0002T/n \times \log N_1/N_2 \quad \dots\dots\dots (3.5)$$

(3.5) 式に $N_1=0.039$, $E_1=0.4350$, $N_2=0.013$, $E_2=0.3307$ 且 $T=1.873^\circ K$ を代入して n を求めると $n=1.9$ 近似的に $n=2$ を得る. 従つて本実験の起電反応は次の如く考えられる.



斯くして得た $n=2$, T 及び E の値を (3.2) 式に代入すれば, N_{Mn} に対応する a_{Mn} を求める事が出来る. その関係を第 3 図に示す.



第 3 図 a_{Mn} と N_{Mn} の関係

IV. 考 察

a) Fe-Mn 二元系の Mn の挙動

熔鉄中の Mn は理想的なものであると旧くからいわれ⁴⁾, 又最近 Chipman⁵⁾ は諸元素が Fe に溶け込む際の遊離エネルギー変化を求めているが, Mn の場合について (4.1) 式をあげ,

$$Mn(l) = Mn \quad \Delta F^\circ = -9.11T \quad r_{1,873}^\circ = 1 \quad \dots\dots\dots (4.1)$$

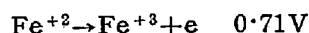
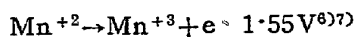
Fe-Mn 二元系は理想溶液と見做されると述べている. この r° はその溶液が Heurys'law に従う範囲の曲線の傾斜で, Raoult's law からの偏倚の度合を示すもので, 1 に等しい時は Raoult's law に一致し, 理想溶液となる.

著者等の実験結果からみても, 全領域に亘つて大体理想溶液と見做し得る結果となり, 従来からいわれている推論乃至計算を実測的に確め得た.

b) 熔融鉄滓中の Mn イオンについて

MnO を含む熔融鉄滓がイオン解離している事を知り, 且つその場合 Mn イオンは 2 価であると述べたが, 例

えば Mn^{+3} 等のイオン価の異なるものの存在は認めるべきかどうか。高温溶液に於いて $Mn^{+2} \rightarrow Mn^{+3} + e$ 反応が起るかどうかの実験的事実はないが、一応水溶液に於ける標準電極ポテンシャルを調べると



を示し、 Fe^{+2} 、 Fe^{+3} の共存性に較べ Mn^{+2} 、 Mn^{+3} の共存の可能性は少い。高温に於ける酸化鉄を取扱つた場合 Fe^{+2} 、 Fe^{+3} の共存は既に認められた事実である⁽⁹⁾。

本実験結果から Mn^{+2} の結果を得たが、上述の水溶液に於ける結果をそのまま系の異なる面も高温迄延長するのは無謀ではあるが、高温実験の諸結果と対比して考えると、この関係は定性的に近似的に成立するのではないかと思われる。即ち熔融鉄液中では Mn^{+2} 、 Mn^{+3} の共存の可能性は少く、寧ろ Mn^{+2} として存在するものと考えられる。 $MnO-SiO_2$ 系の電導度測定を行つたBockris⁽⁷⁾等も同様の見解を発表している。

c) Fe-Co, Fe-Ni 二元系の挙動について

Mn, Co, Ni は互いに類似の元素で Fe との二元状態図も類似の傾向をもっている。Jander 及び Krieger⁽¹⁰⁾ Jander 及び Senf⁽¹¹⁾ は熔融 Fe-Ni, Fe-Co 系は全領域に亘り理想溶液を形成すると述べ、Oriani⁽¹²⁾ は固体 Fe-Ni 系に関し同様の結果を報告している。又 Kubaschewski 及び Goldbeck⁽¹³⁾によると r_{Fe} 中の Ni は殆んど理想的挙動を示す様である。Chipman⁽⁵⁾は最近遊離エネルギー変化のデータを提出しているが、これによると

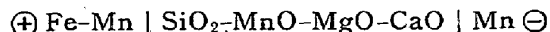
	ΔF°	$r_{1,873}^\circ$
$Ni(l) = \underline{Ni}$	-9.21T	1
$Co(l) = \underline{Co}$	-9.26T	1

の如く Mn の場合と同様な結論を下している。

以上種々のデータを参照にして Fe-Co, Fe-Ni 系はいずれも理想溶液であると見做しても差支えないと考えられる。

V. 結 論

1. 次の如き電池を構成し、起電力を測定して Fe-Mn 系の全領域に亘り実測を行い、Fe-Mn 系は近似的に Raoult's law に従う結果を得た。



測定温度は $1,590 \pm 5^\circ C$ を中心に行つた。

2. 本実験組成の MnO を含む熔融鉄液中の Mn イオンは Mn^{+2} と考えられ、これらに関し若干の考察を加えた。

3. Fe-Co, Fe-Ni 系も Fe-Mn 系と同様に全域に亘り Raoult's law に従うものと考えられる。

本研究を遂行するに当り電解 Mn を御恵与下さいました中央電気工業株式会社、並びにその労をとられた畏友通産技官安達甲一氏の御厚情に深甚の謝意を表します。又光電分光光度計による Mn 分析に御指導頂いた当所管野草治助教授の御好意に、終始御援助を受けた研究室各位に感謝致します。(昭和 29 年 7 月寄稿)

文 献

- 1) Am. Inst. Min. Metall. Engs: Basic Open Hearth Steelmaking, (1951),
- 2) 三本木貢治, 大谷正康: 鉄と鋼, 39 (1953), 483.
- 3) 三本木貢治, 大谷正康: " , 39 (1953), 683.
- 4) Körber, F und W. Oelsen: Mitt. Kais Wil. Inst. Eisenfcr. 14 (1932), 181.
- 5) Chipman, J: Basic Open Hearth Steelmaking, (1951), 638.
- 6) Latimer, W. H.: Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions (Oxidation potentials), 1938.
- 7) Bockris, O' M.: Trans. Faraday Soc., 48 (1952), 546.
- 8) Richardson, F. D.: Discussion of Faraday Soc. 4 (1948), 244.
- 9) Chipman, J and H. Larson: J. Metals, 5 (1953), 1089.
- 10) Jander, W and A. Krieger: Z. anorg. allg. Chemie, 232 (1937), 39.
- 11) Jander, W und H. Senf: ibid. 210 (1933) 316.
- 12) Oriani, R.A: Acta. Met., 1 (1953), 448. C. A., 47 (1953), 9239 より
- 13) Kubaschewski, O and o. von Goldbeck: Trans. Faraday Soc., 45 (1949), 948.