

溶鉄中の珪素と酸素の平衡*

的場幸雄**・郡司好喜***・桑名 武****

Silicon-Oxygen Equilibrium in Liquid Iron.

Sachio Matoba, Kōki Gunji and Takeshi Kuwana

Synopsis:

The equilibrium of silicon and oxygen dissolved in liquid iron was studied at temperatures of 1570°C, 1625°C and 1680°C respectively.

Fe-Si alloys were melted in pure silica crucibles in the H₂-H₂O gas mixtures for 10~20h.

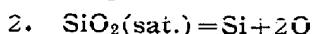
Silicon in liquid iron increased its activity coefficient even with a low-silicon concentration, while it reduced the activity coefficient of oxygen.

The products of silicon and oxygen were nearly constant in the range of 0~3.0% silicon. These data obtained were summarized as follows:



$$\log K_1 [-\alpha_{Si} \cdot (P_{H_2O}/P_{H_2})^2] = -15,640/T + 4.85$$

$$\Delta F_1^\circ = 71,540 - 22.17T$$

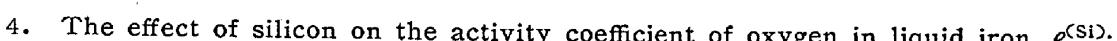


$$\log K_2 [-\alpha_{Si} \cdot \alpha_O^2] = -30,720/T + 11.76$$

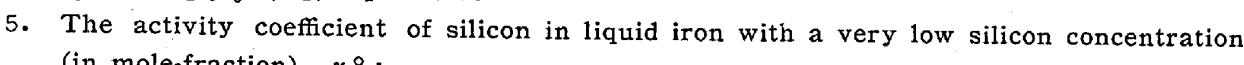
$$\Delta F_2^\circ = 140,540 - 53.79T$$



$$\epsilon'_{Si} = \partial \log f'_{Si} / \partial [\%Si] = 3.910/T - 1.77$$



$$\epsilon_0^{(Si)} = \partial \log f_0^{(Si)} / \partial [\%Si] = -0.137$$

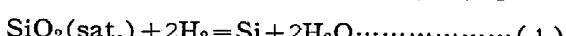


$$\log \gamma_{Si}^\circ = -5,640/T + 1.038$$

I. 緒 言

鉄鋼製錬において Si は Al, Mn とともに鋼の脱酸剤として、また合金元素として重要な元素であり、溶鉄中におけるその挙動に関しては数多くの研究^{1)~10)}がある。

SiO₂ 飽和における溶鉄中の Si と H₂-H₂O 混合ガス間の平衡関係の反応式はつきの 3 式にて示される。



これらの反応についての従来の研究^{1)~3)}の結果は必ずしも良く一致してはいない。例えば柴田, 田尻¹⁾および三本木, 大谷²⁾らは溶鉄中の Si の活量は約 10% まで Henry の法則にしたがうとするに対し, Gokcen & Chipman³⁾は低濃度ですでに Henry の法則から偏位するとしている。

本研究は従来の実測結果の再検討を兼ね、1570°C ~

1680°C の温度範囲で SiO₂ 飽和溶鉄中の Si と H₂-H₂O 混合ガス間の平衡関係を明らかにし, f_{Si} , f_O などの熱力学的数値を求めたものである。

II. 実験装置

装置の概略図を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。

(1) H₂ および A ガス

H₂ ガスは 30% KOH 水溶液の電解より得、また熱分離効果を抑えるために用いられる A ガスは市販のポンプのものを用いた。(純度>99.99%)

(2) H₂-H₂O 混合ガスの調整

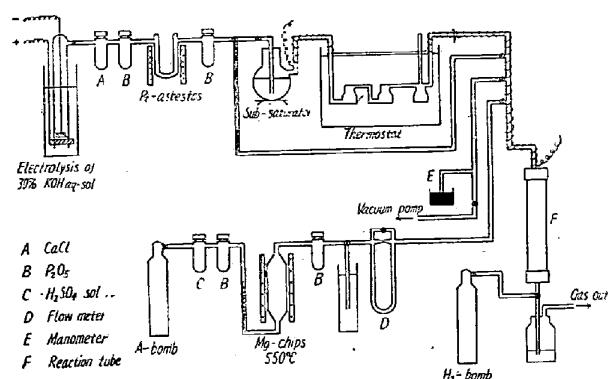
いろいろの水蒸気分圧を得るため恒温槽に 2 つの水蒸気飽和系列を設け、必要とする水蒸気分圧に応じて、純水 ($P_{H_2O}/P_{H_2} > 0.027$) または LiCl 饱和水溶液 ($P_{H_2O}/$

* 昭和34年4月本会講演大会にて発表。

** 東北大学工学部教授、工博

*** 金属材料技術研究所、

**** 東北大学工学部金属工学科大学院、工修



註: 図中 A CaCl₂ は CaCl₂ の誤り
Fig. 1. Experimental apparatus.

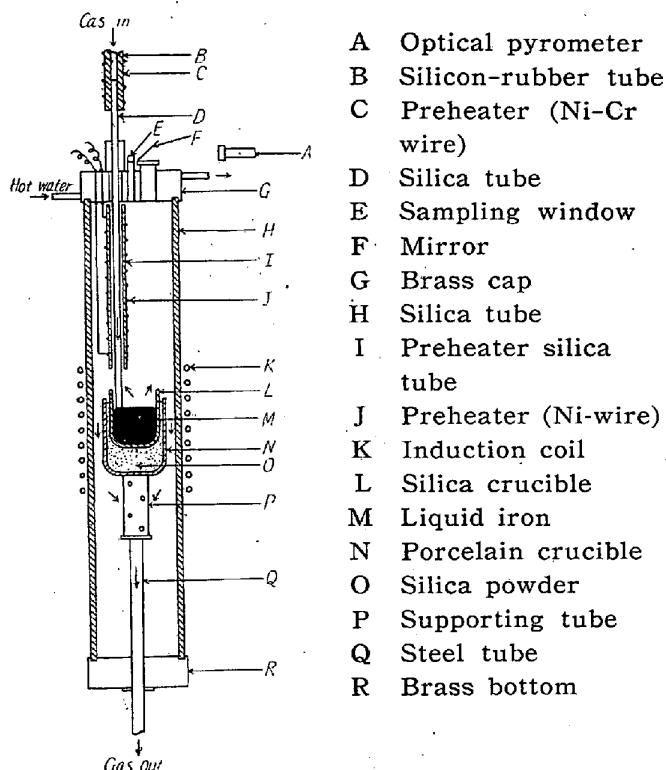


Fig. 2. Reaction tube.

$P_{H_2} < 0.027$ の飽和器を用いた。恒温槽の温度誤差は $\pm 0.05^\circ\text{C}$ であり、恒温槽から反応管にいたる間のガス導入管は水蒸気の凝固を防止するため Ni-Cr 線で約 100°C に加熱した。

(3) 反応管

Fig. 2 に示すごとく反応管は内径 50 mm, 長さ 800 mm の石英管で、上部キャップは温水を通して水蒸気の凝固を防ぎ、溶解試料の採取窓および測温窓がつけてある。反応管内のガス導入管は内径 5 mm の石英管で、ガス予熱のために Ni 線($1000^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$)を巻いたやや太目の石英管の中を通つて坩堝の中に導かれる。

坩堝は内径 25 mm, 高さ 50 mm の石英坩堝で

外側をさらに大きな磁性坩堝で包み、その間隙に石英粉末を充して保温を良くした。

(4) 高温計

溶鉄の温度測定は同一装置で電解鉄の溶融点を 1535°C として補正した光高温計を用い、温度誤差は $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内である。

(5) 試 料

鉄は真空溶解した電解鉄を、また金属珪素は実験室で精製したものを使用した。

III. 実験方法

(1) 実験操作

試料 70 g を石英坩堝に入れて Fig. 2 のごとく装備する。つぎに反応管を密閉し排気した後、 H_2 ガスをポンプより徐々に導き、管内の空気を置換する。つぎに電解槽より H_2 ガスを、またポンプより A ガスを導き高周波電気炉により溶解する。試料溶解後 30 分間 1600°C に保持した後、石英管で溶鉄約 10 g を吸上げ採取し、Si 分析試料とする。

試料採取後 H_2 ガスのコックを切換えて飽和器を通し所定の H_2-H_2O 混合ガスとして反応管に導き反応を開始させる。この際石英ガス導入管を下げ、その先端を溶鉄中に 2~5 mm 插入してガスを溶鉄中に吹き込み、熱分離を防止するとともに反応を促進せしめた。

ガスの流量は $H_2 : 200\text{cc}/\text{mn}$, A : $100\text{cc}/\text{mn}$ であり、反応管内は常に常圧に保つた。反応終了後、前と同様にして石英管により試料を吸引採取し分析試料にした。

(2) Si の平衡と溶解時間

Fig. 3 に示すごとくこの反応の進行はきわめて遅く、

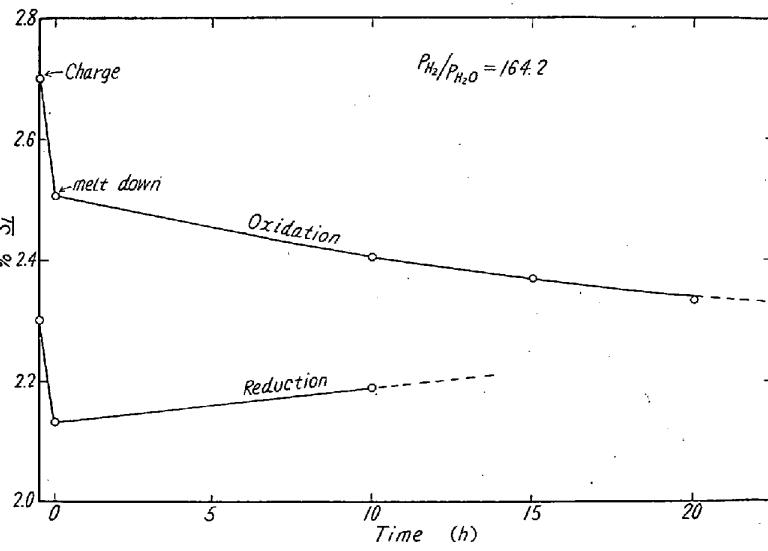


Fig. 3. Reaction rate at 1625°C .

Table 1. Results of experiment.

Temp.	Heat No.	P_{H_2}	P_{H_2O}	Holding time (h)	[% Si]		[% O]	$-\log K_1'$	$\log K_2'$	$-\log K_3'$	$\log f_{Si'}$	$\log f_0^{(Si)}$
					Melt down	Equilibrium						
1570°C	S-A-20	14.3		10	0	0.045	0.0174	3.6576	0.6041	4.8658	0.018	-0.021
"	S-A-21	22.9		"	0.150	0.117	0.0115	3.6515	0.5794	4.8105	0.012	-0.050
"	S-A-16	31.0		"	0.283	0.178	0.0078	3.7324	0.6165	4.9654	0.093	-0.014
"	S-A-18	57.2		"	0.530	0.493	0.0050	3.8219	0.5437	4.9090	0.184	-0.089
"	S-A-14	74.8		"	0.900	0.757	0.0040	3.8687	0.5240	4.9169	0.229	-0.109
"	S-A-19	96.6		"	1.01	0.970	0.0034	3.9834	0.4836	4.9504	0.344	-0.150
Average value										4.9030		
1625°C	S-B-65	9.57		10	0.101	0.033	0.0311	3.4436	0.5263	4.4959	0.050	+0.022
"	S-B-64	14.3		"	0.162	0.070	0.0208	3.4650	0.5266	4.5188	0.071	+0.018
"	S-B-59	22.9		"	0.340	0.198	0.0140	3.4230	0.4940	4.4110	0.029	-0.018
"	S-B-67	31.0		"	0.430	0.337	0.0111	3.4771	0.4633	4.3817	0.083	-0.050
"	S-B-66	45.8		"	0.680	0.580	0.0077	3.5583	0.4527	4.4637	0.165	-0.061
"	S-B-15	57.2		"	0.800	0.830	0.0062	3.5957	0.4502	4.4961	0.202	-0.065
"	S-B-68	74.8		"	1.24	1.12	0.0056	3.6985	0.3625	4.4240	0.305	-0.152
"	S-B-45	96.6		20	1.62	1.60	0.0047	3.7660	0.3430	4.4517	0.372	-0.173
"	S-B-48	123.0		10	1.91	1.88	0.0042	3.9055	0.2869	4.4794	0.512	-0.229
"	S-B-43	164.2		20	2.51	2.33	0.0044	4.0635	0.1411	4.3457	0.670	-0.375
"	S-B-69	164.2		10	2.29	2.31	0.0045	4.0670	0.1313	4.3300	0.673	-0.385
"	S-B-56	210.7		"	2.88	2.84	0.0035	4.1939	0.1323	4.4585	0.800	-0.384
Average value										4.4380		
1680°C	S-C-8	9.57		10	0.220	0.062	0.0395	3.1697	0.4224	4.0145	0.009	+0.025
"	S-C-12	9.57		"	0	0.058	0.0416	3.1987	0.4000	3.9984	0.038	+0.004
"	S-C-3	14.3		"	0.440	0.138	0.0273	3.1708	0.4086	3.9878	0.010	+0.011
"	S-C-6	29.9		"	0.750	0.325	0.0192	3.2077	0.3568	3.9215	0.047	-0.044
"	S-C-10	31.0		"	0.580	0.497	0.0161	3.2863	0.3019	3.8909	0.126	-0.100
"	S-C-11	45.8		"	0.890	0.847	0.0107	3.3938	0.3098	4.0134	0.233	-0.093
"	S-C-13	57.2		"	1.29	1.20	0.0098	3.4356	0.2514	3.9385	0.275	-0.153
"	S-C-9	74.8		"	1.66	1.62	0.0075	3.5384	0.2512	4.0403	0.378	-0.153
Average value										3.9755		

Si の酸化還元には相当の長時間を必要とする。普通平衡達成には 10~20 時間を要するので真の平衡は一溶解では決定し難く、常に同一条件の下で数溶解を行ない、酸化および還元反応によって得られた値がほぼ一致する所をもつて平衡値とした。

(3) 分析

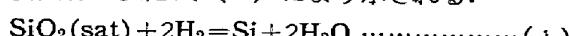
Si の分析は重量法により、また酸素分析は真空溶融法により行なつたがその分析誤差は $\pm 0.0005\%$ 程度である。

IV. 実験結果および考察

実験結果は Table 1 および Fig. 4~10 に示す。

(1) 溶鉄中の珪素の活量および活量係数

SiO_2 飽和における溶鉄中の Si と H_2-H_2O 混合ガスの平衡関係は反応式 (1) により示される。



$$K_1' = [\% Si] \cdot (P_{H_2O}/P_{H_2})^2 \quad (1-a')$$

Fig. 4 は Si とガス組成との関係を示したものであ

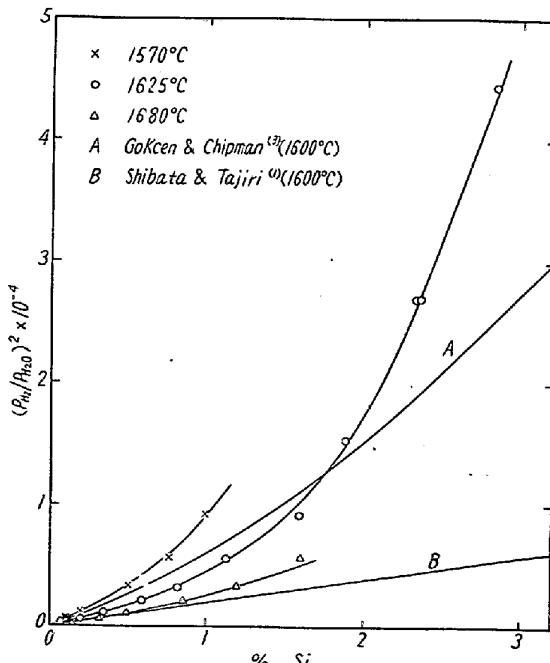


Fig. 4. Comparison of data on equilibrium between H_2-H_2O and Si in liquid iron.

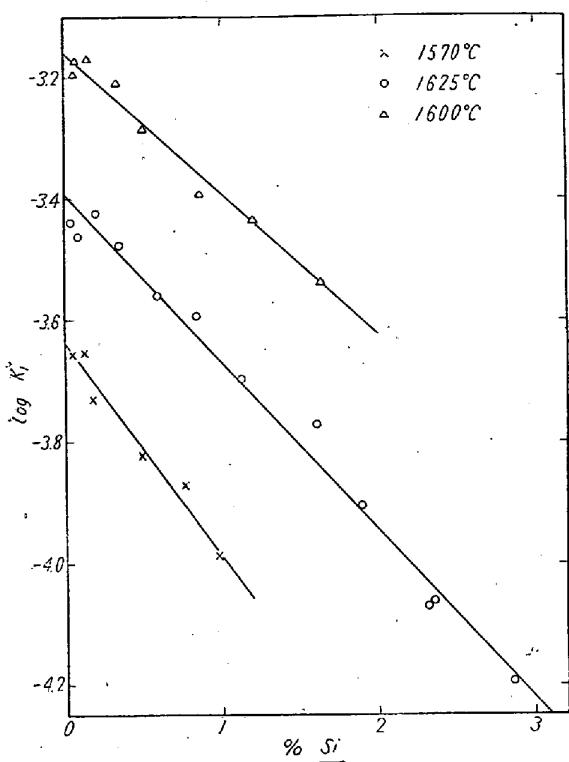


Fig. 5. Diagram plotted for determining value of K_1 at three temperatures.

るが、本研究の結果は Chipman 等³⁾と同じように Si の低濃度より Henry の法測にしたがわない。また Fig. 5 に示すように見掛けの平衡恒数の対数 $\log K_1'$ は Si 濃度とともに大体直線的に減少することが知られる。すなわちこの場合、溶鉄中の Si の活量係数を考慮すべきであり、その活量の基準を無限稀薄溶液に採るものとすれば $\% \text{Si} \rightarrow 0$ における K_1' の値が眞の平衡恒数 K_1 である。したがつて $\log K_1'$ と $\% \text{Si}$ との関係を直線と看做して各温度で $\% \text{Si} \rightarrow 0$ における $\log K_1'$ すなわち $\log K_1$ を求めてその温度式を示すと (1-a) および (1-b) となる。

$$\log K_1 [= \alpha_{\text{Si}} \cdot (\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{P}_{\text{H}_2})^2] = -15,640/T + 4.85 \quad (1 \cdot a)$$

$$\Delta F_1^\circ = 71,540 - 21.17T \quad (1 \cdot b)$$

Fig. 6 は $\log K_1$ と温度との関係を示したもので同図には他の測定者^{1)~3)}の結果をもあわせて掲げた。

つぎに溶鉄中の Si の活量係数を f_{Si} とすれば (1) 式の平衡恒数は (4) 式のごとくなる。

$$K_1 = [\% \text{Si}] \cdot f_{\text{Si}} \cdot (\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{P}_{\text{H}_2})^2 = K_1' \cdot f_{\text{Si}} \quad (4)$$

したがつて Si の活量係数の対数 $\log f_{\text{Si}}$ は (5) 式により求められる。

$$\begin{aligned} \log f_{\text{Si}} &= \log f'_{\text{Si}} + \log f_{\text{Si}}^{(0)} \\ &= \log K_1 - \log K_1' \end{aligned} \quad (5)$$

ここで f'_{Si} は Fe-Si 溶液の Si の活量係数であり、

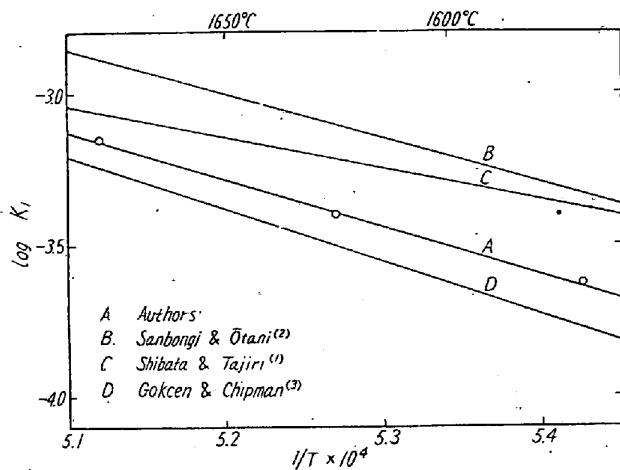


Fig. 6. Relation between $\log K_1$ and $1/T$.

$f_{\text{Si}}^{(0)}$ は Si に対する酸素の相互作用係数である。この場合 Fig. 5 のごとく $\log K_1'$ と Si 濃度とが直線的関係にあることから考えて、 f_{Si} におよぼす影響は主として Si 自身であり、酸素の影響はきわめて小さいと推定されるので (5) 式において $\log f_{\text{Si}}^{(0)}$ を無視するならば (6) 式が与えられる。

$$\log f_{\text{Si}} = \log f'_{\text{Si}} = \log K_1 - \log K_1' \quad \dots \dots \dots (6)$$

かくして得られた $\log f'_{\text{Si}}$ と $\% \text{Si}$ との関係を Fig. 7 に示す。 $\log f'_{\text{Si}}$ は Si 濃度とともに直線的に増加し、温度の上昇とともに減少する。

この場合の相互作用助係数 e'_{Si} はつきのごとく与えられる。

$$e'_{\text{Si}} = \partial \log f'_{\text{Si}} / \partial [\% \text{Si}] = 3,910/T - 1.77 \quad (7)$$

(2) 溶鉄中の酸素の活量および活量係数

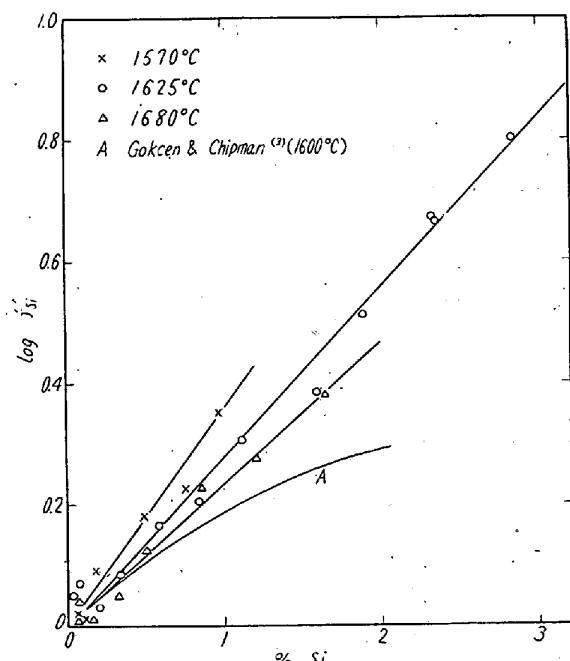


Fig. 7. Relation between $\log f'_{\text{Si}}$ and silicon.

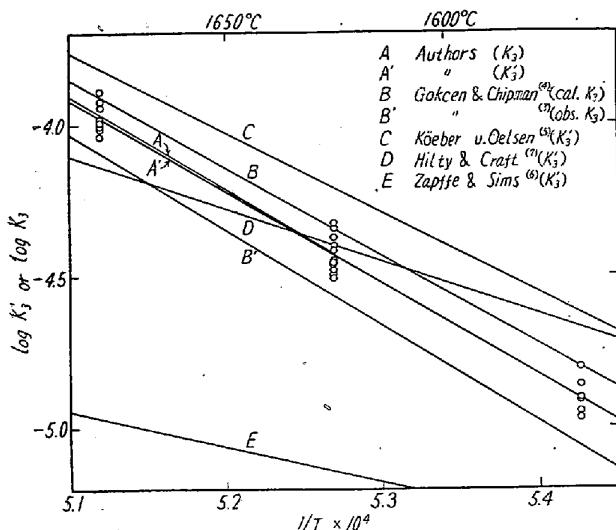


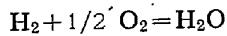
Fig. 10. Relation between $\log K_3'$ or $\log K_3$ and $1/T$.

$$K_3' = [\% \text{Si}] \cdot [\% \text{O}]^2, K_3 = a_{\text{Si}} \cdot a_0^2$$

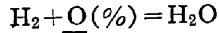
$$\text{Si}(l) = \underline{\text{Si}}(\%)$$

$$\Delta F_{11}^\circ + 4 \cdot 575 T \log(0 \cdot 5585 \gamma_{\text{Si}} / 28 \cdot 06) \quad \dots \dots \dots \quad (11)^{13}$$

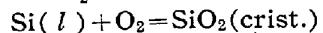
すなわち



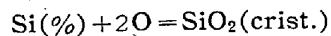
$$\Delta F_{12}^\circ = -60,180 + 13 \cdot 93 T \quad \dots \dots \dots \quad (12)^{13}$$



$$\Delta F_2^\circ = -34,500 + 15 \cdot 81 T \quad \dots \dots \dots \quad (2 \text{ b})$$



$$\Delta F_{13}^\circ = -217,700 + 47 \cdot 00 T \quad \dots \dots \dots \quad (13)^{14}$$



$$\Delta F_3^\circ = -140,540 + 53 \cdot 79 T \quad \dots \dots \dots \quad (3 \text{ c})$$

なる反応式から

$$\text{Si}(l) = \underline{\text{Si}}(\%) \quad \Delta F_{11}^\circ = -25,800 - 3 \cdot 03 T \quad \dots \dots \dots \quad (14)$$

が得られるから γ_{Si} は次式のごとくなる。

$$\log \gamma_{\text{Si}} = -5,640/T + 1 \cdot 038 \quad \dots \dots \dots \quad (15)$$

今 γ_{Si} の値について他の研究者の値との比較を示すと Table 2 のごとくである。

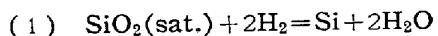
Table 2. Comparison of γ_{Si}

Investigators	1500°C	1600°C
Authers	0.0072	0.0106
Sanbongi-Otani ¹⁵	0.013*	—
Chipman ⁹	—	0.0174
Gokcen-Chipman ⁴	0.0050	0.0077
Chipman, et al ¹⁰	0.0059	0.0090
Sawamura-Mori ¹⁴	0.0077	0.0118

* at 1520°C

V. 結語

SiO_2 飽和における溶鉄中の珪素と $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合ガスとの平衡関係を温度 $1570^\circ\text{C} \sim 1680^\circ\text{C}$, $\underline{\text{Si}} 0 \sim 3.0\%$ の濃度範囲で測定しつぎの結果を得た。



$$\log K_1 = a_{\text{Si}} \cdot (\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{P}_{\text{H}_2})^2 = -15,640/T + 4 \cdot 85$$

$$\Delta F_1^\circ = 71,540 - 22 \cdot 17 T$$



$$\log K_3 = a_{\text{Si}} \cdot a_0^2 = -30,720/T + 11 \cdot 76$$

$$\Delta F_3^\circ = 140,540 - 53 \cdot 79 T$$

(3) 溶鉄中の珪素は低濃度より Henry の法則から偏位することが確認され、珪素の相互作用助係数 e'_{Si} はつぎのごとく示される。

$$e'_{\text{Si}} = \partial \log f'_{\text{Si}} / \partial [\% \text{Si}] = 3,910/T - 1 \cdot 77$$

(4) 溶鉄中の珪素は酸素の活量係数を低下せしめ、相互作用助係数 $e_0^{(\text{Si})}$ は温度による差異がなくつぎのごとく示される。

$$e_0^{(\text{Si})} = \partial \log f_0^{(\text{Si})} / \partial [\% \text{Si}] = -0 \cdot 137$$

(5) 無限稀薄溶液基準の場合、溶鉄中の珪素のモル分率濃度の活量係数 γ_{Si} はつぎのごとく示される。

$$\log \gamma_{\text{Si}} = -5,640/T + 1 \cdot 038$$

終りに臨み絶えず御指導頂いた、東北大学不破祐助教授に感謝する。また、本研究の実験測定における北越電化 KK 十見俊作工学士、日本钢管 KK 堀米明工学士および八幡製鉄 KK 横岡正毅工学士などの熱心な協力を多とする。

(昭和34年8月寄稿)

文献

- 1) 柴田善一, 田尻惟一: 金属学会誌, 2 (1942) p. 44
- 2) 三本木貢治, 大谷正康: 鉄と鋼, 36 (1950) p. 185
- 3) N. A. Gokcen & J. Chipman: Journal of Metals, 4 (1952) p. 171
- 4) N. A. Gokcen & J. Chipman: Journal of Metals, 5 (1953) p. 1074
- 5) F. Körber & W. Oelsen: Mitt. K. W. Inst. f Eisenforsch., 15 (1933) p. 271
- 6) C. A. Zapffe & C. E. Sims: Trans. A.I.M.E., 154 (1943) p. 191
- 7) D. C. Hilty & W. Craft: Trans. A.I.M.E., 188 (1950) p. 425
- 8) 三本木貢治, 大谷正康: 鉄と鋼, 39 (1953)

- p. 683
- 9) J. Chipman: Discussions of Faraday Society, No. 4 (1948) p. 45
- 10) J. Chipman, J. C. Fulton, N. A. Gokcen & G. R. Gaskey: Acta Metallurgica, 2 (1954) p. 439
- 11) 郡司好喜, 的場幸雄: 鉄と鋼, 45 (1959) p. 926
- 12) J. Chipman: J.I.S.I., 180 (1955) p. 97
- 13) J. Chipman: Basic Open Hearth Steel-making (1951)
- 14) 沢村 宏, 盛 利貞: 学振 19 委, 4801 (1957. 12. 2)

熔解用るつぼ, インゴチズムおよび添加元素の歩留について*

(純鉄およびステンレス鋼の真空熔解に関する基礎的研究—I)

沢村 宏**・盛 利貞***・薬師寺正雄****・井上博正*****・高尾善一郎*****

On the Crucible, Ingotism and Recovery of Added Elements.

(Fundamental study on vacuum-melting of pure iron and stainless steel—I)

Hiroshi Sawamura, Toshisada Mori, Masao Yakushiji,

Hiromasa Inoue and Zen-ichirō Takao

Synopsis:

The present investigation was performed for the purpose of obtaining the fundamental knowledge of the vacuum-melting practice on crucibles, stamping refractories, erosion of crucibles, ingotism etc. Furthermore, the change of the contents of gases and metallic constituents in pure iron during vacuum-melting, and the recovery of added elements in stainless steels were also investigated. The results obtained were as follows:

- 1) Pure iron was melted and held in vacuum in the four kinds of electro-magnesia crucibles, and the changes of content of various elements were plotted against the holding time. It was proved that within 1 h. all of the crucibles tested were comfortable. Crucible B'-1 was most excellent and the oxygen contamination was not observed within 2 h. at 1600°C, but the content of oxygen was increased when the melt was kept at 1700°C for 30mn.
- 2) The results of the refining method of pure iron melts by hydrogen gas showed the higher content of hydrogen.
- 3) The content of oxygen was sufficiently decreased by immersion of the graphite rod into the melt, but the content of carbon was increased rapidly. It was thought, therefore, that the control of the content of dissolved carbon was very difficult.
- 4) By the appropriate modification of the mold design, the ingotism could be improved.
- 5) Stainless steels were satisfactorily vacuum-melted by the method in which the addition of silicon and manganese were carried out under the pressure of 20mmHg of argon to prevent from their vaporization loss.

I. 緒 言

内熱式高周波真空熔解鋳造装置を用いて、熔解用るつぼ、るつぼスタンプ用耐火材、るつぼの侵蝕状況、鋳型と鋼塊組織などについて基礎的研究を行ない、また純鉄およびステンレス鋼の真空熔解を行なつて鋼塊中の金属およびガス成分の変化、ならびに添加元素の歩留などを調査した。

II. 熔解装置および操作

本実験に使用した熔解装置の概略を Fig. 1 に示し

* 昭和 33 年 10 月本会講演大会にて発表
 ** 京都大学名誉教授, 工博
 *** 京都大学工学部, 工博
 **** " " 工修
 ***** 京都大学工学研究所, 工
 ***** 株式会社神戸製鋼所, 工博