

$$\log f_S^{(W)} = 0.002[\%W] \dots \dots \dots (8)$$

また、これより溶鉄中の硫黄に対するタングステンの相互作用助係数および相互作用母係数を求めると

$$e_S^{(W)} = 0.002, \epsilon_S^{(W)} = 1.52 \text{ となる.}$$

つぎに WAGNER の関係式⁶⁾より $e_{Co}^{(S)}$ および $e_W^{(S)}$ を求めると、それぞれ $e_{Co}^{(S)} = -0.018, e_W^{(S)} = 0.011$ となる。

V. 結 言

Fe-Co-S 系および Fe-W-S 系合金溶鉄中の硫黄と H₂-H₂S 混合ガスとの 1600~1650°C における平衡関係を測定し、それより溶鉄中の硫黄の活量におよぼすコバルトおよびタングステンの影響を検討した。その結果、 $f_S^{(Co)}$ は約 10% Co まではコバルト濃度の増加とともに減少するが、それ以上のコバルト濃度では逆にわずかに増大の傾向を有し、また $f_S^{(W)}$ はタングステン濃度とともにごくわずかに増大する傾向を示すが、この傾向は前報の結果よりも小さいことが認められた。

文 献

- 1) 足立, 森田: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 637
- 2) 足立, 森田: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 965
- 3) 足立, 森田, 宗実: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1241
- 4) C. B. ALCOCK, L. L. CHENG: J. Iron and Steel Inst. (U.K.), 195 (1960), p. 169
- 5) 和田, 斎藤: 日本金属学会誌, 25 (1961), p. 159
- 6) C. WAGNER: Thermodynamics of alloys, (1952), p. 51

669.14 : 669.046, 584.2 : 669.046
552.5 : 541.124

(97) 珪酸飽和 MnO-FeO(-CaO)-SiO₂ スラッグによる溶鉄の拡散脱酸速度について

(鋼の脱酸の速度論的研究—VI)

東京大学工学部 1440~1442
○佐野信雄・塩見純雄・工博 松下幸雄

On the Deoxidation Rate of Liquid Iron by Diffusion with the Slag, FeO-MnO-CaO Saturated with Silica.

(Kinetic study of the deoxidation of steel—VI)

Nobuo SANO, Sumio SHIOMI and Dr. Yukio MATSUSHITA

I. 緒 言

従来までの珪素およびマンガンによる強制脱酸の研究(鉄と鋼, 47 (1962) No. 3 p. 358 他)に引き続き、酸化鉄の少ないスラッグを酸素溶鉄と反応させた場合のいわゆる拡散脱酸速度について検討した。実際的にも電気炉などの還元期で利用されているこの方法の機構が解明されれば、一次脱酸生成物を含まない極めて清浄な鋼を製造する方法として、拡く利用価値があるものと考えられる。

本報告では、従来の報告と関連して珪酸飽和の MnO-FeO(-CaO) 系のスラッグを用い、脱酸反応に附随する

マンガン、珪素、鉄の反応を含めた全反応の機構を速度論的見地から追求した。

II. 実験方法

既述の黒鉛螺旋抵抗炉を用いて、電解鉄 500g を珪酸坩堝(内径約 55mm, 高さ 70mm, 厚み 8mm の市販石英管を平封じしたもの)に溶解した後、1600°C に保ちながら約 2g の Fe₂O₃ を加えて、溶鉄に酸素を飽和させた。次いで、所定成分のスラッグ 100g を径 45mm, 高さ 50mm の鉄カプセルに入れ、溶鉄直上で十分加熱した後、カプセルの底を溶鉄につけて溶かし、スラッグを溶鉄上に静かに落下させた。この後所定時間毎に、溶鉄約 5g を内径 6mm の石英管に吸上げ、またスラッグは径 3mm の鉄棒に附着させて、約 1g 採取した。スラッグは、石英管を粉末にした珪酸、特級炭酸マンガンを水素気流中で分解して得た酸化マンガンを、特級蓆酸第一鉄を真空分解して得た酸化鉄、および特級炭酸カルシウムを分解して得た石灰を適宜配合して珪酸坩堝により予め溶融合成したものを粉末にして用いた。スラッグの MnO, FeO は EDTA 滴定法により、鉄中の珪素およびマンガンは比色法、酸素は真空溶融法により定量した。測温には、異種白金ロジューム熱電対を石英保護管に入れて溶鉄およびスラッグに浸漬させた。

III. 実験結果および検討

1) スラッグの (FeO)% の影響

スラッグの (FeO)% を約 0・10, 20, 30, 35% の場合の酸素の時間的变化を Fig. 1 に示す。ここで SiO₂ 飽和スラッグでは (SiO₂) ≈ 50% なので、(MnO)% = 50% - (FeO)% である。この図から明らかなように、(FeO)% の少ないものほど酸素減少速度は大きい。何れも 10~40mn で平衡に達している。Fig. 2 は一例として (FeO) ≈ 0 の場合の各成分および反応の進行を示す示数としての $L (= O / (FeO))$, $K_{Mn} (= Mn \cdot (FeO) / (MnO))$, $K_{Si} = Si / (FeO)^2 K_{MnSi} (= ((MnO) / Mn)^2 \cdot Si)$ の時間的变化を示したものである。L, K_{Mn}, K_{Si} の値は 40mn まで減少した後一定を保っている。これらの結果から、全反応の機構として次のように推測される。

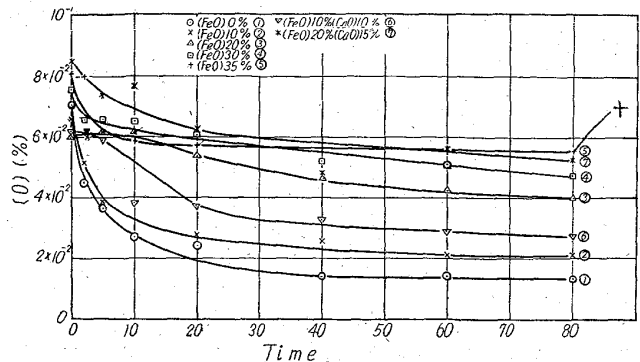
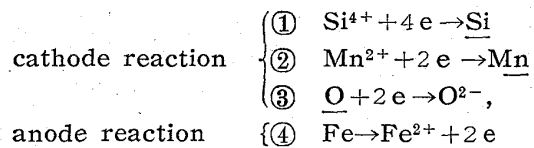
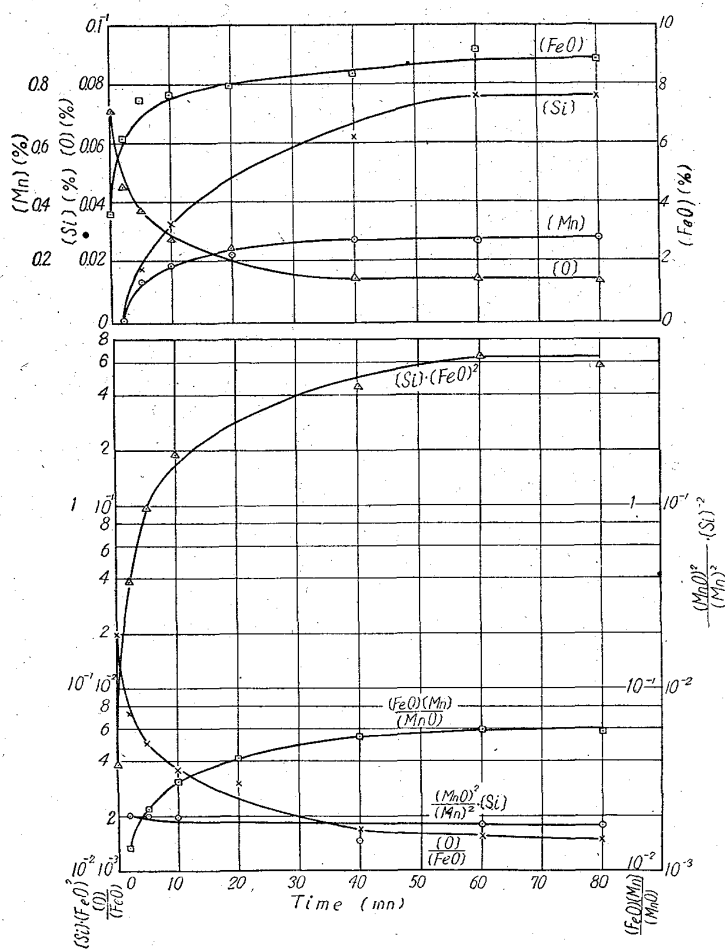


Fig. 1. Influence of slag composition on the rate of deoxidation at 1600°C.



Initial Slag composition : (MnO)≈50%, (SiO₂)≈50%
 Fig. 2. Changes of components and parameters at 1600°C.

ここで反応初期は①は解離反応，②は Mn²⁺ の界面への拡散③は O の界面への拡散が律速することが，実験的にも理論的にも確かめられた。従つてスラッグの (FeO) % が増加するにつれて，②および③の速度，従つて④の速度が低下する事実が説明される。

2) 界面積の影響

界面積を 1/2 にした坩堝を用いて (FeO)≈0% のスラッグにつき同様の実験を行なつた所，各素反応速度もほぼ 1/2 になり，Si，Mn については実験時間内で平衡に達していなかつた。

3) CaO 添加の影響

i) (MnO)≈30%，(FeO)≈10%，(CaO)≈10% および ii) (FeO)≈20%，(CaO)≈15%，(SiO₂)≈65% のスラッグを用いた場合の酸素の挙動を Fig. 1 に併示した。i) の結果を Fig. 1 の (FeO)≈10% の場合と比較すると，③，④の反応が遅くなる一方，②の反応が加速されている。これはスラッグの FeO，MnO の活量が增加しているためと考えられる。

ii) の場合も，Fig. 1 の (FeO)≈20% の場合と比較すれば分かるように，③および④の反応がやや遅くなつている。

4) 含珪素，マンガン溶鉄とスラッグを反応させた場合，珪素或いは珪素およびマンガンを予め溶鉄に加えた

後，種々の成分のスラッグを添加した場合の各素反応の挙動を調べるとともに，各反応相互の coupling の有無を検討した。実験条件は次の通りである。

1. Si≈0.05, (MnO)≈50 (Fig. 3)
2. Si≈0.4 (MnO)≈50
3. Si≈0.1, Mn≈0.4 (MnO)≈50
4. Si≈0.4, Mn≈0.3 (MnO)≈39 (Fig. 4)
5. Si≈0.4, Mn≈0.3 (Mn)≈47
6. Si≈0.4 (MnO)≈15
7. Si≈0.1, Mn≈0.4 (FeO)≈50

Fig. 3 に示した 1. の場合は次のような機構によつてゐる。

Initial stage : cathode reaction

- ① Mn²⁺ + 2e → Mn anode reaction
- ② O + 2e → O²⁻ ③ Si → Si⁴⁺ + 4e

Later stage : cathode reaction

- ④ Si⁴⁺ + 2e → Si anode reaction
- ⑤ Mn²⁺ + 2e → Mn ⑦ Fe → Fe²⁺ + 2e
- ⑥ O + 2e → O²⁻

Si は①の Mn の反応と coupling しているために，一旦減少した後，再び増加している。しかし Mn の増加速度，O の減少速度は，Si を加えない場合と差がない。これから，既に述べたように Mn²⁺ および O の拡散速度がこれら素反応を律速していることが確かめられる。

2. の場合は Si が急減しているが，反応の進行方向は 1. の initial stage と同じである。Mn の増加速度は 1. と差がない。

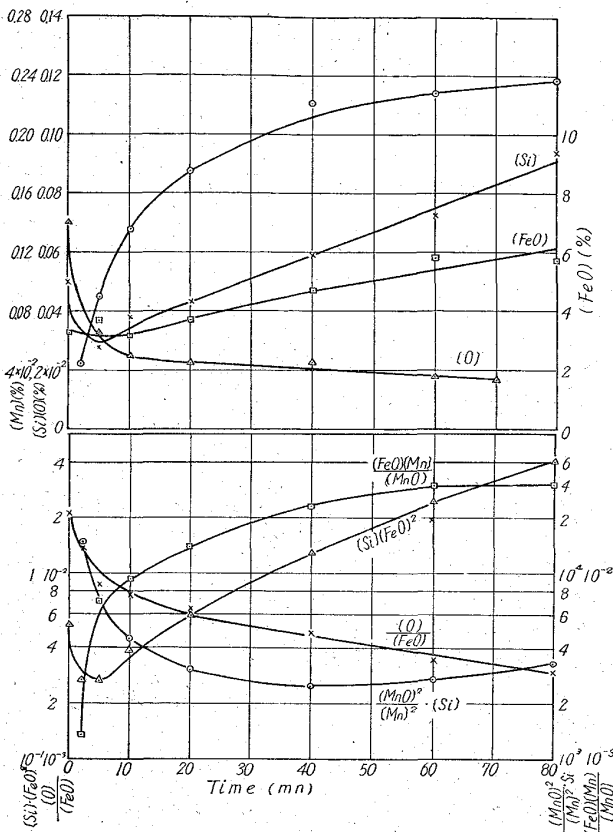
3. では，Si，Mn とも増加し，O が低下しているが，その進行の傾向は 1. の later stage と同様である。この場合も Fig. 2 の Mn，Si，(FeO) の挙動と大差がない。

4. は平衡図から，最初と最後の Si が同じで，Mn だけ変化するようなスラッグを選んで加えたもので，Fig. 4 から明らかなように，途中で Mn の最大値が現われるのが注目される。5. は 4. と逆に最初と最後の Mn を一定にして，Si を変化させようとしたもので，全時間中 Si はほとんど変化せず，Mn だけ Fig. 2 の場合とほぼ同じ速さで増加している。

6. 7. は (FeO) の多いスラッグを加えて逆に酸化させたものである。6. の場合は，最初 Si が減少するとともに，Mn が徐々に増加しているが，この速度は 2. に比べて遅い。一方 O は最初増加して，途中 10mn の所で最大値をとつた後再び下つている。すなわち，酸素は (FeO) のために一時的に増加するが，後になると Si と平衡すべく減少していると考えられる。7. では，単に Mn，Si が急減する一方，O が徐々に増加しており，各元素の界面へまたは界面からの拡散が律速していると思われる。

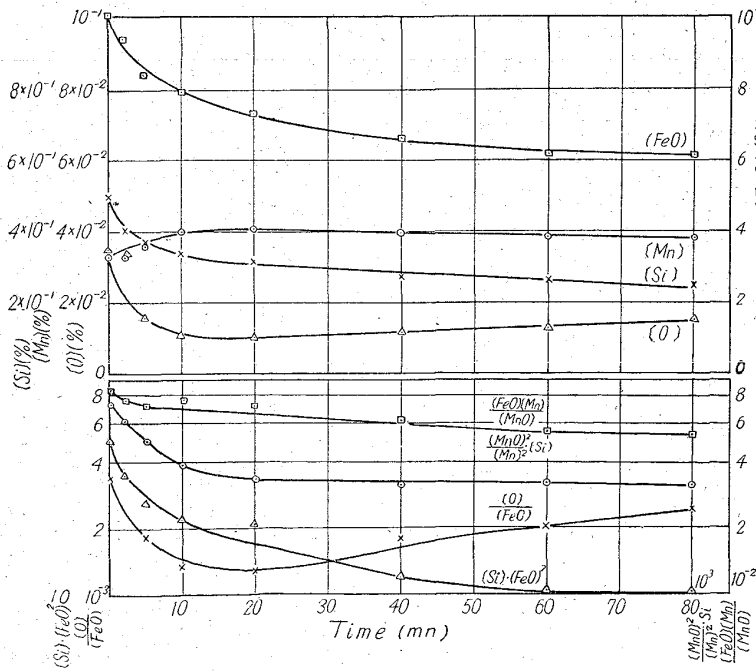
IV. 結 言

以上の界面反応の結果をさらに定量的に検討する必要



Initial metal composition : Si ≈ 0.05%
Initial slag composition : MnO ≈ 50%, (SiO₂) ≈ 50%

Fig. 3. Changes of components and parameters at 1600°C.



Initial metal composition : Si ≈ 0.4%, Mn ≈ 0.3%
Initial slag composition : MnO ≈ 39%, (SiO₂) ≈ 50%, (FeO) ≈ 11%

Fig. 4. Changes of components and parameters at 1600°C

があるが、次の点がほぼ推論される。

- i) 珪酸飽和 MnO-FeO スラッグによる脱酸反応は O の界面への拡散により律速される.
- ii) CaO の添加は Mn の増加速度を大にし、脱酸速度をやや低める.
- iii) 反応当初の Mn の増加反応は Mn²⁺ の界面への拡散による.
- iv) Si の増加は拡散によると断定できない.
- v) 界面素反応間には種々の coupling が見られる.

669.15'26'779-194-154 = 669.046
545.2 = 669.1787 = 541.124

(98) 溶融鉄-燐-クロム合金中の酸素の
活量におよぼす燐の影響

(溶鋼の脱燐に関する研究-II)

東北大学選鉱製錬研究所

工博 三本木貢治・○小泉 秀雄

Effect of Phosphorus on the Activity
of Oxygen in Liquid Iron-Phosphorus-
Chromium Alloys. 1442 ~ 1444

(Study on dephosphorization of molten steel
- I)

Kōji SANBONGI and Hideo KOIZUMI

I. 緒 言

製鋼過程における脱燐反応については、従来種々の研究が行なわれているが、最近LD法, Kal-Do 法, Rotor 法など各種の製鋼法が開発され、脱燐に関する問題が重要視されている。

著者らは前報¹⁾において、脱燐反応の基礎として、溶鉄中の酸素の活量におよぼす燐の影響について検討したが、本実験では第三元素としてクロムが存在する系について同様の測定を行なった。

多元系溶融合金におけるある一つの溶質成分の活量係数は一般に次の如く示される。

$$f_2 = f_2' \times f_2^{(3)} \times f_2^{(4)} \dots f_2^{(i)} \dots \dots (1)$$

f_2 は溶質 2 の Henry 基準の活量係数、 f_2' は Fe-2 系の 2 の活量係数、 $f_2^{(3)}$ 、 $f_2^{(4)}$ 、 $f_2^{(i)}$ はそれぞれ溶質 2 に対する溶質 3、4 の i 相互作用係数である。

この関係を Fe-P-Cr-O 系に適用すると、

$$f_0 = f_0' \times f_0^{(P)} \times f_0^{(Cr)} \dots \dots \dots (2)$$

となり、 f_0 は酸素の活量係数、 f_0' は Fe-O 系における酸素の活量係数、 $f_0^{(P)}$ 、 $f_0^{(Cr)}$ はそれぞれ酸素に対する燐およびクロムの相互作用係数である。

$f_0^{(P)}$ については、PEARSON & TURKDOGAN, LEVENETZ & SAMARIN および DUTILLOY & CHIPMAN らの測定があり、著者らも前報において発表した。 $f_0^{(Cr)}$ の値についても CHEN & CHIPMAN, TURKDOGAN および佐野、坂尾らの