

はもとより介在物量および溶解酸素量も計算で求められ、希望する酸素で出鋼するにはどれだけのAlを添加し、何分後に出鋼すればよいかもわかる。

V. 結 言

脱酸生成物の浮上分離は $[O]_i \exp(-k_1 t)$ で進み、再酸化は拡散膜理論で導びかれる式にしたがうものとして炉内脱酸を解析した結果、計算で求めた介在物量、酸素量、Sol Al量は実測とよく一致し、製鋼条件が与えられると計算により酸素の変化、あるいは希望酸素量で出鋼するために必要なAl添加量も計算で求められることがわかった。

文 献

- 1) 宮下: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 509~510
- 2) 川和, 大久保, 井樋田: 本大会発表予定
- 3) Basic Open Hearth Steelmaking, (1951), p. 614
- 4) Electric Furnace Steelmaking, 2 (1963), p. 317
- 5) L. S. DARKEN: The Physical Chemistry of Steelmaking, p. 101
- 6) Basic Open Hearth Steelmaking (1951) p. 672
- 7) E. T. TURKDOGAN. S. J. PEARSON: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), (1953) 3, p. 217
- 8) Electric Furnace Steelmaking, 2 (1963) p. 106
- 9) 19 委 6675 (反応 75)

先に著者らは、鉄-クロム溶液における珪素-酸素³⁾の平衡、および鉄-マンガン溶液における珪素-酸素¹⁾の平衡関係をいずれも珪酸飽和スラグ共存のもとで溶解し実験によつて明らかにした。これらの単純溶液を組合せることによつて、鉄-クロム-マンガン溶液における珪素-酸素の平衡関係を求め、WAGNER⁴⁾によつて導かれた熱力学的関係式を用い、諸計算を行ない実験値と計算値ととの比較を行なつた結果を報告する。

II. 実験装置および方法

実験装置および方法についてはすでに発表したりものと同じである。水銀間隙火花式高周波炉とガス洗浄装置からなつている。使用したルツボはシリカルツボである。シリカルツボをアルミナ保護ルツボの中へシリカ粉でスタンプしこの中へ Fe_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 , SiO_2 を総量で 20g, 電解鉄, 電解マンガン, 電解クロムおよび鉄-珪素合金 (72%) を全量で約 150g 秤量し、ともに挿入した。これをアルゴンガス雰囲気中で 1550°, 1600°, 1650°C に反応系を 1hr 保持し、スラグメタル反応を平衡に達せしめた。温度の測定には PtRh (5%) - PtRh (20%) 熱電対を用いた。

溶鉄を 3mm の石英管で吸上げ水中で急冷し、試料を採取した。スラグは炉内で自然放冷を行ない冷却後取り出し細く砕き分析試料とした。

III. 実験結果

種々のクロム濃度における溶鋼中珪素、酸素およびマンガンの濃度関係を 1550°, 1600°, 1650°C の各温度につき求め、Fig. 1B~E に示した。前報において、クロムを含有しない溶鋼中の珪素、酸素、マンガンの関係を報告した。また先に鉄-クロム系溶液における珪素-酸素の

669.046, 582.2, 669.782, 669.787

(113) 珪素-酸素の平衡

(溶鋼とシリカ飽和 $FeO-MnO-CrO_x-SiO_2$ 系スラグ間の平衡—I) No. 64275

名古屋大学工学部

○小島 康・理博 佐野幸吉

Equilibrium between Silicon and Oxygen.

(Equilibrium between molten iron and the slag $FeO-MnO-CrO_x-SiO_2$ saturated with silica—I)

Yasushi KOJIMA and Dr. Kokichi SANO.

I. 結 言

前報¹⁾の溶鉄中珪素-酸素の平衡についての研究にひきつづき、鉄-クロム溶液における珪素、酸素、マンガンの濃度関係を明らかにせんとした。珪酸飽和スラグと平衡にある鉄-クロム溶液において、これらの関係はすでに古く KÖRBER と OELSEN²⁾によつて報告されているが、理論的には彼らがデータを処理する場合に濃度関係を直接計算に使用した結果、今日の熱力学的諸計算において不明確な点が種々見受けられた。また実験的にも分析法や、溶解保持時間の不足など平衡論的には不十分である。

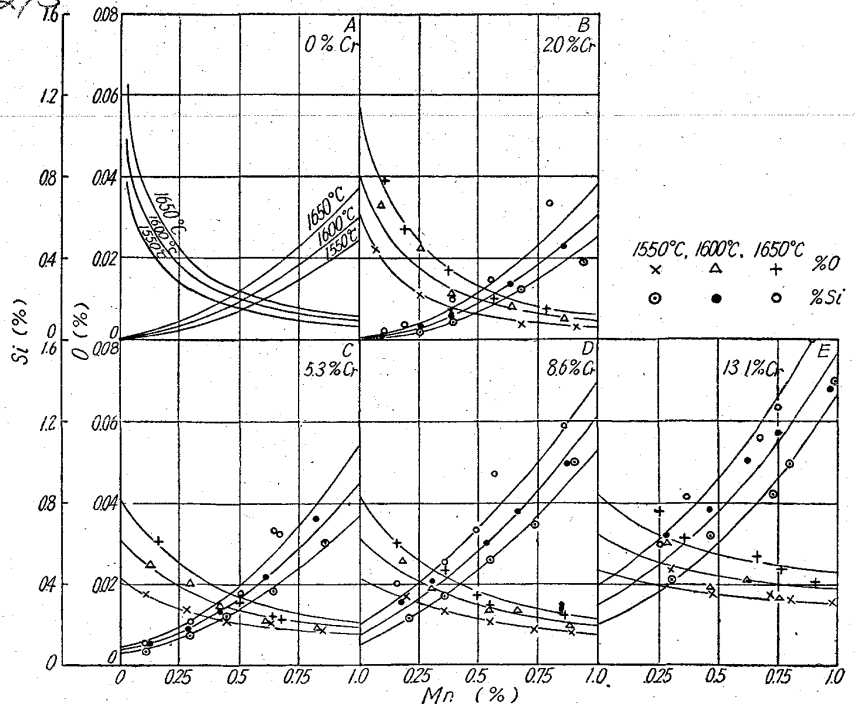


Fig. 1. The solubility of oxygen and silicon and the concentration of manganese in the liquid iron-chromium alloys, equilibrated with silicate slag, $FeO-MnO-CrO_x-SiO_2$, saturated with silica at 1550°, 1600° and 1650°C.

平衡関係を求め報告した。これらの関係も比較のため、Fig. 1 A に示した。

溶鋼中クロム濃度は、溶落直後の酸素、マンガンおよび珪素の濃度によつて変化するので目的濃度に正確に達せしめ得なかつたが各濃度とも試料採取して分析した結果 ±0.4% の偏差内で平均濃度に一致した。しかし 2% クロムにおける酸素濃度や 13% クロムにおける珪素濃度はクロムの少しの濃度変化でその溶解度が非常に大きく影響されるので実験誤差とともに計算する場合には考慮しなければならなかつた。

Fe-Cr-Silicate はこれら実験温度では粘性が大きく、特に溶鋼中クロム濃度が数パーセントに対応するスラッグは粘性が大きく攪拌が容易でなかつたがスラッグ中え酸化マンガンが増加するにつれて定性的には粘性が急激に減少する。クロムおよびマンガが溶鋼中に増加するにしたがいスラッグはシリカルツボ壁を激しく浸食するので長時間の溶解保持は極めて困難であつた。

スラッグの分析結果は実験温度いずれの場合にも次の濃度範囲になつた。

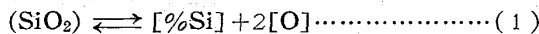
SiO₂; 50%, FeO; 5~20%; MnO; 5~40%, Cr (金属クロムとして) 2~20%.

IV. 考 察

i) 著者らはすでに Fe-Cr 系溶液²⁾ における珪素-酸素および Fe-Mn 系溶液³⁾ における珪素-酸素の平衡について報告を行なつた。その報告の中で種々の共存する元素についての相互作用係数を検討したりあるいは実験的に求めた。本研究は上記 2 種の溶液を組合せることによつて Fe-Cr-Mn 系溶液における珪素-酸素の平衡関係を明らかにした。

最初に見かけの平衡恒数 $K'_{Si} (= [\%Si][\%O]^2)$ を、1650°C につき計算した結果を Fig. 2 に示した。 K'_{Si} は溶鋼中クロムが増加するにしたがい大きくなる。また溶鋼中にマンガ量が増加するとクロム濃度が一定であればほとんど一定であり、クロム濃度零におけるマンガの影響と近似的に等しくなることが理解される。このような K'_{Si} におよぼすクロムおよびマンガの影響は、1550°, 1600°C のいずれの温度の場合も同様な傾向がみられた。

溶鋼中珪素-酸素の平衡は次式によつて示される。



$$K_{Si} = a_{Si} \cdot a_{\text{O}}^2 \dots \dots \dots (2)$$

珪素および酸素の活量は溶鋼中に共存する他の元素の

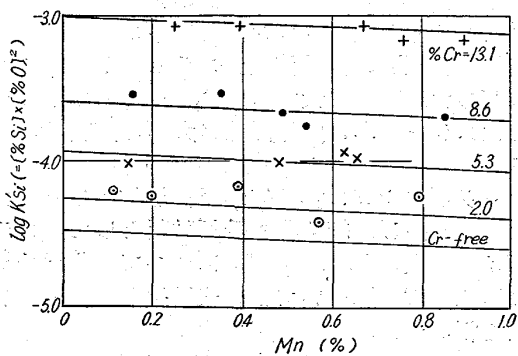


Fig. 2 The effects of the manganese on K'_{Si} ($= [\%Si] \cdot [\%O]^2$) at 1650°C.

相互作用および自身の濃度の影響を WAGNER⁴⁾によつて導かれたごとく次式によつて示される。

$$a_{Si} = f_{Si} \cdot f_{Si}^{(O)} \cdot f_{Si}^{(Mn)} \cdot f_{Si}^{(Cr)} \cdot [\%Si] \dots \dots (3)$$

$$a_{\text{O}} = f_{\text{O}} \cdot f_{\text{O}}^{(Si)} \cdot f_{\text{O}}^{(Mn)} \cdot f_{\text{O}}^{(Cr)} \cdot [\%O] \dots \dots (4)$$

ここで活量を計算するために (3), および (4) 式に用いた相互作用係数を下記に一括した。

$$\log f_{Si} = -0.108 [\%Si] \quad \text{CHIPMAN}^{5)} \text{ら} \dots (5)$$

$$\log f_{Si}^{(O)} = -0.24 [\%O] \quad \text{的場}^{6)} \text{ら} \dots \dots \dots (6)$$

$$\log f_{Si}^{(Mn)} = 0.287 [\%Mn] \quad \text{小島}^{7)} \text{ら} \dots \dots \dots (7)$$

$$\log f_{Si}^{(Cr)} = 0 \quad (\text{HILTY}^{8)}) \text{らの実測値から計算} \dots \dots \dots (8)$$

$$\log f_{\text{O}} = (-1750/T + 0.76) [\%O] \quad \text{坂尾}^{9)} \text{ら} \dots \dots \dots (9)$$

$$\log f_{\text{O}}^{(Si)} = -0.137 [\%Si] \quad \text{的場}^{6)} \text{ら} \dots \dots \dots (10)$$

$$\log f_{\text{O}}^{(Mn)} = 0 \quad \text{J. CHIPMAN}^{10)}, \text{郡司}^{11)} \text{ら} \dots (11)$$

$$\log f_{\text{O}}^{(Cr)} = -(369/T - 0.137) [\%Cr] + 0.0024 [\%Cr]^{1.75} \quad \text{小島}^{7)} \text{ら} \dots (12)$$

このようにして珪素および酸素の活量を計算し平衡恒数 K_{Si} を得た。1650°C の計算結果を Fig. 3 に示した。13%クロム濃度の場合のみ平衡恒数は高くなつたがそれ以下のクロム濃度の場合は多少の誤差がみられるが分析上の困難さや計算による誤差から考えて比較的よい計算結果が得られた。

鉄クロム系および鉄マンガン系溶液における珪素-酸素の平衡は先にも記したごとく明らかになり、また鉄-クロムマンガン系溶液における珪素-酸素の平衡関係も WAGNER 式を適用することにより、求めることができた。それ故任意の二成分を例えばクロムと珪素濃度が与えられたならば、マンガンおよび酸素の濃度が計算によつて求め得るかを検討してみることにする。

酸素濃度は K'_{Si} がマンガ濃度が大きくなければ近似的にはそのクロム濃度における K'_{Si} と等しいと仮定して計算すると 15% 以内の誤差となる。

マンガ濃度を決定するために次の反応を考えてみる。

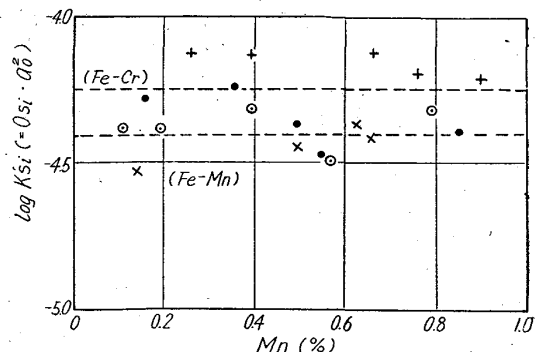
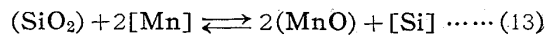


Fig. 3. Equilibrium constants K_{Si} in the liquid iron-chromium alloys at 1650°C. Broken lines were the equilibrium constants obtained from the liquid manganese free and chromium free alloys. Various marks represent same as Fig. 2.

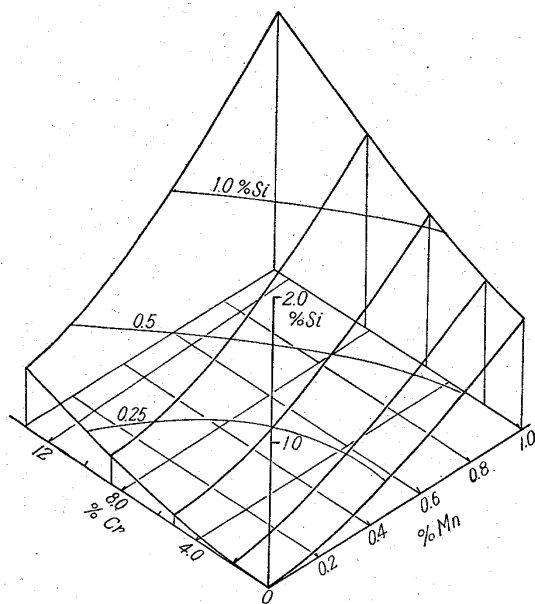


Fig. 4. The effects of manganese and chromium on the solubility of silicon in the liquid iron-chromium alloys at 1650°C.

$$K_{Si-Mn} = (a_{MnO})^2 \cdot a_{Si} / a_{Mn}^2 \dots \dots \dots (14)$$

ここで a_{MnO} が既知であればこの等式からマンガンと珪素の関係を求め得るがクロム量の増加にともなつてどのように a_{MnO} が変化するかは明らかでない。したがつて、珪素とマンガンの濃度関係を実験的に求めまとめたのが Fig. 4 である。この図で示す曲面は実験的に決定したのであつて熱力学的意味はない。この図から珪素、マンガンの関係が求まり、また酸素濃度も求め得る。

V. 結 言

鉄-クロム-マンガン溶液を SiO_2 飽和酸性スラッグと平衡に保ち溶鋼中の珪素-酸素の平衡関係を明らかにした。WAGNER の式を用いて珪素-酸素の平衡恒数を計算したところ従来の結果と、比較的よい一致をみた。また溶鋼中のクロム、マンガンの濃度関係を熱力学的等式を使用して明らかにせんとしたが、スラッグ中の各種成分の活量が不明であつたので、できなかったが、実験的にこの濃度関係を明らかにした。

文 献

- 1) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964) p. 499
- 2) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. Kais.-Wilh.-Inst., 17 (1935), p. 231
- 3) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964) p. 888
- 4) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys. (1952), p. 51
- 5) J. CHIPMAN. and R. WASCHWITZ: Trans. Met. Soc., Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 479
- 6) 的場, 郡司, 桑名: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1328
- 7) 小島, 佐野: 未発表
- 8) D. C. HILTY, H. P. RASSBACK and W. CRAFTS: J. Iron and Steel Inst. (U. K.), 180 (1955), p. 116
- 9) 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 23 (1959), p. 671
- 10) J. CHIPMAN: J. Iron & Steel. Inst. (U.K.),

180 (1955), p. 97
11) 郡司, 的場: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 758

669,046,582,2,546,722-3/544,124

(114) FeO の活量について

(溶鋼とシリカ飽和 FeO-MnO-CrO_x-SiO₂ スラッグ間の平衡—II)

名古屋大学工学部 No. 66276
○小島 康・理博 佐野 幸吉

On the Activity of Iron Oxide.

(Equilibrium between molten iron and the slag FeO-MnO-CrO_x-SiO₂ saturated with silica—II)

Yasushi KOJIMA and Dr. Kokichi SANO.

I. 緒 言

前報¹⁾においては、溶鋼中諸成分に着目しそれら成分間の平衡濃度関係を明らかにした。しかし製鋼反応を熱力学的処理する場合には溶鉄とスラッグの両相の間に密接な関連があり溶融状態のメタルスラッグ間反応を理論的に解析し考察を行なうことが重要である。

スラッグの研究も近年種々行なわれ、物理的性質(電気伝導度、粘性など)のみならず化学的性質の解明や熱力学的考察も2元系スラッグから多元系スラッグへと進みつつある。しかし、スラッグ成分は濃度変化が大きく複雑であるので熱力学的考察は容易でない。

著者²⁾らは先に、 SiO_2 , FeO, MnO からなる3元系スラッグを選び SiO_2 飽和酸性スラッグにおける FeO, MnO の活量がそれぞれの濃度においてどのような値を示すかを検討した。さらにこの系に酸化クロムを溶解させた場合にどのような変化が生ずるかを明らかにせんとした。

本報告では特に FeO に着目し珪酸飽和酸性スラッグにおける FeO の活量について従来の結果と比較して報告する。

II. 実験装置および方法

実験装置および方法については、すでに前報においてその詳細を報告してあるのでここでは省略することにした。特にスラッグの採取および分析法の概略を記す。

試料を溶解し、溶鋼とスラッグが反応平衡に達した後溶鉄を内径3mmの石英管で採取し水中で急冷した。溶鉄から試料採取直後高周波発振器の作動を停止した。残留溶鉄とスラッグはアルゴン雰囲気中、炉内で凝固させた。高周波発振器の作動停止後スラッグと溶鉄の凝固するのに要した時間は最大40secであり、このような短時間ではスラッグ中の成分関係に大きな変化はないと思われる。

スラッグをアルゴン雰囲気中で自然放冷し室温まで冷却した後、分離し、細く砕き分析試料とした。スラッグの分析は、 SiO_2 , Fe, Mn, Cr については化学分析および Fe, Mn, Cr については蛍光X線分析を併用して定量分析を行なつた。

III. 実験結果

実験は 1550°, 1600° および 1650°C について行なつ