

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、クロムの関係が求まり、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、珪素、酸素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<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> 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<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> saturated with silica—Ⅱ)

Yasushi KOJIMA and Dr. Kokichi SANO.

I. 緒 言

前報<sup>1)</sup>においては、溶鋼中諸成分に着目しそれら成分の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<sup>2)</sup>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

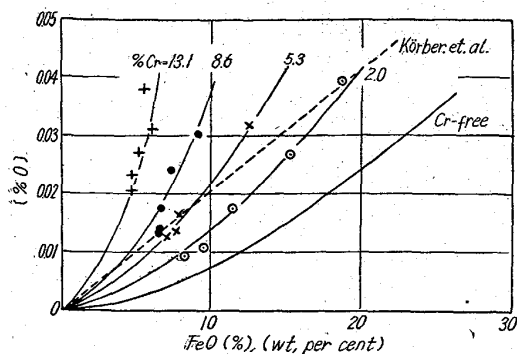


Fig. 1. The relation between the solubility of oxygen in the liquid iron-chromium alloys and the concentration of the iron oxide in the slag, FeO-MnO-CrO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>, at 1650°C.

た。スラグ中の各成分の間には種々興味が見受けられたが、ここでは、特に溶鋼中酸素濃度とスラグ中、FeO 濃度との関係に着目した。本研究においては、スラグ中の Fe はすべて FeO を形成していると仮定した。Fig. 1 に 1650°C における溶鉄中酸素濃度とスラグ中の FeO 濃度との関係を図示した。1550° および 1600°C いずれの場合も同様な傾向の関係が得られたが紙面の都合で割愛した。

図から明らかなごとく、溶鉄中クロム濃度が増加するにしたがい酸素濃度一定の場合には FeO 濃度が減少する。また、クロム濃度が一定の場合、酸素濃度が著しく変動するにもかかわらず、クロム濃度が高ければ高いほど FeO 濃度の変化は小さくなる。KÖRBER<sup>3)</sup>らは本研究と同様な酸性スラグにおいて求めた FeO-酸素濃度の関係は、本研究と異なりクロム濃度に全く関係せず Fig. 1 に併記したように一定の分配値を示している。

IV. 考 察

一般的にスラグ中の FeO の活量はスラグと平衡している溶鉄中の酸素濃度と関連して定義することができる。すなわち一定温度において Wüstite と平衡関係にある溶鉄中の酸素濃度 (溶鉄中の酸素飽和溶解度) を [%O]<sub>sat.</sub> と表わすと多種の酸化物からなるスラグ中の FeO の活量を次式によつて求めることができる。

$$a_{FeO} = [%O]_{obs} / [%O]_{sat.} \dots\dots\dots (1)$$

この式でスラグ中 FeO の活量の計算に用いた酸素濃度は溶鉄中酸素の活量を増大させるか、あるいは減少させるような元素が共存している場合には重量パーセントの代りに活量によつて計算しなければならない。

このような元素として炭素や珪素などは酸素の活量を下げることがよく知られている。酸素の活量におよぼす諸元素の影響が少ない場合には近似的にスラグと平衡にある酸素濃度を酸素の活量に代用しても活量を求めることができる。

本研究の場合には珪素、クロム、マンガンの共存元素がありこれらの元素が酸素の活量に著しく影響をおよぼすので酸素濃度を直接計算に用いることは大きな誤差を生ずる原因となる。また純鉄中の酸素濃度増加によつて酸素の活量がわずかに減少することを坂尾、佐野<sup>4)</sup>らは報告している。厳密には [%O]<sub>sat.</sub> は活量によつて表わ

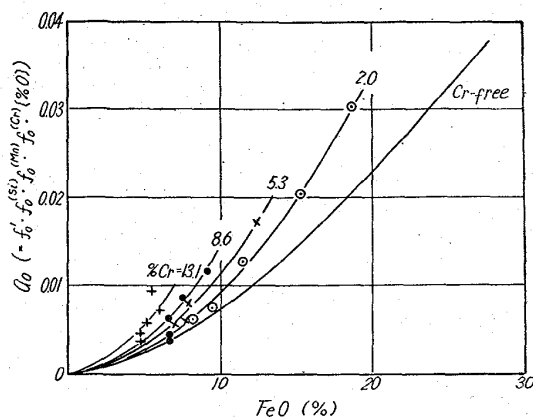


Fig. 2. Activity of the oxygen in the liquid iron-chromium alloys and the concentration of FeO in the slag saturated with silica at 1650°C.

さなければならない。

$$[a_O]_{sat.} = f'_O [%O] \dots\dots\dots (2)$$

Wüstite と平衡している溶鉄の酸素飽和溶解度と温度との関係は TAYLOR と CHIDMAN<sup>5)</sup> によつて増告され温度関数式として次式を報告している。

$$\log [%O]_{sat.} = -6320/T + 2.734 \dots\dots\dots (3)$$

このようにして任意の温度における FeO の活量はその多成分系スラグと平衡している溶鋼中酸素濃度の値から求めることができる。

前報においては酸素の活量を計算するために用いた種々の活量係数を示した。したがつてここでは計算方法については省略する。このようにして求めた酸素の活量とスラグ中の FeO 濃度との関係を Fig. 2 に示した。

溶鋼中クロム濃度が増加するにしたがい、スラグ中のクロム濃度は一定の分配比で増加する。したがつて酸化クロムが増加すればするほど FeO の最大濃度 (MnO 濃度零のときの FeO 濃度) は減少する。また溶鋼中クロム濃度が増加するにしたがい酸素の溶解度は増加するが活量は著しく小さくなる。

図からも明らかなように一定 FeO 濃度における酸素の活量は、溶鋼中クロムが増加するにしたがい大きくなり。また、一定酸素活量においては、溶鋼中クロムが減少するにしたがい FeO 濃度は増加する。

先にスラグ中 FeO の活量は Wüstite と平衡下にある溶鉄中の酸素の活量との問題としている溶鉄中の酸素の活量の比から計算し得ることを示した。このようにして求めた a<sub>FeO</sub> とモル分率で示した FeO 濃度 N<sub>FeO</sub> の関係を Fig. 3 に示した。その他の研究者<sup>6)7)</sup>によつて求められた結果も併記した。

FeO-MnO-SiO<sub>2</sub> 系スラグにおける FeO の活量については別報<sup>2)</sup> で詳細に検討したのでここでは省略することにした。

FeO-MnO-SiO<sub>2</sub> 系スラグにおける a<sub>FeO</sub> は負え偏倚しているがこの系に酸化クロムが溶解し増加するにしたがい、a<sub>FeO</sub> はわずかではあるが大きくなり Ideal に近づく傾向が見られる。(1550°, 1600°C にもこのような関係を得たが紙面の都合で省略した。)

667,046,582,532.61

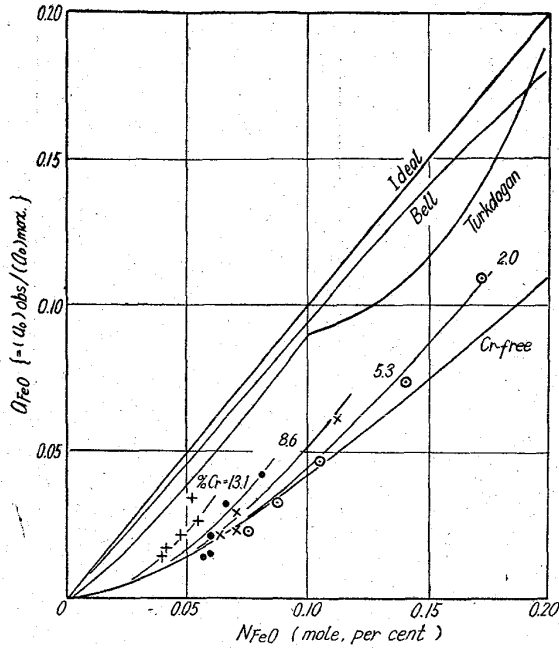


Fig. 3. Relation between the activity of iron oxide and mole fraction of iron oxide in the slag, FeO-MnO-CrO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>, saturated with silica at 1650°C.

### V. 結 言

FeO-MnO-CrO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> 系スラグにおける FeO の活量を求めた。FeO の活量は FeO-MnO-SiO<sub>2</sub> 系では従来の結果よりも負に偏倚した結果が得られた。さらにこの系に酸化クロムが増加するにしたがい  $a_{FeO}$  は Ideal に近づく傾向が見られた。

### 文 献

- 1) 小島, 佐野: 39 年度秋季本大会発表予定
- 2) 小島, 佐野: 未発表
- 3) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. Kais.-Wilh.-Inst., 17 (1935), p. 231
- 4) 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 23 (1959), p. 671
- 5) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Met. & Pet. Eng., 154 (1943), p. 228
- 6) E. T. TURKDOGAN, and J. PEARSON: J. Iron and Steel Inst. (U.K.), 173 (1953), p. 217
- 7) H. B. BELL: J. Iron and Steel Inst. (U.K.), 20 1p. 116

## (115) 溶融金属と CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグ間の界面張力の測定

(鉄鋼製錬における界面現象に関する基礎的研究—II)

大阪大学工学部 10.64.77

工博 足立 彰・工博○荻野和巳・末滝哲郎

Measurement of Interfacial Tension between Molten Metal and CaO-SiO<sub>2</sub> Slags. 77/0.28~184/

(Fundamental study on interfacial phenomena in iron-and steel-making processes— I)

Dr. Akira ADACHI, Dr. Kazumi OGINO and Tetsuro SUETAKI.

### I. 緒 言

鉄鋼製錬, 溶接, 溶融金属メッキなどにおいては融体の表面または界面に関する現象はきわめて多い。すなわち鉄鋼製錬においては, 溶融スラグの泡立ち, 脱酸生成物の凝集, ぬれ, 溶接, メッキなどではビードの形状, 溶融金属の拡がりなどである。また, 製錬反応は種々な界面反応を含み反応過程の解析には界面の構造に関する知識が必要である。しかるに, これら界面現象に関する研究はきわめて少ない。そこで著者らは界面現象の基礎的研究として溶融金属と溶融スラグ間の界面張力の測定を試み, すでに炭素飽和溶鉄と CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系スラグとの間の界面張力の測定を行ない, 溶融金属表面上における溶融スラグの形状より界面張力を求めうことを報告した<sup>1)</sup>。その結果, スラグの CaO/SiO<sub>2</sub> の増加と共に界面張力が増大することを示した。しかし, その測定に用いた装置は 1450°C 以上の温度における測定が困難であるので, 鉄鋼の製錬温度 (~1600°C) で測定できる新しい装置を作成し, それによつて鉄冶金スラグの基本系の一つである CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグと溶融金属間の界面張力を測定した。

### II. 測定方法および原理

異相融体間の界面張力の測定法には (1) 毛管上昇法, (2) 液滴重量法, (3) 静滴法があるが, これらの諸方法のうち溶鉄-溶融スラグ間のような高温における測定には静滴法が最適と考えられる。静滴法では静滴に溶融金属をえらぶ場合とスラグをえらぶ場合とがある。著者らは溶融金属表面上にある溶融スラグ静滴の形状より界面張力を求める方法を採用した。

溶融金属表面上に溶融スラグ滴をのせた場合, スラグ滴にはその表面張力, 界面張力が作用し, 溶融金属の表

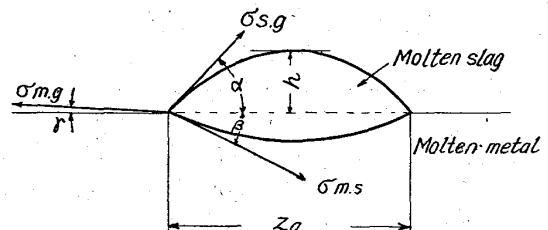


Fig. 1. Shape of molten slag on the molten metal and relation of tensions between metal and slag.