

5. 結 言

溶鉄炉の棚の1つの原因を検討し、次の結論を得た。

(1) 試験高炉にコークスのみを充填して操業し、羽口温度とガス流量と棚との関係を調べ、羽口前温度が1750°C以上になると棚を起しやすいことを認めた。

(2) ソ連の文献で高温部でSiO₂が蒸発し、棚の原因となると述べているが、当研究でも1800°C以上の高温でスラグよりの蒸発物質の発生を認めた。

(3) 蒸発物質成分はMgOが最も多く、次いでSiO₂、MnOであった。その他Al₂O₃、CaOは非常に少ない。

(4) 蒸発物質中の各成分はスラグ中の各成分含量と関係があつた。

(5) 温度の上昇とともに特にMgO、SiO₂の蒸発量の増加が著しい。

(6) 炉内をあらかじめアルゴンガスで置換し、発生ガス量の変化を調べた結果、かなり多量のガスが炉内より発生することを確認した。

(7) (6)の実験で発生ガス成分を分析した結果、

1850~1900°CでCOが約80%を占めることがわかつた。

(8) 1900°C以上の温度ではスラグを構成する諸酸化物の還元が確認され、Boiling actionを生じ、また炭化物の生成が確認された。

(9) スラグ成分の蒸発にはスラグを構成する諸酸化物の蒸発の他、それらの諸酸化物の還元により生成した低級酸化物あるいは金属の蒸発が考えられる。

文 献

- 1) 児玉, 重見, 緒方, 堀尾, 高橋: 鉄と鋼, 49 (1963) 1, p. 10~16
- 2) 児玉, 重見, 堀尾, 高橋: 鉄と鋼, 49 (1963) 7, p. 976~982
- 3) 児玉, 重見, 斧, 緒方, 彼島: 鉄と鋼, 49 (1963) 6, p. 883~888
- 4) M. A. SHAPOVALOV: Stal, 1959(5) p. 393~396
- 5) 中山製鋼: 学振54委, 第32回 (1954-4)-293
- 6) 沢村: 理論鉄冶金学, p. 179
- 7) Colin J. SMYTHELLS: Metals Reference Book, I (1955), p. 592
- 8) 化学便覧

多元素共存溶鉄中の酸素の活量について*

(溶鋼中の酸素の活量について—II)

的 場 幸 雄**・桑 名 武***

Activity of Oxygen in Liquid Iron Alloys Containing
Several Kinds of Elements Simultaneously.

(Activity of oxygen in liquid steel—II)

Sachio MATOBA and Takeshi KUWANA

Synopsis:

The equilibrium of oxygen in liquid iron alloys containing nickel, cobalt, tungsten and molybdenum simultaneously with H₂-H₂O mixtures has been studied at 1600°C.

Effects of alloying elements on the activity coefficient of oxygen in liquid iron alloys have been measured, and the obtained values of parameters compared with the calculated ones based on the equations introduced by C. Wagner.

As the concentrations of alloying elements increase in liquid iron, the equation comes to be unfit for our results.

The empirical formula was given for the Fe-Ni-Co-W-Mo-O system as follows:

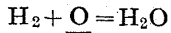
$$\log f_{O(\text{corr})}^{(\text{Ni, Co, W, Mo})} = \log f_{O}^{(\text{Ni})} + \log f_{O}^{(\text{Co})} + \log f_{O}^{(\text{W})} + \log f_{O}^{(\text{Mo})} \\ + 0.000116[\% \text{Ni}] \cdot [\% \text{Co}] - 0.000163[\% \text{Ni}] \cdot [\% \text{W}] \\ - 0.000082[\% \text{Ni}] \cdot [\% \text{Mo}] - 0.000055[\% \text{Co}] \cdot [\% \text{W}] \\ - 0.000003[\% \text{Co}] \cdot [\% \text{Mo}] - 0.000266[\% \text{W}] \cdot [\% \text{Mo}] \quad (\text{Received 15 June 1964})$$

* 昭和36年10月本会講演大会にて発表 昭和39年6月15日受付

** 富士製鉄株式会社中央研究所 工博 *** 東北大学工学部 工博

1. 緒 言

溶鉄中の酸素と H_2-H_2O 混合ガス間の反応は次式で表わされる。



$$K_1 = P_{H_2O} / P_{H_2} \cdot a_O$$

著者らは前報¹⁾にこの Fe-O 系を測定し、さらに溶鉄中の酸素の活量係数におよぼす Ni, Co, W, Mo, Cr および Sn の影響について測定し報告した。

一般に溶鋼中には合金元素を単独に加える場合はきわめて少なく、特殊鋼のごとき多元素が多量共存するケースが多い。したがってこのような条件下の平衡関係を明らかにすることは非常に重要である。

従来溶鉄中の炭素²⁾、硫黄³⁾、および窒素⁴⁾などについては多元素共存の場合の測定がなされており、WAGNER の近似式⁵⁾に対する検討や SHERMAN, CHIPMAN⁶⁾ らの図式計算法などの工夫がなされている。しかし溶鉄中の酸素に関しては測定が困難なためか研究は少ないが、最近にいたり、坂尾、佐野⁷⁾により三元合金系の酸素の活量についての測定が行なわれている。

本研究は前報¹⁾に引き続き、Ni, Co, W および Mo を合金元素とした多元素共存溶鉄中の酸素と H_2-H_2O 混合ガス間の平衡関係を測定し、溶鉄中の酸素の活量係数におよぼす多元素共存の影響を求め、WAGNER の一次近似式に対する有効性を検討した。

2. 実験装置

実験装置および溶解試料は前報¹⁾と同様なものを使用した。坩堝は自製のマグネシア坩堝を用い、光高温計の補正は前回同様である。

3. 実験操作

電解鉄および合金元素を秤量して 100 g とし、マグネシア坩堝に入れて、反応管中に装備する。次に H_2-H_2O 混合ガスおよびアルゴンを十分通して、内部の空気を置換し、高周波電気炉により加熱溶解を行なった。

試料が溶解後反応管内のガス導入管を下げて、溶鉄中に 1~2 mm 程度挿入し、混合ガスを溶鉄中に吹き込み混合ガスの熱分離効果を極力抑えた。

試料溶解後 1600°C に上げ、所定のガス比に 2 hr 保持した。その後内部をアルゴンで置換した内径 3~4 mm の石英管を溶鉄中に挿入し、試料採取窓附近にアルゴンを吹きつけながら溶鉄を約 10 g 吸上げ採取した。その後さらに同一条件に 1 hr 保持し、再び試料を吸上げ採取して同一合金組成のもとで試料を 2 コ採取した。

これらの吸上げ試料は表面をきれいに磨き、酸素分析および化学分析試料に供した。分析法は前回とほぼ同様である。

4. 実験結果

本実験は Ni, Co, W および Mo を合金元素として次の割合で加え、1600°C においてガス比 (P_{H_2O}/P_{H_2}) は 0.245 附近で測定した。

まず Fe- M_1 - M_2 -O 系 (ただし M_1, M_2 はそれぞれ異なる合金元素) において、おのおのの合金元素は濃度比 [% M_2]/[% M_1] が 0.33, 1, 3, 全合金元素濃度 (% M_1 +% M_2) の和は 10, 20, 30 および 40% になる組成を目標にした。したがって以上の系では 12 組成の測定を行なった。

次に Fe- M_1 - M_2 - M_3 -O 系においては [% M_1] : [% M_2] : [% M_3] = 1 : 1 : 1 を目標にし、全合金元素濃度の和は 15, 30 および 45% になるように加えた。

Fe-Ni-Co-W-Mo-O 系では [%Ni] : [%Co] : [%W] : [%Mo] = 1 : 1 : 1 : 1 を目標にし、全合金元素濃度の和は 20 および 40% とした。

以上の測定で W が共存する系では、配合の W を粉末で使用したため加熱溶解時に多少飛散し、W が目標の濃度よりやや低い値となった。

また本測定で同一組成の溶解試料から二度吸上げ採取を行なったが、両者の合金元素の濃度にはほとんど差はみられなかった。ただし酸素量は多少異なる場合もあった。

実験結果は Fig. 1~Fig. 7 が四元系, Fig. 8~Fig. 11 が五元系, Fig. 12 は六元系について示した。

5. 考 察

5.1 各合金系の相互作用係数

著者らは先に Fe-O 系¹⁾において溶鉄中の酸素と H_2-H_2O 混合ガス間の平衡関係を 1550~1663°C の温度範囲で測定し、平衡恒数、標準自由エネルギーおよび相互作用助係数を次のごとく得た。

$$H_2 + \underline{O} = H_2O \dots \dots \dots (1)$$

$$\log K_1 [= P_{H_2O} / P_{H_2} \cdot a_O] = 7,480/T - 3.421 \dots \dots \dots (1 \cdot a)$$

$$\Delta F_1^0 = -34,220 + 15.65T \dots \dots \dots (1 \cdot b)$$

$$e'_O [= \partial \log f'_O / \partial [\%O]] = -10,130/T + 4.94 \dots \dots \dots (1 \cdot c)$$

いま、溶鉄中に合金元素 (M_1, M_2, \dots) が同時に共存する場合、溶鉄中の酸素の活量係数におよぼすこれら多

元素 (M_1, M_2, \dots) 共存の影響 $f_{O(\text{Obs.})}^{(M_1, M_2, \dots)}$ (実測値) は次のごとくして求められる。

$$\begin{aligned} H_2 + O &= H_2O \quad (M_1, M_2, \dots \text{共存}) \\ K_1 &= P_{H_2O} / P_{H_2} \cdot a_o \\ &= P_{H_2O} / P_{H_2} \cdot [\%O] \cdot f_o' \cdot f_{O(\text{Obs.})}^{(M_1, M_2, \dots)} \dots \dots (2) \end{aligned}$$

(2)式で $P_{H_2O} / P_{H_2} \cdot [\%O]$ は多元素 (M_1, M_2, \dots) が同時に共存する場合の見かけの平衡恒数 K_1' であり、実測により求められる。したがって多元素共存下において、酸素の活量係数 f_o は次式のごとくなる。

$$\begin{aligned} \log f_o &= \log f_o' + \log f_{O(\text{Obs.})}^{(M_1, M_2, \dots)} \\ &= \log K_1' - \log K_1 \dots \dots \dots (3) \end{aligned}$$

したがって多元素 (M_1, M_2, \dots) 共存の影響 $f_{O(\text{Obs.})}^{(M_1, M_2, \dots)}$ は次の(4)式から求められる。

$$\log f_{O(\text{Obs.})}^{(M_1, M_2, \dots)} = \log K_1' - \log K_1 - \log f_o' \dots \dots \dots (4)$$

一方このように多元素が同時に共存する系では、溶鉄中の酸素の活量係数におよぼす多元素共存の影響 $\log f_{O(\text{Calc.})}^{(M_1, M_2, \dots)}$ は、個々の元素が独立に酸素に影響する場合の和とすれば、WAGNER⁵⁾の一次近似式より次式のように計算値として求められる。

$$\log f_{O(\text{Calc.})}^{(M_1, M_2, \dots)} = \log f_o^{(M_1)} + \log f_o^{(M_2)} + \dots \dots \dots (5)$$

ただし $\log f_o^{(M_1)}$ などは Fe-M₁-O 系で得られた値であり、著者¹⁾らは先に次式のごとく得ている。

$$\log f_o^{(Ni)} = +0.0053[\%Ni] \quad Ni < 40\% \dots \dots (6)$$

$$\log f_o^{(Co)} = +0.0080[\%Co] \quad Co < 40\% \dots \dots (7)$$

$$\log f_o^{(W)} = +0.0117[\%W] \quad W < 20\% \dots \dots (8)$$

$$\log f_o^{(Mo)} = +0.0050[\%Mo] \quad Mo < 10\% \dots \dots (9)$$

なお以上のうち、WおよびMoの濃度範囲外の場合は前報¹⁾の Fig. 8 および Fig. 9 より求められる。

本実験結果を用いて(5)式からの計算値と実際にいろいろ元素を添加した系の実測値との比較を行なった。

それによると Fe-M₁-M₂-O 系の合金系で、多くの場合、全合金元素濃度が小なる場合は $\log f_o^{(M_1, M_2)}$ の実測値と計算値とはほぼ一致するが、全合金元素の濃度が大きなるほど、かつ合金元素の濃度比 $[\%M_2] / [\%M_1]$ が1附近で差が大になることが認められた。このことは溶鉄中で合金元素同志間の相互の作用があるため生じたものと考えられる。

またこのような場合には SHERMAN & CHIPMAN³⁾らによつて提案されたいわゆる図式計算がよく用いられるが、著者らの測定結果では必ずしも有効ではない。

したがって今 WAGNER の一次近似式の計算値に対し

補正項として $k \cdot [\%M_1] \cdot [\%M_2]$ (後述) なる二次の因子を考え、おのおの実測値と計算値との差を統計的に処理して、 k なる定数を求め、補正を施してこの系の酸素に対する $(M_1 + M_2)$ の相互作用係数 $f_{O(\text{Corr.})}^{(M_1, M_2)}$ を次式のごとく示すと実測値に比較的近い値が得られることが知られた。

$$\begin{aligned} \log f_{O(\text{Corr.})}^{(M_1, M_2)} &= \log f_o^{(M_1)} + \log f_o^{(M_2)} + \\ & k \cdot [\%M_1] \cdot [\%M_2] \dots \dots \dots (10) \end{aligned}$$

次に 1600°C における四元系の相互作用係数を示し、さらにこれらの結果を用いて五元系、六元系の相互作用係数を示す。

5.1.1 Fe-Ni-Co-O 系

Fig. 1 は本系において合金濃度比 $[\%Co] / [\%Ni]$ が 0.34, 0.99 および 3.03 の合金元素濃度と溶鉄中の酸素に対する (Ni+Co) の相互作用係数の対数 $\log f_o^{(Ni, Co)}$ を示したものである。

図中点線が WAGNER の一次近似式による計算値であり、各点が実測値である。これによれば各合金濃度比とも、合金元素濃度が 20% 附近までは $\log f_o^{(Ni, Co)}$ の計算値と実測値とはほぼ一致するが、それ以上の濃度では実測値は計算値よりも正に偏倚している。しかも偏倚の度合は合金元素濃度比が1附近でやや大きいことが認め

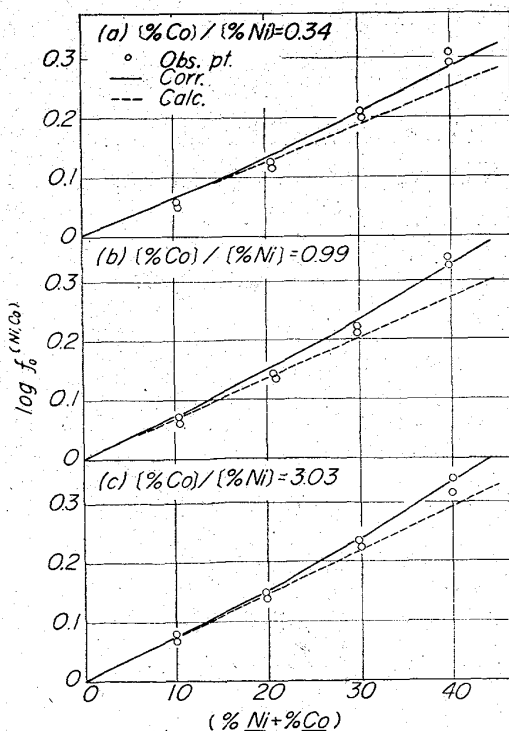


Fig. 1. Effects of nickel and cobalt on the activity coefficient of oxygen at 1600°C.

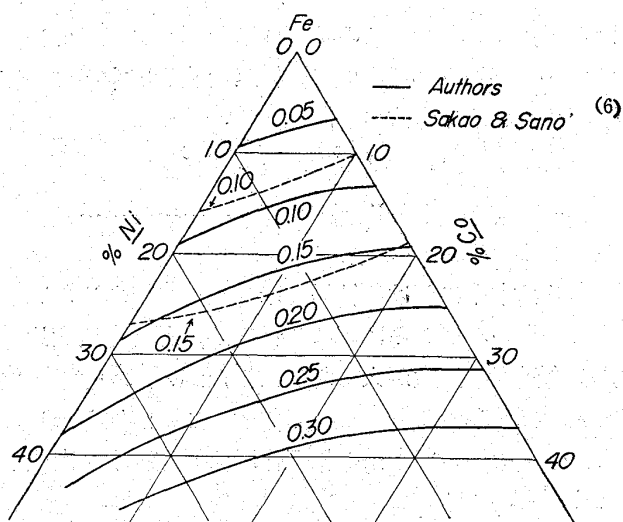


Fig. 2. $\log f_{O(\text{corr.})}^{(\text{Ni}, \text{Co})}$ on the Fe-Ni-Co alloy at 1600°C.

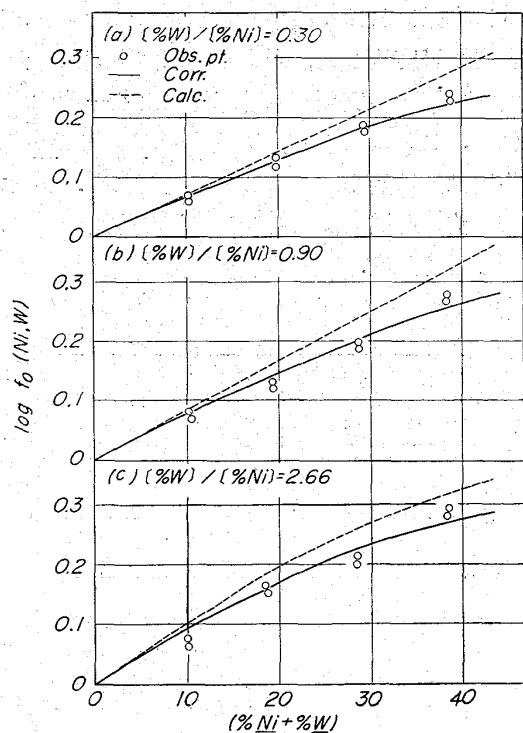


Fig. 3. Effects of nickel and tungsten on the activity coefficient of oxygen at 1600°C.

られる。

したがって(10)式に示したように補正項として $k \cdot [\% \text{Ni}] \cdot [\% \text{Co}]$ なる二次の因子を考え、 k なる値を求めて本系の相互作用係数の対数 $\log f_{O(\text{corr.})}^{(\text{Ni}, \text{Co})}$ を示すと次式のごとくなる。

$$\log f_{O(\text{corr.})}^{(\text{Ni}, \text{Co})} = \log f_0^{(\text{Ni})} + \log f_0^{(\text{Co})} + 0.000116[\% \text{Ni}] \cdot [\% \text{Co}] \dots \dots \dots (11)$$

Fig. 1 において実線が(11)式より得られた値であり、

各合金濃度比とも実測値に比較的近い値となる。

Fig. 2は(11)式より得られた Fe-Ni-Co 合金中の相互作用係数の対数 $\log f_{O(\text{corr.})}^{(\text{Ni}, \text{Co})}$ を示したものである。

図中点線は坂尾, 佐野⁶⁾によつて求められた値であり本実験結果とほぼ一致する。曲線のをん曲の傾向が反対であるが、これは著者らの平衡恒数 K' の測定値が坂尾, 佐野のものよりも Fe-Ni 系¹⁸⁾ および Fe-Co¹⁹⁾ 系においてやや低く、Fe-Ni-Co 系⁶⁾においてやや高いことによるものである。

5.1.2 Fe-Ni-W-O 系

Fig. 3は本系において合金濃度比 $[\% \text{W}]/[\% \text{Ni}]$ が 0.30, 0.90 および 2.66 の場合について示したものである。

図によると合金元素の濃度が大になるにしたがい $\log f_0^{(\text{Ni}, \text{W})}$ の実測値は計算値よりも負に偏倚することが知られる。

本系においても前と同様の手法により二次の補正項を求めて本系の相互作用係数 $f_{O(\text{corr.})}^{(\text{Ni}, \text{W})}$ を示すと次のようになる。

$$\log f_{O(\text{corr.})}^{(\text{Ni}, \text{W})} = \log f_0^{(\text{Ni})} + \log f_0^{(\text{W})} - 0.000163[\% \text{Ni}] \cdot [\% \text{W}] \dots \dots \dots (12)$$

Fig. 3 で実線は(12)式より得られた値である。

5.1.3 Fe-Ni-Mo-O 系

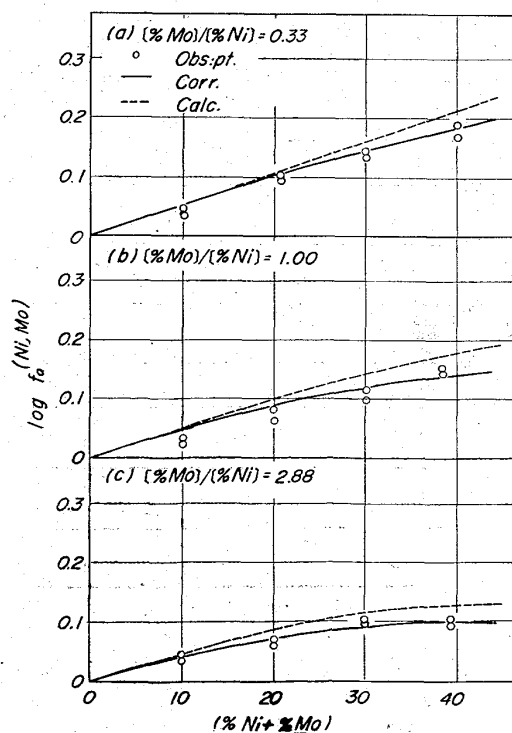


Fig. 4. Effects of nickel and molybdenum on the activity coefficient of oxygen at 1600°C.

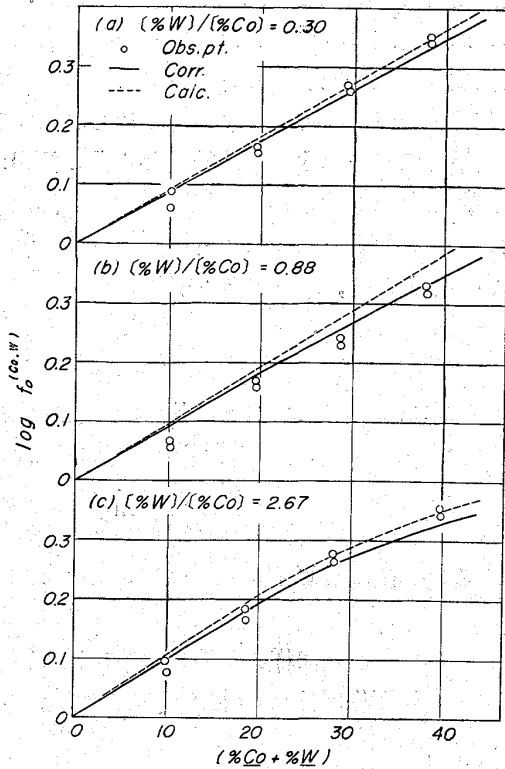


Fig. 5. Effects of cobalt and tungsten on the activity coefficient of oxygen at 1600°C.

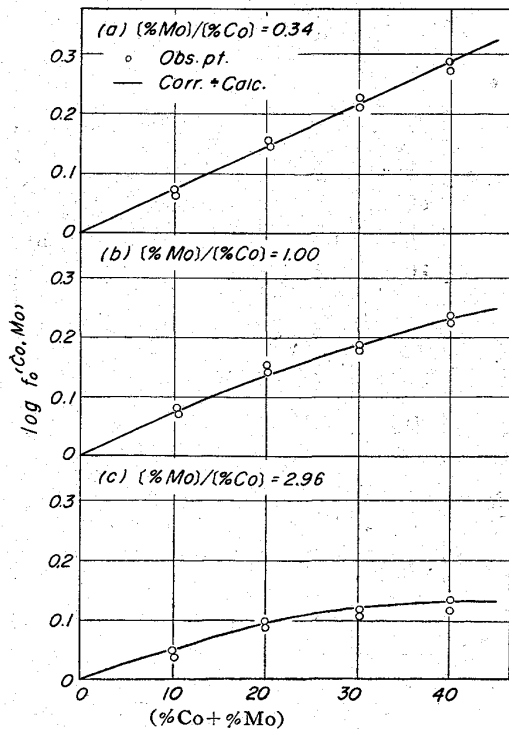


Fig. 6. Effects of cobalt and molybdenum on the activity coefficient of oxygen at 1600°C.

Fig. 4 は本系における結果を示したものである。図によると各合金濃度比とも、合金元素の濃度が大になるに

したが、 $\log f_O^{(Ni,Mo)}$ の実測値は計算値よりも負に偏倚することが知られる。いま、補正を施して本系の相互作用係数を示すと次式のごとくなる。

$$\log f_{O(\text{corr.})}^{(Ni,Mo)} = \log f_O^{(Ni)} + \log f_O^{(Mo)} - 0.000082[\%Ni] \cdot [\%Mo] \dots\dots\dots (13)$$

5.1.4 Fe-Co-W-O 系

Fig. 5 は本系における結果を示したものである。図によると多少のバラツキは認められるが、各合金濃度比とも、合金元素の濃度が大になるにしたがい、 $\log f_O^{(Co,W)}$ の実測値は計算値よりも負に偏倚することが知られる。いま、補正を施して本系の相互作用係数を示すと次式のごとくなる。

$$\log f_{O(\text{corr.})}^{(Co,W)} = \log f_O^{(Co)} + \log f_O^{(W)} - 0.000055[\%Co] \cdot [\%W] \dots\dots\dots (14)$$

5.1.5 Fe-Co-Mo-O 系

Fig. 6 は本系における結果を示したものである。図によると各合金濃度比とも、合金元素が高濃度にいたるまで、 $\log f_O^{(Co,Mo)}$ の実測値は計算値によく一致することが知られる。このことより、溶鉄中で Co と Mo との相互作用は比較的少ないものと考えられる。いま本系においても前と同様に補正を施して相互作用係数を示すと次式のごとくなる。

$$\log f_{O(\text{corr.})}^{(Co,Mo)} = \log f_O^{(Co)} + \log f_O^{(Mo)}$$

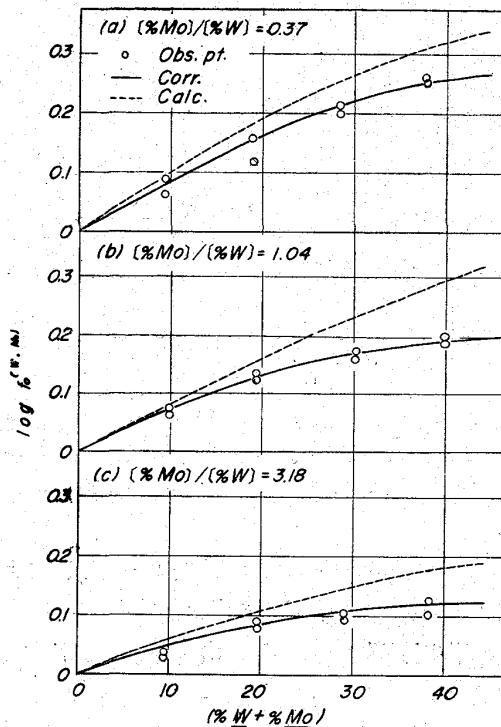


Fig. 7. Effects of tungsten and molybdenum on the activity coefficient of oxygen at 1600°C.

$$-0.000003[\%Co] \cdot [\%Mo] \dots\dots\dots(15)$$

Fig. 6 で実線は(15)式より得られた値であり、計算値による線とほぼ一致している。

5.1.6 Fe-W-Mo-O 系

Fig. 7 は本系における結果を示したものである。図によると各合金濃度比とも、合金元素が高濃度になるにしたがい、 $\log f_O^{(W,Mo)}$ の実測値は計算値よりもかなり大きく負に偏倚することが知られる。このことより溶鉄中で W と Mo との相互の作用はかなり大きいものと推定される。

いま、補正を施して本系の相互作用係数を示すと次のごとくなる。

$$\log f_{O(corr.)}^{(W,Mo)} = \log f_O^{(W)} + \log f_O^{(Mo)} - 0.000266[\%W] \cdot [\%Mo] \dots\dots\dots(16)$$

5.1.7 Fe-Ni-Co-W-O 系

本系においては Ni, Co および W の三元素が共存する場合であり、各元素とも 5%, 10% および 15% 添加して測定した。

Fig. 8 はその結果を示したものである。図によると、 $\log f_O^{(Ni,Co,W)}$ の実測値は計算値より負に偏倚する。本系は前述のごとく、Ni, Co および W が共存するためこれらの元素の相互の影響が複合するものと考えられる。したがって、前回のいろいろな元素の組合せた系で求められた二次の補正項を加算して本系の相互作用係数 $f_{O(corr.)}^{(Ni,Co,W)}$ を示すと次のごとくなる。

$$\log f_{O(corr.)}^{(Ni,Co,W)} = \log f_O^{(Ni)} + \log f_O^{(Co)} + \log f_O^{(W)} + 0.000116[\%Ni] \cdot [\%Co] - 0.000163[\%Ni] \cdot [\%W] - 0.000055[\%Co] \cdot [\%W] \dots\dots\dots(17)$$

Fig. 8 で実線は(17)式より得られた値であり、実測値

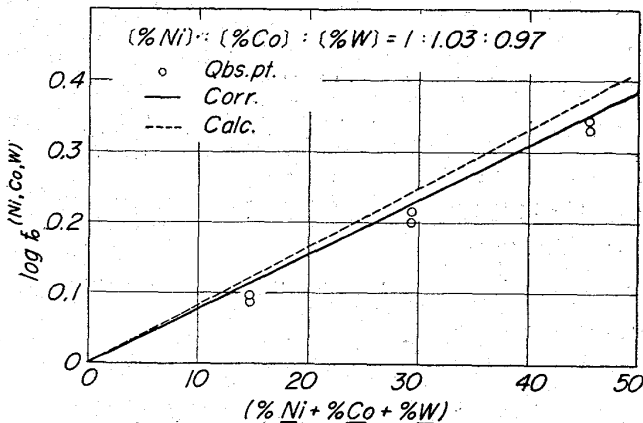


Fig. 8. Effects of nickel, cobalt and tungsten on the activity coefficient of oxygen at 1600°C.

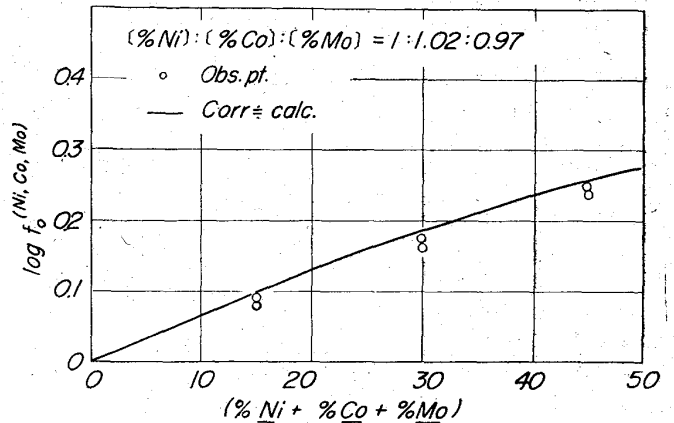


Fig. 9. Effects of nickel, cobalt and molybdenum on the activity coefficient of oxygen at 1600°C.

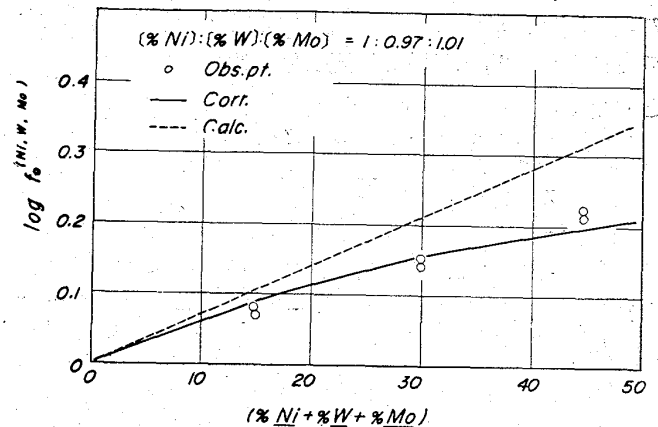


Fig. 10. Effects of nickel, tungsten and molybdenum on the activity coefficient of oxygen at 1600°C.

に近いことが知られる。

5.1.8 Fe-Ni-Co-Mo-O 系

Fig. 9 は本系の結果を示したものである。図によると $\log f_{O(corr.)}^{(Ni,Co,Mo)}$ の実測値は計算値よりもわずかに負に偏倚する。

本系においても前と同様の手法により補正して相互作用係数を示すと次式のごとくなる。

$$\log f_{O(corr.)}^{(Ni,Co,Mo)} = \log f_O^{(Ni)} + \log f_O^{(Co)} + \log f_O^{(Mo)} + 0.000116[\%Ni] \cdot [\%Co] - 0.000082[\%Ni] \cdot [\%Mo] - 0.000003[\%Co] \cdot [\%Mo] \dots\dots\dots(18)$$

Fig. 9 で実線が(18)式より得られた値であり、計算値にほぼ重っている。

5.1.9 Fe-Ni-W-Mo-O 系

Fig. 10 は本系の結果を示したものである。図によると合金元素の濃度が大になるにしたがい、 $\log f_O^{(Ni,W,Mo)}$

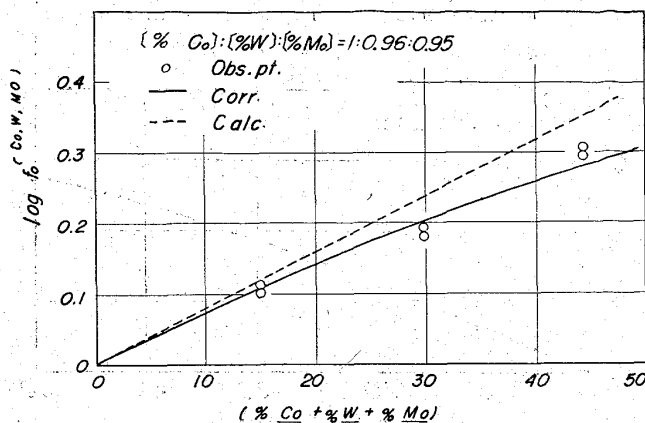


Fig. 11. Effects of cobalt, tungsten and molybdenum on the activity coefficient of oxygen at 1600°C.

の実測値は計算値よりもかなり大きく負に偏倚する。本系においても前と同様に相互作用係数を示すと次式のごとくなる。

$$\begin{aligned} \log f_{O(\text{corr.})}^{(\text{Ni,W,Mo})} &= \log f_O^{(\text{Ni})} + \log f_O^{(\text{W})} + \log f_O^{(\text{Mo})} \\ &- 0.000163[\% \text{Ni}] \cdot [\% \text{W}] \\ &- 0.000082[\% \text{Ni}] \cdot [\% \text{Mo}] \\ &- 0.000266[\% \text{W}] \cdot [\% \text{Mo}] \dots \dots \dots (19) \end{aligned}$$

Fig. 10 で実線が(19)式より得られた値であり、実測値に近い値となる。

5.1.10 Fe-Co-W-Mo-O 系

Fig.11は本系の結果を示したものである。図によると合金元素の濃度が大になるにしたがい、 $\log f_O^{(\text{Co,W,Mo})}$ の実測値は計算値よりも大きく負に偏倚することが知られる。

本系における相互作用係数を前と同様に示すと次式のごとくなる。

$$\begin{aligned} \log f_{O(\text{corr.})}^{(\text{Co,W,Mo})} &= \log f_O^{(\text{Co})} + \log f_O^{(\text{W})} + \log f_O^{(\text{Mo})} \\ &- 0.000055[\% \text{Co}] \cdot [\% \text{W}] \\ &- 0.000003[\% \text{Co}] \cdot [\% \text{Mo}] \\ &- 0.000266[\% \text{W}] \cdot [\% \text{Mo}] \dots \dots \dots (20) \end{aligned}$$

Fig. 11 で実線が(20)式より得られた値である。

5.1.11 Fe-Ni-Co-W-Mo-O 系

この系では各元素とも 5% および 10% 添加したものであり、その結果を Fig. 12(a)に示す。図によると合金元素が高濃度にいたるにしたがい、 $\log f_O^{(\text{Ni,Co,W,Mo})}$ の実測値は計算値よりも負に偏倚することが知られる。この系では Ni, Co, W および Mo がたがいに影響し合うものと考えられるので本系においても前と同様に補正項を加算して相互作用係数を示すと次式のごとくなる。

$$\log f_{O(\text{corr.})}^{(\text{Ni,Co,W,Mo})} = \log f_O^{(\text{Ni})} + \log f_O^{(\text{Co})}$$

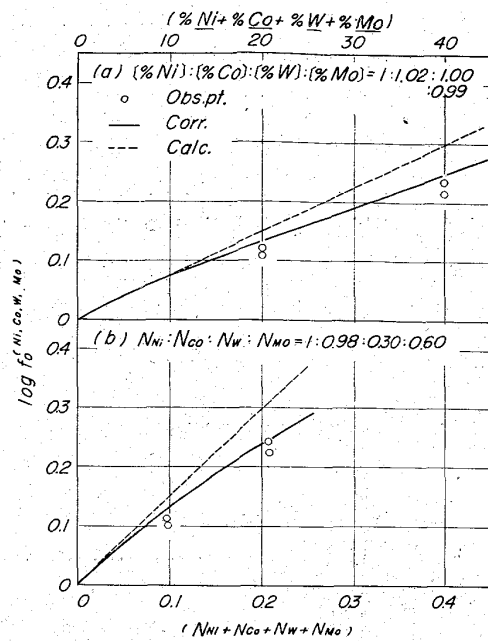


Fig. 12. Effects of nickel, cobalt, tungsten and molybdenum on the activity coefficient of oxygen at 1600°C.

$$\begin{aligned} &+ \log f_O^{(\text{W})} + \log f_O^{(\text{Mo})} \\ &+ 0.000116[\% \text{Ni}] \cdot [\% \text{Co}] - 0.000163[\% \text{Ni}] \cdot [\% \text{W}] \\ &- 0.000082[\% \text{Ni}] \cdot [\% \text{Mo}] - 0.000055[\% \text{Co}] \cdot [\% \text{W}] \\ &- 0.000003[\% \text{Co}] \cdot [\% \text{Mo}] - 0.000266[\% \text{W}] \cdot [\% \text{Mo}] \\ &\dots \dots \dots (21) \end{aligned}$$

Fig. 12(a) で実線は(21)式より得られた値であり、実測値に非常に近いことが知られる。

したがって多元系の場合でも Fe-M₁-M₂-O 系で求められた補正項を次々と加算して行けばその系の相互作用係数を得られることが知られた。

5.1.12 濃度分子率表示の場合

これまでは便宜的に濃度は重量百分率を用いてきたがいま、合金元素濃度を分子率で表示した場合について求めると前者の場合と全く同様の傾向が認められる。

すなわち、Fe-M₁-M₂-O 系において、合金元素の濃度 (N_{M1}+N_{M2}) が大なるほど、かつ合金濃度比 (N_{M2}/N_{M1}) が 1 附近で $\log f_O^{(\text{M1,M2})}$ の実測値は計算値よりも大きく偏倚することが知られる。

また多元素が同時に共存する場合でも前と同様な補正法が適用できることが認められた。

したがって Fe-Ni-Co-W-Mo-O 系で濃度を分子率で示した場合の相互作用係数を示すと次のごとくなる。

$$\begin{aligned} \log f_{O(\text{corr.})}^{(\text{Ni,Co,W,Mo})} &= \log f_O^{(\text{Ni})} + \log f_O^{(\text{Co})} \\ &+ \log f_O^{(\text{W})} + \log f_O^{(\text{Mo})} \end{aligned}$$

$$+1.28N_{Ni} \cdot N_{Co} - 5.25N_{Ni} \cdot N_{W} - 1.53N_{Ni} \cdot N_{Mo} - 2.62N_{Co} \cdot N_{W} - 0.51N_{Co} \cdot N_{Mo} - 9.38N_{W} \cdot N_{Mo} \dots\dots\dots (22)$$

ただし式中

$$\log f_O^{(Ni)} = +0.55N_{Ni} \quad N_{Ni} < 0.4 \dots\dots\dots (23)$$

$$\log f_O^{(Co)} = +0.83N_{Co} \quad N_{Co} < 0.4 \dots\dots\dots (24)$$

$$\log f_O^{(W)} = +3.41N_{W} \quad N_{W} < 0.07 \dots\dots\dots (25)$$

$$\log f_O^{(Mo)} = +0.89N_{Mo} \quad N_{Mo} < 0.05 \dots\dots\dots (26)$$

であり、Wおよび Mo の濃度範囲外のものは図式により求められた。

Fig. 12(b) はこの系について示したものであるが、(22)式より得られた値は実測値に近い値となる。

5.2 補正項の意義

以上多元素系にわたり、溶鉄中の酸素の活量係数におよぼす多元素共存の影響について実測値と WAGNER の一次近似式で示される計算値について比較を行なってきた。

その結果によれば多くの場合、合金元素濃度が大きくなるにしたがい、実測値は計算値よりも大きく偏倚することが認められた。しかしこの場合、計算値に対して二次的な補正項を与えることにより実測値とほぼ一致することが知られた。

次にこの補正項がいわゆる広義の WAGNER の式にいかなる意味をもつかを検討してみる。

C. WAGNER⁵⁹⁾ は溶媒金属(1)が溶質(2), (3), (4)……などをそれぞれ分子率で x_2, x_3, x_4, \dots を含む場合、成分(2)の活量係数 f_2 を TAYLOR の展開式により次のように示した。

$$\ln f_2(x_2, x_3, \dots) = \ln f_2^0 + [x_2 \cdot \partial \ln f_2 / \partial x_2 + x_3 \cdot \partial \ln f_2 / \partial x_3 + \dots] + [1/2x_2^2 \cdot \partial^2 \ln f_2 / \partial x_2^2 + x_2 \cdot x_3 \cdot \partial^2 \ln f_2 / \partial x_2 \cdot \partial x_3 + \dots] + \dots \dots\dots (27)$$

ここで二次以上の高次の項を省略し、式中 f_2^0 は二成分系における $x_2 \rightarrow 0$ なる場合の成分(2)の活量係数で無限希釈状態における活量係数を1とすれば $\ln f_2^0 = 0$ となり、次式が成立する。

$$\ln f_2(x_2, x_3, \dots) = \ln f_2' + \ln f_2^{(3)} + \ln f_2^{(4)} + \dots \dots\dots (28)$$

ただし $\ln f_2' = x_2 \cdot \partial \ln f_2 / \partial x_2,$

$\ln f_2^{(3)} = x_3 \cdot \partial \ln f_2 / \partial x_3$ など

これがいわゆる WAGNER の近似式といわれるものであつて実用的には常用対数を用い、重量百分率濃度で表わすのが便利であり、次式のごとく示される。

$$\log f_2(x_2, x_3, \dots) = \log f_2' + \log f_2^{(3)} + \dots\dots\dots$$

$$= e_2' \cdot [\% 2] + e_2^{(3)} [\% 3] + \dots \dots\dots (29)$$

ただし $e_2^{(3)} = \partial \log f_2 / \partial [\% 3]$ など

しかしこの式は(3), (4), ……なる溶質が比較的 low 濃度で相互間に影響がない場合にのみ成立するのであり、本実験のごとき溶質元素が高濃度の場合には、相互の影響は無視できず、二次の項を考慮する必要があると思われる。

したがつて(27)式で二次の項まで拡大し、もし成分(2)を溶鉄中の酸素のごとき濃度が非常に小さい値のものとし、また(3), (4), ……を合金元素のごとく仮定するならば

$$x_2^2 \cdot \partial^2 \ln f_2 / \partial x_2^2 = 0$$

$$x_2 \cdot x_3 \cdot \partial^2 \ln f_2 / \partial x_2 \cdot \partial x_3 = 0 \text{ など}$$

になることが考えられ、次式が成立する。

$$\ln f_2(x_2, x_3, \dots) = x_2 \cdot \partial \ln f_2 / \partial x_2 + x_3 \cdot \partial \ln f_2 / \partial x_3 + \dots + 1/2[x_2^2 \cdot \partial^2 \ln f_2 / \partial x_2^2 + x_2^2 \cdot \partial^2 \ln f_2 / \partial x_2^2 + \dots] + [x_3 \cdot x_4 \cdot \partial^2 \ln f_2 / \partial x_3 \cdot \partial x_4 + x_3 \cdot x_5 \cdot \partial^2 \ln f_2 / \partial x_3 \cdot \partial x_5 + \dots] = \ln f_2' + \ln f_2^{(3)} + \dots + \ln F_2^{(3,4)} + \ln F_2^{(3,5)} + \dots \dots\dots (30)$$

ただし $\ln f_2^{(3)} = x_3 \cdot \partial \ln f_2 / \partial x_3$

$$+ 1/2x_3^2 \cdot \partial^2 \ln f_2 / \partial x_3^2 \text{ など}$$

$$\ln F_2^{(3,4)} = x_3 \cdot x_4 \partial^2 \ln f_2 / \partial x_3 \cdot \partial x_4 = x_3 \cdot x_4 \varphi_2^{(3,4)} \text{ など}$$

$$\varphi_2^{(3,4)} = \partial^2 \ln f_2 / \partial x_3 \cdot \partial x_4 \text{ など}$$

いま(30)式で常用対数を取り、成分(2)を溶鉄中の酸素とし、かつ(3), (4), ……を合金元素 M_1, M_2, \dots とし、分子率で N_{M_1}, N_{M_2}, \dots などと表示し、Fe- M_1 - M_2 -……-O 系で溶鉄中の酸素の活量係数におよぼす多元素 (M_1, M_2, \dots) 共存の影響 $\log f_O^{(M_1, M_2, \dots)}$ を示すと次のごとくなる。

$$\log f_O^{(M_1, M_2, \dots)} = \log f_O^{(M_1)} + \log f_O^{(M_2)} + \dots + \log F_O^{(M_1, M_2)} + \log F_O^{(M_1, M_3)} + \dots = \log f_O^{(M_1)} + \log f_O^{(M_2)} + \dots + \varphi_O^{(M_1, M_2)} \cdot N_{M_1} \cdot N_{M_2} + \varphi_O^{(M_1, M_3)} \cdot N_{M_1} \cdot N_{M_3} + \dots \dots\dots (31)$$

一方、濃度を重量百分率で表わす場合も同様で次式のごとくなる。

$$\log f_O^{(M_1, M_2, \dots)} = \log f_O^{(M_1)} + \log f_O^{(M_2)} + \dots + \log F_O^{(M_1, M_2)} + \log F_O^{(M_1, M_3)} + \dots = \log f_O^{(M_1)} + \log f_O^{(M_2)} + \dots + \varphi_O^{(M_1, M_2)} \cdot [\% M_1] \cdot [\% M_2]$$

$$+ \phi_{\text{O}}^{(M_1, M_2)} \cdot [\%M_1] \cdot [\%M_2] + \dots \quad \dots (32)$$

したがって本実験結果において(31), (32)式を考慮するならば計算値というのは $(\log f_{\text{O}}^{(M_1)} + \log f_{\text{O}}^{(M_2)} + \dots)$ なる一次の項であり, 補正項というのは $(\log F_{\text{O}}^{(M_1, M_2)} + \log F_{\text{O}}^{(M_1, M_3)} + \dots)$ なる二次の項で, 補正項の定数 k は $\phi_{\text{O}}^{(M_1, M_2)}$ などに相当するものである.

この二次の項は合金元素の濃度がきわめて小であれば, 零に近い値となるから無視できるが, 本実験のごとき高濃度の場合には必ずしも省略できないものと考えられる.

6. 結 言

1600°C において Ni, Co, W および Mo を同時に共存する溶鉄中の酸素と H₂-H₂O 混合ガス間の平衡関係を測定し, 溶鉄中の酸素の活量係数におよぼす多元素共存の影響を求めた結果, 合金元素が高濃度になるにしたがい WAGNER の一次近似式で示される計算値が成立せず, 補正項すなわち二次的な因子が必要であることが知られた.

Fe-Ni-Co-W-Mo-O 系において補正を施した相互作用係数 $\log f_{\text{O}(\text{corr.})}^{(\text{Ni}, \text{Co}, \text{W}, \text{Mo})}$ は次のごとく示される.

$$\begin{aligned} \log f_{\text{O}(\text{corr.})}^{(\text{Ni}, \text{Co}, \text{W}, \text{Mo})} = & \log f_{\text{O}}^{(\text{Ni})} \\ & + \log f_{\text{O}}^{(\text{Co})} + \log f_{\text{O}}^{(\text{W})} + \log f_{\text{O}}^{(\text{Mo})} \\ & + 0.000116[\% \text{Ni}] \cdot [\% \text{Co}] \\ & - 0.000163[\% \text{Ni}] \cdot [\% \text{W}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & - 0.000082[\% \text{Ni}] \cdot [\% \text{Mo}] \\ & - 0.000055[\% \text{Co}] \cdot [\% \text{W}] \\ & - 0.000003[\% \text{Co}] \cdot [\% \text{Mo}] \\ & - 0.000266[\% \text{W}] \cdot [\% \text{Mo}] \end{aligned}$$

終りに臨み, 本研究遂行に当り終始有益な助言を賜りました東北大学工学部金属工学科不破祐教授, 同学萬谷志郎助教授ならびに科学技術庁金属材料技術研究所郡司好喜室長に深く感謝致します.

また実験遂行上協力下さった東海製鉄 K K 草野権一郎工学士に謝意を表します

文 献

- 1) 的場幸雄, 桑名武: 鉄と鋼, 51 (1965) 2, p.163
- 2) 不破祐, J. CHIPMAN: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 600
- 3) C. W. SHERMAN & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Met., & Pet. Eng., 194 (1952), p. 597
- 4) V. C. KASHAP & N. PARLEE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Met., & Pet. Eng., 212 (1958), p. 86
- 5) C. WAGNER: "Thermodynamics of Alloys". (1952), p. 51
- 6) 坂尾弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 26 (1962) p. 34
- 7) 坂尾弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 26 (1962) p. 596, 27 (1963) p. 147
- 8) 坂尾弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 26 (1962) p. 30
- 9) J. CHIPMAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 180 (1955), p. 97

FeO-MnO-SiO₂ スラッグと溶鉄との平衡*

小 島 康**・佐 野 幸 吉***

Equilibrium between FeO-MnO-SiO₂ Slags and Molten Iron.

Yasushi KOJIMA and Kōkichi SANO

Synopsis:

Silicon and manganese are the most important elements as the deoxydation reagent in the steelmaking practice. There have been a number of reports on the deoxydation reaction of these elements. The equilibrium constants reported, however, do not show good agreement among themselves.

The equilibrium between the molten iron and the slags containing FeO, MnO and saturated silica was studied in the SiO₂ crucible at 1550°C, 1600°C, and 1650°C. The results obtained are summarized as follows:

* 昭和39年4月本会講演大会にて発表 昭和39年6月18日受付

** 名古屋大学工学部 *** 名古屋大学工学部 工博