

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

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 $(\log f_{O}^{(M_1)} + \log f_{O}^{(M_2)} + \dots)$ なる一次の項であり, 補正項というのは $(\log F_{O}^{(M_1, M_2)} + \log F_{O}^{(M_1, M_3)} + \dots)$ なる二次の項で, 補正項の定数 k は $\phi_{O}^{(M_1, M_2)}$ 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 $\log f_{O(\text{corr.})}^{(Ni, Co, W, Mo)}$ は次のごとく示される.

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

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

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KK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

1) The equilibrium constant for the deoxydation of silicon in the molten iron containing less than 1.2% manganese is represented as

$$K_{\text{Si}} = -17140/T + 5.97$$

2) The effect of manganese on the activity coefficient of silicon was examined. The activity coefficient was a function of only the concentration of manganese, and not of temperature. The experimental results were represented by the equation:

$$\log f_{\text{Si}}^{(\text{Mn})} = 0.281[\% \text{Mn}]$$

3) The activity of iron oxide in the slag, FeO-MnO-SiO₂ system, was determined by using the relation

$$a_{\text{FeO}} = (a_{\text{O}})_{\text{obs}} / (a_{\text{O}})_{\text{sat}}$$

where $(a_{\text{O}})_{\text{obs}}$ refers to the activity of oxygen in the molten iron equilibrated with FeO-MnO-SiO₂ slag and $(a_{\text{O}})_{\text{sat}}$ to the activity of oxygen equilibrated with pure wüstite. The activity of iron oxide was independent of temperature, and dependent on the concentration of iron oxide. It exhibited negative deviation from RAOULT's law.

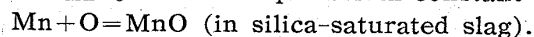
The activity coefficients of FeO (γ_{FeO}) in the binary slags such as FeO-saturated SiO₂ obtained by extrapolation to the zero concentration of manganese oxide was in good agreement with the values found in the literature.

4) The activity of manganese oxide in the ternary slags was obtained.

It was defined as

$$K_{\text{Mn-O}} = a_{\text{MnO}} / a_{\text{MnO}} a_{\text{O}}$$

where $K_{\text{Mn-O}}$ was the equilibrium constant of the reaction



The true equilibrium constants of $K_{\text{Mn-O}}$ were calculated by using the value of $K_{\text{Mn}} = a_{\text{MnO}} / a_{\text{FeO}} [\% \text{Mn}]$ obtained by J. CHIPMAN. The activities of oxygen and manganese were calculated from the interaction parameter of the dissolved elements in the liquid iron.

The effects of silicon on the activity coefficient of manganese were estimated by using the WAGNER's equation. The result was expressed as a function of silicon concentration in the liquid iron:

$$\log f_{\text{Mn}}^{(\text{Si})} = 0.550[\% \text{Si}]$$

The activity of manganese oxide was independent of temperature, and dependent on the concentration of manganese oxide in the silica saturated slag. It showed negative deviation from the RAOULT's law as the iron oxide.

(Received 18 June 1964)

1. 緒 言

製鋼反応において珪素およびマンガンは重要な脱酸剤である。これらによる脱酸反応の平衡関係については、従来多くの研究者らによつて報告されてきたが、その結果は必ずしも一致していない。さらに珪素、マンガンの共同脱酸についての研究はきわめて少ない。

KÖRBER¹⁾らはシリカ飽和スラッグと溶鉄とを平衡に達せしめることによつて、珪素、マンガンの共同脱酸について研究を行なつた。また HILTY²⁾らは回転炉を使用しルツボとスラッグ間の反応を防ぎながら未飽和、Fe-Mn-Silicate スラッグと溶鉄との反応を研究し、珪素、マンガンの共同脱酸について報告している。

また、スラッグの研究も行なわれ、いろいろの物理的性質（電気伝導度、粘性など）のみならず化学的性質の解明も2元系スラッグから多元系スラッグへと進んでいく。

RICHARDSON³⁾や CHIPMAN⁴⁾らによつて熱力学的考察がいろいろの系のスラッグに試みられて解明されている。珪酸を含有するスラッグはことに、その化学的構造が複雑であるので熱力学的処理は容易ではない。しかし製鋼反応を処理する場合は溶鉄とスラッグの両相の間には密接な関連があり、これら両者を結びつけて熱力学的考察を行なうことが重要である。

著者らは SiO₂, FeO, MnO からなる3元系スラッグを選び SiO₂ 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明らかにせんとした。

また著者らは先に Fe-Cr 系合金および 18-8 ステンレス鋼⁵⁾における珪素-酸素の平衡関係を明らかにし、いろいろの相互作用係数の検討を行なつた。珪素の活量におよぼすマンガンの影響についてはいままで明確ではなく、小さいと思われ無視されていたが、本研究では SiO₂ 飽和スラッグと溶鉄とを平衡に達せしめることに

よつて、 $f_{Si}^{(Mn)}$ の値を求めたところ、他の相互作用係数に比してかなり大きく無視し得ないことが明らかになった。その結果について報告する。

2. 実験装置および方法

実験および方法についてはすでに前報⁶⁾においてその詳細を報告してあるので、ここではその概略と前報と異なる点を記すことにした。

シリカルツボをアルミナ保護ルツボの中へ石英の粉末でスタンプし、このルツボの中へ、精製された Fe_2O_3 , MnO_2 , SiO_2 の粉末をよく混合して総量で 20 g および電解鉄、電解マンガンおよび本実験室で溶製した鉄-珪素合金を全量で約 150 g を秤量しともに挿入した。溶解炉内の雰囲気にはアルゴンガスを使用した。アルゴンガスは 350°C に熱した銅鋼、600°C に熱した金属マグネシウムチップおよび五酸化磷、アスカライトにより十分に不純ガスを除去した。

試料の溶解は水銀間隙火花式高周波発振器を用いて、雰囲気中の圧力を大気圧より 2~3 mmHg 高く保つた高周波炉内で行なつた。

実験温度は 1550°C, 1600°C, および 1650°C でこれらの温度に反応系を 1 hr 保持しスラッグ-メタル間の反応を平衡に達せしめた。

試料は、先端を封じ先端より 6 mm のところに約 1.2 mm の穴をあけた内径 3 mm の石英管を用いて溶鉄を吸上げて採取し、水中で急冷した。このような試料採取用石英管を用いるとスラッグが溶鉄試料の中へ混入するのを十分に防止でき、また試料を溶鉄の中心部より採取し得た。

スラッグは炉内でアルゴンガス雰囲気中にてルツボとともに自然放冷を行なつた。溶鉄およびスラッグは約 40 sec で完全に凝固した。ルツボごと炉内で室温まで冷却してスラッグを取り出し細く砕き分析試料とした。

反応系の温度測定は PtRh(5%)-PtRh(20%) 熱電対を先端を封じた外径 8 mm の肉厚石英管で被覆して、溶鋼中に溶落後約 20 min 経過してから浸して連続的に行なつた。

溶鋼中マンガンの分析は過硫酸アンモンにより酸化して、その赤色を光电比色計によつて 530 m μ の波長にて比色分析を行なつた。また溶鋼中の酸素は 1750°C で真空抽出を行ない定容測圧法により分析した。

スラッグの分析は、Fe, Mn および SiO_2 につき化学分析および Fe, Mn については蛍光 X 線による 2 次 X 線の強度の測定による定量分析を併用して行なつた。

3. 実験結果

各温度における溶鋼中の珪素、マンガン、および酸素

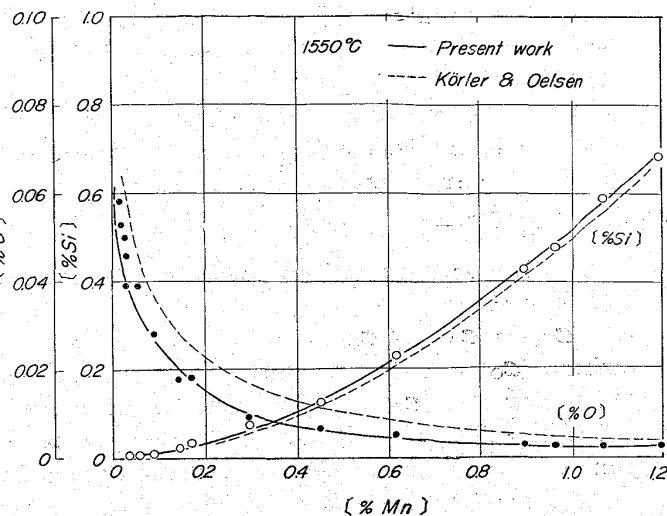


Fig. 1.

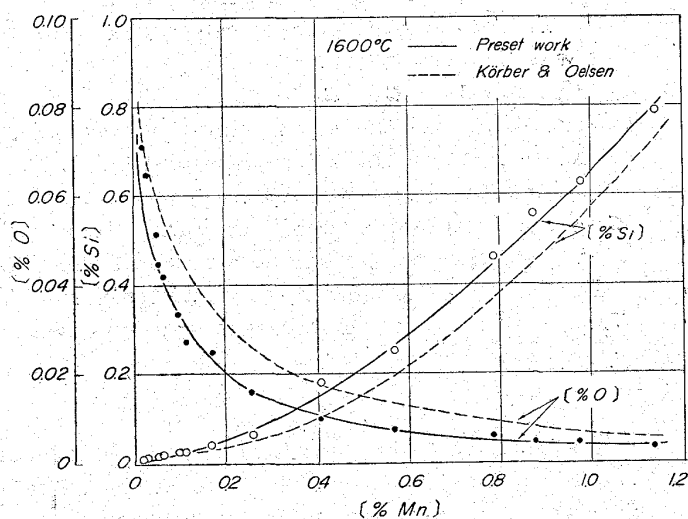


Fig. 2.

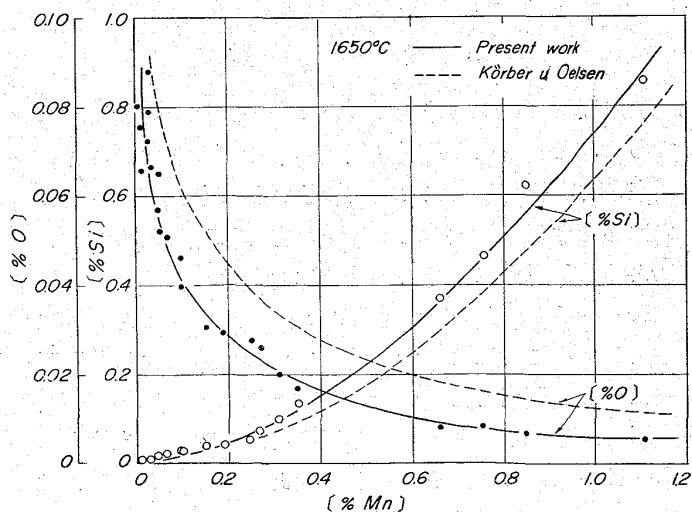


Fig. 3.

Fig. 1, 2, 3. Relation between the solubility of oxygen and manganese, and concentration of silicon and manganese, in the liquid iron equilibrated $FeO-MnO-SiO_2$ slag saturated with silica at 1550°, 1600° and 1650°C.

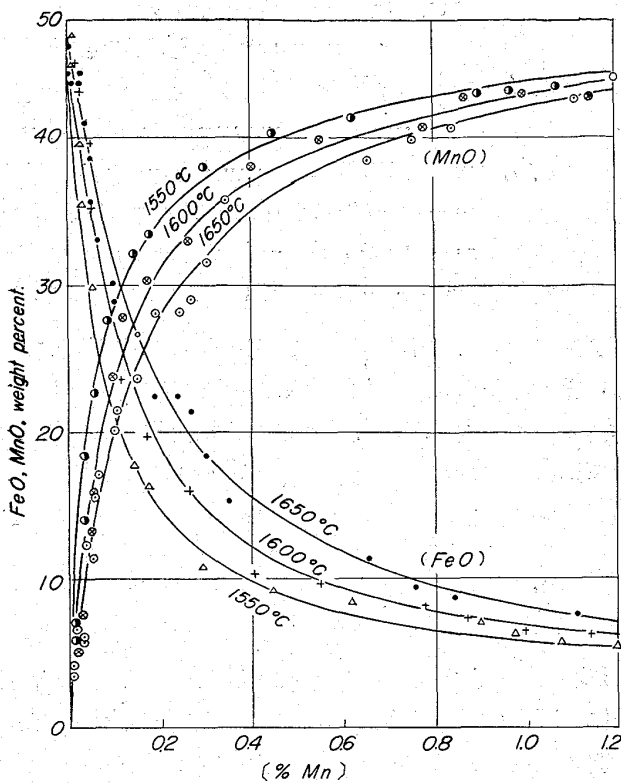


Fig. 4. Relation between weight percent of MnO and FeO in the silica saturated acidic slags and the concentration of manganese in the liquid iron at 1550°C, 1600°C, and 1650°C.

の各成分の濃度関係を Fig. 1, 2, 3 に示した。マンガン濃度が増加するにつれて、スラッグの流動性はよくなりルツボ壁はスラッグとの反応によつて激しく浸蝕されて長時間の溶解継続は困難であつた。また温度が1680°C 以上になるとシルカルツボ壁が軟化してスラッグに浸されて溶解はほとんど不可能であつた。

珪素-マンガン、酸素-マンガンの濃度関係はすでに KÖRBER らによつて報告されているが、彼らの場合溶解継続時間がきわめて短く、試料を銅の鑄型に注入して急冷して採取しているので酸素濃度はとくに正確さに欠けると思われる。また分析の精度についても疑問の余地がある。

マンガン濃度が 0.2% 以下になると珪素濃度は各実験温度いずれの場合も 0.05% 以下になつた。珪素の分析はモリブデン酸アンモンによつて青色に発色させ、660m μ の波長にて、吸光光度計による比色分析を行なつたが、このような濃度範囲における精度は有色イオンや検量線の数値の減少によつて相対誤差が急激に増加し 10~50% になつた。

スラッグ中 FeO および MnO の各成分の濃度関係を Fig. 4 に示した。

KÖRBER¹⁾ らによれば溶鉄中の酸素濃度とスラッグ中 FeO 濃度との間には一定の比の関係が成立すると報告している。すなわち $(\text{FeO})_{\text{slag}}/[\% \text{O}]_{\text{metal}} = \text{const}$ となり縦軸を適当に取れば Mn-FeO の曲線は Mn-O の曲線に一致することになる。しかしこの関係は（このことについては後で詳細に検討する）本実験結果では認められず定性的には、FeO 量の減少とともに上記の比は増加する傾向がみられる。

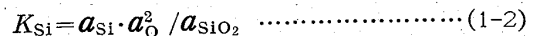
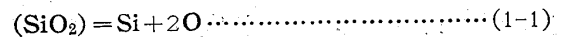
溶鋼中一定 Mn 濃度においては温度の上昇にしたがいスラッグ中の FeO 量は増加し同時に MnO 量は減少する。このことは FeO とは異なつてマンガンは温度の上昇にともなつて酸素との親和力を減少することを意味する。

KÖRBER¹⁾ らは SiO₂ 飽和濃度が常に 50% であるとし MnO 濃度と FeO 濃度の和はしたがつて 50 とした。彼らはこのようにして一つの曲線で両者の濃度を同時に示した。本実験では各温度とも SiO₂ 飽和濃度は 51 ± 2% の偏差で一致したが Mn 濃度の増加にともなつて SiO₂ 濃度はわずかばかりであるが増加する傾向がみられたので Fig. 4 には、両者の関係を別々に示した。

スラッグの全量分析の結果各成分の合計は 101 ± 1.5 % になり、スラッグ中への金属の混入は認められなかつたので分析誤差と考えられる。

4. 考 察

4.1 珪素-酸素の平衡におよぼすマンガンの影響
溶鋼中珪素による脱酸反応の平衡は次式によつて示される。



ただし a_{Si} , a_{O} はそれぞれ珪素および酸素の重量パーセントで表わした無限稀薄溶鉄を基準とした活量である。また a_{SiO_2} は SiO₂ の純粋状態を基準とした活量である。それぞれの活量は WAGNER²⁾ の式を用いて共存する元素の影響を考慮して、相互作用係数を導入することによつて次のように表わすことができる。

$$a_{\text{Si}} = f_{\text{Si}} \cdot [\% \text{Si}] = f'_{\text{Si}} \cdot f_{\text{Si}}^{(\text{O})} \cdot f_{\text{Si}}^{(\text{Mn})} \cdot [\% \text{Si}] \dots \dots \dots (1-3)$$

$$a_{\text{O}} = f_{\text{O}} \cdot [\% \text{O}] = f'_{\text{O}} \cdot f_{\text{O}}^{(\text{Si})} \cdot f_{\text{O}}^{(\text{Mn})} \cdot [\% \text{O}] \dots \dots \dots (1-4)$$

本研究においては SiO₂ 飽和スラッグであるので $a_{\text{SiO}_2} = 1$ となる。したがつて平衡恒数 K_{Si} は次式によつて求めることができる。

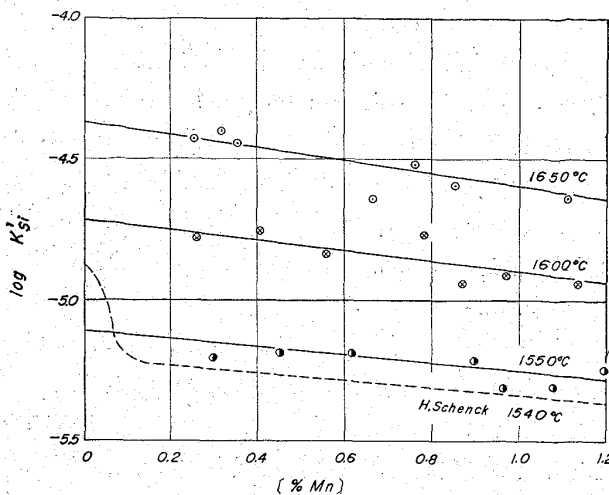


Fig. 5. Effects of the manganese concentration on the deoxydation constant $K'_{Si} = [\%Si] \cdot [\%O]^2$, in the liquid iron at the temperatures 1550°C, 1600°C, and 1650°C.

$$K_{Si} = a_{Si} \cdot a_O^2 = f'_{Si} \cdot f_{Si}^{(O)} \cdot f_{Si}^{(Mn)}$$

$$\{f'_O \cdot f_O^{(Si)} \cdot f_O^{(Mn)}\}^2 \cdot K'_{Si} \dots\dots\dots (1-5)$$

ただし

$$K'_{Si} = [\%Si] \cdot [\%O]^2 \dots\dots\dots (1-6)$$

みかけの平衡恒数 K'_{Si} と Mn 濃度との関係を実験各温度につき求め Fig. 5 に示した。先にも書いたように、Mn 濃度 0.2 以下については Si 濃度の相対誤差が大きいため、この濃度範囲については K'_{Si} を求めても誤差が大きくなりしたがって計算は行なわなかった。

SCHENCK⁹⁾らは 1540°C においてシリカ飽和スラッグと溶鉄とを平衡にさせ、見かけの平衡恒数 K'_{Si} と Mn 濃度との関係を求めた。Mn 濃度が 0.1% 以下になると K'_{Si} は急激に増加している。この関係を Fig. 5 に挿入した。先にも書いたようにこのような低 Mn 濃度範囲では Si 濃度がきわめて低いいため相対誤差が大きくなるので信頼度に欠ける。むしろ Mn 濃度 0.1% 以上のすなわち Si 濃度が高いところの K'_{Si} の値を用い Mn 濃度零に直線的に外挿するのが妥当である。

K'_{Si} は Mn の増加にともなつて減少する傾向が見られる。

(1-5) 式に用いたいろいろの活量係数および相互作用係数はすでに多くの研究者によつて報告されている。それらの代表的な値を一括して記すと次のようになる。

$$\log f'_{Si} = (3910/T - 1.77) [\%Si] \dots\dots\dots (1-7)$$

的場ら⁹⁾

$$= 0.108 [\%Si] \dots\dots\dots (1-7')$$

CHIPMAN¹⁰⁾

$$\log f_{Si}^{(O)} = -0.24 [\%O] \dots\dots\dots (1-8)$$

的場ら⁹⁾

$$= \{0.21 - 0.33 [\%Si]^{0.5}\} [\%O]$$

..... (1-8') GOKCEN¹¹⁾

$$\log f'_O = (-1750/T + 0.76) [\%O]$$

..... (1-9) 坂尾ら¹²⁾

$$\log f_O^{(Si)} = -0.137 [\%Si] \dots\dots\dots (1-10)$$

的場ら⁹⁾

$$= -0.167 [\%Si] \dots\dots\dots (1-10')$$

CHIPMAN¹³⁾

$$= -0.125 [\%Si] \dots\dots\dots (1-10'')$$

SAMARIN¹⁴⁾

$$\log f_O^{(Mn)} = 0 \dots\dots\dots (1-11)$$

CHIPMAN¹⁰⁾, 郡司ら¹⁵⁾

f'_{Si} については上記以外にいろいろの研究報告がある。重量パーセントの代りにモル分率で濃度を表わして $\epsilon_{Si}^{Si} = d \ln \gamma_{Si} / d N_{Si}$ と定義される相互作用母係数については次のように求められている。いずれも 1600°C で

CHIPMAN¹⁶⁾ら 10~12

CHIPMAN¹⁷⁾ら 13

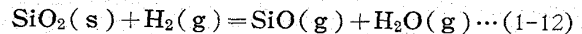
的場ら⁹⁾ 37

SAMARIN¹⁴⁾ら 17

丹羽¹⁸⁾らは的場らが報告した f'_{Si} についての値が、その他の測定結果と大きく異なっていることを指摘した。

丹羽らは溶鉄、珪素の混合熱変化に関する KÖRBER¹⁹⁾らの測定や、CHIPMAN²⁰⁾らの測定値を用いて検討を行ない、

f'_{Si} の温度依存性がほとんど認められないと述べている。その理由として、的場らの実験条件においては H_2O , H_2 混合ガスと SiO_2 とが平衡関係にあるときには、次の副反応を考慮すべきであるとしている。

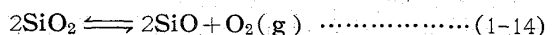


RICHARDSON²¹⁾によればこの反応の標準自由エネルギーは次の値になる。

$$\Delta G_T = 127100 - 45.07T \dots\dots\dots (1-13)$$

すなわち P_{H_2} の高いほどまた温度の高いほど P_{SiO} が大きくなる。丹羽らは的場らの実験条件で P_{SiO} を求めその影響を計算して得た相互作用母係数 $\epsilon_{Si}^{Si} = 10$ となり CHIPMAN¹⁶⁾らの研究結果に近い値を提出した。

本実験条件においては炉内雰囲気中に H_2 を用いていないので SiO の存在は次の反応にしたがつて生ずることになる。



(1-14) 式の平衡恒数は DARKEN²²⁾ と RICHARDSON²³⁾により求められ次式によつて与えられた。

$$\log K = 79,500/T + 25.58 \dots\dots\dots (1-15)$$

実験温度範囲で、この値は非常に小さく無視し得る。

以上のことを考慮すると f'_{Si} の値は的場らの数値よりも、CHIPMAN¹⁷⁾らの値を使用するのが妥当である。

$f_{Si}^{(O)}$ および f'_O は酸素濃度が小さいためほとんどこれらの数値を使用して、計算を行なつても実験誤差内で

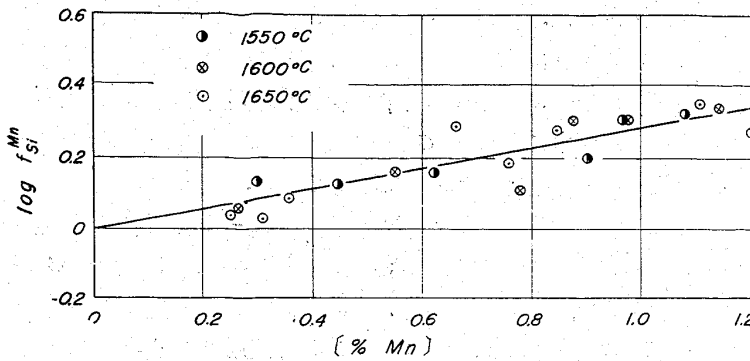


Fig. 6. The values of the effects of manganese concentration on the activity coefficients of silicon in the liquid iron obtained from the equation:

$$\log f_{Si}^{(Mn)} = \log K - \log f_{Si}^i \cdot f_{Si}^{(O)} \cdot (f_O^i \cdot f_O^{Si} \cdot f_O^{Mn})^2 K_{Si}'$$

$f_{Si}^{(Mn)}$ を求めることができる。上式の右辺第2項は Mn 濃度零において $\log K_{Si}$ と等しくなる。すなわち Mn の無限稀薄溶液において、 $\log f_{Si}^{(Mn)} = 0$ となる。

このようにして得られた $\log f_{Si}^{(Mn)}$ と Mn 濃度との関係を図示すると Fig. 6 になる。図からも明らかなように $f_{Si}^{(Mn)}$ は温度に関係なく Mn 濃度のみ関数になる。

$$\log f_{Si}^{(Mn)} = 0.281[\%Mn] \quad (1550^\circ \sim 1650^\circ C) \quad \dots\dots\dots(1-17)$$

K_{Si} と温度との関係は Fig. 7 に他の研究者らによつて求められた結果とともに示した。

前報 Fe-Cr 系合金における珪素-酸素の平衡について求めた結果とはよく一致しなかつたが、18-8 ステンレス鋼における珪素-酸素の平衡値とはよく一致した。他の研究結果との一致はみなかつたが実験方法による差異や共存元素の影響などによる実験上の誤差と考えられる。

4.2 珪酸飽和スラッグ中の FeO の活量

一般的にスラッグ中の FeO の活量はスラッ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。一定の温度において Wüstite と平衡している溶鉄中の酸素濃度 (溶鉄中の酸素飽和溶解度) を $[\%O]_{sat}$ と表わすと多種の酸化物からなるスラッグ中の FeO の活量を次式によつて求めることができる。

$$a_{FeO} = [\%O]_{obs} / [\%O]_{sat} \quad \dots\dots\dots(2-1)$$

ここで $[\%O]_{obs}$ は、多種の酸化物からなるスラッグと平衡関係にある溶鉄中の酸素濃度を示す。この式でスラッグ中 FeO の活量の計算に用いた酸素濃度は溶鉄中に溶解している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は、炭素、クロム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ッグと平衡にある酸素濃度を酸素の活量に代用しても FeO の活量を求めることができる。また酸素の濃度増加によつて酸素の活量が減少することを坂尾、佐野¹²⁾らは報告している。したがつて厳密には $[\%O]_{sat}$ は活量によつて表わさなければならない。

$$[a_O]_{sat} = f_O^i [\%O]_{sat} \quad \dots\dots\dots(2-2)$$

$[\%O]_{sat}$ は TAYLOR と CHIPMAN²⁴⁾によつて得られその酸素飽和濃度は温度関数式として次式によつて与えられている。

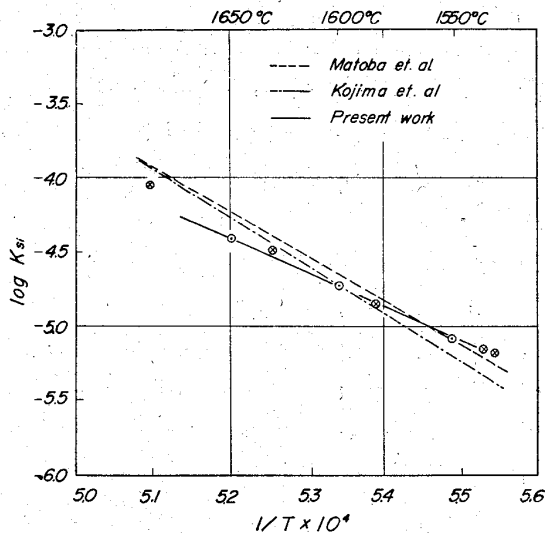


Fig. 7. The effects of temperature on the equilibrium constants, $K_{Si} = a_{Si} \cdot a_O^2$. ⊗ marks represent K_{Si} in the 18-8 stainless steel.

平衡恒数に一致する。

また $f_O^{(IS)}$ は的場のらの値を用いても GOKCEN¹³⁾ や SAMARIN¹⁴⁾らの値を用いても実験における濃度範囲では実験誤差内で一致する。

以上のことから相互作用係数はそれぞれ (1-7'), (1-8), (1-9), (1-10) および (1-11) 式を以下の計算に用いる。

(1-5) 式を変形すると

$$\log f_{Si}^{(Mn)} = \log K_{Si} - \log f_{Si}^i \cdot f_{Si}^{(O)} \cdot \{f_O^i \cdot f_O^{(Si)} \cdot f_O^{(Mn)}\}^2 \cdot K_{Si}' \quad \dots\dots\dots(1-16)$$

上記で検討したいろいろの相互作用係数を (1-16) 式に代入して計算することにより Mn 濃度に対応して

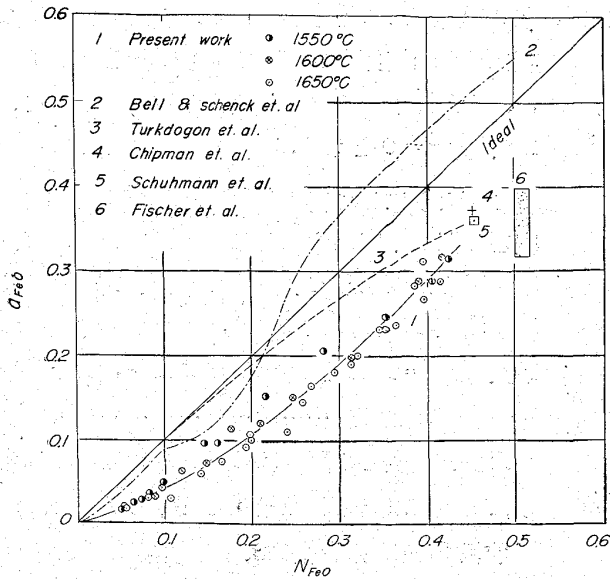


Fig. 8. Relation between the activity of iron oxide and the mole fraction of FeO in the slags, FeO-MnO-SiO₂ saturated with silica.

$$\log [\%O]_{\text{sat}} = -6320/T + 2.734 \dots \dots \dots (2-3)$$

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鉄中酸素濃度の値から求めることができる。このようにして得た FeO-MnO-SiO₂ (飽和) スラグ中の FeO の活量と FeO モル濃度との関係を Fig. 8 に示した。

SCHUHMANN と ENSIO²⁵⁾ は FeO-SiO₂ 系スラグと γ 鉄とを 1258~1407°C の温度範囲で接触させ CO-CO₂ 混合ガスを吹き込んで CO/CO₂ 比から a_{FeO} を求めた。このようにして求めた a_{FeO} をもとにして TURKDOGAN と PEARSON²⁶⁾ は彼らの 1315°C における結果を $N_{\text{FeO}} + N_{\text{SiO}_2} = 1$ (実際には Fe₂O₃ を含んでいる) として再計算をして a_{FeO} と N_{FeO} の関係を求めた。その結果 a_{FeO} は RAULT の法則から負の偏倚を示していることを明らかにした。

また SCHUHMANN と ENSIO らの a_{FeO} の温度との関係を 1530°C まで外挿することによって SiO₂ 飽和スラグにおける γ_{FeO} は 0.81 であることを示した。

BELL, MURAD と CARTER²⁷⁾ はマグネシヤルツボを用いて FeO-MnO-SiO₂ 3元系スラグ(このスラグは当然 MgO を含み, MgO < 13%) と溶鉄とを平衡させスラグ成分の活量を求めた。

FISCHER と ENDE²⁸⁾ は SiO₂-FeO-CaO 系スラグと溶鉄とを平衡にさせ酸素の分配について研究を行ない SiO₂ 飽和スラグにおける a_{FeO} を計算した。その結果 1530°C ~ 1700°C の温度範囲では $\gamma_{\text{FeO}} = 0.9 \sim 0.8$ を得、温度上昇とともに γ_{FeO} はわずかに減少することを

報告した。

GOKCEN と CHIPMAN¹¹⁾ は H₂/H₂O 混合ガスと溶鉄とを平衡に保ち、珪素-酸素の平衡関係から SiO₂ 飽和スラグ中における a_{FeO} を 1600°C で求め、その結果 $\gamma_{\text{FeO}} = 0.83$ であると報告している。

BELL²⁹⁾ もまた FeO-MnO-MgO-SiO₂ 系スラグと溶鉄とを 1550°C で平衡に達せしめることによって a_{FeO} を求め $\gamma_{\text{FeO}} = 0.87$ を得た。

SCHENCK⁸⁾ らはシリカルツボを使用しシリカ飽和 SiO₂-FeO-MnO 系スラグにおける a_{FeO} を 1540°C につき求めたが、BELL らの値とほとんど一致した。

これらのいろいろの実験結果を示したのが Fig. 8 である。この図が明らかなように比較的簡単な方法で求めることができる FeO の活量も実験方法の差異に起因する以上に大きな隔たりが TURKDOGAN²⁶⁾, BELL²⁹⁾ と SCHENCK⁸⁾ および本研究の三者の間に認められる。FeO 濃度が 50% に近づくにつれ、すなわちスラグ組成が SiO₂-FeO 系の 2元系スラグに近づくにつれて TURKDOGAN²⁶⁾ らの結果以外は一定の値に近づき $\gamma_{\text{FeO}} = 0.9 \sim 0.8$ になる。

TURKDOGAN らの計算の基礎になった SCHUHMAN らの実験結果に誤りがあったのか、あるいは TURKDOGAN らの計算の過程における何らかの誤りにより FeO の活量に大きな誤差が生じたのか明らかでない。BELL らの実験において、Al₂O₃ がスラグ中に存在するので FeO の活量におよぼす MnO, Al₂O₃ などの影響を正確に論ずるにはあまりにもデータが不足している。

本研究以外は、溶鉄中の酸素の活量をどのような相互作用係数を用いて計算して求めたか明らかでないので、厳密な意味での比較はできない。

4.3 珪酸飽和スラグ中 MnO の活量

溶鉄中 Mn による脱酸平衡に関しては従来多くの研究報告がある。FeO-MnO 系スラグにおける脱酸反応の平衡恒数は一般的にマンガン恒数とよばれ、

$$K_{\text{Mn}} = a_{\text{Mn}} / a_{\text{FeO}} \cdot a_{\text{Mn}} = N_{\text{MnO}} / N_{\text{FeO}} \cdot [\% \text{Mn}] \dots \dots \dots (3-1)$$

と表わされる。GERO, WINKLER と CHIPMAN³⁰⁾ は K_{Mn} につき次式を得た。

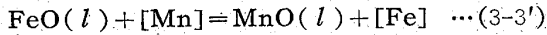
$$\log K_{\text{Mn}} = 6440/T - 2.95 \dots \dots \dots (3-2)$$

また最近郡司, 的場¹⁵⁾ らは次のような報告を行なった。

$$\text{FeO(s)} + [\text{Mn}] = \text{MnO(s)} + [\text{Fe}] \dots \dots \dots (3-3)$$

$$\log K_{\text{Mn}}(\text{s}) = 6980/T - 2.91 \dots \dots \dots (3-4)$$

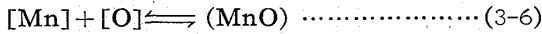
$$\Delta F^\circ = -31930 + 13.27T \dots \dots \dots (3-5)$$



$$\log K_{\text{Mn}}(l) = 6440/T - 2.83 \dots\dots\dots(3-4')$$

$$\Delta F^\circ = -29470 + 12.95T \dots\dots\dots(3-5')$$

SiO₂ 飽和スラッグと平衡している溶鉄中のマンガンと酸素の平衡をここでは次の式で表わすことにする。



$$K_{\text{Mn-O}} = a_{\text{MnO}}/a_{\text{Mn}} \cdot a_{\text{O}} \dots\dots\dots(3-7)$$

ただし a_{MnO} は Raoult 基準の活量を示し a_{Mn} , a_{O} は Henry 基準の活量を示す。SiO₂ 飽和スラッグ系においては SiO₂ が常に多量に存在するので濃度によつて計算される $K'_{\text{Mn-O}}$ を MnO の濃度の関数として求め、 $N_{\text{MnO}} \rightarrow 1$ の時 $N_{\text{MnO}} = a_{\text{MnO}}$ にすることは非常に不正確になる。 $K_{\text{Mn-O}}$ を求めるために K_{Mn} と熱力学的諸数値を組合せることによつて得られる。

CHIPMAN³⁰⁾ は GERO, WINKLER, CHIPMAN³⁰⁾ が実験で求めた上記 K_{Mn} の温度式と TAYLOR, CHIPMAN²⁴⁾ が求めた [%O]/(FeO) の温度式を組合せて次式を得た。

$$\log K'_{\text{Mn-O}} = 12760/T - 5.68 \dots\dots\dots(3-8)$$

足立, 森田³²⁾らは CHIPMAN らの $K'_{\text{Mn-O}}$ が活量を用いていないのでこの点を考慮して, また最近の新しい熱力学的諸数値を組合せて計算を行なつた結果

$$\log K_{\text{Mn-O}} = 13470/T - 6.045 \dots\dots\dots(3-9)$$

を得た。(3-8), および (3-9) 式は非常によく一致している。

溶鋼中の Mn の活量に影響をおよぼす元素が存在しなければ直接に濃度を代用できるが本研究においては珪素が共存しているのでその影響は無視し得ない。

$$a_{\text{Mn}} = f'_{\text{Mn}} \cdot f_{\text{Mn}}^{(\text{O})} \cdot f_{\text{Mn}}^{(\text{Si})} [\% \text{Mn}] \dots\dots\dots[3-10]$$

ここで f'_{Mn} および $f_{\text{Mn}}^{(\text{O})}$ は前者は大谷, 三本木³³⁾によつてまた後者は郡司・的場らによつていずれも 1 である

ことが確かめられている。

$f_{\text{Mn}}^{(\text{Si})}$ はさきに $f_{\text{Si}}^{(\text{Mn})}$ を著者らはすでに求めたので WAGNER の転換式

$$e_{\text{Si}}^{\text{Mn}} = (M_2/M_3) \cdot e_{\text{Mn}}^{\text{Si}} \dots\dots\dots(3-11)$$

から計算すると

$$f_{\text{Mn}}^{(\text{Si})} = 0.550 [\% \text{Si}] \dots\dots\dots(3-12)$$

が得られた。

また a_{O} はすでに珪素-酸素の平衡の項で明らかにした。

このようにして得た $K_{\text{Mn-O}}$, a_{Mn} , a_{O} を用いて a_{MnO} を計算することができる。

a_{MnO} と N_{MnO} との関係を示したのが Fig. 9 である。TURKDOGAN らによつて示された値も併記した。この図から明らかなように SiO₂ 飽和スラッグにおける MnO の活量は実験温度範囲では温度に関係なく, スラッグ中の濃度のみの関数になる。

TURKDOGAN³⁴⁾らは a_{MnO} を次式によつて求めた。

$$a_{\text{MnO}} = K_{\text{Mn}} \cdot a_{\text{FeO}} \cdot [\% \text{Mn}] \dots\dots\dots(3-13)$$

先に検討したように a_{FeO} について TURKDOGAN²⁶⁾らの値に誤まりが認められた。また溶鋼中のマンガンの活量の代りにマンガン濃度を直接に計算に使用すると, 共存元素, 珪素の影響によつて大きな誤差が生ずる原因となる。

著者らが求めた a_{MnO} と TURKDOGAN らによつて得られた a_{MnO} が比較的良好一致した。このことは a_{MnO} がスラッグ中に存在する他の酸化物 Al₂O₃ などによつてあまり大きく影響されないことを示している。また a_{FeO} の誤差とマンガンの活量は無視した結果, 計算上誤差が相殺されたことにより一致したものと考えられる。

N_{MnO} が 0.4 に近づくとしたがい急激に a_{MnO} が大きくなるのは a_{Mn} が珪素によつて大きくなるにもかかわらず, 酸素濃度が減少しないことに起因する()。

5. 結 言

1) SiO₂ 飽和スラッグと溶鋼とを平衡にさせ珪素-酸素の平衡恒数を求めた。平衡恒数の温度依存式として次式を得た。

$$\log K_{\text{Si}} = 17140/T + 5.97 \quad (1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C})$$

2) 珪素の活量におよぼすマンガンの影響 $f_{\text{Si}}^{(\text{Mn})}$ は 1550°C ~ 1650°C の温度範囲では温度に関係なくマンガンの濃度のみの関数として表わされる。

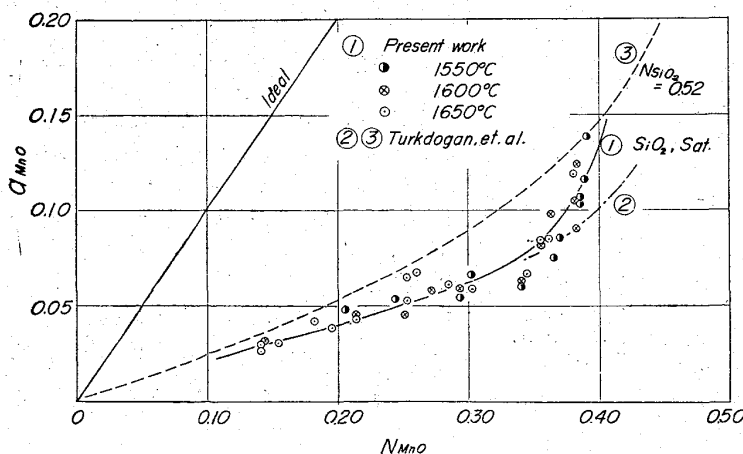


Fig. 9. Relation between the activity of manganese oxide and the mole fraction of MnO in the slags, FeO-MnO-SiO₂ saturated with silica.

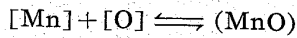
$$\log f_{\text{Si}}^{(\text{Mn})} = 0.281[\% \text{Mn}] \quad \text{Mn} < 1\%$$

3) $\text{SiO}_2\text{-FeO-MnO}$ 系スラッグにおける FeO の活量を

$$a_{\text{FeO}} = (a_{\text{O}})_{\text{obs}} / (a_{\text{O}})_{\text{sat}}$$

によつて求めた。1550°C ~ 1650°C の温度範囲では温度に関係なく、 FeO の濃度のみの関数となり RAOULT の法則から負に偏倚することを明らかにした。また MnO 濃度を零に外挿することによつて得られる $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ 系スラッグにおける FeO の活量は他の研究者らによつて報告されている値とよく一致した。

4) 上記3元系スラッグにおける MnO の活量を次式によつて求めた。



$$a_{\text{MnO}} = K_{\text{Mn-O}} \cdot a_{\text{Mn}} \cdot a_{\text{O}}$$

$K_{\text{Mn-O}}$ は K_{Mn} の値から熱力学的諸数値を用いて計算し、 a_{Mn} , a_{O} はいろいろの相互作用係数を用いて計算を行なつた。従来明らかでなかつたマンガンの活量におよぼす珪素の影響 $f_{\text{Mn}}^{(\text{Si})}$ は WAGNER の式を用いて $f_{\text{Si}}^{(\text{Mn})}$ より計算により求めた。

$$\log \cdot f_{\text{Mn}}^{(\text{Si})} = 0.550[\% \text{Si}]$$

この結果 MnO の活量は温度に関係なく濃度のみの関数となり RAOULT の法則から負に偏倚することを明らかにした。

文 献

- 1) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. Kais-Wilh.-Inst., 15 (1933), p. 271
- 2) D. C. HILTY and W. CRAFTS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 188 (1950), p. 341
- 3) F. D. RICHARDSON: J. Iron & Steel Inst. (U.K.) 166 (1950) p. 137
- 4) J. CHIPMAN, and K. L. FETTERS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng. (1942) Tech. Pub. p. 1499
- 5) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 888
- 6) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 22
- 7) C. WAGNER: Thermodynamics of alloys. (1952), p. 51
- 8) H. SCHENCK and G. WIESNER: Arch. Eisenhüttenw, 27 (1956), p. 1
- 9) 的場, 郡司, 桑名: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1328
- 10) J. CHIPMAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 180 (1955) p. 97
- 11) N. A. GOKCEN and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 192 (1952), p. 171
- 12) 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 23 (1959), p. 236
- 13) J. CHIPMAN and T. C. PILLAY: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 221 (1961), p. 1277
- 14) A. M. SAMARIN et. al. (盛利貞: 学振報告19委 6941, ソ連科学アカデミー報告冶金と燃料 (1961) No. 2, 115)
- 15) 郡司, 的場: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 758
- 16) J. CHIPMAN, J. C. FULTON, N. A. GOKCEN and G. R. CASKEY: Acta. Met. 2 (1964), p. 439
- 17) J. CHIPMAN and R. WASCHWITZ: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 472
- 18) 丹羽, 新明: 学振19委-7267 (1963)
- 19) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt Kais-Wilh.-Inst., 18 (1936), p. 109
- 20) J. CHIPMAN and N. J. GRANT: Trans. Amer. Soc. Metals, 31 (1943), p. 365
- 21) F. D. RICHARDSON and H. F. RAMSTAD: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 221 (1962), p. 1021
- 22) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: Physical Chemistry of Metals, (1955), p. 340
- 23) F. D. RICHARDSON: The Physical Chemistry of Metals, Bull. Inst. Mining Met. (1953) p. 83
- 24) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 154 (1943), p. 228
- 25) R. SCHUHMAN and P. J. ENSIO: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 191 (1951), p. 401
- 26) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 173 (1953), p. 217
- 27) H. B. BELL, A. B. MURAD and P. T. CARTER: J. Metals, 4 (1952), p. 718
- 28) W. A. FISCHER and H von ENDE: Arch. Eisenhüttenw, 23 (1952), p. 21
- 29) H. B. BELL: J. Iron & Steel Inst, (U.K.), 201 (1963), p. 116
- 30) J. B. GERO, T. B. WINKLER and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 188 (1950), p. 341
- 31) J. CHIPMAN: Basic Open Hearth Steelmaking AIME, (1951), p. 658
- 32) 足立, 森田: 学振19委-6209 (1961)
- 33) 三本木, 大谷: 鉄と鋼, 40 (1954) p. 1106
- 34) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 175 (1953), p. 393