

論 文

鉄-クロム鋼の珪素, マンガンによる脱酸および
 珪酸飽和スラグと溶鉄との平衡*

小 島 康**・佐 野 幸 吉***

Deoxydation with Silicon and Manganese in the Liquid Iron-Chromium
 Alloy and Equilibrium between Silica Saturated Slag and Liquid Iron.

Yasushi KOJIMA and Kōkichi SANO

Synopsis:

The equilibrium between the liquid iron-chromium alloy and the slag containing FeO, MnO, CrO and saturated silica was studied in the SiO₂ crucible at 1550°, 1600°, and 1650°C.

The equilibrium constants for the deoxydation of silicon in the molten iron containing manganese and chromium were calculated by using the thermodynamical equation introduced by C. WAGNER, and compared with the experimental values.

Even if the calculation was uncomplete in the dilute solution, the relations between the concentrations of various components could be evaluated by using the Wagner's equation, but these thermodynamical calculations of oxides in the slag, even if the oxides were limited to a few components, could be carried out only using the Gibbs-Duhem equation and it was impossible for the multi-component systems.

In the present paper, various metallic oxides in the silica saturated slags were considered about how they react with the various elements in the molten iron. The results are summarised as follows.

1) The equilibrium constant for the deoxydation of silicon was evaluated by using the various interaction parameters, and it turned out higher than that in the liquid iron-chromium alloy with an increasing chromium concentration.

In a multi-component system, it is assumed that the deviations of the equilibrium constants occur with the errors in the experimental procedure, errors in the interaction parameters and neglect of all terms after the second in the Wagner's equation.

2) The activity of iron oxide increased with an increasing chromic oxide and a decreasing manganese oxide. The reason for this is assumed to be that the free ferrous ion in the silicate slags was increased with the ionic reaction between chromium and iron.

The activity of iron oxide was independent of temperature, and depended on the concentrations of coexistent components. It exhibited negative deviation from the Raoult's law.

3) The distribution coefficients of chromium are affected by chromic oxide and manganese oxide and do not show good agreement with those of Körber and Oelsen. The relation between the distribution coefficients of chromium and the activity of iron oxide was represented approximately by the equation.

$$L_{Cr} = 54 \cdot 8 a_{FeO} + 0 \cdot 38$$

4) The distribution coefficients of manganese also do not show good agreement with those of Körber and Oelsen. The relation between the distribution coefficients of manganese and the activity of iron oxide was represented approximately by the equation.

$$L_{Mn} = (5 \cdot 37 \times 10^7 / T - 2 \cdot 63 \times 10^4) \cdot a_{FeO}$$

* 昭和39年10月本会講演大会にて発表 昭和39年12月8日受付

** 名古屋大学工学部 *** 名古屋大学工学部 理博

5) The effects of chromium and manganese on the solubility of silicon were measured and by arbitrarily choosing the two elements in the molten iron, the concentrations of the other two elements and the oxides in the silicate slags can be determined.

(Received 8 Dec. 1964)

1. 緒 言

前報の溶鉄中 Si-O の平衡¹⁾についての研究にひきつづき、Fe-Cr 溶液における Si, O, Mn の濃度関係を明らかにせんとした。

Si飽和スラグと平衡にある Fe-Cr 溶液においてこれらの関係はすでに古く KÖRBER と OELSEN²⁾ によっ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単に濃度関係を直接計算に使用したため今日の熱力学的諸計算からは不明確な点が種々見受けられる。また実験的にも分析方法や溶解保持時間の不足など、平衡論的には不十分な点が考えられる。

先に著者らは Fe-Cr 溶液における Si-O の平衡³⁾および、Fe-Mn 溶液における Si-O⁴⁾ の平衡関係をいずれも Si 飽和スラグと平衡のもとで溶解し、実験によつて明らかにした。これらの単純系溶液を組合せることによつて、Fe-Cr 溶液における Si-O-Mn の平衡濃度関係を WAGNER⁵⁾によつて導かれた熱力学的関係式を用いて諸計算を行ない実験値と計算値との比較を行なつた。

製鋼反応を熱力学的に処理する場合には溶鋼中諸成分に着目し、それらの成分の間の平衡濃度関係を明らかにすることのみならず溶鋼とスラグの両相の間には密接な関連があり、溶融状態のメタル-スラグ間の反応を理論的に解析し、考察を行なうことが重要である。しかしスラグ成分は濃度変化が大きく複雑である。ことに SiO₂を含有するスラグは化学的構造が複雑である。また濃度変化にともなつて化学組成の変化が生ずる。このような化学変化が溶融状態でどのように反応平衡に影響をもたらすのか熱力学的考察は容易ではない。

溶鋼中諸成分の濃度関係は不完全ではあるが WAGNER の関係式を使用することによつて、低濃度の場合には明らかにし得る。しかしスラグ成分の熱力学的処理は限られた成分についても (3元系において) Gibbs-Duhem⁶⁾の式を適用できるに過ぎない。この Gibbs-Duhem 式も適用濃度範囲が限られている。また多成分系溶液においてはほとんど適用できない。したがつて現在の段階ではスラグの研究は基礎的データを集積することが重要であると考えられる。

著者らは先に SiO₂, FeO および MnO からなる 3元系スラグを選び、SiO₂ 飽和液性スラグにおける

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 SiO₂飽和酸性スラグにおけるスラグ中の各種金属酸化物がどのような反応を示すかを明らかにするために溶鋼中諸成分との関連において熱力学的検討を行なつた。

2. 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ものと同様である。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 Fe₂O₃, MnO₂, Cr₂O₃および SiO₂を総量で約 20g, 電解鉄, 電解マンガン, 電解クロムおよび本実験室で溶製した Fe-Si (72%) 合金を全量で約 150g 秤量しともに挿入した。溶解炉内の雰囲気には Ar ガスを使用した。Ar ガスは 350°C に熱した銅網, 600°C に熱した金属マグネシウムチップ, および五酸化燐, アスカライトにより十分に不純ガスを除去した。炉のアルゴンガスの圧力を大気圧より 2~3mmHg 高く保つようにした。

実験温度は 1550°, 1600°, および 1650°C でこれらの温度に反応系を 1 hr 保持し、スラグ, メタル間の反応を平衡に達せしめた。なお平衡に達した場合のスラグ相の厚みは 2~4mm 程度であり、スラグの温度は実験誤差内で溶鋼の温度と一致さすべくシリカルツボとアルミナ保護ルツボの中間ヘグラファイト製のリングを挿入した。

温度の測定は PtRh (5%)-PtRh (20%) 熱電対を先端を封じた外径 8mm の肉厚石英管で被覆して溶鋼中に浸して、溶落後 20min 経過してから連続的に行なつた。

溶鋼の試料採取は、先端を封じ先端より 6mm の所に約 1.2mm の穴をあけた内径 3mm の石英管を用いて溶鋼を吸上げ水中で急冷して行なつた。溶鋼試料採取直後高周波発振器の作動を停止した。残留溶液とスラグは Ar 雰囲気中炉内で室温まで冷却した。高周波発振器の作動停止後、スラグと溶鋼の凝固に要した時間の最大は 40sec であり、このような短時間ではスラグ中の成分関係に大きな変化はなかつたものと考えられる。

溶鋼中の諸成分の分析は、O については 1750°C で

真空抽出を行ない，定容測圧法により Mn および Si については比色法，Cr については酸化還元滴定法により行なった。またスラグの分析は SiO_2 , Fe, Mn および Cr についての化学分析および 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った。

3. 実験結果

種々の Cr 濃度における溶鋼中 Si, O および Mn の濃度関係を 1550° , 1600° および 1650°C の各温度につき求め Fig. 1 B~E に示した。前報⁴⁾においては，クロムを含有しない溶鋼中の Si, O および Mn の濃度関係について報告した。また先に Fe-Cr 系溶液における Si-O の平衡関係を求め報告した。これらの関係を本研究と比較のために Fig. 1 A, および Fig. 2 に示した。

溶鋼中 Cr 濃度は溶落直後の O, Mn および Si の濃度によっ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，各温度各濃度とも試料採取によって分析した結果 $\pm 0.5\%$ の偏差で平均濃度に一致した。しかし 2% Cr 濃度における O 濃度や，13% Cr 濃度における Si 濃度は Cr のわずかの濃度変化でその溶解が非常に大きく影響されるので，実験誤差とともに計算をする場合には，十分考慮しなければならなかつた。

Fe-Cr- SiO_2 系スラグは，これらの実験温度では粘性が大きく，溶鋼中 Cr 濃度が 2~3% に対応するスラグは特に粘性が大きく攪拌が容易ではなかつたが，スラグ中へ酸化 Mn が増加するにしたがい定性的には粘性が急激に減少し流動性がよくなった。Cr および Mn が溶鋼中に増加するにしたがい，スラグはシリカルツボ壁をはげ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。

スラグの分析結果は，実験温度いずれの場合も次の濃度範囲になつた。

SiO_2 : $50 \pm 2\%$, FeO: 5~20%, MnO: 5~40%

Cr (金属 Cr として) 2~20%

4. 考 察

4.1 Si-O の平衡について

著者らはすでに Fe-Cr 系溶液における Si-O³⁾ およ

び Fe-Mn 系溶液における Si-O⁴⁾ の平衡についての報告を行なった。それら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の検討を行ない，あるいは実験値からその値を求めた。本研究は上記 2 種の溶液を組合

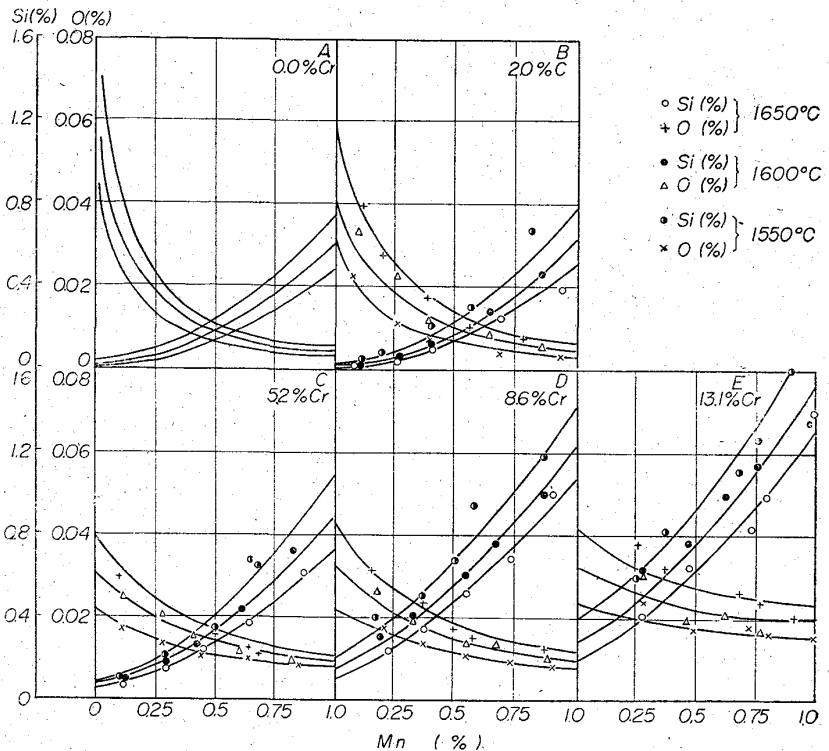


Fig. 1 B~E. The effects of the coccentration of manganese on the solubilities of silicon and oxygen in the liquid iron-chromium alloy equilibrated with acidic slag Fe-Mn-Cr- SiO_2 saturated with silica at 1550°C , 1600°C and 1650°C . And A shows this relation in the liquid chromium free alloy.

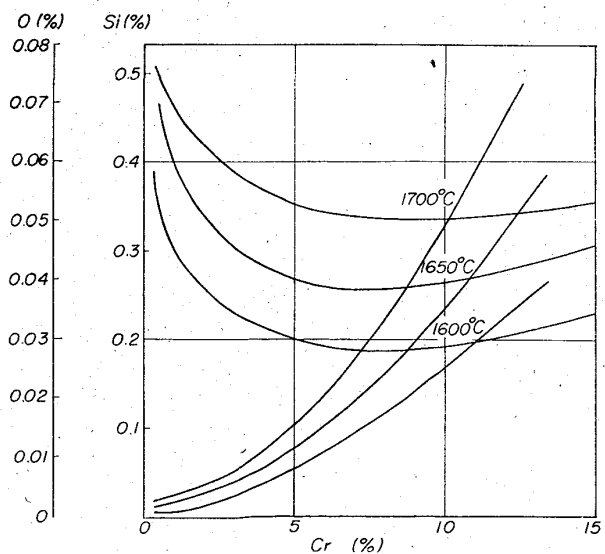


Fig. 2. The solubility of silicon and oxygen in manganese free liquid iron-chromium alloys equilibrated with acidic slag saturated with silica at 1600°C , 1650°C and 1700°C .

せることによつて Fe-Cr-Mn 系溶液における Si-O の平衡関係を明らかにせんとした。

Si および O の活量は溶鋼中に共存する他の元素すなわち Cr, Mn, Si あるいは O の相互作用および自身の濃度によつて WAGNER によつて導かれたごとく次式にしたがつて求められる。

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

$$a_O = f'_O \cdot f_O^{(Si)} \cdot f_O^{(Mn)} \cdot f_O^{(Cr)} [\%O] \dots (1-2)$$

先に著者らは Fe-Cr 系溶液における Si-O の平衡恒数を次式によつて求めた。

$$K_{Si(Fe-Cr)} = a_{Si} \cdot a_O^2 \\ = f'_{Si} \cdot f_{Si}^{(O)} \cdot f_{Si}^{(Cr)} \cdot \{f'_O \cdot f_O^{(Si)} \cdot f_O^{(Cr)}\}^2 \cdot K'_{Si} \dots (1-3)$$

$$\log K_{Si(Fe-Cr)} = -33210/T + 13 \cdot 01 \dots (1-4)$$

また Fe-Mn 系溶液における Si-O の平衡恒数は同様に次のごとくに求めた。

$$K_{Si(Fe-Mn)} = a_{Si} \cdot a_O^2 \\ = f'_{Si} \cdot f_{Si}^{(O)} \cdot f_{Si}^{(Mn)} \cdot \{f'_O \cdot f_O^{(Si)} \cdot f_O^{(Mn)}\}^2 \cdot K'_{Si} \dots (1-5)$$

$$\log K_{Si(Fe-Mn)} = -17140/T + 5 \cdot 97 \dots (1-6)$$

したがつて Fe-Cr-Mn 系溶液における Si-O の平衡恒数は (1-1) および (1-2) 式で計算し、求めた Si および O の活量から直ちに求められる。

$$K_{Si(Fe-Cr-Mn)} = a_{Si} \cdot a_O^2 \dots (1-7)$$

(1-1) および (1-2) 式中使用されている相互作用係数はすべて (1-3) および (1-5) 式で使用され、これらの値はすでに多くの研究者によつて求められており、下記に一括して記した。

$$\log f'_{Si} = 0 \cdot 108 [\%Si] \dots (1-8)$$

J. CHIPMAN⁹⁾

$$\log f_{Si}^{(O)} = -0 \cdot 24 [\%O] \dots (1-9)$$

的場¹⁰⁾

$$\log f_{Si}^{(Mn)} = 0 \cdot 287 [\%Mn] \dots (1-10)$$

小島⁴⁾

$$\log f_{Si}^{(Cr)} = 0 \dots (1-11)$$

HILTY らの実測値から計算¹¹⁾

$$\log f'_O = (-1750/T + 0 \cdot 76) [\%O] \dots (1-12)$$

坂尾¹²⁾

$$\log f_O^{(Si)} = -0 \cdot 137 [\%Si] \dots (1-13)$$

的場¹⁰⁾

$$\log f_O^{(Mn)} = 0 \dots (1-14)$$

J. CHIPMAN¹³⁾, 的場¹⁴⁾

$$\log f_O^{(Cr)} = -(369/T - 0 \cdot 137) [\%Cr]$$

$$+ 0 \cdot 0024 [\%Cr]^{1 \cdot 75} \dots (1-15)$$

小島⁸⁾

上記以外にも種々報告^{5)~18)}されている。

最初に見かけの平衡恒数 $K'_{Si} = [\%Si] \cdot [\%O]^2$ と 1650 °C につき Mn 濃度との関係を求めその結果を Fig. 3 に示した。 K'_{Si} は溶鋼中にクロムが増加するにしたがい大きくなる。この図から明らかのように、溶鋼中に Mn 量が増加すると Cr 濃度が一定であればわずかに K'_{Si} が減少し、その傾向は Cr 濃度 0 における K'_{Si} と Mn 濃度との関係に近似的に等しくなることが理解される。した

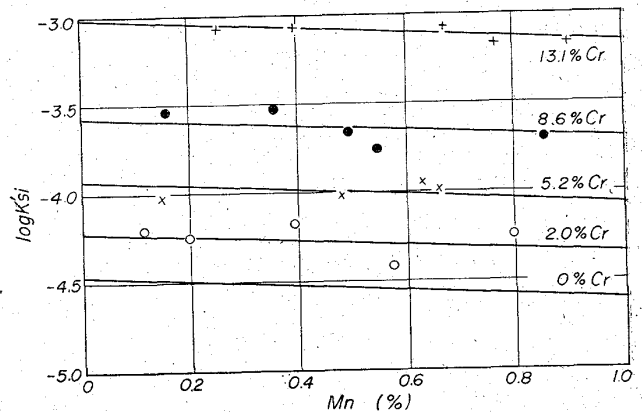


Fig. 3. The effects of the concentration of manganese on the deoxydation constants $K'_{Si} = [\%Si] \cdot [\%O]^2$ at 1650°C.

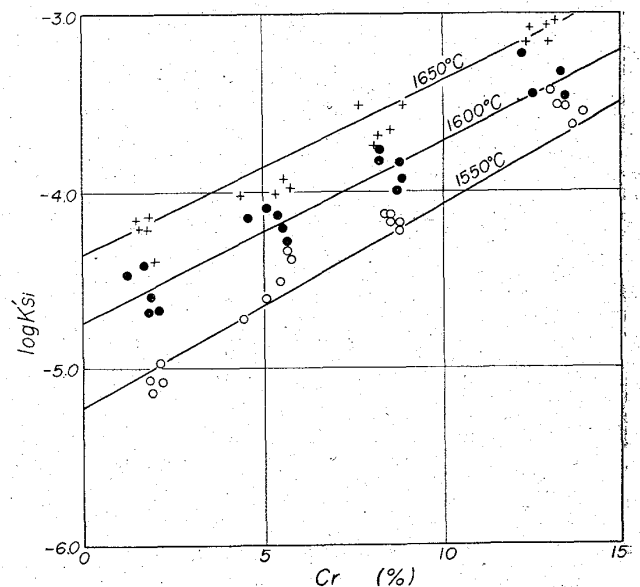


Fig. 4. The effects of the concentration of chromium on the deoxydation constant K'_{Si} at 1550°C, 1600°C and 1650°C. The lines in Fig. 4 obtained from the manganese free liquid iron-chromium alloy.

がつて K'_{Si} におよぼす Mn の影響を近似的に無視して， K'_{Si} と Cr 濃度との関係を求めて Fig. 4 に示した。Fig. 4 からは Mn の影響は明らかでないが， K'_{Si} と Cr の関係は先に著者らが報告した Fe-Cr 系溶液における K'_{Si} と Cr の関係によく一致している。ただし 1550°C におけるこの関係を表わす実線は，前報告ではなかつたので HILTY⁽¹⁾⁽¹⁹⁾ の実験値および著者らが求めた平衡恒数の温度係数からの逆算により推定した。

先にも記したごとく Si および O の活量を求め，真の平衡恒数 K_{Si} と Cr の関係を Fig. 5 に示した。

各温度ともクロム濃度が高くなると K_{Si} も高くなる。このような傾向の原因としては種々考えられる。相互作用係数それ自体の誤差によるものか，あるいは WAGNER 式の適用濃度限界外による計算上の誤りからこのような値の偏差が生じたかは明らかではないが，いずれにせよ多元系溶液になればなるほど，種々の実験上の困難さや理論上の不明確などがこのような K_{Si} の偏差を生ずる原因となると考えられる。

以上のことから Fe-Cr-Mn 系溶液における Si と O の濃度関係を知る便宜的方法として，Fe-Cr 系溶液における K'_{Si} を Cr の関数として求め，Mn 濃度が，1% 以内であれば全く無視して計算を行なうことによつて求めることができる。しかし Cr 濃度が与えられれば Si-O

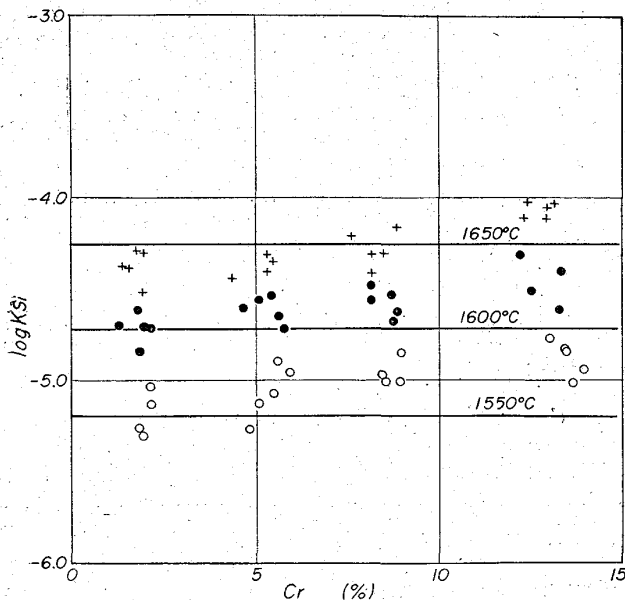


Fig. 5. Relation between the equilibrium constant K_{Si} and the concentration of chromium at 1550°C, 1600°C and 1650°C. The lines in Fig. 5 obtained from the manganese free liquid iron-chromium alloy.

の濃度関係は得ることができが，Mn がどのような濃度になるのかはこの関係からは，求められない。

4.2 FeO の活量について

この頃では溶鋼中 O 濃度とスラグ中 FeO 濃度の関係について考察してみる。

Si 飽和スラグ中の FeO と Fe_2O_3 を区別して分析を行なわなかつたが，従来の研究⁽²⁰⁾から推察するに Fe_2O_3 の濃度は FeO 濃度のわずか数パーセントに過ぎないと考えられるので，ここではすべてスラグ中の鉄は FeO を形成していると仮定して，以後計算を行なつた。

Fig. 6 A, B, C にそれぞれ 1550°, 1600°, および 1650°C における溶鉄中の酸素濃度とスラグ中 FeO 濃度との関係を図示した。図からも明らかなように，溶鉄中に Cr の濃度が増加するにしたがひ，O 濃度が一定の場合には FeO 濃度が減少する。また Cr の濃度が一定の場合には，O 濃度が著しく変動するにもかかわらず Cr の濃度が高ければ高いほど FeO 濃度は変化し難くなつ

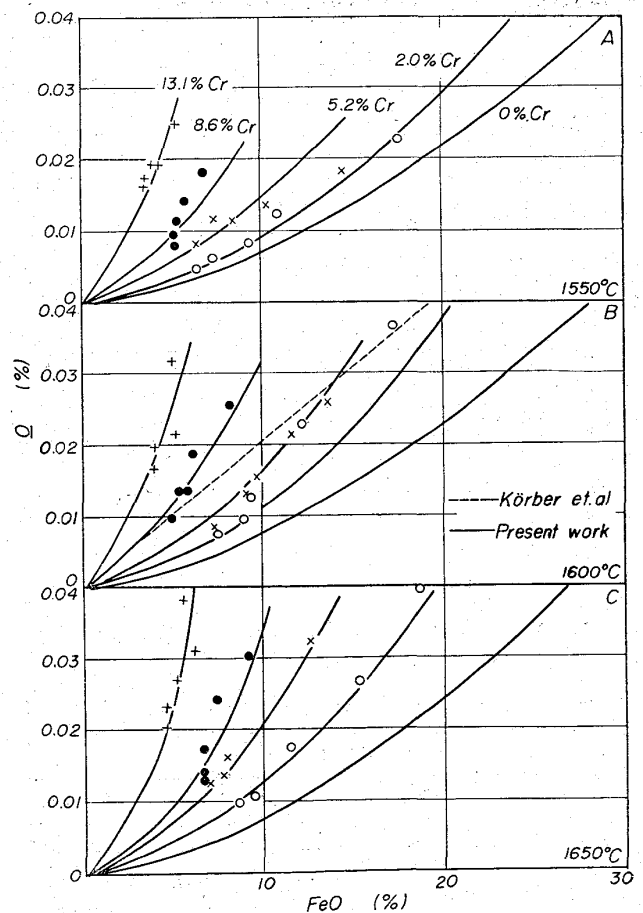


Fig. 6. Relation between the solubilities of oxygen in the liquid iron-chromium-manganese alloys and the concentration of iron oxide in the acidic slag saturated with silica at 1550°C, 1600°C and 1650°C.

てくる。

KÖRBER と OELSEN²⁾ によれば本研究と同様な酸性スラッグにおいて求めたFe-O 濃度の関係は、本研究結果と異り Cr 濃度に全く関係せず Fig. 6 B に併記したように一定の分配値を示すと報告している。

FeO 濃度と酸素濃度との関係は温度が高くなればなるほど上記の関係が明確になる。すなわち、O 濃度の急激な減少にもかかわらずFeO濃度は変化し難くなる。

スラッグ中 FeO の活量は次式によつて計算し得ることをすでに前報に記した。

$$a_{FeO} = a_{obs} / a_{O(sat)} \dots \dots \dots (2-1)$$

ここで a_{obs} は多種の酸化物からなるスラッグと平衡にある溶鉄中のOの活量を示し、 $a_{O(sat)}$ は同じ温度で Wüstite と平衡している O²⁺ の活量を示す。 $a_{O(sat)}$ は、TAYLER²¹⁾ らによつて報告された飽和酸素溶解度と坂尾ら²²⁾によつて求められたOの活量係数を組合せることによつて計算し得る。このようにして任意の温度、濃度における FeO の活量はその多成分系スラッグと平衡

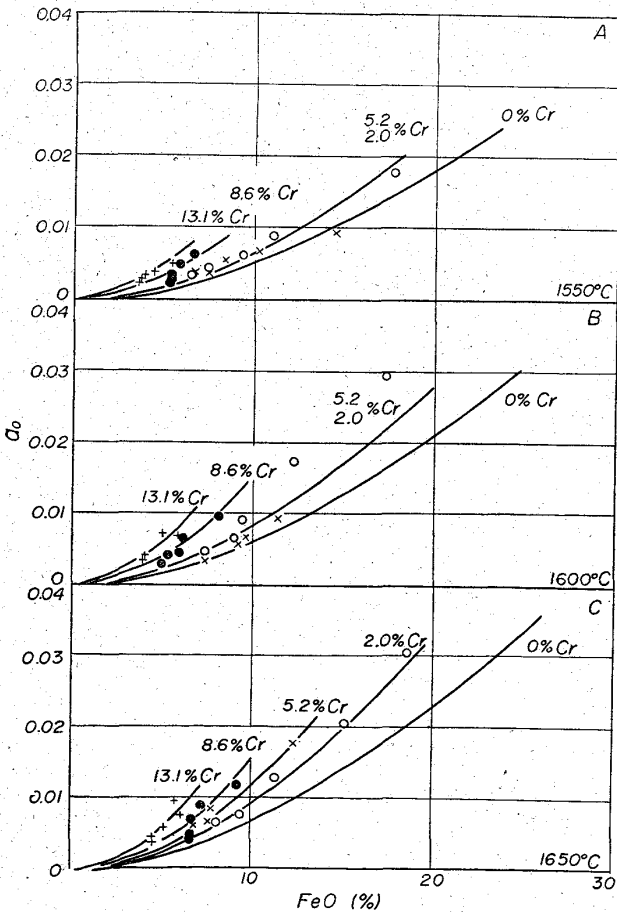


Fig. 7. Relation between the activities of oxygen in the liquid iron-chromium-manganese alloys and concentration of iron oxide in the acidic slag saturated with silica at 1550°C, 1600°C, and 1650°C.

している溶鉄中の酸素の活量の値から計算し得る。溶鉄中の酸素の活量をいかにして計算するかを前に4.1-(i)に記したのでここでは省略する。

酸素の活量とスラッグ中 FeO 濃度(重量パーセント)との関係を Fig. 7 A, B, C に示した。溶鋼中 Cr 濃度が増加するにしたがい、スラッグ中の Cr 濃度は一定の分配比で増加する。したがつて CrO が増加すればするほど FeO の最大濃度 (MnO濃度0の時のFeO濃度) は減少する。また溶鋼中 Cr 濃度が増加するにしたがい酸素の溶解度は増加はわずかに増加するが活量は著しく小さくなる。1550°C および 1600°C で Cr 2% および 5.3% におけるOの活量と FeO の関係は明確に区別はできないが 1650°C になると明確に区別し得る。実験各温度については次の傾向が見られる。一定 FeO 濃度におけるOの活量は溶鋼中 Cr が増加するにしたがい大きくなり、また一定O活量において、溶鋼中 Cr が減少するにしたがい FeO 濃度が増加する。

KÖRBER と OELSEN によつて報告されたごとく、O 濃度と FeO 濃度との関係が Cr 濃度に全く関係せず一定の値をとれば、Oの活量と FeO 濃度との関係は著者らとは全く逆の傾向を示し、溶鋼中にクロムが増加すればするほど一定 FeO 濃度においてOの活量は著しく小さくなる。一般的にスラッグ中の成分の活量はモル濃度との関係によつて表わされているので他の研究結果^{21)~25)}と比較するためにこの関係を Fig. 8 に示した。

KÖRBER らの値が正しければ、この関係は他の研究結果と異りRAOULTの法則から負への偏倚が著しくなる。また Cr の分配の頃でも記述するが、実験結果と矛盾することになり彼らの値は認め難い。

FeO の活量とモル濃度との関係は、温度に関係なく、溶鋼中 Cr 濃度のみの関数となることを Fig. 8 は示している。

FeO の活量とスラッグ中の各種成分の関係は次式によつて示される。

$$a_{FeO} = \gamma_{FeO}^{(Mn)} \cdot \gamma_{FeO}^{(Cr)} \cdot N_{FeO} \dots \dots \dots (2-2)$$

ここで $\gamma_{FeO}^{(Mn)}$ および $\gamma_{FeO}^{(Cr)}$ はスラッグ中の Mn および Cr による FeO の活量におよぼす影響を表わす相互作用係数である。

実測値によれば、一定 FeO 濃度における FeO の活量は、溶鋼中 Cr 濃度の増加によつて大きくなることを示している。すなわち溶鋼中 Cr 濃度の増加にともなつて、スラッグ中のクロム量は増加し、Mn 量が減少する。したがつて FeO の活量の増加は、スラッグ中 Mn 量の減少によつて $\gamma_{FeO}^{(Mn)}$ が増加するのか、あるいは、ス

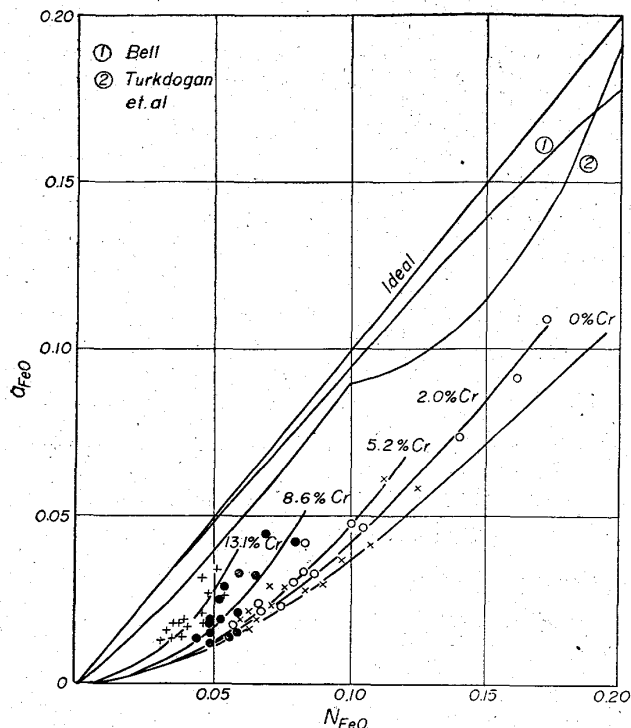
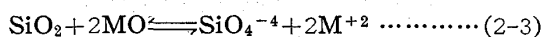


Fig. 8. The activity of iron oxide in the acidic slag saturated with silica calculated from the equation (2-1).

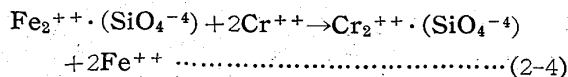
The activity of iron oxide is independent of the temperature and dependent on chromium concentration, showing negative deviation from the Raoult's law.

スラグ中の Cr 増加によつて $\gamma_{\text{FeO}}^{(\text{Cr})}$ が増加することによるのかは明らかでない。

SiO_2 飽和スラグは一般的にはイオンに解離していると考えられる。すなわち



RICHARDSON²⁶⁾ によれば SiO_2 は従来網目状構造を持ち、金属イオンが溶解するにしたがい網目状の共有結合が切断され、重合体分子から単分子へと分解する。このような分解にしたがい、粘性、電流効率 (Current efficiency) などが変化する。DUKELOW²⁷⁾ らの研究によれば FeO-MnO-SiO_2 系スラグの電気化学的測定を行ない、一定 SiO_2 濃度では FeO と MnO の濃度変化による電流効率にあまり変化がないことを示している。このことは、 SiO_2 系溶液においては FeO と MnO とが電気化学的性質においてあまり相違がないことを示している。したがつて $\gamma_{\text{FeO}}^{(\text{Mn})}$ はそれほど大きくないと考えられる。また CrO は MnO や FeO に比して珪酸塩の粘性を下げないことから考えて、 $(\text{SiO}_2)_n$ の共有結合の切断すなわちイオン化傾向は小さいと考えられる。したがつてスラグ中にクロムイオンが増加するにしたがい、



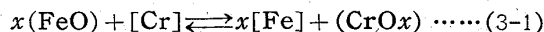
の交換反応にしたがいスラグ中に Fe^{++} を増加させる結果となる。

Fe^{++} がスラグ中に増加するために FeO の活量が增大する。いかえれば FeO の活量は珪酸塩中の Fe^{++} の濃度によつて決定されると推定される。

比較的測定が容易な電流効率や粘性などの測定結果を溶鉄-スラグ間の反応平衡とを結びつけたとは非常に興味あることであるが、実測値がきわめて少なく、現在の段階では推定するに止まらざるを得ない。

4.3 Cr の分配 L_{Cr} と FeO について

スラグ中 Cr 濃度と溶鋼中 Cr 濃度の重量パーセント比、すなわち Cr の分配係数 L_{Cr} とスラグ中 FeO 濃度の関係は従来多くの研究者²⁸⁾²⁹⁾ らによつて求められてきた。その結果 Cr の分配係数はこれらの実験温度範囲内では温度に関係せず、ただスラグ中の FeO 濃度に依存する。いかえれば溶鋼中の O 量に依存することが明らかにされてきた。すなわち、Fe と Cr の酸化還元反応は次式にしたがつて進行すると考えられる。



ここでクロムの酸化物は溶鋼中 Cr の濃度によつて化学的組成が変化するので CrO_x とした。(3-1) 式の平衡恒数はしたがつて次式によつて表わされる。

$$K_{\text{Cr}} = a_{\text{Fe}}^x \cdot a_{\text{CrO}_x} / a_{\text{FeO}}^x \cdot a_{\text{Cr}} \quad \dots \dots (3-2)$$

しかしこのような平衡恒数は実際の計算において、活量がどのような値をとるのか、ことに酸化物の活量が不明の場合があるので不便である。それゆえ便宜的方法として重量パーセントを直接計算に用いることによつてみかけの平衡恒数 K'_{Cr} を用いる。(3-2) 式を書きかえて一般的には次式にしたがつて計算されている。

$$K'_{\text{Cr}} = (\% \text{Cr}) / (\% \text{FeO})^x \cdot [\% \text{Cr}] = L_{\text{Cr}} / (\% \text{FeO})^x \quad \dots \dots (3-3)$$

(3-3) 式中 x は CrO の化学組成によつて種々の値をとる。したがつて L_{Cr} と $(\% \text{FeO})$ の関係は x の値により変化する。著者らは先にこの x の値が珪酸飽和スラグ中 FeO 濃度が 17% 以下であれば $x=1$ であり、また 17% 以上では 1.33 になることを示した。また塩基性スラグの場合は LAPITZKI²⁸⁾ の報告によると 1.5 になる。

Fig. 9 に L_{Cr} と FeO 濃度との関係を示した。図中直線は先に著者らが $\text{Fe-Cr}^{(b)}$ 系溶液における前記の関係を得た結果を併記した。

Fe-Cr 系溶液に Mn を添加するにしたがい珪酸スラ

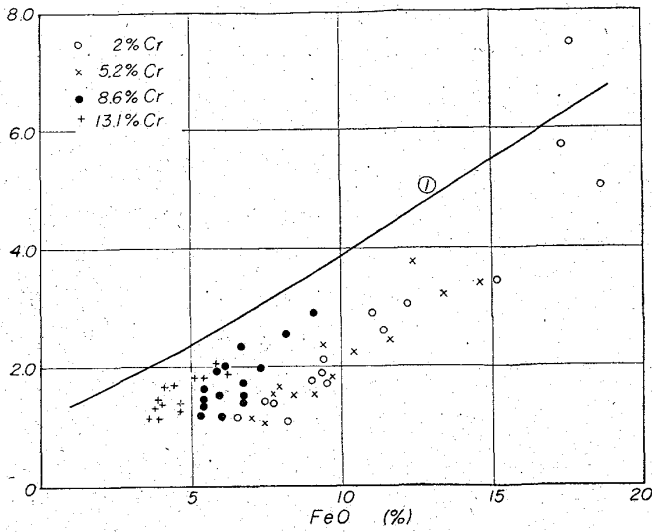


Fig. 9. Relation between chromium distribution and iron oxide in the acidic slag saturated with silica at 1550°C, 1600°C and 1650°C. The line in Fig. 9 shows the chromium distribution between the manganese free liquid iron-chromium alloy and acidic slag saturated with silica.

ラグ中の MnO が増加するのでクロムの分配係数は図からも明らかなように減少している。たとえば 2% Cr 溶液中に Mn を添加することによって分配係数は減少するが、FeO の減少よりも大きくなるので Fe-Cr 系溶液の分配係数よりも Fe-Cr-Mn 系における分配係数は下方に分布している。すなわち分配係数は MnO の濃度に影響を受けることを示している。

KÖRBER らによれば MnO 濃度と関係なく L_{Cr} と

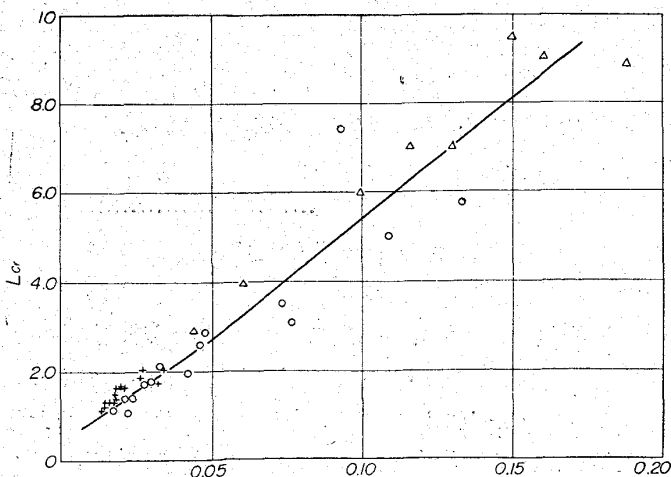


Fig. 10. Relation between the distribution of chromium and the activity of iron oxide.

In Fig. 10. Δ represents the distribution of chromium in the manganese free system, and \circ , $+$, same as in Fig. 9.

(%FeO) は一定の値を示し、ほぼ著者らが先に Fe-Cr 系溶液における L_{Cr} と (%FeO) の関係に近似した値を報告しているが、このような関係には非常に疑問が生じてくる。(3-3) 式で各種成分の活量と濃度が近似的に等しければ (3-3) 式の L_{Cr} と (%FeO) は一次関係が成立するはずである。しかし (4-2) 項で検討したごとく (%FeO) と FeO の活量は、Cr の濃度に著しく影響されるので (3-3) 式から得られる L_{Cr} と (%FeO) の関係は簡単に一次関係が成立するとは考えられない。したがって (3-3) 式によつて示した Fe-Cr のみかけの酸化還元平衡恒数は、Fe-Cr 系溶液について適用する場合には便宜的方法として有効であるが、他の酸化物がスラグ中に溶解すると使用できない。

ここで前項 (4-2) で著者らは酸性スラグ中の FeO の活量を計算したので (%FeO) の代りに a_{FeO} を用いて L_{Cr} と a_{FeO} の関係を求めた。

$$K'_{Cr} = L_{Cr}/a_{FeO} \dots\dots\dots (3-4)$$

(3-4) 式において Cr の (スラグと溶鋼両相に平衡関係が成立していれば) 両相における活量係数が近似的に等しいと仮定すると L_{Cr} と a_{FeO} は一次関係にある。この関係を Fig. 10 に示した。

Fig. 10 には先に報告した Fe-Cr 系溶液におけるこの関係も再計算を行なつて併記した。図からも明らかなごとく、FeO の活量と分配係数 L_{Cr} の間には MnO の存在有無にかかわらず一定の関係が成立することが理解される。したがって Cr の分配係数を考慮する場合には、FeO の重量パーセントの代りにスラグ中の FeO の活量との関連において行なう必要がある。

KÖRBER らが報告した値を (3-4) 式を用いて再計算を行なうと、 L_{Cr} と a_{FeO} の関係は簡単に一次関係が成立せず、Cr 濃度に大きく影響を受けて広い範囲に分布する。したがって彼らが報告した O 濃度と FeO の関係が正しいと仮定すれば、 L_{Cr} と a_{FeO} の関係が成立しなくなり、また仮りに L_{Cr} と FeO 濃度との関係が正しいとすれば、前者の関係が成立しなくなる。彼らの実験は反応時間が極めて短かいので平衡に達していなかつたと考えられるので、(3-3) 式が成立したのは偶然であるのか、あるいは、この反応式に実測値を一致させたのかいずれかである。

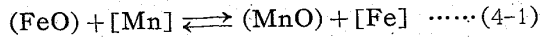
また L_{Cr} と a_{FeO} が直線関係にあることから、(3-1) 式の x は近似的に 1 であることが推定され、酸化クロムの化学的組成は CrO に近いことが前の報告と同様に理解される。

4.5 Mn の分配 L_{Mn} と FeO について

Mn の分配係数 L_{Mn} と FeO の関係については、

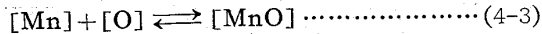
従来多くの研究者^{14)29)~32)}によつて報告されてきた。しかし酸性スラグと溶鋼との関係については Fe-Mn-SiO₂系についてすらすらわすかの報告のみで、Fe-Cr-Mn-SiO₂系については KÖRBER らの研究があるに過ぎない。

一般に Mn の脱酸恒数は



$$K'_{\text{Mn}} = (\% \text{MnO}) / (\% \text{FeO}) \cdot [\% \text{Mn}] \quad \dots (4-2)$$

と表わされている。しかし多成分系スラグにおいてはことに本研究のごとく Cr を含んでいるスラグにおいては FeO が等濃度においても活量が大きく変化するので (4-2) 式における K'_{Mn} も一定にならない。したがつてスラグ成分と活量の関係が明らかでない場合には、でき得る限り式の中にスラグ濃度を導入しないことが望ましい。ここでは (4-2) 式の代りに次式を用いて脱酸恒数を計算した。



$$K'_{\text{Mn-O}} = (\% \text{MnO}) / [\% \text{Mn}] \cdot [\% \text{O}] \quad \dots (4-4)$$

1550°, 1600° および 1650°C における $K'_{\text{Mn-O}}$ と Mn 濃度との関係を Fig. 11 に示した。各温度ともクロム濃度が一定の場合 $K'_{\text{Mn-O}}$ は Mn 濃度に依存せず一定の値になる。また $K'_{\text{Mn-O}}$ は Cr 濃度の増加にしたがい減少する。そして温度の上昇とともにわずかながら減少する傾向を示している。

(4-4) 式の真の平衡恒数は各種成分の活量を用いて書きかえると、

$$K_{\text{Mn-O}} = a_{\text{MnO}} / a_{\text{Mn}} \cdot a_{\text{O}} \quad \dots (4-5)$$

と表わすことができる。Cr 濃度によつて、O の活量は非常に大きく影響されることはすでに以前に著者らは報告した。(4-5) 式を活量係数を用いて書き直すと次式によつて表わされる

$$K_{\text{Mn-O}} = \gamma_{\text{MnO}} \cdot (\% \text{MnO}) / f_{\text{Mn}} \cdot [\% \text{Mn}] \cdot a_{\text{O}} \\ = \left(\frac{\gamma_{\text{MnO}}}{f_{\text{Mn}}} \right) \cdot \left(\frac{\% \text{MnO}}{[\% \text{Mn}] \cdot a_{\text{O}}} \right) \quad \dots (4-6)$$

(4-6) 式中 MnO および Mn の活量係数が不明であるので除去して $K''_{\text{Mn-O}}$ として (4-6) 式を書き直して次式を用いる。

$$K''_{\text{Mn-O}} = (\% \text{MnO}) / [\% \text{Mn}] \cdot a_{\text{O}} \quad \dots (4-7)$$

(4-4) 式中 O 濃度を O の活量で置換した式が (4-7) 式であり、このようにすれば溶鋼中、およびスラグ中に共存する各種成分の影響が Mn およびスラグ中の MnO に限定される。Fig. 12 に $K''_{\text{Mn-O}}$ と Cr の関係を示した。Cr の増加とともに $K''_{\text{Mn-O}}$ は凸形の曲線を示し、温度が高くなればなるほどこの傾向が大きくなる。この図から等 Cr 濃度における Mn 濃度の影

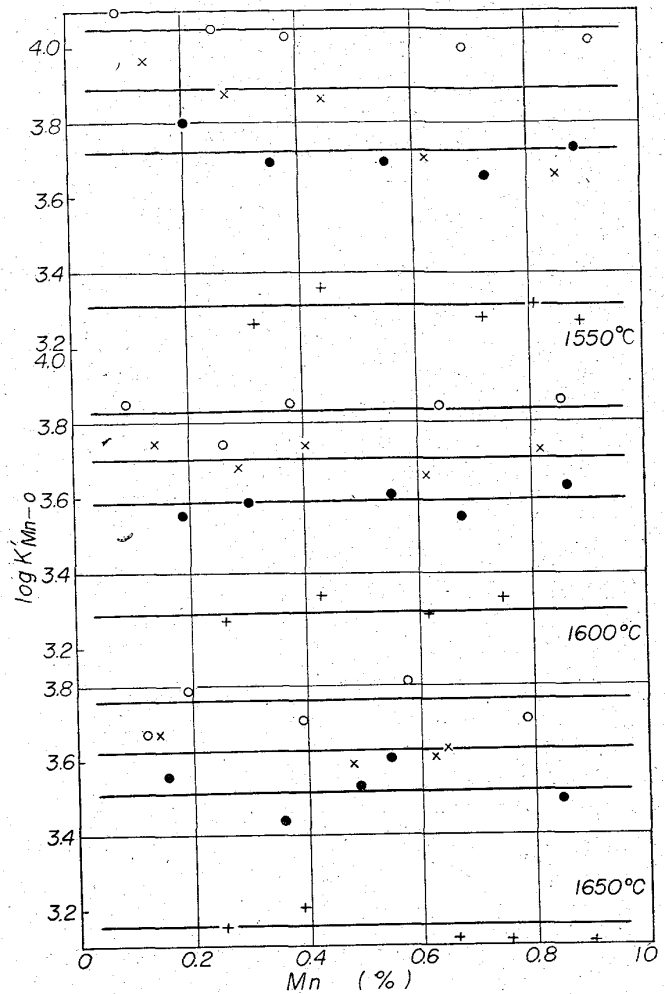


Fig. 11. Relation between the concentration of manganese and deoxidation constant of manganese $K'_{\text{Mn-O}}$ calculated from the equation (4-4) at 1550°C, 1600°C and 1650°C.

響は判別できないが Mn 濃度が増加すればするほど $K''_{\text{Mn-O}}$ は減少し下方に分布している。

Fig. 11 で Mn を無限少に外挿し $K'_{\text{Mn-O}}$ を求め、この値からさらに $K''_{\text{Mn-O}}$ を Cr 濃度 0 に外挿することにより $K_{\text{Mn-O}}$ を求めることができる。 $K_{\text{Mn-O}}$ からの偏差が $(\gamma_{\text{MnO}}/f_{\text{Mn}})$ となる。Mn の活量係数は溶鋼中の共存元素の相互作用係数を用いて計算によつて求めることができる。したがつて MnO の活量係数は直ちに計算し得る。しかし、このようにして求めた MnO の活量係数は、実験誤差とともに計算に用いた種々の相互作用係数の誤差や、外挿によつて求めた $K_{\text{Mn-O}}$ の誤差が加算されて非常に信頼度が薄くなる。それ故、このようにして得た MnO の活量係数を用いての熱力学的考察、あるいは取扱いは理論的に無意味であり、また濃度関係

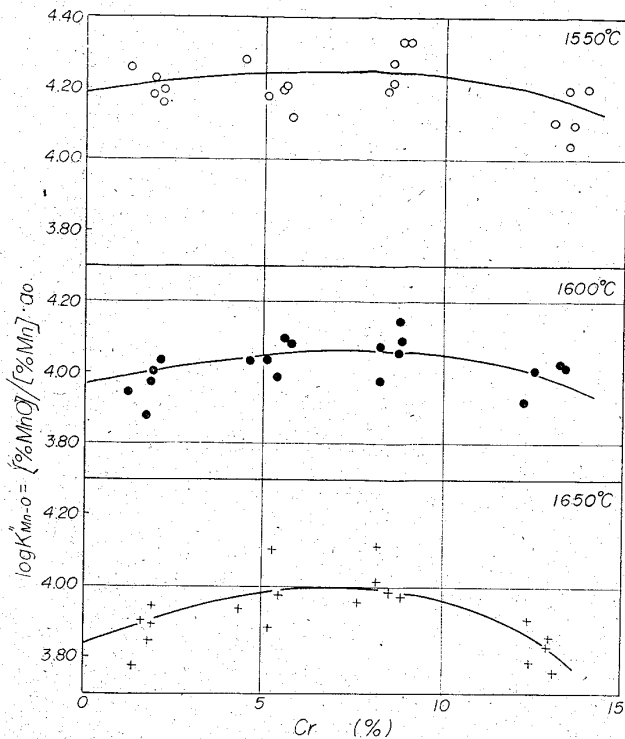


Fig. 12. The effects of the concentration of chromium on the deoxidation constant of manganese K''_{Mn-O} at 1550°C, 1600°C and 1650°C.

をこの値を用いて逆算し求めるには計算が複雑すぎて不便である。濃度関係をでき得る限り簡単に求める方法としては(4-7)式あるいは(4-2)式中の(%FeO)を a_{FeO} で代用して

$$K''_{Mn} = (\%MnO) / [\%Mn] \cdot a_{FeO} = L_{Mn} / a_{FeO} \quad \dots\dots\dots (4-8)$$

を使用するのが便利である。

Fig. 13 に L_{Mn} と a_{FeO} の関係を図示した。KÖRBER らによれば、Cr 濃度がどのような値をとろうとも L_{Mn} と (%FeO) との関係は一定の値になると報告している。O 濃度と FeO 濃度との関係の項でも記したごとく O 濃度は共存する Cr によつてその活量が著しく影響を受ける。活量の変化にもなつて当然見かけの平衡恒数は変化する。したがつて L_{Mn} はクロム濃度が変化しても (%FeO) と直線関係になるという KÖRBER らの報告に疑問の余地がある。先にこの項で検討したように (f_{MnO} / f_{Mn}) は厳密には 1 に等しくないが近似的に等しいとすれば L_{Mn} と a_{FeO} は直線関係になる。この関係は温度が高くなればなるほど不正確になるが、(f_{MnO} / f_{Mn}) を 1 と仮定して計算を行なつても約 30% の相対誤差となり、均等にこれらの誤差が各濃度に分配されるとすれば約 10% となり、実験誤差より多少大きくなる。しかしこの値を使用して濃度を推定するには十分と考えられ

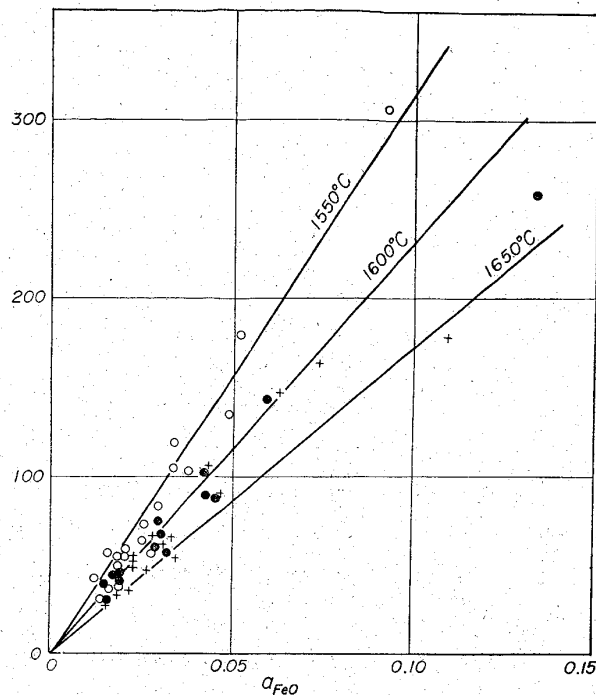
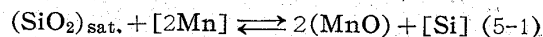


Fig. 13. Relation between the distribution of manganese and the activity of iron oxide at 1550°C, 1600°C and 1650°C.

る。

4.6 その他の反応について

珪素とマンガンの酸化還元反応については次のごとく考えられる。



$$K'_{Si, Mn} = (\%MnO)^2 \cdot [\%Si] / [\%Mn]^2 \quad \dots (5-2)$$

あるいは

$$K_{Si, Mn} = a_{MnO}^2 \cdot a_{Si} / a_{Mn}^2 \quad \dots\dots\dots (5-3)$$

4項でも検討したように (a_{MnO} / a_{Mn}) 比に比較的容易に計算は可能であるが、個々の値を求めることは、現状ではほとんど計算が不可能であるので(5-3)式からSiとMnの濃度関係を知ることはできない。

FeO-MnO-SiO₂系においてすら(5-3)式を計算することは容易でない。SiとMnの濃度関係をこの係について関口は(5-2)式をKÖRBERらの実験値を用いて計算した。彼の計算はただ単に濃度を計算に用いており活量を全く使用しなかつたが、しかしその結果は系が比較的単純であり活量に大きな影響をおよぼす共存元素がなかつたので計算値と実験値の間に大きな誤差を生じなかつた。

FeO-MnO-CrO-SiO₂系では(5-2)式につき関口³³⁾が計算したごとく、単に濃度関係のみを代入して計算を行なつても式中にCrOの濃度が入り、計算によつてSiとMnの濃度関係を知ることはできなかつた。

しかしSiとMnの濃度関係を知ることは非常に重

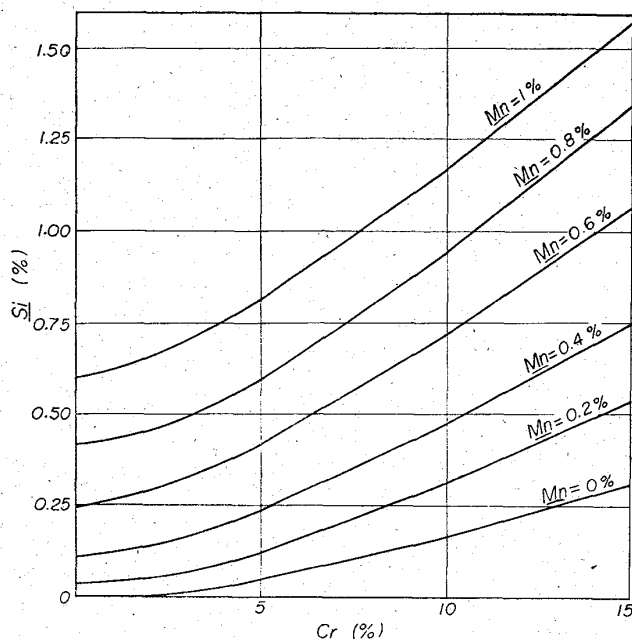


Fig. 14. Relation between the solubility of silicon and the concentration of manganese in the liquid iron-chromium alloy at 1600°C.

要であり, 任意の成分から他の成分を決定するためにはこの関係を明確にする必要がある. Fig. 14 に 1600°C おける Cr 濃度と Si 濃度の関係におよぼす Mn の影響を実験値から求め示した.

Si の Fe-Cr 系溶液への溶解度は溶鋼中の Cr および Mn 濃度によつて大きく影響される. Cr 濃度が高くなればなるほど Mn 濃度の増加にともなつて Si の溶解度は大きくなる傾向を示している.

この図に示したごとく, 酸性スラグと平衡にある溶鋼中においては, 任意の2成分, 例えば Cr と Mn 濃度を指定すると ①; Fig. 14 から Si の濃度が決定される. ②; したがつて Si-O の平衡恒数から O 濃度が求められる. ③; 溶鋼中の共存元素がすべて判明したので O の活量を計算できる. ④; さらにスラグ中 FeO の活量が得られる. ⑤; Fig. 7 から (%FeO) を, また Fig. 10 および Fig. 13 から (%MnO)/[Mn], および (%Cr)/[Cr] が与えられているので直ちにスラグ成分の濃度が求められる.

5. 結 言

Fe-Cr 合金と FeO-MnO-CrO-SiO₂ 系スラグとの平衡濃度関係を 1550°, 1600° および 1650°C の各温度につき研究を行なつた.

その結果次のことが明らかになつた.

i) 溶鋼中の Si と O の平衡恒数を種々の相互作用係数を用いて計算した結果, クロム濃度が増加するにした

がい Fe-Cr 系溶液よりも高い値を得た. 多元系溶液においては, 実験誤差や種々の相互作用係数の誤差および Wagner 式における第 2 項以後の省略などの計算上の複雑さのため計算値の偏差はやむを得ないと考えられた.

ii) SiO₂ スラグ中の FeO の活量を実測値から計算によつて求めた. その結果, 溶鋼中に Cr 濃度が増加するにしたがい FeO の活量は高くなつた.

FeO の活量は Raoult の法測から負への偏倚を示し, 温度に関係なく, その濃度および共存スラグ成分の影響を受ける.

スラグ中に CrO が増加し, MnO が減少するにしたがい FeO の活量は増加するが, この原因として Si 塩中において, Cr⁺⁺ のイオンと Fe⁺⁺ のイオンの交換反応により自由な Fe⁺⁺ イオンの増加による結果であると推定された.

iii) Cr の分配係数は KÖRBER らの実験結果と異り, Cr 濃度および Mn 濃度の影響を受け FeO 濃度とは直線関係にならず種々な分布を示した.

Cr の分配係数と FeO の活量との関係を求めると, Cr や Mn 濃度の変化にもかかわらず一定の関係が成立し, 近似的には一次関係になつた. Si スラグ中の CrO は, 実験濃度範囲内では CrO に近い化学組成を持つものと考えられた.

iv) Mn の分配係数と FeO の関係も Cr の場合と同様に KÖRBER らの実験結果と異つた. Mn の分配係数と FeO の活量との関係は近似的に一次関係が成立した.

v) Mn の分配係数と FeO の関係も Cr の場合と同様に KÖRBER らの実験結果と異つた. Mn の分配係数と FeO の活量との関係は直線関係になつた.

vi) Si の溶解度におよぼす Cr および Mn の影響を求めた. そして溶鋼中の 2 成分を指定することにより, その他の 2 成分および珪酸スラグ中の酸化物の濃度が決められることを示した.

文 献

- 1) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 499
- 2) F. KÖRBER & W. OELSEN: Mitt. Kais-Wilh-Inst. 17 (1935), p. 231
- 3) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 888
- 4) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1122
- 5) C. WAGNER: "Thermodynamics of alloys" (1952), p. 51
- 6) L. S. DARKEN & R. W. GURRY: "Physical Chemistry of Metals. (McGraw Hill. Co., New. York 1953), p. 258
- 7) R. SCHUHMANN Jr. Acta Met., 3 (1955), p. 219

- 8) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 23
 9) J. CHIPMAN & R. WASCHWITZ: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 472
 10) 的場, 郡司, 桑名: 鉄と鋼, 45 (1959) p. 1328
 11) D. C. HILTY & W. CRAFTS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 180 (1955), p. 116
 12) 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 23 (1959), p. 236
 13) J. CHIPMAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.) 180 (1955), p. 97
 14) 郡司, 的場: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 758
 15) N. A. GOKCEN & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 192 (1952), p. 171
 16) J. CHIPMAN & T.C.M. PILLAY: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 221 (1961), p. 1277
 17) J. CHIPMAN, J. C. FULTON, N. A. GOKCEN & G. R. CASKEY: Acta. Met., 2 (1954), p. 439
 18) 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) 2, p. 115)
 19) D. C. HILTY, W. D. FORGENG & R. L. FOLKMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Met & Pet. Eng., 203 (1955), p. 253
 20) J. CHIPMAN: "Basic Open Hearth Steel-making" (AIME, 1951) p. 658
 21) C. R. TAYLOR & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 154 (1943), p. 228
 22) E. T. TURKDOGAN & J. PEARSON: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 173 (1953), p. 217
 23) H. B. BELL, A. B. MURAD & P. T. CARTER: J. Metals, 4 (1952), p. 718
 24) H. B. BELL: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 201 (1963), p. 116
 25) H. SCHENCK & G. WIESNER: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 1
 26) F. D. RICHARDSON: "Physical Chemistry of Steelmaking (1956), p. 55
 27) D. A. DUKELOW & G. DERGE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 136
 28) K. TESCHE: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 437
 29) W. J. LAPITZKI: Chem. Abst., 32 (1938), p. 465
 30) J. B. GERO, T. B. WINKLER & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 188 (1950), p. 341
 31) 足立, 森田: 学振19委-6209 (1961)
 32) E. T. TURKDOGAN & J. PEARSON: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 175 (1953), p. 393
 33) 関口春次郎: "溶接用鋼線材についての新提案" 溶接学会, (1952), p. 6

脱炭速度におよぼす炭素, 酸素の到達速度の影響*

(脱炭反応の速度論的研究—VI)

藤井毅彦**・浦

知***

Effect of Arriving Velocities of Carbon and Oxygen on the Rate of Decarburization in Liquid Iron.

(Kinetic study of decarburization in molten steel—VI)

Takehiko FUJII and Satoru URA

Synopsis:

The author has pointed out in previous reports that the rates of transfer and diffusion of reacting elements and reacted products are important in the process of decarburization as the reaction $C + O \rightleftharpoons CO$ takes place very rapidly.

The previous reports also stated that there are two regions in the process where the arriving velocities of carbon and oxygen determine the rate of decarburization, and the transi-

* 昭和37年4月本会講演大会にて発表 昭和39年11月日30受付

** 住友金属工業株式会社和歌山製鉄所, 理博 *** 住友金属工業株式会社和歌山製鉄所