

Fig. 5. Correlation of steady state creep rate and shear stress. Present results are compared with preceding ones.

な協力を得たことに対し深甚の謝意を表す。))

文 献

- 1) 鉄鋼技術共同研究会編: 圧延理論と変形抵抗 (1960), p. 160 [誠文堂新光社]
- 2) 井上: 鉄と鋼, 48 (1962) 5, p. 704
- 3) C. ROSSARD and P. BLAIN: Rev. Met., 55 (1958) 6, p. 573
- 4) O. D. SHERBY and J. L. LYTTON: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 206 (1956) 8, p. 928
- 5) 寺井: 住友金属, 8 (1956) 4, p. 221
- 6) J. WEERTMAN: J. Appl. Phys., 26 (1955) 10, p. 1213
- 7) O. D. SHERBY, R. L. ORR and J. E. DORN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 200 (1954) 1, p. 71
- 8) National Phys. Labo.: Creep and Fracture of Metals at High Temperatures, (1957) p. 117 [Philosophical Library, New York]

(92) H₂O-Ar 雰囲気による溶鉄の脱炭反応にともなう珪素酸化除去について

名古屋大学工学部

理博 佐野幸吉・工博 伊藤公允・○有野俊介

The Removal of Silicon during the Decarburization of Molten Iron with H₂O-Ar Mixtures

Dr. Kōkichi SANO, Dr. Kōin ITO

Shunsuke ARINO

1. 結 言

転炉製鋼におけるガス・溶鉄間反応を調べるための基礎実験として、ガスによる脱炭反応中の珪素の挙動を調べた。送入ガスには比較的酸化力の弱い H₂O-Ar 混合ガスを使用し、脱炭反応中の溶鉄表面の酸化物の生成と水蒸気分圧、炭素濃度、珪素濃度および酸素濃度との関係を求めた。またこれらの結果を転炉製鋼の場合と比較検討した。

2. 実 験

実験装置はこれまでガス・溶鉄間反応速度の測定に用いてきたものをそのまま用いた¹⁾。実験方法は前報²⁾と同様に、十分に還元した溶鉄約 300 g に所定量のグラフアイトと珪素とを添加し、1600°C において H₂O-Ar 混合ガス (Ar 流速 1700 cc/min) により脱炭して反応中の各成分の濃度変化を同じ方法で追跡した。

3. 結 果

珪素を加えない溶鉄および 0.1% Si の溶鉄を種々の水蒸気分圧 P_{H₂O} の H₂O-Ar 混合ガスにより脱炭した。反応中の炭素濃度 [C] の変化と珪素濃度 [Si] の変化を Fig. 1 に示す。図において実線は溶鉄面には何ら変化が認められず、ほぼ一定速度で脱炭が進行した範囲を示す。点線は溶鉄表面の一部に酸化物が生じ始め溶鉄面上を広がっていた範囲を、一点鎖線は酸化物が溶鉄面全体をおおってしまった範囲を示す。溶鉄中の Si は酸化

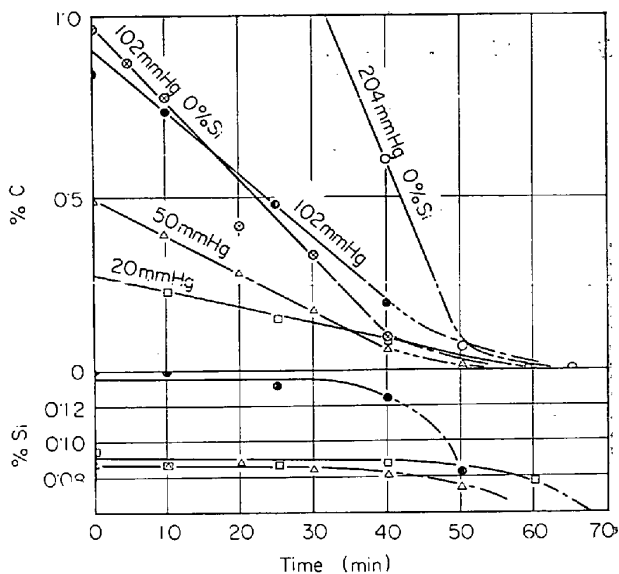


Fig. 1. Decarburization curves and variations of silicon contents.

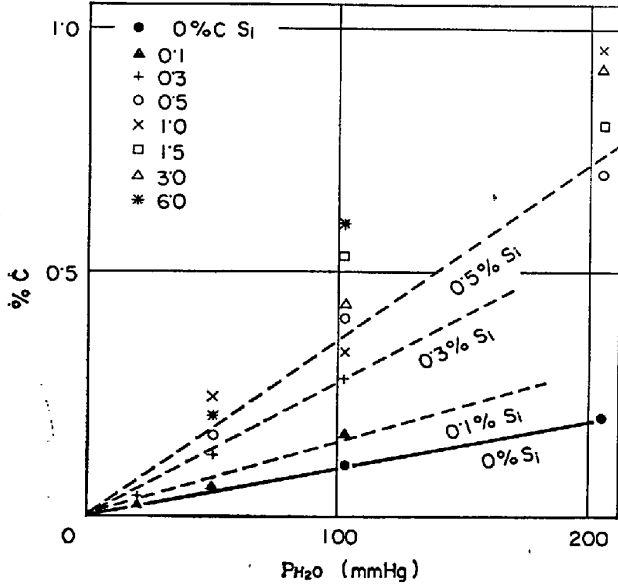


Fig. 2. Relations between P_{H_2O} and C when oxide appeared.

物が発生してから減少する傾向が認められ、同時に脱炭速度も減少している。酸化物が発生してから溶鉄の全表面をおおつてしまうまでの時間は 0% Si の場合には数~10数 sec である。この場合の酸化物は Fe_xO と考えられる。0.1% Si の場合には全表面をおおつてしまうまでの時間は長く 2~5 min であつた。この場合の酸化物は珪素の酸化物を含んでいると考えられる。

本実験では 7% Si までの溶鉄について測定した。それらの脱炭曲線から得られた酸化物発生時の [C] と送入ガスの P_{H_2O} との関係を図 2 に示す。酸化物が生じ始めてから溶鉄表面全体をおおつてしまうまでの時間は [Si] が増すにしたがつて長くなることが認められた。また酸化物の発生とともに酸化物表面から小さな気泡が無数に飛散するのが観察された。この状態がしばらく続いて酸化物が全表面をおおう頃には小さな気泡の発生は観察されなくなった。この時の [C] はきわめて小さくなつていた。Fig. 2 から P_{H_2O} と酸化物が生じ始める時の [C] との間には比例関係が認められ、[Si] が増加するにしたがつて高い [C] において酸化物を生じ始めることがわかる。しかしこの傾向は 1% Si 以上では不明瞭である。

酸化物はいずれの場合も溶鉄表面を流動する液態であり、生成初期の段階で酸化を中止すると急速に消失した。分析試料採取の際に石英管の外側に付着してくる状態から判断すると [Si] が低い場合には黒色酸化物であり、時間の経過とともに厚い層になつた。その組成は Fe の多い混合酸化物であると考えられる。また [Si] が高い場合には測定終了時に溶鉄は灰色酸化物におおわれ、特にマグネシアルツボと酸化物層との接触面では白色のシリカが認められた。このことから [Si] が高い場合の酸化物組成は SiO_2 の割合がかなり高くなつておりシリカ飽和スラグに近いと思われる。

測定中に観察された小さな気泡は反応により生じた酸化物 (便宜上 $(SiO_2)_{sat}$ として扱う) と溶鉄中からの C

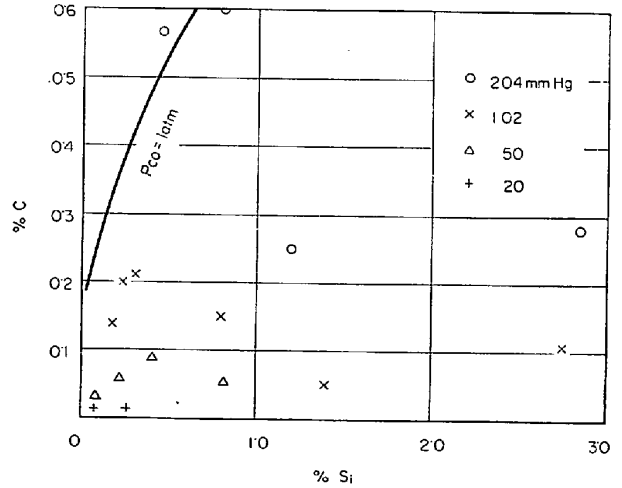


Fig. 3. Relations between Si and C when oxide appeared.

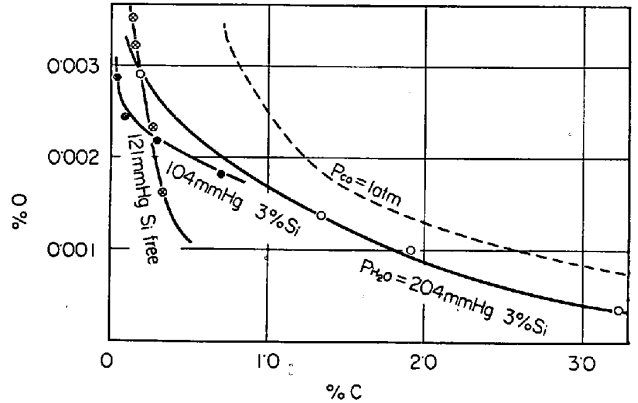


Fig. 4. Relations between C and O.

との反応



により生ずる CO 気泡であり、この反応を併発して脱炭が進行しながら [C] の低下とともに酸化物が次第に溶鉄表面に増加してくると考えられる。

酸化物が生じ始めた時の [C] と [Si] との関係を図 3 に示す。

脱炭反応進行中の [C] と [O] との関係の数値を図 4 に示す。酸化物が生じ始めるまでは $C + O = CO(g)$ の $P_{CO} = 1atm$ における平衡値よりかなり低い値である。[C] が十分下つた反応終期の [O] は、それぞれの溶鉄における飽和溶解度 (たとえば 2.9% Si 溶鉄では約 0.003% O) に達している。

4. 考 察

著者は先に溶鉄表面に酸化物が生じない間は H_2O-Ar 混合ガスによる脱炭反応の速度が気相から溶鉄表面への H_2O 分子の到達速度に支配され³⁾、酸化物が生じ始めた時には溶鉄内部から表面への C の移動速度と気相から溶鉄表面への $H_2O(g)$ の移動速度 (これは溶鉄表面から気相への CO の移動速度と同じ) とが等しくなると考えてその時の溶鉄内部の [C] が

$$k P_{H_2O} = [C]$$

の形で与えられる²⁾ ことを報告した。Fig. 2 に示したように、[Si] 一定の溶鉄で P_{H_2O} と酸化物が生じ始めた

[C]との間に比例関係があることも同式から明らかである。また [Si] が増加するにともなつて、高い [C] において表面酸化物が現われるようになったことは同式の k の値が [Si] 増加にともなつて大きくなることにより説明される。

Fig. 3 に示したように、今回の実験では [C] がかなり低くなるまで Si が酸化されず、表面に酸化物が生じなかつた。これを転炉などの data と比べると大きな相異があることは明らかである。つぎにこの問題を検討した結果を述べる。

シリカ飽和スラグによる溶鉄の脱炭反応 (1) の平衡定数 K_1 は

$$\frac{C + O}{CO} = CO(g),$$

$$\log K_2 = 1160/T + 2 \cdot 003^{(4)} \dots\dots\dots (2)$$

$$(SiO_2)_{sat} = Si + 2O$$

$$\log K_3 = -30720/T + 11 \cdot 76^{(5)} \dots\dots\dots (3)$$

を用いて求められ、次式で表わされる。

$$\log K_1 = -28400/T + 15 \cdot 77 \dots\dots\dots (4)$$

$$K_1 = P_{CO}^2 a_{Si} / a^{2c}$$

溶鉄表面に酸化物を生ずるまでは、脱炭反応はガス・溶鉄界面において進行する。本実験では H_2O -Ar 混合ガスを用いているから溶鉄表面では CO の他に Ar, H_2O および H_2 が存在する (全圧約 1atm)。したがつて、CO については減圧になつていてと考えてさしつかえないであろう。Fig. 3 に示した測定値は反応 (1) の $P_{CO} = 0.3 \sim 0.9$ atm に相当する範囲に存在している。

これに対して転炉の場合には O_2 による脱炭であり溶鉄表面における CO の分圧は相当に大きくなる。だから酸化物が生成する時の a_{Si} / a^{2c} の値は本実験の場合より小さくなる。すなわち高い [C] において酸化物が生成する。したがつて本実験の結果をそのまま転炉の値と比べることはできない。本実験では酸化物が溶鉄面に生じない期間は CO ガスについては減圧脱ガスしているのと同じ状態であることは Fig. 4 から推定できる。

酸化物が溶鉄面に生じ始めた時の [Si] と [O] との関係は Fig. 5 に示すように反応 (3) の平衡より相当小さいが、それぞれの濃度は溶鉄内部における値であり溶鉄表面における濃度関係は反応 (3) の平衡に達していると考えられる。[C] が十分に低下して酸化物が溶鉄面をおおつてしまつた時の [O] は反応 (3) の平衡濃度に達していた。この間の脱炭は酸化物と溶鉄との間で

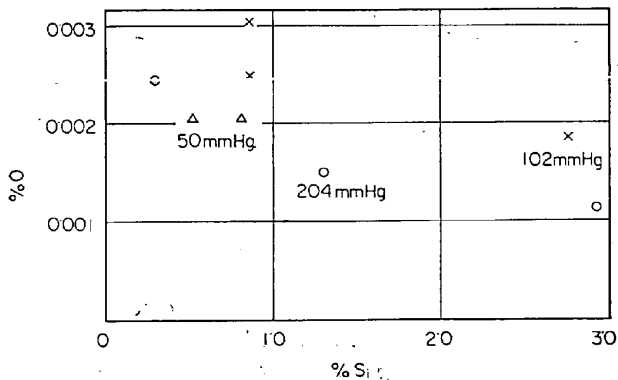


Fig. 5. Relations between O and Si when oxide appeared.

小さな気泡が無数に発生したから $P_{CO} \cong 1atm$ で反応 (1) にしたがつて進行すると考えられる。

5. 結 言

本実験により得られた結果を要約すると

- 1) 溶鉄中の Si は [Si] が高いほど、また送入ガスの P_{H_2O} が高いほど高い炭素濃度において酸化され始める。したがつて $O_2(g)$ により脱炭すればさらに高い炭素濃度の点で Si の酸化が始まるのが容易に推定される。
- 2) また本実験の結果と転炉における data との相異を、熱力学的数値を用いてガス・溶鉄界面における CO 分圧の相異によるとして説明してみた。

文 献

- 1) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1652
- 2) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1252
- 3) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 873
- 4) 推奨値 学振19委5864 (Apr. 1960)
- 5) 推奨値 学振19委7400 (Dec. 1963)

669.12-154:546.28:541.124
:669.784.
(99) 溶鉄中の珪素の活量係数および
それにおよぼす炭素の影響につ
いて

八幡製鉄 村上昌三
東北大学工学部

工博 萬谷志郎・工博 不破 祐
Activity of Silicon in Liquid Iron and the
Effect of Carbon on the Activity of Silicon
Shozo MURAKAMI, Dr. Shiro BAN-YA
and Dr. Tasuku FUWA

1. 緒 言

鉄鋼製錬において、Si は Al, Mn とともに脱酸剤、合金元素として重要な元素の一つであり、溶鉄中 Si の活量については従来より多くの研究がなされてきた。しかしこれらの結果は、測定法および測定者により異なり、必ずしも満足すべきものとはいえない。

そこで本研究においては、溶融 Fe-Ag 間の Si の分配平衡実験を 1450°C および 1540°C で行ない、溶鉄中 Si の活量係数を求めた。さらに溶融 (Fe-Si)-(Fe-Si-C)-(Ag-Si) 間の Si の分配平衡実験を 1450°C で行ない、Si におよぼす炭素の影響を求めたものである。

2. 溶鉄中 Si の活量係数

2.1 序論

溶融 Fe-Ag 系は相互に溶解度がなく、2液相に分離する。この両液相に Si を分配平衡させると、両液相の Si の化学ポテンシャルは等しくなり、活量の基準を同一にとれば両相の Si の活量は等しくなる。したがつて Fe, Ag 両相の Si のモル分率を $N_{Si}^{(Fe)}$, $N_{Si}^{(Ag)}$, Raoult 基準の活量係数を $\gamma_{Si}^{(Fe)}$, $\gamma_{Si}^{(Ag)}$ とすれば次式が成立する。

$$N_{Si}^{(Fe)} \gamma_{Si}^{(Fe)} = N_{Si}^{(Ag)} \gamma_{Si}^{(Ag)}$$

両辺の対数を取り変形すると (1) 式となる。

$$\log \gamma_{Si}^{(Fe)} = \log \gamma_{Si}^{(Ag)} + \log N_{Si}^{(Ag)} / N_{Si}^{(Fe)} \dots (1)$$

したがつて溶鉄中 Si の活量係数と、Fe-Ag 間の分配