

[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

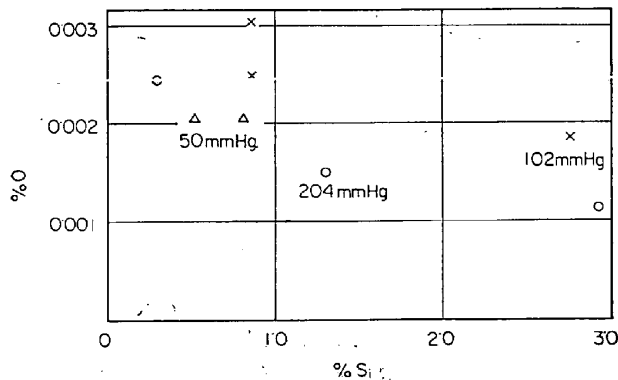


Fig. 5. Relations between O and Si when oxide appeared.

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いがたい。

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

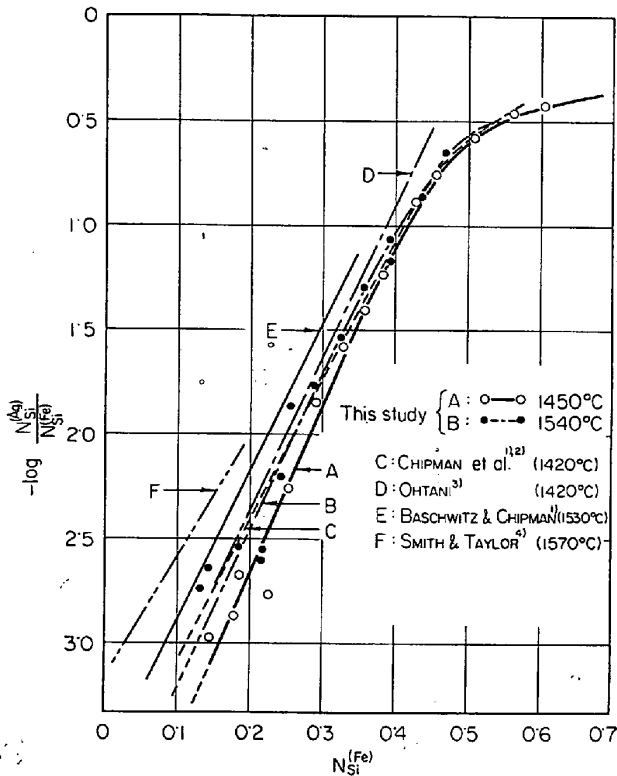


Fig. 1. Distribution ratio of silicon between iron and silver.

比が得られれば、溶鉄中 Si の活量係数が求まる。

2.2 溶融 Fe-Ag 間の Si の分配比

2.2.1 実験方法

実験は精製したアルゴン雰囲気中で行ない、加熱炉は白金抵抗炉を用いた。温度測定は金、パラジウムで補正した白金-白金ロジウム熱電対により行なつた。

溶解試料は Fe 相 20 g, Ag 相 30 g とし、坩堝は内径 18 mm, 外径 24 mm, 高さ 100 mm のアルミナ坩堝を使用した。

溶解時間は Fe 相中 Si 含量が 30% 以下では 3hr, 30% 以上では 5hr とした。

溶解終了後、試料を坩堝ごと水中に急冷し、Ag 相は旋盤で削り、Fe 相は粉碎して分析試料とした。なお Ag

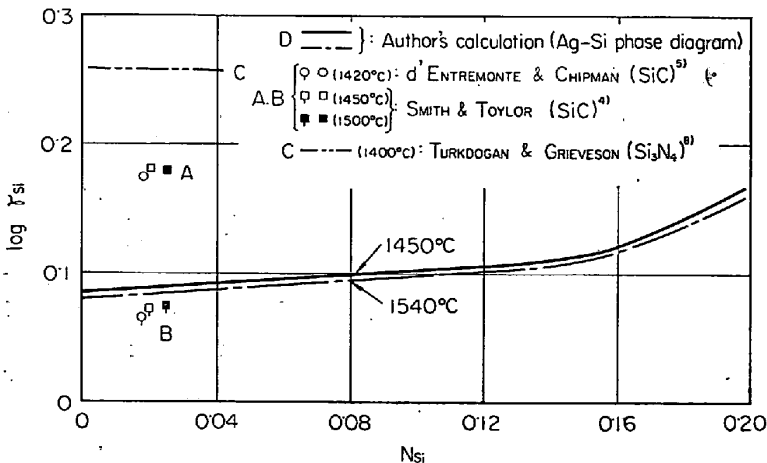


Fig. 2. Activity coefficients of silicon in liquid Fe-Si alloys.

相に混入した Fe 相を磁石を用いて旋盤後と分析の際の硝酸による溶解直後に分離除去した。両相の Si 分析は J.I.S. 重量法により行なつた。

2.2.2 実験結果および考察

1450°C および 1540°C での実験結果を Fig. 1 に示した。本実験では  $N_{Si}^{Fe} < 0.2$  の Si と平衡する Ag 相中 Si 分析が困難となり、 $N_{Si}^{Fe} < 0.136$  での実験は行なえなかつた。本実験結果は、1450°C の結果が BASCHWITZ と CHIPMAN<sup>1)</sup> の 1420°C での結果と  $N_{Si}^{Fe} > 0.3$  でよく一致している以外は従来の結果に比して Ag 相中 Si 含量が低いほうにきている。本実験では Ag 相に Fe 相が混入していることを、顕微鏡観察により認めためたので、Fe 相を磁石で分離して Ag 相の Si 分析を行なつた。この是非については今後の検討が必要と思われるが、これが本実験結果が低い原因と思われる。

2.3 溶銀中 Si の活量係数

これについては、従来 2~3 の研究があり、これらを Fig. 2 に示した。A は d' ENTREMONTTE と CHIPMAN<sup>5)</sup> および SMITH と TAYLOR<sup>4)</sup> の測定した SiC の溶銀への溶解度と REIN と CHIPMAN<sup>6)</sup> の  $\Delta G_{SiC}^0$  より計算したもので、B は KAY と TAYLOR<sup>7)</sup> の求めた  $\Delta G_{SiC}^0$  とより求めたものである。 $\Delta G_{SiC}^0$  の従来の測定は多数あるが比較的一致したものであるが A, B のように結果が異なり SiC より求めるには  $\Delta G_{SiC}^0$  の精確なデータが必要である。

C は TURKDOGAN と GRIEVSON<sup>8)</sup> が測定した  $Si_3N_4$  の溶銀への溶解度と PEHLKE と ELLIOTT<sup>9)</sup> の測定した  $\Delta G_{Si_3Al_4}^0$  とより求めたものである。D は Ag-Si 系状態図より求めたものである。なお本研究においても  $Si_3Al_4$  の溶銀への溶解度測定を行なつたが  $N_2$  の精製が  $SiO_2$  生成反応を防ぐほど十分でなく成功しなかつた。そこで本系の活量係数  $\gamma_{Si}^{Ag}$  としては Ag-Si 系状態図より計算した結果を採用した。

2.4 溶鉄中 Si の活量係数

(1) 式に 1450°C, 1540°C の分配比および溶銀中 Si の活量係数を代入して、溶鉄中 Si の活量係数を求めた結果を Fig. 3 に示す。

活量係数の温度変換式は次式で示される。

$$\partial \ln \gamma_{Si} / \partial T = -\bar{L}_{Si} / RT^2 \dots\dots\dots (2)$$

ここで  $\bar{L}_{Si}$  は relative partial molar enthalpy であり、純粋な溶融 Si を標準状態として  $\bar{L}_{Si} = \bar{H}_{Si} - H_{Si}^0$  で定義される。(2) 式に Fig. 3 の両温度の活量係数を代入して、 $\bar{L}_{Si}$  を求めると Fig. 4 のようになり、 $N_{Si} < 0.2$  では KÖRBER と OELSEN<sup>10)</sup> の結果にきわめてよく一致しているが、 $N_{Si} < 0.2$  では、分配実験の誤差が大となりあまり信頼性がないと考えられる。

さらに (2) 式を用いて、活量係数を 1450°C 1540°C から 1600°C に換算すると Fig. 5 の A となる。なお A' は溶銀中 Si の活量係数として TURKDOGAN と GRIEVSON<sup>8)</sup> の  $Si_3N_4$  の溶解度より計算した値を採用したものである。

また Fig. 3 および Fig. 5 の直線部分より相互作用母係数を求めると 1450°C で  $e_{Si}^{Si} = 19$ , 1540°C で  $e_{Si}^{Si} = 17.5$ , 1600°C で  $e_{Si}^{Si} = 17$  となる。的場ら<sup>11)</sup> は 1600°C で 36, BA-

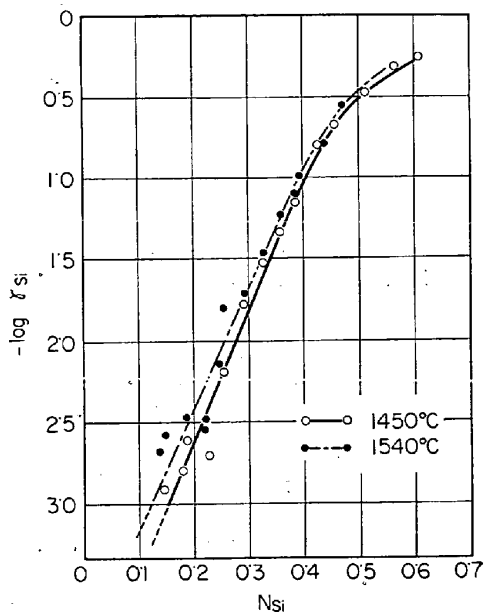


Fig. 3. Activity coefficient of silicon in liquid Fe-Si alloys at 1450°C and 1540°C.

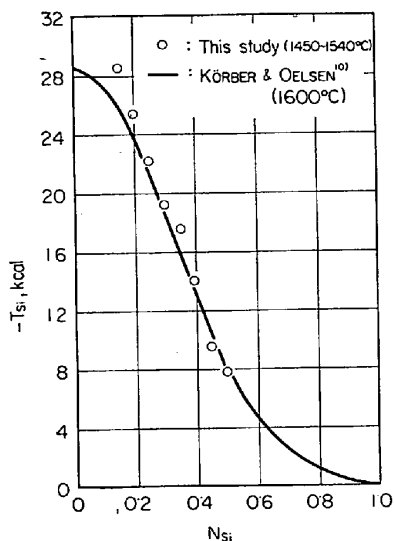


Fig. 4. Relative partial molar heats of solution of silicon in liquid Fe-Si alloys.

SCHWITZ と CHIPMAN<sup>13)</sup>は 1420°C で 13, TURKDOGAN ら<sup>14)</sup>は 1600°C で 16 などの結果を得ている。

このように本系の測定結果には大きなひらきがあり、今後の研究が必要であろう。

### 3. 溶鉄中 Si の活量係数におよぼす炭素の影響について

#### 3.1 序論

CHIPMAN ら<sup>2)</sup>, BASCHWITZ と CHIPMAN<sup>1)</sup> および SMITH と TAYLOR<sup>4)</sup>などは炭素飽和溶鉄-溶銀間の Si の分配平衡測定により Si への C の影響を求めた。しかしこの方法では Ag 相中 Si はきわめて低く 0.01~0.001 %位で、かなりバラツキは避けられない。そこで、この誤差をさけるため SCHROEDER と CHIPMAN<sup>16)</sup> は Ag 相中 Si 分析を行わずに C の影響を測定した。本研究で

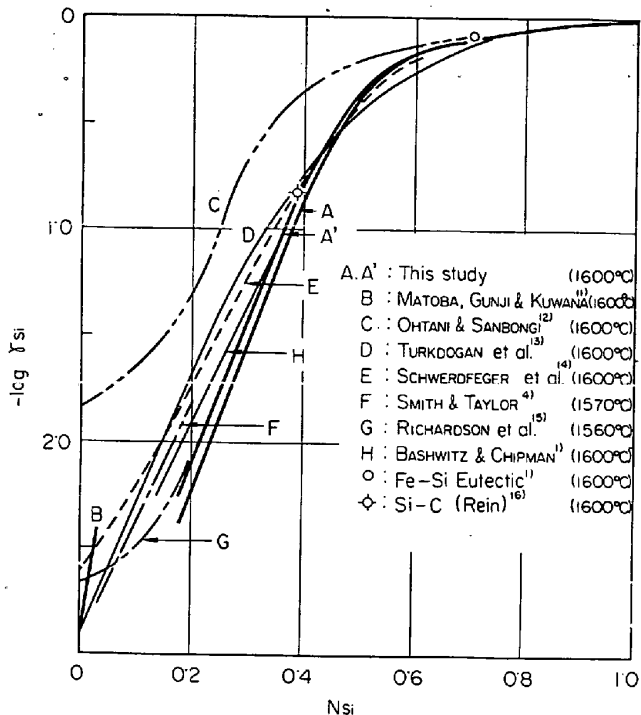


Fig. 5. Activity coefficient of silicon in liquid Fe-Si alloys.

はこの方法により相互作用母係数  $\epsilon_{Si}^{(C)}$  を測定した。

(Fe-Si)-(Fe-Si-C)-(Ag-Si) 間に Si を分配平衡させると活量の基準を同一 (ここでは Raoult 基準) にとれば 3 相中 Si の活量は等しくなる。SCHROEDER と CHIPMAN<sup>16)</sup>はこれより  $\epsilon_{Si}^{(C)}$  を求めるため次式を誘導した。

$$\epsilon_{Si}^{(C)} = \left( \frac{\partial \ln \gamma_{Si}}{\partial N_C} \right)_{N_{Si}} = - \left[ 1 + N_{Si}^0 \left( \frac{\partial \ln \gamma_{Si}}{\partial N_{Si}} \right)_{N_C=0} \right] \left( \frac{\partial \ln N_{Si}}{\partial N_C} \right)_{a_{Si}} \dots \dots \dots (3)$$

ここで  $\left( \frac{\partial \ln \gamma_{Si}}{\partial N_{Si}} \right)_{N_C=0}$  は Fe-Si 系における  $\epsilon_{Si}^{(Si)}$  で

あり前節で求めてある。  $\left( \frac{\partial \ln N_{Si}}{\partial N_C} \right)_{a_{Si}}$  は (Fe-Si) 相と

(Fe-Si-C)相の組成を Si はモル分率の自然対数  $\ln N_{Si}$  C はモル分率  $N_C$  で表わしたときの 2 点を結ぶ等活量線の勾配であり、 $N_{Si}^0$  はこの等活量線を  $N_C=0$  に外挿したときの  $N_{Si}$  である。

本実験はこの測定法により 1450°C で (Fe-Si)-(Fe-Si-C)-(Ag-Si) 3 相間の分配平衡を測定したものである。

#### 3.2 実験方法

実験装置は 2 項と同様である。坩堝は内径 10 mm, 外径 15 mm, 高さ 100 mm の坩堝 (I) の底を脚となるべき一部を残して切断し。これを内径 24 mm 高さ 150 mm の坩堝 (II) に入れ、坩堝 (I) の中に Fe-Si 相 7 g, 坩堝 (I) と (II) の間に Fe-Si-C 相 14 g とした。

溶解手順は坩堝に Ag 50 g を装入して、アルゴン雰囲気中で 1450°C の実験温度に昇温する。次に反応管上部キャップ覗き孔より石英管を入れて、この石英管をガイドとして Fe-Si 相と Fe-Si-C 相を交互に、両相を

バランスさせつつ装入する。この際両相の短絡を防ぐこと、および石英管内壁への試料の付着を極力少なくすることに注意した。溶解時間は 20hr を目標とした。溶解終了後試料を坩堝ごと水中に急冷し分析試料とした。Si

分析 JIS 重量法、C 分析は JIS 燃焼法によつた。

3.3 実験結果および考察

1450°C での実験結果を Fig. 6 に示す。また Fig. 6 の等活量線の勾配と  $N_{Si}^0$  をプロットしたのが Fig. 7 である。溶解試料の組成を  $(\partial \ln N_{Si} / \partial N_C)_{a_{Si}}$  で 0.35 上下にずらせたこと、および装入による組成のズレがあるにもかかわらず、Fig. 7 の実線のごとくなつたことより、大体平衡に達していたと思われる。

(3)式に Fig. 7 の値と 2 項の結果の 1450°C における  $\epsilon_{Si}^{(Si)} = 19$  を代入して相互作用母係数を求めると 21 となる。これを従来のものと比較したのが Fig. 8 である。なお本実験の B は、 $\epsilon_{Si}^{(Si)}$  として SCHROEDER と CHIPMAN<sup>6)</sup> と同じく  $\epsilon_{Si}^{(Si)} = 13$ <sup>1)</sup> を採用したときの結果であり、同一の  $\epsilon_{Si}^{(Si)}$  をとれば SCHROEDER と CHIPMAN<sup>6)</sup> ときわめてよく一致していることがわかる。

本測定法では採用する  $\epsilon_{Si}^{(Si)}$  の値により結果が異なり、 $\epsilon_{Si}^{(Si)}$  の確立が必要である。また本実験では Si の低濃度側の測定が少なかったが今後の測定を必要とする。

4. 結 言

熔融 Fe-Ag 間の Si の分配平衡測定を 1450°C および 1540°C で行ない 1450°C, 1540°C, さらに 1600°C の溶鉄中 Si の活量係数を求めた。次に相互作用母係数  $\epsilon_{Si}^{(Si)}$  を 1450°C で 19, 1540°C で 17.5, 1600°C で 17 と得た。

また (Fe-Si)-(Fe-Si-C)-(Ag-Si) 間の Si の分配平衡測定を 1450°C で行ない、 $\epsilon_{Si}^{(Si)} = 21$  なる結果を得た。

終りに本実験遂行に熱心に協力された富士製鉄 KK 桑原達郎工学士、東北大学大学院篠原忠広工学士に心から感謝する。

文 献

- 1) R. BASCHWITZ and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1964), p. 473
- 2) J. CHIPMAN, J. C. FULTON, N. A. GOKCEN and G. R. CASKEY: Acta Met., 2 (1954), p. 439
- 3) 大谷: private communication
- 4) G. SMITH and J. TAYLOR: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 202 (1964), p. 577
- 5) J. C. d'ENTREMONTTE and J. CHIPMAN: J. Phys. Chem., 67 (1963), p. 499
- 6) R. H. REIN and J. CHIPMAN: J. Phys. Chem., 67 (1963), p. 839
- 7) D. A. R. KAY and J. TAYLOR: Trans. Farad. Soc., 56 (1960), p. 1372
- 8) E. T. TURKDOGAN and P. GRIEVESON: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 1143
- 9) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959), p. 1088

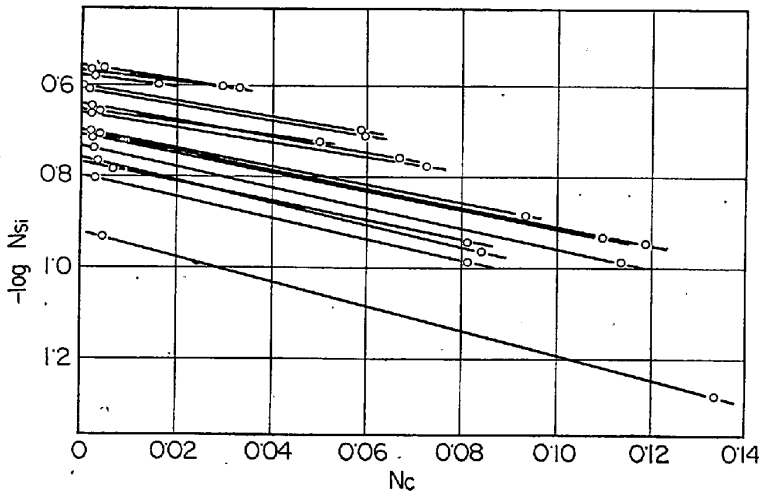


Fig. 6. Compositions of silicon with isoactivity at 1400°C.

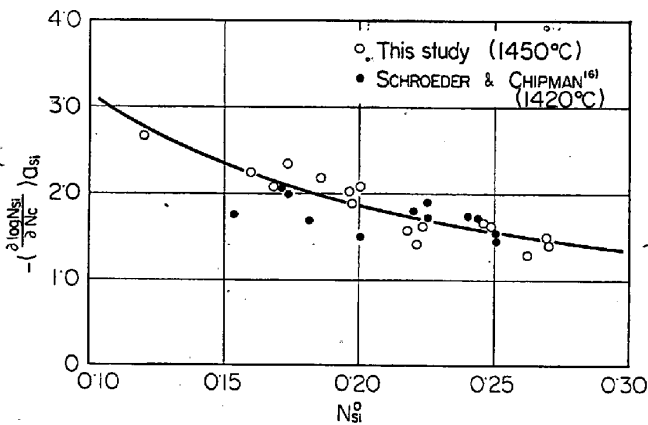


Fig. 7. Relation between  $-\left(\frac{\partial \log N_{Si}}{\partial N_C}\right)_{a_{Si}}$  and  $N_{Si}^0$  at 1450°C.

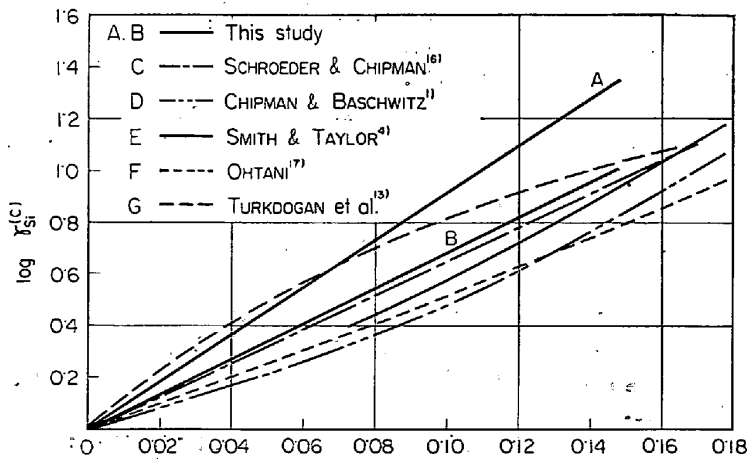


Fig. 8. Effect of carbon on the activity coefficient of silicon in liquid Fe-Si-C alloys.

- 10) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. Eisenforsch, 18 (1936), p. 109
- 11) 的場, 郡司, 桑名: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 10
- 12) 大谷, 三本木: 鉄と鋼, 36 (1950), p. 185
- 13) E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVESON and J. F. BEISLOR: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min.; Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 1258
- 14) K. SCHWERDTFEGER and H. Jr. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw., 35 (1964), p. 533
- 15) P. J. BOWLES, H. F. RAMSTAD and F. D. RICHARDSON: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 202 (1964), p. 113
- 16) D. SCHROEDER and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964), p. 1492
- 17) 大谷: Sci. Rep. Inst. Tohoku Univ., A7(1955), p. 487

669.12-154: 546.22: 541.124

(100) 溶鉄中の硫黄の活量について

大同製鋼 吉田浩二  
 東北大学工学部

工博 萬谷 志郎・工博○不破 祐  
 Activity of Sulphur in Liquid Iron

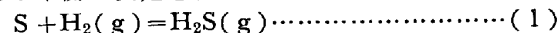
Koji YOSHIDA, Dr. Shiro BAN-YA  
 and Dr. Tasuku FUWA

1. 結 言

鉄鋼中の硫黄は鉄鋼材料の機械的性質や加工性に著しく有害な影響を与えるので、製鉄製鋼過程に溶鉄中の硫黄を除去することは重要なことである。したがって早くから実際現場操業においては広範囲にわたり、また実験室的にも多くの研究<sup>1)~15)</sup>が行なわれてきた。

溶鉄中の硫黄の物理化学的挙動を明らかにすることは

脱硫に関してもつとも重要なことであり、その第一手段として次の(1)式で示される溶鉄中硫黄と H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガスとの平衡が測定されてきた。



(1) 式の平衡定数  $K_1$  は  $K_1 = P_{H_2S} / P_{H_2} \cdot a_S$   
 見かけの平衡定数  $K'_1$  は  $K'_1 = P_{H_2S} / P_{H_2} \cdot [\% S]$   
 ここに溶鉄中硫黄の活量  $a_S$  は硫黄の無限稀釈溶液を基準にとり、硫黄濃度は重量百分率で示す。硫黄の活量係数を  $f_S$  とすれば  $a_S = f_S \cdot [\% S]$  となる。

(1) 式の反応の平衡関係は古くより多くの研究者<sup>1)~13)15)</sup>によりくり返し測定されてきたが、その結果は必ずしも十分に一致していない。これは測定上困難な問題として、H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガスが熱分離を起こすこと、および溶鉄中硫黄濃度の低い範囲で平衡する混合ガス中の H<sub>2</sub>S 分圧が低く、たとえば 1600°C、1% S の溶鉄には  $P_{H_2S} / P_{H_2} = 2 \times 10^{-3}$  程度で、このような混合ガスを長時間にわたり一定比に保持することが比較的困難なことなどがあげられる。

本研究はこれらの点につき考慮を払い、微量流量計を用いてガス混合比を調整し、熱分離を防止する測定条件について検討し、1600~1700°C において溶鉄中硫黄濃度約 5% 以下の範囲につき(1)式の平衡を測定して溶鉄中硫黄の活量を求めたものである。

2. 実験装置および方法

実験装置はガス精製系列と溶解系列よりなり、その概略を Fig. 1 に、反応管を Fig. 2 に示す。

実験に用いた H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S および Ar は市販のボンベを使用し、それぞれ精製系列を通し十分精製を行ない流量計により所定の混合ガス比とし、ガス混合器を経てガス導入管から溶鉄表面にできるだけ近い位置より送入する。H<sub>2</sub>S と H<sub>2</sub> の混合は毛細管流量計により、H<sub>2</sub> は常に 200cc/min の割合で流し、これに微量流量計によって常に一定量 (0.05~2.0cc/min) の H<sub>2</sub>S を添加混入せしめる。流量計前後の圧力関係を同一条件にすれば、 $P_{H_2S} / P_{H_2}$  の混合比を  $2.5 \times 10^{-4}$  まで調整することがで

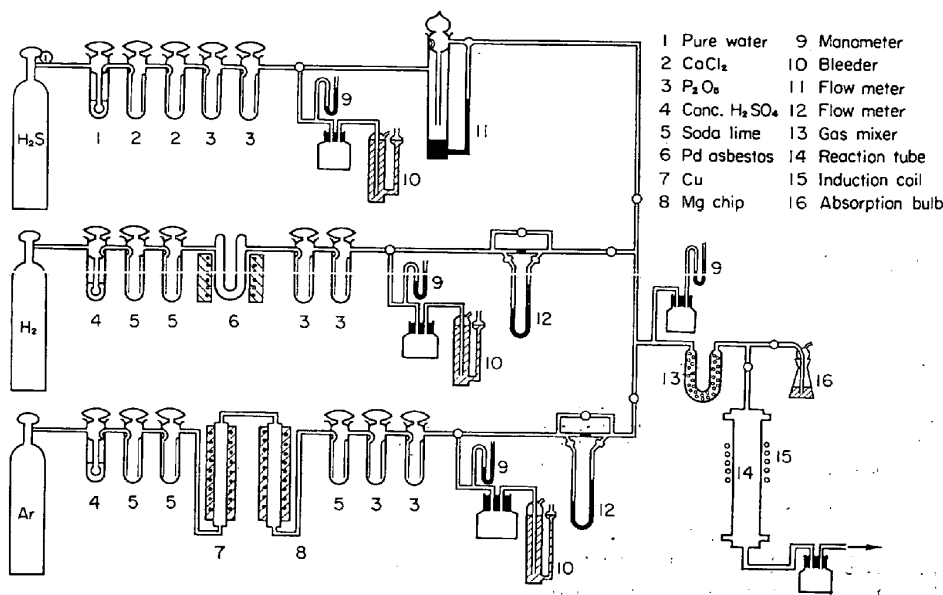


Fig. 1. Experimental apparatus.