

<報文>製鋼々滓の酸化力に関する研究(第1報) : 珪酸又は石灰飽和の酸化鐵鋼滓の FeO 測定

著者	三本木 貢治, 渡邊 司郎
雑誌名	東北大學選鑛製鍊研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻号	13 1
ページ	83-91
発行年	1957-07-30
URL	http://hdl.handle.net/10097/32299

製鋼々滓の酸化力に関する研究 (第1報)

珪酸又は石灰飽和の酸化鐵鋼滓の a_{FeO} 測定

三本木 貢 治* 渡 邊 司 郎*

Study on the Oxidizing Power of Steel Making Slags. (I) Measurement of Activity of FeO in Silica Saturated Iron Oxide Slag and Lime Saturated Iron Oxide Slag. By Koji SANBONGI and Siro WATANABE.

Distributions of oxygen between molten iron and iron oxide slag saturated with SiO_2 or CaO were studied at 1,560–1,660°C in the atmosphere of nitrogen or argon. Activities of FeO in molten slag were calculated from oxygen contents of molten iron by the Nernst's distribution law. And the following conclusions were obtained:

- 1) In the temperature range 1,560–1,660°C, activity of FeO in SiO_2 saturated slag was almost independent of temperature, and the value of 0.38 was given.
- 2) Activity of FeO in CaO saturated slag, equilibrated with molten iron, decreased with rise of temperature.

(Received June 7, 1957)

1. 緒 言

製鋼作業を円滑に進め、常によい鋼を作る爲には經驗的事實によるよりも、より科學的にその目的に最も適した鋼滓を作る事が必要で、その爲には熔滓—熔鋼間の反應を充分解明する必要がある。熔滓—熔鋼間の反應には鋼滓の有する酸化力が重要な役割を占めているが、實際操業に於て使用されている鋼滓の組成は複雑で直ちにその酸化力を知る事は困難である。然し最も基本的な鋼滓、即ち $(\text{FeO})_t\text{-SiO}_2$ 、 $(\text{FeO})_t\text{-CaO}$ ¹⁾ などの二元系鋼滓、及び $(\text{FeO})_t\text{-CaO-SiO}_2$ 三元系鋼滓の持つ酸化力、及びこれに種々の酸化物、例えば實際操業に關係の深い MgO 、 Al_2O_3 、 MnO ……等が添加された複雑な組成を有する鋼滓の酸化力を順次測定する事によつて或る程度迄實際操業における鋼滓の酸化力を推定する事が出来るであろう。

鋼滓の酸化力を左右する最も重要な成分は鐵酸化物である。鋼滓が鐵酸化物のみよりなる系については既に Darken and Gurry^{2,3)} によつて詳細且つ精確な報告が出されている。

$(\text{FeO})_t\text{-SiO}_2$ 、及び $(\text{FeO})_t\text{-CaO}$ 系鋼滓の酸化力についても、既に諸家によつて研究されているが、著者等はこれらの報告を検討すると同時に、更に複雑な組成を有する鋼滓の酸化力を明らかにせんと、先づ SiO_2 、 CaO で飽和した $(\text{FeO})_t\text{-SiO}_2$ 、及び $(\text{FeO})_t\text{-CaO}$ 鋼滓系の酸化力を測定した。即ちこれら鋼滓と平衡する熔鐵の酸素含有量を 1,560~1,660°C の温度範圍に於て實測し、これより上記鋼滓中の酸化鐵の活量 (以後 a_{FeO} と記す) を求めた。

2. 試 料

a) 鐵：組成として Si : 0.047%, Mn : 0.084%, Al : 0.010%, C : 0.015% を有する純鐵、及び一部の $(\text{FeO})_t\text{-SiO}_{2\text{sat}}$ 鋼滓との平衡には電解鐵を使用した。

b) 鋼 滓

i) $(\text{FeO})_t\text{-SiO}_2$ 鋼滓：市販の一級 Fe_2O_3 とシリカ粉末 (-80 メッシュ) を混合し、

選鑛製鍊研究所報告 第 267 號

* 東北大學選鑛製鍊研究所

1) 嚴密に云えば酸化鐵—シリカ、及び酸化鐵—ライム系鋼滓は Fe_2O_3 を含んでおり、 $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ なる形で表す可きであるが、茲では便義上上記の如く表す事にした。

2) Darken, L.S. and R.W. Gurry : J. Am. Chem. Soc. 67 (1945), 1398.

3) Darken, L.S. and R.W. Gurry : J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 1798.

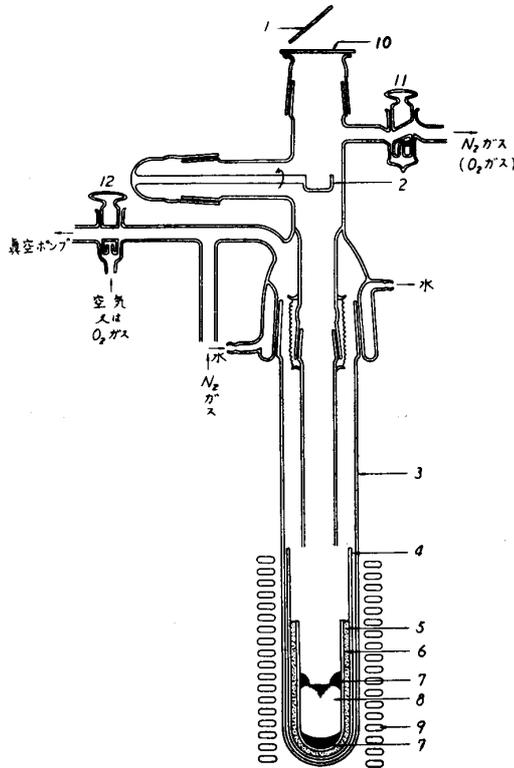
黒鉛坩堝中で豫め熔解した後、これを破碎し使用した。調整後の平均分析組成は $\text{FeO} : 54.5\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 : 8.3\%$, $\text{SiO}_2 : 37.1\%$ であつた。

ii) $(\text{FeO})_t\text{-CaO}$ 鋼滓：市販の一級蓚酸第一鐵及び炭酸カルシウムを夫々黒鉛坩堝中で徐々に加熱分解して作つた FeO と CaO を 100 メッシュに粉碎し、 $\text{FeO} : \text{CaO} = 7 : 3$ の割合で充分混合し使用した。

3. 實 験 方 法

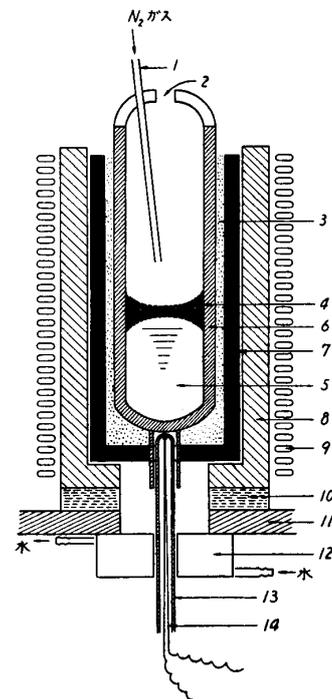
この實驗では熔鐵中の酸素濃度が a_{FeO} に比例する事を利用して、氣相には N_2 ガスを使用して鋼滓と熔鐵の間に酸素分配平衡を成立せしめ、熔鐵中の酸素濃度を測定する事によつて a_{FeO} を求めた。

使用した装置を第1圖及び第2圖に示した。第1圖は内徑 35 mm の透明石英管と、鋼滓皿、



第1圖 實驗裝置 (a)

1. 鏡
2. 鋼 滓 皿
3. 透明石英反應管
4. 粘土質保護管
5. シリカ或はライム粉末
6. シリカ或はライム坩堝
7. 鋼 滓
8. 熔 鐵
9. 高周波コイル
10. 測溫及び試料採取用窓
11. 眞空コック
12. 三方コック



第2圖 實驗裝置 (b)

1. 石英管 (5 mm ϕ)
2. 試料採取孔
3. シリカ粉末
4. 鋼 滓
5. 熔 鐵
6. 不透明石英坩堝
7. 黒鉛坩堝
8. マグネシヤライニング
9. 高周波コイル
10. イソライト煉瓦
11. アスベストラランパー
12. 水 冷 箱
13. 石英保護管
14. Pt-Pt-Rh 熱電對

測溫及び試料採取用窓を設けた硝子製キャップより成り、系内の雰囲気は完全に N_2 ガスに保持し得るが、使用した坩堝の内徑が約 18 mm (石英坩堝) 及び 13mm (ライム坩堝) であつた事、及び測溫の爲に熔鐵面が露出する事を必要とした事などの爲、使用し得た鋼滓の量が少く、従つて鋼滓試料の採取が不可能であつたので、後に一部の $(\text{FeO})_t\text{-SiO}_{2\text{sat}}$ 鋼滓に對しては第2圖の如き装置を使用した。従つて實驗も次の二通りの方法によつた。

a) 第1圖の装置を使用した場合の操作

加熱は 35 kVA 高周波爐により、熔鐵の量は石英坩堝を用いた場合には 70 g、ライム坩堝のときは 25 g 使用し、 $(\text{FeO})_t\text{-SiO}_{2\text{sat}}$ 鋼滓は 2~4g、 $(\text{FeO})_t\text{-CaO}_{\text{sat}}$ 鋼滓は 1.5~2 g 熔解した。

平衡が成立するに必要な時間は熔鐵面を鋼滓が完全に覆っている場合には20分程度であるが、測温を熔鐵面で行つたこの方法では、鋼滓量が少く、従つて熔解時間は3~4時間とし、なを平衡に達しているか否かを確かめる爲次の二通りの方法によつた。

i) 反應管内を約 10^{-2}mm Hg 迄排氣しつゝ、試料を約 $1,000^\circ\text{C}$ に加熱、30分保持してから N_2 ガスを満し、反應管内の壓力が外壓に等しくなつた後、コック (11) を開いて N_2 ガスを流し、同時に試料を熔融する。熔鐵の溫度が約 $1,600^\circ\text{C}$ になつた時鋼滓皿を回轉し、鋼滓の一部を熔鐵面上に投入する。鋼滓の他の一部は豫め試料の下にも入れておいたが、これが浮上する様な事はなかつた。鋼滓が完全に熔融して熔鐵面が出たならば光高温計で熔鐵面を測温しつゝ、所定溫度に調節し、更に 15~30 分間 N_2 ガスを流し、コック (11) を閉ち、 N_2 ガスの流れを止め、一定時間保持した後 (10) より徑 5 mm の石英管を入れて熔鐵を吸上げ、酸素分析試料とする。試料が凝固するまでの時間は4~6秒で充分急冷効果を與えるものである。

ii) i) と同様に試料を加熱した後、コック (12) より反應管内に空氣を入れ試料を熔融する。熔融後同じくコック (12) より O_2 ガスを流して熔鐵面を酸化し、酸化鐵を生成させた。鋼滓が熔鐵面を適當に覆つたならば反應管内の O_2 ガスを N_2 ガスで置換し、其の後は i) と同様に操作した。

N_2 ガスは酸素含有量 2~5% なる市販 N_2 ガスを活性炭、 CuO 、銅鋼、 KOH 30% 溶液を用いて精製後鹽化カルシウム、五酸化磷で乾燥して使用した。

光高温計は豫め純鐵の熔融點及び $\text{Pt-Pt}\cdot\text{Rh}$ 熱電對で補正したもので本測定範圍の誤差は約 $\pm 10^\circ\text{C}$ である。

酸素分析は眞空熔融法によつて行つた。この誤差は約 $\pm 5\%$ である。

b) 第2圖の装置を使用した場合の操作

a) の方法によつては鋼滓試料の採取が不可能であつた爲、次に行う豫定の $(\text{FeO})_t\text{-CaO-SiO}_{2\text{sat}}$ 鋼滓と熔鐵の平衡實驗に備えて第2圖に示した装置によつて $(\text{FeO})_t\text{-SiO}_{2\text{sat}}$ 鋼滓と熔鐵を平衡せしめ、a) の方法による結果と一致するか否かを調べた。加熱は 35 kVA 高周波爐により外徑 55 mm、内徑 45 mm、深さ 100 mm の黒鉛坩堝を加熱し、この中に圖の如く配置した内徑 25 mm、深さ 110 mm の不透明石英坩堝を使用して 150 g の電解鐵を熔解し、次に豫め調整した鋼滓 15~20 g を投入して完全に熔鐵面を覆う様にした。鋼滓層の厚さは約 5 mm であつた。石英坩堝には圖の如く蓋をし、坩堝内の雰圍氣を可及的に N_2 ガスで保持する様にした。溫度は $\text{Pt-Pt}\cdot\text{Rh}$ 熱電對を用い、石英坩堝の底で測定し、毎回鋼滓と熔鐵の境界面の溫度に對して補正した。酸素分析試料は a) と同様徑 5 mm の石英管に吸上げて採取し、鋼滓試料は徑 2 mm の鐵線を熔滓中に浸し、これに鋼滓を附着させて採取し SiO_2 、及び全鐵分を定量した。

この装置で實驗を進めるに當つて、先づ平衡に到達するに必要な時間を求める爲、豫め30分と1時間の熔解を行つたが兩者の結果に差異は認められず、従つて30分以内で平衡に到達しうると考え、以後は 30~40 分所定の溫度に保持した。

4. 實 驗 結 果

得られた結果を第1表及び第2表並びに第3~7圖に示した。圖中 i) の方法によつて熔解した場合の熔鐵中の酸素量は●印で、ii) の方法によつて熔解した結果は○印で示した。これらの方法で得られた結果—即ち i) の方法は熔鐵中の酸素量が平衡値より低いところ (N_2 ガス氣流中で純鐵のみを熔解した場合の酸素含有量は $1,550^\circ\text{C}$ に於て 0.026% であつた。) から始めた實驗であり、ii) の方法は熔鐵中の酸素量が平衡値より高いところから始めた實驗である。——は比較的よく一致している。従つて得られた實線は各溫度に於て熔滓と平衡する熔鐵の酸素含有量を示し

ているものと考えられる。

(FeO)_t-SiO_{2sat.} 鋼滓と平衡する熔鐵中の酸素量と温度の關係を第3圖に示したが、温度の上昇

第1表 a) の方法による熔解結果

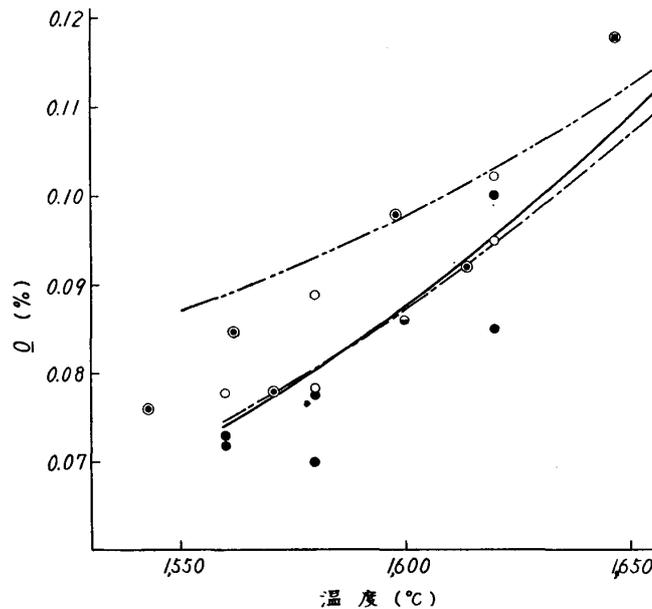
熔鐵-(FeO) _t -SiO _{2sat.} 鋼滓系				熔鐵-(FeO) _t -CaO _{sat.} 鋼滓系			
熔解番號	温 度 (°C)	O (%)	a _{FeO}	熔解番號	温 度 (°C)	O (%)	a _{FeO}
51	1,560	0.072	0.38	3	1,560	0.065	0.34
52*	"	0.077	0.40	5*	"	0.073	0.38
53	1,580	0.070	0.33	6	"	0.066	0.34
54*	"	0.078	0.37	7	1,650	0.077	0.27
55	1,620	0.085	0.34	8*	1,560	0.073	0.38
56*	"	0.095	0.38	10*	1,640	0.075	0.28
57	1,660	0.104	0.36	12*	1,620	0.071	0.29
58	1,560	0.073	0.38	14	1,660	0.076	0.26
59*	1,660	0.119	0.41	16*	1,580	0.066	0.31
60	1,580	0.077	0.37	17*	1,590	0.071	0.32
61*	"	0.089	0.43	18	1,600	0.070	0.31
62	1,620	0.100	0.40	19*	1,580	0.065	0.31
63*	"	0.102	0.41	20	"	0.067	0.32
				21	1,620	0.066	0.27
				23	"	0.067	0.27
				26**	1,600	0.066	0.29
				29**	1,580	0.070	0.33

* 熔解方法 ii) による結果. ** 20% (FeO)_t を含有する坩堝を使用した結果.

第2表 b) の方法による熔解結果

熔解時間 (分)	温 度 (°C)	O (%)	SiO ₂ (%)	(FeO) _t * (%)	a _{FeO}	雰 圍 氣
30	1571±3	0.078	47.4	52.6	0.38	N ₂
30	1543±4	0.076	47.2	52.8	0.42	"
30	1614±6	0.092	47.0	53.0	0.38	"
35	1562±5	0.085	48.1	51.9	0.44	A
40	1598±3	0.098	50.4	49.6	0.43	"
30	1647±8	0.118	51.9	48.1	0.43	"

* 鋼滓中の鐵が全部 FeO として存在するとして表したもの.



第3圖 (FeO)_t-SiO_{2sat.} 鋼滓と平衡する熔鐵の酸素含有量

- } 實驗方法 a) による結果
- } 實驗方法 a) による結果
- ⊙ } 實驗方法 b) による結果
- ⊙ } Gokcen and Chipman
- } Schenck and Wiesner
- · - } Fischer and Ende

と共に熔鐵中の酸素量は可成り急激に増加する。熔鐵中の酸素量の對數と絶對溫度の逆數の關係を第4圖に示す。得られた結果は可成りのバラツキが見られるが、これより統計的處理によつて次の關係を得た。

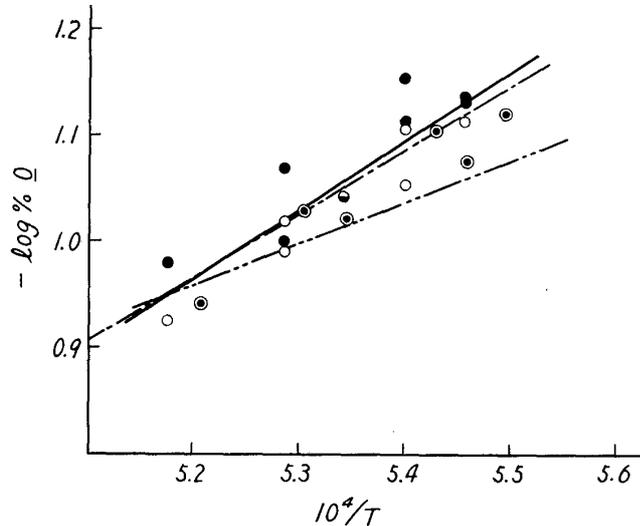
$$\log \% \underline{O} = -6,550/T + 2.44 \dots\dots\dots (1)$$

圖中の實線は(1)式より求めたものである。又第3圖には b) の方法で $(\text{FeO})_t\text{-SiO}_{2\text{sat}}$ 鋼滓と熔鐵を平衡せしめた場合の熔鐵中の酸素濃度を \odot 印で併記した。これらの値を見ると、a) の方法によつて得た結果より多少高い値を示す様にも思はれるが、データーのバラツキなどを考慮する時、比較的よく一致した結果を示すものと考えて差支えないであらう。これらの鋼滓の組成を第2表に示した。これを $(\text{FeO})_t\text{-SiO}_2$ 状態圖上に表せば第5圖の如く、Bowen and Schairer⁴⁾ によつて求められた結果によく一致したが、Schenck and Wiesner⁵⁾ の報告より SiO_2 の熔解度が大きである。然し實驗溫度範圍内に於ける SiO_2 の熔解度の溫度による變化は小さく、この觀點からすれば Schenck and Wiesner の結果に近いものと云えるであらう。

第6圖に $(\text{FeO})_t\text{-CaO}_{\text{sat}}$ 鋼滓と平衡する熔鐵中の酸素量と溫度の關係を示した。この圖に於て溫度變化に對する酸素濃度變化の割合が極めて小さい事が注目される。圖中の \odot 印は 80%CaO+20% $(\text{FeO})_t$ なる組成の坩堝を使用し i) の方法で熔解した結果を示すが、これは純粹な CaO のみで自作した坩堝を使用した場合とよく一致した結果を示した。第7圖には熔鐵中の酸素濃度の對數と絶對溫度の逆數の關係を示した。これらの結果を $(\text{FeO})_t\text{-SiO}_{2\text{sat}}$ 鋼滓の場合と同様に處理する事によつて次の關係を得た。

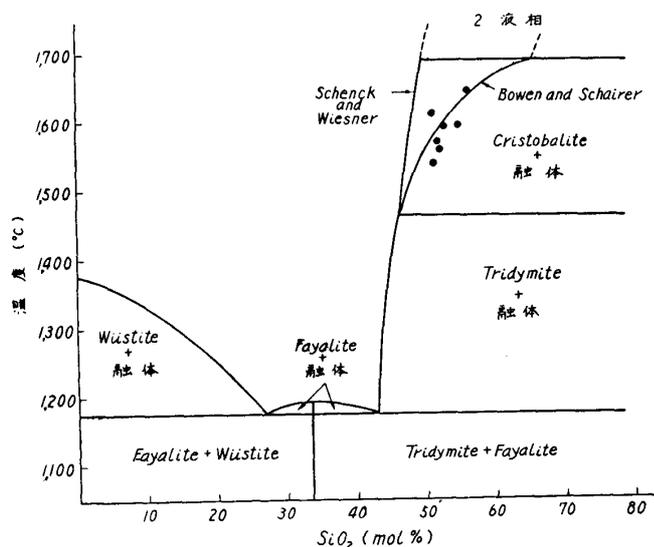
$$\log \% \underline{O} = -1,410/T - 0.40 \dots\dots\dots (2)$$

圖中の實線は(2)式より求めたものである。



第4圖 $(\text{FeO})_t\text{-SiO}_{2\text{sat}}$ 鋼滓と平衡状態にある熔鐵中の酸素濃度と溫度の關係

- } 實驗方法 a) による結果
- } 實驗方法 b) による結果
- } 實驗方法 a) による結果
- $\log \% \underline{O} = -6,120/T + 2,212$ Schenck and Wiesner
- · - $\log \% \underline{O} = -3,920/T + 1.08$ Fischer and Ende
- Gokcen and Chipman



第5圖 FeO-SiO₂ 状態圖

● 實驗結果

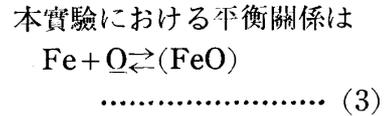
4) Bowen, N.L. and J.F. Schairer : Am. Jour. Soc. 24 (1932), 12.

5) Schenck, H. and G. Wiesner : Arch. Eisenhüttenwes. 1 (1956), 1.

5. 熔鐵と平衡する (FeO)_t-SiO_{2sat.} 及び (FeO)_t-CaO_{sat.} 鋼滓中の FeO の活量

著者等は鋼滓中の a_{FeO} を決定するに當つて, その標準状態を種々の温度に於て熔鐵と平衡する純 FeO 鋼滓⁶⁾ にとり, この場合の a_{FeO} を 1 とした.

本實驗における平衡關係は



で表され, 平衡恒數 (K) は

$$K = a_{FeO} / a_{Fe} \cdot a_O \quad \dots\dots\dots (4)$$

(4) 式に於て $a_{Fe} = 1$ としてよく, 又熔鐵中の酸素は飽和濃度に至る迄, Henry の法則に従う⁷⁾ 故 a_O は % O に比例するから (4) 式は

$$K' = a_{FeO} / \% O \quad \dots\dots\dots (5)$$

の如く變換される. (5) 式に於て % O は分析によつて決定出来るから, K' が與えられれば a_{FeO} を求める事が出来る.

今 (5) 式の兩邊の對數をとれば

$$\log K' = \log a_{FeO} - \log \% O \quad \dots\dots\dots (5')$$

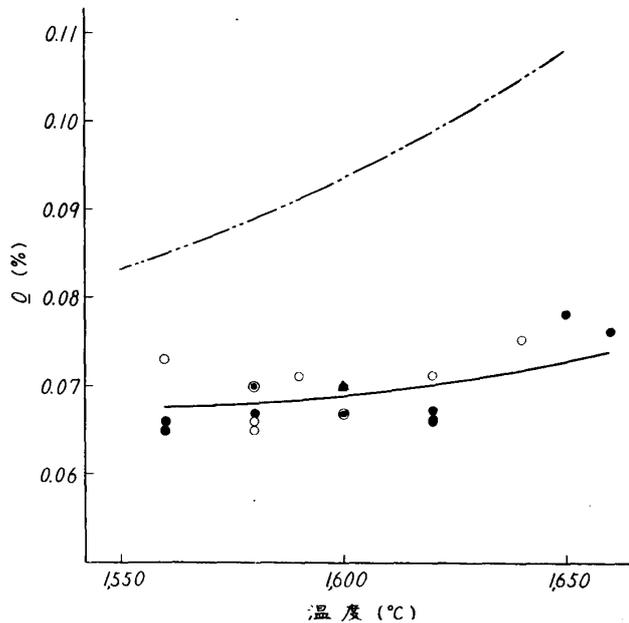
(5') 式に於て, 熔鐵が純 FeO 鋼滓と平衡している場合には $a_{FeO} = 1$, % O = % O_{sat.} なる故

$$\log K' = -\log \% O_{sat.} \quad \dots\dots\dots (5'')$$

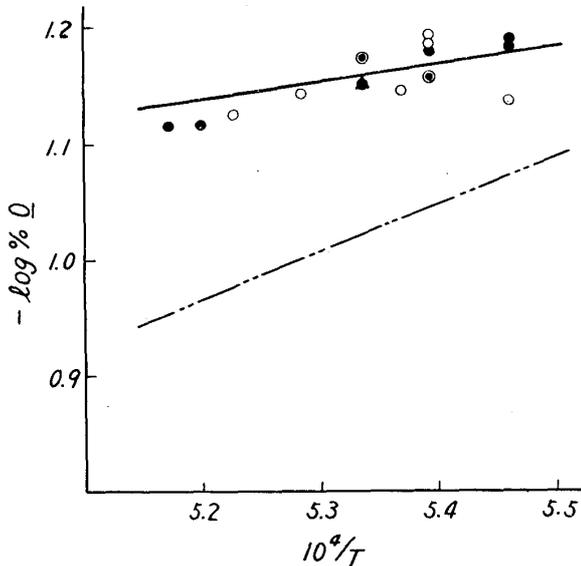
の如くなる. Taylor and Chipman⁸⁾ によれば, 熔鐵の飽和酸素量 (% O_{sat.}), 即ち純 FeO 鋼滓と平衡する熔鐵中の酸素量と温度の關係は次式で表される.

$$\log \% O_{sat.} = -6,320/T + 2.734 \quad \dots\dots\dots (6)$$

これにより K' が求められ, この K' 値を使用する事によつて a_{FeO} を求める事が出来る. この様にして熔鐵と平衡する (FeO)_t-SiO_{2sat.} 鋼滓中の a_{FeO} を種々の温度について求め



第6圖 (FeO)_t-CaO_{sat.} 鋼滓と平衡する熔鐵の酸素含有量
● ○ } 實驗結果 ▲ Taylor and Chipman
○ } - - - - Fischer and Ende



第7圖 (FeO)_t-CaO_{sat.} 鋼滓と平衡状態にある熔鐵中の酸素濃度と温度の關係
● ○ } 實驗結果
○ } - - - - Fischer and Ende
▲ Taylor and Chipman
log % O = -1,410/T - 0.40
log % O = -4,030/T + 1.13

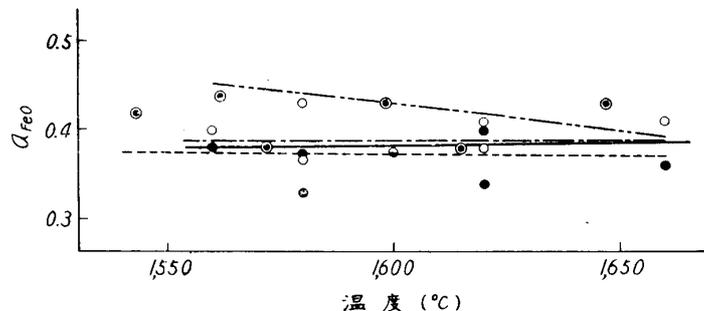
た結果を第8圖に示した. 又 (5') 式に (5'') 式を代入して整理すれば,

6) 嚴密な意味に於て熔鐵と平衡する酸化鐵は純 FeO でなく, 必ず Fe₂O₃ が共存するがその量は少なく, 純 FeO と考えても差支えない程度である.
7) Dastur, M.N. and J. Chipman : Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 185 (1949), 441.
8) Taylor, C.R. and J. Chipman : Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 154 (1943), 228.

$$\log a_{\text{FeO}} = \log \% \text{O} - \log \% \text{O}_{\text{sat.}}$$

この式に於て $\log \% \text{O}$ 及び $\log \% \text{O}_{\text{sat.}}$ に夫々 (1) 式及び (6) 式を代入して整理すれば $\log a_{\text{FeO}}$ と $1/T$ の実験式として次式を得る.

$$\log a_{\text{FeO}} = -230/T - 0.29 \dots\dots\dots (7)$$



第8圖 熔鐵と平衡する $(\text{FeO})_t\text{-SiO}_{2\text{sat.}}$ 鋼滓中の a_{FeO} の温度による變化

- } 實驗方法 a) による結果
- } 實驗方法 b) による結果
- } 實驗方法 c) による結果
- Fischer and Ende
- Schuhmann and Ensio
- Gokcen and Chipman

第8圖に於る實線は (7) 式より算出したものである。この式は温度が上昇するに従つて a_{FeO} も増加する事を示している。然しその變化は極めて僅かであり、例えば $1,560^\circ\text{C}$ に於て $a_{\text{FeO}} = 0.38$, $1,660^\circ\text{C}$ に於て $a_{\text{FeO}} = 0.39$ で、且つ實驗結果に可成りのバラツキがある事を考慮すれば、實驗温度範圍に於ては a_{FeO} は温度により大した變化はせず 0.38 なる値をとるものと考えるのが妥當であらう⁹⁾。

この原因は次の様に考えられる。即ち一定組成に於て温度の上昇に伴い a_{FeO} が上昇する事は Turkdogan and Pearson¹⁰⁾ によれば N_{FeO} が 0.52 に於て FeO の微分分子熱 \bar{L}_{FeO} が $-7,400 \text{ cal}$

第3表 Kulikov¹¹⁾ の計算による熔鐵と平衡する FeO-SiO_2 鋼滓中の a_{FeO}

N_{FeO}	温度 ($^\circ\text{C}$)		
	1,500	1,600	1,700
0.40	0.37	0.378	0.380
0.50	0.32	0.332	0.346
0.525	0.32	0.328	0.342
0.55	0.306	0.320	0.336
0.575	0.306	0.332	0.349

なる値をとる事から明らかであり、またこの事は Kulikov¹¹⁾ の行つた計算結果にも示されている。即ち Kulikov は熔融 $(\text{FeO})_t\text{-SiO}_2$ 鋼滓が正規溶液である事を假定し、更に SiO_2 の重合、共有結合エネルギーを考慮して計算によつて a_{FeO} を求めている。その一部を第3表に示した。この表からも、或いは又 Turkdogan 等の與えた \bar{L}_{FeO} の値を用いて計算した結果から

も明らかな如く、 100°C 程度の温度變化に伴う a_{FeO} の變化は極めて小である。他方 $(\text{FeO})_t\text{-SiO}_2$ 鋼滓に於て温度が上昇すれば SiO_2 の溶解度が大きくなる。而も $(\text{FeO})_t\text{-SiO}_2$ 鋼滓中の SiO_2 の濃度が増加すれば a_{FeO} は減少する。温度によるこれら2つの相反した影響が互に相殺し合う結果、 $(\text{FeO})_t\text{-SiO}_{2\text{sat.}}$ 鋼滓中の a_{FeO} の温度による變化は殆どない結果になるものと推察される。

9) Gokcen¹³⁾ のごく最近の報告によれば $\log \% \text{O}_{\text{sat.}}$ と $1/T$ の關係は次式で表される。

$$\log \% \text{O}_{\text{sat.}} = -5,762/T + 2,439 \dots\dots\dots (6')$$

Taylor and Chipman によつて報告された (6) 式の代りに (6') 式を用いて計算すれば a_{FeO} と温度の關係として

$$\log a_{\text{FeO}} = -790/T$$

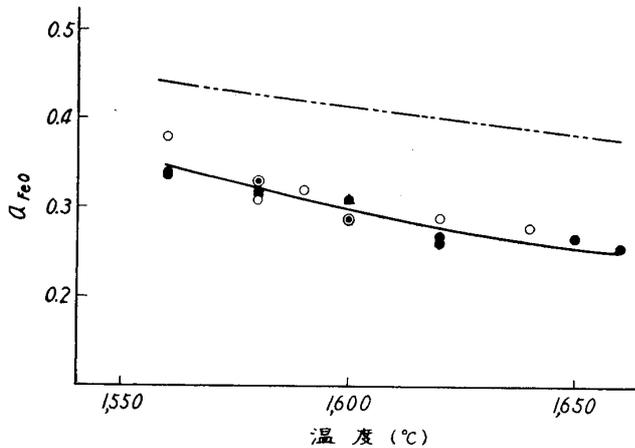
を得る。この式によれば a_{FeO} は $1,560^\circ\text{C}$ に於て 0.37 , $1,660^\circ\text{C}$ に於て 0.39 となる。

10) Turkdogan, E.J. and J. Pearson : J. Iron and Steel Inst. 173 (1953), 113.

11) Kulikov, I.S. : Izvest. Akad. Nauk, SSSR, O.T.N. Nauk, (1955), 217.

熔鐵と平衡する (FeO)_t-CaO_{sat.} 鋼滓中の a_{FeO} の温度による変化は第9圖に示す如く温度が上昇するに伴い a_{FeO} は減少する. この事は先に示した如く, 温度の上昇に對して酸素濃度の増加が僅かであつた事からも推察される事である. (2) 式と (6) 式を組合せて前と同様の計算によつて $\log a_{FeO}$ と $1/T$ の關係として

$$\log a_{FeO} = 4,910/T - 3.13 \dots\dots\dots (8)$$



第9圖 熔鐵と平衡する (FeO)_t-CaO_{sat.} 鋼滓中の a_{FeO} の温度による變化

● } 實驗結果
○ }
○ }
----- Fischer and Ende
▲ Taylor and Chipman

を得る¹²⁾. 第9圖に示した實線はこの式によつて表される温度と a_{FeO} の關係を圖に示したもので, 温度が 1,560°C から 1,660°C に上昇するに従つて a_{FeO} は 0.35 から 0.26 に減少する.

6. 他の報告との比較

熔鐵と (FeO)_t-SiO_{2sat.} 鋼滓の平衡に關してはこれ迄諸家によつて研究され, その報告も多い. 第3, 4, 及び8圖には比較的新しい報告を併せ記載したが, 圖に示した如く Gokcen and Chipman¹⁴⁾ の 1,600°C に於ける a_{FeO} の値は 0.38 で著者等の結果と非常によく一致している. Schenck and Wiesner⁵⁾ は $\log \% O$ と $1/T$ の間に

$$\log \% O = -6,120/T + 2.212$$

なる關係が成立する事を報告しているが, この關係も第3, 及び4圖に見られる如く

著者等の結果とよく一致する事を示すものである. この式と (6) 式を組合せる事によつて得られる $\log a_{FeO}$ と $1/T$ の關係は

$$\log a_{FeO} = 200/T - 0.522$$

となり温度の上昇に對して a_{FeO} が減少する事を示しているが, その變化は 1,550°C に於て a_{FeO} が 0.387, 1,650°C に於て 0.382 の如く極めて小さく, 實驗温度範圍では満足すべき一致を示したものと云える.

Schuhmann and Ensio¹⁵⁾ は γ -鐵と平衡する (FeO)_t-SiO_{2sat.} 鋼滓中の a_{FeO} をガス相の酸素分壓より決定し, a_{FeO} と温度の關係として

$$\log a_{FeO} = 300/T - 0.590$$

なる式を呈出しているが, この式が高温に於ても成立するものとして圖に表せば第8圖の様になる. Elliott¹⁶⁾ は Schuhmann and Ensio の結果を 1,600°C に對して再計算し, $a_{FeO} = 0.38$ なる値を得た. これらの結果は著者等の求めた結果とよく一致している. 然し Fischer and Ende¹⁷⁾ は $\log \% O$ と $1/T$ の關係式として

$$\log \% O = -3,920/T + 1.08$$

を與えているが, この式によつて得られる酸素量は第3, 及び4圖に見られる如く可成り高い値

12) 9) と同様に (6') 式を用いて計算すれば

$$\log a_{FeO} = 4,350/T - 2.84$$

を得る. この式より a_{FeO} を計算すれば, 1,560°C に於て 0.34, 1,660°C に於ては 0.26 となる.

13) Gokcen, N.A.: Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 206 (1956), 1558.

14) Gokcen, N.A. and J. Chipman: Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 194 (1952), 171.

15) Schuhmann, R.T. and P.J. Ensio: Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 191 (1951), 401.

16) Elliott, J.F.: Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 203 (1955), 485.

17) Fischer, W.A. and H. von Ende: Arch. Eisenhüttenwes. 23 (1952), 21.

を示す。

熔鐵と $(\text{FeO})_t\text{-CaO}$ 鋼滓の平衡に関する報告は比較的少ない。Taylor and Chipman⁸⁾ が行つた $(\text{CaO}+\text{MgO})\text{-SiO}_2\text{-(FeO)}_t$ 擬三元鋼滓と熔鐵の平衡實驗に於ける $1,600^\circ\text{C}$ の結果を $(\text{CaO}+\text{MgO})_{\text{sat.}}\text{-(FeO)}_t$ の組成まで外挿して求めると $\% \underline{\text{O}}$ 及び a_{FeO} の値は夫々 0.071, 及び 0.31 となり著者等の結果とよく一致した。これに對し Fischer and Ende¹⁷⁾ は $\log \% \underline{\text{O}}$ と $1/T$ の關係として

$$\log \% \underline{\text{O}} = -4,030/T + 1.13$$

なる實驗式を與えているが、この式は第6圖及び7圖にも示した如く著者等の結果とは可成り異つた結果を與えるものである。

7. 結 論

複雑な組成を有する鋼滓の酸化力を解明する目的で、その第一段階として熔鐵と平衡する $(\text{FeO})_t\text{-SiO}_{2\text{sat.}}$ 系鋼滓、及び $(\text{FeO})_t\text{-CaO}_{\text{sat.}}$ 系鋼滓中の a_{FeO} を $1,560^\circ\sim 1,660^\circ\text{C}$ の温度にわたつて熔鐵中の酸素量から求め、次の如き結果を得た。

1. $(\text{FeO})_t\text{-SiO}_{2\text{sat.}}$ 鋼滓中の a_{FeO} は上記の温度範囲内では 0.38 で温度による變化は認められない。
2. $(\text{FeO})_t\text{-CaO}_{\text{sat.}}$ 鋼滓中の a_{FeO} は温度の上昇と共に減少し、 $1,560^\circ\text{C}$ に於て 0.35, $1,660^\circ\text{C}$ で 0.26 なる値を示した。
3. 一部の $(\text{FeO})_t\text{-SiO}_{2\text{sat.}}$ 鋼滓に對して化學分析を行い、その結果を $(\text{FeO})_t\text{-SiO}_2$ 状態圖上に示したが、 $1,540^\circ\sim 1,650^\circ\text{C}$ に於ける SiO_2 の濃度は 47~52 wt. % で温度による濃度の變化は僅かであつた。

本研究を行うに當り種々援助を受けた大谷助教授、及び大森氏に對し深甚なる謝意を表す。

尚本研究費の一部は昭和31年度文部省科學試驗研究費の補助に依つた。茲に記して謝意を表す。