

# 鐵 と 鋼 第二十二年 第十一號

昭和十二年十一月二十五日發行

## 論 說

### 熔鋼中に於ける酸素と炭素との平衡に就て (第2報)

荻井鐵夫\*

ON THE EQUILIBRIUM OF CARBON AND OXYGEN IN MOLTEN STEEL (2nd Report)

Tetsuo Ogii

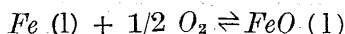
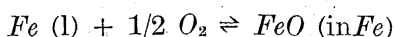
SYNOPSIS: -In this report, the author discusses on the activity of oxygen in molten iron under the condition of saturated or unsaturated solution, and determines the free energy change in the reaction of  $Fe(l) + 1/2 O_2 \rightleftharpoons FeO(l)$ ,

using Chipman's data.

#### I. 緒 言

製鐵製鋼反應の熱力學的推理には  $FeO$  の遊離エネルギー變化の決定は最も大切な事である。此を用ひ熔鋼中の炭素と酸素との平衡許りでなく  $Si$ ,  $Mn$  等を加味した脱酸反應の平衡に就ても推理して居るのである。然るに此の  $FeO$  の遊離エネルギー變化の値に就ては比熱、變態及融解熱等より熱力學的に算出せるものと實驗的に決定せるものとがあるが未だ両者は完全に一致したとは言ひ得ず熱力學的計算に依り算出せるものは常に實驗的に決定したものに較べて高い價を示し勝ちである。實驗的に決定したものの中  $J. Chipman$  氏<sup>8)</sup> が活性度 (Activity) に就て論じ自己の實驗數値より熔鐵中に於ける酸素の活性度を數字的に示し此の數値を基準として  $FeO$  の遊離エネルギー變化を決定して居る。

爾今此の活性度なる語は種々の論文に見られる様になつて來た。著者は此の活性度の決定に對し  $J. Chipman$  氏の方法に對し疑問を抱き同氏の實驗値を検討して見た。此の結果同氏が  $FeO$  の遊離エネルギー變化に對し次の二つの場合に別けて居る。即ち



但し  $FeO(\text{in} Fe)$  とは熔鐵中に  $FeO$  が未飽和の場合を示

し  $FeO(l)$  とは  $FeO$  の別相か又は熔鐵中に飽和して居る場合を示す。

然し著者の検討の結果前示の式に就て算出された遊離エネルギー變化の數式にて充分である事を知た。

斯くして著者が決定した數式が  $FeO$  の遊離エネルギー變化に對して最も正確なる値とは言ひ難きも之に依て活性度につき更に一段の見解と正確なる値が發表されるに至れば著者は満足である。

#### II. $FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$ 反應に就て



此反應に就ては既に第1報<sup>1)</sup>に於て少しく述べたが今此處に詳しく説明すると此の反應に就ては  $1,100^\circ C$  附近の溫度以下で未だ  $Fe$  及  $FeO$  が共に固態である場合には既に多くの研究が有る。一例を示すと松原氏<sup>2)</sup>  $R.R. Garran$  氏<sup>3)</sup> 及  $R. Schenck$  u  $Seine$  Mitarbeiter 氏<sup>4)</sup> 等の研究報告がある。  $D.W. Murphy$ ,  $W.P. Wood$  and  $W.E. Jorminy$  氏<sup>5)</sup> 等は  $1,093 \sim 1,427^\circ C$  の間に互り  $FeO$  が既に熔融狀態に在る領域に進み其後  $H. Schenck$  氏<sup>6)</sup> は器底物が全部液體の區域に迄も擴張した。又的場氏<sup>7)</sup> は  $Fe$  及  $FeO$  が共に熔融狀態に在る溫度を撰び各溫度に於て瓦斯相の成分を種々に變化して此れと平衡に在る熔鋼の表面に酸化膜の生ずるや否やを検して(1)の反應の瓦斯相の成分を決定されて居るが此等の結果を一つ

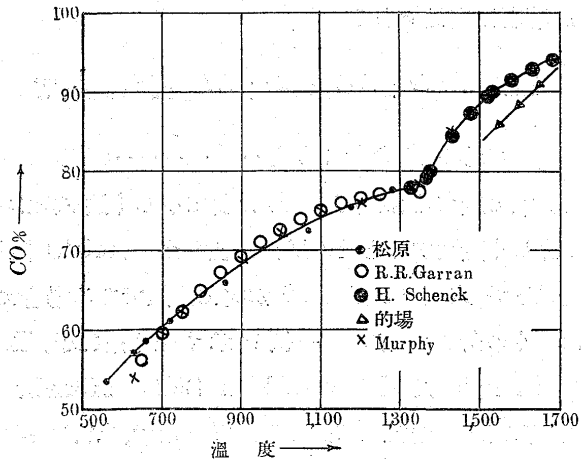
\* 旅順工科大学冶金學教室

の表に示すと第1表の如くなり 此を圖に示すと第1圖の如くなる

第 1 表

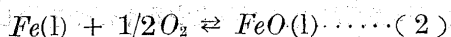
温度 °C	松原	R. Garran	Murphy Wood Jorminy	的場	H. Schenck
561	53.6	—	—	—	—
627	57.0	—	—	—	—
650	—	56.2	54.0	—	—
652	58.4	—	—	—	—
700	—	59.5	60.0	—	—
720	60.7	—	—	—	—
750	—	62.3	—	—	—
800	—	65.0	65.0	—	—
850	—	67.3	—	—	—
863	65.9	—	—	—	—
900	—	69.3	69.0	—	—
950	—	71.2	—	—	—
1,000	—	72.2	72.5	—	—
1,050	—	73.9	—	—	—
1,070	72.4	—	—	—	—
1,100	—	75.0	75.0	—	—
1,150	—	75.9	—	—	—
1,175	75.5	—	—	—	—
1,200	—	76.5	76.0	—	—
1,250	—	76.9	—	—	—
1,327	—	—	—	—	78.2
1,350	—	77.1	78.5	—	—
1,370	—	—	—	—	79.2
1,377	—	—	—	—	80.0
1,427	—	—	85.0	—	84.5
1,477	—	—	—	—	87.4
1,519	—	—	—	—	89.5
1,527	—	—	—	—	89.8
1,550	—	—	—	86.2	—
1,577	—	—	—	—	91.6
1,600	—	—	—	88.6	—
1,627	—	—	—	—	92.9
1,650	—	—	—	90.9	—
1,677	—	—	—	—	94.1

第 1 圖



此等圖及表により FeO が熔融せるときとせぬときで瓦斯相に明に差の有るのを認める事が出来又 H.Schenck と的場氏の値が少し差のあるのを認める

III. Fe(l) + 1/2O<sub>2</sub> ⇌ FeO(l) 反應に就て



此の反應に於ける遊離エネルギー變化と温度との關係の

決定は製鐵製鋼反應の取扱ひに於ては極めて重要な問題であるに拘らず 此れが研究は困難なる爲めに未だ確たる結果が發表されて居らぬ 今此處に信頼されて居る J. Chipman 氏<sup>8)</sup>の實驗報告を批判して(2)の反應に於ける遊離エネルギー變化と温度との關係を確定せん J. Chipman 氏は加熱爐は高周波誘導電氣爐を用ひアルミナ及マグネシヤの坩堝中に電解鐵を真空熔解して精製せるものを入れて此を熔解し此の熔鐵の表面に水素及水蒸氣を所要の割合に混合せるものを 15 分以上 60 分間位通じて熔鐵と瓦斯相が充分平衡に達した時に取出して鐵中の酸素含有量を真空熔解分析法に依り分析して第2表及第3表に示す如く報告して居る 第2表は使用せる電解鐵及此を精製せるときの成分を示し 第3表は實驗結果を示して居る

第 2 表

	C	Mn	Si	S	P	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
電解鐵	0.027	0.008	0.001	0.007	0.002	0.013	<0.0005
真空熔解後	0.01	—	—	—	—	0.01~0.03	<0.0005

第 3 表

實驗 番號	保持 時間	$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$	温度 °C	鋼塊中酸 素含有量 %	$K' = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot [O_2]}$ 實驗結 果	1,620°C に補正
1	60	0.0603	1,600	0.0117	5.15	4.70
2	52	0.0604	1,605	0.0130	4.64	4.32
3	30	0.0603	1,610	0.0128	4.71	4.48
4	120	0.0605	1,600	0.0115	5.25	4.79
5	60	0.1216	1,605	0.0268	4.55	4.23
6	120	0.1215	1,615	0.0253	4.80	4.70
7	30	0.1222	1,610	0.0275	4.45	4.29
8	60	0.478	—	—	—	—
9	60	0.262	1,610	0.057	4.60	4.38
10	30	0.263	—	—	—	—
11	60	0.263	1,620	0.0555	4.74	4.74
12	60	0.262	1,620	0.058	4.52	4.52
13	60	0.477	1,620	0.1155	4.14	4.14
14	65	0.470	1,550	0.081	5.80	—
15	90	0.473	1,625	0.113	4.18	4.26
16	40	0.473	1,635	0.113	4.18	4.40
17	15	0.474	1,625	0.117	—	—
18	60	0.261	1,620	0.059	4.42	4.42
19	75	0.261	1,550	0.049	5.33	—
20	60	0.478	1,555	0.085	5.62	—
21	60	0.964	1,620	0.242	3.98	3.98
22	66	0.483	1,770	0.220	2.18	—
23	60	0.979	1,610	0.212	2.64	4.40
24	60	0.260	1,715	0.123	2.16	—
25	60	0.263	1,750	0.116	2.28	—
26	60	0.691	1,600	0.115	4.46	4.07

第3表を見易くする爲に 2種の混合瓦斯の混合の割合を 1-x/x の値で示すと 第4表の如くなる

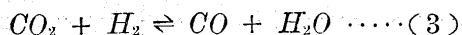
第4表と對稱し乍ら第3表を見ると混合瓦斯相の成分の中 水素が 95% 附近より 50% 附近迄變化して居る事を知る

(1)の反應に於て FeO が熔鐵中に飽和したか 又は別相として存在して居る時 此と平衡に在る瓦斯相の成分た

第 4 表

x	0.95	0.90	0.85	0.80	0.75	0.70	0.65	0.60	0.55	0.50
1-x	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50
$\frac{1-x}{x}$	0.0526	0.1111	0.1765	0.2500	0.3333	0.4280	0.5380	0.6660	0.8180	1.0000

る CO と CO<sub>2</sub> の混合割合は第1表に示されて居るが H<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O の混合割合が如何なる値の時熔鐵中に FeO が飽和するかは第1表を基準として水成瓦斯反應の平衡恒數より計算する事が出来る 此の水成瓦斯反應の平衡恒數は Neumann and Körber 氏<sup>9)</sup>の研究が有る 此の報告の正確なる事は既に認められて居る處である 即ち



(3) の反應に於て平衡恒數 K<sub>wg</sub> は

$$K_{wg} = p_{CO}/p_{CO_2} \cdot p_{H_2O}/p_{H_2} \dots (4)$$

にて示され K<sub>wg</sub> と絶對溫度 T との關係は

$$\log K_{wg} = -2,190/T - 0.201 \log T - 0.000393 T + 5.46 \times 10^{-8} T^2 + 2.979 \dots (5)$$

(5) 式にて示されて居る

今 (5) 式を用ひ 各溫度に於ける K<sub>wg</sub> の値を計算すると第5表に示す如くなる

第 5 表

溫度°C	K <sub>wg</sub>	溫度°C	K <sub>wg</sub>	溫度°C	K <sub>wg</sub>
1,550	3.867	1,615	4.105	1,700	4.404
1,555	3.886	1,620	4.123	1,715	4.455
1,600	4.052	1,625	4.140	1,750	4.575
1,605	4.068	1,635	4.159	1,770	4.643
1,610	4.086	1,650	4.231		

第5表を基準として第1表に於ける的場氏及 H.Schenck 氏の p<sub>CO<sub>2</sub></sub>/p<sub>CO</sub> の比より 各溫度に於て熔鐵中に FeO が飽和すべき p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/p<sub>H<sub>2</sub></sub> の値を求めると第6表及第7表に示す如くなる

第6表及第7表を見ると熔鐵中に FeO が飽和すべき瓦斯相の成分中 1,600°C 附近に於ては水素の量は 65~75% の間であつて 65% 以下には降らぬ様に見える 1,650°C 附近に於ては 70~80%, 1,700°C に於ては 75~85% の間である事を知る

第 6 表 的場氏報告より計算

溫度°C	CO%	CO <sub>2</sub> %	$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$	$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$
1,550	86.2	13.8	0.160	0.6187
1,600	98.6	11.4	0.128	0.5186
1,650	90.9	9.1	0.099	0.4188
1,700	93.3	6.7	0.072	0.3170
1,715	93.8	6.2	0.066	0.2940
1,750	95.5	4.5	0.047	0.2150

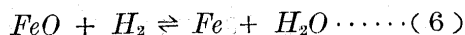
第6表第7表以上に混合瓦斯中に H<sub>2</sub>O の量が増加すれ

ば必ず熔鐵中に酸素が飽和して而も別相をなして熔鐵の表面に FeO の液相が浮んで来る事が容易に推知出来るのである

第 7 表 H.Schenck 氏報告より計算

溫度°C	CO%	CO <sub>2</sub> %	$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$	$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$
1,550	90.6	9.4	0.1037	0.4010
1,600	92.0	8.0	0.0869	0.3521
1,650	93.6	6.4	0.0683	0.2889
1,700	95.4	4.6	0.0482	0.2122

故に



(6) の反應に於て平衡恒數 K は

$$K = [Fe] \cdot [H_2O] / [FeO] \cdot [H_2] \dots (7)$$

(7) 式を次の如く考へても良い

$$K' = p_{H_2O} / p_{H_2} \cdot 1 / [O_2] \dots (8)$$

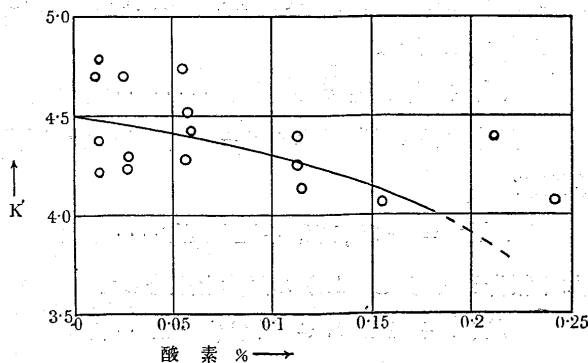
(8) 式に於て [O<sub>2</sub>] とは熔鐵中の酸素の量を示す

(8) 式に示す K' の値を實驗結果より算出するに當り FeO が熔鐵中に未飽和の時には (8) 式に於て其時の p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/p<sub>H<sub>2</sub></sub> と熔鐵中の酸素量の測定に依り K' の値が算出出来るが若し熔鐵中に酸素が飽和して來ると此の K' の値の算出には [O<sub>2</sub>] として熔鐵中の酸素許りで無く 熔鐵上に浮んで居る FeO の量も考へに入れなければならぬ事は容易に推理出来るのである

此の考に基き今再び第3表に戻る 熔鐵中に酸素が飽和して FeO の別相の存在が考へ得らるべき p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/p<sub>H<sub>2</sub></sub> の比を第3表より選ひ出すと 實驗番號 21 22 23 24 25 26 の6個の實驗が數へられる 此等6個の實驗に於て熔鐵中の酸素量を決定したのみでは K' の値を算出し得ぬ事は上述の通りである

J.Chipman 氏は第3表より次に示す第2圖の如き圖を畫き此圖を基準として活性度 (Activity) を決定して居

圖 2 第



るがこれだけの實驗結果及以上擧げた 21~26 の6個の實

驗を加味して活性度を決定して居るのは少し無理ではないかと思ふ

J. Chipman 氏は此の活性度を考に入れて (6) の反應の平衡恒數  $K'$  と絶對溫度  $T$  との關係を次式の如く示して居る

$$\log K' = 6,200/T - 3.28 \dots \dots (9)$$

(9) 式より各溫度に於ける  $\log K'$  の値を求めると第 8 表に示す如くなる 及此の時の遊離エネルギー變化と絶對溫度  $T$  との關係は

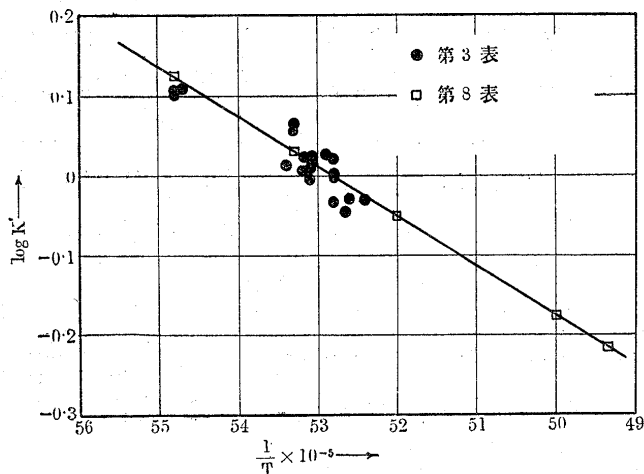
第 8 表

溫度°C	1,550	1,600	1,650	1,700	1,750
$\log K$	0.120	0.030	-0.056	-0.138	-0.216

$$\Delta F^\circ = -28,400 + 15.0 T \dots (10)$$

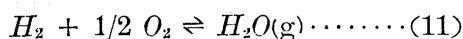
にして示して居る

第 3 圖



今第 3 表に於て上述の理由に依り實驗番號 21 22 23 24 25 26 を考に入れずに實驗番號より 20迄のものを採り此の時の  $K'$  と  $T$  との關係を圖に畫くと第 3 圖に示す如くなる 圖に於て第 8 表に示せる價を圖示したものと比較すると良く一致して居るのを見る

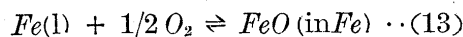
隨て無理に活性度を考に入れなくても良い事が譯た 次に J. Chipman 氏は



(11) の反應に於て遊離エネルギーの變化と絶對溫度  $T$  との關係を

$$\Delta F^\circ = -60,180 + 13.84T \dots (12)$$

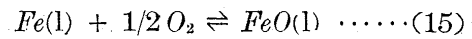
の如く報告し (6) と (11) の反應を組合して



(13) の反應を誘導し 此の反應の遊離エネルギー變化と絶對溫度  $T$  との關係を

$$\Delta F^\circ = -31,780 - 1.16 T \dots \dots (14)$$

(14) の如く報告して居る 但し此の場合  $FeO$  (in $Fe$ ) とは  $FeO$  が熔鐵中に未飽和の場合であると爲し (13) 式は  $FeO$  の眞の酸素解離壓を示すものでなく  $FeO$  の眞の酸素解離壓は  $FeO$  が熔鐵中に飽和した状態か又は別相として存在して居るときに示すものでなければならぬとして

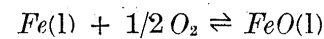


及び

$$\Delta F^\circ = -46,380 + 6.60 T \dots (16)$$

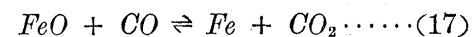
(15) 及 (16) 式の如く報告して居るが 此の式は J. Chipman 氏が前述の活性度を考に入れて 更に此を酸素含有量多量の部分迄活性度曲線を延長して考えた結果より誘導して居るのであるが著者の第 1 報に示せる熔鐵中の酸素溶解度等を考に入れると含有酸素量 0.2% 附近より以上を單に曲線を延長して考へ 此を基準として計算したのでは少し無理であると思ふ

前述せる如く (8) 式に示す  $K'$  の値は熔鐵中に  $FeO$  が飽和しても しなくとも其反應系に於ける平衡恒數は常に一定であるべきであるから熔鐵中に  $FeO$  が飽和せぬ状態の平衡恒數より  $FeO$  が飽和するときの状態が正確に推理出来る筈であるから (13) 及 (14) 式を以て



の反應の遊離エネルギー變化を示す式と見て差支え無い

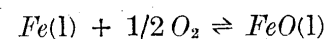
此の事は (14) 式を用ひて



(17) の反應に於て熔鐵中に  $FeO$  が飽和するとき及せぬときの状態を説明し 又  $CO$  及  $CO_2$  の混合瓦斯下に於ける熔鐵中の酸素の溶解度を計算せるとき 良く實驗結果と一致する事を示したが此れは此の推理の正しい事を證明するものである

#### IV. 結 言

熔鐵中の酸素の溶解量に依る酸素の活性度に就き未だ活性度の正確なる計算を爲し得る程 J. Chipman 氏の實驗報告が大なる能力を有さず 隨て同氏が活性度を決定したのは早計であつた事を示し 更に



の反應に於て遊離エネルギー變化と絶對溫度  $T$  との關係は  $FeO$  が熔鐵中に未飽和の時の  $H_2$  及  $H_2O$  又は  $CO$  及  $CO_2$  混合瓦斯下に於ける平衡關係より推理して間違い無

い事を示した

摺筆するに當り旅順工科大学教授工学博士市川禎二氏旅順工科大学教授工学博士長谷川熊彦氏の御懇切なる御指導に對し 深甚の謝意を表す

文 獻 目 録

1) 荻井鐵夫: 鐵と鋼 第23年 第6號  
 2) A. Matsubara: Transactions of the Americal Institute of Mining and Metallurgical Engineers Vol. LXVII. (1922) p. 3.  
 3) R. R. Garran: Transactions Farady Society Vol. 24 (1928) p. 201  
 4) R. Schenck und seine Mitarbeiter: Zeitschrift für allgemeine und anorganische Chemie Bd. 166 (1927) S.

113 Bd. 167 (1927) S. 315 Bd. 182 (1929) S. 97  
 5) D. W. Murphy, W. P. Wood and W. E. Jorminy: Transactions of Americal Society for Steel Treating Vol. 19. (1932) p. 193  
 6) H. Schenck: Physikalische Chemie der Ejsen hütten prozesse. Bd. 1 Nachtrag. Julius Springer Berlin (1932)  
 7) 的場幸雄: 東北帝國大學工學部金屬工學科研究報告 第11輯 昭和11年3月  
 8) J. Chipman: Journal of the Americal Chemical Society Vol. 55 (1933) p. 3131  
 9) B. Neumann und G. Körber: Zeitschrift für Elektro Chemie 34. (1928) S. 218  
 10) J. Chipman: Industrial and Engineering Chemistroy Vol. 25. (1933) p. 319

最初は製鐵鑛山業外資輸入も必要

鮎川社長方針を語る

日産の滿洲國進出については將來その資金關係に關して興銀とも相當密接な關連が豫想され現に興銀は滿洲國並に滿鐵兩シンデケートの幹事銀行の立場にもあるため今回の計畫内容並に現地の情勢等を充分認識する必要があるので、實來總裁は 15 日午後前日滿洲から歸つた鮎川日産社長と興銀で會見詳細なる説明を聴取した、更に鮎川氏は佐々木滿鐵理事とも滿鐵持株讓渡に關し協議したが、鮎川氏は進出計畫に關し次の如く語た

滿洲重工業建設について航空事業、自動車事業等を最初にするとか種々傳へられて居るが、航空、自動車事業等はその製作機械を注文したり据付けたりするだけで2年位は充分かゝるだから先づ手を着けるとすれば矢張り製鐵並に鑛山關係事業より外にないので第一には昭和製鋼所を譲り受け、昭和製鋼所を通じて東邊道の富藏鑛を開發させる外、滿鐵より滿洲炭礦、輕金屬産金、鉛等の事業を繼承する筈である、本溪湖煤鐵公司是株式中 40 パーセントは滿洲國所有であるから、この分だけは新國策會社が譲り受け得る譯である、自動車工業は同和自動車を擴張するといふやうに傳へられてゐるが同和自動車位では本當の事業は出來ないからそ

れはそれとして別個に自動車工業會社を設立して進めて行く積りである

◇

資金問題に關しては 30 總額億の資金を調達するとか、既に調達方法の細目まで喧傳されてゐる模様であるが、あれは滿洲國産業 5 ケ年計畫案に盛られた資金計畫で今度の國策會社の資金計畫ではない、唯將來重工業關係の統制經營に就ては相當尨大な資金を必要とするのは間違ひないことであるからこのために内地資本のみでなく子會社に投資させる形式で外國資本の導入を圖らなければならぬ、これについて日滿兩國當局者とも打合せた上或は一應問題の片附いた後外國に呼びかけることになるかも知れず私自身渡歐米するかも知れない、差當ての資金は現日産の資産並に滿洲國側拂込資金を動員する考へであり、若し日産にして今後一割配當を續けて行き得るとすれば倍額増資も可能であるから 10 億位の資金は問題なしに動員し得る豫定である、尙人事關係については日産の重役を移入することは大體避けて出來得る限り現地調辦主義で進むつもりである (東朝 11 月 16 日)