

製鋼法の化學熱力學的説明

(昭和 12 年 1 月 23 日 講演)

柴田 善一*

I. 緒 論

鋼の物理冶金學的研究は最近 30 年間に著しい發達を見一つの立派な體系を整へた、従つて其の輝しい成果は時々刻々と産れ、今や其の黄金時代を形成しつつある。然るに此れに對し鋼の化學冶金學的研究は前者に比し著しく見劣りがする事は製鋼法の上に遺憾に耐へない、即ち現在の製鋼法に關する化學冶金學的智識は主として製鋼作業を支配する高温度に於ける、種々なる反應の條件を多年積ねた觀察と經驗によつて或る程度迄に感覺的に意識してゐる範圍を脱する事が出来ない、勿論此の智識は間違ひないものではあるが然し完全とは云へない、此の智識は云はゞ吾人が觀察し易い現象のみをとらへてゐるため全體の現象の内部に秘む奥深い所を掴む事が少い缺點がある。

其處で吾人は此の感覺的智識を引上げて一つの體系を整へた學術的智識にする事が必要である。かくして得た根底ある智識によつて吾人は現行製鋼法を批判し其の利益缺點を詳かにし、更に進んで其の缺點を補ふ最も都合よい條件を確定する事も出来又新しい操作を考へ其の可能不可能を實際作業を行はずして豫知する事も出来るであらう。

かく重要なべき鋼の化學冶金學的研究の發達が從來何故に遅々として進まなかつたかと云ふと其の主なる原因が二つある、即ち其の一つは從來の鋼の製造に對して前述した感覺的智識で充分間に合つて居たので殊更に其の根底的研究を必要としなかつた事、今一つは其の根底的研究が可なりの困難を伴ふからであつた。然し近來鋼の物理冶金學

的研究の發達により特種な成分を有する種々なる鋼の製造を要求せられるに至つて最早從來の感覺的智識では間に合はない様になつた、而して一方物理化學の進歩と共に化學冶金學的研究の實驗装置も發達し次第に實驗的困難も打勝ち得るに至つたので此處に最近 10 年間に製鋼法の根底的研究も漸く其の發達の緒について來たのである。

鋼の化學冶金學的研究は既に知らる様に物理化學的研究法に據つて行ふのである故從來の物理化學的研究法が主として Chemical kinetics と Chemical thermodynamics の二種に別れると同様鋼の該研究法も此の二つの道に沿ふて進まねばならぬ。前者の道には鋼の製造に與かる各物質即ち鋼、鋼滓の高温度に於ける状態圖、粘性、表面張力又此等の物質並に反應瓦斯の高温度に於ける比熱、更に固體及び熔融状態に於ける鋼及び鋼滓中に於ける其の成分の彌散係數の測定等の基礎的研究の上に立つて種々なる條件の下に行はるる精鍊作業の速度論的研究が其の主要な部門を形成し、後者の道には各物質即ち瓦斯、鋼及び鋼滓の各單獨相に於ける高温度の平衡と次に各相間の高温度に於ける互の平衡の條件を研究するため近年著しく發達した化學熱力學の理論を應用するのである。

製鋼法の物理化學的研究は前述の二つの道を平行に進む事によつて完成に近づくものであるが現在其の緒についたばかりの状態は後者即ち熱力學的研究の方に主として力を注いでゐる、何んとなれば此の研究が差當り必要にせまられてゐるからである。著者は以下に於て最近種々なる困難に打勝つて行はれた製鋼法の熱力學的研究の一斑を述べ併せて此等の結果から製鋼作業の説明を一部行つて見る。

II. 化學熱力學的數値の概念

本文に使用する化學熱力學的數値は便宜上 G. N. Lewis¹⁾ に據つた、従つて本論に入る前に此等の數値の概要を述べて参考に供したい。

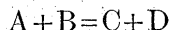
(1) 化學親和力と遊離エネルギー 或る反應が進む場

1) G. N. Lewis. Thermodynamics

* 北海道帝國大學理學部

本講演は日本學術振興會並に日本鐵鋼協會の委託によつて製鋼作業に従事せられる方々のために製鋼法の化學熱力學的説明と同時に化學熱力學の基礎についても平易に了解し得る様な講演として行つたもので、限られた短い時間に此の目的に叶ふ講演は相當困難で、或は本講演が該目的にそふや否やを著者はおそれる次第であるが、先づ化學熱力學の概念に關しては出来得る限り平易に且つ嚴密を失はない様に勉めた。製鋼法の説明に關しては最近の研究である的場氏 Chipmann 及び Schenck の研究結果を基礎として行つた、此の點に於て三氏に深く感謝する次第である。

合に其の反應を進行せしむる力の存在を考へる、此の力を化學親和力と命名する。換言すれば或る反應に於て此れが進行するか何うか、又進行するとしても何の位進むかと云ふ事を知るには此の化學親和力の大きさを知ればよい事になる。かゝる化學親和力は其の昔 Thomsen や Berthelot の考へた様に其の反應の反應熱 ΔH を以て測る事は誤である、何となれば或る反應に於て一定量の反應物質から一定量の生成物が造られる際發生する反應熱は其の反應の進行の階梯には無關係であるのに化學親和力は必ず其の反應の最初が最大で反應の進むにつれ減少し平衡状態に至れば零になるべきであるからである。従つて化學親和力は他の量で測らるべきであつて、此は反應の最初の状態から最後の状態に反應が移る場合の遊離エネルギーの變化を以て測らるべきである、即ち今次の反應を考へる



$A+B$ なる最初の状態に於て系の有する遊離エネルギーを F_I とし $C+D$ なる最後の状態に於て系の有する遊離エネルギーを F_{II} とすると遊離エネルギー變化 ΔF は

$$\Delta F = F_{II} - F_I$$

此の ΔF なる量を以て化學親和力を測るべきである、一般に自然に起る反應は遊離エネルギーの大なる状態から小なる状態に移るものであるから該反應が自然に進行するためには

$$F_I > F_{II}$$

である必要がある従つて $\Delta F < 0$ の時に反應が進行する事になり化學親和力は $(-\Delta F)$ を以て表はし得る事になる、換言すれば $(-\Delta F)$ の値が大なれば大なる程反應がよく進行し得る事を豫想する事が出来る。

(2) 遊離エネルギー 然らば遊離エネルギー F とは何う云ふもので如何にして測定せらるべきものかと云ふと次の様になる。

定義：遊離エネルギー F は次の様に定義せられる

$$F = H - TS = (E + PV) - TS \\ = A + PV \dots \dots \dots (1)$$

此處に H : 熱含量、 E : 内部エネルギー

S : エントロピー、 A : 仕事含量、

P : 壓力、 V : 容積、 T : 溫度

以上の如く定義せられる遊離エネルギーの次の様な基礎的現象の際に於ける變化について述べて見る。

氣體膨脹の際の遊離エネルギー變化 (1) の定義から次

式が誘導せられる。*

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T = V \dots \dots \dots (2)$$

即ち溫度一定の場合に系の壓力によつて遊離エネルギーが(2)式に示す様に變化する、今最も簡単な場合として理想氣體の膨脹の際の遊離エネルギー變化を考へて見ると(2)式から

$$F_{II} - F_I = \Delta F = \int_{P_I}^{P_{II}} V dp = \int_{P_I}^{P_{II}} \frac{RT}{P} dP \\ = RT \ln \frac{P_{II}}{P_I} \dots \dots \dots (3)$$

即ち理想氣體が壓力 P_I から P_{II} に自然に膨脹した際は $P_I > P_{II}$ であるから(3)式によると $RT \ln (P_{II}/P_I) < 0$ 即ち $\Delta F < 0$ で此の際の變化は自然に進行するものである。今(3)式を書換へると

$$F_{II} = RT \ln P_{II} + F_I - RT \ln P_I \dots \dots \dots (4)$$

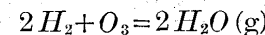
今 $P_I = 1$ なる標準状態から膨脹すると考へ此の標準状態の遊離エネルギーを F^0 とし此の状態から任意の壓力 P の状態迄膨脹した時は(4)式により

$$F = RT \ln P + F^0 \dots \dots \dots (5)$$

此處に F は壓力 P の状態に於て有する遊離エネルギーである。

瓦斯反應に於ける遊離エネルギー變化

次に瓦斯反應に於ける遊離エネルギー變化について考へて見る、例へば



を考へるに P_{H_2} なる壓力の水素が2モルと P_{O_2} なる酸素1モルが作用して P_{H_2O} なる水蒸氣2モルが生成する際の遊離エネルギー變化 ΔF は次の如くして得られる、即ち反應系及び生成系の各瓦斯の1モルの遊離エネルギーは(5)式に従ひ

$$F_{H_2} = RT \ln P_{H_2} + F_{H_2}^0$$

$$F_{O_2} = RT \ln P_{O_2} + F_{O_2}^0$$

$$F_{H_2O} = RT \ln P_{H_2O} + F_{H_2O}^0$$

$$\text{従つて } \Delta F = 2F_{H_2O} - (2F_{H_2} + F_{O_2}) \\ = 2RT \ln P_{H_2O} - (2RT \ln P_{H_2} + RT \ln P_{O_2}) \\ + 2F_{H_2O}^0 - (2F_{H_2}^0 + F_{O_2}^0)$$

* (1)式を微分し $dF = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$ 然るに熱力學第一法則から $dE = Q - W = TdS - PdV \therefore dF = VdP - SdT \dots \dots \dots (1)'$

(1)'式に於て $dT = 0$ 即ち恒溫變化を考へると $\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T = V$

$$= RT \ln \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2}} + 2F_{H_2O}^0 - (2F_{H_2}^0 + F_{O_2}^0)$$

此處に $2F_{H_2O}^0 - (2F_{H_2}^0 + F_{O_2}^0)$ なる量は 1 氣壓の水素 2 モル 1 氣壓の酸素 1 モルが作用して 1 氣壓の水蒸氣 2 モルの生成する際の遊離エネルギー變化でこれを水蒸氣の標準生成遊離エネルギーと稱し ΔF^0 を以て表はす。従つて

$$\Delta F - \Delta F^0 = RT \ln \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2}} \dots \dots \dots (6)$$

今此の反應が平衡状態に達した場合を考へ此の際の各瓦斯の分壓を P_{H_2} , P_{O_2} , P_{H_2O} とすると此の平衡状態に於ける各分壓を有する水素 2 モルと酸素 1 モルが作用して 2 モルの水蒸氣が生成する際も (6) 式により。

$$\Delta F - \Delta F^0 = RT \ln \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2}}$$

で表はされるが此の際の ΔF は平衡状態に於ける生成の遊離エネルギー變化なる故に $\Delta F = 0$ 従つて

$$\Delta F^0 = -RT \ln \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2}} \dots \dots \dots (8)$$

(8) 式に於て ΔF^0 は前述の如く標準生成遊離エネルギーなるが故に温度一定なる時は一定の値である。従つて右邊も一定になり $P_{H_2O}^2 / (P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2})$ も一定となる

$$\frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2}} = K \dots \dots \dots (9)$$

とすると此の K を該反應の平衡恒數と稱し温度一定なる時は一定の値である、従つて

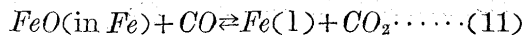
$$\Delta F^0 = -RT \ln K \dots \dots \dots (10)$$

(10) 式は一般瓦斯反應のみならず總ての反應に當嵌まる一般式で反應の平衡恒數を知る時は該反應の標準遊離エネルギーを知る事が出来る重要な式である。

活度 (Activity)

(9) 式に於ける平衡恒數は瓦斯反應の場合であつたため各成分の分壓を以て表はしたが、若し溶液内の反應の場合は各成分の濃度を以て表はされる、又瓦斯と溶液からなる異相反應の場合は瓦斯は分壓、溶液は濃度を以て表はされる、然し此處に特に注意すべき事は (9) 式に於て $P_{H_2O}^2 / (P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2})$ なる値が温度一定の場合に一定なる事で、元來 (9) 式の誘導に際しては (5) 式を使用した (5) 式は理想氣體に對する式である即ち (9) 式には各氣體は理想氣體であると云ふ、假定が含まれてゐる従つて反應系及び生成系の氣體が理想氣體と遠ざかつた場合例へば高壓下の瓦斯反應の場合には必ずしも温度一定の場合にも各分壓の比は一定ではない、同様にして溶液の場合に於ても各成分が理想

溶液の場合にのみ其の濃度の比が温度一定の場合に一定となるので若し各成分の濃度が濃くなつて理想溶液の性質から遠ざかる場合は一定とならなくなる。例へば



なる熔融鐵と CO , CO_2 の平衡を考へる場合、若し各氣體並びに各溶液の成分が理想氣體又は理想溶液の性質を示す場合は (9) 式の如く

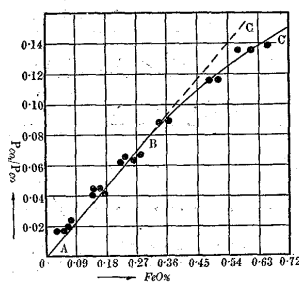
$$\frac{C_{Fe} \cdot P_{CO_2}}{C_{FeO} \cdot P_{CO}} = K \dots \dots \dots (12)$$

で温度一定の場合は一定であるが (場氏²⁾ 及び Chipman³⁾ に従ふと考へる場合は熔融鐵中の FeO 濃度が小なる場合で濃度が大になると最早 (12) の關係は成立しなくなる即ち (11) の平衡は場氏の測定値にてると (12) 式に於て $C_{Fe} = 1$ とみなし

$$\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \cdot \frac{1}{C_{FeO}} = K \dots \dots \dots (12')$$

を用ひ p_{CO_2}/p_{CO} と C_{FeO} との關係を圖示されて第 1 圖の如くなつてゐる、即ち若し (12) 又は (12)' が C_{FeO} の濃度

第 1 圖



に無關係なれば ABC なる直線上に乗るべきであるが此れは $C_{FeO} = 0.2\%$ 迄であつて此れ以上になると該直線から次第に離れて ABC' なる曲線を進る換言すれば (12)' なる關係は $C_{FeO} = 0.2\%$ 迄の稀薄溶液にのみ保たれ此れ以上

になると最早當嵌まらない、其處で今 C_{FeO} の代りに他の或る量を考へ此れを a_{FeO} として此れを代入する事によつて

$$\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \cdot \frac{1}{a_{FeO}} = K \dots \dots \dots (13)$$

なる關係を總ての FeO の濃度に於て保たしめる様にするかゝる量を FeO の活度 Activity と稱する、そして $a_{FeO}/C_{FeO} = \gamma$ なる比を活度係數 Activity Coefficient と稱する、事實活度 a_{FeO} は先づ活度係數 γ を次の様にして求めて、次に $a = \gamma C_{FeO}$ に従つて計算するのである、即ち前述の 0.2% 以下の場合は $P_{CO_2}/P_{CO} \cdot 1/C_{FeO}$ は K に全く等しい故に此の K を以て 0.2% 以上の場合の $P_{CO_2}/P_{CO} \cdot 1/C_{FeO}$ を除する時は

$$\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \cdot \frac{1}{C_{FeO}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \cdot \frac{\gamma}{a_{FeO}} = K \gamma$$

²⁾ 的場幸雄：鐵と鋼 20 (昭和 9 年) 837
³⁾ Chipman：(Trans. Am. Soc. M. (1934) 385)

$$\therefore \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \cdot \frac{1}{C_{FeO}} / K = \gamma$$

に従ひ各 C_{FeO} に相當する γ を計算し得るのである、的場氏は氏の測定値から次表の結果を得た。

第 1 表

C_{FeO}	0.07	0.16	0.25	0.34	0.45	0.61
a_{FeO}	0.07	0.16	0.245	0.330	0.423	0.525
γ	1	1	0.98	0.97	0.94	0.86

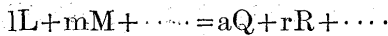
(此處に特記すべきは最近 Chipman によつて發表せられた論文*) である、これによると上述せる、的場氏並に Chipman 自身の發表した前論文*) と反する結果となつて熔鐵中の FeO は其の飽和濃度迄理想溶液の性質を有する事となる、熔鐵中の FeO が此の何れであるかと云ふ事は現在の數少い研究によつては推定に困難であるが此の問題は最も根本的なものであるが故に著者も既に可なりな興味を以て學術振興會第十九小委員會の援助の下に研究を繼續中である)。

以上の如く濃度の代りに活度を用ふる事により理想溶液の有する法則を嚴格に適用し得る事になる、併し注意する事は前例(11)の場合に於ても嚴格に云ふと CO 又は CO_2 も眞の理想氣體ではないから壓力の代りに同じく活度を用ふべきではあるが普通常壓程度の場合は差しつかへない。

以上から今一般に或る物質の活度を a とすると其の遊離エネルギー F は (5) 式の代りに

$$F = RT \ln a + F^\circ \dots \dots \dots (5')$$

によつて表はされ此處に F° は其の物質の活度 $a=1$ なる時の標準遊離エネルギーである。従つて (5)' を用ひ一般に次の様な反應



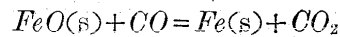
の標準遊離エネルギー變化は (10) 式と同じく

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_Q^a \cdot a_R^r \cdot \dots}{a_L^l \cdot a_M^m \cdot \dots} \dots \dots \dots (14)$$

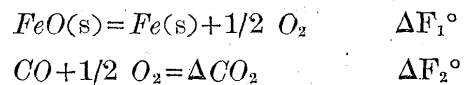
によつて表はされ此處に a は上式の反應が平衡状態になつた場合の各物質の活度を表はす、併し (14) 式に於て反應にあずかる物質が氣體の場合は a の代りに其の分壓を以て差しつかへなへ又溶液相に於ける物質が濃度の稀薄なる場合は同じく a の代りに濃度を以てして差しつかへない併し如何なる濃度迄差しつかへないかは其の溶質及び溶媒の性質及び溫度等によつて異なるもので一般的に云ふ事は出来ない。

標準遊離エネルギー變化の加算性

標準遊離エネルギー變化 ΔF° は既に述べた様に單位壓又は單位濃度(嚴格に云ふと單位活度)の物質が反應して同じく單位壓又は單位濃度(嚴格に云ふと單位活度)の各生成物質を造る際の遊離エネルギー變化である従つて該反應を幾個かの反應に分離して考へ若し此等各個の反應の標準遊離エネルギーが知り得る時は其の代數的總和が該反應の ΔF° になる、例へば



なる反應の ΔF° はこれを次の反應の $\Delta F_1^\circ, \Delta F_2^\circ$ が既知なれば



其の和 $\Delta F^\circ = \Delta F_1^\circ + \Delta F_2^\circ$ によつて計算出来る、然る時は (14) に従つて該反應の平衡恒數 K を知る事が出来る一般に或る反應の或る溫度に於ける平衡恒數を知るのに此れを直接測定せずとも、該溫度に於ける標準遊離エネルギーの既知なる反應の組合せによつて正確に知る事が出来る製鋼作業に於ける化學反應は頗る複雑である、上の研究をなす場合にあらゆる可能な反應を一々實測する事は不可能であるし又此の必要がない即ち製鋼作業にあずかる各成分の ΔF° が各溫度で解つてゐるなれば此等を組合せてあらゆる可能な反應の平衡條件を正確に計算し得るので製鋼作業の化學熱力學的研究は結局作業にあずかる各成分の ΔF° を正確に知る事が殆んど總てである云つてよい。

(3) 遊離エネルギー變化と溫度との關係

前述した所の或る反應の遊離エネルギー變化は皆特定の溫度 T に於ける値であつた、若し溫度が變化した場合に該反應の遊離エネルギー變化は何う變つて來るか云ふ事は非常に重要な事柄である即ち或る反應が或る溫度で ΔF° が負であつて該反應が進行する事が解つても別の溫度で果して負であつて進行が可能か否かは其の反應の ΔF° の溫度函數が解らないと明白に決定する事が出来ない。

或る系が恒壓の本に於て溫度による遊離エネルギーの變化は (1)' に於て $dP=0$ の場合で

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P = -S$$

此れに (1) 式の關係を代入すると

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P = \frac{F-H}{T}$$

上式の關係を或る反應の反應系と生成系に適用した場合此

*) Chipman (Trans. Am. Soc. Met. (1936) 313)

の反應の遊離エネルギー變化の溫度による變化は兩系の差で表はされ

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \dots\dots\dots (15)$$

此處に ΔF , ΔS は該反應の遊離エネルギー及びエントロピー變化である (1) 式の関係 (15) に入れると

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta F - \Delta H}{T} \dots\dots\dots (16)$$

此處に ΔH は該反應の熱含量變化即ち反應熱である。一般に化學變化に於ては特別の場合以外に常に大氣壓下に於て行はれる故に恒壓の條件は特記せなくても自ら解る事故此れを略し (16) 式を

$$\frac{d\Delta F}{dT} = -\Delta S = \frac{\Delta F - \Delta H}{T} \dots\dots\dots (17)$$

(17) 式は

$$\frac{d\left(\frac{\Delta F}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad \text{又は} \quad \frac{d\left(\frac{\Delta F}{T}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \Delta H \dots\dots\dots (18)$$

(18) 式を積分し ΔF の溫度函數を求めるためには ΔH の溫度函數を必要とする、一般に物質の比熱 C_p は溫度の多項式によつて表はし得る。

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots$$

従つて反應の反應系と生成系の各成分の代數的總和 (生成系を正とし反應系を負とする) ΔC_p は

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots$$

従つて反應熱 ΔH は次の如く表はされる。

$$\begin{aligned} \Delta H &= \int_0^T \Delta C_p dT \\ &= \Delta H_0 + \Delta aT + 1/2 \Delta bT^2 \\ &\quad + 1/3 \Delta cT^3 + \dots\dots\dots (19) \end{aligned}$$

(19) 式を (18) 式に代入し積分する時は

$$\begin{aligned} \Delta F^\circ &= \Delta H_0 - \Delta aT \ln T - 1/2 \Delta bT^2 \\ &\quad - 1/6 \Delta cT^3 \dots\dots + IT \dots\dots\dots (20) \end{aligned}$$

此處に ΔH_0 は絶対零度に於ける反應熱で I は積分恒數である、前者は任意の溫度に於ける反應熱が既知なる場合に (19) によつて計算出來、後者は又任意の溫度に於ける ΔF° を知る時は (20) によつて計算出來る。又時としては種々なる溫度に於ける ΔF° が既知なる場合には (20) 式から

$$\begin{aligned} \Delta F^\circ + \Delta aT \ln T + 1/2 \Delta bT^2 \\ + 1/6 \Delta cT^3 + \dots = \Sigma = \Delta H_0 + IT \end{aligned}$$

の形にして各溫度に於て Σ を計算しかくして得たる數個の式から最小自乘法によつて ΔH_0 と I を求める場合もあり又

$$\frac{\Sigma}{T} = \frac{\Delta H_0}{T} + I$$

として Σ/T と $1/T$ とを圖示して得た直線の傾斜及び軸との交點から ΔH_0 及び I を知る事も出来る。

(20) 式は最も重要な式であつて反應に對する (20) 式が得られれば任意の溫度に於ける ΔF° を計算する事が出來従つて (14) 式に従つて該溫度の平衡恒數を知る事が出來る、併し (20) 式を得るためには前述せるが如く、原則的には反應にあずかる各成分の比熱の溫度函數、該反應の反應熱及び或る溫度に於ける ΔF° を必要とする、(反應熱未知なるか不確實の場合は各溫度に於ける ΔF° を必要とする) 而して此の中一定の溫度の ΔF° は該反應の其の溫度に於ける平衡恒數を實測して (10) 式によつて計算する。第2表は製鋼作業で起る各反應にあずかる成分の中最も重要なものを選びその比熱の溫度函數を列擧した、次に第3表には其の成分の生成熱を記した。

第 2 表

物質	C_p (分子又は原子熱)
Fe (α)	$3.90 + 0.0068 T$
Fe (β)	9.85
Fe (γ)	$4.06 + 0.0036 T$
Fe (熔解體)	9.1
Fe ₂ O ₃	$17.5 + 0.030 T - 8.4 \cdot 10^{-7} T^2$
α Fe ₃ O ₄ (858°K. 以下)	$19.4 + 0.0506 T$
β Fe ₃ O ₄ (858°K. 以上)	$35.0 + 0.020 T$
FeO (固體)	$11.4 + 0.004 T$
O ₂ , CO	$6.50 + 0.0010 T$
H ₂ O (氣體)	$7.20 + 0.0027 T$
CO ₂ (g)	$7.40 + 0.0066 T - 1.5 \cdot 10^{-6} T^2$
H ₂	$6.70 + 0.0007 T$

第 3 表

物質	kcal/mol 19°C	物質	kcal/mol 25°C
FeO	64.2	H ₂ O(l)	68.313
Fe ₂ O ₃	195.7	H ₂ O(g)	67.872
Fe ₃ O ₄	266.9	CO ₂ (g)	94.272
		CO	26.649

以上の値と、各溫度にて測定せる平衡恒數より計算せる、 ΔF° とにより得たる重要な反應の ΔF° の溫度函數を記載すると次の如くなる、此の中 [1]~[12]迄の反應の ΔF° に関しては大體の所は議論の餘地なく略確定せられてゐる。

- [1] $H_2 + 1/2O_2 = H_2O(g); \Delta F^\circ = -57120 + 2.75 T \ln T - 0.00075 T^2 - 6.65 T$
- [2] $CO_2 + H_2 = CO + H_2O(g); \Delta F^\circ = 10020 + 0.40 T \ln T + 0.0018 T^2 - 0.25 \times 10^{-6} T^3 - 13.63 T$
- [3] $C(\text{Graphite}) + CO_2 = 2CO; \Delta F^\circ = 40070 - 4.40 T \ln T + 0.0048 T^2 - 0.45 \cdot 10^{-6} T^3 - 14.90 T$
- [4] $C(\text{Graphite}) + 1/2O_2 = CO; \Delta F^\circ = -27070 - 2.05 T \ln T + 0.00225 T^2 - 0.20 \cdot 10^{-6} T^3 - 7.92 T$
- [5] $C(\text{Graphite}) + O_2 = CO_2; \Delta F^\circ = -94120 + 0.30 T \ln T - 0.0003 T^2 + 0.05 \cdot 10^{-6} T^3 - 0.94 T$
- [6] $Fe(\alpha) = Fe(\beta) \quad \Delta F^\circ = -2050 - 5.95 T \ln T + 0.0034 T^2 + 39.77 T$
- [7] $Fe(\beta) = Fe(\gamma) \quad \Delta F^\circ = 4542 + 5.79 T \ln T - 0.0018 T^2 - 42.68 T$
- [8] $Fe(\beta) = Fe(l) \quad \Delta F^\circ = 4980 + 0.75 T \ln T - 8.39 T$
- [9] $FeO(s) + H_2 = Fe(\beta) + H_2O \quad \Delta F^\circ = 6170 + 1.05 T \ln T + 0.0010 T^2 - 12.78 T$
- [10] $FeO(s) + CO = Fe(\beta) + CO_2 \quad \Delta F^\circ = -3850 + 0.65 T \ln T - 0.0008 T^2 + 0.25 \times 10^{-6} T^3 + 0.85 T$
- [11] $Fe(\beta) + 1/2O_2 = FeO(s) \quad \Delta F^\circ = -63290 + 1.70 T \ln T - 0.00175 T^2 + 6.13 T$
- [12] $Fe(\alpha) + 1/2O_2 = FeO(s) \quad \Delta F^\circ = -65340 - 4.25 T \ln T + 0.00165 T^2 + 45.90 T$
- [13] $FeO(l) = FeO(\text{in } Fe)$

此の反應の ΔF° を計算するには熔融鐵中の FeO が理想溶液の性質を有するか否かが重大な問題となる若し Chipman の第二の論文が正しいとすれば計算は簡単になるが第一の論文或は的場氏の論文の如くなる場合は計算は多少複雑になる今假に Chipman の第一の論文結果を用いた場合に此の反應の ΔF° の算出方を述べて見る Chipman³⁾ は第 4 表の如き値を提出してゐる、此の値から m と a_{FeO} との關係式を最小自乗法によつて求めると次式を得る

第 4 表

$FeO\%m$	0.045	0.090	0.224	0.449	0.674	0.898
活度 $a_{FeO}\%$	0.045	0.090	0.220	0.429	0.613	0.770

$$a_{FeO} = m + 0.00306m - 0.1549m^2 \dots\dots\dots(21)$$

上式は實驗の m の範囲内で實驗誤差以内で一致してゐる事を確めた、次に熔鐵中の FeO の溶解度に関しては Körber⁵⁾ の測定値から次式が與へられてゐる。

$$[O]_{Fe \text{ max}} = 0.131^{10-2} t(c) - 1.77$$

上式を用ひ次表の各温度に於ける $[O]_{Fe \text{ max}}$ を計算し此れ

第 5 表

t°	1,530	1,550	1,600	1,650	1,700
$m\%$	1.051	1.172	1.464	1.756	2.052
a_{FeO}	0.883	0.963	1.136	1.284	1.406

から m を換算すると第 5 表の如くなる。

かくして得た m の値を (21) 式に代入し m に相當する a_{FeO} を計算すると第 5 表の如くなる此等の値は Chipman の實驗範圍以上の m の値に對する a_{FeO} であるから多少の不確實はまぬかれない、かくして得た各温度に於ける飽和の FeO の活度を用ひて再び最小自乗法により a_{FeO} (飽和) と温度との關係を求めると次式となる。

$$\log a_{FeO}(\text{飽和}) = -\frac{4,223}{T} + 2.298 \dots(22)$$

(22) 式から次の關係が得られる。

$$FeO(l) = FeO(\% \text{ in } Fe) \quad \Delta F^\circ = 19,320 - 10.51 T \dots\dots\dots(23)$$

% の濃度を $mol/1,000g Fe$ 濃度に換算すると

$$FeO(l) = FeO(mol \text{ in } Fe) \quad \Delta F^\circ = 19,320 - 6.59 T \dots\dots\dots(23')$$

Chipman は (23) に對する式として $\Delta F^\circ = 14,600 - 7.76 T$ を提出して居るが此れは當然上述の如く求むべきものである。

$$[14] \quad FeO(s) = FeO(l)$$

Chipman は其の實驗値から

$$FeO(\% \text{ in } Fe) + H_2 = Fe(l) + H_2O \quad \Delta F^\circ = -28,400 + 15.0 T$$

を得てゐる従つて此れと [1] とを結合すると

$$FeO(\% \text{ in } Fe) = Fe(l) + 1/2 O_2 \quad \Delta F^\circ = 28,720 - 2.75 T \ln T + 0.00075 T^2 + 21.65 T$$

を得る此れを (23) と結合すると

$$Fe(l) + 1/2 O_2 = FeO(l) \quad \Delta F^\circ = -48,040 + 2.75 T \ln T - 0.00075 T^2 - 21.65 T \dots\dots\dots(24)$$

を得る、然るに [8] と [11] と結合すると

$$Fe(l) + 1/2 O_2 = FeO(s) \quad \Delta F^\circ = -68,270 + 0.95 T \ln T - 0.00175 T^2 + 14.52 T \dots\dots\dots(25)$$

(24) と (25) より

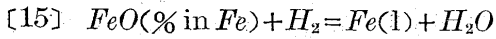
$$FeO(s) = FeO(l) \quad \Delta F = 20,230 + 1.80 T \ln T + 0.001 T^2 - 36.17 T \dots\dots\dots(26)$$

を得此れより

$$\Delta H^\circ = 20,230 - 1.80 T - 0.002 T^2 \dots\dots(27)$$

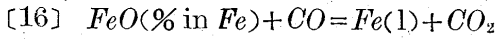
⁵⁾ Körber (St. u. Eis. 52 (1932) 133)

(27) より $\Delta H_{1630} = 13,782 \text{ cal}$ が得らる、此の値に對し Chipman 及び Murphy⁵⁾ $\Delta H_{1630} = 26,000 \text{ cal}$ の値を假定してゐるが高きに過ぎる。



Chipman の測定による時は

$$\Delta F^\circ = -28,400 + 15 \cdot 0 T$$



的場氏は此の反應の平衡を研究せられ其の平衡恒數と溫度との關係式に對し次式を與へられた。

$$\log \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot C_{FeO}} = 7,450/T - 4 \cdot 66 \dots\dots (28)$$

其の測定は殆んど C_{FeO} は活度に等しき範圍なる故に(28)式より

$$\Delta F^\circ = -34,069 + 21 \cdot 31 T \dots\dots (29)$$

を與へられた、一方 [15] と [2] を結合すれば上の反應に對し又

$$\begin{aligned} \Delta F^\circ = & -38,420 - 0 \cdot 40 T \ln T \\ & - 0 \cdot 0018 T^2 + 0 \cdot 25 \cdot 10^{-6} T^3 + 28 \cdot 63 T \\ & \dots\dots\dots (30) \end{aligned}$$

が得られ (30) より

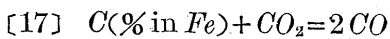
$$\begin{aligned} \log \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot a_{FeO}} = & \frac{8,391}{T} + 0 \cdot 201 \log T \\ & + 0 \cdot 000393 T - 0 \cdot 0546 \cdot 10^{-6} T^2 - 6 \cdot 25 \dots \\ & \dots\dots\dots (31) \end{aligned}$$

が得られる (28) と (31) を比較するため次表の各溫度の平衡恒數を計算すると

第 6 表

溫度°C	1,560	1,600	1,630	1,650
$K_{(28)}$	0.251	0.209	0.178	0.162
$K_{(31)}$	0.331	0.271	0.234	0.213

此の表より見るが如く實驗の極めて困難さに比し可なりの一致を見る事は喜ばしい次第である。



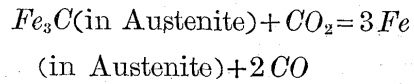
的場氏は此の反應の平衡恒數を各溫度で測定せられ平衡恒數と溫度との關係式に對し次式を與へられた。

$$\log \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} [C]} = -8,800/T + 7 \cdot 40 \dots (32)$$

氏の前論文に示さるるが如く其の測定範圍に於ては C_c と a_c とは相等しき故に (32) 式より

$$\Delta F^\circ = 40,242 - 33 \cdot 84 T \dots\dots (33)$$

を與へられた、此れに對し Chipman は



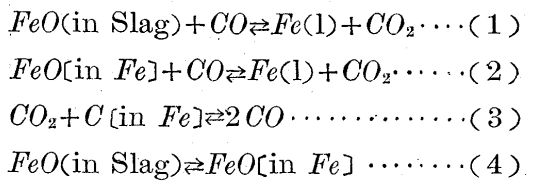
の平衡恒數より可なり無理なる假定の本に [17] の平衡恒數並に ΔF° の溫度函數を與へて居るが幸にして的場氏の實驗結果と大體の一致は見て居るが當然 [17] に對する式に (32) (33) を唯一のものとする。

III. 製鋼作業の化學熱力學的解釋

以上述べた製鋼作業にあずかる基礎反應の化學熱力學的數値を用ひて製鋼作業を化學熱力學的に説明して見る。

(1) 脱炭作業 平爐に於ては、熔融鐵と鋼滓の二液相上に高溫度の氣相が存在する此の三相より成る系は主として氣相よりの熱によつて高溫度に保たれ其の作業初期に於ては鋼滓中に存する酸化物主として FeO が熔融鐵中に存する還元劑主として C と二液相の接觸面に於て反應し CO 及び CO_2 となつて氣相に逃げつゝ次第に脱炭せられて行く、此の脱炭作業は何處迄進むか其の終點を知る事は脱炭作業の中最も大切な點である勿論熱力學的に考へた平衡點迄實際の作業は進む事はよいかも知れないが、かゝる高溫度に於ける反應なるが故に略平衡點に近くなる事は想像に難くない故に今其の平衡點を熱力學的に求めて見やう。

かゝる平衡點に於ては次の4個の反應が平衡に達してゐる。



然る時は一定溫度に於ては次の關係が成立する。

$$\begin{aligned} K_1 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \cdot \frac{1}{(a_{FeO})} \quad K_2 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \cdot \frac{1}{[a_{FeO}]} \\ K_3 = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \cdot \frac{1}{[a_C]} \quad K_4 = \frac{[a_{FeO}]}{(a_{FeO})} \end{aligned}$$

此處に a は各成分の活度で%を以て表はし (a_{FeO}) 及び $[a_{FeO}]$ は鋼滓及び熔融鐵中の FeO の活度であり a_C は前述の如く濃度と等しいとして可である。

此等4個の平衡中 (2) 及び (3) につきては前述せるが如くの場氏により測定せられてゐる。

$$\log K_2 = 7,450/T - 4 \cdot 66 \dots (2')$$

$$\log K_3 = -8,800/T + 7 \cdot 40 \dots (3')$$

(4) に關しては次式により

⁵⁾ Chipman a. Murphy: Ind. Eng. Chem. 25 (1933) 319

$$K_4 = [a_{FeO}]_{飽和}^{1/100}$$

同一温度に於ける FeO の熔鋼中の溶解度 $[a_{FeO}]_{飽和}$ によつて知る事が出来る而して $[a_{FeO}]_{飽和}$ の温度との関係式は II- (22) 式によつて知られる故に

$$\log K_4 = -\frac{4,223}{T} + 0.298 \dots\dots\dots (4')$$

によつて表はされ従つて

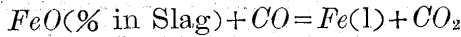
$$FeO(\% \text{ in Slag}) = FeO(\% \text{ in } Fe)$$

$$\Delta F^\circ = 19,336 - 1.36 T \dots\dots\dots (4'')$$

今 (4)' と (2)' とを結合すると (1) の平衡恒数の温度函数が得られる。

$$\log K_1 = \frac{3,227}{T} - 4.36 \dots\dots\dots (1')$$

従つて



$$\Delta F^\circ = -14,733 + 20.95 T \dots\dots\dots (1'')$$

以上によつて 4 個の平衡関係は完全に知り得る、従つて (1)' (2)' 及び (3)' の三式から各温度に於ける平衡恒数を計算し其の値を用ひ氣相、鋼滓及び熔鋼が各温度に平衡になつた場合の各の組成の関係を計算する事が出来る。

第 7 表 (A) 温度 1,550°C

氣相組成		鋼滓組成 遊離 $FeO\%$	熔鋼組成		
$CO\%$	$CO_2\%$		$C\%$	$FeO\%$	$O\%$
99.5	0.5	0.196	0.533	0.0187	0.0042
99.0	1.0	3.930	0.264	0.0375	0.0084
98	2	7.941	0.129	0.0765	0.0170
97	3	12.03	0.084	0.1158	0.0258
96	4	16.21	0.062	0.156	0.0348
95	5	20.48	0.049	0.197	0.0439
94	6	24.83	0.040	0.239	0.0533

(B) 温度 1,600°C

99.5	0.5	0.2193	0.395	0.0241	0.0054
99	1	4.409	0.196	0.0484	0.0108
93	2	8.908	0.096	0.0975	0.0217
97	3	13.50	0.063	0.148	0.0329
96	4	18.19	0.046	0.199	0.0444
95	5	22.97	0.036	0.251	0.0560
94	6	27.86	0.029	0.305	0.0679

(C) 温度 1,650°C

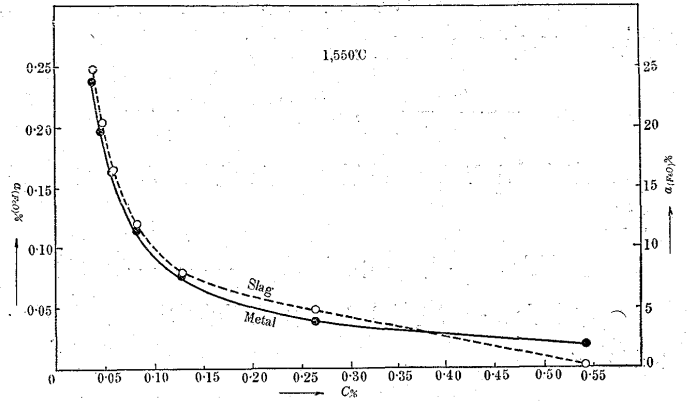
99.5	0.5	0.2406	0.300	0.0310	0.0069
99	1	4.835	0.148	0.0622	0.0139
98	2	9.769	0.073	0.126	0.0280
97	3	14.81	0.043	0.191	0.0425
96	4	19.95	0.035	0.257	0.0573
95	5	25.19	0.027	0.325	0.0723

以上は氣相、鋼滓及び熔鋼の三相から成る系を全き平衡状態に保たした時の各相の互の組成関係である、勿論實際の平爐に於てはかかる状態は實現しない、特に氣相は常に

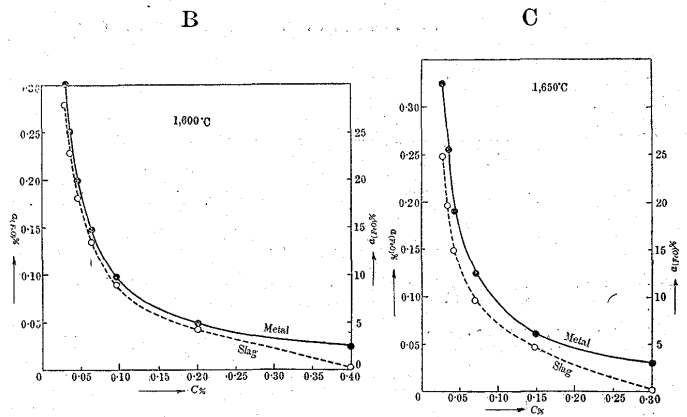
* 熔鋼組成は的場氏(鐵と鋼 21 577) の表より拜借した

新しい組成を以て置換へられてゐるが鋼滓と熔鋼の組成は此の状態に近づく様反應が進められて居ると考へてよい従つて實際問題として大切な鋼滓の遊離の FeO と熔鋼の組成の関係は上述の関係を基礎にして論ずべきと考へる従つて参考のため鋼滓と熔鋼の上述の関係を圖に示すと第 2 圖 (A) (B) 及び (C) となる。

第 2 圖 A



第 2 圖



第 2 圖 (A) (B) 及び (C) によつて次の様な事が解る
(1) 熔鋼中の炭素含有量から各温度に於て此れと共存する鋼滓中の遊離 FeO の最小限度を求める事が出来る。

(2) 第 2 圖を總合すると平衡状態に存する熔鋼中の炭素と酸素量との曲線に殆んど温度に關係なく同じ位置に重なつてゐるから熔鋼中の一定の炭素と平衡にある酸素量は温度に殆んど無關係である。

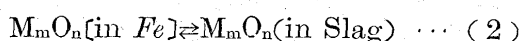
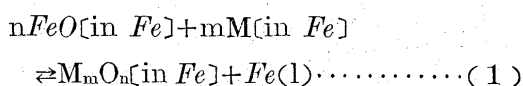
(3) 鋼滓中の遊離の FeO と此れと平衡にある熔鋼中の炭素量との曲線は温度の上昇するにつれ降下してゐる即ち一定の炭素を含有する熔鋼と平衡にある鋼滓中の遊離の FeO の量は温度が上昇すると共に少なくて済む事になる。

従つて (2) と (3) から考へて高温度精鍊が有利である事が決論せられる。

(2) 脱炭作業 以上の脱炭作業によつて所定の炭素含

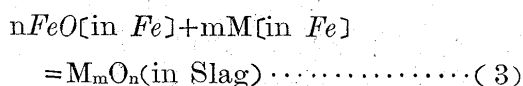
有鋼が得られても上述の様に此れと同時に鋼中に酸素が増加して来る此れは平衡の性質上、上に述べただけの成分からなる系に於ては如何ともする事は出来ぬ、従つて此の酸素を抜くには上述の系に新しい成分を入れて違つた系に換へて平衡条件を変化せねばならぬ此の新しい成分を脱酸剤と云ふ。

今脱酸剤 M を入れた新しい系の平衡条件を考へて見ると次の様な二つの平衡が成立してゐる。



即ち酸素は一部 FeO の型から M_mO_n に變化し此れが熔鋼中から一部鋼滓に移つて互に平衡を保つて居る。

今 (1) と (2) を結合すると結局脱酸剤の反應は



で従つて脱酸剤の必要條件は (3) なる反應が出来得る限りよく右に進んで熔鋼中の酸素を出来得る限り鋼滓に移す事である、此れを熱力學的に云ふと (3) の反應の ΔF° が作業温度に於て負で且つ其の絶対値が大なれば大なる程脱酸剤が有効であると云ふ事になる。

従つて各脱酸剤に關し (3) なる反應の ΔF° 或は其の平衡恒数を各温度に於て知る事が脱酸作業を論ずる際になくはならぬものである。然るに各脱酸剤に關する ΔF° 或は平衡恒数は Mn の場合を除いては殆んど測定せられてゐないし計算によつて熱力學的に誘導する事も現在各成分の高温度に於ける熱化學的數値の殆んどない状態では六ヶしい従つて今の所 Chipman⁵⁾ が可なりな無理をして算出した値による他はない事に遺憾に耐へない。

第 8 表

M	ΔF°	$\log \frac{(a_{M_mO_n})}{[a_{FeO}]^n [a_M]^m}$ (a_{FeO} 及び a_M は重量% $a_{M_mO_n}$ は純粋物質を 1 とした場合)
Mn	-44,800 + 22.22 T	9,784/T - 4.85
Si	-142,440 + 56.25 T	31,109/T - 12.29
Al	-286,760 + 97.62 T	62,628/T - 21.32
Cr	-187,800 + 93.32 T	41,016/T - 20.38
Ti	-151,000 + 57.3 T	32,978/T - 12.51
Zr	-190,000 + 58.6 T	41,496/T - 12.80
V	-259,060 + 96.62 T	56,579/T - 21.10

今 Chipman の提出した Mn, Si, Al, Cr, Ti, Zr 及び V についての ΔF° の温度函数を此處に用ふる事にする Chipman⁷⁾ に従ふと第 8 表の如くなる。

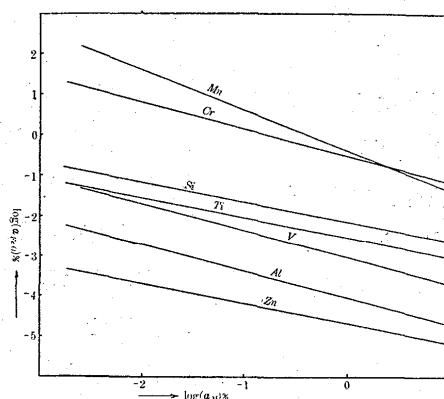
上表を用ひて各脱酸剤の脱酸能力を比較するために今温度 1,600°C に於て $(a_{M_mO_n}) = 1$ なる場合即ち脱炭作業を終へた熔鋼を鋼滓から分離して脱酸剤を加へ浮ひ上る脱酸生成物から成る鋼滓が純粹の M_mO_n なる假想的な場合について熔鋼中に残留する脱酸剤 M と尙脱酸せられずに残る FeO の關係を求むると第 3 圖の如くなる。

圖に於て知る所は各脱酸剤の各直線の位置によつて其の效力の比較が出来る。併し上述の場合は鋼滓が純粹の脱酸生成物の場合で $(a_{M_mO_n}) = 1$ の場合であつたが實際の場合に鋼滓中の $a_{M_mO_n}$ の値は 1 よりも小なる場合が多い従つて今 Mn と Si の場合につき $a_{M_mO_n}$ の値即ち鋼滓中に遊離に存す脱酸生成物の量が變化した時に鋼中に存する Mn 又は Si の量と FeO の量との關係を示すと第 4 圖の如くなる。

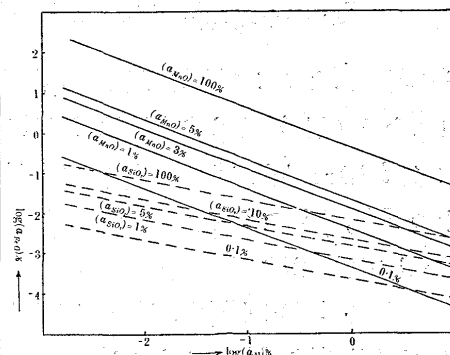
圖に於て見る様に鋼滓中の脱酸生成物の活度の大小によつて脱酸剤の效力の順序は逆轉する事に注意すべき事である。

以上脱炭及び脱酸作業に關する化學熱力學的説明に於て屢々使用した鋼滓中の各酸化物の活度換言すれば鋼滓中に

第 3 圖



第 4 圖



眞に遊離の状態に存する各酸化物の濃度は上述の様に最も大切な數値である故に與へられた化學成分を有する鋼滓の各温度に於ける各酸化物の活度が知り得れば非常に便利である即ち與へられた鋼滓の化學成分から各酸化物の活度が解れば此れと平衡状態に存すべき熔鋼の成分を知る事が出来此の成分と實際の熔鋼の成分とを比較する事によつて作業状態を完全に了解する事が出来る又逆に所要の熔鋼の成

⁷⁾ Chipman: Trans. Am. Soc. Metals 22 (1934), 385

分から此れと平衡にあるべき鋼滓の化學成分を知る事が出来従つて鋼滓を適當に調節する事によつて求める成分の熔鋼を正しく得られる筈である、然るに鋼滓の化學成分と其中の各酸化物の活度との關係は容易に求める事が出来ぬ、即ち現在存する各成分の熱力學的及び熱化學的數値が極めて不充分であるからである、従つて現在の處では可なり無理な假定を根據にして且つ現存する可なり誤差多い測定値を用ふるより外に方法がない例へば Schenck⁸⁾ に従ふと次の様な主意によつて求めて居る、今鋼滓が FeO , MnO , 及び SiO_2 のみから成つて居ると假定し此の鋼滓中の FeO , MnO は一部 $(FeO)_2SiO_2$ 及び $(MnO)_2SiO_2$ なる珪酸鹽を形成して居るとすれば各酸化物は次の様になつて居る

$$(\Sigma FeO) = (FeO) + (FeO)_{SiO_2}$$

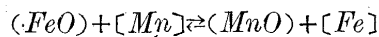
$$(\Sigma MnO) = (MnO) + (MnO)_{SiO_2}$$

$$(\Sigma SiO_2) = (SiO_2) + (SiO_2)_{FeO} + (SiO_2)_{MnO}$$

此處に Σ を附したるものは各酸化物の全量であり SiO_2 , FeO , MnO を附したるものは珪酸鹽として存在する量であり附記せざるものは遊離に存する量である。此等の量の中で (FeO) は次の様にして知る事が出来る即ち今熔鋼と鋼滓との FeO の分配率を L_{FeO} とすると $(FeO) = [FeO] / L_{FeO}$ で熔鋼中の FeO 即ち $[FeO]$ が解れば L_{FeO} の既測定値から求める事が出来る L_{FeO} は大體次の溫度函數を有して居る。

$$L_{FeO} = \frac{[FeO]}{(FeO)} = 5.88 \cdot 10^{-5} t C^\circ - 0.0793$$

上の計算によつて (FeO) が知れば化學分析によつて知られてゐる (ΣFeO) から差引けば $(FeO)_{SiO_2}$ が解る、従つて $(SiO_2)_{FeO}$ も知られる、次に此の鋼滓と平衡にある熔鋼中の Mn , Si の濃度を $[Mn]$, $[Si]$ とすると次の平衡が成立して居るから



此の平衡恒數を K_{Mn} とすると

$$K_{Mn} = \frac{[Mn](FeO)}{(MnO)}$$

此の K_{Mn} は既述の如く測定せられ其の溫度函數は

$$\log K_{Mn} = -\frac{6,234}{T} + 3.026$$

従つて若し熔鋼中の $[Mn]$ が解れば上述によつて既知なる (FeO) とから

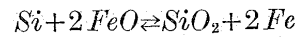
$$(MnO) = \frac{[Mn](FeO)}{K_{Mn}}$$

によつて (MnO) が解る、然る時は (ΣMnO) より引いた $(MnO)_{SiO_2}$ も解る従つて $(SiO_2)_{MnO}$ も知られる然らば

$$(SiO_2) = (\Sigma SiO_2) - (SiO_2)_{FeO} - (SiO_2)_{MnO}$$

によつて (SiO_2) も解る。

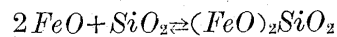
以上によつて鋼滓の任意の溫度に於ける遊離並に珪酸鹽として存する各酸化物の量が解る時は



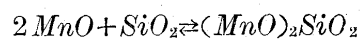
の平衡恒數を

$$K_{Si} = \frac{[Si](FeO)^2}{(SiO_2)}$$

を各溫度で求める事が出来 K_{Si} の溫度函數が解る又 2 種の珪酸鹽の解離恒數も



$$D_{(FeO)_2SiO_2} = \frac{(FeO)^2(SiO_2)}{((FeO)_2SiO_2)}$$



$$D_{(MnO)_2SiO_2} = \frac{(MnO)^2(SiO_2)}{((MnO)_2SiO_2)}$$

同様にして求め得られ其の溫度函數も知る事が出来る、かくして

$$\log K_{Si} = -\frac{11,106}{T} + 4.495$$

$$\log D_{(FeO)_2SiO_2} = -\frac{11,230}{T} + 7.76$$

$$\log D_{(MnO)_2SiO_2} = -\frac{18,880}{T} + 10.77$$

なる式を得てゐる、以上求めた三つの式と K_{Mn} の式とから、種々な溫度に於ける熔鋼中の $[Mn]$, $[Si]$, $[FeO]$ 及び此れと平衡に存すべき鋼滓中の (ΣFeO) , (ΣMnO) , (ΣSiO_2) , (FeO) , (MnO) の關係が曲線に表示する事が出来る事になる。

上述せる場合は鋼滓が FeO , MnO , SiO_2 のみから成つてゐる場合であるが此れを實際に近い鋼滓に移動せしめ得るかくして得たる關係から任意の溫度で任意の化學的成分を有する鋼滓中の遊離酸化物の量も知り得又此れと平衡に存せしめたらば有すべき熔鋼の成分も解る事になると云ふのである。

以上の Schende の主意中には嚴密に云へば議論の餘地が相當にあるが現在の所現場に參考し得る迄理論を擴張した點に於て偉大な功績である。

(3) 鑄込作業 以上の作業により精鍊せられたる熔鋼は此れを必要の鑄型に鑄込む作業に移る鑄込作業に關して

⁸⁾ Schenck u. Otto. Archiv. Eisenhuttw. 9 (1936) B 543

化學熱力學的に説明を要する所は現在の所はないが只近時漸く問題化する白點に關し一言して居る。

白點の原因に關しては目下種々なる説がある様であるが其の中でも所謂水素説は相當有力視されてゐる。若し水素が白點の原因の一つで少くともあつたとすると其の有害になる水素は出來得る限り鋼中に入らせない様にせねばならぬ此れがためには此の有害になる水素が製鋼作業の何れの工程中に鋼に溶解せられるかを先づ検討する必要がある。

鋼の水素に對する溶解度は Luckemeyer-Hasse u. Schenck⁹⁾ によつて研究せられてゐる此れによる時は鋼中の水素を [H] とし重量百分率で表はし其の際の水素の氣相の壓力を P_{H_2} 氣壓とすると Sievert¹⁰⁾ の法則に従つて

$$\frac{[H]}{\sqrt{P_{H_2}}} = K$$

此處に K は鋼の状態によつて次の様な温度との關係を有してゐる。

α 鐵	$K_{\alpha-H} = 48 \cdot 10^{-8} t^{\circ}C - 17 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$
γ "	$K_{\gamma-H} = 88 \cdot 10^{-8} t^{\circ}C - 37 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$
δ "	$K_{\delta-H} = 60 \cdot 10^{-8} t^{\circ}C - 30 \cdot 0 \cdot 10^{-5}$
熔鐵	$K_{Fe-H} = 275 \cdot 10^{-8} t^{\circ}C - 175 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$

其處で鋼中の水素は一般に 0.001~0.002% であるが此の水素は鋼が固化した δ 鐵附近で入つたのでない事は $K_{\delta-H}$ を 1,300°C で計算し此れを用ひ例へ $P_{H_2} = 1$ 氣壓としても 0.0005% なる極めて小なる値である事からでも解る勿論 δ 鐵以下の温度でない故に此の水素は熔鋼時代に溶解したものと考へられる然らば精鍊と鑄込の工程以外にはない、其處で此の何れの工程かを決定して見る。

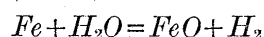
今熔鋼の温度を 1,540°C とする時は

$$K_{Fe-H} = 248 \cdot 10^{-5} \quad \therefore \frac{[H]}{\sqrt{P_{H_2}}} = 248 \cdot 10^{-5}$$

[H] = 0.001 及び 0.002% を上式に代入すると

夫々 $P_{H_2} = 0.1624$ 氣壓及び $P_{H_2} = 0.6504$ 氣壓
換言すれば 1,540°C で熔鋼中に 0.001 及び 0.002% の水素を溶解せしむるためには其の外氣相に水素は夫々 16% 及び 65% でなければならぬ、此の計算は固化した鋼中の水素が熔鋼中のものと同じであると假定した場合で熔鋼中の水素は固化する迄に逃げて行く事も考へられるから上述の外氣相の水素の含有量は最低限と考へられる換言す

れば熔鋼は其の製鋼作業中一度 16%~65% 平均 40% の水素に富める氣相に接して居る事になる、かゝる水素に富める氣相は精鍊工程にはあり得ない従つて爐を出でて鑄型に鑄込まれる迄以外には考へられない、然らばかゝる水素に富める氣相は何うして生成するかと云ふと熔鋼が鑄型に鑄込まれるや其の高温度のために鑄型に含有せられた水分或はコールドロールの如き水素化合物が熔鋼によつて反應分解せられて此の多量の水素の發生するものと考へる今水分の場合を考へると



なる反應は既に述べた様に [15] の式により

$$\log \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} a_{FeO}} = \frac{6,200}{T} - 3.28 \quad \text{を得る、}$$

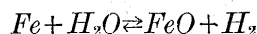
$T = 1,540 + 273 = 1,813^{\circ}$ とし $a_{FeO} = 0.0225\%$ と假定すると

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 0.031 \quad p_{H_2} \text{ に対し } 0.1624 \text{ 及び } 0.6504$$

を代入すると $p_{H_2} = 0.005$ 及び 0.020

即ち 1,540°C で水分を含む鑄型に鑄込まれた際の鑄型内の氣相は $H_2 = 16 \sim 65\%$ $H_2O = 0.5 \sim 2\%$ $N_2 + CO + CO_2 = 30 \sim 84\%$ のものと考へられる。

若し鑄込温度が上昇した場合は [15] の式から解る様に



の平衡はより右に進行するから鑄型内の水素分壓は上昇する従つて鋼に溶解する水素量も増加する事になるから此の點から考へると高温度鑄込へ悪い結果をもたらすであらう

以上から考へると専ら信じられてゐる様に鋼中の水素は平爐に於ける精鍊工程でなく鑄込作業に於いて鑄型内に存在する水蒸氣又は水素化合物と熔鋼との反應によつて發生する水素に基因するものであると云ふ結論になる、従つて白點の原因が此の水素であるなれば此の防止方法としては勿論鑄型内の水分或は水素化合物を出來得る限り避け且つ鑄込の際に有害ならざる瓦斯例へば N_2 , CO 又は CO_2 即ち實際問題としては平爐の排氣瓦斯等を以て鑄型内の氣相を置換しつゝ鑄込むと云ふ様な方法を採用したればよいと考へられる、此處に純理論から見た鋼中の水素に關して私見を述べて敢て實際家の批判を乞ふ次第である。

(北海道帝國大學理學部化學教室にて)

⁹⁾ Luckemeyer-Hasse u. Schenck: (Arch. Eisen. 6 1932 /33) 212)

¹⁰⁾ Sievert: (Z. Phys. Chem. 77 (1911) 591)