

昭和十二年七月二十五日發行

## 論 說

### 熔鋼中に於ける炭素と酸素との平衡に就て (第1報)

荻井 鐵夫\*

ON THE EQUILIBRIUM OF CARBON AND OXYGEN IN MOLTEN IRON. (First Report)

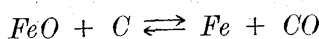
Tetsuo Ogi.

*SYNOPSIS*:—Author treats the equilibrium of Fe-C-O system at steel making temperatures in the application of thermodynamics comparing with the experimental data obtained by S. Matoba. As the result of his works, it was proved that the two-equilibriums,  $FeO(Fe) + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$  and  $C(Fe) + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ , should be considered simultaneously as the carbon-oxygen equilibrium in steel making process instead of  $FeO(Fe) + C(Fe) \rightleftharpoons Fe + CO$ , as was usually accepted. And product of a concentration of FeO and C in the molten iron was found to be the function of the partial pressure of CO "x" in the gaseous phases, and the relationship between this product and the x was straight line and the slope of this straight line became smaller as the temperature increases.

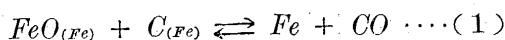
#### I. 緒 言

製鋼爐内の化學變化は、高温度で有り且つ複雑なる爲に、其の真相の補足は容易ではないが、基礎反應たる熔鋼中の酸素と炭素との平衡に就ては、文獻に参照せる如く物理化學者、冶金學者の研究報告が有り、現在と雖も冶金學研究室に於て、製鋼工場に於て研究を積まれて居るも、次々に深遠の部分に進められ、確定せる學說の一致を見ぬ状態である。

従來製鋼中に於て、酸素と炭素との反應として普通に考へられて居るものは



である。此處に注意すべきは、式中の FeO と C とは、各々別相をなして居るものとは限らず、夫々熔鋼中に溶解して居るものを指して居るのであるから、寧ろ



と書いて FeO, C<sub>(Fe)</sub> は、夫々熔鋼中に溶解して居るものを示すとした方が、妥當であらう。そして今此處に質量作用の定律が成立するものと、假定すれば (1) の反應の平衡恒數 K<sub>1</sub> は

$$K_1 = [CO] \cdot [Fe] / [FeO] \cdot [C]$$

となる。式中 Fe の濃度を他に較べて莫大とし、濃度一定と見れば

$$K_1' = [CO] / [FeO] \cdot [C]$$

となり、更に又普通平爐内で想像される様に CO の分壓を氣壓とすると

$$K''_1 = 1 / [FeO] \cdot [C]$$

今 K''<sub>1</sub> の逆數を採り K'''<sub>1</sub> とする

$$K'''_1 = 1 / K''_1 = [FeO] \cdot [C] \dots (2)$$

と記する事も出来る。即ち CO 一氣壓下に熔融且つ平衡に達して居る鋼中の酸素量と炭素量との積は一定である。此の關係を研究したものに、實際の平爐操作に依たものと、實驗室で試みたものと、理論的に計算したものと等種々あるが、此等の結果を一つの表に纏めて見ると、第1表に示す如く

第 1 表

著者	方法	[C]・[FeO]	温度°C
Le Chatelier.	(1) 計算	0.0092	
Styri.	(2) "	0.0049	
Kinzer, Egan.	(3) 實驗	0.0005	1,550
Herty	(4) 平爐	0.02~0.04	1,524~1,660
Feild	(5) 計算	0.0087	
Larsen	(6) "	0.0016	
Vacher, Hamilton	(7) 實驗	0.011	1,620
Chipman	(8) 計算	0.005	

\* 旅順工科大学冶金學教室

になる。

次の場氏<sup>9)</sup>は 實驗室で研究された結果 鋼中に酸素の多い間は 平衡に與る瓦斯は  $CO$  のみでなく  $CO_2$  も加て居る事を認められ 熔鋼中の酸素と炭素との反應には 瓦斯相の成分を閉却出來ぬと言はれて居る 著者は此の關係を理論的に考察し 既往實驗値と對照して此の考察の妥當なる事を認めた。

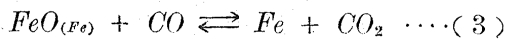
本文は  $CO$  と  $CO_2$  の共存せる瓦斯相を考へて 此れと平衡にある熔鋼中の  $FeO$  と  $C$  との關係を論じたものである

## II. 理論的考察

### i $FeO$ 及 $C$ の熔鋼中に於ける濃度と 化學反應に於ける自由との關係

熔鋼中に存在する  $O_2$  が果して瓦斯體として溶解して居るか 又は  $FeO$  の形か 又は  $Fe_2O$ ,  $Fe_3O$  …… の形かに就ては今 J. Chipman 氏<sup>8)</sup>に従ひ  $FeO$  として溶解して居るものと考へる事とする。

此の熔鋼中に溶解して居る  $FeO$  と  $CO$  及  $CO_2$  の混合瓦斯との間に



が成立する事は考へられる 然し乍ら此の熔鋼中に溶けて居る  $FeO$  に就ては  $FeO$  が熔鋼中に飽和して居る場合と未だ飽和せぬ場合では (3) の反應の取扱ひに於て注意せなければならぬ 即ち  $FeO$  が熔鋼中に飽和して居る時は  $FeO$  が別相として存在して居る場合の化學反應の場合と同様に考へて大差無い故に (3) の反應に於て 相の数は熔鋼の相  $FeO$  の液相 及  $CO$  と  $CO_2$  の混合瓦斯相の 3 相よりなり 此の時の成分の数は  $Fe$ ,  $C$ ,  $O_2$  の 3 個であるから自由度は

$$F = C + 2 - P$$

$$F = \text{自由度} \quad C = \text{成分の数} \quad Fe, C, O \quad 3 \text{ 個}$$

$$P = \text{相の数} \quad 3 \text{ 個}$$

$$\text{に於て} \quad F = 3 + 2 - 3 = 2$$

即ち 2 變系である 故に瓦斯相の壓力が一定であれば或る特定の溫度に於ては 瓦斯相の成分も或る特定値を示すべきである。

此の場合には平衡恒數  $K_3$  は

$$K_3 = [Fe] \cdot [CO_2] / [FeO] \cdot [CO]$$

に於て  $FeO$  及  $Fe$  の濃度は莫大なれば

$$K'_3 = [CO_2] / [CO] \quad \dots \dots \dots (4)$$

と考へても差支へ無い 即ち一定壓力の下に於ては 溫度が一定であれば  $[CO_2] / [CO]$  の比も常に一定である。

然るに  $FeO$  が熔鋼中に未飽和の場合には  $FeO$  液相の存在は考へ得られぬ故に 此の場合には反應に與る相の数は  $FeO$  を溶解して居る熔鋼の相と 瓦斯相のみになるから自由度  $F$  は

$$F = 3 \cdot 2 - 2 = 3$$

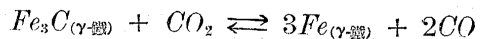
即ち變系になる 此の場合には(3)の反應の平衡恒數  $K_3$  に於て  $FeO$  の濃度は莫大と見られなくなる故に

$$K''_3 = [CO_2] / [FeO] \cdot [CO] \quad \dots \dots (5)$$

即ち平衡恒數は  $FeO$  の濃度を加味した場合を考へなくてはならぬ 故に此の場合には 瓦斯相の壓力が一定でも一定の溫度に於て 一定の瓦斯相の成分を示さず 一定の瓦斯相の成分の下に於て 始めて一定の  $FeO$  の濃度を與へる事になる 故に一定の溫度に於ても瓦斯相が異れば熔鋼中に溶解して居る  $FeO$  の量は變化する。

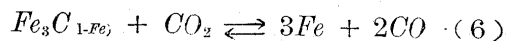
又  $CO$  と  $CO_2$  との混合瓦斯相と平衡する熔鋼は 酸素を含むと同時に 必ず炭素を含む事は既知の事である。

此れは的場氏<sup>9)</sup>に従ひ  $\gamma$ -鐵と  $CO$  と  $CO_2$  との混合瓦斯との間の平衡と同様に考へられる  $\gamma$ -鐵と此の混合瓦斯との間の平衡式は 高橋氏<sup>10)</sup> Johanson and Seth<sup>11)</sup> 氏 Dünwald ü Wagner 氏<sup>12)</sup> 及 Becker 氏<sup>13)</sup> により



と表はされて居る。

同様に熔鋼と混合瓦斯との間には



が成立するであらう 此處に  $Fe_3C_{(l-Fe)}$  とは熔鋼中に溶解して居る炭素を表はす 前と同様に此處に於ても 質量作用が成立するとすれば平衡恒數  $K_6$  は

$$K_6 = [Fe]^3 \cdot [CO]^2 / [Fe_3C] \cdot [CO_2]$$

若し熔鋼中に炭素が飽和して居るときは 酸素の場合と同様に考へて

$$K'_6 = [CO]^2 / [CO_2]$$

と考へて差支へ無く 従て壓が一定であれば一定溫度に於ては 常に一定の  $[CO]^2 / [CO_2]$  の比を示す。

此を相則より考へる時は 相の数は熔鋼の相と  $Fe_3C$  の相と 瓦斯相の 3 相であり 成分の数は  $Fe$ ,  $C$ ,  $O_2$  の 3 個であるから

$$F = 3 + 2 - 3 = 2$$

即ち2變系である。

然るに熔鋼中に於ける C が未飽和の場合には 相の数は炭素を溶解して居る熔鋼の相と 瓦斯相の2相のみであるから 此の時の自由度 F は

$$F = 3 + 2 - 2 = 3$$

即ち3變系になる。

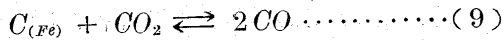
故に此の場合平衡恒數  $K_6$  に於て

$$K''_6 = [CO]^2 / ([Fe_3C] \cdot [CO_2]) \dots (8)$$

と考へなければならぬ 故に一定の壓力の下に於て一定温度で 一定瓦斯相の成分の下に於て 始めて一定の熔鋼中に溶解して居る C 濃度を示すべきである。

此の點に關して從來明確を缺いて來たかの感がある 例へば瓦斯相の成分を無視して 一定温度に於て得られた FeO 及 C の濃度を求めて 此の積を作り 此等の積が非常に異た値を示すのに對して 單に結果は不規則であつたとのみ報じて居る向きもある。

若し熔鋼中に溶解して居る C は 其の元素の形態に於てであるとすると 簡單になり



となる 此の式に於て質量作用の定律が成立し得るものとするれば

$$K_9 = [CO]^2 / [C] \cdot [CO_2]$$

$K_9$  に於て 若し炭素が飽和状態の場合には

$$K'_9 = [CO]^2 / [CO_2] \dots (10)$$

にて表して差支へ無く 若し炭素が未飽和の場合には

$$K''_9 = [CO]^2 / ([C] \cdot [CO_2]) \dots (11)$$

にて表はさねばならぬ。

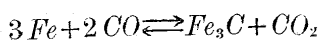
此れで FeO 及 C の熔鋼中に於ける濃度と 自由度との關係を知り 化學反應に於て平衡恒數を如何に取扱うべきか知り得た。

### ii 製鋼反應に於て熔鋼中の酸素と炭素との平衡

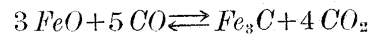
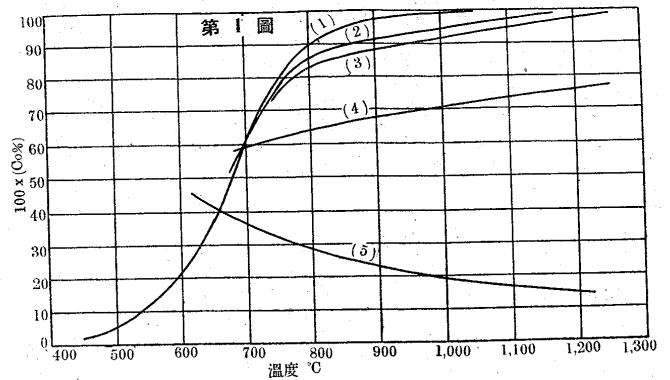
製鋼作業の終末に近い時には 熔鋼中には酸素と C とが兩方共 未飽和の状況に在る事は容易に推知出来る 此等平衡を論ずる前に 從來發表された  $Fe_3O_4$ , FeO, Fe,  $Fe_3C$ , CO,  $CO_2$ , C 等の平衡を示す所謂 "t-x" 圖に就て考へよう 第1圖は "t-x" 圖である 圖に於て

曲線(1)は...炭素曲線  $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$

曲線(2)は...Fe- $Fe_3C$  曲線



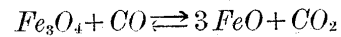
曲線(3)は...FeO- $Fe_3C$  曲線



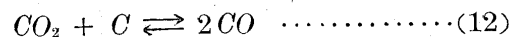
曲線(4)は...FeO-Fe 曲線



曲線(5)は... $Fe_3O_4$ -FeO 曲線



を表す 曲線(1)は 1,100°C 附近 曲線(2)は 1,200°C 附近 曲線(3)は 1,300°C 附近に於て x=1 即ち CO=100% となるらしいと 松原氏<sup>14)</sup> が言て居られるが 曲線(1)に就て少しく吟味して見よう。



(12) の反應の平衡恒數に就ては 瓦斯相の壓力1氣壓のとき Lewis, & Landall<sup>15)</sup> 氏の自由エネルギーの式より算出せる Vacher & Hamilton<sup>7)</sup> 氏の

$$\log K_{12} = -8,932/T + 2.45$$

$$\log T - 0.00108T - 0.00000011T^2 + 2.76$$

H. V. Juptner<sup>16)</sup> 氏の

$$\log K_{12} = 13.68 + 0.00108T - (9,037.34/T)$$

$$-1.88 \log T$$

J. Chipman<sup>17)</sup> 氏の

$$\log K_{12} = -9,277/T - 0.0755$$

$$\log T - 0.000218T + 9.845$$

等ある 今試みに次の各温度に於ける  $\log K_{12}$  の値を算出したるものを示すと 第2表の如くなる。

第 2 表

°C	$\log K_{12}$		
	Vacher and Hamilton	H. V. Juptner	J. Chipman
1,550	4.2460	4.5630	4.1143
1,600	4.3718	4.7274	4.2383
1,650	4.4909	4.8652	4.3553

第2表を見ると  $\log K_{12}$  の値は大體一致して居ると見て差支へ無い 今一例として Vacher & Hamilton 氏の式より算出せるものを示すと

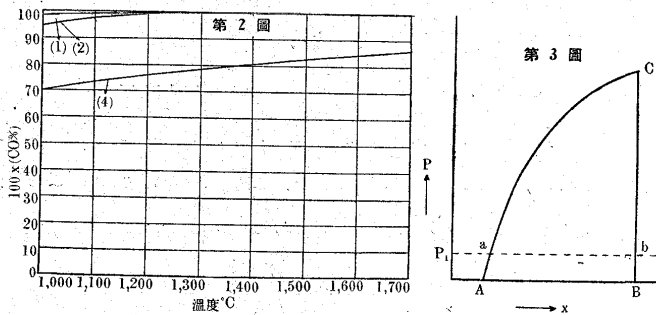
1,600°C に於て  $K_{12}=23,540$

此時の CO% は 99.994% となる。

此等の結果より考へると 1,600°C の如き高温度に於ても 尙瓦斯相には微量の CO<sub>2</sub> が存在し “t-x” 圖に於ては C 曲線は x=1 なる横線に接するか せんかの状態で續くものと 想像する事は出来る。

されば Fe-Fe<sub>3</sub>C 曲線も 1,600°C の如き高温度に於ては C 曲線に殆んど一致して存在するものと 推知出来る

次に Fe-FeO 曲線に就て考へるに Fe が熔解せる場合と 熔解せぬ場合に依り 多少 [CO]/[CO<sub>2</sub>] の比が異なるにせよ 此の點に關しては第 2 報にて詳述するが “t-x” 圖に於て Fe-FeO 曲線を其の儘高温度迄延長しても 實際結果と大差無い 此の關係に就いては 的場氏<sup>9)</sup> 及 H. Schenk 氏<sup>10)</sup> の研究が有るが 餘り大差無い 此の概念を圖に示せば 第 2 圖に示す如くなる 斯くして “t-x” 圖に就て大體の概念を得た。

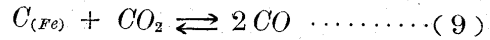


次に此の概念に基き考を進める事とする。

第 3 圖に示す如き圖を考へる 圖に於て縦軸は反應系に於ける 瓦斯相の壓力を示し 横軸は CO の分壓 x を表す事とする AC 線は或る温度 T<sub>1</sub> に於て 熔鋼中に C が飽和したときの瓦斯相の成分と壓力との關係を示し BC 線は同温度 T<sub>1</sub> に於て 熔鋼中に O<sub>2</sub> が飽和せるときの 瓦斯相の成分と壓力の關係を示すものとすれば 面積 ACB 内は温度 T<sub>1</sub> に於て C<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> とが熔鋼中に於て平衡を保つべき 瓦斯相の成分と壓力の關係を示す事となる 今横軸に平行に壓力 P<sub>1</sub> のときの ab 線を畫けば a 點は温度 T<sub>1</sub> に於て壓力 P<sub>1</sub> のとき 熔鋼中に炭素が飽和せるときの瓦斯相の成分を示し b 點は温度 T<sub>1</sub> に於て壓力 P<sub>1</sub> のとき 熔鋼中に O<sub>2</sub> が飽和せるときの瓦斯相の成分を示す 従て面積 A CB 内の ab 線は温度 T<sub>1</sub> に於て壓力 P<sub>1</sub> のとき 熔鋼中に C と O<sub>2</sub> とが平衡を保つべき 瓦斯相の成分を與へる 即ち熔鋼中に於て C と O<sub>2</sub> とが平衡を保つべき 瓦斯相の成分は ab 線上無數に存在し 此等瓦斯相の各々に於て C

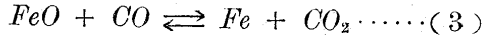
と O<sub>2</sub> とが平衡を保ち得べき事を考へ得られる。

次に AC 線は



(但し C は熔鋼中に飽和して居る場合)

BC 線は



(但し O<sub>2</sub> は熔鋼中に飽和して居る場合)

を表す事は容易に推知出来る故に 熔鋼中に於て C と O<sub>2</sub> とが平衡を保つべき條件は 第 3 圖に於ける面積 ACB 内に示す 瓦斯相の成分の下に於て行はるべきであると 考へる事が出来る 従て製鋼反應に於ては (9) と (3) の反應が同時に成立すべきであると言ふ事が 容易に推知出来る

又此を自由度の方面より考へる時は AC 及 BC 線上に於ては自由度は 2 個であるが 面積 ACB 内に就ては各々の反應は自由度は 3 個である。

従て瓦斯相の成分を b より a に變化するとせば 先づ b 點に於て (3) の反應が成立し 次に瓦斯相が b 點よりも更に a 點に少し近づくと (3) と (9) の反應が同時に成立すると同時に 兩反應は 3 變系になり平衡としては夫々

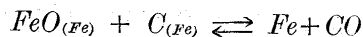
$$K''_3 = [CO_2] / [FeO] \cdot [CO] \dots\dots(5)$$

$$K''_9 = [CO]^2 / [C] \cdot [CO_2] \dots\dots(11)$$

(5) 及 (11) 式に示すものを考へなくてはならぬ。

更に反應系に於て瓦斯相が a 點に近づき 遂に a 點に來ると熔鋼中には C が飽和して 2 變系になる 此時熔鋼中に於ける O<sub>2</sub> の量は零か 或は極く微量にして 反應には影響せぬ程度である 同様に b 點に於ては熔鋼中に於ける C の量は零か 或は極く微量にして 反應には影響せぬ程度である。

上述迄の推理に依り 製鋼反應に於ては (3) と (9) の反應が同時に成立する事が明となつた すると従來考へられて居た反應として



(1) の反應は其の存在が想像し難くなる 何故ならば C が熔鋼中に飽和したときでさえも 其時の瓦斯相は CO のみとは考へられぬ事は上述の通りであり 反應系中に FeO の存在を相當許す限り 此時の反應は第 3 圖に於ける 面積 ACB 内に瓦斯成分を置かねばならぬ 従て (2) 式に示す。

$$K'''_1 = [FeO] \cdot [C] \dots\dots(2)$$

に於て K'''<sub>1</sub> の値を決定を試みる事は無意味の事であると

思ふ、第1表に示す如く此の  $K''_3$  の決定に於て 理論的に算出せる値は (1) の反応の存在を假定し 此の假定に基づき算出せるものであるから 此の結果は何處迄も假定である 實驗に依り決定した方を見ると 例へば Vacher & Hamilton<sup>7)</sup> 氏は第3表に示す如く 瓦斯相の成分には無關係に 單に  $[FeO] \cdot [C]$  の積のみを出されて居る。

第 3 表

試料 番號	瓦斯相 成分 CO <sub>2</sub> %	装入成分		鋼塊成分		[C]·[O <sub>2</sub> ]
		C%	O <sub>2</sub> %	C%	O <sub>2</sub> %	
S-50	1.1	1.50	痕跡	0.94	0.003	0.0028
51	2.0	1.50	痕跡	0.51	0.006	0.0031
56	0.5	0.05	0.065	0.25	0.011	0.0027
54	2.1	0.05	0.065	0.10	0.022	0.0022
36	6.7	痕跡	0.046	0.039	0.068	0.0027
35	8.2	痕跡	0.046	0.024	0.106	0.0025
52	8.7	0.05	0.065	0.019	0.128	0.0024
55	9.2	0.05	0.065	0.016	0.125	0.0020
42	11.3	0.47	0.008	0.015	0.155	0.0023
44	7.7	0.47	0.008	0.013	0.133	0.0017
38	10.8	0.26	痕跡	0.013	0.196	0.0025

然らば製鋼反應に於て  $[FeO] \cdot [C]$  の積を如何に取扱ふべきか 此に就いては次の如く考を進める事とする 上述し來れる事に依り (3) と (9) の反應は同一瓦斯相の下に同時に成立せんければならぬ事を了解出來た 然らば (3) と (9) の反應の平衡恒數を  $K''_3$  及  $K''_9$  を如何に取扱ふべきか 問題になつて來る 今此處に熔鋼中に於て同時に起る (3) と (9) の反應が 各溫度に於て各々の平衡恒數を他の反應に影響される事なく 各反應が獨立して存在するときの如く考へ得られると 假定すれば簡單になり

$$K''_3 = [CO_2] / [FeO] \cdot [CO] \dots\dots (5)$$

$$K''_9 = [CO]^2 / [C] \cdot [CO_2] \dots\dots (11)$$

(5) 及 (11) 式の各々に就て考へれば 良い事になる。

今瓦斯相の CO 及 CO<sub>2</sub> を 其濃度でなく分壓にて示すと

$$P_{CO} + P_{CO_2} = p$$

p.....反應系に於ける瓦斯相の全壓

今  $P_{CO}/P_{CO_2} = n$  とすると p が 1 氣壓のとき CO の壓 x は

$$x = n / (1+n)$$

となる (5) 式を書直すと

$$[FeO] = 1/K''_3 \cdot ([CO_2] / [CO]) = 1/K''_3 \cdot 1/n \dots\dots (14)$$

同様に (11) 式を書直すと

$$[C] = 1/K''_9 \cdot ([CO]^2 / [CO_2]) = 1/K''_9 \cdot n^2 / (n+1) \dots\dots (15)$$

(14) と (15) 式の積を作ると

$$[FeO] \cdot [C] = (1/K''_3) \cdot (1/K''_9) \cdot (n / (n+1)) = 1/K''_3 \cdot 1/K''_9 \cdot x \dots\dots (16)$$

(16) 式に於て n が一定であれば

$$x \cdot 1/K''_3 \cdot 1/K''_9 \equiv K \dots\dots (17)$$

$$\therefore [FeO] \cdot [C] = K \dots\dots (18)$$

即ち製鋼反應に於て 一定溫度に於て而も瓦斯相の成分が一定のときに 熔鋼中に於ける C と O<sub>2</sub> の濃度の積は一定であつて C 量と O<sub>2</sub> 量とは互に 双曲線的の關係を示す 又溫度が異れば  $K''_3$  及  $K''_9$  は共に變化するので 隨て K の値が變化する 又溫度一定でも瓦斯相の成分が變化すれば K の値は變化する。

$[FeO] \cdot [C]$  の積と瓦斯の成分 x との間には 直線的關係を示し此の直線の傾きは  $1/K''_3 \cdot 1/K''_9$  の積により與へられ 溫度が異れば  $K''_3$  及  $K''_9$  も共に變化するので 此の直線の傾きに變化を來す事が (16) 式により了解出來る。

### III. 實驗的證明

i 熔鋼中の酸素 前章に於て述べし處により 熔鋼中に於て C と O<sub>2</sub> とが 平衡を保つときは (3) と (9) の反應が同時に成立せんければならぬ事が了解出來た 更に此の場合各々の反應を考へるとき 各々獨立に考へても差支へ無いと假定し 此の假定に基づき 熔鋼中に存在すべき O<sub>2</sub> 及 C の量に就ては (14) 及 (15) 式に示す式を作た 此の式に基づき各種溫度に於ける 熔鋼中に存在すべき O<sub>2</sub> 及 C の量を算出し 既往實驗値と比較せん。

$K''_3$  及  $K''_9$  に就ては FeO 及 C が熔鋼中に飽和してもしなくても溫度さへ一定であれば 常に同一の  $K''_3$  及  $K''_9$  でなければならぬ。

先ず熔鋼中の O<sub>2</sub> に就て述べん

$$[FeO] = 1/K''_3 \cdot 1/n \dots\dots (14)$$

$$= 1/K''_3 \cdot (1-x) / x \dots\dots (19)$$

此の  $K''_3$  の値に關し 熱力學を基礎として誘導せる J. Chipman<sup>8)</sup> 氏及實驗値を基礎として誘導せる 的場氏<sup>9)</sup> 等の報告がある。

$$\log K''_3 = (7,573/T) - 4.61 \dots\dots (20)$$

(J. Chipman 氏<sup>8)</sup>)

$$\log K''_3 = (7,450/T) - 4.66 \dots\dots (21)$$

(的場氏<sup>9)</sup>)

以上兩氏の式即ち (20) 及 (21) 式より 各溫度に於け

る  $K''_3$  の値を算出すると 第4表に示す如くなる。

今第4表に示された  $K''_3$  の値を基礎として (19) 式を用ひて 各温度に於ける熔鋼中に存在すべき  $O_2$  の量を算出すると 第5表に示す如くなる。

第 4 表

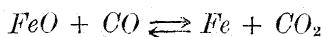
温度 °C	$K''_3$		
	的場氏	Chipman 氏	(33)式より算出
1,500	0.347	0.450	0.359
1,550	0.260	0.347	0.307
1,600	0.209	0.269	0.265
1,650	0.162	0.209	0.230
1,660	—	—	0.224
1,700	0.132	0.166	0.201

第 5 表

x	$FeO\%$ (20) 式より算出			$FeO\%$ (21) 式より算出		
	1,550°C	1,600°C	1,660°C	1,550°C	1,600°C	1,660°C
0.99	0.0291	0.0375	0.0497	0.0375	0.0483	0.0647
0.98	0.0587	0.0758	0.1004	0.0758	0.0975	0.1307
0.97	0.0889	0.1148	0.1522	0.1148	0.1478	0.1980
0.96	0.1200	0.1550	0.2054	0.1550	0.1994	0.2672
0.95	0.1515	0.1955	0.2591	0.1955	0.2516	0.3371
0.94	0.1837	0.2371	0.3142	0.2371	0.3052	0.4089
0.93	0.2168	0.2798	0.3710	0.2798	0.3602	0.4826
0.92	0.2502	0.3230	0.4280	0.3230	0.4157	0.5570
0.91	0.2848	0.3676	0.4871	0.3676	0.4731	0.6340
0.90	0.3200	0.4130	0.5472	0.4130	0.5315	0.7121
0.89	0.3556	0.4590	0.6083	0.4590	0.5908	0.7916
0.88	0.3925	0.5066	0.6714	0.5066	0.6520	0.8736
0.87	0.4302	0.5553	0.7359	0.5553	0.7147	0.9576
0.86	0.4688	0.6051	0.8019	0.6051	0.7788	1.0435
0.85	0.5083	0.6560	0.8694	0.6560	0.8443	1.1313
0.84	0.5486	0.7080	0.9384	0.7080	0.9113	1.2211
0.83	0.5898	0.7612	1.0088	0.7612	0.9797	1.3127
0.82	0.6321	0.8158	1.0812	0.8158	1.0500	1.4069
0.81	0.6753	0.8716	1.1551	0.8716	1.1218	1.5031
0.80	0.7200	0.9292	1.2315	0.9292	1.1960	1.6025

第5表を見ると 同一温度に於ても (20) 式と (21) とは相當に  $O_2$  含有量に於て異なつた値を示す事を知る。

兩式の中何れが眞に近いと言ふ事を決定する事は相當困難な問題である 今試みに 第6表に示す的場氏の實驗値と 的場氏の報告されて居る (21) 式より算出せるものを見ると 相當懸離れた感がある 更に的場氏<sup>9)</sup> の實驗値を示せる第7表と對稱するときには稍近似値を示して居る 更に的場氏が



反應の 1,600°C 附近に於ける 所謂 “t-x” 圖に於ける  $FeO-Fe$  曲線の關係を求める爲めに行つた 熔鋼を或る温度に保ち 瓦斯相の成分を種々變化して 熔鋼の表面に酸化被膜の有無を調べて 第8表に示す結果を得た。

此の第8表と對稱すると (21) 式より算出せるものは適當の様に思ふ 更に此れに關して吟味して見よう。

$FeO-Fe$  曲線に就ては 600°C~1,200°C 附近の研究

第 6 表

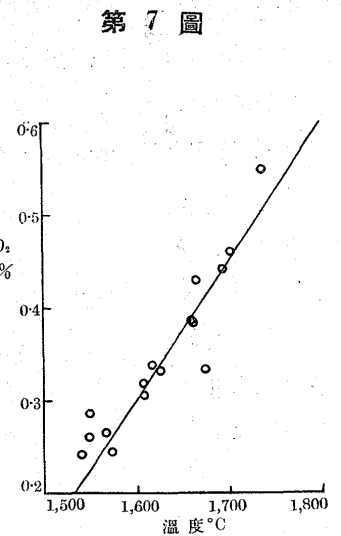
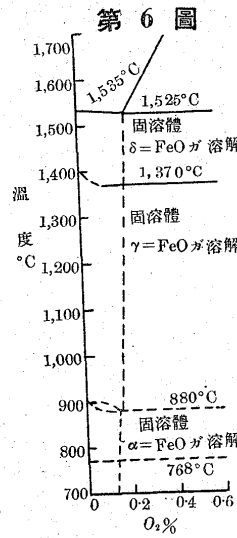
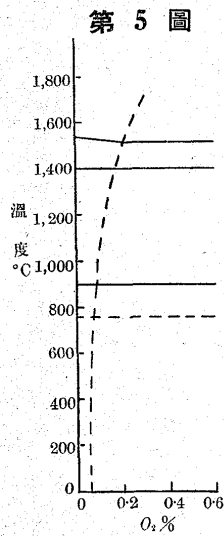
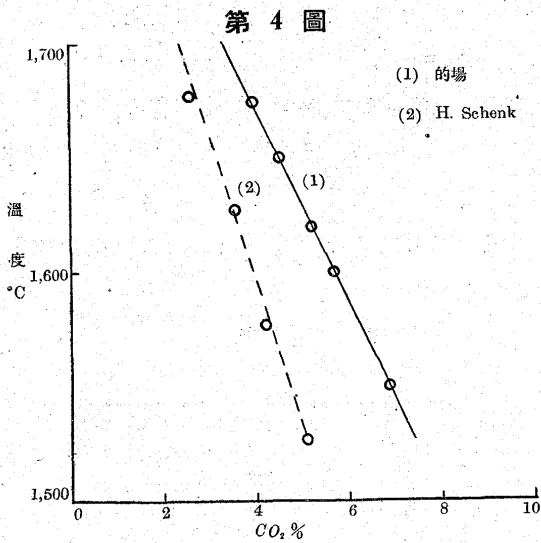
x	温度 °C	$FeO\%$	C %		瓦斯相 $CO_2\%$	的場氏實驗値 <sup>9)</sup>	
			(25)式より算出	(25)式より算出		温度 1,600°C 以上	$FeO\%$ C%
0.99	1,660	0.0647	0.1372	0.1440	1.8	55~70	0.0494 0.172
0.98	"	0.1307	0.0672	0.0706	2.0	50~70	0.0763 0.130
0.97	"	0.1980	0.0453	0.0461	1.8	55~75	0.0584 0.160
0.96	"	0.2672	0.0322	0.0338	2.2	50~65	0.0808 0.122
0.95	"	0.3371	0.0252	0.0265	3.8	55~70	0.1437 0.065
0.94	"	0.4089	0.0206	0.0216	4.0	50~70	0.1706 0.058
0.93	"	0.4826	0.0173	0.0181	4.2	60~80	0.1616 0.060
0.92	"	0.570	0.0148	0.0155	4.2	55~65	0.1572 0.053
0.91	"	0.6340	0.0129	0.0135	6.0	50~70	0.2335 0.038
0.90	"	0.7121	0.0113	0.0120	6.2	50~65	0.2592 0.032
0.89	"	0.7916	0.0100	0.0106	5.8	55~70	0.2290 0.045
0.88	"	0.8736	0.0090	0.0095	6.0	50~70	0.2649 0.033
0.87	"	0.9576	0.0081	0.0085	8.0	50~70	0.3364 0.032
0.86	"	1.0435	0.0074	0.0077	8.2	55~70	0.3592 0.022
0.85	"	1.1313	0.0067	0.0071	8.0	55~70	0.3368 0.028
0.84	"	1.2211	0.0062	0.0065	10.2	50~75	0.4759 0.015
0.83	"	1.3127	0.0057	0.0060	10.2	50~70	0.4939 0.014
0.82	"	1.4069	0.0052	0.0055	11.8	65~80	0.6062 0.012
0.81	"	1.5031	0.0048	0.0051	12.0	50~70	0.6511 0.010
0.80	"	1.6025	0.0045	0.0047	11.8	50~70	0.5702 0.014

第 7 表

温度°C	瓦斯相 成分 $CO\%$	鋼塊成分		平衡關係	
		$FeO\%$	C%	$K''_3$ $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}[FeO]}$	$K'_3$ $\frac{p_{CO_2}}{[C]p_{CO}}$
1,555~1,570	96.2	0.1437	0.065	0.275	375
1,560~1,575	96.0	0.1549	0.063	0.269	366
1,550~1,570	"	0.1706	0.058	0.244	397
1,550~1,570	"	0.1661	0.060	0.251	384
1,555~1,570	96.2	0.1257	0.075	0.314	325
1,560~1,580	95.8	0.1616	0.060	0.271	364
1,550~1,565	"	0.1886	0.050	0.232	437
1,555~1,565	"	0.1572	0.053	0.279	412
1,600~1,620	"	0.1147	0.047	0.204	462
1,580~1,600	95.6	0.1749	0.037	0.263	556
1,605~1,630	96.0	0.1976	0.043	0.211	537
1,590~1,620	"	0.2512	0.053	0.166	432
1,570~1,600	96.4	0.1933	0.066	0.193	394
1,600~1,630	95.8	0.1766	0.039	0.248	556
1,600~1,620	"	0.2355	0.045	0.186	490
1,590~1,610	96.0	0.1527	0.048	0.272	479
1,630~1,650	"	0.2482	0.046	0.168	496
1,630~1,660	96.2	0.1787	0.036	0.221	676
1,620~1,650	95.6	0.2584	0.033	0.178	624
1,640~1,660	96.2	0.2762	0.043	0.143	569
1,640~1,660	96.4	0.1984	0.032	0.188	804
1,620~1,650	95.6	0.3104	0.041	0.148	513
1,650~1,660	"	0.2614	0.029	0.176	716
1,630~1,650	96.2	0.1667	0.049	0.237	496

第 8 表

°C	CO %	CO <sub>2</sub> %	還元(R) 或は 酸化(O) 量	鋼塊 の O <sub>2</sub> 量	°C	CO %	CO <sub>2</sub> %	還元(R) 或は 酸化(O) 量	鋼塊 の O <sub>2</sub> 量
1,550	87.8	12.2	R	0.164	1,600	90.0	10.0	R	0.204
"	86.4	13.6	O	0.182	"	89.6	10.4	R	0.210
"	85.6	14.4	O	0.192	"	88.4	11.6	R	0.220
1,560	88.0	12.0	R	0.172	1,610	90.2	9.8	R	0.236
"	86.2	13.8	O	0.190	"	88.4	11.6	O	0.240
1,570	88.2	11.8	R	0.184	"	87.8	12.2	O	0.254
"	87.6	12.4	R	0.192	1,620	88.4	11.6	O	0.250
"	86.0	14.0	O	0.214	1,630	89.8	10.2	R	0.240
1,580	88.0	12.0	R	0.188	1,640	91.8	8.2	R	0.234
"	87.6	12.4	R	0.198	"	90.4	9.6	O	0.274
1,590	89.6	10.4	R	0.206	"	90.0	10.0	O	0.284
"	88.2	11.8	O	0.230					



は多くの學者により研究されて居るが 1,600°C 附近のものに就いては研究の数は少ない 此れに就いては第2報に於て詳述する事とする 今此處に結果だけ述べれば  $FeO-Fe$  曲線に就ては第4圖に示す如くになって居る H. Schenk<sup>19)</sup> 氏の値及的場氏の値には少しの差があるが大體 2~4% 程度の差であるから 大した差では無い 大體の瓦斯成分は第4圖に依り了解出来る 次に問題になって来るのは 熔鋼中に溶解する  $O_2$  の溶解限度である 即ち第4圖に示す瓦斯相成分に於ては 熔鋼中に  $O_2$  が飽和して居るからである 此の溶解限度に就き述べて見よう。

J. H. Whitely 氏<sup>21)</sup> はアームコ鐵に作た穴の中にフェリック オキサイドと電解鐵帶の混合物を入れて 堅く密閉し 此を 1,300°C~1,400°C に加熱した處 一部熔融せる反應生成物を得たが 此のものは完全に  $FeO$  に還元して居なかつた 同様の事をマグネシヤ坩堝中に 高周波誘導爐を用ひて フェリック オキサイドと電解鐵を Tritton & Hanson 氏<sup>22)</sup> が行ひ 熔鋼中の  $O_2$  が 0.21% なる事を發見した そして  $O_2$  の鐵中への溶解限度として 熱分析及顯微鏡検査により 第5圖に示す如き結果を發表して居る 氏に依れば 25°C に於て 0.05% 熔融點に於て 0.21% なりと言て居る 然るに Schönert 氏<sup>23)</sup> は  $\alpha$ -鐵及  $\beta$ -鐵及  $A_2$  變態點に於ける 共晶點とを考に入れて 第6圖を提出して居る 更に C. H. Hertly 氏<sup>24)</sup> は Tritton & Hanson 氏と同じ方法に依り研究し 0.21% の  $O_2$  を發見し 此の溶解限度と温度との關係は 第7圖の如く示し

$$[O_2] = 0.0014 T - 1.92 \dots \dots \dots (22)$$

$$(1,535^\circ C - 1,750^\circ C)$$

なる實驗式を提出し Wimmer 氏<sup>25)</sup> は更に顯微鏡的に  $\alpha$ -

鐵中の溶解度を 0.035% と決定して Tritton & Hanson 氏が 0.05% なりと決定したのと比較して大體一致して居る 更に  $\beta$ -鐵 (?) への溶解度を 0.13% と決定し 此は 0.13% に於て 共晶組織が見られると言ふ事實により支持して居る 次に J. Chipman 氏<sup>8)</sup> は Tritton & Hanson 氏 C. H. Hertly 氏及 F. Körber 氏<sup>26)</sup> の實驗値により 次に示す式を作た。

$$\log m = (-5,750/T) + 2.345 \dots \dots (23)$$

$m \dots \dots FeO$  の Molarity

(23) 式を用ひて熔鋼中に於ける  $O_2$  及  $FeO$  の溶解度を算出すると 第9表に示す如くなる。

第 9 表

°C	1,550	1,600	1,650	1,700
$O_2$ %	0.2483	0.3020	0.3624	0.4316
$FeO$ %	1.1148	1.3563	1.6271	1.9382

第9表と第7圖を比較すると大差ない故に 第9表の如くであると見て間違いない。

此れで熔鋼中の  $O_2$  の溶解限度に就いて大體知り得た 再び第5表に還ると (21) 式より算出したものは 第4圖と對稱すると 第4圖に示された瓦斯成分では 未だ遂に第9表に示す溶解限度と較べて小であるが (20) 式より算出したものは (21) 式より算出せるものより更に小さいから (21) 式を採用した方は妥當であらう 此處に第9表に示された溶解限度と第5表及第4圖より想像出来る飽和濃度の開きは反應に與る  $O_2$  の活生度 (Activity) を考に入れたとしても 解決さるべき問題である。

上述し來れる事に依り 熔鋼中に (3) と (9) の反應が同時に成立する時に於て 各々の反應は各自の平衡恒數を保ち 少しも他の反應に妨げられぬと言ふ 假定を基礎に於て

考を進めても大差ない事を知る 第4表により知らるゝ如く 熔鋼中の  $O_2$  と瓦斯相  $x$  との関係は略直線に近く  $x$  に比例して  $O_2$  量も増減する事を知る。

**ii 熔鋼中の炭素** 熔鋼中の  $C$  の決定に關しては(15)式によると

$$[C] = 1/K''_9 \cdot n^2/(n+1) = 1/K''_9 \cdot x^2/(1-x) \dots\dots\dots(24)$$

此れも  $O_2$  の場合と同じく  $C$  が熔鋼中に飽和しても飽和しなくても 同一の溫度に於ては常に同一の  $K''_9$  でなければならぬ 此の  $K''_9$  の溫度との關係に就ては熱力學的に算出せる J. Chipman 氏<sup>8)</sup> 及實驗値より誘導せる的場氏<sup>9)</sup> の報告がある。

$$\log K''_9 = -8,918/T + 7.53 \dots\dots\dots(25)$$

(J. Chipman 氏)

$$\log K''_9 = -8,800/T + 7.40 \dots\dots\dots(26)$$

(的場氏)

(25) と (26) 式より  $K''_9$  を算出し (24) 式に代入し 1,660°C に於ける計算値と 的場氏<sup>9)</sup> の實驗値を比較すると 第6表及第8圖に示す如くなる 第8圖を見ると Chipman 氏と的場氏の式より算出せるものは良く一致して居る。

而し實驗値は此等曲線より相當離れて居る それで

$$[C] = 0.0025 x^2/(1-x)$$

として計算せる曲線に良く一致して居る 故に熔鋼中の炭素は (15) 式の形で現はされる曲線に良く一致して居ると考へて大差無い。

(25) 及 (26) 式より算出せるものは 溫度が高くなるに連れて 第7表に示す如く 的場氏<sup>9)</sup> の實驗値と遠ざかり易

いので 幾分の補正を加へて次の式を作て見た。

$$\log K''_9 = -8,750/T + 7.35 \dots\dots\dots(27)$$

但し此の補正に就いては 何等の根據が有る譯でなく 第7表に比較して Chipman 氏の値は高溫に於て大き過ぎ 的場氏の値は 1,550°C 附近に於て 少し小さい感が有るので 其の間を探て見た譯で 實驗式としたら此の邊が妥當でないかと思はれる。

第 10 表

溫度°C	$K''_9$		
	(25)式より算出	(26)式より算出	(27)式より算出
1,500	380	275	263
1,550	525	372	380
1,600	708	501	478
1,650	933	661	676
1,700	1,230	871	831

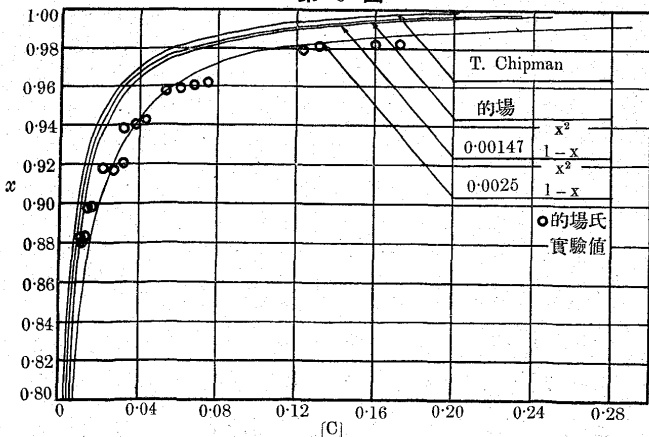
(25) (26) (27) 式より各溫度に於ける  $K''_9$  の値を算出すると 第10表に示す如くなる。

(21) 及 (27) 式より各種溫度に於ける  $K''_8$  及  $K''_9$  を算出し 此を基礎として  $x$  の種々の値に對し 熔鋼中に存在すべき最大量  $O_2$  量及  $C$  量を 算出せる結果を示すと 第11表及第9圖の如くなる。

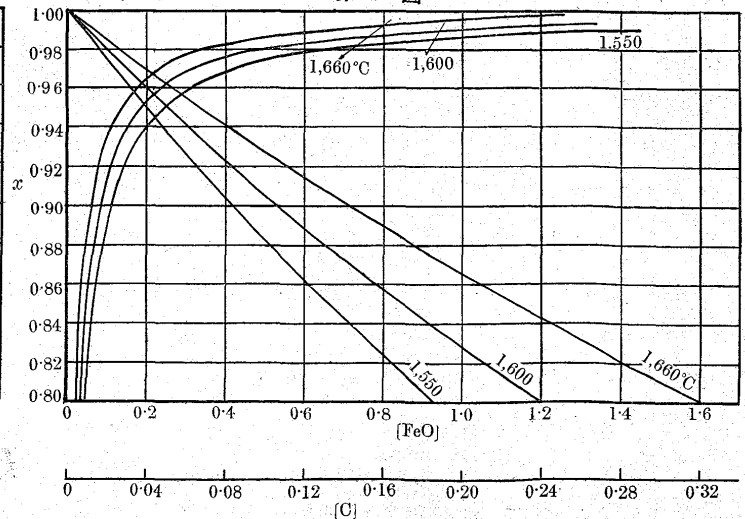
第11表及第9圖を見ると 熔鋼中に於ては 高溫になる程  $O_2$  の量は増し  $C$  量が減る事を知る  $O_2$  量の増し方は  $C$  量の減じ方に比し 頗る大である事了解出来るから 熔鋼の溫度を必要以上に高める事は 徒らに熔鋼を酸化さす事になり 材質を損ずるから 熔鋼の溫度を徒らに高める事は 避くべきである事が了解出来る。

次に熔鋼中に存在する  $O_2$  の量と  $x$  の値との關係は 略直線に近い關係を有し  $x$  の値に比例して  $O_2$  量は増減すると考へられるから 此の種の實驗は 實驗誤差が入り易

第 8 圖



第 9 圖





第 11 表

瓦斯相成分		1,550°C		1,600°C		1,660°C	
CO%	CO <sub>2</sub> %	FeO%	C%	FeO%	C%	FeO%	C%
99	1	0.0375	0.2695	0.0483	0.2050	0.0647	0.1440
98	2	0.0758	0.1320	0.0975	0.1003	0.1307	0.0706
97	3	0.1148	0.0862	0.1478	0.0655	0.1980	0.0461
96	4	0.1550	0.0633	0.1994	0.0482	0.2672	0.0338
95	5	0.1955	0.0496	0.2516	0.0377	0.3371	0.0265
94	6	0.2371	0.0404	0.3052	0.0307	0.4089	0.0216
93	7	0.2798	0.0339	0.3602	0.0258	0.4826	0.0181
92	8	0.3230	0.0290	0.4157	0.0221	0.5570	0.0155
91	9	0.3676	0.0253	0.4731	0.0192	0.6340	0.0135
90	10	0.4130	0.0222	0.5315	0.0169	0.7121	0.0120
89	11	0.4590	0.0198	0.5908	0.0150	0.7916	0.0106
88	12	0.5066	0.0177	0.6520	0.0135	0.8736	0.0095
87	13	0.5553	0.0160	0.7147	0.0121	0.9576	0.0085
86	14	0.6051	0.0145	0.7788	0.0110	1.0435	0.0077
85	15	0.6560	0.0132	0.8443	0.0100	1.1313	0.0071
84	16	0.7080	0.0121	0.9113	0.0092	1.2211	0.0065
88	17	0.7612	0.0113	0.9797	0.0085	1.3127	0.0060
82	18	0.8158	0.0102	1.0500	0.0078	1.4069	0.0055
81	19	0.8716	0.0094	1.1218	0.0072	1.5031	0.0051
80	20	0.9292	0.0088	1.1960	0.0067	1.6025	0.0047

いとは言ひ乍ら 比較的眞に近い値を實驗的に得られるも C の方は第8圖及第9圖に示す如く x が大なる邊に於ては僅の x の變化に對して 非常に大なる影響が有るから 實驗誤差も大きくなり易い爲に 實驗値は中々眞の値を得難い事に注意せんければならぬ。

又第9圖により明なる如く 熔鋼中より C 及全部取除く事は不可能に近く 熔鋼が酸化されて FeO の層が熔鋼の表面に現れる如くに迄 高程度に酸化されても 尙熔鋼中に 0.004% 程度の C を含有する事を知る 此れと同一現象に就いては Vacher & Hamilton 氏<sup>7)</sup> も高程度に酸化せる熔鋼中に 尙 0.01% 以下の C を含有して居るのを認めたと 報告されて居るが 第9圖の事實を裏書するものである。

以上により 初め假定として述べた如く (3) と (9) の反應が同時に成立するとき 各々の反應の平衡を考へる場合に 他の反應を考へに入れずに取扱ても 大差無い事が證明し得た。

次に  $[FeO] \cdot [C]$  の積に就て考へると 1,660°C に於ては

$$[FeO] = 6.41(1-x)/x$$

$$[C] = (0.00147x^2)/(1-x)$$

になるから 兩方の積を作ると

$$[FeO] \cdot [C] = 0.00942x \dots \dots \dots (28)$$

となり 今  $x = 0.96$  のときを考へると

$$[FeO] \cdot [C] = 0.00904 \dots \dots \dots (29)$$

となり 熔鋼中に溶解して居る O<sub>2</sub> 量と C 量は互いに双曲線的關係になる 又一例として 1,550°C 及 1,600°C に

於けるものを求める。

$$1,550^\circ\text{C} \text{ に於て } [FeO] \cdot [C] = 0.01017 \cdot x$$

$$1,600^\circ\text{C} \text{ に於て } [FeO] \cdot [C] = 0.00999 \cdot x$$

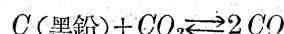
等となり此等 0.01017, 0.00999 及 0.00942 等は

$[FeO] \cdot [C]$  の積と x との間の直線的關係の 直線の傾きを示すものである 而して温度が高くなるに連れて此の傾きが小さくなる事が了解出来る。

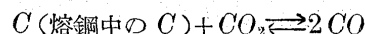
iii 1,600°C 附近に於ける “t-x” 圖に就て 前章に於て C 曲線と Fe-Fe<sub>3</sub>C 曲線が兩方共 1,600°C 附近の高温度に於ては 殆んど一致して居ると見て差支へ無いと述べたが 此が決定は 兩反應に於ける平衡恒數が 未だ確定的に與へられて居らぬので 正確な結論を下す事は不可能であるが C 曲線に就ては第2表に示せる如く 平衡恒數は大體一致して居ると見て良い。

すると 1,600°C の如き高温度に於ても C 曲線の反應は反應系に 微量であるが CO<sub>2</sub> の存在を認める事になる。

今 J. Chipman 氏<sup>8)</sup> に依ると



$$\Delta F^\circ = 38,300 - 40.09T \dots \dots \dots (30)$$



$$\Delta F^\circ = 40,080 - 34.45T \dots \dots \dots (31)$$

(30) 及 (31) 式が與へられて居る 但し (31) 式と (25) 式は同一である 此の (30) 及 (31) 式より各々の平衡恒數を算出すると 第12表に示す如くなる。

第 12 表

温度 °C	C + CO <sub>2</sub> ⇌ 2CO 但し C は熔鋼中の炭素 K = $\frac{[CO]^2}{[C][CO_2]}$		C + CO <sub>2</sub> ⇌ 2CO 但し C は黒鉛 K'' = $\frac{[CO]^2}{[CO_2]}$		
	K	K · [C]	K''	K'' - K · [C]	
1,500	316	5.14	1,624	10,960	9,336
1,550	436	5.27	2,297	14,790	12,493
1,600	588	5.42	3,187	19,500	16,313
1,650	776	5.56	4,314	25,700	21,387

\* Ruer ü Biren<sup>18)</sup> 氏の熔鋼中に於ける炭素の溶解度曲線より透導算出

(31) 式は平衡恒數の決定に於て 熔鋼中の C の濃度を考へに入れてあるから (30) 式と同様  $[CO]^2/[CO_2]$  の比にて示すには 熔鋼中に C が飽和せるときの C の濃度を (31) 式から算出した平衡恒數に 乗すれば良い 此の C の濃度の決定に關しては Ruer ü Biren 氏<sup>18)</sup> 及 Ruff ü Goecke 氏<sup>20)</sup> の研究報告が有る 兩氏の結果を見ると 2,000°C 以上に於ては其の趣きを異にして居るが 2,000°C

迄は大體近い値を得て居るので Ruer ü Biren 氏の値を採り計算を進めた。

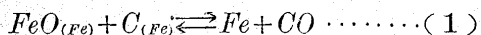
斯くして得た値と (30) 式より算出せる結果とを比較すると 第12表の  $K''-K \cdot [C]$  の欄に示す如く 未だ大なる差のある事を知る。

故に C 曲線は “t-x” 圖に於ては  $Fe-Fe_3C$  曲線の上部に位せなければならぬ 然し此等平衡恒數より CO の分壓を算出するときは “t-x” 圖に於て餘程單位を小さく採らぬ限り 圖面上にては一致して了ふ程接近して居る。

此等の結果より C 曲線及  $Fe-Fe_3C$  曲線は 第2圖に於て 定性的に一致せしめて考へた事が 間違いでない事を知る。

iv  $FeO_{(Fe)} + C_{(Fe)} \rightleftharpoons Fe + CO$  反應に就て 第3圖に示す概念圖が正しいとすれば 熔鋼中に C が飽和するときは 熔鋼中には  $O_2$  が皆無か 或は存在しても 反應に影響せぬ程微量でなければならぬ 此の事實を裏書するものとして 第4圖及第5圖に於て CO の分壓が1のときは 熔鋼中に於ける  $O_2$  は皆無である。

すると前章に於ても述べた様に 熔鋼中に於ける C と  $O_2$  とが平衡を保つときの反應として 従來考へられて來た。



(1) なる反應は 其の存在が想像し得ぬ事になる 何故ならば (1) の反應に於ては  $FeO$  も C も共に熔鋼中に溶解して居るものを指し  $FeO$  の量も反應に與る程 相當量存在する事を示し 尙此の時には熔鋼中に C は未だ 飽和に達せぬ時を示して居る 此は明に前章迄述べ來りし事に矛盾して居る 反應系に相當多量の  $FeO$  の存在を許す限り 此れと平衡に在る瓦斯相にも 相當多量の  $CO_2$  の存在を許さねばならぬ。

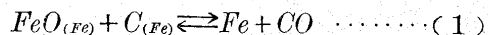
次に (1) の反應に於て若し C が熔鋼中に飽和し 又は別に黒鉛として 反應系内に多量に有る場合を考へるときは (1) の反應は 2變系となり 相則的には 一定溫度に於ては一定の  $FeO$  の濃度を與へる事を示すが 前述の如く炭素曲線の反應に於て 1,600°C 附近の高溫度に於てさへも 微量乍ら瓦斯相に  $CO_2$  の存在を許して居るのを見ると 瓦斯相が CO 瓦斯のみよりなる 平衡状態の存在は 想像出來ぬ事である 隨て熔鋼中に炭素が飽和した場合に於ても 尙 (1) の反應の存在は想像出來ぬのである 故に (1) の反應より誘導せる

$K'''_1 = [FeO] \cdot [C] \dots\dots(2)$

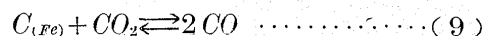
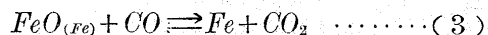
(2) 式に於ける  $K'''_1$  の決定に關し 言々する必要がないのではないかと思ふ。

### IV. 結 言

i 熔鋼中に於ける C と  $O_2$  との平衡として 従來考へられて來た。



(1) の反應は想像し難く 寧ろ

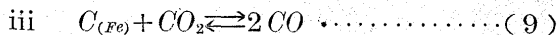


(3) と (9) の兩反應が同時に成立すると考へるべきである。

又 (1) の反應に於て熔鋼中に C が飽和したとき 又は黒鉛として多量に反應系内に存在する時でも (1) の反應は想像し難い。

ii 熔鋼中に於て C と  $O_2$  とが平衡を保つときは (3) と (9) の兩反應が同時に成立し 此の場合兩反應は共に 3變系である。

又兩反應が同時に成立するとき 各々の反應を他に無關係に取扱ても 實際結果と較べて大差ない。



(9) の反應に就ては

$K''_9 = [CO]^2 / ([C] \cdot [CO_2]) \dots\dots(11)$

此の  $K''_9$  と絶對溫度 T との關係を 此の邊が實驗式としたら妥當であらうとして

$\log K''_9 = -8,750/T + 7.35 \dots\dots(34)$

を決定し得た。

iv 熔鋼中に於て C と  $O_2$  とが平衡を保つとき  $FeO$  と C との積は (16) 式にて示す如く

$[FeO] \cdot [C] = 1/K''_3 \cdot 1/K''_9 \cdot x \dots\dots(16)$

となり x が一定の時に於ては 熔鋼中に平衡を保つ  $FeO$  と C との關係は 互に双曲線を畫くも x が一定でないときは 双曲線にては示されぬ。

$[FeO] \cdot [C]$  の積と x との間には互に直線的關係を有し 此の直線と x 軸と爲す角 即ち此の直線の傾きは  $1/K''_3 \cdot 1/K''_9$  の積により與へられ 此の積は溫度の高くなる程小さくなるから 此の直線と x 軸との爲す角は 熔鋼の溫度の高くなる程小さくなる。

擧筆するに當り 本研究に就き御指導下さった 理學博士

市川禎治教授並に工學博士長谷川熊彦教授に深甚の謝意を表す。

文 献 目 録

- (1) Le Chatelier.  
Revue de Metallurgie, Vol. 9 (1912) p. 513.
- (2) H. Styri.  
Journal of Iron and Steel Institute, Vol. 108. No. 2 (1923) p. 189.
- (3) A. B. Kinzel and J. J. Egan.  
Transactions American Institute of Mining and Metallurgical Engineers. Technical Publication No.409.(1931).
- (4) C. H. Herty, Jr., and his co-workers.  
Mining and Metallurgical Investigations. Bulletin No 34 (1927)
- (5) A. L. Field.  
Transactions of Faraday Society. Vol. 21. (1925) p. 225.
- (6) B. M. Larsen.  
Metals and Alloys, Vol. (1930) p. 763
- (7) H. C. Vacher and E. H. Hamilton.  
Transactions American Institute of Mining and Metallurgical Engineers. Iron and Steel Division. (1931) p. 214.
- (8) J. Chipman.  
Transactions of American Society for Steel Treating Vol. XXII. (1934) p. 385.
- (9) 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 p. 837.
- (10) G. Takahashi.  
Science Reports, Tohoku Imperial University. Vol. 15. (1926) p. 157.
- (11) A. Johanson and R. von Seth.  
Journal of Iron and Steel Institute. Vol. 114. No. 2 (1926) p. 295.
- (12) H. Dünwald und C. Wagner.  
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. Bd. 199. (1931) S. 321.
- (13) M. L. Becker.  
Journal of Iron and Steel Institute. Vol. 121. (1930) p. 337.
- (14) A. Matsubara.  
Transactions American Institute of Mining and Metallurgical Engineers Iron and Steel Vol. LXVII. (1922) p. 3.
- (15) G. N. Lewis and Landall.  
Thermodynamics and the Free energy of Chemical Substance. Ed. 1. p. 574. (1923)  
New York Mc Graw-Hill Book Co.
- (16) H. V. Juptner.  
Das Chemie Gleichgewicht (1910) p 243.
- (17) J. Chipman.  
Transactions American Institute of Mining and Metallurgical Engineers. Iron and Steel Division Discussion, (1931) p. 136.
- (18) Ruer und Biren.  
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie Vol. 113. (1920) p. 98.
- (19) H. Schenk.  
Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse. Bd. 1. Nachtrag, Julins Springer, Berlin (1932).
- (20) Ruff und Goecke.  
Metallurgie. Vol. 8. (1911) p. 417.
- (21) J. H. Whitely.  
Journal of Iron and Steel Institute Vol. 13 (1921) p. 277.
- (22) F. S. Tritton and D. J. Hanson.  
Iron and Steel Institute Vol. 110 (1924) p. 85.
- (23) K. Schönert.  
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie Jahrg. 154. (1926) S. 220.
- (24) C. H. Herty.  
Carnegie Institute of Technology Bulletin. 34 (1927) p. 66
- (25) A. Wimmer.  
Stahl und Eisen Jahrg 45 (1925) S. 73.
- (26) F. Körber.  
Stahl und Eisen Jahrg 52 (1932) S. 133.