

Pomp, A. und A. Lindeberg: Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforsch. **12** (1930) 39/54, 又は Stahl u. Eisen **50** (1930) 1462/67.
 Pomp, A.: Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforsch. **16** (1934) 117/27; 又は Stahl u. Eisen **54** (1934) 586.
 Pomp, A. u. H. Ruppik: Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforsch. **17** (1935) 259/74; 又は Stahl u. Eisen **56** (1936) 899/903
⁹⁸⁾ Lent, H.: Stahl u. Eisen **50** (1930) 505/16 (Wärmestelle 136); Junker, O.: Stahl u. Eisen **55** (1935) 1167
⁹⁹⁾ Trautmann, O. C.: Wire & W. Prod. **12** (1937) 711/14 & 767/71; 又は Stahl u. Eisen **58** (1938) 604/05
 Morrison, J. W.: Iron Steel Engr. **16** (1939) Nr. 12 28/36.
³⁰⁾ Pomp, A. u. R. Wijkander: Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforsch. **8** (1926) 55/62; 又は Stahl u. Eisen **46** (1926) 847/49.
³¹⁾ Legge, E. E.: Metals & Alloys **10** (1939) 228/42. Orffice, A.: Metal Progr. **38** (1940) Nr. 1 71.
³²⁾ Pomp, A., H. Höhle u. W. Lueg: Stahl u. Eisen **58**

(1938) 937/43 (Walzw.-Aussch. 144).
³³⁾ Keller, A. u. K. A. Bohacek: Stahl u. Eisen **58** (1938) 402/05 (Werkstoffaussch. 414).
³⁴⁾ Schueler, J. L.: Trans. Electrochem. Soc. **47** (1925) 201/26.
³⁵⁾ Elssner, G.: Stahl u. Eisen **58** (1938) 405/10 (Werkstoffaussch. 415). Schlötter, H.: Stahl u. Eisen **60** (1940) 724/27
³⁶⁾ DIN, DVM 1211 u. 1212.
³⁷⁾ Pomp, A. u. M. Hempel: Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforsch. **20** (1938) 1/14; 又は Stahl u. Eisen **53** (1938) 171/72
³⁸⁾ Pomp, A.: Stahldraht, seine Herstellung und Eigenschaften Düsseldorf 1941. 48/79.
³⁹⁾ Stringfellow, H. A.: Wire & W. Prod. **15** (1940) 159 & 169; 256/59
 Lewis, K. B.: Wire & W. Prod. **15** (1940) 260/61 & 281/82.
 Stringfellow, H. A.: Wire & W. Prod. **15** (1940) 527/38 & 635.

鐵 - 酸 素 系

河 合 正 雄 譯 *

鐵酸化物には次の3つのものがある。

Fe_2O_3	酸化第二鐵	(30.06% O_2)
$Fe_3O_4 = FeO \cdot Fe_2O_3$	四三酸化鐵	(27.64% O_2)
FeO	酸化第一鐵	(22.28% O_2)

上記以外の酸化鐵の存在は確かなものでない。屢文献に表れる Fe_3O_5 ; Fe_4O_5 の形の化合物の存在も確められたものでなく、かかる化合物は上記した化合物の固溶體の一部と見做される。そしてその組成は化學量論的假説から來たものに近い組成である。

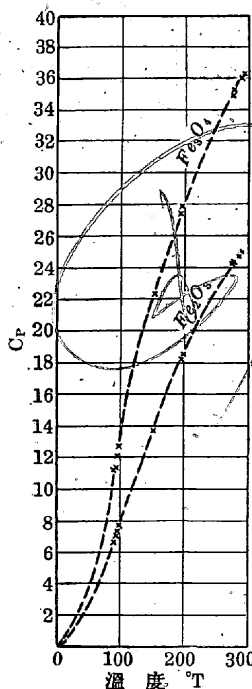
酸化鐵の生成熱は數名の人々により測定された。

$2Fe + 1\frac{1}{2} O_2 = Fe_2O_3$	{ +197,700 (Le Chatelier ²)
	{ +192,200 (Mixer ³)
	{ +198,500 ± 800 (W. A. Roth ⁴)
$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$	{ +265,700 (Mixer ³)
	{ +265,200 (O. Ruff u. Gersten ⁵)
	{ +266,900 ± 500 (W. A. Roth ⁴)
$Fe + \frac{1}{2} O_2 = FeO$	{ +65,700 (Le Chatelier)
	{ +64,300 (Mixer ³)
	{ +60,400 (O. Ruff u. Gersten ⁵)
$FeO + Fe_2O_3 = Fe_3O_4 + 7,000 \pm 330$ (W. A. Roth ⁴)	{ +64,300 (W. A. Roth ⁴)

これらの數値中 W. A. Roth の數値は非常に精密な計器を用ひ測定したもので、確實性の高いものである。高温に於ける Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の分子熱測定は G. S. Parks と K. K. Kelley により行はれその結果は第 35 圖に示す如きものなり。

* 大阪陸軍造兵廠

第 35 圖
 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の分子熱 (Parks und Kelley)



W. A. Roth と W. Betram は常溫に於ける此等酸化物の熱容量を研究し、平均分子熱として次の如き式を與へた。

$$Fe_2O_3: C_{p10} = 17.58 + 2.033 \times 10^{-2}T - 9.21 \times 10^{-6}T^2$$

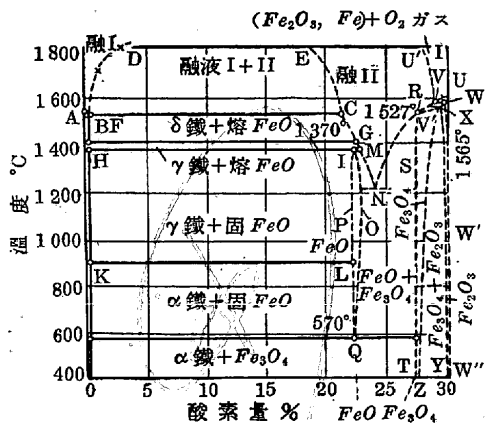
$$Fe_3O_4: C_{pm} = 22.94 + 2.454 \times 10^{-2}T - 16.79 \times 10^{-6}T^2$$

(T は絶體溫度を示すものとす) とにかくこの式は 290°~1,000° 絶體溫度間に於てのみ使用出来るが近似的な性質しか有してゐないため、眞の分子熱としては用ひられない。然し親和力計算のやうな場合には使用出来る。

鐵-酸素系は $Fe_2O_3-Fe_3O_4$; Fe_3O_4-FeO ; $FeO-Fe$ の部分からなる。C. Benedicks と H. Löfquist により作られた第 36 圖が今日迄大部分の研究の基礎として利用されて來た。

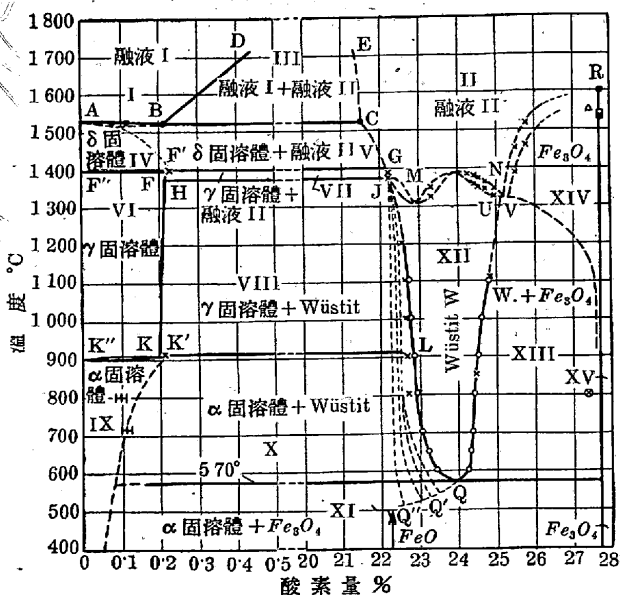
$Fe_3O_4-Fe_2O_3$ (第 36 圖 27.64~30.06% 酸素間) 間の線は主として S. Hilpert と E. J. Kohlemeyer により測定されたものであり、彼等の測定によると、 Fe_2O_3 の熔融點は 1,565°C, Fe_3O_4 は

第36圖 鐵-酸素平衡圖
(Benedicks und Löfquist)



1,527°C である。Kohlemeyer は Fe₂O₃ の熔融點を 1,600°C 又 O. Ruff と Goecke は 1,538°C とした。以下に述べる如く Fe₂O₃ は高温に於て著しい酸素分離を來す傾向があるので Fe₂O₃ を分離させずに熔融するには著しく高い酸素壓を必要とする。Benedicks と Löfquist は Kohlemeyer により測定された Fe₂O₃ の熔融點(第36圖 W 點)を、一氣壓下に於ける Fe₂O₃ の解離溫度と考へた。Kohlemeyer は Fe₂O₃-Fe₃O₄ 混合物の凝固曲線に一つの例外の存在する事から、これらの酸化物間に種々の酸化物が存在するだらうと考へた。然し凝固したものにつき調査するとかゝる酸化物が見付からなかつたので、この Fe₂O₃-Fe₃O₄ 系についてはなほ研究する必要がある。この2つの酸化物が固溶體を作り得るか否かについての意見は區々である。R. B. Sosmann と Hostetter は 1,100°C, 1,200°C に於ける FeO と Fe₂O₃ の解離壓の測定結果から、此等2つの酸化物は互に完全に溶け得ると推論したが、A. Smits や S. Byvoet によるとこの2つの酸化物は固溶體を殆ど作らない。Simon, Schmidt, R. Ruer や Nakamoto も亦同じ結果即ち完全なる固溶體は作らないと結論した。Nakamoto によると Fe₃O₄ は

第37圖 鐵-酸素平衡圖

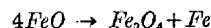


● Rosenhain, Tritton, Hanson; ○ R. Schenck u. Mitarb.; × H. Schenck u. Hengler; # Krings u. Kempkens; △ Ruer u. Nakamoto; ■ Kohlemeyer; □ Ruff u. Goecke; ⊕ Oberhoffer u. Groebler.

1,150°C に於て約 2% Fe₂O₃ を溶かし又 Fe₂O₃ は Fe₃O₄ を殆ど溶かさない。この2つの酸化物の結晶格子は異なるので、實際に完全なる固溶體は殆ど存在しないであらう。故に Benedicks と Löfquist は溫度上昇につれ互に溶け合ふ領域は狭まるとし、第36圖に示す XYZV' を與へた。それは Fe₂O₃ の側では非常に狭く、Fe₃O₄ の側では比較的廣い固溶體領域を有するものである。

H. Schenck と E. Hengler は二三の研究結果より、Fe と Fe₃O₄ 間の鐵-酸素系につき新しい平衡圖を作つた。彼等は R. Schenck や Th. Dingmann により決められた FeO と Fe₃O₄ の固溶體(Wüstit) からなる固溶體領域 XII の境界線 J-Q-U を認めた。

曲線 J-Q に沿うて Wüstit 相の FeO 成分は鐵中に酸素の飽和された飽和鐵固溶體を分離しながら解離する。

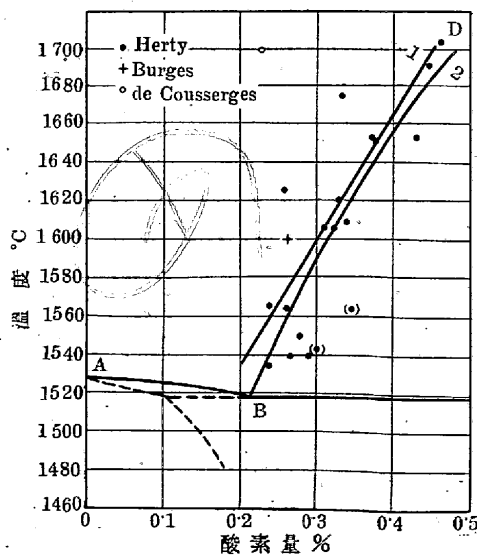


570°C 以下に於ては Wüstit 相は完全に、Fe₃O₄ と α 鐵中に酸素の飽和された固溶體とに解離する。強度低下につれ曲線 J-Q は FeO に近い酸素濃度から遠ざかるので、純粹の酸化第一鐵を 570°C で作る事は不可能である。同時に R. Schenck や 協同研究者達の研究結果から、曲線 J-Q は酸素の少い側への準安定平衡移動があると言ふ推定——第37圖 J-Q', J-Q'' で示される如き準安定平衡移動——が一應もつともな事になる。Fe₂O₃ を注意深く還元する場合、時々表れる酸化第一鐵は、準安定固溶體の1つに相當するものと考へられる。曲線 J-Q は高温に於て純酸化第一鐵の濃度に達する。W. Rosenhain; F. S. Tritton, D. Hanson; P. Oberhoffer, H. Groebler; H. Schenck, E. Hengler は別々の實驗で酸化第一鐵の融點 1,370°C なる同じ結果を得た。酸化第一鐵は融點直下から急冷すると、純酸化第一鐵が準安定狀態で得られる。

Fe₃O₄ は——その境界は確かでないが——領域 XIV 中に於て FeO を固溶體として含むものと推定される。その溶解度は溫度降下に於て急激に低下する。Oberhoffer と Groebler は X 線分析により、800°C に於て約 5% と測定した。又 CO/CO₂ 混合ガスの下に於ける平衡研究によると僅かの溶解度しか持たない。

Fe-FeO なる部分系については、W. Rosenhain, F. S. Tritton, D. Hanson 等の研究がある。鐵の熔融點の下降は 0.21% 酸素に對し約 9°C と決定された。曲線 B-D は C. H. Herty jr や G. R. Fitterer により測定されたもので、熔鐵の酸素溶解能力を示し

第38圖 熔鐵の酸素溶解量



第 38 圖に大きく圖示してある。

領域 III では C-E なる組成をもつ熔體 II なる相が表れる。

Herty と Fitterer は飽和限界 B-D なる位置を次の式で表した。

$$[O]_{Fe_{max}} = 0.1475 \times 10^{-2} t^{\circ}C - 2.058 \dots (1)$$

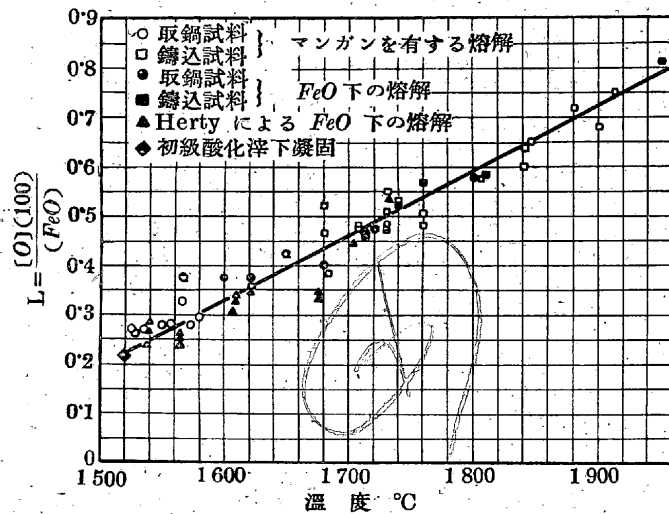
この結果と Rosenhain や 協同研究者達により測定された點 B と結び合せる時、飽和限界は曲線 2 により表はされないう曲線 2 に対しては次の式が適當である。

$$\log [O]_{Fe_{max}} = - \frac{6,800}{T} + 3.12$$

最近 F. Körber や W. Oelsen は、鐵が純 FeO 又は化合物 FeO 鋼滓と平衡にある時の熔鐵の酸素溶解度につき研究した。その結果 (第 39 圖) は次の式により良く表される。

$$[O]_{Fe_{max}} = 0.131 \times 10^{-2} t^{\circ}C - 1.77 \dots (2)$$

第 39 圖 熔鐵の酸素溶解量



α-鐵の酸素溶解度は F' 點だけ決定されてゐるに過ぎず、領域 IV (Abb. 37) の境界は F' 點以外不明である。

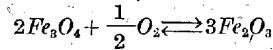
H. Schenck や E. Hengler によると γ-鐵は約 0.2% 酸素 (K-F) を溶かす。この範囲内に於ては酸素含有量が増加するにつれて δ γ 變態温度は下降するが、γ→α 變態温度は最高 4°C 上昇する。

W. Krings や J. Kempkens は α-Eisen は 715° に於て 0.11 ± 0.015% 酸素溶解度を有し、800° に於て 0.095 ± 0.010% の酸素溶解度を有する事を測定した。常温に於ける酸素溶解度は 0.035% と認められるから、第 37 圖に於ける領域 IX の境界線も正しいらしい。Benedicks と Löfquist は Tritton と Hanson の研究結果を基として、鐵の固溶状態の温度範囲に於ける鐵の酸素溶解能力の限界を 0.05% としたが、純 γ-鐵中に擴散により酸素 0.2% 進入り得ると云ふ H. Schenck や Hengler の實驗結果と一致しない。

Fe₂O₃ 解離の際生ずる酸素の分壓を知る事は、化學親和力を計算する場合大切な數値である。

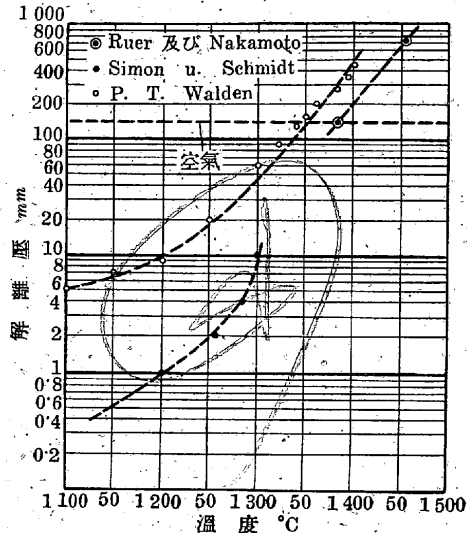
Fe-O 二元系に對し 2 つの沈澱相が御互に平衡状態で存在する時は、酸素分壓は明かに温度により變化し [f(T, P_{O₂) = 0] 沈澱物が組成 γ なる均一固溶體からなる時は、一定の温度に於ても分壓は變化し得る事は相則から解る。}

次式の如く酸素を遊離分解する際の Fe₂O₃ の分解壓は直接測定し得る。



F. Wüst は真空中では、すでに 600°C に於て解離の行はれる事を證明した。この現象は後に P. T. Walden; Simon; Schmidt; R. Ruer, M. Nakamoto が實測しその結果は第 40 圖の如くである。

第 40 圖 酸化第二鐵の解離壓

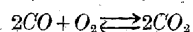


實驗結果が部分的に大なる偏差のあるのは、沈澱物が凡ての場合必ずしも Fe₂O₃ のみからなつてゐるとは限らないからだと思はれる。然しながら、解離壓は確かに最小限度 1,450°C に於て 1 atm には達するであらう。R. B. S. osmann と J. C. Hostetten は、酸素をどしどし除去

すると、Fe₂O₃ の解離壓がどしどし下降する事から、相則を基として 1,100°C と 1,200°C に於て Fe₃O₄ と Fe₂O₃ 間に完全なる固溶體の存在する事を推論した。これに反し Ruer と Nakamoto の研究によると、この Fe₃O₄ と Fe₂O₃ の溶解度は極く僅かであると。

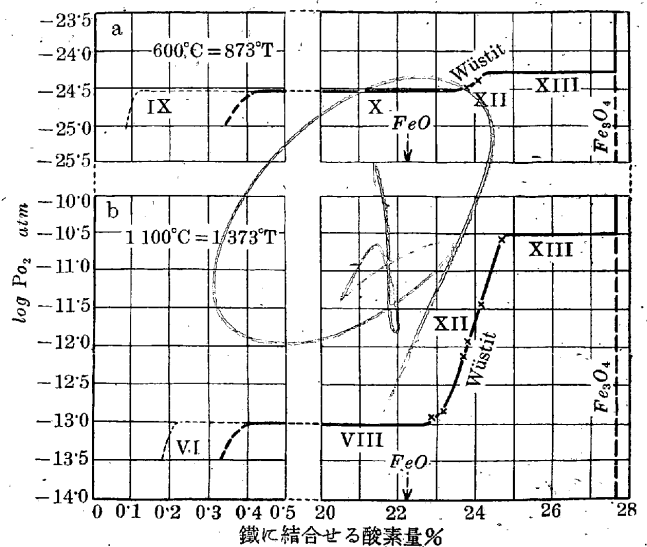
Fe₂O₃ 僅少の場合の酸素分壓は餘り小さいため直接測定は困難であるが、34 頁 (Schenck: Bd. I. S.34) に示した如き考へ方でガスと酸化物の平衡から算出し得る。

CO/CO₂ 混合ガスが Fe₂O₃ と平衡にある時は K = p_{CO}/p_{CO₂} なる關係が成立するので沈澱物の酸素壓 p_{CO} は CO₂ の解離恒數から計算出来る。



$$D_{CO_2} = p_{O_2} \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}^2} = p_{O_2} \cdot K^2$$

第 41 圖 a と b 600°C と 1100°C 等温面に於ける鐵酸化物の解離壓 (R. Schenck 及びその協同者達)



第 41 圖 a, 第 41 圖 b は上述の方法で R. Schenck と協同研究者達の測定結果を基として得たものである。

ローマ文字で示してある曲線部分は、第 37 圖の鐵-炭素平衡状態圖に於ける領域關係に相當する。沈澱物の酸素含有量の多寡により po_2 の變動なき事に相則を適用し 2 つの沈澱相の存在する事を推定した。— 例へば水平線 VIII, X, XIII の如き— 又一方沈澱物の組成が變化するにつれ、 po_2 が連続的に變化するのは唯一つの固溶體しか存在しない事を示す。

Fe_3O_4 と Wüstit; Wüstit と鐵酸素飽和固溶體間の酸素壓の溫度勾配は次式で示される。

相: 一酸素, Fe_3O_4 , Wüstit

$$\log po_2(at) = -\frac{32,250}{T} + 2.068 \times \log T - 0.395 \times 10^{-3}T + 1.35 \times 10^{-7}T + 6.086 \dots (3)$$

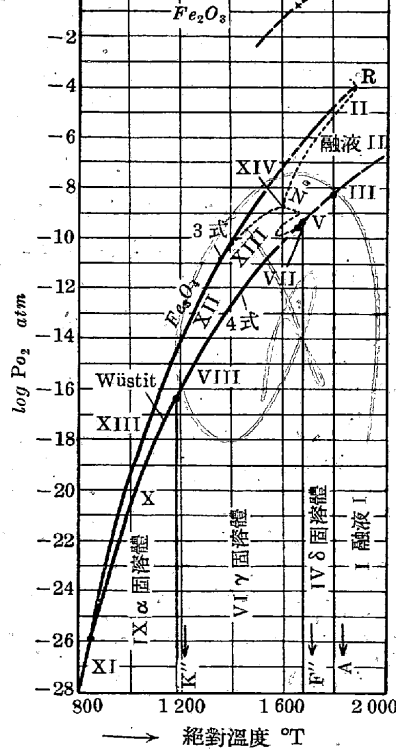
相: 一酸素, Wüstit, 鐵酸素飽和固溶體

$$\log po_2(at) = -\frac{28,740}{T} + 1.47 \times \log T - 0.425 \times 10^{-3}T + 1.35 \times 10^{-7}T + 12.914 \dots (4)$$

第 42 圖はこの式に相當する酸素壓の變化を示す。ローマ文字で示してある曲線部分は第 37 圖の平衡状態圖の領域關係に相當する。

酸素壓, 溫度, 鐵中の溶解酸素間の關係は最近特に重要視され

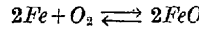
第 42 圖 酸化鐵の酸素解離壓 (X-X Ruer. u. Nakamoto の實測値)



てゐる。酸素溶液の酸素壓を表す式 (4) は 1,300°C 迄實測されたものである。製鋼に於ける酸化反應と還元反應の計算に使用するため、(4) 式は熔融點の溫度範圍迄延長使用し得るとする。この假設は明かに正しくない。溫度の變化する場合解離壓が著しく變動する事から恐らくこの反應に與る相の變化する事、又酸化第一鐵(1,370°C)の熔融點、又 γ - δ 變態(1,400°C)や酸素で飽和された鐵(1,519°C)の熔融點に於て、その曲線の延長につき吾々が知らないやうな小さい方向變化があるかもしれない。同じ理由から一すでに P. Oberhoffer や H. Schenck が度々述べた如く一酸素飽和鐵の解離壓の變化が熔融點

迄連続的であると假定した。H. le Chatelier; H. Styri ; A. Mc Cance の計算は疑はしいものである。それ故に此等の不正確さを知りながら、なほ高温に於ける化學現象の概念を得る必要から、又恐らく實際とは一致しないが製鋼に於ける可能な反應の數的概念を得るために計算する。とにかく有るであらうと豫想される曲線の方向變化も一部をとつてみるとない所もあるので、その部分では一致する事は認められる。

酸化第一鐵の安定度は四三酸化鐵に比較して溫度上昇につれて増加するから、鋼浴中の酸素は酸化第一鐵として溶けてゐると考へられる。FeO の解離は次の如し。



不飽和溶液に對する解離壓を Po_2/FeO とし、飽和溶液に對するものを Po_2/FeO で表し、—こゝで Po_2/FeO は (4) 式から計算する— 質量作用の法則を適用すると、

$$\frac{po_2/FeO}{[FeO]^2} = \frac{Po_2/FeO}{[FeO]_{max}^2} = D_{FeO}$$

又は

$$po_2/FeO = [FeO]^2 \frac{Po_2/FeO}{[FeO]_{max}^2} = [FeO]^2 \times D_{FeO} \dots (5)$$

こゝに $[FeO]_{max}$ は熔融鐵中の FeO 飽和濃度を示し、第 38 圖又は第 39 圖の線 B-D で表はされる。熔融鐵の酸素溶解能力を表す式 (2) を FeO として換算すると、

$$[FeO]_{max} = 5.88 \times 10^{-3} \times t^{\circ}C - 7.93 \dots (2a)$$

(4) 式と (2a) 式を組合せ第 3 表に示すやうな解離恒數 D_{FeO} が得られる。

第 3 表 熔鐵中に於ける酸化第一鐵の解離恒數

t°C	T	log Po_2/FeO [Gl(4)]	$[FeO]_{max}$ [Gl(2a)]	log D_{FeO}	log D'_{FeO}
1,527	1,800	-8.34	1.05	-8.38	-12.34
1,577	1,850	-7.92	1.34	-8.17	-11.94
1,627	1,900	-7.54	1.64	-7.97	-11.54
1,677	1,950	-7.16	1.93	-7.73	-11.16

熔融鐵中の溶解酸化第一鐵を知る事は必ずしも可能でないで、その化學反應を云々する場合鋼滓中の遊離酸化第一鐵の溫度がしばしば引用される。その時分配法則が適用されるものとし

$$\frac{[FeO]}{[FeO]} = \frac{[FeO]_{max}}{[FeO]_{nax}} = L_{FeO} \left(= \frac{[FeO]_{max}}{100} \right) \dots (6)$$

(6) 式を (5) 式に代入して

$$po_2/FeO = (FeO)^2 \frac{Po_2/FeO}{(FeO)_{max}^2} = (FeO)^2 D_{FeO} \dots (5a)$$

大抵の場合實際鋼滓は酸化第一鐵を $(FeO)_{max} = 100\%$ 迄溶かし得ると考へられる。 D'_{FeO} は第 3 表に示す。

(Schenck, H.: Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse. Bd. I. S. 128/37)