

製鋼反應の綜合研究 (I)

(第34回日本鐵鋼協會講演大會講演 昭22.10, 第35回日本鐵鋼協會講演大會講演 昭23.4)

松下幸雄* 森 一 美*

THE SYNTHETIC STUDIES ON STEEL MAKING REACTIONS (I).

Yukio Matsushita, Kazumi Mori.

SYNOPSIS:—

- (1) We tried some steel making reactions to reduce into the electric potential curves. Namely, the potential differences between C or SiC electrodes and reacting vessels in higher temperatures were compared with a certain Ag-standard half cell. By expanding to larger scales, many important reactions will be further analysed.
- (2) Referring to the former term, we determined the activities and activity coefficients of several components which were assumed neutral. But molten slags are mostly dissociated into ions, and so we wish to think about the activities in such points of view.
- (3) We analysed some reactions statistical-thermodynamically. Some reactions were classified in several types, and decarburizing reactions and gas removing ones were served as two examples.
- (4) Molten slags were studied physico-chemically. Slags are the ionic lattices in room temperatures, and in higher they decompose into anions and cations. So molten slags were decomposed by D. C. and the deposits were analysed polarographically. Next, we measured the dielectric constants of molten slags and concluded that they were polarized by the dipole moments in higher temperatures.

目 次

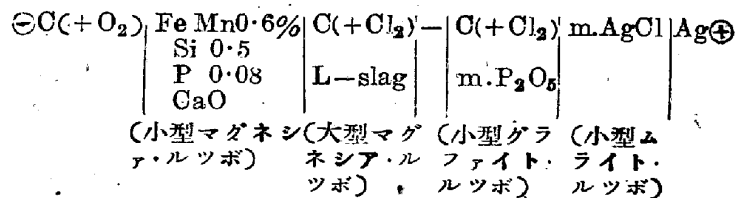
- I. 緒 言
- II. 製鋼反應の進行を電位差に還元する實驗
1. 酸化反應 ロ. 脱硫反應 ハ. 銀極の檢定 ニ. 考察
- III. 電氣化學的に構成成分の活量を求める方法
1. Al による脱酸 ロ. CaO による脱硫 ハ. Mn による脱酸 ニ. MnO による脱硫 ホ. CaO, FeO による脱磷 ヘ. FeO による脱磷
- IV. 製鋼反應の統計熱力學的考察
- V. 熔融鋼滓の物性論的研究
1. 直流電解實驗 ロ. 化合物の高温解離について
- ハ. 熔融鋼滓の透電恒数の測定
- VI. 結 言

に反應を解析し、更に脱ガス過程を考察した。一方熔融鋼滓の本質的研究に一部着手したので、我々の立場を明瞭にしたいと思ふ。

II. 製鋼反應の進行を電位差に還元する實驗

1. 酸化反應

(a) 次の如き電池を作り、凡そ1,600°Cに於て電位差をポテンシオメーター及び電磁オッシログラフで測定した。本章に於ける熔解はすべてタンマン爐によつた。



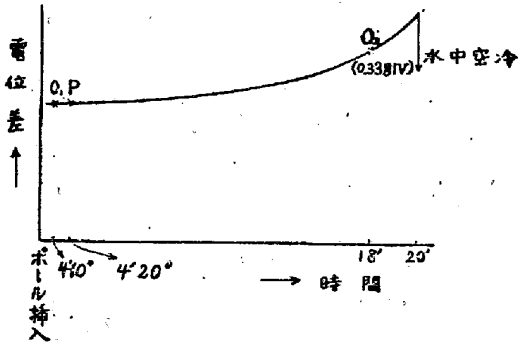
こゝに Mn0.6%等は初期の配合である。L-slagとはV.に述べる電解實驗に用ひた現場スラッグである。m.とは熔融物であることを示す。Cで示したのは炭素棒で (+O₂), (+Cl₂)は夫々その中空炭素棒を通して O₂ガス及び Cl₂ガスを吹込んだことを意味する。ポテンシオメーター或はオッシログラフによる實測は概略第1圖の如きものである。

I. 緒 言

製鋼作業中に進行するものと考へられる二、三の化學反應に注目して、その模様を電位差に還元することを試みた。その結果の考察に關連のある所要の反應構成成分の活量を電氣化學的に求める試みを二、三行つた。次に主に脱酸或は脱炭に例をとつて統計熱力學的

* 東大第二工學部冶金學教室

第 1 圖

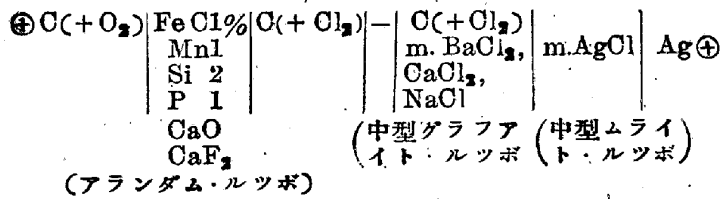


こゝで O₁, O₂ 或は P は夫々オッシュロググラフ及びポテンシオメーターによる測定點である。O₂ 點近傍の約 1/5 秒間に於ける電位差變化の模様を第 2 圖に示した。

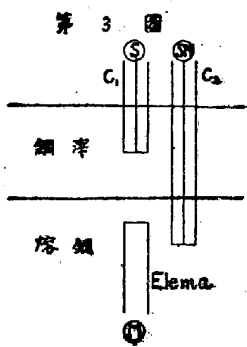
第 2 圖 酸化反應を電位差に表はし、オッシュロググラフに記録するもの

實驗後の Fe 中には C 0.2, Mn tr, Si 0.139, P < 0.02 % を含んでいた。

(b) 次に以下に示す電池について實驗した。



この場合の陰極側の Fe 中に浸した C 又は SiC 電極の位置は第 3 圖の如し。



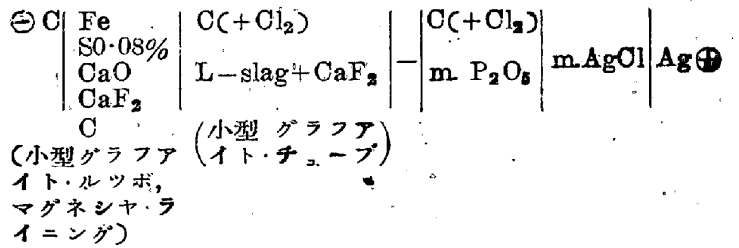
即ち C 極を鋼滓にのみ浸した時を S, 鋼滓及び熔鋼の兩相に浸した時を SM, 底から熔鋼中にのみ挿入してあるエレマの位置を M と名付ける。電位差は約 5 分間真空管電壓計 (UX-12A) を以て測つた。次項もすべてこれを使用した。その結果を時間の経過に従つて第 1 表に示す。

第 1 表

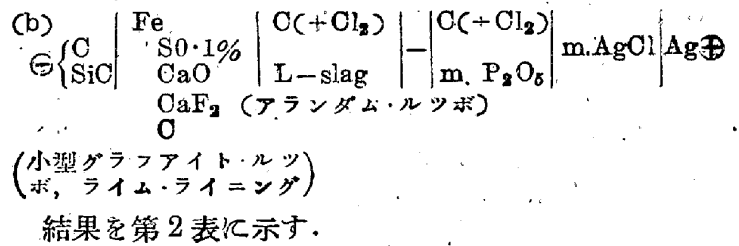
測定位置	電位差 (mV)				
SM	480	440	400	—	—
M	795	750	788	1,096	1,034
S	—	—	—	710	720
M-SM	315	310	388	—	—
M-S	—	—	—	386	314
⊕ SM ⊖ M	400	440	360	—	—
⊕ S ⊖ M	—	—	—	320	320
反應溫度 (°C)	—	1,700	—	1,730	1,750
Ag 極溫度 (°C)	497	504	512	512	—

ロ. 脱硫反應

(a) 次の様な電池を作つた。



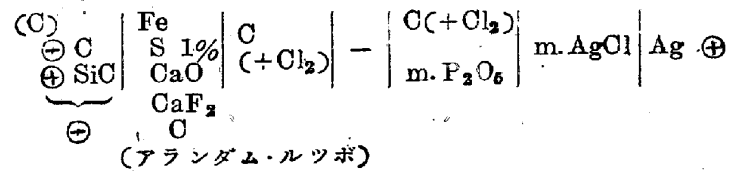
電磁オッシュロググラフによる觀測は第 2 圖に類似したものであつた。



結果を第 2 表に示す。

第 2 表

測定位置	電位差 (mV)				
SM	—	58	—	75.5	—
S	—	—	—	—	66.5
M	93	—	75.5	—	—
Ag 極溫度 (°C)	491.5	—	—	533.5	553.5



約 20 分間測定を行つたが時間の経過に従つて第 3 表に示す。

第 3 表

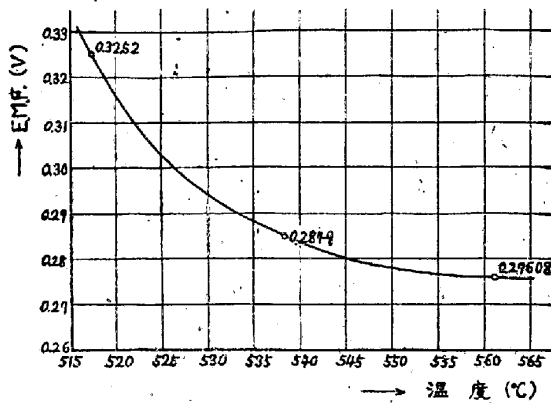
測定位置	電位差 (mV)		
SM	173	101.5	—
S	165	—	—
M	165	—	101.5
⊖ SM ⊕ M	—	—	84
⊖ S ⊕ M	—	—	84
反應溫度 (°C)	1,758	—	1,740
Ag 極溫度 (°C)	600, 713, 740	710	700

ハ. 銀極の檢定 前 2 項の實驗に用いた銀極は 100°C の沸騰水中に入れたアルメル・クロメル熱電對 (冷接點 21.8°C) を規準にして檢定し、第 4 圖に示した。

ニ. 考察 前記實驗中 SM の示す電壓は次式で示されると思はれる。

$$E_T = E_0 + 0.0001984 T \log \left\{ \frac{a_M + (n_i)}{a_{M_i}} \right\}^{1/n_i} + 0.0000992 T \log \frac{A^2 H^2 + \frac{P O_2}{A O}}{P_{H_2}} + E_{corr}$$

第4圖 銀極の起電力の温度函数

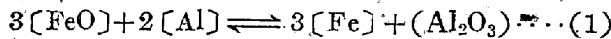


ここに E_0, E_T は夫々 $0^\circ K, T^\circ K$ に於ける電圧を Volt で表はしたもので、 a_x, P_y は夫々活量及び分壓である。 M_i は鋼中の任意の成分、 $M^{+(n)}$ はその n 價の成分の酸化物が解離して出來た陽イオンであつて、 E_{corr} とは實驗操作に起因する補正項である。活量は III に述べる方法によつて誘導できる筈である。尙 SM, M, S 相互間の關係は現場實驗によつて確かめたいと思つて居る。

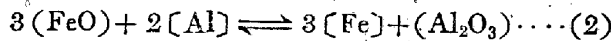
III. 電氣化學的に構成成分の活量を求める方法

原理は著者の論文⁽¹⁾ 或は發表豫定のものに詳細にまゝとめてあるが、ここにはそれを應用して二、三の實驗を行つた結果を示す。

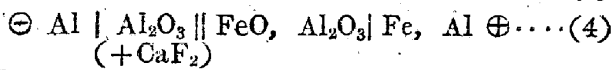
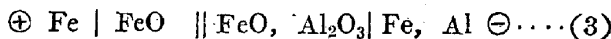
1. Al による脱酸 この反應は次式に示される。



(1)の代りに次の反應を研究しても同等である。



次の二種のダニエル型電池を作り其の E. M. F. を炭素棒を極として前章の眞空管電圧計にて測つた。



(小型 グラフア イト・チューブ) (マグネシヤ・ルツボ)

(3), (4) の左側の半電池を純粹側、右側の半電池を平衡側と稱して話を進める。實驗結果をまとめると第4表の通りである。

第4表の Fe 分析値は C を Fe₃C に換算して計算したものである。活量の計算には (c) と (d₁) を組合はた。その組合はせから平衡恒數 K を計算し、(d) の分値から求めたものと比較すると第5表の通りである。

第5表

E.M.F. から求めたもの	重量% から計算したもの	モル分率から計算したもの
3.61×10^4	3.3×10^6	0.33×10^8

E. M. F. から求めた K は活量自身から構成されるが特徴である。尙 E. M. F. 測定に際しミリ電流計の目盛の誤差 (1/100mA) と光高温計の半目盛又は一盛の誤差を組合せても K には 0.5% 程度しかきかない。活量の計算には次の式を解けばよい。

$$\ln a_3^3 / a_2^3 = 2k_{1963} 0.093 \dots (5)$$

$$\ln a_3 / a_2^4 = 2k_{1963} 0.53 \dots (6)$$

$$x_2 \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_3} + x_3 \frac{\partial \ln f_3}{\partial x_3} = 0 \dots (7)$$

$$\ln a_i = \ln f_i x_i = \ln x_i + \alpha_i (1-x_i)^2 \dots (8)$$

a, f, x は夫々活量、活量係數、モル分率であり、 $i=1, 2, 3, 4$ で夫々 Fe, FeO, Al₂O₃, Al である。 k_{1963} は $F/1963$ (F: ファラデー, R: ガス恒數) であり、 α_i は或る數である。

結果をまとめて示すと第6表である。

第6表

構成成分	活量	活量係數
Fe	0.65	0.66
Al	0.00875	0.796
FeO	0.45	7.62
Al ₂ O ₃	0.921	1.001

ロ. CaO による脱硫 この反應は次式で示される。



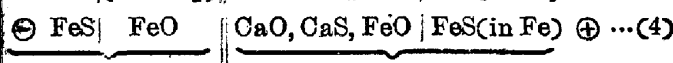
Fe 中に FeS, CaS の中性分子を考へて次の式を研究しても同等である。



第4表

實驗順序	温度 (°K)	E.M.F. (mv)	平衡側水冷後の分析値							
			Al wt % (モル分率)	Fe wt % (モル分率)	FeO wt % (モル分率)	Fe ₂ O ₃ wt %	MgO	MnO	CaO	Al ₂ O ₃ wt % (モル分率)
(a) Al 純粹側	1,803	1,250	0.13	—	41.57	4.94	tr	tr	tr	53.49
(b) Fe 純粹側	1,973	75.5	1.38	97.98	8.01	3.23	tr	tr	tr	88.76
(c) Al 純粹側	~1,973	530	0.11 (0.002)	90.92 (0.96)	8.58 (0.11)	3.46	tr	tr	tr	87.96 (0.85)
(d) Fe 純粹側	(d ₁) 1,963 (d ₂) 1,943	93 75.3	0.54 (0.011)	97.86 (0.98)	4.50 (0.06)	1.26	tr	tr	tr	94.24 (0.92)

次の二種のダニエル型電池を作つたが、今回は SiC を電極とした。



(グラフアイ) (マグネシヤ裏付 グラフ) (ト・チューブ) (ラフアイト・ルツボ)

S を 1%, Fe に添加して實驗した。9~10 分間連續測定し最終値を取つた。その結果を第 7 表に示す。

第 7 表

實驗順序	温度 (°C)	E.M.F. (mv)	平衡側水冷後の分析値 (wt %)				
			O	S	CaO	FeO	Fe ₂ O ₃
(a) CaS 純粹側	1,900	115	1.96	0.05	29.40	10.97	—
(b) FeS 純粹側	1,900	57.5	—	—	—	—	—
(c) CaS 純粹側	2,050	110	4.58	0.20	22.23	10.82	0.80
(d) FeS 純粹側	2,050	75	—	—	—	—	—

測定値から K を求めると第 8 表のようになる。

$$P = \frac{a'}{CaS} / \frac{a''}{CaO} = \frac{x'}{CaS} / \frac{x''}{CaO} \dots (5)$$

$$Q = \frac{a''}{FeO} / \frac{a'}{FeS} = \frac{x''}{FeO} / \frac{x'}{FeS} \dots (6)$$

$$K = PQ \dots (7)$$

第 8 表

温度 (°K)	P	Q	K
1,900	4.07	2.02	8.22
2,050	3.47	2.33	8.10

(') は金屬相, (') は鋼滓相を示し, CaS, FeS の Fe 中の濃度は極めて僅かであるから a を x に置き換へても直しい。金屬相の成分を i, 鋼滓相を j とする時

$$i = 1(Fe), 2(FeS), 3(CaS), 4(Fe_3C)$$

$$j = 1(FeO), 2(CaO), 3(Fe_2O_3), 4(FeS), 5(CaS)$$

であつて, i (=2) = c₁, i (=3) = c₂ として l₁, l₂ を分配係数とすると j (=4) = l₁c₁, j (=5) = l₂c₂ となる。

然らば 1,900°K に於ける計算は次のようである。

$$0.36 c_1 + 0.44 c_2 = 0.05 \dots (8)$$

$$l_1 c_1 + l_2 c_2 = 59.63 \dots (9)$$

$$\frac{c_2}{72.14} = \frac{70.7 - c_1 - c_2}{55.85} + \frac{c_1}{87.91} + \frac{c_2}{72.14} + \frac{29.3}{179.55} = 4.07 \dots (10)$$

$$\ln a''_2 = \ln f''_2 x''_2 = \ln x''_2 + \alpha''_2 (1 - x''_2)^2$$

$$x''_2 = \frac{29.4}{56.08} = \frac{10.97}{71.84} + \frac{29.4}{56.08} + \frac{l_1 c_1}{87.91} + \frac{l_2 c_2}{72.14} \dots (11)$$

$$\frac{a''_1}{c_1} = 2.02 \dots (12)$$

$$\frac{70.7 - c_1 - c_2}{55.85} + \frac{c_1}{87.91} + \frac{c_2}{72.14} + \frac{29.3}{179.55}$$

$$\ln a''_1 = \ln f''_1 x''_1 = \ln x''_1 + \alpha''_1 (1 - x''_1)^2$$

$$x''_1 = \frac{10.97}{71.85} = \frac{10.97}{71.85} + \frac{29.4}{56.08} + \frac{l_1 c_1}{87.91} + \frac{l_2 c_2}{72.14} \dots (13)$$

$$x''_1 \frac{\partial \ln a''_1}{\partial x''_1} + x''_2 \frac{\partial \ln x''_2}{\partial x''_1} + x''_3 \frac{\partial \ln x''_3}{\partial x''_1} + x''_4 \frac{\partial \ln a''_4}{\partial x''_1} = 0 \dots (14)$$

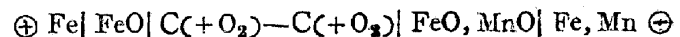
$$x''_1 \frac{\partial \ln a''_1}{\partial x''_5} + x''_2 \frac{\partial \ln a''_2}{\partial x''_5} + \left(x''_3 \frac{\partial \ln x''_3}{\partial x''_5} \right) + x''_4 \frac{\partial \ln a''_4}{\partial x''_5} + x''_5 \frac{\partial \ln a''_5}{\partial x''_5} = 0 \dots (15)$$

(15) 式の () はこの場合は Fe₂O₃ が不在から考へる必要がないことを示す。2,050°K の時も同様に計算できる。鋼滓相について示すと第 9 表のとほりである。

第 9 表

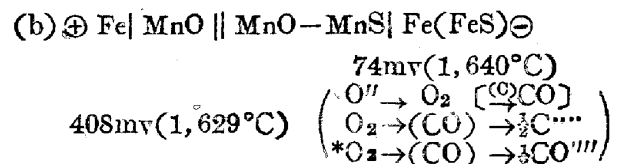
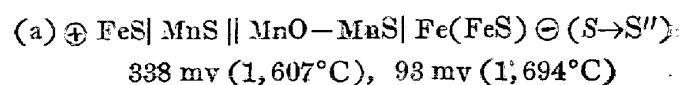
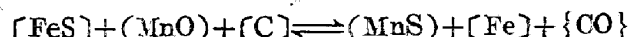
構成分	1900°K				2050°K			
	a	f	l ₁	l ₂	a	f	l ₁	l ₂
FeO	0.12	1.23			0.015	0.145		
Fe ₂ O ₃	—	—			0.177	0.654		
CaO	0.13	0.37	1	8,139	0.0034	1	1	7,600
FeS	0.001	1			0.0041	0.99		
CaS	0.53	0.96			0.607	0.98		

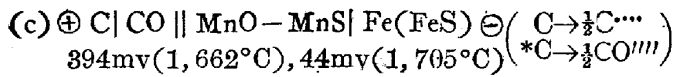
ハ. Mn による脱酸 Mn30% の系について前項までのダニエル電池の代りに次の様な二重電池をつくつた。



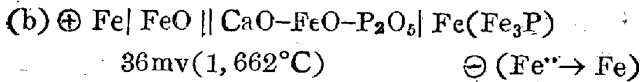
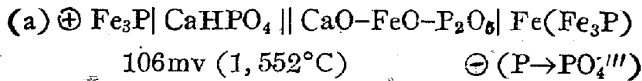
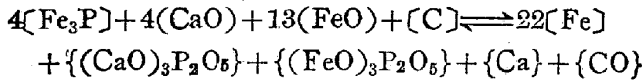
E. M. F. で 1,570°K に於て約 13 分間に、230, 200, 320 mv を得た。二重電池は實驗が稍々困難である。

ニ. MnO による脱硫 要項のみ列記する。實驗はすべてグラフアイト・ルツボで行ひ、エレマ、タイボリット等を電極として真空管電壓計(UX-109A)にて E. M. F. を測つた。電池のあとに () 内に示したのは考へられる起電反應で、* 印は顯著なものである。

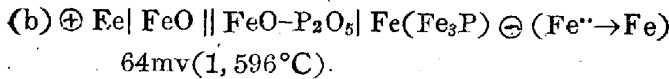
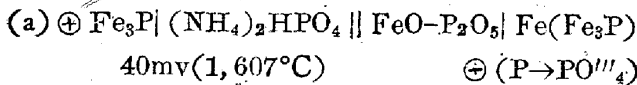
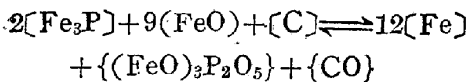




ホ. CaO, FeO による脱磷



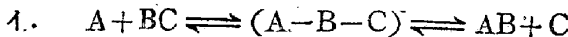
ヘ. FeO による脱磷



以上を通じ、電気化学的にも推定できる極性をミクロ的に定性的説明を與へることが可能である。グラフアイト容器は特殊目的以外には望ましくない。即ち徒らに計算が困難になる許りである。活量とは粒子間の力によつて具體的に姿をあらはすものであつて、本質は粒子間の固有函数が如何なる統計に従ふかによつてきまるものである。

IV. 製鋼反應の統計熱力學的考察

單原子或は多原子氣體分子の反應を、分子常數を利用して平衡恒數 K, 速度恒數 k_n を求めて解析する方法を應用した。若干の製鋼反應を二、三の型に分類した。イオン反應は別に考察したいと思ふ。



() は或る活性化状態を示すものでこの型式には脱炭の諸反應が屬する。



此の外 Si, V, Cr, Mg, Ca による脱炭の基本式もこの型である。K は次の式で示される。

$$K = \frac{[\text{ABC}]}{[\text{A}][\text{BC}]} = \frac{q_{\text{ABC}}}{q_{\text{A}}q_{\text{BC}}} e^{-E_0/kT} \dots\dots(1)$$

$$q = nf/e \quad (n : \text{mol/cc}, e : \text{exponential}) \dots\dots(2)$$

$$f = \sum P_{ie}^{-\epsilon_i/kT} \quad (\text{有効分配函数}) \dots\dots(3)$$

E_0 とは ABC 内部エネルギーと 0°K の零振動状態にある A, BC のエネルギーとの差、即ち活性化エネルギーである。更に K は次の様に書き變へられる。

$$K = \frac{1}{4\nu t} \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \left(\frac{2\pi}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} \left\{ \frac{m_{\text{A}} + m_{\text{B}} + m_{\text{C}}}{m_{\text{A}}(m_{\text{B}} + m_{\text{C}})} \right\}^{\frac{3}{2}}$$

$$\frac{I_{\text{ABC}}}{I_{\text{BC}}} \cdot \frac{\sigma_{\text{BC}}}{\sigma_{\text{ABC}}} \times \frac{\sinh\beta\nu_{\text{BC}}}{\sinh\beta\nu_s} e^{-E_s/kT} \dots\dots(4)$$

σ : symmetry factor, (number)
 分子の回轉によつて生じた識別できない orientation (permutation) の數
 $\beta = h/2kT$

E_s : 反應分子及び生成分子がエネルギー零の假想状態にあると考へた時のエネルギー差

m : 質量

I : 慣性能率

νt : Transverse motion の振動數

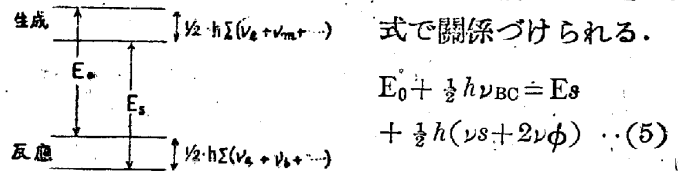
ν_s : Symmetrical motion の振動數

$\nu\phi$: Bending motion の振動數

3 5 6

これを第 5 圖に示す。

従つて前の E_0 とは次



式で關係づけられる。

$$E_0 + \frac{1}{2} h \nu_{\text{BC}} = E_s + \frac{1}{2} h (\nu_s + 2\nu\phi) \dots\dots(5)$$

反應の自由エネルギー減

少を $(\Delta F^\circ)_T$, アボガドロ數を N_0 とすれば

$$(\Delta F^\circ)_T / N_0 = E_s - \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} h (\nu_s \coth \beta \nu_s + 2\nu\phi \coth \beta \phi - \nu_{\text{BC}} \coth \beta \nu_{\text{BC}}) \dots\dots(6)$$

次に速度恒數は

$$k_2 = \frac{1}{4} \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \left(\frac{2\pi}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} \left\{ \frac{m_{\text{A}} + m_{\text{B}} + m_{\text{C}}}{m_{\text{A}}(m_{\text{B}} + m_{\text{C}})} \right\}^{\frac{3}{2}}$$

$$\frac{I_{\text{ABC}}}{I_{\text{BC}}} \cdot \frac{\sigma_{\text{BC}}}{\sigma_{\text{ABC}}} \times \frac{\sinh\beta\nu_{\text{BC}}}{\sinh\beta\nu_s \sinh^2\beta\nu\phi} e^{-E_m/kT} \dots\dots(7)$$

$$E_{\text{A}} / N_0 = E_m - \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} h (\nu_s \coth \beta \nu_s + 2\nu\phi \coth \beta \phi - \nu_{\text{BC}} \coth \beta \nu_{\text{BC}}) \dots\dots(8)$$

$$k_2 = A e^{-E_{\text{A}}/kT} \dots\dots(9)$$

E_m : ポテンシャル・エネルギー對反應(分解)座標軸曲線の示す道順の高さ

E_{A} : Arrhenius 活性化エネルギー (見掛活性化エネルギー)

A : Frequency factor

以上の準備の下に脱炭反應に例を取つてみる。平衡恒數の溫度函数としては柴田、田尻兩氏の式を用ふる。

$$\log K' = -\frac{6,822}{T} + 5,471 \quad (1,552 \sim 1,680^\circ\text{C})$$

K' の濃度をモル分率、壓力を dyne/cm² に換算して

$$\log K = -\frac{6,882}{T} + 14,916$$

$\therefore (\Delta F^\circ)_T = 31,491 - 68.26 T \text{ (cal/g-mol)}$

一方 H. Schenck によると正逆兩反應の k_2 は第 10 表に示される。

第 10 表

温度 (°K)	正 反 應	逆 反 應
1,800	0.272 (378)	0.0034 (4.71)
1,900	0.574 (797.5)	0.0036 (4.99)

() 内は (wt.%)¹ min⁻¹ 位を計算に便利な單 (m.f)⁻¹·sec⁻¹ 單位に換算したものである。尙 m.f とはモル分率である。必要な分子常数は主に Herzberg⁽²⁾ の著書から引用した。

(a) 正反應の場合 活性化状態の慣性能率を $\times 10^{-40}$ gr·cm², 振動数を $\nu_1 \times 10^{12}$, $\nu_2 \times 10^6$, $\nu_3 \times 10^4$ (c=d+1) とし k_2 の exponential の項を exp として示すと第 11 表のようになる。

第 11 表

°K	$\nu_1 \nu_2 \nu_3 \phi^3 / I$ ($10^{24-x-3d}$)	$\nu_1 \nu_2 \phi^3 / I \cdot \exp$ (10^{24-3d})
1,800	6.04	—
1,850	6.07	0.37
1,900	6.2	0.183
1,950	6.86	—

1,900°K の場合を考へてみると

$$\nu_1 = 33$$

$$E_m = -6.53 \times 10^{-15} \text{ erg/mol}$$

$$E_0 = -86.7 \times 10^{-15} \text{ erg/mol}$$

$$E_A = 5,500 \text{ cal/g-mol}$$

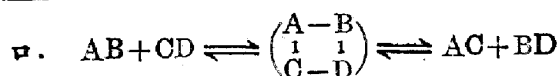
$$A = 3,400 \text{ (m.f)}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

尙 c=8, d=7 と推定される。

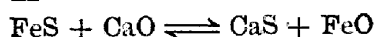
(b) 逆反應の場合 ν_1 は小數點以下の大變小さい値で, ν_2, ν_3 も前回より order は下つている。E_A は 10⁴ cal/g-mol の見當である。計算結果をまとめると第 12 表の如し。

第 12 表

°K	$\nu_1 \nu_2 \nu_3 \phi^3 / I$ (10^{9-x-3d})	$\nu_1 \nu_2 \phi^3 / I \cdot \exp$ (10^{26-3d})
1,800	2.89	—
1,850	1.77	2.72
1,900	1.22	2.68
1,950	0.817	—

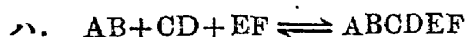


この型には次の反應が屬する。

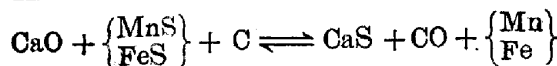


この計算には四原子分子の三つの慣性能率 I₁, I₂, I₃,

6種の内部調和振動を考へる必要がある。



この型には次の型が屬する。



この計算には六原子分子の三つの慣性能率 I₁, I₂, I₃, 十二種 [一般には 1 分子を構成する原子数を n とすれば (3n-6)] の振動を考へる必要がある。

以上の外更に複雑なものがあるが別の機会に考察する。次にこれまでに説明した考察を含めて、一般の脱ガス過程を考へる。5種の段階に分けて速度論的に取り扱へばよい。

(1) 氣相中の氣體分子が熔滓中を擴散して熔鋼表面に移動する。

(2) 氣體分子が熔鋼面を觸媒として吸着される。特に酸化沸騰に於ては鐵礦石、攪拌棒もその固體面を觸媒として提供する。これには 2 通りの場合が考へられる。

(イ) 不動吸着層 吸着分子が必ず一個の活性化中心を必要とし、それが脱着する迄は反應表面に止つている場合である。速度恒数を v_1 とすれば、

$$v_1 = C_g C_s \frac{\sigma}{\sigma \mp} \frac{1}{8\pi^2 I (2\pi mRT)^{3/2}} S h^4 e^{-\epsilon_1/RT}$$

c_g: 單位容積中の氣體分子數

c_s: 單位面積當りの活性化中心數

σ: Symmetry factor, \mp は活性化状態を示す

S: 任意の活性化中心に隣り合ふ中心點の總數

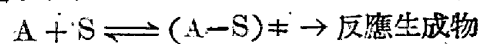
ε₁: Zero-point energy 或は Zero-level energy

即ち 0°K に於ける一分子當りの活性化エネルギー
この式は吸着分子が解離を伴ふ場合にも適用される。

(ロ) 動的吸着層 氣體分子が吸着状態でも活性化状態でも動き得る場合である。

$$v_1 = C_g \frac{RT}{h} \frac{1}{(2\pi mRT)^{3/2}} e^{-\epsilon_1/RT}$$

(3) 界面反應 A を氣體 1 個分子, S を活性化中心とすれば



$$v_2 = C_g C_s \frac{RT}{h} \frac{f \mp}{F_g f_s} e^{-\epsilon_0/RT}$$

ここで f, F は分配函数である。

(イ) 一次反應 (C_s ≈ const.) 反應表面に吸着された氣體分子が大變少ない場合には, v₂ が氣體分子の濃度に比例する。

$$v_2 = C_g C_s \frac{\sigma}{\sigma \mp} \frac{1}{8\pi^2 I (2\pi mRT)^{3/2}} S h^4 e^{-\epsilon_0/RT}$$

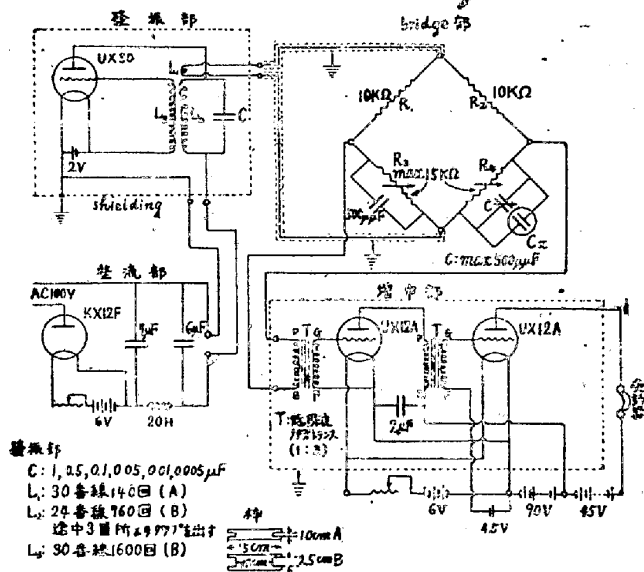
たとへば S=4, C_s=10⁵ と決定して Herzberg⁽²⁾ の與へた分子常數を利用して計算して見ると第 13 表の如し。

分に調整した熔融物を直流電解し、電解後變形した Pt 極の中 (-) 側 0.3632gr, (+) 側 0.1364gr, を王水に溶し、蒸發乾溜後 500cc 蒸溜水に溶かし、その 1cc を取つて 500cc 蒸溜水で稀めて檢液とした。(-) 側は特に NH₄OH で中和し微アルカリ性にした。(Si:Ca) を曲線の山の高さの比として取ると (-) の時 4.52, (+) の時 1.42 である。この方法は化合物の高温解離の研究に役立つと考へている。

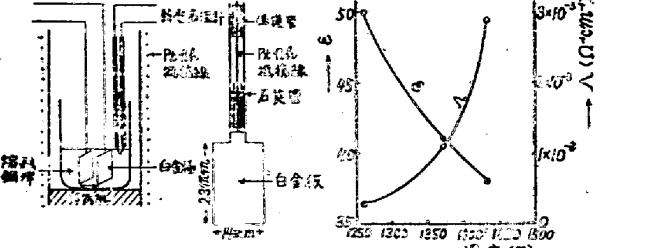
ハ. 熔融鋼滓の透電恒数の測定 製鋼反應を論ずるときに、熔融鋼滓の内部構造について今まであまり詳しい検討はされず單に結合或は遊離状態の中性分子のみを含んでいると考へられてきた。先に我々の研究室で熔融鋼滓の電氣傳導度を測定し、又電解の實驗を行つて、それが實際はイオン解離しているといふことを確めた(3)然し如何なる程度までイオン解離し、又それらのイオンが如何なる形のものであるかについては不明である。

ここで熔融鋼滓の内部構造を知るには種々の物理的性質を測定する必要があり、先づ透電恒数の測定を行つて見た。測定回路を第 6 圖に示す。

第 6 圖 測定回路



第 8 圖 測定槽 C₂ 第 9 圖 電極



で測定し、後述する如き計算法により透電恒数を求めた。電源としては約 1.4V, 1,500 サイクルの低周波を用ひ、ブリッジの平衡點は二段増幅を行つて受話器により求めた。試料は裝置その他の關係から SiO₂ 62%, CaO 24%, Al₂O₃ 14% の如き三元共晶組成のものを用ひた。計算は (1) 式に従つて行つた。

$$\epsilon = 1 + (\epsilon_{st} - 1) \frac{C_2 - C_4}{C_2 - C_3} \dots \dots \dots (1)$$

- ε : 測定物質の透電恒数
- ε_{st} : 標準物質の透電恒数 (こゝでは透電恒数 2.35 (20°C) なる醋酸アミルを用ひた)
- C₂ : C_x 空の時の C (μμF)
- C₃ : C_x に標準物質を満した時の C (μμF)
- C₄ : C_x に測定物質を満した時の C (μμF)

C₂, C₃, C₄ を次々に求めてゆき (1) 式より透電恒数 ε を計算することが出来る。尙 C_x に測定物質を満した時の全抵抗 γ は (2) 式より求められる。

$$\frac{1}{R_3} = \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{R_4} \dots \dots \dots (2)$$

之より (3) 式を用ひて比電氣傳導度 Λ をも求めることが出来る。

$$\Lambda = \frac{8.85 \times 10^{-2}}{C_0 \gamma} \dots \dots \dots (3)$$

$$C_0 = \frac{C_2 - C_3}{\epsilon_{st} - 1}$$

その結果は第 16 表及第 9 圖に示す如くである。

第 16 表

温度 (°C)	C ₄ (μμF)	ε	γ (Ω)	Λ (Ω ⁻¹ ·cm ⁻¹)
1,434	188	38	5.07	2.9 × 10 ⁻³
1,372	168	41	13.11	1.1 × 10 ⁻³
1,260	118	50	50.60	2.8 × 10 ⁻⁴

即ちこのような成分の熔融鋼滓の透電恒数はかなり大きく、液體論でいふ會合性のものに屬し、大きな双極子能率を持つてゐることが分る。之は主として鋼滓中の陽イオン及陰イオンによるものと考へることが出来る。又透電恒数は温度の上るにつれて、小さくなつてゐる。之は一般に温度が高くなると熱運動のために双極子の配向が妨げられると考へられてゐる通りである。尙熔融鋼滓の傳導度はかなり大であるために損失角大きく測定は困難であり、又正確なる値も得難いので之については更に高周波を用ひて測定することが必要であると考へ準備中である。

VI. 結 言

反應構成成分の活量を求める一應の實驗を行つたわけだが、今後鋼滓の完全電離の立場からイオン活量として取り扱ふ必要を感じその準備中である。鋼滓構成

先づ測定槽であるがそれには第 7 圖に示すような二枚の白金板を第 8 圖のように熔融鋼滓中に浸し、それを一つの蓄電器と見做し、その容量を交流ブリッジ法

分たる單純酸化物或は化合物を大部分イオン格子排列と考へ、専ら鋼滓の物性論的研究に主力を置いて、製鋼反應を本質的に考へ直したいと思ふ。

(昭和. 23. 6. 2 寄稿)

文 献

- (1) 松下幸雄：日本金屬學會誌, II (1948) 23
 (2) Herzberg: Molekülspektren and Molekülstruktur 1939
 (3) 松下幸雄, 田坂鋼二：鐵と鋼, 33 (1947) 2

熔融鋼滓の酸化力に関する研究 (II)*

(昭和 21 年 4 月 3 日講演)

大 中 都 四 郎**

STUDY OF OXIDISING POWER OF MOLTEN SLAG.

Toshiro Onaka

Synopsis: — The steel melting process is thought as oxidation-reduction phenomena done by controlling the oxidising power of molten slag. So, if this oxidising power of molten slag could be measured in the course of melting, the steel melting process would be improved. The author intended to measure it electrochemically.

In the first report, it is explained that the oxidising power of molten slag is the oxidising potential of molten slag, and it will be measured by measuring the oxygen activity in molten slag.

From this point of view, the potential difference of a cell "pt I/slag I/slag II/pt II" was measured and this potential difference reversibly changed according to the change of oxidising potential of the "slag I." Therefore, if for the half cell of "slag II/pt II," another standard half cell could be placed, like hydrogen gas electrode in water solution, the oxidising power of the "slag I" would be measured with platinum electrode.

For this standard half cell, molten silver saturated with oxygen was tried in this report: At first the potential difference of a cell "Ag/slag/Ag" was measured, and recognized that it was available as a standard half cell.

So the potential difference of a cell "pt/slag/Ag saturated with O₂" was measured and recognized that this potential difference reversibly changed according to the change of the activity of the oxygen in the molten slag, and that the oxidising power of the molten slag could be measured.

目 次

I 緒 論	A) 實驗装置並びに實驗操作
II 豫備實驗	B) 實驗結果
熔融銀電極 I 熔融鋼滓 熔融銀電極 II	C) 要 約
なる電池の電位差測定	IV 結 論
A) 實驗装置並びに實驗操作	
B) 實驗結果	
C) 要 約	
III 本 實 驗	
白金電極 熔融鋼滓 熔融銀電極	
なる電池による熔融鋼滓の酸化ポテンシャルの測定	

* 鐵と鋼第 30 年昭和 19 年第 3 號 62~65 頁發表のものを第 1 報とす。

** 扶桑金屬工業株式會社製鋼所研究部

I 緒 論

熔鋼の精鍊とは熔融鋼滓による熔鋼の酸化還元現象である。従つてこの熔融鋼滓の酸化ポテンシャルを測定することが出来れば熔鋼の精鍊を一層科學的に行ひ得ることとなる。故に筆者はこの熔融鋼滓の酸化ポテンシャルを電氣化學的に測定することを考へ、先づ第 1 報に於て

白金電極 I | 熔融鋼滓 I | 熔融鋼滓 II | 白金電極 II なる電池を組立て、「熔融鋼滓 I」の酸化ポテンシャル