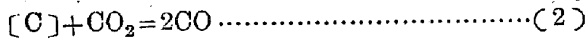
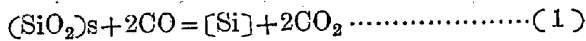


(31) CO~CO<sub>2</sub> 混合瓦斯と熔鐵中の珪素と炭素の關係 (II)

東北大學教授 工博 的 場 幸 雄  
 〃 選鑛製鍊研究所 工博 三本木 貢 治  
 八幡製鐵所製鋼部 工 ○ 森 田 重 明

製銑製鋼工程に於て熔鐵中の珪素及び炭素の含有量の調節は最も重要な問題で従來多くの研究が行はれてゐる。この基礎的研究として著者達は先に固體珪酸、熔鐵中の C, Si 及び CO-CO<sub>2</sub> 混合瓦斯間の平衡關係について實測し、その平衡關係を次式で示した。



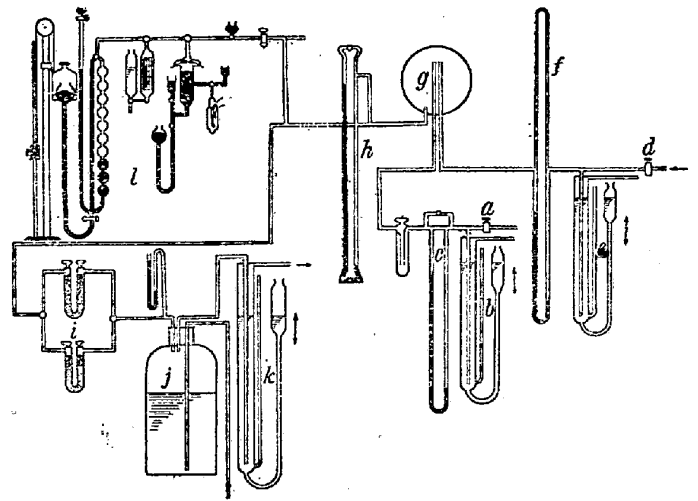
即ち前報は測定溫度 1500°C, 1550°C, 1600°C に於て熔鐵中の Si 及び C の含有量夫々 <4% 及び <0.9% の範圍の測定を行つたものである。これ等の濃度に於て熔鐵と平衡する瓦斯相の組成は既に約 0.4% CO<sub>2</sub>(残り CO) となり CO<sub>2</sub> 含有量がこれ以下の瓦斯の調製並びに分析には特別の工夫を必要とする。

以上の濃度以内においては熔鐵中の [Si]%, [C]% と  $p_{CO}^2/p_{CO_2}$ ,  $p_{CO}/p_{CO_2}$  の關係は大略直線となり熔鐵中のそれら成分の濃度とその活量は比例する結果を得、平衡恒數の溫度函數として夫々次式を提出した。

$$\log K^s_{SiCO} = \log \cdot \frac{p^2_{CO_2}}{p_{CO}^2} \cdot [Si]\% = -\frac{25,860}{T} + 9.63 \dots\dots\dots(3)$$

$$\log K_C = \log \cdot \frac{p^2_{CO}}{p_{CO_2}} \cdot \frac{1}{[C]\%} = -\frac{5,246}{T} + 5.38 \dots\dots\dots(4)$$

併し熔鐵中の C 及び Si の濃度が大となれば濃度と活量の關係は直線關係より偏移する事が當然豫想される。本報にてはこの點を確めるため測定を行つた結果を述べる。實驗操作は前報と大體同様であるが、二三異つた點を述べれば次の通りである。前報にては瓦斯は一つの瓦斯溜に溜めオルザット微量ガス分析装置にて定量したが本實驗においては CO 及び CO<sub>2</sub> を夫々別の瓦斯溜に溜め第 1 圖の如き方法で混合した。即ち CO はニードルバルブ a, 流量計 c を調節して一定量流す。この場合流量計に入る瓦斯壓を一定とするため b の水面を上下して調節する。CO<sub>2</sub> は同様にニードルバルブ d, 流量計 f 及び壓力調整管 e により流量を一定とし混合器 g にて CO 及び CO<sub>2</sub> を混合し装置内に導く、j は CO 流



第 1 圖 ガス混合装置

量の檢定に用いる排水タンク、k は内部壓を一定にするための壓力調整管でこれにより内部壓は 777mm Hg に保持される。

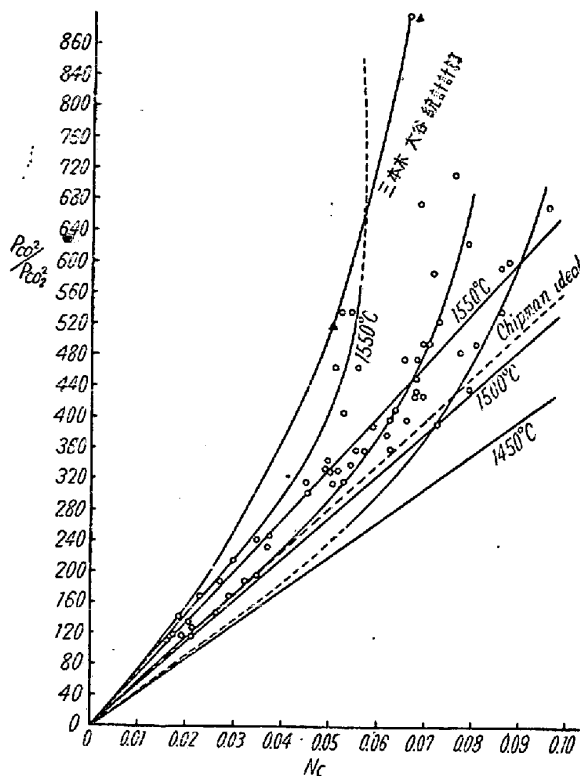
流量計 f は微量の CO<sub>2</sub> 流量を鋭敏に示す必要があり内徑 0.3mmφ 長さ約 2m の毛管を U 字型とし數ヶ所て細く絞つてありその充填液は dibutyle phthalate を使用した。CO<sub>2</sub> 流量の檢定は一定量の CO に混入する CO<sub>2</sub> 量を U 字管で秤量して求めた。かゝる方法で 0.15% CO<sub>2</sub> (残り CO) の測定が可能となつた。

測定は 1450°C, 1550°C の各溫度において CO<sub>2</sub> 0.16~0.32% の範圍にて行いこれと平衡する熔鐵の Si 及び C の濃度は夫々 6%, 2% に達した。この結果を第 1 報に於ける CO<sub>2</sub> 0.4% 以上の測定値と組合せて各溫度に於ける  $p_{CO}^2/p_{CO_2}$  と  $N_C$  の關係を圖示すれば第 2 圖の如くなり C% の増加と共に曲線は上方に彎曲する。即ち熔鐵中の C の活量係數  $r_C$  は C の増加と共に大になる結果を得た。今 C の濃度の非常に稀薄な場合を基準とし [C]→0 に於て  $r_C=1$  とすれば C 濃度微小範圍にては  $a_C=N_C$  となり  $N_C \rightarrow 0$  に於ける曲線の切線の傾斜は夫々その溫度における平衡恒數を示す。かくして各溫度に於ける平衡恒數を求め最小自乘法にて平衡恒數の溫度函數を求めると次式の如くなる。

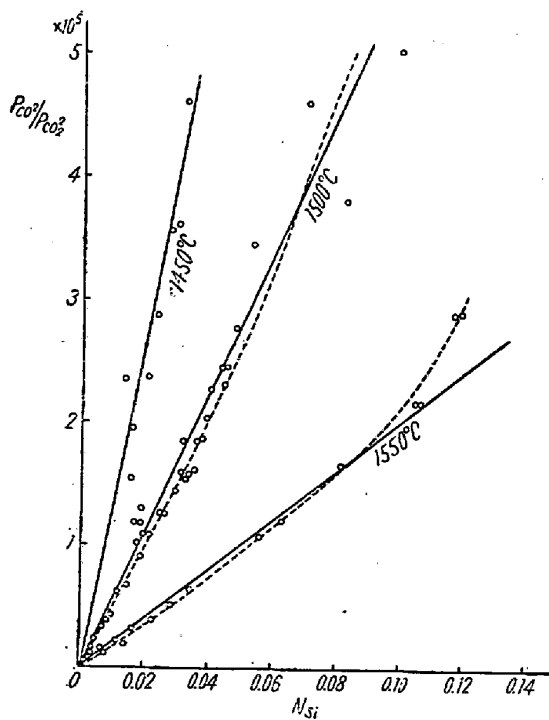
$$\log K_C = \log \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} \cdot \frac{1}{a_C} = -\frac{5,560}{T} + 6.87 \dots\dots\dots(5)$$

第 2 圖には更に三本木、大谷の  $p_{CO}^2/p_{CO_2}$  と [C] の 1550°C に於ける計算結果をも圖示した。[C] の小なる範圍では兩者大なる差がないが [C] 濃度大となると Si の存在により C の活量増加の傾向は著しい。

次に熔鐵中の Si と  $p_{CO}^2/p_{CO_2}$  の關係は第 3 圖の



第 2 圖  $p_{CO_2}/p_{CO}-N_C$  の關係



第 3 圖  $p_{CO_2}/p_{CO_2}^2-N_{Si}$  の關係

如く熔鐵中の Si の活量は C の存在により増加するものと思われが測定範圍にては大略直線的であつた。只 Si の高濃度 (1550°C の場合) では稍々彎曲する傾向がみられたが誤差範圍と考えられる。これより各溫度に於ける平衡恒數を求め平衡恒數の溫度函數として次式が得られた。

$$\log K^S_{Si-CO} = -\frac{33,390}{T} + 12.4 \dots\dots\dots(6)$$

更に以上の測定結果に基づき熔鐵中の C 及び Si の活量について若干の計算を行った。

(32) 熔鐵中の共存元素の活量について (I) 熔鐵中の炭素の活量

東北大學選鑛製鍊研究所

工博 三本木 貢 治・工〇大谷 正 康

熔鐵中に熔解している C, Si, Mn, S 等の共存元素は熔鐵中でどのような舉動を示すものであろうか。Fe-C 系を一例にとれば C の比較的稀薄な濃度までは理想溶液と見做し得る事は判つてゐるが、果してどの程度の濃度迄その状態を保持するものであるか、又高濃度になれば如何なる舉動を示すか、現在の所未知の領域である。更に又 Fe-C 系に Si, Mn 等の第三元素を添加した場合にはどのような影響を受けるかは全く不明である。筆者はこの問題を究明せんと電気化學的方法により溶鐵中の共存元素の活量を測定した。

其の第一段階として Fe-C 系について報告する。熔解坩堝として石英管で作つた U 字管 2 本を連絡し、一方に C 飽和の鉄鐵を、他方に Fe-C 合金を熔し、連結部にカーバイト鑛滓を添加した電極濃淡電池を構成し、その間の起電力をポテンシオメーターで測定する。兩電極には綿卷線を結びつけた黒鉛棒を挿入し、それを通して測る。この際 C 飽和側には黒鉛棒は常時挿入して置くが、一方の極側は C の溶け込みを防止するため、測定時にのみ挿入する。測温は Pt-Pt-Rh 熱電對によつた。溶解時間の問題であるが、熔解坩堝が石英製であるため、Si が還元されて熔鐵中に溶け込むから、長時間熔解はせず短時間で測定を終り Si の混入を極力防止したが、最高 0.3% Si は避けられなかつた。試料は純鐵乃至純鐵を優良黒鉛で熔解して作つた鉄鐵で、鐵量は大體 40~50gr、添加鑛滓量は 15~20gr であつた。

豫備實驗として可逆性の檢定、熱起電力の檢定を行つたが、可逆、再現性は認められ、熱起電力は全然認められない事を確認した。實驗溫度は 1,450~1,550°C の溫度範圍で EMF(mV) と C% の關係を第 1 圖に示す。

E と  $a_C$  との關係は (1) 式によつて結ばれる。

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C}{a_C} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C}{a'_C} \dots\dots\dots(1)$$

E: 起電力 (V)

$a_C$ : 炭素の活量

$a'_C$ : 炭素飽和系に於ける炭素の活量