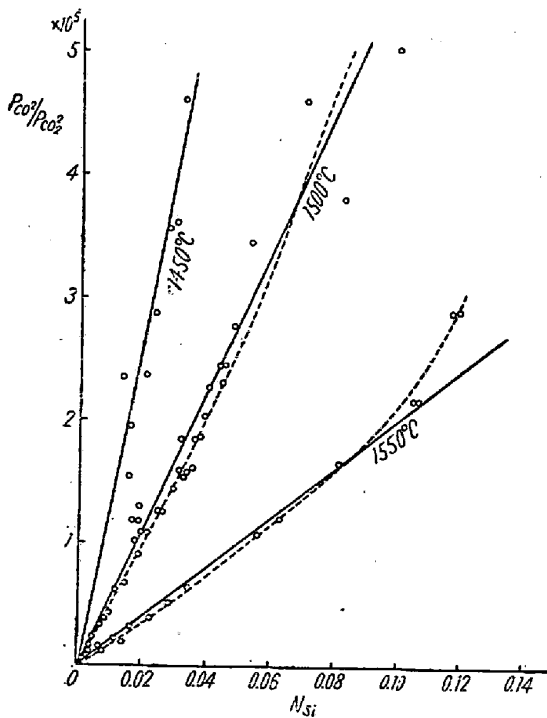


第 2 圖 $p_{CO_2}/p_{CO}-N_C$ の關係



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る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いるが、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。

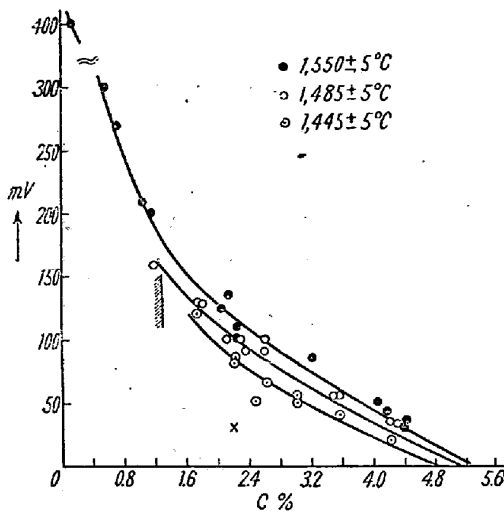
E と a_C との關係は (1) 式によつて結ばれる。

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

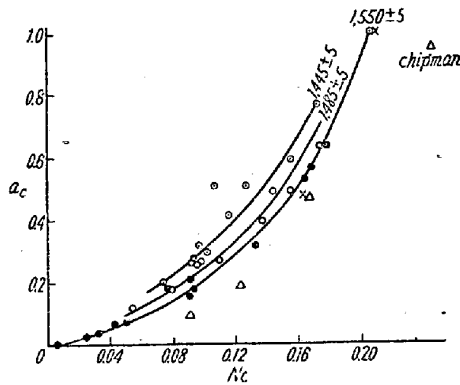
E: 起電力 (V)

a_C : 炭素の活量

a'_C : 炭素飽和系に於ける炭素の活量



第1圖 mV—C% の關係



第2圖 $N_c - a_c$ の關係

n : イオン價

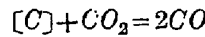
$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a'_c}{a_c} \dots\dots\dots(2)$$

$$a'_c = 1 \quad E = - \frac{RT}{nF} \ln a_c \dots\dots\dots(3)$$

$$- \frac{0.0002}{n} T \log a_c \dots\dots\dots(3)$$

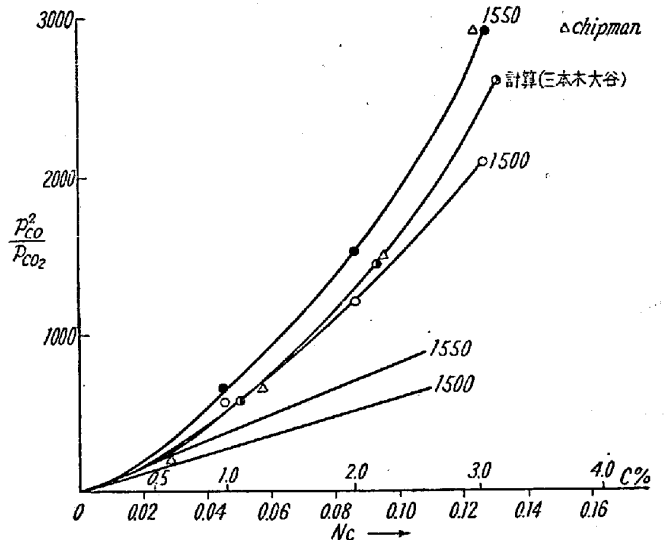
基準點として炭素飽和系を擇んでいるから $a'_c = 1$ 従つて(2)式より(3)式を得る。然るに n の決定は斯る電解質中では容易ではないが、筆者のデータから計算を行つた結果近似的に $n = 2$ を得た。これ等の値を(3)式に代入して各温度に於ける a_c を求めた結果を第2圖に示す。圖より明らかな様に高炭素になるに従ひ炭素の活量は増大している。近似的ではあるが、1,550°C では $0.04 N_c$ 即ち約 1% C 位までは $N_c = a_c$ と見做しても差支えない様である。圖中▲印は Chipman の求めた結果で参考迄に圖示した。尙、わづかの測定結果ではあるが、Fe-O 系に Si を添加すると a_c は増大する。この結果は分子論的にも説明が出来る様である。次に筆者の結果を用い最も基礎的な CO-CO₂ 瓦斯と N_c との關係

を計算により求めてみる。的場氏は熔鐵中の炭素と CO-CO₂ 瓦斯間の平衡を測定して次式を提出している。



$$\log K_c \left(= \frac{p^2_{CO}}{p_{CO_2} \cdot [C]\%} \right) = - \frac{8800}{T} \dots\dots\dots(4)$$

[C]% を N_c (C のモル分率) に換算し、作圖法により基準點變換を行い p^2_{CO}/p_{CO_2} と N_c の關係を求めると第3圖の様になる。この計算は(1,550°C が他のものに比較して信頼度は高いが、計算上 ± 5% の誤差はあるものとする。



第3圖 $p^2_{CO}/p_{CO_2} - N_c$ の關係

竹内氏は統計熱力學的に理論式を導き Fe-C 系の炭素の活量係数 f_c は次の關係式で結ばれると述べている。

$$f_c = \frac{1}{1-2y} \exp \frac{2y}{1-y} \frac{\varphi_{CC}}{kT} / \tau_0 \dots\dots\dots(5)$$

ここに y : C のモル分率
 φ_{CC} : C-C の interaction energy
 τ_0 : C の absolute activity coefficient

$$(5) \text{ 式より } \ln f_c(1-2y) = \frac{2y}{1-y} \frac{\varphi_{CC}}{kT} - \ln \tau_0 \dots\dots(6)$$

實驗結果より $\ln f_c(1-2y)$ と $\frac{2y}{1-y}$ を兩軸にとり圖示し φ_{CC}/kT を求めると 1,550°C で約 2.20 となる。この値と(4)式の K^a_c を (K_c 中の C% を N_c に換算した平衡恒數) 使い、次式より理論的に p^2_{CO}/p_{CO_2} と N_c を求めると第3圖に示した計算線となる。

$$p^2_{CO}/p_{CO_2} = K_c^N \frac{y}{1-2y} \exp \left\{ \frac{2y}{1-y} \frac{\varphi_{CC}}{kT} \right\} \dots\dots(6)$$

兩者の結果は比較的一致して居て、大體全領域に亘つて $p^2_{CO}/p_{CO_2} - N_c$ の關係を知る事が出来る。第3元素としての Si が入るとこの曲線は左側にずれる。