

なる。 $S_p$  は [% P] の標準誤差を示し、(FeO) は  $d$  が 4.0~6.5%,  $e$  が 7.5~23.0% である。これも同じようにして、 $e$  について (% FeO) と  $B_p$  から [% P] を推定する式を與えている。

## V. 結 論

(1) 製鋼作業の中、爐内の溶融スラッグが關與する諸反應を充分理解して作業管理に寄與するためには、そのスラッグのミクロ的な構成になるべく忠實なモデルを作り上げる努力を繰返さねばならない。

(2) このため、これまで提案されている數多くの近似的な扱いを充分理解し、その内容を消化した上で相互の勝れた着想を生かしたい。

(3) 一つの試みとして、たとえば  $\sum \text{CaO} / \sum \text{SiO}_2$  のような在來の鹽基度にかわる  $B_p$  というスラッグのある特性値を提出した。

(4)  $B_p$  の増減に伴う (FeO) の活量の變化によつて、溶鋼中酸素量の舉動を説明できると思われる。ある一例に對して、溫度式は (% FeO) と  $B_p$  の組合わせによつて [% O] を推定すると、71~79% はそれ等二因子だけで解釋できる。

(5)  $B_p$  はスラッグの脱硫及び脱磷能ときわめて緊密な關係を持つている。従つてある例については、溫度或は (% FeO) と  $B_p$  を組にし、それ等二因子によつて 81~92% の割合で (S)/[S] 或は [% P] の動きを捕えることができる。

(6) その他の諸反應についても、逐次有効な因子の組合わせによつて理解を深めてゆきたい。

## 文 献

- (1) 松下: 鐵と鋼, 37 (1951) 11, 11.
- (2) K. L. Fetters & J. Chipman: Trans. A. I. M. E., Iron & Steel Div., 140 (1940) 170.
- (2) P. Herasymenko & G. E. Ppeight: J. Iron & Steel Inst., 166 (1950) 11, 169 & 12, 289.
- (4) M. Tenenbaum & C. C. Brown: Trans. A. I. M. E., Iron & Steel Div., 162 (1945) 685.
- (5) P. Herasymenko: J. Iron & Steel Inst., 157 (1947) 12, 515.
- (6) L. S. Darken & B. M. Larsen: Trans. A. I. M. E., Iron & Steel Div., 150 (1942) 87.

## (76) 製鋼反應の速度論的研究 (V)

### 酸素壓と脱炭反應の活性化熱との關係

北海道大學理學部無機化學教室

北海道大學講師 理 勝 藤 昌 伸

前報に於ては酸素瓦斯による脱炭反應の機構を検討するために熔鐵に溶解した炭素の脱炭速度に及ぼす酸素分壓の影響を吟味した。即ち熔鐵中の炭素の濃度を一定に保ち氣相の酸素分壓を増してゆく脱炭量は酸素壓と共に増加してゆく。兩者の間の定量的な關係を求めるために次式の如く導出された速度恒數  $k_1$  の値を酸素分壓 20, 40, 60, % (容量) の場合に就て測定した。即ちこの系の脱炭速度式として次式を與える。

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 [\text{O}] [\text{C}] \quad (1)$$

こゝで [O] を一定とみなすと

$$k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{C_{t1}}{C_{t2}} \quad (2)$$

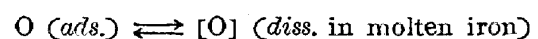
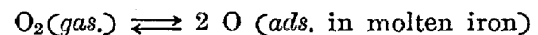
但し  $k_1 = k [\text{O}]$

(2) 式で  $C_{t1}$ ,  $C_{t2}$  は夫々反應時間  $t$  前後に於ける熔鐵中の炭素濃度を表わす。

上記の酸素壓下で脱炭反應を行い流動法により、夫々の脱炭速度を測定して  $C_{t1}$  及  $C_{t2}$  を求め(2) 式により  $k_1$  を測定した結果次の如き比例關係が成立することが示された。

$$k_1 \propto \sqrt{p_{\text{O}_2}}$$

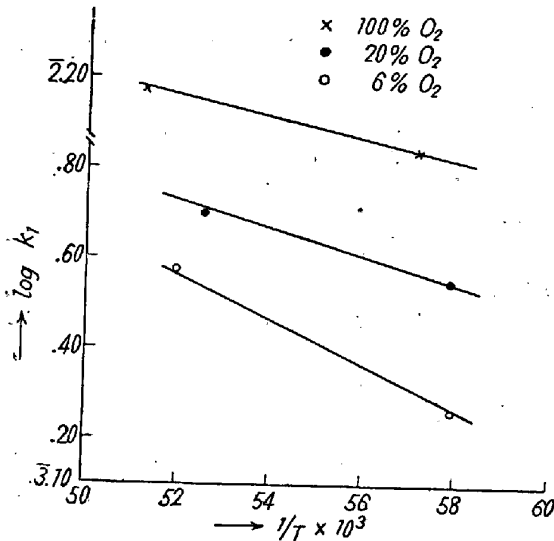
此の事實から氣相酸素が脱炭反應に關與する過程は次の如く考えられた。即ち氣相の酸素が先づ熔鐵上に解離し吸収されて炭素と反應する。然も熔鐵相の酸素の濃度は夫々の酸素壓に應じて氣相と平衡状態にあるもので次式の如く表わされる。



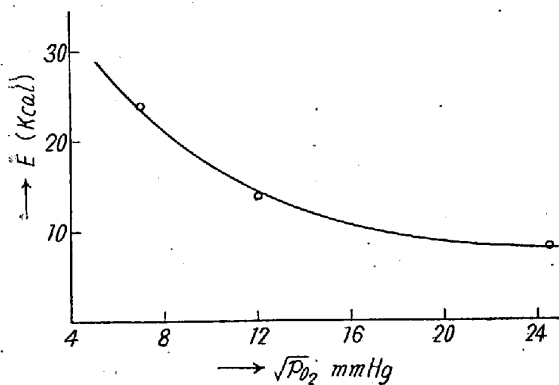
前述の様に  $k_1$  は  $\sqrt{p_{\text{O}_2}}$  に略々比例するが嚴密には酸素壓の低下と共に  $k_1$  は稍々減少する傾向を示し、又逆に酸素壓が高くなると上向に増加する傾向があるのでこの點を明らかにするために更に低い酸素壓の下で實驗した結果に就いて報告する。

實驗方法は前報と略々同様である。炭素濃度 4% の鐵炭素合金を用い之を 40 gr とつて試料とする。酸素壓の調節は低壓側は窒素ポンペより精製した瓦斯に所要量の酸素を混ぜ又高壓側は酸素ポンペから精製して用いた。之らの瓦斯はピロガロール入の瓦斯ピペットにより豫め

酸素分析を行い、之を試料の入つた石英製反應管にておして、高周波誘導爐により試料を加熱熔融せしめ脱炭反應により發生した瓦斯を酸化銅觸媒で炭酸瓦斯に變えてソーダライム入りのU字管に吸収して脱炭速度を測定する。瓦斯の流速によつて  $k_1$  の値は異つてくるが、いづれの流速でも  $k_1$  と  $1/T$  との関係は同一の傾きを持つ直線として與えられるので、便宜上 50 c.c./min で實驗した。



第 1 圖



第 2 圖

1400~1780°C の實驗溫度で  $k_1$  を測定した結果、反應溫度が低くなる程  $k_1$  と  $\sqrt{p_{O_2}}$  との比例関係の偏倚は大きくなつてくる。各酸素壓の下で得られた  $\log k_1$  を  $1/T$  に對し plott すると第 1 圖の如く一定酸素壓に於て直線關係が得られるが夫々の直線の傾斜は異り酸素壓が低くなるに從つてこの傾斜は大となる。これより各酸素壓の下に於ける脱炭反應の活性化熱を求めると第 2 圖の如くなる。即ち見掛けの活性化熱は酸素壓が低い程大となる。實驗條件からこの系の反應は一種の異相反應であり從つて實驗から求められた活性化熱  $E$  は次の如く表わされる。

$$E = E^* + \Delta e$$

こゝで  $E^*$  は熔鐵に溶解した炭素と酸素との反應に要する活性化熱であり  $\Delta e$  は氣相酸素の熔鐵への解離吸収に基づく活性化熱である。

$E$  の變化は  $\Delta e$  によつて左右されるものと考えられ又  $\Delta e$  は氣相と平衡にある熔鐵相の酸素濃度に依存するものとして説明される。

### (77) 製鋼反應の速度論的研究 (VI)

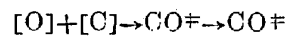
(熔鐵中の炭素の活動係數に及ぼす珪素の作用)

北海道大學理學部無機化學教室

北海道大學講師 理 ○勝 藤 昌 伸

北海道大學教授 理博 丹 羽 貴 知 藏

前報に於て酸素による脱炭反應の速度は熔鐵中の炭素と酸素との活動係數に支配されることを示した(學振19委報告 2534 號)。即ち脱炭反應は熔鐵相の界面に於て次式により起るものとし、



こゝで  $CO \rightleftharpoons$  は活性錯化合物を表わす。

上式で炭素と酸素との活動係數を夫々  $r_c$  及  $r_o$  とし  $CO \rightleftharpoons$  のそれを  $r_{CO \rightleftharpoons}$  とすると速度恒數  $k_1$  は次式の如く與えられた。

$$k_1 = k_0 \frac{r_o r_c}{r_{CO \rightleftharpoons}} \quad (1)$$

實測の  $k_1$  を求めた結果  $k_1$  は低炭素に於て増加すること、從つて之等元素の活動係數が増大するものと考えられた。從つて脱炭速度式は次の如く表わされる。

$$-\frac{dc}{dt} = k_0 r_o [O] r_c [C]$$

今氣相酸素壓を一定とし之と平衡する  $[O]$  を一定とした場合に、熔鐵中の炭素濃度が同一でも  $r_o$  の變化によつて脱炭速度は左右される。從つて Fe-C 合金に珪素が添加された場合、共存珪素によつて熔鐵中の炭素の活動量が影響されるとすると、該系の脱炭反應の速度も異つてくることが考えられる。

そこで Fe-C 合金に種々の濃度に珪素を添加して流動法により脱炭速度を測定して該系の反應に及ぼす珪素の作用に就て検討した。

試料としては炭素濃度約 1% の Fe-C 合金に所要量の金屬珪素を配合して豫め真空中で熔製したものをを用いる。使用した試料の珪素濃度は約 2% 位までである。前述の様に此の種脱炭反應は界面反應であるので坩堝の表面積を一定にする如く留意して内徑約 20mm のタンマ