

# 熔鐵中に於けるアルミニウム酸素炭素間の平衡反應の測定

(昭和 18 年 4 月 日本鐵鋼協會春期講演會にて發表)

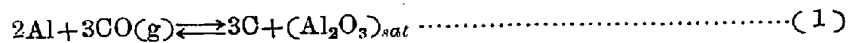
故柴 田 善 一\*・柳 橋 哲 夫\*\*

## MEASUREMENT OF EQUILIBRIUM REACTION AMONG ALUMINIUM, OXYGEN AND CARBON IN LIQUID IRON.

Zen-ichi Shibata, Dr. Sci. and Tetsuo Yagihashi, Dr. Sci.

### Synopsis:

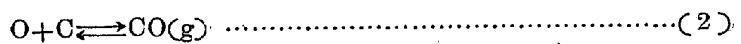
The deoxidation with aluminium is one of the important reaction in steel making process; hence theoretical attempts to calculate the deoxidation constant for this element from the free energies of various reactions yielded results which were invariably lower than the experimental values. As the direct measurement of this reaction was very difficult, the author measured indirectly the equilibrium of equation (1) using a pure carbon crucible in atmosphere of CO gas at the temperature range from 1650 to 2060°C.



From the experimental results, following equation was obtained as the temperature function of the equilibrium constant

$$\log K_{\text{Al-C}} = \frac{[\%C]^3}{[\%Al]^2} = \frac{6094.9}{T} - 1.452 \dots\dots\dots(1')$$

Then, the author calculated the equilibrium constant of reaction (2) from the equilibrium between oxygen in molten iron and H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O gas mixture and the free energies of various reaction.



$$\log K_C = \log \frac{P_{\text{CO}}}{[\%O][\%C]} = \frac{2193.4}{T} + 1.936 \dots\dots\dots(2')$$

Combining eq. (1) with eq. (2), the equilibrium relation between oxygen and aluminium in molten iron was obtained



$$\log K_{\text{Al-O}} = \log \frac{1}{[\%O]^3[\%Al]^2} = \frac{12675}{T} + 2.85 \dots\dots\dots(3')$$

$$\Delta H^\circ = -57988 - 13.03T$$

Further, the ternary deoxidation diagram of oxygen, carbon and aluminium when presented together in molten iron was presented and discussed.

### I. 緒 言

製鋼法に於ける熔鋼の脱酸反應は實際の操業上重要な問題であり、其の基礎研究が必要である。脱酸劑として重要な金屬として Mn, Si, Al 又此等の合金が使用され特に Mn, Si の脱酸に就ては化學熱力學的立場から最初 F. Körber, と W. Oelsen<sup>1)</sup> によつて研究されその後多くの人々によつて報告されつゝある。

一方 Al は製鋼作業に於て酸素との親和力が非常に強

いと云ふことから鋼の仕上の強制脱酸劑として取鋼或いは鑄込の際に使用されて居る。更に製品鋼材に對して此の金屬は重要な影響を與えるものである。然るに此の方面の研究が少ないのは實驗が困難の爲と考えられる。従來の研究報告としては C. H. Hertý, Fittler, Byrnes<sup>2)</sup>,

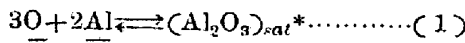
\* 元北海道大學教授並東北大學教授、選鑛精鍊研究所々員、理博

\*\* 東北大學助教授、金屬材料研究所、理博

Judkins<sup>3)</sup>, H. Schenck<sup>4)</sup>, W. Schumacher<sup>5)</sup>, J. Chipman<sup>6)</sup>, H. Wentrup と G. Hieber<sup>7)</sup> 等であるが以上の結果には非常な相違が認められる。Herty, Judkins, Schumacher 等の結果は Al の脱酸力は Si 金属に近く一方 Schenck, Chipman の計算結果によると非常に強力な脱酸力を有して居ることになる。H. Wentrup の値は丁度其の中間に存在して従来の測定中で一番信頼性のある様に思われる。

上記の様に理論値と實測値との間に非常に大きな相違があるので、再び以下述べる様な間接法に従つて實驗を行つた。

酸素を含有せる熔鐵中に Al を添加すると次式の反應が起る。



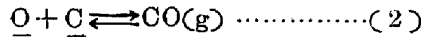
(1) 式の平衡恒数は、

$$K_{\text{Al-O}} = \frac{(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{sat}}}{[\% \text{O}]^3 [\% \text{Al}]^2} \quad \text{但し} \quad (\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{sat}} = 1$$

或いは  $K'_{\text{Al-O}} = [\% \text{O}]^3 \cdot [\% \text{Al}]^2$

此の  $K_{\text{Al-O}}$  なる平衡恒数及びその逆数なる  $K'_{\text{Al-O}}$  の値を直接測定するには熔鐵中の酸素が極めて少なる爲に其の分析誤差が大きく正確を期することが困難である。此の事實は H. Wentrup の實驗によつて證明されて居る。

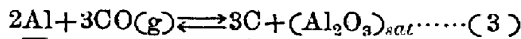
従つて (1) 式に對する直接測定を行わず、次の反應に就て先ず考えてみる。



(2) 式の平衡恒数は、

$$K_C = P_{\text{CO}} / [\% \text{O}] \cdot [\% \text{C}]$$

(1)-(2) × 3 により次式が得られる。



(3) 式の平衡恒数は、

$$K_{\text{Al-C}} = [\% \text{C}]^3 (\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{sat}} / [\% \text{Al}]^2 P_{\text{CO}}^3$$

今  $K_{\text{Al-C}}$  なる平衡恒数に就て  $P_{\text{CO}}$  なる分壓は (2) 式に於て熔鐵中の炭素が未飽和の場合必ず  $P_{\text{CO}_2}$  なる分壓が存在する。著者の測定ではそれを除く爲に純粹の炭素坩堝を使用して炭素を飽和せしめることにより  $P_{\text{CO}_2}$  の分壓を殆んど無視出来る様にして實驗を行つた。それ故反應瓦斯は 100% の CO 瓦斯を使用した。其の結果  $K_{\text{Al-C}}$  の値は次の様に簡單化される。

$$K_{\text{Al-C}} = [\% \text{C}]^3 / [\% \text{Al}]^2$$

但し  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{sat}} = 1 \quad P_{\text{CO}} = 1$  氣壓

上式に就て實驗は炭素坩堝に鐵を熔解せしめて Al を添

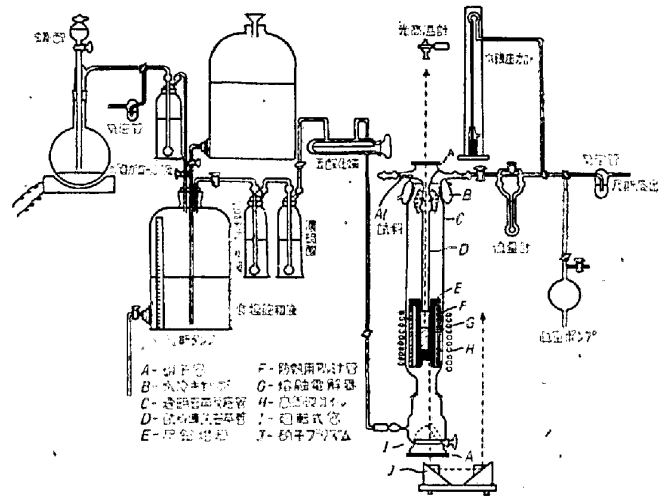
\*  $\text{O}$  或いは  $\text{Al}$  は熔鐵中の酸素, Al を意味する。

加し、一定温度で CO 氣流中で平衡に達せしめ試料中の炭素と Al を分析することにより (3) 式の平衡關係は得られる。次に逆に (3) 式と (2) 式より (1) 式なる反應の平衡關係を各温度に對して求めることが出来るわけである。

本論文發表の翌年 W. Geller と K. Dicke<sup>8)</sup> が著者と同じ間接法を用いて炭素不飽和の場合の測定を報告して居るので、著者の測定値と比較検討して發表することにした。

## II. 實驗方法

實驗裝置は第 1 圖に示される。CO 瓦斯は加熱した濃硫酸に蟻酸を滴下し發生した瓦斯をピロガロール液を通



第 1 圖 實驗裝置

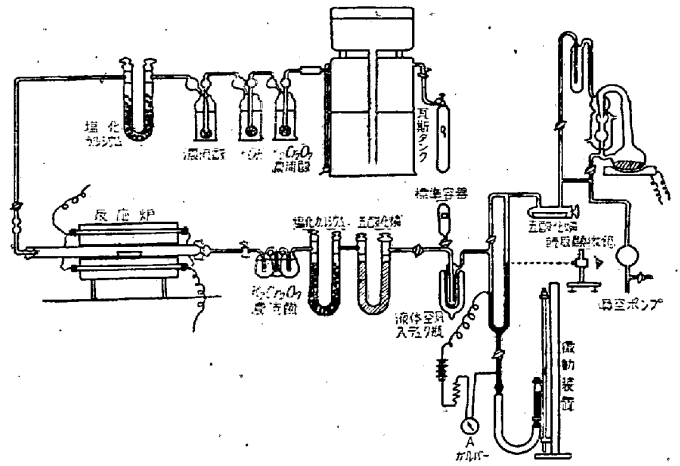
じて微量酸素を除去、食鹽飽和水溶液のはいつている貯槽に溜める。此の瓦斯は反應の際水壓によつてピロガロール液濃硫酸、五酸化磷等を通して  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  等を除去する。反應管は透明石英で外徑 35mm, 内徑 30mm, 長さ 50cm のもので上部にはテレクス製の水冷式キャップと擦合になつて居り、下部には外徑 25mm に細くなつて同じ硝子製のキャップと擦合せになつて居る。兩方のキャップには温度測定用の窓硝子が接合され、後者には特に温度測定の際に開く廻轉式の窓硝子が真空コックに連結され、上部からの黒鉛の粉末の落下を防いだ。瓦斯は下部より導かれ、上部から廢出する試料は上部の枝管に装入して用いた。坩堝は米國のアチエンソン會社製の灰分の非常に少ない黒鉛棒から圓の様な形のもの製型した。上部の内徑は底部よりもやゝ廣めにし、底の厚さを常に一定する様嚴密な注意をはらつた。厚きの寸法によつて温度の相違が大きく出るからである。此の坩堝は、純アルミナ製の磁性管内につりさげる。此の場合兩者は

上端だけが接觸するだけで、他の部分は接觸しない様に充分の間隔を取り、反應管に對する熱の保護を行つた。試料投入の爲の導入用不透明石英管がキャップに連結されて居る。真空度を見る爲の水銀壓力計と瓦斯の流速を見る流量計が連結され、最後に外界と遮斷する爲の濃硫酸入りの氣泡管がある。溫度の測定は北辰製の光高溫計の補正を常に行いつゝ使用した。

反應方法は先ず試料として電解鐵の高純度のものを24~26grの範圍内に切斷し、表面をサンドペーパーで磨き使用した。Alの量は電解鐵の約2% (0.5~0.6gr)の範圍で取り、上部の枝管に入れる。次に全装置を充分に真空にして漏洩無きをマンメータと流量計で確めてからCO瓦斯を導入、一定流速で装置を流しながら高周波爐に電流を通ずる。爐温をあげて鐵の熔融點を光高溫計で読み溫度補正の參考にする。所定溫度に約30分間保持してCO瓦斯と熔鐵と炭素の平衡に達せしめる。此の間黒鉛坩堝の底の溫度の読みをもつて、常に高周波の調正を行う。其の理由は炭素が飽和點に近づくにつれて、上部からの熔鐵の溫度の読みが變化するからである。次に上部の枝管中のAlを手で振動を與えながら熔鐵上に投下する。その時熔鐵が直ちに酸化被膜で覆われるがその時約50°C高目に讀まれる。暫くすると被膜が破れ熔融面があらわれる。Al投下後1~1.5時間保持して平衡に達せしめる。その間坩堝の底の読みで電流の調整を行う。次に反應終了に於て、電流を切り試料は可急的急速に冷却せしめる。凝固は15秒程度を要した。光高溫計はNi, Cu, Fe等の融點を白金-白金ロジウム熱電對と比較して、補正を行つた。光高溫計のエミッションとして $\epsilon=0.37$ を用いた。

試料分析: Alの分析は日本標準規格分析法第227號に従つて行つた。但し、鋼中の介在物として存在して居る $Al_2O_3$ は分離して殘留Alのみに就て定量を行つた。(數回の豫備實驗によつて確證した)。

炭素の分析は日本標準規格の炭素分析装置のカリ球に $CO_2$ 瓦斯を吸収せしめる方法を改良したのを用いた。第2圖に使用装置が示される。改良點は、試料中の炭素は酸素と反應して $CO_2$ 瓦斯になる。此を豫じめ真空に引いた一定容積のトラップで液體空氣で冷却してとらえる。次にこのトラップを真空に引くと、凝固酸素は除かれ $CO_2$ の凝固だけ殘る。次にコックを閉じて液體空氣を取去つて、一定容積中に $CO_2$ を膨脹せしめる。此の時の壓力を水銀壓力計と讀取顯微鏡を用いて測定する。この水銀壓力計には、白金の針で常に水銀面を固定し、水銀面と離れるとガルバーによつて電流が切れる様にし

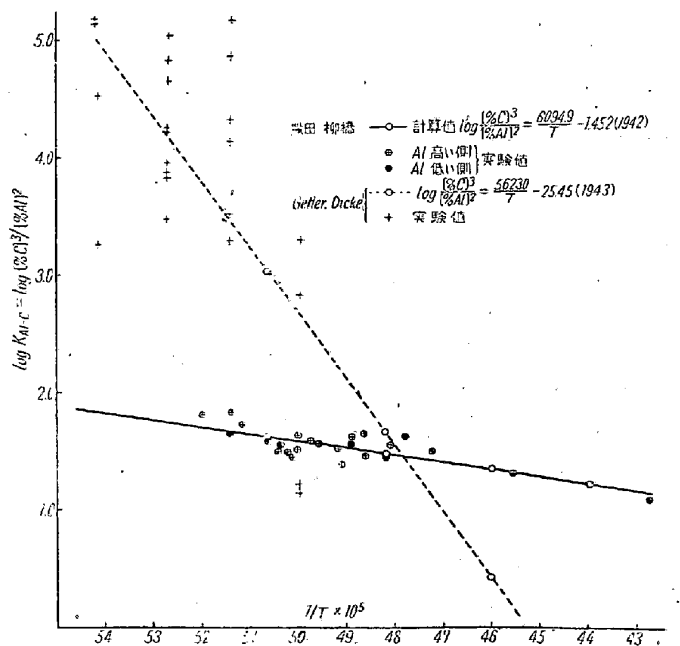


第2圖 炭素分析装置

て、微少の壓力差を微動装置を調節することによつて、正確を期した。この壓力差より炭素の値を決定した。

### III. 實驗結果とその考察

測定は1650°C~2060°Cの間にわたつて行われ、その總括したものが第1表である。No. 1~No. 21の熔解は電解鐵に對しAl量を約2%を用い、Alの酸化反應を測定した。此の平衡が確立してから其の逆反應として炭素による $Al_2O_3$ の還元平衡を測定したのがNo. 22~No. 25で、Alを平衡量より少なく取つて行つた。此の時電解鐵にて造つたアンプル管に $Al_2O_3$ と炭素の粉末と鐵の切屑を混合して、還元しやすい状態にして上部の枝管より磁石を用いて投下した。其の結果は装入Al量よりも分析値は増加を示し、還元反應の進行が確證され



第3圖 溫度の逆數と  $\log [\%C]^3 / [\%Al]^2$  との關係

第 1 表 實 驗 結 果

| 熔解<br>No. | 反 應 條 件  | 溫度 °C | 絶體溫度 |       | 試 料 分 析 値 |        |
|-----------|--|-------|------|-------|-----------|--------|
|           |  |       | T    | 逆 数   | C wt%     | Al wt% |
| 1         | CO 雰囲気中<br>$2Al+3CO(g)$<br>$\rightarrow 3C+Al_2O_3(S)$ | 2060  | 2333 | 42.86 | 4.4299    | 2.6599 |
| 2         |  | 1917  | 2190 | 45.66 | 5.0508    | 2.4967 |
| 3         |  | 1840  | 2113 | 47.32 | 5.0131    | 1.9670 |
| 4         |  | 1805  | 2078 | 48.12 | 5.390     | 1.8587 |
| 5         |  | 1800  | 2073 | 48.23 | 4.647     | 1.8981 |
| 6         |  | 1782  | 2055 | 48.65 | 4.753     | 1.9363 |
| 7         |  | 1780  | 2053 | 48.70 | 4.816     | 1.5326 |
| 8         |  | 1770  | 2043 | 48.94 | 4.605     | 1.5454 |
| 9         |  | 1760  | 2033 | 49.18 | 4.584     | 1.9944 |
| 10        |  | 1758  | 2031 | 49.23 | 5.786     | 2.4605 |
| 11        |  | 1740  | 2013 | 49.67 | 4.381     | 1.4890 |
| 12        |  | 1735  | 2008 | 49.79 | 4.535     | 1.5563 |
| 13        |  | 1725  | 1998 | 50.04 | 4.831     | 1.8538 |
| 14        |  | 1720  | 1993 | 50.17 | 4.362     | 1.7374 |
| 15        |  | 1725  | 1998 | 50.04 | 4.935     | 1.6636 |
| 16        |  | 1716  | 1989 | 50.27 | 4.887     | 1.9510 |
| 17        |  | 1710  | 1983 | 50.42 | 4.738     | 1.8185 |
| 18        |  | 1700  | 1973 | 50.68 | 4.2341    | 1.3897 |
| 19        |  | 1680  | 1953 | 51.20 | 4.4139    | 1.2720 |
| 20        |  | 1670  | 1943 | 51.46 | 4.3873    | 1.1238 |
| 21        |  | 1650  | 1923 | 52.00 | 4.8381    | 1.3344 |
| 22        | CO 雰囲気中  | 1818  | 2091 | 47.82 | 4.926     | 1.6359 |
| 23        | $3C+Al_2O_3(S)$  | 1770  | 2041 | 48.94 | 5.066     | 1.6753 |
| 24        | $\rightarrow 2Al+3CO(g)$                               | 1710  | 1983 | 50.42 | 4.572     | 1.7319 |
| 25        |  | 1670  | 1943 | 51.46 | 4.436     | 1.5919 |

た。この現象は既に Ziegler<sup>9)</sup> が鋼の瓦斯分析に於て、 $Al_2O_3$  の介在物の還元で炭素粉末を混合して行つて居ることによつても證明される。表の 6 と 7 行目に試料中の炭素と Al の分析値が示され、9 と 11 行目に (3) 式の反應に對する平衡恒数  $K_{Al-C}$  と  $\log K_{Al-C}$  の値が示されて居る。第 3 圖は  $1/T$  と  $\log K_{Al-C}$  の關係を示したもので、⊗印は Al の酸化反應、○印は Al の還元反應の結果を表わし、此等の實測値は大體一つの直線上にある様に思われるので、最小自乗法により次式の溫度函數式を導いた。

$$\log K_{Al-C} = \log \frac{[\%C]^3}{[\%Al]^2} = \frac{6094.9}{T} - 1.452 \dots (4)$$

上式によつて計算した値が○印を結んだ直線で良く實測値を代表して居る。同圖に著者の發表の翌年に報告された Geller と Dicke の實驗値が示されて居る。+印がそれで非常にばらつき、直線式を導く事は無理の様に思われるが、その代表直線は著者の値と丁度 1820°C 附近で交叉して居り、一般に平衡恒数の値が大きく溫度勾配が大きい。彼等は著者と同じ間接法に従つて測定し居るが、違ふ點はアルミナ坩堝を使用して炭素未飽和で CO 氣流中で反應を行つて居る。此の場合必ず次の 3 つの反應



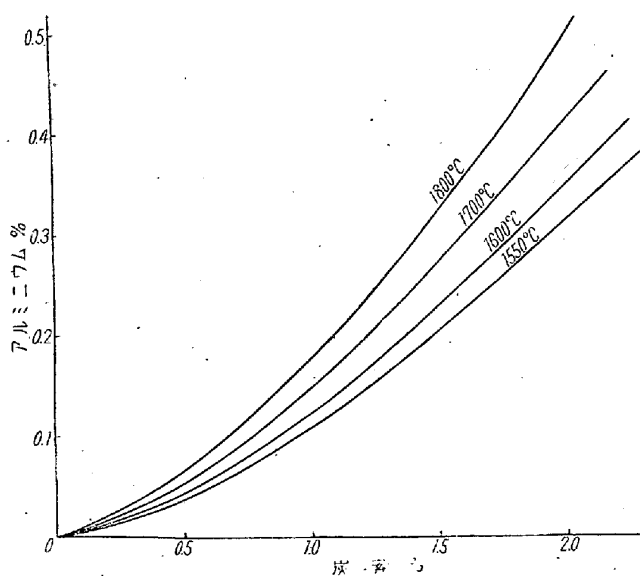
が同時に起り  $CO_2$  の分壓を考慮しなければならないこ

とは Vacher & Hamilton<sup>10)</sup>、的場<sup>11)</sup>、柴田一市原<sup>12)</sup> 氏等によつて詳細なる報告がある。Geller の 1625°C の溫度で炭素含量が 0.5%~1.1% の範圍では以上の人々の實測値から判斷すると 1~2% の  $CO_2$  の分壓があるべきである。故に CO 100% 瓦斯では當然 CO の分解が起り彼等が述べて居る如く炭素の増加をきたし平衡に達しないことになる。次に Al 含量の少ないものは Al と  $Al_2O_3$  の分離が明瞭でなく兩値を加えて Al 量として居る。彼等が主張して居る様に試料の凝固過程で Al から  $Al_2O_3$  になつて析出するものとは考えられない。高周波爐の場合は充分急冷されるので Al と  $Al_2O_3$  の分離は完全に行うべきである。以上の二つの理由から大きな實驗誤差が出来たものと考えられる。一方著者の場合には炭素坩堝により熔鐵は炭素で飽和して居るので CO 氣流中の  $CO_2$  の分壓は完全に無視出来又  $Al_2O_3$  の分離は完全に行つたので比較的良い結果が得られた。

次に (4) 式に従つて各溫度に於ける炭素と Al の平衡關係を計算して圖示したのが第 4 圖である。今一つの溫度に關しては炭素含量の増加によりそれに平衡する Al 量は増加する。此の事は實際操業の時餘り考えられなかつたが充分考慮しなければならない。次に一定炭素量に對しては平衡すべき Al 量は溫度が上昇すると増

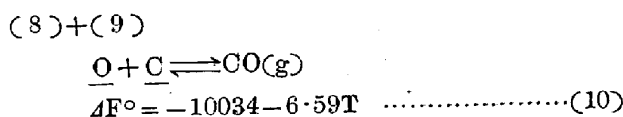
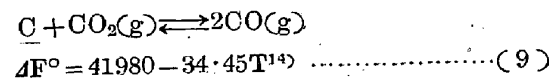
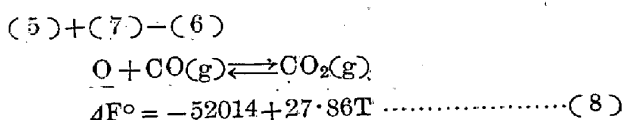
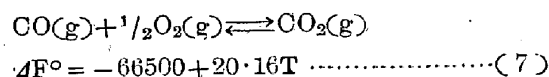
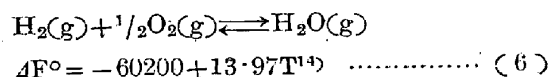
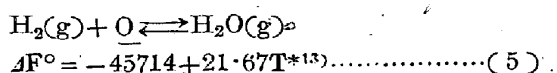
| O* wt%   | $K_{Al-C} = \frac{[\%C]^3}{[\%Al]^2}$ | $K_{Al-O} = \frac{1}{[\%O]^3[\%Al]^2}$ | $\log K_{Al-C}$ | $\log K_{Al-O}$ | $K'_{Al-O} = [\%O]^3[\%Al]^2$ |
|----------|---------------------------------------|--|-----------------|-----------------|-------------------------------|
| 0.000949 | 12.287                                | $1.653 \times 10^8$                    | 1.0894          | 8.2182          | $0.604 \times 10^{-6}$        |
| 0.000723 | 20.210                                | $4.243 \times 10^8$                    | 1.3152          | 8.6276          | $0.235 \times 10^{-6}$        |
| 0.000669 | 32.561                                | $8.608 \times 10^8$                    | 1.5127          | 8.9349          | $0.116 \times 10^{-6}$        |
| 0.000598 | 37.92                                 | $1.351 \times 10^9$                    | 1.6560          | 9.1303          | $0.740 \times 10^{-7}$        |
| 0.000689 | 27.853                                | $8.452 \times 10^8$                    | 1.4451          | 8.9269          | $0.118 \times 10^{-6}$        |
| 0.000646 | 28.639                                | $9.866 \times 10^8$                    | 1.4570          | 8.9941          | $0.113 \times 10^{-6}$        |
| 0.000650 | 37.09                                 | $1.549 \times 10^9$                    | 1.6770          | 9.1549          | $0.645 \times 10^{-7}$        |
| 0.000671 | 43.42                                 | $1.382 \times 10^9$                    | 1.6118          | 9.1405          | $0.723 \times 10^{-7}$        |
| 0.000666 | 24.216                                | $8.487 \times 10^8$                    | 1.3841          | 8.9287          | $0.117 \times 10^{-6}$        |
| 0.000526 | 31.995                                | $1.129 \times 10^9$                    | 1.5051          | 9.0526          | $0.885 \times 10^{-7}$        |
| 0.000680 | 70.58                                 | $1.4306 \times 10^9$                   | 1.5789          | 9.1553          | $0.698 \times 10^{-7}$        |
| 0.000653 | 35.80                                 | $1.477 \times 10^9$                    | 1.5857          | 9.1693          | $0.676 \times 10^{-7}$        |
| 0.000605 | 30.62                                 | $1.310 \times 10^9$                    | 1.5160          | 9.1172          | $0.763 \times 10^{-7}$        |
| 0.000666 | 27.495                                | $1.118 \times 10^9$                    | 1.4395          | 9.0484          | $0.894 \times 10^{-7}$        |
| 0.000592 | 59.85                                 | $1.733 \times 10^9$                    | 1.6377          | 9.2388          | $0.576 \times 10^{-7}$        |
| 0.000591 | 58.93                                 | $1.266 \times 10^9$                    | 1.4860          | 9.1031          | $0.789 \times 10^{-7}$        |
| 0.000603 | 33.91                                 | $1.345 \times 10^9$                    | 1.5076          | 9.1287          | $0.743 \times 10^{-7}$        |
| 0.000669 | 39.304                                | $1.723 \times 10^9$                    | 1.5944          | 9.2375          | $0.578 \times 10^{-7}$        |
| 0.000625 | 53.147                                | $2.528 \times 10^9$                    | 1.7254          | 9.4027          | $0.395 \times 10^{-7}$        |
| 0.000620 | 66.867                                | $3.308 \times 10^9$                    | 1.8251          | 9.5195          | $0.302 \times 10^{-7}$        |
| 0.000547 | 63.599                                | $3.413 \times 10^9$                    | 1.8034          | 9.5331          | $0.292 \times 10^{-7}$        |
| 0.000664 | 43.06                                 | $1.272 \times 10^9$                    | 1.6341          | 9.1044          | $0.785 \times 10^{-7}$        |
| 0.000609 | 36.45                                 | $1.576 \times 10^9$                    | 1.5637          | 9.1975          | $0.634 \times 10^{-7}$        |
| 0.000627 | 33.48                                 | $1.346 \times 10^9$                    | 1.5341          | 9.1290          | $0.742 \times 10^{-7}$        |
| 0.000614 | 46.33                                 | $1.704 \times 10^9$                    | 1.6659          | 9.2314          | $0.586 \times 10^{-7}$        |

\* 次式によつて計算した熔鐵中の酸素  $\log K_C = \log \frac{P_{CO}}{[\%O][\%C]} = \frac{2193.4}{T} + 1.436$



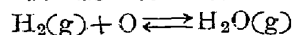
第4圖 各温度に於ける炭素とアルミニウムの平衡關係  
加することになり餘り高温でAlを使用することは避け  
適當な低い温度を選ぶべきである。

前述した(2)式なる基礎反應に就て從來研究された報告を吟味して著者の間接的に求めた値と比較してみた。



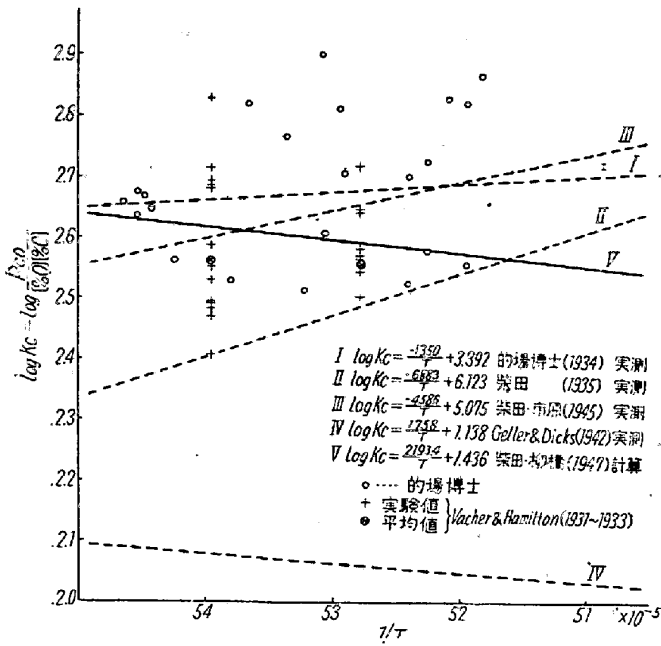
(10) 式から (2) 式に對する平衡恒數の温度函数式を導くと

\* この測定は1933~1943年にわたつて J. Chipman と柴田研究室で行われた。其の結果を総合して最も信頼出来る測定値 38 個に就て最小自乗法により次式を得た。



$$\log K_H = \log \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}[\%O]} = \frac{9992.2}{T} - 4.738$$

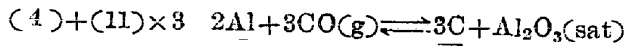
上記の平衡恒數より  $\Delta F^\circ$  の値を計算した。



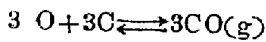
第5圖 温度の逆数と  $\log \frac{P_{CO}}{[\%O][\%C]}$  との関係

$$\log K_C = \log \frac{P_{CO}}{[\%O] \cdot [\%C]} = \frac{2193 \cdot 4}{T} + 1 \cdot 436 \dots (11)$$

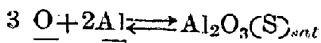
第5圖には従来報告された實測値 I ~ IV の値と著者の計算値と比較してある。實測値は相當にばらついて居り I ~ III の値の温度勾配は著者と Geller & Dicke の値とは反對になつて居るが Vacher & Hamilton の實測値の平均點は大體代表して居る様に思われる。Geller 等の値は従來の測定値とはかけ離れて居るので信頼しがたい様に思われる。そこで著者は間接的方法で求めた(11)式に従つて考察を行つていくことにする。



$$\log K_{Al-O} = \frac{6094 \cdot 9}{T} - 1 \cdot 452$$



$$3 \log K_C = \frac{6580 \cdot 2}{T} + 4 \cdot 308$$



$$\log K_{Al-O} = \log 1/[\%O]^3[\%Al]^2 = 12675/T + 2 \cdot 85 \dots (12)$$

上記の反應に伴う標準遊離エネルギーの變化の温度函数式は  $\Delta F^\circ = -57988 - 13 \cdot 03 T \dots (13)$

(12)式は間接法によつて求められた熔鐵中の酸素の Al による脱酸平衡式である。此の反應に對する従來の研究と比較してみると J. Chipman<sup>6)</sup> は Al の活動係数を實驗的に求め熱力學的數値を組合せ次式を導いた。

$$\log K_{Al-O} = \frac{62700}{T} - 19 \cdot 39$$

W. Schumacher<sup>5)</sup> は直接法により實測して次式を報告して居る。

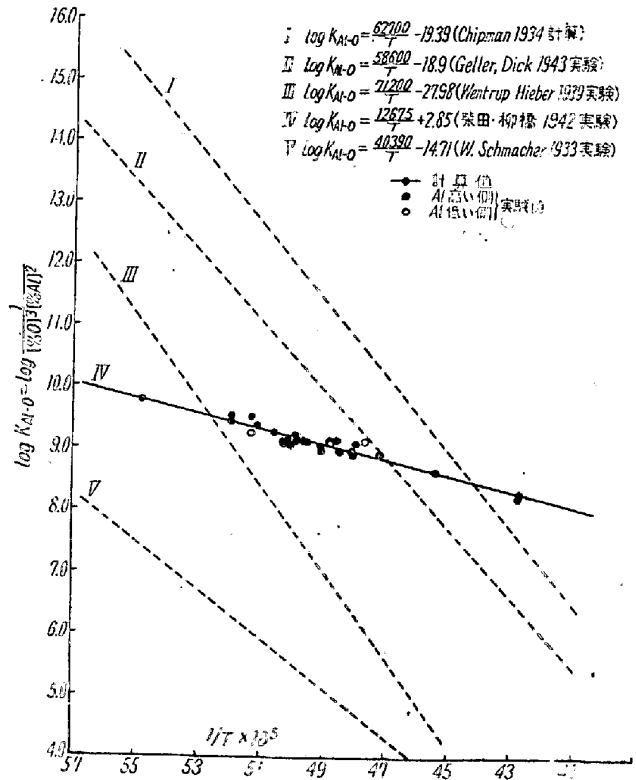
$$\log K_{Al-O} = \frac{40390}{T} - 14 \cdot 71$$

Geller & Dicke<sup>5)</sup> は著者と全く同じ方法によつて實驗を行い熔鐵中の酸素は分析によらず彼等が求めた次の實驗式から求めて居る。  $O + C \rightleftharpoons CO(g)$   $\log P_{CO}/[\%O][\%Al] = 1758/T + 1 \cdot 138$ 。此の酸素の値と Al の分析値から  $K_{Al-O}$  の値が次式で示される。

$$\log K_{Al-O} = 58600/T - 18 \cdot 9$$

一方 H. Wentrup & Hieber<sup>7)</sup> は直接法によつて高周波で真空熔解を行い所定温度で Al を投下後 10 分間で反應を終り試料に就き酸素, Al,  $Al_2O_3$  の分析を行い次式が得られた。

$$\log K_{Al-O} = 71200/T - 27 \cdot 78$$



第6圖 温度の逆数と  $\log 1/[\%O]^3[\%Al]^2$  の関係

第6圖は以上の名研究結果を含めて  $1/T$  と  $\log K_{Al-O}$  の關係を示したものである。著者の測定値は Wentrup とは 1630°C 附近で、一方 Geller とは 1860°C 附近で交叉して居るが一般に著者の値は温度に對する勾配が小さく即ち Al の脱酸力に對する温度の影響が小さいことを示して居る。圖中の實測値は第1表の7行目の Al の値と8行目の(11)式より計算した酸素の値より求めた12行目の  $\log K_{Al-O}$  の値を示す。●印は Al の酸化の

第2表 名温度に於ける  $K'_{Al-O}$  の値の比較

| 温度<br>t °C | 絶體温<br>度 $T_K$ | $1/T \times 10^5$ | $K'_{Al-O} = 1/K_{Al-O} = [\%O]^3 [\%Al]^2$ |                            |                            |                            |                           |                          |                           |                           |                             |
|------------|----------------|-------------------|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|
|            |                |                   | Schu-<br>macher                             | Schenck                    | Chipman                    | Wentrup<br>Hieber 實        | 柴 田<br>柳 橋                | Herty<br>實               | Judkin<br>實               | Herty<br>計                | Geller<br>Dicke             |
| 1550       | 1823           | 54.85             | 0.363<br>$\times 10^{-7}$                   | 0.597<br>$\times 10^{-16}$ | $1 \times 10^{-15}$        | 0.844<br>$\times 10^{-11}$ | 0.155<br>$\times 10^{-9}$ |                          |                           |                           | 0.576<br>$\times 10^{-13}$  |
| 1577       | 1850           | 54.05             |   | 0.696<br>$\times 10^{-15}$ |                            |                            |                           |                          |                           |                           |                             |
| 1600       | 1873           | 53.38             |   |                            |                            | 0.90<br>$\times 10^{-10}$  | 0.238<br>$\times 10^{-9}$ | 0.63<br>$\times 10^{-8}$ | 0.564<br>$\times 10^{-8}$ | 0.188<br>$\times 10^{-7}$ |                             |
| 1627       | 1900           | 52.63             |   | 0.763<br>$\times 10^{-14}$ |                            |                            |                           |                          |                           |                           |                             |
| 1677       | 1950           | 51.28             |   | 0.984<br>$\times 10^{-13}$ |                            |                            |                           |                          |                           |                           |                             |
| 1700       | 1973           | 50.68             | 0.174<br>$\times 10^{-5}$                   |                            | 0.417<br>$\times 10^{-12}$ | 0.795<br>$\times 10^{-8}$  | 0.524<br>$\times 10^{-9}$ |                          |                           |                           | 0.1585<br>$\times 10^{-10}$ |
| 1800       | 2073           | 48.23             |   |                            |                            |                            | 1.071<br>$\times 10^{-9}$ |                          |                           |                           |                             |
| 2060       | 2333           | 42.86             |   |                            |                            |                            | 0.472<br>$\times 10^{-8}$ |                          |                           |                           |                             |

値で○印は  $Al_2O_3$  の還元値を示し●印は (12) 式からの計算値で測定値を代表して居ることが示される。

次に多くの研究者は  $K_{Al-O}$  の逆数である  $K'_{Al-O} = [\%O]^3 [\%Al]^2$  の値に就て論じて居り又實際操業上の目安として用いるのにも此の方が便利故  $K'_{Al-O}$  に就て考察してみる。従來の研究者による總括的結果は第2表に各温度に對して示される。特に C. H. Herty<sup>2)</sup> の値は此の方面の研究の端緒を開いたものでその 1600°C に於ける値は Körber によつて求められた Si の脱酸力に近く割に弱脱酸力になる。Judkin も同じ様な結果を示して居るがこれは實驗の不完全の爲と考えられる。H. Schenck<sup>3)</sup> は FeO と  $Al_2O_3$  の酸素の解離壓から  $K'_{Al-O}$  の値を次式によつて求め更に D. W. Murphy<sup>15)</sup>

$$K'_{Al-O} = \frac{Po_2^{3/2} / Al_2O_3 [Al]^{2.025}}{D^{3/2} FeO}$$

等の實測値を基にした値を報告したものが表にかかげてある。以上の結果を第7圖に示した。此等の測定値の正確度を比較すると Geller 等の測定が一番ばらつきが大

Geller & Dicke

$$1620^\circ C \begin{cases} K'_{Al-O \text{ max}} = 5.4 \times 10^{-12} \\ K'_{Al-O \text{ min}} = 1.4 \times 10^{-14} \end{cases}$$

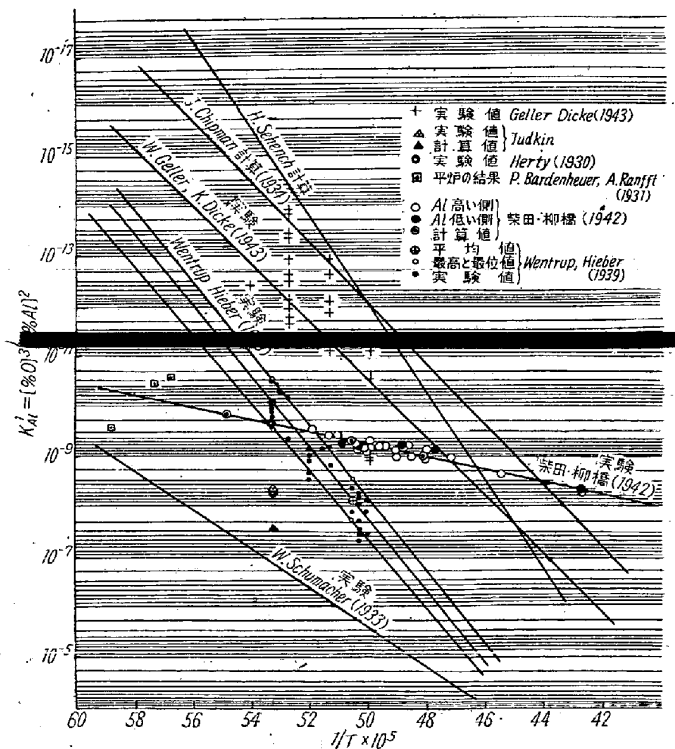
Wentrup & Hieber

$$1600^\circ C \begin{cases} K'_{Al-O \text{ max}} = 2.8 \times 10^{-10} \\ K'_{Al-O \text{ min}} = 3.0 \times 10^{-11} \end{cases}$$

柴田 & 柳橋

$$1700^\circ C \begin{cases} K'_{Al-O \text{ max}} = 9 \times 10^{-10} \\ K'_{Al-O \text{ min}} = 4 \times 10^{-10} \end{cases}$$

きく次に Wentrup 等の測定は前者程ではないが或る範圍に實測値が存在して居る。著者の値は割に一直線上に集中して居り正確度を期する事が出来た様に思われ



第7圖

温度の逆数と  $K'_{Al-O} = [\%O]^3 [\%Al]^2$  との関係

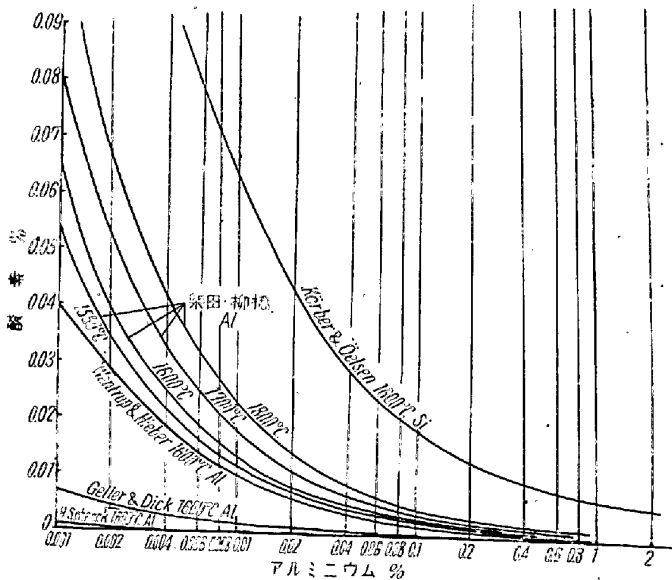
る。同圖には P. Bardenheuer & A. Ranfft<sup>16)</sup> が實際の平爐操業に於ける測定値を報告して居るので  $K'_{Al-O}$  の値を計算してみた。其の結果は第3表に示される。此の試料は平爐から取鍋に出鋼後暫く静置し鋼塊鑄型に鑄込の際取鍋の出口で採取するか又は熔鋼と鑄滓の境界附近から採取して居る。時間は出鋼完了後から試料採取までの間を示す。此の鋼は少量の Si と Al で脱酸したもので Al の反應速度の迅速なことから又静置時間も充分で  $Al_2O_3$  の分離浮上も完全に近いので平衡に達して居

第3表 平爐操業に於ける Al による脱酸結果

| 温度 C  | 絶體温度 | 1/T × 10 <sup>5</sup> | 時間(分) | [%O]    | [%Al] | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (S) | K' <sub>Al-O</sub> = [%O] <sup>2</sup> [%Al] <sup>2</sup> |
|-------|------|-----------------------|-------|---------|-------|------------------------------------|---|
| 1490° | 1763 | 56.80                 | 46    | 0.00149 | 0.09  | 0.0063                             | 0.272 × 10 <sup>-10</sup>                                 |
| 1470° | 1743 | 57.40                 | 82    | 0.00250 | 0.05  | 0.0095                             | 0.390 × 10 <sup>-10</sup>                                 |
| 1430° | 1703 | 58.80                 | 92    | 0.0090  | 0.02  | 0.0317                             | 0.2905 × 10 <sup>-9</sup>                                 |

るものと考えられる。但し鑄込温度が低いのが缺點であるが全般的にみて實際操業上の標準になるものと思われる。此等の値が著者の求めた直線の延長上に散在して居るが、純理論的研究結果の正しきの裏付になるものと考えられる。一方 Schenck, Chipman の理論計算は實驗値とは非常に相違して居るが幾多の假定が含まれるので正確なものとは考えられない。

である。これには 1600°C に於ける Körber と Oelsen<sup>1)</sup> による Si の値と他の研究者の値を比較の爲に掲げた。著者と Wentrup 等とは大體近似した脱酸等温線が示され Si よりは遙かに優れた脱酸剤であることがわかる。例へば Al 0.014% で平衡すべき酸素量は、0.01% であるが此の酸素に對して Si で脱酸した場合には約 25 倍量の 0.35% を必要とすることになる。Geller 等の値は著者の結果より強い脱酸作用を有することになるが H. Schenck の値と共に餘り信頼性が置けない様に思われる。温度の影響に就ては温度が降下する程 Al の脱酸力は強まることわかる。更に Wentrup の實驗からも低温度程 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の介在物の含量が低下する事から出来るだけ低温度で行うべきである。然し温度が低すぎると熔鋼の粘性増加が起り介在物の浮上が困難になる故適當な温度を選ばねばならない。



第8圖 種々なる温度に於ける酸素とアルミニウムの平衡關係

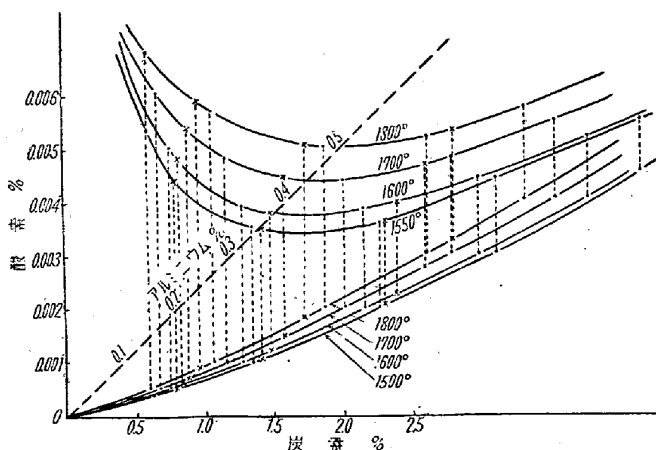
次に (12) 式から  $K'_{Al-O} = [%O]^2[%Al]^2$  の値を求め計算した Al による脱酸等温線を示したのが第8圖

である。従來の熔鋼の脱酸の考え方は脱酸剤を多量に使用すれば鋼に残留すべき酸素量は殆んど零附近まで減少せしめ得るものと云われて居る。例へば第8圖の脱酸等温線によつても示される。所が著者の研究結果から熔鋼に炭素が存在する時には酸素を無限に減少せしめることは出来ず必ず熔鋼中の炭素が指定された場合にはそれに平衡すべき Al 量と残留酸素量が限定される。第4表は熔鋼中の Al—酸素—炭素の三元平衡状態圖を考え計算したものでそれを第9圖に圖示した。此等の結果から次の様に考察される。

第4表 種々なる温度に於ける Al—酸素—炭素の平衡關係

| 温度 C° | 組成   | [%Al]  |        |         |         |         | 組成    | [%C]    |         |         |
|-------|------|--------|--------|---------|---------|---------|-------|---------|---------|---------|
|       |      | 0.05   | 0.1    | 0.2     | 0.3     | 0.4     |       | 0.6     | 1.0     | 1.5     |
| 1550° | [%C] | 0.60   | 0.95   | 1.47    | 1.91    | 2.34    | [%Al] | 0.05    | 0.105   | 0.205   |
|       | [%O] | 0.0039 | 0.0025 | 0.0015  | 0.0012  | 0.00099 | [%O]  | 0.0039  | 0.00245 | 0.00155 |
| 1600° | [%C] | 0.55   | 0.87   | 1.36    | 1.78    | 2.17    | [%Al] | 0.06    | 0.120   | 0.225   |
|       | [%O] | 0.0045 | 0.0029 | 0.00183 | 0.00139 | 0.00112 | [%O]  | 0.00425 | 0.0026  | 0.00170 |
| 1700° | [%C] | 0.47   | 0.761  | 1.210   | 1.585   | 1.93    | [%Al] | 0.07    | 0.146   | 0.275   |
|       | [%O] | 0.0055 | 0.0038 | 0.00238 | 0.0018  | 0.00148 | [%O]  | 0.0047  | 0.003   | 0.00199 |
| 1800° | [%C] | 0.4    | 0.67   | 1.07    | 1.41    | 1.71    | [%Al] | 0.09    | 0.185   | 0.325   |
|       | [%O] | 0.0063 | 0.0047 | 0.003   | 0.00215 | 0.00172 | [%O]  | 0.005   | 0.0032  | 0.0020  |





第9圖 熔鐵中の炭素・アルミニウム・酸素の三元平衡状態圖

i) 各等温線上の Al の變化に就て

A) 同圖に従つて 1600°C で 0.6% 炭素の時 0.06% Al, 0.00425% 酸素が平衡することが判る. 次に 0.6% の炭素に對し Al の量を上記の基準より少ない値として 0.05% にした時には此の Al 量に平衡する爲に熔鐵は  $C+O \rightarrow CO$  なる反應により脱炭され Al に平衡すべき炭素量まで進行する. 一方此の Al 量に平衡すべき酸素量は 0.0045% と當然高くなる.

B) 今度は逆に基準より多量の Al として 0.07% の時には此れに平衡すべき炭素量 0.68% に達するまで  $CO \rightarrow C+O$  なる反應によつて加炭されることになる. 一方多くなつた Al に對して残留酸素量は 0.00375% に低下することになる.

ii) 爐外脱酸現象に就て

平爐或いは電氣爐より取鍋に出鋼の際 Al で脱酸する時鋼浴は常に大氣中の酸素によつて酸化される. 此の場合基準の 1600°C で 0.6% 炭素の鋼とすると此れに平衡すべき Al は 0.06% であるが大氣による酸化を防ぐ爲に必ず此の値以上の Al 量を使用すべきで此の過剰の Al は出鋼の際の酸化による酸素を脱酸するが但し 0.00425% の酸素の平衡値以下には低下せしめることは出来ない.

iii) 温度の影響に就て

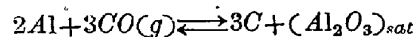
A) 第4表に示されるが如く炭素を一定にして温度を上昇せしめた時平衡すべき Al と酸素量はいずれも増加する. それ故鋼材中の酸素を減少せしめ使用 Al 量を節約するには脱酸生成物が充分浮上出来る程度の適當な低い温度で處理すべきである.

B) 次に Al 量が一定で温度が上昇の場合平衡すべき炭素量は減少し酸素量は逆に増加する. その爲温度

が高くなると炭素量が減少をきたすので鋼材の炭素量を一定に保持し難く酸素増加の爲に材質的に悪影響を與えることになる. 以上従來の脱酸概念を改めて三元平衡状態圖により一歩進んだ考え方を提示した.

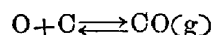
#### IV. 總括

Al による脱酸平衡の研究には計算値と實驗値とが非常に相違があるので著者は間接法を用いて熔鐵は炭素飽和の状態で CO 氣流中で次式の反應を行い次の實驗式が得られた.



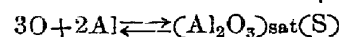
$$\log K_{Al-O} = \log [\%C]^3 / [\%Al]^2 = \frac{6094.9}{T} - 1.45$$

次に Fe-H-O 系の基礎研究と二三の熱力學的データと組合せることにより次式を得た.



$$\log \frac{1}{[\%O][\%C]} = \frac{2193.4}{T} + 1.436$$

兩反應を組合せることにより所謂 Al の脱酸の脱酸平衡の温度函数式を導き出した.



$$\log K_{Al-O} = \log 1 / [\%O]^3 [\%Al]^2 = \frac{12675}{T} + 2.85$$

$$\Delta F^\circ = -57988 - 13.03T$$

上記の式に關する最近迄の種々な報告と比較検討を行った結果は著者の値は Geller と Wentrup の結果の中間に存在し温度勾配が兩者に比較して小さい値を得た. 即ち脱酸力に對して温度の影響が餘り大きくないこと更に實際の平爐鋼に於ける Al の脱酸結果と比較して割に良い一致が得られた. 次に炭素-Al-酸素の三元状態圖を考察して炭素が指定された場合には従來の概念の如く Al により無限に酸素を減少せしめることは出來ず炭素量に平衡すべき Al 量と酸素量が限定される. 温度の上昇は脱酸劑としての Al 量が多くなり又残留酸素量も増加するから適當な低い温度を選んで處理することである.

拙筆に當り種々御批判と御校閲を載しました東北大學教授的場幸雄先生, 東北大學教授選鑛精鍊研究所々員三本木貢治先生に厚く感謝の意を表すものであります. 本研究は文部省科學研究費によつたことを附記す.

(昭和 27 年 12 月寄稿)

#### 文獻

- 1) F. Körber & W. Oelsen: Mitt.-K.-Wilh.-Inst. Eisenforsch. 15 (1933) S. 271/309. 14(1932) S.

- 181/204
- 2) C. H. Herty, Fittler & Byrns: Min. Met. Invest. Bull. No. 46 (1930) 24  
Stahl und Eisen 50 (1930) 1230
- 3) Judkins: Gmelins Handbuch, System Nr 59 Eisen SIA 2fg5 (1933) 952
- 4) H. Schenck: Phy. Chem. Eisen, Bd 1. S. 213, 294
- 5) W. Schumacher: Dissert. Berlin, J. H. 1933
- 6) J. Chipman: Trans. Amer. Soc. Metals, 22 (1934) 385
- 7) H. Wentrup & G. Hieber: Arch. Eisenh. 13 (1939/40), S 15/20
- 8) Werner Geller & Kurt Dicke; Arch. Eisenh., (1943) S 431~436
- 9) Ziegler: Trans. Electro. Chemical Soc. 62, 109 (1932)
- 10) H. C. Vacher & E. H. Hamilton: Trans. A.I.M.E. (1931) 95, 124  
H. C Vacher: Bur. Stds. Jnl. of Research, 11 (1933) 541
- 11) 的場幸雄: 鐵と鋼, 20 (1935) 837 21 (1936) 875
- 12) 柴田, 市原: (1945) 鐵鋼協會講演會にて發表
- 13) 柳橋哲夫: (1946) 日本金屬學會春期講演會にて發表
- 14) J. Chipman & A. M. Samarin: A. I. M. E. 125 (1937) 338, 340
- 15) D. W. Murphy, W. P. Wood, W. E. Jominy: Trans. Am. Soc. Steel Treat. 19 (1923) 1
- 16) P. Bardenheuer & A. Ranft: Mitt. K.W.I. Eisenforschg. 13 (1931)

## 復炭に關する研究 (III)

(黃血鹽を含む固態滲炭劑による復炭について)

(昭和 27 年 11 月日本會講演大會にて講演)

岡本正三\*・白井直人\*\*

### ON THE CARBON-RESTORATION OF STEELS (III)

(Cementation by the Solid Carburizer Containing  $K_4Fe(CN)_6$ )

Masazo Okamoto, Dr. Eng., and Naoto Shirai

#### Synopsis:

The various decarburized layers obtained by different decarburizing treatments were carburized with the solid carburizer containing 20% of dehydrated  $K_4Fe(CN)_6$ , and the merits of this carburizing material were discussed, following results being obtained:—

(1) The solid carburizer containing  $K_4Fe(CN)_6$  was different from the common solid carburizer as  $K_4Fe(CN)_6$  evolved  $(CN)_2$  gas by being heated at  $600^\circ C \sim 700^\circ C$ , and it acted as a nitriding agent as well as a carburizing one. This decomposition completed in a short time at about  $700^\circ C$ , and so the carbonitriding power was strong in an earlier time in the treatment.

(2) The carbon-restoration of the decarburized layer of the specimen with the oxidation decarburization was attained more easily by this solid carburizer than that with the non-oxidation decarburization. With this carburizing material the surface hardness became very high and the penetration was considerably deep.

While, as already mentioned in the previous paper, (Tetsu-to-Hagane, 38, 1952, Nos. 8 & 9, pp. 25 & 26) the restoration of the decarburized layer with the oxidation-decarburization was difficult.

\* 東京工業大學教授工博, \*\* 東京工業大學