

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)*

(昭和 27 年 11 月本會講演大會にて講演)

三 本 木 貢 治**・大 谷 正 康***

ON THE ACTIVITIES OF COEXISTENT ELEMENTS IN MOLTEN IRON (I)

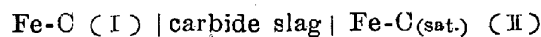
(The Activity of Carbon in Molten Iron)

Koji Sanbongi Dr. Eng., and Masayasu Ohtani.

Synopsis:

It is indispensable to know values of the activities of coexistent elements, C, Si, Mn, and etc., in molten iron, in order to obtain the exact equilibrium relation of the fundamental reaction in iron and steelmaking. Recently some studies have been performed on this field but the detailed researches are left remained in future.

So that, in order to know the behaviour of carbon in molten iron, authors have constructed the following concentration cell and measured the electromotive force, E corresponding to the change of carbon content by potentiometer. The theoretical relation between, E and the activity of carbon, a_c was as follows.



$$E = RT/nF \ln a_c^I / a_c - RT/nF \ln a_c^I / a_c^I \dots \dots \dots (1)$$

where a_c and a_c^I were respectively the activities of carbon in Fe-C melt (I), (II). a_c^I was the activity of carbon ion in molten slag.

Because the carbon saturated system was taken as a standard state, a_c^I was equal to unity and the following equation was obtained from eq. (1):

$$E = -0.0002T/n \log a_c \dots \dots \dots (2)$$

n was approximately determined as $n \approx 2$ by the calculation from authors' data.

The activities of carbon at about 1450°C, 1500°C and 1550°C were obtained from eq. (2).

This result being judged, mole fraction of carbon, N_c was considered to be approximately equal to a_c up to about 0.04 N_c , i.e. about 1% C but a_c increased rapidly as the carbon content increases above 1% C.

Using the values of a_c thus obtained, authors examined the equilibrium relation of Fe-C-O system and performed some calculation from the view point of the statistical thermodynamics.

I. 緒 言

熔鐵中に溶けこんでいる炭素、珪素、錳、硫黄等の
 隣伴元素は熔鐵内で如何なる舉動を示すだろうか。炭素
 を一例にとればその比較的稀薄な濃度迄は理想溶液と見
 做しているが、果してどれ位の濃度迄かかる状態を保持
 し、そしてその濃度を越すとどの様な舉動を示すかにつ
 いては實測はなく推測の域を出ない。更に第3元素を添
 加した場合に至つては全く不明である。Fe-S系に關し

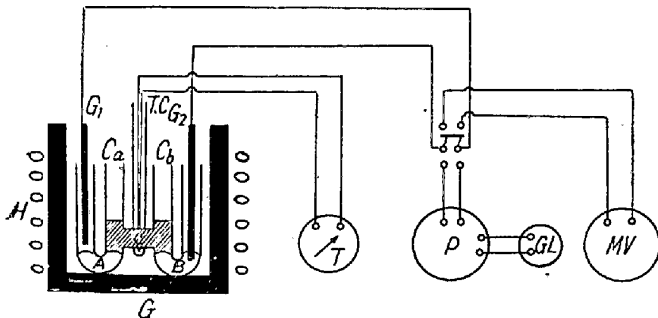
てのみかなり詳細な研究^{1)~3)}があるに過ぎない。慣用
 の平衡實驗により各元素の比較的濃度までの實測^{4)~6)}
 はあるが、高濃度になるにつれて實驗上の種々の困難の
 ため系統だつた實測がない現状である。著者等はこの問
 題を明らかにせんとした。熔融鐵滓が電解質である事は

* 東北大學選鑛製鍊研究所報告第 1555 號
 ** 東北大學選鑛製鍊研究所 工博
 *** 東北大學選鑛製鍊研究所

数々の電氣化學的研究^{6)~12)}により確認されて居り、その性質を利用して電氣化學的に研究する事が可能である。先づ第一段階として最も基礎系である Fe-C 系につき實測を行つた。本系に就いては化學平衡實驗による研究^{4)~13)}や、電氣化學的に測定した報告¹⁴⁾等があり、その検討も兼ね熔鐵中の炭素の舉動を明かにした。

II. 實驗装置及び操作

實驗装置の概略を第1圖に示した。熔解坩堝は石英



- A: Fe-C 合金
- B: Fe-C 合金 (C飽和)
- C: カーバイト鑛滓
- G: 黒鉛坩堝
- G₁, G₂: 黒鉛棒
- H: 35KVA 高周波爐
- GL: 檢流計 (10⁻⁷A)
- P: ポテンシオメーター
- T.C: 溫度計 (Pt-Pt. Rh)
- M.V: ミリボルトメーター

第1圖 實驗装置

で作つたU字管2ヶを連結したものでその内徑は約 12 mm, 連結部約 20mm で、一方に炭素飽和の鉄鐵を、他方に Fe-C 合金を入れる。連結部に調整したカーバイト鑛滓を添加し電極濃電池を構成する。最初に加熱體として黒鉛坩堝のみを入れ、相當の高温度まで加熱し、配合の終つた石英坩堝を入れる。鑛滓は兩極金屬が完全に熔融したのち Ca, Cb 孔を通して添加する。添加鑛滓が熔融し、兩者が連絡すれば黒鉛棒 G₂ を B 側に入れる。黒鉛棒 G₁ は測定時のみ A 側に接觸せしめ兩者のポテンシャルをポテンシオメーターで測る。G₁ は測定外の時は黒鉛坩堝中に入れ加熱し、測定時に於ける温度勾配による熱起電力を防止した。測定が終れば内徑約 4 mm の石英管で試料を吸いあげ、適當量の Fe-C 合金を A 側に追加し湯の落著くを待ち同一方法で測定する。熔解時間を長くすると石英坩堝より Si が還元されてくるので極力短縮をはかり Si の還元を防止した。C 分析と同時に Si 分析を行つたが最高 0.3% Si のものも認められたが殆んどが 0.1% Si 以下であつた。

使用純成分は次の通りである。

成分	C	Mn	Si	P	S
%	0.03	0.03	0.04	0.004	0.013

A, B 側鐵量は約 40g, 鑛滓量は大體 20g で添加前の配合%は次表に示す通りである。

	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	カーバイト
a	73		18	9
b	54	15.8	15.8	15.8
c	70	14.3	4.2	11.8

實驗に用いた鑛滓は b, c のものである。測温は白金-白金ロヂウム熱電對によつた。

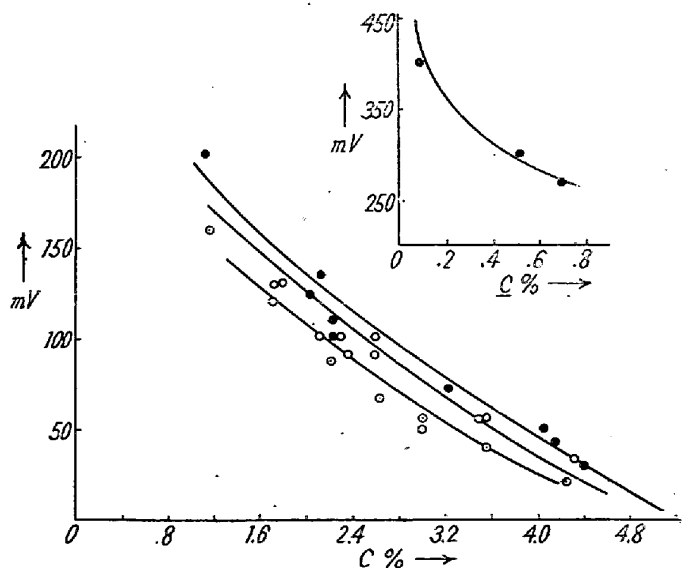
III. 豫備實驗

1. 熱起電力の檢定: A, B 側共同一試料を熔し黒鉛棒 G₁, G₂ を接觸させてみた。若し熱起電力があるとなれば兩者間にポテンシャルが出る筈であるが實測結果は 0 である。従つて本實驗に於ける熱起電力は無視して差支えない。

2. 再現性の檢定: この構成電池が可逆性を示すか否かを次の様な檢定で確めた。即ち A, B 側に試料を入れその時のポテンシャルを測る。次に A 側に加炭してゆくと一定温度で段々減少し 0 となる。この時の A, B 側試料の分析結果は殆んど同炭素量を示した。又實驗結果からも明かな如く再現性も認められ、従つて可逆電池と考えられる。

IV. 實驗結果

1450~1550°C の温度範圍に於ける實驗結果を第2圖に示す。同圖は E.M.F と C% の關係を示したものである。E と a_c の關係は (1) 式によつて結ばれる。



第2圖 mV—C%の關係
右上圖に低炭素側に於ける關係を示す

$$E = RT/nF \ln a'_c/a_c \dots\dots\dots(1)$$

茲に a_c : Fe-C 系の炭素の活量

a'_c : 炭素飽和系の炭素の活量

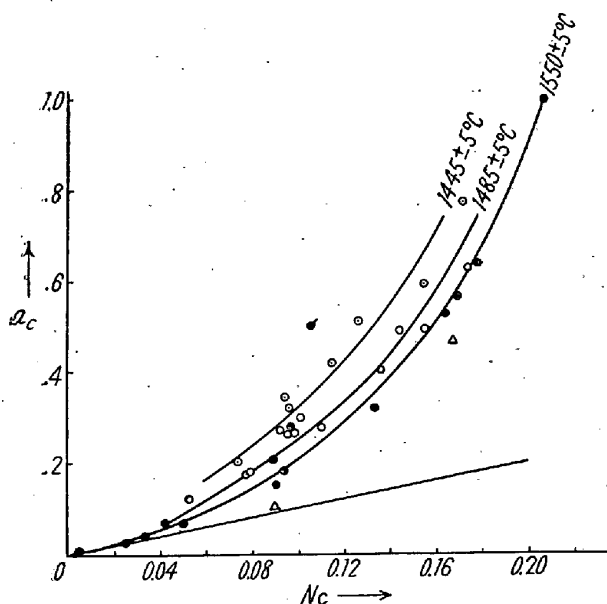
基準点として炭素飽和系を擇んであるから $a'_c=1$ となり (1) 式より (2) 式を得る。

$$E = -0.0002T/n \log a_c \dots\dots\dots(2)$$

(2) 式に於て n の決定はかゝる電解質中では容易でないが、著者等の實測値中 C% の極めて低い場合の E を用い、

$$E_1 - E_2 = RT/nF \ln a_{c2}/a_{c1} \dots\dots\dots(3)$$

(3) 式より n を計算すると近似的に $n=2$ を得る。従つてこの値を用い、(2) 式より炭素のモル分率 N_c と a_c の関係を各温度について求めると第3 圖を得る。



第3 圖 各温度に於ける a_c-N_c の関係
△印は Chipman & Marshall の data による
●印は Si=4% 含むもの

圖中直線は Raoult's law に従う場合のものであるが、例えば 1550±5°C に於ては近似的に $0.04N_c$ まではこの直線にのるが、それ以上の濃度では上に偏差し初める。即ち炭素の活量は約 1% C を越すと増加するわけである。

圖中△印は Chipman & Marshall¹³⁾ の求めた値で参考迄に圖示したが、高炭素濃度のものは炭素の低濃度での實驗結果から計算によつて求めたものである。第1表に N_c-a_c の関係を示す。尙第3 元素としての Si を加えた場合同一温度で a_c は増大する様である。(第3 圖参照)

V. 考 察

1. 著者等の實驗で炭素濃度の高い極側が負である事から $\begin{matrix} C(淡) & & C'(濃) \\ Fe-C & | & \text{カーバイトスラッグ} & | & Fe-C \end{matrix}$ なる電極濃淡電池に於ける起電力 E は左右兩極に於ける起電力の和に他ならざる故に次の如くなる。

$$E = (RT/nF \ln a_c^2/a_c - \ln A) - (RT/nF \ln a_c^1/a'_c - \ln A)$$

こゝに a'_c はカーバイトスラッグ中の炭素イオンの活量 A は恒数である。上式を整理して(1)式(前出)を得る。

$$E = RT/nF \ln a'_c/a_c \dots\dots\dots(1)$$

即ち起電力は鑛滓の組成にはよらない。著者等も b, c 種の鑛滓について實測したが、それによる變化は認められなかつた。鑛滓の熔融状態に於ける構造が明かでない現在鑛滓の構成成分の變化に伴うイオンの形の變化はわからないが、著者等の使用した鑛滓では一應前に述べた如く $n=2$ を得た。

2. $p^2_{CO}/p_{CO_2}-N_c$ の關係

著者等の結果を用い最も基礎的な $CO-CO_2$ 瓦斯と N_c との關係を計算により求めた。的場博士⁴⁾ は熔鋼中の炭素と CO, CO_2 混合瓦斯間の平衡を測定し次の關係式を提出している。

$$C + CO_2 = 2CO$$

$$\log K_c (= p^2_{CO}/p_{CO_2} \cdot C\%) = -8,800/T + 7.40 \dots\dots(4)$$

1500°C, 1550°C に於ける K_c 値を求め、C% を N_c に換算し新しく K_c^N なる平衡恒数を定義すると次の如き値となる。

°C	T°K	$\log K_c$	$p^2_{CO}/p_{CO_2} \cdot C\%$	$K_c^N = p^2_{CO}/p_{CO_2} \cdot N_c$
1,500	1,773	2.44	273	5,934
1,550	1,823	2.57	372	8,087

第1表 各温度に於ける N_c-a_c の關係

N_c	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14	0.16	0.18	0.20	0.206
C%	0.45	0.90	1.35	1.85	2.35	2.85	3.40	3.90	4.5	5.05	5.2
a_c	1.550±5	0.02	0.05	0.09	0.14	0.20	0.23	0.38	0.50	0.68	0.90
	1.485±5		0.06	0.12	0.18	0.24	0.33	0.44	0.57	0.76	
	1.445±5			0.14	0.23	0.31	0.42	0.55	0.70		1

同氏は炭素濃度の低い稀薄溶液を、本実験は飽和濃度を夫々基準點に擇んであるので、(4)式との組合せに際し基準點變換を行わなければならない。これは作圖法によつたが、大體次の値を得た。

$$a_c^d(\text{稀薄溶液基準}) = 1.25 \quad (1,550^\circ\text{C})$$

$$a_c^d(\text{飽和濃度基準}) = 1.00 \quad (1,500^\circ\text{C})$$

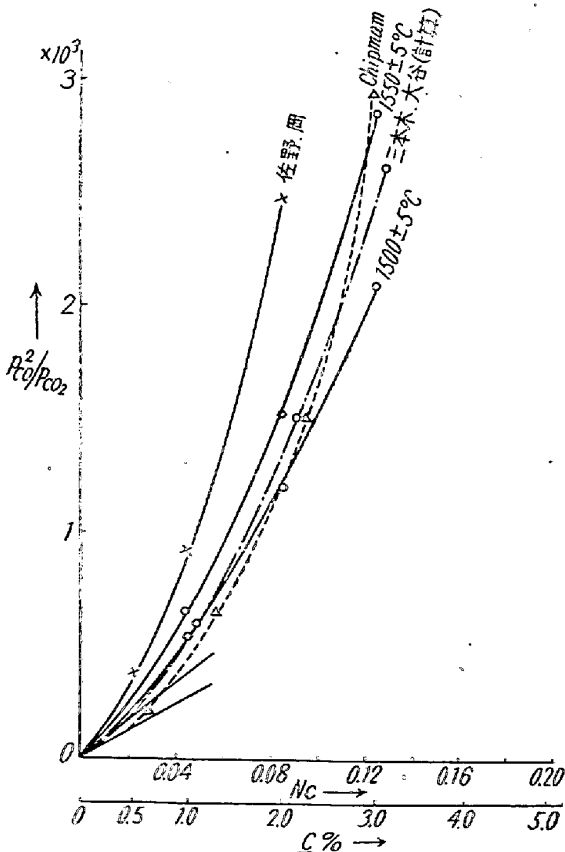
この値を用い、1550°C に於ける關係を計算した結果を第2表に示す。

第 2 表

C%	N_c	a_c^d	a_c^d	$\frac{p^2_{CO}/p_{CO_2}}{K_c^N \cdot a_c^d}$
1	0.045	0.065	0.081	655
2	0.086	0.150	0.188	1,520
3	0.125	0.29	0.363	2,940
4	0.163	0.51	0.638	5,160
5.25	0.206	1	1.25	10,110

1500°C の計算結果は省略するが、これらの計算結果を第4圖に示す。本計算は ±5% の誤差はあるものとする。×印は佐野、岡嶋兩氏¹⁵⁾が次式に示す關係式を用いて 1550°C に於ける値を計算したものである。

$$p^2_{CO}/p_{CO_2} = e^{[-6953.59/T + 6.5914]} \cdot 2.363 \cdot (C\%) [1 + 0.528(C\%)]$$



第4圖 $p^2_{CO}/p_{CO_2}-N_c$ の關係

又△印は Chipman & Marshall が 1540°C で與えた關係である。

3. 統計熱力學的計算

竹内博士¹⁶⁾は熔鐵の状態は所謂 quasi-crystal の構造をもつものと假定し、熔鐵中に溶けこんだ酸素及び炭素原子等はこの quasi-crystal の格子間に無秩序に分布するものと考え、夫々の濃度が大きくなると、これらの原子は互いに相隣接し合う機会も多くなり、従つて斯様な場合の隣接原子對間の相互作用エネルギーを考慮する必要があるとの觀點から統計熱力學的に考察を進めているが、Fe-C 系の炭素の活量係數 f_c を次式に示す如く誘導している。

$$f_c = 1/1 - 2y \exp 2y/1 - y \varphi_{cc}/kT/\tau_c \dots (5)$$

ここに y : 炭素のモル分率

φ_{cc} : C-C 原子對の相互作用エネルギー

τ_c : 炭素の絶対活量係數

(5) 式より對數をとリ

$$\ln f_c(1-2y) = 2y/1 - y \varphi_{cc}/kT - \ln \tau_c \dots (6)$$

1,550°C のデータより、縦軸に $\ln f_c(1-2y)$ を横軸に $2y/1 - y$ を取ると直線關係を得、この傾斜から $\varphi_{cc}/kT = 2.10 \sim 2.20$ の値を得た。一方 p^2_{CO}/p_{CO_2} と N_c の關係は (7) 式で與えられている¹⁶⁾。

$$p^2_{CO}/p_{CO_2} = K_c^N y/1 - 2y \exp \{2y/1 - y \varphi_{cc}/kT\} \dots (7)$$

一應 $\varphi_{cc}/kT = 2.20$ とし、 $K_c^N, y (=N_c)$ を (7) 式に代入し、 p^2_{CO}/p_{CO_2} と N_c の關係を求めた結果を第4圖に併記した。兩者はかり良く一致して、 $p^2_{CO}/p_{CO_2}-N_c$ の關係を高濃度範圍に亘つて明かにしたものと考える。尚 $\varphi_{cc} > 0$ となつたが、これは溶質原子 C-C 間の相互作用が反撥的である事を示すものである。

VI. 結 語

1. 電極濃淡電池を構成し 1450~1550°C の温度範圍に亘り炭素の活量を求めた。1550°C に於て近似的に約 1% C までは Raoult's law に従うものと見做し得る。

2. 計算により $p^2_{CO}/p_{CO_2}-N_c$ の關係を求め、Fe-C 系の全域に亘つてその關係を明かにした。

擧筆するにあたり種々御教示を賜つた東北大學教授石原富松所長、東北大學理學部石川總雄教授、又絶えざる御鞭達を賜つた東北大學工學部の場幸雄先生に深甚の謝意を捧げる。(昭和 28 年 3 月寄稿)

文 獻

- 1) Morris, J. P., and A. J. Williams: Trans. Am. Soc. Metals, 41 (1949) 1425
- 2) Morris, J. P., and R. C. Buehl: Trans. A.

- I. M. E. 188 (1950) 317
- 3) Sherman, C. W., I. Elvander and J. Chipman: Trans. A.I.M.E. 188 (1950) 334
- 4) 的場幸雄: 鐵と鋼, 20 (1935) 873
- 5) 的場幸雄, 三本木貢治, 森田重明: 選研彙報, 6 (1950) 113
- 6) 三本木貢治, 大谷正康: 鐵と鋼, 36 (1950) 1
- 7) Dastur, M. N., and J. Chipman: Trans. A. I. M. E. 185 (1949), 441
- 8) 松下幸雄, 森 一美: 鐵と鋼, 33 (1947), 2, 36 (1950), 6, 38 (1952), 5, 38 (1952), 11, 38 (1952), 15
- 9) Bockris, J. O'M., J. A. Kitchener, S. Ignatowicz and J. W. Tomlinson: Trans. Faraday Soc. 48 (1952), 75
- 10) Bockris, J. O'M., J. A. Kitchener and A. E. Davies: *ibid* p. 536
- 11) Fischer, W. A. and H. V. Ende: Archiv für Eisenhüttenwesen, 21 (1950), 217
- 12) Herasymenko, P and G. Speight: J. Iron and Steel Inst. 166 (1951), 169
- 13) Chipman J. and S. Marshall: Trans. A. S. M. 30 (1942), 695
- 14) Esin O. A. and R. K. Gabarirof: NAH. CCCP. OTA. 7 (1950), 1040
- 15) 佐野幸吉, 岡嶋和久: 昭和 27 年 4 月本大會講演
- 16) 竹内 榮: 日本金屬學會誌 (B) 14 (1950) 16, 15 (1951), 28

精鍊過程に於ける脱硫機構の一考察

[附] 鋼滓 pH の測定による鹽基度並びに脱硫の迅速判定

(昭和 27 年 11 月本會講演大會にて發表)

中 川 義 隆

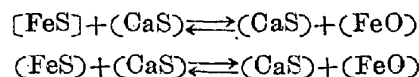
STUDY ON DESULPHURIZATION IN STEELMAKING PROCESS

Yoshitaka Nakagawa

Synopsis:

The author studied on the mechanism of desulphurization by investigation of the data in the basic furnace steelmaking process. The results obtained were as follows:

1) When the iron-oxide concentration in the slag was low ((FeO) less than about 6~7%), as that in the slag of the reducing stage in the electric furnace, the controlling reaction for desulphurization was then;



But in the high iron-oxide concentration slag ((FeO) more than about 10%), as the basic open hearth furnace slag in the steelmaking process, the controlling reaction for desulphurization was then;



2) In the low iron-oxide concentration slag the desulphurization ratio increased with the increase of carbon concentration in the molten steel, as the carbon increased the activity of sulphur in the molten steel.

* 株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究部