

特殊鋼熔製の基礎研究

(熔鋼中に於ける酸素と硼素の平衡に関する測定)

(昭和 24 年 4 月本會講演會にて發表)

柳橋 哲夫*・佐藤 匡**

FUNDAMENTAL STUDY ON THE SPECIAL STEEL MAKING

(Measurement of Equilibrium between Boron and Oxygen in Liquid Steel.)

Tetsuo Yagihashi Dr. Sci. and Tadashi Satō

Synopsis:

Boron recently is known to have a pronounced influence on the hardness of the special steel. Hence a detailed study of this element in liquid iron containing oxygen is an important problem and of considerable interest. Therefore, the authors measured the equilibrium condition in the reaction between boron in liquid iron and the H₂-H₂O gas mixtures at 1600°C. The equation for the reaction was written as follows:



The equilibrium constant and free energy of the above reaction were, at 1600°C.

$$K_{H-B} = P_{H_2}^3 / P_{H_2O} [B\%]^2 = 4.284 \times 10^6 \dots\dots\dots (1)$$

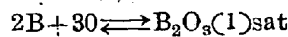
$$\Delta F^\circ_{1600} = -56828$$

Next, the oxygen content of the molten iron at 1600°C was calculated from the following equation obtained by the author

$$\log_{10} K_0 = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \cdot \frac{1 - 2(x+y)}{x} = \frac{9801}{T} - 3.189$$

$$K_0' = P_{H_2O} / P_{H_2} [O\%] = 3.978 \dots\dots\dots (2)$$

Where x, y, were atomic fraction of oxygen and hydrogen in molten iron. Combining Eq. (1) with Eq. (2), the equilibrium relation between boron and oxygen in molten iron was obtained



$$K_{B-O} = 1 / [B\%]^2 [O\%]^3 = 2.697 \times 10^8$$

The deoxidation product and the free energy as referred to the above reaction was expressed:

$$K'_{B-O} = 1 / K_{B-O} = [B\%]^2 [O\%]^3 = 0.3707 \times 10^{-8}$$

$$\Delta F^\circ_{1600} = -72243$$

From these results, it was found that the present data differed greatly from the theoretical value calculated by R.W. Gurry, but are approximately in agreement with the experimental value obtained by Gerhard Derge.

I. 緒 言

特殊鋼熔製の基礎研究として戦時中米国で研究実用化された硼素含有特殊鋼に就て化学冶金学的立場から本研究を行つた。

硼素は古くから冶金上 Borax として flux の材料に使用されて来た。所が硼素元素が特殊鋼の合金材料とし

て重要視されて来たのは最近で此の元素はごく微量で特殊鋼材に硬化性を与えることがわかつた。例えば次ぎの様な関係によつて Ni の代用として 1/1000% の order
2% Ni ≒ 0.2% Mo ≒ 0.002% B

* 東北大學助教授金屬材料研究所 理博

** 東北大學金屬材料研究所

で硬度が出てくることが研究された。然しその熔製法は硼素がごく微量の為に単なる現場の経験のみでは適切な操作が困難である。それ故此の様な僅かな量の調節を行うには基礎的研究が必要と考えられる。

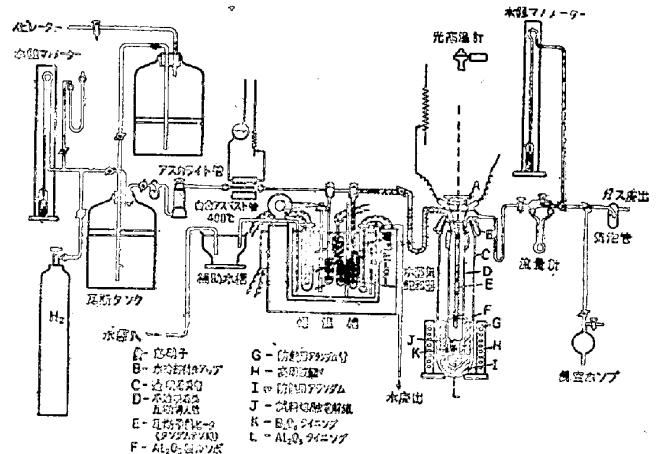
此の方面の鋼材の機械的性質及び熱処理の問題は Lippert¹⁾ M. A. Gruesman²⁾, 本邦では今井勇之進博士³⁾が研究されて居る。

一方硼素合金の熔製の研究としては、最初 R. W. Gurry⁴⁾が硼素の脱酸力に関して理論的に計算を行つて居るその方法は適当な熱力学的 Data を用いて硼素の融解に於けるエントロピー、熔製中の硼素の活動量、鉄液中の酸化硼素の活動量等を考慮して理論計算を行つた。次に此れに刺激されて Gerhard Derge⁵⁾ が従来行われて来た直接法によつて実験を行つた。その方法は熔解爐に廻転性を与えて熔鋼が拋物線の形を取る様にして其の底部に適当な酸化硼素を含有せる鉄液を装入して直接坩堝壁と反応しない様な方法を取つて居る。反応後熔鋼中の硼素、酸素、鉄液中の硼素量等を分析して鉄液中の酸化硼素に対する熔鋼中の酸素と硼素の平衡関係を求めて居る。使用坩堝は Magnesia, Silica, Beryllia, Zirconia Ramix 等を試験して居るが此の研究では Silica を主として使用し実験の検討として Magnesia を一部使用して居る。熔解に際して不活性気流として He 瓦斯 N₂ 瓦斯中で行い熔解温度は 1600°C を中心に 1500°C~1700°C の範圍で行つて居るが明瞭な温度勾配が求められず 1600°C の実験として報告して居る。

扱て著者は以上の研究結果を吟味して更に正確なる結果を基礎にしなければ實際の応用には利用が困難と考えられ本研究を行つた。直接法では一番大きな誤差は酸素量であるが著者は間接法によつて先ず熔鋼中の酸素と水素-水蒸気との反応結果から 1600°C に於ける P_{H₂O}/P_{H₂} に対する熔鋼中の酸素を求め上記の混合瓦斯組成に平衡すべき硼素を分析によつて求めて非常に正確なる平衡関係が得られた。特に鉄液が B₂O₃ で飽和して居らないと熔鋼中の硼素が坩堝に吸収されて平衡に到達しないので著者は予め熔鋼が坩堝に接触する所は酸化硼素でライニングを行つて実験を遂行した。

II. 実験装置とその方法

実験方法は第 1 図に示す様な装置を用いた。先ず所定の水素と水蒸気の混合瓦斯を造る為に水素ポンペの瓦斯をニードルバルブとマンメーターを利用して真空に引いた瓦斯タンクに充填する。タンクには流動ベラフインを入れて水が水素を吸収するのを防ぐ様にした。水素瓦斯



第 1 圖 実験装置

は上部のタンクの水圧によつて装置に送入れる。此の時瓦斯はアスカライト(NaOH をアスベストに吸収せしめたもの)洗滌器を通じて微量に存在する CO₂ を吸収させた。次に水素中の微量酸素は白金アスベスト管を通じて水に変化せしめた。此の爐は常時 400°C に保つた。次に温度を任意に調節出来る恒温槽に水蒸気飽和器が置かれこれによつて所定の水蒸気圧を得ることが出来た。此の装置には過度調節器、攪拌器、寒暖計、ヒーターとして電球(100W, 60W, 40W)等適当に取交えて使用した。更にヒーターの調節には炭素抵抗器を用い細かい温度調節を行つた。此の恒温槽の水温は 40°C~15°C の範圍を使用した。水蒸気を飽和した水素瓦斯は石英の反応管に導かれるが其の途中の硝子管にはニクロム線を巻いて水蒸気の凝結を防いだ。反応管は外径 35mm 長さ 40cm のもので上部は水冷式の二重管のキャップで上部に硝子窓と側面に混合瓦斯導入口及び同時に試料の投下口に利用し他の側面の枝管より瓦斯の廃出を行つた。試料の投下には鉄片をマグネットを用いて動かして行つた。坩堝までの瓦斯導入管は石英製で外径 10mm のもので内部にはキャップの枝管より導いたニッケル線に連結したタングステンヒーターが装入されそこで瓦斯の予熱を行つた。試料は 50~40gr の高純度の電解鉄を用い坩堝はアルミナ製のものを更に坩堝を粉末にしたものでライニングを行い 1200°C に充分加熱したものを使用した。坩堝は更に外側を保護アルミナ管で包み直接石英管を接触しないようにした。又反応管の底には石英片を入れて坩堝の直接触れるのを防いだ。反応後の瓦斯はフローメーターを通じて測定後のはいつた瓦斯流出計を通じて外部に廃出される。

ii) 実験操作法は電解鉄(鑄つづいたもの、大氣中で熔解したもの、鑄を塗いたもの)等種々の酸素含量の

ものを使用して行つた。鉍滓の B_2O_3 飽和の為に硼酸を白金ルツボで融解した酸化硼素 $0.1 \sim 0.3gr$ を坩堝に電解鉄と共に装入して反応管に入れ全装置を真空ポンプで十分に真空にする。此の際フローメーター、マノメーター等で装置の真空度と漏洩無きを確めた。次ぎに最初水素気流にして流量を調節しながら高周波に電流を入れた。試料が熔解しはじめる時光高温計で融解の時の温度を読み反応温度の補正に用いた。約 10 分ぐらいにして今度は水素-水蒸気の所定の割合の混合瓦斯と切変えて反応せしめる。熔融鉄の温度が所定の値に達した所でキアップの枝管中のフェロポロンを鉄片とマグネットを利用して上部より投下を行う。此の時鋼浴面が薄い酸化被膜で覆われるので普通 $50^\circ C$ 高く温度が読まれるが $20 \sim 30$ 分すると再び鋼浴面があらわれる。その時鉍滓の部分と鋼浴面の温度を常に記録しながら温度の調節を行つた。反応時間はフェロポロン投下後の時間をとり大体 50 分-70 分間行つたが平衡点は予備実験で大体 30 分以内で達することが証明された。瓦斯の予熱は $1600^\circ C$ 附近では重い瓦斯と軽い瓦斯との間に熱分離効果の起ることが知られて居るのでタングステンヒーターを用いて常に $1200^\circ C$ に加熱を行つた。試料は反応終了と同時に可及的に冷却して分析を行つた。光高温計は北辰製のもので白金-白金ロジウム熱電対と比較しながら銅、鉄、ニッケル、錳鉄の融点を用いて補正を行つて使用した。

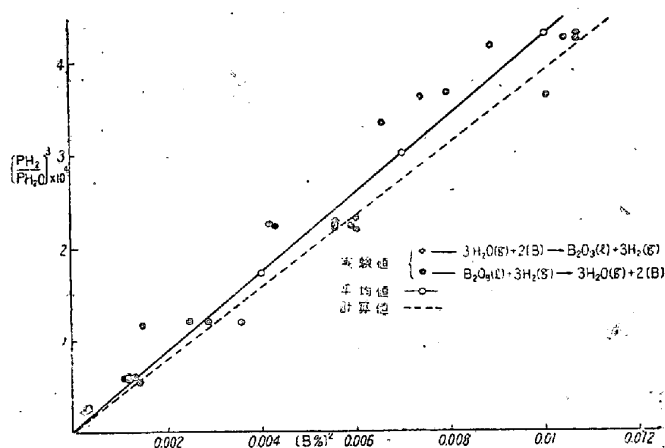
iii) 試料中の硼素の分析

鋼中の硼素の分析にはカーミンレッド比色法⁷⁾を用いた。先ず硫酸酸性で試料を溶解してアマルガム水銀電極を利用して鉄イオンを分離して残液を濃縮して濃硫酸溶液としカーミンレッドを加えてウケナーの比色計を用いて濃度既知の硼素含有標準溶液と比較して終点比色法で行つた。

III. 実験結果と其の考察

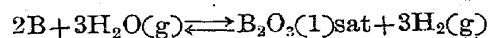
最初予備実験によつて温度と混合瓦斯比を一定にして酸素と硼素含量を変化せしめて此の反応の平衡が確立出来るかどうかを試みた。其の結果 B_2O_3 未飽和の場合には鋼浴がアルミナ坩堝に接触して居る為に器壁との反応が起り平衡に達することが困難であることがわかつた。次ぎに B_2O_3 をライニングして器壁との接触部は B_2O_3 で飽和せしめてはじめて反応の平衡を得ることが出来た。其の結果は $1600^\circ C$ の実験値として第 1 表に総括されて居る。此の反応では主として平衡点よりも高い硼素含有量から出発して混合瓦斯或いは鋼浴中の高い酸素によつて硼素が酸化される反応実験を行つた。其の結果

は試料番号 R-1~R28 までであるが但し P-7, P-11, P-12 の実験は逆の反応で B_2O_3 が混合瓦斯によつて還元される反応を行つたがそれぞれ装入硼素量よりも分析値は増加して居ることが認められる。此の実験には鉄のアンブル管に B_2O_3 と鉄粉を交ぜて均一にしたものを充填して鉄のふたをして反応管の上部より適当な時期にマグネットを用いて投下反応せしめた。混合瓦斯の決定には実験当日の気圧を大気圧計によつて読み、次ぎに水蒸気の飽和蒸気圧は恒温槽の温度によつて決定した。此のようにして瓦斯の混合比が決められその値は表の 3 行目 4 行目と 5 行目に掲げられてある。7 行目と 8 行目には添加硼素量と平衡点に於て分析された硼素含量が示されて居る。6 行目には $[P_{H_2}/P_{H_2O}]^3$ と 9 行目には $[B\%]^2$ の値が示されて居るが此の関係を図示したのが第 2 図であ



第 2 図 1600°C に於ける熔鉄中の硼素と水素水蒸気混合瓦斯との平衡関係

る。図の実験点は 5 種の瓦斯組成のものについて示してある。此等の値は大體直線関係が示される様に思われる。R-19, R-20 の実験値は図には示されて居らないが硼素含有量が高くなつても上記の関係が示されるか否やを確めたもので大體直線上に存在する様に思われる。図中◎印は硼素が鋼浴中の酸素或いは混合瓦斯による酸化の実験でいずれも添加硼素よりも減少して居る。一方⊙印は逆の反応で B_2O_3 が混合瓦斯によつて還元されて鋼浴中の硼素が添加量よりも増加して平衡値に達して居ることが示される。以上の実験値を代表する直線が示されて居るがこれは表の 11 行目の平衡恒数の平均値によつて計算したもので次式によつて与えられる。



$$K_{H-B} = P^3_{H_2} / P^3_{H_2O} [B\%]^2 = 4 \cdot 284 \times 10^6 \dots (1)$$

一方破線は Gerhard, Derge の値と著者が $H_2-H_2O-O(lig Fe)$ 系で計算した熱力学的値との組合せによる次式を用いたものである。

第1表 1600°C に於ける實驗値

試料番號	保持時間	P _{H2O} (mm)	P _{H2} (mm)	P _{H2} /P _{H2O}	[P _{H2} /P _{H2O}] ³ × 10 ⁴	硼素
						装入量
R-1	40	25.964	730.536	28.136	2.226	0.2
R-2	35	25.964	730.836	28.148	2.229	0.198
R-3	50	25.964	735.536	28.329	2.272	0.192
R-4	55	25.964	737.236	28.394	2.288	0.17
R-5	50	25.964	737.236	28.394	2.288	0.17
R-6	50	25.964	734.336	28.282	2.262	0.08
R-7	30	25.964	733.436	28.248	2.253	0.068
R-8	50	39.897	719.503	18.033	0.5538	0.111
R-9	50	39.897	728.602	18.261	0.6089	0.075
R-10	55	39.897	724.202	18.151	0.5980	0.099
R-11	50	39.897	724.502	18.158	0.5986	0.0322
R-12	60	39.897	724.502	18.158	0.5986	0.032
R-13	50	31.824	729.576	22.925	1.204	0.0914
R-14	70	31.824	729.776	22.831	1.200	0.116
R-15	50	31.824	729.376	22.919	1.203	0.116
R-16	65	31.824	728.176	22.881	1.197	0.076
R-17	60	22.377	743.323	33.218	3.664	0.181
R-18	55	22.377	742.423	33.177	3.651	0.18
R-19	50	13.809	752.690	54.507	16.189	0.249
R-20	45	13.809	755.191	54.688	16.351	0.24
R-21	50	22.377	721.223	32.230	3.347	0.19
R-22	40	22.377	739.023	33.026	3.601	0.17
R-23	60	25.964	733.636	28.255	2.255	0.17
R-24	50	25.964	725.036	27.924	2.176	0.148
R-25	30	21.068	736.932	34.978	4.279	0.236
R-26	55	21.068	734.732	34.874	4.241	0.202
R-27	48	21.068	729.732	34.636	4.155	0.26
R-28	60	21.068	733.932	34.836	4.227	0.201

$$K_{H-B} = P_{H_2}^3 / P_{H_2O}^3 [B\%]^2 = 3.81 \times 10^6 \dots (2)$$

次に K_{H-B} なる平衡恒数の対数を取つたのが表の12行目でその値は次式によつて計算した

$$\Delta F^\circ = -4.575 T \log K$$

$$\log K_{H-B} = \log P_{H_2}^3 / P_{H_2O}^3 [B\%]^2 = 6.631 \dots (3)$$

1600°C に於ける遊離エネルギーの値は

$$\Delta F^\circ_{1600} = -56.828 \dots (4)$$

次に熔鋼中の酸素については著者の報告⁹⁾によつて酸素は飽和点まで大体理想溶液の挙動を有することが示され又硼素原子間の相互作用もかなりの高濃度まで相互作用がほとんど認められないことから、此の系は酸素も硼素も相互作用を無視して考察しうることになる。さて熔鋼中の正確な酸素分析法については現在確立されて居らない特に硼素含有試料では介在物として存在する B_2O_3 と鉄中の硼素元素の分離定量が困難であり又酸素分析によつて求められる値が B_2O_3 と鉄中に溶解して居る遊離酸素との和となつて正確を期することが出来ない。そこで間接的に熔鋼中の酸素を求める方法が取られて居る⁹⁾。著者達は上記の方法に一応従つて $H_2-H_{2O}-O$ (liq Fe) 系の反応から求めた次式によつて計算するとにした

$$\log_{10} K_0 = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \frac{1-2(x+y)}{x} = \frac{9801}{T} - 3.189$$

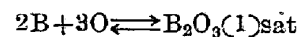
茲で x, y は熔鋼中の酸素と水素の原子率であらわされた値で 1600°C 重量パーセントであらわされた値は次の様に示される。

$$K'_0 = P_{H_2O} / P_{H_2} [O\%] = 3.978 \dots (5)$$

1600°C に於ける遊離エネルギーの値は

$$\Delta F^\circ_{1600} = -5138 \dots (6)$$

(5) 式に従つて計算した熔鋼中の酸素の値が表の10行目に示される。更に此等の値を用いて硼素と酸素の関係を示す平衡恒数が得られる。



$$K_{B-O} = 1 / [B\%]^2 [O\%]^3 = 2.697 \times 10^6 \dots (7)$$

$$\log K_{B-O} = \log 1 / [B\%]^2 [O\%]^3 = 8.43 \dots (8)$$

1600°C に於ける遊離エネルギーの値は

$$\Delta F^\circ_{1600} = -72243 \dots (9)$$

以上の計算に於て B_2O_3 は飽和の実験故 $B_2O_3(1)_{sat} = 1$ として行つた (7) 式の逆数を取ると

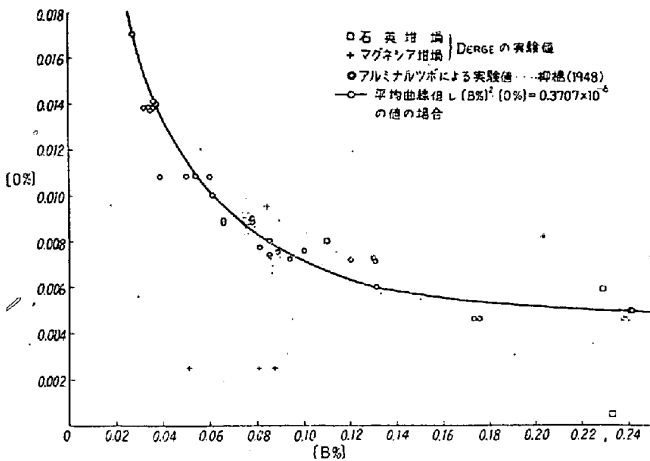
$$1 / K_{B-O} = K'_{B-O} = [B\%]^2 [O\%]^3 = 0.3707 \times 10^{-8} \dots (10)$$

(10) 式は実験によつて得られた値の平均値で実験点を

Pcf	[B%] ²	[O%]*	$K_{H-B} = \frac{P^3_{H_2} \times 10^6}{P^3_{H_2O} [B\%]^2}$	log K_{H-B}	$K_{O-B} = \frac{1 \times 10^6}{[B\%]^2 [O\%]^3}$	log K_{O-B}
分析値						
0.075	0.005625	0.008934	3.957	6.5973	2.493	8.3967
0.066	0.004356	0.008932	5.115	6.7088	3.221	8.5079
0.075	0.005625	0.008873	4.042	6.6065	2.544	8.4055
0.077	0.005929	0.008853	3.861	6.5866	2.430	8.3856
0.078	0.006084	0.008853	3.762	6.5754	2.368	8.3743
0.075	0.005625	0.008888	4.022	6.6044	2.532	8.4034
0.065	0.004225	0.008899	5.332	6.7268	3.358	8.5260
0.038	0.001444	0.01394	4.061	6.6086	2.556	8.4075
0.035	0.001225	0.01376	4.971	6.6964	3.133	8.4959
0.036	0.001296	0.01384	4.615	6.6641	2.910	8.4638
0.034	0.001152	0.01384	5.172	6.7136	3.274	8.5150
0.035	0.001225	0.01384	4.881	6.6885	3.079	8.4884
0.054	0.002916	0.01094	4.129	6.6158	2.604	8.4156
0.060	0.0036	0.01096	3.349	6.5249	2.109	8.3240
0.050	0.0025	0.01099	4.810	6.6821	3.038	8.4825
0.039	0.001521	0.01098	7.874	6.8962	4.966	8.6960
0.089	0.00792	0.007567	4.628	6.6654	2.914	8.4644
0.100	0.0100	0.007577	3.650	6.5622	2.298	8.3613
0.175	0.03062	0.004611	5.286	6.7231	3.331	8.5225
0.173	0.02992	0.004596	5.462	6.7373	3.442	8.5368
0.081	0.00656	0.007799	5.094	6.7078	3.213	8.5069
0.086	0.007396	0.007611	4.868	6.6873	3.066	8.4865
0.075	0.005625	0.008895	4.137	6.6167	2.526	8.4024
0.078	0.006084	0.009000	3.577	6.5535	2.253	8.3527
0.13	0.0169	0.007185	2.534	6.4038	1.595	8.2027
0.12	0.0144	0.007206	2.891	6.4689	1.855	8.2683
0.094	0.008835	0.007256	4.700	6.6720	2.962	8.4715
0.13	0.0169	0.007214	2.500	6.3979	1.576	8.1975

第2表 熔鋼中の酸素と硼素の平衡関係

[O%]	[B%]
0.06	0.00414
0.05	0.00544
0.04	0.00760
0.03	0.0117
0.02	0.0215
0.017	0.0274
0.014	0.0367
0.010	0.0608
0.008	0.0850
0.006	0.131
0.004	0.2464

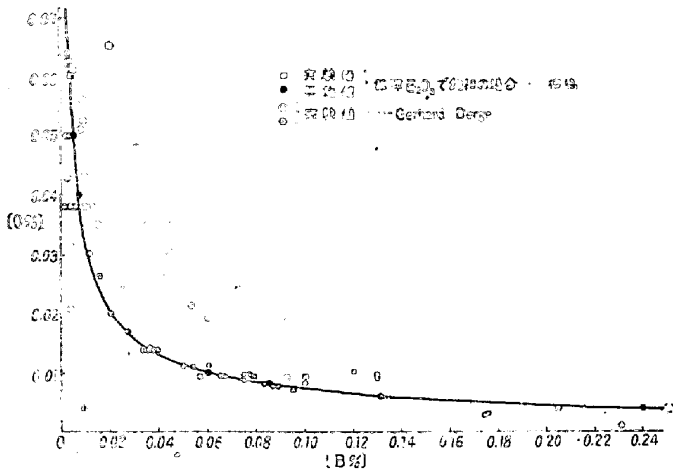


第3図 1600°C で鍍率が B₂O₃ で飽和した時に於ける硼素と酸素の熔鉄中の平衡

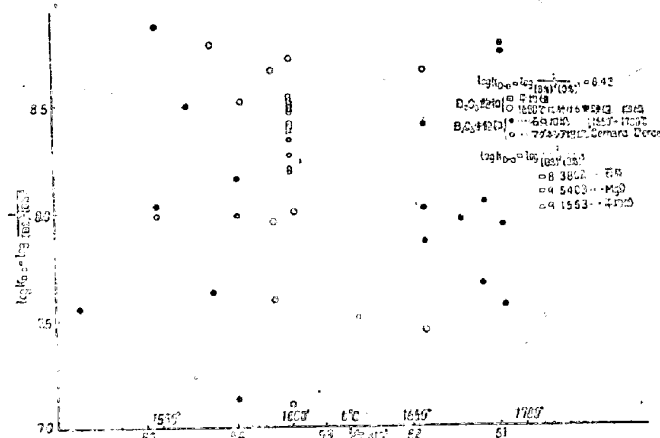
代表するものと考えられる。次ぎの第2表は(10)式から求めた計算値で実験値と比較したのが第3図である。○印は実験値で□印は計算値を示す。

次ぎにGerhard, Derge が直接法で行った実験値と比較検討を行った。彼は最初鉍滓中の B₂O₃ と熔鋼中の硼素含量の分配率を求めて居るが、其の結果は鉍滓中の B₂O₃ が20%まで又熔鋼中の硼素量は0.02%までは大体直線的関係を示しそれ以上になると鉍滓中の B₂O₃ が増

加しても熔鋼中の硼素量は余り大きな増加を示さない。著者達の場合は B₂O₃ が飽和で熔鋼中の硼素量が0.02%以上の実験になる。一方 Derge は B₂O₃ が未飽和鉍滓に就て主に研究を行つて居り、その結果は著者の値と比較して第4図に示した。著者達の求めた [B%]²[O%]³ = 0.3707 × 10⁻⁶ の曲線は我々の実験点を代表すると共に鉍滓未飽和の実験値も良く代表して居ることがわかる。然し一般に B₂O₃ の飽和に近い彼の実験値は著者に比較して高く又ばらつきが大きいがそれに比較して著者達の結果は上記の曲線上に良く乗つて居ることが示される。次の第5図には log K_{B-O} の値と 1/T の関係が示さ



第4圖 鑛滓が B₂O₃ で飽和の時と未飽和の時の熔鐵中の硼素と酸素の平衡關係の比較



第5圖鑛滓が B₂O₃ で飽和と未飽和の時に於ける log K_{B-0} と 1/T の關係

れて居る。我々の結果は 1600°C に於て log K_{B-0} = 8.324~8.19 の範圍に集中して居るが一方 Derge の結果は 1550°~1700°C の間で実験値が非常にばらつき温度変化に対する勾配は求めることが出来ない様に思われる。これに就て彼は此等の実験値を 1600°C の値とみなして考察を行つて居る。温度勾配が非常に小さく求めにくいことは我々の予備実験によつても確められたが実験方法の工夫によつて解決出来るものと考えられる。その主な原因は坩堝壁との反応により平衡に達しがたいことと酸素分析の完全な方法が無い為と思われる。彼で使用したマグネシヤ坩堝の場合には実験点のばらつきは更に大きくそれは坩堝壁と B₂O₃ との反応が

影響しているからである。第3表には我々の測定値と Derge の値と比較してあるが我々の得た K_B の値は彼の石英坩堝を使用した結果とは非常に良く一致して居るが他の坩堝使用の結果とはかなりの相違を示して居る。更に彼は統計学的に実験の誤差を論じて居るが鑛滓中の B₂O₃ の値を考慮した平衡定数 K'_B の方が誤差が少いのは当然で鑛滓が B₂O₃ で未飽和の為である。第6図には硼素の脱酸力に対する他の種々なる元素との比較が示されているが我々の間接法によつて得られた値は著者達の測定値を良く代表すると共に Derge の値も大体に示して居ることがわかる。然し 1944 年 Gurry が熱力学的に数値の組合せによつて求めた値は非常に脱酸力が強いことになるが実測値によると珪素の脱酸力よりは強いがその値に接近して居ることがわかる。然し Mn や炭素よりは強い。一方著者が実測したアルミニウムの脱酸力¹⁾よりははるかに弱いことがわかる。

次に第7図には Fe-O-B 系の三元状態図が示され此の図から熔鐵中の酸素と硼素の平衡關係を求めてみると Fe 点を中心として 1600°C に於ける硼素の脱酸曲線が画かれる。状態図論的には硼素含有量が 0.08% 以下の時にはその試料組織は酸素と酸素が固溶した状態であるが酸素がしたいに増加すると FeO の滴粒或いは FeO-B₂O₃ の様な複化合物のものがあらわれる Fe 側に接近するにつれて滴粒は少なくなる。硼素含有量が高くなつて 0.08% 以上になると酸素と硼素を固溶した α 地鉄中に Fe₃B なる角ばつた粒子が密文状になつて認められるが此は決して B₂O₃ 或いはその複化合物からなる介在物ではなく明確な区別が出来る。以上の研究は 1600°C の温度を中心に行つた。然し他の温度変化に対しては今後の研究にまたねばならない。

IV. 總括

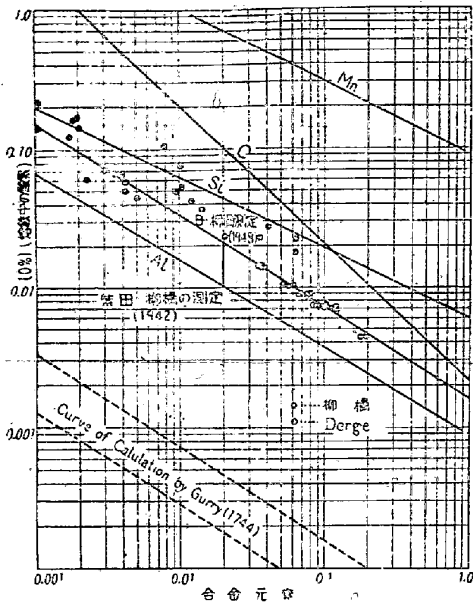
著者達は間接法によつて行つた硼素による熔鐵の脱酸平衡の測定で 1600°C の温度を中心として次ぎの様な結果で得られた。2B+3H₂O(g) ⇌ B₂O₃(l) sat + 3H₂(g)

$$K_{H-B} = P_{H_2}^3 / P_{H_2O}^3 [B\%]^2 = 4.284 \times 10^6$$

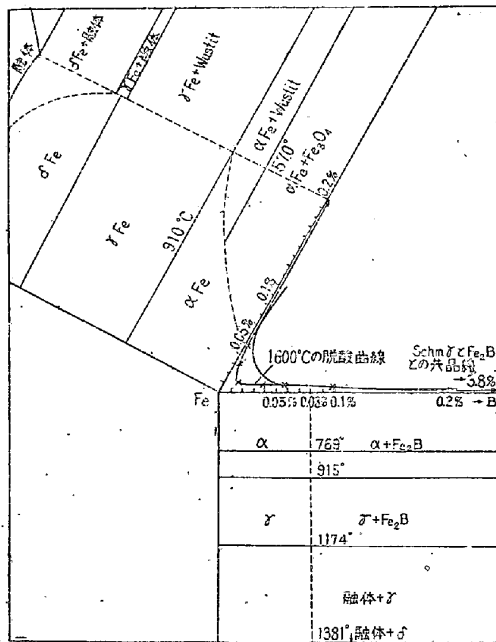
$$\Delta F_{1600}^0 = -56828$$

第3表 各研究者による平衡定数の比較

研究者名	K _B I / [B%] ² [O%] ³	log K _B	K' _B = [B ₂ O ₃] / [B%] ² [O%] ³	log K' _B
柳橋一佐 應	2.697 × 10 ⁶ (アルミナ坩堝)	8.4308		
Gerhard Derge	2.4 × 10 ⁶ (石英坩堝)	8.3302	29.38 × 10 ⁶	9.468
	34.7 × 10 ⁶ (マグネシヤ)	9.5403	49.30 × 10 ⁶	9.692
	14.3 × 10 ⁶ (平均値)	9.1553	37.40 × 10 ⁶	9.572



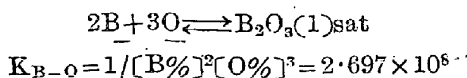
第6圖 1600°C に於ける種々なる元素による脱酸力の比較



第7圖 1600°C に於ける Fe-B-O 系三元等温状態図 —x— 著者の測定による値

此の実験ではアルミナ坩堝を使用し鉍液中の B₂O₃ は飽和の条件であつた。

2) 次に著者が前に報告した Fe-H-H₂O 系の反応に関する熱力学的結果を用いて熔鋼中の酸素を決定し硼素との平衡関係を次ぎの様に導き出した。



或いは

$$k'_{B-O} = [B\%]^2[O\%]^3 = C \cdot 3707 \times 10^{-8}$$

$$\Delta F^\circ_{1600} = -72243$$

以上の熱力学的値と直接法で得られた Gerhard Derge の結果と比較検討して著者の値がやゝ低いが大體代表出来るものであり其の方法は一層正確な実験法であることが確められた。その脱酸力は Mn や炭素よりははるかに強く珪素に近似して居るがそれよりは強く Al よりははるかに弱いことがわかつた。然し Gurry が熱力学的に計算した値とは非常に違い、この値よりは、はるかに弱いものであることが実験的に証明された。以上含硼素特殊鋼熔製の基礎指針を与えることが出来たものと考えられる。

終りに臨み種々御示唆援助を賜つた前石原所長、熔解装置に就て御助力載きました増本所長、分析の御援助を載きました後藤教授に厚く感謝の意を表するしだいでありませう。本研究は文部省科学研究費によつて行つた事を附記す。(昭和 28 年 2 月寄稿)

文 献

- 1) T. W. Lippert: Iron Age 19 (1942) 41
- 2) M. A. Gruesman: Trans A.I.M.E. 150 (1942) 227
- 3) 今井勇之進, 今井彦太郎: 日本金屬學會誌, B 14.3 (1950) 53~57
" 同誌, B 15.1(1951) 44
- 4) R. W. Gurry: Trans A. I. M. E. 158 (1944) 98
- 5) Gerhard Derge: Technical Publication, A.I.M.E. No 2004 (Class. C. Iron and Steel Division No 425)
- 6) J. Chipman and A. M. Samarin: A.I.M.E. 125(1937) 331
M. N. Dastur and J. Chipman: Trans. A. I.M.E. 185(1949) 441
- 7) 鹽川孝信: 日本金屬學會誌 B 15. 4(1951) 183
- 8) 柳橋哲夫: 同誌, B 14.1 (1950) 13
- 9) Werner Geller and Kurt Dicke: Arch. Eisen. 11~12(1943) 431~439
C. A. Zaffe and C. E. Sims: Trans A.I.M.E 154 (1943) 192~227
- 10) 柳橋哲夫: 日本金屬學會誌, B 14.1 (1950) 16
- 11) 柴田善一, 柳橋哲夫: 鐵と鋼, 39 No. 4(1953) 393
- 12) M. Hansen: Der Aufbau der Zeistofflegierungen 274~706.