

(57) 炭素飽和熔鉄に於ける炭素と酸素との平衡

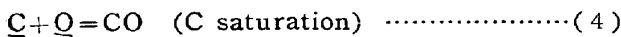
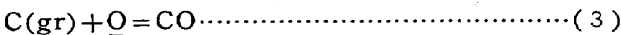
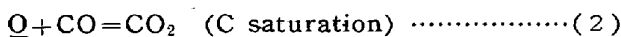
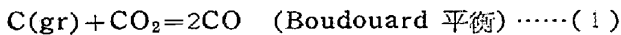
(The Equilibrium of Carbon and Oxygen in Molten Iron saturated with Carbon)

Shiro Banyo, et alius.

東北大学工学部 教授 工博的 場 幸 雄
同 大学院学生 工修〇万 谷 志 郎

I. 緒 言

熔鉄中の C と O の関係は鉄鋼製錬の基礎反応で従来多くの研究者により測定されているが、鑄鉄組成の様な C 濃度の高い範囲における測定は実験の困難なため殆んど行われていない。併し最近鑄鉄中の O の挙動が注目を惹き、また化学冶金上からも熔鉄中の O におよぼす第3元素の影響につき興味ある多くの結果が得られつつある今日、C 高濃度側における平衡関係の実測は極めて有益で、その第一歩として C 飽和における C と O の平衡関係を測定した。Fe-C-O 3 元系において酸化鉄相の存在しない範囲の平衡関係を相律より考えると、独立成分は Fe, C, O 3 成分で相は熔鉄相、ガス相、の2相である故自由度は3となり。温度および圧力が一定であれば CO-CO₂ の混合比と熔鉄中の C, O は夫々直線関係で示される。併し C 濃度がますと直線関係から偏差する、即ちヘンリーの法則があてはまらなくなり C と O の積は一定値を示さず C 濃度の函数で示されるようになる。この場合 CO-CO₂ と C 濃度との関係は、1 気圧 1600°C にて 0.2% C で CO₂ は 0.6% となり C 飽和系においては CO₂ 0.005% になる。この様な極く微量の CO₂ ガスの変化を制御する事は実験上極めて困難である。今熔鉄が C で飽和した場合は本系は次式で示される。



本系を相律より考えると固相(炭素相)がました故自由度は2になり温度および圧力が決定すれば平衡関係は決定し、この時のガス組成は Boudouard 平衡に一致する。従つて CO₂ は極微量であり熔鉄中の C 濃度は溶解度に一致して一定値を示す故 CO ガスのみを送つても平衡状態に達するものと考えられ、純粋な CO ガス 1 気圧で炭素坩堝中にて鉄を熔かし O の多い側と少ない側の両側より平衡状態を測定した。

II. 実 験 方 法

坩堝は内径 20mm 高さ 50mm で日本カーボン製黒鉛素材(灰分<0.2%)より作製したものである。試料は電解鉄に坩堝と同質の黒鉛を過剰に加えて熔製して得た C 4.4%, Si 0.01%, Mn trace, P 0.0029%, S 0.021 の白銑約 40gr を使用した。CO ガスは熱硫酸に蟻酸を滴下して作り、P₂O₅, ソーダライムの吸接管を通じ、微量に混入した O₂ ガスを除くためアルカリ性ピルガロール溶液を通じ更らに 450~500°C に余熱した金属銅に導いた。熔解用炉は高周波炉を使用し、温度測定は光高温計により行い温度補正は 1,200~1,600°C の間を Pt-Pt-Rh の熱電対を用いて補正した。

試料を反応管内に装入し、真空に引いて後静かに CO ガスを満たし、この操作を数回行つて装置内を完全に CO ガスにて置換し、再び真空に引いて熔解し、試料中の他のガスを逐い出し、然る後ガスを送入して一定温度に保持する。この場合の平衡到達時間は C は CO ガス流通後 20 分程度で溶解度に達しており、O はその後 30~40 分で一定の値を示し、全体として 50分~1 時間程度と考えられるが本実験では安全を見越して 1 時間 20 分~1 時間 30 分保持する様にした。また流量を 50, 100, 200, cc/mn に変化したが分析誤差の範囲でよく一致した結果を得たので多くの場合は 100cc/mn で行つた。平衡到達後は炉の電流を切ると同時に N₂ ガスで急冷した。凝固後の試料検査によると大部分のものは白銑である事を知り、充分な急冷効果を与え得たものと考えられる。

分析は C は日本標準規格による乾式燃焼法を採用し O は真空熔融法により行つた。

III. 実 験 結 果

以上の方法により 1,590, 1,505, 1,423, 1,336°C の各温度につき測定を行つた。この場合における酸素分析の再現性は ±0.0005% で各温度を通じて O 含有量は 0.0035~0.0015% 程度で分析値に比して誤差が大きいので、各温度につき 10 回以上溶解を行い、これを統計的に処理して次の結果を得た。

1. 炭素の溶解度を示す実験式として次式を得た。

$$C\% = 1.23 + 2.69 \times 10^{-3} t \cdot C \quad (1,300 \sim 1,600^\circ\text{C})$$

これを Ruer & Biren, Chipman 等の測定値と比較すると同一温度の溶解度は約 0.1% 程度高く、同一 C 量に対しては約 40°C の差があつた。

2. 炭素飽和熔鉄の O 含有量は (3) 式により示され 1,600~1,300°C の温度範囲で温度函数として次式を得た。

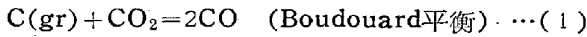
Table 1. Summary of experimental results.

Temp °C	C (%)	Q (%)	C(%)×Q(%)	f ₀ from equ.(4')	f ₀ from equ.(2')	f _c	a _c
1,300	4.73	0.00224	0.0106	0.029	0.030	4.9	23.3
1,350	4.86	0.00242	0.0117	0.026	0.027	5.4	26.2
1,400	5.00	0.00258	0.0129	0.023	0.024	5.9	29.2
1,450	5.13	0.00275	0.0141	0.021	0.021	6.3	32.3
1,500	5.27	0.00291	0.0153	0.019	0.019	6.8	35.8
1,550	5.40	0.00307	0.0166	0.018	0.018	7.3	39.4
1,600	5.53	0.00324	0.0179	0.017	0.016	7.8	43.1



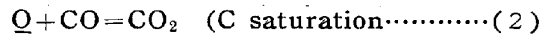
$\log \frac{1}{[Q\%]} = \frac{1556}{T} + 1.658 \dots\dots\dots(3')$

3. ガス相と熔鉄相中の Q との関係は (3') 式と Boudouard の平衡式を組合せて次式を得た.



$\log \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = -\frac{8405}{T} + 8.820$

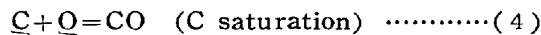
(Basic open hearth steelmaking AIMF 1951 p.645)



$\log \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} [Q\%]} = \frac{9961}{T} - 7.162 \dots\dots\dots(2')$

(2') 式より得られる 1,600°C における平衡値は 0.0143 である. 然るに稀薄溶液における Marshall & Chipman の値は 0.888 で著者等の C 飽和における値は著しく低い. これは C により Q の活量が著しく低下したためであると考えられる.

4. C 飽和における, 熔鉄中の C と Q の積は 1,600 ~ 1,300°C の温度範囲で次式により示される.



$\log \frac{P_{CO}}{[C\%][Q\%]} = \frac{2239}{T} + 0.5513 \dots\dots\dots(4')$

(4') 式より得られる 1,600°C における C と Q の積は 0.179 で従来の稀薄溶液における測定値 0.002 前後の値に比較して C 飽和では著しく大きい.

以上の結果より 1,300 ~ 1,600°C の各温度における C の飽和溶解量と, その際の Q 量および C と Q の積をまとめて Table 1 に示す.

また稀薄溶液における Marshall & Chipman の測定値と著者等の測定値を組合せて C 飽和における C および Q の活量係数を求める事ができる. これを Table 1 に併記した.

(58) 熔鉄の改良に関する研究 (III)

(熔鉄へのスケール添加と O₂ 吹込との比較)
Studies on the Improvement of Molten

Iron (III)

(Comparison of scale addition with the blow of oxygen into molten iron)

Tomojiro Tottori.

富士製鉄 K.K. 釜石製鉄所 工 鳥 取 友 治 郎

I. 緒 言

高炉熔鉄への酸素吹込み処理により熔鉄中の Ti, V 等の不純物が減少しかつ酸素による悪影響もないので, 熔鉄の性質改良法として酸素吹込処理が有効な方法であることについて先に報告¹⁾²⁾したが, 同じく熔鉄の酸化処理としての熔鉄へのスケール添加処理も同様な効果のあることが期待されたのでこの点について種々検討した結果, 高温でのスケール添加処理は酸素吹込の場合と同様 Ti, V 等の元素を減少させ或る程度熔鉄の改良をもたらすことが確められたので, 熔鉄へのスケール添加処理について酸素吹込処理と種々比較検討した結果について報告する.

II. 組成及び性質変化

まず予備実験としてスケール添加および酸素吹込み処理による成分, 組織変化等について種々比較検討を行ったが, 使用原料鉄として Table 1 に示す 2 種を用い処理条件は次のごとくである.

酸素吹込……クリプトル炉を用い鉄鉄 500gr を 1350°C で溶解し 9mmφ のシリカチューブにて 15l/mn の割合で 1, 2, 3, 4, 5 分間の吹込みを行いその後約 1350°C に温度が低下するまで保持後 25mmφ の砂型に鑄造した.

スケール添加……クリプトル炉を用い鉄鉄 500gr を約 1450°C で溶解しスケール 1~10% の添加を行い強く攪拌後約 2 分間保持冷却して 1350°C で 25mmφ の砂型に鑄造した. この際使用するスケールの成分例は, FeO 65.3%, Fe₂O₃ 12.9%, Fe₃O₄ 19.2%, Fe 0.5%, MnO 0.5%, SiO₂ 1.1% である.

この様な処理を行った際酸素吹込みでは時間と共に著