

行われる。硫黄については試料採取条件よりの確な挙動は把握されなかつた。

終りに臨み、本研究に終始御指導を頂いた当社冶金研究所長工博小柴定雄氏に対し深く感謝の意を表するとともに、連日連夜熱心に作業に従事された当研究所の各位また当時北大工学部生満尾利晴君の協力を得たことに對し重ねて御礼申し上げる。(昭和 31 年 12 月寄稿)

文 献

- 1) G. Bulle: Blast Furnace and Steel Plant **41**, 12 (1953), 1429
- 2) 中村, 佐藤: 日立評論, **37**, 8 (1955), 101
- 3) K. C. McCutcheon, W. E. Marshall, H. C. Barnes: Jou. of Met. Apr. (1951), 304
- 4) S. P. Kinney: St. u. Ei. Jun. (1927), 1331

炭素飽和熔鉄における炭素と酸素の平衡 (I)*

的 場 幸 雄**・万 谷 志 郎***

EQUILIBRIUM OF CARBON AND OXYGEN IN MOLTEN IRON SATURATED WITH CARBON (I)

Sachio Matoba and Shiro Banyu

Synopsis:

A study was carried out on the equilibrium of carbon and oxygen in molten iron saturated with carbon at the temperature range of 1300~1600°C, by melting Fe-C alloys in a graphite crucible within the carbon monoxide and dioxide gas atmosphere in equilibrium with graphite. As the results of this experiment, it was proved that the carbon decreased the activity coefficient of oxygen in molten iron and the products of carbon and oxygen indicated exceedingly large values in carbon saturation. For the empirical formula indicating these relation, the following results were given.

1. Solubility of graphite:

$$\underline{C} \% = 1.23 + 2.69 \times 10^{-3} t^{\circ}C$$

2. Empirical formula indicating the equilibrium relation between the carbon and the oxygen in molten iron saturated with carbon:

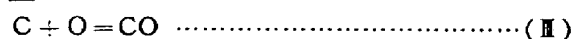
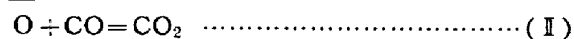
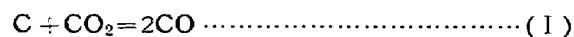
$$\underline{C}(g) + \underline{O} = CO \quad \log K_3^C \left(= \frac{P_{CO}}{\underline{O} \%} \right) = \frac{1,556}{T} + 1.658$$

$$\underline{O} + CO = CO_2 (C\text{-saturation}) \quad \log K_2^C \left(= \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \underline{O} \%} \right) = \frac{9,961}{T} - 7.162$$

$$\underline{C} + \underline{O} = CO (C\text{-saturation}) \quad \log K_4^C \left(= \frac{P_{CO}}{\underline{C} \% \cdot \underline{O} \%} \right) = \frac{2,239}{T} + 0.5513$$

I. 緒 言

熔融せる鉄中の炭素と酸素の平衡関係は鉄鋼製錬の基礎反応の一つで古くより多くの研究がなされてきた。熔鉄中の炭素と酸素は互に反応して CO ガスを生成するがこの時常に微量の CO₂ ガスを含み、その平衡関係はつぎの 3 式で示される。



本系は相律より明らかなごとく、温度および圧力を決

定すれば熔鉄中の炭素および酸素はガス相中の CO-CO の混合比により一定の値を示し、稀薄溶液においてはガス相の組成 (P_{CO}^2/P_{CO_2} または P_{CO_2}/P_{CO}) と熔鉄中の炭素および酸素は直線関係で示され、炭素と酸素の積は一定の値を示す^{1)~4)}。しかし炭素濃度が高くなると直線関係は変位し、各成分は活量を以て示さねばならない。熔鉄中の炭素は 0.2% C ですでに Henry の法則からの正偏倚を示すことが知られて居り^{5)~8)}、また S. Marshall

* 昭和30年10月本会講演大会にて講演

** 東北大学工部学金属工学科 教授 工博

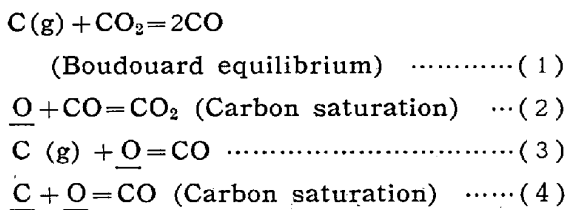
*** 同 大学院学生 工修

& J. Chipman⁹⁾, E. T. Turkdogan¹⁰⁾等の研究によると炭素と酸素の積は炭素濃度とともに次第に大きくなる, これは炭素が酸素の活量係数を低下せしめるためであるとすべて居る. しかるに P. Herasymenco¹¹⁾ は酸性平炉のデータを整理して, 炭素は酸素の活量係数を増加せしめると全く逆の説をあげており, また F. D. Richardson¹²⁾ は脱酸平衡のデータを整理して, その生成エネルギーが炭素の場合他の元素と比較して異常な値を示すことをのべ, 酸素の活量係数におよぼす炭素の影響は今後の研究にまたねばならぬことを指摘した.

このような物理化学的問題の外, 最近鑄鉄中における酸素がその組織に大きい影響を持つことが知られ, 高炭素濃度における炭素と酸素の平衡関係は甚だ重要である.

しかし高炭素濃度側における平衡ガス相の CO-CO₂ の組成はほとんど CO ガス側に傾き多量の CO ガス中に極微量の CO₂ ガスを常に一定量混入することが困難であり, またかゝる酸素ポテンシャルの低い雰囲気にて完全に中性な坩堝が無いため実験はきわめて困難である. しかし炭素飽和においては坩堝として黒鉛を使用し得る, またガス相の CO-CO₂ の比は Boudouard 平衡に一致した組成を持つので著者らは炭素飽和熔鉄における炭素と酸素の平衡関係を測定することとした.

炭素飽和熔鉄における平衡関係はつぎの4式により示される.

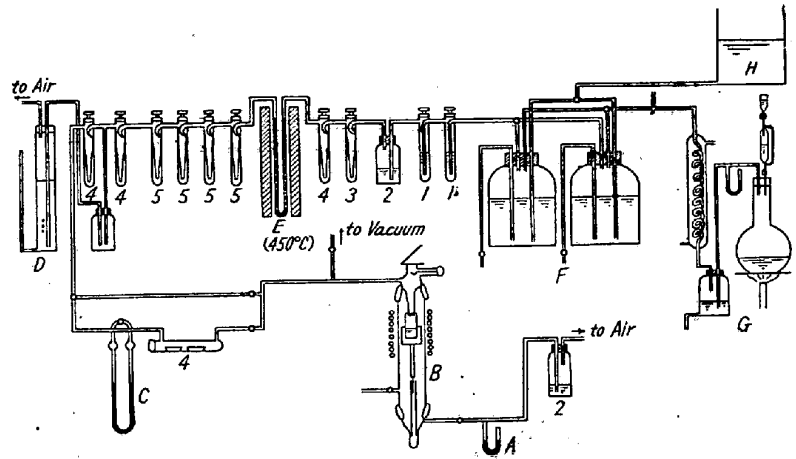


本系は相律によれば温度および圧力が決定すると平衡関係は決定し, ガス相中の CO-CO₂ の組成は(1)式の Boudouard 平衡に一致した組成を持ち, 熔鉄中の炭素濃度は炭素の飽和溶解度に一致する.

II. 実験方法

1. 坩堝および試料

坩堝は内径 20 mm 高さ 50 mm で日本カーボン製黒鉛素材 (灰分 < 0.2%) より作製したものを使用した. 試料は電解鉄に坩堝と同質の黒鉛を過剰に加え 1300~1400°C にて1時間保持し, 内径 20 mm の金型に鑄造した白鉄約 30~40 g 使用した.



A: Manometer B: Reaction chamber C: Capillary flowmeter
D: Gas flow adjustment E: Metallic copper furnace F: CO gas tank G: CO gas producer H: Water tank
1: Alkali pyrogallol solution 2: H₂SO₄ 3: CaCl₂ 4: P₂O₅
5: Soda-lime

Fig. 1. Schematic diagrams of the apparatus.

試料化学分析結果はつぎのごとくである.

C	Si	Mn	P	S
4.4%	0.01%	Trace	0.003%	0.02%

2. 装置および CO ガス

実験装置の概略を Fig. 1 に示す, CO ガスは熱硫酸に蟻酸を滴下して作り, 貯蔵壺に貯えておく. これをアルカリ性ピロガロール, P₂O₅, ソーダライムおよび 450~500°C に加熱した金属銅中に導いてガス中の不純物を除き, 流量は 100cc/mn の割で流し, 炉内圧は圧力計 A により大気圧より 5 mmHg 高くなるように調節した. 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つた. 光高温計は水素気流中で電解鉄の融点を読み純鉄の融点を 1530°C とし補正を行い, さらに黒鉛坩堝に試料を入れ, 補正した Pt-Pt-Rh 熱電対を挿入し, 窒素気流中で両者の値を比較して, 1200°C ~ 1600°C の間を補正した. 両法による補正值はよく一致しており ± 10°C で正しいものと考えられる.

3. 実験操作および平衡到達時間

試料を反応管内に装入し, 真空に引いて後静かに CO ガスを満たす. 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, ふたたび真空に引いて真空中にて約 15 分加熱熔解し, 黒鉛坩堝が吸蔵して居る水分および試料中の H₂, N₂ ガス等を逸出せしめ, しかる後 CO ガスを静かに送入して実験温度に保持する.

平衡到達時間は 1336°C にて検討した. 平衡状態を求めるためには, 平衡組成の上下より出発して同一の値を得る必要がある. 著者らの場合真空熔解後 CO ガスを通じ 10 分から 2 時間保持することにより酸素の低い側から, また一方 CO ガス流通後上部より Fe₂O₃ を少量

Table 1. Approach to equilibrium at 1336°C.

Heat No.	Melting condition	Time kept at the temperature	O%	C%
A 7	Vacuum melting only	10	0.00163	4.77
A 1	Flowing CO gas after vacuum melting	10	0.00231	4.62
A 2	〃	20	0.00258	4.84
A 3	〃	40	0.00314	4.80
A 18	〃	1,20	0.00265	4.81
A 12	〃	1,40	0.00303	4.84
A 5	〃	2,00	0.00264	4.83
A 10	〃	2,00	0.00265	4.85
A 8	Flowing CO gas after ferric oxide was added	10	0.00418	4.76
A 13	〃	40	0.00260	4.84
A 15	〃	1,20	0.00204	4.79
A 17	〃	2,00	0.00235	4.79

加えて酸素の多い側から一定時間保持することにより平衡到達時間を検討した。その結果は Table 1 のごとくであり、炭素は CO ガス流通後 20 分で飽和溶解量に達しており、酸素は炭素が飽和溶解度に達してから 30~40 分で一定の値を示して居ると考えてよく、全体を通じて 50 分~1 時間後には平衡状態に達して居るものと思われるが、安全を見越して 1 時間 20 分から 1 時間 30 分保持するようにした。

さらに本実験では厳密にはガス相は Boudouard 平衡に一致した P_{CO_2} の分圧を持たねばならず、したがって CO ガス流量により平衡値がづれる恐れが有る。それゆえ CO ガス流量を 50~200cc/mn に変化せしめその影響を検討してみたが、分析誤差の範囲内で良く一致した値をえた。1300°C 以上の高温における Boudouard 平衡に一致したガス相の P_{CO_2} の分圧は非常に微少で、例えば 1600°C では 0.005% CO_2 で¹³⁾このような多量の CO ガス中の微量の CO_2 ガスを正確に検定し得る有力な方法が見あたらぬため、実際に Boudouard 平衡に一致したガス組成が得られていたかどうかを検討し得なかつたが、このような高温で、しかも多量の黒鉛存在の下では反応速度も充分速く、少くとも坩堝中のガス相は Boudouard 平衡に一致したガス組成が得られていたものと思う。

平衡到達後は炉の電流を切ると同時に N_2 ガスで急冷する。試料は 10~15 秒で凝固し、大部分のものは白銑であり、充分な急冷効果を与え得たものと思う。

4. 試料分析法

急冷した試料は表面の黒鉛をよく削り落とし、カッターグラインダーで 2 ケに切り、酸素分析試料として 7 mm 角約 5~7 g の試料を切り出し、この時の削り屑を炭素分析用試料とした。

炭素分析は日本標準規格による乾式燃焼法を採用し

た。酸素分析は真空熔融法により行い、酸素分析値の再現性は $\pm 0.0005\% O$ である。

III. 実験結果

以上の方法で 1590°C, 1505°C, 1423°C, 1336°C の各温度につき実験を行った。実験範囲を通じての酸素分析値は 0.0015~0.0035% O で、分析値に比較して分析誤差のしめる割合が大きいので、同一測定点につき 10 回前後繰返して、熔解を行い、これを統計的手法により処理した。

実験結果は Table 2, 3, 4, 5 および Fig. 2, 3, 4 に示す。表中 * 印のものは Fe_2O_3 を熔解開始時に加えることにより酸素の多い側より始めたものである。

IV. 考 察

1. 炭素の溶解度および炭素の活量について
各温度における炭素の溶解度を Fig. 2 に示す。これらの測定値は 1300~1600°C の温度範囲で近似的に直線関係にあり、これを示す実験式として次式をえた。

$$C\% = 1.23 + 2.69 \times 10^{-3} t \cdot C$$

Table 2. Equilibrium data at 1590°C

Heat No.	O% $\times 10^{-3}$	C%	$\log K_3^c$	$\log K_4^c$
E 1	340	5.53	2.4685	1.7258
E 2	307	5.56	2.5129	1.7670
E 3	330	5.52	2.4815	1.7399
E 4	342	5.51	2.4660	1.7235
E 5*	317	5.53	2.4989	1.7570
E 6*	301	5.55	2.5214	1.7773
E 7*	312	5.48	2.5058	1.7670
E 8*	296	5.52	2.5287	1.7878
E 9	298	5.48	2.5258	1.7878
E 10	318	5.48	2.4976	1.7595
E 11	326	5.48	2.4868	1.7471
E 13	335	5.50	2.4750	1.7352

Table 3. Equilibrium data at 1505°C.

Heat No.	O% × 10 ⁻⁵	C%	log K ₃ ^C	log K ₄ ^C
C 2	293	5.25	2.5331	1.8125
C 3	289	5.23	2.5391	1.8210
C 4*	275	5.30	2.5607	1.8356
C 5*	295	5.31	2.5302	1.8041
C 6*	292	5.32	2.5346	1.8093
C 7	348	5.33	2.4584	1.7329
C 8	302	5.25	2.5200	1.7986
C 9	242	5.30	2.6162	1.8928
C 10	271	5.25	2.5670	1.8477
C 11	319	5.26	2.4962	1.7747
C 12*	326	5.29	2.4868	1.7545

Table 4. Equilibrium data at 1423°C

Heat No.	O% × 10 ⁻⁵	C%	log K ₃ ^C	log K ₄ ^C
B 3	294	5.07	2.5317	1.8268
B 6*	246	5.05	2.6091	1.9066
B 7	259	5.05	2.5867	1.8827
B 9	278	5.01	2.5560	1.8570
B 12	248	5.05	2.6055	1.9031
B 13	291	5.00	2.5361	1.8356
B 14	286	4.99	2.5436	1.8447
B 15*	291	5.02	2.5361	1.8356
B 16	257	4.98	2.5901	1.8928
B 17*	256	5.02	2.5912	1.8894
B 18	271	4.94	2.5670	1.8729
B 19	259	4.99	2.5867	1.8894
B 20	278	5.03	2.5560	1.8539

In B 18, 19 flow rate was 200cc/mn and in B 20 flow rate was 50cc/mn

Table 5. Equilibrium data at 1336°C

Heat No.	O% × 10 ⁻⁵	C%	log K ₃ ^C	log K ₄ ^C
A 5	264	4.83	2.5784	1.8996
A 10	265	4.85	2.5768	1.8896
A 15*	204	4.79	2.6904	2.0101
A 17*	235	4.79	2.6289	1.9461
A 18	265	4.81	2.5768	1.8996
A 19	269	4.85	2.5702	1.8827
A 21	223	4.77	2.6517	1.9355
A 22	196	4.78	2.7077	2.0283
A 23	221	4.81	2.6556	1.9747
A 24*	202	4.80	2.6946	2.0132
A 25*	252	4.79	2.5986	1.9172

炭素の溶解度は多くの測定値^{14)~18)}があり、これを比較のため Fig. 2 に記入した。また 1400°C, 1600°C における諸家の値を Table 6. に示す。これらの値を比較すると Ruer & Biren¹⁴⁾ の値より 0.1% C 程度高く温度にして約 40°C の開きがあるが、特に最近行われた測定値とはよく一致しており、著者らの場合ガス相をも考慮した測定値であるといえる。

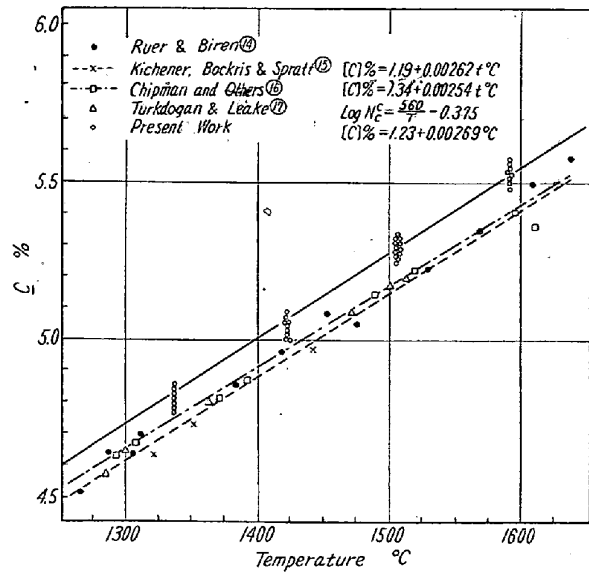
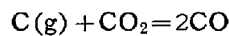


Fig. 2. Solubility of graphite.

Table 6. Solubility of graphite in molten Fe-C alloys.

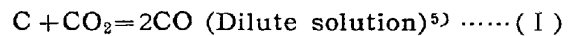
	1400°C	1600°C
Ruer & Biren ¹⁴⁾	4.91	5.35
Chipman et al ¹⁶⁾	4.90	5.40
Kichener et al ¹⁵⁾	4.86	5.38
Turkdogan & Leake ¹⁷⁾	4.96	5.46
Sanbongi et al ¹⁸⁾	5.00	—
Present authors	5.00	5.53

本系ではガス相と熔鉄相とは平衡状態にあり、この時のガス組成は Boudouard 平衡に一致する。したがってこれらの値と稀薄溶液における $P_{CO}-P_{CO_2}-C$ の平衡値とから、炭素飽和熔鉄中の炭素の活量係数を求めることができる。今活量の基準を Henry の法則に取り $f_c = a_c/C\%$ と定義すると



(Boudouard equilibrium) (1)

$$\log K_B (= P_{CO}^2 / P_{CO_2}) = -\frac{8,405}{T} + 8.820 \quad (1a)$$



$$\log K_I \left(= \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} \cdot a_c} \right) = -\frac{5,778}{T} + 5.784$$

..... (Ia)

(1a), (Ia) および $f_c = a_c/C\%$ を組合せることにより

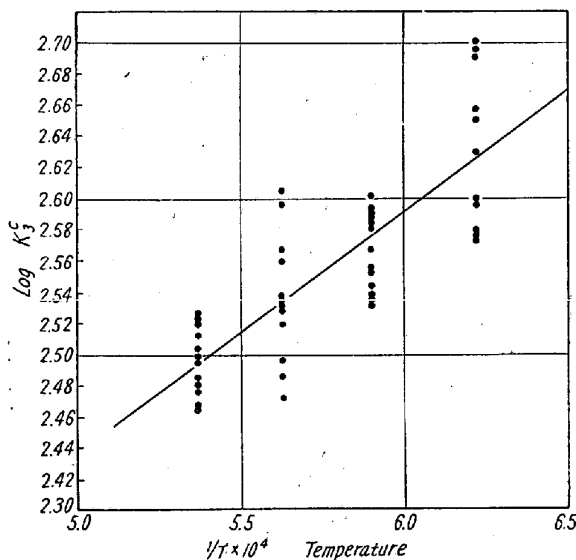
$$f_c = \frac{P_{CO}^2}{K_I P_{CO_2} \cdot C\%} = \frac{K_B}{K_I C\%}$$

上述の式に炭素の溶解度 C% を代入すれば炭素飽和熔鉄の f_c および a_c を得る。これ等の値を Table 7 に示す。

Table 7. Summary of experimental results.

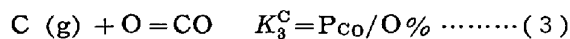
Temp (°C)	C%	O%	C%×O%	f ₀ from eq.(4)	f ₀ from eq.(2)	f _c	a _c
1300	4.73	0.00224	0.0106	0.029	0.030	4.9	23.3
1350	4.86	0.00242	0.0117	0.026	0.027	5.4	26.2
1400	5.00	0.00258	0.0129	0.023	0.024	5.9	29.2
1450	5.13	0.00275	0.0141	0.021	0.021	6.3	32.3
1500	5.27	0.00291	0.0153	0.019	0.019	6.8	35.8
1550	5.40	0.00307	0.0166	0.018	0.018	7.3	39.4
1600	5.53	0.00324	0.0179	0.017	0.016	7.8	43.1

またこの場合における $\log a_c$ と $1/T$ の勾配は炭素の溶解熱を与える。これを求めると 11700 cal/gram atom を得る。

Fig. 3. Effect of temperature on $\log K_3^C$

2. 炭素飽和熔鉄における酸素含有量および酸素の活量係数について

炭素飽和溶鉄における酸素含有量を示す反応式は次式により与えられる。

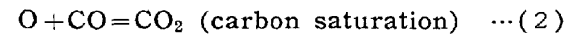


(3) 式の $\log K_3^C$ と $1/T$ の関係を Fig. 3 に示す。図中に表された各点は実験のはなはだしき困難のため可成の範囲に分散しているが、1300°C~1600°C の温度範囲においては各測定温度における値の算術平均および中位数は $1/T$ と近似的に直線関係にあり、これらを示す実験式として最小自乗法により次式を得た。

$$\log K_3^C \left(= \frac{P_{CO}}{\underline{O}\%} \right) = \frac{1,556}{T} + 1.658 \quad \dots\dots (3a)$$

(3) 式の平衡値 K_3^C は温度上昇とともに減少する、換言すれば炭素飽和溶鉄における酸素含有量は温度上昇にしたがつて増加することを語っている。

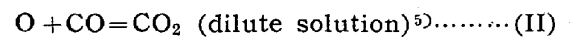
炭素飽和溶鉄におけるガス相と溶鉄中の酸素含有量との関係は (3) 式と Boudouard 平衡式 (1) とを組合せることによりえられる。



$$\log K_2^C \left(= \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \underline{O}\%} \right) = \frac{9,961}{T} - 7.162 \quad \dots\dots (2a)$$

(2a) 式よりえられる K_2^C の値は 1600°C で 0.0143 である。しかるに稀薄溶液における Marshall & Chipman⁵⁾ の測定より得られた平衡恒数 K_2 の値は 1600°C で 0.888 で著等らの測定値はいちじるしく低い値を示している。これは溶鉄中の酸素原子が炭素原子の周りに強く引き付けられ cluster を作っており、そのため酸素の活量係数が低下したことによると考えられる。

これらの測定値と Marshall & Chipman の稀薄溶液における値 (IIa) 式とを組合せることにより炭素飽和溶鉄の各温度における酸素の活量係数 f_0 を求めることができる。今酸素の活量係数を $f_0 = a_0 / \underline{O}\%$ と定義すると



$$\log K_2 \left(= \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} a_0} \right) = \frac{7,320}{T} - 3.960 \quad \dots\dots (IIa)$$

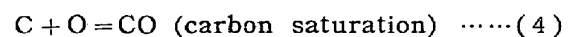
$$K_2 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} a_0} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} f_0 \underline{O}\%} = \frac{K_2^C}{f_0}$$

ゆえに 1600°C 5.53% C では

$$f_0 = K_2^C / K_2 = 0.0143 / 0.888 = 0.016$$

酸素の活量係数は炭素飽和ではいちじるしく低下することを知った。以上の方法により求めた 1300°C~1600°C における f_0 の値を Table 7 の項に記す。Table 7 の第 2, 3 項は各温度における炭素および酸素含有量を示す。

3. 炭素飽和溶鉄における炭素と酸素の積について
炭素飽和溶鉄中における炭素と酸素の平衡関係を示す反応式は (4) 式により示される。



$$\log K_4^C \left(= \frac{P_{CO}}{\underline{C}\% \underline{O}\%} \right) = \frac{2,239}{T} + 0.5513 \quad \dots\dots (4a)$$

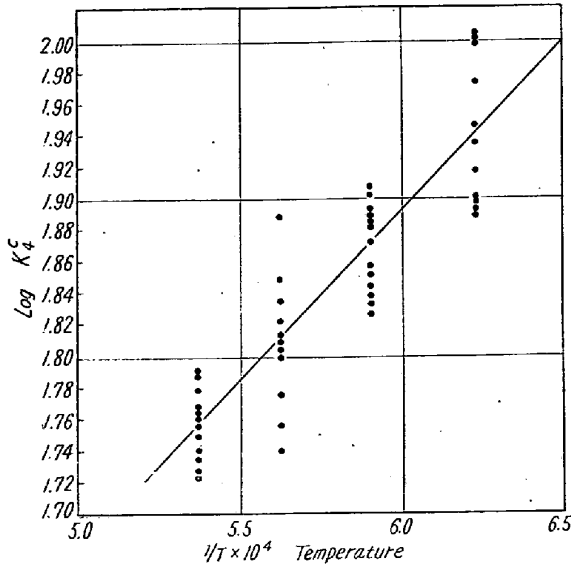


Fig. 4. Effect of temperature on $\log K_4^C$

Fig. 4 に $\log K_4^C$ と $1/T$ の関係を図示する。1300°C~1600°C の温度範囲で近似的に直線関係にあり、これを示す実験式として (4a) 式をえた。熔鉄中における炭素と酸素の積は鉄、炭素、酸素、3元系平衡を示す恒数として多くの研究者により実測され、その値は 1600°C で 0.0025 前後である。しかしこれらは 0.2% C 以下の稀薄溶液における値であつて、Marshall & Chipman⁵⁾, Turkdogan¹⁰⁾ らの研究によると、この値は炭素濃度がますと一定の値を示さず、炭素濃度とともに増大することが指摘されており (4a) 式よりえられる値、すなわち炭素飽和では 1600°C で 0.0179 といちじるしい高値を示すことを知つた。Table 7 の第4項に (4a) 式よりえられる各温度における炭素と酸素の積を記した。

また前述と同様の方法により、稀薄溶液における測定値⁹⁾, Table 7 の a_c の値と (4a) 式を組合せることにより炭素飽和熔鉄における酸素の活量係数を求め得る、これを Table 7 の第5項に併記した。

V. 結 語

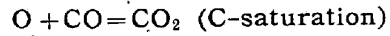
炭素飽和熔鉄における炭素と酸素の平衡関係を測定してつぎの結果を得た。

1. 炭素の飽和溶解度を示す実験式

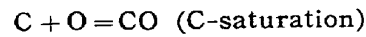
$$C\% = 1.23 + 2.69 \times 10^{-3} t^{\circ}C$$

2. 炭素の飽和熔鉄の炭素と酸素の平衡関係を示す実験式

$$C(g) + \underline{O} = CO \quad \log K_3^C \left(= \frac{P_{CO}}{\underline{O}\%} \right) = \frac{1,556}{T} + 1.658$$



$$\log K_2^C \left(= \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \underline{O}\%} \right) = \frac{9,961}{T} - 7.162$$



$$\log K_4^C \left(= \frac{P_{CO}}{\underline{C}\% \underline{O}\%} \right) = \frac{2,239}{T} + 0.5513$$

(1300°C~1600°C)

3. 炭素は酸素の活量係数を低下せしめ、炭素と酸素の積は炭素飽和では低炭素熔鉄の場合にくらべていちじるしく高値を示す。

擧筆するに当り酸素分析に絶えざる御指導を賜つた東北大学助教授不破祐氏および実験遂行に協力下さつた戸板公司工学士に深甚の謝意を表する。

(昭和32年2月寄稿)

文 献

- 1) Vacher H. C. & E. H. Hamilton: Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. **95** (1931) 124
- 2) 的場幸雄: 鉄と鋼, **20** (1935) 837, 21(1936)875-
- 3) Phragmén G. & B. Kalling: Jernkontorests Annaler **123** (1939) 199
- 4) Geller W: Arch. Eisenhüttenw. **15** (1941)
- 5) Marshall S. & J. Chipman: Trans. Amer. Soc. Metals **30** (1942) 695
- 6) Darken L. S; Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. **140** (1940) 204
- 7) Esin O. A. & L. K. Gavrilov: Izv. Akad. Nauk. USSR O.T.N. No. 7 (1950) 1040
- 8) 三本木貢治, 大谷正康: 鉄と鋼, **39** (1953) 483-
- 9) Richardson F. D. & W. E. Dennis: Trans. Far. Soc. **49** (1953) 171
- 10) Turkdogan E. T., L. S. Davis, L. E. Leake & C. G. Stevens: J. Iron & Steel Inst **181** (1955) 123
- 11) Herasymenko P.: Discuss., Far. Soc. **4**(1948) 338
- 12) Richardson F. D.: J. Iron & Steel Inst. **166** (1950) 137
- 13) Basic Open Hearth Steelmaking: A.I.M.E. (1951) 645
- 14) Ruer R. & J. Biren: Z. anorg. u allg. Chem. **113** (1920) 98
- 15) Kichener J. A., J. Bockris & D. A. Spratt: Trans. Far. Soc. **48** (1952) 608
- 16) Chipman J., R. M. Alfred, L. W. Gott, R. B. Small, D. M. Wilson, C. N. Thom-

son D. L. Guernsey & J. C. Fulton: Trans,
Amer. Soc. Metals **44** (1952) 1215
17) Turkdogan E. T. & L. E. Leake: J. Iron

& Steel Inst. **179** (1955) 39
18) 三本木貞治, 大谷正康, 戸板公司: 学振 19 小委
報告, 昭和 31 年 7 月

熔鉄のガスによる脱硫反応に関する研究 (I)*

(酸素による脱硫速度恒数の測定)

勝 藤 昌 伸**・丹 羽 貴知蔵***

STUDIES ON THE DESULPHURIZATION REACTION OF MOLTEN IRON WITH GAS (I)

(Measurement of Rate Constant of Desulphurization with Oxygen Gas)

Yoshinobu Katsufuji and Kichizo Niwa

Synopsis:

The reaction rate were measured for the desulphurization of molten Fe-C-S alloys with oxygen gas by flow method.

As the rates were proportional to the sulphur content and remained constant at a given sulphur content under the oxygen pressure between 50~500 mmHg, the reaction was found to be of the first order with respect to the sulphur content. From the results that the recarburization reaction occurred during the reaction and the rate of carbon removal was proportional to square root of the oxygen pressure, it was shown that each of these two reactions took place independently in the melt.

The rates of desulphurization were influenced by the content of carbon and that tendency corresponded with the activity of sulphur in the melt.

The specific rate constants were much smaller than the lime slags.

I. 緒 言

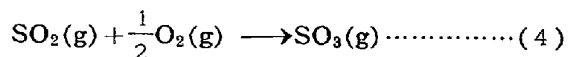
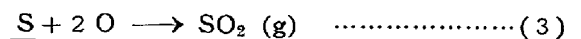
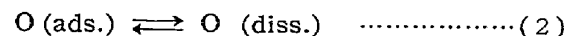
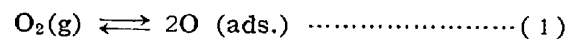
熔鉄の脱硫反応は主として石灰を含むスラッグによつて行われているが、今平炉と高炉の場合を比較してみると、平炉ではスラッグ中の硫黄と熔鉄中の硫黄の分配平衡比は高々 8 であるのに対して、高炉ではその比が 50~100 に増加している。また実験室的には 400 位にまで上げ得るものであることはよく知られた事実である。

このような熔鉄の脱硫力を支配する因子はいかなるものであるかということは、スラッグを用いて種々研究が行われ論議の対象となつている。例えば熔鉄中の硫黄の活動量、スラッグと熔鉄中における酸素のポテンシャルその他脱硫反応は界面反応であるから、界面における熔鉄とスラッグの表面張力、粘性、拡散速度等が有力なる因子になり得るものと考えられる。

本報告では熔鉄中の硫黄の活動量 (相互作用係数) の変化が脱硫反応速度といかなる関係にあるかを検討する

ために、反応系を簡単化して実験を行つた。すなわち脱硫剤として酸素ガスを用いて反応速度恒数を求め、硫黄の活動量の変化との関係を検討した。

酸素による脱硫反応は次式に示す過程を経て起るものと考えられる。すなわち、



こゝで O(ads.) は熔鉄上に吸着した酸素を、また S および O はそれぞれ熔鉄に溶解する硫黄および酸素を表わす。さきに脱炭反応の場合に示したように¹⁾、気相と熔鉄相間に (1) および (2) 式に示す酸素の分配平衡が

* 昭和31年6月本会北海道支部講演会において発表

** 北海道大学理学部無機化学教室 理

*** 同 理博