

## 第 55 回講演大会講演大要

(Preprints of the 55th Grand Lecture Meeting of  
the Iron and Steel Institute of Japan)

## (1) 合金熔鉄中の炭素の活量

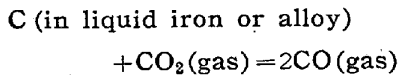
## Activity of Carbon in Liquid Iron Alloys

John Chipman and T. Fuwa

マサチューセッツ・インステイテュート・テクノロジー  
金属工学科 ジョン・チップマン  
東北大学工学部 不破 祐

近時特殊鋼需要が増加し、特殊鋼スクラップの再熔解が問題となり、また一方低品質鉄鉱石の利用を余儀なくされつつあるが、それらの場合共存元素の熔鉄中の炭素の活量におよぼす影響を明かにすることが要求されている。

本研究は 1560°C において熔鉄および合金熔鉄中の炭素と CO および CO<sub>2</sub> 混合ガスとの平衡について測定された。この平衡は次式によつてあらわされる。



一定条件のもとで実際に平衡状態に達せしめ、しかも平衡値を正しく測定する為、特に次のことに注意が払われた。

1. 本目的に適切な CO および CO<sub>2</sub> 混合ガス比の決定
2. 混合ガス比の調整
3. 熔鉄の温度補正
4. 一定温度の保持
5. 各試料中の元素の定量

ガス比 ( $=P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ ) が大きくなると、CO ガスの分解による炭素析出が実験値を不正確にするので、合金熔鉄中の炭素の活量測定には主として低炭素合金 (0.1~0.3% C) について行はれ、その結果は鉄-炭素系は Rist and Chipman あるいは Dennis and Richardson の結果とよく一致した。

熔鉄および合金熔鉄中の炭素の活量と炭素濃度との関係は次式の相互作用助係数で表わされる。

$$e_c^{(j)} = d \log f_c / d[\%j]$$

これは 1% の合金元素が炭素の活量係数の対数  $\log f_c$  におよぼす影響を表わす。この方式により得られた結果を示すと次の様になる。

$$\text{C} + 0.200; \quad \text{S} + 0.090; \quad \text{Cu} + 0.016$$

$$\text{Ni} + 0.013; \quad \text{Co} + 0.013; \quad \text{Sn} \quad 0$$

$$\text{W} - 0.003; \quad \text{Mo} - 0.009; \quad \text{Cr} - 0.024$$

$$\text{V} - 0.038; \quad \text{Nb} - 0.060$$

なお Nb および V について、炭素で飽和された熔鉄中の炭素に対して次のような相互作用助係数  $e_c^{(j)}$  が得られた。

$$\text{Nb} - 0.009; \quad \text{V} - 0.011$$

これらの結果と従来の結果を対比し、さらに合金元素の炭素の活量におよぼす影響の順序と週期律表とを比較した。すなわち b 属においては、同週期の元素は原子番号の順序と共に大きく影響するが (例 Si, P, S の順), a 属においては同週期の元素は原子番号の順に各元素の影響が減少する傾向を示す (例 V, Cr, Mn, (Fe), Co, Ni (Cu))。この順序は原子容あるいはイオン半径の順とも違い、共有結合半径の順序と一致する。従来鉄-炭素系の溶液はオーステナイト類似の構造が仮想され、鉄原子の間に炭素原子が共有結合しているものと考えられているが、この意味で溶質の共有結合半径の大きさが炭素と鉄の共有結合に影響し、炭素の活量に影響をおよぼすものと考えられる。

しかし各元素の影響の大小と各族間との関係は今の所何ら説明がつかない。しかし熔鉄に元素が熔解し、正に荷電すると言われる元素は、炭素の活量を増加する傾向がある。

元素の炭化物生成自由エネルギーから、例へば安定な炭化物をつくる元素は一般に炭素の活量を減少する傾向はあるが、炭化物生成エネルギーの大きさの順序は必ずしも熔鉄の炭素の活量におよぼす影響の順序とは一致しない。これは熔質間の相互作用のみならず、熔媒と熔質間の相互作用をも考慮しなければならないからである。

## (2) 脱硫反応に関する一考察

## A Study on Reaction of Desulphurization.

K. Sawamura

九州工業大学 工 沢 村 企 好

## I. 緒 言

還元気圏内における  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  鋇滓と C 飽和鉄との間の界面における S の移動の機構については、考えがまちまちであつて、古くからは界面で銑鉄中の  $[\text{FeS}]$  と鋇滓中の  $(\text{CaO})$  とが反応するとし、また 10 数年前からは  $[\text{FeS}]$  が一旦そのまま鋇滓中にうつる、すなわち界面での一種の拡散現象としたものがある。

此の反応機構を速度論的に考察して見たい。従来脱硫に関しては、鋇滓中 S の変化の時間的研究が多いが、しかし S の移動を速度論的な考察をしたのは少ない。Chang その他は速度論的研究をしているが、此の場合鋇滓中 S の変化を測定し、なおまた初めから S に関し 1 次反応としている。Derge およびその他は数種の実験につき銑鉄内 S の変化を求め、1 次反応として速度定数を求めているが、S の変化測定は各実験試料につき只 1 回だけであつて、同一試料をずつと引続き測定したものでない。

鋇滓中の S の移動速度はきわめておそく、拡散恒数 D は  $6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  であつて、それ故前述の Chang その他のように鋇滓中の S の時間的変化から求めた速度式では、鋇滓中の S の拡散が律速的であるのではないかとの疑問が起る。界面における移動をしらべるには、むしろ界面に接した銑鉄中の S の変化を測つた方が直接的であると云える。

## II. 実 験

鋇滓としては、市販試薬の水酸化カルシウム、無水珪酸およびアルミナから  $\text{CaO}$  50%,  $\text{SiO}_2$  35%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  15% の鋇滓を電極黒鉛から製造した坩堝内で熔製した。銑鉄にはスエーデン銑鉄を銀砂で内張りした炉体の中で熔融し、酸素吹きを行つて、Mn や Si をおとし、さらに C, S を加えて C 3.9%, Si 0.03%, S 0.88% の銑鉄を調製した。

実験に使用した炉は高周波電気炉の炉体に黒鉛管を装入し、その内側に銑鉄や鋇滓を入れる電極黒鉛製坩堝を置く。かくすると一定温度に保持し易く、鋇滓も同一温度に加熱出来、また高周波のサイクルが低い故か熔鉄も攪拌をうけているようである。温度測定には Ni および Cu を使つて補正した Pt-Pt-Rh を用いた。

1 回の実験には銑鉄 150 g, 鋇滓 80 g を用い、此等を内径 35 mm の電極黒鉛製坩堝に入れ、一定温度に保ち、熔融し始めてからある時間ごとに、内径 5~6 mm の石英管を使つて銑鉄から少量宛試料を吸い上げる。此の際最初銑鉄のみを熔かし、丁度熔け終つて、まず銑鉄から試料をとり、此を一番初めの、すなわち  $t=0$  の試料とする。次に直ちに鋇滓を入れ、此が熔融し終つてか

ら 5 分、10 分、20 分、30 分、60 分と経過後試料を採取した。保持した温度は  $1450^\circ\text{C}$ ,  $1500^\circ\text{C}$ ,  $1550^\circ\text{C}$ , それにあとから  $1480^\circ\text{C}$  を追加した。銑鉄からの採取量は 1 回に約 5 g である。

このようにして採取した銑鉄試料から燃焼容量法により S を分析した。測定結果を図にかけば Fig. 1 のごとくである。

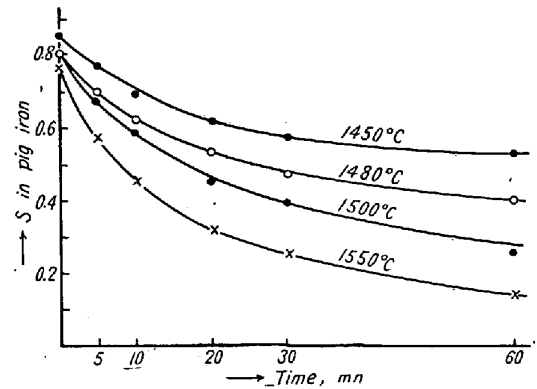
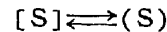


Fig. 1. Change of S in pig iron against time

## III. 実験結果の検討

この反応は、



で銑鉄から鋇滓に行く反応許りでなく、逆に鋇滓から銑鉄に移る逆反応もある。しかし初期反応では正反応の方が逆反応に比べて速度がずつと大きいので、初期反応のみを考慮すれば逆反応の方は省略出来よう。ただしどれ位の時間を初期反応としてとつてよいか判らないが、前出の Derge その他は 5~10 分をとつている。著者は予備実験から 20~30 分までとれるよう思われた。実験は 60 分まで行なつた。しかし時間を長くとり、採取回数が多いと石英管に附着して出て行く鋇滓の合計量が多くなって最初の条件といちじるしく異つてくる。

次に、反応を 1 次反応とすると、

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C, \text{ すなわち } -\ln \frac{C}{C_0} = k_1(t-t_0)$$

ゆえに、 $-\ln \frac{C}{C_0}$  と  $(t-t_0)$  とは比例する。この二つの値の関係をグラフにかくと、直線となり、かつ原点を通る筈である。

また反応が 2 次反応であれば、

$$-\frac{dC}{dt} = k_2 C^2, \text{ すなわち } \frac{C_0 - C}{C} = C_0 k_2(t-t_0)$$

ゆえに、 $\frac{C_0 - C}{C}$  と  $(t-t_0)$  とは比例する。これら二つの値の関係を表わすグラフは直線となり、かつ原点を通る筈である。ここに  $C_0$  は  $t_0$ , すなわち最初の濃度である。

そこで、Fig. 1 に示される測定値から  $-\ln \frac{C}{C_0}$ 、または  $\frac{C_0-C}{C}$  を計算し、これらと  $(t-t_0)$  との関係を図で示すと Fig. 2 のようになる。Fig. 2 は 1550°C の場合のみを挙げた。●印は 1 次反応と考へて計算したもの、○印は 2 次反応と考へたもので、何れも大体直線にはなるが、2 次反応とした場合は原点を通り、1 次反応と考へたものは原点を通らない。1550°C の場合は 30 分まで初期反応としてとれることが図から分る。

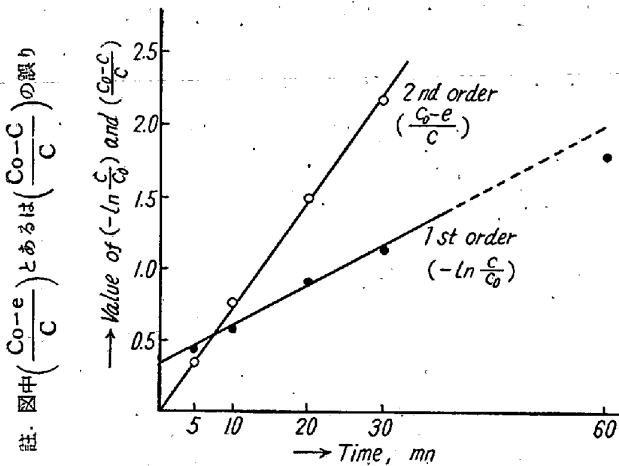


Fig. 2. Relation between  $(-\ln \frac{C}{C_0})$  or  $(\frac{C_0-C}{C})$  and time

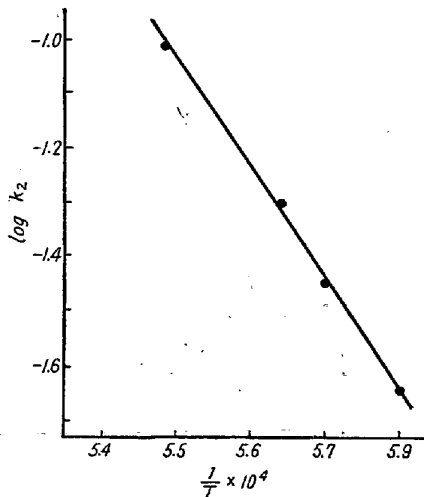


Fig. 3. Relation between  $\log k_2$  and  $\frac{1}{T}$

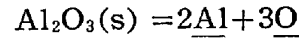
それゆゑ、2 次反応と考へ、それぞれの温度の場合の速度定数  $k_2$  を求め、 $\log k_2$  と  $1/T$  との関係を書くと Fig. 3 のようになる。ここに  $k_2$  の単位は  $(\%)^{-1} \text{mn}^{-1}$  となつてゐる。便宜上これを用いて置いた。これから Arrhenius の関係、

$$k_2 = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

を適用し、活性化エネルギー  $E$  を求めると、ほぼ 90 kcal となる。

### (3) $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2\text{Al} + 3\text{O}$ 反応の平衡恒数

Equilibrium Constant of Reaction:



T. Araki et alii.

京都大学工学部

工博 沢村 宏・工博 盛 利 貞

○工 荒木 泰治

#### I. 緒 言

Al による鋼の脱酸反応式 (1) 式の平衡恒数について  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2\text{Al} + 3\text{O}$  ..... (1) Geller-Dicke の実験結果 (Arch. Eisenhüttenw., 16 (1943) 431) と Chipman の熱力学的計算結果 (Basic Open Hearth Steel Making (1951) 672) を新たな熱力学的資料を用いて計算し同時にこれらの結果と Gokcen-Chipman の実験結果 (Trans. AIME, 197 (1953) 173) とを比較検討した。

#### II. Geller-Dicke の実験結果による再計算

Geller-Dicke の実験によつてえた平衡成分の分析値に最近求められた活量係数、相互作用係数を考慮して計算を行つた結果は Fig. 1 に示すごとくである。ただし本計算に用いた  $\log f_{\text{C}}'$ ,  $\log f_{\text{C}}^{(\text{O})}$ ,  $\log f_{\text{O}}^{(\text{C})}$  および  $\log \gamma_{\text{Al}}$  の数値は次のごとくである。

$$\log f_{\text{C}}' = 0.233[\% \text{C}],$$

$$(\text{C} < 1\%, 1,560 \sim 1,760^\circ \text{C}) \dots \dots (2)$$

$$\log f_{\text{C}}^{(\text{O})} = -0.364[\% \text{O}],$$

$$(1,560 \sim 1,760^\circ \text{C}) \dots \dots (3)$$

$$\log f_{\text{O}}^{(\text{C})} = -0.485[\% \text{C}],$$

$$(\text{C} < 1\%, 1,560 \sim 1,760^\circ \text{C}) \dots \dots (4)$$

[以上 Turkdogan (Acta Met. 4 (1956) 396)]

$$\log \gamma_{\text{Al}}' = -1.68 + 3.80 \text{NAI},$$

$$(\text{NAI} < 0.1, 1,600^\circ \text{C}) \dots \dots (5)$$

[盛 (水曜会誌 13 (1956) 139)]

Fig. 1 に示した実直線は次の式で表わされる。

$$\log k_2 = \log a_{\text{Al}}^2 a_{\text{O}}^3 = -\frac{62,500}{T} + 19.70 \dots \dots (6)$$

ただし  $a_{\text{Al}}$ ,  $a_{\text{O}}$  はそれぞれ Fe-Al 溶液中 Henry の Al 1% 溶液における Al, Fe-O 溶液中 Henry の O 1% 溶液における O を標準状態とする Al あるいは O の活量である。 $a_{\text{Al}}$ ,  $a_{\text{O}}$  は特にことわらない限り以下