

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。

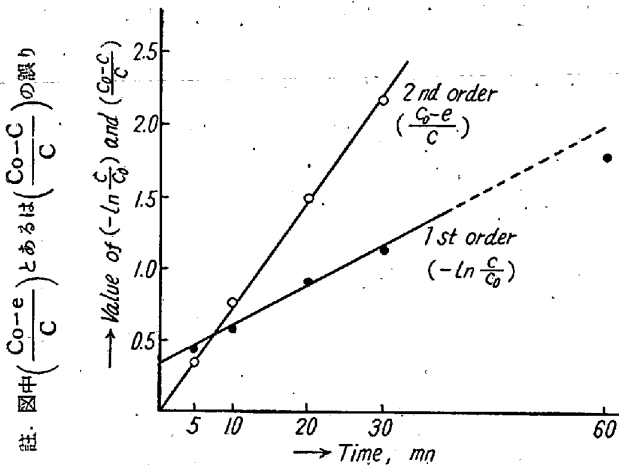


Fig. 2. Relation between $(-\ln \frac{C}{C_0})$ or $(\frac{C_0-C}{C})$ and time

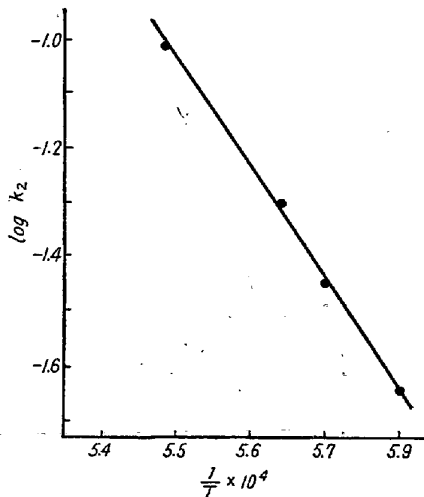


Fig. 3. Relation between $\log k_2$ and $\frac{1}{T}$

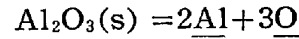
それゆゑ、2 次反応と考へ、それぞれの温度の場合の速度定数 k_2 を求め、 $\log k_2$ と $1/T$ との関係を書くと Fig. 3 のようになる。ここに k_2 の単位は $(\%)^{-1} \text{mn}^{-1}$ となつてゐる。便宜上これを用いて置いた。これから Arrhenius の関係、

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

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_{Al} , a_{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_{Al} , a_{O} は特にことわらない限り以下

においても同様のことを意味する。

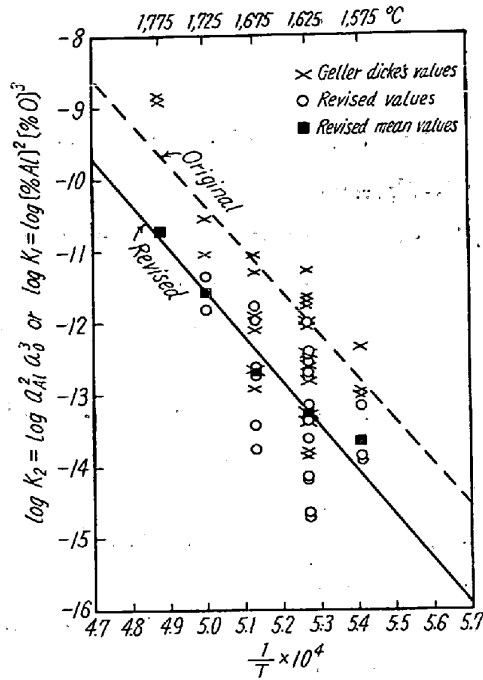


Fig. 1.

III. Chipman の熱力学的計算の再検討

(7) 式反応の標準自由エネルギーの変化 ΔF_1° は $Al(l) = Al(1\%)$ (7)

(8) 式で示される。 $\Delta F_1^{\circ} = F^{\circ} Al(1\%) - F^{\circ} Al(l) = RT \ln a_{Al}$ (8)

ただし、 a_{Al} は液体純 Al を標準状態とする Henry の 1% 溶液における Al の活量。ところが a_{Al} の正確な値を求めると、

$$a_{Al} = \gamma_{Al} \frac{0.5585}{MAI} \text{ (9)}$$

ただし、 MAI は Al の原子量、 γ_{Al}° は Fe-Al 系溶液中 Al の無限稀薄溶液における Al の活量係数。

今 (5) 式を採用すると $\log \gamma_{Al}^{\circ} = -1.68$ であるから $\Delta F_1^{\circ} = -15.39 T$ (10)

ゆえに、 $2Al(l) = 2Al(1\%); \Delta F_1^{\circ} = -30.78 T$... (11)

従つて (11) 式と Chipman が用いた (12) 式と (13) 式とを組合せると (14) 式が得られる。

$$3/2O_2(g) = 3O(1\%); \Delta F_2^{\circ} = -83,790 - 1.71 T \text{ (12)}$$

$$Al_2O_3(s) = 2Al(l) + 3/2O_2(g); \Delta F_3^{\circ} = 316,210 - 109.09 T \text{ (13)}$$

$$Al_2O_3(s) = 2Al(1\%) + 3O(1\%); \Delta F_4^{\circ} = 316,210 - 109.09 T \text{ (14)}$$

ゆえに (14) 式から (15) 式が得られる。

$$\log K_2 = \log a_{Al}^2 a_{O}^3 = -\frac{69,117}{T} + 23.84 \text{ (15)}$$

IV. 結論

Gokcen-Chipman が実験によつて求めた平衡式 (16) 式、(6) 式および (15) 式を図示すると Fig. 2 および Fig. 3 (図を省略) のごとくである。

$$\log K_2 = \log a_{Al}^2 a_{O}^3 = -\frac{64,000}{T} + 20.48 \text{ (16)}$$

これらの図から知られるように Gokcen-Chipman の結果と Geller-Dicke の資料を用いて計算しなおした結果とはほとんど合致しているが、Chipman の計算を訂正した結果とやゝ異なっている。しかし両者の差ははなはだ小で近似的に等しいと考えても大きな誤がないであろう。以上 3 つの結果のうち最も正確な結果を判定するのは不可能であるから試みに以上 3 つの結果の平均を示す平衡式を求めてみた。これが (17) 式であり Fig. 2 および Fig. 3 (図省略) に示すごとくである。

$$\log K_2 = \log a_{Al}^2 a_{O}^3 = -\frac{65,200}{T} + 21.33 \text{ (17)}$$

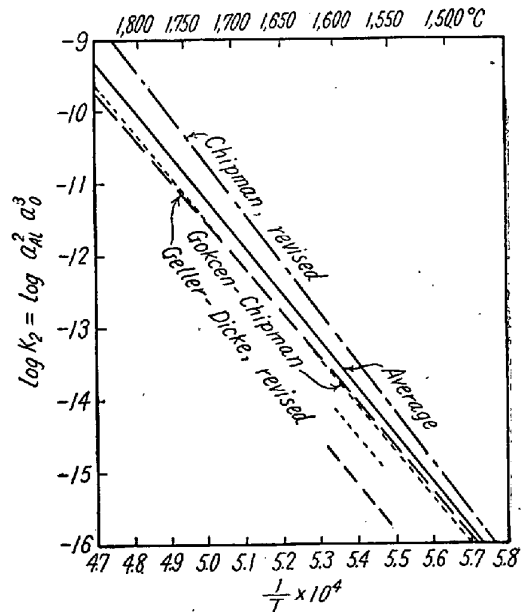


Fig. 2.

最後に (17) 式を用いて 1,600°C における [%Al] と [%O] との関係とを求めると Fig. 4 のごとくである。これは Gokcen-Chipman の方法にしたがつて算出したものである。

同氏らによると、

$$K_2 = \{f_{Al} f_{Al}^{(O)} [\%Al]\}^2 \{f_{O} f_{O}(Al) [\%O]\}^3$$

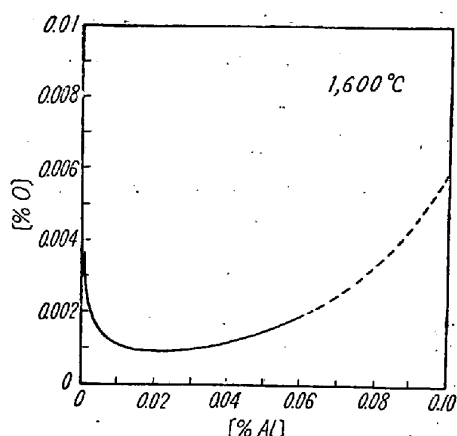


Fig. 4.

ところが [%Al], [%O] がきわめて低い場合には $f_{Al}' \cong 1$, $f_O' \cong 1$ であるから,

$$K_2 = [%Al]^2 [%O]^3 f_{Al}^{(O)2} f_O(Al)^3$$

$$\log K_2 = \log K_1 + 2 \log f_{Al}^{(O)} + 3 \log f_O(Al)$$

$$= 2 \log [%Al] + 3 \log [%O]$$

$$+ 2e_{Al}^{(O)} [%O] + 3e_O(Al) [%Al]$$

Gokcen-Chipman によると 1,600°C において,

$$e_{Al}^{(O)} = -20, e_O(Al) = -12$$

ゆえに,

$$3 \log [%O] - 40 [%O]$$

$$= \log K_2 - 2 \log [%Al] + 36 [%Al] \dots (18)$$

(17) 式から [%Al] とこれと平衡する [%O] を求めるにあたり著者らは次のように図法を用いた。

まず (18) 式右辺について [%Al] と右辺の値との関係を右辺の値を縦軸にとつて表わした曲線を描き、同時に左辺について [%O] と左辺の値との関係を左辺の値を縦軸に前と同じ尺度で表わした。今横軸に平行に任意の直線を引きこれが前に引いた二曲線と交わる点を取りそれぞれに対応する横軸の値を読み互に平衡する [%Al] と [%O] の値が判ることになるわけである。ただし (18) 式が成立するためには取扱う Fe-Al-O 溶液における Al および O の成分範囲において、 $e_{Al}^{(O)}$ と $e_O(Al)$ が一定であることが必要条件である。今の場合には [%Al] = 0.05% 迄上記の関係が成立するものと仮定してその範囲内の計算を図示してある。

Fig. 4 によると Gokcen-Chipman が図示しているように [%O] の値は [%Al] が増加するにしたがい減少するが [%Al] 約 0.02% のところで極小点に達しその後は [%Al] が増加するにしたがい [%O] は逆に増加することが知られる。ただし前述の理由から Al 約 0.05% 以上の成分範囲におけるこの曲線の正確度はよく判らない。

(4) 炭素飽和熔鉄の Mn-S 平衡 (IV)

—脱硫生成物について—

Mn-S Equilibrium in the C-Saturated Molten Iron (IV)

—On the Desulphurization Product—

M. Inoue, et alius.

名古屋大学工学部

佐野 幸吉・○井上 道雄

I. 緒 言

既報のごとく C 飽和熔鉄における Mn-S 平衡は、1200~1500°C において近似的に見掛けの平衡恒数 $K'' = [Mn\%] \cdot [S\%]$ を以て表わすことができる。しかしながら温度が高くなると 1500°C におけるごとく、Mn が低くなるにつれ K'' は必ずしも一定ではなく減少する傾向を示す。少くとも Mn 1% 以下では簡単に K'' を用いて本平衡を表わすことは出来ない。この事実の一つにはスラッグとなる脱硫生成物中の MnS の活量の低下に起因すると考えられるから、かような場合のスラッグの組成を一応確認しておく必要がある。かつて Meyer, Schulte は $FeS + Mn \rightleftharpoons Fe + MnS$ 平衡に関する研究を行い、このときの金属相と共存するスラッグ相についてかなり詳細な実験結果を発表しているが、二三の点において疑問とすべき点があり、より正確な方法によつて目的とする温度における脱硫生成物を初め、Mn-S 平衡と関連して考察を試みた。

II. 実験装置ならびに方法

装置の主要部を Fig. 1 に示す。図に示すごとく、内

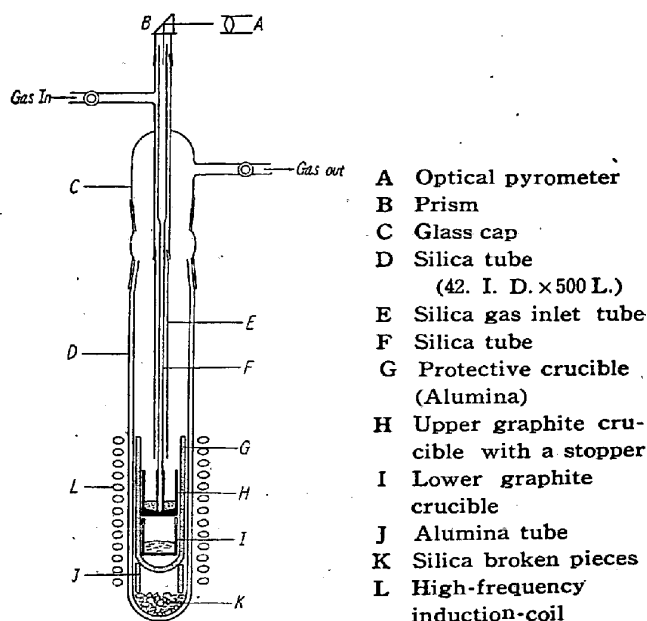


Fig. 1. Furnace assembly