

Fig. 2. Effect of nickel and chromium on carbon and oxygen product, $[\%O] \times [\%C] = m'$, at 1560°C

クロム系では、これとは反対にしだいに増加する。しかし既述の事実から明らかなごとく、鉄-ニッケル系では0.7N (約70%Ni)までWAGNERの近似式より計算した m' の値を用いて大きい誤差を生じないが、鉄-クロム系ではWAGNERの式より m' の値を計算した場合、実験事実と一致しないことが知られる。また著者らがさきに報告した鉄-クロム系合金の炭素飽和における炭素と酸素の平衡値²⁾を比較のため付記したが、ほぼ類似の傾向を辿って変化していることが知られる。

文 献

- 1) 万谷, 的場: 鉄と鋼, 46 (1960) No. 3, p. 237
- 2) 万谷, 的場: 鉄と鋼, 44 (1958) No. 6, p. 643

(34) 熔鉄と水素, 水蒸気混合ガス間の平衡測定

(特殊脱酸剤の脱酸限度と脱酸生成物の形態に関する研究—I)

東北大学選鉱製錬研究所

工博 三本木貢治・工博○大森 康男

Measurement of the Equilibrium Constant of Reaction of Hydrogen with Oxygen in Liquid Iron.

(Study on the deoxidizing limit of special deoxidizers and the form of deoxidation products—I)

Dr. Koji SANBONGI and Dr. Yasuo OMORI

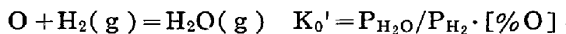
I. 緒 言

製鋼炉内反応および脱酸反応の解明には熔鋼中の酸素の挙動を知ることが重要で、熔鉄と水素, 水蒸気混合ガス間の平衡測定は諸家の研究対象となり、その報告も古くより発表されているが、中でもDASTUR, CHIPMANの結果は従来多くの研究に引用, 利用されてきた。しかるに最近欧米においてこれとかなり異なつた結果が発表されるにおよび、本邦でも本系の平衡測定の再検討が活発となり、すでに坂尾, 佐野および的場, 郡司の貴重な報告がなされ、これらの報告を中心として、学振, 製鋼19委, 第3分科会製鋼反応協議会でも、推奨値決定の審議が行なわれている。著者らは特殊脱酸剤の脱酸限度と脱酸生成物の形態を明らかにする目的で、まず、スピネル型酸化介在物を生成するCr, VおよびTiと酸素との熔鉄中における相互作用およびこれら元素の酸化反応の熱力学数値を、これらの熔融鉄合金と水素, 水蒸気混合ガス間の平衡測定により決定し、また著者らの研究室で独立に進められている熔鉄の隣の酸化に関する研究の基礎ともなる熔融純鉄と水素, 水蒸気混合ガス間の平衡測定を行なつた。

II. 実 験

(1) 実験要旨

アルミナ坩堝に120~140gの純鉄を入れて熔融し、所定温度において一定組成の水素, 水蒸気混合ガスと平衡させたのち分析試料を採取し、酸素含量を求め次式で表わされる見掛けの平衡恒数を決定する。



(2) 実験装置

(i) 混合ガス調整系: 的場, 郡司がFe-O系の平衡測定に使用したものとほぼ同様であるが、水素に対す

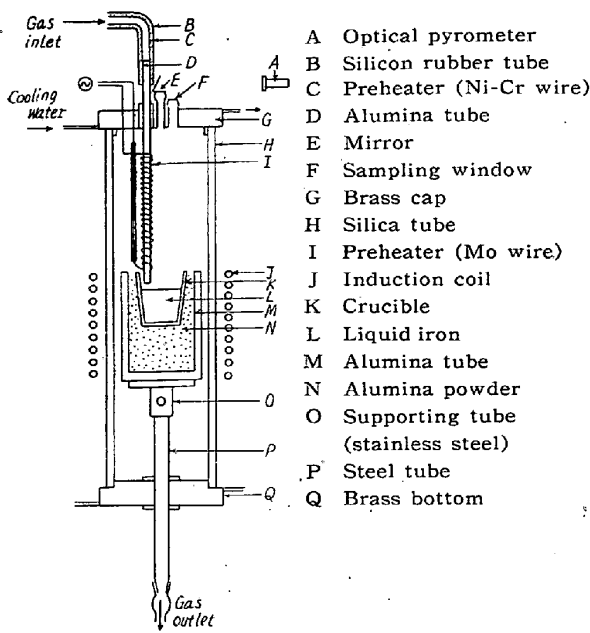


Fig. 1. Furnace arrangement.

る水蒸気の飽和度は恒温槽温度 55°C 以上で理論値と一致せず、検量曲線によつて P_{H_2O}/P_{H_2} 比を決定した。調整された混合ガスの P_{H_2O}/P_{H_2} 比の検討として水素流量 75~200cc/mn, 飽和系恒温槽の温度 40.0~75.0°C の範囲について予備実験を行なつた結果、検量曲線よりの測定値の偏差は ±2% であることを確認した。

(ii) 反応系は Fig. 1 に示すごとくであり、内径 6 mm φ のアルミナ管を熔鉄面上 2~5mm に保持しうるように、坩堝支持管により試料を上下し、予熱管は Mo 線により 1350°C に加熱して熱分離効果の防止をはかつた。

(iii) 光高温計は電解鉄を水素気流中で熔解し、その凝固点を 1535°C とし補正された Pt-Pt-Rh 熱電対を熔鉄中に挿入して補正したものを使用した。また佐野坂尾の測定した見掛けの emissivity, E_{Fe} の値を用いて、本実験の光学系の Transmissivity, α を求めると 0.744 となり、これより求めた光高温計の読みと真温度との関係は Pt-Pt-Rh 熱電対を熔鉄中に挿入して求めたものより、1550°, 1600°, 1650°C でそれぞれ 1°, 4°, 9°C 高い。

(3) 実験方法

混合ガス調整系を所定の条件にしたのち、反応管内を水素にて置換し、予熱管を昇温する。つぎに水素およびアルゴンの混合ガス (H_2 100cc/mn, $A/H_2=5.0$) 中にて、アルミナ坩堝 (SSA および SSA-S) に入れた 120~140 g の真空熔解純鉄 (C 0.003%, Si 0.009%, Mn 0.004%, V 0.001%, S 0.006%) を 35KVA の水銀

ギャップ式高周波発振装置で熔融し、予熱管と試料の距離を所定に調節したのち、純鉄の凝固点により光高温計の補正值を確認する。水素を飽和系に切換えて所定温度に 90~120mn 間保ち平衡に達せしめた。試料の吸上げは予め採取管内をアルゴンで置換しておき、採取後水銀中に急冷して酸化を完全に防止しえた。熔解は引続き温

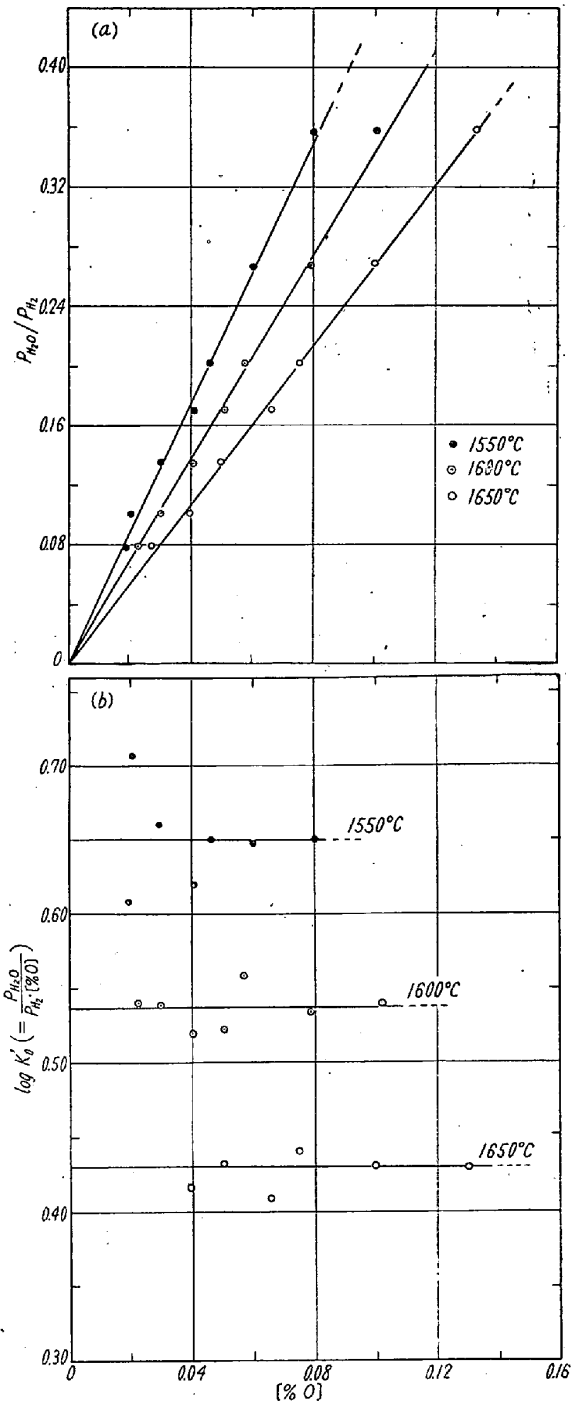


Fig. 2. (a) Relation between the ratio P_{H_2O}/P_{H_2} and oxygen content. (b) Effect of oxygen concentration on apparent equilibrium constant, $K_0' = P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot [\% O]$.

度を変えて行ない、混合ガス調整系を同一条件にして、1550°C、1600°C、1650°C の測定は一熔解にて完了せしめた。最終試料採取後、水素を飽和系から切換え、純鉄の凝固点により光高温計の補正值を再確認した。

採取した試料は真空熔融法(NRCガス分析装置使用)により酸素分析を行ない、分析値の相対的偏差は±5°Cであった。

III. 実験結果並びに考察

本系の反応および平衡恒数はつぎのように表わされる。

$$\begin{aligned} \text{O} + \text{H}_2(\text{g}) &= \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \dots\dots\dots (1) \\ K_0' &= P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} \cdot [\% \text{O}] \dots\dots\dots (2) \\ K_0 &= P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} \cdot a_0 \dots\dots\dots (3) \\ a_0 &= f_0' \cdot [\% \text{O}] \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

ただし酸素の活量 a_0 は無限稀釈鉄溶液において [%O] に一致し、活量係数 f_0' は1に等しくなるものとする。

測定結果より $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 比と酸素含量との関係を Fig. 2(a) に示す。同図より著者らの測定範囲内では、熔鉄中の酸素は HENRY の法則にしたがい Fig. 2(b) に示すごとく、見掛けの平衡恒数 $\log K'$ と [%O] の関係は 1550°C、1600°C、1650°C のいずれの温度でもほぼ横軸に平行の直線として表しうる。Fe-O 系の酸素の活量係数 f_0' はこれまでの結果がかならずしも一致せず、さらに検討する余地があるが、著者らの結果も $\log f_0'$ と [%O] 間の関係を正確に把握するためにはさらに

$P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 比の高い範囲で測定を行なう必要がある。この場合実験上かなりの困難性を伴うこと、本研究の目的が $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ の低い範囲において、特殊脱酸剤の脱酸限度を求めることに重点をおくため、 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 比 0.357 以上の測定は行なわなかつた。諸家の測定結果のうち熱分離効果の防止、試料採取法などに慎重な配慮をして測定したと考えられる坂尾、佐野ならびに GOKCEN の結果は HENRY の法則よりの負偏倚が比較的弱いので、本研究結果によりえられた $f_0' = 1$ もほぼ満足すべき結果と考えられる。

Fig. 2(b) の各直線が縦軸をきる点より $\log K_0$ を求め、 $1/T$ との関係を求めると Fig. 3 のごとくなり、次式の直線関係が成立する。

$$\log K_0 = 7,710/T - 3,580 \dots\dots\dots (5)$$

Fig. 3 には比較のため、従来認められてきた DASTUR, CHIPMAN の値および最近の研究結果も併示したが、本研究の測定温度範囲において、GOKCEN, 坂尾, 佐野および熔鉄-炭素-酸素系平衡式より水成ガス反応の平衡式を用いて計算した的場、万谷らの結果とよい一致を示す。なお Fig. 3 における直線の傾斜に相應する (1) 式の反応熱は -35,290 cal となる。

(35) 溶鋼中の酸素の活量について

東北大学工学部

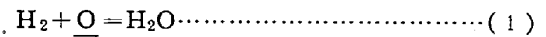
工博 的場 幸雄・O桑名 武

On the Activity of Oxygen in Molten Steel.

Dr. Sachio MATOBA and Takeshi KUWANA

I. 緒 言

一般に溶鉄中の酸素の活量は $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合ガスを用いてつぎの平衡関係の実測から求められる。



この Fe-H-O 系の測定はこれまでも数多くの研究がなされており、最近の報告によれば溶鉄中の酸素は HENRY の法則にしたがわないとされている。

一方、溶鉄中の酸素の活量係数におよぼす第3元素の影響に関しての測定も多種元素にわたって研究がなされているが、多元素共存の場合の影響についての測定は少ない。

著者らは $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合ガスを用い最初に Fe-H-O 系の測定を行ない、ついでこれに Ni, Co, W および Mo がそれぞれ単独で共存する場合を測定し、さらにこれらいろいろの組合せで共存する場合を測定した。

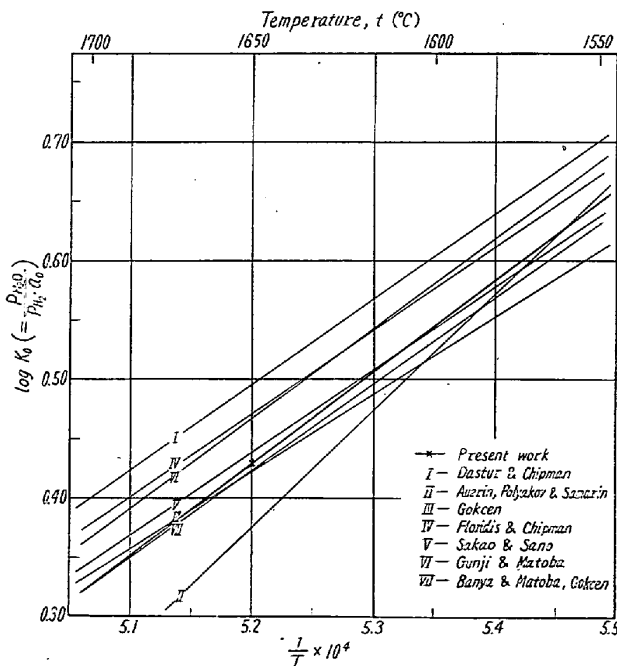


Fig. 3. Effect of temperature on equilibrium constant, $K_0 = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} \cdot a_0$.