

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応する (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

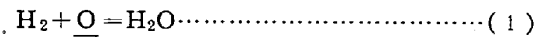
工博 的場 幸雄・O桑名 武

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。

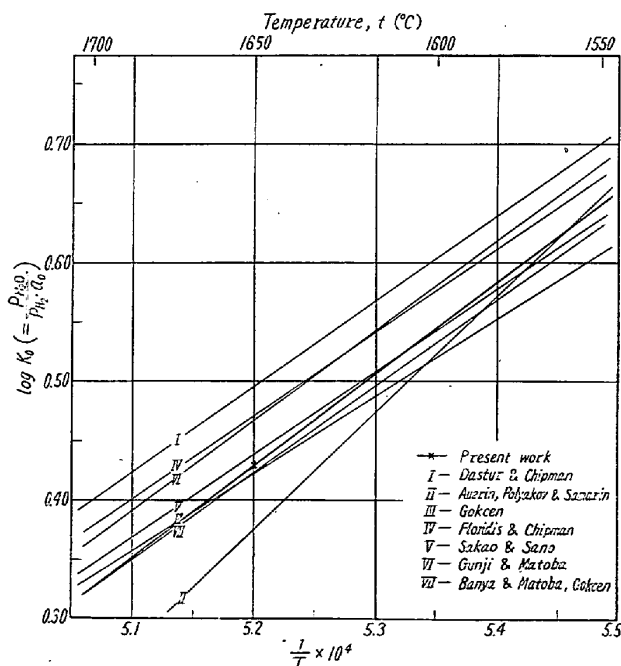


Fig. 3. Effect of temperature on equilibrium constant, $K_0 = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} \cdot a_0$.

II. 実験の方法

(1) 試料および坩堝

母試料は電解鉄であり、配合金属としての Ni, Co, W および Mo はいずれも純度 99.5% 以上のものを用い、坩堝はアルミナまたはマグネシヤ坩堝を使用した。

(2) H₂-H₂O 混合ガスの調整と熱分離効果防止

恒温槽にて一定温度に保持された純水に電解水素を通して所定の P_{H₂O}/P_{H₂} 比の混合ガスを得、熱分離効果防止のために A ガスを加え、十分に予熱してガス導入管を溶鉄中に 0~1mm 挿入して反応せしめた。

(3) 溶解操作

試料は全体の量を 100~150 g とし、所定の条件下に 2h 保持したのち、4mm φ の石英管で試料を吸上げ採取し、分析に供した。測定温度は Fe-H-O 系では 1550, 1607 および 1663°C であり、第 3 元素共存の場合は 1600°C である。

III. 実験結果および考察

(1) Fe-H-O 系における酸素の活量および活量係数

溶鉄中の酸素と H₂-H₂O 混合ガス間の平衡関係は(1)式により示される。本測定によれば、一定温度で P_{H₂O}/P_{H₂} 比と O 濃度 (0~0.18%) との関係は直線的でなく、最近の報告と同様に O は HENRY の法則にしたがわない。すなわち見掛けの平衡恒数の対数 log K₁' [= P_{H₂O}/P_{H₂} · [%O]] は O 濃度とともに直線的に減少する。

したがって各測定値を統計的に処理し、O 濃度が零なる K₁' をもって真の平衡恒数 K₁ とし、活量の基準を O% 無限稀釈溶液にとり、a₀ = [%O] · f₀ と定義すれば次式が与えられる。

$$\log K_1 [= P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot a_0] = 7,480/T - 3 \cdot 421 \quad \dots\dots\dots (1 \cdot a)$$

$$\Delta F_1^\circ = -34,220 + 15 \cdot 65T \quad \dots\dots\dots (1 \cdot b)$$

つぎに Fe-H-O 系の O 自身による活量係数 f₀' は水素による影響を無視するならば(2)式より求められる。

$$\log f_0' = \log K_1' - \log K_1 \quad \dots\dots\dots (2)$$

今各温度について log f₀' を求め、相互作用助係数 e₀' を実験式で示すとつぎのごとくなる。

$$e_0' [= \partial \log f_0' / \partial [\%O]] = -10,130/T + 4 \cdot 935 \quad \dots\dots\dots (3)$$

(2) 溶鉄中の酸素の活量係数におよぼす第 3 元素の影響

溶鉄中の酸素の活量係数におよぼす第 3 元素 M の影響 f₀^(M) は前と同様な方法で求められる。

$$H_2 + O = H_2O \quad (M \text{ 共存}) \quad \dots\dots\dots (1 \cdot M)$$

$$K_1 = P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot [\%O] \cdot f_0' \cdot f_0^{(M)} \\ = K_1''/f_0 \cdot f_0^{(M)} \quad \dots\dots\dots (4)$$

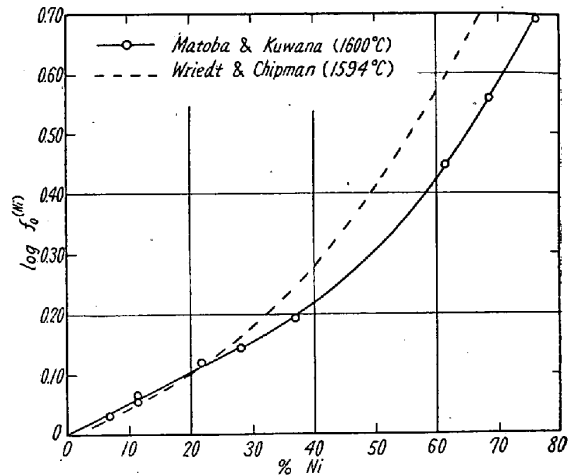


Fig. 1. Effect of nickel on the activity coefficient of oxygen in molten iron.

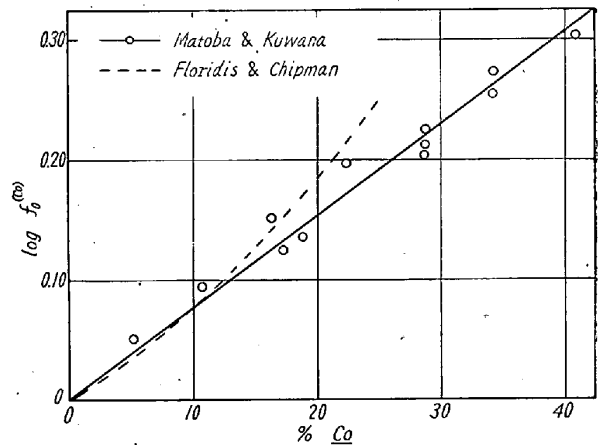


Fig. 2. Effect of cobalt on the activity coefficient of oxygen in molten iron at 1600°C.

(4)式で P_{H₂O}/P_{H₂} · [%O] は M が共存する場合の見掛けの平衡恒数 K₁'' である。したがって f₀^(M) は(5)式により求めることができる。

$$\log f_0^{(M)} = \log K_1'' - \log K_1 - \log f_0' \quad \dots\dots (5)$$

つぎに 1600°C において Ni, Co, W および Mo がそれぞれ単独で共存する場合の影響について示す。

(a) Ni の影響

Fig. 1 はその結果を示す。これによれば log f₀^(Ni) は Ni 濃度が 40% 付近まではほぼ直線的に増加するがそれ以上になると曲線的に増加する。いま 40% まで直線的であると仮定し相互作用助係数 e₀^(Ni) を求めると次式のごとくなる。

$$e_0^{(Ni)} [= \partial \log f_0^{(Ni)} / \partial [\%Ni]] = +0 \cdot 0053 \\ Ni < 40\% \quad \dots\dots\dots (6)$$

(b) Co の影響

Fig. 2 はその結果を示す。これによれば Co 濃度 0~40% の範囲で log f₀^(Co) は直線的に増加することが知ら

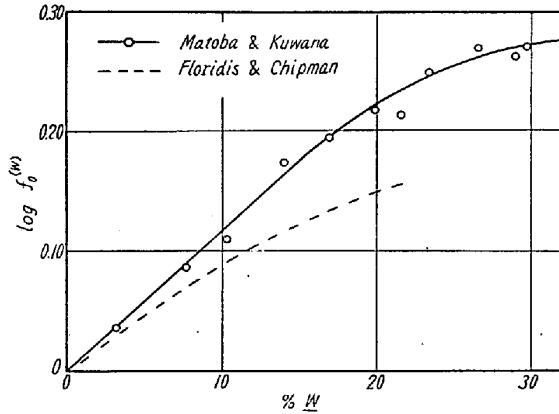


Fig. 3. Effect of tungsten on the activity coefficient of oxygen in molten iron at 1600°C.

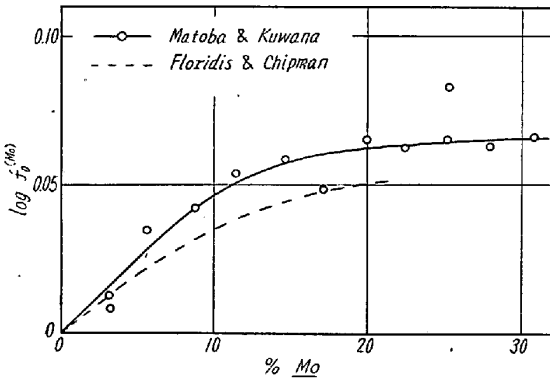


Fig. 4. Effect of molybdenum on the activity coefficient of oxygen in molten iron at 1600°C.

れる。この濃度範囲で相互作用助係数 $e_0^{(Co)}$ を求めると次式のごとくなる。

$$e_0^{(Co)} [= \partial \log f_0^{(Co)} / \partial [\%Co]] = +0.0080 \quad Co < 40\% \quad \dots\dots (7)$$

(c) W の影響

Fig. 3 はその結果を示す。これによれば $\log f_0^{(W)}$ は W 濃度が 20% までは直線的に増加するが、それ以上の濃度では曲線的である。ここで $e_0^{(W)}$ を求めると次式のごとくなる。

$$e_0^{(W)} [= \partial \log f_0^{(W)} / \partial [\%W]] = +0.0117 \quad W < 20\% \quad \dots\dots (8)$$

(d) Mo の影響

Fig. 4 はその結果を示す。これによれば $\log f_0^{(Mo)}$ は Mo 濃度が 10% まではほぼ直線的に増加するがそれ以上の濃度ではほとんど増加は認められなくなる。ここで $e_0^{(Mo)}$ を求めると次式のごとくなる。

$$e_0^{(Mo)} [= \partial \log f_0^{(Mo)} / \partial [\%Mo]] = +0.0050 \quad Mo < 10\% \quad \dots\dots (9)$$

(3) 多元素共存の場合の溶鉄中の酸素の活量係数におよぼす影響

いま第 3 元素 M_1, M_2, \dots が共存する系において酸素

の活量係数におよぼすこれらの元素の影響 $f_0^{(M_1, M_2, \dots)}$ は前と同様に次式により求められる。

$$\log f_0^{(M_1, M_2, \dots)} = \log K_1'' - \log K_1 - \log f_0' \quad \dots\dots (10)$$

一方多元素共存における計算値として WAGNER の近似式より次式が与えられる。

$$\log f_0^{(M_1, M_2, \dots)} = \log f_0^{(M_1)} + \log f_0^{(M_2)} + \dots (11)$$

本測定は Ni, Co, W および Mo を用い、Fe- M_1 - M_2 -O 系 ($M_1 + M_2 < 40\%$) の測定を行なった。これによれば多元系では各元素間の相互作用のため、実測値と計算値は一致せず、合金濃度が大きなるほど、かつ、合金比 $[\%M_1]/[\%M_2]$ が 1 付近で差が大きくなることが認められた。したがって計算値に対し補正項として $k \cdot [\%M_1] \cdot [\%M_2]$ なる 2 次の因子を考え、おのおのの測定値と計算値との差を統計的に処理して k の値を求め、各合金系の相互作用係数の対数 $\log f_0^{(M_1, M_2)}$ を求めると次式のごとくなる。

$$\text{Fe-Ni-Co-O 系} : \log f_0^{(Ni, Co)} = \log f_0^{(Ni)} + \log f_0^{(Co)} + 0.000116[\%Ni] \cdot [\%Co] \quad \dots (12)$$

$$\text{Fe-Ni-W-O 系} : \log f_0^{(Ni, W)} = \log f_0^{(Ni)} + \log f_0^{(W)} - 0.000163[\%Ni] \cdot [\%W] \quad \dots (13)$$

$$\text{Fe-Ni-Mo-O 系} : \log f_0^{(Ni, Mo)} = \log f_0^{(Ni)} + \log f_0^{(Mo)} - 0.000082[\%Ni] \cdot [\%Mo] \quad \dots (14)$$

$$\text{Fe-Co-W-O 系} : \log f_0^{(Co, W)} = \log f_0^{(Co)} + \log f_0^{(W)} - 0.000055[\%Co] \cdot [\%W] \quad \dots (15)$$

$$\text{Fe-Co-Mo-O 系} : \log f_0^{(Co, Mo)} = \log f_0^{(Co)} + \log f_0^{(Mo)} - 0.000003[\%Co] \cdot [\%Mo] \quad \dots (16)$$

$$\text{Fe-W-Mo-O 系} : \log f_0^{(W, Mo)} = \log f_0^{(W)} + \log f_0^{(Mo)} - 0.000266[\%W] \cdot [\%Mo] \quad \dots (17)$$

Fe-Ni-Co-W-Mo-O 系

この系は Ni, Co, W および Mo が互に作用し合うものと考えられるので本系においても前に求めたいいろいろな系の補正項を加算して相互作用係数を示すと(18)式のごとくなり、実測値に近いことが知られた。

$$\log f_0^{(Ni, Co, W, Mo)} = \log f_0^{(Ni)} + \log f_0^{(Co)} + \log f_0^{(W)} + \log f_0^{(Mo)} + 0.000116[\%Ni] \cdot [\%Co] - 0.000163[\%Ni] \cdot [\%W] - 0.000082[\%Ni] \cdot [\%Mo] - 0.000055[\%Co] \cdot [\%W] - 0.000003[\%Co] \cdot [\%Mo] - 0.000266[\%W] \cdot [\%Mo] \quad \dots (18)$$