

論 文

溶鉄中の炭素と酸素の活量について*

萬 谷 志 郎**・的 場 幸 雄**

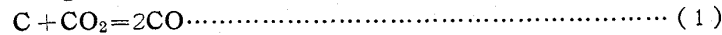
Activity of Carbon and Oxygen in Liquid Iron.

Shiro BAN-YA and Sachio MATOBA

Synopsis:

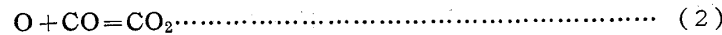
The equilibrium of CO-CO₂ gas mixture with carbon and oxygen dissolved in liquid iron was studied in the range from a dilute solution to a concentration with 2.5% carbon at 1460, 1560, 1660 and 1760°C

The results obtained gave the following equations:



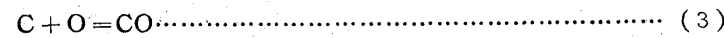
$$\log K_1 (= P_{CO_2} / P_{CO} \cdot a_C) = -7,558/T + 6.765$$

$$\Delta F_1^\circ = 34,580 - 30.95T$$



$$\log K_2 (= P_{CO_2} / P_{CO} a_O) = 8,718/T - 4.762$$

$$\Delta F_2^\circ = -39,880 + 21.78T$$



$$\log K_3 (= P_{CO} / a_C \cdot a_O) = 1,160/T + 2.00$$

$$\Delta F_3^\circ = -5,310 - 9.16T$$

The relationship between the activity coefficient of carbon or oxygen and the concentration of carbon was expressed by the following equations, where the mole fraction of carbon was below 0.09N_C:

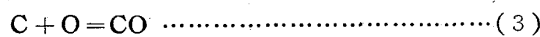
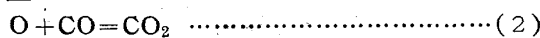
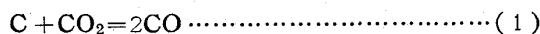
$$\log \gamma_C^{(C)} = 6.40N_C \dots\dots\dots < 0.09N_C$$

$$\log f_O^{(C)} = -9.05N_C \dots\dots\dots < 0.09N_C$$

From these results activity coefficient of carbon in liquid iron was evaluated over the whole range of carbon of the Fe-C alloy.

I. 緒 言

溶鉄中の炭素と酸素の反応は鉄鋼製錬の基礎反応であり、古くより多くの研究が行われて来た。溶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ガスを生成し、その化学反応式は次の3式で示される。



本系にて温度および圧力が決定すれば、溶鉄中の炭素、酸素の濃度は、ガス相中のCO-CO₂ガス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中のP_{CO}²/P_{CO₂}, P_{CO₂}/P_{CO}と溶鉄中の炭素および酸素濃度

は直線関係で示され、炭素と酸素の濃度積(%C×%O = m)は一定の値¹⁻⁸⁾になる。従来行われて来た多くの研究は、これらの関係および濃度積(m)を求めることに主眼が置かれていたが、炭素濃度が増せば上述の直線関係は偏位し、各成分は活量で示さねばならなくなる。最近の2, 3の報告によれば、溶鉄中の炭素は0.2% CですでにHenryの法則より正偏倚⁹⁻¹⁷⁾し、また炭素は酸素の活量係数を低下せしめ、炭素と酸素の濃度積(m)は炭素濃度とともに増大すること^{9,10)18-22)}が知られている。しかしこれらの報告における測定範囲は比較的狭く、また厳密な化学平衡論的立場より、広い濃度範囲に

* 昭和35年4月本会講演大会にて発表

** 東北大学工学部金属工学科, 工博

わたつて測定したものとしては未だ充分なものがない状態である。

本研究は高炭素濃度範囲における溶鉄中炭素、酸素と CO-CO₂ 混合ガス間の平衡関係を測定し、これらの結果より各成分の活量および活量係数を求めようとするものである。本研究遂行上最も困難な点は、CO₂ 混合比が極めて低く、その混和、検定の難しいこと、CO ガスの炉内での分解 (carbon deposition) によるガス混合比の変化および炉内の熱的不均一による実験誤差、坩堝耐火材料の問題、平衡到達時間の長いことなどであり、これらの点を充分考慮して 1460~1760°C、ガス混合比 $P_{CO}^2/P_{CO_2}=50\sim 3,000$ 炭素濃度 0.1~2.5% C の範囲で測定を行なった。

II. 実験方法

1. 実験装置

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。CO₂ ガスはボンベガスを用い、CO ガスは熱硫酸に蟻酸を滴下して作り、これを貯蔵罐に貯蔵し、それぞれ Fig. 1 に示すとき洗滌系列を通じてガス中不純物を除く。A ガスは CO₂ ガスを稀釈する目的で装置したが本実験では使用していない。CO-CO₂ ガスの混和は毛細管流量計にて行う。CO ガスは常に 200cc/mn の割合で流し、これに CO₂ ガスを微量流量計にて調整して、常に一定量 (4~0.05 cc/mn) 混入せしめ、ガス混合器を経て反応管内に送り込む。流量計前後の圧力関係を充分考慮すれば、本装置でガス混合比 $P_{CO}^2/P_{CO_2}=4,000$ 程度まで測定可能であ

り混合比の誤差は $P_{CO}^2/P_{CO_2}=100\sim 1,000$ までは 3%、 $P_{CO}^2/P_{CO_2}=1,000\sim 4,000$ では 5% の誤差範囲で一定におさえることが出来た。溶解用炉は 20 kVA の水銀間隙式高周波炉を使用し、温度測定は光高温計により行なった。

反応管は内径 38mm φ 中の不透明石英管を使用し、坩堝外壁に円筒状 Mo 板を入れて、ポーセレン製支持管の上に乗せる。

支持管は下部キャップの操作により 10cm 程度上下可動になっており、反応終了後はこれを下部に下げ水素急冷が出来るようになっていいる。炉内の高温部分の温度勾配には充分注意し carbon deposition による副反応を抑えるようにした。Mo 板円筒を坩堝の周りに入れた場合最もよい結果を得た。これらのことは予備実験で充分の検討を行なった。

ガス分析装置にはマイクロオルザット装置と微量炭酸ガス分析装置を併置したが、CO-CO₂ ガス中の微量の CO₂ ガス分析には後者を使用した。微量炭酸ガス分析装置は NRC 社製ガス分析装置を 2, 3 改良した液体空気を使用する減圧容量法による方法であり、本装置では CO₂ ガス 0.02cc まで 1~0.5% の誤差範囲で測定が可能である。

2. 坩堝および試料

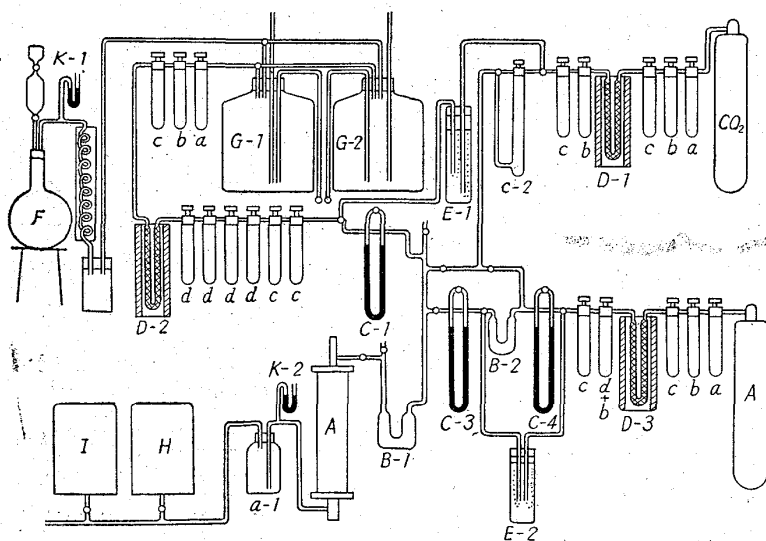
試料は電解鉄を真空溶解した純鉄棒 (20mm φ, Si=0.01%, Mn=0.008%, P=0.01%, S=0.002%)、および実験室にて溶製した白銑 (C=4.28%, Si=0.07%, Mn=0.06%, P=0.004%, S=0.002%) を適度に配合し、一溶解につき 40~45 g を使用した。

坩堝は実験室にて作製した MgO 坩堝、または CaO

坩堝を使用した。MgO 坩堝は高温ではかなりの酸素ポテンシャルを持ち¹²⁾、炭素濃度の高い範囲では使用出来ないことを知った。

3. 実験操作

配合した試料 40~45 g を入れた坩堝を反応管内に装置し、CO-CO₂ 混合ガスを炉内に約 30mn 間送入し、炉内のガスを置換後、高周波炉に通電して加熱溶解し、15mn 後に実験温度まで上げ一定時間保持する。反応終了後は高周波炉の電流を切り、試料を下部に下げ急冷する。0.3% C 以下の低炭素濃度では Al を加えて溶鉄を鎮静しなければ凝固過程で沸騰を起す故、約 0.5% 程度の Al を炉の電流を切る 10~15 秒前に投下した。これ以上の炭素濃度では上述の方法で空孔のない緻密な分析試料が得られた。



(A) Reaction tube, (B) gas mixer, (C) flow meter, (D-1,2) copper heated at 700~800°C, (D-3) titanium heated at 700~800°C, (E) bleeder, (F) CO gas producer, (G) CO gas tanks, (H) apparatus for micro CO₂ analysis, (I) micro-Orsat apparatus, (K) manometer, (a) H₂SO₄, (b) CaCl₂, (c) P₂O₅, (d) Soda-lime.

Fig. 1. Schematic diagrams of the apparatus.

平衡到達時間: ~高炭素濃度側における平衡到達時間は極めて長い。溶解の前後における炭素量の変化は $C = 1\%$ 以上の配合では, 1460°C で $0.005\%/h$, 1760°C で $0.01\%/h$ 程度であつて, その相対的变化量は極めて少い。それ故炭素量 $1\% C$ 以上では, 溶解時間は 10 時間を単位として打切り, もし炭素量の低下する場合はさらに $0.1 \sim 0.2\% C$ 低い配合で再び溶解を行い, 炭素の増加するものと減少するものを以て平衡値としたが, 各ガスポテンシャルにおける測定値は充分平衡に達していたものと思う。

4. 試料化学分析

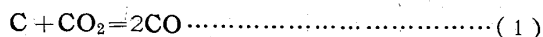
急冷した試料は表面の附着耐火物をよく削り落し, 偏析をさけるため中心より 4 個に切り, その 1 個を削り炭素分析試料とし, 他を酸素分析試料として使用した。炭素分析は日本標準規格による乾式燃焼法を採用し, 酸素分析は真空溶融法により行なつた。酸素分析値の再現性は $\pm(0.06 \times \%O + 0.0002)\%O$ である。

III. 実験結果および考察

以上の方法により 1460°C , 1560°C , 1660°C , 1760°C の各温度につき $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} = 50 \sim 3,000$, 炭素濃度 $0.1 \sim 2.5\% C$ の範囲につき測定を行なつたが, 全溶解中ほぼ平衡に達していたと思われる。99 溶解の結果を前述 (1)(2)(3) 式の見掛け上の平衡恒数と炭素濃度との関係について Fig. 2, 6, 8 に図示した。またこれらの結果より溶鉄中炭素と酸素の活量, 活量係数, および溶融鉄-炭素系合金の熱力学的基礎試料を得た。

- 1. 溶鉄中の炭素と $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガス間の平衡関係
- 溶鉄中の炭素と $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガス間の平衡式は次式

で示される。



$$K'_1(N_c) = P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} \cdot N_c$$

Fig. 2 は上式の見掛け上の平衡恒数 $\log K'_1 (= P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} \cdot N_c)$ と溶鉄中の炭素濃度 N_c (mole fraction) との関係を示しており, 右端の 4 点は炭素の飽和溶解度¹⁸⁾ と Boudouard 平衡²³⁾ より計算したものである。これによれば $\log K'_1$ は $0.09 N_c$ までほぼ直線関係で増加し, その後下方に彎曲して炭素飽和値にいたつている。本系がもし理想溶液であれば $\log K'_1$ は N_c 軸に水平な直線で示されねばならず, 溶鉄中の炭素は Henry の法測より正偏倚することを示している。

今炭素の活量の基準を無限稀薄溶液に取り, 炭素の濃度をモル分率で示した時の活量を a_c , 活量係数を γ_c とすれば次式のごとく示される。

$$a_c = N_c \gamma_c = N_c \cdot \gamma_c^{(C)} \cdot \gamma_c^{(O)}$$

ただし $\gamma_c^{(C)} \gamma_c^{(O)}$ は炭素の活量係数におよぼす炭素および酸素の影響を示す。

上式における $\gamma_c^{(O)}$ の値は, 後述するごとく本実験範囲 $0.03 \sim 0.0015\% O$ では実験誤差の範囲を出ない。それ故これを無視すれば $\log \gamma_c^{(C)}$ は次式のごとく求められる。

$$\log K'_1(N_c) = \log K_1(N_c) + \log \gamma_c^{(C)} \dots (4)$$

従つて Fig. 2 における $N_c = 0$ えの延長より (1) 式の真の平衡恒数 $\log K_1(N_c)$ の値を求め得る。

$$\log K_1 (= P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} \cdot a_c(N_c)) = \frac{-7,558}{T} + 8.098 \dots\dots\dots (1a)$$

$$\Delta F_1^\circ = 34,580 - 37.05 T$$

ただし $N_c \rightarrow 0 \quad a_c/N_c \rightarrow 1$

(1a) 式を重量百分率濃度に換算すれば次のごとくである。

$$\log K_1 (= P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} \cdot a_c(\%)) = \frac{-7,558}{T} + 6.765 \dots (1a')$$

$$\Delta F_1^\circ = 34,580 - 30.95 T$$

ただし $\%C \rightarrow 0 \quad a_c/\%C \rightarrow 1$
(1a') 式の値は従来の諸家の報告と比較すれば CHIPMAN¹⁰⁾, TURK-DOGAN et al¹³⁾²⁰⁾, RIST & CHIPMAN¹⁴⁾らの値と一致している。

また (4) 式より炭素の活量係数を求めれば Fig. 3 のごとくであり, この勾配より相互作用係数は温度に無関係に次式によつて示される。

$$\frac{\partial \log \gamma_c^{(C)}}{\partial N_c} = 6.40 \dots < 0.09 N_c \dots (4a)$$

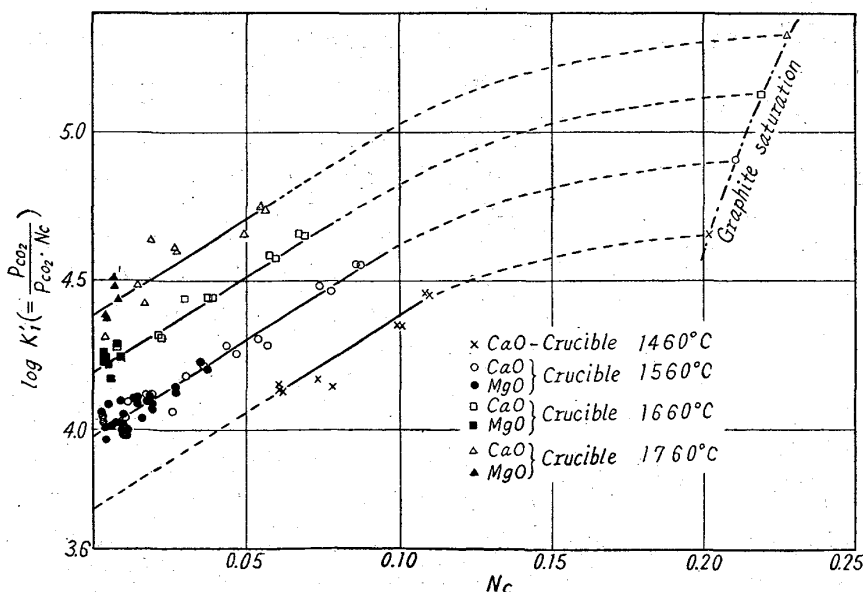


Fig. 2. Effect of carbon on $\log K'_1(N_c)$.

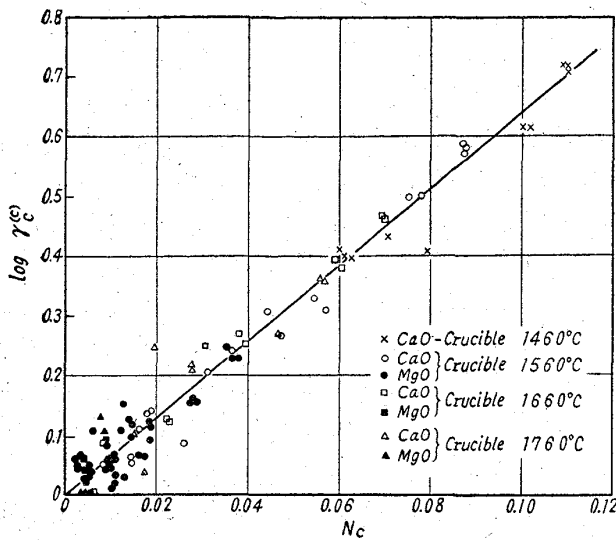


Fig. 3. Effect of carbon on activity coefficient of dissolved carbon, standard state being an infinitely dilute solution.

上述の関係においては溶鉄中の炭素濃度の単位としてモル分率を使用していたが、より実用的な単位である重量百分率を用い、この時の活量係数を f_c と表示すれば、 $f_c^{(C)}$ は(4)式と同様に次の式で示される。

$$\log K'_1(\%) = \log K_1(\%) + \log f_c^{(C)} \dots (4b)$$

(4) 式および (4b) 式を組合わせれば $f_c^{(C)}$ および $\gamma_c^{(C)}$ 間の換算式が得られる。

$$\begin{aligned} \log f_c^{(C)} &= \log \gamma_c^{(C)} + 1.333 - (\log \% C - \log N_C) \\ &= 6.40N_C + \log(1 - 0.785N_C) \dots < 0.09N_C \end{aligned} \dots (4c)$$

(4c) 式における右辺第二項は炭素濃度の低い範囲では近似的に消去し得、稀薄な溶液においては炭素濃度の重量百分率との関係として次の近似式を得る。

$$\partial \log f_c^{(C)} / \partial N_C = 6.40 \dots < 0.045N_C \dots (4d)$$

$$\partial \log f_c^{(C)} / \partial \% C = 0.298 \dots < 1\% C \dots (4e)$$

(4e) 式の値として RICHARDSON & DENNIS は $0.22^{(12)(13)}$; RIST & CHIPMAN⁽¹⁴⁾ および FUWA & CHIPMAN⁽²⁴⁾ は 0.2 を与えており、著者らの値は幾分高い結果を得た。

次に活量の基準を固体炭素に取り、炭素濃度をモル分率で表示した時の活量係数を γ_c とすれば、 γ_c は次のごとく求められる。

$$\begin{aligned} P_{CO_2}/P_{CO_2}(\text{in gas phase})/P_{CO_2}/P_{CO_2} \\ (\text{Boudouard's equil}) = a_c = N_C \gamma_c \end{aligned}$$

上式の対数を取つて式を変換すれば、

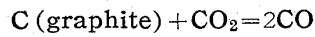
$$\log \gamma_c = \log K'_1(N_C) - \log K_C(\text{Boudouard's equil})$$

$$= \log \gamma_c^{(C)} + 900/T - 0.75$$

上式右辺の第2項以下は Henry の Standard より、Raoult's の Standard への活量基準変換の恒数 γ_c^0 の値である。

$$\log \gamma_c^0 = \frac{900}{T} - 0.75 \dots (5)$$

なお上式計算に用いた Boudouard 平衡式は下記のごとくである。



$$\log K_C = -8,460/T + 8.85$$

$$\Delta F_C^0 = 38,700 - 40.5T$$

National Bureau of Standard⁽²³⁾

2. 溶融鉄炭素系合金の熱力学函数

溶鉄への炭素の溶解に伴なう free energy 変化は (1a) 式と Boudouard 平衡式を組合せることによつて得られる。

$$C(\text{graphite}) = C(\text{inf. dil. } (N_C)) \dots (6)$$

$$\log K_6 = -900/T + 0.75 \dots (6a)$$

$$\Delta F_6^0 = 4,100 + 3.4T$$

無限稀薄溶液における炭素の溶解熱として $\Delta \bar{H}_C = 4,100 \pm 1,000 \text{ cal/mol}$ なる値を得る。

炭素が任意の濃度に溶解する時の free energy, enthalpy, entropy の変化は $0.09N_C$ まで $\log \gamma_c$ より次の如く求められる。

$$C(\text{graphite}) = C(N_C) \dots (7)$$

$$\Delta F_7 = RT \ln a_c = RT \ln N_C + \Delta F_7^E$$

$$\Delta F_7^E = RT \ln \gamma_c = 4,100 - 3.4T + 29.3N_C T \dots (7a)$$

ΔF_7^E : excess partial molar free energy

$$\Delta \bar{H}_C = \partial \Delta F_7^E / T / \partial 1/T = 4,100 \pm 1,000 \dots (7b)$$

$\Delta \bar{H}_C$ は $0.09N_C$ まで炭素濃度に無関係に一定。

$$-\Delta \bar{S}_C^E = \partial \Delta F_7^E / \partial T = -3.4 + 29.3N_C$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S}_C = \Delta \bar{S}_{ideal} + \Delta \bar{S}_C^E \\ = -4.575 \log N_C + 3.4 - 29.3N_C \dots (7c) \end{aligned}$$

$\Delta \bar{S}_C^E$: excess partial molar entropy

Fig. 4 は $\Delta \bar{S}_C$ と炭素濃度との関係を示している。 $\Delta \bar{H}_C$ は $0.09N_C$ まで $4,100 \pm 1,000 \text{ cal/mol}$ で炭素濃度により変化しないとしたが、これが全濃度範囲で成立すると仮定すれば、炭素飽和における $\Delta \bar{S}_C$ の値を $0.17 \sim 0.22 N_C$ の範囲で求めることが出来る。これらの結果を総括することにより鉄炭素系全域について $\Delta \bar{S}_C$ の値を求め、 $\Delta \bar{H}_C = 4,100$ で一定とすることにより $\log \gamma_c$, $\log \gamma_c^{(C)}$

Table 1 Activities of carbon and iron.

N _c	$\overline{\Delta S_c}$ cal/mol/deg	log γ_c at 1560°C	log $\gamma_c^{(c)}$ at any temp.	a_c at 1560°C	a_{Fe} at 1560°C
		Standard state			
		Graphite	Infinitely dilute solution	Graphite	pure liquid
0	∞	-0.260	0	0	1.0
0.01	12.3	-0.196	0.064	0.0064	0.989
0.02	10.6	-0.132	0.128	0.0148	0.977
0.03	9.5	-0.068	0.192	0.0257	0.963
0.04	8.7	-0.009	0.256	0.0392	0.948
0.05	7.9	0.060	0.320	0.0574	0.932
0.06	7.3	0.124	0.384	0.0798	0.914
0.07	6.7	0.188	0.448	0.108	0.896
0.08	6.1	0.252	0.512	0.143	0.875
0.09	5.6	0.316	0.572	0.187	0.854
0.10	5.1	0.380	0.640	0.240	0.831
0.12	4.3	0.480	0.740	0.362	0.789
0.14	3.7	0.541	0.801	0.489	0.755
0.16	3.1	0.604	0.864	0.643	0.718
0.18	2.8	0.631	0.891	0.770	0.691
0.20	2.4	0.661	0.921	0.916	0.663
0.211*	2.25	0.677	0.937	1.0	0.647

* Melt saturated with graphite at 1560°C, $\overline{\Delta H_c} = 4,100 \pm 1,000$ cal/mol

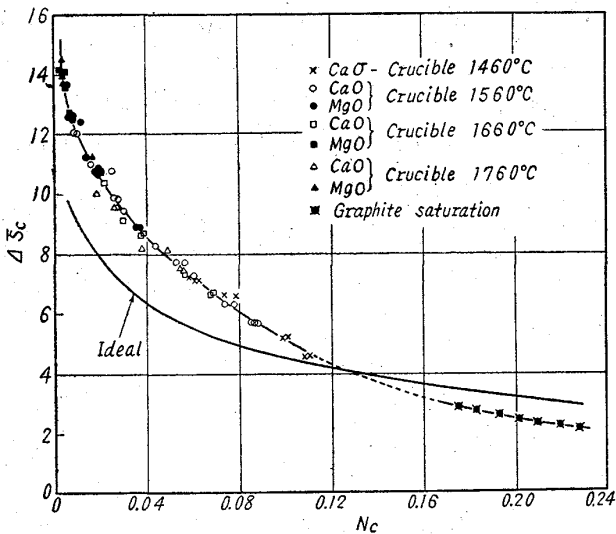


Fig. 4. Partial molar entropy of solution of carbon in iron.

a_c の値を求め得る。また鉄の活量は Gibbs-Duhem の式より求め、これらを総括して Table 1 に示した。鉄の活量係数 $\log \gamma_{Fe}$ は温度函数を持たない、すなわち $\overline{\Delta H_{Fe}}$ は零である。以上のようにして求めた炭素の活量 a_c と炭素濃度との関係を従来の研究者の値と比較して Fig. 5 に図示した。

炭素の活量については従来多くの測定値、推測値があるが、著者らの値は RICHARDSON & DENNIS¹²⁾ の測定値、および NEUMANN & SCHENCK¹⁷⁾ が従来の測定値、相互作用係数と原子番号の関係などより計算した最近の

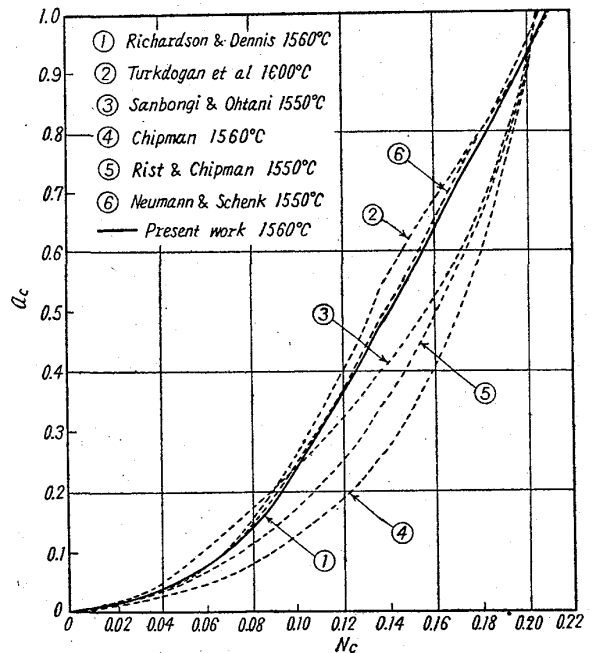


Fig. 5. Comparison with other data on activity of carbon, standard state being graphite.

報告に著しく一致している。

3. 溶鉄中酸素と CO-CO₂ 混合ガス間の平衡関係
CO-CO₂ 混合ガスと溶鉄中酸素との関係は次式で示される。

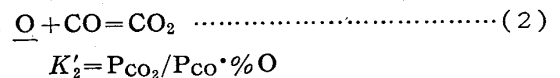


Fig. 6 は $\log K'_2 (= P_{CO_2} / P_{CO} \% \underline{O})$ と溶鉄中の炭素

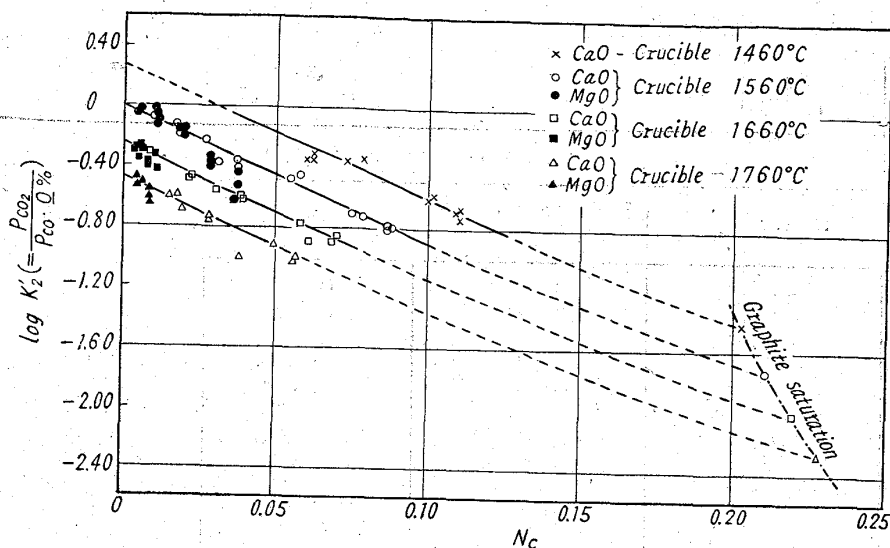


Fig. 6. Effect of carbon concentration on $\log K_2$.

濃度 N_c (mole fraction) との関係を示している。本研究を通じての酸素含有量は $0.03 \sim 0.0015\% O$ で、炭素濃度の高い範囲では酸素量は著しく低く、相対的分析精度は落ちるが、 $\log K_2$ の値は $0.09 N_c$ まで略々直線関係で低下しており、炭素により酸素の活量係数が低下していることを示している。図中右端の4点は溶鉄が炭素で飽和した点で、最近の著者らの報告¹⁸⁾と Boudouard 平衡式²³⁾より計算によって求めた点であり、各温度における $\log K_2$ の値の延長は大略これらに一致する。

また坩堝として MgO を使用したものと CaO を用いたものを比較すれば、溶鉄中炭素量が高い範囲では明らかな相違が現れ、 MgO 坩堝を使用したものは酸素量が高くなり、その結果として $\log K_2$ の値は低い方へ偏位している。この傾向は溶解温度の高い程低炭素量の側に移っている。これは高温で炭素量の高い範囲においては、 MgO の持つ酸素ポテンシャルを無視出来なくなること示しているもので、例えば $1560^\circ C$ では炭素量 $0.5 \sim 0.6\%$ 以上よりその差が現われる。

次に上述の結果より (2) 式についての平衡恒数および酸素の活量におよぼす炭素の影響を求める。今酸素の活量の基準を無限稀薄溶液に取った時の酸素の活量および活量係数を a_0, f_0 とすれば次式の如く示される。

$$a_0 = f_0 \cdot \%O \quad f_0 = f_0^{(O)} \cdot f_0^{(C)}$$

ただし $f_0^{(O)}, f_0^{(C)}$ は酸素の活量係数におよぼす酸素および炭素の影響

上式における $f_0^{(O)}$ の値は FLORIDIS & CHIPMAN²⁵⁾ 坂尾, 佐野²⁶⁾, 郡司, 的場²⁷⁾, 桑名²⁸⁾らの報告によれば $\partial \log f_0^{(O)} / \partial \%O = -(0.2 \sim 0.6)$ 程度であると報ぜられており、本実験の酸素量 $0.03 \sim 0.0015\% O$ の範囲では

$\log K_2'$ の実験誤差に比較して充分小さく $f_0^{(O)} = 1$ とすることが出来る。従つて $\log f_0^{(C)}$ は次式により得られる。

$$\log K_2' = \log K_2 + \log f_0^{(C)} \quad \dots \dots \dots (8)$$

すなわち Fig. 6 における炭素濃度零えの延長より (2) 式の真の平衡恒数を、またその勾配より酸素の活量係数を求め得る。

$$\log K_2 (= P_{CO_2} / P_{CO} \cdot a_O) = 8,718/T - 4.762 \dots \dots (2a)$$

$$\Delta F_2^\circ = -39,880 + 21.78T \dots \dots \dots (2b)$$

(2a) (2b) 式の値は従来の諸家の報告と比較すれば CHIPMAN¹⁰⁾, TURKDOGAN, DAVIS & STEVENS²⁰⁾, GOKCEN⁸⁾ らの値と実験誤差の範囲でよく一致する。

また酸素の活量係数におよぼす炭素の影響 $\log f_0^{(C)}$ と炭素濃度 N_c (mole fraction) の関係を示せば Fig. 7 の如くで、 $\log f_0^{(C)}$ は温度係数が小さく、大略 $0.09 N_c$ まで直線関係にあり、この勾配より次式を得た。

$$\partial \log f_0^{(C)} / \partial N_c = -9.05 \dots < 0.09 N_c \dots (8a)$$

(8a) 式の関係は炭素濃度を重量百分率で示せば次の如く示される。

$$\partial \log f_0^{(C)} / \partial \%C = -0.421 \dots < 1\% C \dots (8b)$$

著者らはこの値として炭素飽和の測定より -0.32 を推測¹⁹⁾した。また CHIPMAN は -0.41 ²⁹⁾を提出しているが、その根拠となる実験結果は充分なものではなく、また TURKDOGAN は -0.485 ¹³⁾²⁰⁾を得たが、脱炭速度の測定より求めたため高い値を得たものと思う。

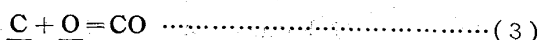
酸素による炭素の活量係数の変化は (8b) 式より WAGNER の式³⁰⁾を利用して次の如く求められる。

$$\partial \log f_0^{(C)} / \partial \%O = -0.316 \dots \dots \dots (8c)$$

また (8c) 式の値から、既述の (4) 式を導くに当つて $\log f_0^{(C)}$ を除去したことは充分妥当であつたことが推測される。

4. 溶鉄中の炭素と酸素の平衡関係

溶鉄中炭素と酸素の関係は (3) 式の如くで、その平衡恒数 $\log K_3$ の値は (1a') 式および (2a) 式を組合せることにより得られる。



$$K_3' = P_{CO} / \%C \cdot \%O$$

$$\log K_3 (= P_{CO} / a_C \cdot a_O) = 1,160/T + 2.00 \dots (3a)$$

$$4F_3^{\circ} = -5,310 - 9 \cdot 16T$$

(3a) 式は従来の諸家の値と比較すれば GELLER⁷⁾, MARSHALL & CHIPMAN⁹⁾, TURKDOGAN, LEAKE & MASSON¹³⁾ らの値とよく一致している。

既述の如く、溶鉄中炭素濃度の増加により、炭素の活量係数は増加するが、酸素の活量係数は更に大きい値で減少するから、その結果として溶鉄中の炭素と酸素の濃度積は炭素濃度の増加により増大することが推測される。Fig. 8は(3)式の見掛け上の平衡恒数 $\log K_3'$ と炭素濃度 (%C) の関係を示したもので、右端の4点は炭素飽和における著者らの前報告¹³⁾の値を示す。

(3) 式の平衡恒数は温度勾配が小さく、また炭素と酸素の実験誤差が相加されるため実験結果には可成のばらつきはあるが、 $\log K_3'$ は炭素濃度と共に低下している。すなわち溶鉄中炭素と酸素の濃度積は ($m' = \%C \times \%O$) は炭素と共に増大することを示している。

$\log K_3'$ から前同様の方法により、酸素の活量係数におよぼす炭素の影響 $f_O^{(C)}$ の値を求め得る。

$$\frac{\partial \log f_O^{(C)}}{\partial N_C} = -9 \cdot 38$$

$$\dots \dots \dots < 0 \cdot 09 N_C \dots \dots \dots (3b)$$

$$\frac{\partial \log f_O^{(C)}}{\partial \%C} = -0 \cdot 436$$

$$\dots \dots \dots (3c)$$

$$\frac{\partial \log f_O^{(C)}}{\partial \%O} = -0 \cdot 327$$

$$\dots \dots \dots (3d)$$

これらの値は(2a)(8)式より求め

た(8a), (8b), (8c)式の結果より幾分高いが、 $\log K_3'$ の実験誤差より見て十分一致した値であると云える。

以上の結果より $\log K_3'$ の値は炭素濃度 $0 \cdot 005 \sim 0 \cdot 09 N_C (0 \cdot 1 \sim 2 \cdot 5 \% C)$ の範囲では酸素の影響は無視し得、炭素濃度の函数として次の近似式で示れさる。

$$\begin{aligned} \log K_3' &= \log K_3 + \log f_C^{(O)} + \log f_O^{(C)} \\ &= \log K_3 + 6 \cdot 40 N_C - 9 \cdot 05 N_C \\ &= \log K_3 - 2 \cdot 65 N_C \end{aligned}$$

しかし炭素濃度の低い範囲では酸素による影響が無視出来なくなるが、逆に炭素の影響は無視し得るようになり、炭素濃度 $0 \cdot 1 \% C (0 \cdot 005 N_C)$ 以下では FLORIDIS & CHIPMAN²⁵⁾の式と組合わせて次の近似式で示される。

$$\log K_3' = \log K_3 + \log f_C^{(O)} + \log f_O^{(O)}$$

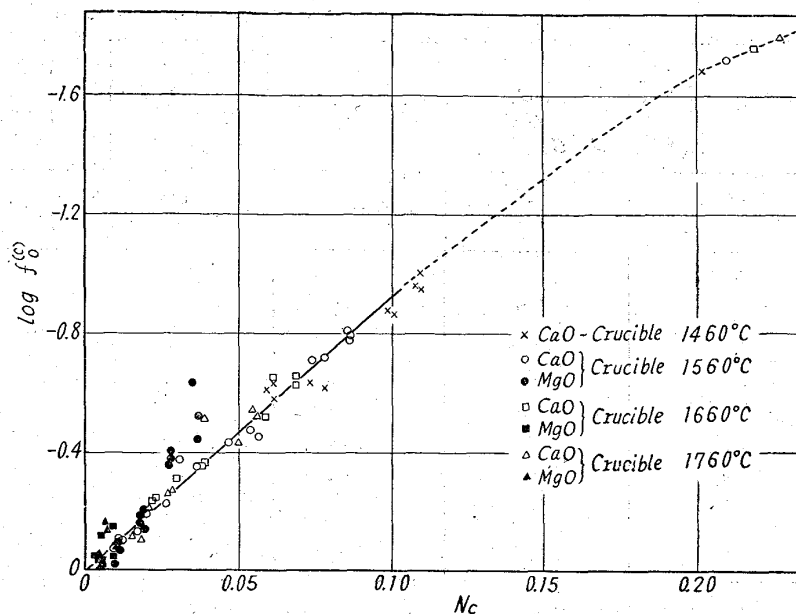


Fig. 7. Effect of carbon concentration on activity coefficient of dissolved oxygen.

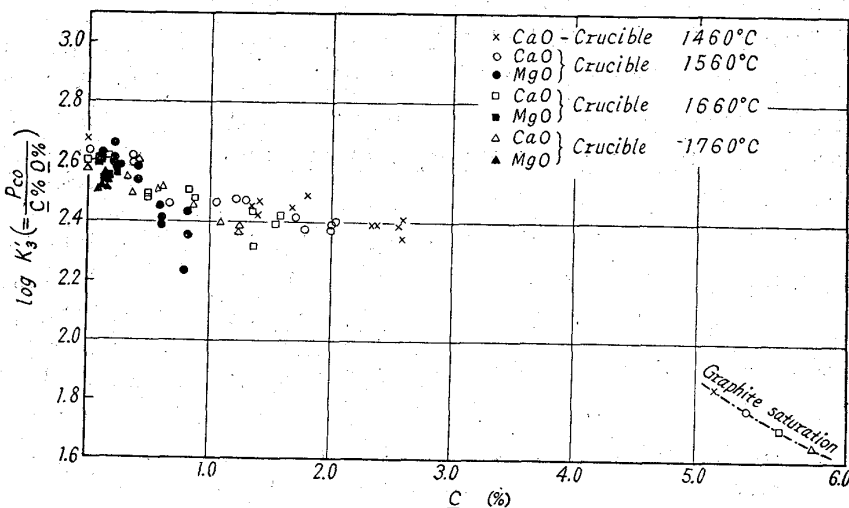


Fig. 8. Relation between $\log K_3'$ and carbon concentration, %.

$$\begin{aligned} &= \log K_3 - 0 \cdot 316 \% O - 0 \cdot 20 \% O \\ &= \log K_3 - 0 \cdot 516 \% O \end{aligned}$$

最後に既述の結果を総括して、各温度における(1)(2)(3)式の平衡恒数、活量の基準を無限稀薄溶液にとり、濃度の単位として重量百分率を用いた場合の炭素、酸素の活量係数、および炭素、酸素の濃度積(m')を鉄炭素系全濃度範囲について示せばTable 2のごとくである。

IV. 結 言

炭素濃度 $0 \cdot 1 \sim 2 \cdot 5 \% C$ の範囲における $liq Fe-C-O$ 系平衡を $1460 \sim 1760^{\circ}C$ の温度範囲で測定し、 $CO-CO_2$ 混合ガスと溶鉄中炭素、酸素間の平衡恒数として(1a)(2a)(3a)式を得た。

Table 2. Summary of carbon-oxygen relation in liquid iron.

Temperature °C		1500	1550	1600	1650	1700
K ₁ (P _{CO₂} ² /P _{CO} a _C)		318	416	537	684	859
K ₂ (P _{CO₂} /P _{CO} a _O)		1.43	1.05	0.780	0.591	0.453
K ₃ (P _{CO} /a _C ·a _O)		454	437	419	404	389

%C	f _C	f _O	Carbon and oxygen product, (%C × %O) × 10 ⁵ at one atmosphere CO+CO ₂				
0.01	1.01	0.99	176	191	206	219	233
0.02	1.01	0.98	195	209	222	234	246
0.05	1.04	0.95	211	222	234	244	255
0.10	1.07	0.91	220	230	241	251	260
0.20	1.14	0.82	230	240	251	261	271
0.50	1.38	0.61	255	265	277	287	298
0.75	1.61	0.47	287	298	311	322	335
1.00	1.87	0.39	300	311	325	337	350
2.00	3.35	0.16	400	415	433	449	467
3.00	5.22	0.075	563	585	611	633	658
4.00	6.40	0.038	894	928	968	1000	1040
5.00	7.00	0.023	1370	1420	1490	1540	1600

上記の結果より炭素濃度 0.1~2.5%C の範囲における炭素および酸素の活量係数を求めた。溶鉄中の炭素の活量は Henry の法則より正偏倚し、炭素は酸素の活量係数を低下せしめ、その結果として溶鉄中の炭素と酸素の濃度積 (m') は炭素濃度の増加により増大する。また著者らの炭素飽和溶鉄における炭素、酸素間の平衡測定値、および本研究の結果を総括して、鉄炭素系全域における炭素および酸素の活量係数を求めた。

終りに当り終始御支援下さいました東北大学工学部金属工学科教授不破祐氏、金属材料技術研究所郡司好喜氏および実験遂行に協力した後藤和弘、桜井謙輔両工学士に深く感謝します。
(昭和37年2月寄稿)

文 献

- H. C. VACHER & E. H. HAMILTON: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 95(1931), p. 124
- H. C. VACHER: J. Res. Nat. Bur. Standards, 11 (1933), p. 541
- 的場: 鉄と鋼, 20 (1935), p.837, 21(1936), p.875
- 柴田, 田尻: 鉄と鋼, 25 (1939), p. 194
- G. PHRAGMÉN & B. KALLING: Jernkont. Ann. 123 (1939), p. 199
- A. M. SAMARIN & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 125 (1937), p. 331
- W. GELLER: Arch. Eisenhüttenw., 15(1941), p. 479
- N. A. GOKCEN: J. Metals, 8 (1956), p. 1558
- S. MARSHALL & J. CHIPMAN: Trans Amer. Soc. Metals 30 (1942), p. 695
- J. CHIPMAN: Basic Open Hearth Steel-making, AIME, (1951)
- J. CHIPMAN: Discussion, Farady Soc., 4 (1948), p. 24
- F. D. RICHARDSON & W. E. DENNIS: Trans. Farady Soc., 49 (1953), p. 171
- E. T. TURKDOGAN, L. E. LEAKE & C. R. MASSON: Acta Met. 4 (1956), p. 396
- A. RIST & J. CHIPMAN: Rev. Mét. 10 (1956), p. 796
- O. A. ESIN & GAVRILV: Izv. Akad. Nauk, SSSR, O. T. N., 7 (1950), p. 1040
- 三本木, 大谷: 鉄と鋼, 39 (1953), p. 483
- F. NEUMANN & H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), p. 477
- 的場, 萬谷: 鉄と鋼, 43 (1957), p. 790
- 萬谷, 的場: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 643
- E. T. TURKDOGAN, L. S. DAVIS L. E. LEAKE & C. G. STEVENS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 181 (1955), p. 123
- P.HERASYMENKO: Discussion, Farady Soc., 4 (1948), p. 338
- F. D. RICHARDSON: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 166 (1950), p. 137
- Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, U. S. Nat. Bur. Standards, Series III, p. 1948~1949
- T. FUWA & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959) No.4, p. 708
- T. P. FLORIDIS & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 212 (1958) p. 549
- 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 23 (1959), p. 667, 671
- 的場, 郡司: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 926
- 的場, 桑名: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1326
- J. CHIPMAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 180 (1955), p. 97
- C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys.