

## 特 別 講 演

### 溶鉄中炭素・酸素の活量について\*

萬 谷 志 郎\*\*

#### Activity of Carbon and Oxygen in Liquid Iron

Shiro BAN-YA

#### I. 序

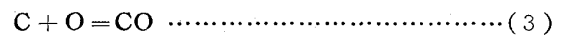
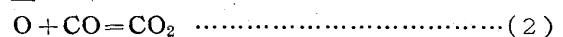
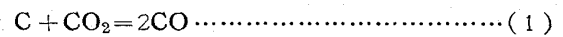
溶鉄中炭素・酸素の化学平衡および活量に関する問題は、鉄鋼製錬におけるもつとも重要な基礎的課題として、すでに繰返し多くの研究がなされてきた。最近日本学術振興会、製鋼第19委員会、第3分科会、製鋼反応協議会において本系に関する詳細な検討<sup>4)~6)</sup>が行なわれ推奨値<sup>2)</sup>を提出したが、その推奨値として採用され、また本年度本会俵賞受賞の対象となつた著者らの測定値<sup>1)</sup>について、最近行なわれた他の研究報告との比較検討を試みたいと思う。

#### II. 鉄-炭素-酸素系平衡に関する従来の研究

溶鉄中炭素と酸素はたがいに反応して CO ガスを生成するゆえ、その反応式は後述 (3) 式のごとく示めされ、一定温度一気圧の下では、平衡状態において溶鉄中炭素の濃度積 ( $m' = [\%C] \times [\%O]$ ) は一定の値になる。本系に関する初期の研究はこの値を求めることに主眼が置かれてきたが、その主要なものを第1表に示す。すなわち文献にみられる最初の報告は Le CHATELIER<sup>7)</sup> による計算であり、熔融酸化鉄と黒鉛が 1600°C にて反応する場合の CO 分圧を Clapeyron-Carnot の式より求め、炭素および酸素にて飽和した溶鉄が存在すれば同一の CO 分圧を示すはずであり、これより逆に CO 一気圧の時の  $m'$  の値を求めた。同様の計算はその後 2, 3<sup>8)</sup> 繰返されているが、このような方法で正しい値が得られるためには本系が理想溶液でなければならず、Le CHATELIER の値が最近の測定値に比較的近いのは、当時の不確実な資料を使用したための偶然の一致である。

その後 C. H. HERTY<sup>11)</sup> 其他の人々<sup>9)10)</sup> により、実際の製鋼作業における炉内試料採取および脱炭速度の研究から  $m' = 0.002$  程度の値が提出されたが、厳密な平衡論的立場から実験室的方法により初めて本系の測定を

行なつたのが H. C. VACHER & E. H. HAMILTON<sup>13)</sup> および的場<sup>14)</sup> である。すなわち炭素、酸素の反応においては CO の外に常に少量の CO<sub>2</sub> を生成し、したがって相律によれば一定温度、一定圧力の下では CO-CO<sub>2</sub> ガス混合比により溶鉄中炭素、酸素の組成が決定される。それゆえ本系の平衡関係を示すには CO 生成のみを考えた (3) 式のみでは不十分であり、その反応式は次の 3 式で示めされるべきである。



このような考え方から CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスとの平衡より 1600°C にて H. C. VACHER & E. H. HAMILTON<sup>13)</sup> は  $m' = 0.0025$ 、的場<sup>14)</sup> は  $m' = 0.0021$  を提出した。その後多くの研究者によりこれらの値が正しいことが確認されたが、H. C. VACHER & E. H. HAMILTON の測定が初めての報告であり、また (3) 式平衡恒数の温度変化は小さいため精錬末期における実際製鋼作業の温度および成分範囲でほぼ妥当な値であるため、 $m' = 0.0025$  なる値が広く製鋼作業における資料解析に利用されてきた。

一方炭素・酸素の活量については、すでに H. C. VACHER & E. H. HAMILTON<sup>13)</sup> および的場<sup>14)</sup> により、広い濃度範囲についてみた場合、本系は理想溶液より偏倚することが指摘されていたが、その後 K. C. McCUTCHEON & L. J. RAUTIO<sup>20)</sup> および K. L. FETTER & J. CHIPMAN<sup>21)</sup> らは平炉のデータより、 $m'$  の値は炭素濃度とともに増大することを示めた。これに関する最初の実験室的研究は S. MARSHALL & J. CHIPMAN<sup>23)</sup> により行なわれ

\* 昭和38年4月本会第48回通常総会における俵賞受賞記念特別講演

昭和38年8月24日受付

\*\* 東北大学工学部金属工学科、工博

第1表 溶鉄中炭素酸素の濃度積に関する研究

年代	文献	研究者名	方法	[%C]×[%O]	摘要
1912	7	Le chatelier	計算	0.0020	1600°C
1923	8	H. STYRI	計算	0.0001	1600°C
1925	9	A. L. FIELD	平炉	0.0019	脱炭速度より
1927	10	M. PIERARD	平炉	0.0019	
1927	11	C. H. HERTY	平炉	0.0022	1570~1600°C
1929	12	A. B. KINZEL & J. J. EGAN	実験	0.00011	1550°C (溶解雰囲気COガスのみ)
1931 1933	13	H.C. VACKER & E.H. HAMILTON	実験	0.0025	1620°C
1935	14	的場	実験	0.0021	1600°C, $\log K_3 = -1350/T + 3.39$
1936	15	G. LEIBER	平炉	0.0026	1620°C
1937	16	J. CHIPMAN	平炉	0.0026~0.0040	
1937	17	A. M. SAMARIM & J. CHIPMAN	実験	0.0025	1600°C, $\log K_3 = 2400/T + 1.327$
1939	18	G. PRAGMAN & B. KALLING	実験	0.0019~0.0025	1550~1700°C
1939	19	柴田, 田尻	実験	0.0035	1600°C, $\log K_3 = -6882/T - 6.126$
1940	20	K. C. McCUTCHEON & L. J. RAUTIO	平炉	0.0032	0.04% Cにて
				0.0048	0.30% Cにて
1940	21	K. L. FETTER & J. CHIPMAN	平炉	0.0033	0.05% Cにて
				0.0080	0.50% Cにて
1941	22	W. GELLER	実験	0.0025	1600°C, $\log K_3 = 790/T + 2.182$
1942	23	S. MARSHALL & J. CHIPMAN	実験	0.0023	1600°C, $\log K_3 = 1860/T + 1.643$
1955	24	E. T. TURHDOGAN et al	実験	0.0020	1600°C, $\log K_3 = 1056/T + 2.131$
1956	25	E. T. TURHDOGAN et al	実験	0.0023	1600°C, $\log K_3 = 706/T + 2.26$
1962	1	万谷, 的場	実験	0.0024	1600°C, $\log K_3 = 1160/T + 2.00$

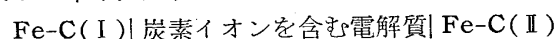
た。今日よりみる時、S. MARSHALL & J. CHIPMAN の方法では CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスの調整法が充分でないことは多くの人の認めるところであるが、炭素は0.2%以上で Henry's law よりの正偏倚を示すこと、炭素は酸素の活量係数を低下せしめ、したがって *m'* の値は炭素濃度とともに増大することを示めたことは大きい意義があつたといえる。

その後最近に到つて F. D. RICHARDSON & W. E. DENNIS<sup>36)</sup>; A. RIST & J. CHIPMAN<sup>27)</sup>; T. FUWA & J. CHIPMAN<sup>28)</sup>; E. T. TURKDOGAN et al<sup>25)</sup> らの炭素の活量に関する研究が行なわれたが、以後これらの測定についてその概要を述べることにする。

### III. 炭素の活量測定法

溶鉄中炭素の活量を測定する可能な方法として、現状においては電気化学的方法、および化学平衡より求める方法の二方法が考えられる。

電気化学的方法は下記に示すとき濃淡電池の起電力より求める方法であり、O. A. ESIN & R. K. GABARINOF<sup>29)</sup> および三本木、大谷<sup>30)</sup>により試みられたが、現状では使

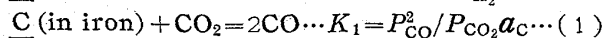
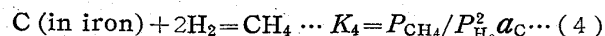


$$E = RT/nf \cdot \ln a_c(\text{I})/a_c(\text{I})$$

用する容器材質や電解質の選択の上でも、また得られた測定結果の解析の上でも未だ多くの問題点を残してい

る。

化学平衡より求める方法は次の二方法が考えられる。

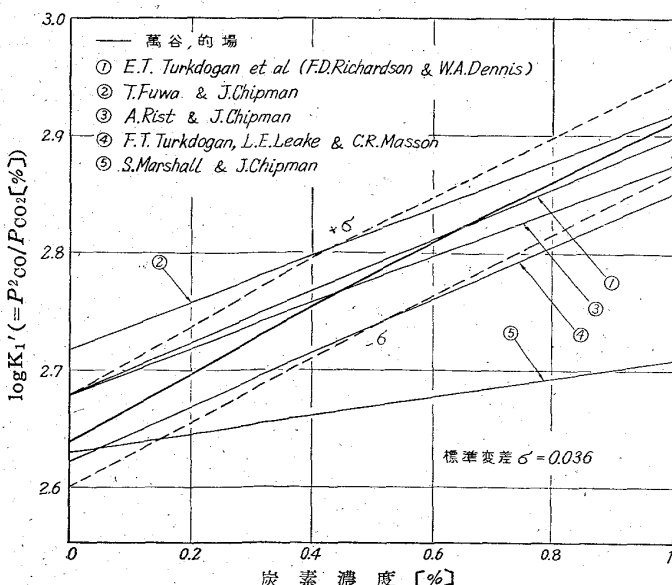


前者は H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> 混合ガスとの平衡関係により求める方法であり、最近 E. T. TURKDOGAN, L. E. LEAKE & C. R. MASSON<sup>25)</sup> により行なわれたが、全圧一気圧にて炭素飽和における CH<sub>4</sub> 混合比は 1400°C で 0.12%, 1600°C では 0.03~0.06% 程度であり、炭素未飽和範囲ではさらに低い混合比を必要とし、その測定はきわめて困難である。

後者は CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスと溶鉄中炭素、酸素との化学平衡より求める方法であり、すでに多くの研究者により行なわれ、著者らの測定もまたこれによつたものである。本系における CO-CO<sub>2</sub> 混合比は、全圧一気圧、1560°C にて酸素飽和で CO<sub>2</sub> 15%, 0.2% 炭素で 1%, 炭素飽和にて 0.006% であり、したがつて炭素の活量が問題になる 0.2% 炭素以上では CO<sub>2</sub> 1% 以下の組成範囲で長時間一定混合比に保持しなければならず、またその外 CO の熱分解による誤差、使用耐火物の問題、炭素濃度の増大とともに平衡到達時間が長くなるなどの困難がある。著者らはこれらの点を充分考慮して 1460°C ~ 1760°C, P<sub>CO</sub><sup>2</sup>/P<sub>CO</sub><sub>2</sub> = 50~3,000, 炭素濃度 0.1~2.5% の範囲で測定を行なつたが、この方法では炭素濃度の増大とともに測定が困難になり、炭素量 2% 程度がその限界であろうと思われる。

IV. CO-CO<sub>2</sub>混合ガスと溶鉄中炭素の関係

CO-CO<sub>2</sub>混合ガスと溶鉄中炭素との反応式は (1) 式の



第1図 log K<sub>1</sub>' (%) と炭素濃度の関係, 1560°C

ごとくであるが、溶鉄中炭素濃度の単位として重量百分率を用いた場合の見掛け上の平衡恒数を K<sub>1</sub>' (%)、真の平衡恒数を K<sub>1</sub> (%) とし、またモル分率 N<sub>C</sub> を用いた場合を K<sub>1</sub>'(N<sub>C</sub>), K<sub>1</sub>(N<sub>C</sub>) とすれば下記のごとくである。



$$K_1'(\%) = P_{CO}^2 / P_{CO_2} [\% C]$$

$$K_1'(N_C) = P_{CO}^2 / P_{CO_2} \cdot N_C$$

$$K_1(\%) = P_{CC} a_C (\%)$$

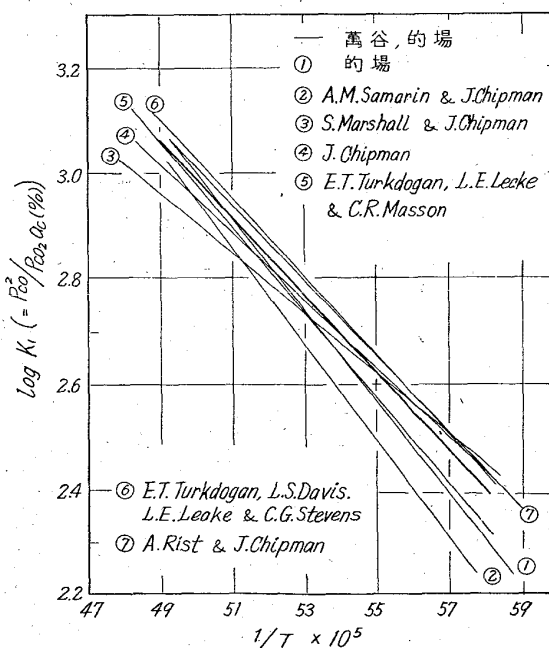
$$K_1(N_C) = P_{CC}^2 / P_{CC} \cdot a_C(N_C)$$

1560°C 炭素濃度 1% 以下の組成範囲について、log K<sub>1</sub>'(%) の値を他の研究者と比較すれば第1図のごとくで、いずれの測定値も炭素濃度とともに増大する。すなわち炭素の活量は HENRY'S law より正偏倚することが解る。

炭素の活量の基準を無限稀薄溶液にとり、炭素の活量係数におよぼす i 成分の影響を f<sub>C</sub><sup>(i)</sup> で示めせば、炭素の活量 a<sub>C</sub>(%) は、a<sub>C</sub>(%) = [%C] f<sub>C</sub> = [%C] f<sub>C</sub><sup>(C)</sup> · f<sub>C</sub><sup>(O)</sup> であるが、溶鉄中酸素量の充分低い範囲では f<sub>C</sub><sup>(O)</sup> = 1 とすることができる故、見掛け上の平衡恒数 log K<sub>1</sub>'(%) は次式のごとくに示めされる。

$$\log K_1'(\%) = \log K_1(\%) + \log f_C^{(C)}$$

すなわち第1図における炭素濃度零えの延長より真の平衡恒数が、またその勾配より活量係数が得られる。このようにして得られた著者らの (1) 式平衡恒数は下記のごとくである。



第2図 C + CO<sub>2</sub> = 2CO, 反応の平衡恒数の比較

$$\log K_1 [= P_{CO_2}/P_{OC} a_C(\%)] = -7,558/T + 6.765 \dots\dots\dots (1-a)$$

$$\Delta F_1^\circ = 34,580 - 30.95T \dots\dots\dots (1-b)$$

これを従来の測定値と比較すれば第2図のごとくで、著者らの結果は J. CHIPMAN<sup>31)</sup>, E. T. TURKDOGAN et al<sup>24)25)</sup> および A. RIST & J. CHIPMAN<sup>27)</sup> の値とよい一致を示す。

また炭素の活量係数について、著者らの結果は 0.09  $N_C$  (約 2% C) まで下記(1-c)式のごとく得られたが、炭素濃度の低い範囲では(1-c)式右辺第二項は消去し得るゆえ、相互作用母係数  $e_C^{(C)}$  は(1-d)式のような値になる。

$$\log f_C^{(C)} = 6.40N_C - \log(1 - 0.785N_C) \dots\dots\dots < 0.09N_C \dots\dots\dots (1-c)$$

$$e_C^{(C)} = \partial \log f_C^{(C)} / \partial [\% C] = 0.298 \dots\dots\dots < 1\% C \dots\dots\dots (1-d)$$

上記の値として A. RIST & J. CHIPMAN<sup>27)</sup>; T. FUWA & J. CHIPMAN<sup>28)</sup> は 0.20 を E. T. TURKDOGAN et al<sup>24)25)</sup> は F. D. RICHARDSON & W. A. DENNIS<sup>26)</sup> の測定を基にして 0.22, 0.23 を提出しており、著者らの結果は幾分高い値である。しかしこれらの結果は、いずれも  $\log K_1(\%)$  の測定より得られたものであり、その比較は第1図に示めすごとくである。すなわち著者らの測定における誤差の標準偏差  $\sigma$  は  $\sigma = 0.036$  であつたが、著者の測定を中心に  $\pm \sigma$  を取れば S. MARSHALL & J. CHIPMAN の測定を除けば、ほぼこの中に入ることより、この種の測定の実験誤差よりみて炭素濃度 1% 以下の範囲では最近の結果は充分一致した値であると言ひ得る。

**V. 鉄-炭素系全濃度範囲の炭素の活量および熱力学函数**

鉄-炭素系全系の炭素の活量について考える場合には、固体炭素を活量の基準に取り、炭素にて飽和した溶鉄中炭素の活量を 1 とする決め方が便利である。この活量および活量係数を  $a_C, \gamma_C$  とすれば、炭素の活量は任意の炭素濃度の溶鉄および固体炭素と平衡するガス相の CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスの比より次式のごとく求められる。

$$a_C = P_{CO_2}/P_{CO_2}(\text{in gas phase})/P_{CO_2}/P_{CO_2} \text{ (BOUDOUARD'S EQUILIBRIUM)} = N_C \gamma_C \dots\dots\dots (5)$$

上述の対数を取つて式を整理すれば下記のようになる。

$$\log \gamma_C = \log K_1(N_C) - \log K_C \text{ (BOUDOUARD EQUILI)} \dots\dots\dots (5-a)$$

また上式は無限稀薄溶液にて次式のごとくなる。

第2表 溶鉄中炭素の活量

$N_C$	$\Delta \bar{S}_C$ cal/mol/deg	$\log \gamma_C$	$\log \gamma_C^{(C)}$	$a_C$	$a_{Fe}$
		1560°C	任意の温度	1560°C	1560°C
		活量の基準			
		固体炭素	無限稀薄溶液	固体炭素	純溶鉄
0	$\infty$	-0.260	0	0	1.0
0.01	12.3	-0.196	0.064	0.0064	0.987
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

\* 1560°C における炭素飽和溶解度

$$\Delta \bar{H}_C = 4,100 \pm 1,000 \text{ cal/mol}$$

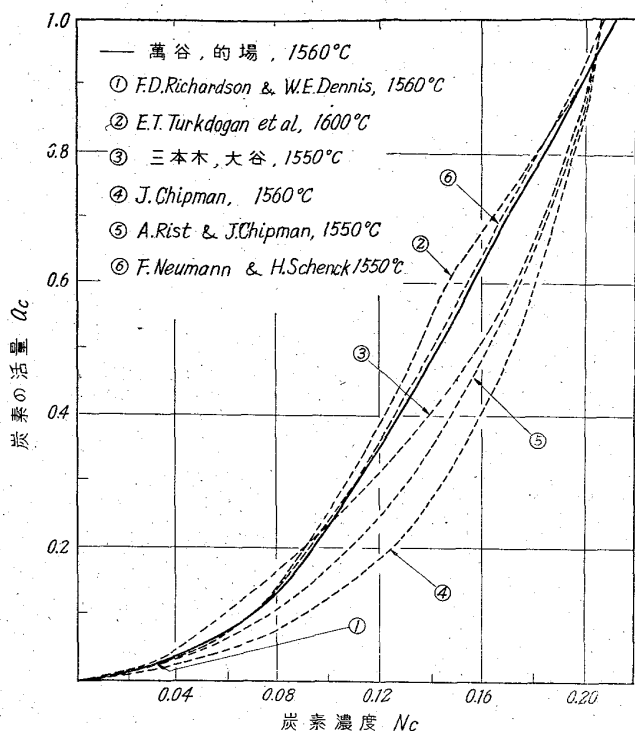
$\gamma_C^{(C)}$  は活量の基準を無限稀薄に取り濃度の単位はモル分率を用いている

$$\log \gamma_C = \log K_1(N_C) - \log K_C \text{ (BOUDOUARD'S EQUILIBRIUM)} \dots\dots\dots (5-b)$$

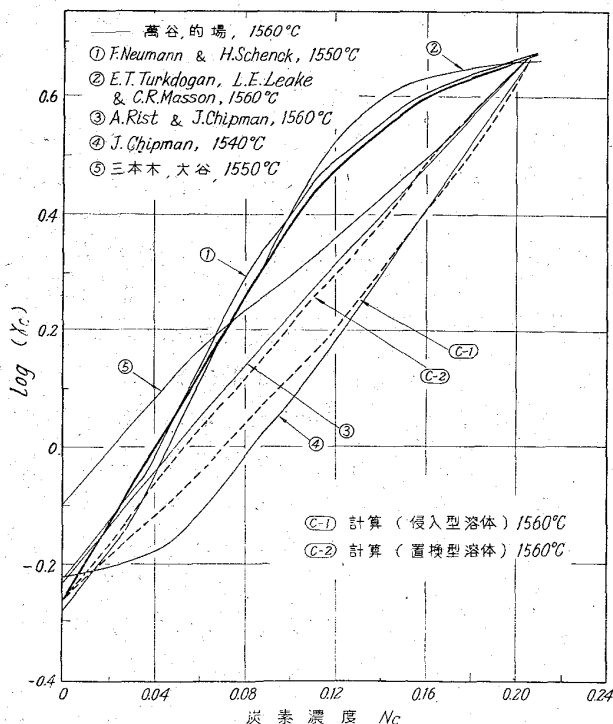
(ただし  $\gamma_C$  は無限稀薄溶液における炭素の活量係数であり、RAOULT'S LAW, HENRY'S LAW に活量の基準を取つた場合の、活量基準変換の恒数である)。

つぎに(5-a)式より得られた結果を基にして炭素の溶解熱、および溶解の entropy を計算すれば、溶解熱は  $\Delta \bar{H}_C = 4,100 \pm 1,000 \text{ cal/mol}$  であり測定範囲 0.09  $N_C$  まで炭素濃度による変化はきわめて小さい。それゆえこの値が炭素飽和まで一定であるとして、炭素の飽和溶解度より  $N_C = 0.17 \sim 0.22$  の entropy change  $\Delta \bar{S}_C$  を求め、低炭素濃度の測定とを総括して全濃度範囲における値を第2表に示した。またこれらの結果を基にして得られた炭素の活量、活量係数および Gibbs-DUHEM の式より計算した鉄の活量係数を併記した。

従来炭素の活量および活量係数については多くの測定値、推測値が提出されているが、これを比較すれば第3図および第4図のごとくで、著者らの結果は E. T. TURKDOGAN, L. E. LEAKE & C. K. MASSON<sup>25)</sup>; F. NEUMANN & H. SCHENCK<sup>32)</sup> の提出した値に近い値である。



第 3 図 炭素の活量 (活量基準固体炭素)



第 4 図 溶鉄中炭素の活量係数に関する比較

### VI. 炭素の活量に関する統計熱力学的考察

最近種々の冶金反応に統計熱力学を応用しようとする試みが行なわれているが、鉄-炭素系溶体については  $\gamma$ -鉄について R. P. SMITH<sup>33)</sup>, 溶鉄については竹内<sup>34)</sup>, 堀川<sup>35)</sup>, 八木-小野<sup>36)</sup> らの報告がある。これらは溶鉄は面

心立方格子をした準結晶体で、炭素はその体心の位置に侵入型に不規則に固溶するとする液体モデルより出発しており、最終的理論式の表示法は異なるが、固体炭素を活量基準にとり、一定温度 (例えば 1560°C) について定数項をまとめて式を整理すればほぼ同一の (6-a) 式のごとくなる。また同様に置換型溶体を仮定すれば (6-b) 式のごとくである。

侵入型溶体

$$\log \gamma_c = \alpha + \beta(N_c/1-N_c) + \log(1/1-2N_c)$$

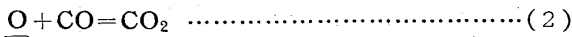
..... (6-a)

置換型溶体,  $\log \gamma_c = \gamma + \delta(1-N_c)^2$ ..... (6-b)

したがって実測値  $\gamma_c$  を代入して  $(\log \gamma_c - \log 1/1-2N_c)$  と  $(N_c/1-N_c)$ , または  $\log \gamma_c$  と  $(1-N_c)^2$  との関係が実験誤差の範囲で直線関係にあることを検討すればよい訳である。しかし従来の測定結果はいずれも測定炭素濃度範囲が狭く、上式の検討としては十分なものではない。それゆえここでは比較的确实な二測定値、すなわち炭素飽和および無限稀薄溶液における炭素活量係数より上式未知数を求め、活量係数-濃度曲線の走行を比較してみることに止める。1560°C における炭素飽和溶解度は従来の測定<sup>2)</sup>によれば  $N_c = 0.206 \sim 0.211$  であるゆえこれを 0.21 とし、また無限稀薄溶液における炭素の活量係数は (5-b) 式より従来の測定値を計算すれば  $\log \gamma_c = -0.18 \sim -0.30$  であり、著者らの値 -0.26, はほぼその平均値に近いゆえこれを用いれば,  $\alpha = -0.26$ ,  $\beta = 2.61$ ;  $\gamma = 2.22$ ,  $\delta = -2.48$  となるが、これを第 4 図に比較のため示した。第 4 図によれば J. CHIPMAN<sup>27)</sup> の値は侵入型溶体の式に, A. RIST & J. CHIPMAN<sup>27)</sup> の値は置換型溶体の式にほぼ一致するが, J. CHIPMAN は R. P. SMITH<sup>33)</sup> の提出した侵入型溶体の統計熱力学の式を A. RIST & J. CHIPMAN は鉄-炭素系溶体が正規溶液であることを仮定して、その狭い測定範囲の結果を全系に拡張したためであり、その一致は当然といえる。この場合むしろ疑問とされる点は、鉄-炭素系合金は一般に侵入型溶体と考えられているにもかかわらず、侵入型溶体の式が幾分凹型の曲線で最近の測定とはその走行が異なること、および比較的よく一致した ① ② および著者らとの値が、高炭素濃度側でいちじるしく近似の度合いが悪いことである。これは高炭素濃度範囲の活量測定値に确实なものがないことも一因であるが、同時に統計熱力学においても大胆で単純な液体モデルより出発しているモデル自体にも問題があり、今後高炭素濃度範囲における正確な測定、および鉄-炭素系合金の物性に基づいたより厳密な理論式の研究など、今後に待たねばならない問題である。

VII. CO-CO<sub>2</sub>混合ガスと溶鉄中酸素の関係

CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスと溶鉄中酸素の関係は(2)式のごとくであり、その真の平衡恒数および見掛け上の平衡恒数を  $K_2$ ,  $K'_2$  とし無限稀薄溶液に活量の基準を取り、濃度の単位に重量百分率を用いた場合の活量および活量係数を  $a_o$ ,  $f_o$  とし、また酸素の活量係数におよぼす  $i$  成分の影響を  $f_o^{(i)}$  とすればこれらはつぎのごとく示めされる。



$K'_2 = P_{CO_2} / P_{CO} [\%O]$       $K_1 = P_{CO_2} / P_{CO} a_o$

$a_o = [\%O] f_o = [\%O] f_o^{(C)} \cdot f_o^{(O)}$

今溶鉄中酸素量の低い範囲では  $f_o^{(O)} = 1$  とすることができ、見掛け上の平衡恒数  $\log K'_2$  は次式のごとくである。

$\log K'_2 = \log K_2 + \log f_o^{(C)}$

したがって前述炭素の場合と同様、 $\log K'_2$  と炭素濃度との関係より(2)式の平衡恒数および酸素の活量係数におよぼす炭素の影響が求められる。このようにして得られた著者らの(2)式平衡恒数は(2-a)式のごとくであり

$-\log K_2 (= P_{CO_2} / P_{CO} \cdot a_o) = 8718/T - 4.762 \dots (2-a)$

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

これを他の測定値と比較すれば第5図のごとくで、J. CHIPMAN<sup>31)</sup>, E. T. TURKDOAN, L. E. LEAKE & C. R. MASSON<sup>25)</sup> および N. A. GOKCEN<sup>33)</sup>の値は著者らの値に近い。また最近 H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガスと溶鉄中酸素の平衡について学振、製鋼第19委員会より坂尾、佐野の測定値<sup>40)</sup>が推奨値<sup>39)</sup>として提出されたが、これと水性ガス反応を組み合わせた値ともよく一致する。

つぎに酸素の活量係数におよぼす炭素の影響  $\log f_o^{(C)}$  と炭素濃度 ( $N_c$ ) との関係について著者らの結果を示せば第6図のごとくで、溶鉄中炭素は酸素の活量係数を低下せしめ、またその温度による変化はあまり大きくないことが解る。第6図の関係は次式のごとく示めされる。

$\partial \log f_o^{(C)} / \partial N_c = -9.05 \dots$

$< 0.09 N_c \dots (2-c)$

$e_o^{(C)} = \partial \log f_o^{(C)} / \partial [\%C]$

$= -0.421 \dots < 1\% C \dots (2-d)$

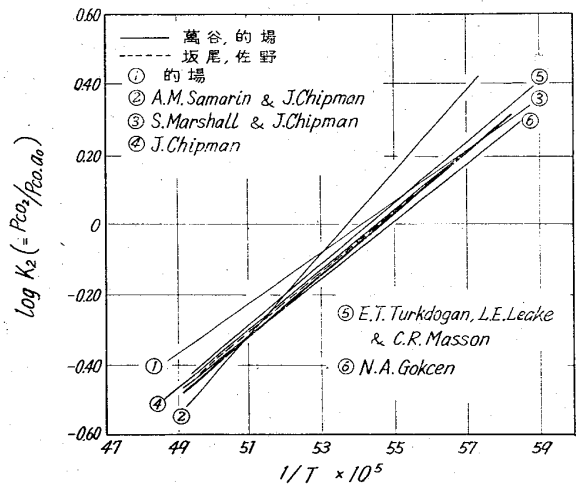
この値として著者らのごとく厳密な平衡論的立場より CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスとの平衡よ

り測定した他の研究はないが、溶鉄中炭素酸素の濃度積  $m'$  より求めた値として、J. CHIPMAN<sup>41)</sup>-0.41, E. T. TURKDOGAN et al<sup>24)25)</sup>-0.485, A. Y. POLYAKOR & A. M. SAMARIN<sup>42)</sup>-0.39 など、著者らの値に近い値が提出されている。

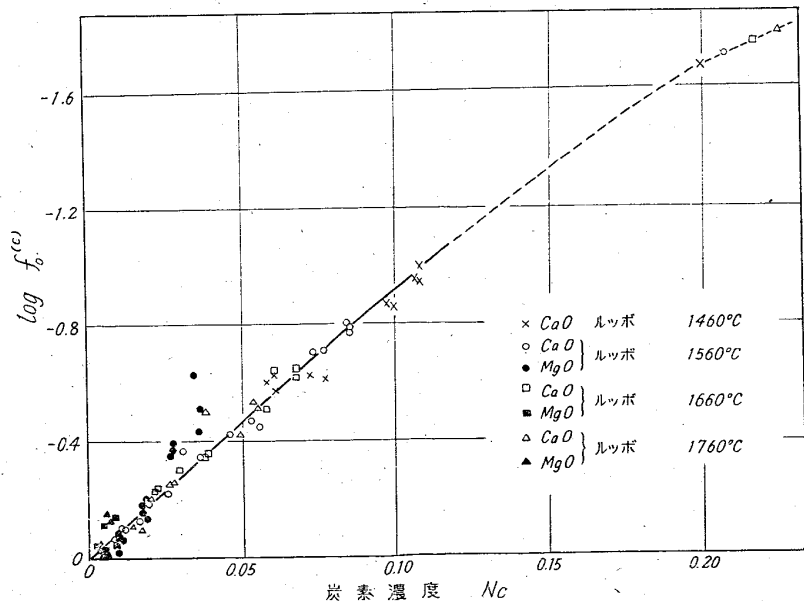
なお第6図中右端の4点は著者らがさきに炭素飽和溶鉄における炭素、酸素の平衡測定<sup>2)</sup>より得られた値を、(2-a)式を基準にして再計算した結果であり、低濃度範囲における測定の延長がほぼこれらに一致することより炭素全濃度範囲における酸素の活量係数を推測し得る。

VIII. 溶鉄中炭素・酸素の濃度積について

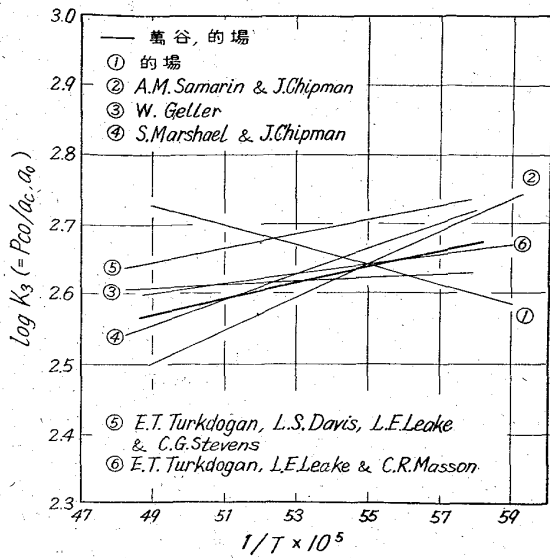
溶鉄中炭素・酸素の関係および濃度積  $m'$  は(1)式(2)式の組合せより次式のごとく得られる。



第5図 O + CO = CO<sub>2</sub>, 反応の平衡恒数の比較



第6図 溶鉄中酸素の活量係数におよぼす炭素の影響



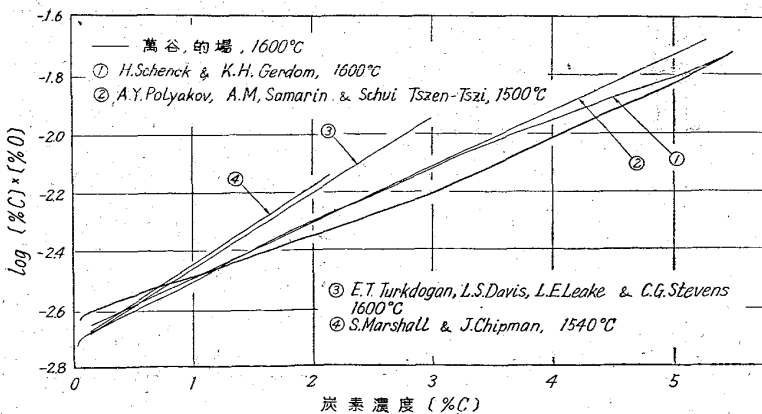
第7図 C + O = CO, 反応の平衡恒数比較

$$\text{C} + \text{O} = \text{CO} \dots\dots\dots (3)$$

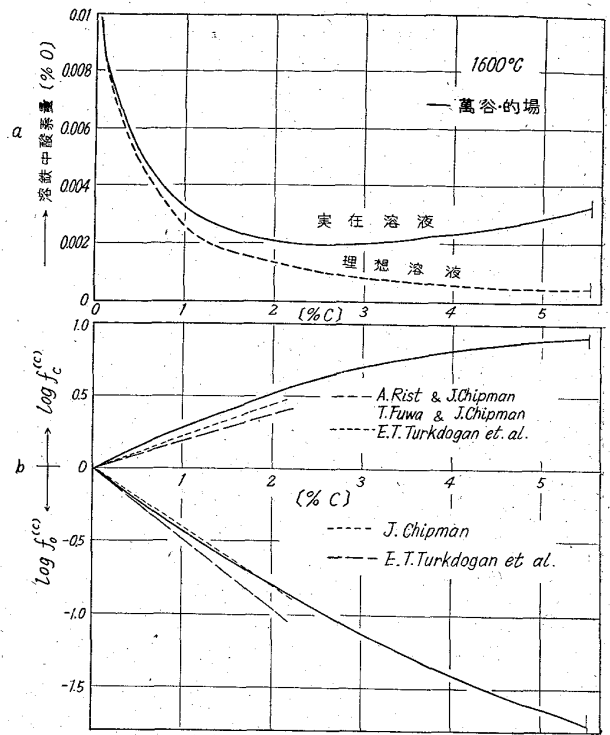
$$\log K_3 (= P_{\text{CO}}/a_{\text{C}} \cdot a_{\text{O}}) = 1,160/T + 2 \cdot 00 \dots\dots\dots (3-a)$$

$$\Delta F_3^0 = -5,310 - 9 \cdot 16T$$

これを従来の結果と比較すれば第7図のごとくで著者らの値は W. GELLER<sup>22)</sup>; S. MARSHALL & J. CHIPMAN<sup>23)</sup> および E. T. TURKDOGAN, L. E. LEAKE & C. R. MASSON<sup>25)</sup>らの値に近い。(3-a)式によれば(3)式平衡恒数の温度変化は小さくしたがって溶鉄中炭素、酸素の濃度積( $m' = [\%C] \times [\%O]$ )の値は鉄-炭素系全系について考えた場合、つぎに述べるように温度よりむしろ炭素濃度による影響が大きい。すなわち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さらに大きい値で減少するから、その結果として  $m'$  の値は炭素濃度とともに増大する。 $m'$  の炭素濃度による変化については、CO-CO<sub>2</sub>混合ガスとの平衡より求めた他の十分な研究はないが、脱炭速度、CO および



第8図 溶鉄中炭素酸素の濃度積におよぼす炭素の影響



第9図 溶鉄中炭素酸素の関係および活量係数

A 雰囲気での溶解実験より求めた報告<sup>24)42)43)</sup>がある。このような方法は化学平衡論よりみて充分なものとは言えないが、ガス-メタル間反応に較べて溶鉄中炭素酸素間の反応速度が速いこと、および炭素濃度の充分高い範囲ではCO<sub>2</sub>分圧が非常に低いことなどのため、炭素量0.5~1%以上の範囲では充分な溶解時間をとれば、溶鉄中炭素酸素の濃度積についてはほぼ平衡に近い値が得られることが予想される。このようにして得られた報告と著者らの結果を1600°Cについて比較すれば第8図のごとくで、 $m'$ の値は炭素濃度とともにほぼ単調な関係で増大し、炭素飽和にて著者らの値は  $m' = 0 \cdot 0179$  であつた。

これまでの結果を纏めて鉄-炭素全濃度範囲における炭素、酸素の活量係数および溶鉄中炭素と酸素の関係を示せば第9図のごとくで、溶鉄中酸素濃度は2~3%炭素の付近にて最小値を示し、その後は幾分増加し炭素飽和にてほぼ0.003%O程度の値になる。以上最後にこれららの値を第3表に示めた。

### IX. 結 言

以上溶鉄中炭素と酸素の平衡および活量について、著者らの測定を中心に最近の研究を比較してきたが、最近の報告では平衡恒数および炭素量1%以下の組成範囲における活量

第3表 溶鉄中炭素・酸素の関係

温度 °C	1500	1550	1600	1650	1700		
$K_1 (= P_{CO}^2 / P_{CO_2} a_C)$	318	416	537	684	859		
$K_2 (= P_{CO_2} / P_{CO} a_O)$	1.43	1.05	0.780	0.591	0.453		
$K_3 (= P_{CO} / a_C \cdot a_O)$	454	437	419	404	389		
%C	$f_C^*$	$f_O^*$	CO+CO <sub>2</sub> =1 気圧, における溶鉄 中炭素・酸素の濃度積, $m' = [\%C] \times [\%O]$				
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

\* 活量の基準は無限稀薄溶液, 濃度の単位は重量百分率

についてはほぼ一致した見解が得られている。しかしさらに広い濃度範囲についてみた場合未だ不明瞭な点や疑問とする所が多く, また統計熱力学より得られた式とも充分な一致をみていない。したがってさらに高濃度範囲における精密な測定, また鉄-炭素系溶体の物性に基づいた厳密な理論的考察などは今後の研究に待たねばならない問題である。

終りに当り本講演原稿著作について種々有益な御助言を賜りました東北大学名誉教授工博の場幸雄先生, 東北大学工学部教授工博不破祐先生に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 萬谷, 的場: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 925
- 2) 的場, 萬谷: 鉄と鋼, 43 (1957), p. 22
- 3) 日本學術振興会製鋼第19委員会: 学振19委 6675 (1961. 7)
- 4) 三本木, 大森: 学振19委 4367 (1956. 12)  
: 学振19委 4542 (1957. 7)  
: 学振19委 4670 (1957. 7)  
: 学振19委 4799 (1957. 12)  
: 学振19委 4901 (1958. 4)  
: 学振19委 5255 (1958. 12)  
: 学振19委 5584 (1959. 7)  
: 学振19委 5864 (1960. 4)
- 5) 沢村, 盛: 学振19委 4669 (1957. 7)
- 6) 沢村, 盛, 荒木: 学振19委 4671 (1957. 7)
- 7) Le CHATELIER: Rev. Met., 9 (1912), p. 513
- 8) H. STYRI: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 108 (1923), p. 189

- 9) A. L. FIELD: Trans. Faraday Soc., 21 (1925), p. 255
- 10) M. PIERARD: Rev. Met., 24 (1927) 41
- 11) C. H. HERTY and HIS CO-WORKERS: Mining and Metallurgical Investigations Bulletin, 34 (1927)
- 12) A. B. KINZEL & J. J. EGAN: Trans. AIME Iron & Steel Div., (1929), p. 304
- 13) H. C. VACHER & E. H. HAMILTON: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 95 (1931), p. 124
- 14) 的場: 鉄と鋼, 20 (1935), p. 837, 21 (1936), p. 875
- 15) G. LEIBER: Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. Für Eisenforschung, 18 (1936), p. 135
- 16) J. CHIPMAN: AIME Open Hearth Proceedings, (1937), p. 110
- 17) A. M. SAMARIN & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 125 (1937), p. 331
- 18) G. PRAGMÁN & B. KALLING: Jernkont. Ann. 123 (1939), p. 199
- 19) 柴田, 田尻: 鉄と鋼, 25 (1939), p. 194
- 20) K. C. McCUTCHEON & L. J. RAUTION: Trans AIME Iron & Steel Div., (1940), p. 133
- 21) K. L. FETTER & J. CHIPMAN: AIME Open Hearth Proceeding, (1940), p. 208
- 22) W. GELLER: Arch. Eisenhüttenw., 15 (1941) p. 479
- 23) S. MARSHALL & J. CHIPMAN: Trans Amer. Soc. Metals, 30 (1942), p. 695
- 24) E. T. TURKDOGAN, L. S. DARIS, L. E. LEAKE & C. G. STEVENS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 181 (1955), p. 123
- 25) E. T. TURKDOGAN, L. E. LEAKE & C. R. MASON: Acta Metallurgica, 4 (1956), p. 396
- 26) F. D. Richardson & W. E. DENNIS: Trans Faraday Soc., 49 (1953), p. 171
- 27) A. RIST & J. CHIPMAN: Rev. Mét., 10(1956), p. 796
- 28) T. FUWA & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959) 4, p. 708
- 29) O. A. ESIN & R. K. GABARIFROF: Izv. Akad. Nauk. SSSR. O.T.N. 7 (1950), p. 1040
- 30) 三本木, 大谷: 鉄と鋼, 39 (1953), p. 483
- 31) J. CHIPMAN: Basic Open Hearth Steel-making, AIME, (1951)
- 32) F. NEUMANN & H. SCHENCK: Archiv Eisenhüttenw., 30 (1959), p. 477
- 33) R. P. SMITH: J. Amer. Chem. Soc., 68(1946) p. 1163
- 34) 竹内: 日本金属学会誌(B), 14 (1950), p. 16  
15 (1951), p. 28
- 35) 堀川: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 533



- 
- 36) 八木, 小野: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 133
- 37) J. CHIPMAN: Discussion. Faraday Soc., 4 (1948), p. 24
- 38) N. A. GOKCEN: J. Metals, 8 (1956), p. 1558
- 39) 日本学術振興会製鋼第19委員会: 学振19委 6767 (1961. 12)
- 40) 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 23 (1959), p. 667, 671
- 41) J. CHIPMAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 180 (1955), p. 97
- 42) A. Y. POLYAKOV, A. M. SAMARIN & Schui Tszen-Tszi: ソ連科学アカデミー機関誌工学技術部門, 冶金学と燃料 (1961) 1, p. 3, 学振 19 委 6942 (盛委員提出)
- 43) H. SCHENCK & K. H. GERDON: Arch. Eisenhüttenw, 30 (1959), p. 451
-