

Co	-0.26	+ 1.7
W	0	0
Mo	0.34	- 2.2
Cu	-1.0	+ 6.4
Sn	-2.82	+18.1

Table 7. Effects of several elements on the solubility of graphite in liquid iron.

Alloying element	Temp °C	$\left(\frac{\partial \log N_c}{\partial N_j}\right)_{a_c}$	References
Nickel	1490	-0.40	2
	1550	-0.42	12
	1450	-0.54	This work
Cobalt	1550	-0.22	12
	1450	-0.26	This work
Tungsten	1550	+0.20	16
	1450	0	This work
Molybdenum	1550	+0.47	16
	1450	+0.34	This work
Copper	1600	-1.80	8
	1550	-0.07	16
	1450	-1.00	This work
Tin	1550	-42.0	14
	1450	-2.8 ₂	This work
Aluminum	1600	-1.1 ₇	7
Chromium	1620	+0.42	13
Niobium	1620	+1.80	15
Manganese	1490	+0.22	6
	1500		3, 11, 13
Phosphorus	1490		11
	1600	-2.0	2
	1450	-2.6	9
Silicon	1600	-1.75	6, 13
Sulphur	1250~1500	-1.75	12
	1500	-7.4	10
	1250	-11.0	9
Vanadium	1560	+0.95	15
Arsenic	1550	-4.95	14

Table 7 に示すように、従来の研究と比較し、かなり差違があることは、さらに今後の研究にまつとともに、従来考えられていたように温度の影響は無視できないことを暗示しているように思われる。

文 献

- 1) R. Ruer & J. Biren: Zeit. Anorg. Allge. Chem., 113 (1920) p.98~112
- 2) K. Schichtel & E. Piwowarsky: Arch. Eisenhüttw., 3 (1929) p.139~147
- 3) 三本木, 大谷: 選研彙報, 11 (1956) 2, p.1
- 4) M. Ohtani: Sci. Repts Res. Inst. Tohoku Univ., A7 (1955) p. 487~501
- 5) 大谷正康: 鉄と鋼, 43 (1957) p.112
- 6) J. Chipman et al: J. Am. Soc. Metals, 44 (1952) p. 1215~1230
- 7) J. Chipman & T. P. Floridis: Acta Metall., 3 (1954) p. 456~459
- 8) J. Chipman & P. Koros: J. of Metals, 8 (1956) p. 1102~1104

- 9) N. A. Vatolin & O. A. Esin: J. General. Chem. of U. S. S. R., 26 (1956) p.1543
- 10) J. A. Kitchner, J.O.M. Bockris & D. A. Spatt: Trans. Faraday Soc. 48 (1952) p. 608~617
- 11) E. T. Turkdogan & L. E. Leake: J.I.S.I., 179 (1955) p. 39~43, p.43~45, p. 155~159, p. 269~271
- 12) E. T. Turkdogan, R. A. Hancock & S. I. Herlitz: J. I. S. I. 182 (1956) 274~277, 183 (1956) 69
- 13) 万谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 44 (1958) p. 6, 学振 19 委 4361 (1956)
- 14) 沢村宏, 盛利貞, 小林, 宮下: 学振 19 委—5105 (1958)
- 15) J. Chipman, 不破祐: 学振 19 委—4900 (1958) Trans. AIME, 215 (1959) p. 708~716
- 16) 盛利貞, 明田莞, 尾野均, 杉田宏: 学振 19 委—5569 (1959) 鉄と鋼, 45 (1959) p. 929~930

(17) 熔鉄中の炭素と酸素の活量について

東北大学工学部, 金属工学科

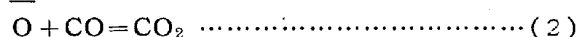
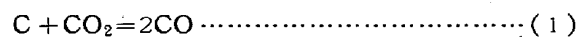
工博○万谷 志郎・工博 的場 幸雄

Activity of Carbon and Oxygen in Molten Iron.

Shiro Ban-ya and Sachio Matoba.

I. 緒 言

熔鉄中の炭素と酸素の反応はつぎの 3 式で示される。



本系の平衡測定は鉄鋼製錬の基礎反応で古くより多くの研究が行なわれてきた。しかしそれらの報告における炭素濃度の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全炭素濃度につき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。

本報告は広い炭素濃度範囲における熔鉄中の炭素、酸素と CO-CO₂ 混合ガス間の平衡関係を測定してその活量を求めたものである。実験上最も困難な点は CO₂ ガス混合比がきわめて少なく、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、坩堝の耐火物の問題、平衡到達時間の長いことなどで、これらの点を充分考慮して 1460~1760°C,

$P^2_{CO}/P_{CO_2}=50\sim 3000$, 炭素濃度 $0.1\sim 2.5\%$ C の範囲の測定を行なった。

II. 実験方法

1. 実験装置

CO_2 ガスはボンベガスを用い、 CO ガスは熱した硫酸に蟻酸を滴下して作り充分洗滌して使用した。 CO ガスは常に $200cc/mn$ の割合で流し、これに CO_2 ガスを微量毛管流量計にて常に一定量 ($4\sim 0.05cc/mn$) 混入せしめ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 $P^2_{CO}/P_{CO_2}=4,000$ まで測定可能であつた。 $CO-CO_2$ 混合ガス中の CO_2 ガス量の検定は、液体空気を使用する減圧容量法により行なった。

熔解用炉は 20 kVA の高周波炉を使用し、温度測定は光高温計により行なった。

反応管は内径 $38\text{ mm } \phi$ の不透明石英で、坩堝は Mo 板円筒または黒鉛保護坩堝に入れて、ポーセレン製支持台の上に乘せる。炉内の発熱部分の温度勾配には十分注意し、carbon deposition による副次反応をおさえるようにした。このことは予備実験で十分検討を行つた。

2. 坩堝および試料

試料は電解鉄を真空熔解した純鉄、および実験室にて熔製した白銑を適度に配合し、1 熔解につき $40\sim 45\text{ g}$ を使用した。坩堝は実験室にて作製した MgO 坩堝および CaO 坩堝をもちいた。 MgO 坩堝は高温でかなりの oxygen potential を持ち、高炭素濃度範囲では使用できないことが明らかになった。

3. 実験操作

各試料は、 $CO-CO_2$ 混合ガス雰囲気にて一定条件で熔解後、高周波の電流を切り、下部にさげ急冷する。 0.3% C 以下の炭素濃度では、電流を切る $10\sim 15$ 秒前に 0.5% 程度の Al を加えて試料を鎮静した。熔解時間は 10 時間を単位として打切り、熔解前後の炭素濃度の変化量より平衡値を求めた。

急冷した試料は、これを中心より 4 等分して、分析試料を採取した。炭素分析は乾式燃焼法を、酸素分析は真空熔融法 ($4\sim 8\text{ g}$ 試料) を採用した。

III. 実験結果および考察

以上の方法により 1460° , 1560° , 1660° , 1760°C の各温度において $P^2_{CO}/P_{CO_2}=50\sim 3000$, 炭素濃度 $0.1\sim 2.5\%$ C の範囲につき測定を行なった。

1. $C + CO_2 = 2CO$ (1)

$$K_1 = P^2_{CO}/P_{CO_2}a_C$$

$$\log a_C = \log N_C + \log f^{(C)}_C + \log f^{(O)}_C \dots\dots (1')$$

ただし N_C は熔鉄中における炭素の mole fraction,

$f^{(C)}_C$ は炭素の活量係数, $f^{(O)}_C$ は炭素の活量係数におよぼす酸素の影響。

$CO-CO_2$ 混合ガスと熔鉄中の炭素濃度との関係は (1) 式で示されこの見かけの平衡恒数 $K_1' (=P^2_{CO}/P_{CO_2}\cdot N_C)$ は炭素濃度とともに増加する傾向を示す。すなわちこの場合熔鉄中の炭素の活量係数を考慮すべきことは明らかであり、今活量の基準を無限稀薄溶液にとれば、炭素の活量 a_C は (1') 式で示され、炭素濃度の高い範囲では $\log f^{(O)}_C$ を無視し得るものとして測定結果を総合して下記の関係が得られた。

$$\log K_1 \left(= \frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2}a_C} \right) = -\frac{7,560}{T} + 6.76 \dots (1a)$$

$$\Delta F_1^0 = 34,600 - 30.9T$$

$$\text{ただし } C\% \rightarrow 0 \quad a_C/C\% \rightarrow 1$$

$$\frac{\partial \log f^{(C)}_C}{\partial N_C} = 6.40 \dots\dots\dots < 0.09 N_C \dots\dots (1b)$$

$$e^{(C)}_C = \frac{\partial \log f^{(C)}_C}{\partial C\%} = 0.298 \dots (\text{very dil}) \dots (1b')$$

これらの値と、炭素飽和における $Fe-C-O$ 系平衡測定の著者らの値りから熔融鉄炭素合金の全系について炭素の活量を求めた。 1560°C における値を Table 1 に示す。Table 1 中には活量の基準を無限稀薄溶液においた時の炭素の活量および活量係数 a_C , f_C , 固体炭素に基準をおいた時の活量および活量係数 a_C , f_C , 炭素の溶解にともなう溶解熱, entropy, および Gibbs-Duhem の式より求めた鉄の活量を併記した。

2. $O + CO = CO_2$ (2)

$$K_2 = P_{CO_2}/P_{CO}\cdot a_O$$

$$\log a_O = \log O\% + \log f^{(C)}_O + \log f^{(O)}_O \dots\dots\dots (2')$$

(2) 式における見掛け上の平衡恒数 $K_2' (=P_{CO_2}/P_{CO}\cdot O\%)$ は実験結果によると炭素濃度の増加とともに次第に減少し、酸素の活量係数は炭素によりいちじるしく低下することを示している。今活量の基準を無限稀薄溶液に取れば、酸素の活量は (2') 式で示され、高炭素濃度では $\log f^{(O)}_O$ を無視し得るとすれば測定結果よりつぎの式を得る。

$$\log K_2 \left(= \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}\cdot a_O} \right) = \frac{8,720}{T} - 4.76 \dots\dots\dots (2a)$$

$$\Delta F_2^0 = -39,900 + 21.8T$$

$$\frac{\partial \log f^{(O)}_O}{\partial N_C} = -9.05 \dots\dots\dots < 0.09 N_C \dots (2b)$$

Table 1. Activities of carbon and iron.

		$\log \gamma_c^{(c)}$ at 1560°C	$\log f_c^{(c)}$ at any temp.	at 1560°C	at 1560°C
Standard states					
Nc	Sc cal/mole/deg	Graphite	Infinitely dilute sol.	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.

 $H_c = 4,130 \pm 1,000$ cal/mol.

$$e_o^{(c)} = \frac{\partial \log f_o^{(c)}}{\partial C\%} = -0.421 \dots (\text{very dil.}) \dots (2b')$$

また Wagner の式より酸素による炭素の活量変化は次式のごとくである。

$$e_c^{(o)} = \frac{\partial \log f_c^{(o)}}{\partial O\%} = -0.316 \dots (\text{very dil.}) \dots (2c)$$

$$3. \quad \underline{C} + \underline{O} = \underline{CO} \dots \dots \dots (3)$$

$$K_3 = P_{CO} / a_C \cdot a_O$$

熔鉄中の炭素と酸素の平衡は (1a), (2a) 式を組み合わせることにより得られる。

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

$$\Delta F_3^0 = -5300 - 9.2T$$

(3)式の見掛け上の平衡恒数 $\log P_{CO} / C\% \cdot O\%$ は、実験結果によれば炭素濃度とともに減少する。すなわち熔鉄中の炭素と酸素の積 $C\% \times O\% = m$, は炭素濃度とともに増大し、その延長は炭素飽和における Fe-C-O 系平衡測定 of 著者などの値にほぼ一致する。

$\log K_3'$ から前記と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を求め得る。

$$\frac{\partial \log f_c^{(c)}}{\partial N_C} = -9.38 \dots \dots < 0.09 N_C \dots \dots \dots (3b)$$

$$\frac{\partial \log f_o^{(c)}}{\partial C\%} = -0.436 \dots \dots (\text{very dil.}) \dots \dots (3b')$$

$$\frac{\partial \log f_c^{(o)}}{\partial O\%} = -0.327 \dots \dots (\text{very dil.}) \dots \dots (3c)$$

以上を総合すれば、 $\log K_3'$ は高炭素濃度では炭素の影響が大きくなり、また低炭素濃度では酸素の影響が無視できなくなり、つぎの近似式で示される。

$$\log K_3' = \log K_3 - 2.98 N_C$$

$$0.005 \sim 0.09 N_C (0.1 \sim 2.5\% \underline{C})$$

$$\log K_3' = \log K_3 - 0.527 \underline{O\%}$$

$$< 0.005 N_C (0.1\% \underline{C})$$

文 献

1.) 的場, 万谷: 鉄と鋼, 43 (1957) 790