

技術資料

UDC 669.14.046.541 : 669.14.046.551 : 536.7

溶融 Fe-C-O 系合金の熱力学*

的 場 幸 雄**・萬 谷 志 郎***

Thermodynamics of liquid Fe-C-O System

Sachio MATOBA and Shiro BAN-YA

1. 序

溶鉄中の炭素と酸素の化学平衡、および各成分の活量に関する問題は、鉄鋼製錬における最も重要な基礎的課題として、これまで繰り返し研究されてきた。

我国においても、1934 年の場¹⁾²⁾による実験室的研究を始めとして多くの研究がなされてきた。日本学術振興会・製鋼第 19 委員会では、1956 年頃より本系を含め主要な製鋼反応の平衡値につき総合的な検討を行い、1960 年萬谷・的場³⁾らによる実測値を Fe-C-O 系平衡推奨値⁴⁾として提出し今日に至っている。しかし、Fe-C-O 系平衡を全濃度範囲についてみると、今日においてもなお多くの問題が残されている。その後の主要な研究としては、SCHENCK and HINZE⁵⁾、EL-KADDAH and ROBERTSON⁶⁾らによる実測値、および CHIPMAN⁷⁾による検討などが挙げられる。本論文では、萬谷・的場³⁾らによる実測値を中心にして、これまで行われてきた実測値の比較、および溶液モデルとの整合性などについて検討した結果について述べる。

2. 鉄-炭素-酸素系平衡に関する従来の研究

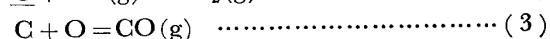
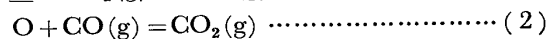
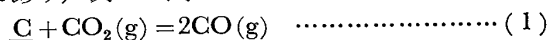
溶鉄中の炭素と酸素はたがいに反応して CO(gas) を生成するので、その反応式は後述(3)式のように示される。したがって、一定温度、一定圧力の下で、平衡状態においては溶鉄中の炭素と酸素の濃度積 ($m' = [\%C] \cdot [\%O]$) は略一定の値になる。本系に関する初期の研究はこの値 m' を求めることに主眼が置かれてきた。

その主要な値を Table 1 に示す。すなわち、文献にみられる最初の報告は Le CHATELIER⁸⁾ (1912 年) による計算値であり、溶融酸化鉄と炭素が 1600°C で反応する場合の CO 分圧を Carnot-Clapeyron の式より求め、炭素と酸素で飽和した溶鉄が存在するとすれば同一の CO 分圧を示すはずであり、これより逆算して $P_{CO} = 1 \text{ atm}$ の時の m' の値を求めた。同様の計算はその後

2, 3 繰り返されているが⁹⁾、このような方法で正しい値を得るためには本系が理想溶液でなければならず、Le CHATELIER⁸⁾ の値が最近の実測値に比較的近いのは、当時の不確実な資料を使用した偶然の一致であると言える。

その後 HERTY¹²⁾ やその他の人々¹⁰⁾¹¹⁾¹⁵⁾¹⁶⁾による実際の製鋼作業におけるプロセス解析の結果より、 $m' = 0.002$ 程度の値が提出された。

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つたのは VACHER and HAMILTON¹⁴⁾ (1931, 1933 年)、およびの場¹⁾²⁾ (1934, 1935 年) である。すなわち、溶鉄中の炭素と酸素の反応においては CO のほかに常に少量の CO₂ が生成する。相律によれば、一定温度、一定圧力の下では CO-CO₂ 混合比により、溶鉄中の炭素と酸素の濃度が決定される。したがって、本系の平衡関係は CO 生成のみを考えた(3)式だけでは不十分であり、次の 3 式によつて示される。



このような考え方により、CO-CO₂ 混合ガスとの平衡関係から 1600°C において、VACHER and HAMILTON¹⁴⁾ は $m' = 0.0025$ 、的場¹⁾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、VACHER and HAMILTON¹⁴⁾ の測定が初めての報告であり、また(3)式の平衡定数の温度変化は小さいので製鋼過程の精錬末期における温度および成分範囲ではほぼ妥当な値であるため、 $[\%C] \cdot [\%O] = 0.0025$ なる値が Vacher-Hamilton curve として広く使用されてきた。

一方、溶鉄中の炭素と酸素の活量については、すでに VACHER and HAMILTON¹⁴⁾ およびの場¹⁾ 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、McCUTCHEON and ROUTHON²⁰⁾、FETTERS and CHIPMAN²¹⁾ らは平炉の

* 昭和 55 年 3 月 6 日受付 (Received Mar. 6, 1980) (依頼技術資料)

** 本会名誉会員 東北大学名誉教授 工博 (Our honorary membership, an honorary professor of Tohoku University)

*** 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

Table 1. Carbon and oxygen product in liquid iron at steelmaking temperature.

年 代	文 献	研 究 者	方法	[%C]×[%O]	摘 要
1912	8	<i>Le CHATELIER</i>	計算	0.0020	1 600°C
1923	9	<i>H. STYRI</i>	計算	0.0005	1 600°C
1925	10	<i>A. L. FIELD</i>	平炉	0.0023	脱炭速度より
1927	11	<i>M. PIERARD</i>	平炉	0.0019	1 600°C
1927	12	<i>C. H. HERTY</i>	平炉	0.0022	1 570~1 600°C
1929	13	<i>A. B. KINZEL & J. J. EGAN</i>	実験	0.00011	1 550°C (溶解雰囲気 CO ガスのみ)
1931	14	<i>H. C. VACHER & E. H. HAMILTON</i>	実験	0.0025	1 620°C, [%C]=0.01~0.94
1933					
1934	1, 2	的 場	実験	0.0021	1 600°C, $\log K_{CO} = -1350/T + 3.39$
1935	15	<i>G. LEIBER</i>	平炉	0.0026	1 620°C, [%C]=0.05~0.6
1936	16	<i>J. CHIPMAN</i>	平炉	0.0026~0.0040	
1937	17	<i>A. M. SAMARIN & J. CHIPMAN</i>	計算	0.0025	1 600°C, $\log K_{CO} = 2400/T + 1.327$
1939	18	<i>G. PRAGMAN & B. KALLING</i>	実験	0.0019~0.0025	1 550~1 700°C
1939	19	柴田, 田尻	計算	0.0035	1 600°C, $\log K_{CO} = -6882/T + 6.126$
1940	20	<i>K. C. McCUTCHEON & L. J. RAUTIO</i>	平炉	0.0032	0.04% C にて
				0.0048	0.30% C にて
1940	21	<i>K. L. FETTERS & J. CHIPMAN</i>	平炉	0.0033	0.05% C にて
1941	22	<i>W. GELLER</i>	計算	0.0080	0.50% C にて
1942	23	<i>S. MARSHALL & J. CHIPMAN</i>	実験	0.0025	1 600°C, $\log K_{CO} = 790/T + 2.182$
1955	24	<i>E. T. TURKDOGAN et al.</i>	計算	0.0023	1 600°C, $\log K_{CO} = 1860/T + 1.643$
1956	25	<i>E. T. TURKDOGAN et al.</i>	計算	0.0020	1 600°C, $\log K_{CO} = 1056/T + 2.131$
1959	26	<i>H. SCHENCK & K. H. GERDOM</i>	計算	0.0023	1 600°C, $\log K_{CO} = 706/T + 2.26$
1960	27	<i>T. FUWA & J. CHIPMAN</i>	実験	0.0019	1 600~1 680°C, $\log K_{CO} = 2.706$
1962	3	萬谷, 的場 (学振推奨値)	計算	0.0020	1 600°C, $\log K_{CO} = 1168/T + 2.07$
1966	5	<i>H. SCHENCK & H. HINZE</i>	実験	0.0024	1 600°C, $\log K_{CO} = 1160/T + 2.003$
1966		<i>H. SCHENCK, E. STEINMETZ & P. C-H. RHEE</i>	実験	0.0022	1 600°C, $\log K_{CO} = 935/T + 2.152$
1968	28		実験	0.0024	1 600°C

データより, m' の値は炭素濃度と共に増大することを示した。これに関する最初の実験的研究は MARSHALL and CHIPMAN²³⁾ により行われた。今日よりみると, MARSHALL and CHIPMAN²³⁾ の研究では CO-CO₂ 混合ガスの調整が必ずしも十分ではなかつたと考えられるが, 炭素は 0.2% 以上で Henry の法則より正に偏倚し, 炭素は酸素の活量係数を低下せしめ, m' の値は炭素濃度と共に増大することを示した意義は大きい。

その後, 1950~1960年代に到り実験技術の進歩により, RICHARDSON and DENNIS²⁹⁾, RIST and CHIPMAN³⁰⁾, 萬谷・的場³⁾ らにより炭素濃度 1% 程度の範囲までかなり精度の高い測定が行われ, その結果は測定誤差の範囲で一致している。しかし, 最近提出された EL-KADDAH and ROBERTSON⁶⁾ の測定では, 炭素の活量係数はこれまでの値とかなり相違し, また m' の値は炭素濃度と共に減少するという全く逆の結果を提出している。以下, これらの測定値についてその概要を述べることにする。

3. 炭素の活量測定法

溶鉄中の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と化学平衡より求める 2 方法が考えられる。

電気化学的方法は下記のような濃淡電池の起電力より求める方法である。

Fe-C alloy (I) | 炭素イオンを含む電解質 | Fe-C alloy

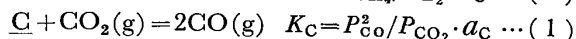
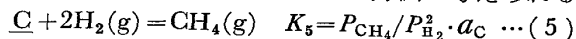
(II)

$$E = (RT/nf) \ln a_C(\text{II})/a_C(\text{I}) \dots \dots \dots (4)$$

ここで, E : 起電力 (volt), n : イオンの電荷数, f : ファラデー定数

本法は ESIN and GABARIROR³¹⁾, 三本木・大谷³²⁾ および HAWKES and MORRIS³³⁾ らによつて試みられているが, 現状では使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, 今後さらに検討すべき問題を残している。

化学平衡より求める方法は次の 2 方法が考えられる。



前者は H₂-CH₄ 混合ガスとの平衡より求める方法であり, TURKDOGAN, LEAKE and MASSON²⁵⁾ により試みられているが, 全圧 1 気圧において, 固体炭素と平衡する CH₄ 混合比は 1400°C で 0.12%, 1600°C では 0.03~0.06% 程度であり, 炭素濃度の低い範囲では CH₄ 混合比は更に低くなる。したがつて本方法は高炭素濃度範囲には有利であるが, 製鋼過程の温度および組成範囲の測定は極めて難しい。

後者は CO-CO₂ 混合ガスと溶鉄中の炭素・酸素間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われてきた。本系における CO₂ 混合比は, 全圧 1 気圧, 温度 1560°C において, 酸素飽和では 15% CO₂, 0.2% C で 1% CO₂, 炭素飽和にて 0.006% 程度

である。したがって、炭素の活量が問題になる $0.2\%C$ 以上の組成範囲では、 CO_2 混合比を $1 \sim 0.006\%$ の範囲で正確に制御する必要がある。またこの系における測定上の問題点として、反応系内低温部でおきる CO 分解反応 ($2CO = C(gr) + CO_2$, carbon deposition) がある。 CO_2 混合比の低い高炭素領域では、わずかの carbon deposition 反応でも大きい影響をあたえ、結果として (1) 式の見掛けの平衡定数が高い方向にずれることになる。またこのように CO_2 分圧の低い範囲では極微量の $H_2O(gas)$ が大きい影響をあたえる。その他の問題として、使用耐火物の分解に関する問題、熱拡散の問題などがある。したがって CO/CO_2 平衡により十分な精度で測定できるのは、 $1560^\circ C$, 1 気圧では $1\%C$ ($P_{CO}^2/P_{CO_2} = 800 \sim 1000$) 程度が限界であると考えられる。

ところで最近、EL-KADDAH and ROBERTSON⁶⁾ らは浮揚溶解法によりつばを使用せず、全圧 70 気圧までの高圧下で $4.6\%C$ までの測定に成功している。混合ガス中の成分のモル分率を X_{CO} , X_{CO_2} とし、全圧を P_T とすれば (1) 式の平衡定数は次式のように書ける。

$$\log K_C = \log P_T \cdot (X_{CO}^2/X_{CO_2}) \cdot (1/a_C) \dots (6)$$

したがって混合比 X_{CO}^2/X_{CO_2} を一定にして全圧 P_T を大きくすれば、平衡炭素量が增大する。彼らの測定結果によると $1550^\circ C$, CO_2 約 1% で、 70 気圧の時の平衡炭素量は $4.0 \sim 4.5\%$ 程度である。しかしその結果は後述するように、従来の結果とはかなり相違したところがある。本法は考え方としては優れていると思われるが、この場合でも carbon deposition, thermal diffusion

の問題や、凝固過程における CO 放出を十分に防ぎ得たかどうかは問題である。thermal diffusion についての補正は行っているが、これまでの研究によると、浮揚溶解法では thermal diffusion の影響が極めて大きく、浮揚溶解法を利用する混合ガス-メタル間の平衡測定では十分な結果が得られない^{34) 35)}とも言われている。

4. $CO-CO_2$ 混合ガスと溶鉄中炭素の関係

$CO-CO_2$ 混合ガスと溶鉄中炭素の関係は (1) 式で示され、炭素濃度の表示として $[wt\%C]$ を使用した場合、見掛けの平衡定数を $K'_C(\%)$, 真の平衡定数を $K_C(\%)$ とすれば次のように示される。

$$C + CO_2(g) = 2CO(g) \dots (1)$$

$$K_C(\%) = P_{CO}^2/P_{CO_2} \cdot a_C(\%) \dots (1-a)$$

$$K'_C(\%) = P_{CO}^2/P_{CO_2} [wt\%C] \dots (1-b)$$

Fig. 1 に $1560^\circ C$, $1wt\%C$ 程度までの $\log K'_C(\%)$ に関する萬谷・的場³⁾, RIST and CHIPMAN³⁰⁾ および RICHARDSON and DENNIS²⁹⁾ らの実測値、および $1560^\circ C$ に換算できるこれまでの測定値を比較のために示した。いずれの値も $\log K'_C(\%)$ は炭素濃度と共に増大する。すなわち、炭素の活量は Henry の法則より正偏倚することがわかる。

炭素の活量の基準を Henry の法則に取り、炭素濃度におよぼす j 成分の影響を f_j^C で示せば次のようである。

$$a_C = [wt\%C] \cdot f_C = [wt\%C] \cdot f_C^C \cdot f_C^O \dots (7)$$

(7) 式において、炭素濃度 $0.1 wt\%$ 以上では酸素濃

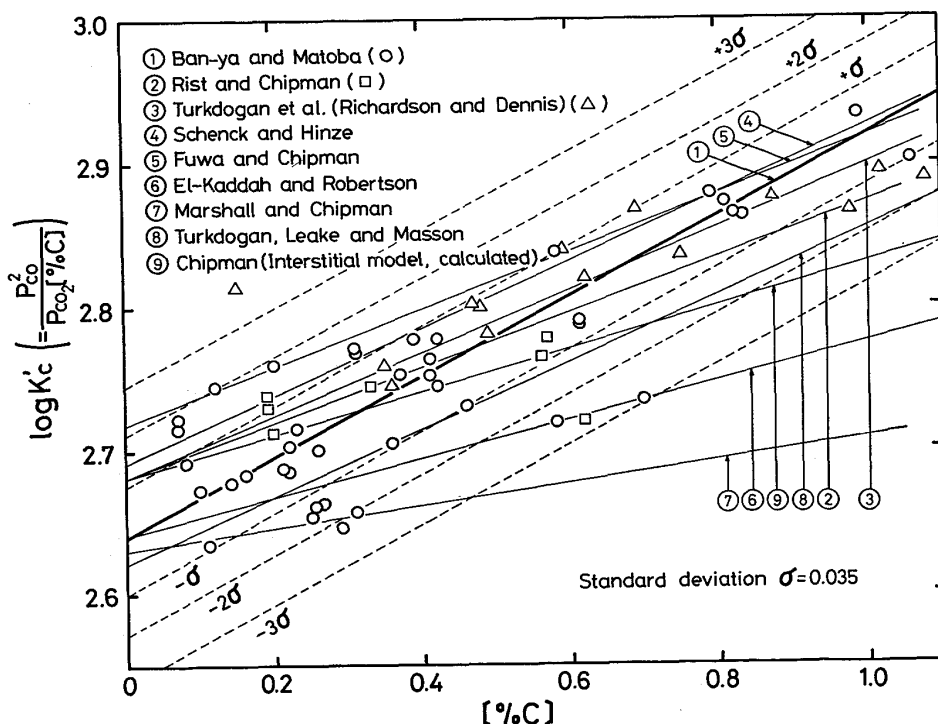


Fig. 1. Comparison of $\log K'_C(\%)$ at $1560^\circ C$.

度は 0.03 wt% 以下であるから, $f_{\text{C}}^{\text{O}}=1$ とすることができ, (1-a), (1-b), (7) 式より次式が得られる.

$$\log K'_{\text{C}}(\%) = \log K_{\text{C}}(\%) + \log f_{\text{C}}^{\text{O}} \dots\dots\dots (8)$$

すなわち, Fig. 1 における $\log K'_{\text{C}}(\%)$ の値を [%C] $\rightarrow 0$ に延長することにより真の平衡定数 $\log K_{\text{C}}(\%)$ の値が, また $\log K'_{\text{C}}(\%)$ と $\log K_{\text{C}}(\%)$ の差より相互作用係数 $\log f_{\text{C}}^{\text{O}}$ の値が得られる. 萬谷・的場³⁾らの値は次式のようなである.

$$\log K_{\text{C}}(\%) = -7558/T + 6.765 \dots\dots\dots (9)$$

$$\Delta G^{\circ} = 34580 - 30.95T \dots\dots\dots (10)$$

$$\epsilon_{\text{C}}^{\text{O}} = \partial \ln \gamma_{\text{C}} / \partial X_{\text{C}} = 2.3 \times 6.4 = 14.74$$

$$< 0.09X_{\text{C}} \dots\dots\dots (11)$$

$$\epsilon_{\text{C}}^{\text{O}} = \partial \log f_{\text{C}} / \partial [\% \text{C}] = 0.28 < 1\% \text{C} \dots\dots (12)$$

$$1460^{\circ} \sim 1760^{\circ} \text{C}$$

Fig. 2 および Table 2 に $\log K_{\text{C}}(\%)$ に関するこれまでの結果を比較のため示したが, 最近の測定値は測定誤差の範囲で極めてよく一致していると言える.

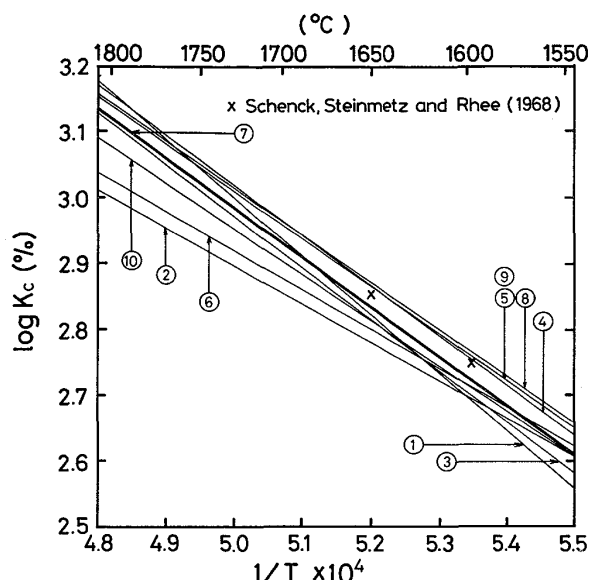
次に Fig. 1 より求めた $\log f_{\text{C}}^{\text{O}}$ と相互作用助係数 $\epsilon_{\text{C}}^{\text{O}}$ の値, およびこれまで提出されてきた測定値を一括して, Fig. 3 と Table 3, Table 4 に示した.

これらの値を比較すれば, 萬谷・的場³⁾の提出値 $\epsilon_{\text{C}}^{\text{O}} = 0.28$ は最も大きい値になつてゐる. しかし, これらの値を提出する基になつた実測値について比較すれば, Fig. 1 に示すように, 萬谷・的場³⁾, RICHARDSON and DENNIS²⁹⁾ および RIST and CHIPMAN³⁰⁾ の3者の値は標準偏差 $\sigma = 0.035$ に対して大部分の値は $\pm 2\sigma$ の中に入る値であり, 3者の値は完全に一致した値であると言うことができる. このように測定値に対して, 測定値を代

Table 2. Equilibrium constant of CO/CO₂-C in liquid iron.

提 出 者	平衡定数の値	決 定 方 法	年代	文献
的 場 幸 雄	$\log K_{\text{C}} = -8800/T + 7.40$	直接測定	1934 1935	1) 2)
A. M. SAMARIN J. CHIPMAN	$\log K_{\text{C}} = -9176/T + 7.530$	VACHER ¹⁴⁾ の実験値より算出	1937	17)
柴 田 善 一 田 尻 惟 一	$\log K_{\text{C}} = -12252/T + 8.883$	熱力学計算	1939	19)
S. MARSHALL J. CHIPMAN	$\log K_{\text{C}} = -5778/T + 5.784$	[%C] < 2.5, $P_{\text{CO}} = 1 \sim 20$ atm において直接測定	1942	23)
J. CHIPMAN	$\log K_{\text{C}} = -6460/T + 6.175$	Basic Open Hearth Steelmaking (1951)	1951	
E. T. TURKDOGAN L. S. DAVIS L. E. LEAKE C. G. STEVENS	$\log K_{\text{C}} = -7541/T + 6.79$	RICHARDSON and DENNIS ²⁹⁾ の平衡測定結果を 整理	1955	24)
E. T. TURKDOGAN L. E. LEAKE C. R. MASSON	$\log K_{\text{C}} = -7890/T + 6.921$	自身の測定結果と RICHARDSON and JEFFES ⁶²⁾ の推奨式より算出	1956	25)
A. RIST J. CHIPMAN	$\log K_{\text{C}} = -7280/T + 6.65$	自身の測定結果と RICHARDSON and DENNIS ²⁹⁾ の測定結果より算出	1957	30)
H. SCHENCK K. H. GERDOM	$\log K_{\text{C}} = -5986/T + 5.917$	直接測定	1959	26)
萬 谷 志 郎 的 場 幸 雄	$\log K_{\text{C}} = -7558/T + 6.765$	直接測定 (学振推奨値)	1962	3)
H. SCHENCK H. HINZE	$\log K_{\text{C}} = -7050/T + 6.538$	直接測定	1966	5)
J. CHIPMAN	$\log K_{\text{C}} = -7250/T + 6.64$	RICHARDSON and DENNIS ²⁹⁾ , RIST and CHIPMAN ³⁰⁾ , BAN-YA and MATOBA ³⁾ MARSHALL and CHIPMAN ²³⁾ , FUWA and CHIPMAN ³⁸⁾ の結果を総合した	1970	7)
N. H. EL-KADDAH D. G. C. ROBERTSON	$\log K_{\text{C}} = -6836/T + 6.37$	直接測定	1977	6)

表する数値が多少異なる理由は、 e_b^e の値は勾配より求めるため、わずかの相違が大きな差になること、および後述するようにデータ処理法の相違によるものである。このような観点より見ればこれまでの測定値は $e_b^e = 0.19 \sim 0.29$ の値で代表できるものと考えられる。この値に対して、最近報告された EL-KADDAH and ROBERTSON⁶⁾ の実測値、上田・藤村・盛⁴³⁾ による a_{Fe} の実測値より



- ① Matoba (1936), ② Marshall and Chipman (1942),
 ③ Turkdogan, Leake and Masson (1956),
 ④ Richardson and Dennis (1953), ⑤ Rist and Chipman (1957),
 ⑥ Schenck and Gerdorn (1959), ⑦ Ban-ya and Matoba (1962),
 ⑧ Schenck and Hinze (1966), ⑨ Chipman (1970),
 ⑩ El-Kaddah and Robertson (1977)

Fig. 2. Temperature dependence of $\log P_{CO}^2/P_{CO_2} \cdot a_C(\%)$.

計算した値、後述する侵入型モデルに近似して計算した CHIPMAN⁷⁾ 萬谷・的場³⁾ らの計算値 (Fig. 3 中 line ⑧, ⑨) などは $e_b^e = 0.11 \sim 0.18$ と低い値で一致していることは興味ある結果と言える。

5. 鉄-炭素全濃度範囲における炭素の活量

CO-CO₂ 混合ガスと溶鉄中炭素の平衡より炭素の活量を求める方法では、ガス比の関係で十分な精度をもつて測定できる範囲は 1wt% C 程度が限度である。したがって 1 wt% C 以上炭素飽和 (5.0~5.8% C, $X_C = 0.2 \sim 0.23$) までの広い範囲の値はなんらかの方法で推測せざるを得ない。その方法として取られてきた方法は、測定結果を忠実に炭素飽和まで曲線近似するか、または溶液モデルを使用する方法などが行われてきた。溶液モデルには多種のモデルが提案^{44)~51)} されているが、代表的なもの⁴⁵⁾ として置換型溶体モデルと侵入型溶体モデルがあり、次式で示される。

置換型溶体モデル

$$\ln \gamma_C = \beta + \alpha \cdot (1 - X_C)^2 \dots \dots \dots (13)$$

侵入型溶体モデル

$$\ln \gamma_C = \eta + \theta \cdot Y_C + \ln (Z_C/X_C) \dots \dots \dots (14)$$

上式において、 $\alpha, \beta, \eta, \theta$ は実測値より求められる定数で $(a/T+b)$ の形で示される。また X_C, Y_C, Z_C は次式で示される^{45) 46)}。

$$\left. \begin{array}{ll} \text{モル分率} & X_C = n_C / (n_{Fe} + n_C) \\ \text{モル比} & Y_C = n_C / n_{Fe} = X_C / (1 - X_C) \\ \text{格子比} & Z_C = n_C / (n_{Fe} - n_C) \\ & = X_C / (1 - 2X_C) = Y_C / (1 - Y_C) \end{array} \right\} \dots \dots \dots (15)$$

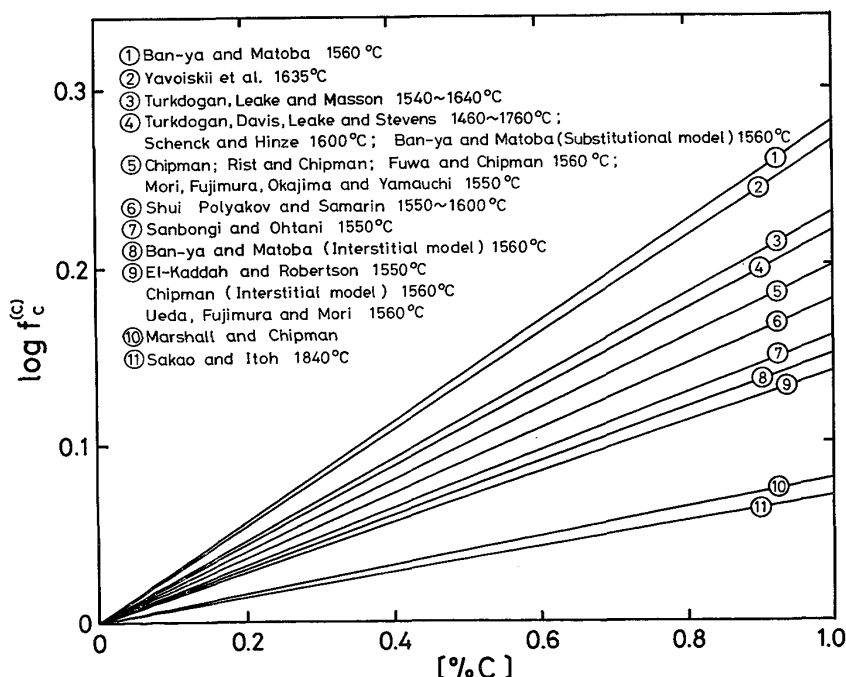


Fig. 3. Comparison of $\log f^{(C)}$.

Table 3. Interaction parameter of carbon in liquid iron.

氏 名	年 代	文 献	e_C^0	摘 要
S. MARSHALL J. CHIPMAN	1942	23)	0.08	
E. T. TURKDOGAN L. S. DAVIS L. E. LEAKE C. G. STEVENS	1955	24)	0.22	<1%C 1 460°~1 760°C RICHARDSON and DENNIS ²⁹⁾ の Data 使用
J. CHIPMAN	1955	37)	0.195 (358/T)	<1%C 1 560°C
E. T. TURKDOGAN L. E. LEAKE C. R. MASSON	1956	25)	0.233	<1%C 1 540°~1 640°C
A. RIST J. CHIPMAN	1956	30)	0.195	<1%C, 1 460°~1 760°C 実測値と RICHARDSON and DENNIS ²⁹⁾ の Data 併用
T. FUWA J. CHIPMAN	1959	38)	0.20	<1%C, 1 560°C
萬 谷 志 郎 的 場 幸 雄	1962	3)	0.28	<1%C, 1 460°~1 760°C
H. SCHENCK H. HINZE	1966	5)	0.224 0.216	1 600°C } <1%C 1 650°C }
N. H. EL-KADDAH D. G. C. ROBERTSON	1977	6)	0.135 0.116 0.110	1 550°C } <4%C 1 650°C } 1 750°C }
坂 尾 弘 伊 藤 公 允	1974	39)	0.068	<1%C, 1 840°C 浮揚溶解・流動法, a_{Fe} より

ここで, n_i は成分 i のモル数を示す。

また Fe-C 全系の炭素の活量を取り扱うには, 炭素で飽和した溶鉄中炭素の活量を 1 とした方が便利である。この場合の活量および活量係数を a_C , γ_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中の CO-CO₂ 混合比より, 次式のように求められる。

$$a_C = \frac{P_{CO}^2/P_{CO_2}(\text{in gas phase})}{P_{CO}^2/P_{CO_2}(\text{Boudouard's equil.})} = X_C \cdot \gamma_C \quad \dots\dots\dots (16)$$

上式の対数を取つて式を整理すれば, 下記のようになる。

$$\begin{aligned} \log \gamma_C &= \log P_{CO}^2/P_{CO_2} \cdot X_C - \log K_B \\ &= \log K'_C(X_C) - \log K_B \quad \dots\dots\dots (17) \end{aligned}$$

上式において, 右辺初項は濃度としてモル分率を使用した(1)式の見掛けの平衡定数, 第2項は Boudouard 平衡値であり次式が提出されている。

$$\log K'_C(X_C) = \log K_C(X_C) + \log \gamma'_C \quad \dots\dots\dots (18)$$

$\log K_C(X_C)$ は萬谷・的場³⁾ らの(9)式を変換して次のようになる。

$$\log K_C(X_C) = -7558/T + 8.098 \quad \dots\dots\dots (19)$$

$\log \gamma'_C$ は濃度にモル分率を使用した Henry 基準の

活量係数であり次式によつて換算できる。

$$\log \gamma_C = \log \gamma'_C + \log \gamma_C^0 \quad \dots\dots\dots (20)$$

また Boudouard 平衡および炭素飽和溶解度としては次式^{52) 53)}が提出されている。

$$\log K_B (= P_{CO}^2/P_{CO_2}) = -8430/T + 8.8452 \quad \dots (21)$$

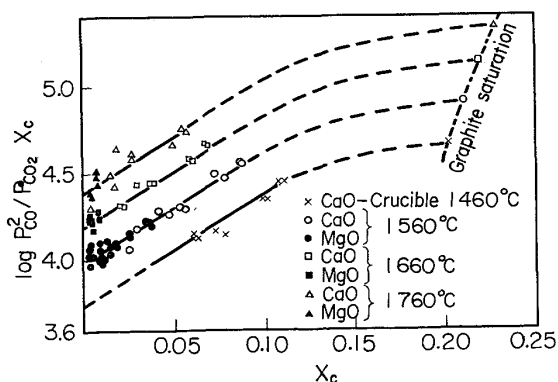
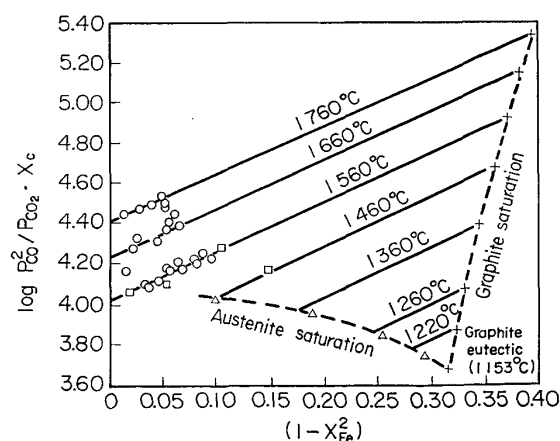
$$[\%C]_{\text{sat.}} = 1.34 + 2.54 \times 10^{-3} t^\circ \text{C}^{53)} \quad \dots\dots\dots (22)$$

ところで溶体モデル(13)式と(14)式における未知数は2つであるから, それぞれの定数は無限希薄溶液における(19)式と炭素飽和溶鉄に関する熱力学数値((21)式と(22)式)の2つより求めることができる。以下に実測値に基づいた対応について示す。

特に溶体モデルは使用せずに実験結果を忠実に表示する方法を取つたものとして, 萬谷・的場³⁾ の報告がある。すなわち, 萬谷・的場³⁾ らは CO/CO₂=4000/1(約2%C)まで CO-CO₂-C間の平衡測定を行い, さらにこれらの値を基にして炭素飽和溶鉄の熱力学数値を推定して [%C]=4.3~5.8% の範囲における a_C と γ_C の値を求め, 両者を結合して Fig. 4 のような結果を得た。その $\log \gamma_C$ の値を比較すれば Fig. 7 の line③であり, TURKDOGAN, LEAKE and MASSON²⁵⁾ と NEUMANN and SCHENCK⁵⁴⁾ らの値に近い。TURKDOGAN et al.²⁵⁾, NEUMANN and SCHENCK⁵⁴⁾ らは, 低炭素濃度領域におけ

Table 4. $\log \gamma_C$ of Fe-C alloy at 1560°C.

氏 名	$\log \gamma_C$	ε_C^0	e_C^0	年 代	文 献	摘 要
三本木 貢 治 大 谷 正 康	$-0.097 + 3.8X_C$	8.8	0.16	1953	32)	emf 法, 1550°C
E. T. TURKDOGAN L. E. LEAKE C. R. MASSON	$-0.25 + 5.0X_C$ $X_C < 0.045$	11.5	0.22	1956	25)	1600°C CO-CO ₂ -C
A. RIST J. CHIPMAN	$-0.23 + 2.43(1 - X_{Fe}^2)$	11.2	0.21	1956	30)	1560°C (置換型モデル) CO-CO ₂ -C
Syui TSEN-TSEI A. Y. POLYAKOV A. M. SAMARIN	$-0.21 + 4.30X_C$	9.9	0.18	1959	40)	1550°~1600°C Knudsen 法 a_{Fe} より
萬 谷 志 郎 的 場 幸 雄	$-0.26 + 6.4X_C$ $X_C < 0.09$	14.7	0.28	1961	3)	1560°C CO-CO ₂ -C
盛, 藤村 岡島, 山内	$-0.181 + 2.33(1 - X_{Fe}^2)$	10.7	0.20	1968	41)	1550°C (置換型モデル) CO-CO ₂ -C
J. CHIPMAN (侵入型モデル)	$-0.23 + 2.57 \cdot (X_C/1 - X_C)$ $-\log(1 - 2X_C)$	7.9	0.14	1970	7)	1560°C 計算
V. I. YAVOISKII et al.	$-0.725 + 6.162X_C$	14.2	0.27	1971	42)	1635°C 流動法, a_{Fe} より
上田, 藤村 盛	$-0.208 + 3.40 \left(\frac{X_C}{1 - 2X_C} \right)$	7.8	0.14	1975	43)	1560°C, Knudsen 法 a_{Fe} より
萬谷, 的場 (置換型モデル)	$-0.27 + 2.56(1 - X_{Fe}^2)$	11.8	0.22	1980	本論文	1560°C 計算
萬谷, 的場 (侵入型モデル)	$-0.27 + 2.76 \left(\frac{X_C}{1 - X_C} \right)$ $-\log(1 - 2X_C)$	8.4	0.15	1980	本論文	1560°C 計算

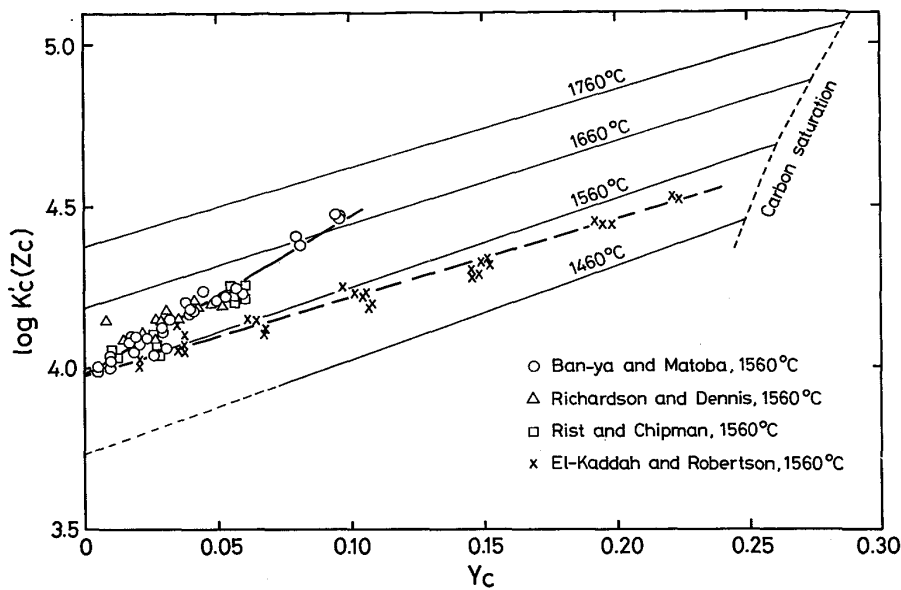
Fig. 4. Equilibrium of liquid iron-carbon alloys with gas mixtures of CO-CO₂; after BAN-YA and MATOBA.Fig. 5. Equilibrium of liquid iron-carbon alloys with gas mixtures of CO-CO₂; after RIST and CHIPMAN.

る RICHARDSON and DENNIS²⁹⁾ らの結果と、高炭素領域における熱力学数値を結合したものである。これらは実測値を忠実に表示しているが、高炭素領域における熱力学数値の推定に問題が残されている。

置換型モデルを利用したものとして RIST and CHIPMAN³⁰⁾ の報告がある。RIST and CHIPMAN³⁰⁾ は CO/CO₂

=800/1 (約 1% C) までの範囲における彼ら自身の実測値と RICHARDSON and DENNIS²⁹⁾ らの実測値を用い、(13)式を変形して、次式にしたがつて Fe-C 系全系の $\log K'$ の値を推定した。

$$\log K'_C(X_C) = \log K_C - \alpha'(1 - X_{Fe}^2) \dots \dots \dots (23)$$


 Fig. 6. Calculation of $\log K'_c(Z_c)$ by the interstitial model.

その結果は Fig. 5 のようである。また盛・藤村・岡島・山内⁴¹⁾らも同様の式を用いて RIST and CHIPMAN³⁰⁾らに極めて近い値を得ている (Table 4 参照)。その活量係数の値は Fig. 7 の line⑦ である。

萬谷・的場³⁾らの (19) 式を使用して同様な取り扱いをすれば次式が得られる。

$$\log \gamma_c = (872/T - 0.742) + (2354/T + 1.280) \cdot (1 - X_F^2) \quad \dots\dots (24)$$

(24) 式の値は Fig. 7 における line② である。Fig. 7 中、 $X_c=0$ における $\log \gamma_c^0$ の値は RIST and CHIPMAN³⁰⁾ の値より幾分低いが、その差は Fig. 2 における 1560°C の $\log K_c(\%)$ の差に起因するものであり、測定誤差の中に入る量である。これらの値は (13) 式の置換型モデルが広い濃度範囲で成立しているとする仮定に問題がある。

最近、BAN-YA, ELLIOTT and CHIPMAN^{46) 47)} らは固体 γ -Fe 中の炭素の活量を測定し、これまで提出されてきた 12 の構造モデルとの整合性について詳細な検討を行い、(14) 式で示された侵入型溶体モデルが最も整合性のよいことを示した。これより CHIPMAN⁷⁾ は溶融 Fe-C 合金についてもこのモデルを利用することを提案している。このモデルによれば、炭素濃度は格子比 Z_c を用いる。この場合の (1) 式の見掛けの平衡定数 $\log K'_c(Z_c) = \log P_{CO}^2/P_{CO_2} \cdot Z_c$ の値は次式で示される。

$$\log K'_c(Z_c) = \log K_c(Z_c) + \theta'_c \cdot Y_c \quad \dots\dots (25)$$

ここで $\theta' = \theta/2.303$ である。

上式において $\log K_c(X_c) = \log K_c(Z_c)$ より萬谷・的場³⁾らの (19) 式と、炭素飽和における (21), (22) 式を用いて計算すれば $\log \gamma_c$ の値は次式のようにになる。

$$\log \gamma_c = (872/T - 0.742)$$

$$+ (5300/T - 0.133) \cdot Y_c + \log Z_c/X_c \quad \dots\dots (26)$$

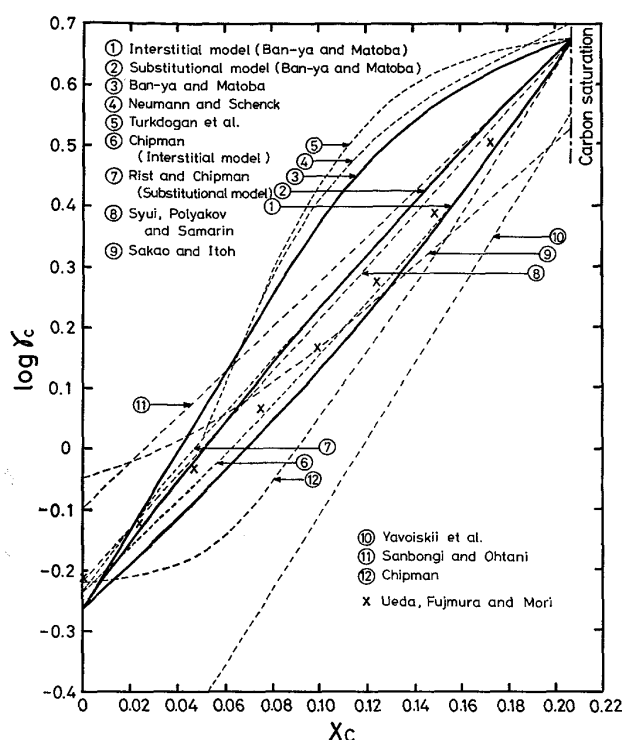
上式を希薄溶液について換算すれば次式を得る。

$$\varepsilon_c^0 = (\partial \ln \gamma_c / \partial X_c)_{X_c \rightarrow 0} = 12200/T + 1.694 \quad \dots (27)$$

$$\varepsilon_c^0 = (\partial \log f_c / \partial [\%C]) [\%C] \rightarrow 0 = 247/T + 0.018 \quad \dots\dots (28)$$

Fig. 6 に (25) 式にしたがつて 1560°C のこれまでの測定値を計算した結果および (26) 式の値を示した。これによると萬谷・的場³⁾, RICHARDSON and DENNIS²⁹⁾, RIST and CHIPMAN³⁰⁾ の実測値はよく一致しているが、3 者の実測値は炭素濃度と共に侵入型モデルの結果より正偏倚してくる。一方、全圧 70 気圧で 4.6% C まで測定した EL-KADDAH and ROBERTSON⁶⁾ らの測定値 (1550°C を 1560°C に補正してある) は、侵入型モデルの線より幾分低いが、測定誤差を考えれば一致していると考えられる。(26) 式の侵入型モデルにしたがつた $\log \gamma_c$ の値を Table 4 および Fig. 7 (line①) に比較のため示した。

また一方、最近に到つて蒸気圧測定法により Fe-C 合金の鉄の蒸気圧測定より a_{Fe} を求め、GIBBS-DUHEM の式によつて a_c を求めることが行われている。すなわち、SYUI, POLYAKOV and SAMARIN⁴⁰⁾ と上田・藤村・盛⁴³⁾ らは Knudsen 法により、YAVOISKII ら⁴²⁾ と坂尾・伊藤³⁹⁾ らは浮揚溶解法を用いて流動法により a_{Fe} を求め、これより a_c を求めている。その結果を Fig. 7 中に示した。これによると、Knudsen 法を用いた SYUI⁴⁰⁾ と上田⁴³⁾ の結果は侵入型モデルによる萬谷・的場 ((26) 式) (line①), CHIPMAN⁷⁾ (line⑥) の計算値に近い。なお line① と line⑥ の $X_c=0$ における $\log \gamma_c^0$ の値の相違は Fig. 2 中、1560°C における $\log K'_c(\%)$ の相違に同じであり、測定誤差の範囲に入る値である。

Fig. 7. Comparison of $\log \gamma_c$ at 1560°C.

Knudsen 法では Al_2O_3 製セルを使用して Fe-C 合金を高温・高真空下で溶解することに問題点は残されているが、以上の結果より溶融 Fe-C 合金は近似的に侵入型モデルに整合する可能性は十分大きいと言える。なお Fig. 7 中 line ⑪ は emf 法による三本木・大谷³²⁾の値、line ⑫ は MARSHALL and CHIPMAN²³⁾の結果を SMITH⁴⁸⁾の提案するモデルにしたがつて CHIPMAN⁶⁵⁾が計算した結果である。

以上、結果を総括した値を Fig. 3, Fig. 7, Table 3 および Table 4 に示す。これらの間で、測定値を忠実に表示するデータ処理法では $\log \gamma'_c$ を測定範囲について X_c に直線近似するのに対して、置換型モデルと侵入型モデルでは炭素飽和までの範囲につき、前者は $\log \gamma'_c$ を $-\alpha' \cdot (2X_c - X_c^2)$ に、後者は $\log \gamma'_c$ を $\theta' \cdot (X_c / (1 - X_c)) - \log(1 - 2X_c)$ に近似して処理する。したがって、測定誤差の範囲で一致したデータを使用しても相互作用助係数の値にはかなりの相違が現れ、下記に示す程度の値になる。

X_c の 1 次近似	$e_c^0 = 0.23 \sim 0.29$
置換型モデル	$e_c^0 = 0.19 \sim 0.22$
侵入型モデル	$e_c^0 = 0.13 \sim 0.16$

これまでの結果を a_c - X_c 図に示すと Fig. 8 のようである。活量曲線では原点と炭素飽和で、あらゆる値が必ず一致するから、各測定値の相違は小さく見え、当然の結果として、侵入型モデルの値は本論文(26)式、CHIPMAN⁷⁾(計算値、侵入型モデル)、SYUI ら⁴⁰⁾、EL-KADDAH ら⁶⁾、上田ら⁴³⁾の値はほとんど一致し、置換型モデルを

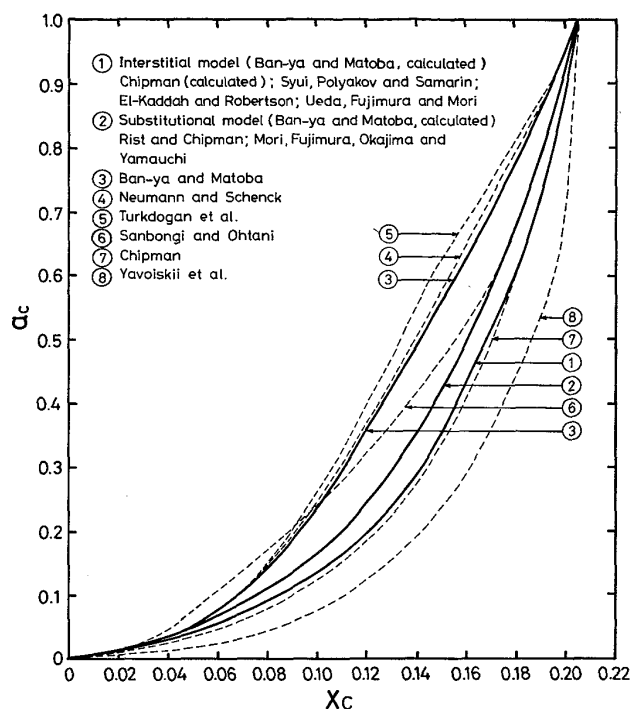


Fig. 8. Activity of carbon in liquid iron at 1560°C.

使用した本論文(24)式、RIST ら³⁰⁾、盛ら⁴¹⁾の結果はだいたい一致する。

6. 溶融鉄炭素合金の熱力学関数

無限希薄溶液における溶鉄への炭素の溶解に関する熱力学関数は(19)式と(21)式の組み合わせにより得られる。

$$C(\text{graphite}) = \underline{C}(\text{inf. dil. solu.}(X_c)) \dots \dots \dots (29)$$

$$\log K = -872/T + 0.742 \dots \dots \dots (29-a)$$

$$\Delta \bar{G}_c^0 = 3990 - 3.40T \dots \dots \dots (29-b)$$

$$\log \gamma_c^0 = 872/T - 0.742 \dots \dots \dots (29-c)$$

$$\Delta \bar{H}_c^0 = 3990 \text{ cal/mol} \dots \dots \dots (29-d)$$

また(26)式より炭素の活量は次式のようにになる。

$$\log a_c = (872/T - 0.742) + (5300/T - 0.133) \cdot Y_c + \log Z_c \dots \dots \dots (30)$$

上式より任意の濃度における炭素の溶解に関する熱力学関数は次のように求められる。

$$C(\text{graphite}) = \underline{C}(X_c) \dots \dots \dots (31)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_c &= RT \ln a_c \\ &= 3990 - 3.40T + (24200 - 0.609T) \cdot Y_c + RT \ln Z_c \dots \dots \dots (31-a) \end{aligned}$$

溶解熱は $\Delta \bar{H}_c = \partial(\Delta \bar{G}_c/T) / \partial(1/T)$ より

$$\Delta \bar{H}_c = 3990 + 24200 Y_c \dots \dots \dots (31-b)$$

エントロピの値は $-\Delta \bar{S}_c = \partial \Delta \bar{G}_c / \partial T$ より

$$\Delta \bar{S}_c = 3.40 + 0.609 Y_c - R \ln Z_c \dots \dots \dots (31-c)$$

鉄の活量は Gibbs-Duhem の式により(30)式を用いて次のような値が得られる。

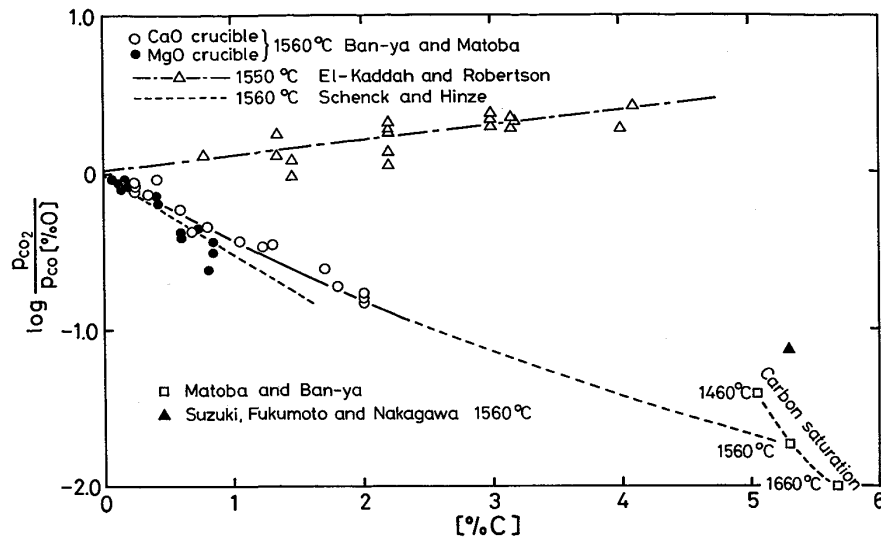

 Fig. 9. Relation between $\log P_{CO_2}/P_{CO} \cdot [\%O]$ and carbon concentration at 1560°C.

Table 5. Thermodynamic functions of liquid Fe-C alloy.

X_C	Activities, 1 600°C		Carbon (cal/mol)		Iron (cal/mol)	
	a_C	a_{Fe}	ΔH_C	ΔS_C	ΔH_{Fe}	ΔS_{Fe}
0.00	0.	1.00	4 000	∞	0	0.
0.02	0.013	0.98	4 500	11.1	-5.1	0.041
0.04	0.030	0.95	5 000	9.7	-21	0.084
0.06	0.054	0.92	5 500	8.8	-49	0.13
0.08	0.087	0.89	6 100	8.1	-92	0.18
0.10	0.13	0.86	6 700	7.6	-150	0.23
0.12	0.20	0.82	7 300	7.1	-230	0.29
0.14	0.28	0.77	7 900	6.7	-320	0.35
0.16	0.41	0.72	8 600	6.4	-440	0.41
0.18	0.58	0.67	9 300	6.0	-580	0.48
0.20	0.83	0.62	10 100	5.7	-760	0.55
0.21*	1.00	0.59	10 400	5.6	-860	0.59

* Carbon saturation at 1 600°C

$$\ln a_{Fe} = - \int_0^{Y_C} Y_C d \ln a_C$$

$$= (-6100/T + 0.153) \cdot Y_C + \ln(1 - Y_C) \dots (32)$$

これより鉄の微分熱力学関数は次のようになる。

$$\Delta \bar{G}_{Fe} = RT \ln a_{Fe} \dots (32-a)$$

$$= (-12100 + 0.304T) \cdot Y_C^2 + RT \ln(1 - Y_C)$$

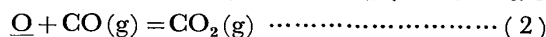
$$\Delta \bar{H}_{Fe} = -12100Y_C^2 \dots (32-b)$$

$$\Delta \bar{S}_{Fe} = -0.304Y_C^2 - R \ln(1 - Y_C) \dots (32-c)$$

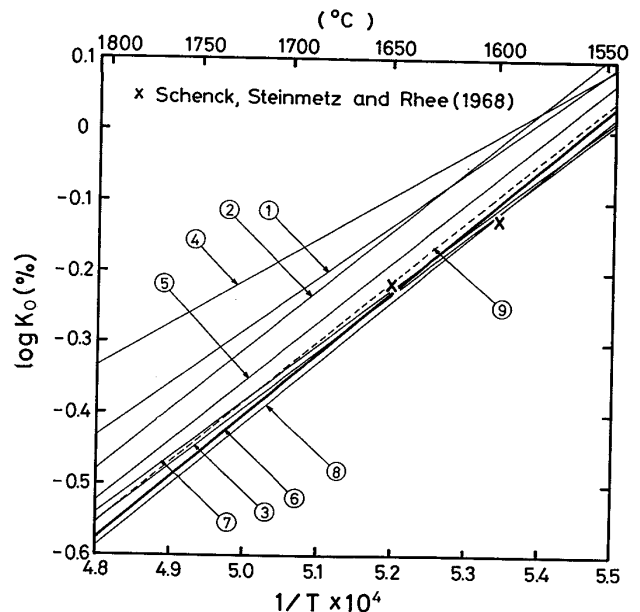
以上の式より計算した結果を Table 5 に示す。

7. CO-CO₂ 混合ガスと溶鉄中酸素の関係

CO-CO₂ 混合ガスと溶鉄中酸素の関係は(2)式で示される。酸素濃度を wt% で示し、酸素の活量の基準として Henry の法則を取った時の真の平衡定数と見掛けの平衡定数を $K_O(\%)$, $K'_O(\%)$ とすれば次式のようなになる。



$$K_O = P_{CO_2}/P_{CO} \cdot a_O(\%) \dots (2-a)$$


 Fig. 10. Temperature dependence of $\log K'_O/P_{CO} \cdot a_O(\%)$.

$$K'_O = P_{CO_2}/P_{CO} \cdot [\%O] \dots (2-b)$$

$$a_O = [\%O] \cdot f_O^\circ = [\%O] \cdot f^\circ \cdot f^\circ \dots (2-c)$$

炭素濃度の高い範囲、すなわち酸素濃度の低い範囲では $f^\circ = 1$ とすることができるから見掛けの平衡定数 $\log K'_O(\%)$ は次式のようなになる。

$$\log K'_O(\%) = \log K_O(\%) + \log f^\circ \dots (33)$$

 Fig. 9 に $\log K'_O(\%)$ と炭素濃度の関係を 1 560°C

Table 6. Equilibrium constant of CO/CO₂-O in liquid iron.

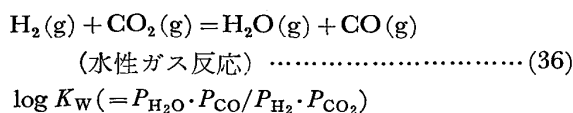
提 出 者	平衡定数の値	決 定 方 法	年代	文献
的 場 幸 雄	$\log K_O = 7450/T - 4.01$	直接測定	1934 1935	1) 2)
A. M. SAMARIN J. CHIPMAN	$\log K_O = 11576/T - 6.203$	Fe-O-H 系実測値と水性ガス反応の 組み合わせ	1937	17)
柴 田 善 一 田 尻 惟 一	$\log K_O = 7978/T - 4.23$	Fe-O-H 系実測値と熱力学数値の 組み合わせ	1939	19)
S. MARSHALL J. CHIPMAN	$\log K_O = 8440/T - 4.53$	直接測定	1942	23)
J. CHIPMAN	$\log K_O = 8316/T - 4.53$	DARKEN ⁵⁹⁾ の CO/CO ₂ -(FeO) 平衡 と TAYLER ⁶⁰⁾ の $\log[\%O]_{\text{sat.}}$ との組 み合わせ	1951	36)
E. T. TURKDOGAN L. S. DAVIS L. E. LEAKE C. G. STEVENS	$\log K_O = 8597/T - 4.66$	CHIPMAN ⁶¹⁾ の $1/2O_2=O$ と RICHARDSON ⁶²⁾ の熱力学数値との 組み合わせ	1955	24)
N. A. GOKCEN	$\log K_O = 8088/T - 4.438$	Fe-O-H 系実測値と水性ガス反応の 組み合わせ, Fe-C-O 系の実測によ り確認	1956	57)
H. SCHENCK K. H. GERDOM	$\log K_O = 6028/T - 3.228$	直接測定	1959	26)
T. FUWA J. CHIPMAN	$\log K_O = 8448/T - 4.58$	FLORIDIS ⁶³⁾ の Fe-O-H 系平衡値と 水性ガス反応の組み合わせ	1960	27)
萬 谷 志 郎 的 場 幸 雄	$\log K_O = 8718/T - 4.762$	直接測定 (学振推奨値)	1962	3)
H. SCHENCK H. HINZE	$\log K_O = 7968/T - 4.368$	直接測定	1966	5)
H. SCHENCK E. STEINMETZ	$\log K_O = 8610/T - 4.72$	Fe-O-H 系実測値と水性ガス反応の 組み合わせ	1967	58)
計 算	$\log K_O = 8487/T - 4.629$	坂尾 ⁵⁶⁾ の Fe-O-H 系平衡値と水性 ガス反応(37)式の組み合わせ	1980	本論文

のみにつき図示した。(33)式の関係より Fig. 9 における $[\%C] \rightarrow 0$ への延長より真の平衡定数が, またその勾配より $\log f_O^o$ の値が得られる。萬谷・的場³⁾による(2)式の平衡定数として次式が提出されている。

$$\log K_O(\%) (=P_{CO_2}/P_{CO} \cdot a_O) = 8718/T + 4.762 \quad (34)$$

$$\Delta G^o = -39880 + 21.78T \quad (35)$$

これまで測定されてきた $\log K_O(\%)$ の値を比較して Fig. 10 と Table 6 に示した。最近の測定値は極めてよく一致している。また H₂-H₂O-O 平衡に関する学振推奨値⁴⁾である坂尾・佐野⁵⁶⁾らの測定と次に示す水性反応⁵³⁾を組み合わせた line⑨ の値と萬谷・的場³⁾らの値もよく一致している。



$$= -1447/T + 1.405^{52)} \quad (37)$$

つぎに酸素の活量係数におよぼす炭素濃度の影響は Fig. 9 における $\log K_O(\%)$ の変化より求めることができ, 萬谷・的場³⁾の値は次式のように示される。

$$e_O^o = \partial \log f_O / \partial [\%C] = -0.421 < 1\%C, 1460^\circ \sim 1760^\circ C \quad (38)$$

CO-CO₂ 混合ガスと酸素との平衡関係を広い炭素濃度で測定した実測は少なく, Fig. 9 に示すように 3 者の測定のみである。萬谷・的場³⁾の値と SCHENCK and HINZE⁵⁾ らの測定値はだいたい一致している。

また, 鑄鉄中の酸素を対象にして, 黒鉛るつぼを使用し, P_{CO} 1 気圧下で炭素飽和溶鉄中の平衡酸素量を研究した報告として, 的場・萬谷⁶⁴⁾, 松本⁶⁵⁾, 鈴木・福本・中川⁶⁶⁾らの研究がある。その結果を Table 7 に示したが, これら 3 者の値はかなり相違している。その 1560°C における結果は Fig. 9 に示すように, 的場・

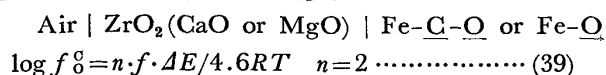
Table 7. $\log K'_o(\%)$ and $\log K'_{co}(\%)$ in liquid iron saturated with carbon.

氏 名	年代	文献	$\log K'_o(\%)$	摘 要
的場幸雄 萬谷志郎	1957	64)	$9\,961/T$ $=7.162$	炭素飽和 1 336~1 590°C
鈴木是明 福本 勝 中川義隆	1966	66)	$9\,018/T$ -6.045	炭素飽和 1 223~1 520°C
氏 名	年代	文献	$\log K'_{co}(\%)$	摘 要
的場幸雄 萬谷志郎	1957	64)	$2\,239/T$ $+0.5513$	炭素飽和 1 336~1 590°C
鈴木是明 福本 勝 中川義隆	1966	66)	$1\,239/T$ $+1.711$	炭素飽和 1 223~1 520°C

萬谷⁶⁴⁾らの値は彼ら自身の希薄溶液における測定値の大略延長上にきているが、鈴木ら⁶⁶⁾の値は高い値であり、松本⁶⁵⁾の値は更に高く、逆方向にあつて Fig. 9 よりスケールアウトしている。また一方、最近の測定である EL-KADDAH and ROBERTSON⁶⁾ らの測定値も、 $\log K'_o(\%)$ の値は炭素濃度と共に増大し、松本⁶⁵⁾の研究と同一方向にある。EL-KADDAH and ROBERTSON⁶⁾ らの測定ではつばを使用せず浮揚溶解法によつてゐる。測定範囲は全圧 70 気圧、炭素濃度 4.6% までであり、1 g の試料を全量急冷凝固して真空溶融法 (Henry Wiggin Co., Ltd.) で酸素分析を行つてゐる。極低酸素濃度範囲における酸素分析法は、現在でも問題のあるところであるが、その範囲は測定条件により 40~700 ppm である。彼らは従来の測定値で $\log f_o$ が負になる理由として、酸化物系耐火物つばの分解による酸素の侵入、CO 分解 (carbon deposition) や微量 $H_2O(g)$ によるガス相の酸素圧の上昇、サンプリング法や凝固試料中の偏析などを挙げている。しかし、彼らの測定結果は Fig. 9, Fig. 12 にも見られるように測定値の再現性が悪く、比較的酸素量の高い範囲 (Al 添加) での酸素値の blank 値として 190 ppm を取るなど、疑問の点も多い。現在までの多くの報告の中で、 $\log f_o$ が正になることを示しているものは、彼ら⁶⁾と松本⁶⁵⁾の報告のみである。

$\log f_o$ の値は(2)式の他に、次の項で述べるように(3)式における $m'=[\%C] \cdot [\%O]$ の測定からも求めることができる。また最近では ZrO_2 系固体電解質を用いて測定することが、FISCHER and ACKERMANN⁶⁷⁾ および FISCHER and JANKE⁶⁸⁾ などによつて試みられてゐる。

その測定原理は次のようである。

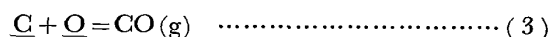


ここで、 ΔE は同じ酸素を含む Fe-O 系と Fe-C-O 系の起電力の差、 f はファラデー定数である。

その結果は Table 8 と Fig. 13 に示すように $\log f_o$ は負になつてゐる。

8. 溶鉄中の炭素と酸素の濃度積

溶鉄中の炭素と酸素の関係は(1)式と(2)式の組み合わせにより得られ、萬谷・的場³⁾ らの結果は次のようである。

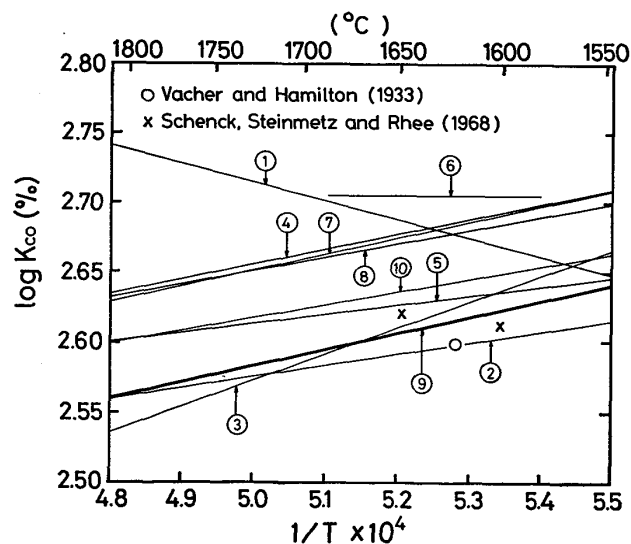


$$\log K_{CO} (= P_{CO} / a_C \cdot a_O) = 1\,160/T + 2.003 \dots \dots \dots (40)$$

$$\Delta G^\circ = -5\,310 - 9.16T \dots \dots \dots (41)$$

Fig. 11 と Table 9 にこれまでの測定値を比較して示した。Fig. 11 の結果にはかなりのばらつきがあるように見える。しかし、それは Y 軸の目盛を大きく取つてゐるからである。例えば 1 620°C における濃度積 $m'=[\%C] \cdot [\%O]$ について比較すれば、最小値を示す VACHER and HAMILTON¹⁴⁾ の結果は $m'=0.0025$ であるのに対して最大値を示す SCHENCK and GERDOM²⁶⁾ の値は $m'=0.0019$ である。それ故、高温におけるこの種の研究の測定誤差を考えると、これらは極めてよく一致していると言ふことができる。

溶鉄中の炭素と酸素の濃度積が炭素濃度により増加するのかまたは減少するのかについては、既述のように多くの興味を持たれてきた。溶鉄中炭素・酸素の濃度積は



- ① Matoba (1936), ② W. Geller (1941),
- ③ Marshall and Chipman (1942); Chipman (1951),
- ④ Turkdogan, Davis, Leake and Stevens (1955),
- ⑤ Turkdogan, Leake and Masson (1956),
- ⑥ Schenck and Gerdorn (1959), ⑦ Fuwa and Chipman (1960),
- ⑧ Bennett, Protheroe and Ward (1960),
- ⑨ Ban-ya and Matoba (1962), ⑩ Schenck and Hinze (1966)

Fig. 11. Temperature dependence of $\log P_{CO}/a_C \cdot a_O$.

Table 8. Comparison of e_O^O .

氏 名	年代	文献	e_O^O	摘 要
S. MARSHALL J. CHIPMAN	1942	23)	-0.27	<1%C
E. T. TURKDOGAN L. S. DAVIS L. E. LEAKE C. G. STEVENS	1955	24)	-0.49	<1%C 1 540°~1 640°C
J. CHIPMAN	1955	37)	-0.41	
E. T. TURKDOGAN L. E. LEAKE C. R. MASSON	1956	25)	-0.485	<1%C 1 560°~1 760°C
T. FUWA J. CHIPMAN	1960	27)	-0.13	<3%C 1 540°~1 600°C
C. H. J. BENNETT H. T. PROTHEROE R. G. WARD	1960	69)	-0.67	<1%C, 1 580°C 脱炭速度測定
A. Y. POLYAKOV A. M. SAMARIN S. TSZEN-TSZI	1961	70)	-0.39	<1%C 1 500°~1 600°C
萬 谷 志 郎 的 場 幸 雄	1962	3)	-0.421	<1%C, 1 460°~1 760°C CO/CO ₂ -C-O 平衡
W. A. FISCHER W. ACKERMANN	1965	67)	-0.65	<1%C, 1 600°C emf 法
H. SCHENCK H. HINZE	1966	5)	-0.465 -0.448	1 600°C } <1%C 1 650°C } CO/CO ₂ -C-O 平衡
H. SCHENCK E. STEINMETZ M. GLOZ	1968	71)	-0.44	1 600°C
W. A. FISCHER D. JANKE	1971	68)	-0.37	<1%C, 1 600°C emf 法
N. H. EL-KADDAH D. G. C. ROBERTSON	1977	6)	+0.1	<4%C, 1 550°~1 750°C 70atm, 浮揚溶解
的 場 幸 雄 萬 谷 志 郎	1957	62)	-0.32	炭素飽和溶鉄, $P_{CO}=1\text{atm}$ 黒鉛るつぽ(直線近似)
松 本 昇	1967	67)	+0.1	炭素飽和溶鉄, $P_{CO}=1\text{atm}$ 黒鉛るつぽ(直線近似)
鈴 木 是 明 福 本 勝 中 川 義 隆	1967	66)	-0.21	炭素飽和溶鉄, $P_{CO}=1\text{atm}$ 黒鉛るつぽ(直線近似)

(40)式を変換して次式のように得られる.

$$\log [\%C] \cdot [\%O] / P_{CO} = -\log K_{CO} - (\log f_O^O + \log f_C^O + \log f_O^O + \log f_C^O) \dots (42)$$

上式において,炭素濃度 0.2% 以上での酸素量は非常に低いので $f_O^O=1$, $f_C^O=1$ とおくことができ,次のようになる.

$$\log [\%C] \cdot [\%O] / P_{CO} = -\log K_{CO}$$

$$-(\log f_O^O + \log f_C^O) = -\log K_{CO} - (e_O^O + e_C^O) \cdot [\%C] \dots (43)$$

すなわち,炭素・酸素の濃度積 m' が増加するか,減少するかは相互作用係数 e_O^O と e_C^O の相対的關係で定まる.これまでの研究によると $e_O^O=0.28\sim0.07$, $e_C^O=-0.67\sim+0.10$ の値があり,その結果には増加するという報告と減少するという報告がある.それらをまとめて

Table 9. Equilibrium constant of $\log P_{\text{CO}}/a_{\text{C}} \cdot a_{\text{O}}$ in Fe-C-O system.

提 出 者	平衡定数の値	決 定 方 法	年代	文献
的 場 幸 雄	$\log K_{\text{CO}} = -1350/T + 3.39$	自身の測定値 K_{C} と K_{O} との組み合わせ	1934 1935	1) 2)
A. M. SAMARIN J. CHIPMAN	$\log K_{\text{CO}} = 2400/T + 1.327$	自身の測定値 K_{C} と K_{O} との組み合わせ	1937	17)
柴 田 善 一 田 尻 惟 一	$\log K_{\text{CO}} = -6882/T + 6.126$	K_{CO} の直接測定	1939	19)
W. GELLER	$\log K_{\text{CO}} = 790/T + 2.182$	熱力学的計算	1941	22)
S. MARSHALL J. CHIPMAN	$\log K_{\text{CO}} = 1860/T + 1.643$	K_{CO} の直接測定	1942	23)
J. CHIPMAN	$\log K_{\text{CO}} = 1860/T + 1.643$	自身の測定値 K_{C} と K_{O} との組み合わせ	1951	36)
E. T. TURKDOGAN L. S. DAVIS L. E. LEAKE C. G. STEVENS	$\log K_{\text{CO}} = 1056/T + 2.13$	自身の測定値 K_{C} と K_{O} との組み合わせ	1955	24)
E. T. TURKDOGAN L. E. LEAKE C. R. MASSON	$\log K_{\text{CO}} = 706/T + 2.26$	K_{C} と K_{O} の組み合わせ	1956	25)
H. SCHENCK K. H. GERDOM	$\log K_{\text{CO}} = 2.706$ (1600°~1680°C)	実測値	1959	26)
T. FUWA J. CHIPMAN	$\log K_{\text{CO}} = 1168/T + 2.07$	RIST-CHIPMAN ³⁰⁾ , FLORIDIS-CHIPMAN ⁶³⁾ の組み合わせ	1960	27)
G. H. BENNETT H. T. PROTHEROE R. G. WARD	$\log K_{\text{CO}} = 1045/T + 2.131$	脱炭反応よりの実測値	1960	69)
萬 谷 志 郎 的 場 幸 雄	$\log K_{\text{CO}} = 1160/T + 2.003$	自身の測定値 K_{C} と K_{O} との組み合わせ(学振推奨値)	1962	3)
H. SCHENCK H. HINZE	$\log K_{\text{CO}} = 935/T + 2.152$	自身の測定値 K_{C} と K_{O} との組み合わせ	1966	5)

Fig. 12 に示す。

萬谷・的場³⁾らの結果では m' の値は炭素濃度と共に増加し、その値は厳密には(12)式と(38)式から求めることもできるが、Fe-C 全濃度範囲を示す近似的な実験式として次式が得られる。

$$\log [\% \text{C}] \cdot [\% \text{O}] / P_{\text{CO}} = -1160/T - 2.00 + 0.16[\% \text{C}] \dots\dots\dots (44)$$

Fig. 12 の中で純粋に CO/CO_2 -C-O 平衡より測定されたものは Fig. 9 に示すように萬谷・的場³⁾, SCHENCK and HINZE⁵⁾, EL-KADDAH and ROBERTSON⁶⁾ らのもので、他は $P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$, $P_{\text{Ar}} = 1 \text{ atm}$ または脱炭速度の研究などより求めたものである。Fig. 12 によると、その大部分の研究では濃度積 m' の値は炭素濃度と共に増大するが、FUWA and CHIPMAN²⁷⁾ および EL-KADDAH and ROBERTSON⁶⁾ の値は炭素濃度と共に減少

している。EL-KADDAH and ROBERTSON⁶⁾らの測定の問題点については既述したので省略する。また、FUWA and CHIPMAN²⁷⁾ らの測定は実験、サンプリング、試料処理法とも厳密に行われているようであるが、10%Cr, 2%C のようなかなり濃厚な溶液でも溶鉄中酸素について Wagner の式の1次近似が成立するとするところに疑問^{72)~74)}がもたれる。また m' の値が減少するという報告としては、その他に炭素飽和付近で実測した松本⁶⁵⁾の報告があるのみである。

このように炭素・酸素の濃度積が増加するか、減少するかは、酸素分析法の精度にかかっている。高炭素領域にて酸素量 0.1~20 ppm の範囲で、正確でしかも再現性のある結果を保証する必要がある。このような範囲では酸素分析法の精度はもちろんのこと、その他に溶解するつばの問題、サンプリング法の問題、凝固過程のガス放

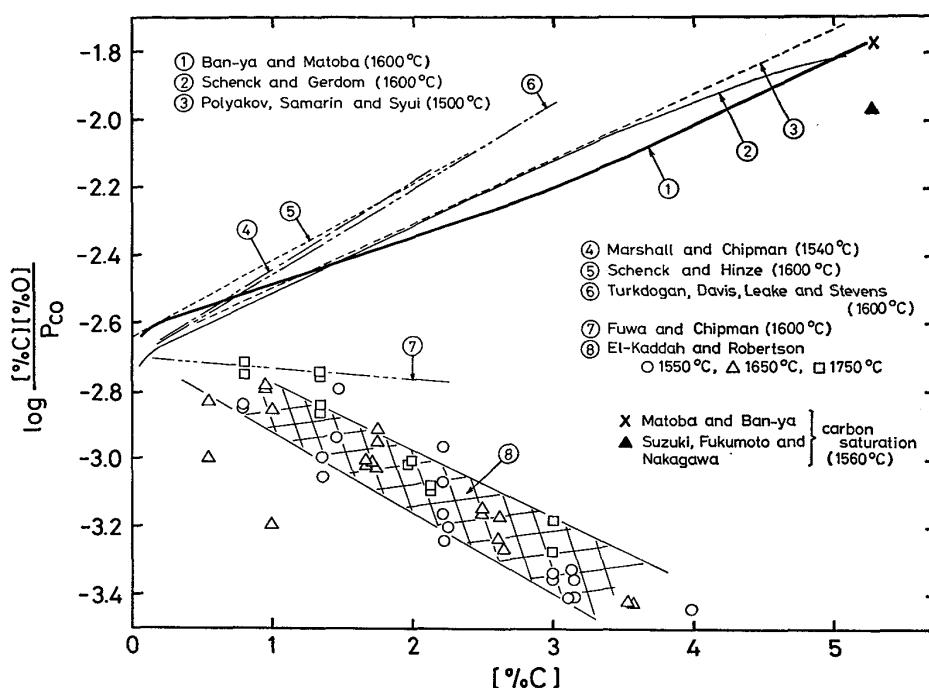


Fig. 12. Variation of carbon and oxygen product in liquid iron.

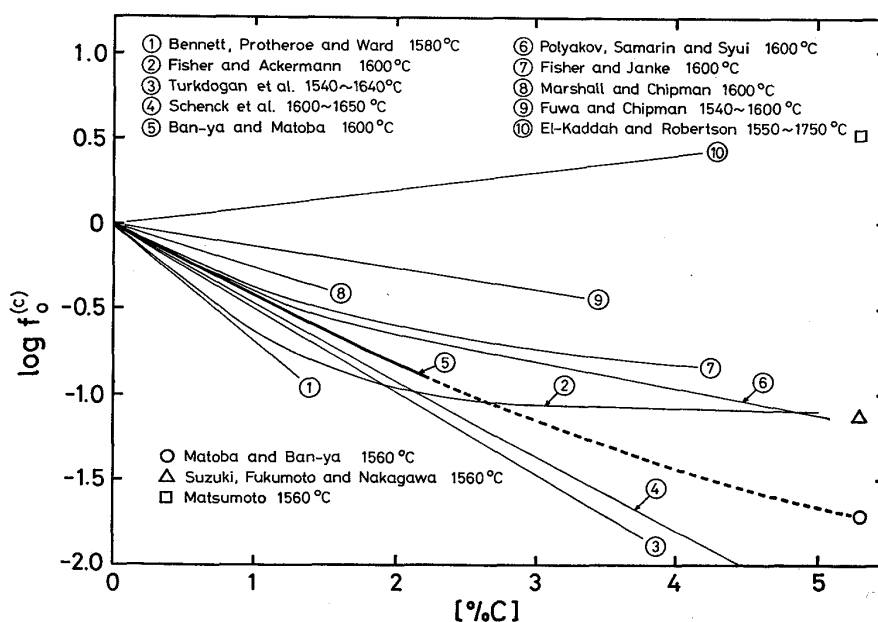


Fig. 13. Effect of carbon concentration on activity coefficient of oxygen.

出や偏析の問題、分析試料処理法の問題、試料の研磨や表面状態の問題^{27) 75)}、試料そのものの内部組織（たとえば白鉄か灰鉄か、^{27) 64) ~ 66) 75)}、微少気孔や介在物の有無）の問題まで考慮しなければ十分な成果は挙げられないと考えられる。

(43)式を基にして求めた $\log f_O^\circ$ の値も含め、これまで提出されてきた $\log f_O^\circ$ の値を Fig. 13 と Table 8 に一括して表示した。

9. 結 言

これまで、溶鉄中炭素と酸素の化学平衡およびその活量について、萬谷・的場³⁾らの報告を中心にして、最近までの研究成果を比較検討してきた。最近の報告では平衡定数および炭素量1%以下の範囲における値は比較的一致している。しかし鉄-炭素-酸素系について全濃度範囲で見ると、炭素および酸素の活量ともいまだ不明瞭な

点や疑問とするところが多い。また統計熱力学より得られたモデル式との一致も十分に証明するには至っていない。したがって、さらに測定技術の向上や、鉄-炭素-酸素溶体の物性とも関連した厳密な理論的考察など、今後の研究に残された課題は多いと言える。

終わりにあたり、本論文作製に際し有益な御意見をいただきました東北大学名誉教授不破祐博士に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 的場幸雄: 鉄と鋼, 20(1934), p. 837
- 2) 的場幸雄: 鉄と鋼, 21(1935), p. 875
- 3) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 48(1962), p. 925; *Physical Chemistry of Process Metallurgy*, Part 1, (1961), p. 373 [Interscience Publishers, N. Y.]
- 4) 製鋼反応の推奨平衡値: 日本學術振興会, 製鋼第19委員会編, (1968), p. 2 [日刊工業新聞社]
- 5) H. SCHENCK and H. H. HINZE: *Arch. Eisenhüttenw.*, 30 (1966), p. 545
- 6) N. H. EL-KADDAH and G. C. ROBERTSON: *Met. Trans.*, 8B (1977), p. 569
- 7) J. CHIPMAN: 同上, 1B (1970), p. 2163
- 8) Le CHATELIER: *Rev. Mét.*, 9 (1912), p. 513
- 9) H. STYRI: *JISI*, 108 (1923), p. 189
- 10) A. L. FIELD: *Trans. Faraday Soc.*, 21 (1925), p. 255
- 11) M. PIEARD: *Rev. Mét.*, 24 (1927), p. 41
- 12) C. H. HERTY et al.: *Mining and Metallurgical Investigations*, Bull. 39 (1927)
- 13) A. B. KINZEL and J. J. EGAN: *Trans. AIME, Iron Steel Div.*, (1929), p. 304
- 14) H. C. VACHER and E. H. HAMILTON: *Trans. Met. Soc. AIME*, 95 (1931), p. 124; *Bureau of Standards, J. of Research*, 11 (1933), p. 541
- 15) G. LEIBER: *Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. für Eisenforschung*, 18 (1936), p. 135
- 16) J. CHIPMAN: *Open Hearth Proceeding, AIME* (1937), p. 110
- 17) A. M. SAMARIN and J. CHIPMAN: *Trans. Met. Soc. AIME*, 125 (1937), p. 331
- 18) G. PRAGMAN and B. KALLING: *Jernkont. Ann.*, 123 (1939), p. 199
- 19) 柴田善一, 田尻惟一: 鉄と鋼, 25(1939), p. 194
- 20) K. C. McCUTCHEON and L. J. ROUTHON: *Trans. AIME, Iron Steel Div.*, (1940), p. 133
- 21) K. L. FETTERS and J. CHIPMAN: *Open Hearth Proceeding, AIME*, (1940), p. 208
- 22) W. GELLER: *Arch. Eisenhüttenw.*, 15 (1941), p. 479
- 23) S. MARSHALL and J. CHIPMAN: *Trans. Amer. Soc., Metals*, 30 (1942), p. 695
- 24) E. T. TURKDOGAN, L. S. DAVIS, L. E. LEAKE, and C. G. STEVENS: *JISI*, 181 (1955), p. 123
- 25) E. T. TURKDOGAN, L. E. LEAKE, and C. R. MASSON: *Acta Met.*, 4 (1956), p. 396
- 26) H. SCHENCK and K. H. GERDOM: *Arch. Eisenhüttenw.*, 30 (1959), p. 451
- 27) T. FUWA and J. CHIPMAN: *Trans. AIME*, 218 (1960), p. 887
- 28) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and P. C-H. RHEE: *Arch. Eisenhüttenw.*, 39 (1968), p. 803
- 29) F. D. RICHARDSON and W. E. DENNIS: *Trans. Faraday Soc.*, 49 (1953), p. 171
- 30) A. RIST and J. CHIPMAN: *Rev. Mét.*, 10 (1956), p. 796
- 31) O. A. ESIN and R. K. GABARIFROF: *Izv. Akad. Nauk. SSSR. O. T. N.*, 7 (1950), p. 1040
- 32) 三本木貢治, 大谷正康: 鉄と鋼, 39(1953), p. 483
- 33) G. L. HOWKES and D. R. MORRIS: *Trans. AIME*, 242 (1968), p. 1083
- 34) F. C. L. LARCHE and A. McLEAN: *Trans. ISIJ*, 13 (1973), p. 71
- 35) J. G. DONDELINGER, D. A. R. KAY, and A. McLEAN: *Met. Trans.*, 2 (1971), p. 3203
- 36) J. CHIPMAN: *Basic Open Hearth Steelmaking, AIME* (1951)
- 37) J. CHIPMAN: *JISI*, 180 (1955), p. 97
- 38) T. FUWA and J. CHIPMAN: *Trans. Met. Soc. AIME*, 215 (1959), p. 708
- 39) 坂尾 弘, 伊藤公允: 学振, 19委-9729 (1974, 5)
- 40) S. TSEN-TSEI, A. Y. POLYAKOV, and A. M. SAMARIN: *Izv. Vuzov, Cher. Met.*, (1959) 11, p. 3
- 41) 盛 利貞, 藤村侯夫, 岡島弘明, 山内昭男: 鉄と鋼, 54(1968), p. 321
- 42) V. I. YAVOISKII, A. G. SVYASIN, A. P. VISHKAREV, N. K. BIN, A. D. ROMANOVICH, and G. M. CHURSIN: *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Metall.*, (1971) 3, p. 33
- 43) 上田 陽, 藤村侯夫, 盛 利貞: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2962
- 44) 萬谷志郎: 鉄と鋼, 49(1963), p. 1922
- 45) 萬谷志郎: 日本鉄鋼協会編, 第42回西山記念技術講座 (1976)
- 46) S. BAN-YA, J. F. ELLIOTT, and J. CHIPMAN: *Trans. Met. Soc. AIME*, 245 (1969), p. 119
- 47) S. BAN-YA, J. F. ELLIOTT, and J. CHIPMAN: *Met. Trans.*, 1 (1970), p. 1313
- 48) R. P. SMITH: *J. Amer. Chem. Soc.*, 68(1946), p. 1163
- 49) 竹内 栄: 日本金属学会誌(B), 14(1950), p. 16, 15(1951), p. 28
- 50) 堀川映二: 鉄と鋼, 44(1958), p. 533
- 51) 八木貞之助, 小野陽一: 同上, 49(1963), p. 133
- 52) J. CHIPMAN and J. F. ELLIOTT: *Electric Furnace Steelmaking, II* (1963), p. 54 [Interscience Publishers, N. Y.]

- 53) J. CHIPMAN, R. M. ALFRED, L. W. GOTH, R. B. SMALL, D. M. WILLSON, C. N. THOMSON, D. L. GUERNSEY, and J. C. FULTON: ASM Trans., 44 (1952), p. 1215
- 54) F. NEUMANN and H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), p. 477
- 55) J. CHIPMAN: Discussions. Faraday Soc., (1948) 4, p. 23
- 56) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 23 (1959), p. 667, p. 671
- 57) N. A. GOKCEN: J. Metals, 8 (1956), p. 1558
- 58) H. SCHENCK and E. STEINMETZ: Arch. Eisenhüttenw., 38 (1967), p. 813
- 59) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: J. Amer. Chem. Soc., 68 (1946), p. 798
- 60) C. R. TAYLER and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 154 (1943), p. 228
- 61) J. CHIPMAN, J. C. FULTON, N. A. GOKCEN, and G. R. CASKEY: Acta Met., 2 (1954), p. 439
- 62) F. D. RICHARDSON and J. H. E. JEFFES: JISI, 160 (1948), p. 261
- 63) T. P. FLORIDIS and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 212 (1958), p. 549
- 64) 的場幸雄, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 43(1957), p. 790
- 65) 松本 昇: 日本金属学会誌, 31(1967), p. 460
- 66) 鈴木是明, 福本 勝, 中川義隆: 日本金属学会誌, 30(1966), p. 50
- 67) W. A. FISCHER and W. ACKERMANN: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 695
- 68) W. A. FISCHER and D. JANKE: 同上, 42 (1971), p. 691
- 69) G. H. J. BENNETT, H. T. PROTHEROE, and R. G. WARD: JISI, 195 (1960), p. 174
- 70) A. Y. POLYAKOV, A. M. SAMARIN, and S. TSZEN-TSIZ: Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. i Taplivo, (1961) 1, p. 3
- 71) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and M. GLOZ: Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968), p. 69
- 72) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 44(1958), p. 643
- 73) 的場幸雄, 桑名 武: 鉄と鋼, 51(1965), p. 163, p. 1114
- 74) 鈴木良朋, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1809
- 75) 的場幸雄, 萬谷志郎: 東北大学選鉱製鉄研究所彙報, 13(1957), p. 71