

Chaudronのダイヤグラムについて

館 充

東京大学名誉教授

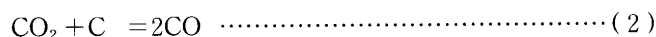
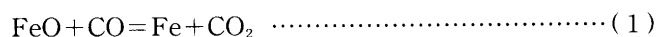
はじめに

A. Ristの論文では酸化鉄のガス還元平衡のダイヤグラムがChaudronのダイヤグラムとよばれています¹⁾。一方ドイツ鉄鋼協会は同じダイヤグラムをBaur-Glaessnerのダイヤグラムと名付けているようです²⁾。もっともドイツでは以前からこのようによばれていたのではなかったようで、あるいはRistの命名に触発されてのことだったのかもしれませんが、いずれにしてもいささか奇異の感にうたれます。そこでこの問題の歴史的背景をさぐるため、Baur-GlaessnerとChaudronの業績、更には1920年代に還元平衡論の展開に関与した二三の研究者の研究内容に立ち入ってみることにします。

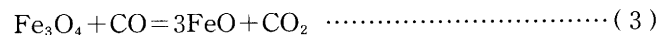
Baur-Glaessnerの研究³⁾

酸化鉄のガス還元反応が可逆的であることは19世紀の後半から注目され、その実験的な研究も行われていましたが、BaurとGlaessnerはこれに関する定量的な研究を行って一定の成果を挙げた最初の人々でした。

彼らがこの研究に取り組んだ動機は1902年にOsannによって報告された炭素析出による高炉の棚吊りの事例にあったようです。彼らはこの現象を理解するためには可逆反応



の平衡関係を明らかにする必要がある、反応(2)の平衡についてはBoudouardの研究があるが、反応(1)の平衡の研究はほとんどないので、反応(2)と競合しうるいま一つの可逆反応



と併せて研究を行う必要があると考えたのでした。

Baurらの実験装置は白金捲線で加熱される磁製反応管の開放端を、ゴム栓を介して、熱電対挿入部およびガス系との接続部を有するガラス管と接続したものでした。酸化鉄試料としては Fe_3O_4 -FeO系の場合は、純 Fe_2O_3 を H_2 還元してえられた金属鉄を CO_2 流中で 600°C に加熱して Fe_3O_4 (79.03%) - FeO (20.94%) としたものの、FeO-Fe系の場合は試薬(恐らく Fe_2O_3)を 800°C で繰り返しCOによって処理してFeO-Fe混合物に還元したものをを用い、いずれも磁製ボートに入れて反応管に挿入しています。

実験は Fe_3O_4 -FeO系では $350\sim 950^\circ\text{C}$ 、FeO-Fe系では $540\sim 880^\circ\text{C}$ の温度範囲で、還元・酸化の両側から平衡に近

づける方式をとっています。えられた結果を示したのがFig. 1です。彼らは Fe_3O_4 系の実験の記述のなかで「 700°C 以下での実験値には著しい偏差を示すものもあったが、これは平衡が完全には成立していなかったことによるものであった」と述べていますが、図に描いた曲線の信憑性には疑いをもたなかったようです。というのは彼らはFeO-Fe曲線には 680°C にmin.があり、 Fe_3O_4 -FeO曲線には 490°C にmax.があることは、これらの温度で反応熱がゼロになることを意味するとして、これに依拠してFeOと Fe_3O_4 の生成熱を求める試みを行っているからです。しかしいずれの曲線も低温側に問題があることは明らかです。

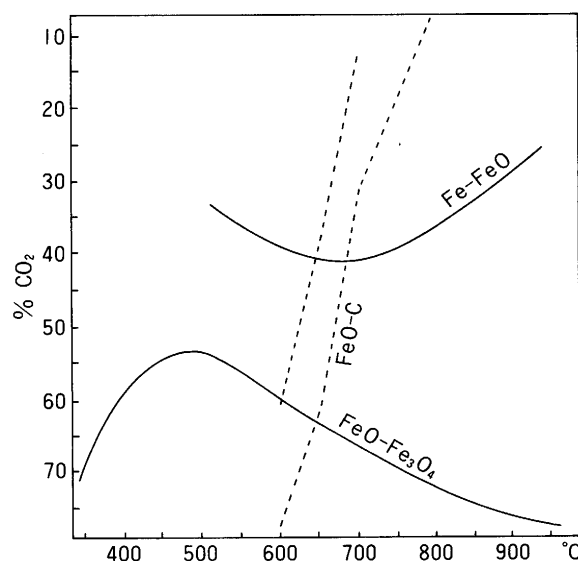
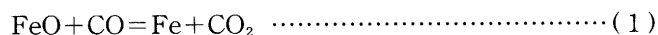


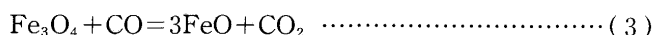
Fig.1. Baur-Glaessner's Diagram

Chaudronの研究⁴⁾

Chaudronの研究の意図の一つは、酸化鉄の H_2 還元に関するDeville (1870~71)-Preuner (1905)の研究には、平衡する酸化鉄相の同定の点で不備があったという認識のもとに、いわば原点に帰って研究をなおすということにありました。またBaur-Glaessnerの研究には重大な理論的疑義があるので、それを解明するため、CO還元の研究を行うことをいま一つの目的としていました。理論的疑義というのは、反応



は発熱反応であり、反応



は吸熱反応であることから、平衡 CO_2 濃度は温度上昇とともに反応(1)では低下し、反応(3)では上昇するはずであって、前者にmin.、後者にmax.があるというBaurらの結果は頷けないということでした。極値の近傍では反応熱の温度による変化が非常に大きくなるはずなのに、実際には200~300°Cの温度範囲では反応熱は一定とみなせるということも疑義の一つでした。

実験装置は初期の実験と後期の実験で異なりますが、後期のものは電気炉で加熱される磁製反応管の一端を水銀滴下ポンプに、他端をガス系に接続し、そのガス系をポンプと接続することによってガスを循環させるようにしたものでした。ガス系は H_2 - H_2O の場合はサーモスタットで一定温度に保たれる調湿器で、その蒸気圧とマンオメーターで測定される全圧との差によって組成が求められます。 CO - CO_2 系の場合は干渉屈折計で、混合ガスの屈折率を圧力可変の比較ガス(乾燥空気)のそれと一致させることによって測定し、それから組成を連続的に分析しようとするものでした。

酸化鉄試料としては FeO と Fe の混合物、 Fe_3O_4 と FeO の混合物も用いましたが、最終的には Fe_2O_3 を初期試料とし、導入する H_2 量を変えることによって組成を FeO - Fe および Fe_3O_4 - FeO に調整しています。

実験はBaur-Glaessnerの場合と同様、酸化・還元の両側から平衡への接近を観測する方法で行っています。

Fig. 2 に H_2 - H_2O 系の実験結果を示しましたが、酸化側(●印)と還元側(×印)のデータはよく一致しているといえます。反応

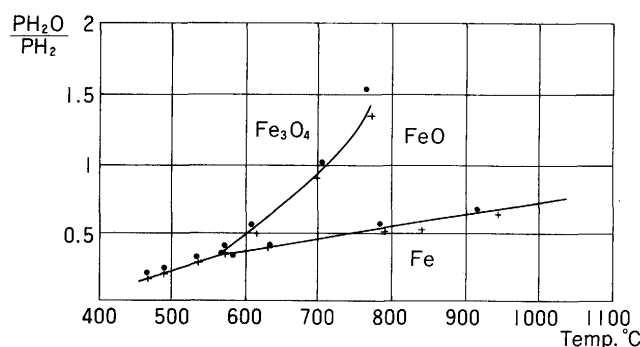
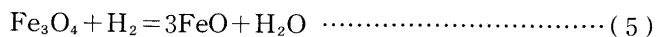
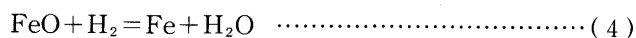
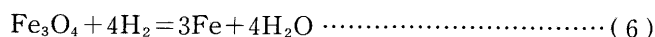


Fig.2. Chaudron's Diagram (Fe-H-O System)



の平衡を表す2本の曲線が570°Cで交わり、これ以下の温度では反応



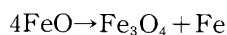
の平衡を表す1本の曲線に変わることが示されています。反応(4)、(5)の平衡を表す曲線がいずれも右上がりであることは、これらの反応が吸熱反応であることと対応しています。

CO - CO_2 系の場合には、反応(2)の平衡値より高 CO 濃度側では、反応(2)の左向き進行(CO の分解)の可能性があって、その影響を受けるおそれがあることが予想されていましたが、実験結果はFig. 3 のようであって、反応(1)、(3)についてはこの影響はなく、この場合も570°Cで交わる2本の曲線がえられました。570°C以下での1本の曲線を描くさいには、点a, bには反応(2)の影響がありうることを考慮して、点α, c, dに沿うようにしています。570°C以下の曲線が反応



の平衡に対応することは明らかです。なお反応(1)の平衡曲線が右上がり、反応(3)のそれが右下がりであることは予想通りでした。

570°C以下で還元反応が式(6)、(7)のように進むということは、この温度以下で反応



が起こることを示唆するものでしたが、Chaudronはつぎのような実験を行ってこのことを確かめています。

(1)高温で銅棒を酸化溶解してつくった FeO 試料を500°Cで6hr加熱した後検鏡し、金属鉄の網目状組織が現れることを確認した。

(2) Fe_2O_3 を還元してつくった粉状の FeO 試料を440°Cで2hr加熱すると、試料は磁性を帯び、 CuSO_4 溶液中で Cu の赤色沈澱を生じることを認めた。

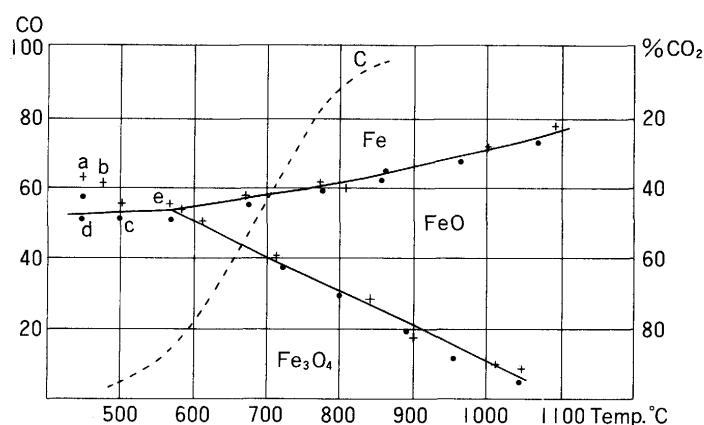


Fig.3. Chaudron's Diagram (Fe-C-O System)

(3)0.1gの FeO を密閉銅管にに入れて500~600°Cに加熱後数minで冷却し、磁気天秤で磁化の測定を行い、変態点が550~580°Cであることを確かめた。

こうしてChaudronはBaur-Glaessnerの誤りをただしただけでなく、誤差因子の少ない H_2 - H_2O 系の研究を先行させる

ことによって、570°C以下での還元挙動に関する新たな知見を加えたといえます。ただしFeOの低温における不安定性は、純粋なFeO試料をつくるのが難しいという事実の考える原因として、すでに1910年代から予想されていたとされています⁵⁾。またChaudronのデータの精度は決して満足できるものではなく、還元平衡論が今日の水準に達するまでには、さらに多くの人々の研究の積み重ねが必要でした。

松原の研究⁶⁾

松原の研究はFe-C-O系の平衡を浸炭反応を含めて検討したのですが、対象をCO還元にかざれば、彼の問題意識はつぎの点にありました。「高温では鉄とその酸化物が種々の比率の固溶体をつくるので、固相の酸素含有量が新しい独立変数となる。したがって反応(1)、(3)の平衡を調べるにあたって、固相の組成を適切に選んで不飽和固溶体の生成という好ましくない現象を示さない時の平衡条件を見出す必要がある」。そして彼はこの条件をガス組成(CO%)対固相酸素量のプロットを行うことによって見出したのでした。

実験装置は電気炉で加熱される一端閉塞の磁製反応管の開放端にガラスのキャップをつけてガス系と接続したもので、試料(Fe₂O₃)はマグネシアのボートに入れて反応管に挿入されました。装置上の制約のため、反応管の外壁で測温せざるをえなかったため、反応(2)の平衡の実験を行い、これに関するBoudouardの実験結果を用いて真温度への補正を行っています。

所定温度で試料をCOと反応させ、COの反応量から残留酸素量を計算して、CO%に対してプロットするとFig. 4のような階段状の曲線がえられます。下から二つ目の水平部の両端はそれぞれFe₃O₄へのFeOの飽和固溶体とFeOへのFe₃O₄の飽和固溶体に、また最上水平部の両端はそれぞれFeOへのFeの飽和固溶体とFeへのFeOの飽和固溶体に対応するので、これらの水平部に対応するCO%が求める平衡濃度にあたるというわけです。実験温度は627~1175°Cですので、反応(7)の領域は除外されています。このようにして求められた反応(1)、(3)の平衡値には温度の測定法に係わる問題はあるにしても、誤差範囲内にあるものとしてこの後多くの論文に引用されています(Fig. 5 参照)。

その他の研究

〈Eastmanの論文⁵⁾〉

Eastmanの論文は、Fe-C-O系およびFe-H-O系の気-固平衡に関するこれまでの研究結果の批判的な検討を行うこと、さらにこの検討に立脚して、適切に選択されたデータによって平衡定数と自由エネルギーを評価することを目的とするものでした。

Fe-C-O系の平衡定数についてはlog K vs 1/Tのプロットを行い、除外すべき理由のあるものを除いて、すべてのデータを最もよく代表する直線を引いています。3本の直線はFeOが565°C以下で分解するとした時に要求される動きを示しています。Fe₃O₄-Fe平衡線はFeO-Fe平衡線とFe₃O₄

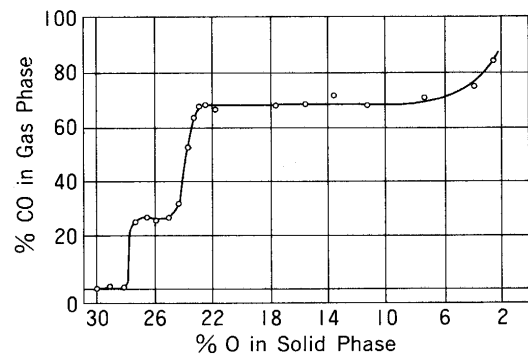


Fig.4. Matsubara's experiment (863°C)

-FeO平衡線との交点と実験値を結んで引いていますが、これらの反応の平衡定数の満たすべき関係式

$$K_7 = K_1^{3/4} \cdot K_3^{1/4} \quad \left(\begin{array}{l} \text{平衡定数の添字はすべて本稿中の反応式の} \\ \text{番号に対応。} \end{array} \right)$$

から計算される値と平衡線の読み値とでは400°Cで25%もの差があり、その原因はFe₃O₄-FeO線とFe₃O₄-Fe線の誤差にあるとしています。

Fe-H-O系の平衡定数に関してもlog K vs 1/Tのプロットを行っていますが、この場合には、これまでのデータのなかで最も信頼できるChaudronのデータが将来正当性を立証される可能性はあるとしながら、Fe-C-O系の平衡値から求められるFeO、Fe₃O₄の自由エネルギーとLewis-RandallによるH₂Oの自由エネルギーから計算される反応(4)、(5)、(6)の平衡線を引いています。

log K vs 1/Tのプロットが直線で表されるということはlog K = -Q/4.57T + Cの形で定式化できることを示すものです。事実McCance⁷⁾はガス還元反応のように関与ガスが等モルの場合はこの式で十分良く近似できるとして、CO、H₂還元の各々の実験データを用いてQ、Cの値を定めています。用いられたのはCO還元ではBaur-Glaessnerと松原のデータ、H₂還元ではChaudronとFergusonのデータでした。

〈Garranの論文⁸⁾〉

Garranは1000°C以上でのCO還元平衡のデータが少ないとしてその実験を行いました。それに先立って近似式ln K = -Q/RT + Cに入るQとCの値がEastmanとMcCanceで異なり、またFe-H-O系の還元平衡の測定値の平均とCO₂、H₂Oの解離定数の値から計算されるQ、Cの値も上の両者とは異なることを示しています。

実験はFeO-Fe系では646~1290°C、Fe₃O₄-FeO系では620~1216°Cの温度範囲で行われました。えられたデータはいずれの系でも滑らかな線にのり、Fig. 5に示されているように、松原のデータに近い値になっています。彼はさらに、log K vs 1/Kのプロットを行って、つぎの近似式を導いています。

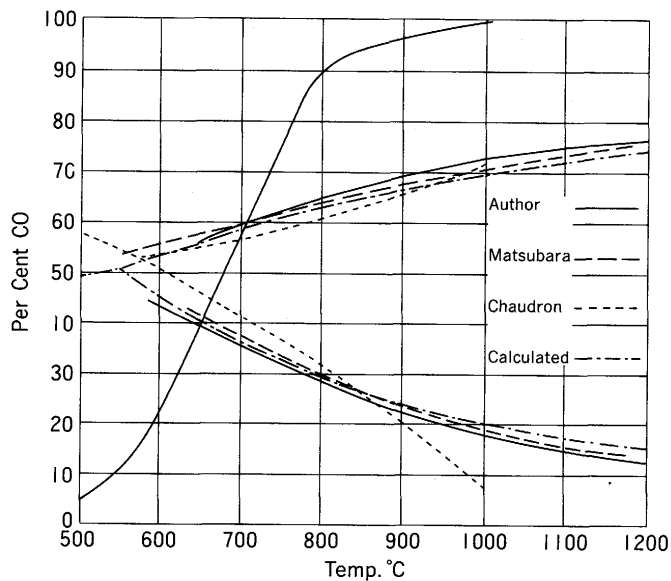


Fig.5. Results of Garran's experiments.

$$\log K_1 = 4160/T + 9.51 \log T - 0.00121T - 31.680$$

$$\log K_3 = -3440/T - 7.91 \log T + 0.00161T + 25.860$$

この形式は1932年H. Schenck⁹⁾によって提出され、今日も用いられている近似式と同形です。

おわりに

BaurとGlaessnerが作成したCO還元平衡のダイヤグラムには低温側に重大な誤りがあることは上述のとおりですが、ドイツ鉄鋼協会が彼らのパイオニアとしての業績を顕彰するため、ドイツかぎりのこととして、還元平衡ダイヤグラムにその名を冠することには道理があるといえるかもしれません。するとCO還元・H₂還元の両者について、今日の平衡ダイヤグラムの原形を作り上げた人であるChaudronの名を、これまたフランス一国にかぎり、還元平衡ダイヤグラムに冠することには一層大きな道理があるといえるでしょう。しかしChaudron自身の作成したダイヤグラムの正当性は定性的なものにすぎませんでした。今日われわれの持つ還元平衡ダイヤグラムは、国籍と世代を異にする多くの人々の研究の集大成で、それを個人の名でよぶことは適切でないというべきではないでしょうか。

文 献

- 1) A.Rist : Rev.Métall., **60**(1963), p.23
- 2) ドイツ鉄鋼協会編(盛・藤村・小島訳) : 高炉製鉄法の基礎理論, (1979), p.70 [アグネ]
- 3) E.Baur und A.Glaessner : Z.Phys.Chem., **43**(1903), p.354
- 4) M.G.Chaudron : Ann.Chim. 9^eserie, **16**(1921), p.221
- 5) A.Matsubara : Trans.AIMME Proc., **67**(1922), p.3
- 6) E.D.Eastman : J.Am.Chem.Soc., **44**(1922), p.975
- 7) A.McCance : Trans.Farad.Soc., **21**(1925), p.176
- 8) R.R.Garran : 同上, **23**(1928), p.201
- 9) H.Schenck : Phsikalische Chemie der Eisenhütten-prozesse, (1932), p.143 [Berlin, Verlag von Julius Springer]