熔鉄と水素、水蒸気混合ガスとの反応の平衡恒数の決定*

坂 尾 弘** 佐 野 幸 吉**

Hiroshi Sakao and Kokichi Sano: Determination of the Equilibrium Constant of the Reaction of Hydrogen with Oxygen in Liquid Iron. Taking the previous results into consideration, a careful study has been made of both the effect of oxygen concentration in liquid iron and that of temperature on the equilibrium constant of the reaction,

The experimental results obtained are represented as follows:

$$K_1 = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} \cdot f_{\text{O}}' \cdot [\% \text{O}]$$

$$\log K_1 = 7040/T - 3.224$$

$$\log f_{\text{O}}' = (-1750/T + 0.76) \cdot [\% \text{O}]$$

Furthermore, from the data in the range of extreme by higher oxygen content which were obtained by using alumina crucible for the similar equilibrium, the solubility of oxygen in liquid iron in the presence of alumina was approximately estimated as follows:

$$\log [\% \text{O}]_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -3560/T + 1.186$$

Finally, thermodynamical calculations were done on the basis of the data obtained in this work, and showed that they were in good agreement with the reliable data in recent literature.

(Received June 12 1959)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾において本系の平衡測定に対する最適の実験条件を検討した結果について述べた。

本研究ではこれらの実験条件を使用して見掛けの平衡恒数と酸素含量ならびに温度との間の定量的関係を測定し、これを熱力学的に検討した結果について述べる。

II. 実 験

実験装置及び実験方法は前報と全く同様で実験条件は次のようである。試料：電解鉄 20~50g, 坩堝：アルミナ坩堝, 熔解装置：15kW 真空管式高周波発振器, 温度測定：2台の光高温計により熔鉄面および坩堝底面を測定, 反応温度：1550~1650°, 反応時間：120 分, $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ ：0.05~0.7, A/H_2 ：5~7.6, 全ガス流量：500~600 cc/min, 予熱温度：1300°, 予熱管熔鉄面距離：2mm, 試料採取法：アルゴン急冷。

III. 実 験 結 果

本系の反応および平衡恒数は次のように表わされる。

$$\text{O} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}(g) \quad (1)$$

$$K_1' = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} \cdot [\% \text{O}] \quad (2)$$

$$K_1 = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{O}} \quad (3)$$

$$a_{\text{O}} = f_{\text{O}}' \cdot [\% \text{O}] \quad (4)$$

たゞし酸素の活量 a_{O} は無限稀釈溶液において $[\% \text{O}]$ に一致し、活量係数 f_{O}' は 1 に等しくなるものとする。

Table 1 は測定結果を表示したもので、第 2 行の $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 比は水蒸気の理想気体よりの偏移を補正した値を示す。

1. K_1 および f_{O}' の決定

** 名古屋大学工学部

* 1959 年 4 月本会東京大会に発表：熔鉄と水素、水蒸気混合ガスとの反応の平衡恒数に関する実験的検討(第 2 報)

(1) 坂尾, 佐野：本誌, 23(1959), 667.

測定結果より $\log K_1'$ と酸素含量との関係を調べると Fig. 1 のようになり, $\log K_1'$ は酸素含量の増加と共に直線

Table 1 Summarized equilibrium data.

Heat No.	$P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ (corrected)	Pct oxygen	K_1'
1551°C			
140	0.2915	0.0708	4.12
146	0.2018	0.0479	4.21
147	0.1040	0.0246	4.23
149	0.0505	0.0118	4.28
151	0.2959	0.0696	4.25
154	0.3948	0.0954	4.14
159	0.499	0.1235	4.04
162	0.589	0.1469	4.01
1600°C			
141	0.2911	0.0859	3.39
142	0.0503	0.0146	3.45
145	0.2017	0.0600	3.36
150	0.0507	0.0153	3.31
153	0.1979	0.0565	3.50
155	0.3956	0.1209	3.27
160	0.502	0.1566	3.21
163	0.597	0.1871	3.19
1651°C			
137	0.1053	0.0396	2.66
143	0.2978	0.1145	2.60
144	0.2054	0.0770	2.67
148	0.0501	0.0185	2.71
152	0.2951	0.1132	2.61
156	0.3989	0.1570	2.54
161	0.506	0.1975	2.56

的に低下することがわかる。この直線が横軸となす傾斜から $\log f_{\text{O}}'$ を求めると次のようになる。

$$\log f_{\text{O}}' = (-1750/T + 0.76) \cdot [\% \text{O}] \quad (5)$$

この直線が縦軸をきる点より $\log K_1$ を求め $1/T$ との関係調べると Fig. 2 のようになり次式の直線関係が成立する。

$$\log K_1 = 7040/T - 3.224 \quad (6)$$

Fig.1 には比較のため最近の研究結果 (2) (3) (4) (5) を併示した。Gokcen⁽³⁾ は平衡恒数は酸素濃度によつて変化しな

Fig.1 Effect of oxygen concentration on apparent equilibrium constant, $K'_1 = P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot [\%O]$, $Q + H_2 = H_2O(g)$.

Fig.2 Effect of temperature on equilibrium constant, $K_1 = P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot a_O$, $Q + H_2 = H_2O(g)$.

いと述べているが、この図からはやはり低下すると考える方が妥当のようである。Floridis & Chipman⁽⁴⁾ は $\log f'_O = -0.20 \cdot [\%O]$ なる値を得たがこれは著者らの 1551° の結果と全く一致する。また Gokcen の 1550°, Averin, Polyakov & Samarin⁽²⁾ の 1551° の測定値は著者らの 1551° のものとよく一致するが、これは温度測定および試料採取にもとづく誤差が小さいことによるものであろう。

Fig.2 には従来認められてきた Chipman ら^{(6) (7)} の結

果ならびに最近の研究結果 (2) (3) (4) (5) を併示したが、本研究の測定温度範囲において Gokcen⁽³⁾, Floridis & Chipman⁽⁴⁾ およびの場、郡司⁽⁵⁾ の結果、ならびに 1600° 以下において Averin ら⁽²⁾ の結果は著者らの K_1 の値に対しては $\pm 10\%$ の偏差内にある。また Fig.2 における直線の傾斜に相応する (1) 式の反応熱は著者らの $-32,210 \text{ cal}$ に対して Chipman ら^{(4) (7)} の値は $-32,250 \text{ cal}$ で非常によく一致する。

この反応熱の比較ならびに Fig.1 における 1551° の $\log K'_1$ の比較よりみて著者らの結果は充分信頼しうると考えられる。なお本研究における測定値の最大偏差は P_{H_2O}/P_{H_2} 比、酸素含量および反応温度のそれぞれの測定精度より見積れば $\pm 5\%$ となるが、実際の測定値の最大偏差は $\pm 4.4\%$ であり、1600° における二つの測定 Heat-150 および -153 を除けば $\pm 2\%$ の偏差内に入る。

2. アルミナ飽和における熔鉄の酸素溶解度

アルミナ坩堝を使用して (1) 式の平衡を高酸素濃度まで測定すると純熔融酸化鉄と平衡するよりも小さい P_{H_2O}/P_{H_2} 比で酸化物相が生成し、この限界の P_{H_2O}/P_{H_2} 比以上では酸素含量は事実上殆んど変化しない。Fig.3 はこの関係を

Fig.3 Relation between the ratio P_{H_2O}/P_{H_2} and oxygen content.

示す。この限界の酸素濃度は必ずしもアルミナ飽和における熔鉄の酸素溶解度とは限らず、種々の実験条件により左右される値であるが、こゝではこの限界酸素濃度が P_{H_2O}/P_{H_2} 比によつて殆んど変化しない (特に 1651° の測定値) ことから推定して近似的にアルミナ飽和における酸素溶解度に相当すると考えた。実験結果よりこの酸素溶解度 $[\%O]_{Al_2O_3}$ の対数と $1/T$ との関係調べると良好な直線関係が成立し、次式で表わすことができる。

$$\log [\%O]_{Al_2O_3} = -3560/T + 1.186 \quad (7)$$

(7) 式によれば 1600° においては $[\%O]_{Al_2O_3} = 0.193$ となる。アルミナ飽和における熔鉄の酸素溶解度の測定値は文献には見られないが、Wriedt & Chipman⁽⁸⁾ が鉄、

(7) M.N.Dastur & J.Chipman: Trans.AIME, 185 (1949), 441.

(8) H.A.Wriedt & J.Chipman: Trans. AIME, 203(1955), 477.

(2) V.V.Averin, A.Y.Polyakov & A.M.Samarin: Izvestiya Akad.Nauk SSSR, Otdelenie Tekn., Nauk, 3(1955), 90.

(3) N.A.Gokcen: Trans. AIME, 206(1956), 1558.

(4) T.P.Floridis & J.Chipman: Trans. Metallurgical Soc., AIME, 212(1958), 549.

(5) 的場、郡司: 学振 19 委—5425, (1959), 4 月.

(6) M.G.Fontana & J.Chipman: Trans. ASM, 24(1936), 313.

ッセル合金の酸素溶解度をアルミナ坩堝で測定した結果を純鉄に外挿すれば、1594° において約 0.20% となり本研究の結果とよく一致する。

なお酸化物相は熔鉄の表面に坩堝に接してリング状に生成し、ノレルコ X 線分析の結果によれば殆んど $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ なる spinel のみからなることがわかった。

IV. 熱 力 学 的 考 察

1. 平衡恒数に及ぼす不純物の影響

アルミナ坩堝を使用して(1)式の平衡を測定すれば坩堝よ

Table 2 Concentrations of various elements in liquid iron and values of interaction parameter e_j^i .

	Al	H	Si	C	P	S	Cr	N
Concentration % j	0.0002	0.001	0.01	0.006	0.002	0.004	0.005	trace
$e_j^i = \log f_j^i$ at 1% j	-12 ⁽⁹⁾	—	-0.13 ⁽¹⁰⁾	-0.42 ⁽¹¹⁾	-0.8 ⁽¹²⁾	+1.0 ⁽¹³⁾	-0.041 ⁽¹⁴⁾	+1.14*

* Calculated from the value of $e_N^0 = +1.0$ observed by Schenck *et al*⁽¹⁵⁾.

りアルミニウム、混合ガスより水素が熔鉄中に溶解する。本実験において反応温度 1600° の場合これらの濃度が最も高くなる条件は $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} = 0.05$, $[\% \text{O}] = 0.015$, $P_{\text{A}}/P_{\text{H}_2} = 5$, 全圧 = 1 atm のときであり、アルミニウムおよび水素に関して平衡が成立しているものとして計算すれば、これらの濃度は Table 2 のようになる。また熔鉄中の不純物のうち酸素の活量係数に大きな影響を及ぼす諸元素について反応終了後の平衡試料を化学分析した結果は Table 2 のようである。これら諸元素の酸素に対する相互作用パラメーター e_j^i の 1600° 附近における値を Table 2 の下段に示す。 e_{H}^0 の値は未知であるが Gokcen & Chipman⁽⁹⁾ は Fe-Al-O 系平衡の測定結果から水素の影響を無視して e_{H}^{Al} を求めているので、その数値自身はともかくとして e_{H}^0 は e_{H}^{Al} の値の中に含まれているとみてよいであろう。したがって Table 2 に示すような諸元素を含む熔鉄中の酸素の活量係数 f_0 は近似的に次のようになる。

$$\log f_0 = \log f'_0 + \log(f_{\text{Al}}^0 \cdot f_{\text{H}}^0 \cdot f_{\text{Si}}^0 \cdot f_{\text{C}}^0 \cdot f_{\text{P}}^0 \cdot f_{\text{S}}^0 \cdot f_{\text{Cr}}^0 \cdot f_{\text{N}}^0) \\ = \log f'_0 - 0.004$$

この式における 0.004 なる値は測定誤差よりも小さいので $\log f_0 = \log f'_0$ と考えてもよい。すなわち熔鉄中の不純物が平衡恒数に及ぼす影響は本研究の測定条件では事実上無視しうる。

2. $\text{FeO}(l) + \text{H}_2 = \text{Fe}(l) + \text{H}_2\text{O}(g)$ 反応の平衡恒数

(9) N.A.Gokcen & J.Chipman: Trans. AIME, 197 (1953), 173.

(10) 的場, 郡司, 桑名: 鉄と鋼, 45(1959), 講 229.

(11) 的場, 万谷: 学振 19 委—5436, (1959), 4 月.

(12) J.B.Bookey, F.D.Richardson & A.J.E.Welch: J.Iron Steel Inst., 171(1952), 404.

(13) D.C.Hilty & W.Crafts: Trans. AIME, 194 (1952), 1307.

(14) H.M.Chen & J.Chipman: Trans. ASM, 38 (1947), 70.

(15) H.Schenck, M.G.Frohberg & H.Graf: Arch. Eisenhütt., 29(1958), 673.

(5)および(6)式が酸素飽和濃度においても成立するとすれば、これらを Taylor & Chipman⁽¹⁶⁾ による熔鉄の酸素溶解度の測定値と組合せて、この反応の平衡恒数を計算することができる。

すなわち、

$$K_2 = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} \quad (9)$$

$$\log K_2 = 910/T - 0.632 \quad (10)$$

Fig.4 の直線 S は (10) 式の関係を示す。同様の計算を

Dastur & Chipman⁽⁷⁾, Averin⁽¹²⁾,

Gokcen⁽³⁾, Floridis & Chipman⁽⁴⁾

および的場, 郡司⁽⁵⁾の結果に対しても

行くとそれぞれ Fig.4 の直線 1, 10,

3, 5 および曲線 11 ようになる。

(8)式の反応の平衡を実測したのは

Gokcen⁽³⁾ のみで次のような関係を報

告している。

S: Present work
1: Dastur, Chipman
2: Darken, Gurry (calc)
3: Gokcen
4, ⑥, ⑦: Gokcen (obs)
5: Floridis, Chipman
6: Humphrey et al
7: Richardson, Jeffes
8: Chipman, Marshall
9: Darken, Gurry
10: Averin et al
11: Matoba, Gunji

Fig.4 Effect of temperature on equilibrium constant, $K_2 = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$; $\text{FeO}(l) + \text{H}_2 = \text{Fe}(l) + \text{H}_2\text{O}(g)$.

$$\log \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot N_{\text{Fe}}}{P_{\text{H}_2} \cdot N_{\text{Fe}_x\text{O}}} \right) = 908/T - 0.615 \quad (11)$$

(11)式には $N_{\text{Fe}}, N_{\text{Fe}_x\text{O}}$ の項が含まれているが、これを (9) 式の K_2 に相当する値に換算した結果は Fig.4 の直線 4 である。⑥および⑦印は測定値を示す。

Chipman & Marshall⁽¹⁷⁾ は固体鉄および熔融酸化鉄と平衡する混合ガスの $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 比を測定し、Darken & Gurry⁽¹⁸⁾ は同じく $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ 比を測定した。これらの平衡ガス比を熱力学的数値を用いて K_2 に相当する値に換算した結果は Fig.4 の直線 8 および 9 である。Darken &

(16) C.R.Taylor & J.Chipman: Trans. AIME, 154 (1943), 228.

(17) J.Chipman & S.Marshall: J.Amer.Chem.Soc., 62(1940), 299.

(18) L.S.Darken & R.W.Gurry: J.Amer.Chem. Soc., 68(1946), 798.

Gurry は、自身の測定結果は使用した耐火物中のシリカが熔融酸化鉄を汚染することによる誤差を含むとして、別に計算によつてより信頼しうる値を求めた。Fig.4 の直線 2 はこれにもとづく結果である。Richardson & Jeffes⁽¹⁹⁾ および Humphrey, King & Kelley⁽²⁰⁾ の熱力学的研究にもとづく結果はそれぞれ直線 7 および 6 である。

Fig.4 において Dastur & Chipman にもとづく直線 1 は最近同じ研究室において Floridis & Chipman により直線 5 に測定し直されたので、これが真値より高すぎること、ならびに Darken & Gurry の実測値にもとづく直線 9 が前述の理由により低すぎことは恐らく確実と思われる。また図より明らかなように大部分の値は Darken & Gurry の計算値にもとづく直線 2 および Chipman & Marshall にもとづく直線 8 の間に位置する。これらの理由から一応信頼しうる K_2 の値の上限として直線 2、下限として直線 8 をとり、両者の差を調べると K_2 の偏差にして約 10% となり予想外に小さいことがわかる。著者らの直線 S はこの範囲ではやや下方に位置するが、±6% 程度の測定偏差をもつ Taylor & Chipman の酸素溶解度と組合せて間接的に得た値であることを考えれば、この範囲内のものとはよい一致を示すといわねばならぬ。

3. 熔鉄の酸素溶解度

前とは逆に(1)および(8)式の反応を組合せて酸素溶解度を求めうるが、この計算を行うには(8)式に対する平衡恒数 K_2 の正確な数値が必要である。これについては前述したように Gokcen⁽³⁾ の値が唯一の実測値であり、かつ信頼限界内に充分入っていることから、これを計算に使用するのが妥当であろう。したがつて(5)、(6)および(11)式を組合せ、 $N_{FeO}=1, N_{Fe}=0.992$ (1550~1650° の平均値) とすれば酸素溶解度と温度との関係式は次のようになる。

$$\log [\% O] = -6300/T + 2.734 \quad (12)$$

酸素溶解度については従来 Taylor & Chipman⁽¹⁶⁾ の研究が最も信頼しうるものとされ、この結果は後に Fischer & vom Ende⁽²¹⁾ により再確認された。Table 3 は(12)式による計算値を Taylor & Chipman の実測値と比較

Table 3 Solubility of oxygen in liquid iron.

Temperature (°C)	1550°	1600°	1650°	1700°
Calculated values, % O	0.194	0.240	0.293	0.355
Taylor & Chipman, % O	0.185	0.230	0.280	0.340

したもので、計算値は実測値より 4~5% 高いが、なお彼らの測定誤差範囲内にある。Taylor & Chipman の測定は 1 気圧の窒素雰囲気の下で行われたものであり、当然溶解する窒素は酸素溶解度に影響を及ぼすはずである。最近の Schenck, Froberg & Graf⁽¹⁵⁾ による $e_N^O=1.0$ なる値を用いて、Taylor & Chipman の測定値を補正すれば窒素を含有しない場合の酸素溶解度は彼らの実測値より約 5% 高くなり、(12)式の計算値と全く一致する。

4. $O + CO = CO_2$ 反応の平衡恒数

(6)式を水性ガス反応の平衡恒数⁽³⁾と組合せて、この反応

(19) F.D. Richardson & J.H.E. Jeffes: J. Iron Steel Inst., **160**(1948), 261.

(20) G.L. Humphrey, E.G. King & K.K. Kelley: Rep. Invest. No. 4870, Bur. Mines, (1952).

(21) W.A. Fischer & H. vom Ende: Arch. Eisenhütt., **23**(1952), 21.

の平衡恒数を求めると次のようになる。

$$O + CO = CO_2; K_3 = P_{CO_2}/P_{CO} \cdot a_O \quad (13)$$

$$\log K_3 = 8460/T - 4.612 \quad (14)$$

この反応は製鋼反応のうちでも最も重要なもので、多くの研究結果が報告されている。Fig.5 は(14)式の結果を文献

Fig.5 Effect of temperature on equilibrium constant, $K_3 = P_{CO_2}/P_{CO} \cdot a_O$; $O + CO = CO_2$.

における測定結果(3)(11)(22)(23)(24)(25)(26)(27)と比較したものである。しかし最近の研究を除いては平衡恒数は $K'_3 = P_{CO_2}/P_{CO} \cdot [\% O]$ によつて表わされており、これらを(14)式の K_3 と直接比較することは必ずしも妥当ではないが、著者らの結果は的場万谷⁽¹¹⁾ および Basic Open Hearth Steelmaking⁽²⁶⁾ 記載の Chipman の結果に最も近い。(13)式の平衡については Fe-C-O 系の他の平衡関係との関連において最近詳細に検討され⁽²⁸⁾、現在のところでは Gokcen⁽³⁾ あるいは的場、万谷の結果が最も信頼しうるものと考えられている。著者らの結果はこの検討結果を裏付けるものである。

V. 総 括

(1) $O + H_2 = H_2O(g)$ 反応の平衡を測定して次の結果を得た。

$$\log K_1 = \log(P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot a_O) = 7040/T - 3.224$$

$$\log f'_O = (-1750/T + 0.76) \cdot [\% O]$$

この結果は Gokcen⁽³⁾ および Floridis & Chipman⁽⁴⁾ の値のほぼ中間に入る。この式に対する測定値の最大偏差は ±4.4% である。

(2) 測定結果を熱力学的数値と組合せて導いた他の系の反応の平衡関係は信頼しうる文献の値とよく一致する。

(3) 高酸素濃度における実験結果よりアルミナ飽和における熔鉄の酸素溶解度を近似的に次のように見積つた。

$$\log [\% O]_{Al_2O_3} = -3560/T + 1.186$$

本研究の遂行にあたり協力された池田、平野両氏に対して深甚の謝意を表する。

(22) H.C. Vacher: J. Research Nat. Bur. Standards, **11**(1933), 541.

(23) 的場: 鉄と鋼, **20**(1935), 837; **21**(1936), 875.

(24) 柴田, 田尻: 鉄と鋼, **25**(1939), 194.

(25) S. Marshall & J. Chipman: Trans. ASM, **30**(1942), 695.

(26) Basic Open Hearth Steelmaking, AIME, (1951), 649.

(27) E.T. Turkdogan, L.S. Davis, L.E. Leake & C.G. Stevens: J. Iron Steel Inst., **181**(1955), 123.

(28) 学振 19 委、製鋼反応協議会における Fe-C-O 系平衡関係に関する一連の検討。