高压溶解法による炭素飽和溶鉄中の平衡酸素量の測定*

松 本 昇**

Noboru Matsumoto: Measurement of the Oxygen Content in Carbon-Saturated Molten Iron under High Pressure. The equilibrium constant for the reaction, $\text{C}(\text{in liq. Fe}) + \text{O}(\text{in liq. Fe}) = \text{CO}(\text{gas})$, has been studied by many workers, but their results do not agree with each other in the range of high carbon contents. In this range, the oxygen content is so small that accurate measurements of its values are difficult. The oxygen content is, however, to be proportional to the CO-pressure in the equilibrium state. For this reason, the experiments under high pressure were undertaken.

A pressure tight furnace was constructed. At the temperatures of 1200°~1500°C, the oxygen content which was equilibrated with 0~25 atm CO in carbon-saturated molten iron was measured by the vacuum fusion method. In the case of the furnace cooled samples, the analytical values of oxygen ranged from 20 to 40 ppm and were independent of the CO-pressure. It was considered that these samples absorbed a large quantity of oxygen after the sampling. In the case of the cast samples in the copper mould, on the other hand, the analytical values ranged from 2 to 10 ppm and the dependence on the CO-pressure was represented by $A \times P_{\text{CO}} + B$ at each temperature where A was 0.23 and 0.16 (ppm/atm) at 1200° and 1500°C, respectively. It was concluded that the terms $A \times P_{\text{CO}}$ and B correspond to the dissolved and absorbed oxygen, respectively.

At the temperatures of 1200° and 1500°C, the equilibrium constant $K' (= P_{\text{CO}}/\% \text{C} \times \% \text{O} = 1/A \times \% \text{C})$ is 10,000 and 12,000, and the activity coefficients of oxygen f_{O} are calculated to be about 2 and 3 in the carbon-saturated melt. The values of interaction parameters, $e_{\text{O}}^{(\text{C})} = \partial \log f_{\text{O}} / \partial \% \text{C}$ and $\epsilon_{\text{O}}^{(\text{C})} = \partial \ln \gamma_{\text{O}} / \partial N_{\text{C}}$, are calculated to be about 0.1 and 5 at these experimental temperature. It should be noticed that these results are different in sign from the experimental results by other workers.

(Received October 2, 1965)

I. 緒 言

溶鉄中に溶解している酸素と炭素に関する化学反応の平衡状態は、鉄鋼の製造および精錬過程に対する物理化学的研究における一つの基礎として重要視されている⁽¹⁾。したがってこの平衡状態に関して、すでに多くの研究結果が報告されている。これらの諸報告によると、溶鉄中の炭素濃度が低い場合、諸結果は互いに比較的良好に一致しているが、高炭素の場合には測定値間に著しい差が見られる⁽²⁾。

また鑄鉄における晶出黒鉛の形状は溶鉄中の酸素によって変化するといわれているが⁽³⁾、この場合も高炭素溶鉄中の平衡酸素量の知識が重要であると考えられる。

この反応系(液相 Fe-C-O, 気相 CO-CO₂: 下線は溶解していることを示す)における炭素と酸素の反応は(1)および(2)式で表わされる。また対応する平衡定数 K または見かけの平衡定数 K' は(3)および(4)式となる。溶質の活量 a は、(5)式によつて、活量係数 f を通して濃度(%)と結びつけられる⁽¹⁾。

$$K_1 = \frac{P_{\text{CO}}}{a_{\text{C}} \times a_{\text{O}}}, \quad K'_1 = \frac{P_{\text{CO}}}{\% \underline{\text{C}} \times \% \underline{\text{O}}} \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} \times a_{\text{C}}}, \quad K'_2 = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} \times \% \underline{\text{C}}} \quad (4)$$

$$a_i = f_i \times \% i, \quad \lim_{(\% \underline{\text{C}} \rightarrow 0, \% \underline{\text{O}} \rightarrow 0)} f_i = 1, \quad i = \underline{\text{C}} \text{ or } \underline{\text{O}} \quad (5)$$

K'_1 の測定に関する文献によると、高炭素領域において $\underline{\text{O}}$ は極めて少量であり、その正確な測定は困難である。この困難さを克服するためには、酸素の分析法自体の精度を高めることがもちろん必要であるが、同時に分析試料の採取法の改善が望まれている⁽⁴⁾。

一方、(3)式によると、炭素濃度一定のとき $\% \underline{\text{O}}$ は P_{CO} にはほぼ比例すると考えられる。したがって高压の CO 中の溶解によつて $\% \underline{\text{O}}$ を大とし、酸素分析の精度を相対的に高めることが可能である。著者はこの方針による実験を行なった。すなわち耐圧溶解炉を試作し、0~25 気圧の CO 雰囲気と平衡する炭素飽和溶鉄中の酸素濃度を測定した。本論文はこれらの実験および実験結果について述べる。

II. 実 験

1. 耐 圧 溶 解 炉

高压平衡溶解に使用した炉体の概略を Fig.1 に示す。耐圧容器は 18-8 ステンレススチール製円筒(内径 200 mm, 長さ 330 mm, 厚さ 5 mm)①, 上下蓋(厚さ 20 mm)②③お

(4) 前川, 中川, 松見: 鑄物, 35(1963), 482.

** 東北大学 金属材料 研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and other Metals, Tohoku University, Sendai)

* 1960 年 10 月本会札幌大会に発表

(1) AIME: *Basic Open Hearth Steel Making*, (1951).

(2) T. Fuwa and J. Chipman: *Trans. AIME*, **218** (1960), 887.

(3) W. J. Williams: *J. Iron Steel Inst.*, **164** (1950), 407.

† 指定のない%はすべて重量百分率である。

および締付ボルト⑩からなる。加熱用高周波コイル④はベークライト絶縁体⑤によって封入した。視窓⑥には直径 30

えられるから、この溶解は初期酸素量の高い状態から平衡に達する変化を示す。一方初期酸素量の低い側からの平衡

Fig.1 Schematic diagram of high pressure furnace.

- ① 18-8 Stainless steel cylinder
(i.d. 200 mm, length 330 mm, thickness 5 mm)
- ②, ③ Upper & lower plate
(18-8 Stainless steel, thickness 20 mm)
- ④ H.F. coil
- ⑤ Bakelite insulator
- ⑥ Sight window
- ⑦ Sight glass protecting shutter
- ⑧ Stop valve
- ⑨ Needle valve
- ⑩ Staybolt
- ⑪ Safety valve
- ⑫ Cooling water pipe
- ⑬ Furnace supporter

mm, 厚さ 25 mm の硬質ガラス板を用いた。炉体にはこれらの他に、視窓保護シャッター⑦、排気系に接続する耐圧バルブ⑧、ガス溜に通ずるニードルバルブ⑨などおよび安全弁⑩が付属している。副射および対流による容器の温度上昇を防ぐために、容器の外側に銅管を半田づけて冷却水を通した。円筒-上下蓋間、ベークライト絶縁板-下蓋間などの気密と耐圧はネオプレンゴム板のパッキングまたは“O”リングによった。加熱電源には出力 10 kW, 400 KC/S の真空管式高周波発振器を用いた。

2. 平衡溶解

炉内の加熱コイル中に Fig. 2 (のちに Fig. 3) に示す黒鉛ルツボを用いて、つぎに述べる順序で平衡溶湯を調製した。

ルツボに 50~100 g の電解鉄(組成 Table 1)を装入し容器を組立て、容器内の空気を排気し、CO を導入してその圧力を実験圧のほぼ 70% とする。つぎに試料電解鉄を加熱融解する。溶湯温度($T^{\circ}\text{C}$)および炉内圧力($p=P_{\text{CO}}$)を所定の値に調整する。この状態に一定時間(t min)保持し、炭素の飽和と酸素の平衡を到達せしめる。電解鉄には後述する平衡酸素量よりもはるかに多量の酸素が含まれると考

Fig.2 Crucible assembly.

Table 1 Chemical analysis of electrolytic iron.

Element	C	Si	Mn	P	S
wt%	0.005	0.009	0.003	0.006	0.005

到達を見るために、酸素量の低い溶湯を調製する必要があった。このため、0.5~1 気圧 CO 中で試料を融解し、このまま炉内を真空にした。溶湯の“CO-boil”が終了数分たつと、真空度は 10^{-4} mmHg となった。この状態に 15 min 間放置してから再び CO を導入し、前述のごとく平衡溶解を行なった。実験結果における真空溶解は上記の状態からさらに 30 min 間真空中保持を行なった。

3. 酸素分析試料の調製

溶湯から酸素分析用試料を採取する方法は、はじめ炉冷法によった。すなわち平衡条件下の保持終了後、加熱を中止して溶湯をルツボ内で凝固させた。凝固塊を四分割し

Fig.3 Apparatus for mould sampling.

各試片を円柱に整形し、2 ケは削り出しのまま、他の 2 ケは表面を研磨、洗滌して酸素分析試片とした。後述するご

とくこの炉冷試料は不適当であることが判明したので、試料採取法はつぎの鑄造法に改められた。

Photo.1 Copper mould (a) and cast sample (b)

Fig.3 に溶湯の鑄造装置を示す。ルツボの底面に直径 4~5 mm の穴をあけ、黒鉛ストッパーでこの穴を閉じて、溶解を行なった。溶解終了後、ストッパーをはずして下方の銅鑄型 (**Photo.1** (a)) に溶湯を鑄造した。溶解中鑄型をルツボ直下に置くと、鑄型はルツボ下面からの熱副射によって加熱され、試料に対する一定の急冷条件が得られなかつたので、この期間には鑄型は炉内の下側方に置き、鑄造直前にルツボ下に移動させた。鑄造試料の形状を **Photo.1** (b) に示す。頭部は炭素分析に供し、下部は表面層をグラインダーで除き、エメリー紙で研摩して酸素分析試片とした。

4. 酸素および炭素の分析

酸素分析には、鉄鋼試料に対して通常用いられている真空溶融法酸素分析装置 (学振式) を用いた。ルツボは高周波によって加熱され、空焼きは 2000°~2100°C で 6 hr 行なつた。空値として捕集される気体は 0.01 cc (N.T.P)/hr 以下であつた。分析装置自体に起因する酸素分析の誤差は $\pm 1 \sim 2$ ppm† と考えられる。炭素分析は JISG 1211 容量法により行なつた。

5. 溶湯温度と炉内圧力の測定

溶湯の温度は視窓から光高温計によって測定した。高温計の読みは電解鉄の融点および Pt-Pt/Rh 熱電対で補正した。炉内圧力が大になると、湯面像が雰囲気気の熱対流により、“かげろう” 状にゆらぎ温度の測定は困難になつた。この障害は、ルツボと視窓間の光路上端をガラス板で閉鎖した銅管 (内径 20 mm, 外径 30 mm) を挿入することによりかなり緩和された。温度測定の誤差は $\pm 20^\circ\text{C}$ であつた。

炉内圧力は 5 気圧以下でガラス製水銀 U 字管、5 気圧以上ではブルドン管圧力計で測定した。誤差は前者で ± 0.01 気圧後で ± 0.5 気圧であつた。

6. CO の調製

溶解雰囲気 CO は **Fig.4** に示す装置により、1200°C に

加熱した黒鉛と市販の CO₂ を反応させて調製した。炉容器 ①およびガス溜④に 10~20 気圧の CO₂ を充填し、バルブ

Fig.4 Schematic diagram of CO producer (All parts are pressure-tight.)

- ① Water cooled furnace vessel
- ② Electric resistance furnace (1200°C)
- ③ Graphite fuel
- ④ Gas tank (60 liter)
- ⑤, ⑥, ⑦ Residual CO₂ absorbent (Soda-Lime)
- ⑧, ⑨ Water vapour absorbent (CaCl₂)
- ⑩ Pressure gauge
- ⑪, ⑫ Stop valve
- ⑬~⑰ Needle valve

⑬⑭および⑯を閉じ、⑪および⑫を開いて炉を昇温する。内部の気体は対流により①→⑪→④→⑫と循環し、炉内で CO₂ は黒鉛③と反応し CO となる。数十時間の後内部のこの気体は CO 90 vol% となつた。この CO-CO₂ 混合ガスを平衡溶解に使用するときには、ソーダライムで残留 CO₂ を除き、CaCl₂ で乾燥した。

III. 実験結果

1. 炭素飽和値

本実験の溶解時間は〔(融解: 10 min) + (温度および圧力の調整: 15 min) + (平衡条件下の保持: $t=5 \sim 30$ min)〕であつた。この期間で電解鉄から出発した溶湯の炭素飽和状態が得られたか否かを確かめるために、一部の試料について炭素分析を行なつた。その結果と炭素飽和の文献値⁽⁵⁾を比較すると、溶湯は $t=5$ min の場合も炭素飽和に達していると考えられた。本実験で得られた炭素飽和値の温度変化は (6) 式である。

$$\%C = 0.0027 T^\circ\text{C} + 1.1 \quad (6)$$

分析値のばらつきは $\pm 0.15\%$ あつた。この原因は溶湯温度の測定における誤差であると考えられる。圧力による飽和値の変化は実験誤差内であつた。

† 1 ppm = $10^{-4}\%$.

(5) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed. McGraw-Hill Book Co (1958), 360.

2. 酸素分析値

Fig.5 に初期の溶解実験における炉冷試料の酸素分析結果を示す。酸素分析値(O_{an})は分析装置の許容誤差範囲をこえて著しくばらついた。溶湯の初期酸素量(O_{in})、平衡条件下の保持時間(t)および分析試片の表面状態(削り出しのままおよび研磨)による差はなかつた。 O_{an} と P_{Co} の関係を見ると、(3)式から予想される酸素量と P_{Co} の比例性は傾向さえも現われず、ことに真空溶湯の試料から 20 ppm の O_{an} が得られた。

Fig.5 Oxygen analysis of furnace cooled samples from the melts at 1350°C

--(1)-- Expected value from the results of Matoba & Banya⁽⁶⁾
 --(2)-- Expected value from the results of Fuwa & Chipman⁽²⁾

炉冷試料は灰鉄であった。それ故試料の酸素吸着を考えなければならない⁽²⁾。上記の炉冷試料の酸素分析結果は、 O_{an} の大部分は吸着に起因する酸素(O_{ad})であって溶湯中酸素量(Q)は O_{ad} に比して著しく小であり、その上 O_{ad} はばらつくことを示す。これらの理由から炉冷試料により Q を求めることは不可能であると結論された。吸着の影響を除くためには溶湯凝固時の黒鉛晶出を防止する必要がある。この目的で溶湯を金型に鑄造し急冷凝固する試料採集

る。しかし、その顕微鏡組織(Photo.2(b))によると、レデライトの地に微細な晶出黒鉛が見られる。すなわちこの鑄造法によつても黒鉛の晶出を完全に防止することは出来なかつた。したがつて後述するごとく、真空溶湯から採取した鑄造試料の O_{an} 、すなわち鑄造試料の O_{ad} は零にならなかつた。しかしながらこの場合の晶出黒鉛量および O_{ad} は炉冷試料の場合に比してはるかに少量であつた。それ故鑄造法で採取した試料は Q の検討に適當であることがわかつた。

Fig.6 は鑄造試料により、 $P_{Co}=1 \text{ atm}$ $T=1200^\circ\text{C}$, P_{Co}

Fig.6 Oxygen analysis of cast samples. (Effect of keeping time, t)
 ●: Melts with high initial oxygen
 ○: Melts with low initial oxygen

Photo.2 Rupture surface (a) and microstructure (b) of the cast sample.

法が用いられた。

鑄造試料は破面(Photo.2(a))の観察によると白鉄であ

$=1 \text{ atm}$ $T=1350^\circ\text{C}$ および $P_{Co}=10 \text{ atm}$ $T=1350^\circ\text{C}$ の各実験条件下において、酸素に関する平衡到達の状況を時間

的に検討した結果である。O_{an} は O_{in} の大小および 5~60 min の t による差を示さなかつた。この結果から $t=5$ min

Fig.7 Oxygen analysis of cast samples
(Dependence on P_{co})

△: Average of the data cited in Fig.6.

の場合も実験誤差内で平衡に達していると結論され、以後の溶解における t はすべて 20 min とした。

これらの予備の実験の後に $T=1200^{\circ}, 1350^{\circ}$ および 1500°C において $P_{co}=0\sim 25$ atm の多数の平衡溶解を行ない、その溶湯から得た鋳造試料の酸素分析を行なった。Fig.7 はこれらの結果を示す。O_{an} と P_{co} の関係は各温度で (7) 式の直線で表わされる。

$$O_{an} = A \times P_{co} + B \quad (7)$$

Table 2 にこの直線の式、O_{an} のこの直線に対する標準偏

Table 2 Summary of the experimental results and the accuracy of oxygen analysis.

$T^{\circ}\text{C}$	$O_{an}(\text{ppm}) = A \times P_{co}(\text{atm}) + B$	$\sigma(O_{an})$ (ppm)	$r(A)$ (ppm/atm)	%C	K_1'
1200	$0.23 \times P_{co} + 2.4$	1.8	0.03	4.34	$10,200 \pm 1500$
1350	$0.20 \times P_{co} + 3.5$	1.9	0.03	4.75	$10,600 \pm 1600$
1500	$0.16 \times P_{co} + 4.6$	2.4	0.04	5.15	$12,000 \pm 3000$

σ : Standard deviation of O_{an}

r : Probable error of A

$K_1' = 1/A$ (%/atm) %C

差 $\sigma(O_{an})$ および A の蓋然誤差 $r(A)$ を示す。

O_{ad} は試料の晶出黒鉛量と一定の関係にあつて溶湯温度

によつて定まると考えられる。一方 (3) 式から T および ac 一定のとき、溶湯中の平衡酸素量 (O_{eq}) は P_{co} にほぼ比例すると考えられる。この二つの理由から (7) 式の直線における定数項 B は O_{ad} を、 P_{co} に比例する項 $A \times P_{co}$ は O_{eq} を表わすと考えられる。すなわち A は $P_{co} = 1$ atm における O_{eq} である。この値は文献に見られる大なる値のほぼ 1/100⁽⁶⁾ であり、小なる値に⁽²⁾ 対しても 1/10 程度である。

IV. 考 察

本実験結果のうち炭素飽和値に関しては、他の測定値と実験誤差内で一致し、圧力による変化も見られなかつた。一方、平衡酸素量については、文献値と著しく異なる結果が得られたので、この点について考察する。

1 気圧の CO と平衡する炭素飽和溶鉄中の酸素濃度は Fuwa ら⁽²⁾ の場ら⁽⁶⁾ および前川ら⁽⁷⁾ によつて測定された。また比較的高炭素溶鉄について実験した Marshall ら⁽⁸⁾ Turkdogan ら⁽⁹⁾ および万谷ら⁽¹⁰⁾ の結果からもこの値が推定される。比較のため、Table 3 にこれらの諸研究の結果と本研究の結果の概略を示す。Fuwa らの値は 3 ppm で比較的小さいが他は 10~40 ppm である。酸素の活量 f_o は他の研究結果の場合、いずれも炭素濃度が増加するにつれて減少している。

Fuwa らは真空中および 1 気圧 CO 中の溶鉄による実験を行ない、両者の比較から、晶出黒鉛を含む試料では吸着酸素が重要な誤差の原因になることを指摘し、さらに吸着酸素が分析値のうちどれほどの部分を占めるかを決定することは困難であると述べている⁽²⁾。的場らおよび前川らの研究においてはこの吸着酸素に対する考慮が十分でなかつたのでなかろうか。Turkdogan らは一気圧 CO および純 Ar 中の溶湯に対してはほぼ等しい酸素値を得た。彼らはこの一致を (1) 式の反応速度で説明した⁽⁹⁾。しかし Ar 中の実験は $P_{co}=0$ atm であるから、真空溶解に対応し、彼らの実験条件下で溶湯中の溶解酸素量が変化しないほど (1) 式の反応速度が遅いと考えることは困難である。それ故この一致は彼らの得た分析値が溶解酸素を正確に反映しなかつたことを示唆すると考えられる。酸素値に対する本研究結果の利点は圧力変化から O_{an} 中の O_{ad} を算出することを可能ならしめた点にある。

(7) 式の勾配 A を一気圧 CO と平衡する溶解酸素として K_1' を求めると 1200° および 1500°C でそれぞれ 10,000 および 12,000 となる。 K_1'/K_1 なる比は、(5) 式から、炭素と酸素の活量係数の積 $f_o \times f_c$ である。 K_1 および f_c の値

(6) 的場, 万谷: 鉄と鋼, **43** (1957), 790.

(7) 前川, 他: 1965 年 4 月本会東京大会にて講演発表.

(8) S. Marshall and J. Chipman: Trans. ASM, **30** (1942), 695.

(9) E. T. Twrkdogan et al: J. Iron Steel Inst., **181** (1955), 123.

(10) 万谷, 的場: 鉄と鋼, **48** (1962), 925.

は文献によつて多少異なるが、前者は上記二つの温度では >0 なること⁽¹⁶⁾から類推して、すくなくとも $\epsilon_0^{(O)}$ が正で
 ば 700 および 500, 後者は同じ温度の炭素飽和点で 6 およ があることは妥当と考えられる。

Table 3 Comparison of the experimental results of $\bar{Q}$ and f_0 in high carbon molten iron by various authors.

Author	$\bar{Q}$ (ppm) ($C_{\text{sat}}, P_{\text{CO}}=1 \text{ atm}$)	f_0	Experimental conditions		
			$T^\circ\text{C}$	% C	$P_{\text{CO}}(\text{atm})$
Fuwa, Chipman ⁽²⁾	3	$\log f_0 = -0.13 \times \%C$	1540~1600	$2 \sim C_{\text{sat}}$	1
Matoba, Banya ⁽⁶⁾	$\frac{22}{32}$	$f_0 = \left\{ \begin{smallmatrix} 0.029 \\ 0.017 \end{smallmatrix} \right\}$ at C_{sat}	1300~1600	C_{sat}	1
Maekawa et al. ⁽⁷⁾	7~9	$\log f_0 = 300/T^\circ\text{K} - 1.283$ at C_{sat}	1223~1520	C_{sat}	1
Marshall, Chipman ⁽⁸⁾		$\partial \log f_0 / \partial \%C < 0$	1540~1700	~ 2.5	1~20
Turkdogan et al. ⁽⁹⁾	(30)	$\log f_0 = -0.49 \times \%C$	1540~1640	~ 3.6	1
Banya, Matoba ⁽¹⁰⁾	(25)	$\log f_0 = -0.44 \times \%C$	1460~1760	0.1~2.5	1
Present work	$\frac{0.23}{0.16}$	$f_0 = \left\{ \begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} \right\}$ at C_{sat}	1200~1500	C_{sat}	0~25

び 8 と概算される⁽²⁾⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾. これらの値を用いると 1200° および 1500°C の炭素飽和溶鉄中で f_0 はほぼそれぞれ 2 および 3 となる. 一定温度の Fe-Q-C 中の酸素の活量は炭素濃度によつて決まると考えると $f_0 \doteq f_0^{(C)}$ である⁽¹²⁾. $\log f_0^{(C)}$ は %C に比例すると仮定して相互作用助係数 $e_0^{(C)}$ を求めると (8) 式となる. この値から, Chipman の関係式⁽¹²⁾によつて相互作用母係数 $\epsilon_0^{(C)}$ を求めると (9) 式となる.

$$\frac{\partial \log f_0}{\partial \%C} = e_0^{(C)} \doteq 0.1 \quad (8)$$

$$\frac{\partial \ln f_0}{\partial N_C} = \epsilon_0^{(C)} = \frac{M_C}{0.2425} \times e_0^{(C)} \doteq 5 \quad (9)$$

このように $f_0^{(C)}$ の値は他の実測結果と異なり 1 より大なる値となり, またこれに対応して $e_0^{(C)}$ および $\epsilon_0^{(O)}$ として正の値が得られた. Herasymenko は酸性平炉の資料から $\partial f_0^{(C)} / \partial \%C > 0$ を予想した⁽¹³⁾. また Neumann らは Fe-C-X 系において $\epsilon_C^{(X)}$ が X の原子番号によつて週期的に変化することから $\epsilon_C^{(O)} \doteq 5$ を推定した⁽¹⁴⁾. この値は Wagner の $\epsilon_i^{(j)} = \epsilon_j^{(i)}$ なる関係式⁽¹⁵⁾によると (9) 式の値に一致する. 本研究は炭素飽和という限られた状態についてのみ行なわれており, またその精度は必ずしも十分ではなく, この数値的一致を確認することは出来ない. しかし酸素と化学的性質が類似している 硫黄を含む Fe-C-S 系において, $\epsilon_S^{(C)}$

V. 総 括

(1) 高圧溶解炉を試作し, 1200°~1500°C の温度範囲で, 0~25 気圧の CO と平衡する炭素飽和溶鉄中の溶解酸素量を, 真空溶融法で測定した.

(2) 酸素分析値は試料調製法により著しく変化し, 炉冷試料の場合は, 溶解酸素以外に分析試片による多量の吸着酸素が分析値の中に含まれることがわかつた. 金型鑄造試料でも吸着は零ではないが, 酸素分析値と P_{CO} に直線関係が存在することが示された.

(3) この直線の勾配は一気圧 CO と平衡する炭素飽和溶鉄中の酸素量と考えられ, その値は 1200° および 1500°C でそれぞれ 0.23 および 0.16 ppm/atm であつた. この値はいままでに報告された実測値より著しく小である.

(4) この結果によると溶鉄中の酸素の活量は共存する炭素によつて高められる. また $e_0^{(C)} \doteq 0.1$, $\epsilon_0^{(C)} \doteq 5$ が計算された.

本研究の遂行に当り御指導いただいた東北大音谷登平教授, 広島大丸山益輝教授および酸素分析に関して有意義な御討論をいただいた東北大坂上六郎助教授に深く感謝致します. また東北大竹内 栄教授, 北大丹羽貴知蔵教授および金材技研柳橋哲夫部長にはたえず御激励をいただきました. さらに本田忠尉君には実験の遂行に御協力いただきました厚く御礼申し上げます.

(11) A. Rist and J. Chipman: Rev. Mét., **53** (1956), 796.

(12) J. Chipman: J. Iron Steel Inst., **180** (1955), 97.

(13) P. Herasymenko: J. Iron Steel Inst., **157** (1947), 515.

(14) F. Neumann, H. Schenck und W. Patterson: Arch. Eisenhutt., **47** (1960), 25.

(15) C. Wagner: Thermodynamics of Alloys, Addison-Wesley Press, Inc., (1952).

(16) J. A. Kitchener et al.: Trans. Faraday Soc., **48** (1952), 608.