

氏 名	萬 谷 志 郎
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 33 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻

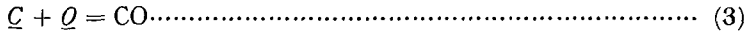
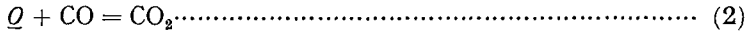
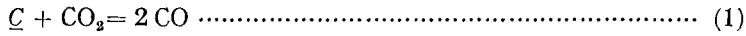
学 位 論 文 題 目	高炭素濃度側における熔鉄中の炭素と 酸素の活量に就いて
-------------	--------------------------------

指 導 教 官	東北大学教授	的 場 幸 雄
論 文 審 査 委 員	東北大学教授	的 場 幸 雄
	東北大学教授	三 本 木 貢 治
	東北大学教授	斎 藤 恒 三

論文内容要旨

1. 緒言

熔鉄中の炭素と酸素の反応は鉄鋼製錬の基礎反応で古くより多くの研究が行われて来た。熔鉄中の炭素と酸素の反応は次の3式で示される。



本系にて温度、圧力が決定すれば、熔鉄中の炭素、酸素の濃度はガス相中の CO-CO₂ ガスの混合比により一定の値を示し、稀薄溶液に於てはガス相中の P²CO/P_{CO₂}, P_{CO₂}/P_{CO} と熔鉄中の炭素及び酸素濃度は直線関係で示され、炭素と酸素の濃度積 ($\underline{C} \% \times \underline{O} \% = m$) は一定の値⁽¹⁻⁷⁾になる。

併し炭素濃度がますと直線関係は変位し、各成分は活量で示さねばならない。最近の 2, 3 の報告によると、熔鉄中の炭素は 0.2% \underline{C} で既に Henry の法則より正偏倚し⁽⁸⁻¹³⁾、炭素は酸素の活量係数を低下せしめ、炭素と酸素の濃度積 (m) は炭素濃度と共に増大する事が知られている^(8,14,15,18)。併しこれ等の報告における測定範囲は比較的狭く、又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のものとしては未だ充分なものがない状態である。

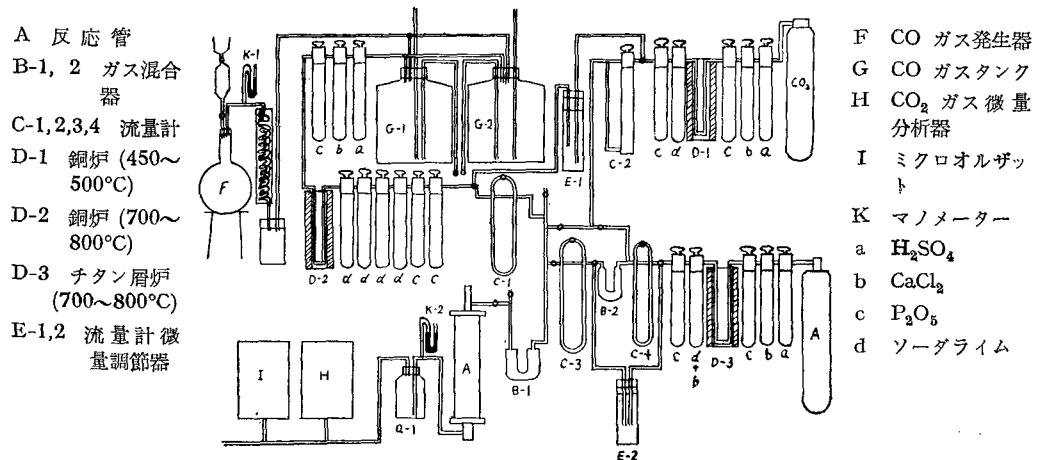
本報告は高炭素濃度範囲における熔鉄中の炭素、酸素と CO-CO₂ 混合ガス間の平衡関係を測定してその活量を求めた。実験上最も困難な点は CO₂ ガス混合比が極めて少く (1~0.006% 程度) その混和、検定の難しい事、CO ガスの炉内での分解によるガス混合比の変化及び炉内の熱的不均一による実験誤差、坩堝の耐火物の問題、平衡到達時間の長い事等で、これ等の点を充分考慮して 1460~1760°C, P²CO/P_{CO₂} = 100/~2,260/1 炭素濃度 0.2~2.3% \underline{C} の範囲の測定を行った。

II 実験方法

1. 実験装置

実験装置の概略は Fig. 1 に示す。CO₂ ガスはボンベガスを用い、CO ガスは熱硫酸に磷酸を滴下して作り、これを貯蔵罐に貯蔵し、それぞれ Fig. 1 に示す如くガスを流してガス中の不純

Fig. 1 実験装置



物を除く。A ガスは CO_2 ガスを稀釈する目的で装置したが、本実験では使用していない。CO- CO_2 ガスの混和は毛細管流量計により行う。CO ガスは常に 200 cc/min の割合で流し、これに CO_2 ガスを微量流量計にて常に一定量 (2~0.05 cc/min) 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 $P^2_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}=4000/1$ まで測定可能で、混合比の誤差は $P^2_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}=100/1\sim 1000/1$ までは 2%， $P^2_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}=1000/1\sim 4000/1$ では 5% の誤差範囲で一定におさえる事が出来た。熔解用炉は 20 K.V.A の高周波炉を使用し、温度測定は光高温計により行つた。

反応管は内径 38 mm ϕ の不透明石英で、坩堝は高さ 20 mm の黒鉛保護坩堝に入れて、ポセレン製支持台の上に乗せる。支持台は下部キャップの操作により 10 cm 程度上下可動になっており、反応終了後は試料を下部に下げ水素ガス急冷が出来る様になつている。炉内の発熱部分の温度勾配には充分注意し、Carbon deposition による副次反応をおさえる様にした。この事は予備実験で充分の検討を行つた。

CO- CO_2 ガス中の CO_2 ガスの分析は減圧容量法により行つた。この方法で 0.02 cc まで 0.5% の誤差範囲で測定が可能である。

2. 坩堝及び試料

試料は電解鉄を真空熔解した純鉄 (Si=0.01%，Mn=0.008%) 及び、実験室にて熔製した白銦 (C=4.28%，Si=0.07%，Mn=0.006%) を適度に配合し 1 熔解につき 40~45 gr を使用した。

坩堝は MgO 坩堝、及び CaO 坩堝を使用した。MgO 坩堝は高温度で可成の oxygen potential を持ち本実験の様に高炭素濃度では使用出来ない事が知られた。

3. 実験操作

純鉄と白銦を適度に配合して炉内に装置し、CO- CO_2 ガスを炉内に約 30 分間送入し、炉内のガスを置換した後、高周波炉に電流を通じて加熱熔解し、15 分後に実験温度まで上げ一定時間保持する。反応終了後は炉の電流を切り試料を下部にさげ急冷する。0.3% C 以下の炭素濃度では Al を加えて熔鉄を鎮静しなければ凝固過程で boiling を起す故、約 0.5% 程度の Al を炉の電流を切る 10~15 秒前に投下した。0.4% C 以上のものでは上記の方法で充分 Sound な Ingot が得られた。

平衡到達時間；高炭素濃度側に於ける平衡到達時間は極めて長い。熔解の前後における炭素量の変化は凡そ 1460°C では 0.005%/hr，1760°C では 0.01%/hr 程度であつて 1% 程度の熔解では、その相対的变化量は極めて少い。それ故熔解時間は 10 時間を単位として打切り、若し炭素濃度の低下する場合は更に 0.1~0.2% C 低い配合で再熔解し、炭素濃度の増加するものと減少するものとを平衡値とした。

急冷した試料はこれを 4ヶに切り、酸素分析試料として 6~7 mm 角 4~8 gr の試料を切り出し、この時の削り屑を炭素分析試料とした。炭素分析は乾式燃焼法を採用し、酸素分析は真空熔融法により行つた。酸素分析の再現性は $\pm 0.0005\% \text{ C}$ である。

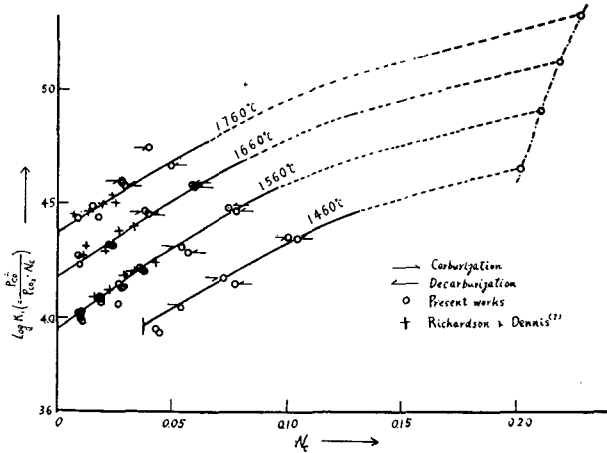
III 実験結果及び考察

以上の方法により 1460°C，1560°C，1660°C，1760°C の各温度につき $P^2_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}=100/1\sim 2260/1$ ，炭素濃度 0.2~2.3% C の範囲に就き測定を行い、その活量及び活量係数を求めた。

1. $\text{C}+\text{CO}_2=2\text{CO}$ (1)

Fig. 2 は (1) 式の平衡値 $\log K'_1(=P^2_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}\cdot N_c)$ と熔鉄中の炭素の mol fraction (N_c) との関係である。右端の 4 点は著者の炭素飽和溶解度⁽¹⁵⁾ 及び Boudouard 平衡より計算により求

Fig. 2 $\log K_1'$ と炭素濃度の関係



めた値であり、又 1460°C の左端は初晶 γ Fe の析出点である。Fig.2 中には比較のため Richardson & Dennis⁽¹⁰⁾ の測定値を示したが著者の結果と非常によく一致している。これ等の曲線の $N_c=0$ への延長は真の平衡恒数 $\log K_1$ の値で、この値として次の結果を得た。

$$\log K_1 \left(= \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} a_c(N_c)} \right) = - \frac{7,730}{T} + 8.18 \dots\dots\dots (1a)$$

$$\Delta F_1^\circ = 35,400 - 37.4 T$$

(1a) 式を重量 % に換算すれば次の如くである。

$$\log K_1 \left(= \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} a_c(\%)} \right) = - \frac{7,730}{T} + 6.84 \dots\dots\dots (1a')$$

$$\Delta F_1^\circ = 35,400 - 31.3 T$$

Fig. 2 によると $\log K_1'$ の値は N_c と共に増大するが 0.04 N_c までは略直線関係があり、これ以後は下方に彎曲して炭素飽和点に到っている。又 $N_c = 0.04$ までの直線の勾配は温度の上昇と共に次第に緩くなる傾向がある。Fe-C-O 系が理想溶液であれば $\log K_1'$ は N_c 軸に水平な直線で示されねばならず、Fig. 2 は本系が理想溶液より著しく deviate している事を示している。次にこれ等の結果より炭素の活量を求める。

今活量の基準を無限稀薄溶液に取つた時の活量及び活量係数を a_c', γ_c' とすれば ($a_c' = N_c \cdot \gamma_c'$) 活量係数 γ_c' は次の如く求められる。

$$\log \gamma_c' = \log K_1' - \log K_1 \dots\dots\dots (4)$$

$\log \gamma_c'$ は Fig. 2 によれば N_c と共に増大するが、0.04 N_c までは略直線関係があり、その勾配は温度の上昇と共に減少する傾向がある。これを示す近似式として次式を得た。

$$\log \gamma_c' = \frac{13,100}{T} N_c \quad < 0.04 N_c \dots\dots\dots (4a)$$

(4a) 式を重量 % で表示した場合の活量係数 f_c に換算すれば次の如くである。

$$\log f_c = \frac{609}{T} \cdot C \% \quad < 0.8 \% C \dots\dots\dots (4a')$$

- = 0.33 · C % at 1560°C
- = 0.31 · C % at 1660°C
- = 0.30 · C % at 1760°C

猶この値として Richardson & Dennis^(10,11) は $\log f_c = 0.22 C \%$ を掲出しているがこの相違は稀薄溶液における基準点の相違によるものである。

次に活量の基準を固体炭素に取つた時の活量及び活量係数を a_c , γ_c とすれば ($a_c = N_c \cdot \gamma_c$), γ_c は次の如く求められる。

$$\frac{P^{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}(\text{gas phase})}{P^{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}(\text{Boudouard's eq.})} = a_c = N_c \cdot \gamma_c$$

上式の対数を取れば次の如くである。

$$\begin{aligned} \log \gamma_c &= \log K_1' - \log K_c (\text{Boudouard's eq.}) \dots\dots\dots (5) \\ &= \log \gamma_c' + \frac{730}{T} - 0.67 \end{aligned}$$

上式にて $N_c = 0$ の時 $\log \gamma_c' = 0$ で、従つて 2 項以下の値は Raoult's standard の活量の $N_c = 0$ における接線の勾配 γ_c° の値である。

$$\log \gamma_c^\circ = \frac{730}{T} - 0.67$$

又 (5) 式は $0.04 N_c$ 以下の範囲で次の如くである。

$$\log \gamma_c = \frac{13,100}{T} \cdot N_c + \frac{730}{T} - 0.67 < 0.04 N_c \dots\dots\dots (5a)$$

Fig. 3 は a_c と N_c の関係を各温度につき示したもので $0.04 N_c$ までは (5a) 式より求め、それ以上の範囲は Fig. 2 より (5) 式によつて求めた値を示めしている。著者の値は Richardson & Dennis⁽¹⁰⁾, Turkdogan et al.⁽¹¹⁾ の値によく一致している。

炭素の溶解熱は以上の結果より次の如く求められる。

$$C(\text{graphite}) = \underline{C}(N_c) \dots\dots\dots (6)$$

$$\Delta F_6 = RT \ln a_c = RT \ln N_c + \Delta F_6^x$$

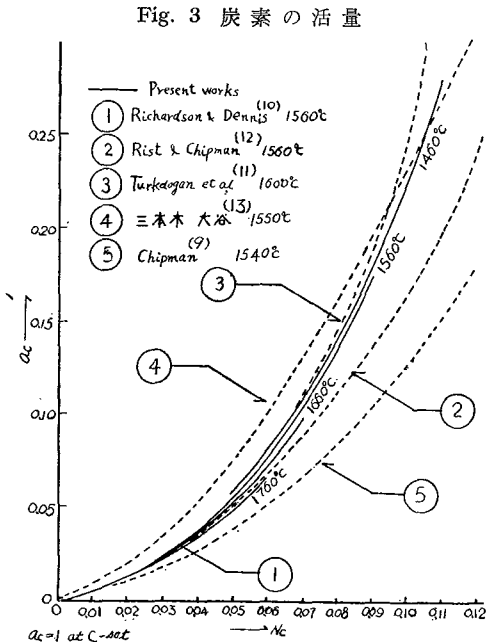
$$\Delta F_6^x = RT \ln \gamma_c$$

$$\Delta \bar{H}_c = \frac{\partial F_6^x / T}{\partial 1/T} = -RT^2 \frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial T}$$

ΔF_6^x は excess partial molar free energy $0 < N_c < 0.04$ の範囲で $\Delta \bar{H}_c$ は (5a) 式より求められる。

$$\Delta \bar{H}_c = 3,300 + 59,900 N_c \dots\dots\dots (6a)$$

3,300 Cal は炭素が無限稀薄溶液に稀釈される場合の溶解熱を示している。



更に $N_c = 0.04 \sim 0.09$ の範囲の値は Fig. 2 より求めると $\Delta \bar{H}_c = 6,500 \pm 2000$ Cal で N_c と共に増加する傾向を示す。±2000 Cal の誤差は 6500 Cal に比較してあまりにも大きい様に思われるが、 $\Delta \bar{H}_c$ の値はその free energy の比較的近い C(graphite)-CO-CO₂, C(N_c)-CO-CO₂ 系反応の差として有効数字 2 桁目より算出される値で graphical な方法で求めた場合この程度の誤差はやむを得ないものである。この値として Richardson & Dennis⁽¹⁰⁾ は 6,400 ± 3,000 Cal, Turkdogan⁽¹¹⁾ は 4,400 Cal で炭素濃度

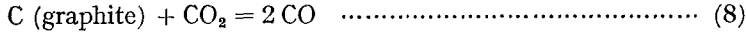
により変化しないとしており, Rist & Chipman⁽¹²⁾ は Fe-C 全域につき $5,400 + 5,810(1-N^2_{Fe})$ Cal を提出している.

猶上記計算で炭素飽和値における値として用いた値は下記の如くである.

炭素の飽和溶解度

$$C \% = 1.23 + 2.69 \times 10^{-3} t^{\circ}C \dots\dots\dots \text{的場, 万谷}^{(15)} \dots\dots\dots (7)$$

Boudouard 平衡



$$\log K_c = - \frac{8,460}{T} + 8.85$$

$$\Delta F_c^{\circ} = 38,700 - 40.5 T$$

National Bureau of standard⁽¹²⁾

$$2. \quad \underline{Q} + CO = CO_2 \dots\dots\dots (2)$$

$$C + \underline{Q} = CO \dots\dots\dots (3)$$

Fig. 4 は (2) 式の平衡値 $\log K'_2 \left(= \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \underline{Q} \%} \right)$ と炭素濃度との関係を示したもので, 右端の4点は炭素飽和に於ける著者の値を示す. これ等の曲線の炭素濃度ゼロえの延長は真の平衡恒数で, この値として次の結果を得た.

$$\log K_2 \left(= \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot a_0} \right) = \frac{8,460}{T} - 4.64 \dots\dots\dots (2a)$$

$$\Delta F_2^{\circ} = - 38,700 + 21.2 T$$

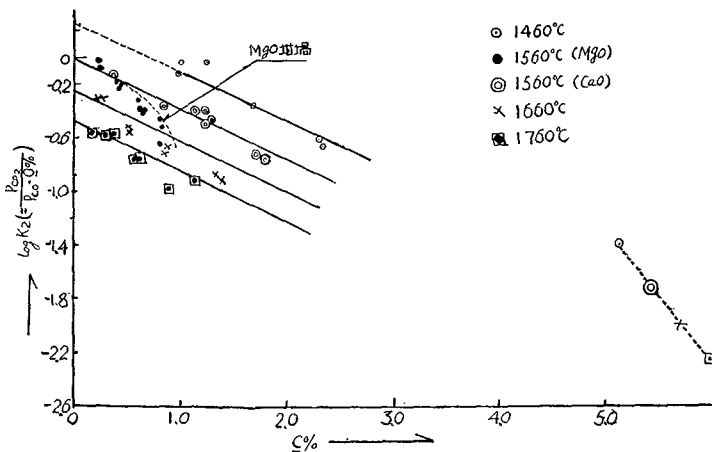
(3) 式の平衡恒数は (2a) 式及び (1a') 式より得られる.

$$\log K_3 \left(= \frac{P_{CO}}{a_c \cdot a_0} \right) = \frac{730}{T} + 2.20 \dots\dots\dots (3a)$$

$$\Delta F_3^{\circ} = - 3,300 - 10.1 T$$

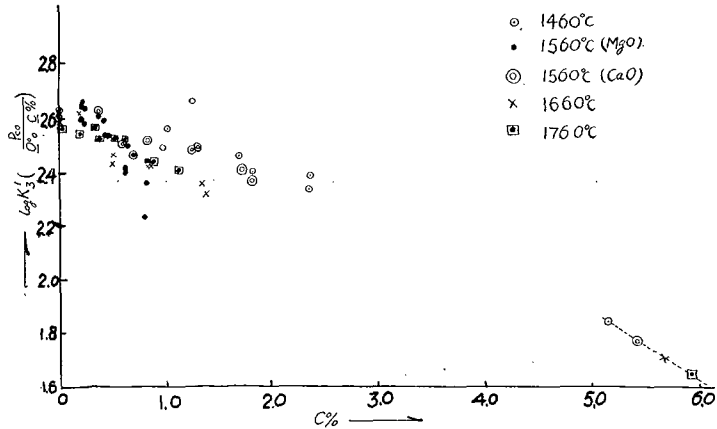
本実験を通じてその酸素含有量は 0.01~0.002 % \underline{Q} で炭素濃度の高い範囲では, 酸素分析値はその再現性 $\pm 0.0005 \% \underline{Q}$ に比較して低く, $\log K'_2$ の値には可成のばらつきはあるが $\log K'_2$ の値は 2 % \underline{C} 程度まで略直線の関係で低下している. Fe- \underline{Q} 2 元系で酸素の活量係数は 1 なる

Fig. 4 $\log K'_2$ と炭素濃度の関係



事が知られており、 $\log K_2'$ の値の低下は炭素により酸素の活量係数が低下したためと考へられる。又 1560°C では一部 MgO 坩堝を使用したか、0.5% C 以上ではその影響が明かに現れ、CaO 坩堝を使用したものより酸素量が多く、 $\log K_2'$ の値は小さくなっている。即ち 1560°C では 0.5% C に平衡するガス相より Oxygen potential の低い範囲では MgO 坩堝を使用出来ない事を示している。Fig. 5 は $\log K_3'$ と炭素濃度の関係で、酸素分析のばらつきが大きく、温度勾配が小さいため、温度による相違は明瞭ではないが、 $\log K_3'$ の値は炭素濃度と共に低下して居る。即ち $C\% \times Q\% = m$ の値は炭素濃度と共に増大することを示している。これ等より酸素の活量係数に及ぼす炭素の影響を求めらる。

Fig. 5 $\log K_3'$ と炭素濃度の関係

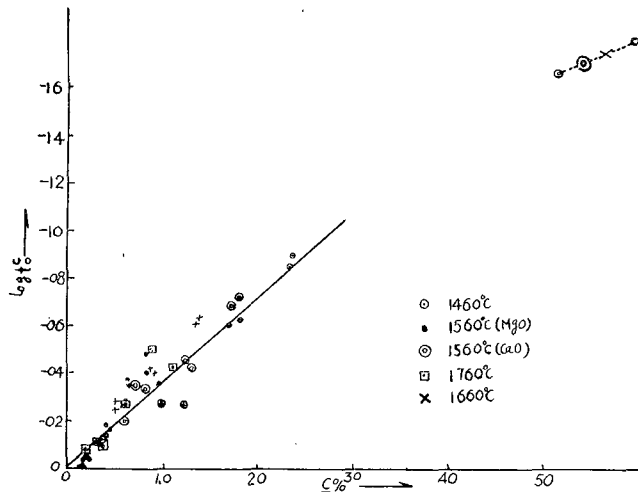


酸素の活量 a_0 及び活量係数 f_0 を $a_0 = f_0 \cdot Q\%$ と定義し、炭素による影響を f_0^c 、酸素による影響を f_0^o とすれば、稀薄溶液では $f_0 = f_0^c \cdot f_0^o$ が成立し、 $f_0^o = 1$ なる事が知られて居る故 f_0^c は次式により得られる。

$$\log f_0^c = \log K_2' - \log K_2 \dots\dots\dots (9)$$

Fig. 6 は $\log f_0^c$ と炭素濃度との関係を示したもので、左端の4点は著者の炭素飽和に於ける値である。この $\log f_0^c$ の勾配は Wagner⁽¹⁷⁾ の提唱する酸素の活量係数に及ぼす炭素の Interac-

Fig. 6 $\log f_0^c$ と炭素濃度の関係



tion parameter を示す値で、この値として次の結果を得た。又 $\log K_3'$ から同様の方法により $\log f_0^e$ の値を求める事が出来る。

$$e_0^e = \partial \log f_0^e / \partial C \% = \left. \begin{aligned} & -0.37 (\log K_2' \text{ より}) \\ & -0.38 (\log K_3' \text{ より}) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (10)$$

猶この値として Chipman は $-0.41^{(16)}$, Turkdogan⁽¹⁴⁾ は -0.49 を提出しているが、Chipman⁽¹⁶⁾ は MgO 坩堝を用いており、Turkdogan⁽¹⁴⁾ は脱炭反応より求めたため著者の値より高い値を得たものと思う。

次に炭素の活量係数に及ぼす酸素の影響を Wagner⁽¹⁷⁾ の式より求めると (11) 式を得る。

$$\log f_c^e = -0.28 C \% \dots\dots\dots (11)$$

著者は (4a) (4a') 式にて酸素の影響を無視して炭素の活量係数を求めたが、(11) 式より 0.01 % C 以下では酸素の影響を無視してよい事を知る。併し炭素濃度の低い範囲では無視出来ず、炭素の活量係数は次式より得られる。

$$\begin{aligned} \log f_c &= \log f_c^e + \log f_c^0 \\ &= \frac{609}{T} C \% - 0.28 C \% \end{aligned}$$

IV 結 言

炭素濃度 0.2~2.3 % C の範囲における liq Fe-C-O 系平衡を 1460~1760°C の温度範囲で測定し、CO-CO₂ 混合ガスと熔鉄中の炭素、酸素間の反応の平衡恒数として (1a') (2a) (3a) 式を得た。

上記の結果より 0.2~2.3 % C の範囲に於ける炭素の活量及び酸素の活量に及ぼす炭素の影響を求めた。炭素は Henry's law よりの positive deviation を示し、炭素は酸素の活量係数を低下せしめる。

文 献

- (1) H. C. Vacher & E. H. Hamilton : Trans A. I. M. E. **95**, (1931) 124.
- (2) 的場 : 鉄と鋼. **20**, (1935) 837, **21** (1936) 875.
- (3) G. Phragmen & B. Kalling : Jernkontorets Ann. **123**, (1939) 199.
- (4) 柴田, 田尻 : 鉄と鋼. **25**, (1939) 194.
- (5) W. Geller : Archiv. Eisenhüttenw. **15** (1941).
- (6) N. A. Gokcen : J. of metals **8**, (1956) 1558.
- (7) J. Chipman : Basic open Hearth Steelmaking. A. I. M. E. 1951.
- (8) S. Marshall & J. Chipman : Trans A. S. M. **30**, (1942) 695.
- (9) J. Chipman : Discussion Faraday Soc. **4**, (1948) 23,
- (10) F. D. Richardson & W. E. Dennis : Faraday Soc. **49**, (1953) 171.
- (11) E. T. Turkdogan, L. E. Leake, C. R. Messon : Acta Metallurgica. **4**, (1956) 396.
- (12) A. Rist & J. Chipman : Revue de Metallurgie. **10**, (1956) 796.
- (13) 三本木, 大谷 : 鉄と鋼. **39**, (1953) 483.
- (14) E. T. Turkdogan, L. E. Leake, L. S. Davis, C. G. Stevens ; J. Iron & Steel Inst. **181**, (1955) 123.
- (15) 的場, 万谷 : 鉄と鋼. **43**, (1957) 790.
- (16) J. Chipman : J. Iron & Steel Inst. **180**, (1955) 97.
- (17) C. Wagner : Thermodynamic of alloys.
- (18) S. Matoba, S. Ban-ya : The Technology Repts of Tohoku univ. **23**, (1957) No. 1. 97.

参 考 論 文

1. 炭素飽和熔鉄における炭素と酸素の平衡 (I)

固体炭素と平衡している $P_{CO}-P_{CO_2}$ 混合ガス雰囲気中で、黒鉛坩堝にて Fe-C 合金を熔解し、1300~1600°C の温度範囲で、炭素飽和熔鉄における炭素と酸素の平衡関係を測定して次の結果を得た。

炭素は酸素の活量係数を低下せしめ、炭素と酸素の濃度積は炭素濃度の増加と共に大きくなる。これ等の関係を示す実験式として次式を得た。

(1) 炭素の飽和熔解度

$$\underline{C} \% = 1.23 + 2.69 \times 10^{-3} t^{\circ}C$$

(2) $C(\text{graphite}) + O = CO$

$$\log K_3^e (= P_{CO}/\underline{O} \%) = \frac{1,556}{T} + 1.66$$

$$\underline{O} + CO = CO_2 \quad (\text{carbon saturation})$$

$$\log K_2^e \left(= \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \underline{O} \%} \right) = \frac{9,961}{T} - 7.16$$

$$\underline{C} + \underline{O} = CO \quad (\text{Carbon saturation})$$

$$\log K_4^e \left(= \frac{P_{CO}}{\underline{C} \% \cdot \underline{O} \%} \right) = \frac{2,239}{T} + 0.551$$

II. 炭素飽和熔鉄に於ける炭素と酸素の平衡に及ぼす Si, Cr, Mn の影響 (II)

上記系に炭素の溶解度を減少せしめる元素として Si, 増加せしめる元素として Cr, Mn 添加の影響を求めた。Si は炭素の溶解度及び酸素量を減少せしめ、Cr, Mn は増加せしめる。これ等の関係を示す実験式として次式を得た。

(1) 炭素の溶解度

$$4N_C^{Si} = -0.72 N_{Si} \quad < 0.09 N_{Si}$$

$$4N_C^{Cr} = 0.21 N_{Cr} \quad < 0.1 N_{Cr}$$

$$4N_C^{Mn} = 0.11 N_{Mn}$$

$$\text{但し } 4N_C^X = N_C^X - N_C^C$$

N_C^X :- Fe-C-X 系における炭素の mol fraction

N_C^C :- Fe-C 系における炭素の mol fraction

上記函数は温度に無関係の函数である。

(2) 炭素の活量係数に及ぼす第3元素の影響

$$\text{添加元素} \quad \epsilon_C^X = -2.303 \frac{\partial \log N_C}{\partial N_X}$$

$$\text{Si} \quad 3.4$$

$$\text{Cr} \quad -0.99$$

$$\text{Mn} \quad -0.46$$

(3) 酸素の活量係数に及ぼす炭素の影響

$$e_o^c = \partial \log f_o^c / \partial C \% = -0.32$$

III. 鑄鉄の酸素：その定量と組織に及ぼす影響

高炭素実用材料として鑄鉄中の酸素につきその定量と組織に及ぼす影響を検討して次の結果を得た。

A) 鑄鉄のガス分析に就いて

- (1) 真空熔融法による鑄鉄のガス分析は、灰銑の場合 $\pm 0.001 \% Q$ 、白銑の場合 $\pm 0.0005 \% Q$ の誤差範囲で再現性が認められる。
- (2) 市販鑄物用型銑の酸素分析値は $0.005 \sim 0.015 \% Q$ 程度で、その性質とあまり関係がない。
- (3) 熔銑のガス分析試料は、灰銑に凝固せしめたものは不適當で、急冷白銑化したものでなければならない。従つて既に灰銑に凝固したものの酸素を分析してもあまり意味はない。
- (4) 灰銑試料の酸素分析値が高目に出る理由は、その表面状況によるものか大きい。

(B) 黒鉛組織に及ぼす影響

- (1) 鑄鉄中の酸素は、その凝固時における黒鉛化を阻害し、熔銑の酸素含有量がますと凝固組織は片状黒鉛→共晶状黒鉛→逆チル→白銑→角ばつた白銑の順に変化する。
- (2) 熔銑は $0.002 \sim 0.003 \% Q$ 程度の酸素を含む時徐冷すると片状黒鉛を析出するが、 $0.004 \sim 0.005 \% Q$ 以上で共晶状黒鉛を析出し、 $0.006 \sim 0.007 \% Q$ 以上で逆チル又は白銑化する。
- (3) 熔銑中の酸素は偏析傾向が強く、凝固のおくれる部分に濃縮して逆チル現象を起し易い。
- (4) 酸素はチル深さをます。
- (5) 熔銑中の酸素は白銑組織にも大きい変化を及ぼし、白銑の第一段及び第二段黒鉛化を著しく阻害する。

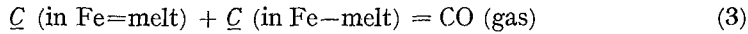
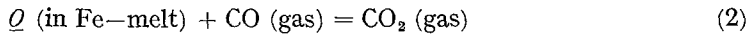
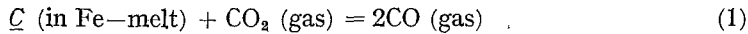
参考論文目録

- I. 的場, 万谷 : 鉄と鋼, **43**, (1957), 790.
- II. 万谷, 的場 : 鉄と鋼, **44**, (1958), 643.
- III. 的場, 万谷 : 東北大学選研彙報, **13**, (1957), No. 1. 71.

終りに当り絶えざる御指導を賜りました東北大学教授的場幸雄先生に深く感謝いたします。

審 査 結 果 要 旨

鉄が熔融して、酸化鉄相が出現しない状態での鉄・炭素・酸素系の平衡関係は通例



の諸式で表わされ、製鋼の基礎反応として、既に幾多の研究があるが、多くは熔鉄中の炭素濃度が比較的低い範囲のもので、高炭素濃度側の厳密な化学平衡論的な測定は稀れである。その理由は、高炭素濃度側の熔鉄と平衡するガス相中の炭酸ガス分圧が極めて低く、それを正確に且つ持続的に一定分圧に保持することが困難なこと、高炭素濃度の熔鉄を長時間安全に熔融して置くことが出来る適当な坩堝材料が見当らなかつたこと等であろう。

著者は、この二点について出来る限りの考慮を加えて実験を計画し、炭素飽和熔鉄及び炭素量 0.2~2.3% 程度の炭素未飽和熔鉄とを対象として、1 気圧、1,460~1,760°C に於て、鉄・炭素・酸素系の平衡を測定した。そのうち炭素飽和熔鉄の場合のものは、先に著者が修士論文として提出したものである。

本論文は、4 章と結語から成り、第 1 章で先人の業績を展望し問題を設定して緒言とし、第 2 章でその実験方法を詳説した。それによると、先づ一酸化炭素ガス中に一定の微小な炭酸ガス分圧を与えるために、数個の毛細管流量計、ガス混合器、圧力計等を組合せた装置を考案し、微量の炭酸ガスの検定には減圧容量法による微量ガス分析装置を試作した。そしてこれにより混合ガスの分圧比 $P^2_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2} = 100 \sim 1,000$ に於て $\pm 2\%$ 、 $1,000 \sim 4,000$ に於て $\pm 5\%$ の誤差をもつて長時間に亘りガス組成を調整することが出来、炭素量 0.2~2.3% 程度の熔鉄との平衡関係を設定するに充分なことを確めた。又、坩堝材料としては、各種の材料を試みた結果、純石灰坩堝が最も侵蝕され難いことを見出し、自製して使用した。

第 3 章は実験の結果で、第 4 章はその化学平衡論的考察である。その論旨は概ね明快妥当と認められ、主なる結果は次の通りである。

I) (1), (2) 及び (3) の反応に於て、低炭素側に活量の基準を置いた平衡恒数の温度式として次の諸式を提出した。

$$\log K_1 \{ = P^2_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} \cdot a_c (\%) \} = - \frac{7,730}{T} + 6.84 \quad (1a)$$

$$\log K_2 \{ = P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} \cdot a_o (\%) \} = \frac{8,460}{T} - 4.64 \quad (2a)$$

$$\log K_3 \{ = P_{\text{CO}}/a_c (\%) \cdot a_o (\%) \} = - \frac{730}{T} + 2.20 \quad (3a)$$

II) 熔鉄中の炭素の活量係数 (f_c : 低炭素側基準) の炭素自体の濃度及び酸素濃度による変化式として次の二式を与えた。

$$\log f_c^{(c)} = \frac{609}{T} \cdot \underline{C} (\%), \quad \log f_c^{(o)} = - 0.24 \cdot \underline{O} (\%)$$

又、熔鉄中の酸素の活量係数 (f_o) の炭素濃度による変化式として次式を提出した。

$$\log f_o^{(c)} = - 0.37 \cdot \underline{C} (\%)$$

そして熔鉄中の炭素濃度と酸素濃度との積は、炭素濃度の増加と共に漸増する傾向にあることを確めた。

III) 熔鉄中に於ける炭素の溶解熱を $3,300 + 59,900 \cdot N_c \text{ cal/Mol. } (N_c < 0.04)$ と推算した.

以上の結果は未だ必ずしも最終的なものとは言い難いが、従来の何れの研究よりも測定範囲が広く、且つその実験の経過から推して信頼性が高いものと言うことが出来る.

依つて本論文は、製鋼法の基礎的研究に新なる知見を加え得たものであり、博士学位論文として十分な価値があるものと認める.