

る¹⁾が、Ed. Maurer 及び W. Bischof²⁾は、彼等のマンガン及び磷の平衡に關する研究の結果を基礎として、鹽基性鋼津中の主なる磷酸化合物は四磷酸石灰であると云ふ結論を導き出してゐる。

G. Trömel³⁾の報告せる石灰-磷酸系の狀態圖に依れば、上記の磷酸鹽は二つとも十分安定である事が判る。H. Schenck 及び W. Riess⁴⁾が磷の反應の平衡を三磷酸鹽が存在するとしても、或は四磷酸鹽が存在するとしても、どちらでも殆ど同じ様に説明出来る事を示したのは、此れと良く一致する。此の際遊離石灰と酸化鐵の濃度は前述の式に従つて結び合せて求め此れを基として質量作用の法則の式を作つた。此の事から次の様に結論する事が出来る。鹽基性鋼津中には兩種の磷酸鹽が存在するが唯數學的記述を簡単ならしめると云ふ理由から、單に四磷酸鹽のみが存在すると假定し、磷酸濃度の計算式として次の式を選ぶ。

$$(\Sigma P_2O_6) = (P_2O_6)_{\text{cao}}$$

従つて

$$(CaO)_{P_2O_6} = 1.57 (\Sigma P_2O_6)$$

マグネシヤ、アルミナ及び化學的にあまり重要ならざる鋼津成分

マグネシヤやアルミナの存在が鎧鋼と鋼津の交互作用に意味を有するのは此等の物質が他の鋼津成分と化合物を作り、其の爲に、質量作用の法則の式に入れるべき⁴⁾ (FeO), (MnO)、及び (SiO_2) 等の遊離濃度量が減少する様な場合である。此等の濃度量が影響を受けぬならば、 MgO や Al_2O_3 は實際的には中性の鋼津稀釋剤と見做して差支へない。此れは此の兩者が互に化合物(スピネル類)⁵⁾を作る場合にもあてはまる。上述の説明に依り⁶⁾、 Mg や Al の酸化物は普通の濃度範囲にある限り、此の意味で中性と考へ得るのであるが後に説明する如くマンガン反応の平衡は鋼津のマグネシヤ含有量に依つて支配せられるのである。しかし差當り此の影響の考慮は補正項を設けるに留めて置く。

中性の稀釋剤としては、更に螢石(弗化カルシウム CaF_2)があ

¹⁾ 鹽基度計算の項参照。

²⁾ Ergebnisse der angew. physik. Chemie (Leipzig 1931) Bd. I. S. 128

Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 6 (1932/33) S. 415

³⁾ Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforschg., Düsseldorf. Bd. 14 (1932) S. 25

⁴⁾ 原著第2卷6頁。

⁵⁾ 原著第1卷219頁。

⁶⁾ 前頁参照。

る。此れは屢々鹽基性鋼津の流動性を増し融點を低下させる爲に附加せられる。恐らく此の物質は一部珪酸と作用して、弗化珪素を作るらしい ($2CaF_2 + SiO_2 \rightarrow 2CaO + SiF_4$)⁷⁾。しかし此の化合物は揮發性であるから、石灰や珪酸の濃度計算の式に考慮に入れる必要はない。アルミナ(ボーキサイトとして)や螢石を鹽基性平爐津に態々附加するには、此等の物質が鋼津の流動度を高める能力があるからである。特に螢石は此の作用が著しく、鋼津の粘性に及ぼす影響は Hartmann⁸⁾ に依り、簡単に實驗室内でも證明されてゐる。アルミナの作用は此れに比して甚だ弱い。Hartmann に依れば、アルミナは狀況に依つては粘性を増加させる様な結果になる事さへある。

電氣爐中で出来るカルシウムカーバイド CaC_2 も、他の鋼津成分に對し中性と考へられる。

最後に鋼津不純物としてアルカリ酸化物 (Na_2O , K_2O) がある。此等は鹽基性であるから、一部珪酸鹽として存するものと考へねばならぬ。しかし鋼津中のアルカリ酸化物の濃度は全部加へても、非常に小さく、1% を越える事がないから、此れは無視し得る。しかし往々アルカリに富んだ硝子屑を使用して作る高周波爐の鋼津は例外である。此の場合にどれほどアルカリ珪酸鹽が出来るかと云ふやうな事は未だ判つてゐない。

第15表 反應速度の算出に必要な諸恒数(一部)

(1527°C 以下の溫度に對する値は外挿)
(法に依りて求めた故稍不確實である)

| $t^{\circ}\text{C}$ | T | (I) $D_{(FeO)_2 \cdot SiO_2}$ log | | (II) $(K_{FeO/cao})$ log | | (III) $D_{(MnO_2)_2 \cdot SiO_2}$ log | | (IV) $D_{CaO \cdot SiO_2}$ log | |
|---------------------|-------|---|--------------------------|--------------------------------|----------|---|----------|--------------------------------------|----------|
| | | $21.9 + 1.34$ | $3.8 \times 10^4 + 4.58$ | 7.9 | 4.90 | 1.3 | $+ 0.13$ | 6.3 | $+ 0.79$ |
| 1,477 | 1,750 | 26.9 | 1.43 | 7.9 | 4.90 | 1.3 | $+ 0.13$ | 6.7 | 0.82 |
| 1,502 | 1,775 | 33.1 | 1.52 | 1.6×10^4 | 5.21 | 1.9 | 0.28 | 7.0 | 0.84 |
| 1,527 | 1,800 | 40.8 | 1.61 | 3.3 | $- 5.52$ | 2.7 | 0.43 | 7.3 | 0.86 |
| 1,552 | 1,825 | 49.0 | 1.69 | 6.5 | $- 5.81$ | 3.7 | 0.57 | 7.8 | 0.89 |
| 1,577 | 1,850 | 58.9 | 1.77 | 1.3×10^4 | 6.10 | 5.0 | 0.70 | 8.2 | 0.91 |
| 1,602 | 1,875 | 70.8 | 1.85 | 2.3 | $- 6.37$ | 6.8 | 0.83 | 8.6 | 0.93 |
| 1,627 | 1,900 | 85.1 | 1.93 | 4.5 | $- 6.65$ | 9.2 | 0.96 | 9.2 | 0.96 |
| 1,652 | 1,925 | 100.0 | 2.00 | 8.1 | $- 6.91$ | 12.0 | 1.09 | 9.6 | 0.98 |
| 1,677 | 1,950 | 118.0 | 2.07 | 1.5×10^4 | 7.17 | 16.0 | 1.21 | 10.0 | 1.00 |
| 1,702 | 1,975 | | | | | | | | |

⁷⁾ 鋼津分析の際は SiF_4 の生成を考慮する必要がある。然らば珪酸含有量が少く出て来る恐れがある。

⁸⁾ Stahl u. Eisen Bd. 54 (1934) S. 564~572

磷酸鹽被膜に依る鐵鋼の防鏽處理方法に關する研究

(大倉幸雄・吉田稻雄：住友金屬研報 4 (昭 17) 667) 鐵鋼の防鏽處理方法として Al , Cr , Mn , Zn , Cd , Fe の磷酸鹽の各單獨並に 2 種以上組合せ被膜の性質並に良好なる磷酸鹽浴に對する各種鹽類並に有機酸添加の影響に就て實驗した結果は

Al 及び Cr を含む磷酸鹽にては良好なる被膜が得難く Mn , Cd , Zn を單獨又は組合せたるものが良好で其の效果の順位は Mn , Zn , Cd , Fe の如く金屬イオンの電離列と一致する。次に Mn , Zn , Cd , Fe 相互の比を種々に變化せしめ 2~4 種組合せたる結果 Mn - Zn 及び Zn - Cd が夫々 7:3 の状態に於て最も效果大なることを知れり。

Mn : Zn (7:3) 及び Zn : Cd (7:3) の磷酸鹽浴に對して各種金屬鹽類及び有機酸を添加せるに磷酸鹽が特に有效にして Mn - Zn は修酸マンガン及び修酸亞鉛により又 Zn - Cd は修酸カドミウム及び修酸マンガンに依りて被膜が著しく改良せられる。更に此等修酸鹽の添加量に就ては Mn - Zn に對しては修酸マンガンの添加は修酸亞鉛に優り修酸マンガン 2~8% が有效であり Zn - Cd に對しては修酸カドミウムに比して修酸マンガンが遙かに有效で添加量増加と共に效果大なる傾向がある。

要之本實驗結果より Mn - Zn (7:3) 磷酸鹽に對して 2~8% 修酸マンガンを添加せる浴にて處理せる被膜は單に磷酸鹽のみにて處理せる被膜に比して著しく防鏽效果大なり。

(抄錄)