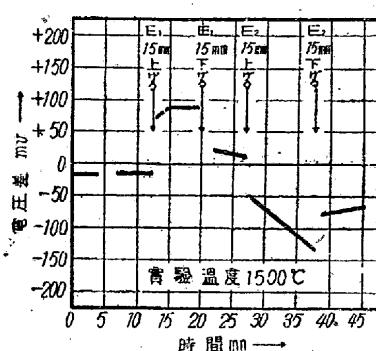


れもその表面に近い程酸素の活動度が大なる筈である。故に E_1 , E_2 を上下すれば、上記と反対の電圧差の変化を示す筈である。



第 8 図

上げ下げすれば、 E_1 とは又反対の方向に電圧差が変化してゐる。

これらの実験に依り、熔融鋼滓層の深さの違ひに依るその酸素の活動度の変化も、豫想通り明かに電圧差の上に現れることが解る、即ち熔融鋼滓層の深さに依る酸化力の違ひをも比較測定し得る譯である。

以上述べ來つた実験結果より解る如く「白金/熔融鋼滓」なる単極電圧は熔融鋼滓の酸素の活動度の変化に對して可成り可逆的に現れることを知り得た。これは即ち熔融鋼滓の酸化力の測定を可

能ならしめるものと思ふ。

VI 結 言

熔鋼の精錬に最も重要な役割を演ずる熔融鋼滓の酸化力を測定することが出来るならば、それに依て一層科學的に熔融鋼滓の酸化力を調整し、一層優良なる鋼を然かも大量に生産する上に資すること大いなるものがあると思ふ。

そのために熔融鋼滓の酸化力を電気化學的に測定することをして、先づ一定温度に於て「白金/熔融鋼滓」なる單極電圧が鋼滓の酸化力に對して可逆的に變化することを確めたのである。即ち白金電極自體の相違により約 ±25mV の電圧差を生ずることは免れ得ないが、熔融鋼滓の酸化状態に相當する酸素の活動度の變化は明かに電圧差として現れることを知つた。これは熔融鋼滓の酸化力の電気化學的測定の可能なることを意味するものである。

本實驗の遂行に當つては住友金屬工業株式會社製鋼所柳澤所長、室井研究部長、加藤前研究課長に御懇篤なる御指導と御便宜とを賜りました。謹んで深甚の謝意を表します。

本研究は恩師京都帝國大學教授理學博士佐々木申二先生の御懇篤なる御指導と御鞭撻とに依て成つたものであります。こゝに謹んで満腔の謝意を表し奉ります。

熔融鐵中に於けるマンガン・硫黃間の平衡に就て

的 場 幸 雄*・鶴 潤 達 二*

ÜBER DAS GLEICHGEWICHT ZWISCHEN MANGAN UND SCHWEFEL IN FLÜSSIGEN EISEN

Satio Matoba und Tatuzi Unotoro

ZUSAMMENFASSUNG:—Gemisch des Wasserstoffes und Schwefelwasserstoffes von gewissen Zusammensetzung wird über das flüssige manganhaltige Eisen, das mit Mangansulfid gedeckt wird, geleitet und nach dem vollkommenen Reagieren wird die Mangan- und Schwefelgehalt des Eisens bestimmt. Die Gleichgewichtskonstant der Reaktion $MnS(\text{Schlacke}) + H_2 \rightleftharpoons Mn(\text{in Fe}) + H_2S$ wird durch die Gleichung $K_2 = PH_2S/[PH_2]$ gekennzeichnet. Das Ergebnis wird wie folgend dargestellt: $\log K_2 = 5396/T - 0.004$. Mit die Gleichgewichtskonstant $K_1' = PH_2S/[PH_2][S]$ der Reaktion $FeS(\text{in Fe}) + H_2 \rightleftharpoons Fe(\text{flüssig}) + H_2S$ folgend Gleichgewichtskonstant der Reaktion; $FeS(\text{in Fe}) + Mn(\text{in Fe}) \rightleftharpoons MnS(\text{Schlacke}) + Fe(\text{flüssig})$ wird berechnet. $\log K_1' = \log [Mn] \cdot [S] = -970/T - 0.106$.

I 緒 言

製鐵及び製鋼作業に於て、脱硫の問題は極めて緊要なる事項であることは、今更贅言を要せぬ事である。されば多くの人々によつて、脱硫に關する研究、或は調査がなされ報告されてゐるのであるが、多くは統計的乃至は定性的な範囲を出ない。熱力學的に計算したるものも、この方面の研究の少いため、種々の假定を設けるとか、低溫度に於ける數値を用ひたりしてゐるので、十分には信頼し難い。

もし脱硫に關する熱力學的研究を完成することが出来れば、製鋼作業に對して著しい貢献をなすであらう。かゝる目的の下に、

著者等は先に硫化鐵及び熔融鐵中に溶存する硫化鐵の水素による還元平衡を測定して、硫化鐵に關する種々の熱力學的數値を求めて發表した¹⁾。

マンガンは有力な脱硫剤と考へられてゐるために、その脱硫作用に就ての研究報告は甚だ多い。その代表的なもののものを擧げても、熱力學的に計算したものに、Z. Shibata²⁾, K. Sano³⁾⁴⁾, 及び A. McCance⁵⁾ 等の報告があり、實驗的に測定した報告は、C. H. Herty 及び J. M. Gaines⁶⁾⁷⁾, H. Schenck と共同實驗者⁸⁾, H. Wentrup⁹⁾¹⁰⁾, O. Meyer 及び F. Schulte¹²⁾ 等列舉に暇がない程であり、更に R. Vogel 及び H. Baur¹¹⁾, T. Sato¹⁴⁾ 等は狀態圖的に Fe-Mn-S 系を考究して、マンガンの脱硫能を定めた。

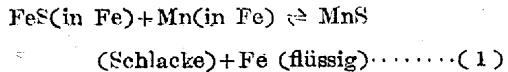
然るにこれらの報告を綜合してみると、遺憾ながら一致した結

*東北帝國大學工學部

論には到達せず、或るものはマンガンを以て極めて有力なる脱硫剤となし、或るものは殆ど效果を期待出来ぬといふ状態である。この結論の差異の原因が何處にあるかといふことは、判断に苦しむことではあるが、雰囲気中に存在する酸素、それによつて生ずる鐵、又はマンガンの酸化物、或ひは熔融鐵中に含まれる他の元素の影響等が大きく響いて、直接マンガンによる脱硫の他に、何等かの效果を伴つてゐるのではないかとも思惟せられるのである。

著者等はこのマンガンによる脱硫の程度を確める目的を以て、實験を行つたので、その結果をここに報告する。

熔融鐵中の硫黄をマンガンによつて除去する脱硫反応は、式で示せば次の如くである。

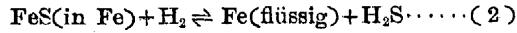


この反応式に於て、MnSは鐵に溶解しないから(假に溶解するとしても、その量は極めて微量である。)熔融鐵とは別個の相をして存在するのであるから、平衡恒数は簡単に

$$K_a = [\text{Mn}] \cdot [\text{FeS}], \text{ 或ひは } K_a' = [\text{Mn}] \cdot [\text{S}]$$

で示すことが出来る。

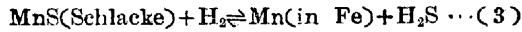
しかるに著者等は先に



$$K_1 = p_{\text{H}_2\text{S}} / p_{\text{H}_2} \cdot [\text{FeS}], \text{ 或ひは } K_1' = p_{\text{H}_2\text{S}} / p_{\text{H}_2} \cdot [\text{S}]$$

なる平衡恒数を測定し報告した。¹⁾

よつて、もし



$$K_2 = p_{\text{H}_2\text{S}} / p_{\text{H}_2} \cdot [\text{Mn}] / p_{\text{H}_2}$$

なる平衡恒数を測定出来れば、この K と K_2 を組み合はせて(1)式の平衡恒数 K を計算することが出来る筈である。それで著者等の實験に於ては先づ(3)式の平衡關係を測定して、それから(1)式を導くこととした。

II 試 料

試料としては電解鐵、電解マンガン及び Kahlbaum 製の硫黄華を用ひ、又硫化マンガンは電解マンガンを鹽酸に溶解し、これに多硫化アンモンを加へて沈澱せしめ、濾過後硫化水素水、水、二硫化炭素、アルコール及びエーテルで洗滌して用ひた。

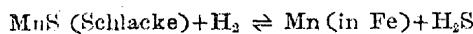
硫化水素と水素の混合ガスを得るに使用する硫化蒼鉛は、前報のものと同じものを用ひた。

III 實 験 装 置

實驗装置は前報第 II 部、熔融鐵中に於ける硫化鐵の水素による還元平衡の測定に用ひたの同じ装置であり、電解で發生せしめた水素を清淨後、硫化蒼鉛の層を通過せしめて硫化水素を一定量含ましめ、これを高周波爐の線輪内に設置せられた反応管に導く。たゞ今回は硫化蒼鉛の温度を正しく一定に保つため、白金・白金ロヂウム用の調節式温度計にアエメル・クロメル熱電対を接続して、自動的に調節せしめた點が異つてゐる。裝置の圖は前報を參照せられたい。

IV 實 験 方 法

緒言に於て既に述べた様に、硫化マンガンは鐵に溶解せぬと考えてよいから、熔融鐵上に硫化マンガンを浮遊せしむれば、二相に分れて存在する。ここに水素を通ずると、硫化マンガンは還元せられて、マンガンを遊離するが、これは直ちに熔融鐵中に溶解してしまう。又、マンガンを溶解してゐる熔融鐵上に、硫化水素を通ずると、鐵中のマンガンが硫化して、硫化マンガンとなり、熔融鐵上に浮上する。もし硫化水素と水素とが適當な割合に混合されてゐるときは、鐵中のマンガンは硫化せず、又、硫化マンガンも還元されないで、次式に示す平衡状態に達せしめることが出来る。即ち、



$$K_2 = p_{\text{H}_2\text{S}} / p_{\text{H}_2} \cdot [\text{Mn}] / p_{\text{H}_2}$$

故に、もし一定組成の硫化水素と、水素との混合ガスを、硫化マンガンにて覆はれたマンガンを含む熔融鐵上に導けば、硫化マンガンが還元されるか、鐵中のマンガンが硫化されるかして、熔融鐵がある特定のマンガン濃度に達して平衡し、その後はもはや反應しないことになる。

鐵とマンガンと硫黄と、ある場合には豫め硫化マシガソとを坩埚に裝入し、これを反応管内に設置し、全裝置内を水素で置換してから、水素を通じながら硫化蒼鉛を加熱して一定温度に保たしめる。然る時は水素の流速さへ一定に保つならば、一定組成の硫化水素・水素混合ガスを長時間にわたつて得られることは、前報に述べた如くで、この混合ガスを分析して、その組成を確めたる後、高周波爐に通電して試料を熔融せしめ、光高温計によつて温度を測定し、一定温度に保持する。

反応管を出るガスは、時々分析してその組成を導入ガスと比較してみて、もし排出ガス中の硫化水素が導入ガス中のそれより多い時は、導入ガスの組成に對しては熔融鐵中のマンガン濃度が平衡値より少いため、硫化マンガンが還元せられつつあることを示し、排出ガス中の硫化水素が導入ガス中のそれに比べて少い時は、熔融鐵中のマンガンが硫化して、硫化マンガンになりつつあることを示す。

排出ガスが導入ガスに比べてその組成を著しく異にするのは、平衡状態より甚しく離れてゐるのであるから、硫化蒼鉛の温度を加減して、導入ガスの組成を調節して、平衡に迅速に到達せしめる様にする。

かくして約 2h 熔解をつづけて平衡に達せしめ、最後に排出ガスを分析したる後、電流を切つて試料を出来るだけ速かに凝固冷却せしめる。導入ガスはなほ 1 回分析して確めておく。冷却後、試料を縱に 2 分して、1 半は顯微鏡検査用となし、他の一半から分析試料を削り採つた。

V 實 験 結 果

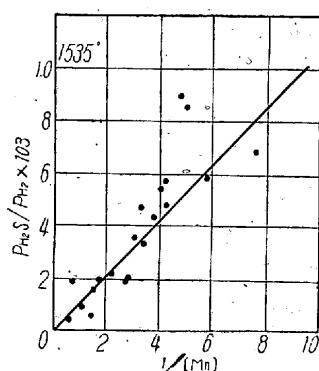
實驗は前報と同様に 1535, 1580, 1620°C の三温度に於て行つた。その結果は次の表の如くであるが、硫化水素と水素の混合ガスとしては、實驗終了直前の排出ガスが平衡状態にある組成を示すものとしてこれを採つた。又、鐵試料は分析用に削つたものを磁石で選別して、混入する硫化マンガンを除去し、これからマンガン及び硫黄を分析した。

1535°C				1620°C			
排出ガス $p_{H_2S}/p_{H_2} \times 10^3$	鐵中マン ガン量 [Mn], %	$\frac{1}{[Mn]}$	鐵中硫黃量 [Mn] × [S], %	排出ガス $p_{H_2S}/p_{H_2} \times 10^3$	鐵中マン ガン量 [Mn], %	$\frac{1}{[Mn]}$	鐵中硫黃量 [Mn] × [S], %
0.340	0.777	1.29	0.131	0.102	0.631	0.724	1.38
0.392	1.825	0.55	0.028	0.051	0.831	1.375	0.73
0.676	0.937	1.07	0.211	0.198	0.864	0.632	1.58
1.606	0.651	1.54	0.269	0.175	0.917	0.597	1.66
1.966	0.350	2.86	0.366	0.128	0.954	0.574	1.74
1.979	1.346	0.74	0.348	0.469	1.041	0.418	2.39
2.003	0.565	1.77	0.591	0.334	1.323	0.602	1.66
2.044	0.366	2.89	0.521	0.191	1.470	0.344	2.91
2.267	0.455	2.20	0.321	0.146	1.923	0.515	1.94
3.292	0.292	3.42	1.039	0.303	2.158	0.402	2.49
3.707	0.319	3.13	0.806	0.267	2.158	0.559	1.79
4.359	0.261	3.83	0.951	0.248	2.848	0.473	2.11
4.713	0.294	3.41	1.182	0.347	2.938	0.709	1.41
4.781	0.235	4.26	0.983	0.231	3.882	0.319	3.13
5.415	0.246	4.06	0.985	0.242	4.713	0.294	3.41
5.754	0.237	4.18	0.419	0.099	4.909	0.245	4.09
5.781	0.169	5.91	0.492	0.083	5.029	0.274	3.65
6.945	0.129	7.73	0.828	0.107	5.080	0.282	3.54
8.449	0.199	5.03	1.079	0.214	7.900	0.199	5.03
8.902	0.209	4.77	1.792	0.375	8.100	0.158	6.34

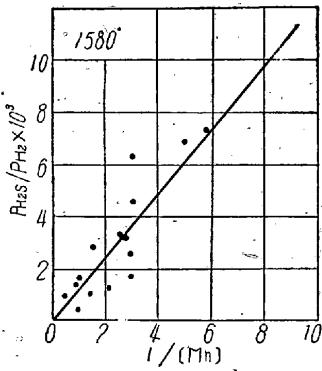
1580°C

排出ガス $p_{H_2S}/p_{H_2} \times 10^3$	鐵中マン ガン量 [Mn], %	$\frac{1}{[Mn]}$	鐵中硫黃量 [Mn] × [S], %
0.222	1.174	0.85	0.125
0.807	2.780	0.36	0.269
1.079	0.735	1.36	0.284
1.167	0.471	2.12	0.38
1.290	1.172	0.85	0.273
1.496	1.064	0.94	0.292
1.599	0.346	2.89	0.370
2.418	0.342	2.92	0.794
2.871	0.377	2.66	0.682
3.057	0.409	2.44	0.454
3.084	0.632	1.58	0.403
4.686	0.285	3.51	1.014
6.285	0.332	3.01	1.164
7.026	0.203	4.92	1.101
7.316	0.173	5.77	0.844

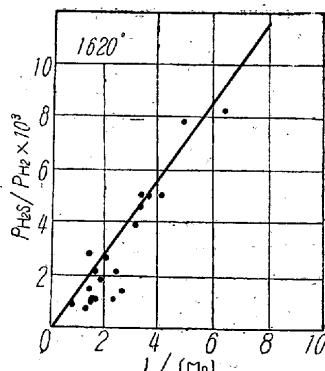
以上の如き結果から 1535, 1580, 1620°C の各温度毎に p_{H_2S}/p_{H_2} と $1/(Mn)$ との関係を圖示すると、第 1~3 圖の如くに直線的關係を示し、この圖から各温度に於る K_2 ($= p_{H_2S} \cdot [Mn]/p_{H_2}$) を求めると次の如くになる。



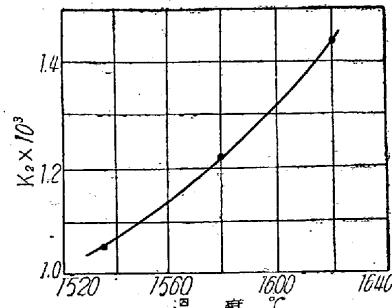
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖

溫度 1535°C 1580°C 1620°C

$$K_2 = 1.05 \times 10^{-3}, 1.22 \times 10^{-3}, 1.43 \times 10^{-3}$$

 K_2 と溫度との關係は第 4 圖の如くである。 K_2 の對數と絕對溫度の逆數との關係は、第 5 圖の如く、直線で示される。

溫度°C	絕對溫度, T	$1/T$	$K_2 \times 10^3$	$\log K_2$
1535	1808	5.53×10^{-4}	1.05	-2.9788
1580	1853	5.40×10^{-4}	1.22	-2.9136
1620	1893	5.28×10^{-4}	1.43	-2.8446

第 5 圖に示される直線は次の式にて表はすことが出来る。

$$\log K_2 = -5396/T + 0.004$$

これより

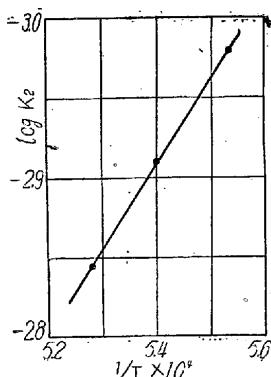
$$\Delta F^\circ = 24686.7 - 0.0183 T$$

が導かれる。

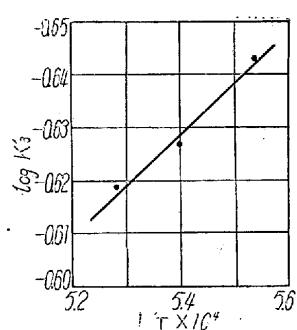
VI マンガンによる脱硫反応

既に緒言に於ても述べた様に、マンガンによる脱硫反応は





第5圖



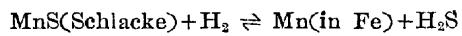
第6圖

$$K_3' = [\text{Mn}] \cdot [\text{S}]$$

にて示されるから、



$$K_1' = p_{\text{H}_2\text{S}} / p_{\text{H}_2} \cdot [\text{S}]$$



$$K_2 = p_{\text{H}_2\text{S}} \cdot [\text{Mn}] / p_{\text{H}_2}$$

の二つの平衡関係を組み合はせて

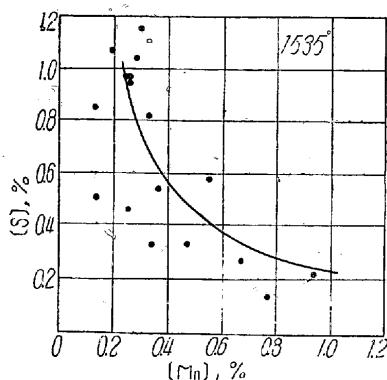
$$K_3' = K_2 / K_1'$$

として計算することが出来る。

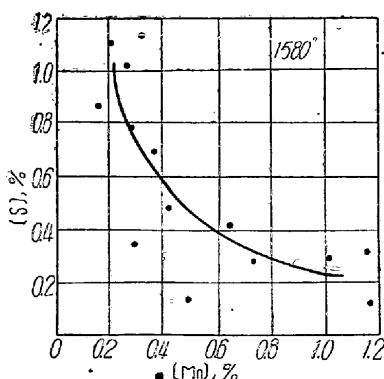
次にその値を表示すると

溫度°C	$K_1' \times 10^3$	$K_2 \times 10^3$	K_3'	$\log K_3'$
1535	4.62	1.05	0.227	-0.64397
1580	5.17	1.22	0.236	-0.62709
1620	5.96	1.43	0.240	-0.61979

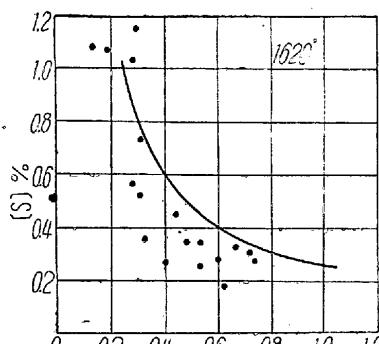
この結果から $\log K_3'$ と $1/T$ の関係を求めるとき、第6圖の如き直線が得られ、この直線は次の方程式によつて表はすことが出来



第7圖



第8圖

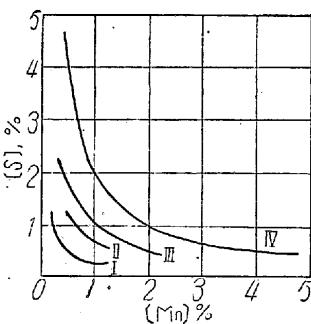


第9圖

分析値を第7~9圖上に點示すると、双曲線に殆ど一致することが認められる。

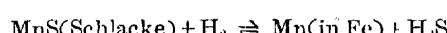
この關係を從來發表されてゐる報告中、1600°C附近のものを集めて比較すると、第10圖の如くになり、著者等の値は他の値に比し、かなり低い所にくる。換言すればマングンによる脱硫の限度は、マンガンのみにては必要な程度にまでは脱硫されないとしても、從來言はれてゐるよりは大きいことになるのである。

實際の製鋼作業に於て、マンガンを加へると、脱硫に效果があるのは、酸化性雰囲気によつてマンガンが硫化して浮上したもの、酸化して硫黄をガス中に除き去り、生じたマンガン乃至は酸化マンガンが繰り返し脱硫に參與するためであつて、上記實験とは多少條件が異つてゐることを理解する要がある。

第10圖 1600°C附近に於ける $[\text{Mn}][\text{S}]$ 平衡曲線の比較

VII 結 言

マンガンを含む熔融鐵上に、硫化マンガンを浮存せしめ、この上に一定割合の硫化水素・水素混合ガスを送つて平衡に達せしめる方法によつて

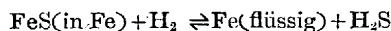


$$K_2 = p_{\text{H}_2\text{S}} \cdot [\text{Mn}] / p_{\text{H}_2}$$

なる平衡を測定して

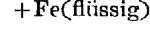
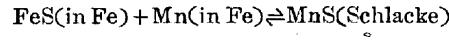
$$\log K_2 = -5396/T + 0.004$$

を得た。これと既報の



$$K_1' = p_{\text{H}_2\text{S}} / p_{\text{H}_2} \cdot [\text{S}]$$

とを組み合はせて



$$K_3' = [\text{Mn}] \cdot [\text{S}]$$

を計算して

$$\log K_3' = -970/T - 0.106$$

を得、この K_3' の値は又、試料中のマンガン及び硫黄を同時に定量することによつても確めた。

本実験を行ふに當り工學士鈴木俊夫、平沼昊兩君の援助を受けた。記して謝意を表する次第である。

文 獻

- 1) Matoba, S. u. T. Unotoro: 鐵と鋼 **28** (1942) 651
- 2) Shibata, Z.: 金屬の研究 **4** (1927) 40
- 3) Sano, K.: 金屬の研究 **12** (1935) 548
- 4) Sano, K.: 金屬の研究 **13** (1936) 425
- 5) McCance, A.: Iron & Steel Inst. Sp. Rep. **22** (1938) 331
- 6) Herty, C. H. u. J. M. Gaines: T. A. I. M. E. **75** (1927) 434
- 7) Herty, C. H. u. J. M. Gaines: Bl. F. & St. Pl. **15** (1927) 467
- 8) Schenck, H. u. A. T. Tiefenthal: Phys. Chem. Eisenh. I **280**
- 9) Schenck, H. u. E. Söhnchen: Phys. Chem. Eisenh. I **281**
- 10) Wentrup, H.: Iron & Steel Inst. Carn. Sch. **24** (1935) 103
- 11) Wentrup, H.: Arch. Eisenh. **9** (1936) 535
- 12) Meyer, O. u. F. Schulte: Arch. Eisenh. **8** (1934) 187
- 13) Vogel, R. u. H. Baur: Arch. Eisenh. **6** (1933) 495
- 14) Sato, T.: 鐵と鋼 **20** (1934) 155

鋼材節減を目的とする高力鋼の研究

(日本鐵鋼協會昭和 18 年度第 3 回月例講演會講演 昭 18.7.於東京)

藤 原 唯 義*

STUDY OF HIGH STRENGTH STEEL IN VIEW OF SAVING STEEL MATERIAL

Tadayosi Huziwarra

SYNOPSIS:—Increase of the iron and steel production is to-day cried out everywhere and a number of researches are carried on answering thereto. However, a study of saving steel material, which has the meaning equal to the production increase, has not satisfactorily performed. The author has continued the fundamental research relating thereto for the past few years, of which the summary is as follows:

For saving steel material it is best to make and utilize a high strength steel and to economize the consumption of the steel material specified by the current municipal building restrictions. The so-called high strength steel does not necessarily mean a high tensile steel, but a material of high yield point and high yield ratio. Following the author's cooperative research with some architect, it was understood that doubling the yield point of steel might save half the consumption of the material. Favorable elements for enhancing the yield point are Si, Cu, P, Ni, etc. However, considering from the viewpoint of their combinations and their resources, Mn and Cr have some prevalence. As the most promising high strength steel at the present the author preferred to mention of Cu-Ni and Mn-P steel. Copper-bearing steel with 0.8~1.0% Cu reveals remarkable superiority in yield point and yield ratio, deserving the name of high strength steel. However, it is liable to suffer cracks in high temperature working, and needs to add about 0.3% Ni for the prevention. Resources of copper may be found in pyrite cinder, and that of nickel in nickel-senpentine from Oyeyama in Tamba, Ohshima in Wakasa, Ohmiya in Nagano, etc. Utilizing the aforementioned domestic resources favorably steels containing 0.8~1.0% Cu and 0.3% Ni easily might be produced and saving of 60~70% as much as the heretofore structural steel consumption would be actually possible.

今日非常に鐵鋼の増産が叫ばれてをつて、1t の鐵鋼でも餘計に増産して行かなければならぬといふことは、私共耳に耳に出来る程聞かされてゐるところであります。一方、鋼材をどうしたら節減出来るか、つまり 1t 使ふところを何とかして 800kg とか 700kg で間に合はすことが出来ないものかといふことは、勿論考へてをられる方もありませうが、まだまだ一般にはあまり考へてをられないやうであります。そこで私は何かの御参考になればと思つて實は今晚「鋼材節減を目的とする高力鋼の研究について」と題して私共の研究に基き些かお話申上げる次第であります。この問題は私共の會社の白石前社長が、何とかして日本の鋼を造れ、我國の鐵で非常に役立つものを造れ、かういふやうなことを 7,8 年前に申され、當時の研究部長であつた今泉博士からも、一つ是非お前達でこれをやれといふやうな話がありました。當時私

共は、それは要するに抗張力の高い鋼を造ればいいんだ、そして抗張力の高い鋼も、なるべく安いものを使つてやれば良いのだといふ風に簡単に考へて、その方の試験を相當進めた譯であります。

ところが、その後いろいろ實際に當つて見ると、かういふことは冶金の方面の人だけのやる問題ではなく、實際いくら冶金の方面の人が抗張力の高いものを造つても、實際使ふ人、例へば建築家等が使はなければなんにもならない。どうしてもこれは建築方面の人とのコンビで研究して行かなければならぬと気が付いたのです。そこでつい最近になってその方面の人とも連絡するやうにした次第であります。何故さういふ必要があるかといふことを申上げたいと思ひます。

既に皆様御承知のことゝ思ひますが、日本の市街建築法に規定する、建築用の鋼材は大體低炭素鋼であります。従来は許容應力が 12kg/mm^2 となつてをつたのですが、最近この許容應力はも

* 日本鐵鋼協會社技術研究所