

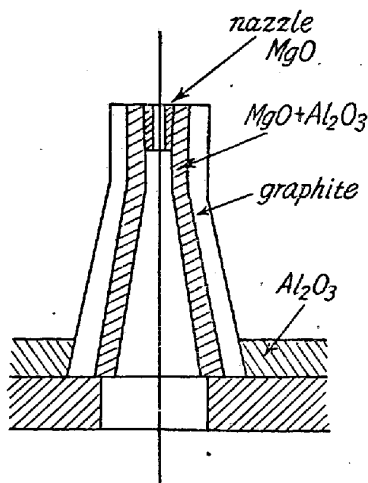
(3) 化學成分 (C, Si, Mn, P, S) に大差のないもので流動性の異なるもの 5 熔解, 小なるもの 5 熔解, 計 10 熔解につき温硝酸法により銑中の非金属介在物を分析した結果は流動性の異なるものは小なるものに比して [FeO] の含有量が大きであつた。更にまた以上の中流動性異なるもの 2 熔解, 小なるもの 2 熔解については前述の介在物試料を採取した後熔銑中へ熔銑 100kg につき 0.8kg の Al を添加し十分に [FeO] を除去し, その流動性を測定すると共に介在物試料を採取した。これ等を前と同様に温硝酸法で分析した結果は次の如くである。

(a) Al の添加により各試料とも [FeO] を著しく減少し流動性は小となつた。銑中の Al は 0.3%~0.5% であつた。

(b) Al 添加前流動性の異なるもの 2 熔解は小なるもの 2 熔解に比して Al 添加前の非金属介在物 (淡褐色) 全量と Al 添加後の非金属介在物 (白色) 全量との差が大であつた。

鑄鐵の流動性 (凝固までに流れた長さを測定する方法) については古來多くの研究があり, 又鑄鐵の物理學的粘性の測定についても Thielmann 氏, 眞島博士, 齋藤, 松川兩博士等の研究があるが, それ等は其の絶対値に於ても温度に對する變化率に於ても大きな差異が認められる。これは其の測定方法が異なることも一つの原因であるが, もともと銑鐵そのものが其の履歴によりその性質を異にし單に C, Si, Mn, P, S 含有量のみにてはその物理的性質を規定することが出来ないことによるものであろう。

(4) 熔鋼の流動性測定については流出孔支 (第 1 圖 C) の製作が困難であつたため各種の方法にて實驗を行つた結果第 3 圖の裝置を用いた。



第 3 圖

即ち中央部にある MgO 管の外側を厚さ 5mm の黒鉛管にて包み, 急熱による MgO 管の龜裂を防ぐと同時に MgO 管の肉厚をうすくし熱傳導を速かたらしめ流出孔の温度を測温部の温度と一致せしめた。

鑄鐵の場合と同様の方法で測定を行つた結果流動性 Z は各試料により多少の差異はあつたが概ね 9.3~10 程度で, 銑鐵の場合に比して試料によるバラッキは少く又一般に Z の値は銑鐵より大であつた。

試料の化學成分は, C 0.37~0.40%, Si 0.35~0.60%, Mn 0.70~0.80%, Cr 0.90~1.10%, Ni 1.60~1.80% のものであつた。

凝固までに流れた長さにより示される流動性については從來多くの研究者により貴重な成果が發表されているが型の材質, 型狀, 温度或はその他の條件が異なり全般として相互の關聯を求めることが困難である。物理學的粘性については, Thielmann 氏眞島博士の振動法による測定, 齋藤, 松川兩博士の回轉圓筒法による測定があるのでこれ等と本實驗の結果を比較検討した。又熔鋼の粘性については實測されたものは從來殆んど見受けられない。今回の實驗では測定回数も少いが, その流動性或は粘性について若干の考察を加えた。

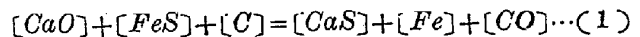
(34) 固態 CaO 或いは C₂Ca による Fe-C-S 系熔銑の脱硫限度について

京都大學教授 工博 澤村 宏

I. 固態 CaO による脱硫限度

Fe-C-S 系熔銑と固態 CaO とを中性容器に入れこれを CO を滿した密閉せる反應室内に入れて平衡状態に達せしめるとき, この系の成分數は 5, 相數は 4 であるからその自由度は 3 である。従つて温度と p_{CO} を與えると熔銑の C% に應じてその S% は一定とならなければならない。

熔銑内の脱硫反應 (1) 式の平衡恒數を K₁ とすれば (2) 式が成立する。



$$K_1 = \frac{a_{CaS} a_{Fe} a_{CO}}{a_{CaO} a_C a_S} \dots (2)$$

但し a は各成分の活動度

然るに a_{CaO}, a_{CaS}a_{Fe} は恒數と見做して差支えがなく, a_{CO} は p_{CO} に正比例するから p_{CO} に一定値を與えると (3) 式が得られる。

$$K_2 = a_C a_S = f_C[C] f_S[S] \dots (3)$$

今 p_{CO}-lat の下で C で飽和されたる熔銑の S% 平

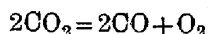
第 1 表 ($p_{CO} = 1 \text{ at}$)

温 度 1) $[C]_s$ 2) f_s [S]	1600°K(1327°C) 4.7% 4.8 $12 \times 10^{-4}\%$	1700°K(1427°C) 4.9% 5.5 $6.3 \times 10^{-4}\%$	1800°K(1527°C) 5.2% 6.2 3.5×10^{-4}
[S] [C]=2%, 2) $f_s=1.2$ " =3%, " =2.5 " =4%, " =3.7 " =4.9%, " =5.5		$82.5 \times 10^{-4}\%$ $31.4 \times 10^{-4}\%$ $13.2 \times 10^{-4}\%$ $6.3 \times 10^{-4}\%$	

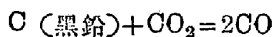
註 1) $[C]_s$ は熔銑の C 飽和量, Ruer-Biren; Z. Anorg. u. Allg. Chem., 113 (1920) 98; Schichtel-Piwowarsky; Arch. Eisenhüttenwes., 3 (1929) 139.

2) Morris-Buehl: J. Metals, Feb. (1950) 317

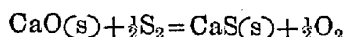
銜値を次の諸反應の平衡恒數の式を用いて算出した結果は第 1 表の如くである。



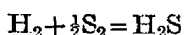
平衡恒數の式: Schenck 著書, Bd I 138



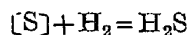
平衡恒數の式: 同上 140



平衡恒數の式: 鶴野; 鐵と鋼, 37 (1951) 14



平衡恒數の式: Chipman; J. Metals, Feb (1950) 334



平衡恒數値の式: 同上

但しこの計算には Morris-Buehl によつて求められた 1600°C における f_s の數値を用いた。同氏等によれば f_s は温度により餘り變化しないからである。

f_c の數値は明でないがこれを佐野教授が Smith (J. Amer. Chem. Soc., 68 (1946) 1163) の實驗結果から誘導した熔銑の C% と p^2_{CO}/p_{CO_2} 平衡値との關係式 (佐野教授私信による。一鐵と鋼, 38 (1952) 3 第 3 圖作圖に用いた式) から求めると (4) 式となるのでこれを (3) 式に代入すると (5) 式が得られる。

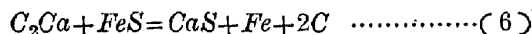
$$f_c = 1 + 0.528 [C] \dots \dots \dots (4)$$

$$K_2 = (1 + 0.528 [C])[C]f_s[S] \dots \dots \dots (5)$$

(5) 式に C の飽和値とこれに相應する S% 平衡値を代入して K_2 の値を決定することができ、更にこれによつて熔銑の任意の C% に相應する S% 平衡値を求めることができる。1700°K (1427°C) における計算結果は第 1 表の如くである。

II. 固態 C_2Ca による脱硫限度

熔銑は固態 C_2Ca により (6) 式に従い脱硫され、 C_2Ca と CaS とは反應しないものと假定する。

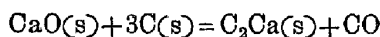


中性容器に入れたる Fe-C-S 系熔銑と固態 C_2Ca を N_2 を満したる密閉せる反應室内に入れたる場合、この系の平衡に相則を適用すればこの系の自由度は 3 であることが知られる。従つて温度及び壓力が一定であれば熔銑の C% に相應して S% 平衡値が定まることになる。

前の場合と同様にして (7) 式が得られる。

$$\{1 + 0.528 [C]\}^2 [C]^2 = K_2 f_s [S] \dots \dots \dots (7)$$

今 C で飽和された熔銑の S% 平衡値を次の諸反應の平衡恒數の式を用いて求めたるに第 2 表の結果となつた。

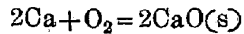


平衡恒數の式: Kelley; Bureau of Mines-Bulletin, No.407 (1937) 7

第 2 表

温 度 1) $[C]_s$ 2) f_s [S]	1600°K(1327°C) 4.7% 4.8 $2.1 \times 10^{-6}\%$	1700°K(1427°C) 4.9% 5.5 $5.5 \times 10^{-6}\%$	1800°K(1527°C) 5.2% 6.2 $22.7 \times 10^{-6}\%$
[S] [C]=2%, 2) $f_s=1.8$ " =3%, " =2.5 " =4%, " =3.7 " =4.9%, " =5.5		$0.9 \times 10^{-6}\%$ $2.4 \times 10^{-6}\%$ $4.1 \times 10^{-6}\%$ $5.5 \times 10^{-6}\%$	

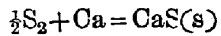
註 1) 2) 第 1 表と同様



平衡恒數値: Osborn; J. Metals, March (1950) 600



平衡恒數の式: 前の場合の計算において求めた式



平衡恒數値: Osborn; 前出

$$[\text{S}] = \frac{1}{2}\text{S}_2$$

平衡恒數の式: Chipman; J. Metals, Feb. (1950)

340

尙前述と同様の方法で熔銑の C% に相應する S% 平衡値を算出した結果は第 2 表の如くである。

III. 結 論

(1) 固態 CaO 或は C_2Ca で Fe-C-S 系熔銑を脱硫するときは熔銑の脱硫前の S% の如何に關せず温度及び熔銑に接觸する CO 分壓或は全ガス壓が一定であれば熔銑の C% に應じ一定の脱硫限度がある。

(2) 上記の脱硫限度はいづれの場合でも極めて小さい。

(3) 上記の脱硫限度は固態 CaO を脱硫剤に用いた場合は熔銑の C% の低下と共に増加するが固態 C_2Ca を用いた場合には前の場合と逆に熔銑の C% の低下と共に低下する。

(4) C で飽和されたる熔銑の固態 CaO 或は C_2Ca による脱硫限度は可成り正確に算出することができるが C で飽和されていない熔銑の脱硫限度の計算結果は C の活動係数がよく知られていない爲に不正確である。

(35) 炭素を飽和する熔鐵のマンガンによる脱硫平衡: 燐の影響について

名古屋大學教授理博 佐野 幸吉
同工學部 E○井 上 道 雄

熔鐵中の S を他の元素或はスラッグによつて脱硫せんとする場合、熔鐵中に同時に存在する他の種々の元素によつて脱硫され易さに大きな影響があるということは既にこれまでに明らかなるところである。殊に多量の C の他に Si, Mn, P などを含む熔銑の場合には極めて重要な意味をもつことになる。この脱硫され易さの尺度を表わすのに熔鐵中に溶解する S の活動係数を用いるのが便利であり、かゝる觀點から熔鐵中の S の活動係数そのものを測定し共存する他の元素の影響を論じようとする研究が近年急激に注目されるに至つた。米國に於けるこれ等の諸點についてこれまで明らかにされたところでは S の活動係数を上昇せしむるものは C を第一とし Si, P

Al があり、逆に下降するものとしては Mn, Cu がある。著者等は熔銑のマンガンによる所謂自然脱硫が S の活動係数の變化によつて如何に影響されるかについて研究を進めた。既報のように C の飽和した熔鐵について Mn によつて脱硫させると、C による S の活動係数の上昇にほぼ匹敵するだけ脱硫度が増大したが、同時に同じ傾向をもつ Si を共存させると Si 自身はやはり S の活動係数の上昇に働いているが、一方 C の熔鐵中への溶解度を減少させる爲に C の力を一部打消すことになり S への効果は多少相殺されて脱硫限度としては僅か上昇しているに過ぎない。今回はトーマス銑を對照に考え P の影響を検討した。

實驗方法: 實驗のやり方は從來と同様で豫め P, S を含む母合金に Mn を添加して脱硫させる方法をとつた。雰囲気は CO 一氣壓である。母合金は豫め電解鐵、電極黒鉛 Fe-P を混ぜて電極用黒鉛で作つた坩堝中で溶解し之に適量の硫化鐵(特に硝酸鐵を加熱して酸化第二鐵とし之を水素で還元、次に硫化水素を通じて硫化鐵とし、更に水素を通じて残留する酸化物を除いたもの)を投入して金型に鑄込み之を破碎して各實驗試料に供した。かくして得られた母合金は次の通りである。

A) C 3.53, Si 0.14, Mn 1.98, P 2.75, S 0.099

B) C 4.07, Si — Mn — P 1.86, S 0.28

各實驗にはこの母合金 20g に 30% Fe-Mn を適宜混じり小黒鉛坩堝中に入れ石英反應管中で CO 氣流中でエレマ電氣爐により溶解、温度を 1350~1400°C に上げて完全に溶解させた後約 30 分で 1200°C に下げそれから 2~3 時間同温度に保持して後石英管のまゝ爐外で空冷し試料は坩堝中のまゝ凝固せしめ分析に供した。

實驗結果並びに考察: 使用した母合金は都合により二種類を用いたがそれ等を用いた各實驗毎の分析結果から Mn-S の關係を圖示すれば第 1 圖の如くである。圖中には比較の爲 C のみを飽和した時の平衡曲線を記入してある。(○印はその時の平衡値を示す) この平衡曲線の差は P の存在による S の活動係数の變化によるものと考え、よくこれから明らかなるように P の存在は確かに平衡曲線を下げ C のみを飽和した場合に比べると脱硫という目的からは好都合である。本實驗では二種類の母合金を用いたが結果から推察すると P 1.86% のものと 2.75% のものとは必ずしも P の高い方が平衡値は低くならなうようである。これはやはり P の場合も Si と同じく C の溶解度を減少させるので P の S の活動係数に及ぼす影響は P の高い方が大きくても C の力は減殺されてしまつて全體としては S の活動係数は大きくなつていないからで