

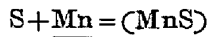
(60) 炭素を飽和する熔鐵の Mn-S 平衡について

(On the Mn-S Equilibrium in the C-Saturated Molten Iron)

名古屋大學教授 理博 佐野 幸吉
同 助教授 工〇井 上 道 雄

I. 緒 言

熔鐵中の Mn-S 間の平衡は



$$K = a_S \cdot a_{Mn} \dots \dots \dots (1)$$

で表わされる。こゝに a_S , a_{Mn} はそれぞれ熔鐵中の S, Mn の活量を示す。この K の値は C を多く含有する程又低温度程小さいことは既に明らかなるところである。著者等は C 飽和系について熔鐵中の S の挙動を Mn による脱硫という立場から注目し、三の実験を行つて来たがこれ迄の実験結果を検討した結果、熔鐵に充分攪拌を加えなければ熔鐵中の Mn-S の間の関係が平衡に到達し難いことを認め、実験装置を改めて再検討することとした。

II. 實 験 方 法

1) 試料

電解鉄と黒鉛を電極用黒鉛製坩堝に入れて溶解しこれに実験室製の硫化鉄を加え、純鉄棒で充分攪拌したる後金型に鑄込みこれを母合金として使用した。かくして数種の Fe-C-S 合金を作つたがその組成は概ね次の如くである。

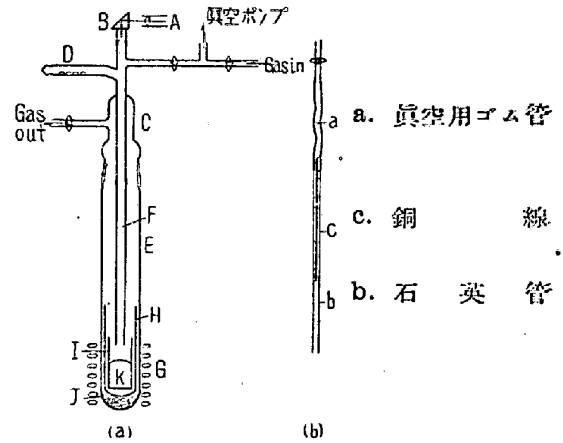
C	Si	Mn	S	P
4.0~4.35	0.04~0.07	—	0.38~0.52	—

一方フェロ・マンガンは純 Fe-C 合金に電解マンガンを加えて Mn 約 30% のものを用いた。

2) 装置

実験装置は真空中或は CO ガス雰囲気中で溶解するよう第 1 図 (a) の如き反応管 (石英製)(内径 45mm 高さ 500mm) を用い之を高周波電気炉のコイルの中におく。試料は黒鉛坩堝 (30φ×50mm) 中に入れこれを更にアルミナ坩堝で保護して石英反応管に入れる。この反応管の上部キャップの枝管には投入する Fe-Mn を入れるようになって居る。CO ガスは普通に行われるように硝酸と硫酸から製造し洗滌瓶を通して図の右側上部枝管から入り直接坩堝の上へ送られる。左側の枝管はその排出口である。

測温は上方のガラス製キャップの窓を通し光高温計により測定する。この補正は Pt-PtRh 熱電対を用いた。平衡到達後第 1 図(b)の如き細い石英管 (5mmφ) により分析試料を採取する。この石英管中には鋼線が入れてあり試料を急冷させるよになつ居る。



- | | |
|-----------|----------|
| A 光高温計 | G 高周波コイル |
| B プリズム | H アルミナ坩堝 |
| C ガラスキャップ | I 黒鉛片 |
| D 枝管 | J 石英片 |
| E 石英管 | K 試料 |
| F ガス導入石英管 | |

第 1 圖 實 験 装 置

3) 実験方法

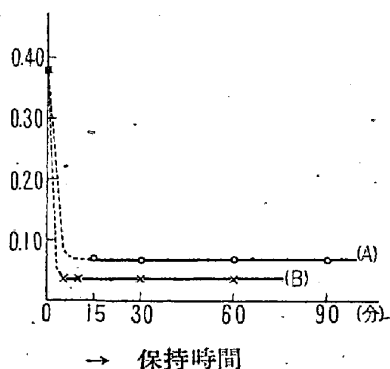
母合金約 50g を黒鉛坩堝に入れ反応管中に納め装置全体を気密にした後排気し、真空になつた事を確めた後高周波電気炉に通電して真空中で溶解させる。実験温度に約 20~30 分間保持し、熔鐵及坩堝から脱ガスした後一旦切電、凝固させ冷却する。次にガス導入口を開いて CO ガスを徐々に送り込み装置内を CO ガスで置換する。ガスが一気圧に達し定常の流れを示すよになつた後再び通電し所要温度にあげる。温度が一定となつた事を確めた後枝管中の Fe-Mn を投入する。この間光高温計で測温をつづけるが投入直後 30~40° 下るがすぐ元へ戻る。この間 CO ガスを毎分約 30cc の割合で流し乍ら 30 分間恒温保持した後試料採取用石英管を上部視窓から差込み、約 10g の試料を吸い上げて水中に急冷分析に供する。本実験に於ては、更に第 2 回の Fe-Mn を投入し、同様の操作を繰返し、Mn% を増加させつゝ 3~4 回の試料をとつた。試料は急冷により何れも白鉄となつて居る。

分析試料は之を碎き細粉として毎回 C, S, Mn を分析する。C は燃焼法により CO₂ を液体酸素で凝固させ、然る後之を一定既知容積中に放出させ、その圧力を水銀圧力計により測定して C% を求めた。S は全

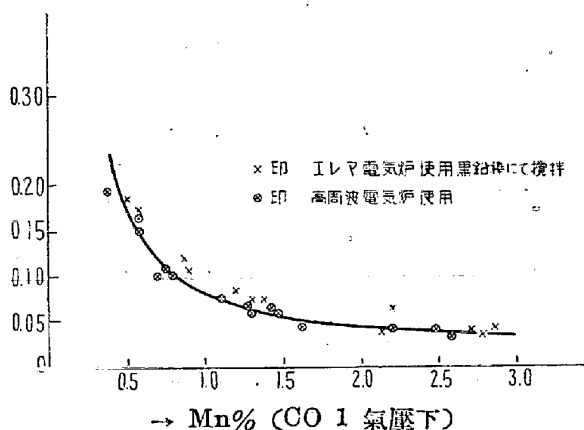
部重量法により BaSO₄ として求め、Mn は若鉛酸ソーダ法によつた。

III. 實驗結果並に考察

本實驗に於いては含 S 熔鉄を Mn で脱硫して平衡に達せしめる側から主として測定したが、平衡に到達するに要する時間を確認するため、含 S 熔鉄に Fe-Mn を投入し適宜試料を吸上げて残留する S % の変化を求めた。その結果は第 2 圖に示すように熔鉄中での S の脱硫速度は可成早く数分後には平衡値に達しているものと判断される。一方 S の減少に伴い C の溶解度が増すので、坩堝から C が溶解して来る時間を見込み、各回の melt の保持時間は一応 30 分を目標とした。



(A) 1300°C 母合金 50g に Fe-Mn 4g 添加
(B) 1200°C 母合金 50g に Fe-Mn 3.5g 添加
第 2 圖 Fe-Mn 投入後残存 S 量の時間的變化



第 3 圖 1300°C に於ける Mn S 平衡曲線

第 3 圖は 1300°C に於ける 1 気圧の CO 雰囲気下に於ける熔鉄中の Mn—S 平衡を示すもので、図中×印の点は前図エレマ電気炉を用いて溶解し CO 気流中のまゝ黒鉛攪拌棒で攪拌を与へて求めた實驗値であり、○印は今回の高周波電気炉によつた場合である。両者を比べると多少のずれがあるが前回のものは尚攪拌が不充分であつたものであろう。

本實驗結果から 1300°C に於ける Mn による脱硫限度を求めると次の通りである。

Mn	S
0.5%	0.17%
1.0%	0.09%
1.5%	0.06%

ところで (1) 式から a_{Mn} については未だ知られていないが一応本實驗範囲では濃度に比例するものとすれば

$$K' = f_s (\%S) \cdot \%Mn \dots \dots \dots (1')$$

となる。こゝに f_s は S の活量係数で S の無限稀薄溶液で f_s = 1 とした値である。f_s については近年詳細な研究があり、C, S, Mn 等の共存する場合、低濃度に於て

$$\log f_s = \log f_s' + \log f_s^{(C)} + \log f_s^{(Mn)} \dots (2)$$

が成立つとすれば (f_s' は S のみを含む場合、f_s^(C), f_s^(Mn) は夫々 C, Mn が S と共存する場合の S の活量係数を表はす) Mn の増加と共に (2) 式の第 3 項 log f_s^(Mn) (實際は負の値をとる) の影響が強くて出て来て、f_s は小さくなる傾向にあると考へられる。本實驗結果から従来よく云われているような [%S] × [%Mn] をとつてみると必ずしも一定ではなく Mn の増加と共に増加する傾向にあることは f_s を無視しているからである。

(61) 熔鉄中の共存元素の活量について (III)

(熔鉄中の Mn の活量)

(On Activities of Coexisting Elements in Molten Iron. (III) The Activity of Manganese in Molten Fe-Mn System.)

東北大學選鑄製錬研究所 工博 三本木 貢 治
I O 大 谷 正 康

I. 緒 言

溶鉄中に溶解する Mn の挙動に関しては脱酸平衡を中心に取り扱つた数多くの研究があるが、金属溶液として Fe-Mn 二元溶液が如何なる挙動を示すかに就いては実測がない。然し最近各種の熱力学的データを基礎にして本系は大體理想溶液であると見做しても差支えない結論が算出されている。著者等は既に溶融 Fe-C, Fe-Si 系の二元金属溶液の活量を報告したが、引続き同一手法により本系の活量測定を行い、従来の結果を検討した。更に Ni, Co は Mn と類似の元素であり、Fe-Ni, Fe-Co 系溶液に関しても若干の考察を加えた。