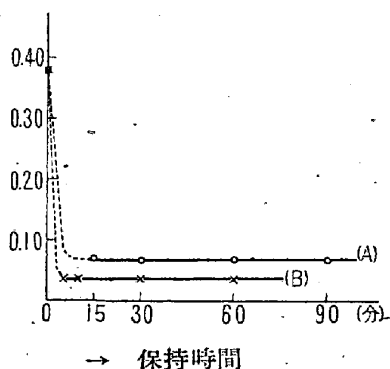


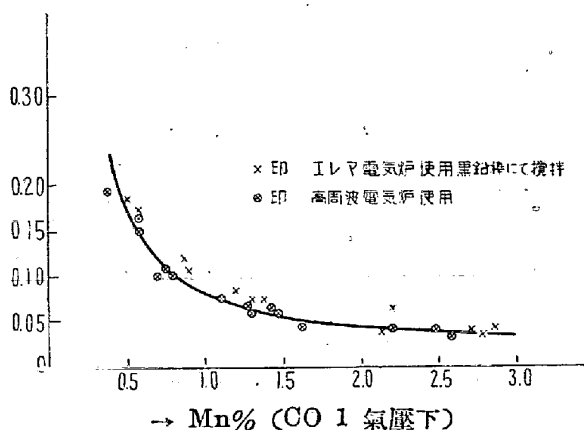
部重量法により BaSO<sub>4</sub> として求め、Mn は若鉛酸ソーダ法によつた。

### 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 図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<sub>Mn</sub> 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<sub>s</sub> は S の活量係数で S の無限稀薄溶液で f<sub>s</sub> = 1 とした値である。f<sub>s</sub> 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<sub>s</sub>' は S のみを含む場合、f<sub>s</sub><sup>(C)</sup>, f<sub>s</sub><sup>(Mn)</sup> 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<sub>s</sub><sup>(Mn)</sup> (實際は負の値をとる) の影響が強くて出て来て、f<sub>s</sub> 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<sub>s</sub> 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.)

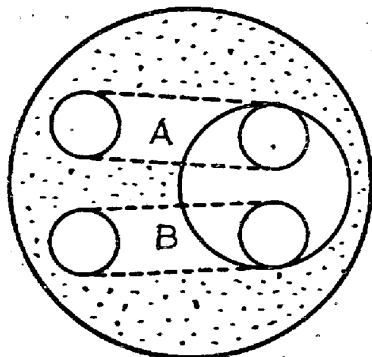
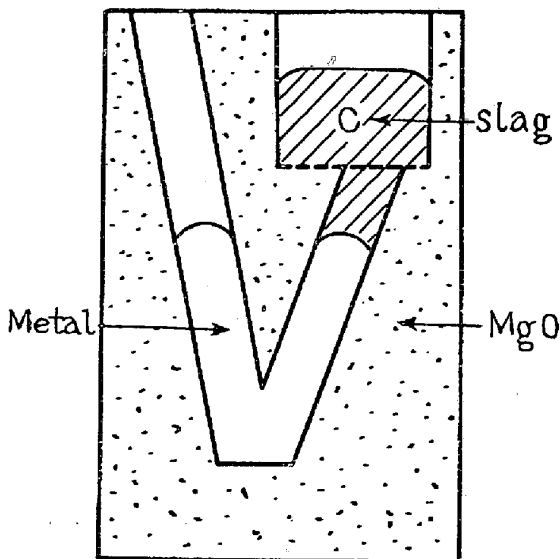
東北大學選鑄製錬研究所 工博 三本木 貢 治  
" IO 大谷 正 康

#### 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。

II. 實 驗 操 作

溶解坩堝は自製マグネシア坩堝で第1図にその形状を示す。例えば電解 Mn を標準極としてB部に、Fe-Mn 合金を他極としてA部に入れ、中間電解質としてC部に MnO<sub>2</sub> を含む SiO<sub>2</sub>-MnO-MgO 鉍滓を入れ極濃淡電池を構成させ兩者のポテンシャルを測定する。



第1圖 マグネシア坩堝の形状

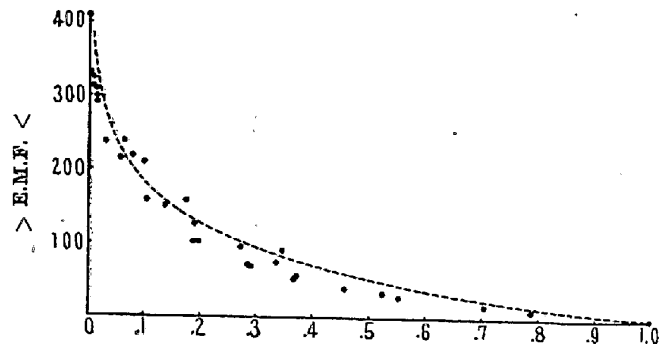


操作, その他は既に報告した通りで詳細は省略するが, 溶解雰囲気は還元流で今回も溶液中の Mn の拡散速度を考慮して母合金或は Mn を添加してから充分の時間をおいて測定した。試料は石英管により吸い上げる方法によつた。

III. 實 驗 結 果

a) Fe-Mn 二元系の Mn の活量 a<sub>Mn</sub>

Mn のモル分率 N<sub>Mn</sub> と起電力 (mV) の関係を第2図に示す。N<sub>Mn</sub> の極めて低い範囲に於て測定結果より計算によりイオン価 n=2 を決定し, 次式より N<sub>Mn</sub> に相当する Mn の活量 a<sub>Mn</sub> を求める事が出来る。



第2圖 Mn のモル分率 N<sub>Mn</sub> と起電力 E.M.F. の関係

$$E = RT/nF \times \log a_{Mn} = -10^{-4} \cdot T \cdot \log a_{Mn} \dots (1)$$

図中点線で示したのは Fe-Mn 溶液が Raoult の法則に従うものとして N<sub>Mn</sub>=a<sub>Mn</sub> として (1) 式より算出した E と N<sub>Mn</sub> の関係を示したものである。測定点はこの曲線の近傍にあり, 同図からも Fe-Mn 二元溶液はかなりの広範囲に亘つて Raoult の法則に従う事が確認される。

尙測定温度は 1,600°C を中心に行い, 多少の温度差によつては顕著な変化は認められない。

b) Fe-Mn 二元系の Fe の活量 a<sub>Fe</sub>

Fe-Mn 系の一方の活量が求まれば他の一つは Gibbs-Duhem の式から求める事が出来る。即ち

$$\log r_{Fe} = - \int_0^{N_{Fe}=1} N_{Mn}/N_{Fe} d \log r_{Mn} \dots (2)$$

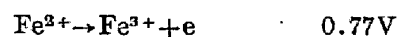
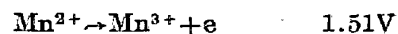
こゝに r<sub>Fe</sub>, r<sub>Mn</sub> は夫々 Fe-Mn 二元系に於ける Fe, Mn の活量係数である。

本式により a<sub>Fe</sub> も同時に算出した。

IV. 考 察

a) 溶融鉍滓中の Mn イオンについて

MnO<sub>2</sub> を含む溶融鉍滓がイオン解離をしているとの推定の下に実験を行い, n=2 即ち Mn<sup>2+</sup> を算出し, Mn<sup>2+</sup>+2e→Mn の反応により起電力を生ずる事を知つたが, Mn<sup>3+</sup> 等の存在はどの様なものであろうか。溶液に於て Mn<sup>2+</sup>→Mn<sup>3+</sup>+e 反応が起るかどうかの実験的事実はないが, 一応水溶液に於ける標準電極ポテンシャルを調べると,



で Fe<sup>3+</sup> の共存性に比し Mn<sup>3+</sup> の共存の可能性は少い。高温に於ける酸化鉄を含む鉍滓についての実験結果を取扱う際に Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> を考えており, MnO を含む本実験結果 n=2 を得た事等を併せ考えた時上記の如き関係が高温に於いても成立しているのではないかと推定

される。即ち熔融鉄液中の Fe イオンは  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  の共存, Mn の場合は  $Mn^{2+}$  として存在しているものと考えられる。

b) Fe-Ni, Fe-Co 二元溶液系

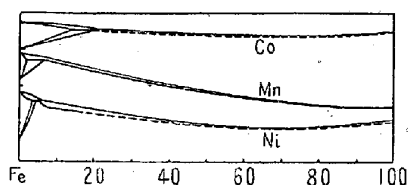
Ni, Co が Fe に溶け込む際の遊離エネルギー変化は次の如き値として報告されている。

$$Ni (l) = \underline{Ni} \quad \Delta F^\circ = -9.21T$$

$$Co (l) = \underline{Co} \quad \Delta F^\circ = -9.26T$$

尙 Mn に関しては  $Mn (l) = \underline{Mn} \quad \Delta F^\circ = -9.11T$

勿論これらの値は計算値でこれのみに頼るは早計であるが一応の目安は与えるものであり、互いに近似の値を示し、又第 3 図に示した此等諸系の二元状態図も大体類似の傾向を持ち、従つて Fe-Mn 系の測定結果から此等諸系の挙動を推察しても大きな誤りはないものと思われる。その他の資料により此等諸系を Fe-Mn 系と同時に取扱つた。



第 3 図 Fe-Mn, Fe-Ni, Fe-Co 二元状態図

V. 結 語

- a) Fe-Mn 二元溶液は近似的に Raoult の法則に従う。
- b) Fe-Ni, Fe-Co 二元溶液も同様に考えても差支えないと考えられる。

(62) 熔鉄中に於ける Al-N 系平衡の検討

(Study on Equilibrium between Al & N in Molten Iron & Steel)

K.K. 神戸製鋼所研究部 工〇下 瀬 高 明  
理 成 田 貴 一

I. 緒 言

鋼材に及ぼす窒素の影響については古来多くの研究がなされている。筆者の一人は既にチタニウムジルコニウム及びバナジウムによる熔鉄の脱窒反応に就て検討し之等の元素の窒素固定作用は極めて強く可溶性窒素及び全窒素量を著しく低減せしめる事を認めた、週期律表からも判る様にアルミニウムの化学的性質はチタニウムジル

コニウムに比較的に良く似ており窒素に対する親和力も大きいと考えられる。

筆者等は先に鉄鋼中微量アルミニウムが金属アルミニウムアルミナ窒化アルミニウムの形で存在すると考え之等の分析方法を検討し既に其の一部は報告した。この分析方法に基き熔鉄中に於ける Al-N 系平衡を検討したので以下報告する。

II. 實 験 方 法

IIa 溶解方法: 電解鉄をシスターマグネシア坩堝を使用しアルゴン雰囲気中で溶解し内径 7mm の石英管にて熔鉄を吸上げ急冷し分析試料を採取した。次に純金属アルミニウムを添加純鉄棒で攪拌しアルミニウム添加 5 分後に上記と同様の方法で分析試料を採取した。1650 ± 10°C で 5 回 1600 ± 10°C で 6 回 1580 ± 10°C で 6 回アルミニウム添加量を変化させて実験を行つた。

IIb 分析方法: 無水の臭素-醋酸メチルエステル溶液は地鉄のみを溶解し窒化アルミニウムには殆んど作用しない。従つて鉄鋼試料をこの臭素醋酸メチルエステル溶液で処理すると鉄鋼中に侵入型に入っている窒素は臭素により酸化された鉄の溶解と共に反応系外に逸散し窒化アルミニウムは酸化アルミニウムと共に残渣中に残留する。従つてこの残渣中から Kjeldahl 法により定量される窒素はアルミニウムと結合している窒素と考えてよい。尙鋼中では窒化アルミニウムは AlN として存在しているものと思われるからこの臭素醋酸メチルエステル溶液で処理した残渣中の窒素の定量値から直ちに AlN が知られる。筆者等は別に臭素醋酸メチルエステル溶液で処理して得た残渣を稀硫酸で処理し AlN を分解して  $Al_2O_3$  型のアルミニウムを定量した。斯くする事に依り残渣中のアルミニウムを AlN 型及び  $Al_2O_3$  型に分別定量した。又非金属元素と結合していないアルミニウム即ち金属状アルミニウム含有量は全アルミ含有量から臭素エステル法で得た残渣中のアルミニウム含有量 (AlN 型及び  $Al_2O_3$  型等の化合物型アルミニウム含有量の和) を差引いて計算した。同様にアルミニウムと結合していない窒素即ち地鉄中に侵入型として入っている可溶性窒素含有量を差引いて求めた。

III. 實 験 結 果

前記 [II] 項 a に示した如き溶解法で溶解せる試料を b に示した如き分析方法で分析せる結果を第 1 表に示す。第 1 表より明らかなる如くアルミニウム添加量が増大するに従つて可溶性窒素含有量は著るしく減少