

(4) 肌不良におよぼす影響は煉瓦喰, 砂喰がいちじるしい。一般にスキンホールの多い時は肌が良好で少い時は不良になる。

(5) 湯の Si が多いと滓喰が増加する。

(6) 注入温度の影響は少い。注入速度が大となると滓喰, 砂喰, 煉瓦喰は多くなるが, スキンホールは関係がない。

(7) 肌と内部の砂疵との間には逆の関係があり, したがってこれを考慮して作業条件を決めるべきである。

### (56) 炭素飽和熔鉄の Mn-S 平衡について (III)

—珪素の影響—

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

— Effect of Silicon —

M. Inoue, et alius.

名古屋大学工学部 理博 佐野 幸吉

“ 工〇井上 道雄

#### I. 結 言

既報のごとく Fe-Cs<sub>sat</sub> 系熔鉄において熱力学的に脱硫力の弱い Mn によつてもかなり脱硫効果が認められた。Si もまた C と同様 S の活量を増大する元素でありかつ常に熔鉄中に共存するものであるから Si の存在の影響を確認しておくことは必要なことである。しかしながらこの点についての文献はほとんどなく, わずかに Wentrup が Si 2.1% のものについて求めた数箇のデータがあるのみである。本研究は Si を含む C 飽和熔鉄について前回同様の方法で Mn-S の平衡を測定したもので S の活量係数の変化について考察した。

#### II. 実 験 方 法

(1) 試料: 既報のものと同様で金属珪素および Fe-Si を使用して毎回の実験の都度目的 Si% に配合した。

(2) 実験装置: 既報のものとおなじ。

(3) 実験方法: 従来とおなじく試料約 30g を黒鉛坩堝で CO 1 atm 中で熔かし Fe-Mn を添加させて平衡を求めた。今回は予め電解鉄および Fe-C 合金と所定量の金属 Si または Fe-Si を配合して約 1450°~1500°C で真空中で溶解し坩堝および試料から充分脱ガスせしめ, しかる後切電, 一旦冷却後 CO ガスを導入, ついで再び溶解しつつ Fe-C-S 合金を投入完全に熔融し目的温度に保持して Fe-Mn を投入約 60~90 分保持し

て平衡に達せしめた。試料は石英管による吸上法によりただちに水中に急冷し, Si が高くてもほとんど白鉄としてうることができた。分析方法は従来とおなじで Si は JIS によつた。

### III. 実験結果および考察

(1) Mn による脱硫限度と Si の関係

1400°C において Si 2, 4, 8% を目標としたそれぞれの系について Mn-S 平衡を求めた結果は Table 1 (略)および Fig. 1 に示す。図から明らかなように Si

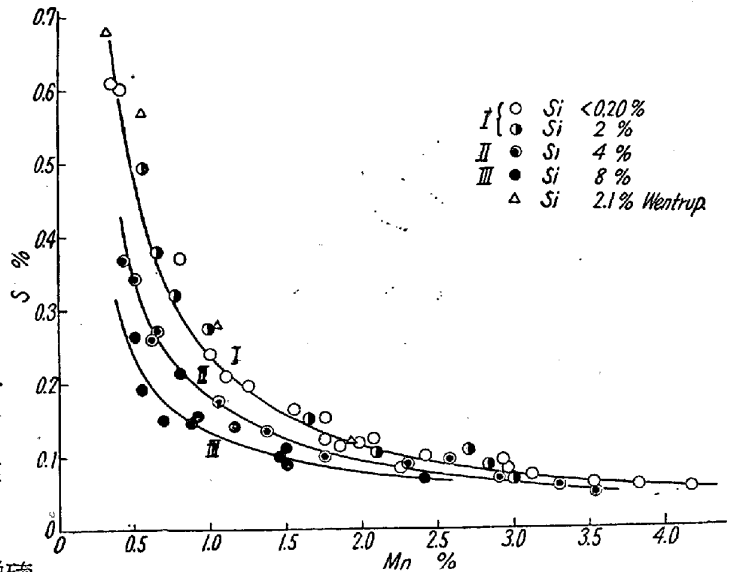


Fig. 1. Mn-S equilibrium at various silicon content in carbon-saturated Fe-C-Si melts at 1400°C.

は 2% まではほとんど影響がなく 4% 以上を含む場合にはじめて Mn の脱硫効果をあげることがわかる。殊に Mn の比較的低濃度で極めて有効であるが高 Mn 濃度になるにつれその効果は小さくなる傾向を示す。Mn による脱硫におよぼす Si の影響について論じたものは Wentrup の報告があるだけであるが彼の測定結果は Si 2.1% についてのみで広い Si 濃度範囲についてはふれていないが Fig. 1 に比較のため記入した。彼の測定点は少いが, かなり本実験結果と一致する。

本平衡曲線からそれぞれの Si 系について Mn による脱硫限度を求めると Table 2 のごとくなる。

(2) Fe-Cs<sub>sat</sub>-Si 系における S の活量係数

Si は C と同様に強く S の活量を増大させることはすでに明らかである。(S に対する interaction parameter は  $e_S^C = +6.0$ ,  $e_S^{Si} = +7.6$ )

しかし一方で Si は C の溶解度をかなり大きく減少させるので C 飽和の条件下では Si の添加は必ずしも S の活量係数を一方的に増大することにはならない。1400

Table 2. Desulphurization limits by manganese at various silicon contents.

| Si %  | Mn=0.5% |       | Mn=1.0% |       | Mn=2.0% |       | Mn=3.0% |       |
|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
|       | S %     | $f_s$ | S %     | $f_s$ | S %     | $f_s$ | S %     | $f_s$ |
| <0.20 | 0.46    | 4.2   | 0.24    | 4.2   | 0.12    | 4.2   | 0.075   | 4.1   |
| 2     | 0.46    | 4.2   | 0.24    | 4.2   | 0.12    | 4.2   | 0.075   | 4.1   |
| 4     | 0.34    | 5.7   | 0.18    | 5.6   | 0.10    | 5.1   | 0.065   | 4.8   |
| 8     | 0.24    | 7.4   | 0.14    | 7.2   | 0.08    | 6.3   |         |       |

$f_s$  are gained by Eq. (2)

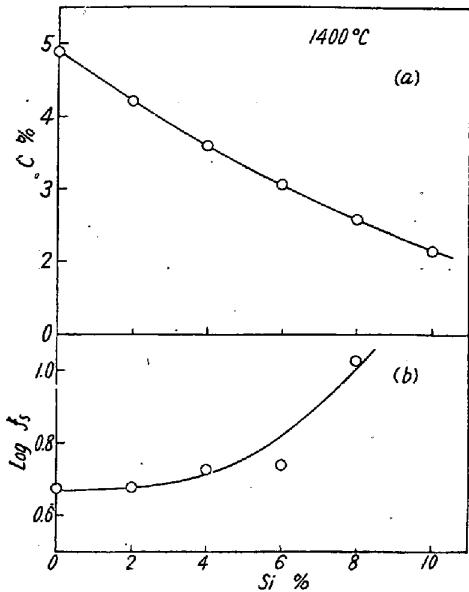


Fig. 2. Effect of silicon on carbon solubility (a) and activity coefficient of sulphur (b) in carbon saturated Fe-C-Si melts. 1400°C

°CにおけるC溶解度とSiの関係を既知の文献から求め  $f_s$  を推定すると Fig. 2 のごとくなる。ただし  $f_s$  は  $\log f_s = \log f_s^C + \log f_s^{Si}$  によって求めた。すなわち、Si の低いところでは S の活量係数はほとんど変わらず Si 4% 以上ではじめて増大する。このため Mn による脱硫限度は Si 4% 以上でないと低下しないと予想されるが本実験結果も同様の傾向を示すことは前述のとおりである。

(3) Si の脱硫効果と S の活量係数

本実験結果から Mn-S 平衡時の C の溶解度を求め、S の活量係数  $f_s$  を一応次式が成立つものと考えて算出した。

$$\log f_s = \log f_s' + \log f_s^C + \log f_s^{Si} + \log f_s^{Mn} \dots\dots\dots (1)$$

結果は Fig. 3 の鎖線に示すごとく Mn 濃度にはほとんど無関係で Si によつてのみ変化するが (2) 項で推

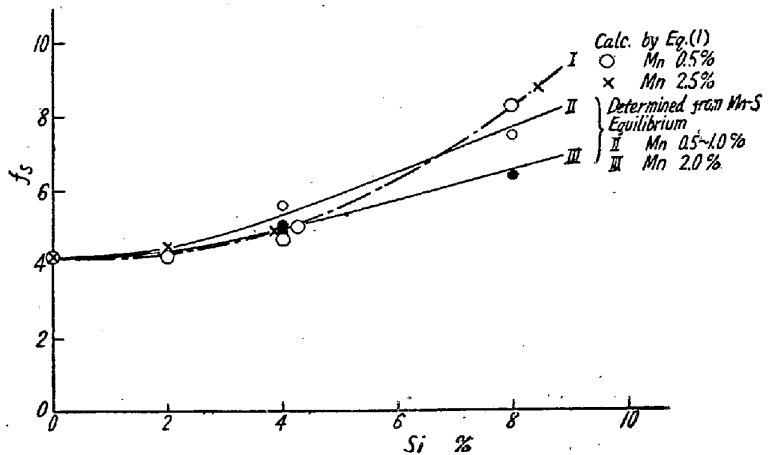


Fig. 3. Activity coefficient of sulphur plotted against silicon content in carbon-saturated melts. 1400°C.

定した Fig. 2 の  $f_s$  曲線とよく一致する。

既報のごとく本平衡は  $K = a_{MnS} / a_s \cdot a_{Mn}$  で表わされるが Fe-Csatsi 系においても本実験範囲では脱硫生成物をほぼ MnS と見做せば  $a_s \cdot a_{Mn} = \text{const}$  となる。熔鉄中の Si-Mn の interaction は不明であるが本系においても Mn はほぼ理想溶液に近く  $f_{Mn} = 1$  と考えると、Fe-Csatsi 系における  $f_s$  を  $f_{s0}$ 、このときの S 濃度を  $[S]_0$  とし対応する Fe-Csatsi 系の  $f_s$  を  $f_s$ 、S 濃度を  $[S]$  とすれば (2) 式が成立する。

$$\frac{f_s}{f_{s0}} = \frac{[S]_0}{[S]} \dots\dots\dots (2)$$

(2)式において  $f_{s0}$  は既報の値を用いると本実験結果からそれぞれの  $f_s$  を求めることができる。Table 2 の  $f_s$  はこの値を示す。またこの結果を図示すると Fig. 3 の曲線 I, II のごとくなる。(1) 式から求めた  $f_s$  (曲線 I) と比べると大体の傾向は一致するが高 Si, 高 Mn 側で一致しない。これはかかる高濃度の溶液中での (1) 式による  $f_s$  の算出が不適当なためか、あるいは Mn の理想溶液からの偏移のためか本実験結果からのみでは明らかでない。しかし Si 8% 位になると本実験温度ではなかなか viscous でことに高 Mn になるといちじる

しくこのため脱硫生成物が完全に分離し難いため真の平衡点が求められないためではないかと考えられる。

V. 結 論

1400°Cにおいて Si 8% までを含む Fe-Cs<sub>sat</sub>-Si 系熔鉄中における Mn-S 平衡を求めつぎの結論をえた。

(1) Si の添加による効果は 2% 程度までは全然認められない。普通の低 Si 鉄ではC飽和が結局脱硫限度を決定する条件である。

(2) Si 4% 以上になると同時に S の活量係数の増大に伴い脱硫に効果がある。しかし高 Si, 高 Mn になるにつれその効果は必ずしもいちじるしくない。

(3) 平衡時の各成分の分析値から近似的計算によつて求めたSの活量係数と、各 Si 濃度における脱硫限度の低下割合から求めたそれとは比較的 Si, Mn 濃度の低い処ではほぼ一致するが、高濃度では一致しない。

(文献省略)

(57) 熔融 Fe-Mn-C 合金の Mn および C の活量について

On Activities of Mn and C in Molten Fe-Mn-C Alloys

M. Ohtani.

東北大学選鉱製錬研究所 工 大 谷 正 康

I. 緒 言

熔融鉄三元溶液の共存元素の活量に關し、さきに Fe-Si-C, Fe-Mn-C 系を明らかにしたが、引き続き測定した Fe-Mn-C 系の結果を報告する。

本三元系は従来までにオーステナイト中の Mn, C の挙動に關する研究があるにすぎず、熔融状態における実測はみあたらない。本系の炭素飽和溶解度から添加により溶解度が増加することが知られており、これより熔質元素である Mn および C の親和力が、Fe, C のそれより大なることを知る。このため C ならびに Mn の活量はそれぞれ第 3 元素の添加により低減されることは容易に推測されるところであるが、定性的推測の域を出ない。よつてこの間の定量的關係を明らかにするべく、まず本系の炭素飽和溶解度を 1,530±10°C の範囲, Mn 約 40% まで実測し、しかるのち従来の実験方法と同様可逆電池を構成し、その起電力変化より成分元素の活量を求めた。

II. 炭素飽和溶解度

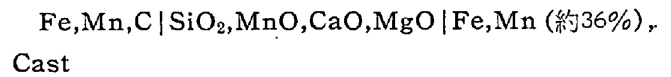
溶解度に關してはすでに実測があるが、その検討をも

かね Mn 約 40% の濃度, 1530±10°C の範囲で測定した。装置, 方法などは既報のとおりで省略するが、その結果は従来の実測値とよく一致する。Mn および C の濃度をモル分率で示すと炭素飽和溶解度  $N_C^s$  と  $N_{Mn}$  との間には測定濃度範囲でつぎの直線關係が成立する。

$$N_{Mn} = 9.68 N_C^s - 1.98$$

III. 活 量 測 定

構成電池はつぎのとおり



溶解坩堝その他に關しては既報 Fe-Mn, Fe-Cr-C 系と全く同様で省略する。実験温度は 1,530°C を中心に Mn 濃度約 36% までとし、また標準極も一応 Mn 36%, C 飽和の三元合金をえらんだが、必ずしもこれに限定せず誤差なども考慮して都合のよい合金を標準とした例もあるが、換算値はかなり一致した値を示す。ただ溶質元素の濃度が稀薄な場合は誤差も多く不正確は避けられぬが、繰返し実験を行いこれを補つた。

IV. 実 験 結 果

上述のごとくして求めた起電力(mV)と Mn 濃度の關係を Fig. 1 に示す図中●印は C 飽和三元系, ○印はそれぞれ C 約 3%, 1% 近傍の組成をもつもので C 濃度による起電力変化の概略を示すものである。この關係は既報の Fe-Cr-C 系のそれと類似の傾向をもつが、起電力変化は前者が後者より小さい。この点については後述する。

起電力より活量を求めるには次式による。

$$E = -2 \cdot 10^{-4} T / n \times \log a_{Mn} \dots \dots \dots (4 \cdot 1)$$

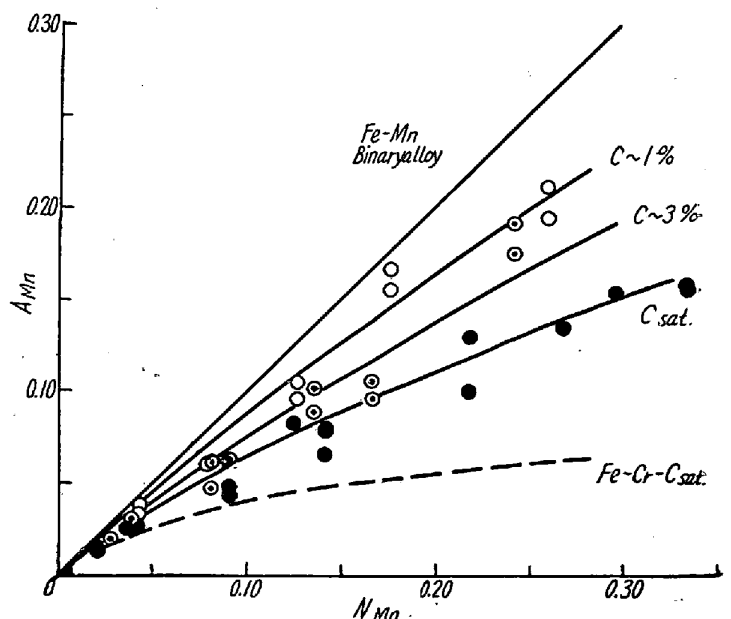


Fig. 1. Activity of  $a_{Mn}$  in molten Fe-Mn-C alloys at about 1,530°C.