

論 文

マンガンによる熔鉄の脱硫に関する研究 (I)*

(炭素飽和熔鉄中の Mn-S 平衡—その一)

佐野 幸吉**・井上 道雄***

STUDIES ON THE DESULPHURIZATION OF MOLTEN PIG IRON BY MANGANESE (I)

(Mn-S Equilibrium in C-saturated Molten Iron—Part 1)

Kōkichi Sano, Dr. Sci. Michio Inouye

Synopsis:

It is necessary to obtain the intimate knowledge of desulphurizing power of manganese, which always exists in molten iron during the iron and steelmaking processes. However, it should be pointed out that whilst many studies on the desulphurizing power of manganese had been established, there was no good agreement in their results perhaps because little attention was given to behaviour of sulphur in liquid iron.

Because recently the activity of sulphur in liquid iron containing various alloying elements had been determined, the authors tried to study the equilibrium between manganese and sulphur dissolved in liquid iron and to ascertain the desulphurizing power of manganese on the standpoint of sulphur potential. On this first report, the Mn-S equilibrium in carbon saturated iron was determined between 1200° and 1500°C.

The results obtained were in good agreement with those of W. Oelsen. It is noteworthy that the results suggested the possibility of decreasing sulphur content of pig iron containing more than 1% manganese to be useful for steelmaking by lowering the temperature to about 1200°C. Such effective desulphurizing power of manganese was ascribed to high sulphur potential in liquid iron. Assuming the activity coefficient of sulphur in these Fe-Csat-Mn-S melts was expressed thus,

$$\log f_S = \log f_S' + \log f_S^{(C)} + \log f_S^{(Mn)}$$

it was presumed that the values of f_S were nearly constant at any temperature except in the higher manganese concentrations. The equilibrium of manganese and sulphur in molten iron was shown as follows:

$$\underline{S} + \underline{Mn} = (\text{MnS}) \quad K = \frac{a_{\text{MnS}}}{a_S \cdot a_{\text{Mn}}} = \frac{a_{\text{MnS}}}{f_S[\text{S}\%] \cdot f_{\text{Mn}}[\text{Mn}\%]}$$

and from experimental data it was apparent that the product $[\text{S}\%][\text{Mn}\%]$ was also approximately constant at comparatively lower temperatures. Although the activity coefficient of manganese in such solution had not yet been determined, it might be regarded as constant in lower sulphur concentrations and carbon saturation. On this assumption, in the above range a_{MnS} might be also constant and the apparent equilibrium constant $K'' = [\text{S}\%][\text{Mn}\%]$ was conveniently substituted for the equilibrium constant K and written.

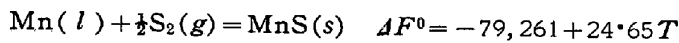
$$\log K'' = -\frac{9763}{T} + 5.197$$

and then the following thermodynamical data were obtained,

$$\underline{S} + \underline{Mn} = (\text{MnS}) \quad \Delta F^0 = -47,741 + 28.49T$$

* 昭和 29 年 4 月, 昭和 31 年 4 月本会講演大会において発表

** 名古屋大学工学部教授, 理博 *** 同 助教授



Compared the data of carbon solubility in these experiments with those of Fe-Mn-C melts, the effect of dissolved sulphur on carbon solubility in liquid iron were discussed. In lower sulphur concentrations, the following equation given by *Turkdogan* et al. might be applied,

$$\Delta N_C^S = -N_S \quad \text{when } N_S < 0.005$$

where ΔN_C^S was the atom fraction of carbon which was displaced from carbon saturated solution by dissolved sulphur and N_S was the atom fraction of sulphur in Fe-C-S melts.

I. 結 言

Mn による脱硫に関する研究は今日までかなり多くみられ¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾, 実験室における研究以外にも, 実際の操業においてもこの問題を取扱つたものは少ない. とくに高炉出鉄後から混鉄炉内に貯えられる間の所謂熔鉄の自然脱硫なる現象はすでによく知られているところである. Mn による脱硫の機構については概ね明らかにされており, 熔鉄中における硫化マンガンもしくは硫化マンガに富む硫化物の生成, 浮上, 分離によるものと解釈されている. しかしながらこれまでの諸家の研究結果から Mn による脱硫限度を求めてみると, それ等の結果は必ずしもよく一致しているとはいえない. しかも多くは断片的なもので広い範囲にわたつて系統立つた研究というのは W. Oelsen⁷⁾ のもの以外にはほとんどないといつてよい.

Mn は製鉄製鋼の過程において通常つねに熔鉄中に存在するものであるからその正しい脱硫力についての知識を把握しておくことは, 鉄鋼一貫の全過程を通し, 脱硫をいかに合理的に処理するかを決めるためにも必要欠くべからざるものであると考えられる. ところで Mn の脱硫力とはなにかといえれば簡単には熔鉄中の Mn と S との親和力と Fe と S との親和力との差といふことができる. この考へにもとづいて, 著者の一人⁸⁾ はかつて二, 三の仮定のもとに熱力学的計算により Mn の脱硫力を求めたが, その結果によれば, Mn の脱硫力は決して期待しうる程強いものではなく, むしろ弱いといふことができる. このことは熔鉄に溶解する S の活量係数がほぼ 1 と見做される純鉄若しくは合金元素の少ない鋼では, たとえ仮りにかなり低温度まで過冷できるとしても Mn はほとんど脱硫の役に立たないことを意味する. しかし鉄鉄となると一般にかなりの C, Si, Mn 等を含み, これ等合金元素の存在は, 熔鉄中の S の活量係数に大きな影響をおよぼすことが近年明らかにされ⁹⁾, それによると鉄鉄の場合はかなり被脱硫性が増大することが知られる. かくして始めて元来弱い脱硫力しか持つていない Mn も, 鉄鉄のごとく被脱硫性の高い場合においてのみ脱硫

に対し有効であることを理解することができる. か様な観点に立つて考えると, 脱硫される側の熔鉄の組成いかによつてその被脱硫性が変わることになるから, 結局 Mn による脱硫効果もこれによつて影響されることが少くないであろう. この点を考慮しなかつた事が従来の諸家の研究結果が一致を見ない一つの原因と考えられる. そこで本研究においては, この点に重点をおき, Mn による脱硫効果が熔鉄のいかなる条件のもとで最も有効であるかを明らかにせんとしたもので, 本報においては先づ炭素飽和系における熔鉄中の Mn-S 間の平衡に関する実験結果を述べることにする.

II. 試料および実験装置

(1) 試料

本実験に使用した試料はすべて実験室で合成した Fe-C 合金, Fe-C-S 合金および Fe-C-Mn 合金を原料として用いた. Fe-C 合金は電解鉄 (昭和電工製) を破碎し, 黒鉛粉と混ぜて黒鉛坩堝 (黒鉛電極を加工したもの) に装入し, クリプトル電気炉で熔製した. Fe-C-S 合金はこの Fe-C 母合金に適宜硫化鉄を添加して熔製した. 硫化鉄は次の如くして合成したものである. すなわち電解鉄を硝酸に溶解, 硝酸鉄となし, これを除々に加熱して酸化鉄としたものを水素で 1000°C で 2 時間還元, ついで 600°~700°C で硫化水素を 3 時間通じて硫化してえた. これ等母合金の分析結果は次の通りである.

	C	Si	Mn	P	S
Fe-C 合金	4.45	0.015	tr.	0.005	—
Fe-C-S 合金	3.92	0.020	0.01	0.006	1.59
	Ni	Cr	Cu		
Fe-C 合金	0.003	0.006	0.003		
Fe-C-S 合金	0.003	0.012	0.023		

個々の平衡測定にはこれ等を適宜組合せて用いた.

(2) 実験装置

実験装置は Fig. 1 a, b に示す.

主要部は Fig. 1 a, b に示すごとく, 試料を入れた

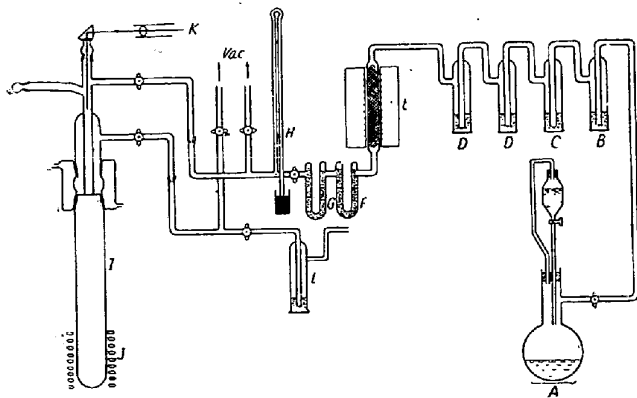


Fig. 1-a. Diagram of Apparatus.

A CO gas generator	H Hg-Manometer
B H ₂ SO ₄	I Reaction tube
C KOH	J High frequency
D Alkali pyrogallol	induction furnace
E Cu-net furnace 450°C	K Optical pyrometer
F Sodolime+CaCl ₂	L H ₂ SO ₄
G P ₂ O ₅	

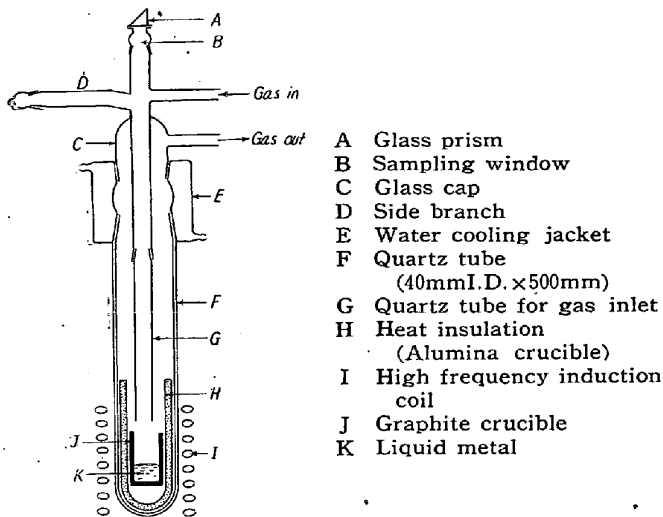


Fig. 1-b. Furnace assembly.

黒鉛坩堝 (内径 22mm, 高さ 50mm) を断熱用のアルミナ坩堝で保護して, 一端を封じた不透明石英反応管 (内径 40mm, 高さ 500mm) に入れ高周波誘導コイル中にセットする。反応管上部のパイレックスガラス製のキャップを通じて, 必要に応じ真空に吸引しあるいは CO ガスを導入しうるとく真空装置およびガス発生装置に連結する。またキャップの枝管中には Fe-Mn 合金を入れておき, 熔融試料中に磁石によつて投入操作を行う。キャップの上端は覗窓をかねた分析試料採取口があり, この上のプリズムを通して光高温計により測温できるようにになっている。CO ガスは普通行われているように濃硫酸と蟻酸から発生させ, Fig. 1-a のごとく, 濃硫酸, 苛性カリ 30% 溶液, アルカリピロガロール溶液の洗滌瓶を通して洗滌, さらに 450°C に加熱した銅網管, ソーダライムおよび CaCl₂ 管, P₂O₅ 管を順次通して充

分乾燥して反応管に導く。試料の熔解には 20KVA の水銀火花間隙式高周波誘導炉によつた。

III. 実験方法および結果

実験方法: 前記の Fe-C 合金および Fe-C-S 合金を適宜配合して S が予想平衡値より高くなるように約 25~30g を黒鉛坩堝に入れ, 反応管内に収めて Fig. 1-a に示すようにセットする。添加すべき Fe-Mn は枝管中に入れておく。黒鉛坩堝は加熱の際揮発分がガスとなつて発生し, 光高温計の読みを妨害するので, これを防ぐため予め実験温度より幾らか高い温度で真空に (10⁻⁴ mmHg) 吸引しながら約 30 分空焼きする。試料を入れた後, 再び真空となし徐々に加熱して熔解し, 試料中に含まれるガスをできるだけ除去せしめ, ついで一旦凝固せしめた後, 徐々に充分洗滌乾燥した CO ガスを導入し 1 気圧とし, 以後毎分約 30~40cc の割合でガスを系内に流す。ついで高周波炉に通電し試料を熔解, 所定温度に達し, ほぼ温度の変動がなくなつた後, 枝管中の Fe-Mn を磁石により手早く熔融試料中に投入する。逆に Fe-C-Mn 合金をさきに熔解しおき, 枝管中から Fe-S を投入してもよいわけであるが, Mn-S 平衡時の正しい C 溶解度を求めるために実験は前者の方法を選んだ。Fe-Mn 投入後平衡に達するに要する時間は, 熔鉄中の残留 S が一定値を示すまでの時間と C が飽和するまでの時間を併せて考慮した。予備実験により, Fe-Mn 投入後 Mn-S 間の平衡はかなり速やかに進行し, 1300°C において 15 分後には残留 S はほぼ一定値を示すことを知つた。また C の飽和するまでの時間は, 1300°C における S 0.28% を含む試料についての測定結果によれば, 飽和点近くでは C 1% につき約 1 時間を要した。これ等の結果から, 各平衡測定には, 試料の配合割合を考慮し 30 分ないし 90 分を目標にした。

所定温度に保持した後, 覗窓のキャップを外し, 内径 3~4mm の薄肉石英管を挿入して, 約 10~15g の試料を吸上げ, 素早く水中に急冷して分析に供する。石英管の上部には銅線を入れておき試料の急冷を助けるようにした。かくしてえられた分析試料はすべて完全に白鉄となつており, 特に C 分析に際し試料採取による誤差を極力少くすることができた。分析試料は破碎し, C 分析には 25~65mesh に粒度を揃え, S および Mn 分析には -65mesh の粉末を用いた。C 分析は燃焼法を用い, S はすべて重量法により BaSO₄ として求め, Mn は蒼鉛酸ソーダ法によつた。

以上の実験とともに, 真の平衡点を確めるために, 逆

Table 1. Equilibrium data on C-saturated Fe-Mn-S melts at various temperatures.

Heat No.	Temp (°C)	Time (mn)	Initial S%	Metal pct. at Equilibrium			$K''=[\text{Mn}][\text{S}]$	f_s (Calc)	Remarks
				C	Mn	S			
62	1500	120	0.58	5.05	2.25	0.198	0.446	4.48	Desulphurized by Fe-Mn addition
65	"	"	0.65	5.07	2.46	0.188	0.462	4.46	
67	"	"	0.55	5.11	3.78	0.129	0.503	4.28	
★70	1400→1500	15→60	0.58	—	3.36	0.146	0.492	—	Desulphurized by Fe-Mn addition at 1400°C and attained to equilibrium at 1500°C
★71	"	20→120	0.55	5.11	3.06	0.205	0.628	4.41	
★72	"	20→60	0.30	5.18	4.15	0.135	0.550	4.37	
74	1500	60	0.47	5.00	1.47	0.317	0.467	4.51	
77	"	"	0.32	4.98	1.75	0.290	0.507	4.41	
95	"	"	1.04	5.00	1.05	0.537	0.563	4.54	
96	"	"	1.03	4.98	0.71	0.613	0.436	4.53	
97	"	"	0.77	5.06	1.67	0.328	0.548	4.58	
99	"	"	0.67	5.06	2.33	0.232	0.541	4.46	
100	"	"	0.71	5.20	3.44	0.131	0.452	4.56	
101	"	"	0.40	5.21	4.07	0.122	0.496	4.42	Desulphurized by Fe-Mn addition
102	"	"	0.41	5.13	3.97	0.137	0.543	4.30	
103	"	"	0.30	5.17	5.19	0.094	0.490	4.10	
105	"	"	1.55	4.93	0.63	0.592	0.372	4.46	
106	"	"	1.14	4.98	0.87	0.546	0.475	4.52	
108	"	"	0.31	5.22	4.97	0.096	0.474	4.21	
109	"	"	1.57	4.92	0.44	1.139	0.502	4.34	
110	"	"	1.00	4.90	0.69	0.815	0.567	4.31	
★112	1400→1500	20→60	0.40	5.05	1.87	0.229	0.428	4.55	Desulphurized by Fe-Mn addition at 1400°C and attained to equilibrium at 1500°C
★113	"	"	0.40	5.02	1.04	0.433	0.452	4.60	
30	1400	40	0.31	4.96	4.72	0.046	0.217	3.81	
34	"	90	0.53	4.79	1.24	0.196	0.243	4.16	
36	"	60	0.28	4.78	1.98	0.117	0.241	4.03	
37	"	"	0.36	4.91	2.92	0.092	0.269	4.06	
38	"	"	0.28	4.82	1.74	0.153	0.266	4.12	
39	"	50	0.65	4.89	2.07	0.123	0.257	4.19	
40	"	"	0.96	4.72	0.79	0.369	0.288	4.06	
41	"	"	0.96	4.80	1.13	0.210	0.237	4.30	
42	"	60	0.68	4.89	2.25	0.081	0.183	4.19	
44	"	"	0.68	4.93	2.56	0.078	0.232	4.09	
46	"	"	0.63	4.84	1.85	0.114	0.211	4.18	
50	"	"	0.94	4.72	0.34	0.611	0.209	4.09	
51	"	"	0.27	4.95	3.53	0.062	0.218	4.05	
★54	1300→1400	20→60	0.32	4.87	2.40	0.094	0.226	4.10	Desulphurized by Fe-Mn addition at 1300°C and attained to equilibrium at 1400°C
★55	"	"	0.30	4.85	1.75	0.122	0.214	4.21	
★56	"	"	0.28	4.85	1.54	0.165	0.254	4.25	
86	1400	60	0.65	4.94	3.12	0.073	0.229	4.09	
87	"	"	0.30	4.98	5.12	0.050	0.257	3.76	
88	"	"	0.35	4.92	4.12	0.055	0.225	3.86	
★89	1300→1400	20→70	0.50	4.78	0.99	0.239	0.237	4.19	Desulphurized by Fe-Mn addition at 1300°C and attained to equilibrium at 1400°C
91	1400	60	0.40	4.95	3.82	0.062	0.237	4.01	
111	"	"	"	4.71	0.40	0.607	0.243	4.08	
2-a	1300	20	0.38	4.46	0.58	0.164	0.0950	3.69	
-b	"	"	"	4.46	0.79	0.100	0.0789	3.67	
-c	"	"	"	4.58	1.27	0.065	0.0817	3.81	
3-a	"	30	0.38	4.55	0.75	0.108	0.0806	3.84	
-b	"	"	"	4.58	1.29	0.058	0.0747	3.82	
-c	"	"	"	4.65	2.20	0.042	0.0921	3.86	
4-a	"	"	0.40	4.54	0.57	0.150	0.0860	3.82	
-b	"	"	"	4.59	1.42	0.064	0.0908	3.81	
-c	"	"	"	4.61	2.48	0.040	0.1004	3.65	
5-a	"	"	0.40	4.51	1.47	0.059	0.0870	3.67	
-b	"	"	"	4.56	1.62	0.042	0.0682	3.72	
-c	"	"	"	4.69	2.58	0.031	0.0795	3.79	
6-a	"	"	0.35	4.50	0.37	0.194	0.0726	3.76	
-b	"	"	"	4.61	1.115	0.075	0.0830	3.91	
-c	"	"	"	"	1.48	0.062	0.0917	"	
14-a	"	"	Mn=2.36	"	0.81	0.112	0.0909	"	Demanganized by Fe-S addition
-b	"	"	"	"	0.44	0.166	0.0722	"	
-c	"	"	"	"	1.38	0.069	0.0955	"	
16-a	"	"	Mn=2.12	"	1.17	0.072	0.0848	"	
-b	"	"	"	"	1.04	0.086	0.0895	"	
-c	"	"	"	"	4.51	0.33	0.249	3.84	
9-a	1200	20	0.58	4.50	0.70	0.105	0.0732	3.79	
-b	"	"	"	4.58	1.04	0.074	0.0723	3.81	
-c	"	"	"	4.29	0.148	0.252	0.0373	3.55	
10-a	"	30	0.58	4.33	0.44	0.100	0.0437	3.57	
-b	"	"	"	"	0.84	0.057	0.0475	"	
-c	"	"	"	"	0.13	0.281	0.0377	"	
11-a	"	20	0.58	4.34	0.49	0.081	0.0395	3.57	
-b	"	30	"	"	0.92	0.040	0.0368	"	
-c	"	"	"	"	4.39	1.38	0.028	3.53	
12-a	"	"	0.23	4.41	1.71	0.022	0.0370	3.49	
-b	"	"	"	4.40	0.61	0.074	0.0447	3.65	
-c	"	"	"	4.36	0.78	0.048	0.0376	3.58	
13-a	"	35	0.28	"	1.03	0.045	0.0457	"	
-b	"	30	"	4.38	0.76	0.068	0.0510	3.59	
-c	"	"	"	4.40	1.23	0.040	0.0490	3.54	
27-a	"	40	0.32	4.46	1.47	0.033	0.0482	3.51	
-b	"	35	"	4.34	1.31	0.030	0.0396	3.44	
-c	"	60	0.20	4.35	1.85	0.021	0.0379	3.39	
81-a	"	45	"	4.45	2.25	0.025	0.0562	3.47	
-b	"	45	"	4.59	3.39	0.018	0.0623	3.48	
-c	"	45	"	4.64	4.27	0.012	0.0525	3.40	
82-a	"	60	0.20	4.51	2.65	0.014	0.0366	3.47	
-b	"	40	"	4.49	3.82	0.019	0.0726	3.28	
-c	"	30	"	4.58	4.04	0.011	0.0445	3.37	

反応すなわち脱硫生成物たる Sulphide slag (主成分は MnS と考えられる) から、熔鉄中への Mn, S の溶解の方向から平衡を測定した。この目的のためには、目的とする温度より低い温度で、たとえば 1500°C の測定ときは、1400°C で Fe-Mn を投入して一旦脱硫させついで目的の温度つまり 1500°C に昇温して、あらかじめ一定時間保ち、前記のごとくして試料を採取して分析する。この方法は 1400°C, 1500°C の測定に際して併用して平衡の到達を確かめることができた。

本実験中温度測定はプリズムを通して光高温計によつた。低い温度では裸の湯面は現われず、1400°C 以上ではじめて一部見られるが、激しい湯の動揺のため見難いので、つねに皮膜 (黒鉛の粉末が湯面を cover している) の部分で测温した。光高温計の補正は、同じ条件で白金・白金ロヂウム熱電対を直接湯の中に挿入して行つた。本実験範囲では試料の組成の変化によつて影響を認められなかつた。

実験結果: 実験は 1200°C~1500°C にわたり、100°C おきに Mn-S 平衡曲線を求めた。結果は Table 1 および Fig. 2 に示す。Table 1 に示す★印は、前記のごとく逆反応を狙つたもので、それぞれ Fig. 2 の◎, △印のものがこれに相当し、すなわちそれぞれ 1300°C および 1400°C で Fe-Mn を投入し一旦脱硫させた後、1400°C および 1500°C にあげて平衡を求めたものである。このときも約 1 時間保持を目標としたが、Mn および S の sulphide slag からの溶解は案外早かつた。これ等は概ねよく他の測定点と同一曲線上にあり、Mn と S は互いに平衡に到達しているものと考えてよい。1200°C および 1300°C については特に逆反応の測定は行わなかつたが、同様に平衡に到達しているものとする。1300°C の◎印のものは、あらかじめ熔鉄に Mn を含有させておき、Fe-S 合金を投入して脱 Mn を行い平衡を求めたもので、別に逆反応を意味するものではないが、この時は正しい C 溶解度を求めることができなかった。これは S を含む熔鉄においては、C 溶解度が減る場合、容易に C を吐き出さないからである。なお Table 1 に示す同一熔番の a, b, c, は同一熔解試料について順次 Fe-Mn を投入して継続して脱硫の方向から平衡を求めたものである。

本実験結果から明らかなように、Mn による脱硫は高炉内におけるような高温では、われわれが目標とする程度には、たとえ C が飽和していても期待できないのであるが、1200°C 程度に温度が降下すれば、いちじるしく脱硫が進み、熱力学的には弱い脱硫力しか持たないとされている Mn でもかなりの効果があることが知られる。たとえば Mn 1~2% を含む平炉鉄を例にとると、出鉄後温度が 1200°C まで降下して脱硫が進むとすると特別の脱硫処理をしなくても S 0.04% 以下にすることが可能で、製鋼原料として差支ない程度になることは注目に値する。

本実験結果から得た各温度における脱硫限度を、これ

Table 2. Limits of desulphurization by manganese at various temperatures.

Temp (°C)	Mn Pct	Limits of desulphurization, S pct.			
		Authors	Oelsen	*Wen-trup	† Sch-enck
1200	0.5	0.088	0.100	—	—
	1.0	0.044	0.052	—	—
	1.5	0.027	0.027	—	—
	2.0	0.022	0.023	—	—
	2.5	0.017	0.018	—	—
1300	0.5	0.165	0.205	0.38	—
	1.0	0.080	0.105	0.10	—
	1.5	0.060	0.070	0.07	—
	2.0	0.045	0.055	0.07	—
	2.5	0.037	—	—	—
1400	0.5	0.465	0.47	0.55	1.08
	1.0	0.240	0.25	0.31	0.63
	1.5	0.162	0.17	0.17	0.39
	2.0	0.120	0.13	0.12	0.27
	2.5	0.095	0.11	—	0.20
1500	0.5	—	0.75	1.10	—
	1.0	0.500	0.42	0.60	—
	1.5	0.338	0.30	—	—
	2.0	0.254	0.25	—	—
	2.5	0.205	0.18	—	—

* C not saturated, Si Contained 2.1%

† C 2.9~5.4%

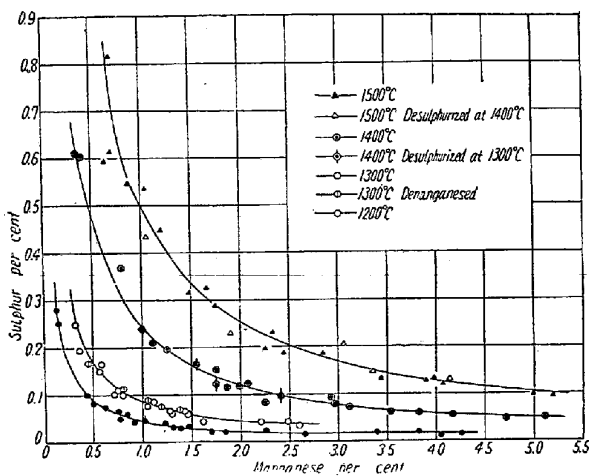


Fig. 2. Mn-S Equilibrium in C saturated iron at various temperatures under CO atmosphere.

までに文献に報告された主なるものと比較すると Table 2 に示すような結果になる。文献に見られるものは多く断片的で、系統立つたものは極めて少く、Mn-S 平衡曲線を比較し得るものも少い。しかも成分的にも C が飽和から遠く離れていたり、Si や P などを含んでいたりして条件も異なり、厳密には比較にならないが、それらのうち W. Oelsen⁶⁾ のものは最も新しくかつ詳しいようである。しかし原文が得られないので詳細は不明であるが引用された文献を通して比較すると著者等の値はこれとかなりよく一致している。Wentrup⁴⁾ の値もかなり近いけれども、それらの多くは C が飽和していないし、あるいは Si, P などを含んでいて条件がやや異なっている。H. Schenck³⁾ のものは 1400°C の平衡曲線のみ求められているが、相当に著者等の値とはかけ離れている。これもまた C 濃度が広く散らばっており、他の成分についてもあきらかでない。

Fig. 3 は Mn-S 平衡時における C 飽和濃度、すなわち溶解度を示す。熔鉄中への C の溶解度は S によつて減

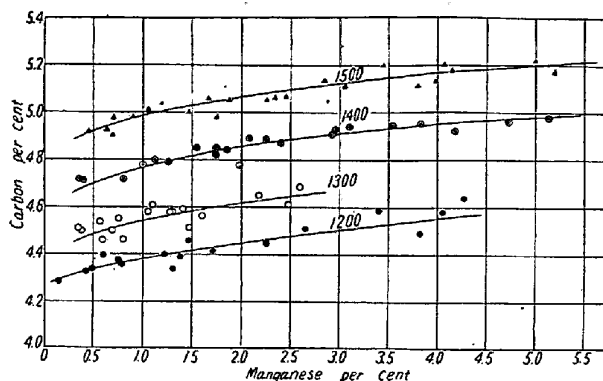


Fig. 3. Carbon solubility in liquid iron at Mn-S equilibrium.

じ Mn によつて増加することはよく知られているところであるが、Mn と S が互に平衡にある場合 (Fig. 2 に示すごとく)、C の溶解度は両者の影響が加算されて抛物線的に Mn とともに増大し次第に Fe-C-Mn 系の C 溶解度線 (後述 Fig. 8) に接近する。

(昭和31年9月寄稿)

チルドロール用木炭銑の研究 (II)*

(熱 的 性 質)

大 谷 孝 吉**

STUDY ON THE CHARCOAL PIG IRON FOR CHILLED IRON ROLLS (II) (Thermal Properties)

Kōkichi Otani

Synopsis:

On account of the special features of charcoal pig iron that was described in the previous report (Tetsu-to-Hagané, Vol. 43, No 4, 1957, p. 444), it is used for producing chilled iron roll. Heretofore such special features have been considered to be owing to the gas contents, and so scarcely investigated with reference to the thermal factors.

Because the author considered that it had reference to the thermal factors, the following experiments which had been hardly tested were carried out:

- 1) Determination of the heating and the cooling curves in thermal analysis:
- 2) Determination of the anomalous specific heat value:
- 3) Determination of A_1 transformation temperature:
- 4) Determination of thermal conductivities for various pig irons:
- 5) Determination of specific heat for the boron-treated cast iron:

From the above experiments concerning these factors (the anomalous specific heat, thermal radiation thermal conductivity), there were found distinct difference between the charcoal pig iron and the other pig irons.

* 昭和30年10月、本会講演大会にて発表 ** 大谷重工業 K.K. 羽田工場