

窒素ガス 1 気圧, 1600°C における値を附記してある。この結果によると, ガス相の窒素ガスの分圧の平方根と熔鉄中の窒素含有量との関係は, 従来信ぜられていたごとく, 直線関係ではなく, 熔鉄中の窒素含有量が増すとその活量係数が増加する方向に偏移する曲線であることが見出され, この関係は Fe-C-O 系における p^2_{CO}/p_{CO_2} と $\%C$ との関係と同傾向である。

IV. 熱力学的考察

(A) 熔鉄中に窒素が溶解する反応の平衡恒数

熔鉄中に窒素が溶解する場合の反応式および平衡恒数は次のごとく表わされる。



$$K'_N = \%N / \sqrt{p_{N_2}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

Fig. 2 は $\log K'_N$ と $\%N$ との関係を各温度について図示したもので, 窒素含有量の増加と共に $\log K'_N$ は

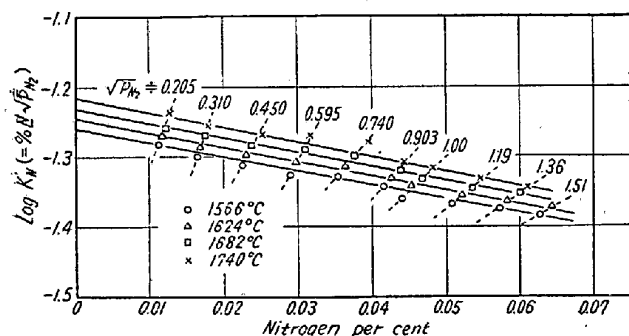


Fig. 2. Equilibrium ratio related to nitrogen contents of iron.

大体直線的に減少することが解る。すなわちこの場合は当然熔鉄中の窒素の活量係数を考慮すべきことが明かで今その活量の基準を無限稀薄溶液に採るものとすれば $\%N \rightarrow 0$ における K'_N の値が, この平衡における真の平衡恒数 K_N である。したがって $\log K'_N$ と $\%N$ との関係を各温度毎に直線と看做して $\%N \rightarrow 0$ における $\log K'_N$ すなわち $\log K_N$ の値を外挿法によつて求めると, 1566, 1624, 1682 および 1740°C の各温度に対し, それぞれ -1.262 , -1.252 , -1.241 , -1.225 がえられる。かくして求めた $\log K_N$ と温度 ($1/T$) との関係を直線と考えると次式がえられる。

$$\log K_N = -815/T - 0.819 \quad \dots\dots\dots (3)$$

したがってこの際の遊離エネルギーの変化は次のごとくなる。

$$\Delta F^\circ = 3729 + 3.75T \quad \dots\dots\dots (4)$$

(B) 熔鉄中の窒素の活量係数

熔鉄中における窒素の活量係数を考慮すると (1) 式の平衡恒数は (5) 式のようになる。

$$K_N = \%N \cdot f_N / \sqrt{p_{N_2}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで f_N は熔鉄中の窒素の活量係数である。(5) 式に (2) 式を代入すると

$$K_N = K'_N \cdot f_N \quad \dots\dots\dots (6)$$

両辺の対数を取ると

$$\log f_N = \log K_N - \log K'_N \quad \dots\dots\dots (7)$$

$\log K_N$ は既に求められてをり, $\log K'_N$ は本実験の実測値から算出し得るので活量係数は直ちに求めることができる。

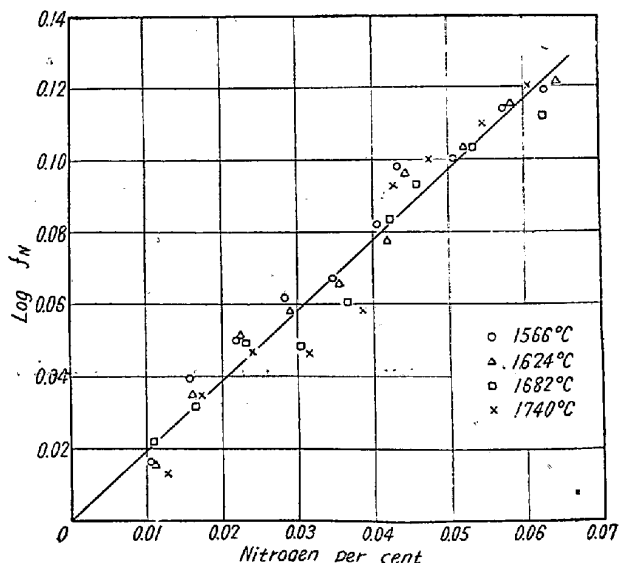


Fig. 3. $\log f_N$ related to nitrogen contents of iron.

Fig. 3 はかくして求めた $\log f_N$ と $\%N$ との関係を示したものである。この図から窒素含有量 0~0.070% の範囲において, 温度には無関係に $\log f_N$ と $\%N$ との間に次式が成立するといふことができる。

$$\log f_N = 1.97 \%N \quad \dots\dots\dots (8)$$

(32) 熔鉄中の硫黄と H_2S-H_2 混合ガスとの平衡

The Equilibrium between Sulphur in Liquid Iron and H_2S-H_2 Gas Mixture

Z. Morita, et alius.

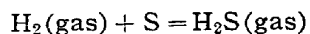
大阪大学工学部冶金学科

工博 足立 彰・工修〇森田善一郎

I. 緒 言

熔鉄中の硫黄の活量, およびそれにおよぼす諸元素の影響については, すでに諸外国の多くの研究者によつて求められている。しかしながら, わが国における研究はきわめて少く, また現在においてもまだ影響不明の点もある。著者らはそれらの点を明らかにするため, 先ず

$\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ 混合ガスと熔鉄中の硫黄との平衡を測定した。その平衡は一般に次のごとく書くことができる。



$$K = P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{S}} = P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2} \cdot f_{\text{S}}(\% \underline{\text{S}})$$

この平衡についても古くから多くの研究がなされており、最近では Sherman, Elvander および Chipman 等がこの平衡を研究している。

II. 実験方法

1) 試料および坩堝

試料としては市販の電解鉄および硫化鉄を用い、毎回の実験の都度、目的の $\text{S}\%$ に配合した。また坩堝は市販のアルミナ坩堝を使用した。

2) $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ 混合ガス

$\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ ガスはガスタンクに混合装入する方法をとった。水素はボンベに充填した圧縮水素を使用し、浄化装置を通してよく洗滌後ガスタンクに導入し、また硫化水素はキップの装置で硫化鉄と硫酸によつて発生せしめ、これを捕集壺に一旦貯蔵したものを目的に応じてガスタンクへ導入した。かくして貯蔵された混合ガスは、均一化させるために 24 時間以上放置後使用した。なおタンク中には、硫化水素の吸収を防ぐために流動パラフィンを入れた。

3) 熔解炉

熔解炉としては特別に作成した炭素管抵抗炉を用いた。炉の構造は Fig. 1 に示す。実験温度は 4~6KVA 程度の電力でえられ、また水冷による冷却効果が大きく、したがって変圧器を適当に制御することにより、温度を

一定に保つことが可能である。また試料の急冷にも効果的である。一方炭素管発熱体が反応器内にあるために、かかる実験では炭素反応が附随し、したがって純粹の平衡をうるということが困難なることが想像される。しかしながら本実験においてはその影響が少いようであり、比較的満足な結果がえられた。

4) 実験操作

試料約 20 g をアルミナ坩堝に入れ、保護用黒鉛坩堝とともに炉に装入、充分真空に引いた後装置内を混合ガスで置換し、ガスを流しながら加熱溶解する。所定の温度に到達後、上部よりアルミナ管を熔鉄中に挿入、混合ガスを 300cc/mn の流量の下に吹き込み bubbling を行う。4~5 時間同温度に保持、平衡に到達せしめた後、熔鉄中よりアルミナ管を引上げ、電源をきり、ガスを流しながら急冷した。温度測定は電解ニッケル、電解鉄、電解クロムの融点で補正された光高温計にて行なつた。なお測定誤差は $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内であつた。また分析試料は石英管により採取されるか、または急冷凝固試料より採られた。硫黄分析は重量法により硫酸バリウムとして求めた。また混合ガスの分析は、吸収壺中の醋酸亜鉛と醋酸カドミウムの醋酸酸性溶液に硫化水素を吸収せしめ、沃素滴定により決定した。

III. 実験結果

以上の方法で実験を 1550°C , 1650°C , 1750°C で行なつた。Fig. 2 は各実験温度における $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$ と $\% \underline{\text{S}}$ との関係を示す。実験点には多少のバラツキがあるが、Sherman, Elvander, Chipman がすでに明らかにしているごとく、直線的関係からの背違が認められる。

また、 $K' = P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2} \cdot \% \underline{\text{S}}$ として $\log K'$ と $\% \underline{\text{S}}$ との関係を求めると Fig. 3 のごとくになる。すなわち、

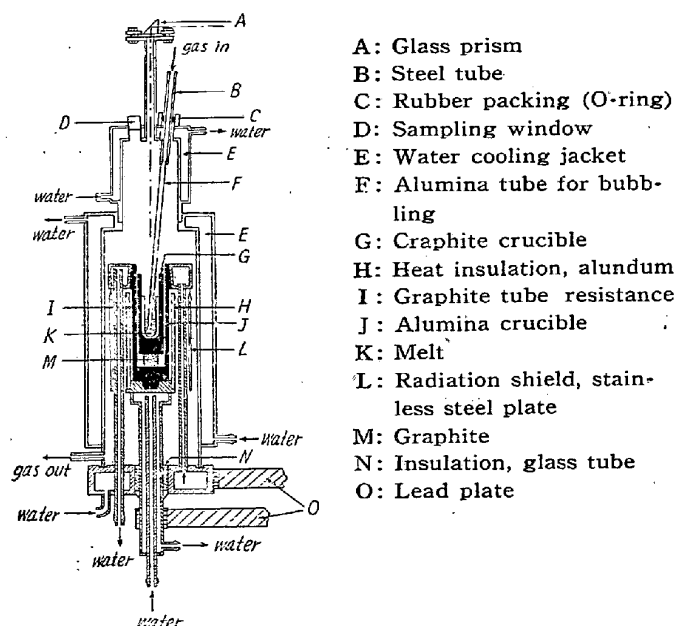


Fig. 1. Furnace for equilibrium measurements.

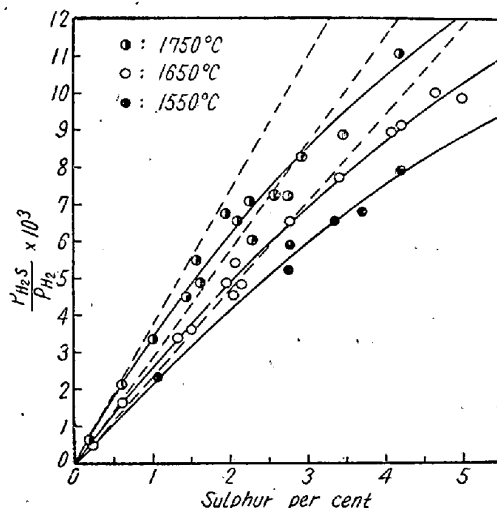


Fig. 2. Relation between $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$ and $\% \underline{\text{S}}$

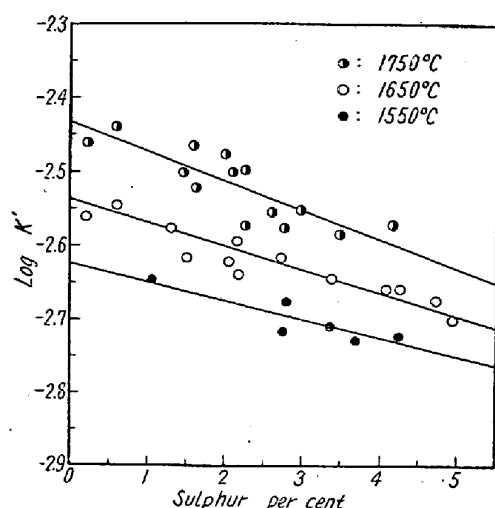


Fig. 3. Relation between $\log K'$ and $\% S$
 $\log K'$ と $\% S$ との関係は大体において直線で表わされ、 $\log K'$ を 0 $\% S$ 迄内挿すれば真の平衡恒数 K の値がえられる。

また硫黄の活量係数 f_s は次式により求められる。

$$\log f_s = \log K' - \log K$$

Fig. 4 はかくして求めた $\log f_s$ と $\% S$ との関係を示したもので、著者らの求めたものは、Sherman, Elvander および Chipman 等の結果と大体において一致しているようである。

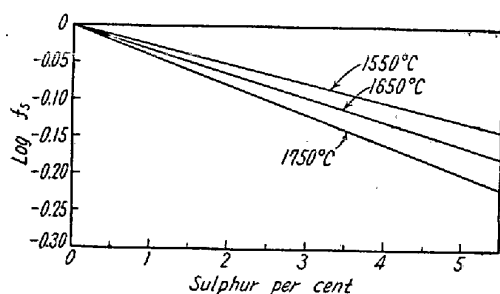


Fig. 4. Relation between $\log f_s$ and $\% S$

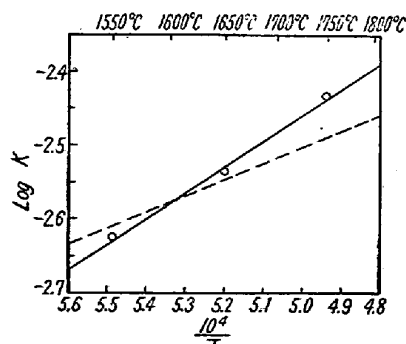


Fig. 5. Relation between $\log K$ and $1/T$

また Fig. 5 は $\log K$ と $1/T$ との関係を示す。図中実線は著者らの結果を表わし、破線は Sherman, Elvander および Chipman の結果を示す。著者らの結

果は次式によつて表わされる。

$$\log K = -3500/T - 0.710$$

IV. 結 言

(1) 炭素管抵抗炉を用いて、1550°C, 1650°C, 1750°C における H_2S-H_2 混合ガスと熔鉄中の硫黄との平衡を 0~5% S の範囲内において測定した。

(2) 平衡恒数と温度との関係、活量係数などを求めたが、著者らの結果は Sherman, Elvander および Chipman の結果と比較的よく一致した。

(33) 含チタン鉱滓と熔鉄の反応について

Reactions between Molten Slags Containing TiO_2 and Pig Iron

R. Sato.

日曹製鋼, 技術部 工 佐 藤 良 吉

I. 緒 言

含チタン鉄鉱 (titaniferrous iron ore) は、世界各地に大鉱床の発達が見られ、これを製鉄原料として利用することは興味ある問題である。わが国においても、塩基性母岩の胚胎した砂鉄が 5~15% の TiO_2 を ilmenite ($FeO \cdot TiO_2$) の形で含有するものが多く、その製錬に種々の困難があることは周知の事実である。含チタン鉄鉱の高炉製錬は、すでに 19 世紀末ごろから試みられているが、いずれも鉱滓中の TiO_2 が増加すれば、その流動性がいちじるしく低下し、羽口の汚損、閉塞等の障害を起し、遂に操業不能の状態に至ることを報告している。これは高炉に装入された TiO_2 が、炉内を降下するにつれて還元され、高融点の Ti の窒化物、炭化物、シアン化物等を生成するために起る現象であり、高炉に限らず電気炉製鉄においても、強塩基性鉱滓を使用すれば全く同様な障害を起す。これらの製錬上の困難を解決し安定な製錬操業を可能ならしめるためには、含チタン鉱滓と熔鉄の間の冶金反応を解明する必要がある。しかしながら現在の所、含チタン鉱滓の物理化学的性質、あるいはそれと熔鉄との化学平衡等に関してはほとんど研究が見当たらない。したがって著者はこの問題について、まず電気製鉄炉および試験用小型高炉を用いて含チタン砂鉄の製錬試験を行い、その結果について化学平衡論的および数理統計学的考察を加え、含チタン鉱滓と熔鉄の反応を推論し、さらに鉱滓の顕微鏡組織、熔融状態の電気