

Fig. 4.

ところが [%Al], [%O] がきわめて低い場合には  $f_{Al}' \cong 1, f_O' \cong 1$  であるから、

$$K_2 = [%Al]^2 [%O]^3 f_{Al}^{(O)2} f_O(Al)^3$$

$$\log K_2 = \log K_1 + 2 \log f_{Al}^{(O)} + 3 \log f_O(Al)$$

$$= 2 \log [%Al] + 3 \log [%O]$$

$$+ 2e_{Al}^{(O)} [%O] + 3e_O(Al) [%Al]$$

Gokcen-Chipman によると 1,600°C において、

$$e_{Al}^{(O)} = -20, e_O(Al) = -12$$

ゆえに、

$$3 \log [%O] - 40 [%O]$$

$$= \log K_2 - 2 \log [%Al] + 36 [%Al] \dots (18)$$

(17) 式から [%Al] とこれと平衡する [%O] を求めるにあたり著者らは次のように図法を用いた。

まず (18) 式右辺について [%Al] と右辺の値との関係を右辺の値を縦軸にとつて表わした曲線を描き、同時に左辺について [%O] と左辺の値との関係を左辺の値を縦軸に前と同じ尺度で表わした。今横軸に平行に任意の直線を引きこれが前に引いた二曲線と交わる点を取りそれぞれに対応する横軸の値を読み互に平衡する [%Al] と [%O] の値が判ることになるわけである。ただし (18) 式が成立するためには取扱う Fe-Al-O 溶液における Al および O の成分範囲において、 $e_{Al}^{(O)}$  と  $e_O(Al)$  が一定であることが必要条件である。今の場合は [%Al] = 0.05% 迄上記の関係が成立するものと仮定してその範囲内の計算を図示してある。

Fig. 4 によると Gokcen-Chipman が図示しているように [%O] の値は [%Al] が増加するにしたがい減少するが [%Al] 約 0.02% のところで極小点に達しその後は [%Al] が増加するにしたがい [%O] は逆に増加することが知られる。ただし前述の理由から Al 約 0.05% 以上の成分範囲におけるこの曲線の正確度はよく判らない。

#### (4) 炭素飽和熔鉄の Mn-S 平衡 (IV)

—脱硫生成物について—

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

—On the Desulphurization Product—

M. Inoue, et alius.

名古屋大学工学部

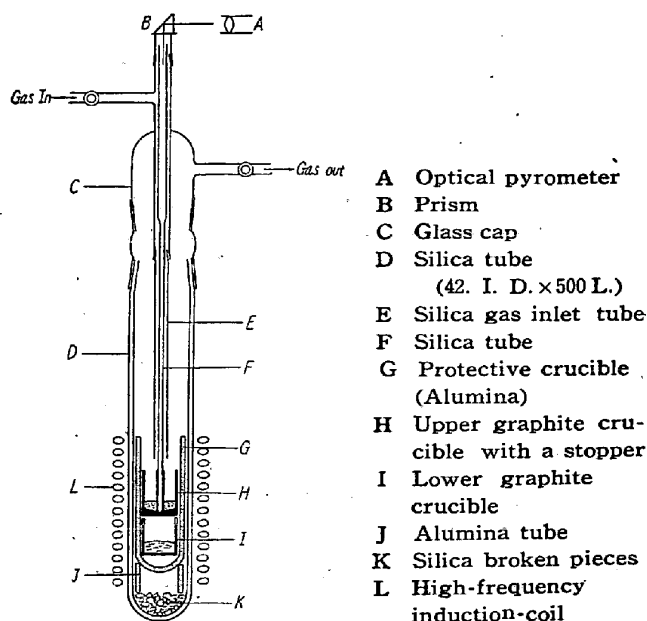
佐野 幸吉・○井上 道雄

#### I. 緒 言

既報のごとく C 飽和熔鉄における Mn-S 平衡は、1200~1500°C において近似的に見掛けの平衡恒数  $K'' = [Mn\%] \cdot [S\%]$  を以て表わすことができる。しかしながら温度が高くなると 1500°C におけるごとく、Mn が低くなるにつれ  $K''$  は必ずしも一定ではなく減少する傾向を示す。少くとも Mn 1% 以下では簡単に  $K''$  を用いて本平衡を表わすことは出来ない。この事実の一つにはスラッグとなる脱硫生成物中の MnS の活量の低下に起因すると考えられるから、かような場合のスラッグの組成を一応確認しておく必要がある。かつて Meyer, Schulte は  $FeS + Mn \rightleftharpoons Fe + MnS$  平衡に関する研究を行い、このときの金属相と共存するスラッグ相についてかなり詳細な実験結果を発表しているが、二三の点において疑問とすべき点があり、より正確な方法によつて目的とする温度における脱硫生成物を初め、Mn-S 平衡と関連して考察を試みた。

#### II. 実験装置ならびに方法

装置の主要部を Fig. 1 に示す。図に示すごとく、内



- A Optical pyrometer
- B Prism
- C Glass cap
- D Silica tube (42. I. D. x 500 L.)
- E Silica gas inlet tube
- F Silica tube
- G Protective crucible (Alumina)
- H Upper graphite crucible with a stopper
- I Lower graphite crucible
- J Alumina tube
- K Silica broken pieces
- L High-frequency induction-coil

Fig. 1. Furnace assembly

径 40 mm の一端封じの石英管を反応管として用い、内にアルミナ坩堝で保護した上下二つの黒鉛坩堝を入れる。上部の黒鉛坩堝は Fig. 2 に示すとき大きいサイズで底に流出口と黒鉛製のストッパーがついて居り、適当な時に熔融試料を下部の坩堝中に落すことができる。この黒鉛坩堝のストッパーは図のごとく中がくりぬいてあつて(内径 5 mm) この上部は細い石英管をはめ込んでいる。この石英管を通してストッパーの内底を上部の視窓から光高温計により测温した。読みの補正は下部坩堝中の熔融試料にストッパーの穴を通して Pt-PtRh 熱電対をさし込み、直接測定した値と比較して行つた。この時理想的には上部の坩堝の底と下部の坩堝中の試料とが同一温度にあることが望ましいが、本実験装置では上部の坩堝底の方が 20~25°C 高かつた。しかしこの程度では本実験目的にはなほだしい支障はないと考えてよいであろう。

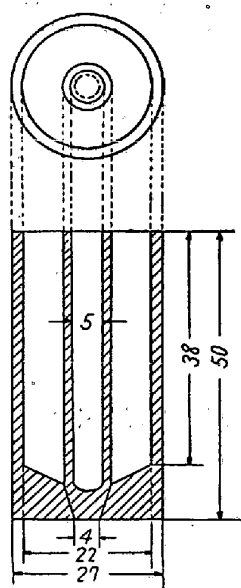


Fig. 2. Upper graphite crucible with a graphite stopper

実験にあつては先づ黒鉛坩堝を真空中で加熱脱ガスした後、下部坩堝に Fe-C-Mn 合金 (約 15 g, Mn 10~20%) を入れ上部に合成 FeS (S 36.5%) を入れ Fig. 1 のごとくセットする。反応管内を一旦真空にした後洗滌乾燥した CO ガスまたは Ar ガスを導入し目的温度に加熱して試料を溶解する。温度が一定となつた後素速く上のストッパーをあけて熔融 FeS を下の坩堝中に一度に落下させる。かくして二種のメルトを一定温度で混合し約 1 時間保持して平衡に達せしめる。しかる後切電、そのまゝ冷却凝固させる。凝固試料は坩堝のまゝ取出しスラグ相とメタル相に分離し分析に供する。メタル相はなおかなりスラグを巻込んで居り機械的に分離し得ないので、外部に附着する大部分のスラグを出来るだけ除去した後、再び黒鉛坩堝に入れて再溶解し目的温度に暫時保持して巻き込まれたスラグを浮上分離させ石英管で試料を吸上げ分析試料とした。

### III. 実験結果ならびに考察

実験は 1500°C で行い次の結果をえた。

(1) 本実験におけるごとく脱硫生成物をなす硫化物スラグはいわゆるスラグとは異り、比重、粘性、表面張力などの点からメタル相から完全に分離浮上すること

が困難であつたため、前記のごとく再溶解を行つてサンプリングしたが必ずしも満足な結果は得られなかつた。Fig. 3 (b) はこのときの Mn-S の関係を示したもので、既報の 1500°C の平衡曲線から見るとかなり一致しているが二三大きなバラッキが見られるのはかゝる原因によるものである。

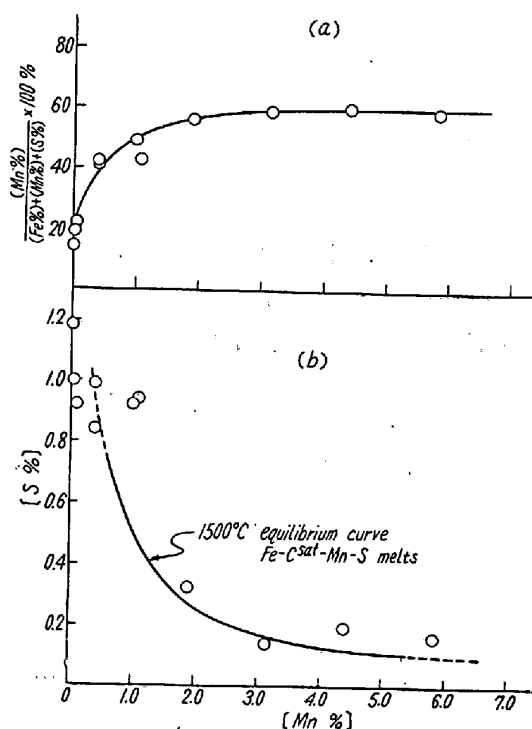


Fig. 3. (a) Mn %, in (Fe, Mn-S) slag related to Mn% in metal and (b) Mn-S relationship in metal.

(2) スラグ相はきわめて Mn の低いところでははつきり二液相に分離するが、高 Mn 側になるにつれメタル相を混入するので、細く砕いて磁石で丁寧に分離して Fe, Mn, S について分析した。一般にスラグ粉は灰黒色を呈するが高 Mn のものは多少緑色を帯びていた。

分析結果からスラグ相はほゞ Fe, Mn, S から成ることが明らかで、スラグ中の Mn 濃度を  $(\text{Mn}\%)/(\text{Fe}\% + (\text{Mn}\%) + (\text{S}\%))$  で表わし熔鉄中の  $[\text{Mn}\%]$  に対しプロットすると Fig. 3 (a) のごとくなる。すなわち熔鉄中の  $[\text{Mn}]$  2% 以上でほゞ一定となるがそれ以下では急激に低下する。またスラグ相は必ずしも FeS-MnS 固溶体とはいえないが近似的にスラグ中の Mn を MnS と見做し分析値から  $(\text{MnS}\%)$  を求めると Fig. 4 のごとく、熔鉄中の Mn が高くなるにつれスラグ中の Mn は MnS に近づくが  $[\text{Mn}]$  2% 以上で  $(\text{MnS})$  は 90~93% でほゞ一定となる。

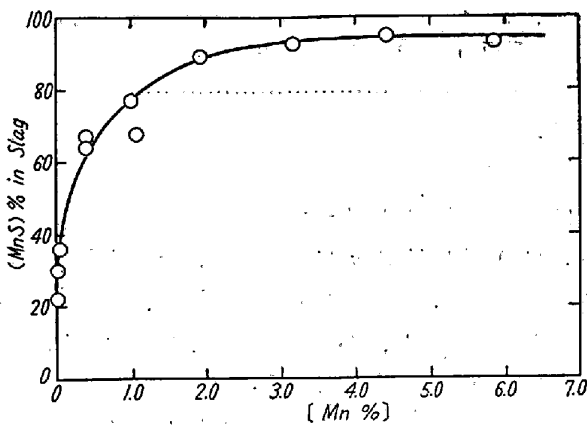


Fig. 4. Relationship between (MnS)% in slag and Mn% in metal.

(3) さきに述べたごとく Mn-S 平衡を表わす近似的な見掛けの平衡恒数  $K''$  は  $1500^{\circ}\text{C}$  においては (Mn) 2% 以上で脱硫生成物が純 MnS ではないけれども,  $a_{\text{MnS}} = \text{const}$  となるからそのまま適用出来るが, それ以下では  $a_{\text{MnS}}$  の変化を考慮に入れなければならない. このことは既報の  $1500^{\circ}\text{C}$  における実験値において, [Mn] 2% 以下で  $K''$  が低下している事実をよく物語っているということが出来る.

IV. 結 言

$1500^{\circ}\text{C}$  において脱硫生成物としてのスラッグを作製し熔鉄中の [Mn]% とスラッグ組成との関係を明らかにした. 熔鉄中の [Mn]% が 2% 以上ではほぼ脱硫生成物は MnS に近いと見做すことができるが, それ以下では急に MnS としての活量が低下するので見掛けの平衡恒数を用いて本平衡をあらわすことはできない.

(5) 製鋼反応の速度論的研究

(熔鋼中の CO 気泡の成長過程について)

Studies on Kinetics of Steel-Making Reaction

(On the process of growth of CO bubbles in liquid iron)

K. Niwa, et alius.

北海道大学理学部化学教室

理博○丹羽貴知蔵・理博下地 光雄

熔鋼中の脱炭反応速度を支配する因子が, 主としてその反応物質の移動という段階にあり, いわゆる純粋なる化学反応は非常に迅速であるということが, 最近の定説となつてきた. こうした見解にもとづいた研究はすでに相当行われてきているが, ここでは丹羽, 下地が 1953

年に提出した基本式を用いて Darken<sup>2)</sup>の理論との比較を具体的に行い, さらに CO 気泡成長の問題に関する考察を述べる.

丹羽, 下地の理論式の仮定は次の通りで, いわゆる拡散膜説にもとづいている.

(i) CO 気泡表面上に炭素および酸素が同じ原子数だけ拡散によつて到達する.

(ii) 定常状態では, slag より熔鋼中に入ってくる酸素と, CO 気泡表面上に移動し反応の結果失われる酸素とはその数が釣り合っている.

この仮定の上に, 次の式を導いた.

$$-\frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{3}{4} D_o \frac{[\text{O}] - [\text{O}]_{\Omega.e}}{l \Delta l} \frac{S_g}{S_m} \dots\dots (1)$$

および

$$-\frac{d[\text{C}]}{dt} = D_c \frac{[\text{C}] - [\text{C}]_{\Omega.e}}{l \Delta l} \frac{S_g}{S_m} \dots\dots (2)$$

ここで [O], [C] は熔鋼中の酸素および炭素の濃度 (重量%),  $D_o, D_c$  はそれぞれ酸素および炭素の拡散係数,  $S_g$  は gas と metal との接触面積,  $S_m$  は slag と metal の界面積,  $l$  は熔鋼の深さ,  $\Delta l$  は拡散膜理論において現われる特有な常数で, 拡散膜の厚さに相当する.  $[\text{O}]_{\Omega.e}$  および  $[\text{C}]_{\Omega.e}$  は気泡表面で平衡にある [O] および [C] を示す. これが Darken の理論と一番異なる点で, 彼は (1) 式において  $[\text{O}]_{\Omega.e}$  を  $[\text{O}]_c$  すなわちそのときの [C] と平衡にあるべき [O] で表わした (1D) 式を出している.

$$-\frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{3}{4} D_o \frac{[\text{O}] - [\text{O}]_c}{l \Delta l} \frac{S_g}{S_m} \dots\dots (1D)$$

丹羽, 下地の理論における  $[\text{O}]_{\Omega.e}$  および  $[\text{C}]_{\Omega.e}$  については, (1), (2) 式より,

$$\frac{[\text{C}] - [\text{C}]_{\Omega.e}}{[\text{O}] - [\text{O}]_{\Omega.e}} = \frac{3}{4} \frac{D_o}{D_c} = \frac{1}{p} \dots\dots (3)$$

が成立し, さらに気泡表面で平衡に達しているから,  $[\text{C}]_{\Omega.e} [\text{O}]_{\Omega.e} = 0.0022 \dots\dots (4)$  が満足されている筈で, 結局 (3) および (4) 式を解くことによつて  $[\text{O}]_{\Omega.e}$  および  $[\text{C}]_{\Omega.e}$  がえられる. そこで [O] および [C] をパラメーターとして  $[\text{O}]_{\Omega.e}$  の値を求めると,

$$[\text{O}]_{\Omega.e} = \frac{1}{2} ([\text{O}] - p[\text{C}]) \left\{ 1 \pm \left( 1 + \frac{0.0088 p}{([\text{O}] - p[\text{C}])^2} \right)^{1/2} \right\} \dots\dots (5)$$

を得る. 特に  $[\text{O}] \ll [\text{C}]$  のときは  $p > 1$  に注意すると

$$[\text{O}]_{\Omega.e} = \frac{0.0022 p}{p[\text{C}] - [\text{O}]} \dots\dots (6)$$

となるが,  $[\text{O}] \rightarrow 0$  の場合, すなわち分母で [O] の項