

$K_{H-O}$  とすると

$$[H]^2 = P_{H_2O} / K_{H-O} \times [O] \dots\dots\dots (1)$$

となる。他の1つは熔鋼面上で水蒸気の1部が分解して水素となり、 $H_2O-H_2$  の混合ガスによる水素の吸収反応がおこるものとする

$$[H]^2 = K_{H_2}^2 \times P_{H_2O} / (1 + K_{H_2C} \times [O]) \dots\dots (2)$$

ただし  $K_{H_2}$  は  $H_2=2[H]$  の平衡恒数

$K_{H_2O}$  は  $Fe+H_2O=[FeO]+H_2$  の平衡恒数

(1), (2)式より種々の  $[O]$  値に対する  $[H]$  の値を示す曲線を Fig. 1 に示した。水蒸気分圧の低いものは前者の反応にて熔鋼と平衡し、水蒸気分圧が高くなると水蒸気が分解して水素が生成して後者の反応が平衡に達している。

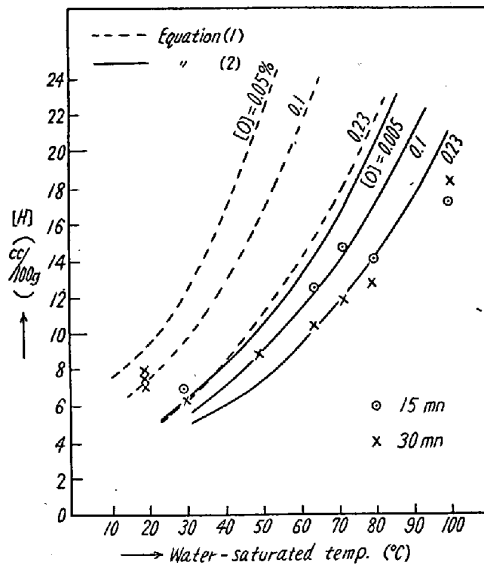


Fig. 1. Variation of  $[H]$  in liquid iron with temperature of water vapour saturated

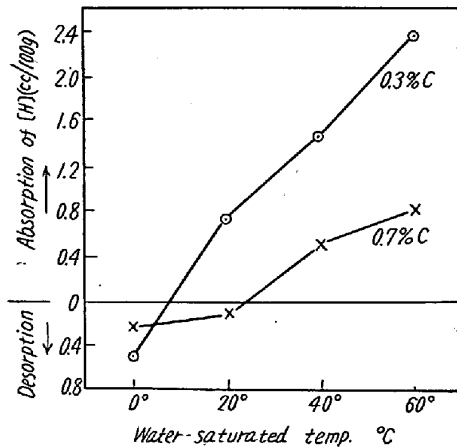


Fig. 2. Variation of  $[H]$  in liquid steel running through the nitrogen atmosphere containing water vapour.

つぎに出鋼、注型時に裸の熔鋼が雰囲気中に直接ふれているので、雰囲気中の湿分が水素含量にどのような影響をおよぼすかについて実験した。

実験は高さ100cm 直径 15cm の円筒を用い、上部より熔鋼を流下し底部の銅鑄型中へ急冷した。円筒内には  $0^\circ, 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ C$  の飽和水蒸気をふくむ窒素を流して雰囲気を調節した。使用せる熔鋼は C 0.3%, 0.7% にて 500 g を用いた。その結果は Fig. 2 に示した。熔鋼と雰囲気との非常に短い接触時間にかかわらず水蒸気分圧の高いほど水素を吸収するが、乾いた窒素雰囲気では脱水素されることが知られた。

### (73) マグネシヤ飽和石灰-酸化鉄系 熔融鉍滓の酸素および各成分の活量

Activity of Oxygen and Constituents in Magnesia Saturated Lime-Iron Oxide Slags

S. Shimada.

大阪大学工学部 工博 足立 彰  
日曹製鋼, 岩瀬工場 工修 嶋田 脩造

#### I. 結 言

熔融鉍滓の性状はその成分が複雑であり、特に熔融状態における状態がまだ明確な解答を与えていないために急を要する現場操業において、われわれの望む性質を短時間に適確に理論的に判定することがきわめて困難である。しかしこの性状を解明することが製鋼業のslagコントロールを合理的におこなつていく上において重要である。そこで著者はその目的の一方法として、またスラゲーガス反応を解明する上に重要と思われる一手段として、最近 Chipman et al<sup>1)</sup> がおこなつたと同様な方法で熔融鉍滓、特にマグネシヤ飽和石灰-酸化鉄系の酸素ポテンシャルを決定しその場合の鉍滓組成にいかなる変化が生じるかを観察した。

#### II. 実 験

実験装置は Fig. 1 のごとくであり、混合された  $CO$  および  $CO_2$  ガスを一定組成、一定流速で流し、マグネシヤルツボ中に熔融された種々の割合の石灰-酸化鉄系鉍滓と平衡させた。炉は型型エレマ炉であり、実験はすべて  $1500^\circ C$  でおこなつた。平衡時間は予備実験の結果 30 分で達していることが確認されたので、すべて 50 分間この温度に保持した。平衡に達した試料は急冷して

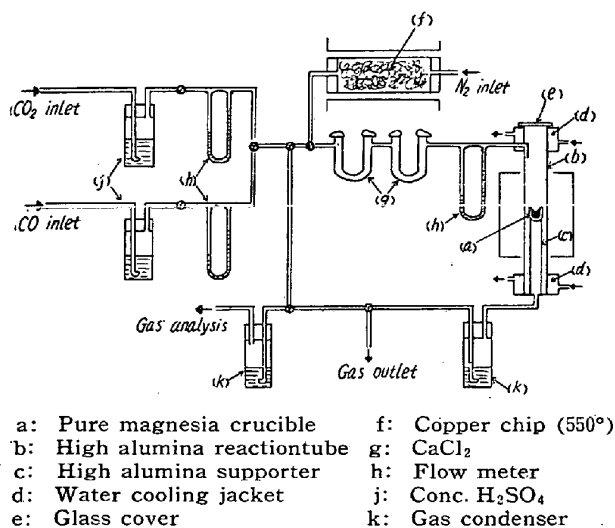


Fig. 1. Apparatus.

FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO を分析した。分析結果より Fe<sup>++</sup>, Fe<sup>+++</sup> の割合をあらわすのに  $Fe^{+++}/(Fe^{++} + Fe^{+++}) = J$  なるものであらわした。酸素ポテンシャルの変化としては CO<sub>2</sub>/CO = 13.0, 9.5, 4.0, 2.0 および CO<sub>2</sub>, 空気の 6 種のガス雰囲気中でおこなつた。

III. 実験結果

実験結果を図示すると Fig. 2 のごとくである。図のごとく酸素ポテンシャルの上昇と共に、また同一ポテンシャルの場合は石灰量が増すにつれて J が増加していることがわかる。CaO が増加すると J の増加はゆるやかになつていく。鉍滓中へのマグネシヤの移動は CaO の少ない区域で少し確認されたが、他の範囲では無視でき

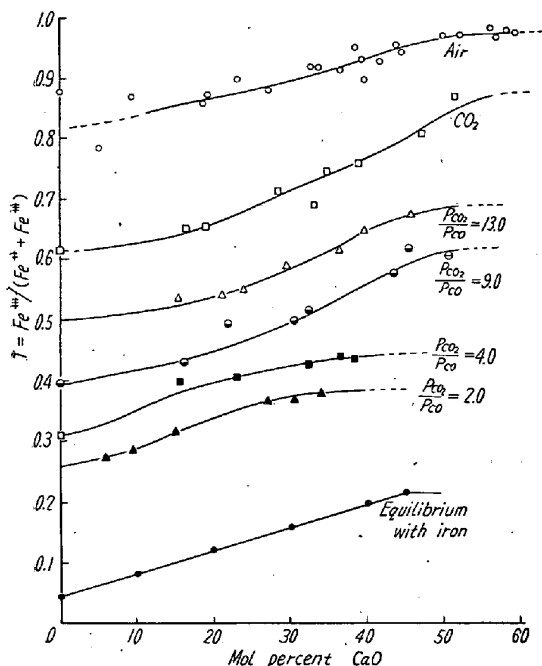


Fig. 2. Effect of atmosphere on lime-iron-oxide slags at 1500°C.

る位であつた。鉄と平衡している場合は実験ができなかつたが、他の研究者がこれにつきおこなつているのでその結果より換算して同様 Fig. 2 に記入した。

IV. 考 察

実験結果より酸素ポテンシャルと J の関係を求め、これを各酸素圧について FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO の三元状態図上に記入すると Fig. 3 のごとくなる。雰囲気中の酸素ポテンシャルは鉍滓中の酸素と平衡していると考えられるから (1) 式が成立する。したがつて P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1 なる時を標準状態とすると P<sub>O<sub>2</sub></sub> の平方根が酸素の活量をあらわすことになるから熔滓中の酸素の活量は直接求められる。

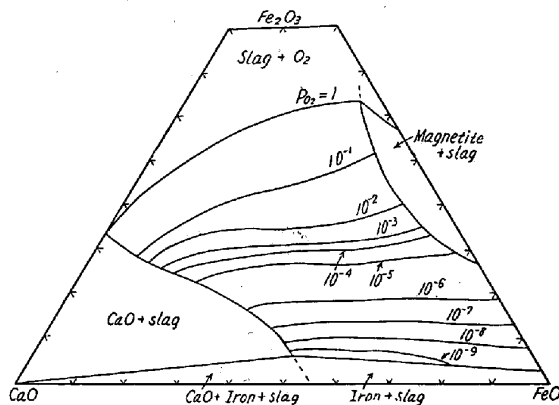


Fig. 3. Oxygen pressures in magnesia saturated lime-iron oxide slags at 1500°C. (mol fraction)

$$(O) = 1/2O_2(g) \quad P_{O_2}^{1/2} = K a_0 \dots\dots\dots (1)$$

P<sub>O<sub>2</sub></sub>: 熔滓の酸素圧, a<sub>0</sub>: 熔滓中の酸素の活量

K: 平衡恒数

以上の結果より鉍滓中の各成分の活量を熱力学的計算により求めた。(2)式は Gibbs-Duhem の式の基礎式であるが、この式である一つの成分の活量がきまると他の二つの成分の活量が求まることがわかっている。

$$N_1 d \ln a_1 + N_2 d \ln a_2 + N_3 d \ln a_3 = 0 \dots\dots\dots (2)$$

この求め方には種々の研究があるが、著者は Wagner の式を用いておこなつた。Wagner<sup>2)</sup> は (3) 式のごとく y なるものを導入して各組成を y と N<sub>2</sub> であらわしている。

$$y = N_3/(N_3 + N_1) \dots\dots\dots (3)$$

今系は FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO 系であるが計算の都合上、MgO 量は無視した。これは前述のごとくあまり鉍滓中に MgO が入つて来なかつた事と、J の変化に対して MgO 量はあまり影響をおよぼさないという結果が Larson および Chipman<sup>1)</sup> によつて提出されているので便宜上無視したわけである。現在わかっている活量

は酸素ポテンシャル, すなわち  $a_0$  であるので, この場合処理の都合上  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  系を  $\text{Fe-O-CaO}$  系に再計算した. Wagner の導いた結果に, これを代入すると,  $y = N_{\text{CaO}} / (N_{\text{CaO}} + N_{\text{Fe}})$  となり  $N_2$  は  $N_0$  となるから (4) 式のごとくなる.

$$\begin{aligned} \log a_{\text{Fe}}(\text{O}_0, y) = & \\ - y \int_{N_0'}^{N_0} \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \log a_0 / (1 - N_0)^2 \right\}_{N_0} dN_0 & \\ - \int_{N_0'}^{N_0} N_0 / (1 - N_0) d \log a_0 \dots\dots\dots (4) & \end{aligned}$$

これにより一定の  $y$  の値につき (4) 式を图的積分して  $a_{\text{Fe}}$  を求めた. この精度はどの程度かは計算してみないが, (4) 式で第一項は初めに微分をおこないそれを積分して, それに  $y$  を乗じているゆえ,  $y$  の大なる程誤差は大になると思われる. 一般に鉄滓は各種酸化物の形であらわすのが便利であるのでこれより,  $a_{\text{FeO}}$  および  $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  を求めた. これを図に示してみると Fig. 4 のごとくである.  $a_{\text{CaO}}$  は同様にして求められるが,  $a_{\text{Fe}}$  は一定酸素ポテンシャルに対してあまり変化せず, また前述のごとく  $\text{CaO}$  量増加と共に  $a_{\text{Fe}}$  の精度が悪くなるから, ここでは省略した.

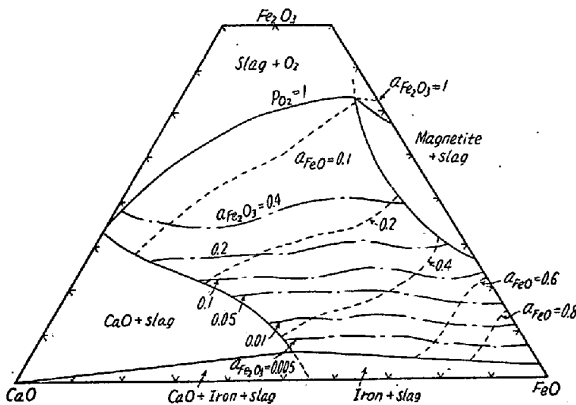


Fig. 4. Activities of FeO and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in magnesia saturated lime-iron oxide slags at  $1500^\circ\text{C}$ . (mol fraction)

V. 結 言

以上マグネシヤ飽和石灰-酸化鉄系熔滓の酸素ポテンシャルを決定してつぎの結果をえた.

すなわち, 酸素ポテンシャルの増加にともない  $J$  は増加し, この  $J$  はポテンシャル一定の時  $\text{CaO}$  量の増加と共に増加した. マグネシヤの熔滓への移動は  $\text{CaO}$  の少ない場合に少し見られたが, 一般に少なかった. これらの結果より, 熔滓中の酸素の活量は直接求められ, また  $a_{\text{Fe}}$ ,  $a_{\text{FeO}}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の活量を熱力学的計算により求めた.

文 献

- 1) H. R. Larson and J. Chipman: Trans. A.I.M.E., 197 (1953) 1089
- 2) C. Wagner: Thermodynamics of Alloys., (1952) p. 19

(74) 亜鉛メッキ用鋼板の熱処理に対する加熱速度の影響

(熱処理における加熱速度の影響—Ⅲ)

The Effect of Heating Rate on the Heat Treatment of Steel Sheets for Galvanizing

(Effect of heating rate in heat treatment—Ⅲ)

T. Mori, et alius.

東京工業大学 工博 作 井 誠 太  
工〇森 勉

I. 結 言

金属材料を熱処理する場合, 加熱速度がその性質, 特に顕微鏡組織に大きな影響を与えることはよく知られている. 再結晶温度に対して大きな影響があることも知られているが, 格子変態温度に対する影響は明らかでない. また加熱速度が大きい場合には, 材料の酸化損失が小さく, 時間の短縮などの工業的な観点からいつでも都合なことも多い. 本実験においては, 某社製の亜鉛メッキ用鋼板を対象として急熱の効果を調べたので, この結果について報告する.

II. 試料および実験方法

試料は Table 1 のような分析値を有し, 厚さ  $0.29 \text{ mm}$ , 冷間加工度  $88\%$  のリムド鋼である.

熱処理は, 急熱と徐熱の二種とした. 徐熱は電気炉を用いて, 加熱速度を  $10^\circ\text{C}/\text{mn}$  とし, 所定の温度に達したただちに水冷した. 急熱は試料に直接電流を通じておこない, 加熱が終わったら, ただちに油冷されるようにした. この場合徐熱と急熱では, 冷却方法が異なるため, 純粋に加熱速度の影響のみを調べたとはいえないが, 少なくとも再結晶現象に関してはさしつかえないと考える. 急熱の場合の加熱速度は, 約  $2 \times 10^3^\circ\text{C}/\text{sec}$  である. 熱処理後, 結晶粒度, 硬度, 引張り強さ, のびを求め, 加熱速度の影響を見た.

III. 実 験 結 果

a. 硬 度

Fig. 1 は, 加熱温度による硬度の変化を示す. これによると, 徐熱では  $500^\circ\text{C}$  ですでに軟化が始まっているが, 急熱では約  $600^\circ\text{C}$  より軟化は始まる. 再結晶が