

す。

一方化学反応進行度 ξ と J_c との間には、つぎの関係が成立する。

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{12} \frac{dmc}{dt} = \frac{1}{12} J_c = \frac{\rho \cdot D}{1200} \frac{[C]_0 - [C]}{\Delta l} \cdot S \quad \dots\dots (3)$$

これを重量パーセントで表わせばつぎのごとくに表わされる。

$$\frac{d[C]}{dt} = (1/m) \cdot \frac{dmc}{dt} \times 100 = \frac{D \cdot S}{V} \cdot \frac{[C]_0 - [C]}{\Delta l} \quad \dots\dots (4)$$

ただし m は鉄-炭素合金の全質量を表わす。

上式を積分すると、

$$\ln \frac{[C]_0 - [C]_i}{[C]_0 - [C]} = \frac{D \cdot S}{V \cdot \Delta l} (t - t_i) \quad \dots\dots (5)$$

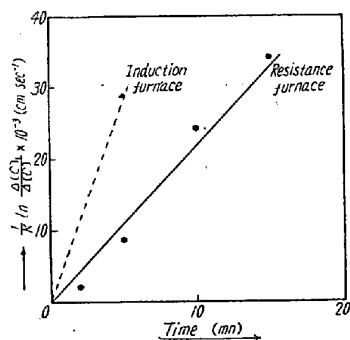
ここで $[C]_i$ は各温度における実験の際の炭素の初濃度を表わす。上式をさらに変形すると、

$$\frac{1}{K} \ln \frac{\Delta[C]_i}{\Delta[C]} = \frac{1}{\Delta l} t' \quad \dots\dots (6)$$

ただし、 $K = \frac{D \cdot S}{V}$ 、および $\Delta[C] = [C]_0 - [C]$ 、

$\Delta[C]_i = [C]_0 - [C]_i$ 、 $t' = t - t_i$ をおのおの表わす。

つぎに得た実験結果の一例を図示すると、つぎのごとくなる。



なお、上図に示した、抵抗炉 (resistance furnace) および高周波誘導炉 (induction furnace) での実験方法は、炭素源として黒鉛棒を用い、各時間において試料を採取し、燃焼法によつて各時間に対する炭素濃度を測定した。実験条件は、抵抗炉の場合は炭素抵抗炉を用い温度 1260°C 、 $[C]_i = 3.08\text{wt}\%$ 、 $1/K = 2.6 \times 10^4 \text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、高周波炉の場合は、温度 1280°C 、 $[C]_i = 3.10 \text{wt}\%$ 、 $1/K = 1.7 \times 10^4 \text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、 $[C]_0$ は Turkdogan の与えた、 $\log N_C^0 = -560/T - 0.375$ によつて求めた。また拡散恒数 D は Kitchener の与えた $7 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ を用いた。

s^{-1} を用いた。

ここで、図の各直線勾配から、おのおのの拡散膜の厚さ Δl を求めると、

抵抗炉の場合 $\Delta l = 0.03 \text{cm}$

高周波炉の場合 $\Delta l < 0.01 \text{cm}$

この値を Shvartsman らの求めた拡散膜の厚さ $\Delta l = 0.01 \text{cm}$ と比較してみると、よい一致を示している。

したがつて、炭素の溶出速度は、黒鉛と鉄-炭素合金の境界面に考えられる拡散膜中の炭素の拡散が律速段階と考えることが妥当であり、また拡散膜として、流体力学でいう境界膜と考えられ、融鉄の場合この厚さは概算の結果同程度の値を与える。この境界膜はまた流速の函数であり、流速の増大とともにその厚さを減少することが知られている。したがつて高周波炉の場合には電磁攪拌が加わり、攪拌作用が大きく、抵抗炉の場合に比べ、拡散膜の減少することが説明される。

(24) 熔鉄中の硫黄と硫黄ガスおよび亜硫酸ガスとの平衡に関する一考察

A Consideration on the Equilibrium between Sulphur in Molten Iron and Gaseous Sulphur, and Sulphur Dioxide.

Zenichiro Morita, et alius.

大阪大学工学部

工博 足立 彰・工修〇森田善一郎

I. 緒 言

溶液における溶質、溶媒の蒸気圧は溶液の熱力学的特性を決定するためにはきわめて重要なものである。熔鉄中の硫黄の蒸気圧はきわめて小さいことが知られており実験的にもほとんど求められていないが、二、三の熱力学的データを用いて計算により求めることが可能である。硫黄ガスの熔鉄中への溶解自由エネルギー変化については Chipman¹⁾、著者²⁾らによつてすでに一部報告されてはいるが、熔鉄中の硫黄と硫黄ガスとの平衡関係については十分に考察されていない。

一方、最近の製鋼においては酸化剤として酸素が多く利用されているが、この場合には熔鉄中の硫黄は一部亜硫酸ガスとして脱硫される筈である。しかるにこの反応の平衡関係についても二、三報告されているが、これについても充分な考察はなされていない。

そこで著者は二、三の熱力学的データを用いて熔鉄中の硫黄と硫黄ガス、および亜硫酸ガスとの平衡関係につ

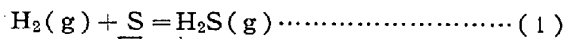
いて考察してみた。

II. 熔鉄中の硫黄と硫黄ガスとの平衡

鉄鋼製錬におけるがごとき高温においては、硫黄ガスは大部分二原子分子の状態が存在するが、一部は原子状の硫黄ガスに解離することが知られている³⁾。そこで熔鉄中の硫黄と平衡する硫黄ガスも S_2 および S の二つの状態で存在するものと考えられる。

(1) 熔鉄中の硫黄と S_2 ガスとの平衡

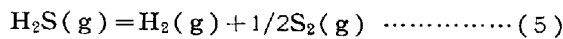
熔鉄の水素による脱硫反応の平衡関係ならびに硫化水素の解離反応の平衡関係は前報においてすでに述べたところであるが、それらはずのごとく表わされる²⁾。



$$K_S = P_{H_2S}/P_{H_2} \cdot a_S \dots\dots\dots (2)$$

$$\log K_S = -3200/T - 0.862 \dots\dots\dots (3)$$

$$\Delta F_S^0 = 14640 + 3.94T \dots\dots\dots (4)$$

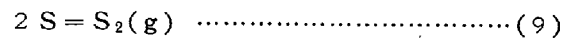


$$K_1 = P_{H_2} P_{S_2}^{1/2} / P_{H_2S} \dots\dots\dots (6)$$

$$\log K_1 = -4740/T + 2.58 \dots\dots\dots (7)$$

$$\Delta F_1^0 = 21680 - 11.81T \dots\dots\dots (8)$$

そこで以上の諸関係式を組み合わせることにより、熔鉄中の硫黄と S_2 ガスとの平衡関係をつぎのごとく求めることができる。



$$K_3 = P_{S_2}/a_S^2 = P_{S_2}/(f_S)^2 [\%S]^2 \dots\dots\dots (10)$$

(3)式および(7)式より

$$\begin{aligned} \log K_3 &= 2(\log K_S + \log K_1) \\ &= -15880/T + 3.44 \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

(4)式および(8)式より

$$\begin{aligned} \Delta F_3^0 &= 2(\Delta F_S^0 + \Delta F_1^0) \\ &= 72640 - 15.74T \dots\dots\dots (12) \end{aligned}$$

また熔鉄中の硫黄と平衡せる S_2 ガスの圧力は (10) 式よりつぎのごとく導かれる。

$$P_{S_2} = K_3 a_S^2 = K_3 (f_S)^2 [\%S]^2 \dots\dots\dots (13)$$

$$\therefore \log P_{S_2} = \log K_3 + 2 \log f_S + 2 \log [\%S] \dots\dots\dots (14)$$

ここで $\log K_3$ は (11) 式で表わされ、また $\log f_S$ は前報²⁾ においてつぎのごとく与えられている。

$$\log f_S = (233/T - 0.153) [\%S] \dots\dots\dots (15)$$

したがって (11) 式および (15) 式を (14) 式に代入すれば P_{S_2} と温度および硫黄濃度との関係式が導かれる。

$$\begin{aligned} \log P_{S_2(atm)} &= -15880/T + 3.44 \\ &+ (466/T - 0.306) [\%S] + 2 \log [\%S] \dots\dots\dots (16) \end{aligned}$$

今上式を用いて 0.05% S の熔鉄と平衡する S_2 ガスの圧力を求めれば、製錬温度において 10^{-5} mmHg の

数位の値となる。

一般に物質の蒸気圧と蒸発熱との間には Clausius-Clapeyron の関係が成立するから、それを用いれば熔鉄中の硫黄の S_2 ガスへの蒸発熱を求めることができる。

$$d \ln P_{S_2}/dT = \overline{\Delta H_{S_2}}/RT \dots\dots\dots (17)$$

$$\therefore d \log P_{S_2}/d(1/T) = -\overline{\Delta H_{S_2}}/4.575 \dots\dots\dots (18)$$

したがって任意硫黄濃度における $\overline{\Delta H_{S_2}}$ の値は、その濃度における $\log P_S$ と $1/T$ との関係を表わす直線の勾配より簡単に求めることができる。(16)式および(18)式を用いて $\overline{\Delta H_{S_2}}$ と硫黄濃度との関係を示せば、次式のごとくなる。

$$\overline{\Delta H_{S_2}} = 72640 - 2130[\%S] \dots\dots\dots (19)$$

つぎに Wagner の関係³⁾を用いれば、Fe-S- X_1 - X_2 - X_3 …なる多元系熔鉄中の硫黄の活量係数はつぎのごとく表わされる。

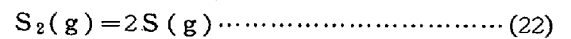
$$f_{S(X_1, X_2, X_3, \dots)} = f_S^1 f_S^{(X_1)} f_S^{(X_2)} f_S^{(X_3)} \dots\dots\dots (20)$$

したがってこの関係を用いれば、多元系熔鉄と平衡せる S_2 ガスの圧力はつぎのごとく表わされる。

$$\begin{aligned} \log P_{S_2(X_1, X_2, X_3, \dots)}(atm) &= -15880/T + 3.44 + (466/T - 0.306) [\%S] \\ &+ 2 \log [\%S] + 2 \sum_{i=1}^n \log f_S^{(X_i)} \dots\dots\dots (21) \end{aligned}$$

(2) 熔鉄中の硫黄と S ガスとの平衡

S_2 ガスと S ガスとの平衡関係はつぎのごとく示される³⁾。

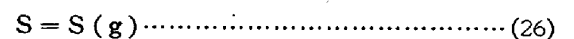


$$K_2 = P_S^2/P_{S_2} \dots\dots\dots (23)$$

$$\log K_2 = -18900/T + 6.38 \dots\dots\dots (24)$$

$$\Delta F_2^0 = 86500 - 29.20T \dots\dots\dots (25)$$

この関係と前述の熔鉄中の硫黄と S_2 ガスとの平衡関係を組み合わせることにより、熔鉄中の硫黄と S ガスとの平衡関係をつぎのごとく求めることができる。



$$K_4 = P_S/a_S = P_S/f_S [\%S] \dots\dots\dots (27)$$

(11)式および(24)式より

$$\begin{aligned} \log K_4 &= 1/2(\log K_2 + \log K_3) \\ &= -17390/T + 4.91 \dots\dots\dots (28) \end{aligned}$$

(12)式および(25)式より

$$\begin{aligned} \Delta F_4^0 &= 1/2(\Delta F_2^0 + \Delta F_3^0) \\ &= 79570 - 22.47T \dots\dots\dots (29) \end{aligned}$$

また熔鉄中の硫黄と平衡せる S ガスの圧力は(27)式よりつぎのごとく導かれる。

$$P_S = K_4 a_S = K_4 f_S [\%S] \dots\dots\dots (30)$$

$$\therefore \log P_S = \log K_4 + \log f_s + \log [\% S] \dots (31)$$

ここで $\log K_4$ および $\log f_s$ はそれぞれ前述の (28) 式および (15) 式で表わされるから、それらを (31) 式に代入すれば P_S と温度および硫黄濃度との関係を示す式が得られる。

$$\log P_{S(atm)} = -17390/T + 4 \cdot 91 + (233/T - 0 \cdot 153) [\% S] + \log [\% S] \dots (32)$$

上式によれば、 P_S は 5% 以下の硫黄濃度の熔鉄では P_{S_2} よりも大となり、例えば 0.05% S の熔鉄と平衡する S ガスの圧力は製錬温度において 10^{-3} mmHg の数位の値となり、これは同硫黄濃度における P_{S_2} の約 100 倍にあたる。

つぎに P_{S_2} の場合と同様にして、Clausius-Clapeyron の関係を利用して熔鉄中の硫黄の S ガスへの蒸発熱を求めることができる。

$$d \ln P_S / dT = \overline{\Delta H}_S / RT \dots (33)$$

$$d \log P_S / d(1/T) = -\overline{\Delta H}_S / 4 \cdot 575 \dots (34)$$

(32) 式および (34) 式を用いて $\overline{\Delta H}_S$ と硫黄濃度との関係を求めれば次式のごとくになる。

$$\overline{\Delta H}_S = 79570 - 1070 [\% S] \dots (35)$$

つぎに $P_{S_2}(X_1, X_2, X_3, \dots)$ の場合と同様にして、Fe-S- X_1 - X_2 - X_3 ...なる多元系熔鉄と平衡せる S ガスの圧力を求めれば、つぎのごとくになる。

$$\begin{aligned} \log P_{S(X_1, X_2, X_3, \dots)(atm)} \\ = -17390/T + 4 \cdot 91 + (233/T - 0 \cdot 153) [\% S] \\ + \log [\% S] + \sum_{i=1}^n \log f_S^{(X_i)} \dots (36) \end{aligned}$$

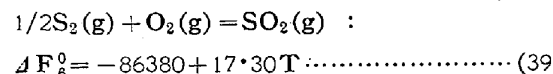
III. 熔鉄中の硫黄と酸素および亜硫酸ガスとの平衡

熔鉄中の硫黄と酸素および亜硫酸ガスとの平衡はつぎのごとく表わされる。

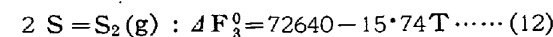


$$K_5 = P_{SO_2} / a_S a_O^2 = P_{SO_2} / f_S' f_S^{(O)} (f_0')^2 (f_0^{(S)})^2 [\% S] [\% O]^2 \dots (38)$$

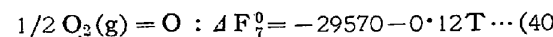
この平衡も他の二、三の熱力学的データ⁴⁾⁶⁾を用いて計算で求めることができる。すなわち $S_2(g)$ と $O_2(g)$ との反応の自由エネルギー変化は次式で与えられる⁴⁾。



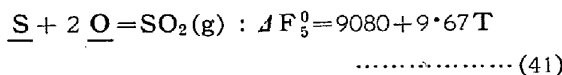
熔鉄中の硫黄の S_2 ガスへの蒸発自由エネルギー変化は前述の (12) 式で表わされる。



また酸素ガスの熔鉄への溶解自由エネルギー変化はつぎのごとく示される⁶⁾。



以上 (39), (12), (40) 式より, (37) 式の反応の自由エネルギー変化ならびに平衡恒数はつぎのごとく求められる。



$$\log K_5 = -1980/T - 2 \cdot 11 \dots (42)$$

つぎに熔鉄中の硫黄および酸素と平衡せる SO_2 ガスの圧力は (38) 式よりつぎのごとく導かれる。

$$P_{SO_2} = K_5 a_S a_O^2 = K_5 f_S' f_S^{(O)} (f_0^{(S)})^2 [\% S] [\% O]^2 \dots (43)$$

$$\begin{aligned} \therefore \log P_{SO_2} = \log K_5 + \log f_S' + \log f_S^{(O)} \\ + 2 \log f_0' + 2 \log f_0^{(S)} + \log [\% S] + 2 \log [\% O] \dots (44) \end{aligned}$$

ここにおいて $\log K_5$ は前述の (42) 式, $\log f_S'$ は (15) 式でそれぞれ与えられるから, 今 $\log f_0'$, $\log f_0^{(S)}$, $\log f_S^{(O)}$ が製錬温度において近似的に

$$\log f_0' = 0 \dots (45)$$

$$\log f_0^{(S)} = 0 \cdot 98 [\% S] \dots (46)$$

$$\log f_S^{(O)} = 1 \cdot 97 [\% O] \dots (47)$$

のごとく表わされるものとすれば, これらの式を (44) 式に代入することにより, P_{SO_2} と温度, 硫黄および酸素濃度との関係式が得られる。すなわち

$$\begin{aligned} \log P_{SO_2(atm)} = -1980/T - 2 \cdot 11 \\ + (233/T + 1 \cdot 81) [\% S] + \log [\% S] \\ + 1 \cdot 97 [\% O] + 2 \log [\% O] \dots (48) \end{aligned}$$

この関係を利用して, 1600°C において硫黄を 0.05% および 1%, 酸素を 0.02% 含む熔鉄における亜硫酸ガスの分圧を求めれば, それぞれ $1 \cdot 4 \times 10^{-5}$ mmHg, および $1 \cdot 9 \times 10^{-2}$ mmHg となる。すなわち硫黄濃度が高くなれば熔鉄中の酸素の活量が増大するために亜硫酸ガスの分圧は急激に増大する。

つぎに Wagner の関係を用いれば, Fe-S-O- X_1 - X_2 ...なる多元系熔鉄と平衡せる亜硫酸ガスの圧力は, つぎのごとく表わされる。

$$\begin{aligned} \log P_{SO_2(X_1, X_2, \dots)} = \log K_5 + \log f_S' + \log f_S^{(O)} \\ + 2 \log f_0' + 2 \log f_0^{(S)} \\ + \log [\% S] + 2 \log [\% O] + \log f_S^{(X_1)} + \log f_S^{(X_2)} \\ + 2 \log f_0^{(X_1)} + 2 \log f_0^{(X_2)} + \dots (49) \end{aligned}$$

したがって (48) 式および (49) 式より

$$\begin{aligned} \log P_{SO_2(X_1, X_2, \dots)(atm)} = -1980/T - 2 \cdot 11 \\ + (233/T + 1 \cdot 81) [\% S] + \log [\% S] \\ + 1 \cdot 97 [\% O] + 2 \log [\% O] \\ + \sum_{i=1}^n \log f_S^{(X_i)} + 2 \sum_{i=1}^n \log f_0^{(X_i)} \dots (50) \end{aligned}$$

文 献

- 1) J. A. Cordier and J. Chipman: J. Metals, 7 (1955) 905
- 2) 足立彰, 森田善一郎: 鉄と鋼, 44 (1958) 637
- 3) G. St. Pierre and J. Chipman: J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 4786
- 4) Basic Open Hearth Steelmaking, A.I.M.E., (1951) 571
- 5) C. Wagner: Thermodynamics of Alloys.
- 6) N. A. Gokcen: J. Metals, 8 (1956) 558

(25) 鑄鉄の硬度について

On the Hardness of Cast Iron.

Yasuemon Ogiwara.

日伸製鋼, 網干製作所 工 荻原保右衛門

I. 緒 言

鋼塊鑄型用鑄鉄の鑄型材料としての適否を判断するには、その硬度を知ることが一つの方法であることは著者が先に発表ししたところであるが、鋼塊鑄型用鑄鉄の顕微鏡組織は一般にグラフアイト、パーライト、およびフェライトからなり、また化学成分、鑄込温度、冷却速度および熱処理等によつて、さらにまた同じ鑄物においても内部と外部とで異つた顕微鏡組織を示しているのので、鑄物の硬度を測定するには、測定個所の選定および代表的硬度の決定に問題があると考えられる。

著者はこの問題に対する解決の端緒を見出すために、ロックウェル硬度計による硬度測定についておこなつた一連の研究のうち、鑄物の黒皮表面から内方にいたる硬度の変化、鑄物の大きさが硬度におよぼす影響、および鑄物の硬度と顕微鏡組織との関係について述べる。

II. 鑄物の黒皮表面から内方にいたる硬度の変化

普通鑄鉄を直径 35 mm の丸棒に鑄込み、両端は黒皮のままとして、20mm角棒に切削して、黒皮表面に直角の面において、下型の黒皮表面から一定間隔毎におのおの5カ所の硬度を測定し、そのおのおのの平均値と測定個所から黒皮表面までの距離との関係を示すと Fig. 1 のA曲線のようになり、つぎに一定間隔毎に黒皮表面に平行に試験片を研磨によつて削り落とし、その面で5カ所の硬度を測定し、その平均値と黒皮表面からの距離との関係を示すとB曲線のようになる。

75mm 角に鑄造した鋼塊鑄型用普通鑄鉄から 20×30 mm角長さ 16mm のABCD 4個の試験片をとり、Bのみはやすり仕上げにより、他は研磨仕上げによつて仕上げた後、Bは 900°C で 1h, Cは 900°C で 30mn 保持

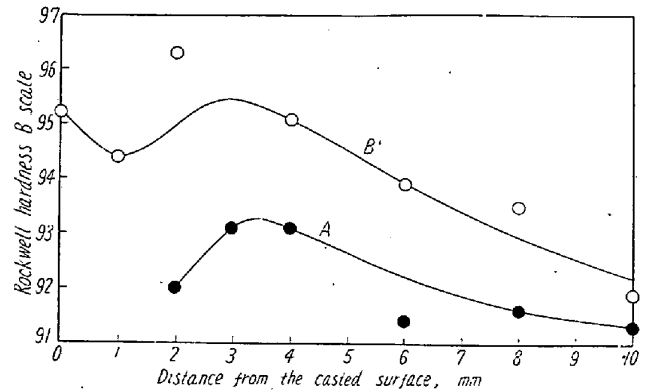


Fig. 1. Relation between the hardness and the distance from the cast surface.

した後水中で焼入し、Dは 900°C で 1h 保持した後大体 1mm に 3°C の割合で徐冷した。各試験片の熱処理前後において黒皮表面に直角な面で測定した硬度と、黒皮表面から硬度測定個所までの距離との関係を示すと Fig. 2 のようになる。

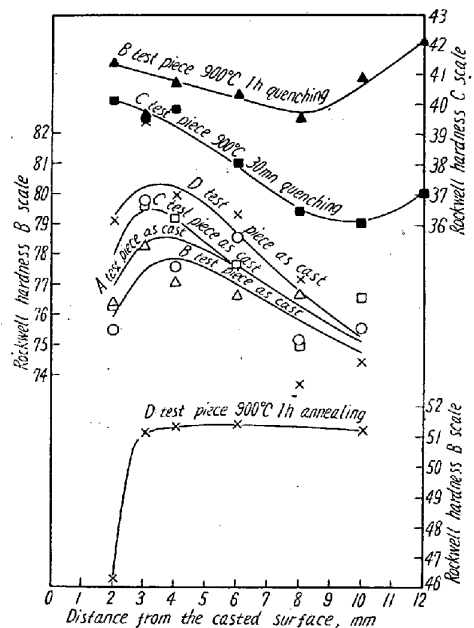


Fig. 2. Relation between the hardness and the distance from the cast surface.

つぎに鑄型用普通鑄鉄の熔湯で直径 30 mm, 45 mm, および 60mm に鑄造した試験棒の下型から約 50mm 付近で約 10mm 厚さの円板状の試験片を作り、鑄造のままのもの 700°C, および 900°C で 5h 保持した後 1 mm におよそ 3°C の割合で徐冷したもの、および 900°C で 5h 保持した後水中で焼入したものの硬度と中心からの距離との関係を求めると Fig. 3 のようになる。

以上の実験結果から一般的傾向としてつぎの諸点が認められる。