

① 5.0%, ② 7.0%, ③ 9.0%

Fig. 5. Relation between bed temperature distribution of Larap iron ores and moisture content in the level of 75mm from grate at coke 5.0%, and air-flow 0.3m³/mn.

時間が長くなり、
 燃烧面と冷却面が
 接近したためであ
 る。Goa赤鉄鉱単
 味にコークス 7.0
 % 水分 5.0, 7.0,
 9.0% と変化させ
 0.4m³/mn の空
 気流量で焼結した
 場合にも同様の傾
 向が認められるが
 7.0, 9.0% 水分添
 加の flame front
 speed は大体近似
 した値を示してい
 た (Table 1)。こ

れは水分がある程度以上になるとさらに多くの燃料を加
 へなければ flame front の前面で水分を全部蒸発させ
 ることが不可能となるからである、以上の実験結果にも
 とづき製品焼結鉱の品質および組織の面からも検討を加
 えてゆきたい。

(30) 熔鉄中の Mn と O との平衡に ついて

東北大学, 工学部金属工学科

工〇郡司 好喜・工博 的場 幸雄

On the Equilibrium between Mn and O in Molten Iron.

Kōki Gunji, Sachio Matoba.

I. 結 言

熔鉄中の Mn と O との関係は非常に重要であるにもか
 かわらずその実験の難かしさから十分な結果が得られて
 いない。著者等はこの系およびその基準となる Fe-O 系
 の再検討を兼ねて測定を行なった。

II. H₂-H₂O-O 系の平衡測定

(1) 実験方法

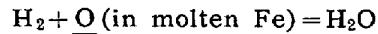
(i) 混合ガスの調整

一定温度に保たれた純水の中に洗条した H₂ ガスを通
 じて水蒸気を飽和せしめ、さらに熱分離を防止する目的
 で A ガスを混合する。水蒸気の飽和度は P_{H₂O}/P_{H₂}=
 0.8 まで理論値とよく一致した。

(ii) 熔解方法

マグネシヤまたはアルミナ坩堝中の熔鉄(100~150g)
 に 1000°C ~ 1200°C に予熱された混合ガスを吹込んで
 1 時間以上一定温度に反応せしめた後 3~4 mmφ の石
 英管にて熔鉄を吸引、急冷し分析試料を採取した。採取
 した試料は真空熔融法で酸素分析を行なった。

(2) 実験結果並びに考察



$$K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot a_O} \dots\dots\dots (1)$$

なる反応の測定結果から見かけの平衡恒数 K' (= P_{H₂O}/
 P_{H₂} · [%O]) と [%O] との関係を示すと Fig. 1 のごと
 くなる。すなわち熔鉄に溶解する酸素は低濃度から

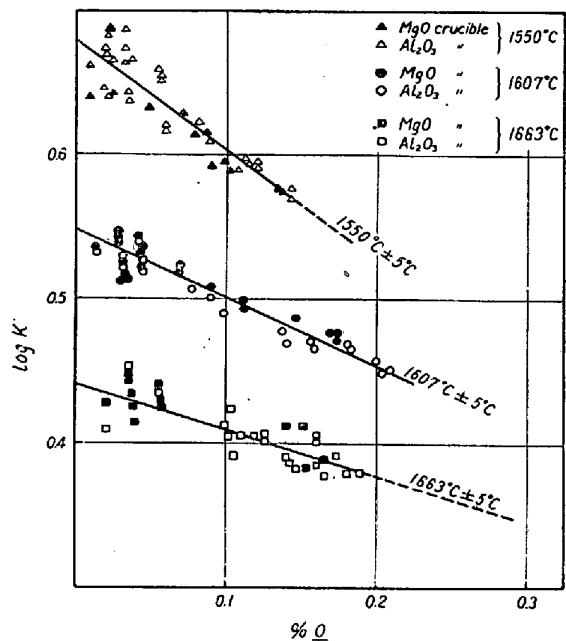


Fig. 1

Henryの法則にしたがわず、K' は O の増加とともに直
 線的に減少し直線の勾配は温度の上昇とともに緩かに
 なる。すなわち温度上昇とともに Henry の法則に近づく
 ことが分る。

測定結果を総合すると

$$\log K' = \left(-\frac{13,340}{T} + 6.593 \right) (\%O) + \left(\frac{7,540}{T} - 3.455 \right) \dots\dots\dots (2)$$

なる式が得られる。(1)から log K' = log f_O + log K が
 導かれるから(2)式の第一項は酸素の活量係数を、また
 第二項は真の平衡恒数を表わすことになる。したがって

$$\log K = \frac{7,540}{T} - 3.455 \dots\dots\dots (3)$$

$$\Delta F^\circ = -34,500 + 15.81T$$

となる。Fig. 2 は (1) の平衡恒数の他の研究者との比

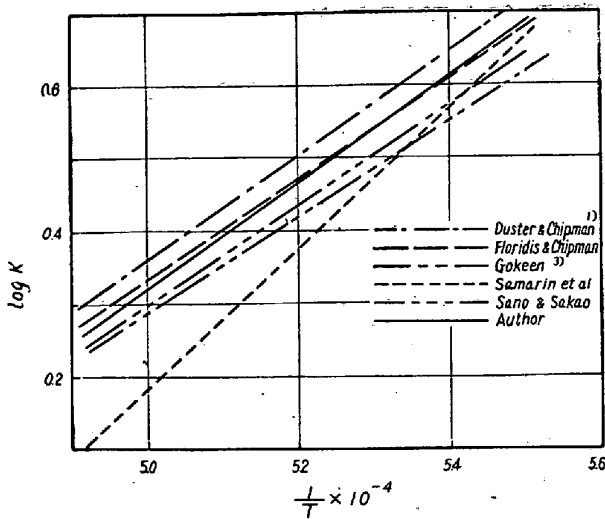


Fig. 2

較で、著者等の結果は Chipman & Floridis⁴⁾ の値に非常に近いことが分る。

また酸素の活量係数 f_{O} は(2)から

$$\log f_{\text{O}} = \left(-\frac{13,340}{T} + 6.593 \right) (\% \text{O}) \dots\dots (4)$$

相互作用助係数は

$$l_{\text{O}} = -\frac{13,340}{T} + 6.593 \dots\dots (5)$$

にて表わされる。

l_{O} の絶対値はこれまでに測定された Samarin et al²⁾, Chipman & Floridis⁴⁾, 佐野および坂尾氏⁵⁾ の値に較べると最も大きく、Henry の法則からの偏倚度が大きくなっている。

この原因については明確ではないがこの測定が他の研究と異なる点は (i) 熱分離を完全に防止するために予熱した混合ガスを熔鉄中に吹き込んだ, (ii) 熔解した試料が他の研究者の 2~4 倍の多量である, (iii) 分析試料の採取に当つてはできるだけ酸素の逸出を防ぐために石英管による吸引冷却法を採用した。以上の三点のほか温度測定 of 正確度とか, 酸素分析法の優劣等も測定値の精密度に影響することは否めないが非常に大きな誤差になるとは考えられない。

III. 熔鉄中の Mn と O の関係

熔鉄中の Mn と O との関係については脱酸平衡が比較よく研究されている反面, その相互作用については測定 of 難しさから良好な結果が得られていない。その障害となるのは高温における Mn の蒸気圧が非常に高いということでありこれが平衡反応を邪魔し, さらに酸素分析におけるガス吸着の原因となるのである。著者等は次のような工夫の下に測定を試みた。

(1) 実験方法

(i) 熔 解

実験装置は (I) と同じものを用いマグネシヤ坩堝中に 100~130 g の Fe-Mn 合金を熔融し, 1550°C にて所定の混合ガス (H₂-H₂O-A) を吹込み 30 分~1 時間平衡せしめた後 4~5mmφ の石英管にて熔鉄を吸引し分析試料を採取した。

(ii) 分 析

酸素分析は真空熔融法により行なつたが Mn 蒸気のガス吸着をできるだけ少なくするため分析試料と同時に 1~3 g の金属錫を投下してガスを捕集した。錫を同時熔融した場合の酸素分析値の例を示すと Table 1 のごとくなる。

Table 1.

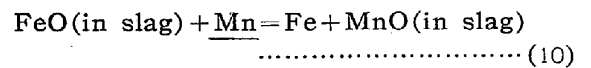
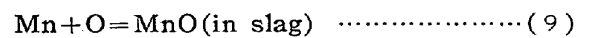
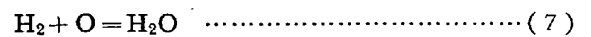
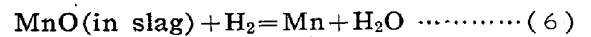
	%Mn	Sn (g)	%O	Sn (g)	%O
F-Mn-2-1	0.40	—	0.0063	2.38	0.0087
" 2-2	0.65	—	0.0060	2.03	0.0093
" 10-2	6.81	2.04	0.0050	5.64	0.0048

以上の例から Mn を多く含む鉄中の酸素分析には錫の同時熔融が非常に有効でありその量は 1~2g で十分である。こうした分析法が果して絶対値を与えるかどうかという点には多少の疑問があるにしてもそれに近いものであるということとは想像されることである。

Mn の分析は過沃度酸カリ酸化による比色法によつて行なつた。

(2) 実験結果および考察

この系は slag の存在する場合次のように考えられる。



しかしこの研究では完全なる slag を用いなかつたために slag 中の MnO の活量が明らかでなくこれ等の反応の一部しか明らかにすることができなかつた。

Fig. 3 は (2) の見かけの平衡恒数 $K' (= \text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2 \cdot \% \text{O})$ と %Mn との関係を示してあるが, K' は Mn にあまり影響されず f_{O}^{Mn} はほぼ 1 に近いであろうということが想像される。しかし f_{O}^{Mn} が正しく 1 ではなくむしろ + の方に偏差しているのは結局測定誤差によるものと思われるが, その原因は要するに熔鉄中の酸素含有量がわずかに低目であるということであり, 著者等の工夫せる測定法にしても完全に Mn 蒸気の障害を除去することが

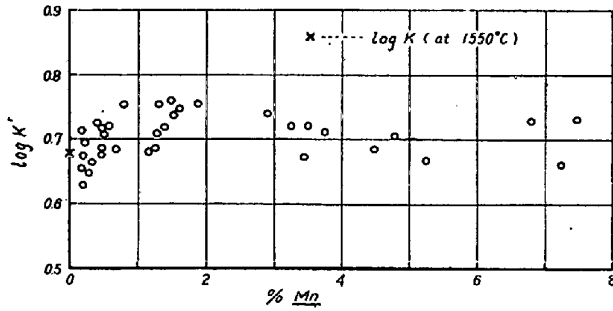


Fig. 3

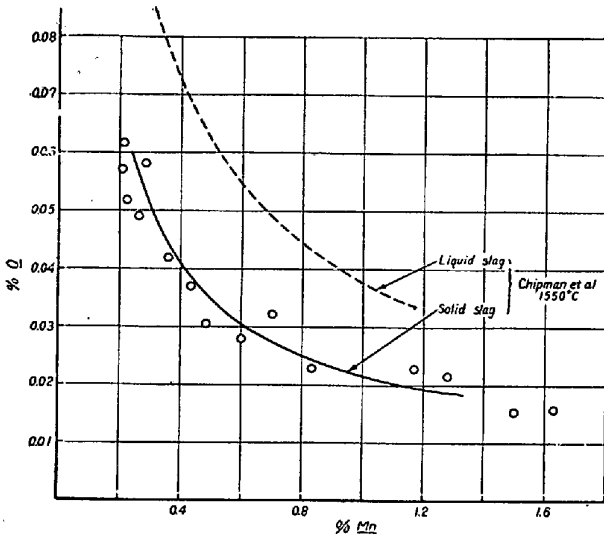


Fig. 4

できなかつたためであらう。

Fig. 4 は少量の slag と平衡せしめた 試料について Mn と O との関係を示したものであり、反応(9)、(10)に相当するものである。この結果は Chipman, Winkler & Gero⁶⁾が提出せる solid slag との反応によく一致している。すなわち、この範囲で生成する FeO-MnO slag は FeO<70% であり、1550°C では熔融しないために(3)、(4)の反応に参与する Oxide は固相となるからである。

文 献

- 1) M. N. Duster & J. Chipman; Trans. A.I.M.E. 185 (1949) 441
- 2) V. V. Averin, A. Y. Polyakov & A. M. Samarin; Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R Otdel. Tekh. Nauk. No.3 (1955)90
- 3) N. A. Gokcen; Trans. A. I. M. E. 206 (1956) 1558
- 4) T. P. Floridis & J. Chipman; Trans. A. I. M. E. 212 (1958) 549
- 5) 佐野, 坂尾; 学振 19 委員会 昭和 34 年 4 月 No.5423
- 6) J. B. Gero, T. B. Winkler & J. Chipman; Trans. A. I. M. E. 188 (1950) 341

第 2 回 標 準 化 大 会 に つ い て

日本規格協会では工業標準化法が昭和 24 年 7 月 1 日に施行されてから 10 周年をむかえるにいたり、第 2 回標準化大会を下記により開催し講演会、研究発表会、討論会を行なうことになりました。

記

日	程	
10 月 13 日	9:00	開会あいさつ
	9:30~10:00	標準化文献賞授与式
	10:00~11:30	特別記念講演 (演題・未定)
	13:00~16:00	標準化に関する研究発表会
	17:00~19:00	懇親パーティー
10 月 14 日	9:00~13:00	標準化に関する研究発表会
	14:00~16:00	標準化に関する討論会

会 場

学士会館 東京都千代田区神田錦町 3 の 28
 (詳細については) 日本規格協会 大会係 電話 (54) 3791~2
 東京都中央区銀座東 6 ~ 1 木挽館別館