

Table 2. Mechanical properties.

Electrodes	Direction to Rolling	Tensile strength kg/mm ²	Yield strength kg/mm ²	Elongation %	Rockwell hardness Bscale
Forging Electrode	Horizontal	64.5	28.0	64.5	81
	Vertical	63.5	27.2	65.0	
Casting Electrode	Horizontal	58.5	23.5	68.0	78
	Vertical	58.0	23.0	67.0	
SUS 27P		>52	—	>50	<90

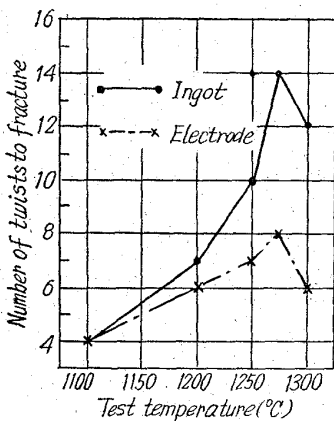


Fig. 1. Hot-twist ductility of casting electrode and vacuum arc-melted slab-ingot.

1050°C × 30mn 水冷の熱処理を施し機械試験をした結果は Table 2 に示す通りで JIS 規格を満足した靱性の良い値が得られた。

IV. 結 言

従来の真空アーク溶解炉に水冷式偏平るつばを取付け、偏平電極を使用して偏平鋼塊を製造し種々の調査を行なった結果、コーナー部の溶け込みに若干問題を残したが、真空アーク溶解法による偏平鋼塊の製造は可能であることが実証でき、円筒形鋼塊に比し鋼板製造上價格的に有利でしかも品質的に何んら遜色のない鋼塊が得られることがわかった。

物が大部分をしめ、A₁系およびB系介在物は微量でその減少は判然としない。

8mm 鋼板について3段削りによる肉眼的な地疵測定を行なった結果は、地疵は皆無で従来 A₂系介在物に起因すると考えられていた地疵は認められなかった。

(5) 機械的性質 8mm 鋼板の圧延に平行および直角方向から試料を採取し

I. 緒言および測定原理

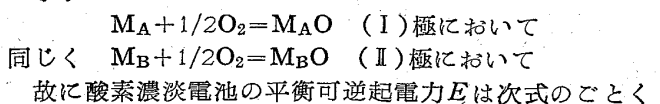
通常使用されている鉄鉱石には鉄およびその他の不純物は一般に酸化物として存在している。溶鉱炉、平炉および転炉などによる鉄鋼製錬法は鉄鉱石中に含有される不純物を選択的に酸化あるいは還元して最後に鉄分のみをとり出す作業に他ならないが、この場合最も重要なことは各種酸化物の標準生成エネルギーであると考えられる。

すなわち、一定の酸素分圧、および温度において、ある金属酸化物は還元されるが他の金属は逆に酸化されるというような基本的なデータを与えるのが標準生成自由エネルギーの値であることは周知のことであろう。もちろん実際の鉄鋼製錬反応は複雑であり必ずしも標準状態の酸化あるいは還元反応がおきていないし、また工業的に重要なことはそれらの反応の kinetics に他ならないであろう。

しかしながら、製錬反応の熱力学的基礎となつている、各種酸化物の標準生成自由エネルギーを精度よく測定することは学問的にもまた工業の見地からも大切なことと考えられる。著者らは前報のごとき固体電解質 ZrO₂ · CaO を使用した酸素濃淡電池の手法にて数種の金属酸化物の標準生成自由エネルギーを下記のごとき電池を組み立てて500°C ~ 1300°C の温度範囲にわたつて測定した。

- (1) Pt · Ni · NiO/ZrO₂ · CaO/Cu · Cu₂O · Pt
- (2) Pt · Ni · NiO/ZrO₂ · CaO/Fe · FeO · Pt
- (3) Pt · Ni · NiO/ZrO₂ · CaO · Pt · FeO · Fe₃O₄
- (4) Pt · Ni · NiO/ZrO₂ · CaO/Pt · Ca₂O · CaO
- (5) Pt · Ni · NiO/ZrO₂ · CaO/Sn · SnO · Pt
- (6) Pt · Ni · NiO/ZrO₂ · CaO/Pb · PbO · Pt
- (7) Pt · Ni · NiO/ZrO₂ · CaO/Ta · Ta₂O₅ · Pt
- (8) Ni · Pt(I) · NiO/ZrO₂ · CaO/Mo(O) · Pt(II)/ZrO₂ · CaO/Mn · MnO · Pt(III)/ZrO₂ · CaO/FeO · Pt(IV) · Fe₃O₄ (四極電池)
- (9) Ni · Pt(I) · NiO/ZrO₂ · CaO/Mn · Pt(II) · MnO/ZrO₂ · CaO/Fe · Pt(III) · FeO/ZrO₂ · CaO/Cu · Pt(IV)Cu₂O (四極電池)

上記のごとき酸素濃淡電池の両極における平衡酸素分圧は次のごとき化学反応式により一定温度では決つた値を示す。



546.72-31=546.3-31=536.77
541.134.4

(95) 鉄酸化物ほか各種金属酸化物の標準生成自由エネルギー

(高温における酸素濃淡電池の研究—Ⅲ)
東京大学工学部 63285
工博 松下 幸雄 · 〇後藤 和弘

Standard Free Energies of Formation of Iron Oxides and Other Metal Oxides.

(Study on oxygen concentration cells at high temperature—Ⅲ)

Yukio MATSUSHITA and Kazuhiro GOTO.

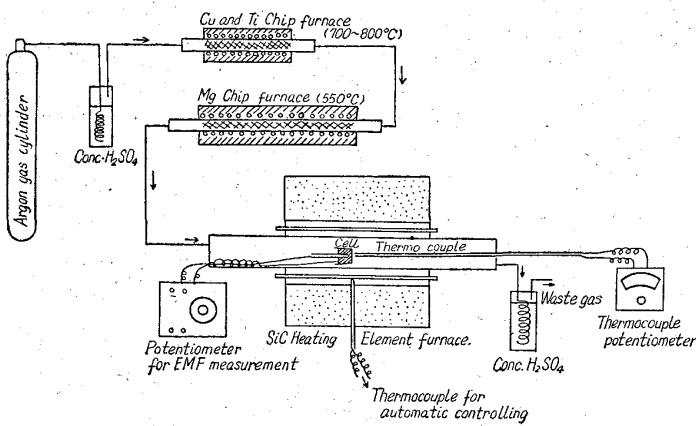


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

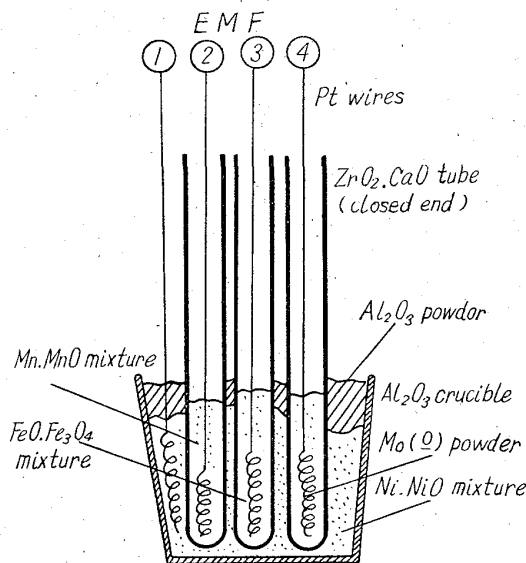


Fig. 2. Oxygen concentration cell with four electrodes.

両極の酸素分圧の相違により決定される。

$$E = \frac{RT}{nF} \log \frac{P_{O_2}^{1/2}(\text{I 極})}{P_{O_2}^{1/2}(\text{II 極})}$$

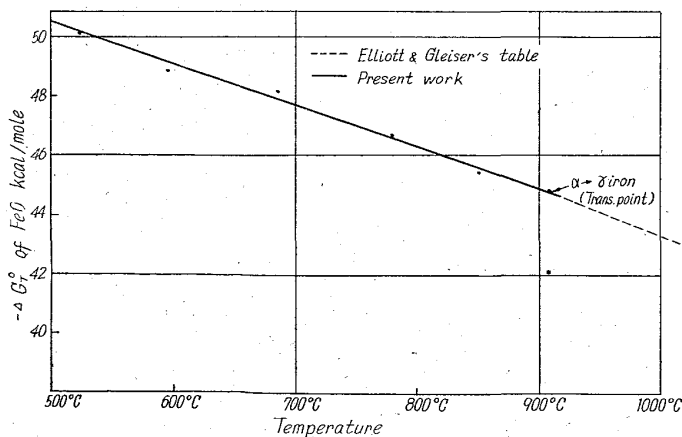


Fig. 3. Standard free energy of formation of FeO.

ここで、 F はファラデー恒数、 n は電価、 R はガス常数、 T は絶対温度である。故に一方の極における酸素分圧がわかれば他方の極の酸素分圧は E を測定することにより計算され、故にその酸化物の標準生成自由エネルギー $\Delta G_T^0 = +RT \log P_{O_2}^{1/2}$ が計算される。

本実験においては $NiO \cdot Ni$ 極を標準極として測定を行なった。

II. 実験経過および結果

実験装置は Fig. 1 に示す。使用した炉は SiC 抵抗体の炉で、自動調節用の熱電対を SiC 抵抗体に直接つけることにより反応管内部の温度の変動を $\pm 1^\circ C$ 以下に調節することができた。反応管内雰囲気は Cu, Ti, Mg で脱酸素したアルゴンガスを流した。温度測定は Pt-Pt·13% Rh 熱電対を用いた。上述のごとき電池の実際の構造は Fig. 2 に示した。使用する $ZrO_2 \cdot CaO$ 電解質はデグジット社製の一端閉管あるいはルッポを用いた。

Fig. 2 中の (d) は四極電池で外側の Ni-NiO 混合物の中に三本の電解質管がさし込んであり、その中に夫々異った(金属+酸化物)の電極が入っている。電極が 4 本故一度に測定される平衡起電力は 6 ケであり各起電力間の関係および極性がわかり興味があると思われる。

これらの電池の平衡起電力を測定することにより下記のごとき酸化物の標準生成自由エネルギーを得た。

- (1) $Fe + 1/2O_2 = FeO$
 $\Delta G_T^0 = -57,610 + 14 \cdot 13T (^\circ C) \pm 300 \text{ cal}$
 (500°C ~ Trans Point of $\alpha \rightarrow \gamma$ iron)
- (2) $3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$
 $\Delta G_T^0 = -236,600 + 63 \cdot 33T (^\circ C) \pm 1000 \text{ cal}$
 (500°C ~ Trans Point of $\alpha \rightarrow \gamma$ iron)
- (3) $Pb + 1/2O_2 = PbO$
 $\Delta G_T^0 = -46,960 + 27 \cdot 73T (^\circ C) \pm 50 \text{ cal}$
 (500°C ~ melting Point of PbO)
- (4) $Sn + 1/2O_2 = SnO$
 $\Delta G_T^0 = -61,000 + 23 \cdot 27T (^\circ C) \pm 50 \text{ cal}$
 (500°C ~ 1100°C)
- (5) $Cu + 1/2O_2 = CuO$
 $\Delta G_T^0 = -33,640 + 23 \cdot 66T (^\circ C) \pm 300 \text{ cal}$
 (500°C ~ 900°C)
- (6) $2Cu + 1/2O_2 = Cu_2O$
 $\Delta G_T^0 = -35,360 + 16 \cdot 68T (^\circ C) \pm 100 \text{ cal}$
 (500°C ~ melting Point of Cu)
- (7) $2Ta + 5/2O_2 = Ta_2O_5$
 $\Delta G_T^0 = -413,800 + 70 \cdot 66T (^\circ C) \pm 300 \text{ cal}$
 (800°C ~ 1200°C)

なお Fig. 3, 4 および 5 に FeO , Fe_3O_4 および Cu_2O の ΔG_T^0 と温度の関係を示してある。

III. 結 言

酸素イオン欠陥格子の移動による純粋なアニオン導体として知られている固体電解質 $ZrO_2 \cdot CaO$ を使用し、四極電池を含む各種の電池を組み立て、鉄鋼製錬反応の基礎的な熱力学数値としての各種酸化

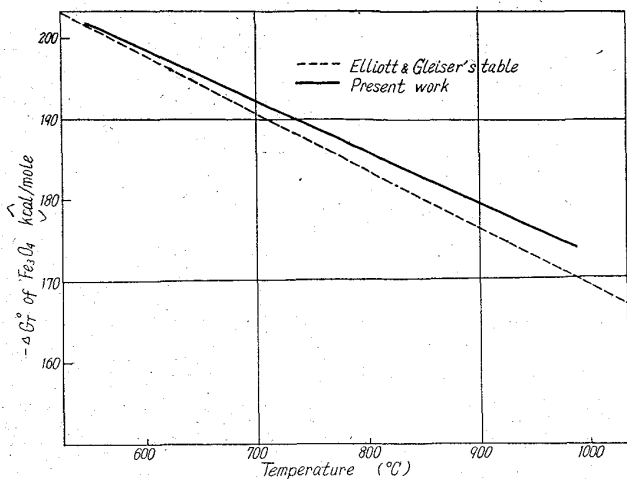


Fig. 4. Standard free energy of formation of Fe₃O₄.

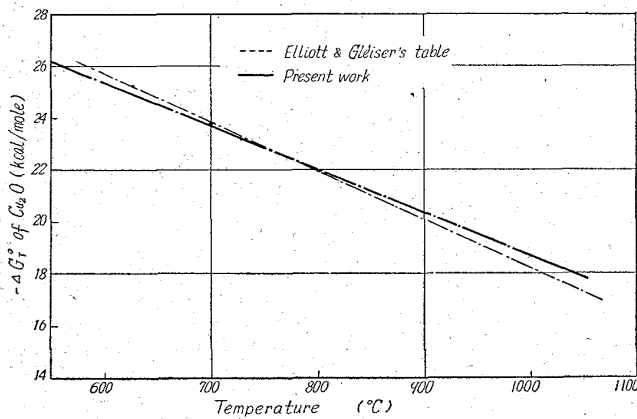


Fig. 5. Standard free energy of formation of Cu₂O.

物の標準生成自由エネルギーを測定し、その温度による函数式を提示した。

本実験で得られた式と従来の数値およびその精度を比較するとき、本実験結果の式は実際にすぐ使用して良いと考えられる。

669, 15, 25, 775 - 196 - 154 = 669
15, 27, 775 - 196 - 154 = 541, 24 = 669
775 = 669, 25 = 669, 27

(96) 溶鉄中の硫黄の活量におよぼすコバルトおよびタングステンの影響

関西大学工学部 工博○森田善一郎
大阪大学工学部 工博 足立 彰

Effects of Cobalt and Tungsten on the Activity of Sulphur in Molten Iron.

Dr. Zen-ichiro MORITA
and Dr. Akira ADACHI.

I. 緒言

溶鉄中の硫黄の活量ならびにそれにおよぼすタングステンおよびクロムの影響については、前報^{1)~3)}においてすでに一部報告した。また特にタングステンの影響に関しては、実験に使用したフェロタングステンがC, Si,

など硫黄の活量に強い影響をおよぼすと考えられる元素ならびにその他の影響未知の元素をわずかではあるが含んでおり、一方データにも可成りのばらつきがあつたため、さらに検討を加える必要があることを述べた。そこで今回はコバルトの影響につき新しく検討を加えた結果ならびにタングステンの影響につき再検討した結果をここに報告する。

II. 実験方法

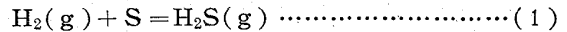
前報^{1)~3)}と同様な方法により、Fe-Co-S系およびFe-W-S系合金溶鉄とH₂-H₂S混合ガスとの平衡関係を測定し、それより溶鉄中の硫黄の活量におよぼすコバルトおよびタングステンの影響を検討した。実験試料としては、市販の電解鉄、純金属コバルト(99.9%)、純タングステン粉末(99.9%)、および研究室にて調製した硫化鉄を用い、また試料の溶解用つぼとしては、市販のアルミナ製のもの(SSA)を用いた。そのほか実験装置、実験操作などは、すべて前報におけると同様である。なお、試料中の硫黄およびコバルトの分析は重量法により、またタングステンの分析には容量法と比色法とを併用した。

III. 実験結果

以上の方法でFe-Co-S系については主として1650°C, 0~18%Co, Fe-W-S系については主として1600°C, 0~15%Wの温度および濃度範囲において実験を行なつた。Table 1はその実験結果を示す。

IV. 考察

Fe-X-S系溶鉄中の硫黄とH₂-H₂S混合ガスとの平衡関係は次式で示される。



$$K_S = P_{H_2S} / P_{H_2} a_S = P_{H_2S} / P_{H_2} f_S^{(S)} f_S^{(X)} [\% S] \dots\dots\dots (2)$$

ここで

$$K_S' = P_{H_2S} / P_{H_2} [\% S] \dots\dots\dots (3)$$

とおけば、溶鉄中の硫黄に対する成分Xの相互作用係数f_S^(X)はつきのごとく導かれる。

$$\log f_S^{(X)} = \log K_S' - \log K_S - \log f_S^{(S)} \dots\dots\dots (4)$$

ここでlog K_S およびlog f_S^(S)については、前報¹⁾においてつきのごとく示されている。

$$\log K_S = -3200/T - 0.862 \dots\dots\dots (5)$$

$$\log f_S^{(S)} = (233/T - 0.153) [\% S] \dots\dots\dots (6)$$

さて、溶鉄中の硫黄の活量係数におよぼすコバルトおよびタングステンの影響はそれぞれf_S^(Co) およびf_S^(W)で示される。そこで本実験結果より(4), (5), (6)式の関係を用いてlog f_S^(Co)を求め、コバルト濃度に対して示すと、Fig. 1のごとくなる。

すなわちf_S^(Co)は、Fig. 1の破線の関係で示されるように、約10% Coまではコバルト濃度とともに減少するが、それ以上の濃度ではこの傾向はなくなり、むしろごくわずかではあるが逆に増大する傾向があることが認められる。一方Alcockらの結果⁴⁾では、f_S^(Co)はコバルト濃度とともに増大することが示されているが、本結

1438~1440