

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

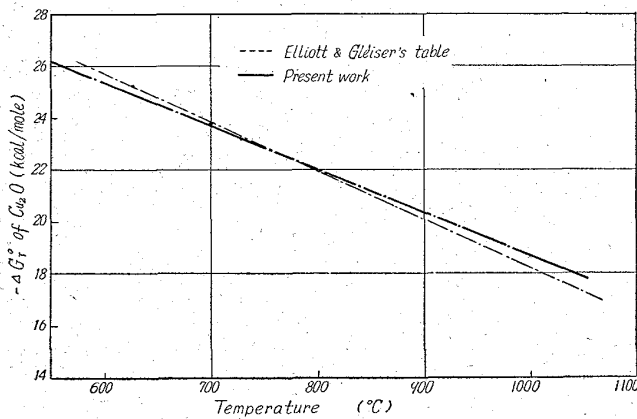


Fig. 5. Standard free energy of formation of Cu₂O.

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

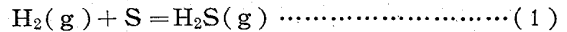
前報^{1)~3)}と同様な方法により、Fe-Co-S系およびFe-W-S系合金溶鉄とH₂-H₂S混合ガスとの平衡関係を測定し、それより溶鉄中の硫黄の活量におよぼすコバルトおよびタングステンの影響を検討した。実験試料としては、市販の電解鉄、純金属コバルト(99.9%)、純タングステン粉末(99.9%)、および研究室にて調製した硫化鉄を用い、また試料の溶解用つぼとしては、市販のアルミナ製のもの(SSA)を用いた。そのほか実験装置、実験操作などは、すべて前報におけると同様である。なお、試料中の硫黄およびコバルトの分析は重量法により、またタングステンの分析には容量法と比色法とを併用した。

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

Table 1. Experimental results.

Heat No.	Temp (°C)	Final S%	Final Co%	Final W%	P _{H₂S} /P _{H₂} × 10 ³		K' _S × 10 ³	log K' _S	log f _S ^(Co)	log f _S ^(W)
					Observed	Corrected				
Co-1	1650	1.34	0	—	3.86	3.72	2.78	-2.556	+0.012	—
Co-2	1600	1.96	1.3	—	4.71	4.58	2.34	-2.631	-0.004	—
Co-3	1640	0.87	2.5	—	2.47	2.40	2.76	-2.559	+0.003	—
Co-4	1630	2.50	2.8	—	5.59	5.35	2.14	-2.670	-0.050	—
Co-5	1650	2.15	4.6	—	5.26	5.05	2.35	-2.629	-0.034	—
Co-6	//	1.20	5.6	—	2.90	2.80	2.33	-2.633	-0.069	—
Co-7	//	2.06	7.1	—	4.24	4.08	1.98	-2.703	-0.111	—
Co-9	//	1.89	8.4	—	3.99	3.84	2.03	-2.693	-0.107	—
Co-10	1640	2.39	9.3	—	4.53	4.35	1.82	-2.740	-0.131	—
Co-11	1650	0.61	9.4	—	1.55	1.51	2.48	-2.605	-0.060	—
Co-12	//	1.12	9.9	—	2.76	2.67	2.42	-2.616	-0.054	—
Co-13	//	1.76	13.6	—	4.35	4.18	2.38	-2.623	-0.041	—
Co-14	1640	1.73	11.7	—	3.52	3.39	1.96	-2.708	-0.119	—
Co-15	1650	1.09	13.0	—	2.37	2.32	2.13	-2.672	-0.112	—
Co-17	//	1.00	14.7	—	2.54	2.46	2.46	-2.609	-0.051	—
Co-18	//	1.51	15.8	—	3.47	3.34	2.21	-2.656	-0.082	—
Co-19	//	1.42	18.3	—	3.23	3.12	2.20	-2.658	-0.087	—
Co-20	//	0.66	17.6	—	1.56	1.52	2.30	-2.638	-0.091	—
W-1	1600	0.89	—	1.8	2.15	2.11	2.36	-2.627	—	-0.031
W-2	//	0.71	—	2.2	1.83	1.80	2.54	-2.595	—	-0.005
W-3	//	0.67	—	2.7	1.83	1.80	2.71	-2.567	—	+0.021
W-6	1610	2.75	—	5.9	7.18	6.98	2.54	-2.595	—	+0.046
W-7	1600	0.80	—	9.2	2.13	2.09	2.62	-2.582	—	+0.012
W-8	//	0.74	—	10.6	1.86	1.83	2.48	-2.606	—	-0.014
W-9	//	0.73	—	12.1	2.08	2.04	2.79	-2.554	—	+0.037
W-10	//	0.77	—	15.4	2.18	2.14	2.78	-2.556	—	+0.036

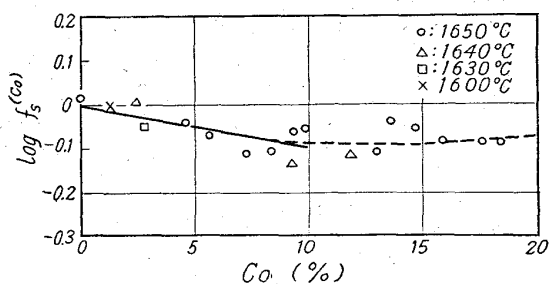


Fig. 1. Relation between log f_S^(Co) and cobalt concentration in Fe-Co-S alloys.

果は彼らの結果とは一致せず、逆の挙動を示している。また、Fig. 1 には 1650°C 以外の温度における結果も 2, 3 示されており、ここでは特に温度による差は認められないが、本実験点が少ないこと、実験温度範囲が狭いことおよび実験精度の点などからみて、本結果のみでもつて f_S^(Co) の温度依存性を断言することはできない。

そこで、いま 0~10%Co における log f_S^(Co) とコバルト濃度の関係を近似的に直線関係で示してみるとつぎのごとくなる。

$$\log f_S^{(Co)} = -0.010[\%Co] \dots\dots\dots (7)$$

Fig. 1 における実線はこの関係を示す。これより、10%Co 以下における Fe-Co-S 系溶鉄中の硫黄に対するコバルトの相互作用助成係数および相互作用母係数を求めると、e_S^(Co) = -0.010, ε_S^(Co) = -2.43 となり、ALCOCK

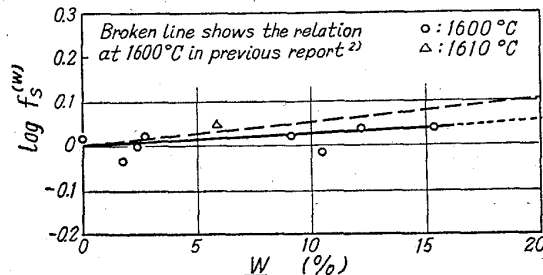


Fig. 2. Relation between log f_S^(W) and tungsten concentration in Fe-W-S alloys.

らの結果⁴⁾よりは斎藤らの計算による推定値⁵⁾と可成りよく一致する。

つぎに log f_S^(W) を以上と同様な方法で求め、タングステン濃度に対して示すと、Fig. 2 のごとくなる。図中破線は、前報²⁾の 1600°C における関係を示す。

すなわち f_S^(W) はタングステン濃度とともにごくわずかに増大することが認められるが、この傾向は前報²⁾におけるよりもさらに小さくなっている。この差の一部は勿論前実験で使用したフェロタングステン中の C, Si など他成分の相互作用によるものであろうが、それにしても、本実験結果から得られた f_S^(W) は、前報の他成分の影響をそれらの含有量から考慮して予想される値よりもなお低い値を示している。そこで Fig. 2 における log f_S^(W) とタングステン濃度との関係を近似的に直線関係として示してみるとつぎのごとくなる。

$$\log f_S^{(W)} = 0.002[\%W] \dots \dots \dots (8)$$

また、これより溶鉄中の硫黄に対するタングステンの相互作用助係数および相互作用母係数を求めると

$$e_S^{(W)} = 0.002, \epsilon_S^{(W)} = 1.52 \text{ となる.}$$

つぎに WAGNER の関係式⁶⁾より $e_{Co}^{(S)}$ および $e_W^{(S)}$ を求めると、それぞれ $e_{Co}^{(S)} = -0.018, e_W^{(S)} = 0.011$ となる。

V. 結 言

Fe-Co-S 系および Fe-W-S 系合金溶鉄中の硫黄と H₂-H₂S 混合ガスとの 1600~1650°C における平衡関係を測定し、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。その結果、 $f_S^{(Co)}$ は約 10% Co まではコバルト濃度の増加とともに減少するが、それ以上のコバルト濃度では逆にわずかに増大の傾向を有し、また $f_S^{(W)}$ はタングステン濃度とともにごくわずかに増大する傾向を示すが、この傾向は前報の結果よりも小さいことが認められた。

文 献

- 1) 足立, 森田: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 637
- 2) 足立, 森田: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 965
- 3) 足立, 森田, 宗実: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1241
- 4) C. B. ALCOCK, L. L. CHENG: J. Iron and Steel Inst. (U.K.), 195 (1960), p. 169
- 5) 和田, 斎藤: 日本金属学会誌, 25 (1961), p. 159
- 6) C. WAGNER: Thermodynamics of alloys, (1952), p. 51

669.14 : 669.046, 584.2 : 669.046
552.5 : 541.124

(97) 珪酸飽和 MnO-FeO(-CaO)-SiO₂ スラッグによる溶鉄の拡散脱酸速度について

(鋼の脱酸の速度論的研究—VI)

東京大学工学部

○佐野信雄・塩見純雄・工博 松下幸雄

On the Deoxidation Rate of Liquid Iron by Diffusion with the Slag, FeO-MnO-CaO Saturated with Silica.

(Kinetic study of the deoxidation of steel—VI)

Nobuo SANO, Sumio SHIOMI and Dr. Yukio MATSUSHITA

I. 緒 言

従来までの珪素およびマンガンによる強制脱酸の研究(鉄と鋼, 47 (1962) No. 3 p. 358 他)に引き続き、酸化鉄の少ないスラッグを酸素溶鉄と反応させた場合のいわゆる拡散脱酸速度について検討した。実際的にも電気炉などの還元期で利用されているこの方法の機構が解明されれば、一次脱酸生成物を含まない極めて清浄な鋼を製造する方法として、拡く利用価値があるものと考えられる。

本報告では、従来の報告と関連して珪酸飽和の MnO-FeO(-CaO) 系のスラッグを用い、脱酸反応に附随する

マンガン、珪素、鉄の反応を含めた全反応の機構を速度論的見地から追求した。

II. 実験方法

既述の黒鉛螺旋抵抗炉を用いて、電解鉄 500g を珪酸坩堝(内径約 55mm, 高さ 70mm, 厚み 8mm の市販石英管を平封じしたもの)に溶解した後、1600°C に保ちながら約 2g の Fe₂O₃ を加えて、溶鉄に酸素を飽和させた。次いで、所定成分のスラッグ 100g を径 45mm, 高さ 50mm の鉄カプセルに入れ、溶鉄直上で十分加熱した後、カプセルの底を溶鉄につけて溶かし、スラッグを溶鉄上に静かに落下させた。この後所定時間毎に、溶鉄約 5g を内径 6mm の石英管に吸上げ、またスラッグは径 3mm の鉄棒に附着させて、約 1g 採取した。スラッグは、石英管を粉末にした珪酸、特級炭酸マンガンを水素気流中で分解して得た酸化マンガンを、特級蓆酸第一鉄を真空分解して得た酸化鉄、および特級炭酸カルシウムを分解して得た石灰を適宜配合して珪酸坩堝により予め溶融合成したものを粉末にして用いた。スラッグの MnO, FeO は EDTA 滴定法により、鉄中の珪素およびマンガンは比色法、酸素は真空溶融法により定量した。測温には、異種白金ロジューム熱電対を石英保護管に入れて溶鉄およびスラッグに浸漬させた。

III. 実験結果および検討

1) スラッグの (FeO)% の影響

スラッグの (FeO)% を約 0・10, 20, 30, 35% の場合の酸素の時間的変化を Fig. 1 に示す。ここで SiO₂ 飽和スラッグでは (SiO₂) ≈ 50% なので、(MnO)% = 50% - (FeO)% である。この図から明らかなように、(FeO)% の少ないものほど酸素減少速度は大きい。何れも 10~40mn で平衡に達している。Fig. 2 は一例として (FeO) ≈ 0 の場合の各成分および反応の進行を示す示数としての $L (= O / (FeO))$, $K_{Mn} (= Mn \cdot (FeO) / (MnO))$, $K_{Si} = Si / (FeO)^2 K_{MnSi} (= ((MnO) / Mn)^2 \cdot Si)$ の時間的変化を示したものである。L, K_{Mn}, K_{Si} の値は 40mn まで減少した後一定を保っている。これらの結果から、全反応の機構として次のように推測される。

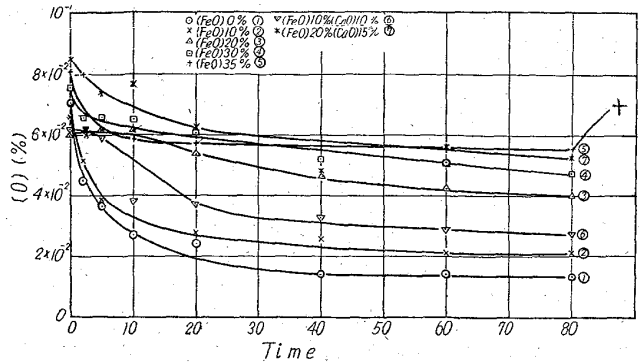
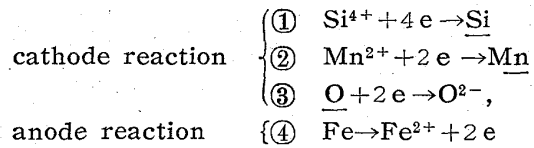


Fig. 1. Influence of slag composition on the rate of deoxidation at 1600°C.