

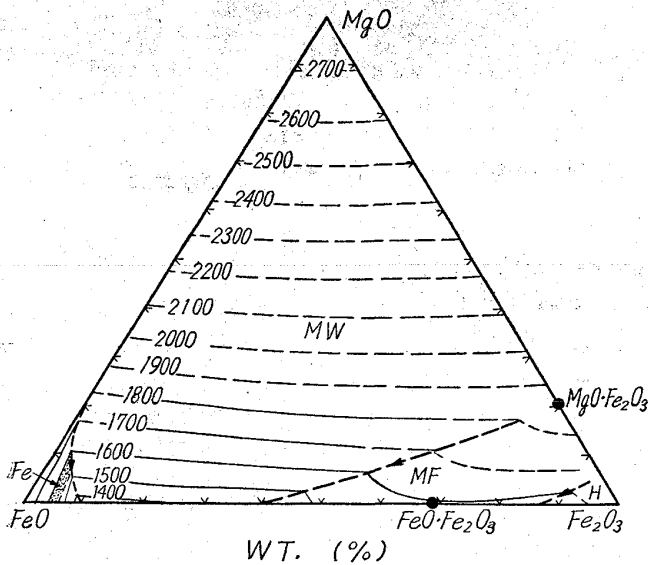
抄 録

—耐火物—

1400°~1800°C 間の MgO-FeO-Fe₂O₃ 系相平衡

(BERT PHILLIPS and ARNSULF MUAN: J. Am. Ceram. Soc., 45 (1962) 12, p. 588~591)

MgO-FeO-Fe₂O₃ 系の 1400°C~1800°C 間における相平衡を研究した。MgO-FeO-Fe₂O₃ 系の試料を MgO, Fe₂O₃ より作製し, Pt-Rh 合金を発熱体とする電気炉あるいは Mo を発熱体とする電気炉 (Mo は 80 vol% Ar, 20 vol% H₂ で保護され, 通気性のない Al₂O₃ 管中に封入されている。) に試料を装入し, 3 h~15mn 間加熱後急冷し, 試料中に存在する相の同定を顕微鏡, X 線廻折装置によつて実施した。存在する結晶相は, 1400°C, 1500°C の場合金属鉄, FeO-MgO 固溶体, スピネル固溶体およびヘマタイトの 4 相, 1600°C の場合, FeO-MgO 固溶体, スピネル固溶体およびヘマタイトの 3 相, 1700°C の場合, FeO-MgO 固溶体およびスピネル固溶体の 2 相, 1800°C の場合, FeO-MgO 固溶体のみとなる。MgO が 24 wt% 以下の試料では, 1600°C 以下において, 30 wt% 以下の調合物の場合には 1700°C 以下において液相を生成する。(図 2, 表 1, 文献 18) (宗宮重行)



FeO-Fe₂O₃-MgO 系の液相温度における状態図

MW: MgO-FeO 固溶体

MF: スピネル固溶体

H: ヘマタイト

Fe: 金属鉄

—: 実験によつて決定された等温度曲線

⋮: 液体 Fe と液相酸化物の 2 液相領域

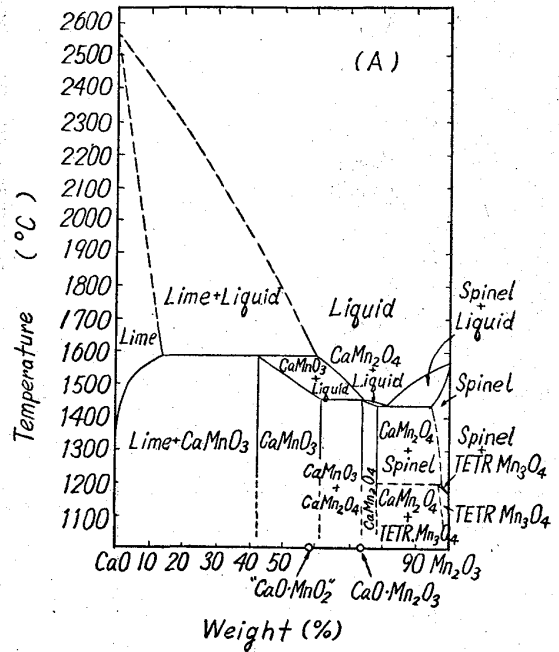
----: 推定等温曲線

CaO-酸化マンガン系と MgO-酸化マンガン系混合物の空気中における溶融関係

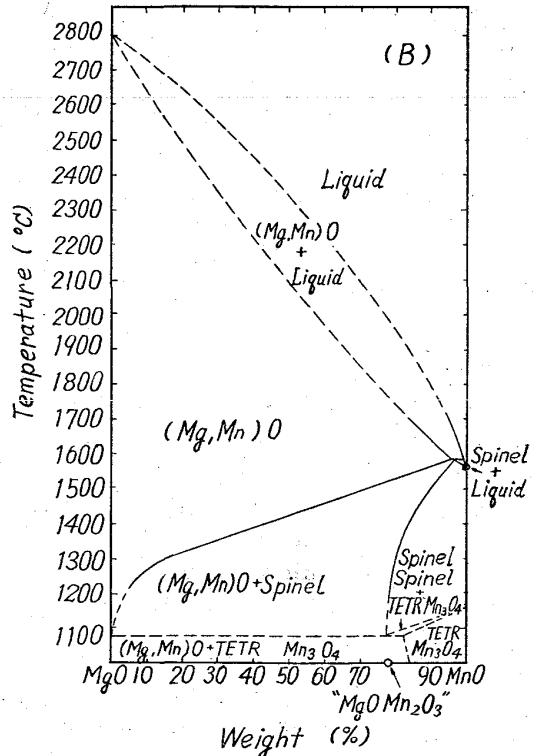
(P. V. BIBOUD and ARNSULF MUAN: J. Am. Ceram. Soc., 46 (1963) 1, p. 33~36)

Soc., 46 (1963) 1, p. 33~36)

CaO-酸化マンガン, MgO-酸化マンガン系混合物の 1705°C までにおける空気中の溶融関係を急冷法によつ



CaO-酸化マンガン系の空気中 1000°C 以上の状態図



MgO-酸化マンガン系の空気中 1000°C 以上の状態図

で決定した。CaO-酸化マンガン系においてはCaO-MnO, Mn_3O_4 -CaMn₂O₄ Ca/Mn とOの割合が種々異なる2種の3成分系固相で、CaMnO₃, CaMn₂O₄として表示できるものの4相が液相と共存する。この系には3等酸素圧不変点がある。すなわち(1) CaO, CaMnO₃, 液相(40wt% CaO, 60wt%酸化マンガン), 1588°C ± 10°Cで包晶点である。(2) CaMnO₃, CaMn₂O₄, 液相(25wt% CaO, 75wt%酸化マンガン), 1455°C ± 5°Cの包晶点である。(3) CaMn₂O₄, スピネル, 液相(18wt% CaO, 82wt%酸化マンガン), 1439°C ± 5°Cの共融点である。

CaOは融点約2800°Cであり、酸化マンガンは空気中の加熱において常温から877°Cまで等軸晶系であり、877°C ~ 1160°C間では正方形Mn₃O₄が安定であり、1160°C ~ 1567°C間では等軸晶系、スピネル型のMn₃O₄が安定で1567°Cで溶融する。

MgO-酸化マンガン系の空気中における相平衡下には、(1) MgO-MnO固液体、(2) Mn₃O₄-MgMn₂O₄スピネル固溶体が、液相と共存する。液相線、固相線はMgO量が多くなるにつれて高温になる。1587°C ± 10°Cにおいては、MgO-MnO固溶体、Mn₃O₄-MgMn₂O₄固溶体、液相(1wt% MgO, 99wt%酸化マンガンMnO)が共存する。(図3, 表2, 文献16) (宗宮重行)

CaO-Al₂O₃とCaO-Al₂O₃-SiO₂系におけるその安定関係

(A. L. GENTILE and W. R. FOSTER: J. Am. Ceram. Soc., 46 (1963) 2, p. 74~76)

CaO·6Al₂O₃の存在の不確らしさのために、CaO-Al₂O₃含有系の例えばCaO-Al₂O₃-SiO₂系の状態図などでは無視されて来た。

この報告はCaO·6Al₂O₃の安定性をCaO-Al₂O₃系、CaO-Al₂O₃-SiO₂系調合物で検討し、CaO·6Al₂O₃のCaO-Al₂O₃-SiO₂系内における挙動についてしらべたものである。

実験に使用したCaOはCaCO₃として、Al₂O₃としてはγ-Al₂O₃、SiO₂としては溶融石英を使用し、CaO-Al₂O₃-SiO₂系の36混合物を調合し、1200°C ~ 1590°C間の温度で平衡に達せしめ、急冷法、あるいは固相焼結法によつて試料を得た。

試料中の相の固定はX線回折装置、偏光顕微鏡によつて実施した。

X線回折装置はガラス相の少ない試料中の相の同定に有効であり、ガラス相が存在する場合には偏光顕微鏡の使用が効果的であつた。

実験の結果CaO·6Al₂O₃はCaO-Al₂O₃系、CaO-Al₂O₃-SiO₂系において安定な化合物であり、CaO-Al₂O₃-SiO₂系の高Al₂O₃側に初晶として存在するが、その領域はせまい。Anorthite (CaO·Al₂O₃·2SiO₂)-Corundum (Al₂O₃)-Calcium Hexaluminate (CaO·Al₂O₃)の不変点は1405°C ± 5°Cで、液相組成は28.0wt% CaO, 39.17wt% Al₂O₃, 32.3wt% SiO₂であつた。(図1, 表3, 文献13) (宗宮重行)

—燃料および熱—

コークスの構造と反応性の関係

(S. SCHAPIRO R. J. GRAY: Blast Furnace and Steel Plant, 51 (1963) 4, p.273~280)

溶鋳炉用コークスの品質を決定するのに、どのような条件が満足されればよいか今日必ずしも明らかにされていない。一応、粒度、強度、気孔率、反応性は品位決定の要素とされているが、本研究はこれらのうち、どれが一番重要かを決定するためのものでなく、上記諸性質が帰するところコークスの微構造と関連するところから、この面からその反応性との関係を検討したのである。

実験に供したコークスは、実験室でとくに石炭を乾溜して作ったものと、U. S. Steel 自家製のコークス数種である。試料は自動的に移動できるようになっている偏光顕微鏡によつて炭素の構造を、透過あるいは反射の方向性の変化を観察した。コークス試料の反応性はPt-Rh巻線電気炉中で、-4~+6メッシュの試料1.5gを2.5l/mnのCO₂中2000°Fの条件で反応せしめ、コークスの重量減少を測定して反応速度を求めた。

結論として、コークスの構造とそれに関連する反応性は、そのコークスが製造される石炭の等級に依存する。すなわち、低級の石炭から製造されるコークスは高い気孔容積を有し、そのため反応性も高い。そして、石炭の等級が良くなるにしたがつて気孔率は次第に下り、それにつれて反応性も遂に最低となるが、最高級の石炭になると、気孔率も反応性も中間値を示す。混合石炭によつて作られるコークスは個々の混合石炭の品位によつて、任意の気孔率、反応性のものが得られる。特定の石炭を用いた場合、気孔性と反応性は乾溜温度と乾溜時間によつて変化することが考えられるので続いて実験して報告する。(中村信夫)

—製 鉄—

Algoma 第5溶鋳炉での焼結鉄の整粒ならびにコークス炉ガス吹込に関する実験

(W. P. DOWHANIUK: Blast Furn. & Steel Plant, 51 (1963) 3, p. 203~209)

Algoma Steel Co. では炉床径15ft 9in., 17ft 9in. 各1基, 27ftのもの2基の計4基が稼動中である。最近10年間には焼結鉄の大量使用、鋳石の整粒化、熱風温度の上昇、湯溜部の改築など種々の新技術を採用してきたが、最近に至つてさらに出銹量の増大を必要とするに至つた。種々の方法を検討した結果、炭化水素の吹込、原料処理の徹底により出銹量増大についての見通しを得た。

予備試験結果にもとずき、1961年末~1962年初にかけ実験操業を行なつた。天然ガスは当地では利用できなかったため、炭化水素源としてはCガス(コークス炉ガス)を利用することにした。圧縮機は諸種を検討して軸流送風機を採用することにしたが、この種の装置は国内初めて、種々の問題を解決する必要があつた。多少の問題点はあるが、軸流送風機は、結論的には目的に適つたものである。

Cガスは圧出後10inパイプで約1000ft送られ、8in炉側配管に接続され、流量自動制御を行なうようにした。その後は1½in配管で羽口に吹込む。吹込噴出管にはインコネルを採用したが、羽口の損耗、噴出管の

損耗、逆火事故などあり、吹込方法には問題がある。

第 1 期試験を 10 月、11 月の 2 カ月間行なつた。コークス炉ガス吹込は効果的に思われたが、事故などで結論が出せなかつた。一方 Algoma 焼結鉄を篩分けし、+5/16 in を装入するようにしたことは非常に効果的であつた。

第 2 期は翌年 2, 3, 4 月に試験を行なつて C ガスの効果を調べた。

第 1 期は出鉄量 322 t/day (17.8%) 増、コークス比 248 lb/t (17.8%) 減で、石灰石比も低下した。

第 2 期は出鉄量 102 t/day (5.6%) 増、コークス比 105 lb/t (7.5%) 減、石灰石および炉頂流出粉鉄は変化がなかつた。

以上より結論的に

1. C ガス吹込は効果があつた。2. 焼結鉄の最適粒度は 1~3/8 in であつた。3. 送風量増加も考えられたが、送風能力が不足であつた。4. 以上の結果より、現在焼結鉄の整粒装置を新設中である。(河合重徳)

— 製 鋼 —

Brymbo の予備精錬炉

J. G. COUTANT: Blast Furn. & Steel Plant, 51 (1963) 3, p. 222~225

Brymbo 製鋼では、溶鉄炉溶鉄と冷材料を純酸素予備精錬したのち電気炉に装入している。この方法により電力原単位は 230 kWh にまで低下している。

Brymbo 工場は 1798 年に操業を始め、1885 年に平炉製鋼を開始したが、1959 年に予備精錬炉と電気炉とを採用するようになった。現在の主要設備は Tr 容量 12500 kVA (二次電圧 125~325V) 炉径 15 ft, 電極径 15 in の 45 t 炉 3 基、混鉄炉、30 t 予備精錬炉および付属設備である。予備精錬炉は電気炉と同様に出鋼時、除滓時に傾動が可能で、溶鉄装入はドアを通じて可動樋により行なう。

Brymbo の溶鉄炉鉄は 0.6~0.7% の P を含み、電気炉に直接装入するためには高過ぎ、転炉に装入するためには低過ぎる。この解決法として純酸素による予備精錬法が開発された。操業の一例を説明すると、前チャージ出鋼後、炉内を補修し、冷材 (圧延屑) を 5712 lb, 1/2~1 1/2 in 石灰 896 lb, 装入物をカバーするだけの鉄石を装入する。ついで混鉄炉から溶鉄 (3.91% C, 0.93% Si, 0.72% Mn, 0.40% P, 0.06% S) を 2500°F で 45,920 lb 受鉄する。温度は 2300°F に低下する。直ちに 500 ft³/mn の割合で酸素を吹込み、溶融鋼滓を生成させ、3mn 後に銅製水冷ランスによる酸素吹込に切替える。20mn 間に 19,500 ft³ の酸素を吹込み、酸素に懸濁させて粉末石灰を添加する。吹込終了後に試料を採取、除滓を行ない、溶鋼温度を測定後、出鋼する。溶鋼重量 48,049 lb, 歩留 93%, 酸素使用量 935 ft³/t 石灰 85 lb/t, 温度 2849°F であつた。成品成分は 1.80% C, Si Tr, 0.12% Mn, 0.048% S, 0.082% P であつた。

この例では 1000 lb の溶鉄を装入したとすれば C 21.1 lb, Si 9.3 lb, Mn 6 lb, S 0.12 lb, P 3.18 lb, Fe 30.3 lb が酸化されている。SiO₂ 量 16% 以下 CaO 40% 以上にするため石灰が添加され、鋼滓およびダスト

総重量は 1000 lb 当り 122.44 lb になる。入熱、酸化熱から理論的に計算すれば溶鋼、溶滓の温度は 3045°F に達するはずであるが、実際温度は 2849°F であつた。

この予備精錬法は、Si の比較的高い鉄鉄に対し適した方法であり、高 Si 鉄石の使用を可能にするものである。(河合重徳)

— 加 工 —

鋼の圧延加工中における非金属介在物の変形

(T. MALKIEWICZ & S. RUDNIK: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 201 (1963) 1, p. 33~38)

熱間加工中の非金属介在物の変形について研究した。

1. 介在物の変形の測定法

はじめ球形であつたものが、圧延後回転楕円体になると仮定する。 $\lambda=b/a$; b 長軸, a 短軸。介在物が変形中体積一定であると仮定すると $b=C\cdot\lambda^{2/3}$, C は比例定数。介在物のうけた歪 $\epsilon_i=\ln b_i/b_0$ と、すると、 $\epsilon_i=2/3\cdot\ln \lambda_i/\lambda_0$ となる。介在物の変形の程度と鋼のそれとを比較する指標を v とすると、 $v=\epsilon_i/\epsilon_s$ 。ここで ϵ_s は鍛造比 h 。 $U=2/3\cdot\lg\lambda/\lg h$ となる。

2. 実験結果

圧延温度は 1100°C~1200°C, 900°C~1000°C, 800°C~900°C とした。測定結果は統計解析を行なつた。i) λ の平均値, 頻度分布, ヒストグラム。ii) 介在物のうけた歪 ϵ_i の平均値とその標準偏差。それが正規分布することの確定。iii) 変形能指数 v 。iv) v と介在物とのあいだの関係。以上のことを求めた。値の再現性はかなり得られた。 λ の分布は非対称的であるが $\log \lambda$ をとると正規分布になる。このことは歪の基準として真歪をとつたことがよいことを示している。介在物としては鉄珪酸塩, 鉄マンガン珪酸塩およびアルミ珪酸塩についてしらべた。アルミ珪酸塩は大して変形しなかつたのでデータはとれなかつた。

3. 結 論

i) ϵ_i として $2/3 \ln b/a$ をとるのは正当である。
ii) 介在物の変形能は化学組成による。その融点と変形温度とが関係するのである。融点の低い鉄マンガン珪酸塩はいちじるしく変形し、次に融点の高い鉄珪酸塩はそれ程変形が大きくなり、融点が高くなるほど変形しにくい。高いアルミ珪酸塩の場合はほとんど変形していない。

iii) 塑性の小さいもの場合には変形能はそのサイズに依存している。大きい方が変形が大きい。この場合としては鉄珪酸塩があげられる。

iv) 塑性をもつ介在物の変形能は鋼の変形能が増大するにつれて減小している。(木原諄二)

— 性 質 —

スキンプスした鋼板の力学的性質

R. D. BUTLER & D. V. WILSON: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 201 (1963) 1, p. 16~33)

スキンプスした場合と引張変形で小歪を与えた場合には、歪時効の様相が異なる。スキンプスの場合の様相は粒度、表面あらさ、圧下率、ロール径、ロールの表面あらさ、潤滑、圧延速度、温度、前方および後方張力のちがいでよつてかわつてくる。今までに B.B. HUNDY ら

によつてこの点を説明するのに“内部残留応力説”が提案されているが、これも様々の難点がある。そこでまず残留応力の影響について実験を行なつた。すなわち曲げ加工をした試験片を背中あわせにして引張試験をして内部残留応力の影響を見た。その結果内部応力の量が多いこと降伏点伸びは減少したが、しかしスキンプスで期待できる程度ではそのような効果は全然見られなかつた。このような点からいつて長範囲の内部残留応力が降伏現象を消すということは考えられない。むしろ、局部的に塑性歪がおこつていることによる降伏点の消去作用を考えるべきであろう。それは引張変形をあたえた板の引張方向とそれと直角方向とでは歪時効の効果が異なることによつても理解できる。その結果をまとめると次のようになる。

1. 低炭素鋼板に軽くスキンプスを行なうと、板に変形した部分と未変形部がお互いにブロックをなしてならぶ。粒度 ASTM 7~8, スキンプス 1% の場合板の半分は未変形である。

2. したがつて変形が全てに行きわたつているものと軽くスキンプスした場合には歪時効した後の降伏現象の様相がことなる。

3. 軽くスキンプスした板は焼鈍状態の板に比べて降伏点は低く降伏点伸びも小さく歪模様も大してでなかつた。これは Lüdevs 帯の発生点の数がふえていることによるのである。帯の前面で同時に数多くの降伏がおこるために歪速度が下がり降伏伸びが下がるのである。

4. 更に時効を続けると変形部の境界で降伏の発生がおこらなくなる。転位が固着されるということ他に、帯の前面での歪速度が大きくなり降伏応力と降伏点伸びが増大することになる。(木原諄二)

—物理冶金—

鉄の降伏と加工硬化におよぼす温度と中性子線照射の効果 (I. L. MOGFORD & D. HULL: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 201 (1963) 1, p. 55~60)

$\sigma_y = \sigma_i + k_y d^{-1/2}$ (1) の形で下降伏点と粒度との関係を整理した場合、 σ_i と k_y とに対して温度と中性子線照射量がどのような効果をもつかということについて調べた。用いた鉄は 2 種類の純鉄でその成分は下表の通りである。

	C	Si	S	P	O	N
Fe 1	0.004	<0.005	0.0018	0.001	0.002	0.003
Fe 2	0.0012	<0.002	0.004	0.0015	<0.001	0.001

Fe 1 について i) 1h, 950°C + 1h, 650°C 炉冷, ii) 1h, 800°C + 1h, 650°C 炉冷, iii) 2h, 650°C 炉冷の三種の熱処理を行ないそれぞれ $d^{-1/2} = 3.7\text{cm}^{-1/2}$, $16.7\text{cm}^{-1/2}$, $20.8\text{cm}^{-1/2}$ の粒度を得た。Fe 2 については 2 通りの粒度を得たが σ_i と k_y とを求めるには不十分なので一本のストレス・ストレインカーブから求める方法でこれらの値を求めた。中性子線照射は 1.5×10^{17} neutron $\text{cm}^{-2}\text{S}^{-1} > 1\text{MeV}$ を用い 3.1×10^{17} neutron cm^{-2} を温度 60°C から 100°C の間で行なつた。引張

試験の歪速度は $4.5 \times 10^{-4}\text{S}^{-1}$ で温度は 293°K~78°K の間に調整できた。歪と応力との間の関係は $\sigma = k\epsilon^n$ に従つて求めた。結論は次のとおりである。

1) k_y と σ_i とを材料の加工硬化を考慮に入れて一本のストレス・ストレインカーブから求めることができる。

2) 照射は始め σ_i を (dose)^{1/2} に比例して増加せしめるがその後 (dose)^{1/3} に従つて減少させるようになる。

3) 3.2×10^{17} neutron $> 1\text{MeV}$ の照射によつて k_y はあまり変化しなかつた。

4) 両方の純鉄の k_y は温度の減少と共に増大し 293°K から 195°K に変化すると Fe 1 に対しては k_y が 1.57×10^7 cgs unit から 4.84×10^7 cgs unit へ, Fe 2 は 4.3×10^7 から 6.7×10^7 cgs unit へ増大した。

5) 照射しない鉄の加工硬化は 293°K から 253°K に変化すると減少し, 253°K と 163°K の間では増大している。

6) 照射によつて加工硬化は少なくなりこれは塑性歪の増大による転位の増加と等価の効果をもっている。

以上 6 点のことがこの実験から明らかになつた。

(木原諄二)

800°C~1420°Cにおける鉄の比熱

(W. A. DENCH and O. KUBARCHOWSKI: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 201 (1963) 2, p. 140~143)

断熱型比熱計を用いて 800°C~1420°C における純鉄の比熱を測定した。またその温度範囲における純鉄の相変態の潜熱を測定した。 γ -鉄の定圧比熱としては $C_p = 5.85 + 2.02 \times 10^{-3}T$ を得た。純鉄の変態点 A_3 および A_4 における潜熱は 215 および 200 cal/g-atom であつた。

実験結果より下記の熱力学的数値を提示している。

- (1) α, β, δ 鉄 (25°C~1536°C)
 $C_p = 8.873 + 1.474 \times 10^{-3}T - 56.92T^{-1/2}$ [cal/deg·g-atom]
- (2) γ -鉄
 $C_p = 5.85 + 2.02 \times 10^{-3}T$ [cal/deg·g-atom]
- (3) $\alpha \rightarrow \beta$ 変態 (760°C)
 $L_t = 1216$ [cal/g-atom]
- (4) $\beta \rightarrow \gamma$ 変態 (914°C)
 $L_t = 156$ [cal/g-atom]
- (5) $\gamma \rightarrow \delta$ 変態 (1391°C)
 $L_t = 200$ [cal/g-atom]
- (6) $\delta \rightarrow$ 溶鉄 (溶融) (1536°C)
 $L_f = 3290$ [cal/g-atom]

(後藤和弘)

衝撃試験値におよぼす寸法変化の影響

(G. MALNRBERG: Jernkontorets Annaler, 146 (1962) 12, p. 903~923)

Vノッチのシャルピー衝撃試験において、試験片の寸法が測定値に大きく影響することが知られている。本研究はこれに対する解答を与えたものであつて、とくにスエーデン規格 (ISO) について検討を加えたものである。供試材料は C 0.13~0.14%, Si 0.32~0.33%, Mn 0.41%, P 0.008~0.011%, S 0.030~0.031%,

Cr 0.015%, Cu 0.16% の炭素鋼で熱間圧延され焼なましされた棒鋼である。その降伏点は 28.5 kg/mm^2 , 引張り強さ 45.9 kg/mm^2 の調質鋼である。そして試験片は下記の A, B, C 3 グループのように寸法を変化して仕上げた。

A: 幅と厚さ 9.5×9.5 , 10.0×10.0 , 10.5×10.5 , ノッチの深さは 2 mm , 底の R は 0.25 mm 。

B: ノッチ底の R は 0.11 , 0.15 , 0.22 , 0.26 , 0.35 mm で試料の幅, 厚さともに 10 mm で, ノッチ深さ 2 mm 。

C: ノッチ深さ 1.0 , 1.5 , 2.0 , 2.5 , 3.5 , 5.0 mm で試料の幅, 厚さともに 10 mm , ノッチ底の R は 0.25 mm 。

試験結果におよぼす寸法変化の影響は, 低エネルギー域では 2.8 kg/cm^2 に対応するテスト温度の相異について検討し, 高エネルギー域では $+40^\circ\text{C}$ における衝撃値の変化をみた。結論を要約すると,

A グループ: ISO では試験片の寸法公差は $\pm 0.11 \text{ mm}$ としている。本研究結果によると, この公差一ばいの寸法では 2.8 kg/cm^2 の一定衝撃値におよぼすテスト温度の相異はなかつた。 $10 \times 10 \text{ mm}$ 試料の高エネルギー域での衝撃試験値は 5% 以上の偏差はなかつた。したがって ISO は正しい。

B グループ: ISO は $\pm 0.025 \text{ mm}$ である。この規格一ばいでは衝撃値の変動はわずかであり, 差支えない。

C グループ: ISO では厚さの寸法公差は $\pm 0.11 \text{ mm}$ で, ノッチ深さの公差は $\pm 0.22 \text{ mm}$ である。実験結果では, この公差範囲内では互いにかなり衝撃値が変動することが認められた。そしてこの C グループではノッチ深さ 2 mm の試料ではその寸法が公差内に変動してもかなり影響された。その理由は破壊にさいしての変形量のバラツキによるものである。ノッチ深さ 2 mm 以上では試料はノッチ底の下部のみが変形される。 2 mm 以下であると試料は大きく変形し, その変形は試料の側面にまでおよぶ。そしてこのため試料の破断エネルギーを急速に上昇さす。(中村信夫)

一分 析一

電流滴定による金属バナジウム中のバナジウムの定量

(R. A. LANNON: Anal. Chem., 35 (1963) 4, p. 558~561)

1. 装置

回転白金微小電極を接続した 600 ml のグリフィンビーカーを滴定セルとして使用した。甘汞参照電極一塩橋の結合方法には特別の設計を行なつた。試料溶液は磁気かきませ機でかきませる。装置の清浄のための N_2 ガスは不要である。

2. 分析操作

試料を H_2SO_4 (1+1) 30 ml , HNO_3 15 ml および HF 5 滴で分解, 水約 150 ml および $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1 g を加え 10 min 煮沸したのち冷却する。水を加えて 350 ml にうすめ, KMnO_4 溶液 (1%) を溶液が 2 mn 桃色を持続する程度まで滴加する。 NaNO_2 (0.35%) を滴加して桃色を消したのち, さらに 1 ml を加え, 直ちに尿素 1 g を加える。 2 mn かきませ後, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}$

$(\text{SO}_4)_2$ をつぎの計算量だけ加える。

$$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \text{ 添加量 (g)} = \frac{\text{試料採取量 (g)} \times 7.6969}{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \text{ の純度}} + 0.020$$

$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ が溶解後, H_3PO_4 10 ml を加え, $0.02 \text{ NK}_2\text{CrO}_7$ 標準液で, 過剰の少量の Fe^{2+} を電流滴定を行なう。

3. 検討

本法において V 5 g 程度までは定量可能であるが, 試料採取量は $2 \sim 3 \text{ g}$ が滴定条件からみて適当である。試料分解後 HNO_3 と HF の駆除は不要で, HNO_3 10 ml および HF 1.5 ml までの共存は妨害とならなかつた。濃度既知の V 溶液を用いた実験では正規の各試薬添加量の 3 倍加えても理論値と等しい結果が得られた。

Cr は $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ によつて一部酸化されてプラスの誤差を生じる。もし, Cr が 0.01% 以上存在する場合は, AgNO_3 を触媒として Cr を完全に酸化したのち, 定量操作を行ない V 量を補正しなければならない。

特別に調製した標準試料を用いて正確度を調査した結果では, 本電流滴定による 12 回の定量結果の平均値が 99.727% でバラツキの範囲は 0.041% であつた。標準偏差は 0.0136 である。

この結果は従来の方法よりも精度が高いことを示している。分析所要時間は今まで知られている他の方法の約 $1/2$ である。(若松茂雄)

一そ の 他一

鋼の真空高周波溶解中における揮発損失

(R. G. WARD: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 201 (1963) 1, p. 11)

$2 \mu\text{m}$ から 0.9 atm の真空中において $0.25\% \text{ C}$ 鋼を高周波溶解し, Mn の蒸発損失を連続的な試料採取により測定した。同様に Cu, Cr, Al および Fe の蒸発損失を $2 \mu\text{m}$ の真空中で測定した。これらの蒸発による損失の速度は, 湯面およびそれに接するガス相の境界層の transport と自由表面よりの蒸発速度により律せられるという仮定によつて実験結果を考察している。その結果 Mn, Cu および Cr の $0.25\% \text{ C}$ 鋼浴よりの損失速度は一次反応速度であることがわかつた。

Mn の蒸発損失はガス相(アルゴンガス)の圧力に非常に影響をうける。

(i) $2 \sim 70 \mu\text{m}$ の圧力では Mn の蒸発損失は最大であり, 且つ圧力には影響をうけず, 鋼浴中の境界層と表面よりの蒸発速度が律速段階である。

(ii) $70 \sim 700 \mu\text{m}$ Mn の蒸発損失は圧力が增大すると減少し, 鋼浴とガス相の境界層の transport が律速段階になる。

(iii) $700 \sim 7 \times 10^5 \mu\text{m}$, Mn の蒸発損失は圧力が大になると明確に減少し, ガス相の境界層の transport のみが律速段階になる。

また Mn の損失は 1 気圧に近いアルゴン雰囲気で溶解すれば, 防止することが出来る。水素ガスはアルゴンガスより Mn の蒸発損失を防止しない。

本実験中に観察された surface depletion より考えると, 液体合金の活量を求めるため自由蒸発量を用いる

のは、溶質の $p^0\gamma$ ($30\mu\text{m}$ 以下がのぞましいと思う) の値が非常に小なる場合以外はまちがいであると考えられる。(後藤和弘)

1550°Cにおける溶鉄-FeO-MnO-MgO-SiO₂ スラッグ間の平衡

(H. B. BELL: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), 201 (1963) 2, p. 116~121)

本実験は FeO-MnO-SiO₂ スラッグ中の FeO の活量並びにそれと平衡している溶鉄中の Mn, Si および O との関係を求めるために行なわれた。使用したルツボは MgO および SiO₂ ルツボである。50g 位の電解鉄と種々の成分のスラッグを白金炉により溶解し 1 $\frac{1}{2}$ ~2 h の間 1550°C \pm 5°C に保持した。実験結果より $\text{Mn} + \text{FeO} \rightleftharpoons \text{MnO} + \text{Fe}$ の反応の平衡恒数 $K'_{\text{Mn}} = (N_{\text{MnO}})/(N_{\text{FeO}})[\%_{\text{Mn}}]$ はスラッグ中の SiO₂ の含有量によって変化することがわかった。

FeO-MnO-SiO₂ および FeO-MnO-SiO₂ 系スラッグ中のシリケートの混合に関するかぎり理想溶液であることがわかった。故に FeO-MnO-SiO₂ スラッグ中の FeO, MnO および SiO₂ の等活量線を描くことが出来、またこれらのスラッグと平衡している溶鉄中の Mn, Si および O の含有量が計算出来る。

Si, Mn 添加による鋼の脱酸に関して本実験結果は特に興味あるデータを出している。さらに Si のみ単独で添加するよりも Si と Mn を同時に加えて脱酸する方が有利であることを示している。

K'_{Mn} の値に関しては KÖRBER & OELSEN, KRINGS & SCHACKMENN, CHIPMAN, et al および FISCHER & FLEISCHER らのデータを比較している。(後藤和弘)

硫酸塩スラッグ系の粘性

(PATRICIA M. BILLS: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), 201 (1963) 2, p. 133~140)

CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaFe 系, CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-FeO 系, および CaO-SiO₂-FeO-BaO 系スラッグの粘性を 1500°C までの温度範囲で測定した。測定方法は Pt or Ir ルツボ中に溶解したスラッグ中にイリジウム球体をサスペンドしそれを天秤につなぎ、加重を加えた場合の垂直方向への移動速度を測定し粘性を計算した。実験結果より次の如き結論を得た。

(1) 従来提出されていた粘数の対数と CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラッグ中の SiO₂ あるいは Al₂O₃ 含有量との実験式は CaF₂ が含有されると成立しなくなる。特に 1300°C ~1250°C 附近の温度では従来の実験式で

計算される値より非常に小さい。

(2) この異状は二価の Ca⁺⁺ あるいは Mg⁺⁺ イオンによる大きな硫酸アニオンの間の静電氣的結合が減少されるからと考えられる。これらの静電氣的引力は特に低温における粘性流れの場合の重要なファクターになると考えられる。

(3) スラッグ中の FeO は MgO と同様に 15wt% 以下の含有量では分子単位で作用する。

(4) FeO の含有量が大になると Mg⁺⁺ と Fe⁺⁺ の差違はがつきりして来る。すなわち Fe⁺⁺ と硫酸イオンとの引力は弱い故 Fe⁺⁺ イオンが含まれない場合よりも粘性は低くなる。

(5) CaO-SiO₂-FeO スラッグの場合 BaO は分子単位で BaO 含有量 10wt% までは CaO と粘性を変化させないで置換出来る。この事実は CaO-SiO₂ 二元系と BaO-SiO₂ 二元系とは同じような粘性を示すことから予想されることである。(後藤和弘)

溶融鉄よりスラッグへの S の移動速度 (第 2 報加電流の影響) R. G. WARD and K. A. SALMON: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), 201 (1963) 3, p. 222~227)

実験的に黒鉛ルツボに鉄とスラッグを溶解し、スラッグ中に黒鉛電極(陽極), 溶鉄側は黒鉛ルツボを陰極にし電流を流した場合、鉄中より S がスラッグにどのような速度で移動するかを測定している。試料は黒鉛管にて 10mn~20mn の間を置いてとつている。実験結果より次の如き結論を得ている。

(1) 加電流により S のスラッグ中への移行は加速され、その速度は一次反応速度であつた。

(2) 電解後の鉄中残留 S 量は、その化学平衡値よりはるかに少ない値になる。

(3) S の一部分は陽極反応によりスラッグ-鉄系より除かれる。

(4) 鉄よりスラッグへの S の移行とは反対にスラッグの成分により Mn と Si はスラッグより鉄中に移行する。

(5) 一定の陰極電流密度では初めの鉄中 S 量によって最小の S 量は一定になる。

(6) 最大電流密度は電圧の不安定化と陽極と電解質間のアーク発生により限界がある

(7) S 移行の電流効率も低く、S 含有量の減少により更に低下する。故に工業的にこれを行なう場合は経済的な理由で困難であろう。(後藤和弘)