

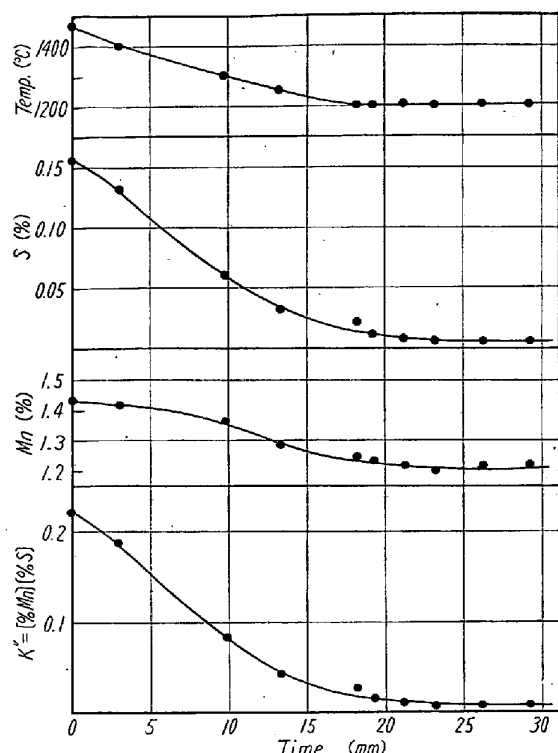


Fig. 3. Rate of desulphurization by manganese. Heat E: charcoal pig 0.9 kg in a Tanmann furnace.

値を示す。これを高周波炉の場合と比べると、やや小さい傾向は認められるが、全体の冷却速度と脱硫速度の関係にははなはだしい差異は認め難い。1200°C 付近の MnS の分離浮上速度は本実験条件下ではおよそ 1~2 cm/mn 程度と考えられる。

IV. 総 括

本実験におけるごとき実験室の小規模な試料についての測定結果は本質上大量の熔鉄にそのまま適用できないが、いずれにせよ 1200°C に達してからさらに MnS が析出し分離浮上するに要する時間は、それまでに冷却するに要する時間に比し一般にきわめて小さいと考えられたが、事実上 Mn による脱硫の進行は、湯の冷却速度によつてきまるといえることができる。MnS の析出分離浮上が比較的低い温度でも早いということは脱硫を期待する上においてきわめて好都合といわなければならない。

(39) 溶鉄の炭素飽和溶解度におよぼす ニッケル、燐、硫黄および錫の影響

京都大学工学部冶金学教室

工博○盛 利貞・小笠原 武司

長谷川 宏・畠山 卓三・山田 武弘

Effect of Nickel, Phosphorus, Sulphur and Tin on the Solubility of Graphite in Liquid Iron.

Dr. Toshisada Mori, Takeshi Ogasawara,

Hirom Hasegawa, Takuzō Hatakeyama

and Takehiro Yamada.

I. 緒 言

さきに著者らの 1 人は 1550°C における溶鉄の C 飽和溶解度におよぼす As, Sn, Mo, W, Cu の影響を調べさらに多元系溶体におけるこれら諸元素の影響について活量係数を求める一般式を用いて検討した。今回は引き続き Ni, P, S の影響を調べさらに Sn について再測定を行なった。以下その結果を発表する。

II. 実験材料および実験方法

塩基性電気炉純鉄を真空溶解して加炭し真空鑄造して Fe-C 2 元母合金を製造した。添加した Ni は電解 Ni, P は JIS 1 級の赤燐, S は Kahlbaum 社製純度 99.7%, Sn は粒状金属 Sn は純度 99.9% である。

内径 25 mm φ, 深さ 60 mm 蓋付きの黒鉛るつぼに母合金約 100 g を入れタンマン炉を使用し A 雰囲気で溶解し添加元素を添加攪拌したのち 1550±10°C に一定時間保持して平衡に達せしめ 4 mm φ の不透明石英管で試料を吸引採取し水冷した。測温には Pt-Pt-Rh 熱電対を用いた。

分析方法はつぎのとおりである。すなわち C は燃焼重量法, Ni は EDTA による容量法, P は JIS の容量法, S は JIS の重量法 (Sn を含有する試料については燃焼容量法を併用), Sn は JIS の沃素滴定法を用いた。

III. 実験 結 果

Fe-C 2 元系溶体の 1550°C における C 飽和溶解度を測定した結果、保持時間 1 h 以上では 5.28% C の一定値を得た。ただし著者らの用いた母合金には 0.09% Si 0.02% S が含有されているのでこれらの元素の影響を考慮して飽和溶解度は 5.31% C ($N'_c = 0.207$) と決定した。この値は前報、前前報のそれに一致している。以下の実測値に対してもこの補正を行なった。

Fe-C-Ni (P, S, Sn) 各 3 元系溶体の 1550°C におけ

Table 1. Solubility of graphite in alloys Fe-C-j (j Ni, P, S or Sn) at 1550°C.

System	Heat No.	c		j	
		wt%	Nc	wt%	Nj
Fe-C-Ni	Ni 7—1	5.29	0.206	1.37	0.0109
	Ni 7—2	5.21	0.204	3.60	0.0288
	Ni 8—1	4.95	0.195	5.35	0.0432
	Ni 7—3	4.98	0.197	6.52	0.0526
	Ni 8—2	4.82	0.191	7.08	0.0574
	Ni 8—3	4.86	0.193	11.26	0.0914
	Ni 7—4	4.78	0.190	12.54	0.102
	Ni 8—4	4.66	0.186	15.84	0.130
	Ni 9	4.34	0.176	19.66	0.163
	Ni 7—5	4.21	0.171	22.93	0.191
	Ni 8—5	3.80	0.157	32.54	0.276
	Ni 8—6	3.61	0.151	40.51	0.347
	Ni 7—6	3.11	0.133	52.74	0.461
	Ni 8—7	2.67	0.116	64.28	0.574
	Ni 8—8	2.45	0.108	76.10	0.688
	Ni 7—7	2.31	0.103	80.98	0.737
	Ni 8—9	2.35	0.105	86.94	0.793
	Ni 8—10	2.66	0.118	97.34	0.882
Fe-C-P	P 8—1	5.01	0.196	0.44	0.0067
	P 8—2	5.13	0.200	0.96	0.0145
	P 9—2	4.69	0.184	1.65	0.0251
	P 8—3	4.39	0.173	2.88	0.0439
	P 9—1	4.07	0.161	3.62	0.0554
	P 8—4	3.88	0.153	4.37	0.0670
	P 7—1	3.73	0.148	4.39	0.0676
	P 10—1	3.71	0.147	4.68	0.0719
	P 10—2	3.37	0.134	5.51	0.0851
Fe-C-S	S 8—5	5.28	0.206	0.063	0.00092
	S 8—4	5.20	0.203	0.16	0.00234
	S 8—3	5.16	0.202	0.18	0.00263
	S 10—1	5.23	0.204	0.22	0.00321
	S 11—3	4.89	0.193	0.24	0.00354
	S 7—1	5.08	0.199	0.29	0.00425
	S 7—2	5.13	0.201	0.30	0.00437
	S 9	5.09	0.199	0.49	0.00714
	S 12	4.98	0.195	0.64	0.00939
	S 11—2	5.08	0.199	0.65	0.00951
	S 8—2	5.06	0.198	0.84	0.0123
	S 10—2	5.10	0.199	0.90	0.0134
	S 7—3	5.01	0.196	0.93	0.0136
	S 8—1	4.98	0.194	1.16	0.0170
	S 10—3	5.08	0.198	1.30	0.0190
	S 7—4	4.91	0.192	1.33	0.0195
	S 11—1	4.99	0.195	1.34	0.0196
	S 10—4	4.90	0.191	1.81	0.0265
	S 10—5	4.77	0.187	2.06	0.0302
Fe-C-Sn	Sn-C 1	5.21	0.204	0.66	0.00259
	Sn-D 2	4.98	0.197	1.38	0.00552
	Sn-C 3	4.91	0.195	1.68	0.00678
	Sn-C 4	4.90	0.196	2.67	0.0108
	Sn-D 5	4.81	0.193	3.04	0.0123
	Sn-C 6	4.15	0.172	5.65	0.0237
	Sn-D 7	4.36	0.180	5.67	0.0236
	Sn-H T 15	4.23	0.176	6.77	0.0285
	Sn-C 8	3.53	0.153	10.53	0.0462
	Sn-D 9	2.86	0.129	13.85	0.0632
	Sn-D 10	2.95	0.133	14.52	0.0663
	Sn-D 11	2.65	0.122	16.19	0.0754
	Sn-C 12	2.52	0.177	16.22	0.0758
	Sn-C 13	2.55	0.118	17.19	0.0807
	Sn-C 14	2.08	0.0989	18.45	0.0887
	Sn-C 16	2.00	0.000	75.55	0.593

る平衡到達時間を測定した結果、Fe-C-Ni, Fe-C-P合金では保持時間約 30mn でほぼ平衡に達し、Fe-C-S, Fe-C-Sn 合金は 60mn でほぼ平衡に達することがわかつたが安全をみこして Fe-C-Ni, Fe-C-P, Fe-C-Sn 合金は保持時間 90mn, Fe-C-S 合金は 120mn とした。Fe-C-S 合金は一連の実験を行ない C% S% を求めたところの C% ばらつきが大であつたので再度 10 h までの保持時間の影響を調べた。その結果はやはりほぼ 60mn で平衡することがわかつたが一層の安全をみて保持時間を 3 h としてあとの実験を行なつた。ただし実験結果の検討には両者を区別せずに取り扱つた。

Fe-C-Ni (P, S, Sn) 各 3 元系溶体の 1550°C における C 飽和溶解度と各添加元素量との関係を Table 1 に示す。Fe-C-Ni 合金はすべて 1 相で、Fe-C-P 合金は P 5.51% 以下では 1 相であつたが Fe-C-S 合金では S 10.5 の試料で 2 相に分離し上層は FeS を主成分と

する溶体となり S 10.5 の分析値はこれと平衡する下層の Fe-C-S 合金の組成である。Fe-C-Sn 合金では Sn-C 12 の試料が 2 相に分離した。Sn-C 16 は Sn-C 12 と平衡する Sn 濃度の高い相の組成で C はほとんど含有されない。Fe-C-Sn 合金の溶製にさいし Sn 添加量 30% を境にしてこれ以下の場合は歩留りがほぼ 60% 一定であり、これ以上の場合は急に歩留りが低下したが Sn = 16.2% を境にしてこのように歩留りが一変するのは溶体の 2 相分離に関係があるのではないかと思われる。

つぎに 4~6 元系溶体の C 飽和溶解度を測定した結果を Table 2 に示す。保持時間は S を含有する合金では 3 h, S を含有しない合金では 1.5 h とした。

IV. 考 察

さて Table 1 に示した数値によつて $(d \log N_c / dN_j)_{ac=1}$ (ただし $j = \text{Ni, P, S, Sn}$) を求めこれから飽和溶体における相互作用母係数を計算すると Table 3

Table 2. Solubility of graphite in multicomponent alloys at 1550°C.

Heat No.	C		Ni		P		S		Sn	
	wt%	Ni	wt%	N _{Ni}	wt%	N _p	wt%	N _s	wt%	N _{Sn}
Ni-P 1	3.97	0.159	9.05	0.0741	2.68	0.0413	—	—	—	—
Ni-S 2	4.71	0.186	7.31	0.0591	—	—	1.20	0.0177	—	—
Ni-Sn 3	4.41	0.182	1.15	0.0097	—	—	—	—	5.72	0.00238
P-S 4	4.80	0.188	—	—	0.73	0.0111	0.85	0.0125	—	—
P-Sn 5	4.38	0.178	—	—	0.38	0.0060	—	—	3.81	0.0157
S-Sn 6	4.70	0.188	—	—	—	—	0.13	0.0020	1.29	0.0052
Ni-P-S 7	4.49	0.178	8.47	0.0686	0.78	0.0120	1.16	0.0172	—	—
Ni-P-Sn 8	4.23	0.173	2.68	0.0244	0.39	0.0062	—	—	3.96	0.0164
Ni-P-S-Sn 9	4.42	0.179	2.88	0.0238	0.43	0.0067	0.15	0.0023	2.62	0.0107
Ni-P-S-Sn 10	4.21	0.170	7.10	0.0586	0.55	0.0086	0.55	0.0083	1.24	0.0051

Table 3. Values of $(d \log N_c / dN_j)_{ac=1}$ and $(\partial \ln \gamma_c / \partial N_j)_{N_c=\text{sat.}, N_j=0}$.

Added element	$(\frac{d \log N_c}{dN_j})_{ac=1}$	$(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_j})_{N_c=\text{sat.}, N_j=0}$	N_j	Temperature °C	References
Ni	- 0.41	+ 2.70	< 0.46	1550	The present study
	- 0.44	+ 2.87	0.27	1550	Schichtel & piwowarsky
	- 0.32	+ 2.09	< 0.2	1550	Turkdogan, Hancock, Herlitz & Dentan
	- 0.54	+ 3.5		1450	Fuwa, Fujikura & Matoba
P	- 2.00	+ 13.1	< 0.056	1550	The present study
	- 1.95	+ 12.8	< 0.037	1550	Schichtel & Piwowarsky
	- 1.88	+ 12.4	< 0.045	1575	Turkdogan & Leake
	- 1.95	+ 12.7	< 0.045	1490	"
	- 2.00	+ 13.4	< 0.03	1290	"
S	(- 2.58)	(+ 16.8)	(< 0.01)	(1550)	The present study
	- 1.53	+ 10	< 0.03	1550	"
	- 1.68	+ 10.9	< 0.02	1500	Turkdogan & Hancock
	- 1.68	+ 10.8	< 0.02	1350	"
	- 1.68	+ 10.6	< 0.02	1200	"
Sn	- 3.07	+ 20.1	< 0.076	1550	The present study
	- 14.9	+ 97.1	< 0.01	1550	Sawamura, Mori, Kobayashi & Miyashita
	- 2.82	+ 18.1		1450	Fuwa, Fujikura & Matoba

のとおりである。

同表において第4欄不等号を付した数値は $\log N_c$ と N_j とが直線性を示す上限値であり不等号のない数値は実験の上限値である。 $(d \log N_c / d N_j)_{a_c=1}$ の値について検討すると Ni の場合本実験結果は SCHICTEL & PIWOWARSKY のそれとよく一致し TURKDOGAN らの値はやや小であるが勾配の引き方によつては -0.42 程度になりしたがってこれら3者はよく一致していると考えらるべきであろう。P についても SCHICTEL & PIWOWARSKY および TURKDOGAN & LEAKE の値と本実験結果はほとんど一致している。ただし P 含有量の異なる範囲では著者らの結果は TURKDOGAN らのそれとやや異なる。S については本実験において C 分析値がかなりばらついた。Table 1 の数値をプロットした場合に $N_s = 0.0302$ までのすべての値を取つて $\log N_c - N_s$ 関係直線を求めるとその勾配は -1.53 となるが $N_s < 0.01$ の範囲で関係直線を引くとその勾配は -2.58 となる。TURKDOGAN & HANCOCK の実験値も同様に大きなばらつきを示しているので S の影響についてはさらに実験を行なう必要がある。つぎに Sn については $(d \log N_c / d N_{Sn})_{a_c=1} = -3.07$ で不破、藤倉、的場の 1450°C における値 -2.82 に近くなり、以前に求めた沢村、盛、小林、宮下の値 -14.9 とはいちじるしく異なつてゐる。この原因について検討の結果以前の実験では Sn の分析方法に不備があり分析操作の途中で SnCl_2 が一部分揮散したためであると思われる。したがつて Sn の影響は今回の実験値に訂正する。

不破、CHIPMAN の求めた希薄溶体の相互作用母体係数 $\epsilon_C^{(Ni)} = +2.9$, $\epsilon_C^{(S)} = +12$, $\epsilon_C^{(Sn)} = \pm 0.0$ と Table 3 の飽和溶体の相互作用母体係数とを比較すると Ni, S は C 濃度のいかににかかわらずあまり大きな変化はないが、

Sn は希薄溶体では影響がなく C 濃度が大になるときわめて影響が大となるわけで今後さらに検討を要する。

さて前報で求めた多元系溶体の活量係数を求める一般式を用いて Table 2 に示した 4~6 元系溶体の C の活量係数を計算し炭素飽和値とから C の活量を求め理論値と比較した結果傾向は前報の場合とまったく同様であつた。全般的には Sn あるいは S の濃度が大になると誤差が大となる傾向が認められた。

(40) 貯炭の風化

八幡製鉄所技術研究所

工博 城 博・美浦義明・〇宇都宮又市

Weathering of Storage Coal.

Dr. Hiroshi Joh, Yoshiaki Miura
and Mataichi Utsunomiya.

I. 緒 言

わが国の現在の産業事情では諸外国に比べて貯炭の必要性が大きいといわれている。当所においても第2次合理化計画の進展にともない、今後ますます貯炭量は増加する傾向にあり、したがつて石炭の購入、貯蔵、並びに使用上から貯蔵中にどの程度石炭の品質に変化が生じるかを明らかにすることは重要である。

それで当所における代表的原料炭8種を選び、各銘柄約250tの試験用貯炭山をつくり、貯蔵中における貯炭山各部の温度変化状況の測定、並びに試料を定量的にサンプリングし、貯炭の性状変化を調査することにした。

なお実験は現在約1年半を経過し継続中であるが、これまでの研究経過を報告する。

II. 試 験 方 法

Table 1. Characteristics of raw coals and states of storage coal.

Sample No.	Kinds of coal*	Name of coal	Proximate analysis (%)			S (%)	F. S. I.	Caking** index (%)	States of storage coal		
			Ash	V. M.	F. C.				Bulk density (t/m ³)	Moisture (%)	Mean size (mm)
I	American coal with medium V. M.	Canard	4.39	24.52	71.09	0.67	8	91.33	0.792	4.80	8.36
II	American coal with low V. M.	Itmann	5.90	16.84	77.26	0.61	6 ¹ / ₂	84.74	0.831	2.71	8.09
III	U. S. S. R. (H)	South Doi-7	10.31	19.20	70.49	0.43	7	81.97	0.860	4.79	5.42
IV	U. S. S. R. (H)	Kuznetsk	8.16	17.93	73.91	0.37	4 ¹ / ₂	80.14	0.967	3.97	3.97
V	Australia (H)	Coal Cliff	13.51	20.28	66.21	0.34	4 ¹ / ₂	87.58	0.938	2.33	30.00
VI	Japan (H)	Yataké	22.28	18.68	59.04	0.67	4 ¹ / ₂	90.46	0.783	6.13	4.78
VII	Japan (L)	Takashima	6.07	42.82	51.11	0.56	4	91.22	0.839	3.90	3.60
VIII	Japan (L)	Tagawa	7.88	40.77	51.35	0.50	3 ¹ / ₂	81.25	0.754	6.11	5.85

* (L): Low caking, (H): High caking.

** Index of quality of caking constituents.¹⁾