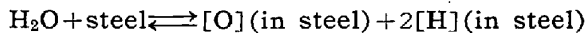


比が成立するならば、大気中 H_2O と溶鋼中 $[H]$, $[O]$ との間には



の反応が想定できよう。すなわちこの場合には上の反応式より $P_{H_2O} \propto [H]^2 \cdot [O]$ が成立することとなるが、今出鋼直前の溶鋼について両者の関係を見るとそれぞれ Fig. 4 (高周波炉の場合), Fig. 5 (電気炉の場合) となりともに期待される相関が認められない。

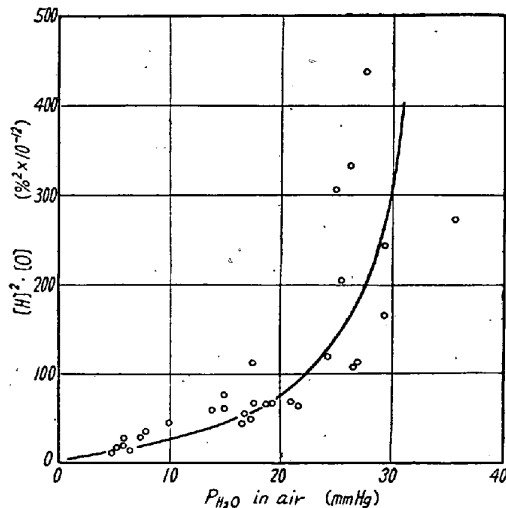


Fig. 4. $[H]^2 \cdot [O]$ value as a function of P_{H_2O} in air (With a basic high-frequency furnace).

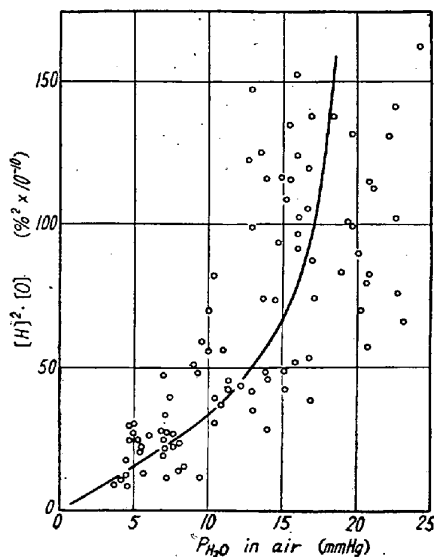


Fig. 5. $[H]^2 \cdot [O]$ value as a function of P_{H_2O} in air (with a basic electric furnace).

そこでこの原因を考えると、大気と溶鋼との間に溶滓が介在していること、生産操業が時間的制約の下にあることがあげられる。

すなわち高周波炉の場合は溶落後出鋼まで約 10mn の余裕があつて、Fig. 1 に示したように P_{H_2O} が低いときはこの時間内に大気中 $\sqrt{P_{H_2O}}$ との平衡値まで $[H]$ を下

げることが容易であるが P_{H_2O} が高くなると時間内に平衡値まで下げることがしだいに不可能となつていく。したがつて P_{H_2O} が高くなると高い $[H]$ 量のままで出鋼してしまうので、平衡値に比ししだいに偏差を生ずることとなる。一方電気炉の場合はまず Fig. 2 に示した温度の影響があつて高温ほど $(H)/[H]$ が大となるが、さらに CaO/SiO_2 比の影響も加わり、前報の Fig. 3 に示したように P_{H_2O} が高くなるほどその影響度をいちじるしくして $[H]$ 量にはなはだしい差を生ぜしめる。なお $[O]$ についても同様なことが分配式よりいえるので、結局電気炉の場合は P_{H_2O} が高くなるほど $[H]^2 \cdot [O]$ 値が急増し、かつ変動もはなはだしくなつて P_{H_2O} との間に、Fig. 5 のような関係を生ずるのであろう。

IV. 結 言

出鋼時の溶鋼中 $[H]$, $[O]$ は溶滓および炉内雰囲気という媒介物があるにかかわらず大気中 P_{H_2O} との間に簡単な化学方程式で表示できる相関性を有している。ただし実際の生産操業下では

1. 時間的制約を受けて大気—溶滓、溶滓—溶鋼間の各水素平衡が出鋼時に必ずしも達成されていない。

2. 溶滓の CaO/SiO_2 比によつて $\sqrt{P_{H_2O}}$ と平衡する (H) 値および $\Sigma FeO/[O]$ 値が異なる。の理由により相当の偏差を生じていることが判つた。

(85) 熔鉄中の硫黄の活量におよぼすクロムの影響

大阪大学工学部 工博 足 立 彰

関西大学工学部 工博○森 田 善一郎

日曹製鋼大島工場 宗 実 毅

Influence of Chromium on Activity of the Sulphur in Molten Iron.

Dr. Akira Adachi, Dr. Zen-ichiro Morita
and Takeshi Munezane.

I. 緒 言

Fe-S 系熔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の影響については、前報¹⁾²⁾ においてすでに報告したところである。そこで、前報と同様な方法によつて、Fe-Cr 系合金熔鉄中の硫黄と H_2-H_2S 混合ガスとの平衡関係を測定し、熔鉄中の硫黄の活量におよぼすクロムの影響を求めた。

II. 実 験 方 法

実験方法は前報¹⁾²⁾ において述べたのと同様

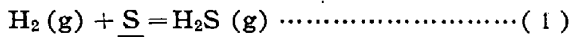
で H_2-H_2S 混合ガスを熔融 Fe-Cr 合金中に bubble させる方法をとった。実験試料としては、市販の電解鉄、電解クロムおよび研究室にて調製した硫化鉄を用い、また試料の熔解坩堝としては、市販の半熔融アルミナ製 (SSA) のものを用いた。試料は粉碎し、毎回実験の都度目的の硫黄およびクロム濃度になるように配合した。そのほか熔解炉、実験装置、混合ガス調整法、実験操作などはすべて前報にのけると同様である。なお試料中のクロムの分析は容量法によった。

III. 実験結果

以上の方法で主として $1650^\circ C$ において 0~20% Cr の濃度範囲で実験をおこなった。Table 1 はその実験結果を示す。

IV. 考 察

Fe-Cr 合金熔鉄中の硫黄と H_2-H_2S 混合ガスとの平衡関係は次式で示される。



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

ただし

a_S : Fe-Cr-S 系熔鉄中の硫黄の活量

f_S : Fe-Cr-S 系熔鉄中の硫黄の活量係数

f'_S : Fe-S 系熔鉄中の硫黄の活量係数

$f_S^{(Cr)}$: 熔鉄中の硫黄に対するクロムの相互作用係数

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

とおけば

$$K_S = K'_S/f_S = K'_S/f'_S f_S^{(Cr)} \dots\dots\dots (4)$$

そこで実験結果より $\log K'_S$ を求め、硫黄濃度に対して示すと Fig. 1 のごとくになる。

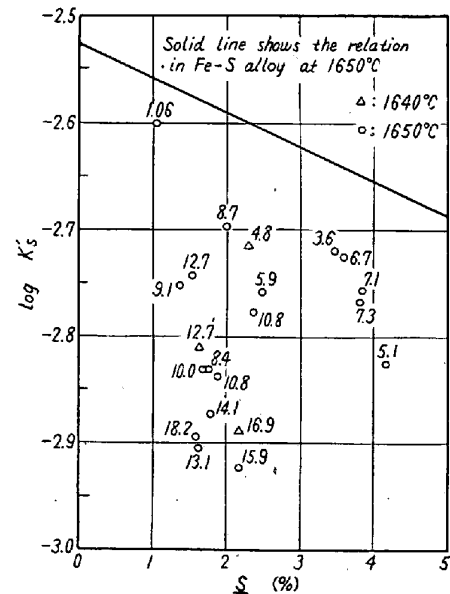


Fig. 1. Relation between $\log K'_S$ and sulphur concentration in Fe-Cr-S alloys.

図中実線は前報¹⁾において示した Fe-S 系における、 $1650^\circ C$ における関係を表わしたもので、また実験点に付記せる数字はクロムの重量百分率濃度を示す。すなわち K'_S の値はクロムの存在によつて Fe-S 系における値よりも低くなることが認められ、このことは、熔鉄中の硫黄とクロムの間には引力が働き、硫黄の活量が減少

Table 1. Experimental results

Heat No.	Temp. ($^\circ C$)	Time (h)	Final S%	Final Cr%	$P_{H_2S}/P_{H_2} \times 10^3$		$K'_S \times 10^3$	$\log K'_S$	$\log f_S$	$\log f_S^{(Cr)}$
					Observed	Corrected				
1	1640	5	2.31	4.8	4.63	4.46	1.93	-2.714	-0.179	-0.107
2	1650	"	2.49	5.9	4.51	4.34	1.74	-2.759	-0.233	-0.153
3	"	"	3.84	7.1	7.02	6.71	1.75	-2.757	-0.231	-0.108
5	"	4.5	3.83	7.3	6.84	6.54	1.71	-2.767	-0.241	-0.118
6	"	"	1.41	9.1	2.58	2.50	1.77	-2.752	-0.226	-0.181
7	"	5.5	1.77	14.1	2.45	2.37	1.34	-2.873	-0.347	-0.290
8	"	"	4.19	5.1	6.51	6.23	1.49	-2.827	-0.301	-0.167
9	"	4	3.48	3.6	6.93	6.63	1.91	-2.719	-0.193	-0.082
10	"	5	3.58	6.7	7.06	6.75	1.89	-2.724	-0.198	-0.083
11	"	4.5	1.91	10.8	2.89	2.79	1.46	-2.836	-0.310	-0.249
12	"	"	2.18	15.9	2.69	2.60	1.19	-2.924	-0.398	-0.328
15	"	5	1.98	8.7	4.13	3.98	2.01	-2.697	-0.171	-0.108
16	"	"	2.37	10.8	4.09	3.95	1.67	-2.777	-0.251	-0.175
17	1640	"	2.17	16.9	2.87	2.79	1.29	-2.889	-0.354	-0.287
19	1650	"	1.58	18.2	2.08	2.02	1.28	-2.893	-0.367	-0.316
20	1640	"	1.66	12.7	2.64	2.57	1.55	-2.810	-0.275	-0.224
21	1650	"	1.59	13.1	2.05	1.99	1.25	-2.903	-0.377	-0.326
22	"	"	1.74	8.4	2.67	2.58	1.48	-2.830	-0.304	-0.248
23	"	4.5	1.72	10.0	2.63	2.55	1.48	-2.830	-0.304	-0.249
24	"	6	1.06	1.8	2.77	2.68	2.53	-2.597	-0.071	-0.037
25	"	4.5	1.54	12.7	2.88	2.78	1.81	-2.742	-0.216	-0.167

することによるものと考えられる。

熔鉄中の硫黄の活量におよぼすクロムの影響は $f_s^{(Cr)}$ で示され、それは(4)式よりつぎのごとく導かれる。

$$\log f_s^{(Cr)} = \log K'_s - \log K_s - \log f'_s \dots (5)$$

ここで $\log K_s$ ならびに $\log f'_s$ は前報¹⁾においてつぎのごとく示されている。

$$\log K_s = -3200/T - 0.862 \dots (6)$$

$$\log f'_s = (233/T - 0.153) [\%S] \dots (7)$$

そこで Fig. 1 における K'_s の値ならびに(6), (7)式によつて導かれた $\log K$ および $\log f'_s$ の値を用いて $\log f_s^{(Cr)}$ を計算し、クロム濃度に対して示すと Fig. 2 のごとくになる。

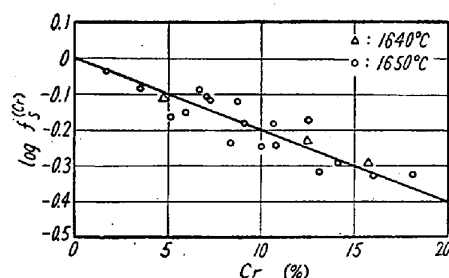


Fig. 2. $\log f_s^{(Cr)}$ related to the chromium concentration in Fe-Cr-S alloys.

すなわち $\log f_s^{(Cr)}$ の値は負となり、クロム濃度とともに減少することが認められる。この関係を式で表わすとつぎのごとくになる。

$$\log f_s^{(Cr)} = -0.020 [\%Cr] \dots (8)$$

これより硫黄に対するクロムの相互作用助係数ならびに相互作用母係数を求めてみると $e_s^{(Cr)} = -0.020$, $e_s^{(Cr)} = -4.3$ となり、これは 1600°C における Mn の相互作用助係数 $e_s^{(Mn)} = -0.025^{2)}$ と Cu の相互作用助係数 $e_s^{(Cu)} = -0.012^{3)}$ のほぼ中間にあたり、熔鉄中の硫黄の活量を減少させることは明らかである。

つぎに Wagner の関係式³⁾より、 $e_{Cr}^{(S)}$ の値を計算すると 1650°C において -0.032 となる。

V. 結 言

Fe-Cr 合金熔鉄中の硫黄と H_2 - H_2S 混合ガスとの平衡関係より、1650°C における熔鉄中の硫黄の活量におよぼすクロムの影響を求めた。その結果、クロムは熔鉄中の硫黄の活量を減少させ、その大きさは Mn と Cu の中間にあることが認められた。

文 献

- 1) 足立, 森田: 鉄と鋼, 44 (1958), 637.
- 2) 足立, 森田: 鉄と鋼, 44 (1958), 965.
- 3) C. W. SHERMAN and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.,

194 (1952), 597.

- 4) T. ROSENQUIST and E. M. Cox: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 188 (1950), 1389.
- 5) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys, (1952), 51.

(86) 熔融含鉄スラグの密度

大阪大学工学部

工博 足 立 彰・○荻野 和巳

日新製鋼 工修 久 野 繁二郎

The Density of Molten Slags Containing Ferrous Oxide.

Dr. Akira Adachi, Kazumi Ogino and Sigeziro Kuno.

I. 結 言

現在熔融スラグの諸性質についてはいろいろな方面から研究が行なわれているが熔融状態の密度についてはその測定は未だ少ない現状である。熔融スラグの密度の測定は熔融状態におけるスラグの構造に関して有益な資料を提供するだけでなく、製錬過程においてもスラグと金属との分離、非金属介在物の凝集や浮上などについても関係を有している。そこでわれわれは製鋼スラグに關係の深い FeO を主にした合成スラグについて熔融状態の密度の測定を行なった。

II. 測 定 方 法

熔融スラグの密度の測定に適する方法はいろいろ考えられるがわれわれは最大気泡圧法を採用した。この測定方法の要点は熔体内に細い管を垂直に浸漬せしめ管内に送りこまれたガスによつて管の先端に生じる気泡の最大圧力と浸漬深さの關係から(1)式によつて密度を求める。

$$\rho_s = \rho_m \left(\frac{H_2 - H_1}{h_2 - h_1} \right) \dots (1)$$

H_1 : 管の浸漬深さ h_1 のときの圧力計の液体の高さ (cm)

H_2 : 管の浸漬深さ h_2 のときの圧力計の液体の高さ (cm)

ρ_s : 熔融スラグの密度

ρ_m : 圧力計の液体の密度

III. 実験装置および実験方法

実験装置は気泡発生管昇降装置と炉体および気泡圧力測定用圧力計より成っている。気泡発生管(内径4.8mm)はスラグが FeO を多量に含有するため低炭素鋼を用い、ルツボ(外径 40mm, 内径 35mm, 深さ 50mm)は純鉄製のものを使用した。加熱用の炉には雰囲気調節