

Table 2 に示す。Table 2 よりつぎのことがわかった。

(1) 迅速定量法の精度 σ_M は 0.037% で、化学分析の σ_M は 0.033% であり、従来の化学分析の精度と同じである。

(2) 両分析値間には有意差はないが、差のバラッキは 0.061% である。

(3) 迅速定量法の所要時間は試料採取から分析結果報告まで平均 13 分 6 秒である。

VII. 結 言

標準試料を用いない分光分析法により混鉄炉鉄中の珪素を迅速に定量するための発光条件、分析線対、検量法、乾板処理法を検討することによつて、精度、所要時間ともに満足できる迅速定量法を確立した。検討結果を各項目ごとに要約すればつぎの通りである。

(1) 溶鉄中の珪素の分光分析を迅速検量法で行なう場合、必要な選定点はすべて自己誘導線輪の影響を受ける。

(2) SiI 2881.58 と FeI 2929.01, FeI 2874.17 の各選定点は蓄電気容量、放電間隙、露光時間のいずれの影響も受けず、また交互作用も全くない。それに対して SiI 2516.12 と他の鉄のスペクトル線の選定点はいずれも自己誘導線輪以外の影響も受け、また交互作用もある。

(3) 発光条件は自己誘導線輪 $=0.8\text{mH}$, 蓄電気容量 $=0.0033\mu\text{F}$, 放電間隙 $=2\text{mm}$, 露光時間 $=1.5\text{mn}$ の場合が選定点のバラッキが小さく、したがつて分析精度もすぐれている。

(4) 三線法と r 消却法の精度は同じであるが、三線法の方がやや迅速的である。

(5) 迅速乾板処理法を検討し、3 分以内に現像から乾燥ができるようにした。

(6) 迅速分光分析法の精度 σ_M は 0.037% で、化学分析の精度と等しい。しかし化学分析値との差のバラッキが大きいので、さらに両分析法ともに精度の向上をはかる必要がある。

(7) 迅速分光分析法による、試料採取から分析報告までの所要時間は 13 分 6 秒で、転炉操業管理に直接役立ち得ることを確認した。

文 献

- 1) 日本学術振興会編, 鉄鋼迅速分析法, p. 54
- 2) 板東, 穂坂, 江藤: 品質管理, 増刊号 63 (1959)
- 3) 池上, 武井, 三上: 鉄と鋼, 38 No. 11p. 50 (1952)
- 4) 5) 7) 飯島: 日本鋼管技報, No. 7 p. 22 (1956)
- 4) 6) 松原: 日本鋼管技報, No. 7 p. 33 (昭26)

4) 6) 松原: 日本鋼管技報, No. 22 p. 36 (昭 29)

8) 寺内: 第 5 回発光分光分析研究会テキスト, p. 99 (昭31)

(16) 熔鉄中の炭素飽和溶解度におよぼす第三元素の影響

東北大学工学部, 金属工学科

○不破 祐・藤倉正国・工博の場幸雄

Effect of Elements on the Solubility of Graphite in Liquid Iron.

Tasuku Fuwa, Masakuni Fujikura
and Sachio Matoba.

I. 緒 言

熔鉄中の炭素飽和溶解度におよぼす第三元素の影響についてはすでに多くの研究者により発表されている^{1)~14)}。それにも拘らずこの測定を行なつた理由は、一つには炭素濃度の稀薄な熔鉄中における添加元素の、炭素の活量におよぼす影響と、同じ添加元素の、飽和炭素量におよぼす影響とを比較するためである。他方多くの人々により報告された飽和値を注意深く検討すると¹⁵⁾二三の報告を除き、再測定の必要を感じる。その理由は測定値のバラッキが大き過ぎることと、測定者によつて相当測定結果が異なることである。測定値のバラッキは炭素定量試料採取法に原因し、測定者による差違は同様試料採取法と温度測定に原因があると考えられる。

添加元素としては Ni, Co, Sn, W, Mo, Cu につきそれぞれその影響について測定した。

II. 実験装置および方法

熔解炉は的場, 万谷両氏¹⁸⁾の用いた反応管をそのまま用い、電解鉄にあらかじめ合金元素を添加して黒鉛坩堝(灰分 0.08 以下) 中でアルゴン気流中で熔解し、温度を 1450°C に一定に保ち、大部分が 2 時間保持された。分析試料は内径 3mm の石英管に吸引した。飽和値は予備実験の結果 $70\sim 90\text{mn}$ で得られた。アルゴンは 450°C に加熱した切削した金属マグネシウムを通して酸素を除去した。温度補正¹⁵⁾は電解鉄および Fe-C の共晶温度を利用して行なつた。

石英管に吸引された試料は表面をエメリー紙で磨いて適当な長さに切断し、その円筒型の試片を粉碎して、粉碎物のすべてを一回の炭素定量試料に供した。この粉碎したものを全部一回の試料にすることにより、炭素定量値のバラッキを防ぐことができた。なお金のかで切断で

きないものは吸引試料を万力に保持し、適当な長さに衝撃破片をつくり、破片全部を前述の円筒型試料同様に粉碎して定量した。

炭素は燃焼重量法により、Ni, Co, W, Mo を含んだ試料には助燃剤 (Pb_3O_4) を用いた。添加元素は化学分析 (標準法) により定量した。

III. 実 験 結 果

1450°C における熔鉄中の飽和炭素量は 5.14% ($N_c = 0.2012$) と得られた。

Fe-C-Ni 系の結果は Table 1 に示す。Turkdogan らの 1550°C における測定値同様 $N_{\text{Ni}} = 0.75$ 付近に飽和炭素量が最小値を示す。これは Fe-Ni 二元系は全域にわたり理想溶液と考えられていることに再検討を要する。

Table 1. Solubility of carbon in iron-nickel alloys at 1450°C.

Heat No.	Weight percent		Mole fraction	
	Nickel	Carbon	Nickel	Carbon
F-58	20.00	4.08	0.16 ₇	0.16 ₇
FK-38	30.07	3.55	0.25 ₆	0.14 ₈
F-40	49.58	2.68	0.43 ₉	0.11 ₆
F-46	70.01	1.99	0.64 ₁	0.08 ₆
F-41	74.80	1.72	0.69 ₄	0.07 ₈
F-45	80.01	1.58	0.74 ₇	0.07 ₂
F-59	85.00	1.66	0.79 ₃	0.07 ₆
FK-54	90.00	1.80	0.83 ₈	0.08 ₂
FK-55	98.00	2.00	0.90 ₉	0.09 ₁

Fe-C-Co 系の結果は Table 2 に示す。

Table 2. Solubility of carbon in iron-cobalt alloys at 1450°C

Heat No.	Weight percent		Mole fraction	
	Cobalt	Carbon	Cobalt	Carbon
F-43	10.03	4.70	0.08 ₁	0.18 ₉
F-110	30.01	4.15	0.25 ₀	0.17 ₀
F-42	49.98	3.77	0.42 ₅	0.15 ₈
F-111	60.00	3.74	0.51 ₅	0.15 ₇
F-44	75.00	3.47	0.65 ₉	0.15 ₀
F-109	85.00	3.33	0.74 ₈	0.14 ₄
F-88	96.71	3.29	0.85 ₇	0.14 ₃

Fe-C-W 系, Fe-C-Mo 系の結果はそれぞれ Table 3~4 に示す。Mo は飽和炭素量を増加するが W 添加の影響はほとんど認められない。

Fe-C-Cu 系の結果は Table 5 に, Fe-C-Sn 系の結果は Table 6 に示す。

得られた結果を $\log N_c - N_j$ につき直角座標にとり、

Table 3. Solubility of carbon in iron-tungsten alloys at 1450°C.

Heat No.	Weight percent		Mole fraction	
	Tungsten	Carbon	Tungsten	Carbon
F-66	6.07	5.01	0.01 ₆	0.20 ₄
F-67	10.12	4.78	0.02 ₈	0.20 ₁
F-68	14.48	4.62	0.04 ₁	0.20 ₁

Table 4. Solubility of carbon in iron-molybdenum alloys at 1450°C

Heat No.	Weight percent		Mole fraction	
	Molybdenum	Carbon	Molybdenum	Carbon
F-61	8.72	5.16	0.04 ₄	0.20 ₈
F-64	13.85	5.16	0.07 ₂	0.21 ₂
F-63	16.60	5.17	0.08 ₆	0.21 ₅
F-65	21.52	5.21	0.13 ₈	0.22 ₀
F-100	35.31	5.33	0.19 ₆	0.23 ₇
F-85	45.04	5.76	0.25 ₆	0.26 ₁

Table 5. Solubility of carbon in iron-copper alloys at 1450°C.

Heat No.	Weight percent		Mole fraction	
	Copper	Carbon	Copper	Carbon
FK-107	1.27	5.13	0.00 ₉	0.20 ₁
FK-102	2.27	5.00	0.01 ₇	0.19 ₇
FK-78	3.29	4.77	0.02 ₅	0.18 ₉
FK-103	4.25	4.73	0.03 ₂	0.18 ₈
FK-105	5.22	4.57	0.03 ₉	0.18 ₃

Table 6. Solubility of carbon in iron-tin alloys at 1450°C

Heat No.	Weight percent		Mole fraction	
	Tin	Carbon	Tin	Carbon
F-31	6.30	4.05	0.02 ₇	0.16 ₉
F-51	23.42	1.37	0.11 ₉	0.06 ₉
F-35	37.48	0.64	0.21 ₄	0.03 ₆
F-53	70.53	0.05 ₃	0.52 ₈	0.00 ₄

Slope¹⁵⁾ = $(\delta \log N_c / \delta N_j)_{a_c}$ をとり、従来の各元素についての値と比較すると Table 7 のようになる。

V. 結 語

熔鉄中の飽和炭素量におよぼす Ni, Co, W, Cu, Sn の影響を 1450°C で測定し、つぎのような値を得た。

$$\left(\frac{\partial \log N_c}{\partial N_j} \right)_{a_c} \varepsilon_c^{(j)} = \left(- \frac{\delta \ln f_c}{\delta N_j} \right) N_c$$

$$\text{Ni} \quad -0.54 \quad + 3.5$$

Co	-0.26	+ 1.7
W	0	0
Mo	0.34	- 2.2
Cu	-1.0	+ 6.4
Sn	-2.82	+18.1

Table 7. Effects of several elements on the solubility of graphite in liquid iron.

Alloying element	Temp °C	$\left(\frac{\partial \log N_c}{\partial N_j}\right)_{a_c}$	References
Nickel	1490	-0.40	2
	1550	-0.42	12
	1450	-0.54	This work
Cobalt	1550	-0.22	12
	1450	-0.26	This work
Tungsten	1550	+0.20	16
	1450	0	This work
Molybdenum	1550	+0.47	16
	1450	+0.34	This work
Copper	1600	-1.80	8
	1550	-0.07	16
	1450	-1.00	This work
Tin	1550	-42.0	14
	1450	-2.8 ₂	This work
Aluminum	1600	-1.1 ₇	7
Chromium	1620	+0.42	13
Niobium	1620	+1.80	15
Manganese	1490	+0.22	6
	1500		3, 11, 13
Phosphorus	1490		11
	1600	-2.0	2
	1450	-2.6	9
Silicon	1600	-1.75	6, 13
Sulphur	1250~1500	-1.75	12
	1500	-7.4	10
	1250	-11.0	9
Vanadium	1560	+0.95	15
Arsenic	1550	-4.95	14

Table 7 に示すように、従来の研究と比較し、かなり差があることは、さらに今後の研究にまつとともに、従来考えられていたように温度の影響は無視できないことを暗示しているように思われる。

文 献

- 1) R. Ruer & J. Biren: Zeit. Anorg. Allge. Chem., 113 (1920) p.98~112
- 2) K. Schichtel & E. Piwowarsky: Arch. Eisenhüttw., 3 (1929) p.139~147
- 3) 三本木, 大谷: 選研彙報, 11 (1956) 2, p.1
- 4) M. Ohtani: Sci. Repts Res. Inst. Tohoku Univ., A7 (1955) p. 487~501
- 5) 大谷正康: 鉄と鋼, 43 (1957) p.112
- 6) J. Chipman et al: J. Am. Soc. Metals, 44 (1952) p. 1215~1230
- 7) J. Chipman & T. P. Floridis: Acta Metall., 3 (1954) p. 456~459
- 8) J. Chipman & P. Koros: J. of Metals, 8 (1956) p. 1102~1104

- 9) N. A. Vatolin & O. A. Esin: J. General. Chem. of U. S. S. R., 26 (1956) p.1543
- 10) J. A. Kitchner, J.O.M. Bockris & D. A. Spatt: Trans. Faraday Soc. 48 (1952) p. 608~617
- 11) E. T. Turkdogan & L. E. Leake: J.I.S.I., 179 (1955) p. 39~43, p.43~45, p. 155~159, p. 269~271
- 12) E. T. Turkdogan, R. A. Hancock & S. I. Herlitz: J. I. S. I. 182 (1956) 274~277, 183 (1956) 69
- 13) 万谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 44 (1958) p. 6, 学振 19 委 4361 (1956)
- 14) 沢村宏, 盛利貞, 小林, 宮下: 学振 19 委—5105 (1958)
- 15) J. Chipman, 不破祐: 学振 19 委—4900 (1958) Trans. AIME, 215 (1959) p. 708~716
- 16) 盛利貞, 明田莞, 尾野均, 杉田宏: 学振 19 委—5569 (1959) 鉄と鋼, 45 (1959) p. 929~930

(17) 熔鉄中の炭素と酸素の活量について

東北大学工学部, 金属工学科

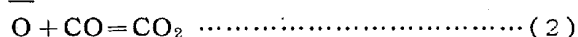
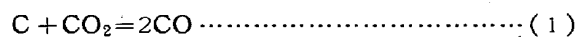
工博○万谷 志郎・工博 的場 幸雄

Activity of Carbon and Oxygen in Molten Iron.

Shiro Ban-ya and Sachio Matoba.

I. 緒 言

熔鉄中の炭素と酸素の反応はつぎの3式で示される。



本系の平衡測定は鉄鋼製錬の基礎反応で古くより多くの研究が行なわれてきた。しかしそれらの報告における炭素濃度の測定範囲は比較的狭く、また厳密な化学平衡論的立場より全炭素濃度につき測定したものとしては未だ充分なものがない状態である。

本報告は広い炭素濃度範囲における熔鉄中の炭素、酸素と CO-CO₂ 混合ガス間の平衡関係を測定してその活量を求めたものである。実験上最も困難な点は CO₂ ガス混合比がきわめて少なく、その混和、検定の難しいこと、CO ガスの炉内での分解 (Carbon Deposition) によるガス混合比の変化、および炉内の熱的不均一による実験誤差、坩堝の耐火物の問題、平衡到達時間の長いことなどで、これらの点を充分考慮して 1460~1760°C,