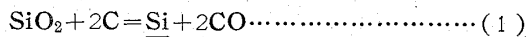


抄 録

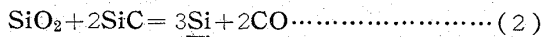
— 製 銑 —

Fe-Si-C 合金と SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ 系スラグ間の Si の分配 (R. H. REIN & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963) 5, p. 1193~1203)

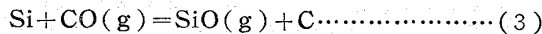
溶鋳炉においては Si のスラグからメタルへの移行の反応(1)があり, これはメタル中の S の除去を間接的に促進する。



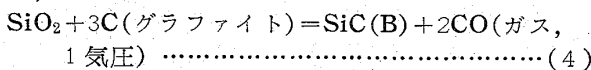
本実験ではグラファイトをつぼのほか, シリカ濃度の高い領域で起こるシリカの還元反応(2)を検討するために SiC をつぼを用いている。



実験に供したスラグは予備溶解したマスター・スラグに SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃ を適量添加して作成し, Fe-Si-C 合金は平衡実験以前に溶融し組成を均一化したものを用いた。実験は炭素抵抗炉を用いて 1550°, 1600°C で行ない, CO ガス 1 気圧下で 24~48hr 保持して, スラグ・メタル両相間の平衡を達成させた後, 急冷した試料の両相における Si 濃度を決定した。このさい(1)(2)の反応によるガスの分圧は, (3)式により生成される CO ガスの分圧を考慮して評価している。



また予備実験から反応(4)により SiC を安定相として生成するスラグ組成は著しく温度に依存することが知られ,



上記 4 相すなわち, クリストバライト, グラファイト, SiC(β) および CO ガス (1 気圧) が溶融スラグおよびメタルと共存する温度は, 反応(1), (2), (3) の平衡 Si 濃度と温度の関係から図上で求めた結果, 1533°C であることがわかった。

Si のメタル・スラグ間の分配は FULTON, LAUGENBERG, CHIPMAN らの結果と一致するが, 本報告のほうのスラグの組成範囲が広く, また Si の分配に対するスラグ構成物の影響は次のとおりである。Al₂O₃ は両性の挙動を示し, SiO₂ 濃度が低い場合には SiO₂ の活量を増加させるが, 高い場合には減少させる。CaO, MgO はともに SiO₂ の活量を低下させるが, スラグの液相線に対する影響は著しく異なる。(鈴木健一郎)

— 製 鋼 —

金属, 耐火物間の界面反応 I MgO-Fe 合金系 (W. M. ARMSTRONG, et alii: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963) 5, p. 1109~1115)

最近, 金属と金属酸化物を溶融状態で焼結する方法があり, 本報告ではその過程を明らかにするために, 真空

中 1550°C においてセシルドロップ法により真空溶解した純鉄および鉄合金と MgO 単結晶の濡れを調べ, 溶融金属-金属酸化物界面における反応を推測している。ここで鉄合金として用いたのは真空溶解純鉄に 10% までの Ti, Cr, V, Zr, Ta, Nb を添加したもので, これらの添加元素の金属・耐火物界面における反応に対する影響を調べた。本実験に使用した MgO は単結晶であり, これを真空中 1100°C で 3 hr 焼鈍したのち, その表面を燐酸で処理した。これを Mo 炉に挿入し, その上に径および長さ 6×35mm の鉄合金をのせ, 真空下で 800°C に昇温: H₂ 気流で洗浄し, 再度 5×10⁻⁵mmHg の高真空下で 1550°C まで昇温する。次いで約 10sec 間隔で溶融鉄合金の形状を撮影して, 溶融鉄合金-MgO 間の接触角を測定する。また徐冷した試料を切断し, 界面反応による生成物の X 線回折および顕微鏡観察を行なう。

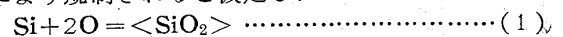
この結果, Fe-MgO 系では MgO の解離にもとづく酸素により Fe は界面において FeO に酸化され, Fe-MgO 界面における接触角は最初の 2min で 117° から 65° に減少すること, また冷却後の観察によりこの FeO は凝固過程において Fe および Fe₃O₄ に分解することを確認した。

合金系の場合には合金元素の選択的酸化が起き, Cr, V 添加時には表面張力の小さな界面析出酸化物により鉄合金による MgO の濡れは改善されるが, Nb, Ta, Ti, Zr 添加時には生成された球状酸化物により溶融滴の動きが抑制されるため, 明快な結論をえなかつた。いずれにしても界面において化学反応が起きる場合には, セシルドロップ法の適用結果は系の濡れを表わすパラメーターにはなりえず, BASHFORTH, ADAMS による界面エネルギーの計算は本実験の接触角に動力学的性質が関与するために不正確になることがわかった。(鈴木健一郎)

合金鋼の脱酸に対する熱力学的モデル

(R. A. WALSH, et alii: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963) 6, p. 1380~1393)

ステンレス鋼中の酸素含量の計算方法を示し, 10~60t 電気炉により溶製した試料について本法の正確さを確認した。計算結果と比較検討するために酸素含量は Taylor サンプルを用いた真空溶融法, 計算に必要な介在物の組成は Cu 鑄型に採取した試料の臭素・アルコール抽出物の化学分析および微小分光分析により決定した。酸素に関する平衡が電気炉精錬末期においてはほぼ到達されていることを確認した上で, 酸素含量の計算にあたりつぎのような熱力学的モデルを設定した。(1) ステンレス鋼中の酸素を規制する脱酸反応: 実際に観測された酸素含量とステンレス鋼中に存在する主な脱酸元素 Al, Ti, Si の濃度およびそれらの元素による脱酸反応の平衡定数から予測される酸素含量から, ステンレス鋼中の酸素量は次式により規制されると仮定した。



ここで Si , O および $\langle \text{SiO}_2 \rangle$ はそれぞれ溶鋼中に溶解している Si , 酸素および種々の活量を有するスラグ中の SiO_2 を示す。(2) (1) の平衡を支配する Si および酸素の活量係数 f_{Si} , f_{O} の評価; 試料中に依存する他の元素はすべて Si , O および $\langle \text{SiO}_2 \rangle$ の活量係数に寄与すると仮定し, 分析結果と GOKCEN, CHIPMAN の集録した相互作用助係数により f_{Si} , f_{O} を評価した。(3) 介在物相中の SiO_2 の活量の評価; 介在物相中の SiO_2 の活量におよぼす共存元素 Mn , Al , Ti などの影響はすべて Mn 濃度に換算し, Mn および Si の活量比 $a_{\text{Mn}}/a_{\text{Si}}$ と介在物相中の SiO_2 の活量 a_{SiO_2} の関係に対して Filty, Crafts のあたえた数値を用いて a_{SiO_2} を評価した。(4) ステンレス鋼中の酸素量の計算; (1) 式の平衡に対して GOKCEN, CHIPMAN の求めた平衡定数 (2) 式を用い, (2) で決定した f_{Si} 分析値 [%Si] より求めた a_{Si} および (3) の a_{SiO_2} より a_{O} を計算する。ついで a_{O} と (2) で求めた f_{O} を用いて [%O] = $a_{\text{O}}/f_{\text{O}}$ を決定した。

$$\log K = \log (a_{\text{SiO}_2}/a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{O}}^2) = 29,700/T - 11.24 \quad \dots\dots\dots (2)$$

以上より溶鋼中の酸素含量 [%O] の計算値 X と分析値 Y の相関を求めて (3) 式がえられ, かなりよい精度で [%O] が求められることがわかった。

$$Y = 0.00064 + 0.91X, \quad \sigma = 0.00055 \quad \dots\dots\dots (3)$$

(鈴木健一郎)

FeO-Fe₂O₃-Cr₂O₃系の平衡 (T. KATSURA & A. MUAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964) 1, p. 77~84)

Fe-Cr-O 系は脱酸反応における重要性から多くの研究があるが, 脱酸生成物相を形成する酸化物相間の関係については明らかではない。著者らは, 鉄-クロマイト相の安定範囲を定めることを主目的として, 1300°C で酸素分圧を O₂-Ar, CO-CO₂, CO₂-H₂ 各混合ガスにより $0.21 \sim 1.5 \times 10^{-11}$ 気圧の範囲に調整して FeO-Fe₂O₃-Cr₂O₃ 系の平衡を達成させ, その後急冷した試料の X 線回折および反射顕微鏡観察を行なつて存在する相を同定する一方, FeO, Fe₂O₃, Cr₂O₃ を適量配合してペレット状にした試料の酸素分圧に対する重量変化を追跡して FeO-Fe₂O₃-Cr₂O₃ 系における等酸素分圧曲線を決定した。試料は Fe₂O₃, FeO, Cr₂O₃ よりつぎのようにして作成した。まず試業級の Fe₂O₃, Cr₂O₃ を 1000°C, 空気中において仮焼し, これを適量配合して 1300°C 空気中で 2 hr 焼成し, 粉碎後再度 5~24 hr 焼成することにより Fe₂O₃·Cr₂O₃ の均一混合物を作成する。ついでこの試料を 1300°C 酸素分圧 10^{-7} あるいは 1.5×10^{-11} 気圧において 2~3hr 還元して FeO·Cr₂O₃+FeO あるいは FeO·Cr₂O₃ をえている。

試料の化学分析は存在する酸化物の酸に対する溶解性を考慮して行なつており, スピネルに対する分析方法としては 1:1 H₂SO₄, conc H₃PO₄ により溶解したのち Fe⁺⁺ および全鉄を求める方法と, 完全酸化を行なつた場合の重量増より FeO 量を決定する方法, 金属鉄が酸化物相と共存する場合には CO₂ 雰囲気中で試料中の金属鉄を溶解したのち KMnO₄ で滴定する方法と完全酸化による試料の重量増による方法とを併用した。また熱

天秤法により平衡達成時間を検討した結果, スピネルおよび (Fe, Cr)₂O₃ 相が生成される場合をのぞいて反応はきわめて速やかであり, 急冷による相変化もないことがわかった。

著者らは以上の平衡実験結果から FeO-Fe₂O₃-Cr₂O₃ 系の安定な酸化物相としてつぎの a), b), c) をあげている。

- a) コランダム構造を有するセヌキ酸化物系固溶体; (Fe, Cr)₂O₃
- b) スピネル構造を有する三元系固溶体; FeO(Fe, Cr)₂O₃
- c) ペリクレーズ構造をもつ三元系ウスタイト固溶体 また (Fe, Cr)₂O₃ および FeO·(Fe₂Cr)₂O₃ の格子定数は組成の関数として表わされ, YEARIAN らおよび FRANCOMBE のものと一致する。

また, 本実験において存在する金属相は純鉄であり, 1300°C において Fe, Cr₂O₃, 2FeO·Cr₂O₃ および Fe, Fe_{0.95}O が共存する場合の酸素分圧 (それぞれ 2.8×10^{-14} , 1.6×10^{-11} 気圧) を用いて FeO·Cr₂O₃ の生成自由エネルギーを推定した結果 -9.9 ± 0.2 kcal をえた。
(鈴木健一郎)

低酸素圧におけるクロムの酸化物とシリカの平衡

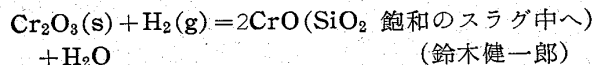
(G. W. HEALY & J. C. SCHOTTAUER: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964) 3, p. 420~425)

製鋼滓中のクロムの酸化度については定性的な報告が多く, スラグ中での Cr²⁺ および Cr³⁺ イオン間の酸化還元反応の熱力学的数値および Cr-Si-O 系の液相線の位置については明らかにされていない。著者はこれらを勘案して Cr₂O₃-CrO-SiO₂ 系の初晶面を大略求め, SiO₂ 飽和スラグ中における Cr₂O₃ の CrO への還元反応の熱力学的数値およびその時の反応生成物の形態を調べた。初晶面の決定にあつて用いた試料は, 予備実験において当量の Cr₂O₃, Cr, SiO₂ を混合し, 1500~1600°C, Ar ガス中での加熱および水中への急冷により生成されることを確認している。2CrO·SiO₂ および Cr₂O₃·SiO₂ を適量配合し, ペレットとしたものを用いた。これを Ar 雰囲気, タングステンつぼ中で 1450~1750°C に一定時間保持したのち, 急冷した。試料の顕微鏡観察を行ない, 試料が融点に達したか否かを判定して CrO-Cr₂O₃-SiO₂ 系の初晶面を推定した。この結果 1750°C における Cr-Si-O 系融体は三元系状態図上の SiO₂, CrO, 70%CrO·30%Cr₂O₃ を示す 3 点を結んでえられる三角形の内部であつた。この融体範囲は温度とともに縮小するが, 1400°C においても 40%SiO₂, 60%CrO 付近に残存することがわかった。

スラグ中の Cr₂O₃ の CrO への還元反応の熱力学的数値は次のようにして求めた。まず試料を Ar 雰囲気中で 1750°C に 30min 間保持, 急冷して均一化する。ついでこの試料を Ar, H₂, H₂O 混合ガス中で 1750°C に一定時間保持し, このときの流入, 流出ガスの H₂, H₂O の分圧比を過塩化マグネシウム水蒸気吸収管により決定し, H₂, H₂O の分圧比が流入, 流出ガスについて等しくなるまで流入ガスの分圧比を調整する。このときの反応生成物は透過光下で深青色を示し, 本系において生

成される唯一の硅酸塩であり、これを化学分析した結果酸に溶解する SiO_2 と 2 値の Cr の比は極めて 2 に近いことから $2\text{CrO}\cdot\text{SiO}_2$ と同定され、これは室温で不安定ですべて Cr_2O_3 , Cr, SiO_2 に分解することがわかった。またこの生成物の X 線回折およびその他の鉱物学的試験を行ない、 $2\text{CrO}\cdot\text{SiO}_2$ の性質をまとめた。

H_2 , H_2O 混合ガスの分圧比は SiO_2 飽和の Cr_2O_3 - SiO_2 スラグについて 0.26 であり、これを用いて次式で表わされる反応に要する自由エネルギー変化の値として 5600 ± 1500 Cal をえた。



CaO-FeO-SiO₂ 系スラグの密度

(J. HENDERSON: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964) 3, p. 501~504)

鉄鋼製錬の過程を明確にする上でスラグの性質は欠くべからざるものがあるが、実際操業におけるスラグの挙動は複雑で、基礎系に対する物性を明らかにし、これらを集積することが必要である。このような観点から著者は固体の鉄と接触している CaO-FeO-SiO₂ 系溶融スラグの密度を最大泡圧法により測定した。スラグは 1100°C で仮焼した CaO-SiO₂ および Fe をつば中で Fe₂O₃ を溶融後急冷してえた FeO をボール・ミル中で粉碎、混合したものを使用し、これを SiC 発熱体により 1250~1440°C に昇温、スラグを溶融して一定温度に保持する。ついで内径 0.794mm の純鉄管をスラグ中に浸し、清浄した Ar ガスのバブルをスラグ中で生成させ、その時のマンローターのヘッド差および純鉄管のスラグ中の長さを測定する。純鉄管のスラグ中への浸入距離を変化させて、2 点においてこれらを測定し、それぞれの差を ΔH , Δh とすればスラグの密度 ρ_s は $\rho_s = \rho_m \cdot \Delta H / \Delta h$ によりあたえられる。ここで ρ_m はマンローターに使用する液体の密度である。

予備実験において常温における CCl_4 の密度を測定し、他の研究者の値とよく一致することを確認した上で本実験を行なった。本実験の温度および組成範囲は 1250~1440°C, 0~40 mol% FeCaO, 15~100% FeO, 0~55% SiO₂ であり、密度の最大および最小値はそれぞれ FeO(1440°C) の $4.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 30% CaO, 20% FeO, 50% SiO₂(1350°C) の $2.75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ で、測定値の標準偏差は 0.5~1.8% であつた。FeO-SiO₂ 系の密度は著者の前報のものと同様よく一致し、FeO-CaO-SiO₂ 系のデータは SiO₂ 濃度が 30% 以下では POPEL らおよび足立らの値よりも低く、この原因としてはこの領域において均一なスラグ相を得るのが難かしいためと考えられる。著者はこの点を極めて速やかなスラグ成分の加熱と溶融により解決し、この場合には測定値の再現性が極めてよいことを示している。

また、溶融硅酸塩は陽イオンの配位を満足させる短範囲規則性を部分的に有する酸素イオンの無秩序配列と考えることができ、陽イオンの体積は溶融硅酸塩の体積の 6% 程度であることから、溶融スラグの構造は酸素イオンの配列に左右されるとしてよく、著者らは溶融スラグ中の規則度が一定数の酸素イオンを含む溶融スラグの体積で代表されるものと考え、この組成および温度による

変化をスラグ中の陽イオン Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Si^{4+} と O^{2-} との静電的引力と陽イオン種間の付力および Ca^{2+} イオンと Fe^{3+} , Si^{4+} イオンとの会合により説明している。(鈴木健一郎)

D-H式真空脱ガス法によるガス除去

(F. G. BURY: Proc. Electr. Furn., 21 (1963) p. 111~118)

Atlas Steel Co. Canada の設備では 10 t, 30 t, 50 t の溶解を処理し、約 1250 回の溶解の適用されている。普通の鋼塊だけでなく、連続鑄造にも利用され、鋼種は 0.03~1.00% C 鋼, SAE 合金鋼, 合金工具鋼, 高速度鋼, 弁用鋼, 300, 400, 500 系ステンレス, パーマロイの多種にわたっている。

1) 操作 装置は耐火物でライニングした容器とその低部より下にのびた 1 本のパイプからなる。この容器内を減圧するために 4 段スチーム・エジェクターを備えている。操作はパイプを取鍋中の溶鋼に浸漬し、気圧差を利用して、溶鋼を真空容器へ上昇させる。このときの湯面の高さは取鍋の湯面から約 145cm になる容器の底部に溜つた溶鋼は減圧されることにより脱ガスされる。次に取鍋を上下することを繰り返す。取鍋内の溶鋼は脱ガス処理が完了する。真空容器には 4 個の合金添加用ホッパーおよび容器を 1538°C に維持するための抵抗加熱装置をも具備している。大部分の溶解はセミキルド鋼で、酸化されやすい添加元素はすべて真空容器中で添加される。脱ガス処理期間中の温度降下を見積つて、出鋼温度は通常の場合より 15~6°C ~ 65~6°C くらい高めにする。

2) 酸素 脱ガス処理において、鋼中の CO ガス分圧が減少するにつれて鋼中酸素量も減少する。しかも脱酸生成物はガス体だから溶鋼の汚染は少なくなり、鋼の清浄度は向上する。

3) 水素 同じ C% の鋼では、鋼中水素量は Si キルド鋼より未脱酸脱ガス処理鋼のほうが低くなつた。0.45% C 鋼では未脱酸脱ガス処理鋼中の水素量は 1.7 ppm で、キルド鋼では 2.2 ppm であつた。これは初期酸素量が比較的高いほど脱酸のさいに、C ボイルのフラッシング作用が強くなるためである。このように過量の鋼中水素を除去することにより、鍛造中のクレーキングや連鑄品のピンホールの発生を防止することに成功している。

4) 窒素 鋼中窒素は真空脱ガス処理によつてはあまり変化しなかつたが、過量に存在する場合は約 30% が脱窒された。(上正原和典)

一物理冶金一

窒素と鉄との反応速度 I γ 鉄中への窒素の溶解速度

(P. GRIEVESON & E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964) 3, p. 407~414)

γ 鉄中への N の溶解度についてはかなりよく知られているが、溶解速度については DARKEN らおよび FAST らの測定があるのみで明確ではないので本実験ではこの点を検討する。実験は均熱帯の長さが約 7.62cm の白金抵抗炉により行ない、温度範囲は 1000~1200°C, 雰囲気は脱水、脱酸素を行なった 1 気圧の H_2 , N_2 混合ガスでない N_2 ガス中の水分などの溶解速度に対する影響を

調べるため、脱水および脱酸素を行なわない 1~20気圧の N_2 ガスを用いた。試料は直径 7.62mm, 長さ 63.5 mm の純鉄丸棒で、これを白金炉中の均熱帯にセットし H_2 気流中で 1000~1200°C に 17hr 保持して表面活性ガスを除いたものを使用した。

実験は 1000~1200°C の一定温度および一定の窒素および水素分圧下での 45min~24hr の保持および急冷試料中の窒素のキール・ダール法分析により行なつた。

清浄した N_2 を使用した場合の半径方向の N の濃度分布から γ 鉄表面において N はつねに飽和する (γ 鉄と N との反応を考えた場合の γ 鉄中の N の平衡濃度と本実験における γ 鉄表面の N 濃度が一致することから、N の溶解速度は試料の半径方向の拡散に依存し、境界条件としては無限大長さの円筒と考えることができ、以下 Fick の第二法則により解析を進めた。その結果、本実験に対する Fick の第二法則の解を用いて計算した試料の半径方向の N 濃度分布は実験結果とよく一致し、各温度における γ 鉄中の N の拡散係数 D より次式をえた。

$$\log D = -8,800/T - 0.04,$$

$$D = 0.91 \exp(-40,260/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

また鉄中に固溶した N 原子の無限大温度における拡散に要する活性化エントロピーを本実験結果を用いて、Wert, Zener の式により推定した値 8.49 e.u. は活性化エンタルピー、鉄の溶融点、ヤング率の温度変化から算出した値 9.59 e.u. と比較的よく一致する。また SMITH による γ 鉄中の C の拡散実験より γ 鉄中の C に対するそれは 8.09 および 7.98 e.u. であり、 γ 鉄中に固溶した N および C は低濃度においてはほぼ同様の挙動を示すものと考えられる。つぎに N_2 ガス中に水蒸気を含む場合には、試料表面の N 濃度は 1~19気圧までの高圧下においても飽和値に達せず、溶解反応はかなり遅延するという事実にもとづき検討を進めた結果、この場合の律速段階は γ 鉄表面における N の化学吸着であることがわかつた。

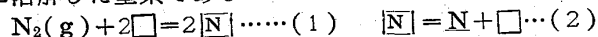
(鈴木健一郎)

窒素と鉄との反応速度 II α, δ 鉄中への窒素の溶解速度 (P. GRIEVESON & E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964) 7, p. 1604~1605)

前報の γ 鉄中への窒素の溶解速度に引き続き、 α および δ 鉄中への窒素の溶解度を求め、溶解反応の律速段階について検討を加えた。実験装置および方法については前報とほぼ同様であるが、本報告においては純鉄丸棒を窒素雰囲気中、一定温度に 2 hr 保持して、 α および δ 鉄と窒素間の平衡定数が従来の研究結果と一致することを確認し、ついで純鉄丸棒および厚さ 0.152, 0.051cm の純鉄ホイルを用いて α, δ 鉄中への窒素の溶解速度をもとめ、窒素の溶解反応の律速段階および試料形状による差異について検討を加えた。本実験における温度範囲は α, δ 領域でそれぞれ 750~873°C, 1410~1473°C, ガス雰囲気は全圧が 1 気圧、分圧比が 19 の $N_2 + H_2$ 混合ガスおよび $NH_3 + H_2$ の混合ガスを用いた。

本実験において窒素の溶解反応の平衡定数の対数 $\log K$ と $1/T$ の関係は諸家の研究結果と一致し、WRIEDT の指摘するように直線に近似しうる程度の曲線で表わされる。

つぎに律速段階として考えるガス- α, δ 鉄表面における化学吸着と窒素の解離反応および吸着位置からの鉄中への溶解反応について考察した。これらはそれぞれ (1), (2) 式で表わされ、ここで $[N]$, $[N_2]$, $[N_2^*]$ は α, δ 鉄表面における吸着位置, 非吸着位置, および α, δ 鉄中に溶解した窒素である。



しかし、窒素の溶解反応開始直後においてすでに試料表面の窒素濃度はガス相の窒素分圧と平衡していることから、(1), (2) 式の反応は直ちに平衡に達することは明らかであるため、窒素の溶解反応は (1), (2) の反応に引き続き α, δ 鉄中の窒素の拡散によつて律速されると仮定し、Fick の第二法則を用いて t sec 後の α, δ 鉄中の窒素の飽和度により拡散係数 D を求め、ついでこの値を用いて t sec 後の試料中の窒素の濃度分布を計算したところきわめてよく一致し、 α, δ 鉄中への窒素の溶解反応は拡散律速であることがわかつた。また各温度における D の値より (3) 式をえ、純鉄ホイル

$$D = 7.8 \times 10^{-3} \exp(-18,900/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \dots (3)$$

の厚さが少なくとも 0.051cm 以上あれば、溶解速度に関して純鉄丸棒を本質的な差は見られなかつた。

(鈴木健一郎)

1200°C における Fe-Si-S 合金中の S の活量係数について (J. R. MOGER: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964) 4, p. 773~777)

鉄合金と S との間の平衡については多くの実験が行なわれており、その結果は良い一致を示しているが、これらの研究において用いられた S の分析方法は燃焼法であり、20 ppm 以下の S 濃度に対しては不正確である。しかし、最近 KRIEGE, WELFE らにより発表された S の分析法によれば 0.3~1 ppm, 3~50 ppm の S に対する分析誤差はそれぞれ $\pm 0.2, \pm 1.0$ ppm であるとされており、本報告ではこの分析法により 1200°C において Fe-Si-Mn 合金と H_2S, H_2 混合ガス間の平衡を測定し、S の活量係数に対する Si および Mn の影響を評価した。

実験に用いる Fe-Si-Mn 合金は MnO をつば中で真空溶解鑄造し、Ar 雰囲気中、1000°C において厚さ 50 mm まで熱間圧延し、スケールオフ後厚さ 16mm まで冷間圧延したもので、Fe-Si 合金の Si 濃度は 2, 3, 4 wt%, Fe-Si-Mn 合金の Si, Mn 濃度はそれぞれ 3% および 0.2, 0.5 wt% である。

冷延後の試料はアルミナ管中で H_2 ガスにより 1000°C, 16hr 焼鈍され、分圧比 P_{H_2S}/P_{H_2} が既知の H_2S, H_2, Ar 混合ガスと平衡させた。このさい H_2S ガスの流量は 2 個のニードル・バルブにより微調整が可能であつたが、平衡ガス相の分圧比はアルミナ管直後より採取した廃ガスの分析によつた。

以上のような実験の結果 Fe-Si-Mn-S 合金中の S は希薄溶液において Henry の法則に従うが、高い場合には Si により S の活量係数は増加することおよび 3% Si, 0.39% Mn を含有する鋼においては P_{H_2S}/P_{H_2} と Fe-Si-Mn-S 合金中の S の濃度の間の直線関係が 0.002% S において保たれなくなり、試料表面において MnS

が生成されることがわかった。

また(1)式の反応に対する平衡定数 K は(2)式であらえられ、Fe-Si-Mn-S合金中のSの活量の標準状態を1200°Cにおける α Fe-S系の無限希薄状態にとれば、 K は0.17、(1)式の反応の標準自由エネルギー変化 ΔF° は+5,200 calである。



$$K = P_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{S}} / P_{\text{H}_2\text{S}} \cdots \cdots (2)$$

(鈴木健一郎)

溶融点における遷移金属の表面張力 (B. C. ALLEN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963) 5, p. 1175~1183)

表面張力あるいは界面エネルギーは表面層における溶融金属原子の不完全配位に起因し、金属の物理的・機械的性質に多くの影響をあたえる。しかしⅣAからⅧ属にいたる遷移金属元素21種に対する信頼すべき表面張力の値は少ない。この原因としては遷移金属の溶融点が高く、かつ反応性に富むことがあげられるが、本実験ではこれらの点を考慮して懸滴法および液滴法を用い、さらに支持台、毛管などによる汚染をさけ、高温をうるために電子衝撃加熱炉を使用した。

実験は1~7mmφの棒状、高純度試料を用いて 10^{-4} ~ 10^{-6} mmHgの高真空下で行ない、徐熱により目的金属を溶融させ溶融点に数min間保持して電子電圧、フィラメント位置、滴径、真空度、保持時間の種々の組合わせに対して、溶融金属滴を撮影し、その後さらに昇温して滴状金属棒状試料から分離させ、その質量を測定する。この結果を解析して本法の再現性について考察し、懸滴法、液滴法の精度はそれぞれ±2%、±4%であることを示している。また表面張力は 10^{-4} ~ 10^{-7} mmHgの範囲内の真空度の変化では影響されず、またWの実験において30minに1gすなわち2300個の単分子層の金属表面からの離脱があることから、Wの蒸気圧は金属表面付近で0.06mmHgと算定され、溶融金属は十分雰囲気中の O_2 、 N_2 などの活性ガス雰囲気から保護されていると考えられる。

また著者らは表面張力、溶融点、分子容、蒸発熱と原子番号との間に十分な規則性を見出している。以下に本実験により求められた各種金属の表面張力値(dyne·cm⁻¹)を示す。

Ti	Zr	Hf	V	Cb	Ta	Mo
1650	1480	1630	1950	1900	2150	2250
W	Re	Fe	Ru	Os	Co	Rh
2500	2750	1880	2250	2500	1880	2000
Ir	Ni	Pr	Pt	Cu		
2250	1780	1500	1500	1300		

(鈴木健一郎)

— 分 析 —

5-Sulfo-4'-Diethylamino-2'-2-Dihydroxyazobenzene によるBe共存におけるAlの吸光光度定量

(T. M. FLORENCE: Anal. Chem., 37 (1965) 6, p. 704~707)

Be共存におけるAlの吸光光度定量に新しい試薬5-sulfo-4'-diethylamino-2', 2-dihydroxyazobenzene (DDB) を提案する。

1. 試 薬

DDB溶液: 15M. NH_4OH 1滴を加えた水 30ml にDDB 30mgを溶解し、水を加えて100mlとする。この溶液は不安定であるから1~2日ごとに新しく調製する。

Triiso-octylamine (TIOA) 溶液: 5% トルエン溶液。使用前 8M. HCl で平衡させる。

2. 操 作

直接定量法: 15 μ g以下のAlおよび10mg以下のBeを含むように試料溶液を分取し、25mlメスフラスコへ入れる。フェロシアン化カリウム溶液(0.1%) 2ml 酢酸ナトリウム-酢酸溶液(1M) 2.5mlを加えpH 4.7とする。DDB溶液 3ml および水を加え液量を約20mlとし、湯浴中で15min 40~55°Cで加温する。室温に冷却、EDTA溶液(2%) 2ml および水を標線まで加える。15min後試験液を対照として波長540m μ における吸光度を測定する。

TIOA分離法: 分取した試料溶液を加熱蒸発しほとんど乾固する。8M. HCl 5mlで溶解し、分液ロートに入れる。TIOA溶液 10mlを加え1min振りまぜる。水相をコニカルフラスコへ入れ、有機相を8M. HCl 5mlで洗いフラスコに加える。15M. HNO_3 1ml および72% HClO_4 5mlを加え、ほとんど乾固する。適量の水に溶解し、以下上記の操作に従って処理する。

3. 検 討

Al-DDBの吸収極大は535m μ であるが、長波長側のほうが空試験の吸収が少なくなるので、分析操作では540m μ を採用した。

溶液のpHが5.0~5.5の範囲で最高の呈色を示すが酢酸緩衝液を使った場合、最も操作の容易なpH 4.7を採用した。以上の条件におけるAl-DDBの分子吸光係数は41,000である。Al 0.6 μ gまではBeerの法則に従う。

Beが200 μ g以上共存すると、Be自体の弱い呈色およびAlの呈色度を低下させることにより影響をおよぼすようになる。したがって、このように多量のBeが共存する試料を分析する場合は、結果を補正しなくてはならない。

EDTA およびフェロシアン化カリウムを隠蔽剤として使用すれば大部分の妨害成分の影響を除去することができるが、Co, Cr, Zr, Vなどは多量に共存すると障害となる。こうした場合はTIOA分離法によれば迅速に分離できる。ただし、CrはTIOAによつて抽出できない。 HClO_4 で乾固のさい HCl で駆除する。

(若松茂雄)

— そ の 他 —

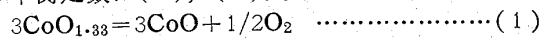
スピネル構造を有する固溶体の熱力学的性質 I
 Co_3O_4 - Mn_3O_4 系

(E. AUKRUST & A. MUAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964) p. 378~382)

スピネル構造を有する固溶体の研究には陽イオンの性質とその分布にもとづく電氣的磁氣的性質に関するものと、熱力学的性質に関するものがあるが、前者に比して後者は極めてたち遅れている。著者らは CO_3O_4 - Mn_3O_4 固溶体と NaCl 型構造を有し、1200°Cにおい

て金属 Co と接している場合にはラウールの法則に従う (Co, Mn)・O 固溶体とを 1100~1400°C で一定の酸素分圧のもとで平衡させることにより Co₃O₄-Mn₃O₄ 系における Co₃O₄, Mn₃O₄ の活量を推定した。実験は熱天秤法によつて行ない、約 2g の (Co, Mn)・O あるいは Co₃O₄-Mn₃O₄ ペレットをシリカのスパイラルを有する白金炉中に挿入し、1100, 1200, 1300, 1400, 1500°C の各温度および 1・0, 0・21, 0・051, 0・011気圧の酸素ポテンシャルを有する純酸素, 空気, ないし O₂-Ar 混合ガス下で数時間保持し、ついで温度を微少変化させその点で数時間保持し、(Co, Mn)O₂ ⇌ Co₃O₄-Mn₃O₄ 固溶体の反応の開始点を試料重量の変化より求めた。このさいの感度は 0・01mg であり、さらに温度を逆変化させてこれを確認した。

Co の酸化, 還元反応に着目した場合上記の平衡およびその平衡定数は(1), (2)式がえられ



$$K = P_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{CoO}}^3 / a_{\text{CoO}_{1.33}}^3 \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここで a_{CoO} , $a_{\text{CoO}_{1.33}}$ はそれぞれ (Co, Mn)O, Co₃O₄-Mn₃O₄ 固溶体中の CoO, CoO_{1.33} の活量であり, Co-O 二元系において Co₃O₄ と CoO の共存する場合のガ

ス相の酸素ポテンシャルを $P_{\text{O}_2}^0$ とすれば (2) 式の K は $P_{\text{O}_2}^0$ と等しく, よつて(3), (4)式がえられる。

$$a_{\text{CoO}_{1.33}} = a_{\text{CoO}} \cdot (P_{\text{O}_2} / P_{\text{O}_2}^0)^{1/6} \dots\dots\dots(3)$$

$$\gamma_{\text{CoO}_{1.33}} = a_{\text{CoO}} / N_{\text{CoO}_{1.33}} \cdot (P_{\text{O}_2} / P_{\text{O}_2}^0)^{1/6} \dots\dots\dots(4)$$

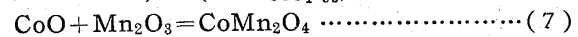
ここで $\gamma_{\text{CoO}_{1.33}}$, $N_{\text{CoO}_{1.33}}$ は Co₃O₄-Mn₃O₄ 固溶体中の CoO_{1.33} の活量係数およびモル分率であり, (3)および(4)より $a_{\text{CoO}_{1.33}}$, $\gamma_{\text{CoO}_{1.33}}$ の値を求め, Gibbs-Duhem の方法により Mn₃O₄ の活量 $a_{\text{Mn}_3\text{O}_4}$ を決定する一方, $(1 - N_{\text{CoO}_{1.33}})^2$ に対して $2 \cdot 3 RT \log \gamma_{\text{CoO}_{1.33}}$ をプロットした結果両者の間には(5)式の直線関係がえられた。

$$2 \cdot 3 RT \log \gamma_{\text{CoO}_{1.33}} = -5,520(1 - N_{\text{CoO}_{1.33}})^2 \dots\dots\dots(5)$$

したがつて, $a_{\text{CoO}_{1.33}}$, $a_{\text{Mn}_3\text{O}_4}$ はラウールの法則から負に偏移するが, 正規溶液の取扱いが可能であることがわかつた。

また(5)式より混合の過剰自由エネルギー; ΔF^{EX} は(6)式であたえられ, 以下熱力学計算を行なつて(7)式の自由エネルギー変化として -8,600 cal をえた。

$$\Delta F^{\text{EX}} = -5,520(1 - N_{\text{CoO}_{1.33}})^2 \dots\dots\dots(6)$$



(鈴木健一郎)

(特許記事 1701ページよりつづく)

連続圧延機の自動負荷調整装置

特公・昭40-12067 (公告・昭40-6-15) 出願: 昭38-4-10, 発明: 小野俊彦, 山本陽, 出願: 東京芝浦電気株式会社, 富士製鉄株式会社

連続圧延機の自動負荷調整方式

特公・昭40-12068 (公告・昭40-6-15) 出願: 昭38-4-10, 発明: 小野俊彦, 山本陽, 出願: 東京芝浦電気株式会社, 富士製鉄株式会社

压力容器の形成方法および装置

特公・昭40-12070 (公告・昭40-6-15) 出願: 昭38-2-28, 優先権: 1962-3-28(アメリカ), 発明: ベンジャミン・ジェイコブ・アレック, 出願: アーデ・ポートル・インコーポレイテッド

鉄鋼の溶接方法

特公・昭40-12164 (公告・昭40-6-16) 出願: 昭37-10-31, 発明: 金沢正午, 今野敬治, 出願: 富士製鉄株式会社

鋼片圧延方法

特公・昭40-12284 (公告・昭40-6-17) 出願: 昭38-4-27, 発明: 若林徳蔵, 出願: 日本鋼管株式会社

圧延ロール

特公・昭40-12285 (公告・昭40-6-17) 出願: 昭38-

4-19, 発明: 牧田清, 出願: 株式会社日立製作所

超高温迅速金属溶解精錬方法ならびに溶解精錬炉

特公・昭40-13242 (公告・昭40-6-26) 出願: 昭38-3-6, 発明: 江口勇, 出願: 大同製鋼株式会社

清浄キルド鋼の下注造塊法

特公・昭40-13245 (公告・昭40-6-26) 出願: 昭37-12-29, 発明: 栗田満信, 梅田洋一, 出願: 住友金属工業株式会社

メッキ電源装置

特公・昭40-13246 (公告・昭40-6-26) 出願: 昭38-4-19, 発明: 杉本光昭, 出願: 株式会社日立製作所

圧延機の厚み測定装置

特公・昭40-13251 (公告・昭40-6-26) 出願: 昭38-7-9, 発明: 石原誠, 小野俊彦, 山岸幸二, 出願: 東京芝浦電気株式会社

圧延機の厚み制御装置

特公・昭40-13252 (公告・昭40-6-26) 出願: 昭38-7-9, 発明: 石原誠, 小野俊彦, 増田惇, 出願: 東京芝浦電気株式会社

圧延機の自動板厚制御装置

特公・昭40-13253 (公告・昭40-6-26) 出願: 昭38-7-13, 発明: 山岸幸二, 出願: 東京芝浦電気株式会社