

が、圧延のDロールチャンスなどの関係で必ずしもこの通りではない。型抜クレーンの能力に関しては鋳型構成によつてかなり異なるが現在では型抜所要時間 35 min/ch. である。クレーンの干渉その他止むを得ない待ちを 10% としても型抜クレーンは第1に 2台、第2型抜場に 0.5 台と考えて計 2.5 台であり 90~96 ch/day は処理できる。鋳型段取についてはクレーンが 1台多いので問題ない。

3.3.4 ディーゼル機関車および注入台車

ディーゼル機関車の配置はまず分塊工場から帰つてくる空車を所定の鋳型置場の前まで配車するのに型抜場の北側に 1 台、段取された台車を所定のデッキの仮置線まで運ぶのに 1 台、注入後の熱塊台車を引出して次の段取台車を所定の注入線に入れ熱塊台車を型抜場まで運ぶのに 2 台、計 4 台のディーゼルを稼動させている。注入台車は 160 t 台車 70 輛、75 t 台車 20 輛、1ch 平均 160 t 台車換算で 3 輛編成で 7.5hr サイクルで廻している。

4. 謩 言

2/3 基操業に移つて以後順調な操業を続け、この間2/3 基フル操業に対して各設備の増強を計り、10月以降 2/3 基フル操業に一部 3/3 基操業も加え单一の製鋼工場で年間 500 万ペースの生産を行なうことができるようになった。

文 献

- 1) 岩村、八木、他: 鉄と鋼, 49 (1963)3, p. 392

(69) 表面活性成分を含む溶鉄の窒素
吸収速度と表面張力の関係

(溶鉄の窒素吸収速度に関する研究—VI)

名古屋大学、工学部

工博 井上道雄・○長 隆郎

On the Relationship between Rate of Nitrogen Absorption and Surface Tension of Liquid Iron Containing Surface Active Agents
(Studies on the rate of absorption of nitrogen in liquid iron—Ⅶ)

Dr. Michio INOUYE and Takao Choh

1. 緒言

溶鉄の窒素吸収のような不均一反応では気相および液相内の拡散過程とともに高温とはいえるガス-メタル界面における界面反応が問題となる場合がある。たとえば既発表¹⁾にみるようFe-S系およびFe-O系溶鉄の窒素吸収速度はそれぞれ約0.05%S, 0.03%Oにおいてすでに拡散過程にかわりガス-メタル界面における窒素の吸着過程が律速するとみなすことができる。すなわち溶鉄表面において酸素あるいは硫黄が表面活性の挙動をなしこれが窒素の吸着に対し毒作用をなすため著しい窒素吸収速度の低下がみられるのである。したがつてかよいうな表面活性成分による表面張力の低下は直接溶鉄の窒素吸収速度に重大なる影響をおよぼすものとみることができるのであるから、溶鉄の表面張力と吸収速度との間にはかな

り明白な関係が成立するものと思われる。そこでこれまで測定した Fe-S 系, Fe-O 系および Fe-O-S 系についての実験結果を整理し既知の表面張力の測定値と組み合わせて両者の関係を検討してみることにした。

2. Fe-S および Fe-O 系溶鉄の窒素吸収速度と表面張力の関係

溶鉄の窒素吸収速度と表面張力との関係を求めるとき吸収速度の値は既発表¹⁾²⁾³⁾から、また表面張力は P. KOZAKEVITCH et al.⁴⁾の測定値をもとにして考察してみる。しかしながら本研究において窒素吸収速度を測定した温度とこれらの表面張力の測定温度が必ずしも同じではないので表面張力の値に対して温度の補正をしなければならない。そこで温度と表面張力の間に次の関係を満足するものとして温度変化による補正を行なつた。

ただし、 σ は温度 t における表面張力、 σ_M は溶融温度 t_M における表面張力、 α は定数を示す。 α は Fe-P 系溶鉄の表面張力の温度変化の値⁵⁾から算出すれば $\alpha = 4 \cdot 66 \times 10^{-4}$ となりしたがつて (1) 式は (2) 式になる。

$$\alpha \equiv \alpha_M [1 - 4.66 \times 10^{-4} (t - t_M)] \dots \dots \dots \quad (2)$$

Fig. 1 は (2) 式により補正した表面張力 σ と見かけ上の物質移動係数との関係 (以後これを $k'-\sigma$ 曲線とする.) を 1550°C の Fe-S 系および 1600°C の Fe-S 系および Fe-O 系溶鉄について示したものである. Fig. 1 から明らかのように 1600°C の Fe-S 系および Fe-O 系溶鉄の $k'-\sigma$ 関係は同一の $k'-\sigma$ 曲線で表わされ, しかも表面張力が $1100 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上では直線関係を示す. また温度による影響はかなり大きく表面張力の高い範囲で著しい. このような表面活性成分を含む溶鉄においては単にその溶鉄の表面張力を知ればただちに有一定条件下における溶鉄の吸収速度を求めることができる. また Fig. 1 から表面張力の高い範囲 (約 $1100 \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上) の $k'-\sigma$ 曲線は 1 次関数とみなすことができるが表面張力がさらに低下するとしだいに k' はこの関係からはずれあまり低下しなくなる. この理由については後で考察する.

3. Fe-O-S 系溶鉄の窒素吸収速度と表面張力の関係

次に硫黄および酸素が共存する場合すなわち $\text{Fe}-\text{O}-\text{S}$

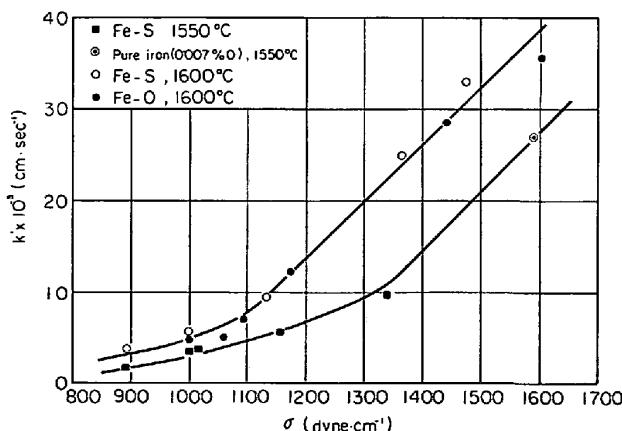


Fig. 1. Relation between mass transfer coefficient and surface tension.

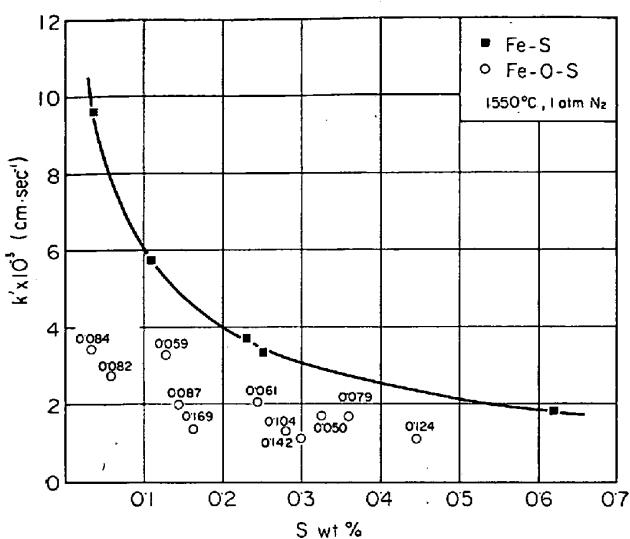


Fig. 2. Rate of nitrogen absorption of liquid iron containing both sulfur and oxygen.

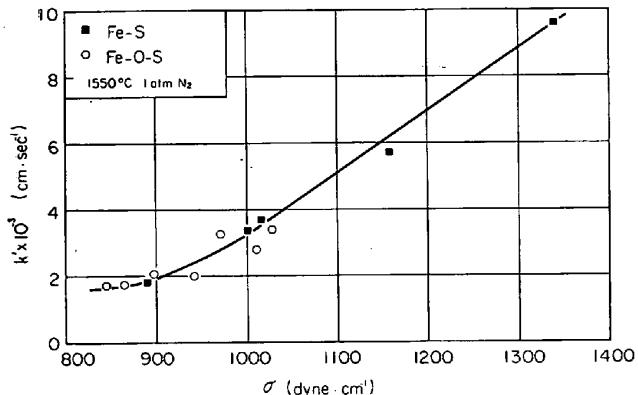


Fig. 3. Relation between mass transfer coefficient and surface tension.

系溶鉄の $k'-\sigma$ 曲線について検討を試みる。Fig. 2 は Fe-O-S 系の見かけ上の物質移動係数 k' を S% に関して示すが酸素のない Fe-S 系に比較しいずれも k' は小さい。なお図の中の数値は酸素の wt% を示す。これらの測定値から Fe-O-S 系溶鉄の k' と表面張力との関係を求めたいのであるがこの系についての表面張力の実測値がないので、2, 3 の仮定のもとに次のようにして求めることにした。まず最初に純鉄に酸素のみが存在し表面張力が低下するとして Fe-O 系の表面張力を既知の測定値⁴⁾ から求め、次にこの溶鉄に硫黄が加わり、さらに表面張力を低下するものとする。すなわち GIBBS の吸着式が成立立つものとして計算すると Fe-S 系においては 0.03%S 以上で硫黄の表面過剰濃度 Γ は $12.8 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ に達し以後一定になる。これを GIBBS の吸着式に代入すると濃度による表面張力の変化の関係は (3) 式のようになる。

$$d\sigma/dc = -194/C$$

(3) 式からは硫黄濃度が $S_1\%$ から $S_2\%$ に変化したときの表面張力の低下量を求めることはできるが、ここでは $S_1\%$ は酸素濃度に対応させなければならない。しかるに Fe-S 系および Fe-O 系については (4) およ

び (5) 式で示されることはすでに前報のとおりである。

$$\text{Fe-O : } dc/dt = 0.22 \times 10^{-4} \cdot P_{N_2} / (S\%)^{2/3} \dots (4)$$

$$\text{Fe-O : } dc/dt = 0.11 \times 10^{-4} \cdot P_{N_2} / (O\%)^{2/3} \dots (5)$$

一方において P. KOZAKEVITCH の表面張力測定結果によればある酸素濃度の表面張力の値に対しその酸素濃度の約 2.2 倍の硫黄濃度が同じ表面張力の値を示し、さらには J. F. ELLIOTT et al.⁶⁾ によれば窒素吸収速度におよぼす硫黄の影響は酸素の 1/2 となるといわれている。したがつてあるいは酸素濃度の吸収速度あるいは表面張力は近似的にはその酸素濃度の 2 倍の硫黄濃度における吸収速度あるいは表面張力に対応するとみなすことができるので (3) 式から (6) 式が求められる。

$$\sigma = \sigma_0 - \int_{S_1}^{S_2} \frac{194}{C} dc \dots (6)$$

ただし σ_0 は Fe-O 系の表面張力を、また S_2 は Owt% を 2 倍したものに Swt% を加えた数値を示し、 S_1 は Owt% を 2 倍した数値を示す。Fig. 3 は (6) 式より求めた Fe-O-S 系溶鉄の表面張力と k' の関係を Fe-S 系と比較して示すが 1550°C で測定した両者は大体同じ $k'-\sigma$ 曲線の上にあり、Fig. 1 における 1600°C の Fe-O 系および Fe-S 系と同じような挙動を示すものということができる。

4. $k'-\sigma$ 曲線の考察

さて Fig. 1 および Fig. 3 における $k'-\sigma$ 曲線は表面張力が 1100~1000 $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ を越えて低下すると、しだいに直線関係を示さず表面張力の低下に伴つて吸収速度はあまり低下しない傾向を示す。この現象について窒素の吸着に対する毒物による毒作用の観点から考えてみると、一般に毒作用には毒物がいかなる活性点にも平等に吸着する型とか、より強い活性点に選択的に吸着する型などがありこのいずれが本研究の事実を明白に説明するか判定することは難しい。しかしながら毒物の濃度がたかくなるにつれて全体としての毒作用は大きくなるが、しだいにその影響力はこれまでに比較しあまり変化しなくなり、最初の微量な時ほどは低下しなくなる。そして遂には活性点のほとんどが毒物により占められ毒作用の影響が最高かつ一定の値になる。ゆえに Fig. 1 および Fig. 3 で明らかなように表面張力が小さくなるにつれ k' が直線関係から偏倚する現象はこれ以上に硫黄あるいは酸素が増加しても毒作用としてではなく、主として物質移動におよぼす影響としてあらわれることによるものと考えることができる。前述の結果から考察すれば表面張力 σ と見かけ上の物質移動係数 k' との間には一定の関係が成立つはずである。いま GIBBS の吸着式が適用できるものとすれば次のようになる。

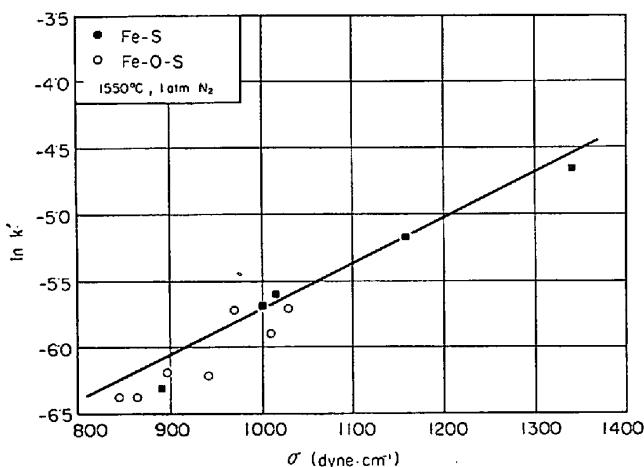
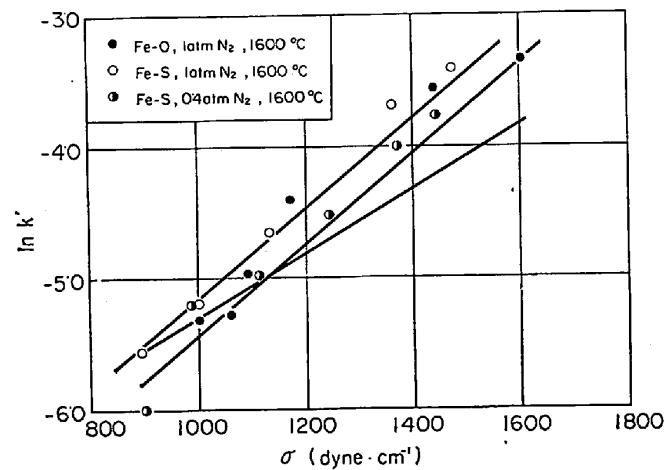
$$\Gamma = -(1/RT) \cdot d\sigma/d\ln C \dots (7)$$

ただし活量を近似的に濃度 C に等しいとした。T は Fe-S 系では 0.03%S, Fe-O 系では 0.02%O で一定となるので、これ以上の濃度では Γ を一定として (7) 式を積分することができる。すなわち

$$\ln C = -\sigma/\Gamma RT + C_1 \dots (8)$$

(8) 式の積分定数 C_1 は前記の実測値および引用した表面張力の値を入れて求めることができる。一方、 k' は成分濃度の 2/3 乗に反比例するとするならば

$$k' = A/(C\%)^{2/3} \dots (9)$$

Fig. 4. Relation between $\ln k'$ and surface tension.Fig. 5. Relation between $\ln k'$ and surface tension.Table 1. Values of constant C, A and β in eq(8), (9) and (10).

| System | Temperature (°C) | Partial pressure | C ₁ | A | β |
|--------|------------------|------------------|----------------|-----------------------|---------|
| Fe-S | 1500 | 1 | 3.78 | 1.32×10^{-3} | 9.15 |
| Fe-S | 1600 | 1 | 3.61 | 2.08×10^{-3} | 8.58 |
| Fe-O | 1600 | 1 | 1.26 | 1.01×10^{-3} | 7.75 |
| Fe-S | 1600 | 0.4 | 3.61 | 1.58×10^{-3} | 8.85 |

となり、さきに実験的に決定した A を使用し同時に(8)および(9)式から濃度 C を消去することにより一般に次のような k' と σ の関係式がえられる。すなわち

$$\ln k' = \frac{2}{3} \cdot \frac{\sigma}{\Gamma RT} - \beta \quad \dots \dots \dots (10)$$

なお Table 1 には C_1 , A, β の値を条件により示した。Fig. 4 および Fig. 5 にはそれら計算式と実験結果とをプロットした。Fig. 4 によれば計算式にもとづく直線は Fe-S 系および Fe-O-S 系についてはよく満足するところである。また Fig. 5 においても計算式による直線は大体実験事実を説明すると考えられるが、Fe-O 系では直線の勾配と実験点の勾配とが一致していないがこの理由については目下のところ明らかでない。

なお Fig. 5 には窒素分圧を変化した場合の一例として分圧が 0.4 の Fe-S 系の結果をプロットしたが計算式はこれをよく満足している。

5. 結 言

本報では Fe-O 系および Fe-S 系溶鉄に関する窒素吸収速度と既知の表面張力測定値をもとにして窒素吸収速度と表面張力との関係を体系づけることを試みた。その結果、見かけ上の物質移動係数は表面張力が 1000 ~ 1000 $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ になるまで硫黄あるいは酸素などの成分に関係なく表面張力と温度により決まる直線関係を示した。しかし約 1000 $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下では表面張力が低下しても見かけ上の物質移動係数はあまり大きな変化を示さない。これはこの濃度における毒物による毒作用が最高でしかもほぼ一定な影響力になつたとみなすならば理解できることであり、硫黄および酸素濃度が高くなつても毒作用としてではなく主として物質移動におよぼす影響として働くと考えられる。また 1600°C の Fe-S 系と Fe-O 系の k' - σ 関係はほとんど同じ曲線のうえにあるので Fe-S 系および Fe-O 系の吸収速度は表面張力を知るならばただちに概算することができると思われる。また Γ が一定な全領域にわたつた k' - σ 関係は

$$\ln k' = \frac{2}{3} \cdot \frac{\sigma}{\Gamma RT} - \beta$$

であらわすことができた。

文 献

- 1) 井上, 長: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1418
- 2) 井上, 長: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1448
- 3) 井上, 長: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 884
- 4) P. KOZAKEVITCH. et al.: Mém, Scient., Rev. Met., 58 (1961), p. 517
- 5) J. F. ELLIOTT et al.: Thermochemistry for steelmaking, (1960)
- 6) J. F. ELLIOTT et al.: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 224 (1963), p. 844

(70) 軸受鋼 SUJ-2 の交流エレクトロスラグ溶解について

(エレクトロスラグ再溶解法-ESR-に関する研究一Ⅲ)

神戸製鋼所, 中央研究所

理博 草道 英武・○福原 義浩

On A. C. Electroslag Remelting of Bearing Steel SUJ-2

(Studies on electroslag remelting—ESR—I)

Dr. Hidetake KUSAMICHI and Yoshihiro FUKUHARA

1. 緒 言

すでに, SF 50 をエレクトロスラグ溶解した結果については報告したが、従来いわれているように顕著な脱硫、脱酸は認められなかつた。その原因は溶解を直流で行なつたためと考えられたので、交流によるパイロット