

(2) 炭素飽和熔鉄に於ける炭素と酸素の平衡 (II) (珪素添加による影響)

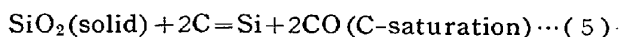
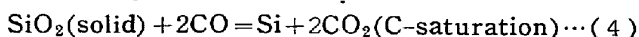
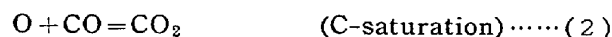
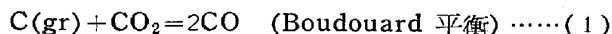
(Effect of Silicon on the Equilibrium of Carbon and Oxygen in Molten Iron Saturated with Carbon.)

Sachio Matoba, et alius

東北大学工学部 教授 工博 的 場 幸 雄
同 大学院学生 工修〇 萬 谷 志 郎

I. 緒 言

著者等は前報告¹⁾において C 飽和熔鉄における Fe-C-O 系平衡につき報告したが、本系に更に Si が入った場合の C および O の変化は高炉操業における Si の還元や脱硫反応とも深い関係に有り、純 Fe-C-O 系における C 未飽和部分の C による O の活量係数の変化を推測する手懸りとなり、また最近しばしば問題になつてゐる鑄鉄中の O 量についてもその基礎的データになり多くの興味がある。それ故著者等は前報告に続いて Si が加つた場合の平衡関係につき Si=0~5.2% の範囲で測定を行つた。C 飽和熔鉄における Fe-C-Si-O 4 元系の平衡式は次の 5 式で示される。



併し炭素飽和熔鉄の Si の還元を測定した従来の結果によると 1425°C で 17~18% Si に達するので著者等の測定範囲 1400~1600°C, Si=0~5.2% では Si が酸化されて SiO₂ を生成するとは考えられず、また実際の測定においても熔鉄中の Si 濃度は熔解の前後において殆んど変化は認められなかつた。従つて (4), (5) 式の平衡関係はこの測定範囲では成立せず、平衡式は純 Fe-C-O 系の場合と同様 (1), (2), (3) 式により示される。これを相律より考察すると成分は 4, 相は 3 で自由度は 3 になり、温度、圧力、熔鉄中 Si 濃度を決定すれば平衡関係は決定しこの時のガス相の組成は (1) 式の Boudouard 平衡に一致した p_{CO}, p_{CO2} の分圧を持ち、CO₂ は極微量であり熔鉄中の C 濃度は熔解度に一致して一定値を示す故 CO ガスのみを送つても平衡状態に達するものと考えられ、純粋な CO ガスを送り炭素坩堝中にて鉄を熔かし O の多い側と少い側の両側より平衡状態を測定した。

II. 実験方法

坩堝は内径 20mm 高さ 50mm の灰分 0.2% 以下の黒鉛素材より作製したものである。試料は純金属珪素より 50~50 の鉄合金を作り、これを電解鉄に過剰の黒鉛を加えた熔鉄中に添加して 20mmφ の金型に鑄造した試料約 4gr を使用した。

Compositions of samples

	C%	Si%	Mn%	P%	S%
①	4.21	1.41	Trace	0.025	0.022
②	3.98	3.27	Trace	0.029	0.026
③	3.51	4.14	Trace	0.026	0.021
④	2.81	5.20	Trace	0.027	0.024

CO ガスは熱硫酸に蟻酸を滴下して作り、P₂O₅, ソーダライム, アルカリ性ピルガロール, 450~500°C に予熱した金属銅の炉を通して不純物を除去した。熔解炉は高周波炉を使用し、温度測定は光高温計を用い、水素気流中で電解鉄の融点を読みこれを 1530°C として補正し、更に Pt-Pt. Rh 熱電対を挿入して 1200~1600°C の間を補正した。試料を反応管内に入れ真空に引いて後静かに CO ガスを送入する、この操作を数回行つて装置内を完全に CO ガスで置換した後再び真空に引いて加熱熔解し試料中の他のガスを逐い出し、然る後静かに CO ガスを送入して、一定温度に保持する。この場合の平衡到達時間は純 Fe-C-O 系と同様大体 1 時間以内である事を知つたので 1°30'~2°00' 保持した。CO ガス流量は 50, 100, 200cc/mn で行つたが分析誤差の範囲でよく一致した結果を得たのでは多く 50~100cc/mn で行つた。平衡到達後は電断と同時に N₂ ガスで急冷し凝固試料は大部分のものは白銑になつたが Si の高いものでは一部斑銑または灰銑に凝固したものもあつた。分析は C は乾式燃焼法を用い O は真空熔融法により行つた。O 分析の再現性は ±0.0005% O である。

III. 実験結果及び考察

以上の方法により 1400, 1500, 1600°C の各温度につき Si=0~5.2% の範囲で各点につき 10 回前後測定を行つた平均値を Table 1 に示す。Table 1 に示す如く O 量は Si の添加と共に次第に減少し 0.003% O から 0.0008% O まで低下しているが、O 分析の再現性が ±0.0005% O 程度であるため 0.001% O 以下の分析では精度は悪く 10 回前後行つて平均より求めたが信頼度は充分とはいへぬ。

1. 熔鉄中の Si と C との関係および C の活量係数について

Table 1. Summary of experimental results.

	Si%	0%	1.42%	3.27%	4.14%	5.20%
1400°C	C%	5.00	4.54	3.99	3.70	3.39
	O%	0.0025 ₈	0.0019 ₃	0.0013 ₇	0.0011 ₀	0.0009 ₃
1500°C	C%	5.27	4.84	4.21	3.99	3.63
	O%	0.0029 ₁	0.0018 ₆	0.0013 ₀	0.0010 ₆	0.0008 ₆
1600°C	C%	5.58	4.99	4.44	4.19	3.92
	O%	0.0032 ₄	0.0019 ₀	0.0014 ₀	0.0009 ₃	0.0008 ₄

Si 添加による C の溶解度の変化は Piwowarsky, Schichtel; J. Chipman; 向山; 沢村; 大谷氏等により測定されているが著者等の値は大谷; J. Chipman の値によく一致した値を得た. Si の添加による C の溶解度の変化 ΔN_C^{Si} は著者等の測定範囲 $0.09 N_{Si}$; までは温度に無関係に近似的に次式により示される.

$$\Delta N_C^{Si} = -0.72 N_{Si} \dots\dots\dots (7)$$

Si の添加により C の溶解度が減少する事より Si は C の活量係数を増加せしめる事が予想される. 本系において固相として C が存在する限り一定温度では Si が入っても C の活量は一定で純 C に基準を取ると 1 になる.

今 Si が N_{Si} 入つて C が N_C^0 になりこの時の活量係数を r_C^1 とし, C が N_C^0 で Si のない時の C の活量係数を r_C^0 とすると Si の添加による C の活量係数の変化 r_C^{Si} は $r_C^{Si} = r_C^1 / r_C^0$ となる.

r_C^0 として三本木, 大谷²⁾の測定値を用いて 1550°C における N_{Si} と $\log r_C^{Si}$ の関係を求めると $0.09 N_{Si}$; まで直線関係に有り, 1 atom%, Si 添加による $\log r_C^{Si}$ の変化は $+0.045$ になる.

2. Si 添加による O 量の変化および O の活量係数について

炭素飽和溶鉄に Si が入ると O 量は次第に減少する. O 分析の再現性が分析値に比較して大きいためデータには可成りばらつきはあるが同一 Si 濃度について各温度における O 量は Si = 0% では温度が高い程 O 量は多くなるが Si = 1.42, 3.27% では大きい差はなく Si = 4.14, 5.20% では温度の低い方がむしろ O 量は少し高くなる傾向がある. これ等の測定値と純 Fe-C-O 系における値とから C で飽和しない部分の C による O の活量係数の変化を推測できる. 本系の如く固相として C が存在する場合 Si が入つてもガス相中 $P_{CO} - P_{CO_2}$ の分圧は変化せず従つて O の活量は同一温度では一定で既に前報告で得られている. 今 O の活量係数 f_O^C を $a_O = f_O^C \cdot O\%$ と定義し, Si が入つて C が $x\%$ になり O が $m_x\%$

になると f_O の値は

$$a_O = f_O m_x\% \dots\dots\dots (8)$$

今炭素による酸素の活量変化を f_O^C , Si の添加による影響を B_O^{Si-C} とすると

$$f_O = f_O^C \cdot B_O^{Si-C} \dots\dots\dots (9)$$

前報告において 1300~1600°C ($C = 4.93 \sim 5.53\%$) の範囲における f_O^C の値は既に知られており. これが温度により影響されないと仮定して, この値を (10) 式に代入して B_O^{Si-C} を求めると $B_O^{Si-C} = 0.9 \sim 1.1$ になり本系の様な高 C 濃度範囲では Si の添加により O の活量係数は大きい影響を受けない事が知られた. それ故 (8) 式により C 未飽和部の f_O^C の値を求め C% と $\log f_O^C$ の関係を Fig. 1 に示した. Fig. 1 における各点は多少のばらつきはあるが 1600°C における C 飽和の $f_O = 0.017$ と $f_O = 1$ とを結んだ直線の近くにあり, この勾配は (10) 式の如くなる.

$$\partial \log f_O^C / \partial C\% = e_O^{(C)} = -0.32 \dots\dots\dots (10)$$

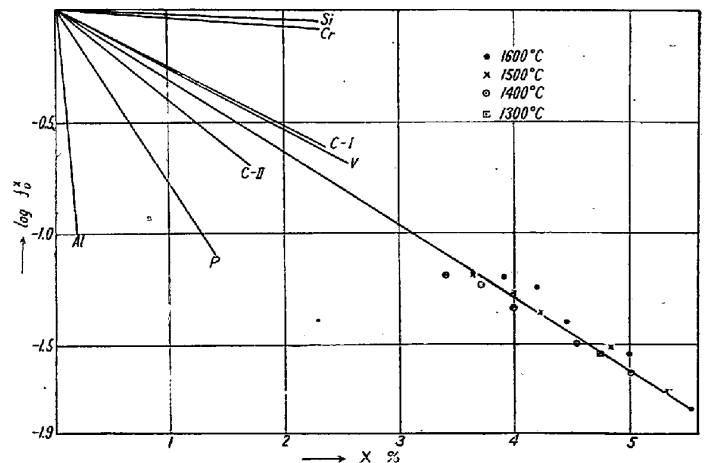


Fig. 1. Effect of carbon on the activity coefficient of oxygen.

Fig. 1 は比較のため他の元素による値³⁾も記入した. C-I の線は Marshall, Chipman の測定値であり C-II は Chipman の計算値を示したもので, これ等の値とよく一致した結果を得た.

IV. 結 言

1. 純 Fe-C-O 系に Si を添加した際の C および O の変化を測定した.
2. これ等の測定値より Si 添加による C の活量係数の変化および C 未飽和部分の O の活量係数を推測した.

文 献

- 1) 的場, 万谷: 日本鉄鋼協会50回講演大会にて発表

- 2) 三本木, 大谷: 鉄と鋼, 39 年, 昭 28, 5 号
- 3) J. Chipman: J. of the Iron and Steel Institute, 180 (1955) part 2

(3) 炭素飽和熔鉄と CaO-Al₂O₃-SiO₂ 熔滓間の反応について (II)

(FeO, MnO 及び Na₂O 添加の影響)

On the Chemical Reaction between Carbon-Saturated Molten Iron and CaO-Al₂O₃-SiO₂ Slag (II)

(The Effects of FeO, MnO, and Na₂O Addition)

Masamitsu Soga

九州大学工学部冶金学教室, 助教授 曾 我 正 満
 本文は昭和 30 年 9 月号 (第50回講演大会講演大要) 1008 ページ講演番号 55 (欠講) を参照されたし。

(4) 熔鉄中の炭素飽和溶解度に及ぼす合金諸元素の影響について (I)

(Fe-C-X_i 三元溶液)

On the Effect of Alloying Elements on the Solubility of Carbon in Molten Iron (I)

(Fe-C-X_i Ternary Solution)

Masayasu Ohtani, et alius

東北大学選鉱製錬研究所

工博 三本木貢治・工○大谷 正康

I. 緒 言

近年種々の合金元素を含む熔鉄中の諸元素間の物理化学的研究が活発となり, 溶媒-溶質, 溶質-溶質間の相互作用も漸次判明し, 就中 Fe-S-X_i, Fe-C-X_i (X_i は第 3 元素) 溶液に関しては従来数多くの研究があり, 特に前者に関し可成り定量的な解析が加えられ, 製鉄製鋼反応の解明に大いなる役割を果しつつある。著者は熔鉄中の諸成分の活量に関し一連の研究を遂行中であるが, 同時に Fe-C-X_i 溶液の C 飽和溶解度を実測し, 両者の結果から溶質, 溶媒間の相互作用等を究明せんとしているが, ここでは Si, Cr, Mn 添加の実測結果と従来諸家により測定された三元系の結果を組合せた考察を報告する。

II. 実験結果の概要

本実験はブルドワード平衡の成立する即ち酸素ポテンシャルの極めて低い条件下の実験であり, 熔解坩堝の黒鉛坩堝は Fig. 1 に示す通り慎重な工作をし, この中に予め調整した Fe-C-X_i 合金を約 20gr 熔解し, 一定時間, 温度保持後注射器で試料を採取する。充分の急冷効果を与えるもので測温は Pt-Pt-Rh 或いは光高温計を併用した。調整前の純鉄成分は, C=0.03, Si=0.03, Mn=0.04, P及びS=0.005である。Fe-C-Si, Fe-C-Cr, 系等の個々に関する詳細は省略し, 1,540°C ±5°C での測定結果の一例を Fig 2 に示す。なお同図に従来諸家により実測された諸三元系の結果を併記し, 概算したものは点線で示した。温度は必ずしも一定でないが, 1,550°C 前後のものである。

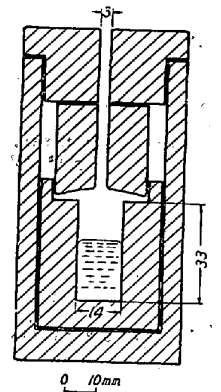


Fig. 1. The graphite crucible used.

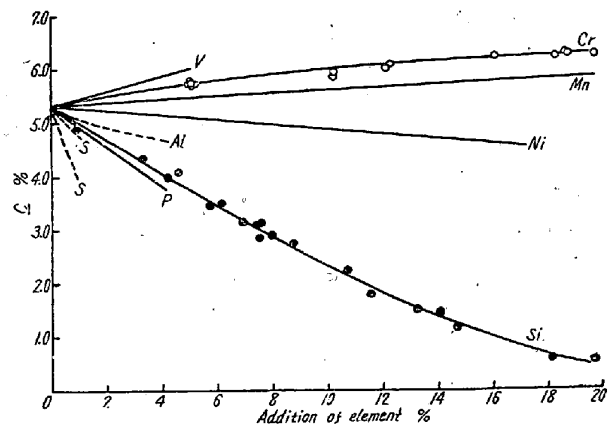


Fig. 2. The solubility of carbon in Fe-C-X_i alloy.

Fig. 2 より 1% X_i (S 場合は 0.5%) 添加によるの C 飽和溶解度の変化量 $\Delta C\% = C_{1\%X_i}^T - C^B$ (C^B は Fe-C 二元系の同一温度における C 濃度) と合金元素 X_i の原子番号との関係を探ると Fig. 3 の関係を得る。即ち 3 週期に属する Al, Si, P, S, の一群と, 4 週期に属する諸元素はそれ等週期で熔鉄に溶解しないと見做される Cl, A, K 等の一群を境にして明瞭な規則的分布をしている。温度の相違が当然考えられるが, $\Delta C\%$ は温度に大して関係しない事が知られていて, 従つて縦軸には C の変化量をとつた。Ti, Co, Cu 等の諸元素は data に乏しく一応(?)印でその存在位置を示したが, 炭化物生成傾向順として一般に知られている Mn→Cr→(Mo→W)→V→Cb→Ti の順とよい一致を示す事或はまた後に述