

論 文

熔鉄中の炭素の活量におよぼす Cr, Cu, Nb, S, Sn, V の影響\*

(合金熔鉄中の炭素の活量に関する研究—II)

不 破 祐\*\*・ジョン・チップマン\*\*\*

Effects of Chromium, Copper, Niobium, Sulphur, Tin and Vanadium on the Activity of Carbon in Liquid Iron.

(Activity of carbon in liquid iron alloys—II)

Tasuku Fuwa and John Chipman

Synopsis:

The effects of various elements on the activity coefficient of carbon in liquid iron have been studied by two experimental methods:

(1) Equilibration with controlled mixtures of CO and CO<sub>2</sub>; (2) the solubility of graphite in the melt.

The relationship between the activity of carbon and alloying elements, *j*, are expressed by the following parameters:

$$\epsilon_c^{(j)} = (\delta \ln f_c / \delta N_j)_{vc}$$

For dilute solutions,  $\epsilon_c^{(j)}$  is obtained as follows:

S 12.0; Cu 4.2; Sn 0; Cr -5.1; V -8.0; Nb -23.0

For C-saturated solution,  $\epsilon_c^{(j)}$  is as follows:

V -6.1; Nb -11.5

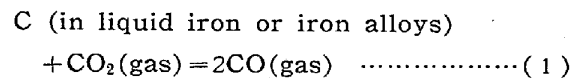
I. 緒 言

製鉄製鋼過程に介入する元素の種類が多岐にわたるので、これらの元素の熔鉄中の炭素の活量におよぼす影響を知ることは、合理的操業を確立する上に必要なことである。さきに著者らは熔鉄中の炭素濃度の低い範囲において、炭素の活量におよぼすニッケル、コバルト、タングステン、モリブデンの影響について報告<sup>1)</sup>した。本報は同様に CO と CO<sub>2</sub> の混合ガスを用いて、さらにクロム、銅、ニオブ、硫黄、錫、バナジウムの低濃度の炭素の活量におよぼす影響を明らかにしたものである。前報の4元素に比し、蒸気圧が高いので、実験上の誤差を最少にするために、種々考慮が払われた。

つぎに熔鉄中にニオブおよびバナジウムを添加し、飽和炭素溶解度の変化を測定することにより、添加元素の高濃度の炭素の活量係数におよぼす影響を明らかにし、低濃度の炭素の場合と比較した。

II. 実験結果整理に用いる計算

熔鉄と混合ガスの平衡は次式であらわされる。



*K'* を Fe-C 系の見かけの平衡恒数, *K''* を添加元素 *j* を含む Fe-C-*j* 系の見かけの平衡恒数とすれば

$$K'(\text{or } K'') = (P_{\text{CO}})^2 / P_{\text{CO}_2} [\%C] \dots\dots\dots(2)$$

真の平衡恒数 *K* は *K'* の値を熔鉄中の炭素濃度 [%C] を零に外挿して得られる。炭素の無限稀薄溶液を活量の基準にとれば炭素の活量係数  $f_c = a_c / [\%C]$  となり、この値は Fe-C 系においては *K'/K*, Fe-C-*j* 系においては *K''/K* に等しくなる。

\* 昭和 33 年 4 月本会講演大会にて発表

\*\* 東北大学工学部

\*\*\* Massachusetts Institute of Technology.

いま炭素濃度が等しい場合の見かけの平衡恒数 $K', K''$ をとると、炭素の活量係数におよぼす添加元素の影響は $f_c^{(j)} = K''/K'$ となる。すなわち、

$$\log f_c^{(j)} = \log K'' - \log K' \dots\dots\dots (3)$$

過去に行なわれた研究を検討する目的で 1560°C でおこなった Fe-C 系の結果は完全に等しくはないが非常によく一致した。K' の値を炭素の無限稀薄溶液に外挿してえた K の値は Rist と Chipman<sup>2)</sup> が彼等自身の実験結果と Richardson と Dennis<sup>3)</sup> の実験結果からえた 490 に対し 525 を得、K' はつぎの式であらわされる。

$$\log K' = 2.72 + 0.20[\%C] \dots\dots\dots (4)$$

炭素の活量係数におよぼす添加元素の影響は熔鉄中の炭素飽和溶解度を測定してもえられる。この場合炭素の活量は一定であるから、炭素溶解度の減少は炭素の活量係数の増加となり、次式であらわされる。ただしこの場合は炭素の濃度が高いのでモル分率を用う方が適当である。

$$d \log f_c = -d \log N_c \dots\dots\dots (5)$$

この添加元素の濃度  $N_j$  が炭素濃度一定の場合、炭素の活量係数  $f_c$  におよぼす影響をあらわすために、つぎのような式の誘導を試みた。

すなわち元素  $j$  を添加した熔鉄の飽和炭素量の値は、二つの影響が重なつてえられたものである。一つは炭素濃度一定のもとで、炭素の活量係数におよぼす添加元素  $j$  の影響であり、このほかに炭素の活量係数は溶解量の変化のため炭素の濃度変化自体の影響をうける。以上のことは次式であらわされる。

$$d \log f_c = (\delta \log f_c / \delta \log N_c)_{N_j=0} d \log N_c + (\delta \log f_c / \delta N_j)_{N_c} d N_j \dots\dots\dots (6)$$

両辺を  $d N_j$  で除し、炭素の活量一定の場合にはつぎのようになる。

$$(\delta \log f_c / \delta N_j)_{a_c} = (\delta \log f_c / \delta \log N_c)_{N_j=0} (\delta \log N_c / \delta N_j)_{a_c} + (\delta \log f_c / \delta N_j)_{N_c} \dots (7)$$

炭素の活量一定の場合は (5) 式により  $d \log f_c = -d \log N_c$  であるから、(7) 式は次式のようになる。

$$(\delta \log f_c / \delta N_j)_{N_c} = -[1 + (\delta \log f_c / \delta \log N_c)_{N_j=0} (\delta \log N_c / \delta N_j)_{a_c}] \dots\dots\dots (8)$$

いま Richardson と Dennis<sup>3)</sup> の平衡測定値を Rist と Chipman<sup>2)</sup> が炭素飽和まで拡張したように、彼らの値をもとにして、(8) 式右辺の括弧内の第 2 項はつぎのようにえられる。すべてモル分率を用い、1560°C の炭素飽和量を 0.2 とすると、

$$(\delta \log f_c / \delta \log N_c)_{N_j=0} = 1.79 \dots\dots\dots (9)$$

(8) 式の右辺末項は炭素飽和溶解度の測定結果からえ

られるので、(8) 式はつぎのようになる。

$$(\delta \log f_c / \delta N_j)_{N_c \sim 0.2} = -2.79 (\delta \log N_c / \delta N_j)_{a_c} \dots\dots\dots (10)$$

(10) 式は  $\log N_c$  を  $N_j$  についてプロットし、直線的関係にある添加元素の濃度範囲内の炭素飽和溶液について摘要される。

しかしながら一般的に (10) 式から求めた添加元素の影響は、必ずしも炭素の稀薄溶液における添加元素の影響とは等しくはない。

### III. 熔鉄—混合ガス平衡測定

#### A. 実験方法

実験装置は前報告<sup>1)</sup>に用いたもので、混合ガスは前回同様 CO, CO<sub>2</sub>, アルゴンを用い、ガス比  $(P_{CO})^2/P_{CO_2}$  を 100 前後に選び、温度も 1560°C, 溶解量は常に 30 g で、850~1000°C で水素処理した電解鉄に、純金属、および 1700°C で真空処理した Grade AUC の黒鉛を 20 メッシュ以下に砕いたものを用いた。ただ硫黄は FeS によつて加えられ、かつ熔鉄に溶けこむ前に、坩堝の耐火材料と反応する怖れがあるので、これを避けるために電解鉄を真空溶解真空 铸造した丸棒から、約 10 mm 高さの円筒を削りとり、上部に径 6 mm, 深さ 4 mm の孔をあけて、この孔に FeS を入れて溶解した。溶解試料に用いた材料成分は Table 1 に示す。

溶解試料は高周波誘導加熱により、あらかじめ調節した混合ガス中で加熱、15分後熔融、注意深く 1560°C に上げて、一定に保ち、できるだけ過熱を避け、高炭素側より混合ガスによる脱炭、低炭素側から加炭させて、一定時間後アルミニウム小片で脱酸後急冷し、炭素量および添加元素量を定量した。さらに溶解を繰返して同一添加元素を含む熔鉄中の平衡炭素量を上下両側から確かめた。1560°C に保持する時間は、原則として少なくとも 5 時間以上としたが、蒸気圧の高い元素を添加した溶解は、蒸発金属が炭素析出を促進するので、各金属の炭素析出を促進する程度に応じて、溶解時間を短縮した。すなわち銅、硫黄を加えたものは 3~4 時間、錫を加えた溶解は 3 時間、マンガンを添加したものは 1 時間とした。

凝固後の試料とアルミナ坩堝との関係は添加元素により特徴があり、銅、ニオブ、バナジウムを含むインゴットは坩堝から容易にはなれ、滑らかな表面を呈した。

硫黄、燐を含むものは凝固過程に偏析することが考えられるので、すべてインゴットはグラインダーで表面から脱酸生成物、scum, 坩堝との反応生成物を取り除き、左右 1/2 に相当すを部分のミリングにより削りとつて化

Table 1. Analyses of charged materials.

Materials	Elements percent										
	Fe	C	O	S	P	Si	Ni	Co	Cu	Mn	
Electrolytic iron Commercial analysis	99.85	0.018	0.080	0.004	0.005	0.007	0.008	0.007	0.008		
Reduced in H <sub>2</sub> Vacuum-melted iron rod		0.002 0.003	0.002			0.003>					0.003>
Graphite check analysis							Ashes 0.079	Cr 99.28			
Chromium	0.006	0.02	0.43	0.06			Pb 0.003	Ag 0.0005	0.005		Sb&Sn 0.005
Electrolytic copper	0.003				0.001					0.0002	
Electrolytic manganese		0.012									
Niobium		0.11	0.04				V 0.1				
Ferro- phosphorus	70			0.002 32.26	25.4	0.40 0.20					2.03
Iron sulphide								N 0.07	0.89		H 0.016
Vanadium		0.04	0.09								

学分析に、残りの 1/2 をさらに折半して真空熔融法による酸素定量に供した。ただし 18% Mn は 3% C を含み、ミリングでは試料採取できないので、液体窒素に浸し低温脆性を利用して破碎後分析試料に供した。

B. 実験上の誤差の原因

混合ガスのガス比を正確に測定し、かつこのガス比を一定に保つこと、温度測定を正確にし、かつ一定に保つことの重要なことは前報の通りである。各系の熔鉄の輻射能 E は純鉄に等しいと仮定したが、Fe-Cu 系の合金には Smith と Chipman<sup>4)</sup> の測定した E を用いて補正した。

前報で添加した金属に比し、本報で試みた元素は蒸気圧が一般に高いので、前報で考慮した以外につきのような点をさらに注意する必要がある。

(1) 金属の蒸気圧

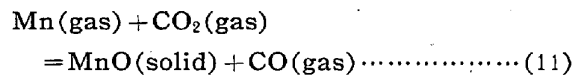
熔鉄中の金属の蒸気圧については僅かに Morris と Zellars<sup>5)</sup> の報告があるだけである。したがって熔解によつて失われた金属が単純にガス状態で熔解時間を通じて平均に熔鉄から逸出するものと仮定すると、最大の蒸発逸出はマンガンで 0.0365mol/h (20% Mn を加えた時)、つぎが 0.01mol/h の磷 (7.5% P を加えた時) と銅 (23% Cu を加えた時) である。この最大の値を示すマンガン蒸気が、ガス比 90 の導入ガスに混和すると仮定しても、ガス比に影響する誤差は 2% 以下で、磷や銅の場合は 1% にも達しない。

製鋼温度における金属クロムの蒸気圧は金属銅のそれより高いと報告されているが、熔鉄中のクロムの蒸発逸出は最大 0.0034mol/h (25% Cr を加えた時) であった。

したがって本実験では蒸発金属がガスとして熔鉄と反応する前に、導入ガスの混合比におよぼす影響は log K'' として ±0.01 以下である。

(2) 金属蒸気と混合ガスの反応

混合ガスが熔鉄表面に到達する前に、もし金属蒸気と反応するならば、ガス比を変えるので、実際の熔鉄と反応するガスの (P<sub>Co</sub>)<sup>2</sup>/P<sub>CO</sub> は変つて重大な誤差になる。たとえばマンガンの場合はこのいちじるしい例である。

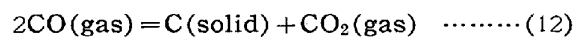


20% Mn を加えた熔鉄から 1 時間後に 0.25 g の MnO が坩堝内壁から集められた。これはガス比 90 の混合ガス中の 85% の CO<sub>2</sub> が蒸発マンガンとの反応に消費され、ガス比を平均 640 に変えている計算になる。

この種の反応による誤差を避けるには、蒸発金属の温度で蒸発金属が酸化されない、ガス比の大きな混合ガスを用いることである。しかし CO の分圧が高くなると後述のように金属が触媒となり、CO の分解反応が進んで正確なガス比をうることができなくなるので、ガス比を大きくするだけでなく蒸発金属の触媒反応も同時に考慮せねばならない。

(3) 炭素析出

次式であらわされる炭素析出反応は 500~600°C 付近



でもつとも起り易いが、ある種の金属は反応速度をいちじるしく促進する。

前報のようにモリブデンのサセプターを用いることに

より、坩堝内壁に蒸発した金属の、反応後のガスに対する炭素析出触媒作用を除き、または最少にすることができる。さらにガスの流速を大きくし、低い坩堝を用いることにより、導入ガスと反応ガスの混合を避けた。

しかしながら熔鉄に添加した金属の種類によつては、混合ガス導入管の外部上方や石英反応管の内壁上部に炭素析出させ、その程度は金属によつていちじるしく異なる。たとえ熔鉄と反応後のガスにせよ、反応管内で炭素析出が促進されるのは好ましくないので、前述のように触媒作用の程度に応じて熔解時間を短縮した。

蒸着金属の炭素析出反応速度におよぼす影響は本研究の主目的ではないので、定量的測定は行わなかつたが定性的傾向を知るには充分であつた。その結果は Bauklar らの<sup>6)</sup>結論と異なり、つぎのような分類ができる。

炭素析出に影響	熔鉄からの蒸発金属
なし	W, Mo
稍あり	V, Nb, Co, Ni, P, Fe
大	Cu, S, Sn, Cr
非常に大	Mn

(4) 化学分析

燃焼重量法による炭素の定量に影響する元素は本実験に添加したものの中では硫黄のみである。初期に MnO<sub>2</sub> による SO<sub>2</sub> の除去が不十分であつたが、通常の3倍の MnO<sub>2</sub> を用い、FeS および CuS を標準試料(銑鉄および炭素鋼)に加えて検討した上、SO<sub>2</sub> が完全に除去されていることを確認した。

(5) 熔鉄中の酸素

熱分離による誤差は無視できるので、他に考慮すべきは熔鉄中の酸素の影響である。酸素の炭素の活量係数におよぼす影響は酸素の低い範囲では無視できるが、

Table 2 のように、クロムおよび硫黄を添加した試料ではすでに無視しうる酸素濃度を越えている。したがつて酸素の炭素の活量におよぼす影響の確立を待つて、後述の  $\log f_c^{(Cr)}$  および  $\log f_c^{(S)}$  値については今後補正の必要がある。

C. 実験結果

熔鉄—ガス平衡測定法による結果は、前報と同様な記号をもつて Fig. 1 から Fig. 7 に示す。各図の下図は見かけの平衡値または平衡に近い熔解の条件と結果とを考慮し、炭素濃度一定のもとで、炭素の活量係数におよぼす添加元素の影響をあらわしたものである。

Fe-C-Cr 系

この系の結果は Fig. 1 に示す。Richardson と Dennis<sup>7)</sup> の結果とよく一致している。クロムの影響を

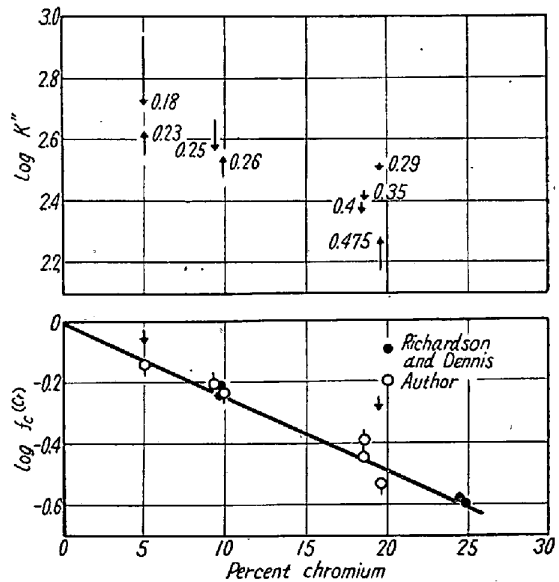


Fig. 1. Effect of chromium on the activity of carbon.

Table 2. Oxygen analysis

% Alloying element	% Carbon	% Oxygen	% Alloying element	% Carbon	% Oxygen
	0.16	0.005 <sub>1</sub>	Mn = 10.67	0.66	0.003 <sub>8</sub>
	0.22	0.004 <sub>2</sub>	Mo = 9.95	0.19	0.005 <sub>2</sub>
	0.22	0.004	Mo = 25.0	0.29	0.004 <sub>3</sub>
Cr = 9.86	0.26	0.013 <sub>2</sub>	Ni = 5.0	0.37	0.002 <sub>2</sub>
Cr = 18.5	0.40	0.027 <sub>6</sub>	Ni = 5.0	0.29	0.002 <sub>5</sub>
Co = 8.75	0.13	0.004 <sub>7</sub>	Ni = 10.0	0.13	0.004 <sub>7</sub>
Co = 23.2	0.10	0.004	Ni = 10.0	0.12	0.004 <sub>7</sub>
Co = 23.1	0.11	0.003 <sub>4</sub>	Ni = 25.0	0.15	0.002 <sub>4</sub>
Cu = 8.36	0.12	0.007 <sub>1</sub>	Sn = 9.81	0.16	0.008 <sub>7</sub>
Cu = 14.62	0.09	0.008 <sub>6</sub>	W = 9.82	0.18	0.004 <sub>3</sub>
Cu = 15.32	0.09	0.008 <sub>9</sub>	W = 10.0	0.17	0.004 <sub>7</sub>
Cu = 21.8	0.13	0.005 <sub>2</sub>	W = 25.0	0.18	0.003 <sub>1</sub>
S = 0.20	0.17	0.011 <sub>3</sub>			
S = 0.46	0.12	0.013 <sub>4</sub>			
S = 0.65	0.16	0.009 <sub>1</sub>			
S = 0.90	0.16	0.005 <sub>2</sub>			

Wagner<sup>9)</sup> の相互作用係数の表示法であらわすとつぎのようになる。

$$\log f_C^{(Cr)} = -0.024[\% Cr]$$

クロムは鉄より蒸気圧が大きく、熔解中蒸発するため幾分減少する。10%添加したクロムは 0.55%/h の割合で減少し、したがって図に示されたクロムの濃度は熔解終了時の熔鉄中のクロムの濃度である。

Fe-C-Cu 系

結果は Fig. 2 に示す。銅は蒸気圧が高いので坩堝の上部やガス導入管の外側、反応管の上部に蒸着する。銅は熔鉄と反応後のガスの炭素析出を促進するが、坩堝内壁上面に蒸着した銅は金属銅の色を呈し、炭素析出は認められない。この事実から反応前のガスに影響はないと思われる。銅の熔鉄中の炭素におよぼす影響はつぎのようであらわされる。

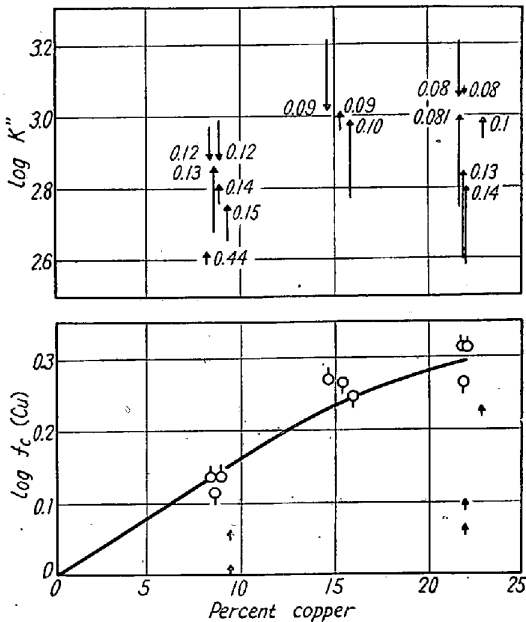


Fig. 2. Effect of copper on the activity of carbon.

$$\log f_C^{(Cu)} = +0.016[\% Cu]$$

モル分率を用いると

$$\log f_C^{(Cu)} = +1.8N_{Cu}$$

Koros と Chipman<sup>9)</sup> は分配平衡測定法によりつぎの結果をえた。

$$\log f_{Cu}^{(C)} = +1.8N_C$$

この2つの結果を比較すると Wagner<sup>9)</sup>により提出されたつぎの相反相互作用の関係を満足する。

$$\partial \ln f_i / \partial N_j = \partial \ln f_j / \partial N_i$$

Fe-C-Nb 系

この系の測定は熔解中熔鉄表面に scum が浮遊して正確な温度測定を妨げるので、結果は正確度を相当減少

する。この scum を除くには 1610°C 以上の温度に上げる必要がある。数分後 1560°C におろすと、一時 scum の浮遊していない熔鉄表面を測温できるが、多くの場合ふたび scum が徐々にあらわれる。10% Nb を添加した試料は scum が完全に熔鉄表面をおおつて温度を 1610°C に上げて除くことができず、結局小さな粒状のものが表面に析出した。凝固後この微粒子をやすりでとり、X線回析にかけ、NbC または Nb<sub>4</sub>C<sub>3</sub> と確認した。この熔解はガス比 277、熔解試料に炭素 1%加えたものが熔解終了時に 0.75% に減少し、ニオブは 10%添加したものが、7.49% に減少していたので、相当量のニオブが炭化物として析出したことを示す。この系では坩堝をアルミナの代りにマグネシアやジルコニアを用いても、同様に scum の現象が認められた。結果は Fig. 3 に示し、つぎの式であらわされる。

$$\log f_C^{(Nb)} = -0.060[\% Nb]$$

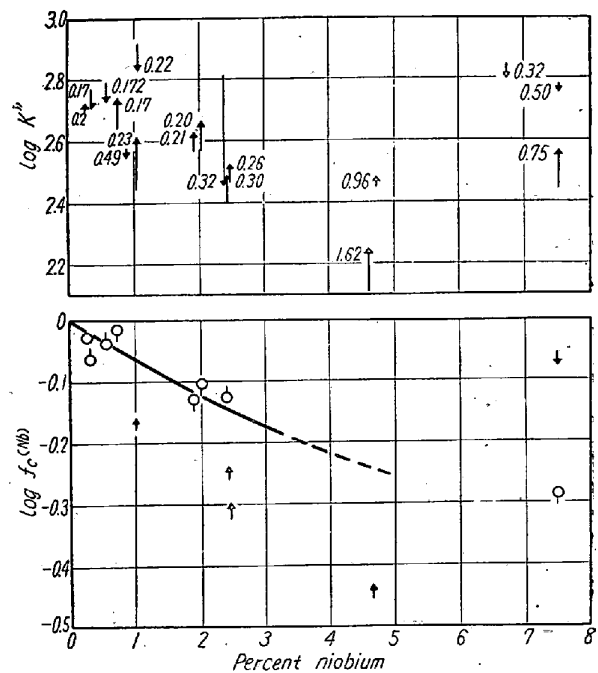


Fig. 3. Effect of niobium on the activity of carbon.

Fe-C-S 系

この系の特徴は熔鉄から相当離れたところに硫黄が蒸着して炭素析出を促進することである。添加した硫黄がアルミナ坩堝と反応することを避けるために、硫黄は FeS として純鉄円筒形の試料表面の小孔中に添加して熔解した。

凝固後の試料はやや偏析があるので正確度を減ずる。結果は Fig. 4 に示し、つぎのようになる。

$$\log f_C^{(S)} = +0.090[\% S]$$

モル分率であらわすと

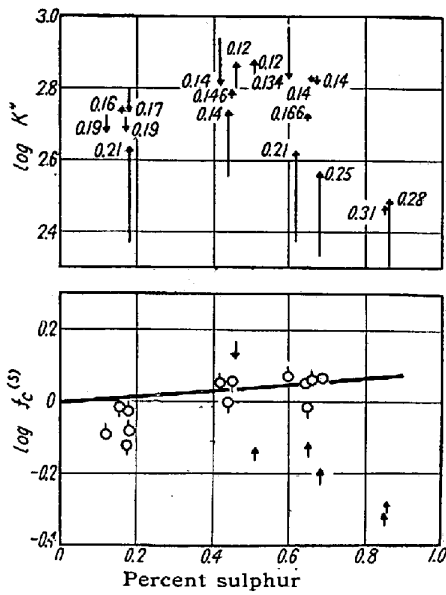


Fig. 4. Effect of sulphur on the activity of carbon.

$$\log f_c^{(S)} = +5.1 N_s$$

Morris と Buehl<sup>10)</sup> は蒸気圧の測定からつぎの結果をえた。

$$\log f_s^{(C)} = +2.5 N_c$$

この両者の値は Wagner の相反相互作用の関係を満足しないので、両実験の結果は今後の研究により検討されよう。

Fe-C-Sn 系

Fig. 5 が示すように、錫の炭素の活量におよぼす影響は 10% を越えるまではほとんど認められないが、さらに錫を加えると急に大きく影響する。

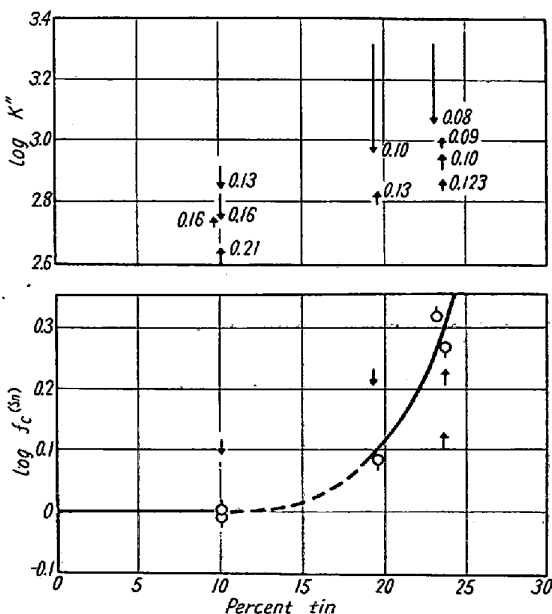


Fig. 5. Effect of tin on the activity of carbon.

金属錫の蒸気圧は金属銅より高いと報告されているが、熔鉄中の錫の蒸発逸出量は熔鉄中の銅より少ない。それにも拘らず錫は銅より明らかに炭素析出を促進する。

この系の熔解の特徴は凝固過程に白い粉状の析出物が生ずることで、これはX線回折により  $Al_2O_3$  として確認された。これはこの系の熔鉄は本研究に用いた他の系よりアルミナ坩堝との反応が大きいためである。

Fe-C-V 系

熔鉄中のバナジウムは比較的酸化されやすいので2%以上添加した試料の熔解はガス比を260~280にとつた。10%Vまではさしたる困難はなかつたが、20%Vの熔解は表面に scum があらわれた。結果は Fig. 6 に示しつぎの関係がえられる。

$$\log f_c^{(V)} = -0.038 [\% V]$$

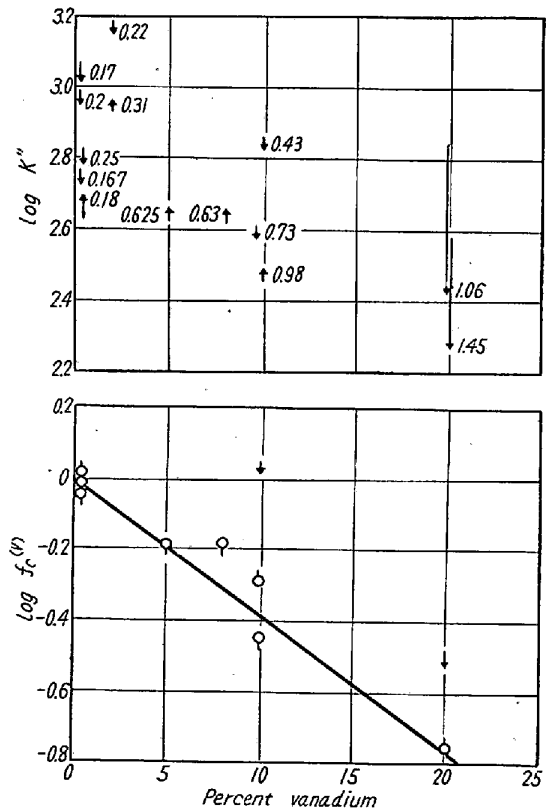


Fig. 6. Effect of vanadium on the activity of carbon.

他の元素の影響について

本実験をはじめるに当り、マンガンの影響を知ることは目的の一つであつたが、見かけの影響は頗る大きく測定されたが、これは前述のように、マンガンの蒸気が導入ガスと反応して  $MnO$  を生成し、ガス比を変えるためである。また蒸着マンガンの炭素析出反応に対する触媒の働きはいちじるしく、以上の2つの理由から Fe-C-Mn 系の結果は棄却した。

マンガン蒸気と CO<sub>2</sub> の反応に比しはるかに小さいがクロムの蒸気についても CO<sub>2</sub> との反応が考えられる。20% Cr 熔鉄の際ににわずかに Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を認めた。したがってクロムの炭素に対する影響はやや大きく測定した可能性が考えられる。

Fe-C-P 系についても行なつたが使用した磷鉄中に予想外にマンガンが高く含んでいたため、結果は棄却した。

#### IV. 炭素溶解度測定

黒鉛坩堝内に熔解試料を入れ、アルゴン気流中で回転しながら高周波誘導加熱により熔融し、坩堝と同質の黒鉛棒で攪拌する。一定温度に保ち、試料は熔鉄を内径 5 mm の Vycor ガラス管に吸引して採取し、化学分析により炭素量と添加元素量を測定した。

熔解試料は 200~400 g の電解鉄から出発し、炭素飽和溶解度をうるには、1500°~1700°C では同一温度で保持時間 60 分で充分なことを確かめたので、一定温度で熔鉄から分析試料を吸上げては、添加元素を加え、同一温度に 60 分保ち、さらに試料を吸引し、引つづき添加元素を加えてこの操作を繰返した。

温度は光高温計により測定し、この光高温計は黒鉛で保護した石英保護管を用いた Pt-10% Rd Pt 熱電対により補正した。

熔鉄中の炭素飽和溶解度はつぎのようにえられた。

Table 3. Solubility of carbon in liquid iron.

Temperature °C	% Carbon (average)	Temperature °C	% Carbon (average)
1540	5.21	1650	5.53
1560	5.27	1690	5.62
1620	5.45		

4%まで Nb を加えた熔鉄中の炭素の溶解度は 1580 °C と 1620°C で測定し、結果は Fig. 7 に示す。同図の下図における実線は log f<sub>c</sub> の値を示す。低炭素濃度で測定した結果を比較のため、次式によりモル分率に換算して、破線で示した。W<sub>j</sub> は添加元素 j の原子量である。

$$dN_j = (0.5585/W_j)d[\%j]$$

10% V まで添加した熔鉄中の炭素の溶解度は 1560°C

Table 4. Effect of elements on the solubility of graphite in liquid iron.

	Temp. °C	Slope = d log N <sub>c</sub> /dN <sub>j</sub>	(∂ log f <sub>c</sub> /∂ N <sub>j</sub> ) <sub>ac</sub>	(∂ ln f <sub>c</sub> /∂ N <sub>j</sub> ) <sub>Nc</sub>
Niobium	1580~1620	+1.8	-5.0	-11.5
Vanadium	1560	+0.95	-2.65	-6.1

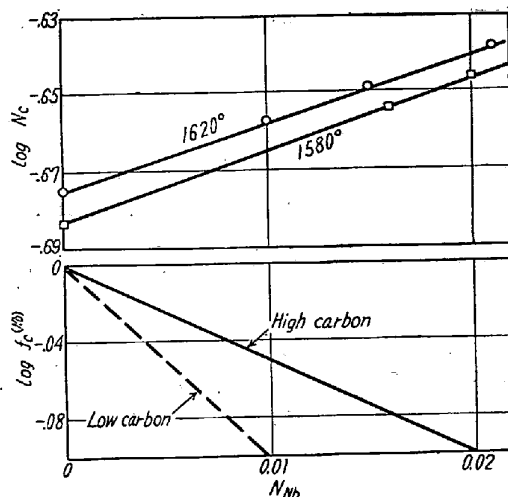


Fig. 7. Effect of niobium on solubility and activity coefficient of carbon.

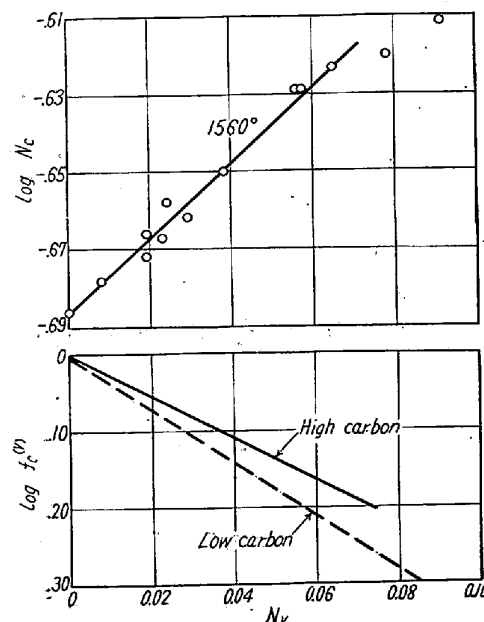


Fig. 8. Effect of vanadium on solubility and activity coefficient of carbon.

で測定し、Fig. 8 のような結果をえた。低炭素濃度におけるバナジウムの影響は破線により示されている。

d log N<sub>c</sub>/dN<sub>j</sub> の値は添加元素の低濃度の曲線のスロープからえられる。

#### V. 総括

相互作用係数による表示は厳密には稀薄溶液に適用さ

Table 5. Effects of alloying elements on the activity coefficient of carbon.

	Dilute solutions		C-saturated solutions
	$e_C^{(j)} = \delta \log f_C / \delta [\%j]$	$\epsilon_C^{(j)} = (\delta \ln f_C / \delta N_j) N_C$	$(\delta \ln f_C / \delta N_j) N_C$
S	0.09	12.0	11.2 <sup>11</sup>
Cu	0.016	4.2	11.5 <sup>9</sup> (6.4) <sup>16</sup>
Ni	0.012	2.9	2.8 <sup>12</sup> (3.5) <sup>16</sup>
Co	0.012	2.9	— (1.7) <sup>16</sup>
Sn	0	0	—
W	-0.003	-2.3	— (0) <sup>16</sup>
Mo	-0.009	-3.5	— (-2.2) <sup>16</sup>
Cr	-0.024	-5.1	-2.7 <sup>13</sup>
V	-0.038	-8.0	-6.1
Nb	-0.060	-23.0	-11.5
Al	—	6.7 <sup>+14</sup>	7.5 <sup>14</sup>
Mn	—	—	-1.4 <sup>15</sup>
Si	—	—	11.2 <sup>13 15</sup>

るべきものであるが、本実験により相当の濃度まで実験誤差の範囲で適用されることが認められたので、この表示法により熔鉄中の炭素におよぼす元素の影響を Table 5 に総括し、前報の結果とあわせて Fig. 9 に示す。

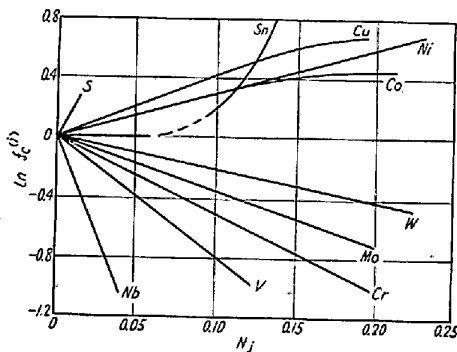


Fig. 9. Interaction between carbon and other solutes in low-carbon melts.

炭素の溶解度変化により求めた元素の相互作用は低炭素濃度熔鉄からえた値と一致はしないが大差はない。

一般に安定な炭化物を作る元素ほど、炭素の活量係数をいちじるしく低下させる。一方鉄と強く化合する元素は炭素の活量係数を増加する傾向がある。珪素の場合は鉄との化合性が炭化物生成の傾向に優先する例である。

相互作用母係数  $\epsilon_C^{(j)}$  とイオン半径との間には Fig. 10 に示すように、明らかに同価のイオン半径につき規則性が認められる。

最後に著者の一人の在外出張中絶大な理解と激励をもつて御援助下さった東北大学教授の場幸雄先生に心から感謝するとともに、前報と本実験は Massachusetts Institute of Technology (MIT) において行なわれたもので、D. L. Guernsey 氏の化学分析についての絶えざる協力と援助に対し、また米国鉄鋼協会の研究費援助に対し、心から謝意を表すものである。

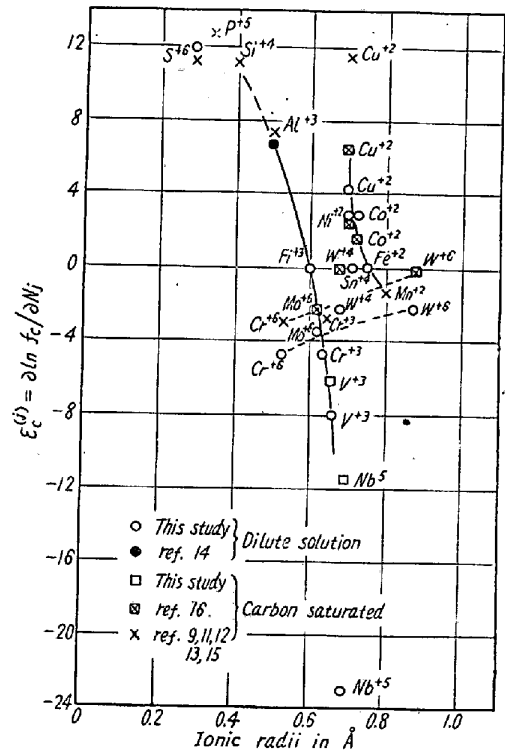


Fig. 10. Variation of interaction parameter with ionic radii.

(昭和 34 年 6 月日寄稿)

文 献

- 1) J. Chipman, 不破 祐: 鉄と鋼, 45 (1959) 600~607
- 2) A. Rist & J. Chipman: Rev. de Metall., 53 (1956) 1~12
- 3) F. D. Richardson & W. E. Dennis: Trans. Faraday Soc., 49 (1953) 171~180
- 4) D. B. Smith & J. Chipman: Trans. AIME. 194 (1952) 643~4



- 5) J. P. Morris & G. R. Zellars: J. Metals 8 (1956) 1086
- 6) W. Bauklar et al: Z. anorg u. allgem. Chem, 226 (1936) 321~32  
Metallwirtschaft 19 (1940) 463~70  
Archiv Eisenhütt., 16 (1942) 197~200
- 7) F. D. Richardson & W. E. Dennis: J. Iron Steel Inst, 175 (1953) 257~63
- 8) C. Wagner "Thermodynamics of Alloys" (1952)
- 9) P. O. Koros & J. Chipman: J. Metals, 8, (1956) 1102~4
- 10) J. P. Morris & R. C. Buehl: Trans AIME, 188 (1950) 317~322
- 11) E. T. Turkdogan & R. A. Hancock: J. Iron Steel Inst., 179 (1955) 155~159
- 12) E. Piwowarsky & K. Schichtel: Arch. Eisenhütt., 3 (1929) 139~147
- 13) 的場, 万谷: 鉄と鋼, 44 (1958) 6
- 14) T. P. Floridis & J. Chipman: Acta Met., 3 (1955) 456
- 15) J. Chipman et al: Trans ASM 44 (1952) 1215~1230
- 16) 的場, 不破, 藤倉: 学振 19 委 5430, (1959) 4 月

## $^{60}\text{Co}$ による高炉装入物下降時間の測定\*

富永在寛\*\*・八塚健夫\*\*\*・庄野四朗\*\*・沢村 淳\*\*\*

### Measurement of Traveling Time of Blast Furnace Burden with $^{60}\text{Co}$ .

Arihiro Tominaga, Takeo Yatsuzuka,

Shiro Shono and Jun Sawamura

#### Synopsis:

The authors planned a experiment to presume the travelling time of blast furnace burden using radioisotope,  $^{60}\text{Co}$ . About 1 mc of  $^{60}\text{Co}$  wire, shielded in a container of cast iron, steel or iron ore, was charged from the taphole side of the top of No.8 or No.10 blast furnace at Kamaishi Iron Works.

The measurement of the travelling time was carried out by counting the radioactivity of samples taken from the molten pig iron on tapping, with a scintillation counter.

It was proved that the travelling time was largely affected by the wind volume and the volume of one charge which was governed by the volume of sinter.

Besides, to ascertain the time from the arrival in the tuyere zone to the appearance in the pig iron, 0.5~1.0 mc of  $^{60}\text{Co}$  wire was thrown into the blast furnace hearth from the tuyere. The RI thrown in from the tuyere near the taphole appeared after about 15mn. in the molten iron, but the one which had been thrown from the opposite side of the taphole took long time to appear.

#### I. 緒 言

高炉装入物の下降に要する時間を知ることは高炉操業上重要な意義があり、銑種切替の時などある程度の推定をすることができるが、放射性同位元素（以下RIと略記）を利用すれば容易に推定できると考えられる。

高炉におけるRIの利用はRnを用いた炉内ガス通過速度の測定<sup>1)2)</sup>,  $^{32}\text{P}$ を用いた炉床の湯の動きの測定<sup>3)</sup>, あるいは $^{60}\text{Co}$ による炉壁侵蝕の測定<sup>4)5)</sup>, 焼結銑利用率の測定<sup>6)</sup>などいろいろあるが、装入物の下降時間を測

定したものは最近ソ連およびフランスで行なわれたことが報告されている。前者は炉壁に計数管を埋め込み $^{60}\text{Co}$ を炉頂から投入、その降下状況を観測したものであり<sup>7)</sup>, 後者は $^{98}\text{Au}$ ,  $^{153}\text{Sm}$  および  $^{140}\text{La}$  を用い、やはり炉頂から投入し、これらが溶銑および銑滓中に現われる時間を測定して下降時間を推定している<sup>8)</sup>。

\* 昭和 32 年 10 月本会講演大会で発表

\*\* 富士製鉄株式会社, 釜石製鉄所研究所

\*\*\* 〃 製銑部製銑課