

(33) 熔融鉄-ニッケルおよび鉄-クロム系合金中の炭素と酸素の活量について

東北大学工学部

後藤和弘・工博○万谷志郎・工博 的場幸雄

Activity of Carbon and Oxygen in Molten Iron-Nickel and Iron-Chromium Alloys.

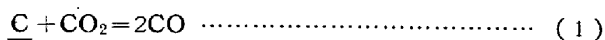
Kazuhiro GOTO, Dr. Shiro BAN-YA
and Dr. Sachio MATOBA

I. 緒 言

ニッケルおよびクロムを含む鉄合金は不銹鋼, 耐熱鋼などその他広く特殊鋼材料として使用されており, その熔解精錬過程における炭素と酸素の挙動については多くの興味を持たれる。熔融鉄-クロムおよび鉄-ニッケル合金中の炭素の活量についてはすでに F. D. RICHARDSON & W. E. DENNIS および T. FUWA & J. CHIPMAN らによる CO-CO₂ 混合ガスと熔鉄中炭素との平衡測定, および電気化学的測定法による大谷, 三本木の報告があり, また酸素の活量については H₂-H₂O 混合ガスとの化学平衡より測定した CHEN & CHIPMAN, TURKDOGAN; WRIEDT & CHIPMAN; 的場, 桑名および坂尾, 佐野らによる測定があるが, 炭素および酸素間の関係を総合的に研究したものとしては, 十分なものがない状態である。

著者らはさきに CO-CC₂ 混合ガスと熔鉄中炭素および酸素間の平衡関係を, 広い濃度範囲にわたり測定し, その活量および活量係数を求め本誌¹⁾に報告したが, これに引き続いてニッケルおよびクロムを添加した系について, 同様の測定を行ない, 炭素および酸素の活量におよぼすニッケルおよびクロムの影響を求めた。

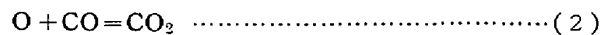
本研究における測定範囲は CO-CO₂ ガス混合比, P_{CO}²/P_{CO₂} = 120~500, 合金元素 Ni = 0~100%, Cr = 0~30%, 温度 1560°C であり, 各金属の酸化物相が析出しない範囲である。したがって熔鉄相中における炭素の活量係数におよぼす合金元素の影響を $f_C^{(i)}$ とすれば, 本系の反応式, 見掛け上の平衡恒数 K'' および炭素の活量 a_C は次式のごとく示される。



$$K_1'' = P_{CO}^2 / P_{CO_2} \cdot \% \underline{C} \quad (1-a)$$

$$\log a_C = \log \% \underline{C} + \log f_C^{(C)} + \log f_C^{(O)}$$

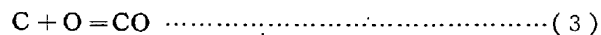
$$+ \log f_C^{(i)} \quad (1-b)$$



$$K_2'' = P_{CO}^2 / P_{CO_2} \cdot \% \underline{O} \quad (2-a)$$

$$\log a_O = \log \% \underline{O} + \log f_O^{(O)} + \log f_O^{(C)}$$

$$+ \log f_O^{(i)} \quad (2-b)$$



$$K_3'' = P_{CO} / \% \underline{C} \cdot \% \underline{O} \quad (3-a)$$

$$m' = \% \underline{C} \times \% \underline{O} \quad (3-a')$$

上式において本研究における測定結果 および著者らの前報における純 Fe-C-O 系の測定値¹⁾を組合せれば熔鉄中の炭素および酸素の活量係数におよぼす合金元素の影響 $f_C^{(i)}$, $f_O^{(i)}$ が求められる。

II. 実験方法

実験装置および方法は著者らの前報¹⁾における純 Fe-C-O 系平衡測定とほぼ同様で大略つきのごとくである。

1. 実験装置および材料

CO₂ ガスはボンベガスを用い, CO ガスは熱硫酸に蟻酸を滴下して作り, おのおの充分洗滌し, 流量計で調節して混合し, 大略 200cc/mn の割合で反応管内に送り込む。CO-CO₂ ガス混合比の検定は, 液体空気を使用する減圧容量法により行なう。熔解用炉は 20KVA 高周波炉を使用し, 温度測定は光高温計を用いた。反応管は 38mm φ 不透明石英で, 坩堝は実験室にて作製した MgO 坩堝および CaO 坩堝を使用した。試料は電解鉄を真空熔解した純鉄, 実験室で作製した白鉄, および電解ニッケル, 電解クロムを適宜配合し, 熔解量は毎回 40~45g である。

2. 実験操作

適宜に配合した試料を入れた坩堝を, 反応管内に装入し, 反応管内のガスを一定混合比の CO-CO₂ ガスで置換後, 高周波炉で加熱熔解し, 4~5 時間ガスを流した状態で実験温度に保持する。平衡到達後は電流を切り試料を下部にさげて急冷する。ガス混合比, P_{CO}²/P_{CO₂} = 150 以下では電流を切る 10~15 秒前に約 0.5% の Al を添加して試料を鎮静する必要があつたが, これ以上ではそのままの急冷法で充分 sound な試料が得られた。急冷した試料は偏析の影響をさけるため, 中心より 4 等分し, これより分析試料を採取し, 炭素分析は乾式燃焼法を, 酸素分析は真空熔融法(4~5g 試料)を採用した。

III. 実験結果および考察

1. 炭素の活量係数におよぼすニッケルおよびクロムの影響

熔鉄中の炭素と CO-CO₂ 混合ガス間の反応式は(1)式で示され, この反応の見掛け上の平衡恒数 $\log K_1'' = (= P_{CO}^2 / P_{CO_2} \cdot \% C)$ と, ニッケル濃度 (mol fraction

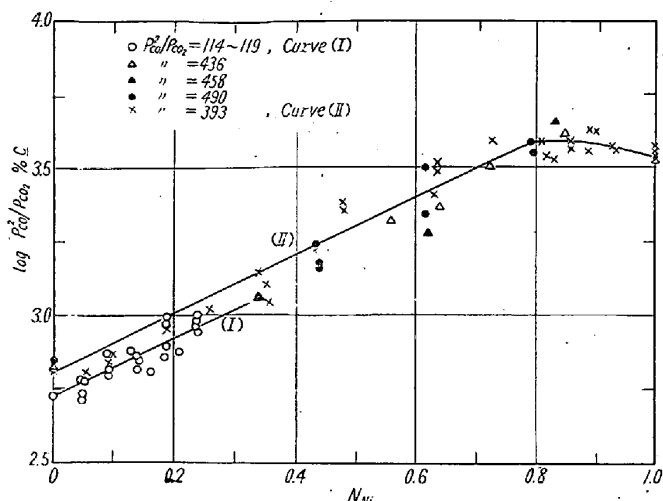


Fig. 1. Effect of nickel on $\log K_1'' (=P_{CO_2}/P_{CO}, \%C)$ at $1560^\circ C$.

of nickel) との関係につき Fig. 1 のごとき結果を得た。すなわち $\log K_1''$ はニッケル濃度とともに増加するが、ニッケル濃度 $0.8 \sim 0.85N$ (約 80~85% Ni) に最大値を持つ特異な曲線を示している。同様な現象は鉄-ニッケル系合金の炭素飽和溶解度を測定した、TURKDOGAN, HANCOCK, HERLITZ & DENTAN, 不破, 藤倉, 的場の研究および鉄-ニッケル系オーステナイト中の炭素の活量を測定した R. P. SMITH の研究にも報ぜられている。SMITH によれば最大値は 73% Ni にあり、これは鉄-ニッケル系合金における液相線, 固相線の接近する組成, order-disorder transformation の最高温度および Curie point の最大値, などの特異性の現われる組成に大略一致することを指摘している。このような現象は現在の溶液論をもつてしては十分な解析が困難であり、鉄-ニッケル系合金における炭素の活量は溶液中の各元素間の相互作用力のみではなく、液体構造をも考慮する必要があるものと思われる。

Fig. 1 における直線部分 ($Ni < 0.7N$) のみを取れば、 $\log K_1''$ は実験式として次式のごとく示される。

$$\log K_1'' = 0.992 N_{Ni} + \log K_1' < 0.7 N_{Ni} \dots \dots \dots (4)$$

ただし $\log K_1'$ は純 Fe-C-O 系の見掛上の平衡恒数

また (1-b) 式において $f_C^{(C)}$ としては著者らの前報告¹⁾における値を用い、 $f_C^{(O)}$ の値は本系のごとく酸素濃度の低い範囲では考慮する必要のないものとして、(1-b)式より $\log f_C^{(Ni)}$ を求め次式を得た。

$$\log f_C^{(Ni)} = 1.18 N_{Ni} < 0.7 N_{Ni} \dots \dots \dots (5)$$

$$\log f_C^{(Ni)} = 0.011 [\%Ni] \text{ (very dilute)} \dots \dots \dots (6)$$

また (5) 式は $P_{CO_2}/P_{CO} = 120, 390, 490$ の異なるガスポテンシャルで測定したが大きい差異は認められなかった。なお上記の値として FUWA & CHIPMAN は $\log f_C^{(Ni)} = 0.012 [\%Ni]$ を報じており両者の値はよく一致している。

鉄-クロウム系における $\log K_1''$ は測定範囲 30% Cr (約 $0.3N_{Cr}$) まで大略直線関係で減少し、これより次式を得た。

$$\log K_1'' = -1.98 N_{Cr} + \log K_1 < 0.3 N_{Cr} \dots \dots (7)$$

$$\log f_C^{(Cr)} = -3.26 N_{Cr} < 0.3 N_{Cr} \dots \dots (8)$$

$$\log f_C^{(Cr)} = -0.033 [\%Cr] \text{ (very dilute)} \dots \dots \dots (9)$$

なおこの値として RICHARDSON & DENNIS は $\log f_C^{(Cr)} = -0.028 [\%Cr]$, FUWA & CHIPMAN は $\log f_C^{(Cr)} = -0.024 [\%Cr]$ を提出している。

つぎに鉄-ニッケルクロウム系における炭素の活量を測定したが $Cr < 10\%$, $Ni < 20\%$ の範囲では多元系の WAGNER の近似式がよく成立することを認めた。

2. 酸素の活量係数におよぼすニッケル, クロウムの影響および炭素と酸素の積について

熔鉄中の酸素と CO-CO₂ 混合ガス間の関係は (2) 式で示されるが、(2)式の見掛上の平衡恒数 $\log K_2''$ はニッケルの添加により増加し、クロウムの添加により減少する。(2-b)式より前述と同様の方法により $\log f_O^{(i)}$ の値を求めると、鉄-ニッケル系では、ニッケル濃度 $0.7N_{Ni}$ まで大略直線的に増大し、この値は次式のごとく示される。

$$\log f_O^{(Ni)} = 0.58 N_{Ni} < 0.7 Ni \dots \dots (10)$$

$$\log f_O^{(Ni)} = 0.0050 [\%Ni] \text{ (very dilute)} \dots \dots \dots (11)$$

なおこの値としての的場, 桑名は $\log f_O^{(Ni)} = 0.0053$, WRIEDT & CHIPMAN は $\log f_O^{(Ni)} = 0.006 [\%Ni]$ を提出しており、本測定と大略一致した値を示している。また鉄-クロウム系では $\log f_O^{(Cr)}$ は 5% Cr 程度までは TURKDOGAN の値に大略一致するが、これ以上の濃度においては $\log f_O^{(Cr)}$ の大きい方へいちじるしく偏位し、Fe-Cr-C-O 系では、酸素については、多元系における WAGNER の近似式があてはまらないことが解つた。

熔鉄中の炭素と酸素の関係は (3) 式で示されるが、炭素と酸素の積 $m' (= \%C \times \%O)$ と合金元素濃度の関係を Fig. 2 に示した。すなわち鉄-ニッケル濃度の増加とともに $\log f_O^{(Ni)}$ および $\log f_C^{(Ni)}$ は正の値で増加して行き、その相対的結果として m' の値は減少し、鉄-

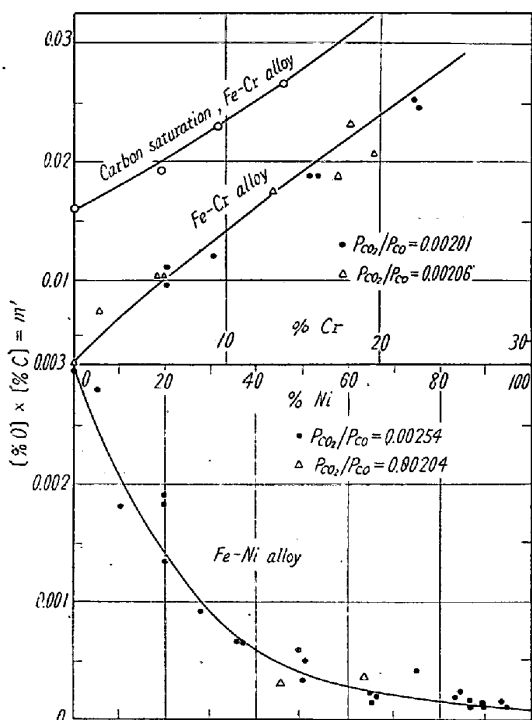


Fig. 2. Effect of nickel and chromium on carbon and oxygen product, $[\%O] \times [\%C] = m'$, at 1560°C

クロム系では、これとは反対にしだいに増加する。しかし既述の事実から明らかなごとく、鉄-ニッケル系では0.7N (約70%Ni)までWAGNERの近似式より計算した m' の値を用いて大きい誤差を生じないが、鉄-クロム系ではWAGNERの式より m' の値を計算した場合、実験事実と一致しないことが知られる。また著者らがさきに報告した鉄-クロム系合金の炭素飽和における炭素と酸素の平衡値²⁾を比較のため付記したが、ほぼ類似の傾向を辿って変化していることが知られる。

文 献

- 1) 万谷, 的場: 鉄と鋼, 46 (1960) No. 3, p. 237
- 2) 万谷, 的場: 鉄と鋼, 44 (1958) No. 6, p. 643

(34) 熔鉄と水素, 水蒸気混合ガス間の平衡測定

(特殊脱酸剤の脱酸限度と脱酸生成物の形態に関する研究—I)

東北大学選鉱製錬研究所

工博 三本木貢治・工博○大森 康男

Measurement of the Equilibrium Constant of Reaction of Hydrogen with Oxygen in Liquid Iron.

(Study on the deoxidizing limit of special deoxidizers and the form of deoxidation products—I)

Dr. Koji SANBONGI and Dr. Yasuo OMORI

I. 緒 言

製鋼炉内反応および脱酸反応の解明には熔鋼中の酸素の挙動を知ることが重要で、熔鉄と水素, 水蒸気混合ガス間の平衡測定は諸家の研究対象となり、その報告も古くより発表されているが、中でもDASTUR, CHIPMANの結果は従来多くの研究に引用, 利用されてきた。しかるに最近欧米においてこれとかなり異なつた結果が発表されるにおよび、本邦でも本系の平衡測定の再検討が活発となり、すでに坂尾, 佐野および的場, 郡司の貴重な報告がなされ、これらの報告を中心として、学振, 製鋼19委, 第3分科会製鋼反応協議会でも、推奨値決定の審議が行なわれている。著者らは特殊脱酸剤の脱酸限度と脱酸生成物の形態を明らかにする目的で、まず、スピネル型酸化介在物を生成するCr, VおよびTiと酸素との熔鉄中における相互作用およびこれら元素の酸化反応の熱力学数値を、これらの熔融鉄合金と水素, 水蒸気混合ガス間の平衡測定により決定し、また著者らの研究室で独立に進められている熔鉄の隣の酸化に関する研究の基礎ともなる熔融純鉄と水素, 水蒸気混合ガス間の平衡測定を行なつた。

II. 実 験

(1) 実験要旨

アルミナ坩堝に120~140gの純鉄を入れて熔融し、所定温度において一定組成の水素, 水蒸気混合ガスと平衡させたのち分析試料を採取し、酸素含量を求め次式で表わされる見掛けの平衡恒数を決定する。



(2) 実験装置

(i) 混合ガス調整系: 的場, 郡司がFe-O系の平衡測定に使用したものとほぼ同様であるが、水素に対す