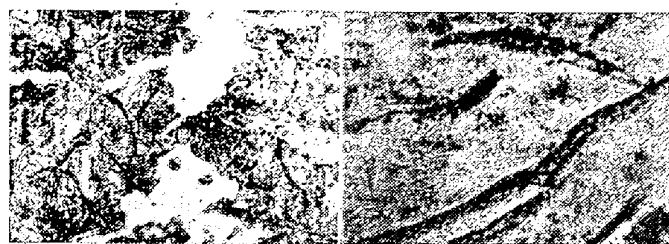


中間部は wüstite と金属鉄，外周部は金属鉄が見られ，8 h 以上還元したものは，ほとんど全部が金属鉄となっていた。塊鉄の粒度は還元時間によつて，適当に選ぶことは作業上重要なことで，A 社の場合には，径 50mm 位が適当と思われた。また約 800°C で 8 h 還元し，全部金属鉄になつている試料を，硝酸アルコール (3%) 溶液で腐食検鏡して見たり，ピクリン酸ソーダ溶液で煮て見て，フェライトが大多数であるが，少量のセメンタイト，気孔，亀裂などがあり，組織としてなお研究すべき点があり，目下研究を進めている。

粒鉄の組織は，C と Si の含有量の相互関係によつて，もつとも支配されるようで，Fig. 3 に各塩基度における C%，Si% を示す。

塩基度が 0.1, 0.2, 0.3 においては，C% Si% とともに低くほとんどパーライト・セメンタイトあるいはパーライト・レーデブライトよりなる白鉄組織が見られた。塩基度 0.4, 0.5 においては，C% が高くなり白鉄組織とともに，斑鉄，灰鉄組織が見られた。塩基度が 0.6, 0.7 と高くなると，C% も高くなり製錬温度も高くなり Si もいくぶん還元されて高くなつてきて，ほとんど灰鉄組織が見られた。



B. D. 0.5

B. D. 0.6

Photo. 2. Microscopic structure of luppe.

III. 結 言

海綿鉄および粒鉄の顕微鏡組織，使用原料および海綿鉄各部分の，X線的研究を行なつて，つぎの結論を得た。

(1) 粒鉄の組織は，パーライト，セメンタイト，レーデブライト，黒鉛などからなつている。

(2) 塩基度による粒鉄の組織は，塩基度の高くなるにつれて，白鉄組織より斑鉄組織，灰鉄組織に変つて行き，普通鉄に近づく。

(3) 海綿鉄の組織は，wüstite，金属鉄よりなり，金属鉄の部分は，フェライト，セメンタイト，気孔，亀裂からなつていた。

(4) ブラジル鉄よりの海綿鉄は，インドのものに比べ，還元率が悪いが，X線的に調べると，2θ-50° のところに見られる強いピークの成分のためと思われる。

文 献

- 1) 森棟，平沢，佐藤：鉄と鋼 46 (1960)，10，1132～1134
- 2) 上島大助：鉄と鋼 46 (1960)，10，1128～1130

(38) 溶鉄中の炭素の活量ならびにそれにおよぼす諸元素の影響について

(溶鉄中の諸元素の挙動に関する研究— I)

九州大学工学部

工博 八木貞之助

○小野陽一

On the Activity of Carbon in Molten Iron and Effects of Various Elements on it.

(Studies on the behavior of various elements in molten iron— I)

Dr. Teinosuke YAGI and Yōichi ONO.

I. 結 言

溶鉄中の諸元素の活量の測定は鉄鋼製錬の基礎的研究の一つの主流をなし，近年さかんな研究が行なわれている。本研究は統計力学を用いてこの問題をさらに深く追求しようとするもので，まず熔鉄中の炭素を例にとり，溶質として炭素のほかに第三の元素を含んだ3成分溶液中における炭素の活量の理論式を統計力学的に求め，それから得られる二，三の結論を実験事実と比較することによつて理論式の検討を行ない，最後に炭素の活量係数ならびにそれにおよぼす第三元素の相互作用母係数を理論式を用いて求めた。

II. 熔鉄中の炭素の活量の統計力学的理論式

炭素の活量を導き出すに当つて二，三の仮定に立ち， N_{Fe} 個の Fe， N_j 個の j からなる2成分溶液に N_c 個の C が溶けこむことによつて生じる自由エネルギーの増加を統計力学的に計算し，Fe- j -C 3成分溶液の自由エネルギー F の近似式を求めた。これから溶液中の C の化学ポテンシャル μ_c を求め，さらに $\lambda_c = e^{\mu_c/kT}$ で定義される C の絶対活量の近似式を得た。

第三元素 j の濃度が余り大きくない範囲では熔鉄中の C の絶対活量 λ_c は近似的に次式で表わされる。

$$\lambda_c = \frac{x_c}{1-2x_c} \cdot \frac{1}{(p.f.)_c} \cdot \exp\left\{\frac{\phi_{FeC}}{kT} + \frac{\phi_c}{kT} \cdot \frac{x_c}{1-x_c} - \frac{\psi_{jc}}{kT} \cdot \frac{x_j}{1-x_c}\right\} \dots\dots\dots (A)$$

ここで、 x_c および x_j はそれぞれ c および j のモル分率、

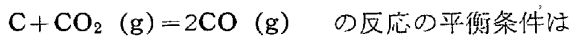
$$\phi_{FeC} = Z_2 u_{FeC}, \quad \phi_c = \{1 - \exp(-u_{cc}/kT)\} Z_1 kT$$

$$\psi_{jc} = [\exp\{u_{FeC} - u_{jc}\}/kT - 1] Z_2 kT$$

k は BOLTZMANN 定数、 u_{FeC} は熔鉄中における Fe と c との最隣接原子対の相互作用の potential energy で、 u_{jc} 、 u_{cc} も同様の意味をもつ。 Z_1 は Fe と j からなる母体格子の最隣接原子数であり、同時に格子間席で構成される格子の最隣接格子点の数である。 Z_2 は母体格子に最隣接する格子間席の数であり、同時に格子間席に最隣接する母体格子点の数である。 $u_{cc} \cong 0$ に応じて $\phi_c \cong 0$ となり u_{cc} の絶対値が大きいほど ϕ_c の絶対値も大きいので、 ϕ_c は熔鉄中における C 原子同志の相互作用の大きさを表わすパラメーターとみなすことができる。また $u_{FeC} \cong u_{jc}$ に応じて $\psi_{jc} \cong 0$ となり、しかも u_{FeC} と u_{jc} との差が大きいほど ψ_{jc} の絶対値は大きいので、 ψ_{jc} は熔鉄中における C 原子に対する第三元素の相互作用の大きさを Fe を規準にして表わすパラメーターとみなすことができる。

III. Fe-C 溶液と CO-CO₂ 混合気体との平衡

前節で得た理論式 (A) を検討するために、まず Fe-C 溶液と CO-CO₂ 混合気体との平衡の問題をとりあげた。



$$\mu_c + \mu_{CO_2} = 2\mu_{CO} \quad \text{または} \quad \lambda_c = \lambda_{CO}^2 / \lambda_{CO_2}$$

λ_c は (A) において $x_j = 0$ とおけば求まる。さらに λ_{CO_2} 、 λ_{CO} を考慮することによつて

$$\log\left\{\frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} \cdot \frac{1-2x_c}{x_c}\right\} = \frac{\phi_c}{4 \cdot 575 T} \cdot \frac{x_c}{1-x_c} + \frac{\phi_{FeC}}{4 \cdot 575 T} + F(T) \dots\dots\dots (B)$$

なる関係式が得られ、左辺の値を $x_c/(1-x_c)$ に対して図示すれば直線が得られるはずである。実際に RICHARDSON-DENNIS¹⁾ および RIST-CHIPMAN²⁾ の実験結果を用いて計算してみると、確かに直線関係が成立し、(A) は Fe-C 溶液に対して成立することが証明された。なお直線の勾配から ϕ_c 、切片から ϕ_{FeC} を求めると

$$\phi_c = 33, 100 \text{ cal/mol}, \quad \phi_{FeC} = -160, 500 \text{ cal/mol.}$$

IV. 熔鉄中の C の溶解度におよぼす第三元素の影響

前節で (A) が Fe-C 溶液に対して成立することを示し同時に ϕ_c 、 ϕ_{FeC} の値を求めたが、本節では第三元素

を含む場合にも (A) が成立するかどうかを、Fe-j-C 3 成分溶液中の C の溶解度の測定結果を用いて検討した。

Fe-C(sat.) 溶液の C 濃度を x_c^0 、C の絶対活量を λ_c^0 とし、Fe-j-C(sat.) 溶液の C 濃度を x_c^j 、C の絶対活量を λ_c^j とすると、 λ_c^0 と λ_c^j はともに同温度の純粋な黒鉛の絶対活量に等しいから、 $\lambda_c^0 = \lambda_c^j$ である。 λ_c^0 は (A) において $x_j = 0$ 、 $x_c = x_c^0$ とおけば求まり、 λ_c^j は (A) において $x_c = x_c^j$ とおけば求まる。これらを上式に代入すると次式が得られる。

$$\log \frac{x_c^j}{1-2x_c^j} + \frac{\phi_c}{4 \cdot 575 T} \cdot \frac{x_c^j}{1-x_c^j} = \frac{\psi_{jc}}{4 \cdot 575 T} \cdot \frac{x_j}{1-x_c^j} + \log \frac{x_c^0}{1-2x_c^0} + \frac{\phi_c}{4 \cdot 575 T} \cdot \frac{x_c^0}{1-x_c^0} \dots\dots\dots (C)$$

この式で右辺の第 2、第 3 項は温度のみの関数であるから、一定の温度で左辺の値を $x_j/(1-x_c^j)$ に対して図示すれば直線が得られるはずである。実際にいろいろな研究者による C の溶解度のデータを用いて計算し図示してみると多くの第三元素についてその濃度があまり大きくない範囲で確かに直線関係が成立し、(A) は第三元素を含む場合にも成立することが証明された。なお各元素についての直線の勾配から ψ_{jc} を求めると Table 1 のようになる。

Table 1. Mean values of ψ_{jc} at 1350~1600°C.

| j | ψ_{jc} , kcal/mol | j | ψ_{jc} , kcal/mol | j | ψ_{jc} , kcal/mol | j | ψ_{jc} , kcal/mol |
|-----|------------------------|-----|------------------------|-----|------------------------|-----|------------------------|
| Al | -28.3 | Si | -47.3 | P | -54.5 | S | -59.5 |
| V | 30.2 | Cr | 15.9 | Mn | 6.8 | Co | -6.2 |
| Ni | -12.6 | Cu | -22.3 | Mo | 14.1 | Sn | -78.7 |
| W | 6.4 | | | | | | |

V. 熔鉄中の C の活量係数およびそれにおよぼす第三元素の影響

熔鉄中の C の絶対活量 λ_c は (A) で与えられるので、絶対活量係数 $\gamma_c = \lambda_c/x_c$ は

$$\gamma_c = \frac{1}{1-2x_c} \cdot \frac{1}{(p.f.)_c} \times \exp\left\{\frac{\phi_{FeC}}{kT} + \frac{\phi_c}{kT} \cdot \frac{x_c}{1-x_c} - \frac{\psi_{jc}}{kT} \cdot \frac{x_j}{1-x_c}\right\}$$

$x_c = x_j \rightarrow 0$ のとき $\gamma_c \rightarrow \gamma_c^0 = \{1/(p.f.)_c\} \exp(\phi_{FeC}/kT)$ 活量の基準として HENRY の法則をとるならば

$$f_c = \frac{\gamma_c}{\gamma_c^0} = \frac{1}{1-2x_c} \times \exp\left\{\frac{\phi_c}{kT} \cdot \frac{x_c}{1-x_c} - \frac{\psi_{jc}}{kT} \cdot \frac{x_j}{1-x_c}\right\}$$

または

$$\ln f_c = \frac{\phi_c}{kT} \cdot \frac{x_c}{1-x_c} - \frac{\psi_{jc}}{kT} \cdot \frac{x_j}{1-x_c} - \ln(1-2x_c) \dots \dots \dots (D)$$

① 熔融 Fe-C 溶液中の C の活量係数……(D) において $x_j=0$ とおき級数展開し x_c の 2 乗以上の項を無視すると $\ln f_c' = (\phi_c/kT+2) \cdot x_c$ を得る. 前述の ϕ_c の値を代入すると,

$$\log f_c' = (7,250/T+0.87)x_c \dots \dots \dots (E)$$

1560°C では $\log f_c' = 4.83x_c$ となり, RICHARDSON-DENNIS¹⁾ および RIST-CHIPMAN²⁾ の実験結果から直接求めた値と比較するとよく一致している.

② 第三元素の相互作用母係数……(D) を x_j で微分して

$$\epsilon_c^{(j)} = \partial \ln f_c / \partial x_j (x_c = x_j \rightarrow 0) = -\psi_{jc} / kT \dots (F)$$

を得る. Table 1 に示した ψ_{jc} の値を用いて 1560°C における若干の第三元素について $\epsilon_c^{(j)}$ を求め Table 2 に示す.

表中の実測値は FUWA-CHIPMAN³⁾ が Fe-j-C 溶液と CO-CO₂ 混合気体と平衡を 1560°C で実測して求めた

Table 2. Interaction parameter $\epsilon_c^{(j)}$ at 1560°.

| j | $\epsilon_c^{(j)}$ | | j | $\epsilon_c^{(j)}$ | |
|----|-----------------------------------|--------------------|----|-----------------------------------|--------------------|
| | Experimental values ⁴⁾ | Theoretical values | | Experimental values ⁴⁾ | Theoretical values |
| Al | | 7.8 | Co | 2.9 | 1.7 |
| Si | | 13.0 | Ni | 2.9 | 3.5 |
| P | | 15.0 | Cu | 4.2 | 6.1 |
| S | 12.0 | 16.4 | Mo | -3.5 | -3.9 |
| V | -8.0 | -8.3 | Sn | 0.0 | 21.6 |
| Cr | -5.1 | -4.4 | W | -2.3 | -1.8 |
| Mn | | -1.9 | | | |

もので, Sn の場合を除けば大体の傾向として理論値と一致している. なお $\epsilon_c^{(j)}$ の理論値を週期表にしたがって図示すれば規則性を認めることができる.

文 献

- 1) F. D. RICHARDSON & W. E. DENNIS: Trans. Faraday Soc., 49 (1953) p. 171~180
- 2) A. RIST & J. CHIPMAN: Rev. Mét., 53(1956) p. 796~807
- 3) T. FUWA & J. CHIPMAN: 鉄と鋼 45 (1959) p. 600~607, 681~689