

Fig. 3. Effect of temperature on the process of the Si & Si-Mn deoxidation.

定 (I) Si-Mn, Ti 脱酸の場合 O はきわめて短時間で最低値に達し、以後は一定 (II) Ca-Si, Al 脱酸の場合 O は一定とならず、時間とともに漸次減少。試料の顕微鏡観察によれば、Photo. 1 に示したように添加直後の試料にはいづれもよく coagulate した結晶状の大きな primary inclusion が存在するが、(I) の場合 1 分後の試料にはほとんどこれが認められない。これに反して (I) の場合には最終試料でも依然として小さい球状介在物が存在しており、(II) の場合とやや類似した状況を呈している。そこで (I), (II) の脱酸剤について、1690°C で同様な実験を行なつてみた。その結果を Fig. 3 に示したが、(II) の場合には 1630°C のときと全く同様に O は短時間で最低値に達して一定となるに対し、(I) の場合には O がわずかに時間とともに減少するようになることは顕微鏡観察の結果からも裏付けされるように、きわめて浮上しにくい小さなガラス状介在物もさらに温度を上げてやれば、少しずつ coagulate して浮上するようになることを物語っている。このような実験結果から、(I) と (II) とはいずれも O 値が一定になるという点で同系統の脱酸剤のように考えられるが、(I) ではあくまでも浮上しにくい primary inclusion が少量残ったままで一定値を示しているのであつて、Ti, Si-Mn 脱酸の場合とは本質的に異なつてることが明らかとなつた。また Ca-Si 脱酸のさいの O の挙動は、1690°C における Si 脱酸の場合に類似している。換言すれば coagulation が徐々に行なわれていると考えることができる。これに対して Al 脱酸の場合は、同様に O は低下しているが、Ca-Si と比較するとその勾配は大きく、生成物の凝集→浮上の過程が最後までより活発に行なわれていることを示している。このことは Ca のように鉄に対して溶解度をもつていない脱酸元素の効果の本質を示唆するものといえよう。つぎに Si, Ti 脱酸について添加量の影響を検討した。これら両者を比較すると、Si 脱酸では添加量が少ないときには、 Si の低下とともに漸次 primary inclusion の浮上時間は早くなることがうかがわれるが、 Si が 0.3% ていどになると、添加量に関係なくほぼ 12, 3 分で O 値は一定となる。これは脱酸剤を投入したさい、まづ最初に溶出する Si は

流動性のよい FeO-SiO₂ 系の介在物となつて短時間に浮上し、 Si の低い場合にはそれで浮上は完了するが、添加量が高くなると溶解過程次第に SiO₂ 分の高いガラス状 silicate ないしは石英が生成されるようになり、これらの介在物は 1630°C の本実験条件下ではほとんど浮上しない状態となることを示している。これに対して Ti 脱酸の場合には添加量の多少にかかわらず、その脱酸生成物はきわめて浮上しやすい性質をもっていることが分る。また Fig. 1 の結果から FeO の高い silicate や titanate はかなり早く浮上するに対し aluminate は浮上しにくい性質を持つてることが推察される。このような事実と関連して、脱酸生成物の物性とその浮上性との関係は、現在定性的に論じられているにすぎないが、さらに検討を要する課題であらう。つぎに O 量の影響を Si, Ti 脱酸について検討したが、脱酸剤が溶鋼の酸素量に対して充分過剰に添加されたとき、 O 量の多少にかかわらず O 曲線は全く同様な走行をとることが明らかにされた。さらに 3.5 kg の溶湯について Si, Si-Mn 脱酸の挙動を 500 g の場合と比較実験したが、溶湯量に関係なく同様な O 曲線がえられた。以上種々の条件のもとにおける脱酸の挙動について述べたのであるが、実験終了後 A ガスを吹きつけたまま 3 分ていど時間をかけて凝固させた坩堝試料を切断して検鏡した。その結果 Taylor sampler による試料ではほとんど inclusion の認められない Ti, Si-Mn 脱酸の場合でも、坩堝試料には明瞭に secondary inclusion が認められた。したがつて徐冷試料では極端な場合 secondary inclusion のみを観察していることもありうるわけで、このことから顕微鏡観察によつて脱酸の挙動を論ずるさいには primary inclusion と secondary inclusion を区別して考察することの肝要なことが考えられる。

IV. 結 言

Taylor sampler によつて採取した試料の分析値、顕微鏡観察などによつて、各種脱酸剤を溶湯に添加したさいの脱酸の挙動を検討した。

669.18.019:669.784:669.28
:669.295:669.296

(41) 溶鉄中の炭素飽和溶解度におよぼす Mo, Ti, Zr の影響

九州大学工学部 14022403
工博 八木貞之助・O小野陽一

Effects of Mo, Ti and Zr on the Solubility of Carbon in Liquid Iron.

Dr. Teinosuke YAGI and Yōichi ONO.

I. 溶鉄中の炭素飽和溶解度におよぼす Mo, Ti, Zr の影響

実験結果より第 3 成分の添加による炭素溶解度の増分 Δx_C を求めると、Ti の場合同じ Ti 濃度に対して温度が高い方が幾分小さいようであるが大差なく、各元素について次の実験式を得た。

$$\text{Mo: } \Delta x_C = 0.247 x_{\text{Mo}}, x_{\text{Mo}} < 0.135$$

$$\text{Ti: } \Delta x_C = 0.639 x_{\text{Ti}} + 0.8 x_{\text{Ti}}^2, x_{\text{Ti}} < 0.085$$

$$\text{Zr: } \Delta x_C = 1.66 x_{\text{Zr}}, x_{\text{Zr}} < 0.004$$

Mo の場合盛らによる 1550°C における測定結果 $\Delta x_c = 0.234 x_{Mo}$ と良く一致している。 Δx_c に対する温度の影響は無視できると仮定して、1550°C における“炭素飽和における相互作用母係数” $\epsilon_c^{(j)} = -(d \ln x_c / d x_j) a_c = 1$ を求めると、 $\epsilon_c^{(Mo)} = -1.19$, $\epsilon_c^{(Ti)} = -3.09$, $\epsilon_c^{(Zr)} = -8.02$ となり、従来の文献から求めた値と共に第 3 成分の原子番号に対して図示すると、妥当な位置に $\epsilon_c^{(j)}$ の規則性の裏付となる。

II. 統計熱力学的考察

鉄と第 3 成分とは置換型の面心立方格子を形成し、炭素はその体心に侵入型に分布するという準結晶モデルに正則系の統計力学を適用し、Bragg-Williams 近似によると、炭素飽和濃度 x_c と温度 T ならびに第 3 成分の濃度 x_j との間の関係式として次式を得る。

$$(\phi_{FeC} - \phi_G) + \phi_{CC} x_c / (1 - x_c) + (\phi_{jC} - \phi_{FeC}) x_j / (1 - x_c) + RT \ln \{ x_c / (1 - 2x_c) \} = 0 \dots\dots\dots (1)$$

ここに ϕ_{FeC} , ϕ_{jC} , ϕ_{CC} はそれぞれ溶鉄中における Fe-C, j-C, C-C 間の相互作用のエネルギーに比例する量であり (単位: cal/mol), $-\phi_G$ は黒鉛の解離エネルギーである。

i) Fe-C 2 成分系の炭素飽和溶解度

(1) において $x_j = 0$ とおけば Fe-C 系の溶解度と温度との関係が得られる。いま $\phi_{FeC} - \phi_G = 4370 \text{ cal/mol}$, $\phi_{CC} = -2300 \text{ cal/mol}$ として理論式を解くと、Fig. 1 の曲線のようになり、実測値と良く一致している。

ii) Fe-C-j 3 成分系の炭素飽和溶解度

(1) を若干の温度において解き、 Δx_c を $|\phi_{jC} - \phi_{FeC}| x_j$ に対して図示すると Fig. 2 のようになる。これより溶解度曲線に対する温度の影響は小さく、また $|\phi_{jC} - \phi_{FeC}|$ が小さいときは $x_j \ll 1$ なる範囲で近似的に直線になることがわかる。

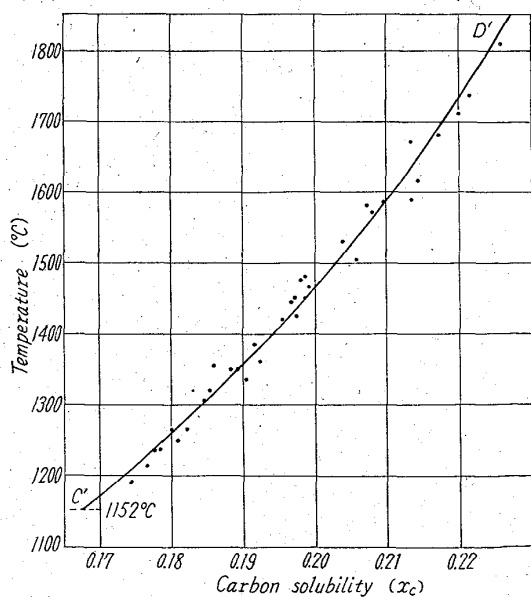


Fig. 1. Solubility of the carbon in liquid iron.—Comparison of theoretical curve with experimental data.

次に $(\phi_{jC} - \phi_{FeC})$ の値を用いて若干の元素について溶解度曲線を計算し、実測値とともに Fig. 3~5 に示す。なお図中の理論曲線は Ti の場合以外はいずれも 1450°C の曲線である。Fig. 3, 4 によると、第 3 成分が金属元素である場合は 2, 3 の例外を除いて実測値と良く一致している。一方第 3 成分が非金属元素の場合は Fig. 5 の Si の例から明らかなように、 $\phi_{jC} - \phi_{FeC}$ としていかなる値を用いても実測値と一致しない。すなわちこの場合には前述の理論は適用できないことがわかる。

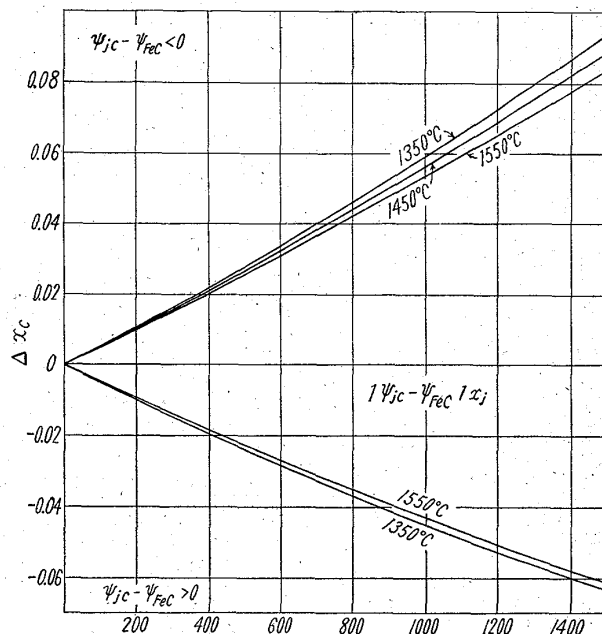


Fig. 2. Effect of alloying element on carbon solubility.—Solution of equation (1).

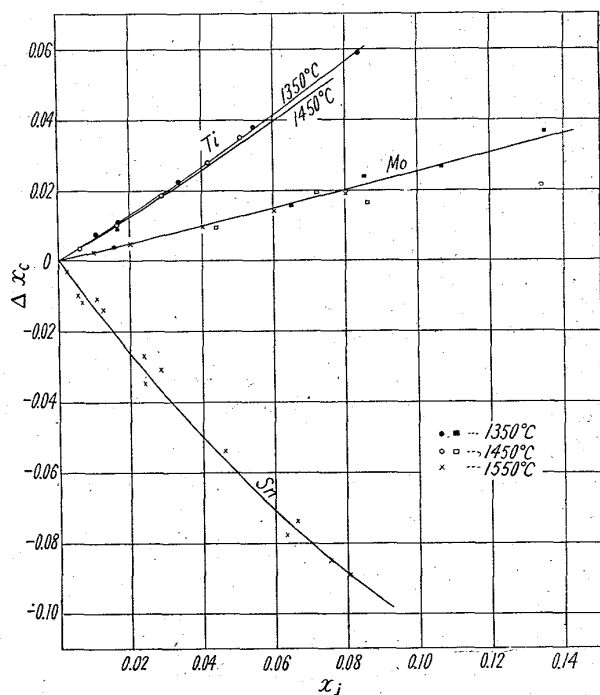


Fig. 3. Effects of Ti, Mo, and Sn on carbon solubility.—Comparison of theoretical curves with experimental data.

669.096.582.2:669.788

P-5052407
1062042

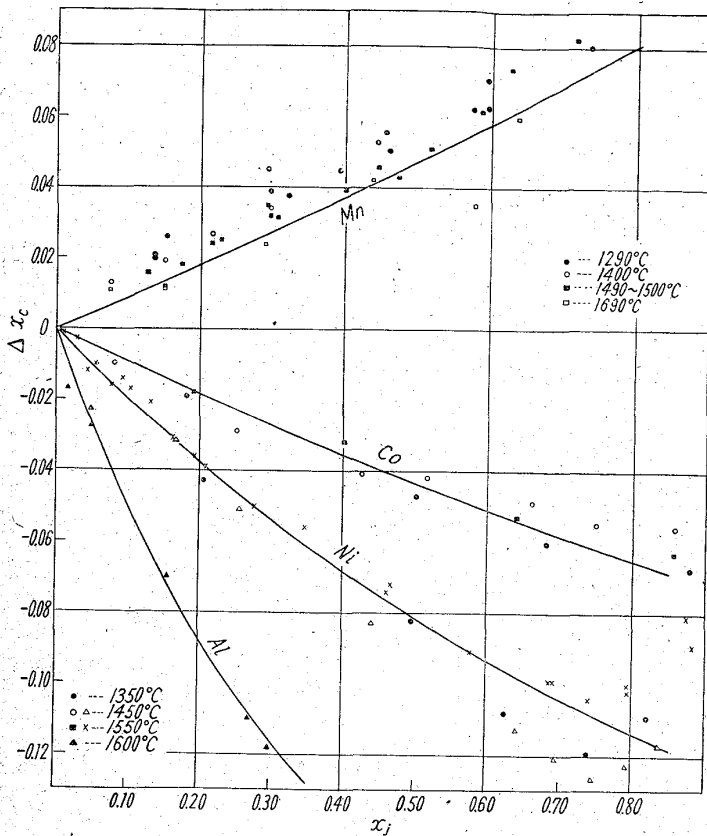


Fig. 4. Effects of Mn, Co, Ni and Al on carbon solubility.—Comparison of theoretical curves with experimental data.

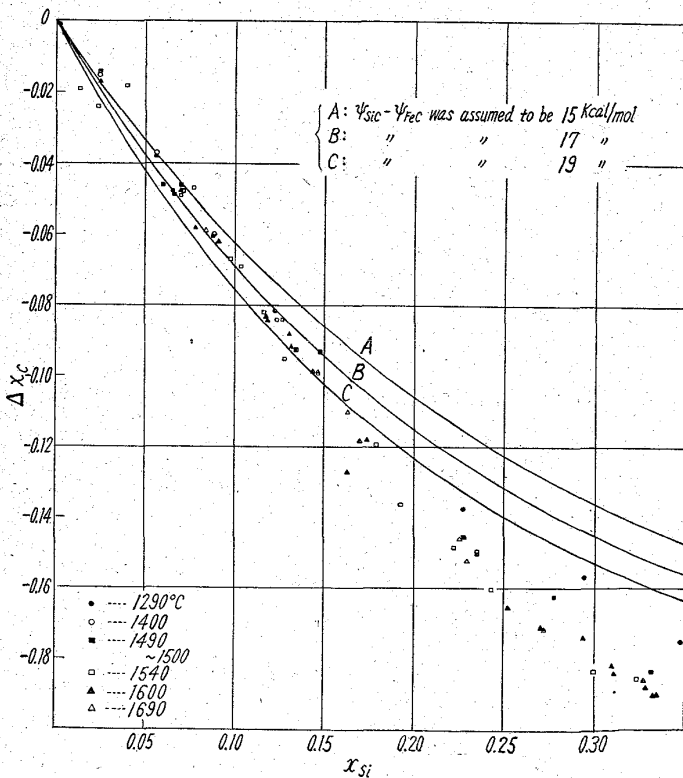


Fig. 5. Effect of Si on carbon solubility.—Comparison of theoretical curves with experimental data.

(42) 鋼滓中の水素の存在形態について

(鋼滓中の水素に関する研究—Ⅲ)

川崎製鉄技術研究所

工博 今井光雄・大井 浩・江見俊彦

Form of Hydrogen Contained in Steelmaking Slags.

(A study on the hydrogen in steelmaking slags—Ⅲ)

Dr. Mitsuo IMAI, Hiroshi OOI and Toshihiko EMI.

I. 緒言

溶融鋼滓中の水素および溶融鋼滓—溶鋼間の水素の挙動を明らかにするには、鋼滓中の水素の存在形態を解明する必要がある。前報¹⁾で水素は溶融鋼滓中に OH⁻ の形で溶解すると推定したが、鋼滓の溶融状態の構造はその構成イオン種および夫々のイオン種の量により著しく異なるから、もし水素が OH⁻ の形で溶解するのなら鋼滓と OH⁻ の結合状態も鋼滓組成により変化するであろうし、さらにこの変化が鋼滓組成によりその水素溶解度ひいては鋼中水素含有量が異なる点にも関連するものと考えられる。従来鋼滓中の水素の存在形態についての研究はほとんどなく僅かに WALSH²⁾らが H⁺ または OH⁻、BARMIN³⁾等が OH⁻ であると考えているにすぎない。一方珪酸ガラス中の水素の存在形態は光学等に関係してかなり調べられており、水素溶解度に関連して TOMLINSON, RUSSEL, KURKJIAN, 赤外線吸収スペクトルを用いては HARRISON, FLORENCE 等の研究があるが H₂O であるか OH⁻ かについて意見が一致していなかつた。しかし最近 SCHOLZE⁴⁾は 2~4 成分系の多数の珪酸ガラスについて水素は OH⁻ として溶解することを確認し OH⁻ の結合状態を定量的に明らかにしている。

鋼滓中に存在する OH⁻ 基の定性定量は赤外線吸収スペクトル測定によるのが適当であると考え、前報¹⁾で述べた鋼滓中の水素の挙動とともに、鋼滓中に水素は OH⁻ として存在することを確認し、さらに OH⁻ と鋼滓との結合状態の鋼滓組成による変化を明らかにする目的で本実験を行なつた。

II. 実験方法

(1) 試料の調製

試料は試薬 1 級以上の CaO (CaCO₃ 分解), SiO₂, Na₂O (Na₂CO₃ のまま), BaO, MgO, Fe₂O₃ (FeC₂O₄·2H₂O 分解), Al₂O₃ を粉碎配合した CaO-SiO₂, CaO-SiO₂-Na₂O, CaO-SiO₂-BaO, CaO-SiO₂-MgO, CaO-SiO₂-Al₂O₃, CaO-SiO₂-FeO xide, CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ の 2~4 成分系合成滓で成分の 1 例を Table 1 に mol% で示す。

配合試料 40g を 35cc 白金坩堝に入れ、炭化珪素を発熱体とする溶解炉でアルゴンおよびアルゴン + 0.5~0.9 atm H₂O ガス 1 l/mn 気流中 1450~1600°C 4h で溶解し、水素含有量低および高の 2 種の試料を作る。これを 400°C に加熱した不銹鋼