

論 文

溶鉄中の炭素の活量について*

(溶鉄中の炭素の挙動に関する研究—I)

八木貞之助**・小野 陽一***

On the Activity of Carbon in Molten Iron.

(Studies on behaviors of the carbon in molten iron—I)

Teinosuke YAGI and Yōichi ONO

Synopsis:

The knowledge of activity of the carbon in liquid iron is one of the most fundamental problems of iron-and steelmaking. But accurate values in the high-carbon range are not easily obtainable because of experimental difficulties. So a statistical thermodynamical method was developed to estimate the activities in the whole system on the basis of available data.

Previous works assumed the "interstitial" model for the molten Fe-C system by analogy to austenite. Comparing the previous theory with experimental values, an inconsistency of the theory was found.

Paying special attention to the characteristics of liquid, that is, the absence of a long-range orderedness in the arrangement of atoms, the "substitutional" model was assumed which was in good agreement with experimental values in the whole system.

I. 緒 言

溶鉄中の炭素の活量の測定は鉄冶金学の最も基本的な課題の一つとして、従来多くの研究者によつて行なわれてきたが、実験技術上の困難のため一致した結果が得難く特に高炭素濃度範囲はいまだ推測の域を脱していない。そこで統計熱力学を使用して実測値を整理しようとする試みが^{2, 3)}行なわれているが、従来の理論による計算値は限られた濃度範囲においてのみ実測値と一致し、全濃度範囲を網羅することはできない。

本研究では従来の研究の結果を検討し、その問題点を指摘しその解決を試みようとした。

II. 統計熱力学的研究 (1)

(従来の理論とその検討)

竹内ら¹⁾は1950年に「製鋼の基礎反応に関する統計熱力学的研究」と題する一連の研究を発表し、製鋼反応の物理化学的研究に際して物理的に意味の曖昧な化学量論的な反応方程式を使用することを排し、統計力学的手法を導入することの必要性を説き、若干の例を示した。

その中で溶鉄中の炭素も取扱つているので、先ず竹内の理論にもとづいて炭素の活量を計算し、実測値と比較検討した。

1. 炭素の活量の理論式

従来の理論では溶鉄中で炭素原子は鉄原子の準結晶格子の格子間隙に侵入型で配列分布していると仮定している。すなわち溶鉄の構造として面心立方の準結晶格子を考え炭素原子の占めうる位置(侵入型格子点)は鉄の母体格子の各稜の midpoint と体心の位置であり、鉄原子と侵入型格子点との関係はちょうど NaCl 結晶における Na イオンと Cl イオンとの関係に相当すると考えている。このように仮定すると侵入型格子点自身も母体格子同様面心立方格子を形成し、その配位数 Z_1 は完全な面心立方の場合は12である。また侵入型格子点に最近接する鉄原子数 Z_2 は完全な面心立方の場合は6である。

いま N_F 個の鉄原子と N_C 個の炭素原子からなる体系を考え、原子間の相互作用について最近接仮定を採用

* 昭和36年4月本会講演大会にて発表

** 九州大学工学部鉄鋼冶金学教室, 工博

*** 九州大学工学部鉄鋼冶金学教室

すると、相互作用による全体系のエネルギーは次式で与えられる。

$$E_{cf} = Z_1 U_{FeFe} N_{Fe} / 2 + Z_2 U_{FeC} N_C + U_{CC} N_{CC} \dots (1)$$

ここに U_{FeFe} , U_{CC} , U_{FeC} はそれぞれ Fe-Fe, C-C, Fe-C 最近接原子対の相互作用のエネルギーを, N_{CC} は C-C 対の数を表わし, $Z_1 N_{Fe} / 2$ は Fe-Fe 対の数, $Z_2 N_C$ は Fe-C 対の数である。

N_{CC} が与えられたとき炭素原子を侵入型格子点に配列する方法の数を G とし, 鉄原子および炭素原子の振動の分配関係をそれぞれ f_{Fe} , f_C とすると, 体系の分配関数 $Z(T)$ は次のようになる。

$$Z(T) = f_{Fe}^{N_{Fe}} f_C^{N_C} \sum_{N_{CC}} G e^{-E_{cf}/kT} \dots (2)$$

ここで簡単のため炭素原子は侵入型格子点に全く無秩序に配列していると仮定すると,

$$G = N_{Fe}! / N_C! \cdot (N_{Fe} - N_C)!$$

$$N_{CC} = Z_1 N_C^2 / 2 N_{Fe} \dots (3)$$

したがって全体系の Helmholtz の自由エネルギー F は (1), (2), (3) より次のようになる。

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Z(T) \\ &= Z_1 U_{FeFe} N_{Fe} / 2 - N_{Fe} kT \ln f_{Fe} + Z_2 U_{FeC} N_C \\ &\quad - N_C kT \ln f_C + Z_1 U_{CC} N_C^2 / 2 N_{Fe} + kT \{ (N_{Fe} - N_C) \\ &\quad \ln (N_{Fe} - N_C) / N_{Fe} + N_C \ln N_C / N_{Fe} \} \dots (4) \end{aligned}$$

これより溶鉄中の炭素 1 mol 当りの化学ポテンシャル μ_C は Avogadro 数を N_0 とすると次のようになる。

$$\begin{aligned} \mu_C &= N_0 (\partial F / \partial N_C)_{T, V, N_{Fe}} \\ &= Z_2 N_0 U_{FeC} - RT \ln f_C + Z_1 N_0 U_{CC} N_C / N_{Fe} \\ &\quad + RT \ln N_C / (N_{Fe} - N_C) \dots (5) \end{aligned}$$

ここで $\mu_C' \equiv Z_2 N_0 U_{FeC} - RT \ln f_C$, $\Phi_{CC} \equiv Z_1 N_0 U_{CC}$ とおき, 炭素のモル分率を x_C で表わすと,

$$\mu_C = \mu_C' + \Phi_{CC} x_C / (1 - x_C) + RT \ln x_C / (1 - 2x_C) \dots (6)$$

いま黒鉛 1 mol 当りの化学ポテンシャルを μ_G とすると黒鉛を標準状態とする溶鉄中の炭素の活量 a_C は次のようになる。

$$\begin{aligned} RT \ln a_C &= \mu_C - \mu_G \\ &= (\mu_C' - \mu_G) + \Phi_{CC} x_C / (1 - x_C) \\ &\quad + RT \ln x_C / (1 - 2x_C) \dots (7) \end{aligned}$$

2. 実測値との比較

(7) を用いて活量を計算するには $\mu_C' - \mu_G$, Φ_{CC} の値を決定しなければならない。これには 2, 3 の方法が考えられるが, まず炭素飽和溶解度の実測値を用いて求める。

炭素飽和では溶鉄と黒鉛とは平衡状態にあるから, μ_C と μ_G はひとしく $a_C = 1$ である。したがって炭素飽和

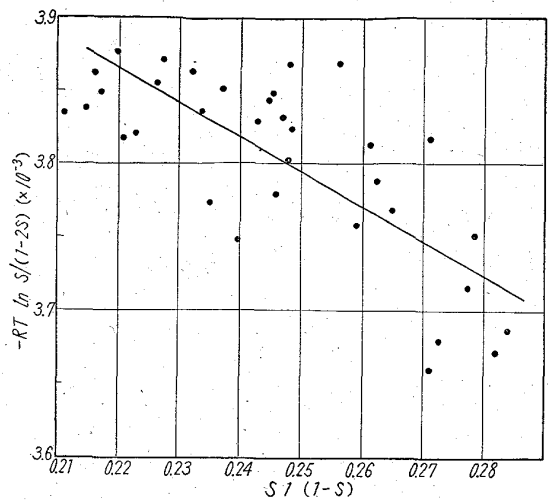


Fig. 1. Evaluation of interaction energies with solubility data^{4)~8)}—Refer to eq. (8)

濃度を S とすると (7) より次の関係式が得られる。

$$-RT \ln S / (1 - 2S) = (\mu_C' - \mu_G) + \Phi_{CC} S / (1 - S) \dots (8)$$

ここで $\mu_C' - \mu_G$ と Φ_{CC} がともに温度に無関係であると仮定すれば, 溶解度の実測値より (8) 左辺の値を計算し $S / (1 - S)$ に対して図示すれば直線が得られ, その勾配と切片からそれぞれ Φ_{CC} , $\mu_C' - \mu_G$ の値が得られる。筆者ならびに従来の諸研究者^{4)~8)}による測定値を用いて計算した結果を Fig. 1 に示す。点のばらつきは相当大きい, 最小自乗法によつて $\mu_C' - \mu_G$, Φ_{CC} を求めると $\mu_C' - \mu_G = 4,372$ cal/mol, $\Phi_{CC} = -2,304$ cal/mol を得る。

この計算で $\mu_C' - \mu_G$ は温度に無関係であると仮定したが, その妥当性を簡単に検討してみよう。Einstein model における黒鉛原子の振動数を ν_G とし, 各原子が平衡の位置にあるときのポテンシャルエネルギーを 1 mol 当り χ_G とすると, μ_G は次式で与えられる。

$$\mu_G = \chi_G - RT \ln (1 - e^{-h\nu_G/kT})^{-3} \dots (9)$$

Debye の特性温度 $h\nu_{max}/k = 700^\circ\text{C}$ ⁹⁾ であることを考えれば, 実際の製鋼温度では $h\nu_G \ll kT$ であると考えられるから, (9) は次のようになる。

$$\mu_G = \chi_G + 3RT \ln (h\nu_G/kT) \dots (10)$$

いま溶鉄中の炭素原子の熱振動に関して同様の模型が適用できると仮定し, 溶鉄中の炭素原子の振動数を ν_C とすると,

$$\mu_C' = Z_2 N_0 U_{FeC} + 3RT \ln (h\nu_C/kT) \dots (11)$$

したがって (10), (11) より

$$\mu_C' - \mu_G = (Z_2 N_0 U_{FeC} - \chi_G) + 3RT \ln \nu_C / \nu_G \dots (12)$$

$\mu_C' - \mu_G$ の温度係数は次のようになる。

$$d(\mu_c' - \mu_G)/dT = 3R \ln \nu_c/\nu_G \dots\dots\dots (13)$$

黒鉛と溶鉄中とでは炭素原子の振動数はひとしくないと考えるのが自然であるが、両者に極端な差がないときは上式にみるように対数で効いてくるのであるから温度係数はあまり大きくなく狭い温度範囲では $\mu_c' - \mu_G$ は實際上温度に無関係であるとみなして差しつかえないであろう。

さて上に得た値を (7) に代入すると活量の理論式として次式を得る。

$$RT \ln a_c = 4,372 - 2,304x_c/(1-x_c) + RT \ln x_c/(1-2x_c) \dots\dots\dots (14)$$

この式を用いて 1560°C における活量を計算してみると Fig. 3 の実線のようになり、 $a_c=1$ の点を除いては実測値から大きくはずれている。

次に今一つの方法として低炭素濃度範囲の実測値と比較して $\mu_c' - \mu_G$, Φ_{cc} の値を求めよう。この範囲における活量の实測値は溶鉄と CO-CO₂ 混合気体との平衡関係の測定によつて求められたものであるが、この反応 $C + CO_2 = 2CO$ の平衡条件は反応の標準自由エネルギー変化を ΔG° とすると、

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (p_{CO}^2/p_{CO_2} a_c) \dots\dots\dots (15)$$

であるから、(7)を(15)に代入すると次式を得る。

$$\log \left(\frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} \cdot \frac{1-2x_c}{x_c} \right) = \frac{\Phi_{cc}}{4 \cdot 575 T} \cdot \frac{x_c}{1-x_c} + \frac{\mu_c' - \mu_G - \Delta G^\circ}{4 \cdot 575 T} \dots\dots\dots (16)$$

ここで右辺の第2項は温度のみの関数であるから、一定の温度における平衡の実測値から左辺の値を計算し、 $x_c/(1-x_c)$ に対して図示すると直線が得られ、その勾配と切片からそれぞれ Φ_{cc} および $\mu_c' - \mu_G$ の値が求まる。1560°C における実測値を用いて計算すると Fig. 2 のようになる。図より $\mu_c' - \mu_G = -1,786$ cal/mol, $\Phi_{cc} = 31,000$ cal/mol を得る。なお ΔG° としては $\Delta G^\circ = 38,700 - 40 \cdot 5T$ を用いた¹⁰⁾。これらの値を (7) に代入すると、1560°C 附近における活量の理論式として次式を得る。

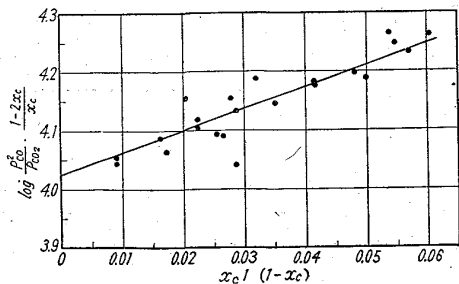


Fig. 2. Evaluation of interaction energies with equilibrium data¹¹⁾¹²⁾—Refer to eq. (16)

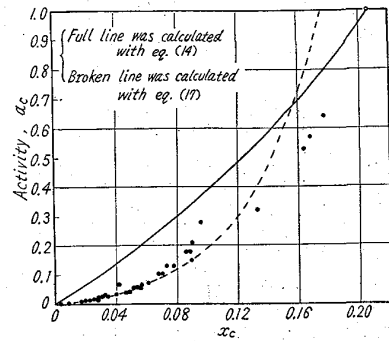


Fig. 3. Activity of carbon in molten iron at 1560°C—Comparison of theoretical curves with experimental values^{11)~14)}.

$$RT \ln a_c = -1786 + 31000x_c/(1-x_c) + RT \ln x_c/(1-2x_c) \dots\dots\dots (17)$$

(17) により 1560°C の活量を計算すると Fig. 3 の破線のようになり、低炭素濃度範囲では実測値とよく一致しているが、 $x_c=0.1$ 附近から実測値とはなれてきて $x_c=0.176$ で活量が 1 になる。高炭素濃度範囲における実測値には疑問があるが、活量が 1 になる濃度は前述のように炭素飽和濃度であつて、多くの研究者による測定結果は一致して $x_c=0.205 \sim 0.208$ の間にある。したがつてこの計算値が高炭素濃度範囲では正しくないことは明らかである。

このように従来の理論によつて計算した結果は energy parameter を決定した濃度附近においてのみ実測値と一致し、全濃度範囲をおおうことはできない。

3. 考 察

前節で示したように従来の理論で計算した結果が限られた濃度範囲においてしか実測値と一致しないということはその理論に欠陥があることを意味している。以下その問題点について逐次検討してみよう

前述の計算では配置数の計算に際して炭素原子は侵入型格子点に全く無秩序に配列しているという最も粗い近似を用いているが、著者ら⁹⁾は準化学平衡の方法を用いて配置数に関してはより正確な計算を行なつた。しかしその結果は最近丹羽ら¹⁵⁾によつて指摘されたようにますます不一致の度合が大きくなる。したがつて問題は数学的近似の粗さよりももつと本質的なところにあるようである。

丹羽ら¹⁵⁾は全体系のエネルギーを各原子対のエネルギーの総和として表わすペア型エネルギーの模型に疑問をもち、その解決法として原子対の相互作用エネルギーを炭素濃度の多項式として表わすことを提案した。実験結果を整理するにはこれも一つの方法であるが、理論的には多項式の各項の係数がいかなる物理的意味をもつかと

いうこと、換言すればなぜ炭素濃度の関数になるのか、その関数型はいかなるものであるかという困難な問題に直面する。

竹内¹⁾は前述の理論を固体のオーステナイトに適用して ϕ_{cc} に相当する値として 16,000 cal/mol を得た。同氏は C-C 間の相互作用のエネルギーが正になる原因として炭素濃度の増加につれて鉄中で C-C 対が形成されるとそれに伴って母体の鉄格子に歪が生じそれによる弾性エネルギーが C-C 対の正味の相互作用のエネルギーの絶対値より大きいためであると解釈している。ところで前述のように溶鉄において低炭素濃度範囲で 31,000 cal/mol と固体の場合の約 2 倍の値が得られたが、液体は元来格子の乱れに対する抵抗が小さい状態にあるので固体の場合より大きな歪エネルギーが生じるはずはないので、この結果を固体の場合と同様に解釈することはできない。このように従来の理論をそのまま溶鉄にあてはめると実測値と一致しないばかりでなく、理論的にも矛盾が生じることがわかる。

エネルギー模型の妥当性に立ち入ろうとすると大きな壁に突き当たることは先に述べたが、今一つの根本的な仮定である溶融 Fe-C 系の構造模型は従来のままでよいであろうか。この点についていま BENEDICKS ら¹⁶⁾による比容積の測定結果より鉄 1 mol 当りの容積を計算してみると Fig. 4 曲線 ① のようになる。もし炭素原子が

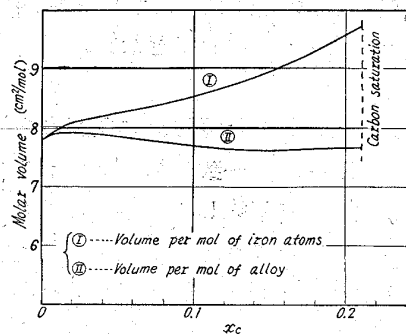


Fig. 4. Properties related to specific volume of liquid Fe-C alloy at 1600°C. (Data by BENEDICKS et alii¹⁶⁾)

格子間隙に完全に おさまってしまうものならば、この量は炭素濃度に無関係にほぼ一定の値をとるはずである。しかるに図のように炭素濃度とともにいちじるしく増大し、 $x_c = 0.2$ で純鉄の場合の 23% も増加している。また鉄と炭素とを合わせた溶液 1 mol 当りの容積、すなわち molar volume は曲線②のようになる。再び完全な侵入型ではこの量は炭素濃度の増加にともなつて急激に減少するはずであるが、実際にはほとんど一定で、その変化は純鉄の場合の $\pm 2.3\%$ で測定誤差の範囲内にある。もつとも溶液は剛体球の混合物ではなくその容積をこのような考え方で論ずるのは危険であるが、この実験事実は侵入型模型に疑問を抱かせるに十分である。

III. 統計熱力学的研究 (2)

前章において従来の理論を実測値と比較検討した結果その欠陥は溶融 Fe-C 系の構造模型として侵入型模型を用いている点にあるのではなからうかという結論に達した。そこで本章ではより一般的な模型である置換型模型、すなわち溶鉄中において鉄原子と炭素原子とは準結晶格子点に置換型に分布しているという模型によつて溶鉄中の炭素の活量の理論式を求め実測値と比較検討してみよう。

1. 炭素の活量の理論式

N_{Fe} 個の鉄原子と N_C 個の炭素原子からなる体系を考え、Fe-Fe, C-C, Fe-C 最近接対の相互作用のエネルギーおよび対の数をそれぞれ ϵ_{FeFe} , ϵ_{CC} , ϵ_{FeC} および N_{FeFe} , N_{CC} , N_{FeC} とすると、全体系のエネルギーは次のようになる。

$$E_{cf} = \epsilon_{FeFe} N_{FeFe} + \epsilon_{CC} N_{CC} + \epsilon_{FeC} N_{FeC} \\ = Z \epsilon_{FeFe} N_{Fe} / 2 + Z \epsilon_{CC} N_C / 2 + \Delta \epsilon N_{FeC} \dots (18)$$

$$\text{ただし } \Delta \epsilon \equiv \epsilon_{FeC} - (\epsilon_{FeFe} + \epsilon_{CC}) / 2 \dots (19)$$

N_{FeC} が与えられたとき各原子を格子点に配列する方法の数を g とすると、全体系の分配関数 $Z(T)$ は

$$Z(T) = f_{Fe}^{N_{Fe}} f_{C}^{N_C} \sum_{N_{FeC}} g e^{-E_{cf}/kT} \dots (20)$$

ここで簡単のため原子は格子点に無秩序に分布していると仮定すると

$$g = (N_{Fe} + N_C)! / N_{Fe}! N_C! \\ N_{FeC} = Z N_{Fe} N_C / (N_{Fe} + N_C) \dots (21)$$

したがつて(18)~(21)より全体系の Helmholtz の自由エネルギーは

$$F = -kT \ln Z(T) \\ = N_{Fe} (Z \epsilon_{FeFe} / 2 - kT \ln f_{Fe}) \\ + N_C (Z \epsilon_{CC} / 2 - kT \ln f_C) \\ + Z \Delta \epsilon N_{Fe} N_C / (N_{Fe} + N_C) \\ + kT \{ N_{Fe} \ln N_{Fe} / (N_{Fe} + N_C) \\ + N_C \ln N_C / (N_{Fe} + N_C) \} \dots (22)$$

これより溶鉄中の炭素 1 mol あたりの化学ポテンシャルは

$$\mu_C = N_0 (\partial F / \partial N_C)_{T, V, N_{Fe}} \\ = Z N_0 \epsilon_{CC} / 2 - RT \ln f_C + Z N_0 \Delta \epsilon \{ N_{Fe} / (N_{Fe} + N_C) \}^2 \\ + RT \ln N_C / (N_{Fe} + N_C) \dots (23)$$

ここで $\mu_C^\circ \equiv Z N_0 \epsilon_{CC} / 2 - RT \ln f_C$, $\Delta U_{FeC} \equiv Z N_0 \Delta \epsilon$ とおいて炭素のモル分率 x_C を用いて表わすと、

$$\mu_C = \mu_C^\circ + \Delta U_{FeC} (1 - x_C)^2 + RT \ln x_C \dots (24)$$

したがつて黒鉛を標準状態とする溶鉄中の炭素の活量の理論式として次式を得る。

$$RT \ln a_C = \mu_C - \mu_G$$

$$= (\mu_C^\circ - \mu_G) + \Delta U_{FeC}(1-x_c)^2 + RT \ln x_c \dots (25)$$

2. 実測値との比較

$\mu_C^\circ - \mu_G$, ΔU_{FeC} の値を求めるには前述のような方法があるが、ここでは溶解度と活量の実測値を組合わせて求めよう。炭素飽和濃度を S とすると、炭素飽和では a_c は 1 であるから (25) より

$$0 = (\mu_C^\circ - \mu_G) + \Delta U_{FeC}(1-S)^2 + RT \ln S \dots (26)$$

(25), (26) より $\mu_C^\circ - \mu_G$ を消去すると、

$$\Delta U_{FeC} = \frac{RT \ln a_c - RT \ln x_c + RT \ln S}{(1-x_c)^2 - (1-S)^2} \dots (27)$$

となり、一定の温度における炭素飽和濃度 S と炭素濃度 x_c における活量 a_c の実測値から ΔU_{FeC} を求めることができる。またこの理論が正しければ ΔU_{FeC} の値は炭素濃度に無関係に一定になるはずである。

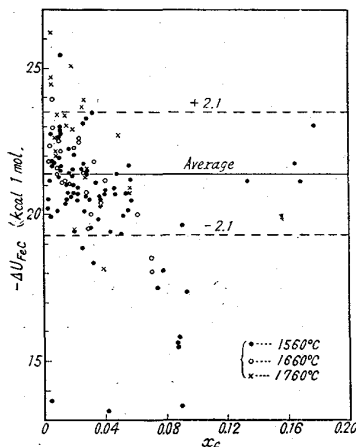


Fig. 5. ΔU_{FeC} at 1560 ~ 1760°C—Refer to eq. (27)

1560~1760°C の活量ならびに溶解度の実測値を用いて計算すると Fig. 5 のようになる。この図をみると厳密には濃度に無関係であるとはいえないが、この種の実験の精度を考慮に入ればほぼ一定とみなしてよいであろう。また温度の上昇にともなつて絶対値が幾分増大するようであるが大差はなく、この温度範囲における平均値として $\Delta U_{FeC} = -21,396 \text{ cal/mol}$ を得る。Fig. 5 に示すように平均値の $\pm 10\%$ の範囲内に全データの 80% が入る。次にこの ΔU_{FeC} の値を用いて (26) より $\mu_C^\circ - \mu_G$ の値を求めると 1560 ~ 1760°C の間の平均値として $19,356 \text{ cal/mol}$ を得る。これらの値を (25) に代入すると 1560 ~ 1760°C の製鋼温度範囲における活量の理論式として次式を得る。

$$RT \ln a_c = 19,356 - 21,396(1-x_c)^2 + RT \ln x_c \dots (28)$$

この式を用いて 1560°C における活量を計算してみると Fig. 6 に示すように全濃度範囲にわたつて実測値とよく一致している。

3. 考察

このように置換型模型によつて溶融 Fe-C 系の熱力学的性質を説明することができることがわかつたが、この

ことからただちに溶鉄中で鉄原子と炭素原子とが全く同等の資格で配列分布していると結論することはできない。しかし前述のように溶鉄では原子配列の乱れが大きく、置換型と侵入型の間のような状態にあり、活量という体系の平均的な性質に対して前者の

傾向が大きく効いてくるためであると思われる。このように原子配列の規則性に乏しい液体に対して準結晶模型を考えると自体理想化し実際から遠ざかることになるのに、さらにその上に鉄原子の格子と侵入型格子とに分け一種の超格子を考えることはさらに現実から遠ざかりかえつて近似の度が悪くなるものと思われる。

このように置換型模型によれば相互作用のエネルギーに正の値を考えたり、濃度依存性を考えたりする必要がなく、理論的にも無理なく全濃度範囲を説明することができる。

IV. 結 言

従来は固体のオーステナイトからの類推によつて溶融 Fe-C 系に対して侵入型模型を適用していたが、溶鉄中の炭素の活量について従来の理論と実測値とを比較してその矛盾を指摘した。その原因について考察し、原子配列の長距離規則性の欠除という液体の特殊性に着目して置換型模型によつて計算した結果全濃度範囲にわたつて実測値とよく一致した。(昭和37年6月寄稿)

文 献

- 1) 竹内栄外: 日本金属学会誌, B-14 (1950), p. 1
- 2) 堀川映二: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 533
- 3) 八木貞之助, 小野陽一: 学振54委, 615 (1961) 4月, 学振19委, 6367 (1961) 7月
- 4) S. MATOBA & S. BAN-YA: Technical Report Tohoku Univ., 20 (1955), p. 131
- 5) R. RUER & J. BIREN: Z. anorg. allgem. Chemie, 113 (1920), p. 98
- 6) J. CHIPMAN et alii: Trans. Amer. Soc. Metals, 44 (1952), p. 1215
- 7) J. A. KITCHENER et alii: Trans. Faraday Soc., 48 (1952), p. 608
- 8) H. SCHENCK & G. PERBIX: Arch. Eisenhüttenw. 32 (1961), p. 123

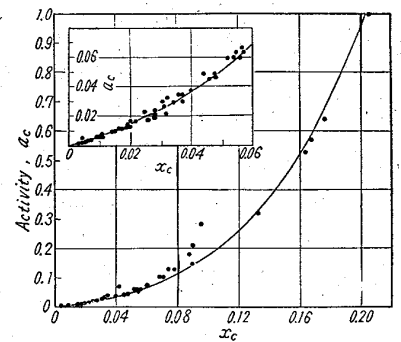


Fig. 6. Activity of carbon in molten iron at 1560°C—Comparison of theoretical curves with experimental values.^{11)~14)}

- 9) 金属便覧 (丸善, 1960), p. 2
- 10) "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties" (U.S. Natl. Bur. Standards, Ser. II, 1948-49)
- 11) F. D. RICHARDSON & W. E. DENNIS: Trans. Faraday Soc., 49 (1953), p. 171
- 12) A. RIST & J. CHIPMAN: Rev. Mét., 53 (1956), p. 796
- 13) S. BAN-YA & S. MATOBA: "Physical Chemistry of Process Metallurgy. Part I" (AIME, 1961), p. 373
- 14) K. SANBONGI & M. OHTANI: Sci. Rep. R. I. Tohoku Univ. Ser. A. 5 (1953), p. 263
- 15) 丹羽貴知蔵, 下地光雄, 新明正弘: 学振19委6544 (1961) 12月
- 16) C. BENEDICKS, N. ERICSSON & G. ERICSON: Arch. Eisenhüttenw., 3 (1930), p. 473

溶融鉄-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*

後藤和弘**・萬谷志郎***・的場幸雄***

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

Kazuhiro GOTO, Shiro BAN-YA and Sachio MATOBA

Synopsis:

The equilibrium of CO-CO₂ gas mixture with the carbon and the oxygen in molten iron-nickel and iron-chromium alloys was studied in the range of 0~100% Ni and 0~30% Cr at 1560°C, and following experimental results were obtained:

1. The relationships between the activity coefficients of the carbon or the oxygen and dissolved elements are expressed by the following equations.

$$\partial \log f_c^{(Ni)} / \partial \% Ni = 0.011 \dots \dots \dots < 70\% Ni$$

$$\partial \log f_c^{(Cr)} / \partial \% Cr = -0.033 \dots \dots \dots < 25\% Cr$$

$$\partial \log f_o^{(Ni)} / \partial \% Ni = 0.005 \dots \dots \dots < 60\% Ni$$

2. The product of the carbon and the oxygen in molten iron is decreased by addition of nickel, while it is increased by addition of chromium.

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、その溶解精錬過程における溶鋼中炭素および酸素の挙動については多くの興味もたれる。溶融鉄-クロムおよび鉄-ニッケル系合金の炭素の活量については、すでに F. D. RICHARDSON & W. E. DENNIS¹⁾ および T. FUWA & J. CHIPMAN²⁾ による CO-CO₂ 混合ガスと溶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³⁾ 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 H. CHEN & J. CHIPMAN⁴⁾, E. T. TURKDOGAN⁵⁾, H. A. WRIEDT & J. CHIPMAN⁶⁾, 坂尾、佐野⁷⁾ および的場、桑名⁸⁾ らに

よる測定があるが、炭素および酸素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-CO₂ 混合ガスと溶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に報告⁹⁾ 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係数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 $P_{CO}^2 / P_{CO_2} = 120 \sim 500$ 合金元素 Ni=0~100%, Cr=0~30

* 昭和36年10月本会講演大会にて発表

** 東京大学工学部冶金科 Ph. D.

*** 東北大学工学部金属工学科, 工博

*** 富士製鉄株式会社, 工博