

- 1) 簡単な設備でも操業上, 安全上特に問題はない.
- 2) 重油とコークスの置換率はほぼ計算値に近い値を示し大巾なコークス比の低下は銑鉄製造原価の低減に寄与する.
- 3) 重油使用量を増加すると置換率は低下し, 75 kg/t 以上は効果がなかった. この点については今後研究の余地がある.
- 4) 出銑量におよぼす影響は明らかでないが, ある限度以下であれば重油の吹き込みは出銑増に寄与する. 今回の試験においては湿度で熱補償を行なった関係もあり操業条件として, 還元ガス一定, ポッシュガス一定などにすることは困難で, また要求により増風なども併用して増産したため, これらの関係は一層明らかにならなかった.

(昭和37年9月寄稿)

## 文 献

- 1) 林, 小林, 鈴木: 日本鋼管技報, 22 (1961)  
「高炉における重油吹込について」
- 2) A. N. RAMM:  
「高炉精煉への高炉複合送風の適用」
- 3) A. M. DECKER: Report from CNRM  
「Theoretical Consideration on the Injection of Avaciliary Fuel into the Blast furnace」
- 4) E. J. OSTROWSKI: Research and Development Department Memorandum  
「Injection of Natural gas into the Blast Furnace」
- 5) J. MOLDEREG and A. Poos:  
「Fuel Injection tests on the Blast Furnace No.4 at the Cokerill-Qugrée works in Liège-Belgium」

# 溶鉄中の炭素飽和溶解度におよぼす Mo, Ti, Zr の影響\*

(溶鉄中の炭素の挙動に関する研究—II)

八木貞之助\*\*・小野 陽一\*\*\*

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

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

Teinosuke YAGI and Yôichi ONO

## Synopsis:

Measurements on the effects of molybdenum, titanium and zirconium on the solubility of carbon in molten iron were made and the periodicity of the interaction parameter with respect to the atomic number of the third element was confirmed to hold true for these elements.

Through the statistical-thermodynamical discussion, the physical meaning of the interaction parameter, its dependencies on temperature and carbon content and its relation to the free energy of formation of carbide were explained.

## I. 緒 言

前報<sup>1)</sup>において, 著者らは溶融 Fe-C 2 成分系における炭素の活量について従来の研究を検討し統計熱力学を用いて全濃度範囲にわたって活量を推定する方法を研究した. 一方現実の鉄鋼製錬の対象になるのは上述の基本系に多くの合金元素ならびに不純物として混入された元素を含んだ複雑な多成分系であり, 実際の反応を理解するにはこれら多成分系溶鉄中の炭素の活量を知る必要がある. しかし溶液論が初期の段階にある今日複雑な多成分系溶液の厳密な理論的取扱いは困難であり, また実験的にも多くの障害があつて広い温度ならびに濃度範囲に

わたって活量の精確な値を求めることは困難である.

炭素の活量に対する第3成分の影響を表わす相互作用母係数を求めるもつとも簡単な方法は溶鉄中の炭素飽和溶解度におよぼすその成分の影響を測定する方法であり, これは実験的に比較的容易であるため, 従来かなり多くの測定が行なわれている. 三本木一大谷<sup>2)</sup>, TURK-DOGAN et al<sup>3)</sup>, その他の研究者によつて炭素溶解度に対する第3成分の影響はその元素の周期律表における位置と密接な関係があることが見いだされたが, このような

\* 昭和37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

規則性がすべての元素について成り立つならば従来の測定結果をもとにして未測定元素の影響を推定することができるし、さらに溶鉄中における諸元素間の相互作用を解明するてがかりとなるであろう。

そこで本研究では Mo, Ti, Zr についてもこのような規則性が成り立つかどうかを確かめるための実験を行ない、さらに従来の測定値とともに総合的な考察を行なった。

## II. 実験方法

調査した溶解原料を黒鉛坩堝に入れてアルゴン雰囲気の下で所定の温度に炭素飽和に達するまで保持し、分析試料を採取して炭素と合金元素の濃度を定量した。

i) 実験装置 堅型シリコニット電気炉(炉口 35 mm, 炉長 300mm, 常用温度 1350°C)の中にアルミナ反応管(内径 24mm, 長さ 600mm)を入れ、反応管の中央部均熱帯に試料を入れた黒鉛坩堝(人造黒鉛, 灰分 0.2% 以下, 内径 15mm, 深さ 30mm)を、おいて加熱溶解した。温度はアルミナ防護管に入れた Pt/Pt-13% Rh 熱電対を坩堝の底につけて測定し、電位差式自動温度調節計を使用して制御し、±2°C の範囲内で一定に保つことができた。なお溶鉄の温度は 1°C 以内で均一であつた。アルゴンは市販ボンベを使用し、約 500°C に加熱したマグネシウム削屑の中を通して脱酸素の完全を期した。なお炉内の空気のアルゴンによる置換を迅速かつ完全にするため回転式真空ポンプを使用した。装置の配置を Fig. 1 に示す。

ii) 溶解原料 電解鉄と黒鉛粉をまぜて黒鉛坩堝に入れ高周波炉で溶解し、15mm φ の金型に鑄込んで白鉄となし、表面を研磨し適当な長さにつけて Fe-C 母合金とした。合金元素としてはモリブデン板 (Mo > 99.9%), スポンジ・チタン (Ti > 99.5%), スポンジ・ジルコニウ

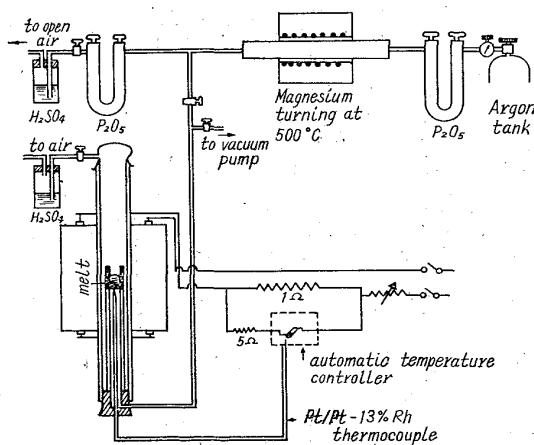


Fig. 1. Schema of experimental apparatus.

ム (Zr > 99.3%) を使用し、いずれも薄い箔にして添加した。

iii) 実験操作 約 20g の Fe-C 母合金を黒鉛坩堝に入れて反応管内に入れ真空ポンプにて管内の空気を除いた後アルゴンを導入する。この操作を数回繰返して完全にアルゴンで置換した後、アルゴン気流中で加熱する。約 1300°C に達したらその温度に保つて試料の溶解を待ち、つぎに真空ポンプにて排気して試料中のガスを除く。ふたたびアルゴンを導入し、所定量の合金元素を添加して実験温度まで昇温し、アルゴン気流中で実験温度に 2~3h 保つた後分析試料を採取する。分析試料は他端を減圧タンク (-20mmHg) に連結した内径 4mm の石英管を溶鉄中に浸し、減圧タンクに通ずるコックを開いて合金を吸い上げ水中に投じて急冷する。その操作に要する時間は 5s 以内で試料は完全に白鈍化する。試料の表面の皮膜をエメリー紙で研磨して除き、破碎後炭素と合金元素の分析に供した。予備実験の結果 30mm 以内に平衡に達することを確認したが、念のため 2~3h 実験温度に保つた。

iv) 分析方法 炭素は JIS-G 1211 の 2 (燃焼重量法) に、Mo は JIS-G 1317 の 2.1 に準じて行なつた。Ti は吸光度法<sup>4)</sup> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> で発色), Zr は重量法<sup>4)</sup> (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> で沈澱させ灼熱して ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> として秤量) によつて行なつた。

## III. 実験結果

実験結果を Table 1 に示す。表中  $x_j$  は第 3 成分のモル分率を表わし、 $S$  は炭素溶解度をモル分率で表わしたものである。

Zr の場合 1% 以上では Zr の溶解が困難であつたためそれ以上の濃度での測定はできなかつたが、それはこの濃度附近に ZrC の溶解限があるためと思われる。この点についてはさらに実験的に検討しなければならないが、当面の目的からそれるので一応保留した。また利用した電気炉の能力による制約のため高温における測定は行なえなかつた。

FUWA-CHIPMAN<sup>5)</sup> および盛ら<sup>6)</sup> は炭素飽和濃度と相互作用母係数の間につぎの関係式を導いた。

$$\begin{aligned} \epsilon_C^{(j)} &= (\partial \ln \gamma_C / \partial x_j)_{x_j \rightarrow 0, x_C \rightarrow S'} \\ &= - \{ 1 + (\partial \ln \gamma_C' / \partial \ln x_C)_{x_C \rightarrow S'} \} \\ (d \ln S / dx_j)_{x_j \rightarrow 0} & \dots \dots \dots (1) \end{aligned}$$

ここで  $\gamma_C'$  および  $S'$  はそれぞれ Fe-C 2成分系における炭素の活量係数および飽和濃度で、したがつて  $(\partial \ln \gamma_C' / \partial \ln x_C)_{x_C \rightarrow S'}$  は 2成分系の活量係数の炭素濃度による変化率の炭素飽和濃度における値である。

Table 1. Effect of Mo, Ti and Zr on the solubility of carbon in liquid iron.

	Temp. °C	Alloying element content		Carbon solubility	
		wt. %	$x_j$	wt. %	S
Mo	1350	3.12	0.0156	4.834	0.1932
		5.12	0.0163	4.881	0.1981
		12.55	0.0647	4.972	0.2048
		16.39	0.0852	5.127	0.2131
		20.15	0.1064	5.117	0.2158
		25.18	0.1348	5.281	0.2258
Ti	1350	1.06	0.0104	5.014	0.1968
		1.67	0.0164	5.131	0.2005
		3.44	0.0333	5.486	0.2115
		5.74	0.0545	5.998	0.2271
		9.05	0.0837	6.735	0.2484
	1450	0.62	0.0061	5.169	0.2020
		1.68	0.0163	5.387	0.2089
		3.01	0.0290	5.644	0.2167
		4.38	0.0417	5.964	0.2264
		5.35	0.0505	6.200	0.2334
Zr	1350	0.123	0.00064	4.794	0.1892
		0.258	0.00134	4.852	0.1918
		0.263	0.00137	4.811	0.1905
		0.320	0.00167	4.837	0.1914
		0.432	0.00225	4.869	0.1925
		0.634	0.00330	4.915	0.1942
		0.769	0.00400	4.950	0.1955

Table 2. Interaction parameters at carbon saturation.

	Temp. °C	$-(d \ln S / dx_j)_{x_j \rightarrow 0}$	$\epsilon_C^{(j)}$
Mo	1350	-1.32	-4.00
Ti	1350	-3.30	-10.01
"	1450	-3.10	-9.24
Zr	1350	-8.03	-24.35

Table 1 の測定結果より  $\ln S$  を  $x_j$  に対して図示しその勾配より  $-(d \ln S / dx_j)_{x_j \rightarrow 0}$  を求めると Table 2 第 3 列のようになる. Mo については不破らりによる 1450°C, 盛ら<sup>6)</sup>による 1550°C における測定があるが, それらから求めるとそれぞれ -1.00 および -1.07 となり本実験の結果と大体一致している.

(1) によつて  $\epsilon_C^{(j)}$  を求めるには  $(\partial \ln \gamma_C' / \partial \ln x_C)$   $x_C \rightarrow S'$  の値を知らなければならないが, 従来炭素飽和付近における活量あるいは活量係数の実測が行なわれていないので直接これを求めることはできない. 著者らは前報において統計熱力学を用いて全濃度範囲にあてはまる活量の理論式を得た. それによると

$$RT \ln \gamma_C' = 19,356 - 21,396(1 - x_C)^2 \dots\dots (2)$$

となる. この式は 1560~1760°C の実測値をもとにして求めたもので他の温度においても成り立つかどうか不明であるが, 一応すべての温度で成り立つものとしてこれを用いて測定結果より  $\epsilon_C^{(j)}$  の値を求めると Table 2 第 4 列のようになる.

つぎに従来の研究者<sup>2)3)5)~15)</sup> によるいろいろな第 3 成分についての測定結果より上述の方法によつて  $\epsilon_C^{(j)}$  の値を求め, 本実験の結果とともに第 3 成分の原子番号に対して図示すると Fig. 2 のようになる. Fig. 2 に見るように本実験による Ti, Zr の相互作用母係数は従来の

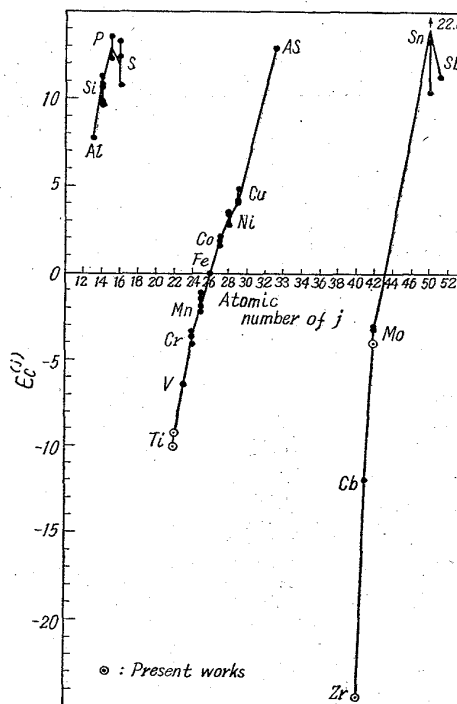


Fig. 2. Interaction parameter at carbon saturation vs. atomic number of j.

その他の元素の値から予測される妥当な値をとっており Ti, Zr についても相互作用母係数の規則性が裏付けられた。

IV. 考 察

炭素の活量に関する研究の本来の目的は現実の鉄鋼製錬における多成分系溶鉄中の炭素の活量を温度ならびに溶質の濃度の関数として求めることにあるが、前述のように幾多の実験的困難のため、現在は相互作用母係数という parameter によつて溶質成分の影響の有無、その程度を知ることができるにすぎない。

そこで相互作用母係数の物理的意味、その温度ならびに濃度依存性について統計熱力学的に簡単に考察してみよう。

前報りにおいて著者らは溶融 Fe-C 系は従来のように侵入型として取扱うよりは置換型として取扱つた方が実測値とよく一致することを示したが、この理論を第3成分を含む場合に拡張しよう。一般論はすでに多くの研究者によつて展開されているので、つぎにこれを Fe-C-j 系に適用した場合について簡単に述べる。

$N_{Fe}$  個の鉄原子、 $N_j$  個の  $j$  原子と  $N_C$  個の炭素原子からなる体系を考え、原子は置換型に配列分布していると、原子間の相互作用については最近接仮定を採用すると、相互作用による体系のポテンシャル・エネルギー  $E_{cf}$  は

$$E_{cf} = \epsilon_{FeFe} N_{FeFe} + \epsilon_{jj} N_{jj} + \epsilon_{cc} N_{cc} + \epsilon_{Fej} N_{Fej} + \epsilon_{FeC} N_{FeC} + \epsilon_{jC} N_{jC} \dots (3)$$

ここで  $\epsilon_{FeFe}$  は Fe-Fe 最近接原子対の相互作用のエネルギー、 $N_{FeFe}$  は Fe-Fe 対の数を表わし、その他も同様の意味を持つものとする。各原子対の数の間にはつぎの関係があるから

$$\left. \begin{aligned} ZN_{Fe} &= 2N_{FeFe} + N_{Fej} + N_{FeC} \\ ZN_j &= 2N_{jj} + N_{Fej} + N_{jC} \\ ZN_C &= 2N_{cc} + N_{FeC} + N_{jC} \end{aligned} \right\} (Z: \text{配位数}) (4)$$

これらを (3) に代入すると

$$E_{cf} = Z\epsilon_{FeFe} N_{Fe}/2 + Z\epsilon_{jj} N_j/2 + Z\epsilon_{cc} N_C/2 + \Delta\epsilon_{Fej} N_{Fej} + \Delta\epsilon_{FeC} N_{FeC} + \Delta\epsilon_{jC} N_{jC} \dots (5)$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta\epsilon_{Fej} &= \epsilon_{Fej} - (\epsilon_{FeFe} + \epsilon_{jj})/2 \\ \Delta\epsilon_{FeC} &= \epsilon_{FeC} - (\epsilon_{FeFe} + \epsilon_{cc})/2 \\ \Delta\epsilon_{jC} &= \epsilon_{jC} - (\epsilon_{jj} + \epsilon_{cc})/2 \end{aligned} \right\} \dots (6)$$

$N_{Fej}$ ,  $N_{FeC}$ ,  $N_{jC}$  が与えられたとき各原子対を準結晶格子点に配列する方法の数を  $G$  とし、鉄,  $j$ , 炭素各原子の振動の分配関数をそれぞれ  $f_{Fe}$ ,  $f_j$ ,  $f_C$  とすると体系の分配関数  $Z(T)$  は

$$Z(T) = f_{Fe}^{N_{Fe}} f_j^{N_j} f_C^{N_C} \sum_{N_{Fej}} \sum_{N_{FeC}} \sum_{N_{jC}} G e^{-E_{cf}/kT}$$

ここで簡単のため各原子は格子点にまったく無秩序に分布していると仮定すると、

$$G = N! / (N_{Fe}! N_j! N_C!) \dots (7)$$

ただし  $N = N_{Fe} + N_j + N_C$

$$\left. \begin{aligned} N_{Fej} &= ZN_{Fe} N_j / N, N_{FeC} = ZN_{Fe} N_C / N \\ N_{jC} &= ZN_j N_C / N \end{aligned} \right\} \dots (9)$$

(9) を (5) に代入し、(8) とともに (7) に代入すると体系の Helmholtz の自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Z(T) \\ &= Z\epsilon_{FeFe} N_{Fe}/2 - N_{Fe} kT \ln f_{Fe} + Z\epsilon_{jj} N_j/2 \\ &\quad - N_j kT \ln f_j + Z\epsilon_{cc} N_C/2 - N_C kT \ln f_C \\ &\quad + Z\Delta\epsilon_{Fej} N_{Fej}/N + Z\Delta\epsilon_{FeC} N_{FeC}/N \\ &\quad + Z\Delta\epsilon_{jC} N_{jC}/N + kT \{ N_{Fe} \ln (N_{Fe}/N) \\ &\quad + N_j \ln (N_j/N) + N_C \ln (N_C/N) \} \dots (10) \end{aligned}$$

したがつてこの溶鉄中の炭素 1 モルあたりの化学ポテンシャル  $\mu_C$  は、モル分子数を  $N_0$  とすると

$$\begin{aligned} \mu_C &= N_0 (\partial F / \partial N_C)_{T, V, N_{Fe}, N_j} \\ &= Z\epsilon_{cc} N_0/2 - RT \ln f_C + RT \ln (N_C/N) \\ &\quad + N_0 Z \Delta\epsilon_{FeC} (N_{Fe}/N)^2 + N_0 Z \Delta\epsilon_{jC} (N_j/N)^2 \\ &\quad + N_0 Z (\Delta\epsilon_{jC} + \Delta\epsilon_{FeC} - \Delta\epsilon_{Fej}) N_{Fe} N_j / N^2 \dots (11) \end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned} \mu_C^0 &\equiv Z\epsilon_{cc} N_0/2 - RT \ln f_C \\ \Delta U_{FeC} &\equiv N_0 Z \Delta\epsilon_{FeC}, \Delta U_{jC} \equiv N_0 Z \Delta\epsilon_{jC}, \\ \Delta U_{Fej} &\equiv N_0 Z \Delta\epsilon_{Fej} \dots (12) \end{aligned}$$

とおきモル分率を用いて表わすと

$$\begin{aligned} \mu_C &= \mu_C^0 + RT \ln x_C + \Delta U_{FeC} (1-x_C)^2 \\ &\quad + (\Delta U_{jC} - \Delta U_{FeC} - \Delta U_{Fej}) x_j \\ &\quad - (\Delta U_{jC} - \Delta U_{FeC} - \Delta U_{Fej}) x_j x_C + \Delta U_{Fej} x_j^2 \dots (13) \end{aligned}$$

黒鉛 1 モル当りの化学ポテンシャルを  $\mu_G$  とすると、黒鉛を標準状態とする炭素の活量  $a_C$  はつぎのようになる。

$$\begin{aligned} RT \ln a_C &= \mu_C - \mu_G \\ &= (\mu_C^0 - \mu_G) + RT \ln x_C + \Delta U_{FeC} (1-x_C)^2 \\ &\quad + (\Delta U_{jC} - \Delta U_{FeC} - \Delta U_{Fej}) x_j - (\Delta U_{jC} \\ &\quad - \Delta U_{FeC} - \Delta U_{Fej}) x_j x_C + \Delta U_{Fej} x_j^2 \dots (14) \end{aligned}$$

炭素の活量係数を  $\gamma_C \equiv a_C/x_C$  で定義し、任意の炭素濃度における相互作用係数を  $\xi_C^{(j)}$  で表わすと、

$$\xi_C^{(j)} \equiv (\partial \ln \gamma_C / \partial x_j)_{x_j \rightarrow 0} \dots (15)$$

(14) より

$$\begin{aligned} \xi_C^{(j)} &= (\Delta U_{jC} - \Delta U_{FeC} - \Delta U_{Fej}) (1-x_C) / RT \\ &= \Delta U_{FejC} (1-x_C) / RT \dots (16) \end{aligned}$$

ただし  $\Delta U_{FejC} \equiv \Delta U_{jC} - \Delta U_{FeC} - \Delta U_{Fej}$  とおいた。したがつて希薄溶液における相互作用母係数  $\epsilon_C^{(j)}$  は

$$\epsilon_C^{(j)} = (\partial \ln \gamma_C / \partial x_j)_{x_j, x_C \rightarrow 0} = \Delta U_{FejC} / RT \quad \dots\dots\dots (17)$$

また炭素飽和における相互作用母係数  $\epsilon_C^{(j)}$  は

$$\epsilon_C^{(j)} = (\partial \ln \gamma_C / \partial x_j)_{x_j \rightarrow 0, x \rightarrow S'} = \Delta U_{FejC} (1 - S') / RT \quad \dots\dots\dots (18)$$

となる。

(16)~(18) によると相互作用母係数は  $\Delta U_{FejC}$  に比例するが、定義により

$$\Delta U_{FejC} = - \{ (-\Delta U_{jC}) - (-\Delta U_{FeC}) - (-\Delta U_{Fej}) \} \quad \dots\dots\dots (19)$$

で  $(-\Delta U_{jC})$ ,  $(-\Delta U_{FeC})$ ,  $(-\Delta U_{Fej})$  は定義から明らかのようにそれぞれ溶鉄中における  $j$ -C, Fe-C, Fe- $j$  間の相互作用の程度、あるいは親和力の程度を表わすものであるから、相互作用母係数は溶鉄中における第3成分  $j$  の炭素に対する親和力と鉄の炭素に対するそれとの差を鉄と  $j$  との親和力と比較して表わす parameter であることがわかる。

従来の侵入型模型によると相互作用母係数は  $j$ -C 間の親和力と Fe-C 間のそれとの差だけに関係し Fe- $j$  間の親和力には関係しない<sup>16)17)</sup>。3成分系の場合にも置換型模型の方が妥当であることを暗示する例をつぎに示そう。いまいろいろな元素の炭化物の生成自由エネルギー<sup>18)</sup>を炭素1モルあたりの値で表わし各元素の原子番号に対して図示すると、Fig. 3 に示すようにやはり原子番号とともに規則的に変化し、Al, Si, S の場合を除いて

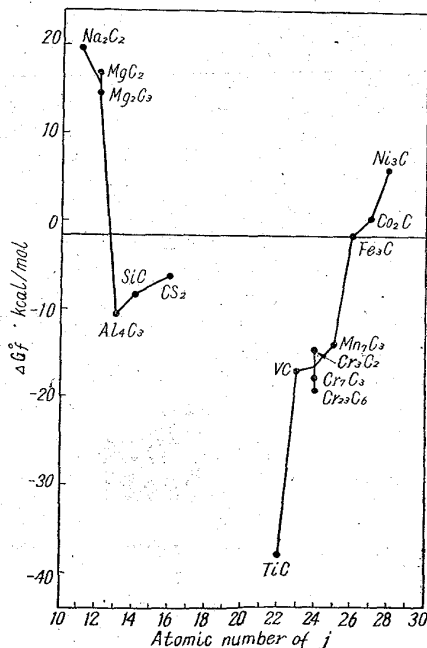


Fig. 3. Standard free energy of formation of carbide at 1600°C (per mol of carbon) vs. atomic number of element  $j$ .

は Fig. 2 の相互作用母係数と同一傾向を示している。溶鉄中における相互作用と炭化物におけるそれとは異なり同一に論じることができないが、両者の間に密接な関係があることは確かであろう。Fig. 3 によると SiC の生成自由エネルギーは Fe<sub>3</sub>C のそれよりも小さいので Si-C 間の親和力は Fe-C 間のそれよりも大きいものと思われる。この関係が溶鉄中においてもなりたつならば  $(-\Delta U_{SiC}) > (-\Delta U_{FeC})$  となり、侵入型模型によるならば Si の相互作用母係数は負になるはずである。しかし Fe-Si 系の活量の測定結果<sup>19)20)</sup>によると Si の活量は Raoult の法則からいじめるしく負に偏倚している。このことは Fe-Si 間の親和力  $(-\Delta U_{FeSi})$  が非常に大きいことを示しており、Si-C 間の親和力と Fe-C 間のそれとの差より Fe-Si 間の親和力の方が大きく (18), (19) によつて Si の相互作用係数は正になるものと思われる。一方 Fe-Cr, Fe-Mn, Fe-Co, Fe-Ni 系は理想溶液<sup>21)22)</sup>に近く、これらの元素と鉄との親和力は小さく相互作用母係数の値はもつぱら炭素に対する親和力の差に左右されるものと思われる。このように置換型模型によると炭化物の生成自由エネルギーの原子番号による変化と相互作用母係数のそれとの関係を定性的ながら無理なく説明できる。

つぎに Fig. 2 に示した諸元素の炭素飽和における相互作用母係数を温度と対して図示すると Fig. 4 のようになり、温度の影響はあまり大きくないが、一般的傾向として温度の上昇にともなつて  $\epsilon_C^{(j)}$  の絶対値は幾分減少する。この傾向はさき求めた理論式 (18) と一致している。

さて (18) より

$$\Delta U_{FejC} = \epsilon_C^{(j)} RT / (1 - S') \quad \dots\dots\dots (20)$$

となり、 $\epsilon_C^{(j)}$  と  $S'$  の測定値より  $\Delta U_{FejC}$  の値を求めることができる。Fig. 3 に示した測定値より求めた値の平均値を Table 3 第2列に示す。これらの値を用いて (17) により 1560°C における希薄溶液の相互作用母係数  $\epsilon_C^{(j)}$  を計算すると Table 3 第3列に示すようになる。表中第4列は FUWA-CHIPMAN が 1560°C で CO, CO<sub>2</sub>

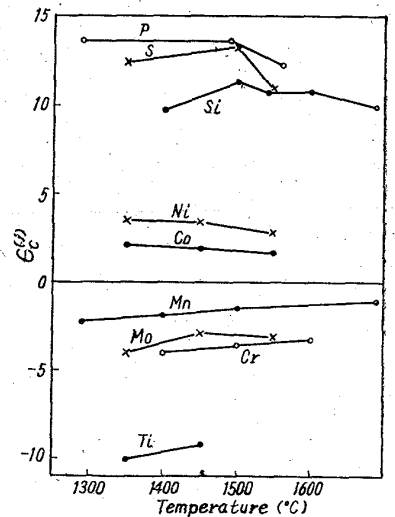


Fig. 4. Interaction parameter at carbon saturation vs. temperature.

Table 3. Comparison of theoretical values with experimentals.

j	$\Delta U_{FejC}$ kcal/mol	$\epsilon_C^{(j)}$ at 1560°C	
		Theoretical	Experimental <sup>5)</sup>
Al	36.7	10.1	
Si	47.6	13.1	
P	56.0	15.4	
S	52.6	14.4	12.0
Ti	-39.6	-10.9	
V	-29.4	-8.1	-8.0
Cr	-16.1	-4.4	-5.1
Mn	-7.0	-1.9	
Co	7.9	2.2	2.9
Ni	13.9	3.8	2.9
Cu	19.5	5.3	4.2
As	58.8	16.1	
Cb	-56.7	-15.6	-23.0
Zr	-96.8	-26.6	
Mo	-14.3	-3.9	-3.5
Sn	68.3	18.8	0.0
Sb	51.3	14.1	
W	-3.1	-0.9	-2.3

混合気体との平衡関係を測定して求めた値である。この実験の精度および理論式に含まれているパラメーターを求めるのに用いた溶解度のデータの精度を考慮に入れば、理論値と測定値とは錫の場合を除けばかなり良く一致しているといえることができる。

希薄溶液における炭素の活量に対する錫の影響については他に測定は行なわれていないが、SCHENCK-SPIEKER<sup>23)</sup>は 1550°C で錫の活量に対する炭素の影響を測定して  $\epsilon_{Sn}^{(C)} = 9.7$  を得た。(10) より  $\epsilon_j^{(C)}$  を求めると、

$$\epsilon_j^{(C)} = \epsilon_C^{(j)} \dots \dots \dots (21)$$

この関係を錫の場合に適用すると  $\epsilon_C^{(Sn)} = \epsilon_{Sn}^{(C)} = 9.7$  となり、Table 3 の理論値  $\epsilon_C^{(Sn)} = 18.8$  とはかなり差があるようであるが、Fig. 2 にみるように錫の場合溶解度のデータが測定者によつてかなり異なり、これらより直接計算すると  $\epsilon_C^{(Sn)} = 13.1 \sim 26.5$  となり必ずしも矛盾しない。いずれにしても FUWA-CHIPMAN の測定値のように  $\epsilon_C^{(Sn)} = 0$  ではなく、錫はかなりの影響を持つていると考えるべきであろう。

Table 3 の  $\epsilon_C^{(j)}$  と Fig. 4 の  $\epsilon_C^{(j)}$  とを比較すると相互作用母係数の絶対値は炭素濃度が増大すると幾分減少するが大して影響を受けないことがわかる。理論式(16)によるとやはり  $\epsilon_C^{(j)}$  の絶対値は炭素濃度とともに減少するが、その変化は炭素飽和においてせいぜい20%であつて実験誤差の範囲内に入ることを示しており、測定値の傾向と一致している。

V. 結 言

溶鉄中の炭素飽和溶解度におよぼす Mo, Ti, Zr の影

響を測定し、炭素飽和における相互作用母係数と第3成分の原子番号との間に従来認められていた規則的な関係がこれらの元素に対しても成り立つことを確認した。

さらに簡単な統計熱力学的考察によつて相互作用母係数の物理的意味を明らかにするとともに、相互作用母係数の温度ならび濃度依存性、炭化物の生成自由エネルギーとの関係を説明することができた。

(昭和37年6月寄稿)

文 献

- 1) 八木貞之助, 小野陽一: 鉄と鋼, 49 (1963) p. 133
- 2) 三本木貢治, 大谷正康: 東北大学選研彙報, 11 (1955), p. 217
- 3) E. T. TURKDOGAN, R. A. HANCOCK, S. I. HERLITZ and J. DENTAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 183 (1956), p. 69
- 4) E. C. PIGOTT: "Ferrous Analysis" (CHAPMAN & HALL LTD, 1953), p. 485, 538
- 5) T. FUWA & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959), p. 708
- 6) 盛利貞, 明田莞, 尾野均, 杉田宏: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1429
- 7) 不破祐, 藤倉正国, 的場幸雄: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 235
- 8) J. CHIPMAN & T. P. FLORIDIS: Acta Met. 3 (1955), p. 456
- 9) J. CHIPMAN et al.: Trans. Amer. Soc. Metals, 44 (1952), p. 1215
- 10) E. T. TURKDOGAN and L. E. LEAKE: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 179 (1955), p. 39
- 11) 万谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 643
- 12) 盛利貞, 小笠原武司, 長谷川宏, 畠山卓三, 山田武弘: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1147
- 13) E. T. TURKDOGAN and R. A. HANCOCK: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 179 (1955), p. 155
- 14) M. OHTANI & N. A. GOKCEN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 380
- 15) H. SCHENCK & G. PERBIX: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 123
- 16) 八木貞之助, 小野陽一: 学振19委, 6367 (1961) 7月
- 17) 和田春枝, 斎藤恒三: 日本金属学会誌, 25 (1961) p. 159
- 18) J. F. ELLIOTT & M. GLEISER: "Thermochemistry for Steelmaking" Vol. 1 (Addison-Wesley Press, 1960)
- 19) 三本木貢治, 大谷正康: 鉄と鋼, 39 (1953), p. 683
- 20) 佐野幸吉, 岡嶋和久: 日本金属学会誌, 20 (1956), p. 512
- 21) 三本木貢治, 大谷正康, 鉄と鋼, 40 (1954) p. 1106
- 22) L. C. McCABE: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 181 (1955), p. 207
- 23) H. SCHENCK & W. SPIEKER: Arch. Eisenhüttenwesen, 30 (1959), p. 641