

抄 録

— 製 鋼 —

Fe-Mn-Si-O系の平衡

(R. A. WOLSH, S. RAWACHANDRAN, Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963) 3, p. 560~562)

Mn が Si の脱酸力を増加させることは周知の事実であるが、著者らは Hilty, Crafts のアルゴン気流中、脱酸生成物存在下における Fe-Mn-Si-O 系の平衡実験結果を用いて、Mn の添加により脱酸生成物中の SiO₂ の活量がどのように低下するかを示し、この現象を定量的に説明している。Fe-Mn-Si-O 系において一定 Si 濃度および温度のもとでは鋼中酸素濃度は Mn 濃度の増加にともなつて減少し、この Mn 濃度の鋼中酸素濃度に対する影響は Si 濃度の増加にともなつて漸減し、鋼中の Si と酸素が SiO₂ と平衡するときには皆無となる。また一定 Mn 濃度および温度では、Si の増加により脱酸生成物中の SiO₂ の活量が増加し、ついには脱酸平衡は $a_{\text{SiO}_2} = 1$ で達成される。この SiO₂ 飽和点は一定温度および Mn 濃度のもとでは、Fe-Si-O 系および Fe-Mn-Si-O 系の平衡酸素濃度と Si 濃度の関係を同一図上に図示して、それら 2 曲線の交点として求めることができる。したがつて脱酸生成物中の a_{SiO_2} は Mn と Si の相対的な関係に依存する。著者らは Hilty, Crafts の Fe-Mn-Si-O 系の実験値と Fe-Si-O 系の熱力学的な数値より SiO₂ 飽和における比 Mn/Si を求めており、この値は一定温度においては Mn および Si 濃度には依存しない。同様に Mn, Si の種々の濃度に対して測定された鋼中酸素量から a_{SiO_2} を算出し、 a_{SiO_2} を Mn/Si により表わすことができる。ここで Mn の Si および酸素の活量係数に対する影響を無視して $a_{\text{Mn}}/a_{\text{Si}}$ の比に対して a_{SiO_2} を求め、次式をえた。

$$\log a_{\text{SiO}_2} = 0.5 \log (a_{\text{Mn}}/a_{\text{Si}})_{\text{sat.}} - 0.5 \log (a_{\text{Mn}}/a_{\text{Si}}) \dots \dots \dots (1)$$

(1)式に(2)式を代入して、最終的に a_{SiO_2} と温度、Mn/Si 比との関係式として(3)式をえた。

$$\log (a_{\text{Mn}}/a_{\text{Si}}) = -13.70 + 25,400/T \dots \dots \dots (2)$$

$$\log a_{\text{SiO}_2} = -6.85 + 12,700/T - 0.5 \log (a_{\text{Mn}}/a_{\text{Si}}) \dots \dots \dots (3)$$

(鈴木健一郎)

溶融鉄および溶融鉄合金の表面張力

(Brian F. DYSON: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963) 5, p. 1098~1102)

溶融鉄および Fe-S, Fe-Sn, Fe-P, Fe-Cu および Fe-Cu-S 合金の表面張力を 1550°C においてセシルドロップ法により測定した。反応室内を 1000°C で脱ガスし試料を再結晶アルミナ板上で溶解する。ついで 1550°C, アルゴン 0.25 気圧下に一定時間保持したときの試料の形状を BAES および KELLOG の方法により解析して表面張力, γ を求めた。 γ は次式であたえられる。

$\gamma = a^2 \rho g$: ρ 密度, g 重力の加速度, a 試料半径。この結果 1) 純鉄の表面張力は 1754 dyne·cm⁻¹, S はきわめて表面活性であり, Sn および Cu は S に比較して表面活性でなく, P はまったく表面不活性であること。2) Fe-C(1wt.%) - S 合金の表面張力は同じ濃度の S を含む Fe-S 合金のそれよりも小さいことが知られた。また純鉄の表面張力の値は従来の実験結果と必ずしも一致していないが、これは試料中の S 濃度の不一致にもよるが、主として純鉄の密度に対して確定的な値がないためである。溶質の表面活性は (1) 溶質の表面張力が溶媒のそれよりもかなり低い場合、(2) 溶液が Raoult の法則から正に偏倚する場合に最も大きいものと考えられ、この観点から Sn, Cu の表面活性に対してそれぞれ (1), (2) により説明している。また Fe-S 系に対しては Fe-FeS の擬 2 元系を考えると FeS は前記 (1), (2) のいずれの性質をも有しており、この点から S の表面活性が説明できる。

Fe-C-S系に対しては炭素自身は表面不活性であるが、S の活量を増加させ、ひいては表面張力を低下させてしている。なお本実験の測定値を示せばつぎのようになる。

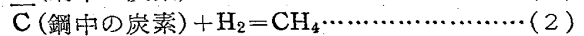
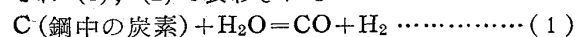
Fe-0.031% S : 1360 dyne·cm⁻¹, Fe-1% C-0.024% S : 1357 dyne·cm⁻¹, Fe-0.31% Sn : 1510 dyne·cm⁻¹, Fe-2.15% Cu : 1700 dyne·cm⁻¹. (鈴木健一郎)

— 熱 処 理 —

低炭素鋼薄板の湿水素雰囲気中脱炭

(R. M. HUDSON, Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963) 3, p. 695~699) 593~802°C において H₂, N₂, H₂O, CO 混合ガスによる低炭素鋼薄板の脱炭反応を検討した。

水蒸気が存在する場合、存在しない場合の脱炭反応はそれぞれ (1), (2) で表わされる。



(1) は本実験結果からも一次反応であることが明らかである。したがつて k_1 を速度定数として

$$\frac{dc}{dt} = -k_1 t \dots \dots \dots (3)$$

実験よりえられた k_1 は適当な水素および水蒸気分圧のもとで、固体状態での炭素の溶解度と、 α 鉄中の炭素の拡散定数を用いてえられた (1) 式の極限反応速度に接近する。また k_1 は温度、雰囲気が一一定のもとでは鋼板の厚さの 2 乗に比例し、一定の温度および板厚では雰囲気に依存する。したがつて実際の薄鋼板の脱炭反応速度は鋼板表面からの炭素の除去の過程をも含んだ表面層での反応に依存する。また k_1 に対する温度の影響は 635~719°C の範囲の温度上昇だけが有効であり、 γ 鉄の温度範囲では小さい。また H₂ は水蒸気濃度が大きい場合は k_1 に影響がない。したがつてこの場合 H₂ は雰囲気の還元性を保つのに有効である。一方水蒸気濃度が小さいときには水素濃度の増加により k_1 が増加する。したが

つてこの場合の脱炭反応は(1)および(2)に依存するものと考えられる。また CO の存在により k_1 が減少するが、鋼中の炭化物の形態はほとんど k_1 に影響しない。

(鈴木健一郎)

一性 質一

Fe-Ni-C系オーステナイト合金中の炭素の活量

(A. J. HECKLEN, P. G. WINCHEN, Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227, (1963) 3, p. 732~736)

固体 Fe-Ni-C 合金中の炭素の活量についてはすでに SMITH の CO-CO₂ 混合ガスと Fe-Ni-C 合金中の炭素間の平衡実験結果があるが、本実験は簡単な方法を用いて SMITH の 1000°C にあける実験結果との一致を確認し、ついで温度を 800, 1200°C に拡張して、C の活量の温度依存性に関する実験式をえている。

実験はニッケル濃度の異なる Fe-Ni-C 系試料数個および Fe-C 系試料を真空に引いたシリカ・カプセル中に挿入し、800, 1000, 1200°C において所定時間平衡させることにより行なわれ、この結果から Fe-Ni-C 系の炭素の活量を求めた。

予備実験により平衡は約 4 hr で達成され、この間ニッケルの試料間の移行は無視できる程度であることを確認している。試料は圧延した後 CH₄-H₂ 雰囲気中での変化あるいはグラファイトによる直接滲炭により炭素濃度は調整されている。

Fe-Ni-C 系の炭素活量算定の基礎となる Fe-C 系の炭素の活量係数 γ_c は SMITH の実験式(1)によつて計算された。

$$\log \gamma_c = 3 \cdot 25 X_c (X_c \text{は炭素の原子分率}) \dots\dots (1)$$

この結果 X_{Ni} (ニッケルの原子分率) が 0.3 以下の場合 (2)式が適用できることがわかつた。

$$\ln \gamma_c = \epsilon_c^{(C)} \cdot X_c + \epsilon_c^{(Ni)} \cdot X_{Ni}$$

($\epsilon_c^{(C)}$, $\epsilon_c^{(Ni)}$ はそれぞれ炭素におよぼす C, Ni の影響をあらわす相互作用母係数) $\dots\dots (2)$

$\epsilon_c^{(C)}$ は温度に依存せず 7.5 であり、 $\epsilon_c^{(Ni)}$ は熱力学的に予想されるとおり温度に依存し (3)式で表わされる。

$$\epsilon_c^{(Ni)} = 1 \cdot 3 + 3 \cdot 5 \times 10^3 / T \dots\dots (3)$$

したがつて (3)式を (2)式に代入して炭素、ニッケル

の原子分率と炭素の活量係数の関係式として (4)式をえた。

$$\ln \gamma_c = 7 \cdot 5 X_c + (1 \cdot 3 + 3 \cdot 5 + 10^3 / T) \cdot X_{Ni} \dots (4)$$

(鈴木健一郎)

一合 金一

Cr₂O₃ による固体 Fe-Cr-C 合金の脱炭平衡

(H. A. HANCOCK, I. M. PIDGEON, Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963) 3, p. 608~614)

最近 Fe-Cr-C 合金中の炭素を Cr₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂ などの酸化剤の存在下でレトルト中において減圧酸化除去する方法が一般的になつており、生成される CO の分圧を平衡値以下に保持することにより、Cr の酸化を避けて炭素を CO として除去することができる。

本実験では Cr₂₃C₆ あるいは Cr₇C₃ と Cr₂O₃ が共存するときの CO の平衡分圧を測定し、同系について研究した Boericke の測定結果とよく一致することを確認したのち、Fe-Cr-C 合金と Cr₂O₃ の共存時の平衡分圧を測定した。試料の Fe-Cr-C 合金は 5 種の Cr/Fe 比に対して炭素飽和の好合金を製造し、流水中に急冷し -35メッシュに破砕する。これをある程度酸化したのち 1100~1200°C に加熱して過剰の炭素を際き、放冷後 500°C で脱ガスしたものをを用いた。平衡温度は 1050~1400°C であり、CO のリーク、炭素の析出、熱分離効果などを防止するためにアルゴンガスを系内に循環させた。このため誤差は 1.5% 以内であり、精度の点で水銀マンネーター方式よりかなりよい。脱炭反応および平衡定数を (1), (2)式に示す。

$$\frac{C}{[in(Fe, Cr)_{23}C_6] + 1/3 Cr_2O_3} \rightarrow 2/3 Cr(in \alpha Fe) + CO \dots\dots (1)$$

$$k = \{a_{Cr}\}^{2/3} \cdot P_{CO} / a_c \cdot \{a_{Cr_2O_3}\}^{1/3} \dots\dots (2)$$

(2)式で $a_{Cr} = N_{Cr}$, $a_{Cr_2O_3} = 1$ と仮定し、測定値 P_{CO} を用いて a_c (炭化物 (Cr, Fe)₂₃C₆ 中の炭素の活量) を計算した結果、 a_c は Fe の増加により著しく増加する。CO の平衡分圧 P_{CO} は Fe-Cr-C 合金中の C と Fe の増加により著しく増加する。この関係を炭素飽和の各種 Fe-Cr 合金について、 $\log P_{CO}$ と $1/T$ で示せば直線関係がえられ、この直線は Fe-Cr 合金の組成により平行に移動する。したがつて実験に用いた Fe-Cr-C 合金の組成以外の組成をもつ合金にたいし P_{CO} の推測が可能である。

(鈴木健一郎)