

2) 各フッ化物を添加することにより、溶融滓の電導性は良好となるが、電導性を高める効果は同一モル数の添加において $\text{NaF} < \text{MgF}_2 < \text{CaF}_2 < \text{AlF}_3$ の順であり、分子中に含有される F の多いフッ化物ほど効果は大である。

3) 電導の活性化エネルギーはフッ化物添加により顕著に低下し、その添加量依存の傾向は粘性の活性化エネルギーの添加量依存の傾向とよく類似している。

4) また粘性の低い溶融滓ほど電導性は高く、粘性係数と電導度は互に逆比例の関係にある。

5) $\lg\text{-atom-F}$ 当たりの E_x と E_y はほぼ比例関係にあり、電導の活性化機構と粘性の活性化機構との密接な関連が推測される。

文 献

- 1) 加藤, 義輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 164
- 2) " " 51 (1965) 10, p. 166
- 3) " " 51 (1965) 10, p. 169
- 4) " " 52 (1966) 4, p. 580
- 5) " " 52 (1966) 4, p. 582
- 6) " " 52 (1966) 4, p. 584
- 7) " " 52 (1966) 4, p. 586
- 8) " " 52 (1966) 9, p. 1436
- 9) " " 52 (1966) 9, p. 1438

(98) 高炭素溶鋼中の炭素の活量におよぼす Ni, Mo, V, W および Co の影響

京都大学, 工学部

工博 盛 利貞・○藤村 侯夫

東海製鉄 野田 郁郎

Effects of Nickel, Molybdenum, Vanadium, Tungsten and Cobalt on the Activity of Carbon in High Carbon Liquid Steel.

Dr. Toshisada MORI, Kimio FUJIMURA and Ikuro NODA.

1. 結 言

溶鉄中炭素の活量におよぼす添加元素の影響については従来の研究は C の飽和濃度付近におけるものが大部分をしめており、一部が C の希薄濃度に関するものであった。

本研究は C の中間濃度での相互作用母係数を調べるため約 1% および約 0.7% C の炭素ポテンシャルを持つ CO-CO₂ 混合ガスを用いて、Fe-C-X 系溶融合金中の C の相互作用母係数: $\epsilon_C^{(X)}$ を 1550°C で求め、従来の C 飽和濃度および C 希薄濃度における $\epsilon_C^{(X)}$ 値と比較検討し、さらに統計熱力学的に誘導された相互作用母係数と実測値との比較考察を行なった。

2. 実験方法

試料溶解には高周波誘導加熱装置 (10 kW) を用いた。CO-CO₂ 混合ガス: 清浄化した CO, CO₂ をそれぞれ

一定の流速にして混合し、一定の混合比を持つて溶鉄上に流した。このように調整した混合ガスをマイクロオルザットガス分析装置で分析した結果、流速調整で決定したガス比と有意差はなかつた。なお CO の流速はほぼ 300 cc/min とし、ガス比は Fe-C-Ni 試料溶解の場合には $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} \approx 1.2 \times 10^{-3}$, Fe-C-Mo, V, W および Co 系試料溶解の場合には $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} \approx 2 \times 10^{-3}$ ($p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} = 1$) とした。

Fe-C-Ni 系試料溶解: 使用した溶解材料としては純鉄に塩基性電気炉製純鉄、さらにこれを用いて高周波誘導加熱式真空溶解鑄造装置により溶製した Fe-C (C ≈ 4.35%) および Fe-Ni (Ni ≈ 27%) 母合金を用いた。なお添加元素としての Ni には電解ニッケルを用いた。

所定のガス比を持つ CO-CO₂ 混合ガスと平衡する Fe-C 系合金中の C を測定するために純鉄と Fe-C 母合金を用いて学振の推奨値¹⁾による C 値に近い C 濃度を持つ試料を配合調整し、測温用孔 (3.5 mm φ × 15 mm) を内底部に持つ MgO るつぽを用いて混合ガス中で約 4 hr, 1550 ± 10°C に保持溶解後急冷して C 値を分析決定した。試料冷却に際しては清浄化したアルゴンを試料に吹きつけた。

測温には光高温計を用い、有効放射率既知の測温用孔の温度をプリズムを通して測定した。なおプリズムの透過率は当研究室で開発した透過率測定装置によつてあらかじめ決定した。Fe-C-Ni 系の試料調整の場合にも Ni 濃度に対して平衡値に近いと考えられる C 濃度を配合し溶解試料とした。試料量は Fe-C, Fe-C-Ni 系いずれも約 30 g とした。溶解、測温は 2 元系の場合と同様に行ない、保持時間は約 5hr で冷却後 C および Ni 値を分析決定した。なお混合ガスの反応炉内導入管として用いた石英管 (内径 6 mm φ) の先端と溶融試料面との距離は 5 mm 以内に設定し、混合ガスの熱分離効果を防ぎ所定のガス比を持つ混合ガスが試料と反応するようにした。

Fe-C-Mo, V, W および Co 系試料溶解: 溶解材料としての純鉄および Fe-C 母合金は同様のものを用い、添加元素としての Mo は純度 99.98% の Mo 板, V は純度 99.7% の V チップ, W は純度 99% の W 屑そして Co は純度 99.5% の Co 粒をそれぞれ用いた。

所定の炭素ポテンシャルを持つ混合ガスと平衡する Fe-C 系合金中の C を測定する方法は先の場合と同様に試料配合を行ない、自製の CaO るつぽを用いて混合ガス中で約 3hr, 1550 ± 10°C に保持溶解後急冷して C を分析決定した。

測温には光高温計を用いて溶融試料面の温度を測定した。なおこの時使用したプリズムの透過率は先に述べた透過率測定装置で決定し、Fe-C 溶融合金の有効放射率には 0.7% 程度の C は有効放射率に影響をおよぼさないものとして、測温用孔を持つ MgO るつぽと 2 台の光高温計を使つて溶融純鉄の有効放射率を測定してその値を用いた。

Fe-C-Mo, V, W および Co 系の試料調整の場合も各添加元素の濃度に対して平衡値に近いと考えられる C 濃度を配合し、上述の 2 元系の場合と同様に溶解し、冷却後 C および Mo, V, W ならびに Co を分析した。

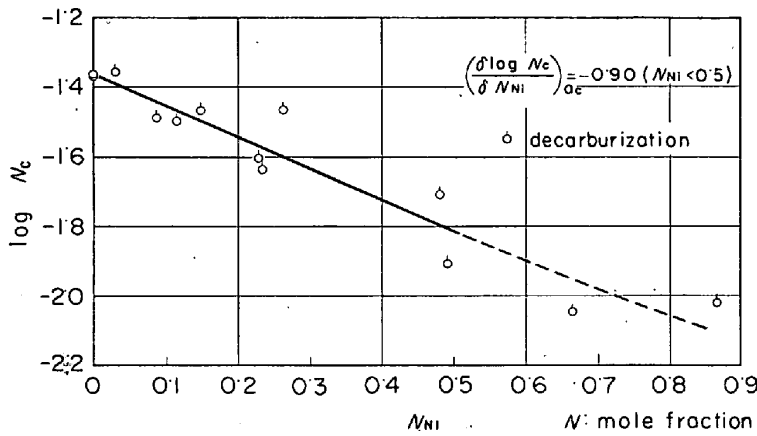


Fig. 1. Relation between $\log N_C$ and N_{Ni} at 1550°C .

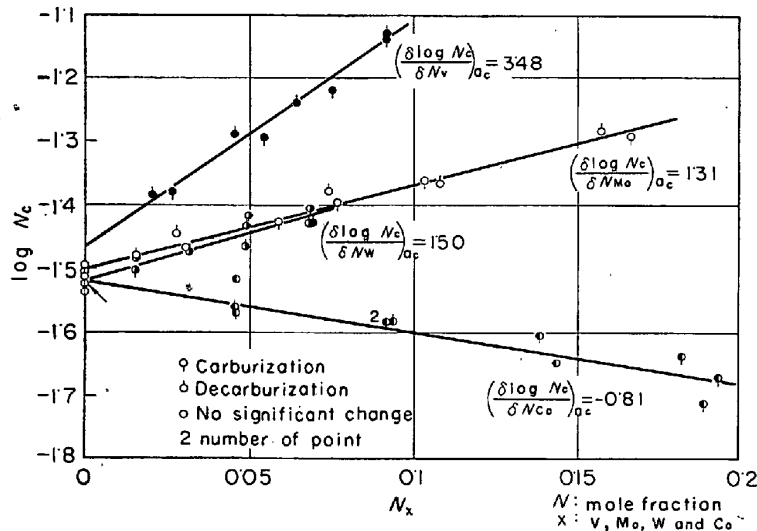


Fig. 2. Relation between $\log N_C$ and N_X at 1550°C .

なお試料量はいずれも 10g 前後とした。

3. 実験結果および考察

一般に Fe-C-X 系合金において温度を一定とし、C および X のモル分率を N_C , N_X で表わせば a_c が一定の場合には次式が成立する

$$(\delta \ln \gamma_C / \delta N_X)_{N_C} = -2.303 \{1 + 2.303 (\delta \log \gamma_C / \delta N_C)_{N_X} N_C\} (\delta \log N_C / \delta N_X)_{a_c} \dots (1)$$

(1) 式において $N_X \rightarrow 0$ とすれば $(\delta \log \gamma_C / \delta N_C)_{N_X}$ は γ'_C , N'_C (Fe-C 系合金中の C の活量係数ならびにモル分率) を用いて $(\delta \log \gamma'_C / \delta N'_C)_{N_X=0}$ と書かれ、ここで $N \ll 1$ の場合に、 $(\delta \log \gamma_C / \delta N_C)_{N_X} = (\delta \log \gamma'_C / \delta N'_C)_{N_X=0}$ と仮定すれば次式を得る。

$$(\delta \ln \gamma_C / \delta N_X)_{N_C} = -2.303 \{1 + 2.303 (\delta \log \gamma'_C / \delta N'_C)_{N_X=0} N'_C\} (\delta \log N_C / \delta N_X)_{a_c} \dots (2)$$

ここで $(\delta \log \gamma'_C / \delta N'_C)_{N_X=0}$ の値は RIST and CHIPMAN²⁾ が与えた次の関係式より求めることができる。

$$\log \gamma'_C = (4350/T) \{1 + 4 \times 10^{-4} (T - 1770)\} (1 - N_{Fe}^2) + (1180/T) - 0.87 \dots (3)$$

なお (2) 式の $(\delta \log N_C / \delta N_X)_{a_c}$ は a_c が一定の時の N_X の変化に対する $\log N_C$ の変化を表わす曲線の傾斜より求めることができる。したがって本実験において測

定した各溶融合金の C および X を用いて $\log N_C$ および N_X を計算し、前者を縦軸に、後者を横軸にとつて $\log N_C$ および N_X との関係の求めればよい。以上の操作によつて C におよぼす X の相互作用母係数: $\epsilon_C^{(X)}$ が与えられる。

さて Ni を添加した場合の $\log N_C$ の変化を Fig. 1 に、Mo, V, W および Co を添加した場合の $\log N_C$ の変化を Fig. 2 に示した。図に示した $(\delta \log N_C / \delta N_X)_{a_c}$ の値は $\log N_C$ と N_X の間に直線関係が存在するものとし最小 2 乗法を用いて算出したものであり、 $N_X=0$ の時の縦軸の切片の値から N'_C を計算すれば N の場合で $N'_C(Ni=0) = 0.0432$, 以下それぞれ $N'_C(NMo=0) = 0.0318$, $N'_C(NV=0) = 0.0343$, $N'_C(NW=0) = 0.0303$ および $N'_C(NCo=0) = 0.0305$ となつた。以上の各 N'_C の値と (3) 式とから 1550°C における $(\delta \log \gamma'_C / \delta N'_C)_{N_X=0}$ を計算し、(2) 式より $\epsilon_C^{(X)}$ を計算した結果、 $\epsilon_C^{(Ni)} = 3.0$, $\epsilon_C^{(Mn)} = -4.1$, $\epsilon_C^{(V)} = -11$, $\epsilon_C^{(W)} = -4.6$ および $\epsilon_C^{(Co)} = 2.5$ を得た。

上に得られた $\epsilon_C^{(X)}$ の値を C 飽和濃度における値あるいは希 C 薄濃度における値と比較することは、従来求められてなかつた C 中間濃度での $\epsilon_C^{(X)}$ の値を考察する上にも価値がある。そこで Fig. 3 に C 飽和系、C 希薄系ならびに本実験の結果を示した。図においては C 飽和系の $\epsilon_C^{(X)}$ と C 希薄系のそれとの間に直線関係があるものと仮定して実直線を引いたが本実験結果を加味して考えると Ni, Co では十分にその直線性を満足し、Mo もほぼ直線に近い。一方 W および V の場合は大きく偏位している。しかし Mo と W の値が近いのは $\epsilon_C^{(X)}$ 値の周期性の点から見れば妥当であると考えられる。この場合本実験結果を含む最小値を

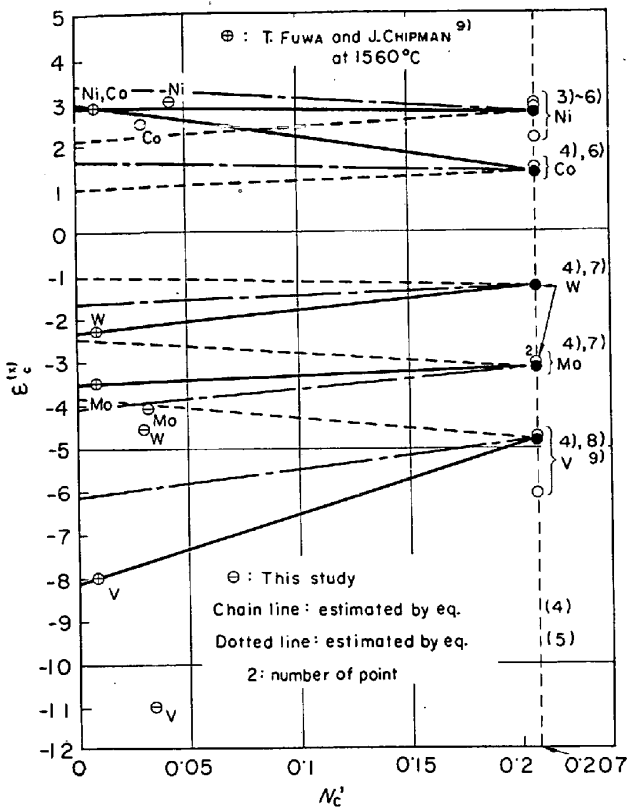
持つ曲線を考えることは $\epsilon_C^{(X)}$ の本質にさかのぼることになり詳細な論議は困難な問題であるが、 $\epsilon_C^{(X)}$ の持つ物理的意味を理解するために和田・斎藤¹⁰⁾が溶融鉄合金を正則溶液と仮定して結熱力学的手法で導いた式を修正した次の 2 式を用いて実測値と比較してみる。

$$\epsilon_C^{(X)} = (\delta \ln \gamma_C / \delta N_X)_{N_X=0, N_C} = \{Z_1 (1 - N'_C) / RT\} \times (-W_{FeX} + W_{XC} - W_{FeC} + W_{FeFe}) \dots (4)$$

C 原子が鉄母格子 (f.c.c.) に X 原子とともに置換型格子点を占めると仮定したもので、 Z_1 は配位数、 W は各原子間の bond energy を示す。

$$\epsilon_C^{(X)} = (\delta \ln \gamma_C / \delta N_X)_{N_X=0, N_C} = \{Z_2 / RT (1 - N'_C)\} (W_{XC} - W_{FeC}) \dots (5)$$

C 原子が鉄母格子 (f.c.c.) に対して侵入型格子点、X 原子は置換型格子点をしめると仮定したもので、 Z_2 は配位数を示す。ここで両式において溶融鉄合金における各原子間の W を理論的に厳密に求めることが困難であるから 1 つの目安として C 飽和系の $\epsilon_C^{(X)}$ 値 (●印) を用いて W を含む項を計算し、それより $N'_C < 0.207$ の $\epsilon_C^{(X)}$ 値を推定したのが Fig. 3 中の鎖線および点線である。Ni と Mo の場合は方程式 (4) に近い値を示したが特に V ではその差は大きい。これは C 飽和系の実測値より推定することにも問題は残るが $\epsilon_C^{(X)}$ の絶対値が大になれば



N'_C : Mole fraction of carbon in Fe-C alloy
Fig. 3. Relation between interaction parameter : ϵ_C^X and N'_C .

理論式の前提条件である構成原子の無秩序配列を必ずしも満足しないことを示すものであろう。なお(4)式によれば ϵ_C^X と N'_C 間に直線関係、(5)式によれば曲線関係が存在することになるが、この問題を検討するにはさらに精度の高い測定と $N'_C=0.1$ 近傍での ϵ_C^X 値が期待され、さらには溶融 Fe-C 合金中の C の飽和濃度までの正確な活量曲線を求める必要がある。

4. 結 言

1) 1550°C において中間濃度の炭素ポテンシャルを持つ CO-CO₂ 混合ガスを用いて Fe-C-X 系溶融合金中の X 添加による C 濃度の変化を測定した。その結果 Ni および Co は C の活量を増大し、Mo, W および V は減少させる。

2) 測定結果より相互作用母係数を求めた結果次のようになった。

$$\begin{aligned} (\partial \ln \gamma_C / \partial N_{Ni})_{N_C=0.043} &= 3.0 \\ (\partial \ln \gamma_C / \partial N_{Mo})_{N_C=0.032} &= -4.1 \\ (\partial \ln \gamma_C / \partial N_V)_{N_C=0.034} &= -11 \\ (\partial \ln \gamma_C / \partial N_W)_{N_C=0.030} &= -4.6 \\ (\partial \ln \gamma_C / \partial N_{Co})_{N_C=0.031} &= 2.5 \end{aligned}$$

3) ϵ_C^X の実測値と統計熱力学的に導いた ϵ_C^X 値を近似的な目安として C 飽和系の ϵ_C^X 値を用いて比較した。

本実験を遂行するにあたってご協力下さった細田義郎 桜井市蔵、岡島弘明の 3 氏に深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) 日本学術振興会製鋼第 19 委: $O + CO = CO_2$,

$C + CO_2 = 2CO$, $C + O = CO$ 反応の平衡に関する推奨値 (1960)

- 2) A. RIST and J. CHIPMAN: Rev. Mét., 53(1956), p. 796
- 3) K. SCHICHEL and E. PRWOWARSKY: Arch. Eisenhüttenw., 3 (1929), p. 139
- 4) H. SCHENCK and M. G. FROHBERG: Steelmaking the Chipman Conference, (1965), p. 95 (The M.I.T. Press)
- 5) 盛, 小笠原, 長谷川, 山田: 水曜会誌, 14(1962) 8, p. 387
- 6) E. T. TURKDOGAN and R. A. HANCOCK, S. I. HERLITZ and J. DENTAN: J. Iron & Steel Inst., 183 (1956), p. 69
- 7) 盛, 明田, 尾野, 杉田: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1429
- 8) 盛, 藤村, 彼島: Memoirs Fac. Eng., Kyoto Univ., 25 (1963) 1, p. 83
- 9) T. FUWA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met., & Pet. Eng., 215 (1959), p. 708
- 10) 和田, 斎藤: 日本金属学会誌, 25 (1961), p. 159

(101) 合成 Fayalite の水素による還元性について

(ファイアライトの生成と還元に関する研究—II)

名古屋工業技術試験所

工博 荻輪 晋・○山田 守

On the Reduction of Synthetized Fayalite with Hydrogen.

(The study of the formation and reduction of fayalite—II)

Dr. Susumu MINOWA and Mamoru YAMADA.

1. 緒 言

前報¹⁾では鉄酸化物と α -Quartz とからの Fayalite (Fe_2SiO_4) の生成速度, および酸化物を添加した場合に Fe_2SiO_4 の生成量に対する影響について述べた。その結果高温では Fe_2SiO_4 がかなり生成しやすいくことがわかった。また筆者らはすでに Hercynite ($FeAl_2O_4$) の生成と還元に関する実験を行ない、その結果から還元条件により種々の Hercynite 固溶体が存在することを報告²⁾している。一方最近岩本らの Iron-Chromite に関する報告³⁾などに見られるごとく溶鋼中における非金属存在物の挙動についての論議がさかんになってきている。 Fe_2SiO_4 の溶鋼における存在は宮下らの報告⁴⁾からも明らかであるが、その還元ないしは分解過程については今までほとんど明らかにされていないのが現状といえる。

筆者らはこのような観点から今回合成した Fe_2SiO_4 を水素気流中で還元し、その結果を反応速度論的な立場から検討し、また X 線回折などにより還元過程を追求してみた。