

溶融鉄合金中炭素と酸素の活量について*

70628

鈴木 良朋**・萬谷 志郎***・不破 祐***

Activity of Carbon and Oxygen in Liquid Iron Alloys

Yoshitomo SUZUKI, Shiro BAN-YA, and Tasuku FUWA

Synopsis:

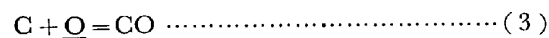
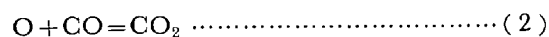
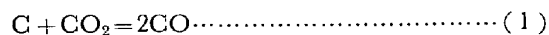
The effects of alloying elements on the activity coefficient of carbon and oxygen in liquid iron have been studied by measuring the equilibrium, \underline{C} (in Fe) + $\text{CO}_2 = 2\text{CO}$, at a temperature of 1560°C. The activity coefficient of carbon is increased by the addition of cobalt and decreased by molybdenum, tungsten, vanadium, niobium and tantalum. The activity of oxygen in Fe-C-O-j systems containing the-deoxidizing elements such as vanadium and niobium will be expressed by applying the first terms and cross product terms in WAGNER's use of the Taylor series. Phosphorus, nickel, and cobalt decrease the product of carbon and oxygen in liquid iron, and vanadium, niobium, chromium, and molybdenum increase it.

(Received Apr. 6, 1970)

1. 緒 言

溶鉄中炭素と酸素の活量については、すでに F. D. RICHARDSON と W. E. DENNIS¹⁾, A. RIST と J. CHIPMAN²⁾, 萬谷, 的場³⁾ により詳細な研究が行なわれているが、さらに合金元素を含む系については、T. FUWA と J. CHIPMAN⁴⁾ のほか、二の測定が行なわれているのみであり、特に炭素と酸素を総合的に測定した報告はみあたらない。本研究はさきに報告された後藤・萬谷・的場¹⁰⁾ によるニッケルおよびクロムを含む系の測定に続いて、コバルト、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブおよびタンタルを含む合金系について鉄-炭素-酸素間の化学平衡を測定し、溶鉄中炭素と酸素の活量係数におよぼす合金元素の影響を求めようとするものである。

本測定は 1560°C にて、CO-CO₂ 混合ガスの混合比 $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} = 200 \sim 300$ で、添加合金元素の酸化物および炭化物が生成しない範囲にて行なったものであり、その平衡関係は次式によって示される。



上式における真の平衡定数、および炭素、酸素の活量については、既述のように萬谷・的場³⁾ の詳細な測定があり、これらの値を基準にして炭素および酸素の活量係数におよぼす合金元素の影響を求めた。

2. 実験方法

実験装置および方法は、萬谷・的場³⁾ による Fe-C-O 系平衡測定とほぼ同様であり、その大略は次のとおりである。

2.1 実験装置および材料

CO₂ はボンベガスを用い、CO は熱硫酸に蟻酸を滴下して作り、おのおの十分に精製し、毛细管流量計で流量を調整して混合し、反応管内に送り込む。測定中混合ガスの流量は 200 ml/min である。CO-CO₂ 混合ガス比の検定は、液体空気を用いて減圧容量法により行なう。反応管は内径 38 mm の不透明石英管であり、溶解用炉は 20 kVA 水銀間隙式高周波炉を用い、温度測定は光高温計によつた。

試料は電解鉄を真空溶解した純鉄棒 (径 20 mm, Si = 0.001%, Mn = 0.008%, P = 0.01%, S = 0.003%) を用い、これに良質黒鉛粒 (灰分 0.08% 以下) を配合した。添加元素として市販の純金属を使用した。その純度はモリブデン、バナジウム 99.9% 以上、ニオブ、タンタル 99.7% 以上、タングステン 99.6% 以上、コバルト 99.5% 以上である。一回の溶解試料は、前述純鉄棒、黒鉛粒、合金元素を適宜配合し、45~50 g である。

* 昭和44年10月本会講演大会にて発表
昭和45年4月6日受付

** 新日本製鉄(株)釜石製鉄所

*** 東北大学工学部 工博

坩堝は実験室にて作製したマグネシヤ坩堝を使用した。その寸法は内径 20 mm, 高さ 5 cm である。

2.2 実験操作

前述純鉄棒と合金元素を適宜に配合した坩堝を反応管内に装入し、水素を 130 ml/min の流量で反応管内に約 20 min 間流し、反応管内の空気を十分置換した後、水素気流中で試料を高周波炉により加熱溶解する。約 30 min 水素気流中で溶解した後、あらかじめ一定混合比に調整した CO-CO₂ 混合ガスに切り換え、実験条件に従い適量の炭素粒を温度測定用小孔より溶融試料中に添加して、実験温度 1560°C に一定に保持する。平衡到達時間は、これまでの測定より 4 hr でほぼ十分であることがわかっているため、一定測定条件で 6 hr 溶解を行なった。

溶解中反応管内の混合ガス供給管先端と溶鉄表面間の距離をできるだけ短くするため、反応管下部キャップ部の操作により 4 mm 以下となるようにした。6 hr 溶解を行なった後は高周波炉の電流を切り、溶解試料を反応管内下部にさげて急冷する。この急冷法で大部分の試料は十分緻密な試料が得られたが、測定系によっては多数の気泡や小孔を発生するものがあり、そのような試料は酸素分析用試料としては不十分なものであった。

2.3 試料の化学分析

急冷した試料は表面の耐火物を削り落した後、偏析の影響をさけるため中心より縦方向に 4 等分し、その 2 個を酸素分析用試料とし、残りを粉砕して炭素および添加元素の分析試料とした。炭素分析は燃焼重量法、酸素は真空溶融法により行なった。酸素分析の再現性は $\pm (0.06 \times [\%O] + 0.0002) \%O$ である。添加元素の分析は日本標準規格に従い、バナジウムは滴定法、モリブデン、タングステン、ニオブ、タンタル、コバルトは重量法を採用した。

3. 実験結果

以上の方法により、1560°C において各種合金元素を含む溶鉄中炭素、酸素と CO-CO₂ 混合ガス間の平衡関係を測定し、炭素と酸素の活量におよぼす合金元素の影響を求めた。行なつた測定範囲における CO-CO₂ 混合ガスの混合比は $P_{CO^2}/P_{CO_2} = 200 \sim 300$ であるが、大部分のものは 260 程度である。合金元素の濃度範囲は、いずれも酸化物および炭化物の生成しない範囲であり、コバルト 25%, モリブデン 20%, タングステン 25%, バナジウム 10%, ニオブ 10%, タンタル 1% までの組成範囲である。これらの結果を Table 1~6 に示す。溶解試料の急冷は炉内急冷法により、大部分のものは緻密な試料が得られたが、1/3 程度のものは凝固時におけるガス放出または凝固収縮により気泡や小孔を発生した。このような試料は酸素分析において異常な高値や低値を示すため除外した。しかし本研究における酸素濃度範囲は 0.02~0.002%O 程度で低く、酸素については必ずしも十分な結果は得られなかつた。

4. 結果の計算と考察

4.1 溶融鉄合金中炭素の活量について

CO-CO₂ 混合ガスと溶鉄中炭素の平衡関係は前述(1)式で示され、溶鉄中各成分の濃度にモル分率 (N) を用い、炭素の活量の基準を無限希薄溶液にとれば次式が得られる。

$$K_1 = P_{CO^2}/P_{CO_2} \cdot a_c \quad a_c = \gamma_c \cdot N_c$$

ただし、 γ_c は炭素の活量係数

K_1 は (1) 式の真の平衡定数

本研究における酸素濃度は十分低い値であるので、酸素による炭素の活量に対する影響を無視しうるものとするれば、炭素の活量係数におよぼす合金元素の影響 γ_c^j は

Table 1. Experimental results, Fe-Co alloys, 1560°C.

Heat No	Gas ratio		Final concentration			Apparent equilibrium constant		
	P_{CO^2}/P_{CO_2}	P_{CO_2}/P_{CO}	% C	% O	% Co	$\log P_{CO^2}/P_{CO_2} [\%C]$	$\log P_{CO_2}/P_{CO} [\%O]$	$\log P_{CO} [\%C][\%O]$
ST 8	253	0.00393	0.443	0.0053	5.23	2.757	-0.129	2.628
ST 20	294	0.00339	0.464	0.0039	5.22	2.802	-0.059	2.743
ST 10	253	0.00393	0.414	0.0043	10.3	2.786	-0.041	2.746
ST 9	253	0.00393	0.394	0.0037	10.5	2.808	0.025	2.833
ST 21	294	0.00339	0.443	0.0034	10.6	2.822	0.004	2.826
ST 11	253	0.00393	0.370	0.0034	15.3	2.835	0.059	2.895
ST 12	253	0.00393	0.380	0.0037	15.4	2.823	0.029	2.853
ST 22	294	0.00339	0.414	0.0036	15.6	2.851	-0.020	2.831
ST 13	253	0.00393	0.342	0.0027	20.8	2.869	0.163	3.033
ST 23	294	0.00339	0.389	0.0027	20.8	2.878	0.104	2.982
ST 16	253	0.00393	0.330	0.0025	25.3	2.885	0.191	3.077
ST 7	253	0.00393	0.432	—	5.15	2.768	—	—

Table 2. Experimental results, Fe-Mo alloys, 1560°C.

Heat No	Gas ratio		Final concentration			Apparent equilibrium constant		
	P_{CO^2}/P_{CO_2}	P_{CO_2}/P_{CO}	% C	% O	% Mo	$\log P_{CO^2}/P_{CO_2}$ [%C]	$\log P_{CO_2}/P_{CO}$ [%O]	$\log P_{CO}/$ [%C][%O]
S T 41	254	0.00393	0.506	0.0058	3.82	2.701	-0.166	2.534
S T 6	267	0.00373	0.576	0.0053	7.57	2.666	-0.154	2.512
S T 43	254	0.00393	0.550	0.0059	7.71	2.664	-0.174	2.489
S T 46	254	0.00393	0.601	0.0045	12.0	2.626	-0.054	2.571
S T 47	254	0.00393	0.562	0.0044	15.0	2.655	-0.050	2.604
S T 48	254	0.00393	0.634	0.0045	15.3	2.603	-0.060	2.542
S T 50	254	0.00393	0.683	0.0043	19.6	2.570	-0.039	2.530
S T 62	267	0.00373	0.692	0.0043	19.9	2.586	-0.062	2.525
S T 59	267	0.00373	0.486	—	3.9	2.740	—	—
S T 87	258	0.00387	0.505	—	4.17	2.708	—	—
S T 44	254	0.00393	0.528	—	8.0	2.682	—	—
S T 60	267	0.00373	0.613	—	11.9	2.639	—	—
S T 45	254	0.00393	0.576	—	12.0	2.644	—	—
S T 61	267	0.00373	0.649	—	15.8	2.614	—	—

Table 3. Experimental results, Fe-W alloys, 1560°C.

Heat No	Gas ratio		Final concentration			Apparent equilibrium constant		
	P_{CO^2}/P_{CO_2}	P_{CO_2}/P_{CO}	% C	% O	% W	$\log P_{CO^2}/P_{CO_2}$ [%C]	$\log P_{CO_2}/P_{CO}$ [%O]	$\log P_{CO}/$ [%C][%O]
S T 51	267	0.00373	0.490	0.0054	5.88	2.736	-0.164	2.573
S T 53	267	0.00373	0.502	0.0053	11.8	2.726	-0.155	2.571
S T 54	267	0.00373	0.502	0.0043	11.8	2.726	-0.059	2.667
S T 56	267	0.00373	0.558	0.0049	17.7	2.680	-0.114	2.566
S T 64	258	0.00387	0.537	0.0049	17.8	2.682	-0.106	2.575
S T 65	258	0.00387	0.547	0.0034	23.7	2.674	0.055	2.728
S T 63	258	0.00387	0.471	—	5.8	2.739	—	—
S T 58	267	0.00373	0.564	—	23.4	2.675	—	—

Table 4. Experimental results, Fe-V alloys, 1560°C.

Heat No	Gas ratio		Final concentration			Apparent equilibrium constant		
	P_{CO^2}/P_{CO_2}	P_{CO_2}/P_{CO}	% C	% O	% V	$\log P_{CO^2}/P_{CO_2}$ [%C]	$\log P_{CO_2}/P_{CO}$ [%O]	$\log P_{CO}/$ [%C][%O]
S V 7	270	0.00369	0.513	0.0073	0.74	2.721	-0.296	2.425
S V 6	263	0.00378	0.467	0.0115	0.76	2.751	-0.483	2.268
S V 8	270	0.00369	0.622	0.0077	1.04	2.638	-0.319	2.318
S V 9	270	0.00369	0.653	0.0120	2.35	2.616	-0.512	2.104
S V 2	263	0.00378	0.616	0.0082	2.28	2.630	-0.336	2.295
S V 10	270	0.00369	0.700	0.0104	3.07	2.586	-0.450	2.136
S V 1	263	0.00378	0.602	0.0109	3.12	2.640	-0.460	2.181
S V 3	263	0.00378	0.685	0.0098	3.24	2.584	-0.414	2.171
S V 11	270	0.00369	0.761	0.0099	3.47	2.550	-0.429	2.121
S V 4	263	0.00378	0.751	0.0120	4.09	2.544	-0.502	2.044
S V 12	270	0.00369	0.865	0.0144	4.96	2.494	-0.591	1.903
S V 5	263	0.00378	0.815	0.0183	5.21	2.509	-0.685	1.825
S V 13	270	0.00369	0.991	0.0145	5.76	2.435	-0.594	1.841
S V 15	270	0.00369	0.999	0.0187	7.03	2.432	-0.705	1.727
S V 17	270	0.00369	1.320	0.0203	8.96	2.311	-0.740	1.570
S V 18	270	0.00369	1.320	0.0237	9.81	2.311	-0.808	1.503
S V 65	234	0.00425	0.727	0.0162	4.51	2.508	-0.581	1.927
S V 66	234	0.00425	0.706	0.0155	4.72	2.520	-0.562	1.959
S V 68	234	0.00425	0.747	0.0186	4.96	2.496	-0.641	1.855
S V 8	270	0.00369	0.592	—	1.41	2.659	—	—
S V 16	270	0.00369	1.050	—	7.95	2.410	—	—
S V 55	167	0.00585	0.412	—	2.75	2.608	—	—
S V 64	167	0.00585	0.576	—	2.77	2.510	—	—
S V 56	167	0.00585	0.537	—	2.87	2.493	—	—
S V 57	167	0.00585	0.501	—	3.19	2.523	—	—

Table 5. Experimental results, Fe-Nb alloys, 1560°C.

Heat No	Gas ratio		Final concentration			Apparent equilibrium constant		
	P_{CO_2}/P_{CO_2}	P_{CO_2}/P_{CO}	% C	% O	% Nb	$\log P_{CO_2}/P_{CO} [\%C]$	$\log P_{CO_2}/P_{CO} [\%O]$	$\log P_{CO}/[\%C][\%O]$
S T 66	258	0.387	0.470	0.0069	0.84	2.740	-0.249	2.490
S T 67	258	0.387	0.518	0.0069	0.88	2.697	-0.249	2.447
S T 69	258	0.387	0.557	0.0083	1.84	2.666	-0.332	2.333
S T 70	258	0.387	0.549	0.0078	2.55	2.672	-0.304	2.367
S T 71	258	0.387	0.588	0.0090	2.62	2.642	-0.371	2.270
S T 72	258	0.387	0.609	0.0104	3.35	2.627	-0.429	2.197
S T 83	258	0.387	0.636	0.0086	3.73	2.608	-0.346	2.261
S T 74	258	0.387	0.690	0.0084	4.27	2.573	-0.338	2.234
S T 75	258	0.387	0.655	0.0100	4.44	2.595	-0.412	2.182
S T 80	258	0.387	0.747	0.0892	4.69	2.538	-0.363	2.175
S T 68	258	0.387	0.697	0.0098	4.79	2.568	-0.404	2.164
S T 79	258	0.387	0.820	0.0090	5.55	2.498	-0.367	2.130
S T 78	258	0.387	0.779	0.0097	5.64	2.520	-0.398	2.121
S T 85	258	0.387	0.657	—	2.92	2.594	—	—
S T 84	258	0.387	0.627	—	2.97	2.614	—	—
S T 73	258	0.387	0.632	—	3.62	2.611	—	—
S T 82	258	0.387	0.688	—	3.93	2.574	—	—
S T 81	258	0.387	0.774	—	5.02	2.223	—	—

Table 6. Experimental results, Fe-Ta alloys, 1560°C.

Heat No	Gas ratio		Final concentration			Apparent equilibrium constant		
	P_{CO_2}/P_{CO_2}	P_{CO_2}/P_{CO}	% C	% O	% Ta	$\log P_{CO_2}/P_{CO} [\%C]$	$\log P_{CO_2}/P_{CO} [\%O]$	$\log P_{CO}/[\%C][\%O]$
S Y 17	294	0.00339	0.571	0.0057	0.30	2.712	-0.224	2.488
S Y 2	253	0.00393	0.608	0.0067	0.86	2.619	-0.229	2.391
S Y 5	253	0.00393	0.627	0.0061	0.95	2.606	-0.187	2.419
S Y 6	253	0.00393	0.618	0.0072	0.95	2.612	-0.265	2.350
S Y 3	253	0.00393	0.516	0.0047	0.37	2.690	-0.076	2.615
S Y 19	294	0.00339	0.604	—	0.40	2.687	—	—
S Y 18	294	0.00339	0.555	—	0.46	2.724	—	—
S Y 4	253	0.00393	0.593	—	0.74	2.630	—	—

次式によって得られる。

$$\log \gamma_C^j = \log K_1'' - \log K_1' = \log K_1'' - \log K_1 - \log \gamma_C^j$$

ただし、ここで K_1'' は Fe-C-O-j 系、 K_1' は Fe-C-O 系における見かけの平衡定数。

上式において Fe-C-O 系における平衡測定については、萬谷、的場⁹⁾の報告によれば 1560°C において次式が与えられている。

$$\log K_1' = 3.975 + 6.40N_C \quad \text{at } 1560^\circ\text{C}$$

したがって上式を用いて各合金元素の影響 γ_C^j を計算しうる。 $\log \gamma_C^j$ の値は比較的合金濃度の低い範囲では、合金濃度 N_j との間に直線関係が成立し、その勾配より相互作用母係数 $\varepsilon_C^j = 2.303 \partial \log \gamma_C^j / \partial N_j$ が得られる。また相互作用係数 e_C^j への換算については、LUPIS と ELLIOTT⁹⁾ によって示されているが、モリブデン、タンゲステンのように鉄と著しく原子量の異なる元素では一次の項のみの計算では十分ではなく、さらに二次、三次の項の換算も必要であり、その換算式は BAN-YA と CHIPMAN¹⁸⁾ と同様の計算により次式が導き出される。

$$\text{二次項} \quad \frac{2.303}{2} \frac{\partial^2 \log f_C}{\partial [\%j]^2} = \varepsilon_C^j \frac{M_{Fe}(M_j - M_{Fe})}{(100M_j)^2} + 1/2 \left(\frac{M_j - M_{Fe}}{100M_j} \right)^2$$

$$\text{三次項} \quad \frac{2.303}{6} \frac{\partial^3 \log f_C}{\partial [\%j]^3} = \varepsilon_C^j \frac{M_{Fe}(M_j - M_{Fe})^2}{(100M_j)^3} + 1/3 \left(\frac{M_j - M_{Fe}}{100M_j} \right)^2$$

ただし、 M_{Fe} 、 M_j は鉄および合金元素 j の原子量、上式は $\log \gamma_C^j$ が N_j の一次関係で示される場合に使用できる。

4.1.1 コバルトの影響

鉄-コバルト合金中の炭素の活量係数を Fig. 1 に示す。コバルト濃度 $0.24N_{Co}$ ($25\%Co$) までほぼ直線関係で示され、これより相互作用母係数として次式が得られた。

$$\varepsilon_C^{Co} = \frac{\partial \ln \gamma_C^{Co}}{\partial N_{Co}} = 2.303 \times 0.608 = 1.40$$

$$\dots\dots\dots N_{Co} < 0.24$$

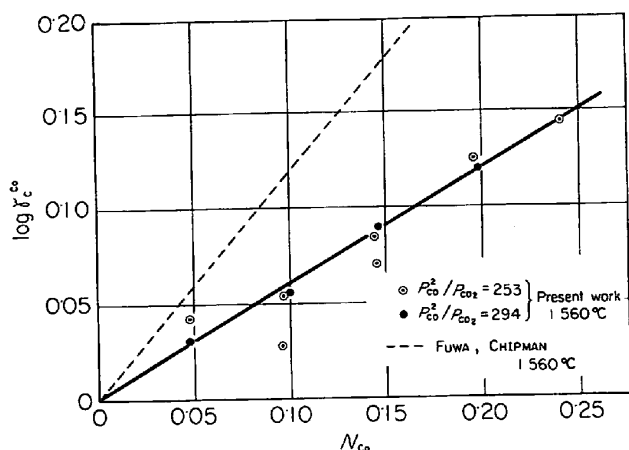


Fig. 1. Effect of cobalt on the activity coefficient of carbon in liquid iron.

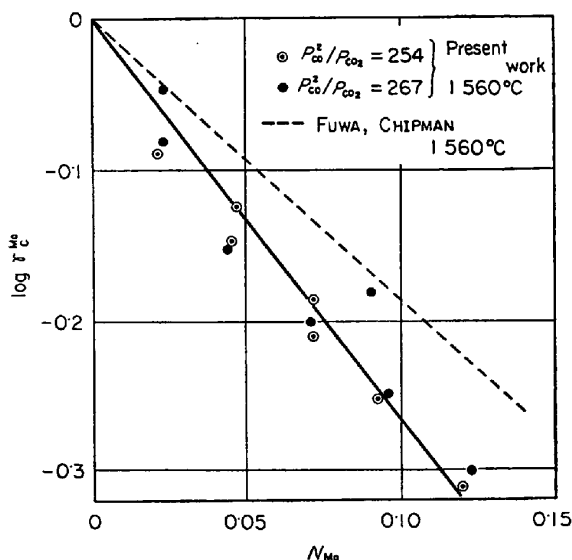


Fig. 2. Effect of molybdenum on the activity coefficient of carbon in liquid iron.

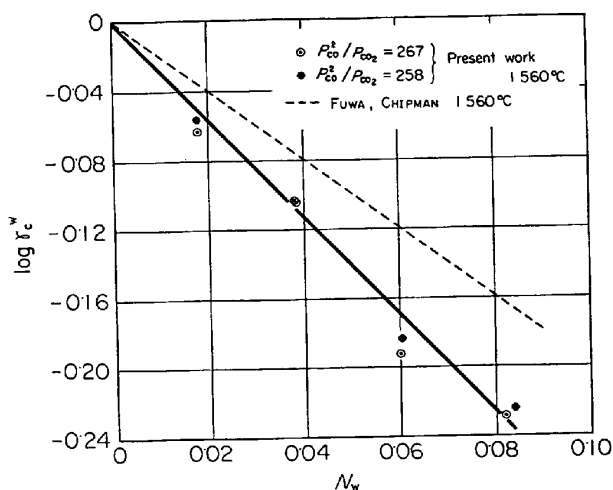


Fig. 3. Effect of tungsten on the activity coefficient of carbon in liquid iron.

これを重量百分率との関係に換算すれば

$$\log f_C^0 = 0.0060[\%Co] \dots \dots \dots \%Co < 25\%$$

Fig. 1 中点線は FUWA と CHIPMAN⁴⁾ による値を比較のため換算して示したものであり、 $e_C^0 = 0.012$ と報告しており著者らの値より 2 倍ほど高い値を示している。

4.1.2 モリブデンの影響

Fig. 2 に鉄-モリブデン合金中炭素の活量係数を示す。モリブデンは炭化物を生成しやすい元素であり、炭素の活量を低下せしめることがわかる。測定範囲 $0.12 N_{Mo}$ ($20\%Mo$) までほぼ直線関係で示され、次式が得られた。

$$\epsilon_C^{Mo} = \frac{\partial \ln \gamma_C^{Mo}}{\partial N_{Mo}} = 2.303 \times (-2.67) = -6.15$$

$$\dots \dots \dots N_{Mo} < 0.12$$

これを重量百分率に換算すれば次式を得る。

$$\log f_C^{Mo} = -0.0137[\%Mo] - 0.000061[\%Mo]^2 \dots \dots \dots \%Mo < 20\%$$

FUWA と CHIPMAN⁴⁾ は上記の値として $e_C^{Mo} = -0.009$ を得ており、測定誤差を考慮すればほぼ一致した値が得られた。

4.1.3 タングステンの影響

溶鉄中炭素の活量係数におよぼすタングステンの影響を Fig. 3 に示す。これより相互作用母係数として、 $0.08 N_W$ ($23\%W$) までの範囲で次式を得た。

$$\epsilon_C^W = \frac{\partial \ln \gamma_C^W}{\partial N_W} = 2.303 \times (-2.84) = -6.54$$

$$\dots \dots \dots N_W < 0.08$$

また重量百分率との関係に換算すれば次式を得る。

$$\log f_C^W = -0.0056[\%W] - 0.000050[\%W]^2 \dots \dots \dots \%W < 23$$

FUWA と CHIPMAN⁴⁾ は本系の値として $e_C^W = -0.003$ を提出しており、著者らの値は約倍程度高い値である。

4.1.4 バナジウムの影響

鉄-バナジウム系合金における測定結果を Fig. 4 に示す。これより相互作用母係数として次式を得た。

$$\epsilon_C^V = \frac{\partial \ln \gamma_C^V}{\partial N_V} = 2.303 \times (-7.0) = -16.1$$

$$\dots \dots \dots N_V < 0.1$$

また重量百分率との関係に換算すれば次のようである。

$$\log f_C^V = -0.077[\%V] \dots \dots \dots \%V < 10$$

FUWA と CHIPMAN⁴⁾ は上記の値として $e_C^V = -0.038$ を提出しており、これを換算して示せば Fig. 4 中点線の値であり、著者らの値より半分程度低い値である。

4.1.5 ニオブの影響

炭素の活量におよぼすニオブの影響を Fig. 5 に示す。

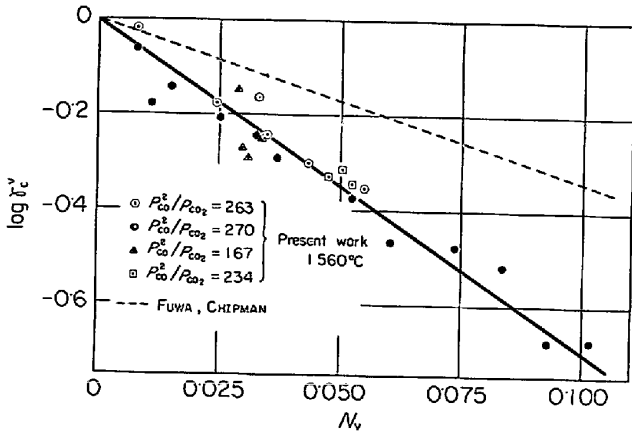


Fig. 4. Effect of vanadium on the activity coefficient of carbon in liquid iron.

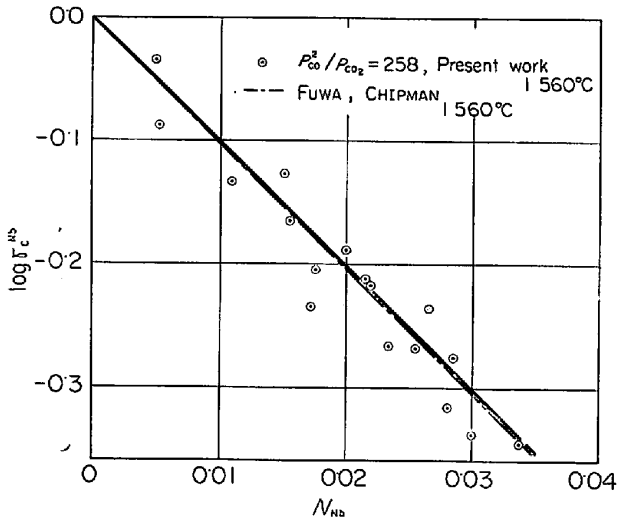


Fig. 5. Effect of niobium on the activity coefficient of carbon in liquid iron.

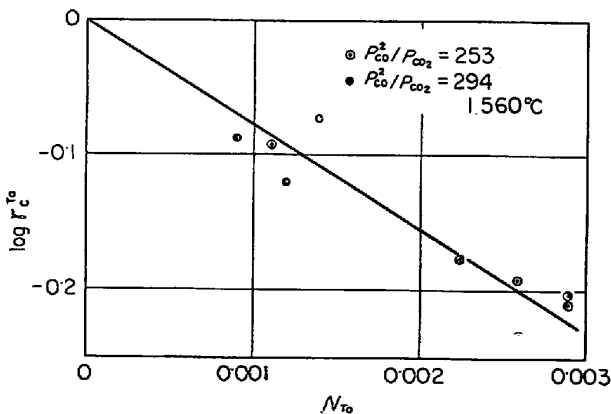


Fig. 6. Effect of tantalum on the activity coefficient of carbon in liquid iron.

本系の測定においては溶解後坩堝内壁が著しく汚染されることから、高濃度範囲で一部酸化物の生成が予想されるが、平衡に達していたと思われるものを示せば Fig. 5

のようである。これより測定範囲 $N_{Nb}=0.034(5.6\% Nb)$ の範囲で次式を得た。

$$\epsilon_c^{Nb} = \frac{\partial \ln r_c^{Nb}}{\partial N_{Nb}} = 2.303 \times (-10.1) = -23.3$$

$$\dots\dots\dots N_{Nb} < 0.034$$

これを重量百分率との関係に換算すれば次式を得る。

$$\log f_c^{Nb} = -0.059[\%Nb] - 0.0024[\%Nb]^2$$

$$\dots\dots\dots \%Nb < 5.6$$

FUWA と CHIPMAN⁴⁾は本系の値として $\epsilon_c^{Nb} = -0.060$ を得ており、Fig. 5 に示したように著しくよく一致している。

4.1.6 タンタルの影響

Fig. 6 に鉄-タンタル系における結果を示す。本系の結果は測定数も少なく十分な結果とはいえないが、次式によって示される。

$$\epsilon_c^{Ta} = \frac{\partial \ln r_c^{Ta}}{\partial N_{Ta}} = 2.303 \times (-77) = -177$$

$$\dots\dots\dots N_{Ta} < 0.003$$

これより重量百分率との関係は次式のようにになる。

$$\log f_c^{Ta} = -0.23[\%Ta] \dots\dots\dots \%Ta < 1.0$$

4.2 溶融鉄合金中酸素の活量について

CO-CO₂ 混合ガスと溶鉄中酸素の平衡関係は (2) 式で示される。溶鉄中各成分の濃度を重量百分率で示し、酸素の活量の基準を無限希薄溶液にとり、(2) 式の真の平衡定数を K_2 とすれば次が得られる。

$$K_2 = P_{CO_2} / P_{CO} \cdot a_o \quad a_o = f_o [\%O]$$

ただし f_o は溶鉄中酸素の活量係数

既述のように本研究における酸素濃度は十分低い値であるから、酸素による酸素の活量係数におよぼす影響は無視しうる程度の値であり、これより酸素の活量係数におよぼす合金元素の影響 f_o^j は次式によって得られる。

$$\log f_o^j = \log K_2' - \log K_2' \\ = \log K_2'' - \log K_2 - \log f_o^c$$

ただし、ここで K_2' および K_2'' は Fe-C-O 系および Fe-C-O-j 系における見かけ上の平衡定数。

上式において Fe-C-O 系における平衡測定については萬谷、的場⁹⁾により 1560°C について次式が提出されている。

$$\log K_2' = -0.0059 - 0.421[\%C]$$

したがって上式を用いて酸素の活量係数におよぼす合金元素の影響 $\log f_o^j$ を求めることができる。一方酸素の活量係数におよぼす合金元素の影響 f_o^j については、水素水蒸気と溶鉄中酸素の化学平衡測定から、FLORIDIS と CHIPMAN¹⁰⁾、桑名・的場¹¹⁾、坂尾・佐野¹²⁾による詳細な研究が示されており、測定系によりほぼ一致した値

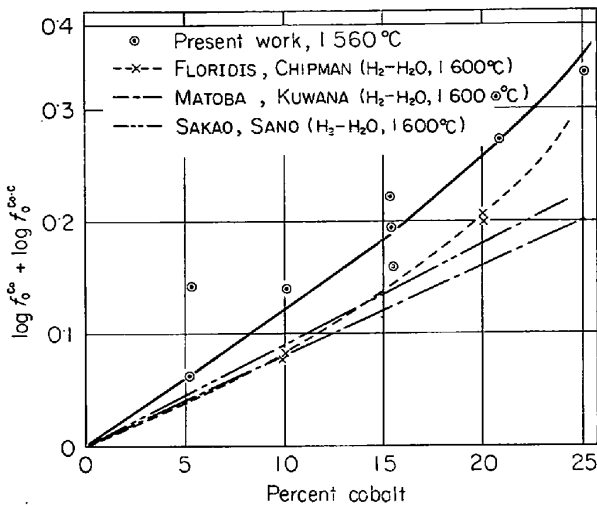


Fig. 7. Effect of cobalt on the activity coefficient of oxygen in liquid iron.

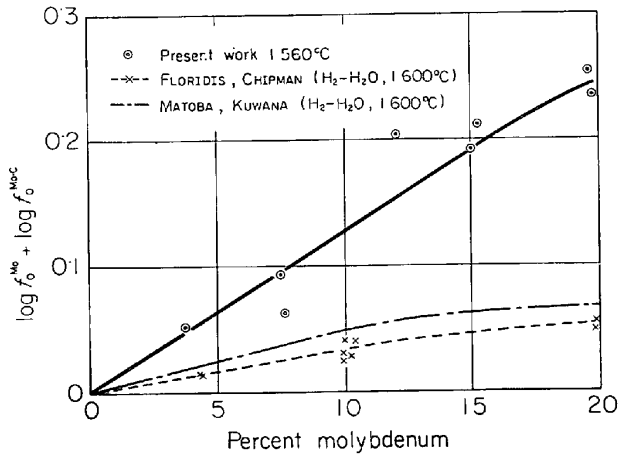


Fig. 8. Effect of molybdenum on the activity coefficient of oxygen in liquid iron.

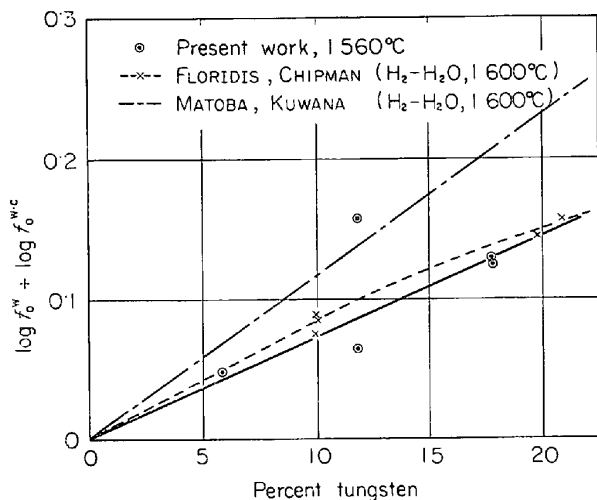


Fig. 9. Effect of tungsten on the activity coefficient of oxygen in liquid iron.

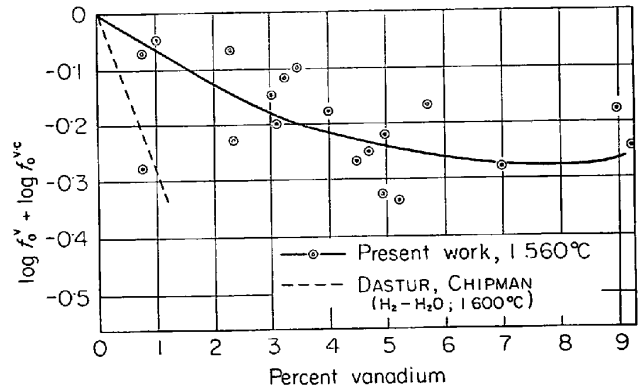


Fig. 10. Effect of vanadium on the activity coefficient of oxygen in liquid iron.

が提出されている。したがって本測定のように炭素 0.5 ~ 1.0% ほどを含む系より得られた値が、より単純な系である Fe-O-j 系測定結果と著しく異なり、その差が合金濃度とともに大きくなる場合には、さらに cross product の項 $\partial^2 \log f_O / \partial [\% j] \partial [\% C]$ を考慮すべきであると考えられる。したがってそのような系では次式が成立している。

$$\begin{aligned} \log f_O^j + \log f_O^{jC} &= \log K_2'' - \log K_2' \\ &= \log K_2'' - \log K_2 - \log f_O^C \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ただし } \log f_O^{jC} &= (\partial^2 \log f_O^{jC} / \partial [\% j] \partial [\% C]) \\ &[\% j] \cdot [\% C] \text{ である。} \end{aligned}$$

しかし Fe-C-O-j 系より得た値と、Fe-O-j 系より得た値の差を cross product の項として表現すべきか、または単なる実験誤差として取り扱うべきかについては多くの問題点を残しており、現状においてはその判断となる十分な資料がなく、今後の研究にまつべき問題である。

4.2.1 コバルトの影響

鉄-コバルト系合金中における、酸素の活量係数におよぼすコバルトの影響を Fig. 7 に示す。本系については FLORIDIS と CHIPMAN¹⁰⁾、桑名・的場¹¹⁾、および坂尾・佐野¹²⁾による H₂-H₂O 平衡からの測定があり、低濃度範囲でよく一致しており、FLORIDIS と CHIPMAN $e_O^{\text{Co}} = 0.007$ 、桑名・的場 $e_O^{\text{Co}} = 0.008$ 、坂尾・佐野 $e_O^{\text{Co}} = 0.009$ が提出されている。本研究のデータはバラツキは大きいですが、酸素分析の誤差を考慮すれば、FLORIDIS と CHIPMAN の値に近い値であり、前述の cross product の項 $\log f_O^{\text{CoC}}$ は誤差範囲にあると考えられ、相互作用助係数は次式のようなになる。

$$\log f_O^{\text{Co}} = 0.012 [\% \text{Co}] \quad \% \text{Co} < 15\%$$

4.2.2 モリブデンの影響

Fig. 8 に溶鉄中酸素の活量係数におよぼすモリブデンの影響を示す。本系については Fe-O-j 系の測定より

FLORIDIS と CHIPMAN¹⁰⁾ $e_0^{Mo} = 0.0035$, 桑名・的場¹¹⁾, $e_0^{Mo} = 0.005$ が提出されている. 本研究における値はこれらの値と比較して非常に大きく, 高濃度側でその差は著しく大きくなる. したがって既述のように cross product の項を使用し, 桑名・的場の値を基準にして次式によって示される.

$$\log f_0^{Mo} + \log f_0^{Mo \cdot C} = 0.005[\%Mo] + 0.013[\%Mo][\%C] \dots \dots \dots \%Mo < 15$$

4.2.3 タングステンの影響

鉄-タングステン系の結果を Fig. 9 に示す. 本系については, 水素-水蒸気との平衡測定より FLORIDIS と CHIPMAN¹⁰⁾ $e_0^W = 0.0085$, 桑名・的場¹¹⁾ $e_0^W = 0.0117$ が提出されている. 本研究の結果は FLORIDIS と CHIPMAN の結果によく一致しており次式が得られた.

$$\log f_0^W = 0.0075[\%W] \quad \%W < 20$$

4.2.4 バナジウムの影響

鉄-バナジウム系の結果を Fig. 10 に示す. 酸素の活量におよぼすバナジウムの影響については, バナジウムの脱酸平衡測定より DASTUR と CHIPMAN¹³⁾ により $e_0^V = -0.27$ が提出されている. 本研究の結果はかなりのバラツキはあるが, バナジウムの影響が著しく小さい結果となっており, バナジウム 6~8% 付近に最小値を有する特異な曲線を示している. 同様な傾向は酸素と化学親和力の強い元素を含む系, 後述する Fe-C-O-Nb 系および, 後藤・萬谷・的場¹²⁾ による Fe-C-O-Cr 系測定においても見い出され, 酸素の活量に大きい影響をおよぼす元素を多量含む系においては, 単に WAGNER の Taylor 展開式における第一次の項の代数和では表わされないことを示しているものと思われる. したがって Fe-C-O-V 系における酸素の活量におよぼすバナジウムの影響は炭素とバナジウムに関する cross product の項を用いて次式で表わされる.

$$\log f_0^V + \log f_0^{V \cdot C} = -0.27[\%V] + 0.29[\%V][\%C] \dots \dots \dots \%V < 5$$

4.2.5 ニオブの影響

鉄-ニオブ系における結果を Fig. 11 に示す. ELLE と CHIPMAN¹⁴⁾ は溶鉄中ニオブの脱酸平衡測定より, 酸素-ニオブ間の相互作用助係数として $e_0^{Nb} = -0.14$ を提出している. 本研究の結果は, バラツキは大きいながら 3~4% Nb に最小値を有する特異な曲線を示し, 前述 Fe-C-O-V 系と同様 cross product の項を必要とする. 一例として cross product の項を図示すれば Fig. 12 のようであり, Fig. 11 における最小値を有する特異な曲線より得られた cross product の項 $\log f_0^{Nb \cdot C}$ は $[\%Nb][\%C]$ の単純な一次関係で示され, cross product の項を

用いる合理性が十分うかがえる. これらより次式が得られた.

$$\log f_0^{Nb} + \log f_0^{Nb \cdot C} = -0.14[\%Nb] + 0.18[\%Nb][\%C] \dots \dots \dots \%Nb < 5$$

4.3 溶鉄中炭素と酸素の積について

溶鉄中炭素と酸素の関係は(3)式でしめされる. (3)式の平衡定数を K_3 とすれば次式で示される.

$$K_3 = P_{CO}/a_C \cdot a_O, \quad m = a_C \cdot a_O \quad (\text{ただし } P_{CO} = 1)$$

鉄-コバルト系を例にとれば, コバルトは溶鉄中炭素

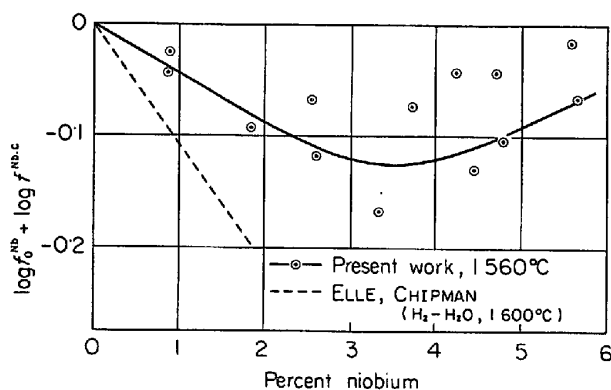


Fig. 11. Effect of niobium on the activity coefficient of oxygen in liquid iron.

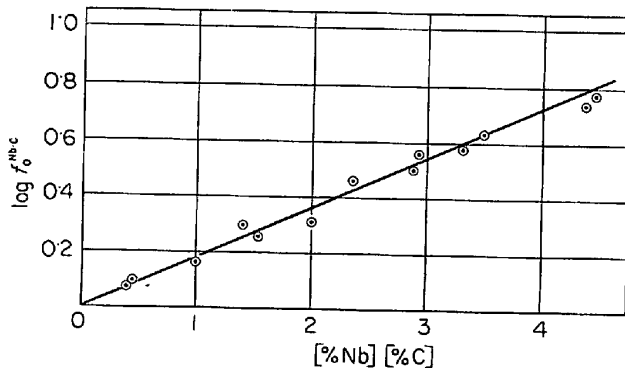


Fig. 12. Cross product term in Fe-C-O-Nb system at 1560°C.

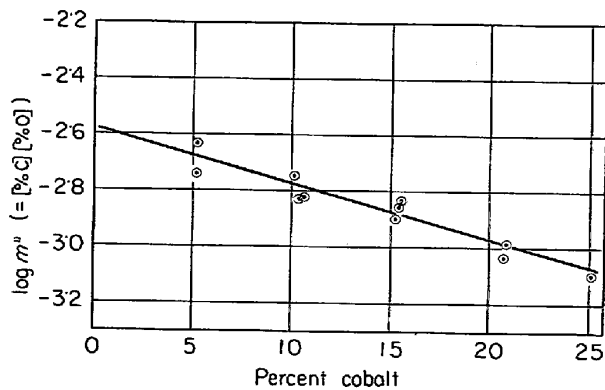


Fig. 13. Product of carbon and oxygen in iron-cobalt alloys, 1560°C.

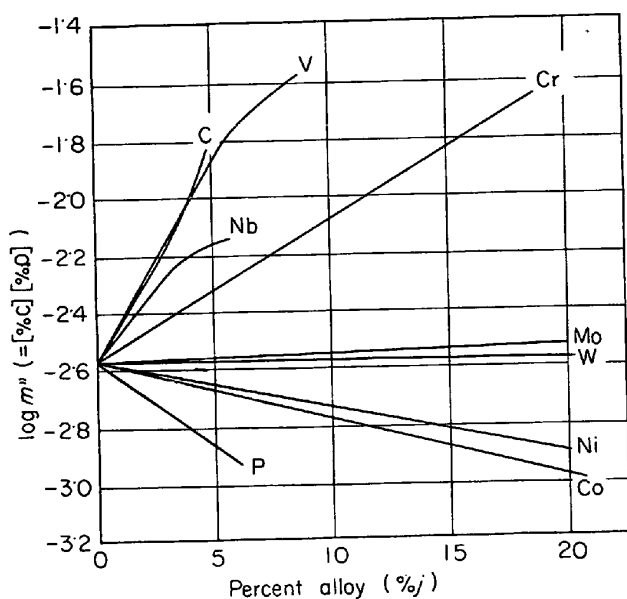


Fig. 14. Products of carbon and oxygen in iron alloys at 1560°C.

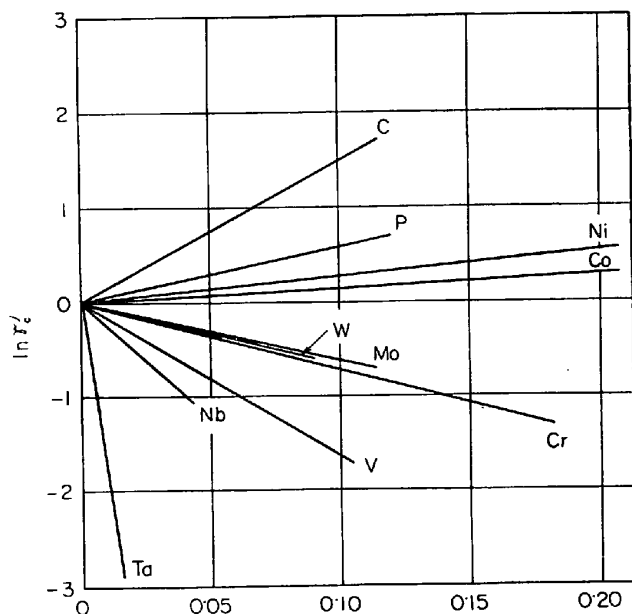


Fig. 15. Effect of alloying elements on the activity coefficient of carbon in liquid iron at 1560°C (mol fraction base).

および酸素の活量係数を増大せしめるから、コバルト濃度の増加に従つて $\log K_3'' (= P_{Co} / [\%C] \cdot [\%O])$ は増加し、炭素と酸素の積 $m'' (= [\%C] \cdot [\%O])$ は減少する。Fig. 13 に鉄-コバルト系合金中における炭素と酸素の積 $\log m'' (= [\%C] \cdot [\%O])$ とコバルト濃度との関係を図示した。 m'' の値はこれまで求めてきた f_o と f_c の値より計算によって求めることもできるが、Fig. 13 に示すように比較的単純な変化を示し、実験誤差を考慮して実験式として合金濃度の一次式として示すことができ

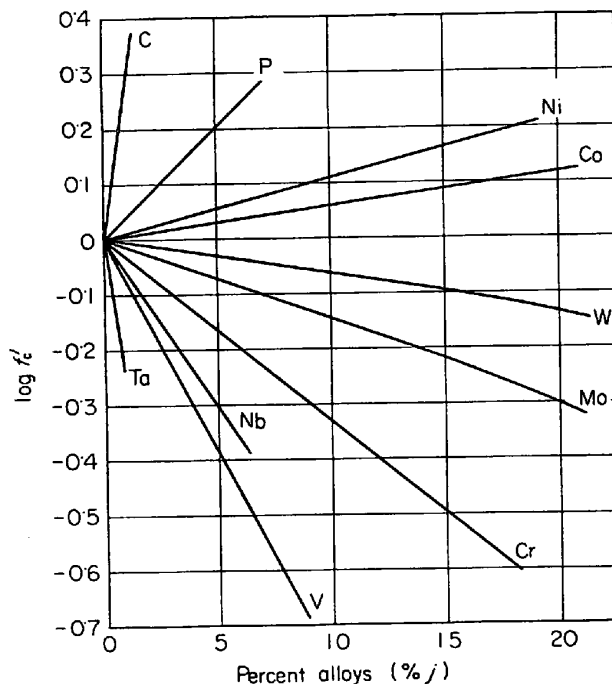


Fig. 16. Effect of alloying elements on the activity coefficient of carbon (weight percent base).

Table 7. Effects of alloying elements on the activity coefficient of carbon at 1560°C.

Elements <i>j</i>	Mole fraction		Weight percent	
	$\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_j}$	Range	$\frac{\partial \log f_c}{\partial [\%j]}$	$1/2 \frac{\partial^2 \log f_c}{\partial [\%j]^2}$
C	14.7	<0.09	0.28	-0.011
Ni	2.61	<0.25	0.011	—
Co	1.40	<0.25	0.0060	—
Cr	-7.01	<0.3	-0.033	—
Mo	-6.15	<0.12	-0.0137	-0.000061
W	-6.54	<0.08	-0.0056	-0.000050
V	-16.1	<0.1	-0.077	—
Nb	-23.3	<0.035	-0.059	-0.00024
Ta	-17.7	<0.003	-0.23	—
P	5.71	<0.09	0.041	-0.00034

Table 8. Effects of alloying elements on the activity coefficient of oxygen at 1560°C.

Elements <i>j</i>	$\frac{\partial \log f_o^j}{\partial [\%j]}$	$\frac{\partial^2 \log f_o^j}{\partial [\%j][\%C]}$	Range
Co	0.012	—	<15%
Mo	0.0015	0.013	<15%
W	0.0075	—	<20%
V	-0.27	0.29	<5%
Nb	-0.14	0.18	<5%

る。これらを Fig. 14 に示した。なお、Fig. 14 中にはこれまで測定されたニッケル、クロム、および燐を含む系についても付記した。これより燐、コバルト、ニッケル、タングステン溶鉄中炭素と酸素の濃度積 m'' を減

少せしめ、炭素、バナジウム、ニオブ、モリブデンは増大せしめることがわかる。これらは実験式として次式で示される。

$$\begin{aligned} \text{Fe-C-O-Co 系 } \log m'' &= \log m' - 0.02[\% \text{Co}] \\ &\dots\dots\dots \% \text{Co} < 25 \\ \text{Fe-C-O-Mo 系 } \log m'' &= \log m' + 0.002[\% \text{Mo}] \\ &\dots\dots\dots \% \text{Mo} < 20 \\ \text{Fe-C-O-W 系 } \log m'' &= \log m' \pm 0.00[\% \text{W}] \\ &\dots\dots\dots \% \text{W} < 20 \\ \text{Fe-C-O-V 系 } \log m'' &= \log m' + 0.14[\% \text{V}] \\ &\dots\dots\dots \% \text{V} < 5 \\ \text{Fe-C-O-Nb 系 } \log m'' &= \log m' + 0.097[\% \text{Nb}] \\ &\dots\dots\dots \% \text{Nb} < 4 \end{aligned}$$

ただし上式で m' は Fe-C-O 系における炭素と酸素の積を示す。

5. 結 語

コバルト、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブおよびタンタルを含む鉄合金中炭素・酸素と CO-CO₂ 混合ガス間の平衡関係を 1560°C にて測定し次の結果を得た。

1 溶鉄中炭素と合金元素間の相互作用母係数および助係数として Table 7 に示す結果を得た。これを比較のため図示すれば Fig. 15 および Fig. 16 のようである。Fig. 15 は相互作用母係数、Fig. 16 は相互作用助係数を示す。なお同図中には、最近著者の一人により測定されたニッケル、クロムおよび燐のデータも併記した。

2 バナジウム、ニオブのような酸素と化学親和力の強い元素を含む Fe-C-O-j 4 元系における酸素の活量係数は WAGNER の TAYLOR 展開式における一次の項のみでは表現できず cross product の項を用いなければならない。これを Table 8 に示した。

3 燐、コバルト、ニッケルの添加は溶鉄中炭素と酸素の積 $m'' (= [\% \text{C}] \cdot [\% \text{O}])$ を増大せしめ、バナジウム、ニオブ、クロム、モリブデンなどはこれを減少せしめる。

終わりに当たり実験遂行にご協力下さいました東北大学工学部金属工学科助手・石井不二夫工学士、および卒業研究の一部として協力した津田一如工学士に深く感謝

します。

文 献

- 1) F. D. RICHARDSON and W. E. DENNIS: Trans. Faraday Soc., 49(1953), p. 171
- 2) A. RIST and J. CHIPMAN: Rev. Metall., 10 (1956), p. 796
- 3) 萬谷・的場: 鉄と鋼, 48(1962), p. 925
- 4) T. FUWA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 215(1959), p. 709
- 5) F. D. RICHARDSON and W. E. DENNIS: J. Iron Steel Inst, 175 (1953), p. 257
- 6) 後藤・萬谷・的場: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 138
- 7) 萬谷・的場: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 753
- 8) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 424(1968), p. 940, 245(1969), p. 391, 245(1969), p. 193
- 9) H. P. LUPIS and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 257
- 10) T. P. FLORIDIS and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p. 549
- 11) 桑名・的場: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 163
- 12) 坂尾・佐野: 金属学会誌, 26 (1962), p. 30
- 13) M. N. DASTUR and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 191 (1951), p. 111
- 14) M. ELLE and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1960), p. 701
- 15) C. WAGNER: Thermodynamics of alloys, (1951) [Addison-Wesley Press Inc.]

討 論

【質問】

1. Mo, W などの C に対する相互作用助係数を 2 次の項まで考慮されておられるが、その場合には $\ln \gamma_C^{(Mo)}$, $\ln \gamma_C^{(W)}$ などを N_{Mo} , N_W などにとれば厳密には曲線関係として表わされるのではないか?
2. またこの場合, $\log f_C^W - [\%W]$, $\log f_C^{(Mo)} - [\%Mo]$ の関係図を実際に作られ、曲線状になることを確認されたか?

【回答】

1. 広い濃度範囲で考えた場合 $\ln \gamma_C^{Mo} - N_{Mo}$, $\ln \gamma_C^W - N_W$ は直線関係より偏位するが、この測定範囲では測定誤差の範囲で直線関係があるものとして処理した。
2. $\log f_C^W - [\%W]$, $\log f_C^{Mo} - [\%Mo]$ の関係を図示すると、明らかに直線関係を仮定することはできなかった。Mo, W のように鉄と著しく原子量が異なる元素では、モル分率をとつたほうが、重量百分率の場合より直線性が高く、データの処理がより容易になると思う。