

論 文

UDC 532.612.4 : 669.15-404 : 669.15'782-404

溶融 Fe-C-Si 合金の表面張力*

川合 保治**・森 克巳**・岸本 誠**

石倉 勝彦***・下田 俊郎****

Surface Tension of Liquid Fe-C-Si Alloys

Yasuji KAWAI, Katsumi MORI, Makoto KISHIMOTO,

Katsuhiko ISHIKURA, and Toshiro SHIMADA

Synopsis:

The surface tension of liquid iron, iron-carbon, iron-silicon and iron-carbon-silicon alloys was measured by sessile drop method. The surface tension and the density of pure liquid iron at 1550°C were 1735 dyne/cm and 7.05 g/cm³, respectively. The surface tension of iron-carbon alloys decreased linearly with temperature and the carbon content, and the temperature coefficient decreased with increase of carbon content. The surface tension and the density of iron-silicon alloys decreased with increase of silicon content, but abnormal phenomena were found at 50 at % Si, that is, the temperature coefficients of surface tension and density were positive. The surface tension of iron containing carbon reached a maximum value when some amounts of silicon was added, although individual addition of carbon or silicon decreased the surface tension of iron.

(Received May 22, 1973)

1. 緒 言

鉄鋼製錬過程においては、溶鉄、溶融スラグの表面、またはこれらの界面の性質が関係した現象が多くみられる。たとえば、CO 気泡の発生、脱酸生成物の生成・浮上分離、スラグの泡立ちなどの問題では溶鉄、溶融スラグの表面張力、界面張力が関係しており、溶鉄のガス吸収放出速度には表面活性成分の表面への吸着が関係している。したがって、表面の性質を調べることは、製錬反応の理解にとって重要である。

一方、表面張力は液体を切り離して、新しい表面を造るのに必要なエネルギーに対応する値であり、液体を構成する粒子間の結合状態と密接な関係がある。それゆえ、表面張力の研究は液体構造の解明という物理学的立場からも興味のあるところである。

溶融鉄合金の表面張力の測定はこれまでにかなり行なわれているが¹⁾、高温での測定の難しさのためか、十分に研究されているとは言いがたい。たとえば、Fe-C 2元合金において、炭素は溶鉄の表面張力にほとんど影響しないと報告されていた^{2)~4)}が、最近のソ連の文献で

は⁵⁾⁶⁾、炭素濃度の増大で表面張力の低下が報告されており、炭素も弱い表面活性な成分であると考えられている。Fe-Si, Fe-C-Si 合金については研究が少ない^{7)~10)}。

本論文では、鉄鋼製錬における主要な成分である炭素、珪素を含む 2 元、3 元系溶融鉄合金の表面張力を静滴法により測定した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 測定原理

表面張力の測定には種々の方法が使われているが¹⁾、測定操作が簡単で、精度も比較的良いと言われている静滴法を採用した。水平な板上の液滴の形状は重力と表面張力の平衡関係によつて定まる (Fig. 1)。その場合、液滴の形状と表面張力 (γ)、あるいは、液滴の体積 (V) の

* 昭和45年5月鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会第5分科会にて発表

昭和46年10月本会講演大会にて発表

昭和48年5月22日受付

** 九州大学工学部

*** 新日本製鉄(株)広畑製鉄所

**** 住友金属工業(株)和歌山製鉄所

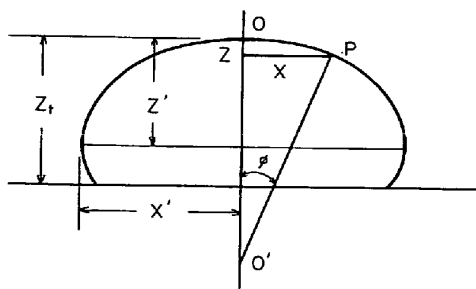


Fig. 1. Shape of liquid drop.

関係は (1), (2) 式で与えられる.

$$\frac{1}{(l/b)} + \frac{\sin \phi}{(x/b)} = 2 + \frac{z}{b} \cdot \beta \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{V}{b^3} = \frac{\pi x^2}{\beta \cdot b} \left(\frac{1}{l} - \frac{\sin \phi}{x} \right) \dots\dots\dots (2)$$

ここに l は P 点における紙面に垂直方向の曲率半径, b は頂点 O での曲率半径, ϕ は P 点における法線 PO' と鉛直方向の中心線 OO' のなす角, x は中心線から P 点までの水平距離, z は頂点 O と P 点を通る水平断面間の距離である. β は $\beta = (d_1 - d_g)gb^2/\gamma$ で与えられるパラメーター, d_1, d_g は液滴, ガス相の密度 ($d_1 \gg d_g$), g は重力の加速度である.

BASHFORTH, ADAMS¹¹⁾ は種々の β, ϕ に対する $x/b, z/b, V/b^3$ の値を計算し, 表にまとめている. 本研究では, Fig. 1 に示すように, $\phi = 90^\circ$ での最大径 X' , 頂点から最大径までの高さ Z' , および液滴の全高さ Z_t を求め, これらの数値から BASHFORTH, ADAMS の表より β, b, V を求め, (3) 式より表面張力を算出した.

$$\gamma = \frac{d_1 \cdot g \cdot b^2}{\beta} \dots\dots\dots (3)$$

2.2 実験装置, 操作

使用した装置の概略図を Fig. 2 a, b に示す.

Fig. 2 a は Fe, Fe-C-Si 系の表面張力の測定に使用した装置の加熱部である. 発熱体は内径 65 mm, 長さ 155 mm のタンタルまたはモリブデン製の円筒形で, その側面に幅 17 mm のスリットを直角方向に 4 本つけてあり, 直角な 2 方向からの写真撮影が可能である.

本装置では, 室温でマグネシア板あるいは石灰板製の試料台 (20×20×8) の水平を調整し, その上に約 3 g の清浄にした試料をのせる. 10^{-4} mmHg の真空中で加熱溶解した後, 炉内を H_2 ガスあるいは Ar ガス 1atm にした. 測定温度で約 20 min 保持したのち, 時間, 方向を変えて液滴の写真撮影を行ない, 撮影した各フィルム面より液滴の形状 (X', Z', Z_t) を読みとり, 表面張力, 密度を計算した.

Fig. 2 b は Fe-Si 合金の表面張力測定に使用した装

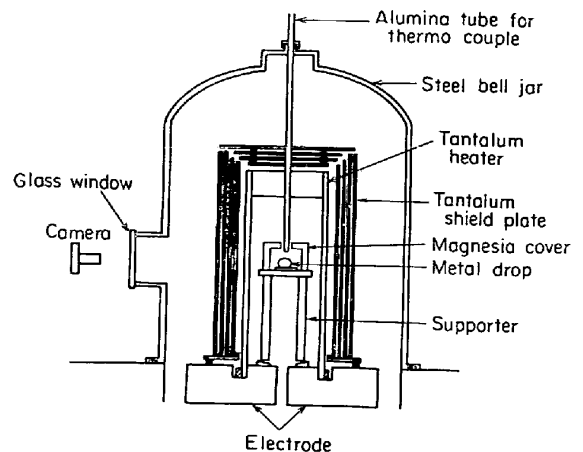


Fig. 2 a. Tantalum resistance for measurement of surface tension.

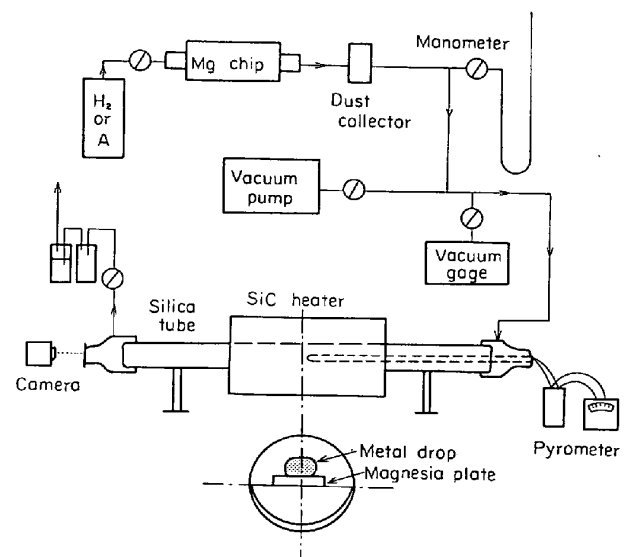


Fig. 2 b. Apparatus for measurement of surface tension.

置の概略図である. 加熱には横型のシリコニット電気炉を用いた. アルミナをつぼを 2 分して作った支持台にマグネシア板 (40×40×8) を置き, その上に約 4 g の試料をのせ, 炉内を H_2 ガスで置換したのち加熱し, 800~900°C の赤熱状態でカセットメーターを使つて試料台の水平を調整する. 以後の操作は前記と同じである.

3. 実験結果

3.1 純鉄

カーボニル鉄粉 ($Fe > 99.5\%$, $C < 0.075\%$, $O < 0.3\%$, $N < 0.05\%$) を約 900°C で真空焼結し, これを高周波炉で水素気流中で溶解したものを純鉄試料とした. この試料の酸素は 10ppm, イオウは 5ppm 以下であつた.

Table 1. Surface tension and density of iron at 1550°C.

γ (dyne/cm)	1760	1698	1747	Aver. 1735
d (g/cm ³)	7.07	7.03	7.04	Aver. 7.05

試料台には再結晶マグネシア板を用い、水素雰囲気中で1550°Cで測定を行なった。3回の測定結果を上表に示す。なお表面張力の計算には、おのおのの測定で得られた密度値を用いた。

純鉄の表面張力の値は試料の純度に依存する。とくに強い表面活性成分である酸素やイオウは微量の混入で溶鉄の表面張力を著しく低下させる。純鉄の表面張力の値については、古くは小さな値も報告されているが、最近の研究では試料の純度もよくなっており、1800dyne/cm前後の値を報告している人が多く¹⁾、本測定結果も妥当な値と考えられる。

密度についても、ほぼ文献値¹⁾と一致する値が得られた。試料と耐火物の反応によるガス状反応生成物(たとえばCOガス)によつて液滴の形状が乱されることの少ない系では、静滴法によつてもかなり精度よく密度を求めることが可能と考えられる。

3.2 Fe-C 系

試料はカーボニル鉄粉を真空焼結したもの、および、分光分析用カーボン在所定量配合し、真空溶解炉で溶製した。マグネシア板やジルコニア板の試料台では、溶鉄中の炭素と耐火物の反応によりCO気泡が液滴表面または、液滴と耐火物接触面から発生するため測定困難であった。よつて、本研究では、-200meshの石灰粉を加圧成型後、1650~1700°Cで1hr焼成して作成した石灰(CaO)板を使用し、さらに、その中心に径2mmの孔を開けて、生成するCOガスを逃げやすくした。CaO板によつてもCO発生の影響を完全に防ぐことはできなかった。

測定はアルゴン雰囲気中で、融点近くから1650°Cの温度範囲で行なった。なお本系の密度については信頼できる値が得られなかつたので、表面張力の計算にはLUCASの密度値¹²⁾を使用した。

測定結果をFig. 3に示す。各測定点は1~3回の実験の5~20コマの画像よりの平均値であり、各温度での標準偏差は±4%とかなり大きかつた。これはおもに耐火物との反応によるガス発生に起因する誤差と考えられる。各組成とも表面張力は温度上昇とともにほぼ直線的に減少しており、最小自乗法で求めた表面張力の温度式をTable 2に示す。

1550°CにおけるFe-C合金の表面張力と炭素濃度の

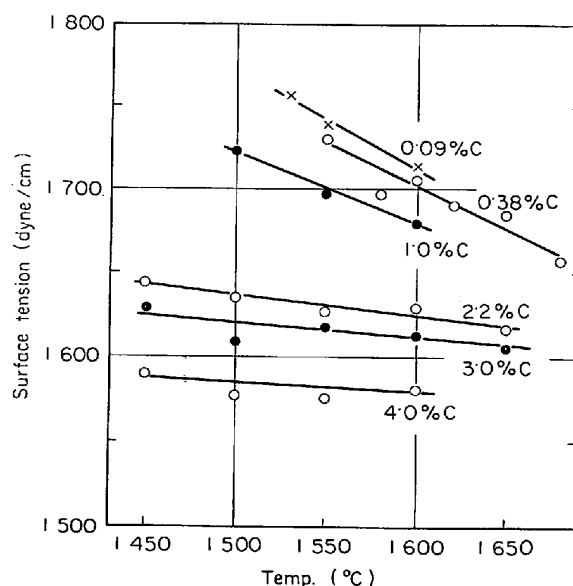


Fig. 3. Surface tension of Fe-C alloys (lime plate).

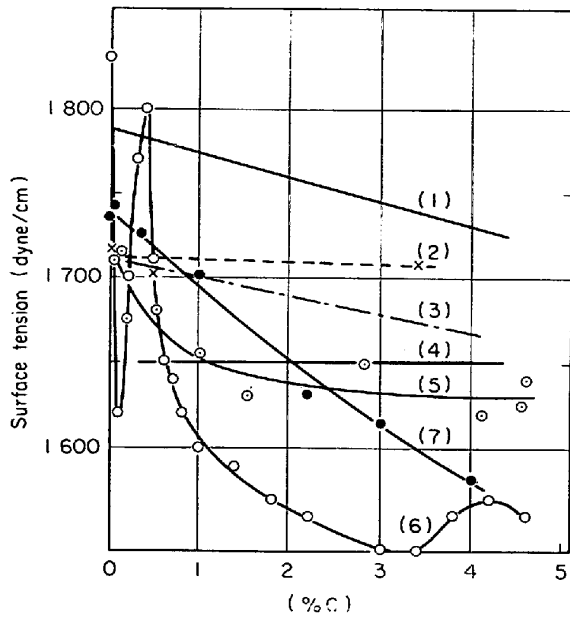
Table 2. Surface tension of Fe-C alloys.

[%C]	γ_t (t°C)
0.09	1742-0.597 (t-1550)
0.38	1725-0.477 (t-1550)
1.0	1702-0.430 (t-1550)
2.2	1631-0.118 (t-1550)
3.0	1614-0.078 (t-1550)
4.0	1581-0.066 (t-1550)

関係をFig. 4に示す。図より本系の表面張力は炭素濃度に対して直線的に減少していることがわかる。同時に図示したほかの研究結果と比較すると、本研究結果では表面張力におよぼす炭素の影響が比較的大きく、したがって高炭素領域での表面張力の値が低い値を示した。KUPRIYANOV, FILIPPOV⁵⁾は炭素濃度が増大すると、溶鉄の構造が低炭素領域での δ -Fe構造からより原子配列の密な γ -Fe構造に変化するために図にみられるような γ -[%C]曲線に極大値を生じたと説明している。一方、液体構造に敏感な性質とみられる粘度の測定結果から、KRIEGER, TRENKLER¹³⁾も炭素の添加によつて液体構造に変化を生じることを報告している。しかし、本実験結果では、図にみられるように、 γ -[%C]曲線は単調に変化した。また、著者の一人¹⁴⁾はFe-C合金の粘度測定において、粘度は炭素濃度の増大とともに単調に減少する結果を得ている。

3.3 Fe-Si 系

試料はカーボニル鉄粉および金属シリコン粉末(Si>99.9)を所定量配合し、真空溶解炉で溶製した。ただし75% Si合金のみはシリコニット炉を用い、水素中で溶



- 1) P. KOZAKEVITCH, et al. (1500°C)²⁾
- 2) F. A. HALDEN, et al. (1570°C)³⁾
- 3) T. YAGI, Y. ONO, et al. (1500°C)¹⁵⁾
- 4) K. MONMA, H. SUTO (1600°C)⁴⁾
- 5) B. TSAREVSKII, et al. (1560°C)⁶⁾
- 6) A. A. KUPRIYANOV, et al. (1550°C)⁵⁾
- 7) Present result (1550°C)

Fig. 4. Relation between surface tension of Fe-C alloys and concentration of carbon.

製した。測定は Fig. 2b の装置により、H₂ 中で行なった。

Fe-Si 合金の密度についての報告は少ないので、本研究で求めた密度値を用いて表面張力を算出した。得られた結果の一例として、20% Si, 33% Si 合金の表面張力および密度を Fig. 5, 6, に示す。本系においても、図に示す 33%Si 合金の場合を除くと、表面張力、密度は温度上昇とともにほぼ直線的に減少した。最小自乗法で計算した表面張力、密度の温度式を Table 3 に示す。

33% Si 合金では表面張力および密度の温度係数が正となる異常性が観察された。この組成は固体で FeSi 規則合金を形成する組成に相当する。それゆえ、熔融状態においても、Fe-Si の強い相互作用が残存するため温度係수에異常が生じたのであろう。

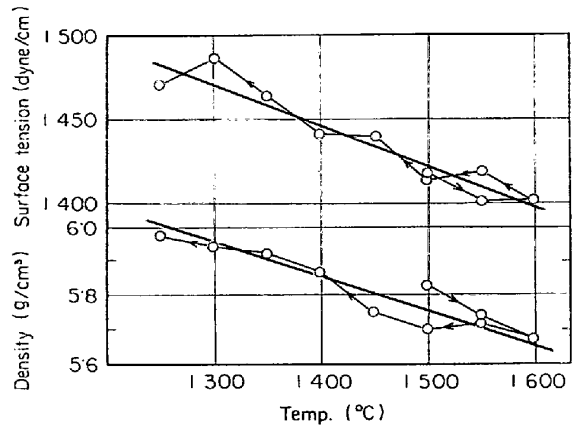


Fig. 5. Surface tension and density of Fe-20%Si alloy.

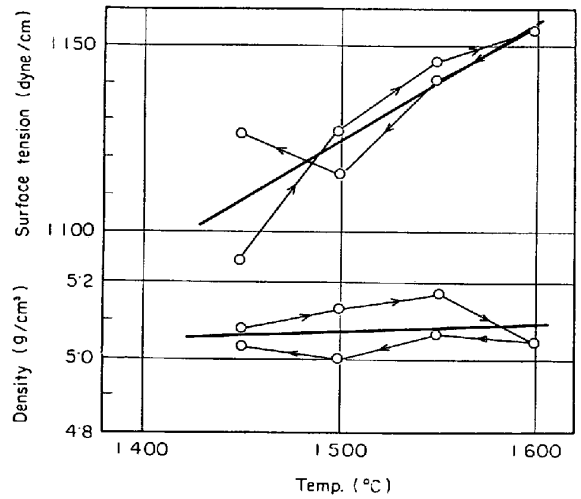


Fig. 6. Surface tension and density of Fe-33%Si alloy.

1550°Cにおける表面張力、密度の組成による変化を Fig. 7, 8 に示す。珪素濃度が增大すると、表面張力、密度は初め直線的に減少するが、温度係수에異常のみられる 33% Si 付近では表面張力の減少割合が大きくなり、さらに高珪素領域では、表面張力の変化は小さく、ほぼ一定値を示している。Fe-Si 系の表面張力、密度に関する報告¹⁾は少ないが、本研究結果は同じ静滴法で測定された DZHEMILEV ら⁷⁾の結果とよく一致する値であった。

Table 3. Surface tension and density of Fe-Si alloys.

[%Si]	x_{Si}	γ_t (t°C)	d_t (t°C)
2	0.040	1684-1.18 (t-1550)	6.77-0.002 (t-1550)
5	0.095	1636-0.48 (t-1550)	6.71-0.001 (t-1550)
10	0.18	1576-0.20 (t-1550)	6.34-0.001 (t-1550)
20	0.33	1410-0.24 (t-1550)	5.71-0.001 (t-1550)
33	0.50	1141+0.32 (t-1550)	5.08+0.0002 (t-1550)
50	0.665	875-0.12 (t-1550)	4.30-0.001 (t-1550)
75	0.82	754-0.11 (t-1550)	3.30-0.001 (t-1550)

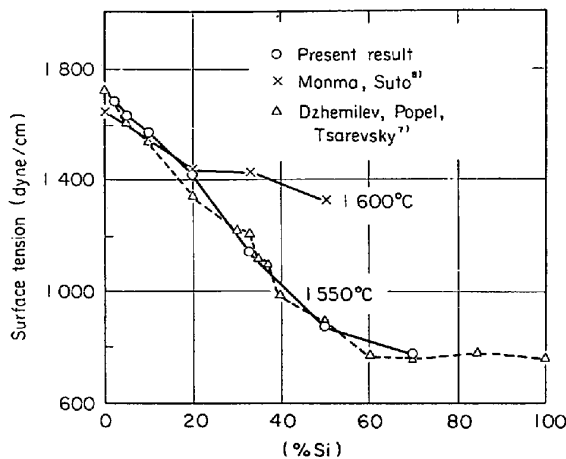


Fig. 7. Surface tension of liquid Fe-Si alloys.

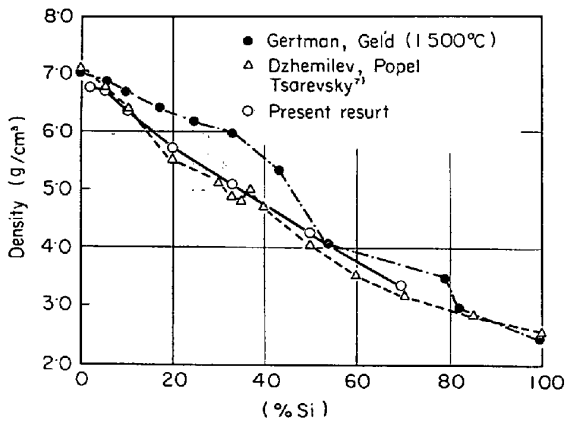


Fig. 8. Density of Fe-Si alloys at 1550°C.

3.4 Fe-C-Si 系

試料はカーボニル鉄粉，分光分析用カーボン，金属シリコン粉末を配合して真空溶製した。その組成は炭素濃度，1，3% の2水準で珪素濃度を1，2，5，10%としたものである。試料台として再結晶マグネシア板を用いた。本系の場合も，試料台の中心部に径2 mmの孔を開けて，溶鉄中の炭素と耐火物の反応で生成するCOを逃げやすくした。測定はアルゴン中で行なった。

3元系合金の表面張力の結果を Fig. 9 に示す。表面張力の算出には，本実験で得られた密度を用いた。この場合，表面張力，密度の各温度での誤差は ±2.5% であ

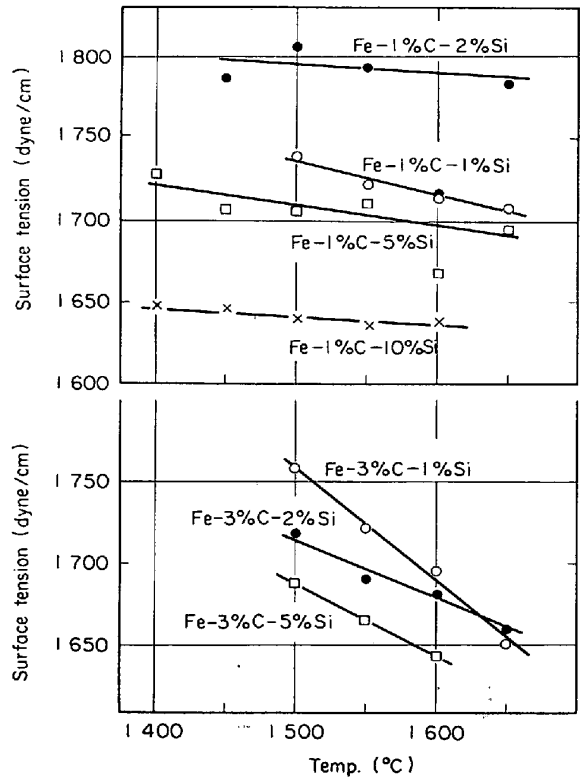


Fig. 9. Surface tension of Fe-C-Si alloys.

つた。結果をまとめて Table 4 に示す。

1550°Cにおける表面張力と珪素濃度の関係をFig. 10に示した。前述のように，炭素，珪素はともに溶鉄の表面張力を低下させるにもかかわらず，一定炭素濃度で珪素を添加すると，初め表面張力は増大し，珪素の添加量が增大すると，表面張力は極大値を示した後，Fe-Si 2元合金の表面張力の曲線に平行して減少している。一方等珪素濃度での表面張力と炭素濃度の関係においては，2%，5%Si 合金の場合，1%C 付近に表面張力の極大値が存在する。

Fe-C-Si 合金の密度についてはこのような異常性は認められず，珪素濃度の増大とともに密度は単調に減少している。Fe-C-Si 合金の表面張力の異常変化の原因は明らかでないが，液体構造に敏感な性質である粘度の測定結果によると，炭素，珪素はともに溶鉄の粘度を低下さ

Table 4. Surface tension and density of Fe-C-Si alloys.

Composition	γ_t	d_t
Fe-1%C-1%Si	1726-0.208 (t-1550)	6.88-0.0006 (t-1550)
" -2%Si	1776-0.192 (t-1550)	6.78-0.0005 (t-1550)
" -5%Si	1697-0.161 (t-1550)	6.63-0.0006 (t-1550)
" -10%Si	1639-0.047 (t-1550)	6.34-0.0007 (t-1550)
Fe-3%C-1%Si	1724-0.694 (t-1550)	6.87-0.0040 (t-1550)
" -2%Si	1694-0.614 (t-1550)	6.59-0.0013 (t-1550)
" -5%Si	1669-0.340 (t-1550)	6.51-0.0012 (t-1550)

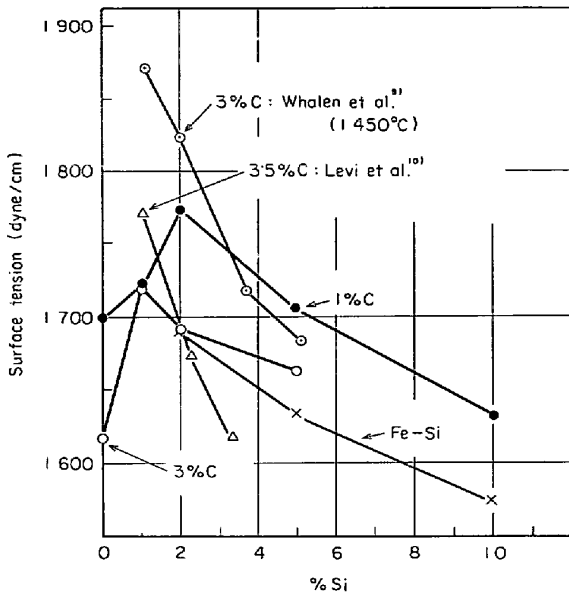


Fig. 10. Relation between surface tension and silicon content of Fe-C-Si alloys at 1550°C

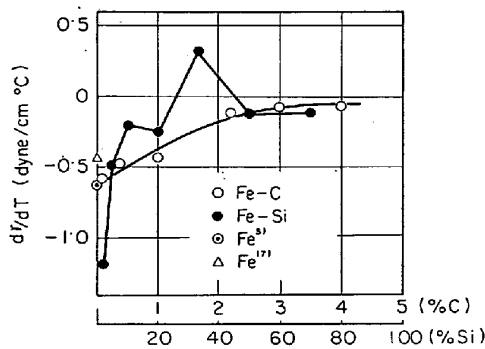


Fig. 11. Temperature coefficient of Fe-C and Fe-Si alloys.

せる元素であるにもかかわらず、Fe-C-Si合金において炭素濃度一定で、珪素濃度が増加すると、粘度が増大するという異常性が観察されている¹⁴⁾。

4. 考 察

4.1 表面張力におよぼす温度の影響

Fe-C, Fe-Si合金の表面張力の温度係数を Fig. 11 に示す。図より、Fe-C系ではいずれの組成においても温度係数は負の値であるが、炭素濃度が増大すると増大している。Fe-Si系では、33%Siまでは珪素濃度の増大により温度係数は増大し、33%Siで、正の値になるが、さらに高珪素濃度では負になる。

温度が上昇すると、原子の熱運動がはげしくなり、膨張するために液体の表面張力は温度上昇により減少し、その温度係数は負であるのが普通である。しかし、表面活性な成分を含む2元系合金では表面活性成分が表面に

富化吸着される。温度が上昇すると、この吸着作用、換言すれば、表面活性な性質が弱まり、表面張力は増大する。このために溶鉄中に炭素、珪素を添加した場合、温度係数の絶対値が減少したものと考えられる。

33% Siは前述のようにFe-Si規則合金組成に相当するが、この組成において他の性質、たとえば、粘性流の活性化エネルギー¹⁸⁾、水素溶解度¹⁹⁾、あるいはモル体積などにも異常性がみられる。融点近くの温度では、融体の構造は固体の構造に類似していると考えられるので、この組成では融体中にクラスター的な特定の原子集団が存在することが十分に予想される。このクラスターの熱解離の効果が加味されるため Fig. 11 にみられるような異常変化が生じたのであろう。

4.2 表面過剰量

2元系溶液の表面に関する熱力学的考察によれば、定温、定圧の条件下では(4)式が成立する。

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \dots\dots\dots (4)$$

ここで Γ は表面過剰量(moles/cm²)、 μ は化学ポテンシャルである。 $\Gamma_1=0$ (成分1は溶媒)の場合、(4)式はGibbsの吸着等温式を与える。

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{d\gamma}{RT d \ln a_2} \dots\dots\dots (5)$$

a_2 は溶質の活量である。

一方、SEMENCHENKO²⁰⁾は(4)式とGibbs-Duhemの式を組み合わせ、(7)式を導いた。

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \dots\dots\dots (6)$$

$$-\frac{d\gamma}{RT d \ln a_2} = \Gamma_2 - \frac{x_2}{x_1} \Gamma_1 \dots\dots\dots (7)$$

気-液界面付近の原子濃度は、模型的には Fig. 12 のように示されるが、界面原子の大部分は単原子層内に含まれると考えられるので、ここで界面層の厚さ δ を単原子層と仮定し、さらにその層内の原子の総数 N^s を $N^s = A\delta n^b$ と仮定すれば、(8)式で定義される Γ_1 は(9)式となり、(10)式の関係が成り立つ。

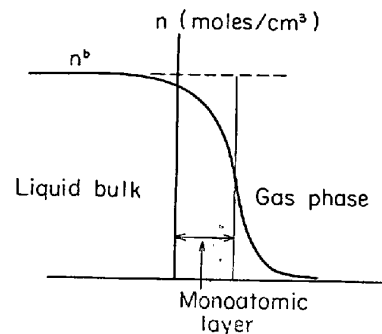


Fig. 12. Atom density in the vicinity of interphase.

$$\Gamma_i = \delta(n_i^s - n_i^b) \dots\dots\dots (8)$$

$$\Gamma_i = \frac{N^s}{A} (x_i^s - x_i^b) \dots\dots\dots (9)$$

$$\sum \Gamma_i = 0 \dots\dots\dots (10)$$

ここで A は表面積, n_i は i 原子の濃度 (mol/cm³), x はモル分率で, 添字 s, b は表面および液体本体を示す.

(7), (9), (10) 式より表面過剰量および表面層での濃度は (11), (12) 式で表わされる.

$$\Gamma_2 = \frac{(1-x_2)d\gamma}{RTd \ln a_2} \dots\dots\dots (11)$$

$$x_2^s = x_2^b + \frac{\Gamma_2}{(N^s/A)} \dots\dots\dots (12)$$

(N^s/A) の値は密度 d , モル分子量 M より近似的に次式で計算される.

$$\frac{N^s}{A} = N_0^{-1/3} \cdot \left(\frac{M}{d}\right)^{-2/3} \dots\dots\dots (13)$$

ここに N_0 はアボガドロ数である.

Fe-C, Fe-Si 系の表面張力と活量の関係を Fig. 13 に示す. 図中の実線は後述の総計熱力学による表面張力式に基づいて描いたものである. この曲線に基づいて, 上式より計算した表面過剰量, 表面濃度を Table 5 に示す.

溶鉄表面における炭素, 珪素の過剰量は $3 \sim 5 \times 10^{-10}$ mol/cm² で, 両元素ともに弱い表面活性な元素とみなされる.

一方, GUGGENHEIM²¹⁾ や 門間, 須藤²²⁾ は統計熱力学的な取り扱いにより, 2 元系の正則溶液の表面張力を表わす式を導いている. (14) 式は門間らの与えた式である.

$$\gamma = \gamma_{Fe} + \frac{RT}{A_m} \ln \frac{x_{Fe}^s}{x_{Fe}} + \frac{(x_i^{s2} W_{Fei}^s - x_i^2 W_{Fei})}{A_m} \dots\dots\dots (14)$$

$$W_{Fei} = ZN_0 \{ \epsilon_{Fei} - (\epsilon_{FeFe} + \epsilon_{ii}) / 2 \} \dots\dots\dots (15)$$

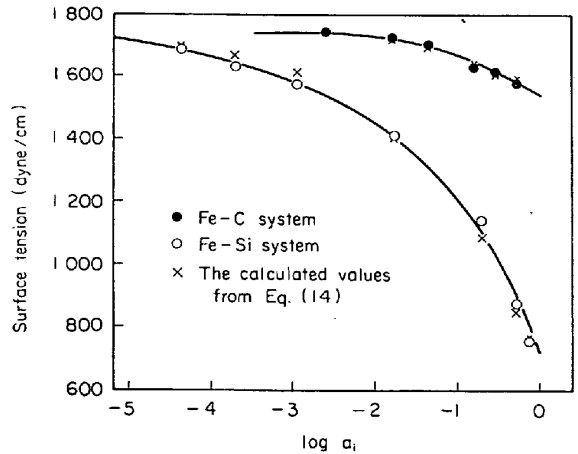


Fig. 13. Relation between surface tension and logarithm of activity of solute.

a_C and a_{Si} were calculated from the results of YAGI and ONO²³⁾ and CHIPMAN, BASHO-WITZ²⁵⁾

ここで A_m は 1 mol 当りの原子の占める有効面積 (cm²/mol), Z は配位数である. W_{Fei}^s は表面層における混合のエネルギーで, 門間ら¹⁹⁾ によると W_{Fei}^s/W_{Fei} は分子性液体では 0.5, 金属性液体では 0.82, イオン性液体では 0.90 程度と考えられる. そこで, (12) 式から計算された表面濃度および活量データから推定される W_{Fei} を用いて, (14) 式で計算された各組成の表面張力値を, Fig. 13 に × 印で示した. なお, W_{FeC} としては, 置換型合金モデルに基づき Fe-C 系の炭素の活量を計算した八木・小野²³⁾ による -21369 cal/mol を用いた. また, 理想性からのずれが大きい Fe-Si 系において PETRUSHEVSKII, GELD²⁴⁾ は $W_{FeSi} = A + Bx_{Si}$ なる関係を用いて Fe-Si 合金中の珪素の活量を計算し, 実測値と比較的良好一致を得ているので, $W_{FeSi} = -28900 + 3100x_{Si}$ なる値を採用した.

Table 5. Surface excess and surface concentration.

	Mole fraction x_1	Activity a_1	$d\gamma/d \log a$	$\Gamma_{1(i)}^* \times 10^{10}$ (mol/cm ²)	$\Gamma_i^{**} \times 10^{10}$ (mol/cm ²)	Mole fraction of i in surface layer	Surface tension calculated by Eq. (14)
Fe C	0.017	0.016	42	1.20	1.18	0.057	1714
	0.045	0.044	70	2.01	1.92	0.110	1688
	0.095	0.16	106	3.04	2.75	0.187	1638
	0.125	0.29	123	3.56	3.06	0.231	1604
	0.162	0.53	129	3.72	3.11	0.269	1590
Fe Si	0.040	4.3×10^{-5}	53	1.52	1.46	0.090	1697
	0.095	2.1×10^{-4}	73	2.09	1.89	0.158	1665
	0.18	11.3×10^{-4}	100	2.86	2.35	0.259	1609
	0.33	1.85×10^{-2}	202	5.79	3.88	0.463	1401
	0.50	0.20	375	10.74	5.37	0.685	1083
	0.665	0.53	570	16.33	5.47	0.860	842
	0.82	0.76	730	20.90	3.76	0.970	763

* Calculated from Eq. (5), ** Calculated from Eq. (11)

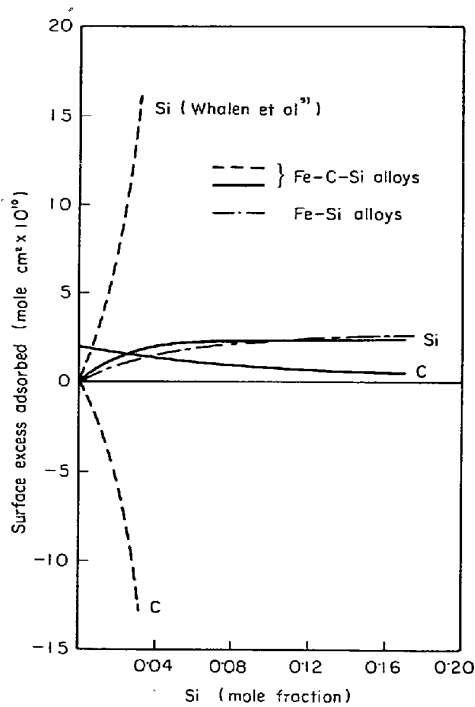


Fig. 14. Surface excess concentration of silicon and carbon in ternary Fe-C-Si alloys.

表面過剰量, 表面濃度は Fig. 13 の実線の引き方に多少影響されるが, (14)式による計算値と実測値は測定誤差範囲内で一致しており, (12)式によつておおよその表面濃度が求められることがわかる。

Fe-C-Si 3 元素について WHALEN, et al⁹⁾ は GIBBS の吸着式と SCHUHMAN²⁶⁾の活量計算方法を組み合わせて, Fe-3%C-Si 系での炭素, 珪素の表面過剰量を計算している. その結果は Fig. 14 に示すように, 珪素濃度が増大すると, 珪素は吸着され, 炭素は負吸着される. しかし, この計算では, $dy/d \ln a_c = 0$ と仮定しているが, 本実験結果によれば, 2 元, 3 元系合金の表面張力は炭素濃度に依存している. そこで $(dy/d \ln a_c)_{\text{ternary}} = (dy/d \ln a_c)_{\text{binary}}$ と近似し, Fe-1%C-Si 系で, [%Si] > 2 の領域で計算した結果を Fig. 14 に示す. WHALEN, et al. の結果と同じ傾向がみられるが, 珪素の過剰量はかなり小さい. これは WHALEN, et al. の測定において, 表面張力におよぼす珪素の影響が大きいためである. また Fe-Si 2 元系の場合と比較すると, 炭素の添加で低珪素濃度では珪素の吸着量が増大する傾向がみられるが 10%Si では 2 元, 3 元系で同程度の吸着量である.

4.3 Fe-Si, Fe-C-Si 合金のモル体積

Fe-Si, Fe-C-Si 合金の 1550°C におけるモル体積を Fig. 15 に示す. 純珪素の密度として DZHEMILEV ら⁷⁾の 2.54 g/cm³ を採用した. 図より Fe-Si 合金のモル体積は全組成域で理想溶液から負に偏倚しており, 50 at%

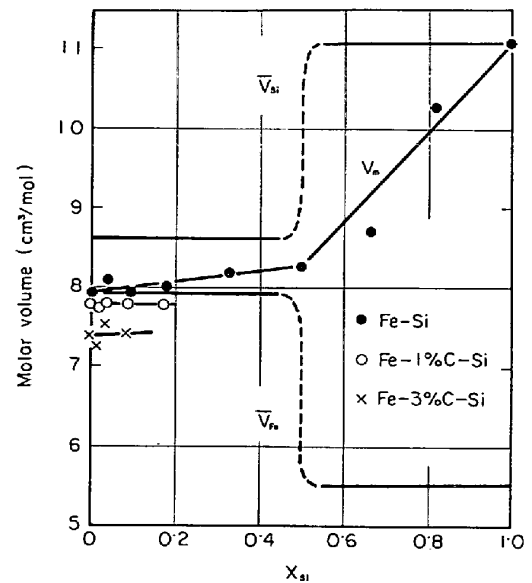


Fig. 15. Molar volume of Fe-Si and Fe-C-Si alloys at 1550°C.

Si 付近で変化の傾向が変わっている. 切線法で求めた珪素, 鉄の部分モル体積でみると, 鉄の部分モル体積 \bar{V}_{Fe} は 50 at% Si を境に 7.92 cm³/mol から 5.55 cm³/mol へ低下し, 逆に珪素の部分モル体積 \bar{V}_{Si} は 8.6 cm³/mol から 11.06 cm³/mol へ増大している. 同様の挙動は Fe-Si 合金中の珪素の活量曲線にもみられる²⁵⁾. すなわち 40 at% Si 以下では, 珪素の活量は Raoult の法則から大きく負に偏倚しているが, 50 at% Si 付近から珪素の活量は急激に増大し, 高珪素濃度では珪素の活量の Raoult の法則からのずれはかなり小さくなる, このように珪素の活量が負の偏倚を示すことは, Fe-Si pair の結合エネルギーが大きいことを示しており, 融点近くの温度では液体中に FeSi 組成に相当するクラスターの存在が予想される. 温度が増大するとこのような特定の原子集団は崩壊し, 無秩序分布の状態に近づく性質があるため前述のように表面張力, 密度の温度係数に異常が生じたものと考えられる.

Fe-C-Si 合金のモル体積を Fig. 14 に併示した. 図より 3 元系合金のモル体積は 2 元系合金のモル体積と平行しており, 低珪素領域におけるモル体積におよぼす珪素濃度の影響はほぼ一定とみなされる. 炭素の添加により Fe-C-Si 合金のモル体積は減少することがわかる.

本研究結果より 50 at% Si 以下, 3%C 以下の組成における 1550°C での Fe-C-Si 合金のモル体積は近似的に (16)式で表わされる.

$$V_m = 7.92x_{Fe} + 8.60x_{Si} + 3.42x_C \dots\dots\dots (16)$$

5. 結 言

静滴法により溶鉄および溶融 Fe-C, Fe-Si, Fe-C-Si 合金の表面張力を測定した。その結果、純鉄の 1550°C における表面張力は 1735 dyne/cm, 密度は 7.05 g/cm³ であった。

Fe-C 系では炭素濃度の増大とともに表面張力は減少した。この系の表面張力の温度係数はいずれの組成でも負の値であり、炭素濃度が高いほどその絶対値は減少した。

Fe-Si 系でも、珪素濃度の増大により表面張力は減少した。50 at% Si 組成で表面張力、密度の温度係数がともに正となる異常性が認められた。

Fe-C-Si 系では、炭素、珪素ともに溶鉄の表面張力を減少させるにもかかわらず、一定炭素濃度の場合、珪素を添加していくと表面張力は極大値を示したのち低下した。

終わりに本研究は科学技術庁試験研究費および日本鉄鋼協会特別研究費の援助により行なわれたものであることを付記するとともに、本研究の遂行にあたり有益な助言およびご討論いただきました鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会第 5 分科会の名委員の皆様に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 溶鋼・溶滓部会：溶鉄・溶滓の物性値便覧，(1972)，[日本鉄鋼協会]
- 2) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Mem. Sci. Rev. Met., 58(1961), p. 116
- 3) F. A. HALDEN and W. D. KINGERY: J. Phys. Chem. 59(1955), p. 557
- 4) 門間，須藤：日本金属学会誌，24(1960)，p. 167
- 5) A. A. KUPRIYANOV and S. I. FILIPPOV: Izv. VUZov, Cher. Met. (1968) 11, p. 16
- 6) B. V. TSAREVSKY and S. I. POPEL: Izv. VUZov Cher. Met. (1960) 8, p. 15
- 7) N. K. DZHEMILEV, S. I. POPEL, and B. V. TSAREVSKY: Fizika. Metal. 18(1964), p. 83
- 8) 門間，須藤：日本金属学会誌，24(1960)，p. 163
- 9) T. J. WHALEN, S. M. KAUFMAN, and M. HUMENIK: Trans. ASM, 55(1962), p. 778
- 10) L. I. LEVI, S. A. GLADYSHEV, and E. F. LASHIN: Izv. VUZov, Cher. Met., (1968)11, p.126
- 11) F. BASHFORTH and S. C. ADAMS: An Attempt to Test the Theories of Capillarity, (1833), [Cambridge Univ. Press]
- 12) L. D. LUCAS: Mem. Sci. Rev. Met, 61(1964), p. 97
- 13) W. KRIEGER and H. TRENKLER: Arch. Eisenhüttenw., 42(1972), p. 175
- 14) 川合，辻，金本：鉄と鋼，60 (1974)，p.35
- 15) 八木，小野，村上：溶鋼溶滓部会第 5 分科会 (1970. 5)
- 16) Yu M. GERTMAN and P. V. GELD: Zh. Fiz. Khim., 36(1962), p. 1477
- 17) B. C. ALLEN and W. D. KINGERY: Trans. AIME, 215(1959), p. 30
- 18) B. A. BAUM, P. V. GEL'D, P. V. KOCHEROV and M. A. RYSS: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Met. (1968) 5, p. 60
- 19) A. M. SAMARIN: JISI (1962), p. 95
- 20) U. K. SEMENCHENKO: Surface Phenomena in Metals and Alloys, (1961), p. 118 [Pergamon Press]
- 21) E. A. GUGGENHEIM: Trans. Faraday Soc., 41 (1945), p. 150
- 22) 門間，須藤：日本金属学会誌，25(1961)，p. 65, p. 143
- 23) 八木，小野：鉄と鋼，49(1963)，p. 133
- 24) M. S. PETRUSHEVSKII and P. V. GEL'D: Izv. VUZov, Cher, Met. (1969) 6, p. 31
- 25) J. CHIPMAN and R. BASHOWITZ: Trans. AIME, 227(1963), p. 415
- 26) R. SCHUHMANN: Acta Met., 3(1955), p. 219