

## 論 文

UDC 669.14.018.58 : 669.15'782-194 : 541.8 : 669.776 : 541.121

## 3. 25%珪素鋼中の Se の固溶度について\*

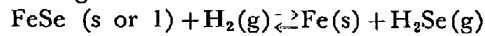
木 下 勝 雄\*\*・鶴 岡 一 夫\*\*\*

## Solid Solubility of Selenium in Fe-3.25% Silicon Alloy

Katsuo KINOSHITA and Kazuo TSURUOKA

## Synopsis:

The solubility of selenium in Fe-3.25% silicon alloy was determined by equilibrating the alloy with a gaseous mixture of  $H_2$  and  $H_2Se$ . The composition of the gas mixture,  $\left(\frac{p_{H_2Se}}{p_{H_2}}\right)$ , was controlled by adjusting the temperature of the following reaction:



The results obtained are as follows:

1) The solidus and the liquidus temperature of FeSe were found to be 1 270° and 1 318°K, respectively.

Equilibrium constant,  $K = \frac{p_{H_2Se}}{p_{H_2}}$ , was determined to be

$$\log K = -\frac{3760}{T} + 0.15 \quad (T < 1270^\circ K)$$

$$\log K = -\frac{2200}{T} + 0.53 \quad (1318^\circ K < T)$$

2) In the absence of manganese, the solubility of selenium was found to be 0.016% (in wt%) at 1 200°C, 0.022% at 1 250°C and 0.061% at 1 300°C. In the presence of 0.05% manganese the solubility of selenium was found to be 0.014% at 1 200°C, 0.017% at 1 250°C and 0.041% at 1300°C. In the presence of 0.10% manganese the selenium solubility was 0.011% at 1 200°C, 0.015% at 1 250°C and 0.030% at 1 300°C.

3) The solubility product of manganese and selenium was found to be strongly dependent on manganese content in the range of manganese levels measured.

## 1. 緒 言

方向性電気鋼板の製造工程において、優れた二次再結晶集合組織を得るために S あるいは Se を添加することが極めて有効であることが知られている。この際、スラブの加熱温度において、珪素鋼中の S あるいは Se の固溶限を把握することが重要である。

純鉄および珪素鋼中の S の固溶量は、多くの研究者により調べられている<sup>1)~7)</sup>。ROSENQVIST ら<sup>1)</sup> および TURKDOGAN ら<sup>2)</sup> は、異なつた分圧比、 $p_{H_2S}/p_{H_2}$  の雰囲気ガスと試験片との平衡反応により、純鉄中の S の固溶量を求めた。同じく、AINSLIE ら<sup>3)</sup> は、反応平衡を用い、純鉄および 3.25%珪素鋼中の S の固溶量を求めた。彼らが得た 3.25%珪素鋼中の S の固溶量は、900°C で 0.029%、1 000°C で 0.063%、1 100°C で 0.076%、1 200°C で 0.122% および 1 300°C で 0.098% である。

一方、FIEDLER<sup>5)</sup> は、金相学的観察により 3.1%珪素

鋼中の S の固溶量を調べた。彼の得た固溶量は、1 000°C で 0.010%、1 100°C で 0.015% および 1 150°C で 0.020% である。これらの値は AINSLIE らの求めた値よりかなり小さい。

AINSLIE ら<sup>4)</sup> は、890°C における  $\alpha$  鉄に対し、多結晶中の S 濃度は、単結晶中のそれと比較し、50~100% 大きくなることを示した。この原因は、固溶 S の粒界への偏析による。S が粒界に偏析する事実は、GRENOBLE<sup>6)</sup> により、3.1%珪素鋼において裏づけられているが、1 000°C 以上では消滅するとされている。

純鉄あるいは珪素鋼中の Se の固溶量は、いまだに得られていない。本報では、3.25%珪素鋼中の Se の固溶量を調べた。Se の固溶量は種々の  $p_{H_2Se}/p_{H_2}$  の雰囲気と試験片を平衡させて求めた。そのためには、所要の  $p_{H_2Se}/p_{H_2}$  分圧に雰囲気を調整する必要がある。RAWLING ら<sup>7)</sup> は、 $H_2$ -Se- $H_2Se$  系の  $H_2Se$  の平衡分圧を求めた。彼らの得た  $H_2Se$  の分圧の範囲は、鋼中の固溶 Se

\* 昭和 49 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 4 月 13 日受付 (Received April 13, 1976)

\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki Chiba 280)

\*\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所 (現在:原子力製鉄研究組合) (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

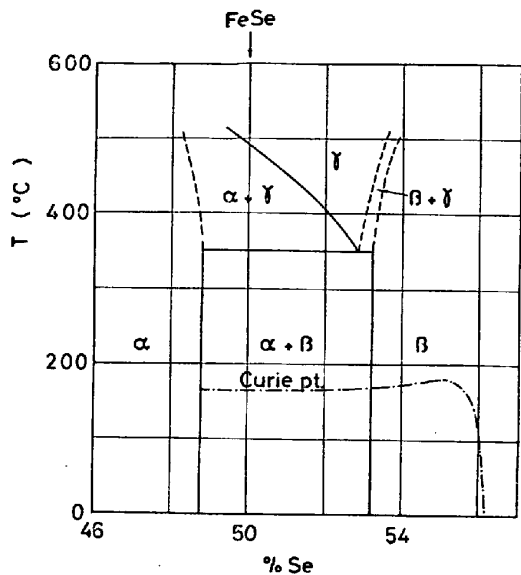


Fig. 1. Phase diagram of Fe-Se system.

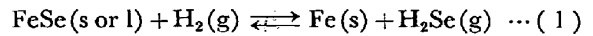
量を調べるうえでは、非常に高い。

雰囲気ガス組成を調整する方法として、 $H_2$ -FeSe-Fe- $H_2Se$  の平衡反応系を用いた。FeSe についての、熱化学的知見は、未だ、ほとんど得られていない。そのため、 $H_2$ -FeSe-Fe- $H_2Se$  系における  $p_{H_2Se}/p_{H_2}$  の値を、温度の関数として、化学分析により求めた。次いで、この結果に基づき、 $p_{H_2Se}/p_{H_2-Fe}$  平衡反応を用いて、3.25%珪素鋼中の Se の固溶度を調べた。

## 2. $H_2$ -FeSe-Fe- $H_2Se$ 系の平衡ガス組成

(1) 式の平衡反応における分圧比、 $p_{H_2Se}/p_{H_2}$  を温度

の関数として求めた。



(1) 式の反応の自由度は (2) 式で与えられる。

$$F = (C - \gamma) + 2 - \phi \dots (2)$$

ここで、 $C$  : 相中の成分の数

$\gamma$  : 化学平衡に対する平衡の条件の数

$\phi$  : 相の数

$\phi$  は、FeSe の固相あるいは液相、Fe の固相、および気相の 3 個、 $C$  は、FeSe、 $H_2$ 、Fe および  $H_2Se$  の 4 個、 $\gamma$  は (1) の反応が 1 個であるから、自由度  $F$  は 2 である。したがって (1) 式の系は、温度と圧力を決めて平衡となる。系の気密性を保持するために、系は閉サイクルとし、圧力は人為的に 1 気圧に調整した。

## 2.1 実験方法

### 2.1.1 FeSe の調整

広根ら<sup>8)</sup> によつて得られた、Fe-Se 系状態図を Fig. 1 に示す。セレン化鉄、 $FeSe_x$  は、 $x=0.95$  から 1.13 の間で、PbO 型の  $\alpha$  相と NiAs 型の  $\beta$  相の 2 相混合物である。この混合相は、 $350^\circ C$  において、 $\beta$  相と、格子定数の異なる NiAs 型の  $\gamma$  相へ相転位する。高温における相平衡の精密な知見は得られていないが、融点の最高値は、 $FeSe_{1.06}$  における  $1070 \pm 5^\circ C$  である<sup>9)</sup>。

99.99% 粉末鉄と 99.999% 粒状セレンの等モル混合物 (約 10 g) を石英管に真空封入し、 $500^\circ C$  にて、それぞれ、4, 8 および 24 hr 焼製した。それぞれの試料につき室温での粉末回折強度を測定した。いずれの試料も

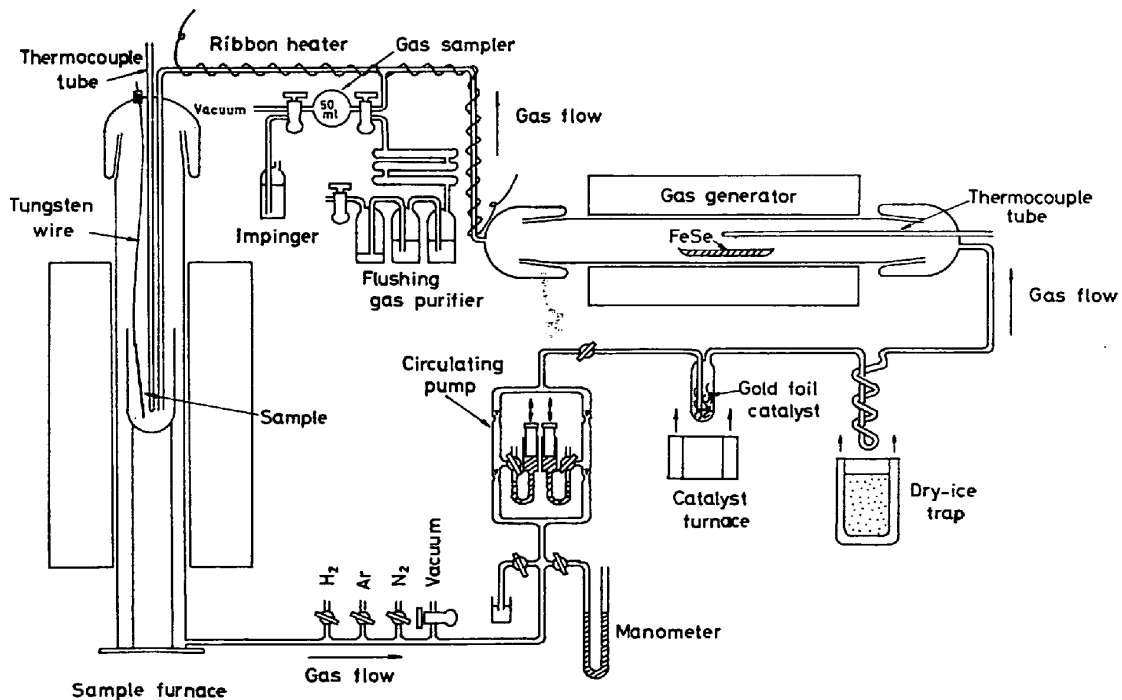


Fig. 2. Schematic diagram of apparatus.

わずかに $\alpha$ 鉄の回折線が認められたが、大部分の回折線は ASTM カード (No. 3-0533) のそれと一致した。以後の実験では、5 hr 焼製した FeSe を用いた。

### 2.1.2 実験装置および方法

AINSLIE ら<sup>3)</sup> が用いたと同様の装置を作成した。その模式図を Fig. 2 に示す。系は、気密の閉サイクルを構成し、系内のガスを、ガラスポンプにより循環する。ポンプはシリコン油を用い外気との気密性を保つた。

まず、系内のガスを、ガラス管を通して、ムライト製のガス発生炉に送る。炉内には、アルミナボートを置き、先に焼製した FeSe、約 10 g を、100 メッシュ程度に破碎して充填しておく。一方、アルミナ管に挿入した Pt/Pt-13% Rh 熱電対をボート上に設置し、炉の設定温度を  $\pm 2^\circ\text{C}$  の範囲に制御した。

ガス発生炉を出たガスを、保温したガラス管を経て、炉頂に付けたアルミナランスを通じて、反応炉内の坩堝に導入する。坩堝内には、試験片を炉頂から懸垂して置く。アルミナ管に挿入した Pt/Pt-13% Rh 熱電対を坩堝内に設置して、その雰囲気温度を、設定温度の  $\pm 5^\circ\text{C}$  の範囲に制御する。試験片と反応した混合ガスを、系内の  $\text{O}_2$  成分除去回路を通じ、再びガス発生炉に循環する。

実験開始に当つては、まず、FeSe を充填したアルミナボートをガス発生炉中に設置した後、系内を排気する。次いで精製した Ar ガスを系内に導入し、再び排気する。この操作を 3 回繰返した後、系内に  $\text{H}_2$  ガスを導入する。しかる後、系内のガスを循環し、ガス発生炉を所定の温度に昇温する。

系内のガスを十分循環した後、排気したガスサンプラー (容積 50 ml) にサンプルガスを捕集する。ひきつづき、精製した  $\text{N}_2$  ガスを用いて、サンプルガスを吸収瓶に排出する。サンプルガスは、硝酸銀溶液に吸収し、

$\text{H}_2\text{Se}$  含有量を EDTA 滴定法で分析した。

## 2.2 実験結果と考察

### 2.2.1 $p_{\text{H}_2\text{Se}}/p_{\text{H}_2}$ の温度依存性

混合ガスの組成、 $p_{\text{H}_2\text{Se}}/p_{\text{H}_2}$  のガス発生炉温度に対する変化を、Table 1 および Fig. 3 に示す。各測定値は、ガス発生炉が所定の温度に到達した後、約 1 hr 保持して測定し、さらに 30 min 保持した後、ふたたび測定し、両者の分析値が一致することを確認した値である。

系内のガス循環速度は、2つの要因により制限される。ガス発生炉内で(1)式の反応を十分に平衡させるためには、循環速度は小さい方が望ましい。一方、 $\text{H}_2\text{Se}$  のモル重量は、 $\text{H}_2$  のそれに比較し、約 40 倍であり、熱拡散を防止して均一組成の混合ガスを得るためには、循環速度は大きい方がよい。本実験では、100~300 ml/min の範囲で循環速度を変え、分圧比の値が循環速度の影響を受けないことを確認した。以下に述べる実験はすべて 140 ml/min の循環速度で行なつた。

Fig. 3 にみられるように、 $p_{\text{H}_2\text{Se}}/p_{\text{H}_2}$  の値は、 $870^\circ\text{C}$  から約  $1000^\circ\text{C}$  まで、温度とともにゆるやかに増加する。

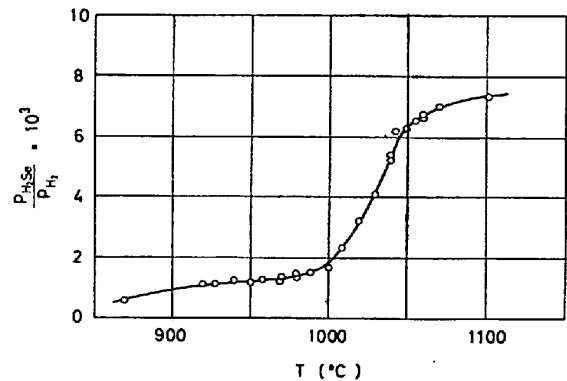


Fig. 3.  $\frac{p_{\text{H}_2\text{Se}}}{p_{\text{H}_2}}$  in equilibrium with FeSe vs. temperature of FeSe.

Table 1. Values of the gas ratio,  $\frac{p_{\text{H}_2\text{Se}}}{p_{\text{H}_2}}$ , and of the sigma function.

$T (^\circ\text{C})$	$\frac{p_{\text{H}_2\text{Se}}}{p_{\text{H}_2}} \times 10^3$	$-R \ln K$	$\Sigma$	$T (^\circ\text{C})$	$\frac{p_{\text{H}_2\text{Se}}}{p_{\text{H}_2}} \times 10^3$	$-R \ln K$	$\Sigma$
870	0.69	14.47	-12.30	1009	2.32	12.06	-15.49
920	1.09	13.56	-13.42	1020	3.17	11.43	-16.19
928	1.10	13.53	-13.50	1030	4.09	10.93	-16.75
940	1.22	13.33	-13.78	1040	5.39	10.38	-17.36
950	1.17	13.42	-13.75	1040	5.24	10.44	-17.30
958	1.24	13.30	-13.93	1043	6.18	10.11	-17.65
970	1.34	13.15	-14.15	1050	6.28	10.08	-17.73
970	1.28	13.24	-14.06	1055	6.53	10.00	-17.83
980	1.45	12.99	-14.38	1066	6.70	9.95	-17.92
980	1.37	13.10	-14.27	1070	6.62	9.97	-17.90
989	1.49	12.94	-14.48	1070	7.00	9.86	-18.37
989	1.50	12.92	-14.50	1102	7.35	9.76	-18.37
1000	1.68	12.70	-14.79	1102	7.32	9.77	-18.36

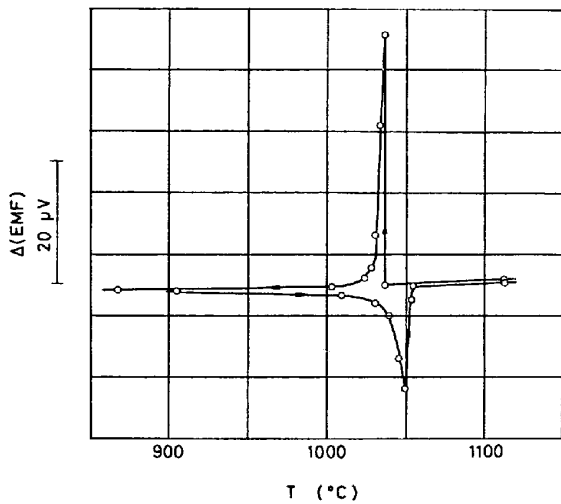


Fig. 4. Difference of EMF between FeSe and alumina vs. temperature of FeSe.

しかし、1000°Cから1050°Cにかけては急激に増加する。さらに、1050°C以上ではふたたびゆるやかになる。Fig. 3の温度に対するガス組成の変化は FeSe の融解をとまなう現象と考えられる。

2.2.2 FeSe の示差熱分析

先の結果を、さらに子細に調べるため、Pt/Pt-13% Rh 熱電対を用い 10°C/min の昇温速度で、アルミナを基準にした FeSe の示差分析を行なった。その結果を Fig. 4 に示す。1000°C 以上で熱吸収が発生し、これは 1050°C まで続き、この間で示差熱曲線はピークを示す。降温過程では、過冷却現象がともなうため、ピークの温度範囲が低温側に圧縮されるが、昇温時と逆に熱放出が生ずる。

昇温前の粉末試料は、昇温後に融解凝固している事実からして、示差熱曲線にあらわれた熱放出、熱吸収は融解凝固によるものである。FeSe の融解潜熱の吸収がある温度領域は、Fig. 3において、 $p_{H_2Se}/p_{H_2}$  の値が著しく変化する温度領域と一致する。したがって、この間が固液共存域である。FeSe の固相線温度は約 1000°C、液相線温度は約 1050°C である。

2.2.3 (1)式の反応に対する熱力学的考察

化学平衡において、生成系の各成分と反応系の各成分の間の比熱変化は、実験的に(3)式により与えられる。

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT - \Delta cT^{-2} \dots (3)$$

ここで、 $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ : 考えている平衡反応に対して決まる定数

(3)式を温度について積分すれば、標準エンタルピー変化(4)式を得る。

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{T} \dots (4)$$

ここで、 $\Delta H_0$ : 積分定数

(4)式から、標準自由エネルギー変化は、(5)式により与えられる。

$$\Delta F^\circ = IT + \Delta H_0 - \Delta aT \ln T - \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{2T} \dots (5)$$

ここで、 $I$ : 積分定数

考えている反応で、各成分の比熱の知見が得られない場合は、生成系の比熱は反応系のそれに等しく置くことが許される。すると(5)式は(6)式のようにになる。

$$-R \ln K = \frac{\Delta H_0}{T} + I \dots (6)$$

ここで、 $R$ : 気体定数

$K$ : 反応の平衡定数

(1)式の平衡定数は、(7)式で与えられる。

$$K = \frac{p_{H_2Se} a_{Fe}}{p_{H_2} \cdot a_{FeSe}} = \frac{p_{H_2Se}}{p_{H_2}} \dots (7)$$

ここで、 $a_{Fe}$ ,  $a_{FeSe}$ : Fe および FeSe の活量

(7)式では、 $a_{Fe} = a_{FeSe} = 1$  と仮定した。

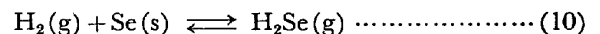
分圧測定結果を用いて求めた  $-R \ln K$  の値を、Table 1の第3列目に示した。これらの値を  $1/T$  に対してプロットするとFig. 5のようになる。図から明らかのように、FeSe の固相線温度および液相線温度にそれぞれ変曲点があり、固相、固液共存相および液相のそれぞれの領域において直線関係が成立する。図の実線は、固相および液相のそれぞれの領域につき最小自乗法により求めた回帰直線であり、点線は固液共存相のそれである。したがって、(6)式は、FeSe の固相および液相のそれぞれに対し、(8)および(9)式のようにになる。

$$-R \ln K = \frac{17190}{T} - 0.695 \quad (T < 1270^\circ K) \dots (8)$$

$$-R \ln K = \frac{10080}{T} - 2.42 \quad (1318^\circ K < T) \dots (9)$$

これらの式から、FeSe の融解のエンタルピー変化、 $\Delta H$  (fusion) = 7110 cal/mol を得る。

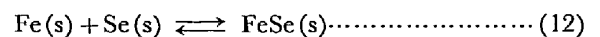
RAWLING ら<sup>7)</sup>は、(10)式の平衡反応の標準自由エネルギー変化を求めている。



彼らの求めた、 $\Delta F^\circ$  において、比熱の項を無視して(6)式のようにあらわすと、(11)式を得る。

$$\Delta F^\circ = 9964 - 30.05T \dots (11)$$

(8)式と(11)式とから、(12)式の FeSe の生成反応に対する標準自由エネルギー変化、(13)式を得る。



$$\Delta F^\circ = -7226 + 29.25T \dots (13)$$

(13)式から、FeSe の生成エンタルピー変化、 $\Delta H^\circ =$

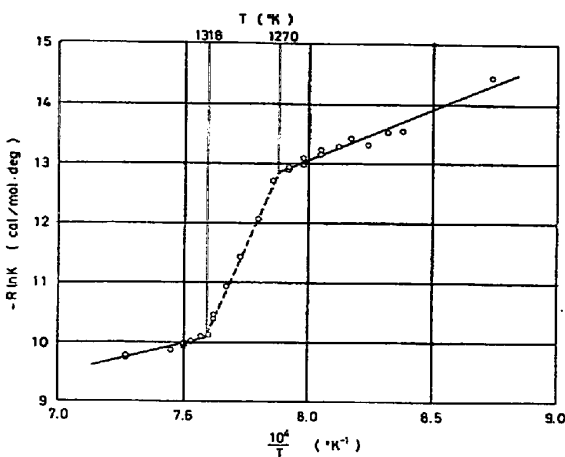


Fig. 5.  $-R \ln K$  for reaction of ep. (1) vs.  $\frac{1}{T}$ .

-7226 cal/mol を得る.

以上の結果において、比熱を考慮して検討する。(5)式を書き直すと、(14)式を得る.

$$-R \ln K + \Delta a \ln T + \frac{\Delta b}{2} T - \frac{\Delta c}{2T^2} = I + \frac{\Delta H_0}{T} \quad (14)$$

(14)式の左辺は、 $\Sigma$ 関数と呼ばれている<sup>10)</sup>。(1)式の各成分についての比熱は以下のように与えられる<sup>11)</sup>.

$$\begin{aligned} C_p[\text{H}_2(\text{g})] &= 6.52 + 0.78 \times 10^{-3}T + 0.12 \times 10^5 T^{-2} \\ C_p[\text{Fe}(\gamma)] &= 5.80 + 1.98 \times 10^{-3}T \\ C_p[\text{H}_2\text{Se}(\text{g})] &= 7.59 + 3.50 \times 10^{-3}T - 0.31 \times 10^{-5}T^{-2} \end{aligned}$$

FeSe については、液体状態での測定値はなく、300~500°Cの間で、 $\text{FeSe}_x$  ( $x=1.00\sim 1.16$ ) について求められているが<sup>8)</sup>、ここでは、室温での比較のため 50°C 以下で  $\text{Fe}_{1.042}\text{Se}$  (室温において、 $\alpha + \beta$  2相混合域にある) について求められた次の値<sup>12)</sup>を用いた.

$$C_p[\text{Fe}_{1.042}\text{Se}(\text{s})] = 9.98 + 12.8 \times 10^{-3}T - 3.86 \times 10^5 T^{-2}$$

以上の数値を用い、(1)式の反応に対し、次式を得る.

$$\Delta C_p = -3.11 - 8.10 \times 10^{-3}T + 3.43 \times 10^5 T^{-2} \quad (3')$$

(3')式を用いて求めた $\Sigma$ 関数の値を、Table 1の第4列目に示した。 $\Sigma$ 値を  $1/T$  に対してプロットすると Fig. 6 が得られる。固相および液相について、Fig. 5 と比較し、さらに良い1次相関が成立する。Fig. 6 から、(1)式の標準エンタルピー変化、標準自由エネルギー変化および平衡定数が、それぞれ以下のように求まる.

$$\text{FeSe}(\text{s}) \quad (T < 1270^\circ\text{K}) \text{ に対し,} \\ \Delta H^\circ = 25\,580 + 3.11T - 4.05 \times 10^{-3}T^2$$

$$+ \frac{3.43 \times 10^5}{T} \quad (4')$$

$$\Delta F^\circ = 25\,580 - 34.74T + 3.11T \ln T + 4.05 \times 10^{-3}T^2 + \frac{1.72 \times 10^5}{T^2} \quad (5')$$

$$\log K = 7.59 - 8.85 \times 10^{-4}T - 0.68 \ln T - \frac{5\,591}{T} - \frac{3.76 \times 10^4}{T^2} \quad (14')$$

FeSe(l) ( $1318^\circ\text{K} < T$ ) に対し,

$$\Delta H^\circ = 21\,320 + 3.11T - 4.05 \times 10^{-3}T^2 + \frac{3.43 \times 10^5}{T} \quad (4'')$$

$$\Delta F^\circ = 21\,320 - 33.88T + 3.11T \ln T + 4.05 \times 10^{-3}T^2 + \frac{1.72 \times 10^5}{T} \quad (5'')$$

$$\log K = 7.41 - 8.85 \times 10^{-4}T - 0.68 \ln T - \frac{4\,660}{T} + \frac{3.76 \times 10^4}{T^2} \quad (14'')$$

(4')および(4'')式から、FeSe について、 $\Delta H_{\text{m.p.}}$  (fusion) = 4260 cal/mol を得、この値は、比熱変化をすべて無視して求めた値より小さくなる.

RAWLING ら<sup>7)</sup>が求めた、(10)式に対する $\Delta H^\circ$ は、比熱の項を含めて(15)式で与えられる.

$$\Delta H^\circ = 9\,964 - 2.23T - 3.04 \times 10^{-3}T^2 + \frac{0.43 \times 10^5}{T} \quad (15)$$

(4')式および(15)式から、(12)式の FeSe の生成エンタルピー変化は、(16)式のようになる.

$$\Delta H^\circ = -15\,616 - 5.34T + 1.01 \times 10^{-3}T^2 - \frac{3.0 \times 10^5}{T} \quad (16)$$

(16)式から、室温での FeSe(s) の生成エンタルピー変化、 $\Delta H_{298^\circ\text{K}}^\circ$  を求めると、 $\Delta H_{298^\circ\text{K}}^\circ = -18\,100$  cal/mol となつて、既知の値、 $\Delta H_{298^\circ\text{K}}^\circ = -18\,000$  cal/mol<sup>13)</sup> と

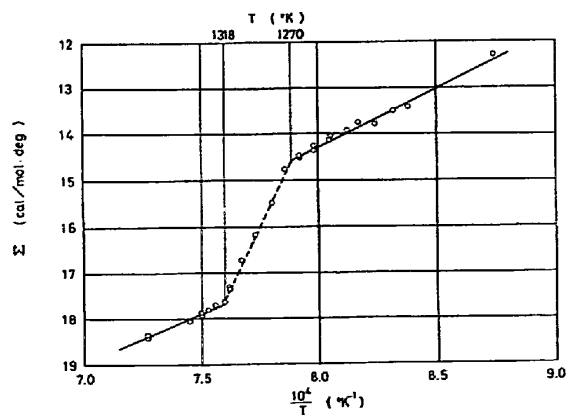


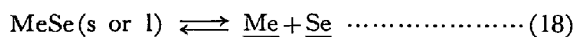
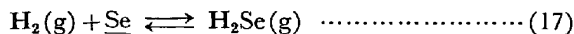
Fig. 6. Sigma function plot for reaction of eq. (1).

よく一致する.

### 3. 3.25%珪素鋼中の Se の固溶度

#### 3.1 実験方法

所定分圧の  $H_2Se/H_2$  混合ガスと平衡関係にある鋼中の Se 濃度は, (17)あるいは(18)式により決まる.



ここで,  $\underline{Se}$ : 鋼中の固溶 Se

$\underline{Me}$ : Se と反応する鋼中の固溶金属元素

(17) および (18) 式の平衡定数を, それぞれ  $K_1$  および  $K_2$  とすれば, それらは, (19)および(20)式ようになる.

$$K_1 = \frac{1}{a_{Se}} \cdot \frac{p_{H_2Se}}{p_{H_2}} \dots\dots\dots (19)$$

$$K_2 = \frac{a_{Me} \cdot a'_{Se}}{a_{MeSe}} a_{Me} \cdot a'_{Se} \dots\dots\dots (20)$$

ここで,  $a_{Se}$ : (17)式の反応における固溶 Se の活量

$a'_{Se}$ : (18)式の反応における固溶 Se の活量

(20)式において,  $a_{MeSe} = 1$  と仮定した.

(19)における活量  $a_{Se}$  が, (20)式の活量  $a'_{Se}$  より小さければ, (18)式の反応は実現せず, 鋼中の Se 濃度は, Henry の法則にしたがって  $p_{H_2Se}/p_{H_2}$  の増加につれ直線的に増加する.  $p_{H_2Se}/p_{H_2}$  の値が増加し, (19)式の活量  $a_{Se}$  が, (20)式の活量より大きくなると, 固溶限を越えた分の Se は, (18)式の反応により MeSe となつて析出しこれと同時に, 析出した分を補うべく, 気相から鋼中へ Se が固溶する. したがつて, 時間の経過にともない, 鋼中の MeSe は増加しつづける.

Fig. 7 に  $p_{H_2Se}/p_{H_2}$  と鋼中の全 Se 量との平衡関係を模式的に示す. 図の(19)式の関係を示す直線と水平線との交点の Se 濃度が固溶限に相当する.

Fig. 7 の関係を求めるための  $H_2Se/H_2$  混合ガスの組成は, 第 2 章の結果に基づき, Fig. 5 の関係を用いて制御した.

#### 3.1.1 供試材

電解鉄, 金属シリコンおよび電解マンガンを用い Mn 濃度の異なる 3 種類の 20 kg 鋼塊を真空溶製した. そのおもな化学組成を Table 2 に示す. 母材は熱間鍛造に

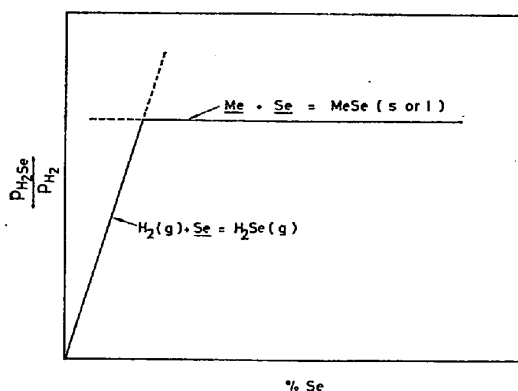


Fig. 7. Schematic relationship between  $\frac{p_{H_2Se}}{p_{H_2}}$  and selenium content.

より 15 mm 厚のシートバーにした後, 次の工程にしたがつて処理した.

熱延 (2 mm 厚仕上) → 焼準焼鈍 (900°C

× 5 min) → 冷延 (0.6 mm 厚仕上)

→ 中間焼鈍 (950°C

× 5 min) → 冷延 (0.3 mm 厚仕上)

→ 脱炭焼鈍 (800°C

× 5 min, 湿水素中)

この後, 純水素中にて, 1300°C × 5 hr の仕上焼鈍を行なつた. 仕上焼鈍後の C 濃度は, 0.001~0.002% であり, 粒径は 3~5 mmφ の均一粒である.

#### 3.1.2 実験方法

Fig. 2 の反応炉において, 支持台上に置いたアルミナ製のつぼ中に試験片 (0.3 × 15 × 70 mm 短冊試験片, 約 2.5 g) を設置した. この際, 炉頂のシリコンゴム栓を通し, 0.2 mmφ のタングステン線にて試験片を吊つておく. この後, 2.1.2 に述べた要領にてガス循環を行ない, ガス発生炉が所定の温度に到達後, 反応炉を昇温し所定の温度に保持した. 反応処理は 24 hr 行なつた. 固溶限以下の Se 濃度の試験片につき, EPMA を用いて板厚方向の Se 濃度を測定し, Se 濃度が均一であることから, 反応処理時間が十分であることを確認した.

反応終了後, 炉外からタングステン線を操作して試験片をすみやかに引き上げ, 炉頂の水冷却部で急冷した.

反応処理を終了した試験片は, エメリー紙を用い表面

Table 2. Chemical compositions of mother alloys (wt%).

Element Ingot No.	C	Si	Mn	P	S	Al	O (ppm)	N
897	0.028	3.23	0.001	0.002	0.004	0.002	13	0.002
898	0.023	3.34	0.049	0.002	0.003	0.001	12	0.002
899	0.022	3.31	0.096	0.003	0.003	0.001	14	0.002

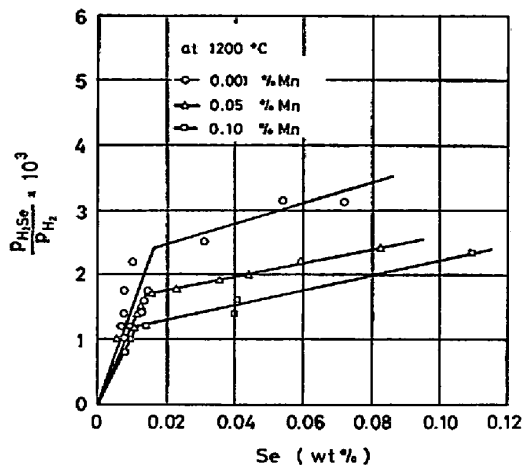


Fig. 8.  $\frac{p_{H_2Se}}{p_{H_2}}$  vs. selenium content at 1200°C.

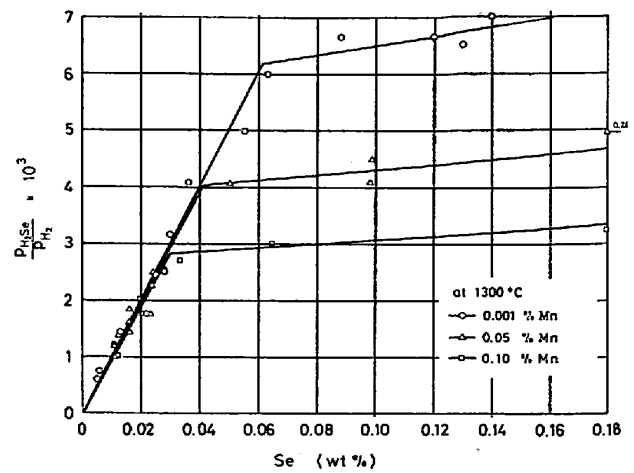


Fig. 10.  $\frac{p_{H_2Se}}{p_{H_2}}$  vs. selenium content at 1300°C.

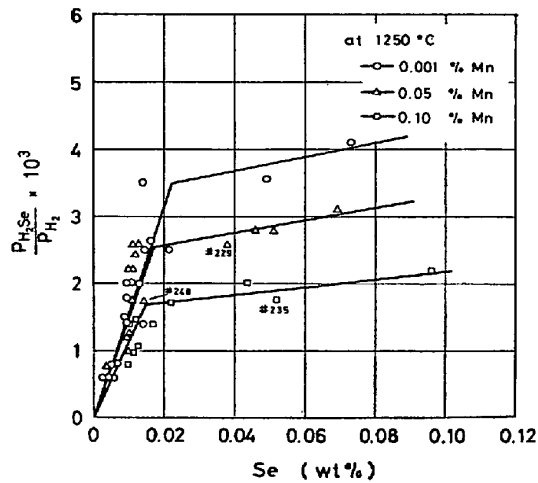


Fig. 9.  $\frac{p_{H_2Se}}{p_{H_2}}$  vs. selenium content at 1250°C.

の熱腐食による凹凸が無くなる程度に研削し、検鏡用の一部を残して鋼中の Se を分析した。Se の分析方法は、ジアミノナフタレン吸光光度法である。

### 3.2 実験結果および考察

#### 3.2.1 3.25% 珪素鋼中の Se の固溶量

Fig. 8, 9 および 10 に、Mn 濃度の異なる 3 鋼種について測定した 1200, 1250 および 1300°C での結果を示す。図は、 $p_{H_2Se}/p_{H_2}$  の値に対する Se 濃度の関係である。各図に示した実線は、(17)式の反応から決る Se 濃度領域と、(18)の反応が関与する Se 濃度領域に分け、(17)式の領域では、おのおのの測定点について勾配を求め、これらを算術平均して得られる勾配の直線であり、また、(18)式の領域では、おのおのの測定点につき最小自乗法から求めた相関直線である。

これら 2 つの直線から求めた Se の固溶限界は、Table 3 のようになる。Mn と Se の溶解度積は、Mn 濃度の

差により著しく異なり、0.05% Mn の場合、1200, 1250 および 1300°C の各温度において、それぞれ、 $7.0 \times 10^{-4}$ ,  $8.5 \times 10^{-4}$  および  $2.1 \times 10^{-3}$ , 0.1% Mn の場合、それぞれ、 $1.1 \times 10^{-3}$ ,  $1.5 \times 10^{-3}$  および  $3.0 \times 10^{-3}$  となる。これらの値を、Fig. 11 に示す。図には比較のため、AINSLIE ら<sup>4)</sup> および FIEDLER<sup>5)</sup> が求めた溶解度積、 $K_{SP} = [\% \text{Mn}] \cdot [\% \text{S}]$  の温度依存性を示した。

#### 3.2.2 反応処理した鋼中の析出物

Photo. 1 は、1250°C で反応処理した鋼中に見られる代表的析出物を示す。固溶限以上の Se 濃度の鋼中には、稀薄な灰色を呈する球状のセレン化物が認められ、Se 濃度の増加につれ、数ならびに大きさが増加する。球状析出物の中には、黒い角状の介在物が存在している。一方、球状析出物以外に、Photo. 1 の #235 に示す粒界に沿って板状に析出したセレン化物も認められる。

固溶限以下の Se 濃度の鋼中では、微細な黒い介在物が主体となり、セレン化物は激減する。しかし、Photo. 1 の #248 のように、固溶限以下の Se 濃度においても、黒色の介在物に付着した灰色の析出物が認められる。Photo. 2 の EPMA 解析結果から明らかなように、これはアルミナの周囲に析出したセレン化物である。

Photo. 1 および 2 から、セレン化物は、粒内のアルミナなどの介在物あるいは粒界を析出サイトとし、粒内、粒界を問わず均一に析出する。

#### 3.2.3 溶解度積の Mn 濃度依存性に対する考察

珪素鋼中の Mn と S の溶解度積は、Mn および C 濃度に依存し<sup>14)</sup>、Mn と Se の溶解度積も同じ傾向がある<sup>15)</sup>。本報では、C 濃度は低いため ( $C < 0.002\%$ )、その影響は受けないが、Mn 濃度により影響され、Mn 濃度の増加につれ、溶解度積は著しく増加する。

Table 3. Solubility of selenium and critical gas ratio.

%Mn	1 200°C		1 250°C		1 300°C	
	%Se	$\frac{p_{H_2Se}}{p_{H_2}} \times 10^3$	%Se	$\frac{p_{H_2Se}}{p_{H_2}} \times 10^3$	%Se	$\frac{p_{H_2Se}}{p_{H_2}} \times 10^3$
0.001	0.016	2.40	0.022	3.50	0.061	6.17
0.05	0.014	1.70	0.017	2.55	0.041	4.02
0.10	0.011	1.20	0.015	1.70	0.030	2.83

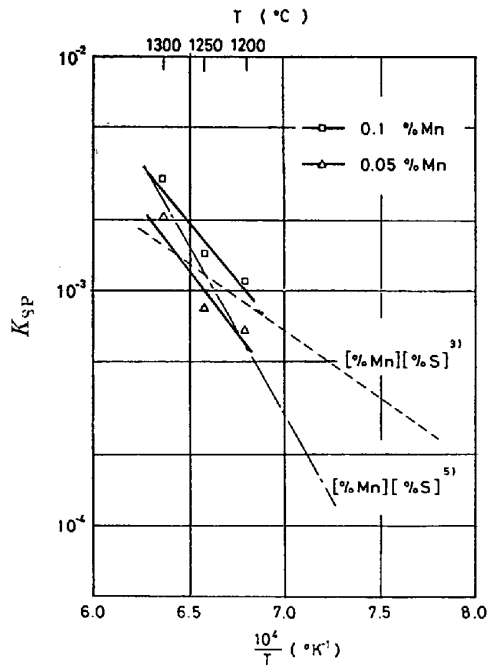


Fig. 11. Solubility product of manganese and selenium in Fe-3.25% silicon alloy as a function of temperature.

溶解度積の Mn 濃度依存性は、Fig. 8~10 から、次の 2 点によつて明らかである。

- 1) Henry の法則に従う直線の勾配は Mn 濃度の増加につれ減少する。この傾向は低温ほど顕著になる。
- 2) MnSe の析出が開始するガス分圧比の値は、Mn 濃度の増加に対し反比例して減少せず、減少の度合いが小さくなる。

Fe-Se 2 元素について、(19)式は次式のようになる。

$$K_1 = \frac{p_{H_2Se}}{p_{H_2}} \cdot \frac{1}{a_{Se}} = \frac{p^*}{[\% Se]} \dots\dots\dots (19)'$$

ここで、 $\frac{p_{H_2Se}}{p_{H_2}} = p^*$  とおく。

Fe-Mn-Se 3 元系については、Mn の効果を考慮し、

$$K_1' = \frac{p^*}{[\% Se]} \dots\dots\dots (19)''$$

したがつて、Mn の Se に対する相互作用係数は、次式で表わされる。

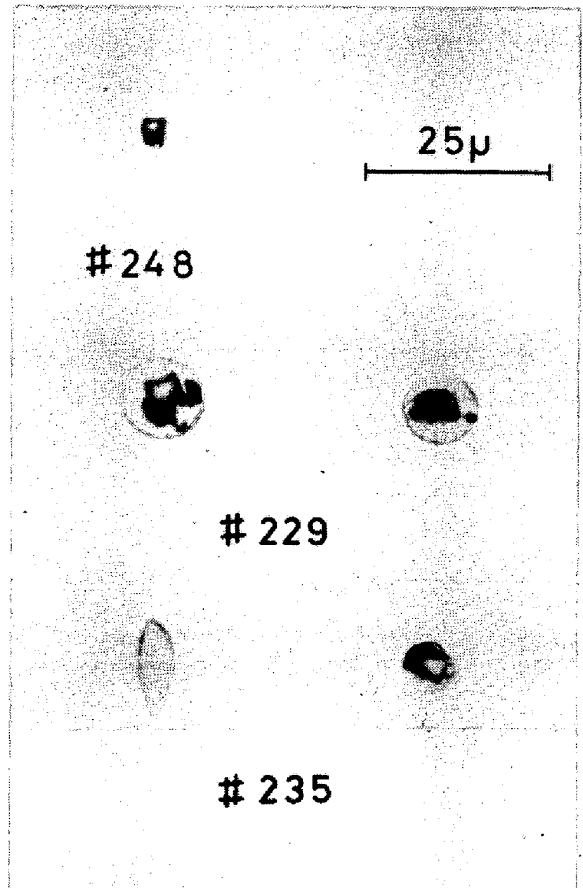


Photo. 1. Typical morphologies of selenides in Fe-3.25% silicon alloy. Specimen numbers correspond to that are shown in Fig. 9.

$$f_{Se}^{Mn} = \frac{K_1'}{K_1} \dots\dots\dots (21)$$

ここで、 $f_{Se}^{Mn}$  : Henry 基準の相互作用係数  
一方、(21)式は、近似的に次式のようにあらわせる。

$$\log f_{Se}^{Mn} = e_{Se}^{(Mn)} [\% Mn] \dots\dots\dots (22)$$

ここで、 $e_{Se}^{(Mn)}$  : Mn の Se に対する相互作用助係数  
(21)式に Table 3 の値を代入し、(22)から  $e_{Se}^{(Mn)}$  の値を求めると、1 200、1 250 および 1 300°C の各温度で、それぞれ、-1.3、-0.5、および -0.3 となる。(1 250°C の 0.1% Mn 鋼についての値は、他と比較し、大きく食違うため除外した)。得られた  $e_{Se}^{(Mn)}$  についての定性傾向は、 $e_{Se}^{(Mn)}$  についての結果<sup>2)</sup> と一致するが、 $e_{Se}^{(Mn)}$



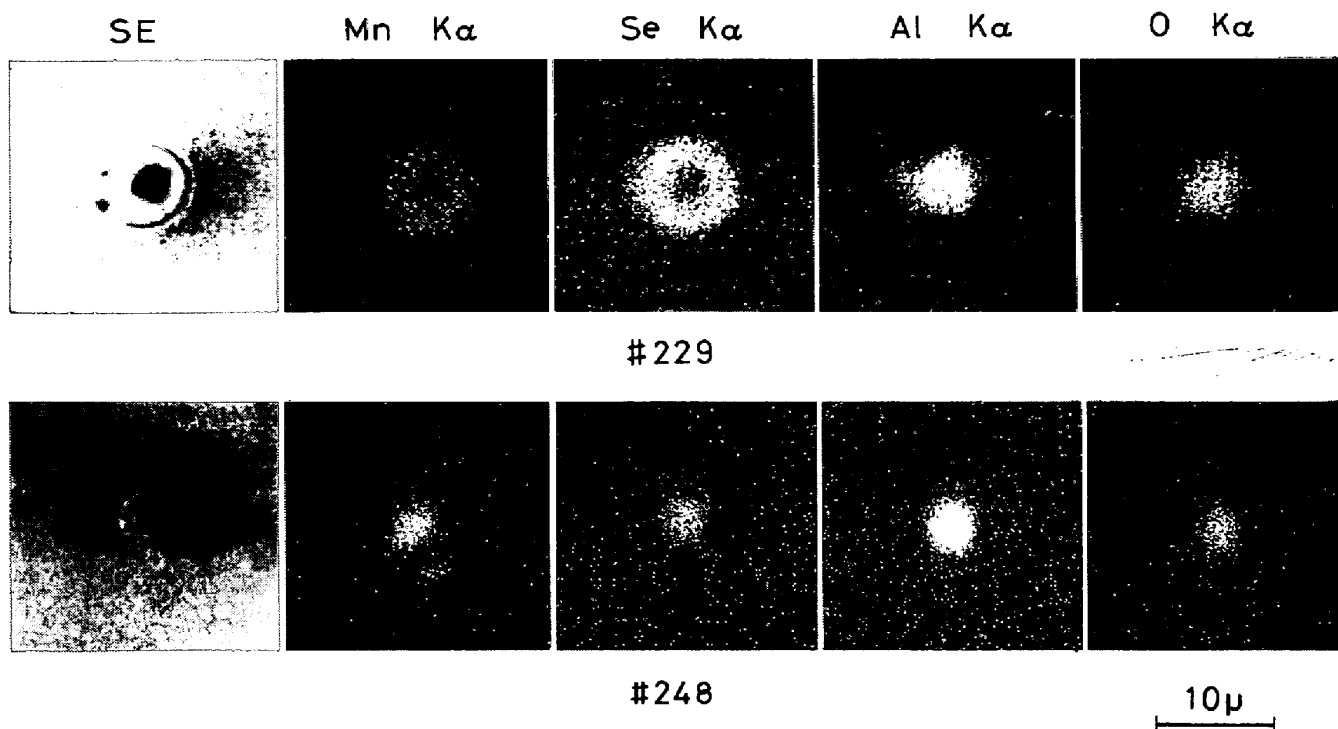
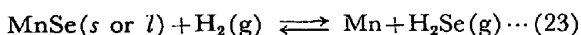


Photo. 2. Results of EPMA analysis for selenides in Fe-3.25% silicon alloy.

は  $e_s^{Mn}$  に比較し、絶対値で1桁大きい。Fig. 8~10の実測値のバラツキを考慮すると得られた結果から相互作用助係数を求めることは精度的に困難であろう。

Fe-Mn-Se 3 元系において、 $H_2Se/H_2$  混合ガス相との平衡による MnSe 生成反応は、(17)および(18)式を用いて、次のように表わせる。



(23)式の平衡定数  $K_3$  は、固体中での相互作用を無視して書けば、次式で与えられる。

$$K_3 = \frac{p_{H_2Se}}{p_{H_2}} \cdot \frac{a_{Mn}}{a_{MnSe}} = p^* \cdot \frac{[\% Mn]}{a_{MnSe}} \dots (24)$$

したがって、同一温度において、Mn 濃度の異なる2つの系に対しては次式が成立する。

$$\frac{p_{II}^*}{p_{I}^*} = \frac{a_{MnSe}^{II}}{a_{MnSe}^{I}} \cdot \frac{[\% Mn]_{II}}{[\% Mn]_{I}} \dots (25)$$

$a_{MnSe} = 1$  と仮定すれば、MnSe の析出する  $p^*$  の値は、Mn 濃度と反比例するはずであるが、Fig. 8~10 で見たように、Mn 濃度が増加すると  $p^*$  の減少の割合は小さくなる。すなわち、次式のようなになる。

$$\frac{p_{0.05\% Mn}^*}{p_{0.10\% Mn}^*} < \frac{0.10}{0.05} = 2$$

したがって、(25)式の関係が成立するためには、

$$\frac{0.05\%}{a_{MnSe}} < \frac{0.1\%}{a_{MnSe}}$$

とならねばならない。

室温において、 $\alpha$ -MnSe は NaCl (B 1 型) 構造であるのに対し、 $\alpha$ -FeSe は PbO (B 10 型) 構造であり、室温状態で固溶体を形成するとは考え難い。しかし、1200°C 以上の高温では、少なくとも FeSe は熔融状態にあり、MnSe と固溶体を形成する可能性は考えられよう。

Photo. 3 は、1200°C で反応処理した鋼片から抽出レプリカにより抽出したセレン化物の EPMA 解析結果を示す。映像が鮮明でないが、明らかにセレン化物には Fe を含有していることがわかる。

#### 4. 結 言

3.25% 珪素鋼中の Se 固溶限濃度および Mn と Se の溶解度積を調べる目的で、FeSe と平衡状態にある  $H_2Se/H_2$  混合ガスの組成を調べた。次に、得られた混合ガスと鋼片との平衡反応により、3.25% 珪素鋼中の Se の固溶限濃度および Mn と Se の溶解度積を調べた。以上の結果から、次のことが判明した。

1) FeSe の固相および液相温度線は、それぞれ、997°C および 1045°C であり、この間で FeSe は固液共存状態である。

2) FeSe の融解による比熱変化を無視した場合、(1)式の平衡定数は、FeSe の固相に対しては、(14')式、液相に対しては、(14'')式で与えられる。

3) (1)式の反応において、生成系の比熱が反応系の

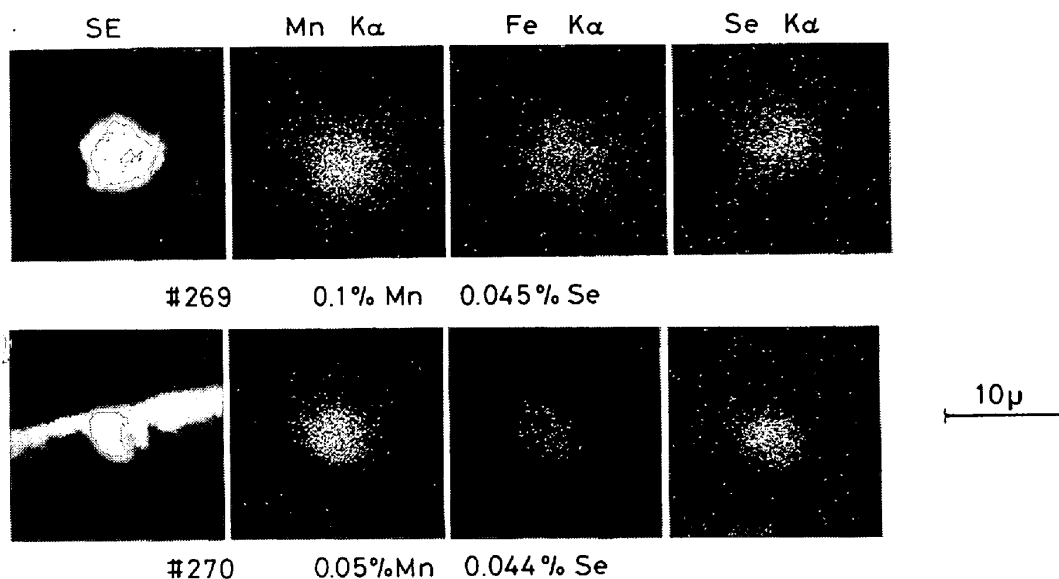


Photo. 3. Results of EPMA analysis for extracted selenides from Fe-3.25% silicon alloy.

それと等しいと仮定すれば, FeSe の融解のエンタルピー変化は,  $\Delta H(\text{fusion}) = 7\,110 \text{ cal/mol}$  となる. また, (1)式において, FeSe の融解による比熱変化を無視し, 他の成分については既存の数値を用いると  $\Delta H(\text{fusion}) = 4\,260 \text{ cal/mol}$  となる.

4) 室温における FeSe(s) の標準生成エンタルピーを (14')式と既存の数値から求めると,  $\Delta H_{298^\circ\text{K}}^\circ = -18\,100 \text{ cal/mol}$  となる. これは既知の値,  $\Delta H_{298^\circ\text{K}}^\circ = -18\,000$  と一致する.

5) 0.05% Mn 鋼の Se の固溶濃度は, 1 200, 1 250 および 1 300°C の各温度において, それぞれ, 0.014, 0.017 および 0.041% であり, また, 0.10% Mn 鋼では, それぞれ, 0.011, 0.015 および 0.030% である.

6) Mn と Se の溶解度積は, Mn 濃度に著しく依存する. これは, 鋼中の Mn 濃度の変化に依存して, 析出するセレン化物の組成が変化するためと考えられる.

本研究の発表を許可された当社専務取締役技術研究所長三本木博士, 本研究のご指導を戴いた技術研究所次長藤元, 五藤両博士に深く感謝します. 実験の遂行, 討論にご援助戴いた同所製鋼研究室主任研究員江見, 中西両博士, ガス分析を担当戴いた環境科学研究室河野研究員に感謝致します. 長期に亘る測定を遂行して戴いた物理研究室弦田研究員ほかの方々に感謝します.

#### 文 献

- 1) T. ROSENQVIST and B. L. DUNICZ: Trans. AIME, 194(1952), p. 604
- 2) E. T. TURKDOGAN, S. IGNATOWICZ, and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst., 180(1955), p. 349
- 3) N. G. AINSLIE and A. U. SEYBOLT: JISI, 198(1960), p. 341
- 4) N. G. AINSLIE, R. E. HOFFMAN, and A. U. SEYBOLT: Acta Met., 8(1960), p. 532
- 5) H. C. FIEDLER: Trans. AIME, 239(1967), p. 260
- 6) H. E. GRENOBLE: J. Appl. Phys., 38(1967), p. 1083
- 7) J. R. RAWLING and J. M. TOGURI: Canad. J. Chem., 44(1966), p. 451
- 8) T. HIRONE and S. CHIBA: J. Phys. Soc. Japan, 11(1956), p. 666
- 9) R. P. ELLIOT: "Constitution of Binary Alloys, First Supplement" McGraw-Hill Co. (1965)
- 10) たとえば, L. S. DARKEN and R. W. GURRY: "Physical Chemistry of Metals" McGraw-Hill Co. (1953)
- 11) K. K. KELLY: U. S. Bur. Mines Bull, 584(1960)
- 12) Y. S. TOULOUKIAN, et al.: "Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials", vol. 6 part 2 MacMillan Co. (1967)
- 13) O. KUBASCHEWSKI and E. LLEVANS, "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press (1958) p. 244
- 14) A. K. PETROV, et al.: Fiz. metal. metalloved., 28(1969), p. 563
- 15) 清水, 飯田, 今中: "鉄と鋼", 60(1974), S 493