

論 文

UDC 541.127 : 669.1-405 : 669.782

固体鉄中の珪素の活量におよぼすバナジウム, クロム, モリブデン, およびタングステンの影響

藤澤 敏治*・木村 進*²・坂尾 弘*

Effects of Vanadium, Chromium, Molybdenum, and Wolfram on the Activity of Silicon in Solid Iron

Toshiharu FUJISAWA, Susumu KIMURA, and Hiroshi SAKAO

Synopsis:

The equilibrium relationships between solid iron alloys and H_2 -SiO- H_2O gas mixtures were measured at 1400°C, to investigate the effects of vanadium, chromium, molybdenum, and wolfram on the activity coefficient of silicon. The interaction parameters at constant silicon content rather than at constant silicon activity were determined as follows:

$$\begin{aligned} \epsilon_{Si}^V &= -3.4 \pm 1.1 (X_V < 0.052) \\ \epsilon_{Si}^{Cr} &= 0.05 \pm 0.6 (X_{Cr} < 0.11) \\ \epsilon_{Si}^{Mo} &= 1.8 \pm 0.4 (X_{Mo} < 0.031) \\ \epsilon_{Si}^W &= 4.6 \pm 2.2 (X_W < 0.017) \end{aligned}$$

1. 緒 言

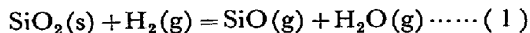
著者らはこれまでに、 H_2 -SiO- H_2O 混合ガスを利用した化学平衡の測定により、溶鉄中¹⁾ならびに固体鉄 (bcc) 中²⁾の珪素の活量を決定し、報告してきた。

本研究においては、これらと同じ方法を用いて、固体鉄 (bcc) 中の珪素の活量係数におよぼす合金元素、バナジウム、クロム、モリブデン、およびタングステンの影響を 1400°C において測定した。

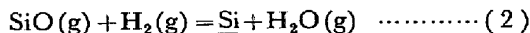
2. 実 験

2.1 測定原理

前報²⁾と同様、反応(1)により珪素の化学ポテンシャル一定の混合ガスを発生させ、



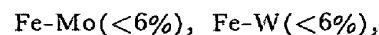
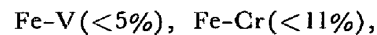
反応(2)により固体鉄中へ珪素を吸収させ、平衡に到達させる。



反応(1)における $P_{SiO} = P_{H_2O}$ の条件により、反応(2)

の平衡定数は、 $K_2 = a_{Si}/P_{H_2}$ となる。したがって P_{H_2} 一定の気相、すなわち一定の珪素の化学ポテンシャルを持つ混合ガスを、合金元素濃度の異なる複数の鉄合金試料と同時に平衡させ、 $a_{Si} =$ 一定における試料中の珪素濃度を測定すれば、珪素の活量係数におよぼす合金元素の影響を決定することができる。

1400°C において、Fe-Si-j 系合金が広い濃度範囲のフェライト相を形成するものは、おのずから限られた元素にならざるをえない。また、本実験方法では H_2 -SiO- H_2O 混合ガスを利用する関係上、酸化物を生成しやすい元素は、添加濃度に制度がある。以上の点を考慮し、広い範囲のフェライト相を形成し、かつ平衡する気相との反応により酸化物が析出しないような合金元素、およびその濃度範囲として、つぎのような条件で測定を行った。



2.2 実験装置

本実験に使用した装置は、前報²⁾で用いたものと同一

昭和 48 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 8 月 12 日受付 (Received Aug. 12, 1980)

* 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

*² 名古屋大学大学院 (現:三菱軽金属工業(株)) Graduate School, Nagoya University, Now Mitsubishi Light Metal Industries, Ltd.)

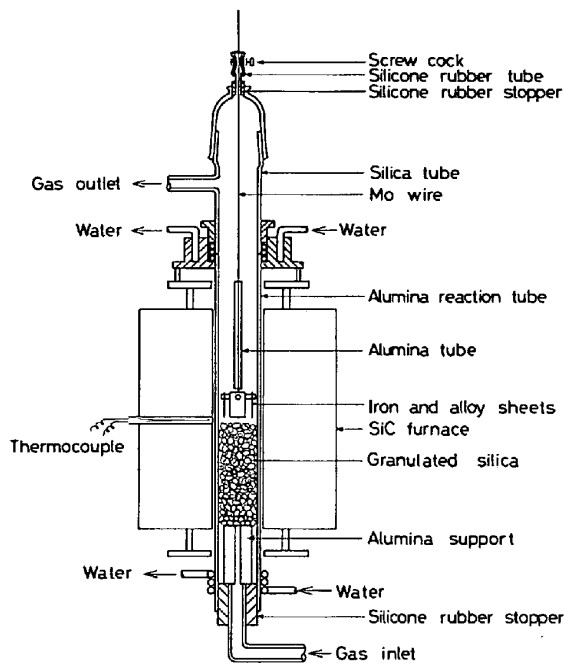


Fig. 1. Schematic illustration of experimental apparatus.

であるが、数個の試料を同時に反応させられるように、反応部に若干の改良を加えた。(Fig. 1) 試料は、互いに接触しないようにして、試料間に温度差が生じないように反応管の中心から等距離の位置にセットした。

2.3 試料作成

2.3.1 純鉄試料

前報²⁾と同様、Johnson Matthey (99.99%Fe) の丸棒 (5 mmφ) を 0.18 mm 厚の薄板に冷間圧延し、20×10 mm に切り出して実験に供した。

2.3.2 合金試料

約 250 g の電解鉄 (C, Mn, Cu, Si, S < 0.004%, P < 0.003%) を、アルミナるつぼを用いて精製アルゴン気流下で高周波誘導加熱により溶解し、温度を 1600 °C に保持する。Ar-H₂ (1:1) 混合ガスを用いて約 1 時間脱酸したのち、所定の濃度になるよう合金元素を投入する。Fe-V 合金については、あらかじめ珪素を 1% 添加した。その後、さらに Ar-H₂ (1:1) 混合ガス気流下で約 1 h 保持し、内径 6 mm の石英管で吸い上げ、水中急冷した。

この吸い上げ試料を、焼もどし処理の後、0.3 mm 厚程度の薄板に冷間圧延し、実験に供した。添加した合金元素の純度は、それぞれ下記のとおりである。

- バナジウム (99.9%), クロム (99.78%),
- モリブデン (99.9%), タングステン (99.99%),

2.4 実験方法

前報²⁾ とほぼ同様の方法で行った。ただし、今回は数

個の試料を同時に反応させるので、個々の試料の重量変化を熱天秤で測定することができないため、試料を一定時間ごとに反応炉から取り出して、重量変化を測定した。平衡達成に要した反応時間は 50~90 h であった。

2.5 分析

2.5.1 ガス組成

前報²⁾と同様、実験中に反応管のガス入口および出口において、ガスクロマトグラフにより P_{H₂} を測定した。反応管の前後における分析値は、測定誤差の範囲内で一致した。

2.5.2 鉄合金組成

実験後の試料中の各成分元素濃度は、つぎのような方法で定量した。

珪素：JIS G 1212 のモリブデン青吸光光度法に準じて定量した。JIS と異なる点は、珪モリブデン青を発色させる際、共存する鉄の影響を一定にするため、塩化第二鉄を加え鉄量を常に一定としたこと、およびすべての試料について過酸化水素で分解したことである。

バナジウム：硫酸第一鉄アンモニウム滴定法 (JIS G 1221)

クロム：過塩素酸酸化過マンガン酸カリウム滴定法 (JIS G 1217)

モリブデン：チオシアン酸ナトリウム-アスコルビン酸吸光光度法³⁾

タングステン：中和滴定法⁴⁾

3. 結 果

実験結果を Fig. 2~5 に示す。図のように原子分率

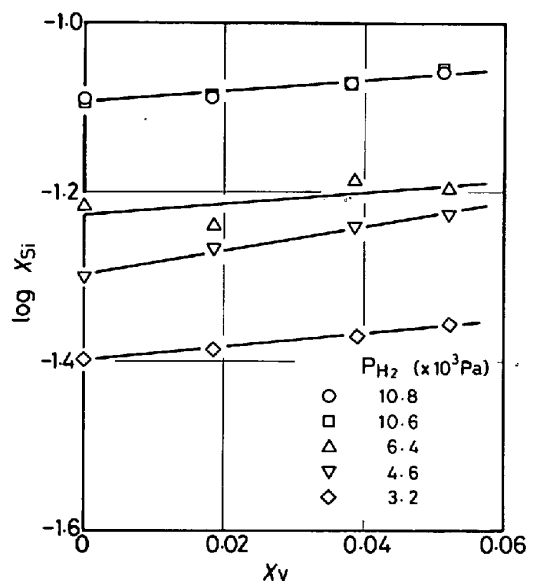


Fig. 2. Effect of vanadium on silicon content with equal silicon activity at 1400°C.

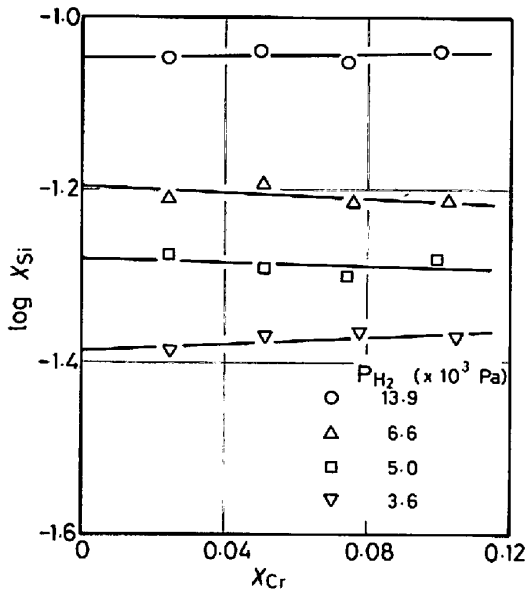


Fig. 3. Effect of chromium on silicon content with equal silicon activity at 1400°C.

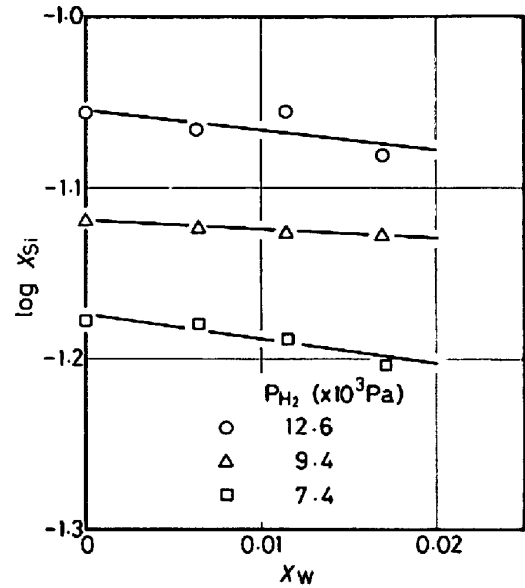


Fig. 5. Effect of wolfram on silicon content with equal silicon activity at 1400°C.

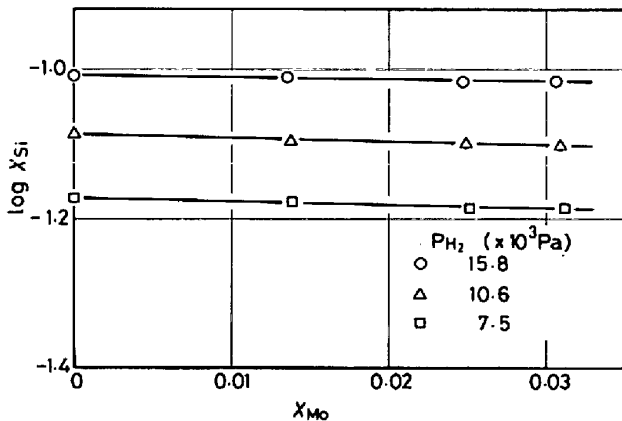


Fig. 4. Effect of molybdenum on silicon content with equal silicon activity at 1400°C.

をとり、珪素濃度の対数 $\log X_{Si}$ を合金元素濃度 X_j に対してプロットすると、 P_{H_2} 一定、すなわち珪素の活量が一定における測定値は、良好な直線関係を示す。これらの図によれば、バナジウムは平衡珪素濃度を増加させ、モリブデンとタンゲステンは、逆に珪素濃度を減少させることがわかる。またクロムは、珪素濃度にはほとんど影響をおよぼさない。

前述のように、本実験方法においては、平衡させる気相が水蒸気を含有するため、合金元素との反応により酸化物が生成析出する可能性がある。本実験では、あらかじめ熱力学的な計算により、このようなことがおこらないような合金元素濃度を求めて、実験を行つてはいるが、念のため、実験後の試料断面について顕微鏡観察を行つた。また、蒸発により実験中に合金元素濃度が変化

することも考えられるため、同時に EPMA による試料断面の定量分析も行った。

これらの結果によれば、試料表面近傍における合金元素の濃度勾配は観察されず、珪素の濃度分布も均一であることが確認された。また、いずれの試料についても、酸化物は観察されなかつた。

本実験条件下では、一定の珪素の化学ポテンシャルを持つ気相と、合金元素濃度の異なる試料が、同一温度で同時に平衡しており、試料中の珪素の活量は等しい。このような場合、合金元素 j の珪素におよぼす相互作用母係数 ϵ_{Si}^j は、FUWA and CHIPMAN⁵⁾ および SCHROEDER and CHIPMAN⁶⁾ により導かれた次式により求められる。

$$\epsilon_{Si}^j = \left(\frac{\partial \ln \gamma_{Si}}{\partial X_j} \right)_{X_{Si}} = - (1 + X_{Si} \cdot \epsilon_{Si}^{Si})_{X_j=0}$$

$$\left(\frac{\partial \ln X_{Si}}{\partial X_j} \right)_{a_{Si}} \dots \dots \dots (3)$$

ただし、 ϵ_{Si}^j は、珪素の活量が一定の条件における母係数ではなく、一定の珪素濃度における母係数で、盛⁷⁾の定義による相互作用濃度母係数に相当する。 X_{Si} および ϵ_{Si}^{Si} は、合金元素濃度 $X_j=0$ における珪素の原子分率および相互作用母係数であり、 $(\partial \ln X_{Si} / \partial X_j)_{a_{Si}}$ は、珪素の活量が一定の条件における、珪素の溶解度におよぼす合金元素濃度 X_j の影響を表わす。したがって、 $(\partial \ln X_{Si} / \partial X_j)_{a_{Si}}$ と X_{Si} は、Fig. 2~5 に示した直線の勾配、およびこれらの直線と縦軸との切片に相当する。

そこで、 ϵ_{Si}^j に前報で求めた値、 $\epsilon_{Si}^{Si} = 12.3 (1400^\circ C)^{2)}$ を用いて、式(3)より相互作用母係数 ϵ_{Si}^j を求めると、

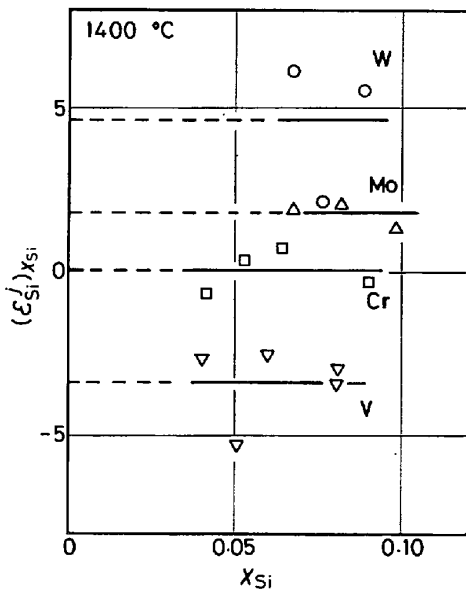


Fig. 6. Relation between interaction parameter and silicon content.

Fig. 6 のようになった。得られた ϵ_{Si}^j の値にはいくらかばらつきがあるため、 X_{Si} に依存しないものとして平均値をとった。

$$\begin{aligned} \epsilon_{Si}^V &= -3.4 \pm 1.1 \quad (X_V < 0.052, 1400^\circ\text{C}) \\ \epsilon_{Si}^{Cr} &= 0.05 \pm 0.6 \quad (X_{Cr} < 0.11, 1400^\circ\text{C}) \\ \epsilon_{Si}^{Mo} &= 1.8 \pm 0.4 \quad (X_{Mo} < 0.032, 1400^\circ\text{C}) \\ \epsilon_{Si}^W &= 4.6 \pm 2.2 \quad (X_W < 0.017, 1400^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

相互作用助係数 ϵ_{Si}^j は、SCHENCK, FROHBERG, and STEINMETZ⁹⁾ による関係式より、次のようになる。

$$\begin{aligned} \epsilon_{Si}^V &= -0.017 \pm 0.005 \quad (< 5\% V) \\ \epsilon_{Si}^{Cr} &= -0.0001 \pm 0.003 \quad (< 10\% Cr) \\ \epsilon_{Si}^{Mo} &= 0.006 \pm 0.001 \quad (< 5.4\% Mo) \\ \epsilon_{Si}^W &= 0.009 \pm 0.003 \quad (< 5.6\% W) \end{aligned}$$

4. 考 察

溶鉄中の炭素⁹⁾、窒素¹⁰⁾や、オーステナイト中の窒素¹¹⁾などについては、その相互作用母係数と合金元素の原子番号との間に、密接な規則性が存在することが知られている。しかし、珪素については、溶鉄における規則性もまだ確立されていない段階である¹⁾。固体鉄中の珪素の相互作用母係数と原子番号との間にも、規則性が存在するか調べてみることは、非常に興味ある問題ではあるが、残念なことに、本研究をのぞけば、固体鉄(bcc)中の珪素の活量係数を測定した報告はほとんどなく、この問題追求には実測値があまりにも不十分である。そこで、その他の相関関係について検討をこころみた。

GREENBANK¹²⁾ は、オーステナイト中の炭素の相互作

用パラメータに関する種々の相関性について検討している。その報告によれば、炭素の相互作用パラメータは、添加元素の原子半径や、添加元素の炭化物の生成自由エネルギー(添加元素1モル当たり)との間に、きわめて密接な直線的相関性を示す。

1400°Cにおける固体鉄(bcc)中の珪素に関する相互作用母係数 ϵ_{Si}^j を、合金元素jと鉄の Goldschmidt atomic radius¹³⁾の差をとりプロットしたのが Fig. 7 である。また Fig. 8 には、 ϵ_{Si}^j (1400°C) と元素jの珪化物の生成熱(j元素1モル当たり)¹⁵⁾との関係を示す。本来は、1400°Cにおける珪化物の生成自由エネルギー値に対してプロットすべきであるが、生成自由エネルギー値が不明な珪化物が多いため、このような方法をとったものである。なお、どの系でも珪化物は複数個存在するが、ここでは最も安定と考えられる融点が最高のものを

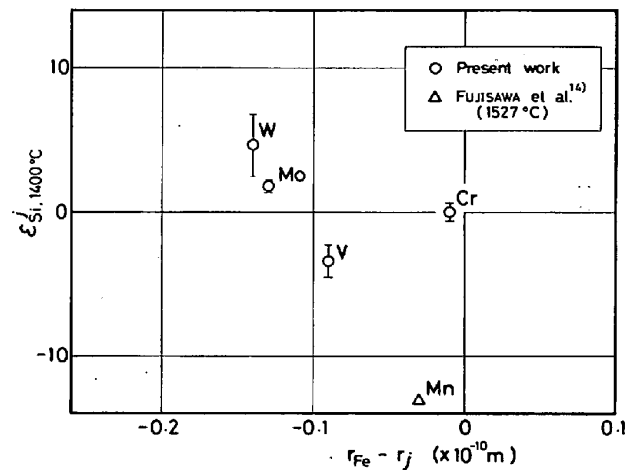


Fig. 7. Relation between interaction parameter and solute atomic size difference from that of iron (Goldschmidt atomic radius).

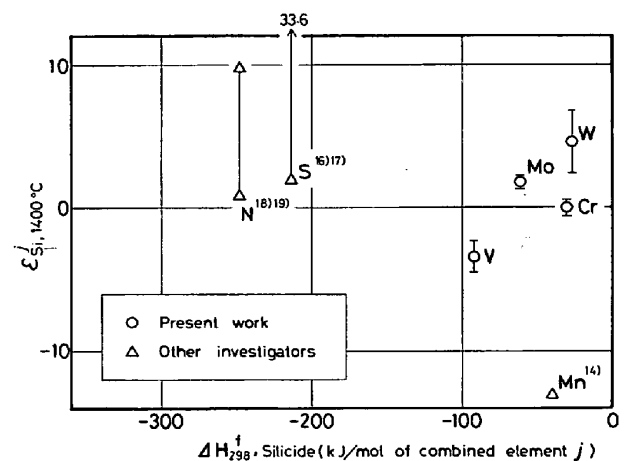


Fig. 8. Relation between interaction parameter and heat of formation of silicide.

えらんだ。

測定値が少なく明確ではないが、そのような関係はこれらの図には認められない。これは、炭素が侵入型元素であるのに対し、珪素が置換型元素であることが要因であるものと推察される。

つぎに、盛、一瀬²⁰⁾は、Fe-N-j 3成分系溶体について、1600°Cの ϵ_{Si}^j と1200°Cあるいは1000°Cのオーステナイトにおけるそれらとが、置換型元素jに関してはきわめてよい直線関係を示すことを見出した。ここでは、Fe-Si-j 3成分系について、溶鉄(1600°C)と固体鉄(bcc, 1400°C)の ϵ_{Si}^j の関係について、本実験結果を基にして検討してみる。

溶鉄中の相互作用母係数の値としては、 ϵ_{Si}^j に前報²⁾で求めた値9.1(1560°C)を用いる以外は、すべてSIGWORTH and ELLIOTT²¹⁾が推奨する値を用いることにした。しかし、 ϵ_{Si}^{Mn} と ϵ_{Si}^W については、信頼できる測定値がない。そこでここでは和田、斎藤²²⁾により導かれた準化学的方法により、これらを算出して利用することにした。

準化学的方法の零次近似によれば、置換型のFe-i-j 3成分系鉄基溶融希薄合金における相互作用母係数 ϵ_{Si}^j は、次式で与えられる。

$$\epsilon_{Si}^j = (-W_{Fe-j} + W_{i-j} - W_{Fe-i}) / RT \dots (4)$$

W は1モル当たりのInterchange energyであり、

$$W_{i-j} = V_M(\delta_i - \delta_j)^2 - 23060 \bar{n}(X_i - X_j)^2 \dots (5)$$

で表される。ただし、 V_M は合金の分子容、 δ はSolubility parameter、 \bar{n} はi-j結合の数、 X は電気陰性度である。

計算にあたっては、和田、斎藤と同様に、Solubility parameterにはKLEPPA²³⁾のまとめた値を、電気陰性度には和田、斎藤²²⁾の値を用いた。また、 V_M は成分i, jの固体の原子容の算術平均とし、 \bar{n} はi, jの原子価のうち小さい方をとった。計算の結果、1600°Cにおける相互作用母係数として、それぞれ $\epsilon_{Si}^{Mn} = 4.7$ 、 $\epsilon_{Si}^W = 5.5$ が算出された。

Fig. 9に、1600°Cの溶鉄における ϵ_{Si}^j と1400°Cの固体鉄(bcc)における ϵ_{Si}^j との関係を示す。図には、合金元素jが侵入型元素の場合も含まれている、などの問題はあるが、ある程度の相関性が認められる。

5. 結 言

珪素の化学ポテンシャル一定のH₂-SiO-H₂O混合ガスを用いて、固体鉄(bcc)中への珪素の溶解度におよぼす、バナジウム、クロム、モリブデン、およびタングステンの影響を、1400°Cにおいて測定した。測定結果より、相互作用濃度母係数として次の値を得た。

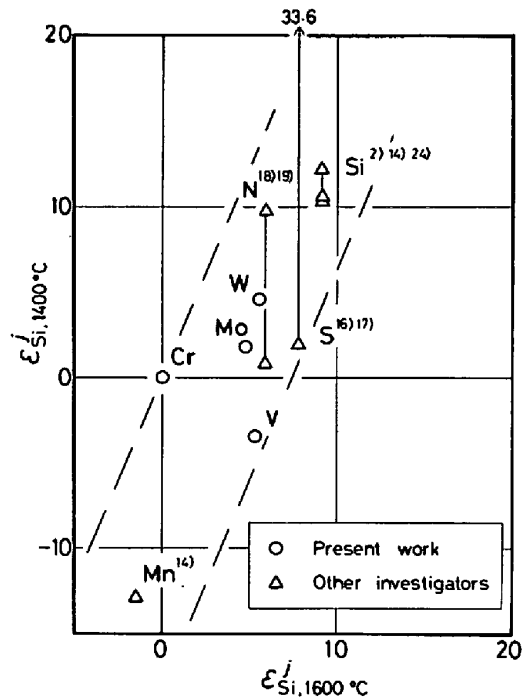


Fig. 9. Relation between interaction parameters of silicon dissolved in solid iron (1400°C) and in liquid iron (1600°C).

$$\epsilon_{Si}^V = -3.4 \pm 1.1; X_V < 0.052$$

$$\epsilon_{Si}^{Cr} = 0.05 \pm 0.6; X_{Cr} < 0.11$$

$$\epsilon_{Si}^{Mn} = 1.8 \pm 0.4; X_{Mn} < 0.031$$

$$\epsilon_{Si}^W = 4.6 \pm 2.2; X_W < 0.017$$

溶鉄中の珪素に対する合金元素の相互作用母係数と、固体鉄(bcc)中での珪素に対する相互作用母係数との関係を調べたところ、ある程度の相関性が認められた。

文 献

- 1) 久保昭夫, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 314
- 2) 藤沢敏治, 石野義弘, 久保昭夫, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 933
- 3) 日本学術振興会: 鉄鋼迅速分析法 続, (1966), p. 107 [丸善]
- 4) 学振製鋼第19委員会: 鉄鋼化学分析全書, 第5巻 (1963), p. 134 [日刊工業新聞社]
- 5) T. FUWA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959), p. 708
- 6) D. SCHROEDER and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 1492
- 7) 松下幸雄, 盛 利貞, 不破 祐, 館 充, 森一美, 瀬川 清: 冶金物理化学, (1970), p. 76 [丸善]
- 8) H. SCHENCK, M. G. FROBERG, and E. STEIMETZ: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 671
- 9) H. SCHENCK and M. G. FROBERG: Steelmaking, The Chipman Conference, (1965), p. 95 [M. I. T. Press]
- 10) H. SCHENCK and E. STEINMETZ: Wirkungspara-

- meter von Begleitelementen flüssiger Eisenlösungen und ihre gegenseitigen Beziehungen, Stahleisen-Sonderberichte, Heft 7 (1968)
- 11) 盛 利貞, 一瀬英爾: 学振 19 委-8022 (1966)
 - 12) J. C. GREENBANK: JISI, 209 (1971), p. 986
 - 13) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, (1958) [Macgraw-Hill Book Company]
 - 14) 藤沢敏治, 今岡和也, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 196
 - 15) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, 5th ed. (1979) [Pergamon Press]
 - 16) T. R. MAGER: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 773
 - 17) 西川 潔, 伊藤公允, 佐野幸告: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1467
 - 18) N. S. CORNEY and E. T. TURKDOGAN: JISI, 180 (1955), p. 344, 184 (1956), p. 52
 - 19) M. L. PEARCE: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 1393
 - 20) 盛 利貞, 一瀬英爾: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 949
 - 21) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Metal Science, 8 (1974), p. 298
 - 22) 和田春枝, 斎藤恒三: 日本金属学会誌, 25 (1961), p. 159
 - 23) O. J. KLEPPA: Liquid Metals and Solidification, (1958) [Amer. Soc. Metals]
 - 24) H. SAKAO and J. F. ELLIOTT: Met. Trans., 6A (1975), p. 1849