

Fe および Ni 基合金における各種溶質元素の固液間平衡分配に関する研究

田中 敏宏 (大阪大学工学部)

1. 目的

合金における溶質元素 X の固液間平衡分配係数 k_0^X は平衡する固相・液相中の溶質濃度の比で表され、合金の凝固時のマイクロ偏析をはじめとする諸現象を解析する上できわめて重要なパラメーターであることが知られている。しかしながら、特に多成分系合金における固液間平衡分配係数に関する情報はまだ十分に蓄積されているとは言いがたい。本研究では、耐熱合金の基本系である Fe-Cr-Ni 系および Ni 基多成分系合金における各種溶質元素の固液間平衡分配係数の測定を行った。

2. 実験方法

本実験で用いた試料の組成を Table 1 および Table 2 に示す。Fe-Cr-Ni 系合金においては Si, Mn および Mo の濃度は 0.5~1.0 mass% とした。同表に示す各試料をアルミナるつば内において固相・液相が共存する温度に一定時間保持し、平衡状態に到達後、アルミナるつばごと水中に落下急冷する。急冷した試料を切断、研磨後急冷前の固相部・液相部における溶質濃度を EPMA を用いて測定し、これより固液間平衡分配係数を決定し

Table 1. Chemical composition of specimens and experimental results on equilibrium distribution coefficients of Cr, Ni, Si, Mn and Mo in Fe-Cr-Ni base alloys.

mass %		Solid phase	Equilibrium distribution coefficient				
Cr	Ni		k_0^{Cr}	k_0^{Ni}	k_0^{Si}	k_0^{Mn}	k_0^{Mo}
3.0	3.0	δ	0.94	0.80	0.79	0.81	0.85
5.0	1.5	δ	0.96	0.78	0.79	—	—
10.0	5.0	δ	0.97	0.78	0.80	—	—
5.0	5.0	δ	0.95	0.79	0.76	0.76	0.80
18.0	8.0	δ	0.95	0.77	0.78	0.81	0.84
5.0	10.0	γ	0.94	0.92	0.72	0.83	0.71
10.0	10.0	γ	0.95	0.93	0.74	0.80	0.63
5.0	15.0	γ	0.94	0.93	0.69	0.76	0.67
10.0	25.0	γ	0.96	0.94	0.61	0.72	0.68
20.0	25.0	γ	0.97	0.95	0.69	0.74	0.67

Table 2. Chemical composition of specimens in Ni base multi-component alloys.

No.	Chemical composition (mass%)									
	Ni	Cr	Fe	Mo	Ti	Nb	Ta	Al	W	Mn
1	Bal.	18.0	2.7	17.0	0.1	1.9	2.4	—	—	—
2	Bal.	15.6	7.3	—	2.4	0.2	0.7	0.7	—	—
3	Bal.	19.8	18.2	5.8	0.4	1.4	1.5	—	—	—
4	Bal.	20.7	17.9	11.3	—	—	—	—	1.4	0.9
5	Bal.	19.0	38.0	1.0	0.6	1.3	1.1	—	—	—

た。なお、Fe-Cr-Ni 系合金において Fe 濃度の高い試料については固相線と液相線の温度幅が狭いため静止界面法¹⁾を採用して平衡分配係数の測定を行った。

3. 結果および考察

Fe-Cr-Ni 系合金における各種溶質元素の固液間平衡分配係数の測定結果を Table 1 に示す。同表より、Fe-Cr-Ni 系合金において本実験で行った組成域においては、各種溶質元素の平衡分配係数の Cr および Ni 濃度依存性は小さいことがわかる。このことは、各種溶質間相互作用を考慮した熱力学計算結果とも一致している。すなわち、例えば Si について $k_0^{Si,4}$, $k_0^{Si,2}$ をそれぞれ Fe-Cr-Ni-Si 4 元系および Fe 基 2 元系における Si の固液間平衡分配係数とすると、Si 濃度が希薄な場合、これらの比 $k_0^{Si,4}/k_0^{Si,2}$ は次式で表すことができる。

$$\log(k_0^{Si,4}/k_0^{Si,2}) = (1 - m k_0^{Cr}) \cdot e_{Si}^{Cr,L} \cdot [\text{mass\%Cr}]^L + (1 - m' k_0^{Ni}) \cdot e_{Si}^{Ni,L} \cdot [\text{mass\%Ni}]^L \dots\dots (1)$$

ここで、 $e_{Si}^{Cr,L}$, $e_{Si}^{Ni,L}$ は溶鉄中における Si に及ぼす Cr および Ni の相互作用助係数である。また、 m と m' は固相および液相における相互作用助係数の比を表し、ほぼ 1 に等しい。また、(1) 式において Fe-Cr-Ni-Si 4 元系における $k_0^{4,Cr}$, $k_0^{4,Ni}$ は Si 濃度が希薄である場合、それぞれ Fe-Cr-Ni 3 元系における Cr, Ni の平衡分配係数とみなすことができ、同 3 元系の計算状態図より求めることができる。

上式より計算した $k_0^{Si,4}/k_0^{Si,2}$ の結果を Fig. 1 に示す。同図より明らかなように、Fe-Cr-Ni 系においては Si の平衡分配係数の Cr および Ni 濃度依存性はきわめて小さいことがわかる。同様の計算は Mn および Mo についても行うことができる。

次に、Ni 基多成分系合金における各種溶質元素の平衡分配係数 k_0^X の測定結果を Table 3 に示す。同表より、Ni, Fe および Co の固液間平衡分配係数は合金の種類によらずほぼ一定値を示しているが²⁾、Nb, Ta, Mo

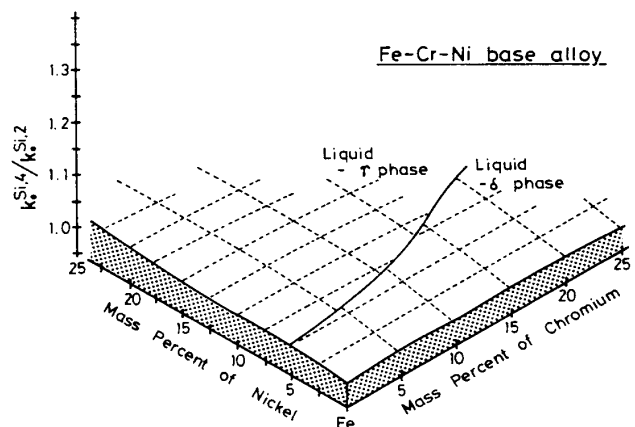


Fig. 1. Change in $k_0^{Si,4}/k_0^{Si,2}$ with the concentrations of Cr and Ni in Fe-Cr-Ni base alloys.

Table 3. Experimental results on equilibrium distribution coefficients k_0^X of various elements in Ni base multi-component alloys.

No.	Equilibrium distribution coefficient : k_0^X									
	Ni	Cr	Fe	Mo	Ti	Nb	Ta	Al	W	Mn
1	1.11	1.05	1.12	0.81	—	0.40	0.75	—	—	—
2	1.02	0.99	1.09	—	0.54	0.36	0.59	1.18	—	—
3	1.04	0.99	1.11	0.85	—	0.31	0.60	—	—	—
4	1.07	0.97	1.10	0.71	—	—	—	—	1.06	0.56
5	1.00	0.99	1.10	0.70	—	0.24	0.49	—	—	—

については合金の種類により平衡分配係数の値が変化していることが認められる。本実験で用いた Ni 基合金においては、Fe および Mo 濃度を大きく変化させているため組成とともに液相面温度も変化する。したがって、各種溶質間の相互作用および液相面温度の変化が平衡分配係数の値の変化にそれぞれどの程度影響を与えているかを明らかにすることが今後の課題である。

文 献

- 1) 山田 朗, 梅田高照, 鈴木 真, 荒金吾郎, 木原 宏, 木村康夫: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 1676

多元系溶融スラグ中酸化鉄のガスによる還元反応速度

長坂 徹也 (東北大学工学部)

1. 研究の目的

溶融還元法は、新しい鉄鋼製錬法として近年大きな注目を集めており、そのプロセス解析や速度論的基礎研究が必要とされている。しかしながら、溶融酸化鉄の還元反応は多くの場合、多数の相が反応に関与する複雑なプロセスで進行するため、その反応速度の絶対値、反応機構ともにいまだ明らかとはなっていない。そこで、本研究では最も単純な系である気-液反応系、すなわち、溶融酸化鉄のガスによる還元反応速度を実測し、反応速度に及ぼす諸因子の影響を系統的に明らかとするとともに、広い条件下で適用しうる還元反応速度に関する実験式を導くことを目的として行つた。

2. 実験方法

実験は、純鉄るつぼ中で酸化鉄を含むスラグを溶融、平衡させた後、試料表面に所定組成の還元ガスを吹付け、還元による試料の重量減少を熱天秤を用いて測定することによつて行つた。鉄るつぼを用いることによつて、るつぼ材による試料の汚染を避けるとともに、これまでに多数報告されている固体鉄飽和の酸化鉄含有スラグに関する熱力学的知見を速度解析に利用することができる。実験温度は 1320 から 1450°C、用いたガスは CO-CO₂ または CO-CO₂-Ar 混合ガス、ガス流量は 1 部の実験

を除いて 4 l/min とした。

本研究で対象とした溶融酸化鉄に対する添加酸化物は、CaO, Na₂O, MnO, MgO, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, P₂O₅ の 8 種類である。また、反応速度に及ぼす共存陰イオン種の影響を調べるために、FeS, CaF₂, CaCl₂ を添加した系についても実験を行つた。

3. 以前の研究結果

本研究ではまず第 1 段階として、純溶融酸化鉄(固体鉄飽和純溶融ウスタイト)の水素による還元速度¹⁾を測定した。その結果、水素-不活性ガス混合ガスによる 7 l/min 以下のガス流量範囲では、ガス側物質移動過程が律速段階であることを明らかとした。また、7~28 l/min のガス流量域ではガス側物質移動と界面化学反応過程の混合律速であり、これより解析的に 1400°C における化学反応速度を $1.6 \times 10^{-2} (\text{g/cm}^2 \text{s}^2 \text{atm})$ と推定した。

また、第 2 段階として純溶融酸化鉄の CO による還元速度²⁾を測定した。水素還元の場合と比較して CO による還元速度は遅く、4 l/min のガス流量で界面における化学反応が支配的となつた。実験結果より溶融純酸化鉄の CO による還元反応速度式として(1), (2)式を導出した。

$$r = k_a (P_{\text{CO}} P_{\text{CO}_2} / K'_c) (K'_c = (P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}})_{\text{eq}}) \quad (\text{g/cm}^2 \text{s}) \dots\dots\dots (1)$$

$$k_a = \exp(-14500 / RT - 4.27) \quad (\text{g cm}^2 \text{s}^2 \text{atm}) \dots\dots\dots (2)$$

4. 実験結果

本研究では第 3 段階として、溶融酸化鉄の CO による還元反応速度のスラグ組成依存性を明らかにするために、多元系溶融スラグを対象として測定を行つた。この場合、還元速度に及ぼすガス側物質移動過程の影響は、前報¹⁾²⁾で求めた実験式によつて定量的に評価し、その影響を取り除いた。また非常に低い還元ポテンシャル下で実験を行うことにより溶融スラグ中における物質移動の影響を無視した。その結果、広い実験範囲内で還元における化学反応速度の測定が可能となつた。

各スラグ試料におけるガス組成依存性より、多元系においても(1)式が成立することを確認した。すなわち、ガス組成によつて決定される還元反応の駆動力は $(P_{\text{CO}} - P_{\text{CO}_2} / K'_c)$ で与えられ、(1)式で定義される見掛けの速度定数 k_a はスラグ組成と温度の関数として表される。

見掛けの速度定数 k_a のスラグ組成依存性を調べた結果、溶融酸化鉄に塩基性酸化物を添加することによつて k_a は増大し、酸性酸化物の添加によつて逆に小さくなり、スラグ中の塩基度に大きく依存することがわかつた。このような現象はスラグ中の酸化鉄活量の変化では説明することができない。そこで、還元速度のスラグ組成依存性と、表面張力や塩基度など他の物理化学的パラメー