

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 1.6×10⁻²(g/cm²s² 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。

$$r = k_a(P_{CO}P_{CO_2} / K'_c)(K'_c = (P_{CO_2} / P_{CO})_{eq.})$$

(g / cm²s) (1)

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

..... (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_{CO} - P_{CO₂}/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

ターとを比較検討した結果、還元速度とスラグ中の Fe^{3+} と Fe^{2+} イオン濃度比の間には非常によい相関があることが明らかとなり、この関係を用いて広い条件で成立する実験式として次式を提案した。

$$k_a = (N_{\text{Fe}^{3+}}^2 / N_{\text{Fe}^{2+}}^3)^{1/3} \exp(-33000 / RT + 2.86) \quad (\text{g} / \text{cm}^2 \text{s atm}) \quad \dots \dots \dots (3)$$

ただし、本研究で対象とした添加酸化物において、 P_2O_5 は唯一例外的な存在であった。すなわち、スラグ中へ P_2O_5 を添加すると還元速度は著しく小さくなるために P_2O_5 を含む系には(3)式を適用することはできない。これは P_2O_5 が表面活性剤として作用し、溶融酸化鉄表面に強く吸着するためであると推定された。

さらに、スラグ中に CaF_2 や CaCl_2 , FeS 等を添加し、還元速度に及ぼす陰イオン種の影響について研究したが、還元速度を支配するのは主として陽イオン種であり、共存陰イオン種の影響は小さいことが明らかとなった。

文 献

- 1) 萬谷志郎, 井口泰孝, 長坂徹也: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 1689
- 2) 長坂徹也, 井口泰孝, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 204

鋼の δ - γ 変態過程

大 笹 憲一 (北海道大学工学部)

1. 目的

鋼の包晶反応とその後の δ - γ 変態過程は、溶質の再分配を伴うので偏析の生成に大きく関与し、さらにその変態歪みが連铸等における凝固割れの要因となり、また铸型への熱伝達等にも影響を与えるので、その変態過程の把握が工学上重要となつてきている。本研究では、Fe-C 二元系合金および実用鋼を試料として、炭素鋼の包晶反応温度上下の所定の温度からの急冷実験を行い、試料の組織形態と EPMA で測定した試料内の炭素濃度分布とに基づいて、包晶反応とその後の δ - γ 変態過程を検討した。

2. 実験方法

Fe-C 二元合金の実験試料として、電解鉄および電極用黒鉛を所定の炭素濃度になるように配合し、これに dendrite 組織の顕出を容易にするためにりん化鉄を加えて P 濃度を 0.02 mass% になるように調整したものをを用いた。試料は 7×10^{-3} kg を内径 12 mm ϕ , 高さ 105 mm のアルミナるつば内に入れ、ケラマックス炉内でアルゴン雰囲気下で溶解し、所定温度で急冷した。炭素濃度は 0.29 mass% とし、急冷までの冷却速度を変

化させることにより、 δ - γ 変態の進行状況を調査した。試料を溶解後 1850 K で約 900 s 温度保持を行った後 0.05 K/s の冷却速度で冷却し、Fe-C 二元平衡包晶反応温度 (1767 K) 直上の、初晶 δ 晶と液相とが共存する 1771 K で 1 h 保持して、一つの試料はその状態から直ちに急冷した。この温度保持の目的は、初晶 δ 晶の粗大化および結晶内の溶質濃度の均一化を促し、急冷後の試料内において、 δ 晶であった領域の判定およびその炭素濃度分布の測定を容易にするためである。他の試料は保持後、3.8 K/s から 0.06 K/s までの 5 段階の冷却速度で包晶反応温度を通過させた後、Fe-C 二元平衡状態図上では完全に γ 相となる 1713 K で急冷を行った。

3. 結果

保持温度 1771 K から直ちに急冷した試料の場合には、急冷前に固相であつた部分である粗大な dendrite と、液相であつた領域での急冷時に生じた微細な dendrite とが観察され、両者を明確に識別することができた。EPMA により炭素濃度分布を測定した結果では、Fe-C 二元平衡状態図より求めた包晶反応時の液相 (0.51 mass%), および δ 晶 (0.10 mass%) の炭素濃度と、試料の液相と固相領域それぞれでの平均炭素濃度とはほぼ対応していた。また、液相と接していた固相界面の近傍には、包晶反応で生成した 0.18 mass% の γ 相をもととして、急冷時に液相側に幾分成長したと思われる濃度勾配の急な領域が観察された。

保持温度 1771 K から、0.15 K/s より大きい冷却速度で冷却し、1713 K で急冷した試料の場合では、結晶中央部に平均炭素濃度が包晶反応時の δ 晶の濃度にはほぼ対応する低炭素濃度領域が観察され、急冷時にまだ未変態 δ 相が残留していたことを示した。また、その低炭素濃度領域の大きさは、急冷までの冷却速度が小さくなると共に減少しているのが認められた。保持温度 1771 K より、本実験において最も小さい 0.06 K/s の冷却速度で冷却し、1713 K で急冷した試料の場合には、結晶中央部はほぼ初期炭素濃度に対応した均一な炭素濃度分布となつており、この段階では、急冷時に未変態 δ 相は完全に消失して単一 γ 相になつていたと考えられる。従つて、冷却速度がかなり小さくならない限り、包晶反応温度よりかなり低い温度まで未変態 δ 相が残留すると考えられる。

0.28 mass% C の実用鋼を、1773 K から 5 K/s の冷却速度で連続冷却し、その連続冷却過程で包晶温度より 3 K 上および 5 K と 9 K 下の各温度で急冷した実験においても、試料内には未変態 δ 層に対応する低炭素濃度値が検出され、さらに急冷温度が低下すると共にその検出頻度が減少するのが認められた。

4. 拡散律速との比較

従来、包晶反応後の δ - γ 変態過程は、炭素の拡散律速による解析が主として行われている。そこでこの実験