

高炭素溶鋼中のCの活量におよぼす Cr, Cu および Sn の影響*

盛 利貞**・藤村侯夫***・岡島弘明***・山内昭男****

Effects of Chromium, Copper and Tin on the Activity
of Carbon in High Carbon Liquid Steel

Toshisada MORI, Kimio FUJIMURA,

Hiroaki OKAJIMA and Akio YAMAUCHI

Synopsis:

Relationship between the activity coefficient of carbon and the carbon concentration in Fe-C binary alloys has been determined by means of CO-CO₂ gas mixtures at 1550°C. It was given as

$$\log \gamma'_C = 2.33(2N'_C - N'^2_C) - 0.181 \quad (N'_C = 0 \sim 0.207)$$

The activity of carbon and the interaction parameters $\epsilon^{(C)}_C$, $e^{(C)}_C$ were calculated in the whole range of carbon concentration $N'_C = 0 \sim 0.207$.

The values of $\epsilon^{(C)}_C$ and $e^{(C)}_C$ were compared with those given by other authors. Fe-C-X ternary alloys were equilibrated with the CO-CO₂ gas mixtures having a constant carbon activity at 1550°C and the effects of chromium, copper or tin on the activity of carbon in high carbon liquid steel were investigated.

The interaction parameters at constant carbon concentration have been determined as follows:

$$[\epsilon^{(Cr)}_C]_{N'_C=0.032} = -3.9$$

$$[\epsilon^{(Cu)}_C]_{N'_C=0.032} = 4.8$$

$$[\epsilon^{(Sn)}_C]_{N'_C=0.032} = 9.8$$

These values were compared with those at infinitely dilute carbon solutions and at graphite saturated solutions.

(Received 14 Dec. 1967)

1. 緒 言

溶融鉄合金の物理化学的性質を解明するために、溶質として存在する各種の元素についての熱力学的特性すなわち活量、活量係数ならびに相互作用に関する各種のパラメータが今までに数多く決定され、これらの値は製鉄製鋼作業での基礎数値として応用されるとともに、溶融金属の熱力学的性質を理論的に解明するための基礎データとしても重要である。ところで Fe-C-X 3元系溶融合金についての今までの研究はCの飽和濃度におけるCとXとの相互作用に関するものが多く、一部にCの希薄濃度での研究があつて、その中間のC濃度における実験は非常に少なくCの飽和までの全濃度領域でCとXの相互作用を論じることが困難である。本研究においては先の報告りに引き続いて 1550°C における溶融 Fe-C-X 3元系合金中のXのCにおよぼす相互作用母係数を、第3元素として Cr, Cu および Sn を選んで決定した。なおこれらの相互作用母係数を決定するに当たつて、その基本となる溶融 Fe-C 2元系合金中のCの活量を今まで

にえられた筆者らのデータを整理して決定し、他の研究者らの値と比較検討した。

2. 実験方法

2.1 実験材料

原料純鉄には塩基性電気炉純鉄を使用し、その化学組成を Table 1 に示した。

なお Fe-C 母合金は高周波内熱式 5 kg 真空溶解鑄造装置を用いて、Table 1 に示した純鉄とほぼ同様の組成の純鉄を溶解し、高純度黒鉛（灰分 <0.1%）を加炭剤として添加し約 1600°C において金型に真空鑄造して溶製した。このように作製した Fe-C 母合金のC濃度は5%前後であつた。

添加元素としては Cr は純度 99.99% 以上のもの、

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表
昭和42年12月14日受付

** 京都大学工学部 工博

*** 京都大学工学部

**** 八幡鋼管(株)

Table 1. Chemical composition of pure iron(%).

C	Si	Mn	P	
0.018	0.019	0.007	0.007	
S	Cu	Ni	Cr	
0.011	0.008	0.008	0.012	
Mo	V	Ti	Al	As
0.0006	0.0014	0.004	0.017	0.0025

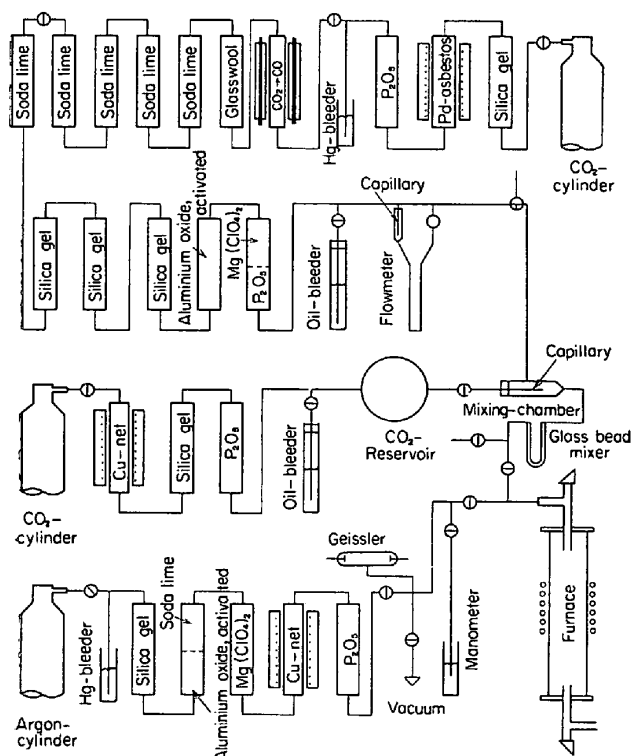


Fig. 1. Diagram of gas system.

Cu は無酸素高純度銅, Sn は純度 99.9% 以上のものをそれぞれ使用した.

2.2 CO-CO₂ 混合ガスの調整

CO₂ ガスは CO₂ ガスボンベを利用し清浄して用いた. CO ガスは約 1050°C に加熱した黒鉛粒を充填した反応管に CO₂ ガスを通して還元し CO ガスとした.

なお本実験に使用したガス清浄系統を Fig. 1 に示した. 混合ガスの調整にはオイルブリーダと毛細管を用いて各ガスの流速を調節一定として混合した. 混合には Fig. 1 に示した混合室で多量に流れる CO ガス中に, 細管を通して CO₂ ガスを流出させ, さらにガラスビーズ管を通して十分混合する方法をとった. このようにして調整した混合ガスをマイクロオルザットガス分析装置で分析した結果, 流速測定で決定したガス比とガス分析による値には有意差はなかった. なお各ガスの流速測定には

水の蒸気圧を考慮補正した石けん膜流量計を使用した.

CO ガスの流速は各溶解ともにほぼ 300cc/min とし, ガス比は Fe-C 2 元系溶解の場合には $p_{CO_2}/p_{CO} \approx 1.2 \times 10^{-3} \sim 6.5 \times 10^{-3}$, Fe-C-Cr, Cu および Sn 3 元系溶解の場合には $p_{CO_2}/p_{CO} \approx 2.1 \times 10^{-3}$ とした. ただし全圧 $p_{CO} + p_{CO_2}$ は 1 気圧とした.

2.3 平衡溶解

2.3.1 Fe-C 2 元系

所定のガス比を持つ CO-CO₂ 混合ガスと平衡する Fe-C 2 元系合金中の C 濃度を測定するため純鉄と Fe-C 母合金とを用いて学振の推奨値²⁾を参考にして平衡炭素量に近い C 濃度を持つ試料を配合調整して, 内底部に測温用孔を持つ MgO るつぼ (内径 19 mm, 測温用孔の深さ 15 mm, 内径 3.5 mm) および CaO るつぼ (内径 16 mm, 深さ 15 mm) を用いて混合ガス中で MgO るつぼを使用した場合は 4~5hr, CaO るつぼの場合は約 3 hr, 1550°±10°C に保持溶解後急冷して C 濃度を分析決定した. なお試料の溶解には高周波加熱装置 (出力 10 kW, 260kC) を使用した. 試料の冷却に際しては Fig. 1 に示したように清浄した Ar ガスを熔融試料に吹きつけた. 一溶解に使用した試料の量は MgO るつぼの場合約 30 g, CaO るつぼの場合約 10 g とした.

混合ガスの反応炉内導入管として用いた不透明石英管 (内径 6 mm) の先端と熔融試料表面との距離は 5 mm 以下に設定し, 混合ガスの熱分離効果を防ぎ, 所定のガス比を持つ混合ガスが試料と反応するように留意した. なお溶解炉内の図を Fig. 2 に示した.

2.3.2 Fe-C-Cr, Cu および Sn 3 元系

各添加元素を加えた場合の C 濃度変化を測定するために Fe-C 2 元系溶解の場合と同様に所定のガス比を持つ CO-CO₂ 混合ガスと熔融 Fe-C-X 3 元系合金とを 1550°±10°C で, 約 3hr 保持溶解した後 Ar ガスで急冷して C および Cr, Cu ならびに Sn の濃度を決定した. るつぼはすべて CaO るつぼを使用し, 一回の溶解試料はいずれも約 10 g とした. なお試料配合では各添加元素の濃度に対して平衡値に近いと考えられる C 濃度をあらかじめ加えておき, 平衡到達時間の短縮を計った.

平衡溶解における各添加元素の最大添加量は Cr=19%, Cu=8.5%, Sn=16% である.

2.4 温度測定

熔融試料の温度は測温用孔あるいは試料表面の見掛けの輝度温度を測温用プリズムを通して光高温計によつて測定した.

2.4.1 測温用孔付き MgO るつぼの場合

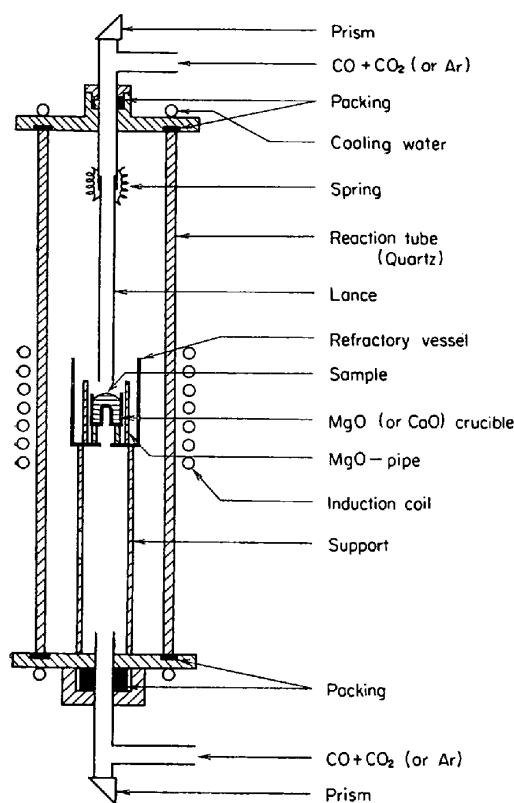


Fig. 2. Crucible assembly.

光高温計で読み取った見掛けの輝度温度 T_a (°K) より被測温体の真温度 T_t (°K) は次の WIEN の式で計算される。

$$1/T_t - 1/T_a = (\lambda/C_2) \ln(\epsilon \cdot \tau) \dots \dots \dots (1)$$

ここで λ : 使用した光の波長 (0.65μ), C_2 : プランクの黒体放射公式における第2定数 ($14380 \mu\text{-deg}$), ϵ : 被測温体の有効放射率, τ : 透過率である。

(1)式から ϵ および τ が既知であれば T_a より T_t を算出できるが, τ については透過率測定装置を用いて, 測温に使用したプリズム+板ガラス, あるいはプリズムのみの τ 値を測定した結果それぞれ 0.86, 0.91 となった。これらの値は溶解の前後で変動は認められなかった。

測温用孔の ϵ については孔の有効深さ l と半径 r との比から, その値を決定した。この場合るつぼ (MgO) の孔の部分も溶鉄と同一温度であるとした。有効深さと半径との比と孔の内底の有効放射率との関係³⁾を Table 2 に示した。

Table 2. Emissivities at various ratios (l/r).
(Emissivity of inner wall: 0.36)

l/r	2	4	6	8	10
ϵ	0.787	0.935	0.980	0.994	0.998

Table 2 の値は孔の内壁の放射率が 0.36 の場合であるが本実験で使用した MgO るつぼの放射率もこの値と差はないものとした。るつぼごとに l/r が多少変動するので見掛け温度はこれに対応して変化するが, 実際の溶解では保持温度 1550°C に対して光高温計の見掛けの輝度はほぼ 1520°C となった。なお使用した光高温計の示度検査は光高温計用標準電球を用いて行なった。

2.4.2 CaO るつぼの場合

熔融試料の表面の見掛けの輝度温度から真温度を決める場合には, それぞれの熔融試料合金の 1550°C における有効放射率が問題となる。放射率そのものは合金の組成, 温度はもちろんのこと, そのおかれた測温条件の幾何学的配列によっても変動するものであり, なおかつ熔融鉄合金の有効放射率についての利用できる実測値もない。したがって, 筆者らは平衡溶解とほぼ等しい条件で 1550°C 近傍における Fe-C ($C \approx 0.7\%$) 2 元系, Fe-C-Cr ($C \approx 0.7\%$, $Cr \leq 20\%$), Fe-C-Cu ($C \approx 0.7\%$, $Cu \leq 5\%$), Fe-C-Sn ($C \approx 0.7\%$, $Sn \leq 20\%$) 各 3 元系合金の有効放射率を測定し, 実測点のばらつきを考慮すれば, いずれの場合も 0.38 となった。測定は約 35 g の試料を測温用孔付きの MgO るつぼ中で溶解し, Ar ガス気流中で測温用孔の内底の見掛けの輝度温度ならびに熔融試料表面の見掛けの輝度温度を同時に測定して(1)式より有効放射率を決定する方法をとった。

実際の平衡溶解では以上のように求めた ϵ , τ の値から, あらかじめ真温度の 1550°C に相当する見掛けの輝度温度を算出しておき, これを見掛けの保持温度とした。

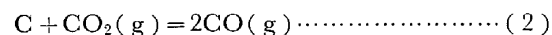
2.5 分析方法

C 分析にはクーロマチック “C” (国際電機 KK) を用いた。Cr 分析法には JIS G-1217⁴⁾ の過塩素酸酸化容量法, Cu 分析法には JIS G-1419⁵⁾ の吸光光度法さらに Sn の分析法には JIS G-1226⁶⁾ の容量法をそれぞれ採用した。

3. 実験結果および考察

Fe-C 2 元系合金に関する実験結果を Table 3 に一括して示した。

溶鉄中の C の活量は, 1 つの方法として次式の平衡関係を測定することによって, C 濃度の関数として求められる。



(2) 式の温度 T における平衡定数 K_T は,

$$K_T = p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{C}} = p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2} \cdot \phi_{\text{C}} \cdot N_{\text{C}}' \dots \dots (3)$$

ここで a_{C} : C の活量, ϕ_{C} : モル分率で表わしたヘンリー基準の C の活量係数。

Table 3. Experimental results for Fe-C binary alloys at 1550°C
($p_{CO} + p_{CO_2} = 1 \text{ atm}$)

Heat No.	p_{CO}^2/p_{CO_2}	% C Initial	% C Final	N'C Final	log K'	Crucible
3	2.85×10^2	0.52 ₃	0.56 ₅	0.0275	3.972	MgO
4	"	0.43 ₉	0.43 ₄	0.0199	4.156	"
5	1.53×10^2	0.20 ₀	0.27 ₆	0.0127	4.081	"
6	1.52×10^2	0.31 ₉	0.26 ₆	0.0123	4.092	"
7	8.31×10^2	0.95 ₇	0.94 ₈	0.0426	4.290	"
8	"	1.04 ₉	0.96 ₁	0.0432	4.284	"
36	8.60×10^2	1.01 ₇	0.96 ₃	0.0433	4.298	"
72	4.74×10^2	0.64 ₈	0.67 ₆	0.0307	4.189	CaO
78	"	0.71 ₅	0.70 ₅	0.0320	4.171	"
119	4.98×10^2	0.66 ₅	0.66	0.0300	4.220	"
122	"	0.73 ₀	"	0.0300	4.220	"
136	"	0.65 ₇	0.64	0.0291	4.233	"
139	"	0.70 ₆	0.69	0.0313	4.202	"
167	4.74×10^2	0.70	0.71	0.0322	4.168	"
168	"	"	0.72	0.0326	4.163	"
169	"	"	0.74	0.0335	4.151	"
175	"	0.78	0.70	0.0317	4.175	"
176	"	0.70	0.74	0.0335	4.151	"
177	"	0.78	0.69	0.0313	4.180	"
178	"	0.76	0.68	0.0309	4.186	"
179	"	0.75	0.74	0.0335	4.151	"
	1.6×10^4		5.31 ₇	0.207 ₇	4.888	Graphite

N'C : mole fraction of carbon

 $K' : p_{CO}^2/p_{CO_2} \cdot N'_C$ * : calculated from thermodynamic data⁸⁾ for the reaction $C (\text{gr}) + CO_2(g) = 2CO(g)$ なお見掛けの平衡定数 K'_T を,

$$K'_T = p_{CO}^2/p_{CO_2} \cdot N'_C \quad (4)$$

とすれば, (3), (4)式から,

$$\log K'_T = \log K_T + \log \varphi_C \quad (5)$$

を得る.

そこで Table 3 の値を用いて縦軸に $\log K'_T$ を, 横軸に $1 - N_{Fe}^2$ を選んで図示した結果が Fig. 3 である.A. RIST and J. CHIPMAN⁹⁾が指摘したように両軸の値の間に直線関係が存在すると仮定して, 最少 2 乗法によって求めた関係式は次のようになった.

$$\log K'_T = 4.04 + 2.33 (1 - N_{Fe}^2) \quad (6)$$

(6)式と(5)式を比較すれば,

$$\log \varphi_C = 2.33 (1 - N_{Fe}^2) \quad (7)$$

を得る. また(7)式を N'_C の関数に書きなおした (8)式,

$$\log \varphi_C = 2.33 (2N'_C - N'^2_C) \quad (8)$$

より, ヘンリー基準で表わした a_C を N'_C に対して求めることができる.つぎに黒鉛を標準状態 ($a_C = 1$) にとつた場合の C の活量係数を γ'_C とし, この場合の無限希薄溶体の活量係数を γ°_C とすれば

$$\log (\gamma'_C/\gamma^\circ_C) = \log \varphi_C \quad (9)$$

である. したがって C 飽和すなわち $N'_C = 0.207$ のときの $\gamma'_C = 4.83_1$ と (8) 式から得られる $\log \varphi_C$ の値とを (9) 式に入れると γ°_C を計算することができる. すなわち,

$$\log \gamma^\circ_C = -0.181 \quad (10)$$

なお RIST and CHIPMAN⁹⁾ は,

$$\log \gamma^\circ_C = 1180/T - 0.87 \quad (11)$$

を与えており, 1550°C では $\log \gamma^\circ_C = -0.223$ となる.

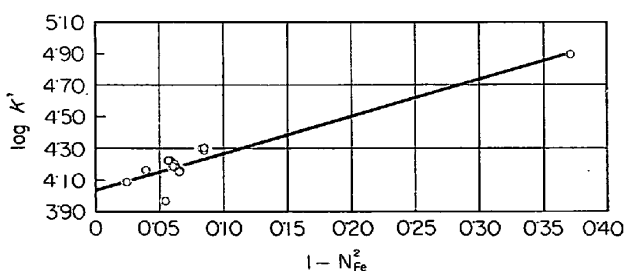
(8), (9), (10)式から次式が得られる.

$$\log \gamma'_C = 2.33 (2N'_C - N'^2_C) - 0.181 \quad (12)$$

実験の精度および N'_C の絶対値の大きさを考慮して, 簡単にするために N'^2_C の項を省略すれば,

$$\log \gamma'_C = -0.181 + 4.66 \cdot N'_C \quad (13)$$

となる.

今までに熔融 Fe-C 2 元系合金中の C の活量については多くの測定値^{8)~12)}があるが C の飽和濃度までの高い濃度範囲にわたって測定した研究は少ない^{13)~15)}. まFig. 3. Relation between $\log K'$ and $1 - N_{Fe}^2$ at 1550°C.

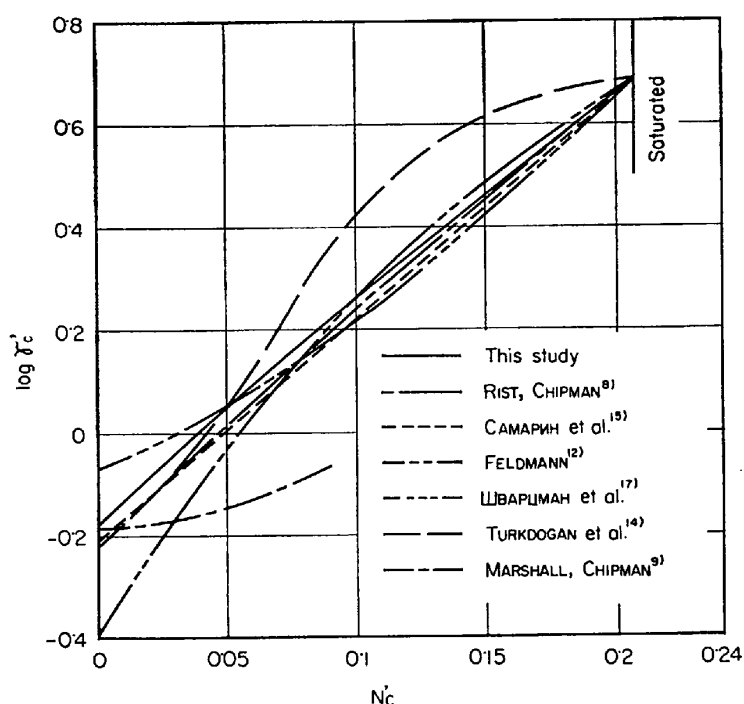
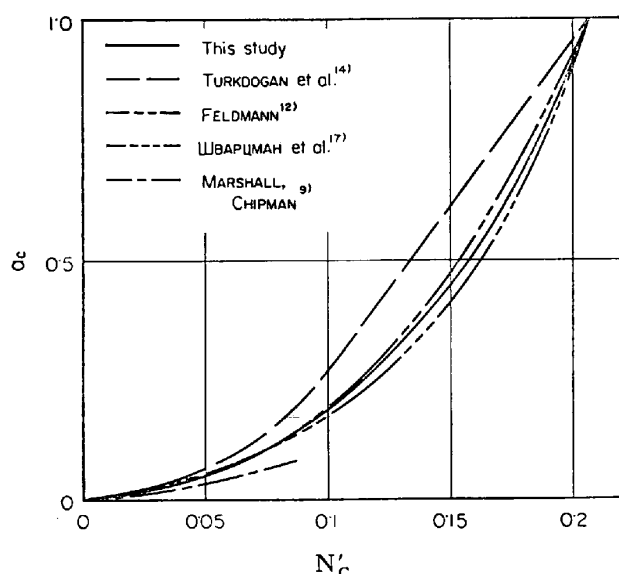
Fig. 4. Relation between $\log \gamma'_C$ and N'_C at 1550°C.

Fig. 5. Activity of carbon in Fe-C alloy at 1550°C.

た溶融 Fe-C 2 元系合金の原子配列を考慮して統計熱力学的に導いた報告¹⁶⁾あるいは原子配列から推定した報告¹⁷⁾がある。

比較のために以上の報告のうちの一部を Fig. 4⁸⁾9)¹²⁾14)¹⁵⁾17). および Fig. 5⁹⁾12)¹⁴⁾17) に示した。ただし RIST, CHIPMAN⁸⁾ および САМАРИН¹⁵⁾の曲線と筆者らの求めた曲線とはほとんど重なるので Fig. 5 には図示を省略した。Fig. 4 は $\log \gamma'_C$ と N'_C との関係を示す。また Fig. 5 は a_C と N'_C との関係を示す。

γ'_C と N'_C との関係を式の形で整理したものを示すと

RIST and CHIPMAN⁸⁾ :

$$\log \gamma'_C = (4350/T) [1 + 4 \times 10^{-4} (T - 1770)] \cdot (1 - N_{Fe}^2) + (1180/T) - 0.87 \quad \dots (14)$$

$T = 1823 (^{\circ}K)$ とおけば

$$\log \gamma'_C = 2.437 (2N'_C - N'^2_C) - 0.223 \quad \dots (15)$$

СЮИ ЦЗЭН-ПЗИ, А.Ю. ПОЛЯКОВ,

А. М. САМАРИН¹⁵⁾ :

$$\log \gamma'_C = -0.21 + 4.30 \cdot N'_C \quad \dots (16)$$

U. FELDMANN¹²⁾ :

$$\log \gamma'_C = N'^2_{Fe} [\{ (7120/T) + 3.21 \} N'_C - 1.6 \times 10^{-4} T - 0.0993] \quad \dots (17)$$

$T = 1823 (^{\circ}K)$ とおけば,

$$\log \gamma'_C = (1 - N'_C)^2 (7.12 N'_C - 0.3910) \quad (18)$$

Л. А. ШВАРЦМАН, И. А. ТОМИЛИН¹⁷⁾ :

$$\varphi_C = 1 / (1 - 5N'_C) \quad (N'_C \leq 0.1) \quad \dots (19)$$

$$\varphi_C = 1 / \{ 1 - (5.92 - 9.2 \cdot N'_C) N'_C \} \quad (N'_C > 0.1) \quad \dots (20)$$

$$\log \gamma'_C = 2400/T - 1.393 \quad \dots (21)$$

(原報告では φ_C , γ'_C の代りに、それぞれ f'_C , f_C を使用している.)

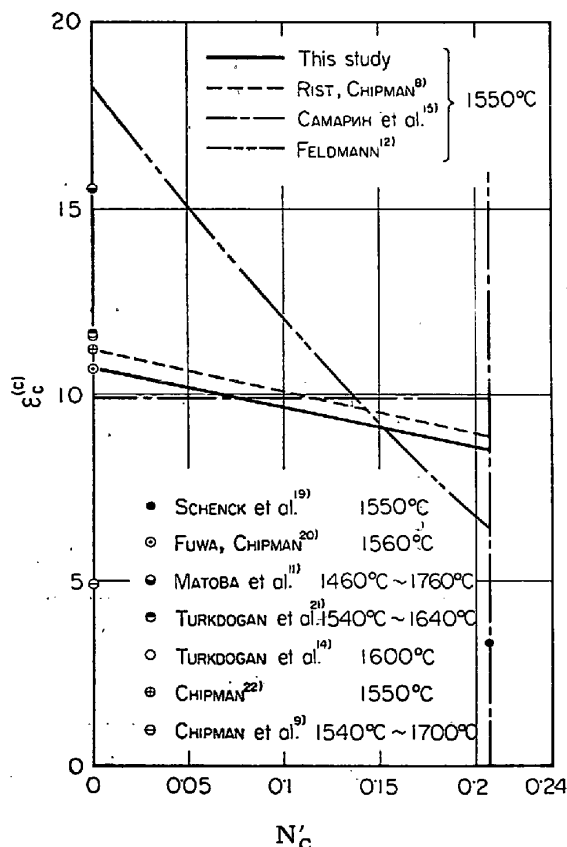
などがある。

Fig. 4 によれば、筆者らの結果は RIST and CHIPMAN⁸⁾ および САМАРИН¹⁵⁾ による関係に C の全濃度範囲でよく一致しており、ШВАРЦМАН and ТОМИЛИН¹⁷⁾ の与えた式は $N'_C > 0.08$ の範囲で、また TURKDOGAN¹⁴⁾ による関係は $N'_C < 0.04$ の範囲で前三者にほぼ一致している。なお S. MARSHALL and J. CHIPMAN⁹⁾ の値は実測の範囲内のデータと F. D. RICHARDSON¹⁸⁾ の与えた黒鉛と平衡する p_{CO}^2/p_{CO_2} 値を用いて、筆者らが計算したもので、他にくらべてやや低い値を示した。

$\epsilon^{(C)}$ の C 濃度依存性を (12) および (15), (16), (18) 式を用いて計算した結果を Fig. 6 に示し、また次式の関係を用いて $\epsilon^{(C)}$ に換算した結果を Fig. 7 に示した。

$$2.303 \cdot \epsilon^{(C)} = \epsilon^{(C)} \cdot \frac{100/M_C M_{Fe}}{\{ \%C/M_C + (100 - \%C)/M_{Fe} \}^2} - \frac{1/M_C - 1/M_{Fe}}{\%C/M_C + (100 - \%C)/M_{Fe}} \quad \dots (22)$$

比較のために C の低濃度範囲で求められた $\epsilon^{(C)}$ の値を Fig. 7 の $\%C = 0$ のところに示した。これらの値を (22) 式を用いて $\epsilon^{(C)}$ に換算した値を Fig. 6 に示した。ただし、TURKDOGAN¹⁴⁾ の値は原報告によつた。Fig. 6 の H. SCHENCK and M. G. FROBERG¹⁹⁾ の値は $(\partial \ln N_{C(max)} / \partial N_X)_{a_C=1}$ と原子番号との関係図より読み取った値であり、これを同様に換算した値を Fig. 7 に示したが、他の値に比較してやや低値を示している。両図

Fig. 6. Relation between ϵ_C^C and N'_C .

より ϵ_C^C および e_C^C はそれぞれ C 濃度の増加とともに減少する傾向にあることがわかり、今までは C の低濃度範囲における e_C^C の個々の値が与えられていたが、これらの図によつて C の飽和濃度までの全範囲にわたる ϵ_C^C および e_C^C の値を知ることができる。TURKDOGAN¹⁴⁾は $\log \gamma'_C$ と N'_C との関係図 (1600°C) を C 飽和濃度までの範囲で与えており、これから ϵ_C^C ないしは e_C^C を計算することができるが、図から求めることは正確を期することがむずかしく、かつ C 飽和濃度までの $\log \gamma'_C$ と N'_C との関係式も与えられていないので、Fig. 6, 7 には全濃度範囲にわたる関係は示していない。

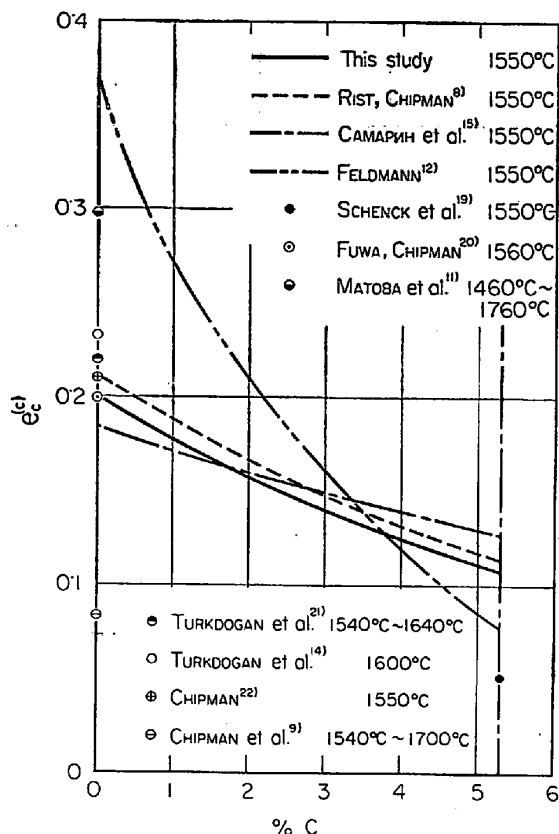
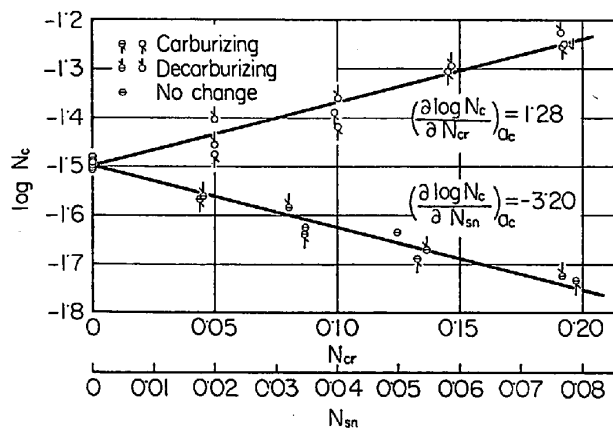
3.2 Fe-C-Cr, Cu および Sn 3 元系

各添加元素による C の濃度変化を Fig. 8 および 9 に示した。

一般に Fe-C-X 3 元系合金において温度を一定とし、C および X のモル分率を N_C , N_X で表わせば a_C が一定の場合には次式が成立する。

$$(\partial \ln \gamma_C / \partial N_X)_{N_C} = -2.303 \{ 1 + 2.303 (\partial \log \gamma_C / \partial N_C)_{N_X} \cdot (\partial \log N_C / \partial N_X)_{a_C} \} \quad (23)$$

(23) 式において $N_X \rightarrow 0$ とすれば $(\partial \log \gamma_C / \partial N_C)_{N_X}$ は Fe-C 2 元系合金中の C の活量係数 γ'_C ならびにモル分率 N'_C を用いて $(\partial \log \gamma'_C / \partial N'_C)_{N_X=0}$ と書くことができ、したがつて $N_X \rightarrow 0$ の場合には次式を得る。

Fig. 7. Relation between e_C^C and %C.Fig. 8. Relation between $\log N_C$ and N_{Cr} or N_{Sn} at 1550°C.

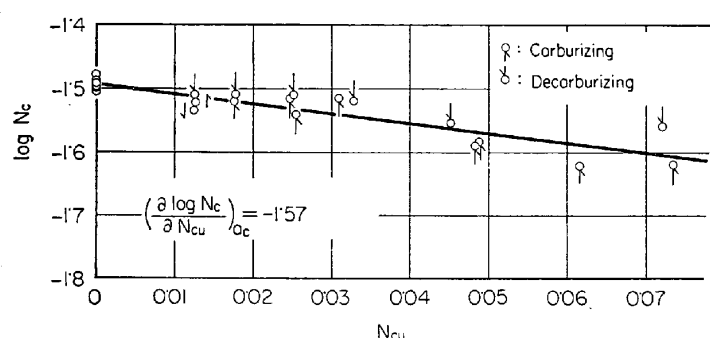
$$(\partial \ln \gamma_C / \partial N_X)_{N_C} = -2.303 \{ 1 + 2.303$$

$$(\partial \log \gamma'_C / \partial N'_C)_{N_X=0} \cdot N'_C \}$$

$$(\partial \log N_C / \partial N_X)_{a_C} \quad (24)$$

ここで $(\partial \log \gamma'_C / \partial N'_C)_{N_X=0}$ の値は先に示した Fe-C 2 元系合金における γ'_C と N'_C との関係を示す諸式より決定することができる。

なお (24) 式の $(\partial \log N_C / \partial N_X)_{a_C}$ は a_C が一定のときの N_X の変化に対する $\log N_C$ の変化を表わす曲線の傾斜より求めることができる。Fig. 8 および Fig. 9 に示した $\log N_C$ - N_X 関係図では、いずれの場合も $\log N_C$

Fig. 9. Relation between $\log N_C$ and N_{Cu} at 1550°C .

と N_X との間に測定の濃度範囲で直線関係があると考えられるので、実測点を用いて最少2乗法によつて次のように回帰線を決定した。

$$\log N_C = -1.497 + 1.28 \cdot N_{Cr} \quad (25)$$

$$\log N_C = -1.490 - 1.57 \cdot N_{Cu} \quad (26)$$

$$\log N_C = -1.495 - 3.20 \cdot N_{Sn} \quad (27)$$

(25)~(27)式において N_{Cr} , N_{Cu} および $N_{Sn}=0$ としたときの N_C の値は、それぞれの CO-CO_2 混合ガスと平衡するC濃度を与え、勾配が $(\partial \log N_C / \partial N_X)_{a_C}$ の値を与える。

それぞれの系についての $N_C(N_X=0)$ 値は次のようになった。 $N_C(N_{Cr}=0)=0.0318$, $N_C(N_{Cu}=0)=0.0323$, $N_C(N_{Sn}=0)=0.0320$.

なおこれらの値と(12)式あるいは(15)式から a_C を計算すれば、それぞれ

$$a_{C(Cr)}=0.0293(0.0270), \quad a_{C(Cu)}=0.0299(0.0276),$$

$$a_{C(Sn)}=0.0296(0.0273).$$

を得る。かつこ内の数値は(15)式による場合である。

さて以上の各 $N_C(N_X=0)$ 値を用いて(12)式より $(\partial \log \gamma'_C / \partial N'_C)_{N_X=0}$ を算出し、 $(\partial \log N_C / \partial N_X)_{a_C}$ の値を(23)式に代入して相互作用濃度母係数： $\epsilon_C^{(X)}$ を計算した結果次のようになった。

$$\epsilon_C^{(Cr)} = -3.9(-4.0), \quad \epsilon_C^{(Cu)} = 4.8(4.9)$$

$$\epsilon_C^{(Sn)} = 9.8(9.9).$$

なお(15)式を用いた計算の結果をかつこ内に示したが

これらの値は参考のために(13)式より算出した結果と一致した。Fig. 4に示したように筆者らの曲線と RIST and CHIPMAN²⁰⁾ による曲線とは類似しているため $\epsilon_C^{(X)}$ 値にはほとんど差はない。

本実験で得られた $\epsilon_C^{(Cr)}$, $\epsilon_C^{(Cu)}$ および $\epsilon_C^{(Sn)}$ の値を従来の種々のCポテンシャルでの値と比較するために一括して Table 4 に示した。

Table 4 において C 希薄系の値は T. Fuwa and J. CHIPMAN²⁰⁾ が 0.1~0.3% C の範囲で実測したものであり、飽和系における * 印を付した値

は先に示した SCHENCK ら¹⁹⁾ の与えた $(\partial \ln N_{C(\max)} / \partial N_X)_{a_C=1}$ と原子番号との関係図 (1550°C) よりそれぞれの元素についての値を読み取り相互作用活量母係数を相互作用濃度母係数に変換する場合の係数すなわち(24)式の $\{1 + 2.303(\partial \log \gamma'_C / \partial N'_C)_{N_X=0} \cdot N'_C\} = 2.84$ を乗じて算出したものである。なお 2.84 の算出には(15)式を $N'_C=0.207$ (1550°C) として用いた。

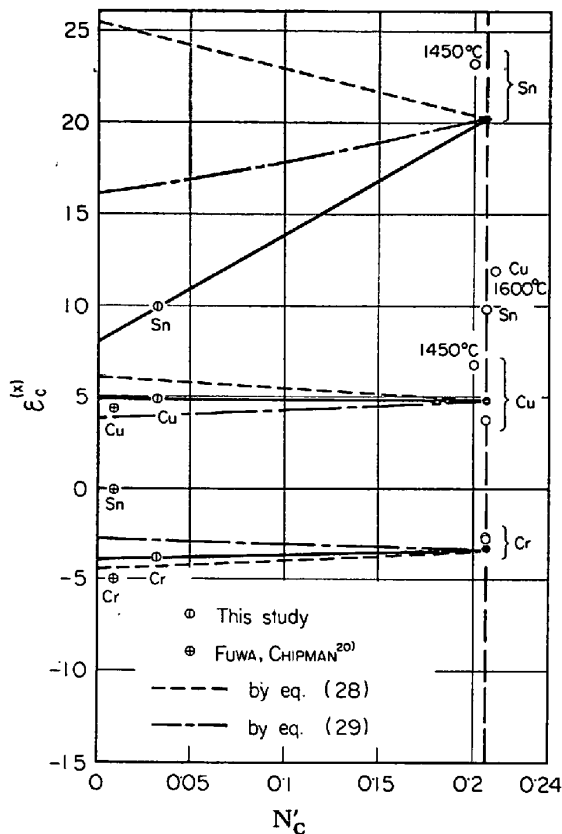
Table 4 には 1550°C 以外の温度における値も参考のためにのせてあるが、ある温度における相互作用母係数のCポテンシャル依存性を考える場合には、その温度での広いCポテンシャルにわたる相互作用母係数が必要となってくる。そこで Table 4 の値を用いて、 $\epsilon_C^{(X)}$ とCポテンシャルに相当する Fe-C 2元系合金中のCの濃度との関係を Fig. 10 に示した。

Fig. 10 からわかるように、C希薄系、C中間系およびC飽和系の $\epsilon_C^{(X)}$ はかならずしも直線上にのらず、一般的には曲線関係が存在するものと思われる。ただこの場合実測値のみから $\epsilon_C^{(X)}$ のCポテンシャル依存性を推定するにはさらに高いCポテンシャルでの実測値がないことや、この種の実験の精度が問題となってくるため、正確なより高Cポテンシャルでの実測値を求めるとともに別の立場から $\epsilon_C^{(X)}$ の持つ物理的意味を追求してゆく必要が生じる。

筆者らは $\epsilon_C^{(X)}$ とCポテンシャルとの関係を次のような近似的方法を用いて推定してみた。すなわち基本的に

Table 4. Interaction parameter : $\epsilon_C^{(X)}$ at various carbon potentials and temperature.

Carbon conc.	$\epsilon_C^{(Cr)}$	$\epsilon_C^{(Cu)}$	$\epsilon_C^{(Sn)}$	Remarks
Dilute	-5.1	4.2	0	0.1~0.3% C, 1560°C ²⁰⁾
Medium	-3.9	4.8	9.8	This study. 1550°C
Saturated	-3.55 ²³⁾ -2.7 ²⁴⁾ * -2.8 ¹⁹⁾	4.77 ²⁵⁾ 11.8 ²⁶⁾ 6.67 ²⁷⁾ * 3.7 ¹⁹⁾	20.1 ²⁸⁾ 23.1 ²⁷⁾ * 9.7 ¹⁹⁾	1400~1600°C * calculated from ($\partial \ln N_{C(\max)} / \partial N_X$) _{a_C=1} at 1550°C

Fig. 10. Relation between ϵ_C^X and N'_C .

は ϵ_C^X の持つ意味を物理的立場から考察し溶融鉄合金を正則溶液であると仮定して統計熱力学的に導いた和田、斎藤²⁰⁾の式を用い、 ϵ_C^X と C 濃度との関係を実測値も加味して検討した。

まず溶融 Fe-C-X 3 元系合金の原子配列は鉄母格子 (f.c.c) に C 原子および X 原子がともに置換型格子点を占めると仮定した場合には次式が与えられる。

$$\epsilon_C^X = (\partial \ln \gamma_C / \partial N_X)_{N_C} = (1/RT) \cdot (-W_{FeC} - W_{FeX} + W_{XC}) \cdot (1 - N'_C) \quad \dots (28)$$

ここで W は各原子間の interchange energy²⁰⁾を示す。また鉄母格子 (f.c.c) に対して C 原子が侵入型格子点、X 原子が置換型格子点を占めると仮定した場合には、

$$\epsilon_C^X = (\partial \ln \gamma_C / \partial N_X)_{N_C} = -(W_{FeC} - W_{XC}) / \{RT(1 - N'_C)\} \quad \dots (29)$$

となる。(28)および(29)式において W の値がわかれば任意の N'_C に対する ϵ_C^X を計算することができるが各原子間の W 値を厳密に理論的に求めることは現在のところできないから、ここでは比較的实验データの多い C 飽和系の ϵ_C^X 値 (Fig. 10 における●の点) を用いて逆算によつて W を含む項を求め、 $N'_C < 0.207$ の範囲での ϵ_C^X を計算した結果が Fig. 10 中の鎖線および一点鎖線である。

なお実直線は C 飽和系の●印の点と本実験結果とを結

んだものである。Cr および Cu 系は実験精度を考慮すればほぼ直線上にあるといつてもよいが、Sn 系の場合は本実験結果と C 希薄系の値に大きな差があつた。また Cr, Cu 系の実測値と(28)および(29)式による推定線は比較的近く、 ϵ_C^X の絶対値が小さい場合には比較的無理なく中間 C ポテンシャルでの ϵ_C^X 値の推定の可能性もでてくるが、Co および Mo 系ではやや差が生じている。一方 Sn 系のように ϵ_C^X の絶対値が比較的大なる場合すなわち C 原子と X 原子間の引力あるいは斥力の大きいときは本報告で行なつた推定方法は無理のようである。V 系においても推定線と実測点は大きく異なつたり。

以上の検討より、筆者らが行なつた推定方法では、もちろん簡単に C 飽和系の ϵ_C^X より W の項を決めることにも問題はあるが、統計熱力学的方法の前提となる溶融鉄合金の構成原子の無秩序配列が特に C 原子と X 原子間に強い斥力が働く場合あるいは引力によりクラスタを作る傾向が大きい場合には現実の溶液を十分説明できないと考えられる。

4. 結 言

- (1) CO-CO₂ 混合ガスと平衡する Fe-C 2 元系合金中の C 濃度を 1550°C で測定し、 a_C 曲線を決定した。
- (2) 1550°C における ϵ_C^O および ϵ_C^C と C 濃度との関係を C 飽和濃度までの全範囲で求めた。
- (3) 中間濃度の C ポテンシャルを持つ CO-CO₂ 混合ガスを用いて溶融 Fe-C-X 3 元系合金中の X 添加による C 濃度の変化を測定した。その結果 Cr は C の活量を減少させ、Cu および Sn は増加させる。
- (4) 測定結果より相互作用母係数を求めた結果次の値が得られた。

$$(\partial \ln \gamma_C / \partial N_{Cr})_{N_C=0.032} = -3.9$$

$$(\partial \ln \gamma_C / \partial N_{Cu})_{N_C=0.032} = 4.8$$

$$(\partial \ln \gamma_C / \partial N_{Sn})_{N_C=0.032} = 9.8$$

- (5) 種々の C ポテンシャルでの ϵ_C^X の実測値と統計熱力学的に導いた ϵ_C^X 値 (計算には C 飽和系の ϵ_C^X を用いた。)とを比較した結果、Cr および Cu 系では近似的に一致したが Sn 系では大きく異なつた。

文 献

- 1) T. MORI, K. FUJIMURA and I. Noda: Memoirs Fac. Eng., Kyoto Univ., 29 (1967) 3, p. 271 ~ 286
参照: 盛, 藤村, 野田: 水曜会誌, 16 (1966) 2, p. 95 ~ 100
- 2) 学振第 19 委: $O + CO = CO_2$, $C + CO_2 = 2CO$, $C + O = CO$ 反応の平衡に関する推奨値 (1960)
- 3) 宮内, 林, 渡辺, 杉山: 温度測定並自動制御, 改

- 訂版 (1963), p. 143, コロナ社
- 4) JIS G-1217-1963: 鉄および鋼のクロム分析法
 - 5) JIS G-1219-1958: 鋼および鉄の銅分析法
 - 6) JIS G-1226-1963: 鉄および鋼のスズ分析法
 - 7) T. MORI, K. FUJIMURA and H. KANOSHIMA: Memoirs Fac. Eng., Kyoto Univ., 25 (1963) 1, p. 83~105
 - 8) A. RIST and J. CHIPMAN: Rev. Metall., 53 (1956), p. 796~807
 - 9) S. MARSHALL and J. CHIPMAN: Trans. Amer. Soc. Metals, 30 (1942), p. 695~741
 - 10) F. D. RICHARDSON and W. E. DENNIS: Trans. Faraday Soc., 49 (1953), p. 171~180
 - 11) S. BAN-YA and S. МАТОВА: Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part I (1961), p. 373~402
 - 12) U. FELDMANN: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), 1, p. 49~54
 - 13) K. SANBONGI and M. ОНТАНИ: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A5 (1953) 3, p. 263~270
 - 14) E. T. TURKDOGAN, L. E. LEAKE and C. R. MASSON: Acta Met., 4 (1956), p. 396~406
 - 15) Сую Цзэн-цзи, А. Ю. Поляков, А. М. Самарин: Известия высших учебных заведений Черная металлургия, 11 (1959), p. 3~12
 - 16) 八木, 小野: 鉄と鋼, 49 (1963) 2, p. 133~138
 - 17) Л. А. Щварцман, И. А. Томилини: Советско-японский симпозиум "физико-химические основы металлургических процессов" (1967, May, 13~15)
 - 18) F. D. RICHARDSON: J. Iron Steel Inst., 175 (1953) 9, p. 33~51
 - 19) H. SCHENCK and M. G. FROHBERG: Steelmaking The Chipman Conference The M.I.T. Press (1965), p. 95~101
 - 20) T. FUWA and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 215 (1959), p. 708~716
 - 21) E. T. TURKDOGAN, L. S. DAVIS, L. E. LEAKE and C. G. STEVENS: J. Iron Steel Inst., 181 (1955), p. 123~128
 - 22) J. CHIPMAN: J. Iron Steel Inst., 180 (1955), p. 97~106
 - 23) 三本木, 大谷, 戸板: 選研彙報, 12 (1956) 2, p. 87~106
 - 24) 的場, 万谷: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 643~649
 - 25) T. MORI, K. AKETA, H. ONO and H. SUGITA: Memoirs Fac. Eng., Kyoto Univ., 22 (1960) 4, p. 401~421
 - 26) P. KOROS and J. CHIPMAN: J. Metals, 8 (1956) p. 1102~1104
 - 27) 的場, 不破, 藤倉: 学振19委 5430 (1954.4.5)
 - 28) 盛, 山田: 水曜会誌, 14 (1962) 8, p. 387~392
 - 29) 和田, 斎藤: 日本金属学会誌, 25 (1961), p. 159~163
 - 20) J. H. HILDEBRAND and R. L. SCOTT: Solubility of Nonelectrolyte, 3rd Ed. (1950) p. 144, Reinhold