

δ-鉄の酸素溶解度におよぼす第三元素の影響*

西川 潔**・草野昭彦***・伊藤公允****・佐野幸吉*****

Effect of the Alloying Elements on the Solubility of Oxygen in δ-Iron

kiyoshi NISHIKAWA, Akihiko KUSANO, Kōin ITO, and Kōkichi SANO

Synopsis

Non metallic inclusions change their composition in solid iron during annealing at high temperatures. Therefore, it is desirable to know the effects of the alloying elements on the oxygen in solid iron. This experiment was carried out to know the effect of the alloying elements on the solubility of the oxygen and to determine the interaction coefficients of oxygen in δ-iron. The crucible assembly was lowered very slowly under purified argon gas in Tamman furnace and the equilibrium between solid iron and liquid was observed. The relation of the distribution ratio of oxygen in Fe-O system (L_o') and in Fe-O-X system (L_o) is

$$\log L_o = \log L_o' + \log \frac{f_i^{(X)}}{f_s^{(X)}}$$

where $f_s^{(X)}$ and $f_i^{(X)}$ are the interaction coefficients in solid and liquid iron respectively. By using the relation, we can get the interaction coefficients in solid iron. These results are as follows:

$$\begin{aligned} \log f_s^{(Mn)} &= -1.83 \quad [\% \text{ Mn}] < 0.15\% \\ \log f_s^{(Cr)} &= -0.23 \quad [\% \text{ Cr}] < 0.5\% \\ \log f_s^{(Si)} &= -12.14 \quad [\% \text{ Si}] < 0.1\% \\ \log f_s^{(V)} &= -1.71 \quad [\% \text{ V}] < 0.3\% \\ \log f_s^{(Ni)} &= -0.105 \quad [\% \text{ Ni}] < 1.0\% \end{aligned}$$

(Received Apr. 22, 1969)

1. 緒 言

鋼中に存在する酸化物系非金属介在物を考える上で、その酸化物を形成している酸素とMn, Siなどの第3元素との間の相互作用を知ることが重要である。溶鉄中の酸素の活量係数に及ぼす第3元素の影響については種々の研究者によつてかなり正確に調べられているが、固体鉄中のそれについてはあまり調べられていない。しかるに鋼の製品にいたるまでの種々の熱処理過程において、固体鉄中で非金属介在物はその組成を変化することが知られている¹⁾。これらの介在物の固体鉄中における熱的挙動を知るためには、固体鉄中の酸素と第3元素との間の相互作用を定量的に知ることが望まれる。

固体鉄中の窒素^{2)~8)}や硫黄⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾と合金元素との間の相互作用については、気相と固相の直接平衡により種々の研究者により求められているが、気相と固相との平衡においては平衡到達時間の長いこと、気相雰囲気調整がむずかしいこと、固相中の不純物元素の影響の大なることなど、問題となることが多い。金属溶液の液相における原子の相互作用と固相における原子の相互作用との差を熱力学的に推定して¹²⁾、Fe-C-X系、Fe-N-X系について計算したものもある¹³⁾。

前報¹⁴⁾においては、タンマン炉を用いてアルゴンガス雰囲気中でルツボを下降することにより、炉の温度勾配を利用して、固相-液相間の平衡を行ない、固液分配比を求め、δ鉄中の酸素溶解度を決定した。また第3元素としてCrをとりあげその影響を報告した。本研究においては、さらに第3元素として、Mn, Si, V, Niをとりあげ、それらの元素の酸素の固液分配比に及ぼす影響を調べ、その値を用いてそれらの元素のδ鉄中における酸素への相互作用係数を決定した。

2. 実 験

実験に使用した装置は前報¹⁴⁾と同様である。実験方法は前報¹⁴⁾で第3元素としてCrを添加した場合と同様で、溶鉄表面にスラグを浮かせ、酸素飽和状態で実験を行なつた。その場合、固相、液相に酸素は完全に固溶している必要があり、化合物(酸化物)が存在してはなら

* 昭和44年3月本会講演大会にて発表 昭和44年4月22日受付

** 名古屋大学大学院

*** 八幡製鉄(株)戸畑製造所

**** 名古屋大学工学部 工博

***** 名古屋大学工学部 理博

ない。これは、前報¹⁴⁾の Photo. 2 に示してあるように、固相中には酸化物はほとんど存在しておらず、酸素は地鉄に完全に固溶していると考えることができる。また Photo. 2 の液相の部分に見られる酸化物は、凝固時に生成したもので、固相、液相を平衡させている液相中には酸化物は存在していないと考えることができる。たとえ液相中に酸化物が存在したとしても、本実験のように長時間放置すれば、それらは浮上することができる。

用いた添加物は次のごとくである。

- 1) 電解マンガン 99.9% 以上
- 2) 電解ニッケル 99.98% 以上+Co
- 3) 金属シリコン 98%
- 4) 金属バナジウム

さらに酸素濃度調整のために次のものを添加した。

- 1) 酸化第二鉄 99% 以上
- 2) 二酸化マンガン 99.0% 以上
- 3) 酸化ニッケル 硝酸ニッケルを酸素雰囲気中で加熱し、300°C ~ 600°C に保持して、水分およびNO₂を発生させて分解し、その後酸素流量を多くして完全に酸化させたものの。

分析方法は次のごとくである。

- 1) 酸素 真空溶融法

ただし、Mn を含む試料の場合は、Mn の蒸発が大きくそれが反応管に蒸着するため、抽出されるCO ガスがそれに吸着し、酸素の値は低くなるとされている。これを防止するため、的場、郡司¹⁵⁾らの方法を採用し、金属わず 1~2g を試料と同時に溶融して蒸着膜のガス吸収を軽減した。

- 2) マンガン 吸光光度法 (JIS, G1213)
- 3) シリコン モリブデン青法
- 4) ニッケル ジメチルグリオキシム法
- 5) バナジウム リンバナドタンゲステン酸法

3. 実験結果

3.1 Fe-Mn-O 系について

Fe-Mn-O 系の凝固温度はわからないので別にいろいろの

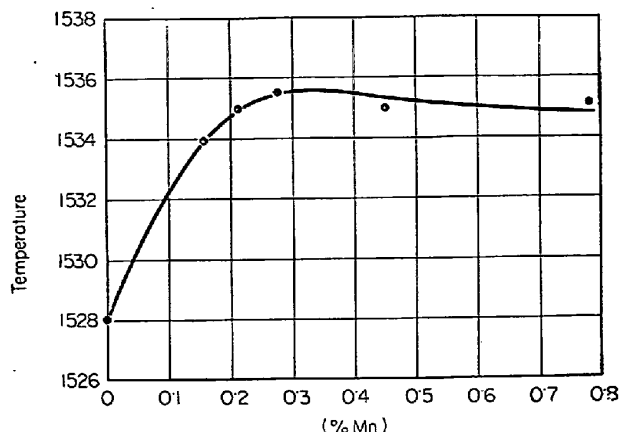


Fig. 1. The relation between freezing temperature and the concentration of manganese in Fe-Mn-O system.

Mn 濃度で酸素を飽和させた（溶鉄の上にスラグを浮かせた状態）溶鉄の冷却曲線を描くことにより凝固開始温度を求めたものが Fig. 1 である。Fig. 1 にみられるように Mn 0.3% 付近で凝固開始温度のピークがある。これは Fig. 2 に示すような Fe-Mn-O 系の三元系状態図から説明できる。Fig. 2 に示す状態図で太い実線で描いた曲線は、Fig. 1 の実験曲線を書き入れたものである。この図から Fig. 1 で示される冷却曲線（太線）は、Mn 濃度が零のときの酸素濃度 0.16%、1528°C から出発し、Mn 濃度の上昇とともに、Fig. 2 に示される 2 つの山の交線を辿って進んでいく。その際 Mn 0.3% 付近までは等温線の密なところを通って急上昇し、Mn 0.3% 付近でピークとなり、その後等温線は粗となり、温度は徐々に下がっていく。前報¹⁴⁾で Fe-Cr-O 系における液相の Cr 濃度と凝固開始温度との関係において、Cr が 3% 付近まで、漸減するように描いたが、上記に対応する

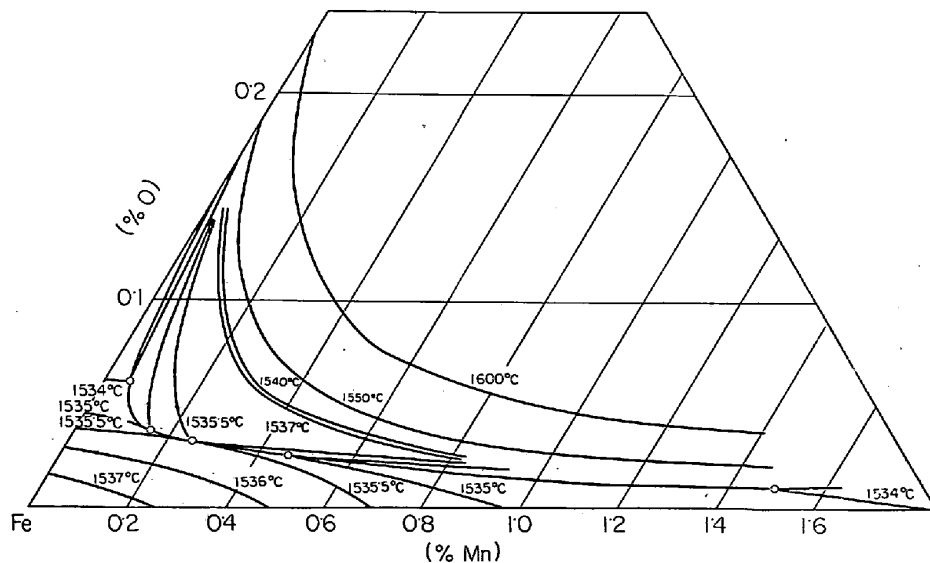


Fig. 2. The diagram of Fe-Mn-O system.

Fe-Cr-O 系三元系状態図から考えると Cr が 1% 以下の濃度範囲で温度のピークがあると思われる。

次に Fig. 3 に固-液分配比 $L_o = C_s/C_l$ に及ぼす Mn の影響を示す。これによると Mn が 0.1% までは、 $\log L_o$ は直線的に上昇するが、それをすぎるとほぼ一定値となった。この場合の実験値を Fe-Mn-O 3 元系状態図にプロットしたものを Fig. 4 に示す。黒丸は液相組成を示し、白丸はそれに対応する固相の組成を示す。液相組成は、Fig. 2 における酸素飽和の冷却曲線上にある。破線は、1528°C における Fe-O 系の固相酸素濃度¹⁴⁾ (0.012%) と Fe-Mn 系の固相 Mn 濃度 (0.4%) をそれぞれ状態図よりもとめ、それらを直線で結び、Fe-Mn-O 系

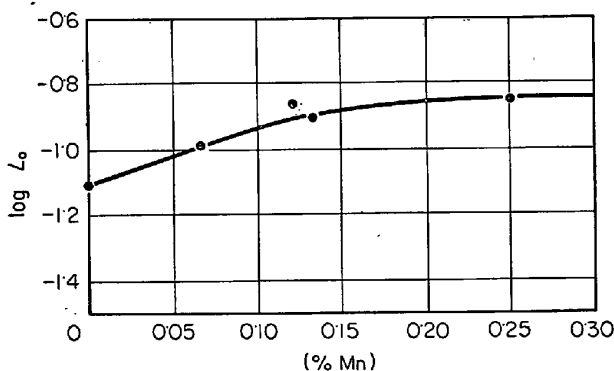


Fig. 3. The effect of the concentration of manganese in solid phase on the distribution ratio of oxygen.

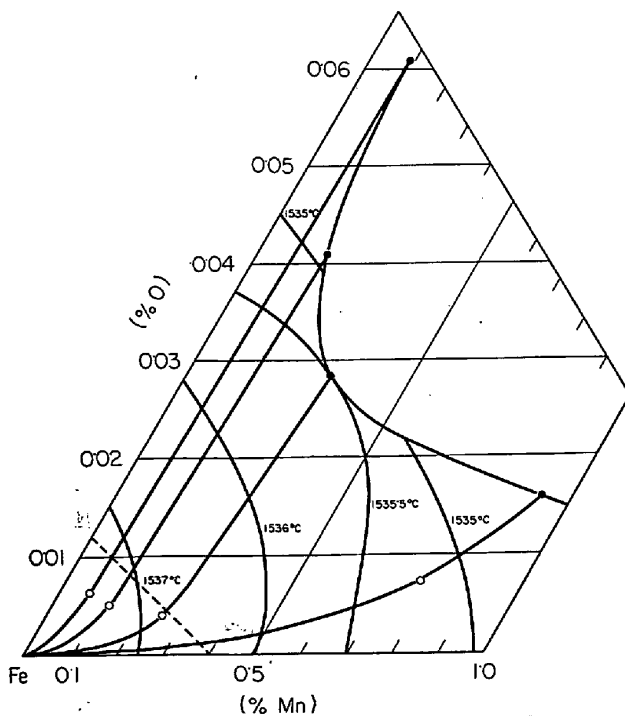


Fig. 4. The composition of solid phase and liquid existing in equilibrium.

の固相面を推定したものである。本実験で得られた固相濃度は、それぞれここで推定した固相面の上に存在すると考えられる。Mn が高濃度となると、用いた MgO のつぼや、熱電対の Al_2O_3 保護管がひどくおかされて、浮いているスラグが、FeO-MnO 系以外の酸化物を含んだものとなり、実験点が大きくずれている。

ここで L_o はむしろ温度に依存しているが、Fe-X-O 系の純 Fe 角から下がる固相面、液相面が、1538°C (前報¹⁴⁾ で求めた純 Fe の融点) を通る直線が母線となるような円錐面、楕円錐面であると近似すれば L_o は温度によらず一定と考えることができる。この近似は前報¹⁴⁾ Fe-O 系の固相線、液相線の直線性から推すことができるように、かなりよい近似であると思われる。したがって本研究における L_o は温度の依存性は無視しているが、 δ 鉄の温度範囲において適用できるとと思われる。

3.2 Fe-Ni-O, Fe-Si-O, Fe-V-O 系について

Ni は鉄とよく似た元素であるため、酸素に対してあまり大きな影響は与えないように思われる。また溶鉄中の酸素の活量係数に及ぼす Ni の影響については、坂尾、佐野が述べているように

$$e_o^{Ni} = 0.005 \text{ (1600°C) } < 25\% \text{ Ni}$$

となり正である。そのため Cr, Mn, Si, V とは違った挙動を示すものと思われる。 $\log L_o$ に及ぼす Ni の影響を Fig. 5 に示す。Ni を添加しても L_o は Fe-O 系における 0.076 ($\log L_o = -1.12$) なる値からあまり大きく変化しておらず、しかも L_o は Cr, Mn, Si, V の場合とは逆に、Ni 濃度が増すにつれて L_o は減少し、1.0% をこえるとほとんど一定となる。

Si は酸素との親和力が強いいため溶鉄中の酸素濃度をきわめて低くし、そのため固体鉄中の酸素を問題としている本実験では 0.1% 以上の Si 濃度になると酸素濃度が低くなり、酸素分析誤差が大きくなる。そのため本実

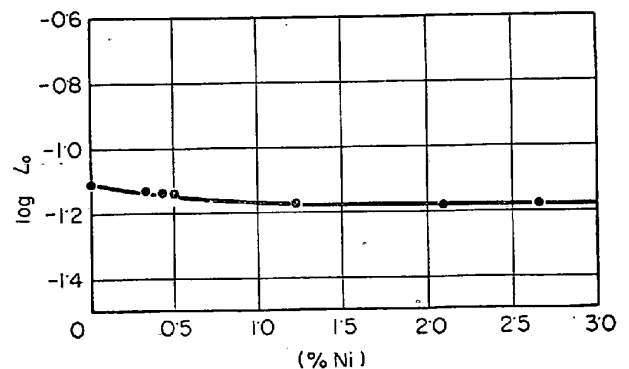


Fig. 5. The effect of the concentration of nickel in solid phase on the distribution ratio of oxygen.

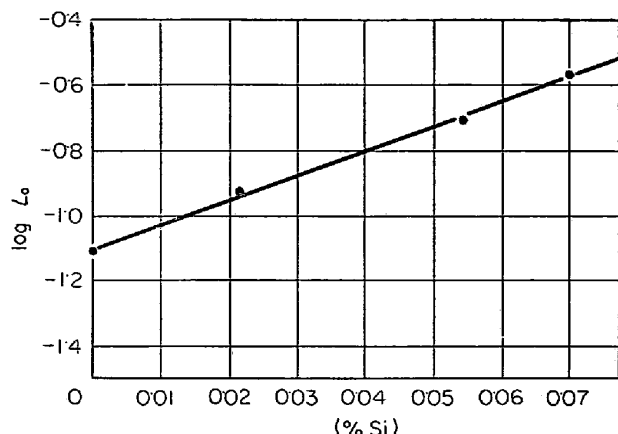


Fig. 6. The effect of the concentration of silicon in solid phase on the distribution ratio of oxygen.

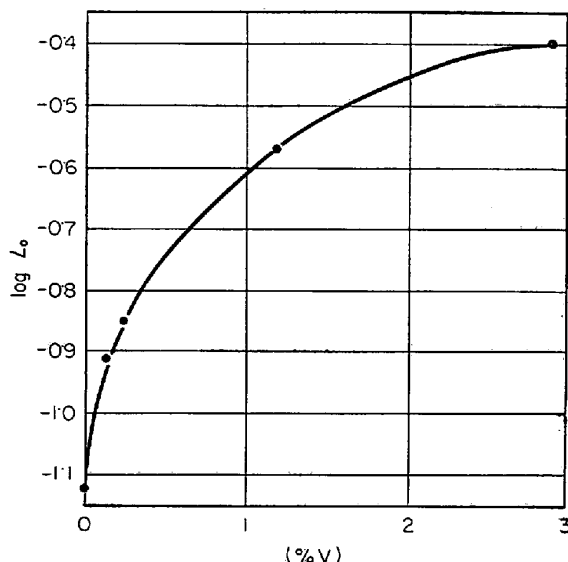


Fig. 7. The effect of the concentration of vanadium in solid phase on the distribution ratio of oxygen.

験では、Si にして 0.1% 以下の濃度範囲において行なつた。log L_o と固相中の Si との関係を Fig. 6 に示す。他の元素に比して log L_o の勾配が急である。低 Si で log L_o と Si との関係はほぼ直線関係である。

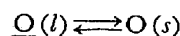
Cr と性質の似ている V について同様の実験を行なつた。log L_o と固相 V 濃度との関係を Fig. 7 に示す。V が 0.2% 付近までは Mn とよく似た傾向を示し、直線関係が成り立っている。

4. 考 察

前報¹¹⁾において示したように、固相、液相の酸素分配比は、液相の酸素濃度に応じて変化せず、したがって温度に依存していない。また第3元素が添加された場合も、このことが成り立ち、近似的に温度に分配比は依存して

いないと考えることができる。本実験においては、鋼中の不純物元素あるいは添加元素がその分配比にいかに関与を与えるかを示した。Fig. 8 は第3元素 [X] の種類により、分配比がいかに変化するかを低濃度域で示したものである。これからわかるように、Ni だけが他の元素とまったく違った傾向をもち、濃度の増加とともに、分配比は減少する。このことは固体鉄中における相互作用係数から次のように説明される。

まず Fe-O 系について、液相中の酸素 $O(l)$ と固相中の酸素 $O(s)$ との平衡を考えると、次式で成り立つ。



$$a_l = f'_l [\%O]_l \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$a_s = f'_s [\%O]_s \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで a_l は液相中の酸素の活量、 a_s は固相中の酸素の活量、 f'_l は溶鉄中の酸素の活量係数、 f'_s は固相中の酸素の活量係数で、いずれも無限希釈状態を標準状態としている。また液相、固相の酸素の化学ポテンシャルは次のごとく表わされる。

$$\mu_l = \mu_l^0 + RT \ln a_l \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln a_s \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで μ^0 は定数である。固相、液相の平衡が成り立っているとすると、両者の化学ポテンシャルは等しいから、

$$\mu_l = \mu_s$$

したがって

$$\begin{aligned} (\mu_l^0 - \mu_s^0) / RT \\ = \ln(a_s / a_l) \\ = \ln\{(f'_s [\%O]_s) / (f'_l [\%O]_l)\} \\ = \ln\{(f'_s / f'_l) \cdot L_o\} \end{aligned}$$

変形すると

$$L_o' = (f'_s / f'_l) \exp(\mu_l^0 / \mu_s^0) / RT \quad \dots\dots\dots (5)$$

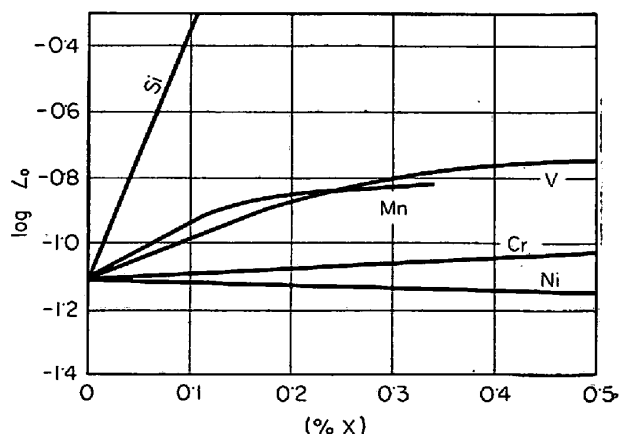


Fig. 8. The effect of the low concentration of alloy elements in solid on the distribution ratio of oxygen.

次に第3元素を添加した場合の Fe-X-O 三元系について考えてみると、前と同様に次のような関係式が得られる。

$$\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{O}(s)_x$$

$$a_l = f_l \cdot f_l^{(X)} \cdot [\%O]_{l(X)} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$a_s = f_s \cdot f_s^{(X)} \cdot [\%O]_{s(X)} \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで $f_l^{(X)}$ は液相中の酸素に対する、元素 X の相互作用係数、 $f_s^{(X)}$ は固相中の酸素に対する元素 X の相互作用係数である。Fe-O 系の場合と同様に固相、液相の平衡が成り立っているとき、

$$\begin{aligned} \mu_l &= \mu_s \text{ より} \\ (\mu_l^0 - \mu_s^0)/RT \\ &= \ln(a_s/a_l) \\ &= \ln\{(f_s \cdot f_s^{(X)} \cdot [\%O]_{s(X)}) / (f_l \cdot f_l^{(X)} \cdot [\%O]_{l(X)})\} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (8)$$

したがって

$$\begin{aligned} Lo &= (f_l^{(X)} / f_s^{(X)}) \cdot (f_l' / f_s') \exp(\mu_l^0 - \mu_s^0) / RT \\ &= (f_l^{(X)} / f_s^{(X)}) \cdot Lo' \quad \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

両辺の対数をとれば

$$\log Lo = \log Lo' + \log (f_l^{(X)} / f_s^{(X)}) \quad \dots\dots\dots (10)$$

(10) 式の意味するところは、第3元素 X が入ったときの分配比 $\log Lo$ は、Fe-O 二元系における分配比 $\log Lo'$ に $\log (f_l^{(X)} / f_s^{(X)})$ だけ加えてやればよいことになる。本実験では、Cr, V, Mn, Si などの元素は、Fig. 8 に示されているように、

$$\log Lo > \log Lo' \quad \dots\dots\dots (11)$$

になった。これらの元素は、(11) 式が成り立つためには、(10) 式より $\log (f_l^{(X)} / f_s^{(X)})$ が正とならなければならない。したがって、 $f_l^{(X)} > f_s^{(X)}$ が成り立たねばならない。また Ni は Fig. 8 に示されているように

$$\log Lo < \log Lo' \quad \dots\dots\dots (12)$$

になった。(12) 式が成り立つためには、 $\log (f_l^{(X)} / f_s^{(X)})$ が負とならなければならない。したがって $f_l^{(X)} < f_s^{(X)}$ が成り立たねばならない。この結果 Cr, V, Si, Mn などのように、液相中において Fe よりも酸素との親和力の強いもの ($f_l^{(X)} < 1$) も、Ni などのように液相中において Fe よりも酸素との親和力の弱いもの ($f_l^{(X)} > 1$) も、固相中においてそれぞれさらにその効果をますと考えることができる。

Fig. 8 に示されるように、微量の第3元素 X に対して直線関係が成り立ち

$$\begin{aligned} \log Lo &= \log Lo' + \log (f_l^{(X)} / f_s^{(X)}) \\ &= \log Lo' + \alpha [\%X] \end{aligned}$$

Fig. 8 より勾配 α を定めれば、 $\log (f_l^{(X)} / f_s^{(X)})$ が濃度 $[\%X]$ の関数として求まる。 $f_l^{(X)}$ を既知のデータから

Table 1. The interaction coefficients in δ-iron.

X	$\log \left(\frac{f_l^{(X)}}{f_s^{(X)}} \right)$	$\log f_l^{(X)}$	$\log f_s^{(X)}$	Remarks
Mn	1.83 [%Mn]	0	-1.83 [%Mn]	<0.15%
Cr	0.17 [%Cr]	-0.055 [%Cr]	-0.23 [%Cr]	<0.5%
Si	12 [%Si]	-0.137 [%Si]	-12.14 [%Si]	<0.1%
V	1.35 [%V]	-0.36 [%V]	-1.71 [%V]	<0.3%
Ni	-0.10 [%Ni]	0.005 [%Ni]	0.105 [%Ni]	<1.0%

求めると、 $f_s^{(X)}$ が計算される (Table 1)。Table 1 には $f_s^{(X)}$ の適用範囲も示してあるが、それは $\log Lo$ が第3元素 X に対して直線関係の成り立つ範囲を示す。ここで $f_l^{(X)}$ は固相、液相平衡温度での値を用いるべきであるが、液相範囲の $f_l^{(X)}$ は 1550°C 以上の値しかないので、近似的に 1550°C における値を用いて計算した。 $f_s^{(X)}$ は固体内特に凝固点付近における脱酸元素 Mn, Si などの酸素に対する相互作用を示すものである。Table 1 を図示すると、Fig. 9 のようになり、Si, Mn が固体鉄中で酸素に大きな作用を与えることが考えられる。

また Fe-X-Y-O 四元系においても同様の式が導かれ

$$\begin{aligned} \log Lo &= \log Lo' + \log (f_l^{(X)} / f_s^{(X)}) + \log (f_l^{(Y)} / f_s^{(Y)}) \\ &= \log Lo' + \alpha [\%X] + \beta [\%Y] \end{aligned}$$

となる。これから三元系の分配比の実験値より四元系の分配比が推算できる。Fe-V-Cr-O 系により実験値と推算値の比較は次のようである。

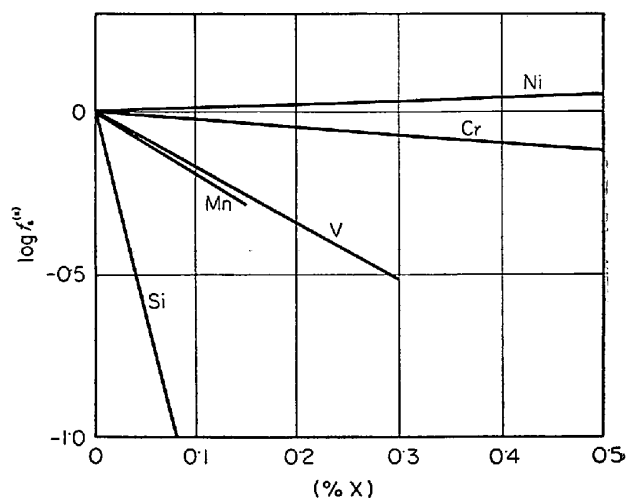


Fig. 9. The effect of the alloy elements on the interaction coefficients in δ-iron.

%Cr=0.097, %V=0.080 のとき

推算式

$$\begin{aligned}\log L_o &= \log L_o' + \alpha[\%V] + \beta[\%Cr] \\ &= -1.12 + 1.35 \times 0.080 + 0.17 \times 0.097 \\ &= -0.99\end{aligned}$$

実験値

$$\log L_o = -0.75$$

上記のようにかなりの誤差はあるが、これは V, Cr の間の相互作用を無視していること、また推算式を導くための種々の仮定を考えると比較的妥当であると思われる。この推算式より Si, Mn などを同時に含む場合の固相、液相の酸素分配比が算出できる。

5. 結 言

δ 鉄の酸素溶解度に及ぼす第 3 元素の影響を調べ、 $\log L_o$ と第 3 元素との関係から固体鉄中の酸素の相互作用係数を計算した。この結果より、液相中で酸素に対してあまり大きな相互作用をもたない Mn, Si が固相鉄中では大きな値を示し、固体鉄での酸素に対する相互作用が重要であることを示す。このことは Mn, Si などの作用により固体鉄中の酸素溶解度がまし、凝固時に生成した Mn, Si 系の酸化物が、均熱中に地鉄中に溶解して、その酸化物の形態、組成を変えるものと思われる。

文 献

- 1) 佐野, 伊藤, 三輪, 久田: 鉄と鋼, 54 (1968), s. 513
- 2) S. N. CORNEY and E. T. TURKDOGAN: J. Iron Steel Inst., 180 (1955), p. 344
- 3) E. T. TURKDOGAN and S. IGNATOWITZ: J. Iron Steel Inst., 183 (1958), p. 242
- 4) H. A. WRIEDT and O. D. GONZALEZ: Trans. AIME, 221 (1961), p. 532
- 5) R. W. FOUNTAIN and CHIPMAN: Trans. AIME, 212 (1958), p. 737
- 6) 盛, 新名, 一瀬, 諸岡: 金属学会誌, 27 (1963), p. 49
- 7) 盛, 新名, 一瀬, 小山: 金属学会誌, 27 (1963), p. 53
- 8) 盛, 一瀬: 金属学会誌, 28 (1964), p. 145
- 9) E. T. TURKDOGAN and S. IGNATOWITZ: J. Iron Steel Inst., 180 (1955), p. 349
- 10) T. R. MAGER: Trans. AIME, 230 (1964), p. 773
- 11) H. C. FIEDLER: Trans. AIME, 239 (1967), p. 260
- 12) 和田, 斎藤: 金属学会誌, 25 (1961), p. 159
- 13) 和田, 郡司, 和田: 学振 19 委, 8030 (1966),
- 14) 草野, 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 553
- 15) 的場, 郡司: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 758
- 16) 坂尾, 佐野: 金属学会誌, 26 (1962), p. 30
- 17) 学振製鋼 19 委: 製鋼反応の推奨平衡値 (1968) p. 40, p. 71, p. 91, p. 109, [日刊工業新聞社]