

Fe-C 系溶融合金の密度と粘性ならびに その構造変化に関する一考察

大阪大学工学部

森 田 善一郎

足 立 彰

1. まえがき

著者らはさきに製錬工学的立場から溶融鉄の密度と粘度を高精度に測定し、それらの結果から溶融鉄においては約 $1580 \sim 1640^\circ\text{C}$ の温度でその構造が変化することを示唆し、さらにそれによってもって他の物理的あるいは物理化学的諸量も変化するであろうことを推察した。^{1) 2) 3)} その後溶融鉄の酸素溶解度の温度依存性の検討結果⁴⁾ や最近の溶融鉄の蒸気圧測定結果⁵⁾ など著者らの指摘した溶融鉄の構造変化をうらづける事実も得られてはいるが、なお詳細についてはさらに検討を加えるべきであろう。ところで溶融鉄の構造変化の存在が事実であるとすればその構造変化の様相は当然他の共存元素の影響をうけるであろうことが想像される。著者らはこの問題点を各種鉄合金の諸物性測定から解明することを計画しているが、まずその手はじめとして、鉄鋼製錬工学上もっとも重要であると考えられる Fe-C 系を選び、その一、二の組成のものについて密度および粘性測定を行なった結果を報告する。

2. 従来の結果

Fe-C 系溶融合金の密度および粘性については従来かなり多くの測定がなされているが、^{6~20)} それらの温度依存性を追求したものはほとんどなく、多くはそれらの組成依存性に関するものである。しかもそれらの測定結果は Fig. 1 および 2 に示すように、それらの値のみならず傾向までも測定者によって異にし、このことは本合金系の測定がきわめて困難であることを如実に物語っている。

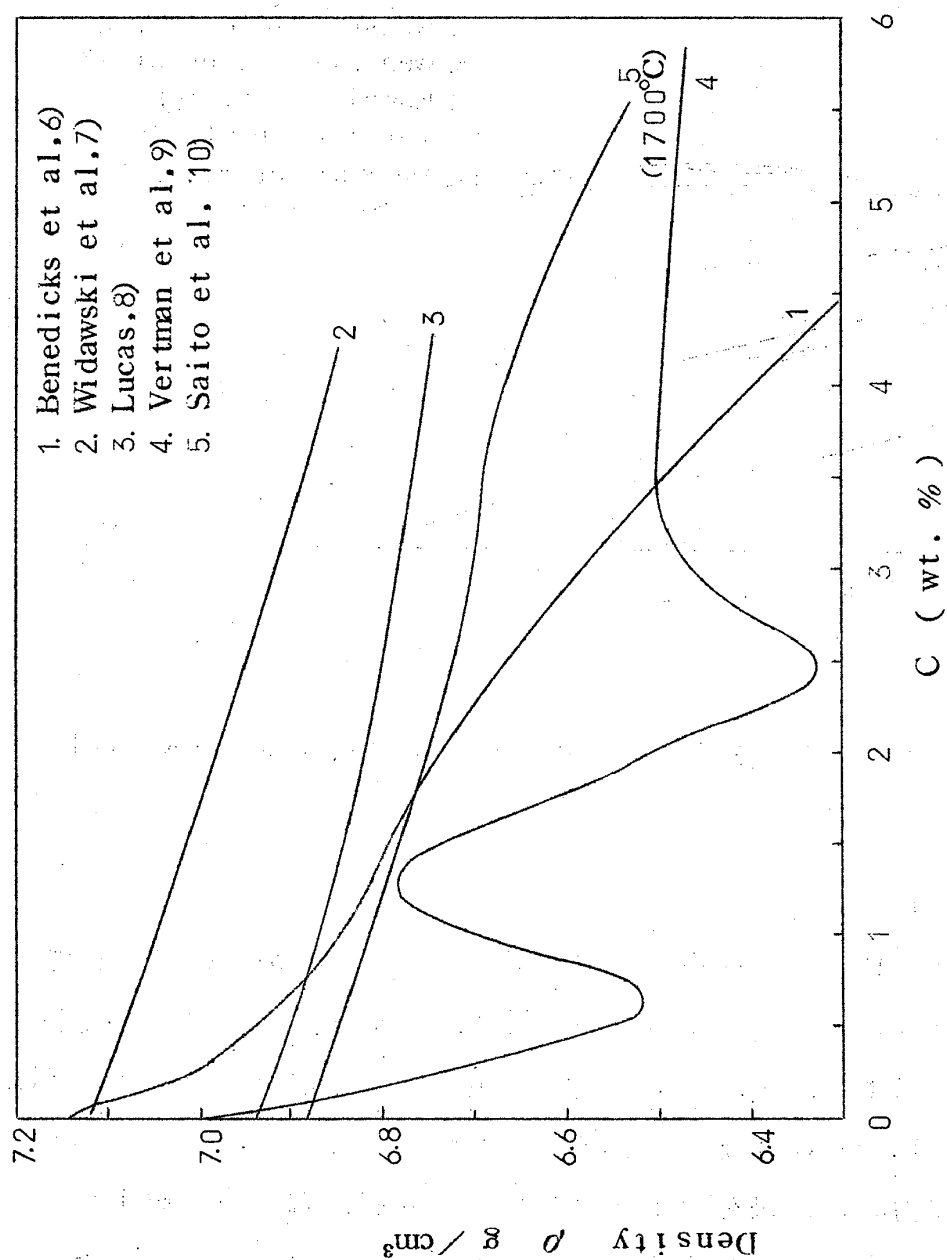


Fig.1 Density of liquid Fe - C alloys at 1600°C

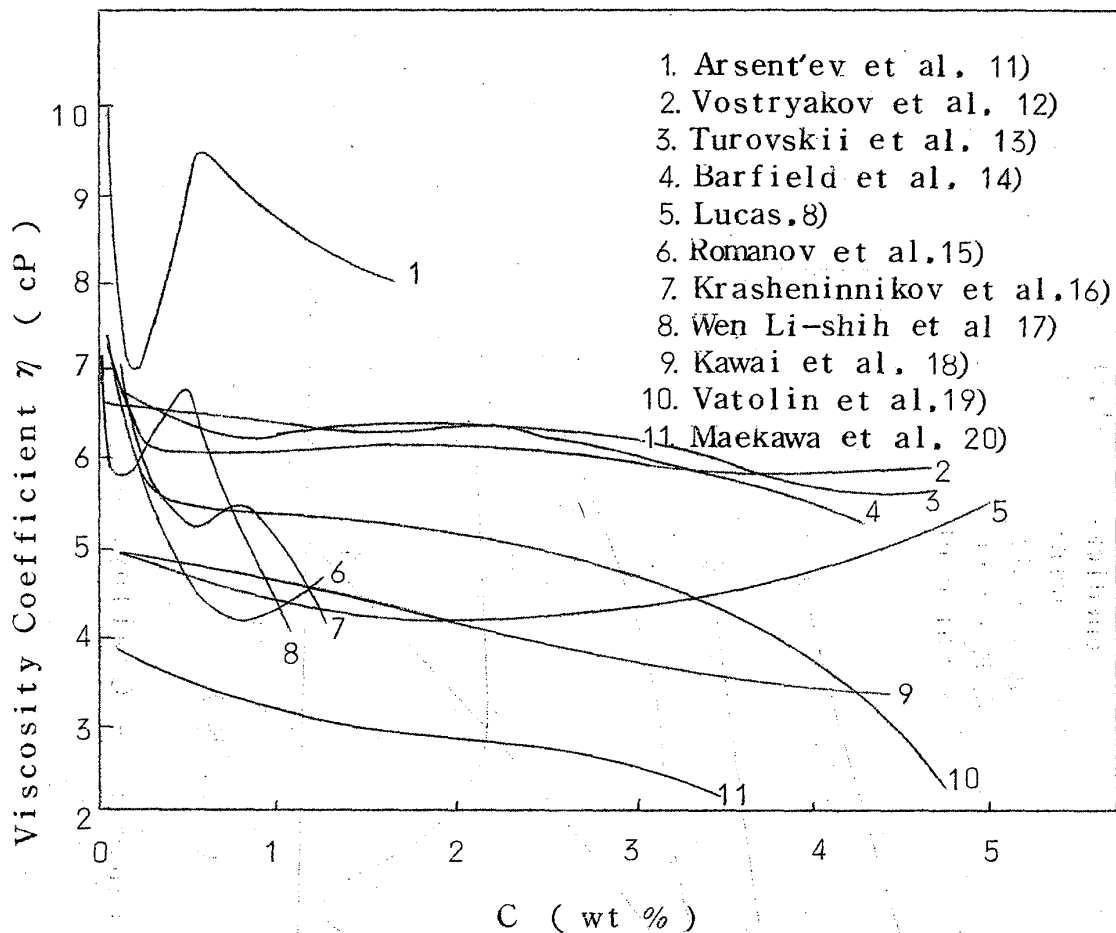


Fig.2 Viscosity Coefficient of liquid Fe-C alloys at 1550°C

3. 実験結果と考察

著者らは、Fe-C 系合金の密度および粘度の組成依存性についての検討に先立ち、それらの温度依存性に着目して、アルキメデス法¹⁾および回転振動法²⁾により、一、二の組成の合金につき測定を実施した。Fig.3 に Fe-0.35 wt. % C 合金の密度測定結果を、また Fig.4 に同一試料についての連続浮力測定結果を示す。すなわち密度値は融点から約 1530°C の範囲では温度とともにきわめてゆるやかに減少するが、約 1530~1550°C の温度範囲で急激に低下し、1550~1590°C では再び減少はゆるやかとなり、約 1600°C 附近で急激に増加することが観察され、熔融鉄の場合よりも複雑な挙動をすることがわかる。ここで注目すべきことは、この密度の温度依存

性の複雑なる変化が連続浮力測定結果ときわめてよく対応していることであり、連続浮力測定がかる密度測定結果の検定にきわめて有効であることを示すものである。次にFe-0.18 wt.% C溶融合金の粘性測定結果^{*)}をFig.5

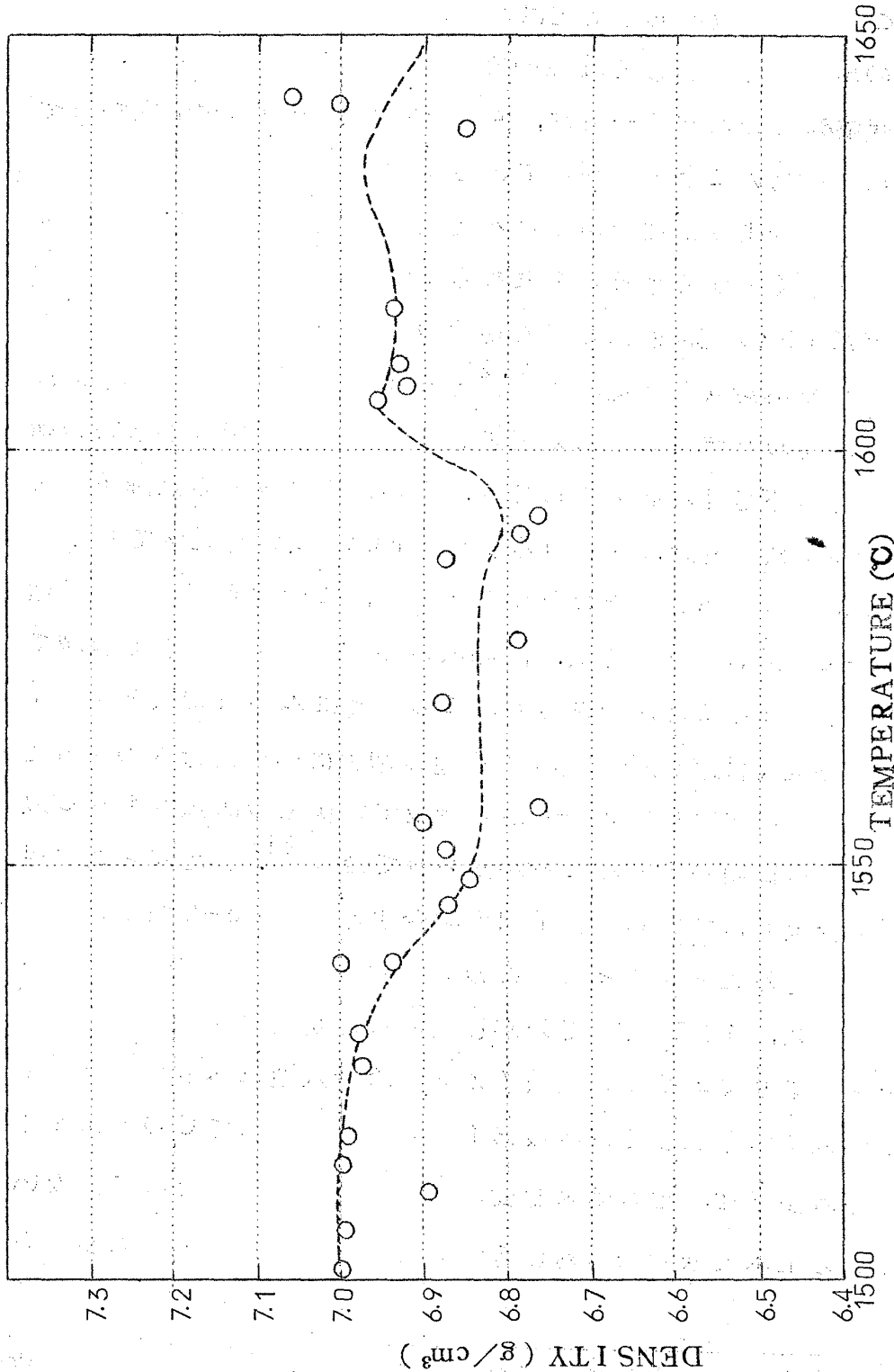


Fig 3 Density of liquid Fe-0.35 wt % C

*) 粘性係数導出のための密度値としては Lucas⁸⁾ のものを用いた。

に示す。本合金試料の炭素含有量は密度測定試料と異なっているにもかゝわらず、この粘性測定結果は密度測定結果と定性的にはまったく対応した変化を示している。この粘性係数の異常変化はかゝる Fe-C 系合金液体が Arrhenius 型の単純なものとしては説明できないことを示しており、また密度と粘性の温度依存性の傾向の一致は、密度と粘性の一般的相関性からそれら測定値の信頼性の高いことを物語っている。

ところでこれら密度および粘性の複雑なる変化の過程については、次のような考え方によりうまく説明できる。すなわち 1530~1550°C にかけての密度の低下ならびに 1530°C 付近における粘性の温度依存性の変化は、1580~1640°C でみられる溶融鉄の構造変化^{1,2)}と同様の変化が、炭素の存在によって低温度領域に現われたものと考えてよい。このように炭素が溶鉄の構造変化温度を大きく低下させる原因としては、炭素による鉄の融点降下の影響ならびに炭素が固体鉄の場合にみられるように FCC 安定化元素である (BCC 安定化元素ではない) ことなどが考えられ、この考え方をさらに進めていくと、Fe-C 系溶融合金では、溶融鉄の場合よりも低い温度領域で δ 鉄の類似構造がくずれることが想像され、このことは本実験結果ともうまく対応している。次に 1600°C 付近における密度と粘性の増大については次のように推察することができる。すなわち Fe-C 溶融合金中の炭素の活量は 1% C 以下では Raoult 則から負偏移をとることが知られており²¹⁾、したがって本組成のような低炭素合金液体では異種原子間の結合すなわち Fe-C 原子の clustering を考えることができる。この cluster を今 1600°C 以下の低温域で安定と考え、1600°C で分解し始めると仮定すれば、この cluster の解離により炭素イオンは鉄イオン間に侵入型に溶解するとともに、その一部は置換型に存在している酸素イオン^{*}) と反応して CO ガスを生成し、酸素濃度を減少させ、その結果密度および粘度が上昇したのではないかと考えられる。以上本実験結果に対しきわめて speculative な考察を試

*) 溶鉄中には酸素が必ず多少含まれており、ことに耐火物からの酸素の供給を無視することはできない。

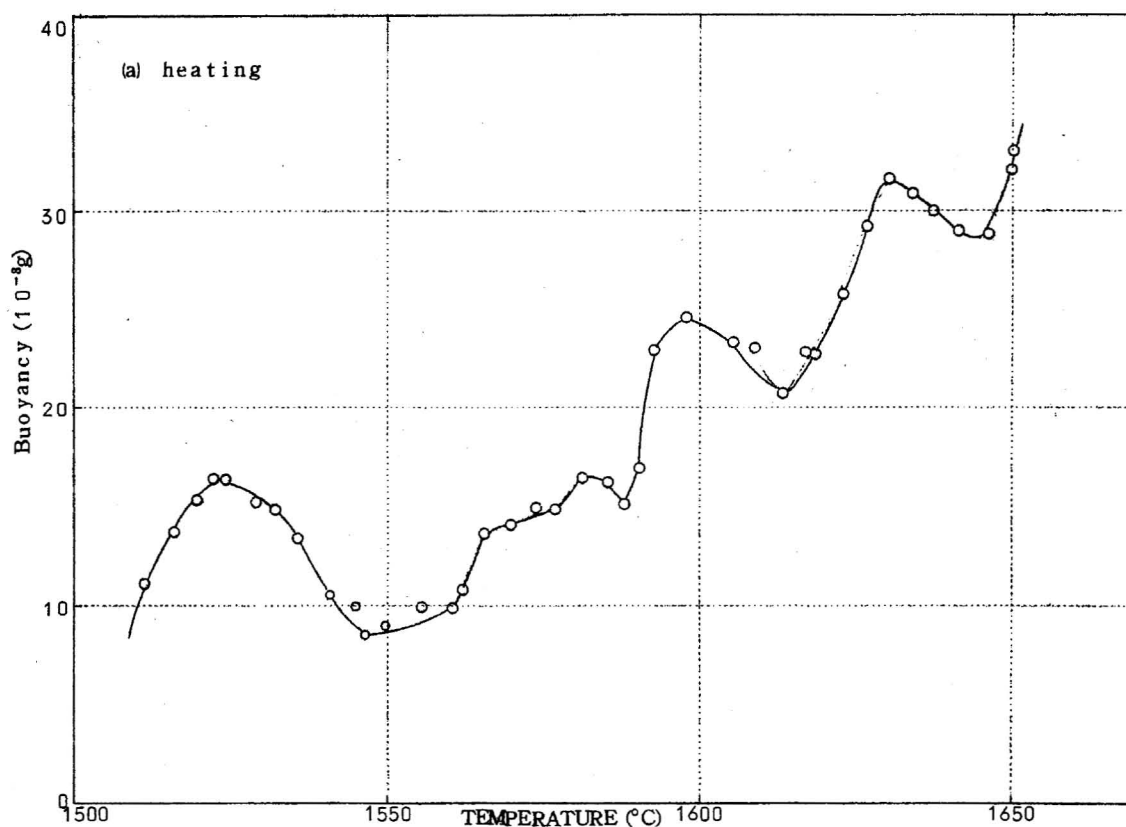
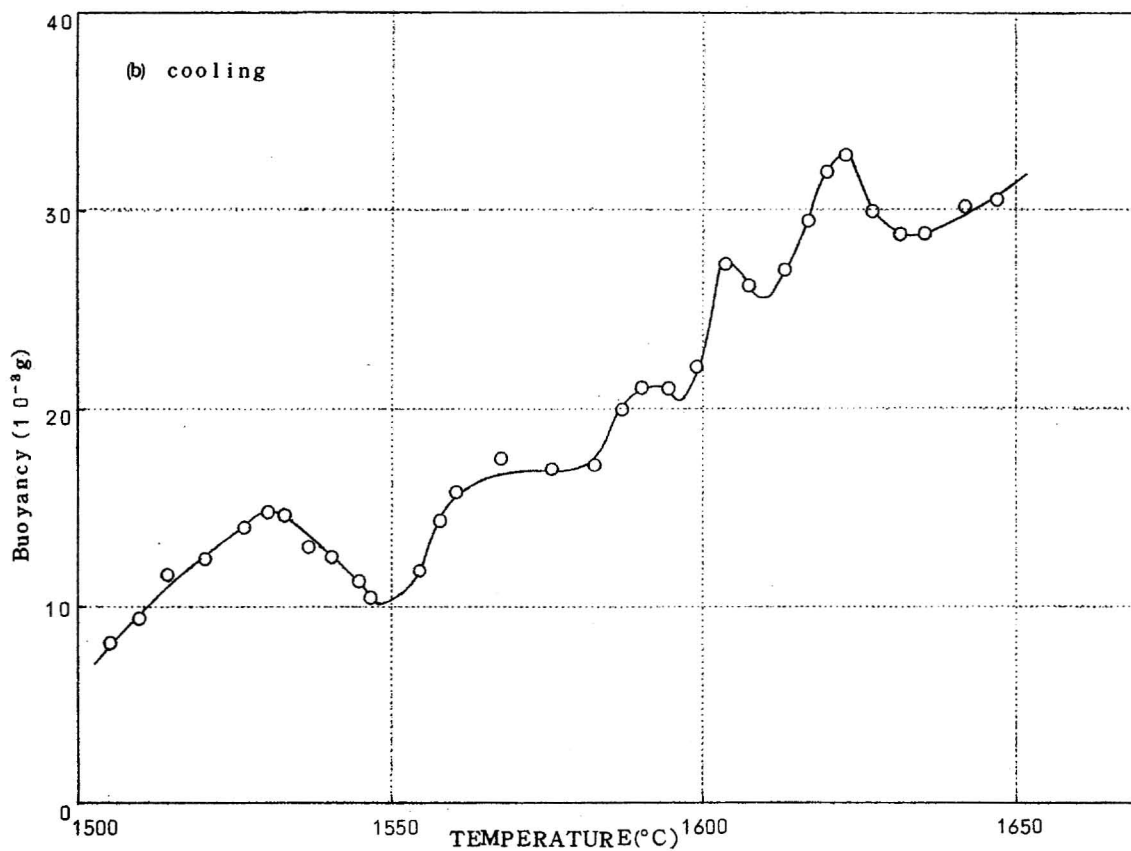


Fig.4 Change of buoyancy on heating and cooling of liquid Fe-0.5 wt%C alloy

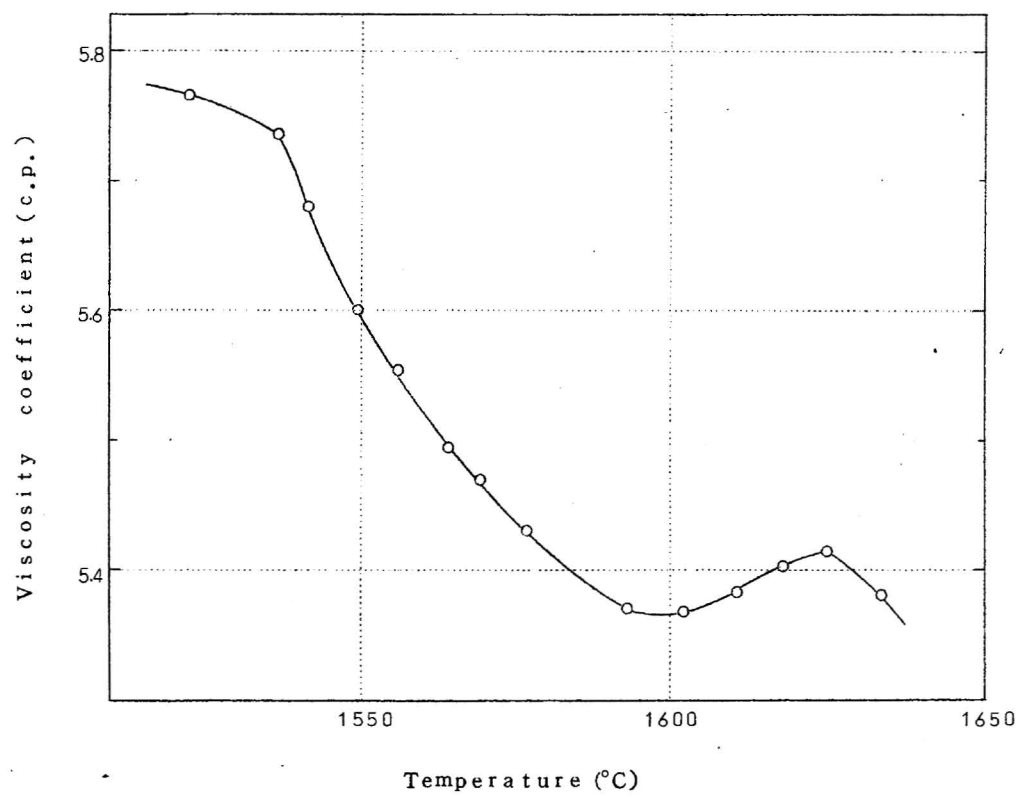


Fig.5 Viscosity of liquid Fe-0.18%C

みたが、この種の考察はさらに多くの組成における一連の実験結果を得た上でなされるべきであろう。

最後に測定技術上の問題点に触れておこう。すなわちそれはFe-C系溶融合金のこのような測定における変化の過程は必ずしも定常的ではないということである。とくにCOの生成反応にともなう炭素と酸素の濃度変化はこの種の測定では不可避であるといって過言でなく、その意味では本密度および粘性測定結果も、厳密には正確さを欠くものと言わざるを得ない。Fig.1 および2に示したように、Fe-C系の諸物性値が測定者によって異なっている原因もこの点にあるといってよく、この技術的問題点の解決が、今後この系の測定における大きな課題の一つになるであろう。

4. むすび

Fe-C系溶融合金の構造に関する知見を得る目的で、その密度と粘性の温度依存性に着目し、Fe-0.35wt% C、およびFe-0.18wt% C溶融合金につき、それぞれアルキメデス法およびるつぽ回転振動法により密度および粘度を融点から約1650°Cの温度範囲において測定し、その結果について若干の考察を加えた。またFe-C系の測定においては、測定中におけるCO生成反応による炭素および酸素濃度の変化に留意すべきであることを指摘した。

最後に本密度および粘性測定には大学院学生、垣内博之、前花忠夫、横谷勝弘の諸氏が従事されたことを付記し感謝の意を表する。

文 献

- 1) 森田, 荻野, 垣内, 足立: 日本金属学会誌, 34, (1970), No.2, p.248.
- 2) 荻野, 森田, 前花, 横谷, 足立: 鉄と鋼, 56, (1970), No.13 (掲載予定)
- 3) 森田: 物性研究, 13, (1970), No.5, p.381.
- 4) 森田, 足立: 発表予定
- 5) 加藤: 私信

- 6) C. Benedicks, N. Ericson and G. Ericson: Arch. Eisenhüttenw., 3, (1930) p.473.
- 7) E. Widawski and F. Sauerwald: Z. Anorg. allgem.Chem. 192, (1930) p.145
- 8) L. D. Lucas: Mem. Sci. Rev. Met., 61, (1964), p.97
- 9) A.A. Vertman, A. M. Samarin and E. S. Philippov: Dokl Akad. Nauk. SSSR, 155, (1964), p.323
- 10) 斎藤, 佐久間: 日本金属学会 63 回講演概要, (1968).
- 11) P.P. Arsent'ev, B.G. Vinogradov and S.I. Filippov: Izv.VUZ, Chern. Met., (1963), No 3, p.11.
- 12) A.A. Vostriyakov, N.A. Vatolin and O.A. Yesin: Fiz. Metal Metalloved, 16, (1963), No 5, p.675.
- 13) B.M. Turovskii and A.P. Lyubimov: Izv. VUZ, Chern. Met., (1960), No2, p.15
- 14) R.N. Barfield and J.A. Kitchener: J. Iron Steel Inst., 180, (1955), p.324
- 15) A.A. Romanov and V.G. Kochegarov: Izv. Akad. Nauk. SSSR. Otd., Met. i Gorn. Delo., (1963), No 3, p.89
- 16) M.G. Krashenninnikov and S.I. Filippov: Izv. VUZ, Chern Met., (1961), No 9, p.21
- 17) Wen Li-shih and A.P. Lyubimov: Izv. VUZ, Chern. Met., (1961), No 7, p.5
- 18) 川合, 辻: 昭和 42 年度鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会第 2 分科会提出資料, (1967, 12, 15).
- 19) N.A. Vatolin, A.A. Vostriyakov and O.A. Yesin: Fiz. Metal Metalloved, 15, (1963), No 2, p.222
- 20) 前川, 中川, 鈴木, 百瀬: 学振報告 19 委 - 8269, (1966)
- 21) Hsyu Tszen-Tszi, A.U. Polyakov and A.M. Samarin: Izv. Akad. Nauk SSSR, (1961) p.112.