

溶融 Fe-C 二元系の密度

斎藤 恒三* 佐久間 泰** 白石 裕***

Densities of Molten Fe-C Alloys. By Tunezō SAITŌ, Yutaka SAKUMA, and Yutaka SHIRAIISHI

The densities of molten Fe-C alloys were measured by the levitation method in a temperature range from 1,700 to 2,100°C and in a composition range from zero to 5.5% C by weight. The density of the melts decreases and the expansivity increases with the increase of carbon content of the melt. The result of the measurements is expressed approximately by the following experimental equation with deviation $\pm 2\%$.

$$\rho = 8.2_8 (1 - 0.022 [\%C]) - 8.1_7 \times 10^{-4} (1 - 0.077 [\%C]) T$$

where, T is the 1700~2100°C; [%C] is the weight percentage of C, 0 to 5.5%.

(Received June 17, 1974)

1. 緒 言

溶融 Fe-C 系は鉄鋼製錬の基本系の一つであり、また密度は基本的物性の一つとして実用上ならびに研究上重要であるため、溶融 Fe-C 二元系の密度に関する測定もこれまでもかなり多く実施され、その結果が報告されている^{1~5)}。しかし、従来の測定結果は必ずしも一致しておらず、密度の絶対値においても、また、炭素含量の変化による密度の変化の傾向も報告によって異っている。とくに組成による密度変化の傾向には顕著な特色があり、従来の測定結果は (i) 炭素含量が増加すると融体の密度は単調に減少するグループと、(ii) ある特定の組成で極大、極小値を示すグループの2つに分類できる。従来の報告において採用されている測定方法は、マノメーター法、最大泡圧法、静滴法、アルキメデス法であり、密度の絶対値には各測定法特有の誤差を含む可能性がある。しかし、相対的誤差は絶対的誤差より小さくなるのが通常であり、(i)、(ii) のグループのような傾向における著しい差異を測定方法の相違に帰することはできそうもない。むしろ、測定に使用する耐火材などの関係で、試料の純度が測定結果に影響している可能性があると考えられる。従来採用されている測定方法では、耐火材と試料の接触は不可避であり、とくに、高温度、高炭素含量の測定では酸化物系耐火材の還元を生じやすく、試料の汚染、測定上の誤差を生じやすい。

本研究においては、測定のために何等の耐火物を必要としないレビテーション法を採用した。レビテーション法の測定精度そのものは他の方法と比較して優れているとはいえないが⁶⁾、測定中に耐火物と接触しないので、耐火物による試料の汚染は皆無である。したがって、測定値の絶対値は別にしても、試料組成による変化の傾向を知る上には有利である。このような観点から、溶融 Fe-C 二元合金の密度を測定した結果を以下に報告する。

選鉄製錬研究所報告 第666号 昭和43年 金属学会秋季大会(仙台)にて発表

*) 東北大学選鉄製錬研究所(現在東北大学名誉教授)

***) 東北大学選鉄製錬研究所(現在真空冶金株式会社)

****) 東北大学選鉄製錬研究所

1) C. Benedicks, N. Ericsson, & G. Ericson: Arch. Eisenhüttenw., **3** (1930), 473.

2) E. Widawskii & F. Sauerwald: Z. Anorg. Allgem., Chem., **192** (1930), 145.

3) L. D. Lucas: Mem. Sci. Rev. Met., **61** (1964), 97.

4) A. A. Vertman, E. S. Filippov, & A. M. Samarin: Inv. Vuz. Chern. Met., (1964), No. 4, 19.

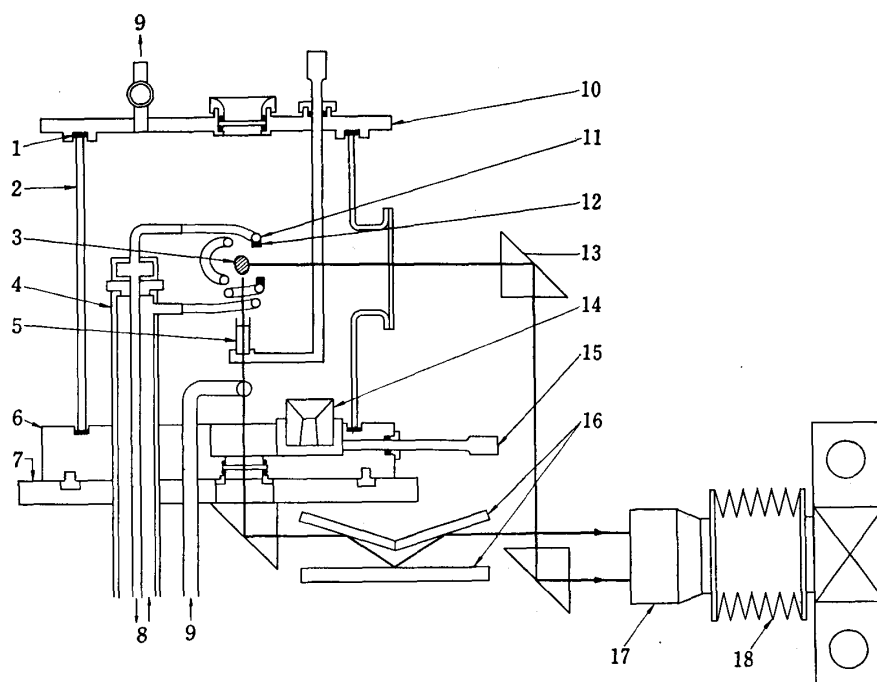
5) E. S. Filippov & A. M. Samarin: Fiziko-Khimicheskie Osnovy Proizvodstva Stali, Nauka, Moskva (1968), 3.

6) T. Saitō, Y. Shiraishi, & Y. Sakuma: Trans. ISIJ, **9** (1969), 118.

2. 実 験

2-1 測定装置

レビテーション炉を用いて試料を浮揚溶解し, その形状を写真撮影する. 試料の形状写真より体積を求め, 一方, 試料を鋳込んでその重量を測定し, これらの値から熔融状態の密度を求めるのがレビテーション法による密度測定の方法である.



第1図 レビテーション法による密度測定装置

1. ゴムガスケット, 2. パイレックス管, 3. 試料, 4. 同軸ケーブル, 5. 試料支持棒, 6. 銅製基板, 7. ベークライト板, 8. 冷却水, 9. アルゴン,
10. 上部フランジ, 11. レビテーションコイル, 12. 安定環, 13. プリズム,
14. 銅製鋳型, 15. 鋳型摺動ノブ, 16. 表面反射鏡, 17. 望遠レンズ, 18. ベローズ

使用した測定装置を模式的に第1図に示す. 浮揚溶解した試料の側面および底面の写真を, プリズムおよび表面反射鏡を組合せて, 望遠レンズ ($f=135\text{mm}$) 付きの写真機により 35mm フィルムの同一駒上に撮影する. 試料の溶解は Ar 零圧気中で行い, 測温には標準タングステンランプで校正した二色高温計を使用した. これらの装置は浮揚溶解コイルの形状を除き前報^{6,7)} とほぼ同様であるので, 詳細は省略する.

本測定法においては, 安定な浮揚溶解を行うことが最も重要である. 安定な浮揚溶解を得るには, 浮揚溶解コイルの設計, 製作が適正であることが必要で, 本測定においては, cut and try により決定した頂角 60° の正捲き 3T , 逆捲き 1T のコイルを使用した (第2図). コイルは内径 4mm の薄肉銅パイプを木型を用いて捲き, 正一逆捲きの間隙を 10mm , また, 正捲きの上面および逆捲きの下面に半ピッチネジ状の銅製安定環をろう付けし, とくに, 試料が浮揚溶解する正一逆捲きの間隙部の磁束分布が乱れないように注意している.

2-2 試料および操作

炭素濃度 4.3% 以下の試料を作製するときは, 再電解鉄を用いて共晶組成の母合金を黒鉛るつぼ

7) 斎藤恒三, 佐々間泰: 金属誌, **31** (1967), 1140.

で溶製し、再電解鉄で希釈し、アルミナるつぼを用いて真空溶解して所定の炭素濃度の試料を得た。炭素濃度が4.3%以上の試料は黒鉛るつぼで所要炭素濃度を与える温度に20~30min溶解、保持し、鉄鑄型に鑄込んで作製した。これらの試料はいずれもクーロン滴定法による炭素分析を行い、供試試料の組成を決定している。

測定には、これらの試料より1~5gを切り出して使用した。浮揚溶解した測定試料が一定温度に落ち着いたとき、1/125~1/1000secのシャッター速度で、4駒/secの速さで10駒程度連続して撮影し、発振機の出力を絞って鑄型に注ぐという手順で操作した。写真の撮影開始より鑄込みまでの時間は5,6secであり、この間の蒸発による試料の損失はほとんど無視できる。

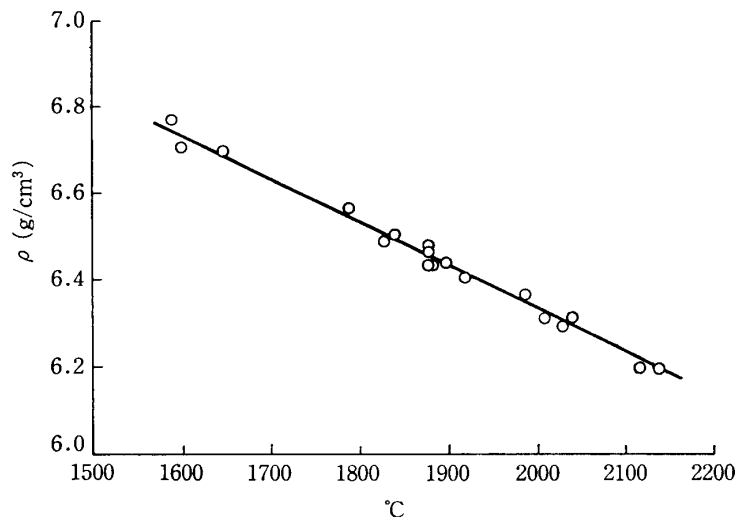
長さの標準には、1/10mmの刻度をもつガラス製目盛板と真球に近いベアリング球を用い、浮揚溶解コイル内に置いて写真撮影し、試料の写真を引伸し印画紙に焼付ける際、同一条件でその都度処理している。試料の底面および側面の形状の良好なものを選び、側面像を対称軸と直角に50~70等分してノギスにより長さを測り、次式により体積を求めた。

$$V = \pi h \sum_{i=1}^n (r_i^2 + r_{i+1}^2) / 2$$

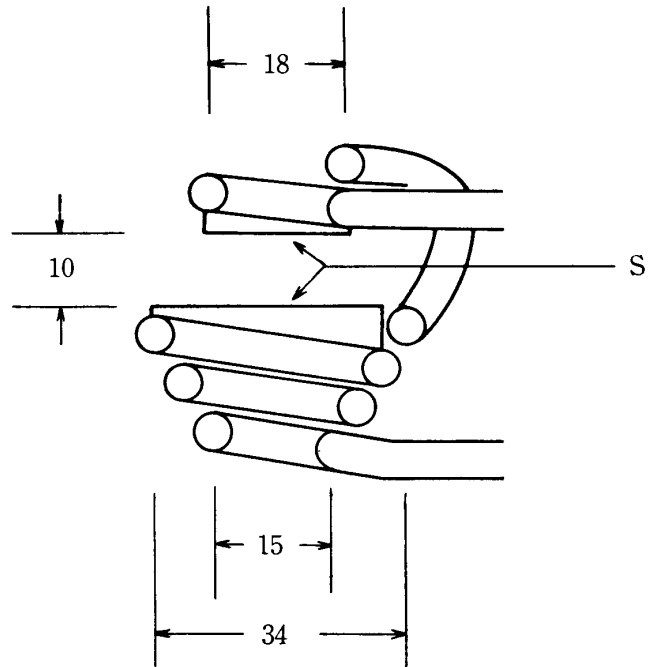
ここで、 h はセクションングの間隔、 n はセクションング数、 r_i は*i*番目のセクションングの半径である。

3. 実験結果

ほぼ0.5wt% Cの間隔で5.5wt% Cまでの測定を1700~2100°Cで行った。密度の温度依存性



第3図 密度の温度依存性 (Fe-4.25 wt% C 系)



第2図 レビテーションコイル (単位 mm)
S : 銅製安定環

を示す一例として第3図に 4.25 wt% C の結果を示す。他の組成におけるものと同様、密度は温度の上昇と共にほぼ直線的に減少している。レビテーション法では、安定な浮揚溶解を得るためにある程度の高周波入力が必要であり、温度の調節を電氣的入力の加減のみで行うことは困難で、試料の重量を増減してコイルとの結合を調節することが必要となる。低温域での温度調節はとくに困難

で、本実験装置では融点よりかなり高い 1600~1700°C が測定しうる下限の温度であった。

第3図のように、密度の温度依存性を直線で表わし、所定温度に内挿を行い、密度と組成の関係を求めると第4図のようになる。3~4 wt% C の組成でやや滑かさを欠くが、密度はC濃度の増加と共に単調に減少する。体膨張率は 3.5 wt% C 付近でやや高い値 ($1.54 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) を示すが、全体の傾向としてはC濃度の増加に伴い純鉄の $1.20 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ から 5.50 wt% C の $1.61 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ までほぼ一様に増加する。

3 wt% C 組成附近の僅かの差を無視し、全測定範囲を直線で近似すると、次の実験式により最大 2% の差で測定結果を表現できる。

$$\rho = 8.2_8(1 - 0.022[\%C]) - 8.1_7 \times 10^{-4}(1 - 0.077[\%C])T$$

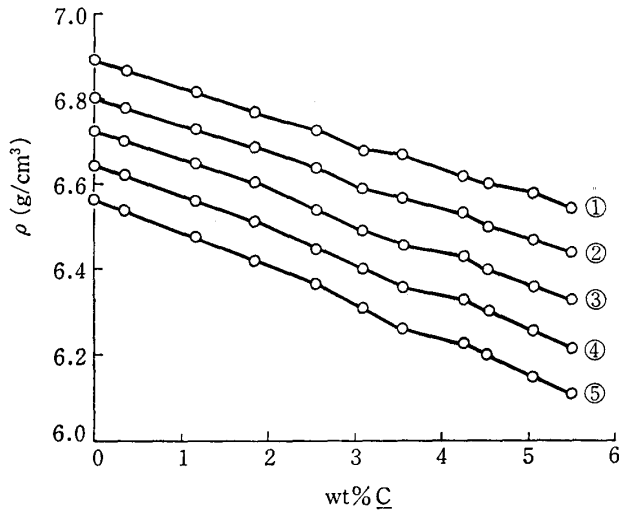
$$T = 1700 \sim 2100^\circ\text{C}$$

$$[\%C] = 0 \sim 5.5 \text{ wt } \%$$

4. 考 察

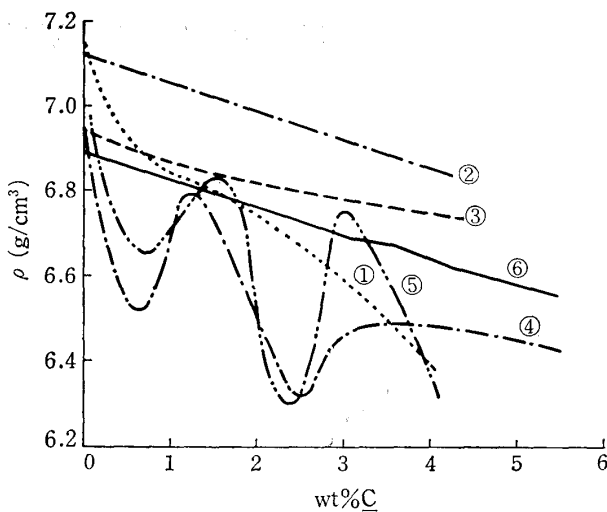
レビテーション法による密度測定において必要な条件である安定な浮揚溶解を得るため、コイルの設計、製作に十分な注意を払っているが、それでも肉眼的に観察できるほどの試料の揺動を避け

ることができなかった。このことは、底面および側面の形状の良好な写真を選び出しても、なお軸対称の仮定が成立しているという保証は得られないことを示す。しかし、実際に形状の良い写真について得られる体積値と、明らかに棄却すべき形状の良くない写真について求めた体積値との差は約 10% 程度であり、絶対値は別として、相対値としての誤差はそれほど大きくない。第3図のような密度の温度依存性を示す直線の標準偏差は最大約 0.5% である。密度の絶対値に対する誤差を前報⁶⁾と同様な方法で、体積の計算式による誤差、長さの測定誤差、蒸発損失の誤差、測温の誤差について評価してみると、軸対称の仮定が成立するものとして約 $\pm 1.8\%$ の誤差ということ



第4図 密度と組成の関係

- ① 1700°C, ② 1800°C, ③ 1900°C, ④ 2000°C,
- ⑤ 2100°C



第5図 溶融 Fe-C 系の密度 (1600°C)

- ① Benedicks ら¹⁾, ② Widawskii ら²⁾, ③ Lucas³⁾,
- ④ Vertman ら⁴⁾, ⑤ Filippov ら⁵⁾, ⑥ 本測定 (1700°C)

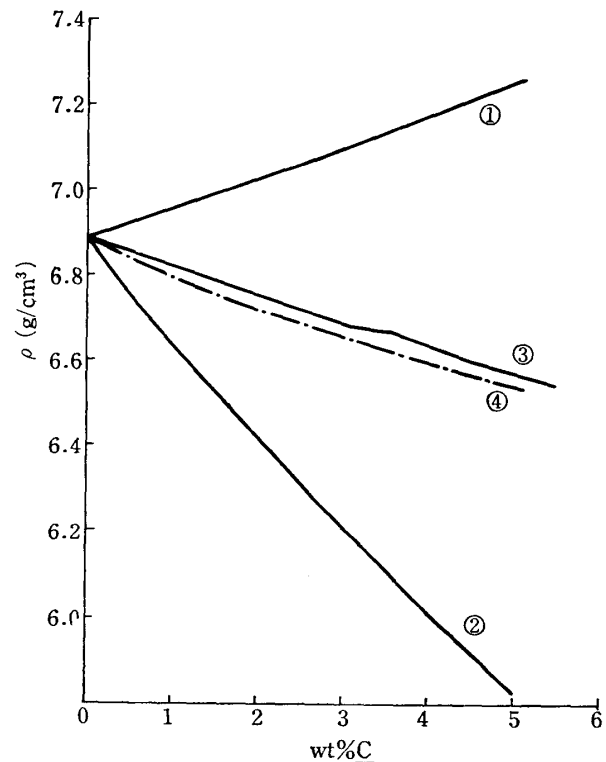
になり、軸対称の不成立による誤差は見積る根拠をもたないが、写真の形状から判断して恐らく±5%程度の誤差を見込めば充分であろうと考えられる。

第5図に従来の測定値との比較を示す。既述したとおり、Fe-C系では密度の組成依存性が単調であるとするグループと極大、極小値をもつとするグループがある。本測定の結果は単調な組成依存性を示しており、傾向としては前者のグループに属する。本測定は何等の耐火材も測定中に使用していないレビテーション法であり、また雰囲気はCa脱酸を行ったArであり、他の測定法と比較して測定中の試料の汚染は非常に少ないものと考えられる。測定精度は他の方法に比して特に良好であるとはいえないが、第5図のような極値が存在するとすれば検知しうる筈である。したがって、本測定の結果よりみて、Fe-C系における密度は組成に対しほぼ単調に変化し、2%を越えるような急激な密度の変動はありえないと考えられる。このような観点から、第5図において、Widawskii, Lucasの結果は妥当なものと考えられ、Benedicksの結果は組成依存性が大きすぎると思われる。

溶融 Fe の準格子模型を考え、Fe-C合金においてCがFe母格子の侵入位置を占めるか、あるいは置換型に溶け込むかという問題は、溶融 Fe-C系の統計力学的取扱いにおいてしばしば問題となるところである。そこで、いま測定された密度の結果より、原子論的に侵入、置換の問題を考えてみる。まず、Feの母格子としてf.c.c.を仮定する。すると、1700°CでのFeの密度値、6.89 g/cm³より単位胞の体積を求め、格子間隔を計算すると3.78 Åとなり、幾何学的にCはFe母格子の侵入位置を占めうることになる*)。そこで、(i) Cが侵入位置を占める場合、(ii) CがFeと置換する場合について単位胞当りの密度を求め、炭素濃度に対して図示すると第6図のような結果となる。図に示すように、実測値は丁度侵入型と置換型の平均値に近く、この結果からは、炭素が鉄格子の侵入位置あるいは置換位置を一義的に占めると考えるよりも、むしろ、両方の位置を等価に占めると考えるほうが良いといえる。従来、格子模型を用いた統計力学的計算において、溶融 Fe-C系の熱力学的性質を求める際、侵入型、置換型双方の取扱いがなされているが⁸⁾、本測定の結果からはいずれの取扱いが正しいかということは結論できず、逆にいずれの取扱いも便宜的仮定として考えるべきであると結論される。

5. 総 括

レビテーション法により溶融 Fe-C系の密度を1700~2100°C、C濃度0~5.5 wt%の範囲で測定した。本系の密度はC濃度の増加と共に減少し、また体膨張率はC濃度の増加と共に増加する。



第6図 侵入型および置換型の密度
① 侵入型、② 置換型、③ 測定値
④ 侵入型と置換型の平均値

*) Feの原子半径1.26 Å, Cの原子半径0.91 Åを採用した。

8) 例えば, 和田, 斎藤: 金属誌, 25 (1961), 159, 小野, 八木: 鉄と鋼, 49 (1963), 133.

測定結果より次の実験式を求めた。この実験式により約 2% の差で実験結果を再現できる。

$$\rho = 8.2_g(1 - 0.022[\%C]) - 8.17 \times 10^{-4}(1 - 0.077[\%C])T$$

$$T = 1700 \sim 2100^\circ\text{C}, [\%C] = 0 \sim 5.5 \text{wt}\%$$

熔融 Fe-C 系の密度に関する従来の報告値を検討した結果、本測定の精度からみて、密度の炭素濃度依存性に極大値、極小値を伴うことはあり得ないと結論される。さらに、熔融純鉄に準格子模型を適用すると、炭素は鉄母格子の侵入位置、置換位置に溶けるとするいずれの取扱いも成立せず、むしろ測定値は両者の平均的な値を示している。

おわりに、本研究において終始御意見を頂いた津工学博士に謝意を表します。