



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



## Mn,Mn-Fe,Mn-SiならびにMn-Fe-Si系合金溶液の炭素飽和溶解度

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-07-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 田中, 章彦 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3697">http://hdl.handle.net/10258/3697</a>

# Mn, Mn-Fe, Mn-Si ならびに Mn-Fe-Si 系合金

## 溶液の炭素飽和溶解度

田 中 章 彦

### Carbon Solubilities in Mn, Mn-Fe, Mn-Si and Mn-Fe-Si Alloy Solutions

Akihiko Tanaka

#### Abstract

In order to obtain the essential data for the thermodynamical study of the smelting reaction of the high carbon ferro-manganese and silico-manganese, the solubilities of carbon in the Mn, Mn-Fe, Mn-Si and Mn-Fe-Si alloy solutions were measured at the temperature up to 1600°C. The results can be summarized as follows :

(1) The solubilities of carbon in the pure liquid manganese obtained were in fair agreement with the value reported by Schenck et al.

(2) On the basis of the observed values of the carbon solubilities in the Mn-Fe and Mn-Si solutions, the interaction parameters of Fe and Si for the activity coefficient of carbon were obtained respectively.

(3) By the use of the interaction parameters obtained above, the solubilities of carbon in the Mn-Fe-Si ternary alloy solutions were calculated. These values calculated showed a good agreement with the experimental values where the concentrations of both Fe and Si in the solution were low.

(4) The experimental equation showing the relationship between the carbon solubility and chemical composition was derived on the basis of the measurement of carbon solubilities in the Mn-Fe-Si alloy solutions.

#### I 緒 言

合金溶液の炭素飽和溶解度については従来つぎの2つの目的から数多くの研究が行なわれている。

(1) 低濃度の第3元素の添加による飽和炭素量の変化を検討し、相互作用係数を求める理論的研究

(2) 実用合金の組成域における炭素溶解度を知ることにより、技術上の諸問題の解決に役立たせるための実用的研究

Mnを主成分とする合金溶液の炭素飽和溶解度については既にTurkdoganら<sup>(1)</sup>、Schenckら<sup>(2)</sup>、Skiredjら<sup>(3)</sup>、およびBurylevら<sup>(4)</sup>などによる報告が見られるが、いずれも測定された組成域が狭く、個々の報告に相当の差が見られる。とくに、多元系、高濃度域においては不十分

であるように思われる。

本研究は高炭素フェロマンガ、シリコマンガなどの実用合金鉄の製錬反応の物理化学的研究の一環として行なったものであり、純 Mn, Mn-Fe, Mn-Si ならびに Mn-Fe-Si 系合金溶液の炭素飽和溶解度を比較的広い組成域にわたって実測し、従来の諸報告の結果と比較検討し、かつ補足したものである。

## II 実験方法

本研究は実験ならびに結果の取扱いの便宜上、つぎの4段階にわけて行なった。

- (1) 各温度における純マンガの炭素飽和溶解度の測定
- (2) Fe, Si 低濃度域における Mn-Fe, Mn-Si 系合金溶液の炭素飽和溶解度の測定
- (3) Mn-Fe-Si 系合金溶液の測定と(2)より導かれた稀薄溶液についての計算式の適用検討
- (4) 1500°C における Mn-Fe-Si 系合金溶液の測定と実験式の誘導

上記各段階における実験はすべて図-1に示す高周波誘導加熱式溶解炉中で行なった。この炉は図示されるように誘導コイルならびにルツボを容器中に密閉し、完全に外気と遮断した雰囲気のもとで試料を溶解することができる。あらかじめ配合調製した合金試料を黒鉛ルツボ内に収め、所定温度まで加熱後一定時間その温度に保持し、合金溶液に炭素を十分に飽和させた。

(1), (2) の大部分および(3)の段階の実験は Ar ガス雰囲気中で溶解保持した。予備試験の結果、2, 3の合金試料ならびに最高の炭素飽和溶解度をもつと推定される純 Mn 試料はいずれも 30~50 min. で完全に炭素を飽和することが確かめられたので、すべての試料に対し

て保持時間を 90 min. とした。この保持時間経過後、試料溶液を石英管中に吸上げ急冷し、全組成に対して化学分析を行ない、炭素飽和溶解度を決定した。

(2) の実験の一部ならびに(4)の実験は別報<sup>(5)</sup>のスラグとの平衡実験を合わせて行なったため、1500°C においてメタル、スラグ両相が完全に平衡に達するに要する時間 120 min. を保持させた。この場合の雰囲気ガスは精製 CO であり、試料は吸引法によらず、全試料をルツボに収めたまま急冷し、その破砕物より採取した。

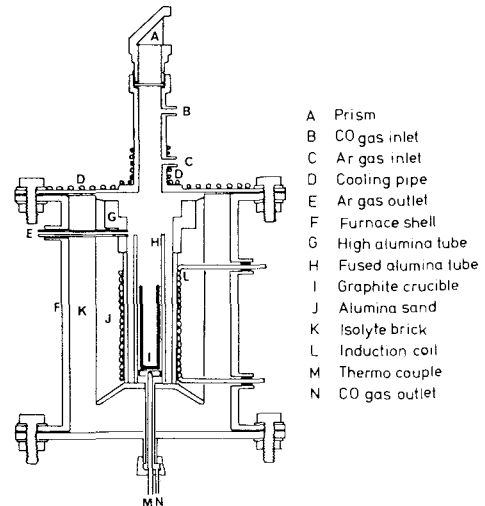


図-1 溶解炉の内部構造

表-1 溶製原料の化学分析ならびに工業分析値 (wt %)

	Mn	C	Si	P	S	Fe
Electrolytic manganese	99.96	0.007	0.007	0.001	0.019	0.001
Electrolytic iron	0.005	0.005	0.005	0.003	0.003	99.9
Metallic silicon	—	0.10	98.00	0.05	0.05	0.70
Graphite powder	Fixed carbon	Moisture	Ash	Volatile matter		
	99.13	0.25	0.19	0.43		

本実験試料の合金溶製には電解マンガ、電解鉄ならびに塊状金属ケイ素を用いた。それぞれの化学分析値、および黒鉛ルツボの工業分析値を表1に示す。

## II 実験結果とその検討

### 1 純マンガンの炭素飽和溶解度

黒鉛ルツボ中で電解マンガンを溶融し、1400~1650°Cの各温度において炭素を飽和させた試料の化学分析値ならびに炭素の原子分率  $N_c^0$  の値を表-2に示す。これより  $N_c^0$  の対数を絶対温度  $T$  の逆数に対してあらわすと図-2に示す直線関係が得られる。

Schenckら<sup>(2)</sup>およびTurkdoganら<sup>(1)</sup>も同様の実験を行なった。それぞれの結果も図-2中に示した。Schenckらは本実験より幾分純度の低い試料を用いているが、本実験結果と近似した結果を得た。Turkdoganらの結果は本実験ならびにSchenckらの結果と比較していちじるしく高い。彼ら

の報告には試料ならびに実験法に対する詳細な記述がなく、この値の是非を判断することができない。図-2に示した本研究ならびに各研究者による結果を最小自乗法により、炭素飽和溶解度と絶対温度との関係式であらわすと式(1)、(2)および(3)になる。

$$\text{本研究: } \log N_{c(\max)}^0 = -390/T - 0.338 \quad (1)$$

$$\text{Schenckら: } \log N_{c(\max)}^0 = -375.8/T - 0.347 \quad (2)$$

表-2 炭素飽和 Mn 溶液の化学分析値と C の原子分率

No.	Temp. (°C)	C, (%)	Mn, (%)	$N_c^0$ max	
A	1	1407	7.40	92.60	0.263
	2	1463	7.68	92.32	0.275
	3	1497	7.74	92.26	0.277
	4	1531	7.75	92.25	0.277
	5	1553	7.90	92.10	0.282
	6	1587	7.94	92.06	0.283
	7	1643	8.07	91.93	0.287

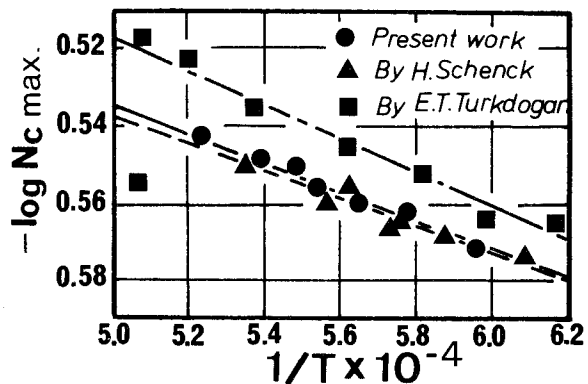


図-2 純 Mn の炭素飽和溶解度の測定結果と従来の諸報告の結果との比較

$$\text{Turkdogan ら} : \log N_{c(\max)}^{\text{Fe}} = -460 / T - 0.285 \quad (3)$$

本研究の測定値は他の研究者の測定値と比較して、きわめて精度よく一直線上に分布しているので、(1)式を用いて次節以降の結果の検討の基準にする。

## 2 低濃度 Mn-Fe 系合金溶液の炭素飽和溶解度

1400, 1450 および 1500°C における Mn-Fe 系合金溶液の炭素飽和溶解度の測定結果を表-3 に示す。この表における  $\Delta N_{c(\max)}^{\text{Fe}}$  は式(4)から計算される。

$$\Delta N_{c(\max)}^{\text{Fe}} = N_{c(\max)}^{\text{Fe}} - N_{c(\max)}^{\text{C}} \quad (4)$$

この式において  $N_{c(\max)}^{\text{Fe}}$  … Mn-Fe 溶液における炭素飽和溶解度  
 $N_{c(\max)}^{\text{C}}$  … 純 Mn 中の炭素飽和溶解度

この  $\Delta N_{c(\max)}^{\text{Fe}}$  と  $N_{\text{Fe}}$  との関係を示すと図-3の(a)(b)および(c)になる。Schenckら<sup>(2)</sup>による 1600°C における同様な測定結果を同図(d)に示す。測定値に多少の散乱が見られるが  $\Delta N_{c(\max)}^{\text{Fe}}$  値は明らかに  $N_{\text{Fe}}$  の増加とともに減少する。これをほぼ直線関係にあると見なして最小自乗法により処理すると図-3においてⒶで示された鎖線が得られる。この直線の延長は当然原点を通過すべきであるが少しはずれている。これは電解 Mn 中に含まれる不純物の作用によるものと見ることができる。とくに前節における試料電解 Mn にはわずかな Fe を含み、したがって、(4)式の計算に用いた  $N_{c(\max)}^{\text{C}}$  の値は正確に言えば Fe を微量含む系の合金溶液の炭素飽和溶解度を示すものであり、これに対して Mn-Fe 合金溶液試料の場合は飽和溶解後の分析値より計算しているため、不純物として含まれる Fe も横軸の  $N_{\text{Fe}}$  中に加えられている。この差があらわれたものと解釈することができる。(d)の Schenck らの線は実測値より得られた直線を外挿し、 $N_{\text{Fe}} = 0$  軸との交点をもって  $N_{c(\max)}^{\text{C}}$  としている。本実験の結果も同様な処理を行えば直線は原点を通過し、Schenck らの結果にきわめて近い線になる。

本実験結果を詳細に見ると、 $\Delta N_{c(\max)}^{\text{Fe}}$  と  $N_{\text{Fe}}$  とはむしろ 2 次関数関係にあると見るのが適当に思われる。小島ら<sup>(5)</sup>は Ni-C-X 系および Co-C-X についての同様な実験において、2, 3 の系に対して 2 次曲線として処理している。本研究のデータについても再計算を行なった結果、図-3にⒷとして示した曲線が得られた。

以上より、1 次および 2 次関数関係として表現した  $\Delta N_{c(\max)}^{\text{Fe}}$  と  $N_{\text{Fe}}$  との関係式はそれぞれ (5) ~ (10) 式になる。

A 1 次関数関係として表現した場合

$$\Delta N_{c(\max)}^{\text{Fe}} \text{ at } 1450^\circ\text{C} = -0.07 N_{\text{Fe}} - 4.04 \times 10^{-3} \quad (5)$$

$$\Delta N_{c(\max)}^{\text{Fe}} \text{ at } 1500^\circ\text{C} = -0.10 N_{\text{Fe}} - 2.80 \times 10^{-3} \quad (6)$$

$$\Delta N_{c(\max)}^{\text{Fe}} \text{ at } 1550^\circ\text{C} = -0.11 N_{\text{Fe}} - 3.31 \times 10^{-3} \quad (7)$$

B 2 次関数関係として表現した場合

$$\Delta N_{c(\max)}^{\text{Fe}} \text{ at } 1450^\circ\text{C} = 0.97 N_{\text{Fe}}^2 - 0.23 N_{\text{Fe}} \quad (8)$$

表-3 Mn-Fe 溶液の炭素飽和溶解度の測定結果

Temp. (°C)	No.	Mn, %	Fe, %	C, %	$N_{Fe}$	$N_c$	$-\Delta N_{C_{max}}^{Fe}$
1400	A 1	91.90	0.59	7.51	0.005	0.270	0.003
	2	91.24	1.29	7.47	0.010	0.269	0.004
	3	90.78	1.83	7.39	0.014	0.267	0.006
	4	88.08	4.56	7.36	0.036	0.267	0.006
	5	83.49	9.38	7.13	0.074	0.261	0.012
	6	78.24	14.58	7.18	0.114	0.262	0.011
	7	74.54	18.37	7.09	0.145	0.259	0.014
1450	B 1	91.70	0.62	7.68	0.005	0.276	0.001
	2	91.31	1.12	7.57	0.009	0.273	0.004
	3	89.79	2.74	7.47	0.021	0.270	0.007
	4	86.88	5.62	7.50	0.044	0.270	0.007
	5	84.28	8.38	7.34	0.065	0.266	0.011
	6	77.96	14.74	7.30	0.115	0.265	0.012
	7	75.50	17.39	7.11	0.137	0.259	0.018
1500	C 1	91.61	0.57	7.82	0.004	0.280	0.001
	2	91.11	1.15	7.74	0.009	0.277	0.004
	3	89.98	2.40	7.62	0.019	0.274	0.007
	4	87.36	5.09	7.55	0.039	0.272	0.009
	5	83.24	9.33	7.53	0.073	0.269	0.012
	6	78.29	14.45	7.26	0.113	0.264	0.017
	7	75.40	17.32	7.28	0.135	0.265	0.016

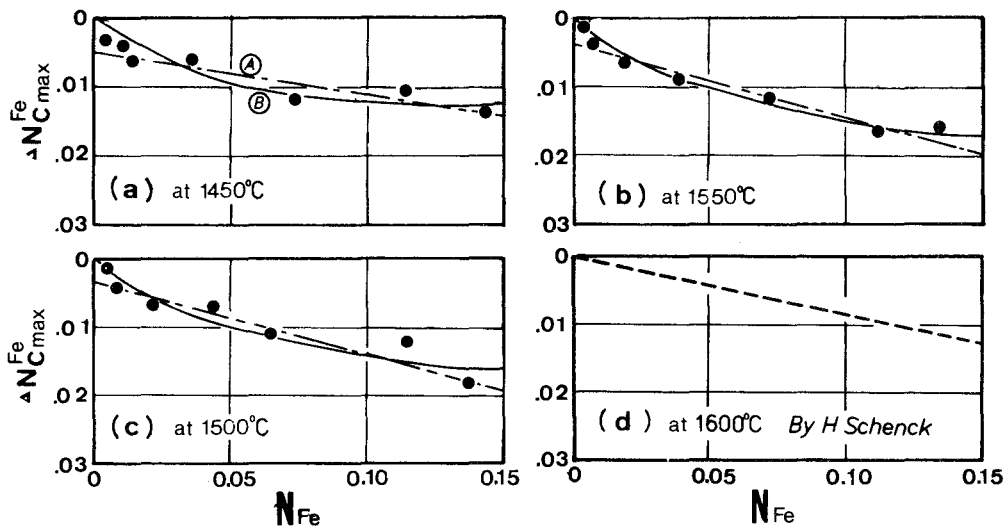


図-3 Mn の炭素飽和溶解度におよぼす Fe の影響

$$\Delta N_{\text{C}}^{\text{Fe}}(\text{max}) \text{ at } 1500^{\circ}\text{C} = 0.83 N_{\text{Fe}}^{\%} - 0.23 N_{\text{Fe}} \quad (9)$$

$$\Delta N_{\text{C}}^{\text{Fe}}(\text{max}) \text{ at } 1550^{\circ}\text{C} = 1.17 N_{\text{Fe}}^{\%} - 0.28 N_{\text{Fe}} \quad (10)$$

### 3 低濃度 Mn-Si 系合金溶液の炭素飽和溶解度

Mn-Si 系合金溶液の炭素飽和溶解度の測定結果ならびにこれより前節同様の方法で計算した  $N_{\text{Si}}$ ,  $N_{\text{C}}^{\text{Si}}(\text{max})$  および  $\Delta N_{\text{C}}^{\text{Si}}(\text{max})$  の値を表-4 に示す。また  $\Delta N_{\text{C}}^{\text{Si}}(\text{max})$  の値と  $N_{\text{Si}}$  の値との関係を示すと図-4 になる。図において■印を付した諸点は前章で説明した平衡実験を同時に行なった場合の測定値である。

この系においても測定点が軽微ながら2次曲線上に分布しているとも見られるので、前節の場合と同様に2とおりの処理を行ない、つぎに示す式(11)～(16)の関係式を得た。また、図-4のⒶおよびⒷはそれぞれの関係式にもとづく線である。

A 1次関数関係として表現した場合

$$\Delta N_{\text{C}}^{\text{Si}}(\text{max}) \text{ at } 1400^{\circ}\text{C} = -0.72 N_{\text{Si}} - 10.86 \times 10^{-3} \quad (11)$$

$$\Delta N_{\text{C}}^{\text{Si}}(\text{max}) \text{ at } 1450^{\circ}\text{C} = -0.68 N_{\text{Si}} - 7.61 \times 10^{-3} \quad (12)$$

$$\Delta N_{\text{C}}^{\text{Si}}(\text{max}) \text{ at } 1550^{\circ}\text{C} = -0.71 N_{\text{Si}} - 2.56 \times 10^{-3} \quad (13)$$

表-4 Mn-Si 系溶液の炭素飽和溶解度の測定結果

Temp. (°C)	No.	Mn, %	Fe, %	C, %	$N_{\text{Si}}$	$N_{\text{C}}$	$-\Delta N_{\text{C}}^{\text{Si}}(\text{max})$
1400	A 1	92.65	0.27	7.08	0.004	0.258	0.011
	2	92.60	0.41	6.99	0.006	0.255	0.014
	3	92.11	1.07	6.82	0.017	0.249	0.020
	4	90.24	3.77	5.99	0.059	0.219	0.050
	5	88.22	7.73	4.05	0.124	0.152	0.117
	6	84.79	12.33	2.88	0.197	0.108	0.161
	7	81.99	15.42	2.59	0.243	0.096	0.173
1450	B 1	92.51	0.25	7.24	0.004	0.263	0.010
	2	92.31	0.45	7.24	0.007	0.262	0.011
	3	91.96	1.23	6.81	0.019	0.248	0.025
	4	90.04	3.82	6.14	0.059	0.224	0.049
	5	87.01	7.78	5.21	0.121	0.189	0.089
	6	84.02	12.46	3.52	0.196	0.129	0.144
	7	81.87	15.49	2.64	0.244	0.097	0.176
1550	C 1	91.93	0.23	7.84	0.004	0.280	0.001
	2	91.84	0.76	7.40	0.012	0.269	0.007
	3	91.62	0.97	7.41	0.015	0.266	0.015
	4	89.35	4.55	6.10	0.070	0.216	0.065
	5	86.52	7.80	5.68	0.119	0.203	0.078
	6	84.56	11.60	3.82	0.182	0.140	0.141
	7	81.54	15.33	3.13	0.238	0.114	0.167

B 2次関数関係として表現した場合

$$\Delta N_c^{Si(max)} \text{ at } 1400^\circ\text{C} = 1.77 N_{Si}^2 - 1.12 N_{Si} \quad (14)$$

$$\Delta N_c^{Si(max)} \text{ at } 1450^\circ\text{C} = 0.24 N_{Si}^2 - 0.77 N_{Si} \quad (15)$$

$$\Delta N_c^{Si(max)} \text{ at } 1550^\circ\text{C} = 0.35 N_{Si}^2 - 0.80 N_{Si} \quad (16)$$

#### 4 低濃度 Mn-Fe-Si 系合金溶液の炭素飽和溶解度

Mn-Fe-Si-C 系の合金溶液において溶媒金属の Mn が低濃度の溶質成分 Fe, Si, C をそれぞれ  $N_{Fe}$ ,  $N_{Si}$ , ならびに  $N_c$  含有するとき, C の活量係数  $\gamma_c$  は Wagner の導いた式を適用すると式 (17) になる。

$$\ln \gamma_c(N_c, N_{Fe}, N_{Si}) = \ln \gamma_c^\circ + N_c \frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_c} + N_{Fe} \frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_{Fe}} + N_{Si} \frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_{Si}} \quad (17)$$

炭素飽和系においては C の活量がすべて 1 であるので, 式 (17) より最終的に式 (18) を導くことができる。

$$N_{c(max)} = N_c^\circ - N_c^\circ (N_{Fe} \epsilon_c^{(Fe)} + N_{Si} \epsilon_c^{(Si)}) \quad (18)$$

この式における  $\epsilon_c^{(Fe)}$ , および  $\epsilon_c^{(Si)}$  はそれぞれ式 (19) によって定義される相互作用母係数であ

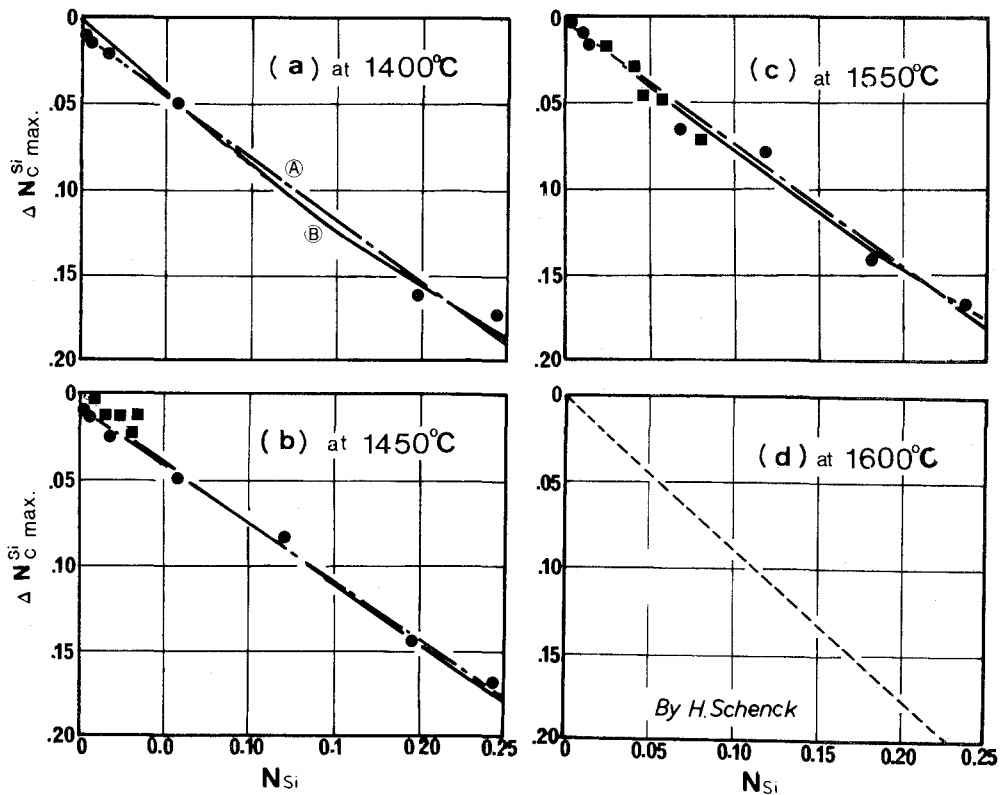


図-4 Mn の炭素飽和度におよぼす Si の影響



る。

$$\epsilon_c^{(Fe)} = \frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_{Fe}} = \frac{\partial (-\ln N_c)}{\partial N_{Fe}} \quad (19)$$

$$\epsilon_c^{(Si)} = \frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_{Si}} = \frac{\partial (-\ln N_c)}{\partial N_{Si}}$$

すなわち、これらの相互作用母係数は前述の Mn-Fe 系ならびに Mn-Si 系合金溶液の炭素飽和溶解度の測定値の対数を溶質成分の原子分率に対してプロットすることにより得られる曲線の勾配より求めることができる。図-5 および図-6 はそれぞれ Mn-Fe 系ならびに Mn-Si 系の  $(-\ln N_c) - N_x$  曲線の低

濃度直線域を示す。図-7 はこれらの低濃度域の直線部の勾配から計算した Fe および Si の C の活量係数に対する相互作用母係数  $\epsilon_c^{(Fe)}$  および  $\epsilon_c^{(Si)}$  の温度による変化を示す。両成分とも高温になる程相互作用母係数の値は高くなる傾向が見られた。また  $\epsilon_c^{(Si)}$  に比較して  $\epsilon_c^{(Fe)}$  はきわめて低く Fe の作用は場合により無視することができる。

これらの相互作用母係数を用いて (18) 式より Mn-Fe-Si 系合金溶液の 1400, 1500 および 1600°C における炭素飽和溶解度を計算し、等炭素溶解度曲線を描くとそれぞれ図-8 の (a), (b) ならびに (c) に示した右方すなわち高 Fe 側が低下する斜めの各線で示される。低濃度溶液を仮定して

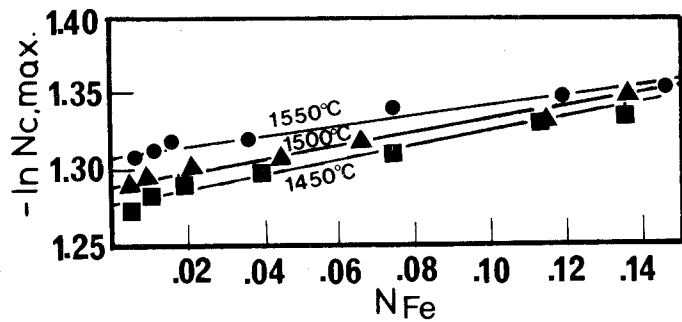


図-5 Mn-C-Fe 系における炭素飽和溶解度と Fe 濃度との関係

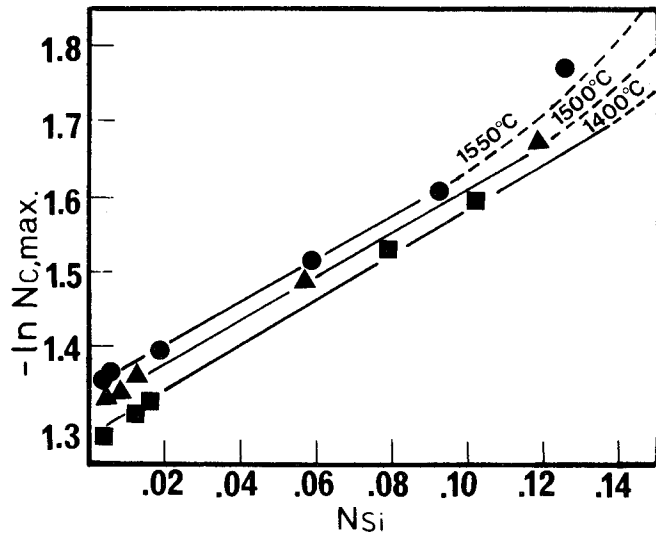


図-6 Mn-C-Si 系における炭素飽和溶解度と Si 濃度との関係

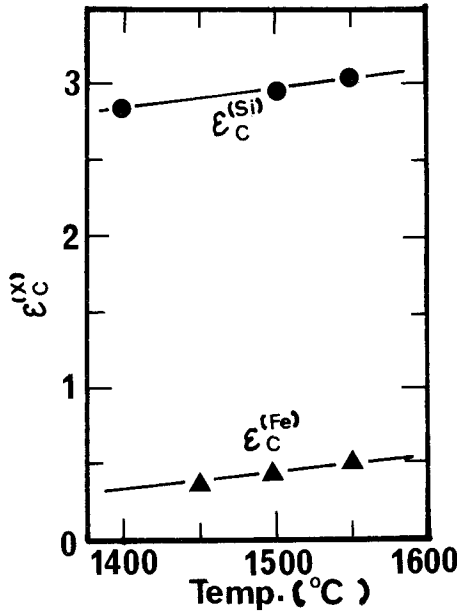


図-7 Mn-C-Fe系およびMn-C-Si系におけるCの活量係数に対するFeならびにSiの相互作用母係数

導いた (18) 式がどの程度の濃度域まで適用できるかを検べることを目的として、Mn-Fe-Si 系合金溶液の炭素飽和溶解度の実測した結果を、同図に合わせ示した。これによると低 Si, 低 Fe 濃度では飽和炭素溶解度の計算値と実測値はほぼ近似するが、高濃度になるにしたがい、炭素飽和溶解度の実測値が計算値より高くあらわれる。これは図-3 ならびに図-4 の曲線の傾向から予測されたところであり、この Mn-Fe-Si 系合金溶液においては (18) 式の適用できる濃度範囲は  $N_{Fe}$ ,  $N_{Si}$  ともに 0.1 以下程度と思われる。とくに 1600°C の場合、 $\epsilon_C^{(Fe)}$  および  $\epsilon_C^{(Si)}$  値は外挿値を用いたことにもよるが、高濃度側の炭素飽和溶解度の計算値と実測値との差が甚しい。

### 5 Mn-Fe-Si 系合金溶液の炭素飽和溶解度についての実験式の誘導

前節に述べたように、Mn-Fe, Mn-Si の低濃度溶

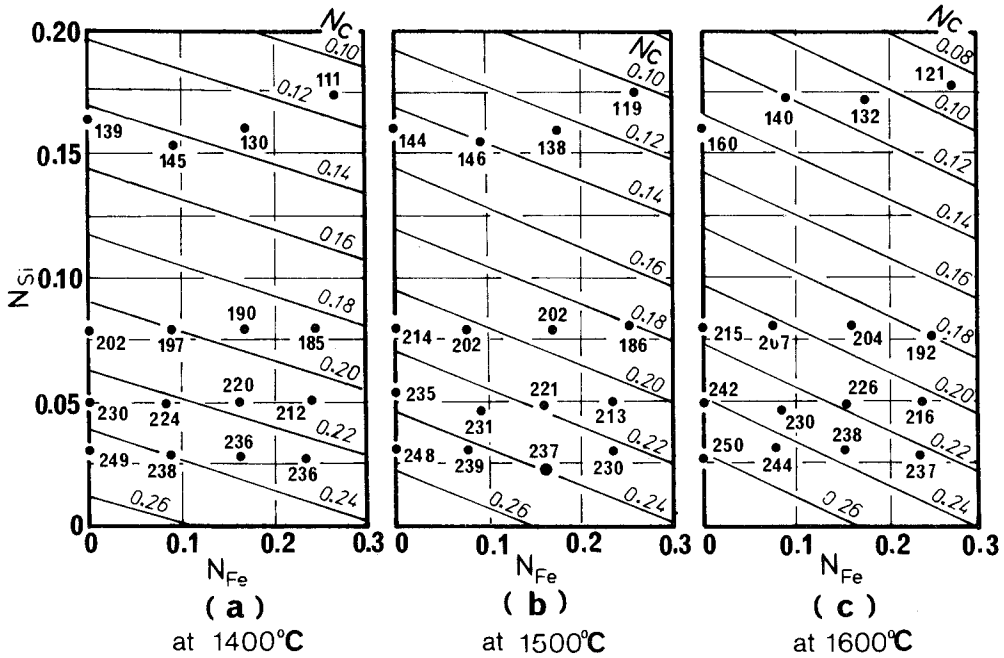


図-8 Mn-Fe-Si 系合金溶液における炭素飽和溶解度の計算値と実測値 (数字は  $\times 10^{-3}$ )

液の炭素飽和溶解度の測定結果から得られたそれぞれの相互作用母係数より Mn-Fe-Si 合金溶液の炭素飽和溶解度の計算はきわめて Fe, Si の低濃度域に限られ、一般には適用できない。また図-3 および図-4 の各点の分布が2次曲線としても表現できることに着目し、修正式を得ることを試みたが満足すべき結果が得られなかった。

実用組成域における Mn-Fe-Si 合金溶液の炭素飽和溶解度については西村ら<sup>(7)</sup>および Skiredj ら<sup>(3)</sup>の報告がある。前者は測定温度が1350°C に限られており、後者は1400~1600°C の高温で測定されているが Si の低濃度のものに限られている。したがって、上記の諸研究結果を検討するとともに、温度域および濃度域をさらに拡大する目的で、本研究においては1300~1600°C, 0~20% Si の測定条件でこの系の溶液の炭素飽和溶解度を測定した。ただし、この実験では Fe/(Fe+Mn)比を0.25に一定にするように配合したが、分析の結果この比は0.244~0.273の間に分散した。この程度の Fe/(Fe+Mn)の差は炭素飽和溶解度にほとんど影響を与えないと考えられるのでこの差を無視して検討することとする。図-9はこの測定結果である。炭素飽和後の試料の分析結果、Siの百分率もわずかな散乱が見られた。このよう

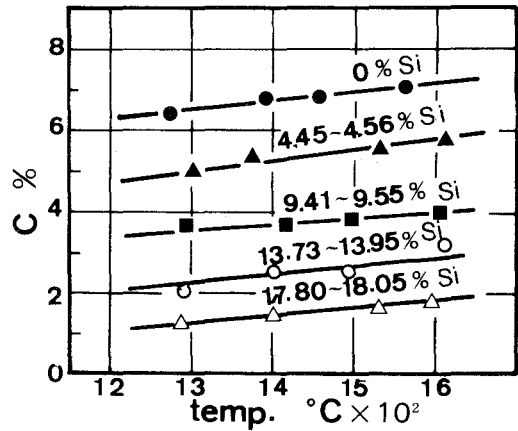


図-9 Mn-Fe-Si 系合金溶液の炭素飽和溶解度の温度による変化

な Fe および Si の含有率の変動にもかかわらず、この系の溶液の炭素飽和溶解度は各 Si 含量において温度に対してきわめて良好な直線関係にあることが認められた。したがってこの図の各直線を基準として炭素飽和溶解度を Si % に対してプロットすると図-10になる。この図における破線は Skiredj ら<sup>(3)</sup>の測定範囲と結果を示す。彼らの測定濃度域内では本研究結果と数値的に大きな差がないが、彼らの導いた直線は傾

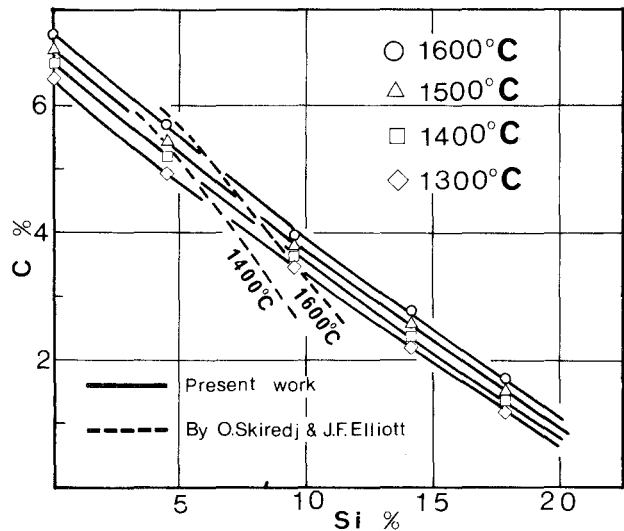


図-10 各温度における Mn-Fe-Si 系合金溶液の炭素飽和溶解度の Si 含量による変化

きが本研究結果といちじるしく差があるので、高 Si 域まで外挿し適用すると差が大きくなる。西村らの結果は概して本研究の結果より低い値を示しているが、彼らは Si の増加分だけ Fe を低くする試料系について得られた結果であり、 $Fe/(Fe+Mn)$ 比をほぼ一定にした本実験の結果とは直接に比較し、図-10に表示することはできない。なお図-9ならびに図-10は従来の報告と比較するために原子分率ではなく百分率表示を行なった。

以上の結果は高炭素フェロマンガンを対象として実用的な目的から  $Fe/(Fe+Mn)$ 比を一定として実験を行なった結果であり、Mn-Fe-Si 系合金溶液において全濃度域にわたりその炭素飽和溶解度を知るにはきわめて多数の実験が必要になる。著者は別にこの系の合金溶液と各系のスラグとの平衡について多くの実験を行ない、炭素飽和合金試料の分析値を得ている<sup>(5)</sup>。これらのデータは前述の諸実験に比較していく分精度が劣るが長時間定温に保持し黒鉛ルツボより十分に炭素を飽和溶解させたものであり、これを統計処理することにより、合金溶液の組成と炭素飽和溶解度との間の関係式が得られる。

図-11は 1500°C における Mn-Fe-Si 合金溶液の  $N_{Fe}$  のほぼ同一レベルごとに炭素飽和溶解度と  $N_{Si}$  との関係を表示したものである。いくつかの試料に明らかに炭素粉の混入によるものと思われる異常値が見られたが、このような点を除くと  $N_{Fe}$  に多少の差があるにもかかわらず、炭素飽和溶解度は  $N_{Si}$  の増加とともに直線的に減少することが認められる。これらの関係を式であらわすと式 (20) ~ (24) の 5 式になり、図-11 の (a)~(e) にそれぞれ実線によって示した。

$$0. \sim 0.03 N_{Fe} \text{ の場合 } N_{c(max)} = -0.716 N_{Si} + 0.274 \quad (20)$$

$$0.04 \sim 0.07 N_{Fe} \text{ の場合 } N_{c(max)} = -0.758 N_{Si} + 0.289 \quad (21)$$

$$0.08 \sim 0.11 N_{Fe} \text{ の場合 } N_{c(max)} = -0.591 N_{Si} + 0.268 \quad (22)$$

$$0.12 \sim 0.15 N_{Fe} \text{ の場合 } N_{c(max)} = -0.971 N_{Si} + 0.297 \quad (23)$$

$$0.16 \sim 0.19 N_{Fe} \text{ の場合 } N_{c(max)} = -1.081 N_{Si} + 0.300 \quad (24)$$

これらの各式を見ると式 (22) を除いて右辺の各項の係数は  $N_{Fe}$  に対してそれぞれ直線関係にあるように思われる。図-11 の (c) は見られるように実測点が少なく、 $N_{Si}$  の分布域も狭いのでこの直線の信頼性は低いものと思われる。したがって、この式を除く 4 式の各係数と  $N_{Fe}$  との関係を求め、前記 5 式の各係数を修正すると (25) より式 (29) までの 5 式になる。

$$0. \sim 0.03 N_{Fe} \text{ の場合 } N_{c(max)} = -0.725 N_{Si} + 0.290 \quad (25)$$

$$0.04 \sim 0.07 N_{Fe} \text{ の場合 } N_{c(max)} = -0.810 N_{Si} + 0.292 \quad (26)$$

$$0.08 \sim 0.11 N_{Fe} \text{ の場合 } N_{c(max)} = -0.895 N_{Si} + 0.294 \quad (27)$$

$$0.12 \sim 0.15 N_{Fe} \text{ の場合 } N_{c(max)} = -0.980 N_{Si} + 0.296 \quad (28)$$

$$0.16 \sim 0.19 N_{Fe} \text{ の場合 } N_{c(max)} = -1.065 N_{Si} + 0.298 \quad (29)$$

これらの関係を図-11 の各図に破線をもって示した。(c) 図を含めて各測定点はこれらの修正式による破線の周辺にほぼ納得できる分布を示していることが認められる。つぎに上記各式

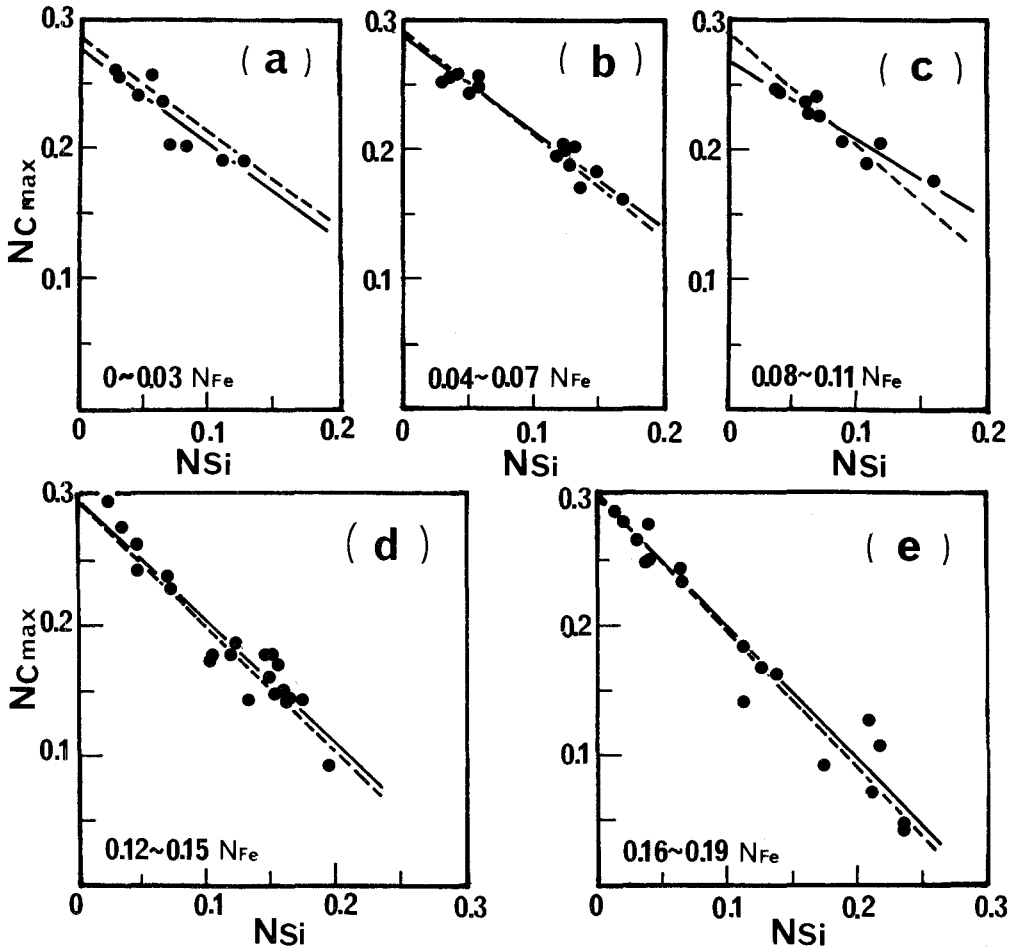


図-11 1500°Cにおけるスラグとの平衡実験により得られた Mn-Fe-Si 系合金の炭素飽和溶解度

の右辺の各項の係数と  $N_{Fe}$  との関係から 1500°C における Mn-Fe-Si 系合金溶液の各成分の濃度と炭素飽和溶解度との間につきの関係式を導くことができる。

$$N_{C(max)} = -2.125N_{Fe}N_{Si} - 0.693N_{Si} + 0.043N_{Fe} + 0.290 \quad (30)$$

#### IV 総 括

Mn-Fe-Si 系合金溶液の炭素飽和溶解度については従来いくつかの報告もあるが希薄溶液であるかあるいは比較的狭い濃度範囲に限られている。また Mn は純度の高い試料を得難く、高い蒸気圧をもち、化学的にきわめて活性であるなどの理由により、炭素飽和溶解度の精度の高い実測が困難であり、諸報告の間にはかなりの相違が見られる。本研究はこれらの結果を検討するとともに、市販のフェロマンガ、シリコマンガの組成域を含めて広い濃度域にわたる

測定を試みたものである。得られた結果はつぎのようにまとめることができる。

1) 1400~1650°C で純 Mn の炭素飽和溶解度を測定した結果、つぎの式であらわされる関係が見出された。

$$\log N_{c(max)} = -390/T - 0.338$$

これは Schenck らの得た結果に近似している。

2) 1400~1550°C で Mn-Fe 系ならびに Mn-Si 系合金溶液に炭素を飽和溶解し、 $N_{Fe}$  および  $N_{Si}$  と炭素飽和溶解度との低濃度における関係式を導いた。さらにこの関係の直線域の傾きよりそれぞれの系の炭素の活量係数に対する Fe および Si の相互作用母係数  $\epsilon_c^{(Fe)}$  および  $\epsilon_c^{(Si)}$  の値を各温度について計算した。

3) 得られた  $\epsilon_c^{(Fe)}$  および  $\epsilon_c^{(Si)}$  を用いて Mn-Fe-Si 系合金溶液の炭素飽和溶解度を計算し、この3元系の合金溶液の炭素飽和溶解度の実測結果と比較検討し、限られた低濃度域についてはきわめて近似した結果を得ることを確かめた。

4) 高炭素フェロマンガンの実用組成に近い  $N_{Fe}/(N_{Fe}+N_{Mn}) \approx 0.25$ ,  $N_{Si} = 0 \sim 0.25$  の Mn-Fe-Si 系合金溶液の炭素飽和溶解度を実測し、各温度におけるその変化を検討した。

5) 別に行なった炭素飽和 Mn 合金と各系のスラグとの平衡実験により得られた多数の分析値を利用し、1500°C における各成分の濃度と炭素飽和溶解度との関係を検討し、つぎの一般式を導いた。

$$N_{c(max)} = -2.125 N_{Fe} N_{Si} - 0.693 N_{Si} + 0.043 N_{Fe} + 0.290$$

本報告は室蘭工業大学金属工学科の職員ならびに多数の学生諸君の協力によるものであることを付記し深謝する次第である。

(昭和 54 年 5 月 19 日受理)

## 参 考 文 献

- 1) E. T. Turkdogan, R. A. Hancock, S. I. Herlitz: J. Iron Steel Inst., 74, 274, (1956).
- 2) H. Schenck, M. G. Froberg, E. Steinmetz: Arch. Eisenhüttenwes., 34, 37, (1963).
- 3) O. Skiredj, J. F. Elliott: Trans. AIME., 227, 536, (1963).
- 4) B. P. Burylev: Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii Chern. Met., 7, 5, (1964).
- 5) 田中章彦: 鉄と鋼 (投稿中)
- 6) 小島康, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 51, 1122, (1965).
- 7) 西村秀雄, 渡辺暁: 鉄と鋼, 28, 897, (1961).
- 8) F. Neumann, H. Schenck, W. Patterson: Giesserei, 23, 1217, (1959).