

論 文

溶鉄の炭素飽和溶解度におよぼすモリブデン, タングステン, 銅の影響および多元系溶体の炭素の活量計算法*

盛 利貞**・明田 莞***・尾野 均****・杉田 宏*****

Effects of Molybdenum, Wolfram and Copper on Solubility of Graphite in Liquid Iron and the Method of Calculation for the Activity of Carbon in a Multicomponent Solution.

Toshisada Mori, Kan Aketa, Hitoshi Ono and Hiroshi Sugita.

Synopsis:

Effects of molybdenum, wolfram and copper on solubility of graphite in liquid iron were studied at 1550°C. Interaction parameters at graphite saturation were given as follows:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_{Mo}}\right)_{N'_c=0.207} = -3.20, \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_W}\right)_{N'_c=0.207} = -1.31, \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_{Cu}}\right)_{N'_c=0.207} = +4.77$$

A general approximate equation for calculating the activity coefficient of carbon in a multicomponent solution was given as follows:

$$(\log \gamma_c)_{N_c, N_{j1}, N_{j2}, \dots} = (\log \gamma'_c)_{N_c} + \sum \left(\frac{\partial \log \gamma_c}{\partial N_{j1}} \right)_{N_c, 0, 0, \dots} \times N_{j1}$$

Validity of the above equation was discussed by using the present data. Interaction parameters of an infinite dilute solution and the graphite saturated solution were compared with each other and discussed.

I. 緒 言

さきに著者らの1人は1550°Cにおける溶鉄の炭素飽和溶解度におよぼすAsおよびSnの影響を調べ、これらの元素はいずれもCの活量を増加させることを見出した。今回はMo, WおよびCuの影響をFe-C-Mo, Fe-C-W, Fe-C-Cu各3元系溶体についてCの飽和溶解度を測定し、さらにこれらの4元系および5元系溶体についても同様の測定を行ない、また多元系溶体のCの活量計算法を検討したのでその結果について述べる。

II. 実 験 方 法

塩基性電気炉純鉄を原料とし、これを黒鉛タンマン管に入れて真空溶解し黒鉛片(灰分<0.1%)を添加して加炭し、約1600°Cにおいて乾燥砂型に真空鑄造してFe-C 2元母合金を製造した。母合金の成分はTable 1のとおりで添加した金属Mo, 金属Wは純度99.99%以上, 金属Cuは電解銅である。

母合金は鑄造時に片状黒鉛が鑄塊表面に析出したため

Table 1. Chemical composition of the mother alloy Fe-C. (%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
4.23 ~5.28	0.11	tr.	0.010	0.007	0.017	0.022	0.007
Mo	W	sol. Al	insol. Al	H	O	N	
0.004	0.003	0.002	0.0008	0.0002	0.0067	0.0013	

1600°CのC飽和値よりやや低くなり、試料内部においても黒鉛生成のためC分析値は分析箇所によりばらつきが認められた。

つぎにこの母合金約100gと添加金属の所要量とを内径25mmφ, 深さ60mmの蓋付きの黒鉛タンマン管¹⁾に装入し、クリプトル粒を充填したタンマン炉に入れ、

* 昭和34年11月本会講演大会にて発表

** 京都大学工学部, 工博

*** 株式会社神戸製鋼所

**** 八幡製鉄株式会社八幡製鉄所

***** 住友金属工業株式会社鋼管製造所

黒鉛発熱体の下端より脱水したAガスを導入して内部の空気を置換したのち加熱溶解し 1550°C に一定時間保持し、4mmφ の不透明石英管で吸引して分析試料を採取し水冷した。さらに必要量の母合金または添加金属を漏斗の先に石英管を取り付けた添加器を用いてるつぽ中に投入し種々の濃度の試料を溶製した。この場合 Mo, W は投入後 30mn して攪拌し、Cu は投入後 1~2mn で溶解を確認したのち攪拌し以下前記の操作をくり返した。Cu は約 5% 以上になると2液相に分離するので 5% 以下の範囲で実験した。Fe-C 2元系のC飽和溶解度は別に溶解し決定した。測温は電解 Ni の溶融点で補正した Pt-Pt-Rh 熱電対を高アルミナ SSA 保護管に挿入し溶鉄中に浸漬してその温度を測定した。溶鉄の温度は全実験を通じて 1550±10°C に保持されている。

III. 分 析 方 法

分析試料はあらかじめ破砕し +35 メッシュをC分析用に、-48 メッシュを Mo, W, Cu 分析用とした。

1. C分析方法 JIS G 1211²⁾ に準じ燃焼重量法を採用した。試料の秤取量は 0.2g である。

2. Mo 分析方法 JIS G 1218³⁾ に準じモリブデンチオシアン化カリウム醋塩の吸光光度法によつた。

3. W分析方法 JIS G 1220⁴⁾ に準じハイドロキノンを用いる吸光光度法によつた。

4. Cu 分析方法 JIS G 1219⁵⁾ に準じ Cu のジエチルジチオカルバミン酸醋塩を CCl₄ で抽出し吸光光度法によつた。ただし Cu 抽出のための CCl₄ は 20ml とし振とう時間は 1mn では不足であつたため 4mn とした。

IV. 実 験 結 果

1. Fe-C 2元系溶体のC飽和溶解度

1550°C におけるC飽和溶解度を測定した結果は 5.28% であつた。著者らの用いた母合金には Si 0.11% が含まれている。Si は C 飽和溶解度を減少させる元素であり、この影響⁶⁾を考慮して 1550°C における飽和溶解度は 5.31% ($N'_c = 0.207$) と決定した。以下の実験結果の C%, N_c はすべてこの補正を行なつた。

2. Fe-C-Mo, Fe-C-W および Fe-C-Cu 各3元系溶体におけるそれぞれの添加元素とCの濃度変化と保持時間の関係

1550°C において完全平衡に到達するに必要な保持時間を調べた結果は Fig. 1 に示す。この結果から Mo, W は攪拌後 1.5h, Cu は攪拌後 0.5h で完全に平衡

することがわかつたが、安全をみて攪拌後の保持時間を Mo, W は 2.5h Cu は 1.5h と決定した。

3. Fe-C-Mo, Fe-C-W, Fe-C-Cu 各3元系溶体, Fe-C-Mo-W, Fe-C-Mo-Cu, Fe-C-W-Cu 各4元系溶体および Fe-C-Mo-W-Cu 5元系溶体のC飽和溶解度

実測結果を Fig. 2~4 および Table 2 に示した。図中●印は Fe-C 合金に Mo (または W, Cu) を漸次添加作製した試料。○印は Fe-C-Mo (または W, Cu) 合金に Fe-C 母合金を添

加作製した試料、×印は保持時間決定に用いた試料で、矢印は平衡到達のためCの変化した方向を示す。図には比較のため KOROS and CHIPMAN⁸⁾ および不破、藤倉、的場⁹⁾ の実測値を併記した。

V. 考 察

一般に Fe-C-j 3元系溶体において温度 T を一定としCおよびjのモル分率を N_c, N_j とし、Cの活量係数を γ_c とすれば $\ln \gamma_c$ は N_c, N_j の函数である。

$$\ln \gamma_c = f_1(\ln N_c, N_j) \dots \dots \dots (1)$$

さらにCの活量 a_c を一定とすれば $\ln N_c$ は N_j の函数である。

$$\ln N_c = f_2(N_j) \dots \dots \dots (2)$$

(1) (2) 式より

$$\left(\frac{d \ln \gamma_c}{d N_j}\right)_{a_c} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial \ln N_c}\right)_{N_j} \left(\frac{d \ln N_c}{d N_j}\right)_{a_c} + \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_j}\right)_{\ln N_c} \dots \dots \dots (3)$$

つぎの(4)式は一般に成立し、しかも a_c が一定で

$$\ln \gamma_c = \ln a_c - \ln N_c \dots \dots \dots (4)$$

あれば(4)式を(3)式に代入すると(5)式が得られる。

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_c}\right)_{\ln N_c} = - \left\{ 1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_c}\right)_{N_j} \cdot N_c \right\} \left(\frac{d \ln N_c}{d N_j}\right)_{a_c} \dots \dots \dots (5)$$

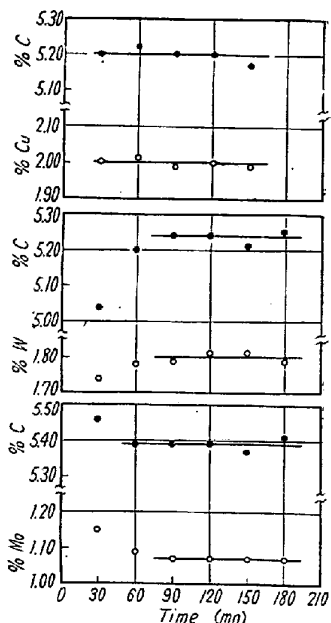


Fig. 1. Relation between the composition of alloy Fe-C-Mo (W or Cu) and the holding time at 1550°C.

Table 2. Solubility of graphite in alloys Fe-C-Mo-W, Fe-C-Mo-Cu, Fe-C-W-Cu and Fe-C-Mo-W-Cu at 1550°C.

Heat No.	C		Mo		W		Cu	
	%C	N _C	%Mo	N _{Mo}	%W	N _W	%Cu	N _{Cu}
Mo 2 W 2 Cu 0	5.34	0.212	2.25	0.0112	1.81	0.00468	0.016	0.00012
Mo 5 W 2 Cu 0	5.25	0.212	5.24	0.0265	1.99	0.00529	0.016	0.00012
Mo 5 W 5 Cu 0	5.21	0.213	4.79	0.0245	4.90	0.0131	0.015	0.00012
Mo 0 W 2 Cu 2	4.97	0.198	0	0	1.98	0.00516	1.98	0.0146
Mo 2 W 0 Cu 2	5.13	0.203	2.58	0.0128	0	0	1.93	0.0145
Mo 2 W 2 Cu 2	5.03	0.203	2.35	0.0118	2.18	0.00572	1.93	0.0147
Mo 2 W 4 Cu 4	4.90	0.200	2.16	0.0110	3.80	0.0101	3.00	0.0231
Mo 2 W 2 Cu 4	5.03	0.203	2.17	0.0110	2.60	0.00684	3.57	0.0272
Mo 2 W 4 Cu 2	4.99	0.203	2.34	0.0119	3.96	0.0105	1.79	0.0138

Each heat was kept for 2.5 hours at 1550°C before sampling.

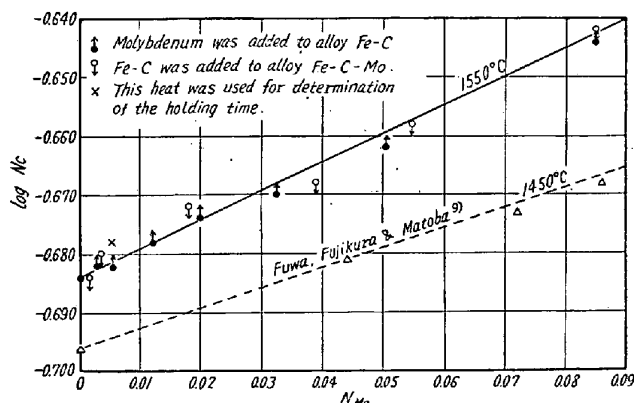


Fig. 2. Effect of molybdenum on solubility of graphite in alloys Fe-C-Mo at 1550°C.

a_c の値として C 飽和値すなわち $a_c=1$ とし $N_j=0$ とすればこれに対応する $\ln N_c$ の値は C 飽和値 N'_c の対数である。したがって (5) 式より

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_j}\right)_{N'_c} = - \left\{ 1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_c}\right)_{N_j=0} \cdot N_c \right\} \left(\frac{d \ln N_c}{d N_j}\right)_{a_c=1} \quad (5)'$$

あるいは

$$\left(\frac{\partial \log \gamma_c}{\partial N_j}\right)_{N'_c} = - \left\{ 1 + \left(\frac{\partial \log \gamma_c}{\partial N_c}\right)_{N_j=0} \cdot N_c \right\} \left(\frac{d \log N_c}{d N_j}\right)_{a_c=1} \quad (5)''$$

この場合は右边第1項はつぎのごとく書くことができる。

$$1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_c}\right)_{N_j=0} \cdot N_c = 1 + 2.303 \frac{d \log \gamma'_c}{d N'_c} \cdot N'_c \quad (6)$$

ただし γ'_c , N'_c は Fe-C 2元系溶体における C の活量係数およびモル分率である。

RIST and CHIPMAN¹⁰⁾ によると 1550°C における Fe-C 2元系溶体の γ'_c は (7) 式で与えられる。

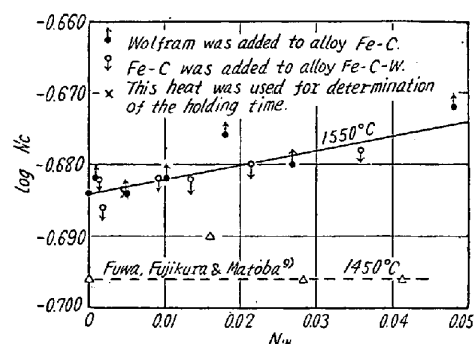


Fig. 3. Effect of wolfram on solubility of graphite in alloys Fe-C-W at 1550°C.

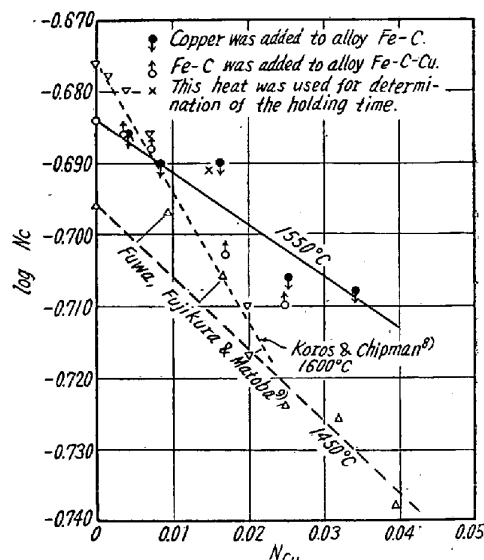


Fig. 4. Effect of copper on solubility of graphite in alloys Fe-C-Cu at 1550°C.

$$\log \gamma'_c = 2.437(2N'_c - N'^2_c) - 0.223 \quad (7)$$

(7) 式を N'_c で微分し 1550°C における C 飽和値 $N'_c=0.207$ を代入すると (6) 式右辺の値が求められる。

$$1 + 2.303 \frac{d \log \gamma'_c}{d N'_c} \cdot N'_c = 2.84 \quad (8)$$

また (5)'' 式の右辺第 2 項は Fig. 2~4 に示した直線の勾配で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{d \log N_c}{d N_{Mo}} \right)_{a_c=1} &= 0.49 \\ \left(\frac{d \log N_c}{d N_W} \right)_{a_c=1} &= 0.20 \\ \left(\frac{d \log N_c}{d N_{Cu}} \right)_{a_c=1} &= -0.73 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (9)$$

(8), (9) 式の値を (5)'' 式に代入すると 1550°C C 飽和溶体における相互作用母係数を求めることができる。

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \log \gamma_c}{\partial N_{Mo}} \right)_{N'_c=0.207} &= -1.39 \\ \left(\frac{\partial \log \gamma_c}{\partial N_W} \right)_{N'_c=0.207} &= -0.57 \\ \left(\frac{\partial \log \gamma_c}{\partial N_{Cu}} \right)_{N'_c=0.207} &= +2.07 \\ \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_{Mo}} \right)_{N'_c=0.207} &= -3.20 \\ \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_W} \right)_{N'_c=0.207} &= -1.31 \\ \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_{Cu}} \right)_{N'_c=0.207} &= +4.77 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (10)$$

さて Fe-C-j₁-j₂...なる多元系溶体において温度を一定とすれば C の活量係数 γ_c は C, j₁, j₂, ... のモル分率の函数である。いま $\ln \gamma_c$ を $N_c = N_c^*$, $N_{j_1} = N_{j_1}^*$, $N_{j_2} = N_{j_2}^*$, ... の点でテイラー級数に展開しかつ 2 次の偏微係数の項以下を省略すれば次式は近似的に成立する。

$$\begin{aligned} (\ln \gamma_c)_{N_c, N_{j_1}, N_{j_2}, \dots} &= (\ln \gamma_c)_{N_c^*, N_{j_1}^*, N_{j_2}^*, \dots} \\ &+ \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_c} \right)_{N_c^*, N_{j_1}^*, N_{j_2}^*, \dots} \times (N_c - N_c^*) \\ &+ \sum \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_{j_1}} \right)_{N_c^*, N_{j_1}^*, N_{j_2}^*, \dots} \times (N_{j_1} - N_{j_1}^*) \\ &\dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

(11) 式において

$$N_c^* = N_c, \quad N_{j_1}^* = 0, \quad N_{j_2}^* = 0, \quad \dots$$

とおけば

$$\begin{aligned} (\ln \gamma_c)_{N_c, N_{j_1}, N_{j_2}, \dots} &= (\ln \gamma_c)_{N_c, 0, 0, \dots} \\ &+ \sum \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_{j_1}} \right)_{N_c, 0, 0, \dots} \times N_{j_1} \dots\dots\dots (12) \end{aligned}$$

(12) 式において $(\ln \gamma_c)_{N_c, 0, 0, \dots}$ は Fe-C 2 元系溶体における活量係数 $\ln \gamma'_c = \ln(N'_c)$ の N'_c に N_c を代入したものに等しい。さらに $(\partial \ln \gamma_c / \partial N_{j_1})_{N_c, 0, 0, \dots}$ は Fe-C-j₁ 3 元系溶体において N_c を一定としたときの N_{j_1} の変化による $\ln \gamma_c$ の勾配として求めることができる。ただしこの場合は a_c は一定ではない。したがって実験的には多数の測定を行ない N_c が一定なる点を結ば

なければならないから煩雑である。しかしながら N_c が多少変化してもその差がはなはだしく大でなければ $(\partial \ln \gamma_c / \partial N_{j_1})_{N_c, 0}$ の値はあまり変化しないであろう。例えば C 飽和値付近における第 3 元素 N_{j_1} の影響を知るためには C 飽和の場合の値すなわち $(\partial \ln \gamma_c / \partial N_{j_1})_{N'_c, 0}$ を代用してもよいであろう。あるいはまた N_c の値が C 飽和値とかなり異なつていても

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_{j_1}} \right)_{N'_c, 0} \approx \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_{j_1}} \right)_{N_c, 0}$$

であればよいわけである。

いま相互作用母係数と相互作用係数との関係を次式の

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_{j_1}} \right)_{N_c, 0} \times N_{j_1} \equiv (\ln \gamma_c^{(j_1)})_{N_c} \dots\dots\dots (13)$$

ごとく定義すれば, (12), (13) 式より次式を得る。

$$(\ln \gamma_c)_{N_c, N_{j_1}, N_{j_2}, \dots} = (\ln \gamma'_c)_{N_c} + \sum (\ln \gamma_c^{(j_1)})_{N_c} \dots\dots\dots (14)$$

あるいは

$$(\ln \gamma_c)_{N_c, N_{j_1}, N_{j_2}, \dots} = (\gamma'_c \cdot \gamma_c^{(j_1)} \cdot \gamma_c^{(j_2)} \dots)_{N_c} \dots\dots\dots (14)'$$

すなわち (14), (14)' 式は $N_c \rightarrow 0$, $N_{j_1} \rightarrow 0$, $N_{j_2} \rightarrow 0$ なる場合の WAGNER の式¹¹⁾と同一の形式となる。

つぎに (11) 式において

$$N_c^* = N'_c, \quad N_{j_1}^* = 0, \quad N_{j_2}^* = 0, \quad \dots$$

とおけば

$$\begin{aligned} (\ln \gamma_c)_{N_c, N_{j_1}, N_{j_2}, \dots} &= (\ln \gamma_c)_{N'_c, 0, 0, \dots} \\ &+ \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_c} \right)_{N'_c, 0, 0, \dots} \times (N_c - N'_c) \\ &+ \sum \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_{j_1}} \right)_{N'_c, 0, 0, \dots} \times N_{j_1} \dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

もし 2 元系溶体と多元系溶体の a_c が相等しければ

$$a_c = (\gamma_c)_{N_c, N_{j_1}, N_{j_2}, \dots} \cdot N_c = (\gamma'_c)_{N'_c} \cdot N'_c \dots\dots\dots (16)$$

(16) 式が成立するから (15), (16) 式から次式が得られる。

$$\begin{aligned} \ln N'_c - \ln N_c &= \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_c} \right)_{N'_c, 0, 0, \dots} \\ &\times (N_c - N'_c) + \sum \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_{j_1}} \right)_{N'_c, 0, 0, \dots} \times N_{j_1} \\ &\dots\dots\dots (17) \end{aligned}$$

また一方 $|N_c - N'_c| \ll 1$ であれば近似的に次式が成立する。

$$\ln N_c - \ln N'_c = \ln \left(1 - \frac{N'_c - N_c}{N'_c} \right) \approx - \frac{N'_c - N_c}{N'_c} \dots\dots\dots (18)$$

したがって (18) 式を (17) 式に代入し整頓すれば

$$\frac{N'_c - N_c}{N'_c} \left\{ \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_c} \right)_{N'_c, 0, 0, \dots} \times N'_c + 1 \right\}$$

$$= \sum \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_{j_1}} \right)_{N'_c, 0, 0, \dots} \times N_{j_1} \dots \dots \dots (19)$$

(5)', (19) 式より

$$\frac{N'_c - N_c}{N'_c} = - \sum \left(\frac{d \ln N_c}{d N_{j_1}} \right)_{a_c} \times N_{j_1} \dots \dots \dots (20)$$

Fe-C- j_1 3 元系溶体において温度および a_c が一定であれば $(d \ln N_c / d N_{j_1})_{a_c}$ は N_{j_1} が小なる範囲においては一定である。ゆえに 3 元系溶体において $(N'_c - N_c) / N'_c$ あるいは $N'_c - N_c$, さらに N_c / N'_c は N_{j_1} に比例する。この関係は TURKDOGAN とその共同研究者^{12)~14)}によつて多数の実測値が報告されている。

さらに (18), (16) 式を用いて (20) 式を書き直せば次式を得る。

$$\begin{aligned} (\ln \gamma_c)_{N_c, N_{j_1}, N_{j_2}, \dots} &= (\ln \gamma'_c)_{N'_c} \\ &- \sum \left(\frac{d \ln N_c}{d N_{j_1}} \right)_{a_c} \times N_{j_1} \dots \dots \dots (21) \end{aligned}$$

(12), (21) 式あるいはこれらを常用対数に書き直した (12)', (21)' 式は多元系溶体の γ_c したがつて a_c を求める一般近似式と考えることができる。

$$\begin{aligned} (\log \gamma_c)_{N_c, N_{j_1}, N_{j_2}, \dots} &= (\log \gamma'_c)_{N'_c} \\ &+ \sum \left(\frac{\partial \log \gamma_c}{\partial N_{j_1}} \right)_{N_c, 0, 0, \dots} \times N_{j_1} \dots \dots \dots (12)' \\ (\log \gamma_c)_{N_c, N_{j_1}, N_{j_2}, \dots} &= (\log \gamma'_c)_{N'_c} \\ &- \sum \left(\frac{d \log N_c}{d N_{j_1}} \right)_{a_c} \times N_{j_1} \dots \dots \dots (21)' \end{aligned}$$

さて本実験結果のみでは $(\partial \log \gamma_c / \partial N_{j_1})_{N_c, 0, 0, \dots}$ は不明であるのでこの代りに $(\partial \log \gamma_c / \partial N_{j_1})_{N'_c, 0}$ の値を用いて (12)' 式によつて $(\log \gamma_c)_{N_c, N_{j_1}, N_{j_2}, \dots}$ を計算し理論値 ($a_c = 0.996$) とどの程度に一致するかを活量の差 Δa_c で検討した。ただし計算にさいして $(\log \gamma'_c)_{N'_c}$

には (7) 式を用い $(\partial \log \gamma_c / \partial N_{j_1})_{N_c, 0, 0, \dots}$ には (10) 式の値を用いた。理論値を $a_c = 0.996$ とした理由は $N'_c = 0.207$ のとき (7) 式によると $\log \gamma'_c = 0.682$ となりかつ $\log N'_c = -0.684$ であるからである。さらに (21)' 式によつて $(\log \gamma_c)_{N_c, N_{j_1}, N_{j_2}, \dots}$ を計算し同様に Δa_c を求めた。これらの計算結果を Table 3 に示した。ただし Table 3 において Fe-C-Mo, Fe-C-W, Fe-C-Cu 各 3 元系溶体の溶解番号は上段から下段に移るにつれて第 3 元素の含有量が増加している。

以上の検討結果によると Fe-C-Mo, Fe-C-W の場合は比較的高濃度まで理論値とよく一致し, Fe-C-Cu の場合は前 2 者よりやや誤差が大となり, 4 元系あるいは 5 元系溶体では総体的にさらに誤差が大となる傾向が認められ, (12)' 式と (21)' 式とを比較すると Δa_c は傾向的には全く同じであるが (21)' 式のほうが全般的に誤差が小となつていくことがわかる。誤差を生ずる原因としては 1) 分析誤差, 2) $(\partial \log \gamma_c / \partial N_{j_1})_{N_c, 0, 0, \dots}$ の代りに $(\partial \log \gamma_c / \partial N_{j_1})_{N'_c, 0}$ を用いたため $|N_c - N'_c|$ が大となるにしたがい誤差が大となること, 3) 多元系溶体においては相互作用母係数が第 4 元素 j_2 の影響を受け (12)' 式の近似が悪くなること, 4) $(\log \gamma'_c)_{N'_c}$ を計算するにあたり RIST and CHIPMAN の式を用いたがこの式が C 飽和濃度から離れるにしたがい正確であるかどうかはまだ実験的に確かめられていないことなどによるのであろう。

来従の文献^{1), 6~10), 12~20), 24)}によつて相互作用母係数を求めると Table 4 および 5 のとおりである。

FUWA and CHIPMAN¹⁵⁾ の実測値は $C = 0.1 \sim 0.3\%$ の濃度範囲における $(\partial \ln \gamma_c / \partial N_j)_{N_c, N_j = 0}$ の値である。

Table 3. Comparison of the values of activity of carbon calculated by equations (12)' and (21)'.

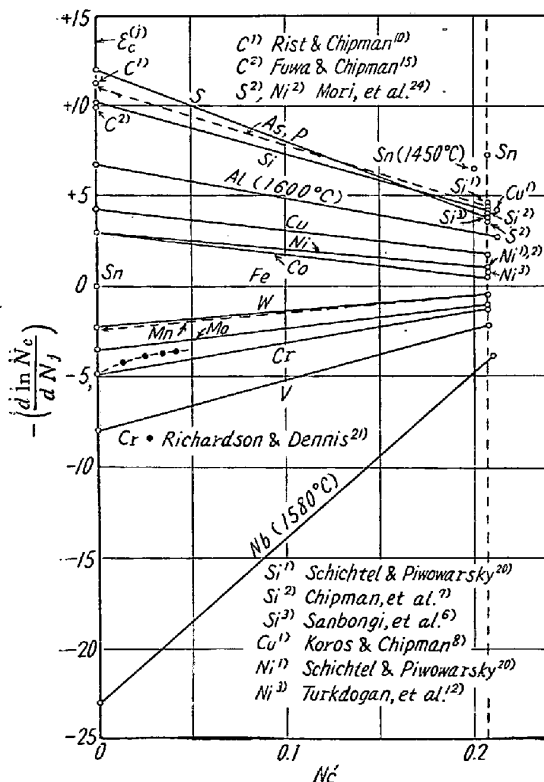
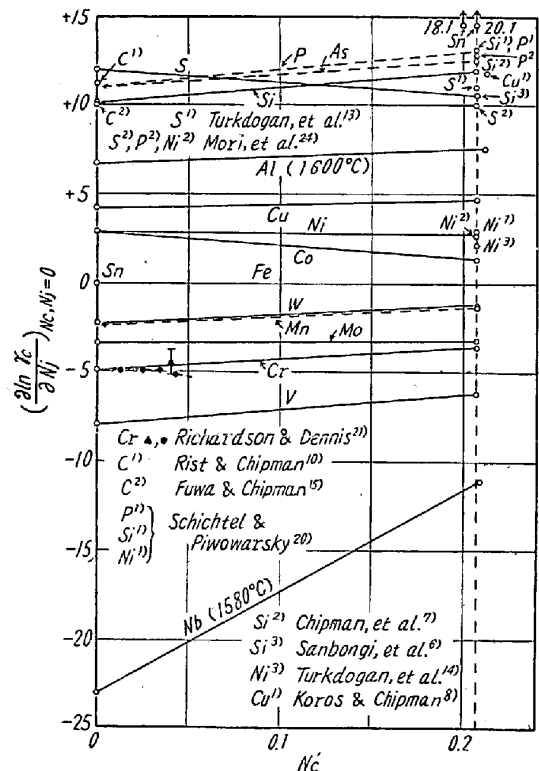
Heat No.	Δa_c		Heat No.	Δa_c		Heat No.	Δa_c		Heat No.	Δa_c	
	eq(12)'	eq(21)'		eq(12)'	eq(21)'		eq(12)'	eq(21)'		eq(12)'	eq(21)'
Mo 3-1	-0.005	-0.003	W 4-1	+0.009	+0.004	Cu 5-1	+0.004	+0.002	Mo2 W2 Cu0	+0.025	+0.009
Mo 2-1	+0.002	+0.002	W 5-7	+0.009	+0.004	Cu 4-6	+0.006	+0.002	Mo5 W2 Cu0	-0.039	-0.014
Mo 3-2	+0.013	+0.004	W 5-6	-0.016	-0.005	Cu 5-2	+0.006	+0.002	Mo5 W5 Cu0	-0.014	-0.005
Mo 1	+0.023	+0.006	W 6	-0.007	-0.003	Cu 4-5	0	0	Mo0 W2 Cu2	-0.063	-0.021
Mo 2-2	-0.005	-0.003	W 4-3	-0.007	-0.003	Cu 6	+0.030	+0.011	Mo2 W0 Cu2	-0.030	-0.012
Mo 2-3	0	0	W 5-4	0	0	Cu 4-4	+0.039	+0.013	Mo2 W2 Cu2	-0.032	-0.012
Mo 3-4	+0.023	+0.006	W 4-4	-0.003	0	Cu 5-3	-0.043	-0.016	Mo2 W4 Cu4	-0.055	-0.012
Mo 2-4	+0.002	0	W 5-3	-0.007	-0.003	Cu 5-4	-0.048	-0.019	Mo2 W2 Cu4	+0.016	+0.009
Mo 2-5	-0.012	-0.005	W 4-5	+0.034	+0.009	Cu 4-3	-0.019	-0.010	Mo2 W4 Cu2	-0.043	-0.016
Mo 3-5	-0.019	-0.007	W 5-2	-0.003	0	Cu 4-2	+0.009	+0.002			
Mo 2-6	-0.014	-0.007	W 4-6	-0.010	-0.003						
Mo 3-6	-0.003	-0.003	W 5-1	-0.007	-0.003						
Mo 2-7	-0.005	-0.005	W 4-7	+0.018	+0.004						
Mo 3-7	+0.009	0									

Table 4. Values of interaction parameter $\epsilon_c^{(j)} \equiv (\partial \ln \gamma_c / \partial_j N)_{N_c=0, N_j=0}$.

j	$\epsilon_c^{(j)}$	Temperature °C	References	j	$\epsilon_c^{(j)}$	Temperature °C	References
C	+11.2*, +9.9†	1550*, 1560†	10)*, 15)†	Ni	+2.9	1560	15)
Nb	-23.0	1580	15)	Cu	+4.2	1560*, 1600†	15)*, 8)†
V	-8.0	1560	15)	Al	+6.7	1600	17), 18)
Cr	-4.9	1560	15)	Si	+10.1	1600	16)
Mo	-3.5*, -0.79†	1560*, 1600†	15)*, 16)†	As	(+11)	1550	1)
Mn	(-2.4)	1550		P	(+11)	1575	1)
W	-2.3	1560	15)	S	+12	1560	15)
Co	+2.9	1560	15)	Sn	0	1560	15)

Symbols "*" and "†" corresponded to each other.
Values in parentheses were estimated.

がほぼ $(\partial \ln \gamma_c / \partial N_j)_{N_c=0, N_j=0}$ と考えて差支えないと思われる。Table 4 で括弧をつけた数値は著者の推定値である。Table 5 に示した $-(d \ln N_c / d N_j)_{a_c=1}$ の値はそれぞれの原報のデータを用いて著者が計算したものでありしたがつて原報中に示された数値と多少異なるものもある。* 印をつけた値は、1550°C における値を内挿または外挿して求めた。第 4 欄の N_j の値は $(d \ln N_c / d N_j)_{a_c=1}$ が一定となる N_j の上限値を示したもので、不等号をつけていない数値は実測値の上限でこの濃度までは一定である。従来の文献⁽⁶⁾⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾によると $(d \ln N_c / d N_j)_{a_c=1}$ の値は温度に無関係に一定とするものが多いが、一般に温度が低下すればその絶対値が増加する

Fig. 5. Relation between N'_c and $-(d \ln N_c / d N_j)$.Fig. 6. Relation between N'_c and $(\partial \ln \gamma_c / \partial N_j)_{N_c, N_j=0}$.

傾向が認められる。

さて (5) 式からわかるとおり $N_c \approx 0$ の場合は (5) 式の右辺第 1 項は 1 となるから N_c, N_j ともに 0 に近い場合は $-(d \ln N_c / d N_j)_{a_c=1}$ は $\epsilon_c^{(j)}$ に等しくなる。そこで Table 4 および 5 に示された値を N'_c に対してプロットすると Fig. 5 および 6 を得る。

N'_c の中間濃度における測定値としては RICHARDSON and DENNIS²¹⁾ および大谷²²⁾ の Fe-C-Cr 系と同じく大谷の Fe-C-Mn 系²³⁾がある。RICHARDSON and DENNIS の論文の中に示された Fig. 4 のうち 1560°C の曲線を用いて $a_c=0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ の場合 Cr=0, 10, 23 %のおのおのに対応する N_c を求め $-(d \ln N_c / d N_{Cr})$

Table 5. Values of $-(d \ln N_c/dN_j)_{a_c=1}$ and $(\partial \ln \gamma_c/\partial N_j)_{N_c=\text{sat.}, N_j=0}$.

j	$-(\frac{d \ln N_c}{d N_j})_{a_c=1}$	$(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_j})_{N_c=\text{sat.}, N_j=0}$	N_j	Temperature °C	References
C	+8.9	—	—	1550	10)
Nb	-3.91 -4.37	-11.1 -12.4	<0.02 <0.02	1850 1620	15) 15)
V	-2.20	-6.3	<0.06	1560	15)
Cr	-1.25	-3.55	<0.04	1545±10	6)
Mo	-1.13 -0.78	-3.20 -2.2	0.085† <0.20	1550±10 1450	This study 9)
Mn	-0.41	-1.19	<0.4	1690	7), 19)
	-0.48*	-1.35		1550	
	-0.51	-1.43	<0.3	1490	7), 19)
	-0.54	-1.51	<0.15	1500±10	6),
	-0.58	-1.67	<0.3	1290	7), 19)
	-0.55 -0.77	-1.56 -2.24	<0.2 <0.1	1490 1290	14) 14)
W	-0.46 0	-1.31 0	0.048† 0.041†	1550±10 1450	This study 9)
Co	+0.46	+1.31	<0.65	1550	14)
	+0.60	+1.67	<0.5	1350	14)
	+0.60	+1.74	<0.4	1450	20)
	+0.60	+1.7		1450	9)
Ni	+0.74	+2.09	<0.2	1550	14)
	+0.95	+2.70	<0.46	1550±10	24)
	+1.12	+3.34	<0.4	1350	14)
	+1.01	+2.87	0.27†	1550	20)
	+1.24	+3.5	<0.5	1450	9)
Cu	+4.14	+11.8	0.02†	1600	8)
	+1.68	+4.77	0.035†	1550±10	This study
	+2.30	+6.4	0.04†	1450	9)
Al	+2.7	+7.5	0.36†	1600	17), 18)
Si	+3.91	+11.2	<0.08	1690	7)
	+4.19*	+11.9		1550	
	+4.30	+12.2	<0.10	1490	7)
	+4.67	+13.5	<0.14	1290	7)
	+3.75	+10.6	<0.07	1540±10	6)
	+4.61	+13.1	0.085	1550	20)
As	+4.4	+12.5	0.08†	1550±10	1)
P	+4.33	+12.4	<0.045	1575	12)
	+4.49	+12.7	<0.045	1490	12)
	+4.61	+13.4	<0.03	1290	12)
	+4.60	+13.1	<0.056	1550±10	24)
	+4.49	+12.8	0.037†	1550	20)
S	+3.9*	+11.0		1550	
	+3.52	+10	<0.03	1550±10	24)
	+3.86	+10.9	<0.02	1500	13)
	+3.86	+10.8	<0.02	1350	13)
	+3.86	+10.6	<0.02	1200	13)
Sn	+6.49	+18.1	<0.4	1450	9)
	+7.07	+20.1	<0.076	1550±10	24)

*: Calculated by inter- or extrapolation. †: Maximum content measured.

を計算した値は Fig. 5 に ●印で示したとおりで Fu-
WA and CHIP-
MAN¹⁵⁾ の求めた
 $\epsilon_c^{(Cr)} = -4.9$ の点
と三本木, 大谷,
戸板⁶⁾ のもとめた
C 飽和系の $-(d \ln N_c/d N_{Cr}) =$
 -1.25 の点とを結
ぶ直線のやや上方
にならぶ. つぎに
 $(\partial \ln \gamma_c / \partial N_{Cr})_{N_c}$
を (5), (6) 式を
用いて計算した結
果を Fig. 6 に ●
印で示した. この
場合は $\epsilon_c^{(Cr)}$ と C
飽和系の $(\partial \ln \gamma_c / \partial N_{Cr}) = -3.55$
を結ぶ直線のやや
下方にならぶ. さ
らに RICHARDSON
and DENNIS の
Fig. 4 において
 $N_c = 0.04$ に対応
する a_c, N_{Cr} を
求め $\log \gamma_c$ を計
算し直接 $(\partial \ln \gamma_c / \partial N_{Cr})$ を計算
するとその値は
Fig. 6 の ▲印で示
される. ただし
 $N_{Cr} \rightarrow 0$ における
切線の引き方でこ
の値は変化するが
その範囲を図示し
てある.

大谷が電位差測
定によつて求めた
Fe-C-Cr 系²²⁾ に
ついても同様の計
算を行なつたが原

図が小であるため計算値がばらついたので図示を省略した。いずれにしても $\epsilon_c^{(Cr)}$ と C 飽和系における $(\partial \ln \gamma_c / \partial N_{Cr})$ の 2 点間は直線とは限らず一般に曲線であると考えられるが検討に利用できる実測値がないので Fig. 6 では一応すべて直線で 2 点間を結んである。Fig. 5 についても同様である。なお両図における破線は C 飽和系の $-(d \ln N_c / d N_j)$ の値を基準にして引いた推定線でこれから推定した $\epsilon_c^{(j)}$ の値を Table 4 に示した。全般的に C の希薄溶体と飽和溶体における相互作用母係数はあまり変化しないものが多いが Sn と Nb とはかなり異なることが Fig. 6 からわかる。

さて (20) 式に (9) 式の値および $N_c^0 = 0.207$ を代入すると次式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} N_c &= 0.207 + 0.234 N_{Mo} \\ N_c &= 0.207 + 0.095 N_W \\ N_c &= 0.207 - 0.348 N_{Cu} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (22)$$

さらに (22) 式を重量%の関係式に書き直すと次式を得る。

$$\left. \begin{aligned} [\%C] &= 5.31 + 0.013 [\%Mo] \\ [\%C] &= 5.31 - 0.030 [\%W] \\ [\%C] &= 5.31 - 0.085 [\%Cu] \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (23)$$

(22), (23) 式より Mo は C の活量を低下させ、Cu は C の活量を増加させることがわかる。W については濃度をモル分率で表わせば W は C の活量を低下させ、一方重量%で表わすと逆に C の活量を増加させることになる。

一般に無限希薄溶体における相互作用母係数と相互作用助係数との間にはつぎの関係が成立する。

$$\left(\frac{\partial \log f_c}{\partial \%j} \right)_{\%C=0, \%j=0} = \frac{0.2425}{M_j} \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_j} \right)_{N_c=0, N_j=0} \dots\dots\dots (24)$$

ただし f_c は無限希薄溶体を基準にした C の活量係数で M_j は第 3 元素 j の原子量である。

したがって相互作用母係数と相互作用助係数とはつねに同符号となる。

本実験のごとく C 濃度が大なる場合は (24) 式の関係はあてはまらない。そこで本実験の場合にいかなる関係が成立するかを検討すると一般に f_c と γ_c との間にはつぎの関係式がある。

$$f_c = \frac{\gamma_c}{\gamma_c^0} \cdot \frac{1}{\frac{\%C}{M_c} + \frac{\%j}{M_j} + \frac{100 - \%C - \%j}{M_{Fe}}} \cdot \frac{100}{M_{Fe}} \dots\dots\dots (25)$$

ただし γ_c^0 は C の活量をモル分率で表わしたとき無限希薄溶体における C の活量係数で、 M_c , M_{Fe} はそれぞれ

C および Fe の原子量である。

そこで (25) 式の両辺の対数を取り $\%j$ で偏微分すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln f_c}{\partial \%j} &= \frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_j} \cdot \frac{1}{M_j} \left(\frac{\%C}{M_c} + \frac{\%j}{M_j} + \frac{100 - \%C - \%j}{M_{Fe}} \right) - \frac{\%j}{M_j} \left(\frac{1}{M_j} - \frac{1}{M_{Fe}} \right) \\ &\quad - \frac{\left(\frac{\%C}{M_c} + \frac{\%j}{M_j} + \frac{100 - \%C - \%j}{M_{Fe}} \right)^2}{\frac{1}{M_j} - \frac{1}{M_{Fe}}} \dots\dots\dots (26) \end{aligned}$$

ここで $\%j = 0$, $\%C = 5.31$, $(\partial \ln \gamma_c / \partial N_W) = -1.31$ とおいて (26) 式を計算すると

$$\left(\frac{\partial \log f_c}{\partial \%W} \right)_{\%C=5.31, \%W=0} = +0.0011 \dots (27)$$

となり重量%で表わすと f_c は 1 より大となり W は C の活量を増加させることになるのである。

このような挙動を示す元素は現在のところ実験的には W 以外は知られていないが一般に相互作用母係数の値が負でかつその絶対値が比較的小でありしかもその第 3 元素の原子量が Fe のそれとかなり異なる場合はこのような結果を生じる可能性がある。

さて一般に Fe-C- j_1 - j_2 ...なる多元系溶体が 1550°C 付近の温度に保持されている場合の C の活量を計算するには (12)' 式を用いればよいと思われる。前述のとおり (21)' 式のほうが (12)' 式よりも誤差が小であるが $(\log \gamma_c) N_c$ を求めることは一般にできないから計算に用いられない。一方 (12)' 式によれば γ_c を計算することができる。その方法はつぎのごとくすればよい。

- (i) 分析によつて N_c , N_{j1} , N_{j2} , ... を求める。
- (ii) RIST and CHIPMAN¹⁰⁾ の与えた $\log \gamma_c$ の式に温度 T および N_c を代入して $(\log \gamma_c) N_c$ を計算する。
- (iii) Fig. 6 の横軸 N_c に N_c の値をとりこれに対応する相互作用母係数の値を各成分元素について求め (12)' 式の右辺第 2 項を計算する。
- (iv) (12)' 式によつて $(\log \gamma_c) N_c, N_{j1}, N_{j2}, \dots$ を求め γ_c を計算すれば $a_c = \gamma_c \cdot N_c$ として C の活量が求められる。

N_c が 0 から飽和までの間で相互作用母係数の値の変化が少ない元素 (たとえば Al, Cu, Ni, W, Mo) が合金元素として含まれる場合は (12)' 式によつて求めた γ_c の値は真の値に割合近いであろうがこれに反し変化が大なる元素 (たとえば Sn, Nb) が含まれる場合は誤差が大となるであろう。ただし Fig. 6 の直線は前述のとおり推定線で実測値ではない。したがって (12)' 式に

よつて γ_c のさらに正確な値を知るためにはCの中間濃度における相互作用母係数の値を実験的に決定することが是非とも必要である。

VI. 結 言

1) Mo, W, Cu を含む Fe-C-j 3 元系およびこれらの4 元系, 5 元系溶体のC飽和溶解度を 1550°C において求めた。

2) 1550°C における C 飽和溶解度と添加元素濃度との関係は次式で与えられる。

$$\text{Fe-C-Mo 系 } N_c = 0.207 + 0.234 N_{Mo}$$

$$\text{Fe-C-W 系 } N_c = 0.207 + 0.095 N_W$$

$$\text{Fe-C-Cu 系 } N_c = 0.207 - 0.348 N_{Cu}$$

3) 1550°C, C 飽和における C に対する各添加元素の相互作用母係数はつぎのとおりである。

$$(\partial \ln \gamma_c / \partial N_{Mo})_{N_c} = 0.207 = -3.20$$

$$(\partial \ln \gamma_c / \partial N_W)_{N_c} = 0.207 = -1.31$$

$$(\partial \ln \gamma_c / \partial N_{Cu})_{N_c} = 0.207 = +4.77$$

4) Mo はCの活量を低下させ, Cu はCの活量を増加させる。Wはモル分率で表わすとCの活量を低下させるが重量%で表わすとCの活量を増加させることになる。その理由について説明した。

5) Fe-C-j₁-j₂...なる多元系溶体においてCの活量を求める一般式として次式を与え実測値を用いて誤差を検討した。

$$(\log \gamma_c)_{N_c, N_{j_1}, N_{j_2}, \dots} = (\log \gamma'_c)_{N_c}$$

$$+ \sum \left(\frac{\partial \log \gamma_c}{\partial N_{j_i}} \right)_{N_c, 0, 0, \dots} \times N_{j_i}$$

6) 本実験結果および従来の報告をまとめてC飽和溶体における $-(d \ln N_c / d N_j)_{a_c=1}$ および $(\partial \ln \gamma_c / \partial N_j)_{N_c=\text{sat.}, N_j=0}$ を求め無限希薄溶体における $\epsilon_c^{(j)}$ との関係の説明し図示した。(昭和 35 年 5 月寄稿)

文 献

- 1) 沢村 宏, 盛 利貞, 小林 晃, 宮下恒雄: 水曜会誌, 13 (1959), p. 771~774
- 2) JIS G 1211 (1953) 鋼および鉄鉄の炭素分析方法

- 3) JIS G 1218 (1954) 鋼および鉄鉄のモリブデン分析方法
- 4) JIS G 1220 (1954) 鉄および鉄鉄のタングステン分析方法
- 5) JIS G 1219 (1954) 鋼および鉄鉄の銅分析方法
- 6) 三本木貢治, 大谷正康, 戸板公志: 選研彙報, 12 (1956), 2, p. 97~106
- 7) J. CHIPMAN et al.: Trans. Amer. Soc. Metals, 44 (1952), p. 1215~1230
- 8) P. KOROS and J. CHIPMAN: J. Metals, 8 (1956), p. 1102~1104
- 9) 不破 祐, 藤倉正国, 的場幸雄: 鉄と鋼, 46 (1960), 3, p. 235~237, 学振19委 5430 (1959, 4, 5)
- 10) A. RIST and J. CHIPMAN: Rev. Mét., 53 (1956), p. 796~807
- 11) C. WAGNER: "Thermodynamics of Alloys" (1952), p. 51
- 12) E. T. TURKDOGAN and L. E. LEAKE: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 179 (1955), p. 39~43
- 13) E. T. TURKDOGAN and R. A. HANCOCK: Ibid., 179 (1955), p. 155~159
- 14) E. T. TURKDOGAN et al.: Ibid., 183 (1956), p. 69~72
- 15) T. FUWA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959), p. 708~716
- 16) J. CHIPMAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 180 (1955), p. 97~106
- 17) T. P. FLORIDIS and J. CHIPMAN: Acta Met., 3 (1955), 5, p. 456~459
- 18) 盛 利貞: 水曜会誌, 13 (1956), 3, p. 139~141
- 19) Discussion by R. G. WARD: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 184 (1956), p. 52~57
- 20) K. SCHICHEL und E. PIWOWARSKY: Arch. Eisenhüttenw., 3 (1929/30), s. 139~147
- 21) F. D. RICHARDSON and W. E. DENNIS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 175 (1953), p. 257~263
- 22) 大谷正康: 鉄と鋼, 42 (1956), p. 1095~1101
- 23) 大谷正康: 同上, 43 (1957), p. 1211~1215
- 24) 盛 利貞, 小笠原武司, 長谷川宏, 畠山卓三, 山田武弘: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1147~1150