

論 文

UDC 669.15-404 : 669.74 : 541.127 : 669.014.6 : 669.781 : 669.26 : 669.28 : 669.293 : 669.294

溶融鉄合金中の Mn の活量係数におよぼす B, Cr, Mo, Nb, Ta, W の影響*

向 井 楠 宏**・田 上 俊 男***

Effects of Boron, Chromium, Molybdenum, Niobium, Tantalum, and Tungsten on the Activity Coefficient of Manganese in Liquid Iron Alloys

Kusuhiro MUKAI and Toshio TAGAMI

Synopsis:

The effect of alloying elements on the activity coefficient of manganese in liquid iron alloys has been measured using a closed chamber method with an alumina capsule. The results obtained are summarized as follows:

- (1) The results of interaction parameter $e_{Mn}^{(X)}$ in liquid iron alloys at 1570°C are given by

$$\begin{aligned} e_{Mn}^{(B)} &= -0.0236 & [\%B] < 2.8, & & e_{Mn}^{(Cr)} &= 0.0039 & [\%Cr] < 3.2 \\ e_{Mn}^{(Mo)} &= 0.0046 & [\%Mo] < 3.2, & & e_{Mn}^{(Nb)} &= 0.0073 & [\%Nb] < 4.5 \\ e_{Mn}^{(Ta)} &= 0.0035 & [\%Ta] < 4.6, & & e_{Mn}^{(W)} &= 0.0071 & [\%W] < 3.33 \end{aligned}$$

- (2) Enthalpy coefficient $h_{Mn}^{(X)}$ and entropy coefficient $s_{Mn}^{(X)}$ are obtained for X=B, Nb, and W as follows:

$$\begin{aligned} h_{Mn}^{(B)} &= -824 \text{ cal/g-atom}, & s_{Mn}^{(B)} &= -0.34 \text{ cal/(g-atom}\cdot\text{deg)} \\ h_{Mn}^{(Nb)} &= 1890 \text{ cal/g-atom}, & s_{Mn}^{(Nb)} &= 0.99 \text{ cal/(g-atom}\cdot\text{deg)} \\ h_{Mn}^{(W)} &= 1080 \text{ cal/g-atom}, & s_{Mn}^{(W)} &= 0.55 \text{ cal/(g-atom}\cdot\text{deg)} \end{aligned}$$

- (3) A linear relation with the correlation coefficient -0.83 is observed between $\varepsilon_{Mn}^{(X)}$ and $n_{X,eff}$.

- (4) The relations $\eta_{Mn}^{(X)} = 120\varepsilon_{Mn}^{(X)}$ and $\sigma_{Mn}^{(X)} = 63.1\varepsilon_{Mn}^{(X)}$ obtained in the present work yield the quantitative relation between $\varepsilon_{Mn}^{(X)}$ and temperature, the very low characteristic temperature of the solution, and the value $T\sigma_{Mn}^{(X)}/\eta_{Mn}^{(X)}$ being close to unity. These relations and quantities are very different in magnitude from those of $\varepsilon_N^{(X)}$ or $\varepsilon_H^{(X)}$.

1. 結 言

前報¹⁾で著者らの一人は溶融鉄合金中の Mn の活量係数に及ぼす X 成分の影響の測定に、密閉アルミナカプセルを用いた closed chamber method が適用できることを示し、X 成分が C, Co, Ni, Si, Ti, V の場合の測定結果を報告した。

本研究は前報¹⁾と同一の装置を用いて同様の測定を、さらに X 成分が B, Cr, Mo, Nb, Ta, W の場合について行ない、その結果をもとに Fe-Mn-X 系の相互作用母係数と有効自由電子数との関係、および温度との関係について若干の考察を行なったものである。

2. 実 験 方 法

実験方法は、前報¹⁾に述べたものと実質的に同じであり、本報告では測定原理と使用合金試料および X 成分の分析法について簡単に述べるにとどめ、ほかはすべて省略する。

また誤差、試料の汚染等の測定法に関する検討についても前報¹⁾に詳述してあり、本研究で特に検討すべきような実験条件の変化も見当たらないので省略する。

2-1 測定原理

周囲との質量の交換を遮断した密閉アルミナカプセル内で、Mn 蒸気を介して Mn 成分に関して平衡状態にある Fe-Mn-X 系と Fe-Mn 系あるいは Fe-Mn-X 系同

* 昭和 49 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 4 月 2 日受付 (Received April 2, 1974)

** 九州工業大学 工博 (The Kyushu Institute of Technology, Sensui-cho Tobataku Kitakyushu 804)

*** 沖電気工業(株) (Ok Electric Industry Co., Ltd.)

志の 2 個の溶融鉄合金滴 I, II のそれぞれの Mn, X 濃度を分析し, 前報¹⁾で示したように次の二式を用いて $[\%X^I]$ に対する $\log f_{Mn}^{(X)I}$ を求め, 原点を通るその直線の勾配から相互作用助係数 $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ を求めた. X 成分が Mo, W の場合のように実験上 $[\%X^{II}]$ を零にできる場合,

$$\log f_{Mn}^{(X)I} = \log ([\%Mn^{II}]/[\%Mn^I]) \quad \dots\dots (1)$$

また X 成分が B, Cr, Nb, Ta の場合のように $[\%X^{II}]$ を零にできない場合,

$$\log f_{Mn}^{(X)I} = \epsilon_{Mn}^{(X)} [\%X^{II}] + \log ([\%Mn^{II}]/[\%Mn^I]) \quad \dots\dots (2)$$

をそれぞれ用いた. ここで $f_{Mn}^{(X)}$ は Mn に対する X 成分の相互作用係数, 右肩の I, II はそれぞれ滴 I と II に関する量を示す. $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ は,

$$\epsilon_{Mn}^{(X)} = \frac{\log ([\%Mn^{II}]/[\%Mn^I])}{([\%X^I] - [\%X^{II}])} \quad \dots\dots (3)$$

で求めた測定値の平均値である. 相互作用母係数 $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ は (4) 式²⁾より求めた.

$$\epsilon_2^{(3)} = 230 (M_3/M_1) \epsilon_2^{(3)} + (M_1 - M_3)/M_1 \quad \dots\dots (4)$$

ここで M_3, M_1 はそれぞれ成分 3, 1 の原子量である.

2.2 合金試料および分析法

合金試料に使用した各成分の純度を以下に示す. Fe: 電解鉄, 99.9%以上, Mn: 電解マンガン, 99.9%以上, B: 99.5%, Cr: 99.2%以上, Mo: 99.9%, Nb: 99.2%以上, Ta: 99.9%, W: 99.9%.

合金試料中の溶質成分の分析は以下の方法で行なった. Mn: 過よう素酸ナトリウム酸化過マンガン酸吸光光度法, B: 原子吸光分析法, Cr: 過硫酸アンモニウム酸化過マンガン酸カリウム滴定法, Mo: 直接吸光光度法, Nb: ピロガロール吸光光度法, Ta: ピロガロール吸光光度法, W: ハイドロキノン吸光光度法.

3. 平衡条件の検討

ほぼ同一組成の合金試料対よりなる数個の密閉アルミカプセルを 1570°C にそれぞれ異なる時間保持して, 保持時間に対する Mn, X 濃度および $(\log [\%Mn^{II}]/[\%Mn^I])/([\%X^I] - [\%X^{II}])$ (以後これをみかけの相互作用助係数 $\epsilon_{Mn}^{(X)'}$ と呼ぶことにする.) の時間的変化を調べ各系における平衡条件を検討した. その結果を Fig. 1 ~ 6 に示す. 図で (a) シリーズは出発時の $\epsilon_{Mn}^{(X)'}$ が $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ より大きい場合であり, (b) シリーズは小さい場合である. (a), (b) 両シリーズにおいて滴 I と滴 II の Mn 濃度と X 濃度の変化を対応させた場合, すべての X 成分の場合において Mn_pX_q (p, q は正整数) の蒸気種の存在を予想した場合の組成の変化は認められず,

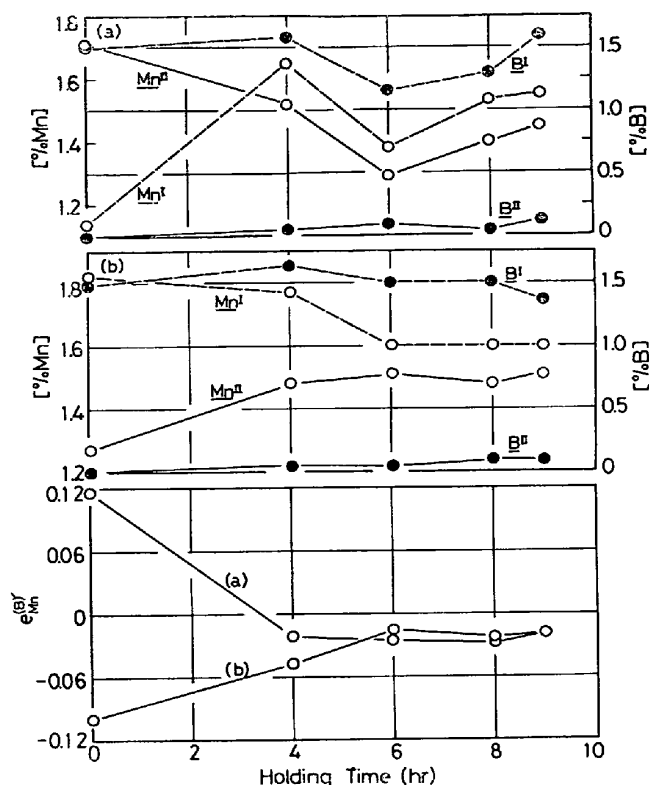


Fig. 1. Variations of $[\%Mn]$, $[\%B]$ and $\epsilon_{Mn}^{(B)'}$ with holding time at 1570°C. Initial condition of (a): $\epsilon_{Mn}^{(B)'} > \epsilon_{Mn}^{(B)}$ and that of (b): $\epsilon_{Mn}^{(B)'} < \epsilon_{Mn}^{(B)}$. $\epsilon_{Mn}^{(B)'} = (\log [\%Mn^{II}]/[\%Mn^I])/([\%B^I] - [\%B^{II}])$.

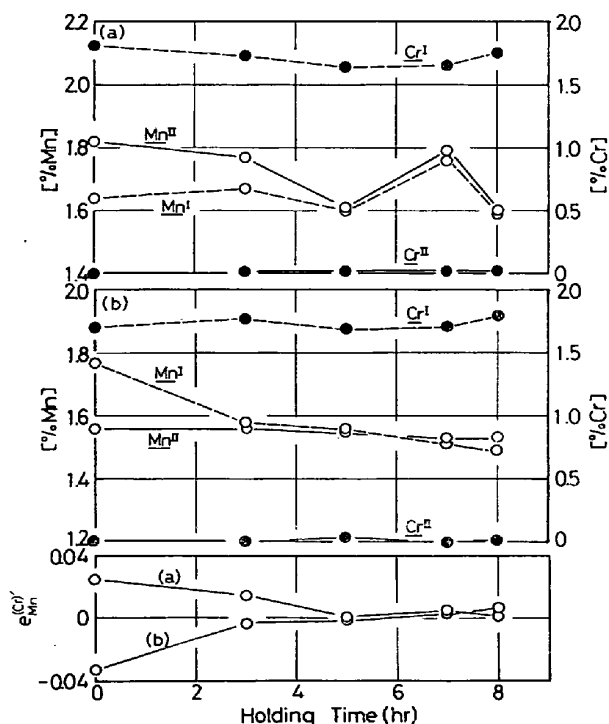


Fig. 2. Variations of $[\%Mn]$, $[\%Cr]$ and $\epsilon_{Mn}^{(Cr)'}$ with holding time at 1570°C.

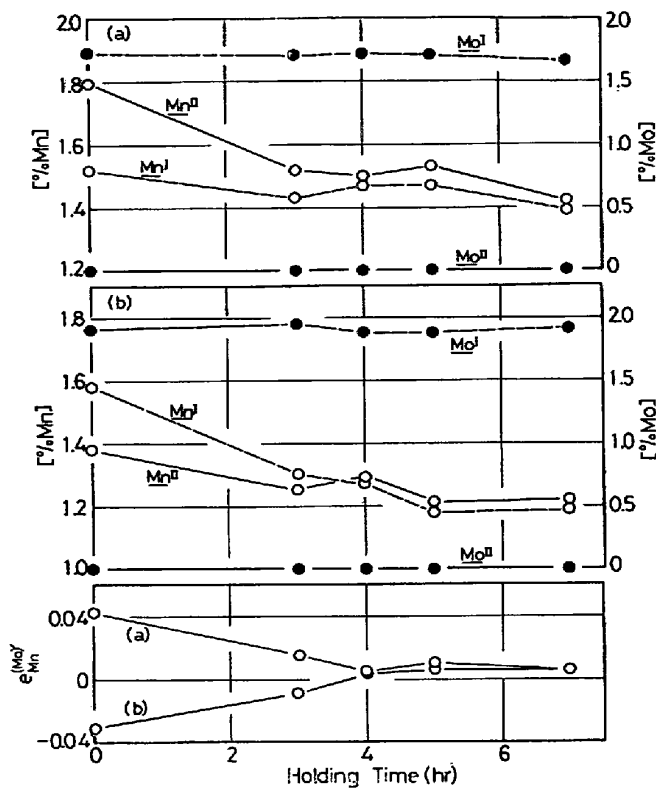


Fig. 3. Variations of [%Mn], [%Mo] and $e_{Mn}^{(Mo)'}$ with holding time at 1570°C.

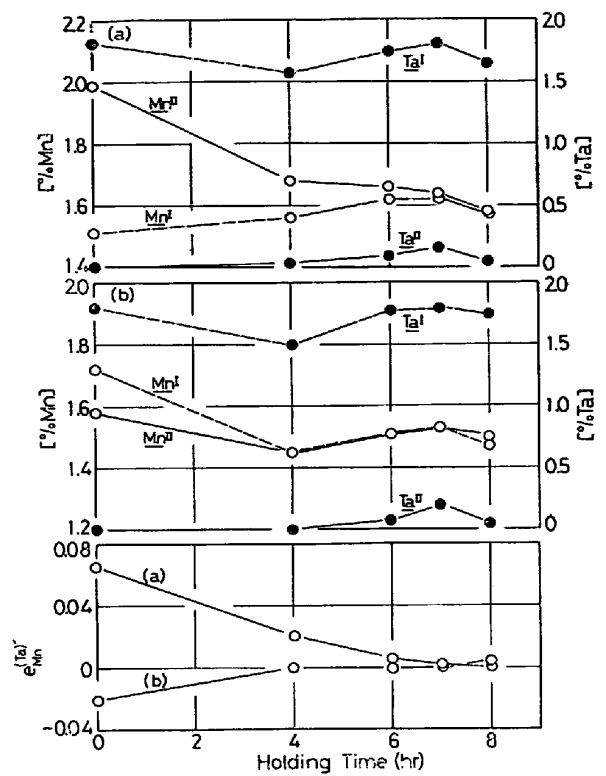


Fig. 5. Variations of [%Mn], [%Ta] and $e_{Mn}^{(Ta)'}$ with holding time at 1570°C.

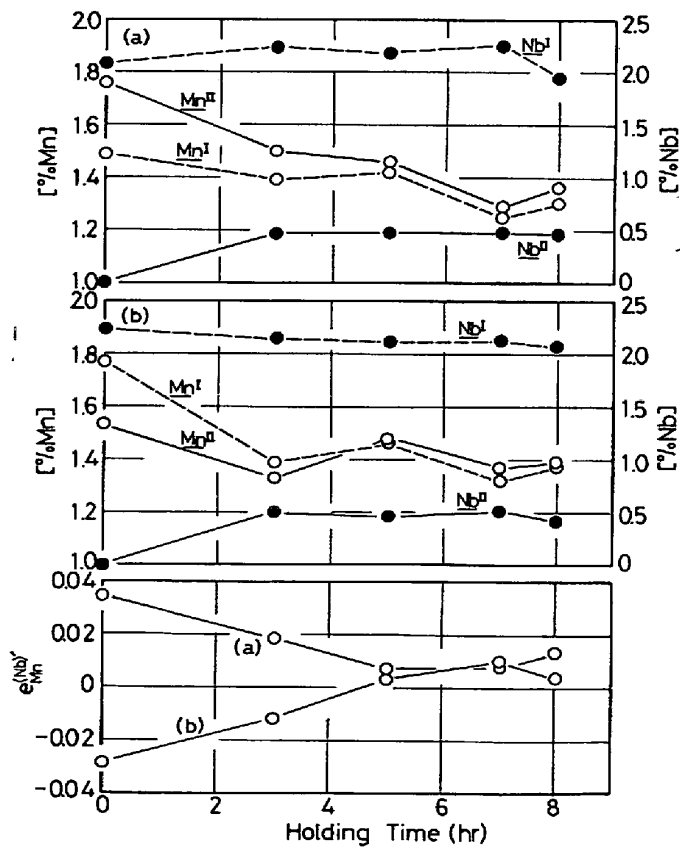


Fig. 4. Variations of [%Mn], [%Nb] and $e_{Mn}^{(Nb)'}$ with holding time at 1570°C.

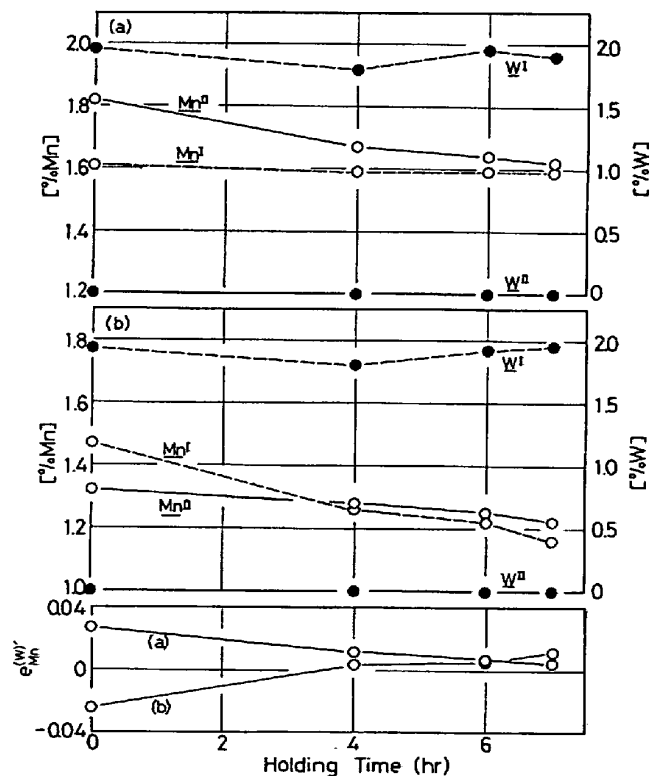


Fig. 6. Variations of [%Mn], [%W] and $e_{Mn}^{(W)'}$ with holding time at 1570°C.

本測定に対する Mn_pX_q の影響は無視できることがわかった。また滴 I から II への X 成分の移行量も非常に少なく、しかも $e_{Mn}^{(X)I}$ が一定になつてからは Mn, X の濃度もほぼ一定値を保ち、X 成分が B, Cr, Mo, Nb, Ta, W の場合、(a), (b) 両シリーズの $e_{Mn}^{(X)I}$ はそれぞれ 6 hr, 7 hr, 4 hr, 7 hr, 7 hr, 6 hr 後に一致した。以上の結果は本測定条件下での Mn 成分に関する平衡の到達速度が、滴 I, II の Mn, X 濃度の変化の速度に比して十分速いことを示すものであり、(a), (b) 両シリーズのいずれか一方で一定値に到達した $e_{Mn}^{(X)I}$ は平衡値 $e_{Mn}^{(X)}$ とみなしてよいことがわかる。以上の結果をもとに $e_{Mn}^{(X)}$ の測定条件を以下のように定めた。X 成分が B, Cr, Mo, Nb, Ta, W のそれぞれの場合について出発時の $e_{Mn}^{(X)I}$ をそれぞれ Fig. 1, 2, 3, 4, 5, 6 に示す値より $e_{Mn}^{(X)}$ に近い値とし、保持時間は X 成分が Mo の場合を 7 hr としたほかはすべて 8 hr とした。

4. 測定結果

4.1 1570°C における $e_{Mn}^{(X)}$ の測定

種々の X^I 濃度における測定結果をもとに (1) 式あるいは (2) 式によつて求めた $\log f_{Mn}^{(X)I}$ と [%X^I] との関係は X 成分が B, Cr, Mo, Nb, Ta, W の場合についてそれぞれ Fig. 7, 8, 9, 10, 11, 12 に示す。Fig. 7~12 から明らかなように、すべての X 成分の場合において $\log f_{Mn}^{(X)I}$ と [%X^I] は実験誤差範囲内におい

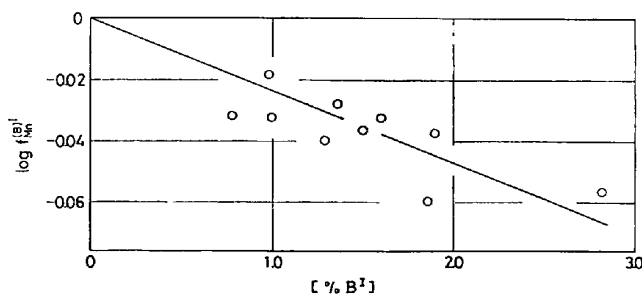


Fig. 7. Relation between $\log f_{Mn}^{(B)I}$ and [%B^I] at 1570°C.

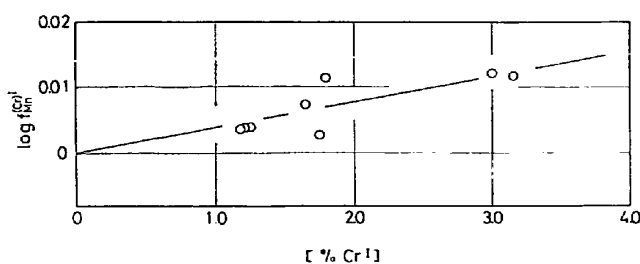


Fig. 8. Relation between $\log f_{Mn}^{(Cr)I}$ and [%Cr^I] at 1570°C.

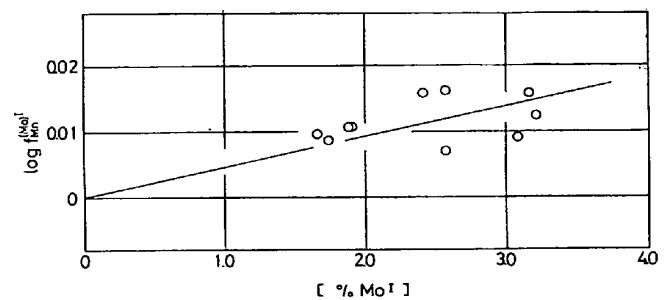


Fig. 9. Relation between $\log f_{Mn}^{(Mo)I}$ and [%Mo^I] at 1570°C.

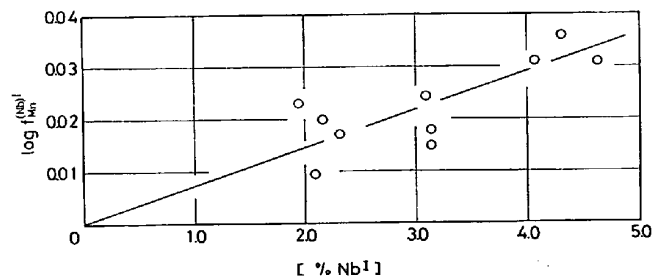


Fig. 10. Relation between $\log f_{Mn}^{(Nb)I}$ and [%Nb^I] at 1570°C.

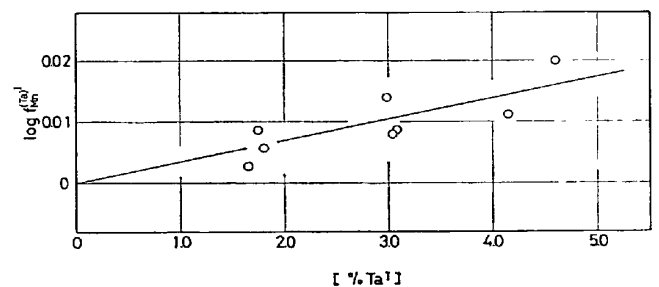


Fig. 11. Relation between $\log f_{Mn}^{(Ta)I}$ and [%Ta^I] at 1570°C.

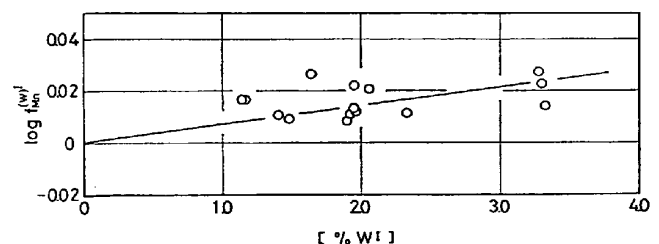


Fig. 12. Relation between $\log f_{Mn}^{(W)I}$ and [%W^I] at 1570°C.

て原点をとる直線関係にあるとみなせるので、最小二乗法を用いてその勾配を求め Table 1 に示す相互作用助係数 $e_{Mn}^{(X)}$ の値を得た。Table 1 には実測値 $e_{Mn}^{(X)}$ から (4) 式を用いて換算した相互作用母係数 $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ とともにほかの測定者の値もあわせて示した。本測定結果より、B は熔融鉄合金中の Mn の活量を低下させ、Cr, Mo, Nb,

Table 1. Interaction parameters for manganese in ternary liquid iron alloy.

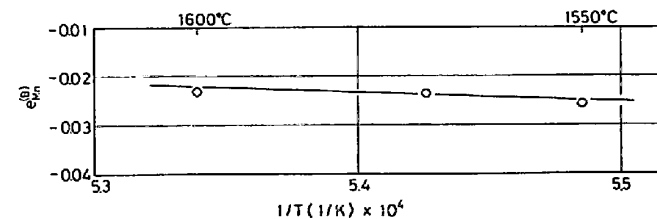
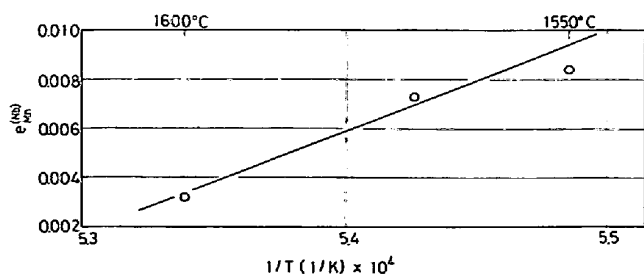
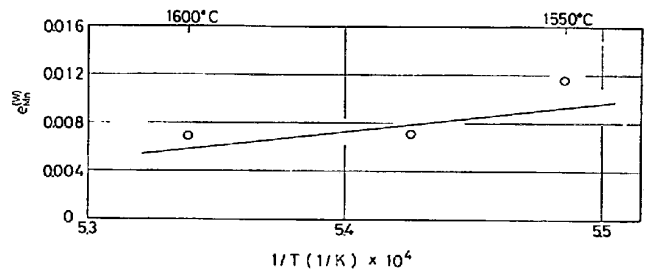
Element X	Investigators	$e_{Mn}^{(X)}$	$\epsilon_{Mn}^{(X)}$	Temp. (°C)	Range of [%X]
B	Present work	-0.0236	-0.24	1 570	2.8
Cr	//	0.0039	0.90	1 570	3.2
Mo	//	0.0046	1.10	1 570	3.2
Nb	//	0.0073	2.13	1 570	4.5
Ta	//	0.0035	0.37	1 570	4.6
W	//	0.0071	3.09	1 570	3.3
C	MUKAI and UCHIDA ¹⁾	-0.0538	-1.89	1 570	1.2
	OHTANI ⁴⁾	-0.025	-0.47	1 540	2.3
	CHOU ³⁾	-0.047	-1.54*	1 450~1 650	0.6
Co	MUKAI and UCHIDA ¹⁾	-0.0036	-0.93	1 570	4.3
Ni	//	-0.0072	-1.79	1 570	3.5
Si	//	-0.0327	-3.29	1 570	2.8
Ti	//	0.0192	3.93	1 570	2.4
V	//	0.0057	1.28	1 570	3.5

*Value were calculated from figure.

Ta, W は逆に増加させることがわかる.

4.2 $e_{Mn}^{(X)}$ の温度依存性

X成分が B, Nb, W の場合には, Table 1 から明らかなように $|e_{Mn}^{(X)}|$ が他の X成分の場合に比べて大きいので, 比較的精度よくその温度依存性を調べることができるはずである. そこでこの3種類のX成分については, 1 550°C, 1 600°C においても 1 570°C と同様の $e_{Mn}^{(X)}$ の測定を行なつて, $e_{Mn}^{(X)}$ の温度依存性を調べ, X成分が B, Nb, W のそれぞれの場合についてその結果を $1/T$ との関係で示したのが Fig. 13, 14, 15 である. Fig. 13~15 中の直線は $e_{Mn}^{(X)}$ と $1/T$ との間に直線関係を仮定し, 各温度での測定点に重みを考慮して求めたものであり次式に示される.

Fig. 13. Relation between $e_{Mn}^{(B)}$ and temperature.Fig. 14. Relation between $e_{Mn}^{(Nb)}$ and temperature.Fig. 15. Relation between $e_{Mn}^{(W)}$ and temperature.

$$e_{Mn}^{(B)} = 180(1/T) + 0.074 \dots \dots \dots (5)$$

$$e_{Mn}^{(Nb)} = 413(1/T) - 0.217 \dots \dots \dots (6)$$

$$e_{Mn}^{(W)} = 236(1/T) - 0.120 \dots \dots \dots (7)$$

CHIPMAN ら⁵⁾ が 3 成分系溶体に対して与えたエキストラ諸量すなわちエキストラ偏微分モル自由エネルギー G_2^{X3} , エキストラ偏微分モルエンタルピー H_2^{X3} , エキストラ偏微分モルエントロピー S_2^{X3} を用いれば, $e_2^{(3)}$ と T との関係は次式で示される.

$$2.3RTe_2^{(3)} = h_2^{(3)} - TS_2^{(3)} \dots \dots \dots (8)$$

ここで R は気体定数, $h_2^{(3)} \equiv \partial H_2^{X3} / \partial [\%3]$, $s_2^{(3)} \equiv \partial S_2^{X3} / \partial [\%3]$.

また N_1 , N_3 をそれぞれ 1, 3 成分のモル分率とすれば,

$$\eta_2^{(3)} \equiv (\partial H_2^{X3} / \partial N_3)_{N_1 \rightarrow 1} = 100(M_3/M_1)h_2^{(3)} \dots (9)^{5)}$$

$$\sigma_2^{(3)} \equiv (\partial S_2^{X3} / \partial N_3)_{N_1 \rightarrow 1} = 100(M_3/M_1)s_2^{(3)} - \{1 - (M_3/M_1)\}R \dots (10)^{5)}$$

(5), (6), (7) 式と (8) 式との対応から $h_{Mn}^{(X)}$, $s_{Mn}^{(X)}$ が得られ, (9), (10) 式より $\eta_{Mn}^{(X)}$, $\sigma_{Mn}^{(X)}$ が得られる. 以上のようにして求めた $h_{Mn}^{(X)}$, $s_{Mn}^{(X)}$, $\eta_{Mn}^{(X)}$, $\sigma_{Mn}^{(X)}$ の値をほかの測定者の値とあわせて Table 2 に示す.

Table 2. Enthalpy and entropy coefficients: Manganese in liquid iron alloy.

Element X	Investigators	$h_{Mn}^{(X)}$ (cal/g-atom)	$\eta_{Mn}^{(X)}$ (kcal/g-atom)	$s_{Mn}^{(X)}$ (cal/g-atom-deg)	$\sigma_{Mn}^{(X)}$ (cal/g-atom-deg)	Temperature range (°C)
B	Present work	-824	-16	-0.34	-8	1550~1600
Nb	"	1890	315	0.99	166	1550~1600
W	"	1080	356	0.55	186	1550~1600
C	MUKAI and UCHIDA ¹⁾	-6270	-135	-3.16	-67	1550~1600
Si	"	-8410	-423	-4.41	-221	1545~1620

5. 考 察

5.1 $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ と X 成分元素の有効自由電子数 $n_{X,eff}$ との関係

本測定結果 $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ に前報¹⁾ で得た $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ の値を加えて、前報¹⁾ と同様に $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ と X 成分元素の有効自由電子数 $n_{X,eff}$ との対応関係を調べた。その結果 Fig. 16 に示すように $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ と $n_{X,eff}$ との間にはかなり明瞭な直線関係が認められた。Fig. 16 中の直線は最少二乗法を用いて求めたもので、相関係数は -0.83 となり (11) 式で与えられる。

$$\epsilon_{Mn}^{(X)} = -0.44 n_{X,eff} - 0.67 \dots\dots\dots (11)$$

しかし Fig. 16 から明らかなように、この $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ と $n_{X,eff}$ との直線関係はあるばらつきの巾を持っている。しかも同一有効自由電子数を持つ X 成分同志の $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ の最大の値と最少の値との差は、X 成分が C と Si、あるいは Cr, Mo, W あるいは Nb, Ta, V のすべてのグループにおいて対応する標準偏差の和より大きい。以上の結果より、 $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ に影響を与える因子としては、X 成分の相違による $n_{X,eff}$ 以外の因子も無視できないものであることがわかる。すでに、溶銅中の相互作用母係数 $\epsilon_H^{(X)}$ においては、加藤ら⁶⁾ により、X 成分が同一有効自由電子数を持つ場合、原子半径の大きい X 成分元素の方が大き

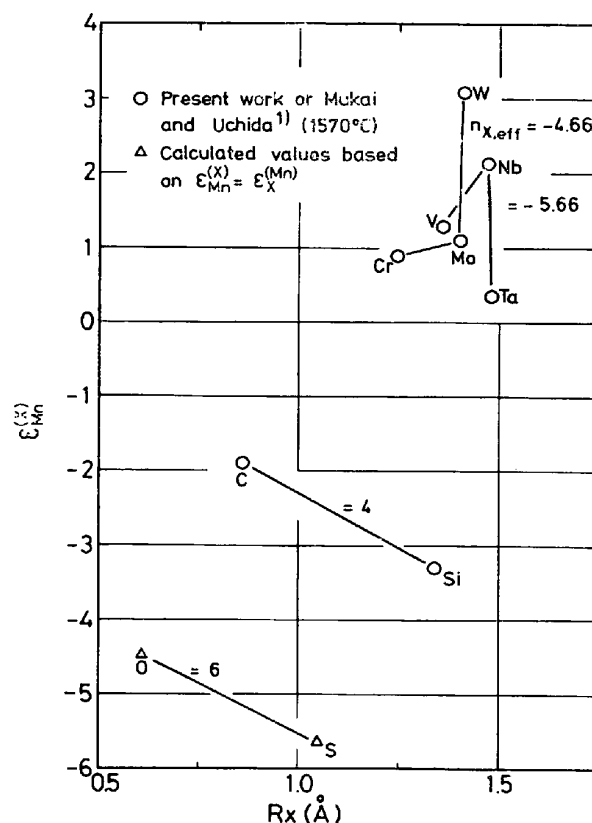


Fig. 17. Relation between $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ and R_X ⁷⁾⁸⁾ for the element X which has the same value of $n_{X,eff}$. $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ values are tabulated by SCHENCK et al.⁹⁾

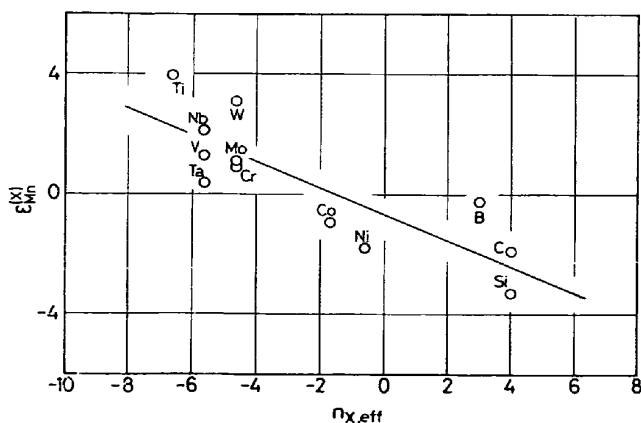


Fig. 16. Relation between $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ at 1570°C and $n_{X,eff}$. $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ values were obtained by present work and MUKAI et al.¹⁾

な $\epsilon_H^{(X)}$ を与えることが見出されている。そこで $n_{X,eff}$ との直線関係を比較的良好に満たす $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ に対しても同様に、X 成分が同一有効自由電子数を持つ場合の $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ と X 成分元素の原子半径 R_X ⁷⁾ (ただし文献にない R_O のみは 0.61 ⁸⁾ を用いた。) との対応を試みた。その結果を Fig. 17 に示す。Fig. 17 から明らかなように、 R_X の小さい範囲では $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ の絶対値は R_X の増加とともに増大する傾向を示す。一方、 R_X が Nb の原子半径 R_{Nb} を越えて R_{Ta} まで増加すると、 $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ は急激に減少しはじめる。次に $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ の場合と同様に、第 2 成分が侵入型の H, N の場合の $\epsilon_H^{(X)}$ ⁹⁾ あるいは $\epsilon_N^{(X)}$ ⁹⁾ との対応関係をそれぞれ Fig. 18, 19 に示す。Fig. 18, 19 から明らかなように、 $\epsilon_H^{(X)}$, $\epsilon_N^{(X)}$ はその値が正の場合、 R_X が R_{Si}

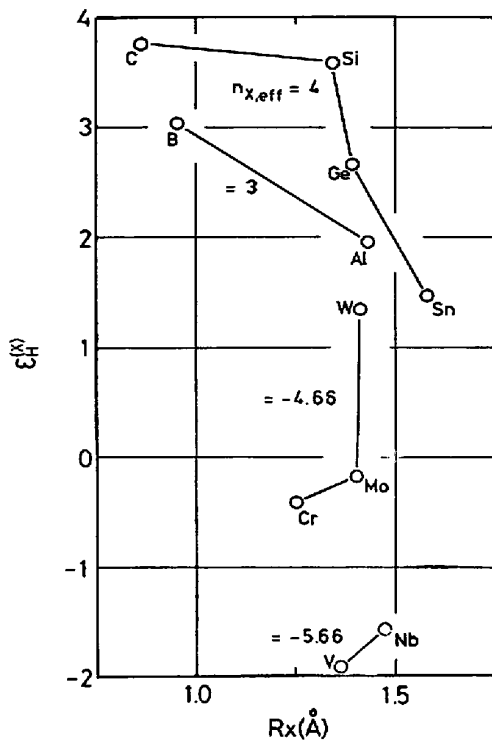


Fig. 18. Relation between $\epsilon_H^{(X,9)}$ and $R_X^{(7)}$ for the element X which has the same value of $n_{X,eff}$.

以上の範囲では、 R_X の増加とともに減少する傾向が明瞭であり、負の場合にはその絶対値が、 R_X の小さい範囲では増加し、ある値以上になると減少する傾向が読みとれる。そして以上の Fe-Mn-X, Fe-H-X, Fe-N-X 系の $\epsilon_2^{(X)}$ (2 は Mn, H, N などの第2成分を示す) の絶対値と R_X との対応関係を重ねあわせてみた場合、 R_X の増加とともに $\epsilon_2^{(X)}$ の絶対値は、 R_X がほぼ 1.2 から 1.5 Å の範囲で最大値を示すという共通の傾向を持つ可能性が指摘できる。しかしそれぞれの単独の系においては、このような最大値を示すかどうかを確かめるのに必要な測定値がまだ十分に得られていないのが現状であり、しかも相互作用母係数の測定精度の問題をも考慮するならば、今後の研究によつてなお慎重に上記相互作用母係数と R_X との対応関係を検討していくことが必要であろう。

5.2 $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ の温度依存性について

本測定と前報¹⁾ で得られた $\eta_{Mn}^{(X)}$ (Table 2 参照) と $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ (Table 1 参照) との関係を Fig. 20 に示す。両者の関係は原点を通る直線関係にあるとみなすことができ、Fig. 20 に示す直線は最小二乗法を用いて求めたものであり次式で与えられる。

$$\eta_{Mn}^{(X)} = 120 \epsilon_{Mn}^{(X)} \quad (12)$$

(12) 式を (13)¹⁰⁾ 式に代入すれば (14) 式が得られる。

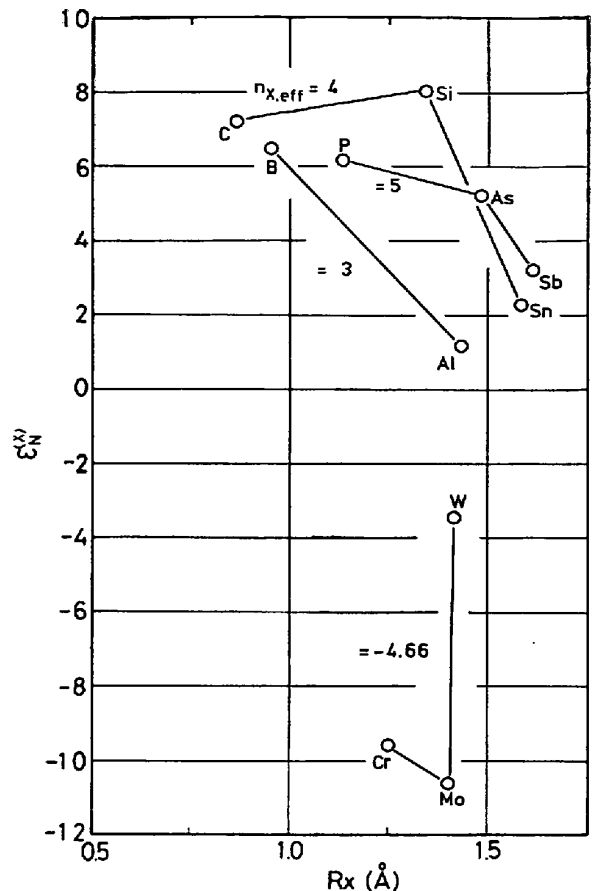


Fig. 19. Relation between $\epsilon_N^{(X,9)}$ and $R_X^{(7)}$ for the element X which has the same value of $n_{X,eff}$.

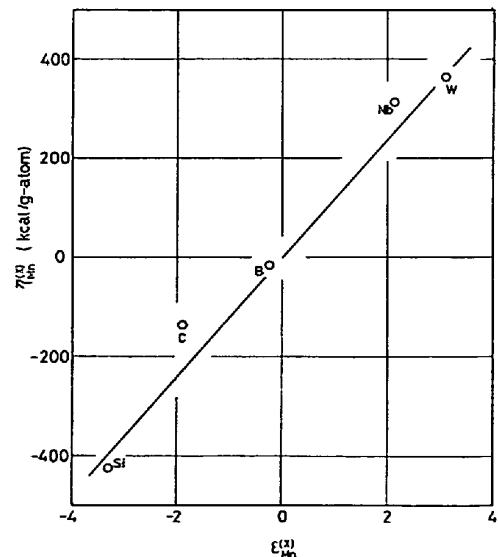


Fig. 20. Relation between $\eta_{Mn}^{(X)}$ and $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ at 1570°C. $\eta_{Mn}^{(X)}$ values are given in Table 2. $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ values were obtained by present work and MUKAI et al.¹⁾

$$\epsilon_2^{(3)} = \eta_2^{(3)} / RT - \sigma_2^{(3)} / R \quad (13)$$

$$\sigma_2^{(3)} = 63.1 \epsilon_{Mn}^{(X)} \quad (14)$$

(12), (13), (14) 式より (15) 式が得られる.

$$(\epsilon_{Mn}^{(X)})_T = (60\,300/T - 31.7) (\epsilon_{Mn}^{(X)})_{1843} \dots \dots (15)$$

ここで $(\epsilon_{Mn}^{(X)})_T$, $(\epsilon_{Mn}^{(X)})_{1843}$ はそれぞれ温度 TK , 1843 K における $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ である. (15) 式より $(\epsilon_{Mn}^{(X)})_{1843}$ が与えられれば, 測定温度付近 ($1\,545 \sim 1\,620^\circ\text{C}$) の任意の温度での $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ の予測が可能になる.

(12), (14) 式に示すような $\eta_2^{(3)}$ と $\epsilon_2^{(3)}$ あるいは $\sigma_2^{(3)}$ と $\epsilon_2^{(3)}$ との比例関係はすでに Fe-N-X 系などにおいて明らかにされ⁵⁾ $\eta_N^{(X)} = 7.0\epsilon_N^{(X)}$, $\sigma_N^{(X)} = 1.75\epsilon_N^{(X)}$ が得られている. しかしその比例定数は Fe-Mn-X 系の方が Fe-N-X 系より, $\eta_2^{(3)}$ の場合で 17 倍, $\sigma_2^{(3)}$ の場合で 36 倍も大きい. その結果 $1\,570^\circ\text{C}$ においてエントロピー項に対するエンタルピー項の比 $T\sigma_2^{(3)}/\eta_2^{(3)}$ は, Fe-N-X 系の $1\,600^\circ\text{C}$ における 0.47 ,⁵⁾ Fe-H-X 系の $1\,592^\circ\text{C}$ における 0.66 ⁵⁾ よりはるかに高い 0.97 となり, また LUPIS ら¹¹⁾ によつて与えられた特性温度 τ は $1\,900\text{K}$ となって Fe-N-X 系の $3\,900\text{K}$ ¹¹⁾ あるいは Fe-H-X 系の $2\,800\text{K}$ ¹¹⁾ よりかなり低い値が得られる. また以上の事実より同じ相互作用母係数の値に対して, $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ の方が $\epsilon_N^{(X)}$, $\epsilon_H^{(X)}$ に比べて $1\,600^\circ\text{C}$ 附近ではるかに強い温度依存性を示すことがわかる.

BOL'SHOV ら¹²⁾ は各成分元素が置換型を形成する 3 成分系合金に対して LUPIS ら¹³⁾ の準化学的モデルの取扱いをもとにして相互作用エネルギーおよび配位数 Z が温度に依存しない場合に次式を得た.

$$\eta_2^{(3)} = -ZRT \left(1 - \frac{\epsilon_2^{(3)}}{Z} \right) \ln \left(1 - \frac{\epsilon_2^{(3)}}{Z} \right) \dots \dots (16)$$

本測定結果 $\eta_{Mn}^{(X)}$, $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ を (16) 式に代入するとしかし Z は $10^{-7} \sim 10^{-14}$ の桁数になり, $\eta_{Mn}^{(X)}$ と $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ との関係は (16) 式で説明できないことが明らかである. すでに LUPIS ら¹³⁾ は, 準化学的モデルは自由エネルギーの諸パラメータを取扱うには有効であるが, 実際の溶体のエンタルピー, エントロピーの諸パラメータの取扱いにこれを応用することはほとんど価値のないことがわかつたと述べている. したがつて, (16) 式の導出の際の仮定, すなわち相互作用エネルギーと Z の温度依存性が無視できるとする仮定が妥当なものであるとすれば (この妥当性の検討は今後の研究課題であるが), 上記の結果は LUPIS らのこの指摘¹³⁾ とよく一致するものであるとみなすことができる.

6. 結 言

溶融鉄合金中の Mn 活量係数におよぼす合金元素の影響を密閉アルミナカプセルを用いた closed chamber method により測定し, 次に示す結果を得た.

(1) $1\,570^\circ\text{C}$ において次に示す相互作用助係数の値を得た.

$$\begin{aligned} e_{Mn}^{(B)} &= -0.0236 & [\%B] < 2.8 \\ e_{Mn}^{(Cr)} &= 0.0039 & [\%Cr] < 3.2 \\ e_{Mn}^{(Mo)} &= 0.0046 & [\%Mo] < 3.2 \\ e_{Mn}^{(Nb)} &= 0.0073 & [\%Nb] < 4.5 \\ e_{Mn}^{(Ta)} &= 0.0035 & [\%Ta] < 4.6 \\ e_{Mn}^{(W)} &= 0.0071 & [\%W] < 3.3 \end{aligned}$$

(2) $e_{Mn}^{(B)}$, $e_{Mn}^{(Nb)}$, $e_{Mn}^{(W)}$ の温度依存式

$$\begin{aligned} e_{Mn}^{(B)} &= -180(1/T) + 0.074 \quad (1\,550 \sim 1\,600^\circ\text{C}) \\ e_{Mn}^{(Nb)} &= 413(1/T) - 0.217 \quad (1\,550 \sim 1\,600^\circ\text{C}) \\ e_{Mn}^{(W)} &= 236(1/T) - 0.120 \quad (1\,550 \sim 1\,600^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

より, $h_{Mn}^{(X)}$, $s_{Mn}^{(X)}$ に関して次の結果を得た.

$$\begin{aligned} h_{Mn}^{(B)} &= -824 & \text{cal/g-atom} \\ s_{Mn}^{(B)} &= -0.34 & \text{cal/(g-atom}\cdot\text{deg)} \\ h_{Mn}^{(Nb)} &= 1\,890 & \text{cal/g-atom} \\ s_{Mn}^{(Nb)} &= 0.99 & \text{cal/(g-atom}\cdot\text{deg)} \\ h_{Mn}^{(W)} &= 1\,080 & \text{cal/g-atom} \\ s_{Mn}^{(W)} &= 0.55 & \text{cal/(g-atom}\cdot\text{deg)} \end{aligned}$$

(3) 相互作用母係数 $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ と $n_{X, \text{eff}}$ との間には相関係数 -0.83 の直線関係が見い出された. 同一有効自由電子数をもつ X 成分同志の相互作用母係数を X 成分元素の原子半径 R_X と対応させた結果, Fe-Mn-X 系だけでなく, Fe-H-X, Fe-N-X 系においても, 相互作用母係数の絶対値が R_X の増加とともに最大値を経て減少するという共通の傾向を示す可能性のあることを指摘した.

(4) $\eta_{Mn}^{(X)}$ あるいは $\sigma_{Mn}^{(X)}$ と $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ との間には, $\eta_{Mn}^{(X)} = 120 \epsilon_{Mn}^{(X)}$, $\sigma_{Mn}^{(X)} = 63.1 \epsilon_{Mn}^{(X)}$ なる関係が得られ, この結果をもとにして次式および特性温度 $1\,900^\circ\text{K}$, エントロピー項に対するエンタルピー項の比 $T\sigma_{Mn}^{(X)}/\eta_{Mn}^{(X)} = 0.97$ を得た.

$$(\epsilon_{Mn}^{(X)})_T = (60\,300/T - 31.7) (\epsilon_{Mn}^{(X)})_{1843}$$

これらの結果は $\epsilon_N^{(X)}$, $\epsilon_H^{(X)}$ の場合と大きく異なり, また同じ相互作用母係数の値における $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ の温度依存性が $\epsilon_N^{(X)}$, $\epsilon_H^{(X)}$ より著しく大きいことを示している.

本研究に対して木下繁人君, 葉石敬之君, 山根政博君九州工業大学藤本京子技官, 中原功助手, 日立金属(株)のご協力を得ましたことを深く感謝致します.

文 献

- 1) 向井楠宏, 内田秋夫: 鉄と鋼, 60(1974), p. 325
- 2) H. SCHENCK, M. G. FROBERG, and E. STEINMETZ: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 671
- 3) Chou Yuan-Hsi: Freiberg. Forsch. -H., B15 (1957), p. 18
- 4) M. OHTANI: Sci. Sep. RITU., A9(1957),

- p. 426
- 5) J. CHIPMAN and D. A. CORRIGAN: Applications of Fundamental Thermodynamics to Metallurgical Processes, (1967), p. 23 [Gordon and Breach Publishers]
- 6) 加藤栄一, 折茂尚夫: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 1165
- 7) Landolt-Börnstein, 6. Aufl., Bd. I/4, (1955), p. 529 [Springer-Verlag]
- 8) 岩波理化学辞典(玉虫文一, 他編), 第3版, (1971), p. 526 [岩波書店]
- 9) H. SCHENCK and E. STEINMETZ: Wirkungsparmeter von Begleitelementen flüssiger Eisenlösungen und ihre gegenseitigen Beziehungen, 2. erg. Aufl., Stahleisen Sonderberichte, Heft 7 (1968), p. 38, [Verlag Stahleisen m.b.H.]
- 10) C.H.P. LUPIS and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p. 829
- 11) C.H.P. LUPIS and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 130
- 12) L. A. Bol'shov, V. A. Grigoryan, and A. Ya. Stomakhin: Izv. VUZov, Cher. Met., (1973) 1, p. 53
- 13) C.H.P. LUPIS and J. F. ELLIOTT: Acta Met., 14(1966), p. 1019
-