

論 文

UDC 669.1-404 : 536.7 : 669.784 : 546.127

Fe-C 2 元系溶体の熱力学的研究*

上 田 陽**・藤村 侯夫***・盛 利 貞****

Thermodynamics of Liquid Iron-Carbon Solutions

Akira UEDA, Kimio FUJIMURA, and Toshisada MORI

Synopsis:

The activity of iron in liquid iron-carbon solutions has been determined in the whole range of carbon concentration up to its saturation at 1 550° and 1 630°C by measuring the rate of effusion of iron vapor through the orifice of alumina cells. It is found that the rate of effusion of iron through the orifice per unit time and unit orifice area at a constant temperature is constant independent of the orifice area.

The logarithm of activity coefficient of iron expressed in atom fraction unit is proportional to the square of atom ratio of carbon to iron at each temperature.

The activity coefficient of carbon is calculated from the value of that of iron by integrating the Gibbs-Duhem equation. The interaction parameters of carbon in liquid iron-carbon solutions have been expressed as a function of temperature and the concentration of carbon either in atom fraction or in weight percentage unit in the whole range of carbon up to its saturation.

Partial molar enthalpy and entropy of mixing of carbon in iron-carbon solutions are calculated as the function of atom fraction of carbon.

The obtained thermodynamic values are compared with those of other authors.

1. 緒 言

溶鉄中の炭素の活量の測定方法には、CO-CO₂ 混合ガス¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾あるいはCH₄-H₂ 混合ガス⁶⁾と平衡させる方法、Cイオンを含む電解質を用いた起電力測定法⁷⁾、蒸気圧測定法として鉄の蒸発速度を測定する方法⁸⁾あるいはキャリア-ガス法による鉄の蒸気圧測定法⁹⁾がある。

ガス平衡法はガスの混合比が比較的大なるための調整の困難さ、さらに炭素析出反応のためCO-CO₂ 混合ガス法ではC濃度の高い範囲(約1%C以上)での測定は困難であり、CH₄-H₂ 混合ガス法では高炭素側でもかなりCH₄の小さな混合比を必要とするため測定は同様に困難である。また起電力測定法ではセルを構成する容器あるいは電解質スラグと試料との副反応などのためか、測定値はかなりのばらつきが見られる。

鉄の蒸発速度を測定する方法はSHUI, POLYAKOV, and SAMARIN⁸⁾が試み、炭素飽和濃度までの全濃度範囲にわたって測定値が得られるので、本研究では同様の方法を用いて1 550°および1 630°Cにおける鉄の活量を炭素飽和までの全濃度域で実測した。さらにこれらの測定

値から炭素の活量およびFe-C 2元系溶体の炭素の熱力学的諸性質についても検討したので以下その結果を報告する。

2. 実験の原理

BELTON and FRUEHAN¹⁰⁾¹¹⁾はFe-Al系(1 600°C)、Ag-Al系(1 340°C)、Sn-Ag系(1 300°C)およびFe-Ni系(1 600°C)について、質量分析法によつて各系の各成分の活量を決定しているが、この場合成分イオン強度比を求める限りKnudsenの領域をこえる場合においても定常状態の成分の分圧比は平衡蒸気圧の比に等しいことを実験的に証明している。これは合金成分の活量を求める場合に、真の蒸気圧でなくても定常状態における成分気体の単位時間、単位面積当りの蒸発量の比を求めれば活量を求めることができることを示唆している。

さてKnudsenの条件が成立する場合は、セル内の気相の圧力は液相の平衡蒸気圧に等しいから、Fe-C合金溶体あるいは熔融純鉄の液面*から単位時間に蒸発するFeの量と、気相から液面に凝縮するFeの量は等しい。

* 厳密には有効表面積

* 昭和49年11月本会講演大会にて発表 昭和50年4月21日受付 (Received April 21, 1975)

** 新日本製鉄(株)広畑製鉄所 (Hirohata works, Nippon Steel Corp.)

*** 関西大学工学部 工博 (Kansai University)

**** 京都大学工学部 工博 (Kyoto University, Yoshida honmachi Sakyo-ku, Kyoto 606)

そこで気相の圧力を P とすれば、気体分子運動論から、セルの器壁単位面積当り単位時間に衝突する気体 Fe 分子の量は

$$P(M/2\pi RT)^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

で与えられる¹²⁾。 M は Fe の分子量、 R は気体定数、 T は絶対温度 $^{\circ}K$ である。したがって Fe-C 合金溶体における平衡蒸気圧を P_e 、液表面積を S とすれば、単位時間当りの凝縮量 W は

$$W = \alpha P_e S (M/2\pi RT)^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

である。 α は凝縮係数である。気液両相が平衡状態であれば、単位時間当りの溶体からの Fe の蒸発量は同じく W である。

溶融純鉄の同じ温度 $T^{\circ}K$ における平衡蒸気圧を P_e° とすれば、Fe-C 合金溶体の Fe の活量 a_{Fe} は次式で与えられる。

$$a_{Fe} = P_e / P_e^{\circ} \dots\dots\dots (3)$$

そこで溶融純鉄の $T^{\circ}K$ における単位時間当りの液表面積 S° からの蒸発量を W° 、凝縮係数を α° とすれば、(2)、(3) 式より次式が得られる。

$$a_{Fe} = \frac{W/\alpha S}{W^{\circ}/\alpha^{\circ} S^{\circ}} \dots\dots\dots (4)$$

さてセルのオリフィスから気体 Fe が流出する場合、オリフィス径が大でセル内は平衡蒸気圧にはならないが均一な定常圧を示すものと仮定すると、このような定常状態における Fe 気体の物質収支は単位時間当り

$$(\text{蒸発量}) - (\text{凝縮量}) = (\text{流出量}) \dots\dots\dots (5)$$

であるから、定常圧を P とすれば

$$W - \alpha PS (M/2\pi RT)^{1/2} = kPh (M/2\pi RT)^{1/2} \dots\dots (6)$$

ただし k は Clausing factor¹³⁾、 h はオリフィスの断面積である。

(2)、(6) 式より

$$P_e = \left(1 + \frac{kh}{\alpha S}\right) P \dots\dots\dots (7)$$

溶融純鉄の場合、セルおよびオリフィスを Fe-C 溶体の場合と同一にすれば平衡圧 P_e° 、定常圧 P° は

$$P_e^{\circ} = \left(1 + \frac{kh}{\alpha^{\circ} S^{\circ}}\right) P^{\circ} \dots\dots\dots (8)$$

で示される。

したがって

$$a_{Fe} = \frac{1 + \frac{kh}{\alpha S}}{1 + \frac{kh}{\alpha^{\circ} S^{\circ}}} \cdot \frac{P}{P^{\circ}} \dots\dots\dots (9)$$

しかも単位時間当りのオリフィスからの流出量を m とすれば

$$m = kPh (M/2\pi RT)^{1/2} \dots\dots\dots (10)$$

であるから、純鉄の場合を m° とすると

$$\frac{P}{P^{\circ}} = \frac{m/h}{m^{\circ}/h} \dots\dots\dots (11)$$

m/h あるいは m°/h はオリフィスの単位面積、単位時間当りの気体 Fe の流出量であるから、これを Δw あるいは Δw° とすれば (9)、(11) 式より

$$a_{Fe} = \frac{1 + \frac{kh}{\alpha S}}{1 + \frac{kh}{\alpha^{\circ} S^{\circ}}} \cdot \frac{\Delta w}{\Delta w^{\circ}} \dots\dots\dots (12)$$

セルの器壁に対する凝縮係数は気体 Fe に関する限り

$$\alpha = \alpha^{\circ} (\approx 1^{12)}) \dots\dots\dots (13)$$

と考えてよいが、純鉄の液表面と Fe-C 溶体の表面に対しては、黒鉛の飽和溶解度が小さいことを考慮すると

$$\alpha \leq \alpha^{\circ} \dots\dots\dots (14)$$

であろう。また純鉄と Fe-C 溶体との有効表面積も異なるであろうが、 α あるいは有効表面積の値は不明であるので、(12) 式の右边第 1 項は実験誤差の範囲内で 1 に等しいと仮定すると

$$a_{Fe} = \Delta w / \Delta w^{\circ} \dots\dots\dots (15)$$

となる。したがって実験的に Δw 、 Δw° を求めると (15) 式から a_{Fe} を求めることができる。前述の BELTON and FRUEHAN⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ の研究結果は (15) 式が成立することを示している。

3. 実験方法

3.1 実験材料

原料純鉄の化学成分を Table 1 に示した。Fe-C 2元

Table 1. Chemical composition of pure iron. (%)

C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr
0.001	0.001 ~0.003	<0.01	<0.005	<0.01	<0.01
Al	O	N	Ti	V	
<0.003	<0.003	0.0010	<0.005	<0.001	

Table 2. Carbon content of Fe-C mother alloys.

Heat No.	%C	Heat No.	%C	Heat No.	%C
153	5.29	148	3.13	138	1.03
143	5.25	139	2.99	157	0.76
150	4.99	147	2.15	159	0.64
140	4.74	135	2.03	145	0.51
156	4.56	162	1.71	155	0.45
136	4.33	141	1.58	158	0.28
146	4.00	152	1.47	161	0.20
144	3.62	151	1.12	160	0.090

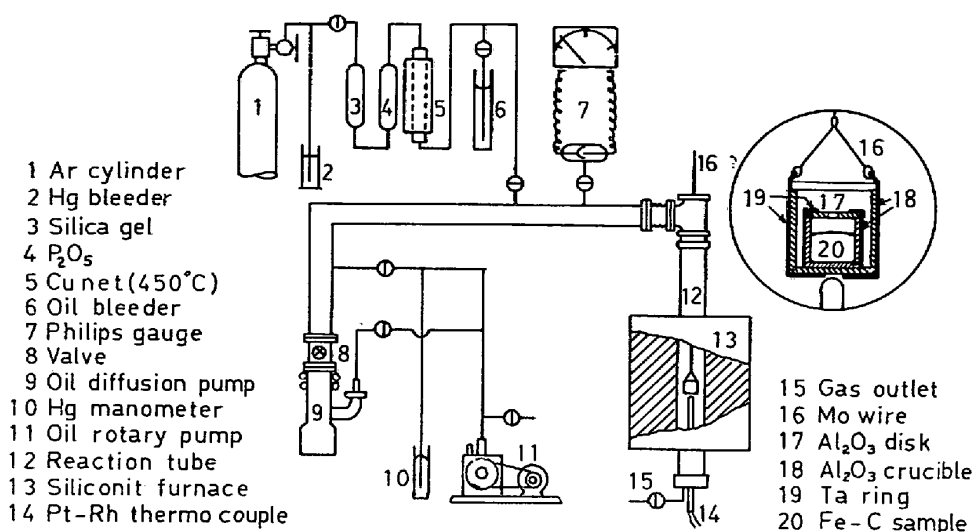


Fig. 1. Experimental apparatus.

系合金は高周波誘導加熱装置により、Table 1 に示す純鉄に高純度黒鉛（灰分<0.1%）を加炭材として添加し、アルミナるつぽに約 100 g を装入し、1600°C で真空溶解した。この凝固試料を破碎したのち再び同様の条件で約 1 hr 再溶解して成分の均一化をはかった。こうして作成した Fe-C 母合金の C 含有量を Table 2 に示した。

3.2 実験装置

実験装置の概略を Fig. 1 に示した。溶解炉には堅型管状シリコンニット炉を使用し、高アルミナ反応管（外径 60 mm）は上部を排気系に接続し内径約 40 mm の L 型鋼管から主バルブを通して油拡散ポンプに直結した。真空度の測定は図のように L 型鋼管の一端近くにフィリップス電離真空計を取り付けた。試料を入れたるつぽは Mo 線（0.5 ϕ ）で吊し、反応管の上部に取り付けたシリコンゴムを通して真空を保持したまま外部から容易に上下できるようにした。試料は炉の均熱帯の中央部に懸吊固定し、その直下に白金ロジウム熱電対（30:6）をアルミナ保護管に入れて炉の下部から挿入し保護るつぽの底に接触するように固定した。

3.3 実験方法の詳細

3.3.1 試料の設置状態

試料はアルミナるつぽ（外径 20, 高さ 10 mm）に入れ、オリフィスをあけたアルミナ板（径 20, 厚さ 2 mm）で蓋をする。アルミナの蓋が実験中にずれないようにするため、Ta リングで図のように上部および側面からおさえた。オリフィスの径は 1.0, 1.5, 3.0, 5.0 および 7.0 mm の 5 種類（Photo. 1）で、その径は拡大投影機を使用し ± 0.01 mm の精度で測定した。

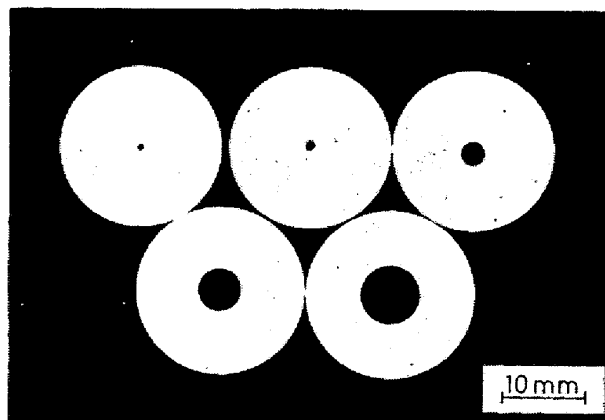


Photo. 1. Alumina disks.

3.3.2 温度測定

熱電対は Au および Pd の溶融点をワイヤー法で測定し補正した。

実験炉は ± 1 deg の均熱帯 76 mm を有しており、試料はその中心部に懸吊固定した。溶鉄の温度は Fig. 1 に示したように下部から測定した場合と、上部から直接試料中に浸漬して測定した場合とで、両者の温度差は 1 deg 以内におさまった。したがってこの方法で 1550° および 1630°C に保持した場合 ± 2 deg の範囲内に保たれている。

3.3.3 鉄の蒸発量の測定

真空中でオリフィスを通って流出する鉄の蒸発量を測定するため、前記の純鉄あるいは Fe-C 母合金 12.5 $\pm$ 0.1 g をアルミナるつぽに入れ、試料とるつぽおよびディスクの全重量を秤量し、溶解前の重量を w_1 とする。秤量後 Fig. 1 の保護るつぽに入れ、反応管の最上部に Mo 線で吊した。

溶解開始時の真空度は 5×10^{-5} Torr とした。均熱帯の温度が所定の温度に到達すれば直ちに試料を均熱帯の所定の位置におろした。この場合指示温度はいつたん 100 deg 程度に低下するが、1550°C の場合は 9 min, 1630°C の場合には 8 min でそれぞれの温度まで回復させ、試料が所定の温度に達してから 5 min 経過後 60 min 間同一温度に保持した。ただし試料が溶解するまでの時間は、試料中の C 濃度により溶融点異なるため同一でなかった。以上の溶解過程を図式的に示すと Fig. 2 のようになる。なお一定温度に保持している間の真空度は $5 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-5}$ Torr であった。試料は一定温度に合計 65 min 間保持したのち、すみやかに反応管上部の水冷部に引き上げ、真空中で冷却し、取り出して試料・るつぼおよびディスクの全重量 w_2 を秤量した。

保持時間 (60 min) 中の鉄の蒸発量は、純鉄あるいは同一炭素濃度の試料について Fig. 2 に示したように、試料が所定温度に達して 5 min 経過後冷却した場合の蒸発量 w' を測定しておき、加熱冷却時の蒸発量を補正した。すなわち 60 min 間の正味の鉄の蒸発量 w は (16) 式で求められる。

$$w = w_1 - w_2 - w' \dots \dots \dots (16)$$

補正量 w' を決定する場合に、ディスクは 65 min 保持を行なったものと同一のディスクを使用した。

測定に使用したるつぼおよびディスク自体の加熱前後での重量変化は秤量誤差の範囲内であった。

試料の C 濃度については 5 min 間溶解したのちの C 濃度と、65 min 間保持したのちの C 濃度とを比較すると後者がわずかに増加する傾向があつたが、その差は僅小なのでこれらの平均値をその試料の C 濃度として採用した。

3.3.4 Fe-C 2 元系溶体の炭素飽和溶解度の測定

炭素飽和溶解度の測定はシリコニット炉を用い、黒鉛

るつぼ (内径 10, 深さ 20 mm) 中に Fe-C 母合金 (4.99%C) 約 7 g を入れて真空中で昇温し、1630°C で 90¹⁴⁾ min 間保持後ただちに冷却して試料表面を研磨したのち C 分析に供した。なお 1550°C における炭素飽和溶解度の値は当研究室における測定値 5.31%¹⁴⁾ を用いた。

炭素分析には国際電気 (株) 製クーロマチック C を使用した。

3.3.4 クヌーゼンセル型質量分析法による蒸気種の調査

クヌーゼンセル型質量分析計 (日立 RM-6K)¹⁵⁾ により試料とアルミナるつぼ (SSA-S) との反応性を調査するため、1550° あるいは 1630°C における生成蒸気種を調べた。試料としては純鉄、1.49%C および 3.0%C の Fe-C 合金を用いた。

4. 実験結果

4.1 Fe-C 2 元系溶体の 1630°C における炭素飽和溶解度

3.3.4 に記した方法で得られた 2 度の実験結果はいずれも 5.51% で一致した。従来の諸式^{16)~19)} による計算

Table 3. Graphite solubility in liquid iron at 1630°C.

Present study	CHIPMAN et al. ¹⁶⁾	KITCHENER et al. ¹⁷⁾	NEUMANN et al. ¹⁸⁾	TURKDOĞAN et al. ¹⁹⁾
5.51%	5.48%	5.46%	5.49%	5.56%

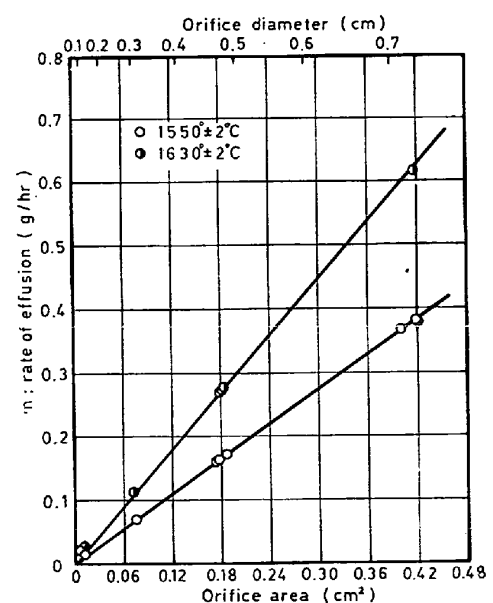


Fig. 3. Relation between rate of effusion of iron and orifice area.

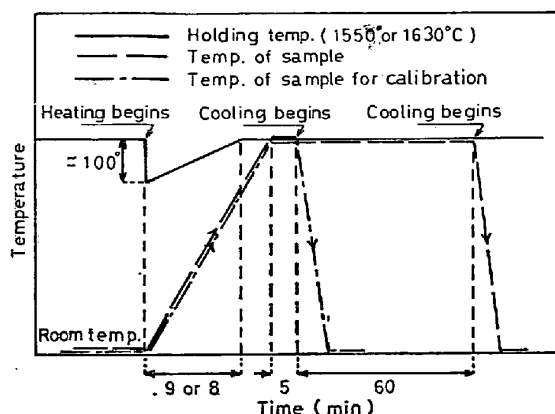


Fig. 2. Melting process of sample.

結果を比較すると Table 3 のとおりでよく一致している。

4.2 鉄の蒸発量に及ぼすオリフィス径の影響

オリフィスの直径は 0.75~0.76, 1.30, 3.07~3.14, 4.75~4.92 および 7.18~7.32 mm の 5 種類に大別して比較検討した。

4.2.1 純鉄におけるオリフィスの影響

1550° および 1630°C において上記 5 種類のオリフィスについて熔融純鉄からの鉄の蒸発量を測定し、その結果を Fig. 3 に示した。この結果から鉄の蒸発速度はオリフィスの面積に比例することを確認した。オリフィス径の小さい領域においてはやや高い値を示したが、径が大きくなると図から明らかなようにオリフィスの単位面積、単位時間当たりの鉄の蒸発量はオリフィス径に無関係に各温度で一定となった。

4.2.2 Fe-C 2 元系溶体における鉄の活量に及ぼすオリフィスの影響

1550° および 1630°C において前記と同様の実験を炭素濃度約 2% の試料について行ない、鉄の蒸発量を純鉄のそれと比較して (15) 式により鉄の活量を求め、

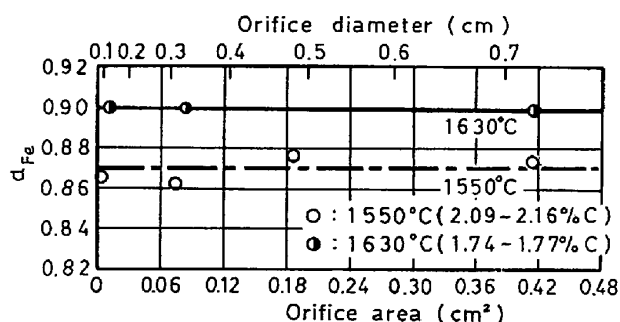


Fig. 4. Relation between a_{Fe} and orifice area.

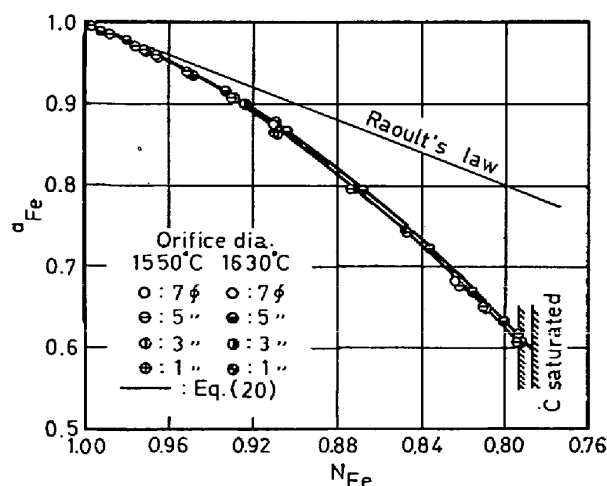


Fig. 5. Activity of iron in Fe-C alloys at 1550° and 1630°C.

オリフィス径の影響を調べた結果を Fig. 4 に示した。この結果からオリフィス径したがってオリフィスの面積の変化によつて鉄の活量は変化しないことがわかった。

4.3 Fe-C 2 元系溶体における鉄の活量

1550° および 1630°C において種々の炭素濃度の試料について鉄の蒸発量を測定し、上記と同様にして鉄の活量を計算した。

こうして求めた a_{Fe} をモル分率 N_{Fe} に対して図示すると Fig. 5 のようになる。

5. 考 察

5.1 試料溶体とるつぼとの反応について

実験後のるつぼおよびディスクを Photo. 2 に例示したが、試料はいずれもるつぼに固着することはなく、るつぼの断面も全く変色しておらず、試料とるつぼとの反応は肉眼では認められない。るつぼの上半部およびディスクの裏側は鉄の蒸着によつて灰色を呈するが、粒鉄の凝集はない。るつぼと Fe-C 溶体との反応を調査するため実験後の試料の数個について Al 分析を行なった結果は最大 0.06% であつた。クヌーゼンセル型質量分析法によつて生成する蒸気種を調査した結果は前記 3 種類の試料のいずれについても Fe^+ , Al^+ イオンが認められ Fe-C 合金の場合はいずれも CO^+ イオンが認められた。電子増倍管の 2 次電子放出効率 (EM) については現在理論的補正法がないため、成分圧比も絶対圧力も求めることはできなかつたが、 Fe^+ に対する Al^+ のイオン強度比*は Fe-C 合金で約 10%, 純鉄では約 5% であつた。 Al_2O_3 はどの試料についても認められなかつた。注目すべきことは Fe-C 合金では溶解後 30~60 min 間にわたつて CO のバブリング現象が認められたことであ

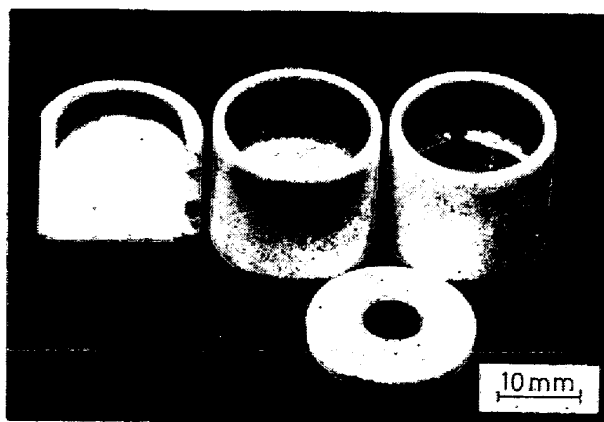


Photo. 2. Examples of alumina crucibles and a disk after experiments.

* イオン強度 I と (EM) および分圧 P との間には次の関係が成立する。

$$\frac{I_{Al^+}}{I_{Fe^+}} = \frac{(EM)_{Al^+} \cdot P_{Al}}{(EM)_{Fe^+} \cdot P_{Fe}}$$

る。バブリングは昇温直後にいちぢるしく 1550°C では昇温後数分で、また 1630°C では約 50 min で収まった。この結果から判断すると CO バブリングは主として最初から試料中に含有されている酸素と C とが反応して CO を生成し高真空中で加熱保持するため CO ガスを発生するが、これがほぼ発生し終つたのち、つばと C との反応による CO の発生はきわめて僅かであることを示している。そしてオリフィスの径が大なる場合は、CO ガスの発生があつたとしてもこれは加熱溶融の初期にほとんどその反応が終了し、所定温度に所定時間保持している間の C の損失は無視できる程度であり、分析値としては前述のとおり鉄の蒸発損失のため、C はむしろやや増加の傾向が認められた。また蒸気種中に Al⁺ が認められ、実験後の試料中に最大 0.06% の Al が分析で認められているから、試料溶体とつばとの反応が全くないわけではないが、たとえば Al₂O₃ の C による還元反応速度はきわめて小で、本実験の場合には Photo. 2 にも示したように無視してさしつかえないと考えられる。

5.2 Fe-C 2 元系溶体における鉄の活量と混合熱

Fig. 5 に示したように a_{Fe} と N_{Fe} との間に曲線関係が存在するが、 a_{Fe} を成分の濃度関数として表現するため種々の検討を行なつた結果、Fig. 6 に示したように鉄のラウル基準の活量係数 γ_{Fe} の対数と $(N_C/N_{Fe})^2$ との間に最もよい直線関係を見出した。すなわち最小 2 乗法によつて 1550°C および 1630°C において、つぎの 2 式が成立する。

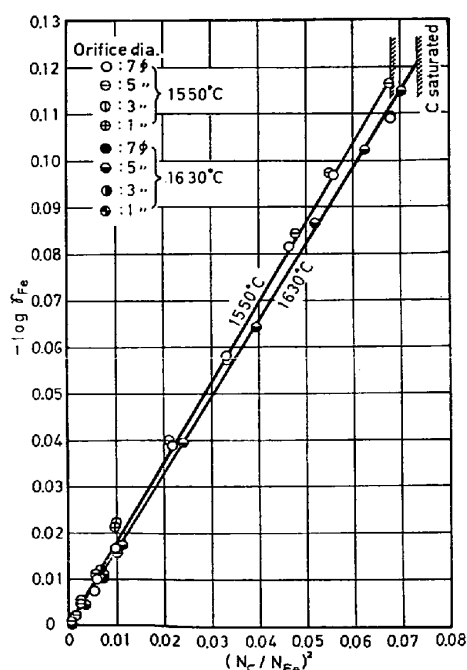


Fig. 6. Relation between $\log \gamma_{Fe}$ and $(N_C/N_{Fe})^2$.

$$\log \gamma_{Fe} = -1.707(N_C/N_{Fe})^2 : 1550^\circ\text{C} \quad \dots (17)$$

$$\log \gamma_{Fe} = -1.646(N_C/N_{Fe})^2 : 1630^\circ\text{C} \quad \dots (18)$$

これら 2 式の係数を $1/T$ の 1 次関数の形で表わすと

$$\log \gamma_{Fe} = (-2645/T - 0.256) \{N_C/(1-N_C)\}^2 \quad \dots (19)$$

したがつて a_{Fe} は次式で与えられる。

$$\log a_{Fe} = (-2645/T - 0.256) \{N_C/(1-N_C)\}^2 + \log(1-N_C) \quad \dots (20)$$

以上より a_{Fe} はラウルの法則より負に偏位し、その程度は 1550°C の値がやや大きい。 a_{Fe} に関する従来の研究²⁾⁴⁾⁸⁾⁹⁾²⁰⁾と比較すると、CHIPMAN の計算値²⁰⁾にほとんど一致し、また 1550°C における本研究結果は、SHUI, POLYACOV, SAMARIN⁸⁾の実験結果にも近い。

なお CHIPMAN の与えた a_{Fe} は

$$\log a_{Fe} = (-1700/T - 0.36) \{N_C/(1-N_C)\}^2 + \log(1-N_C) \quad \dots (21)$$

である。

つぎに本研究では Fig. 5 に見られるように、1550°C および 1630°C における鉄の活量のわずかな温度依存性を見出したので、鉄の混合熱 H_{Fe}^M をつぎのファント・ホフ式

$$\partial \log a_{Fe} / \partial (1/T) = H_{Fe}^M / 4.575 \quad \dots (22)$$

および (20) 式から計算し、その結果を Fig. 7 に示した。この図からわかるように H_{Fe}^M は N_C の濃度関数として与えられ 0 ~ -800 cal/mol になることがわかる。もつとも (22) 式を用いてエンタルピーの値を決定する場合には実測値が余程正確でないと比較的大きな誤差を生じやすく、RICHARDSON and DENNIS²⁾や SHUI ら⁸⁾が取り扱つたように a_{Fe} の温度依存性はないとして $H_{Fe}^M = 0$ とすることも考えられるが、CHIPMAN の (21) 式および DARKEN and GURRY²¹⁾の導いた次式

$$H_{Fe}^M = -21300 N_C^2 \quad \dots (22)$$

からの計算値と図示のとおりきわめてよく一致している。

5.3 Fe-C 2 元系溶体における炭素の活量

Fe-C 2 元系溶体の炭素の活量係数 γ_C は (23) 式に

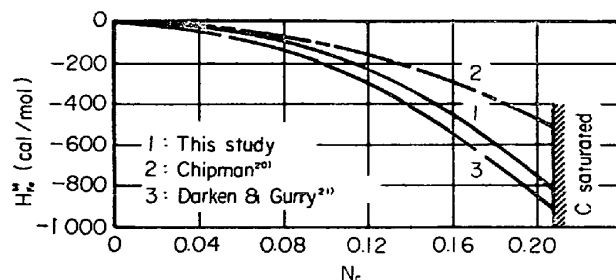


Fig. 7. Relation between H_{Fe}^M and N_C in Fe-C alloys.

よつて求められる。

$$\log \gamma_C = \log \gamma_{C(sat)} - \int_{N_{C(sat)}}^{N_C} (N_{Fe}/N_C) d \log \gamma_{Fe} \quad (23)$$

ここで $\gamma_{C(sat)}$ は炭素飽和濃度 $N_{C(sat)}$ でのラウル基準の炭素の活量係数である。

いつぼう (19) 式すなわち一般に $\log \gamma_{Fe} = \beta (N_C/N_{Fe})^2$ の両辺の微分を取れば

$$d \log \gamma_{Fe} = 2\beta (N_C/N_{Fe}) (1 - N_C)^{-2} dN_C \quad (24)$$

ただし β は一定温度で定数である。

(24) 式を (23) 式に代入すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} \log \gamma_C &= \log \gamma_{C(sat)} - 2\beta \int_{N_{C(sat)}}^{N_C} (1 - N_C)^{-2} dN_C \\ &= \log \gamma_{C(sat)} - 2\beta \{ (1 - N_C)^{-1} - (1 - N_{C(sat)})^{-1} \} \end{aligned} \quad (25)$$

1550°C および 1630°C における β , $N_{C(sat)}$ および $\gamma_{C(sat)}$ の数値を (25) 式に代入するとそれぞれ次式が得られる。

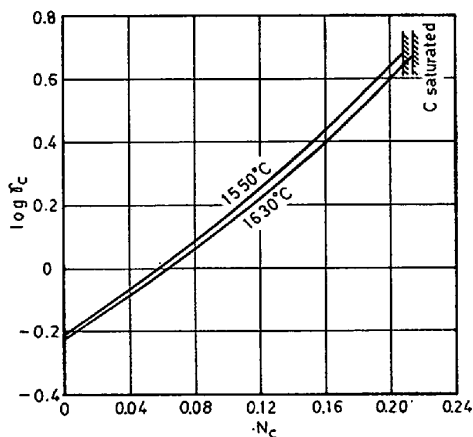


Fig. 8. Relation between $\log \gamma_C$ and N_C .

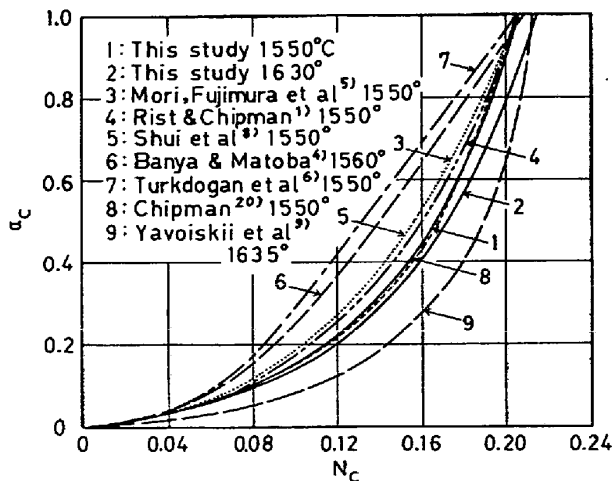


Fig. 9. Comparison of activity of carbon in Fe-C alloys.

$$\log \gamma_C = 3.414(1 - N_C)^{-1} - 3.620 : 1550^\circ\text{C} \quad (26)$$

$$\log \gamma_C = 3.292(1 - N_C)^{-1} - 3.514 : 1630^\circ\text{C} \quad (27)$$

これらの関係を Fig. 8 に示した。

(26), (27) 式から求められる γ_C と N_C の積を計算すれば、炭素の無限希薄溶体から飽和までのすべての濃度における a_C を求めることができる。計算の結果を従来の研究者の値とともに Fig. 9 に示した。

1550°C での活量曲線は RIST and CHIPMAN¹⁾, CHIPMAN²⁰⁾, 盛, 藤村ら⁵⁾ および SHUI ら⁸⁾ の曲線とかなりよく一致するが、萬谷, 的場⁴⁾ および TURKDOGAN ら⁶⁾ の曲線とは傾向が異なる。なお TURKDOGAN らの曲線は彼らの与えた H_C° , S_C° の値を用いて計算したものである。

1630°C での活量曲線は YAVOISKII ら⁹⁾ の実験結果, RIST and CHIPMAN¹⁾ および CHIPMAN²⁰⁾ が与えた式の 1630°C での計算値と比較したが、後の 2 者の計算値とかなりよく一致した。ただし図が見にくくなるので図では省略した。

5.4 Fe-C 2 元系溶体における炭素の活量係数と炭素濃度および温度との関係

(26), (27) 式において $\lim N_C \rightarrow 0$ とすれば、無限希薄における γ_C すなわち γ_C° が求められる。すなわち

$$\log \gamma_C^\circ = -0.206, \gamma_C^\circ = 0.62 : 1550^\circ\text{C} \quad (28)$$

$$\log \gamma_C^\circ = -0.222, \gamma_C^\circ = 0.60 : 1630^\circ\text{C} \quad (29)$$

$\log \gamma_C^\circ$ を絶対温度の逆数 $1/T$ の 1 次関数として示すと

$$\log \gamma_C^\circ = 694/T - 0.587 \quad (30)$$

モル比 y_C を用いて (26), (27) 式を書き直し、 y_C の係数も $1/T$ の 1 次関数の形で表わすと両式は次式にまとめられる。

$$\log \gamma_C = (5300/T + 0.507)y_C + (694/T - 0.587) \quad (31)$$

ここに $y_C = n_C/n_{Fe} = N_C/N_{Fe} = N_C/(1 - N_C)$ で、 n_C , n_{Fe} はモル数である。

さて $\log \gamma_C$ を求めるには以上のほかに実測値をもとに (23) 式の右辺第 2 項を図式積分しても求められるが、こうして求めた γ_C の値と (26), (27) 式による計算値とはきわめてよく一致した。

従来の文献に示された $\log \gamma_C$ の数式ならびにそれらの式によつて計算した γ_C° の値を Table 4 に示した。ただし濃度は N_C に統一して示してある。

本実験あるいは SHUI ら⁸⁾ の実験では a_{Fe} を求めて、

Table 4. Equations for $\log \gamma_C$ and comparison of the value of γ_C° .

Authors	$\log \gamma_C$	γ_C°	Temp. °C	Experimental method
Present authors	$\left(\frac{5300}{T} + 0.507\right) \frac{N_C}{1-N_C} + \left(\frac{694}{T} - 0.587\right)$	0.62 0.60	1550 1630	Effusion of Fe vapor
RIST & CHIPMAN ¹⁾	$(4350/T)[1 + 4 \cdot 10^{-4}(T - 1770)](2N_C - N_C^2) + \{(1180/T) - 0.87\}$	0.60 0.56	1550 1630	CO/CO ₂
SHUI, POLYAKOV & SAMARIN ⁸⁾	$4.30N_C - 0.21$	0.62	1550 ~1600	Effusion of Fe vapor
BANYA & MATOBA ⁴⁾	$6.40N_C + \frac{900}{T} - 0.75$	0.56 0.53	1550 1630	CO/CO ₂
TURKDOGAN et al. ⁶⁾	$5.0N_C - 0.25 \quad (N_C < 0.045)$	0.56	1600	CH ₄ /H ₂
MORI, FUJIMURA et al.	$2.33(2N_C - N_C^2) - 0.181$	0.66	1550	CO/CO ₂
CHIPMAN ²⁰⁾	$\left(\frac{3400}{T} + 0.72\right) \frac{N_C}{1-N_C} + \left(\frac{1180}{T} - 0.87\right) - \log(1 - 2N_C)$	0.60 0.58	1550 1630	Calculation
YAVOISKII et al. ⁹⁾	$6.162N_C - 0.725$	0.19	1635	Carrier gas

その数値から a_C あるいは γ_C を計算したが、その結果が CO-CO₂ 混合ガスと溶鉄とを平衡させ直接 a_C あるいは γ_C を求めた実験結果¹⁾²⁾⁵⁾²⁰⁾ とほぼ一致することから判断すると (15) 式は実験誤差の範囲内で成立すると考えてよいであろう。

5.5 Fe-C 2 元系溶体における炭素の相互作用母 (助) 係数と炭素濃度との関係

(31) 式を自然対数に書きかえて N_C で微分すると相互作用母係数が得られる。

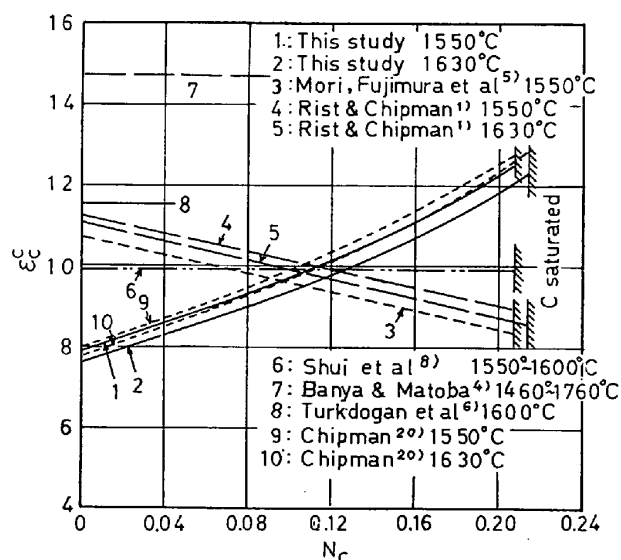
$$\frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial N_C} = \epsilon_C^\circ = 2.303 \left(\frac{5300}{T} + 0.507 \right) \frac{1}{(1-N_C)^2} \quad (32)$$

(32) 式によつて製鋼温度範囲でかつ炭素飽和までの任意の濃度における ϵ_C° を計算することができる。

1550° および 1630°C における ϵ_C° の値を Fig. 10 に示した。同図には比較のためほかの研究者の数値も併示した。

従来の多くの報告では ϵ_C° の炭素濃度依存性について詳細な検討はなされていないが、相互作用濃度母係数 (ϵ_C°) $N_C, N_X=0$ の値が ϵ_C° に近い ϵ_C^s や ϵ_C^{s1} , ϵ_C^{s2} の場合に N_C の増加とともに増加する²²⁾ ことを考えれば、 ϵ_C° が N_C によつて増加の傾向を示しても不自然ではなからう。

さらに相互作用濃度助係数 e_C° と ϵ_C° との間には (33)

Fig. 10. Relation between ϵ_C° and N_C .

式の関係が成立する。

$$2.303e_C^\circ = \epsilon_C^\circ \frac{100}{\frac{M_C \cdot M_{Fe}}{\left(\frac{\%C}{M_C} + \frac{100-\%C}{M_{Fe}}\right)^2} - \frac{1}{\frac{\%C}{M_C} + \frac{100-\%C}{M_{Fe}}}} \quad (33)$$

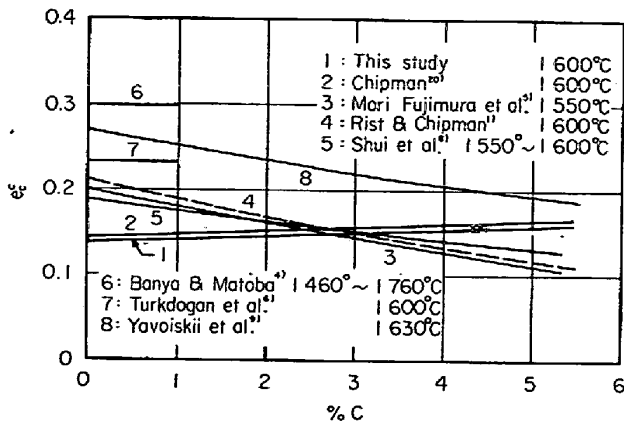


Fig. 11. Comparison of the relation between e_C^0 and %C among authors.

したがって (32) 式を (33) 式に代入すると、製鋼温度範囲で任意の炭素濃度における e_C^0 と %C との関係を求めることができる。すなわち

$$e_C^0 = \left(\frac{5300}{T} + 0.507 \right) \frac{100M_{Fe}}{(100 - \%C)^2 \cdot M_C} - \frac{1}{2.303} \cdot \frac{M_{Fe} - M_C}{\%C \cdot M_{Fe} + (100 - \%C)M_C} \dots (34)$$

1550° および 1630°C における e_C^0 と %C の関係を Fig. 11 に示した。 e_C^0 は炭素飽和まで %C に対してほぼ直線関係を示しているが炭素濃度および温度の影響はいずれも小さい。

5.6 Fe-C 2 元系溶体の熱力学関数

黒鉛が溶鉄に溶解してヘンリー基準の 1% 溶体を作る場合の反応 $C(\text{gra.}) = \underline{C}(1\% \text{ in Fe})$ に対する混合の部分モル自由エネルギー G_C^M は

$$G_C^M = RT \ln(\gamma_C^0 \cdot 0.5585/12.01) \dots (35)$$

であるから (30) 式を代入して整理すると次式を得る。

$$G_C^M = 3180 - 8.78T \dots (35)$$

また炭素の任意濃度における G_C^M は (31) 式より

$$G_C^M = 3180 + 24200 \frac{N_C}{1 - N_C} - \left(2.69 - 2.32 \frac{N_C}{1 - N_C} \right) T + 4.575T \log N_C \dots (37)$$

したがって炭素の混合の部分モルエンタルピー H_C^M 、および部分モルエントロピー S_C^M はそれぞれ次式で与えられる。

$$H_C^M = 3180 + 24200 \frac{N_C}{1 - N_C} \dots (38)$$

$$S_C^M = 2.69 - 2.32 \frac{N_C}{1 - N_C} - 4.575 \log N_C \dots (39)$$

溶鉄への炭素の溶解は吸熱反応で、無限希薄溶体で約 3200 cal/mol、炭素飽和濃度 ($N_C \approx 0.2$) 付近で約 9200

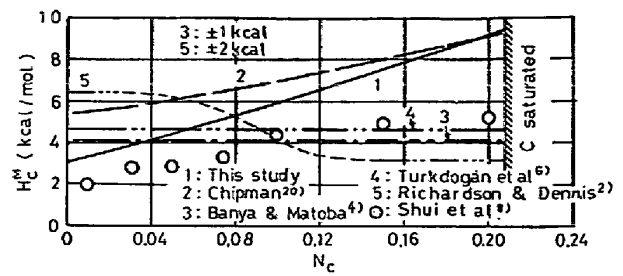


Fig. 12. Relation between H_C^M and N_C .

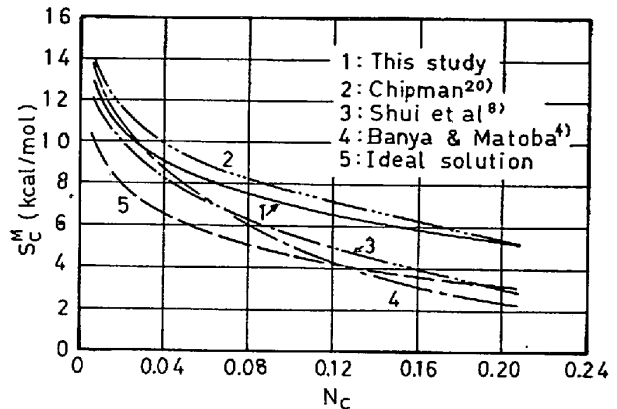


Fig. 13. Relation between S_C^M and N_C .

cal/mol となる。これらをほかの研究者の値と比較して Fig. 12 に示した。

つぎに混合の部分エントロピー S_C^M の値は理想溶体のそれより全般的に高く、 S_C^M と N_C との関係曲線 Fig. 13 に示すように上方へほぼ平行移動した形になっている。比較のため他の研究者の曲線も同図に併記した。 H_C^M 、 S_C^M はいずれも実験結果は CHIPMAN²⁰⁾ の計算値に比較的良好一致している。

6. 結 言

純鉄および Fe-C 2 元系溶体の真空中での鉄の蒸発速度を測定する方法で、1550° および 1630°C における鉄の活量を炭素飽和までの全濃度範囲で決定し、ギブス・デュエム式で炭素の活量を決定した。

(1) 鉄の単位時間、単位面積当りの蒸発速度はオリフィスの径に無関係に一定温度で一定である。ただしオリフィス径が約 1 mm 以下になると見掛けの蒸発速度は大となつたが、これは主として CO ガスの発生量が鉄の蒸発量に対しその比率で無視できなくなるためと思われる。CO 発生量の影響ならびに加熱冷却時の鉄の蒸発量の影響をできる限り排除した実験方法を採用した。

(2) 鉄の活量はラウルの直線より負に偏位し、実験範囲において、その活量係数は次式で与えられる。

$$\log \gamma_{Fe} = (-2645/T - 0.256) (N_C/1 - N_C)^2$$

(3) 炭素の活量係数は炭素飽和濃度までの全濃度範囲で次式で与えられる.

$$\log \gamma_c = (5300/T + 0.507)(N_c/1 - N_c) + (694/T - 0.587)$$

(4) 炭素の相互作用濃度母 (助) 係数は, 次式で与えられる.

$$\begin{aligned} \epsilon_c^0 &= 2.303(5300/T + 0.507)(1 - N_c)^{-2} \\ \epsilon_c^0 &= \left(\frac{5300}{T} + 0.507 \right) \frac{100 \cdot M_{Fe}}{(100 - \%C)^2 \cdot M_c} \\ &\quad - \frac{1}{2.303} \cdot \frac{M_{Fe} - M_c}{\%C \cdot M_{Fe} + (100 - \%C) M_c} \end{aligned}$$

(5) 溶鉄に炭素が溶解する場合の混合の部分モルエンタルピーおよびエントロピーはそれぞれ次式で与えられる.

$$H_c^m = 3180 + 24200 \frac{N_c}{1 - N_c}$$

$$S_c^m = 2.69 - 2.32 \frac{N_c}{1 - N_c} - 4.575 \log N_c$$

(6) 本実験結果は CHIPMAN の計算値にもつとも近い.

本実験を行なうに当つて質量分析法による蒸気種の調査に御協力下さつた一瀬英爾助教授ならびに工学修士山内隆氏に厚く御礼申し上げます.

文 献

- 1) A. RIST and J. CHIPMAN: Rev. Mét., 53(1956), p. 796
- 2) F. D. RICHARDSON and W. E. DUNNIS: Trans. Faraday Soc., 49(1953), p. 171
- 3) S. MARSHALL and J. CHIPMAN: Trans. ASM, 30(1942), p. 695
- 4) 万谷, 的場: 鉄と鋼, 48(1962), p. 925
- 5) 盛, 藤村, 岡島, 山内: 鉄と鋼, 54(1968), p. 321
- 6) E. T. TURKDOGAN, L. E. LEAKE and C. R. MASSON: Acta Met., 4(1956), p. 396
- 7) K. SANBONGI and M. OHTANI: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A5(1953), p. 263
- 8) SHUI TSEN-TSEI, A. YU. POLYAKOV and A. M. SAMARIN: Izv. VUZov, Cher. Met., (1959)11, p. 3
- 8) V. I. YAVOISKII, A. G. SVYASIN, A. P. VISHKAREV, N. K. BIN, D. A. ROMANOVICH and G. M. CHURSIN: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally, (1971) 3, p. 33
- 10) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: J. Phys. Chem., 71(1967), p. 1403
- 11) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: Trans. Met. Soc. AIME, 245(1969), p. 113
- 12) R. SPEICER and H. L. JOHNSTON: Trans. ASM, 42(1950), p. 283
- 13) P. CLAUSING: Ann. Physik, 12(1932), p. 961
- 14) 盛, 明田, 小野, 杉田: 鉄と鋼, 46(1960), p. 1429
- 15) 一瀬, 北尾, 盛: 鉄と鋼, 60(1974), p. 2119
- 16) J. CHIPMAN, R. M. ALFRED, L. W. GOTT, R. M. SMALL, D. M. WILSON, C. N. THOMSON, D. L. GUERNSEY and J. C. FULTON: Trans. ASM, 44(1952), p. 1215
- 17) J. A. KITCHENER, J. O. M. BOCKRIS and D. A. SPRATT: Trans. Faraday Soc., 48(1952), p. 608
- 18) F. NEUMANN, H. SCHENCK and W. PATTERSON: Giesserei, 23(1959), p. 1217
- 19) E. T. TURKDOGAN and L. E. LEAKE: JISI, 179(1955), p. 39
- 20) J. CHIPMAN: Met. Trans., 1(1970), p. 2163
- 21) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: Physical Chemistry of Metals, McGraw-Hill Book Co., New York(1953), p. 409
- 22) 松下, 盛, 不破, 館, 森, 瀬川: 冶金物理化学 (丸善), (1970), p. 73