

論 文

UDC 669.15'74-194-404 : 541.127

溶融 Fe-Mn 合金の 1833K における熱力学的活量*

有 田 稔**・ジョージ・セントピエール***

Thermodynamic Activities in Fe-Mn Alloys at 1833K

Minoru ARITA and George St. PIERRE

Synopsis:

Ratios of the vapor concentrations of Mn to Fe have been determined for Fe-Mn binary alloys having 50 at% Mn or less at 1833 K by a vapor transport method. In the present transport method, vapor saturation needs not be satisfied in order to measure vapor concentration ratios. The thermodynamic activities were calculated with the aid of the Gibbs-Duhem equation. The calculation has shown that a maximum of the Mn activity coefficient (γ_{Mn}) exists near 17 at% Mn, and that negative deviation of γ_{Mn} from ideality below 6 at% Mn and positive deviation above 6 at% Mn are seen. It has been shown that the experimental results are in qualitative agreement with the behaviors of other physical chemical properties such as inter-diffusivity, viscosity, and electrical resistivity. The existence of a maximum of γ_{Mn} has been accounted for by considering a plausible variation of the liquid structure of Fe-Mn alloys in connection with the phase diagram. On combining the present data and other data, the most reliable values of the activities in Fe-Mn alloys at 1833 K have been presented in tabular and graphical forms.

1. 緒 言

Fe-Mn 溶融合金は鉄鋼製錬上重要な二元合金であり、近似的に理想溶体であるといわれてきた¹⁾²⁾。これは、液体電解質³⁾および固体電解質⁴⁾による起電力法および蒸気輸送法⁵⁾⁶⁾によって実験的に確認され、この二元溶融合金は理想溶体もしくはそれから少し正に偏倚した溶体であるとされている。HULTGREN らは 1970 年までの文献を調査して二元系合金の熱力学的性質の推奨値を発表した⁷⁾。それによれば、非常に幅広く分散している三本木と大谷の起電力法での測定値³⁾の平均をとって Fe-Mn 溶融合金はラウールの法則から少し正に偏倚していると示した。

金属製錬上重要な情報は、合金の精確な物理化学的性質すなわち粘性、密度、拡散係数、表面張力などと、その熱力学的性質すなわち活量、混合熱などである。各性質間には相関関係があり、これを満たす実測値には信頼性がある。しかるに、溶融合金、特に鉄を含む遷移金属間の合金でこのような相関関係が系統的に調べられたことはない。本研究の目的は Fe-Mn 二元溶融合金の熱力学的挙動を調べるのに最も適した蒸気輸送法の一つを開発し、活量をより精確に測定し、その実測値と他の物理

化学的諸量とを比較検討することである。

2. 実験方法

2.1 実験装置および使用材料

本研究では蒸気輸送法により Mn と Fe の蒸気圧の比を測定した。蒸気輸送法は熱力学的活量の定義に用いられる量、すなわち蒸気圧を測定する一つの直接法であり、合金中の成分の活量の測定法として最も信頼性の高い方法である。Fig. 1 に本研究で用いた蒸気輸送法の装置を示す。従来の蒸気輸送法では溶解容器中での蒸気の飽和が測定上の必要条件の一つになっている。一方、本研究で開発した輸送法では一つの成分の蒸気圧の絶対値を測定するのではなく、二成分の蒸気圧の比を測定するのみでよいので、一般に蒸気飽和は要求されない*。非飽和でも蒸気圧の比は不変であることは、クヌードセン法と質量分析計とを組み合わせる方法で実験的に確認されている⁸⁾。

本研究では Mn の高蒸気圧による表面濃度減少⁹⁾を防ぐために合金は直接高周波溶解された。一回の溶解に用

* 「一般に蒸気飽和は要求されない」とは本研究では次のことを意味する：「合金表面に衝突し蒸気で飽和した輸送ガスを、表面に衝突しない同種の純粋な輸送ガスで希釈する」。

* 昭和 51 年 Annual AIME Meeting にて発表 昭和 52 年 4 月 4 日受付 (Received Apr. 4, 1977)

** オハイオ州立大学 (現：東京工業大学) (Ohio State University, Now Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku Tokyo 152)

*** オハイオ州立大学 (Ohio State University)

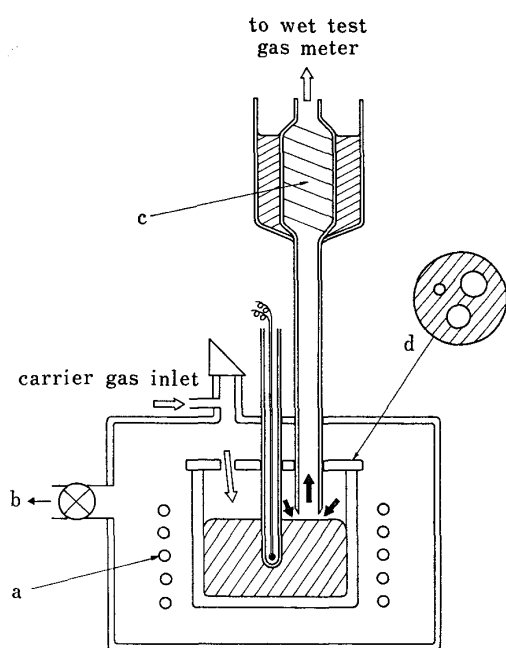


Fig. 1. Schematic drawing of the melting equipment with a vapor condenser. ⇐: carrier gas, ⇒: carrier gas with metal vapors, a: induction coil, b: excess gas outlet and vacuum pump, c: glass wool, d: crucible lid.

いた合金の重さは約 70 g で、これを 28 mm 内径×40 mm 高さの再結晶アルミナ・ルツボに入れ高周波(200~480kHz)により溶解した。このルツボは三つの穴(6.4, 8.0, 9.6 mm 径)をもつアルミナのふたでおおった。これらの穴は小さい方から順に、米高温計による温度測定用、熱電対保護管用、および蒸気凝縮管用である。熱電対保護管の外径は 6 mm で、凝縮管の外径、内径、および長さはそれぞれ 7.9 mm, 4.8 mm, および 400~460 mm で、ともにキャスト高アルミナ質であつた。凝縮管とルツボ壁との距離は 2~3 mm であつた。凝縮管の上端はガラス製のコールド・トラップ(20 mm 内径, 100 長さ)に接続した。コールド・トラップにはガラス繊維が詰められ、その外壁はドライ・アイスとエタノールの混合物で冷した。輸送ガスはこの凝縮系を通つた後、プラスチック製の体積測定装置で全体積を測定した。

本報告で研究した合金を準備するための材料として、電解 Mn (<100ppm 金属不純物)、およびアーク溶解鉄(50ppm Si, 10ppm Mn, 30ppm C, 26ppm O, 20ppm S)である。ある合金試料はこれら純金属から溶製され、他の試料は前に使用した合金試料に純 Mn を添加して作つた。輸送ガスとして、700K の純銅で脱酸された 99.995% Ar ガスと 99.995% H₂ ガス(~5体積%)の混合物を五酸化リンで乾燥したものを用いた。

温度測定は、0.2 at% 以下の Mn を含む Fe-Mn 二元合金では光高温計を使い、その他の合金には Pt-Pt 10% Rh の熱電対を用いた。この光高温計は純鉄の融点で補正した。熱電対は純鉄および純ニッケル(99.98%)の融点で補正した。純鉄では光高温計および熱電対での同時温度測定は ±3K 内で一致した。溶融合金の温度は高周波炉の手動制御により ±3K に調節した。

2.2 実験方法

実験手順は次のとおりである。合金の温度が安定したのち、凝縮管をゆつくり下げて、その下端が合金表面上から 1.5~2 mm にくるように配置した。配置直後、乾燥した輸送ガスを凝縮管に送り始めた。一つの凝縮実験が終つたのち、数グラムの合金を石英管で吸い上げ水中に急冷し化学分析に供した。大部分の実験では二つ以上の凝縮実験を一つの合金について行なつた。溶融合金は凝縮実験前に均質化のため少なくとも一時間保持した。濃度を変えるため純 Mn を加えたときには、石英管ではげしく攪拌した。

2.3 化学分析

凝縮管およびコールド・トラップに付着した金属凝縮物は 50~150 cm³ の熱い 6N 塩酸で少なくとも 45 min くりかえし溶洗した。合金の吸引試料は Mn 濃度が 10 ppm 程度になるように 6N 塩酸に溶かした。Fe および Mn の化学分析は Perkin-Elmer の原子吸光装置でおこなつた。溶解 Fe は Mn の原子吸光分析に影響しないことが知られている¹⁰⁾。溶解 Mn が Fe 分析に干渉しないことを本実験でたしかめた。

合金の濃度は吸引試料分析および凝縮物分析から求めたが、後者の補正は非常に小さく高々合金の全 Mn 量の 2% が凝縮実験中に蒸発で失われたのみであつた。Fe の損失はこれに比較して無視できるくらい小さかつた。

3. 予 備 実 験

Table 1 は予備実験の結果を示す。予備実験には 0.1~0.3 at% Mn を含む Fe-Mn 合金を使い、本実験の輸送法が正しく働くことをたしかめた。Table 1 において X_i^V は凝縮相中の成分 i のモル分率を示し、 X_i^L は合金中のモル分率を示す。0.01 m³ (STP) の鉄飽和輸送ガスに含まれる 1833K の溶鉄からの鉄蒸気の理論重量は 1.18 mg である¹¹⁾。Table 1 中の合金には少くとも 99.7 at% の Fe が含まれるので、コールド・トラップを使つた実験では Fe 蒸気は上記の理論重量に近い値をとりほぼ飽和しているが、一方コールド・トラップを使わないときには飽和からはほど遠いことがわかる。一方、Mn 蒸気は凝縮管と溶融合金との間隔が 3 mm 以下ならば、

Table 1. Summary of preliminary results.

Run No.	Temp.	X_{Mn}	Tube height	$\dot{V}_{Ar}^*$	$\frac{W_{Fe}^{**}}{X_{Fe}}$	$\frac{W_{Mn}^{**}}{X_{Mn}}$	$\frac{X_{Mn}^V X_{Fe}}{X_{Fe}^V X_{Mn}}$	Cold trap
FM-	K	$\times 10^{-3}$	mm	$\frac{cm^3}{s}$	$\frac{mg}{0.01m^3}$	$\frac{mg}{0.01m^3}$		
24-1	1832	1.29	2	3.48	1.67	880	535	yes
24-2	1834	1.32	1.5	6.85	1.21	621	522	yes
24-3	1834	1.31	3	9.95	1.21	634	533	yes
24-4	1835	1.56	2	13.30	0.926	452	496	yes
25-3	1834	1.38	2	18.25	1.05	503	487	yes
25-1	1833	1.40	4	11.33	0.731	297	413	yes
25-2	1832	1.38	6	11.75	0.833	253	309	yes
3-2	1833	2.30	2.5	4.76	0.719	564	80	no
4-2	1832	1.43	2	14.13	0.214	216	103	no
5-3	1833	1.25	3	8.36	0.542	548	103	no

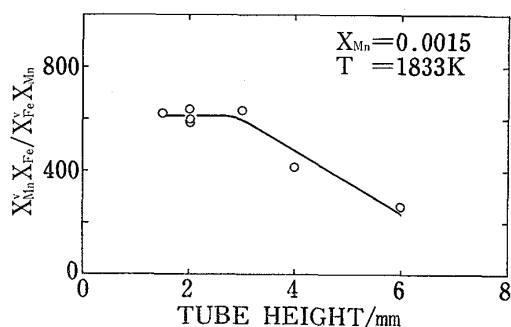
* $\dot{V}_{Ar}$ = carrier gas flow rate (STP)** W_i/X_i = weight of condensate, mg per mol-fraction per 0.01m³ of carrier gas (STP);
 X_i = mole fraction in the alloy phase; X_i^V = mole fraction in the vapor phase.

Fig. 2. Measured concentration ratio vs condensation tube height.

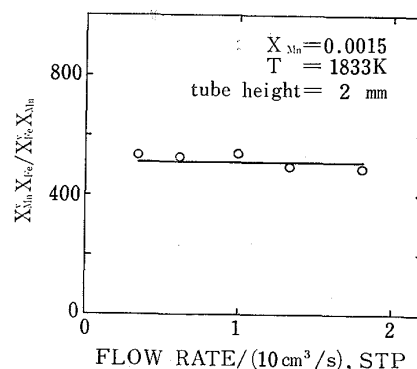


Fig. 3. Measured concentration ratio vs carrier gas flow rate.

コールド・トラップをつけてもつけなくてもその影響は Fe の場合ほどにはない。これらの実験事実から, Mn 蒸気は凝縮管中の内壁に Fe 蒸気よりかなり容易に凝縮することがわかる。つまり見かけの Mn の付着係数は Fe のものよりもかなり大きい。Table 1 で, FM-24-1 の試料の Fe 量は理論飽和値よりかなり多いが, これは凝縮管の外壁に付着した凝縮物を含むからである。

Fig. 2 は凝縮管の溶融合金表面からの高さの, 蒸気中の Fe/Mn 組成比に及ぼす影響を示す。用いた希薄合金のデータは Table 1 に示してある。(コールド・トラップ付)。管の高さは管の下端と合金の表面との平均の距離で, 上向きに凸な合金表面の形状が考慮されている。真の距離は, したがって, この平均値から測定誤差も含めて ± 1 mm の範囲内にある。管の高さは 1 mm 以下にはできなかった。なぜなら, その下端の一部が溶融合金の表面に触れるおそれがあったからである。Fig. 2 から, 3 mm 以上の高さでは組成比は急激に減少する

が, 3 mm 以下では統計的なばらつきを示すと考えられる。したがって, 管の高さは 3 mm 以下におさえることが本研究では必要条件である。

Fig. 3 は輸送ガスの流速の組成比への影響を調べたものである。統計的な誤差範囲内で, 上記の影響は無視できることがわかる。流速が遅いと高 Mn 濃度の合金では管の下端に凝縮した Mn が溶け落ちるおそれがあり, 一方流速が速いと合金の温度低下が無視できない。したがって以後の有効な実験では, 流速は 8 から 12 cm³/s の間におさめた。

以上の予備実験の結果, 次の条件が本実験に最も適していることがわかった。

a) ガラス繊維で満ちたドライアイス付コールド・トラップを凝縮系にとりつける。

b) 凝縮管と溶融合金との空間距離は 1 ~ 2 mm におさめる。

Table 2. Summary of valid results.

Run No.	Temp.	X_{Mn}	Tube height	V_{Ar}^*	Time**	$\frac{X_{Mn}^V X_{Fe}}{X_{Fe}^V X_{Mn}}$
FM-	K		mm	$10^{-3}m^3$	s	
24-1	1832	0.00129	2	12.6	60	535
24-2	1834	0.00132	1.5	12.7	31	522
24-3	1834	0.00131	3	13.1	22	533
24-4	1835	0.00156	2	12.8	16	496
25-3	1834	0.00138	2	13.2	12	487
23-2	1831	0.0109	2	11.8	16	660
20-1	1833	0.0592	2	17.1	23	878
26	1834	0.113	2	13.4	19	1122
22	1833	0.159	2	13.9	18	971
27-2	1832	0.163	2	13.7	20	1020
27-1	1835	0.169	2	14.6	21	878
18	1834	0.302	2	11.0	15.3	848
11	1832	0.385	2	12.3	17	788
13	1833	0.497	2	10.4	14	605

* V_{Ar} =total volume of carrier gas (STP).

** time for condensation.

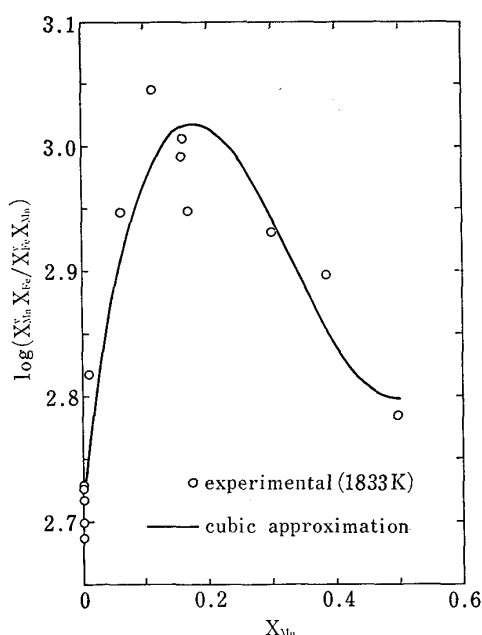


Fig. 4. Measured concentration ratio vs alloy composition.

c) 輸送ガスの流速は $10\text{ cm}^3/\text{s}$ 程度にする。

4. 実験結果

Table 2 は Fe-Mn 二元合金の有効な実験結果をまとめたものである。これらの結果は Fig. 4 に図示してある。Fig. 4 に引かれた曲線は最小二乗法によつて求められた本実験結果の三次式近似*であり、次式で表わされ

* 三次式を採用した理由は(1)精密で、(2)整理しやすく、(3)使用しやすく、かつ(4)実測されていない濃度範囲に正しく外挿できる数式の条件を満たす最低次のものは三次式だからである。

る。

$$\log (X_{Mn}^V X_{Fe} / X_{Fe}^V X_{Mn}) = a_1 + b_1 X_{Mn} + c_1 X_{Mn}^2 + d_1 X_{Mn}^3 \dots (1)$$

ここで $a_1 = 2.724 \pm 0.014$, $b_1 = 3.79 \pm 0.06$,

$$c_1 = 14.6 \pm 0.03, \quad d_1 = 14.6 \pm 0.1$$

a_1 , b_1 , c_1 および d_1 の値に付記されている数字は標準偏差の計算値である。

Fe と Mn の活量係数は Gibbs-Duhem の関係から得られる次式により求めた。

$$\log \gamma_1 = \log \gamma_1(X_2 = X_2^0) + \int_{X_2^0}^{X_2} X_2 d \log (\gamma_1 / \gamma_2) \dots (2)$$

ここで γ_i は成分 i の活量係数であり、活量の標準は純金属にとつてある。式(2)の中の活量係数比は測定された組成比と、知られている蒸気圧比とから次の式を用いて表わされる。

$$\gamma_{Mn} / \gamma_{Fe} = (X_{Mn}^V X_{Fe} / X_{Fe}^V X_{Mn}) (P_{Fe}^0 / P_{Mn}^0) \dots (3)$$

蒸気圧比, P_{Fe}^0 / P_{Mn}^0 , は組成によらずある温度で一定なので、式(3)を微分することによつて次式が得られる。

$$d \log (\gamma_{Mn} / \gamma_{Fe}) = d \log (X_{Mn}^V X_{Fe} / X_{Fe}^V X_{Mn}) \dots (4)$$

式(2)において, $1 = \text{Fe}$, $2 = \text{Mn}$, そして $X_2^0 = 0$ とおき, また式(1)を式(2)と(4)に代入することにより, Fe の活量係数が求まる。

$$\log \gamma_{Fe} = a_5 X_{Mn}^2 + b_5 X_{Mn}^3 + c_5 X_{Mn}^4 \dots (5)$$

ここで, $a_5 = -1.89 \pm 0.03$, $b_5 = 9.73 \pm 0.02$,

$$c_5 = -11.0 \pm 0.1.$$

Mn の活量係数は(2)式で $1 = \text{Mn}$, $2 = \text{Fe}$, そして X_2^0

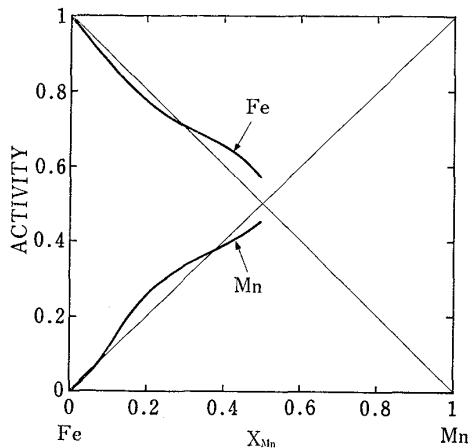


Fig. 5. Activities of Fe and Mn based on Eqs. (5) and (6).

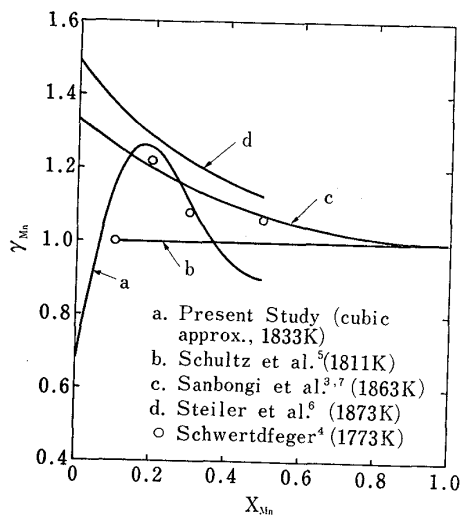


Fig. 6. Present and other data of the Mn activity coefficient.

=1 とおき、式(4)を使うことによつて次のように得られる。

$$\log \gamma_{Mn} = a_6 + b_6 X_{Mn} + c_6 X_{Mn}^2 + d_6 X_{Mn}^3 + e_6 X_{Mn}^4 \quad (6)$$

ここで、 $a_6 = -0.174 \pm 0.014$, $b_6 = 3.79 \pm 0.06$,

$c_6 = -16.5 \pm 0.05$, $d_6 = 24.3 \pm 0.1$,

$e_6 = -11.0 \pm 0.1$.

a_6 は、式(3)と $\log(P_{Fe}^0/P_{Mn}^0) = 2.898^{(1)}$ および $X_{Mn} = 0$ で $\log \gamma_{Mn} = \log(\gamma_{Mn}/\gamma_{Fe})$ という事実を用いて、計算された。

Fig. 5 に、式(5)と(6)に基づいた Fe と Mn の活量を本研究の測定範囲内で示す。Fig. 6 に式(6)にもとづく Mn の活量係数と組成との関係を示す。Fig. 6 には三本木と大谷³⁾⁷⁾、SCHULTZ ら⁵⁾、SCHWERTDFEGER⁴⁾、および STEILER ら⁶⁾の測定値も比較のためあわせて図示してある。

5. 実験誤差

式(3)で表わされた γ_{Mn}/γ_{Fe} 比には4種の実験誤差が含まれる：(i) Mn の表面濃度減少¹¹⁾によるもの、(ii) るつば壁への蒸気の凝縮によるもの、(iii) 試料の化学分析によるもの、そして(iv) 温度測定誤差。誤差(i)は以下の理由により無視できることがわかった。Fig. 3 で $3.48 \text{ cm}^3/\text{s}$ に対応する最初の点は合金溶解後 2 h 後のもので、第二の点は石英管ではげしく攪拌したのち、1.5 h たつたもので、第三の点は攪拌後 1 h、第四の点は攪拌後 1 h 20 min、そして最後の点は攪拌後 3 h たつたものである。Table 2 に記されている凝縮実験時間は上記の時間内に含まれる。輸送ガスを流さない間にも蒸発による溶融合金の重量減少は起こり、その量は $8 \text{ cm}^3/\text{s}$ の輸送ガスを流した場合とほぼ等しかつた。Fig. 3 を参照して、これらの事実と、前記の攪拌後の保持時間の相違から考えて、輸送ガス流量が $15 \text{ cm}^3/\text{s}$ 以下では表面減少の影響はほとんど無視できることがわかる。したがって、8 および $12 \text{ cm}^3/\text{s}$ の本実験条件では表面濃度減少が誤差におよぼす影響は無視できる。

誤差(iii)は式(3)で X_{Mn}^V/X_{Fe}^V および X_{Mn}/X_{Fe} に影響をおよぼす。化学分析のための標準試料の作成上の誤差は 0.1% 以下であつた。一方、分析自体の誤差は高々 1% であつた。したがって、上記の濃度比の相対誤差は次式で与えられる。

$$\left| \frac{\delta(X/Y)}{(X/Y)} \right| = \sqrt{\left(\frac{\delta X}{X} \right)^2 + \left(\frac{\delta Y}{Y} \right)^2} \\ = \sqrt{(0.011)^2 + (0.011)^2} < 0.02 \dots \dots \dots (7)$$

ここで $X/Y = X_{Mn}^V/X_{Fe}^V$ または X_{Mn}/X_{Fe} 。

誤差(iv)は式(3)で圧力比 P_{Mn}^0/P_{Fe}^0 に影響する。温度は手で $\pm 3 \text{ K}$ に制御された。熱電対での温度測定は光高温計のそれと $\pm 3 \text{ K}$ 内で一致した。ゆえに、純 Fe と純 Mn の蒸気圧の比は $\log(P_{Fe}^0/P_{Mn}^0) = -0.3899 + 0.3859 \log T - 6906/T$ で与えられるので、 P_{Mn}^0/P_{Fe}^0 の相対誤差は次のようになる。

$$\left| \frac{\delta(P_{Mn}^0/P_{Fe}^0)}{P_{Mn}^0/P_{Fe}^0} \right| = (0.3859 + 2.303 \times 6906/T) \\ \left| \frac{\delta T}{T} \right| < 0.03 \dots \dots \dots (8)$$

式(7)と(8)および式(3)を組み合わせると、 γ_{Mn}/γ_{Fe} の相対誤差は次のようになる。

$$\left| \frac{\delta(\gamma_{Mn}/\gamma_{Fe})}{\gamma_{Mn}/\gamma_{Fe}} \right| = \left| \frac{\gamma(X_{Mn}^V/X_{Fe}^V)}{X_{Mn}^V/X_{Fe}^V} \right| \\ - \left| \frac{\delta(X_{Mn}/X_{Fe})}{X_{Mn}/X_{Fe}} - \frac{\delta(P_{Mn}^0/P_{Fe}^0)}{P_{Mn}^0/P_{Fe}^0} \right| \\ < \sqrt{(0.02)^2 + (0.02)^2 + (0.03)^2} < 0.05 \dots (9)$$

したがって、誤差(ii)をのぞいて $\gamma_{\text{Mn}}/\gamma_{\text{Fe}}$ の相対誤差は高々 5% である。

誤差(ii)は Fig. 2 から推定される。凝縮管の高さが大きいとき (<3 mm), 蒸気のうちかなりの部分が壁へ衝突しそして凝縮した。このとき Fe よりも Mn の損失の方が大きかった。この結果は, Fe の見かけの付着係数は Mn のそれよりはるかに小さかったという予備実験の結果と一致する。凝縮管の高さが 2 mm 以下のとき, るつば壁への凝縮による, 濃度比測定誤差の最大値は図 2 から高々 5% と見積られる。したがって, この誤差(ii)と前記の誤差(i), (iii), および iv(式(9))とから, 濃度比 ($X_{\text{Mn}}^{\text{V}}X_{\text{Fe}}^{\text{V}}/X_{\text{Fe}}^{\text{V}}X_{\text{Mn}}^{\text{V}}$) の測定全相対誤差は高々 7% である。厳密にはこの値は $X_{\text{Mn}}=0.002$ 以下でのみ成立するが, 高 Mn 濃度でも同じ相対誤差をもつものと仮定すると, γ_{Fe} と γ_{Mn} の相対誤差は式(3)から次のように計算される。 $X_{\text{Mn}}=0.5$ において, γ_{Fe} の測定誤差は高々 4%, γ_{Mn} のは高々 8% である。

6. 考 察

6.1 γ_{Mn} 対 X_{Mn} の曲線における極大存在の起因

Fig. 6 において本研究で実測された γ_{Mn} の曲線に $X_{\text{Mn}}=0.17$ の所で極大が起こっている。以下にこの極大の起因について考察する。正則溶体モデル¹²⁾, 擬化学モデル¹³⁾, そして中央原子モデル¹⁴⁾などの溶体モデルでも, ラウールの法則の次に簡単な近似として二成分の活量係数の比の対数が組成に関する一次関数であることがあげられる。Fe-Mn 二元系は理想溶液に近いので, この単純な近似が使えるであろう。したがって, このとき Fig. 4 の三次曲線は二つの直線で次のように近似される。

$$\log(X_{\text{Mn}}^{\text{V}}X_{\text{Fe}}^{\text{V}}/X_{\text{Fe}}^{\text{V}}X_{\text{Mn}}^{\text{V}}) = a + bX_{\text{Mn}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

a および b の値は以下に示すとおりである。

$X_{\text{Mn}} \leq 0.1$	$0.1 \leq X_{\text{Mn}} \leq 0.5$
$a = 2.723 \pm 0.013$	3.097 ± 0.011
$b = 3.15 \pm 0.29$	-0.586 ± 0.112

この二つの近似の存在を無理なく説明するためには, この二つの直線の交点 ($X_{\text{Mn}}=0.1$) において配位数および原子間エネルギーがかなり大きく変化すると仮定しなければならない。例えば, 固体金属が変態によつて FCC 構造から BCC 構造になると配位数は減少する。したがって, Fe-Mn 溶液の配位数および原子間エネルギーが大きく変化するという事は, Mn を Fe に添加していくにつれて短範囲での構造変化が起こっていることを示唆していると考えられる。例えば, 系が異なるが溶融 Fe-C 合金の X 線による研究によれば¹⁵⁾¹⁶⁾, 0.5 から 3

wt% の C を加えることによつて溶鉄の配位数と最近接原子間隔は増加する。この増加は, C を加えることによつて凝固点直下の固体鉄が δ 構造 (BCC) から γ 構造 (FCC) に変化することに似ている。Fe-C 合金は侵入型構造をとり, 他方 Fe-Mn 合金は置換型構造をとるといふ差異はあるが, 溶融 Fe-Mn 合金でもこれに似た構造変化をする可能性がある。なぜなら, C と同じように Mn は Fe の γ 安定化元素であるからである。Fig. 7(A) は Fe-Mn 状態図²¹⁾と本研究で得られた Mn 活量係数との比較である。活量係数の極大, 極小, あるいは大きな傾きの変化は他の γ 安定化元素 (Co¹⁷⁾, Ni¹⁷⁾¹⁹⁾, Pt²⁰⁾) を含む溶融合金でも観測されている。

Co および Pt の活量係数と状態図との関係は Fig. 7(B) および (C) に示されている。少量の Fe を含む溶融 Ni-Fe 合金においても $\gamma_{\text{Fe}}/\text{Ni}$ の極小が $X_{\text{Fe}}=0.03$ 付近で観測されている²³⁾。Ni-Fe 合金の状態図において純 Ni 付近に固体の相変態は見られないが, 純 Ni の溶融により配位数が異常に減少することが報告されている¹⁵⁾

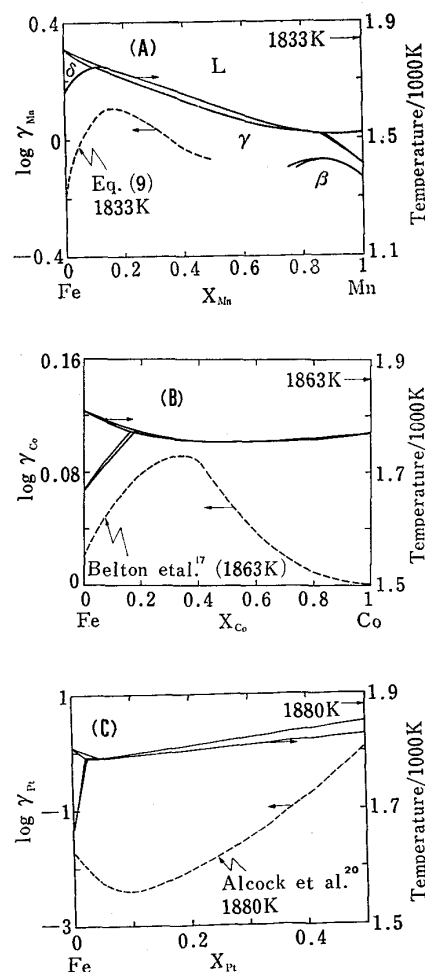


Fig. 7. Comparison of the activity coefficient with the phase diagram. (A) Fe-Mn²¹⁾; (B) Fe-Co²²⁾; (C) Fe-Pt²¹⁾.

24)25). したがって、溶融 Ni に Fe を加えていくにつれてその構造が変化する可能性もあり、そして熱力学的性質の変化も期待できる。

以上のように、配位数の組成による変化と本研究で求めた組成比の対数の二直線近似との関連を、溶液の短範囲での構造変化を基礎にして説明した。一方、原子間エネルギーも構造変化に伴い大きく変化することが期待されるが、これは次のように本研究のデータを基にして具体的に計算できる。Fig. 4 において組成比の対数の三次曲線の二直線近似である式(10)を式(2)および(4)と組み合わせることにより、 γ_{Mn} が次のように計算される。

$$\log \gamma_{Mn} = \begin{cases} a_1 + b_1 X_{Fe}^2, & X_{Mn} \leq 0.1 \\ a_2 + b_2 X_{Fe}^2, & 0.1 \leq X_{Mn} \leq 0.5 \end{cases} \quad (11)$$

ここで、 $a_1 = 1.40 \pm 0.06$, $b_1 = -1.57 \pm 0.15$,

$$a_2 = -0.115 \pm 0.055, \quad b_2 = 0.293 \pm 0.056.$$

一方、GUGGENHEIM の擬化学理論¹³⁾のもつとも簡単な近似によれば、 $X_{Mn}=0$ において $d \ln \gamma_{Mn} / dX_{Mn} = Z \{1 - \exp(2w/kT)\} \cong -2zw/kT$ である。ここで z は配位数を示し、 w は、 w_{i-j} を i 原子と j 原子の原子間エネルギーとすると、 $w_{Fe-Mn} = \frac{1}{2}(w_{Fe-Fe} + w_{Mn-Mn})$ に等しい。この近似に式(12)を適用すると、 $X_{Mn} < 0.1$ では $zw \cong -7.3kT$, $X_{Mn} > 0.1$ では $zw \cong 1.4kT$ となり、 w の符号が両組成範囲で異なる*。この相違は $X_{Mn}=0.1$ (=直線の交点)において原子間エネルギーがかなり大きく変化することを示唆すると考えられる。

このように、1833K における Fe-Mn 溶融合金では、活量係数-組成の曲線に極大(Mn) および極小(Fe) が存在することが実測により証明され、この合金の溶液構造との相関が明らかになった。これらの部分モル量 ($RT \ln \gamma_{Mn}$ または $RT \ln \gamma_{Fe}$) だけでなく、積分モル量である過剰積分モル自由エネルギーも極小値をもち、それは Fig. 8 に示されている。Fig. 8 には、他の物理化学的性質の例として拡散係数²⁶⁾および粘性係数²⁷⁾も比較のため合せて示されている。拡散データ²⁶⁾でも粘性データ²⁷⁾でも低 Mn 濃度側で極小が存在し、特に粘性データは本研究での自由エネルギーと、 $X_{Mn}=0.06$ で極小が存在するという点で一致している。絶対反応速度論²⁸⁾によれば動粘性係数 η は次式で表わされる。

$$\eta = \frac{hN}{V} \cdot \exp\{X_{Fe} \Delta G_{Fe}^+ + X_{Mn} \Delta G_{Mn}^+ + GE/10.3\} / 2.30T \quad (12)$$

ここで、 h はプランクの定数、 N はアボガドロ数、 V はモル体積、 ΔG_i は純溶液 i の粘性の活性化自由エネルギー

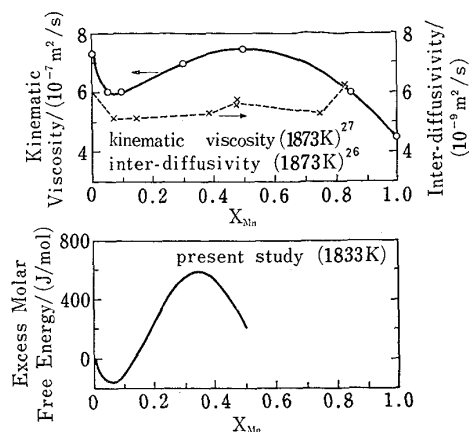


Fig. 8. Comparison of the calculated excess partial molar free energy with inter-diffusivity²⁶⁾ and viscosity²⁷⁾ of Fe-Mn alloys.

、そして GE は過剰積分モル自由エネルギー (J/mol) である。式(13)の右辺で指数部の中の X_{Fe} と X_{Mn} を除いて組成に強く依存する項目は GE のみであるから、 η と GE は組成に関して互に相似に近い関係になければならない。

Fig. 8 に示したように、粘性データ²⁷⁾と本研究の過剰積分モル自由エネルギーは互に相似に近い関係があることがわかる。この粘性データから式(12)を用いて計算された GE は本研究で求めた GE に比較して、極小の点 ($X_{Mn}=0.06$) において約 30 倍大きい。これは式(12)の中で GE の補正項である 10.3 が Fe-Mn のような遷移金属溶融合金において大きく見積りすぎているためと考えられる。

拡散係数や粘性率だけでなく、他の物理化学的性質、特に電気抵抗の組成による変化 (Fe-Mn²⁹⁾, Fe-Co³⁰⁾, Fe-Ni³⁰⁾) と活量係数の変化とも相関関係があると考えられる。これらの変化は溶液構造の変化に対応しているものと考えれば、両者の間の相関関係は定性的に説明がつく。これを定量的に取扱うためには、 d 殻による自由電子の分散³¹⁾と原子の自由エネルギーとを理論的に関連づけなければならない。そして非遷移金属から成り立っている合金に対する竹内-遠藤モデル³²⁾のように、電気抵抗と自由エネルギーとを定量的に関連づければよいと考えられる。

6.2 Fe-Mn 溶融合金の活量の推奨値

従来の輸送法においては、輸送ガス流量が $10 \sim 25 \text{ cm}^3 / \text{s}$ のとき、溶融純 Fe の蒸気飽和が観測されている³³⁾。本研究では 0.2 at%Mn 以下の合金において輸送ガス中の Fe に関して 80% 以上飽和していた (Table 1 参照)。しかしながら、飽和の度合いががらつても合金の組成が同じなら、 $X_{Mn}^V X_{Fe} / X_{Fe}^V X_{Mn}$ の測定値は全相対誤差 (7

* これと似たような例として 2 元合金の両端の希薄溶液で w の絶対値が大きく異なることが挙げられる。

%) の範囲内に入っていた。これは Table 2 の FM-24-1, FM-24-2, FM-24-3, FM-24-4, および FM-25-3 から、また FM-22, FM-27-2, および FM-27-1 からわかる。FM-24-1 では Fe の過飽和が観測されたように見える。これはそのように低い流量 (3.48 cm³/s) の非等温輸送ガス中で金属蒸気の熱拡散が起こったためであると考えられる。なぜならば、凝縮管の外側に非常にたくさんの金属の蒸着物がみられたからである。Mn の最高濃度の実験 (FM-11 と FM-13) では凝縮管の低部にはかなりの Mn の凝縮がみられ、この凝縮物は実験中に溶融していた形跡が明らかにみられた。もしこの Mn 凝縮物が再蒸発したり、また落下したりして減少すると、 $X_{Mn}^V X_{Fe}^V / X_{Fe}^L X_{Mn}^L$ の測定値は真の値より小さくなり、 γ_{Mn} の計算値を真の値より下げ、 γ_{Fe} の計算値を上げる。

したがって、高 Mn 濃度 ($X_{Mn} \geq 0.4$) におけるデータを除けば本研究で求めた活量は、考察 6.1 で述べたように、他の物理化学的諸量と矛盾のない相関関係があるので、信頼性の高いデータであるといえる。これは本研究と次に述べる精確な測定⁴⁾がよく一致することによっても裏づけされる。SCHWERTDTEGER⁴⁾は固体電解質を用いて、MnO と平衡する Fe-Mn 溶融合金中の酸素のポテンシャルを測定して Mn の活量係数を求めたが (Fig. 6 の白ぬき丸印)、この測定は表面濃度減少という誤差の重大要因の一つがとり除かれるため精度が高い。Fig. 6 にみられるように本研究結果は SCHWERTDTEGER の測定とよく一致し、特に $X_{Mn}=0.2$ 付近における極大の存在という点でも一致している。

以上の考察により、Fe-Mn 溶融合金の活量の推奨値として、 $X_{Mn} \leq 0.2$ の低 Mn 濃度側では本研究結果 (式 (5) および (6)) を採用するのが妥当といえる。 $X_{Mn} \geq 0.3$ では Fig. 6 に示した今までの研究報告の平均的な値を選び、それを三本木と大谷³⁾⁷⁾の実測値で代表する。 $0.2 \leq X_{Mn} \leq 0.3$ においては、Gibbs-Duhem の式と矛盾しないように前者と後者とを単調に連続させる。このようににして得られた Fe-Mn 溶融合金の 1833K での活量の推奨値を Table 3 および Fig. 9 に示す。

7. 結 言

Fe-Mn 溶融合金の 1833K, 50 at% 以下における熱力学的活量が蒸気輸送法により測定された。この輸送法では、従来の方法で要求される蒸気飽和は必ずしも満足しなくてよく、二成分の蒸気組成比が測定される。この測定値から Gibbs-Duhem 積分により求められた活量係数は組成の関数として解析的に表現された。Mn と Fe

Table 3. Selected values of the activities in Fe-Mn at 1833K.

X_{Mn}	a_{Mn}	γ_{Mn}	a_{Fe}	γ_{Fe}
0	0	0.667	1	1
0.1	0.115	1.15	0.879	0.977
0.2	0.250	1.25	0.772	0.965
0.3	0.345	1.15	0.718	1.03
0.4	0.443	1.11	0.628	1.05
0.5	0.537	1.07	0.537	1.07
0.6	0.628	1.05	0.443	1.11
0.7	0.718	1.03	0.345	1.15
0.8	0.809	1.01	0.240	1.20
0.9	0.902	1.00	0.126	1.26
1.0	1	1	0	1.33

Note: For $X_{Mn} \leq 0.2$, the results of the present study were taken. For $X_{Mn} \leq 0.3$, SANBONGI and OHTANI's³⁾⁷⁾ data were taken. Between $X_{Mn}=0.2$ and 0.3, values were taken in such a way that the Gibbs-Duhem equation is obeyed.

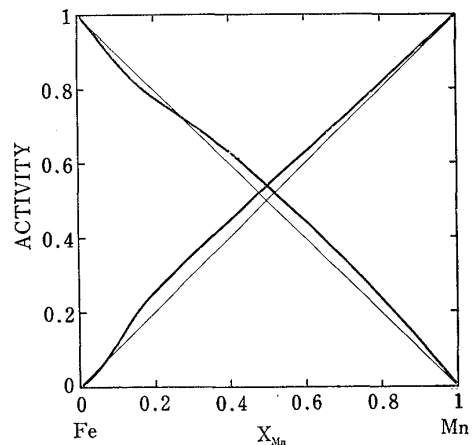


Fig. 9. Selected activity curves in Fe-Mn alloys at 1833 K.

の活量係数の曲線にそれぞれ極大および極小が $X_{Mn} = 0.17$ 付近にあらわれた。本実験結果は Fe-Mn 溶融合金の他の物理化学的諸量の組成依存性と定性的に一致し矛盾がないことを示した。すなわち、本研究で得られた過剰積分モル自由エネルギーは粘性率から絶対反応速度論に従って計算された値と定性的に一致した。また、この二元系での Mn 活量係数の極大の存在は、状態図および X 線回折から推測される溶液構造の起こり得る変化と結びつけられた。本研究で求められた Mn の希薄合金での結果と他の研究者の高 Mn 濃度での測定値とを組み合わせて Fe-Mn 溶融合金の 1833K での活量の推奨値を選んだ。

アメリカ鉄鋼協会 (A I S I) からの経済的援助によつてアメリカ合衆国オハイオ州立大学においてこの研究

は遂行された。ここにその援助を感謝します。東京工業大学助教授後藤和弘博士には有益な討論をいただき厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) F. KORBER and W. OELSEN: Mitt. Kais. Wilh. Inst. Eisenforsch., 14 (1932), p. 181
- 2) J. A. KITCHNER: Iron Steel, 27 (1954), p. 473
- 3) K. SANBONGI and M. OHTANI: Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku Univ., A7 (1955), p. 204
- 4) K. SCHWERDTFEGER: Trans. TMS-AIME, 239 (1967), p. 1276
- 5) C. W. SCHULTZ, N. RIAZANCE, and S. L. PAYNE: U.S. Bur. Mines Rept. Invest., No.6807 (1966).
- 6) J.-M. STEILER, P. RBOUT, M. ONILLON, and M. OLETTE: Compt. Rend., 277 (1973), p. 1207
- 7) R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER, and K. K. KELLEY: "Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys," American Soc. Metals, (1973)
- 8) G. R. BELTON and R. F. FRUEHAN: Trans. TMS-AIME, 245 (1969), p. 113
- 9) M. ARITA: Doctorate Thesis, The Ohio State Univ., Columbus, Ohio, (1974)
- 10) C. B. BELCHER and K. KINSON: Anal. Chim. Acta, 39 (1964), p. 483
- 11) R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER, and K. K. KELLEY: "Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements," American Soc. Metals, (1973).
- 12) J. H. HILDEBRAND, J. M. FRAUSNITZ, and R. L. SCOTT: "Regular and Related Solutions," Van Nostrand Reinhold, New York, (1970)
- 13) E. A. GUGGENHEIM: "Mixtures," Univ. Press, Oxford, (1952)
- 14) C. H. P. LUPIS and J. F. ELLIOTT: Acta Met., 15 (1967), p. 265
- 15) N. A. VATOLIN and E. A. PASTUHOV: "The 4th Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes," Iron and Steel Inst. Japan, Tokyo, (1973), p. 1
- 16) Y. WASEDA, M. TOKUDA, and M. OHTANI: Tetsu-to-Hagane, 61 (1975), p. 54
- 17) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: J. Phys. Chem., 71 (1967), p. 1403
- 18) G. R. ZELLARS, S. L. PAYNE, J. P. MORRIS, and R. L. KIPP: Trans. TMS-AIME, 215 (1959), p. 181
- 19) R. SPEISER, A. J. JACOB, and J. W. SPRETNAK: Trans. TMS-AIME, 215 (1959), p. 185
- 20) C. B. ALCOCK and A. KUBIK: Trans. Inst. Min. Met., 77 (1968), C220
- 21) R. P. ELLIOTT: "Constitution of Binary Alloys," 1st Supplement, McGrawHill, New York, (1965)
- 22) M. HANSEN: "Constitution of Binary Alloys," 2nd ed., McGraw-Hill, New York, (1958)
- 23) S. WAGNER, D. J. SHADE, and G. R. St. PIERRE: Met. Trans., 3 (1972), p. 47
- 24) Y. WASEDA, K. SUZUKI, S. TAMAKI, and S. TAKEUCHI: Phys Stat., Sol., 39 (1970), p. 181
- 25) M. SUNOUSAKI, N. SANO, and Y. MATSUSHITA: "The 4th Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes," Iron and Steel Inst. Japan, Tokyo, (1973), p.13
- 26) F. P. CALDERON, N. SANO, and Y. MATSUSHITA: Met. Trans., 2 (1971), p. 3325
- 27) B. A. BAUM, Yu. N. AKSHENTSEV, and P. V. GEL'D: Izv. VUZ., Met., No.9 (1968), p. 27
- 28) S. GLASSTONE, K. J. LAIDER, and H. EYRING: "The Theory of Rate Processes," McGraw-Hill, New York, (1941), p. 516
- 29) Yu. N. AKSHENTSEV, B. A. BAUM, and P. V. GEL'D: Izv. Akad. Nauk SSSR, Met. No. 4 (1969), p. 177
- 30) Y. ONO and T. YAGI: Trans. ISIJ, 12 (1972), p. 314
- 31) J. M. ZIMAN: "Principles of the Theory of Solids," 2nd ed., Cambridge Univ., Cambridge, (1972), p. 200
- 32) S. TAKEUCHI and H. ENDO: Trans. Japan Inst. Metals, 3 (1962), p. 30
- 33) J. P. MORRIS, G. R. ZELLARS, S. L. PAYNE, and R. L. KIPP: U.S. Bur. Mines Rept. Invest., No. 5364, (1957)