

熔融 Fe-Mn-C 合金の Mn および C の活量*

大 谷 正 康**

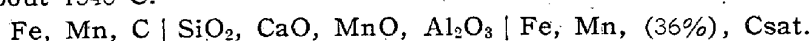
ACTIVITIES OF Mn AND C IN MOLTEN Fe-Mn-C ALLOYS

Masayasu Ohtani

Synopsis:

The solubility of carbon in Fe-Mn-C melts is determined at $1530 \pm 10^\circ\text{C}$ in the range of Mn=40%.

By construction of the following electrode concentration cell, the electromotive force corresponding to the change in Mn and C in Fe-Mn-C melts up to 36% of Mn content was measured at about 1540°C .



From this experiment, it was shown that Fe-Mn melts obeyed the Raoult's law but showed a gradually negative deviation from that law on addition of C. The effect of C on the activity coefficient of Mn was discussed by using the interaction coefficient $\gamma_{\text{Mn}}^{(\text{C})}$. In addition, the effect of Mn on the activity coefficient of C was also discussed.

Comparing with data of Fe-Cr-C melts already reported, it was shown that the effect of Mn on the activity coefficient of C was about one third of that of Cr.

Furthermore, values of the interaction parameter, $\epsilon_{\text{C}}^{(\text{X})}$, which showed the effect of a number of dissolved elements on the activity coefficient of C were obtained in Fe-X melts saturated with carbon.

I. 緒 言

熔融鉄—炭素—第3元素3元溶液の共存元素の活量に関しすでに Fe-Si-C¹⁾, Fe-Cr-C²⁾ 系につき報告したが、引きつづき測定した Fe-Mn-C 系の結果を報告する。

本系はこれまでに austenite 中の Mn, C の活量に関する報告³⁾があるにすぎず、熔融状態における実測は見あたらない。本系の炭素飽和溶解度の測定結果から、Mn 添加にともなう炭素溶解度の増加より溶質元素である Mn および C の親和力が、Fe-C のそれより大なることがうかがわれ、ひいては C, Mn の活量はそれぞれ第3元素の添加によつて低減されることは容易に推測されるところで、炭素飽和系に関しすでに報告した⁴⁾。

しかしながら炭素未飽和の領域については定性的推測にすぎず、全域にわたる関係を明かにせんと従来すでに行つた一連の研究と同一手法で、可逆電池を構成し、その起電力変化より活量を Mn 約 35%, CO~飽和までの範囲で、 1540°C を中心に実測した。

なお活量測定に先立ち本系の炭素飽和溶解度を $1530 \pm 10^\circ\text{C}$, Mn 約 40% までの範囲で測定し、活量測定結果と組合せ考察を加えた。

II. Fe-Mn-C 系の炭素飽和溶解度

$1530 \pm 10^\circ\text{C}$, Mn 約 40% までの範囲で 1 atm. CO, A ガス気流, 気密炉内で溶解した。実験装置, 方法は既報⁴⁾の通りで省略し, 実験結果を Table 1 に示す。Mn, C 濃度をそれぞれモル分率であらわし, 統計的处理によりその関係をもとめるとつぎの通り実験濃度範囲で直線関係が得られる。この関係を Fig. 1 に示す。

$$N_{\text{Mn}} = 9.68N_{\text{C}} - 1.98$$

いま Mn 添加による C 濃度の変化量 $\Delta N_{\text{C}} = N_{\text{C}}^{\text{Mn}} - N_{\text{C}}$ をもとめるとつぎの通り。

$$\Delta N_{\text{C}} = 0.10_3 N_{\text{Mn}}$$

上式で N_{C}^{Mn} , N_{C} はそれぞれ Fe-Mn-C, Fe-C 系の炭素飽和溶解度をあらわす。これより Mn 添加による C 飽和溶解度の増加の程度を知ることができる。

従来までに提出された関係は

$$\Delta N_{\text{C}} = 0.10 N_{\text{Mn}}^{5)}$$

$$\Delta N_{\text{C}} = 0.11 N_{\text{Mn}}^{6)}$$

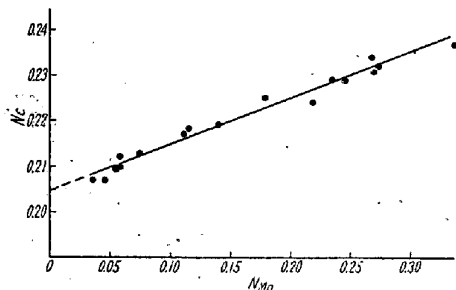
で、かつて Chipman⁷⁾ 等によつて報告された実測結果などもかなりよい一致を示している。

* 昭和 32 年 4 月本会講演大会にて発表

** 東北大学選鉱製錬研究所

Table 1. Solubility of carbon in Fe-Mn-C melts at $1530 \pm 10^\circ\text{C}$.

No.	Mn%	C%	N_{Mn}	N_{C}
S-1	4.44	5.38	0.037	0.207
S-3	6.85	5.45	0.057	0.210
S-4	6.72	5.42	0.056	0.209
S-5	13.87	5.70	0.115	0.218
S-6	8.94	5.56	0.075	0.213
S-7	16.95	5.74	0.140	0.219
S-8	33.39	6.15	0.273	0.232
S-9	32.96	6.12	0.270	0.231
S-10	5.64	5.36	0.047	0.207
S-11	6.92	5.52	0.058	0.212
S-12	13.57	5.68	0.113	0.217
S-13	21.79	5.94	0.180	0.225
S-14	28.58	6.06	0.235	0.229
S-16	26.60	5.92	0.219	0.224
S-17	29.91	6.06	0.246	0.229
S-18	41.42	6.34	0.337	0.237
S-19	32.82	6.22	0.268	0.234

Fig. 1. Solubility of carbon in Fe-Mn-C melts at $1530 \pm 10^\circ\text{C}$.

III. 活量測定

(a) 実験装置, 方法

実験装置および操作はすでに報告²⁾したものと大差なく省略する。本実験の構成電池はつぎの通り。

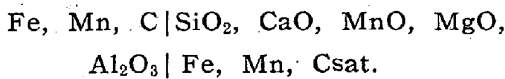


Table 2. Composition of electrolytic slags.

wt. %	CaO	SiO ₂	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	FeO	Note
Slag							
A	32.4	36.8	11.5	5.2	9.5	1.2	
B	29.0 30	59 50		8.4 10	4.6 10		Fe-Mn binary melts

中間電解質としての鉍滓は Table 2 slag A に示す組成のもので流動性は良好である。FeO 1.2% となっているが、溶解後の試料を鉄鉢で粉碎したそのままを用いたので Tot. Fe として出たものを換算した値で、溶解後の試料は薄茶色ガラス状で、試料採取後粉碎の過程で混入したものである。slag B は Fe-Mn 2 元系²⁾

の実験の際に使用したもので A, B 鉍滓種による起電力変化は認められなかった。各成分とも高純度のものを配合し、MnO を除く他成分を黒鉛坩堝内で長時間溶解したのち、MnO を添加、均一に熔融後鑄型に注ぎ、破碎使用する。

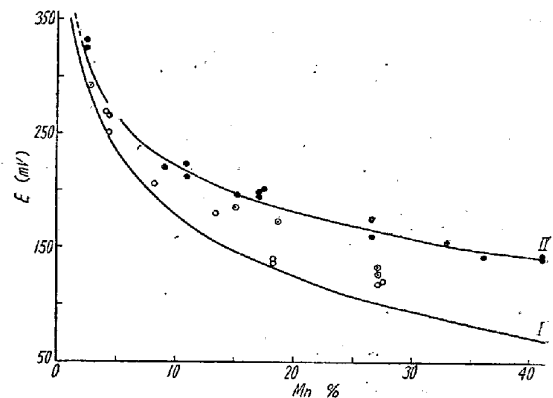
実験温度は 1540°C を中心におこなったが、温度変化の影響をみるため多少ことなつた温度の実験をしたが差異は認められなかった。

なお標準極は Mn 約 36% を含む Fe-Mn-C sat. 合金を挿んだが、比較検討のためことなつた濃度のものも使用してみた。しかし標準極に補正換算した起電力はよく一致した。

実験誤差は Mn 濃度が稀薄な場合はかなり大きい、濃度増加とともに減少し平均 $\pm 5\%$ である。

(b) 実験結果

実験結果より Mn% と起電力 (mV) の関係をもとめると Fig. 2 の通りである。同図 I 曲線は Fe-Mn 2 元系の測定結果より最尤値を示したものである。●, ○印はそれぞれ C 飽和, 3% 前後, 1% 前後の結果で I 曲線は C 飽和系を示す。本図は Mn, C 濃度による起電力変化の概略を示すもので、詳細な考察はあとにゆづる。



I: Fe-Mn II: Fe-Mn-Csat. ●: ~3% C ○: ~1% C.
Fig. 2. Relationship between electromotive force and Mn content.

なお C 濃度を種々変化させて試料を調整したが、試料採取がきわめて困難で中止した。

Mn の活量を a_{Mn} とし起電力 E との間には次式が成立する。

$$E = -0.0002T/n \times \log a_{\text{Mn}}$$

既報²⁾のとおり $n=2$, で既知, 測定値 E, T を代入すれば上式より a_{Mn} を算出することができる。かくしてもとめた a_{Mn} と N_{Mn} の関係を Fig. 3 に、また活量係数 γ_{Mn} の対数と N_{C} の関係を Fig. 4 に示す。 $N_{\text{Mn}}, N_{\text{C}}$ はいずれも Mn, C のモル分率である。本

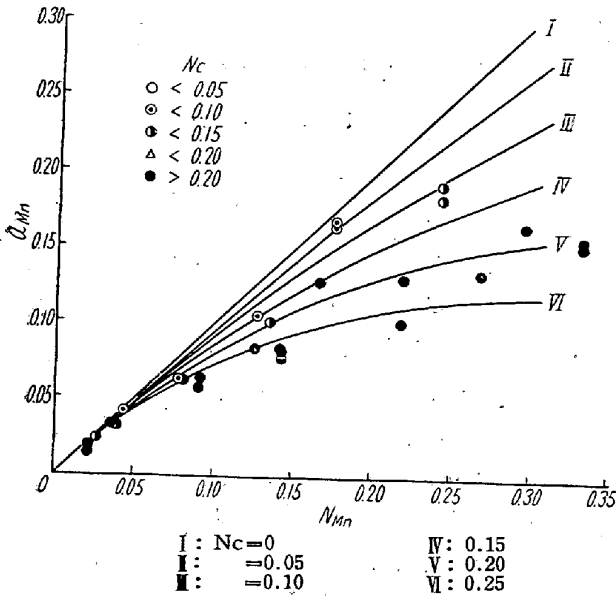


Fig. 3. Activity of Mn in Fe-Mn-C melts.

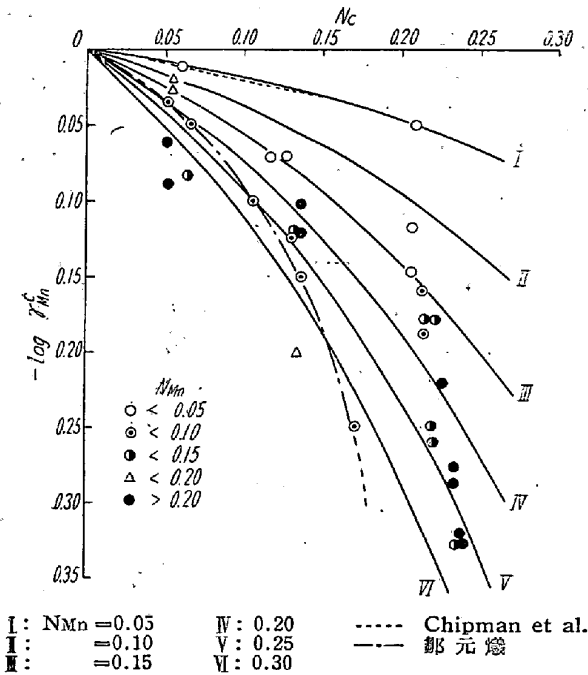


Fig. 4. Activity coefficient of Mn in Fe-Mn-C melts.

図より明らかなように Fe-Mn 2 元系は Raoult の法則にしたがうが C 濃度の増加とともに負の偏差を示す。

IV. 考 察

(a) Mn の活量におよぼす C の影響について

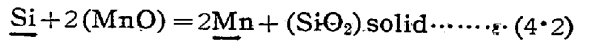
いま Fe-Mn, Fe-Mn-C 系の Mn の活量係数をそれぞれ γ'_{Mn} , γ_{Mn} とし, $\gamma_{Mn}^{(C)} = \gamma_{Mn} / \gamma'_{Mn}$ で Mn の活量係数におよぼす C の影響をすることができる。実験結果よりもとめた $\log \gamma_{Mn}^{(C)}$ と N_C の関係は Fig. 4 のとおりであるが, これより $\log \gamma_{Mn}^{(C)}$ は N_C , N_{Mn} に依存することがうかがわれ, 実験式として (4.1) 式をあたえ,

本式に $N_{Mn} = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$ を代入し, $\log \gamma_{Mn}^{(C)}$ と N_C の関係をもとめると同図 I ~ IV

$$\log \gamma_{Mn}^{(C)} = -3N_{Mn} \cdot N_C / (1 - N_C)^2 \dots \dots \dots (4.1)$$

曲線となり, 多少の偏動はあるがかなり実測値を代表する。

これを従来のデータと比較してみると Körber⁹⁾ はかつてつぎの平衡実験をおこなった。すなわち



Chipman¹⁰⁾らはこの実験値を用い Mn の活量係数におよぼす C の影響を近似的につぎのごとく算出している。

$$\log \gamma_{Mn}^{(C)} = -0.2N_C \dots \dots \dots (4.3)$$

(4.2) 式の実験における Mn 濃度は 7% 以下の範囲のもので Fig. 4 点線で示したごとく著者の $N_{Mn} > 0.05$ の計算値ときわめてよい一致を示している。

ごく最近の鄒の報告によれば Fe-Mn-C 溶液の Mn の活量係数と N_C との関係を図 4 一—線で示す結果をあたえている。氏の計算結果は $N_C = 0.17$ までで, あとは推測であるが筆者の実験結果と $N_{Mn} = 0.20 \sim 0.30$ の範囲でよく一致していることをしる。以上参考にしうるデータは両極限であるが, よく一致している。

つぎに (4.1) 式より

$$a_{Mn} = N_{Mn} \cdot e^{-2.3 \times 3N_{Mn}N_C / (1 - N_C)^2} \dots \dots \dots (4.4)$$

が誘導され, (4.4) 式に $N_C = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ を代入し a_{Mn} と N_{Mn} の関係をもとめると Fig. 3 I ~ V 曲線をうる。

これより a_{Mn} におよぼす Mn, C の影響を定量的にすることができる。Fe-Mn 二元溶液は Raoult の法則にしたがうが, 第 3 元素である C が添加されるにつれて Mn の活量は漸次減少してゆく。

それではこの減少の程度はさきに報告した Fe-Cr-C 系とどのような関係にあるだろうか。これにつき考察を加える。

筆者らは鉄合金溶液の炭素飽和溶解度に関する実験ならびに考察より C におよぼす諸合金元素の影響を指示する因子として相互作用係数 $\epsilon_0^{(X)}$ と X 元素の原子番号との関係につき Fig. 5 に示す結果をえた。これより Cr, Mn の影響を定量的に示す値としてつぎの数値をあげた。

$$\epsilon_0^{(Mn)} = -0.47, \quad \epsilon_0^{(Cr)} = -1.40$$

この係数は C におよぼす X 元素の影響を示すものではあるが, Wagner¹²⁾によれば各溶質元素が稀薄な場合は次式が成立する。

$$\epsilon_1^{(2)} = \epsilon_2^{(1)}$$

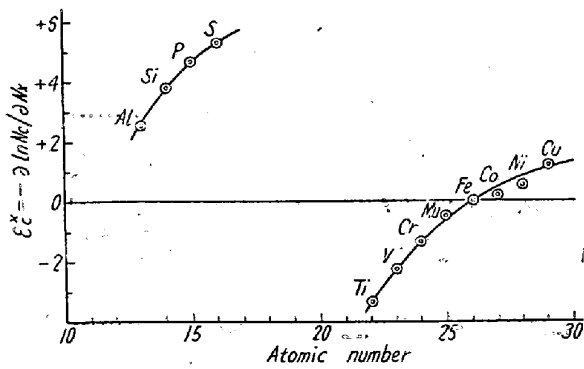


Fig. 5. Relationship between ϵ_C^X and atomic number of alloying element.

ここに 1, 2 は各溶質元素を示す。

一方既報のとおり Fe-Cr-C 系の実験結果より (4.5) 式が適用されることを示した。いま相互作用係数をみる

$$\log \gamma_{Cr}^{(C)} = -9N_{Cr} \cdot N_C / (1 - N_C)^2 \dots\dots\dots (4.5)$$

に Cr は Mn の 3 倍程度の強さを示していることがわかるが、これと (4.3) 式, (4.5) 式をみると Cr に対する C の影響は Mn に対する C のその約 3 倍になっていることを示す。このような系においては高濃度まで $\epsilon_1^{(2)} = \epsilon_2^{(1)}$ の関係が近似的になりたつように考えられ、また C 飽和系のみならず稀薄な系までも拡張しても大した誤りはないと思われる。

かゝる考察のもとに原子番号が Cr, Mn に近い V について考えるならば $\epsilon_{Cr}^{(V)} = -2.25$ とあたえられ Fe-V-C 系は本 Fe-Mn-C 系の約 4.5~5 倍の強さを持ち、Fe-Cr-C 系よりもかなり強い影響を V は C に、また C は V にあたえることが容易に推測される。

Fig. 5 に示した相互係数は X 元素が 1% の場合のもので X 元素濃度変化とともにまた変るべき数値ではあるが、熔融鉄-炭素-X 元素の挙動を考察する上にきわめて有効な指針をあたえるものであることを示す。

(b) C の活量におよぼす Mn の影響について

(a) 項でのべたと同じく C におよぼす Mn の影響は次式よりもとめることができる。

$$\gamma_C^{(Mn)} = \gamma_C / \gamma'_C \dots\dots\dots (4.6)$$

(4.6) 式で γ_C , γ'_C はそれぞれ Fe-Mn-C, Fe-C 系の C の活量係数をあらわす。

Fe-Cr-C 系に対して (4.7) 式をあたえたが、(a) 項

$$\log \gamma_C^{(Cr)} = -5.5 \log \{1 + 0.8N_{Cr} / (1 - N_C)\} \dots\dots\dots (4.7)$$

で考察したとおり C に対して Mn は Cr の 1/3 程度の力を示すことより、次式を導いた。すなわち

$$\log \gamma_C^{(Mn)} = -\frac{5.5}{3} \log \{1 + 0.8N_{Mn} / (1 - N_C)\}$$

$$\dots\dots\dots (4.8)$$

(4.8) 式を (4.6) 式に代入し整理すれば

$$\log \gamma_C = -\frac{5.5}{3} \log \{1 + 0.8N_{Mn} / (1 - N_C)\} + \log \gamma'_C \dots\dots\dots (4.9)$$

がえられ、 γ'_C は著者らによつてもとめたものを用いれば γ_C を (4.9) 式よりもとめることができる。著者らのもとめた γ'_C は C 濃度の稀薄な場合は測定上から精度が悪く、したがって最近までの結果を考慮し低濃度の範囲は修正を加えたものを用いたが、中、高炭素濃度範囲はそのまゝである。(4.9) 式より γ_C がもとめられ、それより算出した a_C を Fig. 6 に示す。同図左隅の図は高炭素濃度域の C の活量を示すが、 $a_C = 1$ の極限值は C 飽和溶解度の測定結果よりもとめたものである。本図より C の活量は Mn 濃度の増加につれて減少するその間の定量的関係を示ることができる。かゝる関係は Fe-Cr-C 系の Cr の挙動ときわめて類似の傾向を有するが、Mn の影響は前述のとおり Cr のその約 1/3 程度である。

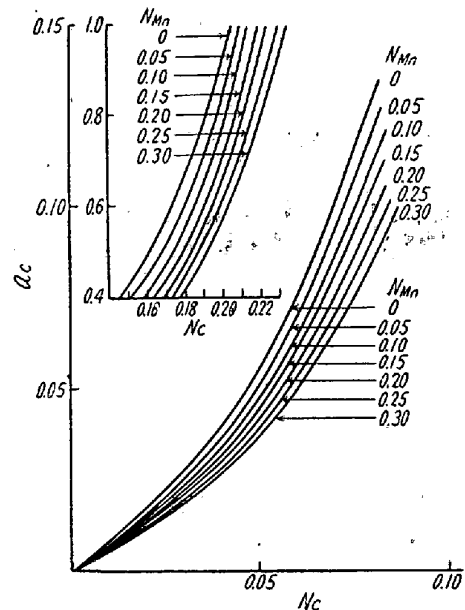


Fig. 6. Activity of carbon in Fe-Mn-C melts.

以上のべた Mn および C の活量を Fe-Mn-C 三元図上に等活量線として示したものが Fig. 7 である。本図より Mn 濃度の稀薄な場合は C 濃度が相当の高濃度までも近似的に Raoult の法則にしたがうこと、あるいは C 濃度の稀薄な場合は Mn 濃度が高い領域まで Raoult の法則にしたがうことがわかる。

さきに Fe-Cr-C 系に関する脱炭限度を考察²⁾し、それぞれ溶質元素の活量低下により脱炭限度は従来の理想溶液として求めた直線より上方に彎曲した曲線を示し

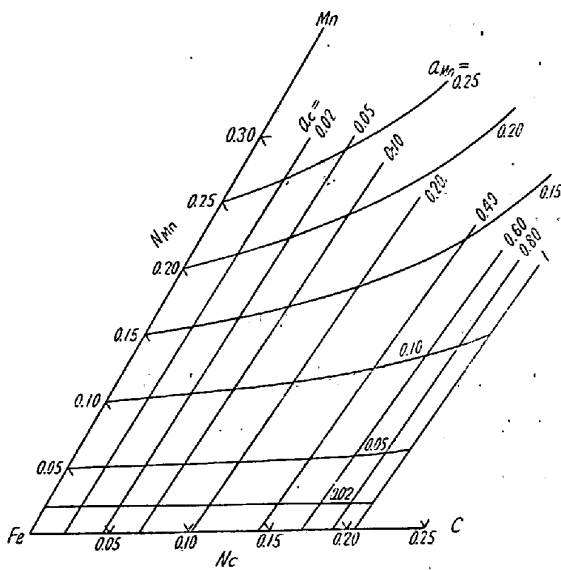


Fig. 7. Iso-activity line of Mn and C in Fe-Mn-C melts at 1540°C.

脱炭されにくくなることを示したが、本三元系も同様な傾向を有することは容易に推測されるところであるが、前述の考察のとおり Cr に比して Mn の C に対する影響力は 1/3 程度で弱く、熱力学的考察をする上において共存元素の有無、またそれらの濃度に依存することはもちろんであるが、近似的に Fe-Mn-C 三元溶液と見做しうるような系で、かつ濃度も極端に高くない場合はそれぞれの活量の代りに重量%をあたえてもさして大きな誤りはないと考えられる。

V. 結 言

以上の結果を綜括すれば

1. Fe-Mn-C 三元系の C 飽和溶解度を Mn 約 40% 1530±10°C の範囲で実測し、Mn 添加にともなう C 濃度の変化量は次式で示されることをしつた。

$$\Delta N_C = 0.103 N_{Mn}$$

2. 活量測定より Fe-Mn 二元系は Raoult の法則にしたがうが、C 添加により負の偏差を示すことを確認

し、その間の定量的関係を明かにした。

3. さらに C の活量を全域にわたり算出し、Mn 添加にともない活量は減少することを示した。

4. 相互作用係数を参照し、また既報の Fe-Cr-C 系の実測結果と比較し Mn は Cr の約 1/3 程度の影響力を C に対してもつことを確認し、相互作用係数は Fe-C-X 三元素の熔質元素の挙動を推察する上に有効な指針をあたえるものであることをのべた。

終りに臨み御鞭撻を賜った三本木教授に感謝する。本研究費の一部は文部省科学研究助成補助金の援助をうけたことを記して感謝の意を表わす。(昭和32年5月寄稿)

文 献

- 1) 大谷正康: 金属誌, **20** (1955), 96
- 2) 大谷正康: 鉄と鋼, **42** (1956), 1095
- 3) 岩瀬慶三, 可知祐次: 金属誌, **15** (1951), 189
- 4) 三本木貢治, 大谷正康, 戸板公志: 選研彙, **12** (1956), 97
- 5) Turkdogan, E. T. and L. E. Leake: J. Iron & Steel Inst., **179** (1955), 39
- 6) 的場幸雄, 万谷志郎: 鉄と鋼, **43** (1957), No. 3 215
- 7) Chipman, J., R. M. Alfred, L. W. Gott, R. B. Small, D. M. Wilson, C. N. Thomson, D. L. Guernsey and J. C. Fulton: Trans. Am. Soc. Metals, **44** (1952), 1215
- 8) 三本木貢治, 大谷正康: 鉄と鋼, **40** (1955), 1106
- 9) Körber, F.: Stahl u. Eisen, **57** (1937), 1349
- 10) Chipman, J., J. C. Fulton, N. Gokcen and G. R. Caskey: Acta Metallurgica, **2** (1954), 439
- 11) 鄒元熾: 金属学報 **1** (1956), 233
- 12) Wagner, C.: Thermodynamics of Alloys, (1952), p. 53
- 13) 三本木貢治, 大谷正康: 鉄と鋼, **39** (1953), 483