

.....
論 文
.....

UDC 669.14-404 : 541.127 : 669.784 : 669.293 : 669.775

高炭素溶鋼中の炭素の活量におよぼすニオブおよび硫黄の影響 ならびに相互作用母係数 ϵ_C^X と炭素ポテンシャルとの関係*

藤村 侯夫**・盛 利貞**・東 敏宏***・浦川 智志****

Effects of Niobium and Sulfur on the Activity of Carbon in High Carbon Liquid Steel and Relations between Interaction Parameters ϵ_C^X and Carbon Potential

Kimio FUJIMURA, Toshisada MORI, Toshihiro HIGASHI, and Satoshi URAKAWA

Synopsis:

Fe-C-Nb or Fe-C-S ternary alloy was equilibrated with the CO-CO₂ gas mixture having a constant carbon potential at 1550°C, and the effects of niobium and sulfur on the activity of carbon in liquid steel were investigated.

The interaction parameters at constant carbon concentration were determined as follows:

$$\begin{aligned} (\epsilon_C^{Nb})_{N_C, (N_{Nb}=0)} &= -63, \\ (\epsilon_C^S)_{N_C, (N_S=0)} &= 11. \end{aligned}$$

The relations between interaction parameters $(\epsilon_C^X)_{a_C}$, $(\epsilon_C^X)_{N_C}$ carbon potentials were discussed about 10 additional elements (X=Co, Cr, Cu, Mo, Nb, Ni, S, Sn, V, W) at 1550°C, and estimated as the function of carbon concentration.

(Received May 30, 1972)

1. 緒 言

本研究は既報の著者ら¹⁾²⁾の研究に引き続いて行なわれたもので、添加元素として Nb および S を選んだ。すなわち 1550°C において一定炭素ポテンシャルを持つ CO-CO₂ 混合ガスと平衡する Fe-C-Nb, Fe-C-S 3 元系溶体中の C 濃度と Nb あるいは S 濃度との関係を求め、相互作用濃度母係数 $(\epsilon_C^{Nb})_{N_C, (N_{Nb}=0)}$ および $(\epsilon_C^S)_{N_C, (N_S=0)}$ の値を決定した。

また炭素ポテンシャルによつて変化する相互作用濃度母係数 $(\epsilon_C^X)_{N_C, (N_X=0)}$ の値と N_C との関係については、今までにあまり検討されておらず、よるべき実測点も少ない。したがつて本研究では、すでに著者らが測定した 8 元素と本研究の 2 元素についての相互作用濃度母係数 $(\epsilon_C^X)_{N_C, (N_X=0)}$ の値およびその他の炭素ポテンシャルでの値を用いて C の飽和濃度までの推定式について検討し、1550°C における Fe-C-X 3 元系溶体の相互作用濃度母係数 $(\epsilon_C^X)_{N_C, (N_X=0)}$ と N_C との関係式を導出した。

2. 実験方法

実験方法は前報²⁾とほとんど同様であるが、前報と異なる部分を以下に記す。

2.1 実験材料および混合ガス

試料に用いた純鉄は塩基性電気炉純鉄を真空溶解し、さらに真空鑄造したもので、その化学組成を Table 1 に示した。

添加元素としての Nb は純度 99.95% 以上のもの、S は溶製した Fe-S 合金 (8.4% S, 33% S) をそれぞれ使用した。

使用した CO-CO₂ 混合ガスのガス比は $p_{CO_2}/p_{CO} = 1.9 \times 10^{-3}$ ($p_{CO} + p_{CO_2} = 1 \text{ atm}$) とした。

2.2 平衡溶解

Fe-C 2 元系および Fe-C-Nb 3 元系の溶解には CaO

* 昭和 46 年 4 月本会講演大会にて発表

昭和 47 年 6 月 20 日受付

** 京都大学工学部 工博

*** (株)小松製作所

**** 三菱重工(株)

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

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

るつぼを用い、保持時間は 3 hr とした。また Fe-C-S 3 元系の溶解には再結晶 Al_2O_3 るつぼ (内径 17 mm, 深さ 16 mm) を用い、割れを防ぐために Mo サセプターをつけた。保持時間は溶解中の S の蒸発損失を防ぐため 1~1.5 hr とした。一溶解の試料は約 12 g である。

2.3 温度測定

光高温計によって試料表面の輝度温度を測定し真温度を決定したが、プリズムの透過率は 0.91, また Fe-C 2 元系, Fe-C-Nb 3 元系, Fe-C-S 3 元系溶体の有効

放射率はそれぞれ 0.38³⁾, 0.38³⁾, 0.33³⁾ を用いた。

2.4 分析方法

C の分析には自動クーロン滴定法を用いた。Nb の分析には JIS G-1231 の重量法⁴⁾を, S 分析には JIS G-1215 の燃焼法⁵⁾を採用した。

3. 実験結果および考察

Fe-C, Fe-C-Nb ならびに Fe-C-S 各系の 1550°C における平衡溶解で得た結果を Table 2 および Table

Table 2. Experimental results of Fe-C, Fe-C-Nb solutions at 1550°C.

Heat No.	C%		N_C	$\log N_C$	Nb%	N_{Nb}
	Initial	Final				
305	0.752	0.72	0.0327	-1.485	—	—
306	0.651	0.69	0.0313	-1.504	—	—
307	0.701	0.68	0.0309	-1.510	—	—
308	0.651	0.66	0.0300	-1.523	—	—
309	0.726	0.73	0.0331	-1.480	—	—
310	0.686	0.71	0.0322	-1.492	—	—
323	0.701	0.75	0.0340	-1.469	—	—
324	0.751	0.71	0.0322	-1.492	—	—
318	0.944	1.05	0.0472	-1.326	1.02	0.0058
319	1.275	1.32	0.0591	-1.228	2.26	0.0131
320	1.553	1.61	0.0716	-1.145	3.01	0.0173
321	1.289	1.22	0.0546	-1.263	1.03	0.0060
325	1.139	1.19	0.0533	-1.273	0.98	0.0057
327	1.718	1.58	0.0703	-1.153	3.05	0.0175
328	1.373	1.35	0.0603	-1.220	1.98	0.0114
330	1.145	1.03	0.0463	-1.344	0.50	0.0029
331	0.896	0.91	0.0411	-1.386	0.51	0.0029
332	0.951	0.94	0.0423	-1.374	0.50	0.0029
333	1.100	1.03	0.0463	-1.334	0.98	0.0057

Table 3. Experimental results of Fe-C, Fe-C-S solutions at 1550°C.

Heat No.	C%		N_C	$\log c$	S%	N_S
	Initial	Final				
414	0.750	0.71	0.0322	-1.492	—	—
363	0.750	0.73	0.0329	-1.483	0.62	0.0105
364	0.650	0.62	0.0281	-1.551	0.59	0.0100
418	0.699	0.63	0.0386	-1.544	0.32	0.0054
419	0.600	0.55	0.0250	-1.602	0.61	0.0104
420	0.700	0.67	0.0302	-1.520	0.98	0.0165
421	0.500	0.58	0.0262	-1.582	0.94	0.0159
422	0.401	0.48	0.0218	-1.662	0.66	0.0113
423	0.500	0.58	0.0264	-1.578	0.29	0.0049
424	0.401	0.55	0.0249	-1.604	1.24	0.0210
427	0.600	0.69	0.0313	-1.504	0.33	0.0056
428	0.600	0.72	0.0325	-1.488	0.65	0.0110
429	0.750	0.83	0.0374	-1.427	0.52	0.0087
430	0.750	0.84	0.0379	-1.421	0.24	0.0041
431	0.600	0.77	0.0346	-1.461	1.11	0.0186

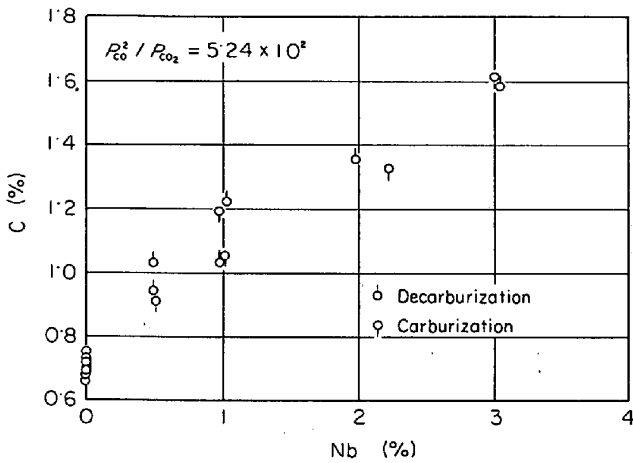


Fig. 1. Relation between C% and Nb% at 1550°C.

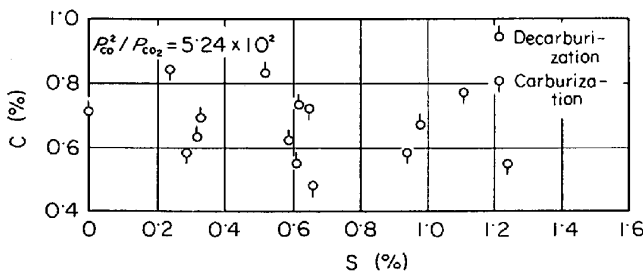


Fig. 2. Relation between C% and S% at 1550°C.

3に示し、C%とNb%, S%との関係をFig. 1およびFig. 2に示した。Fig. 1よりNbは平衡炭素濃度を大きく増加させ、またFig. 2よりSは測定点のばらつきは大きいがC濃度を減少させることがわかる。Sを添加した場合には溶解中の蒸発やAl₂O₃るつぼとの反応を避けるためFUWA and CHIPMAN⁶⁾はFeSの形で添加しているが本研究ではさきに述べたようなFe-S合金を使用した。さらにSに偏析を避けるため試料の重量も12g程度にしたが測定値のばらつきを十分小さくすることはできなかつた。

一般にFe-C-X 3元系溶体において温度を一定とし、Cおよび添加元素Xのモル分率をN_C, N_Xで表わせば、C濃度一定の場合すなわち相互作用濃度母係数(ε_C^X)_{N_C=N_C⁰}の濃度点(N_C=N_C⁰, N_X=N_X⁰)での値は次式⁶⁾で与えられる。

$$(\epsilon_C^X)_{N_C=N_C^0, (N_X=N_X^0)} = (\partial \ln \gamma_C / \partial N_X)_{N_C=N_C^0, (N_X=N_X^0)} = [1 + (\partial \ln \gamma_C / \partial N_C)_{N_X=N_X^0, (N_C=N_C^0)} \cdot N_C^0] \cdot (\partial \ln \gamma_C / \partial N_X)_{a_C=a_C^0, (N_X=N_X^0)} \dots (1)$$

ここで

(∂ ln γ_C / ∂ N_X)_{N_C=N_C⁰, (N_X=N_X⁰)}: 微分条件として N_C を一定 (N_C=N_C⁰) としたときの偏微係数 (∂ ln γ_C / ∂ N_C)_{N_C=N_C⁰} の N_X=N_X⁰ に対する値

(∂ ln γ_C / ∂ N_C)_{N_X=N_X⁰, (N_C=N_C⁰)}: 微分条件として N_X を一定 (N_X=N_X⁰) としたときの偏微係数 (∂ ln γ_C / ∂ N_C)_{N_X=N_X⁰} の N_C=N_C⁰ に対する値

(∂ ln γ_C / ∂ N_X)_{a_C=a_C⁰, (N_X=N_X⁰)}: 微分条件として a_C を一定 (a_C=a_C⁰) としたときの偏微係数 (∂ ln γ_C / ∂ N_X)_{a_C=a_C⁰} の N_X=N_X⁰ に対する値、ただし a_C⁰ は N_C=N_C⁰ での C の活量

(1)式において濃度点(N_C=N_C⁰, N_X=0)をとれば、
 (ε_C^X)_{N_C=N_C⁰, (N_X=0)} = {1 + (∂ ln γ_C / ∂ N_C)_{N_X=0, (N_C=N_C⁰)} · N_C⁰} · (∂ ln γ_C / ∂ N_X)_{a_C=a_C⁰, (N_X=0)} (2)

となり、(∂ ln γ_C / ∂ N_C)_{N_X=0, (N_C=N_C⁰)} は Fe-C 2元系溶体のC濃度 N_C=N_C⁰ でのCの相互作用母係数 ε_C^C に対応し、これは同温度での Fe-C 2元系溶体のCの活量係数と濃度との関係式により与えられる。また (∂ ln γ_C / ∂ N_X)_{a_C=a_C⁰, (N_X=0)} は -(∂ ln N_C / ∂ N_X)_{a_C=a_C⁰, (N_X=0)} であり本研究のように a_C⁰ に相当する一定炭素ポテンシャルでのCおよびXの平衡濃度関係を測定すれば決定される値である。

いまこの値を決めるために log N_C と N_{Nb} あるいは N_S との関係を図示すれば Fig. 3 あるいは Fig. 4 のようになる。Fig. 3より最小2乗法によつて直線関係式を求めれば、

$$\log N_C = -1.466 + 20.3 \cdot N_{Nb} \quad (N_{Nb} < 0.18) \dots (3)$$

を得る。

したがつて (∂ log N_C / ∂ N_{Nb})_{a_C} = 20.3 となり、活量一定すなわち相互作用活量母係数は (∂ ln γ_C / ∂ N_{Nb})_{a_C}, (N_X < 0.18) = 46.8、また相互作用濃度母係数は(2)式より (∂ ln γ_C / ∂ N_{Nb})_{N_C, (N_{Nb}=0)} = -63 を得た。ただし (∂ ln γ_C / ∂ N_C)_{N_X=0} の計算には次式を用いた。

$$\log \gamma_C = 2.33(2N_C - N_C^2) - 0.181 \quad (1550^\circ\text{C}) \dots (4)$$

相互作用濃度母係数 (ε_C^X)_{N_C=N_C⁰, (N_X=0)} は次式によつて相互作用濃度助係数 (ε_C^X)_{%C=%C⁰, (%X=0)} に変換

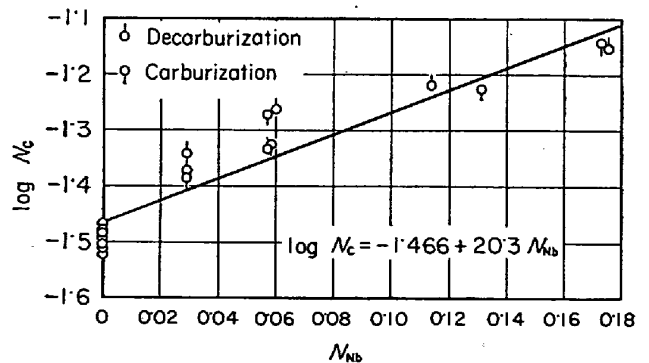


Fig. 3. Relation between log N_C and N_{Nb} at 1550°C.

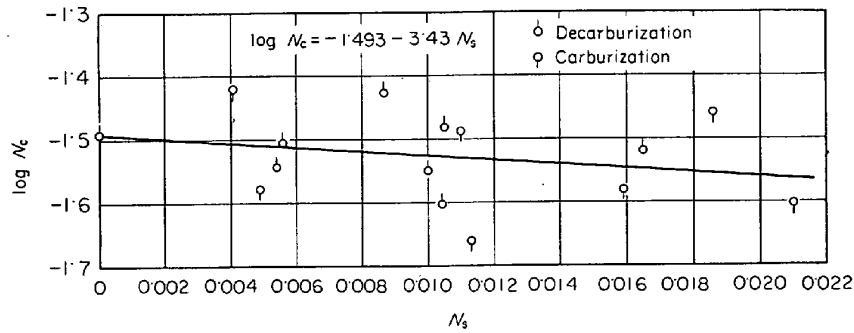


Fig. 4. Relation between $\log N_c$ and N_s at 1550°C.

できる.

$$(\epsilon_C^X) \%C = \%C^0 (\%X=0) = (1/2 \cdot 303) \cdot (\epsilon_C^X)_{N_C=N_C^0}, (N_X=0) \cdot (1/M_X) / \{ (\%C^0/M_C) + (100-\%C^0)/M_{Fe} \} - (1/2 \cdot 303) \cdot (\epsilon_C^S)_{N_X=0, (N_C=N_C^0)} \cdot (\%C^0/M_C) \cdot (1/M_X - 1/M_{Fe}) / \{ (\%C^0/M_C) + (100-\%C^0)/M_{Fe} \}^2 - (1/M_X - 1/M_{Fe}) / [2 \cdot 303 \{ (\%C^0/M_C) + (100-\%C^0)/M_{Fe} \}] \dots \dots \dots (5)$$

ここで,

M_C, M_{Fe}, M_X : C, Fe, X (添加元素) の原子量
 $(\epsilon_C^X) \%C = \%C^0, (\%X=0)$: $(\partial \log f_c / \partial \%X) \%C = \%C^0, (\%X=0)$ であり, 微分条件として C 濃度を N_C^0 に対応する $\%C^0$ に一定としたときの偏微係数 $(\partial \log f_c / \partial \%X) \%C = \%C^0$ の $\%X=0$ に対する値

以上の諸数値をまとめて Table 4 に示した.

S については Fig. 4 より最小 2 乗法によつて次式を得た.

$$\log N_c = -1.493 - 3.43 \cdot N_s \dots \dots \dots (6)$$

したがつて $(\partial \log N_c / \partial N_s)_{a_c} = -3.43$ であるから相互作用活量母係数は $(\partial \ln \gamma_c / \partial N_s)_{a_c}, (N_s < 0.08) = 7.9$ となり, (4) および (2) 式から相互作用濃度母係数として $(\partial \ln \gamma_c / \partial N_s)_{N_C}, (N_X=0) = 11$ を得た. また (5) 式を用いて, 相互作用濃度母係数を計算すれば $(\epsilon_C^S) \%C, (\%S=0) = 0.077$ を得る. 以上の諸数値をまとめて Table 5 に

Table 4. Interaction parameter, ϵ_C^{Nb} and e_C^{Nb} .

p^2_{CO}/p_{CO_2}	$(\epsilon_C^{Nb})_{a_c}$	$(\epsilon_C^{Nb})_{N_c}$	$(e_C^{Nb})_{\%c}$
5.24×10^2	-46.8	-63	-0.16

Table 5. Interaction parameter ϵ_C^S and e_C^S .

p^2_{CO}/p_{CO_2}	$(\epsilon_C^S)_{a_c}$	$(\epsilon_C^S)_{N_c}$	$(e_C^S)_{\%c}$
5.24×10^2	7.90	11	0.077

示した.

相互作用母係数の測定においてはいかなる炭素ポテンシャルの下で平衡実験を行なうかによつて, さきに述べた微分条件としての C 濃度が決まるが, 従来の実測値としては中間炭素濃度において FUWA and CHIPMAN⁶⁾, 的場ら⁷⁾, 著者ら¹⁾²⁾, 不破ら⁸⁾の研究などがあり, その数はあまり多くなく, 主として C 飽和濃度における測定である. Nb および S についての従来の実測値を Table 6 にまとめた.

4. 相互作用母係数と炭素ポテンシャルとの関係

(1) 式によつて与えられる Fe-C-X 3 元系溶体における相互作用濃度母係数 $(\epsilon_C^X)_{N_C}, (N_X)$ は C および X の濃度 N_C, N_X の関数 (温度, 圧力一定) であり, $N_X=0$ とした場合の $(\epsilon_C^X)_{N_C}, (N_X=0)$ は N_C の関数である. この

Table 6. Interaction parameter ϵ_C^{Nb} and ϵ_C^S at various carbon potentials.

X	$(\epsilon_C^X)_{N_C}, (N_X=0)$	C _{conc.}	X _{conc.}	Temp. (°C)	Reserchers
Nb	-23	0.1~0.3%	<2%	1560	FUWA, CHIPMAN ⁶⁾
	-23.3	ca 0.5%	<5.6%	1560	SUZUKI, BANYA, FUWA ⁸⁾
	-63	0.76%	<3%	1550	This study
	-11.5	sat.	<3%	1580	FUWA, CHIPMAN ⁶⁾
S	12.0	0.1~0.3%	<0.7%	1560	FUWA, CHIPMAN ⁶⁾
	11	0.71%	<1.3%	1550	This study
	10.9	sat.	<0.02 (m. f.)	1500	TURKDOGAN, HANCOCK ⁹⁾
	13.8	sat.	<0.03 (m. f.)	1550	MORI, et al. ¹⁰⁾
	10	sat.	<0.03 (m. f.)	1550	MORI, et al. ¹¹⁾

(m. f.) =mole fraction.

Table 7. Interaction parameters ϵ_c^X at various carbon potentials.

X	$(\epsilon_c^X)_{N_c, (N_x=0)}$	C _{conc.}	X _{conc.}	Temp. (°C)	Reserchers
Co	2.9	0.1~0.3%	<10%	1 560	FUWA, CHIPMAN ⁶⁾ SUZUKI BANYA, FUWA ⁸⁾ MORI, et al. ¹⁾
	1.40	ca 0.5%	<0.24 (m. f.)	1 560	
	2.4	0.67%	<0.2 (m. f.)	1 550	
	1.31	($N_c=0.0305$) sat.	<0.65 (m. f.)	1 550	TURKDOGAN, et al. ¹⁴⁾
Cr	-5.1	0.1~0.3%	<20%	1 560	FUWA, CHIPMAN ⁶⁾ MORI, et al. ²⁾
	-3.9	0.70%	<2.2 (m. f.)	1 550	
	-7.14	($N_c=0.0318$) 0.72%	<0.3 (m. f.)	1 560	GOTO, BANYA, MATOBA ⁷⁾ RICHADSON, DENNIS ¹⁵⁾
	-5	ca 0.075%	<45%	1 560	
	-3.55	sat.	<0.04 (m. f.)	1 545	SANBONGI, et al. ¹⁶⁾ MATOBA, BANYA ¹⁷⁾ OHTANI ¹⁸⁾
	-2.7	sat.	<20%	1 400~1 600	
-4.4~-5.5	0~0.2(N_c)	<30%	1 540		
Cu	4.2	0.1~0.3%	<12%	1 560	FUWA, CHIPMAN ⁶⁾ (KOROS, CHIPMAN ¹⁹⁾) MORI, et al. ²⁾
	4.8	0.72%	<0.075 (m. f.)	1 550	
	4.6	($N_c=0.0324$) 5.31% (sat.)	<0.035 (m. f.)	1 550	MORI, et al. ¹²⁾ KOROS, CHIPMAN ¹⁹⁾
	11.8	5.44% (sat.)	<0.20 (m. f.)	1 600	
Mo	-3.5	0.1~0.3%	<25%	1 560	FUWA, CHIPMAN ⁶⁾ SUZUKI BANYA, FUWA ⁸⁾ MORI, et al. ¹⁾
	-6.15	ca 0.5%	<0.12 (m. f.)	1 560	
	-4.0	0.70%	<0.17 (m. f.)	1 550	
	-3.2	($N_c=0.0318$) 5.31% (sat.)	<0.085 (m. f.)	1 550	MORI, et al. ¹²⁾
Ni	2.9	0.1~0.3%	<25%	1 560	FUWA, CHIPMAN ⁶⁾ GOTO, BANYA, MATOBA ⁷⁾ MORI, et al. ¹⁾
	2.76	$N_c=0.035$	<0.7 (m. f.)	1 560	
	3.0	0.93%	<0.5 (m. f.)	1 550	
	2.70	($N_c=0.0432$) sat.	<0.46 (m. f.)	1 550	MORI, et al. ²⁰⁾ TURKDOGAN, et al. ¹⁴⁾ SCHICHEL, et al. ²¹⁾
	2.09	sat.	<0.2 (m. f.)	1 550	
	2.87	sat.	<0.27 (m. f.)	1 550	
Sn	0	0.1~0.3%	<10%	1 560	FUWA, CHIPMAN ⁶⁾ MORI, et al. ²⁾
	9.8	0.71%	<0.08 (m. f.)	1 550	
	20.1	($N_c=0.0320$) sat.	<0.076 (m. f.)	1 550	MORI, et al. ¹⁾
V	-8.0	0.1~0.3%	<20%	1 560	FUWA, CHIPMAN ⁶⁾ SUZUKI BANYA, FUWA ⁸⁾ MORI, et al. ¹⁾
	-16.1	ca 0.5%	<0.1 (m. f.)	1 560	
	-11	0.76%	<0.1 (m. f.)	1 550	
	-4.87	($N_c=0.0343$) sat.	<0.068 (m. f.)	1 550	MORI, et al. ¹⁰⁾ FUWA, CHIPMAN ⁶⁾
	-6.1	sat.	<20%	1 560	
W	-2.3	0.1~0.3%	<25%	1 560	FUWA, CHIPMAN ⁶⁾ SUZUKI BANYA, FUWA ⁸⁾ MORI, et al. ¹⁾
	-6.54	ca 0.5%	<0.08 (m. f.)	1 560	
	-4.5	0.67%	<0.07 (m. f.)	1 550	
	-1.31	($N_c=0.0303$) sat.	<0.048 (m. f.)	1 550	MORI, et al. ¹²⁾

点について具体的な3元系で取り扱ったものは1550°Cでの盛ら¹²⁾の論文に見られるだけで、その後著者ら¹²⁾が統計熱力学による式¹³⁾を用いて簡単にふれた程度である。

本研究では、すでに著者ら¹²⁾が報告したものも含めて10元素について $(\epsilon_c^X)_{N_c, (N_x=0)}$ と炭素ポテンシャルとの関係を検討した。10元素について1550°C近傍

で測定された値をTable 7に一括して示した。

(2)式をCの任意濃度について書き直せば、

$$(\epsilon_c^X)_{N_c, (N_x=0)} = \{1 + (\partial \ln \gamma_C / \partial N_c)_{N_x=0, (N_c) \cdot N_c} \cdot (\partial \ln \gamma_C / \partial N_x)_{a_C, (N_x=0)} \dots \dots \dots (7)$$

となる。したがって $(\epsilon_c^X)_{N_c, (N_x=0)}$ の内容は $(\partial \ln \gamma_C / \partial N_x)_{a_C, (N_x=0)}$ すなわち炭素ポテンシャルが一定の下での相互作用母係数およびFe-C2元系溶体における相

相互作用母係数 $(\epsilon_C^X)_{N_x=0, (N_C)}$ の N_C との関係に分離される。

$(\epsilon_C^X)_{N_x=0, (N_C)}$ の N_C との関係については著者ら²⁾が示したように $N_C=0$ から C 飽和濃度範囲で一定あるいは N_C の 1 次関数として取り扱うとすれば、

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial N_C}\right)_{N_x=0, (N_C)} = k \dots\dots\dots (8)$$

あるいは

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial N_C}\right)_{N_x=0, (N_C)} = m + n \cdot N_C \dots\dots\dots (9)$$

の形で示すことができる。ここに m , n は定数である。

また $(\partial \ln \gamma_C / \partial N_X)_{a_C, (N_x=0)}$ と N_C との関係については盛ら¹⁾が多くの Fe-C-X 3 元系溶体について整理しているが $-(\partial \ln N_C / \partial N_X)_{a_C, (N_x=0)} = (\partial \ln \gamma_C / \partial N_X)_{a_C, (N_x=0)}$ は N_C の 1 次関数としている。NYQUIST, LANGE, CHIPMAN²²⁾ は Fe-C-Si 3 元系について C 飽和までの全域にわたって 1550°C において C の活量に及ぼす Si の影響を測定しており、Fig. 6.1 に破線で示したように $(\partial \ln \gamma_C / \partial N_X)_{a_C, (N_{Si}=0)}$ と N_C との関係は曲線的であり、かならずしも直線関係ではないが、一般的に、定数 m' , n' を用いて、

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial N_X}\right)_{a_C, (N_x=0)} = m' + n' \cdot N_C \dots\dots\dots (10)$$

とおけば、 $(\epsilon_C^X)_{N_C, (N_x=0)}$ は (7), (8) および (10) 式より、

$$\begin{aligned} (\epsilon_C^X)_{N_C, (N_x=0)} &= -(1+k \cdot N_C) \cdot (m' + n' \cdot N_C) \\ &= -m' - (km' + n')N_C - kn' \cdot N_C^2 \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

あるいは (7), (9) および (10) 式より、

$$\begin{aligned} (\epsilon_C^X)_{N_C, (N_x=0)} &= -\{1 + (m+nN_C)N_C\} \cdot (m' + n'N_C) \\ &= -m' - (mm' + n')N_C - (m'n + mn')N_C^2 \\ &\quad - nn'N_C^3 \dots\dots\dots (12) \end{aligned}$$

で表わされる。

さて (7) 式の右辺の係数 $\{1 + (\partial \ln \gamma_C / \partial N_C)_{N_x=0, (N_C)} \cdot N_C\}$ の値については多くの測定値^{2)23)~28)}があるが、それらの一部を Fig. 5 に示し、以下の計算には実線で示した著者ら²⁾の値を用いた。つぎに Table 8 の値を用いて $(\partial \ln \gamma_C / \partial N_X)_{a_C, (N_x=0)} = (\partial \ln N_C / \partial N_X)_{a_C, (N_x=0)}$ と N_C との (10) 式に対応する関係を推定し Fig. 6.1 およ

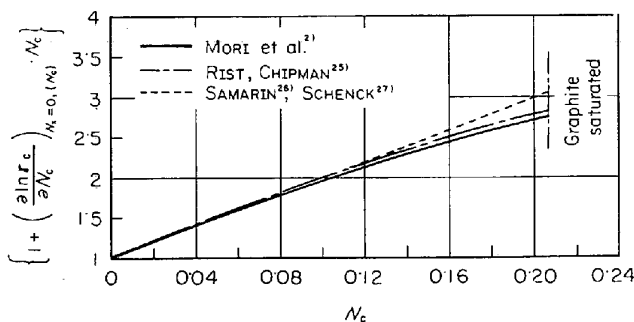


Fig. 5. $\left\{1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial N_C}\right)_{N_x=0, (N_C)} \cdot N_C\right\}$ vs. N_C .

び Fig. 6.2 に実線で示した。これらの関係はつぎのようになる。

Table 8. Values of $(\epsilon_C^X)_{a_C, (N_x=0)}$ at various carbon potentials.

X	$-\left(\frac{\partial \ln N_C}{\partial N_X}\right)_{a_C, (N_x=0)} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial N_X}\right)_{a_C, (N_x=0)}$		
	¹⁾ $a_C \cong 0.01^*$	²⁾ $a_C \cong 0.03$	³⁾ $a_C = 1$
Co	2.9	1.86	0.46
Cr	-5.1	-2.95	-1.25
Cu	4.2	3.62	1.68
Mo	-3.5	-3.02	-1.13
Nb	-23.0	-46.8	-4.15
Ni	2.9	2.07**	0.94
S	12.0	7.90	4.86
Sn	0.0	7.37	7.07
V	-8.0	-8.01	-1.72
W	-2.3	-3.45	-0.46

1) FUWA, CHIPMAN.⁶⁾

2) Authors' values.¹⁾²⁾

3) From Table 7.

* The value $a_C \cong 0.01$ was calculated, from eq. $\log \gamma_C = 2.437(2N_C - N_C^2)$ ²⁵⁾ as $N_C = 0.009$.

** The value 2.07 (Ni) corresponds to $a_C = 0.045$.

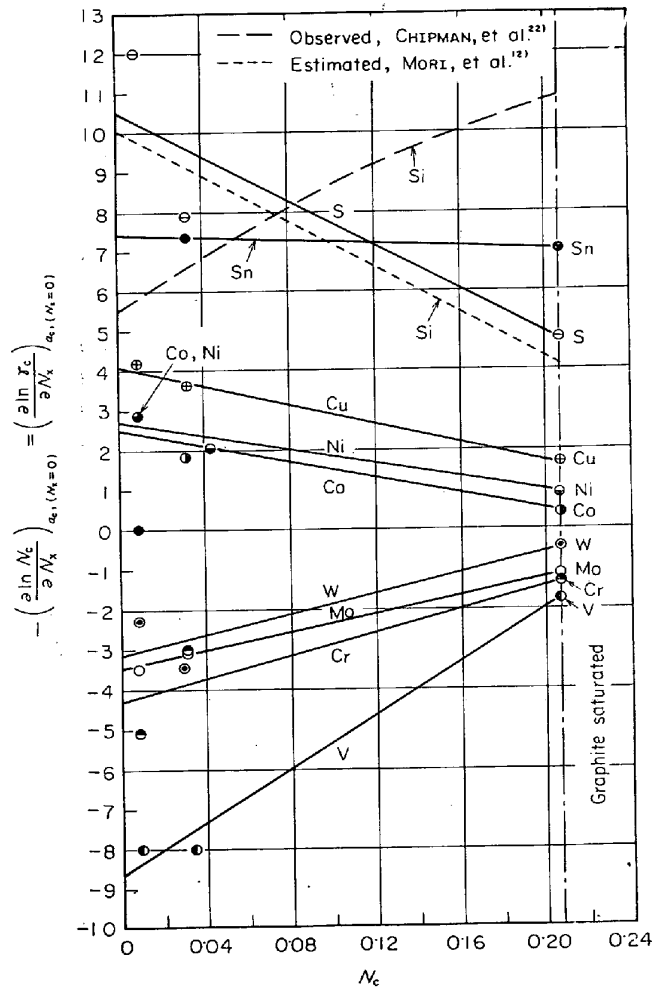


Fig. 6.1. $-\left(\frac{\partial \ln N_C}{\partial N_X}\right)_{a_C, (N_x=0)}$ vs. N_C .

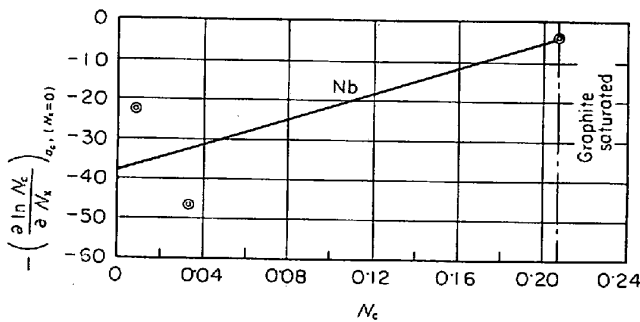


Fig. 6.2. $-\left(\frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial N_C}\right)_{a_i, (N_x=0)}$ vs N_C .

$$\left. \begin{aligned} (\partial \ln \gamma_C / \partial N_{Co})_{a_C, (N_{Co}=0)} &= 2.50 - 9.86 \cdot N_C \\ (\partial \ln \gamma_C / \partial N_{Cr})_{a_C, (N_{Cr}=0)} &= -4.30 + 14.73 \cdot N_C \\ (\partial \ln \gamma_C / \partial N_{Cu})_{a_C, (N_{Cu}=0)} &= 4.10 - 11.69 \cdot N_C \\ (\partial \ln \gamma_C / \partial N_{Mo})_{a_C, (N_{Mo}=0)} &= -3.46 + 11.26 \cdot N_C \\ (\partial \ln \gamma_C / \partial N_{Nb})_{a_C, (N_{Nb}=0)} &= -38.0 + 163.5 \cdot N_C \\ (\partial \ln \gamma_C / \partial N_{Ni})_{a_C, (N_{Ni}=0)} &= 2.70 - 8.50 \cdot N_C \\ (\partial \ln \gamma_C / \partial N_S)_{a_C, (N_S=0)} &= 10.5 - 27.25 \cdot N_C \\ (\partial \ln \gamma_C / \partial N_{Sn})_{a_C, (N_{Sn}=0)} &= 7.40 - 1.59 \cdot N_C \\ (\partial \ln \gamma_C / \partial N_V)_{a_C, (N_V=0)} &= -8.70 + 33.72 \cdot N_C \\ (\partial \ln \gamma_C / \partial N_W)_{a_C, (N_W=0)} &= -3.10 + 12.75 \cdot N_C \end{aligned} \right\} (13)$$

任意の N_C に対して $(\epsilon_C^X)_{N_C, (N_x=0)}$ の値を決める簡便な方法としては Fig. 5 および Fig. 6.1 あるいは Fig. 6.2 より読み取った値の積を計算すればよいが、式で示せばつぎのようになる。

$$\left. \begin{aligned} (\epsilon_C^{Co})_{N_C, (N_{Co}=0)} &= 2.50 + 16.9 \cdot N_C - 132 \cdot N_C^2 + 106 \cdot N_C^3 \\ (\epsilon_C^{Cr})_{N_C, (N_{Cr}=0)} &= -4.30 - 31.3 \cdot N_C + 204 \cdot N_C^2 - 158 \cdot N_C^3 \\ (\epsilon_C^{Cu})_{N_C, (N_{Cu}=0)} &= 4.10 + 32.2 \cdot N_C - 169 \cdot N_C^2 + 125 \cdot N_C^3 \\ (\epsilon_C^{Mo})_{N_C, (N_{Mo}=0)} &= -3.46 - 25.8 \cdot N_C + 158 \cdot N_C^2 - 120 \cdot N_C^3 \\ (\epsilon_C^{Nb})_{N_C, (N_{Nb}=0)} &= -38.0 - 243 \cdot N_C + 2160 \cdot N_C^2 - 1750 \cdot N_C^3 \\ (\epsilon_C^{Ni})_{N_C, (N_{Ni}=0)} &= 2.70 + 20.4 N_C - 120 \cdot N_C^2 + 91.0 \cdot N_C^3 \\ (\epsilon_C^S)_{N_C, (N_S=0)} &= 10.5 + 85.1 \cdot N_C - 404 \cdot N_C^2 + 292 \cdot N_C^3 \\ (\epsilon_C^{Sn})_{N_C, (N_{Sn}=0)} &= 7.40 + 77.6 \cdot N_C - 96.2 \cdot N_C^2 + 17.0 \cdot N_C^3 \\ (\epsilon_C^V)_{N_C, (N_V=0)} &= -8.70 - 59.4 \cdot N_C + 454 \cdot N_C^2 - 361 \cdot N_C^3 \\ (\epsilon_C^W)_{N_C, (N_W=0)} &= -3.10 - 20.4 N_C + 170 \cdot N_C^2 - 136 \cdot N_C^3 \end{aligned} \right\} (14)$$

Table 7 の値と (14) 式を Fig. 7-1 および Fig. 7-2 に示した。 $(\partial \ln \gamma_C / \partial N_x)_{a_C, (N_x=0)}$ の値が比較的良好に直線に一致している Cu, Ni および Mo について (14) 式と測定点がよく一致するのは当然であるが、このような曲線関係が Fe-C-X 3 元系溶体内の C と X との相互作用のもつ物理的意味といかなる関係があるかは未解決の問題である。

実測値に基づく推定のほかに $(\epsilon_C^X)_{N_C, (N_x=0)}$ と N_C との関係を示す統計熱力学による理論式^{19)29)~31)}があるが、それらに含まれる Fe-C-X 3 元系溶体中の原子対のエネルギーに関連する係数を熱力学データを用いずに評価することは困難であり、この場合の理論式は中間 C 濃度での $(\epsilon_C^X)_{N_C, (N_x=0)}$ の推定にはあまり有効でないように思われる。

また KOJIEUROV and BURYLEV³²⁾ は正則溶液の理論より k 元系溶体の l 成分の活量係数を与えるつぎの一般式を示した。

$$RT \ln \gamma_l = \sum_{i=1}^{l-1} N_i Q_{il} + \sum_{i=l+1}^k N_i Q_{li} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k N_i N_j Q_{ij}$$

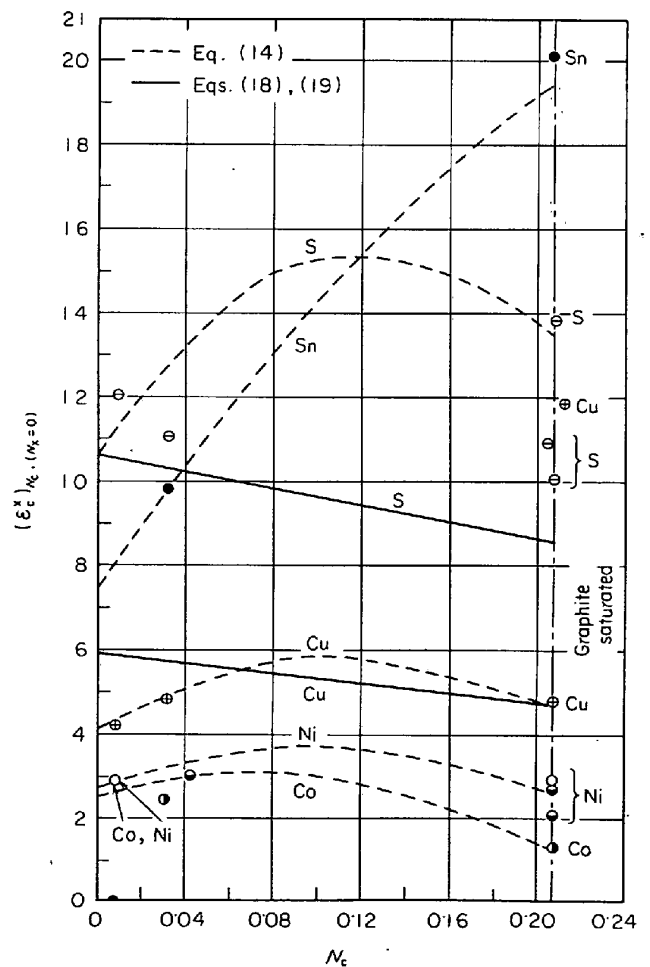


Fig. 7-1. $(\epsilon_C^X)_{N_C, (N_x=0)}$ vs N_C .

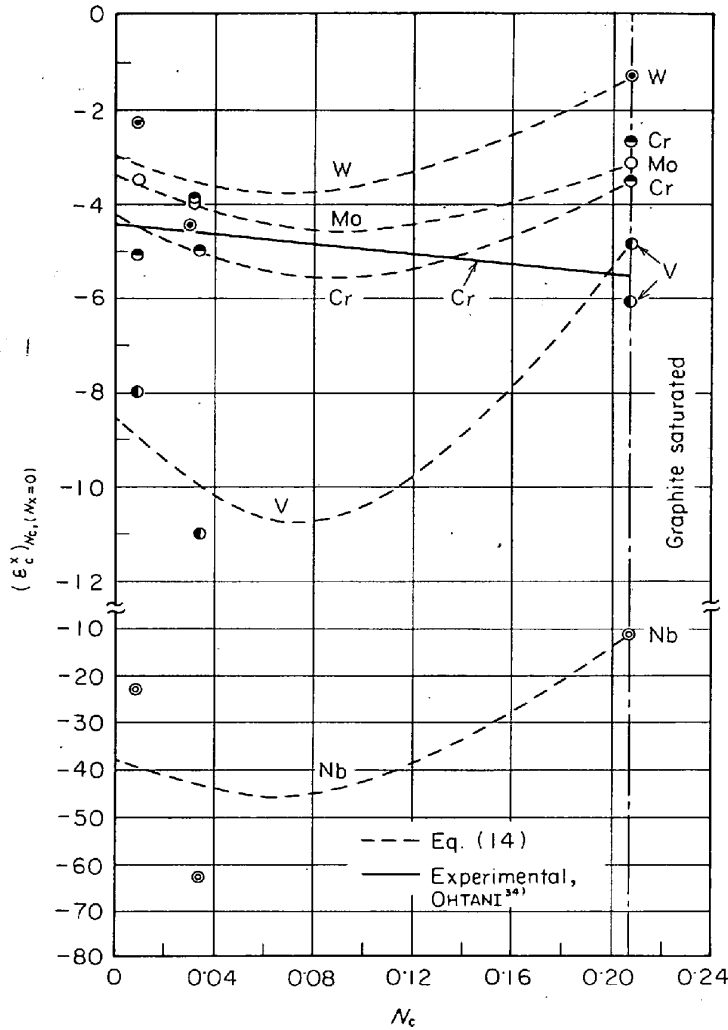


Fig. 7.2. $(\epsilon_C^X)_{N_C, (N_X=0)}$ vs. N_C .

..... (15)

Q_{ij} : 成分 i と j の混合のエネルギー

(15)式によつて Fe-C-X 3元系溶体の C の活量係数
を示せば,

$$RT \ln \gamma_C = Q_{FeC}(1-N_C)^2 + (Q_{XC} - Q_{FeC} - Q_{FeX})N_X(1-N_C) + Q_{FeX} \cdot N_X^2 \dots (16)$$

となり, $N_X=0$ では,

$$(\epsilon_C^X)_{N_C, (N_X=0)} = (Q_0/RT) \cdot (1-N_C) \dots (17)$$

ただし $Q_0 = Q_{XC} - Q_{FeC} - Q_{FeX}$

を得る.

Q_0 の値については BURYLEV³³⁾ の報告より Fe-C-Cu

(15)式の混合エネルギー Q について, KOJUROV³²⁾ は Q_{ij} が成分 i と成分 j の混合のエネルギーと説明しているにすぎないが Q_{ij} を $i-j$ 二元系溶体における成分 j の無限希薄溶体での混合熱とすれば, 正則溶体では $Q_{ij} = Q_{ji}$ となる.

Q の値については, たとえば $Q_{FeCu} = 7200$ cal/g-atm は Fe-Cu 系の Cu あるいは Fe の無限希薄溶体の混合熱 $H_{Cu}^M = H_{Fe}^M = 8.3$ kcal/mol³⁵⁾ (1550°C) に, $Q_{FeSi} = -23.4$ kcal/g-atm は Fe-Si 系の $H_{Fe}^M = -25.8$ kcal/mol³⁵⁾, $H_{Si}^M = -28.5$ kcal/mol³⁵⁾ (1600°C) に近い. したがつて Q は無限希薄溶体の混合熱を示すものと考えられる. なお $Q_{FeC} = -23400$ cal/g-atm は $H_C^M = 2 \sim 10$ kcal/mol の値と比較すれば, かなり高い値である.

および Fe-C-S 3元系溶体についての値が求められ, すなわち $Q_{FeC} = -23400$ cal/g-atm, $Q_{CuC} = 5000$ cal/g-atm, $Q_{SC} = 25000$ cal/g-atm, $Q_{FeCu} = 7200$ cal/g-atm ならびに $Q_{FeS} = 10000$ cal/g-atm の値を用いて 1550°C における $(\epsilon_C^{Cu})_{N_C, (N_{Cu}=0)}$ および $(\epsilon_S^S)_{N_C, (N_S=0)}$ を計算すれば,

$$(\epsilon_C^{Cu})_{N_C, (N_{Cu}=0)} = 5.85(1-N_C) \dots (18)$$

$$(\epsilon_S^S)_{N_C, (N_S=0)} = 10.6(1-N_C) \dots (19)$$

となり, Cu の場合は比較的(14)式に近いが, S の場合は $N_C=0$ 以外で大きく異なつてゐる. なを Fig. 7.2 に示した大谷³⁴⁾ の起電力法によつて求めた実験式に基づく直線は(14)式の Cr の場合に絶対値に近い.

以上本研究による中間 C 濃度域での $(\epsilon_C^X)_{N_C, (N_X=0)}$ の値の推定では, まず $(\epsilon_C^X)_{aC, (N_X=0)}$ の値が C ポテンシャルの変化によつてどのように変わるかを正確に把握することが重要であり, 将来実験的に確認しなければならない問題である.

5. 結 言

(1)一定の炭素ポテンシャルを持つ CO-CO₂ 混合ガスを用いて 1550°C における Fe-C-Nb, Fe-C-S 3 元系溶体の添加元素による C の濃度変化を測定した. その結果 Nb は C の活量を減少させ, S は増加させることがわかった.

(2)測定結果より相互作用濃度母係数 (ϵ_C^X)_{N_C, (N_X=0)} としてつぎの値を得た.

$$(\epsilon_C^{Nb})_{N_C, (N_{Nb}=0)} = -63$$

$$(\epsilon_C^S)_{N_C, (N_S=0)} = 11$$

(3)相互作用濃度母係数 (ϵ_C^X)_{N_C, (N_X=0)} と N_C との関係について論じ, 添加元素として Co, Cr, Cu, Mo, Nb, Ni, S, Sn, V および W の 10 元素に関する推定式を導いた.

文 献

- 1) T. MORI, K. FUJIMURA, and I. NODA: *Memoirs Fac. Eng., Kyoto Univ.*, 29 (July, 1967), Part 3, p. 271~286
- 2) 盛 利貞, 藤村侯夫, 岡島弘明, 山内昭男: 鉄と鋼, 54 ((1968), p. 321~329
- 3) 盛 利貞, 藤村侯夫, 東 敏宏, 吉本 宏: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1198~1212
- 4) JIS G-1231 (1963), 鋼のニオブおよびタンタル分析方法
- 5) JIS G-1215 (1963), 鉄および鋼のイオウ分析方法
- 6) T. FUWA and J. CHIPMAN: *Trans. AIME*, 215 (1959), p. 708~716
- 7) 後藤和弘, 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 138~143
- 8) 鈴木良朋, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1809~1818
- 9) E. T. TURKDOGAN and R. A. HANCOCK: *JISI*, 179 (1955), p. 39~43
- 10) T. MORI, K. FUJIMURA, and H. KANOSHIMA: *Memoirs Fac. Eng., Kyoto Univ.*, 25 (Jan. 1963) Part 1, p. 83~105
- 11) 盛 利貞, 小笠原武司, 長谷川 宏, 島山卓三, 山田武弘: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1147~1150
- 12) T. MORI, K. AKETA, H. ONO, and H. SUGITA:

- Memoirs Fac. Eng., Kyoto Univ.*, 22 (Oct. 1960) Part 4, p. 401~421
- 13) 和田春枝, 斎藤恒三: 日本金属学会誌, 25 (1961), p. 159~163
- 14) E. T. TURKDOGAN, R. A. HANCOCK, S. L. HERLITZ, and J. DENTAN: *JISI*, 183 (1956), p. 69~72
- 15) F. D. RICHARDSON and W. E. DENNIS: *JISI*, 175 (1953), p. 257~263
- 16) 三本木貢治, 大谷正康, 戸松公志: 選研彙報 (東北大学), 12 (1956) 2, p. 87~106
- 17) 的場幸雄, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 643~649
- 18) 大谷正康: 鉄と鋼, 42 (1956), p. 1095~1101
- 19) P. KOROS and J. CHIPMAN: *J. Metals*, 8 (1956), p. 1102~1104
- 20) 盛 利貞, 小笠原武司, 長谷川 宏, 山田武弘: 水曜会誌, 14 (1963), p. 387~392
- 21) K. SCHICHEL and E. PIWOWARSKY: *Arch. Eisenhüttenw.*, 3 (1929), p. 139~147
- 22) O. NYQUIST, K. W. LANGE, and J. CHIPMAN: *Trans. AIME*, 224 (1962), p. 714~718
- 23) K. SANBONGI and M. OHTANI: *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, A5 (1953), p. 263~270
- 24) E. T. TURKDOGAN, L. E. LEAKE, and C. R. MASSON: *Acta. Met.*, 4 (1956), p. 396~406
- 25) A. RIST and J. CHIPMAN: *Rev. Mét.*, 53 (1956), p. 796~807
- 26) S. TSZEN-TSZI, A. Y. POLYAKOV, A. M. SAMARIN: *Izv. VUZov, Cher. Met.*, 11 (1959), p. 3~12
- 27) H. SCHENCK, M. G. FROBERG, E. STEINMETZ, and B. RUTENBERG: *Arch. Eisenhüttenw.*, 33 (1962), p. 223~227
- 28) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 925~932
- 29) 堀川映二: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 533~541
- 30) 八木貞之助, 小野陽一: 学振 54 委-615 (1961, 4月)
- 31) 八木貞之助, 小野陽一: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 290~292
- 32) V. A. KOZIEUROV and B. P. BURYLEV: *Izv. VUZov, Cher. Met.*, 1 (1958), p. 83~93
- 33) B. P. BURYLEV: *ibid.*, 2 (1963), p. 5~11
- 34) 大谷正康: 鉄と鋼, 42 (1956), p. 1095~1101
- 35) J. F. ELLIOTT, M. G. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: *Thermochemistry for Steelmaking*, 2 (1963), [Addison-Wesley Publishing Co. Inc.]