

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

九州工業大学  
沖電気工業株式会社

向井 楠宏  
○ 田上 俊男

I. 緒言: 前報<sup>1)</sup>で著者の一人は溶融鉄合金中のMnの活量係数におよぼすX成分の影響の測定に、密閉アルミテカプセルを用いた 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。今回はさらに、前報<sup>1)</sup>と同一の装置を用いて同様の測定を、X成分がB, Cu, Mo, Nb, Ta, Wの場合について行った。

II. 方法: 実験方法は前報<sup>1)</sup>に述べたものと実質的に同じであるので省略し、測定原理についてのみ簡単に述べる。すなわち、密閉アルミテカプセル内で、Mn蒸気を介してMn成分に関して平衡状態にあるFe-Mn-X系の2個の溶融鉄合金滴I, IIのそれぞれのMn, X濃度より、次式を用いて $[\%X^I]$ に打する $\log f_{Mn}^{(X)I}$ を求め、原点を通るその直線の勾配から相互作用濃度助係数 $e_{Mn}^{(X)}$ を求める。

$$\log f_{Mn}^{(X)I} = \bar{e}_{Mn}^{(X)} [\%X^I] + \log([\%Mn^I] / [\%Mn^II])$$

ここで $f_{Mn}^{(X)I}$ はMnに打する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。 $\bar{e}_{Mn}^{(X)}$ は次式で求めた測定値の平均値である。

$$\bar{e}_{Mn}^{(X)} = (\log [\%Mn^I] / [\%Mn^II]) / ([\%X^I] - [\%X^II])$$

III. 結果と考察: (1) 1570°Cにおいて次に示す相互作用濃度助係数の値を得た。

$$e_{Mn}^{(B)} = -0.0236 \quad [\%B] < 2.8, \quad e_{Mn}^{(Cu)} = 0.0039 \quad [\%Cu] < 3.2$$

$$e_{Mn}^{(Mo)} = 0.0046 \quad [\%Mo] < 3.2, \quad e_{Mn}^{(Nb)} = 0.0073 \quad [\%Nb] < 4.5$$

$$e_{Mn}^{(Ta)} = 0.0035 \quad [\%Ta] < 4.6, \quad e_{Mn}^{(W)} = 0.0071 \quad [\%W] < 3.3$$

(2)  $e_{Mn}^{(B)}, e_{Mn}^{(Nb)}, e_{Mn}^{(W)}$ の温度依存式(1550~1600°C)

$$e_{Mn}^{(B)} = -180(1/T) + 0.0074, \quad e_{Mn}^{(Nb)} = 413(1/T) - 0.217$$

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

より、 $h_{Mn}^{(X)}, \Delta_{Mn}^{(X)}$ に関して次の結果を得た。

$$h_{Mn}^{(B)} = -824 \text{ cal/g-atom}, \quad \Delta_{Mn}^{(B)} = -0.34 \text{ cal/(g-atom-deg)}$$

$$h_{Mn}^{(Nb)} = 1890 \text{ cal/g-atom}, \quad \Delta_{Mn}^{(Nb)} = 0.99 \text{ cal/(g-atom-deg)}$$

$$h_{Mn}^{(W)} = 1080 \text{ cal/g-atom}, \quad \Delta_{Mn}^{(W)} = 0.55 \text{ cal/(g-atom-deg)}$$

(3) 相互作用濃度母係数 $E_{Mn}^{(X)}$ と $-N_x \text{eff}$  ( $N_x \text{eff}$ は有効自由電子数)との間には直線関係が見出された。この勾配はイオン性溶融モデル<sup>2)</sup>から予測される値にかなり近いが、十分一致は得られなかった。予測値とのこのずれの原因は、溶融鉄合金中のMnのイオン価がイオン性溶融モデルで使用した $N_{Mn} \text{eff} (= -3.66)$ より小さいためであると推定した。

(4) 同一有効自由電子数をもつX成分同志の $E_{Mn}^{(X)}$ の絶対値はX成分元素の原子半径 $R_x$ の増加とともにほぼ増加する傾向を示し、Fe-H-X系, Fe-V-X系での同様な対応において日々々の系において一定の傾向が見出された。これらの事象より $R_x$ はイオン成分の活量係数に影響を与える因子であると推定した。

(5)  $Y_{Mn}^{(X)} = 120 E_{Mn}^{(X)}, O_{Mn}^{(X)} = 63.1 E_{Mn}^{(X)}$ なる関係が得られ、この結果から次式および特性温度1900K,  $TO_{Mn}^{(X)} / Y_{Mn}^{(X)} = 0.97$ を得た。

$$(E_{Mn}^{(X)})_T = (60300/T - 31.7)(E_{Mn}^{(X)})_{1843}$$

これらの結果は $E_{Mn}^{(X)}, E_{Mn}^{(H)}$ の場合と大きく異なり、また同じ相互作用濃度母係数の値における $E_{Mn}^{(X)}$ の温度依存性が $E_{Mn}^{(X)}, E_{Mn}^{(H)}$ より著しく小さいことを示している。

1) 向井, 内田: 鉄と鋼, 60(1974), p.325. 2) 向井: 日本金属学会誌, 38(1974), p.271.