

(186) 固体 Fe-Mn-Si 系における Mn, Si の活量

— 固液平衡分配係数の測定より —

名古屋大学工学部

・藤澤敏治

工博 坂尾 弘

1. 緒言

鋼の製品にいたるまでの種々の熱処理過程において、固体鉄中で非金属介在物はその組成を変化することが知られており、固体鉄中の脱酸元素の挙動を知る必要がある。本研究では、Fe-Mn-Si 系における Mn, Si の平衡分配係数を測定し、その結果から固体鉄中の Mn および Si に関する熱力学パラメータを推算した。

2. 実験方法

実験装置および方法は前報¹⁾と同じであり、炉の温度勾配を利用して固相-液相間の平衡を行なった。供試材の組成は、Si < 2 wt%, Mn < 2.6 wt% である。固液両相中の Mn, Si 濃度の測定には、EPM A 分析と化学分析を併用した。試料中の固液界面位置と炉の温度分布から決定した平衡温度は、平均で 1527°C であった。

3. 結果および考察

Mn の場合を例にとり解析法を示す。固相および液相中の Mn の平衡関係は、活量をラウール基準で表わすと次式で示される。

$$\frac{-\Delta G_{Mn}^{\circ}}{RT} = \ln\left(\frac{N_{Mn(S)}}{N_{Mn(L)}}\right) + \ln\left(\frac{\delta_{Mn(S)}^{\circ}}{\delta_{Mn(L)}^{\circ}}\right) + \epsilon_{Mn}^{Mn(S)} \cdot N_{Mn(S)} - \epsilon_{Mn}^{Mn(L)} \cdot N_{Mn(L)} + \epsilon_{Mn}^{Si(S)} \cdot N_{Si(S)} - \epsilon_{Mn}^{Si(L)} \cdot N_{Si(L)}$$

ΔG_{Mn}° は、 $Mn(L) = Mn(S)$ の反応の自由エネルギー、 ϵ は相互作用母係数である。Si に対しても同様の表示が可能であり、これらの式に既知の熱力学パラメータを代入することにより、未知量の $\delta_{Mn(S)}^{\circ}$, $\delta_{Si(S)}^{\circ}$, $\epsilon_{Mn}^{Mn(S)}$ および $\epsilon_{Mn}^{Si(S)}$ を推算した。図1および図2に一例を示す。

結果は下記のとおりであった。

$$\ln \delta_{Mn(S)}^{\circ} = 0.47 \quad \epsilon_{Mn}^{Mn(S)} = 0 \quad (\epsilon_{Mn}^{Mn(S)} = 0 : Mn(S) < 2\%)$$

$$\ln \delta_{Si(S)}^{\circ} = -6.8 \quad \epsilon_{Mn}^{Si(S)} = -13 \quad (\epsilon_{Mn}^{Si(S)} = -0.12 : Si(S) < 0.6\%, \epsilon_{Si}^{Mn(S)} = -0.06 : Mn(S) < 0.5\%)$$

なお無限希釈状態を活量の標準状態にとった場合、Mn, Si の固液分配に関する平衡定数は、それぞれ $L_{Mn}^{\circ} = 0.72$, $L_{Si}^{\circ} = 0.70$ となる。これらの値より、Mn, Si を同時に含む場合の固相-液相間の分配比の算出が可能である。

<文献> 1) 藤澤、坂尾：鉄と鋼，60(1974)，5.43

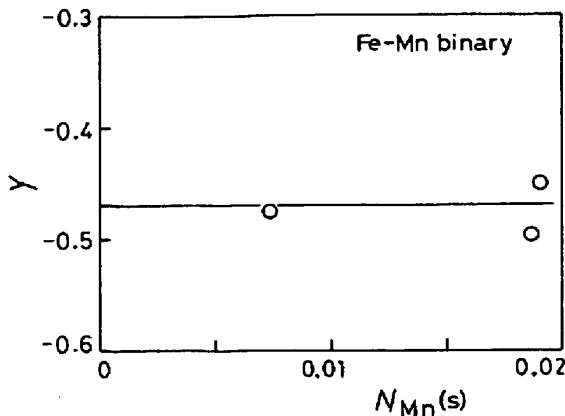


図1 $Y = -\ln \delta_{Mn(S)}^{\circ} - \epsilon_{Mn}^{Mn(S)} \cdot N_{Mn(S)}$ の関係

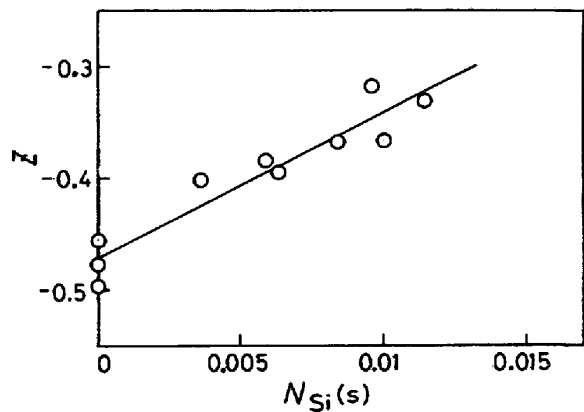


図2 $Z = -\ln \delta_{Mn(S)}^{\circ} - \epsilon_{Mn}^{Si(S)} \cdot N_{Si(S)}$ の関係