



# 侵入型モデルによるFe-B-NとFe-C-B系の活量

黄 先明\*・Wayah Giri Ischak\*<sup>2</sup>・福山 博之\*<sup>3</sup>・藤澤 敏治\*<sup>3</sup>・山内 睦文\*<sup>3</sup>

Activities of Fe-B-N and Fe-C-B Systems by Interstitial Solution Theory

Xianming HUANG, Wayah Giri ISCHAK, Hiroyuki FUKUYAMA, Toshiharu FUJISAWA and Chikabumi YAMAUCHI

**Synopsis :** Solubility of boron in molten Fe-B-N alloy equilibrated with solid BN at 1723K under various partial pressure of nitrogen, and the solubility of carbon in molten Fe-C-B alloy in the temperature range from 1573K to 1723K were measured to determine the thermodynamic parameters of boron in liquid iron.

By using the interstitial model, the activity coefficient of boron at infinite dilution ( $\gamma_B^0$ ) and the interaction parameters ( $\epsilon_i^j$ ) in liquid iron were determined as follows:

$$\ln \gamma_B^0 = -5.15, \epsilon_N^B = 3.97, \epsilon_B^B = -0.12(1723K)$$

$$\epsilon_C^B = 18900/T - 6.34 (1573K \sim 1723K)$$

**Key words :** thermodynamics ; solubility ; interstitial model ; interaction parameter ; activity coefficient ; Fe-B-N alloy ; Fe-C-B alloy.

## 1. 緒言

中国遼寧地方には酸化ホウ素を含有する鉄鉱石が大量に埋蔵されている。これらの酸化物は極めて微細な粒子であるため、選鉱時に効率よく各々の酸化物を分離、採取することは困難である。このため、高炉プロセスが提案されている。高炉でこの鉄鉱石を還元する時、Bは溶銑とスラグの両方に分配されることが分かった<sup>1)</sup>。そこで溶銑中のBの挙動を調べるため、本研究では、1723Kにおいて種々の窒素分圧下で固体のBNと平衡する溶融Fe-B-N三元合金のBとNの濃度の測定結果をChipmanら<sup>2)~4)</sup>の提案する侵入型溶体モデルに従って整理し、Bの活量係数及び相互作用パラメータを決定した。次に、溶融Fe-C-B三元合金のCの溶解度の測定結果に基づき、BとCの相互作用パラメータも同様に侵入型溶体モデルを用いて決定した。更に、求めた相互作用パラメータを使って、1723KにおけるFe-C-B系の活量線図を計算した。

## 2. Fe-B-N系の相互作用パラメータ

### 2.1 原理

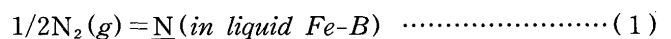
Fe-B-N系の活量係数は今まで幾つか報告されている。Table 1 に、EvansとPehlke<sup>5)</sup>、SchenckとSteinmetz<sup>6)</sup>及びBall<sup>7)</sup>がWagner<sup>8)</sup>の活量係数の表示式を用いて決定したFe-B-N系の一次の相互作用母係数 ( $\epsilon_i^j$ ) 及び無限希薄溶鉄中のBの活量係数 ( $\gamma_B^0$ ) を示す。SchenckとSteinmetzの結果か

Table 1. Activity coefficient of boron and interaction parameters of Fe-B-N alloy in literature.

Authors	Experimental method	Temperature (K)	Mole fraction of boron	$\gamma_B^0$	$\epsilon_N^B$	$\epsilon_B^B$
Evans and Pehlke <sup>5)</sup>	Sieverts' method	1823	0~0.282	0.022	5.88	2.5
		1873	0~0.282		4.99	
		1923	0~0.282		4.37	
		1973	0~0.282		3.88	
		2023	0~0.282		3.43	
Schenck and Steinmetz <sup>6)</sup>	Sampling method	1873	0~0.25	0.64	6.5	1.5
		1873	>0.25		6.5	9.3
Ball <sup>7)</sup>	Sampling method	1773	0.112~0.192			3.13
		1873	0.160~0.253	0.018	5.23	3.67

ら、Bの相互作用係数は、そのモル分率が0.25より大きい範囲では二次まで考慮しなければならないことが推察される。

一方、BとNの原子半径はFeの原子半径より小さいので侵入型原子として取扱える。萬谷ら<sup>9)10)</sup>は溶融Fe-B-P三元合金と溶融Fe-B-S三元合金の測定結果が侵入型モデルとよく整合していることを示した。従って、溶融Fe-B-N合金中において、BとNは侵入型溶質として鉄溶媒中に溶解していると考えた方が良いことが予想される。溶融Fe-B合金中への窒素の溶解反応は次のように書ける。



$$K_1 = \frac{a_N^h}{\sqrt{p_{N_2}}} \dots\dots\dots (2)$$

Fe-B-N系に侵入型モデルを適用すれば、

平成7年6月12日受付 平成7年9月25日受理 (Received on June 12, 1995; Accepted on Sep. 25, 1995)  
 \* 名古屋大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464-01)  
 \* 2 名古屋大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya University) (現: Krakatau Steel)  
 \* 3 名古屋大学工学部 (School of Engineering, Nagoya University)

$$a_N^h = \psi_N^h Z_N \dots\dots\dots (3)$$

$$\ln \psi_N^h = \theta_N^N y_N + \theta_N^B y_B \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 $a_N^h$ ,  $\psi_N^h$ はHenryの法則に基準をおいた窒素の活量と活量係数であり、 $\theta_N^N$ ,  $\theta_N^B$ は相互作用パラメータで、それぞれ

$$\theta_i^i = \lim_{y_{Fe} \rightarrow 1} \frac{\partial \ln \psi_i}{\partial y_i}, \quad \theta_i^j = \lim_{y_{Fe} \rightarrow 1} \frac{\partial \ln \psi_i}{\partial y_j}$$

と定義される。Lattice Ratio<sup>4)</sup>  $z_N$ は、Fe, B, Nのモル分率  $x_{Fe}$ ,  $x_B$ ,  $x_N$ を用いて

$$z_N = \frac{x_N}{(1 - 2x_B - 2x_N)} \dots\dots\dots (5)$$

のように定義される。また、 $y_B$ ,  $y_N$ はN及びBのAtom Ratio<sup>4)</sup>であり、

$$y_N = \frac{x_N}{(1 - x_B - x_N)}, \quad y_B = \frac{x_B}{(1 - x_B - x_N)} \dots\dots\dots (6)$$

のように定義される。

ここで、溶媒純鉄への窒素の溶解度はSievertsの法則に従う<sup>11)</sup>ので、 $\theta_N^N$ は0となる。従って、(4)式は

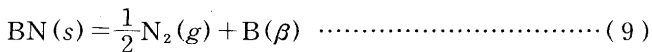
$$\ln \psi_N^h = \theta_N^B y_B \dots\dots\dots (7)$$

となる。(7)式と(3)式を(2)式に代入し、整理すると次式が得られる。

$$\frac{\ln p_{N_2}}{2} - \ln z_N = -\ln K_1 + \theta_N^B y_B \dots\dots\dots (8)$$

上式中の左辺は実験条件( $p_{N_2}$ )と試料の分析値から求められ、この値を $y_B$ に対してプロットすることにより、その勾配と切片からそれぞれ $\theta_N^B$ と $K_1$ を求めることができる。

一方、溶鉄への固体BNの溶解反応(9)の平衡定数 $K_9$ の表示式(10)から、侵入型モデル(11)式を用いて、(12)式が得られる。



$$\Delta G_9^0 = -RT \ln K_9 = -RT \ln (p_{N_2}^{\frac{1}{2}} a_B) \\ = 102800 \text{ J (1723K)}^{12)} \dots\dots\dots (10)$$

$$\ln a_B = \ln \psi_B + \ln z_B = \ln \psi_B^0 + \theta_B^B y_B + \theta_B^N y_N + \ln z_B \dots\dots (11)$$

$$\ln K_9 = \ln \psi_B^0 + \theta_B^B y_B + \theta_B^N y_N + \ln z_B + \frac{\ln p_{N_2}}{2} \dots\dots\dots (12)$$

ここで、 $a_B$ ,  $\psi_B$ ,  $\psi_B^0$ はそれぞれBの活量と活量係数及び無限希薄溶鉄中の活量係数である。

反応(9)の標準自由エネルギー変化から平衡定数 $K_9$ が求められる。また、BとNに関する相互作用パラメータの関係<sup>2)</sup>から $\theta_B^N = \theta_N^B$ が成り立ち、前出の(8)式の関係より決定した $\theta_N^B$ の値を利用することができるので、(12)式において、既

知の項を左辺に移すと、次式が得られる。

$$\ln K_9 - \left( \frac{\ln p_{N_2}}{2} + \ln z_B + \theta_N^B y_N \right) = \ln \psi_B^0 + \theta_B^B y_B \dots\dots\dots (13)$$

前述と同様にして上式中の左辺の値を $y_B$ に対してプロットすると、その勾配と切片からそれぞれBの相互作用パラメータ $\theta_B^B$ と無限希薄溶鉄中のBの活量係数 $\ln \psi_B^0$ が決定できる。

### 2・2 実験方法

固体BNと平衡する溶鉄中のBとNの濃度の測定は以下のように行った。あらかじめ高純度鉄 (>99.99mass%)と市販の結晶粒状ホウ素 (>99.5mass%)をArガス雰囲気中で溶製したFe-4mass%B合金200gと市販の粉末状固体BN (>98mass%) 8gをアルミナ坩堝 ( $Al_2O_3$  >99mass%)に入れ、所定の窒素分圧に制御した $N_2$ -Ar混合ガス雰囲気中で1723Kにおいて反応させた。一定時間ごとに、石英管により約3gの溶鉄を採取し、水中急冷した。得られた試料中のBとNの濃度をそれぞれICP発光分光分析法と不活性ガス融解法 (HORIBA EMGA-650)を用いて定量した。

### 2・3 実験結果と考察

実験結果をTable 2に示す。さらにこの結果を式(8)に従って整理すると、Fig. 1のようになる。これより

$$\ln K_1 = -6.50; \quad \theta_N^B = 3.97 (1723K) \dots\dots\dots (14)$$

が得られた。また、EvansとPehlke<sup>5)</sup>及びSchenckとSteinmetz<sup>6)</sup>による溶融Fe-B合金の窒素の溶解度の測定結果を同様に侵入型モデルを用いて再整理することにより得られた $\ln K_1$ と $\theta_N^B$ の値をTable 3に示す。侵入型モデルにより求め

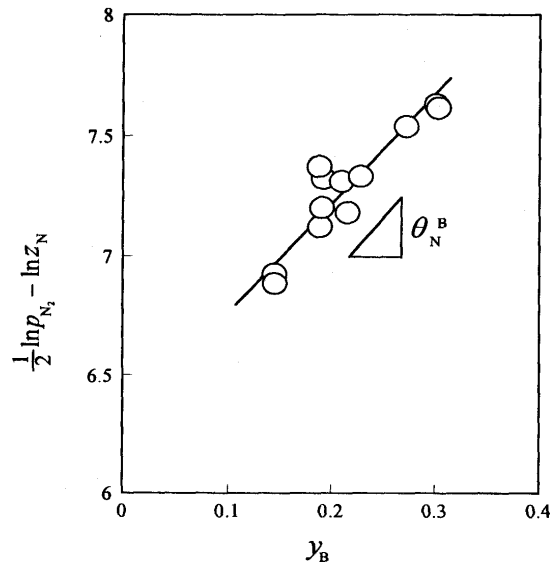


Fig. 1. Dependence of  $(\ln p_{N_2}/2 - \ln z_N)$  on atom ratio  $y_B$  in Fe-B-N liquid alloy saturated with solid BN at 1723K.

Table 2. Experimental results of the Fe-B-N system at 1723K.

$p_{N_2}$	0.1	0.1	0.15	0.2	0.2	0.23	0.3	0.3	0.41	0.41	0.63	0.63
$x_B$	0.233	0.230	0.213	0.174	0.178	0.186	0.161	0.161	0.161	0.158	0.123	0.126
$x_N \times 10^{-4}$	0.75	0.79	1.15	1.74	1.70	1.90	2.69	2.73	2.97	2.89	4.96	5.12

Table 3. Thermodynamic values for Fe-B-N alloy.

Authors	Temperature (K)	Mole fraction of boron	$\theta_N^B$	$\ln K_1$	$\theta_B^B$	$\epsilon_B^N$	$\epsilon_B^B$	$\rho_B^B$	$\ln \psi_B^0$
This study	1723	0.12 ~ 0.24	3.97	-6.5	-0.12	5.97	1.88	1.88	-5.15
Evans and Pehlke <sup>3)</sup>	1823	0 ~ 0.282	3.37	-6.35		5.37			
	1873	0 ~ 0.282	2.57	-6.31		4.57			
	1923	0 ~ 0.282	1.86	-6.32		3.86			
	1973	0 ~ 0.282	1.52	-6.32		3.52			
	2023	0 ~ 0.282	0.86	-6.37		2.86			
Schenck and Steinmetz <sup>6)</sup>	1873	0 ~ 0.25	3.47	-6.34	-0.69	5.47	1.31	1.31	-4.55
Ball <sup>7)</sup>	1773	0.11 ~ 0.19			0.76		2.76	2.76	-4.42
	1873	0.16 ~ 0.25			1.05		3.05	3.05	-4.69

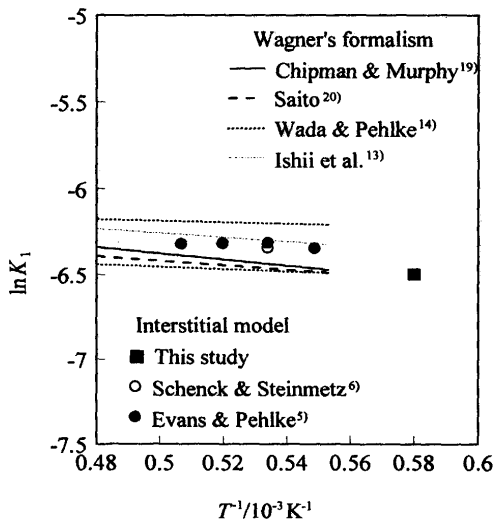


Fig. 2. Temperature dependence of the equilibrium constant of the reaction:  $1/2N_2(g) = N$ .

た平衡定数 $\ln K_1$ の温度依存性をFig. 2に示す。侵入型モデルを用いて整理した結果はいずれも、従来のWagnerの活量係数の表示式に従った石井ら<sup>13)</sup>の測定結果（一点鎖線）及びWadaとPehlke<sup>14)</sup>が文献<sup>15)~18)</sup>の結果を回帰して求めた結果（点線で挟んでいる範囲）とよく一致している。本研究結果はChipmanとMurphy<sup>19)</sup>の結果（実線）及び斎藤<sup>20)</sup>の結果（破線）の外挿値と特によく一致している。

Fig. 3に相互作用パラメータ $\theta_N^B$ の温度依存性を示す。これらのデータを直線回帰して、相互作用パラメータ $\theta_N^B$ の温度依存性を求めると次式のようなになる。

$$\theta_N^B = \frac{37800}{T} - 17.6 \quad (15)$$

ところで、 $i, j$ を侵入型元素とすると、Wagnerによる相互作用母係数と侵入型モデルの相互作用パラメータ $\theta_i^i, \theta_j^j$ の間には次のような関係<sup>21)</sup>がある。

$$\begin{aligned} \epsilon_i^i &= \theta_i^i + 2, & \epsilon_i^j &= \theta_j^j + 2 \\ \rho_i^i &= \theta_i^i + 2, & \rho_i^j &= \theta_j^j + 2 \\ \rho_i^{i,j} &= \theta_i^i + \theta_j^j + 4 \end{aligned} \quad (16)$$

上式の関係を用いて計算した $\epsilon_N^B$ の値をTable 3に示す。これらの結果は、Table 1に示したEvansとPehlke及び

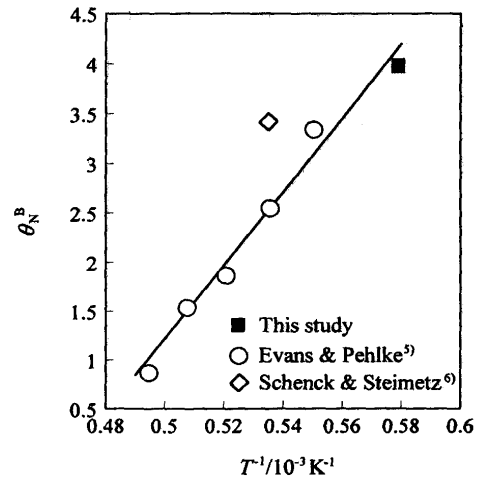


Fig. 3. Temperature dependence of the interaction parameter,  $\theta_N^B$ .

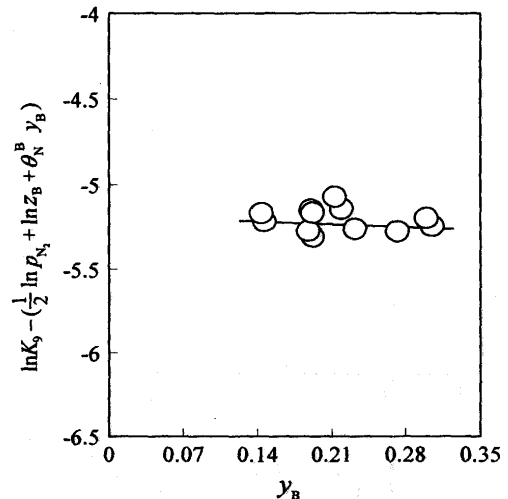


Fig. 4. Dependence of  $\ln K_9 - (\ln p_{N_2}/2 + \ln z_B + \theta_N^B y_B)$  on atom ratio  $y_B$  in Fe-B-N liquid alloy saturated with solid BN at 1723K.

SchenckとSteinmetzの $\epsilon_N^B$ の値とよく一致している。

種々の窒素分圧下において固体BNと平衡する溶鉄中のBとNの濃度の測定結果を式(13)に従って整理すると、Fig. 4のようになる。結果を直線近似することにより

$$\theta_B^B = -0.12, \ln \psi_B^0 = -5.15 (1723K) \quad (17)$$

が得られた。(16)式から相互作用母係数 $\epsilon_B^B$ の値は1.88と計算されるが、この値をTable 1に示した従来の測定値と比較すると、EvansとPehlkeの1823Kにおける $\epsilon_B^B=2.5$ 、Ballの1773Kにおける $\epsilon_B^B=3.13$ よりは小さいものの、SchенckとSteinmetzの1873Kにおける $\epsilon_B^B=1.5$ ( $x_B < 0.25$ )とはよく一致している。

侵入型モデルにより求めた無限希薄溶鉄中のBの活量係数 $\ln\psi_B^0$ をFig. 5に示す。これらのデータを回帰し、次のような $\ln\psi_B^0$ と温度の関係式が得られた。

$$\ln\psi_B^0 = -\frac{12760}{T} + 2.35 \quad \dots\dots\dots(18)$$

侵入型モデルに基づき決定した溶鉄中のBの相互作用パラメータを用いて計算した1723Kにおける溶融Fe-B合金中のBの活量をFig. 6に実線で示す。図中の■は実測点を示す。本研究の結果を従来の報告と比較すると、Chart<sup>23)</sup>による解

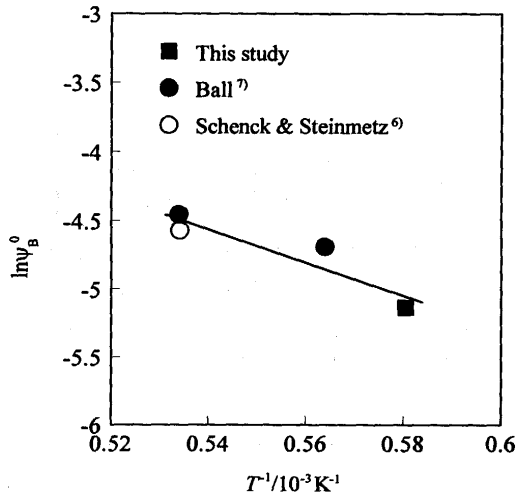


Fig. 5. Temperature dependence of the activity coefficient of boron at infinite dilution relative to solid boron.

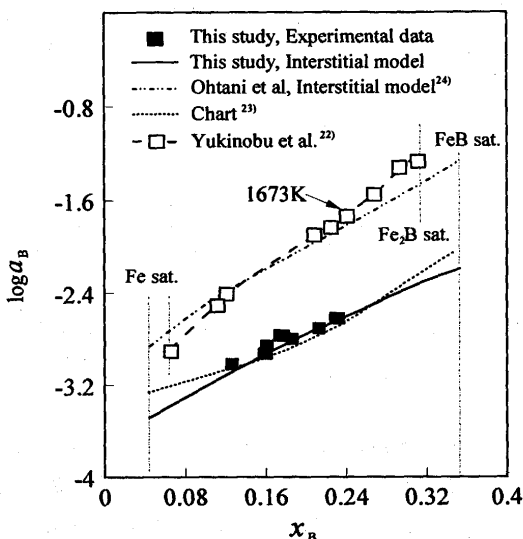


Fig. 6. Activity of boron in Fe-B binary melt relative to solid boron at 1723K.

析結果とよく一致している。一方、Fe-B系についてはChartが利用したのとはほぼ同じ熱量測定に関する文献に基づき、本研究と同様に侵入型モデルを用いてFe-C-B系の解析を行ったOhtaniら<sup>24)</sup>の結果は、本研究結果より1桁ほど高いBの活量値となっている。本研究においては、BNの生成反応を利用してBの活量を決定しているのに対して、Ohtaniらは、おそらくFeBやFe<sub>2</sub>Bの生成反応を利用して計算しているものと推察される。Fig. 6に示した活量曲線の形状がよく似ていることから、不一致の原因は、彼らの利用した生成自由エネルギーの値にあるものと思われる。

### 3. Fe-C-B系の相互作用パラメータ

#### 3.1 原理

的場と萬谷<sup>25)</sup>は、溶融Fe-C合金中のCの活量係数について、これまで報告された測定値を各種の溶液モデルにより再計算し、検討している。彼らは、溶融Fe-C合金は炭素飽和濃度まで侵入型モデルに整合すると報告している。また、Chipman<sup>4)</sup>は、溶融Fe-C-i三元系にこのモデルを利用することを提案している。萬谷ら<sup>9)</sup>はFe-C-P三元系の測定結果が侵入型モデルとよく整合していることを示した。本研究では、溶融Fe-C-B合金中Cの溶解度に及ぼすBの添加量の影響を測定し、その結果を侵入型モデルを用いて解析することにより、溶鉄中のBとC相互作用係数を決定した。

BとCを侵入型原子とした時、炭素飽和の溶融Fe-C-B三元合金中の固体炭素の活量 ( $a_c=1$ ) はCのLattice Ratio<sup>4)</sup>  $z_c$ と活量係数 $\psi_c$ を用いて次式のように表すことができる。

$$\ln a_c = \ln\psi_c + \ln z_c = \ln\psi_c^0 + \theta_c^c y_c + \theta_c^B y_B + \ln z_c = 0 \quad \dots\dots\dots(19)$$

ここで、 $y_c$ はFe-C-B合金中CのAtom Ratio<sup>4)</sup>である。式(19)を変形することにより得られる次式、

$$-(\ln z_c + \theta_c^c y_c) = \ln\psi_c^0 + \theta_c^B y_B \quad \dots\dots\dots(20)$$

の左辺の値を $y_B$ に対してプロットすることにより、その勾配と切片からそれぞれ $\theta_c^B$ と $\ln\psi_c^0$ が得られる。また、 $\theta_c^B = \theta_B^C$ の関係<sup>2)</sup>を利用して、 $\theta_B^C$ を求めることができる。なお、解析に必要なFe-C二元系のパラメータ $\theta_c^c$ の値としては、的場、萬谷<sup>25)</sup>による、

$$\theta_c^c = \frac{12200}{T} - 0.306 \quad \dots\dots\dots(21)$$

を用いたが、このことについては後述する。

#### 3.2 実験方法

溶融Fe-C-B合金の溶解度測定実験は以下のように行った。高純度黒鉛坩堝中にあらかじめ作製したFe-C合金と市販の結晶粒状ホウ素 (B>99%) を5g入れ、Ar雰囲気中で平衡させた。反応温度は1573~1723Kで、実験時間は、予備実験により十分に平衡に到達できることが確認された5時間とした。所定の温度で所定時間平衡させた後、黒鉛坩堝を取り出し、Heガスで急冷した。得られた金属試料中のB

とCはそれぞれICP発光分光分析法と燃焼電量滴定法を用いて定量した。

3.3 実験結果

溶融Fe-C-B三元合金中のCの溶解度の測定結果をFig. 7に示す。Cの溶解度は温度の上昇とともに増加し、Bの濃度の増加とともに低下する。本実験におけるFe-C系の結果はChipmanら<sup>20)</sup>の測定した結果とよく一致している。また、Fe-C-B系の結果はOhtaniら<sup>24)</sup>のデータから計算した固体炭素飽和の液相線とよく一致している。そこで、萬谷と的場<sup>27)</sup>のFe-C-O系の測定結果及びChipmanらの炭素飽和Fe-C系の測定結果<sup>26)</sup>からの場と萬谷<sup>25)</sup>が侵入型モデルを用いて決定した(21)式を今回の解析に利用することにした。本実験結果を(20)式に従って整理した結果をFig. 8に示す。この図より決定した各温度における $\theta_c^B$ と $\ln\psi_c^0$ の値をTable 4に

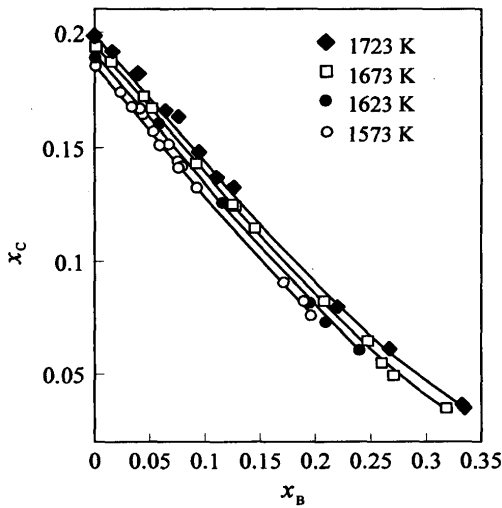


Fig. 7. Effect of boron content on the solubility of carbon in liquid iron.

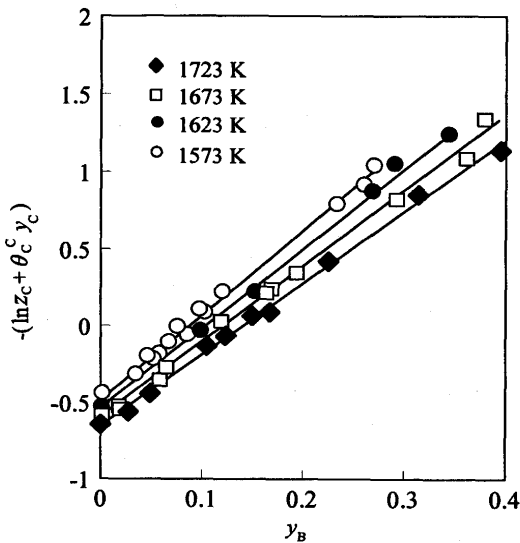


Fig. 8. Relationship between  $-(\ln z_c + \theta_c^c y_c)$  and  $y_B$  in Fe-C-B liquid alloy saturated with graphite.

Table 4. Activity coefficient of carbon and interaction parameters of Fe-C-B alloy.

Temperature (K)	Mole fraction of boron	$\theta_c^B$	$\ln\psi_c^0$	$\epsilon_c^B$	$\rho_B^C$	$\rho_B^{B,C}$
1573	0 ~ 0.2	5.55	-0.47	7.55	7.55	
1623	0 ~ 0.24	5.35	-0.52	7.35	7.35	
1673	0 ~ 0.31	4.94	-0.56	6.94	6.94	
1723	0 ~ 0.33	4.52	-0.59	6.52	6.52	8.4

示す。得られた相互作用パラメータ $\theta_c^B$ を直線回帰することより、次のような $\theta_c^B$ の温度依存性が得られた。

$$\theta_c^B = \frac{18900}{T} - 6.38 \quad \dots\dots\dots (22)$$

式(16)を使用して換算した相互作用母係数( $\epsilon_c^B$ )は1723 Kで6.52となった。この値は、Ohtaniら<sup>24)</sup>がSchenckら<sup>28)</sup>とBuruilev<sup>29)</sup>の1873Kにおける溶融Fe-C-B合金の炭素の溶解度の測定結果から計算した $\epsilon_c^B = 6.21$ とよく一致している。なお、本研究で求めた $\ln\psi_c^0$ の値は的場、萬谷<sup>25)</sup>により算出されたFe-C合金中の $\ln\psi_c^0$ の結果と比べやや低くなった。

4. Fe-C-B系の活量

以上のようにして侵入型モデルに基づき決定した相互作用パラメータを用いて求めた1723Kの溶融Fe-C-B合金中の固体Bを標準状態にとったBと固体炭素を標準状態にとったCの等活量線を、それぞれ太実線と点線でFig. 9に示す。

また、Fe-C-B系のGibbs-Duhemの式を $a_{Fe} = 1$ から $a_{Fe}$ まで積分すると、過冷液体純鉄を標準状態にとったFeの活量の計算式(23)が導かれる。

$$\ln a_{Fe} = - \int_{a_{Fe}=1}^{a_{Fe}} (y_B d \ln a_B - y_C d \ln a_C) \quad \dots\dots\dots (23)$$

この式を原点を通る $x_B/x_C = t$ の直線に沿って積分すれば、次

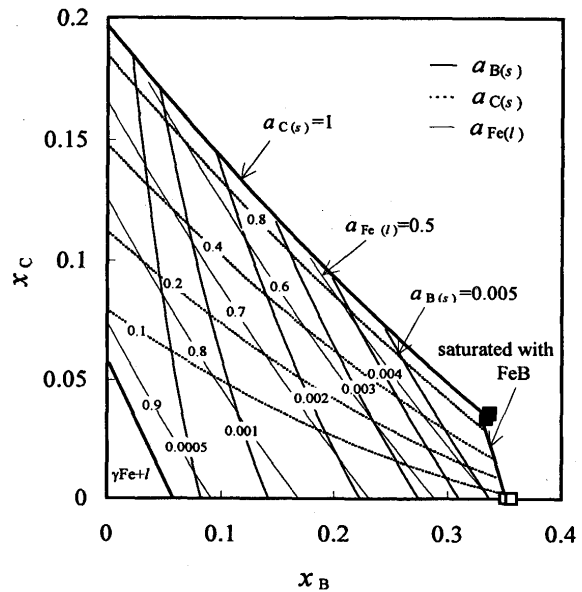


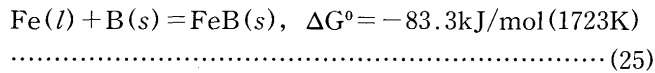
Fig. 9. Iso-activity lines of boron(s), carbon(s) and iron (l) of Fe-C-B melt at 1723K.

式が得られる。

$$\ln a_{Fe} = \ln \frac{1-2(t+1)x_c}{1-(t+1)x_c} - \frac{\theta_B^B t^2 + 2\theta_C^B t + \theta_C^C}{2} \left[ \frac{x_c}{1-(t+1)x_c} \right]^2 \dots\dots\dots (24)$$

(24)式を用いて算出した1723KにおけるFeの等活量線もあわせてFig. 9に細実線で示す。

上述の実験とは別に、1723Kにおいて固体のFeBと平衡させた溶融Fe-B合金中のBの濃度をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>坩堝を用いAr雰囲気中で測定した。この結果をFig. 9に□で示す。FeB飽和組成におけるB及びFeの活量から、次式の反応のΔG°が



と計算された。この値を利用して、決定したFe-B-C系の固体FeB飽和する液相線もFig. 9に示す。固体FeB飽和液相線と炭素飽和液相線の交点の組成は、1723Kにおける固体CとFeBと溶融Fe-C-B合金の平衡実験によって、測定した結果(Fig. 9中の■)とよく一致した。

また、1723Kにおける固体鉄の溶解自由エネルギーの値(1037J/mol)<sup>12)</sup>を用いて、Fig. 9に示すように固体純鉄と飽和する液相線を決定した。この液相線と座標軸の交点の組成がFe-BとFe-C二元系の状態図<sup>30)</sup>と比較するとよく一致している。

なお、本研究結果をOhtaniら<sup>24)</sup>の結果と比較するとCとFeの活量についてはよく一致しているものの、Bの活量についてはFe-B二元系の場合と同様にかかなりの相違が認められる。

### 5. 結言

種々の窒素分圧下で、溶鉄への固体BNのBの溶解度を1723Kにおいて測定し、その結果を侵入型モデルを用いて解析したところ、無限希薄溶鉄中のBの活量係数及び相互作用パラメータとして、

$$\ln \psi_B^0 = -5.15, \theta_B^B = 3.97, \theta_B^C = -0.12$$

が得られた。

また、溶融Fe-C-B合金中の炭素の溶解度の測定結果より、1573Kから1723Kの温度範囲における溶融Fe-B-C合金中のCの相互作用パラメータは、

$$\theta_B^C = 18900/T - 6.34$$

と表されることが分かった。

本研究を遂行するにあたって当時名古屋大学学生の本黒博紀君(現トヨタ車体)の協力及び中国東北大学隋智通教授の助言を得た。ここで深甚なる謝意を表します。

### 文 献

- 1) 黄 先明, W.G.Ischak, 福山博之, 藤澤敏治, 山内睦文: 材料とプロセス, 7 (1994), p.44
- 2) J.Chipman: Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967), p.1332
- 3) J.Chipman: Metall. Trans., 1 (1970), p.2163
- 4) J.Chipman: Metall. Trans., 3 (1972), p.879
- 5) D.B.Evans and R.D.Pehlke: Trans. Metall. Soc. AIME, 236 (1964), p.1657
- 6) H.Schenck and E.Steinmetz: Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968), p.255
- 7) D.L.Ball: Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967), p.31
- 8) C.Wagner: Thermodynamics of Alloy, Addison Wesley, (1952), p.53
- 9) 萬谷志郎, 丸山信俊, 藤野伸司: 鉄と鋼, 69 (1983), p.921
- 10) S.Ban-ya and J.Chipman: Trans. Metall. Soc. AIME, 245 (1969), p.133
- 11) A.Sieverts and G.Zapf: Z. Phys. Chem., A172 (1935), p.134
- 12) I.Barin: Thermochemical Data Of Pure Substances (2nd ed.), VCH Verlagsgesellschaft mbh, (1993), p.121
- 13) 石井不二夫, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, 68 (1982), p.946
- 14) H.Wada and R.D.Pehlke: Metall. Trans., 8B (1977), p.443
- 15) R.D.Pehlke and J.F.Elliott: Trans. Metall. Soc. AIME, 218 (1960), p.1088
- 16) J.C.Humbert and J.F.Elliott: Trans. Metall. Soc. AIME, 218 (1960), p.1076
- 17) P.H.Turnock and R.D.Pehlke: Trans. Metall. Soc. AIME, 236 (1966), p.1540
- 18) D.W.Gomersall, A.McLean and R.G.Ward: Trans. Metall. Soc. AIME, 242 (1968), p.1305
- 19) J.Chipman and D.W.Murphy: Trans. Metall. Soc. AIME, 116 (1935), p.179
- 20) 斎藤恒三: 日本金属学会誌, B-14 (1950), p.28
- 21) 萬谷志郎: 第42回西山記念技術講座(日本鉄鋼協会編), (1976), p.75
- 22) M.Yukinobu, O.Ogawa and S.Goto: Metall. Trans., 20B (1989), p.705
- 23) T.G.Chart: Critical Assesment of Thermodynamic Data for the Iron-Boron System, National Physical Laboratory of United Kingdom, Middlesex, (1982), p.6-1
- 24) H.Ohtani, M.Hasebe, K.Ishida and T.Nishizawa: Transactions ISIJ, 28 (1988), p.1043
- 25) 的場幸雄, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 66 (1980), p.1406
- 26) J.Chipman, R.M.Alfred, L.W.Goth, R.B.Small, D.M.Willson, C.N.Thomson, D.L.Guernsey and J.C.Fulton: ASM Trans., 44 (1952), p.1215
- 27) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 48 (1962), p.925
- 28) H.Schenck, M.G.Frohberg, E.Steinmetz and B.Rutenberg: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p.223
- 29) B.P.Buruilev: Izv. Vuz. Chern. Met., 6 (1965), p.5
- 30) T.B.Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams (2nd ed.), ASM, (1990), p.844