

溶融Fe-Mn-C合金の熱力学的活量

榎戸 浩文*・諸岡 明*²・一瀬 英爾*²

Thermo-chemical Activities of Liquid Fe-Mn-C Alloy

Hirohumi ENOKIDO, Akira MORO-OKA and Eiji ICHISE

Synopsis : High carbon ferro-manganese alloys are used to produce high manganese steels for non-magnetic materials. During the decarburization of the high manganese hot metal, oxidation loss of manganese occurs concurrently. To minimize the oxidation loss of manganese and to establish an optimum decarburization process, it is important to know the thermodynamic properties of the liquid Fe-Mn-C alloys with high Mn concentration and wide concentration range of carbon.

In the present study, measurements were carried out of the activity of Mn in liquid Fe-C-Mn alloys. Distribution equilibrium of Mn between Fe-Mn-C alloys of different C concentration via a liquid Ag-Mn alloy bath was employed to determine the activity of Mn.

The experimental concentration range of Mn was from 0 to 45 mol% and that of C was 0 to saturation and the experimental temperatures were 1736, 1773 and 1823K. The activity coefficient on the base of lattice ratio of manganese was found to be expressed properly with up to the second order terms by the use of lattice fraction as the concentration of solute elements. The interaction of Mn and C of liquid Fe-C-Mn ternary alloys were given as the functions of temperature and composition of the alloy.

The activity coefficient of C was also derived from the obtained parameters.

Key words : Thermochemistry ; Fe-Mn-C alloy ; Mn activity ; C activity ; Interaction parameter ; Activity coefficient.

1. 緒言

高Mn鋼のMn源として、安価な高炭素のフェロマンガンをを用いる場合、その配合量の増加とともに炭素濃度の増加が避けられず、高Mn溶湯の脱炭が必要となる。

Mnの歩どまりの高い脱炭を的確に行うためには、溶融Fe-Mn-C合金中のMnの活量やCの活量などの基礎データが必要となる。

従来この研究にはH. Schenckら¹⁾、大谷²⁾³⁾、向井ら⁴⁾によるもの、また、Mn側を中心に行った研究に田中⁵⁾のものがあつた。一方、Fe-Mn-C系の炭素飽和溶解度に関しては、E. T. Turkdoganら⁶⁾⁷⁾、H. Schenckら⁸⁾、J. Chipmanら⁹⁾等の研究がある。これらの研究結果を元にG. W. Healy¹⁰⁾とW. Dresler¹¹⁾がこの系における各成分の活量を計算により求めている。しかしながらこれらの研究は炭素飽和実験以外は測定が低Mn濃度の範囲に限られており、また活量の濃度依存性や相互の一致も良好とはいえず、いずれの計算も高Mn濃度領域では精度がよいとはいえない。

本研究では、データの不足している高Mn領域を含む広い濃度範囲でのFe-Mn-C合金中のMnの活量を、溶融Fe-Mn-C合金と銀浴とを平衡させる二相平衡法により1736, 1773,

1823Kの各温度にて測定して活量係数や各種相互作用パラメータを決定し、更に各相互作用パラメータから炭素の活量の組成、温度依存性を求めた。

2. 実験方法

Fe-Mn-Agの三元系状態図¹²⁾によれば、1823KにおいてMn濃度の増加に伴いFe相とAg相の相互溶解度は増加する傾向にあるが、本実験のMn組成10at%~45at%の範囲では、Fe相中のAgとAg相中のFeはともに最大0.011at%程度で相互溶解度は低い。また、Ag相中のCの溶解度は0.002mass%以下であり、Mn濃度が増加しても本研究のMnの濃度範囲では高々0.008mass%で、Ag中のMnの活量に対する炭素の影響は無視できると考えた。またAg相中の炭素濃度が低いことからこの相を通して炭素が平衡する時間は、Mnのそれに比べて非常に遅くなり本実験の平衡時間内ではFe相とAg相の間でMnのみが平衡すると考えてよい。

本実験では、Fe-Mn二元合金と、4種類の炭素濃度の異なるFe-Mn-C三元合金を溶融Ag-Mn合金上に浮かべ平衡させた。これら5種類のFe相とAg相は等しいMn活量をもつ。このMn活量の値はFe-Mn二元合金のMn濃度を測定す

平成6年11月4日受付 平成7年2月10日受理 (Received on Nov. 4, 1994; Accepted on Feb. 10, 1995)

* 京都大学大学院生 (現:川崎製鉄(株)) (Graduate Student, Kyoto University, now Kawasaki Steel Corp.)

* 2 京都大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida honmachi Sakyo-ku Kyoto 606-01)

ることによって決定することができる。すなわち、Fe-Mn二元合金を理想溶体と仮定すると

$$a_{Mn}(Fe-Mn-C) = N_{Mn}(Fe-Mn) \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 N_{Mn} はFe-Mn二元系におけるMnのモル分率である。

2・1 実験装置

高温において、Mnは化学的に活性でありMn蒸気は耐火物を侵食しやすい¹³⁾ことから実験装置の反応管、坩堝内のチューブ、熱電対保護管は全てアルミナ質のものを使用した。反応管の上端は水冷真鍮キャップ、下端はシリコンゴム栓で機密性を保持し、内部にArガスを流した。

炉内の温度は、坩堝支持台の中を通過して坩堝の底に接しているPtRh6-PtRh30熱電対を用い、坩堝支持台から上へ幅60mmの均熱帯温度が設定温度±3Kになるよう自動制御した。この実験温度は、別の熱電対を反応管上部から反応管内に挿入し、平衡実験開始から終了までの間適宜測定し、一定温度に保たれていることを確認した。

平衡実験用の坩堝の構成はFig. 1に示すような形状で、Ag相を保持する黒鉛坩堝と、Fe相をAg相と接触保持するためAg相に垂直に挿入したアルミナ管(外径13mm, 内径9mm, 長さ45mm) 4本とからなっている。一部の実験では黒鉛坩堝の代わりに高純度アルミナ製の坩堝を用いたが両者の実験結果に差異は認められなかった。

2・2 実験操作

実験に用いた試料用の純鉄の成分をTable 1に示す。Mnは純度99.9mass%電解Mn, Agは純度99.99mass%のものである。Mn濃度が15mass%から45mass%まで5%刻みの組成を有するFe-Mn母合金を溶製し実験に供した。

坩堝には、Fe-Mn合金の組成に対応してAg中のMnが平衡Mn濃度となるように配合したAgおよびMnを入れた。坩堝の中に立てたアルミナ管内と、坩堝とアルミナ管の間に

Table 1. Chemical Composition of Iron (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Cu	B	O	N
0.001	<0.01	<0.001	<0.001	0.0002	0.001	<0.0001	0.0015	0.0004

は、同じ組成のFe-Mn合金を入れ、アルミナ管4本の内、3本には、それぞれ約1, 3, 6 mass%相当の黒鉛を、坩堝とアルミナ管の間のFe-Mn合金には約9mass%相当の黒鉛を加えた。坩堝はMo棒で反応管上部から出し入れできるようにになっている。上記の試料を入れた坩堝を各温度で10時間、約10ml/minのAr気流中で加熱保持し平衡させた後、坩堝ごと炉内より取り出し水中で急冷した。

急冷した試料はFe相とAg相に分離しそれぞれ分析試料とした。Fe試料とAg浴は比較的容易に機械的に分離できたが、Fe試料の表面へのAgの付着と、わずかながらFe試料内へのAgの混入が認められた。Fe試料を10%酢酸に浸漬して表面を酸化し、金属光沢の残っている部分が付着Agであると判断し、これを削り取る操作を繰り返し行い、ほぼ完全なFe相試料として分析に供した。Fe相中のMn濃度については内部に混入している微細なAg粒中のMn濃度がAg相中のそれと同じであると見なし、Fe試料中のAgの分析値を用いてFe試料のMn分析値を補正した。Ag相中へのFe相の混入は認められなかった。

Fe相とAg相中のMnの分析は、過硫酸アンモニウム酸化亜硝酸ナトリウム滴定法¹⁴⁾により、Fe相中のAgとAg相中のFeの分析は、高周波プラズマ発光分析法により、Fe相とAg相中のCの分析はガス容量法¹⁵⁾により行った。

2・3 活量係数の計算方法

Fe相中のMnの活量係数を解析的に表す方法は、モル分率や質量%を用いて実験値に忠実に曲線近似する方法や、侵入型溶体モデルを使用して格子比および格子分率で表す方法などがある。Ban-yaら¹⁶⁾はγ-Fe中のCの活量を測定し、侵入型溶体モデルが測定結果と最も整合性のよいことを示し、Chipman¹⁷⁾は溶融Fe-C-X三元系合金についてもこのモデルを利用することを提案した。また、的場ら¹⁸⁾はこれまで報告された測定値を用いて溶融Fe-C合金のCの活量係数を様々な方法で表し、検討した結果、溶融Fe-C合金は近似的に侵入型モデルに整合する可能性は十分大きいと報告している。したがって、本研究では溶融Fe-Mn-C合金を置換型溶質Fe, Mn, 侵入型溶質Cからなる溶体と考え、次式で表される活量係数の組成依存性を検討した。

$$\ln \phi_{Mn}(Fe) = \ln \phi_{Mn}^0(Fe) + \theta_{Mn}^{Mn} y_{Mn} + \theta_{Mn}^C y_C + \pi_{Mn}^{Mn} y_{Mn}^2 + \pi_{Mn}^{Mn,C} y_{Mn} y_C + \pi_{Mn}^C y_C^2 \dots\dots\dots (2)$$

$$\ln \phi_C(Fe) = \ln \phi_C^0(Fe) + \theta_C^C y_C + \theta_C^{Mn} y_{Mn} + \pi_C^C y_C^2 + \pi_C^{Mn,C} y_{Mn} y_C + \pi_C^{Mn} y_{Mn}^2 \dots\dots\dots (3)$$

ここで、活量係数 ϕ_C , ϕ_{Mn} はC, Mnの活量を a_C , a_{Mn} とすると次のように定義されている。活量の標準状態はいずれの成分も純粋状態である。

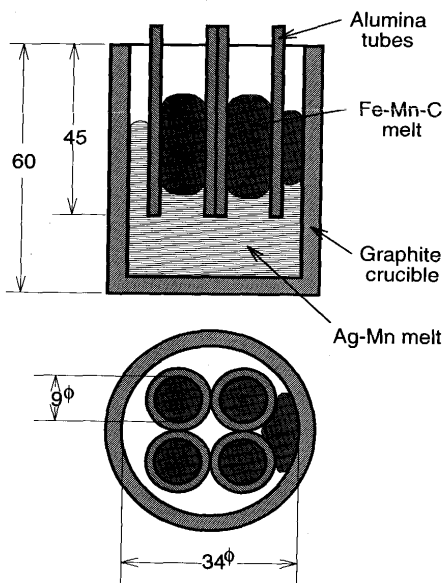


Fig. 1. Detail of the crucible for experiments.

$$\phi_C = a_C/z_C, \quad \phi_{Mn} = a_{Mn}/z_{Mn} \quad \dots\dots\dots (4)$$

相互作用パラメータ θ_i^j , π_i^j , $\pi_i^{j,k}$ はそれぞれ

$$\begin{aligned} \theta_i^j &= \lim_{y_i \rightarrow 1} (\partial \ln \phi_i / \partial y_j) \\ \pi_i^j &= \lim_{y_i \rightarrow 1} (1/2) (\partial^2 \ln \phi_i / \partial y_j^2) \\ \pi_i^{j,k} &= \lim_{y_i \rightarrow 1} (\partial^2 \ln \phi_i / \partial y_j \partial y_k) \end{aligned}$$

ただし、格子比 z_C は、Fe, Mn, C のモル数 n_{Fe} , n_{Mn} , n_C を用いて、

$$z_C = n_C / (n_{Fe} + n_{Mn} - n_C) \quad \dots\dots\dots (5)$$

また置換型成分に対する同様の濃度として z_{Mn} は

$$z_{Mn} = n_{Mn} (n_{Fe} + n_{Mn} - n_C) / (n_{Fe} + n_{Mn})^2 \quad \dots\dots\dots (6)$$

によって与えられる。また、 y_C , y_{Mn} はCおよびMnの格子分率であり、

$$y_C = n_C / (n_{Fe} + n_{Mn}), \quad y_{Mn} = n_{Mn} / (n_{Fe} + n_{Mn}) \quad \dots\dots\dots (7)$$

のように定義される。

ここで、Fe-Mn二元系は理想溶体であると仮定すると、

$$\ln \phi_{Mn}(Fe)^0 = 0, \quad \theta_{Mn}^{Mn} = 0, \quad \pi_{Mn}^{Mn} = 0 \quad \dots\dots\dots (8)$$

とおくことができる。したがって(2)式は

$$\ln \phi_{Mn}(Fe) = \theta_{Mn}^C y_C + \pi_{Mn}^{Mn,C} y_{Mn} y_C + \pi_{Mn}^C y_C^2 \quad \dots\dots\dots (9)$$

となる。

この式に現れる相互作用パラメータをChunlinら²⁰⁾が提案した方法によって実験データから求めた。すなわち、まず種々のMn活量値に対して、 y_C 対 $\ln z_{Mn}$ の等Mn活量曲線を描き、ある y_C 値に対する各活量における z_{Mn} の値を求める。それぞれの a_{Mn} と z_{Mn} から(4)式により ϕ_{Mn} を計算し、同時に $\ln z_{Mn}$ の値から y_{Mn} を求める。こうして異なる二つの a_{Mn} に対する同一 y_C 上の $(\ln \phi_{Mn}, y_{Mn})$, $(\ln \phi_{Mn}', y_{Mn}')$ を求め、(9)式に代入し辺々差し引いて得られる(10)式、

$$\ln(\phi_{Mn}/\phi_{Mn}') / (y_{Mn} - y_{Mn}') = \pi_{Mn}^{Mn,C} y_C \quad \dots\dots\dots (10)$$

の左辺の値を y_C に対してプロットすると、その勾配から $\pi_{Mn}^{Mn,C}$ が得られる。つぎに、等Mn活量線上の2点 (y_{Mn}, y_C) , (y_{Mn}', y_C') の値と、上で求めた $\pi_{Mn}^{Mn,C}$ を(9)式に代入し、活量を等置することによって得られる

$$\frac{\{-\ln(z_{Mn}/z_{Mn}') - \pi_{Mn}^{Mn,C}(y_{Mn}y_C - y_{Mn}'y_C')\}}{(y_C - y_C')} = \theta_{Mn}^C + \pi_{Mn}^C(y_C + y_C') \quad \dots\dots\dots (11)$$

の左辺の数値を $(y_C + y_C')$ に対してプロットし、そのグラフの切片より θ_{Mn}^C 、傾きより π_{Mn}^C を得る。このようにして求めたMnに関する相互作用パラメータから、 a_{Mn} と組成の関係を決定した。

次にMnとCに関する相互作用パラメータの間には以下の

ような関係が成り立つ。

$$\theta_{Mn}^C = \theta_C^{Mn} \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$\pi_C^{Mn} = \theta_C^{Mn} + \pi_{Mn}^{Mn,C} \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$\pi_C^{Mn,C} = 2\pi_{Mn}^C - \theta_{Mn}^C + \theta_C^C \quad \dots\dots\dots (14)$$

これらの関係を用いてCに関するパラメータを求めた。

3. 実験結果

平衡実験温度1736, 1773, 1823Kで得られた a_{Mn} の値をFe-Mn-C三元系濃度図(Fig. 2 a, b, c)にプロットした。また同時に後述のデータ解析によって得られた活量係数に基づいて計算した等Mn活量曲線を実線で、同じく $a_C=1$ の等C活量の曲線も実線で示した。いずれの温度においてもCの飽和溶解度曲線は低Mn濃度領域においては破線で示したSchenck¹⁾, 大谷³⁾, Healy, Dreslerの報告値と良好に一致しているが、Mn濃度が高くなるにつれてこれらの報告値より低C濃度側へずれる傾向がある。本実験の濃度範囲ではその差はいずれも最大1割程度である。

Fig. 3 a, b, cには各温度で、 a_{Mn} 一定の y_C と z_{Mn} の関係を横軸に y_C 、縦軸に $\ln z_{Mn}$ をとってプロットした。各温度、

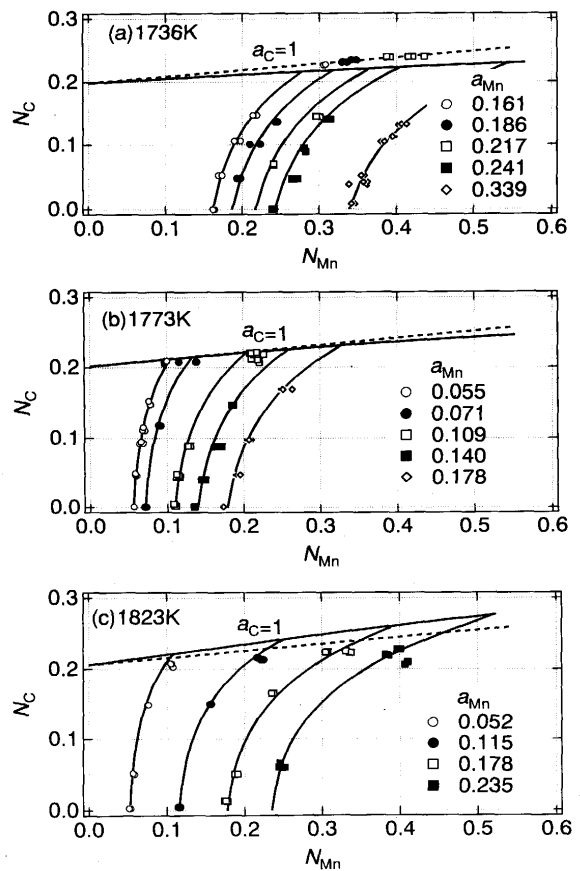


Fig. 2. Relation between Mn and C concentrations under constant activity of manganese at 1736, 1773 and 1823K. Solid lines are after this work, and broken lines of $a_C=1$ are after literatures¹⁾³⁾¹⁰⁾¹¹⁾.

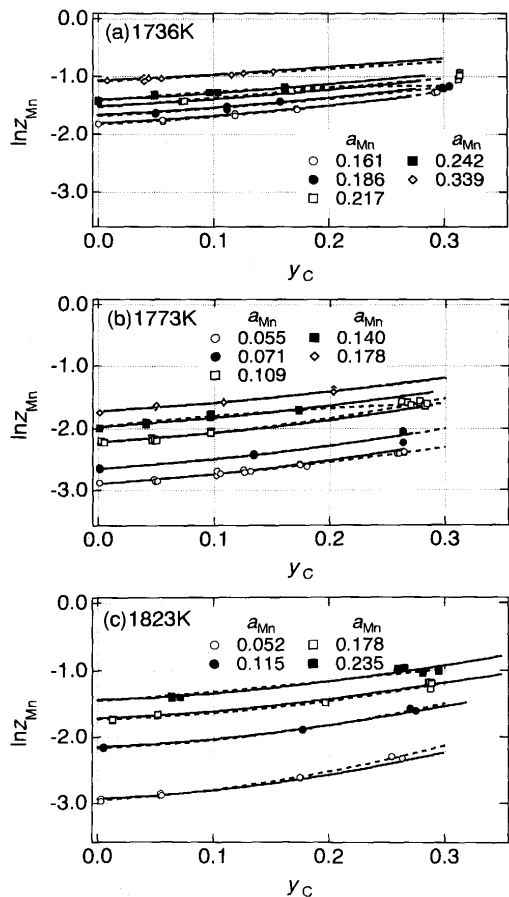


Fig. 3. Plots of $\ln z_{Mn}$ v.s. y_C at constant activity of manganese, solid lines: calculated by the equation of $\ln \psi$, broken lines: simple regression with respect to y_C .

各実験系列毎にFe-Mn二元合金から得られる a_{Mn} を用いて、 $\ln z_{Mn}$ の y_C に関する二次の回帰式を求め、これを破線で示した。各温度毎にこの回帰式に基づいた内挿値を用い、(10)式により $\pi_{Mn}^{Mn,C}$ を決定する。続いて(11)式に基づき残りのパラメータを求め、得られたパラメータ毎に温度の逆数との関係を求める。これらの各段階で最小自乗法を用いた。このようにして得られた各パラメータを用いて、改めて $\ln z_{Mn}$ と y_C との関係を見るとFig. 3に示す実線のようになった。最初の単純な二次回帰式の代わりにこの段階で得られたいわばならされた各パラメータを用いて再度Chunlinの操作を繰り返しても、値の変動は事実上ない。得られた相互作用パラメータの値をTable 2に示す。得られた活量係数 ϕ_{Mn} の標準偏差は1736Kで ± 0.046 、1773Kで ± 0.033 、1823Kで ± 0.043 である。

Table 2. Obtained Interaction Parameters.

Parameter	Observed Values at		
	1736K	1773K	1823K
θ_{Mn}^C	-1.9	-2.2	-2.1
π_{Mn}^C	-4.1	-2.7	-2.7
$\pi_{Mn}^{Mn,C}$	3.2	3.3	2.6

Table 3. Temperature Dependency of Interaction Parameters.

Parameter	Temperature Dependency
θ_{Mn}^C	$-15,830/T + 7.93$
π_{Mn}^C	$96,620/T - 59.32$
$\pi_{Mn}^{Mn,C}$	$-23,980/T + 15.24$
$\ln \psi_C^{(18)}$	$2,010/T - 1.714$
$\theta_C^{(18)}$	$12,220/T - 0.306$
θ_{Mn}^{Mn}	$-15,830/T + 7.93$
π_{Mn}^{Mn}	$-39,820/T + 23.17$
$\pi_C^{Mn,C}$	$221,290/T - 126.87$

相互作用パラメータの温度式はTable 3に示した。Fe-C二元系のパラメータは他場、萬谷¹⁸⁾によると

$$\ln \psi_C^0 = 2,010/T - 1.714 \dots \dots \dots (15)$$

$$\theta_C^0 = 12,220/T - 0.306 \dots \dots \dots (16)$$

である。(15)、(16)式と(12)、(13)、(14)式を用いて、Cに関する相互作用パラメータの温度式を求めた。その結果もTable 3に示す。

Table 3に示した式から求めた温度1736、1773、1823KにおけるMn濃度0から0.040mol%、C濃度0から飽和までの領域のMn、Cの等活量線図をFig. 4に示す。

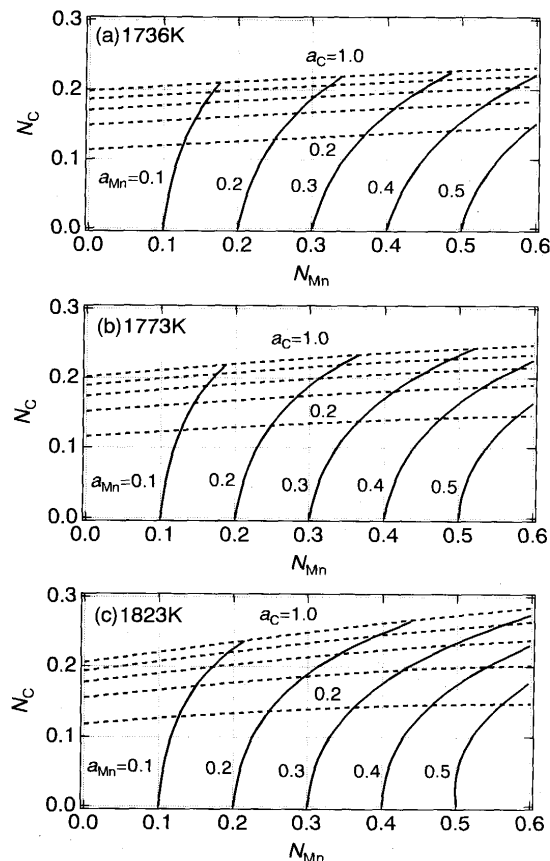


Fig. 4. Calculated iso-activity lines of Mn and C at 1736, 1773 and 1823K.

4. 考察

平衡到達時間

反応管から坩堝を取り出し、急冷するまでの時間は10秒以内であり、平衡時間より考え、温度の低下による影響や、空気中での酸化、Mnの蒸発による影響は十分無視できると考えられる。

平衡到達時間を決定するために、保持時間を6, 8, 10時間とし、平衡時間とFe相中のMn濃度の関係を検討したが、Fe相中のMn濃度が一定にならず平衡到達時間を決定できなかった。これは平衡実験中にMnの蒸発が激しく、たとえMnがAg相とFe相の間で平衡したとしても絶えずMn濃度が減少するためであると考えられる。しかしながら初期組成が異なるFe-Mn二元合金の試料も、平衡実験後、両者のMn濃度が分析誤差内で一致したことから、10時間で十分平衡したと考えられる。

鉄相中の銀

平衡実験終了後、表面のAg相を十分取り除いたFe相内部のSEM像をFig. 5に示す。観察される白い粒がAgである。もしこれらが、Fe相に溶解していたAgが急冷時に析出したものであれば、粒界に沿って偏析したAgが観察されるはずである。しかし、観察されたAgは球状で、しかもランダムに分散している。このことから、これらのAgは、Fe相中に溶解していたAgが急冷時に析出したものとは考えにくい。またFe相中では、EPMAによるAg-K α 線のピークは現れなかった。以上のことから、平衡実験中、Fe相中にわずかながらAg-Mn合金が細かい粒の形で懸濁していたと考えられる。

Fe-Ag二元状態図²¹⁾より1736K, 1773KではFeへのAgの溶解度は0.03%, 1823Kでも0.52%であるが、分析で得られたFe相中のAgは全体としてこれらより大きかった。ここではこれらはすべてFe相中に溶解していたものではなく、Ag-Mn合金が懸濁したものとして取り扱った。

Fe-Mn二元合金のMnの活量

Fe-Mn二元合金のMnの活量は様々な方法により測定され

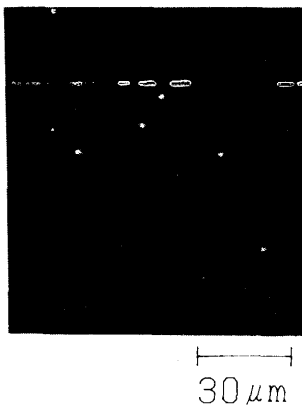


Fig. 5. Dispersion of small silver particles in iron phase.

ている。向井ら²²⁾と有田ら²³⁾は蒸気輸送法により測定し、前者は理想溶体から正に偏位すると報告し、後者は $N_{Mn} \leq 0.2$ で負に偏位すると報告している。起電力法を用いた報告には三本木ら²⁴⁾²⁵⁾とJacobら²⁶⁾のものがある。三本木らの測定点にはばらつきが認められ、負に偏位した点もあるが、平均すると正に偏位した結果を得た。Jacobらは $N_{Mn} \leq 0.6$ で負に偏位した結果となっている。

各測定の前記の方向や範囲は必ずしも一致しておらず、また偏位の大きさも比較的小さい。したがって、本研究ではFe-Mn溶融二元合金中のMnの活量はRaoultの法則に従うとみなした。

活量の値の比較

Ag中のMnの活量はSchenck¹⁾によって報告されている。本実験で求めたMnの活量と、Schenckによって報告されたMnの活量を比較すると、1823K, 1773Kではほとんど一致している。また、温度1736Kでは本実験で測定した値はSchenckの値と比べ小さく、よい一致が得られなかった。このことから、Fe-Mn二元合金が得られず、Mn活量が決定できなかったセットについては、Fig. 4で求めた曲線の縦軸への外挿点、すなわちFe-Mn二元系のMn濃度を読みとり、その値を活量とした。

等活量線の比較

本研究で得られたMnの等活量線はFig. 2に示したように実測値とよく一致している。またMnの活量係数と実測値との最大の相対誤差は1736Kで5.5%, 1773Kで3.99%, 1823Kで0.9%であった。

計算で求めたCの活量はその等活量線をFig. 4に破線で示した。このようにMn濃度の増加とともにCの活量は低下する。これは、Healy¹⁰⁾, Dresler¹¹⁾が報告しているものと傾向が一致している。

ϵ_{Mn}^C の比較

得られた相互作用パラメータと従来の相互作用母係数との間には次式の関係がある¹⁹⁾。

$$\epsilon_{Mn}^C = \theta_{Mn}^C \dots \dots \dots (17)$$

$$\rho_{Mn}^{Mn,C} = \pi_{Mn}^{Mn,C} \dots \dots \dots (18)$$

$$\rho_{Mn}^C = \theta_{Mn}^C + \pi_{Mn}^C - 1 \dots \dots \dots (19)$$

これまでに報告されている、1773Kにおける溶融Fe-Mn-C合金の相互作用パラメータ ϵ_{Mn}^C の値をTable 4に示す。

向井ら²¹⁾の蒸気輸送法によって求められた-3.33は本研究の値に比べ絶対値がかなり大きい。報告によると試料の冷却にかなりの時間を要しており、Mn蒸気の流出によるMn濃度の減少や、組成の変化によりMn濃度を大きく見積もったことが一因と考えられる。Schenck¹⁾らの測定値-1.39はCの低濃度領域 $N_C = 0.1$ での値を図から読みとったもので、本研究とかなり近い値となっている。大谷ら²³⁾の起電力法により求めた-0.47は絶対値がかなり小さい。これは電解質である溶融酸化物と溶融Mnとの反応によるMn中へのSi

Table 4. Comparison of Interaction Parameters from Literature.

Authors	ϵ_{Mn}^C (1773K)	Observed param.	Exp.Temp. (K)	%C	Experimental method	Published year
present work	-1.0	θ_{Mn}^C	1773	<6.3	Distribution of Mn between Fe and Ag	1994
Mukai	-3.33	θ_{Mn}^C	1843	<1.2	Closed chamber	1974
Schenck	-1.39	ϵ_{Mn}^C	1773	<0.6	Distribution of Mn between Fe and Ag	1958
Ohtani	-0.47	ϵ_{Mn}^C	1813	<2.3	Mn Concentration cell	1957
Dresler	-3.44	ϵ_C^{Mn}	1873	<4.3	Equilibrium with slag	1989
Healy	-2.16	ϵ_C^{Mn}	1573~1973	≤sat.	Calculation	1990

の溶解などの伴うMnの活量の低下が起こっている可能性がある。

Dreslerは溶融Fe-Mn-C合金のCに関する相互作用母係数を二次まで求め、それらを温度の関数として表している。温度1773Kの内挿値-3.44を ϵ_{Mn}^C へ換算したものである。この値は本実験より絶対値がかなり大きい値となっている。HealyはMn-C二元系のC飽和点のC濃度、Mn濃度を用いて計算により溶融Fe-Mn-C合金のCに関する相互作用母係数を二次まで求めた。その値-2.16は、Dreslerの場合と同じように ϵ_C^{Mn} から得た値であり、本研究より絶対値が大きい。これは高Mn濃度であるMn-C二元系のC飽和点では、溶融Fe-Mn-C合金中Cの活量係数を相互作用母係数を用いて表したときに二次項が無視できないにもかかわらず、これを無視して ϵ_{Mn}^C を求めているためと考えられる。

5. 総括

溶融Fe-Mn-C合金と溶融Ag-Mn合金の二相平衡法により、1736, 1773, 1823Kにおいて、Fe-Mn-C三元系の濃度範囲 $N_{Mn}=0.15\sim 0.45$, $N_C=0\sim$ 飽和で、Mn, Cの活量と組成の関係を求めた。

1. Fe-Mn-C中のMnの活量係数は、

$$\ln \phi_{Mn} = (-15,830/T + 7.93) y_C + (-23,980/T + 15.24) y_{Mn} y_C + (96,620/T - 59.32) y_C^2$$

と表される。

2. Fe-Mn-C中のCの活量係数は、

$$\ln \phi_C = (2,010/T - 1.714) + (12,220/T - 0.306) y_C + (-15,830/T + 7.93) y_{Mn} + (221,290/T - 126.87) y_{Mn} y_C + (-39,820/T + 23.17) y_{Mn}^2$$

と表される。

本研究は科学研究費の補助を得て行われた。研究を遂行

するにあたって、田野 学君(現日本鋼管勤務)および内堀 千尋君(現京都大学大学院博士課程)の協力を得た。ここに深甚なる謝意を表したい。

文 献

- 1) H. Schenck und F. Neumann: Arch. Eisenhuettenwes., 29 (1958), p.263
- 2) 大谷正康: 鉄と鋼, 43 (1957), p.1211
- 3) M. Ohtani: The Research Inst. of Mineral Dressing and Metall., (1957), p.426
- 4) 向井楠宏, 内田秋夫: 鉄と鋼, 60 (1974), p.325
- 5) A. Tanaka: Trans. JIM, 21 (1980), p.27
- 6) E. T. Turkdogan and L. E. Leake: J. Iron and Steel Inst., 179 (1955), p.39
- 7) E. T. Turkdogan, R. A. Hancock, S. I. Herlitz and J. Dentan: J. Iron and Steel Inst., 183 (1956), p.69
- 8) H. Schenck, M. G. Froberg und E. Steinmetz: Arch. Eisenhuettenwes., 34 (1963), p.73
- 9) J. Chipman, R. M. Alfred, L. W. Gott, R. B. Small, D. M. Wilson, C. N. Thomson, D. L. Guernsey and J. C. Fulton: Trans. A. S. M., 44 (1952), p.1215
- 10) G. W. Healy: Ferrous and Nonferrous Alloy Process, Proc. Int. Symp., ed. by R. A. Bergman, (1990), p.97[Pergamon Press]
- 11) W. Dresler: Trans. Inst. Min. Metall., 98 (1989), p.C61
- 12) G. Petzov and G. Effenberg: Ternary Alloys, A Comprehensive compedium of Elevated Constitutional Data and Phase Diagram, 2 (1988), [VCH Publishers N. Y.]
- 13) 田中章彦: 日本金属学会誌, 41 (1977), p.60
- 14) JIS G-1213-1969, "鉄および鋼中のマンガン定量方法"
- 15) JIS G1211-1981 "鉄および鋼中の炭素定量方法"
- 16) S. Ban-ya, J. F. Elliott and J. Chipman: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p.1199
- 17) J. Chipman: Trans. Met. Soc. AIME., 239 (1967), p.1332
- 18) 的場幸雄, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 66 (1980), p.1406
- 19) E. Ichise and A. Moro-oka: Trans. ISIJ, 28 (1988), p.153
- 20) J. Chunlin and Q. Guojum: Trans. JIM., 26 (1985), p.832
- 21) Swartzendruber: Binary Alloy Phase Diagram, 2nd ed., vol.1 (1984), p.35, ASM International, The Materials Information Society
- 22) 向井楠宏, 相部久男, 北島利雄: 日本金属学会誌, 46 (1982), p.487
- 23) 有田 稔, ジョージ セントピエール: 鉄と鋼, 40 (1978), p.206
- 24) K. Sanbongi and M. Ohtani: The Research Inst. of Mineral Dressing and Metallurgy, (1955), p.204
- 25) 三本木貞治, 大谷正康: 鉄と鋼, 40 (1954), p.1106
- 26) K. T. Jacob, J. P. Hajra and M. Iwase: Arch. Eisenhuettenwes., 55 (1984), p.421