二元系熔鉄中の諸元素の相互作用母係数

和田春枝* 斎藤恒三*

Interaction Parameters of Alloying Elements in Binary Systems of Molten Iron.

By Harue WADA and Tunezō SAITŌ.

The interaction paramrters of alloying elements in dilute binary iron solutions were calculated by a statistical-thermodynamical method similar to that used in the previous work on ternary alloys. The interaction parameter $\epsilon_X^{(X)}$ of a substitutional alloying element X is given by

$$\epsilon_X^{(X)} = -\frac{2}{RT} W_{Fe-X},$$

and that of an interstitial alloying element X by

$$\epsilon_X^{(X)} = 2 - \frac{2}{RT} N^c \chi_X.$$

The interchange energy W in the above equation was estimated from the following modified Mott's equation:

$$W_{Fe-X} = V^M (\delta_{Fe} - \delta_X)^2 - 23060\,\bar{n}\,(X_{Fe} - X_X)^2,$$

where δ_{Fe} and δ_X are the solubility parameters, X_{Fe} and X_X the electronegativities of iron and X respectively, V^M the molar volume of mixture, and $\bar{n}$ the appropriate number of Fe−X bond in the mixture. The values of the interaction parameters thus calculated for the substitutional alloys were compared with the experimental ones, and reasonable agreements were obtained. For the interstitial alloys, discussion was omitted as the data on χ_X are not yet available.

(Received June 8, 1961)

1. 緒　　言

熔鉄中に含まれる諸元素間の相互作用母係数については，これまで多くの研究が行われている[1)~9)]. 著者らは前報[10)]において，統計熱力学的方法により三元鉄合金の相互作用母係数と，溶質原子と溶媒原子あるいは溶質原子同志間の相互作用エネルギーとの関係を求め，各成分元素の熱力学的性質から相互作用母係数を演繹的に求め，実測値と比較し，粗い近似にも関わらず良い結果を得た. この方法は二元鉄合金に対しても適用出来るので，稀薄溶液における二元鉄合金の相互作用母係数を計算し，実測値と比較したので報告する.

選鉱製錬研究所報告　第356号

* 東北大学選鉱製錬研究所

1) Turkdogan, E. T. and L. E. Leake: J. Iron Steel Inst. **179** (1955), 39; 43; 155.
2) Chipman, J.: J. Iron Steel Inst. **180** (1955), 97.
3) Neumann, F. and H. Schenck: Arch. Eisenhüttenw. **30** (1959), 477.
4) Fuwa, T. and J. Chipman: Trans. Met. Soc. AIME. **215** (1959), 708.
5) Ohtani, M. and N. A. Gokcen: Trans. Met. Soc. AIME. **218** (1960), 533.
6) 前川静弥，中川義隆：鉄と鋼，**46** (1960)，748; 972; 1438.
7) 盛利貞，明田莞，尾野均，杉田宏：鉄と鋼，**46** (1960)，1429.
8) 足立彰，森田義一郎，宗実毅：鉄と鋼，**46** (1960)，1241.
9) 丹羽貴知蔵，下地光雄：学振19委員会，2743 (1952); 4513 (1957); 6073 (1960).
10) 和田春枝，斎藤恒三：金属誌，**25** (1961)，159.

2. 計 算 方 法

熔鉄の準結晶構造を面心立方格子と仮定し，これに合金成分Xが置換型に分布した場合と，侵入型に分布した場合にわけて考える．

(1) 置 換 型 合 金

N_{Fe} ケの熔鉄原子に N_X ケのX原子を混合すると，quasi-chemical method [11] の零次近似により，configurational free energy F は次式で与えられる．

$$F=-N_{Fe}\chi_{Fe}-N_X\chi_X+\frac{N_{Fe}N_X}{N_{Fe}+N_X}w_{Fe-X}-kT\ln\frac{(N_{Fe}+N_X)!}{N_{Fe}!\,N_X!} \quad \cdots\cdots(1)$$

ここで k はボルツマン常数，T は絶対温度，χ_{Fe}, χ_X はそれぞれ鉄および合金元素 X の 1 原子当りのエネルギー，w は interchange energy[12] である．X 成分の 1 原子当りの化学ポテンシャル μ_X は

$$\mu_X=\frac{\partial F}{\partial N_X}=-\chi_X+\left(\frac{N_{Fe}}{N_{Fe}+N_X}\right)^2 w_{Fe-X}+kT\ln\frac{N_X}{N_{Fe}+N_X} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(2)$$

(2) 式をモル分率 $x_X=N_X/(N_{Fe}+N_X)$ で表わせば

$$\mu_X=-\chi_X+(1-x_X)^2 w_{Fe-X}+kT\ln x_X \quad \cdots\cdots(3)$$

相互作用母係数 $\epsilon_X^{(X)}$ は次式で表わされるから

$$\epsilon_X^{(X)}=\frac{1}{kT}\frac{\partial\mu_X}{\partial x_X}-\frac{\partial\ln x_X}{\partial x_X} \text{ [10]} \quad \cdots\cdots(4)$$

(3) 式を代入して

$$\epsilon_X^{(X)}=-\frac{2}{kT}(1-x_X)\,w_{Fe-X} \quad \cdots\cdots(5)$$

$x_X\rightarrow 0$ とし，アボガドロ数 N° を用いて 1 モル当りの量に直すと，稀薄溶液では相互作用母係数は次式で与えられる．

$$\epsilon_X^{(X)}=-\frac{2}{RT}W_{Fe-X} \quad \cdots\cdots(6)$$

ここで $W_{Fe-X}=N^\circ w_{Fe-X}$ である．

(2) 侵 入 型 合 金

次に成分 X が熔鉄の面心立方格子に侵入型に分布する場合に，Fe−Fe pair は Fe−X pair の生成に影響されないと仮定すれば configurational free energy F は次式で与えられる．

$$F=-N_{Fe}\chi_{Fe}-\frac{N_X^2}{N_{Fe}}\chi_X-N_X\chi_X+N_X w_{Fe-X}-kT\ln\frac{N_{Fe}!}{N_X!(N_{Fe}-N_X)!} \quad \cdots(7)$$

---

11) Guggenheim, E. A: Mixtures. (1952), 30.
12) Hildebrand, J. H. and R. L. Scott: Solubility of Non-Electrolyte. 3rd Ed. (1950).

侵入型成分 X の1原子当りの化学ポテンシャル μ_X は

$$\mu_X=\frac{\partial F}{\partial N_X}=-\frac{2N_X}{N_{Fe}}\chi_X-\chi_X+w_{Fe-X}+kT\ln\frac{N_X}{N_{Fe}-N_X}$$

$$=\frac{2x_X}{1-x_X}\chi_X+w_{Fe-X}-\chi_X+kT\ln\frac{x_X}{1-2x_X} \quad\cdots\cdots(8)$$

従つて相互作用母係数は（4）式より

$$\epsilon_X^{(X)}=\frac{2}{1-2x_X}-\frac{2\chi_X}{kT(1-x_X)^2} \quad\cdots\cdots(9)$$

これを1モル当りの量に直すと，稀薄溶液では相互作用母係数は次式で与えられる．

$$\epsilon_X^{(X)}=2-\frac{2}{RT}N^\circ\chi_X \quad\cdots\cdots(10)$$

すなわち侵入型合金の場合には，X 原子間の相互作用エネルギー $N^\circ\chi_X$ の項を含む．

(3) interchange energy の計算

前報[10]で述べた通り，二元金属溶液の excess free energy of mixing ΔF^{ex} が Mott[13] の提出した次式によつて近似的に表現されることはすでに知られている[13),14)]．

$$\Delta F^{ex}\cong V^M(\delta_A-\delta_B)^2\phi_A\phi_B-23060\,\bar{n}\,(X_A-X_B)^2\phi_A'\phi_B' \quad\cdots\cdots(11)$$

ここで V^M は合金の分子容，δ_A, δ_B は成分 A, B の solubility parameter, X_A, X_B は電気陰性度，$\bar{n}$ は A—B 結合の数，ϕ_A, ϕ_B は容積分率である．第2項の ϕ_A', ϕ_B' は原子分率でもよいが今回の計算では容積分率を用いた．(11)式は稀薄溶液では次のように書かれる．

$$\Delta F^{ex}=W_{AB}\phi_A\phi_B \quad\cdots\cdots(12)$$

したがつて

$$W_{AB}\cong V^M(\delta_A-\delta_B)^2-23060\,\bar{n}\,(X_A-X_B)^2 \quad\cdots\cdots(13)$$

(13) 式によつて鉄および X 成分の電気陰性度，solbility parameter, 結合数などから W_{Fe-X} が求められ，これを（6）式に代入すれば相互作用母係数を実験によらずに求めることが出来る．

計算に用いた金属元素の solubility parameter の値は，Kleppa[14] のまとめたものを用いた．また資料のない元素，例えば硫黄については前報[10]で述べたように $\delta_S=166$ とし，燐についても前報[10]で求めた値 $\delta_P=108$を用いた．電気陰性度の値は Kleppa[14], 古川[15]らの値と，一部分これらを修正した値とを用い[10]，非金属元素については Pauling[16]の値を用いた．第1表にこれらの値を示した．分子容は鉄， X の固体の原子容の算術平均とし，結合数はこれら成分の原子価のうちの小さい方をとつた．

---

13) Mott, B. W.: Phil. Mag. **2** (1957), 259.
14) Kleppa, O. J.: Liquid Metals and Solidification. (1958), 61.
15) 古川和男：金属誌，**23** (1959), A-322.
16) Pauling, L.: The Nature of the Chemical Bond. (1940).; J. Amer. Chem. Soc. **54** (1932), 3570.

第1表 元素の電気陰性度と solubility parameter (25°C)

元素	電気陰性度	Solubility parameters $(cal/cm^3)^{1/2}$
Al	1.5	86
Si	1.8	88
P	2.0	108
S	2.5	166
Ti	1.5	94
V	1.7	119
Cr	1.7	108
Mn	1.7	95
Fe	2.0	117
Co	2.1	126
Ni	2.1	124
Cu	1.9	109
Zn	1.6	58
Ga	1.6	74
Ge	1.8	76
As	1.9	66

3. 計算値と実測値との比較

第1図に計算結果を示し，実測値のあるものはこれと比較した．これらの実測値のうちには $\epsilon_X^{(X)}$ の値の算出されていないものが多く，これらについてはFe—X二元系の活量測定結果から次の方法で求めた．すなわち，相互作用母係数は成分 X の活量係数 γ_X から次式で求められるから[17]

$$\epsilon_X^{(X)}=\frac{\partial \ln \gamma_X}{\partial x_X} \quad \cdots\cdots(14)$$

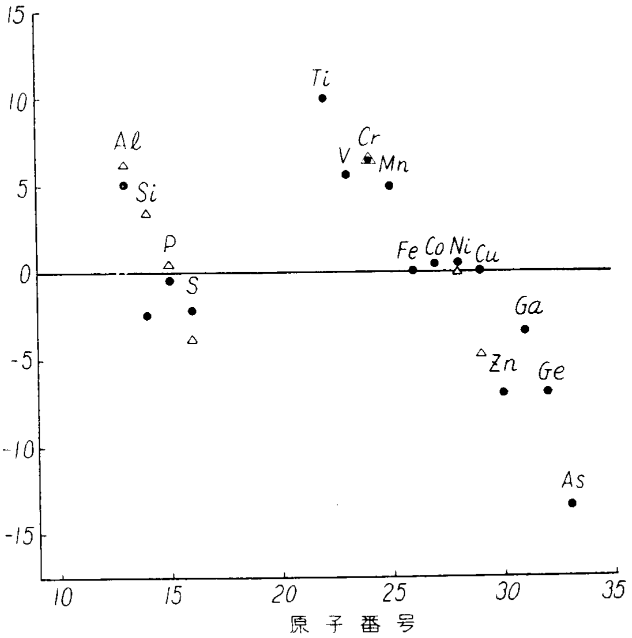
γ_X の実測値と x_X のプロットから $\epsilon_X^{(X)}$ が求められる．第2図に実例としてアルミニウムの場合を示した．ここでは Fe—Al 系のアルミニウムの活量係数 γ_{Al}[18] の対数を縦軸としてアルミニウムのモル分率に対して目盛り，稀薄溶液の範囲で切線をひき，その傾きから $\epsilon_X^{(X)}$ を算出した．

第1図から次のことが判る．アルミニウムでは，実測値と計算値は比較的よく一致している．ケイ素については，実測値は Chipman ら[19]の実験結果からアルミニウムと同様な方法で算出した．計算値はこの実測値といちぢるしく異つている．また Morrisら[20]の測定から算出した実測値と比較した銅についても，計算値はあまりよく一致していない．ケイ素および銅に見られるこの不一致は，電気陰性度あるいは solubility parameter の値が不適当であるために起つたものかも知れないが，鉄，ケイ素，銅の電気陰性度の値として Kleppa[14]，古川[15]などの値をとつて計算しても実測値と一致するには至らなかつた．Fe—Si, Fe—Cu 系はいずれも正則溶液からの偏倚の大きい系であり，このことが不一致の一つの原因と考えられる．

燐については実測値は Urbain[21] の測定から算出した．第3図に示すように燐の活量係数 f_P (無限稀釈を標準状態にとつている) は，$x_P=0.1$ 以下の資料がないため正確ではないが切線の傾きから $\epsilon_P^{(P)}=0.6$ を得た．また Samarin[22] は Fe—P 系の燐の活量が稀薄溶液では燐のモル分率に比例すると述べており，いずれにしても実測値と計算値は比較的よく一致している．硫黄の相互作用母係数は Chipman[2] の値と比較したが比較的よく一致している．クロムは著者らの実験結果[23]から算出した実測値と，計算値は非常によく一致した．ニッケルについては算計値は Speiser ら[24] の実験結果から算出した値と極めてよく一致した．Fe—Cr, Fe—Ni 系は稀薄溶液ではそれぞれ正則，理想溶液と見なしうる系である．

17) Wagner, C.: Thermodynamics of Alloys. (1952), 51.
18) Pehlke, R. D.: Trans. AIME, **212** (1958), 4; 486.
19) Chipman, J., J. C. Fulton, N. A. Gokcen and G. R. Caskey, Jr.: Acta Met. **2** (1954), 439.
20) Morris, J. P. and G. R. Zellars: J. Metals. **8** (1956), 1086.
21) Urbain, G.: Memoires Scientifiques Rev. Metallurg. 56, (1959), 529.
22) Samarin, A. M.: Peaceful Uses of Atomic Energy. **15** (1956), 151.
23) 和田春枝，川合保治，斎藤恒三： 金属誌，**24** (1960)，684.
24) Speiser, R., A. J. Jacobs and J. W. Spretnak: Trans. Met. Soc. AIME. **215** (1959), 185.

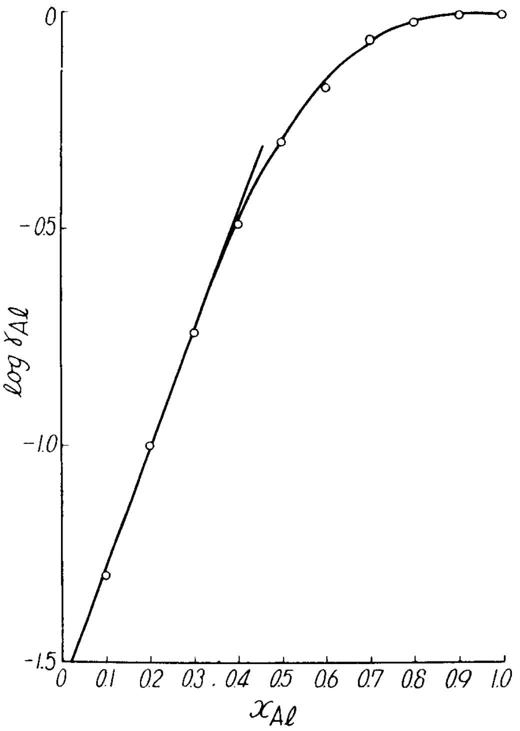
チタン，バナジウム，マンガンなどの元素については実測値がなく比較出来なかつた．また亜鉛，ガリウム，ゲルマニウム，ヒ素も同様に実測値がなく比較出来なかつた．



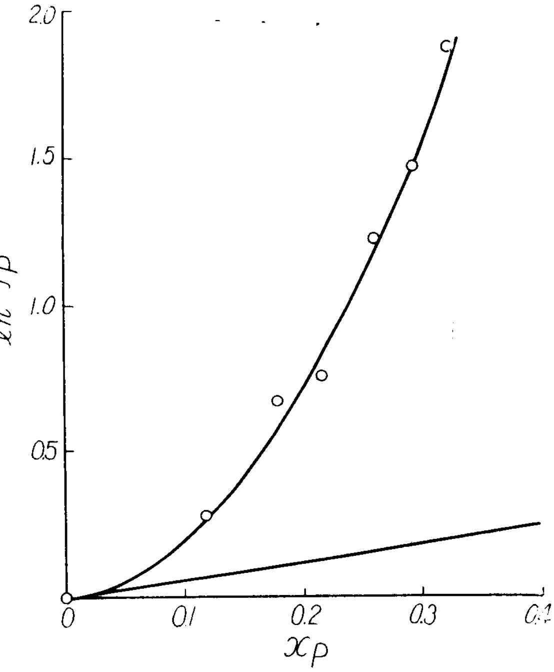
第1図　Fe—X 系の相互作用母係数

● 計算値

△ 実測値
- Fe—Al 系：Pehlke[18]
- Fe—Si 系：Chipman et. al.[19]
- Fe—P 系：Urbain[21]
- Fe—S 系：Chipman[2]
- Fe—Cr 系：斉藤，川合，和田[23]
- Fe—Ni 系：Speiser et. al[24]
- Fe—Cu 系：Morris and Zellors[20]



第2図　Fe — Al 系の Al の活量係数



第3図　Fe—P 系の P の活量係数

チタン，バナジウム，マンガンなどの実測値がないことは上に述べたが，二元鉄合金の相互作用母係数は実測値が極めて少ないため現在の段階では明白な断定は出来ないが，第1図から $\epsilon_X^{(X)}$ は前報[10]で述べた $\epsilon_C^{(X)}$ などのようにXの原子番号とともに週期的な変化を示すものと予想される．$\epsilon_N^{(X)}$，$\epsilon_H^{(X)}$，$\epsilon_O^{(X)}$ など三元系の相互作用母係とXの原子番号との間に明白な規則性のあることも知られており[5,25]かつ実測値も多いから，これら二元，三元鉄合金の相互作用母係数の週期性の原因を熔融金属の構造的な面から追求するのも興味深い．

侵入型合金については χ_X の資料がなく，またこれを簡単に求めうる (13) 式に相当する式もないため，$\epsilon_X^{(X)}$ を演繹的に求め (10) 式の妥当性を検討するに至らなかつた．

25) 三本木貢治，大谷正康：学振19委員会，6078 (1960).

4. 総　　括

二元鉄合金の合金成分Xの稀薄溶液における相互作用母係数 $\epsilon_X^{(X)}$ を quasi-chemical method の零次近似で求め，次の結果を得た．

置換型合金

$$\epsilon_X^{(X)} = -\frac{2}{RT} W_{Fe-X}$$

侵入型合金

$$\epsilon_X^{(X)} = 2 - \frac{2}{RT} N^\circ \chi_X$$

置換型合金については式中の interchange energy W_{Fe-X} を成分元素の電気陰性度， solubility parameter などの性質から求め，稀薄溶液における相互作用母係数 $\epsilon_X^{(X)}$ を演繹的に求め，実測値と比較した．その結果，クロム，ニッケルなどで実測値と計算値は極めてよく一致し，アルミニウム，燐，硫黄では比較的よく一致し，ケイ素，銅ではよい一致の得られないことが判つた．すなわち，二元系においても三元系と同じく正則溶液と見なし得る系についてはこの式が成立することを認めた．

侵入型合金については検討するに充分な実測値も少なく χ_X の資料もないため式の妥当性を検討するに至らなかつた．