

溶融鉄中の諸元素の Interaction Parameter について

和田 春枝* 斎藤 恒三**

Interaction Parameters of Alloying Elements in Molten Iron. By Harue WADA and Tunesō SAITŌ.

Interaction parameters of alloying elements in molten iron were calculated statistico-thermodynamically by using the modified Mott's equation. Four equations for the interaction parameters of four types of alloys, namely, the substitutional-substitutional, the substitutional-interstitial ternary alloys the substitutional and interstitial binary alloys, were obtained by the statistico-thermodynamic calculations by assuming relatively simple models. Interaction parameters of 71 alloy systems were calculated by the equations obtained.

The activity of chromium in liquid Fe-Cr and Fe-Cr-X (X: Co, Ni, Cu, Mo, Si, P) systems was measured by a vaporization method by using radioactive chromium. Then, the interaction parameters of liquid Fe-Cr and Fe-Cr-X systems were determined.

The experimental values of interaction parameters of Fe-Cr and Fe-Cr-X systems together with those of Fe-Ni-X, Fe-C-X, Fe-S-X and Fe-X alloys (total of 38 systems) were compared with the calculated values. Of the 38 systems, 76 per cent showed a reasonable agreement within ± 20 per cent, 8 per cent showed agreement only in their signs, and disagreement was observed only in 16 per cent.

(Received April 25, 1964)

1. 緒 言

金属の物理化学的研究の分野で興味ある問題の一つに稀薄溶液における合金元素の挙動, 例えば合金元素相互の相互作用の問題がある. Wagner¹⁾ が interaction parameter の概念を導入して以来, その理論的或は実験的研究が盛となり, 特に溶融鉄合金系では製鉄, 製鋼の実際操業の分野での重要性もあり最近数年間合金元素の interaction parameter を求める広範な研究が行われている.

interaction parameter の解明, 決定にはいくつかの方法が考えられる. その一つとして, 統計熱力学的考察と液体金属理論から interaction parameter を推定する方法が考えられるが, 今日まで合金成分の熱力学的性質から理論的に interaction parameter を決定しようとする試みは少なかつた. 液体金属モデルの複雑さが推定の困難な理由の一つであろうが, しかし例えば Mott²⁾ が溶融合合金系の miscibility を概算したように, interaction parameter を近似的に評価することは極めて有意義と考えられる. この研究の目的は, interaction parameter の理論式を導出し, これから得られた理論値と実測値を比較し, interaction parameter の本質を解明しようとするものである.

まず 2. において統計熱力学的計算により溶融鉄合金系の interaction parameter を各成分の熱力学的性質から演繹的に求めた. つまり典型的な 4 つのモデルすなわち, 置換型—置換型三元系, 置換型—侵入型三元系, 置換型二元系, 侵入型二元系について統計熱力学的計算を行った. さらに 3. では Fe-Cr 系のクロム活量を蒸発法で測定し, この系についての新しい熱力学的性

選鉱製鉄研究所報告 第 411 号

* 東北大学選鉱製鉄研究所 現在科学技術庁金属材料技術研究所勤務

** 東北大学選鉱製鉄研究所

1) Wagner, C.: Thermodynamics of Alloys, Addison Wesley, (1952).

2) Mott, B. W.: Phil Mag. 2 (1957), 259.

質を見出し, 4. では従来測定値の少なかつた Fe-Cr-X 三元系の interaction parameter を測定して理論値と比較し, 理論式の妥当性を検討した.

1) interaction parameter について

日本学術振興会製鋼第19委員会では相互作用母係数 $\varepsilon_i^{(j)}$ と助係数 $e_i^{(j)}$ を下記のように定義している.

$$j \text{ 成分の } i \text{ 成分に対する相互作用母係数 } \varepsilon_i^{(j)} = \partial \ln \gamma_i / \partial x_j, \quad (x_i, x_j \rightarrow 0) \quad \dots\dots(1)$$

$$j \text{ 成分の } i \text{ 成分に対する相互作用助係数 } e_i^{(j)} = \partial \log f_i / \partial w_j, \quad (w_i, w_j \rightarrow 0) \quad \dots\dots(2)$$

ここに, γ_i : i 成分のラウール法則規準の活量係数,

f_i : i 成分のヘンリー法則規準の活量係数,

x_i : i 成分のモル分率,

w_i : i 成分の重量百分率.

$$e_i^{(j)} = \frac{0.2425}{M_j} \varepsilon_i^{(j)} \quad \dots\dots(3)$$

$$\varepsilon_i^{(j)} = \varepsilon_j^{(i)} \quad \dots\dots(4)$$

$$e_i^{(j)} = \frac{M_j}{M_i} e_j^{(i)} \quad \dots\dots(5)$$

ここに M_i, M_j はそれぞれ i, j 成分の原子量である.

外国では $\varepsilon_i^{(j)}, e_i^{(j)}$ をいづれも interaction parameter, Wechselwirkungsparameter, paramètre d'interaction と呼び両者を区別せず通称している. 本報告においても両者の区別の必要が無い場合単に interaction parameter と記すことにする.

2) interaction parameter に関する従来の研究

溶鉄中に含有される諸元素間の interaction parameter についてはこれまで多くの研究^{3)~22)}が行なわれている. Neumann と Schenck⁵⁾ は, 鉄-炭素-X 系における相互作用母係数 $\varepsilon_c^{(2)}$ が第三元素 X の原子番号により周期的に変化することを指摘し, 不破ら⁶⁾は鉄-炭素-X 系について実測してこれを確認している. また大谷ら⁷⁾は鉄-炭素-X 系のほか鉄-酸素-X 系, 鉄-窒素-X 系, 鉄-水素-X 系など, 種々の系について相互作用母係数の実測値を系統的にまとめ, 同様な規則性を見出して検討している. 相互作用母係数がこのような規則性をもつことは

- 3) Chipman, J.: J. Iron Steel Inst. **180** (1955), 97.
- 4) Turkdogan, E. T, E. T. and L. E. Leake: J. Iron Steel Inst. **179** (1955), 39, 43, 155.
- 5) Neumann, F. and H. Schenck: Arch. Eisenhittenwes. **30** (1959), 477.
- 6) Fuwa, T, and J. Chipman: Trans. Met. Soc. AIME. **215** (1959), 708.
- 7) Ohtani, M, and N. A. Gokcen: ibid. **218** (1960), 533.
- 8) 前川, 中川: 鉄と鋼, **46** (1960), 748, 972, 1438.
- 9) 盛, 明田, 尾野, 杉田: ibid. **46** (1960), 1429.
- 10) 足立, 森田, 宗実: ibid. **46** (1960), 1241.
- 11) 丹羽, 下地: 学振 19 委員会, **2743** (1952), **4513** (1957), **6073** (1960).
- 12) 大谷, 三本木: 選研集報, **17** (1961), 95.
- 13) 前川, 中川: 金属誌, **25** (1961), 577, 573.
- 14) 的場, 郡司: 学振 19 委員会, **6221** (1961).
- 15) 万谷, 的場: 鉄と鋼, **49** (1963), 753.
- 16) 三本木, 小泉: ibid. **48** (1962), 1729.
- 17) 八木, 小野: ibid, **48** (1962), 402; 学振 19 委員会, **6367** (1961); **6368** (1961).
- 18) Dealy, J. M. and R. D. Pehlke: Trans. Met. Soc. AIME. **227** (1963), 88.
- 19) 和田, 齋藤: 金属誌, **25** (1961), 159, Trans. JIM. **2** (1961), 15.
- 20) 和田, 齋藤: 選研集報, **17** (1961), 13, Sci. Rep. RITU. A-14 (1962), 57.
- 21) 盛, 小笠原, 長谷川, 山田: 水曜金誌, **14** (1962), 387.
- 22) Tankins, E. S., N. A. Gokcen and G. R. Belton: Private communication.

当然とはいえ極めて興味深く、これが化学的な結合力に関連するものであることを想像させるが、しかしその本質についての検討は従来多くはなかつた^{11),17),18),19),20)}。相互作用母係数はその定義から明らかなように、溶融合合金系の excess free energy に関係するものであるから、溶質原子と溶媒原子、あるいは溶質原子相互間の相互作用エネルギーに依存すると考えられる。

一方溶融合合金系の excess free energy をその成分の熱力学的性質から演繹的にみちびき出すとする試みは、最近かなり行なわれている。たとえば Mott²⁾ は各成分の solubility parameter と電気陰性度 (electronegativity) から二元合金系の混合性をかなり正確に推定出来ることを示しており、また、Varley²³⁾、下地^{24),25)}、古川²⁶⁾らは混合性あるいは excess free energy、溶融合合金系の構造などについてそれぞれ独自の立場で計算を行なっている。

著者らは相互作用母係数が excess free energy に関係するものであるから、上記の Mott らと同様な考え方で各成分の性質から演繹的に求めようと考え、溶融鉄合金系について統計熱力学的計算を行ない、この理論的考察を裏づけする意味で実測値と比較した。さらに実測値の少ない鉄—クロム—X 系について相互作用母係数を実測した。その結果、用いた近似の粗さにもかかわらず計算値は実測値と比較的よく一致することを見出した。これは相互作用母係数の本質についてある示唆を与えるものと考えられる。

2. 統計熱力学的計算および考察

1) モデル

溶融鉄合金の統計熱力学的取扱いは従来比較的数多く行なわれている^{27)~30)}。この論文では最初に、統計熱力学的に相互作用母係数と原子間の interchange energy³¹⁾ との関係を求める。溶鉄の構造に対するモデルとしていわゆる準結晶模型をとり、これに第二、第三成分が溶解する場合、それらの原子の大きさなどにより侵入型に分布するものと置換型に分布するものとが考えられる。さらに溶鉄の準結晶格子のモデルとして面心立方格子を考え、三元系置換型—置換型合金、三元系置換型—侵入型合金、二元系置換型合金、二元系侵入型合金について計算する。

2) 三元系置換型—置換型合金

最初にこの面心立方格子に第二、第三成分がいずれも置換型に分布した A-B-C 系について考える。計算方法は Guggenheim³¹⁾ の quasichemical method の零次近似により、これを三元系に拡張する。

N_A, N_B, N_C ケの A, B, C 原子を混合した場合、最近接原子数を z , 異種原子の組合わせ AB, BC, AC pair の数をそれぞれ zX, zY, zZ , 成分 A, B, C が各格子点に静止して存在するときのエネルギーをそれぞれ 1 原子当り $-\chi_A, -\chi_B, -\chi_C$ とすれば各 pair の結合エネルギーは第 1 表の如く求められる。ここで w はいわゆる interchange energy³²⁾ である。

23) Varley, J. H. O.: *Phil. Mag.* **45** (1954), 887.

24) Shimoji, M. and K. Niwa: *Acta Met.* **5** (1957), 996.

25) Shimoji, M.: *J. Phys. Soc. Japan*, **14** (1959), 1525.

26) 古川: *金属誌*, **23** (1959), A-322.

27) 堀川: *鉄と鋼*, **44** (1958), 543.

28) 竹内: *金属誌*, **B-14** (1950), 1.

29) 斎藤: *ibid.* **B-14** (1950), 26.

30) 岩瀬, 可知: *金属誌*, **B-15** (1951), 189.

31) Guggenheim, E. A.: *Mixtures*, Oxford, (1952).

32) Hildebrand, J. H. and R. L. Scott: *Solubility of Non-Electrolyte*, 3rd Ed. Reinhold, (1950).

これより X, Y, Z のある値に対する configurational partition function Ω は, k をボル

第1表 原子対の数とエネルギー (置換—置換型合金の場合)

原 子 対	エ ネ ル ギ ー / 対	原 子 対 の 数	全原子対のエネルギー
AA	$-2\chi_A/z_1$	$\frac{1}{2}z_1(N_A - X - Z)$	$-\chi_A(N_A - X - Z)$
BB	$-2\chi_B/z_1$	$\frac{1}{2}z_1(N_B - X - Y)$	$-\chi_B(N_B - X - Y)$
CC	$-2\chi_C/z_1$	$\frac{1}{2}(z_1 N_C - Y - Z)$	$-\chi_C(N_C - Y - Z)$
AB	$(-\chi_A - \chi_B + w_{AB})/z_1$	$z_1 X$	$X(-\chi_A - \chi_B + w_{AB})$
BC	$(-\chi_B - \chi_C + w_{BC})/z_1$	$z_1 Y$	$Y(-\chi_B - \chi_C + w_{BC})$
AC	$(-\chi_A - \chi_C + w_{AC})/z_1$	$z_1 Z$	$Z(-\chi_A - \chi_C + w_{AC})$

ツマン常数, T を絶対温度とすると

$$\Omega = \exp \{N_A \chi_A + N_B \chi_B + N_C \chi_C\} / kT \cdot \sum \exp \{-X w_{AB} - Y w_{BC} - Z w_{AC}\} / kT \quad \dots\dots\dots(6)$$

ここで summation は $N! / N_A! N_B! N_C!$ (ただし $N = N_A + N_B + N_C$) 個の区別しうる配列に対して行うものであるから, X, Y, Z の平均値をそれぞれ $\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z}$ とすれば configurational free energy F は次式で与えられる.

$$F = -N_A \chi_A - N_B \chi_B - N_C \chi_C - kT \ln \frac{N!}{N_A! N_B! N_C!} + \bar{X} w_{AB} + \bar{Y} w_{BC} + \bar{Z} w_{AC} \quad \dots\dots\dots(7)$$

いま零次近似で A, B, C 原子が完全に無秩序配列しているとするれば, X, Y, Z の平均値はそれぞれ温度には無関係で, かつそれぞれのモル分率の積に比例すべきである. すなわち

$$\bar{X} = \frac{N_A N_B}{N_A + N_B + N_C}, \quad \bar{Y} = \frac{N_B N_C}{N_A + N_B + N_C}, \quad \bar{Z} = \frac{N_A N_C}{N_A + N_B + N_C} \quad \dots(8)$$

従つて (7) 式に代入すると

$$F = -N_A \chi_A - N_B \chi_B - N_C \chi_C + kT \ln \frac{N_A! N_B! N_C!}{N!} + \frac{N_A N_B}{N} w_{AB} + \frac{N_B N_C}{N} w_{BC} + \frac{N_A N_C}{N} w_{AC} \quad \dots\dots\dots(9)$$

ここで簡単のために, 系の internal partition function は混合に際して打消される, acoustic energy は混合によつて影響をうけないと仮定すると, 系の configurational partition function Ω から導かれた (9) 式によつて, 混合の性質がすべてあらわされることになる. 従つて成分 C の 1 原子当りの chemical potential μ_C は次式で与えられる.

$$\mu_C = \frac{\partial F}{\partial N_C} = -\chi_C + kT \ln \frac{N_C}{N} - \frac{N_A N_B}{N^2} w_{AB} + \frac{N_B (N_A + N_B)}{N^2} w_{BC} + \frac{N_A (N_A + N_B)}{N^2} w_{AC} \quad \dots\dots\dots(10)$$

ここでモル分率 $x_A = N_A/N$, $x_B = N_B/N$, $x_C = N_C/N$ を用いると (10) 式は次のように書かれる.

$$\mu_C = -\chi_C + kT \ln x_C - x_A x_B w_{AB} + x_B (x_A + x_B) w_{BC} + x_A (x_A + x_B) w_{AC} \quad \dots\dots\dots(11)$$

純粋状態の C 成分の chemical potential を μ_C^0 とすると, 活量係数 γ_C は次式で定義される.

$$\mu_C = \mu_C^0 + kT \ln \gamma_C + kT \ln x_C \quad \dots\dots\dots(12)$$

一方相互作用母係数は (1) 式と (12) 式とから次のようにあらわされる。

$$\epsilon_C^{(B)} = \frac{1}{kT} \frac{\partial \mu_C}{\partial x_B} - \frac{\partial \ln x_C}{\partial x_B} \quad \dots\dots\dots(13)$$

$x_C = \text{const.}$ したがって $x_A + x_B = \text{const.}$ として (11) 式を代入し、アボガドロ数 N^0 を用いて 1 モル当りの量に直すと

$$\epsilon_C^{(B)} = \{- (x_A - x_B) W_{AB} + (1 - x_C) W_{BC} - (1 - x_C) W_{AC}\} / RT \quad \dots\dots(14)$$

ただし $W = N^0 w$ である。A は溶鉄，B, C は溶鉄中の溶質に相当するから，稀薄溶液では $x_B \rightarrow 0$, $x_C \rightarrow 0$ とすれば

$$\epsilon_C^{(B)} = \{- W_{AB} + W_{BC} - W_{AC}\} / RT \quad \dots\dots\dots(15)$$

一方成分 B について同様に考えると chemical potential μ_B は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \mu_B = & -kT \ln x_B + x_A (1 - x_B) w_{AB} \\ & + x_C (1 - x_B) w_{BC} - x_A x_C w_{AC} \quad \dots\dots\dots(16) \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial x_C} \right)_{x_B} = -(1 - x_B) w_{AB} + (1 - x_B) w_{BC} - (x_A - x_C) w_{AC} \quad \dots\dots(17)$$

ここで $x_B \rightarrow 0$, $x_C \rightarrow 0$ とすれば (13) 式より

$$\epsilon_B^{(C)} = \{- W_{AB} + W_{BC} - W_{AC}\} / RT \quad \dots\dots\dots(18)$$

すなわち (15) 式と (18) 式とから，Wagner¹⁾ の示した稀薄溶液における相互作用母係数の関係 $\epsilon_i^{(j)} = \epsilon_j^{(i)}$ が成立することが示される。

丹羽と下地¹¹⁾は熱力学的考察から相互作用助係数に対して次式を導出した。

$$\ln f_C^{(M)} = \frac{a_{CM} - a_{FeC} - a_{FeM}}{RT} (1 - x_C) x_M \quad \dots\dots\dots(19)$$

ここで f_C は Fe-C-M 系の成分 C の活量係数， a_{CM} , a_{FeC} 等はそれぞれ C 原子と M 原子間，Fe 原子と C 原子間の interchange energy である。稀薄溶液においては $x_C \rightarrow 0$, $x_M \rightarrow 0$ であるから (19) 式は (15) 式，(18) 式と全く一致する。

Alcock と Richardson³³⁾ は同様に熱力学的考察から X-Y-S 三元系において硫黄が稀薄な場合この活量係数に及ぼす第三元素 Y の影響について次式を与えている。

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_S}{\partial x_Y} \right)_{x_Y \rightarrow 0} = \epsilon_S^{(Y)} = \ln \gamma_{S(Y)} - \ln \gamma_{S(X)} - \ln \gamma_{Y(X)} \quad \dots\dots\dots(20)$$

ここで例えば $\gamma_{S(Y)}$ は S-Y 二元系の硫黄の活量係数である。この式に正則溶液の条件をいれ更に $x_S \rightarrow 0$, $x_Y \rightarrow 0$ とすれば著者らの求めた (15) 式，(18) 式と全く等しくなる。

3) 三元系置換型—侵入型合金

次に置換型と侵入型の混在した系について考える。まず C 原子を侵入型，A, B 両原子は置換型で存在するとすれば，固体の場合と同様に C 成分は溶鉄の面心立方格子の体心の位置に入り，これに最近接する A, B 原子の数は z_2 ，最近接する侵入型格子点数は z_1 とする。置換型—置換型合金と同様に異種原子の組み合わせ AB, BC, AC pair の数をそれぞれ $z_1 X$, $z_2 Y$, $z_2 Z$ とし，AA, BB pair は BC, AC pair の生成に影響されないと仮定すれば各 pair の結合エネルギーは第 2 表のごとくに求められる。前回と同様に configurational partition function Ω を求めると

33) Alcock C. B. and F. D. Richardson: Acta Met. 6 (1958), 385.

$$\Omega = \exp \left\{ N_A X_A + N_B X_B + \frac{N_C^2}{N_A + N_B} \chi_C \right\} / kT$$

$$\Sigma \exp \{ -X w_{AB} - Y(w_{BC} - \chi_C) - Z(w_{AC} - \chi_C) \} / kT \quad \dots\dots\dots(21)$$

第2表 原子対の数とエネルギー (置換-侵入型合金の場合)

原子対	エネルギー / 原子対	原子対の数	原子対のエネルギー
AA	$-2\chi_A/z_1$	$\frac{1}{2} z_1 (N_A - X)$	$-\chi_A (N_A - X)$
BB	$-2\chi_B/z_1$	$\frac{1}{2} z_1 (N_B - X)$	$-\chi_B (N_B - X)$
CC	$-2\chi_C/z_1$	$\frac{z_1}{2} \cdot \frac{N_C^2}{N_A + N_B}$	$-\chi_C \cdot \frac{N_C^2}{N_A + N_B}$
AB	$(-\chi_A - \chi_B + w_{AB})/z_1$	$z_1 X$	$X(-\chi_A - \chi_B + w_{AB})$
BC	$(-\chi_C + w_{BC})/z_1$	$z_2 Y$	$Y(-\chi_C + w_{BC})$
AC	$(-\chi_C + w_{AC})/z_1$	$z_2 Z$	$Z(-\chi_C + w_{AC})$

X, Y, Z の平均値 $\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z}$ は (8) とことなり

$$\bar{X} = \frac{N_A N_B}{N_A + N_B}, \quad \bar{Y} = \frac{N_B N_C}{N_A + N_B}, \quad \bar{Z} = \frac{N_A N_C}{N_A + N_B} \quad \dots\dots\dots(22)$$

で与えられるから, したがって configurational free energy F は次式で与えられる.

$$F = -N_A \chi_A - N_B \chi_B - \frac{N_C^2}{N_A + N_B} \chi_C + kT \ln \frac{N_A! N_B! N_C! (N_A + N_B - N_C)!}{\{(N_A + N_B)!\}^2}$$

$$+ \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} w_{AB} + \frac{N_B N_C}{N_A + N_B} (w_{BC} - \chi_C) + \frac{N_A N_C}{N_A + N_B} (w_{AC} - \chi_C) \quad \dots\dots(23)$$

(10) を導いた時の条件と同じ条件の下で侵入型成分 C の chemical potential μ_C は

$$\mu_C = \{ -(1 + x_C) \chi_C + x_B w_{BC} + x_A w_{AC} \} / (1 - x_C)$$

$$+ kT \ln x_C / (1 - 2x_C) \quad \dots\dots\dots(24)$$

$$(\partial \mu_C / \partial x_B)_{x_C} = (w_{BC} - w_{AC}) / (1 - x_C) \quad \dots\dots\dots(25)$$

A は溶鉄, B, C は溶質に相当するから $x_B \rightarrow 0, x_C \rightarrow 0$ とし, (13) 式より

$$\varepsilon_C^{(B)} = (W_{BC} - W_{AC}) / RT \quad \dots\dots\dots(26)$$

一方 B 成分について同様に考えると

$$\mu_B = -\chi_B + \frac{x_C^2}{(1 - x_C)^2} \chi_C + kT \ln \frac{x_B (1 - 2x_C)}{(1 - x_C)^2} + \frac{x_A^2}{(1 - x_C)^2} w_{AB}$$

$$+ \frac{x_A x_C}{(1 - x_C)^2} w_{BC} - \frac{x_A x_C}{(1 - x_C)^2} w_{AC} \quad \dots\dots\dots(27)$$

$$(\partial \mu_B / \partial x_C)_{x_B} = \frac{2x_C}{(1 - x_C)^3} \chi_C - kT \frac{2x_C}{(1 - x_C)(1 - 2x_C)} - \frac{2x_A x_B}{(1 - x_C)^3} w_{AB}$$

$$+ \frac{x_A - x_B x_C}{(1 - x_C)^3} w_{BC} - \frac{x_A - x_B x_C}{(1 + x_C)^3} w_{AC} \quad \dots\dots\dots(28)$$

ここで $x_B \rightarrow 0, x_C \rightarrow 0$ とすれば (13) 式より

$$\varepsilon_B^{(C)} = (W_{BC} - W_{AC}) / RT \quad \dots\dots\dots(29)$$

すなわち $\varepsilon_i^{(j)} = \varepsilon_j^{(i)}$ の成立することが示される.

4) 二元系置換型合金

この系は三元系置換型-置換型合金で $x_C = 0$ とした場合と考えられるから, いまこれを Fe-

X 系であらわせば，溶質 X の chemical potential μ_X は次式で与えられる．

$$\mu_X = -\chi_X + (1-x_X)^2 w_{Fe-X} + kT \ln x_X \quad \dots\dots\dots(30)$$

ここで x_X は X 成分のモル分率で $x_X = N_X / (N_{Fe} + N_X)$ である．したがって相互作用母係数 $\epsilon_X^{(X)}$ は

$$\epsilon_X^{(X)} = -\frac{2}{kT} (1-x_X) w_{Fe-X} \quad \dots\dots\dots(31)$$

$x_X \rightarrow 0$ とし，アボガドロ数 N^0 を用いて1モル当りの量に直すと，稀薄溶液での相互作用母係数は次式であらわされる．

$$\epsilon_X^{(X)} = -\frac{2}{kT} W_{Fe-X} \quad \dots\dots\dots(32)$$

5) 二元系侵入型合金

成分 X が溶鉄の作る面心立方格子に侵入型に分布する場合を考えると，これは三元置換型—侵入型合金で置換型成分 B が $x_B = 0$ の場合に相当する．したがって X 原子の chemical potential μ_X は

$$\mu_X = -\frac{2x_X}{1-x_X} \chi_X - \chi_X + w_{Fe-X} + kT \ln \frac{x_X}{1-2x_X} \quad \dots\dots\dots(33)$$

したがって，1モル当りの量に直した相互作用母係数は，稀薄溶液では次式で与えられる．

$$\epsilon_X^{(X)} = 2 - \frac{2}{RT} N^0 \chi_X \quad \dots\dots\dots(34)$$

すなわち，侵入型合金の場合には X 原子相互間の相互作用エネルギー $N^0 \chi_X$ の項を含む．

6) interchange energy の計算

二元系金属溶液の excess free energy が Mott²⁾ により提出された次式で近似的によく表現されることはすでに知られている^{2),34)}．

$$\Delta F^{ex} \cong V^M (\delta_A - \delta_B)^2 \phi_A \phi_B - 23060 \bar{n} (X_A - X_B)^2 \phi'_A \phi'_B \quad \dots\dots\dots(35)$$

ここで V^M : 合金の分子容

δ_A, δ_B : 成分 A, B の solubility parameter

X_A, X_B : 成分 A, B の電気陰性度

\bar{n} : A-B 結合の数

ϕ_A, ϕ_B : 容積分率

つまり金属溶液の性質を2つの因子“size factor”と“electrochemical factor”に関係あるものとするのである．1モル当りの interchange energy を W_{AB} とすれば (35) 式は稀薄溶液では次のように書ける．

$$\Delta F^{ex} \cong W_{AB} \phi_A \phi_B \quad \dots\dots\dots(36)$$

したがって

$$W_{AB} = V^M (\delta_A - \delta_B)^2 - 23060 \bar{n} (X_A - X_B)^2 \quad \dots\dots\dots(37)$$

W_{BC}, W_{AC} についても同様な式が求められ，これらを相互作用母係数を求める (15), (26), (32) 式に代入すると，電気陰性度，solubility parameter，結合数などから実験によらず理論的に相互作用母係数を計算することが出来る．

今回の計算に当つては，金属元素の solubility parameter は Kleppa³⁴⁾ のまとめた値を用いた．しかし資料のないもの，たとえば炭素は昇華熱の値³⁵⁾から計算して $\delta_C = 177$ とし，硫黄は

34) Kleppa, O. J.: Liquid Metals and Solidification, Amer. Soc. Met. (1958).

35) Brewer, L, P. W. Gilles and F. A. Jenkins: J. Chem. Phys. 16 (1948), 799.

Fe-S 二元系の硫黄の活量³⁶⁾から求めた値を平均して $\delta_s = 166$ とした. 燐については $\epsilon_P^{(P)7)}$, $\epsilon_C^{(P)7)}$ から求めた値を平均して $\delta_F = 108$ とした. 電気陰性度についての研究はこれまでもかなり多く^{2), 6), 34), 37)~42)}, これらの値の間には相当な差があるが, excess free energy に関係する各元素間の電気陰性度の差 ($X_A - X_B$) は比較的よく一致している. 計算に当つては金属元素の電気

第3表 各種元素の電気陰性度

研究者	IV _a	V _a	VI _b	VII _a	VIII			I _b	II _b	III _b	IV _b	V _b	VI ^a
										Al	Si	P	S
Kleppa										1.5	1.8	2.1**	2.5**
Furukawa										1.5*	1.7		
Present work										1.5	1.8	2.0	2.5
Allred										1.6 ₁	1.9 ₀	2.1 ₉	2.5 ₈
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	
Kleppa	1.6	1.9	1.4	1.4	1.7	1.7	1.8	1.8 2.0	1.5	1.5	1.8	2.0	
Furukawa	1.6	1.8	1.9*	1.9*	2.0	2.1*	2.1	1.9	1.6*	1.6*	1.7	2.0	
Present work	1.5	1.7	1.7	1.7	2.0	2.1	2.1	1.9	1.6	1.6	1.8	1.9	
Allred	1.5 ₄	1.6 ₃	1.6 ₆	1.5 ₅	1.8 ₃	1.8 ₈	1.9 ₁	1.9 ₀	1.6 ₅	1.8 ₁	2.0 ₁	2.1 ₈	
	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	
Kleppa	1.5	1.7	1.6		2.0	2.1	2.0	1.8	1.1	1.5	1.7 1.8	1.8 2.1	
Furukawa	1.5	1.8	1.9	2.0	2.1	2.1	2.1	1.9	1.6	1.5*	1.7	1.8	
Present work	1.4	1.7	1.8					1.9	1.4		1.7		
Allred			2.1 ₆			2.2 ₈	2.2 ₀	1.9 ₃	1.6 ₉	1.7 ₈	1.9 ₆	2.0 ₅	
	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	
Kleppa	1.4	1.3	1.6	1.8	2.0	2.1	2.1	2.3	1.8	1.5 1.9	1.6 1.8	1.8	
Furukawa	1.4	1.7	1.9	2.0	2.1	2.1	2.1	2.0	1.8*	1.6	1.7	1.8	
Present work			2.0				2.2	2.1			1.5		
Allred			2.3 ₆			2.2 ₀	2.2 ₈	2.5 ₄	2.0 ₀	2.0 ₄	2.3 ₃	2.0 ₂	

* Private communication ** Pauling's data

陰性度として古川³⁶⁾, Kleppa²⁴⁾らの値と, 一部分修正した値とを用いた. たとえば Cr につい

36) Alcock, C. B. and L. L. Cheng: J. Iron. Steel. Inst. **195** (1960), 169.

37) Pauling, L.: The Nature of the Chemical Bond, Conell Univ. Press, (1940); J. Amer. Chem. Soc., **54** (1946), 12.

38) Haissinsky, M. H.: J. Phys. Rad. **7** (1946), 12.

39) Walsh, A. D.: J. Chem. Soc. 1948, Part 1, 338.

40) Drago, R. S.: J. Inorg. Nucl. Chem. **15** (1960), 237.

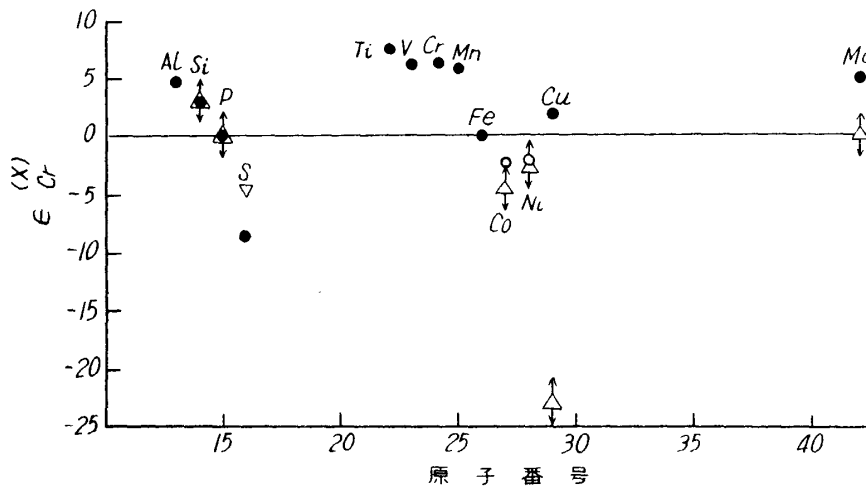
41) Allred, A. L.: ibid. **17** (1961), 215.

42) Ferreira, R.: Trans. Faraday. Soc. **59** (1963), 1064, 1075.

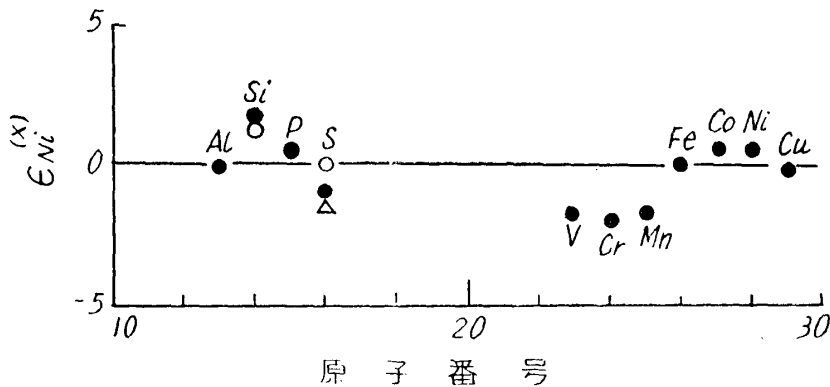
ては著者らの溶融 Fe-Cr 系の活量測定⁵⁶⁾の結果から \bar{X}_{Fe} と X_{Cr} の差は約 0.3, 従つて $X_{Cr} = 1.7$ とした. Fe-Ni, Fe-Al 系など二元系鉄合金の熱力学的測定値のある元素についてはこうして電気陰性度をきめた. しかし一方測定値のある系の中で, Fe-Cu, Fe-Si 系など正則溶液からのずれの大きい系については, 実測値と (35) 式の結果を矛盾なく一致させることは出来なかつた. またたとえば, Ti, V など二元系の熱力学的測定値のえられなかつた元素は炭化物の生成熱から X_{Fe} との差をきめたものもあり, Au, Cd, Pt などのように周期律表の隣の元素の値と矛盾しないようにきめた元素もある. 非金属元素の電気陰性度は Pauling⁵⁷⁾ によつた. 第3表に Kleppa³⁴⁾, 古川²⁶⁾, Allred⁴¹⁾ らの値と, 今回使用した値を示した. 分子容 V^M は成分 A, B の固体の原子容の算術平均とし, n は A, B 両元素の可能な原子価のうち, 小さい方をとつた.

7) 計算結果

次に計算結果を示し, 実測値のあるものについてはこれと比較した. 第1図は置換型-置換型合金 Fe-Cr-X 三元系の結果であるが, 詳しく検討するには実測値が少ない. よつて著者らは Fe-Cr-X (X: Si, P, Co, Ni, Cu, Mo) について実測したが, その結果については4.において述べる.



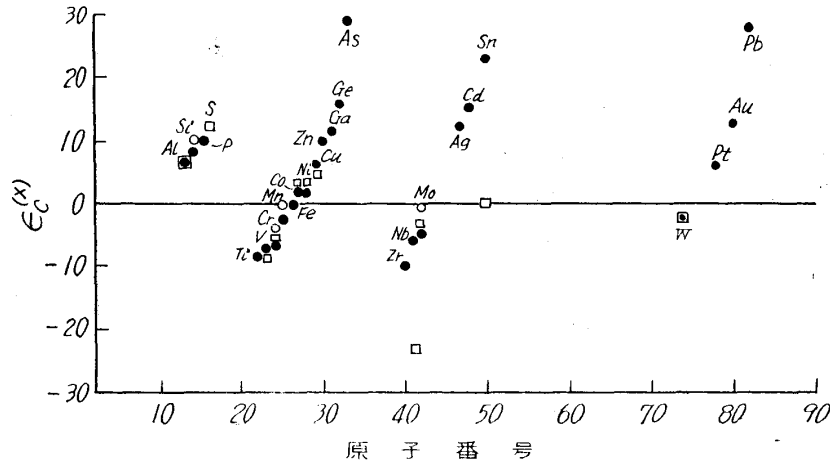
第1図 Fe-Cr-X 系の相互作用母係数と X の原子番号との関係
●: 計算値 ▽: 足立 △: 著者



第2図 Fe-Ni-X 系の相互作用母係数
●: 計算値 ○: Chipman³⁾ △: Alcock et al.³³⁾

第2図には同じ型の Fe-Ni-X 系の結果を示した. Si, S 以外の実験結果は見当らないが Si, S については計算値は実測値とよく一致した.

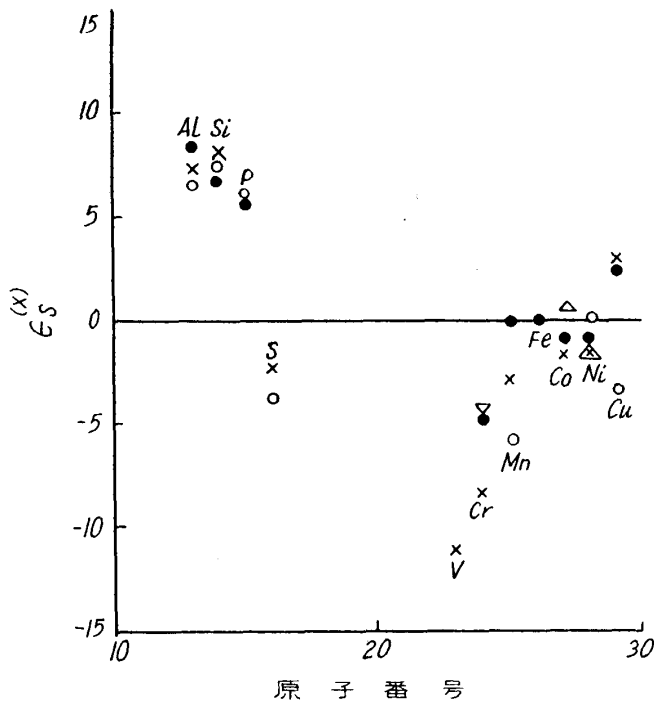
第3図は置換型と侵入型の混在する Fe-C-X 系についての結果であり, 計算には Turkdogan⁴³⁾ らの Fe-C 系の実測から求めた W_{Fe-C} を使った. 結果は $\epsilon_C^{(X)}$ が X の原子番号によ



第3図 Fe-C-X 系の相互作用母係数

● : 計算値 ○ : Chipman³⁾ □ : Fuwa et al.⁶⁾

り周期的な変化を示し, 近似の粗さにも関わらず実測値とも比較的よく一致する. しかし実測値といちじるしく異なるものもあり, 例えば Nb, Sn の計算値は周期的な変化には合っているが, 実



第4図 Fe-S-X 系の相互作用母係数

● : 計算値 (S 原子を置換型と考えた場合)
 × : 計算値 (S 原子を侵入型と考えた場合)
 ○ : Chipman³⁾; ▽ : Adachi et al.¹⁰⁾;
 △ : Alcock et al.³³⁾

測値は計算値に比べ相当低い値を示す. Sn については盛ら⁹⁾の炭素飽和溶液における実測値 $\epsilon_{C(sat.)}^{(Sn)} = 20.1$ があり, これを考慮すると炭素量の増加による相互作用母係数の変化があるにしても稀薄溶液での値も正のしかも相当高い値を示すものと考えられる. Nb についてはさらに検討する必要がある. As, Pb などの IV_b, V_b 族元素の計算値は異常に高い値を示しているが未だ実測値がえられず検討出来なかつた.

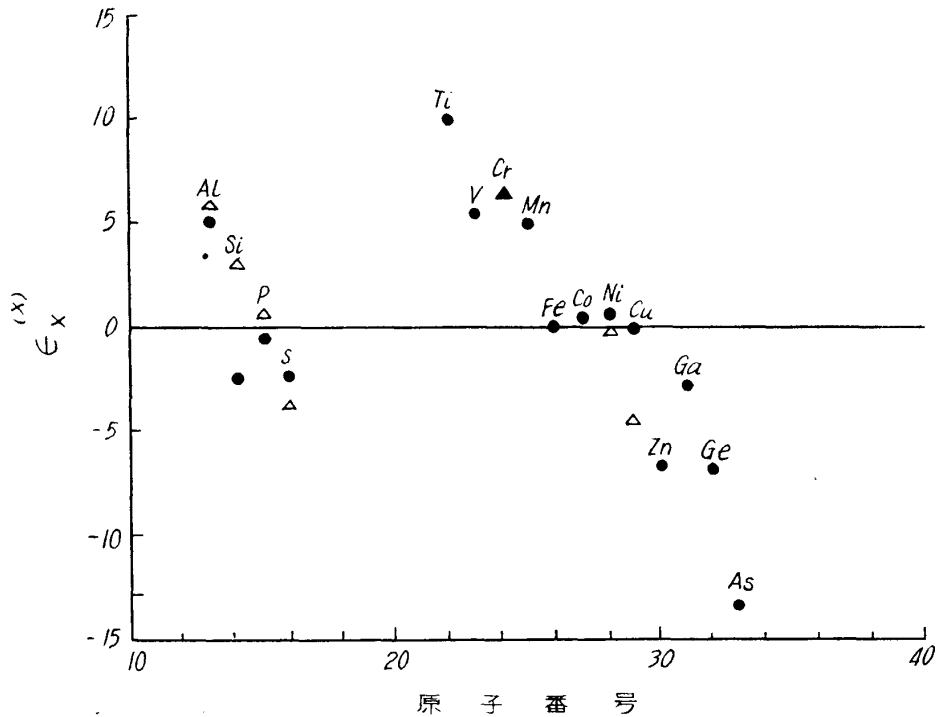
第4図は Fe-S-X 系についての結果である. S が溶鉄中に置換型に分布しているのか, 或いは侵入型かまだはつきりせず, たとえば Alcock と Richardson³³⁾ らは, 置換型として取扱っている. そこで計算は両方の仮定について行ない実測値と比較した. 第三元素が Al, Si, P では侵入型と考えた結果が実測値とよく一致するが, V から Cu の

間ではいずれともいいがたく, 特に Cu は実測値といちじるしく異なる. Fe-S-X 系については

43) Turkdogan, E. T., L. E. Leake and C. R. Masson: Acta Met. 4 (1956), 396.

今後さらに実測値をえてから検討し，特に S の挙動を明らかにするためには，鉄合金以外の系についても考察しなければならないと考えられる．

第 5 図は置換型二元合金の計算結果で， $\epsilon_X^{(X)}$ の実測値のあるものは直接これと比較した．し



第 5 図 Fe-X 系の相互作用母係数

● : 計算値 △ : 実験値

- | | |
|--|--|
| Fe-Al 系: Pehlke ⁴⁵⁾ | Fe-Si 系: Chipman et al. ⁴⁶⁾ |
| Fe-P 系: Urbain ⁴⁸⁾ | Fe-S 系: Chipman ³⁾ |
| Fe-Cr 系: Wada et al. ⁴³⁾ | Fe-Ni 系: Speiser et al. ⁵⁰⁾ |
| Fe-Cu 系: Morris and Zellars ⁴⁷⁾ | |

かし図中の実測値のうち $\epsilon_X^{(X)}$ の値の算出されているものは少なく，算出されていない系については Fe-X 系の X の活量測定結果から次の方法で相互作用母係数 $\epsilon_X^{(X)}$ を求めた．すなわち， $\epsilon_X^{(X)} = \partial \ln \gamma_X / \partial x_X$ であるから，活量係数 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 6 図に計算の一例として Al の場合を示した．ここでは Fe-Al 系の Al の活量係数 $\gamma_{Al}^{44)}$ の対数を縦軸， x_{Al} を横軸として目盛り，稀薄溶液の範囲で切線をひいてその傾きから $\epsilon_X^{(X)}$ を算出した．

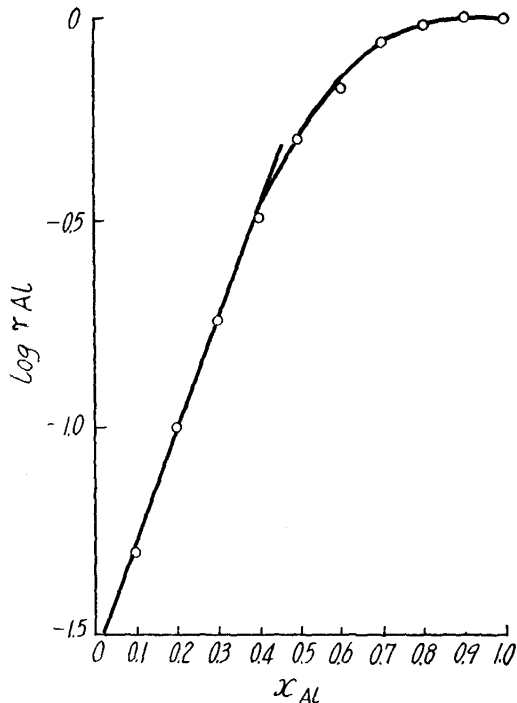
第 5 図から次のことが判る．Al は実測値と計算値が比較的良好一致し，Si については実測値は Chipman ら⁴⁵⁾ の実験結果から Al と同様な方法で算出したが，計算値はこの実測値といちじるしく異なっている．また Morris ら⁴⁶⁾ の測定から算出した実測値と比較した Cu については，計算値と実測値は一致していない．Si および Cu にみられるこの不一致は電気陰性度等の値が不適当であるため生じたとも考えられるが，例えば Fe, Si, Cu の電気陰性度の値として Kleppa³⁴⁾，古川²⁶⁾ などの値をとつても実測値とは一致せず，したがって，Fe-Si, Fe-Cu 系は

44) Pehlke, R. D.: Trans. Soc. AIME. **212** (1958), 4; 486.

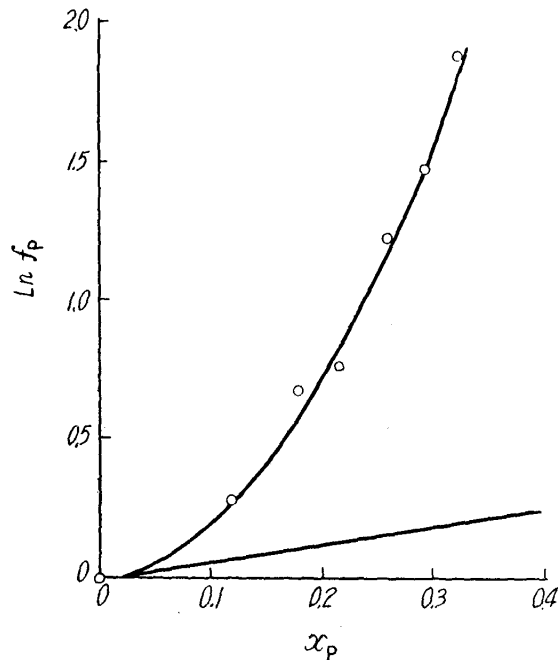
45) Chipman, J., J. C. Fulton, N. A. Gokcen and G. R. Caskey Jr.: Acta Met. **2** (1954), 439.

46) Morris, J. P. and G. R. Zellars: Trans. Met. Soc. AIME. **206** (1956), 1086.

いずれも正則溶液からの偏倚の大きい系であり, 正則溶液の取扱いを基本としたこの理論式の適用範囲をこえているため, こうした不一致が見られたものと思われる。



第6図 Fe-Al 系における Al の活量係数



第7図 Fe-P 系における P の活量係数

P については, 実測値は Urbain⁴⁷⁾ の測定から算出した. 第7図に示すように f_P (Urbain は無限希釈状態を標準状態にとつた活量係数 f_P を報告している) は, $x_P = 0.1$ 以下の資料がないので正確ではないが, 切線の傾きから $\epsilon_P^{(P)} = 0.6$ をえた. また Samarin⁴⁸⁾ は Fe-P 系の P の活量は P モル分率に比例するとのべており, いずれにしても実測値と計算値とは比較的良好一致している. S の相互作用母係数は Chipman³⁾ の値と比較したが比較的良好一致した. Cr については後述 () する著者の Fe-Cr 系の実験結果⁴³⁾ から算出した値と計算値は極めて良好一致した. また Ni については Speiser ら⁴⁹⁾ の実験結果から算出した値と計算値とは極めて良好一致した. Fe-Cr, Fe-Ni 系は稀薄溶液ではそれぞれ正則溶液, 理想溶液と見なしうる系であり, この理論式で充分取扱いすることが判つた.

Ti, V, Mn などの元素については実測値がなく比較出来ず, また Sb, Ga, Ge, As も同様である.

以上二元系鉄合金の相互作用母係数は実測値が少ないため現在の段階では明白な断定は出来ないが, 第5図から $\epsilon_X^{(X)}$ もまた三元系の $\epsilon_X^{(X)}$ などと同様に X の原子番号とともに周期的な変化を示すものと思われる.

3. 鉄—クロム二元系に関する実験考察

相互作用母係数の実測値の少ない二元系のうち, Fe-Cr 系について放射性同位元素 ⁵¹Cr を使用した蒸発法により Cr の活量を測定し, 相互作用母係数を求め, 理論値と比較した.

47) Urbain, G.: Memoires Scientifiques Rev. Metallurg. 56 (1959), 529.

48) Samarin, A. S.: Peaceful uses of Atomic Energy. 15 (1956), 151.

49) Speiser, R., A. J. Jacobs and J. W. Spretnak: Trans. Met. Soc. AIME., 215 (1959), 185.

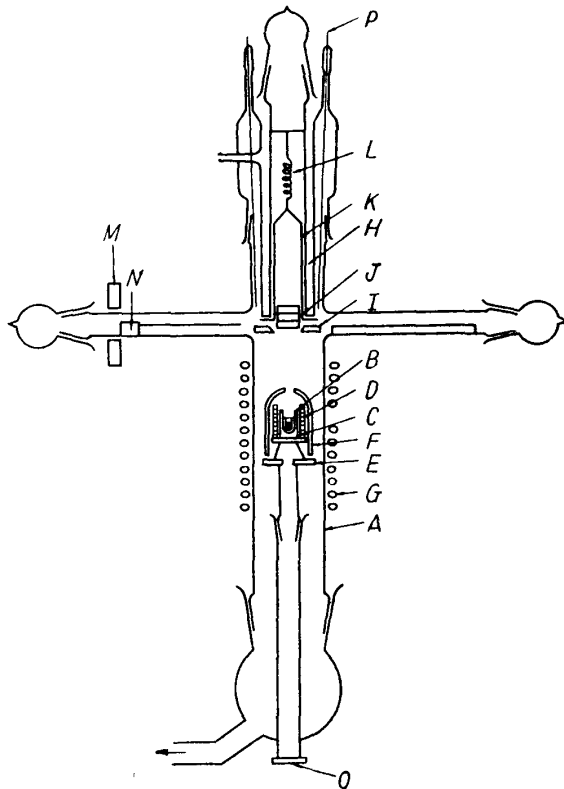
熔融 Fe-Cr 系は従来理想溶液と考えられていた⁵⁰⁾が、ソ聯の Lyubimov ら⁵¹⁾はクロム蒸気圧の測定からこの系が理想溶液ではなくラウールの法則から正に偏倚すると結論しており、また高温の固体 Fe-Cr 系については、McCabe ら⁵²⁾がクロム蒸気圧を測定し同様にわずかな正の偏倚を認めている。最近の Kubaschewski ら⁵³⁾の測定、あるいは Richardson ら⁵⁴⁾の測定も、固相での正の偏倚を認めているが、反対に負の偏倚も報告されている⁵⁵⁾。

1) 試料

実験試料は電解鉄および電解クロムを用いこれに ⁵¹Cr を添加したものを真空溶解して調製した。⁵¹Cr は ⁵¹CrCl₃ (HCl solution) から電解還元して精製した。すなわち ⁵¹CrCl₃ 2 mc を弱アルカリ性とし、過酸化水素で酸化して Cr⁶⁺ イオンを生成し、これに担体としてクロム酸

第4表 溶解原料に用いた電解鉄，電解クロムの分析結果

溶解原料	C	Si	Mn	S	P	Al	Pb	O	N	H
電解鉄	0.029	0.005	0.008	0.008	trace	-	-	-	-	-
電解クロム	0.20	0.01	-	0.03	0.02	0.01	0.003	0.55	0.03	0.008



- A : 石英管
- B : アルミナるつぼ
- C : モリブデン容器
- D : モリブデン加熱体
- E : 石英製保持器
- F : 輻射遮蔽体
- G : インダクションコイル
- H : 水冷ジャケット
- I : コリメーター
- J : ターゲット
- K : ターゲット入容器
- L : スプリング
- M : マグネット
- N : ターゲット押出用鉄塊
- O : 覗き窓
- P : タングステン線

第8図 実験装置

250g/l 溶液 20cc を加え、さらに硫酸を加えて $SO_4^{2-}/CrO_3 = 1/200$ とし、これを電解液とす

50) Chen, H. M. and J. Chipman: Trans. ASM. **38** (1947), 50.
 51) Lyubimov, A. P. and A. A. Granovskaya: C. A. **53** (1959), 1060 d.
 52) McCabe, C. L., R. G. Hadson and H. W. Paxton: Trans. Met. Soc. AIME. **212** (1958), 102.
 53) Kubaschewski, O. and G. Heymer: Acta Met **8** (1960), 416.
 54) Jannin, Y. C. Mannerskantz and F. D. Richardson: Trans. Met. Soc. AIME. **227** (1963), 300.
 55) Matvegeva, M. P. and L. I. Lvanov: Abstr. J. Metallurgy **7** (1958), 9.

る。陰極には電解鉄，陽極には鉛板を用い，温度は 70°C 前後，陰極電流密度 0.6A/cm²，陽極電流密度 0.1A/cm² とした。電解終了後陰極に析出した金属クロムを剝離して電解鉄と混合し，アルミナるつぼに入れて高周波電気炉で真空溶解した。第 4 表に電解クロム，電解鉄の分析値を示した。これらから上記の方法で調製した試料に残留する不純物のうち，炭素，酸素，窒素，水素はそれぞれ 0.012, 0.026₃, 0.000₂, 0.000₁ wt. % であつた。試料のクロム含有量は実験終了後の試料を分析して求め，⁵¹Cr/Cr の比が一定のものについては放射能強度の比からクロム含有量をきめた。

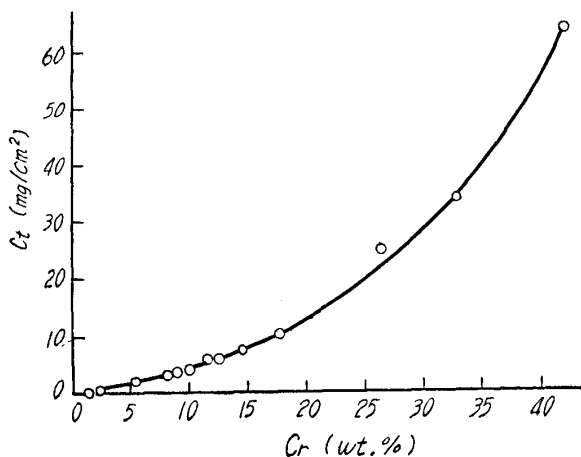
2) 実験方法

実験装置の概要を第 8 図に示す。試料は外径 10mm，内径 7 mm，深さ 23mm のアルミナるつぼに入れ，これをさらにモリブデンるつぼ中に挿入して装置内のモリブデン発熱体の中におき，その上部にラヂエーション・シールドとして石英るつぼに径 8.5mm の小孔をあけたものをかぶせる。ターゲットを数枚いれたコリメーターを第 8 図に示すように取りつけてから排気をはじめ，真空度が 10⁻⁵mmHg よりよくなつてから加熱を開始し，試料を一旦実験温度よりも高温にして溶解し充分脱ガスした後で所定の温度 (1630°C) に保つ。真空度が 5×10⁻⁴mmHg 以上になつたならば，マグネットで押出棒を動かしてターゲットを押し出し，新しいターゲットに代える。これに 16min (全実験を通じて一定とする) 蒸着させた後，再び枝管の方に押し出し，一方試料は急冷する。試料とターゲットの相対位置その他の実験条件を全実験中同一に保つようにしたので，ターゲットへの蒸着量と全蒸発量との比は一定に保たれると考えられる。

ターゲットの放射能強度から試料のクロム蒸発量，クロムの活量を求める方法は已報⁵⁶⁾の通りであるから省略する。

3) 実験結果および考察

40% Cr 以上では融点が高くなるため実験した組成範囲は 40% Cr まで，温度は 1630°C である。結果を第 9 図に示す。縦軸の C_t は，



第 9 図 Fe-Cr 合金の C_t と Cr% の関係

度で次の関係が成立する。

$$\log \gamma_{Cr} = \log \frac{C_t}{x_{Cr}} - \log C_t^{\circ} = \frac{W_{Fe-Cr}}{4.575T} (1 - x_{Cr})^2 \dots\dots\dots (39)$$

今回の実験結果からえられた log C_t/x_{Cr} を (1-x_{Cr})² に対してプロットすると測定の組成範囲内では第 10 図に示すように直線関係がえられた。従つてここで entropy は ideal でこの系が

クロム蒸気圧に比例する量で，大体 10% Cr までは直線的に増加しヘンリーの法則に従つており，それ以上の濃度ではヘンリーの法則から正に偏倚する。

いま液体の純クロムを標準状態にとり，その相対的な蒸発量を C_t[°] とすれば，クロムの活量 a_{Cr} は次式であらわされる。

$$a_{Cr} = \frac{C_t}{C_t^{\circ}} = x_{Cr} \cdot \gamma_{Cr} \dots\dots (38)$$

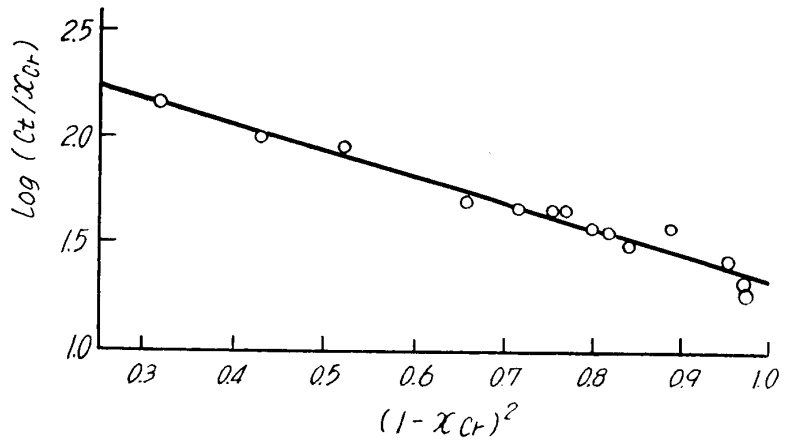
ここで x_{Cr}: クロムのモル分率

γ_{Cr}: ラウールの活量係数

もし Fe-Cr 系が正則溶液であれば，この温

56) 和田, 川合, 齋藤: 金属誌 24 (1960), 684; Sci. Rep. RITU, A-13 (1961), 96.

正則溶液であると仮定すると interchange energy W_{Fe-Cr} は直線の傾きから -10 ± 1 kcal/mole になる。この実験が全濃度範囲にわたっていないことと、実験誤差および実験温度がただ $1630^\circ C$ のみであることを考慮すると、この W の値は正確なものとは言えないが、符号が負であることから、溶融 Fe-Cr 系は $x_{Cr} = 0 \sim 0.4$ の範囲ではラウールの法則から負に偏倚していると考えられる。

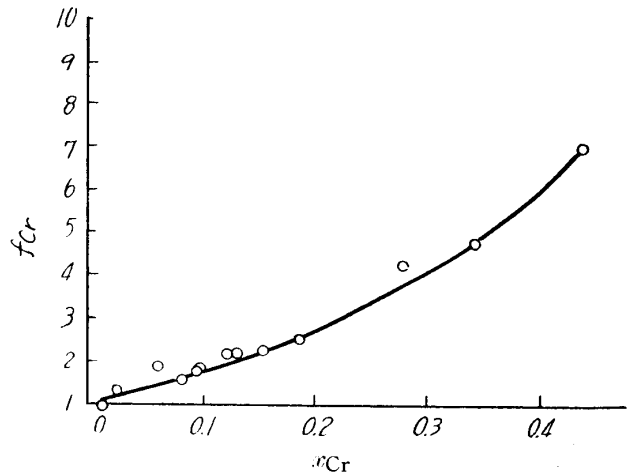


第10図 Fe-Cr 合金の $\log(C_t/x_{Cr})$ と $(1-x_{Cr})^2$ の関係

第10図でえられた直線を $(1-x_{Cr})^2 = 1$ に外挿して $x_{Cr} = 0$ における C_t/x_{Cr} を求め、これを $(C_t/x_{Cr})_{infinite}$ であらわせれば、これを標準状態としたヘンリー活量係数は次式であらわされる。

$$f_{Cr} = \frac{C_t}{x_{Cr}} / \left(\frac{C_t}{x_{Cr}} \right)_{infinite} \quad \dots\dots(40)$$

えられたクロムの活量係数を第11図に示した。



第11図 Fe-Cr 合金の Cr の活量係数 f_{Cr}

4) 平衡状態図からの考察

平衡状態図から interchange energy W を計算し、この系の熱力学的性質を検討してみる。第12図に平衡状態図の高温部^{57),58)}を示す。平衡にある固相と液相におけるクロムの活量には次の関係がある。

$$a_{Cr}^l = a_{Cr}^s \cdot a_{Cr}^o \quad \dots\dots(41)$$

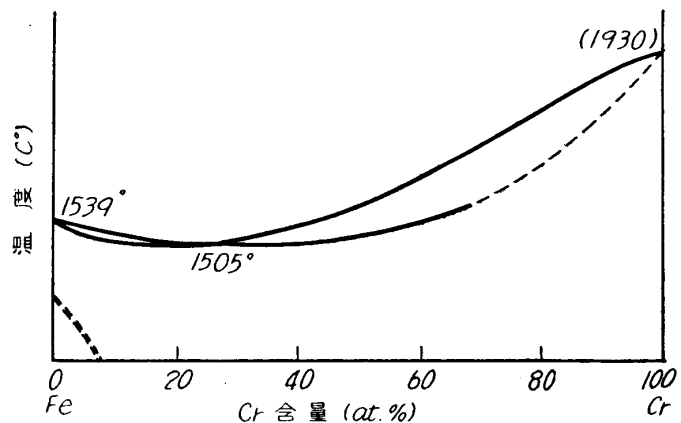
ただしここで

a_{Cr}^l : 純液体クロムを標準状態にした液体合金中のクロムの活量

a_{Cr}^s : 純固体クロムを標準状態にした固体合金中のクロムの活量

a_{Cr}^o : 純液体クロムを標準状態にした純固体クロムの活量

純クロムの融点を $T_{Cr}^\circ K$ であらわせば、 T_{Cr} においては、液相と固相が平衡するので free energy が等しくなる。したがって



第12図 Fe-Cr 系状態図の高温部分

57) II-

$$\Delta H_f - T_{Cr} \cdot \Delta S_f = 0 \quad \dots\dots\dots(42)$$

ただしここで

ΔH_f : T_{Cr} における純クロムの融解熱

ΔS_f : T_{Cr} における純クロムの融解のエントロピー

任意の温度 T においては, ΔH_f , ΔS_f の温度変化を無視すれば

$$\Delta F = -(\Delta H_f - T \cdot \Delta S_f) \quad \dots\dots\dots(43)$$

(42) 式と (43) 式とから

$$RT \ln a_{Cr}^o = \Delta H_f \left(\frac{T}{T_{Cr}} - 1 \right) = \Delta H_f \cdot T \left(\frac{1}{T_{Cr}} - \frac{1}{T} \right) \quad \dots\dots\dots(44)$$

これを (41) 式に代入すると

$$r_{Cr}^l \cdot x_{Cr}^l = r_{Cr}^s \cdot x_{Cr}^s \cdot \exp \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T_{Cr}} - \frac{1}{T} \right) \quad \dots\dots\dots(45)$$

平衡状態図の液相線, 固相線の極小の温度を T_{min} であらわせば, T_{min} においては

$$x_{Cr}^l = x_{Cr}^s \quad \dots\dots\dots(46)$$

T_{min} で溶融 Fe-Cr 系が正則溶液であると仮定すると (45) 式は次のように書ける.

$$\begin{aligned} \ln r_{Cr}^l &= \ln r_{Cr}^s + \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T_{Cr}} - \frac{1}{T_{min}} \right) \\ &= \frac{W_{Fe-Cr}}{RT_{min}} (1 - x_{Cr})^2 \quad \dots\dots\dots(47) \end{aligned}$$

すなわち

$$W_{Fe-Cr} = \frac{RT_{min} \ln r_{Cr}^s}{(1-x_{Cr})^2} + \frac{\Delta H_f \cdot T_{min}}{(1-x_{Cr})^2} \left(\frac{1}{T_{Cr}} - \frac{1}{T_{min}} \right) \quad \dots\dots\dots(48)$$

ここで T_{Cr} , T_{min} , x_{Cr} , ΔH_f は文献⁵⁸⁾によればそれぞれ 1930°C, 1505°C, 0.23 および 4.2 kcal/mole である.

McCabe らの固相の Fe-Cr 系の研究結果では $\ln r_{Cr}^s / (1-x_{Cr})^2$ の値が 1207°C では平均 0.23 であり, 1249°C では 0.028 に減少している. (48) 式にこれらの値をいれて T_{min} における第一項つまり固相の W を計算すると, 0.81~0.10kcal/mole となる. しかし $T_{min}=1505^\circ$ においては $\ln r_{Cr}^s / (1-x_{Cr})^2$ の値はさらに減少すると考えられる. したがって第1項の値は実際には零に近いものと考えてよいであろう. 一方第2項は -1.4kcal/mole となるので, この結果 W_{Fe-Cr} は -1~-1.5kcal 程度であり, この系がラウールの法則から負に偏倚することをあらわしており著者の実験結果と同じ傾向を示す.

しかし本実験からえられた W の値と状態図から計算した値とは絶対値にかなりのひらきがある. これは実験の誤差もあるであろうが, クロムの融点や融解熱の値が正確でないことや, 実験と計算の温度差にも原因があり, さらに状態図からの計算の際に固相の熱力学的性質の推定に T_{min} よりはるかに低温で測定された McCabe らの結果を使用したことにも問題があるろう. すなわち彼らの結果では固相の W は 1207°C で 0.81kcal であり, 1249°C では 0.10kcal に急激に減少しており, かなりの温度依存性をもつことになる. さらに Kubaschewski らの研究やソ聯の Matveyeva らの研究をも考慮すると T_{min} に近い温度での研究が必要と思われる.

5) 鉄-ニッケル系との比較

二元金属溶液の excess free energy を与える式 (35) における各 factor を計算した結果を, 定性的にはあるが Fe-Cr 系と Fe-Ni 系について比較し第5表に示した. ただし (35) 式中の V^M はそれぞれの成分の固体の原子容の平均をとり, $\bar{n} = 6$ として計算した. 第5表から Fe

-Cr 系の方が Fe-Ni 系よりも electrochemical factor の項が大きく影響しておりラウールの法則からの負の偏倚がより大きいことが予想される。

第5表 Fe-Cr, Fe-Ni 合金系の Size Factor と Electrochemical Factor

合金系	Size Factor		Electrochemical Factor
	V^M (cm ³ /mole)	$V^M(\delta_A - \delta_B)^2 \phi_A \phi_B$ (cal)	$23060n(X_A - X_B)^2 \phi_A' \phi_B'$ (cal)
Fe-Cr	7.16	150	3,100
Fe-Ni	6.85	80	350

一方 Speiser らの 1600°C の Fe-Ni 系についての結果から $x_{Fe} = x_{Cr} = 0.5$ における excess free energy of mixing を求めると $\Delta F^{ex} = -0.64 \text{kcal}$ となり著者の実験結果 $W_{Fe-Cr} = -10 \text{kcal}$ から Fe-Cr 系では $x_{Fe} = x_{Cr} = 0.5$ で $\Delta F^{ex} = -2.5 \text{kcal}$ となる。すなわち Fe-Cr 系は Fe-Ni 系よりも負の偏倚が大きいという予想は定性的には実験とよく一致する。

4. 鉄-クロム-X 三元系に関する実験と考察

2, において置換型—置換型三元系合金の相互作用母係数に対する理論式を統計熱力学的に求めた。この理論的考察に対する実験的な裏づけを目的として従来実測値のほとんどなかった Fe-Cr-X 系 (X: Co, Ni, Cu, Mo, Si, P) について相互作用母係数を測定して計算値と比較し、理論式の妥当性を検討した。

1) 試料

Fe-Cr-X (X: Si, P, Co, Ni, Cu, Mo) 系試料の溶製には電解鉄を真空溶解後鍛造したもの、電解ニッケル、粉末モリブデン、モンドコバルト、銅線、粉末シリコンを使用した。クロムはクロム酸ナトリウム $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ 溶液から Fe-Cr 二元系の場合と同様に電解還元した放射性クロム ^{51}Cr を使用した。まず最初に第三成分 X (X: Ni, Co, Cu, Mo, Si) と電解鉄から種々の X 濃度の二元合金を真空溶解で調製し、次にこれに第二成分 ^{51}Cr を添加して再び真空溶解した。一方 Fe-Cr-P 系では最初に一定 P 濃度 (8% P) の Fe-P 二元合金を作り、これに順次適当量の電解鉄および一定量の ^{51}Cr を加えて真空溶解し、種々の P 濃度の三元合金を調製した。各成分の濃度が均一かどうかは、Fe-X 二元合金の上下両端の組織を顕微鏡で調べ、また ^{51}Cr の濃度分布については試料の上下両端からけずり落した粉末のカウント数を比較して調べた。実験終了後の各試料について第三成分 X の濃度を化学分析で調べ、第二成分 Cr の濃度はカウント数を標準試料と比較して決めた。

2) 実験方法

実験装置は第8図に示したものをを用い、実験方法は Fe-Cr 二元系の場合と大体同様であるが一部分変更した。今回使用したアルミナるつぼは、外径 11 mm, 内径 9 mm, 深さ 10 mm で、直径と深さの比を前回よりも大きくして深さによる影響を少なくした。これに約 4 g の試料を入れて蒸発させた。蒸着時間は 15 min., 測定温度は 1630°C である。実験終了後 target に蒸着した試料の放射能強度をシンチレーション計数管で測定した。

3) 実験結果および考察

相互作用母係数は $x_{Cr} \rightarrow 0, x_X \rightarrow 0$ なる稀薄溶液の条件下で $\epsilon_{Cr}^{(X)} = \partial \ln \gamma_{Cr} / \partial x_X$ と定義さ

れる. したがって測定にあつてはクロム濃度を一定とし, (実際には試料によつて $x_{Cr} = 0.005 \sim 0.01$ の範囲で変化した) 第三成分 X の濃度を $x_X = 0 \sim 0.2$ の範囲で変えて $x_{Cr} = \text{const.}$, $x_X \rightarrow 0$ の条件で相互作用母係数を求めた.

つまり稀薄溶液においては $x_X = \text{const.}$ であれば, クロムの活量係数 γ_{Cr} は x_{Cr} の変化による影響をうけないと考えられる. C_t/x_{Cr} は γ_{Cr} に比例するから相互作用母係数は次式で与えられる.

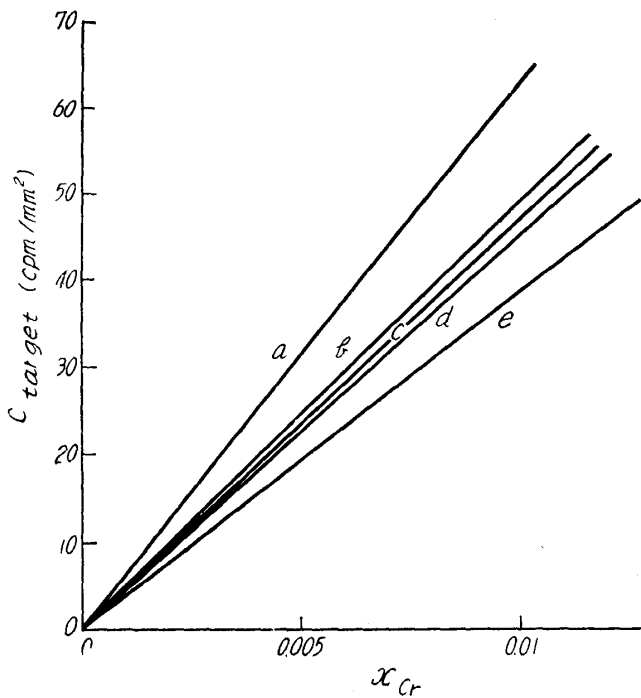
$$\epsilon_{Cr}^{(X)} = \frac{\partial \ln \frac{C_t}{x_{Cr}}}{\partial x_X} \dots\dots\dots (49)$$

今, 一例として Fe-Cr-Si 系について示す. 第6表に示す通り x_{Cr} は各試料によつてことなつて

第6表 Fe-Cr-Si 系の測定結果*

試料	x_{Cr}	蒸発面積 (mm ²)	C_{target} (cpm)	C_{target} (cpm/mm ²)	C_{target} at $x_{Cr}=0.01$ (cpm/mm ²)	x_X	$\log C_t$
Fe-Cr*	0.0056	69.09 ₇	1922	27.8 ₀	49.3	0	1.69
Fe-Cr*-Si I	0.010	65.22 ₀	2517	38.5 ₀	38.6	0.15	1.59
Fe-Cr*-Si II	0.011	65.72 ₂	3407	51.8 ₄	47.0	0.11	1.67
Fe-Cr*-Si III	0.0062	65.86 ₆	1850	29.0 ₀	45.3	0.041	1.66
Fe-Cr*-Si IV	0.0066	65.29 ₂	2726	41.7 ₃	63.0	0.025	1.80

* Cr* は ⁵¹Cr を含むことを示す記号



第13図 ターゲットのカウント数 C_{target} と Cr 含量 x_{Cr} (原子分率) の関係
 a: Fe-Cr-Si-IV b: Fe-Cr
 c: Fe-Cr-Si-II d: Fe-Cr-Si-III
 e: Fe-Cr-Si-I

いる. そこで各試料は $x_X = \text{const.}$ であるから $x_{Cr} = 0.01$ 以下の稀薄溶液においては $f_{Cr} = 1$ とみなし, 第13図に示すように直線で $x_{Cr} = 0$ に外挿し, 各試料について $x_{Cr} = 0.01$ における C_t の値を求めた.

第14図, 第15図に $\log C_t \sim x_X$ をプロットした. 得られた曲線の $x_X \rightarrow 0$ における切線の傾きから, 相互作用母係数 $\epsilon_{Cr}^{(X)}$ を求めこれを図に附記した. 第1図に実験値と (15) 式により求めた理論値を示す.

第1図から Fe-Cr-X 系の相互作用母係数 $\epsilon_{Cr}^{(X)}$ が第三成分 X の原子番号により規則性を示して変化することが判る. Fe-Cr-Si 系, Fe-Cr-P 系では計算値と実測値はよく一致し週期性にも合つてゐる. V, Mn, については実測値がなく比較出来ない. $\epsilon_{Cr}^{(Cr)}$ については(2-7)

節で詳しくのべた. Fe-Cr-Co 系では実測値と計算値は傾向としては一致したが, 値には幾分差

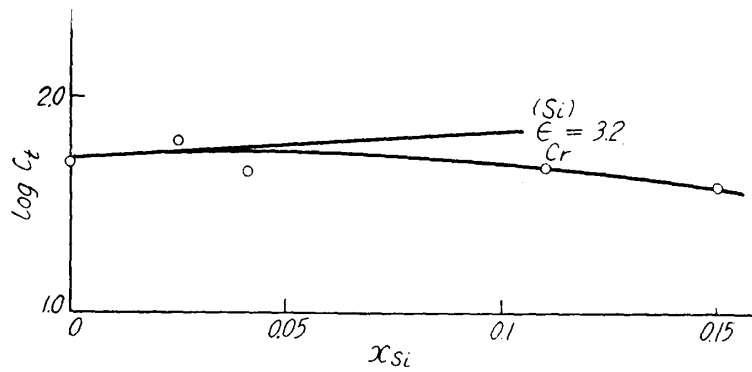
がある。Fe-Co 系は稀薄溶液においては理想溶液とみなされており⁵⁹⁾、Fe-Cr 系も活量測定結果から正則溶液とみなしうるので、正則溶液の取扱いを基礎としたこの理論式で十分取扱いうるはずである。Fe-Cr-Ni 系ではかなりよく一致した。Fe-Ni 系はラウールの法則からわずかに負に偏倚することが報告されている^(9),60)が、この程度の偏倚はこの理論式で充分取扱いうる範囲にあるといえよう。

Fe-Cr-Cu 系では計算値は実験値と非常に異なつた値を示し、かつ Mo の相互作用母係数を考慮に入れて考えられる週期性からもずれている。(2-7) 節でのべた通り Fe-Cu 系は正則溶液からのずれの大きい系であり^(46),61),62)、理論式では W_{Fe-Cu} を正則溶液を基とした計算で求めており、そのためにこの不一致が生じたものと考えられ、零次近似の理論式の適用範囲をこえたものであろう。Fe-Cr-Mo 系では計算値と実測値の間かなりの差があり、週期性については他の元素の実測値がなく検討出来なかつた。溶融 Fe-Mo 系についての熱力学的測定はないが、従来は理想溶液に近いものとみなされている⁶¹⁾。

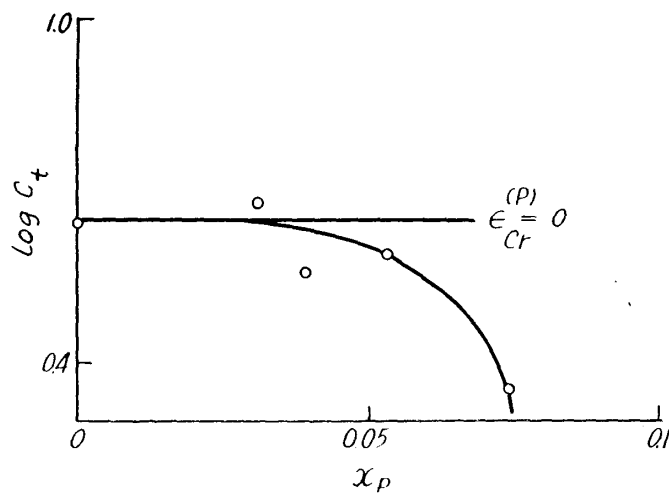
5. 結 論

溶融鉄合金の相互作用母係

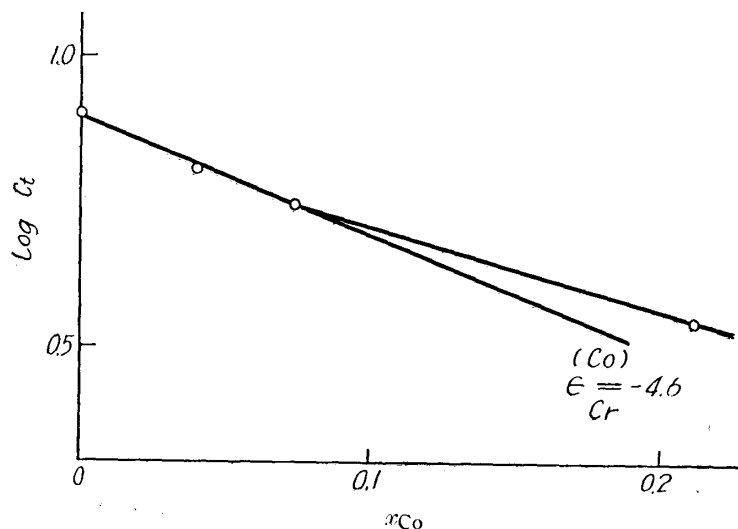
数を quasi-chemical method の零次近似で計算し、置換型—置換型三元合金、置換型—侵入型



第14図 Fe-Cr-Si 合金の Si 含量と $\log C_t$ の関係



第15図 Fe-Cr-P 合金の P 含量と $\log C_t$ の関係



第16図 Fe-Cr-Co 合金の Co 含量と $\log C_t$ の関係

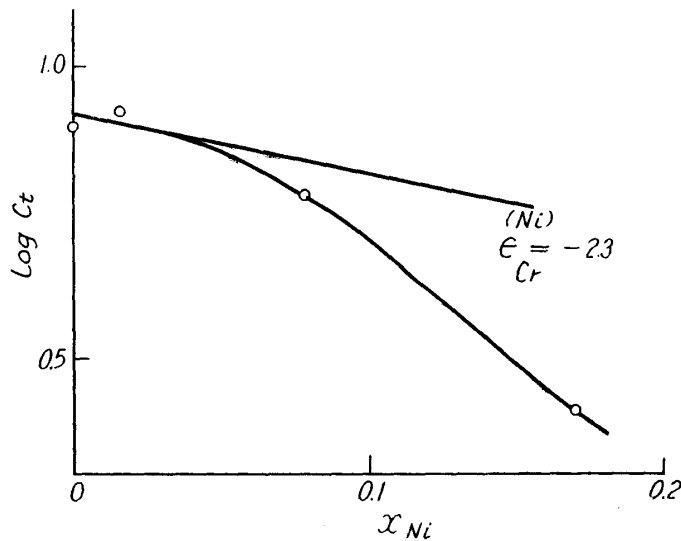
59) Chipman, J.: "Basic Open Heath Steelmaking," AIME. (1951), 638.

60) Zellars, G. R., S. C. Payne, J. P. Morris and R. L. Kipp: Trans. Met. Soc. AIME. 215 (1959), 81.

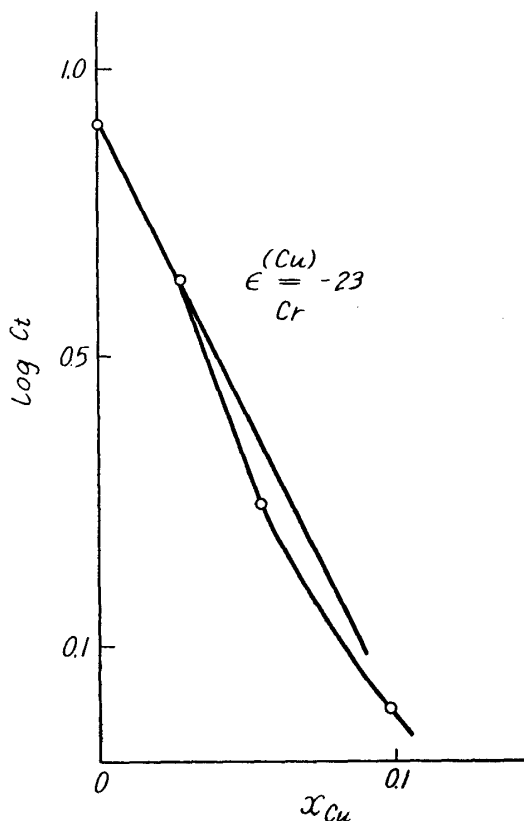
61) Koros, P. J. and J. Chipman: ibid. 206 (1956), 1102.

62) Langenberg, F. C.: ibid. 206 (1956), 1024.

三元合金, 置換型二元合金, 侵入型二元合金について, それぞれ (15) 式, (26) 式, (32) 式,



第17図 Fe-Cr-Ni 合金の Ni 含量と $\log C_t$ の関係



第18図 Fe-Cr-Cu 合金の Cu 含量と $\log C_t$ の関係

蒸発法に放射性同位元素を利用したこの実験方法は, 例えば電気陰性度の値が互に近い成分からなる系など起電力測定法の応用出来ない場合などは, その系の熱力学的性質を調べるにはきわめて有用である。

以上のべたように, 相互作用母係数 ϵ の理論式を導出し, これによつて 71 種類の鉄合金系を計算し, 38 の系について実測値と比較した。その結果これらの中で 76% の系は $\pm 20\%$ の範囲内

(34) 式をえた。これら 4 式中に含まれる interchange energy W は, Mott の式から導出した。こうしてえられた計算式により Fe-Cr-X, Fe-Ni-X, Fe-C-X, Fe-S-X, Fe-X 系の相互作用母係数を計算し, 実測値と比較した。Fe-C-X 系の計算値は実測値とよく一致し, また X の原子番号による週期的変化にもよく合っている。したがつて, この計算で炭素を侵入型元素と仮定したのは適当であつたと考えられる。Fe-S-X 系では S 原子が準格子へ置換型あるいは侵入型に入るとする 2 つの

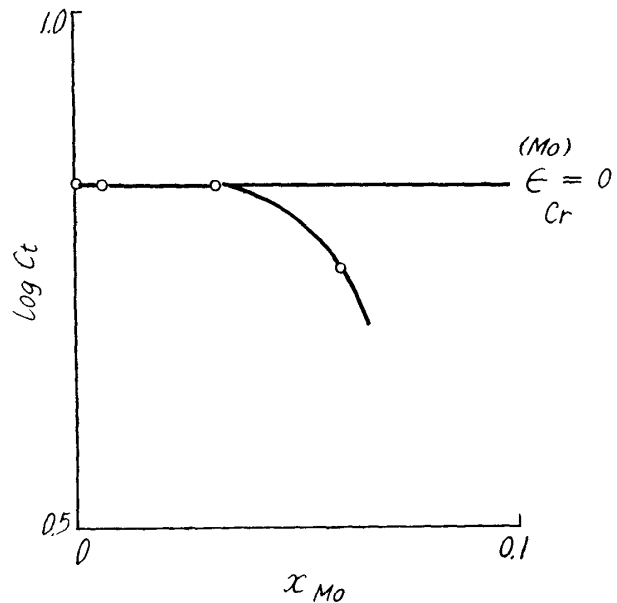
モデルを仮定して $\epsilon_S^{(X)}$ を計算したが, いずれがより適切かは決定出来なかつた。Fe-S-X 系中の S の原子の挙動を決定するには, 鉄合金以外を含めた三元系の実験的研究が必要であろう。

置換型二元系の計算結果は, Cr, Ni, Al, P, S については実測値とよく一致したが, 一方 Si, Cu については十分な一致はえられなかつた。

Fe-Cr-X 系については, 相互作用母係数の値は従来ほとんど測定されていなかつた。そこでまず溶融 Fe-Cr 二元系のクロムの活量を蒸発法で測定し, この系の熱力学的性質を調べ, ついで Fe-Cr-X 系で第三成分 X の Cr の活量係数におよぼす影響を同じ方法で測定し $\epsilon_{Cr}^{(X)}$ を決定した (X: Si, P, Co, Ni, Cu, Mo)。測定結果から, 溶融 Fe-Cr 系はラウールの法則から負に偏倚し, 正則溶液を仮定すれば, interchange energy W_{Fe-Cr} は約 -10 kcal であることがわかつた。また相互作用母係数の計算値を比較すると, Si, P, Co, Ni については実測値とよく一致し, Cu, Mo については相当な差がみられた。

で実測値と一致し、8%の系はその符号だけが一致し、16%の系では全く一致しなかつた。これらの結果は、われわれがこの研究で用いた統計熱力学的モデルが近似としてはきわめて有用であり、また、原子間相互作用を計算するには、Mott の式が少なくとも実際的目的には十分価値のあることを示している。

この理論的取扱いの中に含まれる主なる仮定は、interchange energy W が一定、混合の entropy は ideal という正則溶液のモデルであり、また Mott の式で W を成分の size factor と electrochemical factor で表わしたことである。この W が常に一定ではなく濃度依存性があり、したがって excess entropy はしばしば測定される^{63),64)}。したがってこうした仮定の導入は、理論の体系づけには実に有用であり、近似としてはすぐれているが、実測値と計算値の不一致な系のいくつかについては、これらの仮定が原因であろう。



第19図 Fe-Cr-Mo 合金の Mo 含量と $\log C_t$ の関係

63) Hillert, M.: "Metallic Solid Solutions", A Symposium on Their Electronic and Atomic Structure, W. A. Benjamin, Inc. (1963), XLVII.

64) Oriani, R. A. and W. K. Murphy: N. P. L. Symposium No. 9, (June 1958).