日本金属学会誌 第 46 巻 第 5 号 (1982) 487-494

等圧法による溶融 Fe-Mn 合金中の Mn の活量の測定*

向井 楠宏** 相部 久男*** 北島 利雄****

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 5 (1982), pp. 487-494

Measurements of Activities of Manganese in Liquid Fe-Mn Alloys
by an Isobaric Method

Kusuhiro Mukai**, Hisao Aibe*** and Toshio Kitajima****

The isobaric method with an alumina capsule has been developed to measure the activity of manganese in liquid Fe-Mn alloys at a satisfactory equilibrium state. The measurements have been made at 1843 K for $N_{\text{Mn}}=0.09\sim0.77$. The activity of manganese shows a slight positive deviation from Raoult's law, and the activity coefficient of manganese, γ_{Mn} , is expressed by the following equation:

$$\log \gamma_{\text{Mn}} = 0.160 (1 - N_{\text{Mn}})^2.$$

The activity coefficient of manganese, γ_{Mn} , and the interaction parameter, $\epsilon_{\text{Mn}}^{(\text{Mn})}$, at infinite dilute solution are 1.45 and -0.74 , respectively.

These results were in good agreement with the results of Sanbongi *et al.* obtained by the electromotive force method and those of Steiler *et al.* by the transportation method.

(Received December 21, 1981)

I. 緒 言

溶融 Fe-Mn 合金中の Mn の活量は、これまでに報告されたいくつかの測定結果^{(1)~(4)}から、ラウールの法則に従うかもしくはそれより少し正に偏倚するものとされてきた。しかし、最近になって有田ら⁽⁵⁾は、Mn の低濃度域では Mn の活量が負に偏倚するという測定結果を報告し、これとは反対に Sudavtsova ら⁽⁶⁾は、Mn の低濃度域においては、従来の測定結果^{(1)~(4)}より正への偏倚が大きくなると報告しており、測定者間の値の相違がむしろ大きくなるに至った。

高温での Mn の活量の測定は、Mn の蒸気圧が高いために種々の困難を伴うが、この Fe-Mn 系に原理が簡明で十分な平衡状態での測定が可能な等圧法 (非等温) を適用することができれば、より正確な測定値を得ることが期待できる。本研究はそこで、密閉カプセルに著者らの一人⁽⁷⁾が以前に開発したアルミナカプセルを用いることによって Fe-Mn 系への等圧法の適用を行ない、1843 K での Mn の活量の測定を行なったものである。

II. 実験方法

1. 測定原理

密閉アルミナカプセルで周囲との質量の交換を遮断した

Fe-Mn 合金滴 (温度 T_1) と純 Mn 滴 (温度 T_2 , $T_1 > T_2$) と Mn 蒸気からなる不均一閉鎖系を考える (Fig. 1)。この系が Mn 蒸気を介して Mn 成分に関して平衡状態にある場合、Fe-Mn 合金滴の Mn 蒸気圧 $P_{\text{Mn}}(T_1)$ と純 Mn 滴の蒸気圧 $P^{\circ}_{\text{Mn}}(T_2)$ は等しい。すなわち、

$$P_{\text{Mn}}(T_1) = P^{\circ}_{\text{Mn}}(T_2) \quad (1)$$

活量の基準をラウール基準にとれば、Mn の活量 a_{Mn} は、

$$a_{\text{Mn}} = P_{\text{Mn}}/P^{\circ}_{\text{Mn}} \quad (2)$$

したがって、温度 T_1 における Fe-Mn 合金滴の Mn の活量は、

$$a_{\text{Mn}}(T_1) = P^{\circ}_{\text{Mn}}(T_2)/P^{\circ}_{\text{Mn}}(T_1) \quad (3)$$

- A. Alumina capsule
- B. Fe-Mn alloy specimen
- C. Alumina rod
- D. Pure Mn or Fe-Mn alloy specimen

Fig. 1 Schematic drawing of the arrangement of specimens in the alumina capsule.

** 九州工業大学金属加工学科 (Department of Metallurgy, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

*** 九州工業大学大学院, 現在: 日本カーリット株式会社 (Graduate School, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu. Present address: The Japan Carlit Co., Ltd., Shibukawa)

**** 九州工業大学大学院, 現在: 三菱電機株式会社 (Graduate School, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu. Present address: Mitsubishi Electric Co., Ltd., Shizuoka)

* 1980 年 4 月 日本金属学会東京大会に発表

濃度単位にモル分率 N_{Mn} をとれば,

$$a_{Mn} = \gamma_{Mn} \cdot N_{Mn} \quad (4)$$

γ_{Mn} はその場合の活量係数である。式(3), (4)より

$$\gamma_{Mn}(T_1) = (1/N_{Mn}) \{P^{\circ}_{Mn}(T_2)/P^{\circ}_{Mn}(T_1)\} \quad (5)$$

N_{Mn} を合金滴の分析により求め, P°_{Mn} に純 Mn の蒸気圧の測定値を用いれば, 式(5)より γ_{Mn} が求まる。 P°_{Mn} に Hultgren ら⁽⁸⁾の推奨値を用い, 式(3)から算出した, $T_1=1843\text{ K}$ の場合の $\Delta T=T_1-T_2$ と a_{Mn} との関係を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 Plot of $\Delta T (=1843 - T_2)$ versus activity of manganese, a_{Mn} , at 1843 K.

2. 実験装置

反応炉は Mo 線電気抵抗炉で, その概要を Fig. 3 に示す。本測定法では 2 個所の均熱帯 T_1, T_2 が必要であるので, 熱源を 2 つに分けた。一つは主に均熱帯 T_1 を得るためのもので, 内径 35 mm, 長さ 700 mm の再結晶アルミナ管 C (Al_2O_3 , 99%) に 1.2 mm 径の Mo 線を巻きこれを主熱源とし, 温度を自動調節により制御した。もう一つは補助熱源として主熱源と併用することにより均熱帯 T_2 を得るためのもので, 内径 24 mm, 長さ 40 mm の溝付きアルミナ管 F (Al_2O_3 , 95~97%) の溝に 0.8 mm 径の Mo 線を巻き, アルミナセメントで塗り固めたもので, これを主熱源のアルミナ管 C 内に挿入した。補助熱源用アルミナ管 F の位置とそれに加える電力を調節することにより, T_2 およびその均熱帯の位置を調節し, 自動温度調節により制御した。主熱源の Mo 線の酸化を防ぐために内径 65 mm 長さ 600 mm の石英管を用いてアルミナ管 C の外側をおおい, この 2 本の管の間隙はシリコンゴム栓で気密性を保ち, 両管の間に精製 $Ar-H_2$ 混合ガスを流した。 T_1, T_2 の測定は Fig. 3 に示す温度分布測定用熱電対 G_2 (6-30PtRh) 1 対で行ない, 他の 2 対の熱電対 G_3, G_1 でそれぞれ T_1, T_2 の温度制御を行なった。炉の半径方向の温度差は検出されなかった ($\pm 1\text{ K}$ 以下)。

Fig. 3 Furnace arrangement.

Fig. 2 より, $a_{Mn} < 0.3$ の範囲の測定では, $\Delta T > 130\text{ K}$ となり, 式(3), (5)による測定は, 後述する本測定装置では技術的に困難となる。そこで $a_{Mn} < 0.4$ の測定では, T_2 側に純 Mn 滴のかわりに Fe-Mn 合金を基準系として用いる方法をとった。この場合には,

$$a_{Mn}(T_1) = a_{Mn}(T_2) \cdot \{P^{\circ}_{Mn}(T_2)/P^{\circ}_{Mn}(T_1)\} \quad (6)$$

$$\gamma_{Mn}(T_1) = \gamma_{Mn}(T_2) \cdot \{N_{Mn}(T_2)/N_{Mn}(T_1)\} \cdot \{P^{\circ}_{Mn}(T_2)/P^{\circ}_{Mn}(T_1)\} \quad (7)$$

$N_{Mn}(T_1), N_{Mn}(T_2)$ を分析により求め, $\gamma_{Mn}(T_2)$ には式(5)を用いる方法で求めた測定値を用いれば, 式(7)より $\gamma_{Mn}(T_1)$ が求まる。

3. 試料

(1) 合金試料

Fe-Mn 合金試料は, 電解鉄 (Fe, 99.9% 以上) と電解マンガ (Mn, 99.9% 以上) を用いて, プラズマジェットボタン溶解炉で溶製した。精製 H_2 (H_2 , 99.99999% 以上) 雰囲気中で作動ガスに Ar (Ar , 99.999%) を用い, 水冷銅ルツボ中で数回溶解, 凝固をくり返して均一な組成の合金とし, それを 0.2~0.3 g の円盤状に削り出して測定用合金試料とした。

(2) 密閉アルミナカプセル

作製法の詳細は, 著者らの一人⁽⁷⁾がすでに報告したもの

とはほとんど同じである。まず、蒸留水で煮沸洗浄、乾燥後、1237 K で焼鈍した再結晶アルミナ管 (Al_2O_3 , 99%, 外径 10 mm, 内径 4 mm, 長さ 50~60 mm) の一端を再結晶アルミナ栓で融着して封じた後再び 1273 K で焼鈍した。次に Fig.1 に示すように、カプセル内にメタル試料およびメタル試料の位置を両端に固定するための再結晶アルミナ管を入れ他端を封じた。他端封じの場合には、プラズマジェットボタン溶解炉内を 10 Pa 以下に排気後精製 H_2 ガスで満たし、作動ガスに Ar (Ar, 99.999%) を用いて合金試料の酸化を防止した。Photo.1 に密閉アルミナカプセルの外観 (a) と縦断面 (b) を示す。

Photo.1 Shape of the alumina capsule (a), and the cross section of the capsule (b).

4. 実験操作

密閉アルミナカプセルを 2~4 個白金線で温度分布測定用アルミナ保護管に結びつけ、主熱源用アルミナ管の軸方向に平行にして管内の温度分布の適当な位置に固定した。精製 Ar 雰囲気管内でアルミナカプセルを測定温度に一定時間保持し、平衡に到達させた後急冷した。試料の冷却速度は T_1 側の熱電対の指示が 1843 K から合金試料の固相線温度に到るまでに最高 500 s 程度を要するものであった。室温までに冷却後、アルミナカプセルを割って合金試料を取り出し、表面が金属光沢を呈していることを確かめ、試料表面を軽く削り取ったあとのものを全量 Mn 分析用試料とした。合金試料の Mn 分析は、過硫酸アンモニウム酸化過マンガン酸吸光度法で行なった。

III. 測定法に関する検討

1. 誤差

偶然誤差と系統誤差に分けて検討する。

(1) 偶然誤差

Mn の分析誤差と測温誤差が主なものである。Mn の分析誤差は分析時の希釈率の関係から、Mn 濃度の増加とともに大きくなる。 $0.04 \leq N_{\text{Mn}} \leq 0.16$ で分析誤差は最大 ± 0.0009 (モル分率) であり、 $0.75 \leq N_{\text{Mn}} < 1$ では最大 ± 0.0050 (モル分率) 程度と見積ることができる。

Fig.4 An example of temperature profile at $\Delta T = 55$ K and relation between temperature profile and the position of the alumina capsule.

測温誤差に起因する活量測定誤差は、Mn の分析誤差のそれよりも大きい。すなわち、 T_1 側では Fig.4 に示すように良好な均熱帯が得られるため、測温位置が多少ずれても試料 A の測温誤差は無視しうる程度のものである。しかし T_2 側の均熱帯は一般に Fig.4 に示すものよりも、また T_1 側のそれよりも著しくせまく、測温位置のわずかのずれが大きな測温誤差を生む。 T_2 側の温度分布からして最大 ± 4 K 程度の測温誤差が見積られる。

上記 Mn の分析誤差と測温誤差によって生じる γ_{Mn} の相対誤差の和は最大 $\pm 6\%$ 程度と見積られる。

(2) 系統誤差

式 (5), (7) で用いる P°_{Mn} の値、熱拡散、活量係数の温度変化、熱電対の起電力、合金試料の汚染などに伴う誤差が系統誤差の主なものである。

P°_{Mn} について: $\log P^{\circ}_{\text{Mn}} = -A/T + B$ (A, B は定数) と表わされるので、式 (3) を用いれば、

$$\log a_{\text{Mn}}(T_1) = A \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (8)$$

となり、活量には A の値しか関与しない。1843 K 付近の P°_{Mn} の値はこれまでにいくつか報告^{(8)~(11)}されているが (Table 1) その温度依存性すなわち A の値は互いによく一致している。Barin and Knacke⁽¹⁰⁾ の $A = 11996$ が他の値より小さいが、彼らの値は Hultgren ら⁽¹²⁾ の古い推奨値 (1963 年) に基づいた値である。そこで P°_{Mn} の値としては、Hultgren ら⁽⁸⁾ の新しい推奨値 (1973 年) を 1517~2200 K の範囲で著者らが直線回帰して得たもの (Table 1 の文献 (8) で示す) を用いた。Hultgren ら⁽⁸⁾ の値と最も A の値が異なる Woolf ら⁽⁹⁾ の値、 $A = 12275$ を用いた場合、

Table 1 Constants A and B in the equation $\log P^{\circ}_{\text{Mn}}(\text{Pa}) = -A/T + B$, reported by various investigators. P°_{Mn} : Vapour pressure of pure liquid manganese.

Investigator	A	B	Temp. range (K)
Woolf <i>et al.</i> ⁽⁹⁾	12275	10.37	1523~1823
Barin <i>et al.</i> ⁽¹⁰⁾	11996	10.17	1517~2324
Hultgren <i>et al.</i> ⁽⁸⁾	12500	10.39	1517~2200
Gee <i>et al.</i> ⁽¹¹⁾	12546	10.48	1517~1818

本測定の見積り Mn 濃度 $N_{Mn}=0.087$ において、 γ_{Mn} は Hultgren ら⁽⁸⁾の推奨値を用いる場合より相対誤差にして 4.2% 大きい方へ偏倚する。この Mn 濃度は A の値に基づく γ_{Mn} の誤差が最大になる濃度であるので、Woolf ら⁽⁹⁾の値を基準にすれば本測定結果は最大 4.2% 小さな見積られていることになる。

熱拡散：本測定法では、カプセル内の混合気体 (Ar + Mn) に温度差があるので熱拡散の影響を考慮しなければならない。後述するように、本測定法による γ_{Mn} の測定結果が、他の異なる測定法すなわち起電力法⁽¹⁾⁽¹³⁾、気体流動法⁽⁴⁾による他の測定者の値とよく一致することから、熱拡散の影響は小さいものと判断されるが、Hirschfelder ら⁽¹⁴⁾の取扱いに基いて以下のように熱拡散の影響の程度を推定した。

Hirschfelder ら⁽¹⁵⁾によれば、Lennard-Jones potential の力の定数 (force constants) から熱拡散比 k_T を算出する第 1 次近似式は、多くの 2 成分気体についてその 1 桁目までを問題にする限り、実測値とかなりよく一致することが示されている。温度 T_1, T_2 における Mn 蒸気のマール分率を $N_{Mn}(T_1), N_{Mn}(T_2)$ とすれば、

$$\begin{aligned} \Delta N_{Mn} &= N_{Mn}(T_1) - N_{Mn}(T_2) \\ &= -k_T (\bar{T}) \ln(T_1/T_2) \end{aligned} \quad (9)$$

$$\bar{T} = \{T_1 T_2 / (T_1 - T_2)\} \ln(T_1/T_2) \quad (10)$$

$k_T(\bar{T})$ を Hirschfelder ら⁽¹⁴⁾が示した第 1 次近似式を用いて、Lennard-Jones potential の力の定数と Table 2 に示す条件とから算出し、Table 2 に示す結果を得た。Table 2 の $\Delta T=140$ K の値は、本測定条件を考慮して、 T_2 側に Fe-Mn 合金滴を用い $a_{Mn}=0.1$ 付近の測定を行なう場合について算出したものである。したがって $\Delta T=100$ K と 140 K の場合の $\Delta N_{Mn}(\%)$ の和は、本測定で最も低 Mn 濃度の $a_{Mn}=0.1$ 付近の測定における熱拡散の影響を示す

値であり、この値はまた、本測定条件における最大の値でもある。Mn 蒸気のマール分率の Lennard-Jones potential の力の定数は不明なので、まず、メタル蒸気を含む系として Hg-Ar 系を、また、Mn-Ar に原子量が近い系として Kr-Ar 系を選び算出し、ついで Hg, Kr の原子量の項だけをそれぞれ Mn の原子量に置換えて算出した。それが Mn*-Ar 系、Mn**-Ar 系である。Hg*-Ar 系は Kr-Ar 系において Kr の原子量の項だけを Hg の原子量に置換えて算出したものである。Table 2 より、 k_T は系の相違による Lennard-Jones potential の力の定数の変化よりもむしろ原子量により多く依存することがわかる。それゆえ Mn*-Ar 系または Mn**-Ar 系の結果が本測定系により近い系と考えることができる。Mn*-Ar 系、Mn**-Ar 系の両系における $\Delta T=100$ K と 140 K の $\Delta N_{Mn}(\%)$ の和の平均は -2.3% となる。それゆえ γ_{Mn} は真の値より 2.3% 高い目に測定されるものと推定される。

活量係数の温度変化：式 (7) で $\gamma_{Mn}(T_1)$ を求めるには、 $\gamma_{Mn}(T_2)$ の値が必要である。そこで式 (5) を用いる方法で $N_{Mn}=0.3$ において 1713 K での γ_{Mn} の測定を試みた。しかし本測定精度でこの温度範囲の γ_{Mn} の温度変化を求めることはできなかった。

Hultgren ら⁽¹³⁾による溶融 2 成分合金の活量の推奨値から判断して、ラウールの法則から大きな偏倚を示さない系の活量係数の温度変化は非常に小さいとみなせる。すでに述べたように Fe-Mn 系の γ_{Mn} もラウールの法則からの偏倚は小さく、上記 1713 K での測定結果からしても γ_{Mn} の温度変化は非常に小さいと判断できる。それゆえ γ_{Mn} の温度変化を考慮しなくても大きな誤差はないものと考えられる。しかし後述するように Fe-Mn 系は正則溶液の挙動を示すので、次式を用いて $\gamma_{Mn}(T_2)$ を求めた。

$$T_2 \ln \gamma_{Mn}(T_2) = T_1 \ln \gamma_{Mn}(T_1) \quad (11)$$

Table 2 The change in concentration, $\Delta N_1 = N_1(1843 \text{ K}) - N_1(T_2)$, produced by thermal diffusion. Thermal diffusion ratio k_T was calculated after Hirschfelder *et al.*⁽¹⁴⁾.

No.	Gas pair 1-2	N_1 (mole fraction of the element 1) $\times 10^3$	$\Delta T (=1843 - T_2)$ (K)	$k_T \times 10^3$	$-\Delta N_1 \times 10^4$	$-\Delta N_1(\%)$ ($= -100 \Delta N_1 / N_1$)
1	Hg-Ar	5.74	100	2.06	1.15	2.00
2	Mn*-Ar	5.74	100	0.896	0.500	0.871
3	Kr-Ar	5.74	100	1.61	0.898	1.56
4	Mn**-Ar	5.74	100	1.08	0.605	1.05
5	Hg*-Ar	5.74	100	2.48	1.39	2.42
6	Hg-Ar	1.37	140	0.488	0.385	2.81
7	Mn*-Ar	1.37	140	0.214	0.169	1.23
8	Kr-Ar	1.37	140	0.393	0.310	2.26
9	Mn**-Ar	1.37	140	0.265	0.210	1.53
10	Hg*-Ar	1.37	140	0.603	0.476	3.47
Sum of the quantity of No.		1+6	2+7	3+8	4+9	5+10
Gas pair 1-2		Hg-Ar	Mn*-Ar	Kr-Ar	Mn**-Ar	Hg*-Ar
$-\Delta N_1(\%)$		4.81	2.10	3.82	2.58	5.89

Mn* : k_T was calculated by using the atomic weight of manganese, M_{Mn} , instead of M_{Hg} in Hg-Ar system.

Mn** : k_T was calculated by using M_{Mn} instead of M_{Kr} in Kr-Ar system.

Hg* : k_T was calculated by using M_{Hg} instead of M_{Kr} in Kr-Ar system.

式(11)は正則溶液で成立つ $\Delta \bar{H}_{Mn} = RT \ln \gamma_{Mn}$ において、部分モル溶解熱 $\Delta \bar{H}_{Mn}$ の温度変化がない†として求められる。

$\Delta \bar{H}_{Mn}$ は、Batalin ら⁽¹⁶⁾が等温熱量計を用いて測定した。それによれば $N_{Mn}=0.3$ 付近で $\Delta \bar{H}_{Mn} \approx -2050$ J/mol となる。一方正則近似より得られる $\Delta \bar{H}_{Mn}$ は $\Delta \bar{H}_{Mn} = RT \ln \gamma_{Mn}$ より正の値となる。しかし彼ら⁽¹⁶⁾の測定においては、純 Mn 液体と Al_2O_3 容器との反応、Mn の蒸発など、測定上の問題点の検討、および図と表の測定値の不一致など不明な点がいくつかある。式(7)を用いる方法で活量係数の温度変化の影響が最大となるのは、本研究では $\Delta T = 130$ K, $N_{Mn}(T_2) = 0.3$ の場合である。この濃度における $\gamma_{Mn}(T_2)$ は、Batalin ら⁽¹⁶⁾の $\Delta \bar{H}_{Mn}$ を用いた場合と式(11)を用いた場合とでは相対誤差にして 2% 後者の場合が大きく、その結果式(7)より $\gamma_{Mn}(T_1)$ も 2% 大きくなる。しかしこの誤差は、式(7)を用いる場合すなわち N_{Mn} が 0.3 以下の場合に限られる。

以上、 P°_{Mn} , 熱拡散, および γ_{Mn} の温度変化に伴う γ_{Mn} 測定の系統誤差の和は相対誤差にして、式(5)を用いる場合が $-4.2 \sim +2.3\%$, 式(7)を用いる場合が $-4.2 \sim +4.3\%$ と見積ることができる。この値は本測定の偶然誤差 $\pm 6\%$ より小さく、また後述する Fig. 8 に示す Fe-Mn の測定例でも明かなように、2 成分合金の活量係数の測定において一般にみられる測定者間の値の相違に比較しても非常に小さい。

その他：熱電対の起電力誤差、合金試料の汚染、カプセル内の圧力などに基づく系統誤差は、以下に示すように無視できる。

本測定では、検定済みのマスター熱電対で使用熱電対の起電力を一定使用時間毎に補正した。その結果、使用熱電対の標準起電力からのずれに基づく測温誤差 ΔT_E は ± 2 K 以下とみなすことができた。また 1843 K 付近の 200 K 程度の温度範囲では、 ΔT_E の温度変化は一般に ΔT_E より一桁小さい位での変化とみなしてよい。本測定では同一熱電対で T_1, T_2 を測定しているので、予想される最大の誤差はしたがって T_1, T_2 が同じ方向に 2 K ずつずれている場合であり、その場合の γ_{Mn} の相対誤差は $\pm 0.2\%$ である。

プラズマジェットボタン溶解炉で溶製後の合金試料中の W と Cu の濃度は 10^{-3} at% の位の値であり、W 製のプラズマトーチ、Cu ルツボからの汚染はほとんどない。アルミナカプセルによるメタル滴の汚染は、予備実験より Al は 0.025 at% Si は 0.04 at% 以下であること、メタル滴中の酸素濃度は 0.008 at% 以下であること、カプセル内のメタル滴間の Fe 成分の移行による Fe 濃度の増加は 0.1 at% 以下とみなせることがわかった。以上の汚染元素の γ_{Mn} へ

の影響を、相互作用助係数 $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ の値⁽¹⁷⁾から換算した相互作用母係数 $\epsilon_{Mn}^{(X)\dagger\dagger}$ を用いて見積ると、その総和は相対誤差にして 0.2% となった。また基準系の Mn 滴の蒸気圧 P°_{Mn} への影響も無視できる。

カプセル内圧力の活量への影響はすでに報告したようにの無視できる。Mn の蒸気種については、Fe-Mn 系に中間相、化合物が存在しないことに加えて、異種原子同志の蒸気種が事実上ないとみなせること⁽⁷⁾から、本測定条件のもとでも Mn だけの蒸気種からなるとみなしてよい。純 Mn の蒸気種については、液体金属の蒸気種はほとんどのものが単原子よりなっており⁽¹⁹⁾, また Hultgren ら⁽⁸⁾の推奨値をはじめ Mn の蒸気圧測定の結果はすべて Mn の単原子として取扱われている^{(9)~(11)}。さらに 1180 K で固体 Mn と平衡する Mn 蒸気種の分子と単原子の比は 1.5×10^{-5} 以下⁽²⁰⁾であることなどから、Mn 蒸気種は単原子よりなるとみなしてよい。

2. 平衡条件の検討

Mn 濃度が低い場合、すなわち式(7)を用いる方法で γ_{Mn} を求める場合を Fig. 5 をもとにして述べる。図で 1 と 2, および 3, 4 と 5 はそれぞれ一つのグループをなす。各グループの値は、1, 2 または 3, 4, 5 のカプセルを一つに束ねて炉内に入れ、それぞれ一回の実験で得られたものである。一つのグループの異なるカプセル内の合金滴は、 T_1 側の Mn 濃度をおおよそ等しくし、 T_2 側の Mn 濃度を調整してそれらの濃度を式(7)に代入して得られる値 γ'_{Mn} (平衡状態では γ_{Mn} となる) が異なる値になるようにした。図中の平行四辺形は、III. 1. (1) で述べた分析誤差と測温誤差に起因する偶然誤差の範囲を示す。破線は本研究で最終的に得られた γ_{Mn} と N_{Mn} との関係を示し、これについては後述する。1, 2 のグループは 57.6 ks 保持したものであり、上下から近づいた γ'_{Mn} が分析誤差内 ($\pm 2\%$) で一致し

Fig. 5 Variation of N_{Mn} and γ'_{Mn} with holding time at 1843 K.

$$\gamma'_{Mn} = \gamma_{Mn}(T_2) \left\{ \frac{N_{Mn}(T_2)}{N_{Mn}(T_1)} \right\} \left\{ \frac{P^\circ_{Mn}(T_2)}{P^\circ_{Mn}(T_1)} \right\}$$

†† 実測値のない $\epsilon_{Mn}^{(Al)}$, $\epsilon_{Mn}^{(Cu)}$ については、実験結果, $\epsilon_{Mn}^{(X)} = -0.44 n_{X, \text{eff}} - 0.67$ ⁽¹⁸⁾ から推定した。
 $n_{X, \text{eff}}$ は X 成分元素の有効自由電子数である。

† 一般に ΔH の温度変化は非常に小さい。また正則溶液では $\bar{C}_{P_i} = C^\circ_{P_i}$ ゆえ、 $(\partial \Delta \bar{H}_i / \partial T) = \bar{C}_{P_i} - C^\circ_{P_i} = 0$ となり、 $\Delta \bar{H}_i$ の温度変化は零となるからである。
 $\bar{C}_{P_i}$ は成分 i の部分モル定圧熱容量、 $C^\circ_{P_i}$ は純液体 i のモル熱容量である。

ている。3, 4, 5 のグループは 28.8 ks 保持したものである。このグループは γ_{Mn}' が平衡値 γ_{Mn} より低いところから出発しており、出発時の γ_{Mn}' が互いに異なるが、28.8 ks 保持後の値は分析誤差内で一致している。この結果はカプセルをこれ以上長時間保持しても、一致した γ_{Mn}' の値が変化しないことを示している。また、各グループで一致した γ_{Mn}' の値は、異なるグループの値とも偶然誤差内 ($\pm 6\%$) で一致しているとみなせる。Mn 濃度の変化は 1, 2 のグループと 3, 4, 5 のグループの結果から明らかなように、保持時間に対して単調な増減の傾向を示さず、平衡値 γ_{Mn} の値のところで変化が停止することを示している。また、式 (5) を用いる方法での高 Mn 濃度の測定においても、同一組成のカプセルを 28.8 ks と 36 ks 保持した場合、 γ_{Mn}' と T_1 側の Mn 濃度は保持時間が異なっても同じ値を示すことがわかった。したがって、異なる γ_{Mn}' から出発して一致した γ_{Mn}' の値はそれ以上時間が経過しても変化せず、それに対応する Mn 濃度も変化しないことから、カプセル内は Mn 成分に関して平衡状態にあり、一致した γ_{Mn}' の値は平衡値 γ_{Mn} とみなすことができる。それゆえ、以後の測定では、出発時の γ_{Mn}' の値が互いに異なる数個のカプセルのグループからなる 1 回の測定で得られる結果については、 γ_{Mn}' が Mn の分析誤差内で一致する場合に、あるいは Fig. 5 に示す 1, 2 のグループと 3, 4, 5 のグループのように異なるグループ間の結果については、分析誤差と測定誤差からなる偶然誤差内で γ_{Mn}' が一致する場合に、その γ_{Mn}' の値を平衡値 γ_{Mn} として採用した。式 (5) を用いる場合でも同様にして平衡到達の可否を判定した。

IV. 結果と考察

1. 活量係数と濃度との関係

まず、式 (5) を用いる方法で $N_{Mn} > 0.3$ での活量係数と濃度との関係を求め、この関係をもとにしてそれより低濃度における γ_{Mn} を式 (7) を用いる方法で求めた。 $0.09 \leq N_{Mn} \leq 0.77$ において得られた結果を $\log \gamma_{Mn}$ と $(1 - N_{Mn})^2$ の関係で整理すると、両者は原点をとる直線関係にあること、すなわち次式の成立することが明らかになった。

$$\log \gamma_{Mn} = \alpha (1 - N_{Mn})^2 \quad (12)$$

α は濃度に関係ない定数である。そこで最終的には最小二乗法を用いて、次の方法で測定値を整理し、 α の値を求めた。式 (12) と式 (11) を式 (7) に代入すれば、

$$\begin{aligned} \log \gamma_{Mn}(T_1) = & \log \left\{ \frac{N_{Mn}(T_2)}{N_{Mn}(T_1)} \right\} \\ & \left\{ \frac{P^{\circ}_{Mn}(T_2)}{P^{\circ}_{Mn}(T_1)} \right\} \\ & + \alpha \left(\frac{T_1}{T_2} \right) \{1 - N_{Mn}(T_2)\}^2 \end{aligned} \quad (13)$$

$\log \gamma_{Mn}(T_1)$ はまた $\alpha \{1 - N_{Mn}(T_1)\}^2$ に等しい。したがって次式 (14) で定義される S を最小にする α を、実測すなわち、式 (13) の右辺の値 ($= \log \gamma_{Mn}(T_1) - \alpha \{1 - N_{Mn}(T_1)\}^2$) とから求めることができる。

$$S = \sum_i [\{\log \gamma_{Mn}(T_1)\}_i - \alpha \{1 - N_{Mn}(T_1)\}_i^2]^2 \quad (14)$$

その結果、 $\alpha = 0.160 \pm 0.018$ を得た。0.018 は標準偏差 ($n=25$) である。したがって

$$\log \gamma_{Mn} = 0.160 (1 - N_{Mn})^2 = 0.160 N_{Fe}^2 \quad (15)$$

$$\Delta \bar{G}_{Mn}^{XS} = 5630 N_{Fe}^2 \text{ J/mol} \quad (16)$$

Gibbs-Duhem 式の積分より、次の結果が得られる。

$$\log \gamma_{Fe} = 0.160 N_{Mn}^2 \quad (17)$$

$$\Delta \bar{G}_{Fe}^{XS} = 5630 N_{Mn}^2 \text{ J/mol} \quad (18)$$

上記の結果より、Fe-Mn 溶液を正則溶液とみなせば、

$$\Delta \bar{H}_{Mn} = 5630 N_{Fe}^2 \text{ J/mol} \quad (19)$$

$$\Delta \bar{H}_{Fe} = 5630 N_{Mn}^2 \text{ J/mol} \quad (20)$$

$$\Delta \bar{S}_{Mn}^{XS} = \Delta \bar{S}_{Fe}^{XS} = 0 \quad (21)$$

ここで $\Delta \bar{G}_i^{XS}$, $\Delta \bar{S}_i^{XS}$ は、それぞれ成分 i の過剰部分モル自由エネルギー、過剰部分モルエントロピーである。

Fig. 6 に γ_{Mn} の測定結果を、Fig. 7 に活量と濃度との

Fig. 6 Plot of $\log \gamma_{Mn}$ versus $(1 - N_{Mn})^2$ for liquid Fe-Mn alloys at 1843 K.

Fig. 7 Activities of the components in liquid Fe-Mn alloys at 1843 K.

Table 3 Thermodynamic properties of manganese in liquid Fe-Mn alloy at infinite dilute solution.

Investigator	γ°_{Mn}	$\epsilon_{Mn}^{(Mn)}$	Temp. (K)
Sanbongi <i>et al.</i> ⁽¹⁾⁽¹³⁾	1.33	-0.57	1863
Schultz <i>et al.</i> ⁽²⁾	0.893	—	1811
Steiler <i>et al.</i> ⁽⁴⁾	1.46	-0.70	1873
Arita <i>et al.</i> ⁽⁵⁾	0.667	8.7	1833
Sudavtsova <i>et al.</i> ⁽⁶⁾	3.08	-6.5	1823
Present work	1.45	-0.74	1843

関係を示す。Table 3 に無限希薄状態における Mn の活量係数 $\gamma^{\circ}\text{Mn}$ と相互作用母係数 $\epsilon_{\text{Mn}}^{(\text{Mn})}$ の値を、他の測定者の値とともに示す。

2. 他の測定者との比較

溶融 Fe-Mn 合金の Mn の活量は、これまでに起電力法⁽¹⁾⁽³⁾⁽⁶⁾と気体流動法⁽²⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾とで測定されている。それらの結果を $\log \gamma_{\text{Mn}}$ と $(1-N_{\text{Mn}})^2$ との関係で Fig. 8 に示す。三本木ら⁽¹⁾の測定値としては、Hultgren ら⁽¹³⁾が三本木ら⁽¹⁾の測定結果をもとに求めた推奨値を採用した。本測定結果は三本木ら⁽¹⁾⁽¹³⁾と Steiler ら⁽⁴⁾の結果と、本測定の系統誤差内ではほぼ一致し、しかも両者の間にある。三者の結果は原点をとる直線とみなせることでも一致している。

Fig. 8 Present and other data of γ_{Mn} in liquid Fe-Mn alloys.

起電力法の場合、Mo, Pt などの電極の Fe-Mn 合金への溶解による電極付近の合金濃度の変化、および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 の溶解などに伴う Mn の活量の低下が誤差の主な原因と考えられる。また、Sudavtsova ら⁽⁶⁾の値は大部分が低温度での測定結果を 1823 K に外挿したものである。Schwerdtfeger⁽³⁾の測定のように起電力が小さい場合には、その相対誤差はより大きくなる。それゆえ、Schwerdtfeger⁽³⁾の結果は、ばらつきの範囲内で「 a_{Mn} はラウールの法則からおそらく正に偏倚する理想溶液に近いものである⁽³⁾」とみなすのが妥当である。

気体流動法の場合には、Mn の表面濃度の減少の問題、および輸送蒸気を凝縮系で完全に捕捉することのむずかしさがある。また、Schultz ら⁽²⁾、Steiler ら⁽⁴⁾の測定では、純 Mn の蒸気圧 $P^{\circ}\text{Mn}$ の絶対値が必要であるので、 $P^{\circ}\text{Mn}$ の誤差に伴う系統誤差が無視できない。さらに、Schultz ら⁽²⁾の測定では、合金の Mn 濃度が測定中に無視できない変化を示すと報告されている。Steiler ら⁽⁴⁾の結果は、測定原理、測定条件から考えて、表面濃度の減少、凝縮系での蒸気の捕捉に伴う誤差は最も小さいと推定できる。

各測定法には上記のようにいくつかの問題点はあるが、三本木ら⁽¹⁾⁽¹³⁾、Steiler ら⁽⁴⁾および著者らの結果は、互いに異なる測定法にもかかわらずよく一致している。しかもこの三者は、他と比較しても特別に測定上の大きな問題点は

見出せない。以上の結果と考察より、溶融 Fe-Mn 合金は、活量がラウールの法則からわずかに正に偏倚し、活量係数が全濃度範囲で式 (12) に従う正則溶液の挙動を示す溶液とみなすことができる。

V. 結 言

(1) 溶融 Fe-Mn 合金中の Mn の活量の測定に原理の簡明な等圧法の適用を試み、密閉アルミナカプセルを用いることによって、十分な平衡状態のもとで精度よく活量の測定ができることを明らかにした。

(2) 1843 K, $0.09 \leq N_{\text{Mn}} \leq 0.77$ における測定より、次の結果を得た。

$$\log \gamma_{\text{Mn}} = 0.160(1 - N_{\text{Mn}})^2$$

$$\gamma^{\circ}\text{Mn} = 1.45$$

この結果は、それぞれに測定法の異なる三本木ら⁽¹⁾⁽¹³⁾、Steiler ら⁽⁴⁾の結果と系統誤差内ではほぼ一致し、両者の値の間におさまる。また、 $\epsilon_{\text{Mn}}^{(\text{Mn})} = -0.74$ を得たが、上記両者の値と比較的よく一致した。

(3) 1843 K における溶融 Fe-Mn 合金の他の熱力学の諸量について次の結果を得た。測定結果より

$$\Delta \bar{G}_{\text{Mn}}^{\text{XS}} = 5630 N_{\text{Fe}}^2 \text{ J/mol}$$

Gibbs-Duhem 式を用いて

$$\log \gamma_{\text{Fe}} = 0.160 N_{\text{Mn}}^2$$

$$\Delta \bar{G}_{\text{Fe}}^{\text{XS}} = 5630 N_{\text{Mn}}^2 \text{ J/mol}$$

測定結果をもとに、溶融 Fe-Mn 合金系を正則溶液とみなして

$$\Delta \bar{H}_{\text{Mn}} = 5630 N_{\text{Fe}}^2 \text{ J/mol}$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Fe}} = 5630 N_{\text{Mn}}^2 \text{ J/mol}$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{Mn}}^{\text{XS}} = \Delta \bar{S}_{\text{Fe}}^{\text{XS}} = 0$$

終りに、本実験に協力された石川英文、江副清次、田中敏明の諸君に深く感謝致します。また本研究の一部は、昭和 53 年度文部省科学研究費補助金によって行なわれたことを記し、あわせて感謝致します。

文 献

- (1) K. Sanbongi and M. Ohtani: Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku Univ., **A7** (1955), 204.
- (2) C. W. Schultz, N. Riazance and S. L. Payne: U. S. Bur. Mines Rept. Invest., No. 6807 (1966).
- (3) K. Schwerdtfeger: Trans. TMS-AIME, **239** (1967), 1276.
- (4) J.-M. Steiler, P. Riboud, M. Onillon and M. Olette: Compt. Rend., **277** (1973), 1207.
- (5) 有田 稔, ジョージ・セントビエール: 鉄と鋼, **64** (1978), 206.
- (6) V. S. Sudavtsova, G. I. Batalin and V. A. Bandur: Ukr. Khim. Zhur., **45** (1979), 718.
- (7) 向井楠宏, 内田秋夫: 鉄と鋼, **60** (1974), 325.
- (8) R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley and D. D. Wagman: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*, American Soc. Metals, (1973), 306.

- (9) P.L.Woolf, G.R.Zellars, E.Foerster and J.P. Morris: U.S.Bur. Mines Rept. Invest., No.5634 (1960).
- (10) I.Barin and O.Knacke: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, (1973), 464.
- (11) R.Gee and T.Rosenqvist: Scand. J. Metallurgy, **5** (1976), 57.
- (12) R.Hultgren, R.L.Orr, P.D.Anderson and K.K. Kelley: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, John Wiley & Sons, Inc., (1963), 172.
- (13) R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser and K.K.Kelley: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, American Soc. Metals, (1973).
- (14) J.O.Hirschfelder, C.F.Curtiss and R.B.Bird: *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons, Inc., (1954), 541.
- (15) 同上, p.584.
- (16) G.I.Batalin, N.N.Minenko and V.S.Sudavtsova: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal., (1974), No.5, 99.
- (17) 鉄鋼便覧I基礎, 日本鉄鋼協会編, 丸善, (1981), 20.
- (18) 向井楠宏, 田上俊男: 鉄と鋼, **61** (1975), 2328.
- (19) 鉄鋼基礎共同研究会溶鋼・溶滓部会: 溶鉄・溶滓の物性値便覧, 特別報告書 No.12, 日本鉄鋼協会, (1972), 195.
- (20) J. Drowart: Thesis, University of Brussels, (1957).

日本金属学会誌 第46巻 第5号 (1982) 494-503

SUS304, SUS347ステンレス鋼表面上の非金属元素と 金属元素の共偏析

吉 原 一 紘* 新 居 和 嘉*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 5 (1982), pp. 494-503

The Behavior of Co-segregation of Non-Metal Elements with Metal
Elements on the Surfaces of SUS 304 and SUS 347 Stainless Steels

Kazuhiro Yoshihara* and Kazuyoshi Nii*

Surface compositions of SUS 304 and SUS 347 stainless steels at high temperatures were observed in vacuum with Auger electron spectroscopy.

Non-metal elements, such as carbon, nitrogen, phosphorus and sulfur, segregated on the surfaces of stainless steels. These segregated non-metal elements were replaced one by one according to their surface activities, and finally the most surface active element, sulfur, remained on the surface. The order of surface activities of non-metal elements, however, could change if metal elements co-segregated with them. In this experiment, it was found that chromium and niobium co-segregated with nitrogen, whereas iron and nickel did with phosphorus. The order of surface activities of non-metal elements on the surfaces of SUS 304 and SUS 347 was as follows; carbon < nitrogen (chromium) < phosphorus (iron, nickel) < nitrogen (niobium) < sulfur. The co-segregating metal elements are indicated in the parentheses.

The segregation-isotherm has been derived on the supposition of the interaction between segregants. From this equation, the following two phenomena are deduced; (1) the interaction energy between non-metal element and co-segregating metal element changes the surface activity of non-metal element; (2) when the interaction between metal element and non-metal element becomes strong and the interaction among non-metal elements weak, the co-segregation of metal element with non-metal element is more remarkably observed. This coincided with the following experimental results; (1) the surface activity of nitrogen co-segregating with niobium was larger than that with chromium; (2) non-metal elements with weak interaction, such as nitrogen and phosphorus, co-segregated with metal elements, whereas sulfur, with strong interaction, did not.

(Received January 25, 1982)

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)