溶鉄中 Sn と Mo, B, Ni, Ti, Nb 間の相互作用係数

小野 英樹^{1)*}・王 氷²⁾・藤原 慎平²⁾

Interaction Coefficients of Mo, B, Ni, Ti and Nb on Sn in Molten Iron

Hideki ONO, Hyo O and Shimpei FUJIWARA

Synopsis : In recycling a lot of low grade ferrous scraps, we cannot remove tramp elements, such as copper and tin, which are inevitably dissolved in molten iron. Accordingly, the thermodynamic data between such tramp elements and alloying elements in molten iron are necessary to know the influence of them on the property of steel. In this work, the interaction between tin and M(M: Mo, B, Ni, Ti or Nb) in iron has been investigated by using immiscibility between Fe and Ag phases at 1873 K. The distribution ratio of Sn between Fe and Ag, $L_{\text{Sn}} = x_{\text{Sn(in Ag)}}/x_{\text{Sn(in Fe)}}$, increases with increasing Mo, B, Ti or Nb content and decreases with an increase of Ni content. That is to say, it is found that the interaction coefficients of Mo, B, Ti or Nb on Sn are positive and that of Ni on Sn has a negative value. The interaction coefficients of M on Sn are estimated from the activity coefficients of M in Fe and Sn, and those values are compared with the experimental ones. It is found that the experimentally measured interaction coefficients of Pb and Nb are much different from the estimated values. It is important to measure the interaction coefficient of M on Sn experimentally to know the effect of M on Sn activity accurately.

Key words : interaction coefficient; activity coefficient; iron; tin; scrap; recycling; thermodynamics.

1. 緒言

鉄鋼スクラップは将来にわたり増加が見込まれ、リサイクル型製鉄における主要資源の1つとして利用拡大が望まれている¹⁻³⁾。鉄資源の多様化により、環境負荷を低減できると考えられ、社会・経済に大きく貢献できる。しかしながら、一部の老廃スクラップにはCuやSnのような一旦鉄中に溶解すると除去困難な循環性元素が含まれる。鉄スクラップの利用拡大に伴って、鋼中循環性元素の濃度上昇は避けられないとの予測もある。そのため、鋼の性質に及ぼす循環性元素の影響が調査され、数多くの報告がなされている⁴⁻⁸⁾。一方、スクラップ利用増大に加え、近年の高張力鋼の適用増加に伴う合金使用量増大に伴い、合金元素および合金由来の遷移金属不純物も増加している。このような背景におけるリサイクル型製鉄技術を構築するための基盤として、循環性元素と遷移金属元素間など、これまで以上に多くの熱力学データが必要である。前報において、著者らは溶鉄中CuとB, Co, Ni間の相互作用係数を報告した⁹⁾。Cuと同じく循環性元素の代表であるSnに関して、その除去や精錬反応への影響予測、鋼材の性質へのSnの影響予測や有効利用のためには、Fe中Sn-共存元素間の相互作用に関する熱力学データが必要である。本研究では、1873 Kにおいて溶鉄中SnとMo, B, Ni, Ti, Nb間の相互作

用係数の測定を行った。

2. 原理

2・1 Fe-Ag 2液相間におけるSnの分配比

平衡状態においては、Fe相とAg相におけるSnの化学ポテンシャルエネルギーが等しいため

$$\mu_{\text{Sn(in Fe)}} = \mu_{\text{Sn(in Ag)}} \quad \text{..... (1)}$$

Fe, Ag中Snの活量の基準を同じ純物質液体にとると、以下の関係式が成り立つ。

$$a_{\text{Sn(in Fe)}} = a_{\text{Sn(in Ag)}} \quad \text{..... (2)}$$

さらに、Fe, Ag中Sn濃度が十分に希薄なとき、以下の関係式が成り立つ。

$$\gamma_{\text{Sn(in Fe)}}^0 x_{\text{Sn(in Fe)}} = \gamma_{\text{Sn(in Ag)}}^0 x_{\text{Sn(in Ag)}} \quad \text{..... (3)}$$

式(3)中 $\gamma_{\text{Sn(in Fe, 1873K)}}^0$ は、Yamamotoら¹⁰⁾の報告値2.58を使用した。

$\gamma_{\text{Sn(in Ag, 1873K)}}^0$ の報告値はないが、Yamaji and Kato¹¹⁾が $\gamma_{\text{Sn(in Ag, 1423K)}}^0 = 0.106$ を報告している。この値を用いて、正則溶体を仮定し $\gamma_{\text{Sn(in Ag, 1873K)}}^0$ を計算して求めた。

2018年7月25日受付 2018年10月12日受理 (Received on Jul. 25, 2018; Accepted on Oct. 12, 2018)

1) 富山大学大学院理工学研究部 (Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama, 3190 Gofuku Toyama 930-8555)

2) 大阪大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Osaka University)

* Corresponding author : E-mail : ono@sus.u-toyama.ac.jp

DOI : <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2018-119>

$$1423 \ln \gamma_{\text{Sn(in Ag, 1423K)}}^0 = 1873 \ln \gamma_{\text{Sn(in Ag, 1873K)}}^0 \quad (4)$$

よって, $\gamma_{\text{Sn(in Ag, 1873K)}}^0 = e^{\frac{1423}{1873} \ln 0.106} = 0.18$ を得た。

以上より, 1873 K, Fe-Ag 2液相間における Sn の分配比は以下の値となる。

$$L'_{\text{Sn}} = \frac{x_{\text{Sn(in Ag)}}}{x_{\text{Sn(in Fe)}}} = \frac{\gamma_{\text{Sn(in Fe)}}^0}{\gamma_{\text{Sn(in Ag)}}^0} = \frac{2.58}{0.18} = 14.33$$

2・2 溶鉄中における Sn と元素 M の相互作用係数

Sn と元素 M が Fe-Ag 2液相間に平衡分配する時に, Fe, Ag 各相中において Sn が希薄であれば, Fe, Ag 各相中 Sn の活量はそれぞれ以下の式で表される。

$$\ln a_{\text{Sn(in Fe)}} = \ln x_{\text{Sn(in Fe)}} + \ln \gamma_{\text{Sn(in Fe)}}^0 + x_{\text{Sn(in Fe)}} \epsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{Sn}} + x_{\text{M(in Fe)}} \epsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{M}} + x_{\text{Ag(in Fe)}} \epsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{Ag}} \quad (5)$$

$$\ln a_{\text{Sn(in Ag)}} = \ln x_{\text{Sn(in Ag)}} + \ln \gamma_{\text{Sn(in Ag)}}^0 + x_{\text{Sn(in Ag)}} \epsilon_{\text{Sn(in Ag)}}^{\text{Sn}} + x_{\text{M(in Ag)}} \epsilon_{\text{Sn(in Ag)}}^{\text{M}} + x_{\text{Fe(in Ag)}} \epsilon_{\text{Sn(in Ag)}}^{\text{Fe}} \quad (6)$$

式 (5), (6) において $x_{\text{Ag(in Fe)}} = 0$, $x_{\text{Fe(in Ag)}} = 0$ を仮定すると, 溶鉄中における Sn と元素 M の相互作用係数は以下の式で表される。

$$\epsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{M}} = \frac{\ln \left\{ \frac{x_{\text{Sn(in Ag)}}}{x_{\text{Sn(in Fe)}}} \right\} + \ln \left\{ \frac{\gamma_{\text{Sn(in Ag)}}^0}{\gamma_{\text{Sn(in Fe)}}^0} \right\} + \left\{ x_{\text{Sn(in Ag)}} \epsilon_{\text{Sn(in Ag)}}^{\text{Sn}} - x_{\text{Sn(in Fe)}} \epsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{Sn}} \right\} + x_{\text{M(in Ag)}} \epsilon_{\text{Sn(in Ag)}}^{\text{M}}}{x_{\text{M(in Fe)}}} \quad (7)$$

式 (7) において, $\epsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{Sn}}$ は文献値 $-0.29^{10)}$ を用いた。また, Yamaji and Kato¹¹⁾ が $\log \gamma_{\text{Sn(1423K)}} = -1.627 (1 - x_{\text{Sn}})^2 + 0.653$ の関係式を報告しており, これを用いて, 正則溶体を仮定し, 以下の計算を行った。

$$\ln \gamma_{\text{Sn(1873K)}} = -2.846 (1 - x_{\text{Sn}})^2 + 1.14$$

$$d \ln \gamma_{\text{Sn(1873K)}} = -5.692 x_{\text{Sn}} dx_{\text{Sn}} + 5.692 dx_{\text{Sn}}$$

$$\epsilon_{\text{Sn(in Ag, 1873K)}}^{\text{Sn}} = d \ln \gamma_{\text{Sn}} / dx_{\text{Sn}} = 5.692$$

よって, $\epsilon_{\text{Sn(in Ag)}}^{\text{Sn}} = 5.692$ を得た。

$\gamma_{\text{Sn(in Fe)}}^0$ の文献値 $2.58^{10)}$, $\gamma_{\text{Sn(in Ag)}}^0$ の計算値 0.18 を式 (7) に代入し, $L'_M = \frac{x_{\text{M(in Ag)}}}{x_{\text{M(in Fe)}}}$ と定義すると, $\epsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{M}}$ は以下の式で表される。

$$\epsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{M}} = \frac{\ln \left\{ \frac{x_{\text{Sn(in Ag)}}}{x_{\text{Sn(in Fe)}}} \right\} - 2.66 + \left\{ 5.69 x_{\text{Sn(in Ag)}} + 0.29 x_{\text{Sn(in Fe)}} \right\}}{x_{\text{M(in Fe)}}} + L'_M \epsilon_{\text{Sn(in Ag)}}^{\text{M}} \quad (8)$$

これより, $\epsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{M}}$ の計算式を求めた。また, 次式を用いて, 相互作用助係数 $e_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{M}}$ が求められる。

$$\epsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{M}} = 230 \frac{M_{\text{M}}}{M_{\text{Fe}}} e_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{M}} + \left(1 - \frac{M_{\text{M}}}{M_{\text{Fe}}} \right) \quad (9)$$

3. 実験方法

Fe-Ag 間における Sn の平衡分配比に及ぼす M (Mo, B, Ni, Ti or Nb) の影響を以下の実験により測定した。実験装置, 試料の模式図を Fig.1 に示す。実験にはガス雰囲気制御ができるムライト製反応管 (外径 70 mm, 内径 60 mm, 長さ 1000 mm) の電気抵抗炉を用いた。アルミナるつぼ (外径 38 mm, 内径 34 mm, 高さ 45 mm) に所定の組成となるように秤量した Fe, Ag, Sn と添加元素 M を入れた。さらに, Ti, Nb の影響を調べる実験では, Ti, Nb がアルミナるつぼを還元するのを防止するため, あらかじめ高周波誘導炉を用いて作製した Fe-15mass%Al 合金を加えた。Mo, B, Ni の影響を調べた実験における各元素の初期質量を Table 1 に, Ti, Nb の影響を調べた実験における各元素の初期質量を Table 2 に示す。試料を入れたアルミナるつぼをアルミナホルダー (外径 45 mm, 内径 38 mm, 高さ 128 mm) に入れ, 常温の電気抵抗炉内に装入した。Ar 雰囲気中で 1873 K まで昇温し, 5 h 保持し平衡させた。その後炉内から試料を取り出して水冷し, Fe, Ag 各相中の元素濃度分析を ICP 発光分光分析により行った。

4. 実験結果と考察

4・1 溶鉄中 Sn の活量に及ぼす M (M: Mo, B, Ni) の影響

実験結果ならびに Fe, Ag 各相中の元素濃度分析の結果

Fig. 1. Schematic cross section of the sample arrangement in Fe-Ag-Sn-M system at 1873 K.

から計算したSn, M, Alの実験後の全質量を Table 1 に示す。Sn, M の物質収支は実験前後でほぼ一致した。すべての実験において、Ag 中 Mo, B の濃度は 0.01 mass% 以下であった。Ag 中 Ni 濃度は 0.011~0.025mass% の範囲であった。

式 (8) において、実験結果の Ag 中 M 濃度が低いため、 $L'_M = \frac{x_{M(\text{in Ag})}}{x_{M(\text{in Fe})}} \approx 0$ と近似できる。よって、

$$\varepsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^M \approx \frac{\ln \left\{ \frac{x_{\text{Sn(in Ag)}}}{x_{\text{Sn(in Fe)}}} \right\} - 2.66 + \{ 5.69x_{\text{Sn(in Ag)}} + 0.29x_{\text{Sn(in Fe)}} \}}{x_{M(\text{in Fe})}} \quad (10)$$

したがって、

$$\ln \gamma_{\text{Sn}}^M = \varepsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^M x_{M(\text{in Fe})} \\ = \ln \left\{ \frac{x_{\text{Sn(in Ag)}}}{x_{\text{Sn(in Fe)}}} \right\} - 2.66 + \{ 5.69x_{\text{Sn(in Ag)}} + 0.29x_{\text{Sn(in Fe)}} \} \quad (11)$$

式 (11) に基づいて、縦軸に $\ln \gamma_{\text{Sn(in Fe)}}^M$ 、横軸に $x_{M(\text{in Fe})}$ をとり、実験結果をプロットした。それらを Fig.2~4 に示す。図中の直線は、最小二乗法を用いて原点を通るように描いた近似直線である。直線の傾きが $\varepsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^M$ に相当する。Fig.2, 3 から、Fe 中 Sn の活量係数に及ぼす Mo, B の影響を表す $\gamma_{\text{Sn(in Fe)}}^M$ は 1 より大きく、Fe 中 Sn と Mo, B は反発すると考えられる。一方、Fig.4 から、Fe 中 Sn の活量係数に及ぼす Ni の影響を表す $\gamma_{\text{Sn(in Fe)}}^M$ は 1 より小さく、相互作用係数は負の値となることがわかる。得られた $\varepsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^M$ の値ならびに式 (9) を用いて相互作用助成係数 $e_{\text{Sn(in Fe)}}^M$ に換算した値を以下に示す。ここで、括弧内の数値は標準偏差を表す。

$$\varepsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{Mo}} = 6.6 (\pm 4.9), e_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{Mo}} = 0.019 (\pm 0.014)$$

$$\varepsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{B}} = 9.9 (\pm 1.2), e_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{B}} = 0.204 (\pm 0.009)$$

$$\varepsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{Ni}} = -6.8 (\pm 1.7), e_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{Ni}} = -0.028 (\pm 0.007)$$

Table 1. Initial mass of each metal and experimental results of this work (M: Mo, B and Ni) at 1873 K.

No.	M	Initial mass (g)				Experiment results (mass%)						Calculated mass (g)	
						Fe phase			Ag phase				
		Ag	Fe	Sn	M	Sn	Ag	M	Sn	Fe	M	m (Sn)	m (M)
1	Mo	9.998	10.005	0.149	0.110	0.175	0.648	1.112	1.316	0.337	<0.01	0.15	0.11
2		9.994	10.004	0.157	0.187	0.170	0.540	1.810	1.450	0.330		0.16	0.18
3		10.003	9.996	0.196	0.160	0.230	0.651	1.693	1.634	0.397		0.19	0.17
4		9.998	10.003	0.129	0.070	0.161	0.633	0.751	1.195	0.354		0.14	0.08
5		10.007	9.977	0.181	0.099	0.213	0.672	0.985	1.557	0.311		0.18	0.10
6		9.999	10.002	0.137	0.169	0.156	0.672	1.686	1.245	0.406		0.14	0.17
7	B	10.009	10.024	0.208	0.143	0.150	0.850	1.220	2.060	0.080	<0.01	0.22	0.12
8		10.009	9.997	0.153	0.160	0.146	5.989	1.324	1.406	0.182		0.16	0.13
9		9.999	9.973	0.181	0.174	0.113	0.792	1.612	1.696	0.196		0.18	0.16
10		10.000	10.000	0.143	0.143	0.111	1.895	1.282	1.320	0.131		0.14	0.13
11		10.004	10.002	0.107	0.037	0.116	0.817	0.308	0.870	0.496		0.10	0.03
12		10.005	10.001	0.163	0.071	0.172	1.410	0.633	1.339	0.535		0.15	0.06
13	Ni	9.996	9.848	0.212	0.140	0.251	0.698	1.544	1.622	0.326	0.019	0.19	0.15
14		9.995	9.816	0.162	0.186	0.193	0.719	1.820	1.243	0.726	0.021	0.14	0.18
15		9.992	9.833	0.121	0.168	0.153	0.733	1.863	0.997	0.227	0.018	0.11	0.18
16		9.997	9.796	0.152	0.209	0.187	0.730	2.326	1.032	0.254	0.025	0.12	0.23
17		9.995	9.923	0.145	0.083	0.173	0.706	0.895	1.102	0.339	0.011	0.13	0.09

Table 2. Initial mass of each metal and experimental results of this work (M: Ti and Nb) at 1873 K.

No.	M	Initial mass (g)					Experiment results (mass%)				Calculated mass (g)		
							Fe phase			Ag phase			
		Ag	Fe	Sn	M	Fe-15%Al	Sn	M	Al	Sn	m (Sn)	m (M)	m (Al)
18	Ti	10.05	10.00	0.203	0.105	0.261	0.24	0.98	0.17	1.80	0.21	0.10	0.017
19		9.99	9.99	0.195	0.174	0.278	0.24	1.61	0.22	1.79	0.20	0.16	0.022
20		10.01	9.98	0.206	0.129	0.275	0.24	1.17	0.23	1.80	0.20	0.12	0.023
21	Nb	9.99	10.01	0.204	0.102	0.674	0.22	0.94	0.64	1.81	0.20	0.099	0.068
22		10.01	10.00	0.207	0.149	0.676	0.22	1.38	0.64	1.89	0.21	0.146	0.068
23		9.99	9.99	0.209	0.193	0.661	0.19	1.74	0.63	1.86	0.21	0.184	0.066
24		10.00	10.00	0.211	0.127	0.669	0.22	1.01	0.44	1.87	0.21	0.107	0.047
25		10.00	10.00	0.197	0.160	0.677	0.18	1.52	0.48	1.73	0.19	0.161	0.051
26		9.94	9.96	0.208	0.106	0.677	0.22	0.94	0.47	1.87	0.21	0.099	0.050

4・2 溶鉄中Snの活量に及ぼすM (M: Ti, Nb) の影響

実験結果ならびにFe, Ag各相中の元素濃度分析の結果から計算したSn, M, Alの実験後の全質量をTable 2に示す。実験前後での収率がTiの場合で93~95% (平均94%), Nbの場合は84~100% (平均95%) であった。この結果から, Alを添加することでTi, Nbの酸化損失はおよそ防止さ

れたものと考えられる。

式 (11) において, 溶鉄中にAlを添加したので溶鉄中AlとSnの相互作用を考慮すると次式を得る。

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{Sn}}^{\text{M}} &= \varepsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{M}} x_{\text{M(in Fe)}} \\ &= \ln \left\{ \frac{x_{\text{Sn(in Ag)}}}{x_{\text{Sn(in Fe)}}} \right\} - 2.66 + \left\{ 5.69 x_{\text{Sn(in Ag)}} + 0.29 x_{\text{Sn(in Fe)}} \right\} \cdots \cdots (12) \\ &\quad - \varepsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{Al}} x_{\text{Al(in Fe)}} \end{aligned}$$

ここで, 1823 Kにおける溶鉄中AlとSnの相互作用係数 $\varepsilon_{\text{Sn}}^{\text{Al}}$ = 3.18を正則溶液を仮定し, 1873 Kに換算した値 $\varepsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{Al}}$ = 3.10^[12]を用いた。式 (12) に基づいて, 縦軸に $\ln \gamma_{\text{Sn}}^{\text{M}}$, 横軸に $x_{\text{M(in Fe)}}$ を取り, 実験結果をAlの影響を考慮しない場合 ($\varepsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{Al}} x_{\text{Al(in Fe)}}$ の項を無視した場合) と考慮した場合の両方についてプロットした。それらをFig.5, 6に示す。図中の直線は, 最小二乗法を用いて原点を通るように描いた近似直線である。直線の傾きが $\varepsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{M}}$ に相当する。Fig.5, 6よりAlの影響を考慮しない場合と考慮した場合で差があり, 正しい相互作用係数を求めるためには溶鉄中AlとSnの相互作用係数を考慮する必要があることがわかる。Alの影響を

Fig. 2. Activity coefficient of Sn on Mo in Fe at 1873 K.

Fig. 3. Activity coefficient of Sn on B in Fe at 1873 K.

Fig. 4. Activity coefficient of Sn on Ni in Fe at 1873 K.

Fig. 5. Activity coefficient of Sn on Ti in Fe at 1873 K.

Fig. 6. Activity coefficient of Sn on Nb in Fe at 1873 K.

考慮した場合の結果から得られた $\varepsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{M}}$ の値ならびに式(9)を用いて相互作用助係数 $e_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{M}}$ に換算した値を以下に示す。ここで、括弧内の数値は標準偏差を表す。

$$\varepsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{Ti}} = 6.83 (\pm 1.2), e_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{Ti}} = 0.034 (\pm 0.006)$$

$$\varepsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{Nb}} = 36.1 (\pm 1.7), e_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{Nb}} = 0.096 (\pm 0.004)$$

4・3 溶鉄中Sn-M間の相互作用係数

3元系において活量係数はToopの式を用いて表すことができ、Fe-Sn-M中のM活量係数は最近接原子間の結合を考慮すると式(13)で表される¹³⁾。

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{M(in Fe-Sn-M)}} &= \ln \gamma_{\text{M(in Fe-M)}} \frac{x_{\text{Fe}}}{x_{\text{Fe}} + x_{\text{Sn}}} \\ &+ \ln \gamma_{\text{M(in Sn-M)}} \frac{x_{\text{Sn}}}{x_{\text{Fe}} + x_{\text{Sn}}} - (1-x_{\text{M}})^2 \frac{\Delta G_{\text{Fe-Sn}}^{\text{Ex}}}{RT} \end{aligned} \quad (13)$$

正則溶体モデルから、 $\Delta G_{\text{Fe-Sn}}^{\text{Ex}}$ は式(14)で与えられる。

$$\Delta G_{\text{Fe-Sn}}^{\text{Ex}} = RT \left\{ x_{\text{Fe}} \ln \gamma_{\text{Fe(in Fe-Sn)}} + x_{\text{Sn}} \ln \gamma_{\text{Sn(in Fe-Sn)}} \right\} \quad (14)$$

ここで、実験条件において $x_{\text{M}} \ll 1$ であるから $x_{\text{Fe}} + x_{\text{Sn}} = 1$ とすると、

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{M(in Fe-Sn)}} &= \ln \gamma_{\text{M(in Fe)}}^0 + \varepsilon_{\text{M(in Fe)}}^{\text{Sn}} x_{\text{Sn}} \\ &= x_{\text{Sn}} \ln \gamma_{\text{M(in Sn)}}^0 + (1-x_{\text{Sn}}) \ln \gamma_{\text{M(in Fe)}}^0 \\ &- \left\{ x_{\text{Sn}} \ln \gamma_{\text{Sn(in Fe-Sn)}} + (1-x_{\text{Sn}}) \ln \gamma_{\text{Fe(in Fe-Sn)}} \right\} \end{aligned} \quad (15)$$

ここで、 $\ln \gamma_{\text{Fe(in Fe-Sn)}} \approx 0$ より、

$$\varepsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{M}} = \ln \gamma_{\text{M(in Sn)}}^0 - \ln \gamma_{\text{Sn(in Fe)}}^0 - \ln \gamma_{\text{M(in Fe)}}^0 \quad (16)$$

式(16)を用いて、Fe-M, Sn-M各2元系におけるMの活量係数から、Fe中Sn-M間の相互作用係数の推定を行い、実測値との整合性を調べた。各元素Mについて、 $\gamma_{\text{M(in Fe)}}^0$ は文献値¹⁴⁾、 $\gamma_{\text{M(in Sn)}}^0$ は文献値¹⁵⁻¹⁷⁾、そして $\gamma_{\text{Sn(in Fe, 1873K)}}^0$ の文献値¹⁴⁾(=2.58)を用いて式(16)に代入し、相互作用係数を計算した。使用した文献値をTable 3に示す。

Table 3. Activity coefficient of M in Fe and Cu, $\gamma_{\text{M(in Fe or Cu)}}^0$, at 1873 K.

M	$\gamma_{\text{M(in Fe)}}^0$	$\gamma_{\text{M(in Sn)}}^0$
Ti	0.004	0.651
Nb	0.2	12.4
Ni	0.66	0.00238
B	0.022	204
Si	0.0013	6.47
Cr	1	3.48
Cu	8.58	0.424
Pb	837	1.55

Steelmaking Data Sourcebook¹⁴⁾

Estimated from Binary Alloy Phase Diagrams¹⁶⁾

Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys¹⁷⁾

横軸に $\ln \gamma_{\text{M(in Fe)}}^0$ 、縦軸に $\ln \gamma_{\text{M(in Sn)}}^0$ をとり、Fe中Sn-M間の相互作用係数を正負で分類してFig.7に示す。この図において、 $\ln \gamma_{\text{M(in Fe, Sn)}}^0 > 0$ はFe, SnとMが互いに反発し、 $\ln \gamma_{\text{M(in Fe, Sn)}}^0 < 0$ はFe, SnとMが互いに引き合うことを意味している。式(16)に $\gamma_{\text{Sn(in Fe)}}^0 = 2.58$ を代入し、 $\varepsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{M}} = 0$ となる境界線をFig.7に実線で示す。境界線の上の領域が $\varepsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{M}} > 0$ 、下の領域が $\varepsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{M}} < 0$ を表している。文献値のPbを除けば、式(16)で計算される値と実測値の正負は一致していることがわかる。相互作用係数の実測値(本研究ならびに文献値^{14,18)})と推算値の比較をFig.8に示す。図中の縦軸と横軸の値が等しいことを表す実線から離れているほど、実測値と推算値の差が大きいことを表している。縦軸に実測値、横軸に正則溶体モデルによる計算値をプロットした。B, Si, Ti, Cr, Cu, Niは実測値と計算値で傾向がおおよそ一致した。一方、Pb, Nbは実測値と計算値で大きく異なる結果となった。以上から、正則溶体モデルにより推算される溶鉄中Snに関する相互作用係数は、多くの元素

Fig. 7. Relationship among $\varepsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{M}}$, $\gamma_{\text{M(in Fe)}}^0$ and $\gamma_{\text{M(in Sn)}}^0$ at 1873 K.

Fig. 8. Relationship between the measured $\varepsilon_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{M}}$ values and those derived from a regular solution model.

に関して正負の傾向は一致するが、値が大きく異なるものがある。そのため、Fe中Snの正確な活量制御のためには、実験による熱力学データの測定が必要である。

5. 結論

1873 KにおいてFe-Ag間におけるSn, M (Ti, Mo, Nb, Ni, B) の平衡分配実験を行い、以下の結論を得た。

(1) Fe中Sn-Mo, B, Ni, Ti, Nb間の相互作用係数として以下の値を得た。

$$\begin{aligned} e_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{Mo}} &= 6.6 (\pm 4.9), e_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{B}} = 0.019 (\pm 0.014) \\ e_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{Ni}} &= 9.9 (\pm 1.2), e_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{Ti}} = 0.204 (\pm 0.009) \\ e_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{Nb}} &= -6.8 (\pm 1.7), e_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{B}} = -0.028 (\pm 0.007) \\ e_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{Ti}} &= 6.83 (\pm 1.2), e_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{Nb}} = 0.034 (\pm 0.006) \\ e_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{Nb}} &= 36.1 (\pm 1.7), e_{\text{Sn(in Fe)}}^{\text{B}} = 0.096 (\pm 0.004) \end{aligned}$$

(2) 正則溶体モデルを用いてFe中Sn-M間の相互作用係数の推算を行い、実測値との整合性を検討した。多くの元素に関して傾向は一致したが、Pb, Nbの値は大きく異なった。そのため、Fe中Snの正確な活量制御のためには、実験による相互作用係数の測定が必要である。

謝辞

本研究は、一般社団法人日本鉄鋼協会「高度循環製鉄に向けた鋼中遷移金属・循環元素の熱力学」研究会の支援により行われました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) H.Katayama and Y.Mizukami: *Materia Jpn.*, **35**(1996), 1283.
- 2) Y.Igarashi, I.Daigo, Y.Matsuno and Y.Adachi: *ISIJ Int.*, **47**(2007), 753.
- 3) H.Hatayama, I.Daigo, Y.Matsuno and Y.Adachi: *Environ. Sci. Technol.*, **44**(2010), 6457.
- 4) K.Shibata, S.J.Seo, M.Kaga, H.Uchino, A.Sasanuma, K.Asakura and C.Nagasaki: *Mater. Trans.*, **43**(2002), 292.
- 5) M.Hatano, K.Kunishige and Y.Komizo: *Tetsu-to-Hagané*, **88**(2002), 142.
- 6) K.Yamamoto, K. Shibata, K.Nakajima and S.Mizoguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **90**(2004), 788.
- 7) Y.Kondo and H.Tanei: *ISIJ Int.*, **55**(2015), 1044.
- 8) A.Takemura and Y.Tanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **102**(2016), 501.
- 9) H.Ono, T.Maeda and H.Konishi: *Tetsu-to-Hagané*, **104**(2018), 121.
- 10) M.Yamamoto, S.Mori and E.Kato: *Tetsu-to-Hagané*, **67**(1981), 1952.
- 11) T.Yamaji and E.Kato: *Metall. Trans.*, **3**(1972), 1002.
- 12) K.Sugiyama, S.Ueda, X.Gao, S.Kim and S.-y.Kitamura: *Tetsu-to-Hagané*, **105**(2019), 373.
- 13) H.Ono, D.Hirai and T.Usui: *J. High Temp. Soc.*, **26**(2000), 139.
- 14) The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking: *Steelmaking Data Sourcebook*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1998), 278.
- 15) I.Sato and Y.Inoue: *Mater. Trans.*, **52**(2011), 704.
- 16) T.B.Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., plus updates, ASM International, Materials Park, OH, (1996), CD-ROM.
- 17) R.R.Hultgren: *Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, American Society for Metals, Metals Park, OH, (1973), 19.
- 18) *Thermodynamic Data for Steelmaking*, ed. by M.Hino and K.Ito, Tohoku University Press, Sendai, (2010), 260.