The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Fe-SnおよびFe-C-Sn合金におけるSnの固液間平衡分配
Author(s)	今井, 規雄; 田中, 敏宏; 湯木, 敏隆 他
Citation	鉄と鋼. 1991, 77(2), p. 224-230
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26376
rights	©日本鉄鋼協会
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

© 1991 ISIJ

論文

Fe-Sn および Fe-C-Sn 合金における Sn の固液間平衡分配

今井　規雄*・田中　敏宏*2・湯木　敏隆*3
飯田　孝道*2・森田善一郎*2

Equilibrium Distribution of Sn between Solid and Liquid Phases in Fe-Sn and Fe-C-Sn Alloys

Norio IMAI, *Toshihiro* TANAKA, *Toshitaka* YUKI, *Takamichi* IIDA and *Zen-ichiro* MORITA

Synopsis:
The equilibrium distribution coefficients of Sn between solid and liquid phases in Fe-Sn binary and Fe-C-Sn ternary alloys have been determined experimentally, and the distribution behavior of Sn between solid and liquid phases was discussed thermodynamically. Furthermore, the activity of Sn in coexisting solid and liquid phases has been measured on Fe-C-Sn ternary alloy at the temperature near eutectic. The equilibrium distribution coefficient of Sn between solid and liquid phases in Fe-C-Sn ternary alloy increased remarkably as carbon concentration increased. It was found that carbon concentration might contribute the equilibrium distribution of Sn between solid and liquid phases significantly and Sn had positive interaction for carbon in high carbon concentration range near eutectic.
Key words: equilibrium distribution coefficient; Fe-Sn alloy; Fe-C-Sn alloy; tramp element; thermodynamics.

1. 緒　　言

将来，鋼の原料としての市中スクラップの使用量が増加することが予想されるが，その場合，鋼中に Sn, Cu などの有害なトランプエレメントの含有量が増加することが考えられる．そのため，高品質の鋼を製造する上で，それらのトランプエレメントの挙動が重要な問題となり，近年種々の除去法が報告されている．一方，トランプエレメントの含有量が許容量以下である場合にも，鋼の凝固時におけるそれらの元素の偏析挙動が重要な問題となるが，その偏析挙動を解析するためには，それらの元素の固液間平衡分配係数に関する情報が必要となる．しかしながら，これらのトランプエレメントの固液間平衡分配係数に関する情報は十分に蓄積されているとは言えない．

そこで本研究では，トランプエレメントのひとつである Sn の Fe 合金中での凝固時の偏析に注目し，Fe-C-Sn 3元系合金および Fe-Sn 2元系合金における Sn の固液間平衡分配係数の測定を行った．さらに，Fe-C-Sn 3元系合金について，C と Sn の相互作用を明らかにするために，共晶点近傍の温度において平衡共存する固相・液相中での Sn の活量を測定した．これらの結果に基づき，Fe-C 合金中での Sn の固液間分配挙動における C 濃度の影響について，熱力学の立場より検討を行った．

2. 実 験 方 法

実用炭素鋼における Sn の偏析挙動の解析には，Sn の固液間平衡分配係数 $k_{\circ}^{Sn}$ の値が必要となるが，実操業における低 C 濃度域での固液間平衡分配係数については，従来あまり報告例がない．しかしながら，Fe-C 基合金の包晶点直上の低 C 濃度域における固液間平衡分配係数の測定については，液相・δ 相の2相領域が非常に狭いために，実験上困難な点が多い．Fe-C-Sn 3元系合金において，Sn に対する C の相互作用の影響は，

平成2年4月20日受付 (Received Apr. 20, 1990)
* 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)
*2 大阪大学工学部　工博 (Faculty of Engineering, Osaka University)
*3 大阪大学大学院 (現：新日本製鉄(株)) (Graduate School, Osaka University, Now Nippon Steel Corp.)

C 濃度が低い場合には小さいと考えられる．そこで本研究では，微量の Sn を含む Fe-C-Sn 3 元系合金における液相-δ 相（BCC）間の平衡分配係数 $k_{\circ}^{Sn,\delta/L}$ の値を求めることを目的として，Fe-Sn 2 元系合金における液相-δ 相間の平衡分配係数の測定を行った．また，Fe-Sn 2 元系合金においては，融点近傍での固相線・液相線温度の情報についても十分なものではないため，固相線・液相線の測定を合わせて行った．

また，Fe-C-Sn 3 元系合金における液相-γ 相（FCC）間の Sn の平衡分配係数 $k_{\circ}^{Sn,\gamma/L}$ については，C 濃度がかなり高いために，Fe-Sn 2 元系合金の場合とは異なり，C の相互作用の影響を受けることが考えられる．そこで，微量の Sn を含む Fe-C-Sn 3 元系合金において，C 濃度を比較的低い濃度域から共晶点直上の高濃度域まで変化させて，固液間平衡分配係数 $k_{\circ}^{Sn,\gamma/L}$ の測定を行った．

2・1　試料

本実験で用いた試料は，電解 Fe，電極黒鉛，および Sn ショットを原材料とした．これらを所定の組成に配合し，高周波誘導炉によりアルミナるつぼを用いてアルゴン・水素混合ガス雰囲気下で溶解後，シリカチューブに吸引採取し水中にて急冷凝固させ作製した．これらを液相線温度測定および平衡保持実験用試料とした．本実験で用いた Fe-Sn 2 元系および Fe-C-Sn 3 元系合金試料の組成を，それぞれ Table 1 および Table 2 に示す．

2・2　Fe-Sn 2 元系合金の熱分析実験

Fe-Sn 2 元系合金の液相線温度を測定するために，熱分析実験を行った．本実験で用いた Fe-Sn 合金は冷却過程においては過冷度が大きく，復熱後の温度が安定しなかった．そのため，昇温過程において液相線温度の測定を行った．その結果を，Table 3 に示す．

Table 1.　Chemical composition of Fe-Sn alloys.

Chemical composition (mass%)
Fe-3.55Sn
Fe-5.71Sn
Fe-8.56Sn
Fe-9.67Sn

Table 2.　Chemical composition of Fe-C-Sn alloys.

Chemical composition (mass%)
Fe-1.71C-0.76Sn
Fe-2.42C-1.64Sn
Fe-2.91C-1.03Sn
Fe-2.72C-0.52Sn
Fe-3.26C-0.46Sn
Fe-3.58C-1.10Sn
Fe-3.77C-0.43Sn
Fe-4.02C-1.66Sn

Table 3.　Liquidus temperature of Fe-Sn alloys.

Specimens (mass%)	Liquidus temperature (K)
Fe-3.55Sn	1 785
Fe-5.71Sn	1 770
Fe-8.56Sn	1 747

2・3　固液平衡保持実験

本実験では，固液間平衡分配係数を求めるために，試料を液相線直下の所定温度で一定時間保持したのちに急冷し，固相，液相中での濃度を EPMA により測定する方法を採用した．

実験に使用した装置を Fig. 1 に示す．試料をアルミナ・タンマン管に挿入し，タングステンワイヤーにより炉の均熱帯の位置に吊す．炉内をアルゴン・水素混合ガスで十分置換したのち，試料を加熱し完全に融解させる．試料内に測温用熱電対を挿入したのち，徐冷し，液相線温度より 10 K 程度低い（固相と液相が共存する）温度に保持する．所定時間保持したのち，タンマン管ごと水中に落下させ，急冷試料を作製する．なお，各試料の液相線温度については，Fe-Sn 2 元系合金では熱分析実験による液相線温度の測定結果を参考とし，Fe-C-Sn 合金では KUBASCHEWSKI[1] の Fe-C 2 元系状態図を参考とした．また，保持時間については，予備実験として各合金系に対して種々の保持時間の試料を作成し平衡に必要な時間を求めた[10]．その結果より，保持時間は，固相率の比較的高い Fe-Sn 2 元系合金では 7 h 程度とし，固

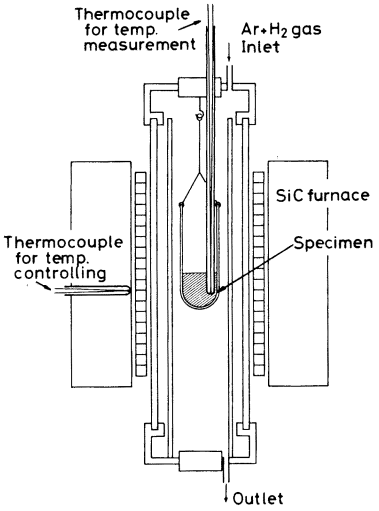


Fig. 1.　Apparatus for quenching specimen.

相率の低い Fe-C-Sn 3元系合金では 3 h 程度とした.

2·4 EPMA による分析

急冷試料を切断し，研磨，腐食することにより固相，液相部を確認した．EPMA による線分析の結果，固液界面近傍での液相中には Sn の濃化が起こっていることがわかった．そのため，EPMA による分析は，固相では固液界面近傍で，液相では固液界面近傍を避け界面より少し離れた場所で，面分析により X 線強度測定（波長分散型 X 線分析）を行った[10]．Sn の固液間平衡分配係数は，固相と液相におけるバックグランドを差し引いた X 線強度の比により決定した．また，Fe-Sn 2元系合金における固相，液相中での Sn 濃度については，濃度既知の標準試料を用いて，濃度と X 線強度の検量線を作製することにより決定した．

3. 結果および考察

3·1 固液平衡保持実験結果

固液平衡保持実験により得られた，Fe-Sn 2元系合金における Sn の固液間平衡分配係数 $k_{\circ}^{\mathrm{Sn},\delta/L}$ および固相，液相中での Sn 濃度を測定した結果を，Table 4 に示す．Sn の固液間平衡分配係数の値は本実験組成領域では，組成によらずほぼ一定の値（0.28）となった．また，Fig. 2 は，熱分析実験による液相線温度，および固相，液相中での Sn 濃度の測定結果を状態図として示したものである．本実験結果における固相線および液相線は，直線（破線）で表している．同図には，KUBASCHEWSKI の状態図[1] および NUSSLER ら[2] の計算値を合わせて示している．本実験結果は，両者の間の値となった．

Fe-C-Sn 3元系合金における固液間平衡分配係数 $k_{\circ}^{\mathrm{Sn},\gamma/L}$ の測定結果を，Table 5 に示す．また，同表には，固相および液相中での C，Sn 濃度を測定した試料についてその結果も合わせて示した．同表の結果をもとに，C 濃度に対する Sn の固液間平衡分配係数の変化の様子を示したのが Fig. 3 である．同図のように，Sn の固液間平衡分配係数は，C 濃度の増加に伴い急激に大きくなり，強い C 濃度依存性を示していることが認められる．

Table 4. Experimental results of equilibrium distribution coefficient and concentration of Sn in Fe-Sn alloys.

Specimens (mass%)	Holding temp. (K)	Sn (mass%)		$k_{\circ}^{\mathrm{Sn},\delta/L}$
		Liquid	BCC	
Fe-3.55Sn	1 777	4.22	1.02	0.26
Fe-3.55Sn	1 778	3.98	1.03	0.28
Fe-5.71Sn	1 757	7.68	2.12	0.28
Fe-5.71Sn	1 760	6.78	1.76	0.27
Fe-8.56Sn	1 739	10.52	2.84	0.28
Fe-9.67Sn	1 715	13.41	3.53	—
Fe-9.67Sn	1 730	11.46	3.00	—

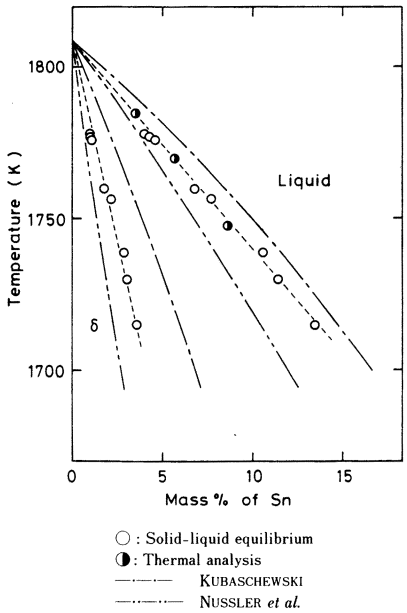


Fig. 2. Liquidus and solidus in Fe-Sn system.

Table 5. Experimental results of equilibrium distribution coefficient of Sn and concentration of C and Sn in Fe-C-Sn alloys.

Specimens (mass%)	Holding temp. (K)	C (mass%)		Sn (mass%)		$k_{\circ}^{\mathrm{Sn},\gamma L}$
		Liq.	FCC	Liq.	FCC	
Fe-1.71C-0.76Sn	1 676	1.89	1.24	1.05	0.26	0.28
Fe-2.42C-1.64Sn	1 613	—	—	—	—	0.37
Fe-2.91C-1.03Sn	1 586	—	—	—	—	0.42
Fe-2.72C-0.52Sn	1 573	2.70	1.23	0.58	0.24	0.41
Fe-3.26C-0.46Sn	1 523	3.22	1.57	0.87	0.42	0.49
Fe-3.58C-1.10Sn	1 485	—	—	—	—	0.63
Fe-3.77C-0.43Sn	1 443	3.57	1.71	0.60	0.43	0.73
Fe-4.02C-1.66Sn	1 418	—	—	—	—	0.84

3·2 Fe-C 基合金における各種溶質元素の液相-γ 相間の平衡分配係数

Fe-C-X 3元系合金における液相，γ 相中での溶質 X の化学ポテンシャル μ_X^L, μ_X^γ は，次式のように表される．

$$\mu_X^L = \mathring{\mu}_X^L + RT\ln\gamma_X^{X,L} + RT\ln\gamma_X^{C,L} + RT\ln x_X^L \quad \cdots\cdots(1)$$

$$\mu_X^\gamma = \mathring{\mu}_X^\gamma + RT\ln\gamma_X^{X,\gamma} + RT\ln\gamma_X^{C,\gamma} + RT\ln x_X^\gamma \quad \cdots\cdots(2)$$

ここで，x_X は溶質 X のモル分率，$\mathring{\mu}_X$ は溶質 X の標準状態での化学ポテンシャル，γ_X^X は Fe-X 2元系合金中での濃度 x_X における溶質 X の活量係数，γ_X^C は

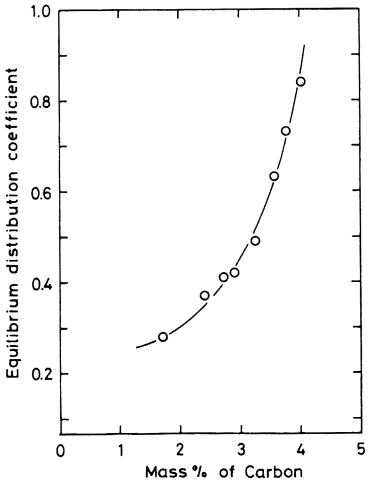
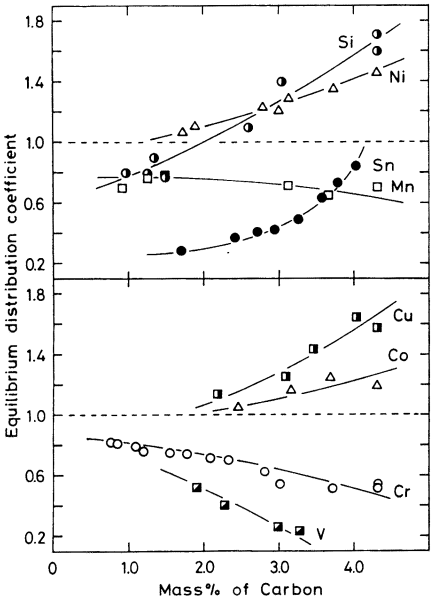


Fig. 3. Change in equilibrium distribution coefficient of Sn with carbon concentration in Fe-C-Sn alloys.



● : This work
Referances Si : 5)6)7)　Ni : 9)10)　Mn : 4)7)9)
Cu : 9)11)　Co : 9)11)　Cr : 3)4)5)8)9)　V : 10)

Fig. 4. Change in equilibrium distribution coefficients of various elements with carbon concentration in Fe-C base alloys.

Fe-C-X 3元系合金中での溶質 X に対する C の相互作用係数，R はガス定数，T は絶対温度である．また，添え字 L，γ はそれぞれ液相，γ 相を表す．固液平衡条件

$$\mu_X^L = \mu_X^\gamma \cdots\cdots (3)$$

より，Fe-C-X 3元系合金における溶質 X の固液間平衡分配係数 $k_\circ^{X,3}$ が次式のように得られる．

$$\ln k_\circ^{X,3} = (\mathring{\mu}_X^L - \mathring{\mu}_X^\gamma)/RT + \ln(\gamma_X^{X,L}/\gamma_X^{X,\gamma}) + \ln(\gamma_X^{C,L}/\gamma_X^{C,\gamma}) \cdots\cdots (4)$$

また，Fe-X 2元系合金における溶質 X の固液間平衡分配係数 $k_\circ^{X,2}$ についても同様に次式が得られる．

$$\ln k_\circ^{X,2} = (\mathring{\mu}_X^L - \mathring{\mu}_X^\gamma)/RT + \ln(\gamma_X^{b,L}/\gamma_X^{b,\gamma}) \cdots\cdots (5)$$

ここで，γ_X^b は Fe-X 2元系合金中での溶質 X の活量係数である．溶質 X が希薄な場合，(4)式の γ_X^X と(5)式の γ_X^b は近似的に等しいと考えられ，これより次式が得られる．

$$\ln(k_\circ^{X,3}/k_\circ^{X,2}) = \ln(\gamma_X^{C,L}/\gamma_X^{C,\gamma}) \cdots\cdots (6)$$

左辺の $\ln(k_\circ^{X,3}/k_\circ^{X,2})$ は，溶質 X の固液間平衡分配係数の3元系と2元系との比を表しており，C の添加による溶質 X の固液間平衡分配係数の値の変化を示すパラメーターであると考えられる．

Fig. 4 は，Fe-C 基合金における各種溶質元素の液相-γ 相間の平衡分配係数の C 濃度による変化の様子を示したものである．同図に示した Fe-C 基合金における各種溶質元素の固液間平衡分配係数を用いて $\ln(k_\circ^{X,3}/k_\circ^{X,2})$ を求めた結果を Fig. 5 に示す．なおここ

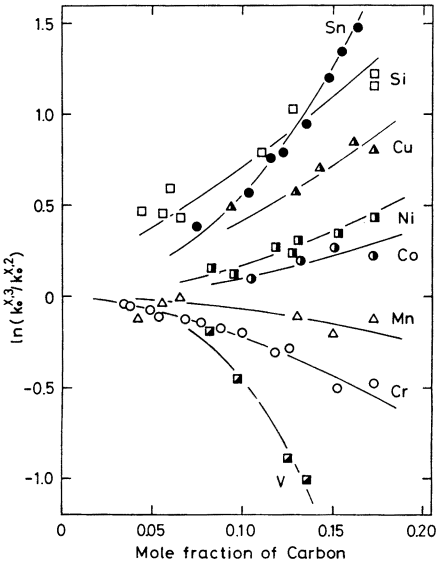


Fig. 5. Change in $\ln(k_\circ^{X,3}/k_\circ^{X,2})$ of various elements with carbon concentration in Fe-C base alloys.

では，$k_{\circ}^{X,2}$ については文献12)，13)の値を用いた．同図のように，C濃度の増加によるSnおよびSiの固液間平衡分配係数の変化は，他の元素と比較して，非常に大きいことがわかる．

3·3　平衡共存する γ相·液相中でのSnの活量測定

(6)式において，C濃度が希薄である場合，次式が成り立つ．

$$\ln \gamma_X^C = \varepsilon_X^C x_C \quad \cdots\cdots(7)$$

ここで，ε_X^C はCの溶質 X に対する相互作用母係数である．(7)式を用いると(6)式は次式のように表される．

$$\ln(k_{\circ}^{X,3}/k_{\circ}^{X,2}) = (\varepsilon_X^{C,\gamma} - \varepsilon_X^{C,L} - \varepsilon_X^{C,\gamma} k_{\circ}^{C,3})\, x_C^L \quad \cdots\cdots(8)$$

Fe-C基合金において，液相·γ相中での相互作用母係数が報告されているSi，Ni，V，Crなどの元素[14]については，$\varepsilon_X^{C,L}$ と $\varepsilon_X^{C,\gamma}$ の間に直線関係が認められることから[10]

$$\varepsilon_X^{C,\gamma} = m\varepsilon_X^{C,L} \quad \cdots\cdots(9)$$

とおくことにより次式が得られる．ここで，m は比例定数である．

$$\ln(k_{\circ}^{X,3}/k_{\circ}^{X,2}) = (1 - mk_{\circ}^{C,3})\, \varepsilon_X^{C,L} x_C^L \quad \cdots\cdots(10)$$

(10)式において，$m \simeq 1$ であり[10]，また $k_{\circ}^{C,3} \simeq 0.3$ であることから[12)13)]，Fe中でCと負の相互作用 ($\varepsilon_X^{C,L} < 0$) を示す元素 X (V，Crなど) の固液間平衡分配係数はC濃度の増加とともに減少し，一方，Fe中でCと正の相互作用 ($\varepsilon_X^{C,L} > 0$) を示す元素 X (Si，Niなど) の固液間平衡分配係数はC濃度の増加とともに増大する傾向にあると考えられる．このことは，Fig. 5に示した結果と良く対応している．Snの固液間平衡分配係数は，Fig. 5に示したようにC濃度の増加とともに増大しており，このことより，SnはCと正の相互作用を示すことが予想される．そこで，微量のSnを含むFe-C-Sn合金について，Snに対するCの相互作用の影響が顕著に現れると考えられるC濃度の高い領域(共晶点近傍)において，従来報告例のない平衡共存する液相·γ相中におけるSnの活量の測定を行い，Snに対するCの相互作用係数 γ_{Sn}^C の値を求めることを試みた．

3·3·1　測定原理

Fe-C-Sn 3元系合金において平衡共存する液相·γ相中でのSnの活量を測定するために，分配平衡法を利用した．すなわち，Fig. 6に示すように，液相·γ相が平衡共存するFe-C-Sn 3元系合金と，Feとは相互溶解度がなくSnの活量が既知である液体Ag-Sn合金を平衡共存させる．各相中の溶質濃度を測定し，液体Ag-Sn合金中のSnの活量より，Fe-C-Sn 3元系合金中でのSnの活量を得た．

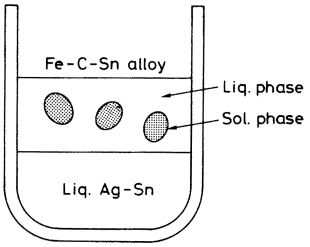


Fig. 6. Schematic diagram of principle for measurement of Sn activity in Fe-C-Sn alloys.

Fe-C-Sn 3元系合金中でのSnの活量は，以下のようにして求められる．Fe-C-Sn 3元系合金における液相·γ相中，および液体Ag-Sn 2元系合金中でのSnの化学ポテンシャル $\mu_{Sn}^{Fe,L}$，$\mu_{Sn}^{Fe,\gamma}$，$\mu_{Sn}^{Ag,L}$ はそれぞれ次式のように表される．

$$\mu_{Sn}^{Fe,L} = \mathring{\mu}_{Sn}^{L} + RT\ln a_{Sn}^{Fe,L} \quad \cdots\cdots(11)$$

$$\mu_{Sn}^{Fe,\gamma} = \mathring{\mu}_{Sn}^{\gamma} + RT\ln a_{Sn}^{Fe,\gamma} \quad \cdots\cdots(12)$$

$$\mu_{Sn}^{Ag,L} = \mathring{\mu}_{Sn}^{L} + RT\ln a_{Sn}^{Ag,L} \quad \cdots\cdots(13)$$

ここで，a_{Sn}^{Fe} および a_{Sn}^{Ag} はそれぞれFe-C-Sn 3元系合金およびAg-Sn 2元系合金中でのSnの活量を表す．相平衡の条件

$$\mu_{Sn}^{Fe,L} = \mu_{Sn}^{Fe,\gamma} = \mu_{Sn}^{Ag,L} \quad \cdots\cdots(14)$$

より，Fe-C-Sn 3元系合金における固相，液相でのSnの活量は次式のように表される．

$$a_{Sn}^{Fe,L} = a_{Sn}^{Ag,L} \quad \cdots\cdots(15)$$

$$a_{Sn}^{Fe,\gamma} = a_{Sn}^{Ag,L} \exp[(\mathring{\mu}_{Sn}^{L} - \mathring{\mu}_{Sn}^{\gamma})/RT] \quad \cdots\cdots(16)$$

3·3·2　実験結果

分配平衡実験を行った急冷試料について，液体Ag-Sn合金，およびFe-C-Sn 3元系合金における液相·γ相中での，SnおよびC濃度を測定した結果をTable 6に示す．なお，分配平衡実験に用いた試料の組成は，Fe-3.77C-0.43Sn (mass%) であり，平衡保持時間については予備実験の結果にもとづき48 h程度とした[10]．

液体Ag-Sn合金におけるSnの活量については，P. Y. Chevalier ら[15]の過剰積分モル自由エネルギー ${}^{E}G^{Ag}$ (J/mol) の式

$${}^{E}G^{Ag} = x_{Ag} x_{Sn} \Sigma L_i (x_{Ag} - x_{Sn})^i \quad \cdots\cdots(17)$$

$$L_0 = -3\,902.15 - 4.96927\,T$$

$$L_1 = -16\,974.05 + 7.424515\,T$$

$$L_2 = -14\,299.05 + 10.67712\,T$$

$$L_3 = -5\,979.25 + 6.497125\,T$$

より計算される値を用いた．また，Snの融解熱については，Kaufman らの値[16]

$$\mathring{\mu}_{Sn}^{L} - \mathring{\mu}_{Sn}^{\gamma} = 418.4 - 6.6944\,T\ (\mathrm{J/mol}) \quad \cdots\cdots(18)$$

Table 6. Equilibrium distribution concentrations and thermodynamic values in Ag-Sn and Fe-C-Sn phases.

Temperature (K)	Ag-Sn alloy		Fe-C-Sn alloy										
	x_{Sn} $\times 10^2$	a_{Sn}^{Ag} $\times 10^2$	x_{Sn}^{L} $\times 10^2$	x_{Sn}^{γ} $\times 10^2$	x_{C}^{L} $\times 10^2$	x_{C}^{γ} $\times 10^2$	k_{C}^{Sn}	$a_{Sn}^{Fe,L}$ $\times 10^2$	$a_{Sn}^{Fe,\gamma}$ $\times 10^2$	$\gamma_{Sn}^{Sn,L}$	$\gamma_{Sn}^{Sn,\gamma}$	$\gamma_{Sn}^{C,L}$	$\gamma_{Sn}^{C,\gamma}$
1 443	11.4	3.78	0.217	0.183	15.8	8.40	0.79	3.78	1.75	1.74	7.86	10.03	1.22
1 443	11.9	3.96	0.275	0.202	14.1	7.17	0.69	3.96	1.83	1.74	7.85	8.26	1.16
1 443	10.7	3.52	0.253	0.185	14.7	7.36	0.69	3.52	1.63	1.74	7.86	8.00	1.12
1 443	11.9	3.96	0.257	0.187	13.8	6.79	0.69	3.96	1.83	1.74	7.86	8.85	1.25
1 443	12.0	4.00	0.253	0.199	15.8	8.23	0.74	4.00	1.85	1.74	7.86	9.08	1.18
1 443	11.4	3.78	0.236	0.190	14.1	7.11	0.76	3.78	1.75	1.74	7.86	9.20	1.17

を用いた．以上の値を用いて，実験結果から Fe-C-Sn 3元系合金において平衡共存する液相・固相中での Sn の活量を計算した結果を Table 6 に示す．

Fe-C-Sn 3元系合金における Sn の活量係数 γ_{Sn} は，次式のように表すことができる．

$$\gamma_{Sn} = \gamma_{Sn}^{Sn}\,\gamma_{Sn}^{C} \quad \cdots\cdots(19)$$

ここで，γ_{Sn}^{Sn} は Fe-Sn 2元系合金中での濃度 x_{Sn} における Sn の活量係数，γ_{Sn}^{C}は Fe-C-Sn 3元系合金中での Sn に対する C の相互作用係数であり，Sn の活量に及ぼす C の影響を表している．γ_{Sn}^{Sn} は，NUSSLER ら[2] の過剰積分モル自由エネルギー ${}^{E}G^{Fe}$ (J/mol) の式

$${}^{E}G^{Fe} = x_{Fe}\,x_{Sn}\,\Sigma L_i(x_{Sn} - x_{Fe})^i \quad \cdots\cdots(20)$$

Liquid $L_0{}^{L} = 15\,227.67 + 5.3024\,T$

$L_1{}^{L} = 1\,990.915 + 2.99056\,T$

$L_2{}^{L} = -5\,745.05 + 0.25146\,T$

$L_3{}^{L} = 17\,799.57 - 6.276\,T$

$L_4{}^{L} = 17\,243.1 - 9.2048\,T$

Solid $L_0{}^{\gamma} = 3\,178.957 + 18.0345\,T$

$L_1{}^{\gamma} = -5\,624.175 + 8.31947\,T$

$L_2{}^{\gamma} = -3\,440.373 + 3.76068\,T$

より計算することができる．(20)式により計算される γ_{Sn}^{Sn} の値より，Fe-C-Sn 3元系合金における平衡共存する固相・液相中での γ_{Sn}^{C}を計算した結果を Table 6 に示す．同表のように，液相および γ 相において，Sn に対する C の相互作用係数 γ_{Sn}^{C}の値は 1 以上であり，共晶点近傍の高 C 濃度域において，Sn と C は正の相互作用を示すことが確認できた．

3・3・3　Sn-C 間相互作用エネルギー

Fe-C-Sn 3元系合金において，C は侵入型，Sn は置換型サイトに位置すると仮定すると，HILLERT らの提案した Sub-lattice モデル[17] を用いることにより，Sn の活量は，近似的には次式のように表すことができる．

$$RT\ln a_{Sn}^{Fe} = \Omega_{Fe\text{-}Sn}^{Fe}(1 - 2\,y_{Sn}) + W_{Sn\text{-}C}^{Fe}\,y_C + RT\ln y_{Sn} \quad \cdots\cdots(21)$$

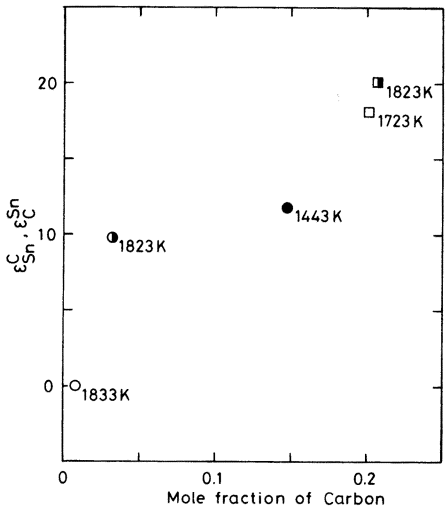
$$y_{Sn} = x_{Sn}/(1 - x_C)$$

$$y_C = x_C/(1 - x_C)$$

ここで，$\Omega_{Fe\text{-}Sn}^{Fe}$ は Fe-Sn 間の相互作用エネルギー，$W_{Sn\text{-}C}^{Fe}$ は，Fe 合金中での Sn-C 間の相互作用エネルギーを表している．(21)式を用いて，実験により求めた Sn の活量より $W_{Sn\text{-}C}^{Fe}$ を計算したところ，液相・固相中での Sn-C 間の相互作用エネルギーは，それぞれ $W_{Sn\text{-}C}^{Fe,L} = 142$(kJ/mol)，$W_{Sn\text{-}C}^{Fe,\gamma} = 14$(kJ/mol) なる値となった．なお，$\Omega_{Fe\text{-}Sn}^{Fe}$ は，(20)式の NUSSLER らの

Table 7. Interaction parameters, ε_{Sn}^{C} and ε_{C}^{Sn}, in liquid Fe alloys.

ε_{Sn}^{C}	ε_{C}^{Sn}	Remarks
11.8	—	This work, 1 443 K
—	0.0	0.1～0.2 mass%C, 1 833 K[18]
—	9.8	0.71 mass%C, 1 823 K[14)19]
—	10.1	1 873 K[20]
—	20.1	5.31 mass%C, 1 823 K[21]
—	18.1	5.14 mass%C, 1 723 K[22]



● : This work
Referances ○ : 18)　◑ : 14)19)　◨ : 21)　□ : 22)

Fig. 7. Relationship between interaction parameters ε_{Sn}^{C} and ε_{C}^{Sn}, and carbon concentration in liquid Fe alloys.

値[2]を用いた．また，$W_{\mathrm{Sn\text{-}C}}^{\mathrm{Fe},L}=RT\varepsilon_{\mathrm{Sn}}^{\mathrm{C},L}$ なる関係より，$\varepsilon_{\mathrm{Sn}}^{\mathrm{C},L}$ を計算したところ，$\varepsilon_{\mathrm{Sn}}{}^{\mathrm{C},L}=11.8$ なる値となった．

本研究で得られた $\varepsilon_{\mathrm{Sn}}^{\mathrm{C},L}$ の値を他の研究者らの報告値と比較するために一括して Table 7 に示した．同表において，他の報告者の値は $\varepsilon_{\mathrm{C}}^{\mathrm{Sn},L}$ として測定されている．また，STEINMETZ ら[20]の値については C 濃度が不明であるが，盛ら[19]の C 濃度に比較的近いと考えられる．Table 7 の値を用いて，これらの相互作用母係数と C 濃度との関係を Fig. 7 に示した．本実験値と報告値は測定温度が大きく異なるため単純には比較できないが，$\varepsilon_{\mathrm{Sn}}^{\mathrm{C},L}\simeq\varepsilon_{\mathrm{C}}^{\mathrm{Sn},L}$ と仮定した場合，本実験結果は盛ら[19]の値に比較的近い値となっている．

4. 結　　言

本研究では，Fe-Sn 2元系合金および Fe-C-Sn 3元系合金における Sn の固液間平衡分配係数を測定し，Sn の固液間平衡分配挙動について熱力学の立場から検討を行った．その結果，Fe-Sn 2元系合金における液相-δ 相間の Sn の固液間平衡分配係数の値として，$k_{\circ}^{\mathrm{Sn},\delta/L}=0.28$ を得た．また，Fe-C-Sn 3元系合金における液相-γ 相間の Sn の固液間平衡分配係数は，C 濃度の増加とともに急激に増大し，C が Sn の固液間平衡分配係数に強い影響を及ぼすことがわかった．さらに，Sn に対する C の相互作用の影響を調べるために，微量の Sn を含む高 C 濃度の Fe-C-Sn 3元系合金において，共晶点近傍の温度で，平衡共存する液相・γ 相中での Sn の活量の測定を行った．その結果，共晶点近傍の高 C 濃度域において，C は Sn に対して正の相互作用を示すことが確認された．

文　　献

1) *O.* KUBASCHEWSKI: Iron-Binary Phase Diagrams (1982) [Springer-Verlag, New York]
2) *H. D.* NUSSLER, *O. von* GOLDBECK and *P. J.* SPENCER: CALPHAD, **3** (1979), p. 19
3) *A. J. W.* OGILVY, *A.* OSTROWSKI and *D. H.* KIRKWOOD: Met. Sci., **15** (1981), p. 168
4) *T.* UMEDA, *Y.* KIMURA, *M.* SUZUKI and *T.* OGATA: Proc. the 4th Japan-Germany Seminar on Basic Principles of Solidification of Steel with Special Regard to Continuous Casting, Tokyo (1980年11月), p. 106
5) *A.* KAGAWA and *T.* OKAMOTO: J. Mater. Sci., **19** (1984), p. 2306
6) *A.* KAGAWA and *T.* OKAMOTO: Met. Sci., **14** (1980), p. 519
7) *A.* KAGAWA, *K.* IWATA, *A. A.* NOFAL and *T.* OKAMOTO: Mater. Sci. Technol., **1** (1985), p. 678
8) *A.* KAGAWA, *S.* MORIYAMA and *T.* OKAMOTO: J. Mater. Sci., **17** (1982), p. 135
9) 香川明男, 岡本　平: 鋳物, **57** (1985), p. 113
10) *Z.* MORITA and *T.* TANAKA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **23** (1983), p. 824
11) 森田善一郎, 田中敏宏: 鉄と鋼, **69** (1983), S1023
12) *J.* CHIPMAN: Basic Open Hearth Steelmaking (1951), p. 644 [The American Institute of Mining and Metallurgical Engineering, New York]
13) 上島良之, 小松伸行, 溝口庄三, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 1551
14) Japan Soc. Promotion Science (JSPS), 19th-Com. Steelmaking: Steelmaking Data Sourcebook (1988) [Gordon and Breach, New York]
15) *P. Y.* CHEVALIER: Thermochemica Acta, **136** (1988), p. 45
16) *L.* KAUFMAN and *H.* NESOR: Titanium Science and Technology, ed. by *R. I.* JAFFEE and *H.* BUNTE, **2** (1973), p. 773 [Plenum Press New York]
17) *M.* HILLERT and *L. I.* STAFFANSSON: Acta Chem. Scand., **24** (1970), p. 3618
18) *T.* FUWA and *J.* CHIPMAN: Trans. AIME, **215** (1959), p. 708
19) 盛　利貞, 藤村侯夫, 岡島弘明, 山内昭男: 鉄と鋼, **54** (1968), p. 321
20) *E.* STEINMETZ, *R.* FRANZEN and *H.* SCHENCK: Arch. Eisenhüttenwes., **44** (1973), p. 743
21) 盛　利貞, 小笠原武司, 長谷川宏, 畠山卓三, 山田武弘: 鉄と鋼, **46** (1960), p. 1147
22) 不破　裕, 藤倉正国, 的場幸雄: 鉄と鋼, **46** (1960), p. 235