

(88) 質量分析法による溶融Fe-P合金のPの活量測定

東北大学 選研
神戸製鋼 研修生

白石 裕, 齊藤恒三
M.イスマイル

1. 緒言

溶融Fe-P系のPの活量は製鋼反応において重要であり、 H_2/H_2O による脱リン平衡¹⁾、溶融Fe-Ag間のPの分配平衡²⁾、リン蒸気と溶鉄の平衡³⁾などの測定から求められており、希薄溶液ではHenry 規準に従うかまたは僅かに正に偏倚があると報告されている。本研究ではクヌーセンセル(以下K-セルと略記)を用い、質量分析により溶融Fe-P系に平衡する気相の分子種の決定を行い、あわせてPの活量の測定を試みた。

2. 実験方法

アルミナ製K-セルに真空溶製したFe-P試料を入れ、Ta製サセプターに納め、EB加熱し1400~1600°Cで流出実験を行った。0.5mmφのオリフィスをもつK-セルより流出した分子流をchamber volt. 80V, Emission current 60μAの電子でイオン化し、日立器RM-6K型質量分析計により質量分析した。測定したPの濃度範囲は0~10wt%である。

注目する分子種のイオン電流 I_2 と蒸気圧 P_2 の間には比例関係が成立するので、Gibbs-Duhemの式より

$$d \ln \gamma_1 = d \ln a_1 / x_1 = -x_2 d [\ln a_2 / a_1 - \ln x_2 / x_1]$$

$$= -x_2 d [\ln I_2 / I_1 - \ln x_2 / x_1] \quad (1)$$

Henry 規準を用いて積分すると

$$\ln \gamma_1 = - \int_{x_1=0}^{x_1=x_1} x_2 d [\ln I_2 / I_1 - \ln x_2 / x_1] \quad (2)$$

とより γ_1 と $[\ln I_2 / I_1 - \ln x_2 / x_1]$ の関係を求めて図上積分すると γ_1 が求められる。

なお測定に先立ち、使用するK-セルについて H_2 を用い常温で流出試験を行い、オリフィス以外の流出がないことを確かめている。

3. 実験結果

質量分析の結果の一例を表1に示す。溶融Feと平衡する気相の質量分析により検出された気体分子種は Fe^{54} 、 Fe^{56} であり、そのイオン電流比は自然存在比にほぼ一致した。溶融Fe-P系では P_1 、 P_2 及び Fe が検出され、Pのより高次の多原子分子は検出されなかった。(2)式を用いて活量を求めた結果の一例を図1に示す。本測定結果はHenryの法則より正に偏倚を示しているがSchenck³⁾らの結果よりは偏倚が小さい。

表1 溶融Fe およびFe-P系の質量分析結果

| 試料組成 wt% P | 温度 °C | 各質量数のイオン電流 | | | | イオン電流比 | |
|---------------|----------|------------|----------|----------|----------|-----------------|-----------------|
| | | I_{31} | I_{62} | I_{54} | I_{56} | I_{31}/I_{62} | I_{56}/I_{54} |
| 0 | 1607 | — | — | 49.0 | 730 | — | 15.0 |
| 5 | 1600 | 13.0 | 8.5 | — | 770 | 1.53 | — |
| 10 | 1600 | 23.7 | 47.2 | — | 330 | 0.50 | — |

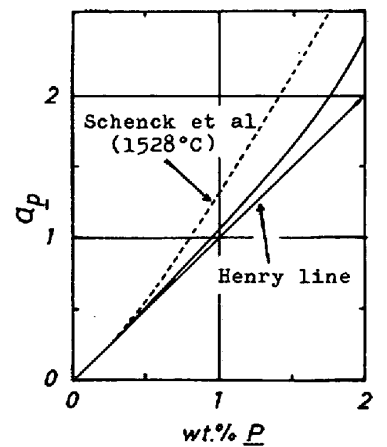


図1 Pの活量(1500°C)

1) J.B.Bookey, F.D.Richardson and A.J.E.Welch: J. Iron Steel Inst., 171(1952),404.

2) G.Urbain: Rev. Metall., 56(1959),529.

3) H.Schenck, E.Steinmetz and R.Gohlke: Arch. Eisenhüttenw., 37(1966),775.