

(96) 溶融Fe-PおよびFe-P-C系合金のりんの活量測定

東北大学 工学部 金属工学科 工博 萬谷志郎  
 日本鋼管 福山製鉄所 〇 鈴木幹雄

I 緒言 : 溶融鉄-りん合金のりんの活量については、これまで分配率測定、蒸気圧測定、起電力測定などによる結果が報告されている。しかし、これらの結果はかなり相違しているため、溶融鉄-銀間のりんの分配平衡の測定よりりんの活量測定を試みた。また溶銀中には炭素がほとんど溶解しないことより、Fe-P-C三元合金についても同様の測定を行った。

II 実験方法 : 溶解炉にはモリブデン電気抵抗炉を使用した。棒状に加工したFe-P合金16g、銀20gを内径17mmφのアルミナ製のつぼに入れ、水素を5%添加したアルゴン雰囲気中で実験温度にて26~30時間保持する。十分平衡に達した後、溶解試料を炉外にて急冷し、鉄および銀相中のりん濃度を比色法にて分析して分配率を求める。測定範囲は実験温度1300~1600°C、りん濃度21.5wt%、炭素濃度3.3wt%までである。りんは固体鉄中では置換型で溶解するといわれているが、溶融鉄中では侵入型モデルがよく適合することより、J. Chipmanの提案する侵入型溶体モデルに従って測定結果を整理した。

III 実験結果および考察 : 溶融鉄-銀間のりんの分配反応および分配定数は(1)式のように書ける。

$$P(\text{in Fe}) = P(\text{in Ag}) \cdots K = a_p^{\text{Ag}} / a_p^{\text{Fe}} \cdots (1)$$

既述の侵入型溶体モデルでは、各成分の濃度および活量係数として次の関数を定義する。

$$\text{モル比 } Y_p = n_p / n_{\text{Fe}} = X_p / (1 - X_p - X_c)$$

$$\text{格子比 } Z_p = n_p / (n_{\text{Fe}} - n_p - n_c) = X_p / (1 - 2X_p - 2X_c)$$

$$\text{活量係数 } \psi_p = a_p / Z_p$$

1. Fe-P系 : Fe-P系についての測定結果を分配率

$\log K' (= Z_p^{\text{Ag}} / Z_p^{\text{Fe}})$  と  $Y_p$  の関係について図示すれば図1

のようになる。すなわち  $\log K'(Z)$  の値は  $\text{Fe}_3\text{P}$  組成 ( $Y_p = 0.33$ ) に屈曲点を持った2つの直線で近似できる。本測定における銀相中のりん濃度は極めて低く最大0.2wt%程度であるので溶銀中のりんはHenryの法則にしたがうと考えられるので  $a_p^{\text{Ag}} \approx Z_p^{\text{Ag}}$  であると仮定する。溶鉄中のりんの活量の基準を無限希薄溶液にとれば、 $\log K'(Z) = \log K(Z) + \log \psi_p^{\text{Fe}} = \log K(Z) + (\theta_p^{\text{Fe}} / 2.3) Y_p$  の関係があり、図1の結果より、分配定数  $\log K$  と相互作用係数  $\theta_p^{\text{Fe}}$  の値として次の結果が得られた。

$$\text{分配定数 } \log K(Z) = \log K(X) = -7180/T + 0.54 (\pm 0.08) \cdots (2)$$

$$\text{相互作用係数 } \log \psi_p^{\text{Fe}} = 0.982 Y_p \cdots Y_p < 0.33, \log \psi_p^{\text{Fe}} = -2.32 + 7.96 Y_p \cdots 0.33 < Y_p < 0.47 \cdots (3)$$

2. Fe-P-C系 : Fe-P-C三元系について  $\ln \psi_p = \ln \psi_p^{\text{Fe}} + \ln \psi_p^{\text{C}} = \theta_p^{\text{Fe}} Y_p + \theta_p^{\text{C}} Y_c$  なる関係が成立すると仮定すれば、三元系における分配率の測定結果  $\log K'' (= Z_p^{\text{Ag}} / Z_p^{\text{Fe}})$  と、二元系における(2)式、(3)式の結果より、 $\log \psi_p^{\text{C}}$  として次の結果が得られる。

$$\log \psi_p^{\text{C}} = \log K''(Z) - \log K(Z) - \log \psi_p^{\text{Fe}} = 1.18 Y_c \cdots Y_c < 0.17, 1500^\circ\text{C} \cdots (4)$$

3. 相互作用母係数 : 以上の結果を濃度としてモル分率  $X_p$  を使用した場合の活量係数  $\gamma_p = a_p / X_p$  に換算すれば、Fe-P-C三元系の活量係数の対数  $\log \gamma_p$  は次のようになる。

$$\log \gamma_p = 1.85 X_p + 1.85 X_p^2 + 3.21 X_p^3 + 2.05 X_c + 2.05 X_c^2 + 2.34 X_c^3 + 7.33 X_c X_p \cdots X_c < 0.1, X_p < 0.25 \cdots (5)$$

$$e_p^{\text{Fe}} = 4.26, e_p^{\text{C}} = 0.03; \quad \epsilon_p^{\text{Fe}} = 4.72, \epsilon_p^{\text{C}} = 0.079 \cdots (6)$$

文献 1) S. Ban-ya and J. Chipman : Trans. Met. Soc. AIME 245(1969) PP391-96

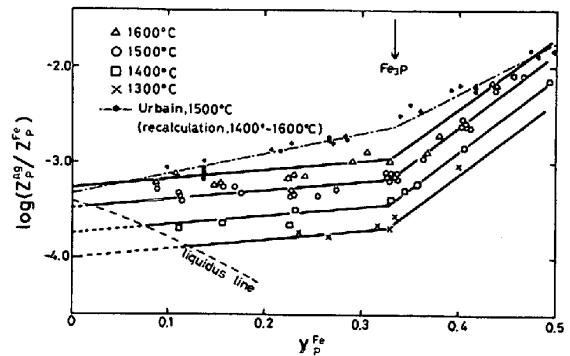


図1. Fe-P二元系における分配率  $\log(Z_p^{\text{Ag}}/Z_p^{\text{Fe}})$  と溶鉄中りん濃度  $Y_p^{\text{Fe}}$  の関係