

(173) 1600°Cにおける溶鉄中のリンの溶解の自由エネルギーの測定

早稲田大学 鋳物研究所 O工博 山田啓作
 山本正道
 モスクワ国立大学 化学科 L.L. Meshkov
 早稲田大学 理工学部 工博 加藤栄一

1. 緒言

著者らは、今までにFe-P合金、およびFe-P-Si合金中のリンの活量をクヌーセンセル-質量分析法を用いて測定を行なった¹⁾²⁾。しかしこの方法では $P(g) = P$, $\frac{1}{2}P_2(g) = P$ の反応の ΔG° を求めるには多くの仮定を用いるため、その信頼性にとほしい。従来この反応の ΔG° は、かなり以前に Bookey によりスラゲー溶鉄間のリン分配平衡法およびガス流動法を用いて求められているのを始めとして2, 3の測定例があるにすぎない。

そこで近年微量分析に著しい成果をあげている IMA を用いて、極低蒸気圧を測定する方法を考察し低リン濃度領域の蒸気圧測定を行なったのでここに報告する。

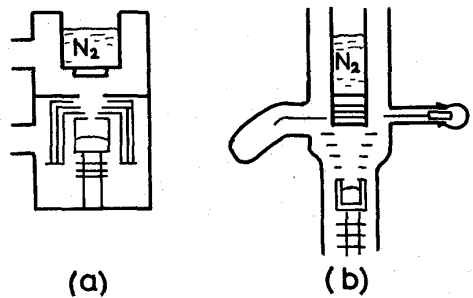


図-1 装置図

2. 実験方法

本法の測定原理は、低濃度Fe-P合金を質量分析計に付属したクヌーセンセル中で溶解し、その蒸発物を液体窒素により冷却された純金製ターゲットプレート上に蒸着させ、蒸着物を高感度化された IMA により分析を行ない、それよりリンの蒸気圧を求めるものである。クヌーセンセル蒸着装置を図1-(a)に示す。

IMA 分析の検量線は、図-2(b)に示す Langmuir 蒸発ターゲット蒸着装置により、比較的高濃度のFe-P合金を真空蒸着させ、化学分析および IMA 分析を行なって求めた。

なお本測定濃度範囲でのP, P₂蒸気のイオン強度比は、著者らによる質量分析計の測定結果より正確に求められており、これと IMA 測定結果より P, P₂ の蒸気圧を算出した。

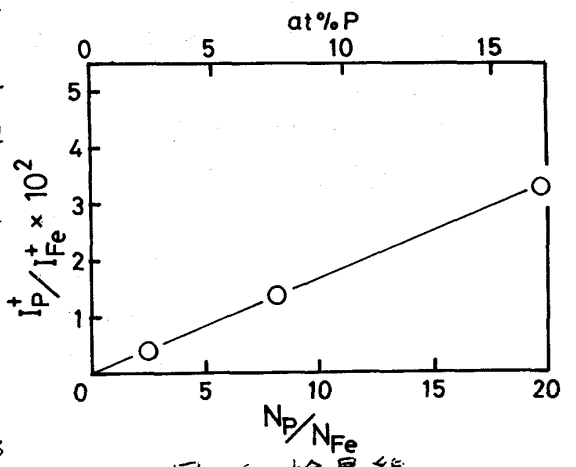


図-2 検量線

3. 実験結果

図-2に得られた IMA 分析の検量線を示す。また図-3に装置(a)により得られた低リン濃度領域の測定結果を示す。これは以前著者らの質量分析法による活量測定結果(図中実線)と良い一致を示している。

$P(g) = P(\%)$: $P_p = 2.0 \times 10^{-8} \text{ atm (1wt\%, 1600}^\circ\text{C)}$
 $\Delta G^\circ = -95.3 - 1.56 \times 10^{-2} T \text{ Kcal/mol}$
 $\frac{1}{2}P_2(g) = P(\%)$: $P_{P_2} = 5.4 \times 10^{-9} \text{ atm (1wt\%, 1600}^\circ\text{C)}$
 $\Delta G^\circ = -35.4 \text{ Kcal/mol (1600}^\circ\text{C)}$

[参考文献]

- 1) 山田, 加藤: 鉄と鋼 65 (1979) P.264
- 2) 山田, 加藤: 鉄と鋼 65 (1979) P.273

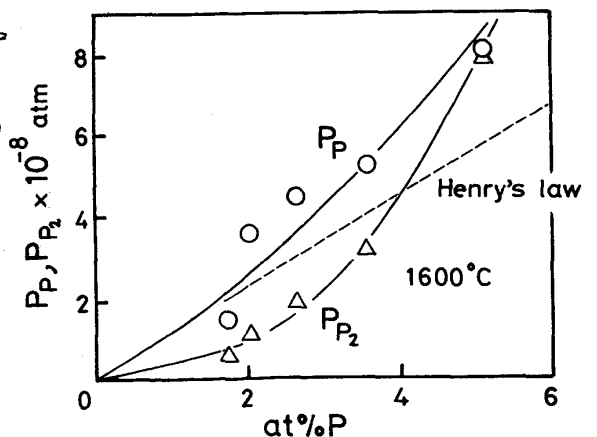


図-3 溶鉄中のリンの蒸気圧