

論 文

溶融鉄-りん合金の蒸気圧測定

萬谷 志郎\*・丸山 信俊\*<sup>2</sup>・藤野 伸司<sup>3\*</sup>

Vapor Pressure of Phosphorus in Liquid Fe-P Alloys

Shiro BAN-YA, Nobutoshi MARUYAMA, and Shinji FUJINO

Synopsis :

The vapor pressure of phosphorus in liquid Fe-P alloys has been measured by the transportation method at the temperatures of 1473-1773 K and in the composition range from 4.5 to 18.7 weight percent phosphorus.

The free energy of solution and the activity of phosphorus in iron were determined by applying the interstitial model to the experimental results.

The results obtained are summarized as follows :

Equilibrium constant :

$$\log K_1 (= \sqrt{P_{P_2}}/a_P) = -6120 T^{-1}/K^{-1} + 2.33$$

Activity coefficient of phosphorus :

$$\log \phi_P = 0.538 Y_P (a_P = \phi_P \cdot Z_P) \quad Y_P \leq 0.33$$

Interaction coefficient :

$$\epsilon_P^P = (\partial \ln \gamma_P / \partial X_P)_{X_{Fe} \rightarrow 1} = 3.24 \pm 0.4$$

$$\epsilon_P^P = (\partial \log f_P / \partial [\%P])_{[\%Fe] \rightarrow 100} = 0.022 \pm 0.003$$

where  $Y_P$  and  $Z_P$  are the mole ratio and lattice ratio of phosphorus in liquid iron respectively.

1. 緒 言

鉄-りん合金のりんの蒸気圧と活量は製鋼過程における脱りん反応に関する基礎データとして重要である。

従来、溶鉄中のりんの活量については、りん濃度の低い範囲では、溶鉄-りん酸カルシウム ( $4CaO \cdot P_2O_5$ )- $H_2/H_2O$ <sup>1)2)</sup> または  $CO/CO_2$ <sup>3)</sup> 間の化学平衡により測定が行われ、およそ 1 wt%P までは Henry の法則に従うことが知られている。一方、りん濃度の高い範囲では、溶鉄-銀間のりんの分配平衡測定<sup>4)~6)</sup>、りんの蒸気圧測定<sup>7)~9)</sup>、濃淡電池の起電力測定<sup>10)11)</sup>が行われている。しかし、以上の報告は測定法の違いによつて差があり、また測定法が同じであつても研究者により、その結果に大きな相違が見られる。

萬谷、鈴木<sup>6)</sup>は、溶鉄と銀間のりんの分配平衡を 1573~1873 K の温度範囲にて測定し、その結果を J. CHIPMAN らの提案する侵入型溶体モデルに従つて整理し、溶鉄中のりんの活量を決定している。その結果から、りん濃度 4.5~18.7 wt% の範囲では、りん蒸気圧

は流動法により十分測定可能であることがわかつた。

本研究は流動法による蒸気圧測定の装置上の問題点について検討し、更に Fe-P2 元系について、1473~1773 K の温度範囲、りん濃度 18.7 wt% までのりん蒸気圧とその活量を測定して、その結果をまとめたものである。

溶鉄中のりんとりん蒸気との間には、式(1)の平衡関係があり、その平衡定数  $K_1$  は式(2)のように書ける。

$$P_2 \text{ (in liquid iron)} = 1/2 P_{P_2} \text{ (gas)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$K_1 = \sqrt{P_{P_2}}/a_P \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで  $a_P$  は鉄相中でのりんの活量であり、 $P_{P_2}$  はりんの蒸気圧である。よつて、 $K_1$  がわかつていれば  $P_{P_2}$  を測定することにより、 $a_P$  を求めることができる。

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験装置は、アルゴン精製装置、試料溶解用加熱炉と反応管よりなる。

反応管の内部構造を Fig. 1 に示す。反応管は一端閉管アルミナ管 (Degussit AL23, 30×25×450 mm) を用

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 3 月 30 日受付 (Received Mar, 30, 1981)

\* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

\*<sup>2</sup> 東北大学工学部 (Faculty of Engineering, Tohoku University)

\*<sup>3</sup> 東北大学大学院 (現:新日本製鉄(株)) (Graduate School, Tohoku University, Now Nippen Steel Corp.)

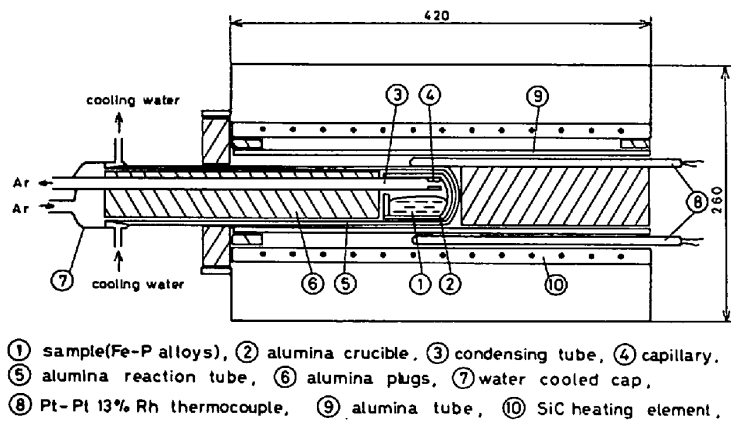


Fig. 1. Furnace arrangement.

い、反応管開端部分はキャリヤガス導入管を兼ねた水冷キャップにより封じられる。また、反応管内部は不要な空間をできるだけ小さくし、キャリヤガスと試料の接触を十分に行い、速やかに飽和状態にするとともに、温度勾配による試料蒸気の熱拡散を防止するため、アルミナ耐火レンガ製円筒を充填した。

凝縮管は、アルミナ管 (SSA-S,  $6 \times 4 \times 600$  mm) を使用し、ガスの入口にはキャピラリー (Degussit AL 23,  $3 \times 1.6 \times 10$  mm) を無機質耐火性接着剤 (住友化学, スミセラム) で固着してある。また試料蒸気の捕集を完全にするため、凝縮管の次に、ドライアイス-エチルアルコール寒剤で冷却したガラスビーズを詰めたU字管を用いた。

加熱炉にはらせん管型シリコン発熱体 ( $79 \times 64 \times 550$  mm) を用い、電子式 PID 記録調節計によつて温度制御をした。これによつて測定中  $\pm 1.5$  K の範囲で実験温度を保持することができた。なお、均熱帯長さは、 $1673$  K において  $\pm 1.5$  K の範囲で  $6$  cm であつた。使用電力は、 $1673$  K で、約  $1.5$  kVA ( $120$  V,  $12$  A) 程度である。

温度測定は 2 対の Pt-Pt13%Rh 熱電対により行つた。1 対は温度制御用に、他の 1 対は反応管に接するように設置して実験温度の測定に使用した。実験温度の測定は精密級  $20$  mV 直流電位差計で行つた。また、熱電対は wire bridge 法により、金とパラジウムを用いて補正した。

## 2.2 使用材料

試料溶解用つぼには、タンマン管 (SSA-H,  $21 \times 17 \times 50$  mm) を用い、その開端部にアルミナ耐火レンガで高さ  $10$  mm 程度の堰をつくり、これを横置きにして使用した。

溶解材料としての Fe-P 母合金 ( $15 \sim 18$  wt%P) は、 $H_2$  処理を施した電解鉄粉 (純度  $99.9\%$ ,  $150$  mesh) と

赤りん (試薬 1 級) を適宜に混合し、これをアルミナのつぼに装入して、アルゴン雰囲気が高周波炉により溶融した。溶解用試料は、この Fe-P 母合金と電解鉄を真空溶融した純鉄棒 (純度  $99.9\%$ ,  $C < 0.01\%$ ,  $Si < 0.01\%$ ,  $Mn < 0.05\%$ ,  $P < 0.003\%$ ,  $S < 0.003\%$ ,  $O < 200$  ppm) を配合して、一度再溶解したもの  $25$  g を使用した。

キャリヤガスとしては、市販の高純度アルゴンボンベガスを使用した。このガスは反応管内に導入する前に、シリカゲル、ソーダライム、五酸化りん、 $820$  K に加熱したマグネシウムチップ、五酸化りんを順次通して精製した。キャリヤガスはオリフィス流量計により、おおよその流量を設定して反応管内に導入し、更に反応管出口に取り付けた積分型流量計によつて正確な流量を決定した。

## 2.3 実験操作

目的組成に予備溶解した試料  $25$  g を坩堝に入れ、凝縮管と共に Fig. 1 のように設置する。反応管内を真空に引いてから、精製したアルゴンで反応管内を十分に置換する。その後反応管を炉内に静かに挿入し、反応管内試料位置が均熱帯の所定の位置に達したところで停止する。この間、試料蒸気が凝縮管に凝縮しないように、キャリヤガスを測定時と逆方向におおよそ  $100$  cm<sup>3</sup>/min 流しておく。試料が実験温度に安定した後、凝縮管方向にキャリヤガスを流してりん蒸気を凝縮管に導いて凝縮を開始する。所定の凝縮時間の後、キャリヤガスを再び逆方向に流し、反応管を移動して溶鉄試料を冷却する。その後、試料および凝縮管を取り出す。1 回の溶解時間は  $3 \sim 4$  h, また凝縮時間は  $10 \sim 20$  min である。

## 2.4 試料化学分析

凝固した Fe-P 試料は表面を研磨し、精密カッターで層状に切断し、その  $3 \sim 4$  個の分析値の平均値をもつて試料組成とした。

りん凝縮量は、凝縮管と U 字管に凝縮した全量をと

り、両者に王水を入れて凝縮したりんを溶解し定量分析した。

なお、試料中のりん及び、りん凝縮量の定量には、硫酸ヒドラジン還元モリブデン青吸光光度法を採用した。

### 3. 流動法による蒸気圧測定についての検討

#### 3.1 蒸気圧の決定法

反応管中で一定温度に保つた試料上に不活性のキャリアガスを流して試料蒸気を飽和させ、一定量のキャリアガスにより運ばれた試料蒸気の量を測定すると次式から試料の蒸気圧  $P_1$  を求めることができる。

$$P_1 = \{n_1 / (n_1 + n_g)\} \cdot P \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで  $P$  は全圧、 $n_1$  および  $n_g$  はそれぞれキャリアガスによつて運ばれた試料蒸気とキャリアガスのモル数である。

しかし、本研究で対象とするりんはガス相において、主に  $P$ ,  $P_2$ ,  $P_4$  の3種類の蒸気が報告されており、相互に式(4)~式(7)の平衡関係があり、式(3)によつて単純にりんの蒸気圧を決定することはできない。

$$2P(g) = P_2(g) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$K_2 = P_{P_2} / P_P^2 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$2P_2(g) = P_4(g) \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$K_3 = P_{P_4} / P_{P_2}^2 \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで  $P_P$ ,  $P_{P_2}$ ,  $P_{P_4}$  はそれぞれ、りんの単原子分子、2原子分子、4原子分子の蒸気圧である。

$K_2$ ,  $K_3$  については、JANAF 熱化学データ表<sup>12)</sup>より式(8)、式(9)を算出した。

$$\log K_2 = 25\,880T^{-1}/K^{-1} - 6.208 \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$\log K_3 = 11\,500T^{-1}/K^{-1} - 7.519 \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで鉄-りん合金の試料と平衡するガス相中のりんの蒸気種をすべて2原子分子  $P_2$  だけで構成されていると仮定し、式(3)より求めたりんの蒸気圧を見掛けの蒸気圧  $P_m$  とすると、式(3)は次のように表すことができる。

$$P_m = \{n_{P_2} / (n_{P_2} + n_{Ar})\} \cdot P \\ = \{(1/2P_P + P_{P_2} + 2P_{P_4}) / (1/2P_P + P_{P_2} + 2P_{P_4} + P_{Ar})\} \cdot P \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここで  $n_{P_2}$  は運ばれたりんの蒸気をすべて  $P_2$  としたモル数であり、 $n_{Ar}$ ,  $P_{Ar}$  はキャリアガスであるアルゴンのモル数とアルゴンの分圧である。

また、反応管内では式(11)が成立する。

$$P_P + P_{P_2} + P_{P_4} + P_{Ar} = P \quad \dots\dots\dots (11)$$

式(5)、(7)、(10)、(11)より式(12)が導かれる。

$$K_2^2 (P_m - 2P)^2 P_{P_2}^4 - 2K_3 \cdot P (P_m - 2P) P_{P_2}^3 \\ + \{P^2 + 2K_3 (P_m - 2P) P_m \cdot P\} P_{P_2}^2$$

$$- \{2P^2 \cdot P_m (P_m + P)^2 / 4 \cdot K_2\} P_{P_2} + P_m^2 \cdot P^2 = 0 \quad \dots\dots (12)$$

よつて  $K_2$ ,  $K_3$  が既知なので  $P$ ,  $P_m$  を測定すれば  $P_{P_2}$  を決定することができる。

#### 3.2 キャリヤガス流量の決定

流動法による蒸気圧測定では、従来流量対蒸発量の図において流量零に外挿して蒸気圧を求めるのが通例であつた。ALCOCK ら<sup>13)</sup>は金の蒸気圧について詳細な実験を行い、この結果試料表面積を大きくし、不要な空間容積を小さくすれば、ある流速範囲で曲線は水平となることを報告している。これよりも低流速側では、キャリアガスにより運ばれる量のほかにガス拡散による量が加算されるため高い値を示し、高流速側では試料蒸気がキャリアガスに飽和しないため低い値を示す。こうした事実はMORRIS ら<sup>14)15)</sup>、矢沢ら<sup>16)17)</sup>、萬谷ら<sup>18)~20)</sup>などによつても確認され、いずれも水平部分の示す値が試料の蒸気圧を表わすとしている。

##### 3.2.1 純銅の蒸気圧

本研究ではキャリアガスの流れが途中で反転する特殊な装置を使用している。それ故、鉄-りん合金の蒸気圧測定に先立ち、高温における本法の妥当性を確認することを主な目的として、純銅の蒸気圧測定を試みた。

溶解用試料には粒状銅(純度 99.99%)を用い、凝縮量は原子吸光光度法により定量を行つた。

本研究では、流動法による蒸気圧測定の実験装置上の問題点について、詳細な検討を重ね、次のような点に留意した。

(i) 反応管内にアルミナ製円筒を充填し、試料溶解用つばに横置きタンマン管を使用して、試料の表面積をできるだけ大きくし、試料のまわりの不要な空間をできるかぎり小さくした。

(ii) 凝縮管の入口にはキャピラリーを取りつけ、キャリアガス以外に、試料蒸気自身の拡散による試料蒸気の凝縮管への移行を抑制したが、このキャピラリーの形状は測定値にかなり大きい影響を与える。

(iii) 凝縮管の次に、ドライアイス-エチルアルコール寒剤で冷却した、ガラスビーズをつめたU字管を用いて、試料蒸気の捕集を完全にした。

(iv) 凝縮管先端の位置をるつば閉端部に近づけ、温度勾配による熱拡散を抑制した。

こうした実験条件のもとで、1473 K における純銅の結果を Fig. 2 に示した。なお流量は 298 K, 1atm に換算したものを示してある。図において、凝縮管入口のキャピラリーなしのものでは、およそ 250~300 cm<sup>3</sup>/min において、また 1.6 mmφ、長さ 10 mm のキャピラリーのものでは、およそ 200~300 cm<sup>3</sup>/min の流量範囲にお

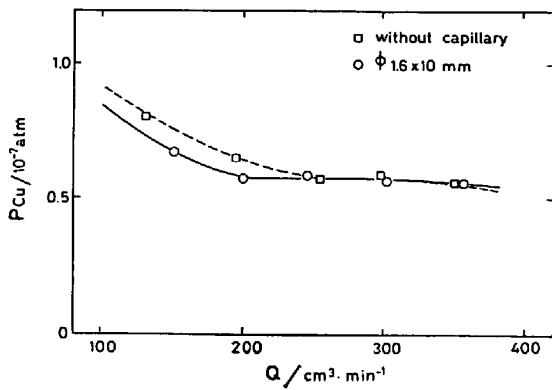


Fig. 2. Effect of carrier gas flow rate ( $Q$ ) on the apparent vapor pressure of copper ( $P_{Cu}$ ) at 1473 K.

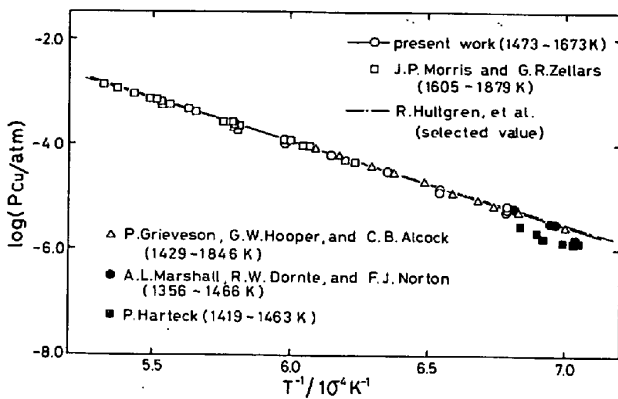


Fig. 3. Vapor pressure of liquid copper.

いて蒸気圧は一定値を示している。更に、1.6 mmφ、長さ 10 mm のキャピラリーを用い、1473~1673 K の温度範囲で測定を行つたところ、200~300 cm<sup>3</sup>/min の流量範囲では、その蒸気圧は一定値を示していた。Fig. 3 には、純銅の蒸気圧の温度依存性を示した。これより実験式として式(13)を得た。

$$\log(P_{Cu}/\text{atm}) = -16300T^{-1}/K^{-1} + 5.83 \dots (13)$$

また、KELLEY<sup>21)</sup> の熱力学データを用い蒸発のエントルピを求めたところ式(14)が得られた。

$$\Delta H_{298}^0/\text{kJ} = 335 \pm 1.5 \dots (14)$$

従来、純銅の蒸気圧測定については、流動法による MORRIS と ZELLARS<sup>14)</sup> ( $\Delta H_{298}^0/\text{kJ} = 337$ )、Knudsen 流出法による GRIEVESON, HOOPER, ALCOCK<sup>22)</sup> ( $\Delta H_{298}^0/\text{kJ} = 337$ )、Langmuir 法による MARSHALL, DORNT, NORTON<sup>23)</sup> ( $\Delta H_{298}^0/\text{kJ} = 338$ )、また Knudsen 流出法による HARTECK<sup>24)</sup> ( $\Delta H_{298}^0/\text{kJ} = 342$ ) など数多くの報告がなされている。HULTGREN ら<sup>25)</sup>は、収録値として  $\Delta H_{298}^0/\text{kJ} = 337$  を提出している。本研究は、MORRIS ら、GRIEVESON ら、MARSHALL ら、および HULTGREN らの収録値に良く一致している。このことは、本研究に用いた装置および方法の妥当性を示すものである。

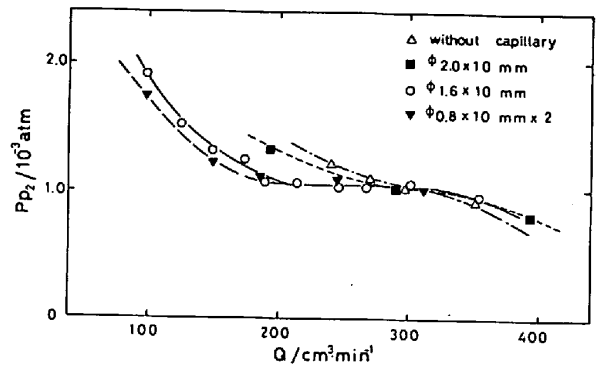


Fig. 4. Effect of carrier gas flow rate ( $Q$ ) on the apparent vapor pressure of phosphorus ( $P_{P_2}$ ) at 1673 K. ( $X_P = 0.244$ ).

### 3.2.2 溶融鉄-りん合金の蒸気圧

Fig. 4 には、1673 K において、Fe-15.2 wt%P ( $X_P = 0.244$ ) の試料について、種々のキャピラリーを用いた結果を示した。この図においてキャピラリーなしのもの、2.0 mmφ、長さ 10 mm のキャピラリーをつけたものには水平部分は現れていない。1.6 mmφ、長さ 10 mm のキャピラリーのものでは、およそ 220~300 cm<sup>3</sup>/min の流量範囲で蒸気圧は一定値を示し、また 0.8 mmφ、長さ 10 mm の孔 2 つのものでは、およそ 200~300 cm<sup>3</sup>/min の流量範囲で一定値を示している。しかし、0.8 mmφ のキャピラリーを用いた場合は、キャリヤガスの流れに対する抵抗が大きくなり、反応管内の圧力が上昇する傾向にあるので、測定には 1.6 mmφ、長さ 10 mm のキャピラリーを用い、キャリヤガスの適正流量範囲は 250~290 cm<sup>3</sup>/min として以後の実験を行つた。

## 4. 実験結果および考察

### 4.1 侵入型溶体モデルの適用

1473 K, 1573 K, 1673 K および 1773 K の各温度について、溶融鉄-りん合金の蒸気圧測定の結果を Table 1 に示した。りんの蒸気圧は、1673 K において、およそ 15 wt% の組成では、 $P_P/\text{atm} = 10^{-7}$ ,  $P_{P_2}/\text{atm} = 10^{-4}$ ,  $P_{P_4}/\text{atm} = 10^{-8}$  程度であった。

本研究で得られた結果は J. CHIPMAN<sup>26)29)</sup> の提案する侵入型溶体モデルに従つて整理した。この溶体モデルでは、次のような関数を定義する。

モル比 (mole ratio)

$$Y_P = n_P/n_{Fe} = X_P/(1 - X_P) \dots (15)$$

格子比 (lattice ratio)

$$Z_P = a_P/(n_{Fe} - n_P) = X_P/(1 - 2X_P) \dots (16)$$

活量係数

$$\phi_P = a_P/Z_P \dots (17)$$

相互作用係数

Table 1. Experimental results of Fe-P system.

Heat No.	wt(%)	$P_{P_2}/\text{atm}$	T/K
TP-78	8.52	$9.33 \times 10^{-6}$	1473
TP-79	10.30	$2.66 \times 10^{-5}$	1473
TP-80	12.10	$4.14 \times 10^{-5}$	1473
TP-81	14.50	$6.87 \times 10^{-5}$	1473
X-5	13.80	$9.06 \times 10^{-5}$	1473
TP-23	7.42	$3.16 \times 10^{-5}$	1573
U-4	7.90	$3.17 \times 10^{-5}$	1573
TP-20	9.70	$4.79 \times 10^{-5}$	1573
TP-6	10.00	$1.05 \times 10^{-4}$	1573
TP-62	11.00	$9.87 \times 10^{-5}$	1573
TP-45	12.20	$2.24 \times 10^{-4}$	1573
TP-19	13.30	$2.26 \times 10^{-4}$	1573
TP-46	14.50	$2.72 \times 10^{-4}$	1573
TP-22	14.70	$2.92 \times 10^{-4}$	1573
P-50	15.00	$4.35 \times 10^{-4}$	1573
P-51	15.00	$3.74 \times 10^{-4}$	1573
U-1	15.70	$4.71 \times 10^{-4}$	1573
U-2	15.70	$5.30 \times 10^{-4}$	1573
TP-17	16.00	$6.61 \times 10^{-4}$	1573
TP-60	16.00	$5.35 \times 10^{-4}$	1573
TP-61	16.00	$6.33 \times 10^{-4}$	1573
TP-3	16.30	$5.86 \times 10^{-4}$	1573
TP-65	16.80	$7.39 \times 10^{-4}$	1573
TP-1	18.40	$1.85 \times 10^{-3}$	1573
TP-2	18.70	$2.28 \times 10^{-3}$	1573
TP-16	6.40	$6.37 \times 10^{-5}$	1673
TP-37	7.17	$8.26 \times 10^{-5}$	1673
U-5	8.02	$1.24 \times 10^{-4}$	1673
TP-53	8.17	$1.28 \times 10^{-4}$	1673
TP-8	8.23	$1.02 \times 10^{-4}$	1673
TP-9	8.95	$1.68 \times 10^{-4}$	1673
TP-51	10.10	$1.29 \times 10^{-4}$	1673
TP-38	10.20	$4.05 \times 10^{-4}$	1673
TP-83	10.20	$3.86 \times 10^{-4}$	1673
TP-10	10.90	$1.86 \times 10^{-4}$	1673
TP-85	11.80	$5.64 \times 10^{-4}$	1673
TP-54	13.50	$6.38 \times 10^{-4}$	1673
TP-15	14.00	$8.44 \times 10^{-4}$	1673
P-19	15.00	$9.53 \times 10^{-4}$	1673
P-20	15.10	$1.06 \times 10^{-3}$	1673
P-18	15.20	$1.05 \times 10^{-3}$	1673
TP-14	16.60	$2.20 \times 10^{-3}$	1673
TP-12	16.80	$2.30 \times 10^{-3}$	1673
TP-13	17.10	$2.48 \times 10^{-3}$	1673
TP-56	18.30	$4.25 \times 10^{-3}$	1673
TP-57	18.50	$5.53 \times 10^{-3}$	1673
TP-69	4.50	$6.82 \times 10^{-5}$	1773
TP-76	6.10	$1.23 \times 10^{-4}$	1773
TP-70	7.83	$2.30 \times 10^{-4}$	1773
TP-72	10.20	$7.31 \times 10^{-4}$	1773
TP-77	12.30	$9.63 \times 10^{-4}$	1773
TP-78	14.40	$1.54 \times 10^{-3}$	1773
TP-74	17.50	$1.10 \times 10^{-2}$	1773

$$\theta_P^E = \partial \ln \phi_P / \partial Y_P \dots \dots \dots (18)$$

ここで  $n_i$  は成分  $i$  のモル数,  $X_i$  はモル分率である。

モル比は, 侵入型原子と主格子原子との比を表し, 格子比は, 既に満たされている侵入位置と空いている侵入位置との比を表す。

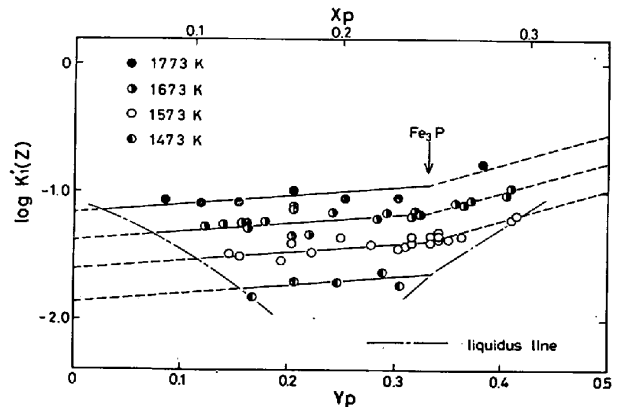


Fig. 5. Relation between apparent equilibrium constant and mole ratio in Fe-P system.

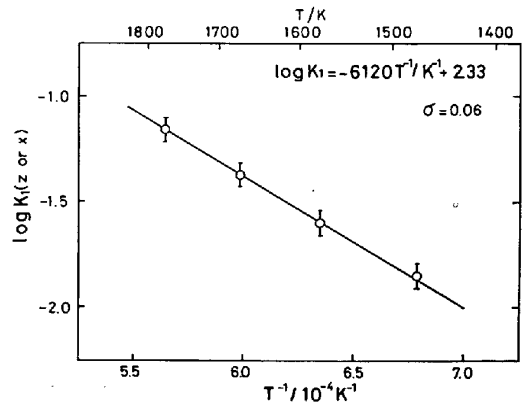


Fig. 6. Effect of temperature on the equilibrium constant.

さて, 式(2)の平衡定数に対し, 濃度表示として格子比 ( $Z_P$ ) を用いた見掛けの平衡定数を式(19)のように定義する。

$$K'_1(Z) = \sqrt{P_{P_2}} / Z_P \dots \dots \dots (19)$$

測定結果を, 見掛けの平衡定数 ( $\log K'_1(Z)$ ) とモル比 ( $Y_P$ ) との関係で図示すると Fig. 5 のようになる。

見掛けの平衡定数は温度の上昇にともなつて大きくなっているが, 同一温度では  $Fe_3P$  組成に屈曲点をもつ2つの直線で近似できる。しかしながら,  $Fe_3P$  組成以上の高濃度では, 測定中における試料のりん組成の変化が大きくなるために, 誤差がやや大きくなる傾向にある。したがつて以後の考察は  $Fe_3P$  組成までの範囲で行う。

Fig. 5 においてモル比 ( $Y_P$ ) を零に外挿すると, その値は平衡定数  $\log K_1(Z)$  を表すが,  $Y_P \rightarrow 0$  において  $Z_P \rightarrow X_P$  より  $\log K_1(Z)$  は式(2)の平衡定数  $\log K_1(X)$  を表す。各温度における平衡定数は次のように得られた。

$$1473 \text{ K} \quad \log K(Z) = -1.82 \pm 0.05 \dots \dots \dots (20)$$

$$1573 \text{ K} \quad \log K(Z) = -1.56 \pm 0.05 \dots \dots \dots (21)$$

$$1673 \text{ K} \quad \log K(Z) = -1.33 \pm 0.05 \dots \dots \dots (22)$$

$$1773 \text{ K} \quad \log K(Z) = -1.12 \pm 0.06 \dots \dots \dots (23)$$

この結果を温度の逆数に対して整理したものが Fig. 6 である。これは次式で表される。

$$\begin{aligned} \log K(Z) &= \log K(X) \\ &= -6.120T^{-1}/K^{-1} + 2.33 \\ &\quad (\text{標準偏差 } \sigma = 0.06) \dots\dots\dots (24) \end{aligned}$$

また、標準自由エネルギー変化としては次式が得られる。

$$\Delta G^\circ/J = 117200 - 44.61T/K (\pm 2000) \dots (25)$$

4.2 溶鉄中のりんの活量係数

溶鉄中のりんの活量係数  $\log \phi_P$  は式 (20) より算出することができる。

$$\log \phi_P = \log K'(Z) - \log K(Z) \dots\dots\dots (26)$$

Fig. 7 にはこのようにして求めた  $\log \phi_P$  と  $Y_P$  との関係を図示した。  $\log \phi_P$  は  $Y_P = 0.33$  を境とした2つの直線で近似される。また Fig. 7 には、萬谷、鈴木<sup>6)</sup>による結果と、URBAIN<sup>4)</sup>と FROBERG ら<sup>5)</sup>の実験結果を侵入型溶体モデルに従って再計算した結果を示した。これらは本研究と同様、 $Fe_3P$  組成に屈曲点をもつ直線で近似できる。

Fig. 7 より、 $Y_P \leq 0.33$  において

$$\log \phi_P = 0.538Y_P \quad (\text{標準偏差 } \sigma = 0.06) \dots\dots (27)$$

$$\theta_P^\circ = \partial \ln \phi_P / \partial Y_P = 1.24 \pm 0.4 \dots\dots\dots (28)$$

ここで、活量の濃度表示としてモル分率を用いた活量係数  $\gamma_P$  に換算すると、次式のようになる。

$$\log \gamma_P = \log \phi_P + \log (Z_P/X_P) \dots\dots\dots (29)$$

$$\begin{aligned} &= 0.538 Y_P + \log (Z_P/X_P) \\ &= 0.538 X_P / (1 - X_P) - \log (1 - 2X_P) \dots (30) \end{aligned}$$

上式を  $X_P$  の多項式で表すと次のとおりである。

$$\begin{aligned} \log \gamma_P &= 1.41 X_P + 1.41 X_P^2 + 1.70 X_P^3 + \dots\dots \\ &\quad (X_P \leq 0.25) \dots\dots\dots (31) \end{aligned}$$

以上より、相互作用母係数および助係数として次の結果が得られた。

$$\epsilon_P^\circ = (\partial \ln \gamma_P / \partial X_P)_{X_P \rightarrow 1} = 3.24 \pm 0.4 \dots\dots (32)$$

$$\begin{aligned} e_P^\circ &= (\partial \log f_P / \partial [\%P]) [\%Fe] \rightarrow 100 \\ &= 0.022 \pm 0.003 \dots\dots\dots (33) \end{aligned}$$

溶鉄中のりんの活量係数について従来の測定結果と比較したものが Fig. 8 である。萬谷、鈴木<sup>6)</sup>は 1573~1873 K において溶鉄と銀間の分配平衡の測定より、 $\epsilon_P^\circ = 4.26$  ( $e_P^\circ = 0.030$ ) を得ている。萬谷、鈴木と同様の分配率測定による FROBERG, ELLIOTT, HADRYNS<sup>5)</sup> は、1873 K にて侵入型溶体モデルによる再計算によれば  $\epsilon_P^\circ = 5.62$  ( $e_P^\circ = 0.41$ ) をまた URBAIN<sup>4)</sup> は 1491~1873 K の測定結果より  $\epsilon_P^\circ = 7.16$  ( $e_P^\circ = 0.053$ ) を得ている。SCHENCK, STEINMETZ, GOHLKE<sup>7)</sup> は等圧法による蒸気圧測定より  $\epsilon_P^\circ = 16.0$  ( $e_P^\circ = 0.122$ ) を得ているが、その結果

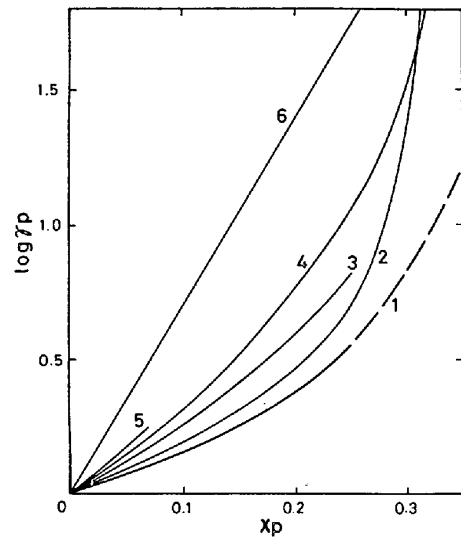


Fig. 8. Comparison of data for the activity coefficient of phosphorus in liquid Fe-P alloys. 1. present work  $\epsilon_P^\circ = 3.24$ , 2. S. BAN-YA and M. SUZUKI  $\epsilon_P^\circ = 4.26$ , 3. M. G. FROBERG, et al. (recalculation)  $\epsilon_P^\circ = 5.62$ , 4. G. URBAIN (recalculation)  $\epsilon_P^\circ = 7.16$ , 5. K. YAMADA and E. KATO  $\epsilon_P^\circ = 7.3$ , 6. H. SCHENCK, et al.  $\epsilon_P^\circ = 16.0$ .

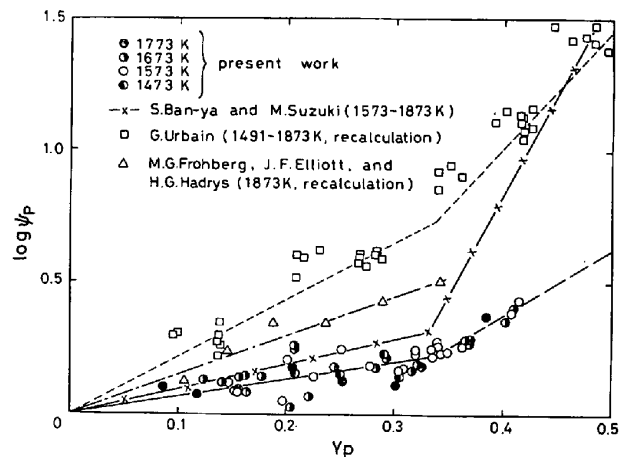


Fig. 7. Activity coefficient of phosphorus in liquid iron.

はりんの著しい高濃度における測定値を延長したもので、その値には疑問が持たれる。最近では、山田、加藤<sup>9)</sup>は KNUDSEN セルと質量分析計を組み合わせた蒸気圧測定より、 $\epsilon_P^\circ = 7.3$  ( $e_P^\circ = 0.054$ ) を得ている。本研究結果は  $X_P \leq 0.25$  において測定誤差の範囲で、萬谷、鈴木<sup>6)</sup>、FROBERG ら<sup>5)</sup>の結果に一致している。研究者や測定法の違いによつても同様のりんの活量係数が得られたことは、大いに意義の有ることと思われる。

4.3 溶融鉄-りん 2 元系合金の活量

Fe-P 2 元素系合金の鉄の活量は次のように求められる。2 元系における Gibbs-Duhem の式は次式である。

$$X_{Fe} d \ln \bar{G}_{Fe} + X_P d \ln \bar{G}_P = 0 \dots\dots\dots (34)$$

この両辺を  $X_{Fe}$  で除すると、 $X_P/X_{Fe} = Y_P$  より

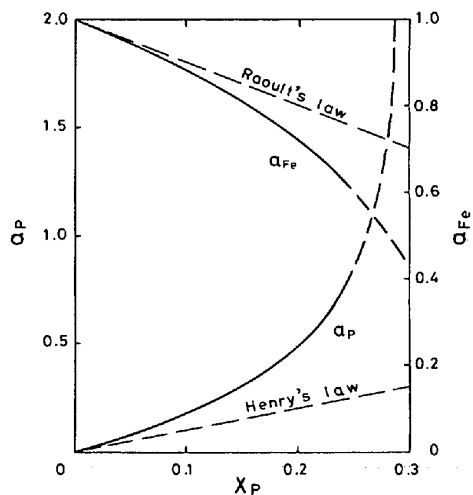


Fig. 9. Activities of phosphorus and iron in liquid Fe-P alloys.

Table 2. Activities and activity coefficients of phosphorus and iron in Fe-P alloys.

$X_P$	$\log \gamma_P$	$a_P$	$\log \gamma_{Fe}$	$a_{Fe}$
0.05	0.074	0.059	-0.002	0.946
0.10	0.157	0.144	-0.009	0.882
0.15	0.250	0.267	-0.022	0.808
0.20	0.357	0.455	-0.045	0.722
0.25	0.481	0.756	-0.081	0.622

$$d\Delta\bar{G}_{Fe} + Y_P d\Delta\bar{G}_P = 0 \dots\dots\dots (35)$$

となる。ここで Fe の活量の基準を Raoult の法則にとると

$$\begin{aligned} \Delta\bar{G}_{Fe}/RT &= \ln a_{Fe} \\ &= - \int_0^{Y_P} Y_P d(\Delta\bar{G}_P/RT) \\ &= - (1/2) \theta_P^2 Y_P^2 + \ln(1 - Y_P) \dots\dots\dots (36) \end{aligned}$$

従つて、

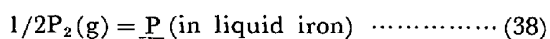
$$\begin{aligned} \log a_{Fe} &= -0.269 Y_P^2 + \log(1 - Y_P) \\ (Y_P \leq 0.33) \dots\dots\dots (37) \end{aligned}$$

以上の結果より計算した鉄およびりんの活量および活量係数を Table 2 に、また活量を Fig. 9 に示した。

鉄の活量は Raoult の法則より負に偏倚し、りんの活量は Henry の法則より正に偏倚している。また、りんの活量は  $X_P = 0.25$  以上では急激に上昇する。

#### 4.4 溶鉄中へのりんの溶解反応の標準自由エネルギー変化

溶鉄中へのりんの溶解反応は次式のようになる。



上式の重量パーセントを基準とした平衡定数を  $K_4$  とすると次のようになる。

$$\begin{aligned} \log K_4 &= -\log K_1 + \log(100 M_P/M_{Fe}) \\ &= 6.120 T^{-1}/K^{-1} - 0.586 \text{ (標準偏差 } \sigma = 0.06) \\ &\dots\dots\dots (39) \end{aligned}$$

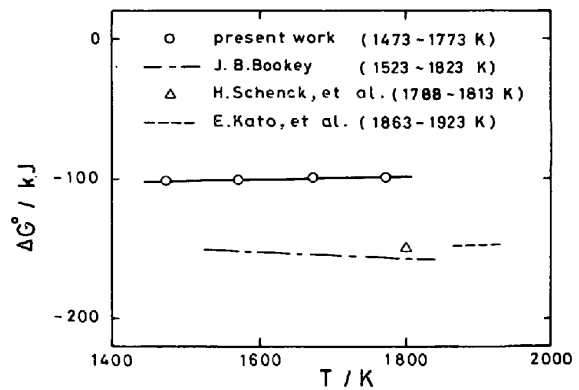


Fig. 10. Comparison of experimental values of the standard free energy.

よつて、式(38)の標準自由エネルギー変化としては次式を得る。

$$\Delta G^\circ/J = -117\,200 + 11.22 T/K \quad (\pm 2\,000) \dots (40)$$

式(40)を従来の報告値と比較したものが Fig. 10 である。

BOOKEY<sup>27)</sup> は 1 523~1 823 K において、りん酸カルシウムの水素による還元平衡の結果と、BOOKEY, RICHARDSON, WELCH<sup>1)</sup> による溶鉄-りん酸カルシウム-H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O の化学平衡の結果を組み合わせることによつて次の結果を得ている。

$$\Delta G^\circ/J = -122\,400 - 19.04 T/K$$

また、SCHENCK, STEINMETZ, GOHLKE<sup>7)</sup> の等圧法による結果より示したのもも図中に示してある。

最近、山本、山田、MESHKOV, 加藤<sup>28)</sup> は Knudsen セル-質量分析法と Knudsen セル蒸着法を組み合わせることにより、1 863~1 923 K において、次の結果を得ている。

$$\Delta G^\circ/J = -160\,000 + 5.86 T/K$$

上述した3者の結果は本研究結果よりおよそ 50 kJ 低い値である。しかしながら、溶鉄中へのりんの溶解反応の標準自由エネルギー変化を直接かつ簡単な方法によつて決定したのは本研究のみである。また、本研究の高濃度におけるりんの蒸気圧は、SCHENCK ら<sup>7)</sup> の等圧法による結果に良く一致しており、50 kJ の差は Fe<sub>3</sub>P 組成での屈曲点の有無に関係している。従つて、Fe-P 2 元系のりんの活量の結果を考慮すれば、本研究結果は妥当と思われる。

## 5. 結 言

流動法による溶融鉄-りん合金の蒸気圧を 1 473~1 773 K の範囲にて測定し、得られた結果を侵入型溶体モデルに従つて整理し以下のものを得た。

平衡定数

$$\log K_1(X) = -6.120 T^{-1}/K^{-1} + 2.33$$

相互作用係数

$$\theta_P^P = \partial \ln \phi_P / \partial Y_P = 1.24 \pm 0.4$$

りの溶解反応の標準自由エネルギー変化

$$\Delta G^\circ/J = -117200 + 11.22 T/K (\pm 2000)$$

終わりに当たり、本研究の遂行に協力いただいた、藤沢製鋼、工学士、阿部智彦、ディーゼル機器、工学士、上野一之、および東北大学工学部金属工学科、技官 手嶋周吉、前技官 小倉勝広（現仙台通産局）の諸氏に深く感謝します。また本研究につき昭和 54 年度文部省科学研究費一般研究(c)の御援助をいただきましたことを感謝いたします。

### 文 献

- 1) J. B. BOOKEY, F. D. RICHARDSON, and A. J. E. WELCH: JISI, 174 (1952), p. 404
- 2) 荒谷復夫, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 143
- 3) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 666
- 4) G. URBAIN: Mem. Sci. Rev. Metall., 56 (1959), p. 529
- 5) M. G. FROHBERG, J. F. ELLIOTT, and H. G. HADRY: Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968), p. 587 Met. Trans., 1 (1970), p. 1867
- 6) 萬谷志郎, 鈴木幹雄: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2933
- 7) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and R. GOHLKE: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 919
- 8) 齊藤恒三, 白石 裕, M. ISMALL: 学振報告, 19 委-9484, (1972)
- 9) 山田啓作, 加藤栄一: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 264
- 10) O. A. EISEN, L. K. GAVRILOV, and N. A. VATOLIN: Doklady Akad. Nauk. SSSR, 85 (1952), p. 87
- 11) W. A. FISCHER and D. JANKE: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 857
- 12) JANAF Thermochemical Data, Dew Chemical Co., Midland, Michigan.
- 13) C. B. ALCOCK and G. W. HOOPER: Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part 1, (1959), p. 325. [Interscience Publishers] (New York)
- 14) J. P. MORRIS and G. R. ZELLARS: J. Metals, 8 (1956), p. 1086
- 15) G. R. ZELLARS, S. L. PAYNE, J. P. MORRIS, and R. L. KIPP: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959), p. 181
- 16) 矢沢 彬, 阿座上竹四, 川島崇司: 日本鉱業会誌, 82 (1966), p. 519
- 17) 阿座上竹四, 矢沢 彬: 日本鉱業会誌, 83 (1967), p. 666
- 18) 萬谷志郎, 丸山信俊: 日本金属学会誌, 42 (1978), p. 80
- 19) 丸山信俊, 萬谷志郎: 日本金属学会誌, 42 (1978), p. 992
- 20) 丸山信俊, 萬谷志郎: 日本金属学会誌, 44 (1980), p. 1422
- 21) K. K. KELLEY: Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy, Bulletin Bureau of Mines (1960)
- 22) P. GRIEVESON, G. W. HOOPER, and C. B. ALCOCK: Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part 1, (1959), p. 341 [Interscience Publishers] (New York)
- 23) A. L. MARSHALL, R. W. DORNTTE, and F. J. NORTON: J. Am. Chem. Soc., 59 (1937), p. 1161
- 24) P. HARTECK: Z. Physik. Chem., 134 (1928), p. 1
- 25) R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER, K. K. KELLEY, and D. D. WAGMAN: Selected Values of The Thermodynamic Properties of the Elements, ASM (1973)
- 26) J. CHIPMAN: Met. Trans., 3 (1972), p. 879
- 27) J. B. BOOKEY: JISI, 174 (1952), p. 61
- 28) 山本正道, 山田啓作, L. L. MESHKOV, 加藤栄一: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 2032
- 29) S. BAN-YA, J. F. ELLIOTT, and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 1199