

© 1983 ISIJ

溶鉄中のりんの活量に及ぼす C, Si, Al, B の影響

論文

萬谷 志郎*・丸山 信俊*²・藤野 伸司*³

The Effects of C, Si, Al, and B on the Activity of Phosphorus in Liquid Iron

Shiro BAN-YA, Nobutoshi MARUYAMA, and Shinji FUJINO

Synopsis :

The vapor pressure of P on liquid Fe-P-j (j=C, Si, Al, or B) alloys has been measured by the transportation method at 1673 K.

The results obtained were treated by the model of interstitial solution proposed by J. CHIPMAN, and the effect of alloying elements on the activity coefficient of P in liquid iron was determined by assuming C and B as interstitial elements and Si and Al as substitutional ones respectively.

The interaction parameters are summarized as follows :

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{P}}^{\text{C}} &= (\partial \ln \gamma_{\text{P}} / \partial X_{\text{C}})_{X_{\text{Fe}} \rightarrow 1} = 5.43 \pm 0.67 \\ \varepsilon_{\text{P}}^{\text{Si}} &= (\partial \ln \gamma_{\text{P}} / \partial X_{\text{Si}})_{X_{\text{Fe}} \rightarrow 1} = 7.68 \pm 0.44 \\ \varepsilon_{\text{P}}^{\text{Al}} &= (\partial \ln \gamma_{\text{P}} / \partial X_{\text{Al}})_{X_{\text{Fe}} \rightarrow 1} = 3.57 \pm 0.33 \\ \varepsilon_{\text{P}}^{\text{B}} &= (\partial \ln \gamma_{\text{P}} / \partial X_{\text{B}})_{X_{\text{Fe}} \rightarrow 1} = 1.49 \pm 0.16\end{aligned}$$

1. 緒 言

脱りん反応に関する最も基本的なデータの一つである溶鉄中のりんの活量については、これまでにいくつかの報告がある。著者らは前報¹⁾で、Fe-P 2 元系のりんの蒸気圧を流動法によつて測定し、得られた結果を J. CHIPMAN ら^{2)~9)}の提案する侵入型溶体モデルに従つて整理してりんの活量を求め、報告した。

本研究は前報¹⁾と同じく流動法を用い、1673 K にて Fe-P-C, Fe-P-C(sat), Fe-P-Si, Fe-P-Al, Fe-P-B の各 3 元系についてりんの蒸気圧を測定し、先に述べた Fe-P 2 元系の結果を基にして、りんの活量に及ぼす合金元素の影響を決定した。また侵入型溶体モデルの 3 元系への適合性についても若干の検討を試みた。

溶融鉄合金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。

$$P(\text{in liquid iron alloy}) = 1/2 P_2(\text{gas}) \cdots \cdots (1)$$

$$K_1 = \sqrt{P_2} / a_{\text{P}} \cdots \cdots (2)$$

ここで a_{P} は溶融鉄合金中のりんの活量であり、 P_2 はりんの蒸気種 P_2 の蒸気圧である。よつて K_1 が既知であれば (K_1 は前報¹⁾で既に求めてある)、 P_2 を測定することによつて a_{P} を知ることができる。

2. 実験方法

実験装置および実験操作は前報¹⁾と同じなのでここでは省略する。添加した合金元素のうち、炭素は高純度黒鉛 (灰分 20 ppm)、珪素は高純度シリコン (純度 99.99%)、アルミニウムは高純度アルミニウム (99.99%)、ホウ素は市販の結晶 (99.8%) を使用した。また Fe-P-C(sat) の測定では前記高純度黒鉛製のるつぼを使用した。なお試料溶解量は約 25 g である。

試料中のりんおよび凝縮量の分析には硫酸ヒドラジン還元モリブデン青吸光光度法、炭素分析には燃焼重量法、珪素分析には二酸化珪素重量法、アルミニウムおよびホウ素の分析には原子吸光光度法を採用した。

3. 流動法によるりんの蒸気圧の決定

流動法による蒸気圧測定において、目的とする蒸気成分 i の蒸気圧 P_i は一般に次式で示される。

$$P_i = \{n_i / \sum n_i + n_g\} \cdot P \cdots \cdots (3)$$

ここで P は系内の全圧、 n_i はキャリヤガスによつて運ばれた蒸気成分 i のモル数、 n_g はキャリヤガスのモル数である。

ところで、りんはガス相において主に P , P_2 , P_4 の 3 種の蒸気が存在するため、式(3)から単純にりんの蒸気

昭和 56 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 9 月 16 日受付 (Received Sept. 16, 1982)

* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University)

*² 東北大学工学部 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

*³ 東北大学大学院 (現: 新日本製鉄(株)) (Graduate School, Tohoku University, Now Nippon Steel Corp.)

圧を決定することはできない。しかし前報¹⁾の Fe-P 2 元系における蒸気圧決定の考え方を適用すれば、2 元系の場合と同じく P₂ の蒸気圧 P_{P₂} は次式によって求めることができる。

$$K_3^2(P_m - 2P)^2 P_{P_2}^4 - 2K_3 P(P_m - 2P) P_{P_2}^3 + \{P^2 + 2K_3(P_m - 2P) P_m P\} P_{P_2}^2 - \{2P^2 P_m + (P_m + P)^2 / (4K_2)\} P_{P_2} + P_m^2 P^2 = 0 \dots\dots\dots (4)$$

ここで K₂, K₃ はそれぞれ次の式(5), 式(6)の平衡定数であり, JANAF の熱化学データ表¹⁴⁾より算出できる。

$$2P(g) = P_2(g) \dots\dots\dots (5)$$

$$\log K_2 = \log(P_{P_2}/P_2^2) = 25\,880T^{-1}/K^{-1} - 6.208$$

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

$$\log K_3 = \log(P_{P_4}/P_{P_2}^2) = 11\,500T^{-1}/K^{-1} - 7.519$$

また P_m はりん蒸気をすべて 2 原子分子 P₂ であると仮定して, 式(3)から求めた見掛けの蒸気圧であり, 次のようにかける。

$$P_m = \{n'_{P_2} / (n'_{P_2} + \sum n_k + n_{Ar})\} \cdot P \dots\dots\dots (7)$$

ここで n'_{P₂} はキャリヤガスによつて運ばれたりん蒸気をすべて P₂ と仮定したときの P₂ の見掛けのモル数, n_{Ar} はキャリヤガスであるアルゴンのモル数, Σn_k はキャリヤガスによつて運ばれた主成分である鉄, および第 3 元素の蒸気のモル数の和である。ただし本実験条件の範囲では, (n'_{P₂} + Σn_k) ≪ n_{Ar} という条件が常に成立しているため近似的に次式より P_m を求めても差しつかえない。

$$P_m = (n'_{P_2} / n_{Ar}) \cdot P \dots\dots\dots (8)$$

4. 侵入型溶体モデル

原子半径の著しく異なる物質からなる溶液では, 半径の大きい原子がまず密に充填され, 半径の小さい原子はその間隙に入り侵入型溶体をつくる。

溶鉄は配位数 12 に近いことから fcc 構造を仮定すれば, 主格子原子 1 個に対して 1 個の侵入位置が存在することになる。また 1 つの主格子位置に最隣接する主格子位置の数, および 1 つの侵入位置に最隣接する侵入位置の数はいずれも 12, 1 つの主格子位置に最隣接する侵入位置の数, および 1 つの侵入位置に最隣接する主格子位置の数はいずれも 6 である。

また次のような定義を行う。

- P_{ij}: 溶体中での i-j 原子対の数
- P_{ii}: 純粋状態での i-i 原子対の数
- u_{ij}: i-j 原子対 1 個当たりの相互作用エネルギー
- B_i⁰: 純粋状態での成分 i の配位数

さらに主格子原子に関しては, 混合の前後において, その溶体構造の変化がないと仮定する。

以下の①-② 2 元系, ①-②-③ 3 元系の考察において, ①は主格子原子, ②は侵入型原子, ③は第 3 元素であり, 侵入型あるいは置換型原子とする。

(1) ①-② 2 元系

2 元系侵入型溶体における侵入型原子の自由エネルギー変化の導出については萬谷¹⁵⁾が詳しく述べているのでここでは省略する。結果のみを示せば, 成分②の部分モル混合自由エネルギー変化は, 活量の基準を Henry の法則にとれば次のように表わすことができる。

$$\Delta G_2^M = 12N_0 u_{22} (n_2/n_1) + RT \ln \{n_2 / (n_1 - n_2)\} \dots (9)$$

ここで N₀ はアボガドロ数, n_i は成分 i のモル数である。

(2) ①-②-③ 3 元系 (③は置換型)

混合後の結合対は 6 種あり, 混合熱は次式で示される。

$$\Delta H^M \cong (P_{11}u_{11} + P_{22}u_{22} + P_{33}u_{33} + P_{12}u_{12} + P_{13}u_{13} + P_{23}u_{23}) - (P_{11}^0u_{11} + P_{22}^0u_{22} + P_{33}^0u_{33}) \dots\dots (10)$$

ここで各結合対の数はそれぞれ次のように表せる。

$$P_{11} = 6N_0 \{n_1^2 / (n_1 + n_3)\}, P_{22} = 6N_0 \{n_2^2 / (n_1 + n_3)\} \\ P_{33} = 6N_0 \{n_3^2 / (n_1 + n_3)\}, P_{12} = 6N_0 \{n_1 n_2 / (n_1 + n_3)\} \\ P_{13} = 12N_0 \{n_1 n_3 / (n_1 + n_3)\}, P_{23} = 6N_0 \{n_2 n_3 / (n_1 + n_3)\} \\ P_{11}^0 = 6N_0 n_1, P_{22}^0 = (N_0/2) B_2^0 n_2, P_{33}^0 = (N_0/2) B_3^0 n_3$$

次に配置のエントロピを考える。N₁ 個の①原子を (N₁ + N₃) 個の主格子位置に配置する方法の数は N₁ + N₃ C_{N₁} であり, 残りの N₃ 個の③原子を残りの N₃ 個の主格子位置に配置する方法の数は 1 である。また (N₁ + N₃) 個の侵入位置に N₂ 個の②原子を配置する方法の数は N₁ + N₃ C_{N₂} である。故に配置のエントロピは次のようになる。

$$\Delta S^M = k \ln (N_1 + N_3 C_{N_1} \cdot N_1 + N_3 C_{N_2}) \dots\dots\dots (11)$$

式(11)に Stirling の公式を適用し, モル濃度 n_i に換算してから式(10)と組み合わせることにより, 混合の自由エネルギー変化を求めることができる。さらに n₂ で偏微分すれば成分②の部分モル混合自由エネルギー変化は次のようになる。

$$\Delta G_2^M = (N_0/2) (12u_{12} - B_2^0 u_{22}) + 12N_0 u_{22} \{n_2 / (n_1 + n_3)\} + 6N_0 (u_{23} - u_{12}) \{n_3 / (n_1 + n_3)\} + RT \ln \{n_2 / (n_1 - n_2 + n_3)\} \dots\dots\dots (12)$$

上式右辺第 1 項は標準状態のとり方によつて決まる量であり, Henry の法則に活量の基準をとれば零となる。このとき式(12)は次のように書くことができる。

$$\Delta G_2^M = 12N_0 u_{22} \{n_2 / (n_1 + n_3)\}$$

$$+6N_0(u_{23}-u_{12})\{n_3/(n_1+n_3)\} + RT \ln\{n_2/(n_1-n_2+n_3)\} \dots\dots\dots (13)$$

(3) ①-②-③ 3 元系 (③は侵入型)

混合熱は式(10)で表わすことができる。ただし各結合対の数は次のようになる。

$$P_{11}=6N_0n_1, P_{22}=6N_0(n_2^2/n_1), P_{33}=6N_0(n_3^2/n_1) \\ P_{12}=6N_0n_2, P_{13}=6N_0n_3, P_{23}=12N_0(n_2n_3/n_1) \\ P_{11}^{\circ}=6N_0n_1, P_{22}^{\circ}=(N_0/2)B_2^{\circ}n_2, P_{33}^{\circ}=(N_0/2)B_3^{\circ}n_3$$

次に配置のエントロピを考へる。N₁ 個の①原子を N₁ 個の主格子位置に配置する方法の数は 1 である。また、N₁ 個の主格子原子があれば侵入位置の数は N₁ 個であるから、N₂ 個の②原子を N₁ 個の侵入位置に配置する方法の数は N₁C_{N₂}, 残つた (N₁-N₂) 個の侵入位置に N₃ 個の③原子を配置する方法の数は N₁-N₂C_{N₃} である。故に配置のエントロピは次のようになる。

$$\Delta S^M = k \ln(N_1 C_{N_2} \cdot N_{1-N_2} C_{N_3}) \dots\dots\dots (14)$$

以下、(2)の場合と同様に整理し、成分②の活量の基準を Henry の法則にとれば部分モル混合自由エネルギー変化は次のようになる。

$$\Delta \bar{G}_2^M = 12N_0u_{22}(n_2/n_1) + 12N_0u_{23}(n_3/n_1) + RT \ln\{n_2/(n_1-n_2-n_3)\} \dots\dots\dots (15)$$

ところで J. CHIPMAN^ら2)~9) は侵入型溶体を取り扱う方法として、次のような濃度 Z, Y を用いることを提案した。

$$Z_2 = n_2 / (n_1 + \sum v_j n_j) \\ Y_2 = n_2 / (n_1 + \sum w_j n_j)$$

ここで侵入型原子では v_j = -1, w_j = 0, 置換型原子では v_j = w_j = +1 である。

これらの濃度に対し、活量係数として φ₂ = a₂/Z₂, 相互作用係数として θ₂ⁱ = ∂ ln φ₂ / ∂ Y_j を定義する。ただし活量の基準は Henry の法則にとり、Z₂ → 0 のとき φ₂ → 1, a₂ → Z₂ となるように決める。以上の定義に従えば、成分②の部分モル混合自由エネルギー変化は次式のようになる。

$$\Delta \bar{G}_2^M = RT \ln a_2 \\ = RT \ln \phi_2 + RT \ln Z_2 \\ = RT \theta_2^2 Y_2 + RT \theta_2^3 Y_3 + \dots\dots + RT \ln Z_2 \dots\dots\dots (16)$$

ここで式(16)と式(9), (13), (15)の3式を対比してみると、これらは互いに全く同一のものであり、θ₂ⁱ はいずれも 12N₀u₂₂/RT となることがわかる。このことは2元系で求めた θ₂ⁱ がそのまま3元系にも適用できることを意味している。さらに相互作用係数の定義として θ₂ⁱ = ∂ ln φ₂ / ∂ Y_j が妥当であることがわかる。

5. 実験結果および考察

5.1 侵入型溶体モデルの Fe-P-j 3 元系への適用

りんは溶鉄中では侵入型として取り扱うことができるので¹⁾¹⁷⁾²²⁾, Fe-P-j 3 元系において Z₁, Y₁ はモル分率を用いて次のように表すことができる。

$$Z_1 = X_1 / (1 - 2X_P + \sum 2a_j X_j) \\ Y_1 = X_1 / (1 - X_P + \sum a_j X_j)$$

ただし j が侵入型の場合 a_j = -1, 置換型の場合 a_j = 0 である。

ここで式(1)の見掛けの平衡定数を次のように定義する。

$$K'_1 = \sqrt{P_{P_2}} / Z_P \dots\dots\dots (17)$$

a_P = φ_PZ_P であり、かつ log φ_P = log φ_{P}^2 + log φ_{P}^1 だから、式(2), (17)より次式が成立する。}}

$$\log \phi_P^1 = \log K'_1 - \log K_1 - (\theta_P^2 / 2.303) Y_P \dots (18)$$

ただし、log K₁, θ_{P}^2 の値は著者らの Fe-P 2 元系の結果¹⁾によれば次のとおりである。}

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

Table 1. Experimental results of Fe-P-j system at 1673K.

Heat No.	wt%p	wt%j	P _{P2} /atm
CP-11	11.2	0.326	3.79 × 10 ⁻⁴
CP-12	11.1	0.542	4.46 × 10 ⁻⁴
CP-8	9.03	0.623	2.19 × 10 ⁻⁴
CP-13	11.6	0.961	6.03 × 10 ⁻⁴
CP-5	6.04	1.04	7.19 × 10 ⁻⁵
CP-9	9.42	1.11	4.40 × 10 ⁻⁴
CP-3	3.69	1.37	2.43 × 10 ⁻⁵
CP-10	9.26	1.42	4.48 × 10 ⁻⁴
CP-1	2.10	1.58	8.74 × 10 ⁻⁶
CP-4	6.17	2.14	1.25 × 10 ⁻⁴
CP-2	1.89	2.34	9.52 × 10 ⁻⁶
CPS-1	4.74	3.56	*
CPS-2	4.73	3.56	*
CPS-5	16.5	0.662	2.44 × 10 ⁻³
CPS-3	8.63	2.49	3.98 × 10 ⁻⁴
CPS-6	4.17	4.13	2.63 × 10 ⁻⁴
SIP-14	8.33	0.221	1.13 × 10 ⁻⁴
SIP-15	11.5	0.526	4.29 × 10 ⁻⁴
SIP-12	8.72	0.853	1.41 × 10 ⁻⁴
SIP-16	11.9	1.23	8.18 × 10 ⁻⁴
SIP-11	8.68	1.32	2.41 × 10 ⁻⁴
SIP-3	9.03	2.52	3.46 × 10 ⁻⁴
SIP-7	11.6	2.85	8.67 × 10 ⁻⁴
SIP-4	9.33	4.37	6.54 × 10 ⁻⁴
SIP-1	6.24	5.03	2.63 × 10 ⁻⁴
SIP-8	13.2	5.89	4.09 × 10 ⁻³
SIP-17	12.3	6.54	4.59 × 10 ⁻³
SIP-5	9.51	7.78	1.41 × 10 ⁻³
SIP-2	6.61	9.25	6.69 × 10 ⁻⁴
SIP-6	9.52	12.1	4.18 × 10 ⁻³
ALP-2	5.23	2.46	4.30 × 10 ⁻⁵
ALP-5	8.29	2.97	1.69 × 10 ⁻⁴
ALP-3	6.63	5.64	1.42 × 10 ⁻⁴
ALP-6	7.38	5.70	1.65 × 10 ⁻⁴
ALP-4	5.57	6.72	9.04 × 10 ⁻⁵
BP-3	11.5	0.790	3.88 × 10 ⁻⁴
BP-1	8.62	2.00	1.72 × 10 ⁻⁴
BP-5	11.4	2.78	5.24 × 10 ⁻⁴
BP-4	7.70	3.69	1.71 × 10 ⁻⁴

CP: Fe-P-C, CPS: Fe-P-C sat, SIP: Fe-P-Si, ALP: Fe-P-Al, BP: Fe-P-B
* P_{P2} was not measured

(標準偏差 $\sigma = 0.06$)

$$\theta_P^c = 1.24 \pm 0.40 \quad (Y_P < 0.33)$$

したがって式(18)より求めた $\log \phi_P^c$ と Y_j との関係より θ_P^c を求めることができる。

さらに濃度としてモル分率を用い、活量の基準を Henry の法則にとつたときの活量係数 γ_P を換算すれば次のようになる。

$$\ln \gamma_P = \theta_P^c Y_P + \theta_P^j Y_j + \ln(Z_P/X_P) \quad \dots\dots\dots (19)$$

5.2 Fe-P-C 系

1673 K における本系の測定結果を他の系の結果とともに Table 1 に示す。

溶鉄中の炭素については早稲田ら¹⁶⁾の X線回折による構造解析によれば、侵入型に溶解することが確認されている。

本研究においても炭素を侵入型原子と見なし、式(18)にしたがって実験結果を整理したのが Fig. 1 である。これより $Y_c < 0.12$ において以下のものが得られた。

$$\log \phi_P^c = 1.49 Y_c \quad (\sigma = 0.03)$$

$$\theta_P^c = 3.43 \pm 0.67$$

図中には後述する本研究の炭素溶解度から算出した $\theta_P^c = 7.92$ も示したが両者はかなり相異している。また萬谷、鈴木¹⁷⁾は 1773 K において溶鉄と銀間のりんの分配平衡より $\theta_P^c = 2.72$ を得ている。

本研究結果より、式(19)を用いて γ_P を求めれば次のようになる。

$$\log \gamma_P = 0.54 Y_P + 1.49 Y_c + \log(Z_P/X_P) \quad \dots (20)$$

さらにモル分率の多項式で近似すれば次のようになる†。

$$\log \gamma_P = 1.41 X_P + 1.41 X_P^2 + 1.70 X_P^3 + 2.36 X_c + 2.36 X_c^2 + 2.65 X_c^3 + 3.77 X_P \cdot X_c + \dots\dots$$

以上より相互作用母(助)系数として次の値を得る。

$$\epsilon_P^c = 5.43 \pm 0.67, \quad \epsilon_P^j = 0.094 \pm 0.014$$

本研究で得られた相互作用係数を従来の測定値と比較すれば、前述の萬谷、鈴木は 1773 K にて $\epsilon_P^c = 4.72$ ($\epsilon_P^j = 0.079$) を、FROBERG ら¹⁸⁾は 1873 K にて、同じく鉄-銀間の分配平衡より $\epsilon_P^c = 5.60$ ($\epsilon_P^j = 0.098$) を得ており、これらは本研究結果と比較的良く一致している。FROBERG らの結果は θ_P^c に換算して Fig. 1 に示した。また SCHENCK ら¹⁰⁾は蒸気圧測定より 1788 K にて $\epsilon_P^c = 12.8$ ($\epsilon_P^j = 0.242$) を提出している。萬谷、的場¹⁹⁾は

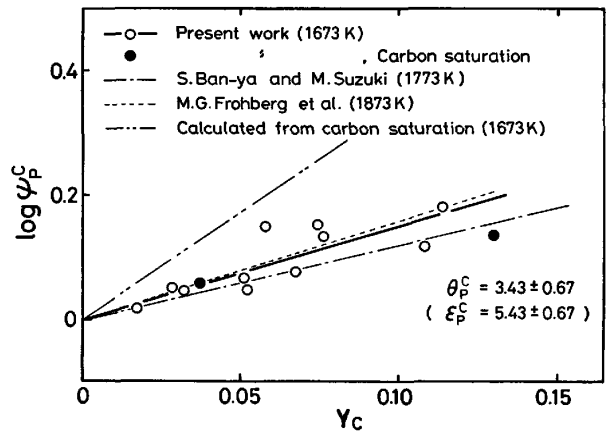


Fig. 1. Effect of carbon on the activity coefficient of phosphorus.

1783~1883 K において、また SCHENCK と HINZE²⁰⁾は 1873 K において溶鉄-CO/CO₂ 間の化学平衡におよぼすりんの影響より相互作用係数を決定し、それぞれ ϵ_P^c の値として 13.9 (ただし 1673 K への外挿値) および 7.82 を報告している。これらは本研究より高い値となつている。

Fig. 2 には式(20)から計算した Fe-P-C 合金中のりんの活量を示した。図からわかるように、りんの活量は炭素を添加することによつてかなり大きくなつている。なお図中の炭素飽和溶解度は後述の Fig. 7 より求めたものである。

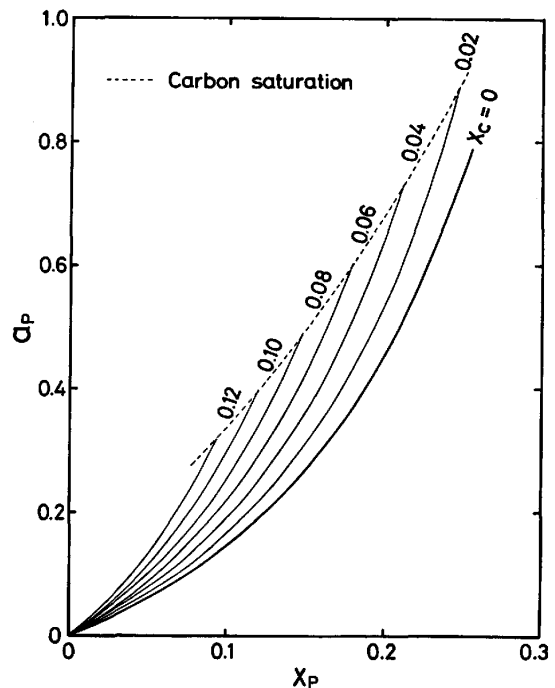


Fig. 2. Activity of phosphorus in liquid Fe-P-C alloys at 1673 K.

† 式(19)を X_P, X_j について Taylor 展開すると γ_P は一般に次式で近似できる。

$$\ln \gamma_P = (\theta_P^P + 2) X_P + (\theta_P^P + 2) X_P^2 + (\theta_P^P + 8/3) X_P^3 + (\theta_P^j + b) X_j + (a\theta_P^j + b^2/2) X_j^2 + (a^2\theta_P^j + b^3/3) X_j^3 + (a\theta_P^P + \theta_P^j + 2b) X_P \cdot X_j + \dots\dots$$

ただし j が侵入型原子の場合 $a=1, b=2$ 、置換型原子の場合 $a=0, b=0$ である。

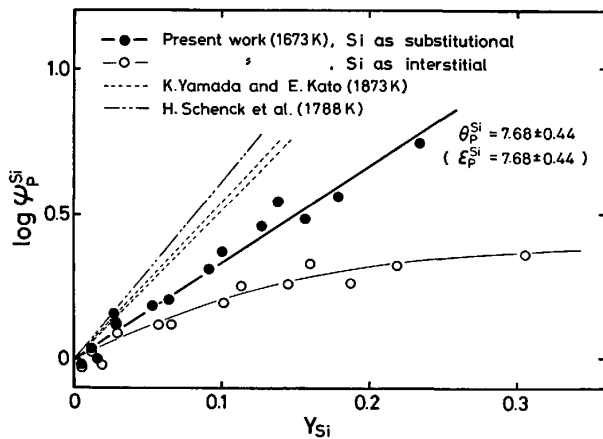


Fig. 3. Effect of silicon on the activity coefficient of phosphorus.

5.3 Fe-P-Si 系

式(18)から求めた $\log \phi_P^{Si}$ と Y_{Si} との関係を示したのが Fig. 3 である。珪素を侵入型原子としたものは、およそ $Y_{Si} < 0.15$ までは直線近似し得るが、それ以上では直線で近似するには無理がある。一方珪素を置換型原子としたものは良い直線性を示している。

山田、加藤¹³⁾は質量分析計法により Fe-P-Si 系のりんの活量測定を行い、Si を置換型原子として扱った方が適合性が高いことを指摘している。また DARKEN²¹⁾は従来の Fe-Si 系の活量係数の測定値を再計算して、およそ $X_{Si} \leq 0.5$ の範囲で2乗形式に従うことを示し、Si の置換型原子としての挙動を示唆している。また早稲田、白石²²⁾は Fe-Si 系のX線回折による構造解析より、Si を置換型原子として考えればうまく説明できるとしている。本研究では上述の諸家の結論とも考え合わせて、Si を置換型原子として以下の考察を行う。

Fig. 3 より $Y_{Si} < 0.24$ において以下が得られる。

$$\log \phi_P^{Si} = 3.33Y_{Si} \quad (\sigma = 0.04)$$

$$\theta_P^{Si} = 7.68 \pm 0.44$$

式(19)を用いて γ_P に換算すれば次のようになる。

$$\log \gamma_P = 0.54Y_P + 3.33Y_{Si} + \log(Z_P/X_P) \dots (21)$$

さらにモル分率の多項式で近似すれば次のようになる。

$$\log \gamma_P = 1.41X_P + 1.41X_P^2 + 1.70X_P^3 + 3.33X_{Si} + 3.33X_P X_{Si} + \dots$$

以上より相互作用母(助)係数として次の値を得る。

$$\epsilon_P^{Si} = 7.68 \pm 0.44, \quad e_P^{Si} = 0.062 \pm 0.004$$

本系についての報告としては山田、加藤¹³⁾によるものと、SCHENCK ら¹¹⁾によるものがある。山田、加藤の場合は計算上 Fe-Si 2元系のデータを必要とし、FRUEHMAN のデータを使用した場合は $\epsilon_P^{Si} = 12.6$ ($e_P^{Si} = 0.104$)

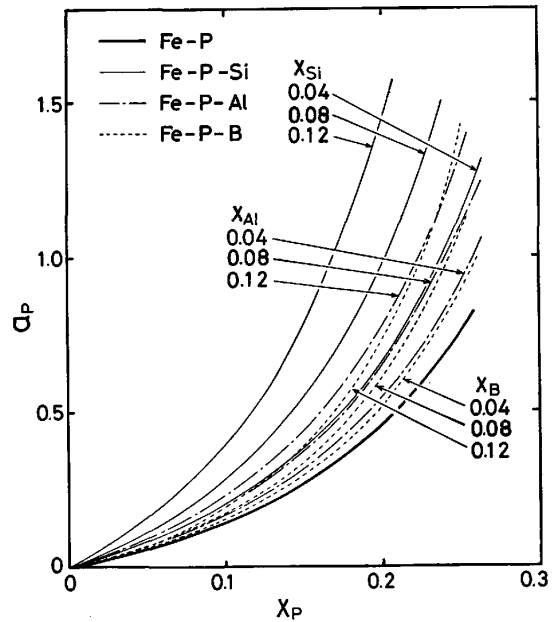


Fig. 4. Activity of phosphorus in liquid Fe-P-j (Si, Al, B) alloys at 1673K.

を、また CHIPMAN らのデータからは $\epsilon_P^{Si} = 11.9$ ($e_P^{Si} = 0.098$) を報告している。両者とも本研究結果より高い値である。一方 SCHENCK らは、1788 K にて蒸気圧測定により $\epsilon_P^{Si} = 14.2$ ($e_P^{Si} = 0.118$) を提出しているが、これは本研究よりかなり高い値である。これについては前報¹⁾でも指摘したとおり、Fe-P 2元系の活量の基準のとり方に問題があるためと思われる。山田、加藤および SCHENCK らの結果は θ_P^{Si} に換算して Fig. 3 に示した。

Fe-P-Si 合金中のりんの活量を式(21)から計算して Fig. 4 に示した。図より Si の添加によつてりんの活量は急激に上昇することがわかる。

5.4 Fe-P-Al 系

Fe-Al 2元系については DARKEN²¹⁾によつて広い組成範囲で正則溶体の関係を満足することが報告されている。また熔融 Fe-Al 合金のX線回折による構造解析は、溶鉄中のアルミニウムが置換型と見なせることを示唆している²³⁾。さらに鉄とアルミニウムの原子半径から考えてもアルミニウムが置換型であることは十分可能性がある。

以上よりアルミニウムを置換型原子として、式(18)から $\log \phi_P^{Al}$ を求め、 Y_{Al} に対してプロットしたのが Fig. 5 である。これより $Y_{Al} < 0.14$ において以下の結果が得られる。

$$\log \phi_P^{Al} = 1.55Y_{Al} \quad (\sigma = 0.02)$$

$$\theta_P^{Al} = 3.57 \pm 0.33$$

式(19)を用いて γ_P に換算すれば次のようになる。

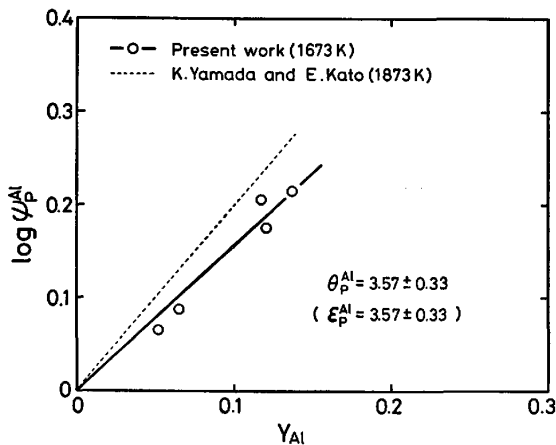


Fig. 5. Effect of aluminium on the activity coefficient of phosphorus.

$$\log \gamma_P = 0.54Y_P + 1.55Y_{Al} + \log(Z_P/X_P) \dots (22)$$

さらにモル分率の多項式で近似すれば次のようになる。

$$\log \gamma_P = 1.41X_P + 1.41X_P^2 + 1.70X_P^3 + 1.55X_{Al} + 1.55X_{Al} \cdot X_P + \dots$$

以上より相互作用母(助)係数として次の値を得る。

$$\epsilon_P^A = 3.57 \pm 0.33, \quad e_P^A = 0.027 \pm 0.003$$

山田, 加藤¹³⁾は 1873 K におけるクヌーセン・セル質分析法の結果と BELTON らの Fe-Al 2 元系のデータを組み合わせて $\epsilon_P^A = 4.6$ ($e_P^A = 0.037$) を報告しているが, これは本研究結果よりやや高い値となつている。 θ_P^A に換算したものを本研究結果とともに Fig. 5 に示した。

Fe-Al-P 合金中のりんの活量を式(22)より計算して Fig. 4 に示した。Al の添加によつてりんの活量は大きく上昇しているが Si ほど著しくはない。

5.5 Fe-P-B 系

式(18)から求めた $\log \psi_P^B$ と Y_B との関係を示したのが Fig. 6 である。B を侵入型原子として扱つたものと置換型原子として扱つたものとは, その直線性に明確な差は認められないが, 置換型原子として扱つたものは直線からわずかにずれる傾向があるように思える。B が溶鉄中で侵入型として挙動することは, その原子半径からも予想できることであるが, さらに鉄系のアモルファス合金中の B が侵入型に対応する位置を占めるという事実から, 早稲田²⁴⁾は融体中でも B は同じ挙動を示すと述べている。

B を侵入型原子としたとき, Fig. 6 の直線より $Y_B < 0.22$ において以下が得られる。

$$\log \psi_P^B = -0.22Y_B \quad (\sigma = 0.01)$$

$$\theta_P^B = -0.51 \pm 0.16$$

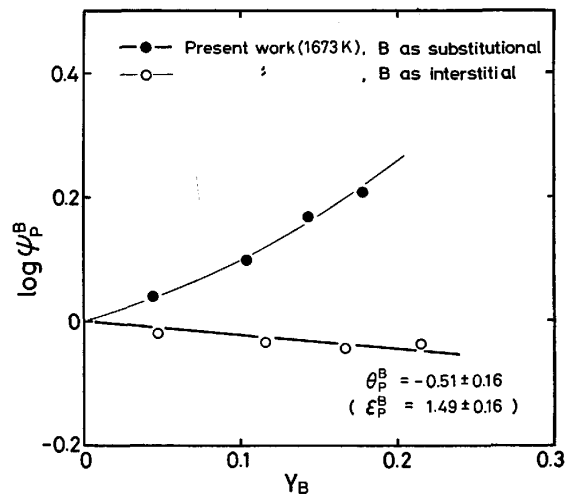


Fig. 6. Effect of boron on the activity coefficient of phosphorus.

式(19)を用いて γ_P に換算すれば次のようになる。

$$\log \gamma_P = 0.54Y_P - 0.22Y_B + \log(Z_P/X_P) \dots (23)$$

これをモル分率の多項式で近似すれば次のようになる。

$$\log \gamma_P = 1.41X_P + 1.41X_P^2 + 1.70X_P^3 + 0.65X_B + 0.65X_B^2 + 0.94X_B^3 + 2.05X_B \cdot X_P + \dots$$

以上より相互作用母(助)係数として次の値を得る。

$$\epsilon_P^B = 1.49 \pm 0.16, \quad e_P^B = 0.015 \pm 0.004$$

りんの活量係数に及ぼすホウ素の影響についてはこれまでに報告がなく, 本研究が最初のものである。

Fe-P-B 合金中のりんの活量を式(23)より計算して Fig. 4 に示した。りんの活量は B の添加によつて上昇はしているが, その程度は Si, Al より小さい。

5.6 溶鉄の炭素溶解度に及ぼすりんの影響

溶鉄の炭素溶解度に及ぼすりんの影響については多くの報告^{10) 17) 25) 26)}があるが, TURKDOGAN と LEAKE²⁵⁾, および萬谷, 鈴木¹⁷⁾は純鉄の炭素溶解度 (X_C^0) と Fe-P-C 系の炭素溶解度 (X_C^P) との差をとり, $\Delta X_C^P = X_C^P - X_C^0$ として整理している。Fig. 7 はこの考え方にしたがひ, Table 1 に示した本研究結果と従来の報告値をプロットしたものである。なお基準とした X_C^0 は CHIPMAN ら²⁷⁾の値を用いた。本研究の結果は他の報告値と良く一致しており, 炭素溶解度はりんの添加によつて著しく減少している。

ところで, 濃度としてモル分率を使用し, Henry の法則に基準をおく炭素の活量を $a_c(H)$, 固体炭素の活量を 1 とした時の活量を $a_c(R)$ とすれば, 両者には次の関係がある。

$$\log a_c(R) = \log a_c(H) + \eta \dots (24)$$

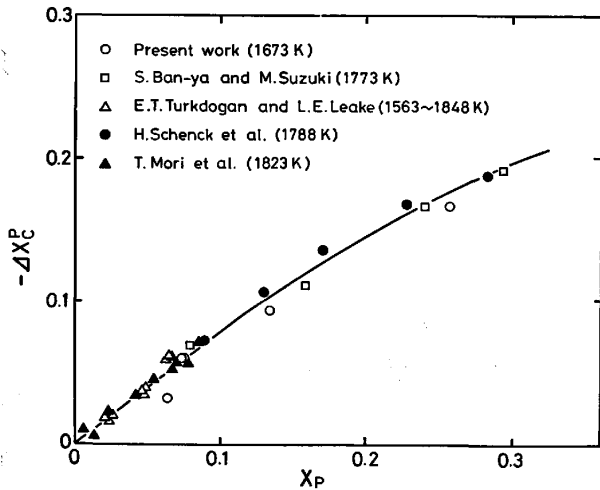


Fig. 7. Effect of phosphorus on the solubility of carbon in iron.

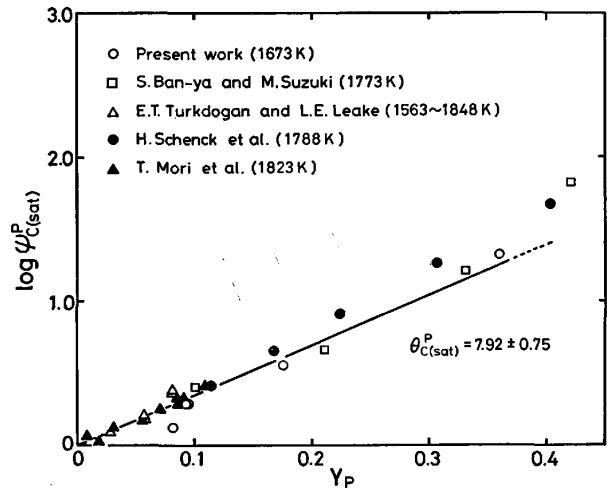


Fig. 8. Effect of phosphorus on the activity coefficient of carbon in liquid Fe-P-C_{sat} alloys.

ただし η は $a_c(R)$ と $a_c(H)$ との間の変換定数である。

式(24)に、 $a_c(H) = \phi_c Z_c$ および $\log \phi_c = \log \phi_c^\circ + \log \phi_c^P$ なる関係を代入して整理すると次式が得られる。

$$\log a_c(R) = \log \phi_c^\circ + \log \phi_c^P + \log Z + \eta \dots (25)$$

いま炭素飽和の状態を考えれば $a_c(R) = 1$ となるので、式(25)より $\log \phi_c^P(sat)$ は次のように書ける。

$$\log \phi_c^P(sat) = -\log \phi_c^\circ(sat) - \log Z_c(sat) - \eta \dots (26)$$

ここで式(26)中の $\log \phi_c^\circ$ と η は他者の実測値より求めることのできる値である。萬谷²⁸⁾は 1733~2033 K の範囲で、Fe-C-O 系平衡における萬谷、的場²⁹⁾の測定値と Boudouard 平衡値³⁰⁾から η を式(27)のように表した。また、これらの文献値に CHIPMAN ら²⁷⁾の純鉄の炭素飽和溶解度を組み合わせ、Fe-C 系において炭素飽和までの全濃度範囲で侵入型溶体モデルが成立すると仮定して $\log \phi_c^\circ$ を式(28)のように表した。

$$\eta = 872T^{-1}/K^{-1} - 0.742 \dots (27)$$

$$\log \phi_c^\circ = (5300T^{-1}/K^{-1} - 0.133) Y_c \dots (28)$$

式(27)、(28)が 1673 K においても成り立つと仮定し、Table 1 の炭素飽和のデータを用いて式(26)より

$\log \phi_c^P(sat)$ を求め、 Y_P との関係を示せば Fig. 8 のようになる。 $Y_P < 0.36$ の範囲ではほぼ直線関係があり、次式で表すことができる。

$$\log \phi_c^P(sat) = 3.44 Y_P \quad (\sigma = 0.12)$$

これより相互作用係数として次の値が得られる。

$$\theta_c^P(sat) = 7.92 \pm 0.75$$

また相互作用母(助)係数として次の値が得られる。

$$\epsilon_c^P(sat) = 9.92 \pm 0.75, \quad e_c^P(sat) = 0.074 \pm 0.006$$

以上の結果から $\theta_c^P = 7.92$ ($\epsilon_c^P = 9.92$, $e_c^P = 0.184$) が得られるが、この値は前述の蒸気圧測定より求めた $\theta_c^P = 3.43$ ($\epsilon_c^P = 5.43$, $e_c^P = 0.094$) と大きく異なっている。これは侵入型溶体モデルを炭素飽和のような濃厚溶液に適用するのが無理なことによるのか、その原因は不明であるが萬谷、鈴木¹⁷⁾によつても同様の傾向が見られており、今後の検討が必要である。

5.7 溶鉄中のりんの活量に及ぼす合金元素の影響

ところで、WAGNER の近似式³¹⁾と $\log \gamma_P$ のモル分率に関する多項式とを対照させることにより、一次の相互作用係数ばかりでなく LUPIS と ELLIOTT³²⁾ の定義した高次の相互作用係数も求めることができる。こうして求めた高次の相互作用係数を一次の相互作用係数とともに

Table 2. Effect of alloying elements on the activity coefficient of phosphorus at 1673 K.

element	θ_p^j	i, s	range (Y_j)	ϵ_p^j	ρ_p^{j**}	τ_p^{j**}	$\rho_p^{p \cdot j**}$	e_p^j
B	-0.51	i	<0.22	1.49	1.49	2.15	4.73	0.015
C	3.43	i	<0.12	5.43	5.43	6.10	8.67	0.094
Al	3.57	s	<0.14	3.57	0	0	3.57	0.027
Si	7.68	s	<0.24	7.68	0	0	7.68	0.062
P	1.24	i	<0.33	3.24	3.24	3.91	—	0.022
S*	2.76	i	<0.11	4.76	4.76	5.43	8.00	0.033

i: interstitial, s: substitutional

* after S. Ban-ya and J. Chipman (1823 K)

** $\rho_p^j = (1/2)(\partial^2 \ln \gamma_p / \partial X_j^2)_{X_{Fe} \rightarrow 1}$, $\tau_p^j = (1/6)(\partial^3 \ln \gamma_p / \partial X_j^3)_{X_{Fe} \rightarrow 1}$, $\rho_p^{p \cdot j} = (\partial^2 \ln \gamma_p / \partial X_p \cdot \partial X_j)_{X_{Fe} \rightarrow 1}$

Table 2 に示した. ただし θ_P^B は著者らの Fe-P 2 元系の結果であり, θ_P^B は BAN-YA と CHIPMAN⁵⁾⁶⁾ の 1823 K における, 溶鉄-H₂/H₂S 混合ガス間の平衡実験の結果を再計算したものである.

このように侵入型溶体モデルは高次項をも含めた式であり, より広い濃度範囲まで適用できるが, 侵入型原子が溶鉄中の侵入位置に入り得る濃度には限界があり, このモデルの適用範囲にも自ら制限がある.

6. 結 言

流動法により, 1637 K にて Fe-P-C, Fe-P-Si, Fe-P-Al, Fe-P-B の各 3 元系のりんの蒸気圧を測定した.

C, B を侵入型原子, Si, Al を置換型原子として, 得られた結果を侵入型溶体モデルに従って整理した.

相互作用係数として以下の値を得た.

$$\theta_P^C = \partial \ln \phi_P / \partial Y_C = 3.43 \pm 0.67 \quad (Y_C < 0.12)$$

$$\theta_P^{Si} = \partial \ln \phi_P / \partial Y_{Si} = 7.68 \pm 0.44 \quad (Y_{Si} < 0.24)$$

$$\theta_P^{Al} = \partial \ln \phi_P / \partial Y_{Al} = 3.57 \pm 0.33 \quad (Y_{Al} < 0.14)$$

$$\theta_P^B = \partial \ln \phi_P / \partial Y_B = -0.51 \pm 0.16 \quad (Y_B < 0.22)$$

また 1673 K にて Fe-P-C 系の炭素飽和溶解度の測定より以下の結果を得た.

$$\theta_{e(sat)}^C = \partial \ln \phi_C / \partial Y_P = 7.92 \pm 0.75 \quad (Y_P < 0.36)$$

終わりに当たり, 本研究の遂行に御協力いただきました川瀬幸夫 (現; 日本鋼管), 上野一之 (現; ザーゼル機器), 大橋秀三 (現; 日本製鋼所) の学生諸氏, ならびに手嶋周吉氏に深く感謝いたします. また有益な御助言をいただきました非鉄冶金学研究室助手, 日野光久氏にも感謝いたします.

文 献

- 1) 萬谷志郎, 丸山信俊, 藤野伸司: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 269
- 2) J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, **239** (1967), p. 1332
- 3) J. CHIPMAN: Metall. Trans., **1** (1970), p. 2163
- 4) J. CHIPMAN: Metall. Trans., **3** (1972), p. 879
- 5) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, **242** (1968), p. 940
- 6) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, **245** (1969), p. 133
- 7) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, **245** (1969), p. 391
- 8) S. BAN-YA, J.F. ELLIOTT, and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, **245** (1969), p. 1199
- 9) S. BAN-YA, J.F. ELLIOTT, and J. CHIPMAN: Metall. Trans., **1** (1970), p. 1313
- 10) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and R. GOHLKE: Arch. Eisenhüttenwes., **37** (1966), p. 919
- 11) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and R. GOHLKE: Arch. Eisenhüttenwes., **39** (1968), p. 109
- 12) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and H. GITIZAD: Arch. Eisenhüttenwes., **40** (1969), p. 597
- 13) 山田啓作, 加藤栄一: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 273
- 14) D. R. STULL and H. PROPHET: JANAF Thermochemical Data (1963) [Dow Chemical Co., Midland, Michigan]
- 15) 萬谷志郎: 第 42 回西山記念技術講座, (日本鉄鋼協会編) (1976), p. 67
- 16) 早稲田嘉夫, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, **61** (1975), p. 54
- 17) 萬谷志郎, 鈴木幹雄: 鉄と鋼, **61** (1975), p. 2933
- 18) M. G. FROBERG, J. F. ELLIOTT, and H. G. HADRY: Arch. Eisenhüttenwes., **39** (1968), p. 587; Metall. Trans., **1** (1970), p. 1867
- 19) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, **49** (1963), p. 753
- 20) H. SCHENCK and H. HINZE: Arch. Eisenhüttenwes., **37** (1966), p. 545
- 21) L.S. DARKEN: Trans. Metall. Soc. AIME, **239** (1967), p. 80
- 22) 早稲田嘉夫, 白石 裕: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 1476
- 23) Y. WASEDA: The Structure of Non-Crystalline Materials (1980), p. 67 [McGraw-Hill, New York]
- 24) 早稲田嘉夫: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 711
- 25) E.T. TURKDOGAN and L.E. LEAKE: JISI, **179** (1955), p. 39
- 26) 盛利 貞, 小笠原武司, 長谷川宏, 島山卓三, 山田武弘: 鉄と鋼, **46** (1960), p. 1147
- 27) J. CHIPMAN, R.M. ALFRED, L.W. GOTT, D.B. SMALL, D.M. WILSON, C.N. THOMSON, D.L. GUERNSEY, and J.C. FULTON: Trans. ASM, **44** (1952), p. 1215
- 28) 萬谷志郎: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1406
- 29) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, **48** (1962), p. 925
- 30) J. CHIPMAN and J. F. ELLIOTT: Electric Furnace Steelmaking, **II** (1963), p. 54 [Interscience Publishers, N.Y.]
- 31) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys (1952) [Addison-Wesley Press, Cambridge]
- 32) C.H. LUPIS and J.F. ELLIOTT: Acta Metall., **14** (1966), p. 529, p. 1019; **15** (1967), p. 265