

© 1984 ISIJ

## 溶鉄中のりんの活量に及ぼす Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, W の影響

論 文

萬谷 志郎\*・丸山 信俊\*<sup>2</sup>・川瀬 幸夫\*<sup>3</sup>

## Effects of Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, and W on the Activity of Phosphorus in Liquid Iron

Shiro BAN-YA, Nobutoshi MARUYAMA, and Yukio KAWASE

## Synopsis:

The vapor pressure of phosphorus on liquid Fe-P-*j* (*j*=Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, or W) alloys has been measured by the transportation method at 1673K.

The results obtained are treated by the model of interstitial solution proposed by J. CHIPMAN, and the effects of alloying elements on the activity coefficient of phosphorus in liquid iron are determined by assuming that all the alloying elements studied in the present work are substitutional.

The interaction parameters obtained in this work are summarized as follows:

$$\begin{aligned} \epsilon_P^{Ti} &= -11.0 \pm 2.1, & \epsilon_P^V &= -8.67 \pm 2.79 \\ \epsilon_P^{Cr} &= -9.34 \pm 2.26, & \epsilon_P^{Mn} &= -7.17 \pm 1.16 \\ \epsilon_P^{Co} &= -1.17 \pm 1.04, & \epsilon_P^{Ni} &= -1.47 \pm 0.88 \\ \epsilon_P^{Cu} &= -9.42 \pm 2.86, & \epsilon_P^{Nb} &= -16.1 \pm 1.6 \\ \epsilon_P^{Mo} &= -7.26 \pm 1.78, & \epsilon_P^W &= -19.4 \pm 3.9 \end{aligned}$$

## 1. 緒 言

近年、鋼材の性質に対する要求が一段と厳しくなる中で、鋼材中りんの低減化に向けて、これまで以上に大きな努力が払われている。

著者らは、先に脱りん反応に関する基礎的な資料を得るため、溶鉄中のりんの活量、およびそれに及ぼす合金元素 (C, Si, Al, B) の影響について測定した<sup>1)2)</sup>。本研究は、これらに引き続き、同じく流動法を用いてりんの蒸気圧を測定し、得られた結果を侵入型溶体モデルに従って整理してりんの活量に及ぼす Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, W の 10 元素の影響を測定したものである。

## 2. 実験方法

実験装置および実験方法は前報<sup>1)2)</sup>と同じなので、ここではその概略を述べる。すなわち実験温度に保持した試料上に一定流量のアルゴンを一定時間流し、これによって運ばれるりん蒸気を試料室出口に取り付けた凝縮管に導いて捕集する。この凝縮したりん蒸気量を化学分析によつて求め、りんの蒸気圧を決定する。実験温度は 1673 K, 溶解試料重量は約 25 g である。なお溶鉄試料

の脱酸剤として高純度アルミニウムを 0.2 wt% 程度添加した。また使用した鉄及び合金元素の純度は次のとおりである。Fe: 99.9%, Ti: 99.5%, V: 99.7%, Cr: 99.99%, Mn: 99.94%, Co: 99.9%, Ni: 99.9%, Cu: 99.99%, Nb: 99.5%, Mo: 99.9%, W: 99.9%。

試料中のりん及び凝縮したりんは、硫酸ヒドラジン還元モリブデン青吸光度法を用いて定量した。また試料中の添加元素の分析は、すべて JIS に準拠して行つた。

## 3. Fe-P-j 3 元系への侵入型溶体モデルの適用

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<sup>1)~4)</sup>、侵入型溶体モデルにおける濃度  $Z, Y$  は、モル分率を用いて次のように表すことができる<sup>2)</sup>。

$$Z_P = X_P / (1 - 2X_P + 2a_j X_j) \quad (\text{格子比}) \dots \dots (1)$$

$$Y_P = X_P / (1 - X_P + a_j X_j) \quad (\text{原子比}) \dots \dots (2)$$

$$Y_j = X_j / (1 - X_P + a_j X_j) \quad (\text{原子比}) \dots \dots (3)$$

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。

ところで本研究で対象としている 10 種類の添加元素は、その原子半径から判断して、すべて置換型原子と考へても差しつかえないと思われる。BAN-YA と CHIP-

昭和 57 年 9 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 4 月 15 日受付 (Received Apr. 15, 1983)

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

\*<sup>2</sup> 東北大学工学部 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)\*<sup>3</sup> 東北大学大学院 (現: 日本鋼管(株)) (Graduate School, Tohoku University, Now Nippon Kokan K.K.)

MAN<sup>5)</sup> は Fe-S-j 3 元系の実験の中で、これらすべての元素を置換型原子として扱い、良好な結果を得ている。したがって本研究でも全て置換型原子として取り扱った。この場合  $a_j=0$  となり、式(1), (2), (3)は次のように書ける。

$$Z_P = X_P / (1 - 2X_P) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$Y_P = X_P / (1 - X_P) \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$Y_j = X_j / (1 - X_P) \quad \dots\dots\dots (6)$$

これらの濃度に対し、活量係数として  $\phi_P = a_P / Z_P$ , 相互作用係数として  $\theta_P^j = \partial \ln \phi_P / \partial Y_j$  を定義する。ただし、りんの活量の基準は Henry の法則にとり、 $Z_P \rightarrow 0$  のとき  $\phi_P \rightarrow 1$ ,  $a_P \rightarrow Z_P$  となるように決める。

ところで、溶融鉄合金中のりんとりん蒸気との間には式(7)の平衡関係があり、その平衡定数  $K_1$  は式(8)のように書ける。また見掛けの平衡定数  $K_1'$  を式(9)のように定義する。

$$P \text{ (in liquid iron alloy)} = 1/2 P_2 \text{ (gas)} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$K_1 = \sqrt{P_{P_2}} / a_P = \sqrt{P_{P_2}} / (\phi_P \cdot Z_P) \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$K_1' = \sqrt{P_{P_2}} / Z_P \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで  $\log \phi_P = \log \phi_P^P + \log \phi_P^j$  だから、式(8), (9)より次式が成立する。

$$\begin{aligned} \log \phi_P^j &= \log K_1' - \log K_1 - \log \phi_P^P \\ &= \log K_1' - K_1 - (\theta_P^j / 2.303) Y_P \quad \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

ただし、 $\log K_1$ ,  $\theta_P^j$  の値は著者らの Fe-P 2 元系の結果<sup>1)</sup>によれば、1473~1773K の温度範囲で次のように表すことができる。

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

(標準偏差  $\sigma = 0.06$ )

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

したがって、式(10)より求めた  $\log \phi_P^j$  と  $Y_j$  との関係より  $\theta_P^j$  を求めることができる。

こうして得られた結果から、活量係数  $\gamma_P$  (活量の基準を Henry の法則にとり、濃度としてモル分率使用) を求めれば次のようになる。

$$\ln \gamma_P = \theta_P^P Y_P + \theta_P^j Y_j + \ln (Z_P / X_P) \quad \dots\dots\dots (11)$$

また式(11)をモル分率の多項式で近似すると次のようになる<sup>2)</sup> (ただし成分  $j$  を置換型原子とする)。

$$\begin{aligned} \ln \gamma_P &= (\theta_P^P + 2) X_P + (\theta_P^P + 2) X_P^2 + (\theta_P^P + 8/3) X_P^3 \\ &+ \theta_P^j X_j + \theta_P^j X_P X_j + \dots\dots\dots (12) \end{aligned}$$

したがって、相互作用母係数  $\epsilon_P^j$ , 及び高次の相互作用係数  $\rho_P^j$ ,  $\tau_P^j$ ,  $\rho_{P,j}^j$  は、成分  $j$  が置換型原子の場合、次のように表すことができる。

$$\epsilon_P^j = (\partial \ln \gamma_P / \partial X_j)_{X_{Fe} \rightarrow 1} = \theta_P^j \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$\rho_P^j = (1/2) (\partial^2 \ln \gamma_P / \partial X_j^2)_{X_{Fe} \rightarrow 1} = 0 \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$\tau_P^j = (1/6) (\partial^3 \ln \gamma_P / \partial X_j^3)_{X_{Fe} \rightarrow 1} = 0 \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$\rho_{P,j}^j = (\partial^2 \ln \gamma_P / \partial X_P \cdot \partial X_j)_{X_{Fe} \rightarrow 1} = \theta_P^j \quad \dots\dots\dots (16)$$

### 4. 実験結果および考察

#### 4.1 溶鉄中のりんの活量係数に及ぼす合金元素の影響

Table 1 に、各 3 元系の測定結果をまとめて示した。

(1) Fe-P-Ti 系

式(10)から計算した  $\log \phi_P^{Ti}$  と  $Y_{Ti}$  との関係を図 1 に示す。これより  $Y_{Ti} < 0.16$  において次の関係が得られる。

$$\log \phi_P^{Ti} = -4.78 Y_{Ti} (\sigma = 0.15)$$

$$\theta_P^{Ti} = -11.0 \pm 2.1^{\dagger 2}$$

したがって、式(11), (12), (13)より次の関係が得られる。

$$\log \gamma_P = 0.54 Y_P - 4.78 Y_{Ti} + \log (Z_P / X_P)$$

$$\log \gamma_P = 1.41 X_P + 1.41 X_P^2 + 1.70 X_P^3 - 4.78 X_{Ti}$$

$$- 4.78 X_P X_{Ti} + \dots\dots\dots$$

$$\epsilon_P^{Ti} = -11.0 \pm 2.1, \quad \epsilon_P^P = -0.056 \pm 0.011$$

本系に関しては、山田、加藤<sup>6)</sup>の質量分析計による研究があり、1873K において  $\epsilon_P^{Ti} = -8 \pm 2$  を報告している。本実験結果の方が絶対値で若干大きくなっているが、実験温度の差を考慮すれば定性的に矛盾するものではない。

(2) Fe-P-V 系

式(10)から計算した  $\log \phi_P^V$  と  $Y_V$  との関係を図 2 に示す。これより  $Y_V < 0.16$  において次の関係が得られる。

$$\log \phi_P^V = -3.76 Y_V (\sigma = 0.19)$$

$$\theta_P^V = -8.67 \pm 2.79$$

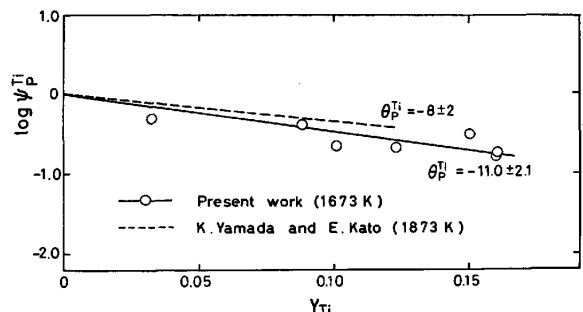


Fig. 1. Effect of titanium on the activity coefficient of phosphorus in liquid iron. Ti, substitutional.

† 式(12)はりん及び第3元素が低濃度の範囲で式(11)とよく一致するが、高濃度になるにつれて式(11)からのずれが大きくなる。したがって低濃度範囲では式(12)を用いてもさしつかえないが、高濃度範囲では式(11)を用いる方が望ましい。

†<sup>2</sup>  $\theta_P^j$  の精度表示は最大、最小を意味するものであり、いわゆる標準偏差  $\sigma$  の意味とは異なる。 $\epsilon_P^j$ ,  $\rho_P^j$  の精度表示についても同様である。

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

Heat No.	wt% P	wt% j	$P_{P_2}/atm$	Heat No.	wt% P	wt% j	$P_{P_2}/atm$	Heat No.	wt% P	wt% j	$P_{P_2}/atm$
TI-7	8.57	2.56	$3.10 \times 10^{-5}$	CO-21	11.2	10.9	$1.93 \times 10^{-4}$	CU-2	12.1	5.30	$7.69 \times 10^{-5}$
TI-8	10.2	6.87	$3.69 \times 10^{-5}$	CO-23	11.2	10.9	$1.23 \times 10^{-4}$	CU-6	9.24	6.65	$3.77 \times 10^{-5}$
TI-2	12.3	7.70	$2.10 \times 10^{-5}$	CO-53	6.61	12.8	$2.81 \times 10^{-5}$	CU-9	9.39	8.40	$6.36 \times 10^{-5}$
TI-6	13.5	10.8	$2.52 \times 10^{-5}$	CO-54	6.61	12.8	$2.48 \times 10^{-5}$	CU-10	9.39	8.40	$7.38 \times 10^{-5}$
TI-10	11.2	11.6	$3.04 \times 10^{-5}$	CO-13	11.0	14.3	$1.67 \times 10^{-4}$	CU-4	12.3	9.91	$7.07 \times 10^{-5}$
TI-9	13.8	12.1	$2.08 \times 10^{-5}$	CO-52	6.10	18.8	$5.35 \times 10^{-5}$	CU-3	12.3	9.91	$5.94 \times 10^{-5}$
TI-3	12.3	12.3	$1.01 \times 10^{-5}$	CO-51	6.10	18.8	$5.99 \times 10^{-5}$				
V-1	8.88	3.14	$3.23 \times 10^{-5}$	CO-1	10.8	23.5	$1.25 \times 10^{-4}$	NB-5	9.56	5.69	$4.84 \times 10^{-5}$
V-8	11.3	6.27	$4.68 \times 10^{-5}$	CO-5	10.8	23.5	$1.20 \times 10^{-4}$	NB-3	11.5	8.63	$5.04 \times 10^{-5}$
V-6	13.5	6.71	$9.22 \times 10^{-5}$	CO-48	6.33	24.5	$2.50 \times 10^{-5}$	NB-4	11.7	10.0	$5.91 \times 10^{-5}$
V-5	11.5	8.55	$1.58 \times 10^{-4}$	CO-49	6.33	24.5	$6.37 \times 10^{-5}$	NB-6	12.2	11.2	$3.93 \times 10^{-5}$
V-3	13.4	11.6	$2.15 \times 10^{-5}$	CO-50	6.33	24.5	$5.80 \times 10^{-5}$				
V-7	10.8	12.3	$4.85 \times 10^{-5}$	CO-47	6.33	24.5	$3.85 \times 10^{-5}$	MO-18	10.1	5.43	$5.55 \times 10^{-5}$
V-4	12.7	12.8	$3.68 \times 10^{-5}$					MO-16	10.6	11.6	$6.20 \times 10^{-5}$
CR-2	10.1	3.14	$7.59 \times 10^{-5}$	NI-31	9.34	6.38	$7.91 \times 10^{-5}$	MO-10	14.2	15.0	$3.24 \times 10^{-4}$
CR-1	9.76	4.86	$7.00 \times 10^{-5}$	NI-26	5.03	8.18	$5.95 \times 10^{-5}$	MO-9	14.2	15.0	$2.88 \times 10^{-4}$
CR-3	13.6	7.99	$1.26 \times 10^{-4}$	NI-45	6.93	10.8	$6.41 \times 10^{-5}$	MO-7	13.7	15.8	$6.86 \times 10^{-5}$
MN-7	10.6	4.55	$5.70 \times 10^{-5}$	NI-46	6.93	10.8	$4.88 \times 10^{-5}$	MO-8	13.7	15.8	$6.91 \times 10^{-5}$
MN-19	10.6	9.36	$3.10 \times 10^{-5}$	NI-32	9.44	12.0	$1.51 \times 10^{-4}$	MO-15	9.05	18.4	$4.03 \times 10^{-5}$
MN-4	9.43	9.55	$3.21 \times 10^{-5}$	NI-23	5.86	12.4	$5.64 \times 10^{-5}$	MO-20	12.0	20.8	$6.82 \times 10^{-5}$
MN-15	8.95	9.62	$2.54 \times 10^{-5}$	NI-27	12.9	12.5	$1.57 \times 10^{-4}$	MO-14	11.9	25.7	$6.26 \times 10^{-5}$
MN-10	10.1	14.0	$2.64 \times 10^{-5}$	NI-24	8.12	13.2	$7.13 \times 10^{-5}$	MO-13	11.9	25.7	$6.49 \times 10^{-5}$
MN-5	13.5	14.3	$3.34 \times 10^{-5}$	NI-18	9.63	14.5	$7.52 \times 10^{-5}$	W-1	9.03	4.42	$1.11 \times 10^{-4}$
MN-1	13.5	14.5	$3.94 \times 10^{-5}$	NI-37	6.03	14.5	$5.91 \times 10^{-5}$	W-2	9.76	6.31	$4.47 \times 10^{-5}$
MN-2	13.5	14.5	$7.07 \times 10^{-5}$	NI-48	6.15	15.4	$2.90 \times 10^{-5}$	W-4	10.6	8.42	$4.80 \times 10^{-5}$
MN-13	13.5	19.1	$3.23 \times 10^{-5}$	NI-28	12.5	17.1	$1.54 \times 10^{-4}$	W-3	11.0	10.4	$5.14 \times 10^{-5}$
MN-12	13.3	19.2	$3.73 \times 10^{-5}$	NI-25	7.89	17.1	$3.32 \times 10^{-5}$	W-5	12.5	12.6	$7.68 \times 10^{-5}$
MN-20	13.3	19.3	$4.96 \times 10^{-5}$	NI-49	9.76	19.9	$1.32 \times 10^{-4}$	W-7	13.0	20.3	$9.63 \times 10^{-5}$
				NI-33	9.77	22.5	$1.17 \times 10^{-4}$	W-6	13.4	21.3	$4.32 \times 10^{-5}$
				NI-30	13.1	23.2	$1.53 \times 10^{-4}$				
				NI-38	6.66	25.1	$4.70 \times 10^{-5}$				
				NI-34	9.22	28.3	$1.08 \times 10^{-4}$				

TI: Fe-P-Ti, V: Fe-P-V, CR: Fe-P-Cr, MN: Fe-P-Mn, CO: Fe-P-Co, NI: Fe-P-Ni, CU: Fe-P-Cu, NB: Fe-P-Nb, MO: Fe-P-Mo, W: Fe-P-W

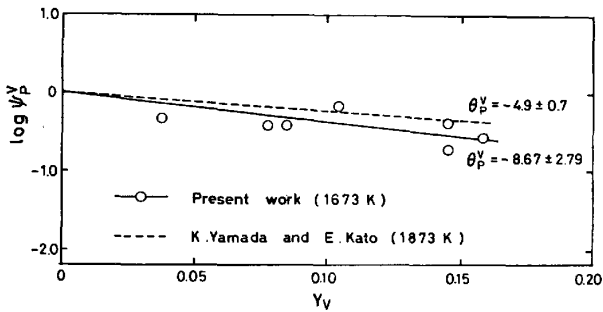


Fig. 2. Effect of vanadium on the activity coefficient of phosphorus in liquid iron. V, substitutional.

また式(11), (12), (13)より次の関係が得られる。

$$\begin{aligned} \log \gamma_P &= 0.54Y_P - 3.76Y_V + \log(Z_P/X_P) \\ \log \gamma_P &= 1.41X_P + 1.41X_P^2 + 1.70X_P^3 - 3.76X_V \\ &\quad - 3.76X_PX_V + \dots \\ \epsilon_P^V &= -8.67 \pm 2.79, \quad e_P^V = -0.042 \pm 0.013 \end{aligned}$$

本系に関する研究は, Ti系と同じく山田, 加藤<sup>6)</sup>の質量分析計によるものがある。彼らは 1873K で  $\epsilon_P^V = -4.9 \pm 0.7$  を報告している。本実験には多少のばらつきが見られるが, 彼らに比べて実験温度が低いことを考慮すれば妥当な値であると思われる。

(3) Fe-P-Cr系

Fig. 3 に  $\log \phi_P^{Cr}$  と  $Y_{Cr}$  との関係を示す。本実験では  $Y_{Cr}$  が約 0.15 (P, Cr: 約 12 wt%) まで測定を試みたが, 母相組成の分析が困難であつたため,  $Y_{Cr} < 0.10$  のデータについて整理した。これより次の関係が

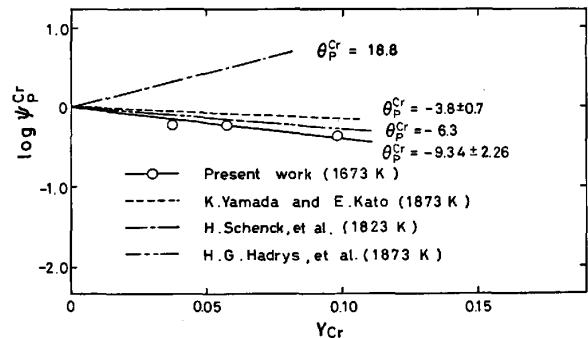


Fig. 3. Effect of chromium on the activity coefficient of phosphorus in liquid iron. Cr, substitutional.

得られる。

$$\begin{aligned} \log \phi_P^{Cr} &= -4.06Y_{Cr} \quad (\sigma = 0.10) \\ \theta_P^{Cr} &= -9.34 \pm 2.26 \end{aligned}$$

式(11), (12), (13)より, さらに次の関係が得られる。

$$\begin{aligned} \log \gamma_P &= 0.54Y_P - 4.06Y_{Cr} + \log(Z_P/X_P) \\ \log \gamma_P &= 1.41X_P + 1.41X_P^2 + 1.70X_P^3 - 4.06X_{Cr} \\ &\quad - 4.06X_PX_{Cr} + \dots \\ \epsilon_P^{Cr} &= -9.34 \pm 2.26, \quad e_P^{Cr} = -0.044 \pm 0.011 \end{aligned}$$

この系に関しては, 前記の山田, 加藤<sup>6)</sup>が 1873K にて  $\epsilon_P^{Cr} = -3.8 \pm 0.7$  を, SCHENCK ら<sup>7)</sup>が等圧法により 1823K にて  $\epsilon_P^{Cr} = 18.8$  を, また HADRYs ら<sup>8)</sup>が鉄-銀間の分配平衡により 1873K にて  $\epsilon_P^{Cr} = -6.3$  を報告している。SCHENCK らの値が本実験結果と大きく異なる

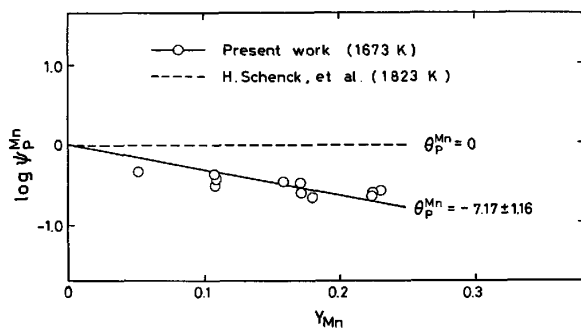


Fig. 4. Effect of manganese on the activity coefficient of phosphorus in liquid iron. Mn, substitutional.

のは、前報<sup>1)</sup>でも指摘したとおり、彼らの Fe-P 2元系の活量の基準のとり方に問題があると思われる。著者らの研究<sup>13)</sup>によれば、Fe-P 2元系では、りん濃度が Fe<sub>3</sub>P 組成以上になるとりんの活量係数が著しく大きくなるのがわかつてい。しかしながら、彼らは著しく高濃度での測定結果を外挿して基準としてい<sup>7)9)</sup>。

#### (4) Fe-P-Mn 系

式(10)から計算した  $\log \phi_P^{Mn}$  と  $Y_{Mn}$  との関係を図. 4 に示す。これより  $Y_{Mn} < 0.23$  において次の関係が得られる。

$$\log \phi_P^{Mn} = -3.11 Y_{Mn} \quad (\sigma = 0.11)$$

$$\theta_P^{Mn} = -7.17 \pm 1.16$$

また式(11), (12), (13)より次の関係が得られる。

$$\log \gamma_P = 0.54 Y_P - 3.11 Y_{Mn} + \log(Z_P/X_P)$$

$$\log \gamma_P = 1.41 X_P + 1.41 X_P^2 + 1.70 X_P^3 - 3.11 X_{Mn}$$

$$- 3.11 X_P X_{Mn} + \dots$$

$$\epsilon_P^{Mn} = -7.17 \pm 1.16, \quad e_P^{Mn} = -0.032 \pm 0.005$$

この系については SCHENCK ら<sup>7)</sup>が 1823K にて  $\epsilon_P^{Mn} = 0$  を報告しているが、前述の理由から直接比較するのは適当でないと考えられる。この他、山田、加藤は相互作用母係数と原子番号との関係から  $\epsilon_P^{Mn} = -1.5 \pm 1.5$  と予想しているが<sup>6)</sup>、本研究結果とは相違が見られる。また、りんと同族である窒素に関して、石井ら<sup>10)18)</sup>は 1813~1903K の範囲で  $e_P^{Mn} = -0.020$  ( $\epsilon_P^{Mn} = -4.46$ ) を報告している。以上を考慮すると、マンガンはりんの活量を下げるものと考えられる。

#### (5) Fe-P-Co 系

同様に、侵入型溶体モデルで整理した結果を Fig. 5 に示す。これより  $Y_{Co} < 0.26$  において次の関係が得られる。

$$\log \phi_P^{Co} = -0.51 Y_{Co} \quad (\sigma = 0.11)$$

$$\theta_P^{Co} = -1.17 \pm 1.04$$

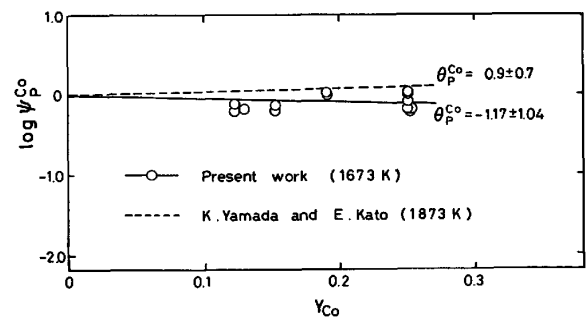


Fig. 5. Effect of cobalt on the activity coefficient of phosphorus in liquid iron. Co, substitutional.

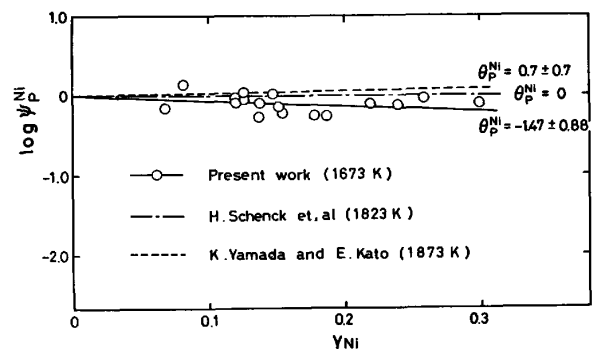


Fig. 6. Effect of nickel on the activity coefficient of phosphorus in liquid iron. Ni, substitutional.

また式(11), (12), (13)より次の関係が得られる。

$$\log \gamma_P = 0.54 Y_P - 0.51 Y_{Co} + \log(Z_P/X_P)$$

$$\log \gamma_P = 1.41 X_P + 1.41 X_P^2 + 1.70 X_P^3 - 0.51 X_{Co}$$

$$- 0.51 X_P \cdot X_{Co} + \dots$$

$$\epsilon_P^{Co} = -1.17 \pm 1.04, \quad e_P^{Co} = -0.0046 \pm 0.0043$$

この系に関する他の報告として、山田、加藤<sup>6)</sup>のものがあ、彼らは 1873K にて  $\epsilon_P^{Co} = 0.9 \pm 0.7$  を報告している。りんの活量に対する影響が小さいことでは両者一致しているが、その傾向は誤差を考慮しても互いに逆になつている。

#### (6) Fe-P-Ni 系

侵入型溶体モデルで整理した結果を Fig. 6 に示す。これより  $Y_{Ni} < 0.30$  において次の関係が得られる。

$$\log \phi_P^{Ni} = -0.64 Y_{Ni} \quad (\sigma = 0.12)$$

$$\theta_P^{Ni} = -1.47 \pm 0.88$$

また式(11), (12), (13)より次の関係が得られる。

$$\log \gamma_P = 0.54 Y_P - 0.64 Y_{Ni} + \log(Z_P/X_P)$$

$$\log \gamma_P = 1.41 X_P + 1.41 X_P^2 + 1.70 X_P^3 - 0.64 X_{Ni}$$

$$- 0.64 X_P \cdot X_{Ni} + \dots$$

$$\epsilon_P^{Ni} = -1.47 \pm 0.88, \quad e_P^{Ni} = -0.0059 \pm 0.0032$$

この系についての研究としては、前述の山田、加藤<sup>6)</sup>のものがあ、彼らは 1873K にて  $\epsilon_P^{Ni} = 0.7 \pm 0.7$  を報告している。本研究結果と比較してみると、Fe-P-

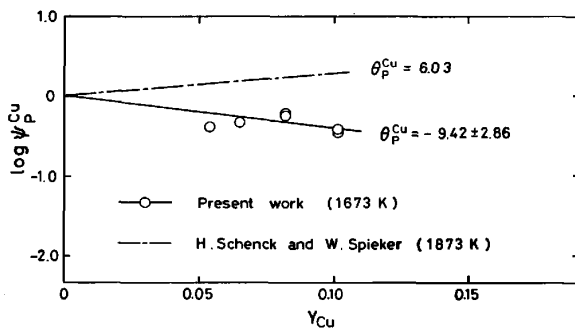


Fig. 7. Effect of copper on the activity coefficient of phosphorus in liquid iron. Cu, substitutional.

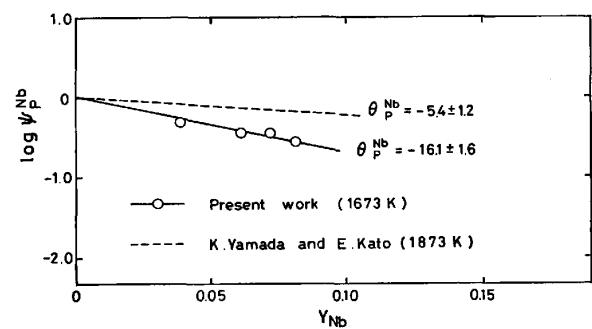


Fig. 8. Effect of niobium on the activity coefficient of phosphorus in liquid iron. Nb, substitutional.

Co系と同様、その傾向に若干の差があるように思える。この他、SCHENCKら<sup>7)</sup>は、前項で指摘したとおり基準の問題はあるが、1823Kにて $e_P^{\text{Ni}}=0$ を報告している。

#### (7) Fe-P-Cu系

侵入型溶体モデルに従って整理した結果をFig. 7に示す。これより $Y_{\text{Cu}} < 0.10$ において以下の関係が得られる。

$$\log \phi_P^{\text{Cu}} = -4.09Y_{\text{Cu}} \quad (\sigma = 0.12)$$

$$\theta_P^{\text{Cu}} = -9.42 \pm 2.86$$

また式(11), (12), (13)より次の関係が得られる。

$$\log \gamma_P = 0.54Y_P - 4.09Y_{\text{Cu}} + \log(Z_P/X_P)$$

$$\log \gamma_P = 1.41X_P + 1.41X_P^2 + 1.70X_P^3 - 4.09X_{\text{Cu}} - 4.09X_P \cdot X_{\text{Cu}} + \dots$$

$$e_P^{\text{Cu}} = -9.42 \pm 2.86, \quad e_P^{\text{Ni}} = -0.035 \pm 0.011$$

本系については銅の高濃度側まで蒸気圧測定を行つたが、銅が約10wt%以上(ただし、りんも10wt%程度含む)のものは、冷却後の試料に二相分離(鉄相と銅相)が観察されたので、Fig. 7には10wt%Cu以下のデータについてのみ示した。NAKAGAWA<sup>11)</sup>は過冷された溶融Fe-Cu合金が二液相分離を示すと報告しており、Fe-P-Cu系についての今後の相平衡の研究には興味深いものがある。

ところで、りんの活量に及ぼす銅の影響を直接測定したのは本研究のみであるが、SCHENCKとSPIEKER<sup>12)</sup>は1873Kにおいて、鉄-鉛間の銅の分配平衡実験より、銅の活量に及ぼすりんの影響について報告している。彼らのデータから計算すると $e_P^{\text{Cu}}=6.03$ が得られるが、本実験と比較して大きく異なっている。彼らは鉛中にりんは溶解しないとして、鉛中で $\gamma_{\text{Cu}}^{\text{Pb}}=1$ と仮定しているが、HANSENの状態図<sup>13)</sup>によれば、りん化鉛が存在するという報告と存在しないという報告があり、溶融鉛-りん系の信頼できるデータはないと指摘している。したがって彼らの仮定には若干の疑問が残る。

ここで、りんと同族元素であるひ素について考えてみ

る。日野、阿座上<sup>14)</sup>は、1423Kにおいて等圧法により、Fe-Cu-As系の活量を求めているが、それによればFe-As系の鉄を銅で置き換えていくと、はじめひ素の活量は低下するが、その後再び上昇する。本実験においても銅が約10wt%以上の試料について概算してみると、それまでとは逆になりんの活量係数が上昇する傾向にあり、その挙動は両者とも似かよっている。このことから $\theta_P^{\text{Cu}}$ (あるいは $e_P^{\text{Cu}}$ )は銅の低濃度側では負の値をとると考えられる。

#### (8) Fe-P-Nb系

侵入型溶体モデルに従って整理した結果をFig. 8に示す。これより $Y_{\text{Nb}} < 0.08$ において以下の関係が得られる。

$$\log \phi_P^{\text{Nb}} = -7.00Y_{\text{Nb}} \quad (\sigma = 0.06)$$

$$\theta_P^{\text{Nb}} = -16.1 \pm 1.6$$

また式(11), (12), (13)より次の関係が得られる。

$$\log \gamma_P = 0.54Y_P - 7.00Y_{\text{Nb}} + \log(Z_P/X_P)$$

$$\log \gamma_P = 1.41X_P + 1.41X_P^2 + 1.70X_P^3 - 7.00X_{\text{Nb}} - 7.00X_P \cdot X_{\text{Nb}} + \dots$$

$$e_P^{\text{Nb}} = -16.1 \pm 1.6, \quad e_P^{\text{Ni}} = -0.040 \pm 0.004$$

本系については、前述の山田、加藤<sup>9)</sup>が1873Kにて $e_P^{\text{Nb}} = -5.4 \pm 1.2$ を報告している。本実験結果との差が若干大きいように見えるが、これについてりんと同族元素である窒素を例にとつて考察してみる。森田ら<sup>15)</sup>は、Fe-N-Nb系について1873~1973Kの範囲で次式を報告している。

$$e_P^{\text{Nb}} = -830T^{-1}/K^{-1} + 0.36$$

上式を本実験温度1673Kに外挿すれば $e_P^{\text{Nb}} = -0.136$ であり、山田、加藤の実験温度1873Kでは $e_P^{\text{Nb}} = -0.083$ となる。ここで本実験結果を相互作用助係数に換算すれば $e_P^{\text{Nb}} = -0.040$ (1673K)となり、山田、加藤の結果からは $e_P^{\text{Nb}} = -0.012$ (1873K)が得られる。したがって、Fe-P-Nb系において、Fe-N-Nb系と同程度の温度の影響があるとするならば、本実験結果と山田、加

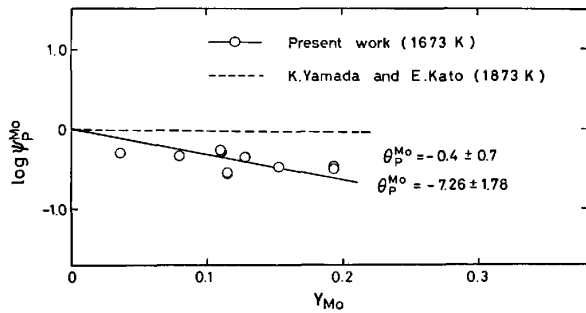


Fig. 9. Effect of molybdenum on the activity coefficient of phosphorus in liquid iron. Mo, substitutional.

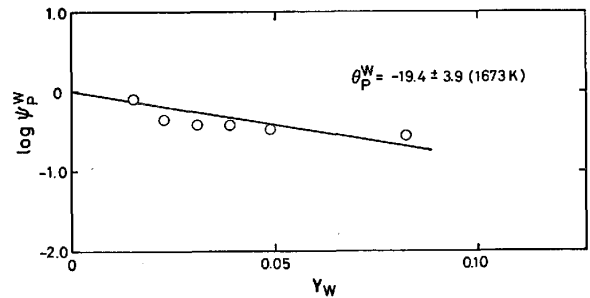


Fig. 10. Effect of tungsten on the activity coefficient of phosphorus in liquid iron. W, substitutional.

藤の結果との差は主として測定温度の違いによるものと考えられる。

(9) Fe-P-Mo 系

侵入型溶体モデルに従って整理した結果を Fig. 9 に示す。ばらつきが多少見られるが、 $Y_{Mo} < 0.20$  において以下の関係が得られる。

$$\log \psi_P^{Mo} = -3.15 Y_{Mo} \quad (\sigma = 0.15)$$

$$\theta_P^{Mo} = -7.26 \pm 1.78$$

また式 (11), (12), (13) より次の関係が得られる。

$$\log \gamma_P = 0.54 Y_P - 3.15 Y_{Mo} + \log (Z_P / X_P)$$

$$\log \gamma_P = 1.41 X_P + 1.41 X_P^2 + 1.70 X_P^3 - 3.15 X_{Mo} - 3.15 X_P X_{Mo} + \dots$$

$$\epsilon_P^{Mo} = -7.26 \pm 1.78, \quad \epsilon_P^{Mo} = -0.017 \pm 0.004$$

本系については山田、加藤<sup>6)</sup>が 1673K にて  $\epsilon_P^{Mo} = -0.4 \pm 0.7$  を報告しており、本実験結果と大きく異なっている。

ここでも、りんと同族元素である窒素を例にとって考えてみる。石井、不破<sup>10)16)</sup>は、1853~1953K において Fe-N-Mo 系の研究を行い、相互作用係数  $\epsilon_N^{Mo}$  (または  $\epsilon_N^{Mo}$ ) として負の値を報告しており、しかも温度の影響は認められなかつたと述べている。したがって、本実験と山田、加藤の結果が異なるのは、Fe-P-Nb 系のように主として測定温度の違いが原因とは考え難く、他の原因があると思われる。しかし、山田、加藤は  $\epsilon_P^{Mo}$  が正の値をとる可能性は少ないと述べていることから、モリブデンがりんの活量を低下させるということでは一致している。

(10) Fe-P-W 系

侵入型溶体モデルに従って整理した結果を Fig. 10 に示す。これより  $Y_W < 0.09$  において次の関係が得られる。

$$\log \psi_P^W = -8.41 Y_W \quad (\sigma = 0.15)$$

$$\theta_P^W = -19.4 \pm 3.9$$

また式 (11), (12), (13) より次の関係が得られる。

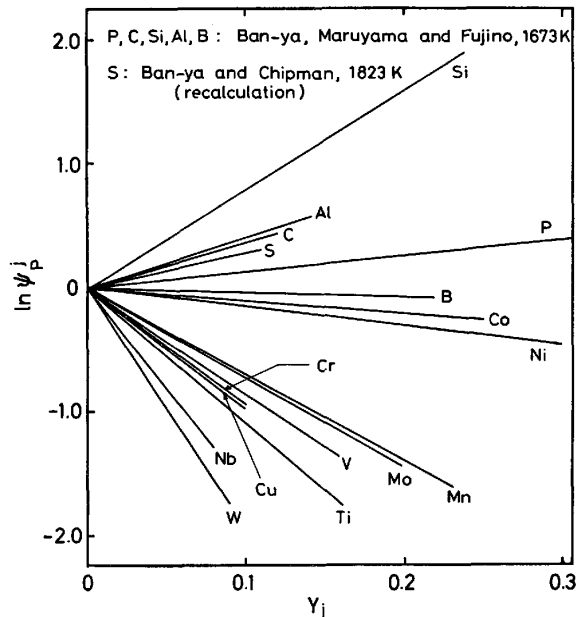


Fig. 11. Comparison of the effect of alloying elements on the activity coefficient of phosphorus based on mole ratio at 1673K.

$$\log \gamma_P = 0.54 Y_P - 8.41 Y_W + \log (Z_P / X_P)$$

$$\log \gamma_P = 1.41 X_P + 1.41 X_P^2 + 1.70 X_P^3 - 8.41 X_W - 8.41 X_P X_W + \dots$$

$$\epsilon_P^W = -19.4 \pm 3.9, \quad \epsilon_P^W = -0.023 \pm 0.005$$

ここでも前項同様に石井、不破<sup>16)</sup>の Fe-N-W 系を例にとると、彼らは 1853K にて  $\epsilon_N^W = -4.6$  を報告している。測定温度に差はあるが、彼らの結果から単純に推定すれば本研究の値は小さ過ぎるきらいがある。しかしながら、りんの活量に及ぼすタングステンの影響を測定したのは本研究のみであり、厳密な意味での比較はできない。

4.2 周期律と相互作用係数の関係

本研究で対象とした 10 元素および前報<sup>1)2)</sup> で対象とした P, C, Si, Al, B の 5 元素について、溶鉄中のりんの活量係数に及ぼすこれら合金元素の影響をまとめて Fig. 11 に示す。同図には比較のために硫黄の影響につ

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

element (j)	$\theta_P^j$	i, s	range ( $Y_j$ )	$\varepsilon_P^j$	$\rho_P^{j*}$	$\tau_P^{j*}$	$\rho_P^{j,j*}$	$e_P^j$
Ti	-11.0	s	<0.16	-11.0	0	0	-11.0	-0.056
V	-8.67	s	<0.16	-8.67	0	0	-8.67	-0.042
Cr	-9.34	s	<0.10	-9.34	0	0	-9.34	-0.044
Mn	-7.17	s	<0.23	-7.17	0	0	-7.17	-0.032
Co	-1.17	s	<0.26	-1.17	0	0	-1.17	-0.0046
Ni	-1.47	s	<0.30	-1.47	0	0	-1.47	-0.0059
Cu	-9.42	s	<0.10	-9.42	0	0	-9.42	-0.035
Nb	-16.1	s	<0.08	-16.1	0	0	-16.1	-0.040
Mo	-7.26	s	<0.20	-7.26	0	0	-7.26	-0.017
W	-19.4	s	<0.09	-19.4	0	0	-19.4	-0.023

i: interstitial, s: substitutional

\*  $\rho_P^j = (1/2)(\partial^2 \ln \gamma_P / \partial X_j^2)_{X_{Fe} \rightarrow 1}$ ,  $\tau_P^j = (1/6)(\partial^3 \ln \gamma_P / \partial X_j^3)_{X_{Fe} \rightarrow 1}$ ,  $\rho_P^{j,j} = (\partial^2 \ln \gamma_P / \partial X_P \partial X_j)_{X_{Fe} \rightarrow 1}$

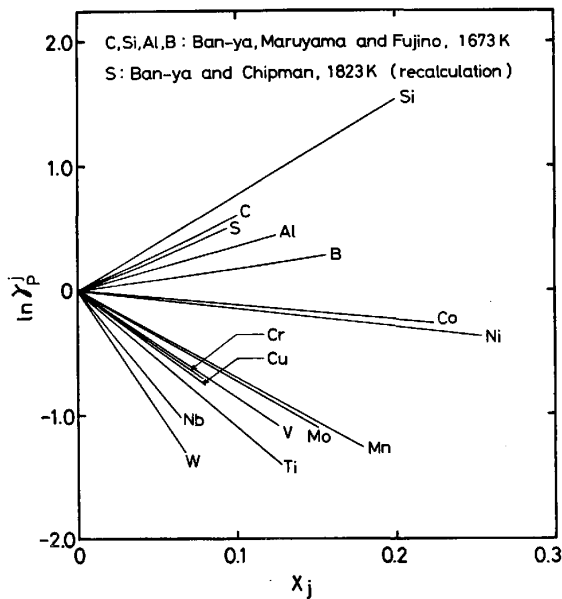


Fig. 12. Comparison of the effect of alloying elements on the activity coefficient of phosphorus based on mole fraction at 1673K.

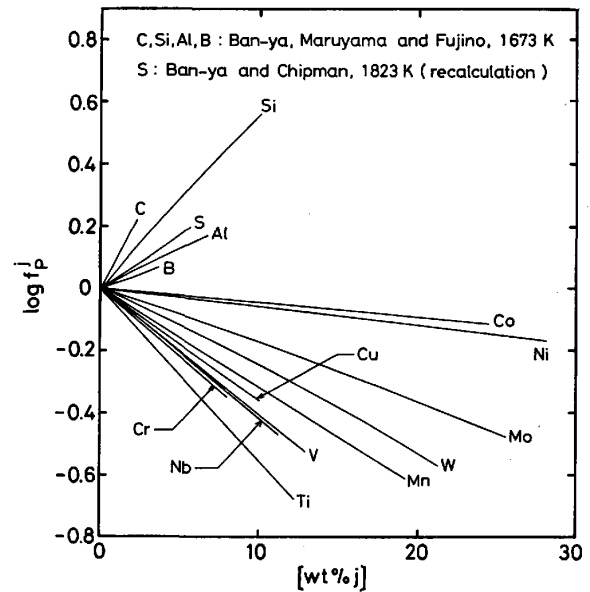


Fig. 13. Comparison of the effect of alloying elements on the activity coefficient of phosphorus based on weight percent at 1673K.

いても示したが、これは BAN-YA と CHIPMAN<sup>5)17)</sup> の 1823K における、溶鉄-H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 混合ガス間の平衡実験の結果を再計算して求めたものである。図からわかるように本研究で対象とした 10 元素すべてが、溶鉄中のりんの活量を下げるが、中でも Nb, W の影響が特に大きいことがわかる。また Fig. 12, 13 には、濃度としてモル分率 ( $X_j$ ) および重量パーセント (wt%j) をとつた場合の合金元素の影響を示した (ただし、りん濃度は希薄という条件のもとで整理した)。Table 2 には本研究で得られた各種相互作用係数の値をまとめて示した。

ところで、溶鉄中の炭素、酸素、水素、窒素、硫黄などに関して相互作用係数と第三元素の原子番号との間には、ある種の規則性が報告されているが、なかでも炭素飽和の Fe-C-j 3 元系における  $\varepsilon_P^{j(sat)}$  (または  $e_P^{j(sat)}$ ) と成分 j の原子番号との間には明確な規則性が認められている。また最近では本系と同じ Fe-P-j 3 元系について山田、加藤<sup>6)</sup> も整理を行いマンガンの相互作用係数を

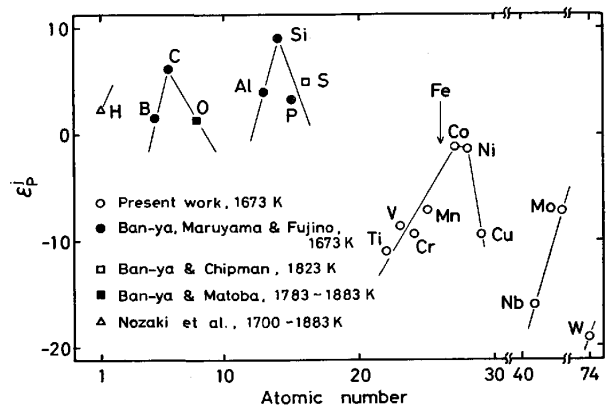


Fig. 14. Relation between atomic number and interaction parameter of phosphorus,  $\varepsilon_P^j$  in liquid iron alloys.

予想している。そこで本研究で扱った 10 元素及び前報<sup>1)2)</sup> で報告した 5 元素 (P, C, Si, Al, B) について  $\varepsilon_P^j$  と原子番号との関係を示したのが Fig. 14 である。同

図には BAN-YA と CHIPMAN<sup>6)</sup>による  $\epsilon_F^g$  (1 823K), 萬谷, 的場<sup>19)</sup>による  $\epsilon_F^g$  (1 783~1 883K) および野崎ら<sup>20)</sup>による  $\epsilon_F^g$  (1 700~1 883K) についても示した. この図からわかるように周期律と相互作用母係数との間には何らかの規則性があるが, Fe-C<sub>sat</sub>-j系のように明確ではない. 第2周期と第3周期においては, それぞれIVa族である炭素とシリコンに極大がある. また第4周期においてはVIII族のコバルトで極大となっているが, この現象は山田, 加藤<sup>6)</sup>の報告と一致している. これら一連の傾向は石井不破<sup>21)</sup>による Fe-S-j系の研究においても認められている. 彼らは Fe-N-j系についても相互作用係数と原子番号との関係を調べ, 同様の傾向をもつと報告している<sup>16)</sup>.

## 5. 結 言

1 673K にて Fe-P-j (j: Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, W) 各3元素のりんの蒸気圧を流動法によつて測定した. 得られた結果を侵入型溶体モデルに従つて整理し, 相互作用係数として以下の値を得た. ただし, 10種類の添加元素はすべて置換型原子として取り扱つた.

$$\theta_F^{Ti} = -11.0 \pm 2.1 (Y_{Ti} < 0.16)$$

$$\theta_F^V = -8.67 \pm 2.79 (Y_V < 0.16)$$

$$\theta_F^{Cr} = -9.34 \pm 2.26 (Y_{Cr} < 0.10)$$

$$\theta_F^{Mn} = -7.17 \pm 1.16 (Y_{Mn} < 0.23)$$

$$\theta_F^{Co} = -1.17 \pm 1.04 (Y_{Co} < 0.26)$$

$$\theta_F^{Ni} = -1.47 \pm 0.88 (Y_{Ni} < 0.30)$$

$$\theta_F^{Cu} = -9.42 \pm 2.86 (Y_{Cu} < 0.10)$$

$$\theta_F^{Nb} = -16.1 \pm 1.6 (Y_{Nb} < 0.08)$$

$$\theta_F^{Mo} = -7.26 \pm 1.78 (Y_{Mo} < 0.20)$$

$$\theta_F^W = -19.4 \pm 3.9 (Y_W < 0.09)$$

また相互作用母係数と原子番号との関係について若干の検討を試みた. その結果, 第2, 番3周期においてはIVa族であるC, Siに極大があり, 第4周期においてはVIII族のCoに極大があることがわかつた.

終わりに当たり, 本研究の遂行に御協力いただきました大橋秀三 (現: 日本製鋼所), 山岡拓也 (現: 三菱製鋼) の学生諸氏に深く感謝いたします. なお本研究について昭和57年度文部省科学研究費補助金奨励研究(A)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) 萬谷志郎, 丸山信俊, 藤野伸司: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 269
- 2) 萬谷志郎, 丸山信俊, 藤野伸司: 学振19委-No. 10436 (昭和57年10月); 鉄と鋼, 69 (1983), p. 921
- 3) 萬谷志郎, 鈴木幹雄: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2933
- 4) 早稲田嘉夫, 白石 裕: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1476
- 5) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 245 (1969), p. 133
- 6) 山田啓作, 加藤栄一: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 273
- 7) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and H. GITZAD: Arch. Eisenhüttenwes., 40 (1969), p. 597
- 8) H. G. HADRY, M. G. FROBERG, and J. F. ELLIOTT: Metall. Trans., 1 (1970), p. 1867
- 9) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and R. GOHLKE: Arch. Eisenhüttenwes., 37 (1966), p. 775
- 10) 石井不二夫, 不破 祐: 鉄と鋼, 61 (1975), S 81
- 11) Y. NAKAGAWA: Acta Metall., 6 (1958), p. 704
- 12) H. SCHENCK and W. SPIEKER: Arch. Eisenhüttenwes., 30 (1959), p. 641
- 13) M. HANSEN and K. ANDERKO: Constitution of Binary Alloys (1958)
- 14) 日野光久, 阿座上竹四: 日本鋳業会誌, 97 (1981), p. 1269
- 15) 森田善一郎, 蜂須賀邦夫, 岩永祐治, 足立 彰: 日本金属学会誌, 35 (1971), p. 831
- 16) 石井不二夫, 不破 祐: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1560
- 17) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 242 (1968), p. 940
- 18) 石井不二夫, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1551
- 19) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 753
- 20) 野崎洋彦, 萬谷志郎, 不破 祐, 的場幸雄, 小野健二: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1823
- 21) 石井不二夫, 不破 祐: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 746