

論 文

UDC 669.1-404 : 541.127 : 669.779 : 669.22

溶融 Fe-P および Fe-P-C 合金のリンの活量測定*

萬 谷 志 郎**・鈴 木 幹 雄***

Activity of Phosphorus in Liquid Fe-P and Fe-P-C Alloys

Shiro BAN-YA and Mikio SUZUKI

Synopsis:

The activity of phosphorus in liquid iron and iron-carbon alloys has been measured by distribution experiments between the immiscible liquid iron and silver at temperatures of 1300°–1600°C and in the composition range up to 21.0 weight percent phosphorus. The results obtained were treated by the model of interstitial solution proposed by J. CHIPMAN. It has been found that the apparent distribution constant of phosphorus is expressed with a linear function which has a inflection at the composition of Fe₃P at constant temperature.

The results obtained are summarized as follows:

The distribution constant of phosphorus:

$$\log K (= a_P^{\Delta s} / a_P^{\Delta e}) = -7180/T + 0.54$$

The activity coefficient:

$$\log \phi_P^s = 0.982y_P \dots \dots \dots 0 < y_P < 0.33$$

$$\log \phi_P^s = -2.32 + 7.96y_P \dots \dots \dots 0.33 < y_P < 0.5$$

$$\log \phi_P^s = 1.18y_C \dots \dots \dots y_P < 0.33, y_C < 0.17$$

The interaction parameter:

$$\epsilon_P^s = (\partial \ln \gamma_P / \partial X_P)_{X_{Fe} \rightarrow 1} = 4.26 \pm 0.5$$

$$\epsilon_P^s = (\partial \ln \gamma_P / \partial X_C)_{X_{Fe} \rightarrow 1} = 4.72 \pm 1.1$$

1. 結 言

製鋼過程における脱りん反応を知るためには、反応に関係する各成分の活量に関する十分な資料が必要である。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·P₂O₅)-H₂/H₂O 又は CO/CO₂ 間の化学平衡より、BOOKEY, RICHARDSON, and WELCH¹⁾, 萬谷, 的場²⁾; 荒谷, 大森, 三本木³⁾ らによる測定が行なわれ、りん濃度約 1 wt% まで実験誤差の範囲で HENRY の法則が成立することが知られている。これに対し、りん濃度の高い範囲では、URBAIN⁴⁾ を初めとする溶鉄-銀間のりんの分配平衡⁴⁾⁵⁾, りんの蒸気圧測定⁶⁾⁷⁾, 濃淡電池の起電力測定⁸⁾⁹⁾ による活量測定などが行なわれているが、その多くは極めてりん濃度の高い範囲に限られ、その結果もかなり相違している。

本研究は溶融鉄-銀間のりんの分配平衡より、溶鉄中のりんの活量測定を試みたものであり、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 3 元合金についても同様の測定を行ない、溶鉄中のりんの活量におよぼす炭素の影響を求めた。相互に溶解度をもたない鉄と銀の両相にりんが溶解した場合のりんの分配反応および分配定数 K は次のように書ける。

$$\underline{P} \text{ (in liquid iron)} = \underline{P} \text{ (in liquid silver)} \dots \dots \dots (1)$$

$$K = a_P^{\Delta s} / a_P^{\Delta e} \dots \dots \dots (2)$$

ここで $a_P^{\Delta s}$ および $a_P^{\Delta e}$ は銀相および鉄相中におけるりんの活量である。本系における銀相中のりんの平衡濃度は極めて低く、最大 0.2 wt% 程度であるから、HENRY の法則にしたがい、溶銀中のりんの活量はその濃度に等しいと考えられるので、分配定数 K の値が分かっているれば、分配率の測定より鉄中のりんの活量 $a_P^{\Delta e}$ を求めることが

* 昭和 49 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 50 年 1 月 13 日受付 (Received Jan. 13, 1975)

** 東北大学工学部金属工学科 工博 (Dept. of Metallurgy, College of Engineering, Tohoku University Aoba Aramaki Sendai 980)

*** 日本鋼管(株)福山製鉄所 (Fukuyama Works, Nippon Kokan K. K.)

できる。測定範囲は Fe-P 2 元系については温度 1300°C ~ 1600°C, りん濃度 21.5 wt% までであり, Fe-P-C 3 元系では, 温度 1500°C, りん濃度 18.9 wt%, 炭素濃度 3.3 wt% までである。

りんは固体鉄中では置換型に溶解することが知られているが, 溶融鉄中では BAN-YA and CHIPMAN¹⁰⁾ らの Fe-S-P 系の測定によれば侵入型溶体モデルがよく適合する。また本研究の測定結果を侵入型溶体モデルに従って整理すると, 測定結果を簡単な数式で表示できることがわかつたので, 本研究では測定結果を CHIPMAN の提案¹¹⁾する侵入型溶体モデルに従って整理した。

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験装置はガス精製装置と試料溶解用のモリブデン電気抵抗炉よりなる。

測定中における反応管内の溶解雰囲気としては Ar または Ar+5%H₂ の混合ガスを使用し, 反応管下部より 180 ml/min の割合で反応管内に送入了。Ar はソーダライム, 塩化カルシウム, 550°C に加熱したマグネシウムチップ, 五酸化りんを通し, Ar+5%H₂ 混合ガスは硫酸, ソーダライム, 350°C に加熱したパラジウム

アスベスト, シリカゲル, 塩化カルシウム, 五酸化りんを順次通して精製した。Ar 又は Ar+5%H₂ 混合ガスを使用した場合で, 測定結果には全く相違は見出されなかつたが, 後者のガスの方が使用しやすいことより, 測定の後半では主として Ar+5%H₂ 混合ガスを反応管内の雰囲気ガスとして使用した。

溶解用のモリブデン電気抵抗炉と反応管の概略を Fig. 1 に示す。モリブデン炉の発熱体には 1.8 mmφ モリブデン線を使用し, アルミナ製の CP 質炉芯管 (70×60×600) の中央部分に 18 m, 上下部分にそれぞれ 10 m のモリブデン線を使用した。上下部と中央部のモリブデン線の使用電力はそれぞれ別々に制御し, 中央部のモリブデン線には PID 式自動温度制御装置を連結した。この方法により測定中 ±3°C の範囲で一定に実験温度を保持することができた。使用電力は例えば 1500°C では上下部モリブデン線に 165V, 13A (約 2kW), 中央部モリブデン線に 90V, 12A (約 1kW) で, 合計 3kW 程度である。

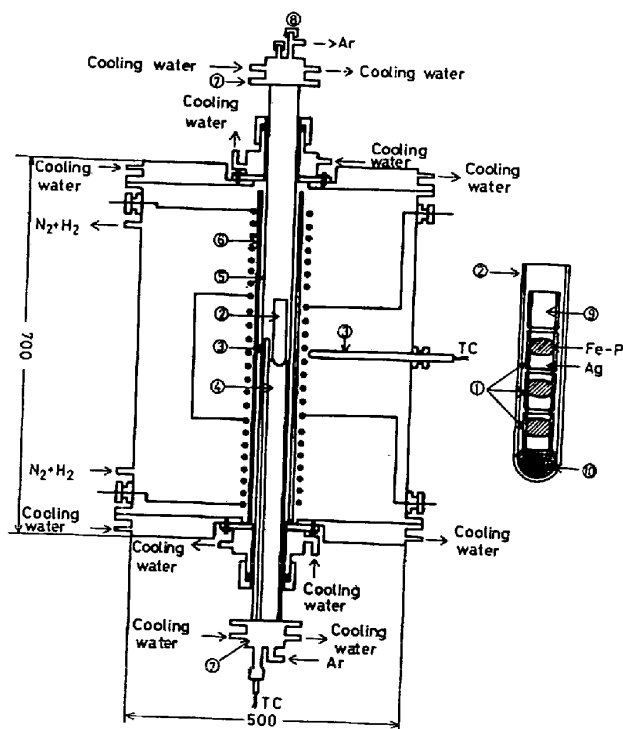
反応管には 45×38×1000 mm のアルミナ管 (Degussit AL 23) を使用した。溶解用つぼは 30×25×150 mm のアルミナ製保護のつぼに入れて, 反応管内中央の均熱帯部のアルミナ製レンガ台上に設置する。この条件で反応管の中央部分に ±3°C の範囲で 8~10cm 程度の均熱帯が得られた。

温度測定は 2 対の Pt-13%Pt-Rh 熱電対により行なう。1 対は炉体側面より挿入して PID 自動温度制御装置に連結して温度自動制御用にし, 他の 1 対は反応管内の溶解用保護のつぼ側部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 (島津 PD-20) を用いて熱起電力を測定した。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 溶解用つぼおよび溶解試料

溶解用つぼには 21×17×30 mm のシリンダー型純アルミナるつぼ (Degussit AL 23) を使用した。1 回の溶解には Fig. 1 に示すように, 異なる組成の試料を入れた 3 個のるつぼを同時に保護のつぼに入れて溶解する。

溶解用試料は目的組成に配合して予備溶解し, 17 mm の金型に鑄造した丸棒より円柱状試料を適宜切り出して使用した。Fe-P 合金は, 電解鉄を Ar 気流中で溶解し, 上部より赤りんを添加してまず 19~23 wt%P の Fe-P 母合金を溶製し, この Fe-P 母合金と電解鉄を実験組成に配合して溶解鑄造したものを使用した。使用した電解鉄の組成は C=0.005, Si=0.007, S=0.005% である。



① alumina crucibles, ② alumina protecting crucible, ③ alumina tubes, ④ alumina support for crucible, ⑤ alumina reaction tube, ⑥ alumina furnace tube, ⑦ brass caps, ⑧ sight glass, ⑨ empty crucible (radiation shield), ⑩ alumina bubbles: TC, Thermocouple.

Fig. 1. Furnace arrangement.

銀は市販の粒状純銀 (99.99%Ag) を Ar 気流中で溶解鑄造したものを使用している。

Fe-P-C 3 元素の測定においても、同様にあらかじめ溶製した Fe-P 母合金、Fe-C 合金、および電解鉄を配合して溶解し 17 mm の丸棒に鑄造したものを用いた。また Fe-P-C 3 元素の測定では溶解用つぼとして高純度黒鉛より加工した黒鉛のつぼも使用した。

2.3 実験操作

溶解用つぼには、下部に上述の円柱状の銀試料 16g, その上に円柱状鉄-りん合金 20 g を装入した。1 回の溶解には Fig. 1 に示すように、組成の異なる試料を入れたるつぼ 3 個をアルミナ保護るつぼに入れて同時に溶解する。アルミナ製保護るつぼには、温度の均一化を計る目的で、下部にアルミナ粒、上部に空るつぼ 1 個を装入している。

あらかじめモリブデン炉の温度を実験温度に昇温し、反応管下部より Ar を 180 ml/min の割合で流した状態で、上述の試料を入れた保護るつぼを、モリブデン線で吊して反応管上部より、反応管内の均熱帯の所定の位置まで静かに約 1 hr かけて降ろす。保護るつぼを所定の位置に設置してから実験温度に 26~30 hr 保持して十分平衡に達せしめる。溶解終了後は、再び反応管上部よりモリブデン線にて保護るつぼごと溶解試料を炉外に取り出し、空中放冷して溶解試料の大部分が凝固してから更に水中急冷して分析試料とした。

2.4 試料化学分析

凝固した溶解試料の表面を研磨し、鉄相はその一部を切り出し粉碎して分析試料とした。銀相は底部より精密カッターで層状に分析試料を切り出し、その 3~4 個の分析値の平均値をもつてその分析値とした。銀相のりん分析では微細な鉄粒の混入により、時により異様な高値を示す場合があるが、その様な値は分析値より除外した。

鉄相中のりん分析には硫酸ヒトラジン還元-モリブデン青法、銀相中のりん分析にはりんバナドモリブデン酸法による吸光光度法を採用した。また Fe-P-C 3 元素における炭素の分析は燃焼重量法によった。

3. 実験結果および考察

3.1 平衡到達時間

実験に先き立ち平衡到達時間について検討した。その結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 は溶解温度 1500°C にて、鉄相中のりん濃度を 15.5 wt% と一定にし、銀相中のりんの初濃度 0 wt% および 0.12 wt% より出発した場合の、溶解時間と銀相中りん濃度の関係を示す。これより 24 hr 以上では銀相中のりん濃度はほぼ一定

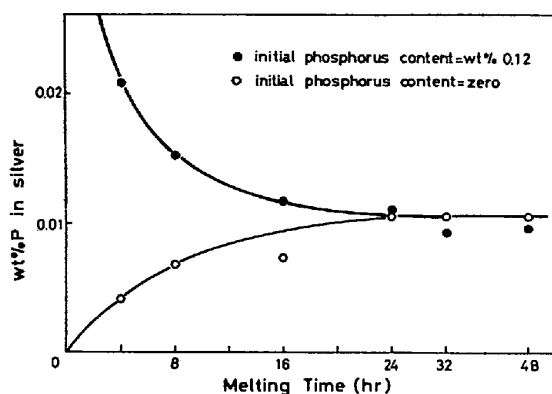


Fig. 2. Effect of melting time on phosphorus content in liquid silver at 1500°C, [wt%P] in iron = 15.50 ± 0.25.

値に達し、平衡に到達しているものと考えられる。したがって、以後の実験では溶解時間を 26~30 hr として測定を行なった。

平衡到達時間は実験中つぼを振動するか又は溶体を攪拌することにより著しく短縮できる。しかし、このような方法を採用すると鉄相と銀相間の分離が悪くなり、銀相中に微細な鉄粒が混入する。後述するように銀相中の平衡りん濃度は極めて低いので、微量の鉄粒の混入により、銀相中りん濃度は異常な高値を示し、測定の再現性は著しく阻害される。したがって本研究では拡散実験における拡散対法に似た方法を採用し、できるだけ静かに鉄相と銀相を接触せしめ、その代わり十分時間をかけて長時間の測定を行なった。

3.2 熔融鉄-銀間のりんの分配率

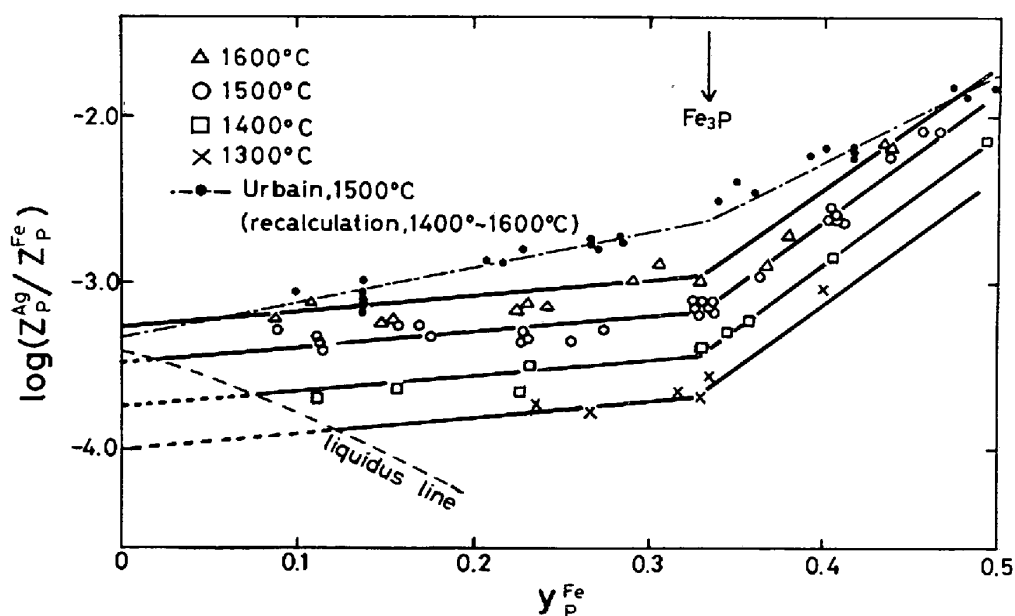
以上の方法により 1300°, 1400°, 1500°, および 1600°C の各温度につき測定した結果を Table 1 に示す。熔融鉄-銀間のりんの分配における銀相中の平衡りん濃度は非常に低い。例えば 1500°C で鉄相中りん濃度が 5 wt% および 20 wt% の時、銀相中のりん濃度は 0.0015 wt% および 0.2 wt% 程度である。したがって鉄相中りん濃度 5 wt% 以下の測定は極めて困難である。また鉄相中りん濃度の溶解前後における濃度変化は、りん濃度 15 wt% 以下ではほとんど変化はないが、20 wt% 以上では 24 hr の溶解で 2~3 wt% の蒸発による損失がある。それゆえ、本研究における溶鉄中りん濃度の測定範囲は 5~20 wt% に限られた。

これらの結果は記述のように CHIPMAN の提案¹¹⁾する侵入型溶体モデルにしたがって整理した。この溶体モデルでは、溶液中各成分の濃度、活量係数、および相互作用母係数として次の関数を定義する。

$$\text{モル比, } Y_P = n_P / n_{Fe} = X_P / (1 - X_P - X_C)$$

Table 1. Experimental results on Fe-P system.

Heat No.	wt% P in Fe	wt% P in Ag	Temperature	Heat No.	wt% P in Fe	wt% P in Ag	Temperature
C-10	4.66	0.0017	1 600	E-34	15.37	0.0106	1 500
C-09	5.68	0.0027	1 600	C-04	15.42	0.0106	1 500
C-12	7.63	0.0029	1 600	E-28	15.66	0.0110	1 500
C-11	7.87	0.0031	1 600	E-30	15.68	0.0096	1 500
C-46	11.03	0.0057	1 600	E-32	15.70	0.0093	1 500
C-25	11.33	0.0062	1 600	B-18	16.72	0.0172	1 500
C-27	11.83	0.0064	1 600	C-07	18.25	0.0454	1 500
C-31	13.88	0.0123	1 600	C-08	18.30	0.0524	1 500
C-29	14.49	0.0166	1 600	B-28	18.33	0.0473	1 500
C-18	15.45	0.0145	1 600	B-15	18.45	0.0459	1 500
C-44	16.95	0.0206	1 600	B-16	18.56	0.0452	1 500
C-61	17.43	0.0331	1 600	B-47	19.54	0.123	1 500
C-19	19.50	0.146	1 600	B-08	20.21	0.192	1 500
C-32	19.62	0.143	1 600	B-02	20.49	0.195	1 500
B-29	4.68	0.0014	1 500	C-40	5.78	0.0007	1 400
B-27	5.78	0.0016	1 500	C-39	8.01	0.0012	1 400
C-06	5.84	0.0015	1 500	C-56	11.13	0.0018	1 400
C-03	5.94	0.0014	1 500	C-38	11.34	0.0026	1 400
B-43	8.02	0.0028	1 500	C-49	15.45	0.0056	1 400
B-25	8.57	0.0031	1 500	C-37	15.97	0.0075	1 400
B-44	8.84	0.0027	1 500	C-57	16.53	0.0095	1 400
B-19	11.20	0.0035	1 500	C-35	18.33	0.0280	1 400
C-05	11.22	0.0039	1 500	C-34	21.50	0.197	1 400
C-02	11.35	0.0038	1 500	C-53	11.53	0.0016	1 300
B-22	11.55	0.0031	1 500	C-41	12.84	0.0017	1 300
B-39	12.35	0.0041	1 500	C-51	14.90	0.0029	1 300
B-42	13.13	0.0053	1 500	C-42	15.42	0.0029	1 300
E-24	15.27	0.0106	1 500	C-54	15.62	0.0038	1 300
C-01	15.32	0.0095	1 500	C-43	18.14	0.0172	1 300
E-29	15.35	0.0106	1 500				

Fig. 3. Relation between distribution ratio $\log (Z_P^{Ag}/Z_P^{Fe})$ and phosphorus content y_P^{Fe} in Fe-P.

$$\dots\dots\dots (3)$$

$$\text{格子比, } Z_P = n_P / (n_{Fe} - n_P - n_C)$$

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

$$\text{活量係数} = \phi_P = a_P / Z_P \dots\dots\dots (5)$$

$$\text{相互作用母係数, } \theta_P^r = \partial \ln \phi_P / \partial y_P \dots\dots\dots (6)$$

ここで n_i は成分 i のモル数, X_i はモル分率である.

Fe-P 2元系のすべての測定結果を, 分配率 $\log K'$

($= Z_P^{Ag} / Z_P^{Fe}$) と鉄相中りん濃度 y_P との関係で図示す

ると Fig. 3 のようになる. 分配率 $\log K'$ の値は測定温度の上昇とともに大きくなるが, 同一温度については $\log K'$ は Fe₃P 組成 ($Y_P=0.33$, $X_P=0.25$) に屈曲点を持った2つの直線で近似できる. ほかの溶液モデルについても同様の計算を試みたが, CHIPMAN の提案¹¹⁾するモデルが測定結果を最も単純な関係で表示できることより, 本研究ではこのモデルに従って以後の測定結果を整理した. 同一の系について URBAIN⁴⁾ の行なつた 1400°~1600°C の測定値を 1500°C に換算して Fig. 3 中に併記した. URBAIN の測定値⁴⁾ を本研究結果と比

較すれば, リン濃度の低い範囲および高い範囲では本研究の結果と測定誤差の範囲で一致しているが, 中間の組成範囲では本研究の結果よりかなり高い. しかし, 分配率 $\log K'$ の値は両者とも同様の傾向をもつて変化している.

本系における銀相中の平衡りん濃度は極めて低いのので, 溶銀中のりんは HENRY の法則にしたがうものと考えられ, $a_P^s = Z_P^s$ であると仮定する. 溶鉄中のりんの活量を無限希薄溶液に取り, この系の分配定数を $\log K(Z)$ とすれば (2) 式, (5) 式, (6) 式の組合せより次式を得る.

$$\log K'(Z) = \log K(Z) + \log \phi_P \quad \cdots (7)$$

$$= \log K(Z) + (\theta_P^s/2.3) Y_P \quad \cdots (8)$$

すなわち, Fig. 3 における $y_P \rightarrow 0$ への延長より, 分配定数が得られ, 各温度について次の値を得た.

$$1600^\circ\text{C} \quad \log K(Z) = -3.30 \pm 0.07$$

$$1500^\circ\text{C} \quad \log K(Z) = -3.50 \pm 0.07$$

$$1400^\circ\text{C} \quad \log K(Z) = -3.77 \pm 0.07$$

$$1300^\circ\text{C} \quad \log K(Z) = -4.02 \pm 0.08$$

これらの結果より $\log K(Z)$ と $1/T$ の関係を図示すれば Fig. 4 のようである, Fig. 4 中には URBAIN の測定値⁴⁾, Fig. 3 より計算した URBAIN の再計算値, および FROHBERG, ELLIOTT, and HADRYs⁶⁾ らの結果を比較のために示した.

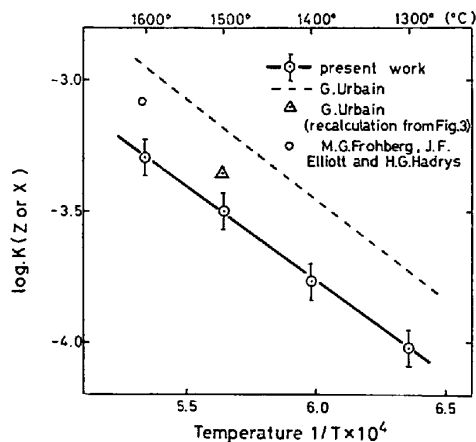


Fig. 4. Effect of temperature on the distribution constant $\log K$ (Z or X).

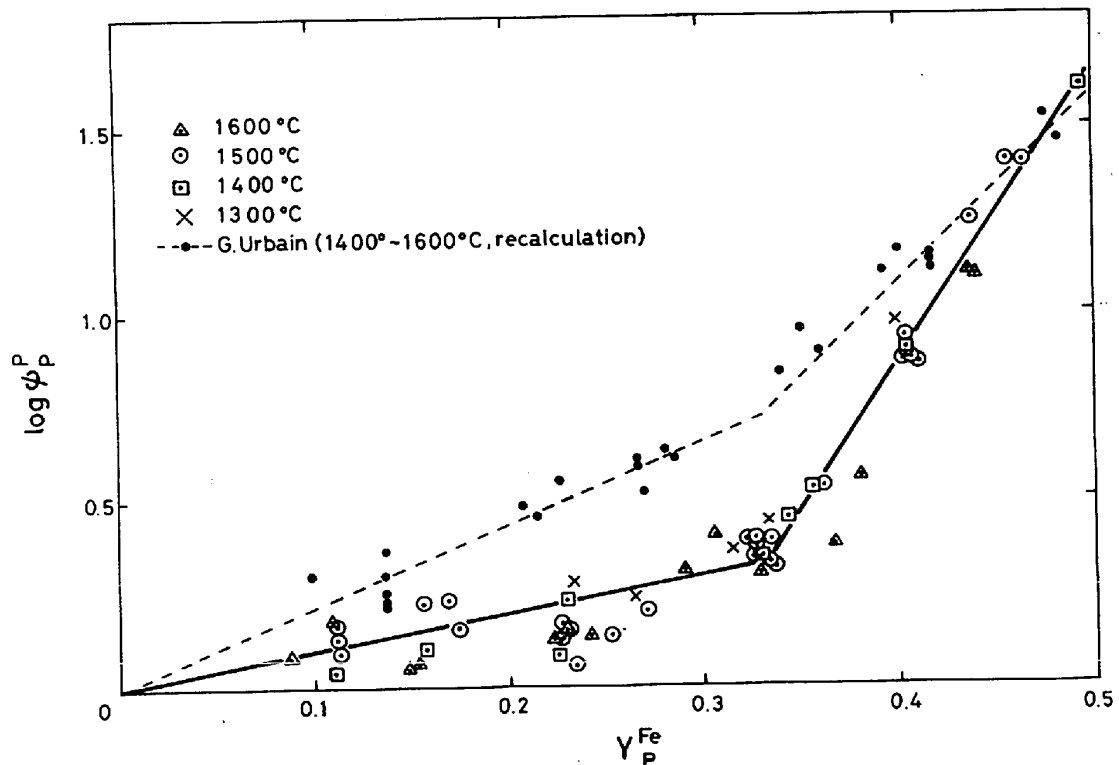


Fig. 5. Activity coefficient of phosphorus in liquid iron.

また $Y_P \rightarrow 0$ の時, $Z_P \rightarrow X_P$ であるので, $\log K(Z)$ は $\log K(X)$ と同一の値となり, (1) 式の分配定数および標準自由エネルギーとして次式が得られる.

$$\log \bar{K}(Z) = \log \bar{K}(X) = -7180/T + 0.54 \quad (\text{標準偏差 } \gamma = 0.08) \quad (9)$$

$$\Delta G^\circ = 32800 - 2.47T \quad (10)$$

3.3 溶鉄中りんの活量および活量係数

溶鉄中のりんの活量係数 $\log \phi_P^F$ の値は, 前述の (9) 式の分配定数を基準にして (7) 式より計算することができる. Fig. 5 にこのようにして求めた $\log \phi_P^F$ と溶鉄中りん濃度 Y_P の関係を図示した. $\log \phi_P^F$ の温度の影響は本研究範囲では明らかではないが, $\log \phi_P^F$ は $y_P = 0.33$ (Fe_3P 組成) を境にして次の2つの直線関係で近似できる.

$$0 < y_P < 0.33$$

$$\log \phi_P^F = 0.982 y_P \quad (\text{標準偏差 } \sigma = 0.07) \quad (11)$$

$$\theta_P^F = \partial \ln \phi_P^F / \partial y_P = 2.26 \pm 0.5 \quad (12)$$

$$0.33 < y_P < 0.5$$

$$\log \phi_P^F = -2.32 + 7.96 y_P \quad (\text{標準偏差 } \sigma = 0.08) \quad (13)$$

$$\theta_P^F = \partial \ln \phi_P^F / \partial y_P = 18.3 \pm 1.1 \quad (14)$$

上述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 $\gamma_P = a_P / X_P$ に換算すれば次のようである.

$$\log \gamma_P^F = 0.982 y_P + \log (Z_P / X_P) \quad (15)$$

$$\log \gamma_P^F = -2.32 + 7.96 y_P + \log (Z_P / X_P) \quad (16)$$

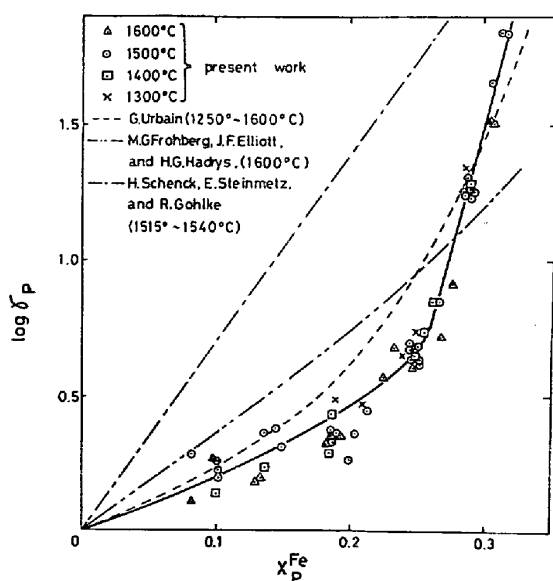


Fig. 6. Comparison of data for the activity coefficient of phosphorus in liquid Fe-P alloys.

上記の関係式を Taylor 展開により X_P の多項式で示せば次式によつて近似できる.

$$\log \gamma_P^F = 1.85 X_P + 1.85 X_P^2 + 3.21 X_P^3 \dots \dots \dots (17)$$

$$\log \gamma_P^F = -2.32 + 8.83 X_P + 8.83 X_P^2 + 9.12 X_P^3 + 11.80 X_P^4 \dots \dots \dots 0.25 < X_P < 0.35 \quad (18)$$

以上の関係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る.

$$\varepsilon_P^F = (\partial \ln \gamma_P / \partial X_P)_{X_P \rightarrow 1} = 4.26 \pm 0.5 \quad (19)$$

$$e_P^F = (\partial \log f_P / \partial [\%P])_{[\%Fe] \rightarrow 100} = 0.030 \pm 0.004 \quad (20)$$

溶鉄中のりんの活量係数について, 従来の測定結果との比較を Fig. 6 に示す. SCHENCK, STEINMETZ, and GOHLKE ら⁶⁾ は蒸気圧の測定より $1515^\circ \sim 1540^\circ \text{C}$ に $\varepsilon_P^F = 16.0$ ($e_P^F = 0.122$) を得ているが, その測定範囲は $X_P = 0.3 \sim 0.45$ 附近の高濃度における値を延長したもので, その値には疑問がもたれる. 本研究と同様の分配率の測定より FROHBERG, ELLIOTT, and HADRYs ら⁵⁾ は 1600°C で $\varepsilon_P^F = 8.36$ ($e_P^F = 0.062$) を, また URBAIN の測定結果⁴⁾ ($1250^\circ \sim 1600^\circ \text{C}$) より $\varepsilon_P^F = 5.16$ ($e_P^F = 0.037$) が得られる. 本研究の結果は Fig. 6 より分かるように, 測定誤差の範囲で URBAIN の結果⁴⁾ に一致している.

3.4 鉄-りん2元合金の鉄の活量

Fe-P 2元合金の鉄の活量係数は Gibbs-Duhem の式より次のように求められる.

$$\begin{aligned} d \ln \gamma_{Fe} &= - \int_0^{y_P} y_P \{ \theta_P^F dy_P + d \ln (Z_P / X_P) \} \\ &= -1/2 \cdot \theta_P^F \cdot y_P^2 + \ln(1 - y_P) + \ln(1 + y_P) \quad (21) \end{aligned}$$

上式に (12), (14) 式を代入して次の結果が得られる.

$$\log \gamma_{Fe} = -0.491 y_P^2 + \log(1 - y_P) + \log(1 + y_P) \quad (22)$$

$$\log \gamma_{Fe} = -3.98 y_P^2 + \log(1 - y_P) + \log(1 + y_P)$$

Table 2. Activity and activity coefficient of phosphorus and iron in Fe-P alloys.

Reference state	Infinite dilution		Liquid iron	
	$\log \gamma_P$	a_P	$\log \gamma_{Fe}$	a_{Fe}
N_P				
0.05	0.097	0.063	-0.003	0.944
0.10	0.206	0.161	-0.011	0.877
0.15	0.328	0.319	-0.029	0.795
0.20	0.467	0.587	-0.059	0.699
0.25	0.628	1.06	-0.106	0.588
0.30	1.489	9.25	-0.431	0.259
0.35	2.489	108.	-0.915	0.079

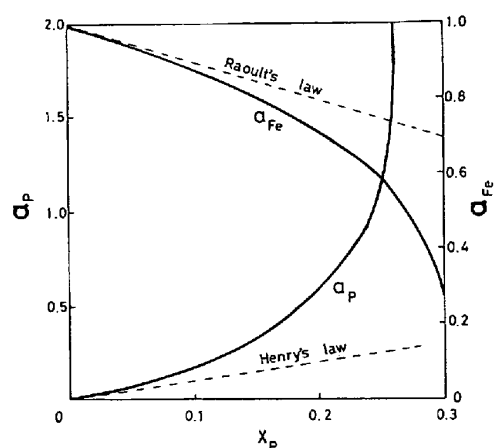


Fig. 7. Activity of phosphorus and iron in liquid Fe-P alloys.

$$-0.564 \dots 0.33 < y_P < 0.55 \dots (23)$$

以上の結果より計算したりんおよび鉄と活量の活量係数を Table 2 および Fig. 7 に図示した. Fig. 7 の結果より Fe-P 2 元合金における鉄の活量は RAULT の法則より負偏移を示し, りんの活量は HENRY の法則より正偏移することが分かる. 特にりんの活量は $X_P=0.25$ 以上では急激に上昇する.

3.5 溶鉄中りんの活量係数におよぼす炭素の影響

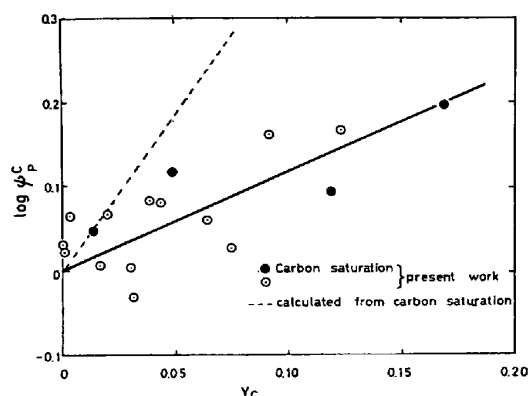
溶銀中には炭素がほとんど溶解しないことより, Fe-P-C 3 元合金と溶銀間のりんの分配平衡を測定することにより, 溶鉄中りんの活量係数におよぼす炭素の影響を求めた. 測定は 1500°C にて炭素飽和までについて行なつたが, その結果を Table 3 に示す.

Fe-P-C 3 元合金と銀間のりんの分配率を $\log K' (=Z_P^{Ag}/Z_P^{Fe})$, りんの活量係数におよぼす炭素の影響を $\log$

 Table 3. Experimental results on Fe-P-C system at 1500°C .

Heat No.	wt% P in Fe	wt% C in Fe	wt% P in Ag
D-16	14.85	0.0030	0.0089
D-20	14.81	0.0195	0.0087
D-22	14.91	0.0456	0.0098
D-04	9.94	0.325	0.0036
D-24	8.85	0.388	0.0034
D-11	9.84	0.574	0.0036
D-29	5.24	0.637	0.0012
D-18	15.76	0.700	0.0144
D-02	8.68	0.859	0.0035
D-27	5.34	1.29	0.0016
D-33	10.21	1.43	0.0044
D-30	4.96	1.86	0.0019
D-25	5.28	2.45	0.0022
D-31	18.90	0.242*	0.0798
D-13	15.39	0.881*	0.0132
D-12	10.25	2.25*	0.0056
D-23	5.11	3.33*	0.0024

* Carbon saturation


 Fig. 8. Effect of carbon on the activity coefficient of phosphorus at 1500°C .

ϕ_P^C とする. 今 Fe-P-C 3 元合金中のりんの活量係数 $\log \phi_P$ について次の (24) 式の関係が成立すると仮定すれば, $\log \phi_P^C$ は (25) 式より求めることができる.

$$\ln \phi_P = \ln \phi_P^F + \ln \phi_P^C = \theta_P^F \cdot y_P + \theta_P^C \cdot y_C \dots (24)$$

$$\log \phi_P^C = \log K''(Z) - \log K - (\theta_P^F/2.3) \cdot y_P \dots (25)$$

Fig. 8 に (25) 式より求めた $\log \phi_P^C$ と炭素濃度 y_C の関係を図示した. $\log K''(Z)$ そのものの測定値に ± 0.08 程度の誤差があるので, 測定値はかなりのばらつきがあるが, これに直線関係を仮定して次の結果を得た.

$$\log \phi_P^C = 1.18 y_C \text{ (標準偏差 } \sigma = 0.08) \dots (26)$$

$$\theta_P^C = \partial \ln \phi_P / \partial y_C = 2.72 \pm 1.1 \dots y_P < 0.33, y_C < 0.17 \dots (27)$$

同様の値は, 溶鉄の炭素飽和溶解度におよぼすりんの影響からも換算することができる. その値は後述するように $\log \phi_{P(C. sat)}^C = 3.73 y_C$ で Fig. 8 中に点線で示した. 両者の値はかなり相違しており今後の検討が必要である.

以上の結果を濃度としてモル分率 X_P を用いた場合の活量係数に換算すれば, Fe-P-C 3 元合金中のりんの活量係数 $\log \gamma_P$ は次式で示される.

$$\log \gamma_P = 0.982 y_P + 1.18 y_C + \log (Z_P/X_P) \dots y_P < 0.33, y_C < 0.17 \dots (28)$$

(28) 式より計算した Fe-P-C 3 元合金中のりんの活量を Fig. 9 に, また Fe-P-C 3 元合金のりんの等活量曲線を Fig. 10 に示した.

(28) 式の関係式を X_P と X_C について Taylor 展開すれば, Fe-P-C 3 元合金中のりんの活量係数 $\log \gamma_P$ は次式で近似できる.

$$\log \gamma_P = 1.85 X_P + 1.85 X_P^2 + 3.21 X_P^3 + 2.05 X_C + 2.05 X_C^2 + 2.34 X_C^3 + 7.33 X_P X_C \dots X_P < 0.33, X_C < 0.17 \dots (29)$$

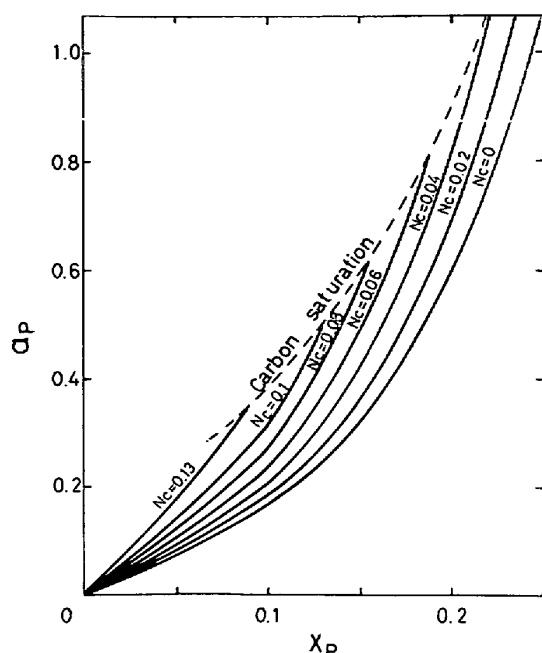


Fig. 9. Activity of phosphorus in liquid Fe-P-C alloys at 1500°C.

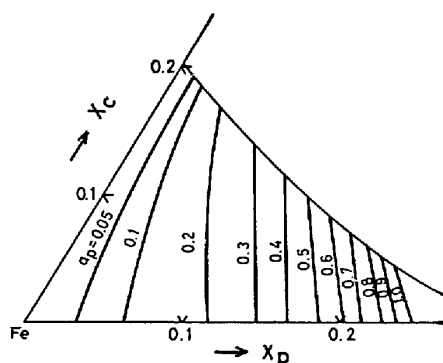


Fig. 10. Iso-activity curve of phosphorus in liquid Fe-P-C alloys at 1500°C.

以上の関係より、溶鉄中のりんの活量係数におよぼす炭素の影響として次の結果が得られる。

$$\epsilon_P^C = (\partial \ln \gamma_P / \partial X_C)_{X_P \rightarrow 1} = 4.72 \pm 1.1 \quad \dots (30)$$

$$\epsilon_P^C = (\partial \log f_P / \partial [\%P])_{[\%Fe] \rightarrow 100} = 0.079 \pm 0.02 \quad \dots (31)$$

この値を従来の測定値と比較すれば、FROBERG, ELIOTT, and HADRYs ら⁵⁾は同様の分配率の測定より 1600°C にて $\epsilon_P^C = 5.60$ ($\epsilon_P^C = 0.098$) を、SCHENCK, STEINMETZ, and GOHLKE ら¹²⁾は蒸気圧測定より 1515°C にて $\epsilon_P^C = 12.8$ ($\epsilon_P^C = 0.242$) を提出しており、本研究の結果は前者の値に一致している。また萬谷、的場¹³⁾と SCHENCK and HINZE¹⁴⁾らは [C]-CO/CO₂ 間の平衡におよぼすりんの影響より ϵ_P^C の値を求めている。これ

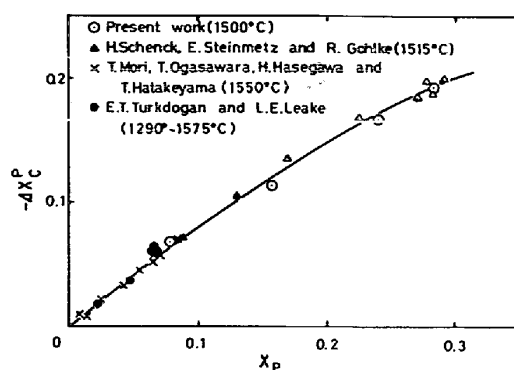


Fig. 11. Relationship between $-\Delta X_C^P (= X_C^P - X_C^0)$ and phosphorus concentration.

より ϵ_P^C の値を換算すれば、萬谷、的場¹³⁾の値は 1500°C ~ 1600°C の範囲で $\epsilon_P^C = 8.5 \sim 3.9$ ($\epsilon_P^C = 0.16 \sim 0.06$)、また SCHENCK and HINZE¹⁴⁾らの値は 1600°C で $\epsilon_P^C = 7.85$ ($\epsilon_P^C = 0.14$) が得られ、本研究の値と近い値である。これに対し後述するように炭素の飽和溶解度より換算した値は $\epsilon_P^C = 10.6$ ($\epsilon_P^C = 0.198$) でかなり高い値である。

3.6 溶鉄の炭素飽和溶解度におよぼすりんの影響

本研究では黒鉛のつぼを使用して Fe-P 合金を溶解する測定を 2, 3 行なつたので、本研究および他の研究者の結果より、炭素の飽和溶解度におよぼすりんの影響および炭素飽和溶鉄中の炭素の活量におよぼすりんの影響について 2, 3 の検討を行なつた。

溶融鉄-りん合金の炭素溶解度については、既に多くの研究報告¹²⁾¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾が提出されているが、これらを図示すれば Fig. 11 のようである。Fig. 11, 12 には CHIPMAN ら¹⁵⁾の純鉄の炭素溶解度を基準にして、(32) 式に従つて ΔX_C^P と溶鉄中のりん濃度の関係を図示した。

$$\Delta X_C^P = X_C^P - X_C^0 \quad \dots (32)$$

ここで X_C^P は Fe-P-C 系の炭素溶解度、 X_C^0 は Fe-C 系の炭素溶解度をモル分率で示している。

Fig. 11 より分かるように、Fe-P-C 系の炭素飽和溶解度は本研究の結果も含めよく一致しており、 $X_P < 0.1$ の範囲では近似的に次式で示される。

$$\Delta X_C^P = -0.82 X_P \quad \dots X_P < 0.1 \quad \dots (33)$$

溶融 Fe-C 系合金への侵入型溶体モデルの応用については CHIPMAN¹⁹⁾により詳しい検討が行なわれているが、今 Fe-P-C(sat) 系合金についても同様のモデルが成立すると仮定する。

炭素飽和溶鉄における溶鉄中の炭素の活量は、Fe-C-O 系平衡における萬谷、的場の測定値²⁰⁾と Boudouard 平衡値²¹⁾より次のように求められる。

$$\log a_{C(sat)} = \log Z_C + \log \phi_C = -902/T + 0.752$$

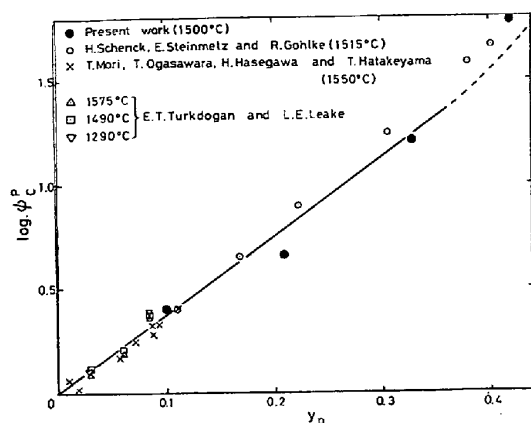


Fig. 12. Activity coefficient of carbon in liquid Fe-P-C alloys saturated with carbon.

$$\dots\dots\dots (34)$$

また Fe-C 全濃度範囲で上記の溶液モデルが成立すると仮定すれば、萬谷、的場の測定値²⁰⁾、CHIPMAN ら¹⁵⁾の純鉄の炭素飽和溶解度、および Boudouard 平衡値²¹⁾より、最小2乗法により、 $\log \phi_C^0$ の値として次の結果が得られる。

$$\log \phi_C^0 = (5.147/T - 0.074)y_C \dots\dots\dots (35)$$

今 Fe-P-C_(sat) 系においても侵入型溶体モデルが成立すると仮定すれば $\log \phi_C$ は次のようである。

$$\log \phi_C = \log \phi_C^0 + \log \phi_C^E \dots\dots\dots (36)$$

(34)、(35)、(36) 式の組み合わせより、Fe-P-C_(sat) 系における炭素の活量係数におよぼすりんの影響 $\log \phi_C^E$ は (37) 式より求められる。

$$\log \phi_C^E = \log a_{C(sat)} - \log Z_C - \log \phi_C^0 \dots\dots\dots (37)$$

Fig. 11 の結果を (37) 式に従って計算すれば Fig. 12 のようになる。Fig. 12 の結果は $y_P < 0.3$ の範囲でほぼ直線関係があり次式によつて示される。

$$\log \phi_{C(sat)}^E = 3.73 y_P \dots\dots\dots y_P < 0.3 \dots\dots\dots$$

$$(\text{標準偏差 } \sigma = 0.08) \dots\dots\dots (38)$$

$$\theta_{C(sat)}^E = \partial \ln \phi_C / \partial y_P = 8.59 \pm 0.6 \dots\dots\dots (39)$$

以上の結果を濃度としてモル分率 X_C を用いた場合の相互作用母係数に換算すれば次のようになる。

$$\epsilon_{C(sat)}^E = \partial \ln \gamma_C / \partial X_P = 10.6 \pm 0.6 \dots\dots\dots (40)$$

$$e_{C(sat)}^E = \partial \log f_C / \partial [\%P] = 0.079 \pm 0.005 \dots\dots\dots (41)$$

(40) 式の結果から $\epsilon_P^E = 10.6 \pm 0.6$ が得られるが、この値は (30) 式の結果とかなり相違する。その理由としては、Fe-P-C_(sat) 系のような濃厚溶液に侵入型溶体モデルを応用することに無理があるのか、または Fig. 8 の測定結果が不十分であるのかのいずれかと考えられるが、これらの点については更に今後の検討が必要である。

4. 結 言

溶融鉄-銀間のりんの分配平衡を 1300°~1600°C の範囲で測定し、得られた結果を侵入型溶体モデルに従つて整理して次の結果を得た。

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

相互作用母係数

$$\theta_P^E = \partial \ln \phi_P / \partial y_P = 2.26 \pm 0.5 \dots\dots\dots y_P < 0.33$$

また 1500°C にて Fe-P-C 3 元合金についても同様の測定を行ない、溶鉄中りんの活量におよぼす炭素の影響として次の値を得た。

相互作用母係数

$$\theta_P^E = \partial \ln \phi_P / \partial y_C = 2.72 \pm 1.1 \dots\dots\dots y_C < 0.17$$

$$\theta_{C(sat)}^E = \partial \ln \phi_C / \partial y_P = 8.59 \pm 0.6 \dots\dots\dots y_P < 0.3$$

終りに当たり本研究の遂行に協力いただいた、日新製鋼周南、工学士、植松美博、および東北大学工学部金属工学科、助手、丸山信俊、技官 手島周吉、小倉勝広の諸氏に深く感謝します。

文 献

- 1) J. B. BOOKEY, F. D. RICHARDSON, and A. J. E. WELCH: JISI, 174 (1952), p. 404
- 2) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 49(1963), p. 666
- 3) 荒谷復夫, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 143
- 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
- 6) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and R. GOHLKE: Arch. Eisenhüttenw., 37(1966), p. 775
- 7) 斎藤恒三, 白石裕, M. ISMAIL: 学振報告 19 委-9484, (1972)
- 8) O. A. EISEN, L. K. GAVRILOV, and N. A. VATOLIN: Doklady Akad. Nauk. SSSR, 85 (1952), p. 87
- 9) W. A. FISCHER and D. JANKE: Arch. Eisenhüttenw., 37(1966), p. 853
- 10) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 245(1969), p. 391
- 11) J. CHIPMAN: Met. Trans., 3(1972), p. 879
- 12) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and R. GOHLKE: Arch. Eisenhüttenw., 37(1966), p. 919
- 13) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 49(1963), p. 753
- 14) H. SCHENCK and H. HINZE: Arch. Eisenhüttenw., 37(1966), p. 545
- 15) J. CHIPMAN, R. M. ALFRED, L. W. GOTT, R. B. SMALL, D. M. WILSON, C. N. THOMSON, D. L. GUERNSEY, and J. C. FULTON: Trans. Amer. Soc. Metals, 44(1952), p. 1215

- 16) K. SCHICHTEL and E. PIWOWARSKY: Arch. Eisenhüttenw., 3(1929), p. 139
- 17) E. T. TURKDOGAN and L. E. LEAKE: JISI, 179(1955), p. 39
- 18) 盛利貞, 小笠原武司, 長谷川宏, 畠山卓三, 山田武弘: 鉄と鋼, 46(1960), p. 1147
- 19) J. CHIPMAN: Met. Trans., 1(1970), p. 2163
- 20) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 48(1962), p. 925, 製鋼反応の推奨平衡値, 日刊工業新聞 (1968), p. 1
- 21) A. RIST and J. CHIPMAN: Mem. Sci. Rev. Metall., 53(1956), p. 796

補 遺

侵入型溶体モデルでは活量係数, 相互作用母係数として ϕ_i , θ_i^j のような新しい関数を定義しているが, これらと濃度としてモル分率 X_i を使用した場合の活量係数, 相互作用母係数 γ_i , ε_i^j との間には次の関係がある.

Fe-i-j 3 元系溶液で鉄中成分 i の活量係数 $\ln \phi_i$ が次の(42)式で表されたとする.

$$\ln \phi_i = \ln \phi_i^f + \ln \phi_i^j = \theta_i^i y_i + \theta_i^j y_j \dots\dots\dots (42)$$

同一系において濃度としてモル分率を用いた時の活量係数 $\ln \gamma_i$ が次の(43)式で表示できるものとする.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i &= \ln \gamma_i^f + \ln \gamma_i^j + \ln \gamma_i^{f,j} \\ &= \varepsilon_i^i X_i + \rho_i^i X_i^2 + \tau_i^i X_i^3 + \dots\dots\dots \\ &\quad + \varepsilon_i^j X_j + \rho_i^j X_j^2 + \tau_i^j X_j^3 + \dots\dots\dots \\ &\quad + \rho_i^{f,j} X_i X_j \dots\dots\dots (43) \end{aligned}$$

活量の定義より $\ln \phi_i$ と $\ln \gamma_i$ の間には次の関係がある.

$$\ln \gamma_i = \theta_i^i y_i + \theta_i^j y_j + \ln (Z_i / X_i) \dots\dots\dots (44)$$

(44)式を X_i , X_j について Taylor 展開することにより, 各項数は次のようになる.

$$\begin{aligned} \varepsilon_i^i &= \theta_i^i - b_i \\ \varepsilon_i^j &= \theta_i^j - b_j \\ \rho_i^i &= -a_i \theta_i^i + 1/2 \cdot b_i^2 \\ \rho_i^j &= -a_j \theta_i^j + 1/2 \cdot b_j^2 \\ \tau_i^i &= a_i^2 \theta_i^i - 1/3 \cdot b_i^3 \\ \tau_i^j &= a_j^2 \theta_i^j - 1/3 \cdot b_j^3 \\ \frac{1}{n!} \frac{\partial^n \ln \gamma_i}{\partial^n X_j} &= (-a_j)^{n-1} \cdot \theta_i^j + \frac{1}{n} \cdot (-b_j)^n \end{aligned}$$

$$\rho_i^{f,j} = -a_j \theta_i^i - a_i \theta_i^j + b_i b_j$$

ただしここで a_i , b_i の値は

侵入型元素の場合 $a = -1$, $b = -2$

置換型元素の場合 $a = 0$, $b = 0$

である.