

PS-9 1600°Cにおける溶融鉄中のリンの活量におよぼすオ三元素の影響

早稲田大学 理工学部 ○山田 啓作

工博加藤 栄一

I. 緒言 さきに日本鉄鋼協会第94回講演大会(63(1977)S573)にて、パルス計数法を導入した高感度質量分析計にて、溶融鉄-りん合金の活量およびりんの活量におよぼすオ三元素の影響、すなわち相互作用係数の値を一部の元素について報告した。その後他の元素の影響についても測定が完了したのでその結果を鉄-りん二元系合金の活量測定とともに総括的に報告する。

II. 質量分析法による相互作用係数の算出 りん濃度約1.75 at% (1 wt%)前後のりん濃度をもつFe-P-O三元系合金を用い、1600°Cにて I_{Fe}^+/I_P^+ を測定する。そのときイオン強度 I_{Fe}^+ , I_P^+ と蒸気圧 P_{Fe} , P_P には次の関係がある。

$$\frac{P_P}{P_{Fe}} = \frac{K' \cdot I_P^+ \cdot T}{K'' \cdot I_{Fe}^+ \cdot T}$$

ここで K' , K'' はそれぞれりんおよび鉄の質量分析計に対する感度定数で、 T は測定温度である。従ってりんの活量 a_P は次式で示される。

$$a_P = \frac{P_P}{P_P^0} = \frac{K'}{K''} \cdot \frac{I_P^+}{I_{Fe}^+} \cdot \frac{1}{P_P^0} \cdot P_{Fe}^0 a_{Fe}$$

$$= K \cdot \frac{I_P^+}{I_{Fe}^+ / a_{Fe}} \quad \therefore K = \frac{P_{Fe}^0}{P_P^0} \cdot \frac{K'}{K''}$$

でありその値は次式の $a_{Pi=0}$ とともに二元系の測定結果より求まる。またりん濃度一定において $\delta_P^i = a_P / a_{Pi=0}$ と定義すれば

$$\varepsilon_P^i = \frac{\partial \ln \delta_P^i}{\partial N_i} \quad \text{により相互作用係数が算出できる。}$$

III. 実験結果 図1にオ三元素としてのケイ素およびアルミニウムについての結果を示す。Fe-P-Si系はケイ素について、比較的広い濃度範囲で測定を行なったが、 ε_P^{Si} は測定範囲で一定であることを示しており、以下他の系についてもオ三元素が10 at%以下、りん濃度1 wt%前後では ε_P^i は一定とみなし、 $\ln \gamma_P^i$ と N_i について直線の最小自乗法を用いて相互作用係数を算出した。

図3に横軸に周期律における位置をとり、縦軸に ε_P^i の値を示した。その結果相互作用係数の値は周期律における位置と重要な関係があることが確認され、またその関係は比較的良好に研究されている同じ侵入型合金元素であるSの活量に及ぼすオ三元素の影響と類似していることが明らかになった。

Mo, Nbについても測定を行ない、 $\varepsilon_P^{Mo} = -0.4 \pm 0.7$, $\varepsilon_P^{Nb} = -5.4 \pm 1.2$ を得た。以上の測定はAl, Ti以外の系はすべて再溶融アルミナ, Al, Tiはベリリウムを用いて行なわれた。

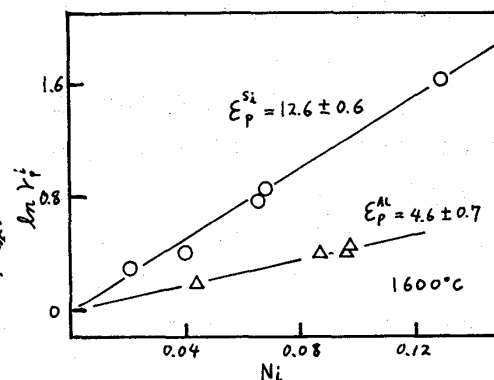
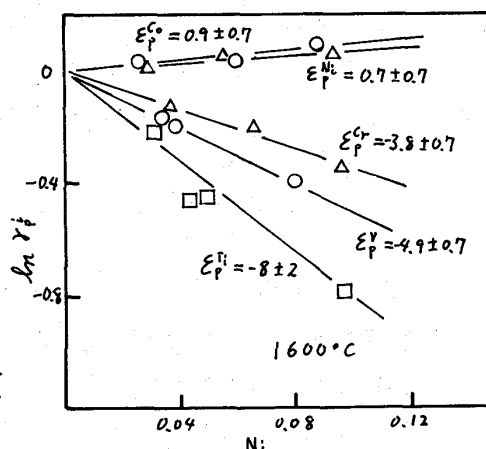
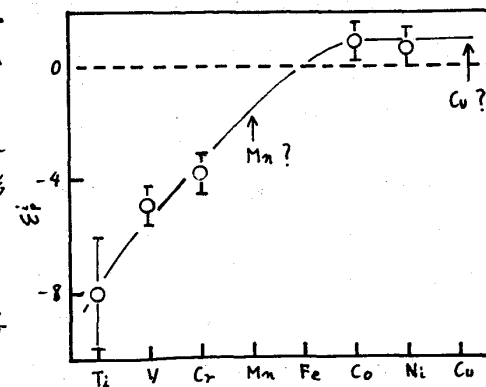
図1. a_P におよぼすAl, Siの影響図2. a_P におよぼすTi, V, Cr, Ni, Coの影響

図3. Pの相互作用係数と周期律の関係