

(298)

溶融鉄-りん合金の蒸気圧測定

東北大学 工学部 工博 萬谷志郎 丸山信俊
東北大学 大学院 ○藤野伸司

I. 緒言 溶鉄中のりんの活量は、脱りん反応を知る上で必須な熱力学データである。本研究は萬谷・鈴木⁽¹⁾による溶鉄-銀間のりんの分配平衡による測定に続き、流動法によるりんの蒸気圧測定により溶鉄中のりんの活量を求めようとするものである。今回は鉄-りん二元系の結果について報告する。

II. 実験方法 溶解炉にはシリコニット炉を使用した。試料には目標組成に予備溶解したFe-P合金20gを、キャリアガスにはアルゴンを使用した。一定温度に保持した試料室内に一定時間キャリアガスを流し、試料室出口キャリアガスを凝縮管に導びき完全に捕集する。この凝縮した蒸気と母相のりん量を化学分析により定量する。測定範囲は1473~1773K、りん濃度18wt%までである。また、キャリアガス適正流量範囲は250~300 cm³/minである。測定結果はJ. Chipman⁽²⁾の提案する侵入型溶体モデルに従って整理した。

III. 実験結果 若葉 溶鉄中のりんとりん蒸気との間には次式の平衡関係がある。

$$P(\text{in liquid iron}) = \frac{1}{2} P_2(\text{gas}) \quad K = \sqrt{P_2} / a_P \quad \dots (1)$$

侵入型溶体モデルでは、溶鉄中の成分の濃度、活量係数は次のように定義する。(n:モル数, X:モル分率)

$$\text{モル比: } Y_P = \frac{n_P}{n_{Fe}} = \frac{X_P}{1-X_P} \quad \dots (2) \quad \text{格子比: } z_P = \frac{n_P}{n_{Fe}-n_P} = \frac{X_P}{1-2X_P} \quad \dots (3) \quad \text{活量係数: } \gamma_P = a_P/z_P \quad \dots (4)$$

測定結果を見掛けの平衡定数 $\log K' (= \sqrt{P_2}/z_P)$ とモル比 Y_P との関係について図示すれば、図1の通り

である。見掛けの平衡定数は温度の上昇と共に大きくなるが、同一温度ではFe₃P ($Y_P = 0.33$) に屈曲点をもつ

2つの直線で近似される。溶鉄中のりんの活量の基準

を無限希釈溶液にとれば、 $\log K'(z) = \log K(z) + \log \gamma_P$

$$\text{より、} \log K(z \text{ or } X) = -6130 T^{-1} / K^{-1} + 2.30 \quad \dots (5)$$

$$\log \gamma_P = 0.667 Y_P \quad (Y_P \leq 0.33) \quad \dots (6)$$

これを $\gamma_P = a_P/X_P$ に換算すれば、

$$\log \gamma_P = 0.667 \frac{X_P}{1-X_P} - \log(1-2X_P) \quad (X_P \leq 0.25) \quad \dots (7)$$

これを図2に示し、他の報告値と比較した。相互作用係数として $\varepsilon_P^P = 3.54$ を得た。本研究は萬谷・鈴木⁽¹⁾の結果に $X_P \leq 0.25$ では実験誤差の範囲で一致している。

次に、りんの溶解反応は次式のようになる。

$$\frac{1}{2} P_2(\text{gas}) = P(\text{in liquid iron}) \quad \dots (8)$$

⑧式の重量%を基準とした標準自由エネルギー変化には(5)式を換算すると、

$$\Delta G^\circ/J = -117,400 + 10.65 T/K \quad \dots (9)$$

を得た。

参考文献:

- (1) 萬谷志郎・鈴木幹雄: 鉄と鋼, 61 (1975), P. 2933
- (2) J. Chipman: Met. Trans., 3 (1972), P. 879

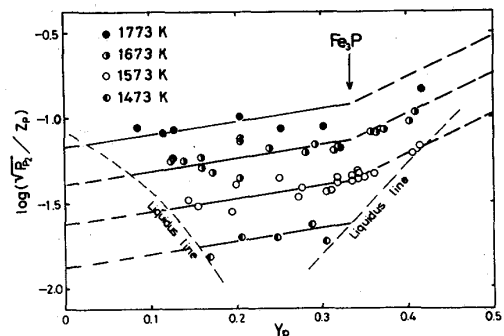


図1 みかけの平衡定数とモル比との関係。

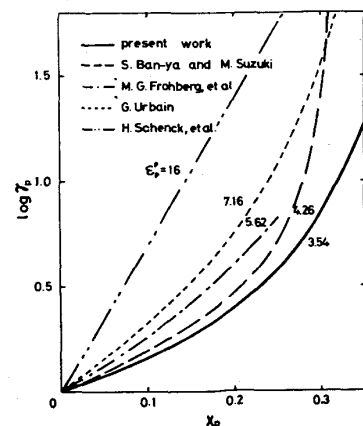


図2 溶融鉄-りん合金のりんの活量係数。
(*)は再計算