

論 文

UDC 669.046.545 : 541.123 : 536.423

溶鉄中へのりんの標準溶解自由エネルギーの測定*

山本 正道**・山田 啓作***・L. L. Meshkov****・加藤栄一*****

The Standard Free Energies of Dissolution of Phosphorus Gases in Liquid Iron

Masamichi YAMAMOTO, Keisaku YAMADA, Leonid Leonidovich MESHKOV,
and Eiichi KATO

Synopsis:

The ratio of the vapor pressures of P(g) and P₂(g) above Fe-P alloys were determined by a combination of a mass spectrometer and a Knudsen cell. The effused vapors from Knudsen cell were collected onto target plates and the amounts of phosphorus in the deposits on the target plates were determined by a secondary ion mass spectrometer. The vapor pressures of P(g) and P₂(g) were calculated from these results, and the following values for the standard free energy changes were obtained.

$$\begin{aligned} P(g) = \underline{P}(\%) \quad \Delta G^\circ &= -95.3 + 1.55 \times 10^{-2} T (\pm 2.2) \text{ kcal/mol} \\ 1/2 P_2(g) = \underline{P}(\%) \quad \Delta G^\circ &= -37.7 + 0.13 \times 10^{-2} T (\pm 1.1) \text{ kcal/mol} \\ P(g) = 1/2 P_2(g) \quad \Delta G^\circ &= -57.6 + 1.42 \times 10^{-2} T (\pm 1.1) \text{ kcal/mol} \\ &(1-3 \text{ wt\% P, } 1590-1650^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

1. 緒 言

これまで著者らのうちの山田と加藤は、クヌーセンセルと質量分析法を組み合わせた装置を用いて、1600°Cにおける溶鉄中のりんの活量について検討を加え¹⁾²⁾、低濃度領域(0.7~3.2 wt%)のりんの活量を正確に求めることができた。溶鉄中のりんに関する熱力学データとしては、製鋼温度においてはりんは気体であるため、気体のPあるいはP₂の溶鉄へ溶解する時の自由エネルギーの値が重要であり、この値を得るためには溶鉄中に溶解したりんの蒸気圧を測定することが必要である。溶鉄中へのP₂の溶解の自由エネルギーは、従来 BOOKEY³⁾⁴⁾により溶鉄-りん酸カルシウム-H₂/H₂O間の化学平衡を用いて、また SCHENCK⁵⁾によりP₂蒸気と溶鉄を平衡させる方法で求められているが、いずれも測定方法に問題があり、その測定結果も満足なものとはいえず、りんの溶解の自由エネルギーについての信頼性のある測定値について

は皆無に等しいというのが現状である。

本研究ではクヌーセンセル-質量分析法とクヌーセンセル-蒸着法を組み合わせた測定方法を考案し、この方法によりPおよびP₂の溶鉄中への標準溶解自由エネルギーおよびP、P₂間の気相平衡反応の標準自由エネルギーを求めた。

2. 装置および試料

2.1 実験装置

実験に用いた装置を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。

Fig. 1は測定に用いた装置で、クヌーセンセルはさきの質量分析計による実験¹⁾で用いたものと同一のものであり、さきの実験と同一組成のりん低濃度 Fe-P 合金(1~3 wt%)を溶解し、オリフィスよりの噴出ガスをイオン化室部に取りつけた純金製ターゲットプレート上に蒸着させる。なおターゲットプレートは液体窒素により冷却されている。

* 昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 3 月 3 日受付 (Received Mar. 3, 1980)

** 早稲田大学鋳物研究所 (Casting Research Laboratory, Waseda University, 2-8-26 Nishiwaseda Shinjuku-ku 160)

*** 早稲田大学鋳物研究所 工博 (現:東京芝浦電気(株)) (Casting Research Laboratory Waseda University, Now Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.)

**** モスクワ国立大学

***** 早稲田大学理工学部 工博 (School of Science and Engineering, Waseda University)

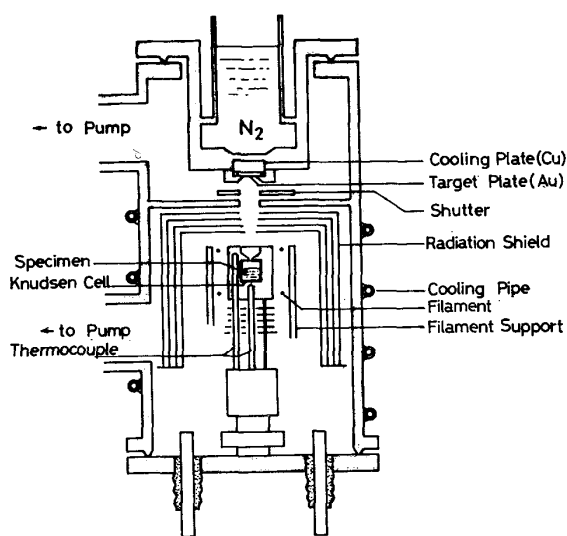


Fig. 1. Experimental apparatus for effusion study by collection technique.

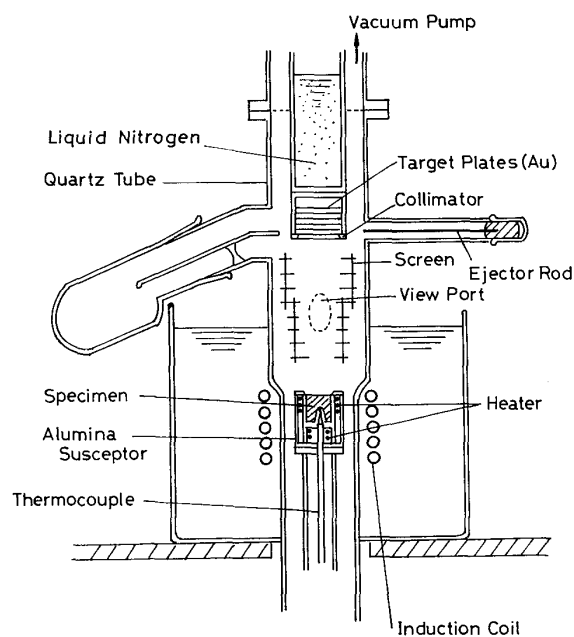


Fig. 2. Experimental apparatus for producing thick deposited film to make calibration curve for P in Fe-P alloys by SIMS.

Fig. 2 は SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometer) の検量線作成のためのものであり、りん高濃度 Fe-P 合金 (10~20 wt%) を自由蒸発法により蒸発させ、蒸着物を液体窒素により冷却された純金製ターゲットプレート上に捕集する。ターゲットプレートは複数枚(最大 8 枚)収容可能なマガジンに収容されており、蒸着後順次突き落とせるようになってい

2.2 試料

用いた試料のうちクヌーセンセル-蒸着法に用いた低

濃度りん合金はさきの質量分析計での実験¹⁾で用いたものと同一のもので、Johnson-Matthey 社製高純度鉄 (99.99%) をあらかじめ高真空中でアルミニウムで脱酸し、この純鉄と高純度化学社製 Fe₃P (99.9%) とを水素気流中にて共晶組成である 10.2 wt% になるように溶製した母合金を、クヌーセンセル中にて目的組成になるように配合したものである。

また自由蒸発法に用いた高純度りん合金は、電解鉄を真空誘導炉にて炭素およびアルミニウムで脱酸して溶製した純鉄と、アルゴン気流中で電解鉄および赤りんより作成した母合金を、自由蒸発法に用いたるつば中にて配合したものである。

3. 測定方法および標準自由エネルギーの算出法

Fe-P 系のように合金成分の蒸気圧が極めて低く、かつその蒸気種が 2 種類以上存在する系の直接的な蒸気圧測定法としては、質量分析法は必要不可欠な方法である。質量分析計のみを用いる方法としては、たとえば内部標準法を用いればこの測定は一応可能であるが、この方法は多くの仮定を用いるため得られた値の信頼性は必ずしも満足なものとはいえず採用を見合わせた。

本研究ではクヌーセンセル-質量分析法とクヌーセンセル-蒸着法を組み合わせた測定方法を考案した。すなわちクヌーセンセル中にて Fe-P 合金を溶解、蒸発させ、ターゲットプレートに蒸着させ、蒸着物を SIMS により定量分析し、さきのクヌーセンセル-質量分析法による実験より求められているイオン強度の測定結果とあわせて、りんの蒸気のイオン強度と蒸気圧の関係を求め、それより以下に示す反応の標準自由エネルギーを求めた。

$$P(g) = P(\text{wt}\%) \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{1}{2}P_2(g) = P(\text{wt}\%) \dots\dots\dots (2)$$

$$P(g) = \frac{1}{2}P_2(g) \dots\dots\dots (3)$$

3.1 標準自由エネルギーの算出

本法による標準自由エネルギーの算出法は次のとおりである。

まずクヌーセンセルからの噴出ガスの蒸気圧と質量分析計による測定イオン強度の間には、次の(4)式で示す関係がある。

$$P_i = \text{const} \cdot \frac{1}{\sigma_i} \cdot I_i \cdot T \dots\dots\dots (4)$$

ここで P_i は蒸気圧、σ_i はイオン化断面積、I_i は測定イオン強度、T は絶対温度、添字 i は分子種 i を示す。

他方、クヌーセンセルからの噴出ガスの分子数とその蒸気圧の間には、Hertz-Langmuir の式として知られて

いる (5) 式で示す関係が成立している。

$$n_i = \text{const} \cdot \frac{P_i}{\sqrt{M_i}} \dots\dots\dots (5)$$

ここで n_i は蒸発分子の分子数, M_i は分子量を示す。
またさきの質量分析計による P, P_2 のイオン強度測定にはパルス計数法を採用しているため, 直流増幅法を用いたとき問題となるイオン種によるイオン流増幅系の感度の差異は無視し得るので, P, P_2 の蒸気圧と測定イオン強度の間には (4) 式より次のような関係が成立する。

$$\frac{P_P}{P_{P_2}} = 1.5 \frac{I_{P_2}^+}{I_P^+} \dots\dots\dots (6)$$

ただしここでは

$$\sigma_P / \sigma_{P_2} = 1/1.5 \dots\dots\dots (7)$$

と仮定している。この Dimer のイオン化断面積 (σ_2) が monomer のそれ (σ_1) の 1.5 倍としたのは, 今まで測定された他の分子種の例⁷⁾ よりほぼ確からしいと思われるためである。なおこの (7) 式が本測定で用いる唯一の仮定である。

(5), (6) 式より次の式が導かれる。

$$\frac{n_P}{n_{P_2}} = \frac{1.5 I_{P_2}^+ \sqrt{M_{P_2}}}{I_P^+ \sqrt{M_P}} \dots\dots\dots (8)$$

他方, SIMS の測定においては, 次の関係が成立している。

$$\frac{N_P}{N_{Fe}} = \frac{n_P + 2n_{P_2}}{n_{Fe}} \dots\dots\dots (9)$$

ここで N_P/N_{Fe} は SIMS 測定により得られるターゲットプレート蒸着物の組成比を表す。

従つて (8), (9) より最終的に次式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{n_P}{n_{Fe}} &= \frac{N_P}{N_{Fe}} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{2}{1.5} \frac{I_{P_2}^+ \sqrt{M_P}}{I_P^+ \sqrt{M_{P_2}}}\right)} \\ &= \frac{P_P \cdot \sqrt{M_{Fe}}}{P_{Fe} \cdot \sqrt{M_P}} \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{2n_{P_2}}{n_{Fe}} &= \frac{N_P}{N_{Fe}} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{1.5}{2} \frac{I_P^+ \sqrt{M_{P_2}}}{I_{P_2}^+ \sqrt{M_P}}\right)} \\ &= \frac{2P_{P_2} \cdot \sqrt{M_{Fe}}}{P_{Fe} \cdot \sqrt{M_{P_2}}} \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

(10), (11) 式の各々第 2, 第 3 項より, SIMS 測定結果 N_P/N_{Fe} , およびさきの質量分析計の実験より求められている同一組成の $I_P^+, I_{P_2}^+$ の値より, 溶鉄中のりんと平衡する P, P_2 の平衡蒸気圧が求められることになる。

この平衡蒸気圧より (1)~(3) 式の反応の標準自由エネルギー (ΔG°) がそれぞれ次のようにして求まる。

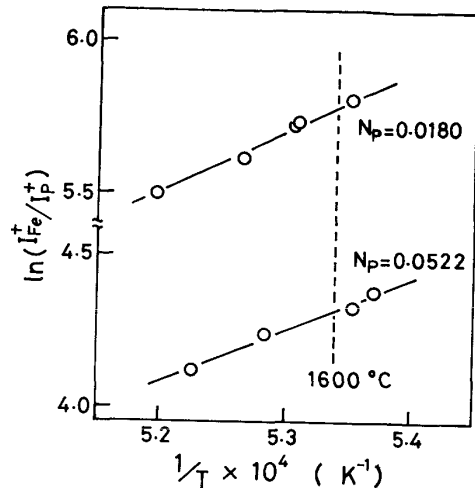
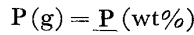
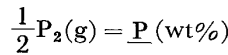


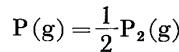
Fig. 3. Effect of temperature on ion intensity ratio (I_{Fe}^+/I_P^+) by mass spectrometer.



$$\Delta G_1^\circ = -RT \ln K_1 = -RT \ln a_P/P_P \dots\dots\dots (12)$$



$$\Delta G_2^\circ = -RT \ln K_2 = -RT \ln a_P/(P_{P_2})^{1/2} \dots\dots\dots (13)$$



$$\Delta G_3^\circ = -RT \ln K_3 = -RT \ln (P_{P_2})^{1/2}/P_P \dots\dots\dots (14)$$

また (12) 式の反応の ΔG_1° の温度変化については, さきの質量分析計の測定結果 Fig. 3¹⁾ より, van't Hoff の関係を用いて求めた。

$$\frac{\partial \ln I_P^+/I_{Fe}^+}{\partial 1/T} = -\frac{\Delta H_T^\circ}{R} \dots\dots\dots (15)$$

(14) 式の反応の ΔG_3° の温度変化については, さきの質量分析計の実験での $I_{P_2}^+$ の測定は 1600°C のみであり, その温度変化の測定を行っていないため, JANAF Table⁶⁾ の自由エネルギー関数を利用して (14) 式の反応の $\Delta H_{298.15}^\circ$ を算出し, それより 1600°C 付近の ΔG_3° の温度変化を求めた。

(13) 式の反応の ΔG_2° の温度変化については (12), (14) 式の反応の ΔG° より求まることになる。

3.2 SIMS 分析試料の作成

クヌーセンセルによる SIMS 分析試料は, Fig. 1 に示した装置を用いて作成した。試料温度は 1600°C, 蒸着時間は約 1h である。

自由蒸発法による SIMS 検量線作成のための試料は, Fig. 2 に示した装置を用いて作成した。この方法を用いたのは検量線作成のため湿式分析 (JIS G 1214, モリブデン青吸光度法) を行う必要があり大量の試料が必要なこと, さらには SIMS 測定では測定試料の状態

Table 1. Relationship between chemical composition of evaporation source and secondary ion intensity of P, Fe in deposited film obtained by Knudsen effusion.

| Chemical composition of evaporation source | Secondary ion intensity of P in deposited film | | Secondary ion intensity of Fe in deposited film | | Secondary ion intensity ratio of P to Fe in deposited film |
|--|--|----------------------|---|-------------------------|--|
| | wt% P | \bar{C}_P , Counts | σ_P , Counts | \bar{C}_{Fe} , Counts | σ_{Fe} , Counts |
| 0.98 | 322 | 122 | 5.973×10^6 | 2.09×10^4 | 5.39×10^{-5} |
| 1.09 | 750 | 113 | 5.616×10^6 | 2.98×10^4 | 1.34×10^{-4} |
| 1.50 | 1 041 | 120 | 5.521×10^6 | 3.08×10^4 | 1.89×10^{-4} |
| 2.03 | 1 428 | 145 | 5.520×10^6 | 3.26×10^4 | 2.59×10^{-4} |
| 2.92 | 2 829 | 202 | 5.601×10^6 | 3.32×10^4 | 5.05×10^{-4} |

Table 2. Relationship between chemical composition of deposited film by Langmuir evaporation and secondary ion intensity of P, Fe in the film. (To make calibration curve for P in Fe-P alloy by SIMS).

| Chemical composition of deposited film | Secondary ion intensity of P in deposited film | | Secondary ion intensity of Fe in deposited film | | Secondary ion intensity ratio of P to Fe in deposited film |
|--|--|--------------------|---|-------------------------|--|
| | wt% P | C_P , Counts | σ_P , Counts | \bar{C}_{Fe} , Counts | σ_{Fe} , Counts |
| 1.44 | 2.038×10^4 | 4.05×10^2 | 5.515×10^6 | 3.66×10^4 | 3.70×10^{-3} |
| 4.40 | 7.809×10^4 | 8.57×10^2 | 5.670×10^6 | 3.04×10^4 | 1.38×10^{-2} |
| 9.92 | 1.821×10^5 | 2.40×10^3 | 5.614×10^6 | 3.85×10^4 | 3.24×10^{-2} |

により測定値が変化することが知られており、SIMS 検量線試料はできるだけクヌーセンセルを用いた時の測定試料と同一の条件で作成されているのが好ましいとされているためである。また後述するように自由蒸発法のように多量の試料を蒸発させる場合、 P_{Fe} 、 P_P 、 P_{P_2} の相対的な強度差により、一般に蒸発源と蒸気の組成が異なるため蒸発源の組成が変動し、蒸着物の組成が変化することが予想される。このため本実験では SIMS 検量線試料用プレートへの蒸着時間は約 1 min とし、その前後おのおの約 30 min 間別のプレートに蒸着させ、湿式分析試料とし、この 2 枚のプレートの湿式分析の値の平均値を SIMS 検量線試料の組成とした。

4. 測定結果

SIMS の分析結果を Table 1, 2 に示す。表中 \bar{C}_i は i 成分の平均カウント数、 σ_i は i 成分のカウントの標準偏差を示す。表の最後の列 \bar{C}_P/\bar{C}_{Fe} の値が SIMS 分析により得られる最終結果である。

次にこれら蒸着物の深さ方向の組成変動について述べる。

Fig. 4 に自由蒸発法により得られた蒸着物の深さ方向の濃度分布の例を示す。これは予備実験として初期蒸発源組成 19.73 wt% のものを約 1 h 程蒸着させたものの表面近傍の濃度プロファイルである (深さ方向全域については蒸着物が厚過ぎて測定できなかつた)。これよりこ

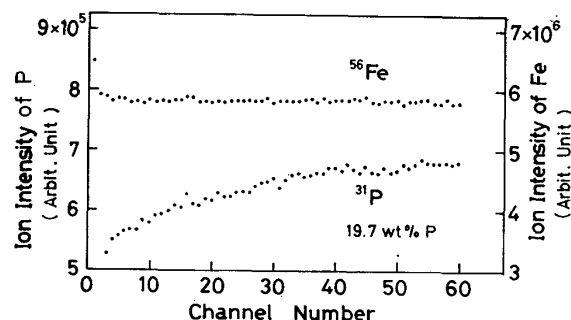


Fig. 4. In-depth profiles of Fe^+ and P^+ in deposited film evaporated from Fe-19.7 wt% P alloy by Langmuir evaporation.

のような表面近傍においても深くなるに従って (すなわち蒸発開始点に近づくにつれて)、りんの濃度が高くなっていくことがわかる。他方 Fig. 5 に同様な初期蒸発源組成 10.46 wt% のものの結果を示す。この場合にはほとんど組成変動がないことがわかる。各種の試料についての測定結果から Fig. 6 に示すように、蒸発の進行と共に一般に蒸発源の組成は変化し、約 10 wt% 近傍で蒸発源の組成と蒸気の組成が一致すること (すなわち約 10 wt% で蒸発による組成変動がなくなる。その他の組成のものは、この組成に向かつて濃度変化をする) がわかつた。この結果は真空精錬において 10 wt% 以下では真空脱りんは不可能なことを示しており、実用上からも興味のある事実である。

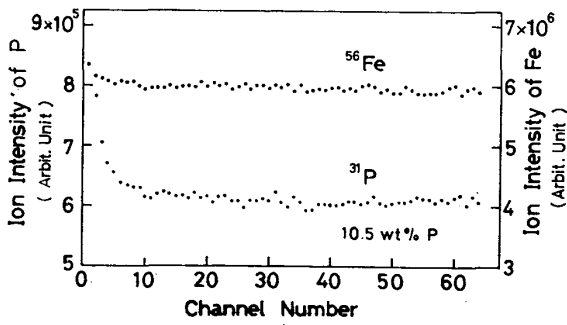


Fig. 5. In-depth profiles of Fe₊ and P₊ in deposited film evaporated from Fe-10.5 wt%P alloy by Langmuir evaporation.

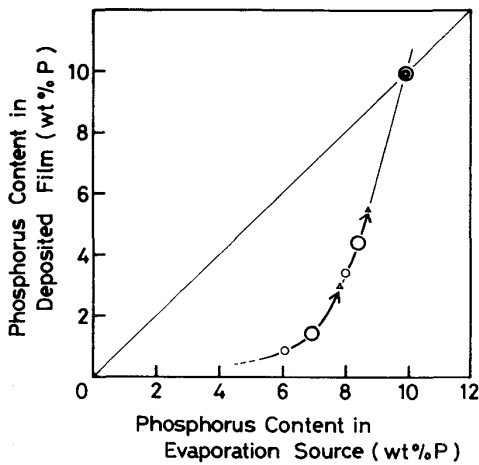


Fig. 6. Schematic diagram showing relationship between chemical composition of evaporation source and of deposited film.

Fig. 7 には クヌーセンセルよりの蒸着物 (試料組成 1.50 wt%) の深さ方向の濃度分布を示した。図中分析曲線が急激に上昇または下降している点が蒸着開始点を示す。これよりこのクヌーセンセルよりの蒸発の場合、この実験における蒸発時間内 (約 1 h) では蒸着物の組成変動は僅少で無視しうるということがわかる。

5. りんの蒸気圧の算出

5.1 検量線

得られた SIMS 検量線を Fig. 8 に示す。図中横軸は湿式分析による分析値、縦軸は SIMS により得られたイオン強度比を示す。この図より両者には十分直線関係が成立していることが示されている。また図中(⊕)で誤差範囲を示したが、この濃度範囲では Fe, P とともに十分濃度が高いので誤差範囲がかなり小さいことが示されている。

5.2 1600°C の溶鉄中のりんの蒸気圧

Fig. 9 に得られた溶鉄中のりんの平衡蒸気圧を示す。

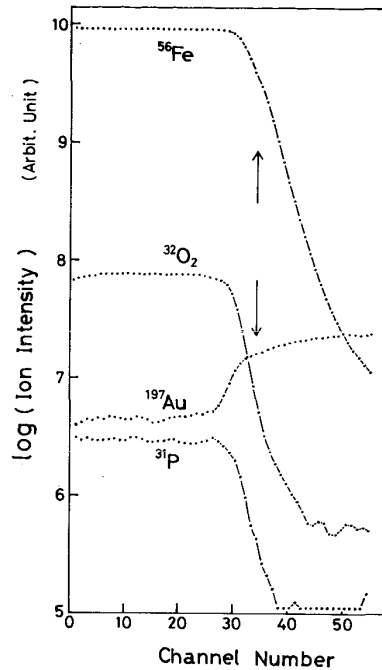


Fig. 7. In-depth profiles of Fe⁺ and P⁺ in deposited film effused from Fe-1.5 wt%P alloy by Knudsen effusion.

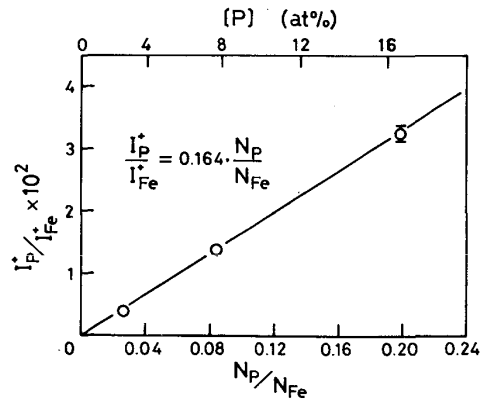


Fig. 8. Calibration curve for P in Fe-P alloy by SIMS.

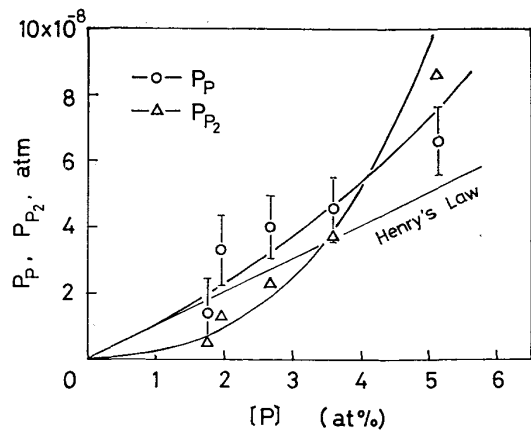


Fig. 9. Vapor pressures of P, P₂ from Fe-P alloys.

図中の各測定点は(10)式および(11)式を用い、SIMS によつて得られた N_P/N_{Fe} およびさきの質量分析計による実験結果¹⁾として得られている I_P^+ , $I_{P_2}^+$ の値より求められたものである。またりんの活量あるいは活量係数と溶鉄中のりん濃度の関係は前報¹⁾で示した研究において高い精度で得られているので、これと今回得た結果を用いて、りん濃度と P_P および P_{P_2} との関係を求めた。すなわち今回得られた SIMS による N_P/N_{Fe} の値のばらつきが大きいので、前報で得られた $\epsilon_P^{\circ}=7.3$ の条件下で活量係数からのばらつきを最小にするような曲線を求めて得られたのが Fig. 9 の結果である。また図中に P_P の値の誤差範囲($\pm 2\sigma$)を()で示した。相対的な誤差範囲の大きさは低濃度になる程大きくなっているが、これは Table 1 よりも明らかなように、この濃度範囲では溶鉄中のりんの蒸気圧が非常に低いため、SIMS の測定限界に近づいているためである。

5.3 標準自由エネルギーの温度変化

Table 3 に(1)~(3)式で示す反応の標準自由エネルギーの温度変化を示した。各々の求め方は3.1で述べたとおりである。また誤差範囲は $\pm 2\sigma$ の値である。

これらの ΔG° の温度変化の傾向はいずれも予想される通りのものである。

6. 考 察

6.1 P, P₂ ガス平衡および凝縮係数

クヌーセンセル-蒸着法が成立するための最も大切な条件とは、気相間ガス平衡すなわち P, P₂ ガス平衡が成立しているか否か、およびターゲットプレートに衝突する噴出ガスが全量捕集されるか否かすなわち凝縮係数が 1 とみなせるか否かであろう。

P, P₂ ガス平衡については、さきの質量分析計による測定結果¹⁾を示す Fig. 10 より明らかなように、測定濃度全域についてその平衡が成立していることがわかる。なお図中 $N_P=0.02$ での測定点がばらついているが、これはこの濃度での P₂ の蒸気圧が約 9×10^{-9} atm と極め

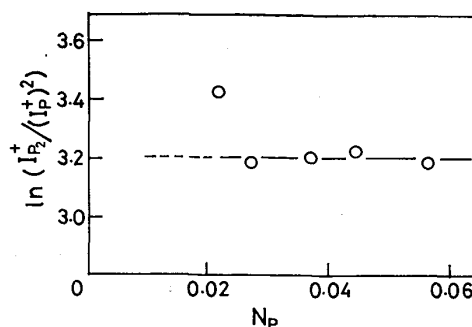


Fig. 10. Relation between ion intensity ratio ($I_{P_2}^+ / (I_P^+)^2$) and phosphorus content (N_P) in Fe-P alloys by mass spectrometer.

て低いためによるものと思われる。

凝縮係数については本系の場合、特に P および P₂ が問題となる。これは一般に Dimer と Monomer の凝縮係数が異なるとされているためであるが、本測定においては、次の 2 点よりこれらの凝縮係数が 1 であるとみなした。すなわちまずリング状の板を Fig. 1 のターゲットプレートの下側に取り付けた。この板はターゲットプレートに衝突する噴出ガスの一部が凝縮せず反射した場合にガスがその上に蒸着するようにしたものである。所要時間蒸発後、リング状の板に Fe-P 合金が蒸着しているか否か調べたが、蒸着は無視し得るものとみなせた。またターゲットプレートを取り付ける銅プレートの温度を液体窒素の入れない状態で測温したが、クヌーセンセルを 1600°C に加熱しても、その温度は常温からほとんど変化しなかつた。このことより液体窒素を入れた時には、ターゲットプレートは液体窒素温度近くまで十分冷却され、したがって P および P₂ の凝縮係数は 1 とみなせるであろうと推定した。

6.2 P, P₂ のイオン化断面積およびパルス計数効率

3.1 で述べたように本測定における蒸気圧算出に際し用いた唯一の仮定は、P₂(Dimer) のイオン化断面積 (σ_{P_2}) が P (Monomer) のそれ (σ_P) の 1.5 倍であるとした点である。これは今まで測定された他の分子種の

Table 3. Standard free energy changes for several reactions.

| | | |
|---------------------|---|--|
| $P(g) = P(\%)$ | $\Delta G^{\circ} = -95.3 + 1.55 \times 10^{-2}T (\pm 2.2)$ | Present work (1590~1650°C) |
| $1/2P_2(g) = P(\%)$ | $\Delta G^{\circ} = -37.7 + 0.13 \times 10^{-2}T (\pm 1.1)$ | |
| $P(g) = 1/2P_2(g)$ | $\Delta G^{\circ} = -57.6 + 1.42 \times 10^{-2}T (\pm 1.1)$ | |
| $1/2P_2(g) = P(\%)$ | $\Delta G^{\circ} = -29.95 - 0.46 \times 10^{-2}T$ | J. B. BOOKEY ³⁾⁴⁾ (1540~1580°C) |
| $1/2P_2(g) = P(\%)$ | $\Delta G^{\circ} = -36.09$ | H. SCHENCK et al. ⁵⁾ (1515~1540°C) |
| $P(g) = 1/2P_2(g)$ | $\Delta G^{\circ} = -40.0 + 1.17 \times 10^{-2}$ | T. SAITO et al. ⁹⁾ (1500~1600°C) |
| $P(g) = 1/2P_2(g)$ | $\Delta G^{\circ} = -59.4 + 1.42 \times 10^{-2}T$ | JANAF Table ⁶⁾ (1430~1630°C) |

例⁷⁾ よりほぼ確からしいものと思われる。他方、従来よく用いられてきたイオン化断面積の推定法は、Dimer は Monomer の 2 倍であるという加成性が成立しているとするものである。そこで $\sigma_{P_2}/\sigma_P=2$ として再計算を行ったが、各々の ΔG° に対し 0.3 kcal/mol 程度の相違しか生ぜず、あまり問題がないものと思われた。

また(6)式は前に述べたように、質量分析計がパルス計数方式を採用している場合に成立する関係式であるが、このパルス計数計が分子種により計数効率が多少変動しても(実際の変動はたかだか数%程度⁸⁾)、やはり最終的に得られる ΔG° に対しては、0.03 kcal/mol 程度でありほとんど影響がないことがわかった。

6.3 温度測定

クヌーセンセル法の場合の測定温度については前回の報告¹⁾ にも示してあるが、純鉄の融点において熱電対の起電力を補正してある。しかし実際の温度が 1600°C から多少ずれていたとしても、鉄とりんの蒸着量の比を測定しているため、大きな誤差とはならない。たとえば実際の測定が $\pm 10^\circ\text{C}$ で行われたとしても $N_{\text{Fe}}/N_{\text{P}}$ の値には $\pm 10\%$ 、また ΔG° に対しても ± 0.4 kcal/mol 程度の影響しかない。なお測定時間内の温度変動そのものは $\pm 1^\circ\text{C}$ である。

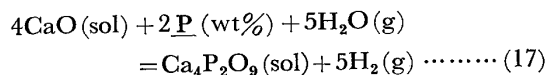
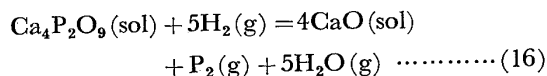
自由蒸発法の場合は検量線の試料を作るためのものであり、温度の変動は問題にならない。

6.4 他の研究者との比較

得られた(1)~(3)式の反応の標準自由エネルギーについて他の測定者と比較を行った結果を Table 3 に示す。

$$\frac{1}{2}P_2(g) = \underline{P}(\text{wt}\%) \dots\dots\dots(2)$$

この反応については従来 BOOKEY³⁾⁴⁾ により



の 2 つの平衡反応の測定結果を組み合わせて求められたものがある。しかしこれらの実験のうち(16)式の反応に関する測定は、 $[\%P]=0.008\sim 1$ の範囲で行われており、P の濃度の低い範囲では O の影響により P の活量係数が相当大きく変化するが、これを考慮に入れていないこと、また(17)式の反応に関する測定では、 $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ を入れる容器として Mo ボートを用いており、Mo へのりんの溶解については考慮を払つてはいるものの(17)式で示される平衡が真に成立しているか否か判定が難しいなど、いずれの測定においても測定法そのものに問題が多

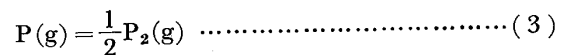
い。またその結果得られた(2)式の ΔG° に対する誤差もこれら 2 つの反応より求められた値の誤差を加えたものに近くなるものと考えられる。ちなみに(16)式に関して BOOKEY と同様な測定原理を用いた荒谷ら⁹⁾ の ΔG° の測定値と、(17)式に関する BOOKEY の ΔG° の測定値を組み合わせて(2)式の ΔG° を求めると、Table 3 に示す値と全く異なるものになる。

また SEHENCK ら⁵⁾ は P_2 蒸気と溶鉄を平衡させる方法(等圧法)を用いて、1515~1540°C における(2)式の平衡値として

$$\log K = 4.38 \quad (\Delta G^\circ = -36.09 \text{ kcal/mol})$$

を得ているが、彼等の測定は $[\%P]=10\sim 30$ の範囲で行われたもので、これを P の無限希薄溶液へ外挿して求めたものである。しかし Fe-P 系の活量係数は Fe_3P 組成(15.6%)で大きく変化することが萬谷ら¹⁰⁾ によつて報告されており、このことより SEHENCK らの行つた P の無限希薄溶液への外挿はかなり無理がともなうものと考えられる。

次に P(g) と $P_2(g)$ の気相間平衡反応



について比較を行つてみる。

この反応については、本測定は JANAF Table⁶⁾ とよい一致を示したが、質量分析計を用いた SAITO ら¹¹⁾ の値とはかなり大きな差が生じた。SAITO らは Pb を内部標準として Fe-P 合金と平衡する P、 P_2 の平衡蒸気圧を求めたものであるが(内部標準法)、本法と較べ仮定を多く用いているため必ずしも妥当な値とは思われない。

7. 結 言

クヌーセンセル中にて低濃度 Fe-P 合金を溶解・蒸発させ、クレーグプレート上に捕集した蒸発物を SIMS により定量分析し、さきに著者らにより求められている質量分析計による測定結果とあわせて、溶鉄中のりんの平衡蒸気圧を求め、溶鉄-りん間の各種反応の標準自由エネルギーを求めた。

得られた結果は次のとおりである。

$$P(g) = \underline{P}(\%)$$

$$\Delta G^\circ = -95.3 + 1.55 \times 10^{-2}T \quad (\pm 2.2) \text{ kcal/mol}$$

$$\frac{1}{2}P_2(g) = \underline{P}(\%)$$

$$\Delta G^\circ = -37.7 + 0.13 \times 10^{-2}T \quad (\pm 1.1) \text{ kcal/mol}$$

$$P(g) = \frac{1}{2}P_2(g)$$

$$\Delta G^\circ = -57.6 + 1.42 \times 10^{-2}T \quad (\pm 1.1) \text{ kcal/mol}$$

文 献

- 1) 山田啓作, 加藤栄一: 鉄と鋼, 65(1979), p. 264
- 2) 山田啓作, 加藤栄一: 鉄と鋼, 65(1979), p. 273
- 3) J. B. BOOKEY: JISI, 172 (1952), p. 61
- 4) J. B. BOOKEY, F. D. RICHARDSON, and A. J. E. WELCH: JISI, 171 (1952), p. 404
- 5) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and R. GOHLKE: Arch. Eisenhüttenw. 37 (1966), p. 775
- 6) D. R. STULL and H. PROPHET: "JANAF Thermochemical Table 2nd. ed." (1971)
- 7) J. DROWART and P. GOLDFINGER: Angew. Chem., 79 (1967). p. 589
- 8) 浅野 満, 木村 仁, 久保健治: 日本質量分析学会年会. 1979 年講演要旨集, p. 19
- 9) 荒谷復夫, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 143
- 10) 萬谷志郎, 鈴木幹雄: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2933
- 11) T. SAITO, Y. SHIRAISHI, and M. ISMAIL: "Proceedings of the Fourth International Conference on Vacuum Metallurgy", p. 39