

(36) 溶鉄中の酸素の活量におよぼす 燐の影響について

東北大学選鉱製鉄研究所

工博 三本木貢治・○小泉 秀雄

Effect of Phosphorus on the Activity of Oxygen in Liquid Iron.

Dr. Koji SANBONGI and Hideo KOIZUMI

I. 緒 言

製鋼過程における脱燐反応は、従来からいろいろ研究されてきたが、最近になつて上吹き転炉の普及などからとくに重要な問題となつてきた。本実験は脱燐反応の基礎として、溶鉄中の酸素の活量におよぼす燐の影響を検討したものである。溶鉄中の燐および酸素の活量については、すでに多くの実験が行なわれており、そのおもなものをあげると、BOOKEY, RICHARDSON & WELCH¹⁾ が CaO 飽和鋼滓中で脱燐平衡について実験して、燐は酸素の活量を低下させることを暗示している。後に PEARSON & TURKDOGAN²⁾ が飽和溶解度以下において、すなわち、鋼滓の生成しない系で実験しており、相互作用係数として、 $e_0^{(P)} = \partial \log f_0^{(P)} / \partial [\%P] ([\%P] \rightarrow 0) = -0.032$

を発表している。またソ連の LEVENETZ & SAMARIN³⁾ は水素—水蒸気混合ガスをもちいて溶鉄中の燐の酸化について実験し、 $e_0^{(P)} = -0.044$ の値を提出し、最近 DUTCLOY & CHIPMAN が PEARSON などと同様の実験方法で実測を行なつたが、その結果は $e_0^{(P)} = +0.07$ と正の値を提出し、前3者とまったく相反する結果を報告している。かように、それぞれの実験結果が相異なるため、まず第一段階として、いずれが正しいものであるかを検討するために本実験を行なつたものである。

II. 実験装置および方法

実験は、水素—水蒸気混合ガスを、燐を含んだ溶鉄と平衡させ、試料を石英管により吸収採取し、燐および酸素を分析した。本実験に用いた装置の概要を Fig. 1 に示す。

あらかじめ成分を調整した Fe-P 合金約 100g をアルミナルツボ中で溶解し、これに水素—水蒸気混合ガスおよびアルゴンを 1 : 5 の割合に混合し、反応管に送り込んで作用させる。水素、アルゴンガスは、各種洗浄装置を通して、O₂, H₂O などの不純物を除去する。

熱分離効果は、アルゴンを 1 : 5 の割合に混合することによつて防止されるがなお念のため約 1350 °C に加熱した予熱管を通した。試料の加熱は高周波誘導炉を用い、温度は光高温計を用いて測定した。

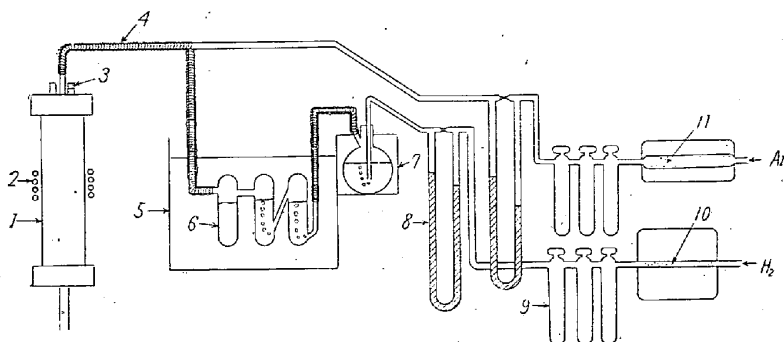
平衡に達した試料は外径 4~6mm の不透明石英管にて採取し、燐および酸素の分析を行なつた。燐の分析は重量法、酸素は真空溶融法によつたが、酸素分析の誤差は、本実験における酸素量の範囲 (0.01%~0.04%) では多くの場合、±0.0005% であつた。

III. 実験結果

燐を含まない系、すなわち、純鉄と水素—水蒸気混合ガスとの反応については、多くの実験報告があるが、本研究室においても大森が同一実験装置を用いて行なつていたので、その値を用いた。

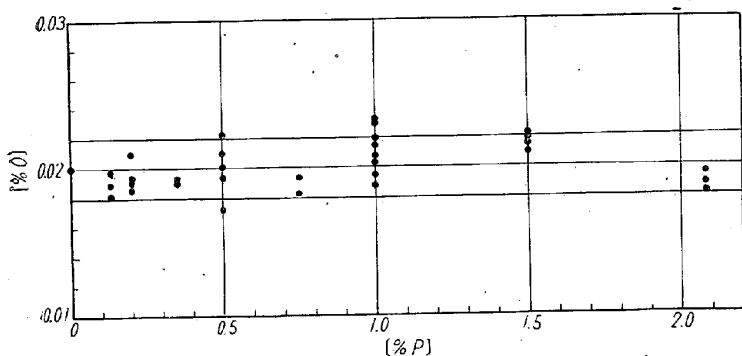
溶鉄の温度および P_{H₂O}/P_{H₂} の値を一定にし、溶鉄中の燐濃度を変化させた場合の酸素量の値を Fig. 2 に示す。

図の値は幾分ばらついているが、純鉄、水素—水蒸気系の測定値にも偏差があり、約±10%とみなされるので、図の値はほとんどがその範囲内にあり、したがつて酸素量は燐の濃



1 Furnace, 2 Coil, 3 Mirror, 4 Ni heater, 5 Thermostat
6 Saturators, 7 Subsaturator, 8 Flowmeter, 9 Trap,
10 Pd-asbestos, 11 Mg chips

Fig. 1. Diagram of apparatus.



Conditions: P_{H₂O}/P_{H₂} = 0.0889 (Thmostat 40°C).
Temperature 1582°C.

Fig. 2. Relation between [%P] and [%O] at the constant oxygen potential.

Table 1. Values of $f_0^{(P)}$ and $\log f_0^{(P)}$ (1582°C, $P_{H_2O}/P_{H_2}=0.078$)

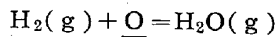
[%P]	[%O]	$f_0^{(P)}$	$\log f_0^{(P)}$	[%P]	[%O]	$f_0^{(P)}$	$\log f_0^{(P)}$
0.13	0.0197	1.015	+0.0065	0.75	0.0182	1.093	+0.039
0.13	0.0188	1.064	+0.027	1.0	0.0220	0.909	-0.041
0.13	0.0183	1.093	+0.039	1.0	0.0214	0.935	-0.029
0.20	0.0210	0.952	-0.021	1.0	0.0208	0.957	-0.019
0.20	0.0193	1.036	+0.015	1.0	0.0204	0.980	-0.009
0.20	0.0192	1.042	+0.018	1.0	0.0196	1.020	+0.009
0.20	0.0187	1.070	+0.029	1.0	0.0189	1.058	+0.024
0.34	0.0192	1.042	+0.018	1.5	0.0223	0.897	-0.047
0.34	0.0191	1.047	+0.019	1.5	0.0213	0.939	-0.027
0.50	0.0209	0.957	-0.019	1.5	0.0210	0.952	-0.021
0.50	0.0202	0.990	-0.004	2.1	0.0194	1.031	+0.013
0.50	0.0194	1.031	+0.013	2.1	0.0189	1.058	+0.024
0.75	0.0192	1.042	+0.018	2.1	0.0182	1.099	+0.041

合 1 時間で十分平衡に達し、その後 2 時間、3 時間、4 時間保持したのもも 同一の値が得られた。

LEVENETZ および SAMARIN によつて報告された、溶鉄中の燐および酸素の飽和溶解度に関する測定結果について、DUTILLOY & CHIPMAN が批判しているが、筆者もこの点について確かめるため $P_{H_2O}/P_{H_2}=0.23$ まで行なつたが、[%P]=0~2 までの範囲を通して、鋼滓はまつたく認められなかつた。

度に影響されず、一定とみなすことができる。

つぎに純鉄と水素—水蒸気混合ガス間の反応についてはつぎの式が成立する。



平衡恒数を K_0 とすると

$$K_0 = P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot a_0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

当研究室の大森の測定結果によると、 $f_0' = 1$ となり、つぎの (2) 式が得られる。

$$K_0' = P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot [\%O] \quad \dots\dots\dots (2)$$

燐を含んだ系についても同様の関係が成り立ち、平衡恒数を K_0 とすると

$$K_0 = P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot a_0 = P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot [\%O] \cdot f_0^{(P)} \quad \dots\dots\dots (3)$$

(2) および (3) 式から、燐の酸素におよぼす活量係数 $f_0^{(P)}$ の値は、溶鉄の温度および P_{H_2O}/P_{H_2} の値が一定の場合、純系の酸素量と、燐を含んだ系の酸素量との比によつて求められる。Fig. 1 における酸素量から、 $f_0^{(P)}$ および $\log f_0^{(P)}$ を求めると Table 1 のごとくなる。

以上の結果から、実験した範囲においては、酸素の活量は燐が存在しても変化しないことがわかつた。

すなわち、 $\log f_0^{(P)} = 0 \cdot [\%P]$ $e_0^{(P)} = 0$ である。

IV. 考 察

酸素分析試料の採取法については、DUTILLOY & CHIPMAN が石英管による方法と、溶解試料全体をヘリウム中に急冷する方法について、比較、検討しており、石英管による方法が好ましいとしている。また、他の実験においても、同様の結果が得られているので、本実験においては、すべて石英管による引抜き法によつた。これによれば理想的な酸素分析試料が得られ、同一試料の分析値も満足すべき一致をみた。

平衡到達時間に関しては、溶解方法によつて異なるが溶落後 30 分間、水素溶解(流速約 200cc/mm)した場

なお、実験は、測定結果をさらに確かめるため、酸素ポテンシャル、および溶鉄の温度を変化させた場合について行なつたが、その詳細は省略する。

文 献

- 1) J. B. BOOKEY, F. D. RICHARDSON and A. J. E. WELCH: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 171 (1952), p. 404
- 2) J. PEARSON and E. T. TURKDOGAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 176 (1952), p. 19
- 3) N. P. LEVENETZ and A. M. SAMARIN: Doklady Akad. Nauk SSSR, 101 (1955), p. 1089
- 4) D. DUTILLOY and J. CHIPMAN: TRANS. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 428~430

(37) Ca 合金による脱酸および脱硫

八幡製鉄所技術研究所

工博 加藤 健・今井純一・○神田光雄

Deoxidation and Desulphurization by Addition of Calcium Alloys.

Dr. Takeshi KATO, Junichi IMAI and Mituo KANDA

I. 緒 言

脱酸剤として Ca-Si² は古くから使用されているが、取鍋における有効な脱酸剤として Ca-Si-Mn がしばしば使用される。われわれは昭和 27 年頃国内で試作された Ca-Si-Mn の使用試験を行ない、硫化物状況の変化と介在物減少の見込みのあることを認めたが、実用試験ではその結果が必ずしも明確ではなかつた。しかしその効果が期待できると考え、一部の鋼種に常用してきて

最近 Fe-Ca-Si の使用によつて Ca 添加の効果が、