

論 文

溶鉄中の酸素の活量におよぼす燐の影響*

(溶鋼の脱燐に関する研究—I)

三本木貢治**・小泉 秀雄***

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

(Study on dephosphorization of molten steel—I)

Koji SANBONGI and Hideo KOIZUMI

Synopsis:

The interaction between oxygen and phosphorus in molten iron was studied by a method of equilibrating molten Fe-P alloys with a mixture of hydrogen and water-vapor at a given ratio.

The composition of the gas mixture was so determined that slag was not formed. In order to examine the effect of temperature on the interaction parameter $e_O^{(P)}$, experiments were performed at three different temperatures of 1540°C, 1585°C and 1625°C, but there was almost no difference within the experimental errors.

The interaction parameter $e_O^{(P)} (= \partial \log f_O^{(P)} / \partial [\%P])$ calculated from the present results was approximately +0.06 at an average temperature of 1585°C.

I. 緒 言

製鋼過程における脱燐反応については、従来から種々研究されてきたが、最近特に上吹き転炉の普及などから重要な問題とされている。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、その主なものをあげると、BOOKEY RICHARDSON & WELCH¹⁾が CaO 飽和鋼滓下の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活量の測定を行なっており、相互作用係数として、 $e_O^{(P)} = \partial \log f_O^{(P)} / \partial [\%P] ([\%P] \rightarrow 0) = -0.032$ を発表している。またソ聯の LEVENETZ & SAMARIN³⁾は水素—水蒸気混合ガスを用いて溶鉄中の燐の酸化について実験し、 $e_O^{(P)} = -0.044$ の値を提出している。最近になって DUTILLOY & CHIPMAN⁴⁾が PEARSON などと同様に鋼滓の生成しない系で活量測定を行なつたが、その結果は、 $e_O^{(P)} = +0.07$ と正の値が得られ、前3者と

全く相反する結果を報告している。

このように酸素の活量におよぼす燐の影響については一致した結果が得られていない現況である。しかし、その影響、すなわち相互作用係数の値は正、負いづれにせよ非常に小さいことは従来の研究から明らかであり、実験誤差あるいは計算方法によつて生ずる差が大きく現われることも考えられるので、かかる点も考慮し、また溶鉄の温度による影響などについても検討する目的で本実験を行なつた。

II. 実験方法

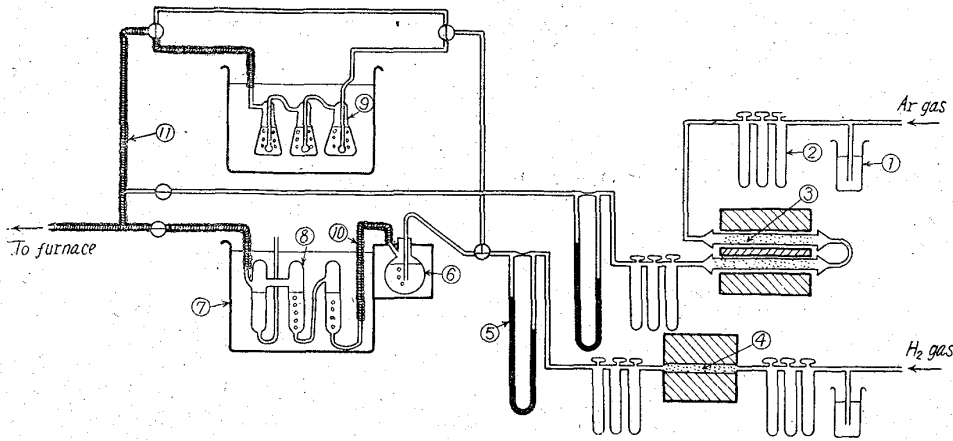
実験は、水素—水蒸気混合ガスを、燐を含んだ溶鉄と平衡させ、試料を石英管により吸引採取し、燐および酸素を分析することにより行なつた。装置の概要を Fig. 1-(a), (b) に示す。

まず、あらかじめ成分を調整した Fe-P 合金約 100g をアルミナ坩堝中にて溶解し、試料が溶け落ちた後約 30mn 水素気流中で溶解し、後に水素—水蒸気混合ガスお

* 昭和 36 年 10 月本会講演大会にて発表

** 東北大学選鉱製錬研究所, 工博

*** 東北大学選鉱製錬研究所



- ① Bleeder
- ② Purifying reagent
- ③ Mg chip
- ④ Pt asbestos
- ⑤ Flowmeter
- ⑥ Subsaturator
- ⑦ Thermostat
- ⑧ Saturators. (Distilled water)
- ⑨ Saturators. (Distilled water saturated with LiCl)
- ⑩ Pt heater
- ⑪ Ni heater

Fig. 1-(a) Experimental apparatus.

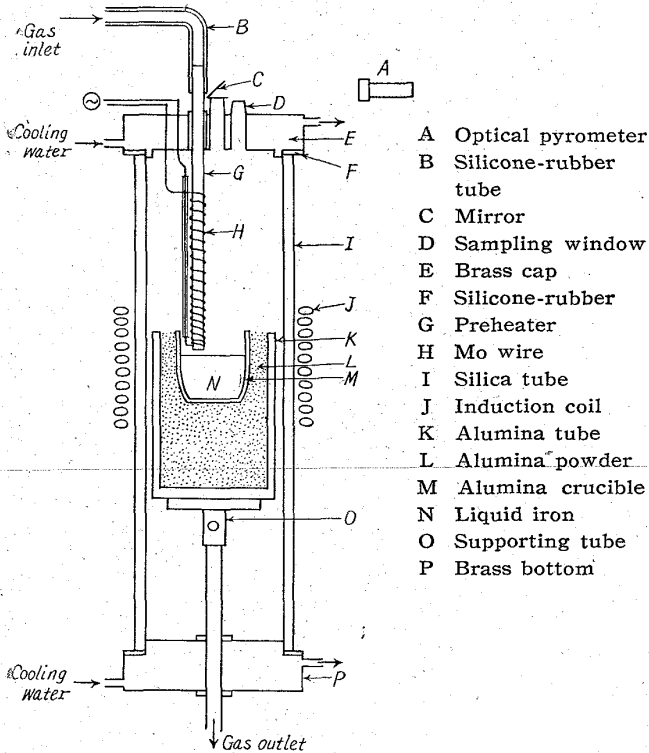


Fig. 1-(b) Furnace arrangement.

よびアルゴンを 1:5 の割合に混合して反応管に送り込む。水素およびアルゴンは各種洗条装置を通して、 O_2 、 CO_2 、 H_2O および炭化物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って防止されることが知られているが⁹⁾、なお安全を期して約 $1350^{\circ}C \sim 1380^{\circ}C$ に加熱された予熱管を通した。試料の加熱は高周波炉をもちい、溶鉄の温度は光高温計をもちいて測定した。なお温度は鉄の融点を $1535^{\circ}C$ とし、標準の Pt-Pt-Rh 熱電対を使用して補正した。

平衡に達した試料は外径 4~6mm の不透明石英管を溶鉄に挿入して吸引採取し、燐および酸素の分析を行なった。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 ($0.01 \sim 0.04\%$) では多くの場合、 $\pm 0.0005\%$ 以下であつた。

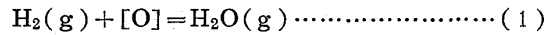
III. 実験結果

本実験は次の2段階によつて行なつた。まず第一は、溶鉄の温度およびガス相の酸素ポテンシャルを一定にし、燐

の濃度を変化させたときの酸素量の値を求め、つぎにガス相の酸素ポテンシャルを $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0.074$ と一定にし、溶鉄温度を $1540^{\circ}C$ 、 $1585^{\circ}C$ 、 $1625^{\circ}C$ と変化させた場合の相互作用助係数 $e_O^{(P)}$ におよぼす温度の影響を検討した。

各温度における測定結果をそれぞれ Table 1-(a), (b), (c) に示した。

溶鉄と水素-水蒸気混合ガス間にはつぎの平衡が成立する。



平衡恒数を K_O とすると、

$$K_O = P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot a_O = P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot [\%O] \cdot f_O^{(P)} \dots\dots\dots (2)$$

Table 1-(a) Experimental data at $1540^{\circ}C$.

[% P]	[% O]	$f_O^{(P)}$	$\log f_O^{(P)}$
0.15	0.0140	1.085	0.035
0.15	0.0152	1.000	0
0.15	0.0156	0.974	-0.011
0.35	0.0140	1.085	0.035
0.35	0.0145	1.048	0.020
0.35	0.0160	0.950	-0.022
0.50	0.0140	1.085	0.035
0.50	0.0152	1.000	0
0.75	0.0135	1.101	0.042
0.75	0.0138	1.101	0.042
1.00	0.0139	1.094	0.039
1.00	0.0141	1.078	0.033
1.50	0.0140	1.085	0.035
1.50	0.0145	1.048	0.020
1.98	0.0135	1.101	0.042
1.98	0.0138	1.101	0.042
1.98	0.0141	1.078	0.033
1.98	0.0145	1.048	0.020

Table 1-(b). Experimental data at 1585°C.

[%P]	[%O]	$f_O^{(P)}$	$\log f_O^{(P)}$
0.10	0.0203	1.084	0.035
0.10	0.0206	1.064	0.029
0.10	0.0233	0.944	-0.025
0.16	0.0205	1.073	0.031
0.16	0.0210	1.048	0.020
0.20	0.0194	1.134	0.055
0.20	0.0218	1.009	0.004
0.20	0.0227	0.969	-0.014
0.58	0.0206	1.068	0.029
0.58	0.0209	1.053	0.022
0.80	0.0188	1.170	0.068
0.80	0.0191	1.152	0.061
1.09	0.0193	1.140	0.057
1.09	0.0209	1.053	0.022
1.50	0.0182	1.209	0.082
1.50	0.0186	1.183	0.073
1.86	0.0167	1.301	0.143
1.86	0.0178	1.236	0.092
2.40	0.0155	1.419	0.152
2.40	0.0157	1.401	0.146
2.40	0.0170	1.294	0.112
2.40	0.0172	1.279	0.107

Table 1-(c) Experimental data at 1625°C.

[%P]	[%O]	$f_O^{(P)}$	$\log f_O^{(P)}$
0.15	0.0249	1.044	0.0187
0.15	0.0254	1.024	0.0103
0.15	0.0263	0.989	-0.0045
0.25	0.0237	1.097	0.0402
0.25	0.0250	1.040	0.0173
0.35	0.0229	1.135	0.0550
0.35	0.0245	1.061	0.0257
0.35	0.0250	1.040	0.0173
0.35	0.0253	1.028	0.0120
0.50	0.0240	1.083	0.0346
0.50	0.0251	1.036	0.0154
0.75	0.0232	1.121	0.0496
0.75	0.0233	1.116	0.0645
1.00	0.0217	1.198	0.0785
1.00	0.0221	1.176	0.0704
1.00	0.0223	1.166	0.0667
1.00	0.0227	1.145	0.0588
1.50	0.0210	1.238	0.0927
1.50	0.0216	1.204	0.0806
1.98	0.0230	1.130	0.0531
1.98	0.0235	1.106	0.0438

燐を含んだ系についても同様に,

$$K_O = P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot a_O = P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot [\%O] \cdot f'_O \cdot f_O^{(P)} \dots\dots\dots (3)$$

となる。ここで f'_O , $f_O^{(P)}$ はともに Henry 基準による活量係数で、 f'_O は酸素の活量におよぼす酸素自身の影響を、 $f_O^{(P)}$ は同じく燐の影響を表わす。当研究室の大森の測定結果⁶⁾によると、測定範囲 ($P_{H_2O}/P_{H_2} = 0 \sim 0.357$) において $f'_O = 1$ で変化しないことが知られている。したがって、溶鉄の温度および P_{H_2O}/P_{H_2} の値が一定の場合は、 $f_O^{(P)}$ の値は、純系と燐を含む系との酸素量の比によつて求められる。ここで基準となる純系の酸素量は、

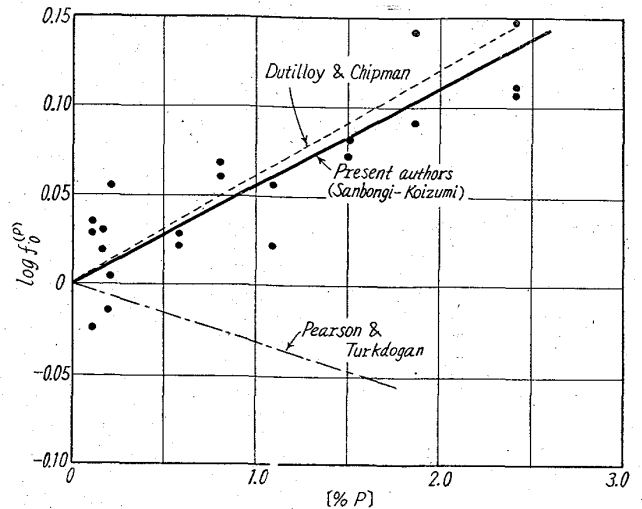


Fig. 2. Relation between [%P] and $\log f_O^{(P)}$ at 1585°C.

実測値あるいは平衡恒数から計算により求められた値を用いるのが適当と考えられるが、実際には、いずれの場合もかなりの誤差はまぬがれず、基準となる酸素量の値によつて $f_O^{(P)}$ の値は大きく左右されるので、本実験においては、[%O] と [%P] との関係グラフにしてこの曲線を [%P] → O に外挿して求めた値を採用した。

このような計算によつて求められた $f_O^{(P)}$ および $\log f_O^{(P)}$ の値を同じく Table 1-(a), (b), (c) に示した。Table 1-(b) から [%P] と $\log f_O^{(P)}$ との関係を図示すると Fig. 2 のごとくなる。

図から大略次の関係が求められる。

$$\log f_O^{(P)} = 0.06[\%P]$$

したがって相互作用助係数 $e_O^{(P)} = \partial \log f_O^{(P)} / \partial [\%P]$ ($[\%P] \rightarrow O$) = 0.06 である。同様にして 1540°C, 1625°C における $e_O^{(P)}$ の値を求めると、1625°C で $e_O^{(P)} = 0.07$, 1540°C では測定値のばらつきが多少大きいがおおよそ 0.05 ~ 0.07 程度の値である。

次に 1585°C の値から相互作用母係数 $\epsilon_O^{(P)}$ を求めると、

$$\epsilon_O^{(P)} = \partial \ln \gamma_O^{(P)} / \partial N_P = 7.7 \text{ となりここに } \gamma_O^{(P)} \text{ は Raoult 基準の活量係数, } N_P \text{ は燐のモル分率である。}$$

燐の活量におよぼす酸素の影響は、Wagner により提示された関係式を用いれば、次の値となる。

$$e_P^{(O)} = 16/31 \times 0.06 = 0.03$$

IV. 考 察

1) 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、溶解試料全体をへ

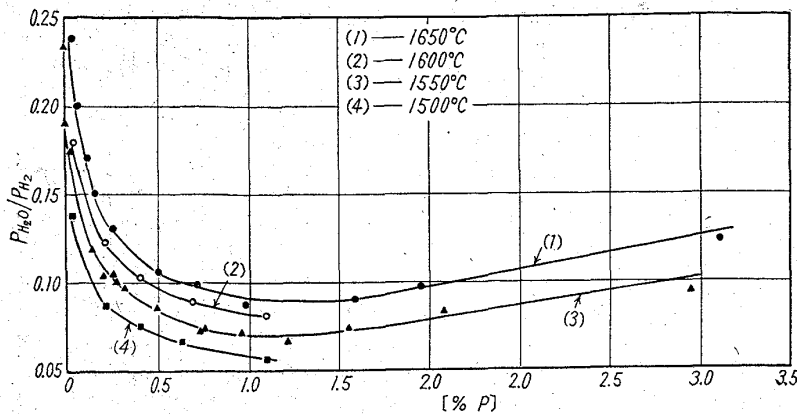


Fig. 3. Relation between P_{H_2O}/P_{H_2} and [%P] at each temperature (Levenetz and Samarin)

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き抜き法を用いた。それによると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。

2) 平衡到達時間については、溶解方法によつて異なるが、溶落後 30min 水素溶解 (流速約 200cc/min) した場合、1h で十分に平衡に達し、その後各 2h, 3h, 4h 保持したものについて変化はみられなかつた。

3) 溶鉄中に含まれる諸元素の活量に関する測定は従来非常に多くなされているが、その温度による影響についてはあまり実験されていない。特に酸素—燐間の相互作用については、DUTILLOY & CHIPMAN⁴⁾ あるいは PEARSON & TURKDOGAN²⁾ などにしても、同一温度による測定のみか、また温度を変化させた測定はあるが、計算方法としては温度の影響を無視して行なつている。本実験では相互作用の温度による影響を調べると同時に、実験結果の確認と云う意味も含めて、3種の温度において測定したが、実験結果は誤差の範囲において変化しなかつた。

4) LEVENETZ & 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 (Fig. 3 に示す) 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、ガス相の酸

素ポテンシャルを上げ、 $P_{H_2O}/P_{H_2}=0.23$ まで測定を行なつたが、[%P]=0~2 の範囲を通じて鋼滓の生成は全く認められなかつた。このことは水素溶解後の試料と水素—水蒸気を平衡させた後の試料とが、燐濃度の差異を示さないことから確認できる。

V. 結 言

溶鉄中の酸素と燐の相互作用を検討するため慣行の水素—水蒸気ガスによる平衡測定を行なつた。その結果燐は酸素の活量をわずかに増大させることを認めた。

相互作用助係数としては、1585°C で

$$e_{\text{O}}^{(\text{P})} = \partial \log f_{\text{O}}^{(\text{P})} / \partial [\% \text{P}] ([\% \text{P}] \rightarrow 0) = +0.06$$

である。

温度の影響をみるため 1540°C, 1625°C において同様の測定を行なつたが、 $e_{\text{O}}^{(\text{P})}=0.05 \sim 0.07$ の範囲で温度の影響はほとんど認められなかつた。

終りに本実験について終始懇切な助言を賜つた東北大学選鉱製錬研究所大谷正康、大森康男両工学博士並びに熱心に協力された佐藤雄孝君に対し感謝の意を表する。なお、本研究は文部省科学研究費の補助によつて行なわれたことを付記し、謝意を表する。

(昭和 37 年 4 月寄稿)

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
- 5) 三本木貢治, 大森康男: 学振19委 6080 (1960. 12. 2)
- 6) 三本木貢治, 大森康男: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1324