

たごとく著しく減少する。SUJ 2 電極材と VAC-1 鋼片のサンド分析の結果にても約 1/2 に減少している。これは本溶解法においては溶湯温度と真空度が高くなるため C の脱酸力が著しく大となり、 Al_2O_3 が還元されるためと考えられる。N₂ 分析を SL-402 および VAC-1 鋼片にて行なつた結果は 0.014 および 0.008% にして、これらの値はそれぞれの電極材の N₂ の 88, 89% に相当しあまり減少していない。しかし 30~50% を減少したデータもあるので今後の研究の課題である。非金属介在物は大気材の 1/2~1/3 に減少している。

(6) 圧壊値は VAC-1 鋼片の頭、中央、尾部より試片を採取し JIS 規格の検査規準にしたがつて行なつた結果、いずれも規格 (4.3t) を十分に上廻る値を示している。

その他 13Cr-Mo については電解研磨および海水試験を行ない大気材に比し著しく良い結果を得た。

III. 結 言

鋼塊内部欠陥を発生し易い鋼種である SKH 2 および 13Cr-Mo の鋼塊ならびに航空機用などの重要軸受部分の鋼材として真空溶解軸受鋼を真空アークメルト法にて溶製し、その内部性状と鍛圧鋼材を調査し、大気製鋼塊および鋼材と比較して次の結論を得た。

(1) 縦断鋼塊のマクロ腐食組織は全般的にみて優秀であり、化学成分上は C と Mn が頭部と尾部においていくらか偏析し、その他の元素はほとんど問題はない。また炭化物分布状態も良好である。

(2) 鋼片の超音探傷、地キズ検査結果は良好にしてマクロ組織は一部に微細の pit と偏析が認められるが全般的には優秀である。

(3) O₂ 量および Al_2O_3 は約 1/2 に減少し、非金属介在物も 1/2~1/3 に減少する。N₂ 量はあまり変化しないがさらに検討を要する。

(4) 圧壊値、電解研磨および海水試験結果も極めて良好である。

以上のごとく真空アークメルト法は健全な鋼塊を製造するのに非常に有効である。

(38) 溶鉄中の磷、炭素、酸素間の平衡について

(脱磷反応に関する研究—I)

東北大学工学部

工博 ○萬谷志郎・工博 的場幸雄

Equilibrium of Phosphorus, Carbon and Oxygen in Liquid Iron.

(Study of dephosphorization equilibrium—I)

Dr. Shiro BAN-YA and Dr. Sachio MATOBA.

I. 結 言

鉄鋼材料中には常に微量の磷が含有され、製鋼過程においてこれを有効に酸化除去することは重要な課題の一つであり、塩基性操業における溶鉄相-鋼滓相間の磷の分配平衡についてはすでに多くの研究が報告されて来たが、各成分の物理化学的挙動に関する充分な認識がないため、その結果は必ずしも充分の一致をみていない。また最近では J. B. BOOKEY, F. D. RICHARDSON & A.

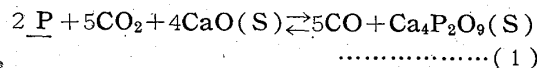
J. E. WELCH による H₂-H₂O 混合ガスと溶鉄中磷および磷酸カルシウム間の平衡関係、G. URBAIN による Fe-Ag 間の分配平衡などの報告がなされているが、最近の著しい製鋼技術の進歩に追従し得ないの感がある。特に LD 法、Kaldo 法、Rotor 法などの新製鋼法においては、脱炭反応に先行して脱磷反応を行なう事が必要とされ、溶鉄中磷、炭素、酸素間の平衡関係は重要な課題である。

著者らはさきに CO-CO₂ 混合ガスと溶鉄中炭素、酸素間の平衡関係を測定し本会に報告したが、これに磷を添加した系、すなわち CO-CO₂ 混合ガス (ガス相) と溶鉄中磷、炭素、酸素 (溶鉄相) および CaO-4CaO·P₂O₅ (固相、坩堝内壁) 間の平衡関係を測定し、溶鉄中磷、炭素、酸素間の関係に対する基礎資料を得ようとした。

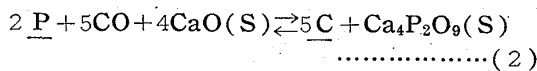
II. 反応生成物および反応式

平衡実験を行なうに先立つて、磷の最終的酸化生成物である磷酸カルシウムの形態を確認することは、反応式の決定上重要である。

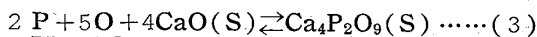
本研究では溶解坩堝として実験室で作製した純粋な CaO坩堝および磷酸カルシウム坩堝を使用した。数時間の溶解後、坩堝内壁を削り取つて粉末法による X線分析を行なつてみた。それによると M. A. BREDIG et al. により報告された 4CaO·P₂O₅ (tetracalcium phosphate) の解析線と 6本の一致した線を確認することが出来、反応生成物は 4CaO·P₂O₅ であり、坩堝内壁は CaO および 4CaO·P₂O₅ の混合物であることを確認出来た。CaO-P₂O₅ 系状態図によれば 1600°C 以下で遊離石灰存在の下では、安定相は CaO および 4CaO·P₂O₅ であり、両相はほとんど相互溶解度を持たず、その活量を 1 とすることが出来る。また相律によれば独立成分は 5、相は 4 であるから自由度は 3 で、温度、圧力および CO-CO₂ 混合ガスの比を決定すれば平衡関係は決まり、次の平衡式で示される。



$$K_1 = P_{CO}^5 / P_{CO_2}^5 \cdot a_P^2$$



$$K_2 = a_C^5 / a_P^2 \cdot P_{CO}^5$$



$$K_3 = 1/a_P^2 \cdot a_O^5$$

したがって本系における測定は、上述の条件が満足されるような範囲に限定され、その測定範囲は 1530°, 1560°, 1585°C なる温度で行ない、ガス混合比 P_{CO}/P_{CO₂} = 21~80, 炭素濃度 0.03~0.20%, 磷濃度 0.03~1.2% であり、坩堝は石灰-磷酸カルシウム坩堝を使用する。

III. 実験方法

実験装置および方法は著者らの前報¹⁾における純 Fe-C-O 系平衡測定とほぼ同様で、大略次のごとくである。

1. 実験装置

CO₂ ガスはボンベガスを用い、CO ガスは熱硫酸に蟻

酸を滴下して作り、各々充分洗滌してガス中不純物を除き、毛細管流量計で流量を調節して混合し、大略200cc/mnの割合で反応管内に送り込む。CO-CO₂ ガス混合比の検定は、液体空気を使用する減圧容量法により行なう。反応管は 38mm φ の不透明石英であり、溶解用加熱炉は 20 KVA の高周波炉を使用し、温度測定は光高温計を用いた。

2. 試料および坩堝

試料は電解鉄を真空溶解した純鉄 (15mm φ 丸棒)、実験室で溶製した白銑、および燐鉄を適宜配合し、1回の溶解に 20~30g を使用した。燐鉄は 2~3% の CO ガスを混合した A ガス気流中で電解鉄を溶解し、これに良質の赤燐を添加して溶製した 17% P の母合金である。溶解坩堝は実験室で作製した CaO 坩堝および燐酸カルシウムを使用した。CaO 坩堝は特に珪酸分の少ない特級沈降炭酸カルシウムを充分焼成した石灰粉より作製したものであり、燐酸カルシウム坩堝は上述のごとく作られた石灰坩堝内壁に第二燐酸アンモン{(NH₄)₂HPO₄}粉末を塗り付け 800~900°C で 4~5 時間加熱し、燐酸カルシウムで内壁を coating した坩堝である。

3. 実験操作

適宜に配合した試料を入れた坩堝を反応管内に装入し、反応管内のガス雰囲気を一混合比の CO-CO₂ ガスで置換後、高周波炉で加熱溶解し、4時間ガスを流した状態で実験温度に保持する。燐の酸化または還元される反応速度は、比較的速いことが解つたが、本研究のごとく固相を含む反応では、燐の変化量は最大 0.15~0.2% P が限度で、これ以上変化せしめるには極めて長時間を要する。したがって溶解時間は4時間を単位として打ち切り溶解の前後における燐の変化量より平衡値を決定した。溶解後は 3~4mm φ の石英管で吸引試料を2回採り、燐および炭素分析試料とした。本実験では試料吸引法、急冷法などで充分緻密な試料が得られなかつたため酸素分析は行なわなかつた。また Al を添加して試料中の酸素を固定化して急冷する方法は、著しい復燐を起すため分析試料として使用出来ないことを知つた。

IV. 実験結果および考察

1. 2P + 5CO₂ + 4CaO(S)

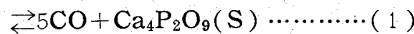


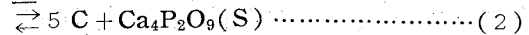
Fig. 1 は (1) 式における log P_{CO}/P_{CO₂} と -log %P との関係を示したもので、各温度における値は勾配約 -2/5 の直線関係にあり、上式が成立していることを示している。またこのことはこの組成範囲で質量作用の法則が適用されることを示しているもので HENRY の法則に活量の基準を取れば a_P = %P であり、上述の結果より直接、平衡恒数を求め得る。

$$\log K_1 (= P_{CO}^5 / P_{CO_2}^5 \cdot a_P^2) = 32,070/T - 7.960 \dots\dots\dots (1a)$$

$$\Delta F_1^\circ = -146,700 + 36.42T \dots\dots\dots (1b)$$

すなわち脱燐反応の温度勾配は非常に大きく、低温度程脱燐が促進されることを知り得る。

2. 2P + 5CO + 4CaO(S)



固体の CaO および 4CaO·P₂O₅ 存在の下における溶鉄中燐および炭素間の関係は (2) 式のごとくでありまた CO-CO₂ 混合ガスと溶鉄中炭素濃度との関係は、燐濃度の低い範囲では著者などの前報告¹⁾ Fe-C-O 系平衡とよく一致するゆえ、(1a) 式と純 Fe-C-O 系平衡値を組合せて (2) 式の平衡恒数を求めた。

$$\log K_2 (= a_C^5 / a_P^2 \cdot P_{CO}^5) = 69,860/T - 41.79 \dots\dots (2a)$$

$$\Delta F_2^\circ = -319,600 + 191.2T \dots\dots\dots (2b)$$

Fig. 2 は各温度における溶鉄中燐および炭素の関係を示したもので、図中点線は (2a) 式より求めた値であり、燐濃度の低い範囲では点線および実験結果はよく一致しているが、燐濃度の高い範囲では次第に炭素濃度の低い方へ偏位し、その偏位の度合は温度の低いほど大きい。この偏位は溶鉄中燐-炭素間の相互作用により説明される。図中実線は次報において求められた、炭素の活

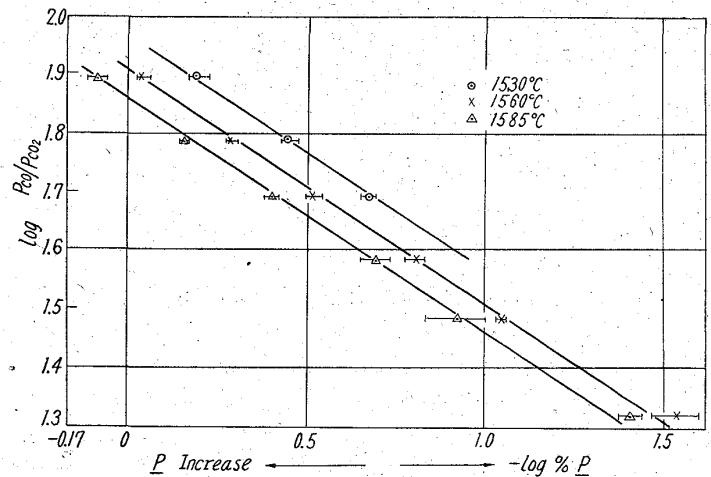


Fig. 1. Relation between the CO-CO₂ gas mixture and the phosphorus in liquid iron at 1530°, 1560° and 1585°C.

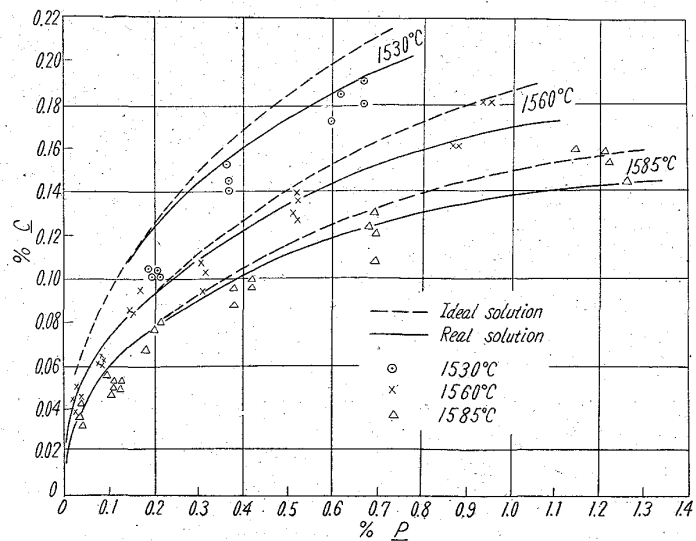
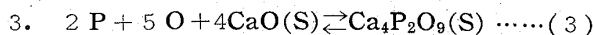


Fig. 2. Relation between the carbon and the phosphorus in liquid iron.

量係数におよぼす燐の影響をも加味して計算した値であり、実験結果および実線はよく一致する。また Fig. 2 によれば同一炭素量に対して温度の低い程平衡燐濃度は低くなる。すなわち低温度程脱炭反応に先行して脱燐反応を行ないやすいことを示している。



既述のごとく、本測定では酸素分析を行なわなかったが、著者らの前報告¹⁾における純 Fe-C-O 系平衡式と (1a) 式を組合せることにより (3) 式の平衡恒数が得られる。

$$\log K_3 (= 1/a_P^2 \cdot a_O^5) = 75,660/T - 31.77 \dots (3a)$$

$$\Delta F_3^\circ = -346,100 + 145.3T \dots\dots(3b)$$

すなわち脱燐反応は酸化性の強い程、温度の低い程促進される。(3a) 式より燐、酸素間の値を計算してみると、CaO-4CaO·P₂O₅(固相) 存在の下における燐の脱炭力は、炭素のそれにほぼ近いことが知られる。また(3a)(3b)式の値は BOOKEY, RICHARDSON & WELCH²⁾ などが H₂-H₂O 混合ガスとの平衡より求めた値と大略一致する。

文 献

- 1) 万谷, 的場: 鉄と鋼, 46 (1960) No. 3, p. 237
- 2) J. B. BOOKEY, F. D. RICHARDSON & A. J. E. WELCH: J. Iron & Steel Inst.(U.K.) 171 (1952), p. 404

(39) 溶鉄中炭素、酸素の活量係数におよぼす燐の影響について

(脱燐反応に関する研究—II)

東北大学工学部 P. 399~400
工博○萬谷志郎・工博 的場幸雄

Effect of Phosphorus on Activity Coefficients of Carbon and Oxygen in Liquid Iron.

(Study of dephosphorization equilibrium—II)

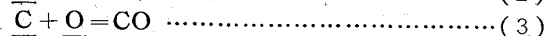
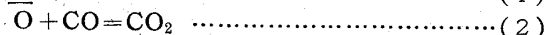
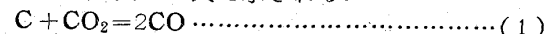
Dr. Shiro BAN-YA, and Dr. Sachio MATOBA.

I. 緒 言

溶鉄中の炭素の活量係数は燐添加により増大する。すなわち同一組成の CO-CO₂ 混合ガス下における炭素濃度は燐添加により減少し、またその影響の度合は温度の低い程大きくなることはすでに前報における結果より推察されるが、前報における測定の組成範囲は最大で炭素濃度 0.2% C, 燐濃度 1.2% P 程度であり、測定上における相対誤差が大きく、充分信頼するに足る結果が得られなかつたので、さらに炭素濃度の高い範囲で燐濃度の広い範囲について CO-CO₂ 混合ガスと溶鉄中炭素、酸素間の平衡関係を測定し燐-炭素、燐-酸素間の相互作用係数を求めた。

その測定範囲は実験温度 1510, 1560, 1610°C, ガス混合比 P²CO/P_{CO₂} = 288~254, 炭素濃度 0.5~0.27%, 燐濃度 0.5~5.5% であり、この測定範囲では溶鉄中燐は酸化除去されず、溶解の前後において濃度変化はない。したがって燐は直接、化学反応には関与せず、坩堝

は中性の MgO 坩堝を使用し得、反応式は純 Fe-C-O 系平衡と同様、次の 3 式で示される。



燐添加による上式の見掛上の平衡恒数の変化に、多元系溶液における WAGNER の近似式を利用して、炭素および酸素の活量係数におよぼす燐の影響を求め得る。

II. 実験方法

実験方法および使用材料は前報に既述したものと同様故、2, 3 異なる点について述べる。

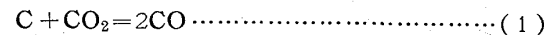
溶解坩堝は内径 15mm φ, 高さ 50mm の実験室で作製した MgO 坩堝を使用し、適宜配合した試料を 30~35g 装入して、一定の CO-CO₂ 混合ガス下で 4~5 時間溶解する。

平衡到達後は高周波炉の電流を切り直ちに急冷するか、または石英管による試料吸引を 2 回行ない、各溶解について、燐、炭素、酸素の分析を行なつた。急冷試料の場合は表面の耐火物を削り落とし、偏析を避けるため中心より 4 等分し、1 個を燐、炭素分析試料に、残りを酸素分析試料にしたが、急冷試料は試料表面の状態が悪く酸素分析の再現性が良くなかつた。吸引試料 Al 線を封入した内径 4mm φ 程度の石英管により採取したもので、空孔のない緻密な分析試料が得られ、急冷法の場合より幾分酸素分析の再現性はよくなる。しかし本研究を通じての酸素量は 0.006~0.004% O 程度で酸素分析の再現性 ±0.0005% O に比較してその変化量が少なく、酸素の活量測定については十分な成果を期待することは出来なかつた。また酸素以外の他の成分については急冷法、吸引法の両法について何等の相違は認められなかつた。

III. 実験結果および考察

1. 炭素の活量係数におよぼす燐の影響について

CO-CO₂ 混合ガスと溶鉄中炭素の関係は (1) 式のごとくで、燐添加による見掛上の平衡恒数を K₁'', また HENRY の法則に活量の基準を取つた活量および活量係数を a_C, f_C とすると、WAGNER の式より次の関係が得られる。



$$K_1'' = P_{CO}^2 / P_{CO_2} \cdot \%C \dots\dots(1a)$$

$$\log a_C = \log \%C + \log f_C^{(O)} + \log f_C^{(C)} + \log f_C^{(P)} \dots\dots(1b)$$

ただし f_C⁽ⁱ⁾ は炭素の活量係数におよぼす i 成分の影響実験結果によると log K₁'' の値は燐濃度の増加により次第に増加し、その傾向は低温度程大きい。これらの結果より (1b) 式から炭素の活量係数におよぼす燐の影響を求め得る。(1b) 式において f_C^(O) は本実験のごとく酸素量の低い範囲では 1 とみてよく、また a_C, f_C^(C) の値は著者らの純 Fe-C-O 系平衡測定¹⁾ より与えられる。Fig. 1 はこのようにして求めた炭素の活量係数におよぼす燐の影響 log f_C^(P) と溶鉄中燐濃度 N_P (mole fraction)

との関係を示したもので、log f_C^(P) の値は低温度程大きく大略 0.007N_P (約 4% P) まで直線的に増加する。この直線部分を示す実験式として次式を得た。