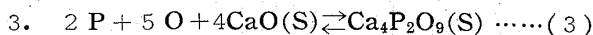


量係数におよぼす燐の影響をも加味して計算した値であり、実験結果および実線はよく一致する。また Fig. 2 によれば同一炭素量に対して温度の低い程平衡燐濃度は低くなる。すなわち低温度程脱炭反応に先行して脱燐反応を行ないやすいことを示している。



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<sup>1)</sup>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·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(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 & WELCH<sup>2)</sup> などが H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 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)

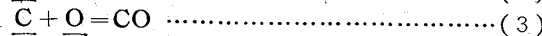
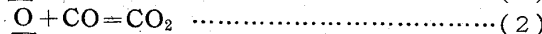
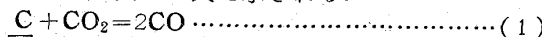
Dr. Shiro BAN-YA, and Dr. Sachio MATOBA.

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-CO<sub>2</sub> 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-CO<sub>2</sub> 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 P<sup>2</sup>CO/P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 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。

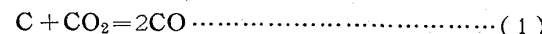
溶解坩堝は内径 15mm φ, 高さ 50mm の実験室で作製した MgO 坩堝を使用し、適宜配合した試料を 30~35g 装入して、一定の CO-CO<sub>2</sub> 混合ガス下で 4~5 時間溶解する。

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-CO<sub>2</sub> 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 K<sub>1</sub>'', 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<sub>C</sub>, f<sub>C</sub> 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<sub>C</sub><sup>(i)</sup> 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 K<sub>1</sub>'' 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<sub>C</sub><sup>(O)</sup> 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<sub>C</sub>, f<sub>C</sub><sup>(C)</sup> の値は著者らの純 Fe-C-O 系平衡測定<sup>1)</sup> 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<sub>C</sub><sup>(P)</sup> と溶鉄中燐濃度 N<sub>P</sub> (mole fraction)

との関係を示したもので、log f<sub>C</sub><sup>(P)</sup> の値は低温度程大きく大略 0.007N<sub>P</sub> (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。

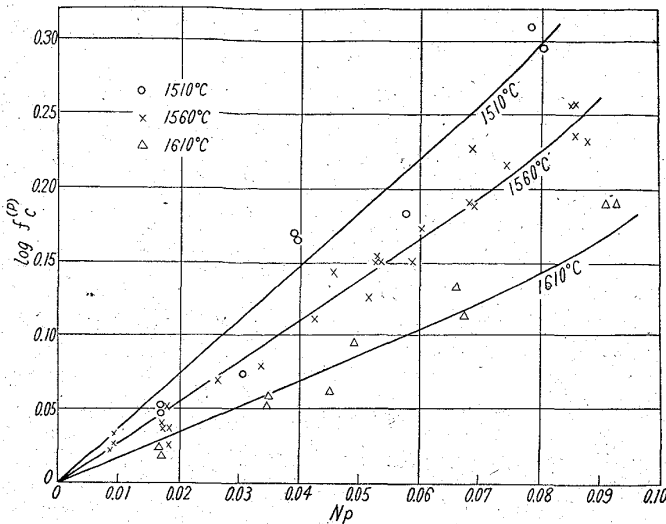


Fig. 1. Effect of phosphorus on the activity coefficient of the carbon in liquid iron.

$$\epsilon_C^P = \frac{\partial \log f_C^{(P)}}{\partial N_P} = 66,500/T - 33.6 \dots < 0.007 N_P \dots (4)$$

上述の関係を重量百分率濃度について再計算すれば次式を得る。

$$e_C^P = \frac{\partial \log f_C^{(P)}}{\partial \%P} = 1,190/T - 0.608 \dots < 4 \%P \dots (5)$$

また WAGNER によれば稀薄溶液では  $\epsilon_C^P = e_C^P$  なる関係が成立するとされ、これより燐の活量係数におよぼす炭素の影響を求めると次式のごとくである。

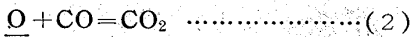
$$e_C^P = \frac{\partial \log f_C^{(P)}}{\partial \%C} = 3,070/T - 1.57 \dots (6)$$

上述の値は各温度につき下記のごとく求められる。

	$\epsilon_C^P = \epsilon_C^P$	$e_C^P$	$e_C^P$
1510°C	3.70	0.059	0.152
1560°C	2.68	0.041	0.105
1610°C	1.72	0.024	0.060

2. 溶鉄中の酸素の活量におよぼす燐の影響

CO-CO<sub>2</sub>混合ガスと溶鉄中酸素の関係は(2)式のごとく燐添加による見掛上の平衡恒数を K<sub>2</sub>' また HENRY の法則に活量の基準をおいた時の活量および活量係数を a<sub>0</sub>, f<sub>0</sub> とすれば次式のごとく示される。



$$K_2' = P_{CO_2} / P_{CO} \cdot \%O \dots (2a)$$

$$\log a_0 = \log \%O + \log f_0^{(O)} + \log f_0^{(C)} + \log f_0^{(P)} \dots (2b)$$

ただし f<sub>0</sub><sup>(O)</sup> は酸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 K<sub>2</sub>' は酸素分析のばらつきが大きいのでその結果は可成分散しているが全体として燐濃度の増加により次第に増大する。前述と同様の方法により

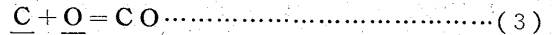
f<sub>0</sub><sup>(O)</sup> = 1 として(2b)式より log f<sub>0</sub><sup>(P)</sup> の値を求めると大部分の値は log f<sub>0</sub><sup>(P)</sup> = 0 の付近にばらついているが、全体として燐濃度の増加により次第に正の方向に偏位しており、溶鉄中酸素の活量係数におよぼす燐の影響は小さく、その値は正であることが知られる。ばらつきが大きいので十分な信頼度はないが、上述の結果より次式を求めた。

$$e_0^P = \frac{\partial \log f_0^{(P)}}{\partial P} = +0.004 \dots (7)$$

なおこの値として J. PEARSON & E. T. TURKDOGAN は -0.032, N. P. LEVENTS & A. M. SAMARIN は -0.044 を, D. DUTILLOY & J. CHIPMAN は +0.07 と全く逆の結果を報告しており、また燐濃度約 2% まで行なつた三本木, 小泉の最近の報告では log f<sub>0</sub><sup>(P)</sup> = 0 としており、著者らの結果は三本木, 小泉の結果に近い。

3. 溶鉄中炭素, 酸素の積 (%C × %O = m'') について

溶鉄中炭素, 酸素間の反応は次式で示される。



既述のごとく溶鉄中炭素および酸素の活量係数におよぼす燐の影響は正であるから、炭素, 酸素の積 (%C × %O = m'') は燐濃度の増加による次第に低下する。Fig. 2 はこの関係を示したもので、Fig. 2 の結果は実験式として次のごとく示される。

$$m'' (= \%C \times \%O) = m' - 0.00026 \%P$$

ただし m' は純 Fe-C-O 系における炭素, 酸素の積

文 献

- 1) 万谷, 的場: 鉄と鋼, 46 (1960) 3, p. 237

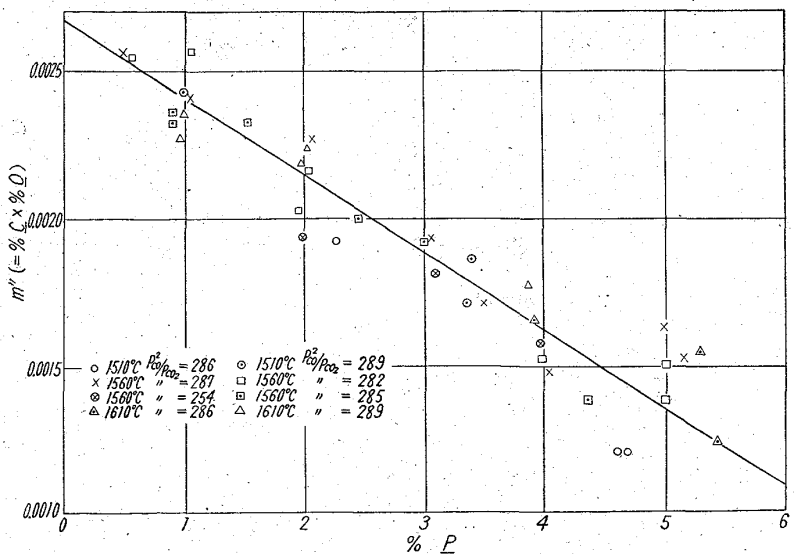


Fig. 2. Effect of phosphorus on the carbon and oxygen products in liquid iron.