

溶鉄中磷・炭素・酸素間の化学平衡について*

(脱磷反応に関する研究—I)

万谷志郎**・的場幸雄***

Equilibrium of Phosphorus, Carbon and Oxygen in Liquid Iron.

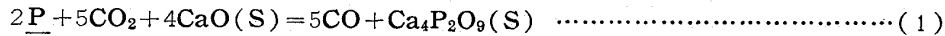
(Study of dephosphorization equilibrium—I)

Shiro BAN-YA and Sachio MATOBA

Synopsis:

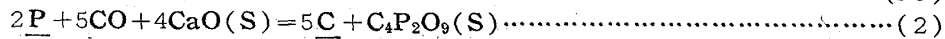
Equilibrium of phosphorus-carbon-oxygen in liquid iron in contact with a mixture of solid calcium phosphate and calcium oxide was studied in a controlled gas atmosphere of CO-CO₂ gas mixture in the range of 0.03~1.2% of phosphorus in liquid iron at 1530°C, 1560°C, and 1585°C. It was found that the stable phase of calcium phosphate was of tetracalcium phosphate, 4CaO·P₂O₅, at the presence of free lime in this experiments.

The results obtained were summarized as follows:



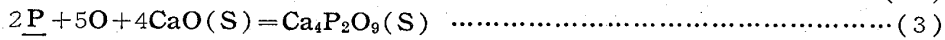
$$\log K_1 (= P_{\text{CO}}^5 / P_{\text{CO}_2}^5 \cdot a_{\text{P}}^2) = 32,070/T - 7.960 \quad (1b)$$

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



$$\log K_2 (= a_{\text{C}}^5 / a_{\text{P}}^2 \cdot P_{\text{CO}}^5) = 69,860/T - 41.79 \quad (2b)$$

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



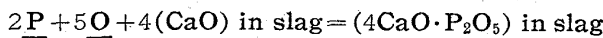
$$\log K_3 (= 1/a_{\text{P}}^2 \cdot a_{\text{O}}^5) = 75,660/T - 31.77 \quad (3b)$$

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

I. 緒言

鉄鋼材料中には常に微量の磷が含まれており、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とされている。

塩基性操業における脱磷反応は下記のごとく示され、



$$K = a_{4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5} / a_{\text{P}}^2 \cdot a_{\text{O}}^5 \cdot a_{\text{CaO}}^4$$

磷の溶鉄相-鋼滓相間の分配平衡についてはすでに多くの研究^{1)~3)}がなされて来たが、溶鉄相、鋼滓相中各成分の物理化学的挙動についての十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. BOOKY, F. D. RICHARDSON & A. E. WELCH⁴⁾ による H₂-H₂O 混合ガスと溶鉄中磷および酸磷カルシウム間の平衡関係、G. URBAIN⁵⁾ による Fe-Ag 間の分配平衡などの研究がなされているが、最近のいちじるしい製鋼技術の進歩に追従し得ないの感がある。特に L.D. 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ことが必要とされ、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誌に報告⁶⁾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て、溶鉄中磷、炭素、酸素間の平衡関係に関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。脱磷反応については、従来 tetracalcium phosphate (4CaO·P₂O₅) および tricalcium phosphate (3CaO·P₂O₅) として取扱う二説があり、充分な意見の一致をみていない。本研究においては溶解用坩堝として、実験室で作製した純粋な石灰坩堝および磷

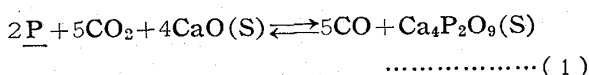
* 昭和37年4月本会講演大会にて発表

** 東北大学工学部金属工学科, 工博

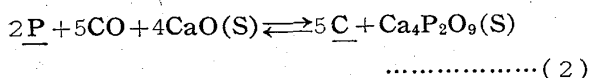
*** 富士製鉄株式会社, 工博

酸カルシウム坩堝を使用した。数時間の平衡実験後、坩堝内壁を削り取つて粉末法によるX線分析を行ない、燐酸カルシウムの形態について検討を行なつた。その結果によると M. A. BREDIG, H. FRANK & H. FÜLDNER⁷⁾ により測定された tetracalcium phosphate ($4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) 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 $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ であり、坩堝内壁は CaO および $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ の混合物であることを確認することが出来た。

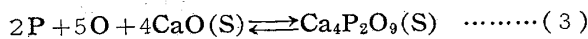
$\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系状態図によれば、 1600°C 以下で遊離石灰存在の下では、安定相は CaO および $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ であり、両相はほとんど相互溶解度を持たず、したがつてその活量を1とすることが出来る。また相律によれば独立成分は5、相は4であるから、自由度は3となり、温度、圧力および $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガスの比を決定すれば平衡関係は決定し、その反応式および平衡恒数は下記のごとく示される。



$$K_1 = P_{\text{CO}}^5 / P_{\text{CO}_2}^5 a_{\text{P}}^2$$



$$K_2 = a_{\text{C}}^5 / a_{\text{P}}^2 \cdot P_{\text{CO}}$$



$$K_3 = 1 / a_{\text{P}}^2 \cdot a_{\text{O}}^5$$

したがつ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、その測定範囲は実験温度 1530°C , 1560°C , 1585°C , ガス混合比 $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} = 21 \sim 80$, 炭素濃度 $0.03 \sim 0.20\%$, 燐濃度 $0.03 \sim 1.2\%$ であり、溶解坩堝は石灰-燐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告⁶⁾における純 $\text{Fe}-\text{C}-\text{O}$ 系平衡測定とほぼ同様な故、その大略を記すれば次のごとくである。

1) 実験装置

CO_2 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 $200 \text{ cc}/\text{mn}$ の割合で反応管内に送り込む。 $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガス中の CO_2 ガス量の検定は、液体空気を使用する減圧容量法により行なう。反応管は内径 $38 \text{ mm } \phi$ の不透明石英製であり、溶解用加熱炉は 20 kVA 水銀間隙式高

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融した純鉄棒 ($15 \text{ mm } \phi$; $\text{Si} = 0.01\%$, $\text{Mn} = 0.008\%$, $\text{P} = 0.01\%$, $\text{S} = 0.002\%$) および実験室で溶製した白銦および燐鉄を適宜に配合し、一回の溶解に $20 \sim 30 \text{ g}$ を使用した。燐鉄は $2 \sim 3\%$ 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 $17\% \text{ P}$ の母合金である。

溶解坩堝は内径 $15 \text{ mm } \phi$ 高さ 30 mm の実験室で作製した石灰坩堝および燐酸カルシウム坩堝を使用した。石灰坩堝は原料中に珪石分が含まれていると calcium silico-phosphate ($9\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SiO}_2$) のような複雑な燐酸塩を生成するため、特に珪石分の少い特級沈降炭酸カルシウム (SiO_2 , trace) を充分焼成した石灰粉より作製した。また燐酸カルシウム坩堝は上述のごとく作製した純石灰坩堝内壁に第二燐酸アンモン [$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$] の粉末約 0.25 g を塗り付け $800 \sim 900^\circ\text{C}$ で $4 \sim 5 \text{ h}$ 加熱し、燐酸カルシウムで坩堝内壁を覆つた坩堝である。このようにして作製した燐酸カルシウム坩堝は、使用前においては tricalcium phosphate などをも含んだものであるが、平衡実験後はすべて tetracalcium phosphate に変化していることをX線分析により確めた。

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定混合比の $\text{CO}-\text{CO}_2$ ガスで置換後、高周波炉にて加熱溶解し、 15 mn 後には実験温度まで上げ、ガスを流した状態で 4 h 程度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実験の結果解つたが、本研究のごとく互に溶解度を持たない固相を含む反応では燐の変化量は最大 $0.15 \sim 0.2\%$ 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。それ故溶解時間は 4 h を単位として打ち切り、燐配合量よりの量的変化および方向を知ることにより、溶解を繰り返して平衡値を求めた。溶解後は $3 \sim 4 \text{ mm } \phi$ の石英管で吸引試料を二回採り、燐および炭素分析試料とした。本研究では試料吸引法、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 を添加して試料中酸素を固定して急冷する方法は、いちじるしい復燐反応を起すため分析試料として使用出来ないことを知つた。

4) 試料分析

吸上げ試料は表面の酸化膜を取去つてから旋盤で削り、燐および炭素分析試料とした。炭素分析は乾式燃焼重量法を、燐分析は燐モリブデン酸アンモンによる重量法により行なつた。

IV. 実験結果

上述の方法により 1530, 1560, 1585°C の各温度について測定を行なつたが、大略平衡に達していたと思われる

結果を Table 1, 2, 3 に、またその結果を Fig.1~4 に示した。既述のごとく実実験における磷の溶解前後における変化量は最大 0.2%P 程度であるため磷濃度が高くなり 1% を越すと、その相対的磷変化量が減少し、測定が困難になる故磷濃度 1% 程度に測定範囲を止めた。また充分緻密な分析試料が得られなかつたため酸素分析は行なわなかつた。

V. 測定結果の考察

1. CO-CO₂ 混合ガスと溶鉄中磷の平衡関係

CO-CO₂ 混合ガスと溶鉄中磷および固体の CaO-4CaO·P₂O₅ 間の反応式

および平衡恒数は下記のごとく (1), (1a) 式で示され、ガス混合比と溶鉄中磷濃度の関係は (1a) 式より対数関係により (1a') 式のごとく示される。

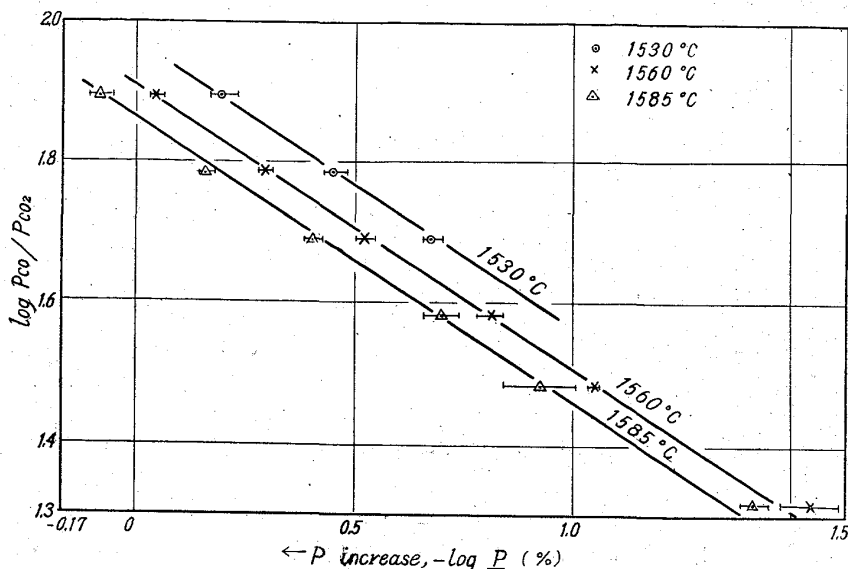
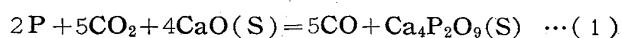


Fig. 1. Relation between CO-CO₂ gas mixture and phosphorus in liquid iron at 1530, 1560 and 1585°C.

Table 1. Experimental results, 1585°C

In the heats marked with an asterisk lime crucibles, were used, and in the other heats calcium phosphate crucibles.

Sample No.	Gas ratio P_{CO}/P_{CO_2}	Initial		Final		$\log K_1'$ ($= P_{CO}^5 / P_{CO_2}^5 \% P^2$)	$\log K_2'$ ($= \% C^5 / P_{CO}^5 \% P^2$)
		%C	%P	%C	%P		
BP 57*	20.8	0.06	0.16	0.043	0.036	9.482	-3.843
BP 58	20.8	0.06	0.10	0.036	0.038	9.435	-4.276
BP 59	20.8	0.06	0.05	0.032	0.042	9.348	-4.618
BP 46*	30.5	0.07	0.21	0.052	0.136	9.151	-4.617
BP 49*	30.5	0.07	0.21	0.051	0.118	9.274	-4.535
BP 47	30.5	0.07	0.16	0.049	0.118	9.274	-4.622
BP 48	30.5	0.07	0.10	0.054	0.099	9.427	-4.259
BP 50	30.5	0.07	0.11	0.050	0.145	9.095	-4.757
BP 51	30.5	0.07	0.13	0.048	0.106	9.367	-4.574
BP 38*	38.4	0.09	0.32	0.079	0.222	9.227	-4.149
BP 39	38.4	0.09	0.25	0.076	0.203	9.305	-4.155
BP 40	38.4	0.09	0.17	0.066	0.183	9.395	-4.372
BP 67*	49.2	0.14	0.50	0.095	0.377	9.306	-4.221
BP 76*	49.2	0.14	0.55	0.095	0.418	9.216	-4.310
BP 70	49.2	0.14	0.45	0.096	0.418	9.216	-4.287
BP 73	49.2	0.14	0.40	0.088	0.380	9.299	-4.394
BP 97*	61.1	0.12	0.79	0.130	0.697	9.244	-4.081
BP 101	61.1	0.16	0.67	0.121	0.697	9.244	-4.237
BP 106	61.1	0.14	0.74	0.107	0.692	9.250	-4.498
BP 107	61.1	0.16	0.70	0.123	0.684	9.260	-4.185
BP 113*	78.4	0.18	1.33	0.162	1.13 ₆	9.361	-4.035
BP 114	78.4	0.26	1.20	0.154	1.22 ₁	9.298	-4.208
BP 116	78.4	0.21	1.25	0.147	1.26 ₂	9.269	-4.338
BP 120	78.4	0.21	1.28	0.159	1.21 ₁	9.305	-4.131

Table 2. Experimental results, 1560°C.
In the heats marked with an asterisk lime crucibles were used, and in the other heats calcium phosphate crucibles.

Sample No.	Gas ratio P_{CO}/P_{CO_2}	Initial		Final		$\log K_1'$ ($= P_{CO}^5/P_{CO_2}^5\%P^2$)	$\log K_2'$ ($= \%C^5/P_{CO}^5\%P^2$)
		$\%C$	$\%P$	$\%C$	$\%P$		
BP 53*	20.8	0.06	0.12	0.037	0.032	9.584	-4.067
BP 54	20.8	0.06	0.06	0.049	0.025	9.799	-3.245
BP 54'	20.8	0.06	0.06	0.045	0.034	9.532	-3.695
BP 55	20.8	0.06	0.02	0.043	0.025	9.799	-3.526
BP 43*	30.5	0.08	0.16	0.063	0.093	9.481	-3.870
BP 44	30.5	0.08	0.11	0.062	0.089	9.519	-3.866
BP 52	30.5	0.08	0.09	0.063	0.088	9.529	-3.822
BP 45	30.5	0.08	0.06	0.064	0.091	9.500	-3.816
BP 35*	38.4	0.08	0.22	0.085	0.147	9.585	-3.632
BP 36	38.4	0.08	0.18	0.086	0.149	9.574	-3.618
BP 37	38.4	0.08	0.13	0.075	0.168	9.469	-4.019
BP 69	49.2	0.16	0.35	0.100	0.318	9.454	-3.961
BP 72	49.2	0.16	0.30	0.106	0.286	9.546	-3.743
BP 75	49.2	0.16	0.28	0.091	0.315	9.462	-4.158
BP 96*	61.1	0.14	0.59	0.126	0.523	9.493	-3.900
BP 100	61.1	0.18	0.50	0.139	0.520	9.498	-3.682
BP 104	61.1	0.18	0.54	0.128	0.509	9.517	-3.842
BP 105	61.1	0.16	0.55	0.136	0.523	9.493	-3.734
BP 112*	78.4	0.20	1.00	0.159	0.879	9.584	-3.853
BP 115	78.4	0.27	0.90	0.158	0.874	9.589	-3.862
BP 117	78.4	0.23	0.97	0.181	0.961	9.506	-3.648
BP 118	78.4	0.23	0.94	0.181	0.932	9.533	-3.622

Table 3. Experimental results, 1530°C.
In the heats marked with an asterisk lime crucibles were used, and in the other heats calcium phosphate crucibles.

Sample No.	Gas ratio P_{CO}/P_{CO_2}	Initial		Final		$\log K_1'$ ($= P_{CO}^2/P_{CO_2}^5\%P^2$)	$\log K_2'$ ($= \%C^5/P_{CO}^5\%P^2$)
		$\%C$	$\%P$	$\%C$	$\%P$		
BP 65*	49.2	0.18	0.27	0.103	0.211	9.810	-3.541
BP 68	49.2	0.18	0.23	0.111	0.222	9.746	-3.423
BP 71	49.2	0.18	0.20	0.107	0.202	9.848	-3.420
BP 74	49.2	0.18	0.18	0.103	0.213	9.802	-3.549
BP 98*	61.1	0.16	0.42	0.128	0.334	9.883	-3.475
BP 99	61.1	0.20	0.33	0.144	0.371	9.791	-3.311
BP 102	61.1	0.16	0.40	0.152	0.366	9.803	-3.183
BP 103	61.1	0.20	0.38	0.140	0.367	9.801	-3.363
BP 109	78.4	0.21	0.70	0.170	0.593	9.925	-3.366
BP 110	78.4	0.30	0.61	0.179	0.669	9.821	-3.358
BP 111	78.4	0.26	0.68	0.184	0.622	9.884	-3.236
BP 119	78.4	0.26	0.66	0.190	0.673	9.816	-3.234

$$K_1 = P_{CO}^5/P_{CO_2}^5 \cdot a_P^2 \dots\dots\dots (1a)$$

$$\log P_{CO_2}/P_{CO} = -1/5 \cdot \log K_1 - 2/5 \log a_P$$

$$\dots\dots\dots (1a')$$

Fig. 1 は $\log P_{CO_2}/P_{CO}$ と $\log \%P$ との関係を示し

たもので、この関係は各温度につき勾配約 -2/5 の直線関係にあり、上式がよく成立していることを示している。しかし図中 1560°C、および 1585°C における右端の2点のみは幾分燐濃度の低い方へ偏位しているが、この付近では溶鉄中酸素濃度が高く、酸素による影響が幾

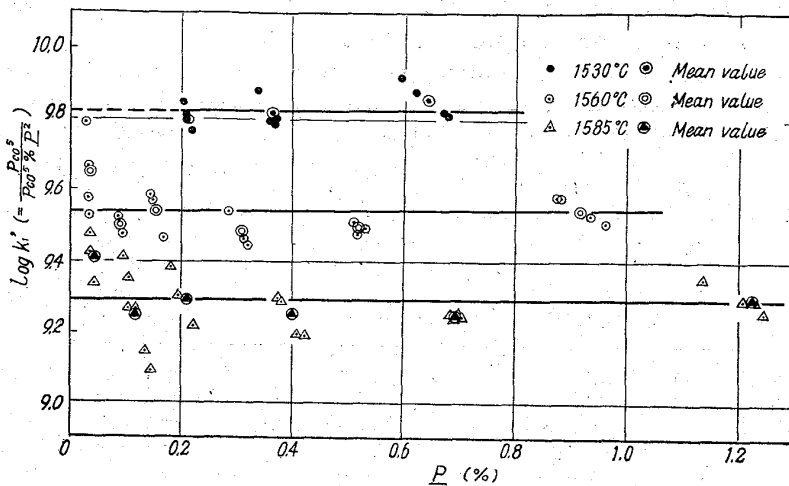


Fig. 2. Effect of phosphorus concentration on $\log K_1'$.

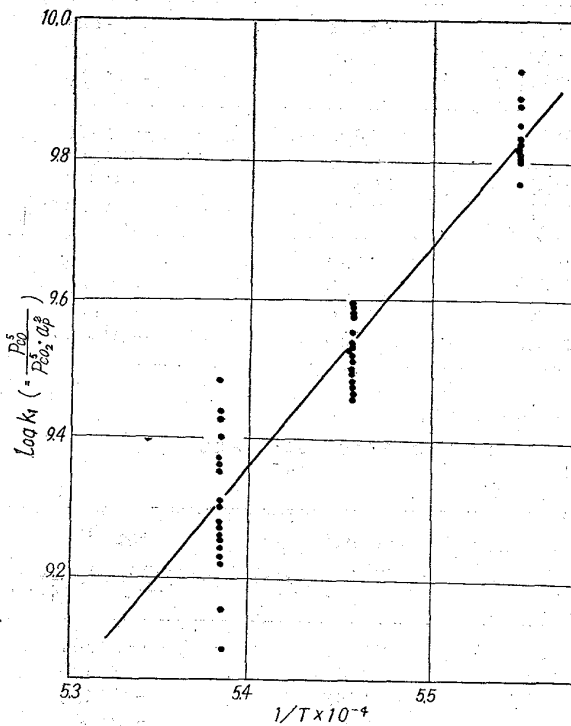


Fig. 3. Relation between $\log K_1$ and $1/T$.

分現われているものと思われる。このことから逆に溶鉄中酸素の活量係数におよぼす磷の影響は正であることが推測される。

また Fig. 2 は (1) 式の見掛け上の平衡恒数 $\log K_1'$ ($= P_{CO}^5 / P_{CO_2}^5 \cdot \%P^2$) と溶鉄中磷濃度との関係を示したもので、既述の磷濃度の最も低い二測定を除けば、 $\log K_1'$ の値は実験誤差の範囲で水平な直線関係にあるとみることが出来る。

以上のことはこの実験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、無限稀薄溶液に活量の基準を取れば $a_P = \%P$ である故、これらの値より直接平

衡恒数 $\log K_1$ を求め得る。(1)式平衡恒数の温度勾配を示せば Fig. 3 のごとくでありこれらの関係より次式を得た。

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

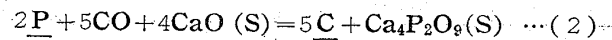
$$\Delta F_1^0 = -146,700 + 36.42T \dots\dots\dots (1c)$$

ただし $\%P \rightarrow 0$, $a_P / \%P \rightarrow 1$

すなわち脱磷反応の温度函数は非常に大きく、低温度、強酸化性である程、脱磷反応が促進されることを知り得る。

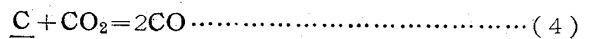
2) 溶鉄中磷および炭素の関係

固体の CaO および $4CaO \cdot P_2O_5$ 存在の下における溶鉄中磷、炭素間の関係式および平衡恒数は (2), (2a) 式のごとく示され、



$$K_2 = a_C^5 / a_P^2 \cdot P_{CO} \dots\dots\dots (2a)$$

また平衡状態においては溶鉄中炭素と $CO-CO_2$ 混合ガス間には (4) 式が同時に成立する。(4)式の平衡恒数は著者らの前報⁶⁾により (4a) 式のごとくあたえられている。



$$\log K_4 (= P_{CO}^2 / P_{CO_2} a_C) = -7,558/T + 6.765 \dots\dots\dots (4a)$$

$$\Delta F_4^0 = 34,580 - 37.05T \dots\dots\dots (4b)$$

本研究における $CO-CO_2$ 混合ガスと溶鉄中炭素濃度との関係は、磷濃度の低い範囲では(4a)式によく一致するため(4a)式および(1b)式を組合せることにより(2)式の平衡恒数を求めた。

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

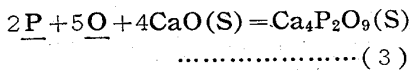
$$\Delta F_2^0 = -319,600 + 191.2T \dots\dots\dots (2c)$$

Fig. 4 は各温度における溶鉄中磷および炭素の関係を示したもので、図中点線は(2b)式より求めた値であり、磷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、磷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程大きい。この偏位は溶鉄中磷炭素間の相互作用により説明され、溶鉄中の炭素の活量係数は磷添加により増大し、その温度函数も可成り大きいことが推測される。しかし本研究における測定範囲では炭素濃度0.2%以下、磷濃度1.2%以下であるため、その相対的測定誤差が大きく、充分正確に相互作用係数を求めることが難しい。それ故これらの点につきさらに検討を加えたものが次報⁷⁾であり、これらの値をも加味して計算した結果がFig. 4中の実線であつて、測定結果および実線はほぼ満足すべき

一致が見られる。またFig. 4によれば、溶鉄中平衡燐濃度は同一炭素濃度に対して温度の低い程低濃度側に移行する。すなわち溶解温度の低い程脱炭反応に先行して有効に脱燐反応を進め得ることが解る。

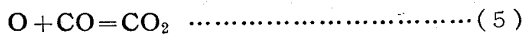
3) 溶鉄中燐および酸素の関係について

溶鉄中燐および酸素間の平衡関係式は(3)式のごとく示される。



$$K_3 = 1/a_P^2 \cdot a_O^5 \quad \dots\dots\dots (3a)$$

既述のごとく本研究においては充分緻密な分析試料が得られなかつたため酸素分析を行わず、(3)式に関する充分な検討を加えられないが、前述と同様に平衡状態においては溶鉄中酸素とCO-CO₂混合ガス間には同時に(5)式が成立し、その平衡恒数として著者らはさきに(5a)式⁹⁾を得た。



$$\log K_5 (= P_{CO_2} / P_{CO} \cdot a_O) = 8,718/T - 4.762 \quad \dots\dots\dots (5a)$$

$$\Delta F_5^0 = -39,880 + 21.78T \quad \dots\dots\dots (5b)$$

それ故(1b)式と(5a)式を組み合わせることにより(3)式の平衡恒数として次式を得た。

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

$$\Delta F_3^0 = -346,100 + 145.3T$$

上式より溶鉄中燐および酸素の関係を求め、同時に炭素の脱酸力と比較すればFig. 5のごとくである。すなわち固体のCaO-4CaO·P₂O₅存在の下における燐の脱酸力は、大略炭素のそれに近いことが知られる。特に燐の脱酸平衡は、炭素の場合より温度係数が大きく、低温度、低濃度側においては炭素以上に脱

Table 4. Standard free-energy change and equilibrium constant for the reaction (3), 2P + 5O + 4CaO(s) = Ca₄P₂O₉(s).

Investigators	Ban-ya, Matoba		Booky, Richardson, Welch	
	Temp. °C	ΔF ₃ ⁰	log K ₃	log K ₃
1530	-84,100	10.16	-86,900	10.52
1560	-79,800	9.48	-82,600	9.83
1585	-76,100	8.92	-78,900	9.27

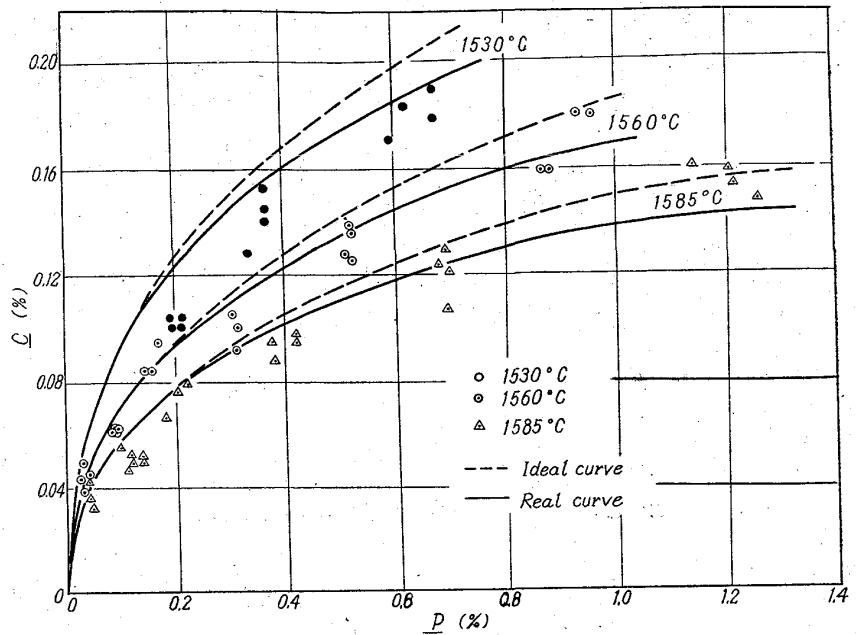


Fig. 4. Relation between carbon and phosphorus.

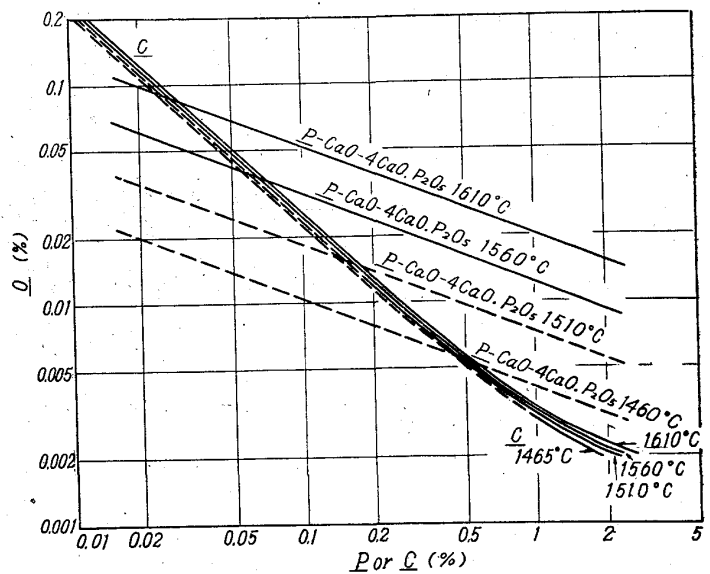


Fig. 5. Deoxidizing power of phosphorus and carbon.

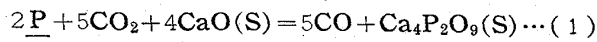
酸力が強いことは興味あることである。

また J. B. BOOKEY, F. D. RICHARDSON & A. J. E. WELCH⁹⁾らは H₂-H₂O 混合ガスと溶鉄中燐の平衡関係を測定し、これと M. N. DASTURE & J. CHIPMAN⁸⁾の測定値を組合せて(3)式の平衡恒数を提出しているが、この値を本実験結果と比較すればTable 4のごとくであり、両者の測定結果はほぼ一致していることが知られる。

VI. 結 言

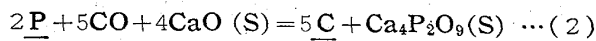
CO-CO₂ 混合ガスと溶鉄中燐、炭素、酸素および固体の燐酸カルシウム間の平衡関係を測定し、燐酸カルシウ

△の形態は tetracalcium phosphate ($4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) であることを確認した。またこれらの関係を示す平衡式として次式を得た。



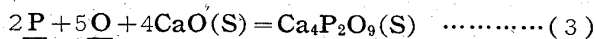
$$\log K_1 (= P_{\text{CO}}^5 / P_{\text{CO}_2}^5 \cdot a_{\text{P}}^2) = 32,070/T - 7.960 \dots (1b)$$

$$\Delta F_1^0 = -146,700 + 36.42T \dots (1c)$$



$$\log K_2 (= a_{\text{C}}^5 / a_{\text{P}}^2 \cdot P_{\text{CO}}^5) = 69,860/T - 41.79 \dots (2b)$$

$$\Delta F_2^0 = -319,600 + 191.2T \dots (2c)$$



$$\log K_3 (= 1/a_{\text{P}}^2 \cdot a_{\text{O}}^5) = 75,660/T - 31.77 \dots (3)$$

$$\Delta F_3^0 = -346,100 + 145.3T$$

終りに当り種々有益な助言を賜りました東北大学工学部金属工学科教授不破祐先生、実験遂行に協力した小幡昊志、仕幸三郎の両工学士、およびX線分析を御援助下さいました東北大学金属材料研究所広川吉之助博士に深く感謝します。
(昭和37年7月寄稿)

文 献

- 1) T. B. WINKLER & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 167 (1945), p. 111
- 2) P. VAJRAGUTA, A. G. QUERRELL & K. BALAJIVA: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 153 (1946), p. 115, 155 (1947), p. 563, 158 (1948), p. 505
- 3) W. A. FISHER & H. VON ENDE: Stahl u Eisen 72 (1952) p. 1398, 1946
- 4) J. B. BOOKEY, F. D. RICHARDSON & A. J. E. WELCH: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 171 (1952), p. 404
- 5) G. URBAIN: Rev. Mét., Oct (1959), p. 529
- 6) 万谷, 的場: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 925~932
- 7) M. A. BREDIG, H. H. FRANK & H. FÜLDNER: Zeitschrift. f. Electrochemie, 38 (1932), p. 158
- 8) M. N. DASTUR & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 185 (1949), p. 441
- 9) 万谷, 的場: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 399

シャルピー衝撃試験における試験片巾の影響*

(シャルピー衝撃試験における荷重-時間曲線の研究—III)

作井誠太**・中村正久**・布村成具**・藤原達雄***

Effect of Specimen-Width on Charpy-Impact Bending Test.

(Studies of load-time relations under Charpy impact test—III)

Seita SAKUI, Tadahisa NAKAMURA,

Shigetomo NUNOMURA and Tatsuo FUJIWARA

Synopsis:

The effect of the specimen width on the Charpy test was studied with specimens of hot-rolled mild steel and quenched-and-tempered medium carbon steel, by recording the load-time relations under impact bending. Results obtained were summarized as follows:

(1) The energy absorption in the ductile range was influenced by the specimen-width smaller than 4mm—the smaller the width, the lower the energy absorption per unit sectional area and it was found that the law of similarity was not satisfied in this case. On the contrary the maximum fiber fracture strength was almost constant for all the specimens, showing the applicability of the law of similarity.

(2) Maximum fiber bending stress in fracture was the largest in the temperature range where the absorption energy was decreased almost to minimum value and the load-time curve of type II designated by the authors in the previous papers was obtained. (Tetsu-to-Hagané 46 (1960) p. 141, 1538; Tetsu-to-Hagané Overseas, 1 (1961) p. 38).

* 昭和36年4月本会講演大会にて発表 ** 東京工業大学, 工博 *** 大同製鋼株式会社研究所, 工博