

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)

萬谷志郎**・的場幸雄***

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

(Study of dephosphorization equilibrium—II)

Shiro BAN-YA and Sachio MATOBA

Synopsis:

Equilibrium of CO-CO₂ gas mixtures of known composition with carbon and oxygen in liquid iron-phosphorus alloys have been studied in the range of 0.5~5.5%P in liquid iron at 1510°C, 1560°C and 1610°C. It has been found that the effects of phosphorus on the activity coefficients of carbon or oxygen in liquid iron can be expressed by the following equations.

1. The relationships between the activity coefficients of carbon or oxygen and phosphorus in liquid iron.

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

$$e_P^{(C)} = \partial \log f_P^{(C)} / \partial \% C = 3,070/T - 1.57 \dots \dots \dots \text{Very dil. Sol.}$$

$$e_O^{(P)} = \partial \log f_O^{(P)} / \partial \% P = +0.006 \dots \dots \dots < 5\% P$$

2. The products of carbon and oxygen in liquid iron decreases with increasing phosphorus content. (Received 31 July 1962).

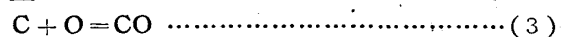
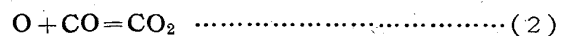
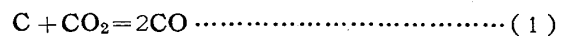
I. 緒 言

溶鉄中炭素，酸素の活量係数におよぼす添加元素の影響について最近多くの測定が行なわれ，炭素の活量については T. FUWA & J. CHIPMAN¹⁾ の広範な研究，F. D. RICHARDSON & W. E. DENNIS のクロウム，および著者らのニッケルおよびクロムに関する測定²⁾ があり，また酸素の活量については，T. P. FLORIDIS & J. CHIPMAN³⁾，坂尾，佐野⁵⁾；的場，桑名⁶⁾ の研究など数多くの成果をあげている。しかし鉄鋼材料の五元素の一つとして重要である燐については炭素に関する測定はまだまだなく，酸素の活量係数におよぼす影響については，J. PEARSON & E. T. TURKDOGAN⁷⁾；H. P. LEVENTS & A. M. SAMARIN⁸⁾ らのその影響が負であるとするもの，および D. DUTILLOY & J. CHIPMAN⁹⁾ の正とするものがあり，いまだ充分な結果が得られていない状態である。

著者らは前報¹⁰⁾において一定 CO-CO₂ 混合ガス下における平衡炭素量は燐添加により低下すること，すなわち炭素の活量係数は燐添加により増大し，その温度の影響もかなり大きいことを示した。しかし前報¹⁰⁾における

測定範囲では最高炭素濃度 0.2% C 程度であり，燐添加によりさらに低下し，そのため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えられなかつたので，さらに炭素濃度の高いガスポテンシャル下で，広い燐濃度範囲について，CO-CO₂ 混合ガスと溶鉄中炭素酸素間の平衡関係を測定し，そ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 $P_{CO}^2/P_{CO_2} = 288 \sim 254$ ，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濃度は酸化除去されず，溶解の前後において濃度変化はない。したがってその反応式は純 Fe-C-O 系平衡と同様つぎの3式で示され，溶解坩堝は中性の MgO 坩堝を使用し得る。



燐添加による上式の見掛け上の平衡恒数の変化に多元

* 昭和37年4月本会講演大会にて発表
昭和37年7月31日受付

** 東北大学工学部金属工学科 工博

*** 東北大学名誉教授(富士製鉄株式会社)工博

系における WAGNER の近似式¹¹⁾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した材料は前報告¹⁰⁾¹³⁾にて既述したものとほぼ同様である故、2, 3相違する点について述べる。

溶解用坩堝は実験室にて作製した内径 15mm ϕ 、高さ 50mm のマグネシヤ坩堝であり、これに電解鉄棒、白銑、燐鉄などを適宜配合して反応管内に装入し、一定温度、一定 CO-CO₂ 混合ガス雰囲気中で 4~5h 溶解して平衡に達せしめる。一回の溶解量は約 30~35g であり、ガス流量は 200cc/mn である。

平衡到達後は高周波炉の電流を切り、試料を下部に下げて直ちに急冷するか、または石英管による試料吸引を 2 回行ない、各溶解につき燐、炭素、酸素の分析を行なう。

急冷試料の場合は表面の耐火物を削り落とし、偏析の影響を避けるため中心より縦方向に 4 等分し、1 個を燐および炭素分析試料に、残りを酸素分析試料に使用したが、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

くなかった。石英管による試料吸引法はこれらの点を改善するため試みられたもので、試料採取管は内径約 4mm ϕ の石英管の下端を閉じて側面に小孔を設け、約 0.3g の純 Al 線を封入したものであり、試料を吸上げ直ちに水中急冷する。試料吸引法では空孔のない表面状態の緻密な分析試料がえられ、急冷法の場合より、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含有量は 0.006~0.004% O 程度であり、真空溶融法による酸素分析の再現性 $\pm 0.0005\% O$ に比較してその変化量が少く、酸素の活量係数測定については十分な成果を期待することはできなかった。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なんらの相違も認められなかった。

III. 実験結果

以上の方法により 1510, 1560, 1610°C の各温度について、燐濃度 5.5% まで測定を行なった結果を Table 1 および Table 2 に示す。Table 1 は急冷法によるもの、Table 2 は試料吸引法によるものである。

IV. 実験結果の考察

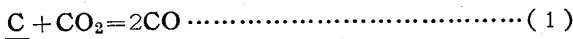
Table 1. Experimental results.

Temp. °C	Sample No.	P_{CO}^2 / P_{CO_2}	%C	%P	%O	$\log \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} \cdot \%C}$	$\log \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot \%O}$	$\log \frac{P_{CO}}{\%C \cdot \%O}$
1510	BP 121	286	0.450	2.26	—	2.803	—	—
1510	BP 122	286	0.448	2.29	—	2.805	—	—
1510	BP 123	286	0.360	4.69	0.0033	2.900	-0.015 ₃	2.916
1510	BP 124	286	0.347	4.59	0.0035	2.916	-0.001 ₃	2.916
1510	BP 129	286	0.525	1.76	—	2.736	—	—
1560	BP 80	287	0.463	0.50	0.0055	2.792	-0.202	2.590
1560	BP 79	287	0.443	1.03	—	2.811	—	—
1560	BP 81	287	0.460	1.04	0.0052	2.795	-0.179	2.617
1560	BP 82	287	0.416	2.07	—	2.839	—	—
1560	BP 83	287	0.420	2.07	0.0054	2.834	-0.192	2.643
1560	BP 84	287	0.373	3.05	—	2.886	—	—
1560	BP 87	287	0.376	3.06	0.0051	2.883	-0.173	2.711
1560	BP 88	287	0.362	3.51	0.0047	2.899	-0.135	2.763
1560	BP 85	287	0.352	4.02	0.0044	2.911	-0.111	2.800
1560	BP 86	287	0.323	5.00	—	2.948	—	—
1560	BP 89	287	0.326	5.14	0.0047	2.944	-0.135	2.811
1560	BP 90	254	0.419	0.53	—	2.872	—	—
1560	BP 91	254	0.377	1.98	0.0057	2.828	-0.164	2.664
1560	BP 95	254	0.345	1.97	0.0056	2.866	-0.154	2.713
1560	BP 93	254	0.339	3.11	0.0053	2.874	-0.132	2.741
1560	BP 94	254	0.316	3.95	0.0050	2.905	-0.105	2.800
1560	BP 92	254	0.342	2.65	—	2.870	—	—
1610	BP 125	286	0.337	2.84	—	2.929	—	—
1610	BP 126	286	0.357	2.59	—	2.904	—	—
1610	BP 127	286	0.274	5.44	—	3.018	—	—
1610	BP 128	286	0.286	5.29	0.0054	3.000	-0.193	2.805
1610	BP 130	286	0.328	3.90	—	2.941	—	—

Table 2. Experimental results.

Temp. °C	Sample No.	P_{CO}^2 / P_{CO_2}	%C	%P	%O	$\log \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} \cdot \%C}$	$\log \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot \%O}$	$\log \frac{P_{CO}}{\%C \cdot \%O}$
1510	BP 157	289	0.549	0.993	—	2.721	—	—
1510	BP 158	289	0.546	0.997	0.0045	2.723	-0.110	2.613
1510	BP 159	289	0.468	3.41	0.0039	2.790	-0.052	2.738
1510	BP 156	289	0.439	3.36	0.0039	2.818	-0.053	2.765
1560	BP 139	283	0.450	0.543	0.0057	2.789	-0.206	2.592
1560	BP 140	283	0.459	1.04	0.0056	2.790	-0.201	2.589
1560	BP 146	283	0.452	1.05	—	2.797	—	—
1560	BP 141	283	0.419	1.93	0.0048	2.829	-0.138	2.691
1560	BP 147	283	0.416	2.03	0.0052	2.833	-0.169	2.663
1560	BP 143	283	0.323	3.98	0.0047	2.942	-0.129	2.813
1560	BP 145	283	0.307	4.97	—	2.965	—	—
1560	BP 144	283	0.307	5.02	0.0045	2.965	-0.110	2.855
1560	BP 153	285	0.452	0.989	0.0052	2.800	-0.176	2.625
1560	BP 152	285	0.451	0.990	0.0051	2.801	-0.167	2.634
1560	BP 151	285	0.437	1.52	0.0053	2.815	-0.183	2.632
1560	BP 150	285	0.400	2.45	0.0050	2.853	-0.156	2.697
1560	BP 149	285	0.391	3.00	0.0049	2.863	-0.148	2.715
1560	BP 148	285	0.333	4.34	0.0041	2.933	-0.074	2.859
1610	BP 163	289	0.383	0.958	—	2.877	—	—
1610	BP 164	289	0.386	0.980	—	2.874	—	—
1610	BP 161	289	0.361	1.99	0.0062	2.903	-0.254	2.649
1610	BP 162	289	0.365	1.95	0.0060	2.898	-0.239	2.659
1610	BP 160	289	0.318	3.84	0.0055	2.958	-0.198	2.760

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) 式のごとくであり、燐添加による (1) 式の見掛け上の平衡恒数を K_1'' 、また無限稀薄溶液に活量の基準を取った場合の活量および活量係数を a_C , f_C とすれば WAGNER の式よりつぎの関係が得られる。



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

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

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
 Fig. 1 は (1) 式の見掛け上の平衡恒数 $\log K_1'' (= P_{CO}^2 / P_{CO_2} \%C)$ と燐濃度の関係を示している。Fig. 1

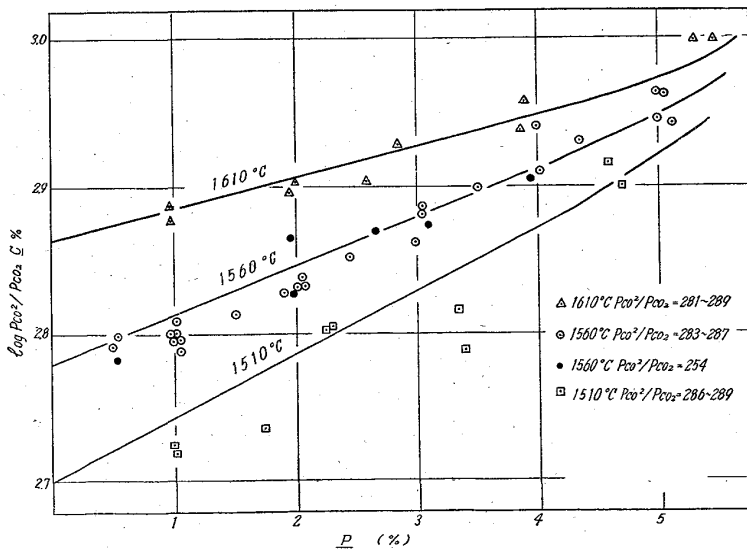


Fig. 1. Effect of phosphorus concentration on $\log K_1'' (= P_{CO}^2 / P_{CO_2} \%C)$.

によれば一定 CO-CO₂ 混合ガス下における平衡炭素量は燐添加により低下し、 $\log K_1''$ は増大する。なわち炭素の活量係数は燐添加より増大し、またその温度の影響も顕著であり低温程度大きいことが推測される。

本系における炭素の活量 a_C は WAGNER の式によれば (1b) 式のごとく示されるが、 $f_C^{(O)}$ の値は本実験のごとく酸素量の低い範囲では $f_C^{(O)} = 1$ とみてよく、(1a) 式および (1b) 式を組み合わせることにより炭素の活量係数におよぼす燐の影響 $f_C^{(P)}$ は下記のごとく求められる。

$$\log f_C^{(P)} = \log K_1'' - \log K_1 - \log f_C^{(C)}$$

上式における $\log K_1$ および $\log f_C^{(C)}$ は (1) 式の真の平衡恒数および鉄炭素二元系における炭

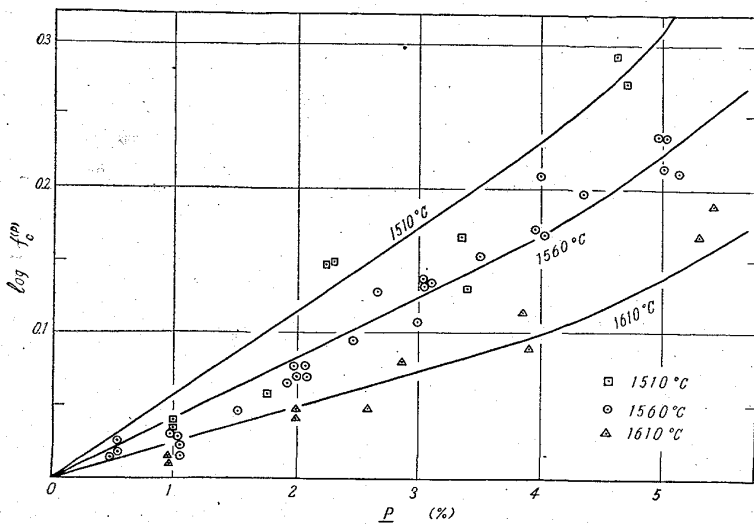


Fig. 2. Effect of phosphorus on activity coefficient of carbon.

素の活量係数であり著者らの前報¹⁰⁾告で与えられている。Fig. 2はこのようにして求めた炭系の活量係数におよぼす磷の影響 $\log f_C^{(P)}$ と溶鉄中磷濃度 (%P) との関係を示したもので、 $\log f_C^{(P)}$ の値は約 4% P までほぼ直線的に増加し、同一磷量については低温程度大きい。またこの直線部分の温度関数を示せば Fig. 3 のごとくであり、これらの関係を示す実験式として次式をえた。

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

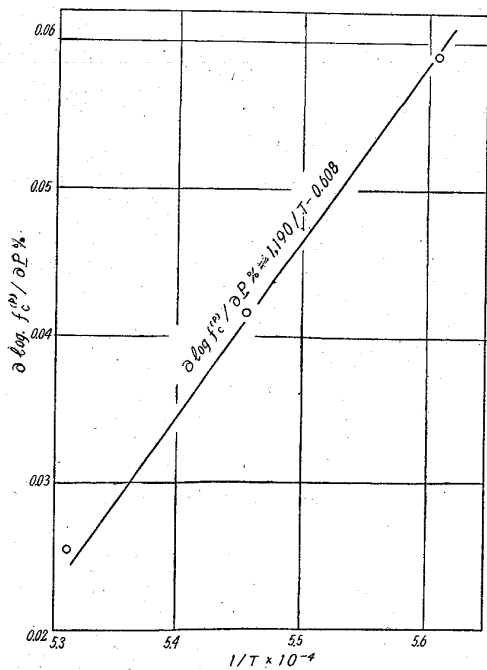


Fig. 3. Temperature function of interaction parameter $e_C^{(P)}$.

上述の関係をモル分率 (N_P) との関係について再計算すれば次式をえる。

$$\partial \log f_C^{(P)} / \partial N_P = 66,500/T - 33.6 \dots \dots \dots < 0.007 N_P \dots \dots \dots (5)$$

また WAGNER¹¹⁾ によれば稀薄溶液では $e_C^{(P)} = e_P^{(C)}$ なる関係が成立するとされ、これにより磷の活量係数におよぼす炭素の影響を求めれば次式のごとく得られる。

$$e_P^{(C)} = \partial \log f_P^{(C)} / \partial \%C = 3.070/T - 1.57$$

上述の値は各温度につき計算すれば下記のごとくである。

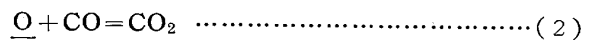
	$\partial \log f_C^{(P)} / \partial N_P$	$e_C^{(P)}$	$e_P^{(C)}$
1510°C	3.70	0.059	0.152
1560°C	2.68	0.041	0.105
1610°C	1.72	0.024	0.060

以上の結果から磷の活量係数におよぼす炭素の影響は正で、その温度の影響も大きいことが知られ、転炉製鋼法などにおいて脱磷を行なう場合、低温で炭素濃度の高い内に脱磷されやすいような条件を作ることが、有効に脱磷を行なう上に有利であることが知られる。

また前報告 (1) 式の平衡恒数を求めるに当つて $f_P^{(C)} = 1$ としたことは、上述の値から見ても 0.2% C 以下では実験誤差を考慮した場合充分妥当であることがわかる。

2) 溶鉄中酸素の活量係数におよぼす磷の影響

CO-CO₂混合ガスと溶鉄中酸素の関係は (2) 式のごとくで、磷添加による見掛け上の平衡恒数を K_2'' 、無限稀薄溶液に活量の基準をおいた時の酸素の活量および活量係数を a_o, f_o とすれば次式のごとく示される。



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

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

ただし $f_o^{(i)}$ は酸素の活量係数におよぼす i 成分の影響

Fig. 4 は (2) 式の見掛け上の平衡恒数 $\log K_2'' (= P_{CO_2} / P_{CO} \%O)$ と溶鉄中磷濃度との関係を示したものである。本研究における酸素量は 0.006~0.004% O の範囲であり、酸素分析の再現性 $\pm 0.0005\% O$ に比較して小さいため測定結果は多少分散しているが、 $\log K_2''$ は磷濃度の増加により次第に増大する。すなわち磷添加により平衡酸素量は低下することを示しており、またそ

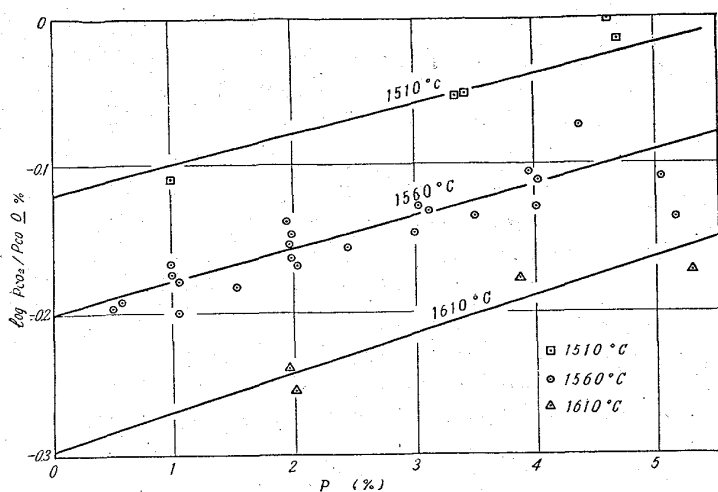


Fig. 4. Effect of phosphorus on $\log K_2'$ ($= P_{CO_2}/P_{CO}\%O$).

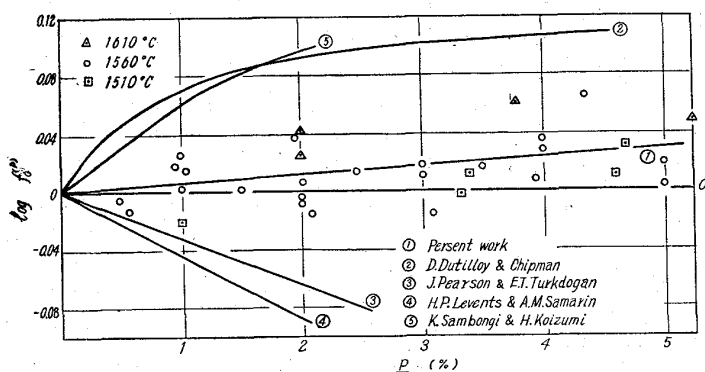


Fig. 5. Effect of phosphorus on activity coefficient of oxygen.

の温度の影響はあまり大きくないことが推測される。前述と同様の方法により $f_O^{(0)} = 1$ として(2a), (2b)式より酸素の活量係数におよぼす燐の影響は次式のごとく求められる。

$$\log f_O^{(P)} = \log K_2' - \log K_2 - \log f_O^{(0)}$$

ただし $\log K_2$ は(2)式の真の平衡恒数上式により求めた $\log f_O^{(P)}$ と溶鉄中燐濃度(%P)の関係を示せば Fig. 5のごとくであり、燐濃度の低い範囲では大部分の値は $\log f_O^{(P)} = 0$ の付近に分散しているが、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。実験結果の相対的誤差が大きいため十分な信頼度はないが、上述の結果より次式をえた。

$$e_O^{(P)} = \partial \log f_O^{(P)} / \partial \%P = +0.006 \dots \dots < 5\% P \dots \dots (7)$$

なおこの値として H_2-H_2O 混合ガスと溶鉄中酸素間の平衡測定より J. PEARSON & E. T. TURKDOGAN⁷⁾ は -0.032 , N. P. LEVENTS & A. M. SAMARIN⁸⁾ は -0.044 を, D. DUTILLOY & J. CHIPMAN⁹⁾ は $+0.07$ と全く逆の結果を報告しており, また最近行なわれた三本木, 小泉¹²⁾の測定によれば $+0.06$ であるとされ, 酸素の活量係数におよぼす燐の影響についてはなお今後の検討を要するものと思われる。しかし最近行なわれた測定および著者らの結果を総括すれば, 溶鉄中酸素の活量係数におよぼす燐の影響は正であり, その値は余り大きくないとするものが正しいように思う。

3) 溶鉄中の炭素, 酸素の積について

溶鉄中炭素, 酸素間の反応は(3)式で示され, その見掛け上の平衡恒数を K_3' , 炭素・酸素の積を m'' とすれば下記のごとくである。



$$K_3' = P_{CO}/\%C \cdot \%O \dots \dots \dots (3a)$$

$$m'' = [\%C][\%O] \dots \dots \dots (3a')$$

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, 一定CO-CO₂混合ガス下における平衡炭素量および酸素量は燐添加により減少し, その結果として $\log K_3'$ は増大し, 炭素と酸素の積 m'' は減少することが推測される。Fig. 6は炭素, 酸素の濃度積 m'' と燐濃度の関係を示したもので m'' は燐添加により次第に減少する。

m'' の値は(4)式(7)式などより計算によって求めることもできるが, Fig. 6の結果より簡単な実験式とし

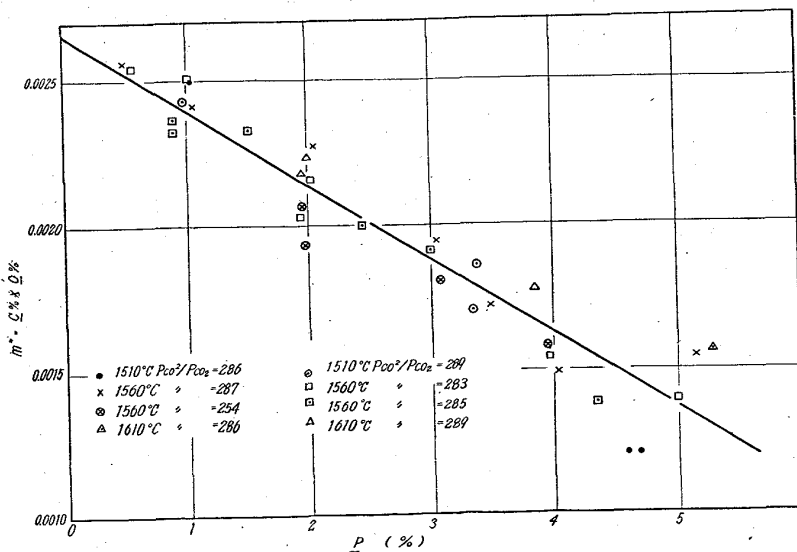


Fig. 6. Effect of phosphorus on carbon and oxygen products in liquid iron.

て次のごとく示される。

$$m'' (= [\%C] \cdot [\%O]) = m' - 0.00026\%P \\ \dots\dots\dots < 5\%P \dots\dots\dots (8)$$

ただし m' は純 Fe-C-O 系における炭素と酸素の積

V. 結 言

溶融鉄-磷系合金中の炭素、酸素と CO-CO₂ 混合ガス間の平衡関係を 1510, 1560, 1610°C の各温度について磷濃度 5.5% まで測定し、つぎの結果を得た。

1) 溶鉄中炭素-磷, 酸素-磷間の相互作用助係数として下記の式を得た。

$$e_C^{(P)} = \partial \log f_C^{(P)} / \partial \%P = 1.190/T - 0.608 \\ \dots\dots\dots < 4\%P \dots\dots\dots (4)$$

$$e_O^{(P)} \partial \log f_O^{(P)} / \partial \%P = +0.006 \\ \dots\dots\dots < 5\%P \dots\dots\dots (7)$$

2) 溶鉄中炭素と酸素の濃度積 m'' は磷濃度の増加とともに減少する。

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, および実験遂行に協力した仕幸三郎, 吉住英雄の両工学士に深く感謝します。

文 献

- 1) T. FUWA & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959), p. 708
- 2) F. D. RICHARDSON & W. E. DENNIS: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 175 (1953), p. 257
- 3) 後藤, 萬谷, 的場: 鉄と鋼, 47 (1961) p. 1322
- 4) T. P. FLORIDIS & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 208 (1958), p. 549
- 5) 坂尾, 佐野: 学振19委 6366 (昭36. 7)
- 6) 的場, 桑名: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1326
- 7) J. PEARSON & E. T. TURKDOGAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 176 (1952), p. 19
- 8) H. P. LEVENTS & A. M. SAMARIN: Doklady Akad Nauk SSSR 101 (1955) 6
- 9) D. DUTILLOY & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 428
- 10) 萬谷, 的場: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 925~932
- 11) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys
- 12) 三本木, 小泉: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1329
学振19委 6764 (昭37.7.15)
- 13) 萬谷, 的場: 鉄と鋼, 49 (1963) 4, p. 649

溶鉄中のマンガンと酸素の平衡*

郡 司 好 喜**・的 場 幸 雄***

On the Equilibrium between Manganese and Oxygen in Liquid Iron.

Kōki GUNJI and Sachio MATOBA

Synopsis:

The equilibrium of manganese and oxygen in liquid iron was studied at temperatures of 1550°C, 1607°C and 1663°C respectively. In the first place, the activity and free energy of oxygen in a binary Fe-O alloy were studied and successively those in the ternary Fe-Mn-O alloy were studied by almost same experimental procedure.

The electric iron or Fe-Mn alloys with the FeO-MnO slag in magnesia or alumina crucible were melted in the H₂-H₂O gaseous mixtures, and then the samples for the analysis of oxygen and manganese were withdrawn by means of suction.

These data obtained were summarized as follow:

1) $H_2 + O = H_2O$

$$\log K = 7,540/T - 3.46$$

2) The activity coefficient of oxygen in a binary Fe-O alloy, $\log f_O^{(O)} = (-13,340/T + 6.59) [\%O]$

* 昭和34年11月本会講演大会にて発表 ** 金属材料技術研究所 工博 *** 富士製鉄株式会社 工博
昭和37年9月22日受付