

日本学術振興会報告

UDC 669.18.014 : 669.046.545.2 : 541.123

製鋼反応の推奨平衡値

4CaO(S)+2P+5O=4CaO·P₂O₅(S) 反応の
平衡に関する推奨値*

松下 幸雄**・坂尾 弘***

まえがき

日本学術振興会・製鋼第 19 委員会・第 3 分科会に、昭和 32 年、製鋼反応協議会が設置され、主として鋼中非金属介在物の発生に関連する種々の製鋼反応について研究が進められてきた。「製鋼反応の推奨平衡値」はその仕事のおもなものの一つであり、C, Si, Al, Mn, V, Cr による溶鉄の脱酸反応、溶鉄中の O の活量および溶鉄への O₂, H₂, N₂ の溶解度については、すでに昭和 43 年にそれまでの業績をまとめた刊行物† が出版されている。今後さらに対象をひろげると共に、既発表のものについても新しい研究報告をとり入れて追補を行なつてゆく予定である。

今回の資料は、郡司好喜計が担当し作製した。

1. 4CaO(S) + 2P + 5O = 4CaO·P₂O₅(S)

反応の平衡に関する推奨値

4CaO(S) + 2P + 5O = 4CaO·P₂O₅(S) ... (1)

log { = log (1/a_P² · a_O⁵) } = 96 600/T - 42.9 ... (2)

ΔG° = -42 2000 + 196T (± 2 800) (3)

log f_P = log f_P^(P) + log f_P^(O) = 0.05 [%O] ... (4)

log f_O = log f_O^(O) + log f_O^(P)
= (-1 750/T + 0.76) [%O] + 0.03 [%P] (5)

ただし、a_P, a_O はそれぞれ P, O を重量百分率で表わした活量で Fe-P, Fe-O の無限稀薄溶液を基準状態にとつてあり、f_P, f_O はそれぞれ Fe-P-O 系溶鉄中の P, O の活量係数であり f_P^(P), f_O^(O) は Fe-P, Fe-O 系溶鉄中の P, O の活量係数で f_P^(O), f_O^(P) はそれぞれ Fe-P-O 系溶鉄中の P に対する O の相互作用係数、O に対する P の相互作用係数である。(1)~(5) の関係式は 1 540~1 600°C, [%P] < 2% の範囲で成立する関係式とみなされる。

2. 解 説

(2) 式より 1 540°C, 1 570°C および 1 600°C における

K ならびに [%P] と f_O および f_P の関係を求めると表 1 のようになる。また図 1 は f_O と [%P] の関係を示す。

本平衡定数 K は P および O で規定されているため、[%P] と [%O] の算出が複雑であるので近似的に (1) 式の平衡定数として

K' = 1 / [%P]² · [%O]⁵ (6)

をとり、[%P] と [%O] の平衡関係を K より求めた平衡関係と比較すれば表 2 のようになり [%P] = 0.01~2% の範囲では [%O] は 5% の誤差範囲内でよく一致する。図 2 は (2) 式より求めた [%P] と [%O] の関係を示す。

3. 決定にいたるまでの経過

溶鉄のスラグによる脱磷反応については従来多くの研究がなされているが、平衡定数についての見解は統一されておらず、脱磷機構および測定法について今後再検討する必要があることが明らかにされた¹⁾²⁾。こうした事情から脱磷反応としてはもつとも単純で、複雑なスラグ系による脱磷反応の基礎となる系について推奨値を決めることにした。

この反応については表 3 に示す測定値がある。その中

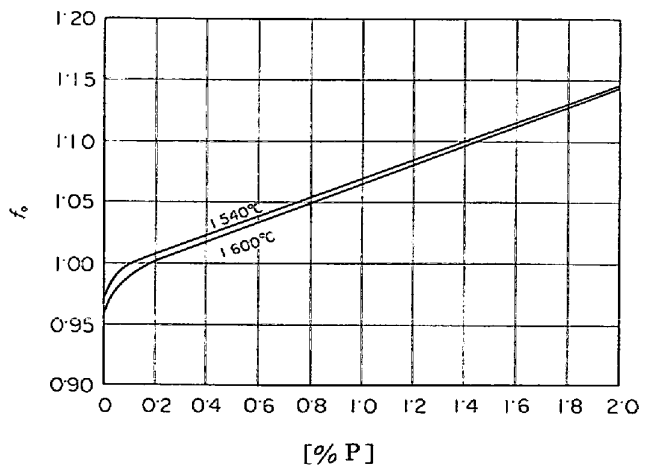


図 1 f_O と [%P] の関係

* 昭和 46 年 9 月 30 日決定。報告第 12 号
** 日本学術振興会・製鋼第 19 委員会、委員長
*** 同第 3 科会・製鋼反応協議会、主査

† 日本学術振興会・製鋼第 19 委員会：「製鋼反応の推奨平衡値」
昭和 43 年 8 月、日刊工業新聞社
‡ 製鋼第 19 委員会委員

表 1 $4CaO(S) + 2P + 5O = 4CaO \cdot P_2O_5(S)$ の平衡関係

温度 °C	1 540		1 570		1 600	
$K (=1/a_P^2 \cdot a_O^5)$	2.41×10^{10}		3.27×10^9		4.73×10^8	
[% P]	f_P	f_O	f_P	f_O	f_P	f_O
0.01	1.0065	0.9762	1.0100	0.9655	1.0160	0.9544
0.02	1.0049	0.9826	1.0074	0.9750	1.0110	0.9662
0.03	1.0041	0.9863	1.0063	0.9795	1.0093	0.9722
0.04	1.0037	0.9885	1.0056	0.9826	1.0082	0.9765
0.05	1.0035	0.9907	1.0051	0.9853	1.0077	0.9787
0.06	1.0031	0.9923	1.0047	0.9870	1.0070	0.9815
0.07	1.0029	0.9936	1.0044	0.9888	1.0066	0.9837
0.08	1.0028	0.9947	1.0042	0.9902	1.0062	0.9855
0.09	1.0026	0.9960	1.0039	0.9918	1.0059	0.9870
0.10	1.0025	0.9972	1.0038	0.9930	1.0057	0.9885
0.30	1.0019	1.0146	1.0024	1.0118	1.0037	1.0086
0.50	1.0013	1.0298	1.0020	1.0276	1.0031	1.0248
1.00	1.0012	1.0674	1.0015	1.0656	1.0022	1.0638
1.50	1.0008	1.1056	1.0013	1.1040	1.0019	1.1024
2.00	1.0006	1.1448	1.0011	1.1434	1.0017	1.1419

表 2 [% P] と [% O] との平衡関係の比較

温度 °C	1 540		1 570		1 600	
[% O]	[% P]					
	A	B	A	B	A	B
0.01	0.0541	0.0529	0.0815	0.0789	0.1212	0.1161
0.02	0.0408	0.0401	0.0612	0.0598	0.0909	0.0881
0.03	0.0346	0.0341	0.0519	0.0508	0.0769	0.0749
0.04	0.0308	0.0304	0.0461	0.0458	0.0680	0.0667
0.05	0.0281	0.0278	0.0421	0.0418	0.0635	0.0610
0.06	0.0260	0.0259	0.0391	0.0385	0.0579	0.0567
0.07	0.0245	0.0243	0.0368	0.0362	0.0543	0.0533
0.08	0.0233	0.0231	0.0348	0.0343	0.0515	0.0505
0.09	0.0222	0.0220	0.0332	0.0328	0.0490	0.0482
0.10	0.0212	0.0211	0.0318	0.0314	0.0470	0.0462
0.30	0.0136	0.0136	0.0204	0.0202	0.0310	0.0298
0.50	0.0111	0.0111	0.0166	0.0165	0.0257	0.0243
1.00	0.0084	0.0084	0.0126	0.0125	0.0185	0.0184
1.50	0.0071	0.0071	0.0107	0.0106	0.0157	0.0156
2.00	0.0064	0.0064	0.0095	0.0095	0.0147	0.0140

A: Kよりの計算値 B: K'よりの計算値

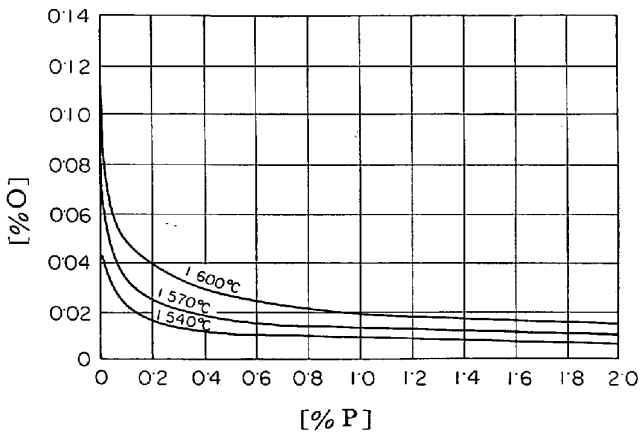


図 2 $4CaO(S) + 2P + 5O = 4CaO \cdot P_2O_5(S)$ 反応の平衡状態における [% P] と [% O] の関係

で BOOKEY, RICHARDSON, and WELCH の研究および万谷, 的場の研究では酸素を分析せず他の反応と組み合わせで平衡定数を決めている。図 3 に平衡定数を比較してあるが, 各平衡定数は荒谷・大森・三本木の測定誤差内に含まれている。

また e_O^P については表 4 に示す測定値がある。測定値のばらつきは非常に大きい, f_O^P が正の値をとることは他の熱力学的性質からも推定できるので, 荒谷・大森・三本木の値は妥当な値であると考えられる。荒谷・大森・三本木は $f_O^O = 1$ の範囲について測定しているので f_O には学振推奨値の e_O^O を用いて補正した関係式を採用した。

e_P^P については従来ほとんど測定はないが, 荒谷・大森・三本木の値が正および負の値を示している, $e_P^P = 0$ とみなし, f_P の値には荒谷・大森・三本木の f_P^O の関係式を採用した。

以上のように, 平衡定数を酸素分析によつて決定し,

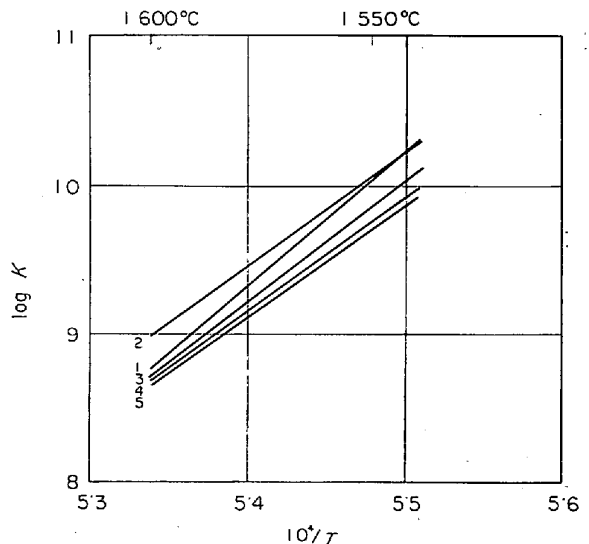


図 3 $\log K$ におよぼす温度の影響の比較

1. 荒谷, 大森, 三本木 (推奨値)
2. BOOKEY, et al.-DASTUR and CHIPMAN
3. BOOKEY, et al.-坂尾, 佐野
4. BOOKEY, et al.-荒谷, 大森, 三本木
5. 万谷, 的場

他の測定値もその測定誤差内に含まれる荒谷・大森・三本木の平衡定数を採用し, また f_O, f_P の値も妥当と考えられたので荒谷・大森・三本木の関係式を採用した。

文 献

- 1) 的場幸雄, 郡司好喜: 学振19委-4794(1957, 7月)
- 2) 石黒守幸: 学振19委-9096(1970, 5月)
- 3) J.B. BOOKEY, F.D. RICHARDSON and A.J. E. WELCH: JISI, 171(1952), p. 404
- 4) M.N. DASTUR and J. CHIPMAN: Trans. ASM, 38(1947), p. 70

表 3 平 衡 定 数 K の 値 の 比 較

文献番号	提 出 者		
3.	J. B. BOOKEY, F. D. RICHARDSON, and A. J. E. WELCH	$\log K = 76\,310/T - 31.78$	提出者自身の H_2-H_2O 混合ガスによる測定値と DASTUR and CHIPMAN ⁴⁾ の $H_2 + O = H_2O$ ($\Delta G^\circ = -32\,250 + 14.5T$) の組み合わせ
5.	万 谷 志 郎 的 場 幸 雄	$\log K = 75\,660/T - 31.77$	提出者自身の $CO-CO_2$ 混合ガスによる測定値と $CO + O = CO_2$ ($\Delta G^\circ = -39\,880 + 21.78T$) ⁶⁾ の組み合わせ
7.	荒 谷 復 夫 大 森 康 男 三 本 木 貢 治	$\log K = 96\,600/T - 42.9$	提出者の測定
7.	荒 谷 復 夫 大 森 康 男 三 本 木 貢 治	$\log K = 81\,950/T - 35.06$	BOOKEY, RICHARDSON and WELCH ³⁾ の H_2-H_2O 混合ガスによる測定値と提出者の $H_2 + O = H_2O$ ($\Delta G^\circ = -37\,400 + 17.5T$) の組み合わせ
17.	郡 司 好 喜	$\log K = 76\,270/T - 32.05$	BOOKEY, RICHARDSON and WELCH ³⁾ の H_2-H_2O 混合ガスによる測定値と坂尾-佐野 ⁸⁾ の $H_2 + O = H_2O$ ($\Delta G^\circ = -32\,210 + 14.75T$) の組み合わせ

表 4 溶鉄中の $e_O^{(P)}$ の測定値

文献番号	提 出 者	$e_O^{(P)}$	決 定 方 法
9.	E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON	$-0.032(1\,600^\circ C)$	Fe-P (< 2%) 合金と H_2-H_2O-Ar 混合ガスとの平衡
3.	J. B. BOOKEY, F. D. RICHARDSON and A. J. E. WELCH	$-0.8(1\,540^\circ \sim 1\,580^\circ C)$	BOOKEY らの測定から J. CHIPMAN ¹⁰⁾ が推定
11.	N. P. LEVENETS and A. M. SAMARIN	$-0.044(1\,600^\circ C)$	Fe-P 合金と H_2-H_2O 混合ガスとの平衡
12.	D. DUTILLOY and J. CHIPMAN	$+0.07(1\,600^\circ C)$	Fe-P (< 3%) 合金と H_2-H_2O-Ar 混合ガスとの平衡
13.	三 本 木 貢 治 小 泉 秀 雄	$+0.06(1\,540^\circ \sim 1\,625^\circ C)$	Fe-P (< 3%) 合金と H_2-H_2O-Ar 混合ガスとの平衡
14.	万 谷 志 郎 的 場 幸 雄	$+(0.07(1\,510^\circ \sim 1\,610^\circ C))$	Fe-P (< 5.5%) 合金と $CO-CO_2$ 混合ガスとの平衡
15.	W. A. FISCHER and W. ACKERMAN	$+0.014(1\,600^\circ C)$	ZrO ₂ -CaO を固体電解質とした a_O の測定
16.	H. SCHENCK and H. HINZE	$-0.14(1\,600^\circ C)$	Fe-P (< 1%) 合金と $CO-CO_2$ 混合ガスとの平衡
7.	荒 谷 復 夫 大 森 康 男 三 本 木 貢 治	$+0.03(1\,540^\circ \sim 1\,580^\circ C)$	Fe-P (< 2%) 合金と H_2-H_2O-Ar 混合ガスとの平衡

5) 万谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 49(1963), p. 666

6) 万谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 48(1962), p. 925

7) 荒谷復夫, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と鋼, 54(1968), p. 143

8) 坂尾弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 23(1959), p. 667

9) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 176(1954), p. 19

10) J. CHIPMAN: JISI, 189(1955), p. 97

11) N. P. LEVENETS and A. M. SAMARIN: Doklady

Akad. Nauk SSSR, 101(1955), p. 673

12) D. DUTILLOY and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), p. 428

13) 三本木貢治, 小泉秀雄: 鉄と鋼, 48(1962), p. 1729

14) 万谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 49(1963), p. 753

15) W. A. FISHER and H. HINZE: Arch. Eisenhüttenw., 36(1965), p. 695

16) H. SCHENCK and H. HINZE: Arch. Eisenhüttenw., 37(1966), p. 545

17) 郡司好喜: 学振19委—9169 (1970, 9月)