

溶融鉄-燐-クロム合金中の酸素の活量におよぼす燐の影響

(溶鋼の脱燐に関する研究—II)

三本木 貢 治* 小 泉 秀 雄*

Effect of Phosphorus on the Activity of Oxygen in Liquid Iron-Phosphorus-Chromium Alloys. (Study on Dephosphorization of Molten Steel-II). By Koji SANBONGI and Hideo KOIZUMI.

The interaction between oxygen and phosphorus in liquid iron-phosphorus-chromium alloys was studied by a method of equilibrating molten Fe-P-Cr alloys with a mixture of hydrogen and water-vapor at a given ratio.

The composition of the gas mixture was so determined that slag was not formed. The experiments were performed in three series in which chromium contents were kept constant at 5, 10 and 18 weight per cent.

The interaction between oxygen and phosphorus in the molten alloys was decreased with increasing chromium content, and the interaction parameter at constant chromium content $e_0(\text{P})_{\text{Cr}} \rightleftharpoons + 0.02$ at 5 per cent, and nearly zero at 10 and 18 per cent were obtained.

(Received may 6, 1964)

1. 緒 言

製鋼過程の脱燐については、従来種々の研究が行なわれているが、最近では上吹き転炉の普及が著しく、脱燐の問題も重要視されている。

著者らは先に溶鋼の脱燐に関する研究の一端として、その基礎的問題である溶鉄中の酸素-燐間の相互作用についての測定¹⁾を行なつたが、本実験では第三元素としてクロムが存在する系について同様の測定を行なつた。

多元系溶融合金におけるある一つの溶質成分の活量係数は一般につきのごとく示される。

$$f_2 = f_2' \times f_2^{(3)} \times f_2^{(4)} \dots \dots \dots f_2^{(i)} \dots \dots \dots (1)$$

f_2 は溶質 2 の Henry 基準の活量係数、 f_2' は溶媒と溶質 2 から成る二元系における 2 の活量係数、 $f_2^{(3)}$ 、 $f_2^{(4)}$ 、 $f_2^{(i)}$ はそれぞれ溶質 2 に対する溶質 3、4、 i の相互作用係数 (interaction coefficient) である。

この関係を Fe-P-Cr-O 系に適用すると、

$$f_0 = f_0' \times f_0^{(\text{P})} \times f_0^{(\text{Cr})} \dots \dots \dots (2)$$

となり、 f_0 は酸素の活量係数、 f_0' は Fe-O 系における酸素の活量係数、 $f_0^{(\text{P})}$ 、 $f_0^{(\text{Cr})}$ はそれぞれ酸素に対する燐およびクロムの相互作用係数である。

$f_0^{(\text{P})}$ については、Pearson & Turkdogan²⁾、Levenetz & Samarin³⁾、Dutilloy & Chipman⁴⁾ および萬谷、的場⁵⁾などの測定があり、著者らも発表¹⁾した。 $f_0^{(\text{Cr})}$ についても Chen & Chip-

選鉱製錬研究所報告 第 412 号。

* 東北大学選鉱製錬研究所。

1) 三本木貢治, 小泉秀雄: 鉄鋼, 48 (1962), 1729.

2) Pearson J. and E. T. Turkdogan: J. Iron Steel Inst. 176 (1952), 19.

3) Levenetz N. P. and A. M. Samarin: Doklady Akad. Nauk SSSR. 101 (1089).

4) Dutilloy D. and J. Chipman: Trans. Am. Inst. Mining Met Engrs. 218 (1960), 428.

5) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄鋼, 49 (1963), 753.

man⁶⁾, Turkdogan⁷⁾, Lichevskii & Samarin⁸⁾ および佐野, 坂尾⁹⁾などの測定があり, 最近三本木, 大森¹⁰⁾もこの値を発表している. また f_0' については従来いろいろと論ぜられているが, 三本木, 大森¹¹⁾の測定結果によると, 測定範囲 ($p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = 0 \sim 0.357$) において $f_0' \approx 1$ で変化しないことが知られており, 著者らの測定は十分水蒸気分圧の低い範囲で行なっているので, この結果を適用して問題はないと思われる.

したがって f_0 の値は上記の測定結果から計算により求めることができるが, (1) なる関係はあくまでも稀薄溶液に対する近似式からえられたものであり, 実際の多元素の場合, 特に溶質濃度が高くなつた場合, この関係がどの程度まで適用できるかは疑問である. このような点から, 溶鉄中における燐-酸素間の相互作用が他の溶質成分により受ける影響について検討することにし, 不銹鋼, 耐熱鋼その他の特殊鋼の添加元素として重要なクロムについて測定を行なつた.

2. 実験方法

実験方法および装置は前報¹⁾とほぼ同様であるので装置は省略する.

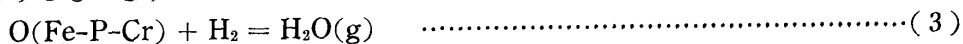
まず水素-水蒸気混合ガス調整装置をあらかじめ所定の条件に設定しておき, アルミナ坩堝 ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 96\%$) 中に純鉄, Fe-P 合金および電解クロムを所定の割合に調整したものの約 100g を入れ, 反応管中にセットする. 反応管内を H_2 -Ar 雰囲気にした後, 35KVA 水銀ギャップ式高周波発振装置により試料を加熱する. 純鉄および Fe-P 合金が溶落後電解クロムは融体表面に浮遊しているが, 水素溶解 (H_2 流速約 200cc/min) を 1600~1620°C で行なうと 30 min 前後ですべて溶解する. 試料が均一になつた後, 混合ガス調整装置からの水素-水蒸気およびアルゴンの混合ガスに切り換え, 所定の温度に保持する. 反応は約 1hr で平衡に達するが, さらに約 1hr 保持した後, 内径 4~6mm の不透明石英管により分析試料を吸引採取した. 燐およびクロムは化学分析により, 酸素は真空溶融法を用いて行なつた. 酸素分析の誤差は本実験における酸素量の範囲 (0.01~0.03%) では $\pm 0.0005\%$ 以下であつた.

なお, 融体の温度は光高温計を用いて測定し, その補正は鉄の融点を 1535°C とし, また Pt-Pt-Rh 熱電対を用いて行なつた. また水素-水蒸気混合ガスの熱分離効果の防止策としては, アルゴンガスを $\text{H}_2 : \text{Ar} = 1 : 5$ の割合に混合し, ガス導入管を約 1350°C に加熱した.

3. 実験結果

実験はクロムの濃度がそれぞれ 5, 10 および 18% である三つの系列に分けて行なつた. 各系列においてはクロムの濃度およびガス相の酸素分圧を一定にし, 燐の濃度を 0~3% の範囲で変えて行ない, 酸素量の動きを測定した. 融体の温度は三つの系列について同一で 1590°C, ガス相の酸素分圧は 5% Cr および 10% Cr の場合は $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = 0.044$, 18% Cr の場合は $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = 0.017$ とした.

溶融鉄-燐-クロム合金中の酸素と水素-水蒸気混合ガスとの反応および平衡定数がつぎのように表わしうるものとする.



-
- 6) Chen H. M. and J. Chipman: Trans. Am. Soc. Metals. **38** (1947), 70.
 - 7) Turkdogan E. T.: J. Iron Steel Inst. **178** (1954) 278.
 - 8) Linchevskii B. W. and A. M. Samarin: Izvest, Akad Nauk SSSR. Otdel Tekh Nauk, **5** (1953), 691
 - 9) 坂尾弘, 佐野幸吉: 金属誌, **26** (1961), 236.
 - 10) 三本木貢治, 大森康男: 鉄鋼, **48** (1962), 1292.
 - 11) 三本木貢治, 大森康男: 鉄鋼, **47** (1961), 1324.

$$K_0' = p_{H_2O}/p_{H_2} \cdot [\%O] \dots\dots\dots(4)$$

$$K_0^{Cr} = p_{H_2O}/p_{H_2} \cdot a_0^{Cr} \dots\dots\dots(5)$$

ここで K_0' はみかけの平衡定数である。また各系列においてはクロム濃度は一定であるので、その一定クロム濃度における燐の無限稀釈溶液を標準にとつた場合の酸素の活量を a_0^{Cr} とあらわし、その場合の平衡定数を K_0^{Cr} とした。この場合 a_0^{Cr} は次式であらわされ

$$a_0^{Cr} = f_0' \cdot f_0^{(P)Cr} \cdot [\%O] \dots\dots\dots(6)$$

$f_0^{(P)Cr}$ は一定クロム濃度における酸素の活量におよぼす燐の影響をあらわす相互作用係数である。したがつて K_0^{Cr} はつぎのようにあらわされ、

$$K_0^{Cr} = p_{H_2O}/p_{H_2} \cdot a_0^{Cr} = p_{H_2O}/p_{H_2} \cdot [\%O] \cdot f_0' \cdot f_0^{(P)Cr} \dots\dots\dots(7)$$

前記のべたように $f_0' = 1$ であるので、(4) および (7) 式から

$$\log f_0^{(P)Cr} = \log K_0' - \log K_0^{Cr} \dots\dots\dots(8)$$

なる関係がえられる。

各系列における測定結果および上記の関係式から計算された $\log K_0'$ および $\log f_0^{(P)Cr}$ の値を第1表、第2表および第3表に示した。

第1表 5%クロムにおける実験結果*

溶解番号	[%P]	[%O]	$\log K_0'$	$\log f_0^{(P)Cr}$
PCr 5-1	0	0.0190	0.366	0.002
5- 2	1.00	0.0180	0.388	0.024
5- 3	0.59	0.0198	0.347	-0.018
5- 4	2.04	0.0186	0.374	0.011
5- 5	0.18	0.0186	0.374	0.009
5- 6	2.79	0.0174	0.403	0.039
5- 7	0.09	0.0188	0.372	0.006
5- 7	0.09	0.0200	0.344	-0.022
5- 8	0.78	0.0191	0.363	-0.002
5- 9	0.26	0.0184	0.379	0.014
5-10	1.69	0.0166	0.424	0.059
5-11	1.95	0.0162	0.434	0.069
5-12	1.87	0.0182	0.390	0.025
5-16	2.60	0.0159	0.442	0.076
5-16	2.60	0.0160	0.439	0.075
5-17	0.49	0.0174	0.403	0.039
5-17	0.49	0.0180	0.390	0.025

* $p_{H_2O}/p_{H_2} = 0.044$
 $[\%Cr] = 4.7 \pm 0.2$
 測定温度: 1590°C

これらのうち [%P] と $\log f_0^{(P)Cr}$ との関係を図示すると第1図の通りである。

この結果から、一定クロム濃度における相互作用助係数 $e_0^{(P)Cr} = \partial \log f_0^{(P)Cr} / \partial [\%P]$ ($[\%P] \rightarrow 0$) を5%クロムの系列について

求めると、 $e_0^{(P)Cr} = +0.02$ がえられる。10%クロム、18%クロムの系列では、測定値のばらつきが多少大きく、 $e_0^{(P)Cr}$ の値として計算は行なわれないが、その値はいずれも0に近いことは明

第2表 10%クロムにおける実験結果*

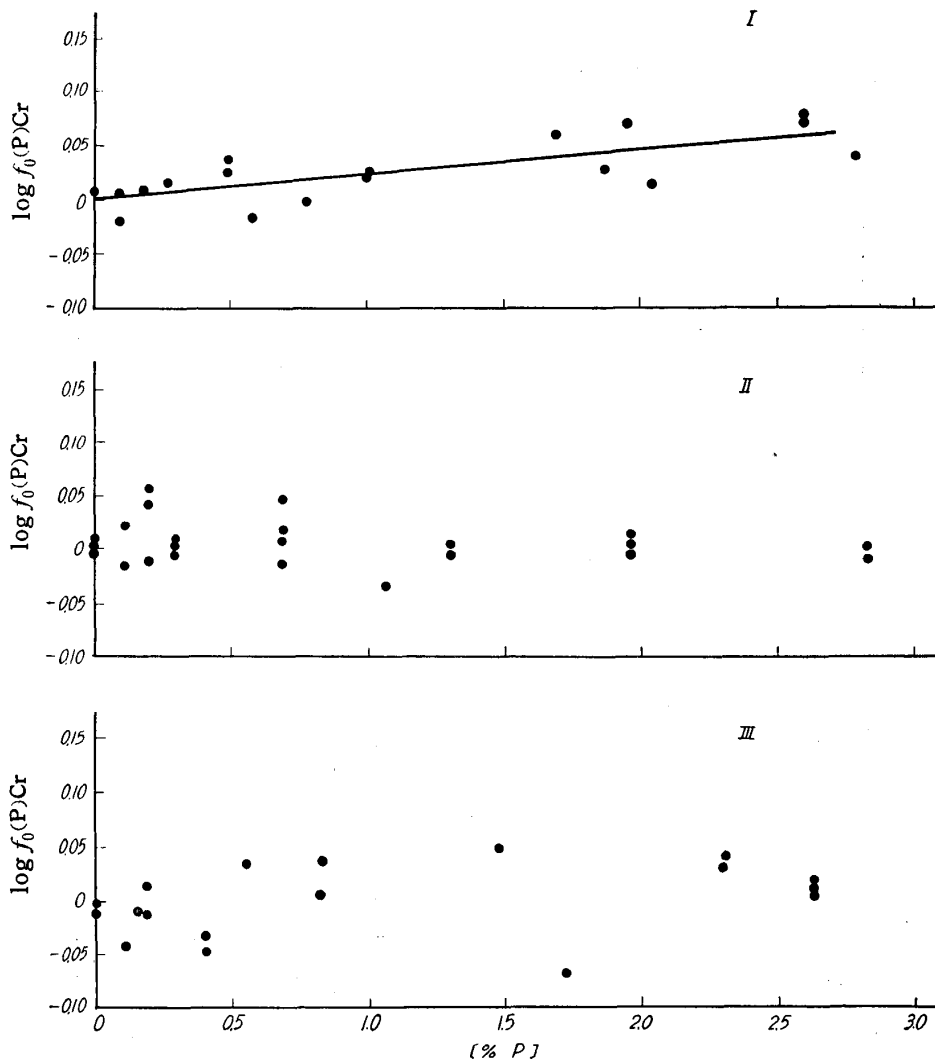
溶解番号	[%P]	[%O]	$\log K_0'$	$\log f_0^{(P)Cr}$
PCr10-1	1.30	0.0259	0.232	-0.007
10-1	1.30	0.0254	0.240	0.001
10-2	1.07	0.0276	0.203	-0.036
10-3	0.69	0.0245	0.254	0.016
10-3	0.69	0.0228	0.287	0.048
10-3	0.69	0.0264	0.222	-0.017
10-3	0.69	0.0250	0.246	0.007
10-4	0.30	0.0253	0.241	0.002
10-4	0.30	0.0257	0.234	-0.005
10-4	0.30	0.0250	0.246	0.008
10-5	0.20	0.0231	0.280	0.042
10-5	0.20	0.0262	0.226	-0.013
10-5	0.20	0.0223	0.296	0.057
10-6	0	0.0255	0.238	0.003
10-6	0	0.0257	0.235	-0.004
10-6	0	0.0250	0.242	0.008
10-7	2.83	0.0258	0.232	-0.007
10-7	2.83	0.0251	0.244	0.005
10-8	0.11	0.0242	0.261	0.022
10-8	0.11	0.0266	0.220	-0.019
10-9	1.97	0.0250	0.246	0.013
10-9	1.97	0.0253	0.242	-0.003
10-9	1.97	0.0250	0.244	0.005

* $p_{H_2O}/p_{H_2} = 0.044$
 $[\%Cr] = 9.5 \pm 0.2$
 測定温度: 1590°C

第3表 18%クロムにおける実験結果*

溶解番号	〔%P〕	〔%O〕	$\log K_0'$	$\log f_0(\text{P})\text{Cr}$	溶解番号	〔%P〕	〔%O〕	$\log K_0'$	$\log f_0(\text{P})\text{Cr}$
PCr 18-1	0	0.0258	-0.181	-0.008	18- 7	0.55	0.0233	-0.138	0.038
18- 1	0	0.0254	-0.174	-0.001	18- 8	0.15	0.0259	-0.183	-0.010
18- 2	1.47	0.0226	-0.123	0.050	18- 9	2.62	0.0242	-0.153	0.020
18- 2	1.47	0.0225	-0.122	0.051	18-10	2.62	0.0250	-0.167	0.006
18- 3	0.82	0.0249	-0.166	0.007	18-10	2.62	0.0243	-0.155	0.018
18- 3	0.82	0.0233	-0.137	0.040	18-10	2.62	0.0245	-0.159	0.014
18- 4	0.18	0.0258	-0.181	-0.009	18-13	0.40	0.0271	-0.203	-0.034
18- 4	0.18	0.0244	-0.157	0.016	18-13	0.40	0.0278	-0.218	-0.045
18- 5	2.37	0.0233	-0.137	0.036	18-14	1.71	0.0297	-0.242	-0.070
18- 5	2.37	0.0228	-0.127	0.045	18-15	0.10	0.0278	-0.213	-0.040

* $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = 0.017$ $[\% \text{Cr}] = 17.4 \pm 0.1$ 測定温度: 1590°C

第1図 〔%P〕と $\log f_0(\text{P})\text{Cr}$ との関係

測定温度: 1590°C

I: $[\% \text{Cr}] = 4.7 \pm 0.2$, $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = 0.044$

II: $[\% \text{Cr}] = 9.5 \pm 0.2$, $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = 0.044$

III: $[\% \text{Cr}] = 17.4 \pm 0.1$, $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = 0.017$

かである。

前報¹⁾において鉄-燐系に対して $e_0^{(P)} = \partial \log f_0^{(P)} / \partial [\%P] ([\%P] \rightarrow 0) \rightleftharpoons +0.06$ が求められているが本実験の結果をこれと比較すると、燐-酸素間の相互作用はクロムが存在することにより小さくなると考えられる。

4. 考 察

各系列においてクロム濃度を一定とみなしたために、実際には多少存在するクロム濃度の変化により実験誤差をまねくことが考えられるが、この点については、測定結果において付記したごとく、クロム濃度の偏差は最大 $\pm 0.2\%$ の範囲におさめることが実験のテクニックにおいて可能であり、この程度の偏差は、酸素の活量におよぼすクロムの影響に関する諸家の測定結果から検討すると許容誤差の範囲内にあり、実験の精度にほとんど影響しないことを確認した。

また燐の濃度の変化にともなうクロムのモル分率の動きに関しても、 $0 \sim 3\% P$ の範囲では、やはり許容誤差の範囲とみなしうる。したがって実験結果は、クロム濃度が高くなつたことにより (1) なる関係式が適用できなくなつたものと解釈するのが適当と考えられる。

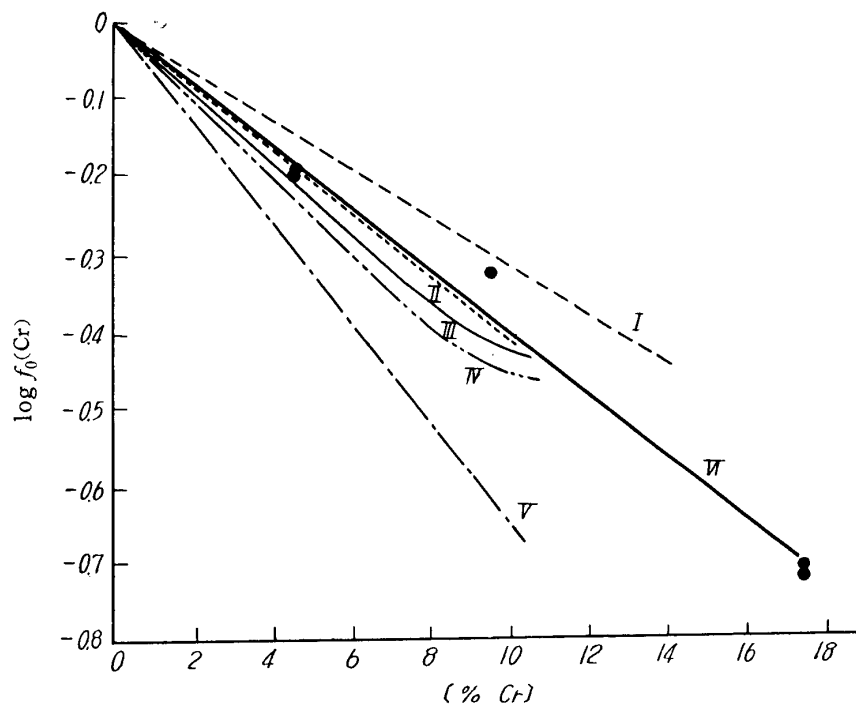
参考として、酸素の活量におよぼすクロムの影響を、燐濃度 0 における測定結果から求めると、第2図のごとくなり、Chen & Chipman⁶⁾ あるいは三本木、大森¹⁰⁾ の値にほぼ近い結果がえられた。

5. 結 言

溶融鉄-燐-クロム合金中の酸素と燐の相互作用を水素-水蒸気法により測定し、つぎの結果をえた。

鉄-燐系にクロムが添加されることにより相互作用は小さくなり、 5% クロムにおいて $e_0^{(P)Cr} \rightleftharpoons +0.02$ がえられた。 10% 、 18% クロムでは $e_0^{(P)Cr}$ の値はほぼ 0 の近傍にある。

終りに本実験について終始懇切な助言を賜りました選鉱製錬研究所大森康男助教授並びに熱心に協力された小林啓三工学士に対し感謝の意を表する。



第2図 [%Cr] と $\log f_0^{(Cr)}$ との関係

- I : Linchevskii & Samarin, (1625°C), II : Chen & Chipman, (1595°C)
 III : Sanbongi & Omori, (1610°C), IV : Sano & Sakao, (1600°C)
 V : Turkdogan, (1600°C), VI : Present authors, (1590°C)