

第71回(春季)講演大会講演論文集(II)*

第 5 会場 (製鋼基礎・介在物・その他)

(102) 溶鉄中の脱磷機構について

北海道大学, 工学部 工博 吉井周雄
 富士製鉄, 室蘭製鉄所 ○三浦文義

Mechanism of Dephosphorization Reaction in Molten Iron

Dr. Chikao YOSHII and Fumiyoshi MIURA.

1. 緒 言

転炉および平炉製鋼において, 磷 (P) の挙動は非常に重要であり, また興味あることである。脱磷平衡については, 以前より多くの研究がなされているが, 速度論的にその機構を論じたものはほとんどない。それは P が非常に酸化されやすいために, 正確に P の酸化速度をもとめることが困難であることによつていた。これについて, 著者の一人は, 先に石灰ルツボをもちいて弱い酸化雰囲気にて, その雰囲気を変えることなく試料を採取する方法を考案し, P の挙動を 1600°C にて実験し, その酸化速度が, P の含有量と雰囲気中の酸素分圧とに関係あることを述べた。

しかし, 脱磷機構についてはよく説明することができなかつた。本研究は, 溶鉄中の P の酸化速度を各温度について実験し, これより脱磷機構を考察したものである。

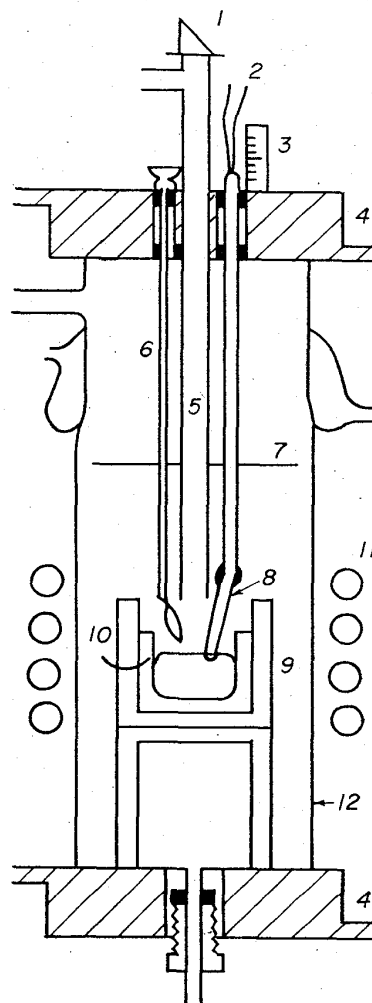
2. 実験方法

実験は, 種々の酸素分圧に相当する CO₂/CO の混合ガス雰囲気において, 石灰ルツボに溶解した P を含む溶鉄を, 所定時間ごとに採取し, 溶鉄の P 変化量を測定することにより脱磷速度をもとめた。

実験に使用した装置は Fig. 1 に示した。石英反応管の上部水冷キャップは, 雰囲気を変えることなく, 1 回の溶解実験において 4 個の溶鉄試料が吸引採取できるように, 4 本の試料採取器と温度調節用の熱電対, およびガスの導入ならびに排出管をそなえている。

試料は, 電解鉄約 60 g を, あらかじめ真空中にて MgO ルツボで溶解したものを, その表面を削除して約 50 g とし, その中央に孔をあけて 0.25% P の溶鉄となるように, その孔に 26% の P を含む鉄を入れて石灰ルツボにおさめる。実験は, Ar ガスにより系内を十分置換した後, 高周波誘導炉にて所定の温度に 20 min 保持し, 溶鉄試料を採取して反応前の溶鉄の P 含量を求めた。次に酸化ガスを導入し始めたときを反応開始時とし 1, 3, 6 min に溶鉄を採取して 10 min 後に実験は終了した。10 min 後の試料は, 酸化ガス雰囲気のまま冷却されたものである。

Ar ガスは約 700°C に加熱された Cu 網, 濃苛性カリ溶液, シリカゲル, ソーダアスベスト, および濃硫酸を通して酸素, 炭酸ガスおよび水分を十分除いたものを使用した。CO ガスは, 蟻酸と濃硫酸から, また CO₂ が



1. Prism
2. Thermo-couple (Pt 6% Rh-Pt 30% Rh)
3. Scale measured the immersion depth of thermo-couple.
4. Water cooling cap. (Brass and glass)
5. Gas conducting tube. (Quartz)
6. Sampler (Quartz tube)
7. Radiation shield plate.
8. Alumina tube.
9. Magnesia crucible.
10. Lime crucible.
11. Induction coil.
12. Quartz tube.

Fig. 1. Experimental apparatus.

スは, 炭酸カルシウムと塩酸から生成され, いずれも十分脱水し清浄にしたものを用いた。

酸化ガスは, CO および CO₂ をおのおの所定の割合に流量計を用いて混合し, CO+CO₂ 全流量 200cc/min に対し, Ar 400 cc/min を加えて熱分離を防止した。そ

* 講演論文原稿受付日: 昭和40年11月15日

してガス組成は、 CO_2 と CO をそれぞれ 1:1, 1:2, および 1:4 の3種類とした。

試料の採取は、不透明石英管の先端約 3 mm をパイレックスガラスで溶封し、内部を真空に保持したものを試料採取管にとりつけ、採取管を押し下げることにより、溶鉄に触れた先端のガラスが溶けて約 3 g の試料が吸引される。こうして雰囲気を変えずに、4 個の試料が得られた。

測温は、湯面をガス導入管の上部から光高温計で測定した。なお、熱電対 (Pt6%Rh-Pt30%Rh) を湯面から 5 mm 浸漬して、これを高周波誘導炉の温度調節装置に

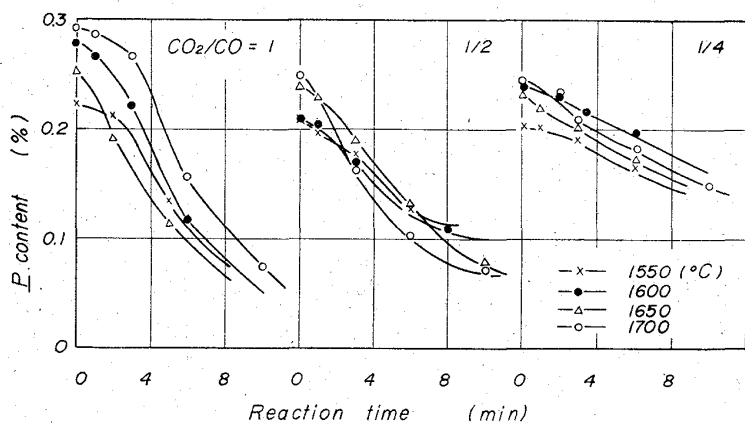


Fig. 2. Influence of mixing ratio of gases (CO_2/CO) and temperature on the rate of dephosphorization.

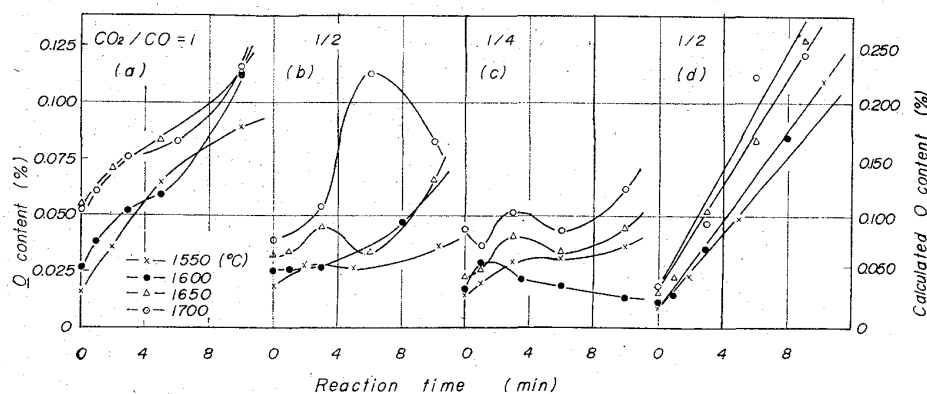


Fig. 3. (a)(b)(c): Change of oxygen content in iron melts. (d): Change of total oxygen content. (The sum of oxygen content that dissolved in iron melts and that combined with removed phosphor.)

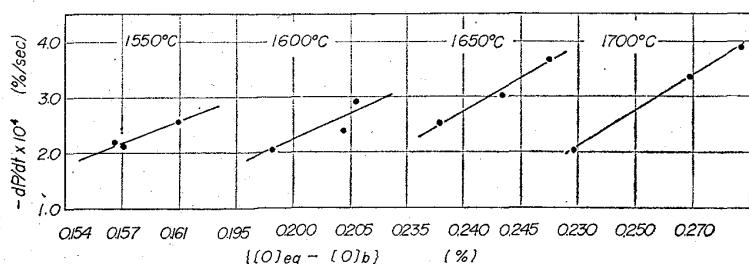


Fig. 4. Relation between the rate of dephosphorization ($-dP/dt$) and the difference of oxygen concentration $\{[O]_{eq} - [O]_b\}$ at $\text{CO}_2/\text{CO} = 2/1$.

結んで溶鉄の温度を $\pm 3^\circ\text{C}$ 以内に制御したが、溶鉄表面にガスを 600cc/min の速度で流しているの、ガスと反応している溶鉄表面の温度は、熱電対の示す温度より多少低いので、光高温計の温度をもつて実験温度とした。なお、光高温計の温度は、鉄およびニッケルの凝固点で補正された。実験は 1550, 1600, 1650 および 1700 $^\circ\text{C}$ で行なつた。

採取せる試料は、P をリンバナドモリブデン酸法により分光々電光度計で比色定量し、また、酸素は電導度式酸素分析法により定量された。

3. 実験結果および考察

各混合ガスに対して、1550, 1600, 1650, および 1700 $^\circ\text{C}$ の溶鉄の P と O の変化をそれぞれ Fig. 2 および Fig. 3 (a), (b), (c) に示す。

Fig. 2 より CO_2/CO が一定の時、温度が高くなるにしたがい、そして一定温度に対しては、 CO_2/CO が大きくなるにしたがい脱燐速度は速くなつていく。

Fig. 3 より $\text{CO}_2/\text{CO} = 1/2$ および $1/4$ の時、O は反応初期に極小値を示す。しかし、溶鉄へ供給された O は、溶鉄中の P を酸化するのに使われているので、P が酸化されて P_2O_5 を生成するのに要した O を、溶鉄中に存在する O に加えると、一例として $\text{CO}_2/\text{CO} = 1/2$ の時は Fig. 3 (d) のようになり、時間とともに直線的に O は増加しているの、単位時間に供給された O は同じであることがわかる。これと同じ結果は $\text{CO}_2/\text{CO} = 1$ および $1/4$ の時も得られた。

したがって雰囲気より溶鉄への O の溶解は定常的に行なわれているが、P の酸化の方が O の供給より速におこるので、溶鉄中の O が一時極小値を示すが、溶鉄中の P が低くなると P の酸化速度はおそくなつて、O の溶鉄中へ溶ける量が次第に増してくる。このように考えると P の酸化は O の供給により支配されているように推察される。

本実験においては、脱燐に関して次の 4 段階を経ると考えられる。すなわち、(1) 雰囲気より溶鉄表面への O の溶解、(2) O の反応界面への移行、(3) P の反応界面への移行、(4) P と O の反応である。そして P_2O_5 と石灰との反応は、非常に速かであり、 P_2O_5 は固定化されると考えた。

(1) はその反応が速く進むので、溶鉄表面は常に雰囲気と平衡にあると考えて平衡酸素量になつていくとした。(本実験の混合ガス比では O は溶鉄の飽和値となる)

(4) の P と O の反応の速度は、高温なので非常に速かであるし、 P_2O_5 は石灰に固定されているので、反応の初期は逆反応はおこらないも

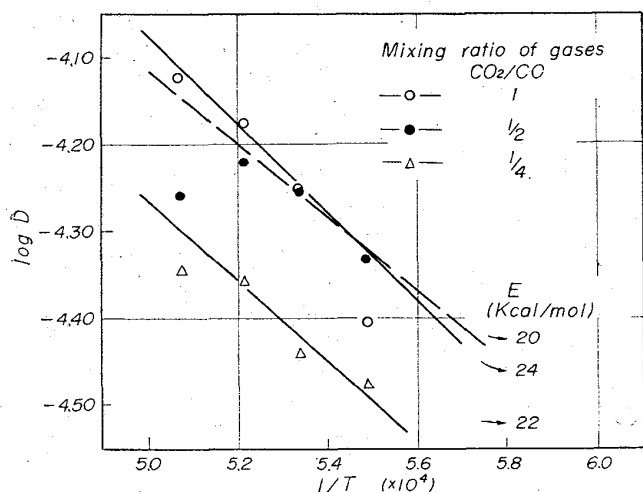


Fig. 5. Arrhenius plot between Log D and 1/T.

のとする。溶鉄中には P は 0.25% も含まれているので常に反応界面への P の供給は十分と考えられる。しかるに、O は反応開始時には溶鉄中の P と O は平衡状態となつていたので、溶鉄中の O は低い。そして溶鉄表面は飽和酸素値となつてはいるはずであるが、前述のごとく、P の酸化の著しい時期には、O は表面よりの供給では P の酸化に不足して、O の拡散による反応界面までの供給がおそいこととなる。そしてこのことは CO₂/CO=1 の時には、供給は十分となり脱磷速度も次第に速くなる。そして先に報告したように、さらに酸化性の強い雰囲気では、脱磷速度はより一層速くなるので、反応界面への O の供給がもつとも速度支配の段階となつてくる。

かくして、脱磷速度は次式で示される。

$$dP/dt = -([O]_{eq} - [O]_b) \cdot D \cdot A / \delta \cdot V \dots\dots (1)$$

ここで、dP/dt は脱磷速度 (%/sec), [O]_{eq} は反応界面における酸素の平衡濃度 (%), [O]_b は溶鉄中の bulk の酸素濃度 (%), D は酸素の拡散係数 (cm²/sec), V は溶鉄の全体積 (cm³), A は反応界面の表面積 (cm²), δ は拡散層の厚さ (=0.004cm) である。

(1)式では、A/δ · V = 1.91 × 10² = 一定なので、dP/dt と [O]_{eq} - [O]_b を CO₂/CO=1/2 を例として図示すると Fig. 4 となり、この勾配より D をもとめ、各温度の実験値より log D と 1/T に関して CO₂/CO=1, 1/2 および 1/4 について図示すると Fig. 5 のようになり、この勾配から活性化エネルギー (E) を計算すると、それぞれ 24, 20, および 22 kcal/mol となり、平均して約 22 kcal/mol となる。この値は、溶鉄中の元素の移動が律速となる場合の活性化エネルギーとしては妥当な値であり、また 1947 年の Farady Soc. の製鋼物理化学シンポジウム中の S. FORNANDER の平炉の脱炭反応の論文から、丹羽²⁾らが計算した O の拡散の活性化エネルギー、28 kcal/mol と近似した値を示している。

それゆえ、溶鉄中の脱磷の律速段階は、(2)の O の反応界面への移行であると考えられる。

4. 結 言

P は著しく酸化されやすいので、系内の雰囲気を変えずに溶鉄を随時吸引採取できる方法により、酸素分圧の低い CO-CO₂ 混合ガス雰囲気の下で、石灰ルツボの溶

鉄の P および O の変化を 1550, 1600, 1650 および 1700 °C の温度で、1, 3, 6 および 10min ごとに調べ、脱磷の反応速度に関する基礎的研究を行なった。

その結果、溶鉄中の脱磷反応の律速段階は、O の反応界面への拡散移行であり、酸素の拡散の活性化エネルギーは約 22 kcal/mol であることがわかった。

文 献

- 1) 吉井, 満尾: 学振資料, 19委
- 2) 丹羽, 下地: 学振資料, 19委

(103) 鉄-アルミニウム, 鉄-クロム, 鉄-モリブデン, 鉄-イオウ系合金の水素溶解度

早稲田大学理工学部

工博 加藤 栄一・○福田 重美

The Solubility of Hydrogen in Fe-Al, Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-S Alloys.

Dr. Eiichi KATō and Shigeyoshi FUKUDA.

1. 緒 言

溶融鉄合金の水素溶解度は製鋼や鑄造の基礎的資料として重要であり、最近においても幾つかの研究結果が報告されているが、実験が困難であり、それらの結果は必ずしも十分な一致をみていない。ゆえに報告されていない合金系についてのみならず、すでに発表されている合金系についても繰り返し測定を行なうことは有意義であろうと考えられる。

著者らは、すでに溶融純鉄および鉄-炭素系、鉄-ケイ素系、鉄-炭素-ケイ素系合金における水素溶解度を、改良した Sieverts の装置により測定して、報告¹⁾した。従来幾つかの研究結果が報告されているにもかかわらず十分な一致をみていない重要な合金系と考えられる鉄-アルミニウム系、鉄-クロム系、鉄-モリブデン系、鉄-イオウ系各合金について、その水素溶解度を測定したので報告する。

2. 実験方法

2.1 実験装置

Sieverts'法の問題点を検討、改善した方法で実験を行なったのであるが、とくに測定ガス中に不純ガスの混入・発生の有無を質量分析により調べられるようにし、また排気系には排気の状態を見やすくするためにピラニゲージを取付けた。反応管は外径 52 mm φ の水冷二重壁透明石英製であり、ガス定量部との接続部は長さ 8cm にわたって水冷するようにして高温となる部分なるべく小さくなるようにした。ルツボは外ルツボにムライトルツボを、内ルツボに Morgan 社の逆円錐台状の上底外径 24 mm φ, 高さ 27 mm の再結晶アルミナルツボを使い、その間にアルミナ粒 (20~30メッシュ) をつめた。このように注意した結果、hot volume は測定温度において 26~29cc, 常温で 44cc 位と非常に小さくすることができた。測温は光高温計にて行なった。

2.2 試料

純鉄は真空アーク溶解した丸棒から逆円錐台状の約45