

# 固体石灰による溶鉄の脱磷速度\*

九州大学工学部

工博 川合 保治・中島 英俊

## On the Rate of Dephosphorization of Liquid Iron by Solid Lime

Dr. Yasuji KAWAI and Hidetoshi NAKASHIMA

### 1. 緒 言

脱磷反応については平衡論的立場から実験室的にも実際操業のデータについても多くの研究があり、またLD転炉における脱磷速度については脱炭速度との関連のもとにかなり研究されている。しかし基礎的研究は不十分であり、吉井<sup>1)</sup>、丹羽<sup>2)</sup>の報告がある程度である。

本研究では酸素ポテンシャルの低い H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>-A 雰囲気中で石灰るつぽを用いて含磷鉄を溶解し脱磷速度におよぼす温度、雰囲気の影響を調べ脱磷速度の律速段階について検討した。

### 2. 実験装置および方法

装置はガス導入部と反応炉からなる。加熱溶解には高周波誘導炉 (400kC, 15kW) を使用した。

清浄されたAガスは流量計で流量をチェックし炉へ導入される。一方 H<sub>2</sub> ガスは清浄装置を通し流量計を径した後予備飽和器で水蒸気を含ませ、ついで恒温槽を通して水蒸気含量を一定にした後Aガスと混合して炉へ導入される。水蒸気を含ませた後のガスの導管にはニクロム線を巻き約 100°C に加熱して水蒸気の凝縮を防止した。

反応炉 (Fig. 1) は内径 76 mm の不透明石英管の両端に真鍮製の水冷キャップを取り付けたもので上部キャップには测温用、試料採取用の窓をつけた。ガス吹込管 (アルミナ製内径 5 mm) には Pt-Rh(10%) 線を巻き約 1000°C に加熱した。吹込管と溶鉄表面との距離は約 10 mm である。

石灰るつぽは生石灰を粉碎して、これを鉄金型で成型した後タンマン炉で焼成したもので内径 35 mm、深さ 60 mm、肉厚約 7 mm である。

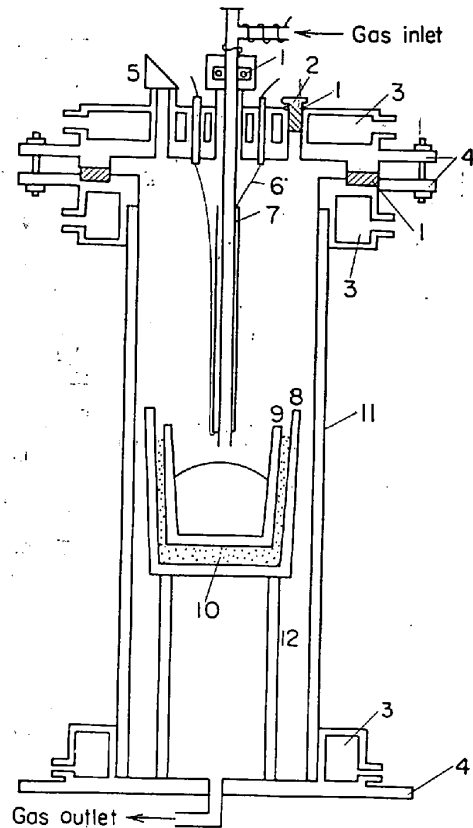
電解鉄と磷鉄より真空炉で予め溶製した 0.2~0.4% P 含有の鉄 180 g を石灰るつぽに入れ真空引きした後Aガスを約 1hr 流してA雰囲気とする。高周波加熱により所定温度に到達すると所定組成の H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>-A 混合ガスを流し、その後約 10 min 毎に溶鉄試料を石英管吸上法により採取した。実験時間は約 60 min 間である。採取試料については磷モリブデン酸アンモン法により磷を、真空溶融法により酸素を分析した。

実験温度は 1593, 1646, 1700°C であり、测温は Pt-Rh(30%)-Pt-Rh(6%) 熱電対で補正を行なった光高温計によった。

Aガスは 400cc/min, H<sub>2</sub> ガスは 100cc/min の流量にした。恒温槽の温度を 50, 60, 70°C の3種類に選んだが、シリカゲルを入れたU字管を用いて H<sub>2</sub>O 含量を測定した結果 P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub>=0.107, 0.208, 0.372 で飽和水蒸気圧の値より若干低い P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> であつた。なおこれらのガスと平衡する溶鉄中の酸素濃度は飽和濃度以下で実験中に溶鉄表面には酸化膜は生成しなかつた。

### 3. 実験結果

Aガス中で溶解した結果、磷および酸素含量には変化



1. O-ring, 2. sampling hole, 3. cooling water, 4. brass cap  
5. prism, 6. Pt-Rh(10%) wire for preheating, 7. alumina tube, 8. magnesia crucible for protection, 9. lime powder  
11. silica tube, 12. supporter

Fig. 1. Reaction furnace.

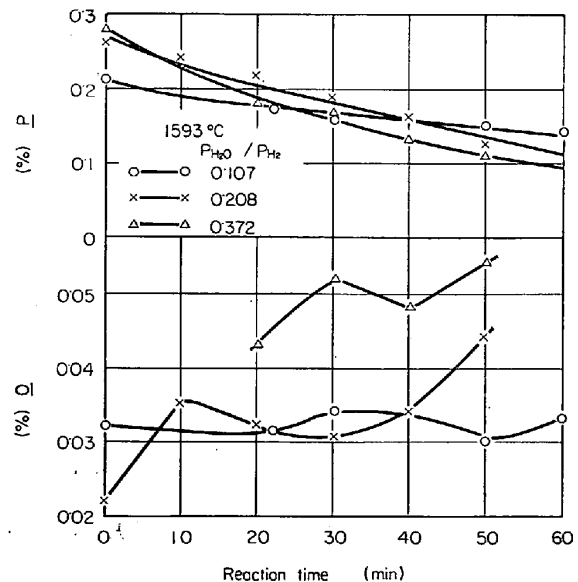


Fig. 2. Change of concentrations of phosphorus and oxygen during reaction.

がなかつた。Fig. 2に 1593°C, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub>: 0.107, 0.208, 0.372 の場合の、Fig. 3に P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub>=0.372, 1593, 1646, 1700°C の場合の溶鉄中の磷および酸素含量の変化を示した。

\* 第73回講演大会にて発表 講演番号63 昭和42年5月9日受付

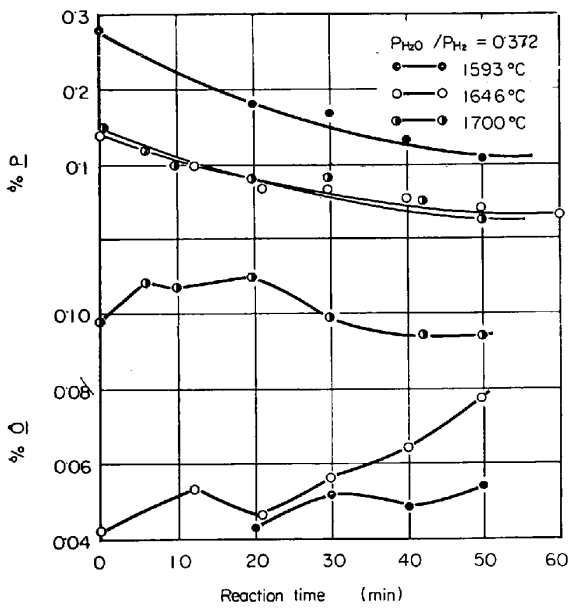


Fig. 3. Change of concentrations of phosphorus and oxygen during reaction.

これらを見ると  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  の値が高くなると脱磷が早くなること、また温度が高くなると脱磷が幾分早くなること知られる。溶鉄中の酸素含量は  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  が 0.107 の場合はいずれの温度においてもほとんど変化がないが（対応する脱磷曲線は直線に近い）ほかの場合は反応初期に減少傾向を示す場合もあるが反応後期には増加する傾向にある。なお最初の酸素含量の高い場合はほとんど変化していない。

実験終了後のるつぼ壁における磷の分布状況を化学分析により調べたところ、磷はメタルとるつぼの接触面（側壁および底面）、にほぼ均一に分布しており、脱磷反応は接触面で一様に起つたものと考えられる。磷酸カルシウムの形態については確認できなかった。

4. 結果の検討ならびに考察

脱磷反応の詳細は不明の点が多いが、大ざつばに次の過程で起こると考える。

- (i) ガス相より溶鉄への酸素の供給
- (ii) 溶鉄中の磷および酸素のるつぼ壁への移動
- (iii) 溶鉄-るつぼ界面での化学反応

本実験におけるような高温では化学反応は早いと考えられるので (i), あるいは (ii) の過程が脱磷速度を支配すると考えて検討してみた。

4.1 溶鉄中の磷、酸素のるつぼ壁への移動が律速と考えた場合

脱磷反応が  $2P + 5O + nCaO = nCaO \cdot P_2O_5$  で起こっているとすると脱磷速度は溶鉄中の磷あるいは酸素の濃度(wt%)変化で次式のように表わされる。

$$\begin{aligned} d[\%P]/dt &= A_c/V \cdot k_p([\%P] - [\%P]_{ce}) \\ &= 2/5 \cdot M_P/M_O \cdot A_c/V \cdot k_o([\%O] - [\%O]_{ce}) \end{aligned} \quad (1)$$

$A_c$  はメタル-るつぼ界面積,  $V$  はメタルの体積,  $k_p$ ,  $k_o$  は物質移動係数,  $M_P$ ,  $M_O$  は磷, および酸素の原子量,  $[\%P]_{ce}$ ,  $[\%O]_{ce}$  はそれぞれ  $nCaO \cdot P_2O_5$  と平衡する磷, 酸素濃度である。

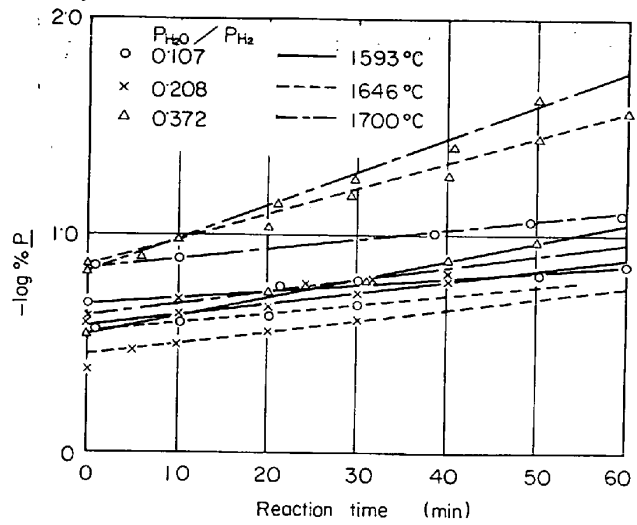


Fig. 4. Relation between  $\log[\%P]$  and time.

Table 1. Apparent rate constant,  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ).

$^{\circ}\text{C}$	$P_{H_2O}/P_{H_2}$		
	0.107	0.208	0.372
1593	0.0063 0.0074*	0.011 0.010*	0.020 0.023* 0.0067**
1646	0.0077	0.014	0.027 0.027* 0.013**
1700	0.0093	0.015	0.031 0.029* 0.015**

\* CaO covered \*\* MgO covered

反応初期において  $[\%P]_{ce}$  が無視できるとすれば,

$$\begin{aligned} -d[\%P]/dt &= A_c/V \cdot k_p \cdot [\%P] \\ &= k \cdot [\%P] \end{aligned} \quad (2)$$

脱磷速度は一次反応式で表わされることになる。Fig. 4 に示すように本実験結果を  $\log[\%P]$  と時間の関係でプロットしてみると(2)式を満足することが知られる。よつて直線の勾配より  $k$  の値すなわち見掛けの速度定数を求めると Table 1 のごとくで温度の上昇とともに大きくなっている。ところが  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  の増大とともに大きくなっており、しかも  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  にほぼ比例している。このことは(2)式に基づく解析すなわち溶鉄中の磷、酸素のるつぼ壁への移動が律速との仮定が妥当ではないことを推測させる。後に述べるように  $k$  の内容は複雑である。

4.2 脱磷速度におよぼす溶鉄表面積の影響

ガス相より溶鉄への酸素の供給が脱磷速度を支配しているとすれば溶鉄表面積を変えれば脱磷速度が変化するのははずである。この点を確かめるため溶鉄表面に角形の石灰板およびマグネシア板を浮かべ表面積を約 1/3 減少させて実験を行なつた。この場合も見掛け上一次反応であつた。見掛けの速度定数を Table 1 に示したが石灰板の場合

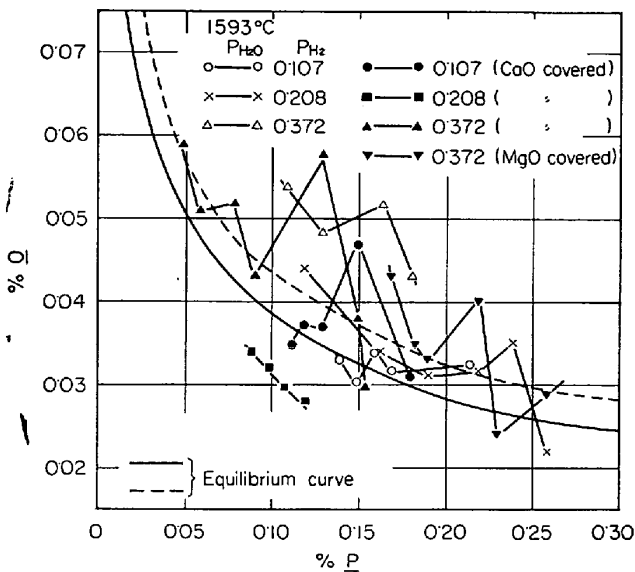


Fig. 5. Relation between phosphorus and oxygen during reaction.

はほとんど変化がなくマグネシア板の場合は著しく減少している。石灰板は自製のもので、多孔質で板厚が薄かったため石灰板を通して H<sub>2</sub>O の供給が行なわれたので脱磷速度に影響が無かつたものと考えられる。マグネシア板の場合溶鉄表面積の減少割合に比べて見掛けの速度定数の減少割合が大きい。このことは本実験条件下では溶鉄表面における酸素吸収が一様に行なわれるものでないことを示している。

4.3 脱磷過程における磷、酸素の関係

脱磷進行時の溶鉄中の磷、酸素の変化の状況を 1593°C の場合について Fig. 5 に示した。図には BOOKEY<sup>3)</sup> らによる P-O-4CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の平衡の位置(実線)および BOOKEY らの 2P + 5H<sub>2</sub>O + 4CaO = 4CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 5H<sub>2</sub> 反応についてのデータと坂尾、佐野<sup>4)</sup> による H<sub>2</sub> + O - H<sub>2</sub>O 反応についてのデータを組み合わせて求めた平衡の位置(破線)を示した。実験値にはばらつきはあるが磷と酸素はほぼ平衡関係を保ちながら変化していることが判る。1646, 1700°C の場合は平衡の位置が不明確なので図示しないが 1593°C の場合と同様に考えられる結果であった。このような磷、酸素の変化の状況はるつぽ壁への磷、酸素の移動は早く溶鉄への酸素の供給が遅いことを推測させる。

4.4 ガス相より溶鉄への酸素の供給が律速と考えた場合

脱磷反応が 2P + 5O + nCaO = nCaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> で進むとすると脱磷速度は溶鉄中の酸素の消費速度と一定の関係にあり次式が成立する。

$$-dn_p/dt = 2/5 \cdot (dn_{o,g}/dt - dn_{o,m}/dt) \dots\dots (3)$$

n<sub>p</sub> は溶鉄中の磷のモル数, n<sub>o,g</sub> はガス相より供給される酸素, n<sub>o,m</sub> は溶鉄中の酸素のモル数である。

dn<sub>o,g</sub>/dt の項に伊藤、佐野<sup>5)</sup> の酸素溶解速度についての式を適用し、H<sub>2</sub>O(g) = H<sub>2</sub>(g) + O, 反応の平衡定数を k<sub>0</sub> とすると(3)式は次式のように書き直される。

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{2M_P}{5M_O} \cdot \left\{ \frac{A_g}{V} \cdot K_L K_O \left( \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) \right.$$

Table 2. Over all coefficient of mass transfer, K<sub>L</sub> (cm·sec<sup>-1</sup>).

P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /P <sub>H<sub>2</sub></sub>	0.208	0.372
1593	0.0042	0.0025 0.0015**
1646	0.0053	0.0010 0.0023**
1700	0.0034	0.0036 0.0021**

\*\* MgO covered

$$-[\%O] \left\{ -\frac{d[\%O]}{dt} \right\} \dots\dots (4)$$

A<sub>g</sub> はガス-溶鉄界面積, K<sub>L</sub> はガス溶鉄界面を通しての酸素溶解の総括物質移動係数である。

溶鉄中の磷、酸素が平衡を保ちながら、すなわち [%P]<sup>2</sup>·[%O]<sup>5</sup> = const. = K<sub>p</sub> の関係を保ちながら変化すると考えると、

$$d[\%O] = -2/5 \cdot [\%O]/[\%P] \cdot d[\%P] \dots\dots (5)$$

(5)式を(4)式に代入して整理すると、

$$\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{2}{5} \cdot \frac{M_P}{M_O} \cdot \frac{A_g}{V} \cdot K_L \cdot K_O \left( \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} - \frac{[\%O]}{K_O} \right) \cdot \left( [\%P] + \frac{4}{25} \cdot \frac{M_P}{M_O} [\%O] \right) \dots\dots (6)$$

(6)式の右辺のうち (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub> - [%O]/K<sub>O</sub>)/([%P] + 4M<sub>P</sub>[%O]/25M<sub>O</sub>) について各実験結果の [%P], [%O] の値および坂尾、佐野<sup>4)</sup> による K<sub>O</sub> の値を用いて計算すると実験時間中ほぼ一定である。したがって、温度一定 P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub> 一定の場合は脱磷速度は磷の濃度に比例する、すなわち一次反応として表わされる。

$$-d[\%P]/dt = k \cdot [\%P] \dots\dots (7)$$

Table 1 の値を用いて K<sub>L</sub> の値を求めると Table 2 の結果を得た。温度による変化は明瞭でないが伊藤、佐野<sup>5)</sup> の結果とほぼ一致している。

5. 結 言

酸素ポテンシャルの低い H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>-A 混合ガス中で石灰るつぽを用いた溶鉄の脱磷速度の実験より次のような結果を得た。

- (1) 脱磷反応はるつぽ-溶鉄界面全域で行なわれる。
- (2) 脱磷速度は雰囲気中の酸素ポテンシャルに大きく依存しており、温度の影響は小さい。
- (3) 反応時の溶鉄中の磷、酸素はほぼ平衡を保ちながら変化する。
- (4) 本実験条件下においては脱磷反応の律速段階はガス相より溶鉄への酸素の溶解の過程にあり、脱磷速度式は(6)式で表わされる。

文 献

1) 吉井、満尾: 学振製鋼第19委報告 6077 (昭和 35 年)  
吉井、三浦: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 521

- 2) 丹羽: 学振製鋼第19委報告 6199 (昭和36年)
- 3) J. B. BOOKEY, F. D. RICARDSON and A. J. E. WELCH: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 171(1952), p. 404
- 4) 坂尾, 佐野: 金属学会誌, 23 (1959), p. 671
- 5) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 17

## カルシウムシリコン脱酸時における介在物の成長について\*

(複合脱酸剤の挙動に関する研究—Ⅰ)

早稲田大学理工学部

渡辺 靖夫・工博 草川 隆次

On the Growth of Inclusions During the Deoxidation with Calcium-Silicide

(Study on the behaviour of complex deoxidizers —Ⅰ)

Yasuo WATANABE and Dr. Takaji KUSAKAWA

### 1. 緒 言

従来、鋼の脱酸の研究は数多く、特に脱酸平衡に関しては多くの報告がなされてきた。近年、脱酸過程とは脱酸反応、介在物核生成、成長、浮上分離といった一連の段階が総合されたものであるとの観点から、松下<sup>1)</sup>、佐野<sup>2)</sup>、川和<sup>3)</sup>、宮下<sup>4)</sup>らによつて介在物の成長、浮上機構について種々の検討が行なわれている。それによると脱酸生成物が生ずるまでの速度はきわめて大きく、いわゆる脱酸速度を支配するものは生成された介在物が系外に分離する速度であることが明らかになつてゐる。すなわち、均質相内で介在物核が生成し、その核が何らかの方法で成長し、系外に分離する全体の速度が問題となつてくる。

著者らは前報<sup>5)</sup>にひき続き複合脱酸剤カルシウムシリコン(以下 Ca-Si と記す)を用い、生成介在物の成長機構について検討してみた。

### 2. 実験方法

高周波誘導炉を用い、アルミナルツボ ( $Al_2O_3 > 98\%$ ) 中にて電解鉄約 1 kg を溶解する。溶鉄の搅拌による運動を避け、なるべく静止浴に近い状態で試料採取を行なうとともに、試料の温度分布を均一にするために Fig. 1 に示すような実験方法を用いた。すなわち一端を閉じた石英管(内径 6 mm)の底部より 40 mm の位置に 4 mm φ の孔をあけ試料採取管とする。この石英管下部にあらかじめ脱酸剤を装入しておき、溶鉄内に浸漬することにより上部の孔から溶鉄を注入し、脱酸反応を起こさせた。溶鉄は  $1600 \pm 10^\circ C$  にて所定時間保持後水中急冷し検鏡および分析用試料とした。使用した電解鉄ならびに脱酸剤の化学組成を Table 1, Table 2 に示す。

介在物粒径の測定は試料下部より 20 mm の位置とし 400 倍顕微鏡下にて各 50 視野につき実測を行なつた。なお酸素分析はアルゴンキャリアートラップ法にて行なつた。

### 3. 実験結果および考察

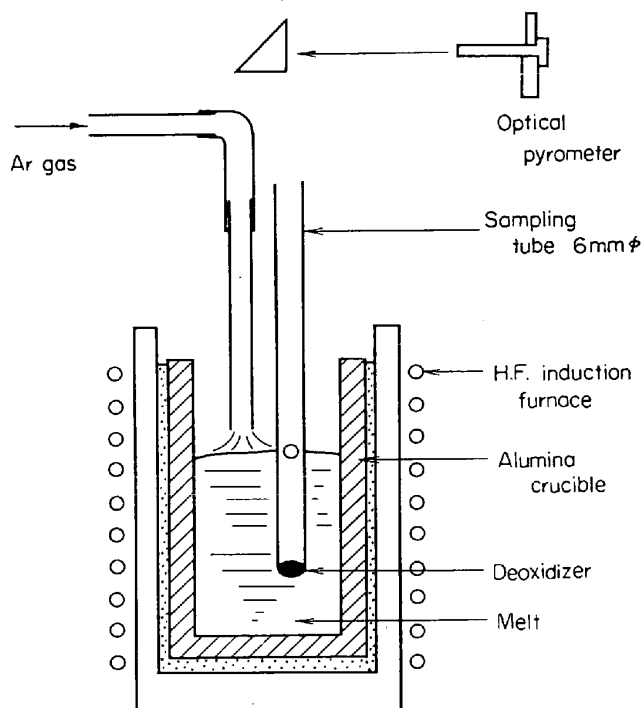


Fig. 1. Schema of experimental apparatus.

Table 1. Chemical composition of electrolytic iron. (%)

C	Si	Mn	P	S	Cu
0.005	0.006	0.006	0.003	0.005	0.004

Table 2. Chemical composition of deoxidizer. (%)

	Si	Ca	C	Al	Fe	P	Mn
Metallic Si	99.26	0.15	0.015	0.050	0.22	0.005	0.002
Ca-Si	58.27	33.79	0.42	—	—	—	—

Ca-Si および金属 Si で脱酸した場合、反応後の保持時間が溶鉄中酸素量に及ぼす影響をおよぼすかを調べた。Fig. 2 に脱酸剤添加量 0.5% と 1.0% の場合の酸素量の変化を示した。Ca-Si 脱酸では反応開始後 10~15 sec で溶鉄酸素は急激に減少し、30 sec 以後はほとんど変化がない。一方、金属 Si 脱酸の場合は反応開始時から 10 sec 位までの酸素減少量は小さく、以後連続的に時間の経過とともに減少している。

この両者の脱酸形態の差は脱酸剤そのものの性質に起因するところが大きい。複合脱酸剤 Ca-Si では溶鉄と接触した瞬間に反応し、Ca の一部が気体となつて散逸すると同時に急速に脱酸生成物を形成し、以後反応にあずかることが少ないと考えられる。金属 Si は徐々に溶鉄中に拡散し、酸素と結合して非金属介在物を形成して浮上除去されるために酸素量の減少が Ca-Si の場合よりも遅くしかも持続すると思われる。

また、添加量を増した場合はいずれも曲線は短時間側にずれており、到達酸素量も低い値を示している。これ

\* 第73回講演大会にて発表 講演番号65 昭和42年5月10日受付