

討 2 溶鉄-スラグ間の磷の移動速度

九州大学工学部 森 克巳 愛媛大学工学部 土居 望雄
九州大学大学院 金子 敏行 九州大学工学部 川合 保治

1. 緒 言

溶鉄中のPは製鋼過程においてスラグ中へ酸化除去されるが、精錬末期の脱酸剤添加後、炉内や取鍋内でスラグから溶鉄への復磷が生じることはよく知られている。従って、鋼中のP濃度の低減化のためには溶鉄-スラグ間のPの移動反応の解明が必要であるが、この反応機構は複雑で、平衡論的にも明確な結論は得られておらず、反応速度に関する基礎的研究はほとんど行われていないのが現状である。

そこで、本研究では溶鉄-スラグ間のPの移動速度に関する基礎的情報を得るために通常のろつぼ実験を行ない、脱磷、復磷の両方向でのPの移動速度を測定し、反応速度におよぼす2, 3の因子の影響を調べるとともに、速度式について若干の検討を試みたので、その結果について報告する。

2. 実験方法

脱磷実験には高周波炉を用いた。その反応炉の概略を図1に示す。MgOろつぼは内径40mmで、メタル、スラグ重量はそれぞれ250, 40gである。スラグは軟鋼製のスラグホルダーを用いて液体状態で添加した。スラグ添加後、適当な時間间隔で石英管により溶鉄試料を採取し、P, Qの変化を調べた。

復磷実験では電気抵抗炉を用いた。反応炉および操作は高周波炉を用いた脱磷実験の場合と同様であるが、MgOろつぼは内径30mmで、使用したメタル、スラグ重量はそれぞれ150, 20gである。なお一部の実験では鉄線を用いてスラグ試料の採取を行ない、反応時のスラグ成分の挙動も調べた。

3. 実験結果

3.1 脱磷実験 1570, 1640, 1680°Cの温度においてCaO/SiO₂ = 0.64~1.70の5種類のスラグにらいて測定した。1640°Cでスラグ組成を変えた場合の脱磷曲線を図2に、塩基度1.14のスラグを用い温度を変えた場合の結果を図3に示す。各実験においてスラグ添加後、10分程度でP濃度はほぼ一定濃度に達しており、溶鉄-スラグ間のPの移動反応はかなり速い反応であることが知られる。さらに、最終のP濃度はスラグの塩基度の高いほど、また低温ほど低く、従来の平衡データと一致している。脱磷と同時に溶鉄中の酸素が増加する。結果を図2, 3に破線を示す。図にみられるように、脱磷と同様かなりの速さで酸素の溶解が進行してい

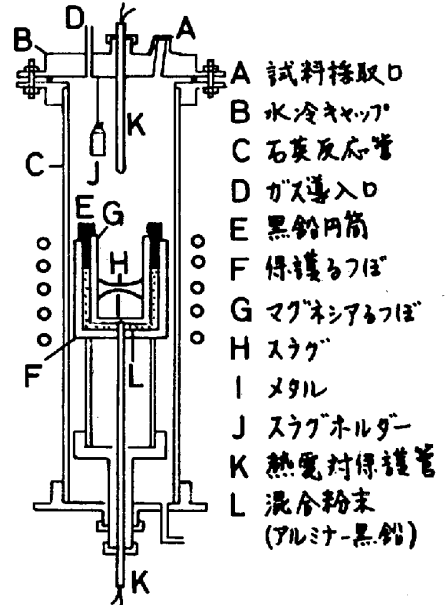


図1 脱磷実験用反応炉

表1 スラグの化学組成

脱磷実験用				
Run No.	(CaO) (SiO ₂)	Fe ₂ O	CaO	SiO ₂
D 27, 28, 29	0.64	45.0	18.1	28.5
D 24, 25, 26	1.14	23.2	40.2	35.2
D 38, 39, 40	1.14	33.2	34.9	30.6
D 41, 42, 43	1.32	49.8	28.1	21.3
D 33, 34, 35	1.70	42.1	35.3	20.7

復磷実験用					
Run No.	(CaO) (SiO ₂)	Fe ₂ O	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅
E 2, 20	0.59	25.0	25.8	43.9	5.1
E 5, 9, 13, 17	0.79	39.5	23.3	29.5	7.1
G 4, 5, 6	1.03	39.0	27.1	26.4	7.0
E 21	1.03	69.1	12.0	11.6	7.4
G 1, 3	1.38	48.2	25.7	18.6	7.0
E 7, 8, 12	1.49	50.4	25.6	17.2	5.9

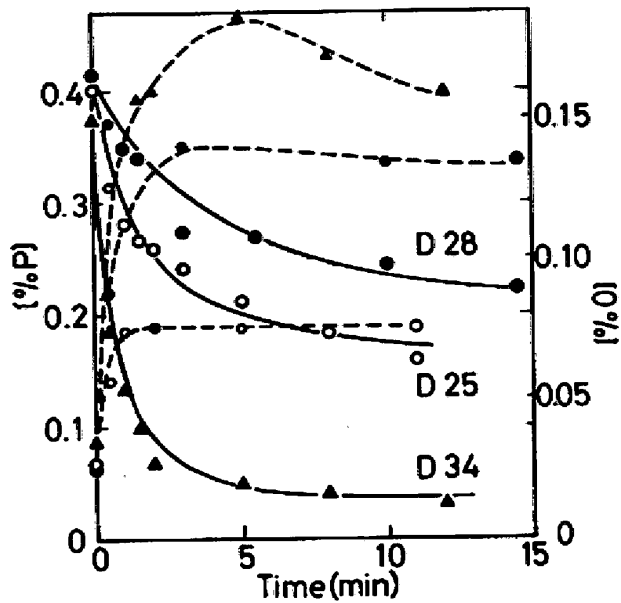


図2 脱磷速度におよぼすスラグ組成の影響

る。脱磷，酸素の溶解はともにスラグ中のFeOの消費を伴い，反応中のFeOは10%程度減少するが，最終酸素濃度はスラグ中のFeOと平衡する値であった。なお，実験中のつぼ材であるMgOがスラグへ溶解する。その量はスラグ組成により異なるが，15分程度の反応時間で，飽和溶解度近くに達していた。

3.2 復磷実験 1570~1650°Cの温度範囲でCaO/SiO₂=0.57~1.49の8種類のスラグを用いて測定した。本実験では，さらに，初酸素濃度，脱酸元素の添加の影響についても若干の検討をした。図4に復磷におよぼすスラグ組成の影響を，図5に初酸素濃度および脱酸剤添加の影響を示す。これらの図から，復磷反応も脱磷反応同様にかなり速い反応であり，その反応速度がスラグ組成に強く依存していることがわかる。それに対して，温度，初酸素濃度の影響は小さかった。脱酸剤であるSi, Alを添加した場合，スラグ添加後，才1回目の試料採取時間である3分程度までに反応はかなり進行し，復磷速度は著しく助長されるが，脱酸剤の種類，添加量の効果を識別することは困難であった。しかし，図5にも見られるように，Al添加を行なった実験の方が，Si添加の実験に比べ溶鉄中の全酸素濃度が反応中やや高めであった。なお，復磷実験の場合も，脱磷実験の場合と同様スラグ中へMgOがかなり溶解していた。

4. 実験の検討および考察

4.1 磷の移動と分配 溶鉄-スラグ間のP

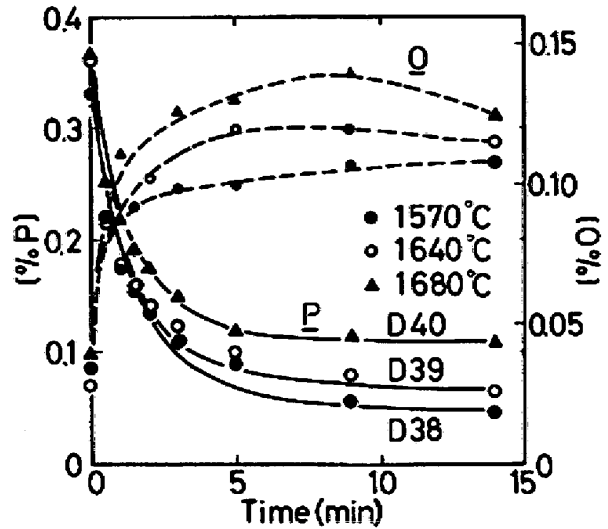


図3. 脱磷速度におよぼす温度の影響

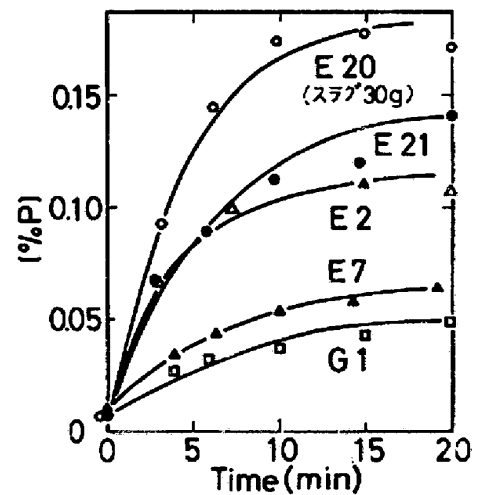


図4. 復磷速度におよぼすスラグ組成の影響

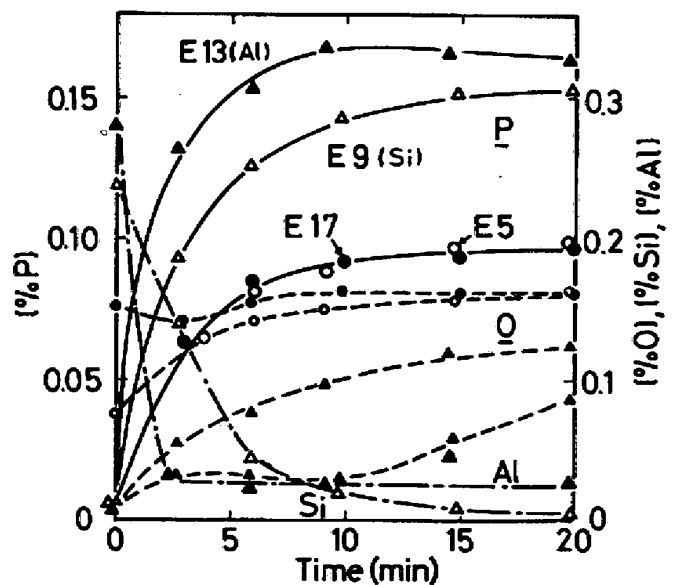
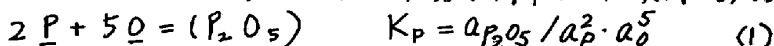


図5. 復磷速度におよぼす初酸素濃度脱酸剤添加の影響

の移動反応には種々の表現があるが、最も簡単なのは次式である。

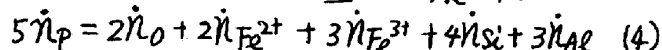
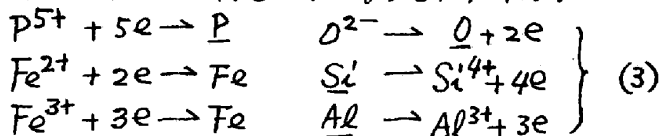


Turkdogan¹⁾はスラグ中のP₂O₅の活量係数におよぼすスラグ組成の影響について実験式を求めて(1)式の反応の平衡定数と温度およびスラグ組成との関係式を提出した。また、石黒²⁾は詳細な検討の結果Turkdoganの式が妥当であることを報告している。一方、スラグがイオン性液体であることを考慮した取扱いがHerasymenko³⁾以来試みられているが、最近Healy⁴⁾はスラグ中のPはPO₄³⁻として存在すると見なし、分配値L_p=(%P)/[%P]について次式を提案している。

$$\log L_p = 22350/T - 16.0 + 0.08(\%CaO) + 2.5 \log(\%Fe_t) \quad (2)$$

本実験の最終試料の分析値から求めたL_pと(3)式との比較を図6に示す。図にみられるように、両者はよく一致している。

また、本実験における脱磷および復磷過程における磷および酸素の移動量は(1)式で表わされるような単純な化学量論的関係にはなかった。復磷実験における各種成分の移動量を調べた結果では、反応は(3)式で表わされるような電気化学的反応として進行していることを物質収支式(4)をほぼ満足していることがわかった。



ニに \dot{n} は各成分の移動モル数である。これらの結果からスラグのイオニック取扱いをしたHealyの式が妥当と考え、反応速度の検討に利用するにせよとした。

4.2 反応速度 異相間の反応である溶鉄-スラグ間のPの移動反応は相界面反応と物質移動過程に大別される。界面反応は前述のように電気化学的反応として進行するものと考えられるが、その反応速度は速いと見え、物質移動律速と見なして検討した。脱磷、復磷反応速度がスラグ組成に依存していること、拡散係数の大小関係などを考えると、反応はスラグ、メタル側境界層内のPの拡散に支配されていると考えられる。その場合、界面で分配平衡が成り立っているとすれば、速度式は(5)、(6)式で与えられる。

$$\text{スラグ側} \quad d[\%P]/dt = F k_s f_s \{(\%P) - L_p [\%P]\} / W_m \quad (5)$$

$$\text{メタル側} \quad d[\%P]/dt = F k_m f_m \{(\%P) / L_p - [\%P]\} / W_m \quad (6)$$

kは物質移動係数、Fは界面積、fは密度、W_mはメタル重量、添字s、mはスラグ、メタルを意味する。

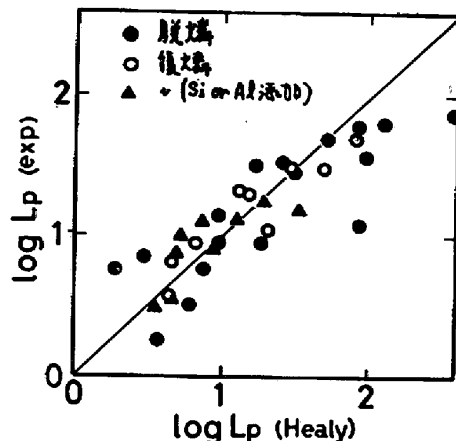


図6. 磷の分配値に関する実験値と(2)式の比較

表2 物質移動係数(脱磷実験)

RunNo	Temp (°C)	(CaO) _f / (SiO ₂) _f	k _s (cm/sec)	L _p (final)	
				calc	exp
D 27	1570	0.61	0.0013	8.8	8.9
D 28	1640	0.59	0.0016	5.4	7.1
D 29	1680	0.64	0.0032	5.7	5.7
D 24	1570	1.14	0.0028	7.0	10.2
D 25	1640	1.18	0.0026	7.3	8.9
D 26	1680	1.21	0.0043	5.6	5.8
D 38	1570	1.22	0.0009	34.0	36.9
D 39	1640	1.20	0.0014	26.1	28.3
D 40	1680	1.15	0.0024	12.9	13.9
D 33	1570	1.73	0.0007	69.3	74.0
D 34	1640	1.63	0.0012	69.0	60.4
D 35	1680	1.70	0.0015	46.0	49.1

表3 物質移動係数(復磷実験)

RunNo	Temp (°C)	(CaO) / (SiO ₂)	k _m (cm/sec)	L _p	
				calc	exp
E 2	1600	0.59	0.0085	11.2	6.4
E 20	1610	0.58	0.0062	4.1	3.7
E 5	1595	0.79	0.0104	24.8	20.7
E 17	1595	0.79	0.0111	23.6	19.6
G 4	1570	1.03	0.0076	30.4	24.7
G 5	1600	1.03	0.0059	24.7	18.8
G 6	1650	1.03	0.0080	18.7	14.3
E 21	1615	1.03	0.0059	15.1	11.2
G 1	1570	1.38	0.0080	56.2	49.7
E 7	1595	1.49	0.0066	33.8	31.0

n 番目と $n+1$ 番目の間のスラグ中のP濃度は物質収支より(7)式で表わされる。

$$(\%P) = (\%P)_n + (W_m/W_s)_n ([\%P]_n - [\%P]) \quad (7)$$

既報の解析⁵⁾で、脱磷反応はスラグ側、復磷反応はメタル側境界層内のPの移動が違いと推定されたので、脱磷の場合(5)式、復磷の場合(6)式に基づいて解析を試みた。解析はレンゲ・フッタ法により、 L_p 、 k をパラメータとして数値積分し、実測値との対応を調べた。その際、脱磷の場合、スラグ中の FeO 濃度変化が大きかったのど、(8)式に Fe が FeO として L_p が変化すると考え、さらにメタル重量変化は考慮し

$$L_p = \text{const.} \times (\%Fe_x)^{2.5} \quad (8)$$

たが、スラグ重量は一定とみなした。復磷の場合は FeO 濃度変化が小さかったのど $L_p = \text{const.}$ とみなし、試料採取によるメタル、スラグ重量変化を考慮した。

図2~5の脱磷、復磷曲線はこのよりの計算で得られたもので、実測値と計算値の一致はほぼ満足すべきものであった。実験で得られた L_p 、 k などの値を表2,3に示す。表中、計算に使用した L_p が実測値と若干異なるのは MgO の溶解などによるスラグ重量の不確実さに起因すると考えられる。これらの結果より、復磷実験より求めた物質移動係数 k_m は0.006~0.011

cm/secで自由対流のみの浴中の値として妥当なものと考えられる。一方脱磷実験結果によれば、物質移動係数 k_s は0.0007~0.004 cm/secであるが、 L_p の大きい方が k_s が小さい傾向がみられる。このことは、 L_p の大きい領域ではメタル側のPの拡散抵抗の寄与が無視できないことを意味しているように思われる。

4.3 速度定数におよぼす温度の影響 脱磷実験で(5)式に基づく解析で得られた速度定数 k_s と温度の関係のアレニウスプロットを図7に示す。 L_p の大きい領域で若干のメタル側の拡散抵抗の寄与が予想されるが、単に温度の影響を示す尺度として活性化エネルギーを計算すると約44 kcal程度で、 FeO を含むスラグ中での拡散の活性化エネルギーに近い値である。一方、復磷の場合は測定値も小さく、精度に問題があるが、温度の影響は小さく、メタル中のPの拡散支配であることを支持している。

4.4 復磷速度におよぼす脱酸剤の影響 前述の解析は脱酸剤の添加がない系につくどあり、 Si 、 Al を添加した場合、図5から明らかのように、復磷速度の著しい促進が見られた。これらの元素はいずれも酸化され易いので、電気化学的にはアノード反応が活発になり、カソード反応である復磷反応が促進されたとも解釈できる。しかしながら、界面反応が早いために、スラグ側界面での FeO 濃度、メタル側界面での O 濃度が低下し、界面における L_p の低下をもたらすために、メタル側のPの拡散に対する駆動力が増大して復磷が促進されたとも解釈される。復磷実験で溶鉄中の酸素濃度を高くし、 $O^2 \rightarrow O + 2e$ のアノード反応を抑制した場合の復磷速度がほとんど影響を受けなかったことは、電気化学的反應より拡散過程が支配的であることを暗示していると考えられるが、さらに検討が必要である。

5. 結言

実験室的実験により溶鉄-スラグ間のPの移動速度を脱磷、復磷の方向から測定した結果、脱磷、復磷反応速度はともにスラグ組成に強く依存しており、実験終了時のPの分配値はHealyの式とよく一致した。Pの移動律速と仮定して解析した結果、復磷反応ではメタル側境界層内のPの移動が支配的であり、脱磷反応ではスラグ側境界層内のPの拡散が支配的であるが、 L_p の大きい領域でメタル側の寄与があると推定された。脱酸剤添加によって、復磷速度は助長された。

参考文献 1)Turkdogan et al. JISI, 175(1953),398 2)Herasimenko et al., JISI, 166(1950)169 3)石黒他, 鉄と鋼 57(1971),S264 4)Healy, JISI, 208(1970),664 5)川合他, 鉄と鋼 60(1974)S424,S425

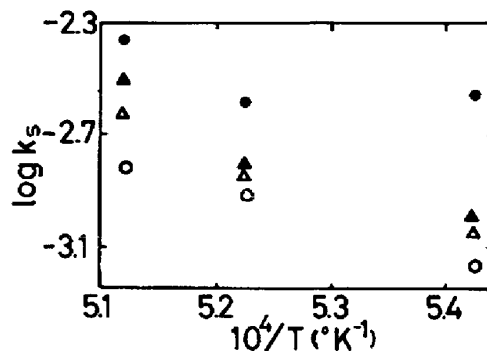


図7. k_s におよぼす温度の影響