

## 論 文

UDC 669.046.582 : 669.046.545.4 : 669.1-404 : 669.779

CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> スラグから溶鉄への復磷速度\*

森 克巳\*\*・金子 敏行\*\*\*・川合 保治\*\*

Rate of Rephosphorization from CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Slag into Liquid Iron

Katsumi MORI, Toshiyuki KANEKO, and Yasuji KAWAI

## Synopsis:

The rate of rephosphorization was investigated by measuring the change of phosphorus content of the metal under CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> slag in a magnesia crucible. Experiments were carried out with slags of basicity from 0.57 to 1.76 in the temperatures range from 1 570 to 1 650 °C.

The results are as follows:

- 1) The rate of reaction decreased with increase of basicity of slag and with decrease of temperature corresponding to the change of the partition ratio of phosphorus.
- 2) The reaction rate was increased by the addition of silicon or aluminum into iron.
- 3) The rate of rephosphorization into liquid iron without any deoxidizer was interpreted by the rate equation derived from the assumption that the reaction was controlled by the diffusion of phosphorus in the boundary layer of liquid iron.

## 1. 緒 言

磷は鋼の機械的性質に悪影響をおよぼすために、近年低磷鋼の製造に対する要望が高まっているが、鋼中の磷濃度を支配する製鋼過程における磷の動力学的挙動に対する基礎的研究は少ない。とくに、溶鋼を取鋼に受鋼、脱酸した後にしばしば見られる復磷現象については、その反応の進行程度が成品中の磷濃度に直接関係するという重要性のため、実際操業では復磷防止に種々の工夫がなされているようであり、また、復磷に影響する因子の検討もなされているが<sup>1)</sup>、基礎的研究は行われていない。

我々は製鋼過程における脱磷および復磷に関する動力学的情報を得る目的で、実験室的規模での溶鉄-スラグ間の磷の移動速度の測定を試み、脱磷に関する実験結果についてはすでに報告したが<sup>2)</sup>、本報告では復磷速度におよぼすスラグ組成、メタル組成および温度の影響を調べた結果について報告する。

## 2. 実験方法

実験にはシリコニット抵抗炉を用いた。反応炉の概略を Fig. 1 に示す。反応管は内径 60 mm、長さ 1 000

mmのアルミナ管で、その両端に真鍮製の水冷キャップを取付け、炉内の雰囲気調整が可能である。溶解するつぼには高温で溶融スラグに対する耐食性が比較的良好な電融マグネシアるつぼ(内径 30 mm、高さ 100 mm)を用いた。

電解鉄を真空溶解して作成したメタル試料 180 g をマグネシアるつぼに入れて炉の均熱部に設置し、Ar 気流中で加熱溶解する。実験温度に達すると、メタル試料採取を行なう。炉上部より含磷の合成スラグ(20 g)を入れたスラグホルダー(軟鋼製で、大きさは16φ×60 mmであり、湿水素中で十分脱炭して使用した)をゆつくり降下させる。スラグの溶融を確認後、ホルダー底部を静かに溶湯に接触させる方法でスラグを添加する。この場合の温度降下は 5°C 以内であつた。この時を反応零時間として、以後適当な時間間隔でメタルおよびスラグ試料を採取する。メタル試料の採取は石英管吸上げ法、スラグ試料の採取は鉄線によつた。

メタルについては磷、酸素(一部 Si, Al)の分析を、スラグについては Fe<sup>2+</sup>、T. Fe、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、CaO の分析を行ない、スラグ各成分の残量を MgO (あるいは MgO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) とした。るつぼの侵食を考慮して反応時

\* 昭和 49 年 11 月、51 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 6 月 18 日受付 (Received June 18, 1976)

\*\* 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University, Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

\*\*\* 九州大学工学部大学院 (現 新日本製鉄(株)大分製鉄所) (Graduate School, Kyushu University)

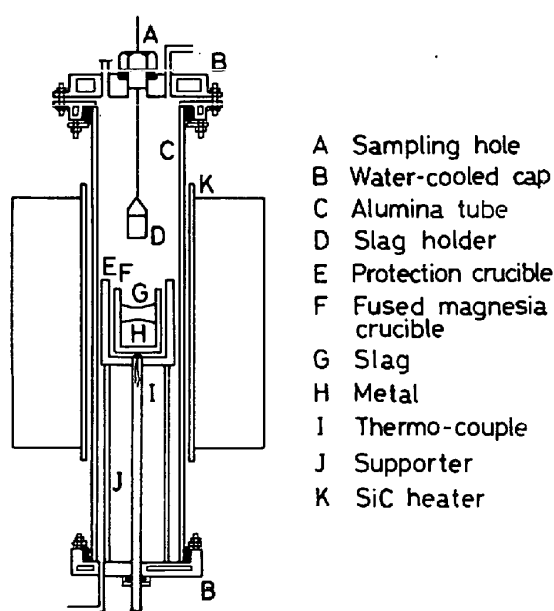


Fig. 1. Experimental apparatus.

間は 20 min 以内とした。実験温度は 1570~1650°C の範囲で、大部分の実験は 1600°C 前後で行ない、るつぼ底部に挿入した Pt/Pt-10% Rh 熱電対により测温した。なお、実験中は脱酸、脱水した Ar ガスを流し、炉内を中性雰囲気保つた。

スラグはシュウ酸第一鉄を分解、溶融して作成した FeO、試薬の CaO、SiO<sub>2</sub>、(CaO)<sub>3</sub>·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を所定量配合し、鉄るつぼ中で予備溶融したもので、溶製スラグの化学組成を Table 1 に示したが、スラグ F 以外は CaO 含量を同程度 (~25%) で、T.Fe、SiO<sub>2</sub> 含量を変えたものであり、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量は 3.6~7.4% である。

### 3. 実験結果

実験条件、初期メタル組成および最終メタル、スラグ試料の化学分析結果を Table 2 に示す。表から明らかのように、従来の平衡データと一致してスラグの CaO/SiO<sub>2</sub> 比が大きいほど、また、実験温度が低いほど溶鉄-スラグ間の磷の分配値が増大し、溶鉄中への復磷量は減

少している。

実験中、るつぼ材である MgO がスラグへ溶解し、最終スラグ中の MgO 濃度はスラグ組成で異なるが、8~32% で、酸性スラグほど大きい。これらの値は FETTERS, CHIPMAN<sup>9)</sup> の報告によれば、いずれの場合にも飽和濃度に近い値であつた。

復磷速度におよぼすスラグ組成、温度および初酸素濃

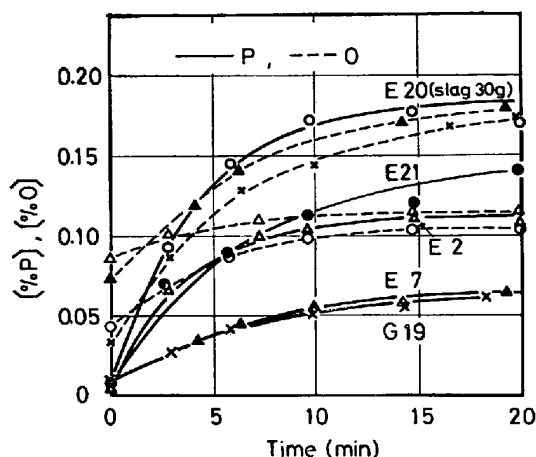


Fig. 2. Changes of phosphorus and oxygen contents during runs at about 1600°C.

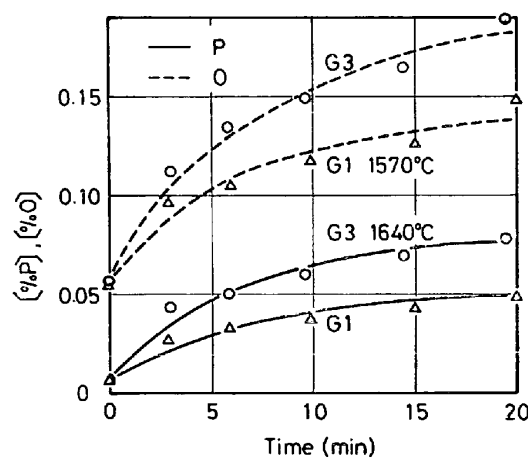


Fig. 3. Changes of phosphorus and oxygen contents during runs (Slag G).

Table 1. Chemical composition of slags (%).

Slag	T. Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>
A	21.0	20.5	7.2	25.0	43.8	3.6	0.57
B	23.6	27.3	3.4	24.1	41.3	3.9	0.58
C	19.5	22.7	2.9	25.8	43.8	5.1	0.59
D	30.7	34.3	5.8	23.3	29.5	7.1	0.79
E	30.4	35.0	4.5	27.1	26.4	7.0	1.03
F	53.7	61.0	9.0	12.0	11.6	7.4	1.03
G	37.4	43.3	5.4	25.7	18.6	7.0	1.38
H	39.2	42.7	8.6	25.6	17.2	5.9	1.49
I	36.8	40.5	7.6	29.8	16.9	5.3	1.76
J	31.1	32.7	8.1	32.2	27.0	0	1.19

Table 2. Experimental conditions and final composition of metal and slag.

Slag	Run No.	Temp (°C)	Initial			Final		Final slags (%)				
			[%P]	[%O]	[%Si] or [%Al]	[%P]	[%O]	T.Fe	CaO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO
A	G 8	1600	0.008	0.082		0.071	0.145	23.6	16.7	29.2	1.44	21.9
B	E 20	1610	0.007	0.046		0.171	0.105	19.2	17.7	30.3	1.44	25.6
C	E 2	1600	0.006	0.086		0.108	0.115	17.8	19.1	32.4	1.58	23.6
	E 3	1595	0.007	0.016	0.03	0.162	0.100	16.5	20.9	36.1	1.33	20.0
	E 10	1600	0.007	0.006	0.35	0.194	0.066	9.6	18.5	36.1	0.46	32.3
	E 19	1615	0.009	0.001	0.05	0.177	0.074	15.7	19.9	33.7	1.24	24.6**
D	E 5	1595	0.006	0.076		0.099	0.162	26.9	18.5	23.4	4.70	18.3
	E 17	1595	0.007	0.153		0.097	0.162	28.6	15.1	21.5	4.35	19.8
	E 9	1595	0.007	0.007	0.24	0.153	0.087	20.1	24.0	29.6	2.81	19.8
	E 13	1595	0.008	0.006	0.28*	0.164	0.124	20.2	17.4	22.0	3.71	30.5**
	E 15	1595	0.007	0.003	0.18*	0.146	0.135	22.5	17.3	21.9	4.17	27.2**
E	G 4	1570	0.006	0.075		0.081	0.135	29.7	23.5	27.5	4.56	10.2
	G 5	1600	0.008	0.097		0.087	0.177	—	—	—	3.73	—
	G 6	1650	0.008	0.103		0.115	0.197	—	—	—	3.76	—
F	E 21	1615	0.007	0.061		0.141	0.174	50.9	11.9	11.5	3.62	7.5
G	G 1	1570	0.007	0.057		0.049	0.148	34.7	23.0	16.7	5.52	9.4
	G 3	1640	0.007	0.057		0.078	0.189	33.8	23.7	17.2	5.23	9.7
H	E 7	1595	0.010	0.072		0.064	0.180	34.7	25.2	16.9	4.51	8.1
	E 8	1595	0.014	0.007	0.34	0.104	0.131	26.4	26.2	24.2	3.44	11.4
	E 11	1600	0.008	0.005	0.68	0.146	0.109	17.6	21.2	26.7	2.52	24.9
	E 12	1600	0.007	0.004	0.25*	0.102	0.147	25.5	24.3	16.3	4.01	22.1**
I	E 14	1595	0.008	0.001	0.64*	0.131	0.135	22.5	23.9	16.1	3.83	26.7**
	G 20	1575	0.010	0.034		0.056	0.171	34.2	—	—	3.85	—
J	G 19	1595	0.009	0.029		0.062	0.171	32.6	—	—	4.01	—
	E 18	1595		0.075			0.134	26.4	29.3	24.6		11.5

\* [%Al], \*\* (MgO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

度の影響を Fig. 2~4 に示す。図中、磷濃度変化を示す実線は後述の計算結果に基づく理論曲線である。これらの図より、スラグから溶鉄への磷の移動反応は既述の脱磷反応と同様にかなり速い反応であることが知られ、

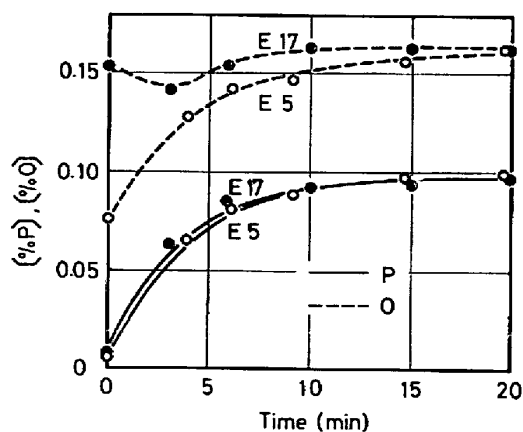


Fig. 4. Changes of phosphorus and oxygen contents during runs (1595°C, Slag D).

20 min 間の反応時間後には溶鉄中の磷濃度はほぼ一定値に達している。

復磷速度はスラグ組成に強く依存しており、CaO/SiO<sub>2</sub> 比が大きいほど、また低温ほど、復磷速度は低下している。これは復磷量から推定されるように、溶鉄-スラグ間の磷の分配値が増大するためであろう。しかし、スラグ F 以外のスラグは CaO 濃度を一定とし、SiO<sub>2</sub> と FeO を置換させたものであるから、CaO/SiO<sub>2</sub> 比の高いスラグは FeO 含量も高い。従つて、上述のスラグ組成の影響には CaO/SiO<sub>2</sub> 比の効果に FeO の効果が加味されている。

Fig. 2 にはスラグ重量を 30 g と増大させた場合 (E 20) の結果を併示したが、系内に持込まれる磷の絶対量が増大すると、必然的に復磷量も増大する。

復磷反応と同時に溶鉄中への酸素の溶解反応が起こり、その反応速度もかなり速い。しかし、Fig. 4 より、酸素の溶解反応を伴う場合 (E 5) とそれを抑制した

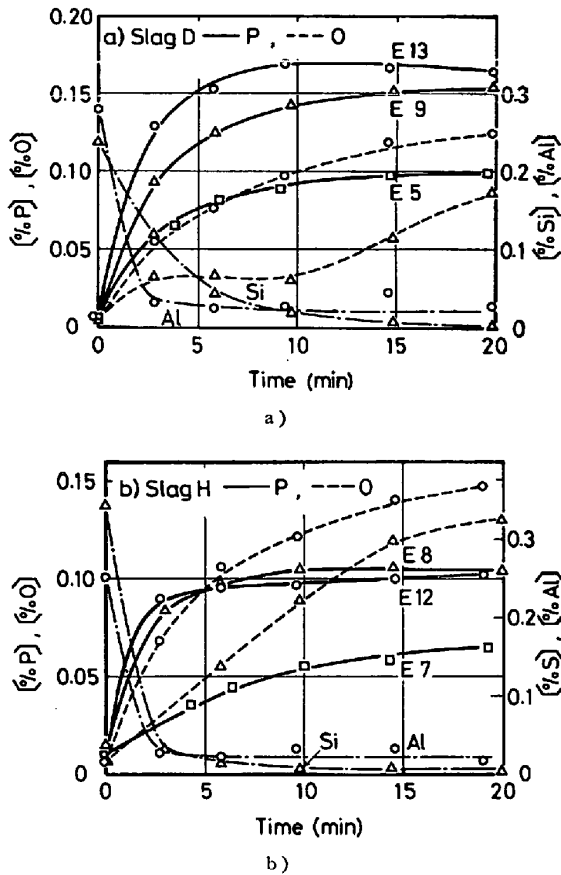


Fig. 5. Changes of content of each element during runs:  
a) 1595°C, Slag D, b) 1595°C, Slag H.

場合 (E 17) とで復磷速度にはほとんど差がないことがわかる。

Si, あるいは Al を約 0.3%含む溶鉄中への復磷状況を Fig. 5 a), b) に示す。図はスラグDおよびスラグHを用いた 1600°C での結果である。Si, Al の添加により初期の復磷速度が増大するとともに, 最終の磷濃度, 換言すれば復磷量が増大する。一方, 溶鉄中の Si, Al は実験初期に急速に酸化されている。Si, Al の添加量をさらに 0.6% と倍増させると, これらの反応はさらに速まり, スラグ添加 3 min 後の第 1 回目の試料採取時までには復磷反応, Si, Al の酸化反応はほぼ終了した。

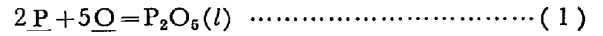
溶鉄中の酸素については, 界面に供給される酸素が初期には Si, Al の酸化に消費されるためか, 実験初期での酸素濃度変化は磷や脱酸元素の動きに比べてかなり遅いが, 脱酸元素の酸化が終了した以後は, スラグの酸化力に応じて酸素の溶解は進行している。

#### 4. 結果の検討および考察

##### 4.1 溶鉄 - スラグ間の分配平衡

溶鉄 - スラグ間の磷の分配平衡に対する反応式や分配

値には種々の表現<sup>4)~8)</sup>があるが, 簡単なのは (1) 式であり, TURKDOGAN, PEARSON<sup>6)</sup> はその平衡定数,  $K_P$ , やスラグ中の  $P_2O_5$  の活量係数,  $\gamma_{P_2O_5}$ , に対して (2), (3) 式を提出している。



$$\log K_P = \log(a_{P_2O_5}/a_P^2 a_O^5) = 36850/T - 29.07 \dots\dots\dots (2)$$

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1.12(22 N_{CaO} + 15 N_{MgO} + 13 N_{MnO} + 12 N_{FeO} - 2 N_{SiO_2}) - 42000/T + 23.58 \dots\dots\dots (3)$$

ここで,  $N_{MO}$  は MO のモル分率,  $a$  は活量である。磷の分配値について詳細な検討を行なった石黒, 宮下, 根本<sup>9)</sup> は LD 転炉での吹錬末期の溶鉄 - スラグ間の磷の分配に関して, これらの式の有効性を認めている。そこで, 本実験におけるスラグの分析値を用いて (2), (3) 式から計算した  $N_{P_2O_5}/a_P^2 \cdot a_O^5$  とスラグ, メタル中の磷およびメタル中の酸素の分析値から求めた実測値を比較すると, 実測値は計算値より 50~100 倍大きく, 分析誤差を考慮してもその相違を説明できない。本実験と同程

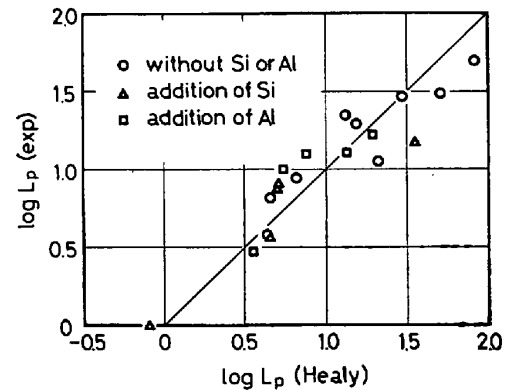


Fig. 6. Partition ratio of phosphorus.

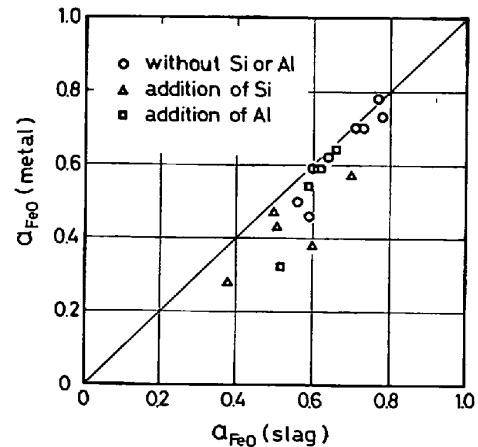


Fig. 7. Relation between activity values calculated from slag composition,  $a_{FeO}(\text{slag})$  and from metal composition,  $a_{FeO}(\text{metal})$ .

度の塩基度のスラグによる溶鉄の脱磷実験<sup>2)</sup>でも TURK-DOGAN らの式による計算値が実測値に比べ小さい傾向があり、このような不一致は(3)式の導出に使用されたスラグが本実験で使用したスラグより高塩基性領域であり、TURKDOGAN らの式にも適用範囲があるためと推定される。

最近、スラグがイオン性液体であることを考慮した HEALY<sup>8)</sup>は(2)式の平衡定数を単に  $L_P = (\%P)/[\%P]$  を用い、CaO, T.Fe, 温度の関数として(4)式で表わしている。

$$\log L_P = 22\,350/T - 16.0 + 0.08(\%CaO) + 2.5 \log (T.Fe) \dots\dots\dots (4)$$

この(4)式と実測値の比較を Fig. 6 に示す。図には、Si, Al を含む溶鉄の場合の結果もプロットしているが、両者の一致はかなり良好である。このことは、Si, Al の添加による復磷量の増大は反応に伴うスラグ組成の変化によるものであることを示している。

一方、溶鉄-スラグ間の酸素の分配平衡について、スラグを  $(FeO) - (CaO + MgO) - (SiO_2 + P_2O_5 + Al_2O_3)$  擬三元系とみなし、ELLIOTT<sup>17)</sup>の報告している  $FeO$  の等活量線図より求めた  $a_{FeO}$  と最終メタル試料中の酸素の分析値より求めた  $a_{FeO} (= [\%O]/[\%O]_{sat})$  の関係を Fig. 7 に示す。実験初期に酸素の溶解に遅れが見られた Si, Al を含む系で、メタル組成から求めた  $a_{FeO}$  (metal) の方がスラグ組成から求めた  $a_{FeO}$  (slag) に比べ若干小さい傾向が見えるが、全体的には両者はほぼ一致しているとみなされる。

磷、酸素の分配に関する2つの図より、溶鉄-スラグ間の両元素の分配反応は20分間の反応時間で平衡状態近くまで進んでいることがわかる。

4.2 各成分の移動挙動

反応の進行に関して、Fig. 2~5 から推察されるように溶鉄中への磷と酸素の移動量 ( $\Delta n$ ) は(1)式が示す

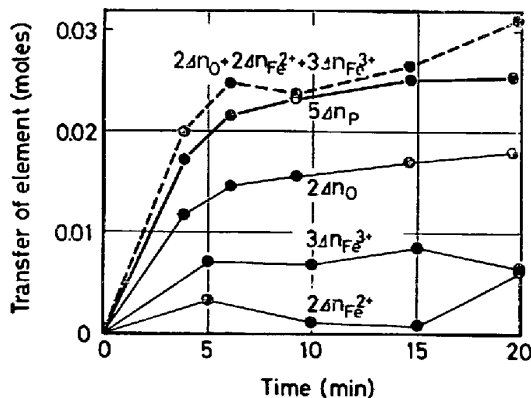


Fig. 8. Mass balance for Run E 5.

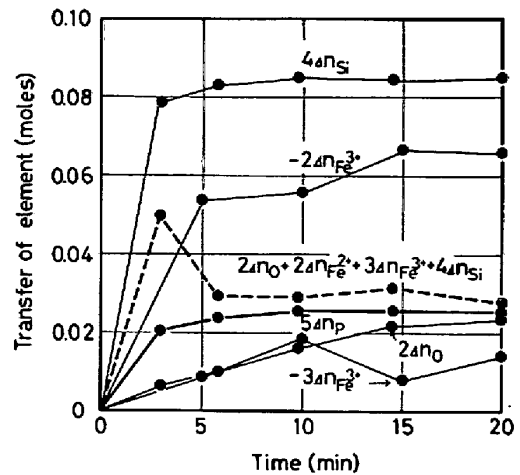
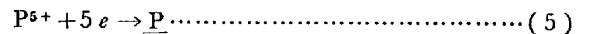


Fig. 9. Mass balance for Run E 8.

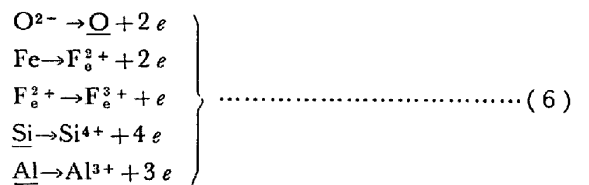
ような単純な化学量論的關係 ( $\Delta n_P/\Delta n_O = 2/5$ ) ではなく、復磷反応を単純に(1)式の逆反応と考えることはできない。

スラグがイオン性液体であることから、界面での化学反応は(5)、(6)式に示すようないくつかの電極反応が組み合わさって進行すると考えられる。

陰極反応



陽極反応



この場合、自然に起こる反応では系が電氣的に中性であるという条件から、各反応の矢印方向の変化を正とすると、反応に関与する各成分の移動量の間には(7)式の關係が成り立つ。

$$5 \Delta n_P = 2 \Delta n_O + 2 \Delta n_{Fe^{2+}} + 3 \Delta n_{Fe^{3+}} + 4 \Delta n_{Si} + 3 \Delta n_{Al} \dots\dots\dots (7)$$

計算結果の一例として、脱酸元素を含まない場合 (E 5) および Si を添加した場合 (E 8) の結果を Fig. 8, 9 に示す。図には各成分の移動量とともに、(7)式の右辺の總和を破線で示した。これと  $5 \Delta n_P$  の曲線との差は分析誤差の範囲内で一致しており、Si, Al の有無にかかわらず(7)式の關係が満足されることを示している。

なお、計算に際しては MgO の溶解量は時間に対して直線的に増加すると仮定し、これによるスラグ重量変化を考慮した。Table 2 によれば、E5 の場合、最終スラグ中の T.Fe 濃度は初期に比べ多少減少しているが、

MgO の溶解量を考慮すれば、むしろ Fe はスラグ中に移行している。図に示していないが、他の実験でも MgO の溶解を考慮すれば (7) 式の関係がほぼ満足されており、反応は (5), (6) 式に従って電気化学的に進行していると考えられる。

4.3 速度式および律速段階

異相間の反応である溶鉄-スラグ間の磷の移動反応は電気化学的に進行する界面化学反応と物質移動過程を伴うが、同時化学反応としての解析に必要なデータはほとんど得られていないし、一般に高温での化学反応の進行は十分に速いと考えられるので、物質移動律速と考えて検討を行なった。

Si, Al を含まない系において、移動する物質としては P, O, Fe がある。Fig. 2 および Table 2 から明らかなように復磷量と溶鉄中への酸素の溶解量の間には比例関係がない。すなわち、復磷速度が速い酸性スラグではスラグの  $a_{FeO}$  が小さいため酸素の溶解速度はむしろ小さく、逆に塩基性スラグでは酸素の溶解速度が大きいにもかかわらず復磷速度が小さい。また、初酸素濃度をあらかじめスラグとの平衡濃度近くまで高め、酸素の溶解を抑制した実験 (E 17) での復磷速度が酸素の溶解を伴う実験 (E 5) のそれとほぼ一致している。これらの結果は溶鉄中への酸素の溶解やスラグ中への鉄の移動が磷の移動に比べ十分速いことを暗示している。

電気抵抗炉を使用した溶解においても、自然対流による攪拌があり、メタル、スラグ本体では濃度は均一であるとみなせるので、境界層理論を適用する。メタル側、あるいはスラグ側境界層内の磷の移動が律速段階である場合の速度式はそれぞれ (8), (9) 式で表わすことができる。

$$\text{メタル側 } \frac{d[\%P]}{dt} = \frac{Ak_m \rho_m}{W_m} \left\{ \frac{(\%P)}{L_P} - [\%P] \right\} \dots\dots (8)$$

$$\text{スラグ側 } \frac{d[\%P]}{dt} = \frac{Ak_s \rho_s}{W_m} \left\{ (\%P) - L_P \cdot [\%P] \right\} \dots (9)$$

ここで、溶鉄-スラグ界面では平衡が成り立っていると仮定し、 $L_P$  を用いて平衡状態を表わした。A は界面積、 $k$  は物質移動係数、 $\rho$  は密度、 $W_m$  はメタル重量で、添字  $m, s$  はそれぞれメタル、スラグに関する量であることを示す。

$n$  番目の試料採取時のメタル、スラグ中の磷濃度を  $[\%P]_n, (\%P)_n$  とし、試料採取後のメタル、スラグ重量 ( $W_{m,n}, W_{s,n}$ ) は次の試料採取時まで一定であると仮定すれば、磷に関して次の物質収支が成り立つ。

$$W_{m,n} [\%P]_n + W_{s,n} (\%P)_n = W_{m,n} [\%P] + W_{s,n} (\%P) \dots\dots\dots (10)$$

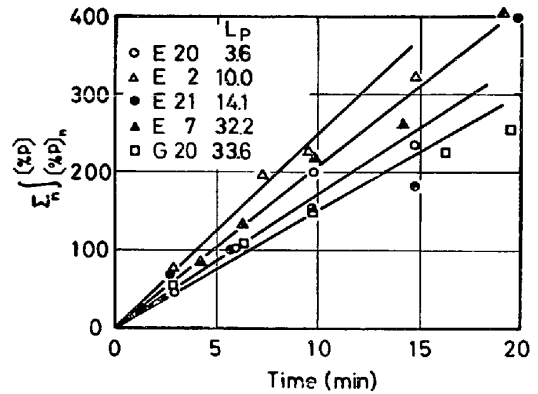


Fig. 10. Relation between integral value and reaction time calculated from Eq. (11).

Table 3. Distribution ratios and mass transfer coefficients of phosphorus.

Slag	Run No.	Temp. (°C)	$k_m$	$L_p$	
			(cm/sec)	calc	exp
A	G 8	1 600	0.0033	10.6	8.8
B	E 20	1 610	0.0060	3.6	3.7
C	E 2	1 600	0.0089	10.0	6.4
D	E 5	1 595	0.0096	23.6	20.7
	E 17	1 595	0.0109	22.6	19.6
E	G 4	1 570	0.0075	29.1	24.7
	G 5	1 600	0.0068	26.1	18.8
	G 6	1 650	0.0085	18.0	14.3
F	E 21	1 615	0.0058	14.1	11.2
G	G 1	1 570	0.0072	54.1	49.7
	G 3	1 640	0.0077	30.7	29.5
H	E 7	1 595	0.0069	32.2	31.0
I	G 20	1 575	0.0051	33.6	30.0
	G 19	1 600	0.0075	31.6	28.2

(10) 式を (8), (9) 式に代入し、各試料採取間で積分し、総和をとると、(11) 式を得る。

$$\sum_n \int_{[\%P]_n}^{[\%P]_{n+1}} \frac{W_{m,n} \cdot L_P \cdot d[\%P]}{(\%P)_n + (W_{m,n}/W_{s,n})[\%P]_n - (L_P + W_{m,n}/W_{s,n})[\%P]} = Ak_m \rho_m \sum_n (t - t_n) = Ak_s \rho_s L_P \sum_n (t_{n+1} - t_n) \dots\dots\dots (11)$$

(11) 式は左辺の積分値と反応時間の間に直線関係が成り立ち、その傾きが  $L_P$  に比例するか否かにより、律速段階がメタル側にあるか、スラグ側にあるかを判定できることを示している。Fig. 6 に示したように最終試料の

分析値から得られた  $L_P$  は (4) 式とほぼ一致しているが、反応がまだ十分に平衡に達していないと考えられる場合のあること、および、計算を簡略化するため  $MgO$  の溶解によるスラグ重量変化を無視したことなどを考慮し、(11)式の左辺の積分和と時間となるべく直線関係を示すように  $L_P$  の値を決め、その直線の傾きから物質移動係数( $k$ )を求めた。

厳密には、溶鉄-スラグ間の  $Fe$ ,  $P$  の移動や  $MgO$  の溶解により各試料採取間でもスラグ重量は一定でなく、 $CaO$ ,  $FeO$  濃度も実験中変化する。したがって  $L_P$  も変化するであろう。しかし、スラグ中への  $MgO$  の溶解挙動が十分明らかでなく、溶解した  $MgO$  の  $L_P$  に対する作用も研究者<sup>4)~8)</sup>により異なるので、本実験では  $MgO$  の溶解の寄与を無視し、実験中  $L_P$  は一定とみなし、試料採取によるメタル、スラグの重量変化のみを考慮した。また、各メタル試料採取時のスラグ中の磷濃度( $\%P$ )<sub>n</sub>としては、メタル中の磷濃度変化より(10)式を用いて算出した値を使用した。

数値積分法により求めた左辺の積分和と時間の関係についての計算結果を Fig. 10 に示す。図において、直線の傾きと  $L_P$  の間には比例関係はなく、反応がメタル側境界層内の  $P$  の拡散支配であることを示している。計算より求めた  $k_m$ ,  $L_P$  の値および実測の  $L_P$  の値を Table 3 に示す。なお  $\rho_m$  は  $7.0 \text{ g/cm}^3$  とした。Fig. 2~4 の復磷曲線は本計算で得られた  $L_P$  および  $k_m$  を用いて画いたものであるが、実測結果をよく表わしている。なお、このような計算から得られた  $L_P$  の値は実測値に比べ若干大きい値であつた。これは、一つには十分に平衡に達していないことによるが他方、 $MgO$  の溶解に伴うスラグ重量の増加を無視したことにもよるであろう。

得られた  $k_m$  の値は  $0.006\sim 0.011 \text{ cm/sec}$  の範囲にあり、多少のばらつきはあるが、ほぼ一定値を示している。自然対流による攪拌のみの流動条件下で行なわれた溶鉄中への  $C$  溶解実験<sup>11)</sup> や溶鉄中の  $Si$ ,  $Al$ ,  $Mn$  の酸化実験<sup>12)</sup> で得られたこれらの元素の溶鉄中での物質移動係数とほぼ一致する値であつた。

一方、著者らの行なつた脱磷実験<sup>2)</sup> ではスラグ側とメタル側境界層内の両拡散抵抗の寄与が無視できず、2重境膜的取扱いの必要性も推察された。2重境膜説によれば、速度式は次のようである。

$$\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{A}{\frac{1}{h_m \rho_m} + \frac{1}{k_s \rho_s L_P}} \frac{\{(\%P)/L_P - [\%P]\}}{W_{m,n}}$$

$$= \frac{A}{1/k_s \rho_s + L_P/k_m \rho_m} \frac{\{(\%P) - L_P [\%P]\}}{W_{m,n}} \dots (12)$$

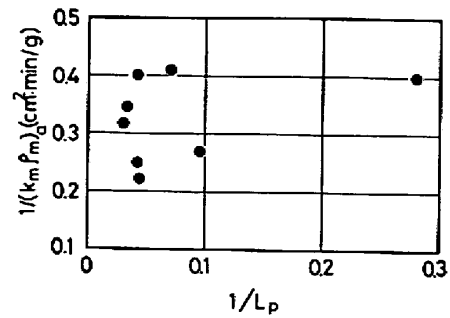


Fig. 11. Relation between  $1/(k_m \rho_m)_a$  and  $1/L_P$  at about  $1600^\circ\text{C}$

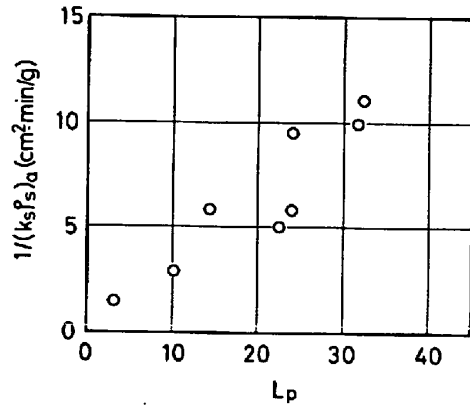


Fig. 12. Relation between  $1/(k_s \rho_s)_a$  and  $L_P$  at about  $1600^\circ\text{C}$ .

前述の(8), (9)式に基づいて得られた  $k_m \rho_m$ ,  $k_s \rho_s$  をそれぞれ  $(k_m \rho_m)_a$ ,  $(k_s \rho_s)_a$  とすれば、次の関係が成り立つ。

$$1/(k_m \rho_m)_a = 1/k_m \rho_m + L_P k_s \rho_s \dots (13)$$

$$1/(k_s \rho_s)_a = 1/k_s \rho_s + L_P/k_m \rho_m \dots (14)$$

$1/(k_m \rho_m)_a$  と  $1/L_P$ ,  $1/(k_s \rho_s)_a$  と  $L_P$  の関係を Fig. 11, 12 に示す。Fig. 11 に示した(13)式の関係からは測定値のばらつきが大きく明瞭でないが、 $1/L_P$  に対する  $1/(k_m \rho_m)_a$  の依存性は小さいことが知れる。逆に、Fig. 12 において、 $1/(k_s \rho_s)_a$  は  $L_P$  の増大とともに直線的に増大しており、 $1/(k_s \rho_s)_a$  が  $L_P$  に強く依存していることが知れる。(13), (14)式によれば、これらの事実は反

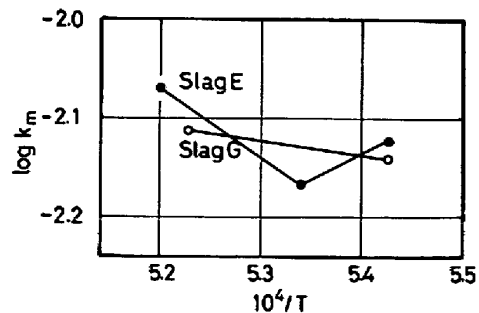


Fig. 13. Effect of temperature on the mass transfer coefficient of phosphorus in liquid iron.

応が主にメタル側の境界層内の磷の拡散で支配されていることを示している。

物質移動係数におよぼす温度の影響を  $\log k_m$  と  $1/T$  の関数で Fig. 13 に示す。実験値が少ないが、図より温度の影響の尺度としてのみかけの活性化エネルギーは高々 10 kcal/mol 程度と推定される。このことも反応がメタル相内の物質移動支配であることを支持している。

#### 4.4 Si, Al 添加による効果

Si, Al の添加による復磷速度の増大はメタル側境界層における磷の物質移動律速としての解析では説明することが困難であるが、復磷速度増大の理由として次の2つが考えられる。酸素の溶解反応に比べて電気化学的作用として、より卑な Si, Al の酸化反応がアノード反応として加わるため、カソード反応としてのスラグ中の Fe イオンの還元とともに、同じカソード反応である復磷反応が増大したと考えられる。他方、Si, Al を含む系では、Si, Al の酸化生成物の溶解のための界面近傍でのスラグ組成が酸性側に移行するとともに、スラグ中の FeO 含量の低下が大きいので、界面での  $L_p$  が低下し、メタル中の磷の界面濃度が増大することに起因して復磷速度が助長されたとも考えられる。しかし、脱酸剤の添加による復磷速度の増大についての理由や機構は現在まだ不明である。

ところで溶鉄中の Si, Al の酸化速度に注目すると、本実験と類似の条件で行なわれた KLEIN ら<sup>12)</sup>の結果に比べ、本実験での脱酸元素の酸化速度はかなり速い。これが復磷反応を伴うことによるものかどうかは明らかではないが、今後、界面近傍での流れの状況や電気化学的立場での研究を含めて、さらに検討する必要がある。

#### 4.5 酸素の溶解挙動

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を含まないスラグ J を用い、スラグから溶鉄への酸素の溶解反応のみが進行する場合 (E 18) の実験結果から溶鉄中の酸素濃度は時間に対し指数関数的な変化をすることが知られた。そこで、溶鉄中への酸素の溶解が復磷反応と同様にメタル側境界層内の酸素の拡散支配であると仮定すれば、酸素濃度と時間の間には (15) 式の関係が成り立つ。

$$\log \{[\%O]_e - [\%O]\} = \log \{[\%O]_e - [\%O]_0\} - A \cdot k_0 \cdot t / 2.3 V \dots \dots \dots (15)$$

ここで、 $V$  は溶鉄の体積、 $k_0$  は溶鉄中での酸素の物質移動係数、 $[\%O]_e$ 、 $[\%O]_0$  は平衡時および初期の酸素濃度である。Fig. 7 に示したように、20 min の反応時間で溶鉄-スラグ間の酸素の分配反応はほぼ平衡に近い状態にあるとみなされる。それゆえ、 $[\%O]_e$  の代わりに、最終メタル試料中の酸素濃度  $[\%O]_f$  を用いて、 $[\%O]_f -$

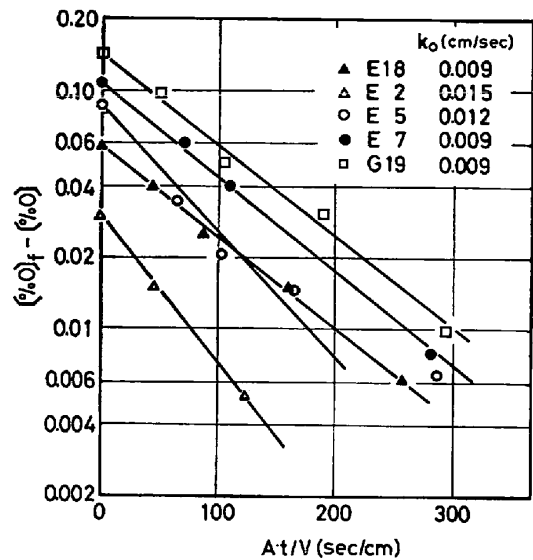


Fig. 14. Relation between  $([\%O]_f - [\%O])$  and  $A \cdot t/V$ .

$[\%O]$  と  $A \cdot t/V$  の半対数プロットを Fig. 14 に示す。両者の間にはよい直線関係が認められ、(15)式の関係が成り立つことがわかる。また、この直線の傾きから求められる  $k_0$  の値は 0.009 cm/sec で、Table 3 に示した磷の物質移動係数と同程度である。

復磷反応時の酸素濃度変化に対する同様のプロットを Fig. 14 に併示したが、多くの場合に良好な直線関係が認められ、得られた  $k_0$  の値も 0.009~0.015 cm/sec と酸素溶解実験 (E 18) の場合とほぼ等しい大きさであった。

図において、直線関係の成り立つことや、異なるスラグ組成での  $k_0$  がほぼ一定であることから、磷の移動に伴って遊離される酸素量が反応時間によつて大きく変化するにもかかわらず、界面での溶鉄中の酸素濃度が一定であり、復磷速度の大小よりむしろ溶鉄-スラグ間の酸素ポテンシャル差に従つて酸素の溶鉄中への溶解が進行し一部は鉄の酸化に消費されて系の電気的中性が保たれることが推定される。これらの事実も酸素の溶解反応が復磷反応を支配するのではないことを示している。

## 5. 結 言

電気抵抗炉を用い、Ar 気流下で電融マグネシアるつぼ中で溶解した鉄に FeO-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> スラグを添加し、適当な時間間隔で採取した試料の磷濃度変化より復磷速度におよぼすスラグ組成、メタル組成および温度の影響を調べた。結果は以下のである。

- 1) 溶鉄-スラグ間の磷の分配値が大きく、温度が低いほど復磷速度は低下した。



- 2) 溶鋼中に Si, Al のような強脱酸剤が存在する場合, 復燐速度は著しく促進された.
- 3) 溶鉄中への復燐速度と酸素溶解速度の間には単純な化学量論的關係は成り立たず, むしろ, (7) 式の物質収支の關係が満足されることから, 反応は電気化学的に進行すると考えられた.
- 4) 溶鉄中への復燐速度は Si, Al を含まない場合, メタル側境界層内の燐の拡散支配であるとした速度式により説明できた.
- 5) 溶鉄中の燐の物質移動係数の値は  $0.006 \sim 0.011 \text{ cm}^2 / \text{sec}$  であつた.

終りに, 本研究の一部は昭和48年度文部省科学研究費で行なわれたことを記すとともに, 実験に協力された石田雅司, 近藤行男, 花田利喜, 岡恵美子氏に感謝の意を表します.

## 文 献

- 1) 板岡, 齋藤, 室賀: 鉄と鋼, 49(1963), p. 409
- 2) 川合, 土居, 森: 鉄と鋼, 63(1977) 3, p. 391
- 3) K. L. FETTERS and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 145(1941), p. 95
- 4) T. B. WINKLER and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 167(1946), p. 111
- 5) K. BALAJIVA and P. VAJRAGUPTA: JISI, 155(1947), p. 563
- 6) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 175(1953), p. 393
- 7) R. SCIMAR: Steel & Coal, 16(1962), p. 505, p. 559
- 8) G. W. HEALY: JISI, 208(1970), p. 664
- 9) 石黒, 宮下, 根本: 鉄と鋼: 57(1971), S. 264
- 10) J. F. ELLIOTT: J. Metals, (1955), p. 485
- 11) 川合, 森: 九州大学工学集報, 40(1967), p. 993
- 12) K-H. KLEIN, H. ABRATIS, H. MAAS and M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., 45(1974), p. 9