

.....  
**論 文**  
 .....

UDC 669.184.2 : 669.046.545.2 : 669.046.582

## 溶銑処理温度におけるスラグ-メタル間のりん分配

岩崎 克博\*・佐野 信雄\*<sup>2</sup>・松下 幸雄\*<sup>3</sup>

### Phosphorus Distribution between Slag and Metal at Hot Metal Temperatures

Katsuhiko IWASAKI, Nobuo SANO, and Yukio MATSUSHITA

#### Synopsis:

In order to understand quantitatively the dephosphorization behavior of hot metals, the equilibrium distribution ratio of phosphorus between solid iron strip and molten CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO(-CaF<sub>2</sub>) slags, violent CO evolution from molten iron being avoided, was measured in the temperature from 1300° to 1380° as a function of slag composition and then was converted for the hot metal system, using available thermodynamic data of phosphorus in solid and liquid irons.

The results are summarized as follows.

- (1) Less basic slags than conventional steelmaking ones have sufficiently high dephosphorization capacity in the hot metal system.
- (2) Fluorspar significantly promotes dephosphorization.
- (3) Healy's equation which is applicable at steelmaking temperatures predicts far better dephosphorization than the present measurements for hot metals. Accordingly the equation is not valid at around 1300°C.

## 1. 緒 言

鉄鋼中のりんは、鋼の機械的性質を著しく劣化するが、現在、通常の転炉吹錬において極低りん高級キルド鋼を溶製することは、作業性やコストの面で限界がある。最近、転炉におけるスラグ量を低減し、かつ容易に低りん鋼を溶製するために、溶銑段階で脱りんを行う方法が開発されてきた。本研究では、従来脱りん温度と脱りん平衡の情報が必要であることを考慮して、転炉スラグの主成分である Fe<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグの 1300°C におけるりんの分配比の組成依存性、CaF<sub>2</sub> 添加の影響、温度依存性について検討した。直接、炭素飽和溶鉄とスラグを接触させると、スラグに含まれる FeO の還元に伴う CO ガスの発生が激しく、実験に支障をきたすので、代わりに固体鉄を用い、後に計算で炭素飽和溶鉄-スラグ間のりんの平衡分配比を間接的に求めることにした。

## 2. 固体鉄を用いる測定法の原理

りんについて固体鉄と平衡するスラグは、その固体鉄と同じりん化学ポテンシャルを持つ炭素飽和溶鉄とも平衡するはずである。本実験で測定した固体鉄-スラグ間のりん分配比を、同一りん化学ポテンシャルにある固体鉄と炭素飽和溶鉄のりん濃度比で除すことにより、炭素飽和溶鉄-スラグ間のりん分配比が求められる。温度  $T$  における固体鉄 ( $\gamma$ -Fe) と炭素飽和溶鉄のりん化学ポテンシャルは、(1)、(2) 式で表される。なお、1300°C において、Fe-P 二元合金の安定相は、 $x_p > 0.003$  では  $\gamma$  相から  $\alpha$  相に変化する<sup>1)</sup>。

$$\begin{aligned} \mu_p^{\gamma} - \mu_p^{(s)} &= RT \ln a_p^{\gamma} = RT \ln \gamma_p^{\gamma} + RT \ln x_p^{\gamma} \\ &= -128520 + 32.677T + RT \ln x_p^{\gamma} \quad (\text{J/mole}) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\mu_p^{\gamma} - \mu_p^{(c)} = RT \ln \gamma_p^{\gamma} x_p^{\gamma} = RT (\ln x_p^{\gamma} + \epsilon_p^{\gamma} x_p^{\gamma} + \epsilon_p^{\gamma} x_c) \quad \dots\dots\dots (2)$$

昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 7 月 14 日受付 (Received July 14, 1980)

- \* 日本鋼管(株)技術研究所福山研究所 (Fukuyama Laboratories, Technical Research Center, Nippon Kokan K. K., Kokancho 1 Fukuyama 720)
- \*<sup>2</sup> 東京大学工学部金属工学科 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)
- \*<sup>3</sup> 日本鋼管(株)技術研究所 工博 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K.)

$\theta_P^0$ : 固体鉄 ( $\gamma$ -Fe) 中のりん化学ポテンシャル

$\mu_{P(l)}^0$ : 液体りんの標準化学ポテンシャル

$x_P^s, a_P^s, \gamma_P^s$ : 固体鉄 ( $\gamma$ -Fe) 中のりんのモル分率および活量および活量係数

$\mu_P^s$ : Fe-P-C 合金中のりん化学ポテンシャル

$\mu_{P(x)}^s$ : Fe-P-C 合金中モル分率による無限希釈状態でのりん化学ポテンシャル

$\gamma_P^s, x_P^s$ : Fe-P-C 合金中のりんの活量係数およびモル分率

$\epsilon_P^s, \epsilon_C^s$ : Fe-P-C 合金中のりん-りん間およびりん-炭素間の相互作用母係数

なお、(1)式においては、固体鉄中りんの活量はヘンリーの法則に従うとした。固体鉄と炭素飽和溶鉄のりん化学ポテンシャルを等しく置くと、(1)、(2)式より

$$\ln(x_P^s/x_P^s) = \Delta\mu_P^s/RT - \epsilon_P^s x_P^s - \epsilon_C^s x_C \dots\dots\dots (3)$$

ここで  $\Delta\mu_P^s/RT$  は(4)式で与えられる。

$$\begin{aligned} \Delta\mu_P^s/RT &= (\mu_{P(l)}^0 - \mu_{P(x)}^s)/RT + \ln \gamma_P^s \\ &= 16.598 + 2.4029 \times 10^{-5} T - 9537 T^{-1} \\ &\quad - 12505 T^{-2} - 0.98355 \ln T \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

なおここで、 $\gamma_P^s$  は文献1)から直接引用し、 $\mu_{P(l)}^0$  は文献2)で与えられる P(l) の熱力学的性質から、また、 $\mu_{P(x)}^s$  は、文献3)で与えられる  $\mu_{P(\%)}^s$  (重量パーセントによる無限希釈状態でのりんの化学ポテンシャルから計算した。

$\epsilon_P^s, \epsilon_C^s$  についてはそれぞれ 4.26(1300~1600°C)<sup>4)</sup>、10.6(1500°C)<sup>4)</sup> が測定されている。 $\epsilon_C^s$  については、正則溶液モデルに基づき溶銑温度へ外挿すると、(3)式は、1300°C では(5)式で表される。

$$\log(x_P^s/x_P^s) = 0.4343(3.328 - 4.26x_P^s - 11.9x_C)$$

同様に固体鉄が $\alpha$ 相の場合は、1300°C で(7)式となる。

$$\begin{aligned} \Delta\mu_P^s/RT &= 16.842 + 2.4029 \times 10^{-6} T - 10969 T^{-1} \\ &\quad - 12505 T^{-2} - 0.98355 \ln T \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

$$\log(x_P^s/x_P^s) = 0.4343(2.662 - 4.26x_P^s - 11.9x_C) \dots\dots\dots (7)$$

ここで1300°Cにおける炭素飽和溶解度  $x_C=0.18$  を(7)、(9)式に代入すると( $x_P^s$ は溶銑処理後の濃度を考慮し、式の右辺では0と仮定した)  $x_P^s/x_P^s=3.3$ 、 $x_P^s/x_C^s=1.7$ である。 $x_P^s/x_P^s, x_P^s/x_C^s$ の値は、Fe-P-C合金中炭素濃度  $x_C$ が小さくなるにつれて大きくなる。1300°Cにおいて仮想的な炭素を含まない溶鉄を考えると  $x_P^s/x_P^s=28$ 、 $x_P^s/x_C^s=14$ となり、炭素飽和溶鉄に比べて一桁大きい。つまり、りんと炭素の反発的な相互作用のために同じスラグを使つても炭素飽和溶鉄の方が溶鋼に比べて脱りんされやすいことを意味している。

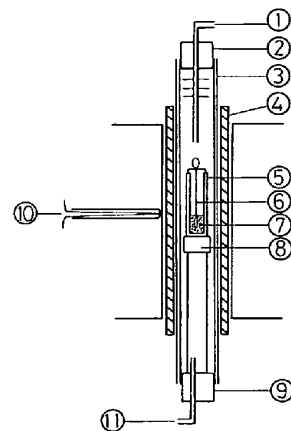
### 3. 実験方法

#### 3.1 実験装置と使用材料

実験装置は、ムライト製反応管 (50×42×600 mm) および Fig. 1 に示す SiC 電気抵抗炉よりなつている。SiC 電気抵抗炉側部より挿入した Pt/Pt-13%Rh 熱電対を PID 自動温度制御装置に連結し、±0.5°C の範囲内に実験温度を制御した。スラグ溶解用のつぼは、軟鋼(C=0.05%)を旋盤加工した鉄るつぼ(38×30×130 mm)を使用した。スラグは市販の  $Ca_3(PO_4)_2$ 、 $CaCO_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $CaF_2$  の試薬を混合予備溶解し、1回の平衡実験に約 50 g を使用した。固体鉄試料としては、真空溶解した純鉄丸棒 (P=0.001%) を圧延して、厚さ約 100  $\mu$ m の薄板 (10×80 mm) とし、1回の平衡実験に約 1 g 使用した。

#### 3.2 実験操作

所定温度で鉄るつぼ中にスラグを溶解した後、固体純鉄薄板試料をスラグ中に浸漬し、脱水したアルゴンガスを流量 60 ml/min で流した。約 12 時間保持し、平衡到達後、固体鉄薄板試料をスラグ中より取り出し急冷する。薄鉄板は付着したスラグをクエン酸酸性中で超音波洗浄して完全に除去したものについて、スラグについては、粉碎し磁選した後それぞれ以下の成分につき下記の方法により分析した。分析成分は、P、 $P_2O_5$ 、 $Fe^{2+}$ 、全鉄 (Fe)、CaO、 $SiO_2$ 、 $CaF_2$  で、りんは硫酸ヒドラジン還元りん-モリブデン青吸光光度法、 $Fe^{2+}$ 、全鉄、CaO については過マンガン酸カリウム滴定法、 $SiO_2$  は重量法、 $CaF_2$  は選択性フッ素電極を用いたイオン濃度計で行つた。



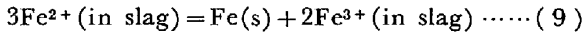
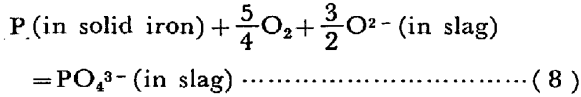
- |                   |                           |
|-------------------|---------------------------|
| 1 Gas inlet tube  | 7 Liquid slag             |
| 2 Gas-tight cap   | 8 Supporter               |
| 3 Alumina tube    | 9 Gas-tight cap           |
| 4 Heating element | 10 Pt-Pt13Rh thermocouple |
| 5 Iron crucible   | 11 Gas outlet             |
| 6 Iron wire       |                           |

Fig. 1. Arrangement of the apparatus.

### 4. 平 衡 関 係

#### 4.1 平衡反応

平衡する固体鉄とスラグの間の化学反応は、(8)、(9)式に示される。



(8)式は脱りん反応式であり、酸素ポテンシャルおよびスラグ中塩基性成分より供給される酸素イオンが多いほど脱りんが進行することを示している。本研究においては、系内にりん酸としてりんを加え、固体鉄へりんが還元され固溶する(8)式の逆反応を行わせて平衡分配比を測定した。アルゴンガス中には酸素ポテンシャルを決める担体としての酸素ガス量が微少なので、スラグ中の酸化鉄量によつて(8)式中の酸素ポテンシャルを制御することができる。固体鉄で飽和したスラグ中の酸化鉄は、全てが Fe<sup>2+</sup> ではなく、Fe<sup>3+</sup> が混合した均一溶体である。Fe<sup>3+</sup> 量は(9)式に従つて Fe<sup>2+</sup> 量により一意的に決まる。

#### 4.2 平衡到達時間

実験に先立ち、スラグと固体鉄中のりんの平衡到達時間について検討し、Fig. 2 に示す結果を得た。図中の破線は、γ-Fe 中のりんの拡散係数 (4.61 × 10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup>/s)<sup>3)</sup> から、固体鉄中の平均りん濃度の時間変化を計算したものであり、実測とよく一致している。

スラグは溶解後 7~8 時間経過すれば組成変化がほとんどなく平衡に達している。また同図に示されるりん分配比の値も約 8 時間で一定値に達している。なお、るつばは試料と同じ材質の鉄なので、試料同様、スラグとの平衡に向けて各種成分が移動はしているが、比表面積が小さいためにスラグの組成を変動させるほどの影響は、

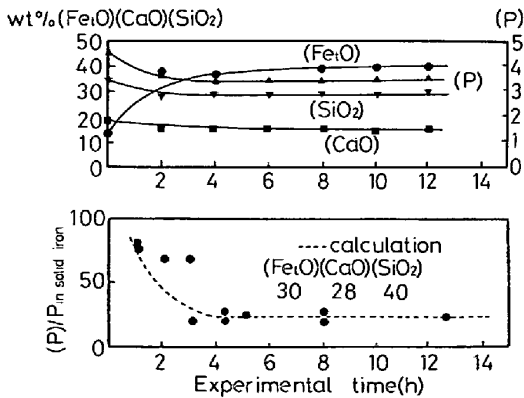


Fig. 2. Change in slag composition and phosphorus content in γ iron with time.

ないことがわかる。固体鉄が過剰のりんの固溶により α 相となる場合は、XMA による観察結果から約 30 分で平衡に達していると考えられた。したがつて本研究では、固体鉄が γ 相であるかぎり、スラグへの浸漬時間を 12 時間として、以下の実験を行つた。

### 5. 結 果 と 考 察

本研究の目的がスラグのりんの分配比の組成依存性を検討することにあるので、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 自体の脱りん反応への影響が入らないようにするためには、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度をできる限り低くすべきである。しかし、りんの分配比が大きいスラグでは、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度を下げると固体鉄中りん濃度が非常に低くなり、りん分析の精度が保持できなくなる。このことを考慮して全組成にわたり P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> をほぼ 5% 添加した。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は SiO<sub>2</sub> と同様にスラグ中では強い酸性成分であり、スラグの塩基度を低下させるため脱りんを妨害する。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の脱りんへの寄与を SiO<sub>2</sub> とほぼ等しいとして、Fig. 3 には、(SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) に対するりんの分配比の変化を示している。(SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) が 15% 程度まではりんの分配比は緩やかに増大し、15% 以上では急激に減少している。これは (SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) が 15% 以下の範囲では(8)式を考慮した場合、SiO<sub>2</sub> の増加に伴つて γ<sub>FeO</sub> が増大する一方<sup>3)</sup>、a<sub>CaO</sub> の低下が緩やか<sup>3)</sup> であるためと考えられる。一方 (SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 15% 以上では、a<sub>FeO</sub> も a<sub>CaO</sub> も (SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の増加に伴つて大幅に減少していることが原因と考えられる。Fig. 4 は、CaO/(SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) パラメーターとしたときのりんの分配比の Fe<sub>3</sub>O 依存性を示している。

りんの酸化剤として作用する Fe<sub>3</sub>O が多いほどりんの分配比は増大し、低 Fe<sub>3</sub>O、低塩基度域では、10% の Fe<sub>3</sub>O の増加に対してりんの分配比が約 3 倍となつている。等 Fe<sub>3</sub>O 線を見ると塩基度の上昇に伴いりんの分配比が大きく増加している。CaF<sub>2</sub> 添加によりりんの分

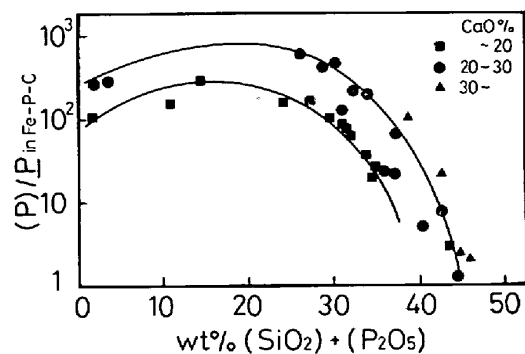


Fig. 3. Phosphorus distribution as a function of wt% (SiO<sub>2</sub>) + (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) at 1300°C.

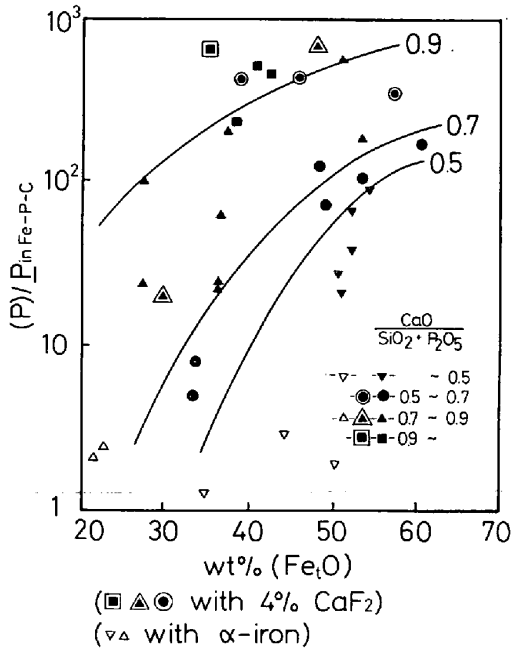


Fig. 4. Phosphorus distribution as a function of wt% (FeO). All slags contain 2 to 5% of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

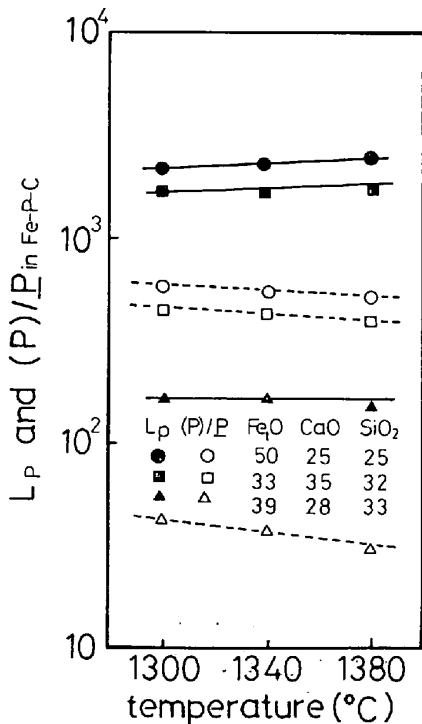


Fig. 5. Temperature dependence of L<sub>p</sub>(=P)/P in  $\gamma$  iron) and (P)/P in Fe-P-C melt.

配比は顕著に増大しており、KOR<sup>9)</sup>の結果と一致している。CaF<sub>2</sub>はFeOの活量係数を増大させ、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>活量係数を減少させることがこれまでの研究<sup>5)6)</sup>でわかっており、その結果によく対応している。

Fig. 5 はりの分配比の温度依存性を示す。製鋼温度

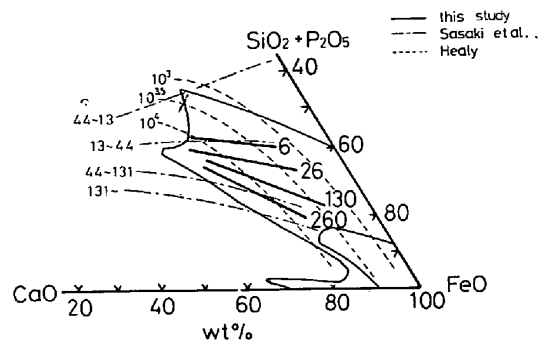


Fig. 6. Iso-phosphorus distribution curves for CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO slags and carbon saturated iron at 1300°C.

におけるスラグのりの分配比の温度依存性に比べ、本実験の結果はかなり小さく、L<sub>p</sub>の温度係数から求めた $\Delta H^\circ$ がほぼ20 kcal/molであった。(注: HEALY<sup>7)</sup>は製鋼温度で $\Delta H^\circ = 102$  kcal/molとしている) Fig. 6には製鋼温度における脱りん平衡式であるHEALY<sup>7)</sup>の式を本実験温度まで外挿した値と本実験結果を比較してある。本実験結果とHEALYの式の外挿値とは大幅に異っており、製鋼温度で測定した値を単純に溶銑脱りに適用できないことがわかった。Fig. 6に挿入した佐々木らの溶銑脱りの結果<sup>8)</sup>と本実験結果は低塩基側でわずかに差があるのみでよく一致している。この差は佐々木らの場合、スラグにCaF<sub>2</sub>が含まれていることにより、本実験よりややよい脱りん結果が得られたものと考えられる。いずれにしても現場の溶銑脱りんが平衡に近いことがわかる。この事実は溶銑とスラグ界面の酸素ポテンシャルが溶銑中のCではなく、ほとんどスラグ中FeOによつて支配されていることを示唆している。

## 6. 結 言

溶銑脱りに適用できるスラグと炭素飽和溶鉄間の脱りん平衡分配比をスラグ組成の関数として1300°Cで測定した結果、以下のことが判明した。

- (1) 一般に本実験で用いたスラグ組成範囲では、CaO、FeOが多いほどりの分配比は増大するが、製鋼スラグよりも低塩基組成のスラグでも十分な脱りん能力を備えている。
- (2) りんの分配比に及ぼすCaF<sub>2</sub>の効果が大きい。
- (3) 製鋼温度での脱りん関係を示すHEALYの式は、1300°Cまで外挿できない。
- (4) 溶銑脱りの有効性については、低温であることばかりでなく炭素共存の寄与が大きい。

本研究の結果に対し、有益な御討論を頂いた東北大学選鉱製錬研究所水渡英昭助教授に厚く感謝致します。本稿の準備に御助力頂きました東京大学大学院学生伊藤公久氏に感謝致します。

#### 文 献

- 1) P. SPENCER, and O. KUBASCHEWSKI: Arch. Eisenhüttenw., 49 (1978), p. 225
- 2) I. BARIN, O. KNACKE, O. KUBASCHEWSKI: Thermochemical properties of inorganic substances, Supplement-Bd. (1977) [Springer]
- 3) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for steelmaking II (1963) [Addison-Wesley]
- 4) 萬谷志郎, 鈴木幹雄: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2933
- 5) E. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 173 (1953), p. 217
- 6) 森 克巳, 川合保治: 鉄と鋼, 66 (1980), S 224
- 7) G. W. HEALY: JISI, 208 (1970), p. 664
- 8) M. NAKATANI, T. IKEDA, A. KAWAI, and T. MATUO: The Second Japan-Sweden Joint Symposium on Ferrons Metallurgy (1978), p. 168 [日本鉄鋼協会]
- 9) G. J. W. KOR: Met. Trans., 8B (1977), p. 107