

(175) ソーダ系スラグによる脱磷反応機構とスラグ・メタル界面の酸素分圧

東京工業大学 川嶋一斗士・永田和宏 後藤和弘

I. 緒言 最近、ソーダ灰による溶鉄の予備脱磷が注目されているが、その反応機構に関する研究は少く一致した見解は得られていない。それは主に溶鉄中のみの磷や酸素等の経時変化を化学分析をもとに解析を行っているためであると考えられる。脱磷反応機構を解明するためには酸素の供給部及び移行様式が重要であり、特にスラグ・メタル界面の P_2 及び界面近傍の磷の分布を知る事が必要である。そこで本研究では固体電解質を用いて界面の P_2 を測定し、脱磷反応の機構の解明を試みた。

II. 方法 電解鉄と磷鉄(25.1%P)とを混合し、0.2% P程度にする。さらに溶鉄中の溶存酸素濃度を下げたため、Fe-Al合金を0.1g添加しAr-H₂気流中で溶解する。これを図1の様に1550°C付近でAr-H₂気流中で完全に溶解する。溶解したのち、鉄ホルダーを用いてNa₂O·SiO₂あるいはNa₂O·SiO₂-20%Fe₂O₃スラグを溶鉄面上へ添加する。添加後、溶鉄をサンプリングし化学分析により磷濃度の経時変化を測定する。同時に図1のようにZrO₂·MgO固体電解質を用いた酸素濃度電池で界面の P_2 を連続的に測定する。Na₂O·SiO₂スラグはNa₂CO₃とSiO₂とを混合し空気中で溶製する。またFe₂O₃を含むスラグはFe₂O₃をこのスラグに混合して、同様に空気中で溶製する。

III. 結果 図2にNa₂O·SiO₂とNa₂O·SiO₂-20%Fe₂O₃の各温度における界面の P_2 と脱磷曲線を示した。Na₂O·SiO₂-20%Fe₂O₃は著しい脱磷の進行を示した。また界面の P_2 はスラグ添加直後、約10⁻⁵atmまで上昇し、その後脱磷の進行とともに徐々に減少した。そして脱磷終了とともに約10⁻⁵atmで一定値となった。一方、Na₂O·SiO₂はほとんど脱磷が進行しなかった。また界面の P_2 はスラグ添加後もわずかに上昇を示すにすぎなかった。なお P_2 は電解質先端を溶鉄に接触させたのと離れたのと同じ値を得た。

IV. 考察 本実験では溶鉄の酸素濃度は低くしてあり、またスラグが空気中で溶製されていることから脱磷反応に必要な酸素はスラグ側から供給されている。また雀部¹⁾の研究によると酸化鉄を含有するスラグ中の酸素の透過度は著しく増大するが、本実験では気相中の P_2 も約10⁻⁵atmなので気相からの酸素の供給は考えられない。従ってスラグ中の酸化鉄の還元によって磷の酸化が起こっていると考えられる。またスラグ・メタル界面では次の反応が起こっている。P→P³⁺se ①、Fe→Fe²⁺+2e ②、Fe²⁺+e→Fe⁺ ③ ここで P_2 が上昇し、ピークに達するまではスラグ中のFe₂O₃の分解による③の反応が速く、他の①②の反応は遅いと考えられる。これより③の反応が決める P_2 が支配的に実測される電圧であると考えられる。次に P_2 の減少にあるところでは界面近傍のFe⁺の量の減少とFe²⁺の増加により相対的に①の反応が速くなり、 P_2 を徐々に減少させると思われる。最後の一定の領域では、①②③の反応が終了し、平衡に達したと思われる。また、反応の律速段階については、上記の考察より、第1の領域では、スラグ側の磷の拡散が律速であり、また第2の領域では、③の反応、つまり酸素の移行をも含む混合律速であると考えられる。

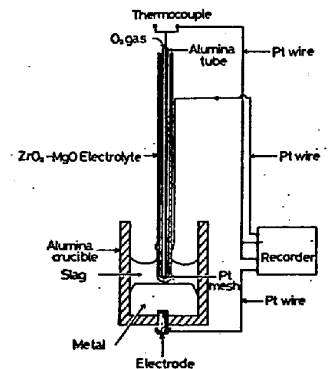


図1. 実験装置

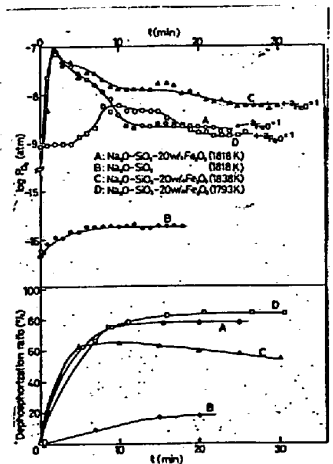


図2 スラグ・メタル界面の酸素分圧と脱磷率の経時変化

文 献

- 1) 雀部実、木下豊；鉄と鋼 65(1979) p.1727