

## 論 文

## 溶融スラグによる溶鉄中の P, Si の酸化速度

土居 定雄\*・森 克巳\*<sup>2</sup>・川合 保治\*<sup>3</sup>・近藤 明\*<sup>4</sup>

## The Rate of Oxidation of Phosphorus and Silicon in Liquid Iron by Molten Slags

Sadao DOI, Katsumi MORI, Yasuji KAWAI and Akira KONDO

## Synopsis :

The rates of oxidation of phosphorus and silicon in liquid iron by steelmaking-type slags were examined at temperatures from 1540 to 1670°C in an induction furnace. The results obtained were analyzed on the basis of a coupled reaction model.

The results showed that the silicon in the iron was rapidly oxidized after the slag addition, and the content of silicon decreased below 0.01% within one minute. A part of phosphorus was oxidized together with the oxidation of silicon. Thereafter, the dephosphorization of liquid iron occurred gradually.

The kinetic analysis showed that the value of apparent mass transfer coefficient in the slag,  $k_s \rho_{s_s}$ , was calculated to be 0.0027 to 0.0061 g/cm<sup>2</sup>s when the value in the liquid iron,  $k_m \rho_m$  was given as 0.36 to 0.47 g/cm<sup>2</sup>s. When the values of overall mass transfer coefficients,  $K_P$  and  $K_{Si}$ , were calculated from the above data by the equations (5) and (7), respectively, it was found that the silicon transfer was controlled mainly by the diffusion step in the metal, while the transport in the slag played an important role for the phosphorus transfer.

## 1. 緒 言

近年、製鋼プロセスの機能分化や高速化が要望されるにつれて、プロセスに関与する成分個々の動力学的挙動に関する情報の必要性が増大しつつある。

製鋼過程での主要な問題の一つである脱りん反応に関しては、平衡論的にはかなりの研究がなされているが、反応速度に関する研究は少なく、また、得られた結果は必ずしも一致していない。

著者らは<sup>1</sup>先に Fe<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグによる溶鉄の脱りん速度を調べ、反応はスラグ層中の P の拡散過程で支配されることを示した。同様の結果は河原ら<sup>2</sup>、固定ら<sup>3</sup>によっても報告されているが、得られた物質移動係数の値にはかなりの差がみられる。同様のスラグを用い、溶鉄の脱りん、溶鉄への復りん反応を調べた荒谷ら<sup>4</sup>は両反応に対して得られた速度係数の値が異なることより、反応はむしろ化学反応律速であると結論している。

なお、これらの研究では着目成分である P の動きにの

み注目した解析が行われたが、脱りん反応の進行時には同時に Fe, O の移動があり、P の移動過程に影響することが考えられる。

そこで、本研究では、脱りん反応とつて競合反応となり、有害と考えられる溶鉄中の Si の影響を調べるために、Fe-Si および Fe-P-Si 合金の酸化挙動を調べ、同時反応モデルによる解析を試みた。

## 2. 実験方法

実験には高周波誘導炉を用いた。実験装置、操作は概略前報<sup>1</sup>と同様である。

鉄試料は電解鉄、りん鉄、金属シリコンを所定量配合し、予備溶製したもの(約 260 g)であり、スラグ試料

Table 1. Composition of initial slags (wt%).

Slag	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO
A	37.5	8.1	32.1	16.6	6.0
B	28.5	11.7	33.6	19.4	6.8
C	35.6	7.2	31.4	17.9	7.5
D	33.7	6.4	30.8	19.2	9.1
E	33.9	6.6	24.7	26.4	8.5
F	31.8	5.7	24.7	28.5	10.6

昭和 58 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 7 月 19 日受付 (Received July 19, 1985)

\* 愛媛大学工学部 (Faculty of Engineering, Ehime University)

\*<sup>2</sup> 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

\*<sup>3</sup> 九州大学工学部 (現: 新日本製鉄(株)) 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University, Now Nippon Steel Corp.)

\*<sup>4</sup> 愛媛大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Ehime University)

Table 2. Composition of initial and final metals and final slags.

Run No.	Temp. (°C)	P (%)		Si (%)		O (ppm)		Final slag (%)				
		Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	T. Fe	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
A-1	1 570	—	—	0.502	0.002	21	1 004	22.5	34.6	26.3	9.4	—
A-2	1 630	—	—	0.589	0.003	32	1 235	22.6	32.0	28.0	10.7	—
A-3	1 670	—	—	0.527	0.004	30	1 300	21.6	33.2	27.6	9.0	—
A-4	1 590	0.348	0.090	0.651	0.003	49	728	12.3	37.6	29.1	11.7	4.98
A-5	1 630	0.369	0.076	0.608	0.004	34	881	13.7	34.5	28.1	10.6	4.53
A-6	1 670	0.353	0.101	0.655	0.004	59	889	16.3	34.9	29.2	11.0	4.46
B-11	1 590	—	—	0.529	0.002	15	1 054	19.8	32.1	28.9	9.8	—
B-12	1 600	—	—	0.536	0.002	12	1 027	16.6	36.4	29.1	10.6	—
B-14	1 610	0.356	0.137	0.565	0.003	152	748	9.3	39.0	31.1	12.0	5.78
C-15	1 540	0.366	0.089	0.606	0.003	39	660	11.3	38.6	30.3	10.9	5.29
C-16	1 550	0.372	0.097	0.582	0.003	6	654	9.9	38.8	31.2	11.5	5.20
D-13	1 600	—	—	0.477	0.003	4	1 011	16.7	34.7	30.3	12.8	—
D-7	1 580	0.354	0.121	0.620	0.002	18	581	9.9	36.6	31.7	13.8	5.25
D-8	1 610	0.376	0.147	0.633	0.004	13	681	11.0	36.4	31.9	14.6	6.64
D-9	1 630	0.358	0.120	0.554	0.003	94	623	9.5	36.3	32.3	15.1	2.96
D-10	1 670	0.358	0.150	0.583	0.002	50	842	9.8	36.1	31.1	14.4	6.23
E-18	1 540	0.348	0.238	0.573	0.004	78	646	11.6	26.5	35.0	19.1	3.92
E-19	1 580	0.365	0.259	0.577	0.005	49	580	10.7	26.8	36.1	19.7	4.30
F-20	1 540	0.358	0.260	0.590	0.005	5	474	10.4	25.7	39.0	17.7	3.83
F-21	1 550	0.373	0.290	0.566	0.006	26	485	11.2	25.8	38.4	17.8	3.77

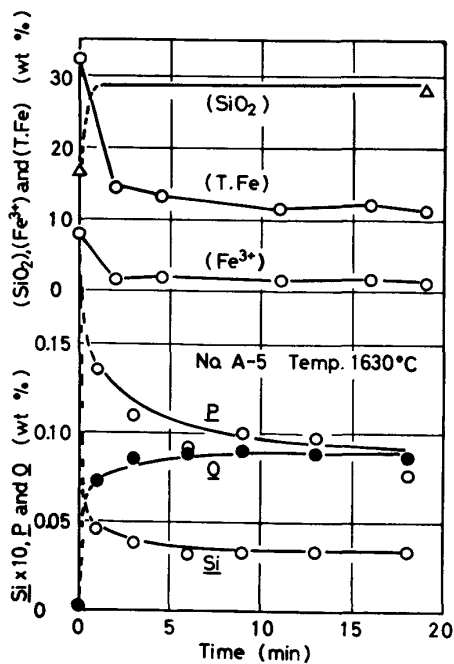


Fig. 1. Change of the composition of iron and slag with time.

も試薬を配合し、予備溶融後約 40 g を使用した。用いたスラグ試料の化学組成を Table 1 に示す。溶解には電融マグネシアるつぼ (内径 42 mm) を使用したので、実験中スラグ相への MgO の溶解が避けられないため、あらかじめ少量の MgO を添加した。

### 3. 実験結果

実験温度、溶鉄中の P, Si, O の初期および最終濃度ならびに最終スラグの組成を Table 2 にまとめて示す。

反応時間は約 20 min である。反応時の溶鉄、スラグ組成の経時変化の一例を Fig. 1 に示す。図は 1630°C で、Aスラグを用い、Si, P の初濃度が 0.608 と 0.369 % の場合 (A-5) で、酸素との親和力が大きい Si はスラグ添加後 1 min 以内に急速に酸化され、その後は比較的ゆつくりと減少している。P もスラグ添加直後になりに酸化されるが、珪素濃度の低下後、溶鉄バルク中の酸素濃度の増大に伴い、さらに酸化が進行している。Si の急速な酸化に対応してスラグ中の酸化鉄含有量も初期に急減している。なお、溶鉄中の Si, P, O の濃度変化を示す線は後述の速度解析で求めたパラメーターを使用して計算した結果を示したものである (Fig. 2, 3, 4 についても同様)。

A および D スラグを用いて、温度を変えた場合の Si の酸化、あるいは、P, Si の同時酸化の挙動を調べた結果を Fig. 2, 3 に示す。各元素の最終濃度は熱力学的データから予想されるように、低温ほど、P, Si 濃度が低く、脱りん、Si の酸化率は増大している。図の濃度曲線からは明瞭でないが、後述の速度解析結果によれば、高温ほど脱りん反応の速度係数は増大する傾向がみられた。

塩基度の異なる C および E スラグを用いた場合の 1550°C における Fe-P-Si 合金の P, O の挙動を Fig. 4 に示す。図には Si の濃度を示さなかつたが、スラグ組成の影響はほとんどみられず、Fig. 2, 3 と同様の酸化挙動であった。CaO/SiO<sub>2</sub> 比が大きいほど脱りんが進むことは従来の傾向と同じであるが、酸性スラグの場合、急速な脱珪反応が終わった後でむしろ復りん現象

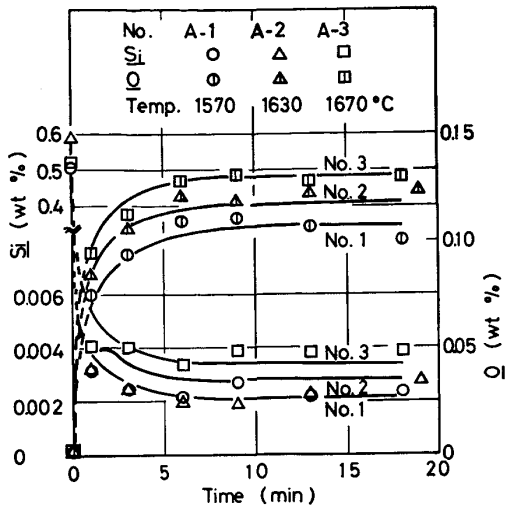


Fig. 2. Effect of temperature on the oxidation of silicon in the liquid iron-silicon alloy by slag A.

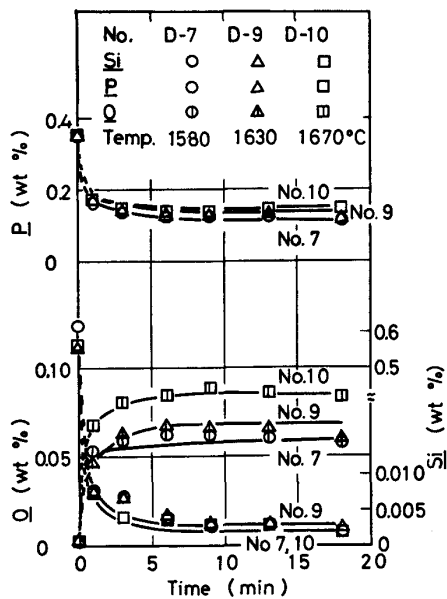


Fig. 3. Effect of temperature on the oxidation of phosphorus and silicon in the liquid iron-phosphorus-silicon alloys by slag D.

がみられることもあつた。

#### 4. 実験結果の検討

##### 4.1 反応速度の解析

スラグ-メタル間の反応は電気化学的反應として進行すると考えられるが、ここでは、分子論的表示を用いると、本実験の場合、次の三つの反應が相互に関係し合いながら同時に進行すると考えられる。

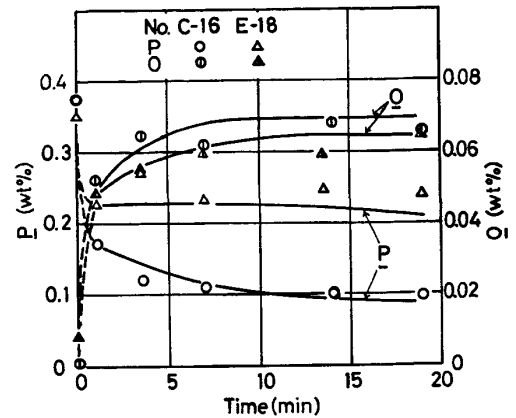
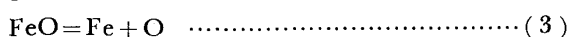
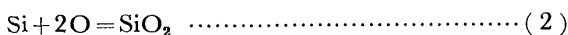
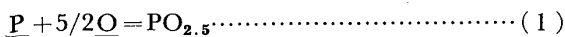


Fig. 4. Effect of slag basicity on the dephosphorization of liquid iron at 1540-1550°C.

このような同時反應の解析には、不可逆過程の熱力学<sup>5)6)</sup>や電気化学的反應<sup>7)</sup>の應用が試みられているが、解析に必要な基礎データが現状では不十分で、定性的な説明にとどまっている。

著者らの一部は溶鉄-スラグ間の Mn の移行反應<sup>8)</sup>や CaF<sub>2</sub> を含むスラグによる溶鉄の同時脱りん、脱硫反應<sup>9)</sup>の速度解析において、界面での化学反應の進行は十分速く、総括反應速度が反應に關与する各元素の移動過程で支配されるとする同時反應モデルの適用を試みた。同様の取扱いは OHGUCHI ら<sup>10)</sup>によつても溶鉄の同時脱りん脱硫反應の解析に適用され、諸元素の動的挙動を説明するのに有効であることが示された。

前報<sup>1)</sup>において、脱りん反應は物質移動律速の反應と考えられたので、ここでも同様に物質移動律速を仮定すると、各成分の濃度変化は次式で与えられる。

$$-d[\%P]/dt = F \cdot K_P \{L_s^* \cdot [\%P] - (\%P)\} / W_m \dots\dots\dots (4)$$

$$1/K_P = L_s^* / k_m^P \rho_m + 1/k_s^P \rho_s \dots\dots\dots (5)$$

$$-d[\%Si]/dt = F \cdot K_{Si} \{L_s^* \cdot [\%Si] - (\%Si)\} / W_m \dots\dots\dots (6)$$

$$1/K_{Si} = L_s^* / k_m^{Si} \rho_m + 1/k_s^{Si} \rho_s \dots\dots\dots (7)$$

$$-d[\%O]/dt = F k_m^O \rho_m \{[\%O] - [\%O]^*\} / W_m \dots\dots\dots (8)$$

$$-d(\%FeO)/dt = F k_s^{FeO} \rho_s \{(\%FeO) - L_s^* \cdot [\%O]^*\} / W_s \dots\dots\dots (9)$$

ここで、K<sub>P</sub>、K<sub>Si</sub>は P、Si の総括物質移動係、k<sub>i</sub>は i 成分の物質移動係数、ρは密度、L<sub>i</sub>は i 成分のスラグ、溶鉄間の分配値、Wは重量である。添字 m、s は溶鉄、スラグを、\* は界面での量を意味する。

界面で平衡が成り立っている場合、各元素の界面濃度は共通の酸素ポテンシャルで支配されているので、(1)

～(3)式の反応平衡より、溶鉄-スラグ間の各元素の分配値は(10)～(12)式で表される。

$$L_P^* = (\%P) / [\%P]^* = A \cdot [\%O]^{5/2} \dots\dots\dots (10)$$

$$L_{Si}^* = (\%Si) / [\%Si]^* = B \cdot [\%O]^2 \dots\dots\dots (11)$$

$$L_{FeO}^* = (\%FeO) / [\%O]^* \dots\dots\dots (12)$$

ここで、A, B はスラグ組成、温度で定まる値である。

反応系の電気的中性の条件より、各元素の移動速度間には次の関係が成り立つ。

$$-\frac{5W_m}{2M_P} \frac{d[\%P]}{dt} - \frac{2W_m}{M_{Si}} \frac{d[\%Si]}{dt} + \frac{W_s}{M_{FeO}} \frac{d(\%FeO)}{dt} + \frac{W_m}{M_O} \frac{d[\%O]}{dt} = 0 \dots (13)$$

(4)～(12)式を(13)式に代入し、[\%O]^\* について整理すると次式を得る。

$$\frac{5 \cdot K_P \cdot A \cdot [\%P]}{2M_P} \cdot [\%O]^{5/2} + \frac{2K_{Si} \cdot B \cdot [\%Si]}{M_{Si}} \cdot [\%O]^2 + \left( \frac{k_s^{FeO} \cdot \rho_s \cdot L_{FeO}^*}{M_{FeO}} + \frac{k_m^O \rho_m}{M_O} \right) \cdot [\%O]^* - \left\{ \frac{5K_P(\%P)}{2M_P} + \frac{2 \cdot K_{Si} \cdot (\%Si)}{M_{Si}} + \frac{k_m^O \rho_m [\%O]}{M_O} + \frac{k_s^{FeO} \cdot \rho_s (\%FeO)}{M_{FeO}} \right\} = 0 \dots\dots\dots (14)$$

(14)式において、A, B, L<sub>FeO</sub><sup>\*</sup>, k<sub>m</sub><sup>O</sup>ρ<sub>m</sub>, k<sub>s</sub>ρ<sub>s</sub> の値が与えられれば、溶鉄、スラグ組成に対応する [\%O]^\* の値が定まる。この値を(4)～(9)式に代入することで、各元素の dt 時間での濃度変化が計算される。ここで、計算を簡単にするためスラグ、溶鉄相内では各成分の物質移動係数は等しいと仮定した、すなわち、k<sub>m</sub><sup>P</sup>=k<sub>m</sub><sup>Si</sup>=k<sub>m</sub><sup>O</sup>=k<sub>m</sub>, k<sub>s</sub><sup>P</sup>=k<sub>s</sub><sup>Si</sup>=k<sub>s</sub><sup>FeO</sup>=k<sub>s</sub>。また、A, B, L<sub>O</sub> は反応の起こっている間変わらないとした。さらに、パラメーターの値を減らすために、従来の研究で比較的一致した値が得られている k<sub>m</sub> については、スラグより溶鉄への酸素の移動速度実験<sup>11)</sup>で得られた値に基づき 1600°C での k<sub>m</sub>ρ<sub>m</sub> = 0.40 g/cm<sup>2</sup>·s およびみかけの活性化エネルギー 15 kcal/mol として推定した。用いた k<sub>m</sub>ρ<sub>m</sub> の計算値を Table 3 に示した。

計算では、A, B, L<sub>O</sub>, k<sub>s</sub>ρ<sub>s</sub> をパラメーターとし、従来の研究結果を参考にして種々の値を用いて各濃度変化を計算し、実測結果とできるだけ一致するようにパラメーターの値を決定した。得られたパラメーターの値を Table 3 に示す。ただし、スラグ添加後 1 min 以内は添加時の界面の乱れのためか反応の進行が著しく速く、この時期を含めた全反応過程を一定の値のパラメーターで説明することができなかつたので、速度解析には 1 min 以後のデータを用いた。Fig. 1～4 の実線は Table 3 のパラメーターの値を用いて計算した曲線であるが実測

Table 3. Calculated values of parameters in the rate equations.

Run No.	k <sub>m</sub> ρ <sub>m</sub> (g/cm <sup>2</sup> s)	k <sub>s</sub> ρ <sub>s</sub> × 10 <sup>3</sup> (g/cm <sup>2</sup> s)	A/10 <sup>4</sup>	B/10 <sup>5</sup>	L <sub>O</sub>
A-1	0.38	2.7	—	4.86	280
A-2	0.43	4.4	—	3.09	240
A-3	0.47	6.1	—	2.12	220
A-4	0.40	2.7	2.04	9.08	195
A-5	0.43	4.4	0.85	5.20	200
A-6	0.47	6.1	0.85	4.55	155
B-11	0.40	4.4	—	5.27	240
B-12	0.40	1.0	—	6.74	230
B-14	0.41	2.7	1.00	8.55	220
C-15	0.36	2.7	3.39	10.4	200
C-16	0.36	2.7	2.63	9.54	220
D-13	0.40	2.7	—	4.42	240
D-7	0.38	4.4	3.16	21.0	175
D-8	0.41	4.4	1.38	10.3	150
D-9	0.43	4.4	1.15	10.0	210
D-10	0.47	6.1	0.50	9.63	160
E-18	0.36	2.7	0.48	9.60	300
E-19	0.38	2.7	0.79	10.7	320
F-20	0.36	2.7	1.15	15.9	380
F-21	0.36	2.7	1.05	19.0	380

値との対応も比較的良好である。

#### 4.2 パラメーター、A, B, L<sub>O</sub>, k<sub>s</sub>ρ<sub>s</sub>

A, B, L<sub>O</sub> の理論値は(1)～(3)式の反応の平衡関係より(15), (16), (18)式のように表される。本実験の場合、Fig. 1～4 に見られるように実験終了時にはスラグと溶鉄はほぼ平衡に達していたと思われるので、平衡定数などについての文献値と最終スラグ、溶鉄試料の分析値を用いて計算した値と上記の計算値 (Table 3) とを比較検討した。

$$A^{theo} = L_P / [\%O]^{5/2} \dots\dots\dots (15)$$

$$B^{theo} = K_2 M_{Si} \Sigma (\%MO) / M_{MO} / \gamma_{SiO_2} \dots\dots\dots (16)$$

$$\log K_2 = 30720/T - 11.76^{(12)} \dots\dots\dots (17)$$

$$L_O^{theo} = K_3 \cdot M_{FeO} \cdot \Sigma (\%MO) / M_{MO} / \gamma_{FeO} \dots (18)$$

$$\log K_3 = 6320/T - 2.734^{(12)} \dots\dots\dots (19)$$

ここで、K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub> は(2), (3)式の反応の平衡定数、M<sub>Si</sub>, M<sub>MO</sub>, M<sub>FeO</sub> は分子量、γ<sub>SiO<sub>2</sub></sub>, γ<sub>FeO</sub> は SiO<sub>2</sub>, FeO の活量係数である。L<sub>P</sub> については MgO の影響が考慮されている水渡ら<sup>13)</sup>による(20)式を

$$\log L_P = 0.072 \{ (\%CaO) + 0.3(\%MgO) + 0.6(\%P_2O_5) \} + 11570/T - 10.52 + 2.5 \log (\%T.Fe) \dots\dots\dots (20)$$

γ<sub>SiO<sub>2</sub></sub>, γ<sub>FeO</sub> については TURKDOGEN ら<sup>14)</sup>による (CaO + MgO) - (SiO<sub>2</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) - (Fe<sub>l</sub>O) 擬三元系の等 FeO 活量線図とそれに基づく等 SiO<sub>2</sub> 活量線図<sup>15)</sup>を用いた。理論値 A<sup>theo</sup>, B<sup>theo</sup>, L<sub>O</sub><sup>theo</sup> と Table 3 の値との比較を Fig. 5, 6, 7 に示す。

Fig. 5 で A<sup>cal</sup> は A<sup>theo</sup> より小さく、逆に、Fig. 7 で L<sub>O</sub><sup>cal</sup> は L<sub>O</sub><sup>theo</sup> より大きい傾向が見られる。これは

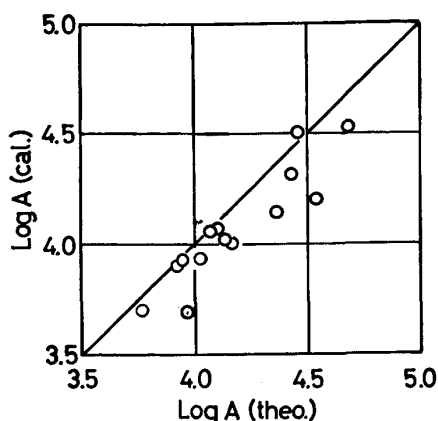


Fig. 5. Comparison of the value of  $A^{theo}$  estimated from the equation (15) with the value  $A^{cal}$  shown in Table 3.

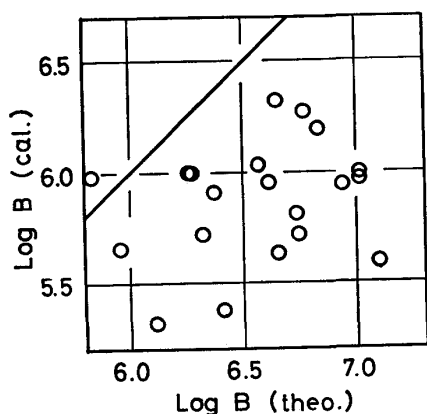


Fig. 6. Comparison of the value of  $B^{theo}$  estimated from the equation (16) with the value of  $B^{cal}$  shown in Table 3.

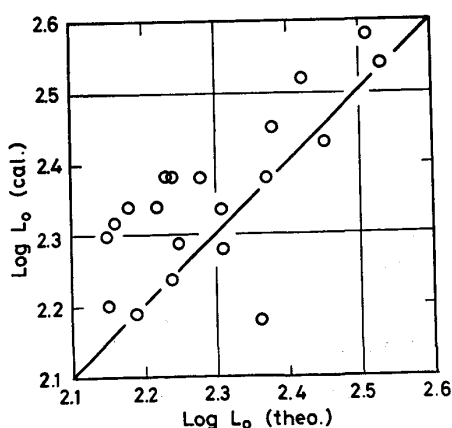


Fig. 7. Comparison of the value of  $L_0^{theo}$  estimated from the equation (18) with the value of  $L_0^{cal}$  shown in Table 3.

P, O について実測値と計算値との間に、例えば  $A^{cal}$  が大きくなると、計算上、与えられたりん濃度に対応する酸素濃度が低くなつて、 $L_0^{cal}$  が大きくなり、Fig. 7 のずれが増大するという関係があるからである。得られ

Table 4. Mass transfer coefficients in liquid iron and in FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> slags.

Experiment	Temp (°C)	$k_m \times 10^2$ (cm/s)	$k_s \times 10^3$ (cm/s)	Ref
Present work	1540-1670	5.1-6.7*	0.9-2.0*	
Dephosphorization	1570-1680	—	0.5-4.3*	1
	1570-1650	—	0.04-0.70	3
Dissolution of oxygen	1600	1.9-2.1	0.24-3.1	11
Transfer of manganese	1600	1.86	0.43-3.4	8
Oxidation of aluminum silicon manganese	1600	0.6-1.5	—	16
		1.3-2.0	—	
		0.2-0.24	—	

\* Induction furnace

た  $A^{cal}$ ,  $L_0^{cal}$  の値はほぼ妥当なもの推定される。

一方、Fig. 6 に見られるように、 $B$  については実測値と計算値の差が大きかつた。 $B^{cal} < B^{theo}$  となることはみかけの Si の分配値が小さいこと、換言すれば、溶鉄中に残存する珪素濃度が大きいことを意味している。このような傾向を与える系統的誤差の原因として溶鉄中に SiO<sub>2</sub> 介在物が存在し、分析誤差の原因となつたことや  $\gamma_{SiO_2}$  の推定誤差などが考えられるが、現状では Fig. 6 の不一致を説明するのに不十分であつて、その理由は明らかでない。

溶鉄-スラグ間の反応における各成分の物質移動係数に関する従来の測定結果をまとめて Table 4 に示す。本実験の  $k_s$  の値は  $\rho_s = 3.0 \text{ g/cm}^3$  と仮定して算出した値である。本実験で求められた  $k_s$  の値は前報<sup>1)</sup> で脱りん反応を単純にスラグ側の P の移動律速と仮定して得られた値とはほぼ同程度であり、後述するように溶鉄の誘導攪拌を伴う条件下ではスラグ側の移動抵抗の大きいことがわかる。

P, Si の移動過程における溶鉄、スラグ側の抵抗の寄与を比較する。Si の場合、 $L_{Si} = 1000 \sim 2000$  と大きいので、Table 3 の  $k_m \rho_m$ ,  $k_s \rho_s$  の値を用い(7)式より計算すると、溶鉄側がスラグ側より 10 倍以上抵抗が大きいことになる。すなわち、Si の酸化過程は溶鉄中の Si の拡散律速となることが予想される。

P について、(5)式によつて求められる  $1/K_P$  と  $L_P/k_m \rho_m$  の関係を示したのが Fig. 8 である。図中実線は  $1/K_P = L_P/k_m \rho_m$  とした場合の線で溶鉄側の P の移動抵抗に相当し、この直線と測定値との垂直距離がスラグ側の P の移動抵抗に相当する。本実験での値はいずれも直線の上方にあり、直線の値との差が大きいことより、P の場合は Si の場合とは逆にスラグ側の抵抗が大きいことを示している。同時に誘導攪拌条件下でも溶鉄側の抵抗の寄与が無視できないこともわかる。

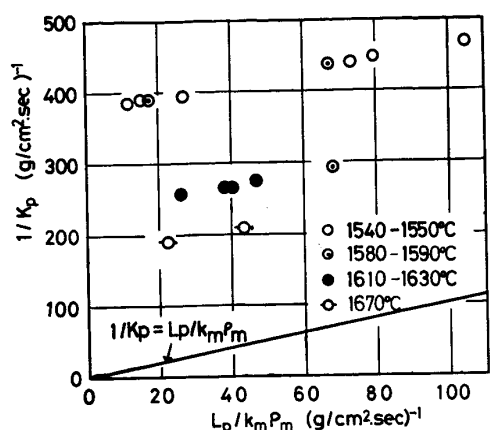


Fig. 8. Relation between  $1/K_P$  and  $L_P/k_m\rho_m$ .

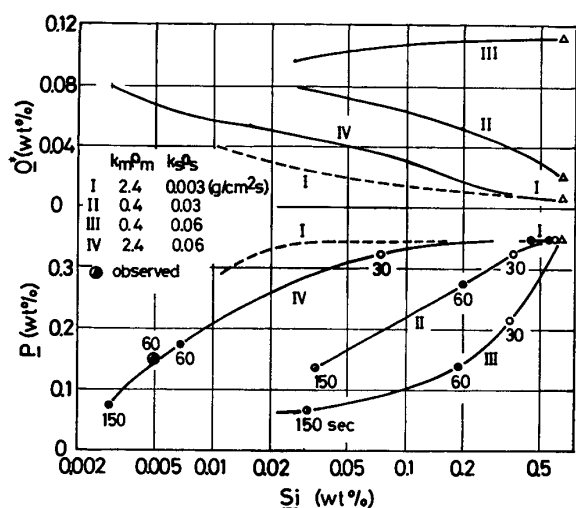


Fig. 9. The variations of silicon and phosphorus contents in the iron and oxygen content at the interface in the early stage. The solid and dotted lines were calculated by the equations of (4), (6) and (8) using the data of run A-4.

物質移動係数におよぼす温度の影響については Fig. 8 の結果より高温ほど  $1/K_P$  の値が小さく、反応が促進されることが知れる。

#### 4.3 初期の反応速度について

スラグ添加直後の反応の進行、とりわけ、Si の酸化は 1 min 以後の測定値から求められた Table 3 の値から予測されるより著しく速い。この原因としてはスラグ添加時の界面の機械的乱れや界面攪乱などによるみかけの物質移動係数の増大が考えられる。

ここで、その影響の程度を推定するために、スラグ添加直後においても物質移動律速とし、物質移動係数の値を変えた場合の P, Si の濃度変化を計算してみた。A-4 の実験についての計算結果を界面の酸素濃度の計算値とともに Fig. 9 に示す。スラグ添加 1 min 以後のデータ

より求めた物質移動係数の値 ( $k_m\rho_m=0.40$  g/cm²·s,  $k_s\rho_s=0.003$  g/cm²·s) を基準とすると、 $k_s\rho_s$  は同じで、 $k_m\rho_m$  が 6 倍になった場合 (曲線 I)、150 s 経過後にも P はほとんど酸化しない。約 650 s 経ち、Si 濃度が 0.02% 以下になつて P の酸化が始まることが予想される。一方、 $k_m\rho_m$  は同じ値 (0.4 g/cm²·s) で、 $k_s\rho_s$  が 10 倍、20 倍になった場合 (曲線 II, III) には、スラグ添加直後から P, Si の同時酸化が始まる。しかし  $k_m\rho_m$  の値が小さいため、Si の酸化速度が遅く、60 s 後の Si 濃度は実測値 (▲) よりもかなり高い値である。

曲線 IV は  $k_m\rho_m$ ,  $k_s\rho_s$  の値がそれぞれ基準値の 6 倍、20 倍になった場合の計算結果で 60 s 後の P, Si が実測値とほぼ一致している。この計算結果からわかるように、スラグ添加直後の反応速度係数が反応開始 1 min 以後の比較的ゆつくりした反応の進行時の速度係数に比べ 10 倍以上大きな値であつたと推定され、乱れの影響は溶鉄、スラグ両相内の移動速度におよぶことがわかる。

なお、以上の計算結果は熱力学的に酸素との親和力が小さい元素を、親和力の大きい元素と同時に酸化するためにはスラグ相の攪拌を強くすることが有効であることを暗示している。

## 5. 結 言

高周波誘導炉を用いて、FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO スラグによる Fe-Si, Fe-P-Si 合金の酸化速度を 1540-1670°C の温度範囲で測定し、物質移動律速の同時反応モデルに基づく速度解析を試みた。得られた結果は以下のとおりである。

1) スラグ添加後 Si が優先的に急速に酸化され、1 min 以内に  $Si < 0.01\%$  まで低下した。

2) 初期の Si の急激な酸化と同時に、P もかなり酸化された。

3) スラグ添加 1 min 以後について、同時反応モデルを適用し、 $k_m\rho_m=0.36\sim 0.47$  g/cm²·s とした場合、 $k_s\rho_s=0.0027\sim 0.0061$  g/cm²·s の値が得られた。

4) 上記の値より (5), (7) 式で P, Si の総括物質移動係数、 $K_P$  および  $K_{Si}$  を計算した結果、Si の移動は主にメタル層内の移動過程で、P の移動はスラグ層内の移動で支配されることが知られた。

5) スラグ添加などによる界面の乱れにより、反応初期の物質移動係数は反応開始後 1 min 以後の場合の値に比べ 10 倍以上であることが推定された。

終わりに、本研究の遂行にあたり、有益な助言をいただいた篠崎信也氏に感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 川合保治, 土居定雄, 森 克巳: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 391
- 2) 河原重文, 林真太郎, 片瀬嘉郎, 木村 弘: 鉄と鋼, 62 (1976), S 524
- 3) 国定京治, 岩井彦哉: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 1681
- 4) 荒谷復夫, 三本木貢治: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1225
- 5) W-K. LU: Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 32
- 6) M. G. FROHBERG, M. L. KAPOOR and A. NILAS: Chemical Metallurgy of Iron and Steel (1973), p. 139 [Iron and Steel Institute, London]
- 7) M. G. FROHBERG, M. L. KAPOOR and A. NILAS: Arch. Eisenhüttenwes., 41 (1970), p. 5
- 8) 篠崎信也, 森 克巳, 川合保治: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 70, 68 (1982), p. 72
- 9) Y. KAWAI, R. NAKAO and K. MORI: Trans. ISIJ, 24 (1984), p. 509
- 10) S. OHGUCHI, D. G. C. ROBERTSON, B. DEO, P. GRIEVSON and J. H. E. JEFFS: Ironmaking Steelmaking, 11 (1984), p. 202
- 11) 森 克巳, 日和佐章一, 川合保治: 日本金属学会誌, 44 (1980), p. 1282
- 12) 製鋼反応の推奨平衡値 (日本学術振興会製鋼第 19 委員会編) (1984), p. 99, p. 131
- 13) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 186
- 14) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 173 (1953), p. 217
- 15) 松下幸雄, 盛 利貞, 不破 祐, 館 充, 森一美, 瀬川 清: 冶金物理化学 (1970), p. 62 [丸善]
- 16) K-H. KLEIN, H. ABRATIS, H. MAAS and M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenwes., 45 (1974), p. 9