

© 1990 ISIJ

 ///////////////
 論 文
 ///////////////

酸化鉄含有スラグ-高炭素濃度溶鉄間りん 反応における界面酸素ポテンシャル

 潘 偉*・大谷美智浩*²・平沢 政広*³
 佐野 正道*³・森 一美*⁴

Interfacial Oxygen Potential in Phosphorus Reaction between Iron Oxide Containing Slag and Molten Iron of High Carbon Concentration

 Pan WEI, Michihiro OHYA, Masahiro HIRASAWA,
 Masamichi SANO and Kazumi MORI

Synopsis:

Oxygen potential at slag-metal interface, $P_{O_2}^*$, is determined from the experimental results of the authors' previous study on phosphorus reaction kinetics between high carbon concentration iron melt and iron oxide containing slag. The $P_{O_2}^*$ value is calculated on the assumption that quasi-equilibrium is attained when transition in the phosphorus reaction occurs from dephosphorization to rephosphorization.

The oxygen potential at the slag-metal interface, $P_{O_2}^*$, is obtained as $10^{-16} \sim 10^{-15}$ atm. $P_{O_2}^*$ increases with increasing $Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$ in the slag phase or the partial pressure of oxygen in the atmospheric gas, while $P_{O_2}^*$ decreases with the increase in the rotating speed of mechanical stirrer. The oxygen potential in the slag bulk, P_{O_2} , is calculated on the basis of regular solution model, and is found to be 2 or 3 orders of magnitude greater than $P_{O_2}^*$ at the slag-metal interface. Comparison is made between the $P_{O_2}^*$ values determined from the data of the experimental study and those obtained from mathematical model calculation which simulates the simultaneous reactions of phosphorus and carbon. Fairly good agreement between the two is obtained.

Key words: ferric oxide; ferrous oxide; phosphorus reaction; slag-metal interface; phosphate capacity; hot metal; oxygen potential; quasi-equilibrium.

1. 緒 言

酸化鉄含有スラグ-高炭素濃度溶鉄間反応は多くの同時反応を伴うが、これらの反応は界面酸素ポテンシャルの影響を強く受ける。しかし、界面酸素ポテンシャルの直接的測定は極めて困難であり、従来、定量的な研究は行われていない。また、反応の平衡状態から間接的に界面酸素ポテンシャルを決定する方法は、スラグ-メタル界面で CO が発生し、平衡の測定が困難な反応系には適用できない。従って、反応の速度論的実験結果から、合理的な仮定のもとで界面酸素ポテンシャルを推定し、反応速度との関係を検討することは、スラグ-溶鉄間反応の反応機構を基礎的に解明する上で重要かつ有意義である。

以上の観点から、本研究では著者らが前報¹⁾で報告した酸化鉄含有スラグ-高炭素濃度溶鉄(メタル)間りん反応に関する速度論的実験結果を用いて、スラグ-メタル界面における酸素ポテンシャルをりん反応の擬平衡状態から推定する。推定された界面酸素ポテンシャルの実験条件による変化及びりん反応の速度との関係を考察し、さらに、著者らが前報¹⁾で提出した反応モデルによる計算結果と比較検討して、酸化鉄含有スラグ-高炭素濃度溶鉄間りん反応機構をより詳細に明らかにする。

2. 界面酸素ポテンシャルの推定方法

2.1 原理

前報¹⁾においては、 $Fe_2O-CaO-Li_2O-SiO_2-PO_{2.5}$ 系スラグと高炭素濃度溶鉄間の P , C 同時反応について

平成2年4月本会講演大会にて発表 平成2年1月25日受付 (Received Jan. 25, 1990)

* 名古屋大学大学院 (Graduate School, Nagoya University)

*² 名古屋大学大学院 (現: (株)小松製作所) (Graduate School, Nagoya University, Now Komatsu Co., Ltd.)

*³ 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

*⁴ 名古屋大学工学部 (現: NKK) (Faculty of Engineering, Nagoya University, Now NKK Corporation)

の一連の速度論的実験を実験温度 1300°C, Ar-O₂ 混合ガスの酸化性雰囲気, アルミナ攪拌棒による機械的攪拌の条件下で行い, P の酸化反応に対する雰囲気中酸素分圧, スラグ中 Fe²⁺, Fe³⁺ 濃度及び攪拌の影響を調べた. その実験結果の解析において, 酸化鉄含有スラグ-高炭素濃度溶鉄間りん反応速度は次の速度式で与えることができた.

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{Ak_m \rho_m}{W_m} ([\%P] - [\%P]_i) = \frac{Ak_s \rho_s}{W_m} ((\%P)_i - (\%P)) \quad (1)$$

ここで, *t* は時間, *k* は物質移動係数, *A* は反応界面積, *W* は質量, ρ は密度, 添え字 *i* はスラグ-メタル界面, *m, s* はメタル, スラグを表す.

Fig. 1 に前報¹⁾ の実験結果の一例を示す. 図では, *t* ≃ 15 min においてスラグ-メタル間のりん反応がメタルからの脱りん反応からメタルへの復りん反応へと変化する.

ここで, 反応が脱りんから復りんへ変化する時点では, [%P] は極小値 [%P]_{min} を, (%P) は極大値 (%P)_{max} をとり, *d*[%P]/*dt* = 0 となると見なすことができる. この時, (1)式より, 次式が成立すると考えられる.

$$[\%P] = [\%P]_{min} = [\%P]_i \quad (\%P) = (\%P)_{max} = (\%P)_i \quad (2)$$

ここで, 界面平衡を仮定すると, スラグ-メタル間の平衡りん分配比 *L_P* は次式で表される.

$$L_P = (\%P)_i / [\%P]_i = (\%P)_{max} / [\%P]_{min} \equiv ((\%P) / [\%P])_{max} \quad (3)$$

スラグの Phosphate capacity *C_{PO₄³⁻}* を導入する.

$C_{PO_4^{3-}} = (\%PO_4^{3-}) P_{O_2}^{-5/4} / P_P^{1/2} \quad (4)$
次の(5)~(7)式を用いて(4)式から(8)式が得られる.

$$1/2 P_2 = P \quad (5)$$

$$\Delta G^0 = -157700 + 5.4T [J]^{2)} \quad (6)$$

$$a_P = f_P [\%P] \quad (7)$$

$$C_{PO_4^{3-}} = 2.759 \times 10^5 (\%P)_e P_{O_2}^{-5/4} / f_P [\%P]_e \quad (8)$$

a_P はメタル中 *P* の活量, *f_P* はメタル中 *P* の活量係数, 添え字 *e* はスラグ-メタル間の平衡を表す. (8)式に(3)式の ((%P)/[%P])_{max} を代入し, *P_{O₂}* 及び *f_P* をそれぞれ界面での値 *P_{O₂}*^{*} 及び *f_{P,i}* に書き直すと, 次式を得る.

$$P_{O_2}^* = 2.252 \times 10^4 C_{PO_4^{3-}}^{-4/5} \left\{ \frac{1}{f_{P,i}} \left(\frac{\%P}{[\%P]} \right)_{max} \right\}^{4/5} \quad (9)$$

前報^{1,3)} より, 本実験条件では, [%C]_i ≃ [%C] とおけるので, *f_{P,i}* を(10)式で与える.

$$\log f_{P,i} = e_P^P [\%P]_{min} + e_P^C [\%C] \quad (10)$$

e_i^j は相互作用助係数である. 前報¹⁾ の実験温度 1573 K における *e_P^P* は, 文献値²⁾ を温度について外挿²⁾ して *e_P^P* = 0.0643(11)

とした. *e_P^C* については, 萬谷と鈴木⁴⁾ の炭素飽和溶鉄での相互作用母係数 $\epsilon_P^C (C, sat.) = 10.6$ を相互作用助係数に変換し 1573 K に換算した値 *e_P^C* (C, sat.) = 0.22 と, 低 *C* 濃度における文献値²⁾ を 1573 K に換算した値 *e_P^C* = 0.15 の平均値を採用した.

$$e_P^C = 0.19 \quad (12)$$

以上より, スラグの *C_{PO₄³⁻}* が既知であれば, スラグ-メタル間りん反応が脱りんから復りんに変化する時点での ((%P)/[%P])_{max} の実測値から(9)~(12)式を用いて界面酸素ポテンシャル *P_{O₂}*^{*} を推算できることが示された.

2.2 スラグの *C_{PO₄³⁻}* の測定

メタルが高炭素濃度の場合, スラグ-メタル界面では Fe₂O 濃度がかかなり低下する. したがって, (9)式の *C_{PO₄³⁻}* としては, スラグ成分のうち Fe₂O を無視した組成のスラグの *C_{PO₄³⁻}* の値を用いることができると考えられる. そこで, 前報^{1,3,5)} の実験に用いた Li₂O 20.5% - CaO 38.4% - SiO₂ 41.1% 系基本スラグの *C_{PO₄³⁻}* を求めるため, *P_{CO}* = 1 atm の下でスラグ-炭素飽和溶鉄間のりん分配の測定を行った. 実験には, 5.5 kW の SiC 抵抗炉を用いた. アルミナ反応管内の均熱帯に黒鉛るつば (15φ×12φ×30 mm) を Mo 線で吊るした. アルミナランスからの CO ガス気流 (ガス流量 300 cm³/min) 下で, 黒鉛るつば内の Fe-C 合金 (4 g), スラグ (2 g) を

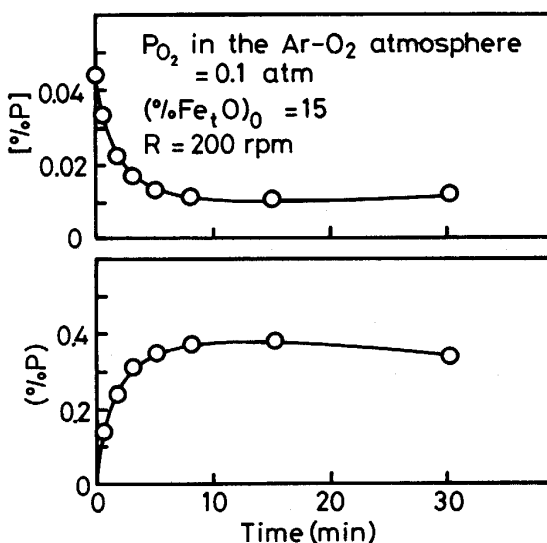


Fig. 1. Changes in [%P] and (%P) with time.

1573 K に所定の反応時間 (1~14 h) 保持した後, るつぽを水冷銅フランジまで下げて急冷した. 冷却後, メタル, スラグ中りん濃度をモリブデンブルー吸光度法により分析した. 実験では, スラグにりんを添加し, メタルへのりん移行反応を行わせた. その結果, 反応時間 $t > \sim 12$ h で $(\%P)/[\%P]$ がほぼ一定となり, 系は平衡に達したと考えられた. このため, $t > \sim 12$ h での $(\%P)/[\%P]$ の平均値をとって, $P_{CO} = 1 \text{ atm}$, $T = 1573 \text{ K}$ におけるりん分配の平衡値とした.

$$([\%P]/[\%P])_e = 0.23 \dots\dots\dots(13)$$

ここで, (13)式の数値と $C(s)/CO(1 \text{ atm})$ 平衡の熱力学的数値⁶⁾ からの $P_{O_2} = 2.413 \times 10^{-17} \text{ atm}$, および飽和炭素濃度についての関係式⁶⁾

$$[\%C]_{sat} = 1.34 + 2.54 \times 10^{-3} t [^\circ\text{C}] - 0.33 [\%P]$$

と(10)~(12)式から計算される f_P の値を(8)式に代入することにより, 次式の $C_{PO_4^{3-}}$ が得られた.

$$C_{PO_4^{3-}} = 4.89 \times 10^{24} \dots\dots\dots(14)$$

なお, りん分配の平衡値と

$$P + 5/4 O_2(g) = PO_{2.5}(l) \dots\dots\dots(15)$$

$$\Delta G^\circ = -609541 + 247.732 T [J]^{(2)(6)(11)(12)} \dots\dots\dots(16)$$

の関係を用いて, 基本スラグ $Li_2O-CaO-SiO_2$ 系中の $PO_{2.5}$ の活量係数 (Raoult 基準) として次の値を得た.

$$\gamma_{PO_{2.5}} = 7.14 \times 10^{-11} \dots\dots\dots(17)$$

3. スラグ-メタル間りん反応における $P_{O_2}^*$

3.1 速度論的実験結果からの $P_{O_2}^*$ の推算

Table 1 に前報¹⁾ で雰囲気ガス中酸素分圧 ($P_{O_2} = 0 \sim 0.2 \text{ atm}$), 偏心アルミナ攪拌棒による機械的攪拌の速度 (30~300 rpm), スラグ, メタル中溶質初濃度 ($(\%FeO)_0$, $[\%P]_0$, $(\%P)_0$) などの実験条件を種々変化させて行った一連の速度論的実験における $(\%P)_{max}$, $[\%P]_{min}$ 及び濃度比 $([\%P]/[\%P])_{max}$ と, その時のスラグ中の $(\%FeO)$ と $(\%FeO_{1.5})$ を示した. Table 1 のデータを用

Table 1. Data for estimating $P_{O_2}^*$.

Exp. No.	$[\%P]_{min}$	$(\%P)_{max}$	$([\%P]/[\%P])_{max}$	$(\%FeO)$	$(\%FeO_{1.5})$
OPP-2	0.0240	0.2940	12.26	7.07	2.30
OPP-4	0.0268	0.2094	7.81	4.52	1.12
OPP-7	0.0130	0.4250	32.69	4.98	3.47
OPP-9	0.0056	0.3630	64.25	4.53	3.51
OPP-10	0.0083	0.3150	37.95	5.02	3.79
OPP-11	0.0053	0.3510	66.23	6.10	3.75
OPP-12	0.0067	0.3520	52.54	5.28	2.22
OPP-13	0.0054	0.3010	55.74	5.54	3.47
OPP-14	0.0118	0.3460	29.32	4.76	3.15
OPP-15	0.0113	0.3550	31.42	6.76	4.09
OPP-16	0.0052	0.3390	65.19	5.86	3.03
OPP-17	0.0020	0.4080	204.0	5.80	3.87
OPP-18	0.0146	0.4104	21.50	6.13	3.13
OPP-19	0.0042	0.3910	93.00	5.32	3.69
OPP-20	0.0110	0.3740	34.00	6.48	4.40
OPP-22	0.0046	0.3710	80.65	5.60	3.57
OPP-23	0.0048	0.3804	79.25	4.96	3.67

い, (9)式に基づきスラグ-メタル界面の酸素ポテンシャル $P_{O_2}^*$ を計算した.

Fig. 2 に, $P_{O_2}^*$ と P_{O_2} が得られた時点でのスラグ中全酸化鉄のモル分率 $X_{Fe_2O} = X_{FeO} + X_{FeO_{1.5}}$ の関係を示す. 図において, 界面酸素ポテンシャル $P_{O_2}^*$ は $P_{O_2}^* = 10^{-16} \sim 10^{-15} \text{ atm}$ のオーダーであることが示されており, この値は $C(s)/CO(1 \text{ atm})$ の平衡酸素分圧 $P_{O_2, C/CO} = 2.413 \times 10^{-17} \text{ atm}$ (at 1573 K) の $10 \sim 10^2$ 倍である. 図より, $P_{O_2}^*$ を単純に X_{Fe_2O} で整理できない

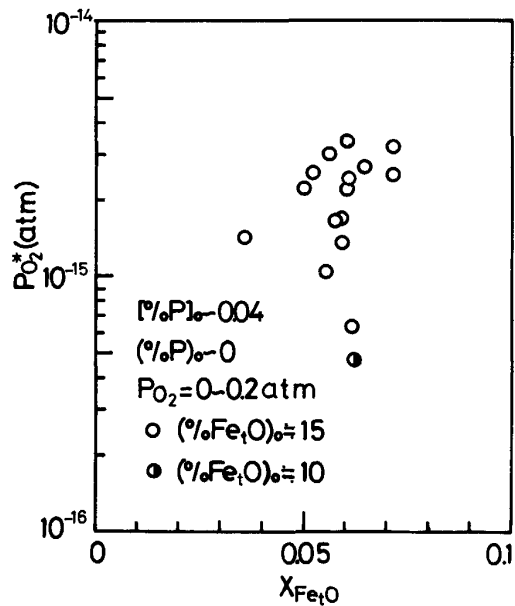


Fig. 2. Relation between slag-metal interfacial oxygen potential $P_{O_2}^*$ and iron oxide mol fraction, X_{Fe_2O} , in the slag.

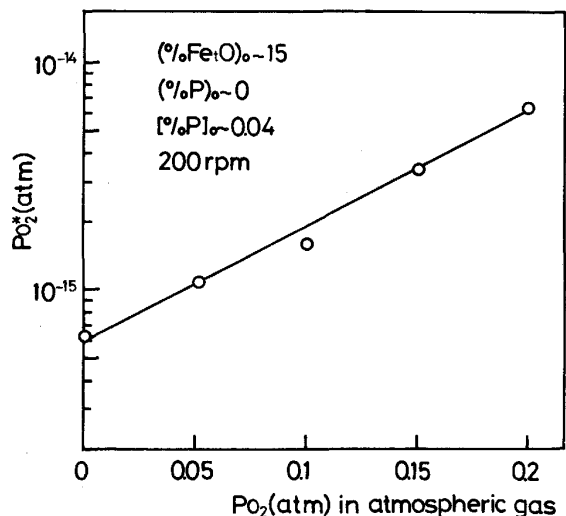


Fig. 3. Effect of oxygen partial pressure in the atmosphere, P_{O_2} , on the slag-metal interfacial oxygen potential $P_{O_2}^*$.

ことがわかる。以下で、実験条件による $P_{O_2}^*$ の変化などについて検討する。

3.2 Ar-O₂ 雰囲気ガス組成による $P_{O_2}^*$ の変化

Fig. 3 に、Ar-O₂ 雰囲気ガスの酸素分圧 P_{O_2} を変化させた実験における界面酸素分圧の推定値 $P_{O_2}^*$ を示す。他の実験条件は図中に記したとおりほぼ一定である。図において、界面の $P_{O_2}^*$ が雰囲気ガスの P_{O_2} の増加と共に増大する傾向がある。前報¹⁾ では雰囲気ガス中の P_{O_2} の増加に伴いメタル中 \underline{P} の酸化速度が増大する結果を示した。これは、界面酸素ポテンシャルの増大とそれに伴う界面での L_P の増大によるとして定性的に説明された。Fig. 3 は前報での定性的考察を定量的に裏付けるものと考えられる。

3.3 攪拌回転数と $P_{O_2}^*$ の関係

Fig 4 に、スラグ-メタル浴の攪拌条件を変化させた一連の実験結果から得られた $P_{O_2}^*$ と攪拌棒の回転速度 R の関係を示す。 R 以外の実験条件は図中に記した。図において、 $R > \sim 50$ rpm では R の増加により界面の $P_{O_2}^*$ が低下する傾向が示されている。一方、著者らの酸化鉄含有スラグ-高炭素濃度溶鉄間の \underline{C} 酸化速度に関する研究³⁾ において攪拌速度の増加はスラグ-メタル界面の CO 気泡の界面からの離脱を促進させ、メタル中 \underline{C} 酸化反応速度の増大とそれに伴うスラグ中酸化鉄の還元速度の増加をもたらすことが推定されている。従って、Fig. 4 は、攪拌による \underline{C} 酸化速度の増大に伴う界面酸素ポテンシャルの低下及び界面における L_P の低下を定量的に表しているといえる。

3.4 スラグ中 Fe^{2+} , Fe^{3+} 濃度と $P_{O_2}^*$ の関係

Fig. 5 に $P_{O_2}^*$ とスラグ中 Fe^{3+} の全鉄に対するモ

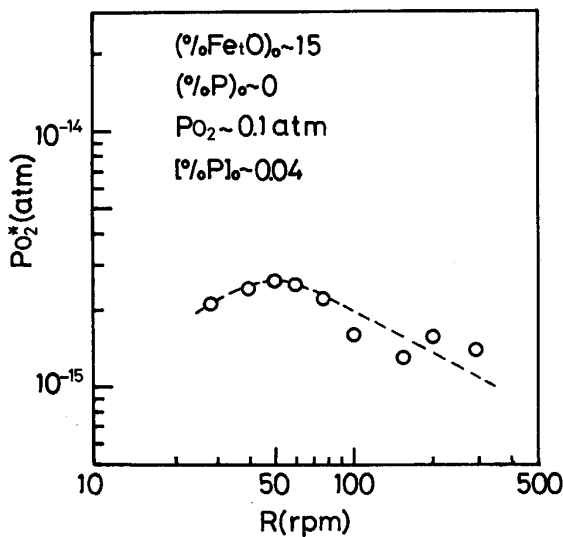


Fig. 4. Effect of mechanical stirring on the slag-metal interfacial oxygen potential $P_{O_2}^*$.

ル比 $Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$ の関係を示す。図中、○は Table 1 の Ar-O₂ 雰囲気下の結果、●は本研究で追加した Ar 雰囲気下での結果である。○で $(\%PO_{2.5})_{max} < 0.8$, ●では $(\%PO_{2.5})_{max} \geq 2 \sim 3$ である[†]。

図から、界面の $P_{O_2}^*$ はバルクスラグの $Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$ の増加と共に増大する傾向が見られる。 $Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$ は、一般には、スラグの酸素ポテンシャルが高いほど大きい。従って、Fig. 5 はスラグ-メタル界面の酸素ポテンシャル $P_{O_2}^*$ がスラグバルクの酸素ポテンシャル $P_{O_{2,s}}$ の増大により増加することを表すと考えられる。 ($\%FeO$), ($\%FeO_{1.5}$) の実測値と次式の熱力学的関係を基にスラグバルクの $P_{O_{2,s}}$ を求めた。

$$FeO_{1.5}(l) = FeO(l) + 1/4O_2 \dots\dots\dots(18)$$

$$\Delta G^0 = 126817 - 53.011 T \text{ (J)}^{(7)} \dots\dots\dots(19)$$

$$K = \frac{\gamma_{FeO}}{\gamma_{FeO_{1.5}}} \cdot \frac{X_{FeO}}{X_{FeO_{1.5}}} P_{O_2}^{1/4} \dots\dots\dots(20)$$

X はモル分率である。 γ_{FeO} , $\gamma_{FeO_{1.5}}$ は、萬谷と日野⁷⁾ の正則溶液モデルによる計算から求めた。計算では新たに相互作用パラメーター $\alpha_{Li^+-Ca^{2+}}$, $\alpha_{Li^+-Si^{4+}}$, $\alpha_{Li^+-P^{5+}}$, $\alpha_{Li^+-Fe^{2+}}$, $\alpha_{Li^+-Fe^{3+}}$ の値が必要なので、以下のようにしてこれらのパラメーターを決定した。

基礎データとして、固体鉄飽和の条件下で、1573 K において $Li_2O-CaO-SiO_2-Fe_2O$ 系スラグ中の FeO 及び $FeO_{1.5}$ の純粋液体を基準とする活量を IWASE ら⁸⁾ の電気化学的手法を用いて測定した。測定結果を Fig. 6

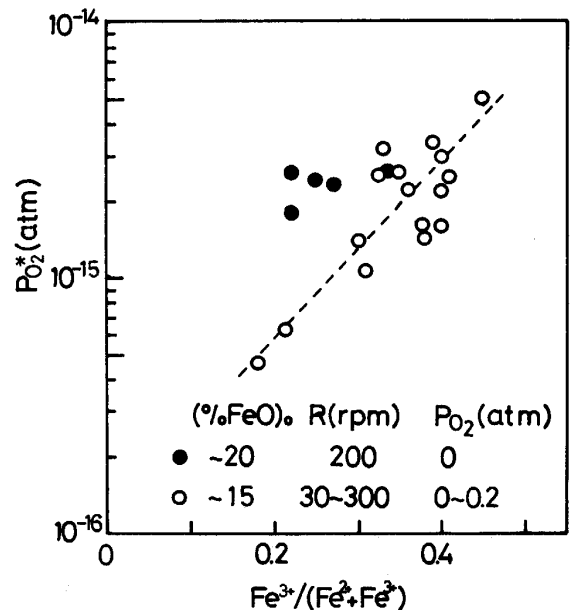


Fig. 5. Relation between $P_{O_2}^*$ and $Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$.

† ○は $PO_{2.5}$ 初濃度 $(\%PO_{2.5})_0 = 0$, ●は $(\%PO_{2.5})_0 = 1.6 \sim 1.2$ の実験結果である。

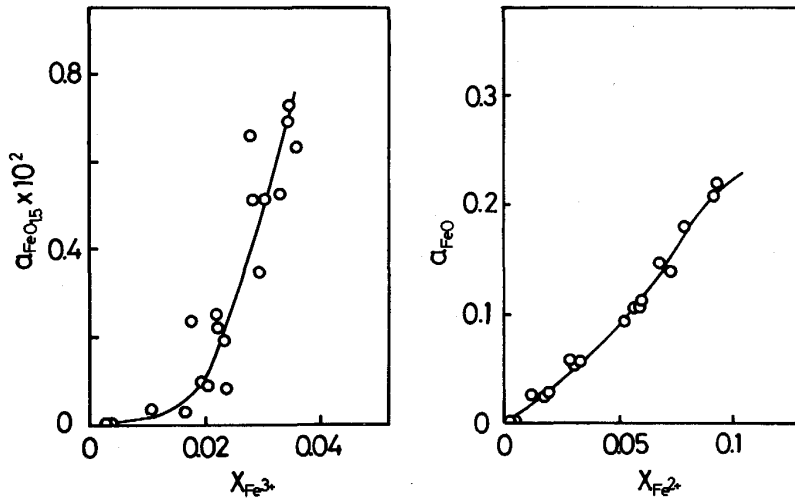


Fig. 6. Activities of FeO and FeO_{1.5} in Li₂O-CaO-SiO₂-Fe_xO slag in equilibrium with Fe(s) at 1573 K.

に示す。図の横軸 $X_{Fe^{2+}}$, $X_{Fe^{3+}}$ は Fe^{2+} , Fe^{3+} の陽イオン分率である。

正則溶液モデル⁷⁾ から, $Li_2O-CaO-SiO_2-FeO-FeO_{1.5}$ 系スラグについて次式が与えられる。

$$\alpha_{Li^+-Fe^{2+}} - \alpha_{Li^+-Fe^{3+}} = X_{Li^+}^{-1} \{ RT \ln (\gamma_{FeO} / \gamma_{FeO_{1.5}}) + (\alpha_{Fe^{3+}-Si^{4+}} - \alpha_{Fe^{2+}-Si^{4+}}) X_{Si^{4+}} + (\alpha_{Fe^{3+}-Ca^{2+}} - \alpha_{Fe^{2+}-Ca^{2+}}) X_{Ca^{2+}} + \alpha_{Fe^{2+}-Fe^{3+}} (X_{Fe^{2+}} - X_{Fe^{3+}}) \} \equiv -F \dots (21)$$

X_i は i 成分の陽イオン分率である。既知の相互作用パラメーターの値⁷⁾ と Fig. 6 に示した γ_{FeO} , $\gamma_{FeO_{1.5}}$ 及び各 X_i の測定結果を(21)式に代入すれば, F の値が求められる。

$$\alpha_{Li^+-Fe^{3+}} = \alpha_{Li^+-Fe^{2+}} + F \dots (22)$$

と表される。さらに, Fig. 6 の a_{FeO} のデータについて正則溶液モデルを適用し,

$$RT \ln \gamma_{FeO} = F_1 (\alpha_{Li^+-Fe^{2+}}, \alpha_{Li^+-Ca^{2+}}, \alpha_{Li^+-Si^{4+}}) \dots (23)$$

を得る。 F_1 は $\alpha_{Li^+-Fe^{2+}}$, $\alpha_{Li^+-Ca^{2+}}$, $\alpha_{Li^+-Si^{4+}}$ を未知の変数とする関数である。この関係と, 当研究室で求めた $Li_2O 28\% - SiO_2 58\% - Al_2O_3 14\%$ 系スラグ中の, 1523 K, $X_{Fe^{2+}} \rightarrow 0$ における $\gamma_{FeO} = 3.01$ についての正則溶液モデルの関係 ($X_{Al^{3+}} < 0.1$ より Al^{3+} に関する項は無視する)

$$0.549 \alpha_{Li^+-Fe^{2+}} - 0.187 \alpha_{Li^+-Si^{4+}} = 6159 \text{ (cal)} \dots (24)$$

および本研究の $Li_2O-CaO-SiO_2$ 系基本スラグ中の a_{SiO_2} の測定値⁵⁾ に正則溶液モデルを適用して得られる

$$0.375 \alpha_{Li^+-Si^{4+}} - 0.125 \alpha_{Li^+-Ca^{2+}} = -12490 \text{ (cal)} \dots (25)$$

を組み合わせることにより, $\alpha_{Li^+-Fe^{2+}}$, $\alpha_{Li^+-Ca^{2+}}$, $\alpha_{Li^+-Si^{4+}}$ が得られる。さらに, 本研究で得た(17)式の

Table 2. Interaction energies between cations.

Ion-ion	Interaction energy, a_{ij} (kcal)	
	(%Fe ₂ O)=5~10	(%Fe ₂ O)=10~20
Fe ²⁺ -Li ⁺	- 0.33	- 0.94
Fe ³⁺ -Li ⁺	-26.17	-20.47
Ca ²⁺ -Li ⁺	- 2.03	- 7.42
Si ⁴⁺ -Li ⁺	-33.97	-35.77
P ⁵⁺ -Li ⁺	-63.13	-64.93

$\gamma_{PO_{2.5}}$ について標準状態を $PO_{2.5}(l)$ から $PO_{2.5}(R. S.)$ に変換して正則溶液モデルを適用し,

$$RT \ln \gamma_{PO_{2.5}} (R. S.) = F_2 (\alpha_{Li^+-P^{5+}}, \alpha_{Li^+-Ca^{2+}}, \alpha_{Li^+-Si^{4+}}) \dots (26)$$

として, 上で得られた $\alpha_{Li^+-Ca^{2+}}$, $\alpha_{Li^+-Si^{4+}}$ を代入することにより $\alpha_{Li^+-P^{5+}}$ が与えられる。

以上の操作により得られた Li^+ の関係する相互作用パラメーター α_{Li^+-j} を Table 2 に示す。なお, Fig. 6 の測定結果から得られた(21)式の F の値がスラグ中酸化鉄濃度 (%Fe₂O)=1~25 の範囲で $-F = \sim 30 \text{ kcal} \sim 20 \text{ kcal}$ と若干減少するので, Fig. 5 の○ ((%Fe₂O)=5~10) と● ((%Fe₂O)=10~20) にそれぞれ適用するために, Fe₂O 濃度範囲により α_{Li^+-j} の値を二種類とった。

Table 2 の α_{Li^+-j} の値と文献値の相互作用パラメーター⁷⁾ を用い Fig. 5 の●と○のスラグバルクの $P_{O_2,s}$ を計算し, $P_{O_2}^*$ と比較して Fig. 7 に示す。多少ばらつきはあるが, スラグ-メタル界面の $P_{O_2}^*$ はスラグバルクの $P_{O_2,s}$ の増加に伴いやや増大する傾向がある。このことは, スラグ-メタル界面の酸素ポテンシャルにより支配される界面でのりん酸化反応がバルクスラグからの酸素の移動の影響を受けることを示す。また, 一方, 図において, $P_{O_2,s} = \sim 10^{-15} \sim 10^{-12} \text{ atm}$ の大きな変化

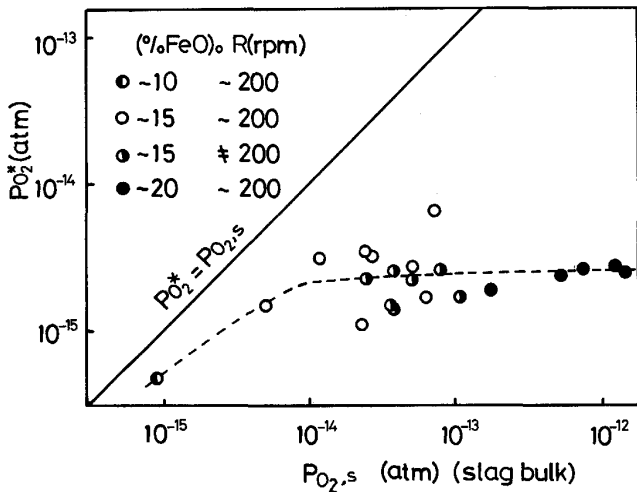


Fig. 7. Relationship between the oxygen potential in the bulk slag and that at the slag-metal interface.

に対して $P_{O_2}^* = 10^{-16} \sim 10^{-15}$ atm と変化の幅が小さいことが注目される。

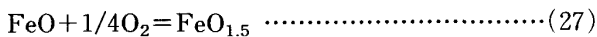
4. 反応モデルによる界面酸素ポテンシャルの計算

前報¹⁾の実験結果の解析では、酸化性雰囲気下でのスラグ中 FeO, Fe₂O₃ によるメタル中 P の酸化反応モデルを検討し、雰囲気中酸素分圧 0.1 atm, 攪拌回転数 200 rpm の条件下での実験結果へモデルを適用した例を示した。以下では前報¹⁾で提出した反応モデルを雰囲気酸素分圧, 攪拌回転数を変化させた条件下での実験結果に適用し、モデル計算によりスラグ-メタル界面酸素ポテンシャルを求める。モデル計算から得られる界面酸素ポテンシャルと本研究で推定した $P_{O_2}^*$ の関係を比較検討する。

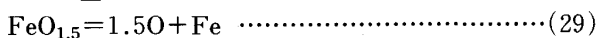
4.1 反応モデル

反応モデルについては前報¹⁾で詳細に示したので、ここでは簡単に説明する。ガス-スラグ界面およびスラグ-メタル界面での反応を以下のように表す。

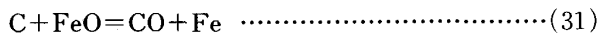
ガス-スラグ界面:



スラグ-メタル界面:



C酸化反応はスラグ-メタル界面の CO 気泡を介して進行する³⁾ので総括反応として次式で表す。



(28), (29), (30)式の界面平衡を質量% 及びスラグ-メ

タル界面酸素活量 $a_{O,i}$ を用いて以下の式により表す。

$$K_{FeO} = a_{O,i} / (\%FeO)_i \quad \dots\dots\dots(32)$$

$$K_{FeO_{1.5}} = a_{O,i}^{3/2} / (\%FeO_{1.5})_i \quad \dots\dots\dots(33)$$

$$K_P = (\%PO_{2.5})_i / [P]_i a_{O,i}^{2.5} \quad \dots\dots\dots(34)$$

ここで、 i はスラグ-メタル界面を表す。ガス-スラグ界面での(27)式の化学反応速度、ガス-スラグ界面への FeO の移動及びガス-スラグ界面からの FeO_{1.5} の移動のモル流束は(35)~(37)式で表される。

$$J_{FeO_{1.5}}^{sg} = k' (\%FeO)^{sg} \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad \dots\dots\dots(35)$$

$$J'_{FeO} = \beta_{FeO} ((\%FeO) - (\%FeO)^{sg}) \quad \dots\dots\dots(36)$$

$$J'_{FeO_{1.5}} = \beta_{FeO_{1.5}} ((\%FeO_{1.5})^{sg} - (\%FeO_{1.5})) \quad \dots\dots\dots(37)$$

ここで、 k' は(27)式の反応のみかけの反応速度定数¹⁾, P_{O_2} は雰囲気中の酸素分圧, sg はガス-スラグ界面を表す。スラグ, メタル中各成分のモル流束は以下の式により表される。

$$J_P = \beta_P ([P] - [P]_i) = \beta_{PO_{2.5}} ((\%PO_{2.5})_i - (\%PO_{2.5})) \quad \dots\dots\dots(38)$$

$$J_{FeO} = \beta_{FeO} ((\%FeO) - (\%FeO)_i) \quad \dots\dots\dots(39)$$

$$J_{FeO_{1.5}} = \beta_{FeO_{1.5}} ((\%FeO_{1.5}) - (\%FeO_{1.5})_i) \quad \dots\dots\dots(40)$$

C の酸化反応には先に報告したモデル³⁾を適用する。

$$J_C = k_{OV} a_{FeO} / (1 + K a_{PO_{2.5}}) \quad \dots\dots\dots(41)$$

β_j は次式で表される速度定数である。

$$\beta_j = k_j \rho / 100 M_j \quad \dots\dots\dots(42)$$

k_j は j 成分の物質移動係数, ρ はスラグまたはメタルの密度, M_j は j 成分の分子または原子量, k_{OV} はスラグ中の PO_{2.5} の影響がない場合の C の総括化学反応速度定数, K は PO_{2.5} の見かけの表面吸着平衡定数である。反応の定常進行の条件を仮定する。

$$J_{FeO_{1.5}}^{sg} = J'_{FeO} = J'_{FeO_{1.5}} \quad \dots\dots\dots(43-a)$$

$$2.5J_P + J_C = J_{FeO} + 1.5J_{FeO_{1.5}} \quad \dots\dots\dots(43-b)$$

各実験の初期条件と、(32)~(34)式を(38)~(40)式に代入し、(43)式の関係を利用してスラグ-メタル中各成分の界面濃度及びスラグ-メタル界面の酸素活量が決められる。それらの界面濃度を各成分に関する速度式¹⁾に代入することによりスラグ及びメタル中各成分の濃度変化が求められる。ここで、スラグ-メタル界面の酸素ポテンシャル $P_{O_2}^*_{cal}$ は $a_{O,i}$ を用いて次式より求まる。

$$O = 1/2O_2 \quad \dots\dots\dots(44)$$

$$K = P_{O_2}^*{}^{1/2}_{cal} / a_{O,i} \quad \dots\dots\dots(45)$$

計算に用いた平衡定数, 物質移動係数及び化学反応速度定数は前報¹⁾と同じである。ただし、攪拌回転数を変化させた場合にはメタル中 P の物質移動係数は攪拌の影響を受けるため、 k_P を次の関係式⁵⁾を用いて計算した。

$$(k_P / k_{P,200}) = (R/200)^{1/2} \quad \dots\dots\dots(46)$$

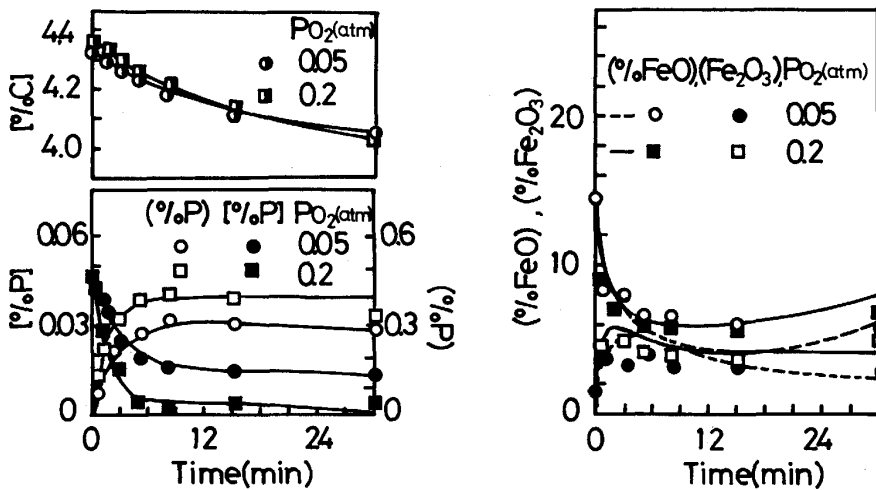


Fig. 8. Comparison of changes in [%P], [%C], (%P), (%FeO), (%Fe₂O₃) with time between experiments and calculations for various partial oxygen pressures in the atmosphere.

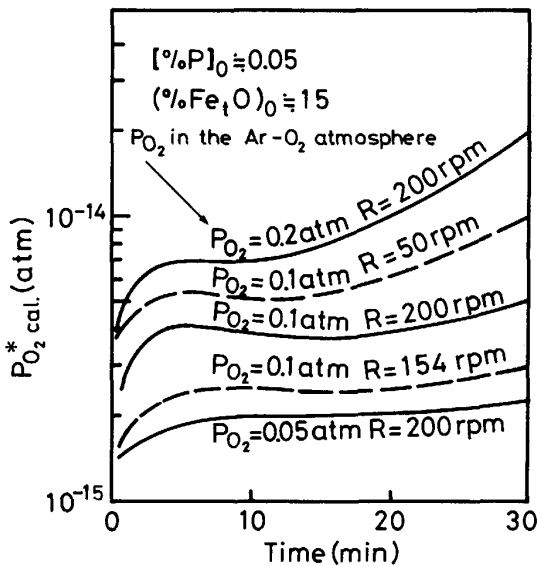


Fig. 9. Changes in $P_{O_2}^*$ with time.

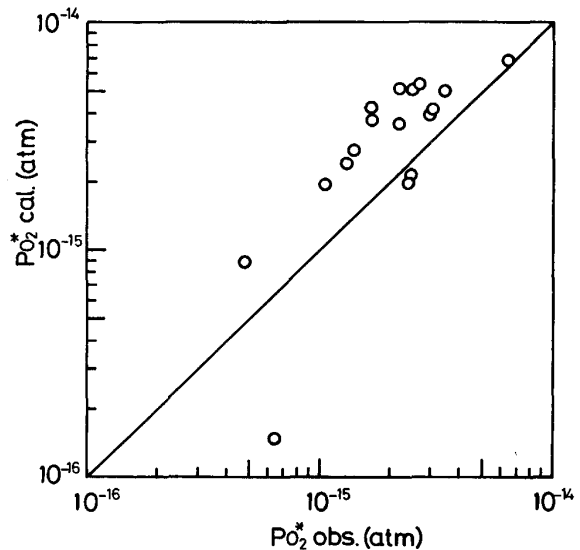


Fig. 10. Comparison of the slag-metal interfacial oxygen potential $P_{O_2}^*$ between experiments and calculations.

ここで、 $k_{p,200} = 0.05 \text{ cm/s}$ である¹⁾。

スラグ側の各成分の物質移動係数は、機械攪拌の影響を受けない⁵⁾ ため、 $k_{FeO} = k_{FeO_{1.5}} = k_{PO_{2.5}} = 0.003 \text{ cm/s}$ とする¹⁾。Cの酸化反応速度は攪拌回転数の増加に伴い、スラグ-メタル界面からのCO気泡の離脱の促進により、やや増大する¹⁾³⁾。しかし、本モデルにはCの酸化反応への機械攪拌の影響の因子を含んでいないので、本研究では実験結果と合うように反応速度定数 k_{OV} を $k_{OV} = (2.3 \sim 3.5) \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s}$ と若干変化させた。

4.2 界面酸素ポテンシャルのモデル計算の結果

Fig. 8に、スラグ中酸化鉄初濃度を $(%Fe_tO)_0 = 15$ 一定として雰囲気中酸素分圧を変化させた場合のスラグ、メタル中成分濃度の経時変化について実験結果と計算結果の比較を示す。計算結果は実験結果とほぼ一致し

ている。

Fig. 9に、主にFig. 8に示したモデル計算から得られたスラグ-メタル界面の酸素ポテンシャル $P_{O_2}^* cal.$ の経時変化を示す。 $P_{O_2}^* cal.$ は反応の初期 ($t < \sim 5 \text{ min}$) に若干増大している。この $P_{O_2}^* cal.$ の変化は、反応初期におけるガス-スラグ界面でのFeOの酸化反応に伴う $Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$ の増加に対応している。また、 $P_{O_2}^* cal.$ は全時間範囲で $10^{-15} \text{ atm} \sim 10^{-14} \text{ atm}$ であり、スラグ-高炭素濃度溶鉄系では界面酸素ポテンシャルは終始メタル側の高いC濃度に強く支配されていることが示されている。ただし、Fig. 9では、 $t > \sim 15 \text{ min}$ で $P_{O_2}^* cal.$ が増大する傾向を示している。これは、反応モデルの中で、ガス-スラグ界面における反応の取扱いが近似として粗い段階にあるためであり、今後ガス-スラ

が間の反応についてはより精密なモデル化を検討する予定である。

Fig. 10 に、実験結果から得られたスラグ-メタル界面酸素ポテンシャル $P_{O_2}^*$ と $P_{O_2}^*$ と同じ時間におけるモデル計算での界面酸素ポテンシャル, $P_{O_2}^*_{cal}$ の比較を示す。 $P_{O_2}^*_{cal}$ は $P_{O_2}^*$ よりやや大きい, 全体として両者はほぼ一致していると言える。以上より, 本モデルは Fe_2O 含有スラグ-高炭素濃度溶鉄間りん反応を合理的に説明していると結論できる。

4.3 従来の反応モデルとの比較

OHGUCHI ら⁹⁾¹⁰⁾ は溶銑中の各種不純物元素の除去について競合反応モデルを提案し, 溶銑の脱珪, 脱炭, 脱りん, 脱硫の同時反応を解析している。このモデルでは C の酸化速度はスラグ-メタル界面の CO ガスの過飽和度 P_{CO}^* に比例すると仮定されており, 低 Si 銑での脱りん, 脱炭, 脱硫の同時反応の場合, モデル計算では P_{CO}^* は約 50 atm に達すると報告されている⁹⁾。ここで, $P_{CO}^* = 50 \text{ atm}$, $a_C = 1$ とし, $T = 1573 \text{ K}$ での界面酸素ポテンシャル $P_{O_2}^*$ を $C(s)/CO(50 \text{ atm})$ の平衡から計算すると $P_{O_2}^* \geq 6 \times 10^{-14} \text{ atm}$ となる。スラグ系が異なるので厳密ではないが, この値は, 本研究で得られた $P_{O_2}^*$ の $10 \sim 10^2$ 倍大きく, スラグバルクの酸素ポテンシャルと同じ程度の大きさであり, 不合理な値であるといえる。

5. 結 言

FeO , Fe_2O_3 含有スラグ-高炭素濃度溶鉄界面の酸素ポテンシャルをりん反応の擬平衡状態から推定した。雰囲気中酸素分圧, 機械攪拌の条件を種々変化させて行ったスラグ-メタル間りん反応の速度論的実験データを基にスラグ-メタル界面酸素ポテンシャル $P_{O_2}^*$ を推算した。 $P_{O_2}^*$ の実験条件による変化, とくに $P_{O_2}^*$ とスラグ中 Fe^{2+} , Fe^{3+} 濃度の関係について調べた。さらに $P_{O_2}^*$ と反応モデルによる界面酸素ポテンシャルの計算結果を比較検討して, 以下の結論を得た。

(1) 実験温度 1300°C において, $CO(1 \text{ atm})$ の下で炭素飽和溶鉄と $Li_2O 20.5\% - CaO 38.4\% - SiO_2 41.1\%$ 系スラグ間のりんの平衡分配の測定を行い, スラグの Phosphate capacity $C_{PO_4^{3-}} = 4.89 \times 10^{24}$, 及びスラグ中の $PO_{2.5}$ の活量係数 $\gamma_{PO_{2.5}} = 7.14 \times 10^{-11}$ を得た。

(2) 本研究で対象としたスラグ-メタル間りん反応で

は, スラグ-メタル界面の酸素ポテンシャル $P_{O_2}^*$ は $10^{-16} \sim 10^{-15} \text{ atm}$ のオーダーである。

(3) $P_{O_2}^*$ は雰囲気酸素分圧の増加と共に増大し, 攪拌速度の増加と共に減少することが定量的に示された。

(4) $P_{O_2}^*$ はスラグバルク中の $Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$ の増加に伴って増大することが見いだされた。正則溶液モデルによるスラグバルク中の酸素ポテンシャルの計算値と $P_{O_2}^*$ の比較から, $P_{O_2}^*$ はメタル中 C 濃度の影響を強く受けるが, スラグの酸素ポテンシャルにも影響されることが示された。

(5) 著者らが提出した酸化性雰囲気下でのスラグ中 FeO , Fe_2O_3 によるメタル中 P の酸化反応モデルによる界面酸素ポテンシャルの計算値と $P_{O_2}^*$ はよく一致し, 反応モデルの妥当性が確認された。

本研究の遂行にあたり, 実験に協力された名古屋大学工学部文部技官山田真志, 酒井孝広両氏及び名古屋大学工学部学生国井一孝君に感謝致します。

本研究の研究費の一部は昭和 62 年度文部省科学研究費補助金[一般研究(C)]によるものである。また, 本研究を含む一連の研究の遂行に当たり著者らの一部(代表潘偉)は日本鉄鋼協会より石原・浅田研究助成金(昭和 63 年度)を受けた。記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) 潘 偉, 佐野正道, 平沢政広, 森 一美: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 878
- 2) The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking: Steelmaking Data Sourcebook (1988)[Gordon and Breach press]
- 3) 潘 偉, 佐野正道, 平沢政広, 森 一美: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 552
- 4) 萬谷志郎, 鈴木幹雄: 鉄と鋼, **61** (1975), p. 2933
- 5) 潘 偉, 佐野正道, 平沢政広, 森 一美: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 61
- 6) 第3版鉄鋼便覧第I巻基礎(日本鉄鋼協会編)(1981)[丸善]
- 7) 萬谷志郎, 日野光元: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 1701
- 8) M. IWASE, E. ICHISE and N. YAMADA: ISS Trans., **4** (1984), p. 47
- 9) S. OHGUCHI, D. G. C. ROBERTSON, B. DEO, P. GRIEVESON and J. H. E. JEFFES: Ironmaking Steelmaking, **11** (1984), p. 202
- 10) D. G. C. ROBERTSON, B. DEO and S. OHGUCHI: Ironmaking Steelmaking, **11** (1984), p. 41
- 11) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst., **175** (1953), p. 398
- 12) F. D. RICHARDSON and J. H. E. JEFFES: J. Iron Steel Inst., **160** (1948), p. 261