

Title	ソーダ系フラックスによる溶鋼の脱りんに関する研究
Author(s)	国定, 京治
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1806
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

ソーダ系フラックスによる溶鋼の
脱りんに関する研究

1988

国定京治

目 次

第1章	序 論	1
第2章	ソーダ系フラックスによる溶鉄の脱りん度	5
2.1	緒 言	5
2.2	実験方法	5
2.3	実験結果および考察	6
2.3.1	$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 系フラックスによる溶鉄の脱りん度	6
2.3.1.1	脱りん反応に及ぼすフラックス中の Fe_2O_3 の影響	7
2.3.1.2	脱りに及ぼすフラックス塩基度の影響	9
2.3.1.3	脱りん反応に及ぼす温度の影響	10
2.3.1.4	脱りに及ぼす初期りん濃度の影響	11
2.3.2	$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 系フラックスによる溶鉄の脱りん度	11
2.3.2.1	脱りん反応に及ぼすフラックス中の Na_2CO_3 の影響	12
2.3.3.2	Na_2CO_3 による溶鉄の脱りん反応	13
2.4	結 言	16
第3章	ソーダ系フラックスによる溶鉄の脱りん速度	17
3.1	緒 言	17
3.2	脱りん速度の解析	17
3.3	反応速度定数とりん分配比の関係	19
3.4	律速過程の検討	20
3.5	石灰系スラグによる溶鉄の脱りん速度との比較	23
3.6	結 言	25
第4章	ソーダ系スラグと溶鉄間のりんの分配平衡	27
4.1	緒 言	27
4.2	$\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系スラグと溶鉄間のりんの分配	27
4.2.1	りん分配比	27
4.2.2	脱りん反応の見かけの平衡定数	28
4.3	$\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系スラグと溶鉄間のりんの分配に及ぼす CaO, MnO , および Al_2O_3 の影響	30
4.3.1	実験方法	30
4.3.2	実験結果	30
4.3.3	りん分配比	32
4.3.4	脱りん反応の見かけの平衡定数	34
4.4	結 言	35

第5章	ソーダ系スラグに関する熱力学的諸量	37
5.1	緒言	37
5.2	ソーダ系スラグ中の P_2O_5 の活量係数	37
5.3	ソーダ系スラグ中の Fe_tO の活量係数	39
5.4	フォスフェイトキャパシティと理論的光学塩基度の関係	40
4.4	結言	43
第6章	石灰系スラグと溶鉄間のりんの分配に及ぼす Na_2O 添加の影響	45
6.1	緒言	45
6.2	実験方法	45
6.3	実験結果	46
6.4	りんの分配平衡	48
6.4.1	りん分配比	48
6.4.2	脱りん反応の見かけの平衡定数	51
6.4.3	従来の結果との比較	52
6.5	石灰系スラグに関する熱力学的諸量	53
6.5.1	石灰系スラグ中の P_2O_5 の活量係数	53
6.5.2	石灰系スラグ中の Fe_tO の活量係数	55
6.5.3	フォスフェイトキャパシティと理論的光学塩基度の関係	56
6.6	結言	57
第7章	ソーダ系フラックスによる溶融 Fe-C 合金の脱りん	59
7.1	緒言	59
7.2	実験方法	59
7.3	実験結果および考察	60
7.3.1	脱りに及ぼす溶鉄中炭素の影響	60
7.3.1.1	脱りん反応に及ぼす炭素濃度の影響	60
7.3.1.2	復りんおよび気化脱りん反応	63
7.3.1.3	脱りん速度	64
7.3.2	脱りに及ぼすフラックス中への Fe_2O_3 添加の影響	65
7.3.3	脱りに及ぼす温度の影響	67
7.3.4	ソーダ系フラックスと溶鉄中成分との反応	69
7.4	結言	69
第8章	ソーダ系フラックスによる溶融 Fe-Cr-C 合金の脱りん	71
8.1	緒言	71
8.2	実験方法	71
8.3	実験結果および考察	72
8.3.1	脱りに及ぼすフラックス組成の影響	72

8.3.1.1	脱りんに及ぼすフラックス中への Na_2CO_3 添加の影響	72
8.3.1.2	脱りんに及ぼすフラックス中の NaF の影響	73
8.3.1.3	脱りんに及ぼすフラックス添加量の影響	74
8.3.1.4	脱りんに及ぼすフラックスの $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比の影響	74
8.3.1.5	脱りんに及ぼすフラックス中への Cr_2O_3 添加の効果	75
8.3.2	脱りんに及ぼす温度の影響	75
8.3.3	脱りんに及ぼす炭素濃度の影響	76
8.3.4	脱りんに及ぼすクロム濃度の影響	76
8.3.5	フォスフェイトキャパシティの算出	77
8.4	結 言	78
第9章	ソーダ系フラックスによる溶融 Fe-Mn-C 合金の脱りん	81
9.1	緒 言	81
9.2	実験方法	81
9.3	実験結果および考察	82
9.3.1	脱りんに及ぼす炭素濃度の影響	82
9.3.2	脱りんに及ぼすマンガン濃度の影響	84
9.3.3	脱りんに及ぼすフラックス中の NaF の影響	85
9.3.4	脱りんに及ぼすフラックス中への MnO_2 添加の効果	86
9.3.5	脱りんに及ぼす温度の影響	87
9.3.6	りん分配比と溶鉄中炭素濃度およびスラグ組成の関係	88
9.3.7	平衡りん濃度の算出	90
9.4	結 言	91
第10章	総 括	93
	謝 辞	97
	参 考 文 献	99
	本論文に関連した発表論文	103

第 1 章 序 論

鋼中に含まれるりんは硫黄と同様有害な元素であり、材料の靱性、耐食性、溶接性などに悪影響を及ぼすとともに¹⁾ 焼戻し脆性の原因ともなっている¹⁾。したがって、鋼中のりん含有量は極力少ないほうが望ましく、脱りんは製鋼過程における最も重要な課題としてその技術開発に多大な努力が払われてきている。

これを歴史的にみれば、トーマス転炉の発明から塩基性平炉を経て、LD 転炉へと推移し、近年、より鋼中りん濃度を低下させるために、ダブルスラグ法あるいは LD-AC 法など²⁾の方法が開発されてきたが、最近スラグ廃棄の問題やエネルギー消費の低減化など環境および社会情勢の変化に加えて、精錬の高効率化、鋼の極低りん極低硫化など精錬技術的な面からも従来の製鋼プロセスの見直しが必要となっている。このような背景のもとに、製鋼プロセスにおける精錬工程の分化が現在進展しつつあり、脱りんに関しては、溶銑予備処理の導入に加えて、溶鋼の二次精錬（取鍋精錬）も試行されるに至っている。

一方、溶鋼の脱りん剤については、従来から平炉あるいは転炉において CaO を主とする石灰系スラグが用いられており、また近年上記の溶銑予備処理や溶鋼の二次精錬の導入にあわせて、このような場合の脱りん剤として石灰系、ソーダ系など種々の新しいスラグあるいはフラックスが研究開発されてきている³⁾⁴⁾。とくに、ソーダ系フラックスとしていわゆるソーダ灰 (Na_2CO_3) は、古くから溶銑の脱りん脱硫の精錬作用があることは報告されていたが⁵⁾⁻⁷⁾、その使用は近年まで脱硫に限られており、最近脱りんも含めた溶銑処理の必要性とあいまって再び同時脱りん脱硫が可能なフラックスとして注目されたるようになった³⁾⁴⁾⁸⁾⁻¹⁴⁾。また、溶鋼の二次精錬においては、鋼中りん濃度を従来よりも一段と低下させる必要があり、石灰系スラグに CaO よりも強塩基性酸化物の Na_2O ¹⁵⁾⁻¹⁹⁾、 BaO ¹⁸⁾ あるいは Na_2CO_3 ²⁰⁾ を添加したスラグや、 Na_2CO_3 単味のフラックス²¹⁾²²⁾ などが適用されている。さらに最近、鋼の高級化にともなって、ステンレス鋼や高マンガン鋼など高合金鋼の低りん化も重要となってきており、このような高合金溶鋼の脱りん剤として、強塩基性の CaO 系²³⁾⁻²⁷⁾、BaO 系²⁸⁾⁻³⁰⁾、 Li_2CO_3 系³¹⁾、 K_2CO_3 系³²⁾³³⁾、 Na_2CO_3 系³²⁾³⁴⁾、 BaCO_3 系³⁵⁾³⁶⁾ などの酸化脱りん用フラックス、および Ca-CaF_2 ³⁷⁾、 $\text{CaC}_2\text{-CaF}_2$ ³⁶⁾³⁸⁾⁻⁴⁰⁾、 CaC_2 ⁴¹⁾ などの還元脱りん用フラックスが開発されている。すなわち、製鋼過程における脱りんは、そのプロセスの中で占める位置や目的とする鋼中りん濃度の程度、さらには対象とする鋼種などにより複雑多岐にわたってはいるが、どのような脱りん処理においてもより強塩基性のスラグあるいはフラックスを求める方向に進展していることは明らかである。

ところで、ソーダ系フラックスあるいはスラグによる溶鋼の脱りんは、上記の時代の流れに沿うものであると同時に、現在既に実施されているソーダ灰による溶銑の脱りん処理に直接関連する点多々あり、この系のフラックスあるいはスラグによる溶鋼の脱りんに関する基礎的研究は重要なものと考えられる。さらに、ソーダ系フラックスあるいはスラグによる溶鉄の脱りん速度や脱りん平衡の解明は、従来の石灰系スラグのものとの比較の点で興味深く、冶金物理化学的にも意義があるものと考えられる。

本研究では、このような背景のもとに、ソーダ系フラックスによる溶鋼の脱りんについて基礎的な情報を得ることを目的として $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 基のソーダ系フラックスに着目し、この系のフラックスによる溶鉄の脱りん反応、脱りん速度、脱りん平衡、およびソーダ系スラグに関する熱力学的諸量などその精錬特性について冶金物理化学的立場から検討を加えた。ここに脱りん用フラックスとして $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 基を取り上げた理由は、 Na_2O は CaO よりも強塩基性の酸化物であること、また $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (けい酸ナトリウム) は、高 Na_2O 濃度域で融点が低く ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ の融点： 874°C 、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ の融点： 1088°C 、 $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ の解離温度： 1118°C)⁴²⁾ さい化性の点で優れていることから、この系のフラックスは脱りん剤としての特質を十分具備しているものと判断したことによっている。また、このような特徴を有する $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 基のソーダ系フラックスは実際の溶鋼の二次精錬における脱りん剤として有望であるばかりでなく、強塩基性の特質を活用してステンレス粗溶鋼や高マンガン溶鉄の酸化脱りん剤としての適用も可能と考えられることから、本系のフラックスを溶融 $\text{Fe}-\text{C}$ 合金、高クロム溶鉄、および高マンガン溶鉄の脱りに適用し、その可能性を追究した。

本論文は、これらの成果をまとめたもので、つぎの10章から構成されている。

第1章は序論で、ここでは本研究の目的と意義を述べた。

第2章では、本研究の最も基本となる $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系および $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 系フラックスによる溶鉄の脱りん実験を行い、脱りん反応に及ぼす酸化剤 Fe_2O_3 の添加量、フラックスの塩基度、温度、初期りん濃度などの影響を明らかにした。また、フラックス中の Na_2CO_3 量の影響とその精錬効果について検討を加えた。

第3章では、第2章における $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系フラックスによる脱りん反応について速度論の観点から解析を行い、ソーダ系フラックスによる溶鉄の脱りん速度を求めた。また、石灰系スラグによる溶鉄の脱りん速度と比較検討した。

第4章では、第2章における $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系および $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 系フラックスによる溶鉄の脱りん実験結果について平衡論の観点から解析を行い、ソーダ系スラグと溶鉄間のりんの分配（りん分配比および脱りん反応のみかけの平衡定数）について検討を加えた。また、石灰系スラグのものと比較検討した。さらに、ソーダ系スラグと溶鉄間のりんの分配に及ぼす CaO , MnO , および Al_2O_3 添加の影響について明らかにした。

第5章では、ソーダ系スラグに関する熱力学的諸量として、スラグ中の P_2O_5 および Fe_tO の活量係数を算出し、スラグ組成と関連づけて検討した。また、本系のスラグについてフォスフェイトキャパシティと理論的光学塩基度の関係を求め検討を加えた。

第6章では、石灰系スラグと溶鉄間のりんの分配におよぼす Na_2O の添加の効果を調べ、従来の結果と比較検討した。また、第4章で求めたソーダ系スラグと溶鉄間のりんの分配に及ぼす CaO の影響と対比考察した。さらに、 Na_2O を含む石灰系スラグについて、スラグ中の P_2O_5 , Fe_tO の活量係数およびフォスフェイトキャパシティと理論的光学塩基度の関係を明らかにした。

第7章、第8章および第9章は、ソーダ系フラックスの応用面からの検討であり、第7章では溶融 $\text{Fe}-\text{C}$ 合金、第8章では溶融 $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{C}$ 合金（高クロム溶鉄）、第9章では溶融 $\text{Fe}-\text{Mn}-\text{C}$ 合金（高マンガン溶鉄）を取り上げ、それぞれソーダ系フラックスを脱りに適用した結果について述べた。

第10章は総括で、本研究で得られた諸結果を総括し、さらに本研究の今後の指針について述べた。

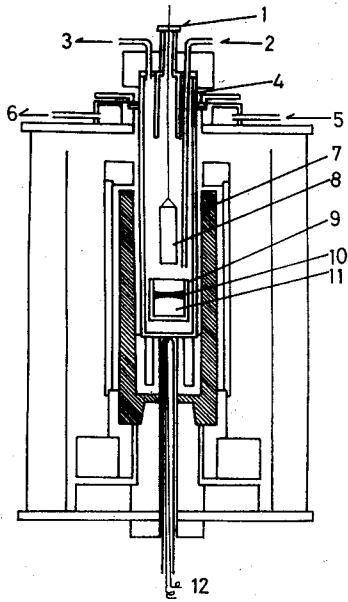
第2章 ソーダ系フラックスによる溶鉄の脱りん度

2.1 緒言

溶鉄予備処理において同時脱りん脱硫が可能なフラックスとしてソーダ灰は有効なものである³⁾⁻¹⁴⁾が、この処理中に生じる反応は極めて複雑である。すなわち、ソーダ灰による急激な脱りん、脱硫反応と同時に、ソーダ灰自体の融解、蒸発、解離反応、および溶鉄中の炭素、けい素との反応が起こっていることが考えられる。このような背景のもとに、本研究では $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系フラックスによる溶鉄の脱りん実験を行い、脱りん反応に及ぼす Fe_2O_3 添加量、塩基度、温度、および溶鉄中の初期りん濃度の影響を調べた。また、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ に Na_2CO_3 を添加したフラックスについても実験を行い、 Na_2CO_3 量の影響とその精錬作用について検討した。なお、この系のスラグは、実際のソーダ灰精錬において、ソーダ灰による溶鉄中のけい素の酸化により生成されるものと考えられる。また、実際の溶鋼の二次精錬における脱りん剤としての意義も大きい。さらに、このような Na_2O 系スラグによる脱りん反応では、従来の CaO 系スラグの場合と同様、スラグ/メタル間反応として個々の影響を定量的に把握することができるものと思われる。

2.2 実験方法

本実験は、底付きのアルミナ反応管を有するタンマン炉を用いて行った。実験装置の概略図を、Fig. 2.1に示す。実験では、あらかじめ電解鉄とりん化鉄 ($\text{Fe}-26 \text{ wt}\% \text{ P}$) を真空溶解して作成した $\text{Fe}-0.1 \text{ wt}\% \text{ P}$ 合金 (一部の試験では $0.06 \text{ wt}\% \text{ P}$, $0.28 \text{ wt}\% \text{ P}$) 約 250 g をアルミナ反応管内の電融マグネシアるつぼ (内径: 40 mm , 高さ: 60 mm) 中に装入し、アルゴン雰囲気下で加熱溶解した。なお、炉内に導入したアルゴンガスは、五酸化りんで脱湿した後、 500°C のマグネシウムチップを通して脱酸した。測温は、初め上部に設けた熱電対 ($\text{Pt}-6\% \text{ Rh}/\text{Pt}-30\% \text{ Rh}$) により溶鉄の温度を測定し、所定温度 (1550°C , 1600°C , 1650°C) に到達後は上部熱電対を取り除き、下部に設けた熱電対により温度制御を行った。フラックス 30 g は鉄製ホルダーに装入しておき、溶鉄試料が所定温度に30分間以上保持された後これを反応管上部からゆっくり下げ、その底面を溶鉄に接触溶解させることにより添加した。その後、所定の時間間隔で溶鉄試料を石英管により吸引採取した。また、実験の最終段階で溶融スラグ試料を数本の鉄棒により採取し分析に供した。分析については鉄中のりん濃度をモリブデン青吸光度法、酸素濃度を不活性ガス溶融熱伝導度測定法、炭素濃度を赤外線吸収測定法により、またスラグをガラスビードによる蛍光 X 線分析法および標準定量法により分析した。



- 1 Sampling hole
- 2 Ar gas inlet
- 3 Ar gas outlet
- 4 Alumina tube
- 5 Water inlet
- 6 Water outlet
- 7 Heat element
- 8 Slag holder
- 9 MgO crucible
- 10 Slag
- 11 Metal
- 12 Thermocouple

Fig. 2.1 Experimental apparatus.

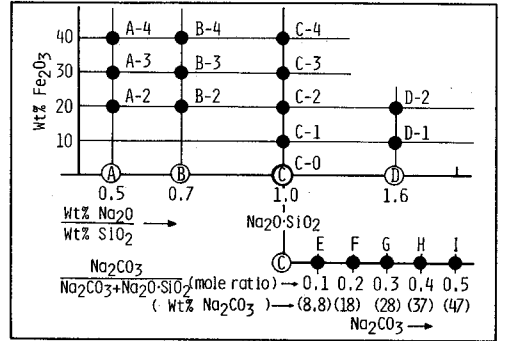


Fig. 2.2 Composition of the flux used.

実験に用いたフラックスの組成を Fig.2.2 に示す. 図中の A, B, C に相当するけい酸ナトリウムは, 試薬の Na_2CO_3 と SiO_2 をモル比でそれぞれ 1/2, 2/3, 1/1 の割合で混合溶解して作製し, D には試薬のオルソけい酸ナトリウム ($\text{wt}\% \text{Na}_2\text{O}/\text{wt}\% \text{SiO}_2=1.6$) を用いた. なお, これらのけい酸ナトリウムの $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比は, Na_2O , SiO_2 の分子量がそれぞれ 62, 60 と近く, モル比と重量比はほぼ一致した値となる. Fig.2.1 では重量比で表示した. 溶鉄に添加したフラックスは, これらのけい酸ナトリウム A~D に試薬 Fe_2O_3 を混合して作製した. 一方, Flux E~I はあらかじめ合成した $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ 試薬 Na_2CO_3 を目的組成に混合して作製した.

2.3 実験結果および考察

2.3.1 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系フラックスによる溶鉄の脱りん度

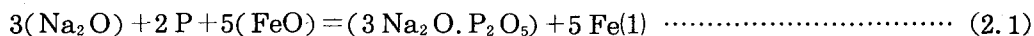
けい酸ナトリウム A~D Fe_2O_3 を添加したフラックスを用いた場合, 40分間の脱りん実験中スラグは溶鉄上に比較的安定に存在し, 蒸発も少なかった. これらのスラグは, 実験終了時に試料を採取し分析を行った. その結果を Table 2.1-I に示す. また, 同表に実験初期のりん濃度, および最終時のりん, 酸素濃度も示した. なお, 同表スラグ成分中 MgO の存在はるつぼの溶解によるもので, 実験終了時においては MgO 飽和溶解度まで達しているものと思われる.

Table 2.1 Initial content of phosphorus in liquid iron, and chemical composition of slag and content of phosphorus and oxygen in liquid iron after run.

I Case of Fe ₂ O ₃ addition									
Flux	Temp. (°C)	[%P] _i	[%P] _f	[%O] _f	Slag composition				
					Na ₂ O	SiO ₂	T.Fe	MgO	P ₂ O ₅
A-2	1550	0.125	0.051	0.072	18.5	39.0	13.6	22.0	1.01
A-2	1600	0.123	0.056	0.082	16.0	39.2	14.2	23.6	0.83
A-2	1650	0.120	0.058	0.119	17.9	37.2	13.4	24.5	0.72
A-3	1600	0.116	0.025	0.122	16.9	33.9	20.6	19.1	1.16
A-4	1600	0.107	0.023	0.147	13.2	29.1	28.3	16.5	1.23
B-2	1550	0.122	0.017	0.076	23.5	36.9	14.7	17.6	1.25
B-2	1600	0.105	0.023	0.098	21.3	37.1	14.8	19.6	1.14
B-2	1650	0.105	0.033	0.128	20.9	35.9	15.2	20.6	1.14
B-3	1600	0.110	0.013	0.123	18.4	32.2	21.4	16.1	1.36
B-4	1600	0.114	0.012	0.162	17.0	27.8	28.7	13.5	1.45
C-0	1600	0.111	0.060	0.015	36.3	40.0	0.8	15.1	0.43
C-1	1550	0.121	0.006	0.080	31.3	35.9	11.0	13.0	1.38
C-1	1600	0.105	0.012	0.060	30.7	37.0	9.2	15.7	1.38
C-1	1650	0.113	0.018	0.105	26.5	35.5	13.3	17.1	1.30
C-2	1550	0.109	0.009	0.079	27.6	31.5	15.8	12.9	1.79
C-2	1600	0.055	0.007	0.119	22.7	31.4	20.0	14.9	0.47
C-2	1600	0.116	0.010	0.081	25.1	32.3	18.0	13.8	1.77
C-2	1600	0.280	0.015	0.093	28.2	31.5	14.0	13.1	3.11
C-2	1650	0.107	0.013	0.118	23.8	30.8	18.2	15.8	1.49
C-3	1550	0.122	0.012	0.110	23.5	28.5	24.1	9.2	1.39
C-3	1600	0.111	0.013	0.117	21.8	27.3	24.2	12.9	1.54
C-3	1650	0.113	0.012	0.123	20.1	27.7	25.9	13.1	1.24
C-4	1600	0.109	0.018	0.143	19.8	23.4	31.4	14.5	1.18
D-1	1600	0.112	0.003	0.118	25.4	26.5	22.5	9.6	2.72
D-2	1550	0.097	0.003	0.121	25.9	20.8	30.4	4.9	2.44
D-2	1600	0.105	0.003	0.139	24.3	21.0	29.7	7.1	1.70
D-2	1650	0.117	0.007	0.140	21.7	20.9	32.2	7.6	1.79
II Case of Na ₂ CO ₃ addition									
E	1600	0.110	0.020	0.018	40.9	39.5	2.3	17.5	1.95
F	1600	0.122	0.014	0.034	38.8	38.5	6.5	18.5	2.84
G	1600	0.111	0.010	0.063	32.3	32.2	13.9	23.2	3.90
H	1600	0.113	0.008	0.087	29.7	29.9	18.0	22.3	4.80
I	1600	0.118	0.006	0.109	23.8	29.4	22.4	14.5	4.94

2.3.1.1 脱りん反応に及ぼすフラックス中の Fe₂O₃ の影響

Na₂O 系フラックスによる脱りん反応に及ぼすフラックス中の Fe₂O₃ の影響を調べるために、けい酸ナトリウム A~D に 0~40 wt% の範囲で Fe₂O₃ を添加したフラックスを用いて脱りん実験を行った。このうち Flux C のシリーズ (C-0, C-1, C-2, C-3, C-4) の場合について 1600°C における脱りんの進行状況を Fig.2.3 に示す。同図中には、それぞれの酸素濃度の変化も破線で示した。Na₂O.SiO₂ に Fe₂O₃ を 10~40 wt% 添加したフラックスの場合はいずれも脱りんがよく進行しており、とくに 20 wt% 添加の場合脱りん速度は大きく、最終りん濃度も低くなっている。また、酸素濃度は Fe₂O₃ 添加量の多い場合ほど高い値で推移しており、Fe₂O₃ 量に應對して強い酸化作用が起きていることが明らかである。なお、本実験における脱りん反応は、(2.1) 式により進行しているものと考えられる¹⁰⁾¹²⁾。



脱りん反応に及ぼすフラックス中の Fe_2O_3 添加量の影響として、実験最終時点におけるりん配分比 $L_P (= (\%P)/(\%P))$ とスラグ中の全鉄 (total Fe) 濃度 ($\%T.\text{Fe}$) との関係を図 2.4 に示す。同図中には各スラグの実験前後の塩基度 ($(\% \text{Na}_2\text{O})/(\% \text{SiO}_2)$) の値も示した。塩基度は、実験中に若干低下しており、 Na_2O の酸化損失率は Flux A, B, C, D についてそれぞれ 7~12%, 8~17%, 12~30%, 27~44% であった。なお、これらの値は、実験初期と最終の SiO_2 の物質収支より求めたスラグ量から Table 2.1 の ($\% \text{Na}_2\text{O}$) を用いて残存 Na_2O 量を求め、添加の Na_2O 量に対して酸化損失分を計算したものである。

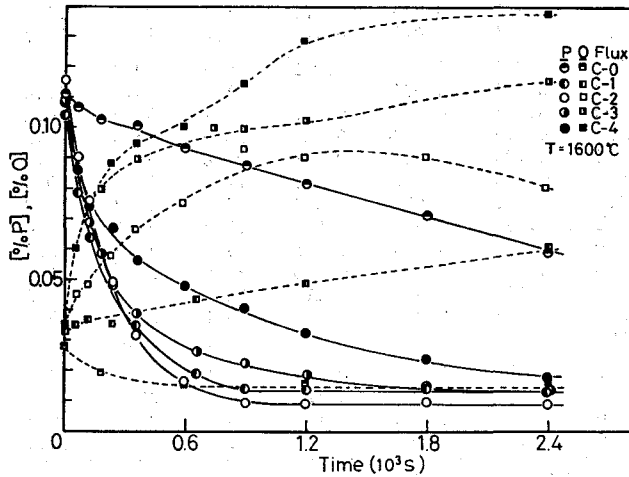


Fig. 2.3 Changes of phosphorus and oxygen content during runs in case of Fe_2O_3 addition.

L_P の値は、概略的には初期の塩基度の大きい場合に高くなっているが、($\%T.\text{Fe}$) に対する傾向は各スラグで若干相違しており、高塩基度の場合は小さい酸化度で、低塩基度の場合は大きい酸化度で高 L_P 値が得られる傾向にある。これは ($\%T.\text{Fe}$) に対して L_P の最大値が存在することを示しており、Flux C の場合明確に現れている。すなわち、C では Fe_2O_3 添加量 20% の場合に ($\%T.\text{Fe}$) が 18% となり、 L_P 値は 77 と最も高く、図の形から考えて塩基度が 0.8 程度の時 L_P の最大値はこの近傍にあることは確かである。従来、 CaO 系スラグによる脱りん反応においてもこのような最大値が存在することが報告されている⁴³⁾⁻⁴⁵⁾。その極大値の位置 ($(\% \text{CaO})/(\% \text{SiO}_2) = 2.5$, ($\% \text{FeO}) = 28$)⁴⁴⁾ は、本結果とスラグ塩基度が異なるため直接比較はできないが、本結果 (Flux C の場合) より ($\%T.\text{Fe}$) の高値側にあることは確かであり、 Na_2O 系スラグの場合の方が CaO 系スラグに比し弱い酸化力で最適な高 L_P 値を得ることができると判断される。ただし、このような最大値の生じる理由については両者とも同様であることが考えられ、Fig. 2.4 において極大値を示す位置より左側ではスラグの酸化力

が不足しているため L_p 値は低下し、逆に右側ではスラグの酸化力は十分であるが、($\%T.Fe$) の増加は相対的に ($\%Na_2O$) を減少させるため L_p 値は低下するものと考えられる。実際に本結果では、Flux C の場合 C-1 から C-4 まで Fe_2O_3 添加量を増すと実験終了時の ($\%T.Fe$) は 9% から 31% まで増加し、($\%Na_2O$) は 31% から 20% まで減少していた。なお、以上のような考察は、脱りん率と Fe_2O_3 添加量との関係について検討してもほぼ同様の結果を導くことができる。

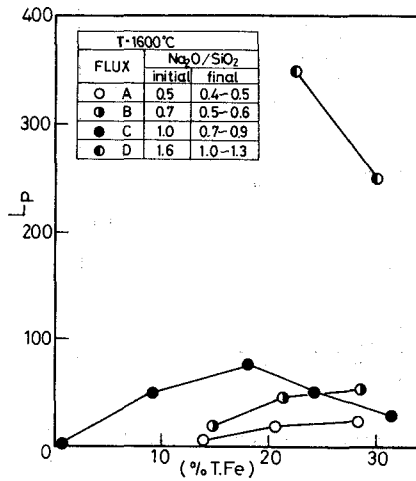


Fig. 2.4 Relation between L_p and ($\%T.Fe$).

2.3.1.2 脱りん反応に及ぼすフラックス塩基度の影響

Fe_2O_3 添加量を 20 wt% 一定として、フラックスの塩基度 (Na_2O/SiO_2) を変えた場合の脱りん結果を Fig.2.5 に示す。塩基度が 1 以下の Flux A-2, B-2 の場合でも脱りん反応が起り、塩基度の増加にともなって脱りん速度は大きくなり、最終りん濃度も低くなっている。Fig.2.6 は実験終了時における塩基度と L_p との関係を示したものであり、その概略的な傾向をある程度の範囲を設けて破線で表している。 L_p の塩基度に対する依存性は大きく、このような傾向はソーダ灰による溶鉄脱りんの結果¹¹⁾⁻¹⁴⁾と同様である。ソーダ灰による溶鉄脱りんの場合では塩基度が 1 以下で L_p は 0 となり全く脱りん反応が生じないことになるが、本結果ではこのような領域でも L_p は有限の値となっており脱りん反応が起きている。これは実験温度が異なるため直接比較できないが、主に溶鉄中炭素濃度にもとづく系の酸素ポテンシャルの相違によるものと思われる。すなわち、本実験の場合は、溶鉄中にほとんど炭素が存在していないため、 Fe_2O_3 添加量に応じて高い酸素ポテンシャルが保持され、 Na_2O の活量の低い条件下においても脱りん反応が進行したものと思われる。なお、Fig.2.6 においては 1600°C

の結果が過半数を占めており、これらの中には Na_2O 量、 Fe_2O_3 添加量、初期りん濃度などの実験条件が 1550°C 、 1650°C と異なる場合の結果も含まれているため、同図の温度依存性は明確に現れていない。

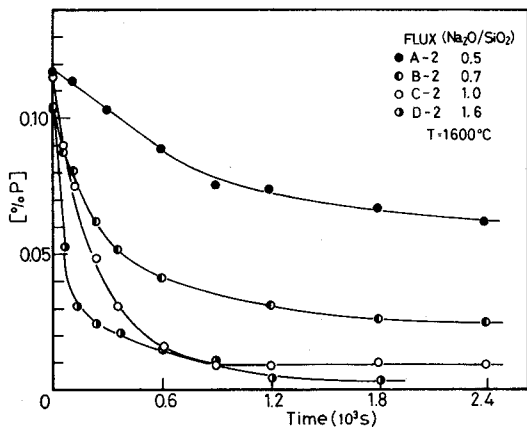


Fig. 2.5 Effect of flux basicity on dephosphorization.

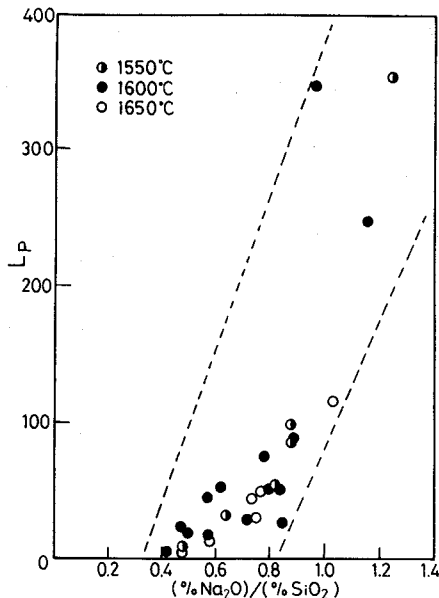


Fig. 2.6 Relation between L_p and slag basicity.

2.3.1.3 脱りん反応に及ぼす温度の影響

Fe_2O_3 添加量、塩基度の異なる6種類のフラックスを用いて 1550 、 1600 、 1650°C の各温度で脱りん実験を行った。Flux C-2を用いた場合の脱りん結果をFig.2.7に示す。この場合温度の上昇とともに脱りんの反応速度は大きくなるが、最終りん濃度は高くなる傾向を示している。得られた結果を脱りん率との関係で示すとFig.2.8のようになり、高温ほど脱りん率は

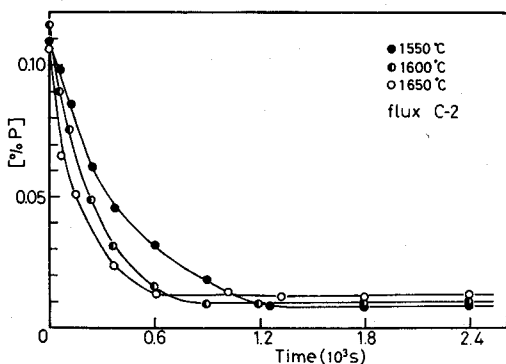


Fig. 2.7 Effect of temperature on dephosphorization.

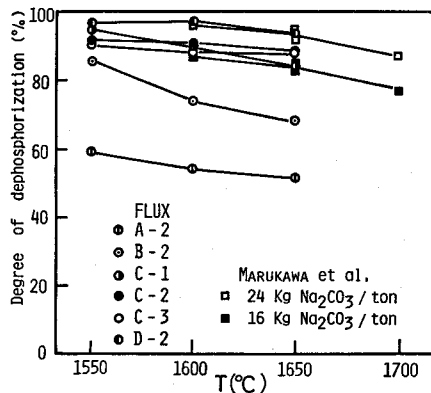


Fig. 2.8 Effect of temperature on the degree of dephosphorization.

低下する。しかし、その依存性は小さく、丸川ら¹¹⁾の行った低炭素未脱酸溶鋼のソーダ灰脱りん結果（図中の四角印）とよく一致している。

本実験の場合、最終りん濃度あるいは脱りん率におよぼす温度の影響は次の二点に起因するものと考えられる。

①本実験に用いた $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ を主成分とするスラグは安定なものではあるが、実験終了時における ($\%\text{Na}_2\text{O}$) は同一スラグにおいても高温ほど減少しており (cf. Table 2.1), 温度上昇にともなう Na_2O の気化減少にもとづく要因

②本実験ではスラグ-溶鉄間ではほぼ平衡関係が得られていることから、 CaO 系スラグの場合と同様脱りん反応の熱力学的要因

2.3.1.4 脱りん反応に及ぼす初期りん濃度の影響

Flux C-2 を用い、初期りん濃度を 0.28, 0.12, 0.06 wt% と変えて実験を行った結果を Fig. 2.9 に示す。初期りん濃度の大小にかかわらずフラックス添加15分後にはほぼ一定値となり、その最終りん濃度はそれぞれ 0.015, 0.010, 0.007 wt% であった。本実験の場合添加するフラックス量が一定であるため、初期りん濃度の増加は P_2O_5 濃度の上昇を招き (cf. Table 2.1 Flux C-2), りん分配の点から最終りん濃度は上昇するが、脱りんに対するスラグ利用率 (単位スラグ量当たりの P_2O_5 吸収量) の面からは初期りん濃度の高い場合の方が有利であるといえる。

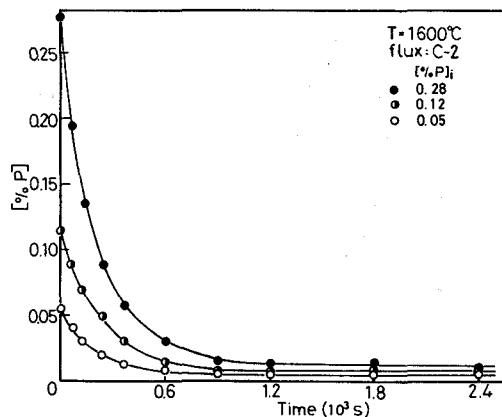


Fig. 2.9 Effect of initial phosphorus content in liquid iron on dephosphorization.

2.3.2 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 系フラックスによる溶鉄の脱りん度

$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ に Na_2CO_3 を添加したフラックスを用いて脱りん実験を行い、 Na_2CO_3 の脱りん効果を調べた。この場合、脱りん反応が急速に進行したので実験時間を15分間に短縮した。

また、 Na_2CO_3 添加量が多い場合ほど激しく反応し、白煙を伴った気化現象も著しくなった。なお、Table 2.1-II に実験初期のりん濃度、終了時のりん、酸素濃度、およびスラグ組成を示した。

2.3.2.1 脱りん反応に及ぼすフラックス中の Na_2CO_3 の影響

温度 1600°C で Flux E~I を用いて脱りん実験を行った場合のりん濃度の経時変化を Fig. 2.10 に示す。なお、同図中には $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ フラックスの中で最も脱りん効果の高かった Flux C-2 の結果を比較のため破線で示した。 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ に Na_2CO_3 を添加したフラックスによる場合は Fe_2O_3 を添加した Flux C-2 の結果と比較して、初期の脱りん速度が極めて大きくなっている。また Na_2CO_3 量の増加とともに大きくなり、モル比で $0.5 \text{Na}_2\text{CO}_3$ を含む Flux I の場合は、実験開始から 5 分後には脱りん反応がほぼ終了している。これらの脱りん速度を脱りん初期の 1 分間におけるスラグ-溶鉄単位表面積当たりの脱りん量 ($d(\%P)/\text{min}/\text{cm}^2$) で表せば Flux E~I の場合では $3.3 \sim 7.2 \times 10^{-3}$ となり、Flux C-2 の場合の脱りん速度 2.1×10^{-3} と比較して 1.5~3.5 倍大きい。フラックス中の Na_2CO_3 は、後述するようにスラグ塩基度の増大や直接脱りん反応に寄与するなど脱りんに対して非常に有利に作用する〔反応の駆動力の増大〕と同時に溶鉄の酸化にもとづく CO ガス発生（後述の (2.3) 式) によって反応界面を乱し〔かく拌作用〕、脱りん速度を増大させるものと考えられる。

また、最終りん濃度はいずれの場合も $0.02 \text{ wt}\%$ 以下と低い値となっており、 Na_2CO_3 添加量の多い場合の方がより低下する傾向がみられる。 Na_2CO_3 添加量と脱りん率との関係を Fig. 2.11 に示す。脱りん率はいずれも 80% 以上であり、 Na_2CO_3 の増加とともにほぼ直線的に上昇している。本実験では添加フラックス量を一定にしているため Na_2CO_3 量の多い場合は相

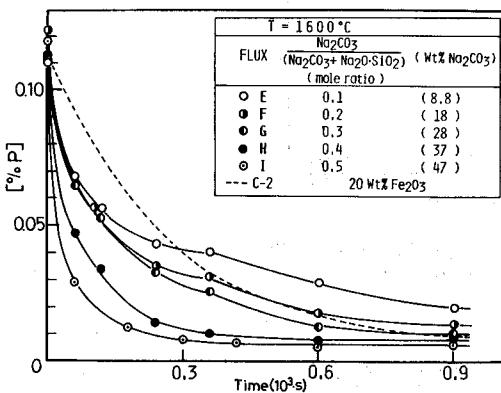


Fig. 2.10 Change of phosphorus content in liquid iron in case of Na_2CO_3 addition.

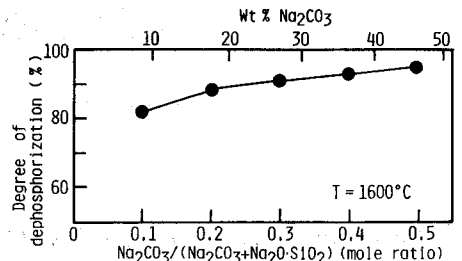


Fig. 2.11 Effect of Na_2CO_3 addition on the degree of dephosphorization.

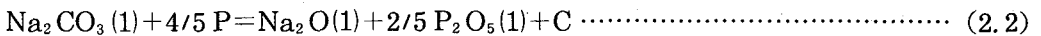
対的に $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ 量が減少し、フラックス中に含まれる SiO_2 量は少なくなっている。したがって、結果的には Na_2CO_3 の多い場合の方が高塩基度の条件が得られ、脱りん率は向上したものである。ただし、Table 2.1-II に示した実験終了時の結果では、スラグ塩基度が 1 近傍の値となっており、これらの Na_2CO_3 を含むスラグでは脱りんの進行中は添加 Na_2CO_3 量に応じて高塩基度となるものの、時間の経過とともに遊離の Na_2O は気化して、最終的には $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ に近い組成になるものと考えられる。なお、このような気化現象について $\text{Na}_2\text{CO}_3(l)$ が一部 $\text{Na}_2\text{CO}_3(g)$ として蒸発すること⁸⁾ や $\text{Na}_2\text{CO}_3(l) \rightarrow \text{Na}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{Ng}(g)$ として気化すること⁴⁶⁾ が報告されているが、本実験においても反応管上部に付着した物質を調べたところ、 Na_2CO_3 と金属ナトリウムであることが確認された。

また、添加された Na_2CO_3 は、後述する酸化作用により添加量に応じた強い酸化力を生じることから、上記の低塩基度の条件下においてもスラグの主成分となっている $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ による脱りんを推進し、間接的にも脱りん率の向上に寄与しているものと考えられる。

一方、Fig.2.10 において Flux E, F, G の脱りん曲線は実験開始から約 6 分のところでやや屈折していることが認められ、脱りんの進行が緩慢になっていることから約 6 分経過時を境にしてその前後の脱りん反応に若干の変化があるものと推察される。けい酸ナトリウム A~D に Fe_2O_3 を添加したフラックスによる脱りんの場合にはこのような現象は認められなかったことや、 Na_2CO_3 を添加したフラックスによる脱りんでは初期の脱りん速度が大きくなること、および後述するように Na_2CO_3 と P が直接反応することなどから考えれば、約 6 分までの脱りんは主に Na_2CO_3 が脱りんに寄与しているものと予想される。

2.3.2.2 Na_2CO_3 による溶鉄の脱りん反応

上記の $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ フラックスによる溶鉄の脱りん反応について検討を行った。本実験の脱りん初期には、主に Na_2CO_3 が脱りんに寄与しているものと予想されたが、この Na_2CO_3 と P との反応について井上ら⁸⁾ は (2.2) 式を報告している。



したがって (2.2) 式で脱りんが進行する場合を考えると C が生成されることになる。彼らの報告では、この C は完全にはメタル中に溶解せず、一部はスラグ中に遊離の形で存在するとしている。本実験では (2.2) 式の脱りん反応を検証するために、実験開始から 4 分後および終了時 (15 分後) における溶鉄中の炭素 (C) 濃度を調べた。これらの結果を添加の Na_2CO_3 量に対して図示すると Fig.2.12 のようになる。

本実験では実験開始初期の C は 0.003 wt% 以下であるから、どの場合も明らかに C が増加

しており、(2.2) 式の反応が生じていることは明らかである。ここで、モル比 0.1 の Na_2CO_3 を含む Flux E による脱りんについて初期の 6 分までの脱りんが (2.2) 式に基づき生じたものとして生成される C 量を求めると 0.085 g となり、これがすべて試料溶鉄 (250 g) 中に溶解するものと仮定すると C は 0.034 wt% 増となるから、実験初期の C を含めて Fig.2.12 の結果 (0.035~0.038 wt% C) と一致する。したがって本実験の Na_2CO_3 を含むフラックスによる脱りんでは (2.2) 式の反応が起こり、その際生じる C はほぼ全量溶鉄中に入るものと考えられる。ただし、この C 値は Na_2CO_3 添加量が増せば幾分増加すると考えられるが、Fig. 2.12 の結果では逆に減少している。また、4 分から最終の 15 分の間にも脱炭されている。これは後述する Na_2CO_3 の酸化作用の影響を受けて溶鉄中の O が増加するため脱炭反応が生じ、C は低下したものと考えられる。なお、上述の計算を試みた Flux E の場合が最もこの影響は少なくなる。

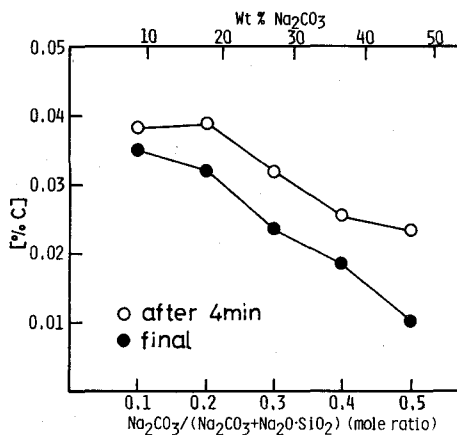
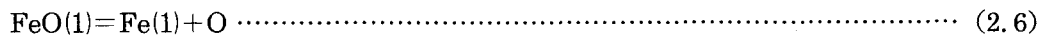
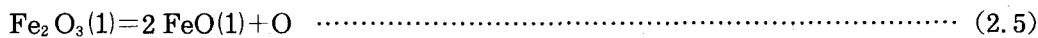
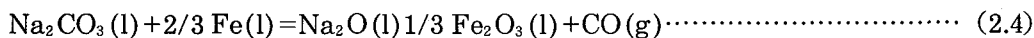


Fig. 2.12 Relation between the Na_2CO_3 content in the flux and the carbon content in the liquid iron.

一方、実験終了時におけるスラグの分析結果 (Table 2.1-II) において、スラグ中の T.Fe が 2~22 wt% 存在していることから、添加した Na_2CO_3 は (2.3)~(2.6) 式の反応で溶鉄を酸化するものと考えられる。



この点を調べるために実験終了時における溶鉄中の酸素濃度を求めた。この結果を Fig.2.13 に示す。酸素濃度は、添加した Na_2CO_3 量の増加とともに上昇しており Na_2CO_3 による

溶鉄の酸化作用は明らかである。また、同図中には前述の $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のフラックスによる場合の結果も示したが、 Fe_2O_3 の酸化作用と対比するとモル比 0.5 (=47 wt%) の Na_2CO_3 を含む Flux I の場合はほぼ 30 wt% Fe_2O_3 添加の場合に相当している。

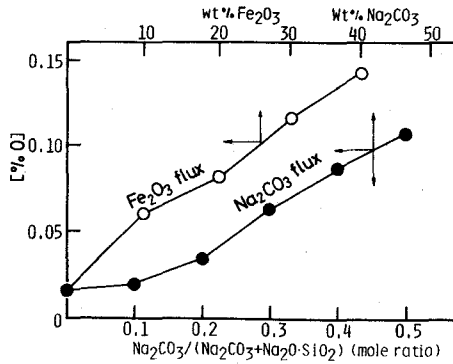


Fig. 2.13 Relation between the content of Na_2CO_3 or Fe_2O_3 added to $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ and the oxygen content in the liquid iron.

Na_2CO_3 の酸化作用について、つぎのような定量的検討を行った。すなわち、添加した Na_2CO_3 は (2.2) 式の反応で一部直接脱りんに消費されるが、残りの Na_2CO_3 はすべて溶鉄の酸化に使われたものと考え、(2.3) 式の反応より生成される FeO の濃度を算出した。この計算値 ($\% \text{FeO}$) calc. と実験終了時の値 ($\% \text{FeO}$) exp. の比較を Table 2.2 に示す。

Table 2.2 Comparison of the FeO content between calculation and experiment.

Flux	($\% \text{FeO}$) _{calc.}	($\% \text{FeO}$) _{exp.}
E	2.9	2.9
F	7.8	8.3
G	12.4	17.8
H	18.3	23.1
I	26.8	28.8

なお計算に際して、(2.6) 式の O の供給、および (2.2) 式の脱りん反応の結果生成された C の脱炭反応に対して消費される FeO の減少を考慮した。また、溶鉄の重量は試料採取によって時間とともに減少するが、ここでは実験初期の値を用いた。一方、スラグ重量は、本実験のスラグ成分のうち実験中に変化しない SiO_2 に着目し、実験前後の SiO_2 濃度から推定した最終スラグの重量を用いて計算した。Table 2.2 に示した結果では、Flux G, H の場合計算値は実験値よりいくぶん小さくなっているが、全体的には両者はほぼ一致しており、添加した Na_2CO_3 の一部は脱りん、残りの大部分は溶鉄の酸化に使われたことが明らかである。

2.4 結 言

温度 1550~1650°C において $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 系フラックスによる溶鉄の脱りんを行い、脱りん反応に及ぼすフラックス中の Fe_2O_3 および Na_2CO_3 量、フラックス塩基度、温度などの影響を調べた。また、 Na_2CO_3 の精錬作用について検討した。得られた結果をまとめると次のようになる。

(1) $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ フラックスによる脱りんの場合、塩基度 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1$ においても 20 wt% Fe_2O_3 添加のフラックスによりりん分配比 $L_P=77$ が得られた。また、りん分配比は、得られたスラグ中の (T.Fe) 濃度に対して極大値を示し、その極大値の位置はスラグ塩基度が低い場合ほど高 (T.Fe) 濃度側になる傾向を示した。

(2) 塩基度の影響は大きく、その傾向はソーダ灰による溶銑の脱りん結果と同様であった。ただし本結果では、塩基度が 1 以下の場合でもりん分配比は有限の値を示した。

(3) 温度の影響については、高温ほど Na_2O の気化減少や脱りん反応の熱力学的要因により脱りん率は低下したが、それほど著しいものではなかった。

(4) $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2$ に Na_2CO_3 を添加したフラックスによる脱りんの場合、 Na_2CO_3 量の増加に伴って脱りん速度、脱りん率は上昇した。また、添加した Na_2CO_3 は、直接脱りん反応に寄与すると同時に溶鉄を酸化することが判明した。

第3章 ソーダ系フラックスによる溶鉄の脱りん速度

3.1 緒言

前章において、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系および $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 系フラックスによる溶鉄の脱りんが可能であることを明らかにした。このようなフラックスを実操業に適用する場合、得られる最低のりん濃度を推定する上では脱りん平衡に関する情報が重要となるが、生産性や設備の効率等の点からは脱りん速度、反応の律速過程など速度論に関する情報も重要なものと考えられる。

一方、従来からの石灰系スラグによる溶鉄あるいは溶鋼の脱りんに関する速度論的研究はいくつか報告されている^{47)~52)}が、ソーダ系フラックスあるいはスラグによる脱りん速度に関する研究は報告例がなく、上記の速度論に関する情報は全く得られていないのが現状である。

本研究では、前章に示したソーダ系フラックスによる溶鉄の脱りん結果をもとに、その速度論的解析を行った。すなわち、酸化剤として Fe_2O_3 を添加した $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系フラックスを用いた場合について脱りん速度を求め、脱りん速度に及ぼすフラックス中の Fe_2O_3 量および $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比、温度、初期りん濃度などの影響を調べた。また、その律速段階について検討した。さらに、石灰系スラグによる溶鉄の脱りん速度と比較検討した。

3.2 脱りん速度の解析

溶鉄からスラグへのりんの移動速度が溶鉄中のりん濃度に比例すると仮定すると、脱りん速度は (3.1) 式のように表される。

$$-\frac{d(\%P)}{dt} = \frac{A\rho_m}{W_m} k(\%P) \dots \dots \dots (3.1)$$

ここで、 A は溶鉄-スラグ界面積 (cm^2)、 ρ_m は溶鉄密度 (g/cm^3)、 W_m は溶鉄重量 (g)、 k は見かけの反応速度定数 (cm/s) である。本実験では W_m が実験初期において約 250 g と少量であるため試料採取 ($5\sim 10 \text{ g}/\text{回}$) による重量減少を無視できない。そこでこれを考慮するために W_m が $W_{m,n}$ (n は試料採取の順序を示す) において溶鉄中のりん濃度 $(\%P)$ が時間 t_n から t_{n+1} の間に $(\%P)_n$ から $(\%P)_{n+1}$ まで変化すると考え、(3.1) 式を n から $(n+1)$ まで定積分し、これを n について総和の形で (3.2) 式のように表した。

$$\sum \log \frac{(\%P)_n}{(\%P)_{n+1}} = \frac{A\rho_m}{2.303} k \sum \frac{1}{W_{m,n}} (t_{n+1} - t_n) \dots \dots \dots (3.2)$$

Fig.3.1 に示すフラックスを用いた場合に得られた脱りん結果について、それぞれ試料採取の順序 n に従って (3.2) 式の左辺の値と右辺の k 以外の項の値を順次求めた。これらの関係を Fig.3.2 に示す。ただし計算に際して、 A は実験初期の値を、 ρ_m は斉藤ら⁵³⁾ のものを用いた。

Fig.3.2 において、どのフラックスの場合も直線関係が成り立っている部分 (図中の実線部分) が存在し、本実験における脱りん反応は見かけ上 1 次反応で進行しているものとして整理することができる。なお同図中の破線部分は、りん濃度が一定値 (見かけの平衡値) に近づくような n の大きいところに相当しており、初期の直線と異なるこのような領域では脱りん速度に対してマグネシアるつぼの溶解などスラグ組成の変化が大きく影響したと思われる。また (3.2) 式による解析では、図中の各直線は原点を通ることが予想されるが、本結果では必ずしもそのようなになっていない。原点から最初の実験点までの間は、フラックス添加から最初の試料採取 (1 分後) の間に起こる反応に対応しており、この間の反応がフラックス添加時に生じる溶鉄、スラグ両相の乱れや温度不均一などの非定常な要因を含んでいることから、原点を通る直線関係が得られなかったと思われる。

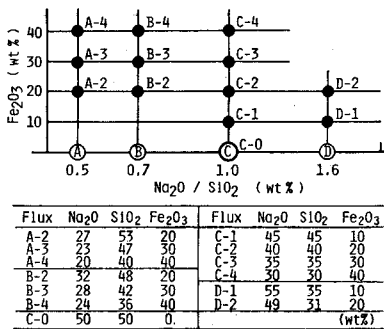


Fig. 3.1 Composition of the flux used.

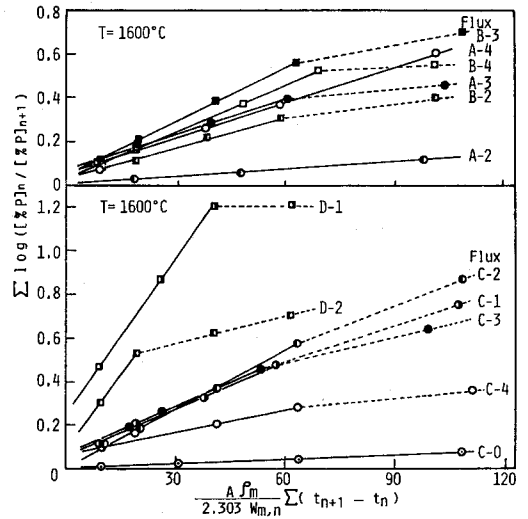


Fig. 3.2 Relation between $\Sigma \log([\%P]_n / [\%P]_{n+1})$ and $A \rho_m / 2.303 W_{m,n} \Sigma (t_{n+1} - t_n)$.

Fig.3.2 における各直線の傾きは反応速度定数 k を表しており、これらの値を Table 3.2 に示した。ここで Flux C-2 を用い、初期りん濃度を変動させた場合に得られた k 値 (Table 3.1 中*, ** 印) は、初期りん濃度に依存せずほぼ一致した値となっていることから、本実験における脱りん速度が 1 次反応として整理できることを裏付けている。

Fig.3.3 には、 k 値に対するフラックス中の Fe_2O_3 の影響を Na_2O/SiO_2 比の異なる Flux A~D について示した。 k 値は、フラックス中の添加 Fe_2O_3 量に対して極大値を示し、この

極大値の位置は $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比が小さいほど高 Fe_2O_3 濃度側にずれる傾向が認められる。また極大値（最大の k 値）は、この比が大きいほど大きい。なお、同図中にはこの時に得られた実験終了時のりん分配比 L_P ($= (\% P)/(\% P)$) も破線で示した。 k と L_P はほとんど一致した傾向を示しており、反応速度に対して分配比が重要な因子となっていることが考えられる。

Table 3.1 Value of reaction rate constant.

Flux	Temp. (°C)	k (10^{-2} cm/s)	Flux	Temp. (°C)	k (10^{-2} cm/s)
A-2	1550	0.123	C-2	1550	0.697
	1600	0.132		1600	0.938 *
	1650	0.165		1600	0.882
A-3	1600	0.542		1600	0.942 **
A-4	1600	0.560		1650	0.965
B-2	1550	0.438		C-3	1550
	1600	0.477	1600		0.700
B-3	1600	0.527	C-4	1650	0.723 **
	1600	0.838		C-4	1600
B-4	1600	0.715	D-1	1600	2.40
	1600	0.053	D-2	1600	2.31
C-1	1550	0.707			
	1600	0.712			
	1650	0.847			

* $[\%P]_{\text{initial}}=0.055$, ** $=0.280$

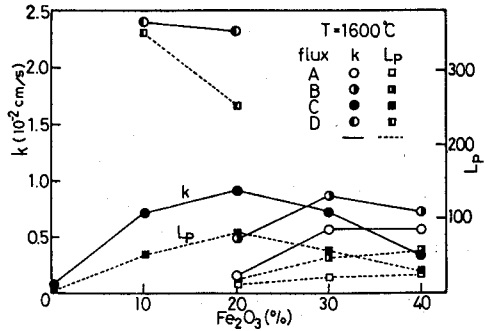


Fig. 3.3 Effect of Fe_2O_3 content in flux on the reaction rate constant and distribution ratio of phosphorus.

3.3 反応速度定数とりん分配比の関係

Fig.3.3 に示したように反応速度定数 k とその際得られた実験終了時のりん分配比 L_P が Fe_2O_3 添加量に対して類似した傾向を示すことから、両者の関係について調べた。得られた k 値と L_P 値を両対数の関係で図示すると Fig.3.4 のようになる。図中に直線で示すように、 k と L_P との間には相関性があると判断される。なお、これらの結果から温度

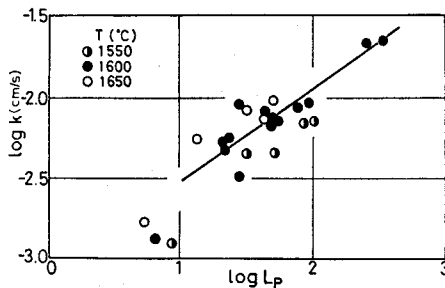


Fig. 3.4 Relation between $\log k$ and $\log L_P$.

が低い場合ほど k は小さくなる傾向も認められるが、実験点の数が少なく、この温度依存性は評価できなかった。図中の直線は、温度 1600°C 、 $\log L_P > 1$ ($L_P > 10$) の場合について両者の関係を1次回帰したものであり、(3.3) 式で表される。

$$\log k = 0.57 \log L_P - 3.09 \quad (L_P > 10, 1600^\circ\text{C}) \quad (3.3)$$

ただし、この式における L_p は実験の最終段階における値であり、実験初期における値とは異なることに留意する必要がある。すなわち (3.3) 式は、得られる L_p が大きい場合のフラックスでは脱りん速度も大きく、 k 値はその L_p の 0.57 乗に比例することを示している。

3.4 律速過程の検討

脱りん反応は、溶鉄-スラグ異相間の反応であり、つぎの三つの素過程を経て進行しているものと考えられる。

- ①溶鉄中りんの溶鉄-スラグ界面への拡散過程
- ②溶鉄-スラグ界面での化学反応
- ③溶鉄-スラグ界面からスラグ中へのりんの拡散過程

なお、脱りん反応は酸化反応であり、反応に必要な酸素供給の過程が問題となるが、本研究では酸化剤として Fe_2O_3 を添加したフラックスを用いて界面に十分な酸素を与えていること、また Fig.3.3 に示した k と Fe_2O_3 添加量の関係においてすべての実験点が一律に Fe_2O_3 添加量によって整理され得ないことから、本実験においては酸素の供給が脱りん反応を律速しているとは考えられない。ただし Fe_2O_3 無添加の Flux C-0 の場合を除く。

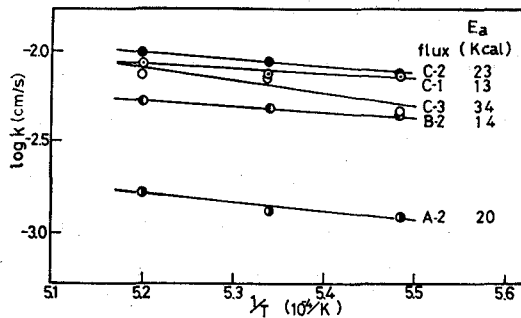


Fig. 3.5 Relation between $\log k$ and $1/T$.

上記①～③のうち②の化学反応については、一般に高温での化学反応は速いこと、また本結果から脱りん反応の見かけの活性化エネルギーを求めると、Fig.3.5 に示すように $E_a=13\sim34$ [kcal/mol] となり、この値は化学反応律速を支持するほど大きなものではないことから律速過程とは考え難い。

①を律速過程と仮定した場合、溶鉄中のりんが溶鉄中から溶鉄-スラグ界面へ移動する拡散流量 J_p [mol/cm²·s] は (3.4) 式で表される。

$$J_p = (D_p / \delta_m) \cdot (C_{p,i} - C_p) \dots\dots\dots (3.4)$$

ここで D_p は溶鉄中りんの拡散係数 [cm²/s]、 δ_m は溶鉄側境厚さ [cm]、 C_p は溶鉄中のりん濃

度〔mol/cm³〕を表し、添字 i は界面を表す。(3.4) 式を重量パーセント表示に書き換えると (3.5) 式となる。なお (% P)_i = (% P) / L_P と置いた。

$$-\frac{d(\%P)}{dt} = \frac{A\rho_m}{W_m} \cdot \frac{D_P}{\delta_m} \left\{ [\%P] - [\%P]_i \right\} = \frac{A\rho_m}{W_m} \cdot \frac{D_P}{\delta_m} \left\{ [\%P] - \frac{(\%P)}{L_P} \right\} \dots\dots\dots (3.5)$$

実験の初期は (% P) ~ 0 とみなすことができるので (3.5) 式は (3.5)' 式となる。

$$-\frac{d(\%P)}{dt} = \frac{A\rho_m}{W_m} \cdot \frac{D_P}{\delta_m} \cdot (\%P) \dots\dots\dots (3.5)'$$

この式は、前掲の 1 次反応の速度式 ((3.1) 式) と式の意味は異なるが形の上で同じであり、これらを対比すると次の関係が得られる。

$$k = D_P / \delta_m \dots\dots\dots (3.6)$$

したがって、①が律速過程の場合は反応速度定数 *k* と D_P/δ_m が一致することになる。しかしこのことは、(3.3) 式の関係から *k* が L_P に依存し、L_P は後述の第 4 章 ((4.1) 式) に示すように (% Na₂O) と (% T.Fe) の関数として表されることから D_P/δ_m がスラグ組成に依存することになり、不都合である。またここで、D_P = 2.3 × 10⁻⁵ cm/s⁵⁴⁾ を用い、δ_m 値として実験室的規模での溶鉄中成分の酸化反応における値 δ_m = 0.01 cm⁵⁵⁾ を参考にして 1600°C における D_P/δ_m の値を見積ると、2 × 10⁻³ cm/s 程度の値となる。しかし本結果における *k* 値は Flux D の場合 2 × 10⁻² cm/s であり、必ずしも一致しない。以上の考察から、①が律速過程と考えることは適当でない。

一方、③を律速過程とすると、溶鉄—スラグ界面からスラグ中へ移動するりんの拡散流量 J_(P) (mol/cm²·s) は (3.7) 式で表される。

$$J_{(P)} = (D_{(P)} / \delta_s) \cdot (C_{(P)i} - C_{(P)}) \dots\dots\dots (3.7)$$

ここで D_(P) はスラグ中りんの拡散係数〔cm²/s〕、δ_s はスラグ側境膜厚さ〔cm〕、C_(P) はスラグ中のりん濃度〔mol/cm³〕を表す。(3.7) 式を重量パーセント表示に書き換えると (3.8) 式となる。

$$\frac{d(\%P)}{dt} = \frac{A\rho_s}{W_s} \cdot \frac{D_{(P)}}{\delta_s} \left\{ (\%P)_i - (\%P) \right\} \dots\dots\dots (3.8)$$

ここで W_s はスラグ重量〔g〕、ρ_s はスラグ密度〔g/cm³〕を表す。りんの物質収支 W_s · d(% P) = -W_m · d(% P) の関係を用いて溶鉄中りん濃度変化で表すと (3.9) 式となる。なお (% P)_i =

$L_p \cdot (\%P)$ と置いた.

$$-\frac{d(\%P)}{dt} = \frac{A\rho_s}{W_m} \frac{D_{(P)}}{\delta_s} \{ L_p(\%P) - (\%P) \} \dots\dots\dots (3.9)$$

実験初期において $(\%P) \sim 0$ とみなすと, (3.9) 式は (3.9) 式となる.

$$-\frac{d(\%P)}{dt} = \frac{A\rho_s}{W_m} \cdot \frac{D_{(P)}}{\delta_s} \cdot L_p \cdot (\%P) \dots\dots\dots (3.9)'$$

この式の形も前掲の1次反応の速度式((3.1)式)と同じとなり, これら両式を対比することにより次の関係が得られる.

$$k = (\rho_s/\rho_m) \cdot (D_{(P)}/\delta_s) \cdot L_p \dots\dots\dots (3.10)$$

(3.10) 式から明らかなように, この場合には反応速度定数 k が L_p に依存することになり, これは k と L_p との間に相関性が見出された本実験結果と一致している. ただし, (3.10) 式と前掲の(3.3)式とは L_p にかかる係数(指数)が一致していないが, これは(3.3)式の L_p が実験の最終段階の値であるのに対し, (3.10)式の L_p は脱りんが進行している初期の値であり, 実験中に起こるスラグの組成変化により両者の L_p 値が異なることためと思われる. なお本実験では, 脱りん進行中における L_p 変化については不明であるが, 今仮に脱りん中期の L_p を初期における L_p 値と最終段階における L_p 値との中間値に設定して(3.10)式から $D_{(P)}/\delta_s$ を求めてみると, 1600°C の Flux C-2 の場合 $D_{(P)}/\delta_s = 0.50 \times 10^{-4}$ cm/s となった. ただし実験初期の L_p は, フラックス中の Fe_2O_3 を (T.Fe) として後述の(4.1)式から算出し, ρ_s は本系のスラグについて測定値がないため, 1400°C におけるけい酸ナトリウム⁵⁶⁾と1525°C における酸化鉄⁵⁷⁾のものを比例配分して求めた値を用いた. この値は, CaO系スラグにおける川合ら⁵⁰⁾の結果 ($(\%CaO)/(\%SiO_2) = 1.14, (\%T.Fe) = 18, 1595^\circ C$ における物質移動係数) 15×10^{-4} cm/s よりも小さいが, 同じくCaO系スラグにおける筆者らの結果⁵²⁾ ($(\%CaO)/(\%SiO_2) = 1.22, (\%FeO) = 20, 1610^\circ C$ における値) 0.27×10^{-4} cm/s よりもわずかに大きく, 妥当な値と考えられる.

また, 第7章に述べるソーダ系フラックスによる溶鋼 ($0.2 \leq [\%C] \leq 0.9$) の脱りん結果では, 本実験と同一の Flux C-2 を用いた場合の脱りん速度は非常に大きく, 溶鉄中に炭素が 0.2 wt% 存在した場合の k 値はこれがほとんど存在していない本結果と比較して 5.8 倍大きい値となっている. これは, 溶鉄中に炭素が存在すると脱りんと同時に脱炭が起こり, この脱炭反応に基づく CO ガスが溶鉄-スラグ界面で生成され⁵⁸⁾, その発生および上昇によってスラ

グ相がかく拌されるためと考えられる。以上の点から、③の過程が律速過程となっているものと判断される。

一方、 Fe_2O_3 を含まない Flux C-0 の場合は上記の場合とは異なり、脱りんに必要な酸素の供給過程が問題となる。この場合の酸素は、初期の溶鉄中酸素と試料採取の際の空気への混入に基づくもの以外になく、脱りん時の酸素濃度の変化 (Fig.2.3) から推察して6分後の脱りんは後者によるものと思われる。したがってこの場合は、雰囲気 (Ar) ガス中の不純物酸素がスラグ相を通して溶鉄-スラグ界面に供給される速度に依存して脱りん速度が決定されることになる。そこで、本実験における酸素の透過速度を推算し、実験値との比較を試みた。ただし計算に際して、実験最終時におけるスラグ中に Fe_2O が 1.0 wt% 存在していたことから酸素は化学溶解して透過するとし、 Na_2O 系スラグの酸素の透過度 \mathbf{P} [O_2 mol/cm·s] が不明なため、 CaO 系スラグについての $\mathbf{P}^{59)}$ ($(\% \text{CaO})/(\% \text{SiO}_2)=1, (\% \text{T.Fe})=0.8, 1600^\circ\text{C}$ の時 $\mathbf{P}=3\times 10^{-7}\times P_{\text{O}_2}^{1/4}$, (P_{O_2} : 酸素分圧 [atm])) を用いることにした。6分後の雰囲気の酸素分圧は、ガス浄化装置を通したアルゴンガス ($P_{\text{O}_2}=10^{-15}$ [atm]) に試料採取時に混入する空気を考慮し、これを $P_{\text{O}_2}=10^{-4}\sim 10^{-3}$ [atm] と設定した。このような条件で求めた \mathbf{P} を用いて酸素の透過速度を計算した結果、 $0.3\sim 0.5\times 10^{-7}$ [O_2 mol/cm·s] が得られた。一方、Fig.2.3 に示した Flux C-0 の脱りん曲線から、 $\mathbf{P}+5/4 \text{O}_2\rightarrow(\text{PO}_2)_5$ の反応を想定して消費される酸素量を求めると、 1.5×10^{-7} [O_2 mol/cm·s] となった。両結果を比較すると、実験値の方が3~5倍大きい。が、 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の融点 (1544°C)⁶⁰⁾ より、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ の融点 (1088°C)⁴²⁾ の方が低いことから、本系のスラグの方が粘度が低く酸素の透過度は大きいことが予想され、この点を考慮すると上記の結果には妥当性があるものと思われる。したがって、本実験の酸化剤を含まない Flux C-0 の場合は、スラグ相を通して酸素の供給過程が脱りん速度を律速している可能性が強い。

3.5 石灰系スラグによる溶鉄の脱りん速度との比較

石灰系スラグによる溶鉄あるいは溶鋼の脱りん速度については従来からいくつか報告されており⁴⁷⁾⁻⁵²⁾、筆者ら⁵²⁾ も $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 系スラグによる溶鉄の脱りん速度を測定し、精細な検討を加えた。本節では、この筆者らの得た結果をもとに、先に求めたソーダ系フラックスによる溶鉄の脱りん速度と比較検討した。

$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 系スラグによる溶鉄の脱りん速度は、上記第2節と同様見かけ上1次反応に従うとして解析され、Table 3.2 に示す反応速度定数 k [cm/s] が得られている。なお、同表中には実験終了時におけるりん分配比 $L_p(=(\% \text{P})/(\% \text{P}))$ も併せて示した。

先に求めた Na_2O 系フラックスによる脱りんの反応速度定数は、 $k=0.12\sim 2.5\times 10^{-2}$ [cm/s] であり、この値は、Table 3.2 に示した CaO 系スラグの値 $k=0.09\sim 1.2\times 10^{-2}$ [cm/s] と比較して概略的には大きい。ただし、これらの値は広範囲のフラックスあるいはスラグ組成について求められた値であり、より精細な検討を行うためには比較の条件を合わす必要がある。そこで、以下りん分配比をもとに比較検討した。

Table 3.2 Values of reaction rate constant and phosphorus distribution ratio for CaO -based slags (ref. 52).

slag comp. [wt%]	Temp.			k	L_P	slag comp. [wt%]	Temp.			k	L_P		
	CaO	SiO_2	FeO				[°C]	[10^{-2} cm/s]	CaO			SiO_2	FeO
A	20	0	80	1570	0.456	33	F	10	30	60	1570	0.091	4.0
				1610	0.557						1610	0.098	3.8
				1650	0.650						1650	0.110	2.8
B	30	0	70	1570	0.836	183	G	33	27	40	1570	0.299	27
				1610	0.909						1610	0.365	22
				1650	1.11						1610	0.318	23 *
C	40	0	60	1570	0.800	222	H	20	40	40	1610	0.329	22 **
				1610	1.02						1650	0.386	17
				1650	1.19						1610	0.115	3.9
D	30	10	60	1570	0.553	117	I	44	36	20	1610	0.154	13
				1610	0.590						1570	0.061	1.6
				1650	0.667						1610	0.079	1.5
E	22	18	60	1570	0.343	25	J	30	50	20	1650	0.097	1.1
				1610	0.382						1610	0.079	1.5
				1650	0.425						1650	0.097	1.1

Slag signs A-I ; refer to Fig.6.1.

*,** Initial phosphorus content in liquid Iron;*0.22%, **0.12% (others;0.45%).

$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系フラックスによる脱りん速度は、実験終了時におけるりん分配比 L_P を用いて次式のように表せることを既に示した。

$$\log k = 0.57 \log L_P - 3.09 \quad (L_P > 10, 1600^\circ\text{C}) \quad (3.3)$$

一方、 CaO 系スラグについては上記のような関係式が得られてないため、Table 3.2 に示した結果を用いて同様な解析を試みた。Fig.3.6 は、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 系スラグの反応速度定数とりん分配比の関係を示す。同図より明らかなように、この系のスラグについても Na_2O 系フラックスの場合と同様、 $\log k$ は $\log L_P$ の 1 次関数として表すことができる。Fig.3.6 における $\log k$ の $\log L_P$ に対する依存性は、1570, 1610 および 1650°C でそれぞれ 0.536, 0.587 および 0.576 と必ずしも一致しなかったが、これらを加重平均して 0.57 (Fig.3.6 中の直線の傾き) と求めた。つぎに、 $\log k$ の温度依存性を求め、次式を得た。

$$\log k = 0.57 \log L_P - 10900/T + 2.57 \quad (3.11)$$

Fig.3.6 に示した直線は、(3.11) 式を用いて求めたものであり、各温度における実験点とよく対応している。

ここで、 Na_2O 系フラックスの (3.3) 式と比較するために、1600°C における (3.11) 式の関係を求めると、(3.11) 式となる。

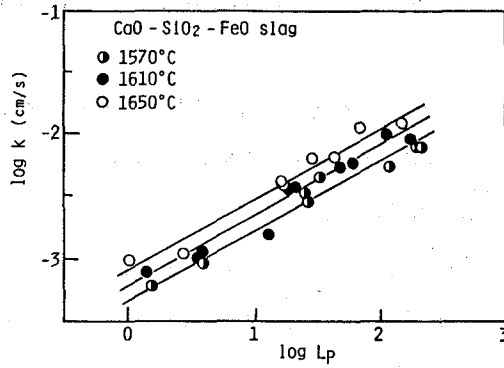


Fig. 3.6 Relation between $\log k$ and $\log L_p$ for CaO-based slag.

$$\log k = 0.57 \log L_p - 3.25 \quad (1600^\circ\text{C}) \quad (3.11)$$

この CaO 系スラグの (3.11) 式と Na_2O 系フラックスの (3.3) 式とを比較すると、 $\log L_p$ に対する依存性はともに 0.57 と一致しており、得られるりん分配比に対する速度定数の変化は両スラグ（フラックス）系で同じと考えられる。しかし、両式の定数項は、 Na_2O 系フラックスの場合の方が 0.16 大きく、同一の L_p 値に対しても Na_2O 系フラックスの速度定数が大きいことが明かである。ここで、脱りんによって得られるりん分配比を $L_p=100$ と置いて速度定数を比較すると、 Na_2O 系フラックスの k 値は CaO 系スラグの値より約 1.5 倍大きい値となる。以上の比較から、反応速度定数が得られるりん分配比のみで決定されるものではなく、各スラグあるいはフラックス固有の性質（例えば、スラグ粘度やりんの物質移動係数 $D_{(P)}/\delta_s$ など）に依存していることがより明確となった。

3.6 結 言

温度 $1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C}$ における $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系フラックスによる溶鉄の脱りん反応について速度論的解析を行い、この結果と $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 系スラグによる溶鉄の脱りん速度と比較検討した。得られた結果をまとめると次のようになる。

(1) $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系フラックスによる溶鉄の脱りん速度は、脱りん反応が 1 次反応で進行するものとして解析整理することができた。求めた反応速度定数は、 $k=0.12 \sim 2.4 \times 10^{-2}$ [cm/s] であった。また、この温度依存性より求めた見かけの活性化エネルギーは、 $13 \sim 34$ [kcal/mol] であった。

(2) 脱りん反応の反応速度定数は、得られたりん分配比 ($L_p = (\% P)/(\% P)$) と相関性が見いだされ、これを次式のように表すことができた。

$$\log k = 0.57 \log L_p - 3.09 \quad (L_p > 10, 1600^\circ\text{C})$$

脱りん反応の律速過程は、溶鉄—スラグ界面からスラグ中へのりんの拡散過程であると判断された。

石灰系スラグによる溶鉄の脱りん速度と比較するために、CaO-SiO₂-FeO系スラグによる脱りんの反応速度定数とりん分配比の関係を次式のように求めた。

$$\log k = 0.57 \log L_p - 10900/T + 2.57$$

(5)上記の二式を用いて Na₂O系フラックスと CaO系スラグの反応速度定数とりん分配比の関係を比較検討した結果、 k 値の L_p 依存性は両系のスラグ（フラックス）で一致すること、また同一の L_p 値に対しては、Na₂O系フラックスの k 値の方が大きいことが明らかとなった。

第4章 ソーダ系スラグと溶鉄間のりんの分配平衡

4.1 緒言

スラグー溶鉄間のりんの分配平衡は、脱りん処理によって得られる鋼中りん濃度を推定する上で、またスラグーメタル系が平衡状態まで到達しているかどうか判断する上で重要であり、従来から石灰系スラグによる脱りん平衡について数多くの研究がなされてきた^{61)~62)}。

一方、ソーダ系スラグによる脱りん平衡についてはほとんど報告例がなく、山本ら¹³⁾がソーダ灰による溶銑精錬の結果から、見かけの脱りん平衡値を求めているに過ぎない。しかし、彼らの結果は溶銑が対象であり、溶鉄あるいは溶鋼を対象とした本研究とは温度および系の酸素ポテンシャルの点で相違が大きく、同一の基準で評価することはできない。

本章においては、第2章において得られた実験結果をもとに、従来報告例のないソーダ系スラグー溶鉄間のりんの分配平衡について検討した。なお、本系のスラグでは、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比が1よりも高い場合は実験終了時においても Na_2O の解離蒸発がわずかに起こっており、スラグーメタル系は必ずしも完全な平衡状態が得られていない。しかし、 Na_2O の解離減少速度は小さいこと⁴⁶⁾⁶³⁾、また実験の最終段階で、溶鉄中のりん濃度はほとんど一定値を示していることなどから、脱りん平衡の観点から実験結果を整理できると判断した。すなわち本章では、得られたりん分配比、および脱りん反応の見かけの平衡定数（平衡濃度比）について整理を行い、石灰系スラグの結果と比較検討した。また、ソーダ系スラグ ($\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ スラグ) - 溶鉄間のりんの分配に及ぼす CaO , MnO , および Al_2O_3 の影響について定量的検討を行った。

4.2 $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系スラグと溶鉄間のりんの分配

4.2.1 りん分配比

CaO 系スラグと溶鉄間のりんの分配比について、Healy⁶⁴⁾ はスラグのイオン説の立場から検討を行い、最終的にりんの分配比が $(\% \text{CaO})$, $(\% \text{T.Fe})$, および温度の関数として表すことができることを報告している。本節では、この CaO 系スラグにおける Healy の結果参考にして、 Na_2O 系スラグー溶鉄間のりんの分配比について解析を行った。なお、解析に用いたデータは、第2章 Table 2.1 に示した。

Fig.4.1 は、 $[\log\{(\% \text{P})/(\% \text{P})\} - 2.5 \log(\% \text{T.Fe})]$ の値と実験終了時におけるスラグ中の Na_2O 濃度の関係を示す。この両者の間に直線関係が成り立っているとみなし、 1600°C の結果について (4.1) 式を求めた。なお、図中の直線はこの関係を示す。

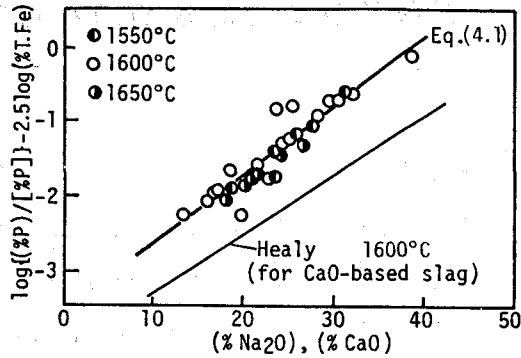


Fig. 4.1 Relation between phosphorus distribution ratio and (%Na₂O) or (%CaO).

$$\log\left\{\frac{(\%P)}{[\%P]}\right\} - 2.5 \log(\%T.Fe) = 0.092(\%Na_2O) - 3.54 \quad (1600^\circ\text{C}) \dots \dots \dots (4.1)$$

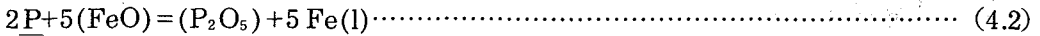
Fig.4.1において、温度依存性は明確に現れていないが、データ数の多い1600°Cの結果、および比較的ばらつきの少ない1650°Cの結果をもとに、(4.1)式の温度依存性を算出すると $12550/T - 10.23$ ((4.1)式における定数項に相当)となった。この温度依存性についてCaO系スラグのものと比較すると、Healy⁶⁴⁾の結果 $22350/T$ と比較して小さいが、Suito and Inoue¹⁸⁾の結果 $11570/T$ とほぼ一致したものとなっている。

一方、これらのりん分配比をCaO系スラグのものと比較するために、Fig.4.1中に1600°CにおけるHealyの関係を示した。なお、この場合の横軸は(%CaO)に対応している。図より明らかなように、両系のスラグにおいて(%T.Fe)が同一であれば、りん分配比はNa₂O系スラグの方が高くなっており、本系のフラックスはCaO系のものより脱りに効果的であると判断される。また、定量的な検討を行うと、りん分配比のNa₂O濃度依存性はCaOのものと同程度であるが、りん分配比の値は、(%T.Fe)を両スラグで同一とした場合、Na₂O系スラグの方がCaO系のものよりlog L_P値で0.7~1.0大きく、等しい(%Na₂O), (%CaO)の値に対してNa₂O系スラグのりん分配比はCaO系スラグの場合より5~10倍高い値が得られることになる。

4.2.2 脱りん反応の見かけの平衡定数

これまでソーダ系スラグについての脱りん平衡はほとんど報告がないが、山本ら¹²⁾はソーダ灰による溶銑精錬の結果から見かけの脱りん平衡値を求めている。しかし、ここで彼らはCaO系スラグにおけるWinkler and Chipman⁶⁵⁾の考え方を参考にし遊離の(Na₂O)を取り扱っているが、本結果ではNa₂O/SiO₂ ≤ 1の場合が多く同様な整理はできない。そこで本結果の整理にあたっては、取り扱の簡単なBalajivaら⁶⁶⁾⁶⁷⁾のCaO系スラグについての脱り

ん平衡の考え方を参考にした。すなわち、脱りん平衡式を (4.2) 式とし、その見かけの平衡定数 k_P を (4.3) 式で表す。



$$k_P=(\%P_2O_5)/\{[\%P]^2 \cdot (\%FeO)^5\} \dots\dots\dots (4.3)$$

ここで濃度はすべて重量パーセントである。また、FeO 濃度はスラグ中の全鉄から求めた FeO 濃度として取り扱うことも可能であり、本計算では ($\%FeO$) を用いた。Table 2.1-1, 11 に示した結果から (4.3) 式を適用して求めた $\log k_P$ と Na_2O 濃度の対数との関係を示すと Fig. 4.2 のようになる。なお、同図には比較のために CaO 系スラグにおける Balajiva ら⁶⁶⁾⁶⁷⁾、Suito ら⁶⁸⁾の結果も示した。図より Na_2O 系スラグの場合も CaO 系スラグの場合と同様 $\log k_P$ と $\log(\%Na_2O)$ の間に直線関係が成り立っていると見なすことができる。図中に示した直線は $1600^\circ C$ における結果であり、これを (4.4) 式に示す。

$$\log k_P=8.67 \log(\%Na_2O)-14.55(1600^\circ C) \dots\dots\dots (4.4)$$

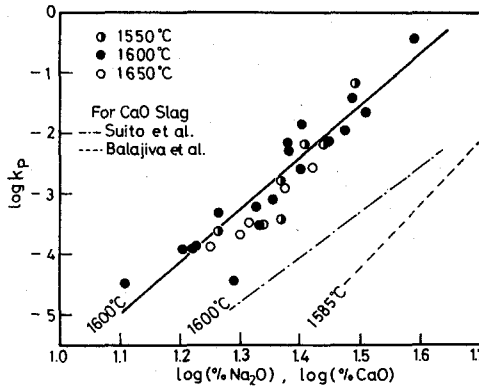


Fig. 4.2 Relation between $\log k_P$ and $\log(\%Na_2O)$ or $\log(\%CaO)$.

なお、本実験では ($\%Na_2O$) が 15~40 wt% と狭い範囲であるため、 $\log k_P$ と ($\%Na_2O$) との関係もほぼ同程度のばらつきで直線関係が得られる。その結果は (4.5) 式で表すことができる。

$$\log k_P=0.176(\%Na_2O)-6.90 (1600^\circ C) \dots\dots\dots (4.5)$$

一方、本結果を CaO 系スラグのものと比較すると、 k_P の Na_2O 濃度依存性は CaO 濃度に対するものと同程度であるが、 $\log k_P$ の値は Na_2O 系スラグの方が対数値で 1.5~2.5 大きくなっている。また、($\%FeO$) を一定として、同一の k_P 値を得るための Na_2O , CaO 濃度を比較すると、 Na_2O 濃度は CaO 濃度の 1/2~2/3 程度でよいことになる。なお、このような点について丸川ら¹¹⁾は、ソーダ灰精錬の特徴としてソーダ系スラグは P_2O_5 の吸収能が CaO 系スラグの 2 倍以上あることを挙げており、本結果は彼らの見解とほぼ一致している。

4.3 Na₂O—MgO—Fe₂O₃—SiO₂ 系スラグと溶鉄間のりんの分配に及ぼす CaO, MnO および Al₂O₃ の影響

4.3.1 実験方法

本研究に用いた実験装置および実験手順は、第2章の Na₂O—SiO₂ 系フラックスによる脱りんの場合と同様である。すなわち、アルゴン雰囲気下電融マグネシアるつぼ（一部はアルミナるつぼ）中の溶融 Fe—0.1 wt% P 合金約 250 g に合成フラックス 40 g を添加し、脱りんを行った。ただし、実験温度は 1600°C とし、溶鉄およびスラグ試料の採取は実験最終時点のみ行った。なお脱りんのための保持時間は、第2章の結果および筆者らの行った CaO—SiO₂—FeO 系スラグによる脱りん結果⁵²⁾を参考にして、30～50 分間とした。

鋼中りんおよび酸素の分析方法は、第2章における方法と同様であり、鋼中マンガンは過マンガン酸カリウム滴定法により分析した。また、スラグは高周波プラズマ発光分析装置を用いて分析した。

実験に用いたフラックスは、第2章において良好な脱りんが進行した Na₂O—SiO₂—Fe₂O₃ 系フラックス (Fig.2.2 中の A 4, B 3, C 2, C 3, D 1) と添加成分の CaO, MnO₂ (スラグ中では MnO), および Al₂O₃ から以下のように合成した。CaO の添加は、モル比 (Na₂O+CaO)/SiO₂ が変わらない条件で Na₂O—SiO₂ (けい酸ナトリウム) を CaO—SiO₂ (けい酸カルシウム：フラックス中では試薬の CaO と SiO₂ を混合したもの) により置換することによって行った。その置換の割合は、けい酸カルシウムの濃度がモル比で 0.2, 0.4, 0.6 となるようにした。また、MnO の影響を調べる実験では、上記の Na₂O—SiO₂—Fe₂O₃ 系フラックス 30 g に 5, 10, 15 wt% の MnO₂ を添加したフラックス (フラックス量は 31.5～34.5 g) を用いた。同様に、Al₂O₃ の影響を調べる実験では、Na₂O—SiO₂—Fe₂O₃ 系フラックス 30 g に 3, 7 wt% の Al₂O₃ を添加したフラックス (30.9 g, 32.1 g) を用いた。なお、Al₂O₃ の影響を調べる一部の実験では、電融マグネシアるつぼの代わりに高純度のアルミナるつぼを使用し、Al₂O₃ 飽和の条件とした。この場合、フラックスへの Al₂O₃ 添加は行わなかった。

4.3.2 実験結果

温度 1600°C において、CaO, MnO₂, および Al₂O₃ を含む Na₂O—SiO₂—Fe₂O₃ 系フラックスによる脱りんを行い、得られたスラグおよびメタル組成をそれぞれ Table 4.1—(1), (2) および (3) に示す。なお、Table 4.1—(2) 中には、メタル中のマンガン濃度も示した。また、Table 4.1—(3) 中の星印 (Nos.351～357) は、アルミナるつぼを用いた場合の結果を示す。

Na₂O 系スラグと溶鉄間のりんの分配に及ぼす CaO の影響として、(Na₂O+CaO)/SiO₂ 比

Table 4.1 Compositions of final slag and metal. (wt%)

(1) Na ₂ O-MgO-Fe ₂ O-SiO ₂ -CaO slag									
No.	[%P]	[%O]	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	
101	0.023	0.142	11.7	18.4	30.9	30.5	1.28	2.9	
102	0.037	0.127	8.2	23.7	23.2	34.0	1.14	6.2	
103	0.036	0.134	5.6	20.0	30.1	30.7	0.98	9.0	
104	0.017	0.124	15.2	17.5	27.1	32.1	1.50	4.2	
105	0.019	0.128	11.2	17.8	26.2	31.8	1.33	7.9	
106	0.029	0.131	7.3	18.9	23.7	32.0	1.17	11.7	
107	0.005	0.093	24.9	13.3	19.7	31.2	1.80	3.3	
108	0.007	0.092	22.5	13.9	17.9	32.0	1.74	6.2	
109	0.010	0.090	17.2	14.9	17.1	33.3	1.76	12.4	
110	0.016	0.091	11.8	15.4	15.8	33.4	1.60	18.4	
111	0.014	0.111	17.9	12.0	29.2	27.8	1.56	5.3	
112	0.010	0.127	14.8	12.8	26.0	29.0	1.59	10.9	
113	0.020	0.114	10.2	13.8	25.3	30.0	1.75	16.6	
114	0.004	0.115	16.6	10.5	29.5	24.5	2.34	9.4	
115	0.002	0.083	17.5	7.6	20.8	27.0	1.93	19.9	
116	0.005	0.072	18.3	4.2	11.6	28.6	1.77	30.8	
(2) Na ₂ O-MgO-Fe ₂ O-SiO ₂ -MnO slag									
No.	[%P]	[%O]	[%Mn]	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O	SiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
201	0.068	0.085	0.018	13.3	25.1	13.9	38.3	0.35	2.2
202	0.062	0.083	0.023	18.2	21.9	12.5	38.8	0.63	2.6
203	0.029	0.043	0.035	29.4	15.6	8.2	36.7	1.28	2.5
204	0.037	0.051	0.036	27.0	17.6	9.0	37.7	1.19	2.1
205	0.026	0.078	0.023	23.8	17.6	12.1	35.8	1.24	2.4
206	0.006	0.067	0.066	26.8	11.4	15.8	29.7	1.75	4.6
207	0.096	0.085	0.027	12.9	24.8	15.2	37.3	0.57	3.9
208	0.063	0.071	0.038	18.1	21.6	12.2	38.0	0.71	4.0
209	0.022	0.069	0.081	28.5	14.7	9.1	35.2	1.50	4.5
210	0.012	0.082	0.045	24.8	15.2	15.3	33.8	1.40	4.2
211	0.021	0.082	0.051	23.2	15.9	14.2	34.1	1.32	4.7
212	0.002	0.090	0.056	26.6	10.0	16.5	27.6	1.46	4.1
213	0.034	0.085	0.064	19.5	17.7	14.7	34.8	1.02	7.2
214	0.007	0.074	0.082	26.2	13.1	13.3	32.8	1.30	6.4
215	0.017	0.062	0.085	25.0	15.0	11.6	34.6	1.22	6.1
216	0.023	0.083	0.067	21.9	15.5	15.2	33.1	1.50	6.3
(3) Na ₂ O-MgO-Fe ₂ O-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ slag									
No.	[%P]	[%O]	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	
301	0.013	0.135	23.8	15.9	25.0	31.9	1.50	2.3	
302	0.015	0.072	34.3	14.3	12.2	34.8	1.57	4.0	
303	0.038	0.062	29.6	17.1	11.3	37.9	1.10	5.1	
304	0.008	0.149	22.3	14.9	27.2	30.0	0.98	4.3	
305	0.049	0.086	34.1	11.5	13.9	30.9	1.35	6.3	
306	0.038	0.051	34.2	14.4	9.0	37.3	1.25	6.6	
307	0.058	0.066	30.1	16.0	10.2	37.5	1.15	7.3	
308	0.006	0.095	34.7	9.3	17.9	26.3	1.91	5.7	
*351	0.096	0.045	25.3	0.0	12.9	48.5	0.13	11.3	
*352	0.074	0.036	38.8	0.0	11.7	43.3	0.34	6.5	
*353	0.081	0.036	35.7	0.0	10.5	43.2	0.41	9.4	
*354	0.082	0.046	31.7	0.0	13.0	43.1	0.36	10.0	
*355	0.011	0.077	30.6	0.0	20.8	28.4	1.49	14.6	
*356	0.035	0.036	38.6	0.0	10.9	36.8	1.68	9.4	
*357	0.062	0.063	17.1	0.0	15.2	47.8	0.12	16.4	

* Alumina crucible was used in the experiments.

が変わらない条件で Na₂O を CaO により置換した場合に得られたりん分配比を置換の割合に対して Fig.4.3 に示す. 図中の X はこの比 (塩基度) を示す. なお, XCaO.SiO₂ の組成に

おける分配比（図中の四角印）は、筆者らの行った $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 系スラグによる脱りんの実験結果⁵²⁾の中で比較的本実験の条件に近いものを示した。概略的には、りん分配比はフラックスの塩基度 X が大きいほど高く、また CaO の置換量が増すほど低下している。

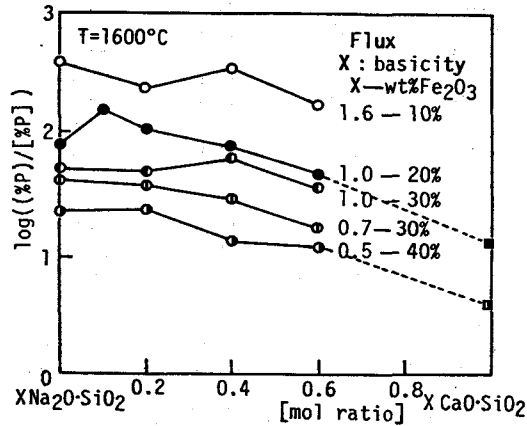


Fig. 4.3 Effect of CaO added to $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ fluxes on phosphorus distribution ratio.

4.3.2 りん分配比

前節において、 Na_2O 系スラグ ($\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2$ スラグ) と溶鉄間のりんの分配比が、 $(\% \text{Na}_2\text{O})$ 、 $(\% \text{T.Fe})$ によって表せることを示した ((4.1) 式)。りん分配比に対する CaO 、 MnO および Al_2O_3 の影響を示すために、本実験で得られたりん分配比を (4.1) 式の関係と比較した。Fig.4.4 は、 $[\log\{(\% \text{P})/(\% \text{P})\} - 2.5 \log(\% \text{T.Fe})]$ と $(\% \text{Na}_2\text{O})$ の関係を示す。また、図中の実線は (4.1) 式の関係を示す。図より明らかなように、りん分配比は CaO および MnO を含むスラグ (それぞれ $+\text{CaO}$ slag, $+\text{MnO}$ slag で示す) では (4.1) 式の関係よりも高く、逆に Al_2O_3 を含むスラグ ($+\text{Al}_2\text{O}_3$ slag) および Al_2O_3 飽和スラグ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ sat. slag}$) では低くなっている。すなわち、このようなスラグでは、先に求めた (4.1) 式の関係を満足せず、りん分配比が $(\% \text{Na}_2\text{O})$ と $(\% \text{T.Fe})$ だけでは整理できないことが明らかである。したがって、これら添加成分の影響を考慮する必要がある。Fig.4.4 における各実験点と (4.1) 式の直線との差がこれら添加物成分 CaO 、 MnO および Al_2O_3 の影響と考え、その定量的検討を行った。Fig.4.5 は、直線との差 (d) とそれぞれの添加成分の濃度の関係を示す。図中の直線 (実線) は、各成分の実験点について原点を通るように引いたものである。これらの各直線の傾きは、りん分配比に対するそれぞれの成分の濃度依存性を表しており、 Na_2O 系スラグにおける各成分の Na_2O 当量に対応している。Fig.4.5 中、 $(\text{CaO}) < 20\%$ の $+\text{CaO}$ slag, $+\text{MnO}$ slag, および $+\text{Al}_2\text{O}_3$ slag ($\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ sat. slag}$ は除く) の各実験点について

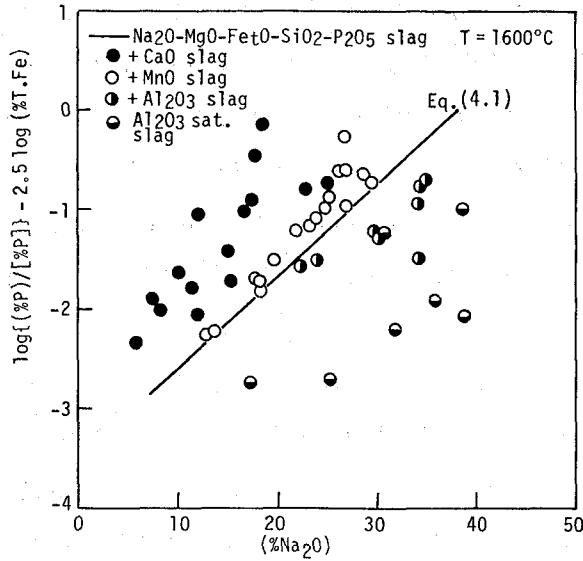


Fig. 4.4 Effects of CaO, MnO and Al₂O₃ additions on the phosphorus distribution ratio.

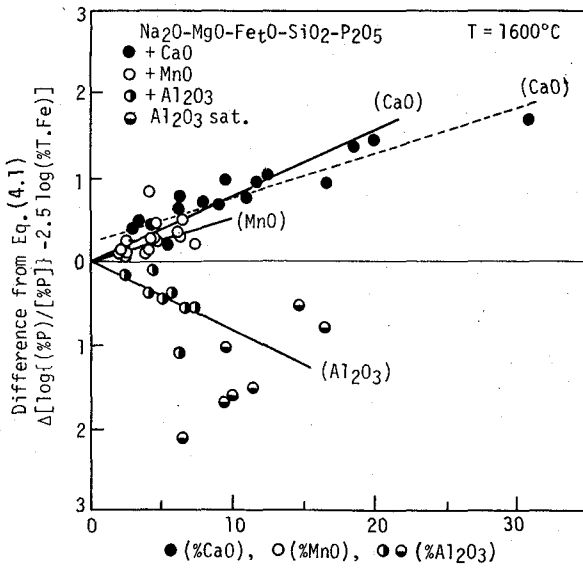


Fig. 4.5 Relation between the difference from Eq.(4.1) and the content of CaO, MnO, or Al₂O₃ in the respective slag.

求めた CaO, MnO および Al₂O₃ の Na₂O 当量は、それぞれ 0.8, 0.6, および -0.9 であった。また同図中、CaO に対する破線は、3~30% CaO の範囲における +CaO slag すべての実験点について最少自乗法により求めた直線であり、この場合の Na₂O 当量としては $[0.6(\% \text{CaO}) + 2.7]$ の形で表すことができる。以上の検討より、(4.1) 式は次の (4.6) 式のように

(%CaO), (MnO) および (%Al₂O₃) の項を含む式に発展することができた。

$$\log\{(\%P)/[\%P]\} = 0.092\{(\%Na_2O) + 0.8(\%CaO) + 0.6(\%MnO) - 0.9(\%Al_2O_3)\} + 2.5 \log(\%T.Fe) - 3.54 \quad (1600^\circ\text{C}) \quad (4.6)$$

ここで、3~30% CaO 含有スラグに対して 0.8(%CaO) の代わりに [0.6(%CaO)+2.7] を適用することもできる。Fig.4.6 は、(4.6) 式を用いてスラグ組成から計算により求めた log{(%P)/[%P]} と実験値との対応を示したものであり、計算値と実験値は、Al₂O₃sat. slag を除いて良く対応している。

Al₂O₃sat. slag の結果は、Fig.4.5 に示した Al₂O₃ 濃度依存性において +Al₂O₃ slag の結果と一致しておらず、またそのために、Fig.4.6 に示したりん分配比の計算値と実験値の対応は良くない。この理由として、Al₂O₃sat. slag 中の Na₂O の活量が MgO_{sat.} slag (+Al₂O₃ slag の場合) 中の活量と比較して同一の Al₂O₃ 濃度においても低く抑えられているものと推定されるが、その詳細は不明である。これらの Al₂O₃sat. slag のりん分配比を他のスラグと同一に示すために塩基度による整理を試みた。Fig.4.7 は、りん分配比を {(%Na₂O)/{(%SiO₂)+0.9(%Al₂O₃)}} に対して示したものであり、比較的ばらつきが大きいものの、りん分配比は Al₂O₃ の有無にかかわらずこの塩基度を用いて整理することができる。なお、ここで定義した塩基度は、先に求めた Al₂O₃ の Na₂O 当量 -0.9 を考慮したものである。

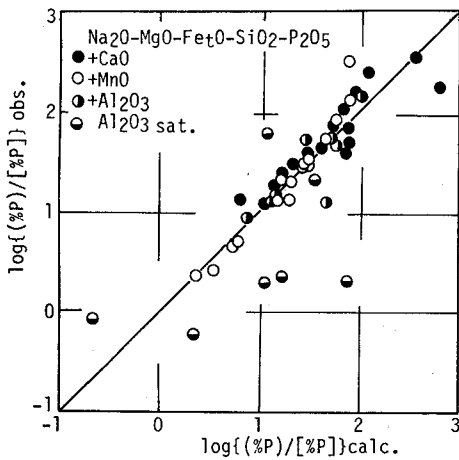


Fig. 4.6 Comparison of calculated and observed phosphorus distribution ratio.

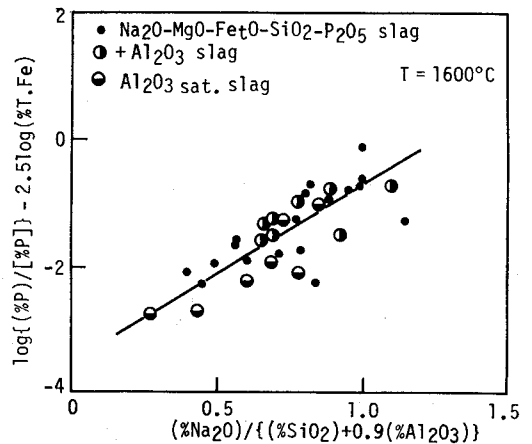


Fig. 4.7 Relation between phosphorus distribution ratio and the slag basicity.

4.3.4 脱りん反応の見かけの平衡定数

前節において、Na₂O-MgO-Fe_tO-SiO₂ 系スラグによる脱りん反応の見かけの平衡定数

が、 $\log(\%Na_2O)$ の 1 次式として (4.3) 式で表せることを示した。本節では、この (4.3) 式をもとに、上記脱りん反応の見かけの平衡定数に及ぼす CaO 、 MnO 、および Al_2O_3 の影響について検討した。また、 MgO の影響も調べた。

CaO 、 MnO 、および Al_2O_3 の影響は、先に述べたりん分配比における場合と同様な手法で解析し、各添加成分の Na_2O 当量の形で評価した。得られた CaO 、 MnO 、および Al_2O_3 の Na_2O 当量は、それぞれ 0.7、0.6、および -0.9 である。なお、 MgO の影響については、上記の添加成分のような明確な傾向が得られなかったため、統計的手法によりこれを評価した。すなわち、 $\log k_p$ と $\log\{(\%Na_2O)+\alpha(\%MgO)\}$ との関係において、最もばらつきが小さくなる（標準偏差が小さく、相関係数が大きい）ような α を求めた。得られた α の値は、0.1 である。以上の解析より、前掲の (4.3) 式は次式のように発展することができた。

$$\log k_p = 8.87 \log\{(\%Na_2O) + 0.1(\%MgO) + 0.7(\%CaO) + 0.6(\%MnO) - 0.9(\%Al_2O_3)\} - 14.94 \quad (1600^\circ C) \dots \dots \dots (4.7)$$

ここで、(4.7) 式は対数項の係数および定数項の値が (4.3) 式のものとは相違しているが、これは、マグネシアをつばを用いた実験の場合スラグ中に常に MgO が存在するため、 Na_2O と MgO を対と考え、 $\log k_p$ を $\log\{(\%Na_2O) + 0.1(\%MgO)\}$ によって再計算したためである。Fig. 4.8 は、実験で得られた $\log k_p$ と (4.7) 式の対数項との関係を示したものであり、各実験点は (4.7) 式の関係を示す直線と良い対応を示している。

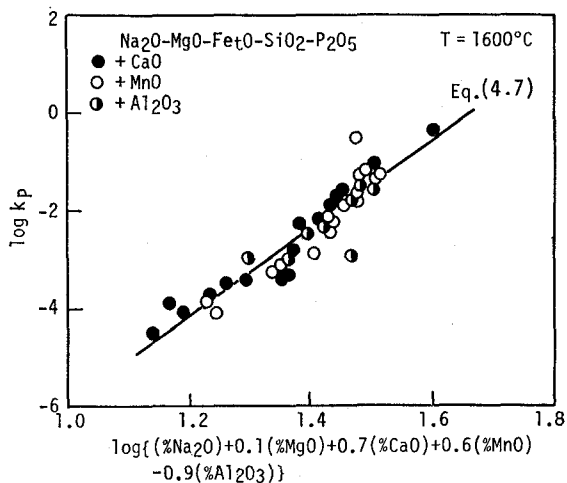


Fig. 4.8 Relation between $\log k_p$ and $\log\{(\%Na_2O) + 0.1(\%MgO) + 0.7(\%CaO) + 0.6(\%MnO) - 0.9(\%Al_2O_3)\}$.

4.4 結 言

ソーダ系フラックスによる溶鉄の脱りんによって得られたデータをもとに、 Na_2O - MgO - FeO - SiO_2 系スラグ-溶鉄間のりんの分配平衡について検討した。また、りんの分配比に及ぼす CaO 、 MnO 、および Al_2O_3 の影響を調べた。なお、これらの結果は、 CaO 系スラグのものと比較した。得られた結果をまとめると次のようになる。

(1) $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2$ スラグ-溶鉄間のりん分配比, および脱りん反応の見かけの平衡定数を次式のように表すことができた.

$$\log\{(\%P)/[\%P]\}=0.092(\%\text{Na}_2\text{O})+2.5 \log(\%T.\text{Fe})-3.54 \quad (1600^\circ\text{C})$$

$$\log k_P=\log[(\%\text{P}_2\text{O}_5)/\{[\%P]^2 \cdot (\%\text{Fe}_t\text{O})^5\}]$$

$$=8.67 \log(\%\text{Na}_2\text{O})-14.55 \quad (1600^\circ\text{C})$$

また, これらのりん分配比および k_P 値は CaO 系スラグのものより高かった.

(2) りん分配に及ぼす CaO , MnO , および Al_2O_3 の影響を Na_2O 当量の形で評価し, 上記の式をそれぞれ次式のように発展することができた.

$$\log\{(\%P)/[\%P]\}=0.092\{(\%\text{Na}_2\text{O})+0.8(\%\text{CaO})+0.6(\%\text{MnO})-0.9(\%\text{Al}_2\text{O}_3)\}$$

$$+2.5 \log(\%T.\text{Fe})-3.54 \quad (1600^\circ\text{C})$$

$$\log k_P=8.87 \log\{(\%\text{Na}_2\text{O})+0.1(\%\text{MgO})+0.7(\%\text{CaO})+0.6(\%\text{MnO})-0.9(\%\text{Al}_2\text{O}_3)\}$$

$$-14.94 \quad (1600^\circ\text{C})$$

第5章 ソーダ系スラグに関する熱力学的諸量

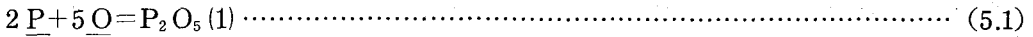
5.1 緒言

スラゲーマタル間の平衡を取り扱う上で、メタル成分、スラグ成分に関する活量、活量係数、自由エネルギーなど熱力学的諸量は重要であり、従来から溶鉄中成分⁶⁹⁾、CaO系スラグ成分⁷⁰⁾、およびこれら相互の反応等⁷¹⁾に関する種々の熱力学的データが報告されている。また最近、溶銑予備処理を対象としたCaO、Na₂O両系のスラグあるいはフラックスに関するデータも蓄積されてきた⁷²⁾。例えば、本研究の対象としているNa₂O系フラックスおよびスラグについてみれば、Na₂O-SiO₂ 2元系スラグ中のNa₂Oの活量は、1200°C前後の温度を中心に数多くの報告がなされている⁷³⁾⁻⁸¹⁾。

本章では、先に得たNa₂O系スラゲ-溶鉄間のりんの分配、および酸素の分配のデータをもとに、Na₂O系スラグ中のP₂O₅の活量係数、およびFe₂Oの活量係数を算出した。また、これらの活量係数におよぼすスラグ成分の影響について検討した。さらに、本系のスラグについて、フォスフェイトキャパシティ (Phosphate Capacity) と理論的光学塩基度の関係を求め、検討を加えた。なお、これらの結果はCaO系スラグのものと比較した。

5.2 ソーダ系スラグ中のP₂O₅の活量係数

Na₂O-MgO-Fe₂O-SiO₂-P₂O₅系スラグ中のP₂O₅の活量係数をTable 2.1 (第2章)のデータから次の反応式を用いて算出した。



$$\log K = 36850/T - 29.07^{89)} \quad \dots\dots\dots (5.2)$$

$$r_{P_2O_5} = K \cdot (\%P)^2 \cdot (\%O)^5 / N_{P_2O_5} \quad \dots\dots\dots (5.3)$$

Fig.5.1は、得られた活量係数の値をスラグ中のNa₂O濃度(モル分率)に対して示したものであり、同図よりP₂O₅の活量係数はNa₂O濃度の増加にともなって減少することが明らかである。また、この値は10⁻¹⁴~10⁻¹⁸と極めて小さい。なお、温度の影響は明確でなく、活量係数の温度依存性は小さいものと考えられる。

一方、Turkdogan and Pearson⁸²⁾は、CaO系スラグについてP₂O₅の活量係数の対数がスラグ成分のモル分率の1次多項式として(5.4)の形で表されることを見いだしている。

$$\log r_{P_2O_5} = a \sum A_i N_i + b \quad \dots\dots\dots (5.4)$$

ここで、*a*、*b*は定数であり、A_iはスラグ成分*i*のモル分率N_iにかかる係数(整数)である。本実験から得られた結果をもとに、Na₂O系スラグについて(5.4)式による整理を行った。

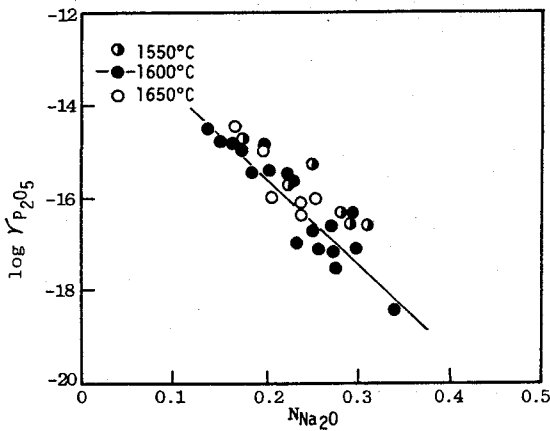


Fig. 5.1 Effect of Na₂O on the activity coefficient of P₂O₅.

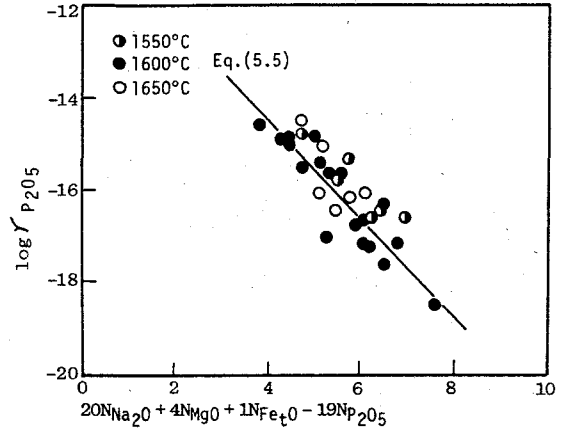


Fig. 5.2 Relation between $\log \gamma_{P_2O_5}$ and $(20N_{Na_2O} + 4N_{MgO} + 1N_{Fe,tO} - 19N_{P_2O_5})$.

Turkdogan and Pearson と同様な方法 (試行錯誤) により導出した式を (5.5) 式に示す。また、この関係を Fig.5.2 に示す。

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1.06 (20N_{Na_2O} + 4N_{MgO} + 1N_{Fe,tO} - 19N_{P_2O_5}) - 10.23 (1600^\circ C) \dots \dots \dots (5.5)$$

(5.5) 式中 Na₂O に対する係数 20 は他のものと比較して大きく、また Na₂O はスラグの主成分であることから、P₂O₅ の活量係数は Na₂O 濃度に強く依存していることが明らかである。なお、このため前掲の Fig.5.1 と Fig.5.2 は非常に類似したものとなっている。

P₂O₅ の活量係数におよぼす CaO, MnO, および Al₂O₃ の影響を示すために、これらの成分を含む場合の活量係数と Na₂O のモル分率の関係を Fig.5.3 に示す。図中の直線は、これらの成分を含まない場合の結果 (Fig.5.1 中 1600°C の結果) を示す。同図から明らかなように、P₂O₅ の活量係数は CaO の添加により低下し、Al₂O₃ の添加により上昇する。また MnO による影響はほとんどない。

これら各成分の影響について、(5.4) 式の形による評価を行った。先に求めた (5.5) 式をもとに、各成分のモル分率に対する係数 A_i を試行錯誤により求めた。その結果、A_{CaO} = 13, A_{MnO} = 0 を得た。また、Al₂O₃ の係数は、実験点の数が少なく、かつばらつきが大きいため信頼性の高い値を得ることができなかったが、概略的にこれを -40 と決定した。

以上の検討より、前掲の (5.5) 式は次式のように発展することができた。

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1.06 (20N_{Na_2O} + 13N_{CaO} + 4N_{MgO} + 1N_{Fe,tO} - 19N_{P_2O_5} - 40N_{Al_2O_3}) - 10.23 (1600^\circ C) \dots \dots \dots (5.6)$$

Fig.5.4 は、これらの活量係数の値を (5.6) 式中の $\sum A_i N_i$ 項に対して図示したものであり、実線で示した (5.6) 式の関係とこれらの実験点とは良い対応を示している。

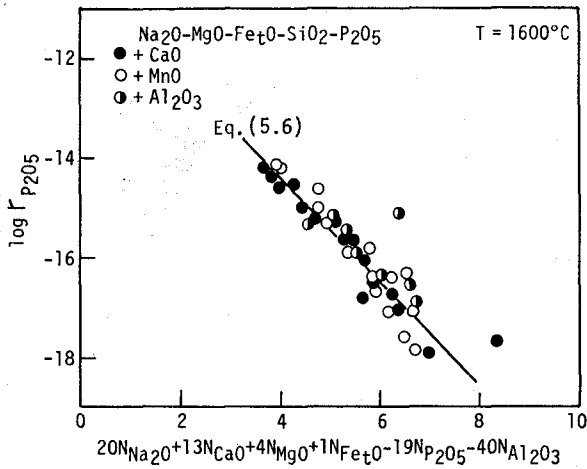


Fig. 5.4 Relation between $\log \gamma_{P_2O_5}$ and $\sum A_i N_i$.

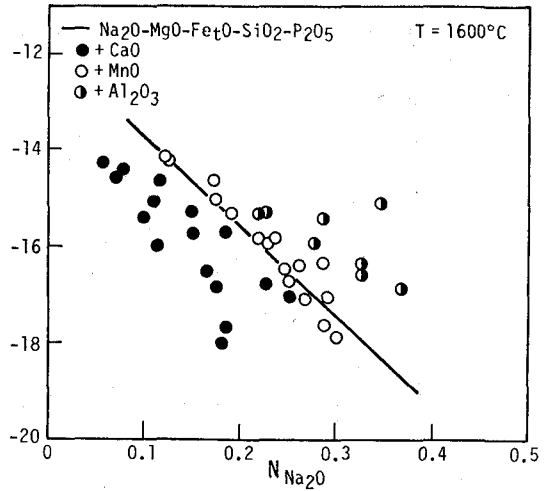
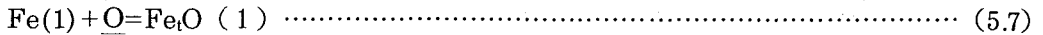


Fig. 5.3 Effects of CaO, MnO, and Al₂O₃ additions on the activity coefficient of P₂O₅.

5.3 ソーダ系スラグ中の Fe₂O の活量係数

Na₂O 系スラグ中の Fe₂O の活量係数を、次の熱力学データを用いて算出した。



$$\log K = 6060/T - 2.549^{83}) \dots\dots\dots (5.8)$$

$$r_{Fe_2O} = K \cdot f_o \cdot (\%O) / N_{Fe_2O} \dots\dots\dots (5.9)$$

ここで、溶鉄中の酸素の活量係数 f_o は $e_o^{(O)} = -1750/T + 0.734^{84)}$, $e_o^{(P)} = 0.07^{84)}$ を用いて計算した。

Fig.5.5 は、 $\log r_{Fe_2O}$ と N_{SiO_2} の関係を示す。得られた活量係数の値は 1~4 程度である。また、SiO₂ 濃度の増加にともなって上昇している。なお、温度の影響は明確でない。

一方、CaO 系スラグにおける結果と比較するために、Suito and Inoue⁸⁵⁾ の結果を同図中に破線で示す。図より明らかなように、同一の SiO₂ 濃度において Fe₂O 活量係数は、Na₂O 系スラグの方が低い。

また、Fig.5.6 は、Fe₂O の活量係数に及ぼす CaO, MnO, および Al₂O₃ の影響を示す。図中の実線は、これらの成分を含まない Na₂O 系スラグの結果 (Fig.5.5 における 1600°C の結果) であり、図中に示した実験点は大部分この線よりも高い。したがって、Na₂O 系スラグ中のこれらの成分は、Fe₂O の活量を高めることが明らかである。

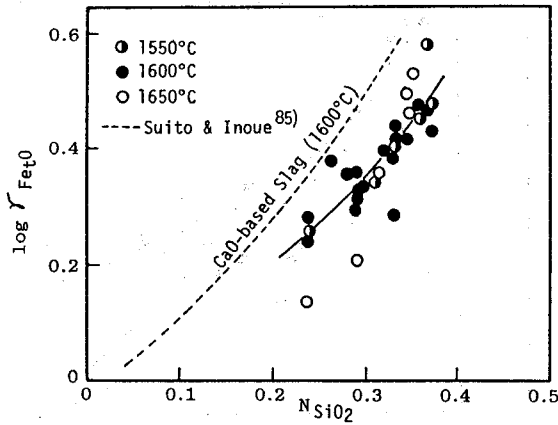


Fig. 5.5 Effect of SiO₂ on the activity coefficient of Fe₂O.

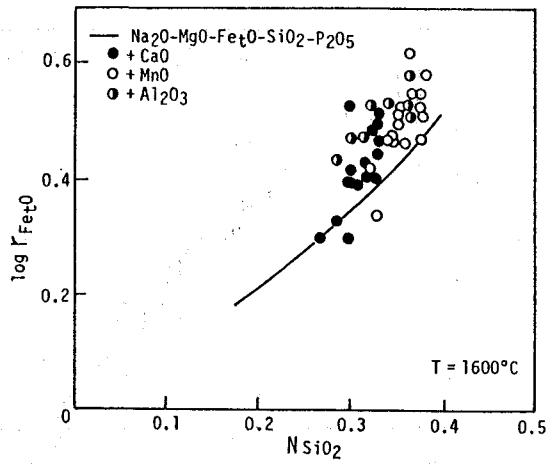


Fig. 5.6 Effects of CaO, MnO, and Al₂O₃ additions on the activity coefficient of Fe₂O.

5.4 フォスフェイトキャパシティと理論的光学塩基度の関係

最近, CaO 系スラグによる脱りん反応の平衡濃度比が Duffy and Ingram⁸⁶⁾ によって示された理論的光学塩基度 A_{th} によって整理できることが報告された⁸⁵⁾⁸⁷⁾. 本研究では, 平衡濃度比と同様な意味を持つフォスフェイトキャパシティを取り上げ, Na₂O 系スラグの理論的光学塩基度との関係について検討した.

フォスフェイトキャパシティ $C_{P_2O_4^{3-}}$ は, (5.10) 式で定義される. (5.10) 式中の P_2 および O_2 の分圧 P_{P_2} , P_{O_2} は, それぞれ (5.11), (5.12) 式の反応を利用して溶鉄中の [% P] および [% O] から求めた.

$$C_{P_2O_4^{3-}} = (\%PO_4^{3-}) / \{P_{P_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{5/4}\} \dots\dots\dots (5.10)$$

$$1/2 P_2 = \underline{P} \quad \Delta G^\circ = -29200 - 4.60T^{88)} \dots\dots\dots (5.11)$$

$$1/2 O_2 = \underline{O} \quad \Delta G^\circ = -28000 - 0.69T^{89)} \dots\dots\dots (5.12)$$

また, 理論的光学塩基度 A_{th} は, 成分 $i=1 \sim n$ からなる系の場合 (5.13) 式のように表され, (5.13) 式中のパラメータ f_i は (5.14) 式により, 電気陰性度 X_i から求めることができる⁸⁶⁾.

$$A_{th} = \sum (X_i / f_i) \dots\dots\dots (5.13)$$

X_i : 等価陽イオン分率 (equivalent cationic fraction)

f_i : 塩基度パラメーター (basicity moderating parameter)

$$f_i = 1.36 (X_i - 0.26) \dots\dots\dots (5.14)$$

X_i : Pauling の電気陰性度

Fig.5.7 は, $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系スラグについてフォスフェイトキャパシティと理論的光学塩基度の関係を示す. フォスフェイトキャパシティの値は, $10^{16} \sim 10^{19}$ の範囲であり, 理論的光学塩基度の増加にともなって上昇している. また, 温度が高いほど低下する傾向を示している. 温度 1600°C の場合について, この両者の間に直線関係が成り立つと見なして次式を求めた.

$$\log C_{\text{PO}_4^{3-}} = 23.4A_{\text{th}} + 2.48 (1600^\circ\text{C}) \dots\dots\dots (5.15)$$

図中の実線は, この関係を示したものである.

Fig.5.8 は, CaO , MnO , あるいは Al_2O_3 を添加した Na_2O 系スラグについてフォスフェイトキャパシティと理論的光学塩基度の関係を示す. なお, 図中の実線は (5.15) 式の関係を表

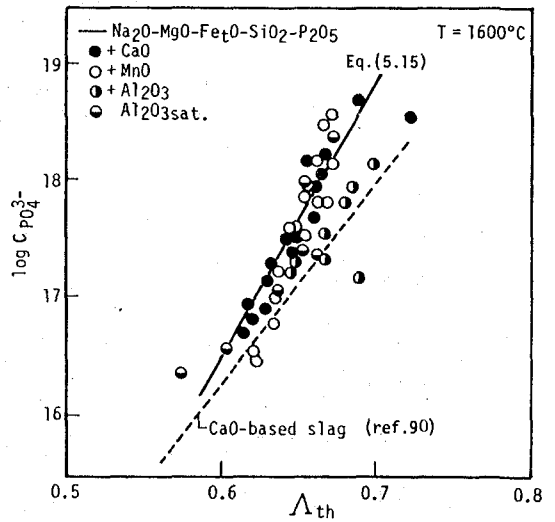
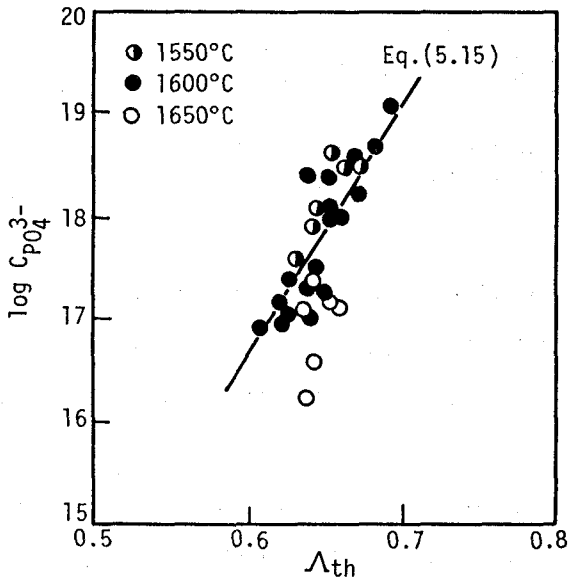


Fig. 5.7 Relation between phosphate capacity and theoretical optical basicity for the Na_2O -based slags.

Fig. 5.8 Relation between phosphate capacity and theoretical optical basicity for the Na_2O -based slags containing CaO , MnO , or Al_2O_3 .

す. CaO を含むスラグの結果は, これを含まないスラグの結果と (実線) と比較的良く一致しているが, MnO を含むスラグでは勾配が異なり, また Al_2O_3 を含むスラグの場合は明らかに実線より低い値を示している. したがって, 理論的光学塩基度による整理は, 完全なものとは言いがたい.

一方, CaO 系スラグの結果と比較検討するために, Suito ら⁶⁸⁾ の実験データから求めた

盛⁹⁰⁾の結果を同図中破線で示す。図から明らかなように、Na₂O系スラグの結果とCaO系スラグのものとは必ずしも一致していない。また、Fig.5.9は、第4章4節において付随的に得られた(MnO) / Mn分配の結果(Table 4.1-(2))を用いて次式で定義されるマンガネイトキャパティ (Manganate Capacity) を算出し、理論的光学塩基度に対して示したものであり、図中の破線は Inoue and Suito⁹¹⁾ が報告したCaO系スラグの結果を示す。

$$C_{Mn} = (\%Mn)_{in\ slag} / \{a_{Mn} \cdot a_O\} \dots\dots\dots (5.16)$$

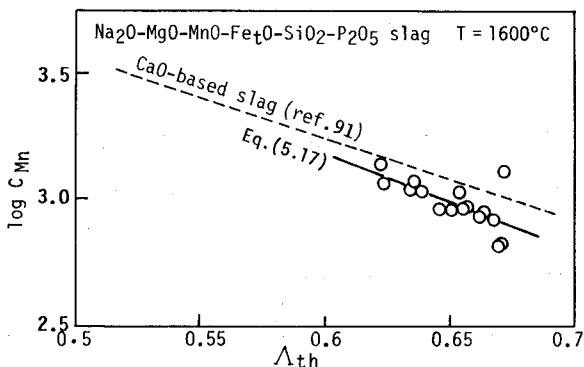


Fig. 5.9 Relation between manganate capacity and theoretical optical basicity.

この場合も明らかに、Na₂O系スラグの結果とCaO系スラグのものとは一致していない。なお、マンガネイトキャパティの算出に当り、溶鉄中成分 (Mn, P, O) の相互作用⁶⁹⁾ を考慮した。また、Na₂O系スラグのマンガネイトキャパティと理論的光学塩基度の関係は次式により表わすことができる。

$$\log C_{Mn} = -3.77 \Lambda_{th} + 5.44 (1600^\circ\text{C}) \dots\dots\dots (5.17)$$

理論的光学塩基度を用いれば、どのような系のスラグに対しても統一的に表すことができることが望ましいが、実際には必ずしもそのようになっていないようである。この理由として、スラグ中では各成分間で複雑に相互作用が働いているものと考えられるが、理論的光学塩基度にはそのような因子は考慮されていないこと、また Duffy and Ingram⁸⁶⁾ が、Pb²⁺ をプローブイオンとして固体ガラスの測定から経験的にもとめた(5.14)式の関係が、ここに示したような強塩基性のスラグ系のスラグ成分に対しても成り立つかどうか疑問なことなどが考えられ、その適用には限界があるものと思われる。

5.5 結 言

Na₂O-MgO-Fe_tO-SiO₂-P₂O₅ 系スラグと溶鉄間のりんおよび酸素の分配データをもとに、ソーダ系スラグ中の P₂O₅ および Fe_tO の活量係数を算出し、検討を加えた。また、これらの活量係数におよぼす CaO, MnO, および Al₂O₃ の影響を調べた。さらに、本系のスラグについてフォスフェイトキャパシティと理論的光学塩基度の関係を求め、CaO 系のものと対比考察した。得られた結果を要約するとつぎのようになる。

(1)算出した P₂O₅ の活量係数値は、10⁻¹⁴ ~ 10⁻¹⁸ と極めて小さく、スラグ中 Na₂O濃度の増加にともなって低下した。またこの値は、CaO の添加により低下し、Al₂O₃ の添加により上昇した。MnO は、ほとんど影響を及ぼさなかった。これらの影響を定量的に評価し、P₂O₅ の活量係数を次式のように表すことができた。

$$\log r_{P_2O_5} = -1.06 (20N_{Na_2O} + 13N_{CaO} + 4N_{MgO} + 1N_{Fe_tO} - 19N_{P_2O_5} - 40N_{Al_2O_3}) - 10.23 (1600^\circ C)$$

(2) Fe_tO の活量係数は、1~4 の範囲であり、SiO₂ 濃度の増加にともなって上昇した。また、CaO, MnO, および Al₂O₃ の添加によっても上昇することがわかった。なお、これらの活量係数値は、スラグ中の SiO₂ 濃度を一定とした場合 CaO 系スラグの値より低かった。

(3)フォスフェイトキャパシティと理論的光学塩基度の関係を求め、次式を得た。

$$\log C_{PO_4^{3-}} = 23.4 A_{th} + 2.48 (1600^\circ C)$$

なお、MnO, および Al₂O₃ を添加したスラグの結果は、必ずしもこの式の関係を満足しなかった。また、従来報告された CaO 系スラグの結果とも一致しなかった。

第6章 石灰系スラグと溶鉄間のりんの分配に 及ぼす Na_2O 添加の影響

6.1 緒言

近年、鋼材の大型化、使用環境の多様化にともなって、鋼中りん濃度の極めて低い極低りん鋼の需要が増す傾向にあり、その溶製法が希求されている。このような点を背景に、 CaO 系スラグー溶鉄間のりんの分配に対する再検討⁶⁸⁾を初めとして、 CaO 系スラグに CaO よりも強塩基性酸化物である Na_2O ¹⁵⁾⁻¹⁹⁾、 BaO ¹⁸⁾ あるいは Na_2CO_3 ²⁰⁾ を添加したスラグや Na_2CO_3 単味のフラックス²¹⁾²²⁾ などによる溶鉄、溶鋼の脱りんが試みられている。また筆者は、 Fe_2O_3 あるいは Na_2CO_3 を含む $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系フラックスによる溶鉄の脱りんを行い、この系のスラグが製鋼温度においても比較的安定で脱りに効果的であること(第2章)、また溶鉄ースラグ間のりんの分配の点で CaO 系スラグより優れていること(第4章)などを明らかにした。

本章では、このようなソーダ系フラックスの応用の一つとして、従来の石灰系スラグに Na_2O を添加した場合についてその脱りん効果を検討した。すなわち、 $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 系スラグを用いて溶鉄の脱りんを行い、 CaO 系スラグと溶鉄間のりんの分配に及ぼす Na_2O の効果について定量的検討を行った。なお検討に先立ち、 Na_2O を含まない CaO 系スラグー溶鉄間のりんの分配について明らかにした。また、本実験で得られた Na_2O の効果は、上記した従来の研究の結果と比較するとともに、先に求めた Na_2O 系スラグ中の CaO の影響(第4章3節)と対比考察した。さらに、本実験の CaO 系スラグについて、 P_2O_5 および Fe_iO の活量係数、フォスフェイトキャパシティと理論的光学塩基度の関係等を求め、検討を加えた。

6.2 実験方法

実験に用いた装置および実験手順は、第2章に示したソーダ系フラックスによる溶鉄の脱りんの場合と同様である。すなわち、底付きのアルミナ反応管を有するタンマン炉を用い、アルゴン雰囲気下、電融マグネシアるつぼ中の溶鉄に合成スラグを添加し、30~50分間脱りんを行った。なお、溶鉄試料は $\text{Fe}-0.45\text{ wt}\% \text{ P}$ 合金約 200 g を用い、合成スラグは Fig.6.1 に示す組成に調合したもの 40 g を用いた。ここで、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 系スラグは、試薬の酸化カルシウム、無水けい酸、および電解鉄粉と酸化第二鉄を等モル混合加熱して作製した FeO から合成した。また、 Na_2O の添加は、この $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 系スラグ中の CaO を Na_2O で置換することによって行った。その置換の割合は、重量比で CaO の 1/4, 1/2 とした。なおこの置換には、予め作製した $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ および試薬の $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ を主に用いたが、 SiO_2 量

の少ないスラグの場合には $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$ の反応を想定して Na_2CO_3 を使用した。すなわち、Fig.6.1 中 Slag A, B, C は Na_2CO_3 を、Slag D は Na_2CO_3 と $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ を、Slag E, G, I は $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ と $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ を、Slag F, H, J は $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ を用いて置換を行った。

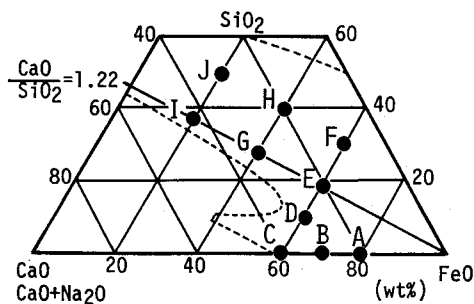


Fig. 6.1 Composition of initial slags.

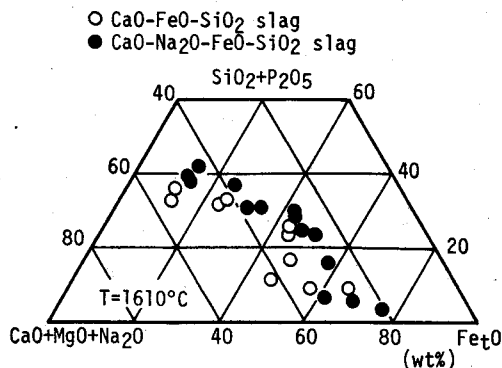


Fig. 6.2 Composition of final slags.

6.3 実験結果

実験終了時点におけるスラグおよびメタル組成を Table 6.1 に示す。また Fig.6.2 は、これらのスラグ組成を $(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{MgO}) - \text{Fe}_2\text{O} - (\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5)$ 擬三元系として示したものであり、得られたスラグ組成の範囲は広いものとなっている。なお、マグネシアるつぼの溶解によってスラグ中には MgO (3~35 wt%) が含まれている。これらの濃度は、飽和溶解度⁹²⁾まで達しているものと思われる。

Na_2O 添加の効果を示すために、Fig.6.3 は 1610°C において得られたりん分配比と初期スラグ中の Na_2O 濃度の関係を示す。得られたりん分配比は、広範囲にわたっており、 Na_2O 濃度の増加にともなって上昇している。ただし、Slag B の場合 (図中の破線) 逆の傾向を示している。これは、実験中にスラグの一部がるつぼから溢れ流出したことによる。なお、再実験を行った場合も同様な現象が起こった。このため、得られた結果はそのままデータとして解析に供した。また Fig.6.4 は、これらのりん分配比を $[\log\{(\% \text{P})/(\% \text{P})\} - 2.5 \log(\% \text{T.Fe})]$ として、実験最終時点の $[(\% \text{CaO}) + (\% \text{Na}_2\text{O})]$ に対して示したものであり、 Na_2O を含むスラグの結果はこれを含まない CaO 系スラグの結果より高く現れている。このことは、単位濃度当りで比較した場合 CaO 系スラグ中の Na_2O の方が主成分の CaO よりりん分配比の向上に寄与する程度が大きいことを示唆している。なお、図中に示した直線は、先に求めた (第

4章2節) Na₂O系スラグの場合の結果であり, 本実験結果はこれより低いところに位置している.

Table 6.1 Compositions of final slag and metal. (wt%)

Slag	Temp. [°C]	[%P]	[%O]	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe _t O	SiO ₂	P ₂ O ₅
A	1570	0.040	0.158	-	18.5	4.9	73.2	3.2	3.0
	1610	0.045	0.103	-	20.0	5.0	70.5	4.3	5.0
	1610	0.015	0.178	2.4	12.8	3.4	73.4	0.8	1.7
	1650	0.088	0.179	-	22.0	6.0	66.4	2.5	5.9
B	1570	0.015	0.122	-	29.0	4.4	55.4	2.7	6.3
	1610	0.016	0.083	-	28.4	4.9	49.8	2.9	6.5
	1610	0.013	0.137	2.4	19.2	3.6	66.0	0.7	2.1
	1650	0.039	0.152	-	27.3	6.4	54.5	3.8	6.3
C	1570	0.011	0.083	-	38.3	5.1	47.8	2.5	5.6
	1610	0.017	0.119	-	36.8	5.6	48.7	7.7	4.4
	1610	0.009	0.132	1.6	26.2	4.1	58.6	0.8	3.4
	1650	0.022	0.101	-	40.0	5.9	42.8	2.6	7.6
D	1570	0.029	0.142	-	30.3	8.8	40.2	12.5	7.8
	1610	0.033	0.169	-	28.6	7.1	48.6	12.0	4.7
	1610	0.017	0.162	5.2	18.7	6.2	51.3	10.6	4.9
	1610	0.010	0.159	9.0	13.0	5.3	54.4	8.9	5.0
	1650	0.058	0.137	-	29.9	6.7	44.5	13.0	5.9
E	1570	0.082	0.136	-	22.6	12.5	45.3	21.1	4.7
	1610	0.073	0.208	-	20.0	13.1	46.4	20.8	3.4
	1610	0.057	0.168	4.2	11.4	11.7	48.3	18.0	4.0
	1610	0.048	0.162	9.3	9.5	9.7	45.4	17.9	4.8
	1650	0.103	0.194	-	21.4	12.7	47.0	17.9	4.0
F	1570	0.250	0.129	-	10.6	23.0	48.9	25.9	2.3
	1610	0.230	0.181	-	9.8	21.9	47.7	23.1	2.0
	1610	0.198	0.157	1.3	5.2	20.8	42.6	25.5	2.3
	1610	0.189	0.162	3.3	3.7	19.8	42.3	26.1	2.5
	1650	0.272	0.156	-	10.1	25.3	48.1	25.3	1.8
G	1570	0.074	0.118	-	28.7	16.2	22.8	29.0	4.5
	1610	0.083	0.145	-	29.2	16.6	22.5	26.7	4.2
	1610	0.059	0.137	5.0	19.8	13.1	31.5	25.2	4.2
	1610	0.050	0.123	13.8	12.7	11.2	29.6	25.2	4.7
	1650	0.094	0.167	-	28.1	16.4	23.0	25.0	4.0
H	1610	0.199	0.143	-	16.0	26.0	28.3	31.7	1.8
	1610	0.213	0.110	3.0	9.2	24.6	26.2	32.6	2.4
I	1610	0.105	0.089	-	39.5	15.9	10.9	31.7	3.2
	1610	0.071	0.094	6.8	26.8	15.1	12.2	32.3	4.2
	1610	0.030	0.070	17.7	17.2	13.3	11.1	32.5	4.6
J	1570	0.332	0.054	-	22.8	31.6	14.5	39.3	1.2
	1610	0.358	0.064	-	21.8	32.3	12.9	36.2	1.2
	1610	0.276	0.071	4.1	14.6	26.5	12.3	38.4	1.6
	1650	0.360	0.072	-	21.7	35.4	13.0	37.3	0.9

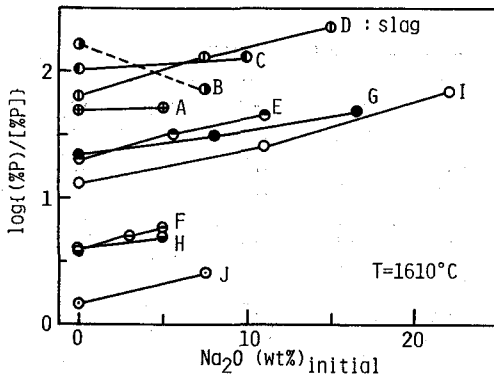


Fig. 6.3 Effect of Na₂O addition on phosphorus distribution ratio.

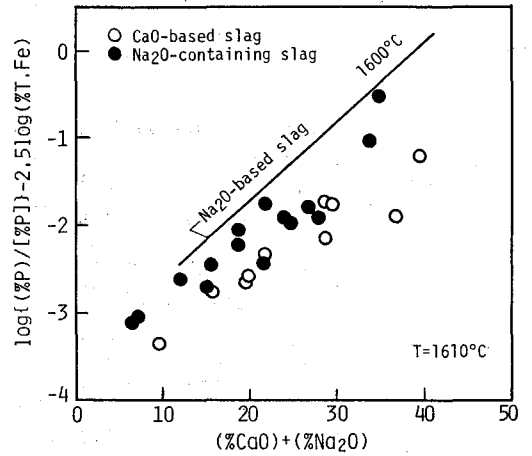


Fig. 6.4 Relation between $\log\{(\%P)/[\%P]\} - 2.5\log(\%T.Fe)$ and $(\%CaO) + (\%Na_2O)$.

6.4 りんの分配平衡

6.4.1 りん分配比

CaO系スラグと溶鉄間のりんの分配に対する Na₂O の効果を定量的に検討するために、初めに Na₂O を含まない CaO-MgO-Fe₂O-SiO₂-P₂O₅ 系スラグと溶鉄間のりん分配比について解析を行った。Fig.6.5 は、CaO-SiO₂-FeO 系スラグによる脱りん実験で得られたりん分配比について、 $\{\log\{(\%P)/[\%P]\} - 2.5\log(\%T.Fe)\}$ とスラグ中の CaO 濃度の関係を示す。各温度ともばらつきは大きいものの、りん分配比は CaO 濃度の増加にともなって上昇している。なお、図中の破線は、Healy⁶⁴⁾の結果を示したものであり、本結果は彼のものと比較的よく一致している。

Fig.6.5 に示した関係におけるばらつきをより小さくするために、MgO の寄与を考慮して、これらの結果の再整理を行った。Fig.6.6 は、Fig.6.5 における (%CaO) の代わりに $\{(\%CaO) + 0.1(\%MgO)\}$ に対して示したものであり、ばらつきの割合は減少している。なおここで、(MgO) の係数 0.1 は、 $\{(\%CaO) + \alpha(\%MgO)\}$ と置いて統計的手法により最適な α を求めた結果である。各温度についての回帰直線 (図中の直線) の傾きと切片を求め、この傾きの加重平均値を用いて切片の温度依存性を求めた。得られたりん分配比の一般式を (6.1) 式に示す。

$$\log\{(\%P)/[\%P]\} = 0.071\{(\%CaO) + 0.1(\%MgO)\} + 2.5\log(\%T.Fe) + 8260/T - 8.56 \dots \dots \dots (6.1)$$

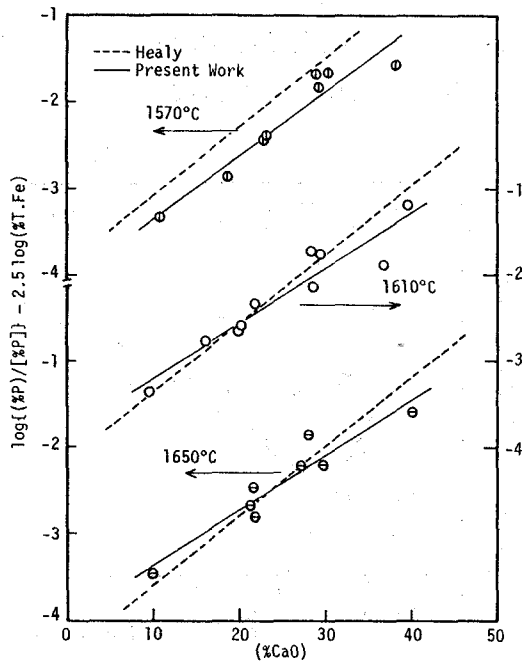


Fig. 6.5 Relation between $\log\{(\%P)/[\%P]\} - 2.5\log(\%T.Fe)$ and $(\%CaO)$.

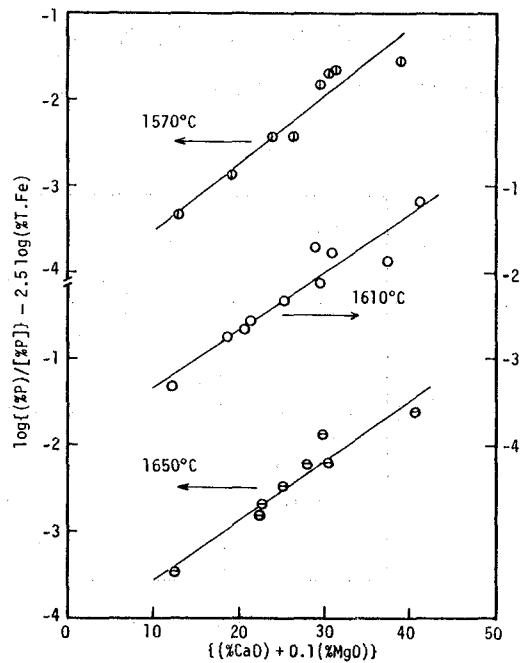


Fig. 6.6 Relation between $\log\{(\%P)/[\%P]\} - 2.5\log(\%T.Fe)$ and $\{(\%CaO) + 0.1(\%MgO)\}$.

これを、従来の結果と比較すると、(6.1)式の右辺第1項の係数0.071は、Healy⁶⁴⁾の結果0.08より小さいが、最近詳細な実験を行った Suito and Inoue⁶⁵⁾の結果0.0720とほとんど一致したものとなっている。ただし、彼らの求めたMgOの係数は0.3であり、本結果より大きい。また、(6.1)式のりん分配比の温度依存性は、Healyの結果 $22350/T$ よりかなり小さく、Suito and Inoueの値 $11570/T$ に比較的近い。Fig.6.7は、りん分配比について(6.1)式による計算値と実験値との比較を示す。広い範囲のりん分配比において、計算値は実験値と良い対応を示している。

つぎに、(6.1)式をもとにりん分配比に対する Na_2O の効果について検討した。 Na_2O を含むスラグとこれを含まないスラグのりん分配比について、Fig.6.6と同様 $[\log\{(\%P)/[\%P]\} - 2.5\log(\%T.Fe)]$ と $\{(\%CaO) + 0.1(\%MgO)\}$ の関係をFig.6.8に示す。なお図中の直線は、先に求めた(6.1)式の関係を示す。 Na_2O を含むスラグの結果(図中の大きい黒丸)は、これを含まないスラグの結果(白丸および図中の直線)より高い値を示しており、これらの大きい黒丸と直線との差が Na_2O の寄与によるものと考えられる。りん分配比に対するこの Na_2O の効果をCaO当量の形で評価するために、Fig.6.8における直線と実験点の差(Δ)とそれぞれのスラグ中の Na_2O 濃度との関係を求めた。これを、Fig.6.9に示す。 Na_2O 濃度

の増加にともなって k は増大しており、 k の Na_2O 濃度依存性が CaO 当量に対応する。図中に示した1次回帰による直線は、必ずしも原点あるいはその近傍を通過していないため、この直線の傾きと切片の両方を考慮して Na_2O の効果を評価し、 CaO 当量に対応する形として、

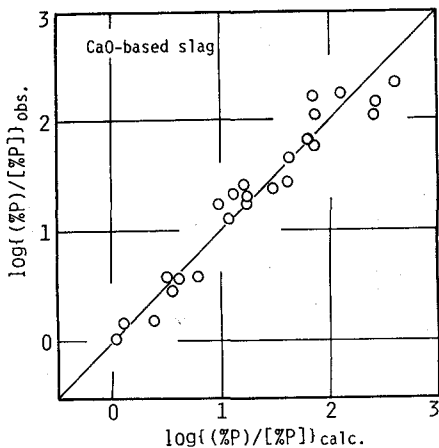


Fig. 6.7 Comparison of phosphorus distribution ratio observed and that calculated from Eq.(6.1).

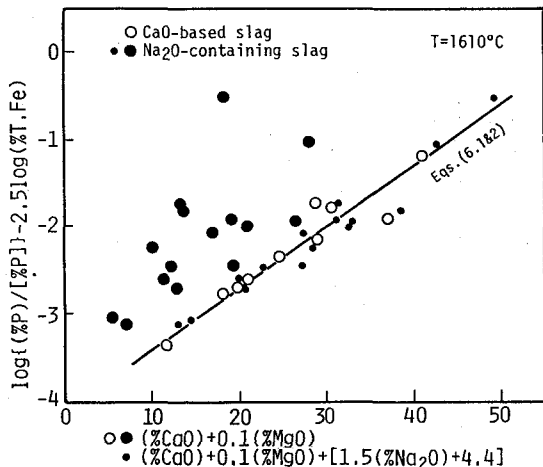


Fig. 6.8 Relation between $\log\{(\%P)/[\%P]\}-2.5\log(\%T.Fe)$ and $(\%CaO)+0.1(\%MgO)$ or that including $\{1.5(\%Na_2O)+4.4\}$ term.

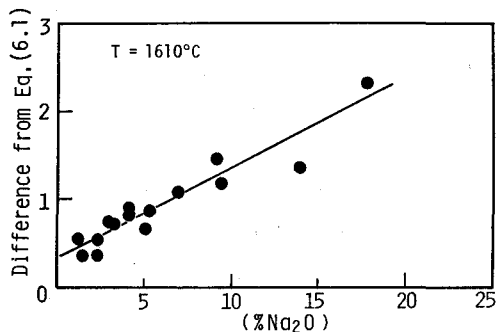


Fig. 6.9 Relation between difference from Eq.(6.1) and Na_2O content in final slags.

$\{1.5(\% \text{Na}_2\text{O})+4.4\}$ を得た。したがって、前記の (6.1) 式は $(\% \text{Na}_2\text{O})$ の項を含む次式のように発展することができた。

$$\log\{(\%P)/[\%P]\}=0.071\{(\%CaO)+0.1(\%MgO)+[1.5(\%Na_2O)+4.4]\} + 2.5\log(\%T.Fe)+8260/T-8.56 [1<(\%Na_2O)<20] \dots (6.2)$$

なお前掲の Fig.6.8 において、小さい黒丸は、 Na_2O を含むスラグの結果を $\{(\% \text{CaO})+0.1(\% \text{MgO})+[1.5(\% \text{Na}_2\text{O})+4.4]\}$ に対して再度図示したものであり、これらの小さい黒丸は

(6.1) 式および (6.2) 式の関係を表す直線と良い対応を示している。

一方, Suito and Inoue¹⁸⁾ は, りん分配比に及ぼす Na_2O の影響について同様な解析を行い, Na_2O の CaO 当量を 1.2 と決定しており, 本結果は彼らのものと必ずしも一致しなかった。

6.4.2 脱りん反応の見かけの平衡定数

前記のりん分配比についての解析は, 脱りん平衡に関する解析の一つであるが, Na_2O 系スラグの場合 (第4章2節) と同様脱りん反応の見かけの平衡定数 $k_p = (\% \text{P}_2\text{O}_5) / \{(\% \text{P})^2 (\% \text{Fe}_2\text{O}_3)^5\}$ についても解析を行い, Na_2O の影響を調べた。

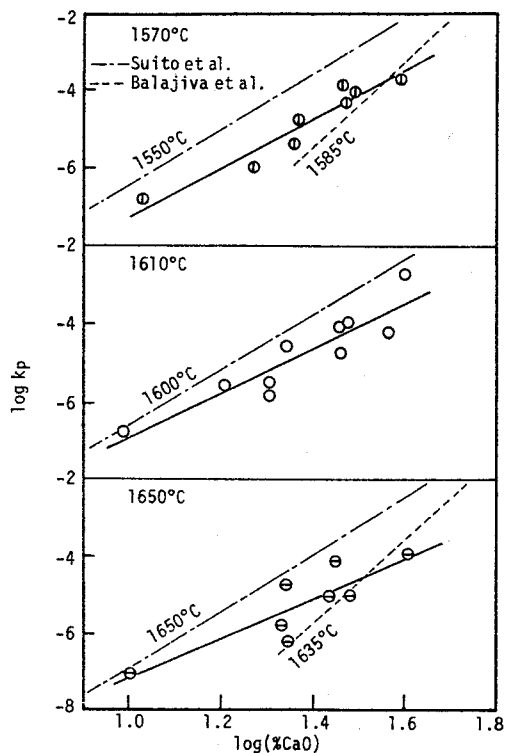


Fig. 6.10 Relation between $\log k_p$ and $\log(\% \text{CaO})$.

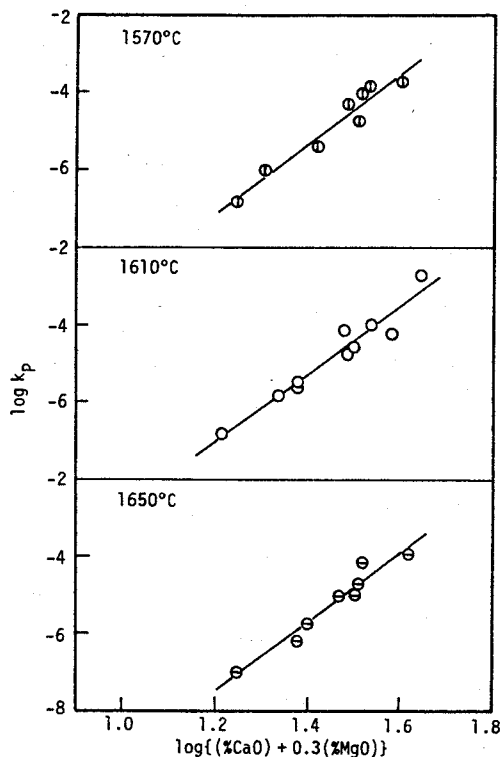


Fig. 6.11 Relation between $\log k_p$ and $\log\{(\% \text{CaO}) + 0.3(\% \text{MgO})\}$.

Fig.6.10 は, Na_2O を含まない $\text{CaO-MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系スラグの結果について $\log k_p$ と $\log(\% \text{CaO})$ の関係を示す. 図中の破線および一点鎖線は, Balajivaら⁶⁶⁾⁶⁷⁾ および Suito ら⁶⁸⁾ の結果であり, 本結果はこれらの中間に位置している. Fig.6.10 におけるばらつきをより小さくするために, MgO の寄与を統計的手法によって評価し, $\log\{(\% \text{CaO}) + 0.3(\% \text{MgO})\}$ による結果の再整理を行った. これを Fig.6.11 に示す. 各温度について回帰直線

の傾きと切片を求め、この傾きの加重平均値を用いて切片の温度依存性を求めた。得られた $\log k_p$ の一般式を (6.3) 式に示す。

$$\log k_p = 8.90 \log\{(\%CaO) + 0.3(\%MgO)\} + 18100/T - 27.49 \dots \dots \dots (6.3)$$

(6.3) 式を従来の結果と比較すると、対数項の係数は Balajiva ら⁶⁶⁾⁶⁷⁾の値 10.78 より小さく、Suito and Inoue⁸⁵⁾の 7.87 と近い。また (%MgO) の係数 0.3 は、Suito ら⁸⁸⁾⁸⁵⁾のものと同じであり、温度依存性は彼らの結果 $22240/T$ に近い。

つぎに、(6.3) 式をもとに $\log k_p$ におよぼす Na_2O の影響を検討した。Table 6.1 に示した Na_2O を含むスラグのデータを用い、りん分配比の場合と同様な方法で解析した。

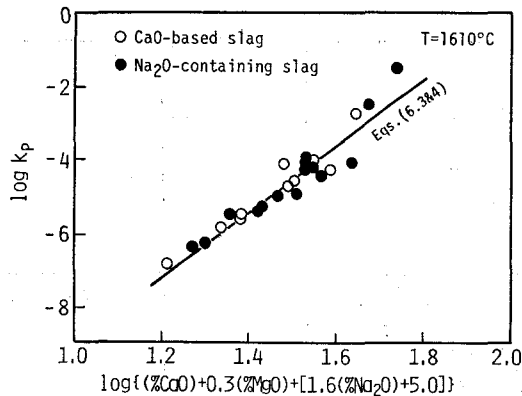


Fig. 6.12 Relation between $\log k_p$ and $\log\{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) + [1.6(\%Na_2O) + 5.0]\}$.

最終的に得られた式を (6.4) 式に示す。

$$\log k_p = 8.90 \log\{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) + [1.6(\%Na_2O) + 5.0]\} + 18100/T - 27.49 \dots \dots \dots (6.4)$$

ここで、 Na_2O の CaO 当量に相当する項は $[1.6(\% Na_2O) + 5.0]$ で示される。Fig.6.12 は、 Na_2O を含むスラグおよびこれを含まないスラグの $\log k_p$ 値と $\log\{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) + [1.6(\% Na_2O) + 5.0]\}$ の関係を示す。図中の直線は、前記 (6.3) および (6.4) 式の関係を表したものであり、両スラグの結果ともこの直線と良い対応を示している。

6.4.3 従来の結果との比較

最近、りんの分配に対する CaO 系スラグ中の Na_2O の影響についていくつかの報告がなされ¹⁵⁾¹⁸⁾⁻²⁰⁾、上記の (6.4) 式と同様に $\log k_p$ について整理が行われている。本結果も含め、これらの結果を Table 6.2 に示す。同表において、各研究者の対数項の係数は 7.87~11.29 の範

Table 6.2 Previous results on $\log k_p$ for Na_2O -containing slags.

Researchers	$\log k_p = \log \left[\frac{(\% \text{P}_2\text{O}_5)}{[(\% \text{P})^2(\% \text{Fe}_2\text{O}_3)^2]} \right]$	Remarks
Usui <i>et al.</i> ¹⁵⁾	$11.29 \log \{(\% \text{CaO}) + 0.3(\% \text{MgO}) - 0.05(\% \text{Fe}_2\text{O}_3) + 1.58(\% \text{Na}_2\text{O})\} - 20.48$	at 1600°C
Suito and Inoue ¹⁸⁾	$7.87 \log \{(\% \text{CaO}) + 0.3(\% \text{MgO}) - 0.05(\% \text{Fe}_2\text{O}_3) - 0.05(\% \text{P}_2\text{O}_5) - 1.2(\% \text{Na}_2\text{O}) + 0.9(\% \text{BaO})\} + 22.240/T - 27.124$	
Fukami <i>et al.</i> ¹⁹⁾	$15.86 \log \{(\% \text{CaO}) + 1.42(\% \text{Na}_2\text{O})\} - 27.25$	at 1600°C
Marukawa and Hirata ²¹⁾	$7.87 \log \{(\% \text{CaO}) + 0.3(\% \text{MgO}) + 1.7(\% \text{Na}_2\text{O})\} + 22.240/T - 4 \log \{(\% i)/M_i\} - 25.69$	
Hayashi <i>et al.</i> ²⁰⁾	$8.22 \log \{(\% \text{CaO}) + 0.3(\% \text{MgO}) + (\% \text{CaF}_2) - 0.05(\% \text{Fe}_2\text{O}_3) + 1.2(\% \text{Na}_2\text{O})\} - 15.56$	at 1600°C
Present work	$8.90 \log \{(\% \text{CaO}) + 0.3(\% \text{MgO}) + [1.6(\% \text{Na}_2\text{O}) + 5.0]\} + 18.100/T - 27.49$	
Kunisada and Iwai ⁹³⁾	$8.87 \log \{(\% \text{Na}_2\text{O}) + 0.7(\% \text{CaO}) + 0.1(\% \text{MgO})\} - 14.94$	Na_2O -based slag at 1600°C

の値となっており、本結果 8.90 はこれらの中間的なものとなっている。この係数の値が各式でそれぞれ異なっているため、 Na_2O の効果について絶対的な比較はできないが、($\% \text{Na}_2\text{O}$) の係数 (Na_2O の CaO 当量) は各式中の ($\% \text{CaO}$) に対して相対的に決められたものであり、ある程度比較できるものと考えられる。

本結果における値 1.6 は、Suito and Inoue¹⁸⁾ と林ら²⁰⁾ の 1.2 および深見ら¹⁹⁾ の 1.42 と比較して大きい、碓井ら¹⁵⁾ の 1.58 および丸川と平田²¹⁾ の 1.7 と近い。これらの不一致は、対象となっているスラグの組成範囲、りん、炭素などメタル成分の濃度、あるいは使用するつぼの種類など実験条件の相違によるものと思われるが、これらのデータの明記されていないものもあり、その詳細は不明である。

一方、りんの分配に対するスラグ中の CaO と Na_2O 系の相互関係について CaO 系スラグ中と Na_2O 系スラグ中の場合を比較検討するために、Table 6.2 中最下段に前章 (第 4 章 3 節) において導出した CaO を含む Na_2O 系スラグの式を示した。いま、りんの分配に対する効果を、本結果および Na_2O 系スラグの式における ($\% \text{Na}_2\text{O}$)、($\% \text{CaO}$) の係数の大きさを評価すれば、両系のスラグとも ($\% \text{Na}_2\text{O}$) の係数の方が大きく、 Na_2O の方が CaO より効果が高い (単位濃度当りの脱りん力が高い) ことが明らかである。一方、これらの係数の比は、 CaO 系スラグの場合 (本結果) $1.6/1 (=1.6)$ 、 Na_2O 系スラグの場合 $1/0.7 (=1.43)$ と両系のスラグで近い値となっている。したがって、りんの分配に対するこれらスラグ中の Na_2O と CaO の影響について相対的にみた場合 CaO 系スラグ中の Na_2O の影響は Na_2O 系スラグ中の CaO に対するものと同程度と判断される。

6.5 石灰系スラグに関する熱力学的諸量

6.5.1 石灰系スラグ中の P_2O_5 の活量係数

Turkdogan and Pearson⁸²⁾ は、 CaO 系スラグについて P_2O_5 の活量係数の対数がスラグ

成分のモル分率の1次多項式の形 ((5.4) 式) で表せることを示した. 彼らの取扱を本結果に適用し, 活量係数の式化を計るとともに Na_2O の影響を検討した. なお, 活量係数の算出法, 式の導出の手順等は先に述べた Na_2O 系スラグの場合と同様であり, 第5章2節において示した.

初めに, Na_2O を含まない $\text{CaO-MgO-Fe}_t\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系スラグについて解析を行い, P_2O_5 の活量係数を次式で表すことができた.

$$\log r_{\text{P}_2\text{O}_5} = -1.01\{15 N_{\text{CaO}} + 7 N_{\text{MgO}} + 5 N_{\text{Fe}_t\text{O}} - 1 N_{\text{SiO}_2} - 7 N_{\text{P}_2\text{O}_5}\} - 7.55 \dots \dots \dots (6.5)$$

Fig.6.13 は, 求めた活量係数の値を (6.5) 式中の { } 内の項に対して図示したものであり, 図中の直線はこの (6.5) 式に相当する. 活量係数の値は, $10^{-12} \sim 10^{-17}$ と極めて小さい. またこのような活量係数値の範囲において, 実験点と直線は良い対応を示している. なお, 温度の影響は $1570 \sim 1650^\circ\text{C}$ の範囲において明確なものではなく, (6.5) 式の温度依存性は評価できなかった.

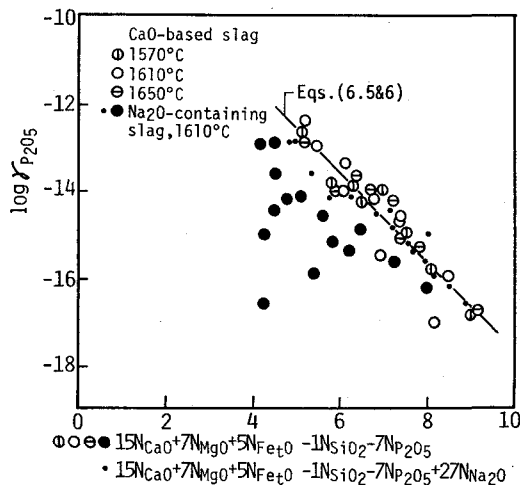


Fig. 6.13 Effect of Na_2O addition on activity coefficient of P_2O_5 .

つぎに, (6.5) 式をもとに Na_2O の影響について解析を行った. Na_2O を含むスラグの結果を, 前掲の Fig.6.13 中に大きい黒丸で示す. これらの結果は, (6.5) 式の直線より低い値を示しており, Na_2O が CaO 系スラグ中の P_2O_5 の活量を低下させることが明らかである. この Na_2O の影響を (6.5) 式と同様な形で評価し, 次式を導いた.

$$\log r_{\text{P}_2\text{O}_5} = -1.01\{15 N_{\text{CaO}} + 7 N_{\text{MgO}} + 5 N_{\text{Fe}_t\text{O}} - 1 N_{\text{SiO}_2} - 7 N_{\text{P}_2\text{O}_5} + 27 N_{\text{Na}_2\text{O}}\} - 7.55 \dots \dots \dots (6.6)$$

Fig.6.13 中小さい黒丸は, Na_2O を含むスラグの結果を, $27 N_{\text{Na}_2\text{O}}$ を付加した項 ((6.6) 式中の { } 項) の横軸に対して再度図示したものであり, (6.6) 式および (6.6) 式を示す直線と良

く一致している。

(6.6) 式におけるモル分率の係数を用いて Na_2O の影響を評価すると、 Na_2O の 27 に対して CaO は 15 であり、 Na_2O の単位モル濃度当りの P_2O_5 活量低下作用は CaO の 2 倍近く大きいものと考えられる。一方、この係数の比について従来の結果と比較すると、本結果 $27/15=1.8$ は Suito and Inoue¹⁸⁾ の結果 $33/23=1.43$ よりも大きい。この差異の程度は、先に述べた Na_2O の CaO 当量の差異 (本結果 1.6 と彼らの結果 1.2) とほぼ対応したものとなっている。

6.5.2 石灰系スラグ中の Fe_tO の活量係数

本実験で得られた溶鉄中の酸素およびスラグの分析結果をもとに、 CaO 系スラグ中の Fe_tO の活量係数を求めた。また、活量係数におよぼす Na_2O の影響を調べた。なお Fe_tO の活量係数の算出法は、 Na_2O 系スラグの場合と同様であり、第 5 章 3 節に示した。

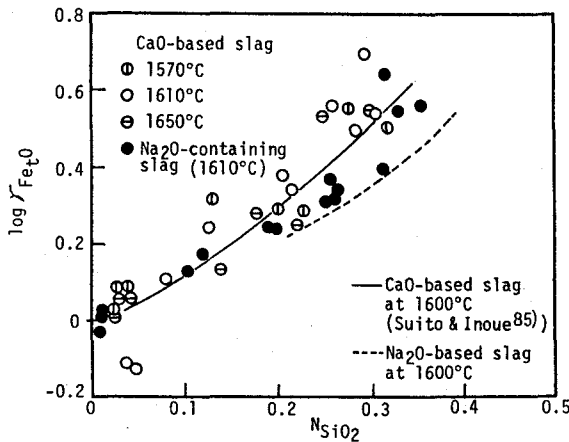


Fig. 6.14 Relation between $\log Y_{\text{P}_2\text{O}_5}$ and N_{SiO_2} .

Fig.6.14 は、得られた Fe_tO の活量係数とスラグ中の SiO_2 濃度の関係を示す。活量係数の値は、 SiO_2 濃度の増加にともなって上昇している。図中の実線は、 1600°C における Suito and Inoue⁸⁵⁾ の結果であり、 1610°C における本結果 (白丸) は彼らのものよりわずかに高い。

一方、 Na_2O を含むスラグの結果を同図中に黒丸で示す。これらの結果は、 Na_2O を含まないスラグのものより低くなる傾向を示しており、 CaO 系スラグ中の Na_2O は、 Fe_tO の活量を低下させる作用があるものと判断される。なお、図中の破線は、先に求めた Na_2O 系スラグの結果 (1600°C) であり、 Na_2O を含む CaO 系スラグの活量係数の値は、これよりも高いことが明らかである。

6.5.3 フォスフェイトキャパシティと理論的光学塩基度の関係

第5章4節において、 Na_2O 系スラグのフォスフェイトキャパシティと理論的光学塩基度の関係について検討した。本節では、 CaO 系スラグについて同様な解析を行い、検討を加えた。なお、フォスフェイトキャパシティおよび理論的光学塩基度の算出法は、 Na_2O 系スラグの場合と同様であり、第5章4節に示した。

算出したフォスフェイトキャパシティと理論的光学塩基度の関係を Fig.6.15 に示す。図中の実線は、 CaO 系スラグについて Suito ら⁶⁸⁾の実験データをもとに盛⁹⁰⁾の求めた関係 (1600°C) を示す。また破線は、前章において求めた Na_2O 系スラグの結果 ((5.15) 式) を示す。 Na_2O を含まない CaO 系スラグの結果はばらつきが大きいものの、フォスフェイトキャパシティは理論的光学塩基度の上昇にともなって上昇し、温度の上昇にともなって低下する傾向を示している。これらの結果は、盛の示した CaO 系スラグの関係とほぼ対応しており、スラグ成分の著しく相違しないスラグの場合は理論的光学塩基度による整理が可能であると判断される。

一方、 Na_2O を含むスラグの結果 (1610°C, 図中の黒丸) は、これを含まないスラグの結果および図中の直線よりも高く、また Na_2O 系スラグのものよりは低く示されており、これらの関係とは必ずしも一致していない。また、Suito and Inoue¹⁸⁾は、脱りん反応の平衡濃度比と理論的光学塩基度の間にも本結果と同様の傾向があることを報告している。このような結果から判断すると、種々の成分を含むスラグのフォスフェイトキャパシティあるいは平衡濃度比

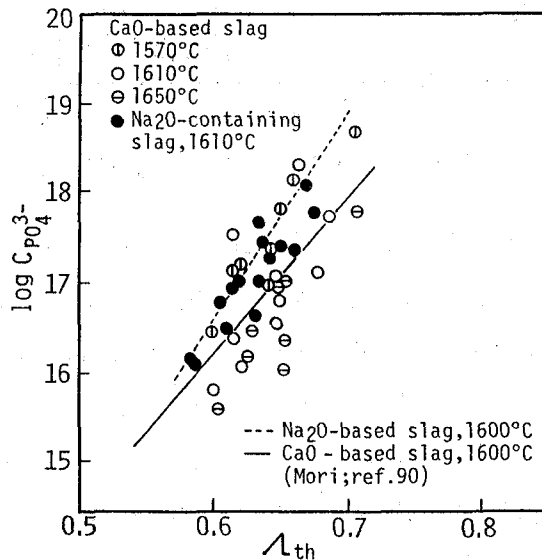


Fig. 6.15 Relation between phosphate capacity and theoretical optical basicity for slags with and without Na_2O addition.

を理論的光学塩基度によって統一的に表すことには無理があるように思われる。なお、このような点（現象）については、先に述べた MnO あるいは Al₂O₃ を含む Na₂O 系スラグの場合と全く同様であると考えられ、第 5 章 4 節において二三の考察を行った。とくに、本実験の場合 Na₂O および CaO がともに強塩基性酸化物であり、りんの分配に及ぼす Na₂O-CaO 間の相互作用は極めて大きく⁸¹⁾、無視できないように思われる。

6.6 結 言

Na₂O を含む CaO-Na₂O-SiO₂-FeO 系スラグによる溶鉄の脱りんを行い、CaO 系スラグと溶鉄間のりんの分配に及ぼす Na₂O の影響について検討した。また、Na₂O 系スラグ-溶鉄間のりんの分配に及ぼす CaO の影響と対比考察した。さらに、Na₂O を含む CaO 系スラグについて、スラグ中の P₂O₅、Fe₁O の活量係数を算出するとともにフォスフェイトキャパシティと理論的光学塩基度の関係について検討を加えた。得られた結果をまとめると次のようになる。

(1)CaO 系スラグ (CaO-MgO-Fe₁O-SiO₂-P₂O₅ スラグ) - 溶鉄間のりんの分配比は、Na₂O の添加により上昇した。この Na₂O の効果を CaO 当量の形で評価し、りん分配比および脱りん反応の見みかけの平衡定数 ($k_p = (\% P_2O_5) / \{[\% P]^2 (\% Fe_1O)^5\}$) を次式で表すことができた。

$$\log \{(\% P) / [\% P]\} = 0.071 \{(\% CaO) + 0.1(\% MgO) + [1.5(\% Na_2O) + 4.4]\} \\ + 2.5 \log (\% T.Fe) + 8260/T - 8.56$$

$$\log k_p = 8.90 \log \{(\% CaO) + 0.3(\% MgO) + [1.6(\% Na_2O) + 5.0]\} + 18100/T - 27.49$$

(2)りんの分配に対するスラグ中の CaO と Na₂O の相対的な影響について検討した結果、CaO 系スラグ中の Na₂O の影響は Na₂O 系スラグ中の CaO に対するものと同程度であることがわかった。

(3)CaO 系スラグ中の P₂O₅ の活量係数は、Na₂O の添加によって低下した。また、これをスラグ成分の濃度の 1 次多項式として、次式のように表すことができた。

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1.01 \{15 N_{CaO} + 7 N_{MgO} + 5 N_{Fe_1O} - 1 N_{SiO_2} - 7 N_{P_2O_5} + 27 N_{Na_2O}\} - 7.55$$

また、Fe₁O の活量係数は、SiO₂ 濃度の増加にともなって上昇し、Na₂O 添加によって低下することがわかった。

(4)Na₂O を含む CaO 系スラグ、およびこれを含まない CaO 系スラグについてフォスフェイトキャパシティと理論的光学塩基度の関係を求め比較検討した結果、これら両スラグの関係は必ずしも一致しなかった。また、Na₂O 系スラグのものとも一致せず、このようなスラグの

フォスフェイトキャパシティ理論的光学塩基度によって統一的に表すことには無理があるものと考えられた。

第7章 ソーダ系フラックスによる溶融 Fe-C 合金の脱りん

7.1 緒言

鋼材の高級化にともなって、鋼中りん濃度を従来以上に低い濃度域まで低下させる必要が生じてきている。これに対処する精錬プロセスの一つとして溶鋼の二次精錬は、製品に直接結びつく最終の仕上げ段階でもあり、最も効果的なものと考えられる。また、このような点から、最近種々のフラックスを用いた溶鋼あるいは溶鉄の脱りんに関する研究が行われている^{15)~22)}。

本研究では、溶鋼の二次精錬における脱りん剤として Na₂O 系フラックスの適用を意図し、より溶鋼に近い状態として溶融 Fe-C 合金を取り上げた。すなわち、製鋼温度においても比較的安定なけい酸ナトリウム (Na₂O·SiO₂) を主とする Na₂O-SiO₂-Fe₂O₃ 系および Na₂O-SiO₂-Na₂CO₃ 系フラックスを用いて溶融 Fe-C (0~0.9 wt% C) 合金の脱りんを行い、脱りに及ぼす溶鉄中の炭素、フラックス組成、温度などの影響を調査した。また、従来報告されたソーダ灰による溶銑の脱りん結果¹⁰⁾¹¹⁾と比較検討した。

7.2 実験方法

本実験に用いた装置および実験手順は、第2章に示した溶鉄の脱りんの場合と同様である。すなわち、アルゴン雰囲気下マグネシアるつぼ中の溶融 Fe-C-P 合金約 250 g に合成フラックス 30 g を添加し、脱りん実験を行った。本実験の実験条件および実験に用いたメタル、フラックス組成を Table 7.1 に示す。鉄試料は、予め電解鉄、りん化鉄、および塊状黒鉛を真空溶解して作製した Fe-0.1 wt%P および Fe-0.1 wt%P-4 wt%C を目的の合金組成になるよう

Table 7.1 Experimental conditions.

Metal	Fe-0.1%P-0~0.9%C	250 g/run
Flux	Na ₂ O·SiO ₂ -10% Fe ₂ O ₃ (NS10F)	30 g/run
	20% (NS20F)	
	30% (NS30F)	
	40% (NS40F)	
	50% (NS50F)	
	Na ₂ O·SiO ₂ -47%Na ₂ CO ₃ (NS47N)	
Temperature	1500~1650°C	
Reaction time	20 min (NS-F)	
	15 min (NS-N)	
Crucible	MgO (40 mmφ×60 mmH.)	

(): sign of slag

に配合した。また、フラックスの主成分となる $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ は、試薬の Na_2CO_3 と SiO_2 をモル比で 1 : 1 の割合で混合し、黒鉛るつぼ中で加熱溶解して作製した。実験に用いたフラックスは、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ を粉砕したものと試薬の Fe_2O_3 あるいは Na_2CO_3 を目的組成に配合した。

鉄試料の分析については、りんをモリブデン青吸光光度法、炭素を赤外線吸収測定法により行った。また、一部のスラグについて X 線回折法による同定を行った。

7.3 実験結果および考察

7.3.1 脱りんに及ぼす溶鉄中炭素の影響

7.3.1.1. 脱りん反応に及ぼす炭素濃度の影響

先に報告した、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ に酸化剤として Fe_2O_3 を種々の割合で添加したフラックスによる溶鉄の脱りん実験の結果から、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2-20 \text{ wt}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ フラックス (記号 : NS 20 F) を用いた場合に、製鋼温度におけるスラグの安定性、脱りん率、および脱りん速度など種々の点で優れていることが明らかになったので、まずこのフラックス NS 20 F を用いて脱りに及ぼす溶鉄中炭素 (C) の影響を調べた。

実験温度 1600°C で、初期炭素濃度を 0~0.9 wt% の範囲で変化させた場合の脱りんの進行状況を Fig.7.1 に示す。なお、同図中には破線で炭素濃度の変化もあわせて示した。溶鉄中に炭素がほとんど存在しない場合はフラックス添加から約15分間で一定値 (最低りん濃度) となるのに対し、C が存在する場合は初期の脱りん速度が極めて大きくなっている。また、得られた最低りん濃度は炭素濃度の増加とともに高くなり、復りんの程度も大きくなっている。なお、脱りん反応と並行して脱炭反応が生じており、炭素濃度は実験中に低下している。

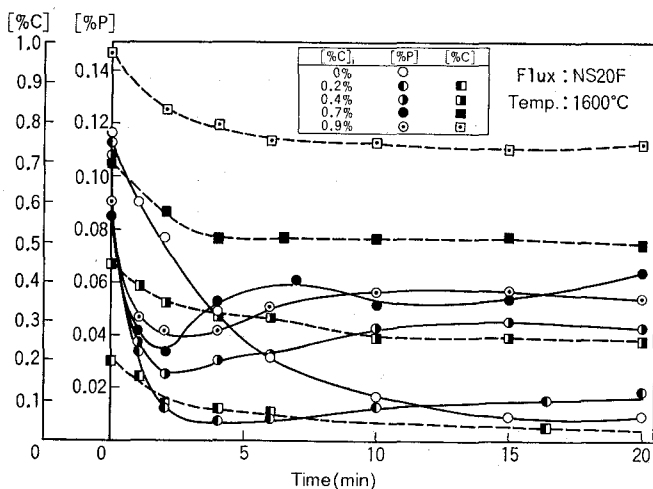


Fig. 7.1 Changes of phosphorus and carbon content during runs at various initial carbon content in

つぎに、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2-47\text{ wt}\% \text{Na}_2\text{CO}_3$ フラックス（記号：NS 47 N）を用いた場合についての結果を Fig.7.2 に示す。なお、このような Na_2CO_3 を含む Na_2O 系フラックスは、添加した Na_2CO_3 が直接脱りんに作用すると同時に溶鉄を酸化し、高い脱りん率を示すこと（第2章）から本実験においても Na_2CO_3 をモル比で 0.5 含む NS 47 N を使用した。このフラックスによる脱りんでは、初期炭素濃度が 0 の場合でも脱りん速度は大きく、得られる最低りん濃度も低くなっている。また、C が存在する場合の脱りん速度はより一層大きくなるが、得られる最低りん濃度は NS 20 F の場合と同様初期炭素濃度の高い場合ほど高くなっている。なお、脱炭反応も同じく起こっている。

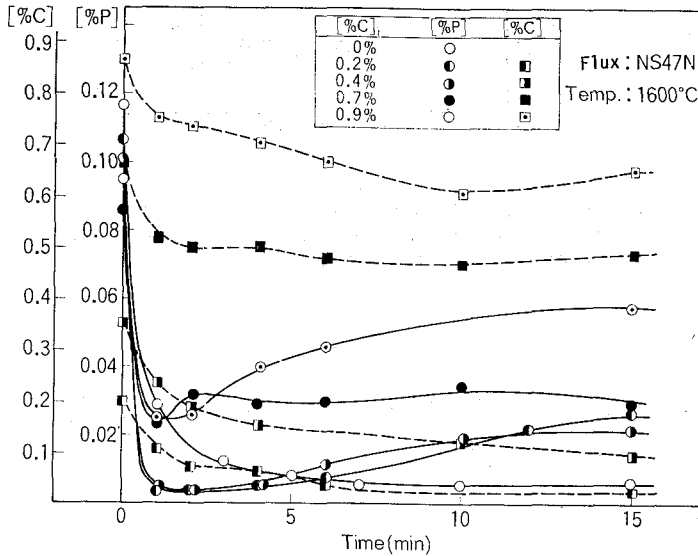


Fig. 7.2 Changes of phosphorus and carbon content during runs at various initial carbon content in liquid iron.

このような NS 20 F, NS 47 N を用いた脱りん実験の結果から、脱りん率におよぼす C の影響を Fig.7.3 (a) に示す。また、Fig.7.3 (b) には脱りんと同時に起こる脱炭量 ($-\Delta$ [%C]) を示す。なお、図の横軸は初期の炭素濃度を用い、脱りん率は脱りん過程で得られた最低りん濃度から求めた最高値 (best value; 実線) と実験終了時における値から求めた最終値 (final value; 破線) の両方を示している。

脱りん率の最高値は NS 20 F, NS 47 N とともに初期の炭素濃度が低い場合には 90~95% と高い値になっており、C の存在しない場合の結果とほぼ一致している。しかし、炭素濃度が 0.2~0.3 wt% より高い場合には初期炭素濃度が高くなるにともなって脱りん率は低下している。

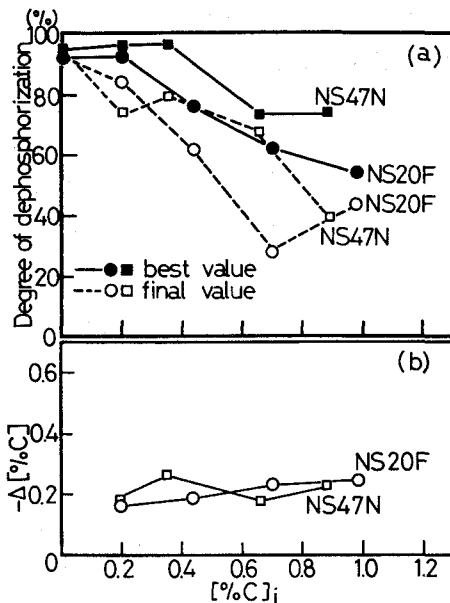
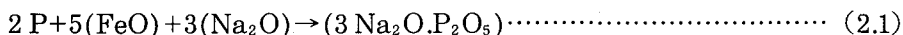


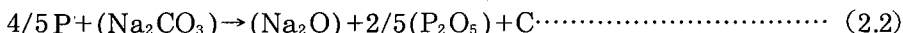
Fig. 7.3 Effect of initial carbon content on the degree of dephosphorization (a) and amount of decarburization, $-\Delta[\%C]$ (b).

本実験における脱りんは、第2章に示したようにつぎの反応で進行しているものと考えられる。

NS 20 F による場合；



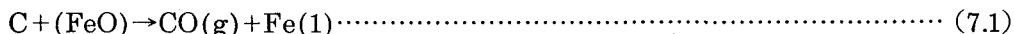
NS 47 N による場合；



また添加した Na_2CO_3 は、(2.3) 式の反応で溶鉄を酸化し、生じた FeO によって (2.1) 式の脱りん反応にも寄与しているものと考えられる。

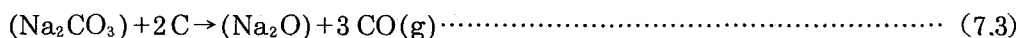
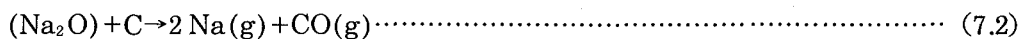


また、脱りん反応と並行して生じる脱炭反応については、その主要なものとして次の反応が考えられる。



したがって、脱りん率におよぼす炭素濃度の影響についてはつぎのように考えられる。すなわち、炭素濃度が低い場合には、添加したフラックス中の Fe_2O_3 、あるいは Na_2CO_3 による溶鉄の酸化にもとづく (7.1) 式の脱炭反応により反応界面および溶鉄中の炭素は低下し、脱りん

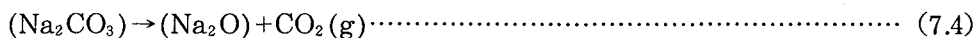
反応に対する系の酸素ポテンシャルは \underline{C} が存在しない場合と同程度に高く保持されるため、(2.1) あるいは (2.2) 式の脱りん反応が低りん濃度まで進行したものと考えられる。しかし、初期の炭素濃度が高い場合には、Fig.7.2 から明らかなように、脱炭反応が生じても溶鉄中の炭素濃度は高く保持されており、反応系の酸素ポテンシャルは低く抑えられるため (2.1) あるいは (2.2) 式の脱りん反応は十分進行しなかったものと考えられる。また、炭素濃度が高い場合には、つぎのような $\text{Na}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{CO}_3$ の \underline{C} による還元反応が活発に起こっていることが考えられ、これも脱りん率低下の一因となっているものと思われる。



また、Fig.7.3(a) において 47 wt% Na_2CO_3 を含む NS 47 N の場合の方が 20 wt% Fe_2O_3 を含む NS 20 F の場合より高脱りん率となっているが、これはつぎのような理由によるものと考えられる。

① NS 47 N では (2.2) 式の反応により、 Na_2CO_3 が直接脱りんに寄与すること。

② NS 47 N の場合、 Na_2CO_3 が次式のように解離すると塩基度 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$) は NS 20 F の場合より高くなること。

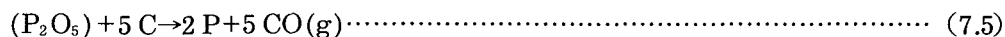


③ 後述する脱炭速度の結果から、NS 47 N の酸化力は NS 20 F の酸化力より大きいこと。

一方、実験終了時における脱炭量は、Fig.7.3(b) から明らかなように、両フラックスとも初期炭素濃度に対してはほぼ同程度となっており、本実験の条件下では添加した Fe_2O_3 あるいは Na_2CO_3 は脱りん反応以外ほぼ全量脱炭反応に消費されたものと思われる。なお、NS 20 F の場合にやや右上りの傾向がみられるが、これは (7.2) 式、および後述の (7.5)、(7.6) 式に示す反応による脱炭量も加味されたものと考えられる。

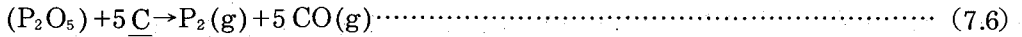
7.3.1.2 復りんおよび気化脱りん反応

本実験では、初期りん濃度を約 0.1 wt% と一定にしているため、Fig.7.3(a) の脱りん率は脱りん後のりん濃度と対応しており、脱りん率の最高値と最終値の差は復りん量に相当するものと考えられる。この復りん量は、炭素濃度が高いほど多くなっており、次の復りん反応が生じているものと考えられる。



なお、前記 (7.2)、(7.3) 式の \underline{C} との反応も塩基度低下として復りんに関与しているものと考えられるが、その程度は明らかでない。

また、炭素濃度の高い場合、実験後のスラグ量はわずかであったが、この残存物質を X 線回析法によって同定したところ、 $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ のみ検出され P_2O_5 の化合物は確認できなかった。一方、反応管の排ガスを純水を入れた捕集びんに通し、この液を鋼中りんの分析法と同様な方法で処理したところりんの存在が確認された。したがって、本実験では (7.5) 式の復りん反応と同時に、次のような気化脱りんの反応が生じていることが明らかである。



ただし、本実験においてりんの収支を調べたところ、初期りん量に対して最終時の鉄中のりん量とガス相への移行したりん量の和は一致しておらず、実験中に気化したりんを必ずしもすべて捕集していないことは明らかで、この現象に関する定量的な検討はできなかった。

7.3.1.3 脱りん速度

本実験では、C の存在する場合に脱りん速度が急激に大きくなったことから、脱りん速度についても検討を行った。

Fig.7.1, 7.2 に示した脱りん、脱炭両曲線から求めた脱りん速度および脱炭速度を初期の炭素濃度に対して図示するとそれぞれ Fig.7.4(a), (b) のようになる。ここで、これらの速度は、

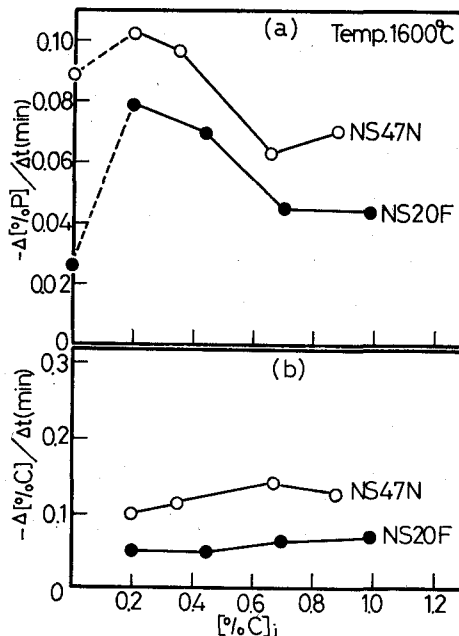


Fig. 7.4 Effect of initial carbon content in liquid iron on the rate of dephosphorization (a) and decarburization (b).

初期の炭素濃度以外の実験条件はどの場合も同じであることから、実験初期の1分当りのりん濃度減少量 ($-d(\%P)/min$) で表わした。

NS 20 F の場合、溶鉄中に炭素が 0.2 wt% 存在すると脱りん速度はこれを含まない場合の結果と比較して約3倍大きくなっており、C が脱りん速度を増加させることは明らかである。これは前記の脱炭反応 (7.1) 式により発生する CO ガスによるスラグ-溶鉄界面およびスラグ相のかく拌作用に起因するものと考えられる。しかし、初期の炭素濃度が 0.2 wt% 以上の場合には NS 20 F, NS 47 N とともに炭素濃度の増加とともに脱りん速度は減少している。これは、C の増大が前述したように反応系の酸素ポテンシャルを下げることから脱りん反応の駆動力が小さくなり脱りん速度は減少したものと考えられる。また、両フラックスを比較した場合、NS 47 N の方が C の高低にかかわらず脱りん速度は大きくなっている。Na₂CO₃ を含むフラックスでは脱りん率の比較において述べたように、理由①~③による脱りん反応の駆動力の増大が脱りん速度の上昇にも寄与しているものと考えられる。

一方、脱炭速度は、本実験の炭素濃度範囲において両フラックスとも初期炭素濃度に依存せずほぼ一定値を示しており、NS 47 N の方がその値は大きい。これは、NS 47 N の酸化力が NS 20 F より大きいことを表わしており、後述の Fe₂O₃ 量の影響を調べた実験結果から、脱炭速度に対して 47 wt% Na₂CO₃ (NS 47 N) は 30 wt% Fe₂O₃ (NS 30 F) に相当することが明らかとなった。また、脱りん速度に対して、この NS 47 N は 40~50 wt% Fe₂O₃ を添加したフラックスに相当し、30 wt% Fe₂O₃ (NS 30 F) による脱りん速度より大きいことから、前述のように Na₂CO₃ の精錬作用は溶鉄の酸化作用に加えて直接脱りん反応に寄与することが本結果からも明らかである。

7.3.2 脱りに及ぼすフラックス中への Fe₂O₃ 添加の影響

初期炭素濃度を 0.4 wt% と一定にし、Na₂O.SiO₂ に添加する Fe₂O₃ 量を 10 wt% から 50 wt% まで変えて脱りん実験を行った。この際のりんおよび炭素濃度の経時変化をそれぞれ Fig. 7.5, 7.6 に示す。両図より明らかなように、脱りん反応と脱炭反応が同時に進行しており、添加 Fe₂O₃ 量の増加にともなって P, C とも低下する傾向を示している。これらの結果を脱りん率、および脱炭率で示すと Fig. 7.7(a), および (b) のようになる。なお、Fig. 7.7(a) には C の存在しない場合の結果もあわせて示した。

添加 Fe₂O₃ 量が 40 wt% までの範囲において、C の存在しない場合は 80% 以上の高い脱りん率が得られているが、C の存在する場合 (0.4 wt% C) はこれより低い。これは、前述したように C による反応系の酸素ポテンシャル低下にもとづくものと考えられる。しかし、添加

Fe₂O₃ 量が 40 wt% 以上ではこの関係は逆転しており、炭素濃度 0.4 wt%, 50 wt% Fe₂O₃ 添加の場合脱りん率95%が得られ、Cの存在しない場合の最高値(20 wt% Fe₂O₃ 添加で脱りん率92%)より好結果となっている。この理由として、Cの存在下で添加 Fe₂O₃ 量が増加す

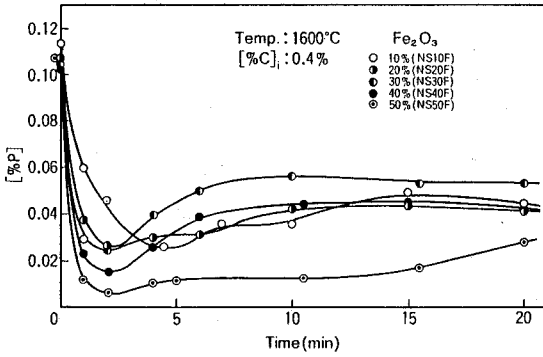


Fig. 7.5 Change of phosphorus content in liquid iron during runs.

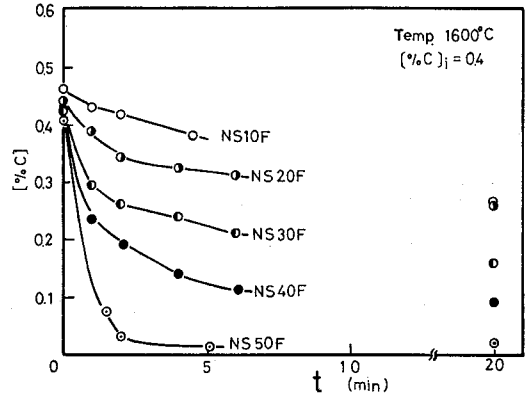


Fig. 7.6 Change of carbon content in liquid iron during runs.

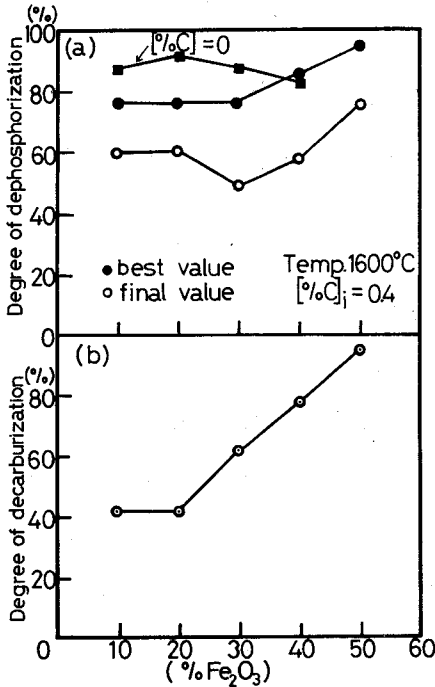


Fig. 7.7 Effect of Fe₂O₃ content in flux on the degrees of dephosphorization (a) and decarburization (b).

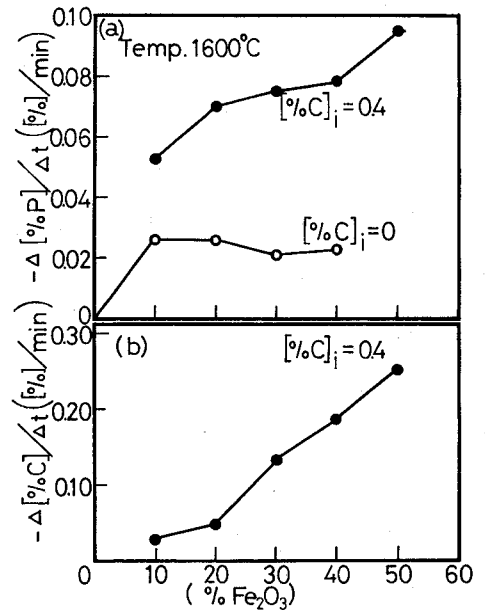


Fig. 7.8 Effect of Fe₂O₃ content in flux on the rates of dephosphorization (a) and decarburization (b).

ると脱炭量が増え (Fig.7.6), 炭素濃度が低下すること, また Fe_2O_3 による脱炭反応が吸熱反応であるため, 実験初期にスラグ-溶鉄界面および両相の温度低下を招くことなどが考えられ, 脱りんに有利な条件が得られたものと思われる。

また, 脱りん率において, 最高値と最終値の差は復りん量に対応しており, この差は Fe_2O_3 量の多少にかかわらずほぼ同程度となっている。 Fe_2O_3 量の増加にともなって脱炭率が増加していることから, 炭素濃度の減少によって (7.5) 式に示した復りん反応が生じにくくなり, 復りん量は減少することが予想されるが, 本結果ではそのような傾向を示していない。この点については不明であり, より詳細な検討が必要である。

一方, 初期の脱りん速度に及ぼす Fe_2O_3 添加量の影響を Fig.7.8(a) に示す。また Fig.7.8 (b) には同時に生じる脱炭反応の速度を示す。なお Fig.7.8 (a) 中には $\underline{\text{C}}$ の存在しない場合の結果もあわせて示した。 Fe_2O_3 量に対して, $\underline{\text{C}}$ の存在しない場合脱りん速度はほぼ一定であるのに対し, $\underline{\text{C}}$ (0.4 wt%) が存在するとその値が極めて大きくなり, Fe_2O_3 量の増加にともなって上昇している。 $\underline{\text{C}}$ の存在下で Fe_2O_3 量が増加すると, 脱炭反応による CO ガスのかく拌作用が増大すること, またスラグの酸素ポテンシャルが高くなり脱りん反応の駆動力が増大することなどによって脱りん速度は上昇したものと考えられる。なお, 脱炭速度は添加 Fe_2O_3 量に対してほぼ直線的に増加しており, 本実験に使用したフラックスが添加 Fe_2O_3 量に応じて高い酸素ポテンシャルを有していたことが明らかである。

7.3.3 脱りんに及ぼす温度の影響

NS 20 F および NS 47 N のフラックスを用い, 初期の炭素濃度が 0.4, 0.7, 0.9 wt% の場合について脱りんに及ぼす温度の影響を調べた。その一例として, NS 20 F を用い初期炭素濃度 0.4 wt% の場合の結果を Fig.7.9 に示す。なお, 同図には炭素濃度の変化もあわせて示した。

脱りん反応は温度の低い場合の方が良く進行しており, 復りん反応が起きる時期も遅くなっている。なお, この際の炭素濃度は 1550, 1600, 1650°C の各温度ともほぼ同様に变化しており, 脱炭の温度依存性は非常に小さいことが明らかである。

Fig.7.9 に示した結果も含め, 本実験から得られた脱りん率 (最高値) に対する温度の影響を Fig.7.10 に示す。なお, 同図中には従来報告されたソーダ灰による溶銑の脱りん結果¹⁰⁾¹¹⁾ も示した。同図において, NS 20 F による $\underline{\text{C}}$ の存在しない場合の結果 (□印) および丸川ら¹¹⁾ のソーダ灰による未脱酸溶鋼 ($\underline{\text{C}} < 0.05$ wt%) の脱りん結果 (●印) のように炭素濃度が低い場合には高い脱りん率が得られ, その温度依存性は小さいことが明かである。しかし, 0.4~0.9 wt% C と炭素濃度が高い場合には温度の影響は大きく, また同一炭素濃度では温度の低

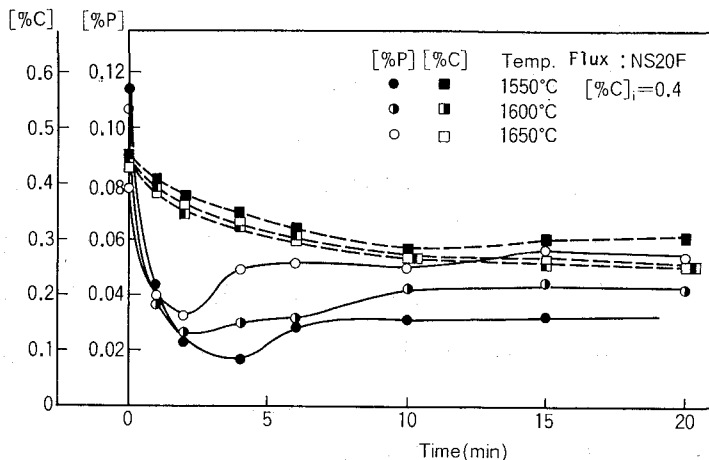


Fig. 7.9 Changes of phosphorus and carbon content during runs at various temperature.

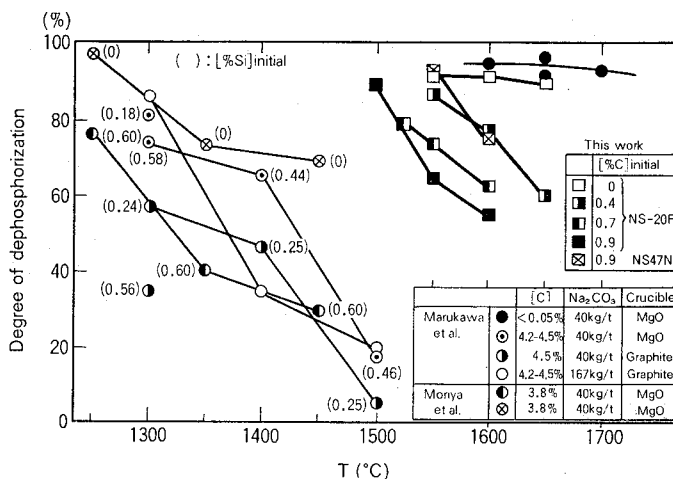


Fig. 7.10 Effect of temperature on the degree of dephosphorization.

い場合ほど高い脱りん率が得られている。なお、NS 47 N の場合も同様な傾向を示している。

一方、本結果の脱りん率の温度依存性はソーダ灰による溶銑の脱りん結果とほぼ一致しており、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ 基のソーダ系フラックスを用いた本実験の場合もソーダ灰処理における脱りんの温度因子をある程度適用できるものと考えられる。すなわち、本実験における温度の影響については、脱りん反応の熱力学的要因に加えて、温度上昇にともなって (7.2), (7.3) 式で示した C による Na_2O あるいは Na_2CO_3 の還元反応が活発になるため脱りん反応が十分に進行しなかったものと思われる。

また、以上の検討から、ソーダ系フラックスによる溶鋼の脱りんにおいて、炭素濃度が増加すると溶鋼の融点が下りより低温で脱りん処理できる有利な点と、前述した C の影響による

不利な点とが相殺し合うことになり、溶鋼中の炭素濃度に応じた低い脱りん処理温度を設定すれば、 $C > 0.4 \text{ wt\%}$ の溶鋼についても炭素濃度の高低にかかわらず高い脱りん率を得ることができるものと判断される。

7.3.4 ソーダ系フラックスと溶鉄中成分との反応

本実験におけるソーダ系フラックスと溶鉄中成分 (P , C , および $Fe(1)$) との反応について、その概略的な反応経路を Fig.7.11 に示す。これらの反応のうち主要なものについては既に記述したが、その特徴をまとめると次のようになる。

- ①脱りん、脱炭反応が同時に生じる。
- ②生成された P_2O_5 は C により還元され、復りんおよび気化脱りん反応が起きる。
- ③ Na_2O は C により還元され、 Na ガスとして蒸発する。
- ④フラックス中の Na_2CO_3 は直接 P と反応する。

また、図中の反応はほぼ同時に逐次反応として生じていることが考えられ、その内容は複雑である。したがって、全反応系についてより定量的な検討をするためには個々の反応に関する情報が必要であり、今後これら個々の反応について基礎的な研究を行う必要があると考えられる。

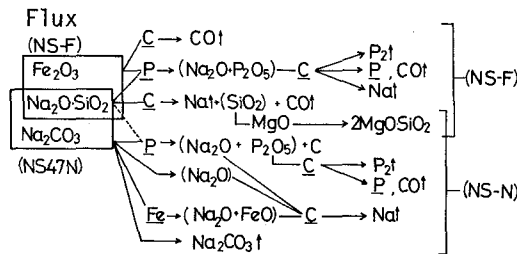


Fig. 7.11 Schematic reaction processes in the dephosphorization of molten steel by the Na_2O -based slag.

7.4 結 言

$Na_2O.SiO_2 - Fe_2O_3$, および $Na_2O.SiO_2 - Na_2CO_3$ フラックスを用いて溶融 $Fe-C$ 合金の脱りん実験を行ない、脱りに及ぼす溶鉄中の炭素濃度、フラックス組成、および温度の影響について調査した。また、ソーダ灰による溶鉄の脱りん結果と比較検討した。その結果を要約すると次のようになる。

- (1)炭素濃度が $0.2 \sim 0.3\% \text{ wt}$ 以下の場合、脱りに及ぼす溶鉄中炭素の影響は小さかった。しかし、この濃度以上では炭素濃度の増加にともなって脱りん率は低下した。ただし、 C 存在

下での脱りん速度は、脱炭反応にもとづく CO ガスのかく拌作用によって上昇した。

(2)溶鉄中の炭素による復りん反応が起こり、炭素濃度の上昇にともなって復りん量は増加した。また、気化脱りん反応も起こっていることが確認された。

(3)フラックスの Fe_2O_3 添加量を増すとスラグの酸素ポテンシャルが上昇し、脱りん率および脱りん速度はともに増大した。同時に、脱炭量、脱炭速度も増大した。

(4)脱りに及ぼす温度の影響は大きく、高温ほど Na_2O 、 Na_2CO_3 の C による還元反応が活発になり、脱りん率は低下した。また、脱りん率の温度依存性は、従来報告されたソーダ灰による溶銑の脱りん結果とほぼ一致した。

第8章 ソーダ系フラックスによる溶融 Fe-Cr-C 合金の脱りん

8.1 緒 言

ステンレス鋼の量産化が進むにともない原料面からその脱りんが重要なものとなってくる事が予想され、また現在においても材料特性の点から低りんステンレス鋼の溶製法が希求されている。このような点から種々のフラックスを用いたステンレス粗溶鋼あるいはステンレス溶鉄の脱りん法が各所で研究され、すでいくつか報告されている。すなわち、還元脱りん法として Ca-CaF₂ 系³⁷⁾、CaC₂-CaF₂ 系³⁶⁾³⁸⁾⁻⁴⁰⁾、および CaC₂⁴¹⁾ などがあり、また酸化脱りん法として CaO-ハロゲン化物系²³⁾⁻²⁷⁾、Li₂CO₃-CaO-CaF₂-FeO 系³¹⁾、BaO-BaCl₂-Cr₂O₃ 系²⁸⁾²⁹⁾³⁵⁾、BaO-BaF₂-Cr₂O₃ 系³⁰⁾、Na₂CO₃-, K₂CO₃-ハロゲン化物系³²⁾³⁴⁾ などのフラックスが用いられている。

一方、筆者は先にけい酸ナトリウムを主とするソーダ系フラックスを溶鉄の脱りに適用し、この系のフラックスが強力な脱りん作用と高温でのスラグ安定性を示すこと(第2章)、また溶鋼に適用した場合脱炭反応と並行して脱りん反応が生じること(第7章)を明らかにした。

本実験では、このような特徴を有するけい酸ナトリウムを主とするソーダ系フラックスを高クロム溶鉄(溶融 Fe-Cr-C 合金)の脱りに適用し、脱りに及ぼすフラックス組成、溶鉄中の炭素およびクロム濃度、温度などの影響について調査検討した。また、溶鉄-スラグ間のりんおよびクロムの分配比、スラグのフォスフェイトキャパシティについても検討を加えた。

8.2 実 験 方 法

実験は、Fig.8.1 に示す黒鉛を誘導発熱体とする高周波加熱装置を用いて行った。またるつぼは、電融マグネシアるつぼ(内径:50 mm, 高さ:100 mm)を用いた。鉄試料は、あらかじめクロムおよび炭素濃度の異なる各種の合金(Cr≤27 wt%, C≤6 wt%, P=0.04 wt%, 0.1 wt%)を溶製し、これらを目的組成になるように調製した。また、フラックスには試薬の Na₂CO₃ と SiO₂ を等モル混合溶解して作製した

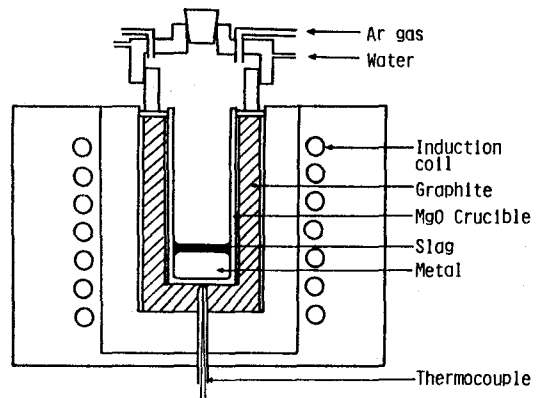


Fig. 8.1 Experimental apparatus.

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ および試薬の $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ($\% \text{Na}_2\text{O} / \% \text{SiO}_2 = 1.7$; 以後 Na_4SiO_4 と記す), NaF , Na_2CO_3 , Cr_2O_3 を用いた.

実験手順は, 鉄試料 300 g をアルゴン雰囲気下で加熱溶解し, 所定温度 (1300~1600°C) に保持した後, タレット状に加压成型したフラックス 30 g (10 g×3 個) を 2 分間隔で 3 回に分けてるつば上部から分投した. ただし, フラックス添加量の影響を調べる場合はこれを 20~50 g とし, Cr_2O_3 添加の効果を調べる場合には 30~34.5 g 用いた. 最初のフラックス添加から所定の時間間隔で溶鉄を石英管により採取し, 実験終了時 (15 分あるいは 20 分後) にスラグを鉄製のスプーンで採取した.

鉄試料中のりん, 炭素, およびクロムの分析は, それぞれモリブデン青吸光度法, 赤外線吸収分析法, および過マンガン酸カリウム滴定法で, またスラグの分析は湿式分析法および高周波プラズマ発光分析法により行った.

8.3 実験結果および考察

第 2 章および第 7 章において明らかにしたように, ソーダ系フラックスとして $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ あるいは $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ は溶鉄および低炭素溶鋼の脱りんには効果的である. しかしこれらのフラックスを本実験の高クロム溶鉄に適用したところ, Cr の酸化にもとづくスラグの硬化が著しく起こり, 脱りんは不可能であった. そこでフラックスとして $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ よりも脱りん能の大きい, すなわち $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ 比の高いオルソけい酸ナトリウム (Na_4SiO_4) をとりあげ, これにスラグの硬化を防ぐ媒溶剤 NaF を添加したフラックスを用いることにした. また, 以下に示す実験結果において, その実験回数は各図における実験点の数で示した (ただし Fig.8.2,8.7 を除く). また結果の再現性については, 各図中の実験点のうち同一条件下の結果を複数個の点で示し, その重なり程度で表した.

8.3.1 脱りに及ぼすフラックス組成の影響

8.3.1.1 脱りに及ぼすフラックス中の Na_2CO_3 の影響

Na_2CO_3 は強い脱りん作用と酸化作用を有している(第 2 章 3 節)ことから, まずその効果を調べた. $\text{Na}_4\text{SiO}_4 - \text{NaF} - \text{Na}_2\text{CO}_3$ 系フラックスにおいて NaF 濃度を 20 wt% および 50 wt% とそれぞれ一定にし, Na_2CO_3 の添加量を 20 wt% まで変えて実験を行った. 一部の結果について, その際の溶鉄中のりん, クロムおよび炭素の濃度の経時変化を Fig.8.2 に示す.

同図より明らかなように Na_4SiO_4 を用いた本系のフラックスによりクロムの酸化損失を低く抑え高クロム溶鉄の脱りんが可能である. なお, 炭素濃度はほとんど変化していない.

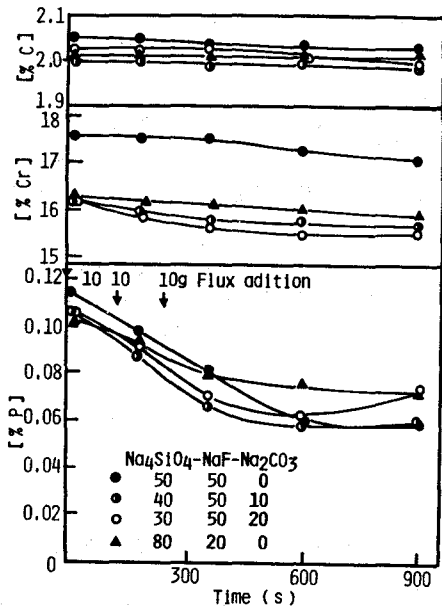


Fig. 8.2 Variations of phosphorus, chromium, and carbon content in the melt with time.

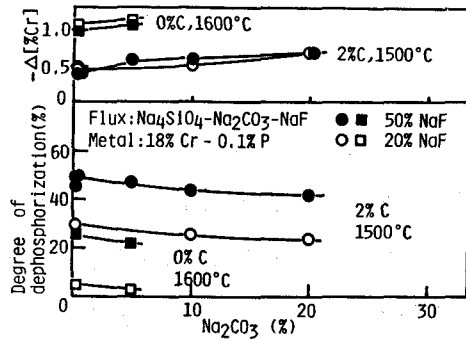


Fig. 8.3 Effect of Na_2CO_3 content in the flux on the dephosphorization.

Na_2CO_3 を添加したフラックスによる脱りん実験で得られた最低りん濃度から求めた脱りん率(以後の結果においても脱りん率は同様にして算出した)およびその際の Cr 酸化損失量($-\Delta[\% \text{Cr}]$) と添加 Na_2CO_3 量との関係を Fig.8.3 に示す. Na_2CO_3 無添加でも脱りんは可能であり, これを添加した場合は $-\Delta[\% \text{Cr}]$ が増加し, 脱りん率はわずかに低下している. Na_2CO_2 は脱りんよりも Cr の酸化に作用し, このクロム酸化物がスラグを硬化させるため脱りん率は低下したものと考えられる. なおこのような傾向は NaF 濃度による差異はなく, 1600°C , $0 \text{ wt}\% \text{ C}$ の場合も同様である. また, 以上の結果から, 本実験においては酸化剤の添加は不要であり, Na_4SiO_4 中の Na_2O の解離による酸化⁶³⁾, タブレット状に成型したフラックス中の空気およびフラックス投入時に混入する空気による酸化により(クロム酸化物が生成)脱りんのための酸化は十分成されているものと判断される.

8.3.1.2 脱りに及ぼすフラックス中の NaF の影響

Na_4SiO_4 - NaF 系のフラックスについて $100 \text{ wt}\% \text{ NaF}$ まで NaF の濃度を変えて脱りん実験を行い, NaF の効果を調べた. この結果を Fig.8.4 に示す.

脱りん率は $50 \text{ wt}\% \text{ NaF}$ の組成でピークを示した. NaF が $50 \text{ wt}\%$ 以下の場合, フラックス中の NaF はフラックスのさい化に役立ち, スラグの流動性を良好にすることから脱りん率の向上に寄与するが, $50 \text{ wt}\%$ 以上の場合には相対的に Na_4SiO_4 量を減少させるため脱りん率

は低下したものと考えられる。

また、NaF 単味では脱りん率はほぼ0であり、本系のような高クロム溶鉄に対してNaF 自体に脱りん作用はないものと判断される。

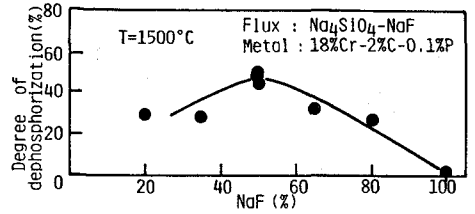


Fig. 8.4 Effect of NaF content in the flux on the dephosphorization.

8.3.1.3 脱りに及ぼす添加フラックス量の影響

Na₄SiO₄-50 wt% NaF のフラックスを用い、溶鉄試料 300 g に対して添加するフラックス量を 20 g から 50 g まで変えて実験に行った。なお溶鉄試料には 18 wt% Cr-2 wt% C-0.1 wt% P の組成のものを用いた。この結果、脱りん率はフラックス量 30 g (100 kg/ton) 以上では約 50% 一定となり、これ以上添加量を増加しても効果がないことが判明した。

8.3.1.4 脱りに及ぼすフラックスの Na₂O/SiO₂ 比の影響

前述のように Na₂O/SiO₂ に Fe₂O₃ あるいは Na₂CO₃ を加えたフラックスによる高クロム溶鉄の脱りんは不可能であったが、ここでは 50 wt% NaF を加えてフラックスの Na₂O/SiO₂ 比の影響を調べた。この場合クロム溶鉄として 18 wt% Cr-4 wt% C-0.04% P の組成のものを用い、1400°C で実験した。この結果を Fig.8.5 に示す。脱りん率は Na₂O/SiO₂ 比に強く依存しており、この比が 1 では脱りんできないことが明らかである。しかし、この比が 1.7 の Na₄SiO₄-50 wt% NaF のフラックスにより高クロム溶鉄の脱りん（初期りん濃度 0.04 wt% P で脱りん率 60%）が可能である。

なおこの場合、実験中に Na₂O/SiO₂ の重量比は 1.7 から 1.0 へと低下したが、実験終了時におけるりん分配比 $L_p (= (\%P) / \{ \%P \})$ はこのような低い Na₂O/SiO₂ 比においても $L_p=14$ が得られている。

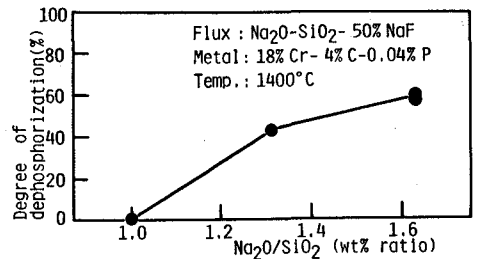


Fig. 8.5 Effect of Na₂O/SiO₂ ratio of the flux on the dephosphorization.

8.3.1.5 脱りんに及ぼすフラックス中への Cr_2O_3 添加の効果

青木ら²⁸⁾ および阪根ら²⁹⁾ は、脱りんのための酸化剤として Cr_2O_3 を BaO-BaCl_2 系フラックスに添加しているが、本実験においてもその効果を調べた。 Na_4SiO_4 -50 wt% NaF (30 g) に Cr_2O_3 を 15 wt% (+4.5 g) まで加えたフラックスを用いて実験した。この結果を Fig.8.6 に示す。なお、同図中にクロム歩留り (%) も記した。

5 wt% Cr_2O_3 添加により脱りん率はわずかに上昇するが、全体的には著しい効果は認められなかった。ただし、クロム歩留りは添加量の増加とともに高くなっている。本実験では、実験中に起こる Cr の酸化によって生成された Cr_2O_3 により脱りんが進行するために必要な酸素ポテンシャルは維持されるものと考えられる。

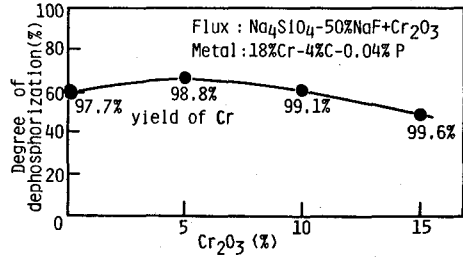


Fig. 8.6 Effect of Cr_2O_3 addition to the flux on the dephosphorization.

8.3.2 脱りんに及ぼす温度の影響

初期りん濃度 0.04, 0.1 wt% の 18 wt% Cr -4 wt% C の溶鉄について脱りんに及ぼす温度の影響を調べた。この場合のりん濃度の経時変化を Fig.8.7 に、脱りん率と温度の関係を Fig.8.8 に示す。なお、同図にはその際の Cr の酸化損失量 $-\Delta[\% \text{Cr}]$ および脱炭量 $-\Delta[\% \text{C}]$ も示した。高温の場合の方が脱りん速度は大きいようであるが、脱りん率はわずかに低下する傾向にある。本実験における脱りん反応は酸化反応であり、温度の低い場合熱力学的に有利となる。またこの場合、スラグ粘度の点からは脱りんに不利となるため脱りん率に対する温度依存性は小さくなったものと考えられる。

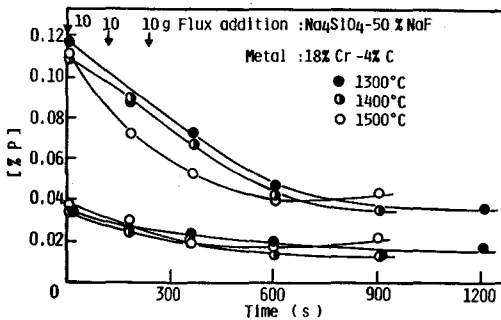


Fig. 8.7 Variations of phosphorus content in the melt with time at various temperature.

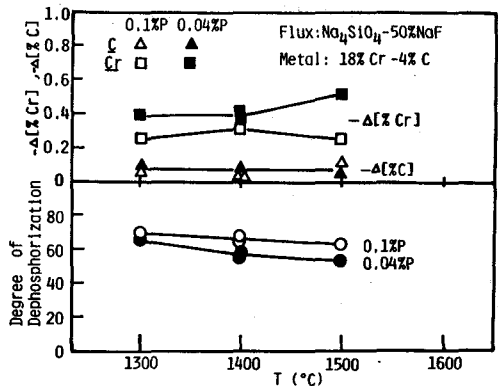


Fig. 8.8 Effect of temperature on the dephosphorization, and loss of chromium and carbon in the melt.

8.3.3 脱りんに及ぼす炭素濃度の影響

Na₄SiO₄-50 wt% NaF のフラックスを用い、初期りん濃度 0.1 wt% (温度 1500 °C) および 0.04 wt% (温度 1400 °C) の 18 wt% Cr 溶鉄について脱りに及ぼす炭素濃度の影響を調べた。この結果を Fig.8.9 に示す。また同図上部には $-\Delta[\%Cr]$ も示した。さらに、Fig.8.10 には実験終了時におけるりん分配比 ($(\%P_2O_5)/[\%P]$) およびクロム分配比 ($(\%Cr_2O_3)/[\%Cr]$) と炭素濃度の関係を示した。なお Fig.8.9, 8.10 の炭素濃度は実験終了時における値を用いた。クロム分配比、脱りん率、あるいはりん分配比は炭素濃度に強く依存しており、炭素濃度が増加した場合クロム分配比は低下するのに対し、脱りん率、あるいはりん分配比は 4~5 wt% C において最大値を示した。

このような最大値を示す理由として、炭素濃度が増加すると生成されるクロム酸化物量が減少し、スラグが硬化することなく良好なスラゲーマタル反応 (脱りん反応) が生じることや、C の相互作用により P の活量が増大する (相互作用助係数 $e_P^{(C)} = 0.0975^{(4)}$) ことなどにより脱りん率は上昇するが、5 wt% 以上の炭素濃度の増加は、脱りん反応を生じさせるための酸素ポテンシャルの低下を招くため脱りん率は低下するものと考えられる。なお、青木ら²⁸⁾ は BaO-BaCl₂-Cr₂O₃ 系フラックスによる場合 (温度 1335~1540°C, 15.5~17.8 wt%Cr) 炭素濃度が 3 wt% ところで脱りん率に最大値が現れることを報告しており、その傾向は本結果と一致している。ただし最大値を示す炭素濃度が相違していることから、この系フラックスと本系のソーダ系フラックスとはその特性がやや異なっているものと思われる。

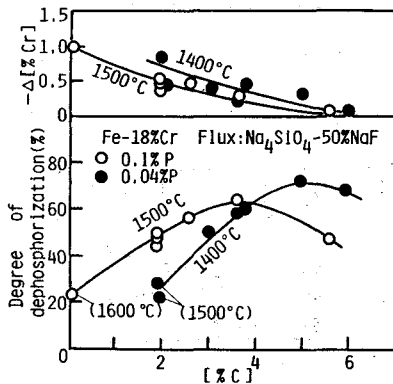


Fig. 8.9 Effect of carbon content in the melt on the dephosphorization, and loss of chromium in the melt.

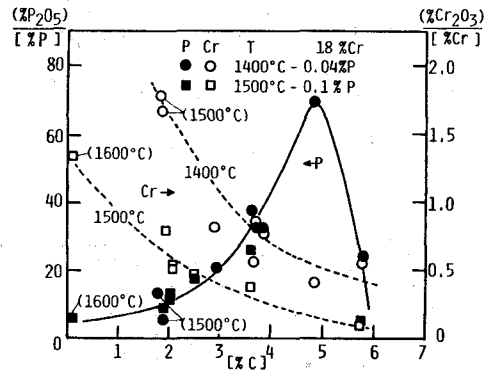


Fig. 8.10 Variations of $(\%P_2O_5)/[\%P]$ and $(\%Cr_2O_3)/[\%Cr]$ with carbon content in the melt.

8.3.4 脱りに及ぼすクロム濃度の影響

初期りん濃度 (0,1,0.04 wt%), 炭素濃度 (2,4 wt%), および実験温度 (1300~1500°C) を

種々変えてクロム濃度の影響を調べた。この結果を実験終了時におけるクロム濃度に対して Fig.8.11 示す。同図には $-\Delta[\% \text{Cr}]$ と $-\Delta[\% \text{C}]$ もあわせて示した。脱りん率は、クロム濃度が約 18 wt% まではわずかに低下する程度でクロム濃度にほとんど依存しない。しかしこれ以上にクロム濃度が増加すると急速に低下し、30 wt% 以上のクロム溶鉄では脱りんが不可能となっている。なおこのような傾向は初期りん濃度、炭素濃度、および温度が異なる場合でも同様である。またこの結果は、 $\text{BaO}-\text{BaCl}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系フラックスによる場合の結果²⁸⁾ と良く一致している。Fig.8.11 において、クロム濃度が低い場合には脱炭量が多く C の優先酸化によりクロム減少量は少ないが、クロム濃度が高い場合にはこれらは逆転して Cr の優先酸化が認められる。したがって、18 wt% 以上にクロム濃度が高い場合にはクロム酸化物の生成量が増加しスラグが硬化するために脱りん率は低下したと思われる。

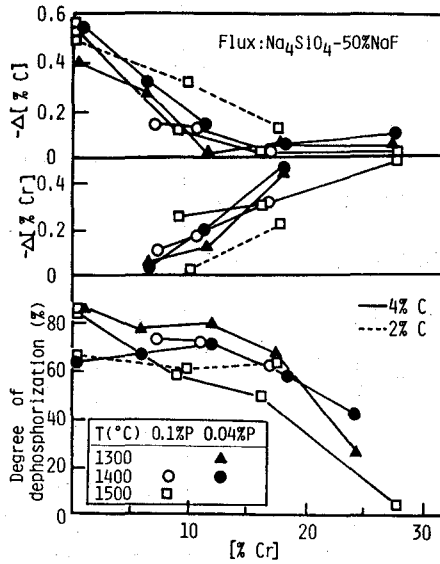


Fig. 8.11 Effect of chromium content in the melt on the dephosphorization, and loss of chromium and carbon in the melt.

8.3.5 フォスフェイトキャパシティの算出

第5章4節において、溶鉄の脱りんによって得られた Na_2O 系スラグのフォスフェイトキャパシティを求め検討を行った。本章では、 $\text{Na}_4\text{SiO}_4-\text{NaF}$ 系フラックスによる高クロム溶鉄の脱りんによって得られたスラグのフォスフェイトキャパシティを算出し、種々のフラックスあるいはスラグのものと比較した。

$\text{Na}_4\text{SiO}_4-50 \text{ wt}\% \text{ NaF}$ フラックスを用いて 18 wt% $\text{Cr}-4 \text{ wt}\% \text{ C}-0.04 \text{ wt}\% \text{ P}$ のクロム溶鉄を温度 1400°C で脱りんした場合（最終スラグ組成：18.0 wt% $\text{Na}_2\text{O}, 8.1 \text{ wt}\% \text{ MgO}, 4.8 \text{ wt}\%$

T.Fe, 16.6 wt% SiO₂, 0.64 wt% P₂O₅, 10.1 wt% Cr₂O₃, 26.7 wt% NaF) について計算を行った。なお、計算の方法は、溶鉄の脱りんの場合と同様であり、第5章4節に示した。ただし、本実験では溶鉄中酸素の分析を実施していないため、(5.7)式中の P_{P₂} は $a_{Cr_2O_3} = 1$ として Cr/Cr_2O_3 酸化平衡⁹⁹⁾から求めた。また、溶鉄中クロム、りん、および酸素に対して溶鉄中成分の相互作用⁹⁹⁾を考慮して計算した。算出したフォスフェイトキャパシティの値は、 7.3×10^{22} である。この値は、先に求めた溶鉄の脱りんの場合の値(1600°Cにおいて $10^{17} \sim 10^{19}$)と比較して大きい。これは主に酸素ポテンシャルの相違によるものと考えられる。すなわち、本実験では $P_{O_2} = 5.5 \times 10^{-14}$ atm と極めて低いのにに対し、酸化剤 Fe₂O₃ を含む Na₂O-SiO₂-Fe₂O₃ 系フラックスによる脱りんの場合では $P_{O_2} = 5 \times 10^{-10} \sim 3 \times 10^{-9}$ atm と高く、この差が計算値に大きく作用しているものと思われる。

一方、Fig.8.12は、種々のフラックスあるいはスラグのフォスフェイトキャパシティとその主成分である CaO, Na₂O の濃度の関係⁹⁵⁾⁻¹⁰²⁾を示す。本結果は、同図中に黒丸で示した。図より明らかなように、本結果は低い Na₂O 濃度で比較的高い値を示している。また、この値は Tsukihashi ら⁹⁵⁾ および Pak and Fruehan⁹⁶⁾ の Na₂O-SiO₂-P₂O₅ 系スラグの結果を低濃度側に延長した位置にあり、Na₂O 系スラグの一つとして妥当なものと考えられる。

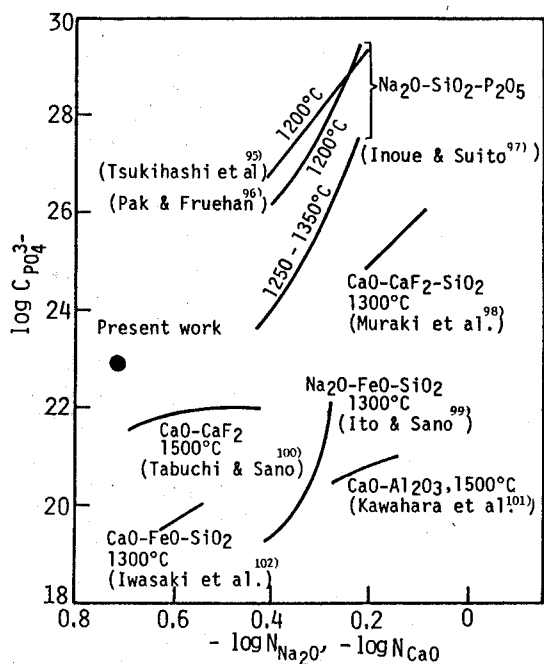


Fig. 8.12 Phosphate capacities of various slag systems (after Tsukihashi et al.95)).

8.4. 結 言

温度 1300°C~1600°C において、Na₂O-SiO₂-NaF 系フラックスによる高クロム溶鉄 (Cr ≤ 27 wt%, C ≤ 6 wt%, P = 0.04, 0.1 wt%) の脱りん実験を行い、脱りんにおよぼすフラックス組成、溶鉄中の炭素およびクロム濃度、温度などの影響について調査検討した。また、本系のスラグについてスラグ-溶鉄間のりんおよびクロムの分配比、フォスフェイトキャパシティを求め検討を加えた。得られた結果を要約するとつぎのようになる。

(1) Na_4SiO_4 ($\% \text{Na}_2\text{O} / \% \text{SiO}_2 = 1.7$) - 50% NaF フラックスにより Cr の酸化損失を低く抑え高クロム溶鉄の脱りんが可能である。

(2) このフラックスに Na_2CO_3 および Cr_2O_3 を添加した場合、 Na_2CO_3 は Cr の酸化を助長し脱りんには効果がなかった。また Cr_2O_3 の添加はクロム歩留りを上昇させるが脱りんに対しては著しい効果が認められなかった。

(3) 脱りん率はスラグの性状に左右され、18 wt% 以上クロム濃度が増加した場合および 4 wt% 以下に炭素濃度が低下した場合、クロム酸化物の生成量が増加し、スラグが硬化するために脱りん率は低下した。また、脱りん率の温度依存性は大きなものではなかった。

(4) 実験終了時におけるりん分配比およびクロム分配比は、溶鉄中の炭素濃度に強く依存しており、炭素濃度が増加するとクロム分配比は低下するのに対し、りん分配比は 4 ~ 5 wt% C において最大値を示した。

(5) 本実験で得られた $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaF}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系スラグのフォスフェイトキャパシティを算出し、 $C_{\text{Po}_4^{3-}} = 7.3 \times 10^{22}$ (1400°C) を得た。

第9章 ソーダ系フラックスによる溶融 Fe-Mn-C 合金の脱りん

9.1 緒 言

近年、鋼材の使用環境の多様化にともない、ステンレス鋼を初めとする高合金鋼の使用量が増加している。このような高合金鋼のうち、高強度非磁性鋼としての高マンガン鋼は、リニアモーターカーや核融合装置など強磁場下の大型構造材として多量の需要が見込まれている。したがって、このような高マンガン鋼の量産化が進めば原料面から必然的にりん、硫黄など鋼中不純物除去の問題が重要視されてくるものと思われる。

一方、このような高マンガン鉄合金に対して酸化脱りんを行う場合は、溶鉄中のマンガンの酸化を極力抑制して脱りんを行う必要がある。低い酸素ポテンシャル下においても脱りん反応を引き起こすような強塩基性のフラックスを用いることが必須の条件となってくる。従来、溶融高マンガン鉄合金の脱りんに関しては、 K_2CO_3-KF 、 K_2CrO_4-KF 、 K_2CrO_4-KCl のカリウム系フラックス³³⁾ および $BaCO_3$ 、 $BaCO_3-BaCl_2$ のバリウム系フラックス³⁶⁾ による酸化脱りん、 CaC_2-CaF_2 による還元脱りん³⁶⁾ が報告されているに過ぎず、種々のフラックスについてより多くの検討が望まれる。

本研究では、溶融 Fe-Cr-C 合金の脱りに効果的であった Na_2O-SiO_2 系フラックスを溶融 Fe-Mn-C 合金に適用し、脱りに及ぼす溶鉄中の炭素およびマンガン濃度の影響、フラックス中の NaF 濃度および MnO_2 添加の効果を調査検討した。また、りん分配比と炭素濃度およびスラグ組成との関係についても検討を加えた。さらに、本系のフラックスによる脱りんにおいて期待される平衡りん濃度を算出し、実験値と比較した。

9.2 実験方法

本実験に用いた装置および実験手順は、前章の溶融 Fe-Cr-C 合金の脱りんの場合と同様である。すなわち、黒鉛を誘導発熱体とする高周波加熱装置を用い、アルゴン雰囲気下 1300～1550°C の間で実験を行った。また、るつぼは内径 50 mm 高さ 100 mm の電融マグネシアるつぼを用いた。

高マンガン鉄合金試料は、炭素濃度が 0, 4, および 5 wt% の 13～14 wt% Mn-0.1 wt% P 合金、および 4 wt% C-35 wt% Mn-0.1 wt% P 合金の 4 種類の合金をあらかじめアルゴン雰囲気下で高周波溶解して作製 (各 3 kg) し、実験にはこれらの合金を適宜切り出して目的組成に調合した。これらの鉄合金試料の組成は、13～35 wt% Mn, 0～5 wt% C, 0.1 wt% P の範囲で設定し、1回の実験で約 300 g を使用した。

一方、フラックスは、前章の高クロム溶鉄の脱りんにおいて最も脱りん能の優れていた Na_4SiO_4 (オルソけい酸ナトリウム), $\text{Na}_4\text{SiO}_4\text{-NaF}$, およびこれらに酸化剤として MnO_2 を添加したものを用いた。フラックスの量は、 Na_4SiO_4 および $\text{Na}_4\text{SiO}_4\text{-NaF}$ フラックスを 30 g とし、 MnO_2 はこれらのフラックス 30 g に添加した。目的組成に調合したフラックスは 3 分割し、ダブルレット状に加圧成型した。実験ではこれらのフラックスを 2 分間隔で 3 回に分けてるつぽ上部から添加した。

試料の分析については、メタル中のりんをモリブデン青吸光光度法、炭素を赤外線吸収分析法、過マンガン酸カリウム滴定法により、またスラグを高周波プラズマ発光分析法により分析した。

9.3 実験結果および考察

9.3.1 脱りに及ぼす炭素濃度の影響

Na_4SiO_4 フラックスを用い、13~14 wt% Mn 含有溶鉄の脱りに及ぼす炭素濃度の影響を 0~5 wt% C の範囲で調査した。なお、実験温度は炭素濃度の高低によって 1300~1550°C の範囲で適宜設定した。これらの実験では、フラックス添加時に著しい白煙の発生があり、同時に気体体積の増加が起こった。また、実験終了時のスラグの性状は、温度、炭素濃度など実験条件によって左右され、液体状態、あるいは固液共存状態であった。

Fig.9.1 は、溶鉄中のりん、マンガン、および炭素濃度の経時変化を示す。初期炭素濃度が高い場合（処理温度は低い）15~20分間でりん濃度は 0.1 wt% から 0.02 wt% 前後（最低りん濃度：0.016 wt%）まで低下しており、本系のフラックスにより高マンガン溶鉄の脱りんが可能であることが明らかである。

一方、脱りん時における炭素濃度は、初期の炭素濃度が高い場合にわずかに減少（最大減少量：0.08 wt%）する程度でほとんど変化しなかった。また、マンガン濃度はどの場合も酸化減少しており、初期炭素濃度 2 wt% の場合マンガン減少

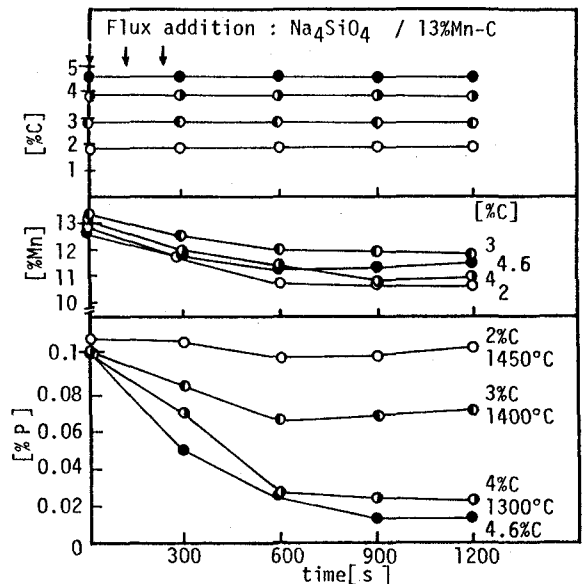
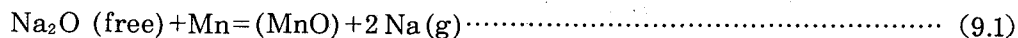


Fig. 9.1 Changes of P, Mn and C during runs.

量 $-d$ ($\%Mn$)=2.3 wt%, 4.6 wt% C の場合 $-d$ ($\%Mn$)=1.3 wt% と、初期炭素濃度の増加にともなって Mn の酸化減少量はわずかに低下する傾向を示した。なお、上記の脱りん実験 (Fig.1) により得られスラグ組成は、($\%Na_2O$)=26.1~35.4, ($\%SiO_2$)=25.4~26.1, ($\%P_2O_5$)=0.3~1.7 に加えて ($\%MnO$)=21.8~37.5, ($\%T.Fe$)=3.0~4.0 が含まれ、 MgO りつぽの溶解による ($\%MgO$)=1.0~2.0 も認められた。これらのスラグ組成のうち、($\%Na_2O$) は処理温度の低い高炭素濃度の場合ほど高くなり、逆に ($\%MnO$) はこのような場合ほど低くなる傾向を示した。

本実験では、上記のように生成スラグ中に (MnO) および (Fe_2O) が存在することから、フラックス添加時に Mn および溶鉄の酸化反応が生じている。これらの酸化反応の酸素源としては、フラックス投入時に混入する空気、タブレット状に成型したフラックス中の空気など一部含まれているものと考えられるが、上記のスラグ組成において ($\%Na_2O$) が低い場合 ($\%MnO$) は高くなる傾向を示したこと、また炭素をほとんど含まない 0.006 wt% C-13 wt% Mn 溶鉄の脱りん実験から得られたスラグは、11.6% Na_2O , 54.0% MnO , (4.9% $T.Fe$) とこの傾向がさらに著しいものとなったことから、フラックス中の Na_2O (free) が (9.1), (9.2) 式⁶³⁾ に示すように Mn および溶鉄を酸化しているものと判断される。



ここで Na_2O (free) は、現在明確なものではないが、概念的には Na_2O-SiO_2 系フラックス中の Na_2O のうち安定なけい酸ナトリウム ($Na_2O \cdot SiO_2$) を形成するための Na_2O 分を除いた遊離の Na_2O と考えられる。実際に (9.1), (9.2) 式を仮定して物質収支をとると、 Na_2O 濃度の減少は (MnO) と (Fe_2O) の生成量にはほぼ対応したものとなっている。また、実験中に観察された白煙および気体体積の増加は、(9.1), (9.2) 式によって生じた $Na(g)$ によるものと考えられる。

一方、上記の炭素をほとんど含まない高マンガン溶鉄の脱りん実験では、スラグが硬化し脱りん反応は全く起こらなかった。良好な脱りん反応が進行した場合のスラグ中 MnO 濃度は 20~30% の範囲であり、スラグの性状はこの (MnO) 濃度に強く依存していることが明らかとなった。

Fig.9.2 は、脱りん率に及ぼす溶鉄中炭素濃度の影響を示す。なお脱りん率は、実験中に得られた最低のりん濃度を用いて計算した。また炭素濃度は、実験初期の値を用いた。概して、温度が低く炭素濃度が高い場合に高い脱りん率が得られており、1300°C, 13 wt% Mn-4 wt% C の溶鉄に対して最大脱りん率88%が得られている。なお、温度 1300°C の場合、脱りん率は炭

素濃度に対して最大値を示した。このような現象は、前章溶融 Fe-Cr-C 合金の脱りんの場合においても現われており、その理由は同様なものと考えられる。すなわち、炭素濃度が増加すると生成されるマンガン酸化物量が減少するため、MnO による Na₂O の希釈が少なくなること、またスラグが硬化することなく良好なスラゲー金属反応（脱りん反応）が生じること、および C の相互作用により P の活量が増大する ($e_P^{(C)}=0.0975^{94}$) ことなどにより脱りん率は上昇したのと考えられる。しかし、ある程度以上の炭素濃度の増加は、脱りん反応を生じさせるための系の酸素ポテンシャルを低下させるため脱りん率は低下したのと考えられる。なお Fig.9.2 において、温度 1400°C の場合このような現象は見られないが、1300°C よりも温度が高いためスラグの硬化が起こりにくく、このような最大値はより高炭素濃度側に偏しているものと思われる。また、BaCO₃-50 wt% BaCl₂ フラックスによる高マンガン溶鉄の酸化脱りんの場合³⁶⁾ においても、本結果と同様炭素濃度に対して最適値（この場合は約 6 wt% C）があることが報告されている。以上の検討から、高い脱りん率を得るためには、溶鉄中の炭素濃度と脱りん処理温度を最適に組み合わせることが必須であると判断される。

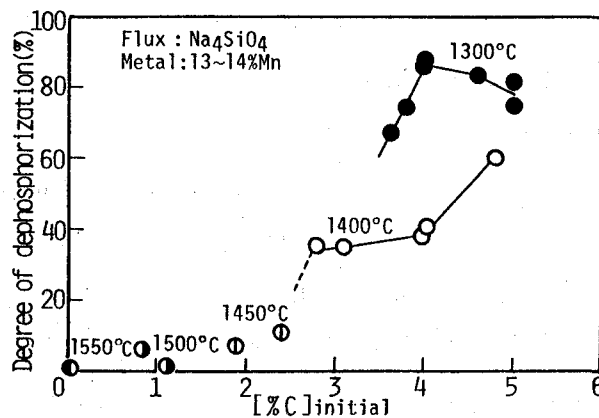


Fig. 9.2 Effect of carbon content in the melt on dephosphorization.

9.3.2 脱りに及ぼすマンガン濃度の影響

Na₄SiO₄-NaF (0, 20, 40 wt% NaF) フラックスを用いて、13~35 wt% Mn を含有する溶鉄（炭素濃度は 4 wt% および 5 wt%）の脱りんを行い、脱りに及ぼすマンガン濃度の影響を調べた。この結果を Fig.9.3 に示す。同図から明らかなように、脱りん率は、13 wt% Mn の場合では 80% 前後の高い値を示しているが、マンガン濃度の増加にともなって急激に低下し、35 wt% Mn の場合では 20% 以下の低い値となっている。したがって、40 wt% Mn 以上の高

マンガン鉄合金に対して本系のフラックスによる脱りんは不可能と判断される。このような傾向は、溶鉄中の炭素濃度およびさい化剤の NaF 量が異なる場合でも同様である。

本実験において、マンガン濃度が 13 wt% から 35 wt% まで増加した場合、得られたスラグ中の MnO 濃度は 25% 前後の値から 40~46% まで増加していた。マンガン濃度が増加すると、より低い酸素ポテンシャルにおいても Mn の酸化が起り易く（例えば、1300°C における MnO/Mn 平衡酸素分圧を $a_{\text{MnO}} = 1$ として計算すると⁶⁹⁾⁸⁹⁾、13 wt% Mn-4 wt% C の溶鉄が 1.8×10^{-15} atm であるのに対し、35 wt%-4 wt% C の溶鉄では 2.4×10^{-16} atm となる）、フラックス添加時に生じる MnO 量が著しく増加するためスラグが硬化し、脱りん率は低下したものと考えられる。

一方、図中の破線（および▲印）は、前田ら³³⁾の K_2CO_3 -30 wt% KF フラックスによる脱りん結果を示す。本結果は彼らのものとはほぼ一致しており、本実験の Na_2O 系フラックスと K_2CO_3 -KF 系フラックスの脱りん能力は同程度と判断される。

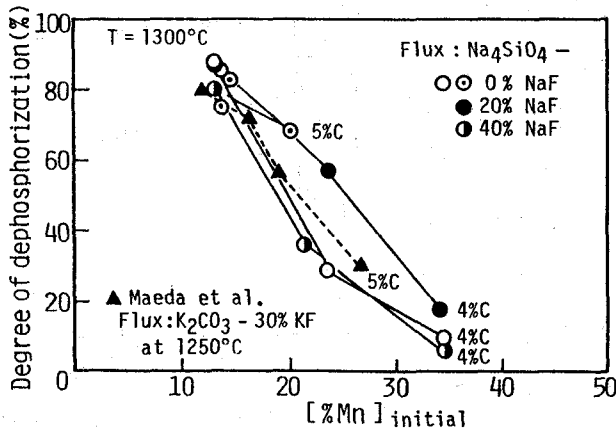


Fig. 9.3 Effect of manganese content in the melt on dephosphorization.

9.3.3 脱りに及ぼすフラックス中の NaF の影響

Na_4SiO_4 -NaF および Na_4SiO_4 - MnO_2 -NaF フラックスを用いて、脱りに及ぼすフラックス中の NaF の影響を調査した。温度 1300°C で 4 wt% C 含有の 13, 22 および 34 wt% Mn 溶鉄について得られた脱りん率と初期フラックス中の NaF 濃度との関係を Fig.9.4 に示す。

なお、これらの実験では、(MnO) の生成等にもとづくスラグ量の増加によって NaF 濃度は実験中に低下する傾向にあり、最終スラグ中の NaF 濃度は添加フラックス中の濃度の 7 割 (13 wt%Mn) ~ 4 割 (35 wt%Mn) に減少していた。

概略的に、脱りん率は NaF 濃度を増加してもほとんど上昇せず、NaF 濃度が高い場合には低下する傾向を示している。このような結果は、前章の高クロム溶鉄の脱りん結果と相違している（溶融 Fe-Cr-C 合金の場合は、50% NaF を含む Na_4SiO_4 フラックスが最も高い脱りん率を示した）。13 wt% Mn-4 wt% C の溶鉄の脱りんの場合、 Na_4SiO_4 フラックス添加によって生成される $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MnO}$ 系スラグは、比較的低粘度であったことから、さい化剤 NaF の効果が現われなかったものと考えられる。また、NaF 濃度が高い場合は、相対的に Na_4SiO_4 濃度が減少するため、脱りん率は低下したものと考えられる。なお、 $\text{Na}_4\text{SiO}_4 + 30 \text{ wt}\% \text{ MnO}_2$ フラックスを用いた場合では、20 wt% NaF において脱りん率がわずかに高くなっており、このような場合のみ NaF のさい化効果が作用しているものと思われる。

一方、マンガン濃度の影響において述べたように、マンガン濃度が 22, 35 wt% と高い溶鉄に対する脱りんの場合には、生成される MnO 量が多くなり、スラグが硬化する傾向を示した。したがって、このような場合に NaF のさい化効果が期待される。しかし、Fig.9.4 に示した 22, 35 wt% Mn の溶鉄に対する脱りん結果は、NaF 含有フラックス(20 wt% および 40 wt% NaF)においても脱りん率が低下する傾向を示した。このような条件においては、NaF のさい化効果よりも NaF 添加による相対的な Na_4SiO_4 濃度の減少の影響の方が強く作用しているものと考えられる。

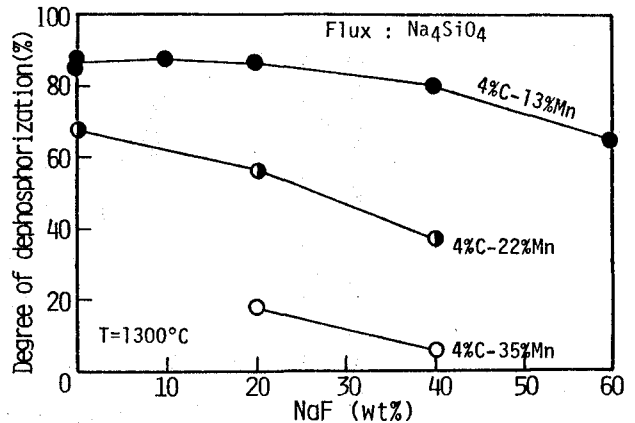


Fig. 9.4 Effect of NaF content in the flux on dephosphorization.

9.3.4 脱りに及ぼすフラックス中への MnO_2 添加の効果

Na_4SiO_4 フラックス中の Na_2O は、(9.1)式に示したように Mn を酸化して消費されるため、この(9.1)式の反応を抑制 (Na_2O の消費量低減および Mn の酸化防止) を目的として Na_4SiO_4 フラックスへ MnO_2 添加を試みた。なお、炭素濃度の影響において記述したように、 Na_4SiO_4 フラックスを用いた場合 4~5 wt% C の高マンガン溶鉄に対して高い脱りん率を示しており、この際の MnO 濃度は 20~30% となっている。

温度 1300°C, 13 wt% Mn-4 wt% C, 14 wt% Mn-5 wt% C, および 20 wt% Mn-5 wt% C の

溶鉄について MnO_2 を45% まで添加したフラックスを用いて実験した。得られた脱りん率と添加 MnO_2 量の関係を Fig.9.5 に示す。脱りん率は MnO_2 の添加による明確な上昇を示しておらず、20~30% までの添加の場合に MnO_2 無添加の場合と同程度、これ以上の場合には低下した。

得られたスラグ中の Na_2O 濃度は、 MnO_2 添加量が10から40% まで増加した場合34% から18% まで低下しており、 MnO_2 添加による Na_2O 濃度の上昇は認められなかった。なお、この場合のスラグ中 MnO 濃度は23% から48% まで増加しており、 MnO_2 添加によって Na_2O 濃度は希釈されたものと考えられる。

一方、溶鉄中のマンガン濃度の減少量は、14 wt%Mn-5 wt%C の脱りんの場合、 -4 [%Mn] = 0.9~1.6 wt% (MnO_2 添加量10~40%) であり、 MnO_2 添加量の増加にともなって増加した。このマンガン減少量は、 MnO_2 無添加の場合 (-4 [%Mn]) = 1.3 wt%) とほぼ同程度であり、 MnO_2 添加の有無にかかわらず Na_2O による Mn の酸化反応が生じているものと考えられる。

以上の検討より、 Na_4SiO_4 フラックスへ MnO_2 の添加は、結果的に脱りんおよび Mn の酸化抑制に対してほとんど効果がないことが明かとなった。

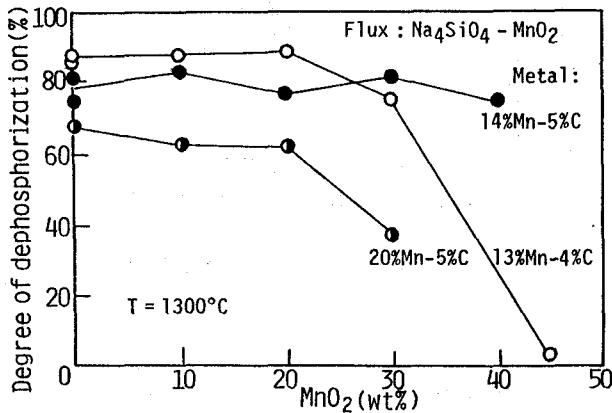


Fig. 9.5 Effect of MnO_2 addition to the flux on dephosphorization.

9.3.5 脱りに及ぼす温度の影響

温度1300, 1400, および 1500°C において、 Na_4SiO_4 および $\text{Na}_4\text{SiO}_4 + 30$ wt%MnO₂ フラックスによる脱りんを行い、脱りに及ぼす温度の影響を調べた。13 wt%Mn-4 wt%C, 13 wt%Mn-5 wt%C の溶鉄について、得られた脱りん率と温度の関係を Fig.9.6 に示す。脱りに及

ぼす温度の影響は、前章の高クロム溶鉄の脱りんの場合と比較して著しく大きく、脱りん率は温度の上昇にともなって急激に低下している。なお、このような処理温度の影響として、 BaCO_3 - BaCl_2 系フラックスを用いた片山ら³⁶⁾の脱りん結果においてもりん分配比が温度の上昇にともなって指数関数的に減少することが示されており、本結果と一致している。

本実験の酸化脱りんにおいては、温度が低い場合の方が熱力学的に有利となる。しかし同時に、マンガンの酸化反応も助長され、スラグの硬化に結びつきやすい。前章の熔融高クロム鉄合金の脱りんの場合は、これらの作用が相殺されて、脱りに及ぼす温度の影響は著しいものではなかった。しかし、本合金系の場合、酸化生成されるマンガン酸化物の融点 (MnO : 1550°C^{103}) がクロム酸化物 (Cr_2O_3 : 2250°C^{103}) と比較して低く、処理温度が低い場合においても比較的粘度の低い良好なスラグが生成されやすい。このため、脱りん反応 (平衡) の温度依存性がより明確に表れ、脱りに及ぼす温度の影響は大きくなったものと考えられる。

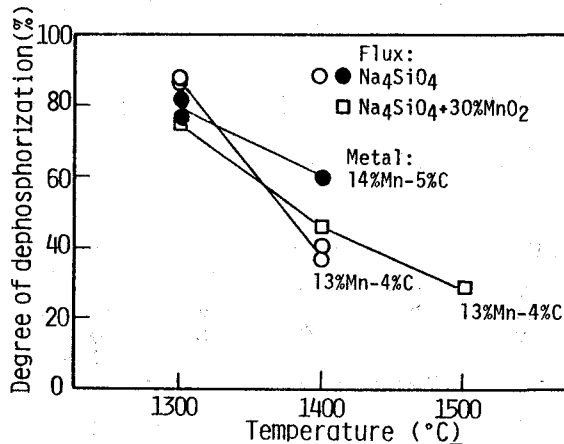


Fig. 9.6 Effect of temperature on dephosphorization.

9.3.6 りん分配比と溶鉄中炭素濃度およびスラグ組成の関係

Na_4SiO_4 , Na_4SiO_4 - NaF 系フラックスによる脱りん結果をもとに、温度 1300°C におけるりん分配比 ($(\% \text{P}_2\text{O}_5)/(\% \text{P})$) と溶鉄中炭素濃度、およびスラグ組成との関係について調査した。

Fig.9.7 は、13 wt% Mn 含有溶鉄に対する初期炭素濃度とりん分配比の関係を示す。りん分配比は、4~4.5 wt% C において最大値を示しており、 1300°C における初期炭素濃度と脱りん率の関係 (Fig.9.2) と同様の結果が得られた。なお、りん分配比が炭素濃度に対して最大値を示す理由は、先に脱りん率との関係において述べた理由と同一である。また、本系のフラッ

クスにより得られたりん分配比を従来の結果と比較すると、本結果の最大値(154)は BaCO_3 フラックスの場合の値(約 160, at 1300°C)³⁶⁾ とほぼ同程度となっている。

一方、温度 1300°C において 13~14 wt%Mn-4~5 wt%C の溶鉄について得られたりん分配比と実験終了時におけるスラグ中の ($\%\text{Na}_2\text{O}$) および ($\%\text{MnO}$) との関係を示す。それぞれ Fig.9.8 および 9.9 に示す。ばらつきが大きい

ため、図中では概略的な傾向を幅を設けて表した。スラグ中の Na_2O 濃度が増

すとりん分配比は高くなるが、30 wt% 以上では逆に低下する傾向を示している。また、 MnO 濃度に対しても同様な傾向を示しており、生成されたスラグ組成に最適値が存在することが明らかである。このような現象は、石灰系スラグによる溶鋼の脱りん⁴³⁾⁻⁴⁵⁾ における ($\%\text{CaO}$) と ($\%\text{FeO}$)、およびソーダ系スラグによる溶鉄の脱りん(第2章)における ($\%\text{Na}_2\text{O}$) と ($\%\text{Fe}_2\text{O}_3$) の間で見い出されており、その理由は本結果の場合も全く同様であると考えられ

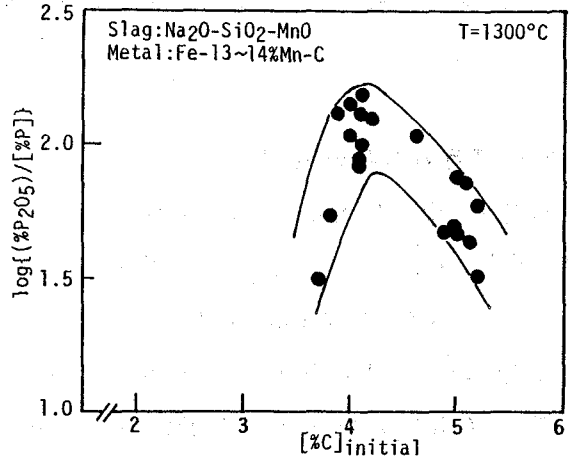


Fig. 9.7 Relation between phosphorus distribution ratio and initial carbon content in the melt.

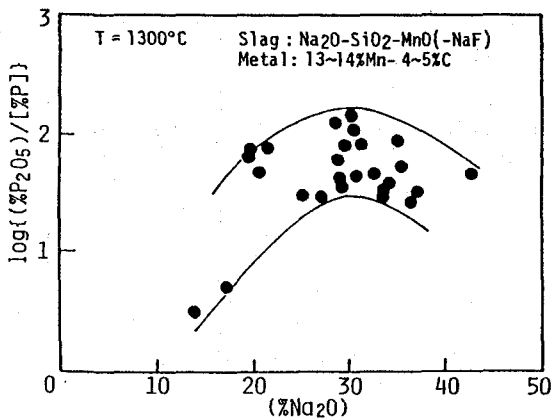


Fig. 9.8 Relation between phosphorus distribution ratio and Na_2O content in the slag.

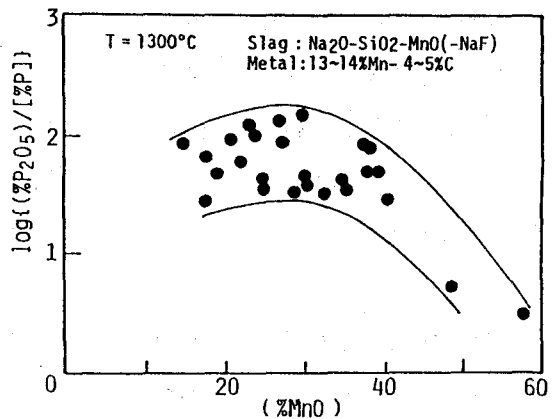


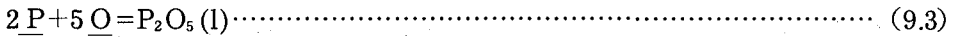
Fig. 9.9 Relation between phosphorus distribution ratio and MnO content in the slag.

る。すなわち、(%Na₂O) の増加はりん分配比を高くするが、ある程度以上増加すると相対的に MnO 濃度が減少し、系の酸素ポテンシャルが低下するためりん分配比は低下したものと考えられる。

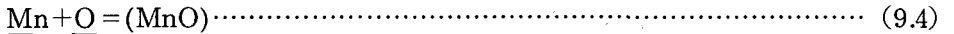
9.3.7 平衡りん濃度の算出

本実験に用いた Na₂O-SiO₂ 系フラックスによる脱りんにおいて、期待される平衡りん濃度を熱力学的諸量を用いて算出し、炭素、マンガン濃度の影響について調べた。また、あわせて、高クロム溶鉄に対する計算も行い、高マンガン溶鉄の場合と比較した。

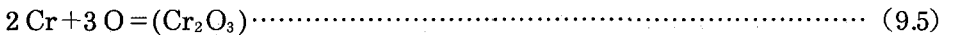
脱りん反応を (9.3) 式とし、この反応を支配する酸素ポテンシャルは、(9.4) および (9.5) 式で示す (MnO)/Mn および (Cr₂O₃)/Cr 酸化平衡より与えられるものと仮定した。



$$\Delta G^\circ = -168\,600 + 133.0 T^{82)}$$



$$\Delta G^\circ = -58\,400 + 25.98 T^{89)}$$



$$\Delta G^\circ = -169\,300 + 72.62 T^{104)}$$

(9.3), (9.4) 式, および (9.3), (9.5) 式の組合せより平衡りん濃度を算出し、マンガンおよびクロム濃度との関係を求めた。温度

1300°C において炭素濃度を変えた場合の結果を Fig.9.10 に示す。

なおこれらの計算において、本系のスラグ (Na₂O-SiO₂-MnO-P₂O₅) 中の a_{P₂O₅} の値が不明なため、これをつぎのように推定した。すなわち、Na₂O 系スラグ中の P₂O₅ の活量係数に及ぼす MnO の影響は小さいこと (第 5 章 2 節) から MnO については考慮せず、得られたスラグの Na₂O/SiO₂ のモル比と P₂O₅ のモル分率から、山口ら¹⁰⁵⁾ の求めた Na₂O

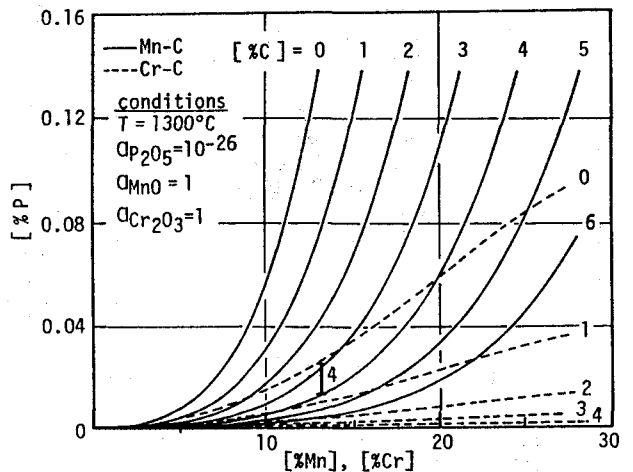


Fig. 9.10 P-Mn or Cr relationship at various carbon content in melt (I: experimental value for 13wt%Mn-4wt%C iron melt).

-SiO₂-P₂O₅ 系スラグについての値をもとに、 $a_{P_2O_5} = 10^{-26}$ と推定した。高クロム溶鉄の場合は、比較する意味からこれと同一に設定した。また、スラグ中の MnO および Cr₂O₃ はともに飽和の条件 ($a_{MnO} = 1$, $a_{Cr_2O_3} = 1$) で計算を行い、溶鉄中成分の a_P , a_{Mn} および a_{Cr} に対してはそれぞれ共存元素 (P, C, Mn あるいは Cr) の相互作用⁶⁹⁾¹⁰⁶⁾ を考慮して求めた。

Fig.9.10 より、平衡りん濃度はマンガン濃度の増加および炭素濃度の減少にともなって上昇することが明かであり、これらの傾向は本実験結果と一致している。ただし、炭素濃度が 5 wt% 以上の場合については、計算値と実験結果は逆の傾向を示している。これは、本計算では C/CO(g) 平衡にもとづく酸素ポテンシャルを考慮していないためと考えられる。

また、同一条件における高マンガン溶鉄と高クロム溶鉄を比較すると、高マンガン溶鉄に対する平衡りん濃度は高クロム溶鉄に対するものより高く、高マンガン溶鉄の脱りんが高クロム溶鉄の脱りんよりも一層難かしいことを示唆している。

一方、本実験では実験終了時において必ずしも平衡状態が得られていないが、これらの計算値と実験値の比較を行った。温度 1300°C、13 wt% Mn-4 wt% C の溶鉄の場合、得られたりん濃度は図中の I 印で示す濃度であった。同一条件における計算値は 0.012 wt% P であり、これは得られた実験値の低いりん濃度に比較的近い。上記の設定条件のうち a_{MnO} を 1 より小さく見積ると計算値は実験値により近づくことになり、本計算はある程度妥当性があるものと考えられる。ただし、高クロム溶鉄の場合の計算値は前章に示した実験値と比較して極めて小さく、両者は一致していない。これは、高クロム溶鉄の脱りんにおけるスラグ中 $a_{P_2O_5}$ の値が本計算に用いた値 (10^{-26}) よりも高いことが考えられ、今後これを実測値等に置き換えることができれば計算値は実験値に近づくものと思われる。

9.4 結 言

温度 1300~1500°C において、Na₄SiO₄ および Na₄SiO₄-NaF フラックスによる熔融高マンガン鉄合金 (13~35 wt% Mn-0~5 wt% C-0.1 wt% P) の脱りん実験を行い、脱りに及ぼす溶鉄中炭素およびマンガン濃度、フラックス組成、および温度の影響について調査した。また、得られたりん分配比と炭素濃度およびスラグ組成の関係についても検討した。さらに、平衡りん濃度を計算により求め、実験値と比較した。これらの結果をまとめるとつぎのようになる。

(1) Na₄SiO₄ フラックスによる 13 wt% Mn-4 wt% C-0.1 wt% P 溶鉄の脱りんにおいて、最高脱りん率 88% (at 1300°C) が得られた。脱りん率は、溶鉄中の炭素濃度に対して最大値を示した。また、マンガン濃度が 13 wt% から 35 wt% まで上昇するにともなって、脱りん率は 80% 前後の値から 20% 以下へ急激に低下した。

(2) Na_4SiO_4 フラックス中へさい化剤 NaF および酸化剤 MnO_2 の添加は、ともに脱りん率の向上に効果がなかった。

(3) 脱りに及ぼす温度の影響は、高クロム溶鉄の脱りんの場合と比較して大きかった。

(4) 実験終了時におけるりん分配比は、溶鉄中炭素濃度、スラグ中 Na_2O および MnO 濃度に対して最適値が存在することがわかった。

(5) ソーダ系スラグによる平衡りん濃度を算出し、平衡りん濃度と炭素濃度、マンガン濃度の関係を示した。また、この計算値は実験値と比較的近い値を示した。

第 10 章 総 括

本研究では、ソーダ系フラックスによる溶鋼の脱りんに関する基礎的な情報を得ることを目的として $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 基のソーダ系フラックスに着目し、この系のフラックスによる溶鉄の脱りん反応、脱りん速度、脱りん平衡、およびソーダ系スラグに関する熱力学的諸量などその精錬特性について冶金物理化学的立場から検討を加えた。さらに、応用的な観点から本系のフラックスを溶融 Fe-C 合金、高クロム溶鉄、および高マンガン溶鉄の脱りんに適用し、その可能性を追究した。本論文は、これらの成果をまとめたものであり、つぎのように要約される。

第 1 章は序論で、溶鋼の脱りんに関する歴史的背景および現状について述べるとともに、本研究を行うことの冶金学的意義ないしは重要性について述べた。

第 2 章では、本研究の基本となる $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系および $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 系フラックスによる溶鉄の脱りん実験を行い、脱りん反応に及ぼすフラックス中の Fe_2O_3 および Na_2CO_3 量、フラックスの塩基度 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$)、初期りん濃度、温度などの影響を明らかにした。さらに、 Na_2CO_3 の精錬作用について検討を行い、フラックス中の Na_2CO_3 は直接脱りん反応に寄与すると同時に溶鉄を酸化することを明らかにした。

第 3 章では、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系フラックスによる溶鉄の脱りん結果について速度論的解析を行い、本系のフラックスによる溶鉄の脱りん速度が見かけ上 1 次反応として解析整理できること、その反応速度定数 k が得られたりん分配比 ($L_F = (\%P)/(\%P)$) と相関性があること、また脱りん反応の律速過程が溶鉄—スラグ界面からスラグ中へのりんの拡散過程であることなどを明らかにした。さらに、石灰系スラグによる溶鉄の脱りん速度と比較検討を行い、 k 値の L_F 依存性は両系のスラグ (フラックス) で一致すること、また同一の L_F 値に対してはソーダ系フラックスの k 値の方が大きいことを明らかにした。

第 4 章では、上記の脱りん結果について平衡論の観点から解析を行い、ソーダ系スラグと溶鉄間のりんの分配比 L_F および脱りん反応の見かけの平衡定数 $k_F = (\%P_2\text{O}_5) / \{(\%P)^2 \cdot (\%Fe_2O_3)\}$ はともにスラグ中の Na_2O 濃度に強く依存していること、またこれらの値は同一条件下における石灰系スラグの値と比較して大きいことを明らかにした。さらに、ソーダ系スラグと溶鉄間のりんの分配に及ぼす CaO 、 MnO および Al_2O_3 の影響についても調査検討を行い、

りん分配比および脱りん反応の見かけの平衡定数に対するこれらの影響を Na_2O 当量の形で評価することによって次式を導出した。

$$\begin{aligned} \log\{(\%P)/[\%P]\} &= 0.092\{(\%\text{Na}_2\text{O}) + 0.8(\%\text{CaO}) + 0.6(\%\text{MnO}) - 0.9(\%\text{Al}_2\text{O}_3)\} \\ &\quad + 2.5 \log(\%T.\text{Fe}) - 3.54 \quad (1600^\circ\text{C}) \\ \log k_P &= 8.87 \log\{(\%\text{Na}_2\text{O}) + 0.1(\%\text{MgO}) + 0.7(\%\text{CaO}) + 0.6(\%\text{MnO}) - 0.9(\%\text{Al}_2\text{O}_3)\} \\ &\quad - 14.94 \quad (1600^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

第5章では、ソーダ系スラグに関する熱力学的諸量として $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系スラグ中の P_2O_5 および Fe_tO の活量係数を算出するとともに、これらの活量係数に及ぼす CaO 、 MnO および Al_2O_3 の影響について検討を行った。その結果、 P_2O_5 の活量係数は次式により整理できることが明らかとなった。

$$\log r_{\text{P}_2\text{O}_5} = -1.06(20 N_{\text{Na}_2\text{O}} + 13 N_{\text{CaO}} + 4 N_{\text{MgO}} + 1 N_{\text{Fe}_t\text{O}} - 19 N_{\text{P}_2\text{O}_5} - 40 N_{\text{Al}_2\text{O}_3}) - 10.23$$

また、 Fe_tO の活量係数は SiO_2 濃度の増加とともに上昇し、 CaO 、 MnO および Al_2O_3 の添加によっても上昇することが明らかとなった。さらに、本系のスラグについてフォスフェイトキャパシティと理論的光学塩基度の関係について次式を求め CaO 系スラグのものと比較検討した結果、両者の関係は必ずしも一致しないことが判明した。

$$\log C_{\text{P}_2\text{O}_5} = 23.4 A_{\text{th}} + 2.48 \quad (1600^\circ\text{C})$$

第6章では、ソーダ系フラックスの活用法の一つとして従来から使用されている石灰系スラグへ Na_2O の添加を試み、石灰系スラグと溶鉄間のりんの分配に及ぼす Na_2O 添加の影響について検討を加えた。この影響を CaO 当量の形で評価し、りん分配比および脱りん反応の見みかけの平衡定数を次式のように表すことができた。

$$\begin{aligned} \log\{(\%P)/[\%P]\} &= 0.071\{(\%\text{CaO}) + 0.1(\%\text{MgO}) + [1.5(\%\text{Na}_2\text{O}) + 4.4]\} \\ &\quad + 2.5 \log(\%T.\text{Fe}) + 8260/T - 8.56 \end{aligned}$$

$$\log k_P = 8.90 \log\{(\%\text{CaO}) + 0.3(\%\text{MgO}) + [1.6(\%\text{Na}_2\text{O}) + 5.0]\} + 18100/T - 27.49$$

さらに、 Na_2O を含む石灰系スラグについて、スラグ中の P_2O_5 および Fe_tO の活量係数を求めるとともにフォスフェイトキャパシティと理論的光学塩基度の関係を明らかにした。

第7章では、ソーダ系フラックスの実用性の観点から、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系および $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 系フラックスを用いて溶融 $\text{Fe}-\text{C}$ 合金の脱りん実験を行ない、脱りに及ぼす溶鉄中の炭素濃度、フラックス組成、および温度の影響について調査検討した。その結果、0.2

～0.3 wt% C 以上に炭素濃度が増加すると脱りん率は低下すること、フラックス中の Fe_2O_3 、 Na_2CO_3 量の増加とともに脱りん率は上昇すること、脱りん反応と並行して脱炭反応が生じること、また脱りん率の温度依存性は大きく従来報告されたソーダ灰による溶銑の脱りん結果とほぼ一致することが明らかとなった。

第8章では、温度 $1300^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ において、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$ 系フラックスによる高クロム溶鉄 ($\text{Cr} \leq 27 \text{ wt}\%$, $\text{C} \leq 6 \text{ wt}\%$, $\text{P} = 0.04, 0.1 \text{ wt}\%$) の脱りん実験を行い、脱りに及ぼすフラックス組成、溶鉄中の炭素およびクロム濃度、温度の影響について調査検討した。その結果、 $18 \text{ wt}\% \text{Cr}$ 、 $4 \sim 5 \text{ wt}\% \text{C}$ 含有溶鉄に対して50% NaF を含む Na_4SiO_4 組成のフラックスにより高い脱りん率 (60～70%) を得ることができると、脱りん率の温度依存性は小さいこと、また得られたりん分配比が溶鉄中の炭素濃度および生成されたスラグの性状に強く依存していることが明らかとなった。

第9章では、温度 $1300^\circ\text{C} \sim 1550^\circ\text{C}$ において、 Na_4SiO_4 および $\text{Na}_4\text{SiO}_4-\text{NaF}$ 系フラックスによる高マンガン溶鉄 ($\text{Mn} = 13 \sim 35 \text{ wt}\%$, $\text{C} \leq 5 \text{ wt}\%$, $\text{P} = 0.1 \text{ wt}\%$) の脱りん実験を行い、脱りに及ぼす溶鉄中炭素およびマンガン濃度、フラックス組成、温度の影響について調査検討した。その結果、脱りん処理温度を低く設定し Na_4SiO_4 組成のフラックスを用いることにより高い脱りん率 (最高脱りん率88～90%) を得ることができると、フラックス中への NaF 、 MnO_2 の添加は脱りん率の向上に効果がないこと、また得られたりん分配比が溶鉄中の炭素濃度およびスラグ中の Na_2O 、 MnO 濃度に対して極大値を示すことが明らかとなった。

ところで、ソーダ系フラックスによる溶鋼の脱りんに関する基礎的および応用的な研究から上記のようにソーダ系フラックスあるいはスラグの精錬特性についてある程度明らかとなったが、これらはソーダ系フラックスあるいはスラグによる溶鋼の精錬反応全体についてみれば極一部の情報に過ぎず、実際の製鋼工程における脱りん処理において本系のフラックスを適用し効率よく脱りん反応を生じさせるためには脱りん反応以外の各種の精錬反応についても十分把握しておく必要があるものと考えられる。本研究においても、ソーダ系フラックスが脱りん反応以外に溶鉄の酸化反応や溶鉄中の炭素、クロムおよびマンガンの酸化反応など各種の精錬反応に関与していることを明らかにした。しかし、これらの各反応について詳細な検討は行っていない。実際操業において、ソーダ系フラックスをより有用なものとするためには、今後これらの精錬反応についても究明していく必要があるものと考えられる。ソーダ灰精錬を初めとし

てソーダ系フラックスによる溶銑，溶鋼の精錬反応の解明は始まったばかりであり，本研究を足掛りとして今後ますます発展して行くことを期待したい。

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文をまとめるにあたり、終始御親切なる御指導と御教示を賜った大阪大学工学部教授森田善一郎博士に心から謝意を表します。

また、本論文をまとめるにあたり、有益な御討論とご助言を賜った大阪大学工学部教授荻野和巳博士および幸塚善作博士に厚く御礼申し上げます。

本研究の計画および遂行にあたり、終始御懇切な御指導と御討論を賜った産業技術短期大学材料工学科教授岩井彦哉博士、ならびに有益な御助言と御激励を賜った産業技術短期大学学長盛利貞博士に深く感謝致します。

また、本研究の遂行に当たり、種々の御支援と御協力を頂いた産業技術短期大学材料工学科の諸先生をはじめ同学の多くの教員および職員の方々に厚く御礼申し上げます。

さらに、研究試料の分析にあたり、大阪大学工学部文部技官上田 満氏および住友金属工業株式会社総合技術研究所、同鋼管製造所、ならびに株式会社神戸製鋼所神戸製鉄所、同加古川製鉄所の御関係の各位に多大の御援助を頂きました。記して感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 細井祐三：鉄と鋼, 62 (1976), A 1
- 2) 鉄鋼製造法—製鉄製鋼：日本鉄鋼協会編, (丸善) (1972), p.566
- 3) 山本全作ほか：鉄と鋼, 69 (1983), p.1695
- 4) 融体精錬反応の物理化学とプロセス工学：鉄鋼基礎共同研究会, 融体精錬反応部会, (1985)
- 5) W. R. Maddocks and E. T. Turkdogan : JISI, 162 (1949), p.249, 171 (1952), p.128
- 6) A. I. Vinogradov, M. N. Boldyr, G. A. Perepelkin, P. A. Serin, I M. Tarasov, and I. I. Zlochevsky : Metallurgia., 5 (1964), p.9
- 7) W. Oelsen : Arch. Eisenhüttenwes., 36 (1965), p.861
- 8) 井上 亮, 水渡英昭：鉄と鋼, 65 (1979), p.1838
- 9) 水渡英昭, 石坂 祥, 井上 亮, 高橋愛和：鉄と鋼, 65 (1979), p.1848
- 10) T. Moriya and M. Fujii : Trans. ISIJ, 21 (1981), p.732
- 11) 丸川雄浄, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章：鉄と鋼, 67 (1981), p.323
- 12) 山本里見, 藤掛陽蔵, 坂口庄一, 石川英毅, 吉井正孝, 中村 泰：鉄と鋼, 65 (1979), S 211
- 13) 山本里見, 藤掛陽蔵, 坂口庄一：鉄と鋼, 68 (1982), p.1896
- 14) 山田健三, 宮下芳雄, 栗山伸二, 中島龍一, 半明正之, 田口喜代美：鉄と鋼, 66 (1980), A 141
- 15) 碓井 務, 山田健三, 麦田幹雄, 半明正之, 田口喜代美：鉄と鋼, 67 (1981), S 943
- 16) 碓井 務, 山田健三, 宮下芳雄, 田辺治良, 半明正之, 宮脇芳治：鉄と鋼, 68 (1982), S863
- 17) 田辺治良, 松田安弘, 半明正之, 宮脇芳治, 碓井 務, 宮下芳雄：鉄と鋼, 68 (1982), S 864
- 18) H. Suito and R. Inoue : Trans. ISIJ, 24 (1984), p.47, 鉄と鋼, 70, (1984), p.366
- 19) 深見泰民, 中島義夫, 森谷尚玄, 丸橋茂昭：鉄と鋼, 71 (1985), S 280
- 20) 林 清英, 池田雅宣, 片桐英雄：鉄と鋼, 70 (1984), S 139
- 21) 丸川雄浄, 平田武行：学振19委資料 No.10566
- 22) 姉崎正治, 平田武行, 丸川雄浄：鉄鋼大学誌：21 (1987), p.35
- 23) 池田隆果, 多賀雅之, 松尾 享：鉄と鋼, 65 (1979), S 739
- 24) 星川郁生, 井上博文, 徳田昌則, 大谷正康：鉄と鋼, 68 (1982), S 972
- 25) 碓井 務, 井上 茂, 山田健三, 菊地良輝, 河井良彦：鉄と鋼, 72 (1986), A 25
- 26) 井上 茂, 碓井 務, 山田健三, 北川 融：鉄と鋼, 72 (1986), S 945
- 27) 中尾隆二, 福元成雄, 竹内英磨, 徳田昌則：鉄と鋼, 73 (1987), S 235
- 28) 青木健郎, 松尾 享：鉄と鋼, 68 (1982), S 292
- 29) 阪根武良, 亀川憲一, 松尾 享：鉄と鋼, 68 (1982), S 971
- 30) 井上 亮, 李 宏, 水渡英昭：鉄と鋼, 73 (1987), S 234
- 31) 山内隆, 丸橋茂昭：鉄と鋼, 66 (1980), S 893
- 32) 川原田美裕, 金子恭二郎, 佐野信雄：鉄と鋼, 68 (1982), p.618
- 33) 前田正史, 塩見純雄, 佐野信雄：鉄と鋼, 69 (1983), p.760
- 34) 染野 檀, 川上正博：学振19委資料, (1975), No.9809
- 35) 山本浩太郎, 尾上俊雄, 牧野武久, 荒川高治, 岡村正義：鉄と鋼, 72 (1986), A 37

- 36) 片山裕之, 原島和海, 桑原正年, 坪井晴己, 河内雄二, 藤田正樹, 山本 明: 鉄と鋼, 72 (1986), A 41
- 37) Y. Nakamura, N. Tokumitsu, K. Harasima, and K. Segawa : Trans. ISIJ, 16 (1967), p.623
- 38) 中村 泰, 原島和海, 井藤三千寿: 鉄と鋼, 63 (1977), p.2287, 64 (1978), p.402
- 39) 金子恭二郎, 佐野信雄, 竹内秀次, 塩見純雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 63 (1977), p.2292
- 40) 片山裕之, 梶岡博幸, 稲富 実: 鉄と鋼, 65 (1979), p.1167
- 41) 北村和夫, 竹之内朋夫, 鈴木是明: 鉄と鋼, 66 (1980), S 227, 67 (1981), S 130
- 42) E. T. Turkudogan and W. R. Maddocks : ISIJ, 172 (1952), p.1
- 43) 野中 浩, 香月淳一: 鉄と鋼, 49 (1963), p.1375
- 44) 中島長久, 土肥正治, 堀川 晃, 桑原達朗, 古崎 宣: 鉄と鋼, 53 (1967), p.317
- 45) F. Bardenheuer and P. G. Oberhauser : Stahl Eisen, 89 (1969), p.988
- 46) 中村 泰, 原島和海, 福田義盛, 徳光直樹, 山本里見: 鉄と鋼, 66 (1980), p.2023
- 47) O. A. Esin and V. N. Shikhov : Izv. AN SSSR. Met. Otd. Tech. Nauk, 101 (1955), p.79
- 48) 藤井毅彦, 荒木泰治, 丸川雄浄: 鉄と鋼, 54 (1968), p.151
- 49) 荒谷復夫, 三本木貢治: 鉄と鋼, 58 (1972), p.1255
- 50) 川合保治, 土居定雄, 森 克己: 鉄と鋼, 63 (1977), p.391
- 51) 竹之内朋夫, 鈴木是明: 鉄と鋼, 64 (1977), p.391
- 52) 国定京治, 岩井彦哉: 鉄と鋼, 70 (1984), p.1681
- 53) 斉藤恒三, 天辰正義, 渡辺俊六: 東北大学選鉱精錬研究所彙報, 25 (1969), p.67
- 54) A. Majdic, D. Graf, and H. Schenck : Arch. Eisenhüttenwes., 40 (1969), p.627
- 55) A. M. Samarin and L. A. Shvartsman : J. Phys. Chem. USSR, 22 (1948), p.565
- 56) J. O. Bockris, J. W. Tomlinson, and J. L. White : Trans. Faraday Soc., 52 (1956), p.299
- 57) 森 一美, 鈴木 鼎: 鉄と鋼, 54 (1968), p.1123
- 58) G. W. Lloyd, D. R. Young, and L. A. Baker : Ironmaking Steelmaking, 2 (1975), p.49
- 59) 雀部 実, 地曳正美: 鉄と鋼, 68 (1982), p.767
- 60) A. Muan and E. F. Osborn : Phase Equilibria Among Oxides in Steelmaking, [Addison-wesley], (1964)
- 61) 解説書として例えば郡司好喜: 第1回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, (1986) 瀬川清: 鉄冶金反応工学, 日刊工業新聞社, (1977) 後藤和弘: 学振19委資料, (1982), No.10437
- 62) 国定京治: 鉄鋼大学誌, 15 (1981), p.47
- 63) 国定京治, 岩井彦哉: 鉄と鋼, 73 (1987), S 1033
- 64) G. W. Healy : JISI, 208 (1970), p.664
- 65) T. B. Winkler and J. Chipman : Trans. Metall. Soc. AIME, 167 (1946), p.111
- 66) K. Balajiva, A. G. Quarrell, and P. Vajragupta : JISI, 153 (1946), p.115
- 67) K. Balajiva and P. Vajragupta : JISI, 155 (1947), p.563
- 68) H. Suito, R. Inoue, and M. Takada : Trans. ISIJ, 21 (1981), p.250, 鉄と鋼, 67 (1981), p.2645
- 69) 例えば製鋼反応の推奨平衡値: 日本学術振興会製鋼第19委員会, (1984)
- 70) 例えば E.T. Turkdogan : Physicochemical Properties of Molten Slags and Glasses, The Metals

Society, London, (1983)

- 71) 例えば E. T. Turkdogan : Physical Chemistry of High Temperature Technology, [Academic Press], N. Y., (1980)
- 72) 水渡英昭, 大谷正康 : 学振19委員資料, (1984), No.10589
- 73) M. L. Pearce : J. Am. Ceram. Soc., 48 (1965), p.611
- 74) S. Holmquist : J. Am. Ceram. Soc., 49 (1966), p.467
- 75) M. G. Frohberg, E. Caune, and M. L. Kapooy : Arch. Eisenhuttenwes., 44 (1973), p.585
- 76) S. Kohsaka, S. Sato, and T. Yokokawa : J. Chem. Thermodynamics, 11 (1979), p.547
- 77) D. A. Neudorf and J. F. Eellott : Metall. Trans. B, 11 B (1980), p.607
- 78) S. Yamaguchi, A. Imai, and K. S. Goto : Scand. J. Metall., 11 (1982), p.263
- 79) 月橋文孝, 松本文明, 佐野信雄 : 鉄と鋼, 69 (1983), S 175
- 80) S. Banya, M. Hino, and H. Takezoe : Trans. ISIJ, 25 (1985), p.11220
- 81) D. N. Rego, G. K. Sigworth, and W. O. Philbrook : Metall. Trans. B, 16 B (1985), p.313
- 82) E. T. Turkdogan and J. Pearson : JISI, 175 (195), p.398
- 83) H. Suito and R. Inoue : Trans. ISIJ, 24 (1984), p.301
- 84) G. K. Sigworth and J. F. Elliott : Met. Sci., 8 (1974), p.298
- 85) H. Suito and R. Inoue : Trans. ISIJ, 24 (1984), p.40
- 86) J. A. Duffy and M. Ingram : J. Inorg. Nucl. Chem., 37 (1975), p.1203
- 87) D. R. Gaskell : Trans. ISIJ, 22 (1982), p.997
- 88) J. B. Bookey : JISI, 172 (1952), p.67
- 89) J. F. Elliott, M. Gleiser, and V. Ramakrishna : Thermochemistry for steelmaking, vol.2, [Addison Wesley], Mass, (1960)
- 90) 盛 利貞 : 日本金属学会会報, 23 (1984), p.354
- 91) R. Inoue and H. Suito : Trans. ISIJ, 24 (1984), p.816
- 92) 沈 載東, 萬谷志郎 : 鉄と鋼, 67 (1981), p.1735
- 93) K. Kunisada and H. Iwai : Trans. ISIJ, 27 (1987), p.332
- 94) M. G. Frohberg, J. F. Elliott, and H. G. Hadrys : Arch. Eisenhuttenwes., 39 (1968) p.587
- 95) F. Tsukihashi, A. Werme, F. Matsumoto, A. Kasahara, M. Yukinobu, T. hyoudou, S. Shiomi, and N. Sano : Proceed., 2nd International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes, TMS-AIME, (1984), p.89
- 96) J. J. Pak and R. J. Furuehan : Metall. Trans. B, 17 B (1986), p.797
- 97) R. Inoue and H. Suito : Trans. ISIJ, 25 (1985), p.118
- 98) 村木峰男, 福島裕法, 佐野信雄 : 鉄と鋼, 70 (1984), S 203
- 99) K. Ito and N. Sano : Trans. ISIJ, 25 (1985), p.355
- 100) S. Tabuchi and N. Sano : Metall. Trans. B, 15 B (1984), p.351
- 101) 河原哲郎, 鍬取英宏, 佐野信雄 : 鉄と鋼, 69 (1983), S 974
- 102) 岩崎克博, 佐野信雄, 松下幸雄 : 鉄と鋼, 67 (1981), p.536
- 103) E. M. Levin, C. R. Robbins, and H. F. Mccurdie : Phase Diagrams for Ceramists, American

Ceramic Society, Ohio, (1964)

- 104) J. C. Wrampelmeyer, A. R. Romero, and D. Janke : Arch. Eisenhüttenwes., 55 (1984), p.515
- 105) 山口 周, 後藤和弘 : 日本金属学会誌, 55 (1984), p.43
- 106) H. G. Hadrys, M. G. Froberg, and J. F. Elliott : Metall. Trans., 1 (1970), p.1867

本論文に関連した発表論文

- (1) $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグによる溶鉄の脱りん：国定京治, 岩井彦哉：鉄と鋼, 69 (1983), p.1591
Dephosphorization of Liquid Iron by $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ Slag : K. Kunisada and H. Iwai : Trans. ISIJ, 18 (1987), p.648
- (2) ソーダ系スラグによる溶鋼の脱りん：国定京治, 岩井彦哉：鉄鋼大学誌, 17 (1983), p.27
- (3) $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 系スラグによる溶鉄の脱りん速度：国定京治, 岩井彦哉：鉄と鋼, 70 (1984), p.1681
- (4) $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系フラックスによる溶鉄の脱りん速度：国定京治, 岩井彦哉：鉄と鋼, 71 (1985), p.63
- (5) $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$ 系フラックスによる高クロム溶鉄の脱りん：国定京治, 岩井彦哉：鉄と鋼, 71 (1985), p.700
- (6) Phosphorus Distribution between Liquid Iron and Slags of $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ system : K. Kunisada and H. Iwai : 5 th International Iron and Steel Congress, Process Technology Proceedings , AIME, 6 (1986), p.419
- (7) Effect of Na_2O on Phosphorus Distribution between Liquid Iron and CaO -based Slags : K. Kunisada and H. Iwai : Trans. ISIJ, 27 (1987), p.263
- (8) Effects of CaO , MnO , and Al_2O_3 on Phosphorus Distribution between Liquid Iron and $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ Slags : K. Kunisada and H. Iwai : Trans. ISIJ, 27 (1987), p.332
- (9) ソーダ系フラックスによる高マンガン溶鉄の脱りん：国定京治, 岩井彦哉：鉄と鋼, 投稿中