

還元性雰囲気下でのりん蒸気の固体鉄への移行速度

雀部 実*・清沢 能成*²・大塚 教夫*³
田中 克彦*³・館 充*

Transport Rate of Gaseous Phosphorus into Solid Iron under Reducing Atmosphere

Minoru SASABE, Yoshinari KIYOSAWA, Michio OTSUKA,
Katsuhiko TANAKA and Mitsuru TATE

Synopsis:

Transport rate of gaseous phosphorus into solid iron under a reducing atmosphere was observed by a weighing method, to obtain fundamental data to discuss transport mechanism of phosphorus into reduced iron in a blast furnace.

A kind of killed and rolled steel sheet and non worked electrolytic iron sheet were used. Partial pressures of phosphorus vapor were controlled by using equilibrium relation between $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, SiO_2 , C, CaSiO_3 and CO. Phosphorus partial pressure and temperature were every one order between 4×10^{-6} and 4×10^{-2} atm, and every 50°C between 900 and 1050°C , respectively.

Experimental results are as follows:

1. The transport rate obeyed a parabolic rate law.
2. Relations between the rate constant of the parabolic rate law, k , phosphorus partial pressure, P_{P_2} , and temperature, T , are as follows:

In the case of killed steel,

$$\log k = 0.14 \log P_{\text{P}_2} + 5.68 - 15.6 \times 10^3 / T$$

In the case of electrolytic iron,

$$\log k = 0.14 \log P_{\text{P}_2} + 4.94 - 15.6 \times 10^3 / T$$

3. Reaction product on the surface of the solid iron was Fe_2P .

Key words: iron making; solid iron; phosphorus; vapor pressure; transport rate; temperature; diffusion.

1. 緒 言

溶鋼の脱りんに関しては、1920年代のHERTY¹⁾の研究から現在に至るまで、多くの研究がある。一方、高炉中で鉄がりを吸収する反応段階はスラグ-メタル間反応であると考えられてはきたが、りんの酸化物が還元されやすいことおよびりん元素の沸点が 280°C と低いことから、ガス-メタル間反応の可能性もあることを指摘する文献もある²⁾³⁾。しかし、これを実験的に確認した研究は見当たらず、固体鉄とりんに関する研究は、佐々らによる酸化鉄ペレットの還元速度に及ぼすりん蒸気の影響の研究⁴⁾がみられる程度である。

本研究は、高炉中でりんが鉄へ移行する機構を解明するための基礎研究の一つとして、固体鉄が還元性雰囲気下でりん蒸気を吸収する際の速度を測定することを目的とした。

2. 実験方法

りん蒸気の吸収速度は重量法によって測定した。まず、Table 1に示すような化学組成を持つ比較的純度の高いキルド鋼圧延材を用い、比較的長時間反応させて、およそその反応の傾向を見た。この場合には、 $20 \times 15 \times 1$ mmの圧延材を内径18 mmの石英製反応装置内に置き、所定時間反応させた後、取り出してその重量変化を精密

昭和62年10月本会講演大会にて発表 平成2年9月25日受付 (Received Sep. 25, 1990)

* 千葉工業大学 工博 (Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma Narashino 275)

*² 千葉工業大学大学院 (現: 東京鉄鋼(株)) (Graduate School, Chiba Institute of Technology, Now Tokyo Tekko Co., Ltd.)

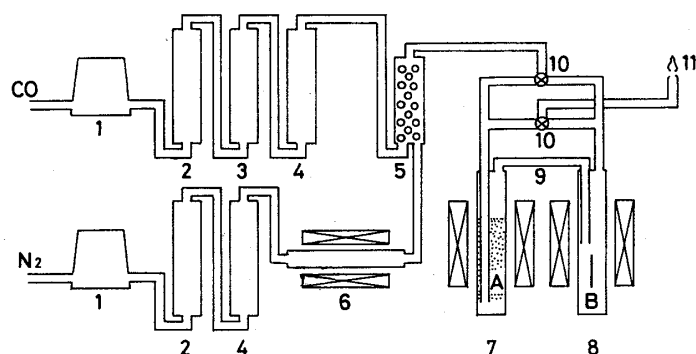
*³ 千葉工業大学 (Chiba Institute of Technology)

Table 1. Chemical composition of killed steel sheet (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Ti	V	Nb
0.003	0.016	0.180	0.008	0.005	0.012	0.027	0.012	0.006	0.061	0.004	0.004

Table 2. Chemical composition of electrolytic iron (mass ppm).

C	P	S	Si	Mn	Cu	As	B	N	O	H	Al	Bi	Cd	Co	Cr	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn
16	1	6	≤10	1	3	3	1	9	26	2	1	1	≤1	2	1	1	1	1	3	4



1. Mass flow controller 2. Silica gel 3. Soda lime 4. Magnesium perchlorate 5. Gas mixing tube with glass beads 6. Deoxidized furnace with metallic magnesium 7. Apparatus for liberating phosphorus vapor made of silica 8. Reaction tube made of silica 9. Glass tube with heater 10. Stopcock with three ways 11. Exhaust tube A. Phosphorus source B. Specimen

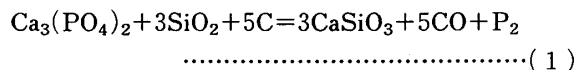
Fig. 1. Schematic diagram of gas flow in the experimental apparatus.

天秤で測定した。これを以下バッチ式測定法と呼ぶ。

反応を精密に調べる場合には、Table 2 に示す化学組成を持つ電解鉄鋳造品を $25 \times 8 \times 2.5 \text{ mm}$ に切り出して用いた。この場合には、電解鉄を内径 18 mm の石英製反応管を持つ電子式熱天秤に取り付け、連続的に重量変化を測定した。これを以下連続式測定法とよぶ。

試料と反応させるりんの蒸気は、反応装置とは別に設けた石英製のりん蒸気発生装置から反応装置の反応管に導いた。りん蒸気発生装置と反応装置は、それぞれ炭化珪素発熱体で加熱した。りん蒸気発生装置と反応装置との間はガラス管で接続し、ガラス管中でりんが凝縮しないようにガラス管の外側にニクロム線ヒーターを巻いて加熱した。

りんの蒸気圧は次の平衡反応を利用して制御した。



内径 18 mm の石英管内に、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 SiO_2 、 C 、 CaSiO_3 を (1) 式の関係を満たすモル比となるよう混合して充填し、これにマスフローコントローラーで流量を正確に制御した 100 ml/min の CO と 400 ml/min の N_2 の混合ガスを通過させた。りんの蒸気圧は CO と N_2 の混合比は変えず、りん蒸気発生装置の温度を変えることにより制御した。ガスの洗浄系統とりん蒸気発生装置および反応装置の関連を Fig. 1 に示した。

反応前の試料は 1200 番のエメリー紙で表面を研磨し

た後、希塩酸中に浸漬し、その後沸騰水で洗浄した。沸騰水洗浄後、アセトン、ついでアルコールに数秒間ずつ浸漬した後、冷風中で乾燥させ、直ちに測定に供した。

バッチ式測定も連続式測定も試料を常温の反応管内の所定の位置に設定した後、加熱した Mg で脱酸した流量 500 ml/min の N_2 を反応管からりん蒸気発生装置の方向に流し続けながら所定温度にまで加熱する。試料が所定温度に達した後、ガス流れの方向をりん蒸気発生装置から反応管へと切りかえ、上記の比を有する 500 ml/min の混合ガスを反応管内に導入し所定時間反応させる。反応終了後、反応管内に 500 ml/min の前記の脱酸した N_2 を流しながら冷却する。冷却後、バッチ測定では重量変化を測定した。連続式、バッチ式とも、一部の試料を EPMA 分析に供した。

反応温度は 900 から 1050°C 間隔とした。りんの蒸気圧は 10^{-6} から 10^{-2} atm の間の 1 桁おきとした。この蒸気圧を得るためのりん蒸気発生装置の温度⁵⁾を Table 3 に示した。反応装置およびりん蒸気発生装置の温度は PID 制御により $\pm 3^\circ\text{C}$ 以内で制御できた。

3. 実験結果

3.1 りん蒸気圧の制御

りんの蒸気圧が所定のものになっていることを、りん蒸気発生装置の重量減少を測定する方法、および発生した蒸気を冷却トラップに捕集しその重量を測定する方法

により、2重に確認した。冷却トラップは内径 48 mm 深さ 120 mm の一端を閉塞したアルミニウム缶にアルミニウムチップを充填したものを外側からドライアイスとエチルアルコールの混合物で冷却したものである。このトラップ中にりん蒸気を含有するガスを 60 min 流し、その後トラップの重量変化を測定した。本研究条件下ではりんの蒸気は P_2 と P_4 とが存在する可能性があるが、 P_4 の分圧は P_2 のそれに比べ 1 ないし 2 桁小さいので⁶⁾、りんの蒸気種は P_2 であるとして測定された重

量変化とガス流量および時間の関係からりんの蒸気圧を求めた。

トラップ法およびりん蒸気発生装置の重量変化のそれぞれから求めたりん蒸気発生装置の温度とりん蒸気圧の関係を、Fig. 2 に示した。図中の点線は Table 3 に示した熱力学データ⁵⁾である。りん蒸気は予測される圧力にはほぼ達していることが確認された。

3・2 固体鉄のりん蒸気の吸収速度

バッチ式測定法による測定結果の一例として 1000 °C における測定結果を Fig. 3 に示す。ほとんどの場合、各測定点は比較的滑らかな曲線として結ぶことができる。

精密熱天秤で連続的に測定した結果の一例として、りん分圧 4×10^{-3} atm, 1050 °C の測定結果を Fig. 4 に示

Table 3. Relation between furnace temperature and phosphorus partial pressure.

Temperature (°C)	1127	1152	1177	1202	1227
Pressure (atm)	4×10^{-6}	4×10^{-5}	4×10^{-4}	4×10^{-3}	4×10^{-2}

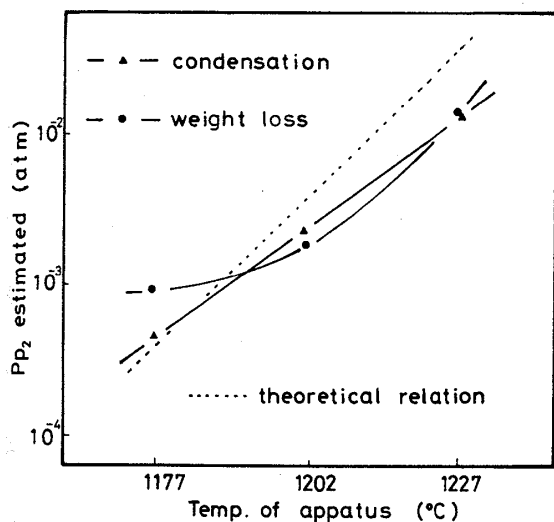


Fig. 2. Relation between temperature of the apparatus for liberating phosphorus vapor and partial pressure of phosphorus estimated on the basis of the condensation amount as well as weight loss.

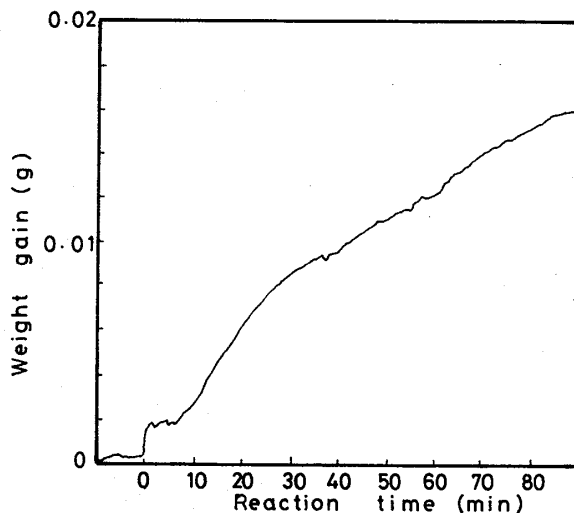


Fig. 4. Relation between weight gain of the sample and reaction time in the case of electrolytic iron under 4×10^{-3} atm of phosphorus partial pressure and at 1050 °C.

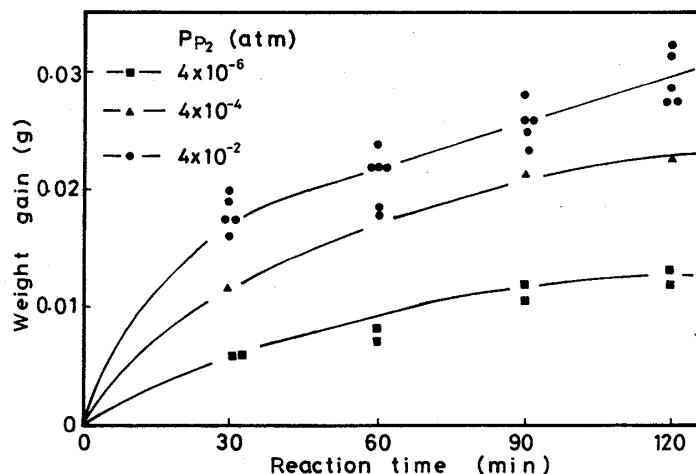


Fig. 3. Relation between weight gain of the sample and reaction time as function of phosphorus partial pressure in the case of the killed steel at 1000 °C.

Table 7. Dependency of rate constants on phosphorus vapor pressure.

Killed and rolled steel	$\log k_0 = 0.14 \log P_{P_2} + 5.68$
Electrolytic iron	$\log k_0 = 0.14 \log P_{P_2} + 4.94$

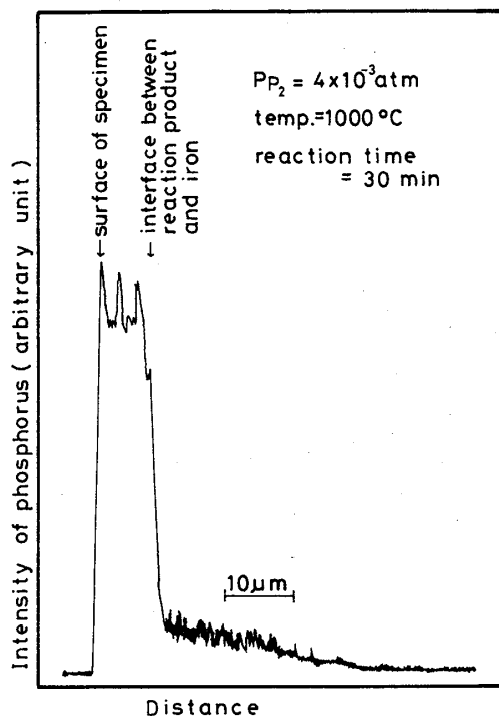


Fig. 10. An example of distribution of phosphorus concentration in the specimen by EPMA analysis.

とりん蒸気圧の関係を示した。両対数をとるとこの関係は直線になった。この直線の回帰式を Table 7 に示す。見かけの反応速度定数は、いずれの試料ともりん蒸気圧の約 1/7 乗に比例する。

Table 6 と 7 から見掛けの反応速度定数の温度およびりん分圧の依存性をまとめると、次のようになる。鋼板の場合

$$\log k = 0.14 \log P_{P_2} + 5.68 - 15.6 \times 10^3 / T \cdots \cdots (2)$$

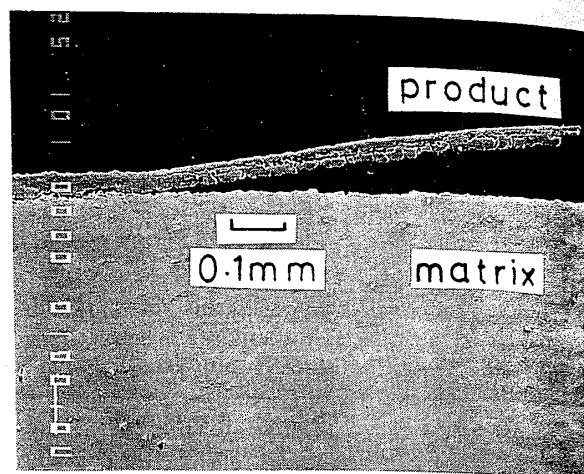
電解鉄の場合

$$\log k = 0.14 \log P_{P_2} + 4.94 - 15.6 \times 10^3 / T \cdots \cdots (3)$$

ただし、 k は単位を $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{min}^{-1}$ とする見掛けの反応速度定数、 P_{P_2} は単位を atm とするりんの分圧、 T は K を単位とする温度である。

3.3 反応生成物の EPMA 分析と X 線回折

試料の垂直断面について試料表面から内部に向けて加速電圧 25 kV、ビーム直径 $2 \mu\text{m}$ にて EPMA 線分析をした結果の一例を Fig. 10 に示す。試料表面にりんの濃化している層の存在することが観察される。この層は鉄の相に比べかなり脆い。このため、試料を切断し、この



Temperature : 950°C $P_{P_2} : 4 \times 10^{-3}$ atm Reaction time : 20 min
Photo. 1. Cross sectional view of an interface between product and iron phases observed by SEM.

切断面を研磨する際に欠け落ちる部分があり、EPMA 分析では不規則な濃度差があるように観察される。このりん濃縮部の内側にりんの拡散相が観察できる。このりん濃縮部を剥がして粉末にし、デバイ・シェラー法で分析したところ Fe_2P の (111), (201), (210) 面の明瞭な回折線が観察された。

EPMA 分析でのりん濃縮層の最高ピーク高さとりん濃縮層と拡散相の境界面の鉄相側におけるバックグラウンドを差し引いたピークの高さの比をとると、ほぼ 1/10 となっている。 Fe_2P 中の P の濃度は 21.6 mass% であるから、境界面での拡散相中の P の濃度は約 2% と推定することができる。 Fe_2P と共存する固体鉄中のりんの固溶度は本研究の温度下では約 2.5% であるから⁷⁾、拡散相は鉄中にりんが拡散する様子を示しているものと考えられる。

Photo. 1 は反応後の試料の表面近傍の断面 SEM 写真である。この写真は反応生成物にき裂が発生したり、き裂を生じないまでも一部が湾曲して固体鉄から浮き上がっていることを示している。

以上の観察から、連続式測定で観察された試料の重量変化の時間に対する断続的な停滞現象、ときたま生ずるわずかな重量減少は次のように説明することができる。 Fe_2P の密度は $6.70 \text{ g/cm}^{38)}$ 、鉄のそれは $7.87 \text{ g/cm}^{39)}$ (いずれも 20°C) であるから、反応生成物の体積は鉄のそれよりも大きい。したがって、固体鉄の表面に生成した Fe_2P 層は歪み応力を受けている。この応力を緩和するため写真に示した浮き上がり現象が生じ停滞現象が観察され、き裂が生ずると新鮮な固体鉄表面がりん蒸気と接触することになるので加速現象が観察され、生成物が

剝離脱落するときにわずかな重量減少が観察されるものと推定される。

また、バッチ式測定では見かけの反応速度定数が連続式測定より大きくなったが、この原因はバッチ式測定の試料は強加工を受けているため生成物のき裂発生が早期から生じ加速現象を含んだ重量変化を測定しているためではないか、と推定される。

4. 反応の律速段階に関する考察

試料表面が Fe_2P 層で完全に被覆される前と後とで律速段階は異なるはずであるが、ここでは Fe_2P 層が形成された後これにき裂が入る直前の段階までについて考察する。律速段階としては次の素過程が単独で律速段階となっている場合と、複数が律速段階になっている混合律速の場合とが考えられる。

(ア) ガス境膜内の物質移動過程

(イ) 気相- Fe_2P 層間の界面での化学反応過程

(ウ) Fe_2P 層内の物質移動過程

(エ) Fe_2P 層-固体鉄相界面での Fe_2P 層の生成過程、すなわち化学反応過程

(オ) Fe_2P 層-固体鉄相界面での P の固体鉄相への溶解過程

(カ) 固体鉄相内の物質移動過程

まず、単独で律速段階になっている場合を考察する。実験結果は放物線則を与えているが、(ア)、(イ)、(エ)、(オ)が単独で律速段階となっている時には放物線則とはならないので、これらは考慮から除外する。

Fe_2P 層内の物質移動過程、すなわち拡散過程が律速段階の場合には、生成物層中の単位体積当たりの拡散物質の濃度を ρ' とし、 ρ' は生成物層内で一定であるとすると、単位反応界面積当たりの重量増加 ΔW と生成物層の厚さ x との間に (4) 式の関係がある。

$$x\rho' = \Delta W \cdots \cdots \cdots (4)$$

ここで、C. WAGNER による高温酸化の場合の放物線則¹⁰⁾ とほぼ同様の放物線則が成立していると仮定し、一般に行われているように定常拡散を当てはめると (5) 式が得られる。

$$J_{D, x=0} = \frac{dW}{dt} = -D \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0} = -\rho' D \frac{dC}{dW} \cdots \cdots \cdots (5)$$

ここで、 D は物質が固体表面から内部に拡散する時には正、逆の場合には負とする。また、気相-固相の界面を $x=0$ とし、固相内方向を距離のプラス方向にとっている。よって

$$\int_0^{\Delta W} \int_0^{\Delta W} d^2 W = -\rho' D \int_{C_s}^{C_i} \int_0^t dC dt \cdots \cdots \cdots (6)$$

ここで、 C は拡散物質の濃度、下付きの s と i はそれぞれ気相と生成物層との境界、および生成物層と固体鉄相境界を意味する。(6)式を解くと、

$$\Delta W^2 = 2\rho' D (C_s - C_i) t \cdots \cdots \cdots (7)$$

ここで、生成物層の Fe_2P 中をりんイオンまたは鉄イオンが拡散すると仮定すると、気体中の P_2 と生成物層中のりんイオンの間には次の二つの関係のうちのいずれかが成立しているものと考えられる。

$$\text{P}_2 = 2P_P^\times + 4V_{\text{Fe}}'' + 8h^\cdot \cdots \cdots \cdots (8)$$

$$\text{P}_2 = 2V_{\text{P}}^{\cdots} = 2P_P^\times + 8h^\cdot \cdots \cdots \cdots (9)$$

ここで、 $P_P^\times$ は生成物中の格子点にある P イオン、 V_{Fe}'' は生成物中の Fe イオンの空孔、 $V_{\text{P}}^{\cdots}$ は生成物中の P イオン空孔、 $h^\cdot$ はポジティブホールである。(8) および (9) 式の平衡関係は (10) および (11) 式で表される。

$$[P_P^\times]^2 [V_{\text{Fe}}'']^4 [h^\cdot]^8 = K_8 P_{\text{P}_2} \cdots \cdots \cdots (10)$$

$$[P_P^\times]^2 [h^\cdot]^8 = K_9 [V_{\text{P}}^{\cdots}]^2 P_{\text{P}_2} \cdots \cdots \cdots (11)$$

ここで、 K_8 と K_9 は (8) および (9) 式の反応の平衡定数、 $\square$ は物質の濃度、 P_{P_2} はりん蒸気の分圧である。(10) および (11) 式に電気的中性条件である $[h^\cdot] = 2[V_{\text{Fe}}'']$ または $[h^\cdot] = 4[V_{\text{P}}^{\cdots}]$ を代入して、 $[P_P^\times]$ は生成物層内全域にわたってほぼ一定とすると、(12) および (13) 式が得られる。

$$[h^\cdot] = (16 [P_P^\times]^{-2} K_8 P_{\text{P}_2})^{1/12} = K_8' P_{\text{P}_2}^{1/12} \cdots \cdots \cdots (12)$$

$$[h^\cdot] = (K_9 [P_P^\times]^{-2} P_{\text{P}_2} / 16)^{1/6} = K_9' P_{\text{P}_2}^{1/6} \cdots \cdots \cdots (13)$$

ここで

$$K_8' = (16 K_8 [P_P^\times]^{-2})^{1/12}$$

$$K_9' = (K_9 [P_P^\times]^{-2} / 16)^{1/6}$$

である。

生成物相内の拡散はポジティブホールの濃度差が駆動力であるとする、すなわち、 $C_s = [h^\cdot]_s$ とすると扱いやすい。ここで、 $C_s \gg C_i$ を仮定すると、(7) 式と (12) あるいは (13) 式から (14) あるいは (15) 式が得られる。

$$\Delta W^2 = 2\rho D K_8' P_{\text{P}_2}^{1/12} t = k_{D8} t \cdots \cdots \cdots (14)$$

$$\Delta W^2 = 2\rho D K_9' P_{\text{P}_2}^{1/6} t = k_{D9} t \cdots \cdots \cdots (15)$$

ここで、 k_{D8} および k_{D9} は見掛けの反応速度定数である。以上より、 ΔW^2 は t に比例し、見掛けの反応速度定数は気相中の P_2 分圧の $1/6$ 乗あるいは $1/12$ 乗に比例することが予想される。

固体鉄相内の物質移動速度が律速の場合には、生成物層と固体鉄の界面 $X=L$ における固体鉄中の拡散物質

のフラックスを $J_{x=L}$ とすると、重量変化は(16)式で書ける。

$$\Delta W = \int_0^t J_{x=L} dt = -D \int_0^t \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=L} dt \dots\dots\dots (16)$$

ただし、 L は生成物の厚さ、 C は固体鉄中での拡散物質の濃度である。また、半無限長物体中の拡散方程式の解から、

$$\frac{C_{x=L+x'}}{C_{x=L}} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{L/2\sqrt{Dt}}^{(L+x')/2\sqrt{Dt}} \exp(-y^2) dy \dots\dots\dots (17)$$

ここで x' は生成物層と固体鉄との界面からの固体鉄内の任意の位置までの距離である。ただし、 $y = (L+x')/2\sqrt{Dt}$ である。(17)式の両辺を距離 x で微分すると、

$$(dC/dx)_{x=L} = -C_{x=L}/\sqrt{\pi Dt} \dots\dots\dots (18)$$

(16)式と(18)式より

$$\Delta W = 2C_{x=L}\sqrt{Dt/\pi} = k_B\sqrt{t} \dots\dots\dots (19)$$

ここで、 k_B は定数である。以上より、 ΔW と $\sqrt{t}$ が直線関係となる。また、 k_B は $C_{x=L}$ 、すなわち、生成物層と固体鉄の界面での固体鉄中のりん濃度の関数であるが、 $C_{x=L}$ は Fe_2P と平衡する固体鉄中のりん濃度と考えると k_B はりん蒸気分圧に関係なく一定である。

実験結果は、見掛けの反応速度定数が雰囲気中のりん蒸気圧の影響を受けていること、一方、 α または γ 鉄中のりんの拡散の活性化エネルギーは $44 \text{ kcal/mol}^{(11)}$ であること、などから、固体鉄中のりんの移動速度は律速段階となっていないことは明らかである。

上記の考察から、生成物相内の物質移動過程が律速段階であるとする、見掛けの反応速度定数はりんの蒸気圧の $1/6$ 乗あるいは $1/12$ 乗に比例することが予想されるが実験結果が $1/7$ 乗に比例しておりそれに近いこと、活性化エネルギーがイオン結晶であるヘマタイト中の酸素の拡散のそれ $78 \text{ kcal/mol}^{(12)}$ に近いことなどから、混合律速を考えずとも生成物層内の物質移動過程が律速段階となっていると考えても良いと思われる。

5. ま と め

固体鉄とりん蒸気との反応速度を測定し、次のことを

明らかにした。

1) 反応速度は放物線則には従う。

2) 放物線則の反応速度定数は、りん蒸気分圧の $1/7$ 乗に比例する。

3) 反応生成物は Fe_2P である。

本研究は、千葉工業大学金属工学科学生 岡野研一(現：千葉市民生協)、三井浩司(現：日本 CMK(株))、田端栄司(現：井沢金属(株))、大和田寿(現：日立オートモビルエンジニアリング(株))、田中 章(現：パウダーテック(株))、矢部哲司(現：富士電気化学(株))、加藤 肇(現：日本冶金(株))の諸君の協力の下に行われた。また、熱天秤の自動化には東京大学生産技術研究所第4部助教授前田正史博士および助手池田 貴氏の指導を受けた。研究費の一部に日本鉄鋼協会特定基礎研究会単独依頼研究からの研究費をあてた。以上記して謝意を表する。

文 献

- 1) C. H. HERTY, Jr.: Trans. AIME, **73** (1926), p. 1107
- 2) W. OEISEN and H. MAETZ: Stahl Eisen, **69** (1949), p. 147
- 3) R. JON, J. VIGLIENGO, J. MICHARD, R. SCIMAR, R. VIDAL, A. POOS and A. DECKER: Metallurgical Reports CNRM (1968) 15, p. 3
- 4) 佐々健介, 長 隆朗: 鉄と鋼, **69**(1983), p. 27
- 5) I. BARIN, O. KNACKE and O. KUBASHEWSKI: Thermochemical Properties of Inorganic Substances (1973), p. 116, p. 162, p. 690, p. 1182; Supplement (1973), p. 110, p. 505 [Springer-Verlag]
- 6) I. BARIN, O. KNACKE and O. KUBASHEWSKI: Thermochemical Properties of Inorganic Substances (1973), p. 591 [Springer-Verlag]
- 7) 第3版鉄鋼便覧Ⅰ基礎(日本鉄鋼協会編)(1981), p. 419 [丸善]
- 8) 第3版鉄鋼便覧Ⅰ基礎(日本鉄鋼協会編)(1981), p. 449 [丸善]
- 9) 井上 敏, 小谷正雄, 玉虫文一: 理化学事典増訂版(1958), p. 892 [岩波書店]
- 10) 例えば JME 材料科学 金属の高温酸化(斉藤安俊, 阿竹 徹, 丸山俊夫訳)(1986), p. 39 [内田老鶴園]
- 11) 第3版鉄鋼便覧Ⅰ基礎(日本鉄鋼協会編)(1981), p. 351 [丸善]
- 12) L. von BOGDANDY and H.-J. ENGEL: The Reduction of iron ores (1971), p. 92 [Springer-Verlag]