

## 論 文

UDC 669.187.26 : 621.365.3 : 669.046.586 : 669.046.545.2

Ca-CaF<sub>2</sub> 融体による溶融鉄合金からのりんの除去\*

徳光 直樹\*\*・原島 和海\*\*・中村 泰\*\*\*

Removal of Phosphorus from Liquid Iron-Alloys with Ca-CaF<sub>2</sub> Melt

Naoki TOKUMITSU, Kazu-umi HARASHIMA, and Yasushi NAKAMURA

## Synopsis:

ESR experiments were made to study the dephosphorization of S45C, SUS304, and 25%Cr steels with Ca-CaF<sub>2</sub> melt used as an electroflux. The reaction was found to occur mainly at the electrode-tip/Ca-CaF<sub>2</sub> melt interface. The distribution of P between the liquid steel and the Ca solution was determined only by the Ca content of CaF<sub>2</sub> melt, irrespective of the remelting rate, the flux weight, and the P content of electrode studied. For SUS304 and 25%Cr steels the distribution ratio was given as follows:

$$(\%P)/[\%P]=4(\%Ca)^2$$

For S45C steel the ratio appeared to be larger than that expected from the above equation. The experimental results indicate that the dephosphorization reaction is nearly completed during the remelting process. The observed dependence of the distribution ratio on the Ca content was proved to be consistent with a model for Ca-CaF<sub>2</sub> solution in which an equilibrium for the reaction,  $2Ca^{++}+2e=Ca_2^{++}$ , is assumed.

## 1. 緒 言

前報<sup>1)</sup>で示したようにエレクトロ・スラグ再溶解 (ESR) 方式で 18%Cr-8%Ni ステンレス鋼を Ca-CaF<sub>2</sub> 融体で処理すると、有害とみられる不純物元素 (O, S, N, P, As など) が同時にかつ非常に低いレベルまで除去できる。他のステンレス鋼についても同様に不純物が除去できる<sup>2)</sup>。このためステンレス鋼の耐食性が著しく向上することが認められている<sup>3)</sup>。以下では、この Ca-CaF<sub>2</sub> 融体による精錬法を MSR (Metal bearing Solution Refining) と略記する。

MSR の製鋼技術上の重要な意義のひとつは、還元性スラグで O, S と同時に P が能率よく除去可能になったことである。従来の脱リン法は、酸化精錬が中心であった。このため脱 P 工程と脱酸工程は分離していた。さらに、酸化精錬法によるステンレス鋼の脱リンは、Cr の優先酸化が起きるため実用的でなかった。これに対して MSR はステンレス鋼中の P は Cr の損失なしに容易に除去できる。このような MSR の特徴は、金属 Ca 自身が多くの不純物元素に対して強い親和力をもつことに帰因する。しかし、それが実現できた理由は、金属 Ca の沸点 (1492°C) 以上の温度域にもかかわらず金属 Ca

が CaF<sub>2</sub> 融体によつて溶液状態に保持されていることにある<sup>1)</sup>。

しかしながら、前報<sup>1)</sup>では鋼中の多くの元素の挙動を知ることができたが、個々の元素がどのような反応条件の時どの程度除去されるかの定量的な議論については触れなかった。特にスラグ中の Ca 濃度や不純物元素濃度の影響については定性的にのべただけであった。そこでこの MSR の特異な反応性を理解するために、まず冶金学上もつとも興味のある脱 P 反応の研究から着手することにした。本論文は、再溶解過程における P のスラグ/メタル分配比の測定結果を示し、MSR の脱 P 条件、脱 P 平衡、反応機構などを議論したものである。

## 2. 実 験

## 2.1 装 置

使用した再溶解設備は、既に報告したものと同一である<sup>1)</sup>。電源、ESR 炉、電極昇降装置、真空ポンプ系、Ar ガス供給系、フラックス連続供給装置、電圧自動制御装置、計器盤から成立つ。Fig. 1 は再溶解炉の概略図である。通常の ESR 炉と異なる点は、鋳型上部にフードが被せてあり、炉全体が気密になることである。フードには試料採取孔、観察用の窓、フラックス連続供給装

\* 昭和 50 年 10 月、昭和 51 年 4 月本会講演大会にて発表

昭和 52 年 2 月 8 日受付 (Received Feb. 8, 1977)

\*\* 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

\*\*\* 新日本製鉄(株)基礎研究所 理博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

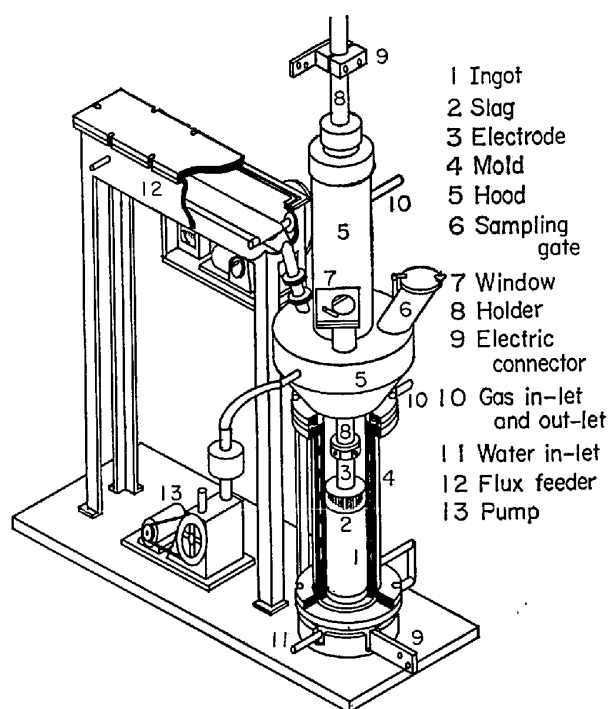


Fig. 1. Schematic view of ESR furnace.

置との連結管、電極把持棒の導入口、ガスの出入口が附属している。フードの外側は水冷用の銅管が巻いてある。鋳型は銅製の水冷方式で、寸法は内径70 mm×高さ400 mm および径 55 mm×高さ 400 mm の二種類である。フラックス連続供給装置はベルト・コンベア方式である。フラックスは均一にベルト上に散布し、ベルトの移動にともなつて鋳型内に供給される。ベルト末端でのフラックスの落下状況が多少断続的になるのは免がれないが、供給速度が小さい実験(～10 g/min)では、他の方式より精度よくフラックスを供給できる。電源は垂下特性をもつ変圧器で、最大出力 100 kVA, 50 Hz である。

## 2.2 原材料

### (a) フラックス

使用したフラックスは金属 Ca と CaF<sub>2</sub> の混合物である。金属 Ca は 1～2 mm 径の粒状で、純度は 99.9%

の市販品である。特別な処理をすることなくそのまま使用した。ただし、開封後の表面酸化を極力小さくするために保存には十分注意した。CaF<sub>2</sub> は微粉末で市販の試薬級純度のものを出発原料とした。特に P 含有量は 0.01 %以下のものを選定した。この微粉末を 1000°C, 10 h 加熱・焼結し、ついで粉碎して実験に供した。連続供給には 5～20 メッシュの粒度のものを選んだ。理由は ESR 炉内で吹き上げられることを防止するためである。

### (b) 電極

再溶解した電極は、市販の S45C 鋼, SUS304 鋼の丸棒を所定の径に機械切削したものである。このほかに 25%Cr-Fe 合金, SUS304 合金を真空溶解法で製造し、鍛造、切削によつて丸棒にしたものがある。電極径は、S45C, SUS304 は 40 mm, 25%Cr-Fe 合金は 35 mm である。長さは約 1 m である。電極の化学成分は Table 1 に示してある。

## 2.3 再溶解実験

以下にのべるように P 分配比を求めた実験-1 と反応界面を検討した実験-2 に分けられる。実験条件は Table 2 にまとめてある。

### 2.3.1 実験-1

最初、ある Ca/CaF<sub>2</sub> 比をもつフラックスを所定の重量だけ鋳型底部に装入する。電極を把持棒に吊りフードを被せる。炉内の空気を真空ポンプで排出してから高純度 Ar を約 5 l/min の割合で流す。炉内圧は大気圧より僅かに高い値にしておく。アーク加熱でフラックスの一部を溶解し、ついで電極先端を下げて抵抗加熱を行なう。フラックスが完全に熔融した所で短時間電流を切り鋼塊の外周に小さな溝<sup>4)</sup>をつける。再び電流を通じ、同時に連続供給装置を作動して所定の Ca/CaF<sub>2</sub> 比、供給パターンでフラックスを鋳型に供給する。Ca/CaF<sub>2</sub> 比、供給パターンは、再溶解中の Ca 蒸発損失、鋼塊/鋳型間に流れ込むフラックス量を考慮して算出する。Ca 蒸発速度は 0.002～3 g/min·cm<sup>2</sup>·%Ca, 側面に流れる量は 8～9 g/cm 鋼塊長さ (70 mm 鋳型の場合) である。

Table 1. Compositions of iron-alloys before MSR.

	C	Si	Mn	Ni	Cr (%)	Mo	S	N	P
S45C	0.48	-	-	-	-	-	0.018	0.0038-44	0.013-0.023
SUS 304	0.06	0.7	1.6	8.2	18.9	-	0.008	0.024	0.032
	0.05	0.15	1.6	9.3	18.6	-	0.015	0.0048	0.011, 0.038
25%Cr-Fe	0.01	-	-	0.8	25.2	3.1		0.016-23	0.023-26

Table 2. Experimental conditions.

	Mold Electrode		Electric Cond.		Melting Rate	Final Slag	
	ID	OD	Voltage	Current		Weight	Ca content
	(mm)	(mm)	(V)	(KA)		(g)	(%)
S45C	70	40	11.6-12.6	1.6-2.0	125-180	280-340	0.6-3.2
SUS 304	70	40	11-15	1.0-2.45	110-280	320-540	0.8-3.9
25%Cr-Fe	55	35	11.7-13.8	1.3-2.45	100-150	180-250	0.8-3.4
	Initial Flux Charge		Continuous Feed-I		Continuous Feed-II		
	CaF <sub>2</sub>	Ca	CaF <sub>2</sub>	Ca	CaF <sub>2</sub>	Ca	
	(g)	(g)	(g/min)	(g/min)	(g/min)	(g/min)	
S45C	340	7-12	7.1-7.8 (0-20 min)	0.2-0.9	4.75 (longer than 20 min)	0.15-0.25	
SUS 304	380-621	4-29	4.2-5.6 (through the runs)	0.1-0.5	-	-	
25%Cr-Fe	193	4-11	20-21 (0-7 min)	0.4-2.6	3 (longer than 7 min)	0.05-0.2	

連続供給パターンは SUS304 については鋼塊頭部のスラグ重量, Ca 濃度が一定になるようにした. S45C の一部と 25%Cr-Fe 合金は鋼塊の P 濃度分布が一様になるように, S45C の残りは Ca 濃度が一定になるようにした. しかし, 本研究の目的の範囲では, フラックス供給パターンは特別な意味をもたない. (鋼塊縦方向の P 濃度分布を議論する際は重要である.)

溶融フラックス内の電極先端深さは, 概略一定にとつた (先端の溶融層のみがフラックスに接触する程度). 制御は鋳型-電極間の電圧変化から自動昇降装置を作動させて行う. 電極の降下速度は計器に表示される. これを読みとりながら電流を手動で調整し, 溶解速度が一定になるようにする (大部分の実験は  $160 \pm 10$  g/min). 金属 Ca 濃度が高くなるとフラックスの電気抵抗は減少する. 70 mm 径鋳型, 40 mm 径の SUS 304 電極を使用して求めた概略の電気抵抗と Ca 濃度との関係が Fig. 2 に示してある. 測定法は, 同一電流で電極先端が溶融フラックスに接触した場合と溶鋼プールに直接漬けた場合の電圧差から計算した. スラグ・プールの深さは 4 cm である. 通常の ESR スラグに比べて Ca 濃度が 3 % になると  $1/5 \sim 1/10$  の電気抵抗になる. このため M S R では低電圧・大電流操業となる.

鋼塊が所定の高さ (重量にして 3~6 kg) になった時点で電源を切り, 電極を直ちに上昇させる. 手早く石英

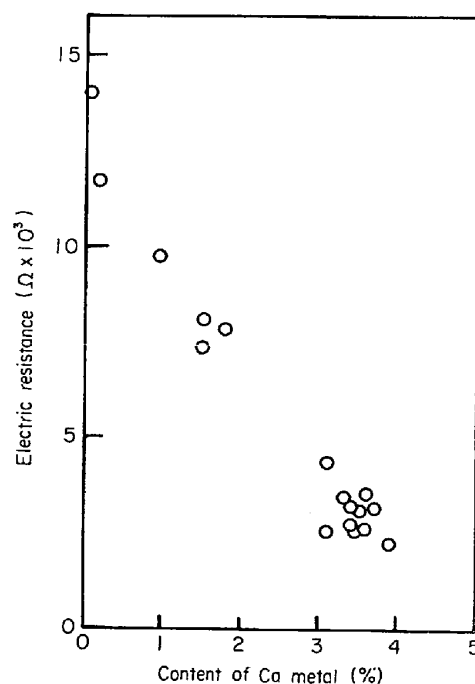


Fig. 2. Relation between electric resistance and Ca content of CaF<sub>2</sub> melt.

管で少量のスラグを採取する。後に Ca, P の化学分析用試料とする。試料採用時に空気が炉内に侵入することを防止するために採取孔の Ar ガス・シールや石英管内の Ar ガス置換などの対策をとった（主としてスラグの窒素吸収の防止）。採取したスラグは Ar ガス中で冷却し、以後ポリエチレン袋中で保存する。鋼塊は鋳型内で冷却してから炉外に取出す。10mm 径のドリルで鋼塊側面から 10mm 深さまでボーリングして分析試料をとる。試料採取位置は鋼塊頭部より 2~3cm 下である。

### 2.3.2 実験-2

反応が主として進行する場所を知るために電極先端とそれに対応する鋼塊頭部の P 濃度を比較することを試みた。SUS 304 (P 濃度 : 320ppm) を使用して実験-1 と同様の操作を行う。未溶解の電極先端を縦方向に切断し、断面を王水で腐食する。顕出されたマクロ組織を観察した結果、電極の最先端部の偏平な突起部（幅 15mm, 高さ 2~3mm）にはあきらかに凝固組織がみられる。したがって、この部分は再溶解実験終了の直前は溶融状態であったと考えられる。この部分から 10 点を選んで E PMA で P 濃度を測定する。一方、対応する鋼塊の縦方向の切断面より再溶解終了時に溶鋼プールを形成していた部分の 10 点を選び、E PMA で P 濃度を測定する。E PMA による P 濃度の決定は、電子線強度を高めることで可能で、原理的には既に報告した方法<sup>5)</sup> と同一である。標準試料で E PMA 測定値と化学分析値とを比較すると、誤差 10% 以下の範囲で一致する。しかし、E PMA で測定した 10 点のばらつきは大きく、20% 程度になる。これは試料内のミクロ偏析のためである。

### 2.4 分析法

#### (a) 鋼中の P

鋼の P 含有量は、モリブデン青・吸光度法によつて決定した。分析精度は  $\pm 2$ ppm である（分析操作中、有機溶媒抽出を行ない、精度を 1 桁高くしている）。

#### (b) スラグの P

鋼と同じ方法で P 含有量を決定した。同一試料での測定値のばらつきは 5% 程度になる。スラグ中の P は、前報<sup>1)</sup> のべたごとく大気中の湿気と反応しやすい Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub> の形で存在する。このため試料調製には十分な配慮と迅速性が要求される。また、試料の酸溶解を非酸化性の酸で行うと PH<sub>3</sub> が発生し、正確な P 分析ができない。濃 NHO<sub>3</sub> が便利である。

#### (c) スラグの Ca

サク酸水溶液でスラグを処理すると PH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S のほかに H<sub>2</sub> が発生する。サク酸を使用したのは CaF<sub>2</sub> と反応しないためである。発生した H<sub>2</sub> は金属 Ca に

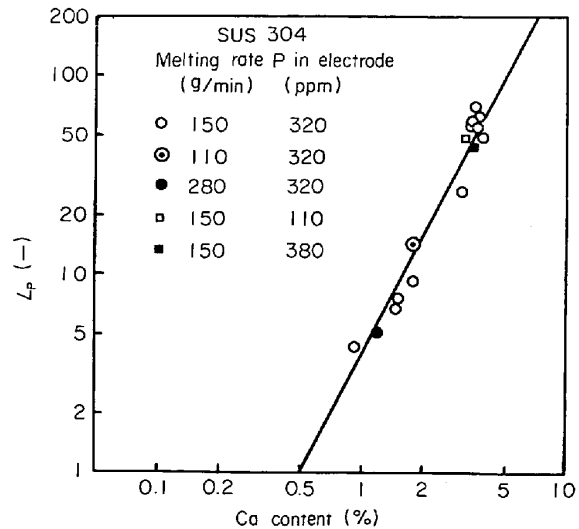


Fig. 3. Observed value of  $L_P$  against that of Ca metal concentration. (SUS 304)

帰因する。PH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S は Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, CaS による。ガスの体積を測定した後、H<sub>2</sub> のみガス・クロマトグラフ法で定量し、Ca 濃度を算出する。

## 3. 結果と考察

### 3.1 スラグ/メタル分配比

Fig. 3 は実験-1 より得られたスラグと SUS 304 鋼塊の P 濃度の比とスラグ Ca の濃度との対数関係が示してある。スラグの P, Ca 分析値は再溶解終了時の Ca-CaF<sub>2</sub> 融体中の値を代表しているとみてよい。一方、鋼塊頭部の P 分析値は、再溶解終了時の溶鋼プール中の値とほとんど同じと考えてよい。Fig. 3 の P 濃度比は、したがって再溶解時に起きた Ca-CaF<sub>2</sub> 融体/溶鋼間の P の分配比を示す。以後、分配比は次のような記号で表わす。

$$L_P = (\%P) / [\%P] \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $L_P$  は分配比、 $(\%P)$  は Ca-CaF<sub>2</sub> 融体中の P 濃度、 $[\%P]$  は溶鋼プール中の P 濃度である。 $L_P$  の測定値の誤差は、 $[\%P] = 40$  ppm 附近で約 10% 程度と見積られる。Fig. 3 からわかることは  $L_P$  は Ca 濃度に強く依存している。実験点は幾分ばらつきがみられるが誤差の範囲内で一本の直線で表わすことができる。その勾配はほとんど 2.0 に近い。したがって、 $L_P$  は次のような実験式で表示できる。

$$L_P = 4 \cdot (\%Ca)^2 \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $(\%Ca)$  は Ca-F<sub>2</sub> 融体中の Ca 濃度である。Fig. 3 の実験点は種々のスラグ重量の場合が含まれている。Table 3 は Ca 濃度が近い実験例をとりだして  $L_P$  の測定値を比較したものである。 $L_P$  はスラグ重量によらないことがわかる。また、Fig. 3 には電極の P 濃度や溶解速度が異なる例が示してある。いずれも  $L_P$  の値に

Table 3. Distribution of phosphorus between SUS 304 alloy and Ca-CaF<sub>2</sub> Solution.  
No significant influence of slag weight was observed.

Weight of Capped Slag (g)	Height of Ingot (mm)	Ca Content of slag (%)	P content			P ratio (-)
			electrode (ppm)	ingot (ppm)	slag (%)	
338	83	3.4	320	31	0.18	58
343	217	3.6	320	62	0.39	63
542	199	3.6	320	42	0.23	55
416	210	3.3	110	20	0.10	50
367	213	3.6	380	89	0.41	46

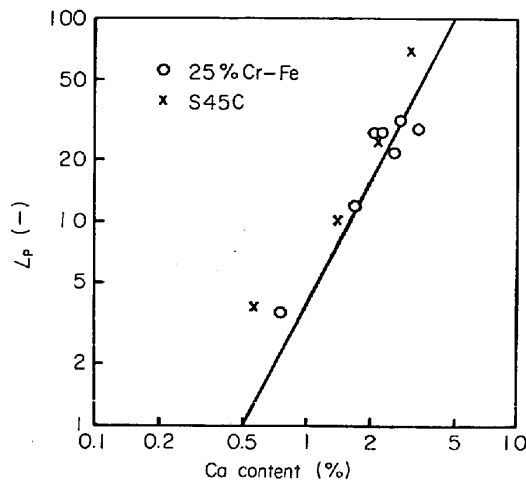


Fig. 4. Observed value of  $L_p$  against that of Ca metal concentration. (S45C and 25%Cr-Fe)

与える影響が小さいことがわかる。

Fig. 4は S45C, 25%Cr-Fe 合金について測定した  $L_p$  と (%Ca) との関係が示してある。図中の直線は, SUS 304 で得られた実験式(2)の関係を示す。実験点は, 概略この直線の周囲に分布している。この分布状況からみて 25%Cr-Fe 合金の  $L_p$  は, 実験式(2)で十分表わすことができる((%Ca)の指数を幾分小さくとした方がよいが)。S45C については, 実験点(4点)のうち2点は実験式(2)とよく適合している。しかし, 他の2点は実験式(2)から期待される値の2~3倍大きい  $L_p$  の値となる。数が少ないので結論をくだすことはできないが, 平均をとれば S45C の  $L_p$  は実験式(2)より大きいと考えられる。

### 3.2 主要な反応界面

電極先端および鋼塊頭部の P 濃度を EPMA で測定した結果が, Fig. 5 に示してある。測定精度からみて両 P 濃度が一致したとみられる例もあるが, 概略実験点は図

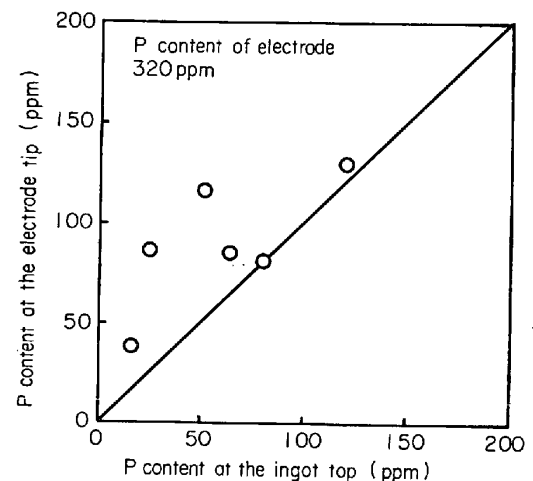


Fig. 5. Comparison of P content at the electrode tip with that at the ingot top. P contents were measured with EPMA method.

中の 45° 線より上に分布している。ばらつきのため一定の傾向を求めることはできなかったが, 電極先端の P 濃度は鋼塊に比べて平均 1.3 倍高い値になる。したがって, スラグ側へ移行した P の 70% 以上が電極先端での反応によることがわかる。

ESR のような再溶解過程のスラグ/メタル反応界面は, 電極先端の熔融層, 落下する粒滴表面, 溶鋼プール表面の 3カ所である。ただし, 以下の議論では粒滴界面での反応量は無視する\*。各界面の反応量は, 界面積, 滞留時間, 平衡濃度からの濃度差(反応駆動力)の三者の積として単純に表わすことができる。本実験条件下でのスラグ/溶鋼プール界面積は, 電極先端の 1.7 倍大きい。平均滞留時は, 溶鋼プールの方が電極先端より10倍

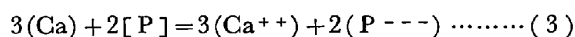
\* G. K. COOPER らの研究 (Elect. Furnace Conf. Proc., 28(1970), p. 8) によると, 通常の ESR では粒滴からの反応量は, 他の界面からのものに比べて小さいことがわかる。落下時間が, 短いであろう。

以上大きいと考えられる<sup>9)</sup>。一方、平衡濃度を無限小と仮定すると、溶鋼プールでの濃度差は、電極先端の値に比べてかなり小さくなる (1/5~1/10)。これらより溶鋼プール表面での反応量は、電極先端と同程度か、またはそれ以上になるであろう。しかし、実験結果は溶鋼プール表面の反応量は 30% 以下である。この相違は、濃度差を大きく評価したことによると考えられる。実際には、脱 P 反応はかなり平衡状態に近い所まで進行したものとみられる。前節で P 分配比がスラグ重量、溶解速度に依存しなかつたのは、この平衡到着の考えと合致する。

### 3.3 平衡関係

#### 3.3.1 平衡濃度比

前報<sup>1)</sup>でのべたように脱 P 反応は形式的に次のように表わすことができる。



ここで記号 ( ) のなかの化学記号は CaF<sub>2</sub> 融体中の溶質を、[ ] 内は溶鋼中の溶質を示す。反応式 (3) より P の平衡濃度比は形式的に次のように書くことができる。

$$(\% \text{P}) / [\% \text{P}] = (f_{[\text{P}]} / f_{(\text{P})}) (K a_{\text{Ca}} / a_{\text{Ca}^{++}})^{3/2} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、K: 平衡定数

$f_{[\text{P}]}$ : 溶鋼中の P の活量係数

$f_{(\text{P})}$ : CaF<sub>2</sub> 融体中の P の活量係数

$a_{\text{Ca}}$ : CaF<sub>2</sub> 融体中の Ca の活量

$a_{\text{Ca}^{++}}$ : Ca<sup>++</sup> の活量

前節でのべたように実験で求めた P 分配比、 $L_P$  は各実験条件における平衡状態に近い P 濃度比を示すものとみられる。したがって、 $L_P$  に関する実験式 (2) と理論式 (4) とは対応していなければならない。残念ながら Ca-CaF<sub>2</sub>-P 系の熱力学的データはほとんど知られていない。このため定量的な議論はできないが、実験式 (2) が理論式 (4) と類似の関数形になつていことを定性的に考察していくことにする。

まず、前提条件として次のことを仮定する。

仮定 (a)  $f_{(\text{P})}$  は本実験範囲内では一定値をとる。

仮定 (b) 反応温度は、反応界面や Ca 濃度には関係なく一定である。

仮定 (b) は厳密には成立しない。通常の ESR では電極先端は局部的に高温になる<sup>6)</sup>。MSR でも事情は同じであろう。しかし、MSR スラグの電気伝導性が良好なため ESR に比べて電流の集中度は減少すると考えられる<sup>7)</sup>。それだけ局部的な発熱が緩和されているであろう。次に Ca 濃度によつてスラグ温度が異なつてくると考えられる。温度測定は試みなかつたが、鑄肌の状況からみて Ca 濃度が高いほど温度は幾分低くなる傾向にあ

る。温度変化の脱 P 反応におよぼす効果は、次のように推論できる。GHOSH と HESS<sup>8)</sup> は、計算から Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub> の生成反応、 $\text{Ca}(\text{s}) + \text{P}_2(\text{g}) = \text{Ca}_3\text{P}_2(\text{s})$ 、の自由エネルギー変化を次のように与えている。

$$\Delta G^\circ = -142\,800 + 22.5T \quad (298 \sim 1\,123\text{K})$$

この関係が製鋼温度域まで拡大できると仮定すると、温度が低いほど脱 P は有利になる。したがって、Ca 濃度が増加するほど温度の面からも脱 P が促進されるであろう。温度効果は、本来式 (4) の K の値を通じて考察すべきである。しかし、ここでは単純に仮定 (b) により K の値は一定とみなし、温度変化の効果は Ca 濃度の関数の項に組入れて議論を進めることにする。

#### 3.3.2 鋼成分の影響

仮定により (4) 式の右辺のうち  $(K/a_{\text{Ca}^{++}})^{3/2}/f_{(\text{P})}$  は近似的に一定である。本節では  $f_{[\text{P}]}$  の項を検討する。研究した鋼の Cr 濃度を 0, 18, 25% と変更したにもかかわらず、少くとも 18%, 25%Cr 鋼については  $L_P$  の値は鋼成分に依存しない。しかし、理論式 (4) によると  $f_{[\text{P}]}$  の項を通じて  $L_P$  の値が変化しても不合理ではない。そこで、 $f_{[\text{P}]}$  におよぼす Cr の影響を、報告されている値をもとにして検討する。

しかしながら、広濃度域にわたる Cr の効果に関する報告例は僅かな上に、結果は相互に大きな開きがみられる<sup>9)~11)</sup>。SCHENCK ら<sup>9)</sup>は P 蒸気/清鉄間の P 分配平衡を測定した。それによると、Cr 濃度の増加とともに活量係数は増加し、11%Cr の点で最大値となる。それ以降は Cr 濃度の増加とともに活量係数が減少する。溶融鉄、18%Cr-Fe 合金、25%Cr-Fe 合金での活量係数の比は、1:2.4:1.3 となる。これに対して HADRYs ら<sup>10)</sup>は Fe/Ag 間の P 分配平衡の測定値から  $f_{[\text{P}]}$  を求める計算式を提出している。それによると Fe-Cr-P 系の P の活量係数は、Cr の増加とともに減少し、約 18.7%Cr で極小値となり、以後増加する。この変化傾向は SCHENCK らの得た結果とは逆である。HADRYs らの計算式から溶融鉄、18%Cr-Fe、25%Cr-Fe の P の活量係数の比は、1:0.52:0.56 となる。一方、FROBERG ら<sup>11)</sup>も Fe/Ag 間の P 分配平衡の結果より関係式を提出している。その結果によると Cr 濃度の増加とともに  $f_{[\text{P}]}$  は急速に減少する。ちなみに溶融鉄、18%Cr-Fe、25%Cr-Fe の  $f_{[\text{P}]}$  の比を求めると 1:0.12:0.03 となる。

以上のごとく既知の  $f_{[\text{P}]}$  値は、報告によつて大きな差異がみられる。その意味でこれらの値を直ちに本研究結果の検討に適用することは大きな疑問が残る。将来より詳細な  $f_{[\text{P}]}$  の研究が望まれるところであるが、報告された値のうち HADRYs らの結果がデータ処理の厳密性

からみて信頼性もつとも高いと思われる。もし、彼らの結果にしたがうならば、18%Cr-Fe, 25%Cr-Fe 合金の  $f_{[P]}$  は非常に近い値になる。したがって、SUS 304, 25%Cr-Fe 合金について  $L_P$  の実験値に鋼成分の影響が現われなかつたのは、妥当な結果であつたといえる (ただし、Ni の効果は小さいとした)。一方、溶融鉄の  $f_{[P]}$  は 18%Cr-Fe の約 2 倍になる。S45C の  $f_{[P]}$  は、炭素の効果<sup>10)</sup>が小さいので溶融鉄の値にほぼ等しい。<sup>9)</sup>したがって、S45C の  $L_P$  は理論式(4)から 18%Cr-Fe の場合の 2 倍になるはずである。先にのべたように S45C の  $L_P$  の測定値は、データ数が少ないので結論することはできないが、SUS 304, 25%Cr-Fe 合金の値より大きくなる傾向にある。この傾向は、定性的には上記の推論(2倍の  $L_P$ )と一致する。今後低合金鋼、炭素鋼についてさらに研究を進める必要があるが、HADRYs らの結果にしたがう限り本実験で得られた  $L_P$  の鋼成分依存性は理論式(4)と矛盾しないといえる。

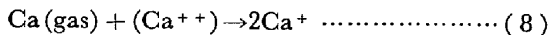
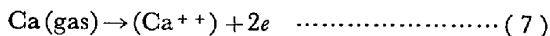
### 3.3.3 金属 Ca 濃度の影響

実験式(2)と理論式(4)の関数形を比較すると、Ca の活量と濃度との間には次のような関係が成立するはずである。

$$a_{Ca} \propto (\%Ca)^{4/3} \propto (N_{Ca})^{4/3} \quad (5)$$

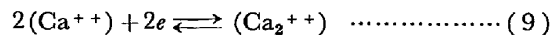
ここで、 $N_{Ca}$  は Ca-CaF<sub>2</sub> 溶液中の Ca のモル分率である。注意すべきことは、 $N_{Ca}$  の指数が  $4/3=1.33$  で、1 と 2 の間にくることである。本節はこの結果が妥当なものかどうか定性的な考察を行なう。

BREDIG の解説<sup>12)</sup>によればアルカリ土類金属のハライド溶融塩中に対応する金属を少量添加した時、金属の存在形態は Ca を例にとると反応式(6)か(7) ((8)でもよい\*) のいずれかとみられる。



式(7)の  $e$  は電子を表わす。反応式(6)の場合は Ca の活量は Ca 濃度の一乗に比例し、反応式(7)の場合((8)でも同じ)は自乗に比例する<sup>13)</sup>。ハライド溶融塩中のアルカリ土類金属の活量を測定した報告によると、ROGERS<sup>14)</sup>らは反応(6)を主張し、SHARMA<sup>13)</sup>と WESTENBERG<sup>15)</sup>は反応(7)または(8)であると結論している。最近、DWORKIN ら<sup>16)</sup>はアルカリ土類金属 (Ca, Ba, Sr)/その

ハライド塩 (Cl, Br, I) 系について電気抵抗、融点降下を検討し直した。その結果、溶融塩内で次の平衡が成立し、金属濃度が増加すると分子イオン (ex.  $Ca_2^{++}$ ) 濃度が増加してくる。



以上の例はいずれも 1000°C 附近以下の低温での測定結果である。より高温での研究例は少なく、僅かに ROGERS ら<sup>14)</sup>が Ca-CaF<sub>2</sub> の状態図の研究から反応(6)の機構を唱えている。しかし、BREDIG<sup>12)</sup>は疑問視している。

以上のように諸説があるため Ca-CaF<sub>2</sub> 融体についてどのモデルを採用するか判断し難いが、ここでは DWORKIN ら<sup>16)</sup>の説にしたがって式(5)の関係を考察していくことにする。反応(6)、(7) ((7)の代りに(8)でもよい)が同時に平衡状態、したがって反応(9)も平衡状態にあるとする。反応(7)、(9)および物質収支から次の関係が得られる。ただし、電子  $e$  と  $Ca_2^{++}$  イオンはヘンリーの法則にしたがうと仮定する。

$$P_{Ca} \propto a_{Ca} = \gamma \cdot N_e^2 \quad (10)$$

$$N_e^2 / N^{++} = K \quad (11)$$

$$N_{Ca} = N^{++} + (N_e/2) \quad (12)$$

ここで、 $P_{Ca}$ : Ca の蒸気圧

$N_e$ : 電子濃度

$N^{++}$ :  $Ca_2^{++}$  イオン濃度

$\gamma$ : 定数

$K$ : 反応(9)のみかけの平衡定数

上記の関係を解くと式(13)を得る。

$$a_{Ca} / \gamma K = F = (1/16) (-1 + \sqrt{1 + 16(N_{Ca}/K)})^2 \dots (13)$$

( $N_{Ca}/K \rightarrow 0$  ならば式(13)は  $F = 4N_{Ca}^2$  となり、反応(7)の場合になる。 $(N_{Ca}/K) \rightarrow \infty$  とすると  $F = N_{Ca}$  となり、反応(6)の場合となる。したがって、 $N_{Ca}$  の指数は 1 と 2 の中間になると予想されるが、具体的には次のようになる。関数  $F$  を ( $N_{Ca}/K$ ) の狭い領域で

$$F \propto (N_{Ca}/K)^\alpha \quad (14)$$

の形で近似する。この  $\alpha$  と ( $N_{Ca}/K$ ) との関係が Fig. 6 に示してある。<sup>\*\*</sup>( $N_{Ca}/K$ ) の増加とともに  $\alpha$  値は 2.0 より急速に減少し、ついでゆるく減少を続け 1.0 に近づく。途中、( $N_{Ca}/K$ ) = 0.5 の時、 $\alpha = 4/3$  となる。この附近から  $\alpha$  値の変化は比較的なだらかになる。 $\alpha$  の値として (1.43~1.23) の範囲を考える。この範囲は  $N_{Ca}/K$  の値として (0.25~1.25) に対応する (Fig. 6 参照)。

$K$  の値を適当に選べば、本実験の濃度 (0.8~4wt%) をこの ( $N_{Ca}/K$ ) の範囲に含ませることができる。つぎに、 $\alpha$  の変動 ( $1.33 \pm 0.10$ ) は、理論式(4)おける濃度の指数の変動 ( $2 \pm 0.15$ ) に相当する。この程度の変動

<sup>\*\*</sup>  $\log F(x)$  を  $\log x$  で展開して求める。

\* 本報告では、反応式(7)と(8)のうちのいずれの機構が妥当であるかは論じない。いずれにせよ、一箇の Ca 原子から同種の二箇の粒子が生成するので、後の議論と結論に区別はない。反応式(7)で電子が生成する形になっているが、電子がどのような形で吸収しているかは、諸モデルが提出されている。吸収スペクトルの結果から、陽イオンに囲まれた F-センターに類似な状態にあるとするのが、最近の有力な説である (N. T. NAGHTRIE: "Solution of Metal in Molten Salts" in "Advance in Chem. Phys", (1975), p. 465)

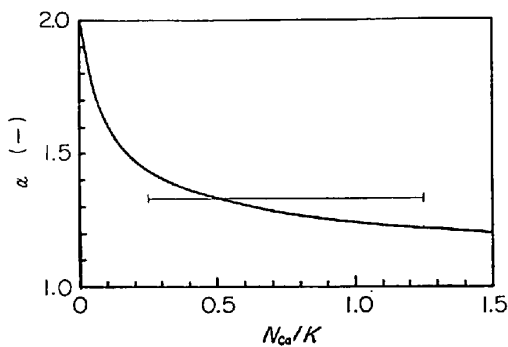
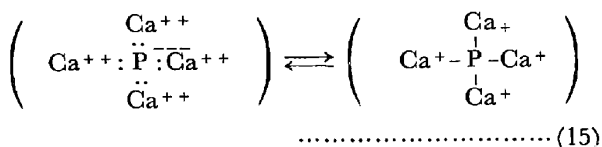


Fig. 6. Relation between  $\alpha$  and  $N_{Ca}/K$  the range or  $N_{Ca}/K$  of the variation of  $\alpha$  from 1.43 to 1.23 is indicated in the figure.

は、 $L_P$  の実験誤差からみて許容できる範囲にある。結局、実験式(2)の濃度依存性は、制約された濃度範囲内で理論的な関係と合致するといえる。より定量的な考察は別途報告したい<sup>17)</sup>。3・3・1 節でのべたように Ca 濃度が増加するとスラグ温度は幾分低下してくるとみられる。この効果が、式(2)における実測の(%Ca)の指数(2.0)のなかに含まれているとする。このような場合、式(5)の Ca の活量に関する  $N_{Ca}$  の指数は 4/3 より小さくなるが、後の議論や結論は上記と同じになる。Fig. 6 からわかるように  $\alpha$  の変化がよりゆるやかな領域となり、近似度は向上する。

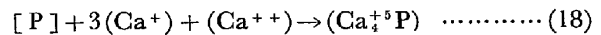
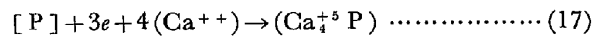
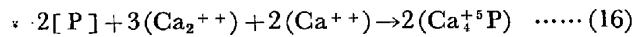
### 3・4 反応式の推定

熱力学的な考察をする際、CaF<sub>2</sub> 融体中の Ca、P の形態はどのように選択してもよいが、必ずしも実体を表現するものにはならない。前節でのべたごとく Ca は式(3)のような原子状の形では存在しない。分子イオン  $Ca_2^{++}$  や F-中心としての電子(あるいは  $Ca^{2+}$  イオン)として存在する。同様に反応式(3)ではりんは  $P^{---}$  イオンとして存在すると仮定したが、これにも問題がある。一般に P は  $sp^3$  混合軌道を形成し、正四面体構造をとり、化学結合はかなり共有結合性を帯びる<sup>13)</sup>。P<sub>4</sub> ガス分子、液体 P の構造、PH<sub>4</sub><sup>+</sup> イオンなど多くの例について知られている。Mg<sub>3</sub>P<sub>2</sub> の結晶は、その結晶構造からみて共有結合や金属結合の性質をもつといわれている<sup>19)</sup>。純粋な  $P^{---}$  イオンとして存在する例は少ない。したがって、Ca-F<sub>2</sub> 溶液中の P も周囲のイオンと正四面体構造をもつ原子団イオンを形成するであろう。可能性のある単純な化学構造は次のようになる。

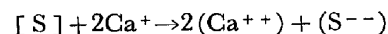
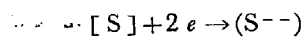
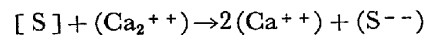


この仮説が正しいとすると、スラグ/溶鋼界面での M

SR の脱 P 反応は、次のいずれかの形式で全体としては進行すると考えられる。



ここで、 $(Ca_4^{+5}P)$  は化学構造(15)の略号である。N, As は P と同じ最外殻電子配置をとる。これから類推すると MSR による N, As の除去反応は、P と同じ形式をとるであろう。したがって、N と As の平衡分配比は Ca 濃度の自乗に比例することになる<sup>20)</sup>。一方、S は P と比較して CaF<sub>2</sub> 融体中で  $S^{--}$  イオンとして安定に存在し得る。この場合、MSR での脱 S 反応は次のようになる。



これより S の平衡分配比は Ca 濃度の 4/3 乗(正確には  $a_{Ca}$ )に比例するであろう。

## 4. 総 括

ESR 方式で S45C, SUS 304, 25%Cr-Fe 合金を Ca-CaF<sub>2</sub> 融体で処理し、フラックス/溶鋼間の P 分配比に関する研究を行なった。その結果、再溶解中に起きた脱 P 反応の 70% 以上は電極先端で進行する。分配比は Ca 濃度のみに関係し、スラグ重量、溶解速度、電極 P 濃度にはあまり依存しない。SUS 304, 25%Cr-Fe については、P 分配比は次のような関数形で表わされる。

$$(\%P)/[ \%P ] = 4(\%Ca)^2$$

合金成分による差はほとんどない。しかし、S45C の分配比は上記の関係より大きくなるとみられる。これらの結果は、脱 P 反応が平衡状態近くまで進行したと考えることによつて説明できる。すなわち、Ca-CaF<sub>2</sub> 融体中で Ca の溶解によつて生じた電子(または  $Ca^+$  イオン)と  $Ca_2^{++}$  イオンが平衡関係にあると仮定して、測定した分配比の Ca 濃度依存性が理論から期待される関数形と近似的に一致することを示した。

終りに文献を御教授下さつた京都大学、盛利貞教授、および川崎製鉄、江見俊彦博士に深く感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) Y. NAKAMURA, N. TOKUMITSU, K. HARASHIMA, and K. SEGAWA: Trans. ISIJ, 16(1976), p. 623
- 2) 中村泰: 日本金属学会会報, 15(1976), p. 387
- 3) 中村泰, 阿部征三郎: 製鉄研究, 289(1976), p. 85
- 4) 中村泰, 原島和海: 鉄と鋼, 63(1977) 8, p. 1235



- 5) Y. NAKAMURA, N. TOKUMITSU, and K. HARASHIMA: Trans. ISIJ, 14(1974), p. 170
- 6) 川上正博, 永田和宏, 山村 稔, 坂田直起, 後藤和弘: 鉄と鋼, 62 (1976), S 494 (第92回講演大会)
- 7) J. CAMBELL and D. I. DAWSON: BISA Open Report, MG/58/71 (1971)
- 8) D. C. Ghook and E. G. HESS: Science and Culture, 28 (1962), p. 386
- 9) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and H. G. GITIZAD: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969), p. 597
- 10) H. G. HADRY, M. G. FROHBERG, and J. F. ELLIOTT: Met. Trans., 1 (1970), p. 1867
- 11) M. G. FROHBERG, J. F. ELLIOTT, and H. G. HADRY: Arch. Eisenhüttenw., 39(1968), p. 587
- 12) M. A. BREDIG: "Mixtures of Metals with Molten Salts" in "Molten Salt Chemistry", M. BLANDER, Ed., p. 367 (Interscience Publishers, 1964)
- 13) R. A. SHARMA: J. Phys. Chem., 74(1970), p. 3896
- 14) P. S. ROGERS, J. W. TOMLINSON, and F. D. RICHARDSON "Metal-Molten Salt Solution" in "Phys. Chem. of Process Metall.", G. R. St. PIERRE, Ed., 8(1959), Part2, p. 909 (Interscience Publishers)
- 15) J. A. Van WESTENBURG: Iowa State Univ. of Science and Technology, Doctoral Theses, No. 64-9291, (1964)
- 16) A. S. DWORKIN, H. R. BRONSTEIN, and M. A. BREDIG: J. Phys. Chem., 70(1966), p. 2384
- 17) 徳光直樹: 私信 (学位論文原稿)
- 18) A. D. F. TOY: "Phosphorus" in "Comprehensive Inorganic Chemistry," J. C. BAILAR, et al., Ed., 2(1973), p. 547 (Pergamon Press)
- 19) J. R. Van WAZER: "Phosphorus and its Compounds," 1(1958), p. 93 (Interscience Publishers)
- 20) 徳光直樹, 原島和海, 中村 泰: 鉄と鋼, 62 (1976), S-99 (第91回鉄鋼協会講演大会)