

© 1982 ISIJ

# MgO 飽和 CaO-MgO-FeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> 系スラグ-溶鉄間の りん分配におよぼす CaF<sub>2</sub> の影響

.....  
論 文  
.....

水 渡 英 昭\* · 井 上 亮\*\*

## Effect of Calcium Fluoride on Phosphorus Distribution between MgO-saturated Slags of the System CaO-MgO-FeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> and Liquid Iron

Hideaki SUITO and Ryo INOUE

**Synopsis:**

Experiments have been made to study the phosphorus distribution between liquid iron and MgO-saturated CaO-MgO-FeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> slags containing 1 to 4% CaF<sub>2</sub> in the temperature range from 1550° to 1650°C. The effect of CaF<sub>2</sub> on the equilibrium quotient  $k_p (= (\%P_2O_5) / \{[P]^2(\%FeO)^6\})$  was found to be nearly equal to that of CaO on a weight percentage base. The equilibrium quotient  $k_p$  is expressed as

$$\log k_p = 8.22 \log [(\%CaO) + (\%CaF_2) + 0.3(\%MgO) - 0.05(\%FeO)] + 21460/T - 27.02$$

or

$$\log k_p = 0.156 [(\%CaO) + (\%CaF_2) + 0.3(\%MgO)] + 20730/T - 19.48$$

The effect of CaF<sub>2</sub> on the activity coefficient of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was also studied by TURKDOGAN and PEARSON's treatment. The following expression for the activity coefficient of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was given for CaF<sub>2</sub>-containing slags.

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1.01(23N_{CaO} + 21N_{CaF_2} + 17N_{MgO} + 8N_{FeO}) - 26300/T + 11.24$$

It was found from the plot of the activity coefficient of FeO versus mole fraction of SiO<sub>2</sub> that activities of FeO increased with addition of CaF<sub>2</sub>.

**1. 緒 言**

鉄鋼製錬においてホタル石は古くから使用されており、その有効性については実験室ならびに現場操業において確認されている。ホタル石供給不足の面から、転炉でのホタル石の代替に関する研究は以前になされている。転炉にホタル石を装入することにより、脱りん脱硫等が促進されることが確かめられているが、その原因がフラックスの滓化促進作用に依存するのか、CaF<sub>2</sub> 添加による精錬効果（たとえばスラグ中のりんの活量の低下）に依存するかについては現在明らかにされていない。著者らの知る限り脱りんにおよぼす CaF<sub>2</sub> 添加の効果について基礎的実験を行ったのは WINKLER と CHIPMAN<sup>1)</sup> が最初である。彼らは 4~18% CaF<sub>2</sub> を含む MgO 飽和 CaO-MgO-FeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>-MnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系スラグ-溶鉄間のりん分配を 1530°~1640°C の間で求めている。彼らの用いたスラグ中の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度は 6~19% である。その結果、CaF<sub>2</sub> 添加の脱りんへの影響はないと結論づ

けているが、彼らの少ないデータ（7 溶解）から、CaF<sub>2</sub> 添加の脱りんへの寄与を論じることには無理があり、さらに系統的な研究が必要であると思われる。

TURKDOGAN と PEARSON<sup>2)</sup> はホタル石（0.8~8%）を含む平炉の実操業データ<sup>3)</sup> を用いて P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の活量係数におよぼすホタル石の影響について検討し、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の活量係数が減少することを見出している。また彼らは実験室のデータ<sup>1)4)</sup> を用いて CaF<sub>2</sub> 添加により FeO の活量が増加することも報告<sup>5)</sup> している。HERASYMENKO と SPEIGHT<sup>6)</sup> は WINKLER と CHIPMAN<sup>1)</sup> のデータを用い、彼らの求めたりんの分配平衡比が CaF<sub>2</sub> 添加により一桁大きくなる結果を得ている。YOUNG と FLORIDIS<sup>7)</sup> はモリブデンのつぼを用い一定酸素ポテンシャル下で、溶銅-スラグ間のりん分配比を 1550°C で求めている。その結果、りん分配比におよぼす CaF<sub>2</sub> 添加の影響は酸性領域のスラグについてのみ認められると報告している。KOR<sup>8)</sup> は MgO 飽和 CaO-MgO-FeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> 系スラグ-溶鉄間のりん分配比におよぼす CaF<sub>2</sub> (1.5~5%) の添加

昭和 56 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 10 月 8 日受付 (Received Oct. 8, 1981)

\* 東北大学選鉱製錬研究所 Ph. D (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

\*\* 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

の影響を 1550°C で報告している。彼は、CaO 濃度一定のとき、脱りん平衡濃度比の対数  $\log (\%P_2O_5) / \{ [P]^2 (\% \Sigma FeO) \}$  が CaF<sub>2</sub> 添加により 1 桁以上増大することを見出している。この理由として、彼は凝固スラグ中に fluorapatite 相が存在することから考えて、ふつ素イオンの存在下では Ca<sup>2+</sup> イオン PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> イオンの相互作用が強まるためと述べている。

著者らは前報<sup>9)</sup>で MgO 飽和 CaO-MgO-FeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>

系スラグ-溶鉄間のりん分配比をスラグ組成の関数として温度 1550°C ~ 1650°C で求めた。その結果は従来の研究結果と異なっており、また MgO 溶解度、Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 比のスラグ組成依存性についても異なつた結果が得られた。CaF<sub>2</sub> (1~4%) 添加による MgO 飽和 CaO-MgO-FeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> 系スラグ-溶鉄間のりん分配比を先に求めた CaF<sub>2</sub> 無添加のりん分配比の結果と比較することにより、りん分配比におよぼす CaF<sub>2</sub> 添加の影響を明らかに

Table 1. Equilibrium slag and metal composition.

(1550°C)									
No.	P	O	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaF <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
401	0.0107	0.117	20.66	25.57	31.40	2.83	16.76	2.38	0.763
402	0.0036	0.101	32.30	23.31	26.62	4.36	9.98	2.86	0.891
403	0.0063	0.125	20.82	17.84	40.68	4.20	12.71	2.79	0.806
404	0.0179	0.132	10.32	15.67	48.42	4.13	18.65	2.36	0.650
405	0.0023	0.112	31.92	14.18	35.11	6.66	8.16	2.88	0.893
406	0.0027	0.117	27.30	10.52	42.02	7.99	8.15	2.84	0.863
407	0.0066	0.125	17.01	8.99	52.91	7.09	10.88	2.69	0.817
408	0.0043	0.126	17.69	0.61	58.94	11.70	6.84	2.71	0.815
409	0.0116	0.164	8.89	0.49	71.53	10.27	6.06	2.35	0.401
410	0.0623	0.175	1.81	0.43	78.68	7.66	10.14	1.12	0.195
411	0.0589	0.155	1.58	10.06	60.00	4.29	21.65	1.69	0.596
415	0.0478	0.178	2.16	0.83	75.00	7.46	9.32	3.87	1.38
416	0.0269	0.178	2.30	0.55	77.48	7.89	9.93	1.38	0.141
(1600°C)									
No.	P	O	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaF <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
351	0.0312	0.097	24.15	32.96	16.37	0.99	21.81	2.82	0.686
352	0.0152	0.095	32.92	30.97	14.15	1.07	16.03	3.12	0.892
353	0.0066	0.145	29.24	21.64	28.69	3.66	12.01	3.66	1.11
354	0.0127	0.167	20.16	19.98	35.93	3.53	15.82	3.41	0.994
355	0.0123	0.113	35.71	24.15	19.67	2.90	10.86	3.45	2.96
356	0.0064	0.156	26.49	19.32	33.72	4.42	12.02	3.23	0.981
357	0.0135	0.165	17.85	18.06	39.62	3.80	17.22	2.77	0.880
358	0.0262	0.179	10.30	16.70	46.71	3.40	19.41	2.65	0.685
359	0.0037	0.133	32.02	15.58	31.87	5.97	10.21	3.28	1.04
360	0.0044	0.144	26.00	11.18	42.10	7.15	9.60	3.47	1.02
361	0.0085	0.163	18.46	9.75	49.58	6.12	12.14	3.04	0.909
362	0.0207	0.179	10.27	8.41	55.07	5.19	17.49	2.37	0.746
363	0.0065	0.148	18.75	1.02	54.67	12.39	8.15	3.09	0.971
364	0.0141	0.160	10.38	0.80	67.25	8.52	9.46	2.31	0.755
365	0.0822	0.209	1.15	0.36	79.03	6.96	10.66	1.04	0.229
366	0.0723	0.175	1.11	7.29	62.04	4.05	22.86	1.77	0.373
367	0.0659	0.167	1.14	14.24	51.85	3.00	26.67	2.20	0.424
371	0.0055	0.132	30.35	22.81	27.75	3.39	13.59	1.36	0.840
372	0.0028	0.134	33.76	14.63	34.30	7.13	8.14	1.56	0.883
373	0.0119	0.177	10.14	0.54	67.24	9.19	9.92	2.45	0.588
374	0.0704	0.206	2.10	0.53	77.50	7.67	10.78	1.25	0.201
(1650°C)									
No.	P	O	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaF <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
421	0.0187	0.179	19.01	24.34	30.89	2.44	20.24	2.71	0.648
422	0.0057	0.155	34.11	22.66	23.74	3.02	12.88	2.65	0.857
423	0.0086	0.189	24.17	18.04	35.93	4.25	14.04	2.82	0.775
424	0.0251	0.201	11.33	15.75	44.90	3.47	21.44	2.40	0.573
425	0.0034	0.138	34.86	14.56	30.20	6.29	10.14	2.85	0.864
426	0.0036	0.144	30.60	9.50	36.62	9.95	8.97	3.14	0.863
427	0.0084	0.205	19.93	9.22	48.98	6.86	11.19	2.73	0.766
430	0.0820	0.229	1.80	0.53	77.37	7.07	11.28	1.44	0.185
431	0.0771	0.212	1.49	10.09	56.74	3.78	25.30	1.81	0.379

することが本研究の目的である。

## 2. 実験方法

用いた実験装置および方法は前報<sup>9)</sup>と同じであるので省略する。スラグ中にりん酸カルシウムまたはりん酸アンモニウム特級試薬を添加してスラグ側からりんを平衡に到達させたが、1600°Cの実験ではメタル側に Fe-26% P 合金を添加してりんをメタル側から平衡に到達させる実験も行った。LaCrO<sub>3</sub> 抵抗炉を用いて溶解し、実験温度は 1550°C, 1600°C および 1650°C を選んだ。実験時間はスラグ組成温度に応じて 3~5 h とした。スラグ、メタルの各成分の分析方法は前報<sup>10)</sup>と同じであるので省略する。ただし、メタルおよびスラグ中のりんの分析はモリブデン青吸光光度法 (JIS-G-1214, JIS-M-8216) によった。また、スラグ中の全鉄の分析は塩化第一スズ還元-重クロム酸カリウム滴定法 (JIS-M-8212) によった。スラグ中のふつ素の分析はアルカリ融解法<sup>11)~13)</sup>-イオン選択電極法<sup>12)13)</sup>, 水蒸気蒸留-イオン選択電極法 (JIS-K-0101) および水蒸気蒸留-ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法 (JIS-K-0101) の3つの方法について検討したが、いずれも定量値については大差なかつた。そこで本研究では迅速性を考えて水蒸気蒸留-イオン選択電極法 (JIS-K-0101) を用いてふつ素の分析を行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 りん、ふつ素の気化損失

本実験で得られたスラグ、メタル相の各成分の化学組成を Table 1 に与える。Table 1 で No. 415, 416 以外の各実験では最終 CaF<sub>2</sub> 濃度が一定となるように CaF<sub>2</sub> を秤量装入したにもかかわらず、実験後のスラグ中の CaF<sub>2</sub> 濃度は FeO 濃度の増加とともに低値を示した。そこでこの原因について以下に検討した。

CaO の物質収支から求めた実験後のスラグ重量は CaO 濃度が低くなるにつれて不正確になるので、本実験では (CaO+SiO<sub>2</sub>) の物質収支からスラグ重量を求めた。SiO<sub>2</sub> 濃度が高い領域では SiF<sub>4</sub> 発生について考慮する必要があるが、SiO<sub>2</sub> のみの物質収支から求めたスラグ重量が CaO のみの物質収支から求めたスラグ重量とほぼ等しいか、または小さかつたことから SiF<sub>4</sub> の発生によるスラグ重量への影響はないと思われる。Fig. 1 にりんおよびふつ素の気化損失率(%)の関係を示す。気化損失率は気化したりん(ふつ素)重量を初期重量で割った値である。初期スラグ重量は 7~10 g であり、初期ふつ素添加量は 80~210 mg (No. 415, 416 では 490 mg およ

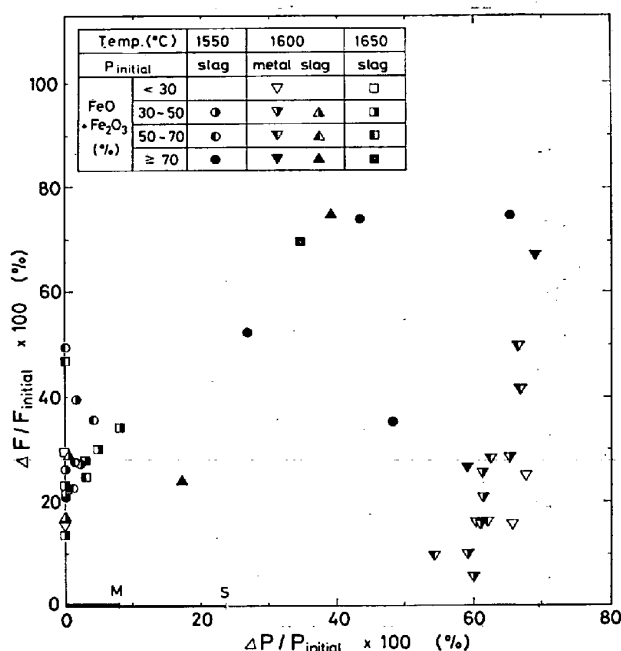


Fig. 1. The relationship between the evaporation loss of fluorine and that of phosphorus. The symbols M, S denote the evaporation loss of phosphorus in the CaF<sub>2</sub>-free experiments equilibrating phosphorus from metal and slag sides, respectively.

び 350 mg) である。スラグまたはメタル中の初期りん重量はそれぞれ 30~120 mg, 105 mg である。

CaF<sub>2</sub> をスラグに添加しない実験<sup>9)</sup>においてスラグ側からまたはメタル側からりんを平衡に到達させたときのりんの気化損失率は Fig. 1 の横軸上で S, M と示すごとく、それぞれ最大 23% および 8% であつた。Fig. 1 に示した 1600°C のデータからわかるとおり CaF<sub>2</sub> 添加スラグではメタル側からりんを移行させたときの方 (▽, ▽, ▼, ▼印) がスラグ側から移行させた (△, ▲, ▲印) よりもりんが気化しやすい。また FeO 濃度が高い (70% 以上 ●, ▼, ▲, ■印) スラグでは、りんおよびふつ素がともに気化していることがわかる。本実験では脱水したアルゴンガスを用いているので CaF<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O→CaO+2HF の反応によるふつ素の気化はないと考える。りんおよびふつ素の気化損失の機構については本実験からは明らかでない。

### 3.2 りん分配比

著者らは先に MgO 飽和 CaO-MgO-FeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> 系スラグ-溶鉄間のりん分配の実験から MgO, FeO 濃度も考慮した BALAJIVA らの脱りんの関係式<sup>14)~16)</sup>を修正した式を報告した<sup>9)</sup>。その脱りんの関係式の導出に際し、 $2P + 5FeO(l) = P_2O_5(l) + 5Fe(l)$  の反応の標準自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ$  を用いて実験的に求めた  $\log \gamma_{FeO}^5 / \gamma_{P_2O_5}$  項が  $\log \{ (\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.05(\%FeO) \}$

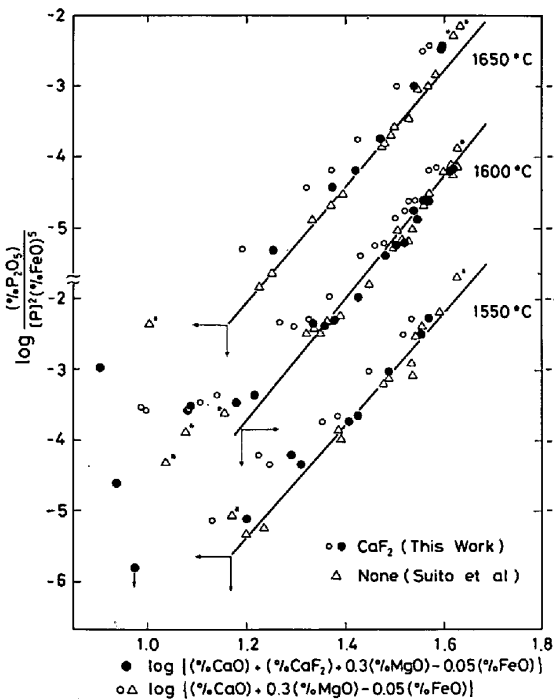


Fig. 2. Revised BALAJIVA et al's relationship<sup>14)~16)</sup> for CaF<sub>2</sub>-containing and -free slags.

に対してよい直線関係にあることを見出し、(1)式で与える  $\log_p k = (\%P_2O_5) / \{ [P]^2 (\%FeO)^5 \}$  の温度依存性を求めた。

$$\log k_p = 8.42 \log [ (\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.05(\%FeO) ] + 22740/T - 27.18 - 4 \log (\sum_i \%i / M_i) \dots\dots\dots (1)$$

ここで %i, M<sub>i</sub> はそれぞれ i 成分の重量パーセントおよび分子量を表す。

(1)式の温度依存性は用いた ΔG° の値に関係なく、実験的に求めた log (γ<sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub>/γ<sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub>) 項の温度依存性に関係する。

CaF<sub>2</sub> を含まないスラグの実験において log k<sub>p</sub> と log { (%CaO) + 0.3(%MgO) - 0.05(%FeO) } との関係を Fig. 2 に Δ印で与える。\*印をつけた Δ印の実験点 (CaO 濃度 15% 以下, SiO<sub>2</sub> 濃度 30% 以上) は (1)式の導出およびここでの直線回帰に際して用いなかつた。Fig. 2 にそれらの直線を示す。これらの直線の平均の傾きおよび切片の温度依存性から求めた log k<sub>p</sub> の一般式を(2)式で与える。

$$\log k_p = 8.22 \log \{ (\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.05(\%FeO) \} + 21460/T - 27.02 \dots\dots (2)$$

(1)式の方が実験点をより正確に表現するが、(2)式を用いても大きな差はない。

CaF<sub>2</sub> 添加による log k<sub>p</sub> への影響が CaO と CaF<sub>2</sub> は重量パーセント基準で等価であると仮定して、Fig. 2

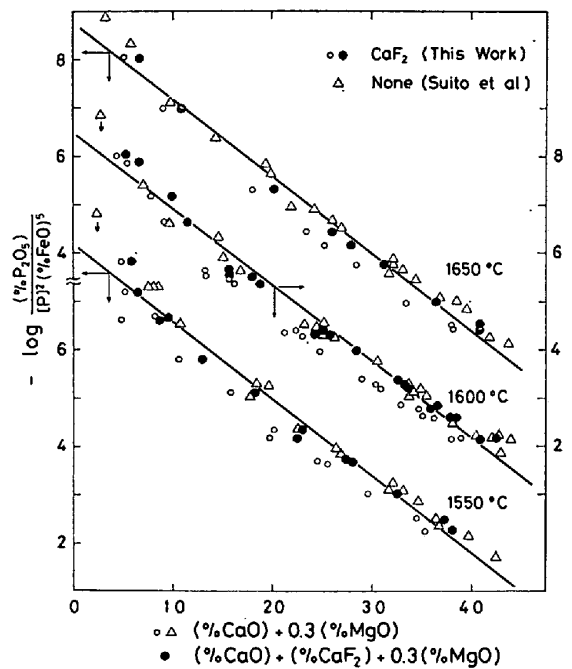


Fig. 3. Logarithms of the equilibrium quotient k<sub>p</sub> as a function of (%CaO) + (%CaF<sub>2</sub>) + 0.3(%MgO) for CaF<sub>2</sub>-containing and -free slags.

に log k<sub>p</sub> と log { (%CaO) + (%CaF<sub>2</sub>) + 0.3(%MgO) - 0.05(%FeO) } との関係を●印で与えた。小さい○印は log k<sub>p</sub> を log { (%CaO) + 0.3(%MgO) - 0.05(%FeO) } に対して示した点である。Fig. 2 から明らかとなり、●印がほぼ直線上についていることから、この仮定は妥当であるといえる。

CaF<sub>2</sub> を含まないスラグの実験から求めた log k<sub>p</sub> を、log { (%CaO) + 0.3(%MgO) - 0.05(%FeO) } の代わりに (%CaO) + 0.3(%MgO) に対して図示した結果をΔ印で Fig. 3 に示す。直線回帰により求めた直線の平均の傾きおよび切片の温度依存性から一般式として(3)式を求めた。Fig. 2 と比べて log k<sub>p</sub> は (%CaO) + 0.3(%MgO) に対してより直線関係にあることが明らかとなった。

$$\log k_p = 0.156 \{ (\%CaO) + 0.3(\%MgO) \} + 20730/T - 19.48 \dots\dots\dots (3)$$

CaF<sub>2</sub> を含むスラグの実験から求めた log k<sub>p</sub> を (%CaO) + (%CaF<sub>2</sub>) + 0.3(%MgO) に対して示した結果を Fig. 3 に●印で示す。これらの点が直線によくついていてから log k<sub>p</sub> におよぼす CaF<sub>2</sub> の影響は CaO と重量パーセント基準で等価であると考えられる。この点を確認するために、CaF<sub>2</sub> を含むスラグの実験から求めた log k<sub>p</sub> を (%CaO) + 0.3(%MgO) に対して示した点 (○印) と直線との差 (Δlog k<sub>p</sub>) を wt%CaF<sub>2</sub> に対して図示したのが Fig. 4 である。実験データはばら

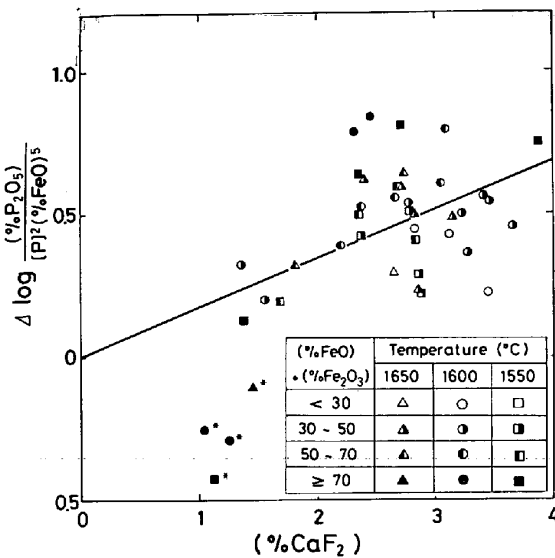


Fig. 4. Effect of CaF<sub>2</sub> on the equilibrium quotient  $k_p$ .

ついているが (%FeO) + (%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度および温度に関係なく, CaF<sub>2</sub> 濃度の増加とともに  $\Delta \log k_p$  は増加する傾向を示している。  $\Delta \log k_p$  が負の値(\*印)を除いて原点を通る一次回帰により求めた直線の傾きから CaF<sub>2</sub> の  $\log k_p$  におよぼす影響は CaO 当量で  $1.13 \pm 0.46$  であることがわかった。

### 3.3 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の活量係数におよぼす CaF<sub>2</sub> 添加の影響

TURKDOGAN と PEARSON<sup>2)</sup>の取り扱いによつて, CaF<sub>2</sub> を含まないスラグ中の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の活量係数をスラグ成分のモル分率の関数として求めると(4)式となる<sup>9)</sup>。

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1.01(23N_{CaO} + 17N_{MgO} + 8N_{FeO}) - 26300/T + 11.24 \dots \dots \dots (4)$$

Fig. 5 に CaF<sub>2</sub> を含まないスラグの実験から求めた  $\log \gamma_{P_2O_5}$  と  $(23N_{CaO} + 17N_{MgO} + 8N_{FeO})$  との関係を示し, それらの点について一次回帰から求めた直線も同時に示す。 CaF<sub>2</sub> を含むスラグの実験から求めた  $\log \gamma_{P_2O_5}$  を同様に  $(23N_{CaO} + 17N_{MgO} + 8N_{FeO})$  に対して図示した結果を○印で示す。(3.2)項と同様にこれらの○印と直線との差を  $-1.01$  で割つた  $\Delta \Sigma AiNi$  と  $N_{CaF_2}$  との関係を図示した結果を Fig. 6 に与える。温度,  $(N_{FeO} + N_{Fe_2O_3})$  濃度の関数として図示してあるが実験点はかなりばらついている。負の値(\*印)を除いて, 原点を通る一次回帰から求めた直線の傾きにより(4)式における CaF<sub>2</sub> の  $\log \gamma_{P_2O_5}$  に対する係数は  $21 \pm 9$  となつた。 Fig. 5 に CaF<sub>2</sub> を含むスラグの実験から求めた  $\log \gamma_{P_2O_5}$  を  $(23N_{CaO} + 21N_{CaF_2} + 17N_{MgO} + 8N_{FeO})$  に対して●印で図示する。これらの点は回帰直線の近くにばらついている。

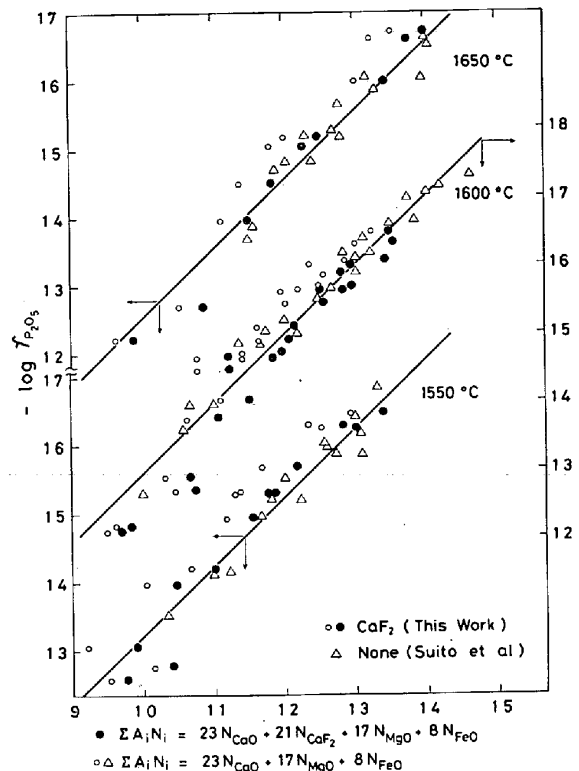


Fig. 5. TURKDOGAN and PEARSON's relationship<sup>2)</sup> for CaF<sub>2</sub>-containing and -free slags.

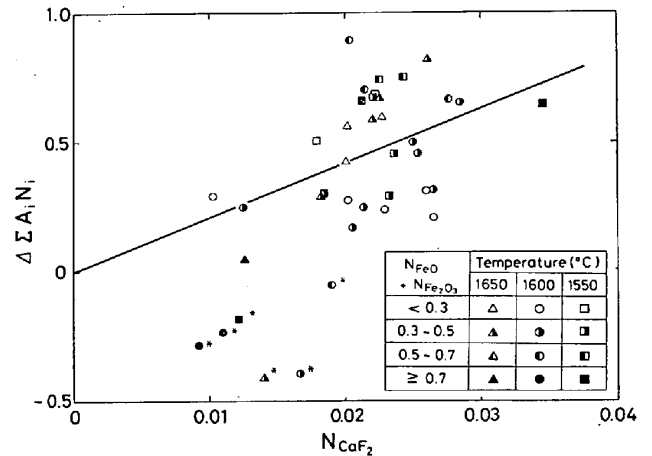


Fig. 6. Effect of CaF<sub>2</sub> on activity coefficients of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 3.4 FeO の活量係数におよぼす CaF<sub>2</sub> 添加の影響

Fig. 7 は 1600°C の CaF<sub>2</sub> を含むスラグ中の FeO の活量係数  $\gamma_{FeO}$  を  $(CaO + CaF_2 + MgO) - (SiO_2 + P_2O_5) - (FeO + Fe_2O_3)$  擬3成分系に示したものである。 CaF<sub>2</sub> を含まないスラグ中の FeO の等活量係数曲線も同時に示す。図から明らかごとく, CaF<sub>2</sub> を含まないスラグ中の FeO の等活量係数曲線と比べて CaF<sub>2</sub> を含むスラグ中の FeO のそれは高くなつていることがわかる。 SiO<sub>2</sub> 濃度が高い時の  $N_{CaF_2}$  は 0.02~0.03 であるが, FeO 濃度が高くなるにつれて  $N_{CaF_2}$  は約 0.01

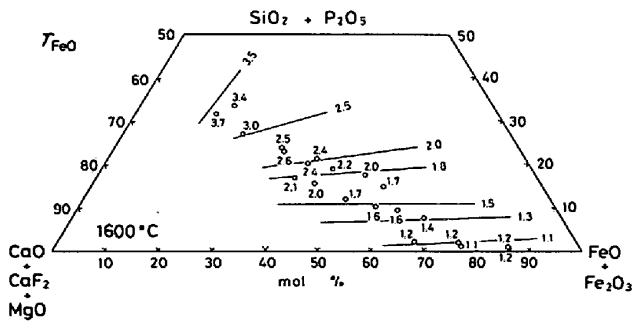


Fig. 7. Effect of  $\text{CaF}_2$  on activity coefficients of  $\text{FeO}$  plotted in the pseudo-ternary system  $(\text{CaO} + \text{CaF}_2 + \text{MgO}) - (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}) - (\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5)$ ; lines and open circles represent the activity coefficients of  $\text{FeO}$  obtained in the experiments without and with  $\text{CaF}_2$ , respectively.

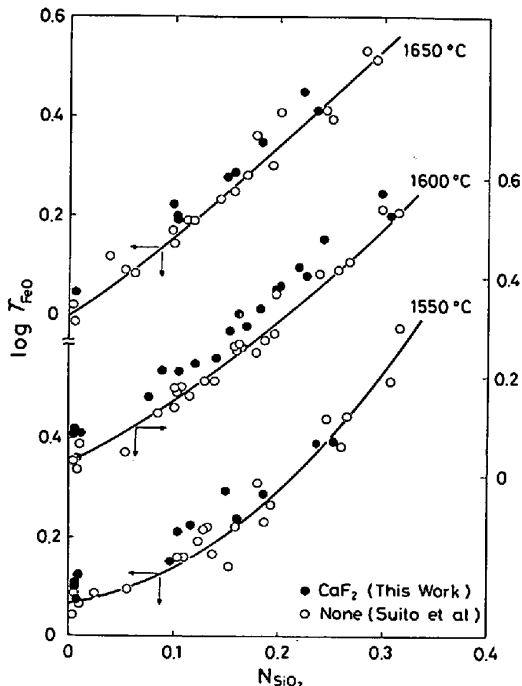


Fig. 8. Logarithms of activity coefficients of  $\text{FeO}$  plotted against mole fraction of  $\text{SiO}_2$  for  $\text{CaF}_2$ -containing and -free slags.

となる。 $\gamma_{\text{FeO}}$  は  $(N_{\text{SiO}_2} + N_{\text{P}_2\text{O}_5})$  濃度の増加と共に増加している。Fig. 8 は  $\log \gamma_{\text{FeO}}$  と  $N_{\text{SiO}_2}$  の関係を調べたものである。図中  $\text{CaF}_2$  を含むスラグ中の  $\log \gamma_{\text{FeO}}$  を●印で、 $\text{CaF}_2$  を含まないスラグ中の  $\log \gamma_{\text{FeO}}$  を○印で示す。両者を比較すると  $\text{CaF}_2$  が入ることにより  $\text{FeO}$  の活量係数が増加していることが明らかである。これは TURKDOGAN と PEARSON<sup>5)</sup> により報告されている結果と同じである。

### 3.5 FLOOD-GRJOTHEIMのイオン式<sup>17)</sup>による取り扱い

著者らは  $\text{CaF}_2$  を含まないスラグ-メタル間のりん分配の実験から脱りんのイオン式： $2\text{P} + 5\text{O} + 3\text{O}^{2-} = 2\text{PO}_4^{3-}$  の平衡濃度比  $K_{\text{PO}_4}^{\text{id}}$  の対数を求め、それらと等

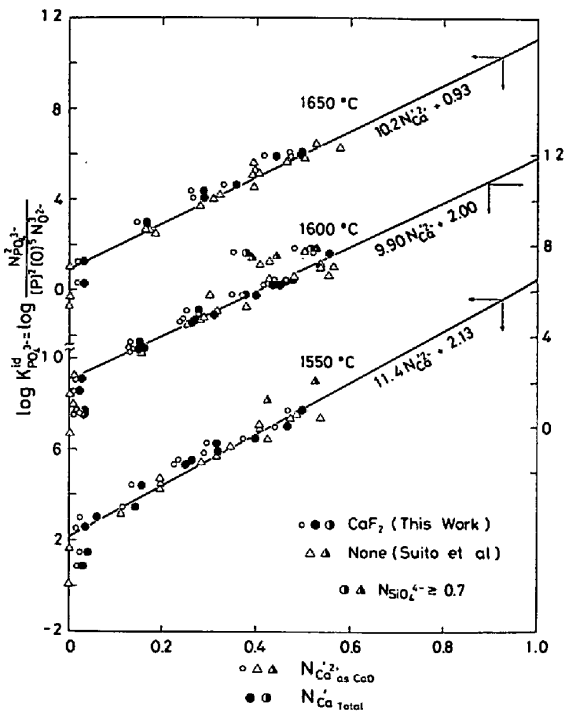


Fig. 9. FLOOD and GRJOTHEIM's ionic treatment<sup>17)</sup> between  $\log K_{\text{PO}_4}^{\text{id}}$  and calcium ion fraction.

価陽イオン分率  $N'_{\text{Ca}^{2+}}$ ,  $N'_{\text{Mg}^{2+}}$  および  $N'_{\text{Fe}^{2+}}$  との関係から(5)式で与える各パラメータを先の研究<sup>9)</sup>において求めた。

$$\log K_{\text{PO}_4}^{\text{id}} = \alpha_{\text{Ca}^{2+}} N'_{\text{Ca}^{2+}} + \alpha_{\text{Mg}^{2+}} N'_{\text{Mg}^{2+}} + \alpha_{\text{Fe}^{2+}} N'_{\text{Fe}^{2+}} \dots \dots \dots (5)$$

Fig. 9 に  $\text{CaF}_2$  を含まないスラグの実験から求めた  $\log K_{\text{PO}_4}^{\text{id}}$  と  $N'_{\text{Ca}^{2+}}$  との関係を△印で示し、それらの一次回帰直線を各温度について示す。●、△印で示した各点は  $\text{SiO}_2$  濃度の高い ( $N_{\text{SiO}_2} \geq 0.7$ ) 点である。 $\text{CaF}_2$  を含むスラグの実験から求めた  $\log K_{\text{PO}_4}^{\text{id}}$  と  $N'_{\text{Ca Total}} = (N_{\text{CaO}} + N_{\text{CaF}_2}) / (N_{\text{FeO}} + N_{\text{MgO}} + N_{\text{CaO}} + N_{\text{CaF}_2})$  との関係を●印で、さらに  $N'_{\text{Ca}^{2+}} \text{ as CaO} = N_{\text{CaO}} / (N_{\text{FeO}} + N_{\text{MgO}} + N_{\text{CaO}} + N_{\text{CaF}_2})$  との関係を○印で示す。●印で示した実験点が一次回帰直線上にのっていることから、 $N'_{\text{Ca}^{2+}} \text{ as CaF}_2$  の  $\log K_{\text{PO}_4}^{\text{id}}$  におよぼす効果は  $N'_{\text{Ca}^{2+}} \text{ as CaO}$  と等価であるといえる。

この点を確認するために、(3.2), (3.3) 項と同様に、Fig. 9 に示した直線と○印との差  $\Delta \log K_{\text{PO}_4}^{\text{id}}$  を  $N'_{\text{Ca}^{2+}} \text{ as CaF}_2$  に対して図示したのが Fig. 10 である。\*印をつけた実験点をのぞいて求めた  $\Delta \log K_{\text{PO}_4}^{\text{id}}$  と  $N'_{\text{Ca}^{2+}} \text{ as CaF}_2$  との傾きから  $\log K_{\text{PO}_4}^{\text{id}}$  に対する  $N'_{\text{Ca}^{2+}} \text{ as CaF}_2$

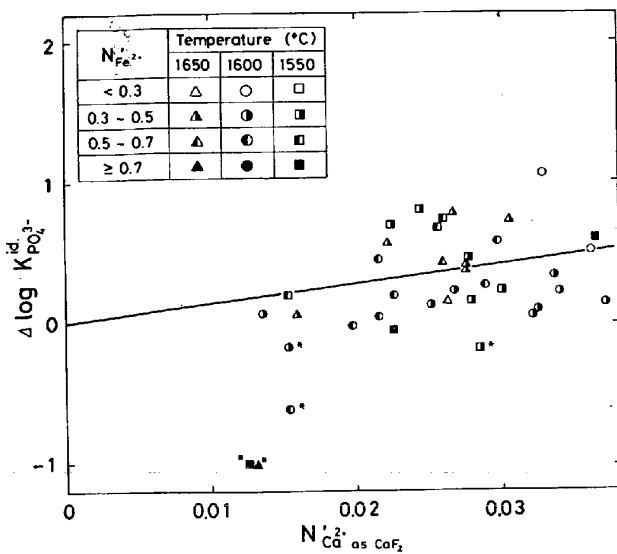


Fig. 10. Effect of Ca<sup>2+</sup> ions on the ideal equilibrium ionic constant  $K_{PO_4}^{id}$ .

のパラメータ  $\alpha_{Ca^{2+} as CaF_2}$  を求めた。その結果、1650°C, 1600°C, 1550°C の  $\alpha_{Ca^{2+} as CaF_2}$  の各値はそれぞれ  $16.2 \pm 8.5$ ,  $13.0 \pm 17.3$  および  $17.3 \pm 11.4$  となり平均で  $14.9 \pm 14.3$  となった。これらの値はかなり大きくばらついている。CaF<sub>2</sub> を含まないスラグについて、著者らが求めた  $\alpha_{Ca^{2+}}$  の値は Fig. 9 に示す直線の  $N'_{Ca^{2+} as CaO} = 1$  の切片から 1650°C, 1600°C, 1550°C の各温度でそれぞれ 11.13, 11.90 および 13.53 であった。CaF<sub>2</sub> を含むスラグ-溶鉄間のりん分配に FLOOD-GRJOTHEIM の式を適用する場合、上記の CaF<sub>2</sub> および CaO の  $\alpha$  の各値は誤差範囲内でほぼ等しいとみなせるので、著者らが先に導出したイオン式の  $N'_{Ca^{2+}}$  項を  $N'_{Ca Total}$  項として計算すればよいことになる。

### 3.6 従来の研究との比較

WINKLER と CHIPMAN<sup>1)</sup> は CaF<sub>2</sub> を含む MgO 飽和のスラグと溶鉄間のりん分配比を報告している。本研究では比較のために彼らのデータのうち 1530°C の実験値を除く 1583°C~1640°C の間の 6 点のデータを用いた。Fig. 11 にそれらの値から求めた  $\log k_p$  を  $(\%CaO) + (\%CaF_2) + 0.3(\%MgO)$  に対して、●, ○印で図示する。一方、CaF<sub>2</sub> を含まないスラグのデータ (温度 1560°C~1650°C,  $\%MnO < 4\%$ ,  $(\%FeO + \%Fe_2O_3) > 5.5\%$ ) について、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度が 5% 未満 (△, □, ▽印) のデータと 5% 以上 (▲, ■, ▼印) のデータに分けて Fig. 11 に示す。著者らが得た 1550°C, 1600°C, 1650°C の直線も比較のために Fig. 11 に同時に与える。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が 5% 未満の彼らの実験点はばらつきが認められるが、著者らの 1600°C の直線とよく一致している。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度が 5% 以上の  $\log k_p$  の値は同一 (%)

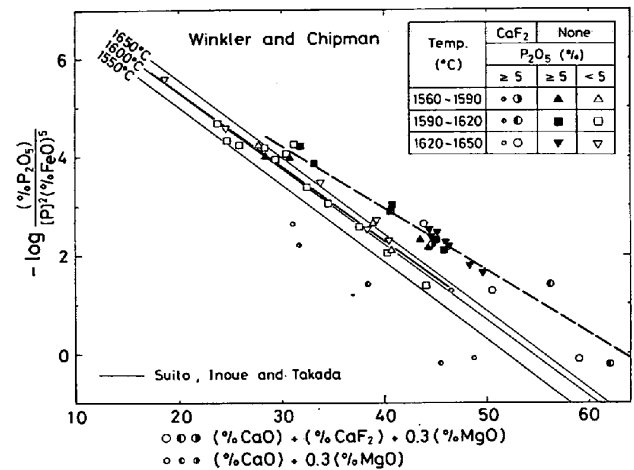


Fig. 11. Experimental data of WINKLER and CHIPMAN<sup>1)</sup> for CaF<sub>2</sub> containing slags at 1560°C~1650°C, compared with the present work.

CaO) + 0.3(%MgO) に対して低くなっている。CaF<sub>2</sub> を含むスラグ中の CaF<sub>2</sub> 濃度は一点 (3.99%) を除いて、いずれも 10% 以上であり、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度は 6~19% と高い。CaF<sub>2</sub> の  $\log k_p$  におよぼす影響が CaO と等価であると考えて示した実験点 (●, ○印) は、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度が 5% 以上で CaF<sub>2</sub> を含まない実験点を一次回帰して求めた破線の近くにばらついている。Fig. 11 に図示した小さい○, ●, ○印の点は、CaF<sub>2</sub> を含むスラグの実験から求めた  $\log k_p$  を  $(\%CaO) + 0.3(\%MgO)$  に対して図示した点である。

Fig. 4 に示したと同様の手法により WINKLER と CHIPMAN の CaF<sub>2</sub> を含むデータについて、破線との差  $\Delta \log k_p$  と  $\%CaF_2$  の関係から CaF<sub>2</sub> の CaO 等量を求めた。その結果、CaO 当量は  $1.0 \pm 0.5$  となった。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を 5% 以上含み、CaF<sub>2</sub> を含むスラグのデータと CaF<sub>2</sub> を含まないスラグのデータを用いて、 $-\log \gamma_{P_2O_5}$  と  $(23N_{CaO} + 21N_{CaF_2} + 17N_{MgO} + 8N_{FeO})$  との関係性を求めた。その結果、本実験で得られたような直線関係 (Fig. 5) は彼らの結果からは求められなかったが、 $\log \gamma_{P_2O_5}$  に対する CaF<sub>2</sub> の効果はほぼ (4) 式に与えた関係になっていることがわかった。同様に Fig. 8 に示した  $\log \gamma_{FeO}$  と  $N_{SiO_2}$  の関係を彼らの P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度 5% 以上のデータについて調べたが、CaF<sub>2</sub> は FeO 活量係数を高める傾向を示していることがわかった。しかし、本研究で得られたほど明瞭な  $\gamma_{P_2O_5}$  および  $\gamma_{FeO}$  に対する CaF<sub>2</sub> 添加の効果は得られなかった。

最近、ELLIOTT ら<sup>18)</sup> は FLOOD-GRJOTHEIM の脱りんのイオン式<sup>17)</sup> を修正した式に WINKLER と CHIPMAN<sup>1)</sup> のデータを適用することにより、 $\log (\gamma_{PO_4^{3-}})^2 / (\gamma_{O^{2-}})^3$  と酸素イオン分率  $N_{O^{2-}}$  との関係性を求めている。この

$\log(\gamma_{\text{PO}_4^{3-}})^2/(\gamma_{\text{O}^{2-}})^3$  は一定  $N_{\text{O}^{2-}}$  濃度で  $\text{CaF}_2$  添加により、増加する傾向を示している。その結果、ELLIOTT らは脱りんは  $\text{CaF}_2$  添加により妨げられると述べている。彼らの修正した FLOOD-GRJOTHEIN 式の取り扱いについての誤りはすでに指摘<sup>19)20)</sup>されており、WINKLER と CHIPMAN のデータの引用についても問題があるので彼らの結論については疑問がのこる。

Fig. 11 に示すごとく、WINKLER と CHIPMAN のデータから求めた  $\log k_p$  は同一  $(\% \text{CaO}) + 0.3(\% \text{MgO})$  濃度で比べると  $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度が 5% 以上では低く、5% 未満では高い値を示している。そこでドロマイト飽和<sup>21)</sup>、 $\text{CaO}$  飽和<sup>21)~24)</sup>、 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  飽和<sup>25)</sup> および  $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  飽和<sup>24)25)</sup> の高  $\text{P}_2\text{O}_5$  スラグ-溶鉄間のりんの分配比の  $1600^\circ\text{C}$  のデータを用いて  $\log k_p$  を計算した。ただし、彼らのデータのうち  $(\% \text{FeO}) > (\% \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 、 $(\% \text{FeO}) + (\% \text{Fe}_2\text{O}_3) > 10$ 、 $(\% \text{MnO}) < 1$  のデータを選んだ。その結果を Fig. 12 に  $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度の関数として示す。WINKLER と CHIPMAN の 5% 以上の  $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度の結果を Fig. 12 に破線で示してある。1%  $\text{P}_2\text{O}_5$  を含むスラグの  $1600^\circ\text{C}$  の実験から求めた著者らの直線と比べると、 $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度が高い方が  $\log k_p$  の絶対値は大きくなっているが、一定  $(\% \text{CaO}) + 0.3(\% \text{MgO})$  濃度では  $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度が増加するとともに、 $\log k_p$  が低下するという明らかな傾向は Fig. 12 からばらつきが大きく認められない。今後この点について実験的に確かめるべきであると考えられる。

KOR<sup>8)</sup> が報告した  $\text{CaF}_2$  を含まないスラグについての実験値から求めた  $\log k_p$  の値と  $(\% \text{CaO}) + 0.3(\% \text{MgO})$  濃度との関係を  $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度の関数として Fig. 13 に  $\Delta$ 、 $\triangle$  印で示す。これらの点 (ただし  $\triangle$  点は  $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度が 10% 以上なので省く) を通る直線を一回帰で求めた。そ

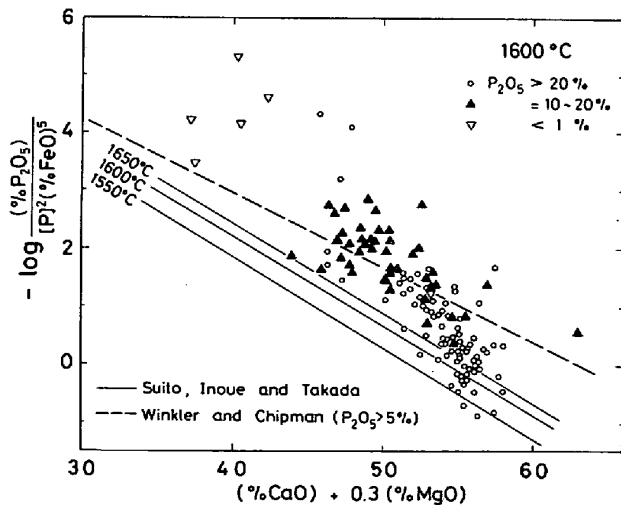


Fig. 12. Comparison of experimental data<sup>21)~25)</sup> on phosphate slags-liquid iron equilibria at  $1600^\circ\text{C}$  with the present results.

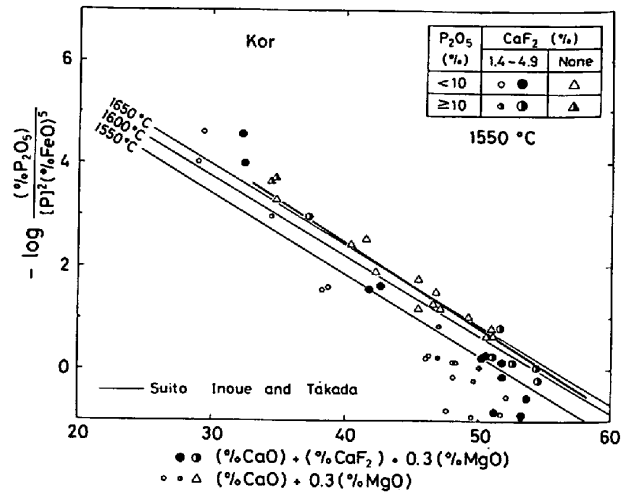


Fig. 13. Experimental data of KOR<sup>8)</sup> for  $\text{CaF}_2$  containing slags at  $1550^\circ\text{C}$ , compared with the present work.

の結果を図中太線で与える。著者らが求めた  $1550^\circ\text{C}$  の直線と比較すると KOR の求めた  $\log k_p$  が小さく、かつ実験点のばらつきも大きい。この原因が KOR の  $\text{CaF}_2$  を含まないスラグ中の  $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度が 5~13% と高いために  $\text{P}_2\text{O}_5$  自身がマイナスに働く効果によつていのか明らかでない。

KOR の  $\text{CaF}_2$  を含んだスラグから求めた  $\log k_p$  の値と  $(\% \text{CaO}) + (\% \text{CaF}_2) + 0.3(\% \text{MgO})$  との関係を  $\bullet$ 、 $\circ$  印で Fig. 13 に示す。図から明らかなとおり、 $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度が高い ( $\geq 10\%$ ) 点 ( $\bullet$  印) は  $\text{CaF}_2$  を含まない点 ( $\triangle$  印,  $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度  $< 10\%$ ) による太い直線上にはほぼついているが、それ以外の  $\text{CaF}_2$  を含む点 ( $\bullet$  印,  $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度  $< 10\%$ ) はかなりばらついている。Fig. 4 と同様に KOR の  $\text{CaF}_2$  を含むデータ ( $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度  $< 10\%$ ) と含まないデータ ( $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度  $< 10\%$ ) から求めた直線との差  $\Delta \log k_p$  と wt%  $\text{CaF}_2$  の関係から  $\text{CaF}_2$  の  $\log k_p$  に対する  $\text{CaO}$  当量を求めた結果、ばらつきが認められたが  $1.6 \pm 0.5$  が得られた。すなわち、KOR の結果からは  $\text{CaF}_2$  の  $\log k_p$  におよぼす影響は  $\text{CaO}$  の 1.6 倍である。KOR は  $\text{CaF}_2$  を含むスラグと含まないスラグについて求めた  $\log k_p$  と  $\log(\% \text{CaO})$  の関係から  $\log(\% \text{CaO})$  の増加とともに両者の  $\log k_p$  の差は 1 桁以上大きくなることを示している。

Fig. 5 と同様の関係を KOR のデータを用いて調べた。  $\text{CaF}_2$  を含むスラグと含まないスラグについて求めた  $\log \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$  と  $(23N_{\text{CaO}} + 21N_{\text{CaF}_2} + 17N_{\text{MgO}} + 8N_{\text{FeO}})$  の関係からばらつきは大きい  $\log \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$  に対して  $\text{CaF}_2$  はモル分率基準でほぼ 21/23 の  $\text{CaO}$  当量であることがわかった。しかし、Fig. 8 に与えた  $\log \gamma_{\text{FeO}}$  と  $N_{\text{SiO}_2}$



との関係はばらつきが大きく、CaF<sub>2</sub> は  $\log \gamma_{FeO}$  を高めるといふ結論は KOR のデータからは得られなかつた。KOR のデータは著者らの 1550°C のデータと比べて MgO 溶解度は小さく、スラグ組成依存性も明らかではない。また、Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 比は極めて大きくそれらのスラグ組成依存性が認められていない。

TURKDOGAN と PEARSON<sup>2)</sup> は 0.8~8%CaF<sub>2</sub> を含む平炉のデータ (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度 3~8%) を用いて  $\log \gamma_{P_2O_5}$  を (6) 式のように求めた。

$$\begin{aligned} \log \gamma_{P_2O_5} = & -1.12(22N_{CaT}O + 15N_{MgO} \\ & + 13N_{MnO} + 12N_{FeO} + 31N_F - 2N_{SiO_2}) \\ & - 42000/T + 23.58 \dots \dots \dots (6) \end{aligned}$$

ここで  $N_{CaT}O$  は全 Ca 量から求めた CaO である。著者らが (3.3) 項で検討したように  $N_{CaO}$ ,  $N_{CaF_2}$  の関数として (6) 式の  $\log \gamma_{P_2O_5}$  を求めるならば、 $22N_{CaT}O + 31N_F = 22\{N_{CaO} + N_{CaF_2} \times (\text{CaO の分子量}) / (\text{CaF}_2 \text{ の分子量})\} + 31(2N_{CaF_2}) = 22N_{CaO} + 78N_{CaF_2}$  の関係から  $N_{CaF_2}$  の CaO 当量は 78/22 となり著者らの結果 (21/23) と異なる。

Fig. 14 に TURKDOGAN と PEARSON が引用した CaF<sub>2</sub> を含む平炉のデータから求めた  $\log k_p$  と (%CaO) + (%CaF<sub>2</sub>) + (%MgO) との関係を示し、(%)CaO + 0.3(%)MgO) に対して示した点を小さい ○, △, □, ▽印で与える。一方、CaF<sub>2</sub> を含まない平炉のデータをも同時に◇印で示す。CaF<sub>2</sub> の  $\log k_p$  に与える影響は CaO と同等であるとみなすならば、■, ▲, ●, ▼印の各点は CaF<sub>2</sub> を含まない平炉のデータ (◇印) と同じ線上になければならないことになる。Fig. 4 と同様の方法で CaF<sub>2</sub> の CaO 当量を求めるとばらつきが大きい CaF<sub>2</sub> は  $\log k_p$  に対して CaO の 1.1±1.3 倍の効果を与えることがわかつた。

#### 4. 結 言

CaF<sub>2</sub> (1~4%) を含む MgO 飽和 CaO-MgO-FeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> 系スラグ-溶鉄間のりん分配に関する本研究の結果および著者らの CaF<sub>2</sub> を含まないスラグ-溶鉄間のりん分配の結果から CaF<sub>2</sub> 添加により P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の活量係数はほぼモル分率基準で CaO と同じ程度小さくなることが確認された。また FeO の活量係数も CaF<sub>2</sub> 添加により増大することも明らかとなつた。すなわち CaF<sub>2</sub> はスラグの融点を上げずに CaO と同程度脱りん力を強くする長所をもっている。しかし、実操業で観察されるホタル石添加による著しい脱りん脱硫率の向上はこれだけでは説明できない。むしろ石灰の滓化促進効果の方が主要

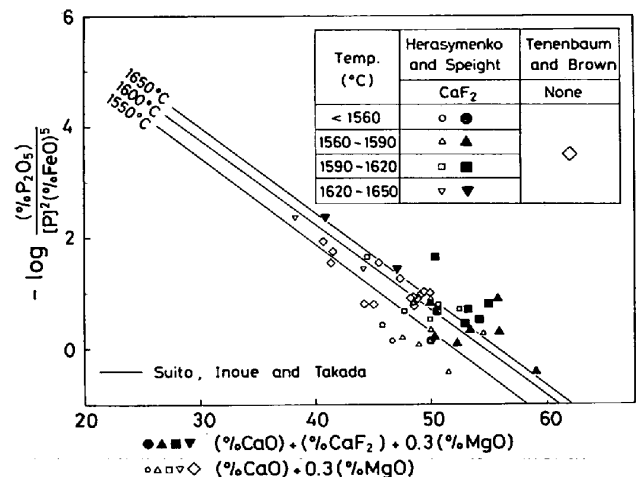


Fig. 14. The open hearth data<sup>3)</sup> for CaF<sub>2</sub> containing slags compared with the data without containing CaF<sub>2</sub> and the present work.

な作用をしていると推定される。

終わりに本研究の遂行に当たり御援助いただいた東北大学選鉱製錬研究所高橋愛和教授に感謝いたします。

#### 文 献

- 1) T. B. WINKLER and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 167 (1946), p. 111
- 2) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 176 (1954), p. 59
- 3) P. HERASYMENKO and G. E. SPEIGHT: JISI, 166 (1950), p. 289
- 4) R. ROCCA, N. J. GRANT, and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 189 (1951), p. 319
- 5) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 173 (1953), p. 217
- 6) P. HERASYMENKO and G. E. SPEIGHT: JISI, 166 (1950), p. 169
- 7) J. H. YOUNG, Jr. and T. P. FLORIDIS: Trans. AIME, 239 (1967), p. 1863
- 8) G. J. W. KOR: Met. Trans., 8B (1977), p. 107
- 9) H. SUITO, R. INOUE, and M. TAKADA: Trans. ISIJ, 21 (1981), p. 250
- 10) R. INOUE and H. SUITO: Trans. ISIJ, 投稿中
- 11) A. MITCHELL: JISI, 203 (1965), p. 378
- 12) 白石 裕, 選鉱製錬研究所彙報, 31 (1975), p. 47
- 13) 井植田睦, 石井照明: 日本鋼管技報, 60 (1973), p. 55
- 14) K. BALAJIVA, A. G. QUARRELL, and P. VAJRAGUPTA: JISI, 153 (1946), p. 115
- 15) K. BALAJIVA and P. VAJRAGUPTA: JISI, 155 (1947), p. 563
- 16) P. VAJRAGUPTA: JISI, 158 (1948), p. 494
- 17) H. FLOOD and K. GRJOTHEIM: JISI, 171 (1952), p. 64
- 18) J. F. ELLIOTT, D. C. LYNCH, and T. B. BRAUN: Met. Trans., 6B (1975), p. 495
- 19) T. FÖRLAND and K. GRJOTHEIM: Met. Trans., 9B (1978), p. 45; 8B (1977), p. 645

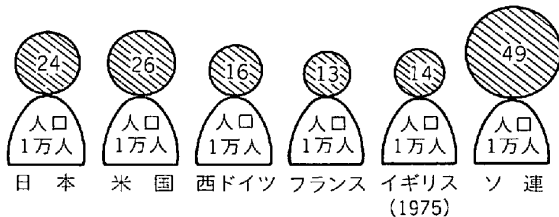
- 20) M. BLANDER : Met. Trans., 8B (1977), p. 529
- 21) O. PETER, W. vor dem ESCHÉ, and W. OELSEN: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 219
- 22) H. KNÜPPEL, F. OETERS, and H. GRUB: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), p. 253
- 23) H. KNÜPPEL and F. OETERS: Stahl u Eisen, 81 (1961), p. 1437
- 24) G. TRÖMEL and W. FIX: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 745
- 25) G. TRÖMEL, W. FIX, and H. W. FRITZE: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 353

統 計

先進 6 カ国の人口 1 万人当たりの研究者数と  
高等教育修了者

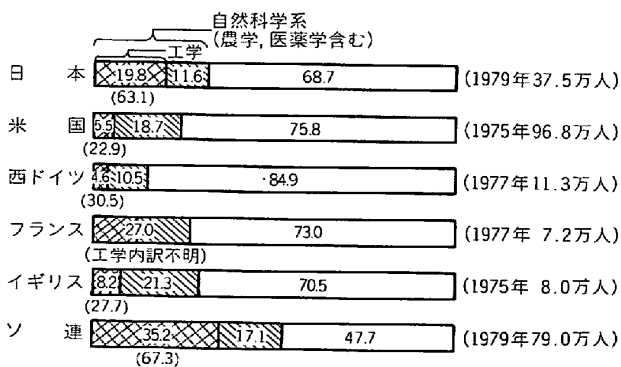
我が国の人口 1 万人当たりの研究者数は図 1 のように 24 人で、著しく多いソ連には及ばないもののほぼ米国と同水準にあり、ヨーロッパの各国に比べるとかなり多い。

こうした研究者を生み出す母体である高等教育修了者の専攻を比較すると図 2 のとおりであり、我が国は自然科学系の占める割合がかなり大きく、その中でも工学系の占める割合が非常に大きくなっており、我が国の産業面の科学技術を支えているといえよう。



注) 米国, フランスおよびソ連は人文・社会科学を含む。

図 1 人口 1 万人当たりの研究者数 (1977年) (単位 人)



注) 1. ( )内の数字は自然科学系の中の工学の比率。  
2. ソ連以外は学士, 第1学位の取得者。  
3. ソ連は高等教育機関の修了者。

図 2 高等教育修了者の構成 (単位 %)

(科学技術庁編: 昭和 56 年版科学技術白書 (昭和 56 年 7 月))

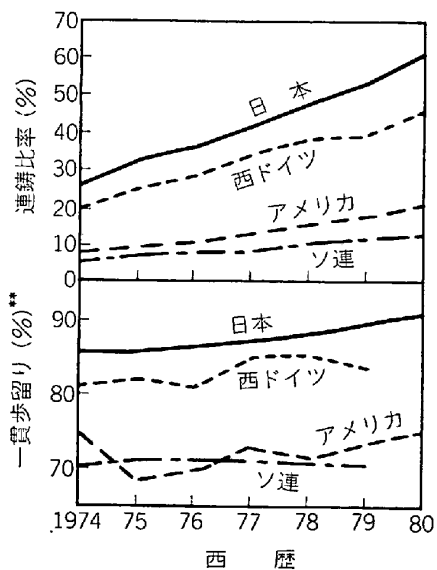
主要国の連鑄比率の推移

連続鑄造方式は従来の分塊方式に比較して省エネルギー, 歩留り向上に寄与することは衆知のとおりである。

例えば省エネルギーは従来の分塊法に比較して  $100 \sim 150 \times 10^3$  kcal/steel-t となる。そのため各国とも連続鑄造の導入には積極的である。主要国の連鑄比率および一貫歩留りの推移を示したのが図 1 である。

この図から明らかなように日本鉄鋼業でのその比率は他国のそれに比較して群を抜いているといえよう。

このことも日本鉄鋼業の競争力の強さの一面を示しているといえるのではないだろうか。



\* 出典: 海外鉄鋼統計 四半期報鉄連, 鋼材クラブ  
\*\* 一貫歩留り: 製品/粗鋼

図 1 主要国の連鑄比率, 一貫歩留りの推移\*