

© 1982 ISIJ

論 文

アルゴンガス加圧下におけるカルシウム 添加による溶鉄の脱りん

草川隆次*・大堀 学*²・近藤広一*³・吉岡敬二*⁴

Dephosphorization of Molten Iron by Addition of Calcium under Low Argon Gas Pressure

Takaji KUSAKAWA, Manabu OHORI, Koichi KONDO, and Keiji YOSHIOKA

Synopsis :

This work was carried out to give scientific support to the dephosphorization of molten iron by metallic calcium. Metallic calcium was added onto molten iron under argon atmosphere the pressure of which is kept higher than that of calcium vapour at experimental temperature of 1600°C to retain liquid calcium on the meniscus. Calcium-oxide was selected as the crucible material. The experimental results showed that the yield of the added calcium was markedly increased as the argon gas pressure was increased since the rate of vapourization of the liquid calcium into gaseous phase depends on the applied pressure of argon gas. With the sequential addition of calcium at one minute intervals for ten minutes under a argon gas pressure of 8 atmosphere, molten iron was continuously dephosphorized, resulting in 0.0010 wt%P for a low initial phosphorus concentration of 0.0018 wt%. X-ray micro analysis revealed that calcium metal layer existed on top of solidified specimens. This layer can be considered to be the liquid calcium which existed at a higher temperature than the boiling point of calcium under atmospheric pressure. Hydrogen-phosphide(PH₃) was detected in the gaseous mixture obtained by treating the calcium layer with water, so that the dephosphorization products are concluded to be calcium-phosphide (Ca₃P₂).

1. 結 言

製鋼プロセスにおいては塩基性スラグを使用して酸化精錬する脱りん法が一般的であるが、応力腐食割れに対する感受性の問題から 0.005% 以下の極低りん化が要求されるオーステナイト系ステンレス鋼のような場合においては、りんよりクロムが選択的に酸化されるために酸化精錬法は有効な手段ではない。

そこで近年、還元状態下での脱りんが検討され、Ca-CaCl₂¹⁾、Ca-CaF₂²⁾³⁾、CaC₂-CaF₂⁴⁾⁵⁾等のカルシウムまたはカルシウム合金と CaF₂ または CaCl₂ との融体による脱りん法が研究され、十分な脱りん効果を報告している。これらの融体の脱りん作用はカルシウムと溶鋼中のりんとの反応によるりん化カルシウム (Ca₃P₂) の生成によるものとされている。しかしその最も基本となるべき金属カルシウム自体の脱りん能に関する報告はほとん

ど無い。またカルシウム系融体による実験においては、その融体自体の脱りん能は評価できてもカルシウム自体の脱りん能に関する正確な知見は得られず、したがって CaCl₂ および CaF₂ の脱りん作用におよぼす影響も十分には解明されない。そこで本研究においては、金属カルシウム自体の脱りん能について検討することを目的とした。解析を容易にするため、母材はほぼ純鉄組成、るつぼ材はカルシアとし、カルシウムを沸騰させずに溶鉄と直接接触させるために添加はアルゴン加圧下で行った。結果よりアルゴン加圧の影響について考察し、また e_p^a (e_{Ca}^a) を導出した。

2. 実 験 方 法

電解鉄を使用して溶製した母材の化学組成を Table 1 に示す。母材 A を 100 g、または母材 B にフェロフォスホルを所定量加えて 100 g とし、自製のカルシアるつぼ

昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 9 月 28 日受付 (Received Sep. 28, 1981)

* 早稲田大学理工学部 工博 (School Science and Engineering, Waseda University)

*² 早稲田大学大学院 (Graduate School, Waseda University, 2-8-26 Nishiwaseda Sinjuku-ku 160)*³ 早稲田大学理工学部 (現: 本田技研工業(株)) (School of Science and Engineering, Waseda University, Now Honda Motor Co., Ltd.)*⁴ 早稲田大学理工学部 (現: 日本鋼管(株)) (School of Science and Engineering, Waseda University, Now Nippon Kokan K.K.)

Table 1. Chemical composition of base metals. (wt%)

| | P | O | S | N | C | Mn | Si |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| A | 0.042 | 0.031 | 0.005 | 0.002 | 0.009 | 0.004 | 0.04 |
| B | 0.002 | 0.004 | 0.007 | 0.002 | 0.075 | 0.004 | 0.05 |

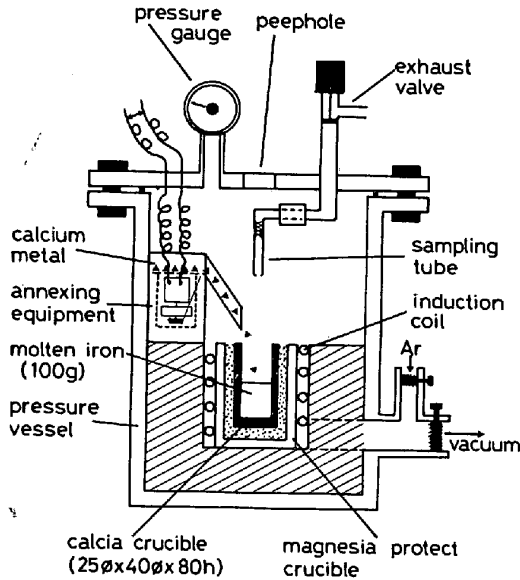


Fig. 1 Scheme of experimental apparatus.

に入れる。それをさらにマグネシアのつぼ内に入れ、8 kVA, 300 kHz の高周波誘導加圧炉 (Fig. 1) 内に装入し、サンプリング用石英管 (内径 3 mm) およびアセトンで洗浄した粒状金属カルシウム (純度 99%) をセットする。炉内をロータリーポンプで 10^{-2} mmHg 程度の真空にした後、高純度アルゴンで置換して 1 atm とした。約 40 min で母材を溶解するが、溶落の直前に再びアルゴンガスを送入して所定の圧力 (1.2, 3 および 8 atm) とする。溶落後、溶湯の温度を補正した光高温計で測定し、実験温度 1600°C を保つように高周波発振器の出力を調整した後、金属カルシウムを溶鉄表面に添加した。カルシウム添加に際しては、炉外の電源スイッチを入れることにより炉内モーターが作動し、所定量のカルシウムを任意の回数 (1~10 回) 添加することができる。所定の時間経過後、サンプリング管を溶鉄中に押し込み、加圧炉上部のバルブを開き、炉内圧と大気圧の差を利用して石英管内に溶鉄を吸引採取する。

添加 1 回の実験では、実験条件の変化要素を炉内圧力とカルシウム添加量とした。炉内圧力は実験温度におけるカルシウムの蒸気圧 1.81 atm を考慮して、3 atm および 8 atm とした。また比較として大気圧での実験を考えたが、1 atm では炉の構造上サンプリングができないため、1.2 atm で行つた。カルシウム添加量は母材重

量 (100 g) の 0.2%, 0.5%, 1.0% すなわち 0.2 g, 0.5 g, 1.0 g とした。

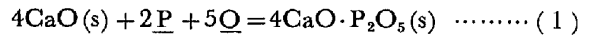
カルシウム連続添加の実験では、所定量のカルシウムを 1 min ごとに計 10 回添加した。

試料の分析は、カルシウムは原子吸光法、りんは 0.01 wt% 以上の場合はモリブデン青吸光度法、0.01 wt% 以下の場合りんモリブデン酸抽出・間接原子吸光法⁶⁾を、硫黄と炭素の分析はアルゴンガスキャリア電気伝導度法、酸素と窒素の分析はヘリウムガスキャリア熱伝導度法を用いた。

3. 実験結果

3.1 カルシウムを添加しない場合の成分変化

本実験ではカルシウムを添加するため、アルミナるつぼやマグネシアるつぼなどよりカルシウムに対して安定であると考えられるカルシアるつぼを自作して実験に使用したが、CaO はそれ自体脱りん能力があることはよく知られている。固体 CaO による脱りん反応は (1) 式によつてあらわされることが、荒谷・大森・三本木⁷⁾、萬谷・的場⁸⁾、BOOKEY ら⁹⁾によつて確認されている。



また荒谷ら⁷⁾によると式 (1) の平衡定数 K および標準生成自由エネルギー ΔG° はそれぞれ (2), (3) 式のようにあらわされる。

$$\log K = 96600/T - 42.9(\text{cal}) \dots\dots\dots (2)$$

$$\Delta G^\circ = -442000 + 196T (1540 \sim 1600^\circ\text{C}) \dots\dots (3)$$

Fig. 2 に (2) (3) 式をもちいて固体 CaO と平衡している溶解りん濃度 (P) と溶解酸素 (O) の関係を示した。図示されるように、P は O に大きな影響を受け、O の値が大きい場合は平衡 P 濃度は小さくなり、逆に O が少なくなると平衡 P 濃度は非常に大きな値となる。し

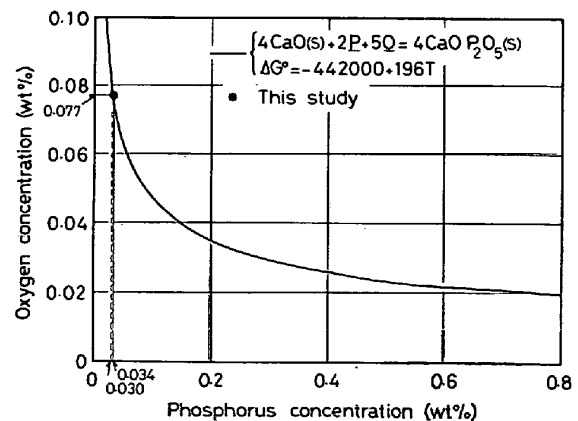


Fig. 2. Relation between concentration of oxygen and phosphorus in molten iron which is in equilibrium with solid CaO.

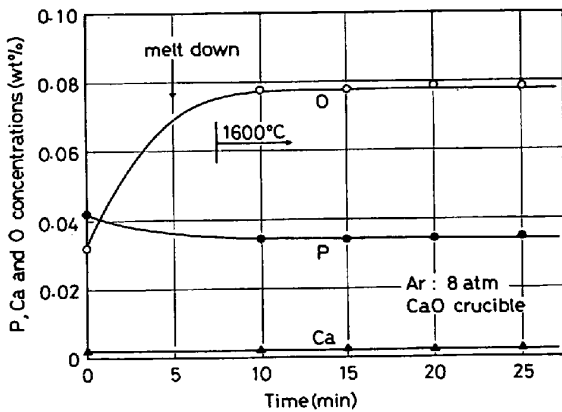
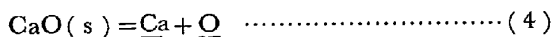


Fig. 3. Changes in concentrations (P, Ca and O) in molten iron with time in the case of no calcium addition.

たがって、カルシウムを添加しない場合のりん濃度と酸素濃度の変化を知ることは重要である。

カルシウムを添加しない場合のりん、酸素およびカルシウム濃度変化を Fig. 3 に示すが、溶け始めてから約 5 min で溶け落ち、その後約 2 min 半で 1600°C に達している。また溶け落ち 5 min 後にはりん濃度は 0.034 wt%、酸素濃度は 0.077 wt% でほぼ一定となっている。酸素濃度 0.077 wt% の場合の平衡りん濃度を (1), (2), (3) 式から求めると、0.030 wt% となり、Fig. 2 に点線で示したが、本実験で得られた値 0.034 wt% のほうが多少高い値となっている。しかしこのような低りん濃度における実験では、値がかなり一致しているといえる。

カルシウム濃度はほとんど変化せず、(4) 式であらわされるるつぼの解離反応や、機械的な侵食はほとんど生じていないと考えられる。



したがって、以後の実験においてカルシウムの添加は各成分濃度が一定となる溶け落ち 5 min 以後に行つた。

3.2 カルシウム 1 回添加の場合

3.2.1 アルゴンガス加圧の効果

アルゴン雰囲気中でカルシウムを添加すると、添加時におけるカルシウムの酸化消耗が少なくなる。しかし、1600°C におけるカルシウムの蒸気圧は 1.81 atm であり、通常の鉄鋼製錬温度では気体状態であり、1 atm の圧力下で溶鉄表面上に添加した場合、沸騰が起こり溶鉄共にカルシウムも飛散してしまう。そこで、このような沸騰を防止し、また蒸発をできるだけおさえ、溶鉄表面上において液体カルシウムの存在時間をできるだけ長くすることを目的として、アルゴン加圧下でカルシウム添加実験を行い、カルシウム添加におよぼすアルゴンガス

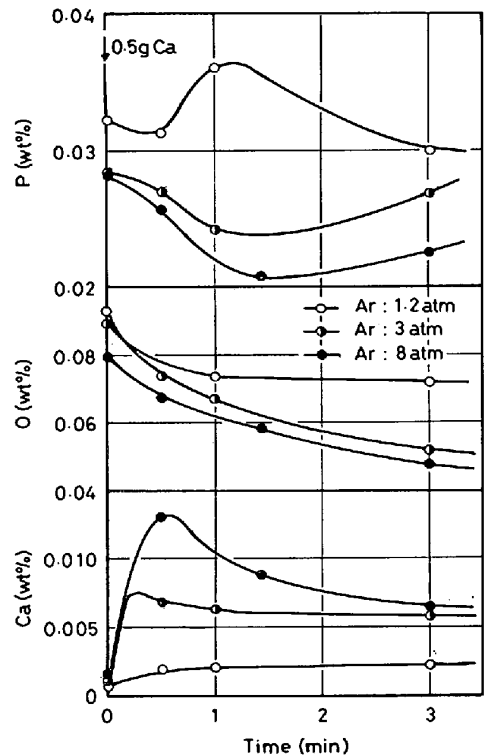


Fig. 4. Changes in concentrations (P, Ca and O) with time for different pressures of argon gas.

圧力の効果について検討した。

比較しやすいように Fig. 4 にアルゴンガス圧力をそれぞれ 1.2 atm, 3 atm, 8 atm とした場合の、0.5 g カルシウム添加後のりん、酸素およびカルシウム濃度のそれぞれの経時変化をいつしよに示す。

カルシウム分析値は total 濃度であり、溶解カルシウム (Ca) の他に酸化カルシウム等のカルシウム化合物を含んだ値であるが、溶鉄中に入つて来たカルシウムがどのような形態をとつているにせよ、Fig. 4 に示されるように加圧したために増加するという事は、それだけカルシウムの歩留りがよくなつている。

また 1.2 atm の場合、カルシウムが沸騰し溶鉄と共に飛散するのを確認したが、そのために有効添加量が極めて少なく、カルシウム濃度がほとんど増加しなかつた。3 atm の場合は 1.2 atm の場合に比べてカルシウム濃度が飛躍的に増加しており、添加後約 30 s で 0.006 wt% に達している。8 atm の場合はさらにカルシウム濃度が増加し、3 atm の場合の約 2 倍、0.013 wt% となつている。

酸素およびりん濃度の経時変化にもアルゴンガス加圧の影響があらわれているが、これは加圧効果によりカルシウムの歩留りがよくなり、脱酸および脱りん反応がより進行したためである。

アルゴンガス 1.2 atm 加圧の場合、カルシウムの歩留りが悪く、添加効果が小さかつたためにほとんど酸素との反応しか起こらず、脱酸されたために、かえつてカルシウム添加以前に用いた CaO との反応で生じていた $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ の解離反応、すなわち(1)式の左への反応を起こし、復りんしている。3 atm, 8 atm では従来の添加方法では観察されなかつた脱りん反応が進行している。しかしカルシウム添加後 1 min 半程度で復りんに転じている。カルシウム添加によつて脱りんした後に観察される復りんはカルシウム蒸発によるカルシウム液相の消失および溶鉄内からのカルシウムの蒸発と対応して考えることができる。

以上の結果より、本実験のようにカルシウムを溶鉄表面に添加する場合は、アルゴン加圧の効果が著しいことがわかつた。その結果従来ほとんど観察されなかつたカルシウム添加のみによる脱りん反応の進行が観察された。

3.2.2 金属カルシウム添加量の影響

アルゴン圧力を 8 atm とし、カルシウム添加量を 0.2, 0.5, 1.0 g と変化させた場合のりん、酸素、カルシウム濃度の経時変化を Fig. 5 に示す。

カルシウム濃度は、0.2 g 添加の場合でも 0.010 wt% まで増加しておりアルゴン加圧効果が大きいことを示している。0.5 g 添加の場合は 0.2 g 添加の場合よりもさ

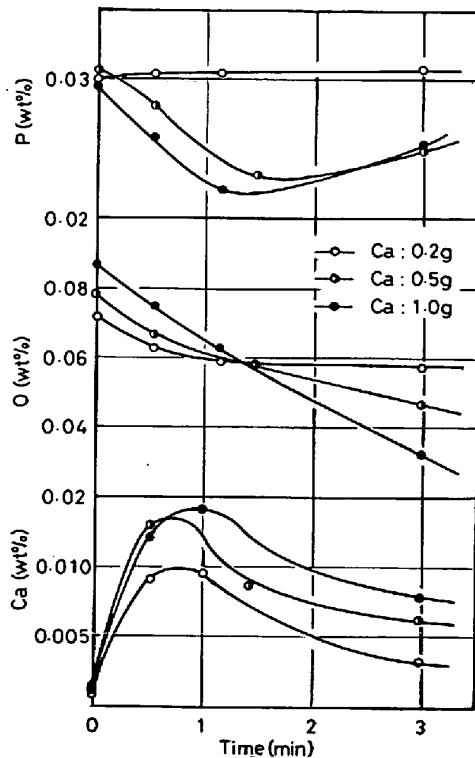


Fig. 5. Changes in concentrations (P, Ca and O) with time for different amounts of added calcium.

らに高い濃度を得ているが、1.0 g 添加では 0.5 g 添加の倍量添加したほどの変化はない。これはおそらく添加カルシウムによつて生成した介在物、たとえば CaO などが溶鉄上部に浮上、凝集し液相カルシウムの有効面積を減少させたためか、あるいはカルシウム液相が厚くなつたために、るつぼへの浸透が進んだためと考えられる。

0.2 g 添加の場合は 8 atm で加圧しているため沸騰は起きずカルシウム液相が形成されるものの添加量が少ないためにすぐに蒸発消失してしまい脱酸しか進行しなかつたが、そのために溶解酸素濃度が小さくなり 1.2 atm で 0.5 g 添加の場合と同様に、(1)式の反応が左へ進み復りんしている。

またカルシウム 0.5 g 添加では 0.2 g 添加とは違い添加後約 1 min 半までは脱りんされているのが観察された。1.0 g 添加においても脱りんが観察されたが、0.5 g 添加とほとんど差はなく、カルシウム濃度に対応している。添加後 1 min 半以後には、0.5 g 添加、1.0 g 添加のどちらの場合も復りん現象を示しているが、これは Fig. 4 の 3 atm, 8 atm の場合と同様に、カルシウム蒸発によるカルシウム液相の消失および溶鉄内からのカルシウムの蒸発と対応して考えることができる。

以上の結果から、添加量のある程度以上増加しても、大きな添加効果は得られないことがわかつた。

3.3 カルシウムを連続添加した場合

アルゴンガス加圧の効果が大きいことがこれまでの実験で明らかになつた。また、カルシウム液相がある程度安定に保持されると考えられる数チャージの実験において脱りんが観察された。しかし、脱りん率は 20~30% であり、さらに長時間カルシウム液相を保持した場合の挙動について検討する必要がある。そこで Fig. 5 に示されるようにアルゴンガス 8 atm 下でカルシウムを 0.5 g 以上添加している場合、添加後約 1 min 半程度の間脱りんが進行している事実に着目し、1 min ごとに同程度のカルシウム量を添加すれば脱りんが継続して行われるのではないかと考え実験を行つた。

Fig. 6 に、アルゴンガス 8 atm 下でカルシウム 0.8 g を 1 min ごとに 10 回、合計 8 g を添加した場合のりん、酸素、カルシウム濃度の経時変化を示した。カルシウム濃度は増加し最初の添加から 9 min 半で 0.018 wt% に達し、酸素濃度は 20 ppm まで低下し、脱りんも進行し、りん濃度は、0.041 wt% から 0.014 wt% へ減少している。このように、アルゴンガス加圧下でカルシウムを連続添加することによつてカルシウム液相を保持すれば脱りんが継続することが明らかとなつた。

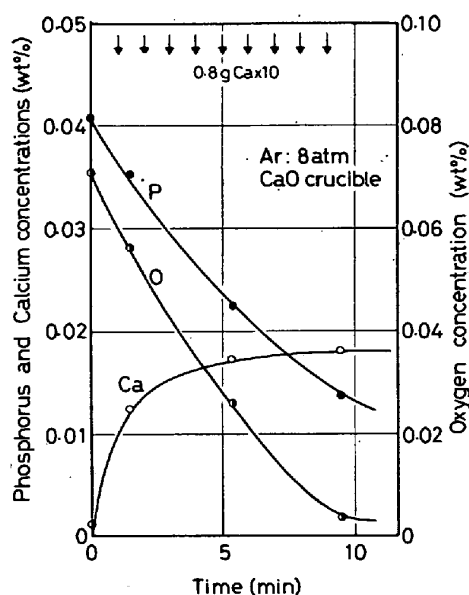


Fig. 6. Changes in concentrations during the sequential addition of 0.8 g of calcium at one minute intervals under 8 atm argon gas pressure.

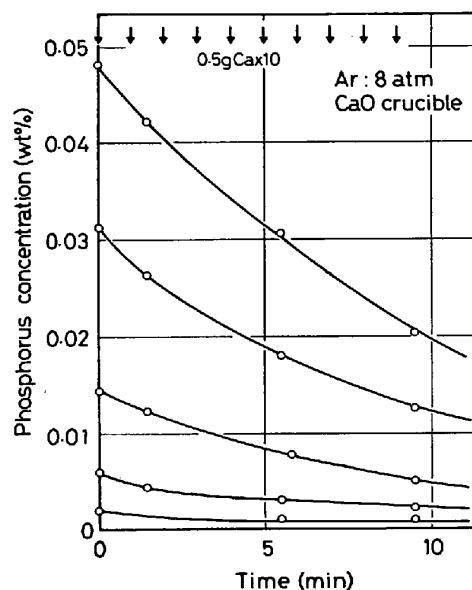


Fig. 8. Changes in phosphorus concentration in molten iron with time, in the cases of five different initial phosphorus concentration levels.

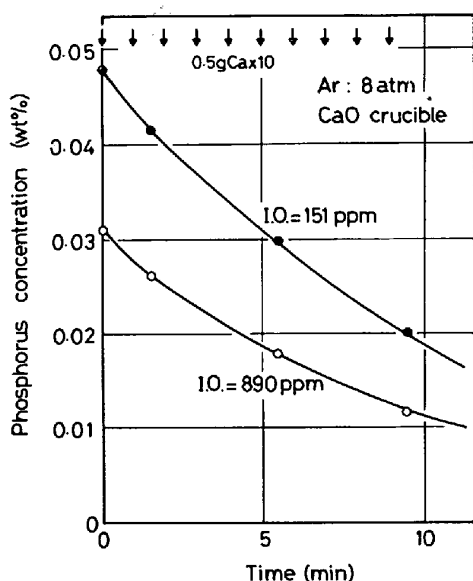


Fig. 7. Changes in phosphorus concentration in molten iron with time, in the cases of two different initial levels of oxygen concentration. (I. O. = initial oxygen concentration)

3.3.1 初期酸素量の影響

Fig. 6 においては初期酸素量が 700 ppm と高く、脱りんと同時に脱酸も起こっている。そこで脱りん反応に酸素がどのような影響をおよぼしているかを検討する必要がある。Fig. 7 にアルゴンガス 8 atm 下でカルシウムを 0.5 g 1 min ごとに 10 回添加した場合の初期酸素濃度の大きく違う 2 つのチャージの結果を示す。初期りん濃度が違う点を考慮しなければならないが、両者に顕著な差は観察されず、溶解酸素は本実験条件下での脱り

ん反応にはほとんど影響していないと考えられる。

3.3.2 初期りん濃度を変化させた場合

本実験方法によりどの程度まで脱りんが可能であるか検討するために初期りん濃度を変化させた場合の結果を Fig. 8 に示す。このように非常に低い初期りんレベルからも脱りんが可能で最終的には 0.0010 wt% まで脱りんが可能である。

3.3.3 XMA によるカルシウム液相の観察

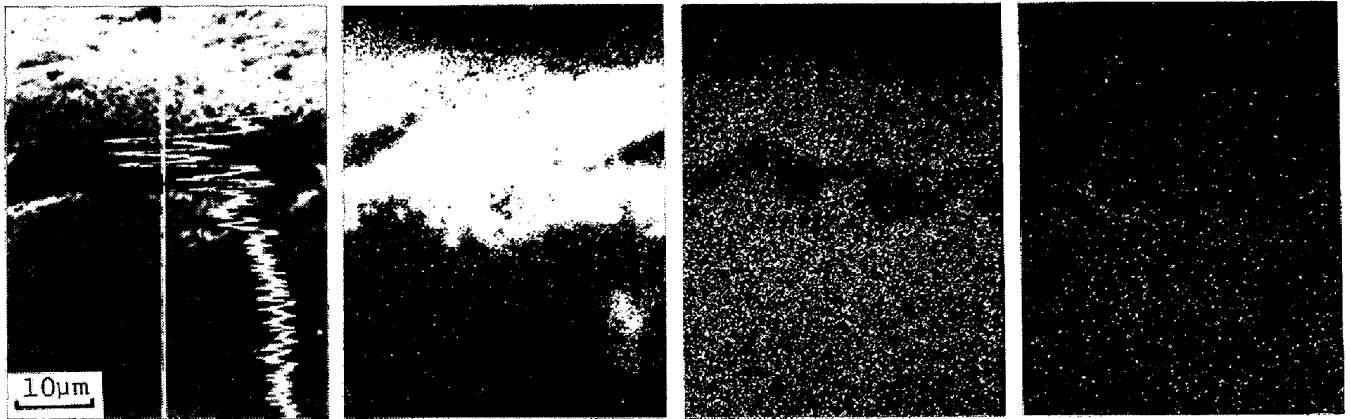
連続添加実験の最終凝固試料の上部に、加圧効果によって保持されたカルシウム液相であつたと考えられるカルシウム層を XMA により観察できたので Photo. 1 に示す。二次電子線像上に P- α のライン分析もいつしよに示したが、溶鉄からカルシウム層側にりんが移動しているのが明らかである。

4. 考 察

4.1 アルゴン加圧効果

アルゴン雰囲気下でカルシウムを添加すると大気雰囲気の場合と違い添加時に炎を出して酸化する様子も観察されず、添加カルシウムのすべてが溶鉄表面に達することができる。このように溶解雰囲気を不活性化することはカルシウムの酸化消費を防止する意味において非常に有効であるが、さらに加圧することによって Fig. 4 に示されるようにカルシウムの歩留りが大きく改善されている。そこでアルゴン加圧効果について検討する。

まずアルゴン加圧したことによるカルシウムの蒸気圧の変化は、ギブスの式より導かれた(5)式¹⁰⁾によつて計



i) S.E.I.+P-kα line ii) Ca-kα iii) Fe-kα iv) O-kα
 Photo. 1. Secondary electron image with P-kα X-ray line and X-ray images (Ca-kα, Fe-kα and O-kα) of calcium layer on the specimen.

算できる。

$$\ln(P_{II}/P_I) = V(P_{eII} - P_{eI})/RT \dots\dots\dots (5)$$

- P_{eI} : 初めの外圧 (1 atm)
- P_{eII} : 圧力増加後の外圧 (1.2~8 atm)
- P_I : 初めの外圧における Ca 蒸気圧
- P_{II} : 圧力増加後の外圧における Ca 蒸気圧
- V : カルシウムのもル容積 (27.02 cm³/mol)
- R : 気体定数 (82.05 cm³, atm⁻¹, mol⁻¹)
- T : 絶対温度 (1873 K)

本実験の場合を, $P_{eI}=1$ atm, $P_{eII}=8$ atm として計算すると,

$$\ln(P_{II}/P_I) = 1.231 \times 10$$

$$\therefore P_{II}/P_I = 1.001$$

したがって本実験の圧力変化範囲内ではカルシウム蒸気圧変化はほとんどなく無視できる。よってカルシウムの蒸気圧は HULTGREN et al.¹¹⁾ の式の適用範囲を外挿して Fig. 9 のように温度関数として示される。実験温度1600°C ではカルシウム蒸気圧 $P_{Ca}=1.81$ atm であり, 本実験で観察されたように, 炉内アルゴンガス圧力すなわち外圧が 1.81 atm より低い場合は沸騰が起こるが, 高い場合は起こらず, 一度カルシウム液相を溶鉄表面上に形成しカルシウムガスがアルゴン気相中に蒸発する。

そこで次に, カルシウムガスのアルゴン気相中への蒸発速度について若干の考察を加える。カルシウムは液相表面上の境膜を通して拡散蒸発すると考えられるが, その境膜内温度が均一で, アルゴンガス, カルシウムガスが理想気体であるとする蒸発速度 N_{Ca} (mol cm⁻² s⁻¹) は(6)式であらわされる¹²⁾。

$$N_{Ca} = (PD_{CaAr}/RT) \ln(P_{Ar1}/P_{Ar2}) \dots\dots\dots (6)$$

P : 全圧 (atm) D_{CaAr} : Ca-Ar 間の拡散係数

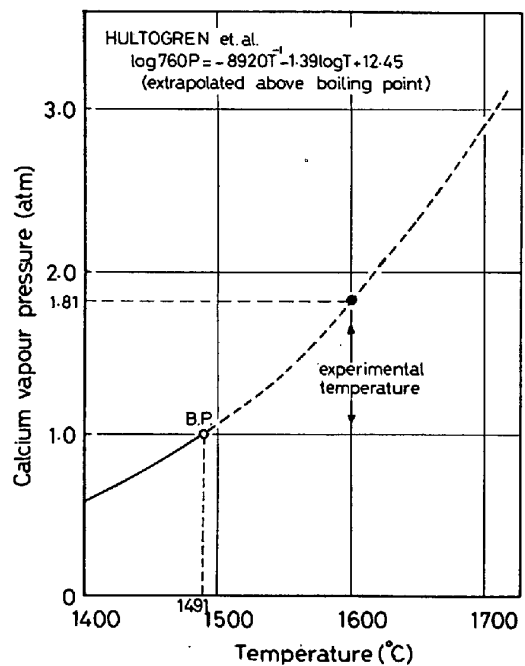


Fig. 9. Calcium vapour pressure as the function of temperature.

(cm² s⁻¹)

P_{Ar1} : z_1 での Ar 圧力 (atm) P_{Ar2} : z_2 での Ar 圧力 (atm)

z_1, z_2 : Ca 液相表面からの距離 (cm)

拡散係数 D_{CaAr} は BIRD et al¹²⁾ . により(7)式によってあらわされる。

$$D_{CaAr} = a \cdot \frac{\sqrt{T^3(1/M_{Ca} + 1/M_{Ar})}}{P\sigma_{CaAr}^2\Omega_D} \dots\dots\dots (7)$$

M_{Ca} : Ca の原子量 M_{Ar} : Ar の原子量

a : 1.8583×10^{-3}

σ_{CaAr} : $(\sigma_{Ca} + \sigma_{Ar})/2$ (Å) σ : 原子直径

$\Omega_D = K_B T / \epsilon_{CaAr}$ (=0.9901) K_B : ボルツマン定数

$\epsilon_{CaAr} = \sqrt{\epsilon_{Ca} \cdot \epsilon_{Ar}}$: Lennard-Jones parameter

全圧 8 atm の場合のカルシウムの蒸発速度を $N_{Ca}^{(8)}$ とし、 Z_1 を気液界面、 Z_2 を境膜厚さ $\delta^{(8)}$ とすると、1600°C のカルシウム蒸気圧は Fig. 9 より 1.81 atm であるから(6)、(7)式より、

$$N_{Ca}^{(8)} = \frac{a \sqrt{T^3 (1/M_{Ca} + 1/M_{Ar})}}{\delta^{(8)} RT \sigma_{CaAr}^2 \Omega_D} \ln \frac{P_{Ar2}}{P_{Ar1}}$$

$$= \frac{1.8583 \times 10^{-3} \sqrt{1.873 (1/40.08 + 1/39.908)}}{\delta^{(8)} \cdot 82.06 \cdot 1.873 \cdot 0.9901}$$

$$\ln \frac{8}{8-1.81}$$

$$= 4.21 \times 10^{-6} / \delta^{(8)} \text{ (mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}\text{)}$$

同様にして全圧 3 atm の場合について境膜厚さを $\delta^{(3)}$ として計算すると

$$N_{Ca}^{(3)} = 1.52 \times 10^{-5} / \delta^{(3)}$$

境膜厚さに圧力はほとんど関係しないと仮定して $\delta^{(8)} = \delta^{(3)}$ とすると、

$$N_{Ca}^{(8)} / N_{Ca}^{(3)} = 4.21 \times 10^{-6} / 1.52 \times 10^{-5} = 0.28$$

ここで Fig. 4 においてカルシウム濃度が最高到達濃度に達するまでの時間をカルシウム液相が保持されている時間に対する一つの目安とすると、プロット数が少ないのではつきりしないが、3 atm の場合は約 10 s 程度であり、8 atm の場合は約 40 s であるので蒸発速度の比は 0.25 となり、この値はほぼ妥当な値であると考えられる。

ここで蒸発量 W_{Ca} (mol) と $N_{Ca}^{(8)}$ (mol/cm²s)、自由表面積 A (cm²)、蒸発時間 t (s) との間には次式が成立する。

$$W_{Ca} = N_{Ca}^{(8)} A t \dots\dots\dots (8)$$

使用したカルシアるつぼの内径は 25 mmφ であり、Fig. 4 に示した実験結果に、カルシウムのるつぼへの浸透、カルシウム系介在物の生成および溶鉄へのカルシウムの溶解などを考慮して、0.5 g のカルシウムは 1600 °C ではほぼ 1 min で蒸発すると仮定すると、

$$0.5 / 40.08 = 4.21 \times 10^{-6} \cdot 1.25^2 \cdot \pi \cdot 60 / \delta^{(8)}$$

$$\therefore \delta^{(8)} = 0.099 = 0.1 \text{ (cm)}$$

となる。またこのように小さな値となるのは温度不均一による気相側の対流の他に境膜層中のカルシウム飽和蒸気圧の減少が大きな影響をおよぼしていることも考えられる。そこで、るつぼ上端から溶鉄表面までの 3 cm を対流もカルシウム飽和蒸気圧の減少もない温度均一な境膜厚さとする

$$0.5 / 40.08 = 4.21 \times 10^{-6} \cdot 1.25^2 \cdot \pi \cdot t / 3$$

$$t = 1811 \text{ (s)}$$

となり、1600°C で 25 mmφ のるつぼから 0.5 g のカ

ルシウムが蒸発するのに約 30 min かかることになる。したがって、るつぼ内の温度を均一に保つことがカルシウムの液相を長時間保持するのに重要である。

4.2 脱りん反応

4.2.1 脱りん反応式の推定

Fig. 10 に三本木ら⁷⁾の値を用いて(1)式の脱りん反応による平衡時における酸素濃度とりん濃度の関係を本実験結果のプロットと共に示した。もし本実験における脱りん反応が(1)式であらわされるならば、プロットは図の曲線に近づくかあるいは曲線上を動くはずであるが、実験結果は曲線から大きく離れ、本実験の脱りん反応は(1)式によらないことは明らかである。また、Fig. 7 に示されるように、初期酸素量に脱りん速度が支配されないことから、本実験における脱りん反応には酸素は関与していないと推定される。

ここで、大谷・徳田・井上ら¹⁰⁾は Fig. 11 に示すように、りんのとりうる価数によつて脱りん形態を分類しているが、以上の結果をこの分類にあてはめると、同時

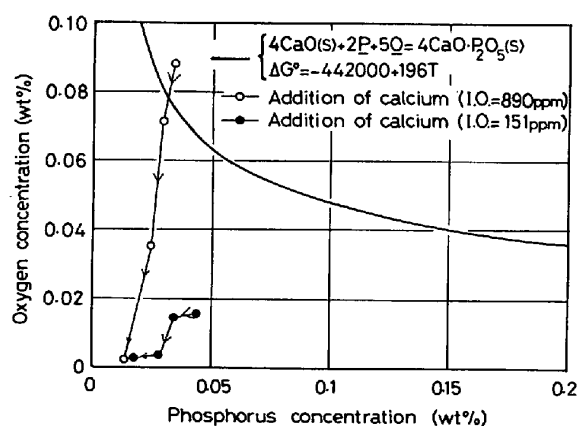


Fig. 10. Relation between concentration of oxygen and phosphorus in molten iron which is in equilibrium with solid CaO, and experimental results. (I.O.=initial oxygen concentration)

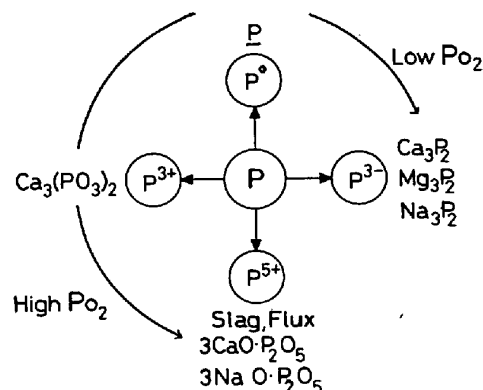
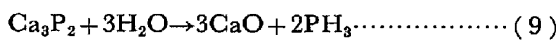


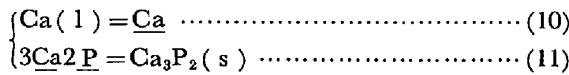
Fig. 11. Theory of dephosphorization proposed by OHOTANI et al.

に脱酸が進行し、低酸素レベルでも脱りんが進行していることなどからも、本実験の脱りん反応はりん化カルシウムの生成反応と考えられる。りん化カルシウムには CaP と、Ca₃P₂ の二種類あるが、高温では Ca₃P₂ のほうが安定であるので脱りん生成物は Ca₃P₂ であろう。

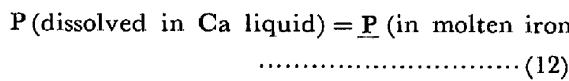
また、XMA で観察されたカルシウム層の一部を水処理して得られたガスをガスクロマトグラフィーにより同定したところ Fig. 12 に示す結果が得られ、あきらかにガス中にフォスフィンガス (PH₃) が検知されている。この PH₃ はカルシウム層中に存在した Ca₃P₂ が水と反応し、式に示す反応によつて発生したものと考えられる。



したがつて本実験の脱りんは(10)、(11)式によつてあらわされる。



ここで、溶鉄上にカルシウム液相が存在するので、(12)式の反応による脱りん、すなわちカルシウム液相と溶鉄相間のりんの分配比によつて脱りん能が決定されるような脱りん反応が生じることも考えられるが、本実験



においてはカルシウム液相は増減をくり返し、連続添加の最終段階においても非常にわずかのカルシウム液相が残っているにすぎず (Photo. 1)、しかも脱りんはすみやかに進行している点から考えて、この反応が本実験の脱りんを説明しているとは考えにくい。

4.2.2 相律

カルシウム連続添加の場合には、Fig. 6 に示されるように添加終了時には(10)式であらわされるカルシウムの溶鉄への溶解反応はほぼ平衡に達している。その飽和

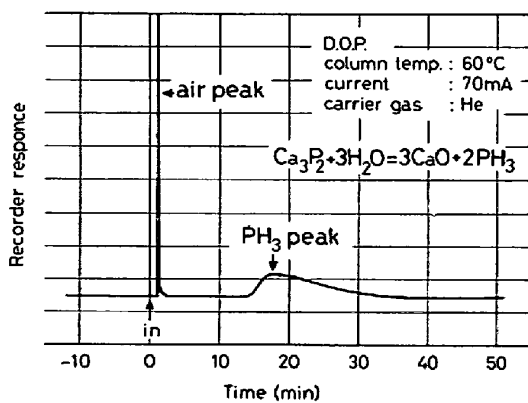


Fig. 12. Gas chromatographic examination result of gaseous mixture produced by treating the solidified specimen with water.

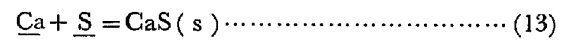
カルシウムと、酸素、硫黄、りんとの間に平衡が成立している場合には、前述したように本実験範囲内ではカルシウム蒸気圧の変化は無視してよいので気相を無視すると、本実験の系の自由度(F)は次の仮定のもとに以下のように計算できる。

- 仮定 1 Ca(1) 相は Ca₃P₂ の溶解度をもたない
- 仮定 2 CaO と Ca₃P₂ は互いに溶解しない
- 仮定 3 CaS と Ca₃P₂ は互いに溶解しない

成分の数 (C) = 9 [Ca(1), CaS, Ca₃P₂, CaO, Ca, P, O, S, Fe]

相の数 (φ) = 5 [Ca(1) 相, 溶鉄相, CaO 相, CaS 相, Ca₃P₂ 相]

独立平衡反応式の数 (r) = 4 [(4), (10), (11), (13)]

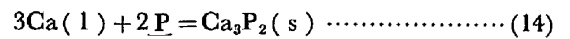


$$\begin{aligned} F &= (C-r) + 1 - \phi \\ &= (9-4) + 1 - 5 \\ &= 1 \end{aligned}$$

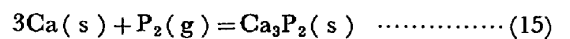
したがつて上記の仮定のもとで自由度は1であり、温度を決定すれば平衡が決まる。

4.2.3 相互作用助係数 e^{Pa} および e^{Pa} の算出

(10)、(11)式の反応が平衡に達しており、仮定 1, 2, 3 が成立するものとする。(11)式の標準生成自由エネルギー ΔG₁₁⁰ は、カルシウムの溶解反応の(10)式のΔG₁₀⁰ がまだ正確な値として求められていないので求めることはできない。そこで(10)+(11)より(14)式を得る。

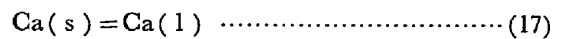


ここで P. C. GHOSH, and E. G. HESS⁽¹⁴⁾によると



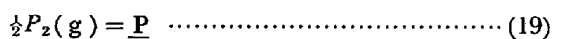
$$\Delta G_{15}^0 = -142800 + 22.5T(298 \sim 1123\text{K})(\text{cal}) \dots\dots\dots (16)$$

また O. KUBASCHEWSKI et al⁽¹⁵⁾ のデータ集より



$$\Delta G_{17}^0 = 2230 - 2.0T(\text{cal}) \dots\dots\dots (18)$$

山田, 加藤⁽¹⁶⁾によるとりん低濃度範囲では



$$\Delta G_{14}^0 = -38200 + 1.4T(\text{cal}) \dots\dots\dots (20)$$

(18)、(20)より ΔG₁₄⁰ を求めると

$$\begin{aligned} \Delta G_{14}^0 &= \Delta G_{16}^0 - 3\Delta G_{15}^0 - 2\Delta G_{17}^0 \\ &= -73080 + 25.7T(\text{cal}) \dots\dots\dots (21) \end{aligned}$$

ΔG⁰ = -2.303RTlogK および(21)式より、1600°C では、

$$\log K_{14} = -\Delta G_{14}^0 / 2.303RT = 2.91 \dots\dots\dots (22)$$

仮定 1, 2, 3 より a_{Ca₃P₂} = 1, また J. J. DEBARBAD-

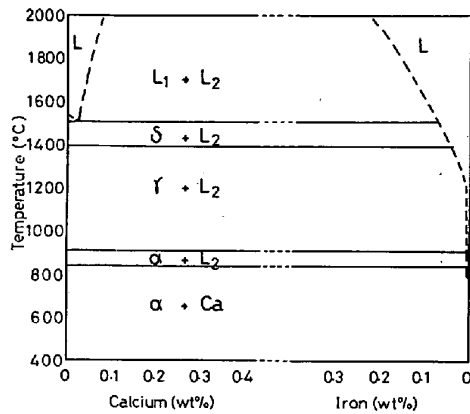


Fig. 13. Tentative iron-calcium binary diagram estimated by J. J. de Barbadillo. Construction based on work of Sponsellor and Flinn.

ILLO¹⁷⁾が SPONSELLOR and FLINN¹⁸⁾のデータから類推した鉄-カルシウム系の二元系状態図 Fig. 13 によると、鉄はカルシウムにほとんど溶解しないので、 $a_{Ca(1)}=1$ とおける。したがって、

$$\log K_{14} = \log (a_{Ca_3P_2} / a_{Ca(1)}^3 a_P^2) = -2 \log a_P \dots (23)$$

(22), (23) より

$$\log a_P = -1.46 \dots (24)$$

ここで

$$\begin{aligned} \log a_P &= \log f_P [\% P] \\ &= e_P^P [\% P] + e_P^O [\% O] + e_P^a [\% Ca] + e_P^S [\% S] \\ &\quad + e_P^N [\% N] + e_P^{Si} [\% Si] + \log [\% P] \dots (25) \end{aligned}$$

$$\begin{bmatrix} e_P^P = 0.054 & e_P^O = -0.288 & e_P^S = 0.042 \\ e_P^N = 0.094 & e_P^{Si} = 0.105 \end{bmatrix}$$

ほぼ平衡に達していると考えられるチャージのデータ $P=0.001$ wt%, $O=0.0025$ wt%, $Ca=0.0235$ wt%, $S=0.0001$ wt%, $N=0.0008$ wt%, $Si=0.05$ wt% を上記の各相互作用助係数と共に (25) 式に代入して計算すると

$$\log a_P = 4.66 \times 10^{-3} + 0.0235 e_P^a - 3 \dots (26)$$

(24) (26) より

$$0.0235 e_P^a = 1.53$$

$$e_P^a = 65$$

したがって、 $e_{Ca}^P = (M_{Ca}/M_P) e_P^a + (1/230) (M_P - M_{Ca}) / M_P$ より

$$e_{Ca}^P = 84$$

となるが、仮定 1, 2, 3 に関するデータは現時点ではほとんど得られない。したがって仮定が成立せず $a_{Ca_3P_2} < 1$ の場合には

$$e_P^a < 65, e_{Ca}^P < 84$$

となることを考慮しなければならない。

5. 結 言

本研究より次のことが結論される。

1) アルゴンガス 8 atm, カルシアるつぼ, カルシウム 0.5 wt% 表面添加という条件下で実験を行った結果、従来の方法では観察されなかつたカルシウム添加による脱りんが観察された。

2) アルゴンガス 8 atm 下で 0.5 wt% のカルシウムを 1 min ごとに 10 回添加する実験では、溶鉄の脱りんが継続して行われ、初期りん濃度が低い 0.018 wt% の場合は 0.0010 wt% まで脱りんできた。

3) 初期酸素量を変えてアルゴンガス 8 atm 下で 0.5 wt% のカルシウムを 1 min ごとに 10 回添加した実験では、その脱りん曲線にはつきりとした違いはなく、初期酸素量は本実験の脱りん反応には関係しないと考えられる。

4) 通常の沸点以上の温度でアルゴン加圧のために存在したカルシウム液相と考えられるカルシウム層を凝固試料上に X線マイクロアナライザーによつて観察することができた。

5) 凝固試料上のカルシウム層を水処理して得られたガスをガスクロマトグラフィーで同定したところ PH_3 を検知できたので脱りん生成物は Ca_3P_2 であると考えられる。

終わりに、本研究を遂行するにあつて御援助いただいた早稲田大学理工学部伴嘉智、高野武子、早稲田大学鋳物研究所鈴木俊二、鈴木勝、川井恭子各氏に謝意を表します。

なお、本研究は文部省科学研究費補助金による研究であることを付記する。

文 献

- 1) Y. NAKAMURA, M. ITO, and M. UCHIMURA: Trans. ISIJ, 16 (1976), p. 623
- 2) 徳光直樹, 原島和海, 中村 泰: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2172
- 3) 中村 泰, 阿部征三郎: 製鉄研究, 289 (1976), p. 85
- 4) 片山裕之, 梶岡博幸, 稲富 実, 原島和海: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1167
- 5) 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
- 6) 猪熊康夫, 遠藤 丈: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1026
- 7) 荒谷復夫, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 143
- 8) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1729
- 9) J. B. BOOKEY: JISI, 174 (1964), p. 820
- 10) W. J. MOORE: Physical Chemistry 3rd edition, p. 106 [Prentice-Hall Inc.]
- 11) R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON, and K. K. KELLEY: Selected values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, (1963), [J. Wiley New York]
- 12) R. B. Bird, W. E. STEWART, and E. N.

- LIGHTFOOT: Transport Phenomena, (1960), p. 523 [John Wiley & Sons, Inc.]
- 13) 大谷正康, 徳田昌則, 井上博文: 鉄と鋼, 66 (1980), A137
- 14) P. C. GHOSH and E. G. HESS: Science and Culture, 28 (1962), p. 386 [Calcutta]
- 15) O. KUBASCHEWSKI, E. LL. EVANS, and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry 4th edition, (1967), p. 378 [The Pergamon Press Limited]
- 16) 加藤栄一, 山田啓作, 山本正道, L. L. MESHKOV: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 2032
- 17) J. J. de BARBADILLO: Reactivity of Magnesium and Calcium in Liquid Steel, International Symposium on Sulfide Inclusions in Steel White Plains, N. Y., November 7 (1974), p. 70
- 18) D. L. SPONSELLER and R. A. FLINN: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 876

コ ラ ム

大きな装置, 小さな装置

先般, 鉄鋼協会から「我が国における酸素製鋼法の歴史」が出版されたが, ちょうどその原稿の執筆期間中に, オーストリア以外の国で最初にLD転炉を稼働させたカナダのDofasco社を訪問する機会があった。ここに示した写真は, その際にいただいた同社の最初の試験転炉である。試験転炉と言つても, 一つの取鍋の底を抜いてひっくり返しもう一つの取鍋に重ね合わせただけのものである。リンツでLD転炉が開発されたときにも取鍋改造転炉が活躍し, 日本鋼管でも取鍋を改造した転炉から出発している。

これらの試験転炉と今日の転炉を比べると, 月とスッポンの差があるが, 一方, 我身に立ち返り, 大学の研究室の道具とこの試験転炉をくらべると, これまた月とスッポンの差がある。自分の行っている卒業研究が鉄鋼の生産とどのように関連するのか, という学生の質問も無理からぬものと思う。

(千葉工業大学 雀部 実)

