

© 1983 ISIJ

# Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 添加 CaO-CaF<sub>2</sub>-FeO 系フラックス によるクロム含有溶銑の脱りん

技術報告

山内 隆\*・長谷川守弘\*・丸橋 茂昭\*<sup>2</sup>

## Dephosphorization of Molten Chromium-containing Pig Iron by CaO-CaF<sub>2</sub>-FeO Flux with Addition of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Takashi YAMAUCHI, Morihiro HASEGAWA, and Shigeaki MARUHASHI

## Synopsis :

An investigation has been made in order to search for effective fluxes for dephosphorization of molten chromium-containing pig iron on a laboratory scale. By treating molten pig iron containing 18%Cr and 8%Ni using 70 g(per kg of metal) of, for example, 10%Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-14%CaO-47%CaF<sub>2</sub>-29%FeO flux, P, S and N in metal were removed by about 70%, 90% and 85%, respectively. High degree of dephosphorization was obtained with low silicon content and high carbon content near the carbon saturation in metal, and in the slag composition containing more than 1% of lithium, with (%CaO)<sub>T</sub>/(%SiO<sub>2</sub>)<sub>T</sub>≥3 and (%CaF<sub>2</sub>)<sub>T</sub>≥30. Even relatively low contents of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO in slags had unfavorable effects on the dephosphorization. The temperature range suitable for the dephosphorization treatment was about 140°C. By X-ray diffraction analysis of the solidified sample Ca<sub>5</sub>F(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (fluorapatite) was identified as a compound containing phosphorus and LiCrO<sub>2</sub> as a compound containing chromium in the phosphorus-enriched Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CaO-CaF<sub>2</sub>-FeO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag. On the other hand, Ca(CrO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> was identified as a compound containing chromium in the slags without the addition of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> or with the addition of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> or K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> instead of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### 1. 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼中の P を低減すれば、耐応力腐食割れ性の向上に有効であるといわれており、P を 50 ppm 以下にすれば応力腐食割れ破断時間が実用鋼レベルのその 40 倍以上に延長されると報告されている<sup>1)</sup>。さらに SUS 310S のようなオーステナイト単相鋼では、P, S を低減すれば、溶接部の高温割れ感受性が低下するといわれている。

一方、ステンレス鋼中の P は精錬段階で除去することが困難であり、従来低りんステンレス鋼を量産方式で製造しようとするれば、電解クロムなどの高価な原料を使用せざるを得なかつた。

以上のような背景から、近年低りんステンレス鋼の製造に関する基礎的研究や工業化の試み<sup>12)13)</sup>が活発となりつつある<sup>2)~13)</sup>。それらのうちメタル中の P を還元して除去する還元脱りん法<sup>2)~4)</sup>がよく知られているが、還元脱りん法では発生スラグの処理に関して環境問題などの解決が必要であるといわれている<sup>4)</sup>。そのような問題を回避した方法として、著者らは酸化脱りん法に着目し、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> がクロム含有溶銑の脱りん、脱硫、脱窒に極め

て有効であることを既に報告した<sup>10)</sup>。しかし工業的な観点からは Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> は i) 高価であること、ii) 吸熱が大きいこと、iii) 適正処理温度幅が狭いことなどの点において若干の問題があつた。そこで Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の優れた精錬能を活用しつつ上記の問題点を解決したフラックスとして、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 添加 CaO-CaF<sub>2</sub>-FeO 系フラックスを開発した。クロム含有溶銑の酸化脱りん処理では多くの場合脱りん処理前に脱珪・加炭処理が必要となるが、これらの処理も含め近年の強攪拌精錬技術を利用すれば、工業的な低りんステンレス鋼溶製プロセスに本実験フラックスの活用が可能と考えられる。

本研究では、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 添加 CaO-CaF<sub>2</sub>-FeO 系フラックスの精錬特性、適正脱りん処理条件およびフラックス成分の作用などについて検討した。

### 2. 実験方法

実験炉の図示は前報<sup>8)</sup>と同様のため省略した。高周波誘導炉を用いて黒鉛のつぼ中で 3 kg の Cr 含有溶銑を溶解し、その上に粉末混合した Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CaO-CaF<sub>2</sub>-FeO 系フラックスを添加した。主な添加パターンとしては、実験開始後 0 min で 1/2 量、5 min で 1/4 量、

昭和 57 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 3 月 11 日受付 (Received Mar. 11, 1983)

\* 日新製鋼(株)周南研究所 (Shunan R &amp; D Laboratory, Nisshin Steel Co., Ltd., 4976 Oaza-Tonda Shinnanyo 746)

\*<sup>2</sup> 日新製鋼(株)周南研究所 工博 (Shunan R & D Laboratory, Nisshin Steel Co., Ltd.)

10 min で 1/4 量とした。スラグとメタルはるつぼ底部のポーラスプラグより Ar を吹き込んで (約 1 l/min) 攪拌し、処理時間は主に 25 min とした。実験は大気雰囲気下で行い、温度は黒鉛管で被覆した熱電対保護管をメタル中に浸漬して連続測定し、 $1430^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$  に制御した。

Cr 含有溶銑の組成は、6.0% C (飽和),  $\leq 0.05\% \text{Si}$ , 0.3% Mn, 0.03% P, 0.03% S, 8% Ni, 18% Cr, 0.02% N を標準とし、フラックスの組成は 7~10%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -14% CaO-47~50%  $\text{CaF}_2$ -29%  $\text{FeO}$ 、添加量は 70 g/kg-Metal (以後 g/kg-M と記す) を標準とした。フラックス・メタル成分の脱りんに及ぼす影響を調べるために、メタル中の C, Si, Cr およびフラックスの各成分濃度を系統的に変化させた。またスラグ不純物の影響を調べる実験ではフラックスに  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  あるいは  $\text{MgO}$  を添加した。フラックス原料は主に試薬 1 級を用いた。なお C が不飽和の実験は、るつぼとして  $\text{MgO}$  りんを用い、スラグ層部分を  $\text{MgO-C}$  りんが製リングで内張りした。その際メタル量は 8 kg に増量し、メタル温度は間欠的に測定し  $1490^{\circ}\text{C}$  あるいは  $1520^{\circ}\text{C}$  を標準とした。脱りんに及ぼすメタル温度の影響は  $1400^{\circ}\text{C} \sim 1640^{\circ}\text{C}$  の範囲で調査した。

Cr 含有銑鉄は振動ミルで粉碎後、P はモリブデン青吸光光度法、C は赤外吸収法で分析した。スラグについて、トータル・リチウム† (T.Li) は原子吸光光度法、 $\text{CaF}_2$  は学振法、P およびその他成分は蛍光 X 線法で分析した。

### 3. 結 果

#### 3.1 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 添加 $\text{CaO-CaF}_2\text{-FeO}$ 系フラックスの精錬特性

Fig. 1 に 70 g/kg-M のフラックスを用いて脱りん処理を行った際のりん濃度の経時変化を示す。Table 1 には処理前後のメタル成分を示したが、メタル中の P, S, N がそれぞれ約 70%, 90%, 85% 除去された。一方、クロム濃度の低下は約 0.5% 以内であり、処理後スラグ中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  濃度はおよそ 3~10% であつた。Si が存在する場合は Si も除去される。Mn と Ni の濃度は処

†  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  として添加された Li 化合物はスラグ中で  $\text{Li}_2\text{O}$  と  $\text{LiF}$  に変化し、一部  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  として残っている。

Table 1. Typical composition change of metal by flux addition.

Sample	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N
Before treatment	6.03	<0.05	0.28	0.025	0.028	7.93	17.53	0.013
After treatment	6.10	<0.05	0.28	0.007	0.003	8.02	17.06	0.002

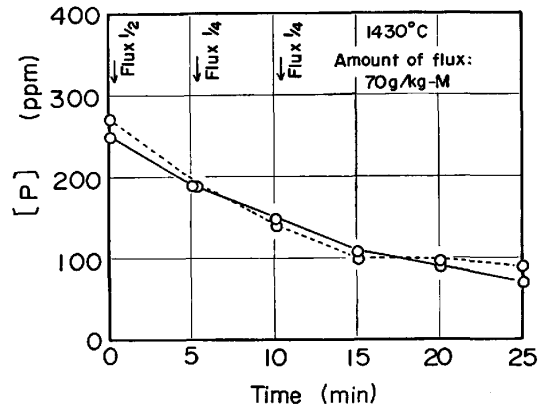


Fig. 1. Typical changes in phosphorus content of molten pig iron containing 18%Cr-8%Ni with time.

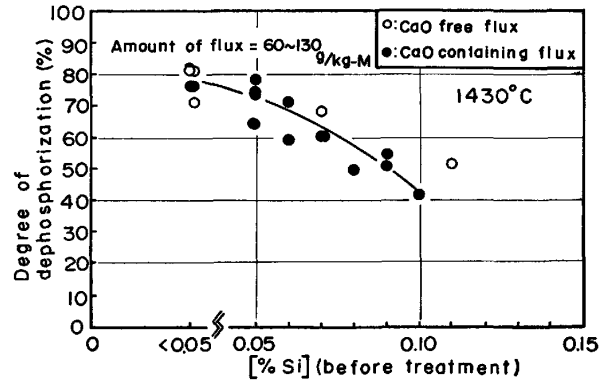


Fig. 2. Effect of silicon content in metal on degree of dephosphorization.

理中にほとんど変化せず、また脱りんに対する影響はほとんど認められなかつた。

#### 3.2 脱りん反応に及ぼすスラグ・メタル成分および温度の影響

##### 3.2.1 メタル成分の影響

Fig. 2 に示されるように、処理前メタル中のシリコン濃度が低くなるに従い、脱りん率 ( $D_p$ ) は大きくなる。0.10% のシリコン濃度における  $D_p$  は、0.05% 以下のシリコン濃度におけるその約 60% であつた。フラックスに  $\text{CaO}$  を配合しても、Si による  $D_p$  の低下は改善されなかつた。微量の Si が  $D_p$  を低下させる原因は、後述するようなスラグ塩基度の低下を招くためではなく、スラグ/メタル間の電気化学的反應における Si の優先酸化によるものと考えられる。

Fig. 3 はスラグ/メタル間のりん分配比 ( $L_p \equiv (\% \text{P}) /$

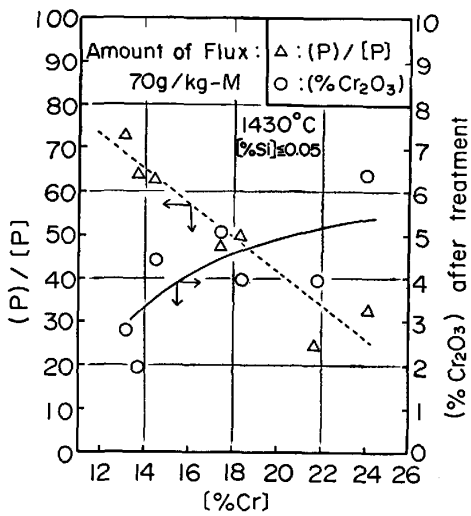


Fig. 3. Effect of chromium content in metal on phosphorus distribution ratio and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in slag after treatment.

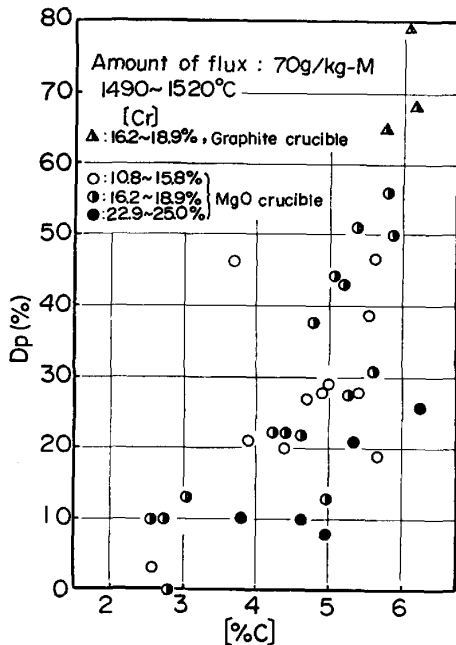


Fig. 4. Effect of carbon content in metal on degree of dephosphorization.

[%P] に及ぼすメタル中のクロム濃度の影響を示す。クロム濃度が増加するにつれて  $L_p$  は減少する。また Fig. 3 中に処理後スラグの Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度が、クロム濃度の増加につれて増加することが示される。本実験結果がみかけの平衡値を示すことを考慮に入れると、Cr が  $L_p$  を低下させる原因としては、Cr が P と競合酸化すること、さらに後述するように生成したクロム酸化物がスラグ中の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の活量係数およびスラグ流動性に及ぼす影響が考えられる。

Fig. 4 は  $D_p$  に及ぼす炭素濃度の影響を示す。全般

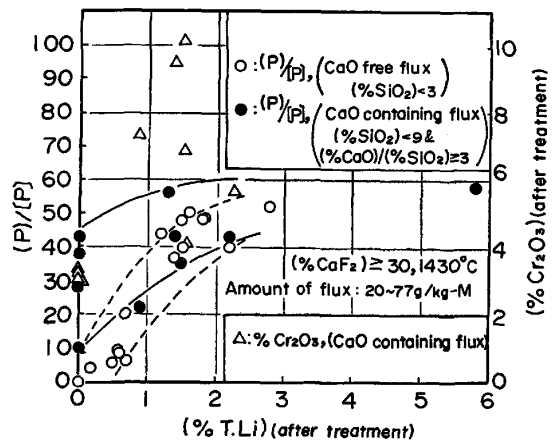


Fig. 5. Effect of total lithium content in slag after treatment on phosphorus distribution ratio and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.

に MgO るつぼでの実験はスラグの流動性が悪くなりやすいため、データのばらつきが大きい、 $D_p$  は炭素濃度が飽和値から低下するに伴い、著しい低下を示す。また Fig. 4 中には黒鉛るつぼのデータも示したが、同じ炭素飽和濃度付近のデータでも、黒鉛るつぼの方が大きな  $D_p$  が得られる。これは黒鉛るつぼ側壁によるスラグ中の FeO や Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の還元、およびスラグ温度の上昇が関係するものと思われる。

### 3.2.2 スラグ成分の影響

Fig. 5 に示すように、 $L_p$  はスラグ中の T.Li 濃度の増加につれて増加する傾向が認められる。その傾向は約 2% 以下の T.Li 濃度の範囲においてのみ認められるようである。ここで CaO が配合されていないフラックスにおいて Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を添加しない場合は (CaF<sub>2</sub>-FeO 系)、脱りんが生じない。一方、CaO 含有フラックスでは、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を添加しない場合でも、ばらつきは大きい程度脱りんが生じる。したがって、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の安定化に関して CaO がかなり寄与していたと考えられる。なお、CaO が配合されていないフラックスでも、(1)式の反応により CaO を添加したのと同じ効果があると考えられる。Fig. 5 中には処理後スラグの Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



$$\Delta G^\circ = -17.553 \text{ kcal}^{(14)} \text{ (at 1700K)}$$

濃度に及ぼす T.Li 濃度の影響も示したが、T.Li 濃度が増加すると Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度も増加した。

$L_p$  に及ぼすスラグ中の CaF<sub>2</sub> 濃度の影響を Fig. 6 に示した。大きな  $L_p$  を得るには CaF<sub>2</sub> 濃度が 30% 以上必要であることがわかる。また CaF<sub>2</sub> 濃度が 30% 付近で  $L_p$  が急激に変化するようにも見受けられる。

脱りん処理後スラグの Fe<sub>t</sub>O 濃度は 4~25% の範囲であつたが、 $L_p$  は Fe<sub>t</sub>O 濃度に依存せず 40~60 のほ

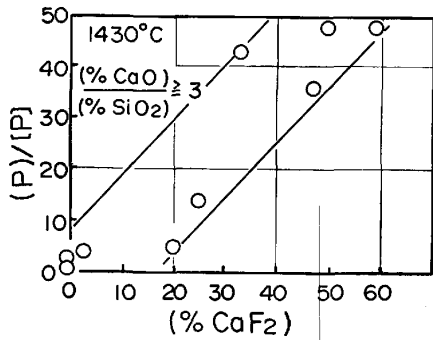


Fig. 6. Effect of  $\text{CaF}_2$  content in slag after treatment on phosphorus distribution ratio.

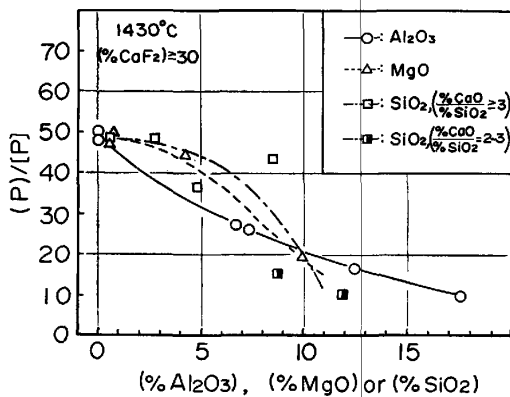


Fig. 7. Influence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  and  $\text{SiO}_2$  contents in slag after treatment on phosphorus distribution ratio.

ば一定値を示した。

$L_p$  に及ぼすスラグ塩基度 ( $(\% \text{CaO}) / (\% \text{SiO}_2)$ ) および  $\text{SiO}_2$  濃度の影響を Fig. 7 に示したが、スラグ塩基度は 3 以上必要である。  $\text{SiO}_2$  濃度が約 9% 以上となると他の必要成分および不可避成分の含有のために、塩基度を 3 以上に保つことが困難になる。 Fig. 7 には  $L_p$  に及ぼす  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  濃度の影響も示した。 実験後スラグの X線回折から  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加スラグでは  $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$  なる化合物が同定され、  $\text{MgO}$  添加スラグでは  $\text{MgO}$  は単体のまま見出された。

### 3.2.3 温度の影響

Fig. 8 に  $D_p$  に及ぼすメタル温度の影響を示した。 黒鉛るつぼにおける実験に関して、  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  単一フラックスによる脱りん適正温度域<sup>10)</sup> ( $1400^\circ\text{C} \sim 1480^\circ\text{C}$ ,  $D_p = 70 \sim 95\%$ ) より広がっており、  $1400^\circ\text{C} \sim 1530^\circ\text{C}$  で  $60 \sim 80\%$  の大きな  $D_p$  が得られる。  $\text{MgO}$  るつぼの場合は適正温度域がさらに高温側へ移動するが、これは黒鉛るつぼの場合よりスラグ温度が低いためと考えられる。 つまり  $\text{MgO}$  るつぼにおける低温側ではスラグが硬化しやすい。 スラグ層厚さが不足のため絶対値に信頼性はないが、参考までに Fig. 8 中にスラグ層での测温結

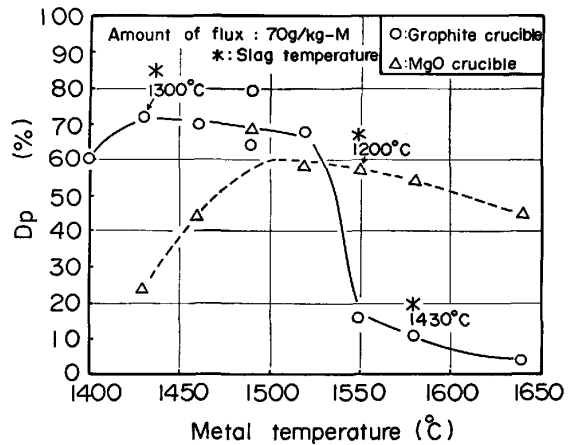


Fig. 8. Effect of metal temperature on degree of dephosphorization.

果も示した。

## 4. 考 察

### 4.1 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の添加効果

フラックスに  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を添加することにより、つぎのような効果が期待できる。

- i) 脱りん処理時のスラグ流動性を向上させる。
- ii)  $\text{Li}_2\text{O}$  が  $\text{P}_2\text{O}_5$  の活量を低下させる。
- iii) フラックスの滓化温度を低下させる。

まず i) に関して、クロム含有溶銜の酸化脱りん処理では、スラグの流動性を失うことが反応の進行を阻害するため大きな問題である。 流動性を失う原因としては、  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  化合物固相粒子のスラグ中での懸濁が考えられる<sup>11)18)</sup>。 このような場合スラグ流動性を改善する方法としては、固相粒子を消失あるいは減少させるか、またはその融点を低下させることであるといわれている<sup>18)</sup>。 Fig. 9 に示すように、  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を添加したフラックス、あるいは  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を添加しないフラックスと、  $\text{Fe-25\%P}$  合金を黒鉛るつぼに入れ、  $1300^\circ\text{C}$  で 20 min 保持して生成したスラグを鉄板上で急冷し粉碎後、 X線回折に供し、生成した化合物を調査した。 Fig. 9 (a) において明らかなように、  $\text{T.Li}$  を含有したスラグではクロム酸化物の化合物として  $\text{LiCrO}_2$  (あるいは  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) のみが認められる。  $\text{T.Li}$  を含有しないスラグでは Fig. 9 (b) から明らかなように、  $\text{Ca}(\text{CrO}_2)_2$  (あるいは  $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) のみが認められる。 また  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の代わりに  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  あるいは  $\text{K}_2\text{CO}_3$  を添加したフラックスについても同様な試験を行つたが、それぞれ  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{CrO}_2)_2$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ , あるいは  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{CrO}_2)_2$ ,  $\text{KCaF}_3$  なる化合物が同定され、いずれも  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  との化合物としては  $\text{Ca}(\text{CrO}_2)_2$  のみであつた。 以上より  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  添加により  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  化合物

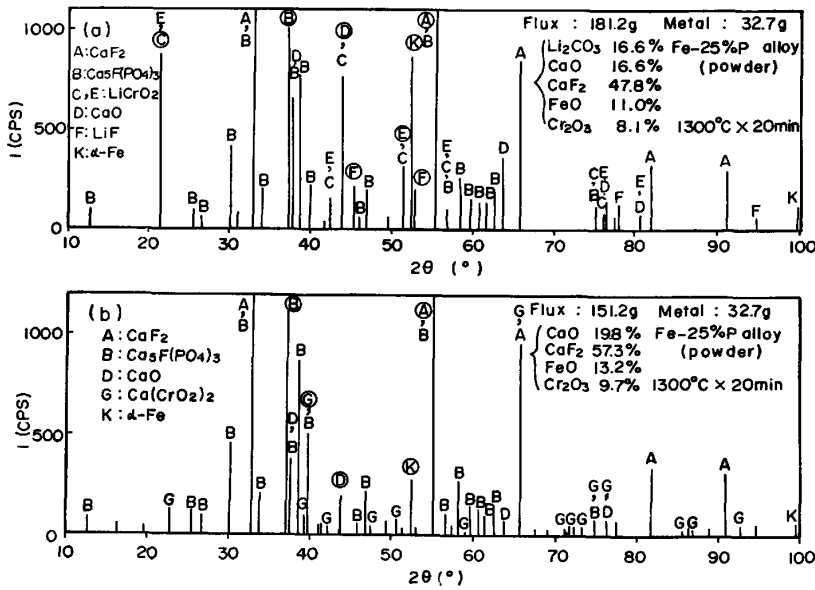
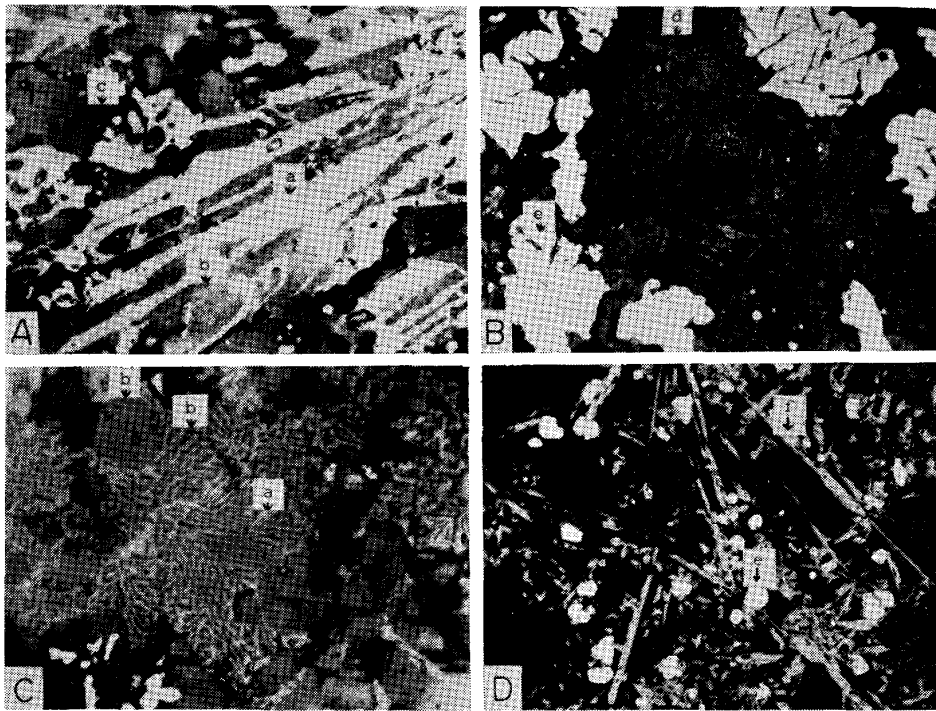


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of the slags formed from the fluxes and Fe-P alloy (The symbol of circle means the strongest peak of the compound.).



a : Ca<sub>5</sub>F(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (White phase) b : CaF<sub>2</sub> (Blackish phase adjacent to 'a') c : Cavity  
d : LiCrO<sub>2</sub> (Needle-like phase) e : Granular iron f : Ca(CrO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Needle-like phase)  
(A, B; see Fig. 9(a); C, D; see Fig. 9(b)).

Photo. 1. Micrographs of the slags formed from the fluxes and Fe-P alloy.

種が変化すること、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 添加ではその効果がないことが示される。この理由の一つとして Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O は Li<sub>2</sub>O より強塩基性であるが、高温で解離しやすい<sup>14)</sup>ことが考えられる。

Fig. 5 に示したように、T.Li の含有により処理後スラグの Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度は高くなるにもかかわらず、実験観察によれば流動性は向上した。これより T.Li の含有は、スラグの Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶解度を増加させ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 化合物

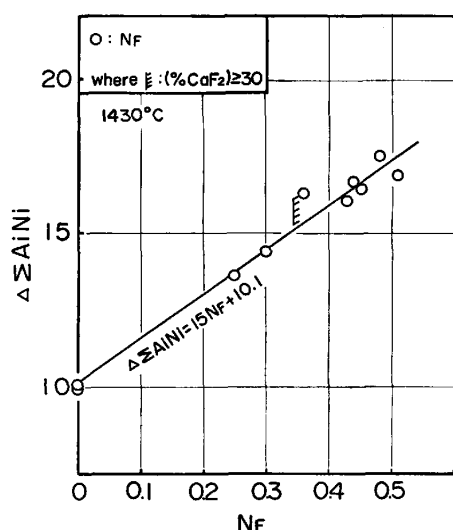
の晶出を減少させる効果、あるいはより多くの Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 化合物相を流動状態で懸濁し得る効果を持つと考えられる。なお Ca(CrO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> の融点は 2100°C<sup>17)</sup>であるが、LiCrO<sub>2</sub> の融点は知られていない。

ii) に関して、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 単一フラックスの結果<sup>10)</sup>から考えて、Li<sub>2</sub>O が P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の活量係数低下効果を有することは容易に推測される。しかし Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 添加 CaO-CaF<sub>2</sub>-FeO 系スラグにおいては、Fig. 9 (a) に示した

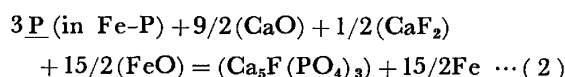
Table 2. Chemical composition of slags and metals after the treatment (wt%).

Run No.	[%P]	T. Li	CaO	CaF <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	(P)	B	L <sub>p</sub>
1	0.009	1.75	24.06	59.17	6.55	0.48	5.05	0.53	0.64	0.43	38	48
2	0.006	1.48	17.48	50.36	17.27	0.46	10.13	0.42	2.65	0.29	6.6	48
3	0.008	1.52	27.43	47.02	8.73	0.36	6.83	0.49	4.79	0.29	5.7	36
4	0.015	1.43	20.01	45.21	15.48	0.30	7.54	0.42	8.62	0.22	2.3	15
5	0.007	1.39	27.72	32.86	19.51	0.25	9.44	0.42	8.43	0.30	3.3	43
6	0.029	1.67	50.62	3.31	20.10	1.23	3.42	1.00	16.35	0.11	3.1	3.8
7	0.024	1.33	49.79	0.21	26.83	0.46	5.00	0.47	12.13	0.07	4.1	2.9
8	0.030	1.34	51.06	0.21	25.61	0.86	3.08	0.45	14.76	0.04	3.5	1.3
9	0.021	1.77	25.90	44.30	11.43	1.51	3.07	0.53	11.79	0.21	2.2	10
10	0.022	1.51	36.90	20.25	21.13	0.68	4.87	0.57	10.38	0.11	3.6	5.0
11	0.014	1.17	35.47	25.42	18.70	0.76	5.57	0.68	9.14	0.19	3.9	14

B: Basicity

Fig. 10. Relation between  $\Delta \Sigma A_i N_i$  and molar fraction of F in slag after treatment.

ように、Pを含んだ鉱物相として  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  (fluorapatite)<sup>15)16)</sup>のみしか同定されなかつた。その総括的な生成反応式は(2)式で示される。



iii) に関して、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  添加  $\text{CaO-CaF}_2\text{-FeO}$  系フラックスの滓化開始温度は、ゼーゲルコーン試験より、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  配合濃度が0%で1300°C、3.5%で1200°C、7%で1000°Cであつた。

#### 4.2 $\text{CaF}_2$ の効果

Fig. 9(a), 9(b) に示したスラグの顕微鏡写真を Photo. 1 に示した。さらに EPMA によつて Photo. 1 で認められる  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LiCrO}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{CrO}_2)_2$ , 粒鉄の各相成分の定性分析を行つた。Pは  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  相 (P; 2300~4600 cps: Cr; 15~28cps) に最も多く含有され、つぎに  $\text{CaF}_2$  相 (P; 130~400 cps: Cr; 15~22 cps) に多く含有される。一方、 $\text{LiCrO}_2$  相 (P; 20 cps: Cr; 6900 cps),  $\text{Ca}(\text{CrO}_2)_2$  相 (P; 28 cps: Cr; 11000 cps) にはPはほとんど含有されていない(カ

ッコ内数値は各成分の特性X線強度を示す)。また Crは  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  相,  $\text{CaF}_2$  相のいずれにもほとんど含有されていない。Photo. 1C より  $\text{CaF}_2$  相は  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  相より優先晶出相であり,  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  は残りの  $\text{CaF}_2$  と共晶状に晶出している。かつ近接して Crに富んだ相が存在しない。したがつて  $\text{CaF}_2$  と  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  の母相は、高温の熔融状態で  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  化合物相を異相として分離していたか、もしくは凝固の極めて初期に晶出し去つたものと考えられる。つまり  $\text{CaF}_2$  と  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  の母相は、主成分が  $\text{CaF}_2$  であり、 $\text{P}_2\text{O}_5$  の活量を低め  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の活量を高める性質を有した媒体であつたと推察される。

つぎに Fig. 6 で示した、 $L_p$  が急激に変化するように見受けられる30%付近の  $\text{CaF}_2$  濃度が、 $\text{CaF}_2$  の  $\text{P}_2\text{O}_5$  活量係数低下効果において、特異点であるか否かについて TURKDOGAN and PEASON<sup>19)</sup>の方法(式(3)~(5))に基づき検討した。データとしては大部分は Fig. 6 のものを用い (Table 2 に示す)、温度はメタル温度を採用した。反応の酸素分圧としては、 $\text{C(s)} + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$ ,  $P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$  で決まる一定値を仮定した。式(3), (4), (6)から  $\Delta \Sigma A_i N_i$  を求め、 $N_F$  に対してプロットし Fig. 10 に結果を示した。

$$\log \frac{\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5} \cdot N_{\text{P}_2\text{O}_5}}{[\% \text{O}]^5 \cdot [\% \text{P}]^2} = \frac{36850}{T} - 29.07 \dots (3)$$

$$\log \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5} = -1.12 \Sigma A_i N_i - \frac{42000}{T} + 23.58 \dots (4)$$

$$\Sigma A_i N_i = 22N_{\text{CaO}} + 15N_{\text{MgO}} + 13N_{\text{MnO}} + 12N_{\text{FeO}} + 31N_F - 2N_{\text{SiO}_2} \dots (5)$$

$$\Delta \Sigma A_i N_i = \Sigma A_i N_i - (22N_{\text{CaO}} + 12N_{\text{FeO}} - 2N_{\text{SiO}_2}) \dots (6)$$

(ただし、 $N_i$  は  $i$  成分の mol 分率)

なお (%MgO), (%MnO), (%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) は微量として無視し, (%T. Li), (%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) はほぼ一定とみなした。Fig. 10 より  $\Delta \Sigma A_i N_i$  は  $N_F$  の一次式で整理されることが認められ、 $\text{CaF}_2$  の  $\text{P}_2\text{O}_5$  活量係数低下効果として

は、CaF<sub>2</sub> の高濃度までにわたり一様であり、CaF<sub>2</sub> 濃度が 30% 付近で特別な変化のあるものではないといえる。

## 5. 結 言

クロム含有溶銑の脱りんフラックスを開発するために、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 添加 CaO-CaF<sub>2</sub>-FeO 系フラックスの精錬特性、脱りん処理条件、およびフラックス成分の作用について実験的に検討した。その結果、工業的に利用し得る特性を有するフラックスであることが明らかとなった。結果を以下に要約する。

(1) 黒鉛るつぼ内で 70 g/kg-M のフラックスを用いた処理により、18Cr-8Ni 溶銑中の P, S, N はそれぞれ約 70%, 90%, 85% 除去された。一方、クロム濃度の低下は 0.5% 以内であつた。

(2) 脱りん処理に適したメタル組成条件として、炭素濃度は高いほどよく(飽和近く)、シリコン濃度は低いほどよい。またクロム濃度の増加に伴い、脱りんは困難となる。スラグ組成条件として、T.Li 濃度が 1% 以上、塩基度は 3 以上、CaF<sub>2</sub> 濃度は 30% 以上がよい。SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO は比較的低濃度でも、脱りん反応を阻害する。また適正処理温度範囲は約 140°C の幅を有する。

(3) P を富化した Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CaO-CaF<sub>2</sub>-FeO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグの X 線回折により、P を含む化合物として Ca<sub>5</sub>F(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (fluorapatite) が同定され、Cr を含む化合物として LiCrO<sub>2</sub> が同定された。一方、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を添加しないスラグ、および Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の代わりに Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> あるいは K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を添加したスラグでは、Cr を含む化合物として Ca(CrO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> が同定された。

## 文 献

- 1) 中村 泰, 阿部征三郎: 製鉄研究 (1976) 289, p. 85
- 2) 中村 泰: 日本金属学会会報, 15 (1976), p. 387
- 3) 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
- 4) 片山裕之, 梶岡博幸, 稲富 実, 原島和海: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1167
- 5) M. KAWAKAMI: Scand. J. Met., 5 (1976), p. 113
- 6) 池田隆果, 多賀雅之, 松尾 亨: 鉄と鋼, 65 (1979), S 739
- 7) 金子恭二郎, 佐野信雄, 小野田初男, 松下幸雄: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 2095
- 8) T. YAMAUCHI, M. HASEGAWA, and S. MARUHASHI: The 8th Japan-USSR Joint Sym. on Phys. Chem. of Metall. Processes (1981), p. 177
- 9) 川原田美裕, 金子恭二郎, 佐野信雄: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 618
- 10) 山内 隆, 丸橋茂昭: 日新製鋼技報 (1982) 46, p. 23
- 11) 星川郁生, 井上博文, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 68 (1982), S 972
- 12) 阪根武良, 亀川憲一, 松尾 亨: 鉄と鋼, 68 (1982), S 971
- 13) 北村和夫, 竹之内朋夫, 鈴木是明, 舟崎光則, 渡辺雅英, 岩波義幸: 鉄と鋼, 69 (1983), S 257
- 14) I. BARIN and O. KNACKE: Thermochemical Properties of Inorganic Substances (1973), [Springer-Verlag]
- 15) H. SCHNEIDERHÖHN: Arch. Eisenhüttenwes., 5 (1931), p. 9
- 16) G. J. W. KOR: Metall. Trans., 8B (1977), p. 107
- 17) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS, and H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists (1964) [The American Ceramic Society]
- 18) 斎藤恒三, 佐伯啓三: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1855
- 19) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 176 (1954), p. 59