

技術報告

カルシウムシリコン及びふつ化カルシウムの
混合フラックス添加による溶鉄の脱りん草川 隆次*・大堀 学*²・尾花 友之*²
滝 千尋*²・英 紀一*³Dephosphorization of Molten Iron by Addition of Mixture of
Calciumsilicide and CalciumfluorideTakaji KUSAKAWA, Manabu OHORI, Tomoyuki OBANA,
Chihiro TAKI, and Kiichi HANABUSA

Synopsis :

This work was carried out to obtain the knowledge of the dephosphorization ability of calciumsilicide. Electrolytic iron was melted in magnesia crucibles in a flow of argon gas. After melted down, the mixture of calciumsilicide and calciumfluoride was added on the surface of the molten iron as flux. The results obtained are summarized as follows.

- 1) In the case of the single addition of calciumsilicide, the phosphorus concentration decreased only a little. In the case of the mixture of calciumsilicide and calciumfluoride, however, the decreasing of the phosphorus concentration was markedly observed.
- 2) The degree of dephosphorization increased, as the amount of calciumsilicide in the flux increased.
- 3) The rate of dephosphorization increased, as the amount of calciumfluoride in the flux increased.
- 4) As the initial carbon concentration increased, the degree of dephosphorization decreased.
- 5) Spheroidal calciumphosphides were observed in the flux on the inside surface of the magnesia crucible.

1. 緒 言

近年カルシウム合金を使用した還元脱りんに関する研究^{1)~4)}がいくつか報告されているが、その多くは CaC_2 を用いており、その他のカルシウム合金を用いた研究はほとんどみあたらない。しかし、還元脱りんに関する選択の余地を広げるといふ観点から、 CaC_2 以外のカルシウム合金による還元脱りんの可能性およびその特性について広く検討することは意義あることと考えられる。

カルシウムシリコン (以下 Ca-Si とする) は脱酸剤としてよく知られており、安定なカルシウム合金であるにもかかわらず、Ca-Si を用いた還元脱りんに関する研究はほとんどみあたらず、K. KANEKO, N. SANO, S. TAKEUCHI, and Y. MATSUSHITA⁵⁾が論文の一部に報告しているにすぎず、詳細は明らかにされていない。

そこで本研究ではカルシウム合金として Ca-Si を用い、Ca-Si および CaF_2 の粉末状混合物をフラックスとして溶鉄表面に添加し、その脱りん挙動を明らかにすることを目的とした。解析を容易にするために母材とし

て電解鉄を用い、溶鉄中のりんの活量を増大するシリコン濃度およびカルシウムと反応して CaC_2 を生成する炭素濃度の影響、また添加 CaF_2 の役割についても検討した。

2. 実験方法

高純度シリコン (純度 99.9 wt% 以上)、電極カーボン、電解鉄を複合または電解鉄単独で合計 250 g を焼成マグネシアるつぼ (内径 30 mm ϕ , 外径 40 mm ϕ , 高さ 100 mm) に装入し、8 kW, 300 kHz の高周波誘導炉 (Fig. 1) で 5 l/min のアルゴン気流中で溶解した。測温は光高温計で行い 1600°C に到達後所定量のりん化鉄を添加し、5 min 保持し、不透明石英管 (内径 3 mm ϕ) で母溶鉄試料を採取した。Table 1 にその組成を示す Ca-Si または純度 99.9 wt% 以上で十分加熱脱水した

Table 1. Chemical composition of Ca-Si (wt%).

Ca	Si	C	P
30	57	0.1	0.04

昭和 56 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 11 月 2 日受付 (Received Nov. 2, 1982)

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

*² 早稲田大学大学院 (Graduate School, Waseda University, 2-8-26 Nishiwaseda Shinjuku-ku 160)

*³ 早稲田大学理工学部 (現: 日本国有鉄道) (School of Science and Engineering, Waseda University, Now Japanese National Railways)

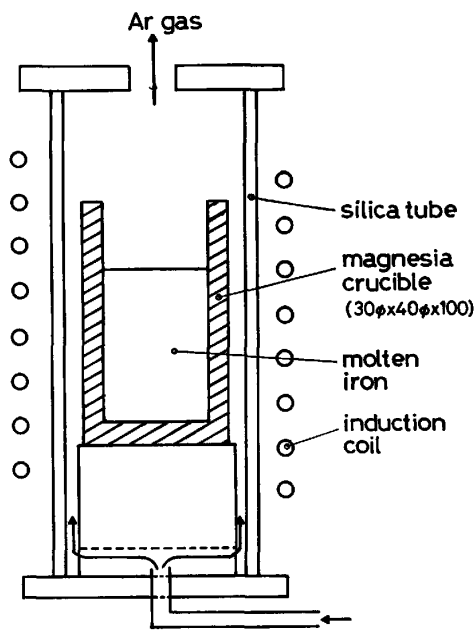


Fig. 1. Scheme of experimental apparatus.

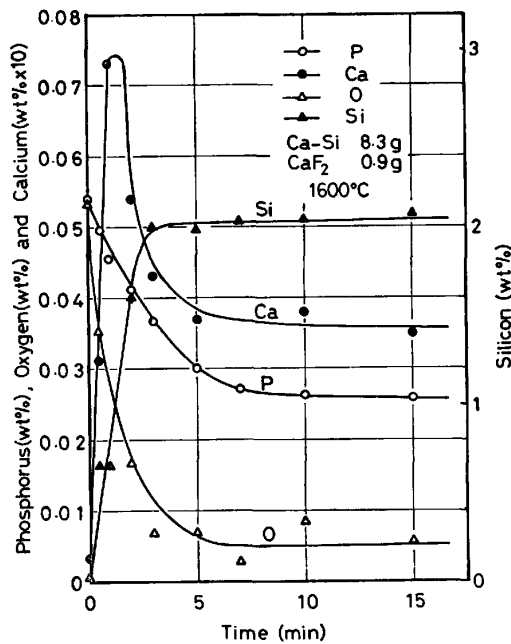


Fig. 2. Chang in P, Ca, O and Si concentrations as a function of time elapsed after the addition of the mixture of 8.3 g of Ca-Si and 0.9 g of CaF_2 .

CaF_2 , またはそれらの粉末状混合物を所定量溶鉄表面に添加し, 0~15 min にわたって試料 (約 3 g) を採取し, りんはモリブデン青吸光度法 (JIS-G1214), シリコンは二酸化けい素重量法 (JIS-G1212), カルシウムは原子吸光度法 (JIS-G1257), 酸素はヘリウムガスキャリアー抽出熱伝導度定量法, 炭素は窒素ガスキャリアー抽出赤外線吸収法で分析した. また, るつば壁に付着したフラックスを EPMA により観察した.

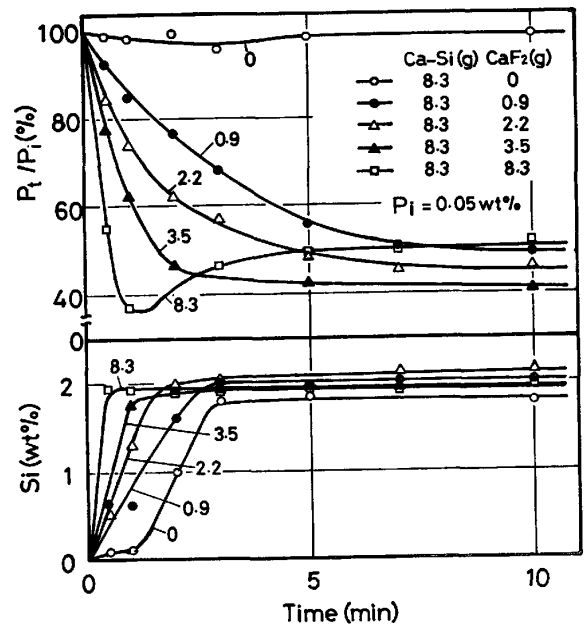


Fig. 3. Changes in silicon concentrations and P_t/P_i as a function of time elapsed for different amounts of calcium fluoride.

3. 実験結果および考察

3.1 フラックス添加後の溶鉄中各元素の経時変化

初期りん濃度を 0.05 wt% とし, カルシウム量で溶鉄量の 1 wt% となる 8.3 g の Ca-Si および CaF_2 0.9 g をフラックスとして添加した場合の各元素の挙動を代表例として Fig. 2 に示す. フラックス添加直後よりシリコンおよびカルシウム濃度は増加し, りんおよび酸素濃度は減少した. シリコン濃度は添加後約 3 min で, りん濃度は約 7 min で酸素濃度は約 5 min で一定となったが, カルシウム濃度はフラックス添加後 30 s で約 0.007 wt% まで増加し, その後減少した. シリコン濃度は約 2.0 wt% で一定となっているが, この値は Ca-Si 中のシリコンが全量溶鉄中へ溶解移動するとして試料採取量を考慮して計算した値と一致する.

3.2 フラックス組成の影響

フラックス組成を変化させた実験では, 初期りん濃度はほぼ 0.05 wt% 一定とし, 初期酸素濃度は 0.06~0.08 wt% であつた.

3.2.1 CaF_2 量の影響

Ca-Si 量を 8.3 g 一定とし, CaF_2 量を 0, 0.9, 2.2, 3.5, 8.3 g と変化させた場合のりん及びシリコン濃度の経時変化を Fig. 3 に示す. CaF_2 を添加しない場合はほとんど脱りんされないが, 0.9 g すなわちフラックス全体の 10 wt% の CaF_2 がフラックス中に含まれるだけで効果的に脱りんが進行し, 50~60% の脱りん率を得ることができた. しかし, さらに CaF_2 量を増加して

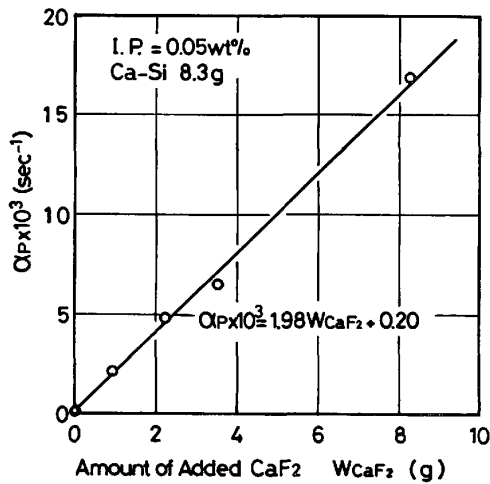


Fig. 4. Effect of amounts of added calcium fluoride on apparent transfer capacity coefficient.

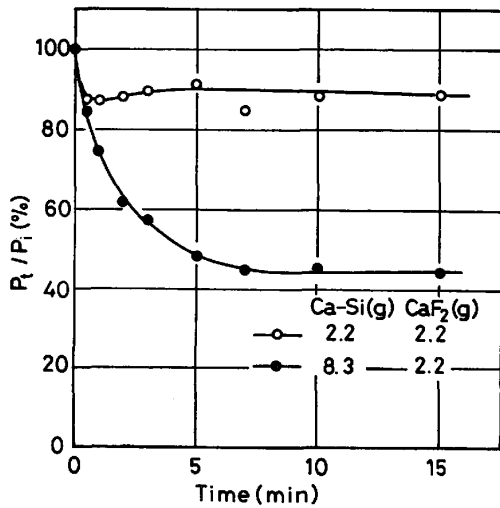


Fig. 5. Changes in P_t/P_i as a function of time elapsed for different amounts of calcium silicide.

も脱りん率はほとんど変化しない。また 8.3 g と多量の CaF_2 を添加した場合は一時的に 60% 以上の脱りん率を得ているが、復りんを生じて最終的には脱りん率が低下した。

一方、脱りん速度およびシリコン濃度増加速度は CaF_2 量を増加するにつれて増大し、フラックス添加直後においては次式が成立する。

$$-\ln(P_t/P_i) = \alpha_p \cdot t \quad \dots\dots\dots (1)$$

P_i : 溶鉄中の初期りん濃度 (wt%)

P_t : フラックス添加 t 秒後のりん濃度 (wt%)

α_p : 見かけの移動容量係数 (s^{-1})

α_p は Fig. 4 に示されるように CaF_2 量の増加に比例しており

$$\alpha_p \times 10^3 = 1.98 W_{CaF_2} + 0.20 \quad \dots\dots\dots (2)$$

W_{CaF_2} : CaF_2 の添加量 (g)

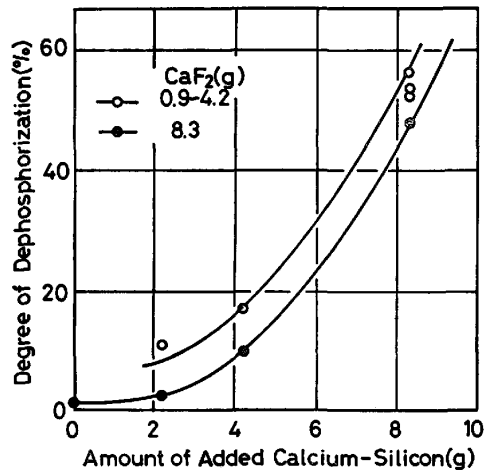


Fig. 6. Effect of amounts of added calcium silicide on degree of dephosphorization.

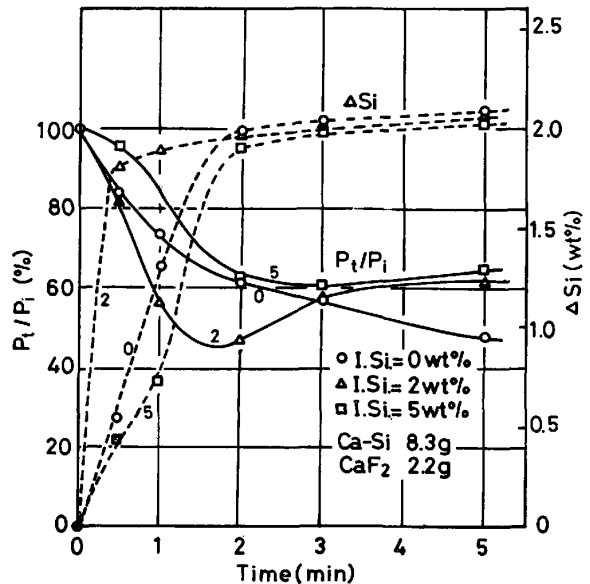


Fig. 7. Changes in silicon concentration increase and P_t/P_i as a function of time elapsed for different initial silicon concentrations. I. Si. = initial silicon concentration

と表される。

3.2.2 Ca-Si 量の影響

CaF_2 量を 2.2 g 一定とし、添加 Ca-Si 量を 2.2 g, 8.3 g とした場合のりん濃度経時変化を Fig. 5 に示す。添加直後の脱りん速度はほとんど変わらないが脱りん継続時間は Ca-Si 量に依存しており、したがって脱りん率も Ca-Si 量に依存している。

Ca-Si 量とフラックス添加後 15 min 経過後の脱りん率 η (%) の関係を Fig. 6 に示す。わずかでも CaF_2 を含む場合の η は Ca-Si 量に依存しており、 CaF_2 量の影響はほとんどない。しかし、 CaF_2 量が 8.3 g と非常に多い場合は Fig. 6 中の黒丸で示されるように脱りん率は低下する。ここで、 η の対数と Ca-Si 量が直線近

似できるので、実験式として次式が得られる。

$$\eta = 8.41 \times 100.098 W_{Ca-Si} (CaF_2 : 0.9 \sim 4.2 g) \dots (3)$$

$$\eta = 2.14 \times 100.168 W_{Ca-Si} (CaF_2 : 8.3 g) \dots (4)$$

W_{Ca-Si} : Ca-Si 添加量 (g)

3.3 溶鉄初期成分の影響

3.3.1 初期シリコン濃度の影響

シリコンのりんに及ぼす相互作用助係数 e_p^{Si} は山田・加藤⁶⁾によると 0.105 と正の大きな値である。したがって、溶鉄中溶解シリコン濃度を増加すれば脱りん率が増大すると期待される。

Fig. 7 に初期りん濃度を 0.05 wt%，フラックス組成を Ca-Si 8.3 g, CaF_2 2.2 g 一定とし、初期シリコン濃度を 0, 2.0, 5.0 wt% とした場合の結果を示す。初期シリコン濃度を増加しても期待に反して脱りん率は増加せず、本研究における脱りん率は単純に溶鉄-フラックス間の平衡によつて決定されるものではないと考えられる。また、シリコン濃度増加曲線と脱りん曲線が非常によく対応している。すなわち、初期シリコン濃度が 2.0 wt% では 0 wt% の場合よりもシリコン増加速度、脱りん速度ともに大きく、5.0 wt% では添加直後にともに遅れがあるがその後ともに速くなった。初期成分として溶鉄中にシリコンが存在するとシリコン増加速度、脱りん速度ともに大きくなっているが、これは、浮上分離した CaO-SiO₂ 系脱酸生成物はフラックス中に溶解するまでは密度の関係から溶鉄とフラックスの間に存在することを考慮すると、初期酸素濃度が 20 ppm 程度で脱酸生成物が少なかったためにフラックスと溶鉄の接触が良好に保たれることに起因すると考えられる。

Fig. 8 に D.L. SPONSELLER and R.A. FLINN⁷⁾ およ

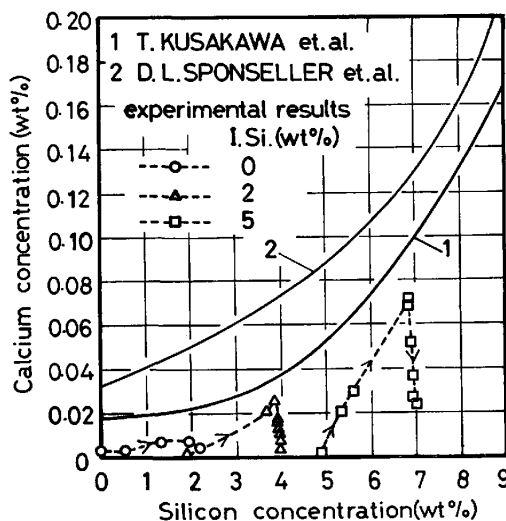


Fig. 8. Effect of silicon on the solubility of calcium in molten iron with experimental results.

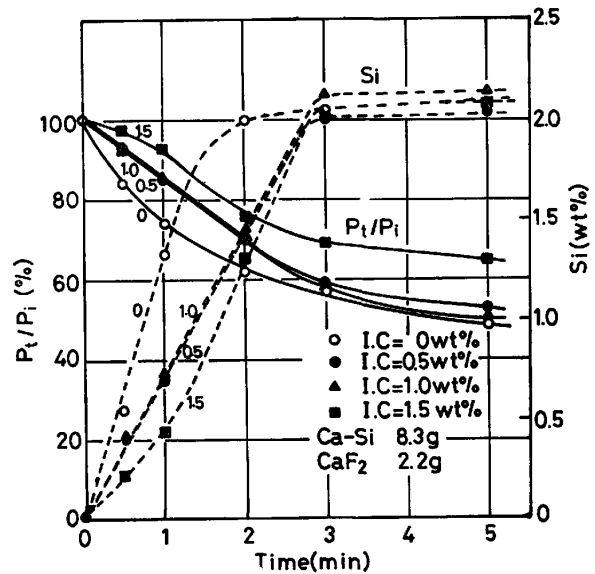


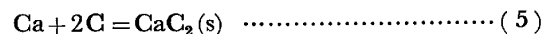
Fig. 9. Changes in silicon concentration and P_t/P_i as a function of time elapsed for different initial carbon concentrations. I. C. = initial carbon concentration

び草川・田川・神尾⁹⁾による溶鉄中のシリコン濃度とカルシウム溶解度 ($Ca(l) = Ca$) の関係を本実験値と共に示したが、シリコン濃度が増加するにしたがつてカルシウム溶解度は増加し、実験値は添加後ある期間はこの溶解度曲線に沿うように推移している。しかし、Fig. 7 および Fig. 8 からわかるように、カルシウム溶解度が増加しても脱りん率は増加せずむしろ減少している。

3.3.2 初期炭素濃度の影響

初期りん濃度を 0.05 wt%，フラックス組成を Ca-Si 8.3 g, CaF_2 2.2 g 一定とし、初期炭素濃度が 0, 0.5, 1.0, 1.5 wt% の場合の結果を Fig. 9, Fig. 10 に示す。萬谷・鈴木⁸⁾によると $e_p^C = 0.079$ であり、溶解炭素濃度が増加するとりんの活量は増加する。しかし、Fig. 9 によると初期炭素濃度が増加すると脱りん速度および脱りん率は減少した。この原因は、Fig. 10 においてフラックス添加後に溶鉄中炭素濃度が減少していることから、カルシウムと溶鉄中の炭素との反応によるカルシウムカーバイド (CaC_2) の生成にあると考えられる。すなわち、 CaC_2 生成のためにカルシウムが消費されたかあるいはフラックスと溶鉄の接触がさまたげられたと考えられる。

溶鉄中のカルシウムと炭素の反応は(5)式であらわされる。



シリコン濃度を Ca-Si 溶解移動終了後の 2.0 wt%， CaC_2 の活量 a_{CaC_2} (ラウール基準) = 1 とした場合の CaC_2 と平衡する Ca 濃度曲線は計算によると(6)式で

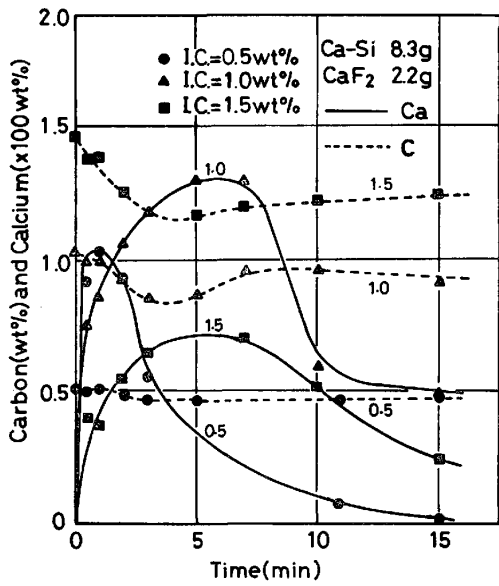


Fig. 10. Changes in calcium and carbon concentrations as a function of time elapsed for different initial carbon concentrations.
I. C.=initial carbon concentration

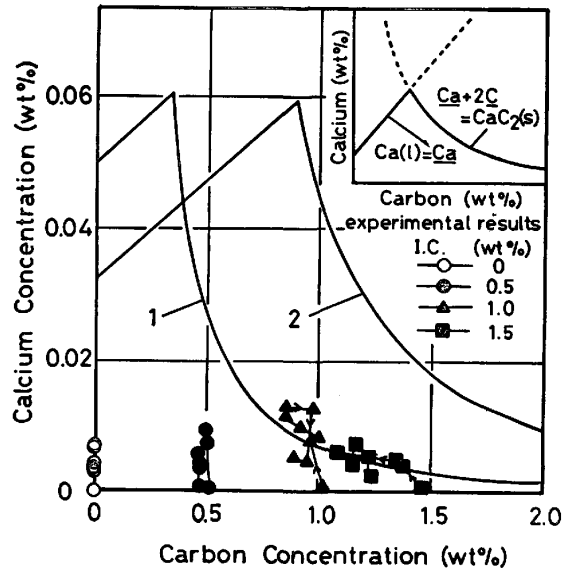


Fig. 11. Effect of carbon on the solubility of calcium in molten iron with experimental results. (1, theoretical calcium concentration of molten iron contained 2wt% silicon in equilibrium with CaC_2 . 2, theoretical calcium concentration of molten iron in equilibrium with CaC_2 by D. L. SPONSELLER et al.)

あらわされる。

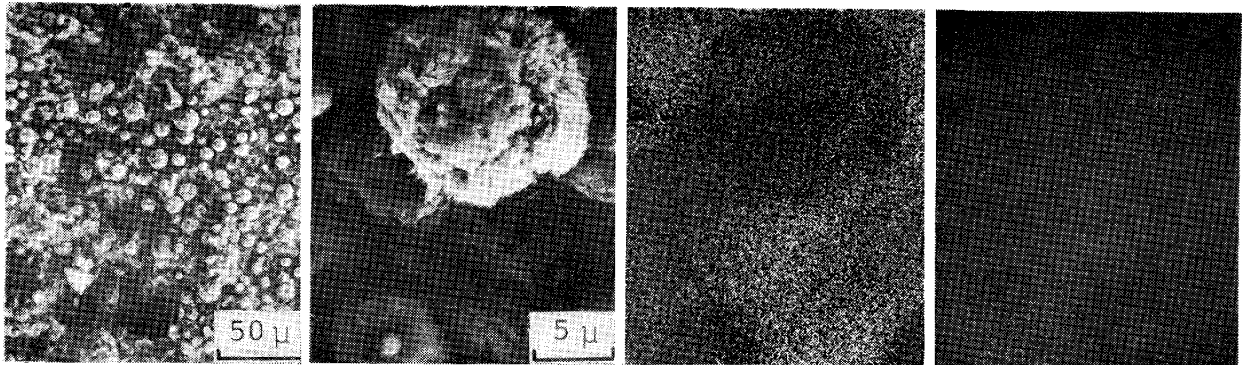
$$\log[\%Ca] = -2 \log[\%C] - 0.077[\%C] - 2.016 \dots \dots \dots (6)$$

D.L. SPONSELLER ら⁷⁾によるシリコンを含まない場合、および(6)式による 2.0 wt% シリコンを含有する場合の CaC_2 と平衡する Ca 濃度曲線を実験結果とともに Fig. 11 に示した。なお、曲線 1, 2 とも極大値の左側は $CaC_2(s)$ よりも $Ca(l)$ が安定な領域で $Ca(l) = Ca$ をあらわしている初期炭素濃度が 1.0, 1.5 wt% の場合はほぼ (6) 式の CaC_2 と平衡する Ca 濃度曲線上を移動しており、明らかに CaC_2 を生成している。また、Fig. 10 によると初期炭素濃度 0.5 wt% の場合もわずかではあるが炭素の減少が認められる。これは、シリコン溶解移動時に溶鉄-フラックス界面におけるシリコン濃度が高く炭素の活量 a_C を増大すること、および

CaF_2 は 1600°C において CaC_2 を 0.28 モル分率溶解する¹⁰⁾ことができ a_{CaC_2} を小さくすることが原因で界面において CaC_2 を生成したためと考えられる。いずれの場合もいつたん炭素が減少した後、徐々に増加しているが、これは (5) 式の反応で生成した CaC_2 が Ca の減少にともなつて解離しているためと考えられる。

3.4 るつば壁付着フラックスの観察

実験終了後のるつば壁面に付着しているフラックスを EPMA により観察した結果を Photo. 1 に示す。フラックス中に直径 10 μ 程度の球状粒子が無数に存在するが、特性 X 線像によりこれらの粒子はカルシウムおよびりんを含有していることが確認できる。また、酸素は含有していない。したがつてこれらの粒子は酸化物ではな



S.E.I. S.E.I. Ca-K α P-K α
Photo. 1. Secondary electron images and X-ray images of flux on magnesia crucible.

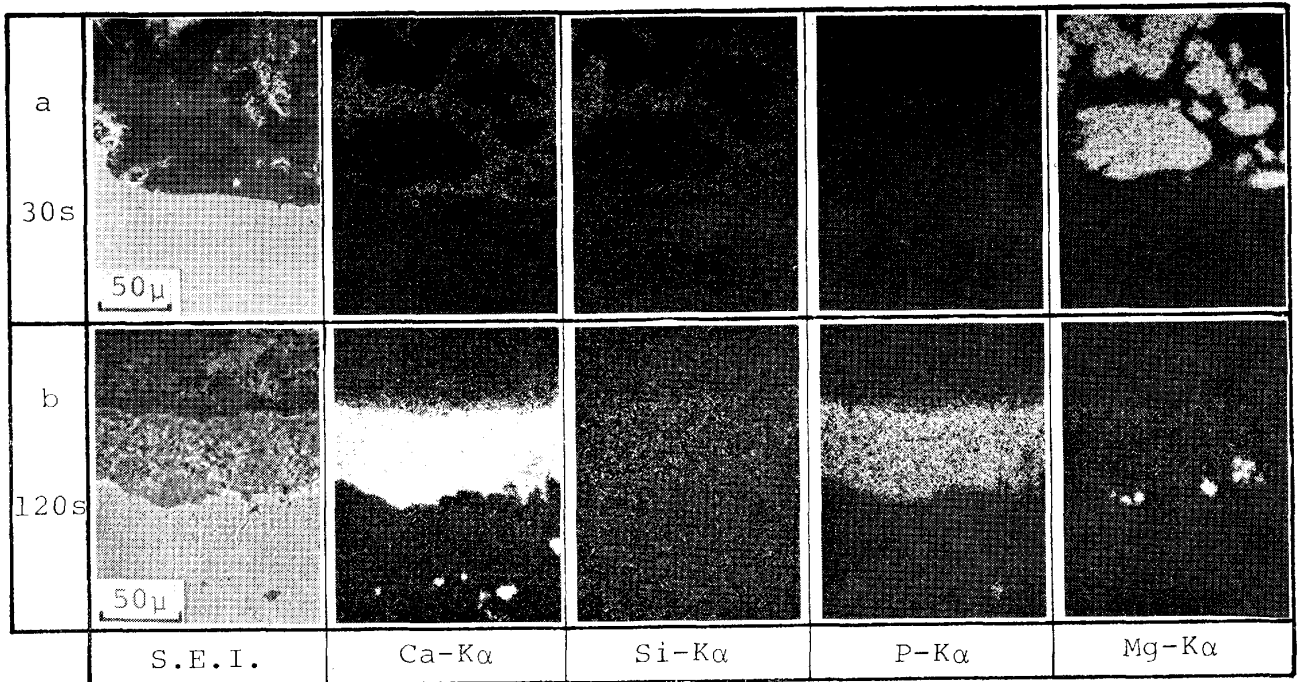


Photo. 2. Secondary electron images and X-ray images of specimens solidified 30 (a) or 120 (b) seconds after addition of mixture of Ca-Si and 20wt% CaF₂.

く、凝固時にフラックスから析出したりりん化カルシウムであると考えられる。

3.5 添加後のフラックス成分変化観察実験結果

マグネシアタンマン管 (内径 12mmφ) を用いて電解鉄およびりん鉄をタンマン炉でアルゴン気流中にて溶解し、1600°C、りん濃度 1 wt% の静止溶鉄を約 50 g 得た。そこへ、Ca-Si 4.0 g および CaF₂ 1.0 g をフラックスとして溶鉄表面上に添加し、所定時間経過つぼごと油冷して得られた凝固試料の縦断面上部を EPMA により観察した。

Photo 2-a はフラックス添加後 30 s で油冷した結果であるが、Si-K_α および Ca-K_α 特性X線像より、フラックス中のシリコンはすでにある程度溶鉄中へ溶解移動しているが、溶鉄への溶解度がたいへん小さいためカルシウムはフラックス中に残留濃化されていることがわかる。また Mg-K_α 特性X線像より、るつぼ材の MgO が浸食されてフラックス中に存在していることが確認できる。

フラックス添加後 120 s で油冷した Photo. 2-b では、ほとんどすべてのシリコンが溶鉄中へ溶解移動している。この段階になると溶鉄中のりんがフラックス中へ移動していることが P-K_α 特性X線像からはつきり確認できる。

3.6 本研究における脱りんと脱酸の関係

以上の結果より本研究における脱りん反応は次式であ

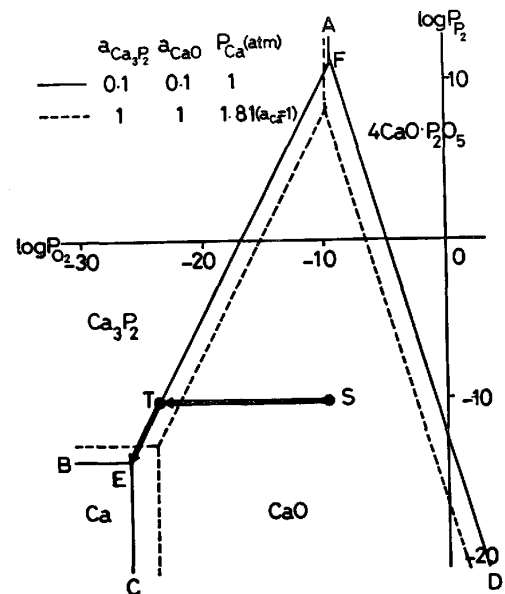
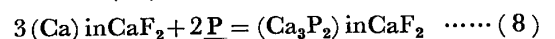
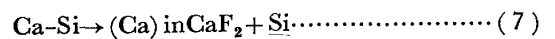


Fig. 12. Phase diagram of Ca-P-O system at 1600°C.

らわされると考えられる。



そこで、佐野¹¹⁾が提示した 1527°C の Ca-P-O 系状態図にならつて $P_{\text{Ca}}=1 \text{ atm}$, $a_{\text{Ca}_3\text{P}_2}=0.1$ (ラウール基準), $a_{\text{CaO}}=0.1$ (ラウール基準) とかりに仮定した場合の 1600°C における Ca-P-O 系状態図を Fig. 12 に示すように作成し、本研究における脱りんと脱酸の関係について検討する。なお図中の点線はすべて純物質とした

場合を示している。溶鉄の初期組成 (りん濃度 0.05 wt %, 酸素濃度 0.07 wt %) は S 点によつて示される。フラックス添加後は CaO 安定領域 (CEFD) を通過するので CaO 生成による脱酸のみが進行し、組成は $\log P_{O_2}$ 軸に平行に S 点から FE 線上の T 点まで移動する。T 点にいたつて初めて CaO, Ca_3P_2 とともに安定となり、脱りん脱酸が同時進行しつつ FE 線上を E 点へ向かう。

このように平衡論によると、まず脱酸が進行し、その後脱りん脱酸が同時進行する。しかし、実際にはフラックス添加後ただちに、しかも同時に脱りん酸が進行している。これは、溶鉄全体が T 点に達していなくてもフラックス-溶鉄界面近傍においては T 点に達しており、E 点へと脱りんが進行するためと考えられる。

4. 結 言

高周波誘導炉を用いアルゴン気流中で溶解した溶鉄表面上に Ca-Si 及び CaF_2 の粉末状混合物をフラックスとして添加し、以下に示す結果が得られた。

- 1) Ca-Si 単独添加ではほとんど脱りんされないが、 CaF_2 を加えると速やかに脱りんされた。
- 2) Ca-Si 添加量を一定とした場合、 CaF_2 量を増加するにつれて脱りん速度が増加した。しかし、多量の CaF_2 を添加すると復りんを生じ脱りん率は低下した。
- 3) CaF_2 添加量を一定とした場合、Ca-Si 添加量を増加すると脱りん速度はほぼ一定であるが、脱りん継続時間が増加し、脱りん率が増加した。
- 4) 溶鉄中に初期成分としてシリコンを含有する場合、シリコンはりんの活量を増大するにもかかわらず脱りん率は増加しなかつた。
- 5) 溶鉄中に初期成分として炭素を含有する場合、

CaC_2 の生成により脱りん率は減少した。

6) るつぼ壁に付着したフラックスを EPMA 分析し、フラックス凝固時に析出したと考えられる球状のりん化カルシウムが観察された。

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、依田淳一、早稲田大学鋳物研究所渡辺義勝、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の補助を受けた研究であることを付記する。

文 献

- 1) 中村 泰, 原島和海, 井藤三千寿: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2287
- 2) 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
- 3) 片山裕之, 梶岡博幸, 稲富 実, 原島和海: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1167
- 4) 鈴木是明, 竹之内朋夫, 北村和夫: 学振 19 委-No. 10343 (昭和 56 年 5 月)
- 5) K. KANEKO, N. SANO, S. TAKEUCHI, and Y. MATSUSHITA: Proceeding of the Third International Iron and Steel Congress, April (1978), p. 583
- 6) 山田啓作, 加藤栄一: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 273
- 7) D.L. SPONSELLER and R.A. FLINN: Trans. Metall. Soc. AIME, 230 (1964), p. 876
- 8) 草川隆次, 田川寿俊, 神尾 寛: 学振 19 委-No. 9612 (昭和 48 年 7 月)
- 9) 萬谷志郎, 鈴木幹雄: 学振 19 委-No. 9766 (昭和 49 年 9 月)
- 10) A. MITCELL: Trans. Metall. Soc. AIME, 242 (1968), p. 2507
- 11) 佐野信雄: 第 6 回鉄鋼工学セミナーテキスト製鋼コース (日本鉄鋼協会編) (昭和 55 年 8 月) p. 10