

# (290) CaF<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> と酸化鉄の混合フラックスによる熔融鉄合金の脱りん・復りん挙動

新日本製鐵(株) 第三技術研究所 O原島和海 Ph.D 溝口庄三 工博 梶岡博幸  
工博 不破祐

## 1. 緒言

近年、溶鉄予備処理が実用化され、その最適化と効率化が進められている。そのうち、CaOを主体とするフラックスを用いる溶鉄予備処理においては、CaF<sub>2</sub>やCaCl<sub>2</sub>あるいはそれらの混合物を併用している。CaO共存下におけるこれらの添加剤の効果と役割については、多数の研究が報告されているが、添加剤そのものの精錬能についての研究は少ない。そこで、CaF<sub>2</sub>やCaCl<sub>2</sub>と酸化鉄の単純混合フラックスを用いて、熔融鉄合金と反応させ、熔融合金中のりんの挙動から、これらのCa-Halideの精錬能を調べ、各イオン種の役割を検討した。

## 2. 実験方法

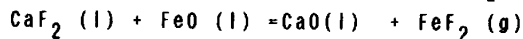
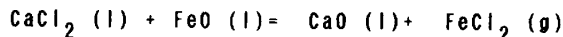
実験には、メタル溶量1kgの回転るつぼ精錬装置を用いた。フラックスはCaF<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>および酸化鉄の混合物である。雰囲気はArである。

## 3. 実験結果

- (1) 0.003%C溶鉄処理 (Fig.1) a) フラックスの添加により (P) が低下し、復りんはほとんどない。(O)は、一度は増加するがその後は減少する。b) 脱りん量は CaCl<sub>2</sub> = CaCl<sub>2</sub> - CaF<sub>2</sub> > CaF<sub>2</sub> の順に少ない。c) 酸化鉄の追加添加で (P) がさらに低下する。
- (2) 4%C溶鉄処理 (Fig.2) a) フラックスの添加により、ごく初期に (P) が低下するがいずれの場合にもただちに復りんする。b) 脱炭量は CaF<sub>2</sub> > CaCl<sub>2</sub> - CaF<sub>2</sub> > CaCl<sub>2</sub> の順に少ない。c) 酸化鉄を追加添加した直後に (P) が低下するが、再び復りんする。

## 4. 考察

フラックスの添加により、茶褐色ないし灰白色のヒュームが観測された。その発生量(目視観察)は、CaCl<sub>2</sub>を含有するフラックスが特に多い。実験後の管壁付着物(deposited slag)には、FeCl<sub>2</sub>およびFeF<sub>2</sub>が同定され、メタルが脱りんされたときの最終スラグ(remaining slag)ではCa<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl、Ca<sub>5</sub>F(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>が同定された (Table 1)。すなわち



の反応で、スラグ中にCl<sup>-</sup>およびF<sup>-</sup>と、化学量論的に結びつかないfreeなCa<sup>2+</sup>が存在していることを示している。本実験における脱りんは、“free-Ca<sup>2+</sup>”、O<sup>2-</sup>、Fe<sup>2+</sup>(またはFe<sup>3+</sup>)によってもたらされたものと言える。4%C-Feで必ず復りんする理由は、O<sup>2-</sup>、Fe<sup>2+</sup>(Fe<sup>3+</sup>)が(C)で還元されるためである。

## 5. 結言

CaF<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>およびCaF<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>単独では脱りん能力はない。

酸化脱りんには、“free-Ca<sup>2+</sup>”、O<sup>2-</sup>、Fe<sup>2+</sup>(Fe<sup>3+</sup>)が共存する事が必須であることが確認できた。

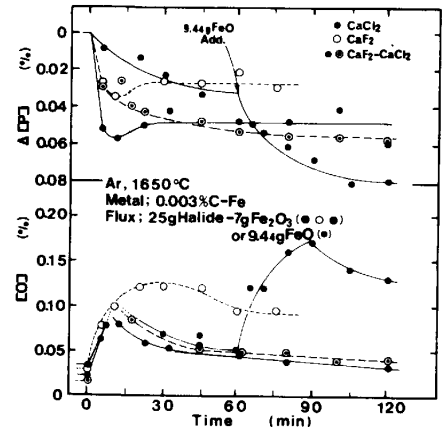


Fig. 1 Changes in Δ[P] and [O] of 0.003%C-Fe melt after flux addition.

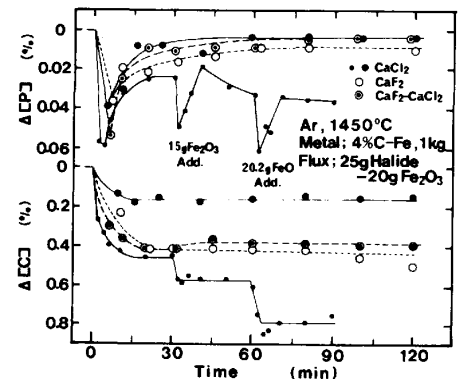


Fig. 2 Changes in Δ[P] and Δ[C] of 4%C-Fe melt after flux addition.

Table 1 Analytical result of remaining slag and deposited slag by X-ray diffraction.

	Halide	Remaining Slag	Deposited Slag
4%C-Fe	CaCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	FeCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	CaF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , (FeF <sub>2</sub> )
1450°C Ar	CaF <sub>2</sub> -CaCl <sub>2</sub>	CaClF, CaF <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	CaCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub> , Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl, Ca <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> Cl	FeCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
0.003%C-Fe	CaF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub> , Ca <sub>5</sub> F(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub> , FeF <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	CaF <sub>2</sub> -CaCl <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub> , CaClF, Ca <sub>5</sub> F(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	FeCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O