

© 1986 ISIJ

CaC₂-CaF₂ 系フラックスによる高クロム鋼,
高マンガン鋼の脱りん・脱硫と CaC₂ の分解

論 文

原島和海*・福田義盛*・梶岡博幸*²・中村 泰*³Dephosphorization and Desulfurization of High Chromium Steel and High
Manganese Steel with CaC₂-CaF₂ Flux and Decomposition of CaC₂

Kazuumi HARASHIMA, Yoshimori FUKUDA, Hiroyuki KAJIOKA and Yasushi NAKAMURA

Synopsis:

Fe-C, Fe-Cr-C and Fe-Mn-C melts were treated with CaC₂-CaF₂ flux by using a rotating MgO crucible containing 1 kg metal at 1 550-1 600°C under Ar atmosphere. The important factors of dephosphorization and desulfurization of metal with decomposition reaction of CaC₂ were studied.

The degree of dephosphorization, η_p , strongly depended on carbon activity of initial metal, $a_{[C]_0}$, and η_p increased with the decrease of $a_{[C]_0}$, and as a result carbon content in metal increased.

The value of η_s/f_s increased with the decrease of $a_{[C]_0}$, where, η_s is the degree of desulfurization and f_s is activity coefficient of sulfur in metal.

The distribution ratio of phosphorus, $L_P=(\%P)/a_{[P]}$, depended on calcium content in slag or on $a_{[C]}\cdot L_P$ increased with the increase of (%Ca), and with the decrease of $a_{[C]}$. The decomposition reaction of CaC₂ followed the relationship of $N_{CaC_2}/N_{Ca}=k\cdot a_{[C]}^2$ 20 min after flux addition.

CaC₂-CaF₂ mixture was more effective than only CaC₂ flux for dephosphorization of metal.

1. 緒 言

ステンレス鋼の還元精錬法として Ca-CaF₂ 系フラックスを用いる方法¹⁾が開発されて以来, 還元精錬法の実用化が追及されている. CaC₂-CaF₂ 系フラックスを用いる還元精錬法²⁾も, このような背景から生まれ, 還元精錬のための基礎的な研究³⁾だけでなく, プラズマを利用した応用的な研究⁴⁾も報告されている. 一方, 取鍋精錬を前提とした CaC₂-CaF₂ 系フラックスを用いた時の, 含クロム溶鋼の脱りん挙動におよぼす [C] と [Cr] の影響については, いくつかの研究が報告^{5)~7)}されているが, 基本とする Fe-C 系合金についての報告はない. さらに, この反応をスラグの分析値をもとに検討し, 整理した報告は少ない. また, 一方では, CaF₂ を用いずに CaC₂ 単独添加の方が良く脱りんできるとの報告⁸⁾⁹⁾もある.

したがって, CaC₂ を用いて還元精錬を効率よく実行するためには, CaC₂ の分解反応の特徴とその支配因子を把握する必要がある. 本研究は, CaC₂-CaF₂ 系フラ

ックスを用いた時の, スラグ-メタル間における CaC₂ の分解反応と, Fe-C, Fe-Cr-C および Fe-Mn-C 系溶融合金の脱りん, 脱硫挙動の特徴を, スラグとメタルの分析値を用いて明らかにすることを目的とした.

2. 実験装置および実験方法

実験には, メタル溶解量が 1 kg の回転るつば精錬装置¹⁰⁾を用いた. 実験装置の概要を Fig. 1 に示す. るつばの内径は 54 mm, 回転数は 360 rpm である. 本実験装置は, スラグと耐火物との反応を完全に防止できることが特徴であり, 反応力の強い CaC₂-CaF₂ 系フラックスを用いても, 熔融スラグが耐火物で汚染されることなく, スラグ-メタル反応が調査できる.

溶融合金は, 市販の SUS 304, 真空溶製した純鉄ブロック, 金属クロム, 金属マンガン, りん鉄, 硫化鉄および黒鉛を目的の組成になるように配合し, Ar 雰囲気中のマグネシアるつば内で溶解したものである.

溶融合金の基本組成は, 以下の 4 種類である.

(1) Fe-C ([C]=0~3%), (2) Fe-Cr-C ([Cr]=9

昭和 59 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 9 月 26 日受付 (Received Sep. 26, 1985)

* 新日本製鉄(株)製鋼研究センター (Steelmaking Technology Lab., Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*² 新日本製鉄(株)製鋼研究センター 工博 (Steelmaking Technology Lab., Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)素材第二研究センター (現: 東京大学) 理博 (Materials Research Lab.-II, Nippon Steel Corp., Now The University of Tokyo)

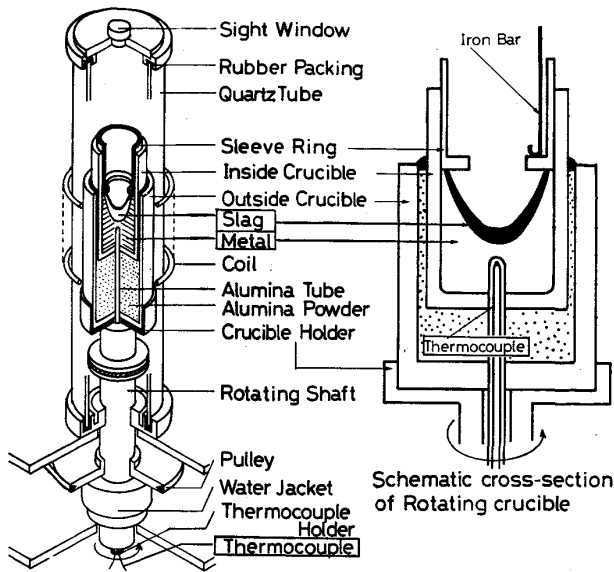


Fig. 1. Experimental apparatus.

~55%, [C]=0~6%), (3) SUS304 ([C]=0~4%), (4) Fe-Mn-C ([Mn]=0~50%, [C]=0~1%). 実験前の溶融合金のりん濃度 [%P]₀ および硫黄濃度 [%S]₀ は, [%P]₀=0.03~0.16% (大部分の場合 0.10%), [%S]₀=0.03~0.05% である.

窒素は特に添加していない.

フラックスは, CaC₂(顆粒状: CaC₂≥80%, P=0.035%, N=0.2%) と CaF₂(粉末状: CaF₂>99%, SiO₂=0.05%, P=0.004%) との混合物である. CaC₂ は大きさが 0.5~1 mm 程度の顆粒状である.

実験温度は一定になるようにしたが 1550~1600°C の範囲で変動した. 実験は, Ar 気流中 (3 l/min) で実施した.

溶融合金が, 所定の温度に達したとき, 溶融合金を石英管 (内径 4 mm) で採取して分析し, 実験前の組成とした.

その後, 所定のフラックスを一括添加し, その時刻を反応開始時刻とした.

一部の試験では, 最後の溶融合金を採取した後, ただちに, 内部を Ar で置換した石英管 (内径 10 mm) でスラグを吸引採取し, 分析するまで Ar 置換した, 密栓ガラス瓶で保存した.

スラグ中の CaC₂ と金属カルシウム Ca は以下のようにして定量した.

すなわち, 採取したスラグを 10% 酢酸水溶液と反応させると, C₂H₂, H₂, PH₃, NH₃ および H₂S ガスが発生する. C₂H₂ は CaC₂ に, H₂ は Ca に起因する.

ガス中の C₂H₂ と H₂ をガス質量分析法で定量し, カルシウム・カーバイド濃度 (CaC₂) と金属カルシウム

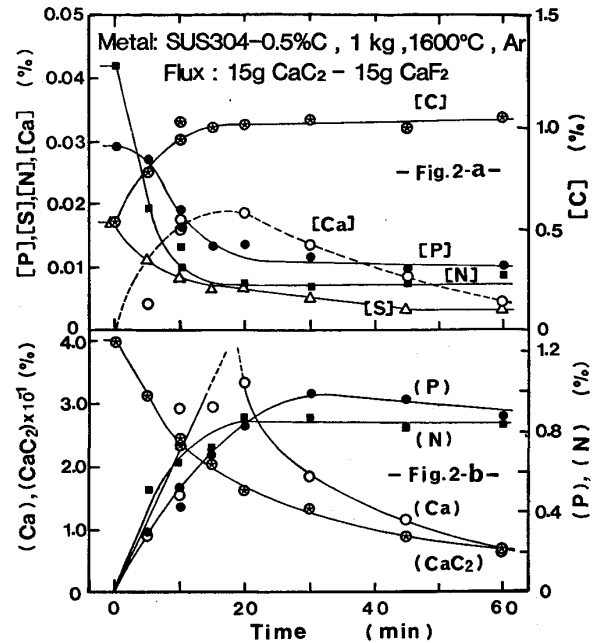


Fig. 2. Changes in [C], [P], [N], [S] and [Ca] in metal and in (CaC₂), (Ca), (P) and (N) in slag after flux addition.

濃度 (Ca) に, それぞれ換算する.

りん濃度 (P) は, スラグ試料 0.2~0.3 g を 10 ml の濃硝酸に溶解して (P) を, 窒素濃度 (N) はスラグ試料 0.8~1.0 g を 20 ml の塩酸水溶液に溶解して (N) を, 通常の湿式分析法でそれぞれ定量した.

3. 実験結果

3.1 溶融合金組成とスラグ組成の経時変化の特徴

15 g CaC₂-15 g CaF₂ フラックスと, 実験前の炭素濃度 [%C]₀ が 0.5%C になるように溶製した SUS 304 溶融合金を反応させた時の, [%C], [%P], [%S], [%N] および [%Ca] の経時変化を Fig. 2-a に, (CaC₂), (Ca), (P) および (N) 濃度の経時変化を Fig. 2-b に示す.

この経時変化は, 各時刻におけるスラグ組成の変化を調べるために, 同一素材の合金を用い, フラックスの添加後, 各時刻ごとの, 独立した 8 回の試験から求めた.

フラックス添加により [%C] が増加し, (CaC₂) の分解反応が進行する. これに対応し, 初期にスラグ中に Ca が生成して, [%P], [%S], [%N] が低下し不純物除去反応が進行する. [%C], [%P], [%N] は, 20 min 以降では, ほぼ一定値で推移し, 北村ら⁹⁾の実験と異なり復りんが少ない. これはスラグと耐火物との反応がなく, 反応系の酸素ポテンシャルが低位に保持されたためであろう.

[%S] は処理期間を通して減少するが, 20 min 以降で

は、その減少量はわずかである。このとき、合金元素である Cr, Ni, Mn, Si の濃度は、まったく変化しない。

(CaC₂) 濃度は時間の経過と共に低下する。(Ca) 濃度は、およそ 20 min までは増加するが、その後、減少する。[%Ca] の変化は、この (Ca) 濃度の変化に対応しており、スラグ-メタル間ではほぼ一定に分配されている。

(P) および (N) 濃度は、20 min までは増加するが、20 min 以降では、ほぼ一定の値で推移する。

このように、本実験においては、(CaC₂) と (Ca) 濃度が時間の経過と共に変化しているが、20 min 以降の [%P], [%N] および [%S] の経時変化は無視できる程度に少ない。そこで、以後は、フラックスの添加後、40 min において採取したスラグとメタルの分析値を用いて解析した。

3.2 脱りん率, 脱硫率におよぼす合金組成の影響

20 g CaC₂-10 g CaF₂ あるいは 15 g CaC₂-15 g CaF₂ フラックスと溶融合金を反応させた時の、溶融合金の脱りん率 η_P , 脱硫率 η_S および加炭量 $\Delta[\%C]$ におよぼす実験前の合金元素濃度 [%C]₀, [%Cr]₀, [%Mn]₀ および [%P]₀ の影響を調べた。 η_P , η_S および $\Delta[\%C]$ は(1), (2)および(3)式で、おのおの計算した。

$$\eta_P = ([\%P]_0 - [\%P]_e) \times 100 / [\%P]_0 \dots\dots (1)$$

$$\eta_S = ([\%S]_0 - [\%S]_e) \times 100 / [\%S]_0 \dots\dots (2)$$

$$\Delta[\%C] = [\%C]_e - [\%C]_0 \dots\dots (3)$$

[%P]_e, [%S]_e, [%C]_e: フラックスの添加 40 min 後の溶融合金のりん, 硫黄, 炭素濃度。

[%C]₀ の影響を Fig. 3 に示した。[%C]₀ の増加で、 η_P , η_S と $\Delta[\%C]$ は減少する。[%C]₀ が 3% の時には $\Delta[\%C]$ もわずかであり、脱りんしないが η_S はおよそ 60% の値が得られる。

[%Cr]₀ の影響を Fig. 4 に示した。[%C]₀ が一定

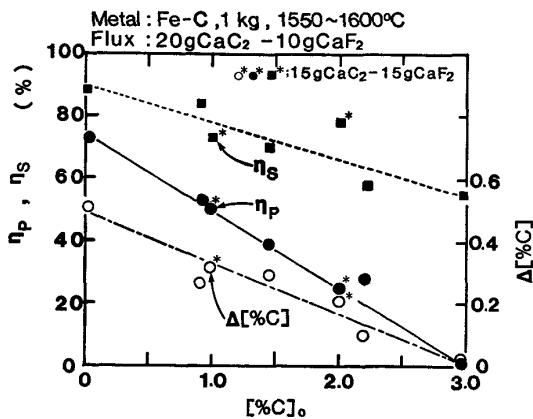


Fig. 3. Influence of initial carbon content in metal on the degree of dephosphorization, η_P , desulfurization, η_S , of metal and increase of carbon content in metal, $\Delta[\%C]$.

の時、[%Cr]₀ の増加で η_P と $\Delta[\%C]$ は大きくなる。 η_S は [%Cr]₀ が増加してもほとんど変化しない。

[%Mn]₀ の影響を Fig. 5 に示した。[%Mn]₀ の増加で η_P と $\Delta[\%C]$ は増加する傾向が認められる。しかし、その増加度合いは Fe-Cr-C 系の場合よりも小さい。

η_S は [%Mn]₀ が増加してもほとんど変化しない。

[%P]₀ の影響を Fig. 6 に示した。

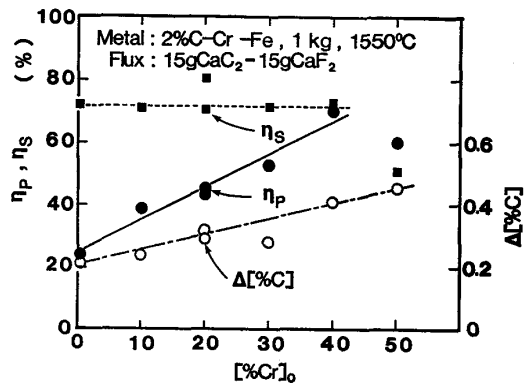


Fig. 4. Influence of initial chromium content in metal on η_P , η_S and $\Delta[\%C]$.

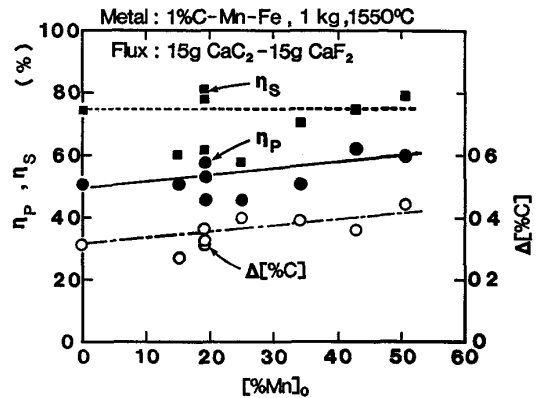


Fig. 5. Influence of initial manganese content in metal on η_P , η_S and $\Delta[\%C]$.

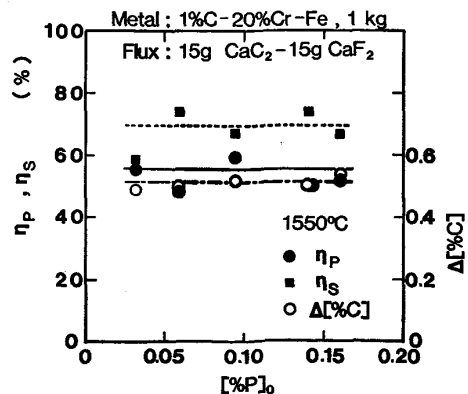


Fig. 6. Influence of initial phosphorus content in metal on η_P , η_S and $\Delta[\%C]$.

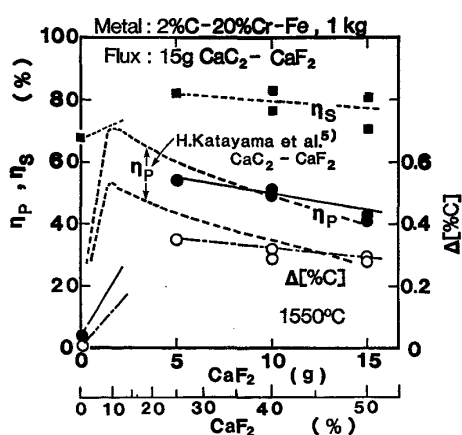


Fig. 7. Influence of CaF₂ mixing weight in flux on η_P, η_S and Δ[%C].

本実験条件の範囲では、[%P]₀が変化しても、η_Pとη_SおよびΔ[%C]はほとんど変化しない。

3.3 脱りん率, 脱硫率におよぼす CaF₂ の影響

15g CaC₂に対して CaF₂の混合量を変化させたフラックスを、2% C-20% Cr-Fe 溶融合金と反応させた時の、η_Pとη_SおよびΔ[%C]におよぼす CaF₂混合量の影響を Fig. 7 に示す。

CaC₂単独添加では脱りんしないが、5gのCaF₂混合で、η_Pは55%まで増加する。しかし、CaF₂混合量がそれ以上になると、η_Pはむしろ低下する。

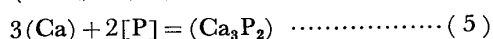
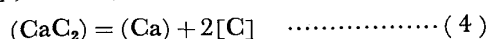
比較のために片山ら⁶⁾の得た結果を整理して図中に示す。η_Pの変化の挙動は彼らの得た傾向に近い。

一方、η_SはCaC₂単独添加でも高い値が得られる。Δ[%C]の変化挙動はη_Pの変化と類似しており、CaC₂単独添加では加炭量はわずかであり、5gのCaF₂混合によつて大きな加炭量を示す。

4. 考 察

4.1 脱りん率にあたる溶融合金の炭素の活量

CaC₂-CaF₂系フラックスによる精錬(以降、CAR処理(Calcium Carbide Refining²⁾)と記す)では、Fig. 2-bに示したようにスラグ中にCaが生成する。Caは瞬時に蒸発することはない(しかし、その減少量はかなり多い)。さらに溶融合金への加炭量が少ない場合には、ほとんど脱りんしない。このことから、CaC₂の分解反応によりスラグ中に生成する(Ca)と[P]との反応で脱りんが進行するといえる。すなわち、



生成したCaの量は、(4)式から加炭量Δ[%C]として見積もることができる。これまでの実験で得られたη_PとΔ[%C]との関係を Fig. 8 に示した。Δ[%C]

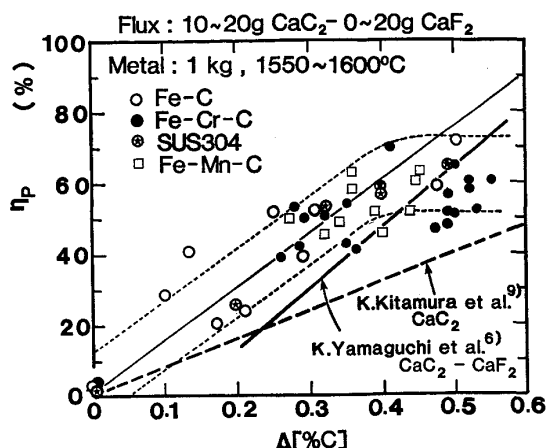
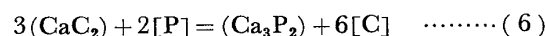


Fig. 8. Relation between Δ[%C] and η_P.

の増加と共に η_Pが大きくなる傾向がある。ここで、CaC₂の脱りん反応に対する利用効率 η_{CaC₂}を計算するため、便宜上脱りん反応の物質収支式として(6)式を想定する。



[P]と[C]の間の物質収支の関係から次式が与えられる。

$$\Delta[\%P]_{calc.} = 0.86\Delta[\%C]_{calc.} \quad \dots\dots\dots (7)$$

一方、[%P]₀は大部分0.1%であり、Fig. 8に示す実験結果から、おおまかには次式が得られる。

$$\Delta[\%P]_{obs.} = 0.14\Delta[\%C]_{obs.} \quad \dots\dots\dots (8)$$

Δ[%P]_{obs.}/Δ[%P]_{calc.}の値は0.16となり、本実験における η_{CaC₂}は16%程度と計算される。比較のために、北村ら⁹⁾と山口ら⁶⁾の得た結果も Fig. 8に併記した。CaC₂単独による結果よりも CaF₂を併用した方が、同じΔ[%C]の時でも η_Pが大きいことがわかる。ただし、Δ[%C]が0.4%以上になると η_Pはほとんど増加せず、CaC₂すなわちCaの利用効率が低下している。}

CaC₂の添加量が一定の場合、(4)式からCaの生成量は実験前の溶融合金の炭素の活量 a_{[C]₀}に強く依存する。したがって、η_Pは a_{[C]₀}に依存すると考えられる。本実験でも、Δ[%C]は a_{[C]₀}の増加とともに減少した。

そこで、Fig. 9にCaC₂がほぼ一定である実験の η_Pと a_{[C]₀}との関係を示した。

合金の炭素の活量 a_[C]は次式で計算できる¹¹⁾¹²⁾。

$$a_{[\text{C}]} = f_{[\text{C}]} \cdot [\%C] \quad \dots\dots\dots (9-1)$$

$$\log f_{[\text{C}]} = 0.22 \cdot [\%C] - 0.036 \cdot [\%Cr] - 0.0136 \cdot [\%C]^2 + 0.0048 \cdot [\%C] \cdot [\%Cr] - 2.4 \times 10^{-5} \cdot [\%Cr]^2 - 0.006 \cdot [\%Mn] + 0.012 \cdot [\%Ni] \quad \dots\dots\dots (9-2)$$

実験前溶融合金の分析値を上式に代入し、a_{[C]₀}を計算

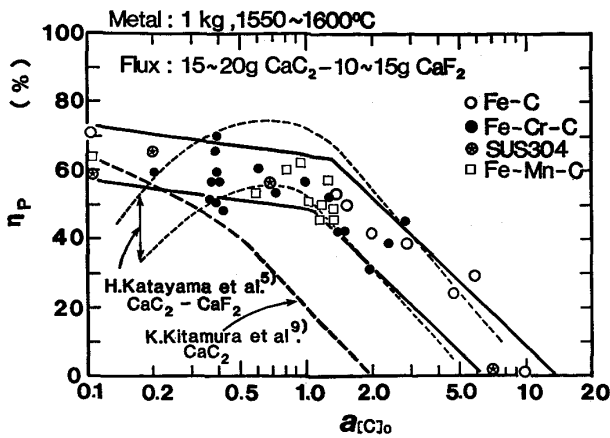


Fig. 9. Relation between activity of carbon, $a_{[C]_0}$, in initial metal and η_P .

する。本実験結果は溶融合金の種類によらず, η_P が $a_{[C]_0}$ の増加と共に低下する。

しかし, Fig. 5 に示したように, $[\%Mn]_0$ が増加しても η_P と $\Delta[\%C]$ は, $[\%Cr]$ が増加した時ほど増加しない。これは, 相互作用助係数 e_S^{Mn} の値が e_S^r の値よりもかなり大きく CaC_2 の分解反応が進行しにくいからである。 CaC_2 単独使用の北村ら⁹⁾と CaF_2 併用の片山ら⁹⁾の結果を Fig. 9 に併記した。本実験結果は片山らの結果と良く一致する。北村らの結果は CaC_2 使用量が本実験よりも約 2 倍多いにもかかわらず総じて η_P が低い。このことは CaF_2 の併用が極めて脱りんに有効である事を示している。

$a_{[C]_0}$ が約 1 以下では添加した CaC_2 の大部分が分解していることが, $\Delta[\%C]$ の値から判定できた。このときの Ca 生成量は溶融合金の不純物と反応した量を差し引いても十分余剰がある。この余剰の Ca は蒸発あるいは酸化損失していると推定される。

したがって, $a_{[C]_0}$ が 1 以下の範囲では Ca の利用率を高める処理方法が要求される。例えば, 加圧下での処理, 溶融合金深層部へのフラックス・インジェクション, 低温処理などが有効であろう。

$a_{[C]_0}$ が 1 以上の範囲では CaC_2 の分解反応を促進する処理方法が要求されるが, 原理的に不可能であり, CAR 処理は $a_{[C]_0}$ を 1 以下で実施すべきである。

4.2 脱硫率におよぼす溶融合金の炭素の活量

本実験条件下では, η_S が約 70% 程度の値が得られ, 脱りんが生じない条件下でも 60% 程度の η_S が得られた。この理由として, まず生成物としての CaS と Ca_3P_2 との安定度の相違が挙げられる¹³⁾。ついで, CaC_2 単独添加でも 60% 程度の η_S が得られ, 大井ら¹⁴⁾の報告を参考にすると, CaC_2 と $[S]$ との直接反応の寄与

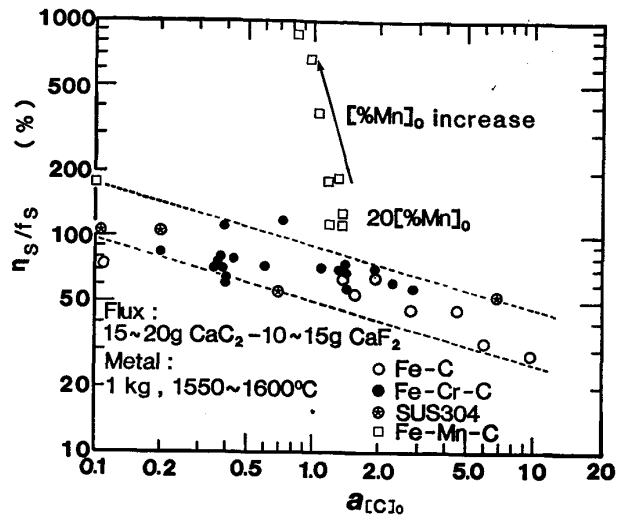
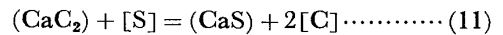
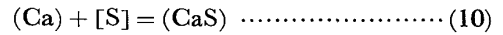


Fig. 10. Relation between $a_{[C]_0}$ and η_S/f_S .

も挙げられる。



本実験結果からは (10), (11) 式の反応を区別することはできないので, 上記二つの要因を挙げるに止める。ここでは, 脱硫反応の $a_{[C]_0}$ の依存性を検討する。(11) 式から, 定性的には $a_{[C]}$ が大きいほど, さらに, $a_{[S]}$ が小さいほど, 脱硫反応は進行しにくいといえる。

そこで, 溶融合金の硫黄の活量係数 f_S を考慮し, 大胆ではあるが, 便宜上, 脱硫反応の進行度合いを η_S/f_S で表し, $a_{[C]_0}$ との関係で整理して Fig. 10 に示した。ただし, f_S は鉄鋼便覧掲載の諸数値を用いて計算した ($e_S^r = -0.010$, $e_S^{Mn} = -0.026$, $e_S^c = 0.133$)¹²⁾。

η_S/f_S の値は, $a_{[C]_0}$ の増加とともに減少し, 脱硫反応は $a_{[C]_0}$ が大きくなると進行しにくいと考えられる。

ただし, Mn 濃度の高い場合には実験点が大幅にずれている。これは, e_S^{Mn} の値を Mn の高濃度領域まで外挿したためであると思われる。

4.3 CaC₂ の分解反応

ここで, CaC_2 の分解反応について考察する。

(4) 式は次式のように記述できる。

$$a_{CaC_2}/a_{Ca} = (1/K) \cdot a_{[C]}^2 \dots\dots\dots (12)$$

a_{CaC_2} : スラグ中の CaC_2 の活量

a_{Ca} : スラグ中の Ca の活量

K : 平衡定数

CaC_2 - CaF_2 - Ca 融体の各成分の活量はまだ知られていない。そこで, 第一次の近似としてスラグ中の成分 i の活量が, 成分 i のモル分率 N_i に比例するとする。

一方, $a_{[C]}$ はフラックス添加 40 min 後の溶融合金の分析値をもとに (9-1) 式と (9-2) 式によつて求める。

Fig. 11 に $Fe-C$, $Fe-Cr-C$ および SUS 304 溶融合

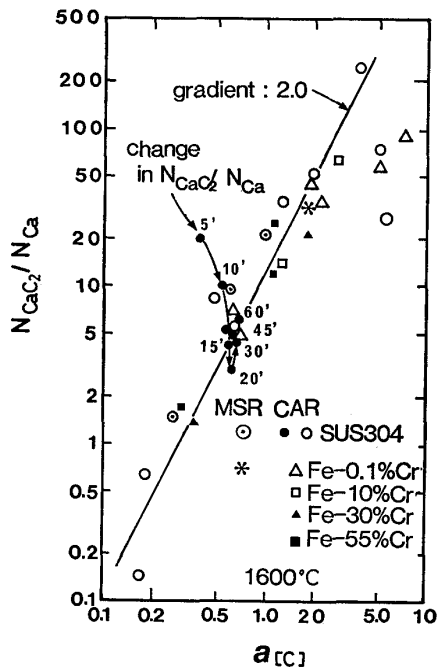


Fig. 11. Relation between N_{CaC_2}/N_{Ca} and $a_{[C]}$.

金を処理した時の N_{CaC_2}/N_{Ca} と $a_{[C]}$ との関係を示した。さらに、Fig. 2 で示した SUS 304-0.5% C 溶融合金の CAR 処理における N_{CaC_2}/N_{Ca} と $a_{[C]}$ との間の時間変化も併示した。

Fig. 11 に示した直線の勾配は 2.0 である。

溶融合金の CAR 処理における N_{CaC_2}/N_{Ca} と $a_{[C]}$ との関係は、ばらつきはあるが、

$$N_{CaC_2}/N_{Ca} = k \cdot a_{[C]}^2 \dots \dots \dots (13)$$

の関係がうかがえる。本実験条件下においては比例定数として、 $k=10$ の値が得られる。

そこで、Fe-C および SUS 304 溶融合金を Ca-CaF₂ 系フラックス (以後 MSR 処理: Metal bearing Solution Refining¹⁾ と記す) を用いて (4) 式の逆反応を検証した。MSR 処理では、メタルが明らかに脱炭しており、スラグ中には CaC₂ が生成していた。MSR 処理の結果を ○ と * 印で Fig. 11 に示した。

MSR 処理と CAR 処理の実験点は、実験誤差の範囲で同じ直線近傍にあるといえる。

SUS 304-0.5% C 溶融合金における N_{CaC_2}/N_{Ca} と $a_{[C]}$ との間の経時変化は、15 min ~ 20 min 以降で、他の実験点で示される直線の近くに集まる。

Fig. 2 に示したように、(CaC₂) と (Ca) は 15 min ~ 20 min 以降でも変化しており、(4) 式で示される CaC₂ の分解反応が平衡関係にある確証はない。しかし、本実験条件下では、フラックスを添加してから 20 min 以降では、(13) 式で示される一定の関係を保持しながら変化しているといえる。

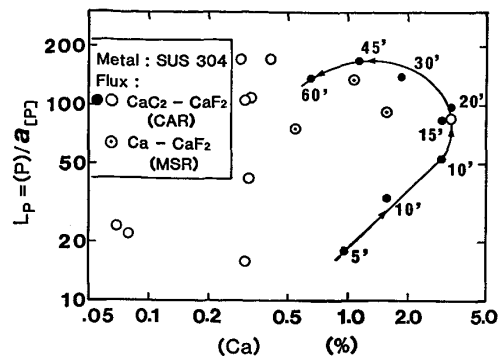
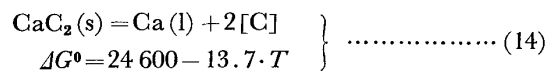


Fig. 12. Plot of L_P versus metallic Ca content in slag.

ここで、実験的に Fig. 12 から求まる比例定数 k の値を次の反応の自由エネルギー変化から検討する。



$$K_{(14)} = a_{Ca} \cdot a_{[C]}^2 / a_{CaC_2}$$

$$K_{(14)} = 1.33, 1/K_{(14)} = 0.76, (1600^\circ C)$$

ただし、反応の自由エネルギー変化の値は文献¹²⁾¹³⁾によつた。

(14) 式から計算される比例定数は 0.76 であり、実験で得られた値は約 13 倍大きい。前述したごとく、本実験スラグ系の各成分の活量が不明であるから、CaC₂ の分解反応がどの程度平衡からずれているのかを定量化することはできない。しかし、本実験下では、Ca の蒸発が常に進行していることを考慮すれば、CaC₂ の分解反応は非定常であり、平衡からのずれはあるものと考えべきである。

4.4 スラグ-メタル間のりん分配比

Ca-CaF₂ 系フラックスを用いた MSR 法においては、スラグ-メタル間のりん分配比 $L_P (= (\%P)/[P])$ はスラグ中の金属カルシウム (Ca) 濃度に強く依存する¹⁾。

一方、S. TABUCHI and N. SANO³⁾ は平衡実験から、Phosphide Capacity ; $C_P \equiv [(\%P) P_{O_2}^{-3/4} / P_{P_2}^{1/2}]$ を実測し、 L_P は酸素ポテンシャル P_{O_2} が小さくなると大きくなることを示している。上記の二つの事実から、スラグ中の (Ca) 濃度が P_{O_2} を決めていたものと考えられる。

そこで、SUS 304-0.5% C 溶融合金を CAR 処理した時の、実測した $L_P (= (\%P)/a_{[P]})$ の経時変化を、金属カルシウム濃度 (Ca) に対して整理し、Fig. 12 に示した。

溶融合金のりんの活量 $a_{[P]}$ は相互作用助係数 $e_P^0 = 0.069^{15)}$, $e_P^{Cr} = -0.030$, $r_P^{Cr} = 8 \times 10^{-4}^{11)}$, $e_P^P = -0.053$,

$e_P^{Ni} = 0.0031^{12)}$ を用いて計算した.

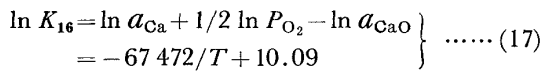
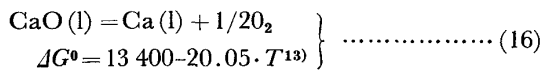
L_P は, 初期には (Ca) 濃度の増加とともに大きくなるが, 30 min 以降では, (Ca) の減少の割合に比較して L_P の変化が小さい. これは, 復りん反応の速度が, Ca の蒸発反応の速度よりも遅いためか, P_{O_2} が低位に保持されているためであろう.

Fig. 12 には, SUS 304 系溶融合金の CAR と MSR 処理の 40 min 処理後の結果も図示した. ばらつきは大きい, L_P は (Ca) 濃度の増加と共に大きくなる傾向はある.

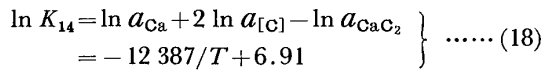
そこで, スラグの P_{O_2} を以下の熱力学データから推定することで, L_P を以下のようにして評価する.

前提として, スラグ相とガス相の P_{O_2} は等しいとする.

CaC₂ の分解反応によつて生成した Ca は酸素と反応して CaO を生成する.



CaC₂ の分解反応が平衡にあるとすれば(14)式から



(17)と(18)式から a_{Ca} を消去し, $T = 1873 \text{ K}$ を代入して P_{O_2} について解き, 常用対数で表示すると次式が得られる.

$$\log P_{O_2} = -22.78 + 4 \log a_{[\text{C}]} + 2 \log (a_{\text{CaO}}/a_{\text{CaC}_2}) \dots\dots\dots (19)$$

このことにより, $a_{[\text{C}]}$ が決まるとそれに対応する P_{O_2} が(19)式で決定される.

そこで, まず L_P を $a_{[\text{C}]}$ で整理し, Fig. 13 に示した.

さらに, $a_{[\text{C}]}$ と P_{O_2} は(19)式の関係があることから, $a_{[\text{C}]}$ に対応する P_{O_2} を Fig. 13 に目盛つて併記した.

L_P は $a_{[\text{C}]}$ の増加と共に小さくなる. すなわち, L_P は P_{O_2} の増加と共に減少することがわかる.

もちろん, $a_{\text{CaO}}/a_{\text{CaC}_2}$ の絶対値が不明であることと, CaC₂ の分解反応が平衡である保証がないので P_{O_2} の絶対値を確定することはできない. しかし, L_P を大きくする手段としては以下の三点が挙げられる.

- 1) $a_{[\text{C}]}$ を小さくする.
- 2) CaC₂ 飽和スラグで処理する.
- 3) CaO をできうる限り低濃度にする.

本実験結果は,

$$\log P_{O_2} \leq -22 + 2 \log (a_{\text{CaO}}/a_{\text{CaC}_2})$$

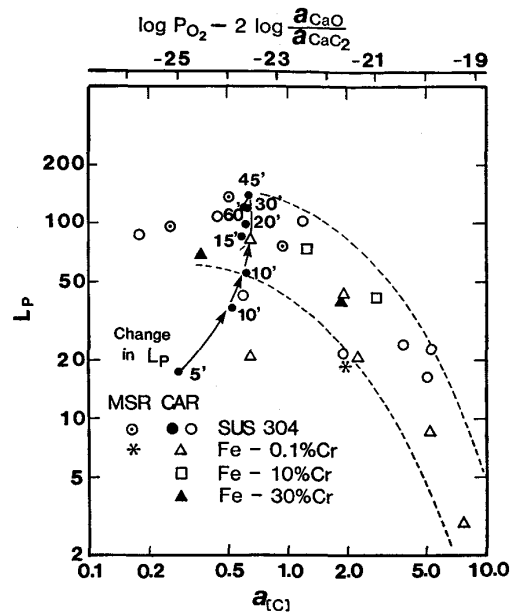


Fig. 13. Relation between L_P and $a_{[\text{C}]}$.

の場合には L_P の値はあまり大きくならずほぼ一定値を示す. これは, るつぼ材である MgO の解離酸素ポテンシャルが 1600°C でおよそ $10^{-20} \sim 10^{-21} \text{ atm}$ 程度であり, L_P がこの酸素ポテンシャルで規制されて, あまり大きくならないと考えることもできる.

したがつて, 生成した Ca の蒸発損失と共に CAR 処理では使用する耐火物材質に起因する, 精錬能力の低下の可能性があることは十分考慮する必要がある.

4.5 CaF₂ の効果

CaF₂ は製鋼温度域で, 金属カルシウム Ca を溶解し¹⁵⁾, Ca を比較的安定にスラグ中に存在せしめる. また CaF₂ は CaC₂ をある範囲で溶解する¹⁶⁾. CaC₂ の融点は 2200°C¹⁷⁾であり, CaC₂ 単独では, 本実験の温度域で溶融しない. Fig. 7 に示したごとく, CaC₂ 単独添加で, 溶融合金脱りんしない理由は, (1) CaC₂ が溶融しないこと, (2) 顆粒状の CaC₂ を使用したことによる. 溶融合金との接触が脱りん反応を進行させるには不十分であつたことによると考えられる.

したがつて, CaC₂ を用いた還元精錬における CaF₂ の役割は, (1) CaC₂ を融体化してスラグ-メタルの接触面積を増加する, (2) CaC₂ が分解して生成する Ca をスラグに比較的安定に存在せしめ, その結果, P_{O_2} を低位に保持する, ことが挙げられる.

Fig. 8 と Fig. 9 に示したように, CaC₂ 単独使用に比較して, $\Delta[\%C]$ が同じであつても η_P が大きく, $a_{[\text{C}]_0}$ が同じであつても η_P が大きい理由も, 前記の二つの効果によるものと推定される.

一方, ある程度以上に CaF₂ が増加すると η_P が低

下する。Fig. 7 に示した実験ではスラグ中の CaC_2 濃度はいずれも 30~50% の範囲にあり、本実験温度では $a_{\text{CaC}_2}=1$ と推定される¹⁶⁾。したがって、 CaF_2 混合量の増加と共に $\Delta[\%C]$ が低下する理由と、 η_p, η_s が低下する理由は不明である。

しかし、いずれにしても、 CaC_2 単独添加による、Fe-Cr-C 溶融合金の脱りんに対する CaC_2 の利用効率 $\eta_{\text{CaC}_2}^p$ は 3% 程度と報告⁹⁾されており、 CaF_2 を 50% 程度混合した本実験結果では、 $\eta_{\text{CaC}_2}^p$ は 16% となり CaC_2 単独添加よりもはるかに高い。

したがって、 CaC_2 を用いて還元脱りんを効率良く実行するためには、 CaF_2 の併用は有効であり、その混合量は片山ら⁹⁾の結果も考慮するとフラックス量の 10~25% 程度が適量である。

5. ま と め

CaC_2 - CaF_2 系フラックスを、1 kg の Fe-C, Fe-Cr-C, Fe-Mn-C 溶融合金と反応させて溶融合金の脱りん、脱硫にあたる C 濃度、Cr 濃度、Mn 濃度の影響を調査し、 CaC_2 の分解反応とその支配因子について検討した。

結果は以下のようによまとめられる。

(1) 溶融合金の脱りん率は、処理前の溶融合金の炭素の活量が小さいものほど大きく、加炭量も多くなる。

したがって、溶融合金の炭素濃度が低いほど、クロム濃度が高いほどよく脱りんされる。しかし、マンガン濃度が高くなると、脱りん率は大きくなるがクロム溶鋼ほど大きく変化しない。

(2) 脱硫率は、みかけ上、溶融合金の種類による相違はあまりなく、およそ 70% 以上の脱硫率が得られる。しかし、溶融合金の硫黄の活量を考慮すると、脱硫効果は合金の炭素の活量が大きくなると低下する。

(3) 脱りん反応は CaC_2 の分解によつて生成した Ca によつて進行するのに対して、脱硫反応は、 CaC_2 と $[S]$ との直接反応の寄与もあろうと推定した。

(4) CaC_2 の分解反応は、溶融合金の炭素の活量によつて決まり、フラックスの添加後、およそ 20 min 以降では $N_{\text{CaC}_2}/N_{\text{Ca}}=k \cdot a_{[C]}^2$ の関係を保ちながら推移する。ただし、スラグ中の CaC_2 と Ca は時間の経過と共に変化しており、 CaC_2 の分解反応はスラグ-メタル

間で平衡しているわけではない。

(5) 本実験条件下において、スラグ-メタル間のりんの分配比は、スラグ中の金属カルシウムの濃度 (Ca) と共に大きくなる傾向はあるが、その依存性はあまり強くはない。この理由は、復りん反応が比較的遅いためであると推定した。

(6) スラグ-メタル間のりんの分配比は、みかけ上、溶融合金の炭素の活量に強く依存し、炭素の活量が小さいときほどりんの分配比は大きくなる。

(7) CaF_2 の併用は有効であり、その混合量はフラックス量の 10~25% 程度が適量であるといえる。

文 献

- 1) 徳光直樹, 原島和海, 中村 泰: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2172
- 2) 中村 泰, 原島和海, 井藤三千寿: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2287
- 3) 例えば S. TABUCHI and N. SANO: Metall. Trans., 15B (1984) p. 351
- 4) 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
- 5) 片山裕之, 梶岡博幸, 稲富 実, 原島和海: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1167
- 6) 山口國男, 杉浦三郎, 池田雅宣, 出向井登, 片桐秀男: 鉄と鋼, 68 (1982), S 970
- 7) 高橋市朗, 柴 豊幸, 須藤忠仁, 吉田修二: 鉄と鋼, 69 (1983), S 282
- 8) 北村和夫, 竹之内朋夫, 鈴木是明: 鉄と鋼, 66 (1980), S 227
- 9) K. KITAMURA, M. FUNAZAKI, Y. IWANAMI and T. TAKENOUGH: Trans. ISIJ, 24 (1984), p. 631
- 10) 中村 泰, 原島和海, 福田義盛: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 2138
- 11) H. G. HADRY, M. G. FROBERG and J. F. ELLIOTT: Metall. Trans., 1 (1970), p. 1867
- 12) 第 3 版鉄鋼便覧 I (日本鉄鋼協会編) (1981) 第一章 [丸善]
- 13) E. T. TURKDOGAN: Physical Chem. High Temp. Technol. (1980) Chapter 1 [Academic Press]
- 14) 大井 浩, 小口征男, 南参: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 997
- 15) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 753
- 16) A. S. DWORKIN and M. A. BREDIG: Tech. Rept. ORNL-3994, Ork Ridge Nat'l Lab (1966), p. 104
- 17) A. MITCHELL: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 2507
- 18) I. BARIN and O. KNACHE: Thermochemical Properties of Inorganic Substances (1973) [Spring-Verlag]