

石灰系フラックスによる高クロム溶鉄の脱りん

© 1992 ISIJ

 ////////////////
 論文
 ////////////////

松尾 亨*・真屋 敬一*・亀川 憲一*2

Dephosphorization of Molten High Chromium Iron with CaO-based Flux

Tohru MATSUO, Keiichi MAYA and Kenichi KAMEGAWA

Synopsis:

Dephosphorization of molten high chromium iron with CaO-based flux is investigated in a laboratory scale test and industrial AOD test.

By using CaO-CaF₂-CaCl₂-Fe₂O₃ flux of about 100 kg/t, dephosphorization of 70% is possible in the crucible test, if the molten iron with a chromium content of 16% has a carbon content of 6%. In the AOD test, dephosphorization of 50% is achieved at a carbon content of about 3.5% with CaO-CaF₂-Fe₂O₃ flux.

The reason why the degree of dephosphorization decreased at low carbon content in the melt is considered to be mainly due to the decrease in phosphorus activity. It is considered that high viscosity slag by the increase in Cr₂O₃ content also retards the dephosphorization rate.

To get satisfactory dephosphorization, (T·Fe) content should be controlled to 2~4% with CaO content of 20~30%. Phosphate capacities of the slags ($C_{PO_4^{3-}} = (\% PO_4^{3-}) / (P_2^{1/2} \cdot P_{O_2}^{5/4})$) are 10²⁰~10²¹ at 1500°C.

It is seen that dephosphorization of molten high chromium iron resulted from higher oxygen potential in the slag than that in metal.

Key words: dephosphorization; stainless steel; CaO-based flux; calcium fluoride; calcium chloride; AOD; high chromium iron.

1. 緒 言

ステンレス鋼を低りん化すると、応力腐食割れ抵抗¹⁾や溶接性²⁾などの改善に顕著な効果があると報告されている。一方、最近、電力コスト低減を目的に、コークスをエネルギー源および還元剤としたスクラップ溶解法やクロム鉱石の熔融還元法が開発されている³⁾。しかしながら、これらコークスを用いた溶解法の場合、原料中に含まれるりんは、そのすべてがメタル中に移行する。従って、製品中のりんを成分規格値以下とするためには、炭材銘柄や原料配合に制約を受け、コストメリットが小さくなると共に、これでも不十分な場合、鋼種によってはさらに脱りんが必要となる。このように、品質向上および製造コスト低減の両面から、安価な脱りん技術の確立が必要である。

高クロム溶鉄の脱りんは、以前は不可能と考えられていたが、ESRでCa-CaF₂系フラックスを用いる方法⁴⁾

が開発されたのを契機として、この種の研究が盛んになり、CaC₂-CaF₂系⁵⁾、CaC₂系⁶⁾等のフラックスを用いる「還元脱りん法」が開発された。一方、「酸化脱りん法」は、これまでクロムの優先酸化により不可能と考えられていたが、CaO-FeCl₂系⁷⁾、LiCO₃系⁸⁾、LiCO₃添加CaO-CaF₂-FeO系⁹⁾、Na₂CO₃、K₂CO₃-ハロゲン化物系¹⁰⁾等のフラックスを用いれば可能であることが明らかとなった。

著者らは、既に、BaO-BaCl₂-Cr₂O₃系、BaCO₃-BaCl₂-C系フラックスを用いる方法について報告した¹¹⁾。このフラックスは、[C] ≤ 2%のステンレス粗溶鋼でも脱りんが十分可能であるという特長があり、使いやすいが、フラックスコストが少し高いという問題を残していた。そこで今回、安価な石灰系フラックスについて検討した。

石灰系フラックスとしては、CaO-CaCl₂-Cr₂O₃系¹²⁾、CaO-CaF₂-Cr₂O₃系¹³⁾、CaO-CaCl₂-FeO系¹⁴⁾について報告されているが、いずれも、炭素飽和かその近傍で

昭和61年10月、63年4月本会講演大会にて発表 平成3年5月27日受付 (Received May. 27, 1991)

* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries Ltd., 3 Oaza-Hikari Kashimamachi Kashima-gun Ibaraki pref. 314)

*2 住友金属工業(株)鋼管製造所 (Steel Tube Works, Sumitomo Metal Industries)

のみ良好な脱りんが進行する。

今回、CaO-CaF₂-CaCl₂-Fe₂O₃ 系¹⁵⁾¹⁶⁾、CaO-CaF₂-Fe₂O₃ 系¹⁷⁾ フラックスを選択し、るつぼ実験にて、その脱りん能、[C] 低下時の脱りん率低下理由を調査したのち、実炉 AOD にて、[C] ≒ 4% での脱りん能を調査したので報告する。

2. 実験方法

2.1 るつぼ実験

タンマン炉を用い、マグネシアるつぼ内で、Table 1 に示す成分の高クロム溶鉄 2 kg を大気溶解し、所定の温度 (主として 1500°C) に調整した後、CaO-CaF₂-CaCl₂ 系フラックス 100 kg/t (主として CaO 30%) を添加し、マグネシアパイプを用いてアルゴンバブリング攪拌 (Ar : 0.3 NI/min) を行いながら、Fe₂O₃ を 1 min ごとに 1 kg/t ずつ 20 回分投した。その後はアルゴンバブリング攪拌のみ行うという方法で 60 min 実験を行った。脱りんフラックスは、すべて市販粉状薬品級のものを使用した。

融点降下剤として CaF₂ と CaCl₂ を添加した理由は、それぞれ単独使用するよりも併用した場合の方が、CaF₂-CaCl₂ が共晶反応 (共晶温度 650°C¹⁸⁾) のため、フラックスの融点低下効果が大きくなることを期待したためである。実際、高温顕微鏡を用い、CaO 30%-CaF₂-CaCl₂ 系フラックスの融点を測定した結果、CaF₂ : CaCl₂ ≒ 30 : 70 の場合が最も低融点 (約 700°C) であった。

酸化剤としては、Cr₂O₃ の使用¹¹⁾も考えられるが、安価で取扱いの容易な Fe₂O₃ を用いた。理由は、Fe₂O₃ を用いても、最終的には [Cr] と反応し Cr₂O₃ が生成すること、および Fe₂O₃ は CaO と低融点のカルシウムフェライトを作ることから CaO の滓化促進にも役立つことを期待したためである。

2.2 実炉実験

10 t AOD 炉を用い、[C] : 3~4% の高クロム溶鉄 ([Cr] : 13~18%, [P] : 0.020~0.027%) のみを対象に実験を行った。手順は、まず電気炉で原料溶解落ち ([C] : 1~2%) 後、脱りん後の脱炭工程の負荷を考慮し、許容される [C] : 3~4% まで加炭する。次に生石灰系フラックスを用い [Si] < 0.05% まで脱珪し、AOD に

注湯した後、横吹き羽口よりアルゴンガスを吹き込み (0.4 Nm³/min·t) 溶湯を攪拌しながら、入手の容易な CaO40%-CaF₂ 系フラックス 110 kg/t (粒径 10~50 mm) を炉口より添加すると共に Fe₂O₃ を 2.5~5.0 kg/t ずつ計 10~15 kg/t 分投するという方法で、4~6 min 脱りん処理を実施した。処理後の溶湯温度は 1350~1450°C であった。なお、処理中温度が低くなった場合、フェロシリコン 1 kg/t を添加すると共に横吹き羽口より酸素を吹き込み、30~40°C 程度の昇温を実施した。

3. 実験結果

3.1 脱りん挙動

クロム溶鉄 ([C]=6%, [Cr]=15.2%) を対象に行ったるつぼ実験結果を Fig. 1 に示す。Fe₂O₃ 分投と共に 70% の脱りんが進行したが、Fe₂O₃ 分投完了後復りん

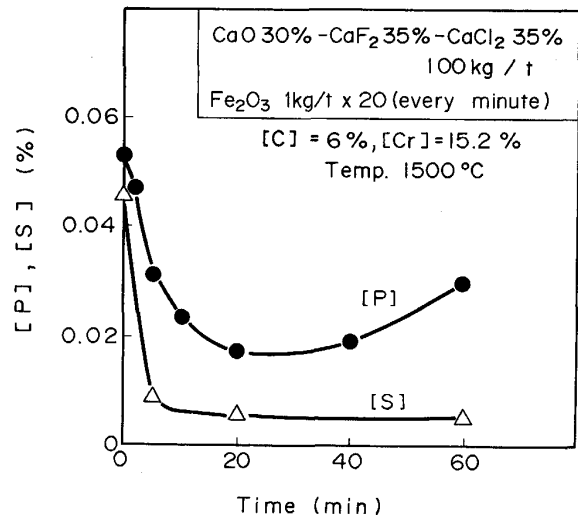


Fig. 1. Refining behaviour of chromium hot metal.

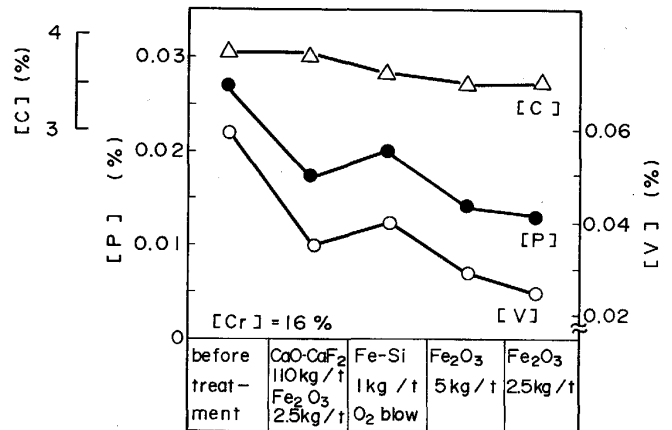


Fig. 2. Change of [P], [V] and [C] during dephosphorization.

Table 1. Composition of metal (%).

| C | Si | Mn | P | S | Cr |
|-----|------|-----|------|------|------|
| 2~6 | <0.1 | 0.2 | 0.05 | 0.04 | 0~25 |

が見られた。同時に 87% の脱硫が進行した。

[C]=3.5% の高クロム溶鉄 ([Cr]=16%) の AOD 実験結果を Fig. 2 に示す。途中、フェロシリコン添加と酸素吹込みによる昇温を行った。その時わずかな復りんが見られたが、その後の Fe₂O₃ 添加により再び脱りんが進行した。(脱りん率 52%) 同時に 59% の脱バナジウムが進行したが、脱炭は少なかった。

3.2 脱りに及ぼすフラックス組成の影響

3.2.1 融点降下剤配合の影響

CaO を 30% 一定とし、CaF₂ と CaCl₂ との配合割合を変化させた場合の脱りんへの影響を、クロム溶鉄を対象に、るつば実験にて調査した結果を Fig. 3 に示す。CaF₂ あるいは CaCl₂ 単独使用でも良好な脱りんが進行したが、これらを併用した場合、ごくわずかに良好な脱りん率が得られた。

3.2.2 CaO 配合割合の影響

クロム溶鉄を対象にしたるつば実験結果を Fig. 4 に示す。CaO 20~30% までは CaO 配合割合の上昇と共に脱りん率は向上した。これは、脱りに有効なスラグ中の CaO の活量が高められたためと考えられる。しかしながら、CaO が 30% を超えると脱りん率は低下した。この時の観察では、CaO の増加と共にスラグは流動性を失っており、脱りん率の低下は、反応速度が低下したためと考えられる。

3.2.3 スラグ塩基度の影響

実操業の場合、脱珪後のスラグ等 SiO₂ 分が混入する可能性がある。そこで、脱りに及ぼすスラグ塩基度の影響について、クロム溶鉄を対象に、るつば実験を行い

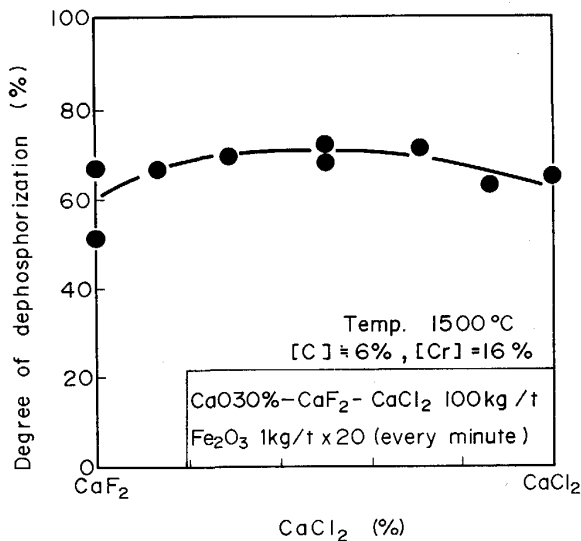


Fig. 3. Effect of agents to get fluid slag on dephosphorization.

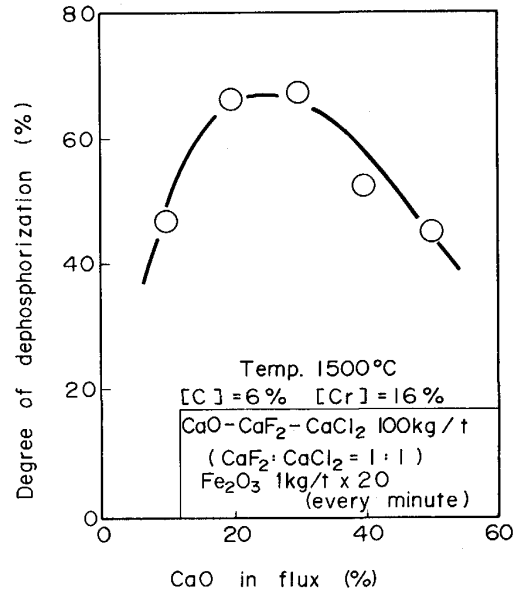


Fig. 4. Effect of CaO contents in flux on dephosphorization.

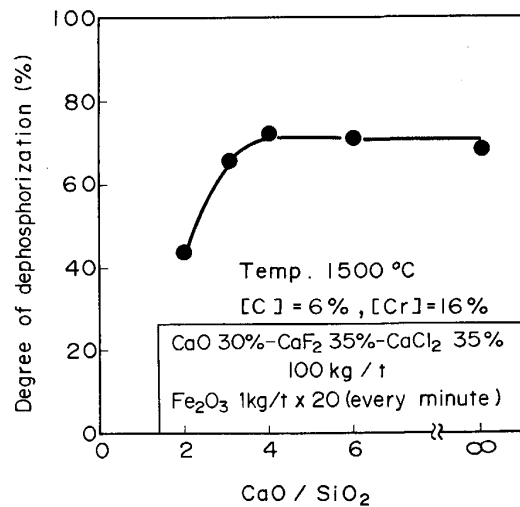


Fig. 5. Effect of slag basicities on dephosphorization of chromium hot metal.

調査した結果を Fig. 5 に示す。なお、ここで塩基度の調整は、脱りんフラックスに SiO₂ を加えて行った。高い脱りん率を得るためには、CaO/SiO₂ ≥ 4 が必要であることがわかる。

3.3 脱りに及ぼすメタル成分の影響

3.3.1 [C] の影響

Fig. 6 に示すように、るつば実験の場合、[C]=6% では 70% という良好な脱りん率が得られたが、[C] が低下するにつれスラグは早期に流動性を失い、脱りん率は低下した。そして [C]:3~4% での脱りん率は 25~45% であった。一方、AOD 実験の場合、同じ [C]:

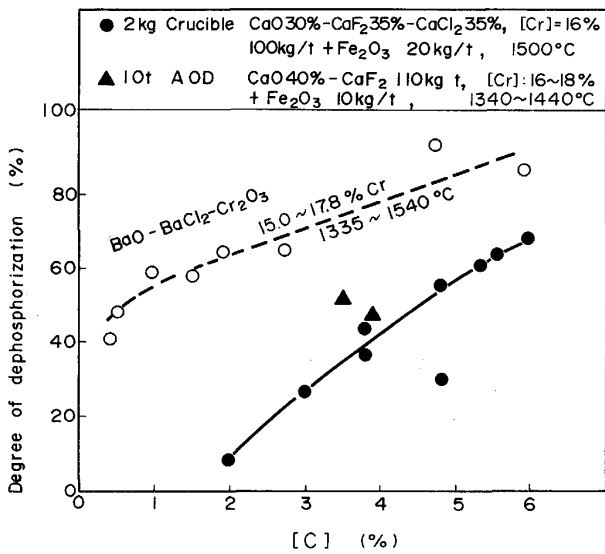


Fig. 6. Effect of carbon contents on dephosphorization.

3~4% レベルでも、脱りん率は48~52%と改善された。これは、強攪拌により脱りん速度が改善されたためと考えられる。なお、Fig. 6にはBaO-BaCl₂-Cr₂O₃系¹¹⁾を用いた場合の結果も併記したが、これと比較すると、CaO系フラックスの場合、脱りん能が少し低くかつスラグの流動性が劣るため、同じ脱りん率を得るためには、[C]を高くしておくことが重要であることがわかる。

3.3.2 [Cr]の影響

Fig. 7に示すように、[Cr]の増加と共に脱りん率は低下した。[C]=6%の場合、[Cr]=16%では70%と良好な脱りん率が得られたが、[Cr]=25%では脱りん率は50%まで低下した。一方、AOD実験の場合、[C]: 3.5~3.9%であったが、同様の傾向が見られた。

3.4 脱りに及ぼす処理温度の影響

クロム溶銑を対象に、るつば実験を行った場合の結果をFig. 8に示す。処理温度の上昇と共に脱りん率は低下した。

3.5 脱りん処理後スラグ組成

処理後スラグの代表例をTable 2に示す。なお、2kgるつば実験のスラグ成分は、処理中[P]が最も低下した時点のものを、10t AOD実験のそれは脱りん処理後のスラグ成分である。良好な脱りんが進行した場合の

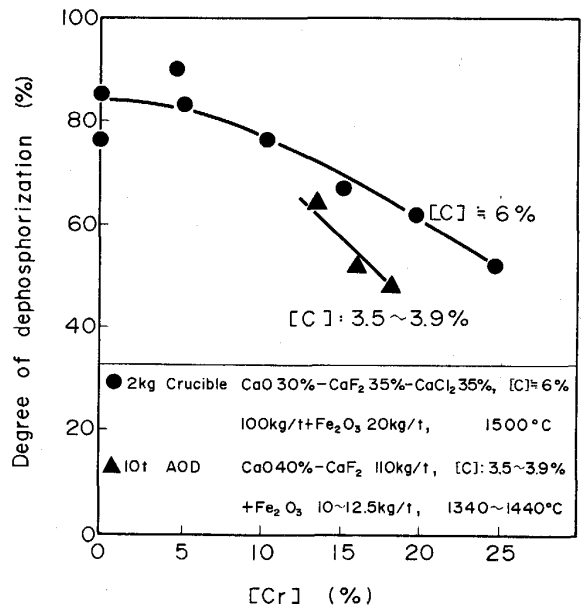


Fig. 7. Effect of chromium contents on dephosphorization.

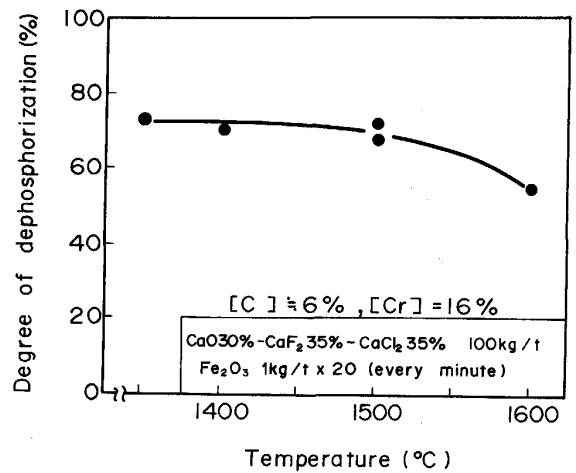


Fig. 8. Effect of temperatures on dephosphorization.

T・Feは2~4%であった。

3.6 りん分配比

るつば実験において、脱りんの進行が飽和したかまたは復りんが始まる前の(P)/[P]とスラグ中T・Feとの関係をFig. 9に示す。なお、Fig. 9には10t AODテストにおける処理後の値も併記した。[C] ≃ 4%の場合

Table 2. Slag composition after dephosphorization treatment (%).

| | [C] | [Cr] | CaO | SiO ₂ | MnO | P ₂ O ₅ | MgO | T・Fe | Cr ₂ O ₃ | CaCl ₂ | CaF ₂ | Al ₂ O ₃ | V ₂ O ₅ |
|--------------------|-----|------|------|------------------|-----|-------------------------------|-----|------|--------------------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 2 kg crucible test | 6.0 | 15 | 20.7 | 2.5 | 0.3 | 1.0 | 2.7 | 4.4 | 9.0 | 26.6 | 34.9 | — | — |
| | 4.0 | 16 | 25.2 | — | 0.2 | 0.6 | 2.1 | 3.5 | 4.0 | 30.4 | 31.8 | — | — |
| 10t AOD test | 3.5 | 16 | 32.1 | 5.6 | 0.8 | 0.3 | 3.2 | 1.9 | 6.3 | — | 45.1 | 2.7 | 0.5 |

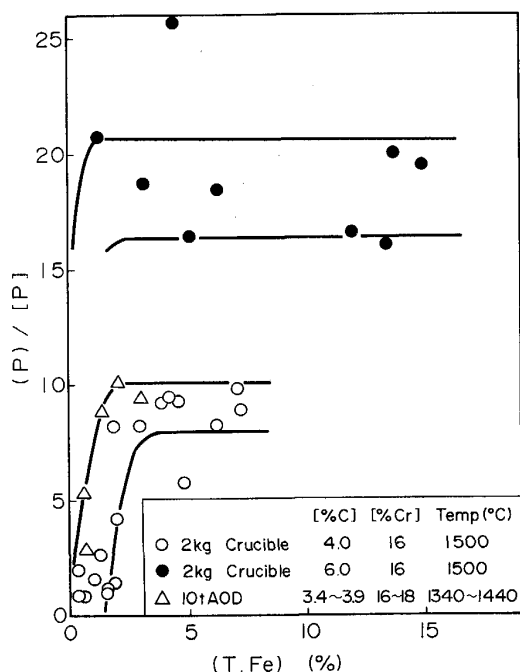


Fig. 9. Relation between phosphorus partition and total iron in slag.

の結果からわかるように、T・Feの上昇と共に(P)/[P]も上昇したが、T・Fe \geq 4%では(P)/[P]の上昇は飽和した。[Cr]=16%の場合、[C] \approx 6%での(P)/[P]は20程度であったが、[C] \approx 4%でのそれは10程度であった。

4. 考 察

4.1 脱りん最適スラグにおける(CaO)の活量

脱りんを促進するためには、脱りん有効成分である(CaO)の活量を1に近づけるようフラックス中のCaOの配合割合を高くすることが重要である。しかし飽和CaO以上のCaOの添加は、 $a_{CaO}=1$ のままで高融点の固体のCaO(m.p. 2572°C)を遊離懸濁させるだけであり、スラグの硬化を招き、かえって脱りに不利となる可能性が考えられる。そこで、本スラグのCaOの活量が1となる飽和CaO濃度を知るために、CaOの溶解度を測定した。

タンマン炉を用い、MgOるつば内で、脱りん処理後スラグ相当成分よりCaOを除いたもの、すなわちCaF₂-CaCl₂-SiO₂-P₂O₅-MgO-Cr₂O₃-FeO系スラグ400gを1500°Cで溶融させ、これに塊状の電融カルシア約200gを添加し、スラグへの飽和溶解量を測定した。具体的には、(CaF₂):30~35%、(CaCl₂):30~35%、(MgO) \approx 4%、(P₂O₅) \approx 0.5%とし、(SiO₂)は実操業時に混入する可能性を考慮し、5%および12%の2水

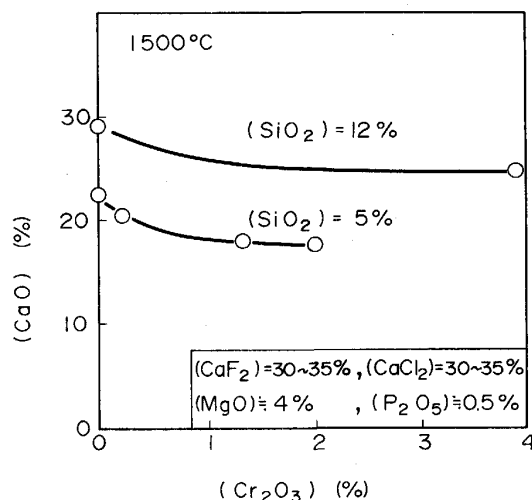


Fig. 10. Solubility of CaO in CaO-based flux.

準について行った。また、(Cr₂O₃)と(FeO)については、後述するFig. 13を参考に、モル比で1:1になる割合でレベルを変化させた。結果をFig. 10に示す。(Cr₂O₃)が増加すると飽和CaO濃度はやや低下する傾向が見られたが、(Cr₂O₃) \leq 4%ではその影響は小さかった。(SiO₂)=5%の場合、飽和CaO濃度は18~20%であり、(SiO₂)=12%でのそれは25~30%であった。すなわち、本スラグの場合、CaO 20~30%で $a_{CaO}=1$ となっていると考えられる。従って、Fig. 4の最適脱りんスラグでのCaOの活量はほぼ1と判断される。

4.2 脱りんへの[C]依存性

Fig. 6に示したように、本CaO系フラックスの場合、[C]が低くなるとスラグは硬化しやすくなり、脱りん率は顕著に低下した。この原因を明らかにするため、[C]低下時のりんの活量への影響および(Cr₂O₃)過大生成によるスラグ硬化の影響について整理した。

まず、[P]、[Cr]の活量に及ぼす[C]の影響について、相互作用助係数(学振値¹⁹)、 $e_P^C=0.126$ 、 $e_P^P=0.054$ 、 $e_{Cr}^C=-0.018$ 、 $e_{Cr}^{Cr}=-0.0003$ 、 $e_{Cr}^P=-0.033$ 、 $e_{Cr}^C=-0.114$ を用いて計算した結果をFig. 11に示す。[C]が低くなるにつれ a_P は低くなり、脱りんには不利な状態となることが明らかである。一方、 a_{Cr} は[C]が低くなると高くなる。従って、[C]が高い場合よりも低い場合の方が、[Cr]が酸化されやすくなると共に、[C]による還元が不利となることから、(Cr₂O₃)が増加しやすくなることがわかる。実際、Fig. 12に示すように、本るつば実験の場合、酸化剤添加量が同じであっても、[C]が低い場合ほど60min脱りん処理後の(Cr₂O₃)_fは増加した。

そこで、[C]が低下した場合の脱りんの悪化が、[C]

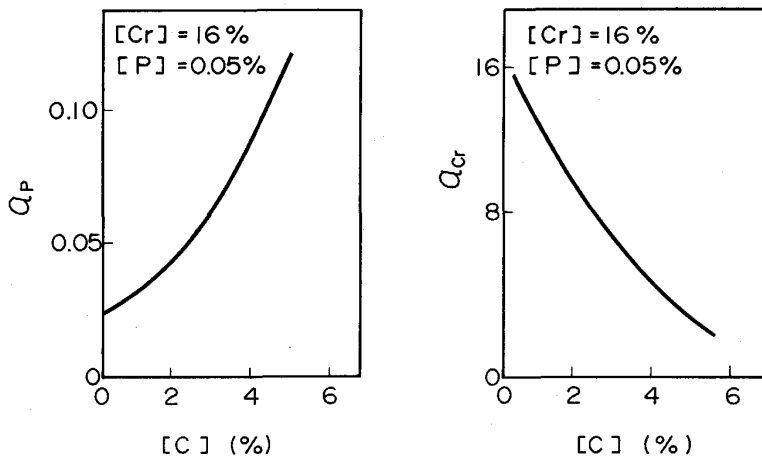


Fig. 11. Effect of carbon content on activity of phosphorus and that of chromium.

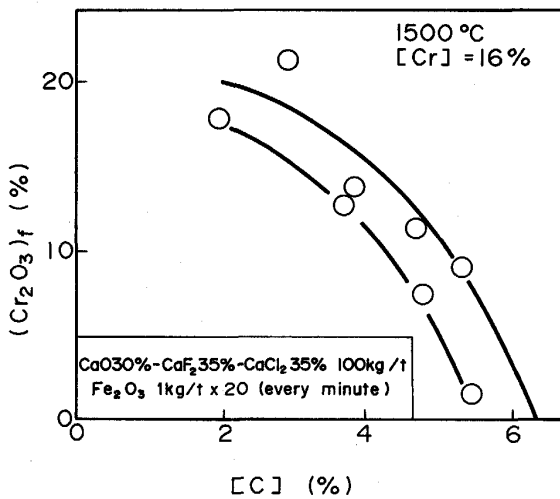


Fig. 12. Cr_2O_3 content in slag after dephosphorization treatment.

の相互作用による a_P の低下のみによるものか、 (Cr_2O_3) 濃度上昇によるスラグ硬化にも影響されているものかを知るために、 $[C]=3\%$ であっても、 $[C]=6\%$ のクロム溶鉄と同等の a_P , a_{Cr} となるように $[P]$, $[Cr]$ を調整し、比較実験を行った。結果を Table 3 に示す。クロム溶鉄を対象とした Heat 1 での脱りん率は 70% であった。一方、 $[C]=3\%$ の高クロム溶鉄を対象とした Heat 2 での脱りん率は 25% 程度であったが、Heat 1 と同じ a_P , a_{Cr} に調整した Heat 3 での脱りん率は 55% と向上した。しかしながら、この場合でも Heat 1 に比べ脱りん率が低かったが、その理由は、Heat 1 の場合に比べ Heat 3 の場合、 $[C]$ の還元能力が低下した分脱りん処理後 $(Cr_2O_3)_f$ が高くなってしまい、スラグが処理途中で硬化したためと考えられる。

以上より、 $[C]$ が低い場合、脱りん率が低くなる理由は、主として $[P]$ の活量係数の低下と判断されるが、 (Cr_2O_3) が上昇しスラグが硬化しやすくなり、反応速

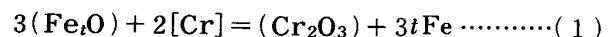
Table 3. Relation between a_P , a_{Cr} and degree of dephosphorization.

| | [C] | [P] (%) | [Cr] | a_P | a_{Cr} | Degree of dephosphorization (%) | $(Cr_2O_3)_f$ (%) |
|--------|-----|---------|------|-------|----------|---------------------------------|-------------------|
| Heat 1 | 6 | 0.05 | 16 | 0.15 | 3.3 | ≒70 | <2 |
| Heat 2 | 3 | 0.05 | 16 | 0.06 | 7.2 | ≒25 | ≒15 |
| Heat 3 | 3 | 0.08 | 8 | 0.14 | 3.6 | 55 | 12.1 |

度が低下したことも影響したものと考えられる。従って、本 CaO 系フラックスの場合、 $[C]:3\sim4\%$ と低い場合の脱りんを促進するためには、酸化剤の最適添加と AOD で得られるような強い攪拌が重要である。

4.3 脱りんスラグの最適酸化剤割合

一般に脱りんを促進するためには、スラグの酸化力は高い方が良い。しかしながら高クロム溶鉄の場合、酸化剤の過剰添加は、(1)式の反応により高融点の (Cr_2O_3) を増加させ、スラグが硬化してしまうので、かえって脱りん速度を低下させてしまう。



しかしながら、 (Fe_2O) そのものは、 (CaO) と低融点のカルシウムフェライトを作るので、(1)式の反応が進行するまでは CaO の滓化を促進する成分である。そこで、スラグが硬化しない範囲で高い酸化能力を持つスラグ組成を調査するために、脱りん実験後のスラグの融点を測定し、Fig. 13 に示すように、 $(T \cdot Fe)$ と (Cr_2O_3) との関係で整理した。なお、ここで示すスラグの融点とは、得られたスラグを粉砕し、ハンドプレスにより 3mm 角の立方体にしたものを、高温顕微鏡を用い Ar 雰囲気下で加熱し、高さが 1/2 になった時の温度をさす。

Fig. 13 からわかるように、 $(T \cdot Fe)$ が増加するにつれ (Cr_2O_3) も増加し、スラグの融点も高くなる傾向が見られた。そして (Cr_2O_3) が 8% を超えると、スラグの融点は脱りん処理温度よりも高くなった。また、同じ

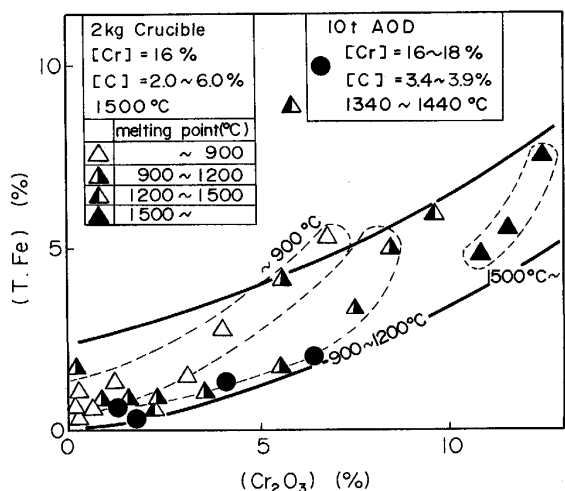
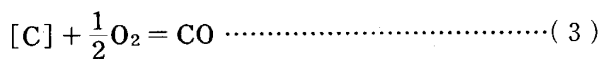
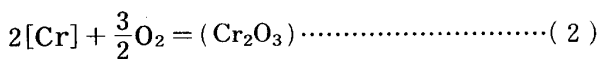


Fig. 13. Relation between (Cr_2O_3) and $(T \cdot Fe)$ and melting point of slag after dephosphorization treatment.

(Cr_2O_3) では、 $(T \cdot Fe)$ が高い場合の方が融点は低く、(1)式の反応が完了するまでの方がスラグの滓化の点では有利であることがわかる。Fig. 13 と Fig. 9 とを考えると、最適脱りんスラグ組成としては、 (Cr_2O_3) : 5~8%、 $(T \cdot Fe)$: 2~4% と考えられ、常に $(T \cdot Fe)$ を高めに保つため、 Fe_2O_3 は分投あるいは連続添加する方が良いと判断される。

4.4 脱りん処理時の酸素ポテンシャル

Fig. 12 に示したように、脱りん実験後のスラグ中の (Cr_2O_3) は、 $[C]$ が高い場合ほど低くなった。これは、酸素ポテンシャルは $[C]$ で決定されている可能性が高いことを意味するものと考えられる。そこで、このことを確認するために、 $1500^\circ C$ の高クロム溶鉄において、酸素ポテンシャルが、(2)(3)式のいずれの反応で決定されているか、平衡計算を行うと共に酸素センサーで測定した値と比較した。



用いた酸素センサーは、 MgO 安定化 ZrO_2 を固体電解質とし、 $Cr-Cr_2O_3$ を標準電極とするものであり、これを脱りんフラックスを添加する前の高クロム溶鉄に浸漬し、酸素ポテンシャルを測定した。結果を Fig. 14 にまとめて示す。Fig. 14 より、 $[C] \geq 2\%$ の高クロム溶鉄の場合、メタルの酸素ポテンシャルはほぼ(3)式によって決定されているものと考えられ、 P_{O_2} は $[C] : 2\sim 6\%$ で $10^{-15} \sim 10^{-13} atm$ であった。

次に、脱りんスラグの酸素ポテンシャルを、同じ酸

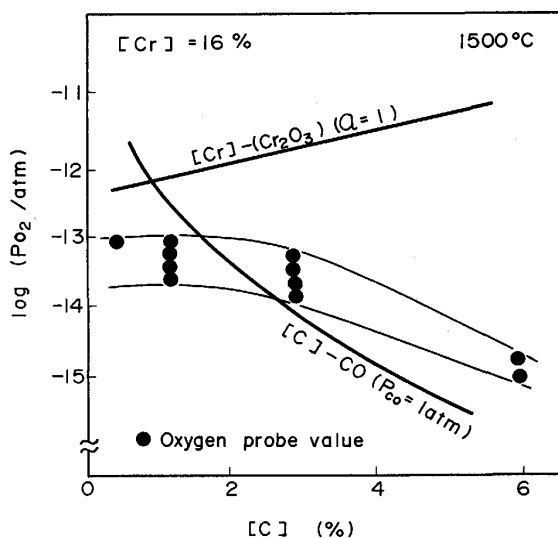


Fig. 14. P_{O_2} in equilibrium with $[C]$, $[Cr]$ by calculation.

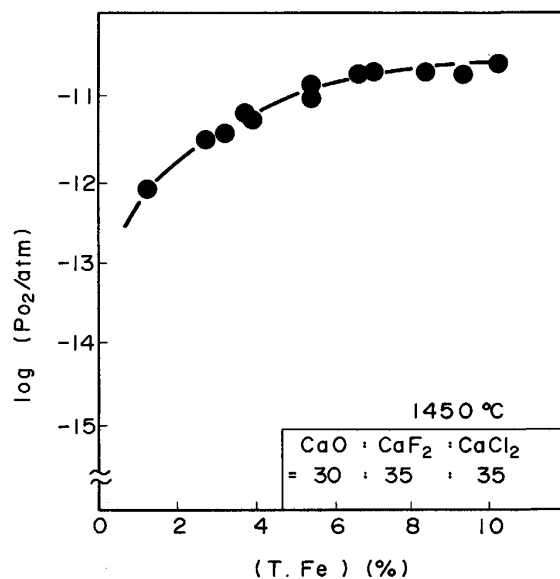


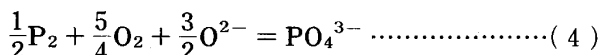
Fig. 15. Relation between $T \cdot Fe$ in slag and P_{O_2} measured by oxygen probe.

素センサーを用い、銀を媒体とする方法²⁰⁾で測定した。高周波炉を用い、 Ar 雰囲気下で、鉄るつば内で Ag 300g を溶解し、 $1450^\circ C$ に調整した後、 $CaO30\% - CaF_235\% - CaCl_235\%$ 50g を添加し、15~30 min ごとに Fe_2O_3 を加え、 Ag 中へ酸素センサーを浸漬してスラグの酸素ポテンシャルを測定した。得られた結果を Fig. 15 に示す。 $T \cdot Fe$ の増加と共にスラグの酸素ポテンシャルは高くなった。そして、 $T \cdot Fe : 1\sim 5\%$ の脱りんスラグの P_{O_2} は $10^{-12} \sim 10^{-11} atm$ と読みとれる。一方、前述のように、メタルの P_{O_2} は $10^{-15} \sim 10^{-13} atm$ であった。従って、スラグの P_{O_2} の方がメタルのそれより

100 倍程度高い値である。このように大きな差が見られたのは、本 CaO 系スラグの場合、硬化しやすいことから粘性が高く、(3)式の CO の生成反応が遅れたためと考えられる。このことは、Fig. 1 からわかるように、[C] の高い実験の場合、Fe₂O₃ 添加時は脱りんが進行したが、Fe₂O₃ 添加終了後スラグが [C] により還元され、復りんが進行したことからも傍証できる。

4.5 CaO 系スラグの脱りん能

C. WAGNER は(4)式の脱りん反応の場合のスラグのフォスフェイト・キャパシティー $C_{PO_4^{3-}}$ を(5)式で定義している²¹⁾。



$$C_{PO_4^{3-}} \equiv \frac{(\%PO_4^{3-})}{P_{P_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{5/4}} = K_4 a_{O^{2-}}^{-3/2} \cdot f_{PO_4^{3-}}^{-1} \dots\dots\dots(5)$$

さらに、りん分配比は(6)式で表すことができる。

$$\frac{(\%PO_4^{3-})}{\%P} = C_{PO_4^{3-}} \cdot f_P \cdot K_P^{-1} \cdot P_{O_2}^{5/4} \dots\dots\dots(6)$$

ここで、 K_4 は(4)式の平衡定数を、 K_P は $1/2 P_2 = P$ (%) の平衡定数をそれぞれ表し、 $a_{O^{2-}}$ は酸素イオンの活量、 $f_{PO_4^{3-}}$ はスラグ中 PO_4^{3-} の活量係数、 f_P はメタル中のりんの活量係数をそれぞれ表す。

(6)式を用い、Fig. 9 に示した (P)/[P] と Fig. 15 で得られた P_{O_2} とを用いて、本 CaO 系スラグの 1500°C でのフォスフェイト・キャパシティーを計算した結果、 $\log C_{PO_4^{3-}}$ で 20~21 という値が得られた。一方、著者らが同様の方法で求めた BaO-BaCl₂ 系スラグの 1450°C での $\log C_{PO_4^{3-}}$ は 22.3~22.7 であった¹¹⁾。このように、本 CaO 系フラックスのフォスフェイト・キャパシティーは BaO 系のそれに比べて小さい。従って、CaO 系フラックスの場合、脱りんを促進するためには、[C] を高くし a_P を大きくしてやることが重要である。

5. 結 言

高クロム溶鉄の安価な脱りん法として、CaO 系フラックスを用いる方法を開発した。

(1) CaO-CaF₂-CaCl₂ 系フラックス 100 kg/t を添加し、Fe₂O₃ を 20 kg/t 分投すれば、1500°C の炭素飽和溶鉄の場合、[Cr]=16% で脱りん率 70%、[Cr]=25% でも脱りん率 50% が得られた。

(2) 本 CaO 系フラックスの場合、溶鉄の [C] が低下するにつれ脱りん率は低下した。これは主として [C]

の相互作用による [P] の活量係数増大効果が小さくなったことによると判断されるが、[Cr] が酸化されやすくなり、スラグ中の (Cr₂O₃) が高くなってスラグが硬化し、反応速度が低下したことも影響したものと考えられる。しかしながら、強攪拌の AOD 実験では、CaO-CaF₂ 系フラックス 110 kg/t を用い、Fe₂O₃ を 10~15 kg/t 分投することにより、[C]=4% [Cr]=16% でも約 50% の脱りん率が得られた。

(3) 高い脱りん率を得るためには、(CaO):20~30%、CaO/SiO₂ ≥ 4 で、T·Fe:2~4% となるように酸化剤の添加量を制御することが重要である。このスラグの 1500°C でのフォスフェイト・キャパシティーは 10²⁰~10²¹ であった。

(4) 本フラックスによる 1500°C での脱りんは、メタルの酸素ポテンシャルよりもスラグの酸素ポテンシャルの方がはるかに高い状態で進行したものと考えられる。

文 献

- 1) 中村 泰, 阿部征三郎: 製鉄研究 (1976) 289, p. 11962
- 2) 川島節雄, 青山幸男, 福井 太, 井上章吾, 原田憲二: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 1386
- 3) 田岡啓造, 多田 睦, 山田純夫, 野村 寛, 大西正之, 馬場 一: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1863
- 4) 徳光直樹, 原島和海, 中村 泰: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 230
- 5) 片山裕之, 梶岡博幸, 稲富 実, 原島和海: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 1167
- 6) 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
- 7) 池田隆果, 多賀雅之, 松尾 亨: 鉄と鋼, **65** (1979), S 739
- 8) T. YAMAUCHI and S. MARUHASHI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **23** (1983), p. 752
- 9) 山内 隆, 長谷川守弘, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1795
- 10) 河原田美裕, 金子恭二郎, 佐野信雄: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 618
- 11) 松尾 亨, 亀川憲一, 阪根武良: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 454
- 12) Y. UMEDA, T. IKEDA, T. AOKI and T. MATSUO: The Ninth Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, ISIJ, Moscow (1983), p. 169
- 13) 碓井 務, 井上 茂, 山田健三, 菊地良輝, 河井良彦, 森 肇: 鉄と鋼, **72** (1986), A25
- 14) 星川郁生, 井上博文, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, **68** (1982), S972
- 15) 松尾 亨: 鉄と鋼, **72** (1986), S1003
- 16) 真屋敬一, 松尾 亨: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 220
- 17) 小玉 宏, 高砂幸徳, 松尾 亨, 真屋敬一: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 221
- 18) R. NACKEN: Zentr. Mineral. Geol. (1919), p. 553
- 19) 製鋼反応の推奨平衡値 (日本学術振興会編) (1984)
- 20) M. IWASE, E. ICHISE and N. YAMADA: Iss Trans., **4** (1984), p. 47
- 21) C. WAGNER: Metall. Trans., **68** (1975), p. 405