

© 1992 ISIJ

論 文

CaO-CaF₂ 系フラックスを用いた含クロム溶銑
の脱りんの最適フラックス組成と酸化条件

中 島 義 夫*・向 政 登*

Effects of Flux Composition and Oxidizing Conditions on Dephosphorization
of Chromium-containing Hot Metal by Using CaO-CaF₂-based Fluxes

Yoshio NAKAJIMA and Masato MUKAI

Synopsis :

Removal of phosphorous from chromium-containing hot metal by using CaO-CaF₂-based fluxes was investigated at 1480 ± 20°C. Experiments were carried out using a 300 kg induction furnace in which the fluxes were injected into the metal by using a gas mixture of O₂ + Ar. Experimental results showed that the optimum ratios of CaO/CaF₂ and O₂/(CaO + CaF₂) for dephosphorization were approximately 1/1 and 40 NI/kg, respectively. Under these conditions, about 50 per cent of phosphorous was removed by using 70 kg/ton of the flux from the metal containing ~6 mass% of carbon and 28~29 mass% of chromium. The contents of Cr₂O₃ of the slag after the treatment were as low as 1~2 mass%. When the ratio of O₂/(CaO + CaF₂) was increased to more than 40 NI/kg, the loss of chromium by oxidation was increased without any favorable effect on the degree of dephosphorization. In addition, when chromium contents are more than 17 mass%, the observed value of $L_P((\text{mass}\% \text{P})/[\text{mass}\% \text{P}])$ was good agreement with the calculated one on the assumption that the oxygen potential is determined by the reaction of CaO·Cr₂O₃ formation.

Key words : dephosphorization ; chromium ; hot metal ; injection ; lime ; fluorspur ; oxygen potential.

1. 緒 言

ステンレス鋼製造における溶解工程の省電力あるいは脱電力を目的として、コークスを熱源および還元剤としたスクラップの溶解法やクロム鉱石の溶融還元法が開発¹⁾、検討²⁾されている。しかし、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ほとんどすべてがメタル中に移行する。そのため、製品中のりん成分を規格値以下とするために、炭材銘柄や原料配合に制約を受けたり、あるいは脱りんそのものが必要となる場合がある¹⁾。そのため、安価な含クロム溶銑（あるいは粗溶鋼）の脱りん法の開発が望まれている。

しかし、これらクロムを含有する溶湯の酸化脱りんでは、クロムがりんの活量を低下させる、クロムの優先酸化のために酸素ポテンシャルを上げることができない、あるいは、生成する Cr₂O₃ によりスラグの流動性が低下する、などの理由により脱りんは一般に困難と言われている。そのため、強塩基性フラックスである Li₂CO₃ を含むフラックス系³⁾や BaO 系⁴⁾などが研究されてき

た。

一方、炭材を用いたスクラップの溶解や溶融還元法ではメタル中の炭素濃度は必然的に高くなる。このように炭素濃度が高い場合は CaO-CaF₂ 系でも十分脱りんできることが報告⁵⁾⁶⁾されている。しかし、その適正フラックス組成や酸化条件については十分検討されているとはいえない。そこで、本研究では CaO-CaF₂ 系フラックスを、O₂ 含有ガスとともに直接溶銑中に吹き込む手法により、本フラックス系の最適組成と酸化条件について検討を行った。その結果クロム濃度（以下、[%Cr]と記す。他の成分についても同様）が 30 mass% 程度までの高クロム溶銑に対しても効率よく脱りんが可能であること、また、この場合酸素ポテンシャルは CaO·Cr₂O₃ の生成反応により規定されていると考えられたので、以下に報告する。

2. 実 験 方 法

吹込み実験は、大気下において、Fig. 1 に示す装置を用いて行った。溶銑は、別に設置された 300 kg 高周

平成元年 10 月・平成 3 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 9 月 27 日受付 (Received Sep. 27, 1991)

* 日新製鋼(株)鉄鋼研究所 (Steel R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 11-1 Showa-cho Kure 737)

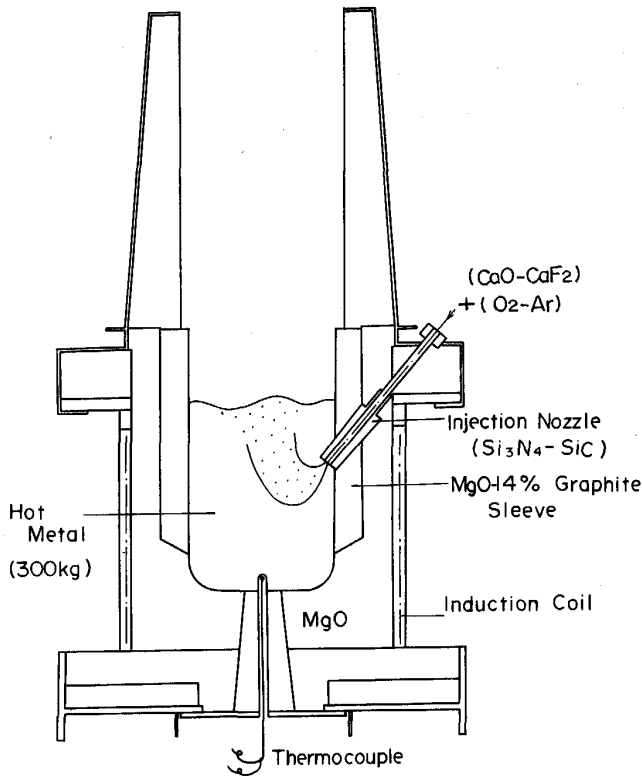


Fig. 1. Experimental apparatus for oxygen-flux injection.

波誘導溶解炉 (200 kW, 1 kHz) にて所定の温度と成分に調整した後、樋を介してこの実験炉に装入した。溶銑重量は 300 kg であり、浴深は 480 mm、炉内径は 360 mm である。フラックスと O₂ 含有ガスの吹込みは、内径 5 mm の Si₃N₄-SiC 系ノズルを用いて、湯面下 150 mm より、水平から下向き 50° の吹込み角度で行った。本実験炉は出力 400 kW (1 kHz) の高周波誘導コイルを装備しており、吹込み実験中 100~300 kW の高周波出力を印加することによって、実験温度を 1480±20°C に保持した。その際、炉底にとりつけた熱電対 (13% Rh-Pt/Pt) の指示をモニターとした。炉の内張耐火物として MgO-14 mass% C スリーブを用いた。

調査項目は以下の 3 点である。すなわち、[%Cr] を ~8, ~17 および ~28 mass% の 3 水準に変化させ、クロム濃度の影響を調査した。また、CaO-CaF₂ 系フラックスの生石灰と蛍石との重量比 (以下、CaO/CaF₂ 比と記す) を 7/3, 6/4, 5/5 および 4/6 と変化させることにより、適正 CaO/CaF₂ 比について調査した。さらに、O₂ 流量、粉体の吹込み速度をそれぞれ 10~175 NI/min, 1.3~1.7 kg/min と変化させ、フラックス 1 kg 当たりの O₂ 量 (以下、O₂/(CaO+CaF₂), NI/kg) を 5.9~138.2 NI/kg の範囲で変化させ、脱りに及ぼす酸化条

Table 1. Experimental conditions.

Metal weight	300 kg
Chemical compositions	[%Cr]=~28, [%C]=~6.0 [%Cr]=~17, [%C]=~5.5 [%Cr]=~8, [%C]=~5.0 [%P]=[%S]=~0.040, [%Si]≤0.06
Flux	CaO-CaF ₂ CaO/CaF ₂ : 7/3, 6/4, 5/5, 4/6
Injection feed rates	Flux: 1.3~1.7 kg/min O ₂ : 10~175 NI/min Ar: 50~100 NI/min
Temperature	1480±20°C

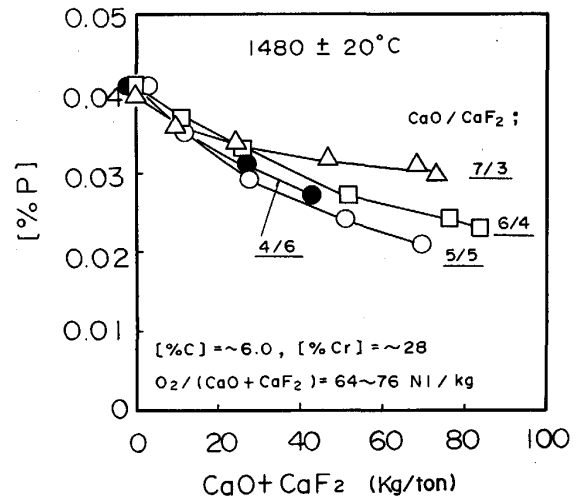


Fig. 2. Effect of CaO/CaF₂ ratios on dephosphorization.

件の影響について調査した。吹込み時間は 9~17 min であり、O₂/Ar (体積比) は 2/1 である。ただし、O₂ 流量が、60 NI/min 以下の場合、吹込み時のノズル閉塞を防止するため、(O₂+Ar) を 110~160 NI/min とした。なお、実験時のハンドリング温度を確保するために [%C] を、[%Cr]=~28 mass% の場合は ~6.0 mass%、[%Cr]=~17 mass% の場合は ~5.5 mass%、[%Cr]=~8 mass% の場合は ~5.0 mass% とした。また、[%Si] は 0.06 mass% 以下とした。以上の実験条件をまとめて Table 1 に示した。なお、実験に用いた蛍石は精製品であり CaF₂ 濃度は 98.6 mass%、不純物である SiO₂ 濃度は 0.56 mass% である。生石灰は通常の工業用生石灰粉を用いた。

3. 実験結果

3.1 CaO/CaF₂ 比の影響

CaO/CaF₂ 比を 7/3 から 4/6 まで変化させた場合の脱りん挙動を Fig. 2 に示す。Fig. 2 は、[%Cr] を ~28 mass%、[%C] を ~6.0 mass% とし、また、O₂/(CaO

+CaF₂)比を 64~76 NI/min の範囲とほぼ一定の酸化条件とした場合の結果である。CaO/CaF₂ 比が 7/3, 6/4, 5/5 と CaF₂ の含有量が増加するに従い脱りん挙動は向上したが、同比が 4/6 となるとそれ以上の向上は認められなかった。すなわち、CaO/CaF₂=5/5 の場合に最も優れた脱りん挙動を示した。このとき、フラックス (CaO+CaF₂)原単位 69.5 kg/t で [%P] は 0.041 mass% から 0.021 mass% まで低下し、脱りん率は約 49% であった。

3.2 酸化条件

O₂/(CaO+CaF₂)比を 5.9 から 138.2 NI/kg まで変化した場合の脱りん挙動を Fig. 3 に示す。Fig. 3 は、CaO/CaF₂=5/5, [%Cr]=28~29 mass%, [%C]=~6.0 mass% の場合である。O₂/(CaO+CaF₂)=5.9 NI/kg の場合、脱りんはあまり進行しなかったが、同比が 35.9 NI/kg まで増加すると良好な脱りんが進行した。しかし、さらに O₂/(CaO+CaF₂) 比を増加させ 138.2 NI/kg としても脱りん率は向上しなかった。すなわち、含クロム溶銜の脱りんに対し、最適の酸化条件が存在することがわかった。この様子を Fig. 4 に示した。Fig. 4 には、O₂/(CaO+CaF₂) 比と脱りん率との関係を、スラグ中の (%Cr₂O₃) と共に示す。O₂/(CaO+CaF₂)=~40 NI/kg で最も高い脱りん率 (51%, CaO+CaF₂=70 kg/t) を示し、また、このときのスラグ中 (%Cr₂O₃) は約 1~2 mass% と小さな値であった。また、O₂/(CaO+CaF₂) 比をこれ以上増加させても脱りん率はむしろ低下し、(%Cr₂O₃) が増加するのみとなった。この脱りん率の低下は、後述するごとく、O₂/(CaO+CaF₂) 比を増加させたことにより脱炭が進行し P の活量を低

下させたためであり、(%Cr₂O₃) の増加によりスラグの流動性が低下したためではないと考えられた。本実験では耐火物保護の観点から CaO 飽和の固相を含むスラグ系で効率良く脱りんすることを考えており、CaO/CaF₂≥5/5 の場合いずれもスラグの流動性は悪い状況であった。

3.3 [%Cr] の影響

[%Cr] を 8.1, 17.6, 28.4 mass% と変化させた場合の各ヒートでの脱りん挙動を Fig. 5 に示す。Fig. 5

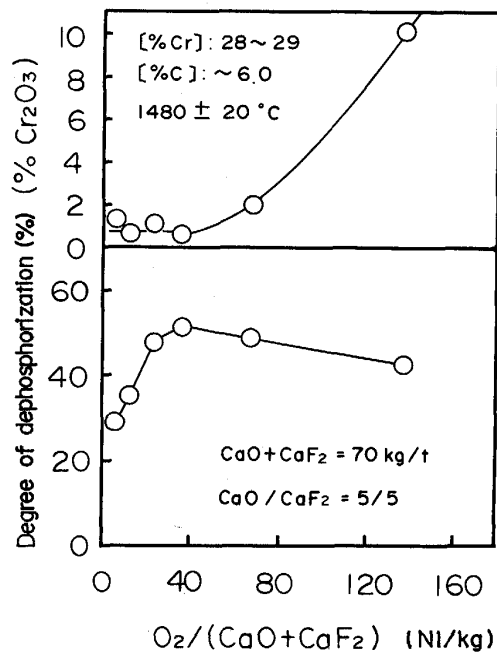


Fig. 4. Degree of dephosphorization and Cr₂O₃ contents (mass%) of the slag as a function of the O₂/(CaO+CaF₂) ratio.

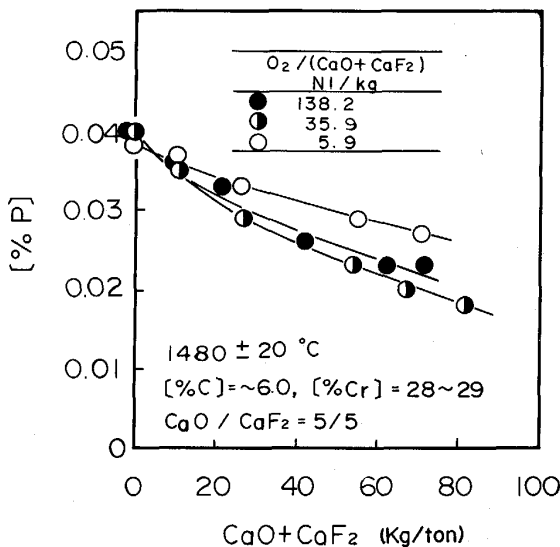


Fig. 3. Effect of O₂/(CaO+CaF₂) ratios on dephosphorization.

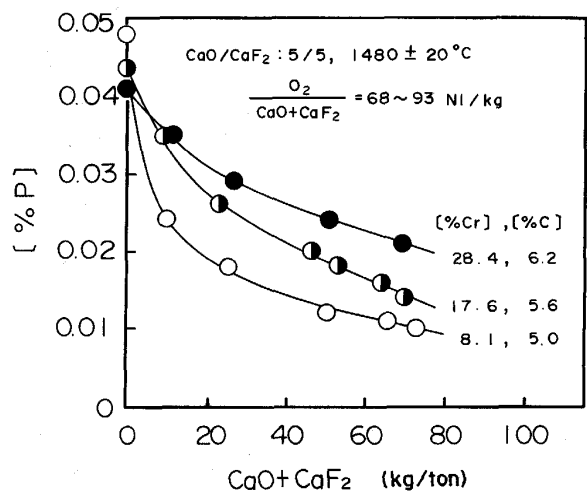


Fig. 5. Changes in phosphorous contents with (CaO+CaF₂) consumptions at different chromium and carbon content levels.

は CaO/CaF₂=5/5 とし, また, O₂/(CaO+CaF₂)=68~93 NI/kg とほぼ一定の酸化条件とした場合である. [%Cr] の低下に伴い脱りんは良く進行し, (CaO+CaF₂)=70 kg/t における脱りん率は, [%Cr]=28.4 mass% のとき 48.8%, [%Cr]=17.6 mass% のとき 68.2%, および [%Cr]=8.1 mass% のとき 79.2% であった.

4. 考 察

4.1 CaO-CaF₂系フラックスの最適配合比

Fig. 6 に CaO-CaF₂-Cr₂O₃ 系の 1500°C における等温断面図⁷⁾を示す. また, 同図には CaO/CaF₂ 比を変化させて行った本実験 ([%Cr]=28~29 mass%) の処理後スラグ組成をあわせて示した. なお, 処理後スラグの (%CaO)+(CaF₂)+(Cr₂O₃) は 93 mass% 以上であったので, この合計を 100% として図中に示した.

さて, Fig. 6 において領域 C は CaO(s), CaO·Cr₂O₃(s) および a 点で表される組成の液相 (以下液相 (a) と記す) の 3 相共存域であり, a_{Cr₂O₃}=一定, a_{CaO}=a_{CaO·Cr₂O₃}=1 の領域である. また, この場合, (3) 式より 1500°C における a_{Cr₂O₃} は 0.01 と計算される.

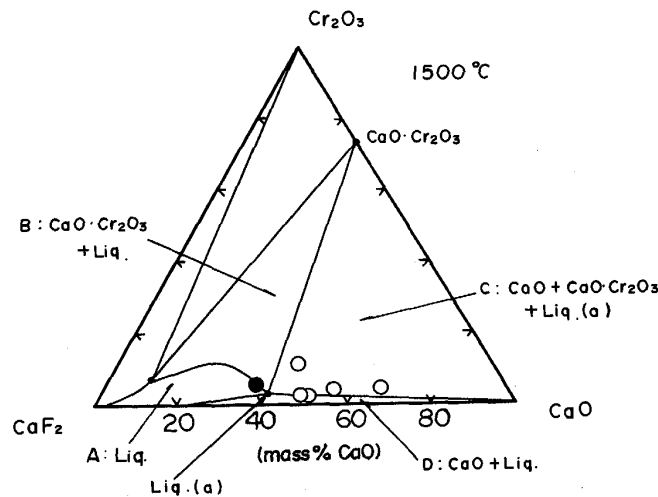
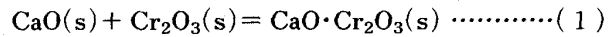


Fig. 6. Iso-thermal sections of the phase diagram of the system CaO-CaF₂-Cr₂O₃ at 1500°C⁷⁾. Plots show the slag compositions in this study.



$$\Delta G^\circ_{(1)} = -240000 + 97T \text{ (J/mol)}^{(8)} \dots\dots\dots (2)$$

$$\log a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = -12536/T + 5.07 = 0.01 \text{ (1500}^\circ\text{C)} \dots\dots\dots (3)$$

$$(a_{\text{CaO}} = a_{\text{CaO}} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 = 1)$$

すなわち, CaO 飽和の領域 C における酸素ポテンシャル (以下, P_{O₂} と記す) は [%Cr] によって決まる一定値をとる. 領域 B は a_{Cr₂O₃} が CaF₂ の濃度を増加させることにより 0.01 から 1 まで変化し P_{O₂} が高くなる領域である. しかし, その高い P_{O₂} を得るには本スラグ系の Cr₂O₃ の溶解度が比較的大きいことから, (%Cr₂O₃) を高くしなければならない. MOHANTY ら⁹⁾の測定によれば, 64 mass% CaF₂-25 mass% CaO-10.9 mass% Cr₂O₃ の組成で a_{Cr₂O₃}=0.05 (1500°C) である. また, この領域では CaO 飽和から離れスラグの脱りん能 (フォスフェイトキャパシティ, 以下 C_{PO₄³⁻} と記す) は低下するものと考えられる. なお, C_{PO₄³⁻} は C. WAGNER¹⁰⁾ により (5) 式で定義される値である.

$$1/2P_2 + 5/4O_2 + 3/2O^{2-} = PO_4^{3-} \dots\dots\dots (4)$$

$$C_{PO_4^{3-}} = (\%PO_4^{3-}) / (P_{P_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{5/4}) \dots\dots\dots (5)$$

$$= K_{PO_4^{3-}} \cdot a_{O^{2-}3/2} / f_{PO_4^{3-}} \dots\dots\dots (6)$$

ここで,

P_{P₂}: 気相中の P₂ ガスの分圧 (atm)

P_{O₂}: 気相中の O₂ ガスの分圧 (atm)

a_{O²⁻}: スラグ中 O²⁻ の活量

f_{PO₄³⁻}: スラグ中 PO₄³⁻ の活量係数

K_{PO₄³⁻}: (4) 式の平衡定数

また, 領域 A は, スラグの a_{CaO} および a_{Cr₂O₃} が低く C_{PO₄³⁻} および P_{O₂} の両面で不利になるので脱りんには適当でないと考えられる. しかし, Table 2 に示した従来の研究例をみると, いずれも融剤 (CaF₂, NaF, BaCl₂) の配合が高く, CaO-CaF₂ 系ではこの領域 A で行われていたと考えられる. (たとえば, 23 mass% CaO-68 mass% CaF₂-9 mass% Cr₂O₃⁵⁾). これは, 従来の研究例がいずれも湯面添加法であるため液体スラグとなる組成が選択されたためと考えられる.

さて, Fig. 7 には本実験で得られた領域 C での脱りん

Table 2. Typical fluxes for dephosphorization of hot metal containing chromium.

Researchers	Ref. No.	Chemical compositions	[C]	[Cr]	Consumptions	Degree of dephosphorization (%)
		mass%			kg/t	
This study		50% CaO-50% CaF ₂ -(+ O ₂)	~6	29	70	49
YAMAUCHI <i>et al.</i>	3)	10% Li ₂ CO ₃ -14% CaO-47% CaF ₂ -29% FeO	~6	25	70	27
USUI <i>et al.</i>	5)	23% CaO-68% CaF ₂ -9% Cr ₂ O ₃	~6	20	100	~70
USUI <i>et al.</i>	5)	38% CaO-57% NaF-5% Cr ₂ O ₃	~6	25	100	~70
MATSUO <i>et al.</i>	4)	46% BaCO ₃ -54% BaCl ₂	~2	25	110	~55

ん率と Fig. 6 の等温断面図より読み取った液相 (a) の割合 (%) との関係を示す. 領域 C において液相 (a) の割合にほぼ比例して脱りん率が増加している. すなわち, (a) 点に近づくほど脱りん率が向上していることがわかる. また, Fig. 8 にはこの様子をスラグ中の (%CaF₂) とりん分配比 L_P ((%P)/[%P]) との関係で示した. 領域 C (図中○印) では (%CaF₂) が増加するほど (スラグ組成が a 点に近づくほど) L_P は増加し, 後述する L_P の計算値 (L_{P,cal}) に近づく結果となった. また, 領域 B に入ると (図中●印) L_P は低下した. す

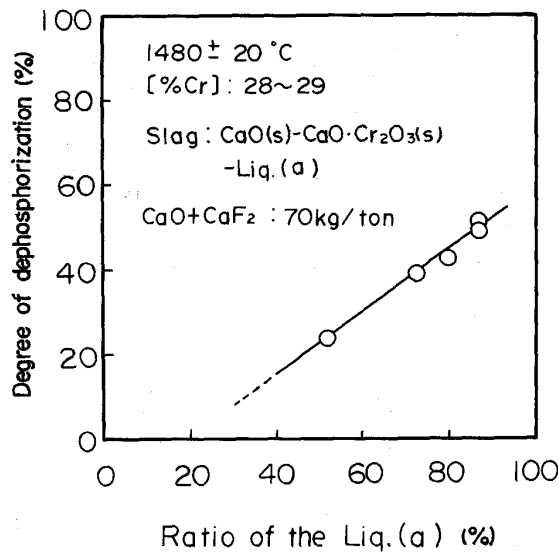


Fig. 7. Relationship between degree of dephosphorization and weight proportion of the liq. (a) of slag in Region C. (Region C: see Fig. 6)

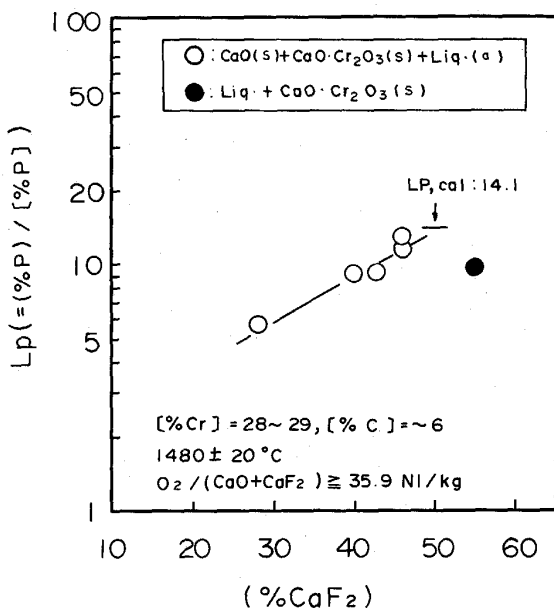
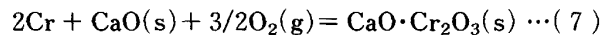


Fig. 8. Relationship between (%CaF₂) in slag and (%P)/[%P] ratios.

なわち, 脱りんには CaO 飽和である a 点に近い領域 C が有利であるといえる. この場合スラグは CaO (s) および CaO·Cr₂O₃(s) の固相を含むためスラグの流動性が低下するのが観察されたが, 本研究では, フラックスを O₂ 含有ガスと共に直接溶銑中に吹き込んでいたため, スラグを完全液相としなくても効率良い脱りんが行えたものと考えられる. また, 既に述べたごとくこの時のスラグ中の (%Cr₂O₃) は 1~2 mass% であり Cr₂O₃ の活量が小さくても (a_{Cr₂O₃}=0.01) CaO·Cr₂O₃ の生成が少なくクロムの酸化ロスを 0.05~0.10 mass% 程度におさえることができた.

4.2 酸素ポテンシャル

Fig. 4 で述べたごとく酸化条件については最適値が存在し, それ以上酸化力を増加させても脱りん率は増加しなかった. このことは, Fig. 6 の領域 C で含クロム溶銑を酸化脱りんした場合, 脱りんの酸素ポテンシャルは(7)式で与えられる CaO·Cr₂O₃ の生成反応により決定されている可能性がある. しかし, この点に関して瀧口⁸⁾らは, CaO-CaF₂ 系フラックスを 1300°C における含クロム溶銑の脱りに適用した場合 P_{O₂} が(7)式により規定されるため脱りんはむしろ期待できないとしている. そこで, 以下この点について検討した.

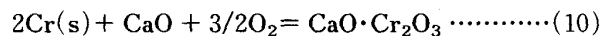


$$\Delta G^\circ_{(7)} = -1388400 + 437.72T \text{ (J/mol)} \dots (8)$$

$$\log P_{O_2} = 2/3[(\Delta G^\circ_{(10)} - 2\Delta G^\circ_{(12)}) / (19.144T) - 2 \log a_{Cr}]$$

$$(a_{CaO} = a_{CaO \cdot Cr_2O_3} = 1) \dots (9)$$

ただし,



$$\Delta G^\circ_{(10)} = -1350000 + 344T \text{ (J/mol)}^{(8)} \dots (11)$$



$$\Delta G^\circ_{(12)} = 19200 - 46.86T \text{ (J/mol)}^{(11)} \dots (13)$$

$$\log a_{Cr} = \log f_{Cr} + \log [\%Cr] \dots (14)$$

$$\log f_{Cr} = e_{Cr}^C [\%C] + e_{Cr}^{Cr} [\%Cr] \dots (15)$$

$$e_{Cr}^C = -0.120^{(12)}, e_{Cr}^{Cr} = -0.0003^{(11)} \text{ (1500°C)}$$

ここで, a_{Cr} は無限希薄溶液を基準とした Cr の活量であり, f_{Cr} は Cr の活量係数, e_{Cr}^C は 1 次の相互作用助成係数である. e_{Cr}^C, e_{Cr}^{Cr} の値は学振の推奨値¹³⁾を正則溶液近似で 1500°C に外挿した値である. (以下, 他元素についても同様) また, りん分配比 L_P ((%P)/[%P]) は(5)式を変形することにより, スラグの C_{PO₄³⁻} および P_{O₂} を用いて(16)式で表される.

$$\log L_P = -0.486 + \log C_{PO_4^{3-}} + \Delta G^\circ_{(18)} / (19.144T) + \log f_P + 5/4 \log P_{O_2} \dots (16)$$

ここで,

$$0.486 = \log[(\%PO_4^{3-})/(\%P)] \dots\dots\dots(17)$$

$$1/2P_2 = \underline{P} \dots\dots\dots(18)$$

$$\Delta G^\circ_{(18)} = -157700 + 5.4T \text{ (J/mol)}^{14)} \dots\dots\dots(19)$$

$$\log f_P = e_P^C[\%C] + e_P^{Cr}[\%Cr] \dots\dots\dots(20)$$

$$e_P^C = 0.133^{15)}, e_P^{Cr} = -0.019^{16)} \text{ (1500}^\circ\text{C)}$$

さて、液相(a)で表されるスラグの計算による L_P (以下、 $L_{P,cal.}$) を以下のように求めた。液相(a)は Cr_2O_3 を2%程度を含むCaO飽和のCaO-CaF₂系スラグであるが、その $C_{PO_4^{3-}}$ は1500°CでのCaO飽和CaO-CaF₂系スラグのそれに等しいとして $10^{22.17}$ とした。また、(9)式より P_{O_2} は $[\%Cr]=29.06 \text{ mass\%}$, $[\%C]=6.02 \text{ mass\%}$ (Heat No. 31, このヒートが液相(a)に最も近い)として $10^{-13.0} \text{ atm}$ と計算される。これらの値を(16)式に代入し、 $L_{P,cal.}=14.1$ を得た。一方、このときの実測の L_P (以下、 $L_{P,obs.}$) は13.3であり、この場合の液相(a)の割合が約92%であることを考えると $(13.3/0.92=14.5)$, 実測値と計算値は非常によく一致した。ここで、脱りんはCaO(s), CaO·Cr₂O₃(s)の固相では進行せず、液相(a)で進行するとした。

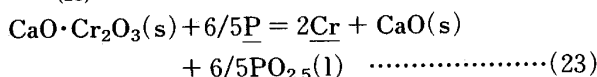
以上述べたごとく $[\%Cr]=\sim 29 \text{ mass\%}$, $[\%C]=\sim 6 \text{ mass\%}$ を含む含クロム溶銑の脱りんは、 P_{O_2} が(9)式で与えられるCaO·Cr₂O₃の生成反応により決定されるとして実験結果をよく説明できた。(以下、この P_{O_2} を $P_{O_2}(\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3)$ と記す)

一方、瀧口ら⁸⁾の実験条件(1300°C, $[\%Cr]=16 \text{ mass\%}$, $[\%C]=5.2 \text{ mass\%}$, $C_{PO_4^{3-}}=10^{25.7}$ ¹⁸⁾)から L_P を(16)式より求めると $L_P=3.22$ であり、彼らの実験値 ($L_P=1.91$) に近い値となった。すなわち、この場合脱りんは期待できない。これは1300°Cと低温であるため(9)式で決定される P_{O_2} が $7.13 \times 10^{-17} \text{ atm}$ と低いと計算された。すなわち、CaO-CaF₂系フラックスでの含クロム溶銑の脱りんの場合、温度を上昇させることによる $C_{PO_4^{3-}}$ の低下よりも、 $P_{O_2}(\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3)$ の増加の寄与の方が大きいため、高温の方が脱りんに有利となったと考えられる。

また、このように(7)式反応で P_{O_2} が規制されて脱りんが進行する場合、平衡論的には脱りん反応は(23)式のように書ける。



$$\Delta G^\circ_{(21)} = -767241 + 253.1T \text{ (J)}^{19)} \dots\dots\dots(22)$$



$$\Delta G^\circ_{(23)} = 656950 - 140.4T \text{ (J)} \dots\dots\dots(24)$$

(23)式反応は吸熱反応であり、高温ほど脱りんに有利であることがわかる。

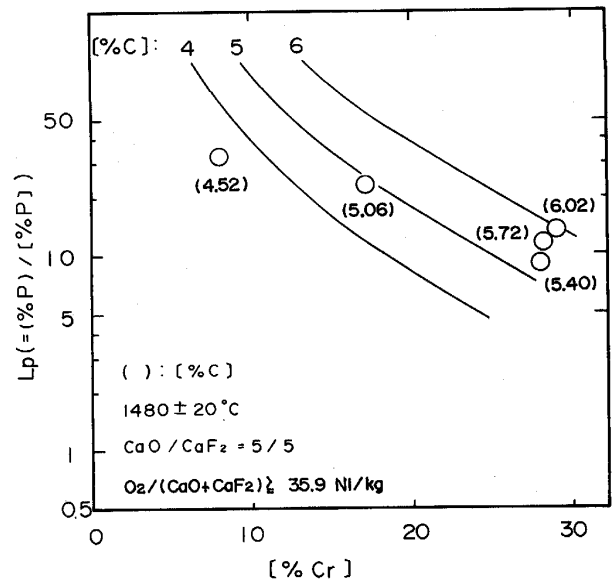


Fig. 9. ($\%P$)/ $[\%P]$ ratios as a function of chromium contents. The lines show calculated values when the oxygen potential is determined by the formation reaction of $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$.

4.3 クロム濃度の影響と脱硫挙動

本実験で得られた $[\%Cr]$ と L_P との関係を図9に示す。図中の実線は P_{O_2} が $P_{O_2}(\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3)$ であるとして、 L_P を(16)式より求めた結果である。図中の添え字は処理後の $[\%C]$ を示す。また、Fig. 10にはこのようにして求めた $L_{P,cal.}$ と実測値 ($L_{P,obs.}$) の比較を示す。また、この $L_{P,obs.}$ を与える P_{O_2} (以下、 $P_{O_2}(L_{P,obs.})$) と $P_{O_2}(\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3)$ との比較を図11に示す。Fig. 10より、 $[\%Cr]$ が29~28 mass% および~17 mass% の場合 L_P の実測値と計算値は非常に一致をみた。また、Fig. 4で $O_2/(\text{CaO} + \text{CaF}_2)$ が40 NI/kgより大きい場合脱りん率が低下したことを述べたが、このときの脱炭量(処理後 $[\%C]$)を考慮して計算すると実測値と計算値は良く一致し ($[\%Cr]$: 28~29 mass% の三つのプロット)、このときの脱りん率の低下は $[\%C]$ の低下によるものであることがわかる。しかし、~8 mass% と $[\%Cr]$ が低下すると実測値は計算値よりも低い結果となった。この理由として、Fig. 11に示したごとく、 $[\%Cr] \geq 17 \text{ mass\%}$ の場合は $P_{O_2}(L_{P,obs.})$ と $P_{O_2}(\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3)$ は良い一致をみたが、 $[\%Cr]=\sim 8 \text{ mass\%}$ の場合 P_{O_2} が $P_{O_2}(\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3)$ まで増加しなかったためと考えられた。溶銑中の P_{O_2} は(27)式で与えられる炭素飽和での値 ($P_{O_2}=1.99 \times 10^{-16} \text{ atm}$, 1500°C) に近いものと考えられる。 $P_{O_2}(\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3)$ とは約3オーダーほど小さい。このように P_{O_2} 差の大きい2相が接触した場合の界面の P_{O_2} がど

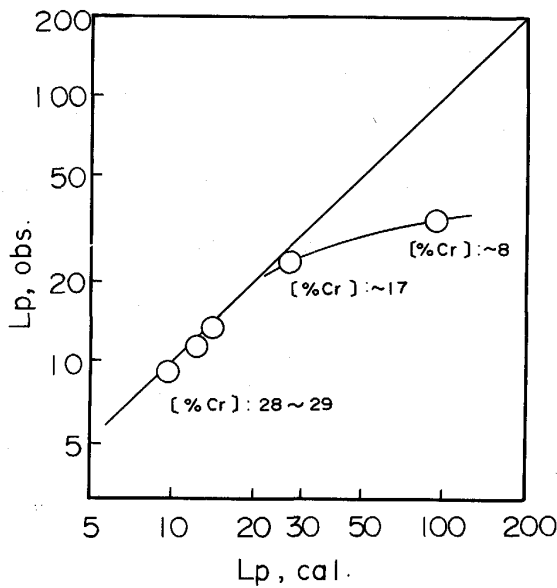


Fig. 10. Comparison between observed and calculated values of $(\%P)/[\%P]$.

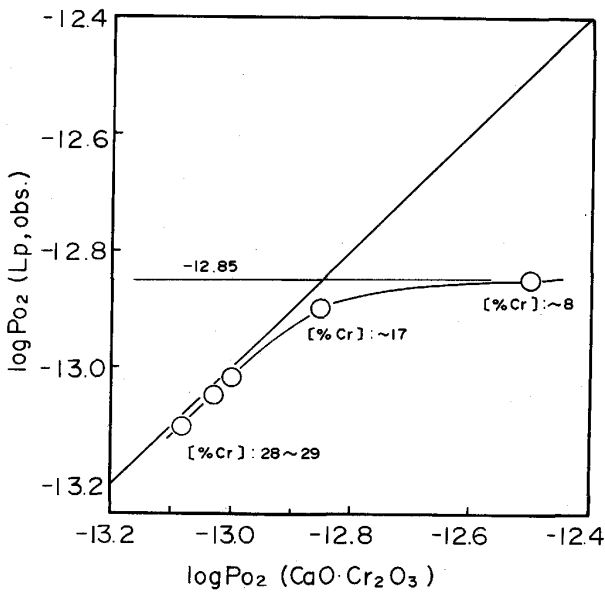
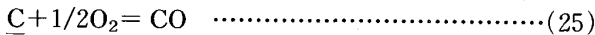


Fig. 11. Comparison between oxygen potential determined by the formation reaction of $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($P_{\text{O}_2}(\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3)$) and that calculated by observed $L_P(P_{\text{O}_2}(L_{P,\text{obs.}}))$.

ここまで増加するかは処理法によって異なると考えられるが、本実験条件の場合はスラグ/メタル界面の P_{O_2} は $\log P_{\text{O}_2} = -12.85$ ($P_{\text{O}_2} = 1.41 \times 10^{-13}$ atm) 程度が限度のようである。



$$\Delta G_{(25)}^\circ = -114400 - 85.77T \text{ (J/mol)}^{20)} \quad \dots\dots(26)$$

$$\log P_{\text{O}_2} = 2\Delta G_{(25)}^\circ / (19.144T) \quad \dots\dots\dots(27)$$

Fig. 12(a), (b) には、本実験で得られた脱硫挙動を

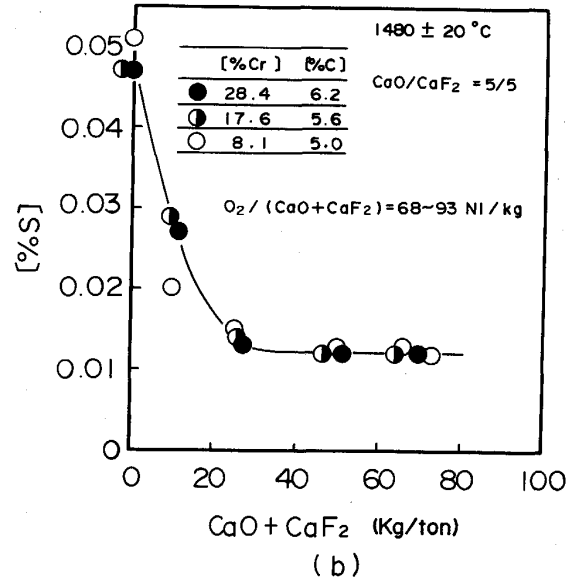
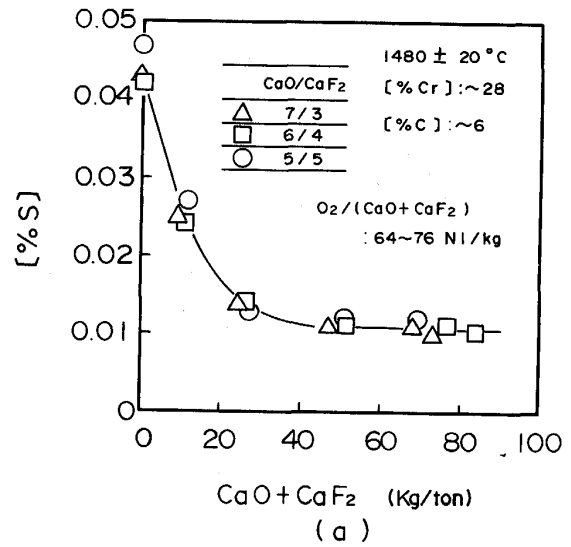


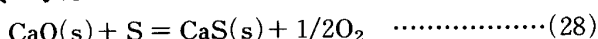
Fig. 12. Changes in sulfur contents with $(\text{CaO} + \text{CaF}_2)$ consumptions for the different (a) CaO/CaF_2 ratios and (b) chromium and carbon contents.

示す。Fig. 12(a) は $[\% \text{Cr}] = \sim 28$ mass% で CaO/CaF_2 比を変化させたときの脱硫挙動を、また、Fig. 12(b) は $\text{CaO}/\text{CaF}_2 = 5/5$ と一定で $[\% \text{Cr}]$ を変化させたときの脱硫挙動を、それぞれ示した。なお、 $\text{O}_2/(\text{CaO} + \text{CaF}_2)$ 比は 35.9 NI/kg 以上であり、またいずれも CaO 飽和領域である。Fig. 12より、いずれも非常によく似た脱硫挙動を示し、 $(\text{CaO} + \text{CaF}_2)$ を 30 kg/t 程度吹き込んだところで脱硫反応は停滞し、 $[\% \text{S}]$ は $0.010 \sim 0.012 \text{ mass\%}$ までしか低下しなかった。すなわち、脱硫限界が存在した。このような特徴的な脱硫挙動が $P_{\text{O}_2}(L_{P,\text{obs.}})$ によって説明されるかどうか次に検討した。脱硫反応を(28)式で表すと、到達 $[\% \text{S}]$ は、 P_{O_2} 、ス

Table 3. P_{O_2} and [%S] in the typical heats in this study.

No.	[%Cr]	[%C]	[%S]	P_{O_2}		[%S] _{cal.}	
				$\log P_{O_2}(L_{P, obs.})$	$\log P_{O_2}(CaO \cdot Cr_2O_3)$	$\log P_{O_2}(L_{P, obs.})$	$\log P_{O_2}(CaO \cdot Cr_2O_3)$
5	28.2	5.72	0.012	-13.051	-13.028	Base	Base
8	28.1	5.40	0.011	-13.097	-13.077	0.0123	0.0123
31	29.1	6.02	0.012	-13.017	-12.997	0.0119	0.0118
11	17.1	5.06	0.012	-12.897	-12.850	0.0122	0.0125
12	8.1	4.52	0.012	-12.851	-12.504	0.0113	0.0164

ラグ中 CaS の活量 (a_{CaS}) および浴の成分を用いて(30)式で与えられる.



$$\Delta G^\circ_{(24)} = 226195 - 25.84T^{(20)(21)} \text{ (J/mol)} \quad \dots\dots(29)$$

$$\log[\%S] = 5.314 + 1/2 \log P_{O_2} + \log a_{CaS} - \log f_S \quad \dots\dots\dots(30)$$

$$\log f_S = 0.114[\%C] - 0.013[\%Cr] \quad \dots\dots\dots(31)$$

$$(a_{CaO} = 1, e_S^C = 0.114^{(22)}, e_S^{Cr} = -0.0131^{(23)}, 1500^\circ C)$$

異なる2ヒート (I, II) 間で a_{CaS} と温度が等しいとした場合, 脱硫限界は, (30)式を用いて, P_{O_2} と f_S (\underline{S} の活量係数) の関数として(32)式で与えられる.

$$[\%S](II) = f_S(I)/f_S(II) \cdot (P_{O_2}(II)/P_{O_2}(I))^{1/2} \cdot [\%S](I) \quad \dots\dots\dots(32)$$

Table 3 に, Heat No. 5 を基準 (I) にした場合の各ヒートでの脱硫限界を, $\log P_{O_2}(L_{P, obs.})$ および $\log P_{O_2}(CaO \cdot Cr_2O_3)$ を用いて求め, それぞれ示した. 実測と計算の [%S] は, P_{O_2} を $P_{O_2}(L_{P, obs.})$ とした場合によく一致した. すなわち, $P_{O_2}(L_{P, obs.})$ は脱硫挙動もよく説明でき, 実際の反応を決める P_{O_2} であったと考えられる.

5. 結 言

300 kg の含クロム溶銑 ([%Cr] \leq 29 mass%) を対象に, CaO-CaF₂ 系フラックスを O₂ 富化ガスとともにインジェクションする手法により, 脱りんのための最適酸化条件, CaO/CaF₂ 比について検討し, 以下の結果を得た.

(1) CaO 飽和で, できるだけ液相の多いフラックス系が脱りに適している. すなわち, CaO/CaF₂ 比で 5/5 近傍がよい. この時, フラックス原単位 70 kg/t において約 50% の脱りん率 ([%Cr] = 28~29 mass%) が得られた.

(2) 最適酸化条件は O₂/(CaO+CaF₂) 比で 40 NI/kg 程度がよい. この時, スラグ中の Cr₂O₃ 濃度は 1~2 mass% であり, クロムの酸化ロスを 0.05~0.1 mass%

([%Cr] = 28~29 mass%) にとどめることができた.

(3) [%Cr] \geq 17 mass% の高クロム域では, 酸素ポテンシャルは CaO·Cr₂O₃ の生成反応により規定されているとして実験結果をよく説明できた.

文 献

- 1) 馬田 一, 田岡啓造, 山田純夫, 石塚晴彦, 民田彰輝, 田多 陸, 野村 寛, 越川隆雄: 材料とプロセス, 1 (1988), p. 135, p. 1081
- 2) 田中勝博, 下茂文秋, 河野正人, 丸橋茂昭: 材料とプロセス, 1 (1988), p. 1082, 2 (1989), p. 157
- 3) 山内 隆, 長谷川守弘, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, 67 (1981), S188, 68 (1982), S291
- 4) 松尾 亨, 亀川憲一, 坂根武良: 鉄と鋼, 75 (1989), p. 454
- 5) 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
- 6) 松尾 亨: 鉄と鋼, 72 (1986), S1003
- 7) 岩瀬正則: 第 122~123 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1988), p. 87
- 8) 瀧口新市, 佐野信雄: 鉄と鋼, 74 (1988), p. 809
- 9) A. K. MOHANTY and D. A. R. KAY: Metall. Trans. B, 6 (1975), p. 159
- 10) C. WAGNER: Metall. Trans. B, 6 (1975), p. 405
- 11) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Metal Sci., 8 (1974), p. 298
- 12) Y. NAKAMURA, T. OHNO and K. SEGAWA: Proceedings ICS TIS, Trans. Iron Steel Inst. Jpn, Sup., 11 (1971), p. 456
- 13) 製鋼反応の推奨平衡値 (改訂増補) (日本学術振興会製鋼第 19 委員会編) (1984)
- 14) 山本正道, 山田啓作, L. L. MESHKOV, 加藤栄一: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 2032
- 15) H. G. HADRY, M. G. FROBERG and J. F. ELLIOTT with Appendix by C. H. P. LUPIS: Metall. Trans., 1 (1970), p. 1867
- 16) 山田啓作, 加藤栄一: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 273
- 17) 田淵 敏, 佐野信雄: 鉄と鋼, 69 (1983), S280
- 18) 村木峰男, 福島裕法, 佐野信雄: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 693
- 19) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst., 175 (1953), p. 393
- 20) O. KUBASCHIEWSKI and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, 5th Ed. (1979) [Pergamon Press]
- 21) 石井不二夫, 不破 祐: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 736
- 22) T. EL GAMMAL and S. ETWA: Arch. Eisenhüttenwes., 41 (1970), p. 517
- 23) J. G. DODELINGER, D. A. R. KAY and A. MCLEAN: Metall. Trans., 2 (1971), p. 3203