

含クロム炭素飽和溶鉄の脱りんに関連した CaO-CaF₂系フラックス中CaO·Cr₂O₃の溶解度

神崎 祐一*・月橋 文孝*²・佐野 信雄*²

The Solubility of CaO·Cr₂O₃ in the CaO-CaF₂ System Associated
with Dephosphorization of Fe-Cr-C Melts

Yuichi KANZAKI, Fumitaka TSUKIHASHI and Nobuo SANO

Synopsis : The solubility of chromium oxide in the CaO-CaF₂ system has been determined at 1773K by equilibrating the flux with a CaO·Cr₂O₃ pellet at the oxygen partial pressure of 2.28×10^{-7} Pa. The solubility of Cr₂O₃ varies from 0.80 to 1.28 mass% in the flux with increasing the CaO content from 15.6 to 20.6 mass%.

In case of the dephosphorization of Fe-Cr-C melts with CaO bearing fluxes, the prevailing oxygen partial pressure of the system is controlled by the reaction between CaO and Cr₂O₃ forming CaO·Cr₂O₃. The phosphorus distribution ratio between Fe-Cr-C_{satd.} alloys and CaO-SiO₂-CaF₂ fluxes saturated with CaO·Cr₂O₃, CaO and 3CaO·SiO₂ has been measured at 1573K. The phosphorus and chromium distribution ratios decrease with increasing chromium content of the metal from 1 to 13 mass%.

Key words : steelmaking ; thermodynamics ; solubility ; chromium steel ; calcium chromite ; CaO-CaF₂ system ; dephosphorization ; Fe-Cr-C alloy.

1. 緒言

ステンレス鋼などの含クロム鋼の製造コスト低下法の一つとして、クロム鉱石の溶融還元法の開発が行われている¹⁾。この方法はコークスを熱源及び還元剤として用いるため、コークス中のりんのほとんどが合金に移行し、溶湯中のりん含有量が高くなるという問題がある。そのため含クロム

溶湯を直接脱りんできる精錬法の開発が望まれている。

含クロム溶湯を酸化脱りんする場合、クロムの優先酸化による損失が起こるので、フラックス中の酸化クロムの溶解度を知ることは、クロムの酸化損失を最小限に抑える上で非常に重要である。

Mohantyら²⁾と瀧口ら³⁾の研究結果から岩瀬⁴⁾はCaO-CaF₂-Cr₂O₃三元系状態図でCaO·Cr₂O₃の溶解度線をFig.

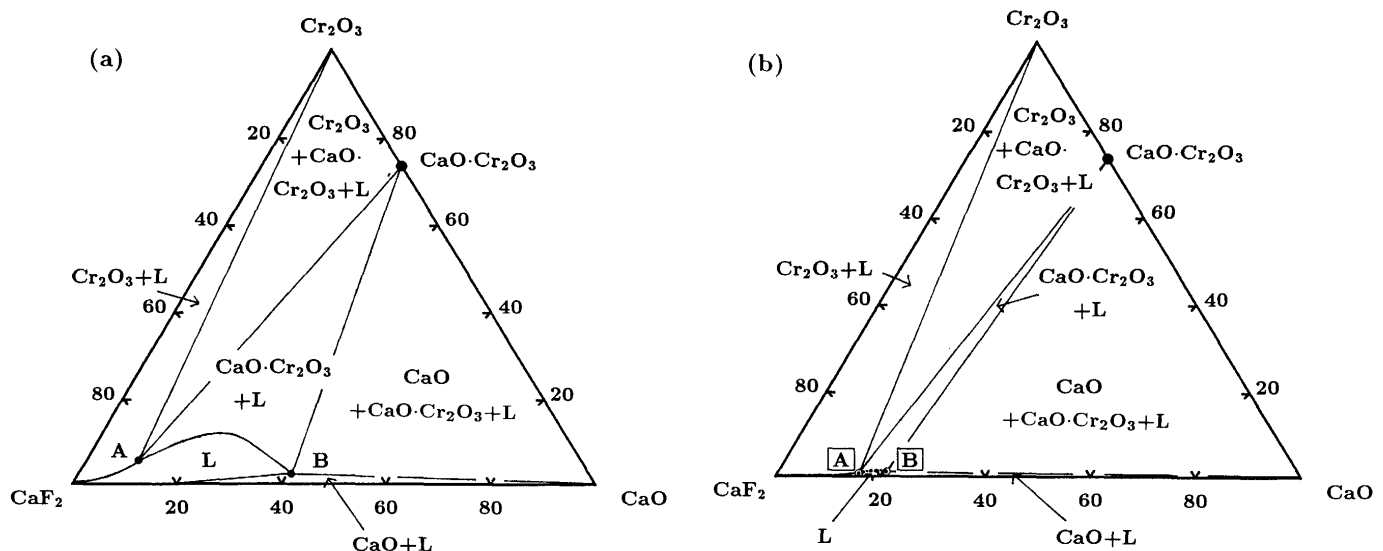


Fig. 1. Iso-thermal section of the phase diagram of the CaO-CaF₂-Cr₂O₃ system at 1773K.

平成 5 年 5 月 7 日受付 平成 5 年 9 月 10 日受理 (Received on May 7, 1993; Accepted on Sep. 10, 1993)

* 東京大学大学院生 (現: (株)神戸製鋼所) (Graduate Student, The University of Tokyo, now Kobe Steel, Ltd.)

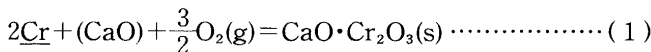
* 2 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113)

1(a)のように推定した。しかし、クロム鉱石の溶融還元で得られるスラグ中の酸化クロム濃度が低いこと、またFig. 1(a)のCaO飽和線はCr₂O₃組成が数mass%変わるだけでCaO組成が約20mass%変化するなど、疑問の点が多い。

また、Mohantyらはフラックス中Cr₂O₃の活量を測定しCaO・Cr₂O₃飽和の液相線を予測したが、彼らの実験雰囲気は酸素分圧約1×10⁻³Paと比較的高く、クロムが6価に酸化されている可能性があり、脱りん処理時のフラックス中Cr₂O₃の溶解度を正確に表しているとはいえない。

そこで、本研究では、実操業において用いられる脱りん能が大きいCaO-CaF₂系フラックスへの、CaO・Cr₂O₃共存下、1773K、P_{O₂}=2.28~9.12×10⁻⁷PaでのCr₂O₃の溶解度を測定した。

CaO系フラックスによる含クロム溶銑の脱りんの際は、(1)式に従いCaO・Cr₂O₃が生成するため、熱力学的には溶銑中クロム濃度で制御される酸素分圧によって脱りんの限界が規定されることになる。



Sanoら⁵⁾はCaO系フラックスのうち溶銑脱りん処理フラックスの主成分系であるCaO-SiO₂-CaF₂系フラックスのCaO、3CaO・SiO₂飽和組成で、フラックスの脱りん能を表す指標であるフォスフェイトキャパシティーが非常に大きいと報告している。

また、瀧口らはCaO、3CaO・SiO₂両相飽和CaO-SiO₂-CaF₂系フラックスと含クロム炭素飽和溶鉄間のりんの平衡分配を、1573K、C-CO(1.013×10⁵Pa)平衡で制御される酸素分圧下で測定した。

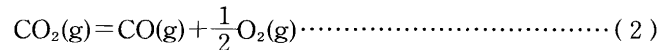
本研究では、安価で高い脱りん能をもつCaO-SiO₂-CaF₂系フラックスの、CaO、3CaO・SiO₂両相飽和組成における含クロム溶銑に対する脱りん能及びフラックス中へのクロムの酸化損失について調べるため、CaO・Cr₂O₃共存下で本系フラックスと含クロム炭素飽和溶鉄間の平衡りん分配比、クロム分配比を1573Kで種々の炭素飽和鉄中クロム濃度で測定した。

2. 実験方法

2.1 CaO-CaF₂系フラックス中Cr₂O₃の溶解度

特級試薬CaCO₃を1473Kで焼成して得たCaO、特級試薬CaF₂、Cr₂O₃を所定組成に混合したフラックス6gを10ton/cm²で圧縮成形したCaO・Cr₂O₃ペレット1gとともに、内径28mm、深さ60mmのモリブデン坩堝に入れる。設定温度±0.5Kに制御されたSiC電気炉内に装入し、硫酸、ソーダライムと過塩素酸マグネシウムを通して水分とCO₂を除去したCOと、硫酸を通して水分を除去したCO₂の混合ガス雰囲気中、1773Kで平衡させた。P_{CO}/P_{CO₂}=50~100で実験を行った

ので、(2)式により酸素分圧は制御され、1773KではP_{O₂}=2.28~9.12×10⁻⁷Paである。



$$\Delta G^{\circ}_{(2)} = 281000 - 85.23T \text{ (J/mol)}^6) \dots\dots\dots (3)$$

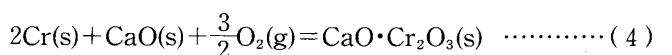
平衡時間はあらかじめ平衡到達を確認した16hとした。

ペレットは、フラックス組成に応じてTable 2に示すようにCaOとCr₂O₃の割合を変えた。実験終了後、試料をAr気流中で急冷し、ペレットとフラックスを分離した後、フラックス中のクロム、CaO、全カルシウムを化学分析した。

2.2 含クロム炭素飽和溶鉄とCaO飽和CaF₂-SiO₂フラックス間のりんの分配平衡

試薬CaCO₃を焼成したCaO、特級試薬SiO₂、CaF₂、Ca₃(PO₄)₂、一級試薬Cr₂O₃をCaO、3CaO・SiO₂両相飽和組成に混合し予備溶解したフラックス6g、含クロム炭素飽和鉄(Cr: 1~13mass%) 2g、CaO・Cr₂O₃ペレット1gを内径18mm、高さ50mmの石灰坩堝(吉澤石灰工業(株)製)に入れ、SiC電気炉に装入し、硫酸、ソーダライム、過塩素酸マグネシウムと脱酸炉を通して水分とCO₂を除去したAr雰囲気中、1573Kで16h保持し平衡させた。実験終了後、試料をAr気流中で急冷し、ペレットと合金とフラックスを分離した後、合金中のりん、クロム、炭素、フラックス中のりん、クロム組成を分析した。

系の酸素分圧は、CaO坩堝中でFe-Cr-C_{satd.}合金、CaO系フラックスとCaO・Cr₂O₃ペレットを平衡させたので、(4)式と含クロム炭素飽和溶鉄中クロムの活量係数⁷⁾より、1573Kで[mass%Cr]=1~12ではP_{O₂}=4.14×10⁻¹¹~1.52×10⁻¹²Paと推算される。

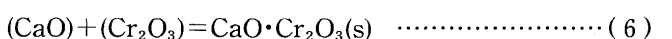


$$\Delta G^{\circ}_{(4)} = -1350000 + 344T \text{ (J/mol)}^3) \dots\dots\dots (5)$$

3. 実験結果及び考察

3.1 CaO-CaF₂系フラックス中Cr₂O₃の溶解度

Fig. 2およびTable 1に1773KでのCaO-CaF₂系フラックス(CaO: CaF₂=15:85(mass%))中Cr₂O₃の溶解度の酸素分圧依存性を示す。本実験ではモリブデンが酸化物として坩堝からフラックス中に溶出していたので、フラックス中モリブデン量をFig. 2、Table 1に併せて示した。酸素分圧の増加に従い、酸化クロムの溶解度は0.97mass%で一定であるが、モリブデンの溶解度は増加する。クロムおよびモリブデンの反応は(6)式、(7)式で表される。(7)式の平衡定数から(8)式が得られる。



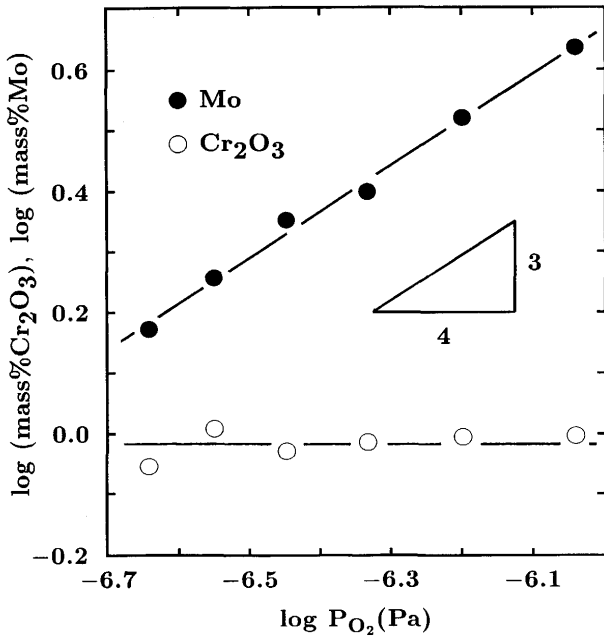
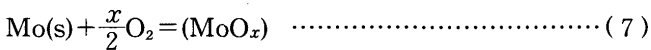


Fig. 2. Chromium oxide and molybdenum contents as a function of the oxygen partial pressure at 1773K for the CaO-CaF₂ flux containing 15mass% of CaO.

Table 1. Solubilities of chromium oxide and molybdenum in 15mass% CaO-CaF₂ flux at 1773K.

No.	PCO/PCO ₂	P _{O₂} × 10 ⁷ (Pa)	(mass%Cr ₂ O ₃)	(mass%Mo)
11	100	2.28	0.883	1.49
12	90	2.82	1.02	1.81
13	70	3.56	0.937	2.25
14	80	4.65	0.969	2.51
15	60	6.32	0.990	3.31
16	50	9.12	0.994	4.34



$$\begin{aligned} \log(\text{mass\%MoO}_x) \\ = \log(\text{mass\%Mo}) + \log \frac{M_{\text{Mo}} + xM_{\text{O}}}{M_{\text{Mo}}} \\ = \frac{x}{2} \log P_{\text{O}_2} + \log K_{(7)} - \log f_{\text{MoO}_x} \quad \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

ここで、P_{O₂}：酸素分圧、K₍₇₎：(7)式の平衡定数、f_{MoO_x}：フラックス中MoO_xの活量係数、M_i：i成分の原子量である。

(6)式においてCaO·Cr₂O₃の活量は1でフラックス中CaO濃度は一定なので、Fig. 2に示すように、Cr₂O₃の溶解度は酸素分圧に依存しない。モリブデンの反応については、(7)式でMo(s)の活量が1なので、(8)式でf_{MoO_x}が酸素分圧すなわち(mass%MoO_x)によらず一定であるならば、log(mass%Mo)は傾きがx/2のlogP_{O₂}の一次関数で表される。Fig. 2に示す実験結果は最小二乗法により傾き0.754の直線で表され、フラックス中でモリブデンはMo₂O₃として存在することがわかる。

Fig. 3とTable 2に酸素分圧2.28 × 10⁻⁷Paでのフラックス中クロムとモリブデンの溶解度のフラックス組成依存性を

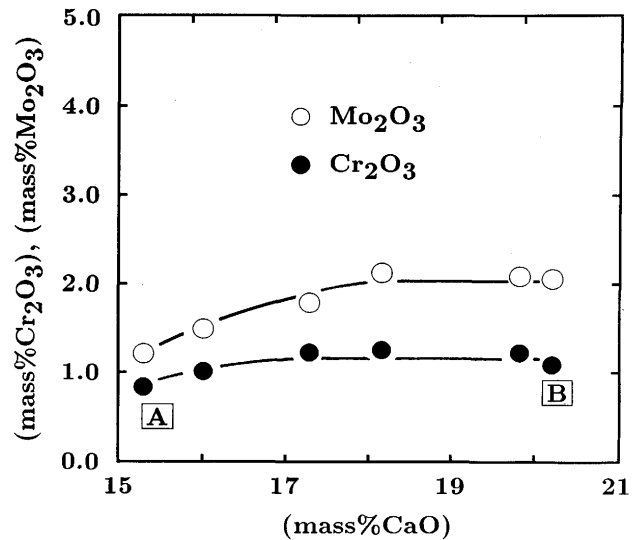


Fig. 3. Chromium oxide and molybdenum oxide contents versus calcium oxide content in the CaO-CaF₂-Cr₂O₃ flux at 1773K (P_{O₂} = 2.28 × 10⁻⁷Pa).

Table 2. Solubilities of chromium oxide and molybdenum oxide in the CaO-CaF₂-Cr₂O₃ flux at 1773 K at the partial pressure of oxygen of 2.28 × 10⁻⁷Pa.

No.	(mass%CaO)	(mass%Cr ₂ O ₃)	(mass%Mo ₂ O ₃)	Pellet
21	15.3	0.836	1.21	A
22	16.0	1.01	1.49	B
23	17.3	1.26	1.90	B
24	17.9	1.24	2.13	B
25	19.8	1.26	2.09	B
26	20.2	1.09	2.06	C

No. 21: Doubly saturated with Cr₂O₃ and CaO·Cr₂O₃.
No. 26: Doubly saturated with CaO·Cr₂O₃ and CaO.

Composition of pellets in mol%.

Name	(%CaO)	(%Cr ₂ O ₃)
A	46.5	53.5
B	50.0	50.0
C	58.5	41.5

示す。また、Fig. 1 (b)にCaO-CaF₂-Cr₂O₃三元系図上にクロムの溶解度線を示す。Mo₂O₃濃度は1~2%と低いので、Cr₂O₃の溶解度に及ぼす影響はないと考え、Fig. 1 (b)はCaO-CaF₂-Cr₂O₃三元系として表した。Mohantyら²⁾が行った本研究と同じ系のフラックス、同じ温度、P_{O₂} ≈ 10⁻³Paでの実験結果と(5)式を組み合わせると岩瀬⁴⁾はFig. 1 (a)でA点とB点の組成を予測しているが、それと比較すると本研究では液相領域は狭く、またCr₂O₃の溶解度は約1 mass%と非常に低い。本実験結果より、本系のフラックスを用いて脱りん処理をした場合、Cr₂O₃の溶解度が小さく酸化生成物がほとんど固体なのでクロムの酸化損失速度が非常に小さいと予測される。

中島ら⁸⁾は、Mohantyらと岩瀬の状態図をもとにして、フラックスインジェクション法によりCaO-CaF₂系フラックス

を用いた含クロム溶鉄 ([mass%Cr]=29.06, [mass%C]=6.02)の脱りん実験を1753±20Kで行った結果, (mass%CaF₂)=50の組成で最大りん分配比L_P=13.3を得ており, その値は彼らの計算値L_P=14.1とよい一致を示している。しかし, このフラックス組成はFig. 1 (b)の本研究結果では液相と固相の共存領域にあり, この領域において平衡論的には脱りん率のピークが現れることはないので, 本研究結果と矛盾した結果となっているが, 中島らの用いたフラックスに含まれていたと思われる不純物が液相領域を拡げていたと解釈される。

3・2 含クロム炭素飽和溶鉄とCaO飽和CaF₂-SiO₂フラックス間のりんの分配平衡

Fig. 4 およびTable 3 にCaO, 3CaO・SiO₂およびCaO・Cr₂O₃飽和CaO-SiO₂-CaF₂系フラックスとFe-Cr-C_{satd.}合金間のりん及びクロムの平衡分配比を示す。実験後の合金が

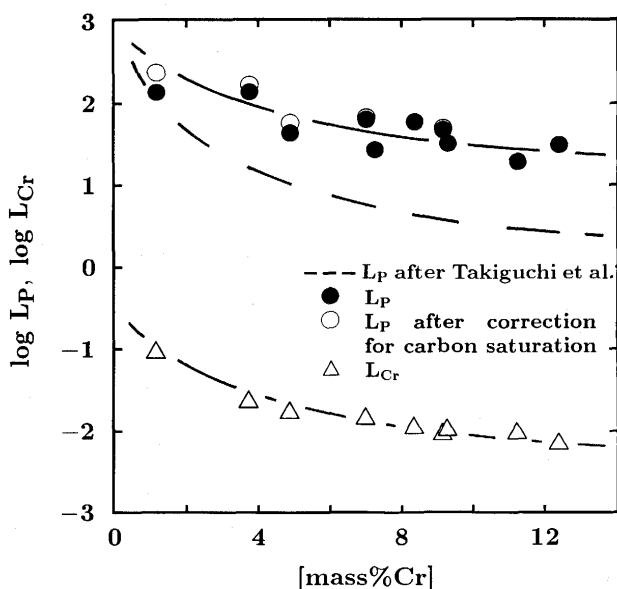


Fig. 4. Relationship between phosphorus and chromium distribution ratios and chromium content of carbon-saturated iron equilibrated with the CaO-SiO₂-CaF₂ flux saturated with CaO, 3CaO・SiO₂ and CaO・Cr₂O₃ at 1573K.

Table 3. Distribution ratios of phosphorus and chromium between CaO-SiO₂-CaF₂ fluxes doubly saturated with CaO and 3CaO・SiO₂ and Fe-Cr-C_{satd.} melts at 1573K.

Heat Nos.	Metal and Flux Composition (mass%)						
	[%P]	(%P)	L _P	[%Cr]	(%Cr)	L _{Cr}	[%C]
31	0.00696	0.958	138.	1.17	0.0791	0.0676	2.95
32	0.00567	0.786	139.	3.75	0.0638	0.0170	4.21
33	0.0196	0.860	43.9	4.89	0.0619	0.0126	3.98
34	0.0134	0.853	63.6	7.02	0.0740	0.0105	4.84
35	0.0281	0.764	27.2	7.26	—	—	5.31
36	0.0140	0.837	59.7	8.37	0.0684	0.00818	5.35
37	0.0178	0.849	47.7	9.17	0.0620	0.00676	4.96
38	0.0272	0.882	32.5	9.31	0.0708	0.00760	5.18
39	0.0392	0.753	19.2	11.3	0.0781	0.00694	5.42
40	0.0242	0.753	31.2	12.4	0.0634	0.00510	5.69

炭素飽和でない場合は, 合金中クロム濃度とFe-Cr-C系状態図⁹⁾から求めた飽和炭素濃度を用い, りん分配比を補正してFig. 4中に白丸で示した。補正には月橋ら¹⁰⁾が炭素飽和溶鉄中のりんと炭素間の相互作用係数e_P^Cとして得た(9)式より1573Kでのe_P^C=0.139を用いた。

$$e_P^C = \frac{105.1}{T} + 0.0723 \quad \dots\dots\dots (9)$$

合金中クロム濃度の増加と共にりん分配比, クロム分配比は減少しており, 合金中クロムがりんの活量を下げていることがわかる。本実験では[mass%Cr]=12.4でL_P=31.2, L_{Cr}=0.00510であり, 非常に少ないクロム損失で高いりん分配比が得られており, 本フラックスは含クロム溶鉄に対する有効な脱りん剤であることがわかる。

瀧口らはCaO, 3CaO・SiO₂両相飽和CaO-SiO₂-CaF₂系フラックスと含クロム炭素飽和溶鉄間のりんの平衡分配比を, 1573K, CO分圧が1.013×10⁵PaでC-CO間の平衡で制御される酸素分圧下(2.80×10⁻¹²Pa)でCr濃度が0~16 mass%の範囲で測定した。

Fig. 4には, 瀧口らの測定したりん分配比を, CaO飽和での(4)式の反応により制御される酸素分圧でのりん分配比に合金中クロム濃度を用いて換算した値を併せて示した。本実験結果は瀧口らの得たりん分配比に比べて高くなっている。本実験の酸素分圧が(4)式のようにCaO・Cr₂O₃によって制御されているならば, 瀧口らの実験の酸素分圧が何らかの原因で計算値よりも低くなっていたか, または本実験において酸素分圧がCaO・Cr₂O₃ではなくAr中の酸素分圧によってより高く制御されていた可能性があるが, 明白な原因はわからない。

フوسفエイトキャパシティーC_{PO₄³⁻}とりん分配比L_Pとの間の関係((12)式)から(13)式が得られる。Cr₂O₃濃度が小さいので, Cr₂O₃によるフوسفエイトキャパシティーへの影響がないとすれば, (13)式の右辺第1項は一定温度で一定となる。

$$\frac{1}{2}P_2 = P(\text{mass\%, in Fe}) \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$\Delta G^\circ_{(10)} = -157700 + 5.4T(\text{J/mol})^{12)} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$C_{PO_4^{3-}} = \frac{M_{PO_4^{3-}}}{M_P} \cdot \frac{K_{(10)}}{f_P} \cdot \frac{L_P}{P_{O_2}^{5/4}} \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$\begin{aligned} \log L_P - 1.25 \log P_{O_2} \\ = \log \left(\frac{M_P}{M_{PO_4^{3-}}} \cdot \frac{C_{PO_4^{3-}}}{K_{(10)}} \cdot f_P^C \right) \\ + e_P^{Cr} [\text{mass\%Cr}] \quad \dots\dots\dots (13) \end{aligned}$$

本研究結果で得られたりん分配比, 酸素分圧と[mass%Cr]の関係をFig. 5に示す。Fig. 5の直線から(14)式を得る。

$$\log L_P - 1.25 \log P_{O_2} = 22.1 - 0.0366 [\text{mass\%Cr}] \quad \dots (14)$$

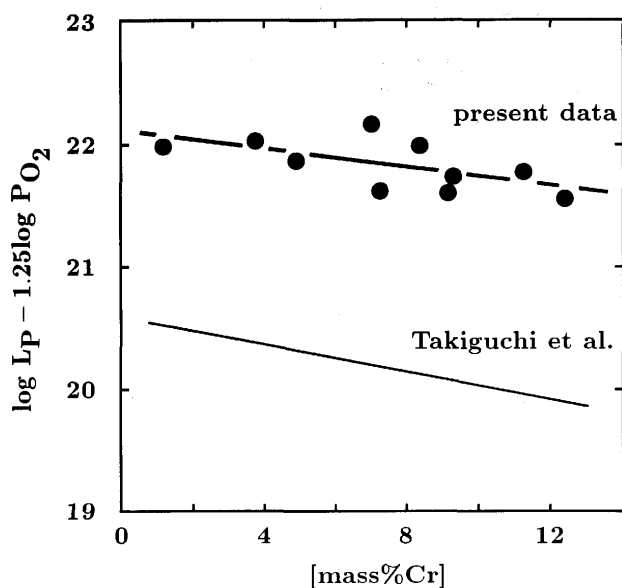
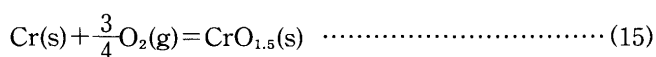


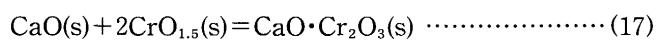
Fig. 5. Relationship between $(\log L_p - 1.25 \log P_{O_2})$ and $[\text{mass}\% \text{Cr}]$ at 1573K.

Fe-Cr-C_{satd.}合金中の1573Kでのりんとクロムの相互作用係数 e_P^{Cr} として直線の勾配から -0.037 を得た。瀧口らは、本研究と同組成の同系フラックスと Fe-Cr-C_{satd.} 間のりん分配比を1573Kで測定し、合金中りんとクロムの相互作用係数 e_P^{Cr} として -0.039 を報告している。 e_P^{Cr} に関しては、1873KでFrohbergらが -0.030 (炭素飽和)¹³⁾、山田らが -0.018 ¹⁴⁾、Schenckらが 0.087 ¹⁵⁾、原らが -0.085 ¹⁶⁾と報告しているが、本研究の値は瀧口らの値とよく一致している。

フラックス中クロム濃度は非常に低く、価数別の定量は困難であったが、塩基性フラックス中でクロムは酸性挙動を示すCr³⁺で存在すると考えられる。(4)式と(15)式から(17)式が得られ、本系フラックス中のCrO_{1.5}の活量係数を見積もることができる。



$$\Delta G^\circ_{(15)} = -556000 + 124T \text{ (J/mol)}^6 \quad \dots\dots\dots (16)$$



$$\Delta G^\circ_{(17)} = -240000 + 97T \text{ (J/mol)} \quad \dots\dots\dots (18)$$

(17)式から1573KではCaO, CaO·Cr₂O₃両相飽和での固体基

準のCrO_{1.5}の活量 ($a_{\text{CrO}_{1.5}} = \gamma_{\text{CrO}_{1.5}} \cdot X_{\text{CrO}_{1.5}}$ (Xはモル分率))は0.0355と計算される。本実験ではフラックス中CrO_{1.5}濃度は0.09~0.12mass% ($X_{\text{CrO}_{1.5}} : 0.0007 \sim 0.0009$) とほぼ一定であるので、CrO_{1.5}の活量係数 $\gamma_{\text{CrO}_{1.5}}$ は39~50の狭い範囲にあった。原ら¹⁶⁾は1573KでBaO-BaF₂系フラックス中のCrO_{1.5}の活量係数を求めており、本実験で得られたCrO_{1.5}の活量係数は、20~25mass% BaO-BaF₂の組成のそれに相当する。

4. 結言

CaO·Cr₂O₃飽和CaO-CaF₂-Cr₂O₃系フラックス中Cr₂O₃の溶解度を、1773K, $P_{O_2} = 2.28 \times 10^{-7}$ Paにおいて測定し、(mass%CaO) = 15.6 ~ 20.6 では(mass%Cr₂O₃) = 0.80 ~ 1.28を得た。また、CaO, 3CaO·SiO₂両相飽和CaO-SiO₂-CaF₂系フラックスとFe-Cr-C_{satd.}合金間の平衡りん分配比、クロム分配比を、CaO·Cr₂O₃共存下で $2\text{Cr} + (\text{CaO}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(g) = \text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3(s)$ の反応により溶鉄中クロム濃度で酸素分圧が制御される条件で測定した。その結果の一例を述べれば、 $[\text{mass}\% \text{Cr}] = 12.4$ では $L_p = 31.2$, $L_{\text{Cr}} = 0.00510$ であった。

文 献

- 1) 馬田 一, 田岡啓造, 山田純夫, 石塚晴彦, 民田彰輝, 多田 睦, 野村 寛, 越川隆雄: 材料とプロセス, **1**(1988), p.135, p.1081
- 2) A.K.Mohanty and D.A.R.Kay: Metall. Trans., **6B**(1975), p.159
- 3) 瀧口新市, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74**(1988), p.809
- 4) 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.59
- 5) N.Sano, F.Tsukihashi and A.Tagaya: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **31**(1991), p.1345
- 6) E.T.Turkdogan: Physical Chemistry of High Temperature Technology, (1980), p.7 [ACADEMIC PRESS]
- 7) M.Ohtani: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., Ser. A, **8**(1956), p.337
- 8) 中島義夫, 向 政登: 鉄と鋼, **78**(1992), p.878
- 9) N.R.Griffing, W.D.Forgang and G.W.Healy: Trans. Metall. Soc. AIME, **224**(1962), p.148
- 10) 月橋文孝, 中村右英, 折本 隆, 佐野信雄: 鉄と鋼, **76**(1990), p.1664
- 11) C.Wagner: Metall. Trans., **6B**(1975), p.405
- 12) 山本正道, 山田啓作, L.L.Meshkov, 加藤栄一: 鉄と鋼, **66**(1980), p.2032
- 13) M.G.Frohberg, J.F.Elliott and H.G.Hardrys: Arch. Eisenhüttenwes., **39**(1968), p.585
- 14) 山田啓作, 加藤栄一: 鉄と鋼, **65**(1979), p.273
- 15) H.Schenck, E.Steinmetz and H.Gitizad: Arch. Eisenhüttenwes., **40**(1969), p.597
- 16) 原 徹, 月橋文孝, 佐野信雄: 鉄と鋼, **76**(1990), p.352