



# CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>系スラグによるFe-Cr-C合金の脱りんの温度依存性

高橋 大輔\*・森田 一樹\*・佐野 信雄\*

Temperature Dependence of Phosphorus  
Distribution Ratio between CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> Slags and Fe-Cr-C Alloys

Daisuke TAKAHASHI, Kazuki MORITA and Nobuo SANO

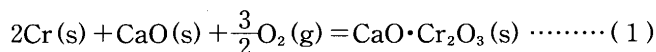
**Synopsis :** In viewing the removal of phosphorus from chromium-containing hot metals produced by smelting reduction processes, the temperature dependence of phosphorus distribution ratio between Fe-11.5mass% Cr-C<sub>satd.</sub> alloy and the CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> slag saturated with CaO, 3CaO·SiO<sub>2</sub> and CaO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been investigated from 1517 to 1673 K. In contrary to general trend of dephosphorization, phosphorus distribution ratio was found to increase with increasing temperature, showing good agreement with thermodynamical evaluation with the assumption that the oxygen partial pressure is controlled by chromium is the metal phase and CaO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formed in the slag. This study indicated that high-temperature treatment would be favorable for effective dephosphorization of chromium-containing hot metals.

**Key words :** thermodynamics ; hot metal ; smelting reduction ; phosphorus ; chromium ; CaO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; Fe-Cr-C<sub>satd.</sub> alloy ; CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> slag.

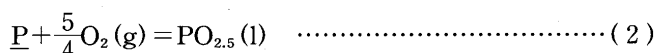
## 1. 緒言

ステンレス鋼の製造コストを低下させる方法の1つとして、クロム鉱石の溶融還元法が開発されている。ところが、この方法ではコークスを熱源及び還元剤として用いるため、コークスからのりん混入が避けられず、含クロム溶銑を効率よく脱りんできる精錬法の開発が望まれている。

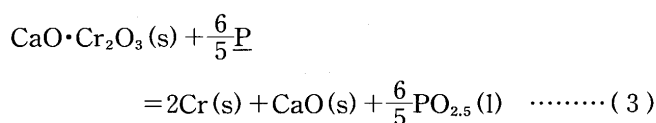
含クロム溶銑をCaO系フラックスで酸化脱りんする場合、りんよりもクロムが優先酸化され、(1)式の酸化反応により、溶銑中クロム濃度にしたがって、脱りん時の酸素分圧の上限が規定される。そのため、(2)式で表される溶銑の脱りん反応に限界が生じるが、適切なフラックスを選べば、(1)式と(2)式を組み合わせて得られる(3)式の反応は吸熱反応であるため、酸化脱りんの常識に反して、高温で脱りんが効果的に進められると予測される。



$$\Delta G_{(1)}^\circ = -1,350,000 + 344T \text{ (J/mol)}^{1)}$$



$$\Delta G_{(2)}^\circ = -610,000 + 248T \text{ (J/mol)}^{2)3)}$$



$$\Delta G_{(3)}^\circ = 619,000 - 46.8T \text{ (J/mol)}$$

そこで本研究では、安価で高い脱りん能を持つCaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>系フラックスのFe-Cr-C合金に対する脱りん能の温度依存性について調べるため、CaO, 3CaO·SiO<sub>2</sub>, CaO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共存下での本系フラックスと溶融Fe-Cr-C合金間の平衡りん分配比を温度を変化させて測定した。

## 2. 実験方法

試薬特級CaCO<sub>3</sub>を焼成して得たCaOと試薬特級SiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>をCaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>三元系状態図<sup>4)</sup>にしたがってCaO, 3CaO·SiO<sub>2</sub>両相飽和組成(例えば1573KでCaO:SiO<sub>2</sub>:CaF<sub>2</sub>=64:13:23(mass%))になるように混合したフラックス6g, 予備溶融して作成したFe-Cr-C合金(12.5mass%Cr)2.0g, CaO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と3CaO·SiO<sub>2</sub>の混合ペレット1.0gを内径18mm, 高さ50mmの円筒形の石灰るつぽに入れる。これを内径30mm, 高さ100mmのマグネシアホルダーにいれ、予め所定の温度に昇温したSiC電気抵抗炉に装入する。実験はArガス雰囲気中、1517~1673Kで行い、実験時間は予め平衡を確認した18時間とした。実験終了後、取り出した試料をAr気流中で急冷し、共存させたペレットと合金とフラックスを分離して、合金中のりん、クロム、炭素とフラックス中のりんを分析した。

平成7年3月14日受付 平成7年4月24日受理 (Received on Mar. 14, 1995; Accepted on Apr. 24, 1995)

\* 東京大学大学院工学系研究科 (Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113)

### 3. 実験結果及び考察

Fig. 1 に本実験で得られたりん分配比 $L_P$ と温度 $T$ (K)との関係を示す。合金中の炭素がりんの活量係数に影響を及ぼすことから、(8)式において、実験中に若干酸化損失した炭素濃度を飽和濃度に補正したときの値 $L_{P.cor}$ を白丸で示した。また、脱りん反応が(3)式に従うものとして、 $P_{O_2}$ を(4)式より求め、この値を(5)式に代入して $L_P$ を計算した結果を実線で示した。この計算において、合金中のクロム濃度は11.5mass% (初期クロム濃度が若干損失したため)、炭素濃度は飽和濃度とした。

$$\log P_{O_2} = 2/3[\Delta G_{(7)}^\circ / (19.144T) - 2 \log a_{Cr}]$$

$$(a_{CaO} = a_{CaO \cdot Cr_2O_3} = 1) \dots\dots\dots (4)$$

$$\log L_P = -0.486 + \log C_{PO_4^{3-}} + \Delta G_{(7)}^\circ / (19.144T)$$

$$+ \log f_P + 5/4 \log P_{O_2} \dots\dots\dots (5)$$

ただし、

$$0.486 = \log [(\%PO_4^{3-}) / (\%P)] \dots\dots\dots (6)$$

$$\frac{1}{2} P_2(g) = P \dots\dots\dots (7)$$

$$\Delta G_{(7)}^\circ = -157,700 + 5.4T \text{ (J/mol)}^{(3)}$$

$$\log f_P = e_P^{Cr} [\%Cr] + e_P^C [\%C] \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 $a_{Cr}$ はCr(s)を基準としたCrの活量であり、 $f_P$ はPの活量係数、 $e_P^{Cr}$ 、 $e_P^C$ は相互作用助係数である。 $C_{PO_4^{3-}}$ は佐野ら<sup>5)</sup>の得た、CaO, 3CaO·SiO<sub>2</sub>両相飽和CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>系フラックスのフォスフェイトキャパシティーを用い、この温度依存性については瀧口ら<sup>1)</sup>の測定した値を用いた。また、 $a_{Cr}$ は大谷ら<sup>6)</sup>の(10)式(at 1813K)より得た値を、 $e_P^{Cr}$ は神崎ら<sup>7)</sup>の値をそれぞれ正則溶液近似して用い、 $e_P^C$ は月橋ら<sup>8)</sup>の(12)式より求めた。

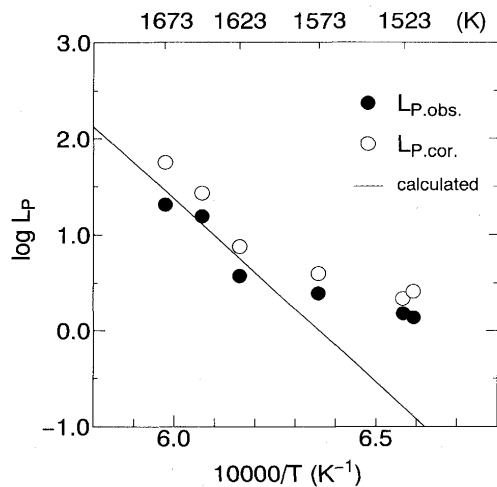


Fig. 1. Temperature dependence of phosphorus distribution ratios between CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> melt doubly saturated with CaO and 3CaO·SiO<sub>2</sub> and Fe-11.5mass% Cr-C<sub>satd.</sub> alloy. The line shows calculated values when oxygen partial pressure is determined by the formation reaction of CaO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

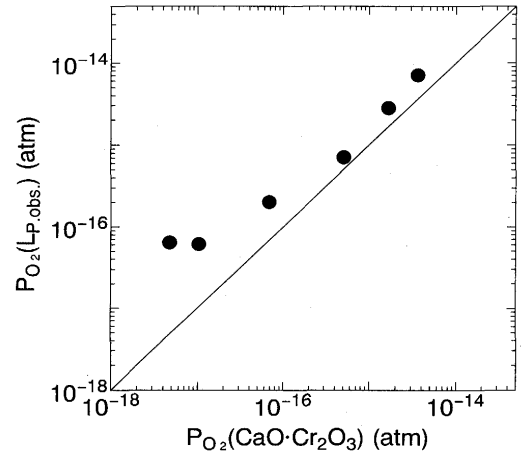


Fig. 2. Comparison between oxygen partial pressure determined by the formation reaction of CaO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>( $P_{O_2}(CaO \cdot Cr_2O_3)$ ) and that calculated from observed  $L_P$  ( $P_{O_2}(L_{P,obs.})$ ).

$$\log C_{PO_4^{3-}} = 3.00 \times 10^4 / T + 6.27 \dots\dots\dots (9)$$

$$a_{Cr} = N_{Cr} \cdot \exp[-2.3 \times 9N_{Cr} \cdot N_C / (1 - N_C)^2] \dots\dots\dots (10)$$

$$e_P^{Cr} = -0.037 \times (1573/T) \dots\dots\dots (11)$$

$$e_P^C = 105.1/T + 0.0723 \dots\dots\dots (12)$$

Fig. 1 において、温度の上昇とともに $L_P$ は増加しており、この結果は中島ら<sup>9)</sup>が予測した結果と一致している。温度が100°C上昇すると、 $L_P$ は約10倍に増大し、本実験条件下では高温ほど脱りに有利であると言える。また、1573~1673 Kの $L_{P.cor}$ の一次近似直線の傾きから、脱りん反応の $\Delta H^\circ$ は431kJと求められ、この反応が吸熱反応であることがわかる。1623~1673Kでは $L_P$ は計算値とほぼ一致しているが、低温部では計算値が実測値よりもかなり小さくなっている。これは、1813KでのFe-Cr-C<sub>satd.</sub>合金中のクロムの活量係数を正則溶液近似して計算に用いているため、低温ほど誤差が大きくなったことによるものと考えられる。

次に実験で得られた $L_{P,obs.}$ を(5)式に代入して求められる $P_{O_2}(L_{P,obs.})$ と(4)式より計算される $P_{O_2}(CaO \cdot Cr_2O_3)$ の比較をFig. 2に示す。1623~1673Kにおいて、 $P_{O_2}(L_{P,obs.})$ と $P_{O_2}(CaO \cdot Cr_2O_3)$ はほぼ一致しており、系の酸素分圧が(1)式のCaO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成反応により制御されていたことがわかる。したがって、本実験条件下では高温であれば、CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>系フラックスでも十分な脱りんが期待できる。

### 4. 結言

系の酸素分圧がCaO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成反応によって決定される場合、Fe-Cr-C合金のCaO, 3CaO·SiO<sub>2</sub>飽和CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>系フラックスのりん分配比 $L_P$ は実際に温度上昇に伴って大きくなり、高温ほど脱りんが進むことがわかった。例えば、温度が100°C上昇すると、 $L_P$ は約10倍増大する。

## 文 献

- 1) 瀧口新市, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74** (1988) p.809
- 2) G. K. Sigworth and J. F. Elliott: Metal. Sci., **8** (1974), p.298
- 3) 山本正道, 山田啓作, L. L. Meshkov, 加藤栄一: 鉄と鋼, **66** (1980), p.2032
- 4) B. Phillips and A. Muan: J. Am. Ceram. Soc., **42** (1959), p.414
- 5) N. Sano, F. Tsukihashi and Tagaya: ISIJ Int., **31** (1991), p.1345
- 6) M. Ohtani: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., Ser. A., **8** (1956), p.337
- 7) 神崎祐一, 月橋文孝, 佐野信雄: 鉄と鋼, **80** (1994), p.13
- 8) 月橋文孝, 中村右英, 折本 隆, 佐野信雄: 鉄と鋼, **76** (1990), p.1664
- 9) 中島義夫, 向政 登: 鉄と鋼, **78** (1992), p.878