

合金鋼の脱燐に関する研究*

沢 繁樹**・渋谷 正吾***・金原 茂***

Study on the Dephosphorization in Alloy Steel

Shigeki SAWA, Shohgo SHIBUYA, and Shigeru KINBARA

Synopsis:

The dephosphorization in alloy steel was investigated for Fe-C-Cr-P alloy chiefly with high basic and fluid slags.

At first, the experimental heats were made by induction melting the Fe-Cr-P alloys in lime crucibles under various oxidizing conditions. In this case, the relation between the contents of chromium and phosphorus nearly followed its equilibrium relation calculated under the condition of both $a_{\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5} = 1$ and $a_{\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3} = 1$, and the dephosphorization in a few per cent chromium steel was not improved in this condition.

Then in order to investigate the effects of CaF_2 and FeO concentration in the slag and temperature on the dephosphorization, the Fe-C-Cr-P alloys were melted in MgO crucibles with $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{FeO}$ slags.

For dephosphorization in alloy steel, less oxidizing condition in slag is desirable to restrict the oxidation loss of alloy constituents. As a result of a series of experiments, it was found that the synthetic slag at $\text{CaO}:\text{CaF}_2=5:5$ could fairly promote the dephosphorization at the least concentration of iron oxide, and in the course of its process, for the medium carbon alloy steel containing several per cent chromium, the oxidation loss of carbon and chromium could be remarkably restricted.

(Received Feb. 7, 1969)

1. 緒 言

溶鋼の脱燐に関しては、従来から化学平衡論的に、反応速度論的に、化学工学的に広範囲な研究がおこなわれているが、最近ではそれらの発展の結果として、かなりの高炭素領域での脱燐も可能になりつつある。しかし、種々の合金元素を含有する溶鋼の脱燐は、合金鋼の溶製上重要と思われるにもかかわらず、それを定量的に扱った例は少ない。

一般的に、合金元素濃度の高い溶鋼では、

- i) 合金元素の多くが溶解酸素の活量を下げる。
- ii) 脱燐反応に優先して、酸素との親和力が大きい元素（たとえば、クロム、バナジウムなど）が酸化損失する。

iii) これらの酸化物がスラグ中に移行すると、スラグの塩基度、流動性に悪影響をおよぼす。

などの理由で、脱燐反応は進み難いと考えられる。実際田上氏¹⁾が以前に小型試験転炉の操業実験の過程に、数パーセントのクロムを含有する溶鉄の脱燐を実験した結果を報告しているが、このような状態での脱燐は非常に困難であると述べている。

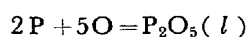
著者らは、今回最も初歩的な段階として、Fe-C-Cr-P系の合金を使用して、スラグの塩基度、流動性を向上

させ、あるいは温度の要因を考慮して、脱燐の可能性を実験的に検討した。

2. 溶鋼中の合金元素と燐の平衡関係

溶鋼中に合金元素と燐が相共存する場合の平衡に関するデータは、現在までほとんど見当たらないので、実験に先立ち、各溶鋼成分の従来の酸化反応の平衡恒数を基にして、合金元素と燐の間の平衡上の濃度関係を、スラグ成分の P_2O_5 の活量が種々の値に変化した場合について概算し、合金鋼の脱燐に対する予備的知見を得た。

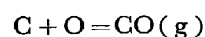
[P]-[O] の関係として、元来最も簡明な形で表わされてきた TURKDOGAN²⁾の脱燐平衡式



$$K_p = a_{\text{P}_2\text{O}_5} / [\text{P}]^2 [\text{O}]^5$$

$$\log K_p = 36850/T - 29.07 \dots\dots\dots (1)$$

と、Fe-C-O系の平衡式³⁾



$$K_C = P_{\text{CO}} / a_{\text{C}} \cdot a_{\text{O}}$$

$$\log K_C = 1160/T + 2.003 \dots\dots\dots (2)$$

* 昭和43年9月本会講演大会にて発表

昭和44年2月7日受付

** 日本特殊鋼(株)研究所 工博

*** 日本特殊鋼(株)

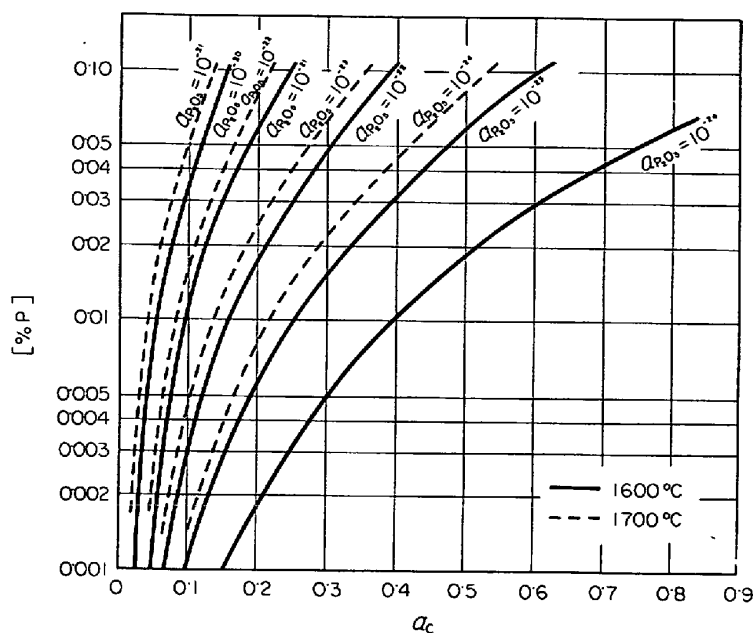


Fig. 1. The effect of $a_{P_2O_5}$ and temperature on the equilibrium relation between a_C and $[\%P]$ under the condition of $P_{CO}=1$.

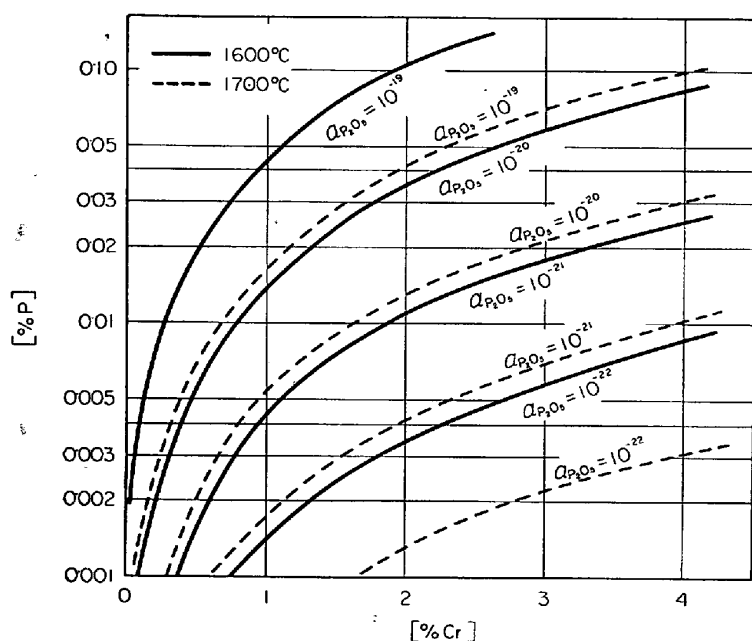


Fig. 2. The effect of $a_{P_2O_5}$ and temperature on the equilibrium relation between $[\%Cr]$ and $[\%P]$ under the condition of $a_{FeCr_2O_4}=1$.

および $a_{FeCr_2O_4}=1$ の場合の Fe-Cr-O 系の近似平衡式



$$\log K_{Cr} = -54300/T + 23.44 \quad (3)$$

とから、それぞれ Fe-C-P 系、Fe-Cr-P 系の平衡関係を近似的に求めた(*)。

その結果は

Fe-C-P-O 系で CO 1 気圧の下では

$$\log [\%P] = 5/2 \log a_C - 15525/T$$

$$+ 19.543 + 1/2 \log a_{P_2O_5} \quad (4)$$

Fe-Cr-P-O 系で $a_{FeO \cdot Cr_2O_3}=1$ の下では、

$$\log [\%P] = 5/4 \log [\%Cr] + 15500/T$$

$$- 0.12 + 1/2 \log a_{P_2O_5} \quad (5)$$

のように表わされ、各系の溶鋼中の平衡磷含有量はそれぞれ、 $[C]$ 、 $[Cr]$ の濃度、温度、そしてスラグ中の P_2O_5 の活量の関数となる。そして(4)式、(5)式の関係を 1600°C、1700°C について図示すると Fig. 1, Fig. 2 のようになる。これらの図から次のことがいえる。すなわち、ある一定の $[\%C]$ 、 $[\%Cr]$ と酸素を介して平衡する $[\%P]$ は、スラグ成分の P_2O_5 の活量の低下に伴って減少する。また、 P_2O_5 の活量が一定の場合には、Fe-C-P-O 系では温度が低下するに伴い、Fe-Cr-P-O 系では逆に温度が上昇するほどこれが減少する。したがって、脱磷を促進させるためには、スラグの P_2O_5 の活量を低下させることは当然として、高炭素鋼の場合は低温、Cr 含有鋼では高温にすれば、それぞれ脱磷過程での C, Cr の酸化損失を減少できることになる。

3. 実験装置および実験方法

実験では、Table 1 に示すような組成の Fe-C-Cr-P 系の合金を使用し、それぞれ 1 回の溶解量は 390 g とした。

先にも述べたように、今回の実験では特にスラグの塩基度の向上に主眼をおいたため、まず手製の CaO るつぼ (内径 35 mm, 高さ 70 mm, 肉厚 5 mm) を使用し、CaO 飽和下での脱磷の可能性を検討した。次に市販の MgO るつぼ (内径 36 mm, 高さ 70 mm, 肉厚 5 mm) を用いた場合には、CaO に種々の割合で CaF_2 を混合した強塩基性スラグを添加した。

実験装置の概略は Fig. 3 と Fig. 4 に示すようにガス導入部と反応管部より成つてい

(*) TURKDOGAN らの平衡恒数は Fe-O-P 系についての値であり、ここでは、これを合金鋼の場合に適用するために、また、計算の容易化を計るために、 $f_O^{(O)} \approx 1$ 、 $f_P^{(P)} \approx 1$ として、(1)式の $[\%O]$ を a_C で近似した。そのため Fe-C-P 系では $a_O \approx [\%O] f_O^{(O)}$ 、Fe-Cr-P 系では $a_O \approx [\%O] f_O^{(Cr)}$ となる。

Table 1. Chemical composition of alloy steel.

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al
A	0.01	0.01	0.01	0.06 ~0.50	0.01	1.0 ~4.5	0.002
B	0.30	0.30	0.30	0.05 ~0.07	0.01	1.0 ~4.5	0.002

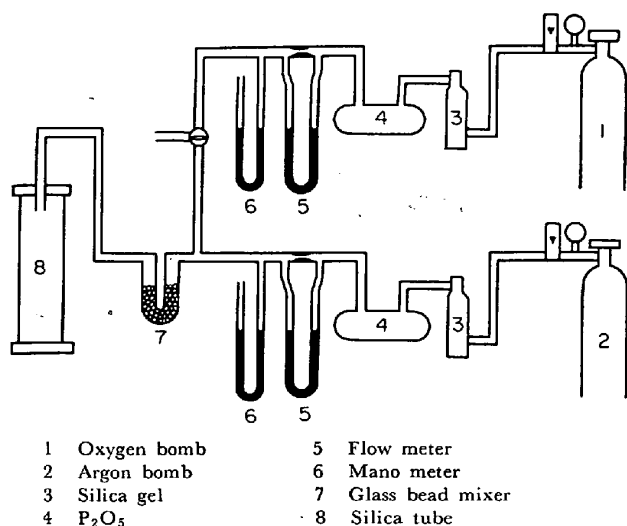


Fig. 3. The gas system.

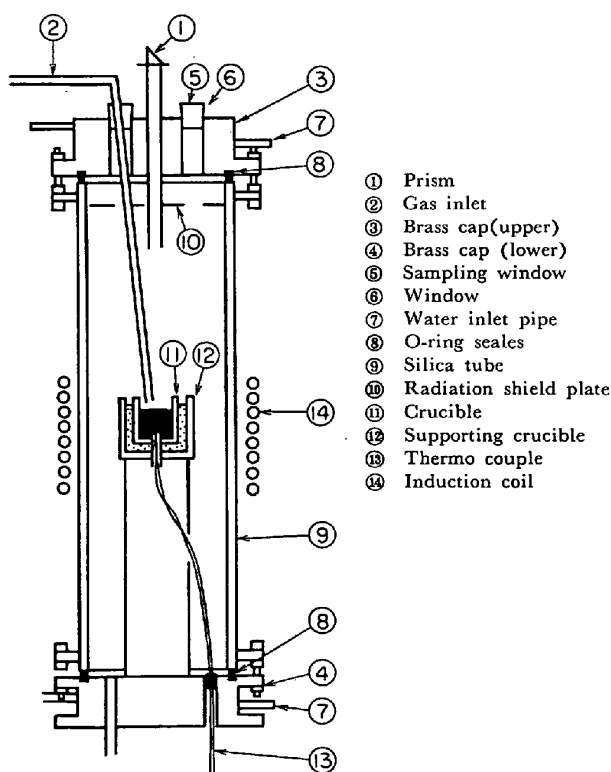


Fig. 4. The reaction tube.

る。すなわち、工業用 Ar, O₂ のボンベから、圧力計、流量計を経て所定の割合の混合ガスを反応管内に溶鋼表面から 30 mm の位置に導入する。反応管には、内径 90 mm, 高さ 500 mm の不透明石英管を使用し、加熱溶解

には 20 kVA 真空管式高周波発振器 (430k.c) を用いた。

3.1 CaO るつぽ使用の場合

CaO るつぽは、沈降性炭酸石灰 (P: <0.001%, Si: <0.01%) を焼いて 100 mesh under に粉碎した CaO 粉末を加圧焼成して前記の寸法に作成したもので、この中で Table 1 に示す Steel A をまず純 Ar 雰囲気 (流量: 500cc/min) 内で溶解した。実験温度は 1600°C に一定にしたが、この温度に達したときに内径 6 mm の石英管で約 10 g の化学分析試料、ガス分析試料を採取し、その後、0.05, 0.10, 0.20, 0.30 atm の O₂ ガスを Ar に混合して (全流量: 500cc/min) 流した。溶解時間は最大 2 hr としたが、この間に数個の分析試料を採取し、[P], [Cr], [O] の時間に対する変化を求めた。温度はあらかじめ 30/6 PR 熱電対で補正した光高温計を用いたが、溶鋼表面に酸化物が浮上して、測温が不可能になったときは、高周波電源の補正出力により実験温度を推定した。

3.2 MgO るつぽ使用の場合

MgO るつぽを用いたときには、Steel A, Steel B について、温度 1600°C, 1700°C で実験したが、最初の分析試料を採取した後、CaO:CaF₂ が 10:0, 9:1, 7:3, 5:5, 3:7, 0:10 のような混合比の CaO-CaF₂ 系スラグを溶鋼表面に添加した。酸化性は、(1) 0.1 atm の O₂ を Ar に混合 (全流量: 500cc/min) するか、または、(2) 純 Ar 雰囲気中で添加スラグに硫酸第一鉄試薬を加熱分解して作成した酸化鉄 (T.Fe: 71.2%) を 5, 10, 15, 20, 25, 30% の割合で混合して与えた。スラグの添加量は、いずれも 40 g とし、その分析試料は実験終了後 Ar 気流中で急冷してから鋼表面に付着した部分を粉碎して採取した。温度の測定は溶鋼表面がスラグでおおわれているため、この表面温度から溶鋼温度を推定することは困難なので、Fig. 4 のようにるつぽの底から一端を溶封した外径 5 mm, 長さ 50 mm のアルミナ製保護管を溶鋼内 5 mm の位置に挿入し、30/6 PR 熱電対で溶鋼温度を直接測定した。

4. 実験結果

4.1 固体石灰による合金鋼の脱磷について

CaO るつぽ中で、Steel A について実験した場合の、[Cr], [P], [O] の時間に対する変化の一例を Fig. 5 に示す。また、Fig. 6 では、この条件下で得られた [%P]-[%Cr] の相対的变化を、Fig. 7 では [%P]-a₀ (ただし a₀ ≈ f_O^{Cr}[%O], log f_O^{Cr} = e_O^{Cr}[%Cr] = -0.041[%Cr]) の相対的变化を一括して図示した。これらの図中で、1 本の曲線上の数個の点はそれぞれ 1 回の

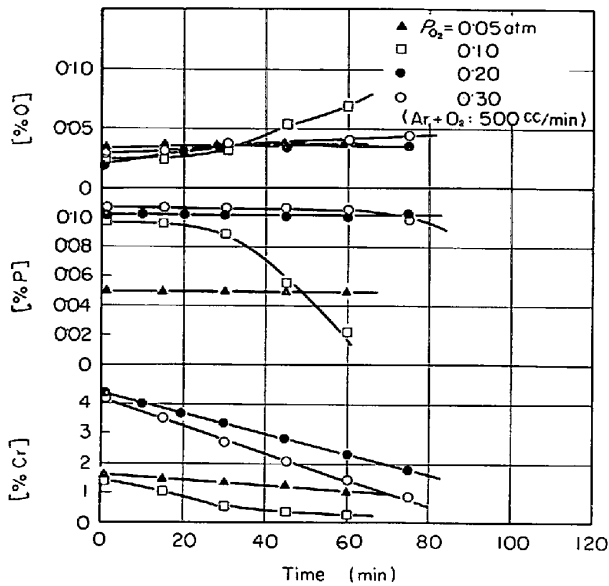
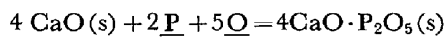


Fig. 5. Change of [%Cr], [%P] and [%O] in steel A melted in lime crucibles at 1600°C.

実験で得られたものである。

Fig. 5 より、酸素の分圧が増加するに伴って、[Cr]の酸化速度は大きくなるが、脱磷はいずれの酸素分圧においても [Cr] が減少し、溶解酸素量が増加しないと開始しないことがわかる。Fig. 6 中には、実験結果とともに BOOKEY ら⁵⁾の CaO るつぽ中での $a_{4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5} = 1$ の条件下での Fe-P-O の平衡式



$$K = 1/a_{\text{P}}^2 \cdot a_{\text{O}}^5$$

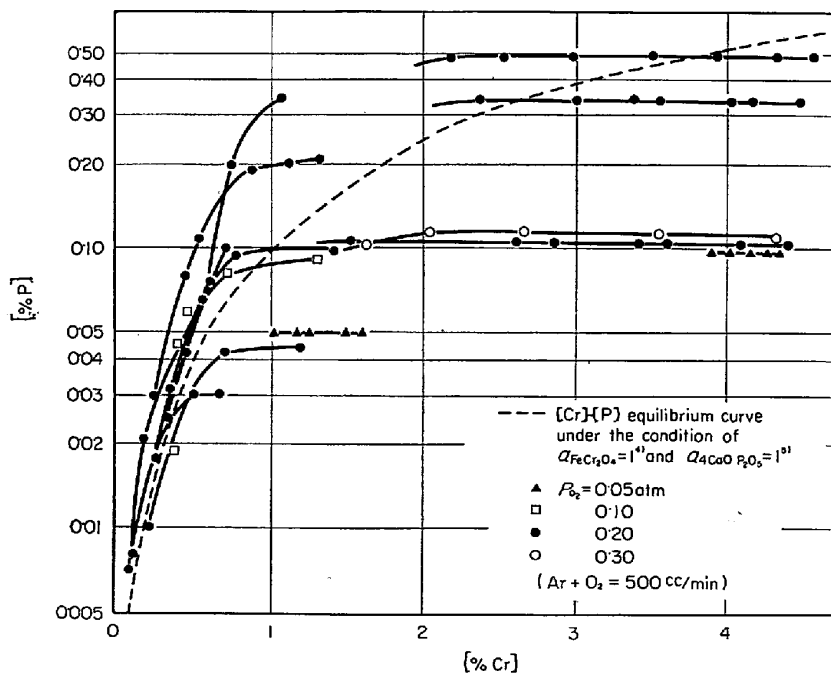


Fig. 6. Relation between [%Cr] and [%P] in steel A melted in lime crucibles at 1600°C.

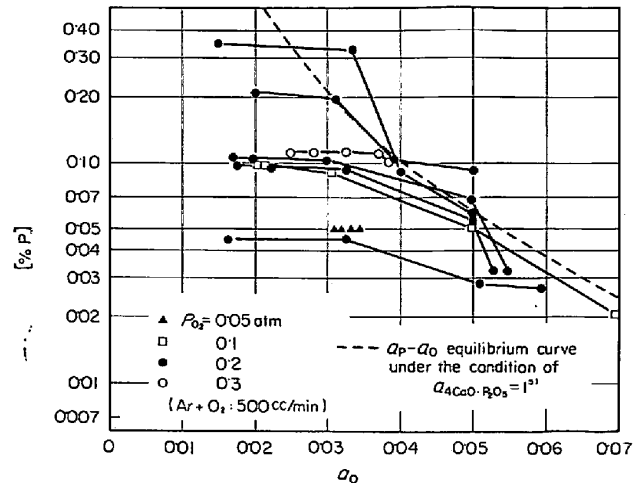


Fig. 7. Relation between [%P] and a_{O} in steel A melted in lime crucibles at 1600°C.

$$\log K = 76300/T - 31.38 \quad (6)$$

を、 $a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} = 1$ の条件下での (3) 式の Fe-Cr-O 系の平衡式を組み合わせ計算した 1600°C の $a_{\text{P}} (= [\text{P}]) - [\text{Cr}]$ の平衡曲線 (Turkdogan の平衡恒数に基づいて計算した Fig. 2 の曲線と比較すると、およそ $a_{\text{P}_2\text{O}_5} = 10^{-19}$ の場合に相当する。) を、また、Fig. 7 中には BOOKEY らの $a_{\text{P}} (= [\text{P}]) - a_{\text{O}}$ の平衡曲線を併示してある。CaO るつぽを使用した場合には、溶鋼-るつぽ界面に脱磷生成物である 磷酸石灰が形成されると、(4CaO·P₂O₅ であることをX線回折によつて確認した。) それの、溶鋼-るつぽ界面からの拡散が脱磷速度に影響

する。そして、4CaO·P₂O₅ が常にその界面に存在すると考えると、ある [P] 濃度に対して、[Cr] が酸化減少し、[O] が (6) 式の平衡値まで増加しないと、脱磷が進行しないことになる。そのため、本実験の条件下ではいずれの酸素分圧に対しても Fig. 6 のように、[Cr]-[P] の関係が $a_{4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5} = 1$ に対応する平衡曲線に沿つて推移したものと思われる。

以上の結果 CaO るつぽにおいては、高 Cr 領域での脱磷は不可能であると結論し、このような合金領域の脱磷に対しては特に TURKDOGAN らの考え方による (P₂O₅) の活量を低下させるために、スラグの大きな塩基度とともに、磷酸石灰の拡散速度を十分大きくするスラグの性質が重要な要素となることを考慮し、次に MgO るつぽを用いて、主にスラグの脱磷能におよぼす CaF₂ の影響を検討し

た。

4.2 スラグの脱磷能におよぼす CaF_2 , FeO の影響

4.2.1 Fe-Cr-P 系

強塩基性スラグへの CaF_2 の混合の影響を検討するために、Cr:2.5%, P:0.07% の Fe-Cr-P 合金の溶鋼に

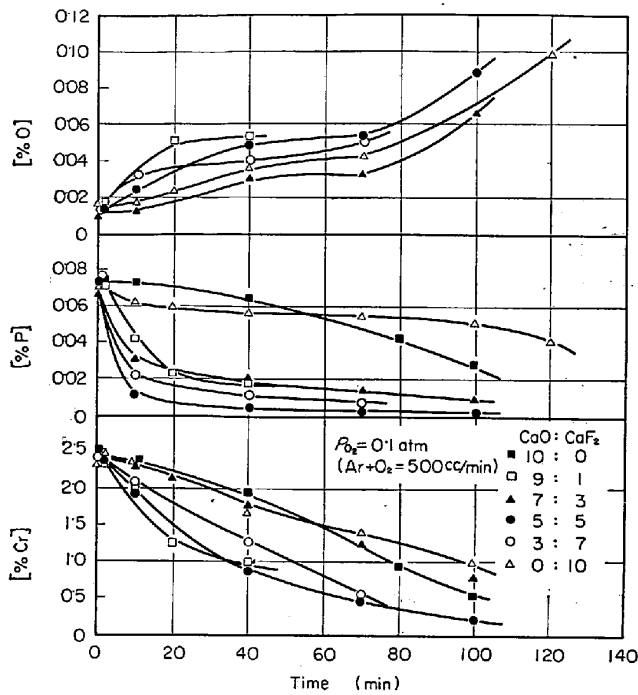


Fig. 8. Change of [%Cr], [%P] and [%O] in steel A melted in MgO crucibles with CaO-CaF₂ slags at 1600°C.

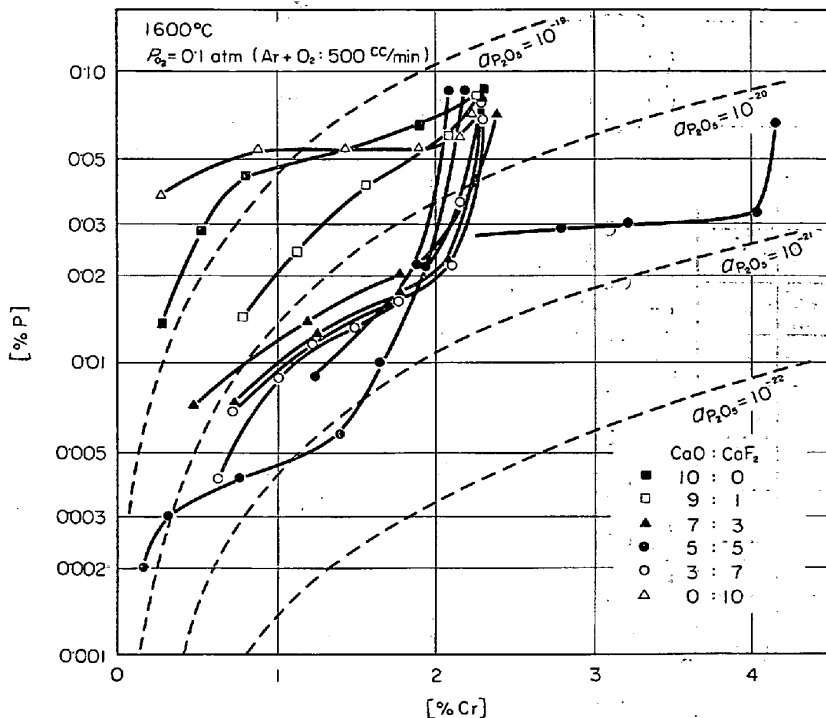


Fig. 9. Relation between [%Cr] and [%P] in steel A melted in MgO crucibles with CaO-CaF₂ slags at 1600°C.

$\text{CaO}:\text{CaF}_2$ がそれぞれ 10:0, 9:1, 7:3, 5:5, 3:7, 0:10 のスラグ各 40 g を添加して実験した。Fig. 8 では、酸素分圧 0.1 atm ($\text{Ar} : 450\text{cc/min}$, $\text{O}_2 : 50\text{cc/min}$), 温度 1600°C で溶解したときの [Cr], [P], [O] の時間に対する変化を示す。これから、初期の脱磷速度が CaF_2 の添加量によつて大きく影響を受けていることがわかる。スラグを添加した直後の溶解酸素量は 150~200ppm 程度であるが、 $\text{CaO}:\text{CaF}_2$ が 7:3, 5:5, 3:7 のスラグでは添加後 10 min 程度でかなりの脱磷が進行し、CaO るつぽでの結果とは著しい差異が認められる。この結果から得られた [Cr]-[P] の相対変化を、Fig. 2 のスラグ成分の P_2O_5 の活量に変化したときの平衡曲線とともに、Fig. 9 に一括して示した。

Fig. 8, Fig. 9 から本実験の条件下では、 $\text{CaO}:\text{CaF}_2$ が 7:3, 5:5, 3:7 のスラグをそれぞれ添加した場合、Cr を含有する溶鋼の脱磷はおおよそ次のような過程を経て進行する。すなわち、第 1 段階では、スラグを添加すると急速に、比較的低い酸素レベルで溶鋼中の P がスラグとの平衡値に達するまで選択的に酸化される。第 2 段階では、スラグ中の P_2O_5 の濃度が増加すると脱磷速度は低下し、Cr が次第に酸化される。これに伴い、スラグ中の Cr 酸化物の濃度が増加して、スラグの粘性が大きくなる。第 3 段階では、スラグと溶鋼内の酸素ポテンシャルが増すために、[P], [Cr] とともに極度に減少する。これらの様相は、Fig. 10 に、溶鋼の脱磷率とスラグ内

の (T.Fe) (Cr_2O_3) (P_2O_5) 濃度 (wt%) の変化とを対応させて示した。

種々の CaF_2 混合比をもつスラグのうちでは $\text{CaO}:\text{CaF}_2=5:5$ の比率を有するものが P_2O_5 の活量を最も低下させている。Fig. 9 からの $a_{\text{P}_2\text{O}_5}$ 値と、 P_2O_5 のモル分率 ($N_{\text{P}_2\text{O}_5}$) とから、 $\gamma = a_{\text{P}_2\text{O}_5} / N_{\text{P}_2\text{O}_5}$ によつて求めた P_2O_5 の活量係数は、約 $10^{-20} \sim 10^{-19}$ (ただし $a_{\text{FeCr}_2\text{C}_4} = 1$ として) の付近にある。CaO あるいは CaF_2 100% のスラグを添加した場合には、[P]-[Cr] の関係はほぼ $a_{\text{P}_2\text{O}_5} = 10^{-19}$ の平衡曲線に沿つて変化し、これは前述の CaO るつぽ内での実験結果と一致している。

Fig. 11 では、[Cr], [P] の初期濃度がそれぞれ、2.3%, 0.07% と一定にしたとき、[%P] が 0.03% (脱磷率 57%) 0.02% (72%), 0.01% (86%) に達した時点での Cr 含有量をプロットした。CaO/

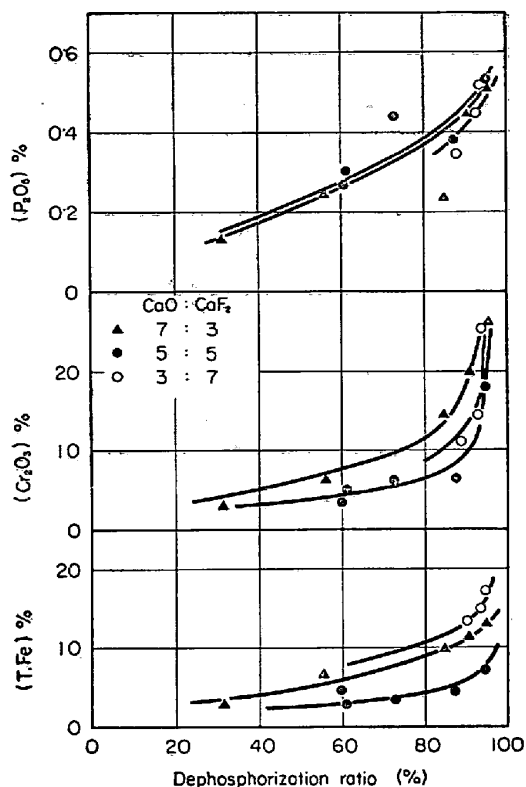


Fig. 10. Changes of $(\%T.Fe)$, $(\%Cr_2O_3)$ and $(\%P_2O_5)$ during dephosphorization of steel A melted in MgO crucibles at $1600^\circ C$.

$CaF_2 = 1$ の比率で CaF_2 を添加したスラグでは, $[Cr]$ 濃度が最も高い領域で脱磷が進み, 約 2% Cr の状態で $[P]$ を 0.07% から 0.01% まで (脱磷率: 85.8%) 低

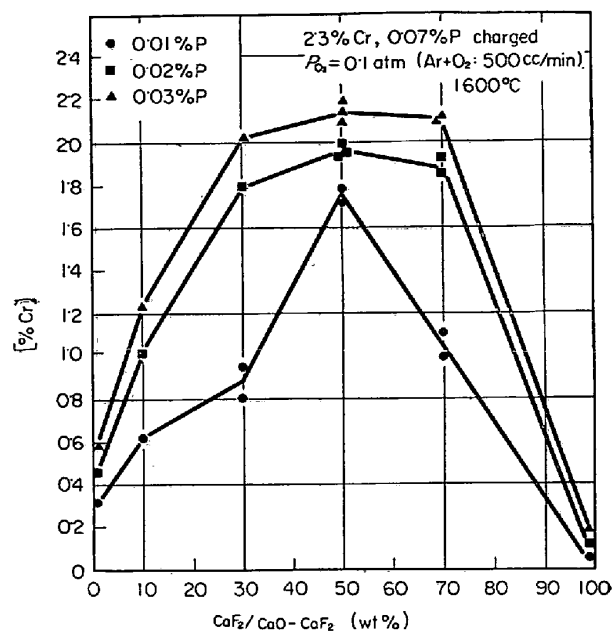


Fig. 11. Relation between $[\% Cr]$ and added ratio of CaF_2 in slag during dephosphorization of steel A melted in MgO crucibles.

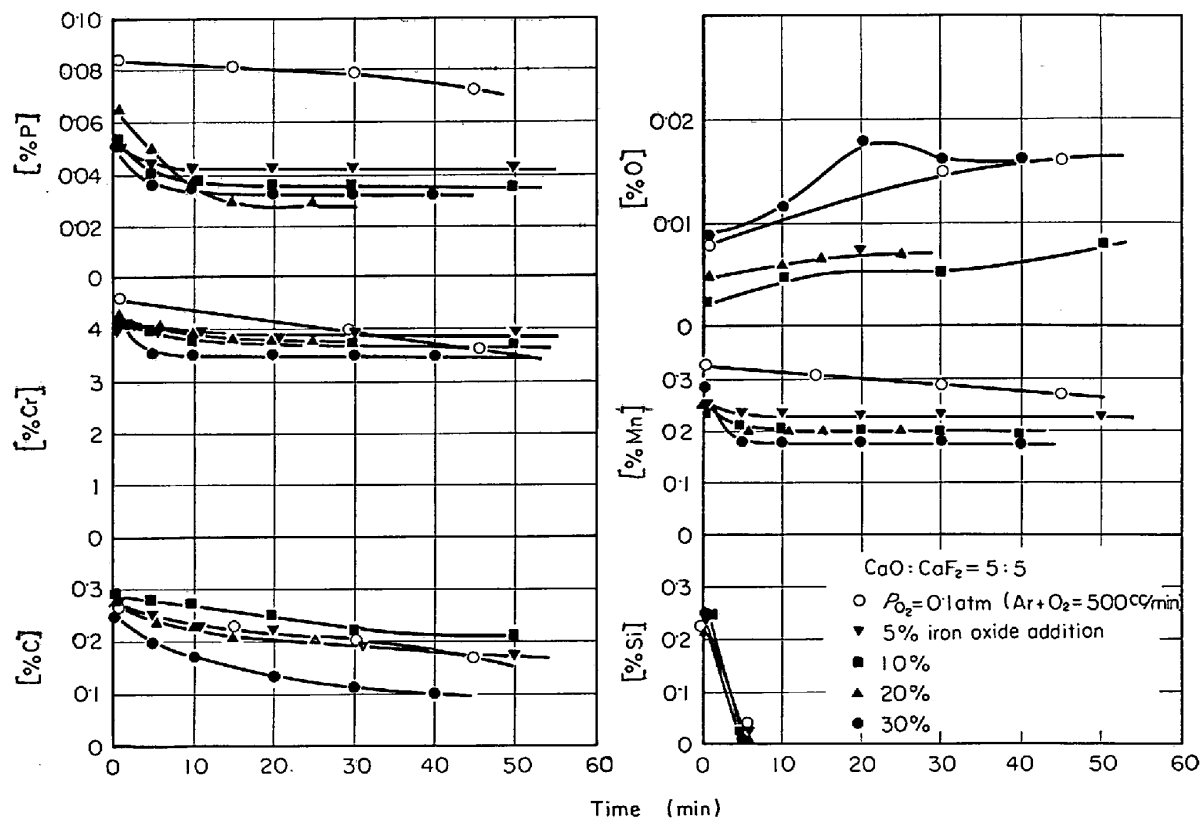


Fig. 12. Change of each element in steel B melted in MgO crucibles with slags containing various concentration of iron oxide.

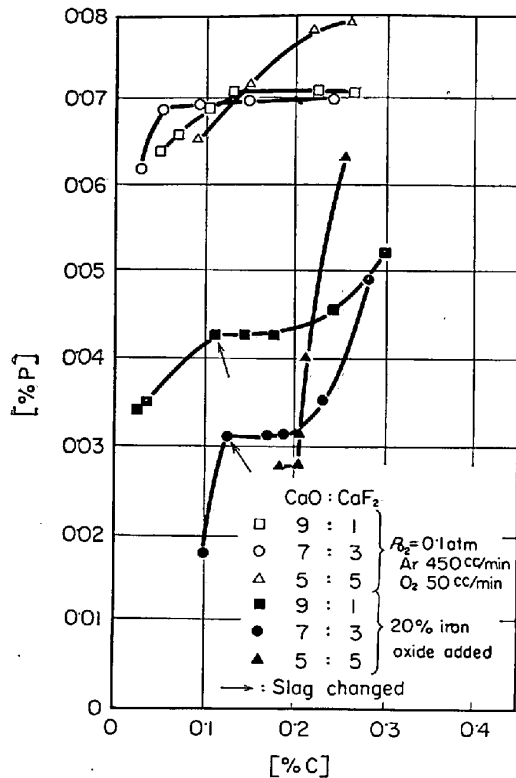


Fig. 13. Relation between [%C] and [%P] in steel B melted in MgO crucibles with various CaO-CaF₂ slag at 1600°C.

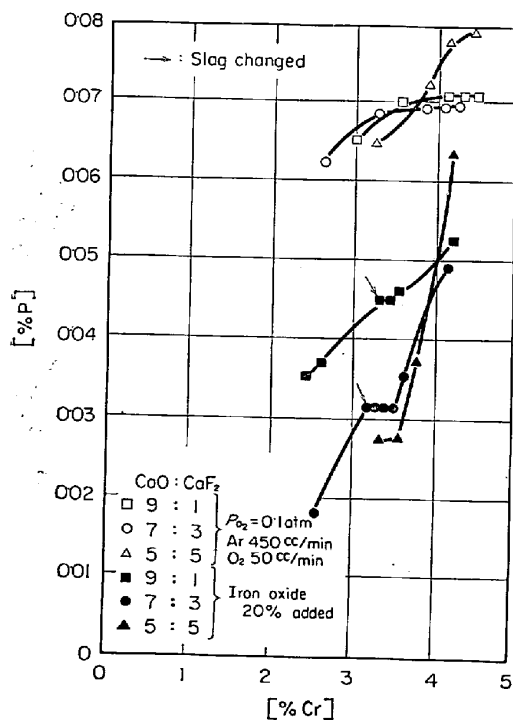


Fig. 14. Relation between [%Cr] and [%P] in steel B melted in MgO crucibles with various CaO-CaF₂ slags at 1600°C.

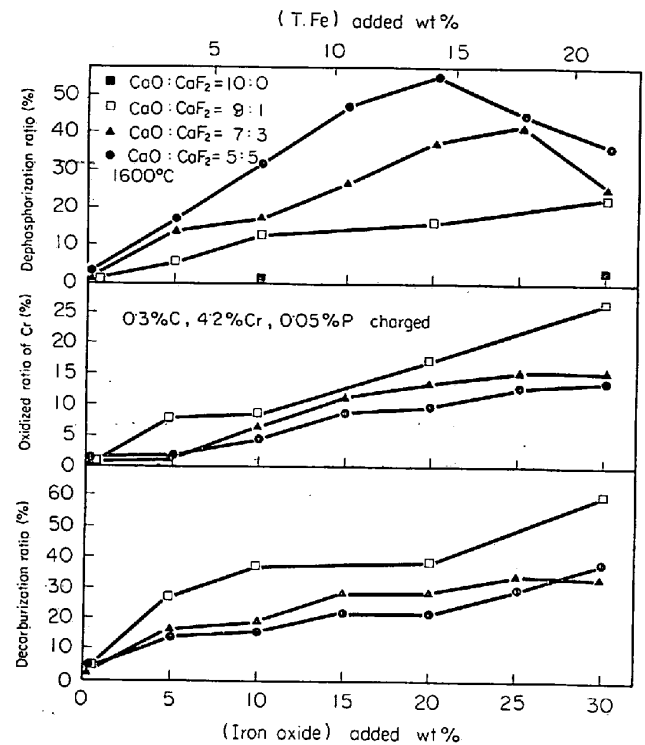


Fig. 15. Effect of iron oxide addition on dephosphorization ratio, oxidized ratio of Cr and decarburization ratio.

下させることができた。Fig. 10 からわかるように、このスラグは (T.Fe) の最も低い濃度で脱磷反応を進めることができる。

4.2.2 Fe-C-Cr-P 多成分系

次に、CaO:CaF₂ が 9:1, 7:3, 5:5 のスラグを用いて、0.3%C を含有する steel B の脱磷を試みた。酸化性は、3.2 で述べた(1), (2) の方法によつて与えたが、その一例として Fig. 12 では、CaO:CaF₂=5:5 のスラグに対する各元素の時間に対する変化を示した。また、Fig. 13 と Fig. 14 では、CaO:CaF₂ が 9:1, 7:3, 5:5 で、これに酸化鉄を混合した場合にはその混合率が20%のときの [C]-[P], [Cr]-[P] の相互の変化をプロットした。

これらの実験結果から、溶鋼への酸素の供給法によつて、磷と他の合金元素の変化の様相に明確な相違が認められる。すなわち、0.1 atm の O₂ によつて酸化性を与えた場合には、脱磷反応に優先して[C], [Cr] などが酸化され、特に[C]が極度に減少して溶解酸素の量が増加しないと、[P]が低下しないが、スラグに酸化鉄を混合した場合には、その添加量によつて差はあるが、Siを除いた他の元素の酸化反応に優先して脱磷が進行する。さらに後者の場合スラグ添加後の脱磷速度が大きく、それぞれ 10~15 min 程度で平衡に到達する。したがって、

Fig. 13, Fig. 14に示すように、他の元素の酸化が進まないうちにスラグを交換すれば、中炭素、数パーセントCr鋼領域で低炭鋼への脱炭も可能である。

Fig. 15では、C:0.3%, Si:0.3%, Mn:0.3%, P:0.05%, Cr:4.2%の溶鋼について脱炭率、脱炭率、Crの酸化損失率と酸化鉄添加量の関係を各種のCaF₂混合比を有するスラグに対してプロットし、スラグの脱炭能におよぼすCaF₂-酸化鉄相互の影響を示した。ここで、[P], [C], [Cr]は、[P]がほぼ一定値に達するスラグ添加より15 min後の値をとった。Fig. 15より、[C], [Cr]については添加する酸化鉄量が増加するほどそれらの酸化損失率は太きくなるが、脱炭率については、CaF₂混合率によって特定の酸化鉄量で最大値に達する。CaO:CaF₂=5:5のスラグが、他の組成のスラグに比べて、酸化鉄量の最も少ないところで脱炭率を最大にする。また、酸化鉄の混合率が一定の場合、CaF₂の量が増すほど脱炭率が増加し、逆に[C], [Cr]の酸化損失率が減少する傾向があるが、CaF₂の増加によって添加した酸化鉄が脱炭に対して有効に消費される点で興味ある結果である。

4.3 温度の影響

脱炭過程での温度とC, Crの酸化損失量の関係を検討するために、steel A, steel Bについて1550, 1600, 1700°Cの3種類の温度で実験したときの[C]-[P], [Cr]-[P]の相対変化をFig. 16(a)(b)に示した。

脱炭進行中、Cについては低温ほど、Crについては高温ほどそれらの酸化損失量が少ないという点で、Fig. 1 Fig. 2の結果と定性的に一致した。このような目的に対しては炭素鋼の脱炭は低温で、低炭素クロム鋼の脱炭には高温が適当であるという結果になる。

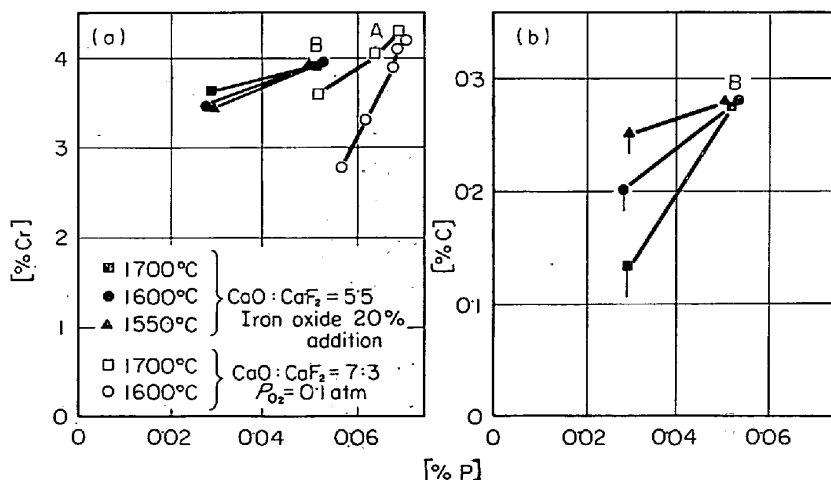


Fig. 16. In (a) Relation between [%Cr] and [%P] in steel A and B, and in (b) relation between [%C] and [%P] in steel B at 1550°C, 1600°C and 1700°C.

5. 脱炭反応に対する考察

5.1 スラグ-溶鋼間の酸素の挙動

比較的分圧の低いO₂ガスによつて酸化性を与える場合と、添加スラグに酸化鉄を混合する場合とは[P]-[C], [P]-[Cr]の変化に相違が認められたが、この両者について溶鋼とスラグ間の酸素の分配の状況を知るとは、本実験の脱炭機構を解釈するためにも重要であると思われる。

そこで、各実験について、スラグ中のFeOの活量(a_{FeO})と平衡すべき溶解酸素の活量(a_{O(eq)})、および溶鋼成分から決定される溶解酸素の真の活量(a_O)を計算し、それらの間の関係をFig. 17に示した。ここでa_{FeO}を求めるには、(Fe⁺⁺)と(Fe⁺⁺⁺)の分離が分析精度上問題があつたため、(T.Fe)の4/5が(Fe⁺⁺)として存在すると仮定し⁶⁾、さらにTURKDOGANら⁷⁾の(CaO+MgO+MnO)-(FeO)-(P₂O₅+SiO₂)3元系の等活量線図よりこれを推定した。このような方法で求めたa_{FeO}の値をスラグ-溶鋼間の酸素の分配平衡式⁸⁾

$$(\text{FeO}) = \text{Fe}(l) + \text{O}$$

$$K = a_{\text{O}}/a_{\text{FeO}}$$

$$\log K = -6120/T + 2.604$$

に代入してa_{O(eq)}を計算した。また、溶鋼成分濃度から決定される溶解酸素の活量は

$$a_{\text{O}} = f_{\text{O}}[\% \text{O}]$$

$$\log f_{\text{O}} = \sum e_i^{\text{O}} [\% i]$$

$$= -0.20[\% \text{O}] - 0.42[\% \text{C}] - 0.128[\% \text{Si}] \\ - 0.09[\% \text{S}] - 0.041[\% \text{Cr}] + 0.07[\% \text{P}]$$

(at 1600°C)

より計算した。

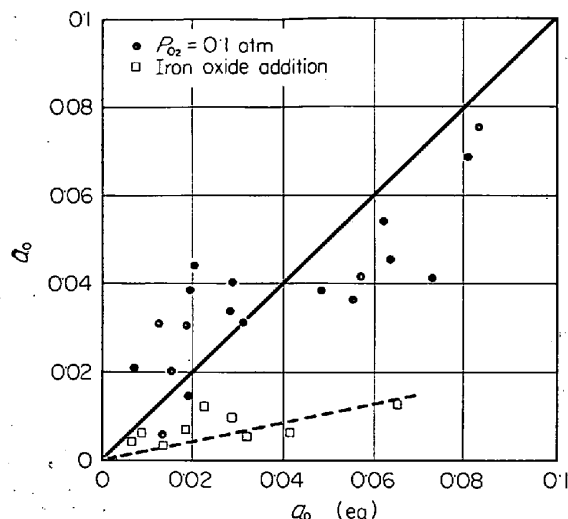


Fig. 17. Relation between the activity of oxygen in metal (a_O) and that in slag ($a_{O(eq)}$).

Fig. 17 では、任意の時点で採取した、対応する溶鋼スラグの分析試料からの $a_{O(eq)}$ と a_O の関係をプロットしてあるが、0.1 atm の O_2 ガス雰囲気内での実験では、点は $a_{O(eq)} = a_O$ の周辺に分布し、溶鋼-スラグ間の酸素の分配が平衡に近いことを示している。しかしスラグに酸化鉄を混合した場合には、点は $a_{O(eq)} > a_O$ の領域に分散し、スラグの酸化能が、溶解酸素の酸化力より大きいことを意味している。このため、後者のような場合には、脱磷速度、脱炭速度、Cr の酸化速度の差によって、スラグ添加後早期に脱磷が進行するものと思われる。このことはまた、脱磷反応がスラグとの直接反応であることの証拠である。

5.2. P. HERASYMENKO⁹⁾らの脱磷平衡式による本実験結果の検討

本実験では、合金鋼領域で脱磷を促進させるという目的で、スラグの酸化性と CaF_2 混合量を種々の割合で変化させて、スラグの脱磷能におよぼすこれらの効果を検討したが、ここでは従来からあまり深くは追求されていないスラグ中の CaF_2 の存在の効果を検討するために、P. HERASYMENKO, G. E. SPEIGHT⁹⁾らのスラグのイオン理論による脱磷平衡式

$$K_{Fe}^{P_e} = (PO_4^{---})/[P](Fe^{++})(O^{--})^{1/4}$$

$$\log K_{Fe}^{P_e} = 6.99(Ca^{++}) + 12700/T - 6.79$$

に基いて、実験結果を整理した。

steel A, steel B に対する上式の $\log K_{Fe}^{P_e} - (Ca^{++})$ の関係を一括して図示すると Fig. 18 のようになる。steel A については、0.1 atm の O_2 ガス雰囲気中で 1 ~ 2 hr の間定温で保持した後採取した試料について、また steel B については、酸化鉄を混合した合成スラグ

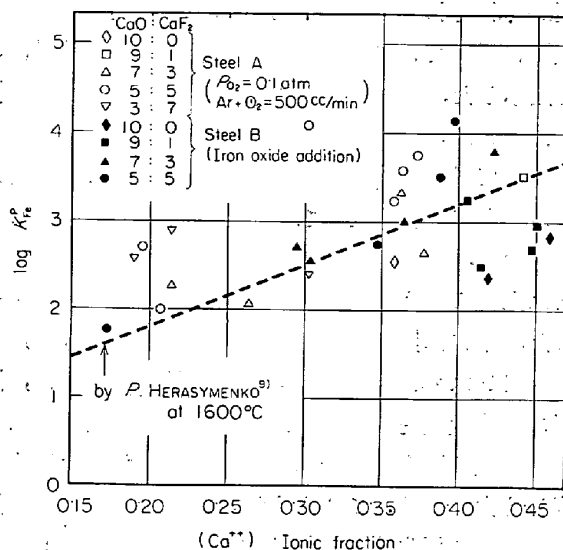


Fig. 18. Effect of (Ca^{++}) on $\log K_{Fe}^{P_e}$ at 1600°C.

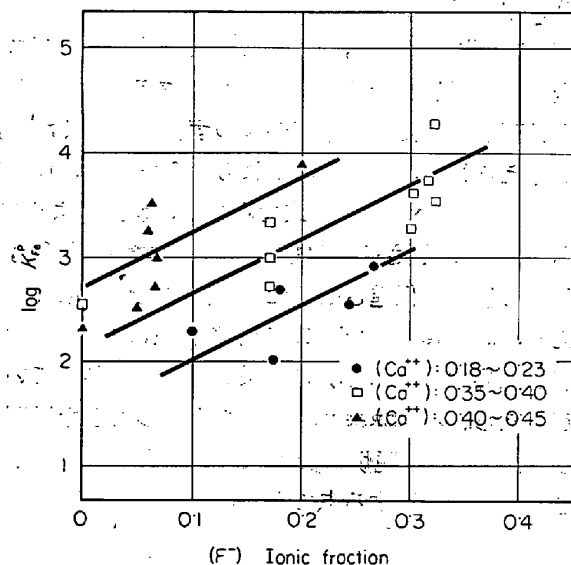


Fig. 19. Effect of (F^-) on $\log K_{Fe}^{P_e}$ at 1600°C.

を添加してから Ar 雰囲気中で、15~50 min の間定温で保持後に採取した試料から得られた結果である。本実験では、Fig. 17 で溶鋼、スラグ間の酸素の分配の例について示したごとく、分析試料を採取した時点で、これらの間の各成分元素濃度が必ずしも平衡に到達していないため、実験結果からの計算による $\log K_{Fe}^{P_e}$ の値と、P. HERASYMENKO らの平衡線とは直接比較はできないが、各点の相互の関係から次のことが述べられる。すなわち、図中で (Ca^{++}) 濃度がほぼ一定の領域を考えた場合、 CaO と CaF_2 の混合比が 7:3, 5:5, 3:7 のようにスラグ中にかなりの割合で CaF_2 を含む場合には、この混合量が少ないか、または全く混合しないスラグと比較して、 $\log K_{Fe}^{P_e}$ の値が高い側に点が分布していることがわかる。Fig. 19 では、Fig. 18 の結果から、 (Ca^{++})

濃度がそれぞれ $0.18 \sim 0.23$, $0.35 \sim 0.40$, $0.40 \sim 0.45$ の領域に対して, スラグ中の (F^-) 濃度と $\log K_{Fe}^P$ の関係を図示した. (Ca^{++}) 濃度(イオン分率)に 0.05 の幅があるためかなりのばらつきはあるが, (F^-) 濃度の増加に伴って $\log K_{Fe}^P$ の値が上昇していることが認められ, スラグに弗化物を含むと脱磷特性が向上することを示している.

また上記のような CaF_2 の混合比を有するスラグを添加した場合には, steel A については Fig. 8, 9, 11, steel B については Fig. 12~15 に示したように, 添加初期の脱磷量(脱磷速度)が CaF_2 の混合量が少ないかあるいは全く混合しないスラグを添加した場合に比較して著しく大である. このように, CaF_2 のかなりの添加が脱磷速度を優先的に大きくする driving force としては, (1) CaF_2 がかなりの流動性をスラグに与えるためスラグ中の P の拡散希釈速度が増加する. (2) CaF_2 が CaO の滓化を促進し, 遊離な石灰の量, およびスラグの全体量を増加させる, (3) (F^-) がスラグ中の P の活量を低下させるため, 平衡からのずれが大きくなる, などが考えられる. しかし, これらのうち (1), (2) については, HERASYMENKO の式をみても, 前述のように $\log K_{Fe}^P$ の値を増加させる直接の原因にはならず, (1), (2) はむしろ脱磷を促進させるための間接的な効果であるといえる. Fig. 19 のように, (F^-) の存在によつて $\log K_{Fe}^P$ の値が上昇するのは (1) の効果が有力に関与していることが考えられ, HERASYMENKO もこのことを推測しているが, (F^-) の脱磷におよぼす直接的な効果として今後さらに解析を要する点である.

6. 結 言

合金元素を含む溶鋼の脱磷の可能性を検討することを目的として, Fe-C-Cr-P 系の合金に関して, おもに流動性を有する強塩基性スラグを用いて実験した.

まず, CaO るつぽを使用して, 石灰飽和の条件下で, 次に MgO るつぽを用いた場合には, $CaO-CaF_2-FeO$ 系のスラグ下で, 合金鋼の脱磷におよぼす CaF_2 , FeO の影響, および温度の因子などについて検討したが, 得られた結果はおおよそ次のとおりである.

1) CaO るつぽ内での実験では, 溶鋼-るつぽ界面で常に $4CaO \cdot P_2O_5$ が生成され, これが飽和していると考えられるため, $[P]-[Cr]$ の関係は $a_{4CaO \cdot P_2O_5} = 1$, $a_{FeCr_2O_4} = 1$ の場合の平衡関係を保つて推移し高 Cr 領域での脱磷は不可能であつた.

2) MgO るつぽでの実験から, CaO に適量の CaF_2 および $a_{O(eq)} > a_O$ となるように酸化鉄を混合したスラグを使用すれば, 各溶鋼成分の酸化速度の違いから, 中炭素, 数パーセント Cr 領域での脱磷も可能であることが判明した.

3) 脱磷に必要なスラグ内の $(T.Fe)$ を極力低く保つには, $CaO:CaF_2 = 5:5$ の組成が最も好ましく, スラグ中の T.Fe が 14% となるように酸化鉄を混合すると, これが脱磷に対して有効に消費されて, 最大の脱磷率がえられ, かつ他の成分の酸化損失を少なくすることができた.

4) 高炭素鋼の脱磷には低温ほど, 低炭素クロム鋼の脱磷には高温ほど, 合金元素の酸化損失を減少できることを実験的に確かめた.

終わりに当たり, 本研究の発表をお許しいただいた日本特殊鋼株式会社社長, 早川種三氏, ならびに研究を遂行するに当たり, 有益な助言と激励を賜つた当社研究所所長出口喜勇爾氏に感謝の意を表します.

文 献

- 1) 田上, 赤松, 山崎: 鉄と鋼, 53 (1967) 3, p.125
- 2) E. T. TURKDOGAN and J. PERSON: J. Iron Steel Inst., 175 (1953), p. 398
- 3) 学振 19 委 (1960) Fe-C-O 系平衡に関する推奨値
- 4) 学振 19 委 (1967) Fe-Cr-O 系平衡に関する推奨値
- 5) J. B. BOOKEY, F. D. RICHARDSON, and A. I. E. WELCH: J. Iron Steel Inst., 174 (1952), p. 404
- 6) R. SCIMAR: Steel & Coal, 16 (1962), p. 505
ibid 16 (1962), p. 559
- 7) E. T. TURKDOGAN and J. PERSON: J. Iron Steel Inst., 175 (1953), p. 217
- 8) 学振 19 委 (1966), $FeO(l) = Fe(l) + O$ 反応の平衡に関する推奨値
- 9) P. HERASYMENKO and G. E. SPEIGHT: Iron Steel Inst., 166 (1950), p. 169