

# Fe-36%Ni浴の酸化精錬による脱P, 脱Cr

香月 淳一・山内 隆・八島 幸雄

日新製鋼株式会社  
日新製鋼技報 No. 83 別冊  
平成14年12月

|||||  
 論 文  
 |||||

## Fe-36%Ni浴の酸化精錬による脱P, 脱Cr

香 月 淳 一\* 山 内 隆\*\* 八 島 幸 雄\*\*\*

### Removal of P and Cr by Oxidation Refining of Fe-36%Ni Melt

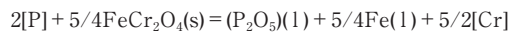
Jun-ichi Katsuki, Takashi Yamauchi, Yukio Yashima

#### Synopsis:

Removal of P and Cr, which were impurities in a Fe-36%Ni alloy, was investigated by conducting experiments on oxidation refining of a Fe-36%Ni melt containing 0.5 to 1.5mass% Cr and 0.15mass%P with a CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag on a 30 kg scale.

FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was identified by X-ray diffraction analysis of the slag sample that had been water-cooled immediately after the experiments. Therefore, the oxygen potential of the dephosphorization reaction was considered to be controlled by the FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formation reaction.

The removal of P and Cr occurred along the following P-Cr equilibrium, and consequently high-temperature treatment was effective in lowering P content in the range of the present Cr contents.



The phosphorus distribution ratio ( $L_P$ ) decreased with increasing Cr content in the melt. This was considered to be because the oxygen potential was lowered by increasing Cr content.

In addition,  $L_P$  increased with increasing Ni content in the melt. It was concluded that this was mainly because the oxygen potential was increased with increasing Ni content. The Cr distribution ratio ( $L_{Cr}$ ) increased with decreasing temperature, and with decreasing CaO/SiO<sub>2</sub> or increasing Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in the slag. This condition conflicted with the condition of effective dephosphorization. It was necessary to change the refining temperature according to the requirement for the removal of P and Cr, respectively.

## 1. 緒 言

Fe-36mass%Ni合金はその低熱膨張特性から、大型テレビやカラーディスプレイ用ブラウン管のシャドウマスク材として利用されている。

Fe-36mass%Ni合金素材の不純物成分であるPおよびCrはシャドウマスク材としての品質に悪影響を及ぼすことが知られている<sup>1)</sup>が、工業的に製造する上でPとCrは、製鋼段階で添加する原料や炉内付着物等から混入しやすい。そのため、精錬により可能な限り除去する必要があるが、高Ni浴における脱P, 脱Cr挙動に関する報告例は見当たらない。そこで、本論文ではCrとPを含む

Fe-36mass%Ni浴（以後、36%Ni浴と記す）の酸化精錬におけるP, Crの酸化挙動および脱P挙動に及ぼすCr濃度、浴温度の影響について検討した。さらにCrを含有しないFe-Ni浴の脱P挙動に及ぼすNi濃度の影響等についても併せて検討した。

## 2. 実験方法

Fig. 1 に実験に用いた溶解炉の概略図を示す。Table 1 に実験条件を示す。Fe-36mass%Ni合金の溶解は30kg高周波大気溶解炉を用いてMgOルツボ内で行った。溶解に用いた原料は電解Fe, 電解Niとした。実験時におけるスラグと溶鋼との温度差を極力小さくするために

\*ステンレス事業本部 周南製鋼所 ステンレス・高合金研究部 材料プロセス研究チーム 主任研究員

\*\*ステンレス事業本部 周南製鋼所 ステンレス・高合金研究部 材料プロセス研究チーム チームリーダー (現 (財)工業所有権協力センター)

\*\*\*ステンレス事業本部 周南製鋼所 環境安全部 環境安全チーム チームリーダー

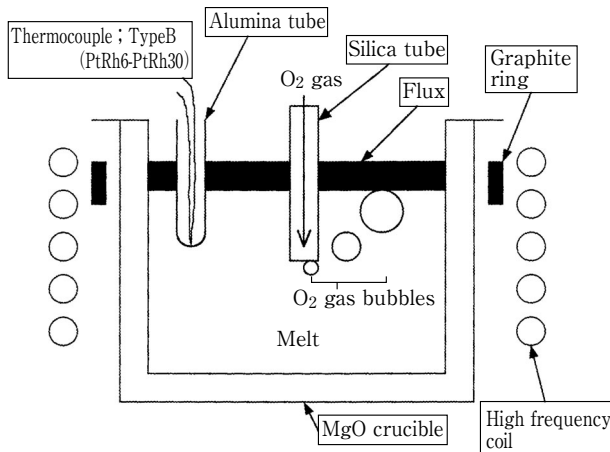


Fig. 1 Schematic diagram of furnace.

Table 1 Experimental conditions.

Initial flux composition (mass%)	CaO		SiO <sub>2</sub>		CaF <sub>2</sub>	
		55.0	25.0	20.0		
Amount of flux (g/kg-metal)	40					
Initial metal composition (mass%)	C	Si	Mn	P	Cr	Ni
Cr-containing Fe-36%Ni melt	0.001	<0.1	<0.1	0~0.15	0.5~1.5	36
Fe-Ni melt	0.001	<0.1	<0.1	0.15	-	5.0~36.0
Amount of metal (kg)	30					
Treating time (min)	20					
Temperature of melt (K)	1823~1973					

Fig. 1 に示すようにMgOルツボの外周のスラグラインにあたる位置に黒鉛リングを設けた。浴温度が目標温度に達した後、Fe-P合金および電解Crを条件に応じて所定量投入し、その後、CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>フラックスを浴中に添加した。なお、一部の実験では予め所定濃度のFeOを含有させたフラックスを用いた。フラックス滓化後、Fig. 1 に示すようにシリカチューブ（内径7mm、外径9mm）を浴中に浸漬して10Nml/minの流量でO<sub>2</sub>ガスを吹き込んだ。実験中の浴温度は目標温度に対して±7K以内に制御した。O<sub>2</sub>ガス吹き込み開始後、所定の時間で浴内からメタルとスラグを採取し、脱P, 脱Cr挙動を調査した。脱P, 脱Cr処理時間は20minとし、実験終了後にスラグを採取した。なお、スラグ採取時は冷却時における相変態を極力回避するためにスラグを水冷した。

### 3. 実験結果と検討

#### 3.1 Cr含有36%Ni浴のPおよびCrの酸化挙動

Table 2 に各ヒートにおける脱P, 脱Cr実験後のメタルおよびスラグの化学成分を示す。Fig. 2 に脱P, 脱Cr

Table 2 Chemical compositions of metal and slag samples taken just after the experiments following removal of both P and Cr in Cr-containing Fe-36%Ni melt.

Heat No.	[Cr]	[P]	CaO	SiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	FeO	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	N <sub>FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub>	Temperature (K)
	(mass%)										
CRP-1	0.21	0.025	45.3	14.3	17.1	13.4	4.3	3.1	4.0	0.013	1873
CRP-2	0.23	0.018	44.1	15.2	16.5	12.3	4.8	2.7	4.1	0.012	
CRP-3	0.44	0.040	42.3	14.0	17.0	12.7	4.1	4.8	2.3	0.022	
CRP-4	0.63	0.053	45.5	15.1	17.4	9.2	4.0	5.8	2.2	0.026	
CRP-5	0.82	0.062	40.8	13.9	16.3	13.5	4.8	7.1	1.9	0.033	
CRP-6	0.91	0.078	43.2	14.4	16.0	12.4	4.3	8.0	1.4	0.037	
CRP-7	1.10	0.081	41.9	14.2	17.7	11.2	4.5	8.3	1.3	0.039	
CRPT1	0.43	0.053	45.4	15.6	16.4	11.5	3.8	4.6	2.0	0.022	1823
CRPT2	0.44	0.017	43.1	15.0	15.8	12.8	4.0	4.1	3.2	0.021	1973

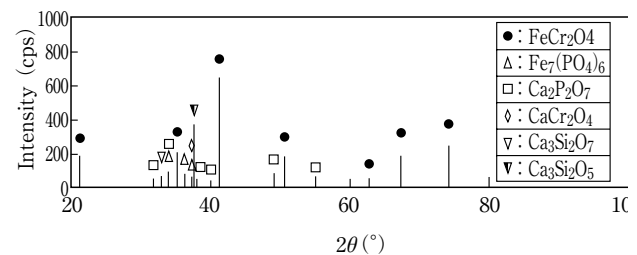
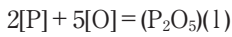


Fig. 2 X-ray diffraction analysis of water cooled slag sample.

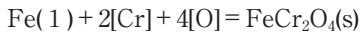
処理後直ちに水冷したスラグサンプル (Heat No.CRP-3) のX線回折結果の一例を示す。X線回折よりFeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が強ピークとして同定された。これは、他のヒートにおいても同様であった。さらにはCr濃度=1.0~4.5mass%, C濃度=0.1mass%を含む溶鋼においてCaO-CaF<sub>2</sub>フラックス存在下での脱P反応における酸素ポテンシャルはFeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の生成反応に支配されていることを報告している<sup>2)</sup>。一方、神崎らは含Cr溶鉄 (C飽和,Cr濃度=1.2~12.4mass%) においてCaO-CaF<sub>2</sub>フラックス存在下での脱P反応における酸素ポテンシャルがCaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の生成反応に支配されていることを報告している<sup>3)</sup>が、本結果ではCaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の回折ピークはわずかに確認された程度であった。さらに、Niを含む浴であるためNiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の生成も考えられるが、本実験においてはその回折ピークは観察されなかった。

以上より本実験においてCr含有36%Ni浴における脱P, 脱Crの酸素ポテンシャルを支配する化合物はFeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>であるとして以後の解析を進めた。

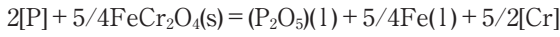
P-Cr平衡は(1)式に示すP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の生成反応と(2)式に示すFeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>生成反応を組み合わせて(3)式から求められる。



$$\Delta G^O(1) = -705,422 + 556.5 \cdot T(\text{J/mol})^4) \dots \dots \dots (1)$$



$$\Delta G^O(2) = -1022,674 + 438.9 \cdot T(\text{J/mol})^2) \dots \dots \dots (2)$$



$$\Delta G^O(3) = -RT \ln(a_{P_2O_5} \cdot a_{Fe}^{5/4} \cdot a_{Cr}^{5/2} / a_P^2 \cdot a_{FeCr_2O_4}^{5/4}) = 572,919 + 7.9 \cdot T(\text{J/mol}) \dots \dots \dots (3)$$

(3)式において $a_{FeCr_2O_4} = 1$ と仮定するとP-Cr平衡は(4)式で表される。

$$\log[\%P] = 1/2 \log a_{P_2O_5} - \log f_P + 5/4 \log a_{Cr} + 5/8 \log a_{Fe} + 14,965/T + 0.205^2) \dots \dots \dots (4)$$

ここで、(4)式中の $f_P$ ,  $a_{Cr}$ ,  $a_{Fe}$ の各項は以下に記す式ならびに値を用いた。

$\log f_P$ の項は(5)式と仮定する。

$$\log f_P = e_P^{Ni}[\%Ni] + e_P^{Cr}[\%Cr] \dots \dots \dots (5)$$

$e_P^{Ni}$ ならびに $e_P^{Cr}$ については高Ni含有浴に適用可能な値は見当たらない。そこで、 $e_P^{Ni}$ は鉄浴における値<sup>5)</sup>,  $e_P^{Cr}$ については神崎らの報告値<sup>3)</sup>を用いると(5)式は(6)式で表される。

$$\log f_P = 0.003[\%Ni] - 0.037[\%Cr] \dots \dots \dots (6)$$

$\log a_{Cr}$ は $\log[\%Cr] + e_{Cr}^P[\%P] + e_{Cr}^O[\%O] + e_{Cr}^{Cr}[\%Cr] + e_{Cr}^{Ni}[\%Ni]$ と表されるが<sup>8)</sup>, 相互作用助係数に係わる項は無視できるほど小さな値であるので、 $\log a_{Cr}$ は(7)式とした。

$$\log a_{Cr} = \log[\%Cr] \dots \dots \dots (7)$$

$a_{Fe}$ はG.R.Zellarsらの値<sup>6)</sup>を用いた。

Fig. 3に各浴温度における酸化精錬でのPとCrの濃度推移を(4)式から計算されるP-Cr平衡と比較して示す。脱P, 脱Crは競合酸化しながら生じていることがわかる。ここでP-Cr平衡((4)式)における $a_{P_2O_5}$ の値はFig. 3の中で示したPならびにCr濃度の分析値に一致するように求めた結果、各温度とも $a_{P_2O_5} = 1.2 \times 10^{-18}$ で同じ値であった。Fig. 3より脱P, 脱Crは(4)式のP-Cr平衡に沿って生じていることがわかる。なお、Fig. 3中には脱P, 脱Cr反応の酸素ポテンシャルを支配する化合物が神崎らが報告している $CaCr_2O_4$ であるとして $a_{P_2O_5} = 1.2 \times 10^{-18}$ の条件でP-Cr平衡を計算した結果を併記した(Fig. 3中の破線)。この場合、Cr濃度に対する平衡するP濃度は分析値と大きく乖離する結果となった。

### 3.2 Cr含有36%Ni浴の脱P挙動に及ぼすCr濃度ならびに温度の影響

Fig. 4にスラグならびにメタル分析値から求められるP分配比( $L_P = (\%P)/[\%P]$ , 以後、 $L_P$ と記す)に及ぼすCr濃度の影響を示す。浴温度は1873Kである。浴中のCr濃度の増加に伴い、 $L_P$ は低下する傾向を示した。この挙動を熱力学的に検討した。

$L_P$ は酸素ガス分圧 $P_{O_2}$ , スラグのフォスフェイトキャ

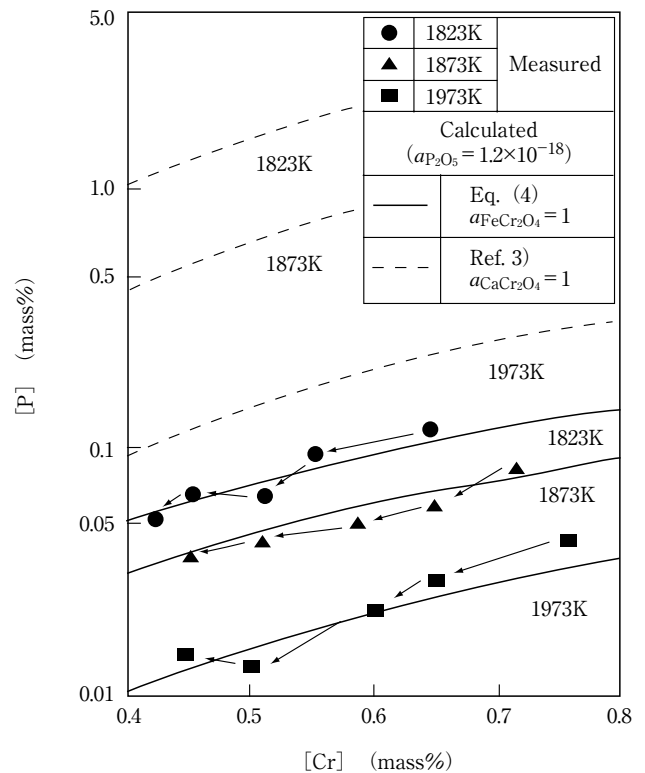


Fig. 3 Changes in both P and Cr contents during oxidation refining as compared with the P-Cr equilibrium in Cr-containing Fe-36%Ni melt.

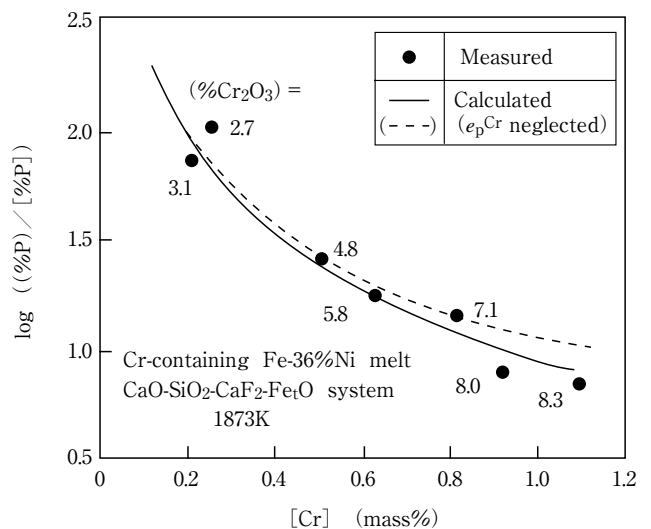


Fig. 4 Effect of Cr content in Fe-36%Ni melt on the phosphorus distribution ratio.

パシテイ  $C_{PO_4^{3-}}$  を用いて (8) 式から計算される。  

$$\log L_P = -0.486 + \log C_{PO_4^{3-}} + \Delta G^0(9) / (19.144 \cdot T) + \log f_P + 5/4 \log P_{O_2}$$
 ..... (8)

ここで、 $P_{O_2}$  は (2) 式, (9) 式および (10) 式から得られる (11) 式を用いて (12) 式から求められる。

$$1/2 P_2 = [P]$$

$$\Delta G^0(9) = -157,851 + 5.39 \cdot T(\text{J/mol})^9 \text{ ..... (9)}$$

$$1/2 O_2 = [O]$$

$$\Delta G^0(10) = -117,152 - 2.89 \cdot T(\text{J/mol})^{10} \text{ ..... (10)}$$

$$Fe(l) + 2[Cr] + 2O_2 = FeCr_2O_4(s)$$

$$\Delta G^0(11) = -1491,282 + 427.35 \cdot T(\text{J/mol}) \text{ ..... (11)}$$

$$\log P_{O_2} = 1/2 (\Delta G^0(11) / 19.144 \cdot T) - \log a_{Cr} - 1/2 \log a_{Fe}$$
 ..... (12)

(8) 式における  $C_{PO_4^{3-}}$  の値は CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系の値<sup>11)</sup> を用いた。Fig. 4 に (8) 式を用いて求めた  $L_P$  の計算値を分析値と比較して示す。Fig. 4 の中の各分析値にはスラグ中の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度を併記した。  $L_P$  の計算値 (図中実線) は、分析値とほぼ一致することがわかった。この結果より、本実験においてスラグ中の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度は  $L_P$  の値にあまり影響を及ぼさないことがわかった。また、(5) 式に示した  $\log f_P$  の項において  $e_P^{Cr}$  を考慮しない場合の  $L_P$  の計算値を Fig. 4 中の破線で示すが、実線で示した計算値に比べて、その差異は小さく、 $e_P^{Cr}$  の影響はわずかであると判断される。従って、浴中の Cr 濃度の増加に伴う  $L_P$  の減少は、酸素ポテンシャルの減少のためと考えられる。なお、参考までに CaO-CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 系スラグの  $C_{PO_4^{3-}}$ <sup>12)</sup> を用いて (8) 式より  $L_P$  を求めたが、本実験の Cr 濃度範囲における  $\log L_P$  の値は 3.0 以上のオーダーであり、分析値から大きくかけ離れた計算結果となった。

Fig. 5 に  $L_P$  に及ぼす浴温度の影響を示す。  $L_P$  の値は温度上昇とともに増加する傾向にあること、すなわち、高温の方が脱Pは有利であることがわかった。  $L_P$  の分析値は、正則溶液近似して求めた  $C_{PO_4^{3-}}$  と  $f_P$  の値を用いて (8) 式から得た  $L_P$  の計算値とほぼ一致し、  $L_P$  の温度依存性は熱力学的にも説明できた。これは (4) 式から明らかのように浴中に Cr が含まれるため高温になるほど、より酸素ポテンシャルが増すためである。

3.3  $L_P$  に及ぼす FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 活量の影響

本実験で用いたスラグ系の各成分の等活量線図は見当たらない。そのため、上述した熱力学検討において FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の活量は  $a_{FeCr_2O_4} = 1$  としたが、  $a_{FeCr_2O_4} < 1$  の場合にどの程度、  $L_P$  の値に影響を及ぼすかを検討した。

$a_{FeCr_2O_4} < 1$  である場合、(8) 式は (13) 式で表される。

$$\log L_P = -0.486 + \log C_{PO_4^{3-}} + (\Delta G^0(9) + 5/8 \Delta G^0(11)) / (19.144 \cdot T)$$

$$+ \log f_P - 5/4 \log a_{Cr} - 5/8 \log a_{Fe} + 5/8 \log \gamma_{FeCr_2O_4} + 5/8 \log N_{FeCr_2O_4}$$
 ..... (13)

ここで、 $\gamma_{FeCr_2O_4}$  は Raoult 基準の活量係数であり、  $N_{FeCr_2O_4}$  は FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のモル分率を示す。  $N_{FeCr_2O_4}$  の値を Table 2 に示す。

$N_{FeCr_2O_4}$  は以下の方法で求めた。すなわち、Table 2 に示す Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分析値から Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分析値を差し引いて得られた Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とその他の成分をもとに Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のモル分率を求め、その値を FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のモル分率とみなした。本実験における  $N_{FeCr_2O_4}$  の値の範囲において  $\gamma_{FeCr_2O_4}$  は一定の値と仮定すると (13) 式から (14) 式が導出される。

$$\{ \log L_P' (Cr = 1.1\%) - \log L_P' (Cr = 0.2\%) \} - \{ \log L_P (Cr = 1.1\%) - \log L_P (Cr = 0.2\%) \}$$

$$= 5/8 \log \gamma_{FeCr_2O_4} (Cr = 1.1\%) - 5/8 \log \gamma_{FeCr_2O_4} (Cr = 0.2\%) \text{ ..... (14)}$$

ここで、  $L_P'$  は  $a_{FeCr_2O_4} < 1$  である場合の P 分配比を示し、  $L_P (Cr = i\%)$  と  $N_{FeCr_2O_4} (Cr = i\%)$  は  $[Cr] = i \text{mass\%}$  のときの  $L_P$  と  $N_{FeCr_2O_4}$  を示す。なお、(14) 式において  $Cr = 1.1 \text{mass\%}$  および  $0.2 \text{mass\%}$  は Table 2 に示す、Cr 濃度の最大値と最小値である。(14) 式より  $Cr = 1.1 \text{mass\%}$  と  $0.2 \text{mass\%}$  における  $\log L_P'$  の差および  $\log L_P$  の差は高々、0.3 しか異ならない。従って、  $a_{FeCr_2O_4} < 1$  である場合も Fig. 4 に示した計算結果において  $L_P$  の計算値に与える影響は小さいと考えられ、上述した 3.1, 3.2 節の検討結果は変わらないものと判断される。

3.4 Fe-Ni 浴の脱P挙動に及ぼす Ni 含有量の影響

Table 3 に Cr を含まない Fe-Ni 浴の脱P実験後に採取したメタルならびにスラグの分析値を示す。Fig. 6 に Fe-Ni 浴における  $L_P$  に及ぼす Ni 濃度の影響を示す。本結果

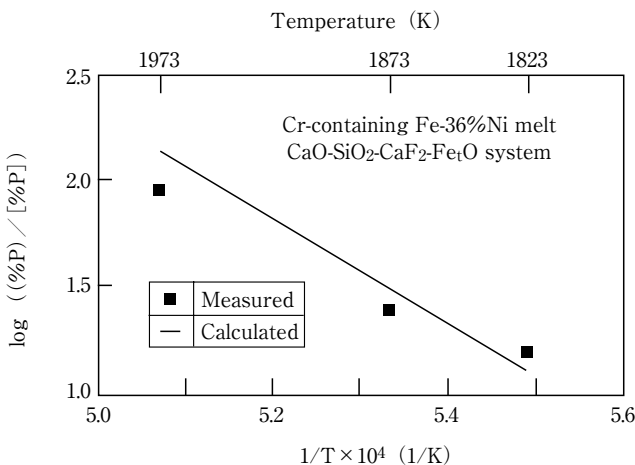
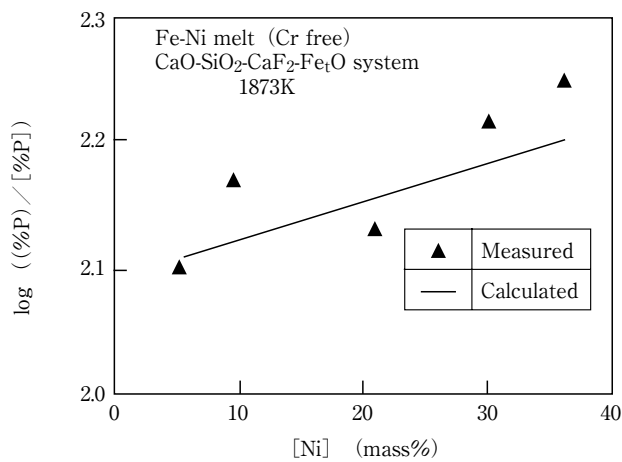


Fig. 5 Effect of temperature on the phosphorus distribution ratio.

**Table 3** Chemical compositions of metal and slag samples taken just after the experiments following removal of P in Fe-Ni melt. (mass%)

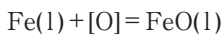
Heat No.	[Ni]	[P]	[Cr]	CaO	SiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	Fe <sub>t</sub> O	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Temperature (K)
Ni-1	5.1	0.013	<0.01	43.5	14.3	16.1	16.1	4.0	3.7	1873
Ni-2	9.8	0.012	<0.01	42.5	14.3	17.3	16.8	3.9	4.1	
Ni-3	20.2	0.009	<0.01	41.8	13.5	17.0	18.4	4.4	2.8	
Ni-4	29.8	0.008	<0.01	44.1	14.1	16.5	17.3	4.0	3.0	
Ni-5	36.1	0.008	<0.01	43.7	14.9	16.8	16.0	4.5	3.3	



**Fig. 6** Effect of Ni content in the Fe-Ni melt on the phosphorus distribution ratio.

よりNi濃度が増加するに伴い、 $L_P$ の値は増加する傾向が認められた。この理由について熱力学的に検討した。

本実験終了後、水冷して得られたスラグはX線回折結果からFeOが強ピークとして同定された。そこで、Crを含まないFe-Ni浴の脱Pにおける酸素ポテンシャルは(15)式の反応に支配されていると考えられる。



$$\Delta G^0(15) = -117,809 + 49.87 \cdot T(\text{J/mol})^{10)} \dots\dots (15)$$

Fe-Ni浴における $L_P$ の値は(8), (9), (10)ならびに(15)式から導出される(16)式から求められる。

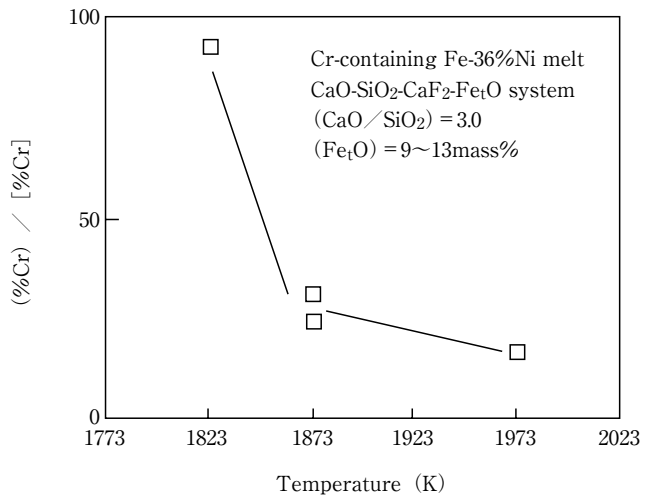
$$\log L_P = \log C_{\text{PO}_4^{3-}} + \log f_P - 5/2 \log a_{\text{Fe}} + 5/2 \log a_{\text{FeO}} - 38,976/T + 5.94 \dots\dots (16)$$

ここで  $\log f_P$ は(6)式でCr濃度はゼロとして求めた。また、 $a_{\text{FeO}}$ の値はCaO-SiO<sub>2</sub>-FeO系スラグのFeOの等活量線図<sup>13)</sup>から見積もった。さらに、 $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ と $a_{\text{Fe}}$ は前述した方法で求めた。Fig. 6に分析値から求めた $L_P$ と計算値を比較して示す。 $L_P$ の計算値は、概ね分析値から求めた値と一致することがわかった。 $a_{\text{FeO}}$ と $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ の値は実験のヒートによらず、ほぼ同じ値である。 $f_P$ は(6)式から

得られ、Ni濃度が5.0mass%から36.0mass%に増加するに伴って $\log f_P = 0.015$ から0.108に変化する程度であるが、 $a_{\text{Fe}}$ については $-5/2 \cdot \log a_{\text{Fe}} = 0.056$ から0.48まで変わり、(16)式における各パラメーターの中で $L_P$ に対する $a_{\text{Fe}}$ の変化の影響は大きい。

**Table 4** Chemical compositions of metal and slag samples taken just after the experiments on removal of Cr in Cr-containing Fe-36% Ni melt. (mass%)

Heat No.	[Cr]	[P]	CaO	SiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	Fe <sub>t</sub> O	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Temperature (K)
CR-1	0.21	<0.001	51.0	17.1	17.0	5.2	4.3	4.4	1873
CR-2	0.16	<0.001	49.5	15.9	16.3	7.6	4.8	4.6	
CR-3	0.11	<0.001	46.6	15.5	16.5	11.3	4.0	5.1	
CR-4	0.10	<0.001	40.9	14.3	15.9	15.2	3.8	8.9	
CR-5	0.08	<0.001	36.1	12.2	17.1	20.1	4.1	8.7	
CR-6	0.06	<0.001	36.3	24.2	16.8	10.4	4.3	7.1	
CR-7	0.11	<0.001	38.8	19.4	17.1	9.3	5.0	8.5	
CR-8	0.14	<0.001	42.3	17.0	15.9	11.9	3.9	6.3	
CR-9	0.14	<0.001	44.8	16.0	16.4	11.0	4.7	5.4	
CR-10	0.18	<0.001	43.2	13.1	16.8	10.7	4.5	8.4	
CRT-1	0.07	<0.001	43.8	15.4	15.0	8.5	5.0	9.5	1823
CRT-2	0.19	<0.001	44.1	14.8	17.1	13.4	6.4	4.2	1973



**Fig. 7** Effect of temperature on the chromium distribution ratio.

以上の結果より、Ni濃度の増加による $L_P$ の増加の主たる理由は $a_{\text{Fe}}$ の減少に伴う酸素ポテンシャルの増加によるものと考えられる。

### 3.5 Cr含有36%Ni浴の脱Cr挙動に及ぼす温度ならびにスラグ組成の影響

Table 4にCr含有36%Ni浴 (Pは含まず) の脱Cr実験

後のメタルならびにスラグ組成を示す。Fig. 7にスラグ塩基度 ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) = 3.0で ( $\text{Fe}_t\text{O}$ ) = 9 ~ 13mass%の条件におけるCr分配比 ( $L_{\text{Cr}} = (\% \text{Cr}) / [\% \text{Cr}]$ , 以後,  $L_{\text{Cr}}$ と記す) に及ぼす浴温度の影響を示す。 $L_{\text{Cr}}$ は浴温度の上昇とともに低下することが確かめられた。

Fig. 8に ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) = 3.0の条件下での $L_{\text{Cr}}$ に及ぼす

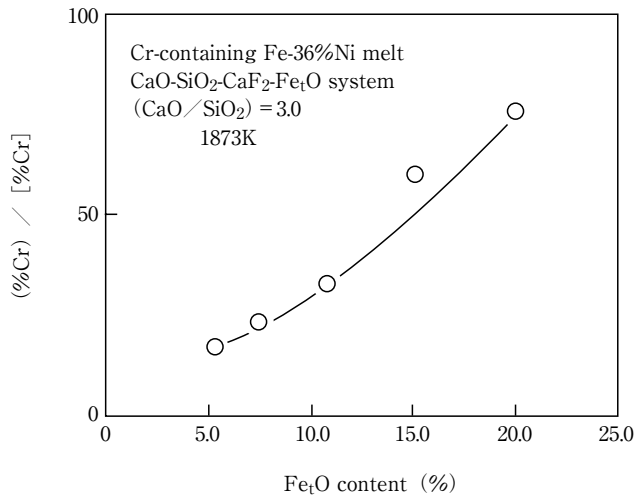


Fig. 8 Effect of  $\text{Fe}_t\text{O}$  in the slag on the chromium distribution ratio.

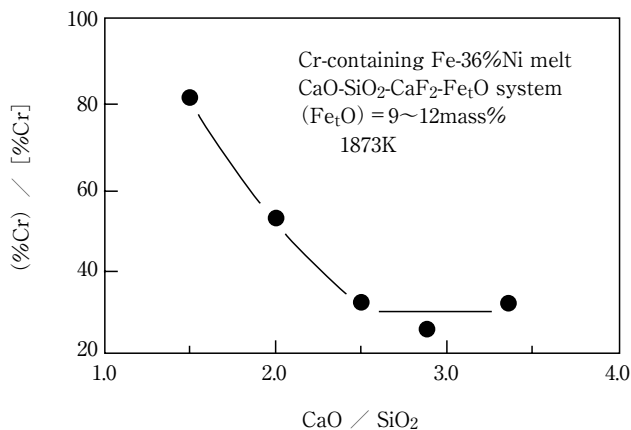


Fig. 9 Effect of slag basicity; ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ), on the chromium distribution ratio.

スラグ中の ( $\text{Fe}_t\text{O}$ ) 濃度の影響を示す。( $\text{Fe}_t\text{O}$ ) 濃度が 5mass%から 20mass%に増加するに伴い,  $L_{\text{Cr}}$ は, 14から 74へと大きく増加した。Fig. 9に ( $\text{Fe}_t\text{O}$ ) = 9 ~ 12mass%の条件下における $L_{\text{Cr}}$ に及ぼすスラグ塩基度 ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) の影響を示す。( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) の増加に伴い,  $L_{\text{Cr}}$ は低下する傾向を示したが, ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) が 2.5を超えると $L_{\text{Cr}}$ は, ほぼ一定であった。

以上の検討により効率良く脱Crを行うには, 低い ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) でかつ, 高い ( $\text{Fe}_t\text{O}$ ) 濃度の条件下で浴

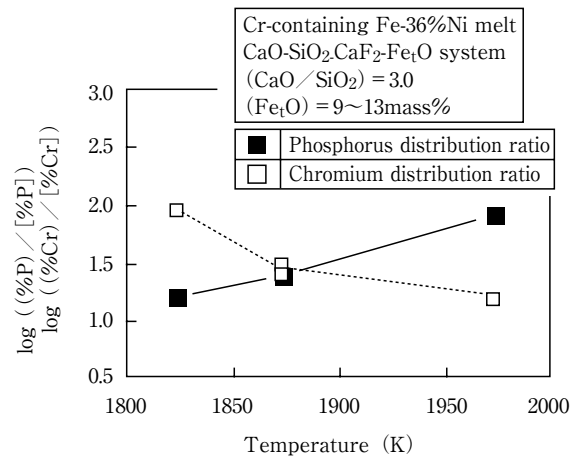


Fig. 10 Effect of temperature on the phosphorus distribution ratio.

温度を低温にする必要がある。しかしながら, 浴温度の条件は, 脱Pを促進させる条件と相反する結果である。

Fig. 10に脱Pおよび脱Cr挙動についてスラグ組成がほぼ等しい条件下での浴温度の影響を合わせて示す。この図から明らかなように浴温度は脱Pと脱Crの各精錬負荷に応じて選択する必要があることがわかった。

#### 4. 結 言

0.5 ~ 1.5mass%のCrと0.15mass%のPを含む36%Ni浴について酸化精錬におけるP, Crの酸化挙動および脱P挙動に及ぼすCr濃度, 浴温度の影響さらにCrを含まないFe-Ni浴 (P濃度は0.15mass%) の脱P挙動に及ぼすNi濃度の影響を検討した。得られた結果は以下のとおりである。

- (1) Cr含有36%Ni浴の脱P, 脱Crは $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ の生成に支配されるP-Cr平衡に沿って進行した。
- (2) 本実験におけるCr濃度範囲では脱P処理は高温の方が有利であった。
- (3) P分配比は, 浴中のCr濃度の増加に伴い, 減少した。これは, Cr濃度の増加に伴う浴中の酸素ポテンシャルの低下によると考えられる。
- (4) Crを含まないFe-Ni浴におけるP分配比は, Ni濃度の増加に伴って増加した。これはNi濃度の増加に伴う酸素ポテンシャルの増加によると考えられる。
- (5) Cr分配比は, ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) が低いほど, スラグ中の $\text{Fe}_t\text{O}$ 濃度が高いほど, かつ浴温度が低い程, 増加した。浴温度の条件は, 脱Pを促進させる条件と相反する。従って, 浴温度は脱Pと脱Crの各精錬負荷に応じて選択する必要がある。

## 記 号

- [i] : 浴中のi成分  
 ( i ) : 溶融スラグ中のi成分  
 [%i] : 浴中のi成分の濃度(mass%)  
 (%i) : 溶融スラグ中のi成分の濃度(mass%)  
 T : 浴の温度(K)  
 $a_i$  : 鉄を溶媒とする無限希薄溶液を基準とする  
 浴中のi成分の活量  
 $f_i$  : 鉄を溶媒とする無限希薄溶液を基準とする  
 浴中のi成分の活量係数  
 $\gamma_i$  : Raoult基準の活量係数  
 $N_i$  : i成分のモル分率  
 $e_i^j$  : i成分に及ぼすj成分の相互作用助係数  
 $C_{PO_4}^{3-}$  : スラグのフォスフェイトキャパシテイ  
 $P_{O_2}$  : 酸素ガス分圧

## 参考文献

- 1) 例えば稲葉道彦, 野村貴美, 氏平祐輔: 日本金属学会誌, 52(1988), 1121
- 2) 沢 繁樹, 渋谷正吾, 金原 茂: 鉄と鋼, 55 (1969), 1183.
- 3) 神崎祐一, 月橋文孝, 佐野信雄: 鉄と鋼, 80 (1994), 13.
- 4) E.T.Turkdogan and J.Person: J.Iron Steel Inst., 175 (1953), 398.
- 5) 製鋼反応の平衡推奨値, 日本学術振興会製鋼第19委員会編, 東京, (1984), 259.
- 6) G. R. Zellars, S.L.Payne, R. L. Kipp and J.P.Morris: Trans. AIME, 215 (1959), 181.
- 7) C.Wagner: Metall.Trans.B,6 (1975), 405.
- 8) 中島義夫, 向 政登: 鉄と鋼, 78 (1992), 878.
- 9) 山本正道, 山田啓作, L.L.Meshkov, 加藤栄一: 鉄と鋼, 66 (1980), 2032.
- 10) J.F.Elliott, M.Gleiser and V.Ramakrishna: Thermochemistry for steelmaking, vol. II, (1963), 589.
- 11) 長林 烈, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 74 (1988), 1770.
- 12) N.Sano, F.Tsukihashi and Tagaya: ISIJ Int., 31 (1991), 1345.
- 13) 萬谷志郎, 日野光元: 鉄と鋼, 73 (1987), 476.