

討 6 ESR 工程における Ca-CaF₂ 融体による脱リン

新日本製鐵(株)基礎研究所 O 中村 泰, 徳光直樹, 原島和海

1 緒 言

Ca 金属が溶鋼の良好な脱硫剤, 脱酸剤であることはよく知られている。反応生成物は CaS, CaO である。熱力学データによると, Ca の窒化物, リン化物(Ca₃N₂, Ca₃P₂)は CaS, CaO と同様に安定な化合物である(表 1 参照)¹⁾。したがって, Ca によつて溶鋼中の窒素やリンが除去できる可能性がある。しかしながら, 固体 Ca またはその合金を溶鋼に直接添加しても, 脱窒, 脱リン反応を実現することは困難である。その理由は, Ca の沸点が低い, 溶鉄中の溶解度が低い, 比重が小さいなどのために反応効率が悪いこと, 反応生成物が溶鋼表面に安定して保持できないためである。今, 液体の形で Ca が溶鋼と長時間接触させることができるならば, 上記の問題は解決されるであろう。Ca の沸点以上で液体 Ca を形成させる方法は, (1) 高压容器の使用, (2) 金属 Ca を含む安定なフラックスの使用の二通りがある。本報告は後者について検討した結果である。

CaF₂ の融点以上の温度域では, Ca は CaF₂ 融体に溶解して溶液を形成する²⁾。この溶液の Ca 蒸気圧は, Ca 濃度を低くしていけば純 Ca の場合に比べてかなり低くなる。したがって, Ca-CaF₂ 融体は Ca の激しい蒸発損失なしに溶鋼と接触させることができる。そこで, 18% Cr-8% Ni 鋼を主として, この Ca-CaF₂ 融体による溶鋼の精錬効果を研究することにした。Ca-CaF₂ 融体は, MgO や Al₂O₃ のごとき耐火物を強く侵すので, その心配のない ESR (Electro-Slag Refining) 工程のフラックスとして使用して実験を行なつた。なお, 説明の都合上, Ca-CaF₂ 融体による精錬法を MSR (Metal bearing Solution Refining) と以下では略記する。

2 実 験

使用した実験装置は, 小型 ESR 炉で溶解量は最大 7 Kg である。電源は 100 KVA, 50 Hz である。鋳型は水冷銅鑄型で, 内径 70 mm である。炉の特長は, 再溶解される電極を含めて炉内がアルゴン雰囲気に行なうことができることである。したがって再溶解中にガスによる酸化反応は実際上起きていないとみてよい。実験は次のように三通りに分れる。

(1) Ca の精錬効果

(a) Exp. A, B (MSR): 電極は市販 SUS 304 丸棒から切り出したものと

(Exp. A) 真空溶解炉で各種不純物元素を含ませた 18% Cr-8% Ni-Fe 合金から作つたもの (Exp. B) の二本である。径は 40 mm である。電流, 電圧を一定にして再溶解実験を行なつた。操作の手順は, 通常の ESR と同一であるから省略する。フラックスは, Ca 粒と CaF₂ 粉末との混合物である。Ca は 99% 以上の純度, CaF₂ は化学試薬級のもので, 特に P の低いものを選んだ。フラックスは初期装入のほかに手操作で再溶解中に連続的に供給した。実験条件の詳細は表 2 に示してある。電極成分は表 3 に示してある。実験終了後, 生成した鋼塊の縦方向三カ所から試料を採取し化学分析を行なつた。

(b) Exp. C (ESR): 上記の実験と比較するために CaF₂ 単味の ESR 実験を行

なつた。電極は Exp. B で使用した電極と同一成分のものである。溶解速度も同一にした。その他の条件

表 1 生成熱
(Kcal/mol at
298 °K)

	ΔH _f
CaO	-152
CaS	-115
Ca ₃ N ₂	-103
Ca ₃ P ₂	-120
CaC ₂	-15

は表2に示した。

(2) 実験後のフラックスと水との反応

M S R後の鋼塊頭部に残留したフラックスは、室温の水と反応して臭気のあるガスを発生する。発生したガスは赤外吸収スペクトル法でその成分の同定を行なった。

(3) M S Rの脱リン率 (Exp. D)

Caにより脱リンが可能であることが判明したので、反応条件と脱リン率との関係を定量的に調査することにした。電極は真空溶解で製造した18%Cr-8%Ni-Fe合金で、P含有量を変化させている(0.01%~0.038%)。装置は前記のものと同様であるが、定量的にフラックスを供給できる装置が附属している点が異なる。再溶解中はスラグ・プールの重量、Ca濃度が一定になるようにフラックスを連続供給した。溶解終了直後に熔融フラックスを吸上採取し、(Ca)、(P)の分析試料とした。操作条件は、溶解速度を一定としフラックス重量(400~600g)、初期Ca濃度、Caの添加量、電極リン濃度を変更した。

表2 実験条件

	Exp. A, B	Exp. C	Exp. D
電圧(V)	12	20	11~15
電流(A)	2450	1000	1170~2450
溶解速度(g/min)	163	158	140~165
初期フラックス, Ca, CaF ₂ (g)	14,336	0,400	8~20, 380~570
連続供給 Ca, CaF ₂	1.0, 5(10分)	—, —	0.19~0.5, 34~6.1
(g/min)	0.3, 5(以後)		

3 実験結果と考察

3.1 Caの精錬効果³⁾

鋼塊中央部の分析値が表3に示してある。M S RではO, SのほかN, P, Asがあきらかに除去されていることが分る。これに対してCaF₂単味のE S Rでは、Oが減少している以外はS, N, P, Asの減少はほとんど認められない。この比較からCaF₂中のCaがN, Pの除去に重要な役割りを果たしていると結論できる。しかも、その除去率は非常に高いといえる。Exp. Aの場合、通常のスチンレス鋼のレベルから極低レベルまでN, Pが低下している。除去率にして58%, 88%になる。また、先に熱力学データから期待したようにS, Pが同時に除去できる点の特長である。しかし、鋼塊中のCa濃度が増加する欠点もある。

3.2 フラックス/メタル分配比⁴⁾

Exp. Dの実験結果が図1にまとめてある。縦軸は脱リン率、 (η) の対数で、電極リン濃度を $[\%P]_0$ 、鋼塊リン濃度を $[\%P]$ とすると $\eta = 1 - [\%P]/[\%P]_0$ である。横軸は時間 t までに生成した鋼塊重量(W)とスラグ重量(W_s)の比である。Ca-CaF₂融体中のCa濃度が一定の場合実験点は概略直線で示すことがで

表3 実験結果

		単位 ppm					
		Ca	O	S	N	P	As
Exp. A	電極	—	75	80	356	240	80
	鋼塊	—	—	15	149	30	<20
Exp. B	電極	20	210	130	86	30	52
	鋼塊	110	40	<50	33	5	<20
Exp. C	鋼塊	10	80	130	80	35	56

きる。これは次のように説明できる。

『再溶解速度，Ca濃度一定の場合，脱リン反応はある一定のフラックス/メタルのみかけの分配比になるように進行する』

みかけの分配比(K)は，フラックス中のP濃度を(%P)とすると， $K = (\%P) / [\%P]$ である。Kが一定とすると，物質収支の式から η は次のようになる。

$$\eta = \exp(-W / KW_p) \dots\dots\dots(1)$$

この考えを裏づけるものとして，実際溶融フラックス中の(%P)を分析で求め，鋼塊の分析値(%P)との比からKを求めた値が表4に示してある。(Ca)一定の場合，ほぼ実測のKが一定であることが分る。

次にKが(%Ca)とどのような関数関係になるかを検討したのが図2である。これより近似的にKは次のようになる。

$$K = 2.5 (\%Ca)^2 \dots\dots\dots(2)$$

図2から分るように(%Ca)が1%高くなると，分配比が大きく変化することが分る。(Ca)が1~2%の範囲では實際上脱リンはわずか起きる程度であるが，5~6%になると分配比は55~75にも上昇する。しかし，再溶解に必要な電力も上昇する。

図2に他の鋼種の実験点も記してある⁵⁾。類似の傾向にあることが分る。すなわち，MSRによる脱リンは鉄ベースの合金には広く適用できるものと考えられる。

表4 実測したみかけの分配比

(%Ca)	4.8	4.4	4.7	(4.7)	5.0
(%P) × 10 ²	39	18	41	10	30
[%P] × 10 ⁴	62	31	89	20	54
K	63	58	46	50	56

3.3 脱リン反応の推定

MSR実験に使用したフラックスから発生するガスは，赤外吸収スペクトルの解析からNH₃，PH₃，AsH₃であることが判明した。この結果から推定できることは

MSR後冷却したフラックス中にはCa₃N₂，Ca₃P₂，Ca₃As₂が存在する。これらは水と反応してガスを発生する(Ca₃P₂ + 3H₂O = 3CaO + 2PH₃)。この推論はPはCaと直接作用し合うが，他の物質(たとえば酸素)は反応に関与してないことを意味する。しかし，再溶解中にCa₃P₂が単独の相として存在していたとはみられない。脱リン率がフラックス中のCa，P濃度に依存するからである。脱リン反応は次の反応式で進

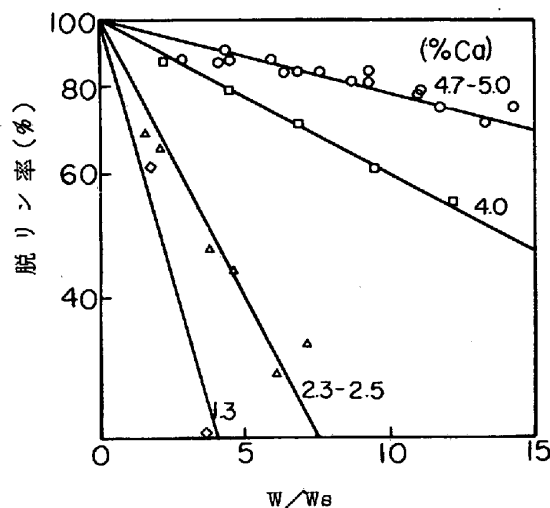


図1 再溶解の進行にともなう脱リン率の変化

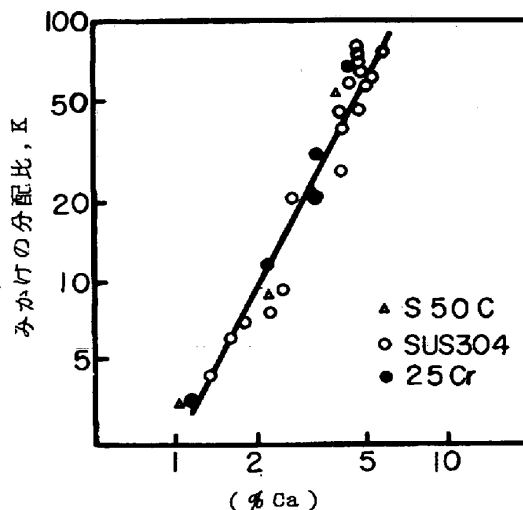
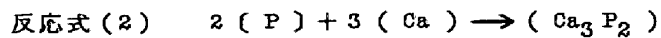
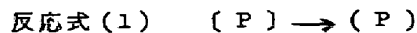


図2 リンの分配比と(%Ca)との関係

行しているものと考えられる。



ここで、[]、()は溶鋼中およびCa-CaF₂融体中の状態を示す。どちらであるかは断定できない。

いずれにせよ、この脱リンの原理は酸化状態の塩基性スラグで進行する通常の脱リン反応とは全く異なる形式である。また、Dunn Jr.⁶⁾が、Caが溶け落ち時に脱リンを促進させることを説明した反応機構とも異なる。

4 結 語

M S RはO、Sと同時にPが除去できる新脱リン方法である。高純度鋼の製造に適している方法といえる。特にステンレス鋼は、従来法では実際上ほとんど脱リン不可能であつた。この点でM S Rは極低リン・ステンレス鋼を製造する有力な手段になるであろう。本報告では反応効率のよいE S R法でCaの脱リン効果を確認することができた。しかし、原理的には他の炉でも実現できるはずである。

一般にアルカリ土類金属(Mg, Ca, Ba)はPとの親和力が大きく、それらのハライド(F, Cl, Br)の融体中に溶解させることもできる(溶解度の大小はあるが)。今後、このような金属溶液による鋼中の不純物元素除去法を進展させていくことが、学術上、工業上重要な課題になるであろう。

文 献

- 1) Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties : NBS-500 (1961)
- 2) P. S. Rogers, J. W. Tomlinson and F. D. Richardson : Proc. Intern. Symp. on Phys. Chem. Process Met. P.909 (Interscience, New York, 1961).
- 3) 中村, 徳光, 原島, 瀬川 : 鉄鋼協会 89 回講演大会, 鉄と鋼, 61(1975), S137.
- 4) 中村, 徳光, 原島 : 鉄鋼協会 90 回講演大会, 鉄と鋼, 61(1975), S488.
- 5) 徳光, 原島, 中村 : 鉄鋼協会 91 回講演大会発表予定
- 6) E. J. Dunn : Elect. Furn. Proc. (1971), 122.