

技術報告

ナトリウムおよびカリウムの炭酸塩-ハロゲン化物による溶融 18%Cr-4%C-Fe 合金の脱りん

河原田美裕*・金子恭二郎*²・佐野 信雄*³

Dephosphorization of Molten 18%Cr-4%C-Fe Alloy by Alkali Metal Carbonate-Halide Mixtures

Yoshihiro KAWARADA, Kyojiro KANEKO, and Nobuo SANO

Synopsis:

Molten 18%Cr-4%C-Fe alloy whose composition is close to the ternary eutectic one (m.p.=1150°C) was subjected to the treatment by alkali metal carbonate-halide fluxes at a temperature of 1300°C. Thermodynamically phosphates of potassium and sodium are very stable and their halides are expected to increase activity coefficient of chromium in the fluxes. From those considerations, various mixtures of carbonates and halides of sodium, potassium and calcium were examined for dephosphorization of molten high chromium alloy containing 0.1% phosphorus of 300 g in weight. Higher dephosphorization was obtained with potassium carbonate than with sodium carbonate, and the best dephosphorization degree was 60% without appreciable chromium oxidation when 15 g of potassium carbonate-potassium chloride or-potassium fluoride mixture was used.

1. 緒 言

最近、適切なフラックスを選定すれば、クロム溶鋼 (~18%Cr) 中のりんがクロムの酸化損失がほとんどなしで、選択的に酸化除去されることが報告されている。すなわち、池田ら¹⁾は CaO-FeCl₂ 系フラックスにより、約 1300°C の炭素飽和 16%Cr 溶鋼をスラグ比 1/10 で 60% の脱りん率を得ている。また、森谷ら²⁾³⁾は Li₂CO₃ によつて 18%Cr 炭素飽和溶鋼を 1400~1600°C で脱りんし、初期りん濃度 0.03% から 90% の脱りん率を得ている。一方、著者らは⁴⁾ 固体の高炭素フェロクロム粒を Na₂CO₃, K₂CO₃ によつて 1000~1100°C でクロム酸化なしで脱りんできることを報告した。しかし、この場合は高いスラグ比が必要で、かつ、生産性が低いため、本研究では比較的経済的なフラックスである Na₂CO₃ および K₂CO₃ とそれらのハロゲン化物の混合物による溶融クロム合金の脱りんを目的とした。

アルカリ金属の炭酸塩が溶銑の脱りに有効なことは諸研究が示すとおりであるが、アルカリ金属の脱りん力を各アルカリ金属のりん酸塩の生成自由エネルギー変化⁵⁾から類推すれば、カリウム、ナトリウムそしてリチウムの順になり、これはカリウム、ナトリウムについて

は、固体高炭素フェロクロムの脱りん結果⁴⁾と一致する。またフラックス中のハロゲン元素の効果としては、ふつ素が CaO 系のフラックスで FeO⁶⁾ および MnO⁷⁾ の活量を増大することを考えれば、それらがフラックス中の酸化クロムの活量係数を増大することが予想され、CaO-FeCl₂ 系フラックスがほとんどクロムを含まない事実¹⁾が説明できる。

以上の観点から、本研究では Na₂CO₃ および K₂CO₃ と塩素およびふつ素の化合物を組み合わせたフラックスによつて 18%Cr-4%C-Fe 合金の脱りんを行った。合金組成 (融点 ~1200°C) は Fe-Cr-C 三元系の共晶 (10%Cr-4%C-Fe, T_m ≈ 1150°C) 付近であり、実験温度は主に 1300°C とした。

2. 実験方法

高周波誘導加熱炉によつて内径 5 cm、高さ 15 cm の黒鉛筒を発熱させ、その内側に内径 3.7 cm、深さ 15 cm の再結晶化アルミナるつぼと熱電対用保護管をメタル溶解部が均熱部に入るように設置し、るつぼの上にはアルミナれんがのふたを置いて大気中で実験を行った。メタル試料は電解鉄、電解クロム、グラファイト粉およびりん鉄 (~26%P) を 18%Cr-4%C-Fe 合金が 300 g に

昭和 56 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 4 月 16 日受付 (Received Apr. 16, 1981)

* 東京大学工学部 (現: 沖電気(株) (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Oki Electric Industry Co., Ltd.)

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

*³ 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

なるように溶解した。フラックスは試薬を用い、所定量をよく混合した。フラックスはるつぼ上から観察しながら、メタル上で固体のまま残留しないように連続的に添加し、半分量の添加後に石英管を用いてメタルとフラックスをよく攪拌してから、メタル試料を石英管で吸引採取し、以後、残りの半分のフラックスを同様に添加して、メタルとフラックスを再び攪拌してから数回試料採取を行った。温度制御は $1300 \pm 10^\circ\text{C}$ 、メタルおよびスラグ分析はそれぞれ標準法によった。

3. 実験結果

Fig. 1 は初期クロム濃度 11~18% を含む Fe-Cr-4% C 合金の 1300°C における Na_2CO_3 による脱りんおよびクロム濃度変化を示す。初期クロム濃度の上昇は脱りんを著しく困難にし、クロムはどの場合にも酸化されてから多少回復している。すなわち、溶鋼中のクロム濃度の上昇は溶鋼中の酸素の活量を低下させるため⁸⁾、酸化脱りに不利になり、酸化剤の添加はクロムの酸化物の生成を優先させている。同様の実験を水渡ら⁹⁾が 8%Cr, 1250°C で行っているが、本結果は彼らの結果の外挿とほぼ一致する。

Fig. 2 は 18%Cr 濃度の Na_2CO_3 -NaCl 系フラックスによる 1300°C および 1400°C における脱りんを示

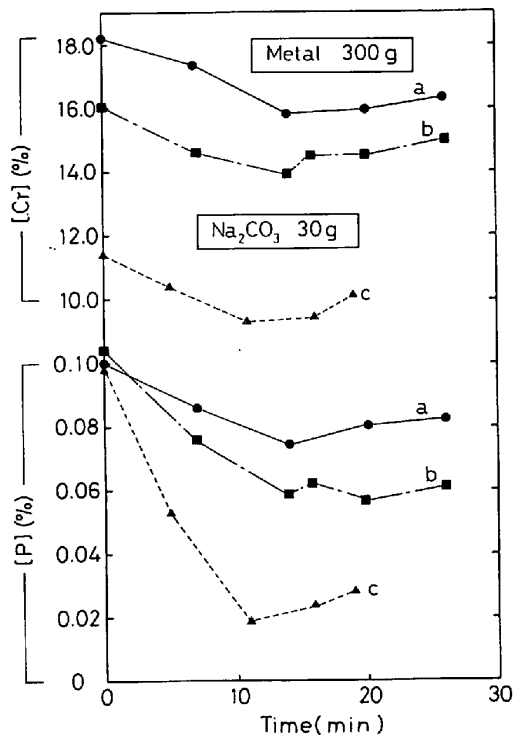


Fig. 1. Dephosphorization of chromium 4% C-iron alloys containing 11 to 18% Cr by Na_2CO_3 at 1300°C .

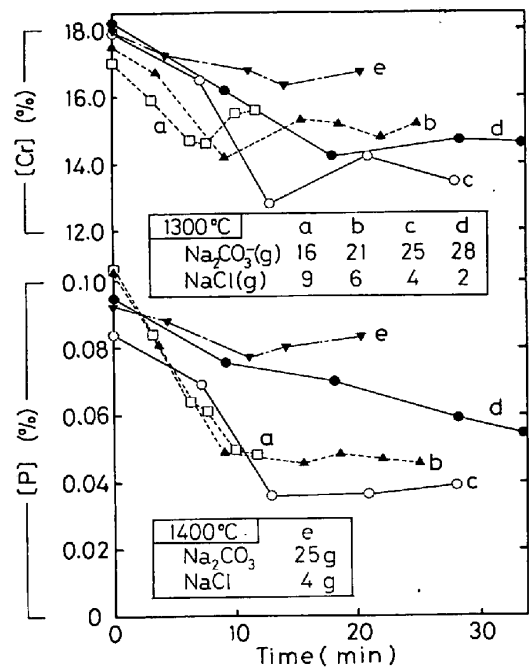


Fig. 2. Dephosphorization of 18%Cr alloy by Na_2CO_3 -NaCl at 1300 and 1400°C .

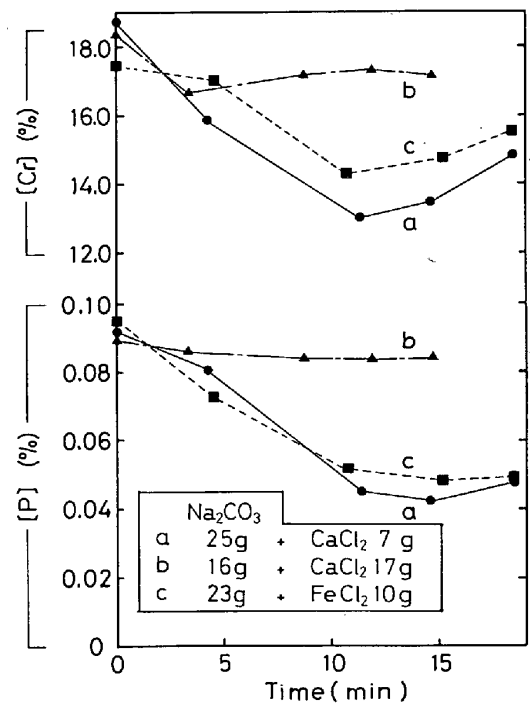


Fig. 3. Dephosphorization by Na_2CO_3 -chlorides at 1300°C .

す。フラックス量は Na_2CO_3 および NaCl の合計モル数が 0.3 mol になるよう選んだ。 1300°C におけるこのフラックス系の脱りん率は同図の a, b, c とともに 53%, 57%, 58% と Na_2CO_3 の量が異なってもほぼ同程度であるが、クロムの酸化は NaCl の割合が多いほど少なくなる傾向が見られた。また、フラックスは NaCl の量

が増せば粘性が小さくなった。1400°Cでは脱りんがほとんど進行しなかつた。

Fig. 3は Na_2CO_3 とカルシウムあるいは鉄の塩化物を混合したフラックスによる脱りんを試みた結果である。各フラックスの合計モル数はFig. 2の場合と同様に0.3モルとした。 CaCl_2 がモル比で1/4を占めるフ

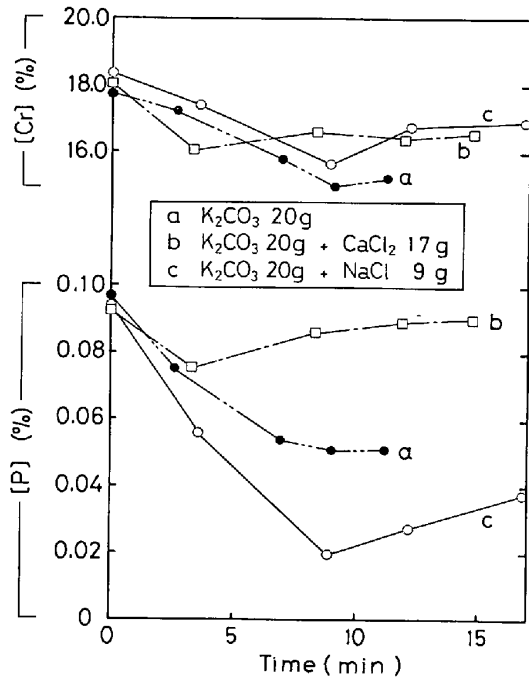


Fig. 4. Dephosphorization by K_2CO_3 and K_2CO_3 -chlorides at 1300°C.

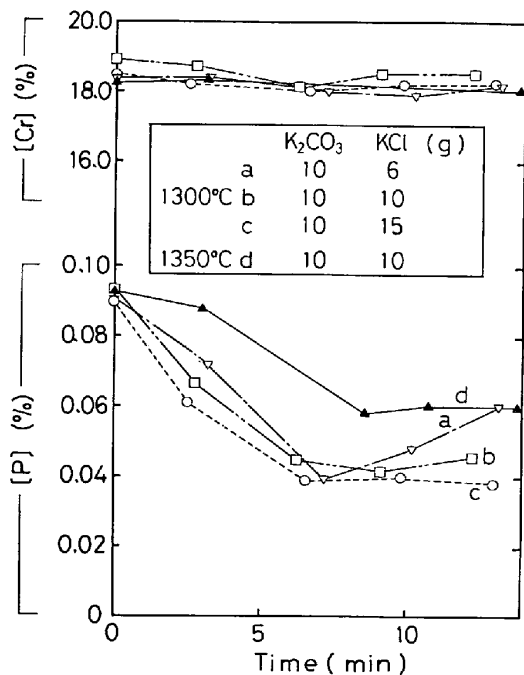


Fig. 5. Dephosphorization by K_2CO_3 -KCl at 1300 and 1350°C.

ラックス (同図のa)では脱りんとクロム酸化は NaCl の場合 (Fig. 2のc)とほぼ同様であるが、 CaCl_2 の比を1/2にすると、Fig. 3のb)脱りんがまったく進行しなくなり、 NaCl の場合 (Fig. 2のa)と大きく異なつた。 FeCl_2 を混合したフラックスによる脱りんも特別な効果は見られなかつた。

Fig. 4は K_2CO_3 およびカルシウム、ナトリウムの塩化物と混合したフラックスによる結果である。 K_2CO_3 のみによる脱りんを Na_2CO_3 のみによるもの (Fig. 1のa)と比較すると、同一溶鋼量でフラックス量が少ないにもかかわらず、脱りん率は K_2CO_3 の方がよくなつていいる。 K_2CO_3 - NaCl (0.15 mol+0.15 mol)による脱りんはよく進行し、脱りん率が最高で80%近くに達しているが、クロムの酸化がかなり見られた。 K_2CO_3 - CaCl_2 (0.15 mol+0.15 mol)は脱りに効果がなかつた。

Fig. 5は K_2CO_3 - KCl による1300°Cおよび1350°Cにおける脱りんを示す。1300°Cでは各フラックスともフラックス添加終了時点で55~60%の脱りん率になり、その後 KCl の割合が少なくなるほど復りんが進んだ。合金中のクロム濃度はほぼ同一レベルを保持してクロムの酸化損失は非常に少ない。(フラックス中のクロム濃度については後出: Table 1) 同図dは合金中の炭素濃度が2.7% ($T_m \approx 1300^\circ\text{C}$)の1350°Cにおける脱りん結果である。50°Cの温度上昇は合金中の初期炭素濃度の低下(4%→2.7%)による脱りん効果を大きく打ち消す結果を与えた。また、本実験では合金中の炭素濃度は実験前後で変化がなかつた。見かけの合金中炭素濃度は一定ではあるが、炭酸塩の炭素と合金中の炭素の相互作用については、それが無いものと断定できない。後述するように、かなりの量の合金中の窒素およびりんが気相中に除去されることを考慮すれば、炭酸塩の分解時に炭酸ガスがスラグ相あるいは合金相ともよく接触する可能性がある。

Fig. 6は K_2CO_3 - KF による脱りんである。脱りん率および合金中のクロム濃度ともほぼ K_2CO_3 - KCl と同一の結果を与えた。

Fig. 7は初期りん濃度0.037%の K_2CO_3 - KCl による脱りんおよび脱窒の結果を示す。脱りん率は60%、最終りんおよび窒素濃度としてそれぞれ0.015%、0.005%が得られ、最終クロム濃度も初期濃度に復元している。

Fig. 8は K_2CO_3 - KCl および K_2CO_3 - KF による合金中の窒素濃度を示す。初期の窒素濃度によらずに KCl 系では $\underline{N} \approx 0.005\%$ 、 KF 系では0.01%まで脱窒されている。

Table 1は K_2CO_3 - KCl 系および K_2CO_3 - KF 系フ

ラックスの脱りん後の残留フラックス (回収可能) 量と分析値を示した。残留フラックス量は KCl 系よりも KF

系の方が多く, KF 系が実験中にフュームがやや少なかったことと一致し, また KF 系の方が溶融合金との分離性もよかつたことも回収可能なフラックス量の多かつたことに寄与している。回収フラックス (K₂CO₃-KCl系) のX線解析によれば KCl のほかにわずかな K₂CrO₄ と K₂CO₃ が同定されたが, 外の物質は判別できなかった。りんおよびクロムの含有量は両者のフラックスとも (P) = 0.82~1.0%, (Cr) = 8.0~10% と差はない。窒素はそれぞれ添加ハロゲン化物が多くなるほど少なくなり, 物質収支から脱窒された窒素が気相に除去されたことが推察される。同様にりんについても KCl 系で KCl の添加量が多いほど 9~27% 程度のりんが気相へ逸散したと計算されるが, KF 系については気化りん量はほとんど認められなかつた。

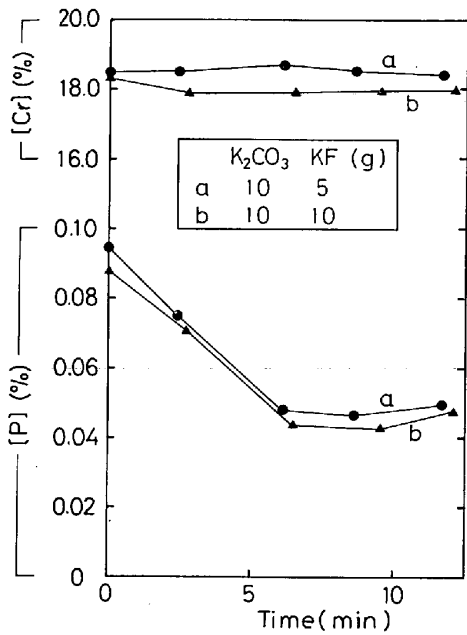


Fig. 6. Dephosphorization by K₂CO₃-KF at 1300 °C.

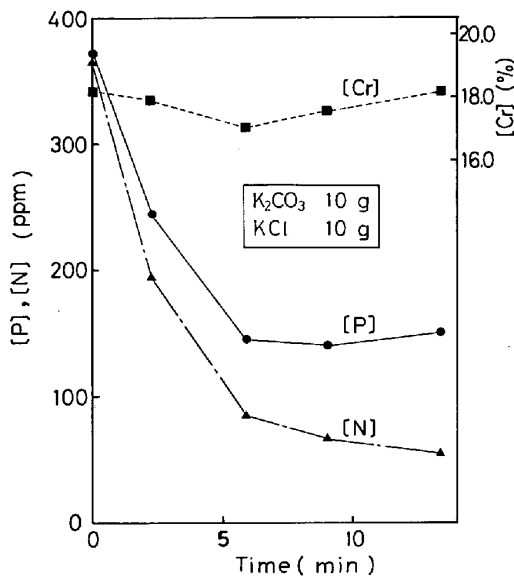


Fig. 7. Changes in phosphorus, nitrogen and chromium by K₂CO₃-KCl at 1300°C.

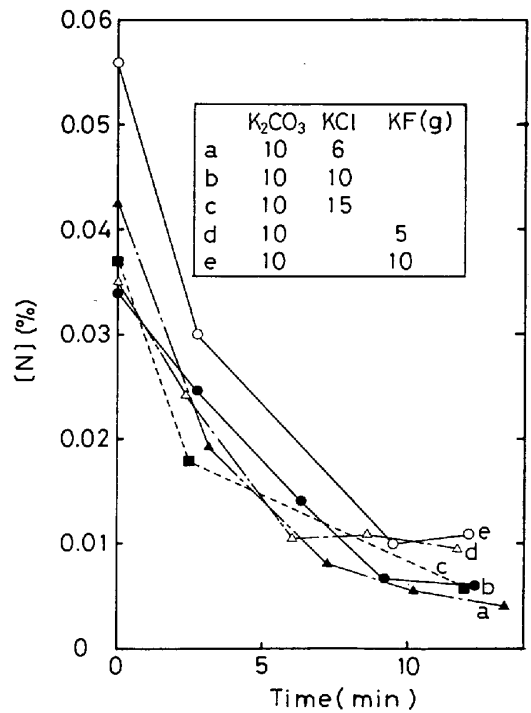


Fig. 8. Change in nitrogen in 18%Cr-4%C-iron by K₂CO₃-KCl and K₂CO₃-KF at 1300°C.

Table 1. Analytical compositions of flux after dephosphorization.

Flux used (g)	P in flux (%)	Cr in flux (%)	N in flux (%)	Flux remained (g)	Cl in flux (%)	F in flux (%)
K ₂ CO ₃ -KCl						
10-6	0.937	10.1	0.139	7.6	19.6	
10-10	0.822	7.5	0.109	9.0	24.2	
10-15	0.921	8.6	0.033	9.3	25.4	
K ₂ CO ₃ -KF						
10-5	0.997	8.5	0.243	10.3		26.2
10-10	0.890	8.0	0.194	12.1		21.2

リウムの方が優れており、これに塩化物あるいはふつ化物を混合することによりフラックスへのクロム酸化損失を低く押さえ、18%Cr-4%C-Fe合金を脱りんすることができた。

文 献

- 1) 池田隆果, 多賀雅之, 松尾 亨: 鉄と鋼, 65 (1979), S 739; 学振 19 委-No. 10233 (昭和55年 2 月)
- 2) 日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会: 第 3 回融体精錬反応部会 (1981.1) (私信)
- 3) 内山 隆, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, 66(1980), S 893
- 4) 金子恭二郎, 佐野信雄, 小野田初男, 松下幸雄: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 2095
- 5) F. D. RICHARDSON: Physical Chemistry of Melts in Metallurgy (1974), p. 247 [Academic Press, London]
- 6) R. J. HAWKINS and M. W. DAVIES: JISI, 209 (1971), p. 226
- 7) P. N. SMITH and M. W. DAVIES: Trans. Inst. Min. Met., 80 (1971), p. C87
- 8) H. M. CHEN and J. CHIPMAN: Trans. Am. Soc. Metals, 38 (1947), p. 70
- 9) 水渡英昭, 石坂 祥, 井上 亮, 高橋愛和: 鉄と鋼, 65(1979), p. 1848