

論文

CaC₂ による溶鋼の不純物除去北村 和夫*・竹之内朋夫*²・岩波 義幸*³Removal of Impurities from Molten Steel by CaC₂

Kazuo KITAMURA, Tomoo TAKENOUCI and Yoshiyuki IWANAMI

Synopsis :

In order to reduce the susceptibility to embrittlement of steels such as a rotorshaft for power plant, which are to be used at high temperatures, experiments were carried out on the optimum conditions for the removal of tramp elements like Sn, Sb and As by the addition of CaC₂. Industrial scale tests were also carried out, based upon the experimental results obtained. The results obtained can be summarized as follows.

(1) These impurities can be removed by reduction, and the reduction was accelerated by the rapid decomposition of CaC₂ at low initial carbon content and high temperatures.

(2) The amount of impurities removed was found to be proportional to the increase in carbon content during reaction and the initial impurity content. The proportional constant increased in the order of Sn, P, Sb and As.

(3) It was found from the industrial scale tests that the impurities could be favorably removed by using Ar stirring from the bottom of the ladle and by using CaC₂ injection increasing the reaction surface area.

1. 緒 言

発電機材料や塔槽材料などのように高温で使用される材料では製造時および使用時における脆化を極力防止することが重要である。製造時における脆化現象は合金元素、不純物元素、偏析、熱処理条件などの多くの因子に影響されるが、精錬時には結晶粒界に濃化して粒界を脆くするりん、すずなどの不純物を低減する必要がある。

このうち、りんは十分に酸化精錬したのち復りんを防

止することにより十分に低くすることができる¹⁾が、すず、アンチモンおよびひ素は工業化が困難な高真空下での蒸発除去²⁾以外、化学的に除去することはこれまで不可能と考えられてきた。したがって、これらの不純物除去に関する研究はほとんど行われておらず、主として原材料の選択により対処してきた。しかし、著者らは高クロム鋼の脱りん実験において、Caの添加によりこれらも同時に除去されることを明らかにした³⁾。

そこで、Caと同様の精錬能を有するCaC₂を使用して、すず、アンチモン、ひ素などの除去におよぼす諸条件の影響について実験するとともに、その結果に基づいて生産規模試験を行ったので報告する。

2. 実験室的検討

2.1 実験方法

実験は Fig. 1 に示す黒鉛スリーブを内蔵した高周波誘導炉を使用して内径 30 mm、高さ 100 mm の電融 MgO るつぼ中で 250 g の母材を熔融して所定温度に保持したのち、所定量の CaC₂ を添加して所定時間ごとになるつぼの底から 5~10 mm 上の位置で石英管により分析試料を採取した。実験中には Ar ガスを 1000 cc/min の流速で流すことにより雰囲気調整するとともに、CaC₂ は硬く試料採取が困難なため、採取前にタン

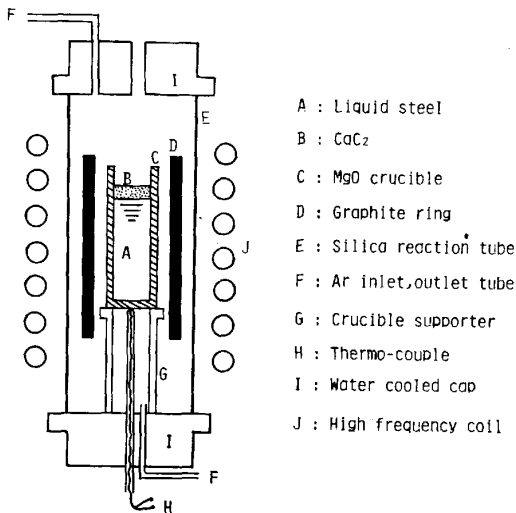


Fig. 1. Experimental apparatus.

昭和 56 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 6 月 20 日受付 (Received June 20, 1984)

* (株)日本製鋼所開発技術本部 (Research and Development Division, The Japan Steel Works Ltd.)

*² (株)日本製鋼所室蘭製作所 工博 (Muroran Plant, The Japan Steel Works Ltd., 4 Chatsumachi Muroran 051)

*³ (株)日本製鋼所室蘭製作所 (Muroran Plant, The Japan Steel Works Ltd.)

Table 1. Composition of calcium carbide (%).

CaO	Si	Al	Fe	P	S	N	C	CaC ₂
16.1	1.19	0.07	1.10	0.03	0.95	0.25	0.51	bal.

グステン棒により攪拌した。

添加した CaC₂ は工業的に使用する 210 μm 以下の粉末状のもので、組成を Table 1 に示すように純度は約 80% である。また、母材は 3 kg の高周波誘導炉により大気溶解したもので、その組成を Table 2 に示す。なお、P と As は吸光光度法により、また Sn と Sb は原子吸光法により分析した。

2.2 実験結果

不純物の除去は CaC₂ の分解により生成した Ca と溶鋼中の不純物が界面で反応することにより起こり、反応に大きく影響する CaC₂ の分解は溶鋼中の炭素の活量に依存すると考えられる。そこで、炭素量を 0~2% まで変化させた母材 A~F に 1600°C で 4% の CaC₂ を添加したときの炭素および不純物の 1 例として Sn の経時変化を Fig. 2 に示す。なお、P、Sb および As も Sn と同様の傾向を示した。このように、初期炭素量が低いほど CaC₂ の分解量が多く、Sn の除去に有利であることがわかる。また、溶鋼中の Ca の分析結果によると、Fig. 2 の炭素濃度変化に対応して初期炭素量の高い母材 E と F では時間とともに Ca はほとんど増加しなかったが、A~D の試料では Ca と炭素は到達炭素量である 0.9~1.3% の範囲で 500 から 240 ppm まで双曲

Table 2. Chemical composition of mother alloys (%).

	C	P	Sn	Sb	As
A	<0.01	0.065	0.054	0.064	0.068
B	0.22	0.050	0.044	0.034	0.059
C	0.54	0.054	0.057	0.060	0.063
D	0.78	0.056	0.059	0.055	0.056
E	1.31	0.055	0.060	0.058	0.060
F	2.04	0.054	0.052	0.052	0.056
G	0.23	0.053	0.054	0.056	0.057
H	0.22	0.028	0.030	0.032	0.026
I	0.25	0.010	0.016	0.012	0.009
J	0.22	0.0048	0.0069	0.0059	—
K	0.22	0.0028	0.0019	0.0028	—

線的に減少する CaC₂ 分解反応の平衡値⁴⁾ に向かって増加し、Ca は最大で約 300 ppm に達していた。

次に、各 Heat に対して反応終了時における不純物の除去率 η_i を (1) 式から計算し、初期炭素量に対して Fig. 3 に示す。

$$\eta_i(\%) = \{([\%i]_0 - [\%i]_f) / [\%i]_0\} \times 100 \dots (1)$$

ここで、 i は各不純物元素であり、 $[\%i]_0$ は初期濃度を、また $[\%i]_f$ は最終濃度を示す。このように、 η_i は 0.5~0.7% C を過ぎると急激に低下し、1.3% C 以上では CaC₂ の分解が起こらないため全く除去されないことがわかる。また、元素についてみると Sn と P の除去率は Sb と As よりも低くなっている。

Fig. 3 から初期炭素量としては 0.2% 前後が望ましいことがわかったので、1600°C において母材 B に 1~4% の CaC₂ を添加し、20 min 後における η_i を (1) 式から計算して Fig. 4 に示す。このように、1% の CaC₂ 添加では不純物の除去はほとんど起こらないが、2% 以上では η_i はほぼ飽和することがわかる。なお、

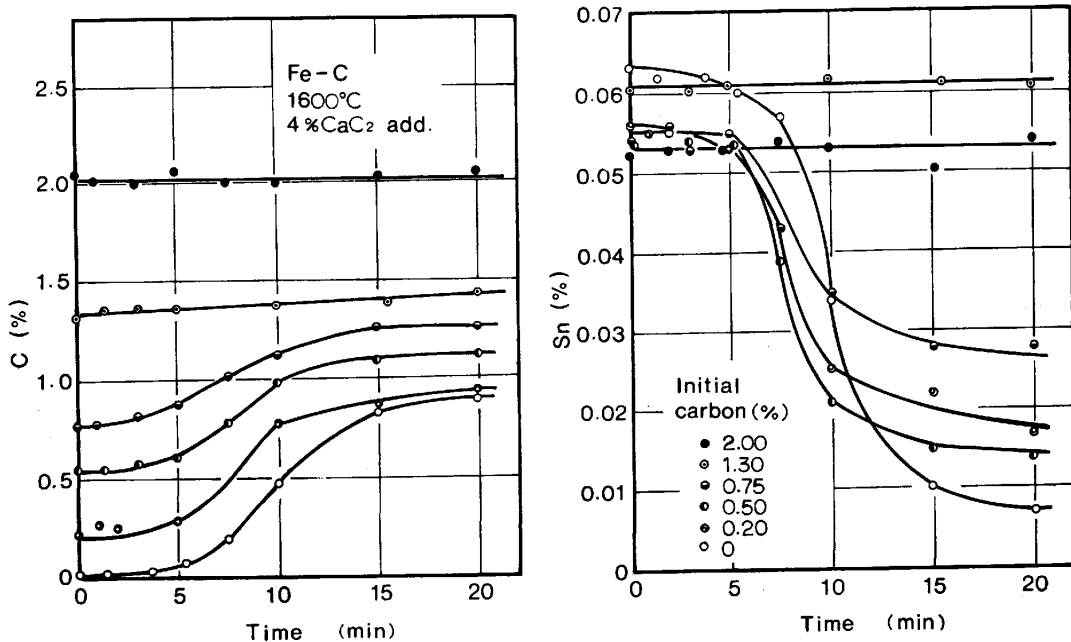


Fig. 2. Change in carbon and tin content during reaction between CaC₂ and molten steel with different initial carbon.

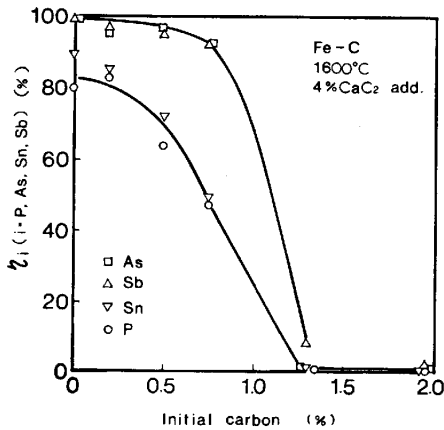


Fig. 3. Effect of initial carbon on the removal ratio of P, As, Sn and Sb.

以下の実験では CaC_2 の添加量は 4% とした。

CaC_2 の分解は温度によっても大きく影響されると予想されるので、母材 B に 1550~1650°C の温度で 4% の CaC_2 を添加して各元素の経時変化を調査した。そのうち、1例として Sn と炭素の経時変化を Fig. 5 に示す。このように、高温ほど CaC_2 の分解が促進され、Sn の除去速度が大きいことがわかる。なお、他の元素も同じ傾向であった。

一般に、鉄原料中の不純物量は母材 A~F のように高くはなく、不純物量の低い領域での現象を把握する必要がある。そこで、1650°C に保持した不純物量の大きく異なる母材 G~K に 4% CaC_2 を添加して経時変化を求め、(1)式から η_i を計算して初期濃度に対し Fig. 6 に示す。このように、 η_i は P の低濃度領域ではやや低下するが、他の不純物では初期濃度にはほとんど依存しないことがわかる。なお、Fig. 3 と同様に P と Sn の除去率は Sb と As よりも小さい傾向にあった。

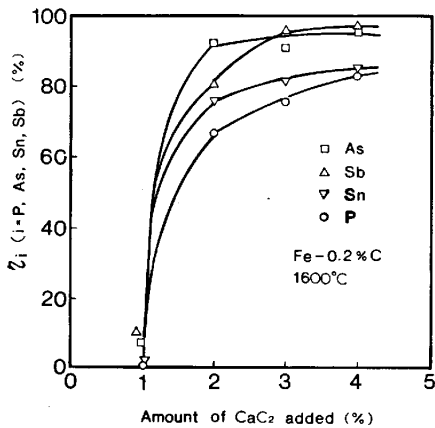


Fig. 4. Effect of CaC_2 amount added to the charge on the removal ratio of P, As, Sn and Sb.

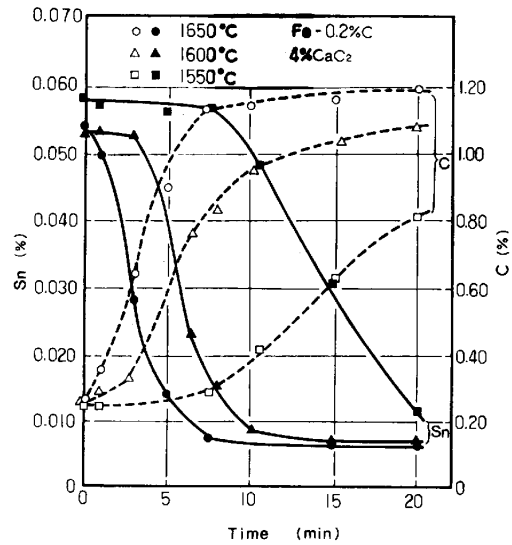


Fig. 5. Effect of temperature on the change in tin and carbon content with time.

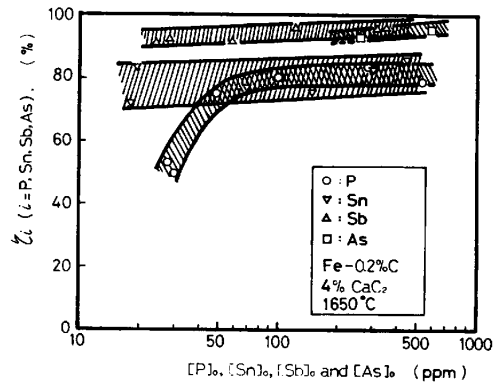


Fig. 6. Relation between removal ratio and initial content of each impurity.

2.3 考察

CaC_2 により Sn, Sb, As など除去する場合には、熱力学的データが不足しているだけでなく、 CaC_2 が実験温度でも固体でスムーズな経時変化が得られないため、平衡論的および速度論的に検討するのは困難である

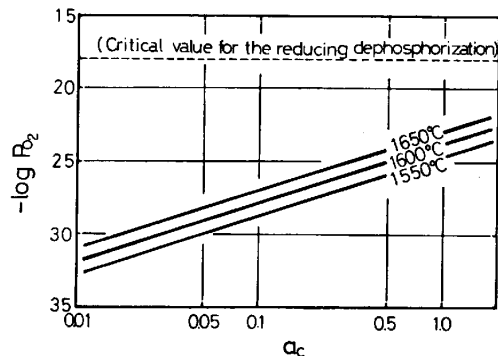


Fig. 7. Relation between partial pressure of oxygen and a_C in the case of CaC_2 addition.

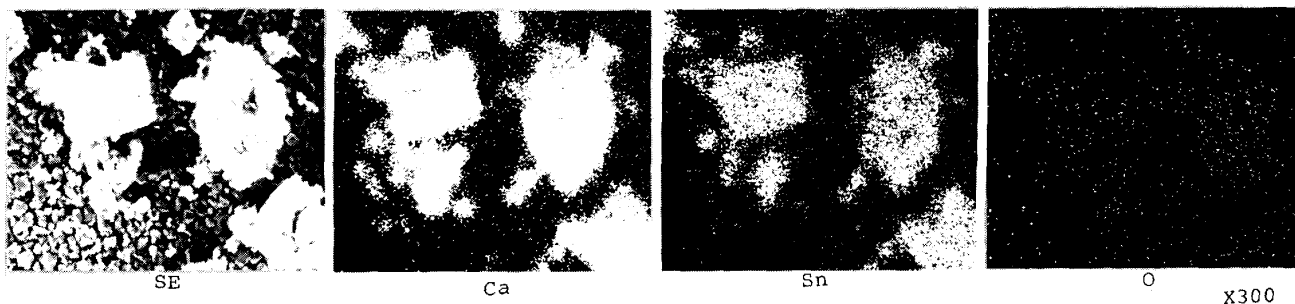


Photo. 1. Image analysis of compound obtained by the reaction between 2%Sn containing steel and CaC₂.

が、2, 3 の現象について考察してみた。

(1) 反応の様式

CaC₂ による不純物除去が酸化精錬と還元精錬のいずれにより起こるかを明らかにすることは重要であり、若干の熱力学的データが報告されているPを例にとつて酸素分圧からこの点を検討した。

CaO-Al₂O₃ スラグ中でのPの存在形態に関する最近の研究によると⁵⁾、酸素分圧 P_{O₂} が 10⁻¹⁸ atm 以上では酸化脱りんが起こつてりん酸塩が、またそれ以下では還元脱りんが起こつてりん化合物が安定して存在すると考えられる。そこで、本実験条件の場合のP_{O₂} を熱力学的データから計算した。

Ca の沸点である 1492°C 以上で CaC₂ を添加した場合、分解により生成した Ca は気体であるため、P_{O₂} は(2)式から計算できる。

$$\begin{aligned}
 2\text{CaO}(s) &= 2\text{Ca}(g) + \text{O}_2(g) \\
 \Delta G_{(2)}^\circ &= 380\,200 - 93.24T^{(6)} \\
 \log K_{(2)} &= \log P_{\text{Ca}}^2 \cdot P_{\text{O}_2} / a_{\text{CaO}}^2 \approx 2 \log P_{\text{Ca}} + P_{\text{O}_2} \dots\dots\dots (2)
 \end{aligned}$$

この P_{Ca} は(3)式から求められるので、(2)式と(3)

式を組み合わせた(4)式から P_{O₂} が計算できる。

$$\begin{aligned}
 \text{CaC}_2(s) &= \text{Ca}(g) + 2\text{C} \\
 \Delta G_{(3)}^\circ &= 61\,410 - 32.3T^{(7)} \\
 \log K_{(3)} &= \log P_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{C}}^2 / a_{\text{CaC}_2} \approx \log P_{\text{Ca}} + 2 \log a_{\text{C}} \dots\dots\dots (3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \log P_{\text{O}_2} &= \log K_{(2)} - 2 \log K_{(3)} + 4 \log a_{\text{C}} \\
 &= -56\,270/T + 6.28 + 4 \log a_{\text{C}} \dots\dots\dots (4)
 \end{aligned}$$

このように、P_{O₂} は温度と炭素活量の関数であり、計算結果を Fig. 7 に示す。今、初期炭素量を 0.2% (a_C = 0.21) とすると反応終了後には炭素は約 1% (a_C ≈ 2.0) まで増加するが、P_{O₂} はいずれの温度でも 10⁻¹⁸ atm 以下となり、還元精錬が起こっていると考えられる。

Sn, Sb および As も P と全く同様の挙動を示すことから、還元精錬により除去されたと考えられる。このことは 1600°C に保持した Fe-0.2%C-2%Sn 溶鋼に 4%CaC₂ を添加したときの反応生成物は Photo. 1 に示すように化合物ではなく Ca と Sn の化合物であることおよび 1600°C に保持した母材Aに 4%CaC₂ を添加して 20 min 間反応させたのち Fe₂O₃ を添加した場合には Fig. 8 に示したように不純物が溶鋼中へ戻ることも

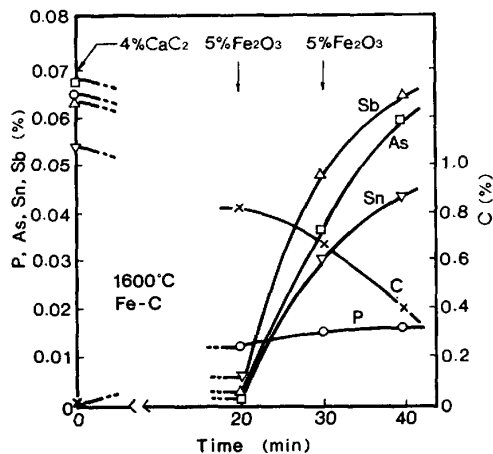


Fig. 8. Change in impurities and carbon content with time in the case of Fe₂O₃ addition after the completion of reaction by CaC₂.

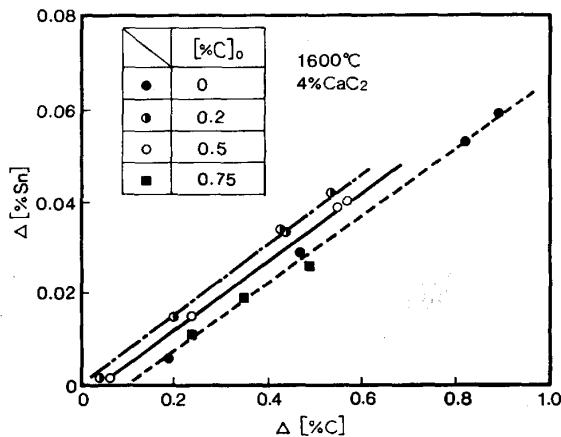


Fig. 9. Relation between Δ[%Sn] and Δ[%C] for molten steels with various initial carbon content.

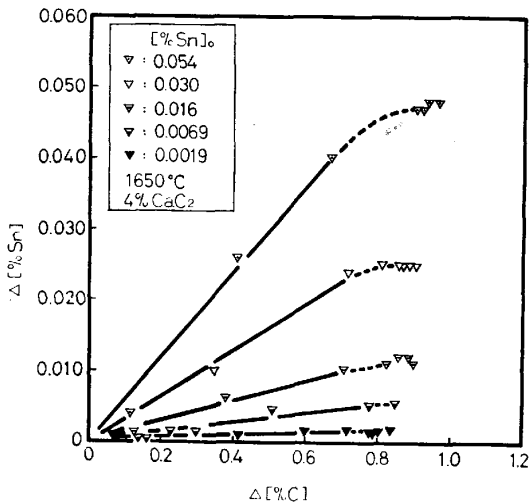
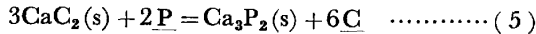


Fig. 10. Relation between $\Delta[\%Sn]$ and $\Delta[\%C]$ during reaction for steels with various initial tin content.

らも妥当と考えられる。なお、Fig. 8 中でPの戻りが少ないのはりん化合物 Ca_3P_2 からりん酸塩 $4CaO \cdot P_2O_5$ に変化したためと考えられる。

(2) 不純物の除去量

還元精錬においては、例えば脱りんは(5)式により起こるため、炭素の増加量 $\Delta[\%C]$ と不純物の減少量 $\Delta[\%i]$ との間には比例関係が成立すると予測される。



そこで、1例として初期炭素量を変化させた Fig. 2 の Heat に対して $\Delta[\%Sn]$ と $\Delta[\%C]$ の関係を求め Fig. 9 に示す。なお、他の不純物についても同様の傾向が認められた。これより、両者の間には(6)式の直線関係がほぼ成立し、傾き m_i は初期炭素量に依存しないことがわかる。また、温度を変化させた Fig. 5 の Heat にも

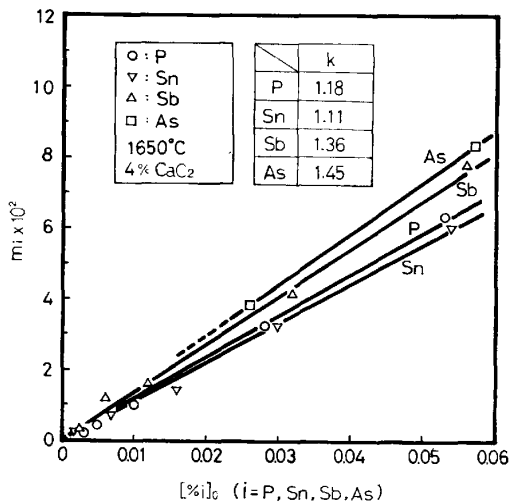


Fig. 11. Relation between m_i and initial content of each element.

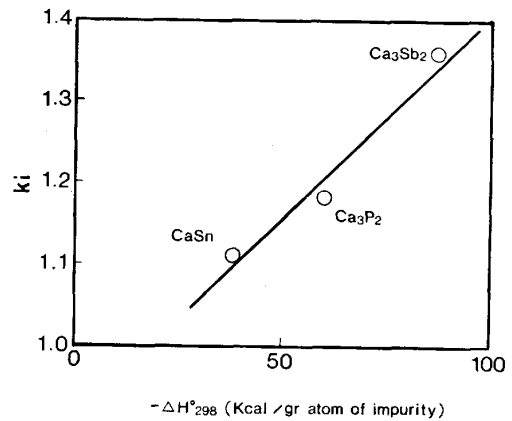


Fig. 12. Relation between k_i and ΔH_{298}^0 of calcium compound for each impurity.

(6)式が成立し、 m_i は温度に依存しなかった。

$$\Delta[\%i] = m_i \Delta[\%C] \quad \dots\dots\dots (6)$$

一方、初期不純物量を変化させた実験データから $\Delta[\%Sn]$ と $\Delta[\%C]$ との関係を調べた結果を Fig. 10 に示す。このように、 m_i は初期濃度 $[\%i]_0$ に依存し、(7)式が成立することがわかる。ここで、 k_i は不純物元素に特有な定数であり、除去されやすさを表すパラメータである。

$$m_i = k_i [\%i]_0 \quad \dots\dots\dots (7)$$

(7)式を(6)式に代入すると(8)式が得られ、 $[\%i]_0$ 、 k_i および $\Delta[\%C]$ がわかれば各不純物の時間 t における値を推定することができる。

$$[\%i]_t = [\%i]_0 (1 - k_i \Delta[\%C]) \quad \dots\dots\dots (8)$$

各不純物元素に対する Fig. 10 の関係から m_i を求め、 $[\%i]_0$ に対して Fig. 11 に示す。直線の勾配から k_i を求め Fig. 11 中に示した。これより、 k_i は As が最も大きく、Sb, P, Sn の順に小さくなることがわかる。ここで、 k_i は Ca と不純物との結合力、1原子量の Ca と反応する不純物の重量、溶鋼中の不純物の拡散係数などにより影響されると考えられる。しかし、1原子量の Ca と結びつく不純物量が主要因子であれば原子量が他

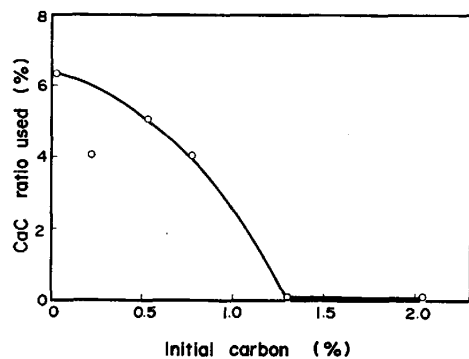


Fig. 13. Effect of initial carbon content on the CaC_2 ratio used for impurity removal.

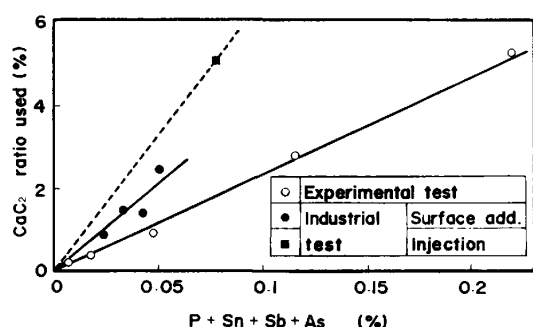


Fig. 14. Effect of initial impurity content on the CaC₂ ratio used for their removal.

と比較して著しく小さいりんの k_i は例えば Sb の k_i の約 25% となるはずであるが、実際には 87% となっている。ここで、Ca と Sb との化合物の形態は Ca と P との化合物である Ca₃P₂ と同じの Ca₃Sb₂ とした。また、拡散係数の大小が主要因子であれば拡散係数は原子半径に反比例するので、 $k_P > k_{As} > k_{Sn} > k_{Sb}$ となるはずであるが、前述のように実際にはそのようになっていない。したがって、Ca と不純物との結合力が k_i を支配する主要因子と考えることができる。しかし、Sn などに関する熱力学データは少なく、わずかに $\Delta H_{2,98}^{\circ}$ がある程度である。そこで、データの無い As は除いて他の元素について k_i と不純物 1g 原子当たりの $\Delta H_{2,98}^{\circ}$ との関係を求め、Fig. 12 に示す。このように、両者の間には直線関係が認められ、上述の予想が妥当であると考えられる。

(3) CaC₂ の利用効率

初期炭素量を変化させた Fig. 2 のデータなどから、添加した CaC₂ のうちで不純物の除去に使用された割合を計算して Fig. 13 に示す。このように、初期炭素量が低いほど分解する CaC₂ が多く、反応に使用される割合も多くなっている。なお、母材 B のときにやや低い割合を示すのは以下に述べるように不純物量の合計が他より少なかったことによると考えられる。

次に、初期不純物量の異なる母材についての実験から CaC₂ の利用割合を計算し、総不純物量に対して Fig. 14 に示す。これより、CaC₂ の利用効率は初期不純物量が多いほど高いことがわかる。なお、Fig. 14 には後述する工業規模試験の結果も同時に示した。

このように、添加した CaC₂ のうちで不純物除去に役立つ割合は実験条件により変化するが、全体的には 10% 以下と低く、その向上が工業化にとって重要である。

3. 工業規模試験

実験室的な検討から従来困難と考えられていた Sn, Sb および As の除去が可能であることがわかった。そ

Table 3. Condition of industrial scale test.

Heat No.	1	2	3	4	5
Steel weight (t)	28.0	25.8	25.0	80.0	24.0
Steel grade	Cr-Mo	Cr-Mo	Carbon	Cr-Mo	Carbon
Amount of CaC ₂ added (%)	3.55	3.48	3.40	3.00	1.25
Method of CaC ₂ addition	Surface add.	Surface add.	Surface add.	Surface add.	Injection
Initial C (%)	0.12	0.06	0.08	0.09	0.08
Bath temp. (°C)	1650	1640	1640	1680	1695
Ar flow rate (Nl/min)	300	50	300	300	0

こで、工業的な規模で取鍋内の溶鋼に CaC₂ を添加して、これらの不純物除去を試みた。

3.1 試験方法

試験は 30 t および 100 t 電気炉により溶解して酸化精錬したのち取鍋に出鋼し、十分に除滓してから Al により完全に脱酸する。そののち、取鍋の底から Ar 攪拌しながら溶鋼表面に CaC₂ を分割投入するか、粉末吹き込み装置により溶鋼中へ吹き込んだ。試験条件を Table 3 に示す。

CaC₂ の添加条件は実験結果を参考にして初期炭素量を低く、また温度を高くした。吹き込みの場合には溶鋼表面下約 350 mm の位置に取付けたランスから 1300 Nl/min の Ar ガスとともに 20 kg/min の速度で CaC₂ を供給し、雰囲気制御のために取鍋にはカバーをつけた。なお、この場合には取鍋底からの Ar 攪拌は行わなかった。反応中における溶鋼の温度降下はいずれも 4~6°C/min であった。

CaC₂ 添加前後の取鍋溶鋼からは所定時間ごとに 10 mmφ の石英管により試料を採取して各種不純物を分析した。

3.2 試験結果および検討

5 回の試験のうちで Heat No. 3 と 5 の場合の各不純物および炭素の経時変化を Fig. 15 と Fig. 16 に示す。これより、いずれの場合にも CaC₂ による Sn, Sb,

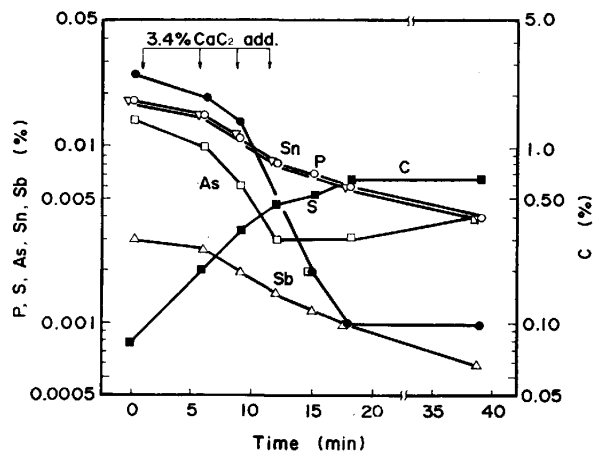


Fig. 15. Change in C, P, S, Sn, Sb and As content in the industrial scale test of 25 t (Heat No. 3).

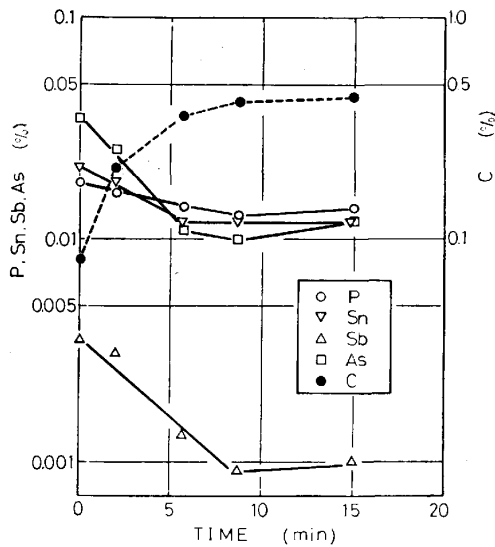


Fig. 16. Change in P, Sn, Sb, As and C with time during CaC_2 injection in the industrial scale test (Heat No. 5).

As などの不純物の除去が工業的にも可能であることがわかる。

各不純物の除去率 η_i は(1)式から計算して Table 4 に示したように、ほぼ 50~80% の範囲にある。次に、各 Heat において不純物の除去に使用された CaC_2 の割合を計算して Fig. 14 に目盛つたところ、 CaC_2 の添加量が一定でないので厳密な比較はできないが、 η_i は工業規模試験の方が高い傾向にあり、しかも吹き込みの場合にそれが顕著であつた。この現象は攪拌による CaC_2 の分解促進によると考えられるが、さらに吹き込みの場合には溶鋼と CaC_2 粉末との界面積の増加が効果をより大きくしていると考えられる。

実験室的検討から、 $[\%i]_0$ と $\Delta[\%C]$ が既知であれば時間 t における $[\%i]_t$ は(8)式から求められることがわかつたので、各 Heat の Sn について(8)式からの計算値と実測値を Fig. 17 に示す。このように、両者は必ずしも一致していないが、実測値が原点を通る直線で表されると仮定して $k_{i, ind.}$ を求め、実験室的に求めた $k_{i, exp.}$ との比を各不純物について Fig. 18 に示す。ここで、不純物の種類に着目すると比は As で 1 以上になっているが、これは Ca との結合力が強く、工業規模試験のように攪拌がある場合には他の不純物より優先的に

Table 4. Ratio of impurity removal.

Heat No.	P	S	Sn	Sb	As
1	64	85	57	63	80
2	50	82	50	63	67
3	78	94	78	80	71
4	57	63	56	53	57
5	28	89	43	75	71

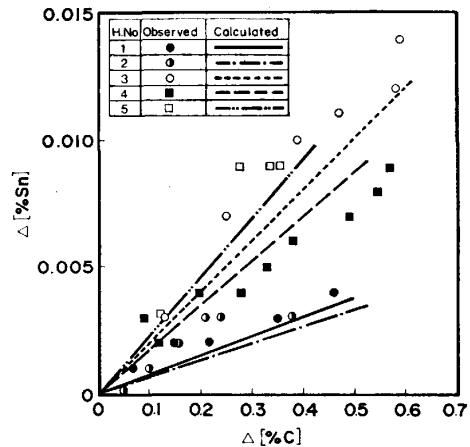


Fig. 17. Comparison of relation between $\Delta[\%Sn]$ and $\Delta[\%C]$ in the industrial test with experiment.

除去されるためと考えられる。また、他の不純物では比が 1 前後にばらつているが、これは試験条件が一定でないためと考えられ、平均的には実験式(8)が工業的にもほぼ成立すると考えられる。

本研究から、これまで困難と考えられてきた溶鋼からの Sn などの不純物除去が可能となり、通常の品位のスクラップから銑鉄から製造した鋼と同程度あるいはそれ以上の高純度鋼を溶製することができるようになった。しかし、本法にも炭素量の増加などによるプロセスの複雑さや CaC_2 の利用効率の低さなどの問題点もあり、今後さらに研究を続ける必要がある。

4. 結 言

以上、高温で使用される材料の脆化を防止するため、これまで除去が困難と考えられてきた Sn, Sb および As の CaC_2 による低減について実験するとともに、得られた結果に基づいて工業規模試験を行つた。得られた結果を要約すると次のようになる。

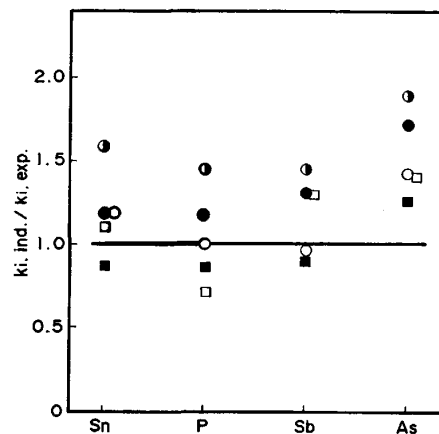


Fig. 18. Ratio of k_i obtained in the industrial tests and experiments.

(1) CaC₂ の添加により Sn などの不純物は還元精錬されて除去されることがわかり、初期炭素量が低く温度が高い場合に CaC₂ の分解が助長されて高い除去率が得られた。

(2) 不純物の除去量 $\Delta[\%i]$ は炭素増加量 $\Delta[\%C]$ と初期不純物量 $[\%i]_0$ に比例し、比例定数 k_i は Sn, P, Sb, As の順に大きくなった。

(3) 反応に役立った CaC₂ の割合は溶鋼中の初期炭素量が低いほど、初期不純物が多いほど高かった。

(4) 工業規模試験でも不純物の除去は可能であり、Ar 攪拌と吹き込みによる反応界面積の増加により反応が助長された。

終わりに臨み、本研究の発表を許可された(株)日本製鋼所室蘭製作所所長常務取締役役川口三郎博士ならびに本実験の遂行に当たり数々のご助言をいただいた研究部長

熊田有宏博士および品質管理部長鈴木是明博士に深く感謝する。

文 献

- 1) K. KITAMURA, T. TAKENOCHI, K. SUZUKI and Y. IWANAMI: Proc. 7th ICVM, Tokyo, Japan (1982), p. 1180
- 2) 小野清雄, 池田雅宣: 鉄と鋼, 66 (1981), S161
- 3) 北村和夫, 竹之内朋夫, 鈴木是明: 鉄と鋼, 66 (1980), S894
- 4) D. L. SPONSELLER and R. A. FLINN: Trans. Metall. Soc. AIME, 230 (1964), p. 876
- 5) H. MOMOKAWA and N. SANO: Metall. Trans., 13B (1982), p. 643
- 6) O. KUBASCHEWSKI, E. L. EVANS and C. B. ALCOCK: Metall. Thermochem. (1958) [Pergamon Press]
- 7) A. RIST and J. CHIPMAN: The Physical Chemistry of Steelmaking (1958), p. 3 [John Wiley & Sons, Inc.]