

技術報告

Na₂O-SiO₂-NaF 系フラックスによる
高クロム溶鉄の脱りん

© 1985 ISIJ

国 定 京 治*・岩 井 彦 哉*²Dephosphorization of High Chromium Molten Iron by Na₂O-SiO₂-NaF Flux

Kyoji KUNISADA and Hikoya IWAI

Synopsis :

Experiments of the dephosphorization of molten iron containing chromium (≤ 27 wt%), carbon (≤ 6 wt%), and phosphorus (0.1, 0.04 wt%) by the use of the flux of Na₂O-SiO₂-NaF system were carried out in the temperature range from 1300°C to 1600°C.

Effects of flux composition, carbon and chromium content in molten iron and temperature on the dephosphorization were made clear.

Relations between phosphorus and chromium distribution ratios obtained at the end of runs and carbon content in molten iron were also investigated. These distribution ratios depend on the carbon content strongly.

1. 結 言

ステンレス鋼の量産化が進むにともない原料面からその脱りんが重要なものとなつてくることが予想され、また現在においても材料特性の点から低りんステンレス鋼の溶製法が希求されている。このような点から種々のフラックスを用いたステンレス粗溶鋼あるいはステンレス溶鉄の脱りん法が各所で研究され、すでにいくつか報告されている。すなわち、還元脱りん法として Ca-CaF₂ 系¹⁾、CaC₂-CaF₂ 系^{2)~4)} および CaC₂⁵⁾ などがあり、また酸化脱りん法として CaO-ハロゲン化合物系⁶⁾、Li₂CO₃-CaO-CaF₂-FeO系⁷⁾、BaO-BaCl₂-Cr₂O₃系⁸⁾⁹⁾、Na₂CO₃、K₂CO₃-ハロゲン化合物系¹⁰⁾、CaO-CaCl₂系¹¹⁾ などのフラックスが用いられている。

一方、著者らは先にけい酸ナトリウムを主とするソーダ系フラックスを溶鉄¹²⁾および溶鋼¹³⁾の脱りに適用し、この系のフラックスが強力な脱りん作用と高温でのスラグ安定性を示すことを明らかにした。また碓井ら¹⁴⁾、田辺ら¹⁵⁾も溶鋼の脱りんに対してメタけい酸ナトリウムを含むフラックスが極めて有効であることを明らかにしている。

本実験では、このような特徴を有するけい酸ナトリウムを主とするソーダ系フラックスを高クロム溶鉄の脱りに適用し、脱りに及ぼすフラックス組成、溶鉄中の炭素およびクロム濃度、温度などの影響を調べた。また溶鉄-スラグ間のりんおよびクロムの分配比についても

調べた。

2. 実 験 方 法

実験は、黒鉛を誘導発熱体とする高周波加熱装置を用いて行つた。またるつばは電融マグネシアるつば (50 mmφ×100 mmH.) を用いた。鉄試料は、あらかじめ炭素およびクロム濃度の異なる各種の合金 ([%P]=0.1, 0.04, [%C]≤6, [%Cr]≤27) を溶製し、これらを目的組成になるように調製した。また、フラックスには試薬の Na₂CO₃ と SiO₂ を等モル混合溶解して作成した Na₂O·SiO₂ (Na₂O/SiO₂=1, (重量比)) および試薬の 2Na₂O·SiO₂ (Na₂O/SiO₂=1.65, (重量比)、以後 Na₄SiO₄ と記す)、NaF、Na₂CO₃、Cr₂O₃ を用いた。

実験手順は、鉄試料 300 g をアルゴン雰囲気下で加熱溶解し所定温度 (1300°C~1600°C) に保持した後、タブレット状に加圧成形したフラックス 30 g (10 g×3 個) を 120 s 間隔で 3 回に分けてるつば上部から分投した。ただしフラックス添加量の影響を調べる場合はこれを 20~50 g とし、Cr₂O₃ 添加の効果を調べる場合には 30~34.5 g 用いた。最初のフラックス添加から所定の時間間隔で溶鉄を採取し、実験終了時 (900 s あるいは 1200 s) にスラグの採取を行つた。鉄試料中の炭素およびクロムの分析はそれぞれ赤外線吸収分析法および過マンガン酸カリウム滴定法で、またスラグの分析は湿式分析法および高周波プラズマ発光分析法により行つた。なお鉄中元素の分析誤差は炭素 ±0.02 wt%、クロム ±0.1

昭和 58 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 4 月 23 日受付 (Received Apr. 23, 1984)

* 鉄鋼短期大学 (Iron and Steel Technical College, 1-27-1 Nishikoya Amagasaki 661)

*² 鉄鋼短期大学 工博 (Iron and Steel Technical College)

wt% であり、スラグの分析誤差は各成分とも相対誤差で 2% 以下であった。

3. 実験結果および考察

既報の著者らの実験によると、ソーダ系フラックスとして Na₂O·SiO₂+Fe₂O₃ あるいは Na₂O·SiO₂+Na₂CO₃ は溶鉄および低炭素溶鋼の脱りんには効果的である¹²⁾¹³⁾。しかしこれらのフラックスを本実験の高クロム溶鉄に適用したところ、Cr の酸化に基づくスラグの硬化が著しく起こり、脱りんは不可能であった。そこでフラックスとして Na₂O·SiO₂ よりも脱りん能の大きい、すなわち Na₂O/SiO₂ 比の高いオルトけい酸ナトリウム (Na₄SiO₄) をとりあげ、これにスラグの硬化を防ぐ媒溶剤 NaF を添加したフラックスを用いることにした。

また、以下に示す実験結果において、その実験回数は各図におけるプロット数で示し (ただし Fig. 1, 6 を除く)、結果の再現性については各図中のプロットの内同一条件下の結果を複数個のプロットで示し、その重なり程度で表した。

3.1 フラックス組成の影響

3.1.1 Na₂CO₃ 添加の影響

Na₂CO₃ は強い脱りん作用と酸化作用を有している¹²⁾ ことから、まずその効果を調べた。Na₄SiO₄-NaF-Na₂CO₃ 系フラックスにおいて NaF 量を 20 wt% および 50 wt% とそれぞれ一定にし、Na₂CO₃ の添加量を 20wt% まで変えて実験を行った。一部の結果についてその際の P, Cr および C 濃度の経時変化を Fig. 1 に示す。図より明らかなように Na₄SiO₄ を用いた本系のフラックスによりクロムの酸化損失を低く抑えクロム溶鉄の脱りんが可能である。なお、炭素濃度はほとんど変化していない。

Na₂CO₃ を添加したフラックスによる脱りんで得られた P の最低濃度から求めた脱りん率 (以後の結果においても脱りん率は同様に算出した) およびその際の Cr 酸化損失量 (-Δ[%Cr]) と添加 Na₂CO₃ 量との関係を Fig. 2 に示す。Na₂CO₃ 無添加でも脱りんは可能であり、これを添加した場合は -Δ[%Cr] が増加し、脱りん率はわずかに低下している。Na₂CO₃ は脱りんよりも Cr の酸化に作用し、このクロム酸化物がスラグを硬化させるため脱りん率は低下したものと考えられる。なおこのような傾向は NaF 量による差異はなく、1600 °C, 0 wt% C の場合も同様である。

また、以上の結果から、本実験においては酸化剤の添加は不要であり、脱りん反応を生じさせるための酸素源は雰囲気ガス (Ar) 中の酸素、フラックス中に含まれる

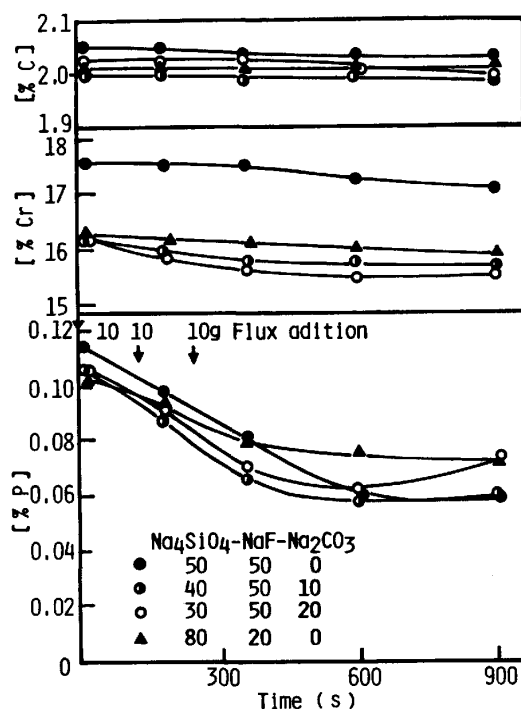


Fig. 1. Variation of P, Cr, and C with time.

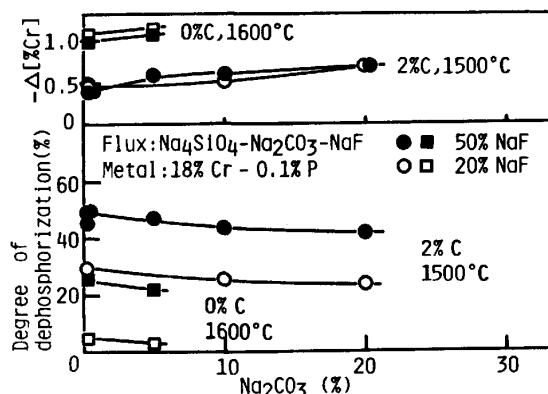


Fig. 2. Effect of Na₂CO₃ content in the flux on the dephosphorization, and loss of Cr.

空気や吸湿した水分などにより十分供給されているものと判断される。

3.1.2 NaF 量の影響

Na₄SiO₄-NaF 系のフラックスについて 100 wt% NaF まで NaF 量を変えて脱りん実験を行い、NaF の効果を調べた。この結果を Fig. 3 に示す。脱りん率は 50 wt% NaF の組成でピークを示した。NaF が 50 wt% 以下の場合、フラックス中の NaF はフラックスの滓化に役立ち、またスラグの流動性を良好にすることから脱りん率の向上に寄与するが、50 wt% 以上の場合には相対的に Na₄SiO₄ 量を減少させるため脱りん率は低下したものと考えられる。また NaF 単味では脱りん率はほぼ零であり、本系のようなクロム溶鉄に対して NaF 自体

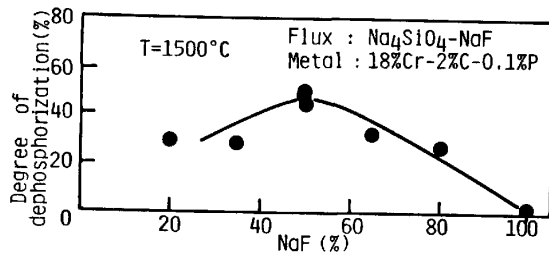


Fig. 3. Effect of NaF content in the flux on the dephosphorization.

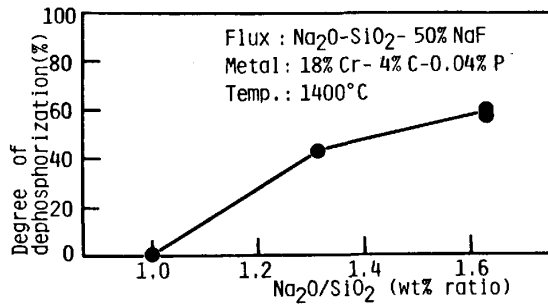


Fig. 4. Effect of Na₂O/SiO₂ ratio of the flux on the dephosphorization.

に脱りん作用はないものと判断される。

3.1.3 添加フラックス量の影響

Na₄SiO₄-50 wt% NaF のフラックスを用い、溶鉄 300 g に対し添加するフラックス量を 20 g から 50 g まで変えて実験を行った。なおクロム溶鉄は 18 wt%Cr-2 wt%C-0.1 wt%P の組成のものを用いた。この結果、脱りん率はフラックス量 30 g (100 kg/t) 以上では約 50% 一定となり、これ以上添加量を増加しても効果がないことが判明した。

3.1.4 Na₂O/SiO₂ 比の影響

前述のように Na₂O·SiO₂ に Fe₂O₃ あるいは Na₂CO₃ を加えたフラックスによる高クロム溶鉄の脱りんは不可能であったが、ここでは 50 wt% NaF を加えてフラックスの Na₂O/SiO₂ 比の影響を調べた。この場合クロム溶鉄として 18 wt%Cr-4 wt%C-0.04 wt%P の組成のものを用い、1400°C で実験した。この結果を Fig. 4 に示す。脱りん率は Na₂O/SiO₂ 比に大きく依存しており、この比が 1 では脱りんできないことが明らかである。しかしこの比が 1.65 の Na₄SiO₄-50 wt% NaF のフラックスにより高クロム溶鉄の脱りん (初期りん濃度 0.04 wt% で脱りん率 60%) が可能である。なおこの場合、実験中に Na₂O/SiO₂ 比は 1.65 から 1.0 へと低下したが、実験終了時におけるりん分配比 $L_P (= (\%P)/[\%P])$ はこのような低い Na₂O/SiO₂ 比においても $L_P=14$ が得られている。

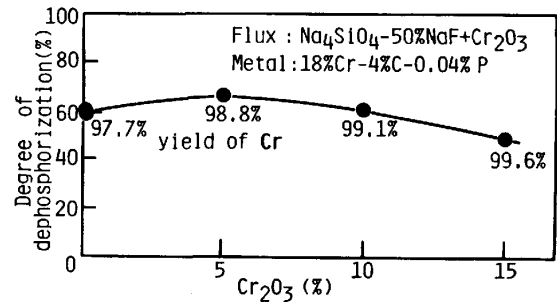


Fig. 5. Effect of Cr₂O₃ addition to the flux on the dephosphorization.

3.1.5 Cr₂O₃ 添加の効果

青木ら⁸⁾ および阪根⁹⁾ は、脱りんのための酸化剤として Cr₂O₃ を BaO-BaCl₂ 系フラックスに添加しているが、本実験においてもその効果を調べた。Na₄SiO₄-50 wt% NaF (30 g) に Cr₂O₃ を 15 wt% (+4.5 g) まで加えたフラックスを用いて実験した結果を Fig. 5 に示す。なお同図中にクロム歩留り (%) も記した。5 wt% Cr₂O₃ 添加により脱りん率はわずかに上昇するが、全体的には著しい効果は認められなかった。ただしクロム歩留りは添加量の増加とともに高くなっている。本実験では、実験中に起こる Cr の酸化によって生成された Cr₂O₃ により脱りんが進行するために必要な酸素ポテンシャルは維持されるものと考えられる。

3.1.6 媒溶剤について

本実験では媒溶剤として NaF を用いたが、他の媒溶剤 CaF₂, NaCl についてその効果を調べた。なお媒溶剤の配合量はすべて 50 wt% とした。その結果、18 wt%Cr-2 wt%C-0.1 wt%P のクロム溶鉄に対する脱りん率は、CaF₂ で 18%、NaCl で 12% となり、これらの媒溶剤の中では NaF が優れていることがわかった。

3.2 温度の影響

初期りん濃度 0.1 wt% および 0.04 wt% の 18 wt% Cr-4 wt%C の溶鉄について温度の影響を調べた。この場合の P の経時変化を Fig. 6 に、脱りん率と温度の関係を示す。なお同図にはその際の -Δ[%Cr] および脱炭量 -Δ[%C] も示した。高温の場合の方が脱りん速度は大きいようであるが、脱りん率はわずかに低下する傾向にある。本実験における脱りん反応は酸化反応であり温度の低い場合熱力学的に有利となる。またこの場合スラグ粘度の点からは脱りに不利となるため脱りん率に対する温度依存性は小さくなったものと考えられる。

3.3 C の影響

Na₄SiO₄-50 wt%NaF のフラックスを用い、初期りん濃度 0.1 wt% (温度 1500°C) および 0.04 wt% (温度

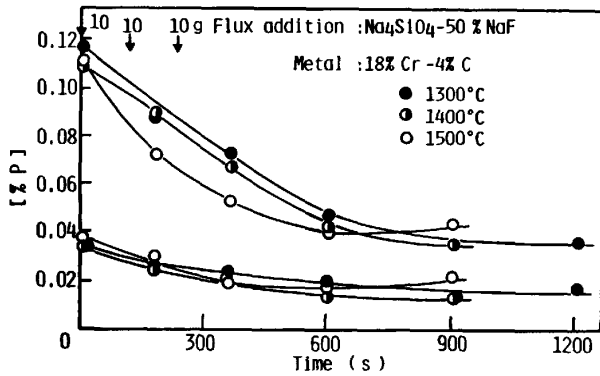


Fig. 6. Variation of \underline{P} with time at various temperature.

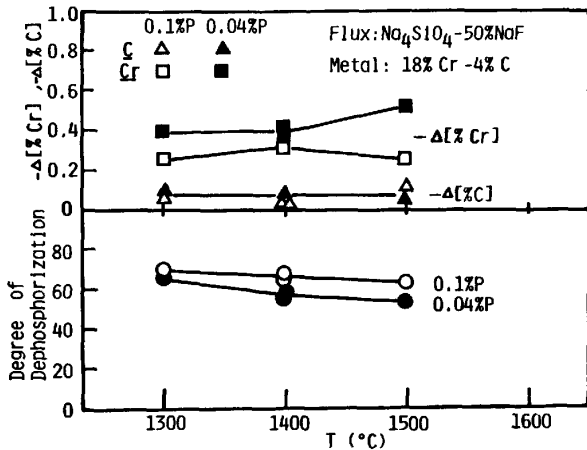


Fig. 7. Effect of temperature on the dephosphorization, and loss of \underline{Cr} and \underline{C} .

1400°C) の 18 wt% Cr 溶鉄について脱りに及ぼす \underline{C} 濃度の影響を調べた。この結果を Fig. 8 に示す。また同図上部には $-\Delta[\%Cr]$ も示した。さらに、Fig. 9 には実験終了時におけるりん分配比 ($(\%P_2O_5)/[\%P]$) およびクロム分配比 ($(\%Cr_2O_3)/[\%Cr]$) と \underline{C} 濃度の関係を示した。なお Fig. 8, 9 の \underline{C} 濃度は実験終了時における値である。クロム分配比、脱りん率あるいはりん分配比は \underline{C} 濃度に強く依存しており、 \underline{C} 濃度が増加した場合クロム分配比は低下するのに対し、脱りん率あるいはりん分配比は 4~5 wt% \underline{C} においてピークを示した。

このピークを示す理由として、 \underline{C} 濃度が増加すると、生成されるクロム酸化物量が減少し、スラグが硬化することなく良好なスラグ-メタル反応(脱りん反応)が生じることや、 \underline{C} の相互作用により \underline{P} の活量が増大する(相互作用助係数 $e_P^C = 0.0975^{16)}$ ことなどにより脱りん率は高くなる。しかし 5 wt% 以上の \underline{C} 濃度の増加は、脱りん反応を生じさせるための酸化ポテンシャル低下を招くため脱りん率は低下するものと考えられる。

なお、青木ら⁸⁾は BaO-BaCl₂-Cr₂O₃ 系フラックスに

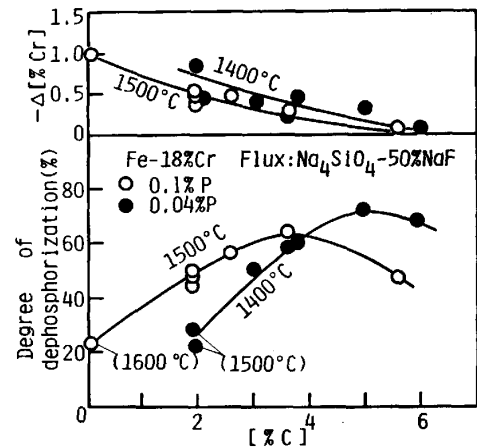


Fig. 8. Effect of carbon content in the melt on the dephosphorization, and loss of \underline{Cr} .

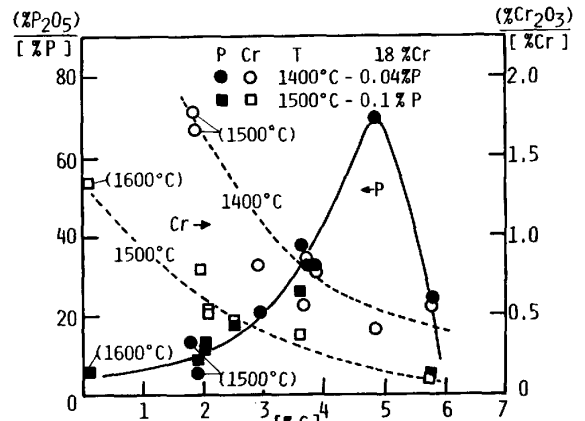


Fig. 9. Variations of $(\%P_2O_5)/[\%P]$ and $(\%Cr_2O_3)/[\%Cr]$ with carbon content in the melt.

よる場合 (温度 1335~1540°C, 15.0~17.8 wt%Cr) \underline{C} が 3 wt% のところで脱りん率にピークが生じることを報告しており、その傾向は本結果と一致している。ただしピークを示す \underline{C} 濃度が相違していることから、この系のフラックスと本系のソーダ系フラックスとはその特性がやや異なっているものと思われる。

3.4 \underline{Cr} の影響

初期りん濃度 (0.1, 0.04 wt%), \underline{C} 濃度 (2, 4 wt%), および実験温度 (1300~1500°C) を種々変えて \underline{Cr} 濃度の影響を調べた。この結果を実験終了時における \underline{Cr} 濃度に対して Fig. 10 に示す。同図には $-\Delta[\%Cr]$ と $-\Delta[\%C]$ もあわせて示した。脱りん率は、 \underline{Cr} 濃度が約 18 wt% まではずかには低下する程度で \underline{Cr} 濃度にはほとんど依存しない。しかしこれ以上に \underline{Cr} 濃度が増加すると急速に低下し、30 wt% 以上のクロム溶鉄では脱りんが不可能となつている。なおこのような傾向は初期りん濃度、 \underline{C} 濃度および温度が異なる場合でも同様である。またこの結果は、BaO-BaCl₂-Cr₂O₃ 系フラックス

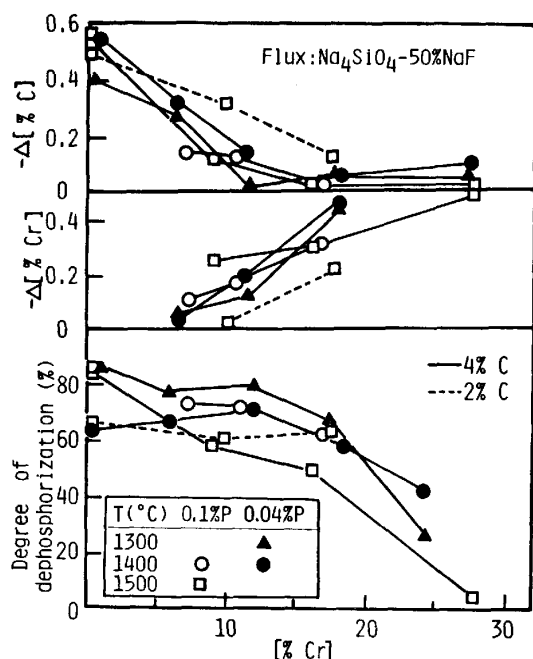


Fig. 10. Effect of chromium content in the melt on the dephosphorization, and loss of Cr and C

による場合の結果⁸⁾と良く一致している。Fig. 10において、 Cr 濃度が低い場合には脱炭量が多く C の優先酸化によりクロム減少量は少ないが、 Cr 濃度が高い場合にはこれらは逆転して Cr の優先酸化が認められる。したがって、18 wt%以上の Cr 濃度の高い場合ではクロム酸化物の生成量が増しスラグが硬化するために脱りん率は低下したものと思われる。

4. 結 言

温度 1300°C から 1600°C において、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$ 系フラックスによる高クロム溶鉄（初期りん濃度 0.1 および 0.04 wt%、 $\text{C} \leq 6$ wt%、 $\text{Cr} \leq 27$ wt%）の脱りん実験を行い、以下の結果を得た。

(1) Na_4SiO_4 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1.65$, (重量比))-50 wt% NaF フラックスによりクロムの酸化損失を低く抑え高クロム溶鉄の脱りんが可能である。

(2) このフラックスに Na_2CO_3 および Cr_2O_3 を添加した場合、 Na_2CO_3 は Cr の酸化を助長し脱りんには効果がなかつた。また Cr_2O_3 の添加はクロム歩留りを上昇させるが脱りんに対しては著しい効果が認められな

かつた。

(3) 脱りん率はスラグの性状に左右され、18 wt% 以上 Cr 濃度が増加した場合、および 4 wt% 以下 C 濃度が低下した場合クロム酸化物の生成量が増加し、スラグが硬化するために脱りん率は低下した。また、脱りん率の温度依存性は大きなものではなかつた。

(4) 実験終了時におけるりん分配比およびクロム分配比は C 濃度に強く依存しており、 C 濃度が増加するとクロム分配比は減少するのに対し、りん分配比は 4~5 wt% C においてピークを示した。

最後に、本研究を遂行するにあたり試料の分析で御協力いただいた住友金属工業中央技術研究所および神戸製鋼所神戸製鉄所技術部の関係者の各位に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) Y. NAKAMURA, N. TOKUMITSU, K. HARASHIMA and K. SEGAWA: Trans. ISIJ, 16 (1967), p. 623
- 2) 中村 泰, 原島和海, 井藤三千寿: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2287; 64 (1978), p. 402
- 3) 金子恭二郎, 佐野信雄, 竹内秀次, 塩見純雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2292
- 4) 片山裕之, 梶岡博幸, 稲富 実: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1167
- 5) 北村和夫, 竹之内朋夫, 鈴木是明: 鉄と鋼, 66 (1980), S 227; 67 (1981), S 130
- 6) 池田隆果, 多賀雅之, 松尾 亨: 鉄と鋼, 65 (1979), S 739
- 7) 山内 隆, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, 66 (1980), S 893; 67 (1981), S 188; 68 (1982), S 291
- 8) 青木健郎, 松尾 亨: 鉄と鋼, 68 (1982), S 292
- 9) 阪根武良, 亀川憲一, 松尾 亨: 鉄と鋼, 68 (1982), S 971
- 10) 川原田美裕, 金子恭二郎, 佐野信雄: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 618
- 11) 星川郁生, 井上博文, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 68 (1982), S 972
- 12) 国定京治, 岩井彦哉: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1591
- 13) 国定京治, 岩井彦哉: 鉄鋼大学誌, 17 (1983), p. 27
- 14) 碓井 務, 山田健三, 宮下芳雄, 田辺治良, 半明正之, 宮脇芳治: 鉄と鋼, 68 (1982), S 863
- 15) 田辺治良, 松田安弘, 半明正之, 宮脇芳治, 碓井務, 宮下芳雄: 鉄と鋼, 68 (1982), S 864
- 16) M. G. FROBERG, J. F. ELLIOTT and H. G. HADRY: Arch. Eisenhüttenwes., 39 (1968), p. 587