

## 討 7 CaO系フラックスによる含クロム溶鉄の脱りん

日本鋼管㈱ 中研福山研 ○碓井 務 井上 茂 山田健三  
 京浜研 菊地良輝 河井良彦  
 京浜製鉄所 森 肇

### 1. 緒 言

従来含クロム溶鉄の脱りん法としては、還元脱りん法と酸化脱りん法の2種類の方法が知られている。還元脱りん法<sup>1)2)</sup>は脱りんが優れかつフラックスコストが比較的安い方法であるが、発生スラグの無害化処理方法がまだ確立されていない。酸化脱りん用フラックスとしては、従来種々のフラックスが報告されている。<sup>3)~7)</sup> CaO系フラックスでは高炭素クロム溶鉄([%C]=4~6)の脱りんは可能であるが低炭素クロム溶鉄([%C]=1~3)の脱りんは不可能であった。そこで本研究ではCaOをベースとしながらも脱りん能の高い新しいフラックスを開発することを目標に種々の検討を行なった。その結果、ステンレス粗溶鋼から炭素飽和溶鉄の広い炭素濃度範囲([%C]=2~6)の含クロム溶鉄の脱りんフラックスとしてCaO-NaF系フラックスを開発した。また炭素飽和に近い含クロム溶鉄に対しては、溶銑予備処理等で用いられているCaO-CaF<sub>2</sub>系フラックスが有効であることを確認したので報告する。

### 2. 小型炉実験

#### 2.1. 実験方法

実験装置をFig. 1に示す。溶鉄約1kgないしは5kgをアルゴン雰囲気下の電融マグネシアルツボ中で溶解した。脱りんフラックスとしては、溶鋼の同時脱りん脱硫で効果のあったNaF<sup>8)9)</sup>に着目し、これを媒溶剤として使用したCaO-NaF-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系フラックスと、CaO-CaF<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系フラックスを用いた。CaO-CaF<sub>2</sub>系の場合は、上部より酸素ガスを吹きつけた。フラックス添加原単位は100~110g/kgとした。

初期メタル組成は、[%C]=0.5~6, [%Si]=tr (シリコン濃度の影響を調べる実験では0.2%まで上げた), [%Mn]=tr, [%P]=0.05, [%S]=0.03, [%Cr]=15~23とし、実験温度は溶鉄の液相線温度より50℃程度高くし、1300~1470℃とした。

#### 2.2. 実験結果

##### (1) CaO-NaF系フラックスによる脱りん

##### 1) 2% C, 15% Cr溶鉄の脱りん

2% C, 15% Cr溶鉄へ、CaO-NaF-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系フラックスを添加した場合のカーボン、クロム、りんおよび硫黄の挙動をFig. 2に示す。クロムロスがほとんどない状態で、脱りん率は54%, 脱硫率は91%が得られた。なお、フラックス添加後10~15分まではNaFの蒸発によると考えられる白煙の発生が認められた。この間ではスラグは熔融状態であり、15分を経過した頃からCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成によると考えられるスラグの硬化が始まった。

##### 2) NaFの配合比

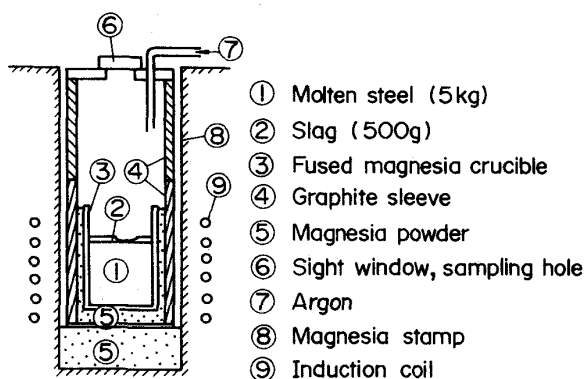


Fig.1 Experimental apparatus (Induction furnace)

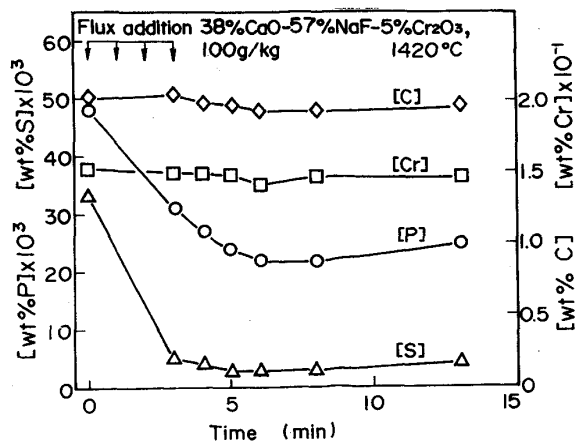


Fig.2 Change of [Cr],[C],[P] and [S] in chromium-iron over time

CaO-NaF系フラックス中のNaF配合比が脱りん率に及ぼす影響について、2% C, 15% Cr, 1420°Cで試験を行なった結果をFig. 3に示す。NaFを増加させるとフラックスの塩基性が向上すると考えられ、NaF 50%までは脱りん率が向上するが、それ以上になると脱りん率は向上しなかった。これはNaFの蒸発にも因っていると考えられる。しかし、この理由についてはCaO-NaF系に関する状態図や熱力学的知見にもとずいた解析が今後必要であろう。なお、以下の実験に用いたフラックス組成は38% CaO-5.7% NaF-5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とした。

3) 溶鉄成分の影響

15% Crにおいて、脱りん率に及ぼすカーボン濃度の影響をFig. 4に示す。カーボン濃度が4%以上では脱りん率は75%以上となり、カーボン濃度が低下するに従って脱りん率も低下するが、2% C前後では脱りん率50%が確保できた。さらに、カーボン濃度を減らして1% C前後にすると、脱りん率は30%程度になった。従来の報告<sup>6) 7)</sup>と比べてみると、4% C以上では脱りん率が改善され、2% C程度でも同程度の脱りん率が得られた。

ところで、りん分配比(P)/[P]は(1)式で表される。

$$(P)/[P] = C_{P'} \cdot f_P \cdot a_{O^{25}} \quad (1)$$

カーボン濃度の低下によるf<sub>P</sub>の減少よりもa<sub>O<sup>25</sup></sub>の増大の影響が大きいと、フォスフェイト・キャパシティC<sub>P'</sub>が一定ならば(P)/[P]は増大する。しかしながら実際には、添加フラックス組成が同じでもカーボン濃度の低下によってスラグ中のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度が増加するためC<sub>P'</sub>が低下し、(1)式より(P)/[P]は低下することになる。

カーボン濃度を一定としてクロム濃度を変化させた場合の影響をFig. 5に示す。2% Cにおいては、クロム濃度が18%以下では脱りん率50%以上が得られたが、それ以上のクロム濃度では急激に脱りん率が低下した。それに対して、6% Cでは、クロム濃度が高くなっても60~80%の脱りん率を維持している。

以上の結果は溶鉄中のシリコン濃度trで行なったものであるが、溶鉄中シリコン濃度が脱りん率に及ぼす影響を調べるために、初期シリコン濃度を0.21%まで上げて実験を行なった結果をFig. 6に示す。初期シリコン

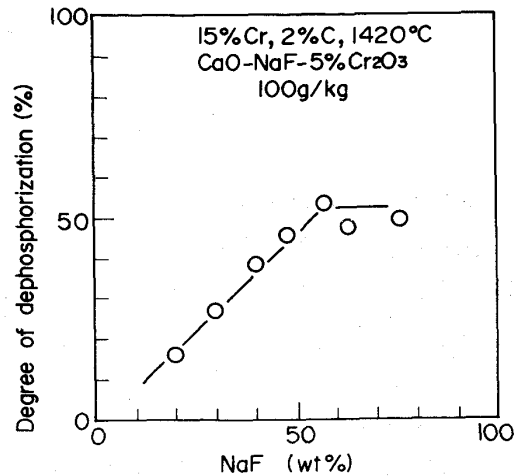


Fig. 3 Effect of NaF content on degree of dephosphorization

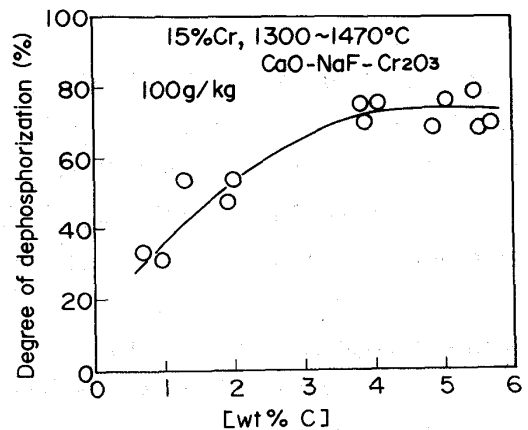


Fig. 4 Effect of carbon content at 15% Cr on degree of dephosphorization

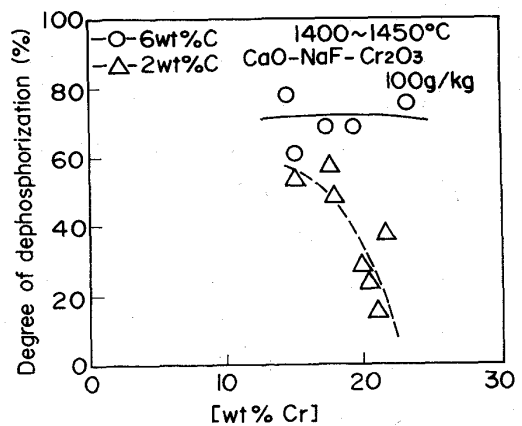


Fig. 5 Effect of chromium content on degree of dephosphorization

濃度が増加すると脱りん率はわずかに減少するが、従来の報告<sup>6)</sup>に見られるように顕著な減少は見られなかった。

4) 溶鉄温度の影響

脱りん率におよぼす温度の影響を Fig. 7 に示す。2% C, 15% Cr において 1420℃ と 1500℃ で実験を行ない、温度を 80℃ 上げることによって脱りん率が 10% 低下した。

(2) CaO-CaF<sub>2</sub>系フラックスによる脱りん

CaO-CaF<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系状態図に基づいて<sup>10)</sup>少量の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で固相析出することを考慮して、溶銑予備処理に用いられている CaO-CaF<sub>2</sub>系フラックス組成<sup>10)</sup>を含クロム溶銑用脱りんフラックスとして最適化した。6% C-18% Cr 溶鉄へこの最適 CaO-CaF<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系フラックスを添加した場合のクロム、りんおよび硫黄の挙動を Fig. 8 に示す。クロムロスがほとんどない状態で脱りん率は 76%、脱硫率は 75% が得られた。

15~20% Cr 溶鉄において、脱りん率に及ぼすカーボン濃度の影響を Fig. 9 に示す。CaO-NaF系と比べて炭素飽和に近い領域 ([%C] ≈ 6) では CaO-NaF系と同程度の脱りん能を示すが、CaO-CaF<sub>2</sub>系の場合はカーボン濃度の依存性が大きく 2% C では 20% 程度の脱りん率となる。さらに CaO-CaF<sub>2</sub>系へ少量の Na<sub>2</sub>O を添加すると脱りん率が若干向上した。

(3) フォスフェイト・キャパシティ

CaO-NaF系、CaO-CaF<sub>2</sub>系のフォスフェイト・キャパシティ Cp' を (1) 式より推定した。その際、酸素活量は Fe-C-Cr-O 平衡から求めた。CaO-NaF系、CaO-CaF<sub>2</sub>系ともに高いカーボン濃度ではスラグ中 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度が低く、log Cp' は 1.2 程度と従来の報告値と比べても比較的高い値になっているが、(1) 1) で述べたようにカーボン濃度の低下とともにスラグ中 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度が増加し、2% C では log Cp' は CaO-NaF系では 8.7, CaO-CaF<sub>2</sub>系では 8.1 程度まで低下する。

3. CaO-NaF系フラックスによる実炉試験

以上の小型炉試験の結果をもとに、CaO-NaF系フラックスによるステンレス粗溶鋼の脱りん実験を 50 トン VAD において行なった。その溶製プロセスおよび実験条件を Fig. 10 に示す。電気炉にて Table 1 の組成のステンレス粗溶鋼を溶製後、VAD にて CaO-NaF-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系フラックスを 105 kg/t 添加し、アルゴンガ

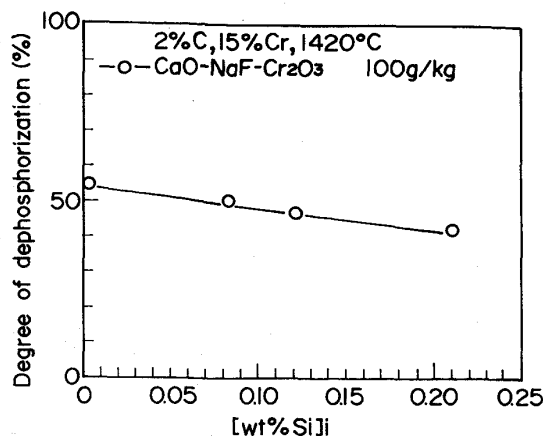


Fig. 6 Effect of initial silicon content on degree of dephosphorization

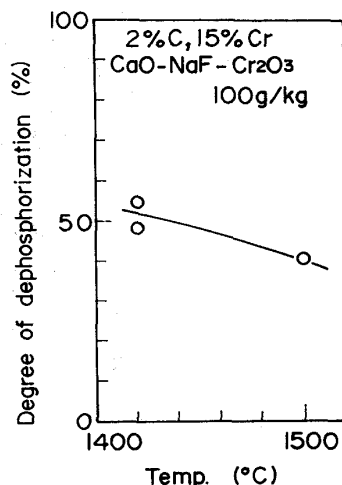


Fig. 7 Effect of temperature on degree of dephosphorization

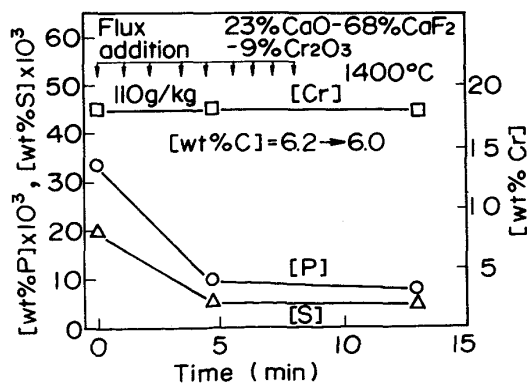


Fig. 8 Change of [Cr], [C], [P] and [S] in chromium iron over time

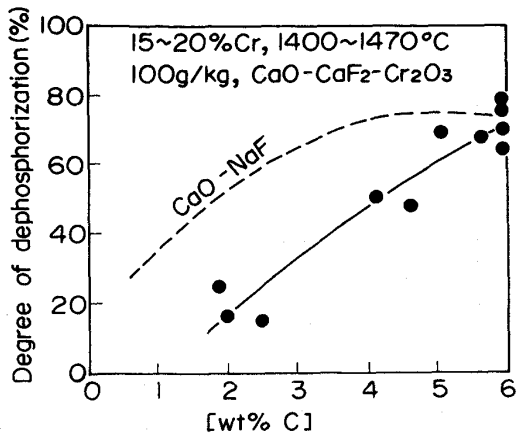


Fig.9 Effect of carbon content on degree of dephosphorization

スで攪拌して脱りん処理を実施した。その結果 Table 1 と Fig. 11 に示すように、小型炉と同程度の 4.5% の脱りん率が得られ、CaO-NaF 系フラックスの実炉での有効性が確認された。

4. 結言

1) CaO-NaF 系フラックスは広い炭素濃度範囲 ([%C] = 2~6) の含クロム溶鉄の脱りんが可能である。CaO-NaF 系フラックスによるステンレス粗溶鋼の実炉での脱りん実験を実施し、その有効性を確認した。

2) CaO-CaF<sub>2</sub> 系フラックスおよび CaO-Na<sub>2</sub>O-CaF<sub>2</sub> 系フラックスは高炭素含クロム溶鉄 ([%C] ≈ 6) の脱りに有効なフラックスである。

〔参考文献〕

1) 片山ら：鉄と鋼，65(1979)P.1167  
 3) 池田ら：学振19委-10233(1980)  
 5) 星川ら：鉄と鋼，68(1982)S972  
 7) 国定ら：鉄と鋼，70(1984)S138  
 9) 尾野ら：鉄と鋼，68(1982)S860  
 11) 河井ら：鉄と鋼，69(1983)，p.1755

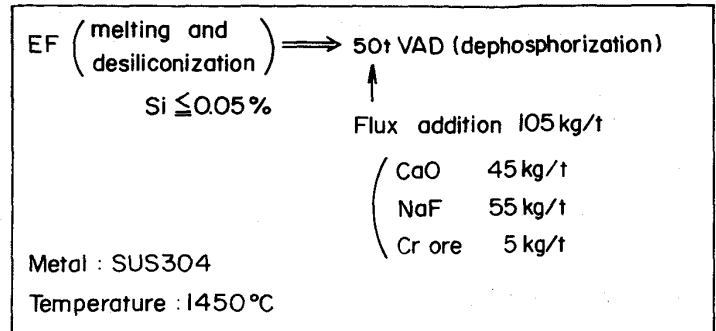


Fig.10 Conditions for the plant experiment

Table 1 Change of the metal composition

	Metal composition (wt%)						
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
Before treatment	2.05	tr	0.18	0.013	0.0085	17.0	8.3
After treatment	2.05	tr	0.17	0.007	0.0005	16.8	8.3

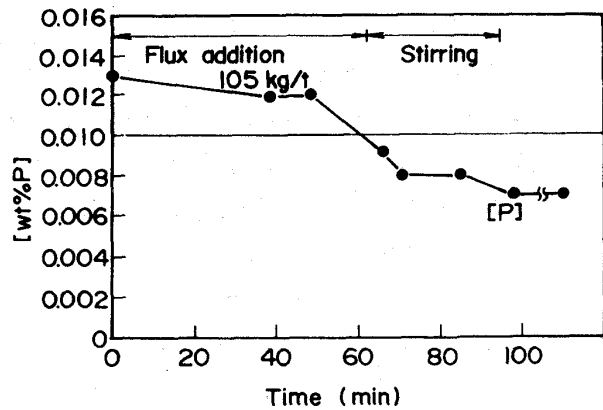


Fig.11 Change of phosphorus content over time

2) 北村ら：学振19委-10530(1983)  
 4) 丸橋ら：学振19委-10528(1983)  
 6) 青木ら：鉄と鋼，68(1982)S292  
 8) 盛ら：鉄と鋼，66(1980)S912  
 10) A.K.Mohanty et. al. : Met. Trans. 6B(1973)p.159  
 12) 水渡ら：鉄と鋼，69(1983)A25