

討 9 ス テ ン レ ス 粗 溶 鋼 の 脱 り ん

住友金属工業(株)中央技術研究所 °松尾 亨 工博池田隆果
鋼管製造所 亀川憲一 阪根武良

1. 緒 言

従来、ステンレス鋼の脱りんは不可能と考えられていた。ところが、1975年、Ca-CaF₂¹⁾を用い、ESRで還元脱りんするという画期的な方法が開発されて以来、この方面の研究が盛んになり、CaC₂-CaF₂²⁾あるいはCaC₂³⁾を用いる方法があいついで開発された。

一方、著者らは、現場的に手馴れた酸化脱りん法について、特に[Cr]がほとんど酸化されない程度の弱い酸化力を与えて脱りんする方法について検討した。その結果、粗溶鋼段階でも脱りん可能な、BaO系フラックスを用いる方法を開発したので報告する。

2. フラックスの選択

これまで、ステンレス鋼の酸化脱りんは、[Cr]が優先酸化されるため、不可能と考えられていた。そこで他の脱りん法として、ハロゲン化による脱りんを期待し、1979年、CaO-FeCl₂⁴⁾を用いる方法を開発した。この方法ではFig.1に示すごとく、クロム溶銑では良好な脱りんが進行した。しかしながら、[C] ≤ 2%のステンレス粗溶鋼に適用しても、スラグが硬化し、脱りんは進行しなかった。調査の結果、このフラックスによる反応は、CaOとFeCl₂とが反応し、生成したFeOによる酸化脱りんであり、スラグの硬化は、このFeOによって[Cr]が酸化されて生成したCr₂O₃の量が、スラグ中のその溶解度の限界を越えるためであることがわかった。その後、CaO-CaCl₂-Cr₂O₃⁵⁾を用い、スラグが硬化しない範囲にCr₂O₃を調整したが、ステンレス粗溶鋼の場合、処理温度がクロム溶銑のそれらに比べ高くせざるを得ないためか脱りんは少ししか進行しなかった。

そこで、今回CaOに比べより塩基性の高いBaOを用い、媒溶剤としてBaCl₂を使用すると共に、酸化剤としてクロムロスが起こらないCr₂O₃を、スラグが硬化しない範囲で添加することを基本とする方法を選択した。

3. 実験方法

3.1 ルツボ実験

タンマン炉を用い、MgOルツボ内で、Table1に示す成分のステンレス粗溶鋼を大気溶解し、所定の温度(主として1450°C)に調節した後、BaO40%-BaCl₂60% 100kg/tを添加し、インペラーで搅拌しながら、酸化剤(主としてCr₂O₃ 10kg/t)を分投するという方法で行なった。

3.2 実炉実験

10t AODを用いて行った。手順は、電気炉でステンレス粗溶鋼を溶製し、脱珪した後、AODに装入しAr搅拌しながら、BaCO₃-BaCl₂ 110kg/tを少量のカーボンと共に添加するという方法で行なった。BaCO₃を用いた理由は、BaOより入手し易いこと、BaCO₃が溶鋼表面でBaOとCO₂に分解し、このCO₂が酸化剤となり、[Cr]を酸化し、結局BaO-BaCl₂-Cr₂O₃となるためである。

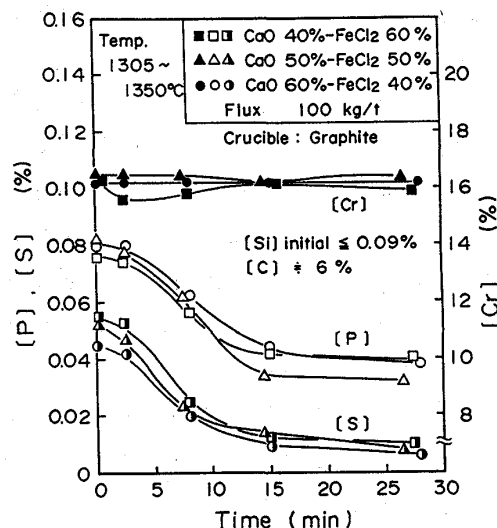


Fig. 1 Dephosphorization of carbon saturated iron containing chromium with CaO-FeCl₂ flux

Table 1. Composition of crude stainless steel used (%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
0.4~2.8	<0.1	<0.1	0.03	0.03	10~25	0~7.3

4. 実験結果

実験結果の代表例として、AODで行なった場合の結果をFig.2に示す。AODではAr強搅拌のため、処理時間わずか5分で、脱りん率60%が得られ、同時に[V] [S]がそれぞれ90%以上除去出来た。

4.1 脱りに及ぼす粗溶鋼成分の影響

4.1.1 [C]の影響 [C]を0.5~6%まで変

化させた場合のルツボ実験結果をFig.3に示す。なおFig.3は、調査したメタルの融点より30~50°C高い温度で実験を行った場合の結果である。このように、本法では[C] ≤ 2%のステンレス粗溶鋼でも脱りんが可能である。

4.1.2 [Cr]の影響 ルツボ実験結果をFig.4に示す。[Cr]

が高くなる程スラグは短い時間で硬化する傾向が見られ脱りん率も低下した。しかしながらFig.4に併記したように、AOD実験の場合、強搅拌のためか、[Cr]が高くなっても脱りん率の低下はあまり大きくなかった。このことから本法では本質的には25%Crレベルでも充分脱りん可能であることがわかる。

Fig.4には脱りに及ぼす[Ni]の影響も示したが、[Ni]は本脱りんには影響しないようであり、Niベース合金の脱りんも可能である。

Fig.5は、23~25%Crの粗溶鋼をAODで脱りんした場合の結果である。このように本法では、シングルスラグ処理で[P] ≤ 0.013%にすることが可能である。

4.2 脱りに及ぼす処理温度の影響

Fig.6に示すように、低温程良好な脱りんが進行した。この傾向は通常の酸化脱りんの場合と同じである。図からわかるように、高い脱りん率を得るためには、1500°C以下で処理することが重要である。

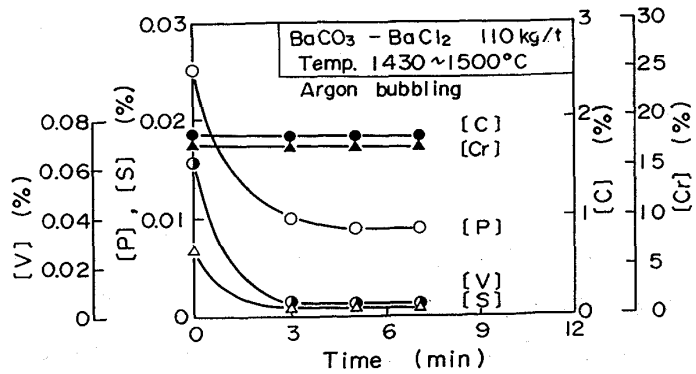


Fig. 2 Refining behaviour of crude stainless steel in AOD

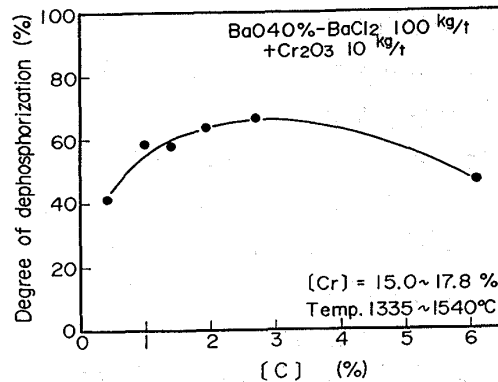


Fig. 3 Effect of carbon content on dephosphorization of crude stainless steel with BaO-BaCl₂-Cr₂O₃ flux

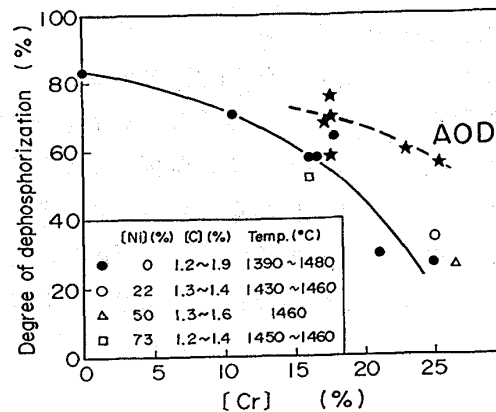


Fig. 4 Effect of chromium content on dephosphorization of crude stainless steel with BaO-BaCl₂-Cr₂O₃ flux

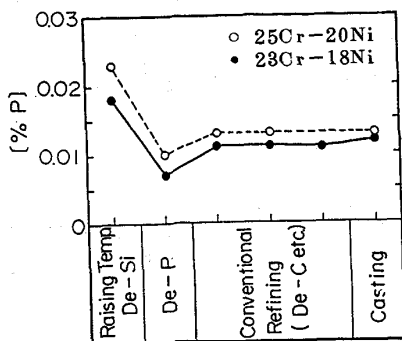


Fig. 5 Change in phosphorus content

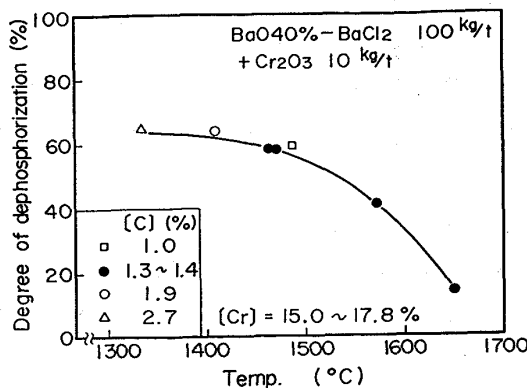


Fig. 6 Effect of temperature on dephosphorization of crude stainless steel with BaO-BaCl₂-Cr₂O₃ flux

4.3 脱りんに及ぼす媒溶剤の影響

媒溶剤として、BaCl₂の代わりにCaCl₂あるいはMgCl₂を用いた場合、わずかの脱りんしか進行しなかった。一方、Fig.7に示すように、BaF₂を用いた場合は、BaCl₂を用いた場合と同程度の脱りんが進行した。このことから、BaOは同じBaの塩化物かフッ化物と組み合わせることが重要と考えられる。

4.4 脱りんに及ぼす酸化剤の影響

酸化剤として、Cr₂O₃の代わりに、同じ酸素量に相当するFe₂O₃あるいは酸素ガスを、分投あるいはMgOパイプを使って溶鋼中に吹き込んだ場合のルツボ実験結果をFig.8に示す。Fe₂O₃あるいは酸素ガスを用いた場合、粗溶鋼中の[Cr]が0.5%程酸化されたが、脱りんはCr₂O₃を用いた場合と同程度進行した。このように、CO₂を含め、Cr₂O₃より高い酸化力を有する酸化剤を用いた場合でも、その酸化剤で[Cr]が酸化され、結局はCr₂O₃がスラグ中に生成するため、Cr₂O₃を用いた場合と同じことになる。重要なことは、生成するCr₂O₃の量を、スラグ中のその溶解度以下に制御し、スラグが硬化するのを防ぐことである。なお、Fig.9に示すように、BaO-BaCl₂への1450°CでのCr₂O₃の溶解度は約7%である。そしてこの値は、CaO-CaCl₂へのその2%以下という値より大きい。

4.5 極低りんステンレス鋼の溶製

極低りんステンレス鋼を溶製するために、AODでダブルスラグ処理を行なった結果をFig.10に示す。このように、本法では[P]=0.006%の極低りん鋼の溶製も可能である。

5. 考察

脱りん処理中、硬化する前に採取したスラグの成分を

Table 2に示す。りんはスラグに吸収されていることがわかる。

そこで、スラグに吸収されたP量と脱りんされたP量の関係をFig.11に示す。なお、計算に用いたスラグ量は、フラックスとして添加したBa量とスラグ分析で得られたT・Ba値から求めた。バラツキが見られるが、脱りんされたPは、全てスラグに吸収されており

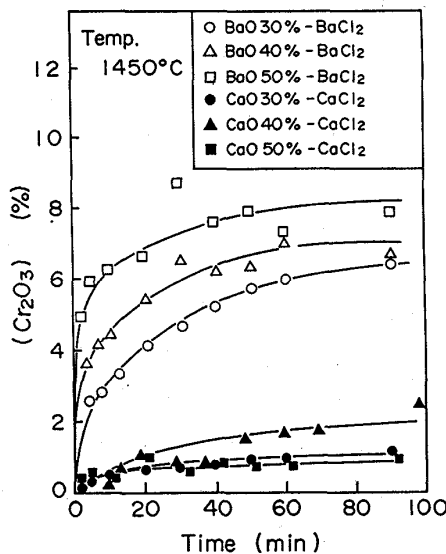


Fig. 9 Solubility of Cr₂O₃ in BaO-BaCl₂ and CaO-CaCl₂ flux

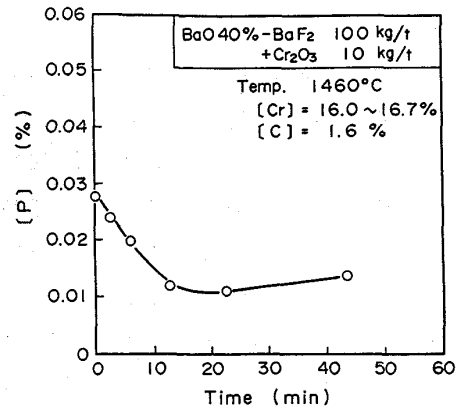


Fig. 7 Dephosphorization of crude stainless steel with BaO-BaF₂-Cr₂O₃ flux

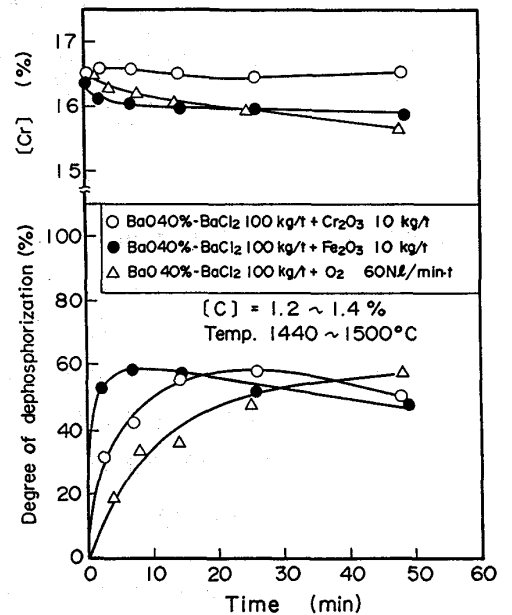


Fig. 8 Effect of oxidizer used with BaO-BaCl₂ on dephosphorization of crude stainless steel

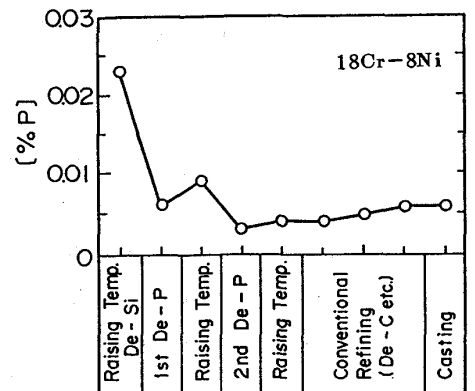


Fig. 10 Change in phosphorus content of metal

本脱りん反応が、スラゲーメタル反応であることがわかる。

次に、X線回折で、脱りん処理後のスラグ中のりん化合物を同定した。試料は、〔P〕=1%と少し高い濃度のPを含有するステンレス粗溶鋼を、BaO-BaCl₂-Cr₂O₃を用い脱りんした後のスラグを、白金ルツボ内で炉冷したものを使用した。調査したスラグ成分をTable 3に示す。その結果、Fig.12に示すように、Pの化合物としてBa₅Cl(PO₄)₆が同定された。このような化合物が、溶融スラグ中でも存在していたかどうかはわからないが、このことから、本脱りんは酸化脱りんであり、塩素もこの反応に寄与した可能性があるものと考えられる。

Table 3. Composition of slag used for X-ray analysis (%)

T·Ba	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Cl	T·Fe
60.1	7.1	5.5	1.2	16.9	0.2

6. 結 言

塩基性物質としてBaOを用い、媒溶剤としてBaCl₂あるいはBaF₂を使用し、酸化剤としてCr₂O₃, Fe₂O₃等を、スラグが硬化しない範囲で添加すれば、〔C〕≤2%のステンレス粗溶鋼でも、フラックス100kg/tで、60%の脱りんが可能であり、同時に90%以上の脱硫、脱バナジウムが進行することがわかった。

このように、BaO系フラックスの方が、CaO系のそれより良好な脱りんが進行した理由は、BaO系の方がCaO系より強塩基性であり、かつより高いCr₂O₃の溶解度を持つことにより、容易にスラグが硬化せず、スラゲーメタル反応が良好に進行したためと考えられる。

引用文献

- 1) 徳光直樹, 原島和海, 中村 泰: 鉄と鋼, 63(1977)13, p.230
- 2) 片山裕之, 梶岡博幸, 稲富 実, 原島和海: 鉄と鋼, 65(1979)8, p.37
- 3) 北村和夫, 竹之内朋夫, 鈴木是明: 鉄と鋼, 66(1980) S227
- 4) 池田隆果, 多賀雅之, 松尾 亨: 鉄と鋼, 65(1979) S739
- 5) Y. Umeda, T. Ikeda, T. Aoki and T. Matsuo: The Ninth Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, ISIJ, Moscow (1983), p.165
- 6) 青木健郎, 松尾 亨: 鉄と鋼, 68(1982) S293

Table 2. Composition of slag after dephosphorization (%)

T·Ba	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	T·Fe	Cl
58~70	0.2~0.7	2.5~7.6	0.2~2.1	14.7~19.1

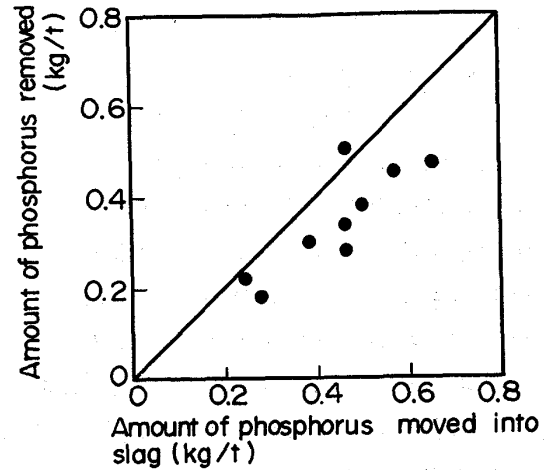


Fig. 11 Relation between amount of phosphorus removed and amount of phosphorus moved into slag

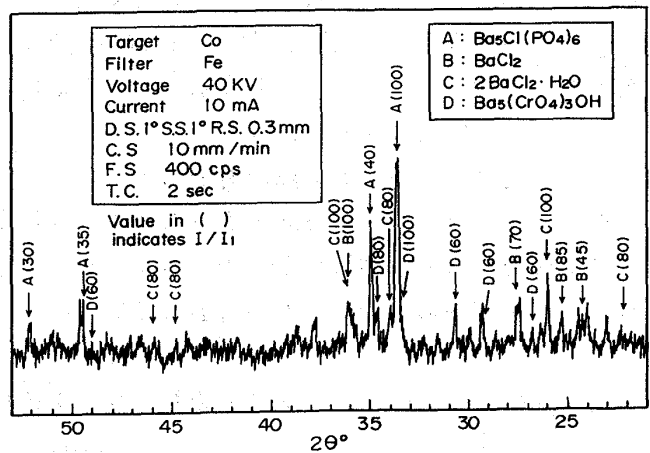


Fig. 12 Result of X-ray analysis of the slag after dephosphorization treatment with BaO-BaCl₂-Cr₂O₃ flux