

# 討10

## 炭酸バリウム系フラックスによる含クロム溶鋼の脱りん

(株)神戸製鋼所 鉄鋼技術センター 山本 浩太郎 尾上 俊雄

技術情報企画部 牧野 武久

鑄鍛)高砂開発室 荒川 高治 岡村 正義

### 1. 緒言

含Cr鋼の低P化は耐応力腐食割れ性や溶接性の改善に顕著な効果があり、脱P法としてCaC<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>系<sup>1)</sup>あるいはCaO<sup>2)</sup>フラックスを用いる還元脱P法とCaO系<sup>3)</sup>あるいはBaO系<sup>4)</sup>フラックスを用いる酸化脱P法がある。

還元脱P法は合金元素の損失がなく、P以外にS, As, Snなどの不純物元素も同時に除去できるなどの利点を有するが、雰囲気制御が不可欠であることや耐火物の損傷が著しいこと、さらにスラグ処理が困難であることなど、実用化の上で解決すべき問題が残されている。

一方、酸化脱P法については、C4%以上の含Cr溶鋼ではCaO系フラックスにより効果的な脱Pができるが、C0.5~2.5%の溶鋼の脱Pにはより強塩基のBaO系フラックスを用いる必要がある<sup>4)</sup>。

しかしながら、この方法では比較的が高価なBaOを使用することや酸化剤が必要であること、さらに酸化剤の種類によってはCrが酸化され、Cr歩留の低下やスラグの硬化による脱P効率の低下などの問題がある。

本研究では脱P剤として安価でしかも分解によって比較的酸化力の弱いCO<sub>2</sub>を生じるBaCO<sub>3</sub>に着目し、酸素ポテンシャルの制御のための炭素粉末の配合ならびにスラグ塩基度を確保するためのNa<sub>2</sub>Oの添加などの効果について検討を加えた。

### 2. 実験方法

#### 2.1 るつぼ実験

13%Cr溶鋼の脱Pにおよぼすフラックス組成の影響を明らかにするために10kg高周波誘導炉およびタンマン炉を用いたるつぼ実験を行った。

高周波誘導炉での実験では黒鉛製外筒内に設置した内径77mmの電融マグネシアるつぼを用いて2kgの原料を溶解した。

タンマン炉での実験では内径38mmの電融マグネシアるつぼを用いて350gの原料を溶解した。雰囲気はArとし、所定の成分、温度に調整した後フラックスをるつぼ上部から添加し、適宜メタルおよびスラグを採取して成分の変化を調べた。メタルおよびフラックスの組成範囲をTable 1に示す。

#### 2.2 インジェクション実験

インジェクション法は大きな攪拌力と反応界面積が得られることから精錬法として有効な手段であることが知られている。0.5ton高周波誘導炉を用いて300kgの13%Cr溶鋼をAr雰囲気下で溶解し、所定の成分、温度に調整した後、差圧送方式の粉体供給装置によってフラックスを溶湯中へ吹き込み、スラグ、メタルの成分変化を調べた。実験条件をTable 2に示す。

#### 2.3 実規模実験

電弧炉にて約18tonの含Cr溶鋼を溶解し、鍋に受鋼して除滓後50kgのフラックスを投入して上置スラグとした。その後ロータリーフィーダー方式の粉体供給装置によってフラックスを毎分29.6kgの速度で15分間、湯面下約880mmの位置に吹き込み、スラグ、メタルの成分変化を調べた。

Table 1. Chemical composition of metal and flux used for laboratory test. (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Temp.(°C)
1.0~4.0	tr~0.42	0.01~0.07	0.02~0.05	tr~0.03	9.0~13.0	1400~1650
BaCO <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Oxidant	Consumption (kg/tHM)
48.0~100.0	0~3.8	0~50.0	0~75.0	0~15.0	0~24.0	50.0~75.0

\* Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Table 2. Chemical composition of metal and flux used for injection test. (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Temp.(°C)
0.50~1.16	tr~0.07	0.17~0.28	0.022~0.056	0.010~0.033	≈13.0	≈1550
BaCO <sub>3</sub>	BaCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Scale	CaO	C	Consumption (kg/tHM)
20.0~51.0	0~49.0	5.0~10.0	0~16.0	0~5.0	0~5.0	10~100

実験条件は Table 2 に示した範囲内である。

### 3. 実験結果

#### 3.1 酸化剤の選択

BaCO<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub> 系フラックスおよびそれに各種酸化剤を配合したフラックスを用いた場合の脱P挙動を Fig. 1 に示す。脱P率は25~37%であり、顕著な差は認められないが、Cr 損失は比較的に酸化力の弱いBaCO<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub> 系フラックスではΔCr 0.1%であり、他の酸化剤を配合した場合のΔCr 0.2~0.5%に比べて小さい。このように含Cr 溶鋼の脱Pには酸化力の比較的に弱いBaCO<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub> 系フラックスを用いるのがよい。

#### 3.2 BaCl<sub>2</sub> の効果

BaCO<sub>3</sub> は997℃でCO<sub>2</sub>を解離しはじめ1297℃でBaOとCO<sub>2</sub>に完全に解離する。BaOは融点が1925℃と高く脱P処理温度域では固体であり、脱P反応を促進させるためにはこれを融体化する必要がある。また含Cr 溶鋼の脱Pでは高融点のCr 酸化物が生成してスラグが硬化しやすいため、融点降下剤を適切に配合してスラグの流動性を確保し、精錬を効果的に進行させることが必要である。

Fig. 2 に示すようにBaCl<sub>2</sub> を添加すると急激に脱Pが進行し、BaCl<sub>2</sub> によるスラグの融体化が効果的である。

#### 3.3 塩基度およびNa<sub>2</sub>Oの影響

塩基度の指標として(%BaO)/(%SiO<sub>2</sub>) (以下、塩基度と記す) をとり、P分配比((%P)/[%P])、以下、L<sub>p</sub> と記す) との関係を示すと Fig. 3 のとおりであり、L<sub>p</sub> に対する塩基度の影響はきわめて大きく、脱Pを効果的に行うには塩基度を高く保つ必要がある。またBaCO<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub> 系フラックスにNa<sub>2</sub>Oを添加した場合、とくに低塩基度側で顕著な効果が認められる。含Cr 溶鋼中のSiが高いと、Siの酸化が優先して塩基度が低下し、脱P反応はほとんど進行しない。以上のことから処理前SiおよびスラグからのSiO<sub>2</sub>の混入を極力抑えて高塩基度を確保することが必要である。実機プロセスの場合には脱P処理前に予備脱Siすることが考えられるが、処理前Siが多少ばらついてもNa<sub>2</sub>Oの添加により、脱Pを効果的に行える。

#### 3.4 温度および溶鋼中Cの影響

含Cr 溶鋼の脱Pを効果的に進行させるには、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の活量を低下させるとともにPおよび酸素の活量を上昇させる必要があるが、酸素の活量の上昇はCrの酸化を招き、高融点のCr 酸化物を生成してスラグを硬化させ、反応の進行を妨害する。13%Cr 溶鋼の温度およびCを変化させてBaCO<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub> 系フラックスで処理した場合のL<sub>p</sub>と温度の関係を示すと Fig. 4 のとおりであり、Cが高く低温ほど大きいL<sub>p</sub>が得られた。1%Cの場合、低温側でのL<sub>p</sub>はさほど大きくなく、これはCrの酸化が優先し

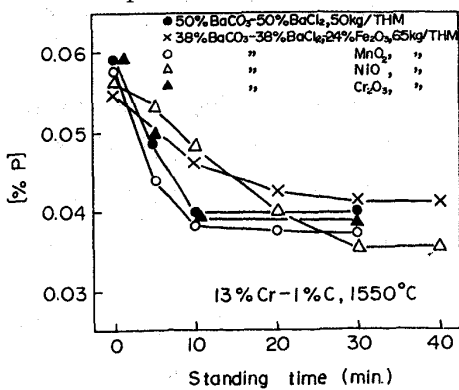


Fig. 1. Effect of oxidant on dephosphorization of chromium steel.

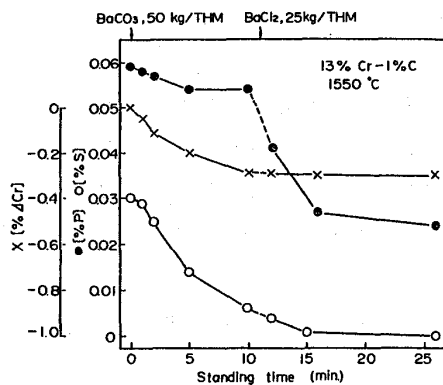


Fig. 2. Effect of BaCl<sub>2</sub> on dephosphorization of chromium steel.

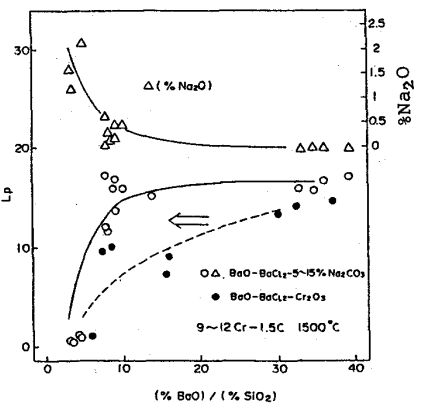


Fig. 3. Relation between basicity and phosphorus distribution.

てスラグが硬化し、脱P反応が充分進行しなかったためと考えられる。4% Cの場合、Pの活量が増大し、さらにCrの酸化が少なくスラグの流動性が確保されたため、高い $L_p$ が得られたと考えられる。

3.5 フラックスインジェクション法による含Cr溶鋼の脱P

インジェクション法ではフラックス粒子が溶湯中へ微細に分散することから精錬法として有効な手段である。また反応は粒子とメタルの界面で進行すると考えられるので、前項で得られた結果からフラックスの表面に炭素粉末をコーティングあるいはフラックスに混合することによって反応界面のCを局所的に高めることを試みた。炭素粉末をフラックスに配合した結果はFig. 5に示すようにフラックスの脱P能がかなり向上する。Cのピックアップは0.17~0.4%であり、とくに問題とは言えない。

なおインジェクション法は反応界面積がかなり大きく、反応も速やかに進行するため、BaCl<sub>2</sub>の配合はスラグの融体化に必要な最小限でよいと考えられる。Fig. 5には実規模実験のデータをあわせて示したが、低P域からの脱Pにもかかわらず、0.5 ton 炉での実験とほぼ同等の脱P効果が得られており、攪拌力の強化、フラックス原単位の増加、Na<sub>2</sub>Oの配合によってさらに良好な結果が得られると考えられる。

4. 考察

4.1 脱P生成物

脱P生成物の同定は反応機構を解明するうえで重要である。BaCl<sub>2</sub>を含むBaCO<sub>3</sub>系フラックスを用いたインジェクションおよびつば実験後のスラグならびに試薬を配合してNiをつば中で熔融調製した合成スラグについて、EPMAおよびX線回折で調査した。Table 3に示すように、実験後の脱P生成物は合成スラグ-1と同様にBa<sub>5</sub>Cl(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>が同定され、ClをFに置きかえた合成スラグ-2ではBa<sub>10</sub>F<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>が同定され、それぞれ理論値とよく一致した値が得られた。このことはBaCl<sub>2</sub>がスラグの流動性の確保だけでなく、脱P反応になんらか関与していると考えられる。一方、Na<sub>2</sub>Oを配合したフラックスではNaを含む脱P生成物は認められず、Na<sub>2</sub>Oは直接は脱P反応に関与していないことを示唆している。

4.2 最適フラックス組成

BaCO<sub>3</sub>系フラックスの組成を種々変化させて脱P実験を行った後のメタル、スラグの分析値および同時に測定した酸素活量から(%P)/ $a_p \cdot a_o^{5/2}$ の値を求めてBaO-BaCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>およびBaO-BaCl<sub>2</sub>-CaO系にプロットするとFig. 6のとおりであり、BaCl<sub>2</sub>の増加とともに値は低下している。したがってBaCl<sub>2</sub>はスラグの融体化に必要な最少限の配合でよく、脱P処理温度を1550°Cとすれば、

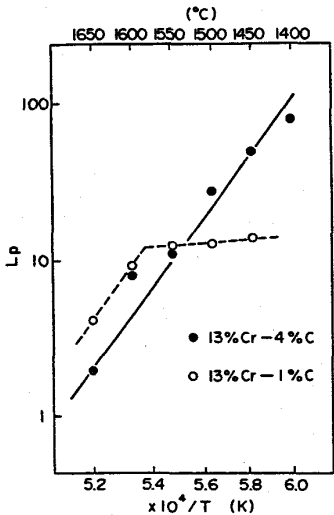


Fig. 4. Relation between temperature and phosphorus distribution.

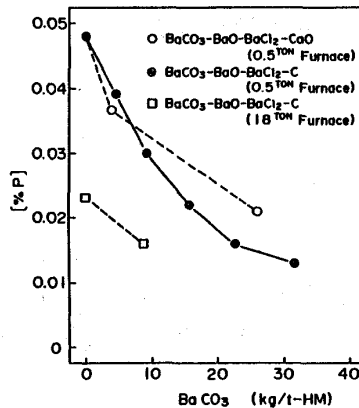


Fig. 5. Effect of carbon mixing of flux on dephosphorization of chromium steel.

Table 3. Identification of dephosphorization products by EPMA and X-ray diffraction.

	Ba	Cr	Fe	Si	P	S	Cl	F	Co	Mg	Al	O	Identified phosphate
Injection Slag-1	24.6	0.21	0.15	0.20	14.2	0.03	5.34	—	1.26	0.03	1.65	52.4	Ba <sub>5</sub> Cl(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Na <sub>2</sub> O added Slag-2	25.4	0.10	0.10	1.10	12.3	—	5.40	0.40	—	—	—	54.8	Ba <sub>5</sub> Cl(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Synthetic Slag-1	27.4	0.03	0.09	0.01	17.0	0.02	5.50	—	0.14	—	1.80	48.1	Ba <sub>5</sub> Cl(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Synthetic Slag-2	25.4	0.04	0.11	0.03	15.6	0.01	—	5.26	—	0.03	1.68	51.8	Ba <sub>10</sub> F <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>
Ba <sub>5</sub> Cl(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	23.8	—	—	—	14.3	—	4.76	—	—	—	—	—	—
Ba <sub>10</sub> F <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>	23.8	—	—	—	14.3	—	—	4.76	—	—	—	—	—

1) BaCO<sub>3</sub>-BaO-BaCl<sub>2</sub>-CaO-C flux injection  
 2) BaO-BaCl<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> flux  
 3) BaCO<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> flux } fused in Ni crucible  
 4) BaCO<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> flux  
 5) theoretical value

70~75 mol% BaO-BaCl<sub>2</sub> ぐらいの組成が適当であると考えられる。また、SiO<sub>2</sub> の増加によっても (%P) / a<sub>p</sub> · a<sub>o</sub><sup>5/2</sup> は低下しており、Fig. 3 に示した塩基度と L<sub>p</sub> の関係からも明らかなように脱Pには不利である。

4.3 炭素およびNa<sub>2</sub>O配合の効果

炭素を配合したBaCO<sub>3</sub>系フラックスを含Cr溶鋼へ添加した場合に考えられる種々の反応と(1)式で定義されるPhosphate Capacity (C<sub>p<sub>o<sub>4</sub><sup>3-</sup></sub>)から脱Pに要する最適なP<sub>o<sub>2</sub></sub>の推定を行った結果を示すとFig. 7のとおりである。</sub>

$$C_{p_{o_4^{3-}}} = (\% PO_4^{3-}) / P_{O_2}^{5/4} \cdot P_{P_2}^{1/2} \quad (1)$$

Fig. 7から明らかなように含Cr溶鋼の脱Pには、強塩基性酸化物の存在とともにP<sub>o<sub>2</sub></sub>をかなり低く制御することが必要である。BaCO<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub>系を用いた場合、Pの酸化と同時にCrの酸化が進行し、生成するCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はBaOのような強塩基性酸化物と共存すると酸性酸化物として作用し、(1)式で示されるPhosphate Capacityが低下すると考えられる。一方、炭素を配合したフラックスを用いた場合は(2)および(3)式の反応が同時に進行し、反応界面におけるP<sub>o<sub>2</sub></sub>およびCr酸化物の生成が低く抑えられることになり、さらに局所的な高C領域の生成によるPの活量の上昇によって脱P反応が効果的に進行したものと考えられる。



4.1項で述べたようにNa<sub>2</sub>Oを配合したスラグのP濃化部分にはNaがマトリックスと同程しか存在せず、Na<sub>2</sub>Oが脱P反応に直接関与したとは考えにくい。L<sub>p</sub>におよぼすNa<sub>2</sub>Oの効果は低塩基度側で顕著であることからNa<sub>2</sub>OはむしろSiO<sub>2</sub>の活量を低下させる作用によって脱Pに寄与していると考えられるが、さらに検討が必要である。

5. 結 言

BaCO<sub>3</sub>系フラックスによる含Cr溶鋼の脱Pに関して検討を行った。

含Cr溶鋼の脱Pには強塩基性酸化物を用いて比較的弱い酸化力をもったフラックスで処理することが必要であり、BaCO<sub>3</sub>と炭素の併用が有効な手段である。Na<sub>2</sub>Oの添加はとくに低塩度側での脱Pに効果がある。脱P生成物はBa<sub>5</sub>Cl(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>であり、Clは脱P反応になんらかの関与をしている。

本研究の成果をステンレス鋼製造プロセスへ適用し、今後最適な操業の条件を把握して工業的規模でステンレス鋼の低P化を進める予定である。

文 献

- 1) 片山ら：鉄と鋼，65(1979)，P. 1167
- 2) 北村ら：鉄と鋼，66(1980)，S227
- 3) 星川ら：鉄と鋼，68(1982)，S972
- 4) 青木ら：鉄と鋼，68(1982)，S292
- 5) 山本ら：融体精錬反応とプロセス工学(鉄鋼基礎共同研究会融体精錬反応部会編(1985)，P. 321〔日本鉄鋼協会〕)

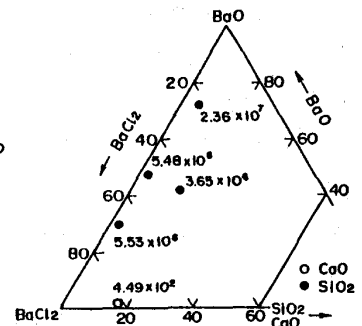


Fig. 6. Relation between slag composition and (%P)/a<sub>p</sub> · a<sub>o</sub><sup>5/2</sup>.

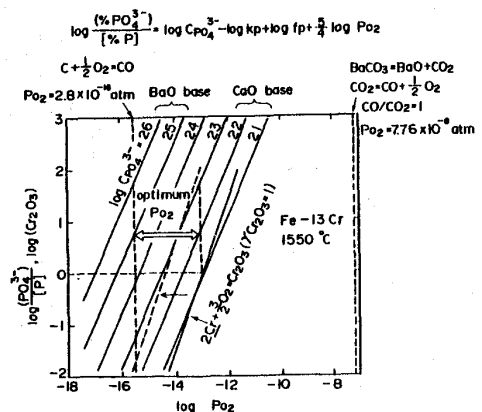


Fig. 7. Relation between log P<sub>o<sub>2</sub></sub> and log (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)/[P] · log (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).