

討11 高クロム合金および高マンガン合金の脱リン

新日鐵第三技研製鋼研究センター ○片山裕之, 原島和海, 桑原正年
 光技術研究部 坪井晴己 室蘭技術研究部 河内雄二
 日本重化学 藤田正樹, 山本 明

1. 緒言

高クロム合金溶湯 (Cr: 18~55%)、高マンガン合金溶湯 (Mn: 2~60%) を対象に、還元脱リン (CaC₂-CaF₂系フラックス) と酸化脱リン (BaCO₃系, Na₂CO₃系, Li₂CO₃系フラックスなど) について、各種規模 (1 kg, 70kg, 600kg および現場規模) の試験を行い、最適脱リン方式、条件について検討した。

2. 還元脱リン法

中村ら¹⁾ は、ESRでCa-CaF₂系フラックスを用いると、高クロム鋼のように酸化されやすい合金元素を多量に含む溶鋼の脱リンができること、その場合の反応式は $3Ca + 2P \rightarrow Ca_3P_2$ であらわされること、また、同時にCaの強力な精錬作用により、Vb族 (N, As, Sb, Bi), VIb族 (O, S, Se, Te など) の諸元素も除去できることを明らかにした。

この精錬原理を量産工程に応用するために

- 金属カルシウムをカルシウムカーバイド (以下、CaC₂と書く) に代替すること²⁾
- ESRのような再溶解法だけでなく、取鍋のような容器内で溶湯を直接処理できるようにすること。

の2点に着目して研究を行った。

2.1 CaC₂による還元脱リン反応のメカニズム

回転ルツボ法 (図1) で18%Cr-8%Ni-0.5%Cの溶湯1kgに、CaC₂ (15g)-CaF₂ (15g) からなるフラックスを添加した。その場合、図2に示すように加炭の進行 (CaC₂ → Ca + 2Cの反応によるCaの生成を意味する) とともに、脱リン、脱硫、脱窒などがおこる。実験の後半においては (CaC₂) 濃度の低下とともに、(Ca)、[Ca]濃度が低下するが、それに対応して目立った復リンは進行していないことが注目される。

CaC₂ ⇌ Ca + 2Cの反応状況を図3に示す。CaC₂-CaF₂添加後、十分に時間経過すると、 $N_{CaC_2}/N_{Ca} = 10 \cdot a^2[C]$ であらわされる見かけの平衡関係に近づく。しかし、この関係に近づくにはかなりの時間を要しており (処理前 C = 0.5% と低いにもかかわらず、図3の

場合、約15分を要している)

CaC₂の利用効率を高めるためには CaC₂ → Ca + 2Cの反応の進行を促進することが重要である。

図4は (Ca)% と L_p の関係を示す。CaC₂ の分解反応により (Ca)% が高くなるとともに脱リン反応が進行し L_p が高くなる。時間が

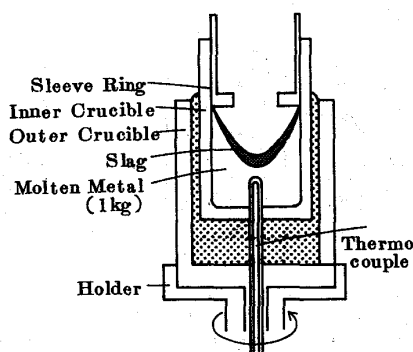


Fig.1 Experimental apparatus with rotating crucible

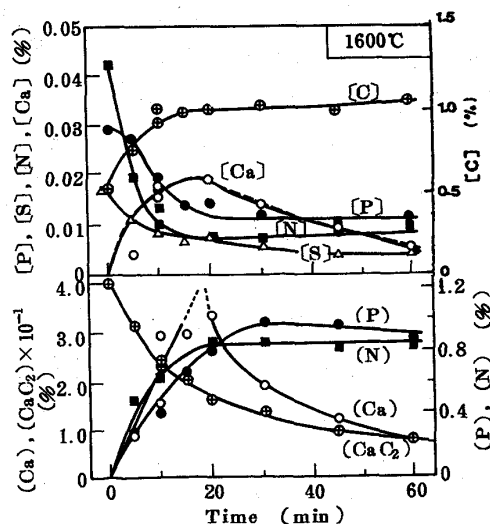


Fig.2 Behaviour of composition of 18%Cr-8%Ni-0.5%C alloy and of slag after addition of CaC₂ (15g)-CaF₂ (15g) flux

長くなると (Ca) が蒸発などによって減少するが、ある時点までは脱リンが進み、その後、徐々に復リンがおこる。

以上のような結果から、 $3Ca + 2P \rightleftharpoons Ca_3P_2$ の反応は (Ca) 存在量、 $(CaC_2 \rightarrow Ca + 2C)$ の反応による生成量と、酸化や蒸発によって失われる量との差によってきまる) を推進力として、前半は脱リン反応が、途中から復リン反応がおこる。ただし、生成する Ca_3P_2 の融点が高いこと、CaO の生成などによりスラグの流動性が低下することなどのために復リン速度は小さい。

2.2 脱リン反応の効率化のための条件

低いフラックス原単位で目的とする脱リン率を得るためには、生成した Ca の酸化、蒸発を極力抑制するとともに、 $CaC_2 \rightarrow Ca + 2C$ による Ca 生成速度を最適にすることがポイントである。Ca 生成速度は、 a_c 、温度、 CaC_2 と溶湯の接触状況などに依存する。Ca 生成速度を大にするには a_c を低下すればよいが、処理前 C% 調整のために付加的費用を要することになる。処理対象の工程によって、経済的な見地からきまる処理前 C% に対して、Ca 生成速度を調整するのに有効な方法は、フラックスに適量の CaF_2 を添加することである。 CaF_2 を加えると未分解 CaC_2 と溶湯の接触が促進されて Ca 生成速度が大になる (図 5)。過度の CaF_2 添加は耐火物の侵食や復リン反応の促進のような副作用を伴うが、C% が飽和値の 20~50% の溶湯に対しては、上置法ではフラックス中に 10~30% の CaF_2 を加えることが効率的脱リンのための必要条件である。

現場 AOD を用いたフラックス上置法による試験で、20~25 kg/t のフラックス ($CaF_2 = 15\%$) で 50~70% の脱リン率が得られている。また、現場 LF での試験ではカーバイド 25~30 kg/t (フラックス中の $CaF_2 : 30\sim40\%$) の添加で、(13~18)% Cr - (0.32~0.67)% C の溶湯を 45~71% 脱リンできた³⁾。

なお、Ca の蒸発を抑制するための特殊条件として、1 kg 加圧炉で試験した結果⁴⁾ を図 6 に示す。5 atm までの圧力の上昇とともに (Ca%)、脱

リン率ともに高くなっている。なお、5 atm 以上では逆転しているが、その理由としては、Ca 蒸発が減ったことによりフラックスの攪拌が弱くなり、 $CaC_2 \rightarrow Ca + 2C$ の反応が十分に進まなかったことなどが考えられる。

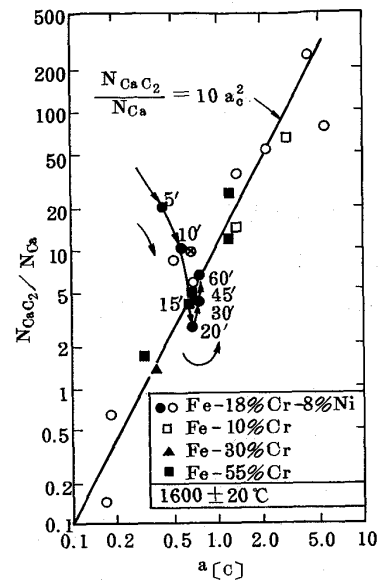


Fig. 3 Relation between (CaC_2) , (Ca) and (C) (Figures show the time after flux addition)

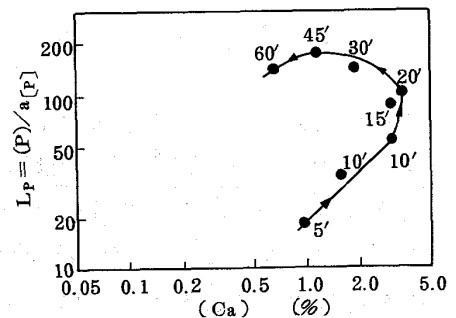


Fig. 4 Example of relation between (Ca) and L_p (Figures show the time after flux addition)

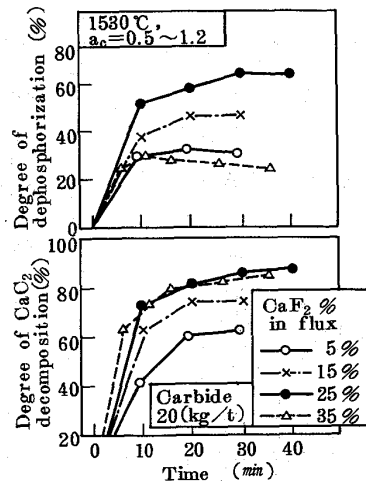


Fig. 5 Influence of $(CaF_2\%)$ on decomposition of CaC_2 and on degree of dephosphorization in experiments of 600 kg scale with top addition of flux

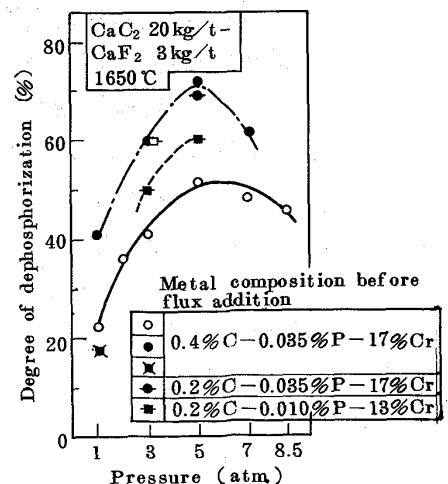


Fig. 6 Influence of pressure on dephosphorization with 1kg pressure furnace

2.3 脱リンスラグの安定化

脱リン処理後スラグを大気中に放置すると、約 600℃以下で Ca_3P_2 が湿分と反応して PH_3 を発生する。これを防止するためには、約 600℃に冷却するまでに酸化すればよい。図7に固体スラグを酸化した場合のリンの形態変化の結果の1例を、また、図8に溶融したスラグを処理した場合の結果を示す。原理的には、これらの処理でスラグ中のリンを $(\text{CaO})_n \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ として安定化できる。実用プロセスでは、これをしていかにして徹底して行かなくてはならないが課題である。

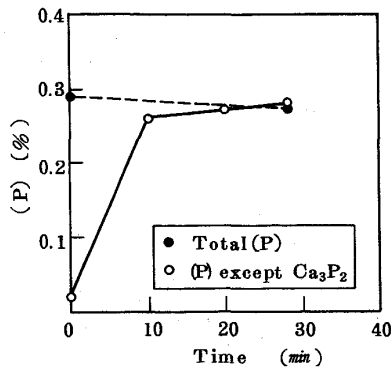


Fig.7 Change of phosphorus in slag oxygen blown at 700~800°C (Slag thickness: 1~3 mm)

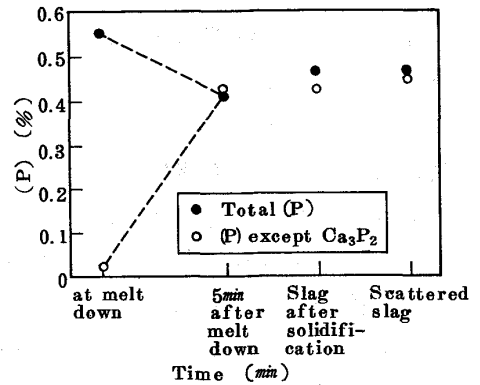


Fig.8 Change of phosphorus in slag arc-melted and oxygen blown

2.4 高マンガン合金溶湯の還元脱リン

図9に示すように、高マンガン合金溶湯ではCを1%以下程度まで低下しないと得られる脱リン率が低い。しかし、そのためには事前に脱炭処理(通常はSi-Mnを経由する)が必要なことから、 CaC_2 - CaF_2 系フラックス処理は実用性には乏しいと思われる。

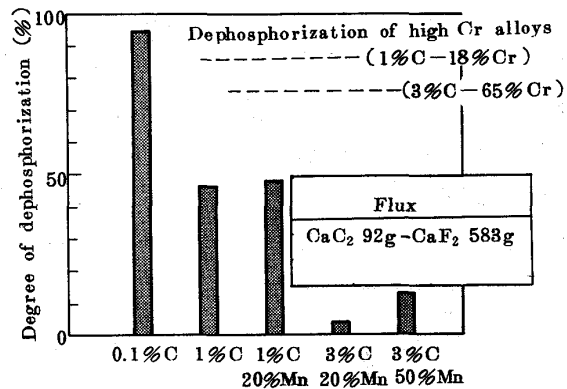


Fig.9 Dephosphorization with CaC_2 - CaF_2 of plain carbon steel, high Mn alloys and high Cr alloys in ESR

3. 酸化脱リン法

3.1 高クロム合金溶湯の脱リン

高クロム溶湯の酸化脱リン法としては BaCO_3 - BaCl_2 系⁵⁾, Li_2CO_3 - CaO 系⁶⁾, Na_2CO_3 系⁷⁾, CaO 系⁸⁾などの諸方法が提案されている。これらを40%Cr溶湯(C:6~7%)を対象として70kg規模実験で比較した結果を図10に示す。 BaCO_3 - BaCl_2 系は可能性はあるが、 $\frac{(\text{P})}{[\text{P}]}$ は還元脱リン法に比べると $\frac{1}{5}$ 以下程度である。なお、この場合、 BaCl_2 添加量を少なくするとスラグが固化するので、 BaCl_2 の配合は不可欠であることが確認された。

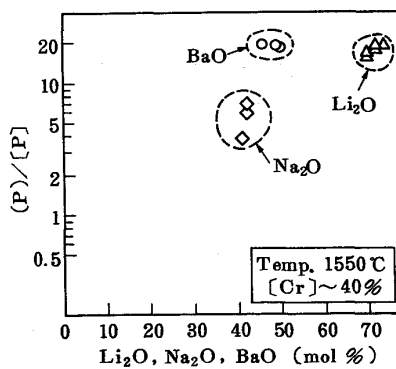


Fig.10 Comparison of various oxides in dephosphorization of high Cr alloys

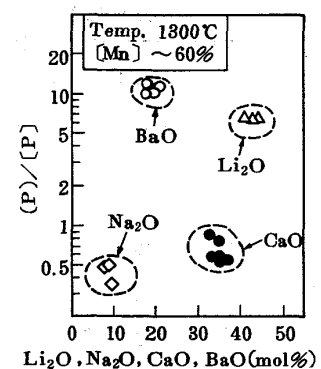


Fig.11 Comparison of various oxides in dephosphorization of high Mn alloys

3.2 高マンガン合金溶湯の脱リン

高クロム合金溶湯の場合と同様の手法で、60%Mn-(6~7)%C溶湯について、各種酸化物の脱リン能を比較したものを図11に示す。最も可能性のある BaCO_3 系について、各種要因の影響を調べた。

(i) BaCl₂ 配合量の影響 (図 12) :

高クロム合金処理の場合とは異なり、高マンガン合金では BaCl₂ 添加はかえって脱リン能を低下する。高マンガン合金処理の場合には、溶湯酸化により生成する MnO がスラグの融点低下の作用をするので BaCl₂ のような融剤は不要であること、また、図 13 に示すようにスラグの (BaO) を希釈することによって脱リン能が低下することが、理由である。

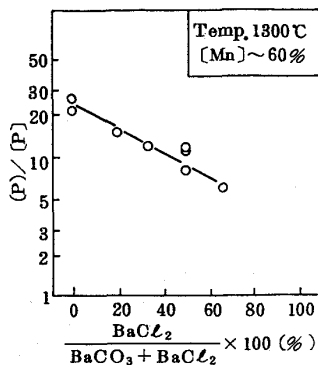


Fig.12 Influence of BaCl₂ addition on (P)/[P]

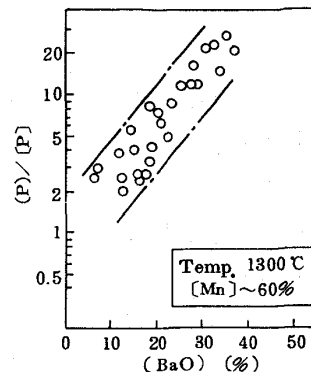


Fig.13 Relation between (P)/[P] and (%BaO)

(ii) 溶湯成分 (C, Mn) の影響 (図 14, 15) : 同一条件で処理して単相関をとると、C が低いほど、Mn が高いほど脱リン能は低くなる。しかし、これらの成分条件は同一の酸化条件では、生成する MnO 量を増加することから、図 13 の影響 (MnO + (BaO) = 80~90% であるから、MnO の増加は (BaO) の低下に結びつく) もかぶっている。したがって、特に高いマンガン域で脱リン能を高めるには、過度の酸化を抑制することが重要な制御要因である。

脱リン能に及ぼす低温処理の効果は図 16 に示すように顕著である。高マンガン合金は、高クロム合金に比して融点が高いこと、また酸化により生成する MnO がスラグの融点低下の効果をもつことから、BaCO₃ 系フラックスによる脱リン処理の対象として適しているといえる。

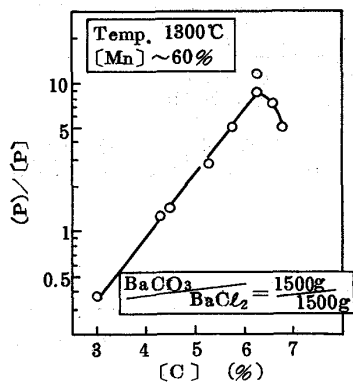


Fig.14 Influence of [C] on (P)/[P]

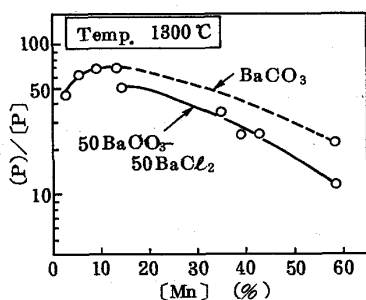


Fig.15 Influence of [Mn] on (P)/[P]

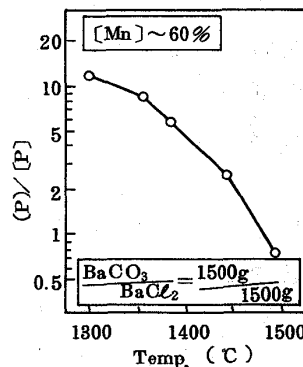


Fig.16 Influence of temperature on (P)/[P]

4. ま と め

以上の試験結果から、処理対象の溶湯成分自由度 (C, Cr あるいは Mn%) および脱リン能の高さの点から、高クロム合金については CaC₂-CaF₂ 系フラックスによる還元脱リン (CaF₂ % の最適値は処理条件によってきまる)、高マンガン合金については BaCO₃ 系フラックスによる低温酸化脱リン (BaCl₂ などの融剤は加えない方がよい) が、最もポテンシャルの高い方法と考えられる。

引用文献

- 1) 中村: 日本金属学会報, 15 (1976) 6, P 389
- 2) 中村, 原島, 井藤: 鉄と鋼 63 (1977) 14, P 2287
- 3) M. Kosugi, K. Morinaka, Y. Hirose & H. Katayama: 10th International Forging Conference (Oct. 23~25, '85)
- 4) 河内, 前出, 神坂: 鉄と鋼 71 (1985) 12, '85-S 1071
- 5) 松尾, 亀川: 「融体精錬反応の物理化学とプロセス工学」 (1985年5月) P 317 など
- 6) 山内, 長谷川, 丸橋: 5) と同じ, P 311 など
- 7) 染野, 川上: 学振提出資料 19-9809 (1975) r r t
- 8) 菊池ら: 鉄と鋼 71 (1985), S 2821 r r t