

# 討12 リーダ系フラックスによる溶融Fe-Cr-C, Fe-Mn-C合金の脱りん

鉄鋼短期大学 国定京治 岩井彦哉

## 1. 緒言

高合金鋼の高品質化, 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ってくることか予想される。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銑の脱りん法が各所で研究されている。<sup>1)~14)</sup>一オ, 高マンガン鋼は, 高強度非磁性鋼材として核融合装置など強磁場下の大型構造材に多量に使用されることが考えられ, この鋼材中の不純物除去の問題も近い将来重要なものとなることが予想される。しかしこの合金系の脱りんに関する研究は数少ない。<sup>15)~17)</sup>

本研究では, 溶銑<sup>18)</sup>および溶鋼<sup>19)</sup>の脱りに効果的であったけい酸ナトリウムを主とするソーダ系フラックスを両合金系に適用し, 脱りに及ぼすフラックス組成, 溶銑中の炭素, クロムあるいはマンガン濃度, 温度などの影響を調べた。また, これらの高合金鋼について脱りんによって期待される平衡りん濃度と熱力学的諸量を用いて計算し, 得られた実験値と比較検討した。

## 2. 実験方法

実験には黒鉛を加熱体とする高周波溶解炉を用いた。予め真空あるいはAr雰囲気下で溶解作成した目的組成の鉄合金約300gを電融マグネシアるつぼ(50mmφ×100mm H.)中に装入しAr雰囲気中で加熱溶解した。フラックス(30g)は10g×3個にプレス成型し, 所定温度(1300~1600℃)に設定後2min毎に分割投入した。なお, 脱りんは15~20min行つた。

実験に用いたメタルおよびフラックス組成をTable 1に示す。なお, フラックスは試薬のNa<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>(フルトはけい酸ナトリウム, Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=1.7(重量比)), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, NaF, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>等を用いた。

Table 1 Metal and flux compositions

Metal	Flux
Cr : 0-27%	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> : 1-1.7
Mn : 13-35%	Na <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> : 0-100%
C : 0-6%	NaF : 0-100%
P : 0.1, 0.04%	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0-15%
	MnO <sub>2</sub> : 0-60%

## 3. 結果および考察

### 3.1 フラックス組成

#### 3.1.1 Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>比およびNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の影響

高クロムおよび高マンガン鋼をCr, Mnの酸化を抑えて脱りんするためには強塩基のフラックスを用いることが必須であるが, 本系のフラックスについて塩基度(Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>)の影響を調べた。Fig. 1は18%Cr-4%Cの溶銑に対して得られた脱りん率の結果であり, Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>比の高いフラックスが優れていることは明らかである。ただし, Na<sub>2</sub>O系フラックスとしてNa<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>以上に高塩基度のものはない。そこでより高塩基度にするためにNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の添加を試みた。

Fig. 2は18%Cr-0, 2%C-0.1%Pの溶銑をNa<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-NaF-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>フラックスにより脱りんした結果を示す。

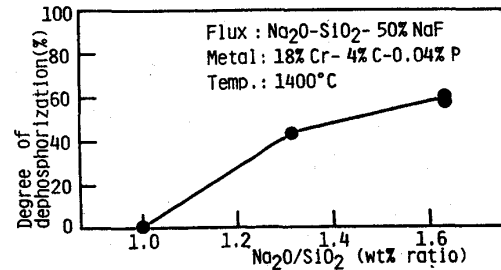


Fig. 1. Effect of Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> ratio of the flux on the dephosphorization.

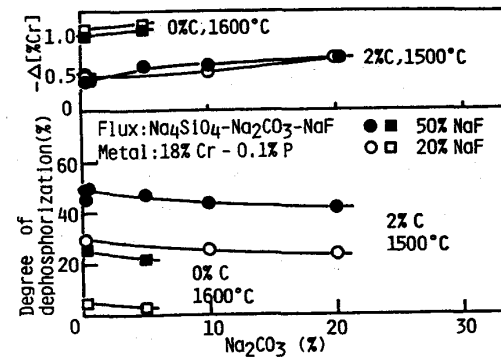


Fig. 2. Effect of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> content in the flux on the dephosphorization.

なお、同図中、 $-\Delta[\%Cr]$ は酸化によるCr濃度の減少量を示す。

$Na_2CO_3$ の添加量が増加すると $Na_2CO_3$ による強力な酸化作用<sup>18)</sup>によりCrの酸化が助長され、生成されたクロム酸化物によるスラグの硬化が著しくなるため脱りん率は低下したものと考えられる。したがって $Na_2CO_3$ の添加は好ましくないと判断される。

### 3.1.2 NaFの効果

$Na_4SiO_4$ の融点は $1120^{\circ}C$ <sup>20)</sup>と低いがクロムおよびマンガン<sup>20)</sup>の酸化物の融点( $Cr_2O_3:2275^{\circ}C$ ,  $MnO:1785^{\circ}C$ )は高く、生成されるスラグの溶化を良好にするためにNaFの添加の効果を検討した。Fig. 3は18%Cr-2%Cおよび13%Mn-4%C溶鉄に $Na_4SiO_4$ -NaF系フラックスを適用した結果であり、高クロム合金の場合は50%NaFにおいて、また13%Mn-4%Cの場合はNaFの有無にかかわらず高脱りん率が得られた。

### 3.1.3 酸化剤 $Cr_2O_3$ , $MnO_2$ 添加の効果

脱りんのための酸化剤としてクロム合金の場合は $Cr_2O_3$ を、マンガン合金の場合は $MnO_2$ を $Na_4SiO_4$ -NaFおよび $Na_4SiO_4$ フラックスにそれぞれ添加した結果をFig. 4に示す。両酸化剤の添加は脱りん率に対して著しい効果はもたらさないが、クロムおよびマンガン歩留りを高めることが期待できる。

## 3.2 温度の影響

Fig. 5に高クロムおよび高マンガン合金の脱りん<sup>20)</sup>に及ぼす温度の影響を示す。本実験の脱りんは酸化反応であり、温度が低い場合に有利となるが、この場合CrおよびMnの酸化も助長されること、またスラグ粘度も上昇することなど不利な点も生じる。脱りん率の温度依存性はこれらの要因が相互に関連して決定されているものと考えられる。

## 3.3 CrおよびMn濃度の影響

$Na_4SiO_4$ -NaFフラックスによる脱りん<sup>20)</sup>に及ぼすCrおよびMn濃度の影響をそれぞれFigs. 6, 7に示す。なお、Fig. 6にはCおよびCr濃度の減少量、 $-\Delta[\%C]$ および $-\Delta[\%Cr]$ も示した。Cr濃度が低い場合は脱炭量が多く、逆にCr濃度が高い場合はCrの酸化が多くなる傾向にある。

CrおよびMn濃度が増加するとスラグの硬化が著しくなり、脱りん率は低下する。なお、Cr, Mn濃度が変われば最適なフラックス中のNaF量も変化するものと考えられる。

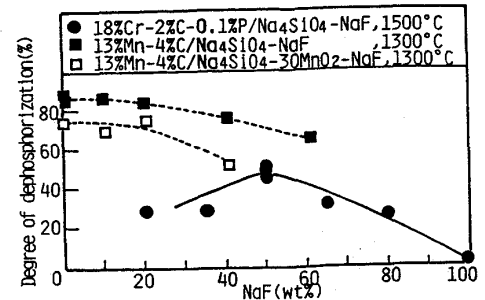


Fig. 3. Effect of NaF content in the flux on the dephosphorization.

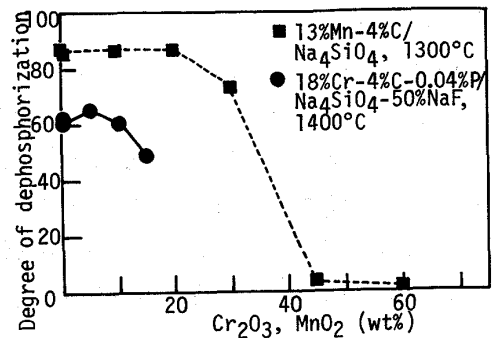


Fig. 4. Effect of  $Cr_2O_3$  or  $MnO_2$  in the flux on the dephosphorization.

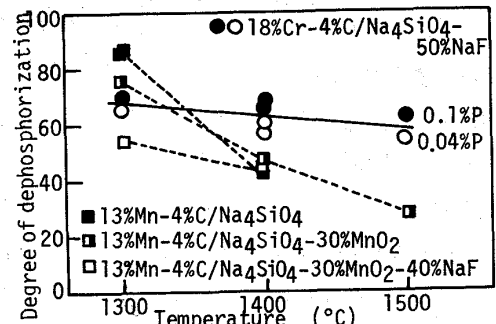


Fig. 5. Effect of temperature on the dephosphorization.

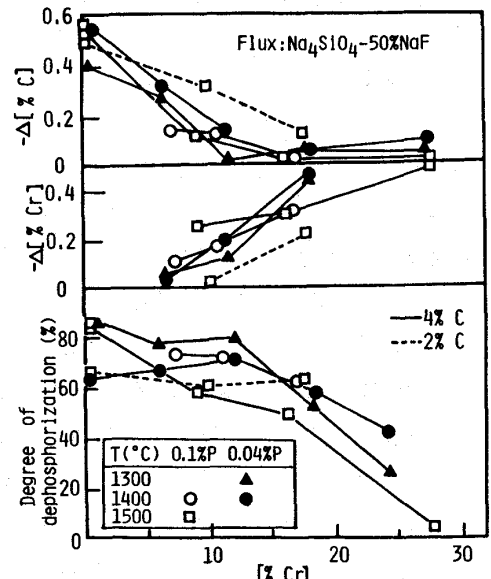


Fig. 6. Effect of Cr on the dephosphorization.

また、30~35%以上の高クロムおよび高マンガン鋼の脱リンは本系のフラックスでは不可能である。

一方、Fig.7中には前田ら<sup>17)</sup>の行った  $K_2CO_3-30\%KF$  フラックスによる高マンガン(5%C含有)溶鉄の脱リン結果を示したが、脱リン率に及ぼす Mn 濃度の依存性は本結果と良く一致している。

### 3.4 C 濃度の影響

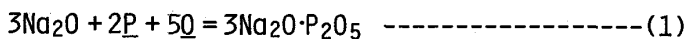
18%Cr および 13%Mn 含有の溶鉄をそれぞれ  $Na_4SiO_4-50\%NaF$  および  $Na_4SiO_4$  フラックスにより脱リンした場合の C 濃度の影響を Fig.8 に示す。C 濃度が増加すると、Cr, Mn の酸化が抑制され良好なスラグが得られること、また P の活量が C の相互作用により増大する ( $e_P^{(C)} = 0.126$ )<sup>2)</sup> ことにより脱リン率は上昇したものと考えられる。しかし、高 C 濃度領域では生成される酸化物量が少なく、スラグ-メタル界面における酸素ポテンシャルが低下するため脱リン率は低下したものとと思われる\*。

一方、青木ら<sup>8)</sup>は  $BaO-BaCl_2-Cr_2O_3$  系フラックスによる15-17.8%Cr 溶鉄の脱リンにおいて 3%C のところで脱リン率にヒッ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。しかし石井ら<sup>14)</sup>による  $CaO-NaF-Cr_2O_3$  系フラックスを用いた 15%Cr 溶鉄の脱リン結果ではこのようなヒックは現われていない。

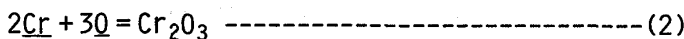
### 3.5 平衡リン濃度について

$Na_2O$  系フラックスによる高クロムおよび高マンガン溶鉄の脱リンに際して期待される平衡リン濃度を熱力学的諸量を用いて検討した。

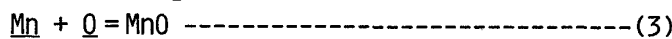
脱リン反応を(1)式とし、この反応を支配する酸素ポテンシャルは(2)式および(3)式で示す  $Cr/Cr_2O_3$  および  $Mn/MnO$  の酸化平衡により与えられるものと仮定した。



$$\Delta G_1^\circ = -457\,240 + 177.0 T \text{ (22)(23)}$$



$$\Delta G_2^\circ = -169\,300 + 72.63 T \text{ (24)}$$



$$\Delta G_3^\circ = -58\,400 + 25.98 T \text{ (25)}$$

\* このような高 C 濃度領域では、 $Na_4SiO_4$  フラックスに酸化剤を添加すれば界面における酸素ポテンシャルが上昇し、より高い脱リン率が期待できる。

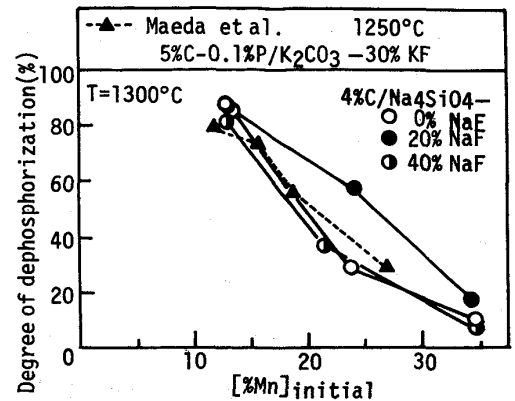


Fig.7. Effect of Mn on the dephosphorization.

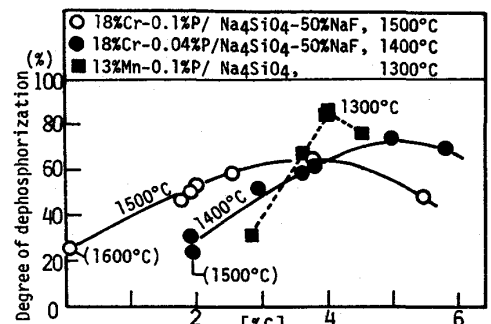


Fig.8. Effect of C on the dephosphorization.

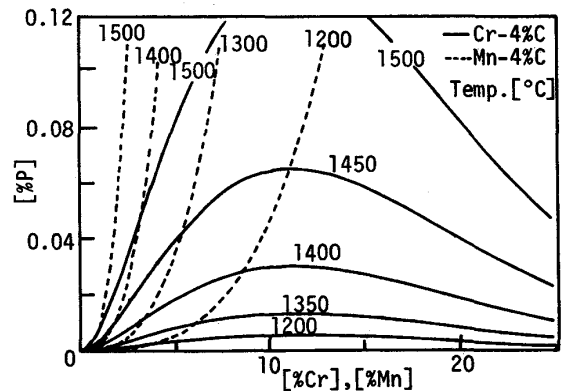


Fig.9. P-Cr or Mn relationship at various temperature.

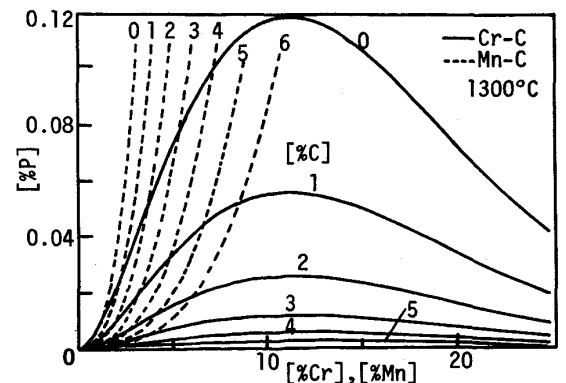


Fig.10. P-Cr or Mn relationship at various carbon content in melt.

(1)と(2),および(1)と(3)式の組合せより平衡りん濃度を算出し, Cr および Mn 濃度との関係を求めた。この結果を Fig. 9 (温度の影響), および Fig. 10 (C濃度の影響)に示す。なお, これらの計算において,  $a_{Na_2O}$  は山口ら<sup>26)</sup>の測定値を参考にしてこれを  $10^{-3}$  とし,  $a_{3Na_2O \cdot P_2O_5} = 10^{-1}$  と仮定した。また,  $a_{Cr_2O_3} = 1$ ,  $a_{MnO} = 1$  とおき,  $a_P$ ,  $a_{Cr}$ ,  $a_{Mn}$  に対しては共存元素の相互作用<sup>21)27)28)</sup>を考慮した。

これらの図より, 脱りんに及ぼす温度, C, Cr および Mn 濃度の影響が大きいことは明らかである。しかし得られた実験値(例えば, 1300°C, 18%Cr-4%Cの場合  $P = 0.02 \sim 0.04\%$ , 13%Mn-4%Cの場合  $P = 0.02\%$ )と計算値は必ずしも一致していない。これは, 計算に際して用いた仮定や, 実際にフラックスがすべて均一で流動性の良いものとは限らないことなど種々の問題を含んでいるためと思われる。

一方, Wrampelmeyer<sup>12)</sup>は CaO系フラックスと高クロム鋼の脱りんに適用した場合の計算結果を報告している。Fig. 11 (実線)は彼らの計算式を用いて求めた 1300°Cにおける結果を示す。また, 同図中の破線はマンガン合金について同様にして求めた結果である。なお,  $a_{CaO}^2/a_{CaO \cdot P_2O_5} = 1$ ,  $a_{Cr_2O_3} = 1$ ,  $a_{MnO} = 1$  とし計算した。Fig. 10と Fig. 11を比較することにより, Na<sub>2</sub>O, CaO両系のフラックスの特性がわかる。

#### 4. 結 言

ソーダ系フラックスによる高クロムおよび高マンガン鋼の脱りんを行い, 脱りんに及ぼす種々の影響を調べた。その結果, 適切な組成のメタルおよびフラックスを用いれば良好な脱りんが期待できることがわかった。また, ソーダ系フラックスは石灰系フラックスと比較して脱りんに優れていることが熱力学的検討から明らかとなった。

#### [参考文献]

- 1) Y. Nakamura et al.: Trans. ISIJ, 61(1967), p.623
- 2) 中村ら: 鉄と鋼, 63(1977), p.2287; 64(1978), p.402
- 3) 金子ら: 鉄と鋼, 63(1977), p.2297
- 4) 片山ら: 鉄と鋼, 65(1979), p.1167
- 5) 北村ら: 鉄と鋼, 66(1980), S227; 67(1981), S130
- 6) 池田ら: 鉄と鋼, 65(1979), S739
- 7) 山内ら: 鉄と鋼, 66(1980), S893; 68(1982), S291
- 8) 青木ら: 鉄と鋼, 68(1982), S292
- 9) 阪原ら: 鉄と鋼, 68(1982), S971
- 10) 川原ら: 鉄と鋼, 68(1982), p.618
- 11) 星川ら: 鉄と鋼, 68(1982), S971
- 12) J. Wrampelmeyer et al.: Arch. Eisenhüttenwes., 55(1984), p.515
- 13) 村木ら: 鉄と鋼, 71(1985), S281
- 14) 磯井ら: 鉄と鋼, 71(1985), S283
- 15) 池田ら: 鉄と鋼, 67(1981), S129
- 16) 金子ら: 鉄と鋼, 69(1983), p.480
- 17) 前田ら: 鉄と鋼, 69(1983), p.760
- 18) 国定ら: 鉄と鋼, 69(1983), p.1591
- 19) 国定ら: 鉄鋼大学誌, 17(1983), p.27
- 20) Phase diagrams for Ceramists, (1964), Amer. Ceramic Soc.
- 21) 製鋼反応の推定平衡値, 学振19年(昭和57年)
- 22) G.K. Sigworth et al.: Metal Science, 8(1974), p.298
- 23) 水渡ら: 鉄と鋼, 65(1979), p.1848
- 24) J.F. Elliott et al.: Thermochemistry for Steelmaking, vol.1 (1963) [Addison-Wesley Pub.]
- 25) Basic Open Hearth Steelmaking, (1964), AIME
- 26) 山口ら: 日本金属学会誌, 48(1984), p.43
- 27) M.G. Froberg et al.: Arch. Eisenhüttenwes., 39(1968), p.587
- 28) H.G. Hadrys et al.: Met. Trans., 1(1970) p.1867

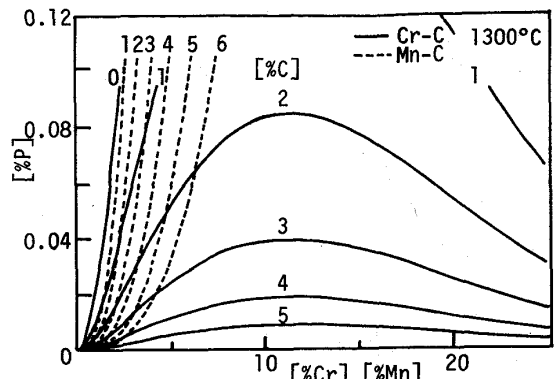


Fig. 11. P-Cr or Mn relationship at various carbon content in the melt (for the CaO-based flux).