

討13 Ca, CaC₂による高クロム鋼の脱磷

(株)日本製鋼所室蘭製作所 竹之内朋夫, 桜井隆
(本社) 開発技術本部 北村和夫

1 緒言

ステンレス鋼の応力腐食割れや溶接割れは低磷化により改善されることが知られているが、通常の酸化精錬ではCrが優先的に酸化されて脱磷できないため、これまでに特殊な脱磷法が開発されてきた。これらはCaOよりも塩基性が強くしかも融点を大幅に下げる酸化物を主成分とするスラグによる弱酸化脱磷^{3)~5)}とCa-CaF₂やCaC₂-CaF₂スラグによる還元脱磷^{6) 7)}に大別される。しかし、前者では高いスラグ原単位を必要とするだけでなく、20%以上のCr鋼の脱磷能が小さい欠点がある、また後者ではCa-CaF₂スラグの場合にはESRを必要とするためコストが高く生産性が低い、CaC₂-CaF₂スラグの場合には耐火物の侵食により反応効率が低下するなどの欠点がある。

著者はCaF₂添加の欠点を克服するため種々の検討を行なった結果、高Cr鋼にCaあるいはCaC₂を単独で添加することによりより効率的に脱磷できることを明らかにした。しかし、18%Cr鋼の場合この方法だけで目標の0.01%以下の脱磷を達成することは困難と判断されたので、2つの溶解炉を使用して一方ではCrを含有しない溶鋼を通常の酸化脱磷し、他方では高Cr鋼を還元脱磷して両者を混合する低磷化プロセスを開発した。以下に実験室および工業規模で行なった結果について述べる。

2 実験方法

実験は黒鉛スリーブを内蔵する高周波誘導炉を使用して内径30 mm、高さ100 mmの電融マグネシアルツボ中で250 grの母材を溶融して所定温度に保持したのち、金属Caあるいは純度約80%のCaC₂を添加して所定時間ごとにルツボ底から5~10 mm上の位置で石英管により約5 grの分析試料を採取した。実験中にはArガスを1000 cc/minの流速で流して雰囲気調整するとともに、CaC₂を添加した場合にはスラグが硬くサンプリングが困難であったためタングステン棒により攪拌した。

使用した母材は3 kgの高周波炉により大気溶解して溶製したもので、その化学組成をTable 1に示す。このうち、A~Gは金属Caとの、またH~QはCaC₂との反応に供した。

なお、試料中の磷はモリブデン青吸光光度法により分析した。

Table 1 Chemical composition of mother alloys (%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	As	Sn	Sb
A	2.81	.39	.72	.047	.039	44.6	.017	.050	.050
B	2.08	.47	.70	.053	.035	30.6	.033	.050	.064
C	2.76	.45	.68	.050	.032	30.4	.104	.050	.064
D	2.93	.60	.66	.051	.034	20.2	.045	.048	.052
E	1.97	-	-	.048	-	41.9	-	-	-
F	2.27	-	-	.048	-	33.5	-	-	-
G	2.26	-	-	.048	-	23.7	-	-	-
H	1.02	1.09	.62	.055	.034	46.0	-	-	-
I	.53	.50	.74	.038	.039	46.4	-	-	-
J	1.05	.52	.77	.039	.038	46.2	-	-	-
K	2.02	.40	.74	.037	.043	45.2	-	-	-
L	2.82	.36	.75	.034	.041	45.0	-	-	-
M	3.90	.38	.82	.035	.037	47.9	-	-	-
N	.79	.55	.60	.034	.026	.0	-	-	-
O	1.00	.55	.60	.032	.026	10.1	-	-	-
P	.95	.42	.46	.036	.030	20.7	-	-	-
Q	.96	.51	.62	.033	.030	31.2	-	-	-

3 実験結果

3.1 金属Caによる脱磷

Caは沸点が1492℃と低く、通常の製鋼温度では気体となるため、脱磷は温度に大きく影響されると予想される。そこで、沸点を境にして1360~1550℃の温度で母材Aに1%のCaを添加したときの磷の経時変化をFig. 1に示す。これより、金属Caを高Cr溶鋼に添加することにより脱磷できること、および低温ほど到達磷濃度が低く、沸点以上では途中で復磷していることがわかる。この場合、他の不純物で

あるS, As, SnおよびSbも低下しており、Ca添加後20分における各元素の除去率 η_i と温度との関係をFig.2に示す。このように、沸点を境にして除去率が大きく変化しており、とくにPとSnでその傾向が著しい。なお、各除去率はCa添加量の増加とともに大きくなり、1%以上の添加で65%以上となった。また、化学成分の異なる母材A~Gについての実験結果から、炭素活量 a_c がある値以上になると、

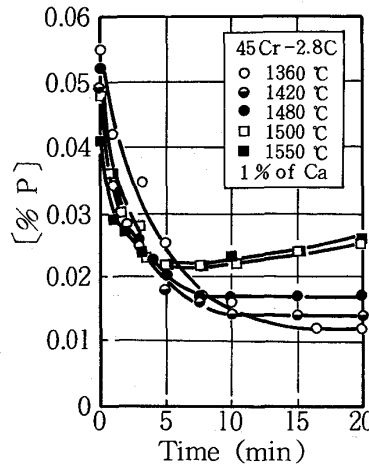


Fig.1 Effect of bath temperature on the change of phosphorous content with time.

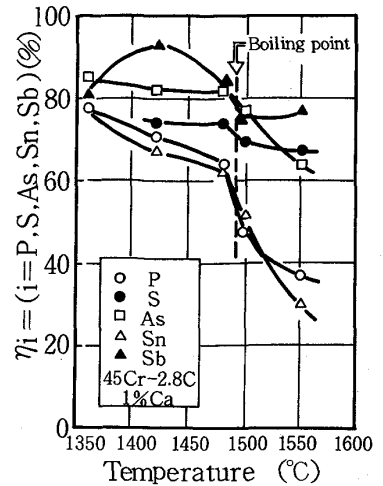


Fig.2 Effect of temperature on the removal of P, S, As, Sn, and Sb.

3.2 CaC₂による脱磷

最初に脱磷に及ぼすCaF₂の影響を調べるために、CaC₂を10grと一定にしてCaF₂を0~10grと変化させたスラグを母材Hに添加したときの磷の経時変化をFig.3に示す。このように、CaF₂を添加するとスラグの滓化がよくなるために初期の脱磷には有利であるが、CaC₂の分解が速すぎ早期に消耗して反応生成物が安定に存在しうる酸素ポテンシャルが確保できなかったこと、CaF₂によるルツボの浸食が大きく、スラグの脱磷能が低下したことなどのために復磷が大きく、むしろ悪影響が認められた。したがって、以下の実験はCaC₂単独添加により行なった。

脱磷に及ぼす温度の影響を調べるために母材Hに1500~1600°Cで8%CaC₂を添加したときの磷と炭素の経時変化をFig.4に示す。このように、磷の減少と炭素の増加はよく対応しており、温度が高いほど脱磷速度が大きく、効果的である。次に、脱磷に及ぼす溶鋼組成の影響を明らかにするために、Cr量を45~48%とほぼ一定とし、炭素量を0.5~4%と変化させたときの磷の経時変化をFig.5に、炭素量を1%とし、Cr量を0~46%と変化させたときの磷の経時変化をFig.6にそれぞれ示す。Fig.5から、炭素量が低下するほど脱磷しやすいが、0.5% Cと低くなりすぎるとCaC₂の急激な分解が起って反応が早期に停止し、復磷する傾向が認められたので、1~2%の初期炭素量が望ましいと考えられる。また

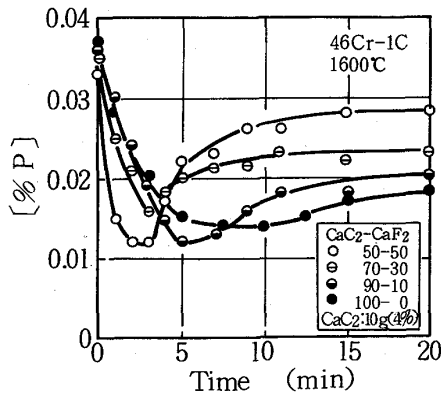


Fig.3 Effect of flux composition on the change of phosphorous content with time.

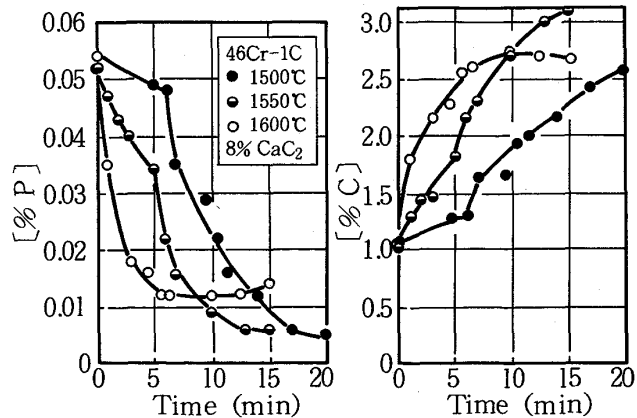


Fig.4 Effect of bath temperature on the change of phosphorous and carbon content with time.

Fig.6 からCr量が高いほど脱磷に有利であることがわかる。なお、脱磷に及ぼすCaC₂添加量の影響について実験した結果、4%以上の添加により60%以上の脱磷率が得られることがわかった。

反応中の磷は炭素と対応して変化しており、Fig.6 の比較的反応初期における脱磷量ΔPと浸炭量ΔCは(1)式で表わされる。

$$\Delta P = 0.025 \Delta C \dots\dots(1)$$

一方、CaC₂による脱磷は総括的には(2)式で表わされるので、化学量

論的にはΔPとΔCの間には(3)式が成立し、(1)式と(3)式の比較からCaC₂の分解により生成したCaのうち約3%しか脱磷反応に寄与していないことが予想される。



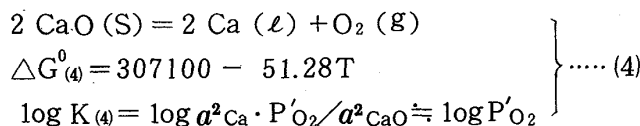
$$\Delta P = 0.86 \Delta C \dots\dots(3)$$

4 考察

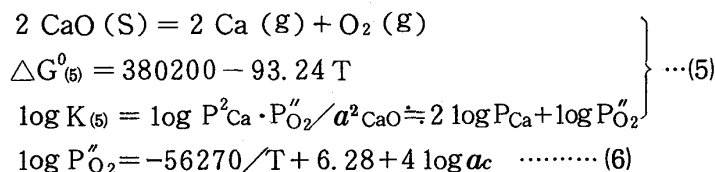
4.1 反応界面における酸素分圧

スラグ中での磷の存在形態に関する最近の研究によると、酸素分圧 p_{O₂} が 10⁻¹⁸ atm 以上では酸化脱磷が起って磷酸塩が、また 10⁻¹⁸ 以下では還元脱磷が起って磷化物が安定して存在することがわかった。そこで、本実験の場合の酸素分圧を熱力学データから計算して本反応が還元反応であるか否かを推測した。

沸点以下の温度で金属Caを添加した場合、溶鋼表面上には液体Caが存在するので、界面における酸素分圧は(4)式から計算することができ、CaC₂が存在しないとすると 10⁻³¹~10⁻²⁷ atm となる。



一方、Caの沸点以上の温度でCaC₂を添加した場合、生成したCaは気体で存在するため酸素分圧は(5)式から計算でき、諸熱力学データを代入すると(6)式となる。



このように、CaC₂を添加したときの酸素分圧は温度と a_C

の関数であり、計算結果を Fig.7 に示す。後述するように、CaC₂ 脱磷の最適な初期 a_C 値は 0.02~0.3 であるので、P_{O₂}'' は 10⁻²⁵ atm 以下となる。

以上の計算結果から、CaおよびCaC₂により脱磷したときの反応界面の酸素分圧は 10⁻¹⁸ atm. よりはるかに低いことから、本実験では還元脱磷が進行しているものと考えられる。

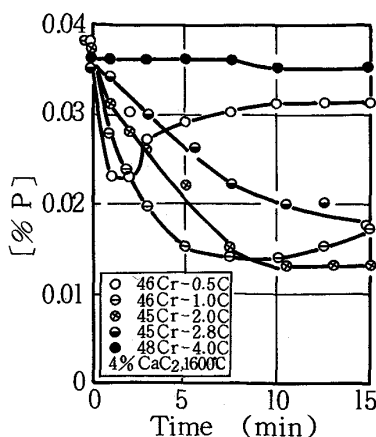


Fig.5 Effect of initial carbon content on the change of phosphorous content with time.

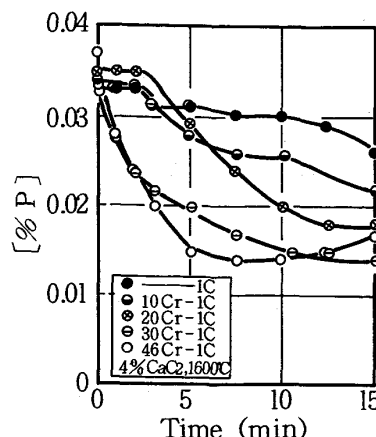


Fig.6 Effect of chromium content on the change of phosphorous content with time.

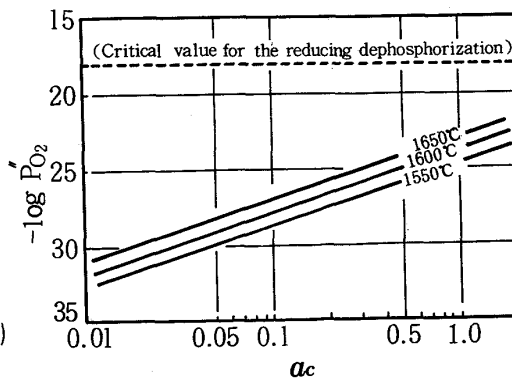


Fig.7 Relation between the partial pressure of oxygen P_{O₂}'' and a_C in the case of CaC₂ addition.

4.2 脱磷の最適条件

Crは磷の活量を下げるにも拘らずCrが高いほど脱磷に有利なのは a_c を下げるためであり、最適脱磷条件は a_c に依存する。

Ca脱磷時における脱磷率と a_c との関係をFig.8に示す。図中の斜線部は CaC_2 が生成する領域であり、母材の a_c は臨界値 a_c^* よりも低く設定することが重要となる。一方、 CaC_2 脱磷時における脱磷率と母材の a_c との関係をFig.9に示す。 $a_c < 0.02$ では急激な CaC_2 の分解により、また $a_c > 0.3$ では抑制された CaC_2 の分解により脱磷率が低下するので、 $0.02 < a_c < 0.3$ が最適な母材の化学成分である。

5 工業規模の脱磷試験

上述の実験では脱磷率はただだか60%であるため、条件のより悪い工業規模では0.010%以下の磷を安定して得ることは困難である。しかし、Crが高いほど脱磷に有利であることに着目して緒言に述べたようなFig.10の低磷化プロセスを開発した。25トン電気炉で溶製した高Cr鋼を取鍋内で CaC_2 脱磷したのちVODで脱炭し、100トン電気炉で酸化脱磷した溶鋼と混合して取鍋精錬したときの磷の経時変化をFig.11に示す。このように、磷は0.01%以下となり目標を達成することができた。

6 結言

$P \leq 0.010\%$ のステンレスを製造するため、Ca、 CaC_2 を単独添加したときの最適脱磷条件を明確にするとともに、得られた結果に基づいて新しい工業化プロセスを開発した。その結果、工業的にも $P \leq 0.01\%$ を達成することが可能となった。なお、 CaC_2 の利用効率の向上などが今後の課題である。

参考文献

- 1) M.Kokawa et al: Journal of The Japan Institute of Metals, (1970), 1047
- 2) S.Kawashima et al: Tetsu-to-Hagane, 62(1976), 1386
- 3) T.Yamauchi et al: ibid, 66(1980), S893
- 4) Y.Kawarada et al: ibid, 68(1982), 618
- 5) T.Aoki et al: ibid, 68(1982), S 292
- 6) Y.Nakamura et al: ISIJ, 16(1976), 623
- 7) H.Katayama et al: ibid, 19(1979), 635
- 8) H.Momokawa et al: Metall. Trans. B, (1982), 643

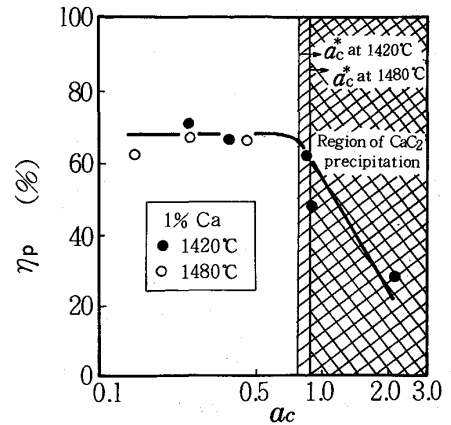


Fig.8 Effect of a_c on the degree of dephosphorization by Ca.

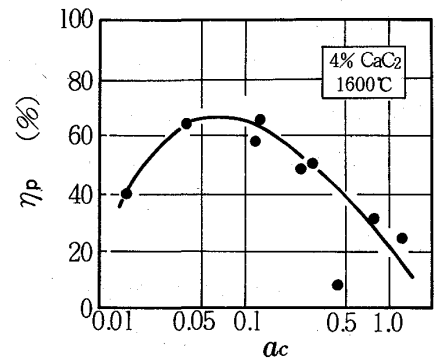


Fig.9 Effect of a_c on the degree of dephosphorization by CaC_2

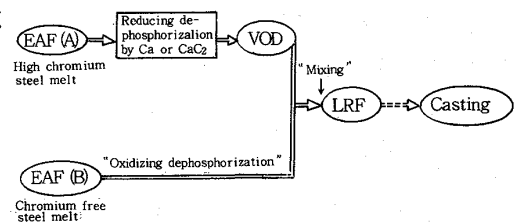


Fig.10 A new process for the production of low phosphorous stainless steel.

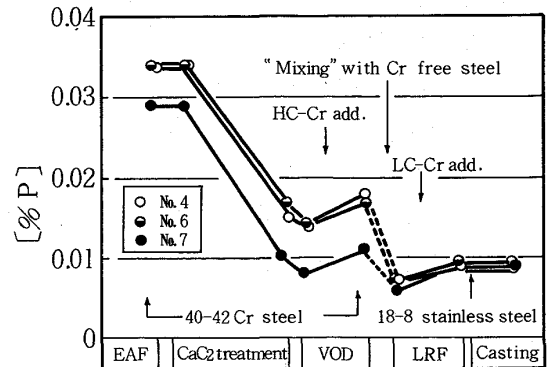


Fig.11 Change in P content during industrial scale tests.