

© 1989 ISIJ

 ///////////////
 論 文
 ///////////////

BaO-塩化物系フラックスによるステンレス粗溶鋼の脱りん

松尾 亨*・亀川 憲一*²・阪根 武良*³

Dephosphorization of Crude Stainless Steel with BaO-based Flux

Tohru MATSUO, Kenichi KAMEGAWA and Takeyoshi SAKANE

Synopsis :

Dephosphorization of crude stainless steel with BaO-based flux is investigated in a laboratory scale test and industrial AOD operation.

By using BaO-BaCl₂-Cr₂O₃ flux or BaCO₃-BaCl₂-C flux of about 100 kg/t, 60% dephosphorization is possible, if the crude stainless steel has a chromium content of 16 to 25% and a carbon content of 1 to 2%. In addition, a more than 90% desulphurization and removal of vanadium can also be achieved.

To get satisfactory dephosphorization, Cr₂O₃ content in slag should be controlled in 3 to 6% with BaO content of 40 to 50%. Phosphate capacity of the slag ($C_{PO_4^{3-}} \equiv (\%PO_4^{3-}) / (P_{P_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{5/4})$) is about $10^{22.7}$ at 1450°C.

It is considered that this dephosphorization of crude stainless steel having a carbon content of 2% and a chromium content of 18% at 1450°C proceeds with slightly higher oxygen potential of slag than that of metal.

Key words: dephosphorization ; stainless steel ; barium oxide ; barium chloride ; AOD operation.

1. 緒 言

ステンレス鋼のりんは、応力腐食割れ等に悪影響を及ぼす有害不純物といわれている¹⁾。

ステンレス鋼の脱りんは、従来、酸化精錬ではクロムが優先酸化されるため、不可能と考えられていた。ところが、中村ら²⁾により、ESRでCa-CaF₂系フラックスを用いる還元脱りん法³⁾が開発されて以来、この分野の研究が盛んになり、CaC₂-CaF₂系⁴⁾、CaC₂系⁵⁾フラックスを用いる方法があいついで開発された。

一方、著者らは、大気下でも脱りんが可能な方法として、比較的低い酸素ポテンシャルによる酸化脱りん法について検討を重ねてきた。その結果、CaO-FeCl₂系フラックス⁶⁾を用いれば、クロム溶銑の脱りんが可能であることを見いだした。しかしながら、このフラックスでは、通常の電気炉-AODによるステンレス溶製時における、電気炉溶け落ち[C]≒2%での脱りんは困難であった。その後、LiCO₃系⁷⁾、LiCO₃添加CaO-CaF₂-FeO系⁸⁾、CaO-CaCl₂系⁹⁾、K₂CO₃-KF系、

K₂CO₃-KCl系¹⁰⁾が見出されたが、[C]:4~6%では良好な脱りんが進行するものの、[C]≒2%での脱りんは今一步であった。このように、比較的低い[C]で脱りんが進行しにくい理由は、[C]の相互作用による[P]の活量係数増大効果が小さくなること、および[Cr]が酸化されやすくなり、過剰のクロム酸化物によるスラグの流動性が低下することによると考えられる。従つて、[C]≒2%でも脱りんを可能とするためには、より強塩基性で、クロム酸化物の溶解度が比較的高く、スラグの流動性を確保しやすいフラックスの選択が重要である。強塩基性フラックスとしては、上記以外に、Na₂O系も考えられる¹¹⁾。しかしながら、今回、実炉適用時にしばしば問題となる白煙問題も考慮し、金属イオンと酸素イオン間の引力から推定される強塩基性酸化物の中で、後述するように、クロム酸化物の溶解度が比較的高いBaO系のフラックスを選択した¹²⁾。その結果、[C]≒2%のステンレス粗溶鋼でも、十分な脱りんが可能であることが判明した。

本報告では、るつば実験と実炉AODでの結果を述べ

昭和57年4月本会講演大会にて発表 昭和63年4月11日受付 (Received Apr. 11, 1988)

* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori, Amagasaki 660)

*² 住友金属工業(株)鋼管製造所 (Steel Tube Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*³ 住友金属工業(株)鉄鋼技術部 (Iron and Steel Technical Development Department, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

る。

2. 実験方法

2.1 りん脱実験

タンマン炉を用い、マグネシアるつば内で、Table 1 に示す成分のステンレス粗溶鋼 2 kg を大気溶解し、所定の実験温度（主として 1450°C）に調整した後、BaO 40%-BaCl₂ 60% のフラックス 200 g を添加し、インペラー（マグネシアまたはアルミナ質）で攪拌しながら、酸化剤として Cr₂O₃ を 2 min ごとに 1 g ずつ分投した。媒溶剤としては BaCl₂ を用いたが、理由は BaF₂ より工業薬品として入手しやすいことを考慮したためである。酸化剤として Cr₂O₃ を用いた理由は、[Cr] の酸化ロスを防ぐためであり、分投した理由は、スラグ中 Cr₂O₃ 濃度が高くなりすぎ、スラグが硬化するのを極力防止するためである。なお、フラックスは試薬 1 級品を用いた。

2.2 実炉実験

10 t AOD 炉を用いて行つた。手順は、電気炉でステンレス粗溶鋼 ([C]: 1.5~2.5%, [Cr]: 16~25%) を溶解後、[Si] < 0.1% まで脱珪し、AOD に注湯した後、横吹羽口よりアルゴンガスを吹き込み、溶湯を攪拌しながら、BaCO₃ 46%-BaCl₂ 110 kg/t を少量のカーボンと共に一括添加するという方法である。BaCO₃-BaCl₂ 系を用いた理由は、BaCO₃ の方が、BaO より工業薬品として入手しやすいこと、溶湯に添加した時、熱的に BaO と CO₂ に分解（熱天秤測定結果では、

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

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
0.4~2.8	<0.1	<0.1	0.03~0.11	0.03~0.07	10~25	0~73

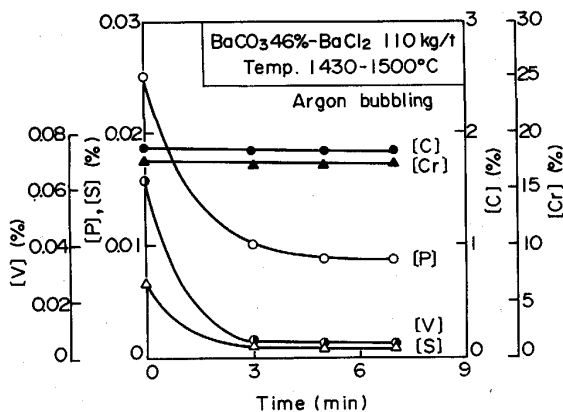


Fig. 1. Refining behaviour of crude stainless steel in AOD.

分解温度約 1500°C) し、この CO₂ が [Cr] を酸化して Cr₂O₃ を生成するため、結果的には BaO-BaCl₂-Cr₂O₃ と同じになると考えられるからである。なお、この時の CO₂ が、すべて [Cr] を酸化するとすると、高融点の Cr₂O₃ (*m.p.* 2400°C) の生成量が過大になり、スラグが硬化するので、これが過大にならないように制御するため、カーボンを併用した。

3. 実験結果

3.1 BaCO₃-BaCl₂ 系フラックスの精錬特性

代表例として、Fig. 1 に、10 t AOD での実験結果を示す。横吹き Ar による強攪拌により、処理時間わずか 5 min で、クロムロスがほとんど無い状態で、60% の脱りんが進行し、同時に脱硫率 90%、脱バナジウム率 90% が得られた。また、別のヒートで、フラックス 110 kg/t を添加し脱りん処理した後、排滓し、さらにフラックス 110 kg/t を添加するというダブルスラグ処理を実施した結果、[P]=0.003% まで低下し、製品 [P]=0.006% の低りんステンレス鋼が溶製できた。

3.2 脱りに及ぼすメタル成分の影響

3.2.1 [C] の影響

るつば実験で、脱りに及ぼす [C] の影響を調査した結果を Fig. 2 に示す。なお、Fig. 2 は、調査したメタルの融点より 30~50°C 程度高い温度で実験を行つた場合の結果である。すなわち、[C] が 3~6% と高い場合、1350°C 程度の低温で実験を行い、[C] 0.5% と低い場合では、1500°C 程度と比較的高い温度で脱りん処理を行つた場合の結果である。[C] が低い場合ほど脱りん率は低くなつたが、1% ≤ [C] ≤ 2% のステンレス粗溶鋼でも、処理温度 1400~1500°C で、60% 程度の脱りん率が得られた。なお、マグネシアるつば内で、

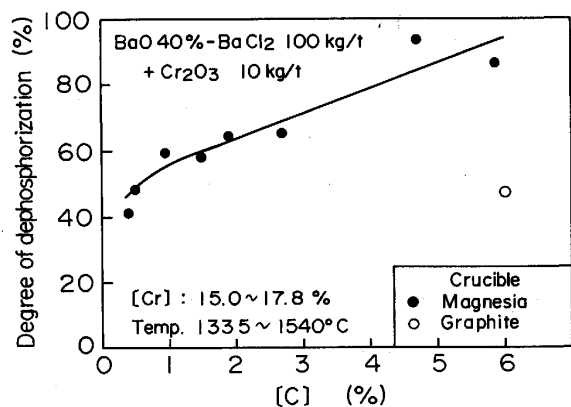


Fig. 2. Effect of carbon content on dephosphorization of crude stainless steel with BaO-BaCl₂-Cr₂O₃ flux.

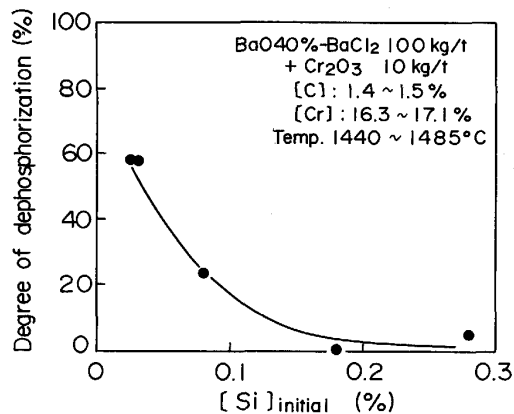


Fig. 3. Effect of initial silicon content on dephosphorization of crude stainless steel with BaO-BaCl₂-Cr₂O₃ flux.

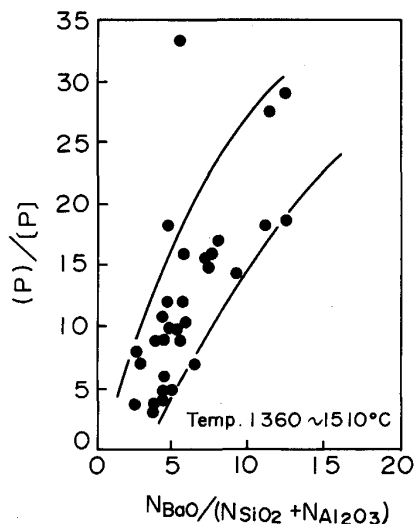


Fig. 4. Effect of slag basicity on phosphorus partition in refining of crude stainless steel in AOD.

[Cr]: 16~18% の溶湯を脱りんした場合、スラグはフラックス添加後 15~40 min で硬化し、処理後のスラグには (Cr₂O₃) が 7~13% と高くなった。しかし、[C] が 6% の場合で、グラファイトるつぼを用いた場合、スラグは実験中ずっと熔融状態を呈し、処理後の (Cr₂O₃) は 0.4% と低くなっていた。その結果、脱りん率も 47% と低かった。この原因は、スラグがるつぼにより還元されすぎ、脱りに必要な酸化力を保持できなかったためと考えられる。

3.2.2 [Si] の影響

るつぼ実験の結果を Fig. 3 に示す。初期 [Si] が高い場合、脱珪のみが進行し、脱りんは進行しなくなった。実炉実験の場合、事前脱珪時のスラグが除滓しきれず

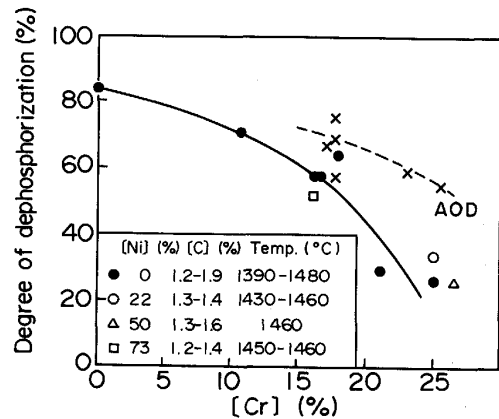


Fig. 5. Effect of chromium content on dephosphorization of crude stainless steel with BaO-BaCl₂-Cr₂O₃ flux.

残留したり、事前に Al 添加と横吹羽口より酸素を吹き込み昇温した場合の Al₂O₃ 系スラグが、AOD 炉内に残留した。そこで、Fig. 4 に、りん分配比に及ぼすスラグ塩基度の影響を示す。ここで、塩基度としては、モル比で整理したものをを用いたが、これは BaO の 1 モルの重量が、CaO 等に比べると、重いためである。図からわかるように、BaO 系で高いりん分配比を得るためには、モル比で示した塩基度を 5 以上と高くすることが必要である。

3.2.3 [Cr] の影響

Fig. 5 からわかるように、特にるつぼ実験では、[Cr] が高い場合ほど脱りん率は低下した。これは、[Cr] が高い場合ほどスラグが早期に硬化する傾向を示したことから、熔融スラグによる脱りん反応時間が短くなり、ついにはスラグが固化し、以後の反応速度が著しく低下したためと考えられる。この早期のスラグの硬化は、[Cr] が高い分だけ (Cr₂O₃) 濃度が高くなりやすかったためと考えられる。([Cr]=25% の場合、40 min 処理後の (Cr₂O₃) は約 30% と高くなっていた。このように高くなったのは、フラックス添加後 4 min 経過した頃からスラグが硬化し始め、溶湯が一部大気にさらされるようになり、[Cr] が大気中の酸素により酸化されやすくなった影響もあると考えられる。) 一方、AOD 実験では、Fig. 5 に併記したように、[Cr] の上昇による脱りんの悪化は少なくなった。これは AOD 実験では、酸化力を調整したこと、および Ar 横吹きによる強攪拌のため、[C] により (Cr₂O₃) が還元されやすくなったことから、(Cr₂O₃) が過大にならず、スラグの硬化が起こらなかつたためと考えられる。([Cr]=25% の場合でも、処理後の (Cr₂O₃) は 3% 程度であつた。) それでもやはり [Cr] の上昇と共に脱りんが悪化した理

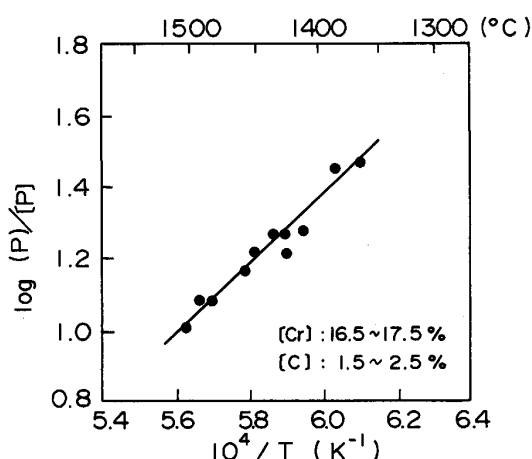


Fig. 6. Relation between $\log (P)/[P]$ and $1/T$ in refining with $\text{BaCO}_3\text{-BaCl}_2\text{-C}$ flux in AOD.

由は、同じ (Cr_2O_3) でも、 $[\text{Cr}]$ が高くなるほど (Cr_2O_3) / $[\text{Cr}]$ が小さくなり、スラグの酸化力が小さくなったことによると考えられる。しかしながら、いずれにせよ、AOD で実施する限り、25 Cr といった高 Cr の脱りんでも十分可能である。

3.2.4 [Ni] の影響

Fig. 5 には、 $[\text{Ni}]$ の影響も示したが、 $[\text{Ni}]$ は脱りに影響しなかった。このように、本法では、Ni 基合金の脱りんも可能である。

3.3 脱りに及ぼす処理温度の影響

Fig. 6 に AOD 実験の結果を示す。一般的な石灰系フラックスによる溶鋼の脱りんの場合と同様、低温ほど良好な脱りんが進行し、 $\log(P)/[P]$ と $1/T$ との間には直線関係が見られた。

3.4 脱りに及ぼす媒溶剤の影響

BaCl_2 ($m.p. 962^\circ\text{C}$) に比べ、 CaCl_2 ($m.p. 772^\circ\text{C}$)、 MgCl_2 ($m.p. 714^\circ\text{C}$) は安価で低融点である。そこで、これらを BaCl_2 の代わりに用い、同様のるつぼ実験 ($[\text{C}]: 1.6\sim 1.8\%$ 、 $[\text{Cr}]: 16\sim 17\%$ 、 1400°C) にて脱りん能を調査した。その結果、スラグは若干硬化しやすくなり、脱りん率は $\text{BaO } 40\%-\text{CaCl}_2$ 系、 $\text{BaO } 40\%-\text{MgCl}_2$ 系でそれぞれ 10%、23% と低かった。BaO と CaCl_2 、BaO と MgCl_2 の混合フラックスを添加すると、標準生成自由エネルギー変化値から考え、それぞれ $\text{CaO}+\text{BaCl}_2$ 、 $\text{MgO}+\text{BaCl}_2$ に変化する可能性がある。従つて、脱りん率低下の原因は、スラグが若干硬化しやすくなったことによる反応速度低下も考えられるが、このフラックス間の反応により、BaO が CaO あるいは MgO に変換し、(P_2O_5) の活量係数が大きくなったことが主因と考えられる。藤原¹³⁾ も、BaO 系スラグ中

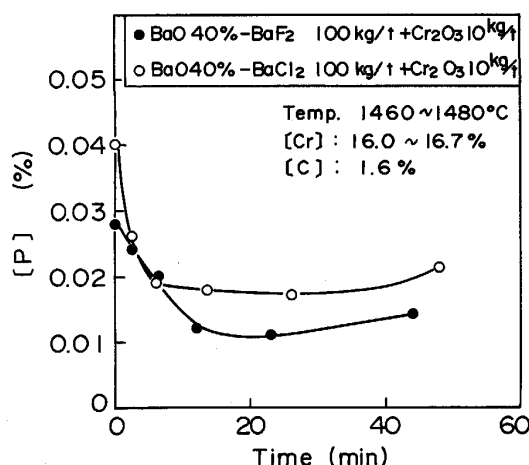


Fig. 7. Dephosphorization behaviour of crude stainless steels with $\text{BaO-BaF}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ flux and $\text{BaO-BaCl}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ flux.

の Ca^{++} の影響について調査しており、 Ba^{++} のごく一部を Ca^{++} で置換しただけで、(P_2O_5) の活量係数は大きく上昇するとしている。一方、 BaF_2 ($m.p. 1290^\circ\text{C}$) を用いた場合、Fig. 7 に示すように、スラグは少しねばく、 BaCl_2 を用いた場合に比べ、初期の脱りん速度は遅かったが、同程度の良好な脱りんが進行した。このように、BaO は同じ Ba の塩化物か弗化物と組み合わせることが重要と考えられる。

3.5 脱りに及ぼす酸化剤の影響

BaO-BaCl_2 と共に用いる酸化剤の影響を調査するために、 Cr_2O_3 の代わりに Fe_2O_3 または酸素ガスを用いてるつぼ実験を行った。 Cr_2O_3 と同じ酸素量に相当する Fe_2O_3 あるいは酸素ガスを、2 min ごとに分投あるいはマグネシアパイプを使つて溶鋼中に吹き込んだ場合の結果を、 Cr_2O_3 を用いた場合と比較して、Fig. 8 に示す。 Fe_2O_3 あるいは酸素ガスを用いた場合、粗溶鋼中の $[\text{Cr}]$ が 0.5% 程度低下したが、脱りんは Cr_2O_3 を用いた場合と同程度進行した。このように、 Cr_2O_3 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 $[\text{Cr}]$ が酸化され、 Cr_2O_3 がスラグ中に生成するため、結局は Cr_2O_3 を用いた場合と同じとなる。高い脱りん率を得るために重要なことは、生成する Cr_2O_3 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. 8 において、 Fe_2O_3 を用いた場合、 Cr_2O_3 を用いた場合より脱りん速度が大きかったが、これは、スラグ中への酸化剤の溶け込み速度が大きかったことによるものと考えられる。一方、酸素ガスを用いた場合、脱りん速度が低下したが、この原因は吹き込まれた酸素ガスによつて

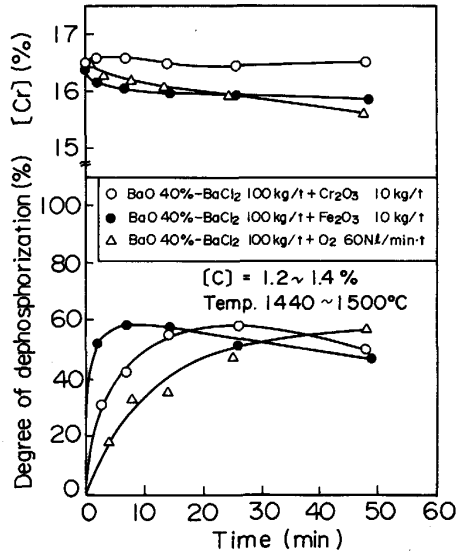


Fig. 8. Effect of oxidizer used with BaO-BaCl₂ on dephosphorization of crude stainless steel.

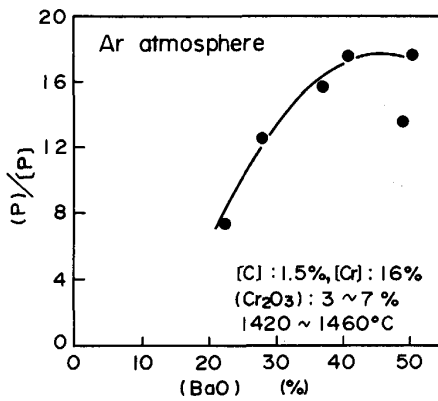


Fig. 9. Effect of (BaO) on phosphorus partition in refining of crude stainless steel with BaO-BaCl₂-Cr₂O₃ flux.

生成した Cr₂O₃ が溶鋼中を浮上し、スラグの下部に集まり、スラグ-メタル界面近傍のスラグが硬くなり、脱りん反応速度が低下したのではないかと考えられる。実際、酸素ガスを用いた場合、Fe₂O₃ あるいは Cr₂O₃ を上部添加した場合に比べ、早期にスラグの流動性が低下した。

3・6 りん分配比に及ぼすスラグ組成の影響

高周波炉を用い、Ar 雰囲気下で Ar バブリング攪拌する方法でつば実験(マグネシア)を行い、脱りんが定常状態になったデータのみを用いて整理した。なお、脱りんの酸素ポテンシャルは、[Cr]-(Cr₂O₃) 平衡で決まると考えられるので、[Cr] 16% の粗溶鋼を対象に、(Cr₂O₃) を変化させ、酸素ポテンシャルを調整して実験を行った。

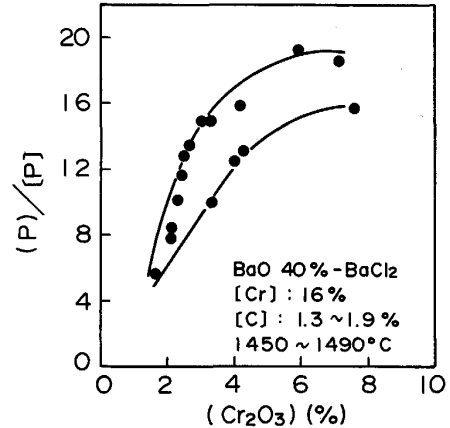


Fig. 10. Effect of (Cr₂O₃) on phosphorus partition in refining of crude stainless steel with BaO-BaCl₂-Cr₂O₃ flux.

Table 2. Composition of slag after dephosphorization with BaO-BaCl₂-Cr₂O₃ and BaCO₃-BaCl₂-C flux (%).

	T·Ba	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	T·Fe	Cl
Crucible test	58~70	0.2~0.7	2.5~7.6	0.2~2.1	14.7~19.1
AOD test	60~66	0.3~0.4	2.2~4.1	0.4~1.2	15.0~18.6

3・6・1 (BaO) の影響

(Cr₂O₃) 飽和状態での脱りんを調査すべく、Cr₂O₃ のタブレット状焼成品(1600°C 焼成)をスラグ中に過剰に添加した状態で (P)/[P] に及ぼす (BaO) の影響を調査した。この状態では $\alpha_{Cr_2O_3}=1$ と考えられるので、脱りんの酸素ポテンシャルは一定と考えられる。結果を Fig. 9 に示す。(BaO) の増加と共にりん分配比は大きくなつたが、(BaO) ≥ 40% では飽和状態を呈した。

3・6・2 (Cr₂O₃) の影響

Fig. 10 に示すように、(Cr₂O₃) の増加、すなわちスラグの酸化力の増大と共に、りん分配比は上昇した。しかし (Cr₂O₃) 5% 以上では、(P)/[P] の上昇は飽和した。

3・7 脱りん処理後のスラグ組成

脱りん処理時、硬化する前に採取したスラグの成分を、Table 2 に示す。

4. 考 察

4・1 脱りん処理時のスラグ硬化とスラグ中 Cr₂O₃ 濃度との関係

タンマン炉を用い、[C] : 1.3~3.0% の粗溶鋼を、大気下で脱りん実験を行った場合、スラグは Cr₂O₃ の添加と共にしだいにねばくなり、15~40 min で硬化した。これは、高融点の Cr₂O₃ (*m.p.* 約 2400°C) がスラ

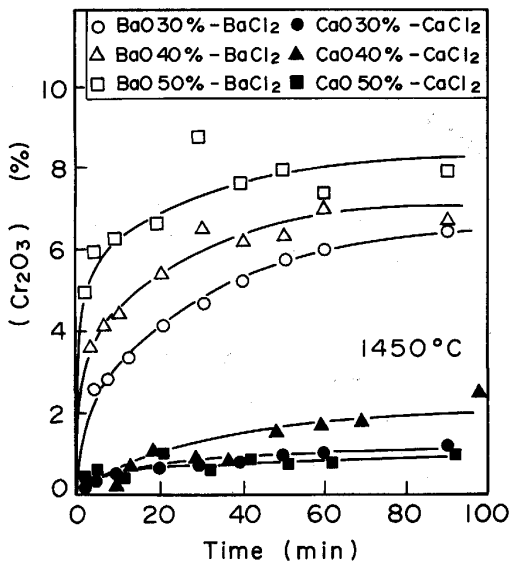


Fig. 11. Solubility of Cr_2O_3 in BaO-BaCl₂ and CaO-CaCl₂ flux.

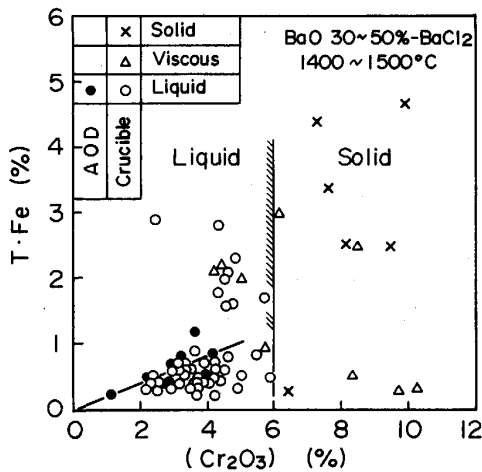


Fig. 12. Effect of (Cr_2O_3) and $T \cdot \text{Fe}$ on slag condition in refining of crude stainless steel with BaO-BaCl₂- Cr_2O_3 slag.

グ中に過剰になったためと考えられる。そこで、BaO-BaCl₂へ Cr_2O_3 がどの程度溶解可能か調査した。タンマン炉を用い、BaO-BaCl₂ 300 gをマグネシアるつぼ内で溶解し、1450°Cに保持した状態で、あらかじめ1600°Cで焼成したタブレット状の Cr_2O_3 30 gを添加し、経時ごとにスラグサンプル採取を行い、 Cr_2O_3 の溶解状況を調査した。結果をFig. 11に示す。BaO 30~50%-BaCl₂への Cr_2O_3 の溶解度は6~8%であった。また、BaCl₂が多く、本来スラグの融点が高い場合の方が、かえって Cr_2O_3 の溶解度が低かった。なお、Fig. 11には、CaO-CaCl₂系のそれも併記したが、BaO-BaCl₂系の方がCaO-CaCl₂系よりも Cr_2O_3 の溶

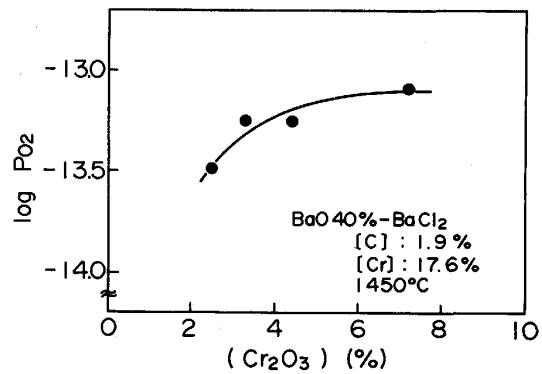


Fig. 13. Relation between Cr_2O_3 in slag and P_{O_2} measured by oxygen probe.

解度が大きく、容易にスラグが硬化しにくいことがわかる。

脱りん実験時のスラグ中 Cr_2O_3 、 $T \cdot \text{Fe}$ とスラグの硬化状況をFig. 12に示す。スラグが硬化しなかつたのは、やはり (Cr_2O_3) が6%以下の場合である。特に、るつぼ実験で、 Cr_2O_3 を多く添加し、 (Cr_2O_3) が6%以上になった場合、スラグが硬化し始めるが、この状態になると、空気がメタルに直接接触し、[Cr]とFeの酸化を促進する結果となつた。Fig. 12には、AOD実験の結果も併記した。AOD実験の場合、次工程での復りんを防止するために、脱りん処理後スラグの除滓を確実にを行うことを考慮し、スラグが完全熔融状態になるべく、 (Cr_2O_3) が3~4%になるように制御した。

4.2 脱りん処理時の酸素ポテンシャル

4.2.1 スラグの酸素ポテンシャル

MgO安定化 ZrO_2 を固体電解質とし、Cr-Cr₂O₃を標準電極とする酸素センサーを用い、以下に示す2種類の方法でスラグの酸素ポテンシャル(P_{O_2})を測定した。

第1の方法は、粗溶鋼共存下のスラグの P_{O_2} を直接測定する方法である。すなわち、Ar雰囲気下で、1450°C、[Cr]=18%のステンレス粗溶鋼にBaO 40%-BaCl₂を添加し、滓化完了後 Cr_2O_3 を所定量添加する。10 min経過後、約10 mm厚さのスラグ層の中央で狙い、酸素センサーを浸漬してスラグの P_{O_2} を測定するという方法である。結果をFig. 13に示す。 (Cr_2O_3) の増加と共にスラグの P_{O_2} は高くなつたが、 (Cr_2O_3) が6%程度の飽和溶解度付近では、 P_{O_2} も飽和状態を呈し、 $P_{\text{O}_2} \approx 10^{-13}$ という値が得られた。

第2の方法は、Agを媒体とする岩瀬¹⁴⁾の方法である。すなわち、Ar雰囲気下で、Feるつぼ内に装入した1450°CのAg 300 g上に、BaO 40%-BaCl₂ 50 gを添加し、滓化完了後 Fe_2O_3 を所定量添加して10 min経

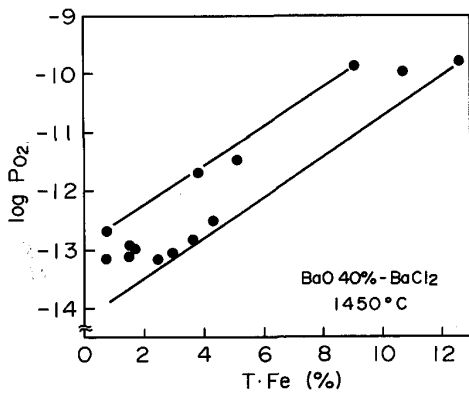


Fig. 14. Relation between T·Fe in slag and P_{O_2} measured by oxygen probe.

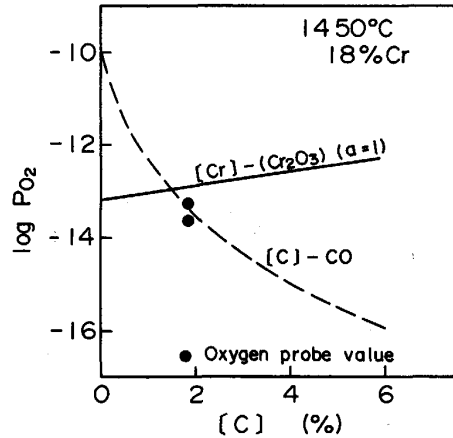
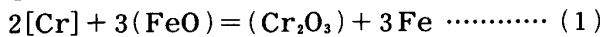


Fig. 15. P_{O_2} in equilibrium with [C], [Cr] by calculation.

過後、酸素センサーを Ag に浸漬し、スラグ中の FeO と固体鉄との平衡酸素分圧を測定した。得られた結果を Fig. 14 に示す。

一方、本脱りん処理において、(1)式の反応が平衡状態になっている場合、[Cr]-(Cr₂O₃) 平衡で決定される P_{O_2} も Fe-(FeO) で決定される P_{O_2} も同じはずである。



(1)式の平衡定数 K_1 は(2)式で表され、温度が一定(1450°C)では一定である。さらに [Cr] が 18% で一定の場合、(3)式が成り立つはずである。

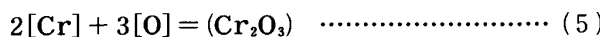
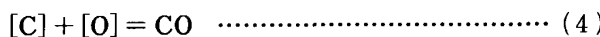
$$K_1 = \frac{a_{Cr_2O_3}}{a_{Cr}^2 \cdot a_{FeO}^3} \dots\dots\dots (2)$$

$$\frac{(\%Cr_2O_3)}{(\%T \cdot Fe)^3} = \text{const.} \dots\dots\dots (3)$$

今回の実験の中では、攪拌が強い AOD 実験が平衡に近いと考えられる。そこで、Fig. 12 の AOD 実験結果の (Cr₂O₃) と T·Fe との関係を見ると、(Cr₂O₃)=6% での T·Fe は約 1% である。すなわち、18% Cr のステンレス粗溶鋼の脱りんの場合、(Cr₂O₃)=6% のスラグの P_{O_2} と T·Fe=1% の場合のそれは同じである。そこで Fig. 14 の T·Fe=1% の P_{O_2} を読みとると 10^{-13} となり、第 1 の方法で得られた (Cr₂O₃)=6% の場合の P_{O_2} とほぼ一致した。従つて、この P_{O_2} は、ほぼ信用できるものと考えられる。

4.2.2. メタルの酸素ポテンシャル

[C], [Cr], [P] の相互作用を考慮し、次の(4)、(5)式の反応の平衡計算より求めた P_{O_2} と [C], [Cr] との関係を図 15 に示す。



ここで、相互作用助係数は学振の値¹⁵⁾を用いた。図よ

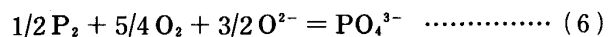
り 1450°C の場合、平衡論的には、[C]<1.5% では P_{O_2} は [Cr] の酸化平衡で決定されるが、[C]≥1.5% では [C] の酸化平衡で決定されることがわかる。

タンマン炉を用い、Ar 雰囲気下で、スラグが無い場合のステンレス粗溶鋼 ([C]≒2%, [Cr]=18%, 1450°C) に酸素センサーを浸漬して、 P_{O_2} を測定した結果を、Fig. 15 に合わせて示す。得られた P_{O_2} は $10^{-13.5}$ 程度であり、[C] の酸化平衡で決定されている P_{O_2} とほぼ一致した。一方、前述のように、酸素センサーによるスラグの P_{O_2} 測定結果は、(Cr₂O₃)=6% では 10^{-13} であつた。この時の $a_{Cr_2O_3}$ は、Fig. 11 の (Cr₂O₃) の溶解度から考え、1 と考えられる。この P_{O_2} の値は、Fig. 15 の [Cr] の酸化平衡で決定されているそれとはほぼ一致した。

以上の熱力学的計算結果および酸素センサー測定結果より、1450°C、[C]=2%、[Cr]=18% のステンレス粗溶鋼の場合、スラグの P_{O_2} は、メタルのそれより若干高い状態で脱りんが進行したものと考えられる。このことは、脱りん処理中に Δ[C]:0.01~0.1% の脱炭が進行したことからも傍証できる。これは、脱炭が遅れたためと考えられる。

4.3 BaO 系スラグの脱りん能

C. WAGNER¹⁶⁾ は、(6)式の脱りん反応の場合のスラグのフォスフェイト・キャパシティー $C_{PO_4^{3-}}$ を(7)式で定義している。



$$C_{PO_4^{3-}} \equiv \frac{(\%PO_4^{3-})}{P_2^{1/2} \cdot P_{O_2}^{5/4}} = K_6 a_{O^{2-}}^{3/2} \cdot f_{PO_4^{3-}}^{-1} \dots\dots\dots (7)$$

更に、りんの分配比は、(8)式で表すことができる。

$$\frac{(\%PO_4^{3-})}{[\%P]} = C_{PO_4^{3-}} \cdot f_P \cdot K_P^{-1} \cdot P_{O_2}^{5/4} \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 K_6 は(6)式の平衡定数を、 K_P は $1/2 P_2 = P$ (%)の平衡定数をそれぞれ表し、 $a_{O^{2-}}$ は酸素イオンの活量、 $f_{PO_4^{3-}}$ は PO_4^{3-} の活量係数、 f_P はメタル中のりんの活量係数をそれぞれ表す。

BaO系フラックスのフォスフェイト・キャパシティーについては、BaO-BaCl₂系について藤原¹⁷⁾が、BaO-BaF₂系については田淵・佐野¹⁸⁾が求めており、いずれも石灰系に比べて脱りん能が高いと報告している。しかしながら、前者では1200°Cでの値しか報告されていないので、ここでは後者の値と本実験結果とを比較した。

Fig. 9の(Cr₂O₃)飽和状態での(P)/[P]と、Fig. 15に示した[Cr]-(Cr₂O₃) ($a_{Cr_2O_3}=1$)平衡の計算 $P_{O_2}=10^{-13}$ とを用いて、1450°Cでのフォスフェイト・キャパシティーを計算した。その結果、BaO 20%-BaCl₂、BaO 40%-BaCl₂で $\log C_{PO_4^{3-}}$ はそれぞれ22.3, 22.7であった。一方、田淵・佐野¹⁸⁾の場合、グラファイトるつば内のスラグの $C_{PO_4^{3-}}$ を求めた結果であり、1450°C以上ではカーバイドが生成している可能性があるとしている。そこで、彼らの1350°C以下の値を用い、1450°Cまで外挿して $C_{PO_4^{3-}}$ を求めた。その結果、BaO 20%-BaF₂で $\log C_{PO_4^{3-}} \approx 23.6$ となった。両者を比較すると、本実験結果の $C_{PO_4^{3-}}$ の方が小さかった。

このような差が生じた理由としては、本実験の場合、田淵・佐野らの研究とは異なり、ステンレス粗溶鋼の脱りん実験を通して $C_{PO_4^{3-}}$ を求めたものであり、 f_P を計算する際に、 e_P^{Cr} 、 e_P^C を、[Cr] 18%、[C] 2%まで外挿して求めたために生じた誤差がまず考えられる。さらに、BaO-BaF₂とBaO-BaCl₂との違いによる差が考えられる。なお、(Cr₂O₃)の存在による差も考えられるが、Fig. 13の P_{O_2} と Fig. 10の(P)/[P]とを用い、 $C_{PO_4^{3-}}$ に及ぼす(Cr₂O₃)の影響について計算した結果、(Cr₂O₃)=2%の場合に比べ、(Cr₂O₃)=7%の場合、 $\log C_{PO_4^{3-}}$ で0.05~0.3小さくなる程度であった。

4.4 脱りん処理後スラグ中のりん化合物の同定

脱りん処理後スラグを徐冷し、X線回折により、りん化合物を同定した。その結果、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かわからないが、このことから、Cl⁻も本脱りん反応に影響を与えた可能性があるものと考えられる。

5. 結 言

低りんステンレス鋼を溶製するためのステンレス粗溶鋼の脱りん法として、BaO系フラックスを用いる方法を開発した。

1. BaO-BaCl₂-Cr₂O₃系あるいはBaCO₃-BaCl₂-Cr₂O₃系フラックスを100 kg/t程度使用すれば、 $1 \leq [C] \leq 2\%$ のステンレス粗溶鋼([Cr]:18%)のりんを約60%除去でき、同時に90%の脱硫および90%の脱バナジウムが進行する。

2. 本法では、[Cr] 25%でも良好な脱りんが進行し、またNi基Cr合金の脱りんも可能である。

3. 良好な脱りんを行うためには、(BaO)を40~50%配合し、(Cr₂O₃)が3~6%になるように、酸化剤の添加等を制御することが重要である。このスラグのフォスフェイト・キャパシティーは、1450°Cで、 $10^{22.7}$ 程度であった。

4. 本フラックスによる[C]≒2%のステンレス粗溶鋼([Cr]=18%)の1450°Cでの脱りんは、スラグの酸素ポテンシャルの方が、メタルのそれより、わずかに高い状態で進行したものと考えられる。

文 献

- 1) 小若正倫, 富士川尚男: 日本金属学会誌, **34** (1970), p. 1047
- 2) 中村 泰, 徳光直樹, 原島和海, 瀬川 清: 鉄と鋼, **61** (1975), S137
- 3) 徳光直樹, 原島和海, 中村 泰: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 230
- 4) 片山裕之, 梶岡博幸, 稲富 実, 原島和海: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 1167
- 5) 北村和夫, 竹之内朋夫, 鈴木是明, 舟崎光則, 渡辺雅英, 岩波義幸: 鉄と鋼, **69** (1983), S257
- 6) 池田隆果, 多賀雅之, 松尾 亨: 鉄と鋼, **65** (1979), S739
- 7) T. YAMAUCHI and S. MARUHASHI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **23** (1983), p. 752
- 8) 山内 隆, 長谷川守弘, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1795
- 9) 星川都生, 井上博文, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, **68** (1982), S972
- 10) 河原田美裕, 金子恭二郎, 佐野信雄: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 618
- 11) 国定京治, 岩井彦哉: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 700
- 12) 青木健郎, 松尾 亨: 鉄と鋼, **68** (1982), S292
- 13) 藤原弘康, 芦田浩司, 岩瀬正則, 一瀬英爾: 鉄と鋼, **73** (1987), S230
- 14) M. IWASE, E. ICHISE and N. YAMADA: Iss Trans., **4** (1984), p. 47
- 15) 製鋼反応の推奨平衡値(日本学術振興会編) (1984)
- 16) C. WAGNER: Metall. Trans., **68** (1975), p. 405
- 17) 藤原弘康, 芦田浩司, 岩瀬正則, 一瀬英爾, 秋月弘司: 鉄と鋼, **72** (1986), S934
- 18) 田淵 敏, 佐野信雄: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 61