

UDC 669.187.26 : 621.365.3 : 669.046.545.2 : 669.046.586.2

論 文

CaC₂-CaF₂ フラックスによる Fe-Cr-C 合金の脱りん*

中村 泰**・原島 和海***・井藤三千寿***

Phosphorus Removal from Fe-Cr-C Alloys with CaC₂-CaF₂ Flux

Yasushi NAKAMURA, Kazu-umi HARASHIMA, and Michihisa ITO

Synopsis:

ESR experiment was made, in which CaC₂-CaF₂ flux was used as an electro-flux under an inert atmosphere. Fe-C alloys containing Cr up to 64% were remelted. P and N contents as well as O and S ones of the alloys were found to be reduced during the remelting. Simultaneously, carbon pick-up was observed, indicating that CaC₂ was decomposed into Ca metal dissolved in CaF₂ melt and C in the liquid alloy. The refining ability of CaC₂, therefore, was equivalent to that of Ca metal. The degree of phosphorus removal was determined only by the rate of CaC₂ decomposition which was evaluated as a function of the feeding rate of CaC₂ powder and the activity of carbon dissolved in the liquid alloy. Practical applications of CaC₂-CaF₂ flux as a new dephosphorizing reagent in refining processes were discussed.

1. 緒 言

CaF₂ 融体中の金属 Ca が、不活性雰囲気下で溶鋼中の N, P, As, O, S などの不純物元素を除去する能力があることは既に報告した¹⁾。また、溶鋼と Ca-CaF₂ 溶液内の P の分配が金属 Ca 濃度の自乗に比例することを示した²⁾。脱 P 反応は、定性的には [P] + 3/2(Ca) → (P---) + 3/2(Ca⁺⁺) の形で与えられ、従来の製鋼工程で起きる反応機構とは全く異なるものであると結論した。(以下ではこの新精錬法を MSR と略称する)。本報告の目的は、MSR と類似の精錬効果が CaC₂-CaF₂ フラックスを使用しても得られることを実験的に証明することを試みたものである。

MITCHELL³⁾ は CaC₂-CaF₂ 二元系の概略の状態図を研究し、CaC₂ は製鋼温度域で CaF₂ 融体に溶解し、かつ安定であることを示した。また、CaC₂-CaF₂ 溶液と炭素飽和の Ni-Ca 合金との間の反応を検討し、その結果より次のように推論した。CaF₂ 融体中の CaC₂ は溶融鉄合金と接触させると金属 Ca と C に分解し、金属 Ca は CaF₂ 融体に溶解し、C は溶融鉄合金中に溶解する: (CaC₂) in CaF₂ → (Ca) in CaF₂ + [C] in Fe-alloy。したがつて、MITCHELL は、CaC₂-CaF₂ 溶液は、生成した金属 Ca によって強力な脱酸剤、脱硫剤とし

て働くであろうと予想した。上記の CaC₂ 分解反応は、固体鉄合金/CaC₂-CaCl₂ 融体系では確認されている^{4)~6)}。

以上の推論をさらに拡張すると、CaC₂ の分解で生じた金属 Ca は MSR の場合と同様に有効な脱りん剤、脱室剤としても作用すると考えられる。そこで、CaC₂ と CaF₂ 粉末の混合物をフラックスとして Fe-Cr-C 系合金をエレクトロ・スラグ再溶解(ESR)する実験を実施した。その結果、予想どおり CaC₂-CaF₂ フラックスは溶鋼から S, O と同時に P, N を除去する能力があることを確認した。ただし、MSR と異なり炭素濃度は著しく上昇する。さらに特異な点は、中炭素領域で Cr 濃度が高くなるとみかけ上脱りん率が上昇することである。CaC₂ による脱りん法は従来あまり着目されなかつた新方式である。我々は、この新脱りん方式を MSR と区別して CAR (Calcium Carbide Refining) と呼んでいる。

2. 実 驗

使用した ESR 炉は、MSR の研究²⁾で使用したものと同一である。したがつて設備の詳細は省略する。エレクトロ・フラックスとしては CaC₂ と CaF₂ 粉末の混合物である。CaC₂ 粉末は市販品で CaO を約 20% 含有している。CaF₂ 粉末は試薬級の純度で、P 含有量が

* 昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 3 月 15 日受付 (Received March 15, 1977)

** 新日本製鉄(株)基礎研究所 理博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*** 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

0.05%以下に制限している。Table 1に再溶解前のFe-Cr-C合金の成分が示してある。すなわち、Fe-C系合金、Fe-1%Cr-C系、Fe-5%Cr-C系、Fe-11%Cr-C系、Fe-18%Cr-C系、Fe-25%Cr-C(3%Mo含有)系、Fe-64%Cr-C系合金に分類される。Fe-1%Cr-C系のHeat 7は市販のSUJ-2鋼、Fe-11%Cr-C系合金は市販のSUS 410鋼である。Fe-C合金の一部はS45C鋼(Heat 3)、SM58(Heat 1)である。また、低炭-18%Cr-Fe合金のHeat 13については、市販のSUS 304鋼(18%Cr-8%Ni-Fe合金)で代用した。他の合金系は真空誘導溶解炉で溶製した。

再溶解手順は、前報²⁾とほぼ同一である。実験条件の詳細はTable 2に示してある。CaC₂-CaF₂粉末混合物を鋳型底部に装入し、ついで電極を取り付ける。鋳型にフードを被せてから炉内の空気を排気し、ついで高純度Arガスを炉内に流す。装入したCaC₂-CaF₂フラックスが溶け落ちた後、直ちに粉末供給装置よりフラックスを連続的に供給する。連続供給の条件はTable 2に示したが、鋼塊の縦方向の不純物元素濃度の分布が一定

になるように経験的にきめたものである。再溶解速度は電流を制御することで一定に保持した(約150g/min)。鋼塊が約20cm程度まで生長した時に、電源を切斷する。

N、P、C、S(一部について酸素)濃度の鋼塊の縦方向分布を化学分析法で検討した。分析試料の採取位置は鋼塊底部より2、5、8、11、14、18~19cmの点である。Pの分析はモリブデン青-吸光度法で行なつた(精度:±15ppm)*。Nはケールダール法(±10ppm)である。CとSは燃焼法によつた(精度:±0.01%C, ±0.003%S)。OはArガス・キャリアー-電気伝導度法である(±0.5 ppm)。再溶解速度は一定にしたので、鋼塊底部からの距離は再溶解時間と対応する。したがつて、溶質濃度の縦方向の変化は、再溶解過程での濃度の時間変化を意味する。底部から10cm以上の鋼塊部分(再溶解過程の後半段階)を以下では『鋼塊の後半部分』と略記す

* 前報²⁾のMSRのP分配比の研究では、分析操作中に有機溶媒抽出法を行なつたため精度は±2ppmである。本実験では通常の操作のため精度はよくない。

Table 1. Compositions of alloys before and after the CaC₂-CaF₂ treatment.

Element Heat No.	Electrode					Ingot (av.)			Degree of P removal (%)
	C (%)	S	N (ppm)	P	Cr (%)	C (%)	N (ppm)	P	
1	0.17	210	51	280	0.18	0.43	6	25	91
2	0.11	220	56	210	0.02	0.46	9	24	88
3	0.46	150	55	110	<0.1	0.66	5	20	82
4	0.94	180	59	150	0.02	1.11	9	110	27
5	3.23	330	36	210	<0.1	3.30	20	200	5
6	0.10	200	390	180	1.06	0.46	9	50	72
7	0.97	180	42	170	1.06	1.10	16	110	35
8	0.96	60	37	100	1.52	1.09	17	37	63
9	0.98	—	—	110	1.60	1.13	—	40	64
10	0.09	190	300	180	5.11	0.43	23	42	77
11	0.98	210	14	190	5.03	1.13	5	100	47
12	0.14	200	229	200	11.47	0.50	63	60	70
13	0.10	70	332	210	18.7	0.42	181	50	76
14	0.10	190	148	160	18.3	0.45	106	30	81
15	0.95	190	136	200	17.6	1.20	69	25	87
16	3.15	330	535	260	18.2	3.24	380	220	15
17	0.01	190	169	200	25.0	0.39	107	40	80
18	3.07	180	640	280	63.8	3.40	584	30	89
19	6.14	270	323	390	64.3	6.18	257	320	21

Table 2. Experimental conditions.

Diameter Mold (mm)	Electric powder Voltage (V)	Current (A)	Initially charged CaC ₂ (g)	Flux				Remarks	
				Continuously fed					
				CaC ₂ (g/min)	CaF ₂ (g/min)	CaC ₂ (g/min)	CaF ₂ (g/min)		
70	40	12~13.5	1100~2300	27	323	2.15 (M.D.~20 min)	8.0	1.10 (>20 min)	Heat No. 1~17
55	35	12~13	1700~2300	20	192	5.3 (M.D.~6 min)	23.8	1.05 (>6 min)	4.65 Heat No. 18, 19

Table 3. Oxygen contents of electrodes and ingots.

Heat No.	Electrode (ppm)	Ingot (ppm)						
		Distance from the ingot bottom (cm)						
		2	5	8	11	14	17	20
1	20	—	4	—	2	2	—	5
12	85	—	5	—	9	8	—	—
13	51	10	—	14	—	9	—	—
17	83	—	9	—	10	—	14	—

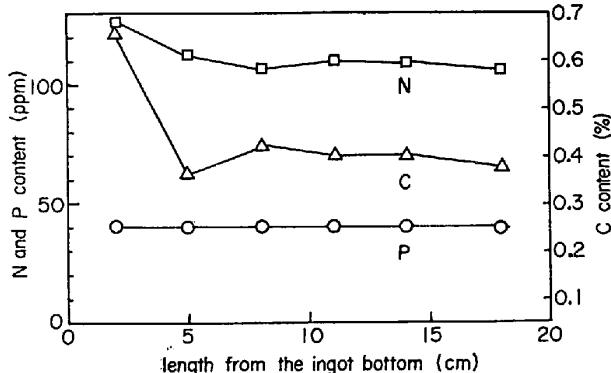


Fig. 1. Vertical distribution of solute concentration in the ingot of Heat 17.

ることにする。この部分の再溶解過程は、鋼塊が鋳型直徑以上の長さに生長しているため、熱的な定常状態になつているとみられる⁷⁾³⁾。

3. 結 果

鋼塊中の S 含有量はかなり低く ($\leq 0.003\%$)、再溶解前の C, Cr, S 含有量には無関係である。鋼塊の酸素量の縦方向分布の測定値が Table 3 に示してある。電極の値と比較すると酸素は、14 ppm 以下の非常に低いレベルになつていて、MITCHELL³⁾が指摘したように CaC₂-CaF₂ は脱酸、脱硫剤として働くことがわかる。P, N, C の縦方向濃度分布は、鋼塊の後半部分ではほぼ一様であるとみなされる。一例が Fig. 1 に示してある。したがつて、鋼塊の後半部分の分析値を平均して、この値を実験結果の代表値とした。計算値が Table 1 にまとめてある。この表から再溶解中に N と P は減少し C は増加することがわかる。この結果は、先に CaC₂-CaF₂ フラックスの精錬効果として期待したものと一致する。

Table 1 には、脱りん率の計算値が示してある。Cr 濃度が一定の時、炭素濃度の増加は脱りん率を減少させることがわかる。(i.g. Heat 1~5, 6~7)。しかしながら、18%Cr の場合に炭素濃度が 1.2% まで増加しても、ほとんど炭素の影響が現われない。しかし、炭素がそれ以上増加すると脱りん率は減少する。逆に炭素濃度が一定

の時、Cr の増加は脱りん率を高くなる。すなわち、1.1%C-Fe (Heat 4) の脱りん率は 27% で、1.2%C-18%Cr-Fe (Heat 15) では 87% になる。同様に 3%C-18%Cr-Fe (Heat 16) では脱りん率は 15% に過ぎないが 3%C-64%Cr-Fe (Heat 18) では 89% に達する。以上のように C と Cr の相互の作用が、脱りん率に強い影響を与えていていると考えられる*。

Cr は溶鉄中の炭素の活量を減少させることができて、高 Cr-Fe 合金の高炭素濃度と低 Cr-Fe 合金の低炭素濃度とは、活量の観点からは等価になる。この事と先に述べた脱りん率における Cr の影響との類似性から考えて、脱りん率は炭素活量の関数として評価するのが合理的なように思える。炭素の活量の値は、次のような関係式で与えられている⁹⁾。

$$a_C = f_C [\%C]$$

$$\log f_C = 0.22[\%C] - 0.036[\%Cr] - 0.0136[\%C]^2 + 0.0048[\%Cr][\%C] - 2.4 \times 10^{-5}[\%Cr]^2 \quad \dots \quad (1)$$

ここで、 a_C は炭素の活量、 f_C は活量係数、 $[\%C]$ は鉄合金の炭素濃度、 $[\%Cr]$ は Cr 濃度である。式(1)は、Cr 濃度が約 30% 以下の範囲で成立する。しかしながら、活量の計算の際には 64%Cr-Fe 合金にも適用できると仮定した。

Fig. 2 は、脱りん率の測定値と活量の計算値とを対数目盛でプロットしたものである。実験点は、 $a_C=0.6$ の点で折れ点をもつ一本の直線で概略表示できることがわ

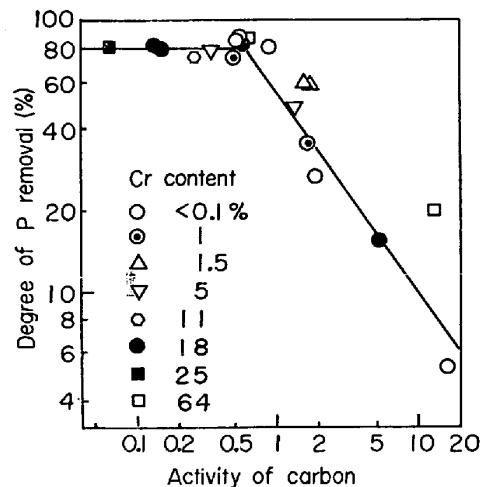


Fig. 2. Plot of the degree of phosphorus removal against the activity of carbon dissolved in liquid alloy.

* C 濃度が一定の時、Cr の増加とともに脱 P 率は高くなる。この点から P と Cr の相互作用も考慮すべきであろう。ただし、P の活量係数によれば Cr の効果については定説がない²⁾。HADREY ら⁹⁾の結果によると、Cr の増加とともに活量係数は減少する (<約 30%Cr)。これは本実験結果と相反する傾向である。

かる。すなわち、 $a_c < 0.6$ の範囲では脱りん率は一定値であり、 $a_c > 0.6$ の範囲では炭素の活量の増加とともに脱りん率は減少する。近似的な実験式としては次のようなになる。

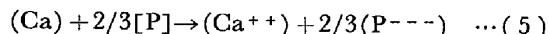
$$\eta_p = 80, \quad a_c < 0.6 \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

$$\eta_p = 53a_C^{-0.73}, \quad a_C > 0.6 \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

ここで、 η_p は脱りん率（単位%）である。このように η_p は近似的に a_c のみの関数で表わせる。Cr 濃度の影響は、 f_c を通じて間接的に寄与している。

4. 考察

先に述べたように脱りん反応は、溶融フラックス中の金属 Ca と密接な関係があると考えられる。金属 Ca は CaC_2 の分解反応で生成する。反応式で書くと次のようになる*。



ここで、() は溶媒が CaF_2 融体であることを、[] は溶融合金であることを示す。正確には (Ca) , (CaC_2) はイオンの形 (Ca^+ , C_2^{-2} など) で示すべきであろう²⁾³⁾¹⁰⁾、以下では重要でないので略号を使用する。 CaC_2 の分解反応速度は、鋼塊の炭素增加量から求めることができる。

ここで ϕ は CaC_2 分解反応速度 (g/min), m は再溶解速度, $A[\%C]$ は再溶解前後での炭素濃度変化である。Fig. 3 は、 ϕ と a_c との関係が示してある。 a_c が約 0.5 より小さい範囲では、 ϕ の値はほぼ一定とみなせる(約 1.2 g/min)。 a_c が 0.5 より大きい場合は、 a_c の増加とともに ϕ の値は減少する。このように、 ϕ の a_c による変化傾向は、脱りん率の変化と類似している。

この類似性は、定性的には次のように説明することができるであろう。鋼塊の後半部分では、鋼塊中のC、P

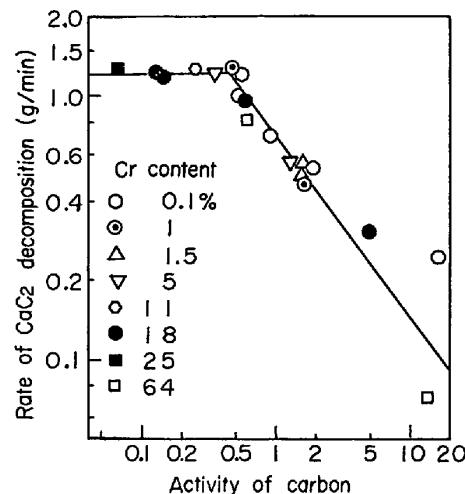


Fig. 3. Relation between the rate of CaC_2 decomposition and the carbon activity.

の濃度は一定であつた。これから類推すると、粗い近似として溶融フラックス・プール中の Ca , CaC_2 , P^{--} の濃度、プール重量も定常値になつてゐるであろうと仮定する。この仮定より、連続操作の物質収支を考えると次の関係が成立する。

$$w (\% \text{Ca}) = (40/64) \times 10^2 \times \phi \dots \dots \dots (7)$$

ここで、 $(\%Ca)$, $(\%P- -)$ はフラックス・プール中の金属 Ca, P- - の濃度, $\Delta[\%P]$ は再溶解前後の合金の濃度の変化, w は鋼塊側面に流れ込むフラックスの量 (g/min) である。ただし、式(7)では Ca の蒸発損失、反応による消失は考慮していない。MSR²⁾と同様に、P のスラグ/メタル分配比、 $(\%P- -)/[\%P]$ が Ca 濃度の関数、 F とすると式(8)は次のようになる。

したがつて、脱りん率は Ca 濃度によつてきまる。式(7)より Ca 濃度は、 CaG_2 の分解速度、 ϕ でできる。

a_C が 0.5~0.6 より小さい場合に、分解速度がかなり速いと考えると、供給した CaC_2 の全量が金属 Ca に変化する。すなわち、本実験のように供給速度が一定ならば、みかけ上分解速度、 ϕ 、は一定になる。事実、鋼塊後半部の CaC_2 供給速度（約 1g/min）と加炭から求めた分解速度、 ϕ 、(1.2 g/min)の値はほぼ一致している。したがつて、各実験 ($a_C < 0.5~0.6$) のフラックス・プール中の Ca 濃度はいずれも同一であり、ひいては脱りん率も同じになる。 a_C が 0.6 を超えると、逆方向の反応速度が無視できなくなる。このため、 CaC_2 分解の全反応速度、 ϕ は小さくなり、供給した CaC_2 の一部のみが分解する。したがつて、金属 Ca 濃度は小さくなり、それだけ脱りん率は低下する。以上のように、脱り

- * 再溶解実験の最終段階で、溶融フラックスの一部を採取して、フラックス中の金属 Ca の化学分析をいくつかの実験について実施した。試料採用法および分析法は、前報²⁾と同一である。ただし、再溶解したフラックスは、空気中で“ふけ”やすく、粉化する。このために分析試料は酸化されている可能性があり、定量分析用の試料としては満足できるものではない。参考のために分析結果を記すと、金属 Ca 濃度は Heat 2, 4, 6, 7, 11, 15 について、0.9, 0, 2.2, 0.3, 1.0, 0 %Ca であった。空気酸化を考慮すると、実際の値はこれより高いと考えられる。

このように融溶フランクス中に金属 Ca が存在していることより、反応式(1)に示す CaC_2 分解反応が最初に起き、引続き式(2)の脱 P 反応が起きると仮定した。 $3(\text{CaC}_2) + 2\text{P} = (\text{Ca}_3\text{P}_2) + 6\text{C}$ のような (CaC_2) が P と直接反応する機構を完全に否定することはできない。しかし、後に述べるように脱 P, N, S, O の反応量から期待される以上に CaC_2 分解量は大きく、かつその分解量で脱 P 率がきまる。したがつて、金属 Ca の存在が反応を安定に進行させる要因とみられる。本論文の範囲では、直接反応の寄与は存在しても小さいと「仮定」して議論を進めることにした。しかし、直接反応の程度は、より考慮の払われた実験より結論を下すべき今後の課題であろう。

ん率は CaC₂ の分解速度に支配され、分解速度は CaC₂ の供給速度と炭素の活量 (Fig. 3) で決定される。

CaC₂-CaF₂ フラックスが、Ca-CaF₂ 溶液と同様に還元状態で脱りん能力をもつことを実験的に確認することができた。その上、脱硫剤としても優れている。この結果は、諸精錬プロセスに新しい脱りん手段を与えることになろう。Ca-CaF₂ による精錬 (MSR) は、比較的費用の高いプロセスである。それは、金属 Ca が日本ではかなり高価なためである。これに比べて CaC₂ は、金属 Ca の価格の約 1/20 以下である。したがって、CaC₂ の原単位が多少高くなつても、CaC₂-CaF₂ による精錬法 (CAR) は MSR より経済的な方法といえる。しかしながら、CAR の場合は炭素のピック・アップを避けることはできない。このため、CaC₂-CaF₂ フラックスは MSR のように最終精錬段階での脱りん剤として使用することは、合理的でない。また、炭素飽和の合金に対しても CAR は適用できない。CaC₂ の分解反応が進行しないためである。したがって、CAR の主たる対象は、脱炭前の中炭素合金に限定される。

従来の酸化精錬法では、高 Cr-Fe 合金の脱りんは困難である¹¹⁾。一方、Cr 濃度の増加は CaC₂ 分解反応にとつて是有利な方向である。したがって、CAR は高 Cr 合金の脱りん法として将来性があると考えられる。たとえば次のような適用例が考えられる：(1) AOD における脱炭前のステンレス鋼の脱りん、(2) 低りん-3%FeCr の製造。AOD 炉では溶鋼表面を Ar 雰囲気に保つことができる。Ar 気泡でスラグを攪拌することができる。これらの点は、CAR にとって望ましい反応条件であり、将来ステンレス鋼の新脱りん手段を与える可能性を示す。実験室規模の試みではあるが、この可能性について片山ら¹²⁾によつて実験結果が発表されている。通常の電気炉で極低りん・ステンレス鋼や超合金を溶製する場合に高価な電解 Cr (<0.003%P) を原料とすることがある。一方、FeCr は、りん含有量は高いが (0.02~3%P)，価格は電解 Cr の数分の 1 である。したがつて、2 倍の価格になつたとしても FeCr の低りん化が実現できれば実用的な意義は大きいであろう。具体的には ESR 方式による MSR¹¹⁾、または CAR 法を適用するのが技術的に容易と考えられる。3% に炭素濃度を指定したのは、共晶点近辺の成分にして融点を低下させることと¹³⁾¹⁴⁾、適正な炭素活量の範囲に設定したためである。

5. 結論

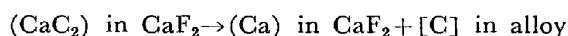
CaC₂-CaF₂ フラックスを使用して不活性雰囲気中で Fe-Cr-C 合金の ESR 実験を行ない、次のような結果

を得た。

(1) CaC₂-CaF₂ フラックスは、O, S と同時に N, P を除去する能力があり、Ca-CaF₂ フラックスの場合と同じ精錬効果を示す。ただし、合金中の炭素は増加する。

脱りん率は、炭素濃度が低いほど、Cr 濃度が高いほど高くなる。

(2) これらの結果から、CaC₂-CaF₂ による脱りん反応は、下記の CaC₂ 分解反応によつて生じた金属 Ca の作用によるものと考えられる。



(3) 脱りん率は、CaC₂ 分解反応速度できめられる。分解速度は、CaC₂ 供給速度と合金中の炭素の活量の関数で決定される。

(4) CaC₂ は金属 Ca よりはるかに安価なために、CaC₂-CaF₂ フラックスは Ca-CaF₂ フラックスに代る経済的脱りん剤になりうる。ただし、炭素ピック・アップは避けることができないので、CaC₂-CaF₂ フラックスの適用は、脱炭前の中炭素濃度の溶鋼や溶融合金の脱りんに限定される。

文 献

- 1) Y. NAKAMURA, N. TOKUMITSU, K. HARASHIMA and K. SEGAWA: Trans. ISIJ, 16 (1976), p. 623
- 2) 徳光直樹, 原島和海, 中村 泰: 鉄と鋼, 投稿中
- 3) A. MITCHELL: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 2507
- 4) C. AKSARANAN, V. DOSAJ, D. R. MORRIS and S. H. WHITE: Can. J. Chem., 49 (1971), p. 2014
- 5) J. F. MAILLOT and D. R. MORRIS: Can. J. Chem., 50 (1972), p. 839
- 6) S. H. WHITE and D. R. MORRIS: Phy. Chem Process Metal; the Richardson Conf., J.H.E. Jeffes and R. J. Tait 編, p. 195, (Inst. Min. and Metal., London, 1974)
- 7) J. F. ELLIOTT and M. MAULVAULT: Proc. 4th Intern. Symp. on ESR (1973), ISIJ (Tokyo) p. 69
- 8) Y. NAKAMURA, N. TOKUMITSU and K. HARASHIMA: Trans. ISIJ, 14 (1974), p. 170
- 9) H. G. HADRYS, M. G. FROHBERG and J. F. ELLIOTT: Met. Trans., 1 (1970), p. 1867
- 10) M. A. BREDIG: Molten Salt Chem., M. Blanck 編, p. 367, (Interscience Publishers, 1964)
- 11) 中村 泰: 日本金属学会会報, 15(1976), p. 387
- 12) 片山裕之, 稲富 実, 梶岡博幸, 河野拓夫: 日本鉄鋼協会, 第 93 回講演大会 (1977, April), 鉄と鋼, 63 (1977), S 103
- 13) W. TOFAUTE, C. KÜTTNER and A. BÜTTINGHAUS: Arch. Eisenhüttenw., 9 (1936), p. 607
- 14) N. R. GRIFFING, W. D. FOEGENG, and G. W. HEALY: Trans. Met. Soc. AIME, 224(1962), p. 148