

論 文

UDC 669.046.558.22 : 546.72-31 : 669.046.582.3 : 541.127

Ca-CaF₂ フラックスによるフェロクロムの脱りん*

中村 泰**・井藤三千寿**・原島 和海***

Dephosphorization of Ferrochrome with Ca-CaF₂ Flux

Yasushi NAKAMURA, Michihisa ITO, and Kazu-umi HARASHIMA

Synopsis:

The purpose of the present experiment was to give a new method for the production of low phosphorus ferrochrome base alloys to be added for making stainless steels with an extremely low phosphorus level. Ferrochrome base alloys containing Ni (10, 20, 25, and 30%) and C (0.03, 1, 1.5, 3, and 6%) were remelted in an ESR furnace of a small scale under an inert atmosphere. Ca-CaF₂ flux was used as an electro-flux.

The experimental results are summarized as follows.

- (1) Chemical analyses of remelted alloys showed that S, O, and P were simultaneously removed.
- (2) Carbon was found to be transferred from carbon-ferrochrome to the flux according to the reaction $(\text{Ca}) + 2\text{C} = (\text{CaC}_2)$.
- (3) The remelting condition of alloys was determined by the melting point, Ca content of the flux, and the electric power.
- (4) The 1-3% C and 25-30% Ni alloys were smoothly remelted. The degree of phosphorus removal was high (>about 75%). The observed values of the distribution ratio of phosphorus between the molten flux and the liquid alloys were found to be close to those predicted from the relation obtained in our earlier work, $L_p = 4(\% \text{Ca})^2$.

As for the ferrochrome and stainless steel making processes, the present dephosphorizing method can be applied to the commercial production of low phosphorus ferrochrome with about 3% C or 25-30% Ni.

1. 結 言

りん含有量を極度に低下させると (>0.005% P), オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れや溶接き裂の感受性が著しく低減することは、よく知られていることである¹⁻⁵⁾。しかし、通常の製鋼法では、ステンレス鋼から P を除去することはできない。この問題に関して二通りの解決方向が考えられる: (1) ステンレス鋼の新脱りん法の開発, (2) 低りんの Cr 源の使用。前者に対しては、著者らは Ca-CaF₂ や CaC₂-CaF₂ フラックスが、ステンレス溶鋼にも適用できる新脱 P 剤であることを示した⁶⁾⁷⁾。後者としては、電解金属 Cr (<0.003% P) に代表される。しかし、金属 Cr は Ni と同じくらい高価なため、あまり実用的でない。一方、フェロ・クロム (以下では Ferro-Cr と略記) は、金属 Cr よりはるかに安価であるが、P 含有量が高い (>0.02% P)。極低 P-ステンレス鋼の原料としては、Ferro Cr の P が 0.01% 以下であることが望ましい。

Ferro-Cr 中の P の大部分 (約 70%) は、還元剤であるコークスに由来する。したがって、低 P の炭材使用や製造法の変更が、低りん-Ferro Cr の製造に対して有効な手段となるであろう。しかし、極低 P-ステンレス鋼の需要量からみて、Ferro Cr の全生産量を低りん化する必要はない。必要に応じて Ferro Cr 製造工程のどこかで脱 P 過程を附加していく方が、望ましいであろう。Ferro-Cr の脱 P 法は、いくつか報告されている。低炭素 Ferro Cr 製造の中間生成物である溶融フェロ・シリコン・クロムは、CaO の添加⁸⁾、真空処理⁹⁾、CaC₂-CaF₂ 粉末混合物の吹込み⁹⁾などの方法で脱 P できる。低温処理法 (1000~1300°C) としては、Ferro Cr の粉末を Ca や Mg の蒸気で処理する方法がある¹⁰⁾。著者らも、中炭素の溶融 Ferro-Cr を CaC₂-CaF₂ 融体で処理すると、脱 P できることをすでに報告したが⁷⁾、この研究の前に Ca-CaF₂ 融体による Ferro-Cr の脱りん法を研究していた。本技術報告は、0.01% 以下の低りんの Cr 原料を得ることを目的として、Ca-CaF₂ 融体を

* 昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 5 月 31 日受付 (Received May 31, 1977)

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

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

使用した ESR 方式で Ferro-Cr およびこれに Ni や C を添加した合金を再溶解した実験の結果をまとめたものである。

Ni や C を添加した理由は、以下の通りである。すでに報告したように Ca-CaF₂ 融体による精錬法（以下では MSR と略記）では、脱 P 率を高くするためには CaF₂ 融体中の Ca 濃度を高くしていく必要がある⁶⁾¹¹⁾。しかし、必然的に電気抵抗が低下して、大電力操業を余儀なくされる¹¹⁾。したがって、ESR 炉の電源容量に余裕がない場合には、安定した溶解ができないことがありうる。特に低炭素 Ferro-Cr のように融点の高い合金については、高 Ca 濃度での溶解は難しくなる。このような実用上の問題点を考慮して、オーステナイト系ステンレス鋼の原料として支障が生じない範囲で、低炭素 Ferro-Cr に Ni や C を添加して融点の低下を計ることにした。

2. 実験

使用した溶解炉および電源（50kVA）は、すでに報告した実験室規模の ESR 炉である⁶⁾¹¹⁾。鑄型は、内径 55 mm の水冷銅鑄型である。フラックスは、粒状の金属 Ca と粉状の CaF₂ の混合物である。いずれの純度も前報¹¹⁾のものと同一である。再溶解する電極の作製は、次の通りである。市販の低炭素 Ferro-Cr (0.02~0.03% C)

を、Ar 雰囲気、1 気圧で 3 kg VIM 炉で溶解する。目的に応じて Ni または C を添加する。添加量は、C については 1, 1.5, 3, 6%, Ni については 10, 20, 25, 30% である。溶融合金は、直径が約 30 mm の円筒状の鑄型に注入し、凝固させる。できた鋼塊の長さは、約 300 mm である。湯びけ部分を切断し、成分の近い鋼塊 2 本を一組にして、TIG 溶接で一本の電極とする（長さ 5~600 mm）。表面は鑄込みままの状態で使用する。若干酸化物が附着しているが、手入れはしなかつた。なお、比較のために 18-8 ステンレス鋼 (SUS 304 鋼) の電極（径 30 mm）を市販の丸棒から切出して、MSR 実験を行なった。

再溶解方法は、前報¹¹⁾と本質的には変わらない。フラックス使用量は、初装入した分と、再溶解中に連続供給した分とがある。ESR 炉の雰囲気は、Ar ガス 1 気圧で、流量は 5 l/min である。ただし、Heat H の実験では、Ar ガスのほかに流量 0.1 l/min の N₂ ガスを混合して流している。再溶解速度は一定としたが、各実験ごとに異なる値になっている（40~140 g/min）。実験条件の詳細は Table 1 に示してある。鑄塊長さが 150~200 mm になった時点で、電源を切り、ただちにスラグを少量採取する。採取したスラグは Ar 中に保存し、後に Ca, P, N の化学分析試料とする。得られた鑄塊は、長さ方

Table 1. Experimental conditions.

Heat No.	Flux						Electric power (KVA)	Melting rate (g/min)	Ingot height (mm)
	Initial charge		Continuous feed						
	Ca (g)	CaF ₂	Ca (g/min)	(g)	CaF ₂ (g/min)	(g)			
A (LC-FCr)	7.2	193	0.90 0.60	14.9	24.00 5.60	240	50	77	175
B (LC-FCr)	7.2	193	0.90 0.41	10.3	24.00 5.10	205	50	143	155
C (LC-FCr)	7.2	193	1.00 0.45	16.0	24.0 7.65	316	48	84	175
D (LC-FCr)	7.2	193	1.00 0.45	18.4	24.0 5.0	238	45	121	152
E (10% Ni)	10.0	190	0.19	4.7	3.6	89	43	42	195
F (20% Ni)	8.0	192	1.35	10.3	20.0	152	30	85	200
G (25% Ni)	8.0	192	1.57 0.43	16.5	20.0 4.7	203	35	107	161
H (25% Ni)	8.0	192	1.57 0.43	13.9	20.0 4.7	186	32	98	152
I (30% Ni)	8.0	192	2.0 1.0	27.6	20.0 5.0	209	30	109	167
J (1% C)	8.0	202	1.57 0.43	16.8	20.0 4.7	206	45	54	128
K (1.5% C)	8.0	202	1.35 0.30	11.1	20.0 4.7	169	43	43	137
L (3% C)	8.0	192	1.57 0.43	19.5	20.0 4.7	236	30	92	170
M (6% C)	8.0	192	1.57 0.43	14.6	20.0 4.7	183	37	64	149
N (SUS 304)	8.0	192	1.57 0.43	21.0	20.0 4.7	252	30	101	210

向に直角にいくつかの位置で分割する。切断面の中心を穿孔し、切粉を合金の化学分析試料とする。合金の分析結果は、Table 2, 3, 4 に、スラグの分析結果はTable 5 にまとめている。

3. 結 果

3.1 溶解状況

(1) 低炭素 Ferro-Cr (Heat A~D)

スラグ中の Ca 濃度が約 4%以上になると、低炭 Ferro Cr は本実験装置の能力では、実質上再溶解不可能であった。約 4%以下の Ca 濃度の場合でも (Heat A~D), 電源の最高容量に近い 45~50 kVA で操作を行なったが、溶解は非常に不安定であった。しばしば、電極先端がスラグ・プールから離れ、電流はアーク状態になった。そのたびに電源を切り、電極位置を再調整せざるを得なかった。アーク発生時点に対応する鑄塊位置に不規則で深い溝がつき、鑄塊の外観は、あたかも溶融金属の塊りがいくつも積み重ねたような状況であった。

(2) Ni 添加 Ferro-Cr (Heat E~I)

10% Ni 添加合金は、溶解特性、鑄肌の状況ともに低

炭 Ferro-Cr と同程度に不良であった。20% Ni 合金では、溶解特性ははるかに改善されたが、なお時々軽いアーク発生がみられた。鑄塊表面は、浅い溝が多数みられた。25~30% Ni 合金になると、30~35 kVA と低い電力でも溶解は順調に進行し、鑄肌の滑らかさも通常の ESR 鋼塊と同程度、ないしは若干劣る程度であった。

(3) 炭素添加 Ferro-Cr (Heat J-M)

1.5%-, 3% C-合金の溶解特性、鑄肌状況は、ともに 25~30% Ni 合金と同程度に良好であった。1%-, 6% C-合金は、アーク発生のほとんどない良好な溶解状況であった。しかし、鑄肌の状況に関しては、20% Ni と同程度、ないしは若干良好な程度であった。

(4) SUS 304 鋼 (Heat N)

溶解は比較的順調であった。鑄肌は、20% Ni 合金より良好であったが、25% Ni 合金よりは劣っていた。

3.2 元素の挙動

(1) P

Table 2, 3, 4 からわかるように、P は MSR 処理によつて Cr 基合金から除去される。低炭-Ferro-Cr と 10% Ni 合金の脱りん率は、50%以下である。鑄塊の P

Table 2. Composition of low carbon ferrochrome after and before MSR.

	Length from ingot bottom (mm)	Composition (%)							
		Cr	C	Ni	P	S	O	N	Ca
A (LC-FCr)	(e-1)	(59.53)	(0.123)		(0.023)	(< 0.003)	(0.048)	(0.0432)	(0.0039)
	20		0.130		0.012		0.0018	0.0454	0.0045
	50	57.78	0.133		0.018	< 0.003	0.0011	0.0432	0.0032
	80		0.132		0.014		0.0011	0.0432	0.0034
	(e-2)	(60.86)	(0.007)		(0.019)	(< 0.004)	(0.047)	(0.0442)	(0.0052)
	110	61.46	0.012		0.011	< 0.003	0.0009	0.0403	0.0034
	140		0.014		0.013		0.0015	0.0410	0.0034
B (LC-FCr)	(e-1)	(59.87)	(0.046)		(0.026)	(< 0.004)	(0.025)	(0.0479)	(0.0027)
	20		0.050		0.013		0.0010	0.0390	0.0038
	50	57.79	0.047		0.017	< 0.003	0.0009	0.0414	0.0022
	80		0.037		0.014		0.0028	0.23	0.0029
	(e-2)	(60.75)	(0.042)		(0.014)	(< 0.003)	(0.088)	(0.271)	(0.0039)
	110	60.67	0.039		0.012	< 0.003	0.0023	0.26	0.0048
	140		0.045		0.009		0.0025	0.27	0.0034
C (LC-FCr)	(e-1)		(0.034)		(0.022)		(0.0109)	(0.0499)	
	20	58.02	0.035		0.017	< 0.003	0.0011	0.0585	0.0040
	50	60.88	0.035		0.015	< 0.003	0.0014	0.0629	0.0042
	(e-2)		(0.023)		(0.025)		(0.0117)	(0.0669)	
	80	60.75	0.039		0.014	< 0.003	0.0025	0.0629	0.0040
	110	61.36	0.044		0.015	< 0.003	0.0009	0.0705	0.0042
	140	60.86	0.052		0.018	< 0.003	0.0006	0.0707	0.0040
	170	61.22	0.12		0.018	< 0.003	0.0016	0.0697	0.0043
D (LC-FCr)	(e-1)		(0.021)		(0.023)		(0.0279)	(0.0545)	
	25	60.91	0.028		0.019	< 0.003	0.0025	0.0575	0.0051
	55	61.18	0.021		0.013	< 0.003	0.0024	0.0565	0.0066
	(e-2)		(0.041)		(0.026)		(0.0067)	(0.0430)	
	85	59.43	0.035		0.016	< 0.003	0.0009	0.0505	0.0040
	115	60.24	0.041		0.017	< 0.003	0.0007	0.0454	
	145	60.53	0.044		0.011	< 0.003	0.0006	0.0375	0.0087

レベルは、0.01% 以上で、目標とするレベルまでは低下していない。Ni が 20% 以上添加された合金は、供給したフラックス中の Ca 濃度が高いこともあつて、脱 P 率は 90% 以上になる。鑄塊の P レベルは、0.005% 以下で非常に低い。1~3% C 添加合金の P レベルは、スラグの Ca 濃度が低炭 Ferro-Cr や 10% Ni 合金の場合と同程度にもかかわらず、いづれも 0.01% 以下と低い値になる。注意すべきことは、6% C 合金になると脱 P 率は 30~50% 程度で、1~3% 合金の脱 P 率 70% 以上と比べて小さい値になる点である。

(2) N

同一鑄塊について比較すると、脱 N 率は脱りん率より常に小さい値になる。また、18Cr-8Ni 鋼 (Heat N) の

脱 N 率が 75% 以上になるのに対して、Cr 基合金ではスラグの Ca 濃度が特別に高い例 (Heat I) でも平均 50% 程度である。また、鋼塊の生長とともに鋼塊の窒素濃度は増加する傾向がみられる。一部の例では、鋼塊中の窒素濃度が電極の窒素濃度にかなり近く、時にはそれより高くなる例も見られる。Cr が 0~25% 範囲の鋼について N のスラグ/メタル間の分配比を測定した結果¹²⁾によると、分配比はスラグの Ca 濃度に依存するとともに鋼中の Cr 濃度の増加によつて減少する。すなわち、N の活量係数、 f_N^r 、に比例するとみられる。この結果から推定すると、Ferro-Cr の窒素分配比は 18Cr-8Ni 鋼に比べてかなり小さい値になる。したがつて、スラグ中の Ca 濃度が同一ならば、Ferro-Cr の脱窒率は 18Cr-

Table 3. Composition of Ni bearing ferrochrome after and before MSR.

Heat No.	Length from ingot bottom (mm)	Composition (%)							
		Cr	C	Ni	P	S	O	N	Ca
E (10% Ni)	(e-1)	(52.77)	(0.005)		(0.023)	(0.006)	(0.0123)	(0.0323)	
	15	49.68	0.012	9.66	0.006		0.0021	0.0231	0.0031
	45	52.59	0.006		0.008		0.0024	0.0305	0.0023
	75	52.18	0.012	10.71	0.034		0.0024	0.0320	0.0027
	105	52.89	0.003		0.021		0.0023	0.0325	0.0049
	(e-2)	(55.86)	(0.020)		(0.022)	(0.010)	(0.0206)	(0.0411)	
	135	55.93	0.026		0.009		0.0027	0.0270	0.0067
	165	55.77	0.026	10.96	0.013		0.0019	0.0449	0.0041
F (20% Ni)	(e-1)	(48.4)	(0.018)	(19.2)	(0.018)		(0.0140)	(0.036)	(< 0.001)
	20	47.7	0.062	18.2	0.002		0.0034	0.023	0.005
	50	49.3	0.042	18.4	0.003		0.0036	0.026	0.005
	80	49.5	0.032	18.3	0.002	0.002	0.0039	0.025	0.004
	(e-2)	(49.8)	(0.016)	(18.5)	(0.020)		(0.0294)	(0.037)	(< 0.001)
	110	48.8	0.018	19.0	0.003		0.0025	0.029	0.002
	140	49.3	0.025	19.3	0.005		0.0020	0.034	0.002
	170	49.9	0.014	19.1	0.005		0.0029	0.029	0.003
G (25% Ni)	(e-1)	(44.7)	(0.003)	(25.6)	(0.018)		(0.0123)	(0.028)	(< 0.001)
	20	44.8	0.018	25.1	0.001		0.0023	0.015	0.013
	50	45.4	0.015	25.4	0.001		0.0016	0.014	0.008
	80	45.1	0.004	25.3	0.002	0.002	0.0039	0.014	0.013
	(e-2)	(44.8)	(0.010)	(26.4)	(0.019)		(0.0272)	(0.035)	(< 0.001)
	110	44.6	0.005	26.1	0.001		0.0046	0.020	0.015
	140	44.4	0.002	27.1	0.002		0.0058	0.024	0.015
H (25% Ni)	(e-1)	(48.3)	(0.027)	(21.3)	(0.021)	(0.007)	(0.0364)	(0.036)	(< 0.001)
	20	46.8	0.029	20.3	0.004		0.0018	0.026	0.010
	50	47.8	0.026	21.0	0.005		0.0022	0.030	0.011
	80	48.1	0.018	21.3	0.003	0.002	0.0022	0.029	0.015
	(e-2)	(44.6)	(0.010)	(26.6)	(0.024)		(0.0120)	(0.032)	(< 0.001)
	110	45.5	0.010	25.6	0.003		0.0022	0.031	0.014
	140	45.3	0.011	25.9	0.003		0.0021	0.036	0.015
I (30% Ni)	(e-1)	(42.0)	(0.003)	(30.5)	(0.018)		(0.0410)	(0.019)	(< 0.001)
	20	41.1	0.014	29.3	0.002		0.0013	0.011	0.012
	50	42.1	0.017	30.4	0.001		0.0014	0.011	0.015
	80	42.4	0.015	30.3	0.001		0.0014	0.009	0.018
	110	42.1	0.006	30.1	< 0.001	0.003	0.0034	0.009	0.023
	(e-2)	(41.7)	(0.014)	(30.4)	(0.017)		(0.0101)	(0.023)	(< 0.001)
	140	43.6	0.004	29.7	0.0007		0.0061	0.007	0.025

8Ni 鋼のそれより低下する。鋼中の N は、移行して次第にスラグに蓄積されていく。スラグの N は逆に鋼からの脱窒反応を抑制する作用をする。N の分配比が小さいために、この抑制作用はスラグ中に少量の N が存在すれば顕著になる。したがって、スラグは比較的早い時期に脱窒能力を失う。さらに、スラグ中の Ca 濃度が減少した時（供給不安定や蒸発損失による）、スラグ側からメタル側へ N が供給されやすい状態に早く近づく結果となる。これが P に比べて N の挙動が不安定な理由である。

(3) S, O

Table 2, 3, 4 より S, O ともに除去されることがわかる。O は約 0.005% 以下となる。3%C, 6%C-Ferro-Cr の場合を除いて、S は 0.003% 以下となる。

(4) C, Ca

Heat J, L, M の結果をみると、MSR 過程で C はあきらかに減少する傾向にある。Heat K についても溶解初期には、C は減少している。この脱炭効果については次章で議論する。鋳塊の Ca 含有量は、MSR 処理によつて増加する。特に Ni 添含量が高い合金ほど顕著になる。25~30% Ni-Ferro-Cr の Ca 量は、100~250 ppm で、MSR 処理した 20Cr-20Ni ステンレス鋼¹³⁾の 150~200ppm と同程度である。

3.3 P 分配比

熔融状態における P のスラグ/メタル分配比を次のようにして求めた。鋳塊頭部にもつとも近い位置から採取した試料の P 分析値を、再溶解実験の最終段階に形成していた溶鋼プール中の P 濃度とする。最終段階のスラグ・プール中の P 濃度は、採取したスラグの化学分析から

Table 4. Compositions of ferrochrome with 11-6% C content and 18-8 stainless steel after and before MSR.

Heat No.	Length from ingot bottom (mm)	Composition (%)							
		Cr	C	Ni	P	S	O	N	Ca
J (1% C)	(e-1)	(61.39)	(1.09)		(0.030)	(0.016)	(0.0450)	(0.0410)	
	10	55.59	0.84		0.005		0.0034	0.0402	0.0024
	30	61.98	0.93		0.008		0.0039	0.0408	0.0028
	60	61.78	0.93		0.007	< 0.003	0.0046	0.0388	0.0029
	(e-2)	(61.74)	(1.32)		(0.029)	(0.0014)	(0.0285)	(0.0465)	
	90	62.63	1.03		0.007		0.0026	0.0439	0.0030
	120	62.82	1.00		0.006		0.0020	0.0413	0.0027
K (1.5 % C)	(e-1)	(61.09)	(1.55)		(0.029)	(0.016)	(0.0314)	(0.0569)	
	7	59.82	1.14		0.007		0.0034	0.0549	0.014
	37	62.04	1.19		0.009		0.0042	0.0500	0.0025
	67	62.88	1.21		0.009	< 0.003	0.0048	0.0574	0.0026
	(e-2)	(61.60)	(0.957)		(0.030)	(0.018)	(0.0271)	(0.0627)	
	79	62.97	1.40		0.006		0.0037	0.0556	0.0025
	127	62.27	1.48		0.009		0.0032	0.0581	0.0026
L (3% C)	(e-1)	(63.08)	(3.02)		(0.024)	(0.021)	(0.0088)	(0.0612)	
	10	52.88	2.30		0.004	0.016	0.0024	0.0250	0.60
	40	56.22	2.87		0.007		0.0034	0.0438	0.023
	70	62.52	2.96		0.005		0.0039	0.0449	0.0021
	(e-2)	(63.75)	(3.12)		(0.024)	(0.022)	(0.0115)	(0.0829)	(0.0018)
	100	62.72	2.94		0.006		0.0038	0.0379	0.0044
	130	63.76	3.11		0.005		0.0042	0.0443	0.0033
	160	64.21	3.00		0.004		0.0031	0.0509	0.0038
M (6% C)	(e-1)	(63.80)	(5.92)		(0.035)	(0.041)		(0.067)	(0.003)
	35	63.65	5.21		0.016	0.004		0.032	0.003
	(e-2)	(64.94)	(6.16)		(0.035)	(0.044)		(0.033)	(0.003)
	65	64.10	5.92		0.028	0.029		0.044	0.004
	95	65.20	5.90		0.022	0.014		0.025	0.004
	125	66.05	5.92		0.026	0.013		0.023	0.042
N (18-8)	(e)				(0.028)	(0.0074)		(0.0213)	
	30				0.0023	0.0063		0.0043	
	60				0.0020	0.0042		0.0039	
	90				0.0021	0.0027		0.0042	
	120				0.0026	0.0019		0.0048	
	150				0.0024	0.0019		0.0056	
	180				0.0026	0.0029		0.0045	
	210				0.0043	0.0038		0.0063	

Table 5. Composition of slag and estimated liquidus temperatures of alloys.

Heat No.		A	B	C	D	E	F	G
Slag composition (%) (obs.)	P	0.09	0.07	0.046	0.051	0.18	0.156	0.150
	N	-	-	0.13	0.058	0.06	0.058	0.18
	Ca	3.7	2.6	1.8	2.1	4.1	4.3	4.1
Estimated liquidus temp. (°C)		> 1,580				1,495	1,460	1,415
Heat No.		H	I	J	K	L	M	N
Slag composition (%) (obs.)	P	0.14	0.122	0.13	0.15	0.19	-	0.29
	N	0.35	0.12	0.28	0.19	0.44	-	0.48
	Ca	2.9	9.1	2.5	2.4	4.6	-	4.5
Estimated liquidus temp. (°C)		1,415	1,380	1,560	1,530	1,400	1,500	1,450

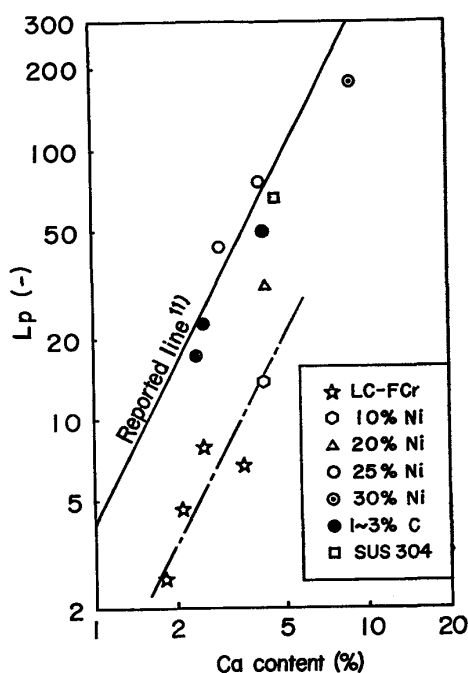


Fig. 1. Plot of the distribution ratio of phosphorus and the Ca content of the molten flux.

求める。両方の化学分析値の比をとり、りん分配比の測定値とする。りん分配比とスラグ中の Ca 濃度(分析値)との関係が、Fig. 1 に示してある。概略の傾向として、Ca 濃度の増加とともに分配比は高くなる。図中の実線は、70 mm 径鋳型を使用して、18Cr-8Ni-Fe 合金について求めた P 分配比と Ca 濃度との関係¹¹⁾を示す。本実験で求めた分配比は、二点を除き実線から期待される値より低い。さらに本実験のデータを分類すると、溶解が順調だった実験の分配比は、実線の近くに分布し、不良だった実験のそれは比較の実線より離れて分布している。このようにみかけ上、P 分配比は溶解の難易とも関連しているとみられる。

4. 検 討

4.1 溶解特性と合金の融点

Table 5 に再溶解した合金(鋳塊)の液相線温度の概略値が示してある。これらの値は、次のようにして推定した。低炭-Ferro Cr と炭素添加合金は、Fe-Cr 2 元系状態図¹⁴⁾と Fe-Cr-C 3 元系状態図¹⁵⁾¹⁶⁾より Cr/Fe=60/40 と仮定して決定した。Ni 添加合金と SUS 304 鋼は、Fe-Cr-Ni 三元系状態図¹⁴⁾より読み取った。ただし 10% Ni については、等温線を外挿して推定した。3.1 節でのべた結果から、本実験で使用した ESR 炉で溶解可能な成分範囲(必ずしも良好ではないが)は、Ni 添加量にして約 20% 以上、炭素については約 1% 以上である。これを液相線温度で区分すると、Ni 添加の場合は、約 1450°C 以下となり、炭素添加の場合は、約 1560°C 以下となる。

添加元素によつて融点の上限に差異が生じたが、これは主としてスラグの電気抵抗と溶解速度の差によるものと考えられる*。Ca-CaF₂ 融体の電気抵抗は、Ca 濃度の増加とともに急激に減少する¹¹⁾。Heat F(20%Ni) と Heat J(1%C) と比較すると、スラグの Ca 濃度は、Heat F では 4.3%、Heat I では 2.5% である。スラグの電気抵抗にして約 8 倍の差になる。溶解速度については、Heat F では 85 g/min であるのに対して、Heat J では 45 g/min である。しかも、供給した電力は Heat J の方が大きい。)このように溶解条件が異なるために、1%C 添加合金が高融点にもかかわらず溶解できた理由である。

* 定常状態でスラグ・プール内の熱収支を考えると、近似的に次の関係が成立する。

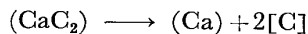
$$(\text{電気エネルギー}) = RI^2 = m\Delta H_m + \lambda T_s = (\text{熱の消費})$$

ここで、 R は電気抵抗、 I は電流、 m は溶解速度、 ΔH_m は合金の溶解熱、 T_s はスラグ・プール外周の温度、 λ は鋳型、溶融合金プールなどへの熱伝導係数である。これより R が小さく、 m が大きいと、 T_s は小さくなる。 T_s が合金の融点以下になると、合金の溶解は電極先端の局所的な発熱で可能としても、メタル・プールのメニスカス附近は低温となり、鋳塊の肌は健全にならない。

次に溶解・鋳肌ともに良好な場合を考える。Heat G (25%Ni) に近い溶解条件 (4%Ca 以上, 100g/min 附近) で炭素添加合金を溶解することにする。それには液相線温度を 1415°C 附近 (炭素添量にして約 2%) にする必要があろう。Heat L は、まさにこの条件を満足している。このように、溶解条件に適合した Cr 基合金の成分は、液相線温度を指標として推定することができる。しかし、具体的な数値は、当然のことではあるが、本実験装置についてのみ適用できるもので、電源容量、鋳型サイズ、スラグ・プール高さなどが変更されれば、融点の限界も変化すると考えられる。たとえば、SUS 340 鋼 (Heat N) は、電力 30 kVA, 溶解速度 100 g/min, 4.5%Ca 濃度の条件で溶解したが、必ずしも完全な鋳肌ではなかつた。類似の Ca 濃度, 70 mm 内径鋳型, 溶解速度 160 g/min の条件で行なつた前報¹¹⁾の SUS 304 合金の鋳肌は、25kVA と低電力にもかかわらず本実験の Heat N の場合より健全であつた。

4.2 Ca の脱炭効果

3.2 節で MSR 過程で炭素が減少することを示した。著者らは、 CaC_2 - CaF_2 融体を使用して溶融 Fe-Cr-C 合金から P が除去できることを報告した⁷⁾。それは CaC_2 が溶融合金と接触すると、以下に示す分解反応が進行し、 CaF_2 融体中に金属 Ca が生成するためである。



ここで、(), [] は CaF_2 融体および溶鋼が、溶媒であることを示す。この事実から類推して Ca-CaF_2 融体が、炭素を含む溶融合金と接触する場合は、逆に CaC_2 (より正確には C_2^{--} イオン) が生成する反応が進行するであろう。この CaC_2 生成反応は、スラグの Ca 濃度が高いほど、また合金の炭素濃度が高いほど顕著になるはずである。ただし、 CaC_2 生成反応の標準自由エネルギー変化は小さいゆえ (-15 kcal/mol), 炭素のスラグ/メタル分配比はあまり大きな値にならないと考えられる。

Ca の脱炭効果は、既報の MSR 研究⁶⁾¹¹⁾が低炭合金鋼に限定されていたために、明らかにされていなかった。本実験では、幸い 1~6% C 合金を問題にしたために脱炭反応が実験的に観測可能な範囲になつたと考えられる。実験結果によると、脱炭量は溶解初期に顕著で、再溶解が進むにつれて減少する傾向にある。また、Heat K のように電極の炭素濃度が再溶解の途中で低下すると、鋳塊の炭素は増加する。これらの現象は、再溶解が進むにつれ増加した CaC_2 が、脱炭を抑制したり、逆に分解して加炭する作用をするためである。いずれも分配比が小さいことに帰因する。6% C 金合 (Heat M) は炭

素飽和に近い成分である。したがって、金属 Ca の大部分は、再溶解過程で CaC_2 に変化するであろう。すなわち、脱 P 反応に有効な金属 Ca 濃度は、かなり低い値になつたとみられる (分析はしていないが)。これが他の炭素添加合金に比べて、Heat M の脱 P 率が小さい理由であろう。

4.3 りん分配比の検討

先にのべたごとく、りん分配比の実験点は 2 種類に分けられる: (1) 溶解不良 (低炭素 Ferro-Cr, 10%Ni 合金), (2) 溶解良好 (1~3% C-合金, 20~30%Ni 合金, SUS 304 鋼)。ただし、20%Ni は、溶解可能であるが、良好とはいえない。Fig. 1 に示した実線は、次のように表わされる¹¹⁾。

$$L_p = (\%P)/[\%P] = 4(\%Ca)^2 \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 L_p はりん分配比、($\%P$) はスラグの P 濃度、 $[\%P]$ は溶融合金の P 濃度、($\%Ca$) はスラグの Ca 濃度である。溶解が良好な実験の L_p の値は、実験誤差の幅を考慮すれば、近似的に (2) 式で表示してよいであろう。しかも、成分による差は、小さいとみられる。

一方、溶解不良の実験の L_p の値については、($\%Ca$) の自乗に比例すると仮定して、Fig. 1 の一点鎖線のように表わすことができるであろう。同一 Ca 濃度に対して、 L_p の値は溶解良好な場合の約 1/4 になる。なお、20%Ni 合金の L_p の値は、Fig. 1 に示した実線と一定鎖線の中間の値になる。このように溶解状態によって L_p の値が異なる理由は、次のような原因によると考えられる。安定に溶解した場合、前報¹¹⁾によると MSR の脱りん反応の約 70% 以上は、電極先端で完結する。溶解が不安定な場合は、電極先端の一部が僅かに溶融フラックス中に侵漬しているとみられる (したがって、電極位置の微小な変動でアークが発生しやすくなる)。このために反応界面積が減少し、反応効率が低下する。その上、電流の集中度が高いため、電極とフラックスとの接触部分は、過度に加熱される。金属 Ca の脱 P 能力は高温になるほど低下する¹¹⁾。これらの原因が重複して溶解不良の実験の L_p 値が、良好な場合に比べて小さくなつたものと思われる。

溶解が良好な場合の L_p が、式 (2) の値に概略接近していることは先にのべた。しかし、この結果が一般的な事実であるかどうかは不明である。前報¹¹⁾で L_p の値におよぼす Cr の影響を検討した。それによると、HADRYs ら¹⁷⁾が報告した P の活量係数におよぼす Cr の影響 (< 30%Cr) に関する研究結果を適用すると、実験結果がよく説明できることを示した。HADRYs らの結果がより高濃度域にも拡張できると仮定すると、本実験の L_p の値

は式(2) (18%Crの結果) から期待される値よりもさらに大きな値になるはずである。本実験の SUS 304 鋼の L_p が式(2)の値に近いことから、反応温度が前報のそれと著しく異なるとは考え難い。したがって、なんらかの反応効率の低下によつて、偶然一致したとも考えられる。P の活量係数におよぼす Cr, Ni, C の研究が進展した時点で、あらためて検討すべき課題である。

4.4 低 P-Cr 原料の利用

以上の結果を総合すると、低 P-ステンレス鋼製造に欠くことができない低りん-Cr 原料は、Ferro-Cr を主成分とする合金を MSR 処理することによつて実現することがわかった。実際に低りん-Ferro-Cr を製造するには、高生産性(溶解速度大)、P の高分配比(Ca の増加)、低原料費(Ca の低減)、低電力操業、電源容量の制約などを考慮する必要がある。これらの要求を満足するには、実験結果は低融点の Cr 基合金を再溶解することが適切な手段であることを示している。具体的には、3%前後の炭素 Ferro-Cr、25~30%Ni-低炭素 Ferro-Cr が有力である*。

3%C-Ferro-Cr の成分は、概略共晶点に相当する¹⁶⁾。したがって、融点の観点からは理想的である。しかも、中炭素 Ferro-Cr (JIS 規格: 4%C, <0.04%P) は、工業規模で生産されているし、ステンレス鋼製造工程においては脱炭前 Cr の原料として利用されている。このため前後プロセスを乱すことなく、MSR 法による低 P-中炭素 Ferro-Cr が製造可能であるし、Cr 原料としての使用法は従来とかわりがないであろう。その意味で、低 P-中炭素 Free-Cr がもつとも合理的な低りん-Cr 原料になり得る。

一方、25~30%Ni-Ferro-Cr は、低 C-Ferro-Cr 製造工程の最終段階で Ni 源を添加することによつて溶製可能であろう。次工程で MSR 法によつて低りん化する。この低りん-合金は、オーステナイト系ステンレス鋼、Fe 基-, Ni 基-超合金に限定されるが、成分調整用の原料として、あるいは高純度 Cr 原料として活用できる。特に高純度原料のみで高級特殊合金を溶製する場合は、金属 Cr に代わる安価な工業 Cr 原料(O, S, P の低い)として、応用性が広いと考えられる。なお、注意すべきことは、低りん-中炭素 Ferro-Cr は、Ca 金属の代りに

CaC₂ を利用しても製造できる⁷⁾。これに対して低 P-低 C-合金は、MSR 法によつてのみ製造可能である。

5. 結 語

小型 ESR 炉で Ca-CaF₂ フラックスを使用して、0.03%C-フェロクロム、およびこれに Ni 10, 20, 25, 30%) または C (1, 1.5, 3, 6%) 添加した合金の再溶解実験を行ない、次の結果を得た。

(1) フェロクロムおよびその合金についても、Ca-CaF₂ 精錬の特徴である O, S, P の同時除去ができる。ただし、N の減少は僅かである。

(2) 溶解状況は、合金の融点とフラックスの Ca 濃度に依存する。Ca 濃度が 4% 以上の場合、本実験装置については合金の液相線温度が 1415°C 以下(添加元素量としては 25~30%Ni, または約 3%C) になると、溶解状況のみならず铸肌も良好となる。0.03%C-フェロクロムと 10%Ni 合金は、低 Ca 濃度の条件下でも溶解状況は不良であつた。

(3) 溶解不良の場合と 6%C フェロクロムを除いて铸塊の P 含有量は、フラックスの Ca 濃度が 2.5% 以上で初期りん濃度が 0.02~3% であれば、目標とする 0.01% 以下にすることができる。

(4) 溶解が良好であつた場合のりん分配比と Ca 濃度との関係は、既に報告した 18-8 ステンレス鋼での結果とほぼ一致する ($L_p=4(\%Ca)^2$)。溶解不良の場合の分配比は、この関係から期待される値の約 1/4 になる。

(5) CaF₂ 融体中の Ca は、次の反応式にしたがつて脱炭作用を示す: $(Ca) + 2C = (CaC_2)$ 。6%C-合金の脱 P 率が他の炭素添加合金より低いのは、この反応が著しいために、脱 P に有効な Ca 濃度が小さくなったためと考えられる。

(6) 上記の諸結果より、3%C および 25~30%Ni-フェロクロムを Ca-CaF₂ フラックスで低りん化することが、工業的な製造方式として、またステンレス鋼その他の低 P 原料として合理的であると結論した。

文 献

- 1) J. S. ARMJO: Corrosion, 24 (1968), p. 24
- 2) 小若正倫, 富士川尚男: 金属学会誌, 34(1970), p. 1047
- 3) 中村 泰, 阿部征三郎: 製鉄研究, 298 (1976), p. 85
- 4) 阿部征三郎, 小島政雄: 鉄鋼協会第92回講演大会鉄と鋼, 62(1976), S 655
- 5) 川島節雄, 青山幸雄, 福井 太, 井田章吾, 原田憲二: 鉄と鋼, 62(1976), p. 1386
- 6) Y. NAKAMURA, N. TOKUMITSU, K. HARASHIMA, and K. SEGAWA: Trans. ISIJ, 16 (1976), p. 623
- 7) 中村 泰, 原島和海, 井藤三千寿: 鉄と鋼, 63(1

* 本実験は小規模のため、大型炉での MSR 費用について記述することは差控えた。ただ、参考のためにのべると、著者らの推定によると次のような基準で概略の評価ができるであろう。

(1) 通常の ESR 操業での費用(ただし、フラックス費用は除く)。

(2) 上記に対して以下の費用を加算。

(a) 余分な電力 1000 kVA/t
(b) Ca 3~4 kg/t
(c) 高純度 CaF₂ 60 kg/t
(d) Ar 10~20 Nm³/t

- 977) 12, p. 2287
- 8) V. P. ZAIKO: *Stahl in Eng.*, (1964), p. 715
- 9) 金子恭二郎, 佐野信雄, 竹内秀次, 塩見純雄, 松下幸雄: 鉄鋼協会第 93 回講演大会, 鉄と鋼, 63 (1977), S104
- 10) V. L. KOLOYARTSEV, R. B. SAFIULLIN, V. M. ZHURAVLEV, and A. A. MEL'NICHENKO: *Russian Met.*, (1971), No.1 p.24
- 11) 徳光直樹, 原島和海, 中村 泰: 鉄と鋼, 63 (1976), S99
- 12) 徳光直樹, 原島和海, 中村 泰: 鉄と鋼, 62 (1976), S99
- 13) 中村 泰: 日本金属学会会報, 15(1976), p. 387
- 14) *Metal Handbook*, Vol.8, Metallography, Structures and Phase Diagrams, 8th Edition, (Am. Soc. Metals, 1973), p. 148, 291
- 15) N. R. GRIFFING, W. D. FORGENG, and G. W. HEALY: *Trans. Met. Soc. AIME*, 224 (1962), p. 148
- 16) W. TOFAUTE, C. KÜTTNER, and A. BÜTTINGHAUS: *Arch. Eisenhüttenw.*, 9 (1936), p. 607
- 17) H. G. HADRY, M. G. FROHBURG, and J. F. ELLIOTT: *Met. Trans.*, 1 (1970), p. 1867