

技術報告

UDC 669.14.018.8 : 669.18.046.545 : 661.321

Na₂CO₃, Na₂SO₄ および K₂CO₃ による
高炭フェロクロム粒の脱りん*

金子恭二郎**・佐野信雄***・小野田初男**・松下幸雄****

Dephosphorization of High Carbon Ferrochromium Particle
by Na₂CO₃, Na₂SO₄ and K₂CO₃ Fluxes

Kyojiro KANEKO, Nobuo SANO, Hatsuo ONODA, and Yukio MATSUSHITA

Synopsis:

High carbon ferrochromium particles weighing 3 g were tested for dephosphorization by sodium carbonate, sodium sulfate, potassium carbonate and their mixtures in the temperature range 730 to 1 200 °C in a nickel crucible. 60% of phosphorus was removed from the samples with 0.3 mm in diameter using the flux of 0.5 to 0.8 g.

Diffusion of phosphorus in the solid metal was found to be rate-determining. The carbonates and sulfate oxidized, pulverized ferrochromium particles and enhanced dephosphorization. The optimum temperature was 1 000 to 1 100 °C, but rephosphorization occurred at higher temperatures following the initial dephosphorization due to the vaporization and the decomposition of the fluxes. The dephosphorization capability was in the order of sodium sulfate, potassium carbonate and sodium carbonate. Phosphorus in the fluxes was water-soluble and recovered completely. Inert atmosphere prevented ferrochromium from oxidation.

1. 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れを防止するためには、りんレベルを可能なかぎり下げることが必要であり、例えばりん濃度を0.005%以下にまですれば、割れ防止時間が2桁も長くなる¹⁾。高クロム鋼の脱りんの従来の研究としては、中村ら^{2)~4)}による金属カルシウムあるいはカルシウム・カーバイドとフッ化カルシウムを融解したESR法およびカルシウム、マグネシウムとそれらの塩化物の融体中で低炭素フェロクロムを処理する方法、片山ら⁵⁾によるカルシウム・カーバイドを少量のふつ化カルシウムと混合した取鍋法、著者ら⁶⁾によるカルシウム・カーバイド-ふつ化カルシウムによるフェロシリクロムの脱りんがある。これらの研究の共通した特徴は、溶鋼中クロムの酸化を防ぐために、金属中のりんを還元した状態でフラックス中に固定することである。

しかし、上述の脱りん法は、経済的には高価なフラックスを使用し、処理後フラックスからのりん化水素の発生の問題があり、カルシウムとその塩化物の融体による脱りんも、高炭フェロクロムを対象にしたとき、炭化物の生成が先行する。

本研究では、比較的安価なアリカリ金属の炭酸塩および硫酸塩を用い、高炭フェロクロムの酸化脱りんを検討した。炭酸ナトリウムによる普通鋼の脱りんは、最近注目される場所であるが^{7)~9)}、本実験では炭酸塩の分解、蒸発反応を抑え、脱りん反応には熱力学的に有利な低温反応を志向した。しかし、固体脱りん反応を促進させるためにフェロクロムを粹砕細粒化し、クロムの酸化損失を極力防止するために中性雰囲気あるいは二酸化炭素と混合した弱酸化性雰囲気にした。

2. 実験方法

実験に供した試料は、粉碎、整粒(48~100 Tyler mesh)

* 昭和54年4月本会講演大会にて発表 昭和55年3月17日受付 (Received Mar. 17, 1980)

** 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku 113)

*** 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

**** 東京大学工学部 (現: 日本鋼管(株)) (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Nippon Kokan K. K.)

した工業用の高炭フェロクロム (57.2%Cr, 6.82%C, 0.026%P, 0.033%S), 炭酸ナトリウム, 硫酸ナトリウムおよび炭酸カリウムは粉末状の試薬1級である. 3gのフェロクロム粒および 0.48~0.85gの脱りん剤粉末をよく混合してニッケル製 30mmφ×40mmHの蓋つきのつぼに入れ, 実験温度に設定され一定の混合比のアルゴン-二酸化炭素ガス雰囲気中に置いた. 所定時間の脱りん後, るつぼを炉内から速やかに取り出し, 冷却後るつぼごと 10min 間沸騰水で水洗し, るつぼを洗い出してからさらに 10min 希硝酸 (1+20)で酸洗いし, る過, 乾燥後, 粉化されたフェロクロムをよく混合して洗浄液とともに分析に供した. りん分析は, モリブデン青吸光度法, フェロクロム中金属クロム分の酸化クロムからの分別分析は, 半還元クロムペレット中の金属クロムの定量法¹⁰⁾, 炭素および硫黄は電量定量法によった.

3. 実験結果および考察

25% クロム鋼のりんを 0.005% 以下にするためには, 既存の脱りん技術を考慮して, フェロクロム中のりんを 0.01% 以下にすればよい¹¹⁾. 現在の高炭フェロクロムのりんレベルは, 特に高いりん含有の原料の使用を避ければ, 0.025% 前後になるので, フェロクロムの脱りん目標を 60% にした.

Fig. 1 はフェロクロム粒径を 48~60 mesh (0.297~0.25 mm) に整粒し, 1 atm のアルゴン雰囲気下で炭酸ナトリウム 0.006 mol (0.636 g) 添加したときの各温度

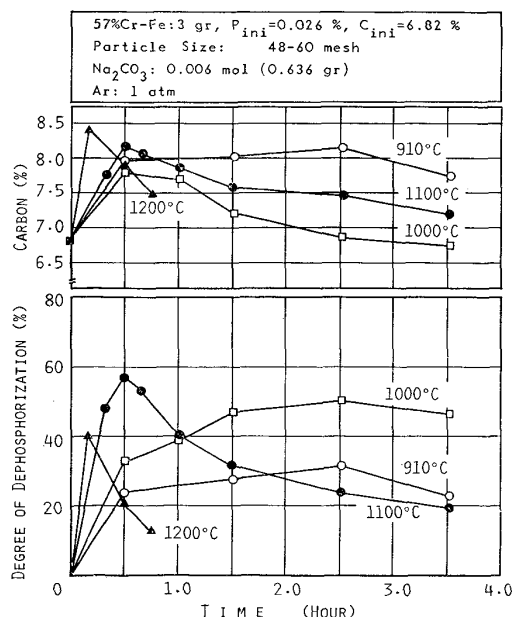


Fig. 1. Degree of dephosphorization and change in carbon with time as a function of temperature.

における脱りん率と残留した炭素量を時間の変化とともに示したものである. これらの結果によれば, 脱りん率および脱りん速度とも温度上昇とともに大きくなるが, 炭酸塩の分解, 蒸発反応が速やかに進行すると考えられる. 1100°C 以上では脱りん後に顕著に復りんするようになり, 復りん速度も温度が高いほど大きい. 炭素量はフェロクロムの初期炭素量よりも増加しているが, 低温であるために鉄およびクロムとのさらに高次の複合炭化物を生成するよりも, 析出炭素として存在すると考えられる. 炭素量の変化と脱りん挙動を比較すると, 炭素量が増加するときに脱りんが進行し, 脱りんが $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \frac{4}{5}\text{P} = \text{Na}_2\text{O} + \frac{2}{5}\text{P}_2\text{O}_5 + \text{C}$ の反応式によつて進行することを示唆している. しかし, 1000°C 以下では脱りんが 2 h 程度まで進行しており, この温度では炭酸ナトリウムの分解, 蒸発が緩慢であると考えられる.

Fig. 2 は炭酸ナトリウム量 0.006 mol, 温度 1100°C とそれぞれ一定にして, アルゴン中二酸化炭素の分圧およびフェロクロム粒径の脱りんへの影響を調べた結果である. 同図によれば, 脱りん率は二酸化炭素分圧に依存しないが, 粒径に依存し, 粒径が小さくなればかなり脱りん率が上昇する. また炭素量の変化も二酸化炭素分圧に関係なく, 脱りん率の変化と対応する結果を示した.

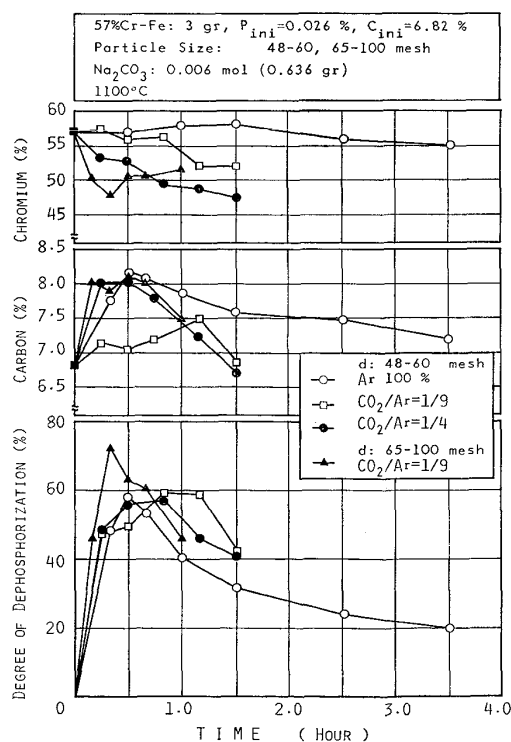


Fig. 2. Degree of dephosphorization and changes in carbon and metallic chromium in ferro-chromium with time as a function of carbon-dioxide partial pressure.

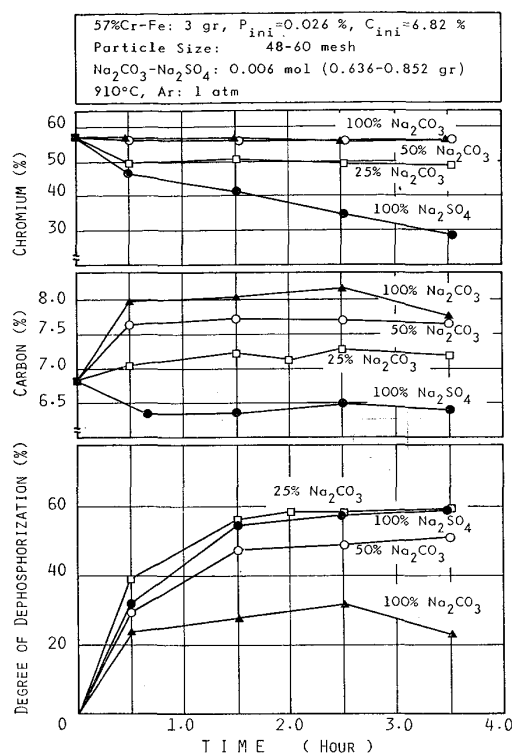


Fig. 3. Degree of dephosphorization and changes in carbon and metallic chromium in ferrochromium as a function of the composition of flux.

一方、フェロクロム中の金属クロム濃度は、アルゴン雰囲気下では変化なく、酸化によるクロム損失は防止された。しかし、二酸化炭素分圧が高くなると、クロムの酸化が進行した。

Fig. 3 は炭酸ナトリウム-硫酸ナトリウム系フラックス 0.006 mol (0.636~0.852 g) によるフェロクロム粒径 48~60 mesh, 910°C, アルゴン雰囲気下の脱りんの結果である。脱りん率は硫酸ナトリウムの割合が増すにしたがつて上昇した。炭素は 100% 硫酸ナトリウムでわずかながら脱炭されたが炭酸ナトリウム量の増加につれて析出炭素量も増加した。クロムの酸化は硫酸ナトリウム 50 mol% の割合まで防止され、75 mol% の添加でもわずかに進行する程度であつた。Fig. 4 は同条件下の脱硫、硫化を示す。炭酸ナトリウム単味では、このフラックスが脱硫剤として用いられているように、脱硫が進行したが、硫酸ナトリウムの割合が増すにつれて硫化した。EPMA 観察によればフェロクロム表面は硫化物で被われていた。これは硫酸塩による脱りんが $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \frac{6}{5}\text{P} = \text{Na}_2\text{O} + \frac{3}{5}\text{P}_2\text{O}_5 + \text{S}$ の反応式によつて進行していることを示唆し、硫酸塩の酸化力が脱りに寄与していると考えられる。

Fig. 5 は 50 mol% 炭酸ナトリウム-硫酸ナトリウム

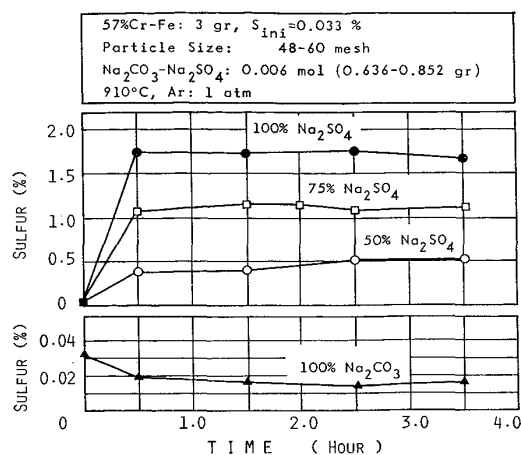


Fig. 4. Change in sulfur concentration with time as a function of the composition of flux.

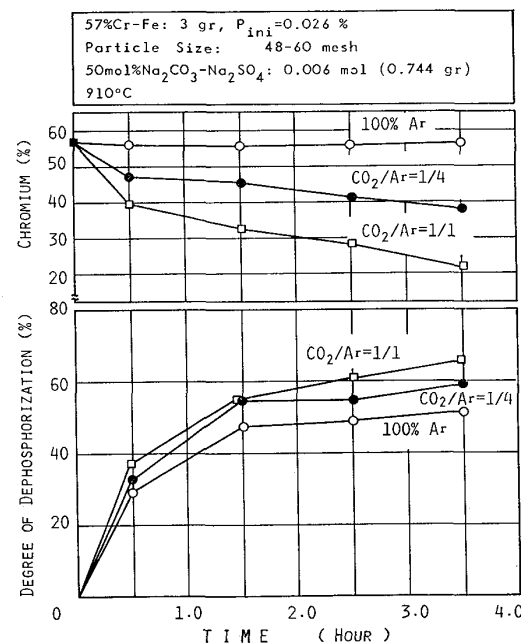


Fig. 5. Degree of dephosphorization and change in metallic chromium in ferrochromium as a function of carbon-dioxide partial pressure.

0.006 mol (0.744 g) による 910°C, アルゴン-二酸化炭素の割合を変化させたときの脱りんである。脱りん率は二酸化炭素の割合が増せば上昇したが、クロムの酸化が著しくなつた。各種の組成の炭酸ナトリウム-硫酸ナトリウム系のフラックスによる脱りん (Fig. 3) と比較すると、脱りん率のクロム酸化量に対する割合は二酸化炭素分圧の上昇よりも硫酸ナトリウムを増加した場合が大きい。

Fig. 6 は 50 mol% 炭酸ナトリウム-硫酸ナトリウム 0.006 mol によるアルゴン雰囲気下の各温度における脱りん率、炭素濃度、クロム濃度、硫黄濃度を示してい

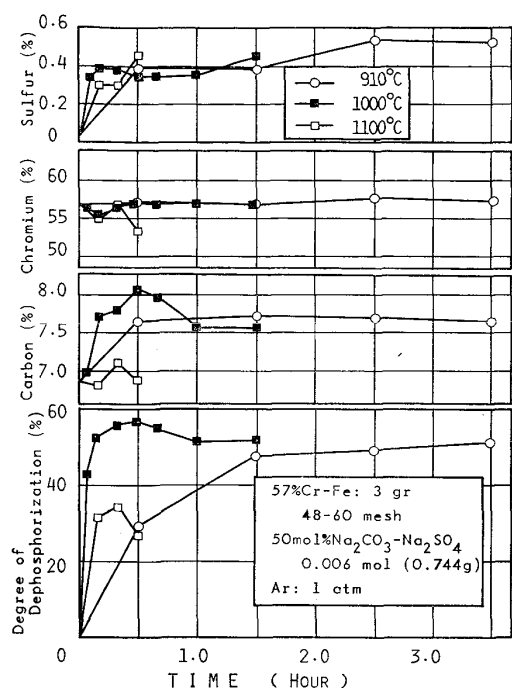


Fig. 6. Degree of dephosphorization and changes in carbon, chromium and sulfur with time as a function of temperature.

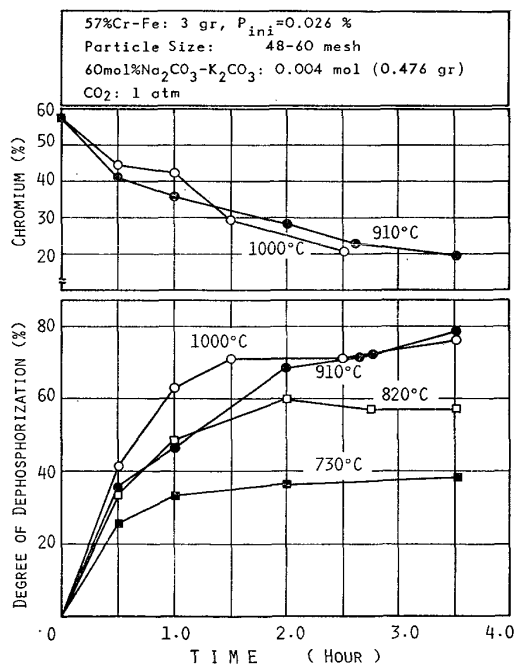


Fig. 7. Degree of dephosphorization and change in metallic chromium in ferrochromium with time as a function of temperature.

る。脱りん率は 1000°C でもつともよく、硫化は温度によらずに 10 min 程度で一定になっている。炭素は 1000°C では増加したが、 1100°C で初期値から変化していない。クロムの酸化ロスはなかつた。

Fig. 7 および 8 では 60 mol% 炭酸ナトリウム-炭酸

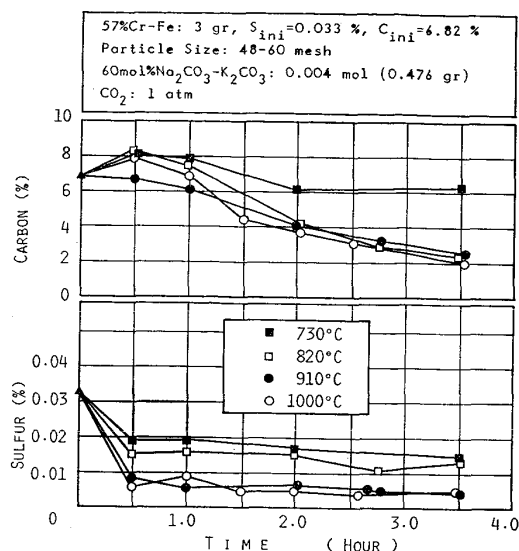


Fig. 8. Changes in sulfur and carbon with time as a function of temperature.

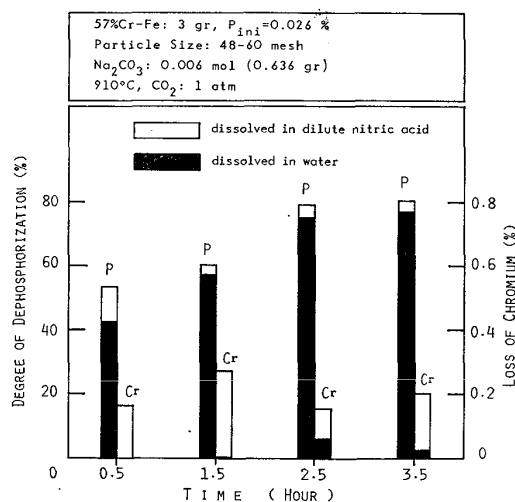


Fig. 9. Degree of dephosphorization and loss of chromium dissolved in water and dilute nitric acid.

カリウム (融点: 710°C) 0.004 mol (0.476 g) による二酸化炭素雰囲気下における各温度の脱りん率、金属クロム、硫黄、炭素の各濃度変化である。脱りん、脱硫とも温度が高いほどよく進行したが、脱りん率は 910°C から 1000°C で横ばいになった。各フラックスの脱りん力を比較すると、モル数当たりで硫酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムの順になった。

Fig. 9 は二酸化炭素雰囲気下、炭酸ナトリウム 0.006 mol (0.636 g) による脱りん時の水洗液中および希硝酸 (1+20) 溶液中のりん量と溶解クロム量を示した。フラックス中のりんの 80% 以上は水溶性で、水洗ではクロム損失は無視できるほど少ない。

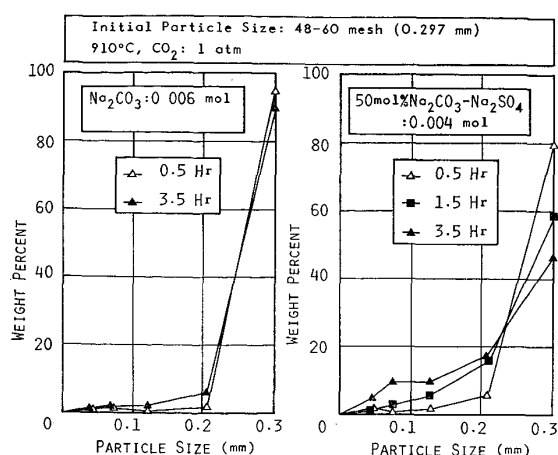
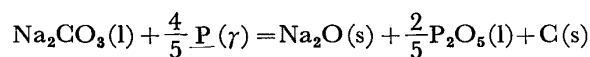


Fig. 10. Change in particle size of ferrochromium with time.

Fig. 10 は脱りん処理後フェロクロムの粒子径変化を示した。炭酸ナトリウム処理では初期粒子径が 0.5 hr で 95 wt%, 3.5 h で 90 wt% 残っているが、硫酸ナトリウムを加えるとフェロクロムがよく粉化されるようになり、50 mol% 硫酸ナトリウムの組成では初期粒子径が 0.5 h で 80 wt%, 3.5 hr で 45 wt% 残っているにすぎない。硫酸ナトリウム添加による脱りん率の上昇は硫酸ナトリウムが強い酸化力を持ち、フェロクロムを粉化することに起因していると考えられる。

本系の反応のうち炭酸ナトリウムによる脱りんのギブスの自由エネルギー変化^{11)~13)}は 1000~1400°K, ラウール規準で,



$$\Delta G^\circ = -6850 + 10.7T \text{ cal/mol}$$

のようになり、ここでは高炭フェロクロムの熱力学データがないため、 $\text{P}(\gamma)$ をオーステナイト中のりんとし、無限希釈を標準状態とした。これから、脱りんが発熱反応で低温ほど有利なことがわかり、例えば 1300°K の場合、 $a_{\text{P}(\gamma)} = 0.0004$, 他の成分を標準状態にとれば、 $a_{\text{P}_2\text{O}_5(l)} \approx 10^{-10}$ が計算によつて得られ、溶鉄脱りん時の $a_{\text{P}_2\text{O}_5(l)} \approx 10^{-26}$ の値⁹⁾と比較して固相中からの脱りんが熱力学的に有利なことを示している。

カルシウムおよびマグネシウムとその塩化物の融体を使つて低炭フェロクロム粒を脱りんした中村ら⁴⁾は、脱りんの律速段階が固体粒子内のりんの拡散過程であると説明している。本実験のアルゴン雰囲気下、1100°Cにおける炭酸ナトリウムの脱りん (Fig. 2) において、初期の脱りん率を t/r^2 (t : 脱りん時間, r : 初期粒子径) に対して 2つの粒径についてプロットすると、同一の曲線上にプロットされる。しかし、本実験の脱りん速度は固

体粒子内のりんの拡散律速とした中村らの速度よりも 6~7 倍程度も大きく、これは Fig. 10 で説明したフェロクロム粒の粉化による脱りんの促進だけでなく、フェロクロム粒内のりんの分布やフラックスによる粒界の侵食の機構などを考慮する必要があると考えられる。

4. 結 論

1) 脱りん速度は固体粒子内のりんの拡散が律速するために低温では遅いが、高温では炭酸塩、硫酸塩が蒸発、分解するので、1000~1100°C が脱りんの最適温度になりかつ 30 min 前後で脱りん率が最大になるが、以降の時間では復りんした。

2) 炭酸塩、硫酸塩は高炭フェロクロムを粉化する作用があり、このために脱りんが促進された。3 g, 粒子径 ~0.3 mm のフェロクロムに対して 0.5~0.8 g のフラックス量を使用して、脱りん率 60% が得られた。

3) 炉内中性雰囲気下でクロムの酸化を防ぐことができた。

最後に、本研究のために貴重な討論と助言を与えられた日本鋼管(株)技術研究所、山岸一雄氏に感謝します。また本研究は昭和 54 年度文部省科学研究費補助金によつて行われたことを付記します。

文 献

- 1) 中村 泰: 日本金属学会会報, 15 (1976), p. 387
- 2) Y. NAKAMURA, N. TOKUMITSU, K. HARASHIMA, and K. SEGAWA: Trans. ISIJ, 16 (1976), p. 623
- 3) 中村 泰, 原島和海, 井藤三千寿: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2287
- 4) Y. NAKAMURA, M. UCHIMURA: Trans. ISIJ, 18 (1978), p. 768
- 5) 片山裕之, 梶岡博幸, 稲富 実, 原島和海: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1167
- 6) 金子恭二郎, 佐野信男, 竹内秀次, 塩見純雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2292
- 7) 平原弘章, 丸川雄浄, 姉崎正治, 城田良康: 鉄と鋼, 64 (1978), S639
- 8) 山本里見, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 65 (1979), S210
- 9) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1838
- 10) 奥田欽之助, 村中 貢, 武田菊雄, 阿部 浩, 桜井良治, 後藤一義: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 338
- 11) O. KUBASCHEWSKI, E. L. EVANS, and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, (1967) [Pergamon Press]
- 12) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, (1960) [Addison Wesley Pub.]
- 13) P. SPENCER and O. KUBASCHEWSKI: Arch. Eisenhüttenw., 49 (1978), p. 225