

## 論 文

## 溶融高マンガン (5% C) 鉄合金の脱りん

前田 正史\*・塩見 純雄\*・佐野 信雄\*

## Dephosphorization of Fe-Mn-C Molten Alloys

Masafumi MAEDA, Sumio SHIOMI, and Nobuo SANO

## Synopsis:

The dephosphorization of Fe-Mn-5%C-0.1%P melts containing 4 to 27% of manganese was studied by using  $K_2CO_3$ -KF,  $K_2CrO_4$ -KF, and  $K_2CO_3$ -KCl fluxes. As a result, 75% of phosphorus was removed from Fe-16%Mn-5%C-0.1%P melt by 70% $K_2CO_3$ -30%KF at 1250°C with 2% of manganese loss, for example. The 50% $K_2CrO_4$ -50%KF flux was as effective for the dephosphorization below 20% of manganese as 70% $K_2CO_3$ -30%KF but the manganese loss was less than in the latter case.

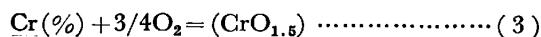
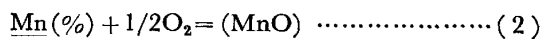
The phosphate capacity defined as  $(\%PO_4^{3-}) \cdot P_{P_2}^{-1/2} \cdot P_{O_2}^{-5/4}$  was estimated for various fluxes and that of the  $K_2CO_3$ -KF flux,  $10^{26}$  was found to be far greater than those of conventional slags.

## 1. 緒 言

高マンガン鉄合金の脱りんに関しては、固体フェロマンガング粒に対して、還元脱りん<sup>1)</sup>、酸化脱りん<sup>2)</sup>がそれぞれ報告されているにすぎない。一般に Mn, Cr 等酸化されやすい金属を含む溶融鉄合金の脱りんは、通常の酸化法では困難である。酸化脱りん反応は、 $P + 5/4O_2 = (PO_{2.5})$  と表され、平衡定数 ( $K = a_{(PO_{2.5})} \cdot P_{O_2}^{-5/4} / a_P$ ) は低温程大きい。いま  $f_P$  を一定とすれば、 $K \propto K' = 7PO_{2.5} \cdot (\%PO_{2.5}) P_{O_2}^{-5/4} / \%P$  となり、(1)式を得る。

$$(\%PO_{2.5}) / \%P = K' \cdot 7^{-1} P_{O_2}^{5/4} \dots\dots (1)$$

したがって、スラグ-メタル間のりん分配比を大きくするためには、①:  $7PO_{2.5}$  を小さくする、すなわち塩基度を上げる。②:  $P_{O_2}$  を上げる。③: 低温にして  $K'$  を大きくする。の三つの方法がある。酸化されやすい金属を含む場合には、その酸化を防ぐため、 $P_{O_2}$  が低い状態で脱りんする必要がある。Fe-Mn, Fe-Cr 系溶融合金については、純酸化物 ( $a_{MO_x} = 1$ ) と平衡する  $P_{O_2}$  は、



(2), (3)の反応の  $\Delta G^{\circ}$  から、1300°C で次の関係式を得る。

$$P_{O_2} = (f_{Mn} \cdot \%Mn)^{-2} \times 7.26 \times 10^{-15} \text{ atm} \dots (4)$$

$$P_{O_2} = (f_{Cr} \cdot \%Cr)^{-4/3} \times 2.80 \times 10^{-14} \text{ atm} \dots (5)$$

ここで、 $f_{Mn}$ ,  $f_{Cr}$  を 1 とし、 $\%Mn$ ,  $\%Cr$  を 20 と仮にすると、Fe-Mn 系の場合  $P_{O_2} = 1.82 \times 10^{-17} \text{ atm}$ , Fe-Cr 系の場合  $P_{O_2} = 5.16 \times 10^{-16} \text{ atm}$  となる。これは同じ温度で Fe-FeO ( $a_{FeO} = 1$ ) の平衡で決まる  $P_{O_2} = 1.61$

$\times 10^{-11} \text{ atm}^2$  に較べて非常に低い。したがって(1)式における  $P_{O_2}$  を普通溶鉄の場合より、5~6桁下げなければ Mn あるいは Cr の損失なしに脱りんすることができないので、 $7PO_{2.5}$  をかなり下げる、つまり非常に塩基度の高いフラックスを用いる必要がある。河原田<sup>4)</sup>らは  $K_2CO_3$ -KCl 系フラックスにより Fe-18%Cr-4%C 合金の脱りに成功しているが、Fe-Mn 系と Fe-Cr 系を比較すると、Fe-Mn 系の方がさらに低酸素分圧下での脱りんが必要である。本研究では、酸化力の異なる二つの  $K_2CO_3$ -KF,  $K_2CrO_4$ -KF 系フラックスを用いて高マンガン鉄合金の脱りんを試みた。また反応は低温が有利なことを考慮して、メタルに炭素を添加して融点を下げ、Fe-Mn-C 系共晶点<sup>5)</sup>( $\approx 4\%C$ ,  $\approx 65\%Fe$ , 1100°C) 付近の組成のものを用いた。実験温度は主に 1250°C で行つた。

## 2. 実験方法および実験結果

## 2.1 予備実験

## 2.1.1 実験方法

出力 7 kVA の高周波炉を用い、内径 70 mm の黒鉛円筒を発熱体とし、メタル溶解部が均熱帯に入るように設置した内径 37 mm、深さ 150 mm のアルミナるつぼ内に、内径 4 mm のムライト管で Ar ガスを導入し、Ar 気流中で実験を行つた。測温はるつぼ外部に置いた Pt-PtRh(13%) 熱電対によつた。メタル試料は電解鉄、電解マンガン、グラファイト粉末およびりん鉄 (28%P) を用いて  $\%P \approx 0.1$  とし、 $\%Mn$  のみを変化させ、合金重量が 300 g になるように調製、前記るつぼで溶融後、

昭和 57 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 5 月 7 日受付 (Received May 7, 1982)

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

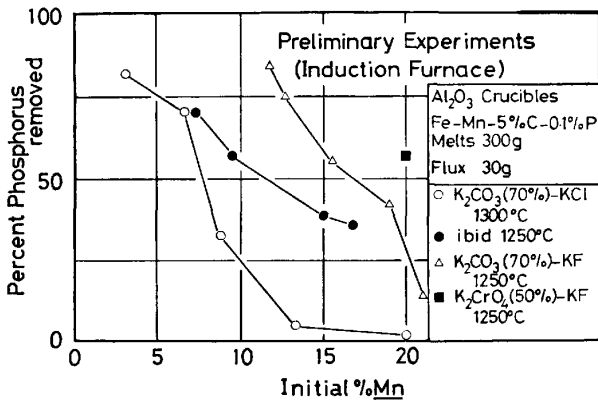


Fig. 1. Variation of percent of phosphorus removed with Mn content of melts.

試薬特級の K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KCl, KF, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> を所定成分、組成になるよう混合し、総重量で 30 g にしたフラックスを 3 min 間隔で 10 g ずつメタル表面に添加した。フラックス投入開始時を実験開始時とし、3 min ごとに合金試料を内径 4 mm の石英管で吸引採取し、りんはモリブデン青吸光々度法、マンガンは原子吸光々度法、炭素は高周波燃焼電量滴定法で定量した。実験中は石英管で浴を攪拌し、実験温度は、1250, 1300°C で ±10°C に制御した。

2.1.2 実験結果

Fig. 1 に脱りん結果を示す。各点は最大脱りん率を与えた時間の脱りん率 (いずれの実験においても、メタル中りん濃度 (%P) は時間とともに減少し、極小値を示した後若干復りんした) と初期マンガン濃度 (%Mn<sub>i</sub>) でプロットしてある。これによれば、%Mn<sub>i</sub> の上昇とともに脱りん率は全般に低下する。70%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-30%KCl 系フラックスで温度効果を見ると、1250°C の方が 1300°C より高い %Mn<sub>i</sub> でも脱りんが可能になっている。また、温度を 1250°C と一定にし、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-KCl, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-KF, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-KF 系フラックスで比較すると、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-KF, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-KF 系の方がより高い %Mn<sub>i</sub> でも脱りんが可能になっている。

以上の結果から、以後の実験では、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-KF, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-KF 系フラックスについて検討を加えることにする。

2.2 本実験

2.2.1 実験方法

溶解には出力 60 kVA のタンマン炉を用いた。内径 50 mm のアルミナ製タンマン管および熱電対を黒鉛製保護るつばに挿入し、タンマン管周囲をマグネシア粉末でスタンプ後、全体が炉内均熱部に入るように設置した。

Ar 気流中での予備実験と同様の原料から調整した

Fe-Mn-5%C-0.1%P 合金 500 g を前記タンマン管で溶解後、メタル表面から 30 mm 浸漬した攪拌棒に所定の回転数を与え、浴を攪拌しつつ、予備実験と同方法で作製したフラックス 50 g を、4 min ごとに 3 回に分けて、メタル表面に石英管ガイドにより添加した。一部の試験では 4 min 間隔で 6 回に分けて添加した。フラックス投入開始時を実験開始時刻とし、4 min ごとに合金試料を予備実験と同方法で採取し、P, Mn, C を定量した。ただし、フラックス中のフッ素分析はイオンメトリー法によつた。一部のフラックスについては X 線回折を行つた。

攪拌棒は、直径 10 mm の軟鉄棒に約 1 mm 厚のジルコニアコーティングしたものを用い、速度可変モーターに減速ギアを介して接続した。回転数はモーター軸に回転数計を設置し制御した。回転数は一実験 (360 rpm) 以外は 180 rpm である。

実験温度は一実験 (1210°C) を除き 1250°C で、PID コントローラーを用い ±3°C に制御した。

2.2.2 実験結果

(1) %Mn<sub>i</sub> と脱りん挙動

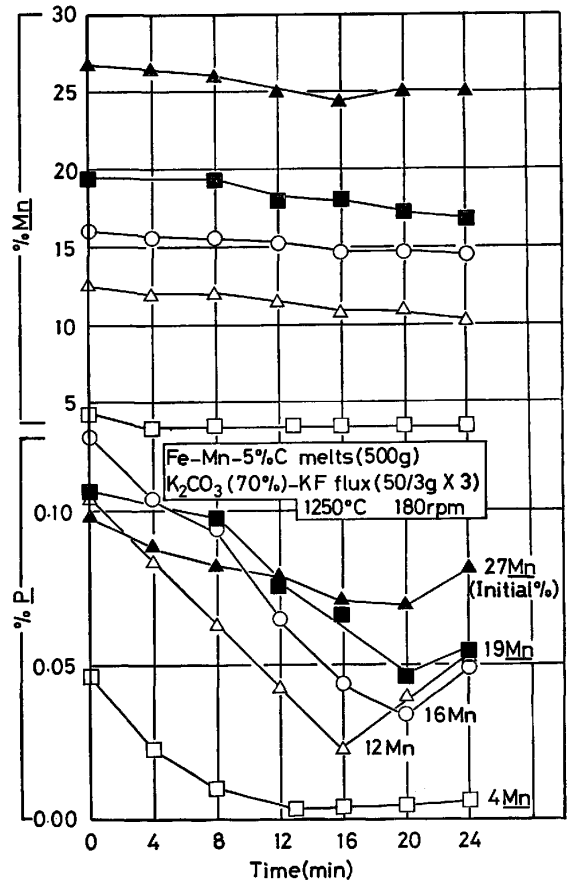


Fig. 2. Variation of dephosphorizations and Mn losses with Mn content of melts by K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-KF flux.

Fig. 2 に 70% $K_2CO_3$ -30% $KF$  フラックスを用いた場合の、 $\%Mn_i$  の脱りんにおよぼす影響を示した。4% $Mn_i$  の場合には、90%以上の脱りん率を得、32 ppm までPが減少した。 $\%Mn_i$  の上昇に伴い脱りん率は低下するが、19% $Mn_i$  でも50%以上の脱りん率を得た。19% $Mn_i$  以上になると初期脱りんの停滞が見られる。 $Mn$  損失(=4%Mn= $\%Mn_i$ -最終%Mn)は、4% $Mn_i$  以外でもそれほど変化なく $\approx 2\%$ 程度であった。

実験中のフラックス性状は、 $\%Mn_i$  が上昇すると固相の析出が観察され、16% $Mn_i$  以上ではシャーベット状になっていた。

反応中ははげしいフューミングを伴い、るつぼ内は橙色のフレームでおおわれ、24 min 程でフューミングはほぼ終わった。また、脱炭はほとんど見られず、4% $C$  (初期 $\%C$ -最終 $\%C$ )=0.1~0.2であった。

#### (2) 脱りんにおよぼす添加 $K_2CO_3$ , $KF$ 比の影響

12~15% $Mn_i$  合金について、 $\%K_2CO_3$  を0から100まで変えた場合のPおよびMnの変化をFig. 3に示す。

$KF$  単味ではP, Mn はほとんど変化しない。また33%~67% $K_2CO_3$  までのフラックスでは、脱りん挙動に大きな変化は見られない。100% $K_2CO_3$  では脱りん率が若干低下し、Mn は4%Mn $\approx 1$ の損失にとどまつて

いる。

反応中のフラックス性状は、 $\%K_2CO_3$  が0~50までは、反応終了まで流動性のよい液体状態を保っていたが、67% $K_2CO_3$  になるとかなりの固相が析出しているようであった。

100% $K_2CO_3$  の場合には、フラックスは完全に固化し攪拌棒に全量付着していた。100% $K_2CO_3$  で脱りん率の低下が見られるのはこのためと考えられる。

Fig. 3の結果から、Fe-12~15%Mn-5%C合金の脱りんには、33% $K_2CO_3$  程度の酸化力、塩基性で十分と考えられる。

Fe-18~22%Mn-5%C合金について同様の実験を行い、Fig. 4に示す結果を得た。同図には $K_2CrO_4$ - $KF$ 系フラックスによる結果も併載した。

各実験におけるPの最低値は、70% $K_2CO_3$ -30% $KF$  で最小となり、 $\%K_2CO_3$  の低下とともに上昇している。これは、 $\%Mn_i$  の上昇とともに脱りんが困難になり、より高い塩基度がフラックスに要求されるためである。

$\%K_2CO_3$  は他に塩基性物質が存在しないため、塩基度のパラメータでもあるが、酸化力の尺度でもある。したがって、 $\%K_2CO_3$  の高いフラックスを用いた場合には、Pは低下するが、4%Mnも大きくなっている。

Fig. 3に示した【12~15%Mn $_i$ の場合には見られなかった違いがここに出ている。また、50% $K_2CrO_4$ -50%

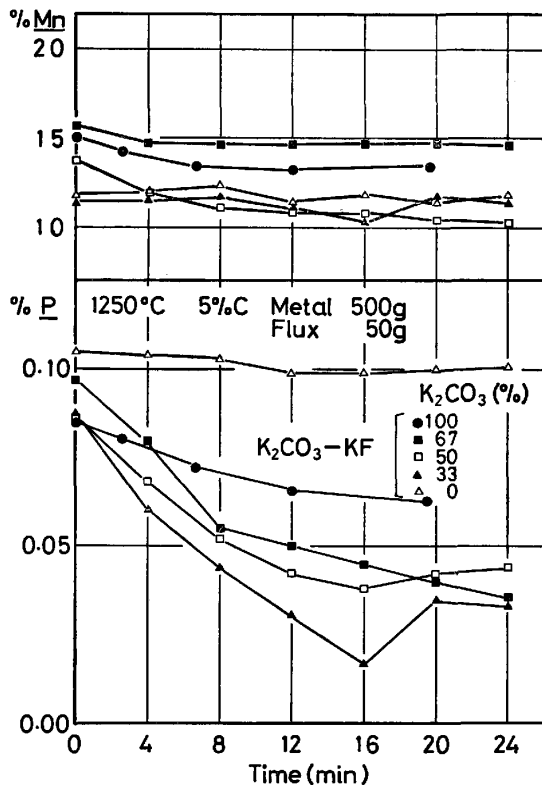


Fig. 3. Effect of the flux composition on the dephosphorization of Fe-12%Mn-5%C melts.

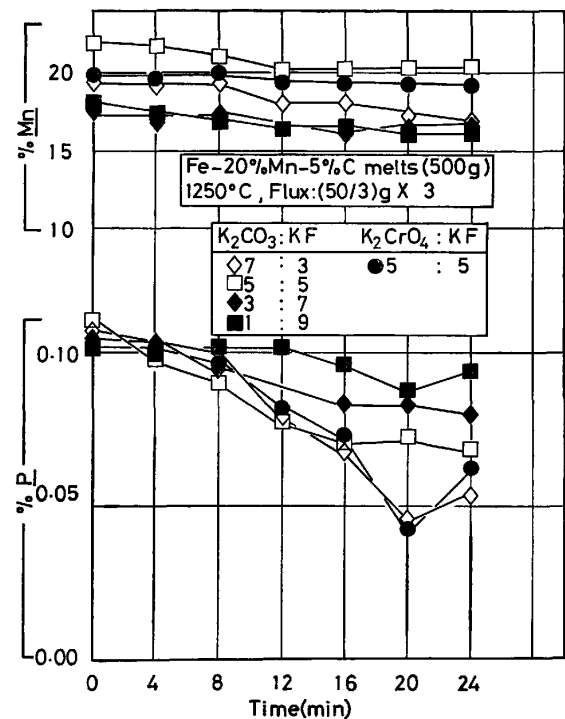


Fig. 4. Effect of the flux composition on the dephosphorization of Fe-20%Mn-5%C melts.

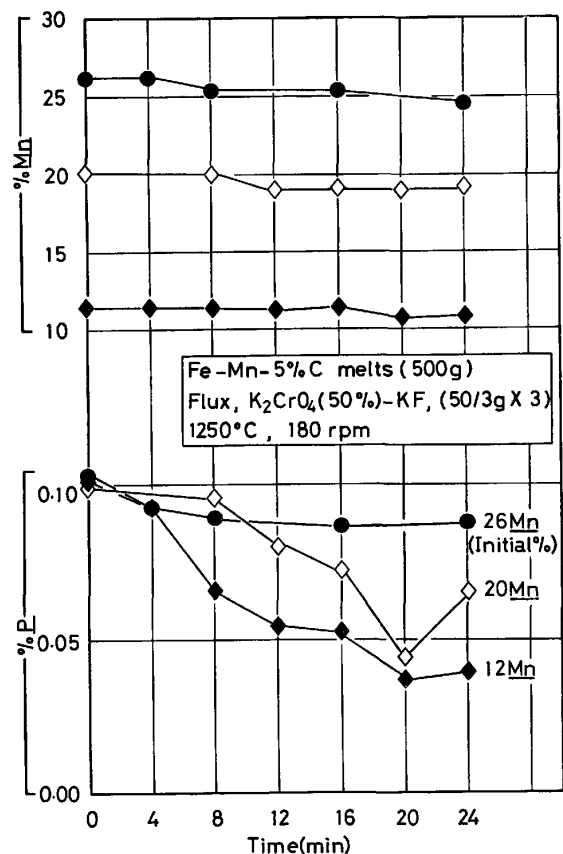


Fig. 5. Variation of dephosphorizations and Mn losses with Mn content of melts by  $K_2CrO_4$ -KF flux.

KF フラックスでも、70% $K_2CO_3$ -30%KF に相当する脱りん率を得、4%Mn はほとんどなかった。

(3)  $K_2CrO_4$ -KF 系フラックスを用いた脱りん

高周波炉を用いた予備実験で、Fe-20%Mn-5%C 合金に対し、 $K_2CrO_4$ -KF フラックスの % $K_2CrO_4$  を 30 から 100 まで変えた結果、30 および 100% $K_2CrO_4$  では脱りん率が 10% 以下で、50% $K_2CrO_4$  で脱りん率 55% と最大になったので、本実験では 50% $K_2CrO_4$ -50% KF フラックスで、%Mn<sub>i</sub> を変え、脱りんにおよぼす %Mn<sub>i</sub> の依存性を調べた。Fig. 5 に示すように、12%Mn<sub>i</sub>、20%Mn<sub>i</sub> では  $K_2CO_3$ -KF 系と変わらない脱りん力を示したが、27%Mn<sub>i</sub> では  $K_2CO_3$ -KF 系が 30% 程度の脱りんが可能であったのに対し、 $K_2CrO_4$ -KF では、26%Mn<sub>i</sub> でほとんど脱りんが見られなかった。ただし、4%Mn は  $K_2CO_3$ -KF 系より少なく、12%Mn<sub>i</sub>、20%Mn<sub>i</sub> でそれぞれ 4%Mn ≈ 0.2, 1 であった。

また、脱炭は  $K_2CO_3$ -KF 系が 4%C ≈ 0.1~0.2 であるのに対し、0.4~0.5 であった。合金中 Cr 濃度は時間とともに増加し、最大 0.2% まで増した。

以上の結果をまとめると、 $K_2CrO_4$ -KF 系フラックスは、 $K_2CO_3$ -KF 系とほぼ同程度の脱りん力を持つが、

後者に比べ Mn 損失は少なく、C 損失は大きい。常温での  $K_2CrO_4$  の酸化力が  $K_2CO_3$  よりも大きい事実が高温でも成立するとすれば、Mn の損失の違いは両フラックス中 (MnO) の熱力学的性質の相違に帰せられる。すなわち Mn と同じ遷移金属である Cr を含む  $K_2CrO_4$ -KF 系フラックス中の (MnO) の活量係数が、 $K_2CO_3$ -KF 系よりもかなり大きいのではないかと想像されるが、この点は実測して確認する必要がある。

(4) 脱りに及ぼす温度の影響

Fe-24%Mn-5%C 合金に対し、1210°C で、70%  $K_2CO_3$ -30%KF フラックスを添加した場合の P, Mn の挙動を、1250°C、Fe-27%Mn-5%C 合金に同一フラックスを用いた場合の P, Mn の挙動と併せ Fig. 6 に示す。

1250°C では 30% の脱りん率にすぎないが、1210°C では 50% の脱りん率を得、40°C の温度低下がかなり寄与している。

(5) 攪拌棒回転数およびフラックス添加法の影響

Fe-16%Mn-5%C 合金に、70% $K_2CO_3$ -30%KF フラックスを添加し、180 rpm, 360 rpm で攪拌した場合の脱りん速度を Fig. 7 で比較すると、初期の速度は若干改善されるが、中期以降はほとんど差がなかった。

また、初期りん濃度 (%P<sub>i</sub>) を 0.06 と下げ、同じフラックスを 4 min ごとに 6 分割して添加した場合にも、顕著な脱りんは起こらなかった。

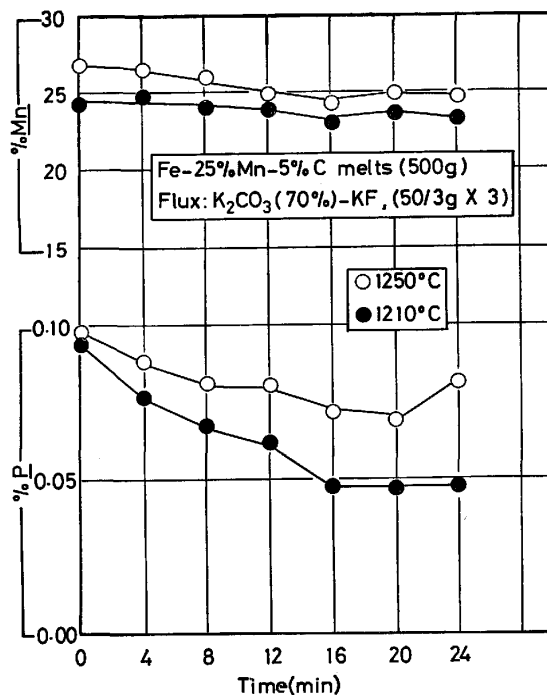


Fig. 6. Effect of temperature on the dephosphorization of Fe-25%Mn-5%C melts.

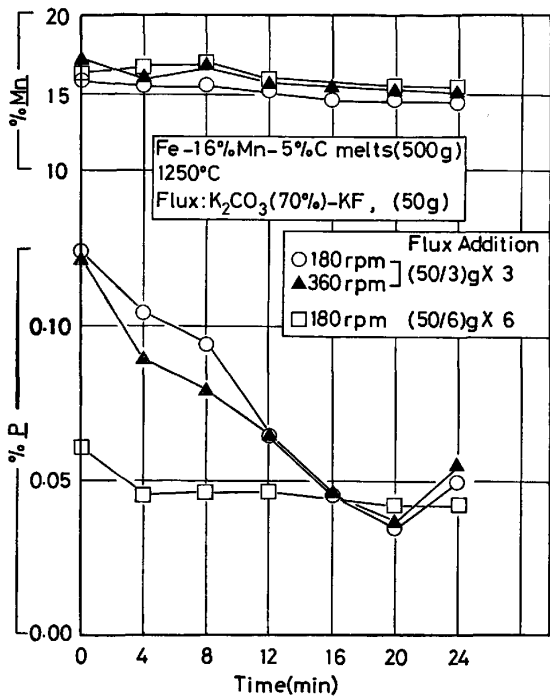


Fig. 7. Effect of stirring condition and adding pattern of the flux on the dephosphorization.

(6) 実験後フラックスの解析

70%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-30%KF フラックス 50g を 1250°C で、Fe-4%Mn-5%C-0.045%P 合金 500g に接触させた場合の、実験終了後のフラックスについて調査した。この時の合金中最終りん濃度 (%P<sub>f</sub>) は復りんのため 0.0041 であった。

フラックスとして回収できたものが 15.26g で、このうち水溶性のものが 3.52g であった。非水溶性のものについてX線回折を行つたところ、MnF<sub>2</sub>、MnO および若干の Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が存在したが、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KF は見られなかつた。また、(%P) = 0.009 であった。

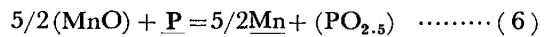
水溶性の部分は、(%P) = 0.330, (%Mn) = 0.0082, (%C) = 4.2, (%F) = 8.3 であり、ほぼ 70%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-30%KF の組成になっている。この水溶性部分を残留 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-KF 系フラックスと考えると、投入した 50g のうち ≒7% が残っているにすぎない。残余はほとんどフュームとして系外に出たものと思われる。この場合、マスバランスから求めたりんの不明分の %({メタル, スラグ, フラックス以外に存在するりん重量 (g)} × 100 / {メタルから出たりん重量 (g)}), およびフラックスの不明分の %({50g - 残留フラックス重量 (g)} × 100 / 50g) は、それぞれ 93.82%, 92.96% で、両者は近い値を示していることから、メタル中のりんはフラックスに移行後は、フラックスと挙動を共にしていると思われる。この水溶性部分のフラックスとメタル間のりん分配比((%P)/%P = (P)/P) は ≒100 となる。

投入フラックス 50g が全量残留するとして、(%P) を {P<sub>i</sub>(g) (最初のメタル中りん総重量) - P<sub>f</sub>(g) (最終メタル中りん総重量)} × 100 / 50g から求め、(P)/P を算出するとやはり ≒100 になる。

3. 考察

3.1 %Mn<sub>i</sub> とりん分配比

Fig. 2, Fig. 5 に示すように、%Mn<sub>i</sub> の上昇とともに脱りんが困難になつている。これらの結果を (P)/P と、%Mn<sub>i</sub> で整理したのが Fig. 8 である。ただしこの場合の %P は、ヒート中の最低濃度、(%P) は (P<sub>i</sub>(g) - P<sub>min</sub>(g)) × 100 / 50g から求めた。Mn と P の交換反応(6)が脱りん反応を支配するとすれば、



反応の平衡定数(7)において、MnO の存在がX線回折

$$K = (a_{(PO_{2.5})} / a_P) (a_{Mn} / a_{(MnO)})^{5/2} \dots\dots(7)$$

で確認されているので、a<sub>(MnO)</sub> = 1 とし、f<sub>Mn</sub>, f<sub>P</sub>, γ<sub>PO<sub>2.5</sub></sub> を一定とすると、

$$K \propto Q \equiv (%P) \cdot (%Mn)^{5/2} / %P$$

となる。Fig. 8 に傾き -5/2 の直線を引くと、実験点がよくこの直線近くに位置している。したがって、いわ

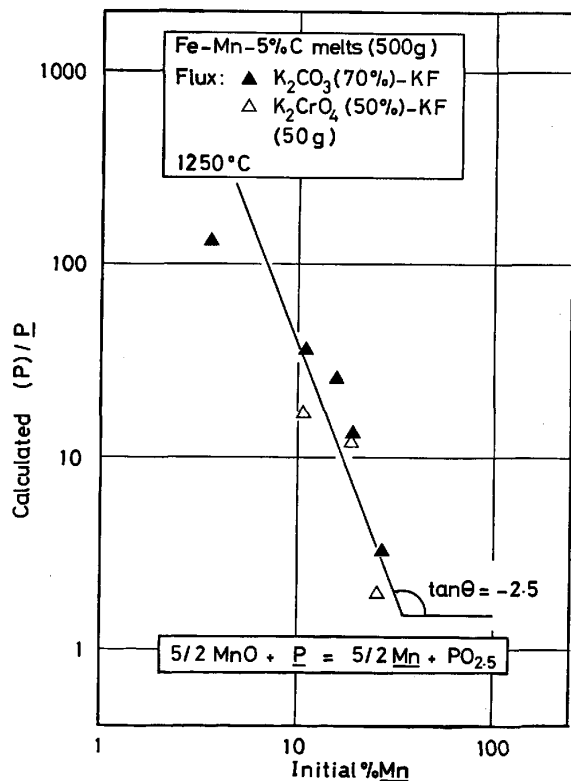


Fig. 8. Variation of (P)/P with Mn<sub>i</sub> content of melts.

ゆる脱りん反応を支配している酸素ポテンシャルは、この場合  $\underline{Mn}$ -(MnO) の平衡で決まっている可能性が高い。

3.2 Phosphate Capacity

Phosphate Capacity ( $C_{PO_4^{3-}}$ ) の定義は、

$$C_{PO_4^{3-}} = (\%PO_4^{3-}) \cdot P_{P_2}^{-1/2} \cdot P_{O_2}^{-5/4} \dots\dots (9)$$

で与えられる。今、 $C_{PO_4^{3-}}$  を Fig. 2 で得た 1250°C, 70%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-30%KF フラックスについて求めて見る。

$$1/2P_2 = \underline{P} (\%), \Delta G^\circ = -29\,200 - 4.6T^2 \dots\dots (10)$$

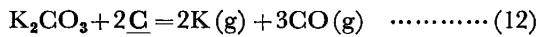
$P_{P_2}$  は (10) 式および相互作用助係数  $e_P^{(P)} = 0.062^7$ ,  $e_P^{(O)} = 0.13^7$  を用い、 $\% \underline{P}_{min}$  に応じて求めた  $a_P$  から算出した。 $P_{O_2}$  は 3.1 の考察から (11) 式の反応の  $\Delta G^\circ$  および

$$\underline{Mn} + 1/2O_2 = (MnO) \quad \Delta G^\circ = -95\,840 + 29.25T \dots\dots (11)$$

$$\left( \begin{array}{l} Mn(s) + 1/2O_2 = MnO \quad \Delta G^\circ = -92\,940 + 18.24T^3 \\ Mn(s) = Mn(l) \quad \Delta G^\circ = 2\,900 - 1.9T^3 \\ Mn(l) = \underline{Mn} (\%) \quad \Delta G^\circ = -9.11T^{13} \end{array} \right)$$

$a_{(MnO)} = 1$ , 相互作用助係数  $e_{Mn}^{(Mn)} = -0.0027^8$ ,  $e_{Mn}^{(O)} = -0.108^8$  を用いて算出した  $a_{Mn}$  から、 $\% \underline{Mn}_{min}$  ( $\% \underline{P}_{min}$  に対応する時刻における値) に応じて求めた、 $C_{PO_4^{3-}}$  の算出結果は、 $3.5\% \underline{Mn}_{min}$  から  $24.5\% \underline{Mn}_{min}$  まで、 $\% \underline{Mn}_{min}$  によらず  $2 \times 10^{26} \sim 9 \times 10^{26}$  の範囲に入る。

次に  $P_{O_2}$  が Mn 以外の別の反応により決まると考えた場合の  $C_{PO_4^{3-}}$  につき検討する。すなわち (12) 式の反応



の K, CO の生成量比から  $P_{CO} = 0.6 \text{ atm}$  とし、 $P_{O_2}$  を  $\underline{C}_{sat}$  -CO 平衡 ( $2C + O_2 = 2CO$ ,  $\Delta G^\circ = -117.1 \text{ kcal/mol}^{14}$ ) at 1250°C,  $a_C = 1$ ) から求めると、 $P_{O_2} = 5.6 \times 10^{-18} \text{ atm}$  となる。 $P_{C_2}$  にこの値を使い、 $(PO_4^{3-}) \cdot P_{P_2}^{-1/2}$  に前述の値を用いて  $C_{PO_4^{3-}}$  を算出すると、 $\% \underline{Mn}_{min}$  によつて  $1 \times 10^{29}$  ( $3.5\% \underline{Mn}_{min}$ ) から  $3 \times 10^{27}$  ( $24.5\% \underline{Mn}_{min}$ ) の異なる値が得られる。理論的には、 $C_{PO_4^{3-}}$  はスラグの組成、温度により、Mn 濃度によらないはずであるので、このような矛盾が生じた理由は、フラックス-メタル界面の  $P_{O_2}$  が Mn 濃度によらず、 $2C + O_2 = 2CO$  の反応 ( $a_C = 1$ ) によつて決まる一定値をとることにある。すなわち、界面の酸素ポテンシャルは、炭素反応の平衡でなく、Mn 濃度に依存する別の反応 (11) 式によつて支配されていると考えるのが妥当で

†  $\% \underline{P}_{min} = 0.034$ ,  $\% \underline{Mn}_{min} = 14.7$  の場合につき計算すると、

$$\begin{aligned} f_P &= 4.49 \therefore a_P = 0.153 \therefore (10) \text{式から } P_{P_2}^{-1/2} = 1.03 \times 10^6 \\ f_{Mn} &= 2.63 \therefore a_{Mn} = 3.87 \therefore (11) \text{式から } P_{O_2}^{-5/4} = 7.46 \times 10^{19} \\ (\%P) &= 0.874 \cdot (P_1(g) - P_{min}(g)) \times 100/50 \text{g から得た値} \\ \therefore (\%PO_4^{3-}) &= 0.874 \times 95/31 = 2.678 \\ \therefore C_{PO_4^{3-}} &= (\%PO_4^{3-}) \cdot P_{P_2}^{-1/2} \cdot P_{O_2}^{-5/4} = 2.05 \times 10^{26} \end{aligned}$$

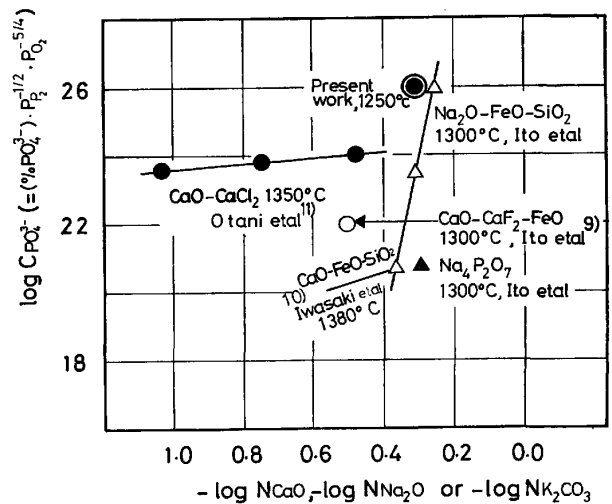


Fig. 9. Phosphate capacity of various basic oxide, carbonate melts.

ある。

本研究における  $C_{PO_4^{3-}}$  を、他の系のフラックスを用い、溶銑処理温度で行われた他の研究者の実験結果と併せ Fig. 9 に示す。伊藤ら<sup>9)</sup>のものは、 $P_{O_2}$  を CO/CO<sub>2</sub> で制御したもの、岩崎<sup>10)</sup>、大谷<sup>11)</sup>のものは、それぞれ Fe-FeO, Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の平衡から求めたものである。

$C_{PO_4^{3-}}$  の温度関数が不明なので、正確な比較はできないが、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-KF 系フラックスが他のフラックスに比べ、かなり高い  $C_{PO_4^{3-}}$  を持つことがわかる。また、池田ら<sup>12)</sup>の報告する CaO-FeCl<sub>2</sub> 系について評価すると、1300°C で、 $C_{PO_4^{3-}} = 4 \times 10^{25}$  となり、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-KF 系フラックスの約 1/10 になっている。 $C_{PO_4^{3-}}$  の値は  $P_{O_2}$  が一定ならば (P)/ $\underline{P}$  に比例する。したがつて CaO-FeCl<sub>2</sub> 系フラックスで、Fe-Mn-C 系合金の脱りんが困難であつたことは、この  $C_{PO_4^{3-}}$  の差により説明できる。

4. 結 論

1250°C, 70%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-30%KF 系フラックスによる Fe-27%Mn<sub>1</sub>-5%C 合金の脱りに於て、 $4\% \underline{Mn} \approx 2$  で、 $\approx 30\%$  の脱りん率を得た。同フラックスによる 16% Mn<sub>1</sub> 以下の合金の脱りんでは、70% 以上の脱りんが可能であつた。また、20%Mn<sub>1</sub> までの合金では、50% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-50%KF フラックスも有効で、 $4\% \underline{Mn}$  は前者より少なかつた。

(P)/ $\underline{P}$  と  $\% \underline{Mn}$  の間には、 $\log(P)/\underline{P} = -2.5 \log \% \underline{Mn} + C$  (C=定数) の関係が成立し、(P)/ $\underline{P}$  はりん酸化物とマンガン酸化物の交換反応で決まっている。したがつて、脱りん反応を支配する  $P_{O_2}$  は、 $\underline{Mn}$ -(MnO) の平衡で決まると考え、 $C_{PO_4^{3-}}$  を算出し、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-KF 系で  $10^{26}$  の値を得た。

最後に、本研究を遂行するにあたり、有益な助言をいただいた東北大学選鉱製錬研究所大谷正康教授、徳田昌則教授、(株)茨木研究所金子恭二郎博士に感謝致します。なお、本研究は文部省科学研究費でその一部が行われたことを付記する。

#### 文 献

- 1) 池田隆果, 松尾 亨, 村山順一郎: 鉄と鋼, 67 (1981), S 129
- 2) 金子恭二郎, 佐野信雄: 鉄と鋼, 69(1983), p. 480
- 3) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 15 [Academic Press]
- 4) 河原田美裕, 金子恭二郎, 佐野信雄: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 618
- 5) R. VOGEL and W. DORING: Arch. Eisenhüttenwes., 9 (1935), p. 247
- 6) J. F. ELLIOTT and M. CLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. 2 (1960), p. 519 [Addison-Wesley]
- 7) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Met. Sci., 8 (1974), p. 298
- 8) 大谷正康: 鉄冶金熱力学 (1971), p. 219 [日刊工業新聞社]
- 9) 伊藤公久: 私信
- 10) 岩崎克博, 佐野信雄: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 536
- 11) 大谷正康: 私信
- 12) 池田隆果, 多賀雅之, 松尾 亨: 鉄と鋼, 65 (1979), S 739
- 13) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. 2 (1960), p. 510 [Addison-Wesley]
- 14) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 7 [Academic Press]