

© 1984 ISIJ

ソーダ系, 石灰系, フラックス-炭素飽和溶鉄間のマンガンの分配

論文

井上 亮*・水渡 英昭*²

Manganese Equilibria between Carbon-saturated Iron Melts and Soda- and Lime-based Fluxes

Ryo INOUE and Hideaki SUITO

Synopsis :

The studies have been made of the manganese distribution between carbon-saturated iron melts and soda- and lime-based fluxes. The manganese distribution ratios in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ system and in the CaF_2-CaO system were found to decrease with increase of the contents of Na_2O and CaF_2 , respectively. The relationship between the manganese capacity $C_{\text{Mn}} [= (\% \text{Mn}) / \{a_{\text{Mn}} \cdot a_{\text{O}}\}]$ and the optical basicity A_{th} has been derived. It was found from the previous data on the manganese distribution ratios between liquid iron and MgO -saturated $\text{CaO}-\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MnO}$ slags that the values for C_{Mn} were linearly correlated to A_{th} or the mole fractions of slag compositions. The oxygen potentials in the practical operations of hot metal pretreatment have been estimated by use of these relations.

1. 緒 言

近年, 我が国において溶銑予備処理(脱珪, 脱りん, 脱硫)に関する多くの研究がなされており, 脱りん, 脱硫反応についてはしだいに明らかとなってきた. 溶銑予備処理におけるマンガンの挙動を解明することは重要であり, そのためにはスラグ-メタル間のマンガン分配平衡のデータが必要である. 実操業における脱珪処理では塩基度 (CaO/SiO_2 比) が増加するにつれてマンガンは酸化されなくなることは知られており, CaO/SiO_2 比 ≈ 1 前後が必要であると報告されている¹⁾²⁾. ソーダ系フラックスを用いた同時脱りん脱硫処理ではマンガンはほとんど酸化されず³⁾⁴⁾, また石灰系フラックスを用いた処理でも CaF_2 を含んだ流動性のあるフラックスの場合にはマンガンはほとんど酸化されていない²⁾⁵⁾.

$\text{CaF}_2-\text{CaO}-\text{MnO}$ 系スラグ中の MnO の活量係数は SMITH と DAVIES⁶⁾ により 1500°C で求められており, その結果によると, CaF_2 添加により MnO の活量係数は著しく正に偏位している. 一方, ソーダ系スラグについては, 最近, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグと $4\% \text{C}$ を含む溶鉄の間のマンガンの分配実験が $1200^\circ\text{C} \sim 1450^\circ\text{C}$ 間でなされている⁷⁾. それによると, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比の

増加とともに分配比 L_{Mn} は増加している. しかし, その分配比はスラグ組成の関数として同一酸素ポテンシャル下で求められたものではない. 先に報告した $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系スラグ-炭素飽和溶鉄間の硫黄⁸⁾, りん⁹⁾の分配に関する実験で用いたのと同じ方法により, ソーダ系, 石灰系フラックス-炭素飽和溶鉄間のマンガンの分配比を求めることが本研究の目的である.

2. 実験方法

実験装置, 方法は前報⁸⁾で詳細に述べたと同じなので省略する. ソーダ系 ($\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系, $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}$ ($\text{CaO}, \text{BaO})-\text{SiO}_2$ 系) では 1250°C , 石灰系 (CaF_2-CaO 系, $\text{CaF}_2-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系) では 1500°C で実験を行った. $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系および CaF_2-CaO 系フラックス-炭素飽和溶鉄間の実験ではマンガンはスラグ側およびメタル側から別々に平衡に到達させた. その他の実験ではメタル側からのみ平衡に到達させた.

スラグ成分中, ソーダ系スラグの分析 ($\text{Na}_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{MgO}, \text{MnO}$) については JIS 法に準じ, 石灰系スラグ (Total Ca, Al_2O_3) についてはスラグを Na_2CO_3 と SiO_2 と共に融解後 JIS 法に準じた. BaO は硫酸バリウム重量法, F および全鉄は JIS 法により分析

昭和 58 年 10 月 3 日受付 (Received Oct. 3, 1983)

* 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

*² 東北大学選鉱製錬研究所 Ph. D. (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

した. また石灰系スラグ中の MnO は 0.013% 以下であるため, スラグを磁選した後に残留しているわずかな金属鉄中の Mn による影響が無視できない. このため以下に述べる方法により分析を行った.

試料中の金属鉄を臭素メタノールで溶解 (JIS M 8213) し, 残渣を Na₂CO₃ と SiO₂ と共に融解後温浸して溶液とし, 塩化第二鉄溶液を加え, pH を調節して Mn を Fe と共沈させる (JIS K 1200). この沈澱を溶解し MIBK で鉄を除去後, 2-メチルオキシン吸光光度法¹⁰⁾¹¹⁾によりマンガンを定量した. 他に PAR 吸光光度法¹²⁾および黒鉛炉原子吸光法を用い, 定量結果について比較検討した. 本法は後者と分析誤差内で良く一致したが, 前者とは一致しなかつた. これは PAR 吸光光度法において MIBK 処理で残留した Fe が大きく影響しているためと考えられる.

3. 結 果

ソーダ系フラックスとして用いた Na₂O-SiO₂-MnO (≤1.3%) 系および Na₂O-SiO₂-MgO(CaO, BaO)-MnO (≤1.5%) 系スラグ-炭素飽和溶鉄間のマンガン分配に関する実験後のスラグ, メタル組成を Table 1 に与える. 石灰系フラックスとして用いた CaF₂-CaO-

Table 1. Experimental data for soda-based flux at 1250°C.

(wt%)					
No.	Mn	(MnO)	(Na ₂ O)	(SiO ₂)	(Fe ₂ O)
601	0.0294	0.233	57.8	41.67	0.341
602	0.160	1.04	57.3	41.33	0.317
603	0.0311	0.276	53.5	45.87	0.323
604	0.124	1.15	53.0	45.48	0.338
605	0.0270	0.302	48.9	50.41	0.347
606	0.128	1.33	48.9	49.45	0.350
(CaO)					
611	0.181	1.26	51.0	41.27	0.306
612	0.174	1.25	46.0	41.33	0.270
613	0.187	1.38	40.3	41.00	0.253
(BaO)					
616	0.164	1.08	51.4	39.65	0.331
617	0.166	1.13	45.0	37.55	0.296
618	0.168	1.15	38.7	35.59	0.261
(MgO)					
619	0.167	1.25	53.1	41.68	0.309
620	0.177	1.50	49.1	42.10	0.265

Table 2. Experimental data for lime-based flux at 1500°C.

No.	Mn (%)	(MnO) (ppm)	(CaF ₂) (%)	(CaO) (%)	(Al ₂ O ₃) (%)	(Fe ₂ O) (ppm)
631	0.0394	0.95	88.0	12.0	—	54.2
632	0.332	6.98	90.2	9.8	—	48.6
633	0.0429	2.30	81.1	18.9	—	120
634	0.340	14.6	81.3	18.7	—	111
635	0.0392	7.37	71.4	28.6	—	114
636	0.303	13.6	72.5	27.4	—	151
641	0.305	2.18	98.7	1.3	—	41.2
646	0.345	124	45.7	7.6	46.7	129
647	0.328	103	40.4	18.3	41.3	167
648	0.106	11.0	30.2	38.0	31.8	199

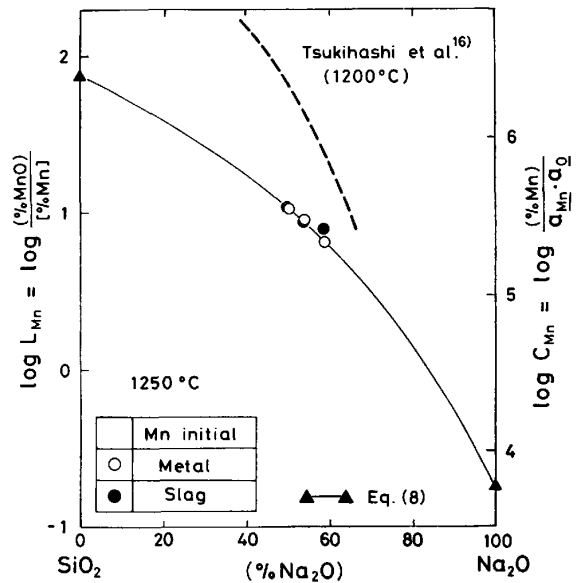


Fig. 1. Logarithms of L_{Mn} (or C_{Mn}) in the Na₂O-SiO₂ system at 1250°C.

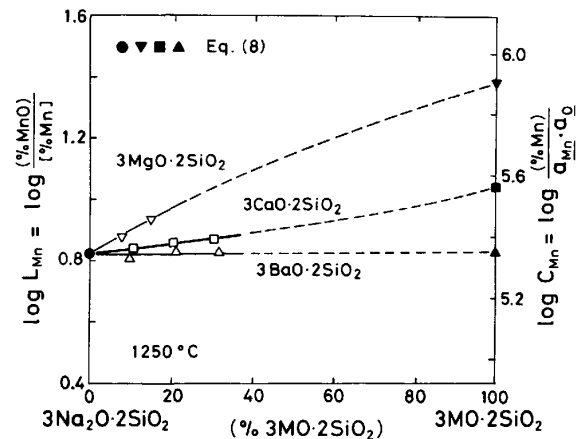


Fig. 2. Logarithms of L_{Mn} (or C_{Mn}) in the 3Na₂O·2SiO₂-3MO·2SiO₂ ($M=Mg, Ca, Ba$) pseudo-binary systems at 1250°C.

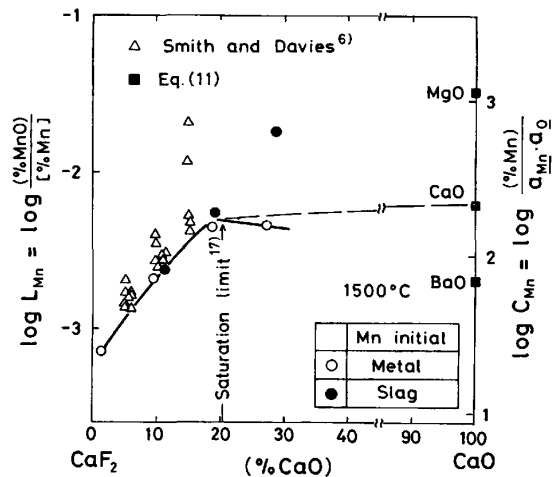


Fig. 3. Logarithms of L_{Mn} (or C_{Mn}) in the CaF₂-CaO system at 1500°C.

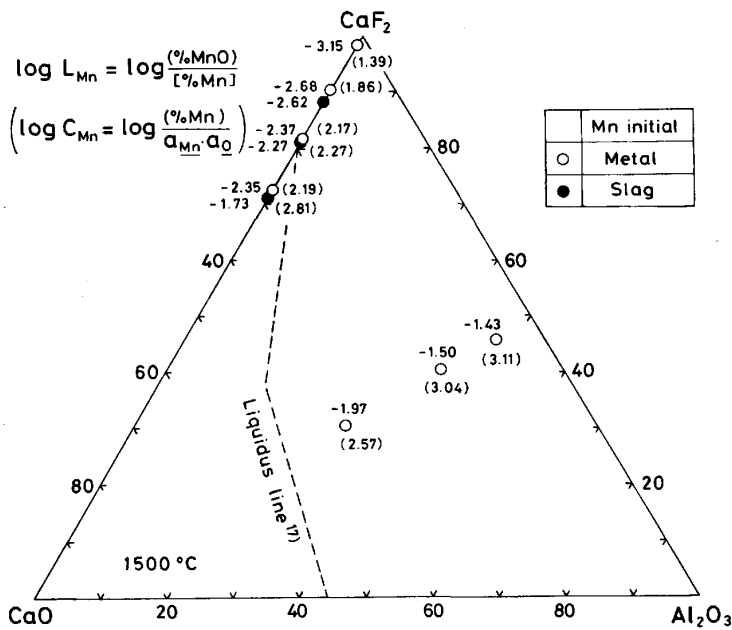


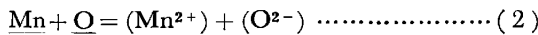
Fig. 4. Logarithms of L_{Mn} (or C_{Mn}) in the CaF_2 - CaO - Al_2O_3 system at $1500^\circ C$.

$MnO (< 0.002\%)$ 系および CaF_2 - CaO - Al_2O_3 - $MnO (< 0.02\%)$ 系スラグ-炭素飽和溶鉄間の実験結果を Table 2 に与える. Na_2O - SiO_2 系および $3Na_2O \cdot 2SiO_2 - 3MgO \cdot 2SiO_2 (3CaO \cdot 2SiO_2, 3BaO \cdot 2SiO_2)$ 擬2成分系スラグ-炭素飽和溶鉄間のマンガンの分配比 $L_{Mn} (= (\%MnO) / [%Mn])$ をそれぞれ Fig. 1, Fig. 2 に与える. Fig. 3, Fig. 4 は CaF_2 - CaO 系および CaF_2 - CaO - Al_2O_3 系スラグ-炭素飽和溶鉄間の L_{Mn} の値を図示したものである.

4. 考 察

4.1 スラグ-メタル間のマンガン分配平衡

スラグ-メタル間のマンガンの反応はつぎの分子式, イオン式で表される.



ここでイオン式として (2) 式が妥当であるか manganese anion を考えた $\underline{Mn} + n\underline{O} + m(O^{2-}) = (MnO_{\frac{2m-n}{m+n}})$ のイオン式が妥当であるかは一定スラグ組成のもとで L_{Mn} の酸素ポテンシャル依存性を調べる実験から明らかにされるが, 本研究ではイオン式として (2) 式を用いて以下に検討する.

(1), (2) 式の平衡定数をそれぞれ K_{Mn} , K_{ion} とすると,

$$K_{Mn} = N_{MnO} \cdot \gamma_{MnO} / \{a_{\underline{Mn}} \cdot a_{\underline{O}}\} \dots\dots\dots (3)$$

$$K_{ion} = a_{Mn^{2+}} \cdot a_{O^{2-}} / \{a_{\underline{Mn}} \cdot a_{\underline{O}}\} \dots\dots\dots (4)$$

ここで, a_i , γ_i および N_i は i 成分の活量, 活量係数およびモル分率である.

$$(\%Mn) / \{a_{\underline{Mn}} \cdot a_{\underline{O}}\} = K'_{Mn} / \gamma_{MnO} \dots\dots\dots (5)$$

$$(\%Mn) / \{a_{\underline{Mn}} \cdot a_{\underline{O}}\} = K'_{ion} / \{\gamma_{Mn^{2+}} \cdot a_{O^{2-}}\} \dots (6)$$

ここで $K'_{Mn} = K_{Mn} \cdot (\%Mn) / N_{MnO}$, $K'_{ion} = K_{ion} \cdot (\%Mn) / N_{Mn^{2+}}$ であり $(\%Mn)$ はスラグ中の Mn の wt % 濃度を与える. (6) 式の右辺の K'_{ion} , $\gamma_{Mn^{2+}}$, $a_{O^{2-}}$ の各値は実験から決定することができないが, 左辺の値は実験から求めることができる. (5), (6) 式の左辺を C_{Mn} (Manganate Capacity) と定義する. $(\%Mn) / N_{MnO}$, $(\%Mn) / N_{Mn^{2+}}$ がスラグ組成に依存しないならば, C_{Mn} の値は一定温度下で γ_{MnO} または $a_{O^{2-}} \cdot \gamma_{Mn^{2+}}$ に逆比例する量である.

L_{Mn} , C_{Mn} , $a_{\underline{O}}$ の間には次式が成立する.

$$\begin{aligned} L_{Mn} \cdot (A.W Mn) / (M.W MnO) \\ = C_{Mn} \cdot a_{\underline{O}} \cdot f_{\underline{Mn}} \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

ここで, $(A.W Mn)$ は Mn の原子量, $(M.W MnO)$ は MnO の分子量を表す. $f_{\underline{Mn}}$ は Mn の活量係数であり $e_{Mn}^{(Mn)} = 0$, $e_{Mn}^{(O)} = -0.07$ の各値¹³⁾ および $[C_{sat.}] = 1.30 + 2.57 \times 10^{-3} T (^\circ C) + 0.027 [%Mn]$ の値¹⁴⁾ から求めることができる. $a_{\underline{O}}$ の値は反応: $C + \underline{O} = CO$ の $\Delta G^\circ = 1300 - 20.27 T (Cal)$ の値¹³⁾¹⁵⁾ から得られる. 各温度での $a_{\underline{O}}$ の値と本実験から求めた L_{Mn} の値から C_{Mn} の値を求めた. その結果を Fig. 1~4 に示す.

4.2 Manganate Capacity のスラグ組成依存性

4.2.1 Na_2O - SiO_2 系

Fig. 1 から明らかなおお, スラグ側 (●) およびメタル側 (○) からマンガン平衡に到達させた実験点は $Na_2O/SiO_2 (wt\%) = 1.4$ の組成以外は良く一致して

いる。log C_{Mn} (または log L_{Mn}) の値は Na₂O/SiO₂ 比の増加と共に減少しており、前報⁹⁾の C_p, C_s のスラグ組成依存性と逆の傾向を示している。これは Na₂O/SiO₂ 比の増加と共に分子式からは γ_{MnO} が増加すること、イオン式からは (a_{O²⁻} · γ_{Mn²⁺}) 項が大きくなることを意味している。

最近、佐野らは Na₂O-SiO₂-MnO 系スラグ-炭素飽和溶鉄間のマンガン分配比を P_{CO}=1 気圧、1200°C で Na 分圧を制御して求めている¹⁶⁾。その結果を Fig. 1 に点線で与える。スラグが酸性領域ほど、本研究結果とは大きく異なっており、Na₂O/SiO₂ (wt%)=1 において、約 6 倍、彼らの方が高くなっている。彼らの結果との相違について明らかではないが、彼らは攪拌を行っていない。著者らの前報の硫黄の分配実験⁹⁾によると、スラグが酸性領域では攪拌を行わない場合、スラグ側から硫黄を平衡に到達させた実験結果とメタル側からのそれとは長時間(2~3 h) 放置しても一致せず、平衡は成立しなかつた。

4.2.2 Na₂O-MgO(CaO, BaO)-SiO₂ 系

Fig. 2 に示す SiO₂ 濃度一定下で Na₂O を MgO (CaO, BaO) で置き換えた 3Na₂O · 2SiO₂ - 3MgO · 2SiO₂ (3CaO · 2SiO₂, 3BaO · 2SiO₂) 擬 2 成分系の log C_{Mn} の値は BaO < CaO < MgO の順で大きくなっておりこの傾向は log C_p (= log $\frac{(\%P)}{a_P \cdot a_{O_2}^{5/2}}$) および log

C_s (= log $\frac{(\%S) \cdot a_O}{a_S}$) の結果と逆である。すなわち log

C_{Mn} (または log L_{Mn}) の値はスラグが酸性になるにつれて増加している。

Na₂O-SiO₂ 系および Na₂O-MgO(CaO, BaO)-SiO₂ 系スラグ-炭素飽和溶鉄間のりんおよび硫黄の分配平衡実験⁹⁾から log C_p, log C_s の各値は光学的塩基度 A_{th} に対して直線関係が得られており、A_{th} の増加と共に C_p, C_s の各値は増加した。Fig. 5 は log C_{Mn} と A_{th} との関係を示したものである。(6)式から明らかとなり、γ_{Mn²⁺} が一定とすれば a_{O²⁻} の増加、すなわち A_{th} の増加と共に C_{Mn} が減少している。log C_{Mn} と A_{th} の関係を一次回帰することにより次式を得る。

$$\log C_{Mn} = -3.92A_{th} + 8.28 (r=0.94) \dots\dots(8)$$

ここで r は相関係数である。この関係から求めた 1250 °C での Na₂O, SiO₂ の log C_{Mn} の値を▲印で Fig. 1 に、3Na₂O · 2SiO₂, 3MgO · 2SiO₂, 3CaO · 2SiO₂, 3BaO · 2SiO₂ の log C_{Mn} の値を Fig. 2 にそれぞれ、●, ▼, ■, ▲印で与える。

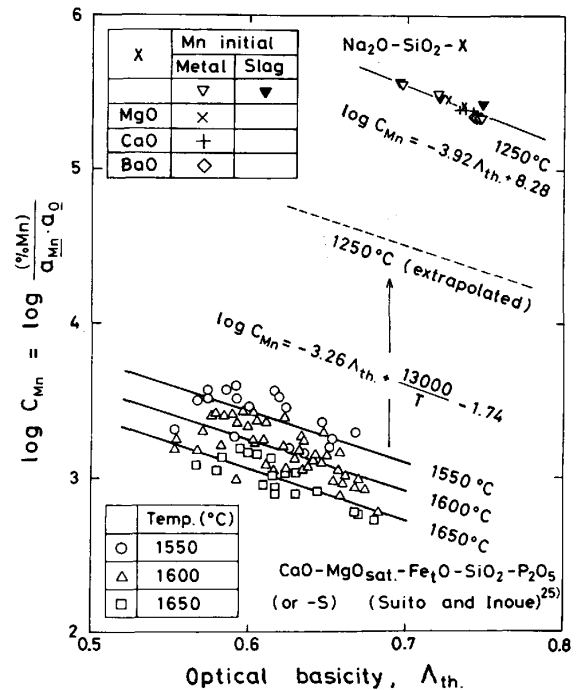


Fig. 5. Logarithms of C_{Mn} plotted against optical basicity A_{th} for Na₂O-SiO₂ and Na₂O-SiO₂-MgO (CaO, BaO) systems at 1250°C together with the results in the CaO-MgO_{sat.}-Fe_tO-SiO₂-MnO system.

4.2.3 CaF₂-CaO 系

Fig. 3 に示す CaF₂-CaO 系フラックスのスラグ側 (●) およびメタル側 (○) から平衡に到達させた log C_{Mn} の値は共によく一致している。CaO 濃度が 20 wt % 以上で図中のスラグ側とメタル側からのデータが一致していないのは実験組成が固液共存領域にあるためである。KOR と RICHARDSON¹⁷⁾による CaF₂-CaO 系の 1500°C の飽和限を図中に矢印で与える。この組成は本研究から得られた点とよく一致している。log C_{Mn} の値は CaO 濃度の増加と共に増加しており、これは塩基性になるにつれて C_{Mn} の値が減少した Na₂O-SiO₂ 系フラックスの結果と逆である。その理由は(5)式の分子式からは CaF₂ 濃度の増加と共に γ_{MnO} が大きくなることにより説明されるし、また(6)式のイオン式からは a_{O²⁻} の減少よりも CaF₂ による γ_{Mn²⁺} の増加の影響の方が大きいことを意味している。

純液体基準の活量係数 γ_{MnO(l)} と C_{Mn} の関係は(3)、(5)式より次式で与えられる。

$$\log C_{Mn} = \log K_{Mn} - \log \gamma_{MnO(l)} + \log \{ (\%Mn) / N_{MnO} \} \dots\dots(9)$$

ここで K_{Mn} は反応: $\underline{Mn} + \underline{O} = \underline{MnO}(l)$ の平衡定数であり、次式で与えられる¹⁸⁾。

$$\log K_{Mn} = 12200/T - 5.167 \dots\dots(10)$$

SMITH と DAVIES⁶⁾は ABRAHAM ら¹⁹⁾が用いた実験方法により CaF₂-CaO-MnO 系スラグ中の MnO の活量を 1500°C で求めている. 彼らの用いた方法は CO/CO₂ ガスにより酸素ポテンシャルを制御して固体白金-スラグ間のマンガン分配比を求めるものである. その後, RAO と GASKELL²⁰⁾は同じ方法により MnO-SiO₂ 系の MnO の活量を 1400°~1600°C 間で求めている. 彼らが固体 MnO-白金間のマンガン分配平衡から求めた Pt-Mn 合金中の Mn の活量²¹⁾は, SMITH と DAVIES²²⁾が MnO 飽和 CaF₂-MnO スラグ-白金間の実験から求めた結果と異なっている. 1500°C では RAO と GASKELL による Mn の活量は SMITH と DAVIES によるその約 1.8 倍である. 本研究では RAO と GASKELL が固体 MnO を用いて求めた値を用いた. 彼らによる Pt-Mn 合金中の Mn の活量を SMITH と DAVIES による値と置き換えることによつて, SMITH と DAVIES⁶⁾が求めた CaF₂-CaO-MnO 系スラグの MnO の活量係数 $\gamma_{MnO(l)}$ を補正した. その結果を (9) 式に代入して求めた $\log C_{Mn}$ の値を Fig. 3 に示す. 彼らの CaF₂-CaO 系スラグ中の MnO 濃度は N_{MnO} で 0.0006~0.017 の範囲にある. Fig. 3 に示すとおり, 彼らの結果はばらついているが本研究結果とよく一致していることがわかる. RAO と GASKELL の Pt-Mn 合金中の Mn の活量で補正しない SMITH と DAVIES の $\log C_{Mn}$ の値は約 0.3 ほど本研究より高い値を示している.

4.2.4 CaO-CaF₂-Al₂O₃ 系

Fig. 4 に CaO-CaF₂-Al₂O₃ 系スラグ中の $\log C_{Mn}$ および $\log L_{Mn}$ の値を図示する. 実験点が3点のみのため明らかではないが, CaF₂/CaO比を一定にして Al₂O₃ を加えることにより $\log C_{Mn}$ は増加し, (5)式より γ_{MnO} は減少する.

HAWKINS と DAVIES²³⁾は CaO-CaF₂-Al₂O₃ 系スラグ中の Fe₂O₃ の活量係数を 1450°C で求めているが彼らの結果によると CaF₂/CaO=85/15(wt%)一定にして Al₂O₃ を加えることにより $\gamma_{Fe_2O_3}$ は増加している. $\gamma_{Fe_2O_3}$ と γ_{MnO} の比較については別報²⁴⁾で詳細に検討する.

4.2.5 MgO 飽和 CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 系スラグの $\log C_{Mn}$

著者らは先に MgO 飽和 CaO-Fe₂O₃-SiO₂-MnO(2~5 wt%)-P₂O₅(≤ 3 wt%) (または S(≤ 0.4 wt%)) 系スラグ-溶鉄間のマンガン分配比を 1550°~1650°C で求めた²⁵⁾. それらのデータから求めた $\log C_{Mn}$ と光学的塩基度 A_{th} の関係を Fig. 5 に示す. データはかなりばらついているが $\log C_{Mn}$ の値は A_{th} の増加と共に減少しており, 高温ほど低いことがわかる. これらの各温度の

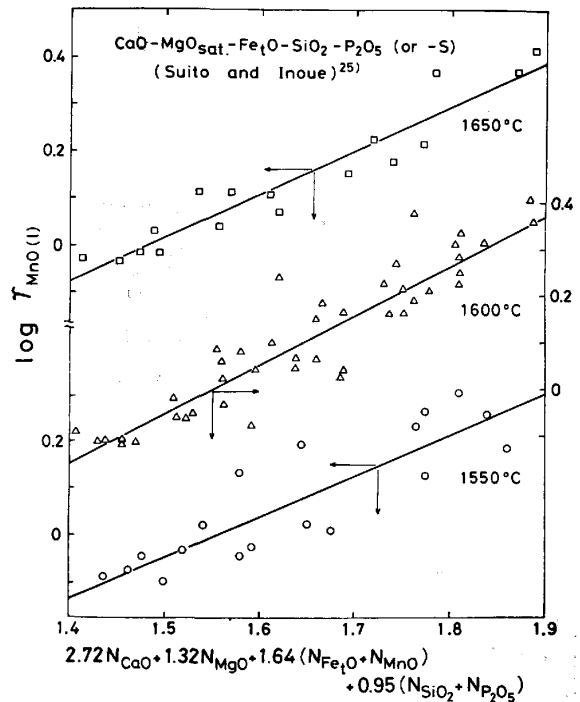


Fig. 6. Logarithms of $\gamma_{MnO(l)}$ plotted against a linear function of mole fraction of slag compositions in the CaO-MgO_{sat.}-Fe₂O₃-SiO₂-MnO system.

一次回帰直線について, 平均の傾きおよび切片の温度依存性を求め, 次の一般式を導出した.

$$\log(\%Mn) / \{a_{Mn} \cdot a_O\} = -3.26A_{th} + 13000/T - 1.74 \dots \dots \dots (11)$$

これらの高温のデータを 1250°C まで外挿した結果を図中に与える. この外挿の結果と本研究でソーダ系スラグについて求めた結果とは約一桁異なっている. この原因が高温からの外挿における誤差によるものか, 異なつたスラグ系で求めたことによるのかは本研究からは明らかでない. (11)式による 1500°C での MgO, CaO, BaO の $\log C_{Mn}$ の値を Fig. 3 に■印で示す.

それらのデータから求めた $\log \gamma_{MnO(l)}$ の値をスラグ組成のモル分率で重回帰解析を行つた結果, $\log \gamma_{MnO(l)}$ は $2.72N_{CaO} + 1.32N_{MgO} + 1.64N_{Fe_2O_3} + 0.95N_{SiO_2}$ と相関があることがわかつた. そこで $N_{P_2O_5}$ の係数は N_{SiO_2} のそれとまた N_{MnO} の係数は $N_{Fe_2O_3}$ のそれと等しいと仮定して, $\log \gamma_{MnO(l)}$ の値をスラグ組成の一次関数でプロットした結果を Fig. 6 に与える. 各実験点はばらついているが, これらの各温度の一次回帰直線から, (9), (10)式を用いて $\log C_{Mn}$ についての一般式を導出した.

$$\log(\%Mn) / \{a_{Mn} \cdot a_O\} = -0.989\{2.72N_{CaO} + 1.32N_{MgO} + 1.64(N_{Fe_2O_3} + N_{MnO}) + 0.95(N_{SiO_2} + N_{P_2O_5})\} + 14640/T$$

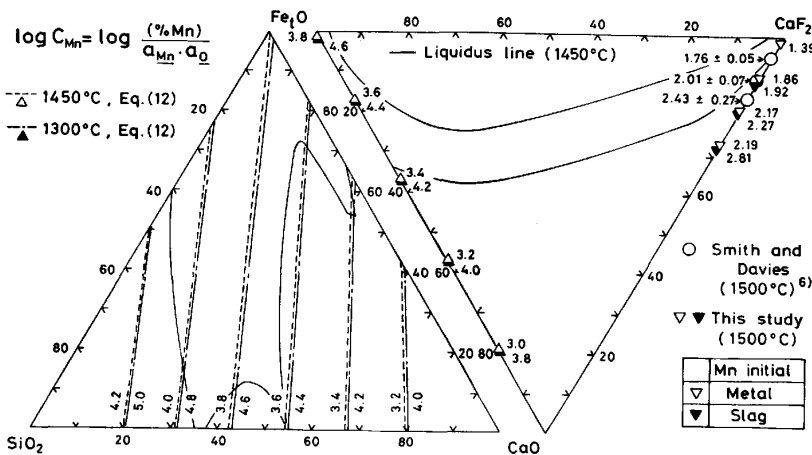


Fig. 7. Logarithms of C_{Mn} in the $CaO-Fe_tO-SiO_2$ and $CaO-Fe_tO-CaF_2$ systems.

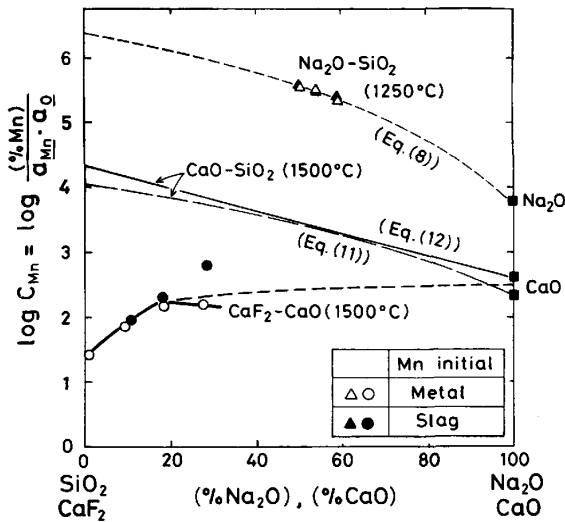


Fig. 8. Logarithms of C_{Mn} in the CaF_2-CaO , $CaO-SiO_2$ and Na_2O-SiO_2 systems.

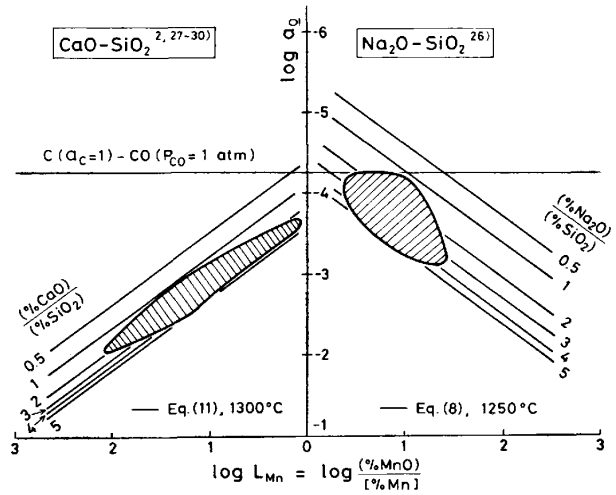


Fig. 9. Evaluation of oxygen potential in the plant data.

$$-4.952 + \log \{ (\%Mn) / N_{MnO} \} \dots\dots\dots (12)$$

(12)式の関係式を用いて1300°C, 1450°CでのCaO-SiO₂-Fe_tO系のlog C_{Mn}の値をFig. 7に図示した。同時にCaO-CaF₂-Fe_tO系の図中にFig. 3に示した著者らおよびSMITHとDAVIESのlog C_{Mn}の値を示す。

4.2.6 Na₂O-SiO₂, CaO-SiO₂ および CaF₂-CaO系スラグのlog C_{Mn}

本研究で得られたNa₂O-SiO₂, CaF₂-CaO系のlog C_{Mn}の値をFig. 8に示す。CaO-SiO₂系の実線で示した曲線はMgO飽和スラグ-溶鉄間のマンガン分配から求めた(12)式によるものである。一方, Fig. 5に示すlog C_{Mn}とA_{th}との関係((8), (11)式)から求めたNa₂O-SiO₂, CaO-SiO₂系のlog C_{Mn}の値を点線で示す。さらに(8), (11), (12)式から求めた純酸化物Na₂O, CaOの値を■印で図示する。

4.3 実操業データとの比較

(8)式に与えた1250°CにおけるNa₂O-SiO₂系の

log C_{Mn}の値および(11)式で表される1300°CにおけるCaO-SiO₂系のlog C_{Mn}の値を用いて, 酸素ポテンシャル(a_O)とL_{Mn}との関係をNa₂O/SiO₂比およびCaO/SiO₂比(wt%)の関数としてFig. 9に図示する。実操業でのソーダ系²⁶⁾, 石灰系^{27)~30)}のL_{Mn}の値とNa₂O/SiO₂比, CaO/SiO₂比との関係をFig. 9に斜線部で示す。実操業におけるソーダ系スラグの組成はNa₂O, SiO₂成分以外にP₂O₅を含んでおり, また石灰系スラグではCaF₂, Fe_tOを含んでいるが本研究ではこれらの成分を無視してNa₂O-SiO₂系, CaO-SiO₂系の2成分系を考えた。図から明らかとなり, ソーダ系フラックスの実操業における酸素ポテンシャルはばらつきは認められるがC(a_C=1)-CO(P_{CO}=1 atm)平衡で決まる値に近いが, 石灰系フラックスの酸素ポテンシャルはP_{O₂}で1~4桁高い値を示している。この傾向は実操業での脱りん, 脱硫反応⁹⁾においても見出されている。

5. 結 言

ソーダ系スラグおよび石灰系スラグと炭素飽和溶鉄との間のマンガンの分配比を求める実験を行い以下の結果を得た。

1) $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグにおいて SiO_2 濃度が増加するにともない, マンガン分配比は増加する。また, SiO_2 濃度一定下で Na_2O を MgO , CaO , BaO で置き換えた場合, マンガンの分配比は $\text{MgO} > \text{CaO} > \text{BaO} \approx \text{Na}_2\text{O}$ の順で大きくなる。

2) ソーダ系スラグにおける Manganate Capacity $C_{\text{Mn}} [= (\% \text{Mn}) / \{a_{\text{Mn}} \cdot a_{\text{O}}\}]$ と光学的塩基度 A_{th} の間には次の関係が 1250°C で求められた。

$$\log C_{\text{Mn}} = -3.92A_{\text{th}} + 8.28$$

3) CaF_2-CaO 系スラグにおいて, CaF_2 濃度が増加するほどマンガンの分配比は低下する。

4) MgO 飽和 $\text{CaO}-\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MnO}$ 系スラグ-溶鉄間のマンガンの分配の実験結果から求めた $\log C_{\text{Mn}}$ と A_{th} およびスラグ組成のモル分率の一次関数との関係は次式で表される。

$$\log C_{\text{Mn}} = -3.26A_{\text{th}} + 13000/T - 1.74$$

$$\log C_{\text{Mn}} = -0.989\{2.72N_{\text{CaO}} + 1.32N_{\text{MgO}} + 1.64(N_{\text{Fe}_t\text{O}} + N_{\text{MnO}}) + 0.95(N_{\text{SiO}_2} + N_{\text{P}_2\text{O}_5})\} + 14640/T - 4.952 + \log\{(\% \text{Mn})/N_{\text{MnO}}\}$$

5) $\log C_{\text{Mn}}$ とスラグ組成との関係を用いて実操業の溶銑予備処理における酸素ポテンシャルを推定した。ソーダ系フラックスにおける酸素ポテンシャルは C ($a_{\text{C}} = 1$) - CO ($P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$) 平衡で決まる値に近いが, 石灰系フラックスにおいては $1 \sim 4$ 桁大きい値 (P_{O_2}) となった。

文献 26) に関するデータをお送りいただきました住友金属工業(株), 鹿島製鉄所の丸川雄浄博士および姉崎正治氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 小沢三千晴, 岡野 忍, 松野淳一, 大森 尚, 橋林三, 藤山寿郎: 鉄と鋼, 67 (1981), S 930
- 2) 竹内秀次, 小沢三千晴, 野崎 努, 江見俊彦, 大久保雅一, 大谷尚史: 鉄と鋼, 68 (1982), S 1026
- 3) T. UEDA, K. MARUKAWA, S. ANEZAKI, Y. SHIROTA, and H. UEKI: "McMaster Symposium on Iron and Steelmaking No. 11", Hamilton (1983) May
- 4) 岡野 忍, 小沢三千晴, 野崎 努: 日本金属学会会報, 21 (1982), p. 546
- 5) 中村英夫, 河井良彦, 川上公成, 海老沢勉, 豊田剛治, 楯 昌久: 鉄と鋼, 68 (1982), S 298
- 6) P. N. SMITH and M. W. DAVIES: Trans. IMM., 80 (1971), C87
- 7) 篠崎信也, 森 克己, 川合保治: 鉄と鋼, 68 (1982), S 956
- 8) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 417
- 9) H. SUTO and R. INOUE: The Second Japan-China Symposium on Science and Technology of Iron and Steel, ISIJ, Tokyo (1983), p. 249
- 10) K. MOTOJIMA, H. HASHITANI, and T. IMAHASHI: Anal. Chem., 34 (1962), p. 571
- 11) 橋谷 博, 勝山和夫, 佐川千明, 本島健次: 分析化学, 16 (1967), p. 596
- 12) 四ッ柳隆夫, 後藤克己, 永山政一, 青村和夫: 分析化学, 18 (1969), p. 477
- 13) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Met. Sci., 8 (1974), p. 298
- 14) F. NEUMANN, H. SCHENCK, and W. PATTERSON: Giesserei, 23 (1959), p. 1217
- 15) O. KUBASCHEWSKI, E. L. EVANS, and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry (4th ed.) (1967) [Pergamon Press]
- 16) 月橋文孝, 行延雅也, 兵藤達哉, A. WERME, 佐野信雄: 鉄と鋼, 69 (1983), S 945
- 17) G. J. W. KOR and F. D. RICHARDSON: Trans. Metall. Soc. AIME, 245 (1969), p. 319
- 18) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 533
- 19) K. P. ABRAHAM, M. W. DAVIES, and F. D. RICHARDSON: JISI, 194 (1960), p. 82
- 20) B. K. D. P. RAO and D. R. GASKELL: Metall. Trans., 12B (1981), p. 311
- 21) B. K. D. P. RAO and D. R. GASKELL: Metall. Trans., 12A (1981), p. 207
- 22) P. N. SMITH and M. W. DAVIES: Trans. IMM, 79 (1970), C60
- 23) R. J. HAWKINS and M. W. DAVIES: JISI, 209 (1971), p. 226
- 24) 井上 亮, 水渡英昭: 未発表
- 25) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 672
- 26) 姉崎正治: 私信
- 27) 成田貴一, 牧野武久, 松本 洋, 彦坂明秀, 大西稔泰, 高木 弥, 勝田順一郎, 佐々木真敏: 鉄と鋼, 67 (1981), S 183, S 184
- 28) 馬田 一, 森下 仁, 教士文夫, 今井卓雄, 三枝誠, 中西恭二: 鉄と鋼, 66 (1980), S 730
- 29) 永井 潤, 大森 尚, 山本武美, 橋林三, 藤山寿郎, 岡野 忍, 小沢三千晴: 鉄と鋼, 67 (1981), S 881
- 30) 斉藤健志, 田中道夫, 中西恭二, 三崎規生, 中井一吉, 高柴信元: 鉄と鋼, 69 (1983), S 146