

© 1988 ISIJ

技術報告

炭酸バリウムによる高炭素-高マンガン- 鉄合金の脱りん

藤田正樹*・片山裕之*²・山本 明*・松尾充高*³

Dephosphorization of Fe-Mn-C Alloy with BaCO₃

Masaki FUJITA, Hiroyuki KATAYAMA, Akira YAMAMOTO and Michitaka MATSUO

Synopsis:

Dephosphorization of manganese alloy ([Mn]_i: 5-60%, [P]_i: 0.1-0.2%) was tested with flux containing various carbonate of basic oxide, by a 70 kg scale experiment.

(1) Dephosphorization hardly proceeded with flux containing CaCO₃. In the case of treatment with flux containing Na₂CO₃ or Li₂CO₃, rate of dephosphorization was also low. On the other hand, the rate of dephosphorization with flux containing BaCO₃ was comparatively high, and rephosphorization did not occur. So detailed experiments were done with flux containing BaCO₃.

(2) In the case of treatment of high manganese alloy, the rate of dephosphorization was higher without adding BaCl₂ than with BaCl₂. This result is different from that for high chromium alloy. The reason is that MnO formed reduces the melting temperature of slag.

(3) The desirable conditions for dephosphorization with BaCO₃ were: (i) lower temperature (ii) [%C] a little lower than the saturation value and (iii) preventing contamination by SiO₂ and so on in order to keep (%BaO) as high as possible.

(4) It was effective to control oxygen potential of atmosphere or flux injection in order to make (%MnO) appropriate (20-40%).

(5) (P)/[P] of 15-20 was expected for dephosphorization of ordinary ferromanganese with BaCO₃ at about 1300°C.

Key words: dephosphorization; barium carbonate (BaCO₃); high manganese alloy; soda ash (Na₂CO₃); lithium carbonate (Li₂CO₃); barium chloride; injection; ferromanganese.

1. 緒 言

高マンガン合金鋼は低りん化が要求される場合が多いが、それを安価に溶製するために、マンガン合金(フェロマンガンあるいは高マンガン合金鋼)を脱りんできる方法の開発が望まれている。

通常製鋼で用いられている石灰による酸化脱りん法ではマンガン合金の脱りんは困難である。マンガン合金脱りんに関する基礎研究としては、クロム合金処理と同様のCaC₂系フラックスによる還元脱りん法^{1)~3)}や、K₂CO₃系フラックスによる特殊酸化脱りん法⁴⁾などが報告されている。しかし、前者では処理前の溶湯Cを0.5%以下まで低下しておく必要があり、実用上は脱炭のための費用が加算されることが問題である。また、後

者は使用するフラックスが工業規模では扱いにくいという問題がある。

そこで本報では、実用に結びつく可能性のあるマンガン合金脱りん法を見出すことを目標に、まず、クロム合金の脱りん法として発表されている種々の酸化精錬法^{5)~10)}をマンガン合金処理に適用して一次スクリーニングを行い、ついで絞られた方式について最適処理条件を求めるというステップで実験的検討を行った。

2. 実験方法

実験装置をFig. 1に示す。高周波誘導溶解炉でマンガン合金([Mn]: 5~60%, [P]: 0.1~0.2%)を約70kg溶解し、Arバブリングをしながら、各種フラックスを添加した時の脱りん挙動を調べた。なお、炉材はマグ

昭和61年4月本会講演大会にて発表 昭和62年4月7日受付 (Received Apr. 7, 1987)

* 日本重化学工業(株)フェロアロイ事業部 (Ferro Alloy Div., Japan Metals & Chemicals Co., Ltd.)

*² 新日本製鉄(株)製鋼研究センター 工博 (Steelmaking Technology Lab., Nippon Steel Corp., 1-1 Kimitsu Kimitsu 299-11)

*³ 新日本製鉄(株)製鋼研究センター (Steelmaking Technology Lab., Nippon Steel Corp.)

ネシアスタンプであるが、スラグとの反応を抑制するために、スラグラインにはマグカーボン製のリングを挿入している。

Table 1 に主要な実験条件を示す。雰囲気は特に明記した場合以外は大気である。メタル試料は金型で汲み取った。3 mm 以下に粗砕後、トップグラインダーで 80 mesh 以下に粉碎し、[Mn] は過マンガン酸カリウム滴定法、[Si] はアルカリ融解滴定法、[C] は電気伝導度法、[P] はりん-モリブデン吸光光度法によって分析した。

スラグ試料は鉄棒に付着させて採取した。粗砕して肉眼で識別できるメタル粒を除去した後、(T.Mn) は過マンガン酸カリウム滴定法、(T.Fe) は原子吸光光度法、(P) はりん-モリブデン吸光光度法、(T.Ca) はキレート滴定法、(T.Ba) は重量法、(T.Li) は原子吸光光度法、(Cl) は比色法、(SiO₂) は重量法、(MgO)、(Al₂O₃) は EDTA 滴定法で分析した。また、スラグ中に残存するメタル分は、臭素酸メチル溶液で選択抽出後、Mn, Fe を分析して求め、その影響を考慮してスラグ組成を決定した。

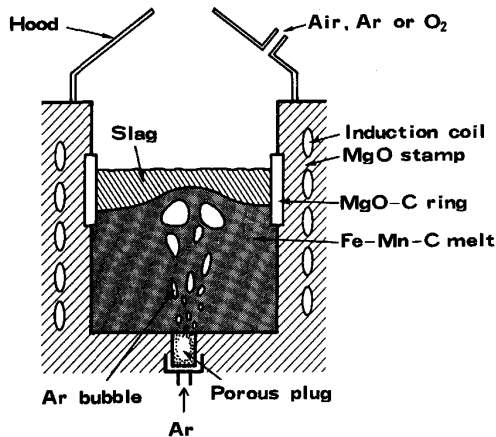


Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 1. Experimental conditions.

Temperature	1300~1500°C
Metal weight	70 kg
[Mn] _i	5~60%
[C] _i	3%~carbon saturated
[P] _i	0.1~0.2%
Sorts of flux	BaCO ₃ /BaCl ₂ (100/0, 33/67) Li ₂ CO ₃ Na ₂ CO ₃ /NaF (100/0, 79/21, 67/33, 50/50) CaCO ₃ /CaCl ₂ (80/20, 67/33, 50/50)
Flux metal ratio (weight)	0.04
Ar bubbling	8 NI/min
Atmosphere	Air, Ar, Air-O ₂

3. 実験結果

3.1 各種フラックスを用いた脱りん実験

[Mn]: 約 60% の高炭素溶湯を対象にして、CaCO₃-CaCl₂, Li₂CO₃, Na₂CO₃-NaF, BaCO₃-BaCl₂ の 4 種類のフラックスによる脱りん挙動を調べた。なお、添加した塩化物あるいはふつ化物はいずれも、クロム合金処理では必要あるいは有効とされているものである。

結果を Fig. 2 に示す。石灰系ではほとんど脱りんがおこっていない。ソーダ灰系および炭酸リチウム系でも脱りん率が低く、かつ復りん傾向が認められる。復りんは Na₂O, Li₂O 分が蒸発して濃度が低下したことに対応している。一方、炭酸バリウム系では比較的脱りん率が高く、かつ復りんもみられない。

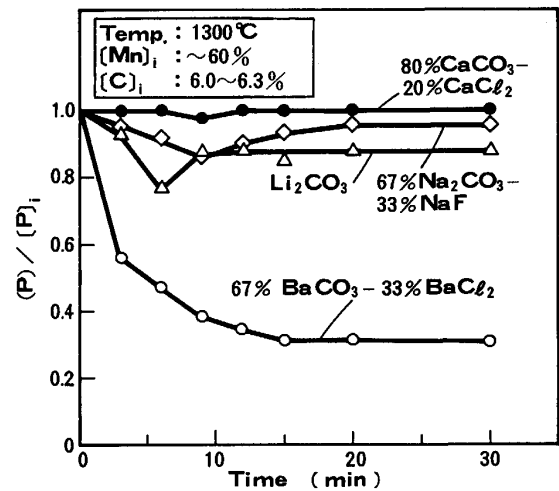


Fig. 2. Comparison of dephosphorization with various fluxes.

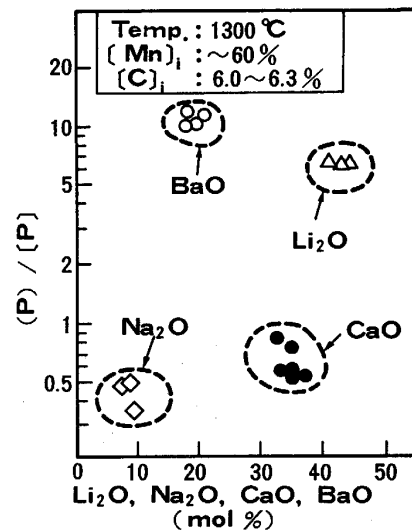


Fig. 3. Relation between the amount of alkali or alkali earth oxide in slag and (P)/[P].

Fig. 3 は、脱りんが最も進行した時点でのスラグ中の各塩基性酸化物のモル濃度とりん分配比の関係を示す。この図から、 $(P)/[P]$ を実用可能なレベル(例えば10以上)まで高めることは炭酸バリウム系以外では困難とみなされたので、以下では炭酸バリウム系に絞って適正条件を求めるための実験を行うことにした。

3.2 炭酸バリウム系フラックスによる脱りん

フラックス添加後 30 min における、見かけ上ほぼ平衡に達した状態でのスラグ、メタル分析値から $(P)/[P]$ を計算し、それに及ぼす諸条件の影響を調べた。

(イ) $BaCl_2$ 添加量の影響 (Fig. 4)

$BaCl_2$ 配合比が増加するほど、 $(P)/[P]$ は単調減少している。クロム合金処理ではスラグの流動性確保の点から $BaCl_2$ の添加が不可欠と言われている⁸⁾が、マンガン合金処理では $BaCl_2$ を添加すると脱りんには不利

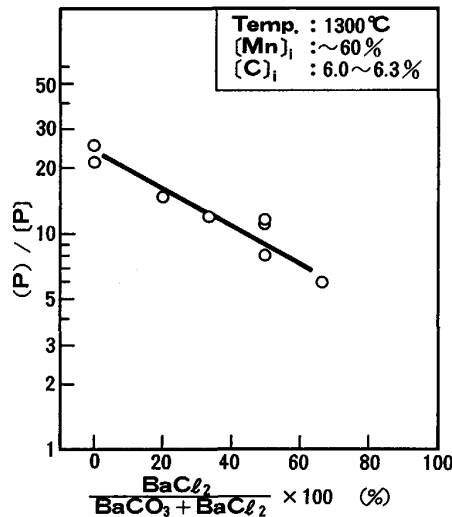


Fig. 4. Influence of the amount of barium chloride in flux on dephosphorization.

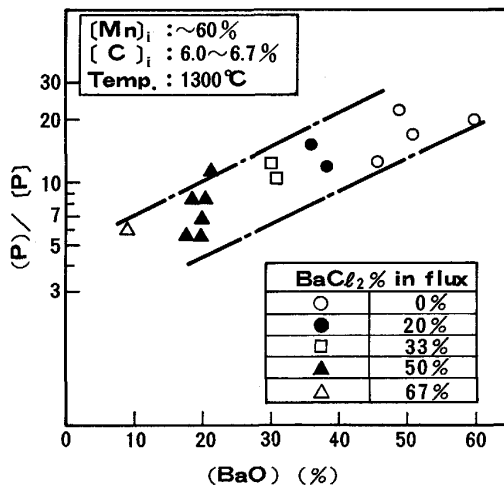


Fig. 5. Relation between (BaO) and $(P)/[P]$.

になることが特徴的である。Fig. 5 は $(\%BaO)$ と $(P)/[P]$ の関係を示すが、 $(\%BaO)$ が高いほど $(P)/[P]$ が増加している。このことから、 $BaCl_2$ 添加により $(P)/[P]$ が低下したのは、主として BaO が希釈されたことに起因すると考えられる。

(ロ) 温度の影響 (Fig. 6)

温度が低いほど $(P)/[P]$ は高くなる。マンガン合金はクロム合金に比べて融点が高い(例えば、炭素飽和-75% Mn-Fe 合金の融点は約 1270°C、一方、炭素飽和-55% Cr-Fe 合金の融点は約 1570°C) ので、本処理を適用するには有利である。

(ハ) $[C]$ の影響 (Fig. 7)

処理前 $[C]_i$: $[C]_f$ が高いほど $(P)/[P]$ は高くな

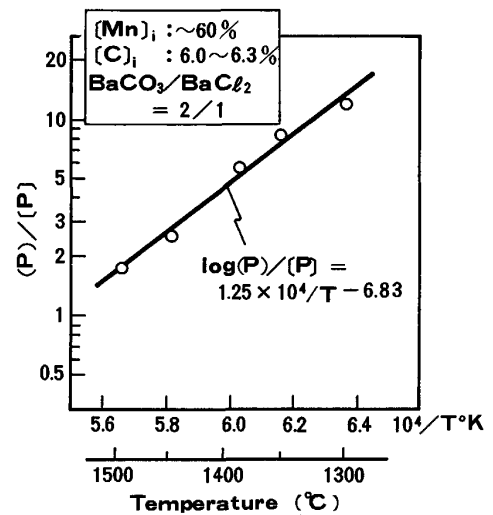


Fig. 6. Influence of temperature on dephosphorization.

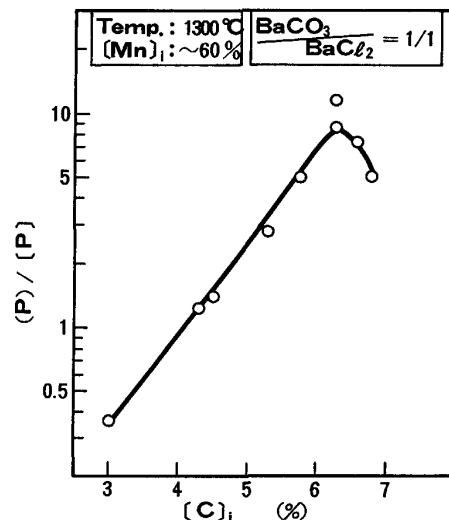
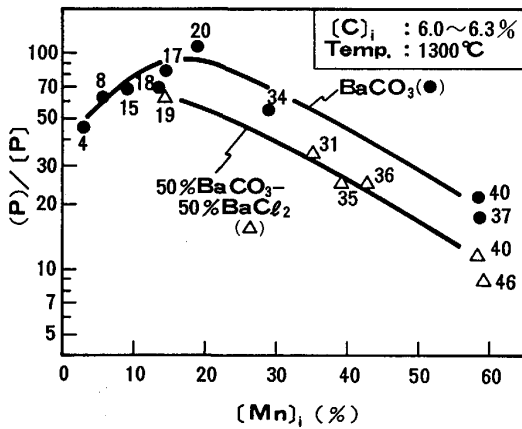


Fig. 7. Influence of carbon content in melt on dephosphorization.

る。したがって、脱りん処理の対象となるのは高炭素溶湯である。ただし、炭素飽和値よりも $[\%C]_i$ がやや低いところに $(P)/[P]$ のピークが認められるのが注目される。

(二) $[\%Mn]$ の影響 (Fig. 8)

$[\%Mn]_i > 20\%$ では $[\%Mn]_i$ が高くなるほど $(P)/[P]$ は低下する。ただし、図中に添え字で示しているように、 $[\%Mn]_i$ が高くなるほど $(\%MnO)$ が増加し、結果的に BaO が稀釈されている。なお、BaCO₃ 単味添加の場合、 $[\%Mn]_i < 15\%$ で $[\%Mn]_i$ が低いほど $(P)/[P]$ は低下している。その場合には生成したスラグの



Numbers in graph indicate $(\%MnO)$

Fig. 8. Influence of manganese content in melt on dephosphorization.

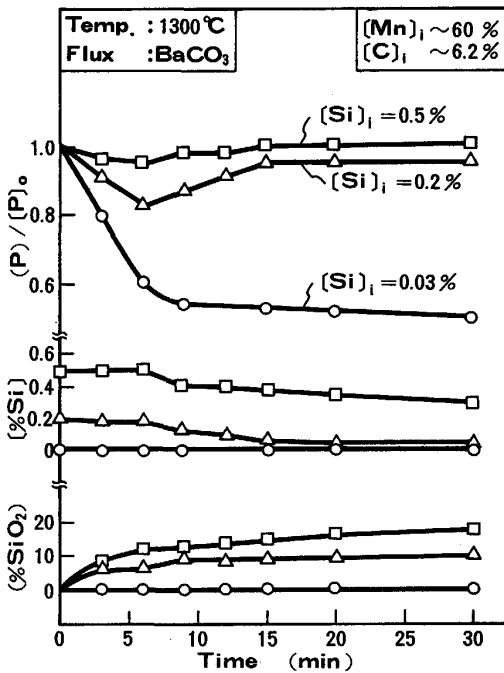


Fig. 9. Influence of $[\%Si]$ before treatment ($[\%Si]_i$) and $(\%SiO_2)$ on dephosphorization.

流動性が悪いことが観察された。

(ホ) $[\%Si]_i$ ($\%SiO_2$) の影響 (Fig. 9)

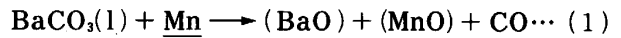
処理前 $[Si] : [\%Si]_i$ が高いと、脱りんの進行が遅れ、かつ、途中から復りんすることがある。後者は $(\%SiO_2)$ が増加することと対応している。

4. 考 察

4.1 フラックスが溶融するための条件

マンガン合金溶湯上に BaCO₃ を添加すると、3 min 以内にほとんどすべてが分解して BaO (純物質の融点は 1923°C¹¹⁾) となる。しかし、スラグは良好な流動性を維持している。これに対して、溶湯あるいはクロム合金溶湯上に BaCO₃ 単味を添加した場合には、いつたん溶融するがすぐに団子状になってしまう。また、BaCO₃ を焙焼して得られた BaO をマンガン合金溶湯上に添加した場合にも、うまく溶けないで団子状になる。

これらの結果から、マンガン合金溶湯上に BaCO₃ を添加した場合には、いつたん BaCO₃ として溶融 (溶融温度の実測値は約 1030°C) した後、(1)式で示す反応により生成した MnO と BaO が低融点スラグを形成するために、溶融状態が維持されたと推定される。



スラグを溶融状態に保つのに必要な $(\%MnO)$ を把握するために、粉状の BaO と MnO₂ を混合してブリケットを作り、所定温度に保たれた炉内に 10 min 保持して状況を観察した。Fig. 10 は、BaO-MnO 二元系成分として、ブリケットの溶融状況と温度の関係を示す。1300°C では $(MnO) \geq 20\%$ で溶融状態が保たれることがわかる。

さきに Fig. 8 で、BaCO₃ 単独添加の場合、 $[\%Mn]_i <$

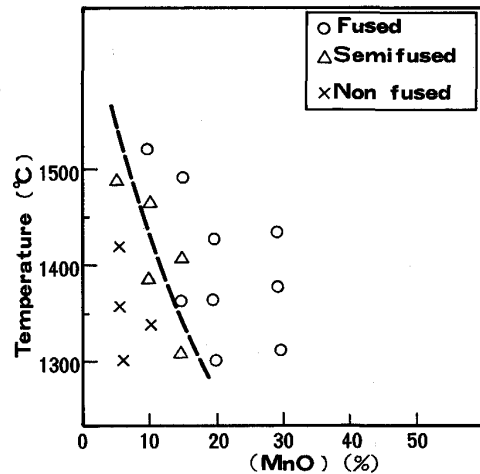
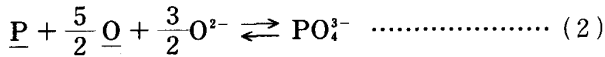


Fig. 10. Liquidus line of BaO-MnO obtained by the experiment of heating BaO-MnO₂ briquette.

15% で (P)/[P] が低下し、かつスラグ流動性不良が観察されたことを述べたが、その場合には MnO 生成量が少なすぎてスラグの溶融条件が満足されなかつたためと説明できる。

4.2 脱りん反応に及ぼす諸条件の影響の説明

脱りん後の凝固スラグを X線回折することにより、りんは 3BaO·P₂O₅ として固定されているのが確認された。しかし、溶融状態ではスラグ中にイオンとして存在すると考えられるので、平衡関係は(2)式で示される。



$$K = (N_{PO_4^{3-}} \cdot \gamma_{PO_4^{3-}}) / (a_P \cdot a_O^{5/2} \cdot a_{O^{2-}}^{3/2}) \dots\dots\dots (3)$$

$$\log \frac{(P)}{[P]} = \log K' + \frac{3}{2} \log a_{O^{2-}} -$$

$$- \log \gamma_{PO_4^{3-}} + \frac{5}{2} \log a_O + \log f_P \dots\dots\dots (4)$$

ただし、 $K' = K \cdot \frac{N_{PO_4^{3-}}}{(P)}$

試験結果は完全な平衡状態に対応しているわけではないが、諸条件の影響の定性的な解釈のために、(4)式の平衡関係と試験結果を比較してみる。

(4)式の左辺: log (P)/[P] は Fig. 4~8 の縦軸の値であるが、これは温度の影響をあらわす log K', (% BaO), (% MnO), (% SiO₂) などのスラグ組成の影響をあらわす (3/2 log a_{O²⁻} - log γ_{PO₄³⁻}), 酸素ポテンシャルの影響をあらわす 5/2 log a_O および溶湯諸成分の影響を受ける log f_P の和としてあらわせる。

[%C]_i が高いほど (P)/[P] が高くなる (Fig. 7) 理由としては、化学平衡的には、

(i) f_P の値を大にする

(ii) 必要以上に MnO が生成して BaO が稀釈されるのを抑制する (Fig. 11)

の二つが考えられる。例えば [C]_i=4% と 6% の場合を比較すると、実際に得られた (P)/[P] の値は約 9 倍変化しているのに対し、(i) で e_P^C=0.126¹²⁾ を用いた計算で説明できるのは約 1.7 倍、(ii) で説明できるのは Fig. 5 の関係を用いると約 1.4 倍であり、両方合わせて約 2.4 倍となる。[Mn] が高い溶湯であるため二次以上の相互作用パラメーターの影響も考えられるが、データ不足のためこれ以上の検討はできなかつた。なお、Fig. 7 で見られた炭素飽和値近傍で (P)/[P] がやや小さくなる現象は、フラックス添加により溶湯温度が低下して過飽和となつた炭素が析出し、酸素ポテンシャル低下などの影響を及ぼしたためと推定される。

次に、[%Mn] が高いほど (P)/[P] が低下する (Fig. 8) のは、

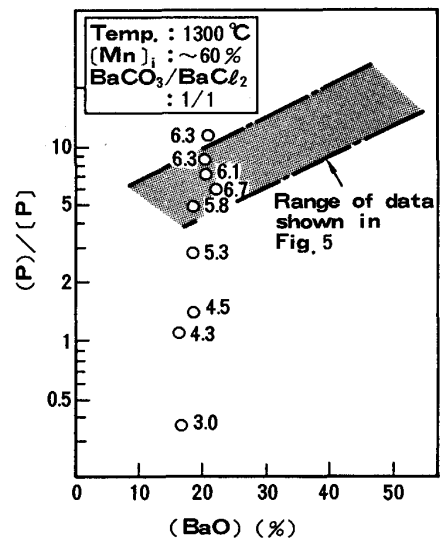


Fig. 11. Influence of carbon content in melt on dephosphorization.

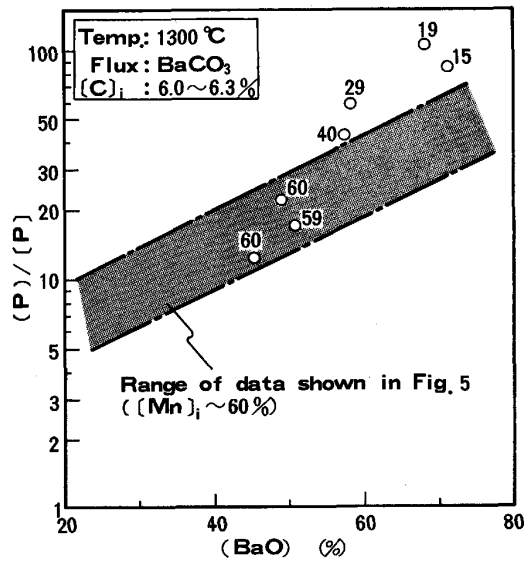


Fig. 12. Influence of manganese content in melt on dephosphorization.

(i) (%MnO) が高くなり、その結果として (%BaO) が低くなつたこと (Fig. 12)

(ii) f_P が小さくなること

(iii) [%Mn] が高いほど酸素ポテンシャルが低下すること

などの諸要因が組み合わさつたものと考えられる。

例えば、[Mn]_i が 20% から 50% まで上昇した場合、得られる (P)/[P] は約 1/3 倍になつている。それに対し、上記(i)の理由で説明できるのは Fig. 5 の関係よ

り約 1/1.4 倍 (すなわち, 全体の影響のうちの 46%) である. (ii) については, e_P^{Mn} の値として $0^{(3)}$ と $-0.032^{(14)}$ が報告されている. -0.032 を, あえて $[Mn] = 50\%$ まで外挿して用いると, それだけで $(P)/[P]$ は約 1/9 倍になる. すなわち, (i) と (ii) の影響の組み合わせると, 1/1.4~1/13 倍の間にあることになる. さらに (iii) の影響も考慮すれば, $[Mn]$ の影響は説明可能な範囲にあると思われる.

4.3 効率的脱りん処理のための条件

以上の検討結果から, 高マンガン溶湯 ($[Mn] > 20\%$) の効率的脱りん処理のための条件として次のようなことがあげられる.

a) 炭酸バリウムは塩化バリウムを加えることなく単味で用いること.

b) (%BaO) を極力高くなるように操作すること.

MnO, SiO₂ 以外のスラグ成分も, その存在量が多いと, 少なくとも (%BaO) の値を低下することにより $(P)/[P]$ も小さくする. 本実験の場合, (%BaO) + (%MnO) + (%BaCl₂) の和が 75~85% 程度であり, 残りは Table 2 に示すように, MgO, SiO₂, Al₂O₃ などである. $(P)/[P]$ の値を大にするためには, これらの成分の混入を極力抑制することが望ましい.

c) 極力, 低温度で処理する (例えば 1300°C 近傍).

d) 酸素ポテンシャルは高い方が望ましい.

e) 処理時の温度低下によりキッシュグラファイトが生成しない範囲内で, [%C] を極力, 高くすること.

このうち, [%Mn]-酸素ポテンシャル-(%MnO) の間には平衡的には, $[\%Mn] \cdot P_{O_2}^{1/2} / (\%MnO) = \text{一定}$ の関係があるから, 実際にも相関があるはずである. (%MnO) を意図的に高めること (例えば $[Mn] < 15\%$ の場合) はフラックスとしてマンガン酸化物を添加することによって行える. 一方, [%Mn] が特に高い溶湯 (例えば $[\%Mn] \geq 60\%$) を処理する場合には, 酸素ポテンシャルを高めようとすれば MnO が生成しすぎる. この矛盾を解決して脱りん能を高めるための方策を, 次の二つの方向から検討した.

(i) 適正な酸素ポテンシャルの選択

Fig. 1 に示したのと同一の装置を用い, 雰囲気酸素ポテンシャルを 3 段階 (Ar ガスシールド, 大気および酸素富化) に変えて実験を行った. 結果を Fig. 13 に示す. 非平衡状態であるから, 反応界面での酸素ポテンシャル

の絶対値を知ることはむずかしいが, 適正な酸素ポテンシャルにおいて $(P)/[P]$ は極大値を示す傾向が伺える.

大沼ら⁵⁾ は, クロム合金の脱りんについて, フラックス種類と酸素ポテンシャルの影響を, 理論的光学塩基度 (Δ) を用いて計算によつて求めている. しかし, マンガン合金の場合には, 発表されている Δ の値¹⁵⁾ (BaO : 1.08, MnO : 0.98) を用いる限り, その計算方法では実験結果を説明することができなかつた.

(ii) フラックスインジェクション法の適用

炭酸バリウム粉を溶湯中に吹き込んで (%BaO) が高い熔融スラグ滴を溶湯中に作り, 上部スラグと溶湯間の平衡関係よりも有利に脱りんを進めることを狙つて,

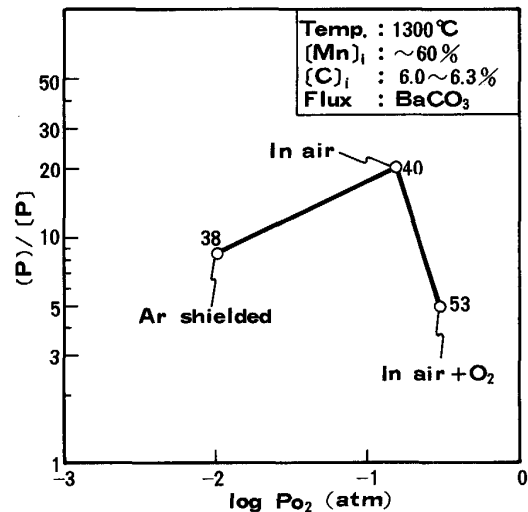


Fig. 13. Relation between P_{O_2} of atmosphere and $(P)/[P]$.

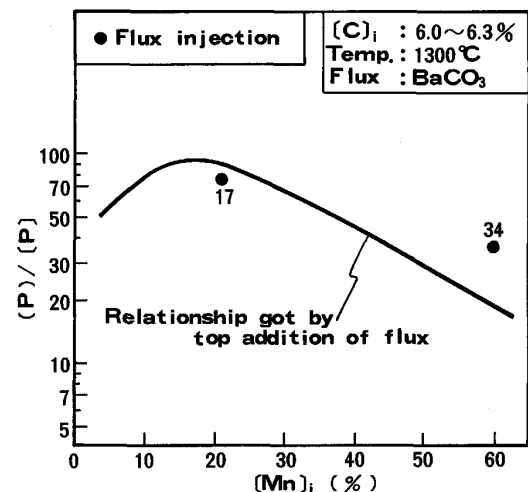


Fig. 14. Influence of flux injection on $(P)/[P]$.

Table 2. Typical composition of siag.

BaO+MnO+ (BaCl ₂)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅
75~85%	1~3%	1~3%	3~6%	2~5%

Fig. 1 の装置を用いて浸漬ランスによるインジェクションの実験を行った。結果を Fig. 14 に示す。小型実験であるため、浸漬ランスの耐火物（高アルミナ値）がスラグに混入しやすいこと、溶湯比表面積が大きいこと、上部スラグ-溶湯間の反応が進みやすいことなど、インジェクションの効果を把握するには不利な実験条件であったが、それでも $[Mn]=60\%$ の場合、 $(P)/[P]$ 向上の効果が認められた。

なお、上記 (i), (ii) の方法による最適条件は動的な要因に支配されるので、最適処理条件は個々の場合について実験的に求める必要がある。

高炭素フェロマンガンを ($Mn \approx 75\%$, $Si \leq 0.05\%$, $C \approx 7.0\%$, 固相線温度は約 $1270^\circ C$) を、例えば $1300^\circ C$ で $BaCO_3$ 処理すれば、上置き法のデータ (Fig. 8) より、 $(P)/[P]$ として 15~20 の値が実現できると推定される。さらに、処理規模、 $[Mn]$ などに応じて ($\%MnO$) の値が最適域に入るように、酸素ポテンシャルを制御したフラックスインジェクションなどを行うことにより $(P)/[P]$ をさらに高めることも期待でき、本法は実用規模でも使える精錬法になる可能性がある。

5. ま と め

マンガン合金溶湯 ($[Mn]: 5 \sim 60\%$) に対して、種々の塩基性酸化物の炭酸塩を含むフラックスを添加して脱りん実験を 70 kg 規模で行った。主な結果は次のとおりである。

(1) $CaCO_3$ 系ではほとんど脱りんがおこらない。 $NaCO_3$ 系と Li_2CO_3 系では脱りん率が低く、かつ復りん傾向がある。これに対して $BaCO_3$ 系は比較的脱りん率が高く、復りん傾向が認められないことから、 $BaCO_3$ 系に絞って実験を進めた。

(2) $BaCO_3$ 系フラックスによるマンガン合金処理時には、クロム合金の場合とは異なり、 $BaCl_2$ を配合せず $BaCO_3$ 単味の方が得られる脱りん率は高い。これは生成した MnO がスラグ融点を低下する作用があるためである。

ある。

(3) $BaCO_3$ 系フラックスによる脱りんを有利に進めるには、(i) 処理温度が低いこと、(ii) $[C]$ は飽和値より少し低い程度であること、(iii) ($\%BaO$) を極力高い値に保つために SiO_2 などの混入を抑制することなどが望ましい。

(4) $[Mn]$ に応じて、雰囲気酸素ポテンシャルの調整やフラックスインジェクションなどを行って、生成する MnO を適正量 ($(\%MnO): 20 \sim 40\%$) に制御することは、効率的な脱りんのために有効である。

(5) 通常の高炭素フェロマンガンを溶湯を、約 $1300^\circ C$ において $BaCO_3$ で処理すれば、 $(P)/[P]$ として 15~20 程度が期待できる。

文 献

- 1) 中村 泰: 日本金属学会会報, **15** (1976), p. 389
- 2) 原島和海, 福田義盛, 梶岡博幸, 中村 泰: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1685
- 3) 山口国男, 杉浦三朗, 池田雅宣, 出向井登, 片桐英雄: 鉄と鋼, **68** (1982), S970
- 4) 前田正史, 塩見純雄, 佐野信雄: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 760
- 5) 大沼啓明, 住田則夫, 桜谷敏和, 難波明彦, 野崎 努, 民田彰輝, 野村 寛, 馬田 一: 鉄と鋼, **72** (1986), A21
- 6) 碓井 務, 井上 茂, 山田健三, 菊池良輝, 河井良彦, 森 肇: 鉄と鋼, **72** (1986), A25
- 7) 山内 隆, 丸橋茂昭, 衣笠雅普, 山田桂三, 東 洋幸, 檜山 猛, 西 前年: 鉄と鋼, **72** (1986), A29
- 8) 松尾 亨, 池田隆果, 亀川憲一, 阪根武良: 鉄と鋼, **72** (1986), A33
- 9) 山本浩太郎, 尾上俊雄, 牧野武久, 荒川高治, 岡村正義: 鉄と鋼, **72** (1986), A37
- 10) 国定京治, 岩井彦哉: 鉄と鋼, **72** (1986), A45
- 11) 化学便覧・基礎編 (改訂3版) (日本化学会編) (1984), p. 109 [丸善]
- 12) H. G. HADRY, M. G. FROBERG and J. F. ELLIOTT: Metall. Trans., **1** (1970), p. 1867
- 13) 第3版鉄鋼便覧 I (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 21 [丸善]
- 14) 万谷志郎, 丸山信俊, 川瀬幸夫: 鉄と鋼, **68** (1982), S870
- 15) 中村 崇, 植田安昭: 日本金属学会誌, **50** (1986), p. 456