

© 1988 ISIJ

技術報告

# ソーダ系フラックスによる高マンガン 溶鉄の脱りん

国定京治\*・岩井彦哉\*<sup>2</sup>

## Dephosphorization of High Manganese Molten Iron by Na<sub>2</sub>O-based Fluxes

Kyoji KUNISADA and Hikoya IWAI

### Synopsis :

Experiments of dephosphorization of the molten iron containing manganese (13-35 wt%), carbon (0-5 wt%), and phosphorus (0.1 wt%) by the Na<sub>2</sub>O-based fluxes (Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-NaF) were carried out in a temperature range from 1300°C to 1550°C. The effects of carbon and manganese contents in the molten iron, NaF and MnO<sub>2</sub> additions to the flux, and temperature on dephosphorization were investigated. Phosphorus distribution ratios obtained at the end of runs as affected by carbon content in the melt and Na<sub>2</sub>O and MnO contents in the slag were also investigated. In addition, the equilibrium concentration of phosphorus in molten iron was calculated from the thermodynamic data. The calculated phosphorus concentration was represented in terms of manganese and carbon contents in molten iron and compared with the observed one.

**Key words :** physical chemistry ; dephosphorization ; manganese ; molten iron ; sodium-oxide flux.

## 1. 緒 言

近年、鋼材の使用環境の多様化にともない、ステンレス鋼を初めとする高合金鋼の使用量が増加している。このような高合金鋼のうち、高強度非磁性鋼としての高マンガン鋼は、リニアモーターカーや核融合装置など強磁場下の大型構造物として多量の需要が見込まれている。したがって、このような高マンガン鋼の量産化が進めば原料面から必然的にりん、硫黄など鋼中不純物除去の問題がクローズアップされるものと予想される。

一方、このような高マンガン鉄合金に対して酸化脱りんを行う場合は、溶鉄中のマンガンの酸化を極力抑制して脱りんを行う必要があり、低い酸素ポテンシャル下においても脱りん反応を引き起こすような強塩基性のフラックスを用いることが必須の条件となってくる。従来、溶融高マンガン鉄合金の脱りんに関しては、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-KF、K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-KF、K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-KCl のカリウム系フラックス<sup>1)</sup> および BaCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub> のバリウム系フラックス<sup>2)</sup> による酸化脱りん、CaC<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> による還元脱りん<sup>2)</sup> が報告されているに過ぎず、種々のフラックスについてより多くの検討が望まれる。

本研究では、著者らが先に行つた溶融 Fe-Cr-C 合金の脱りん<sup>3)</sup> において、良好な脱りん結果の得られた Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系フラックスを取り上げ、溶融 Fe-Mn-C 合金に適用した。そして、脱りに及ぼす溶鉄中炭素およびマンガン濃度の影響、NaF および MnO<sub>2</sub> 添加の効果を調べた。また、りん分配比と炭素濃度およびスラグ組成の関係について検討を加えた。さらに、本系のフラックスによる脱りんによつて得られる平衡りん濃度を算出し、実験値と比較した。

## 2. 実験方法

本実験に用いた装置および実験手順は、前報<sup>3)</sup> の溶融 Fe-Cr-C 合金の脱りんの場合と同様である。すなわち、黒鉛を誘導発熱体とする高周波加熱装置を用い、アルゴン雰囲気下 1300~1550°C の間で実験を行つた。また、るつばは、内径 50 mm、高さ 100 mm の電融マグネシアるつばを用いた。

高マンガン鉄合金試料は、炭素濃度が 0.4、および 5 wt% の 13~14 wt% Mn-0.1 wt% P 合金および 4 wt% C-35 wt% Mn-0.1 wt% P 合金の 4 種類の合金を、あらかじめアルゴン雰囲気下で溶解して作製 (3 kg/charge)

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 5 月 13 日受付 (Received May 13, 1987)

\* 産業技術短期大学 (College of Industrial Technology, 1-27-1 Nishikoya Amagasaki 661)

\*<sup>2</sup> 産業技術短期大学 工博 (College of Industrial Technology)

し、実験にはこれらの合金を切り出して目的組成に調査した。なお、1回の実験で約300gを使用した。これらの鉄合金試料の組成は、13~35 wt% Mn, 0~5 wt% C, 0.1 wt% P の範囲で設定した。

一方、フラックスは、前報<sup>3)</sup>の高クロム溶鉄の脱りんにおいて脱りん能の優れていた  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  (オルトけい酸ナトリウム,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \cong 2$ ),  $\text{Na}_4\text{SiO}_4\text{-NaF}$ , およびこれらに酸化剤  $\text{MnO}_2$  を添加したものをを用いた。フラックスの量は、 $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  および  $\text{Na}_4\text{SiO}_4\text{-NaF}$  フラックス 30g とし、 $\text{MnO}_2$  はこれらのフラックス 30g に付加した。目的組成に調査したフラックスは、3分割 ( $\text{MnO}_2$  無添加の場合は 10g×3個) し、タブレット状に加压成型した。実験ではこれらのフラックスを 120s 間隔で3回に分けてるつば上部から投入した。

試料の分析については、メタル中のりんをモリブデン青吸光度法、炭素を赤外線吸収分析法、マンガンを過硫酸アンモン酸化過マンガン酸カリウム滴定法により、またスラグを高周波プラズマ発光分析法により分析した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 炭素濃度の影響

$\text{Na}_4\text{SiO}_4$  フラックスを用い、13~14 wt% Mn 含有溶鉄の脱りに及ぼす炭素濃度の影響を 0~5 wt% C の範囲で調査した。なお、実験温度は炭素濃度の高低によって 1300~1550°C の範囲で適宜設定した。これらの実験では、フラックス添加時に著しい白煙の発生があり、同時に気体体積の増加が起こった。また、実験終了時におけるスラグの性状は、温度、炭素濃度など実験条件によって左右され、液体状態あるいは固液共存状態であった。

Fig. 1 は、初期炭素濃度が 2~4.6 wt% の場合について実験中の  $\underline{\text{P}}$ ,  $\underline{\text{Mn}}$ , および  $\underline{\text{C}}$  濃度の経時変化を示す。初期炭素濃度が高い場合 (処理温度は低い) 900~1200s でりん濃度は 0.1 wt% から 0.02 wt% 前後 (最低りん濃度 0.016 wt%) まで低下しており、本系のフラックスにより高マンガン溶鉄の脱りんが可能であることが明らかである。一方、脱りん時における炭素濃度は、初期の炭素濃度が高い場合にわずかに減少 (最大減少量 0.08 wt% C) する程度でほとんど変化しなかつた。また、マンガン濃度はどの場合も酸化減少しており、初期炭素濃度 2 wt% C の場合マンガン減少量  $-\Delta[\% \text{Mn}] = 2.3\%$ , 4.6 wt% C の場合  $-\Delta[\% \text{Mn}] = 1.3\%$  と、初期炭素濃度の増加にともなつて  $\underline{\text{Mn}}$  の減少量はわずかに低下する傾向を示した。なお、上記の脱りん実験 (Fig. 1) に

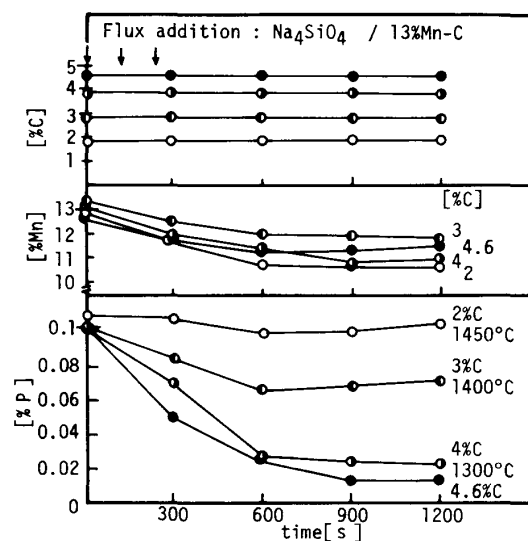
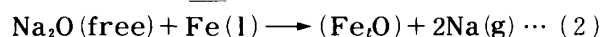
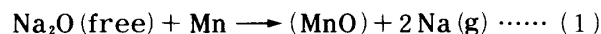


Fig. 1. Changes of  $\underline{\text{P}}$ ,  $\underline{\text{Mn}}$  and  $\underline{\text{C}}$  during runs.

より得られたスラグ組成は、( $\% \text{Na}_2\text{O}$ ) = 26.1~35.4, ( $\% \text{SiO}_2$ ) = 25.4~26.1, ( $\% \text{P}_2\text{O}_5$ ) = 0.3~1.7 に加えて、( $\% \text{MnO}$ ) = 21.8~37.5, ( $\% \text{T. Fe}$ ) = 3.0~4.0 が含まれ、 $\text{MgO}$  るつばの溶解による ( $\% \text{MgO}$ ) = 1.0~2.0 も認められた。これらのスラグ組成のうち、( $\% \text{Na}_2\text{O}$ ) は処理温度の低い高炭素濃度の場合ほど高くなり、逆に ( $\% \text{MnO}$ ) はこのような場合ほど低くなる傾向を示した。

本実験では上記のように生成スラグ中に ( $\text{MnO}$ ) および ( $\text{Fe}_2\text{O}$ ) が存在することから、フラックス添加時に  $\underline{\text{Mn}}$  および溶鉄の酸化反応が生じている。これらの酸化反応の酸素源としては、フラックス投入時に混入する空気、タブレット状に成型したフラックス中の空気など一部含まれているものと考えられるが、上記の最終スラグ組成において ( $\% \text{Na}_2\text{O}$ ) が低い場合ほど ( $\% \text{MnO}$ ) は高くなる傾向を示したこと、また炭素をほとんど含まない 0.006 wt% C-13 wt% Mn 溶鉄の脱りん実験から得られたスラグは、11.6%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 54.0%  $\text{MnO}$ , (4.9%  $\text{T. Fe}$ ) とこの傾向がさらに著しいものとなつたことから、フラックス中の  $\text{Na}_2\text{O}(\text{free})$  が(1)式および(2)式<sup>4)</sup>によつて  $\underline{\text{Mn}}$  および溶鉄を酸化しているものと判断される。



ここで  $\text{Na}_2\text{O}(\text{free})$  は、現在明確なものではないが、概念的には  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  系フラックス中の  $\text{Na}_2\text{O}$  のうち安定な Sodium silicate ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ) を形成するための  $\text{Na}_2\text{O}$  分を除いた遊離の  $\text{Na}_2\text{O}$  と考えられる。実際に、(1), (2)式を仮定してマスバランスをとると、 $\text{Na}_2\text{O}$  濃度の減少量は ( $\text{MnO}$ ) と ( $\text{Fe}_2\text{O}$ ) の生成量にほぼ対応したのものとなつている。また、実験中に観察された白煙

および気体体積の増加は、(1)、(2)式によつて生じた  $\text{Na(g)}$  によるものと考えられる。

一方、上記の炭素をほとんど含まない高マンガン溶鉄の脱りん実験では、スラグが硬化し脱りん反応は全く起こらなかった。良好な脱りん反応が進行した場合のスラグ中  $\text{MnO}$  の濃度は約 20~30% の範囲であり、スラグの性状はこの ( $\text{MnO}$ ) 濃度に強く依存していることが明らかとなった。

Fig. 2 は、脱りん率に及ぼす炭素濃度の影響を示す。なお、脱りん率は実験中に得られた最低のりん濃度を用いて計算した。また、炭素濃度は実験初期の値を用いた。概して、温度が低く炭素濃度が高い場合に高い脱りん率が得られており、1300°C、13 wt%Mn-4 wt%C の溶鉄に対して最大脱りん率 88% が得られている。なお、温度 1300°C の場合、脱りん率は炭素濃度に対してピークを示した。このような現象は、前報<sup>3)</sup>の溶融 Fe-Cr-C 合金の脱りんの場合においても現れており、その理由は同様なものと考えられる。すなわち、炭素濃度が増加すると生成される  $\text{MnO}$  量が減少するため、 $\text{MnO}$  による  $\text{Na}_2\text{O}$  の希釈が少なくなること、またスラグが硬化することなく良好なスラグ-メタル間反応(脱りん反応)が生じること、および  $\text{C}$  の相互作用により  $\text{P}$  の活量が増大する ( $e_{\text{P}}^{(\text{C})} = 0.0975^5$ ) ことなどにより脱りん率は上昇したのと考えられる。また、ある程度以上炭素濃度が増加した場合は、脱りん反応を生じさせるための系の酸素ポテンシャルが低下するため脱りん率は低下したのと考えられる。なお、Fig. 2 において、温度 1400°C の場合このような現象は見られないが、1300°C よりも温度が高いためスラグの硬化が起こりにくく、このようなピークはより高炭素濃度側に偏しているものと思われる。なお、 $\text{BaCO}_3$ -50%  $\text{BaCl}_2$  フラックスによる溶融高マンガン鉄合金の酸化脱りん<sup>2)</sup> の場合においても、本

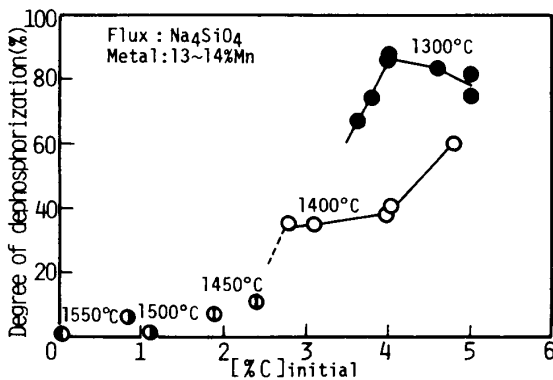


Fig. 2. Effect of carbon content in the melt on dephosphorization.

結果と同様炭素濃度に対して最適値(この場合は約 6 wt%C)があることが認められている。

以上の検討から、高い脱りん率を得るためには、溶鉄中の炭素濃度と脱りん処理温度を最適に組み合わせることが必須であると判断される。

### 3.2 マンガン濃度の影響

$\text{Na}_4\text{SiO}_4$ - $\text{NaF}$ (0, 20, 40%  $\text{NaF}$ ) フラックスを用いて、13~35 wt%Mn を含有する溶鉄(炭素濃度は 4 wt% および 5 wt%) の脱りんを行い、脱りん率に及ぼすマンガン濃度の影響を調べた。この結果を Fig. 3 に示す。同図から明らかなように、脱りん率は、13 wt%Mn の場合では 80% 前後の高い値を示しているが、マンガン濃度の増加にともなつて急激に低下し、35 wt%Mn の場合では 20% 以下の低い値となつている。したがつて、40 wt%Mn 以上の高マンガン鉄合金に対して本系のフラックスによる脱りんは不可能と判断される。このような傾向は、溶鉄中の炭素濃度およびさい化剤の  $\text{NaF}$  量が異なる場合でも同様である。

本実験において、マンガン濃度が 13 wt% から 35 wt% まで増加した場合、得られたスラグ中の  $\text{MnO}$  濃度は 25% 前後の値から 40~46% まで増加していた。マンガン濃度が増加すると、より低い酸素ポテンシャルにおいても  $\text{Mn}$  の酸化が起こりやすく(例えば、1300°C における  $\text{MnO}/\text{Mn}$  平衡酸素分圧を  $a_{\text{MnO}}=1$  とし  $a_{\text{Mn}}$  を求めて計算すると<sup>6,7)</sup>、13 wt%Mn-4 wt%C の溶鉄が  $P_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-15}$  atm であるのに対し、35 wt%Mn-4 wt%C の溶鉄では  $P_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-16}$  atm と 1 オーダー低い)、フラックス添加時に生じる  $\text{MnO}$  量が増加するためスラグが硬化し、脱りん率は低下したのと考えられる。

なお、図中の破線(▲印)は、前田ら<sup>1)</sup>の  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -30%  $\text{KF}$  フラックスによる脱りん結果を示す。本結果は彼ら

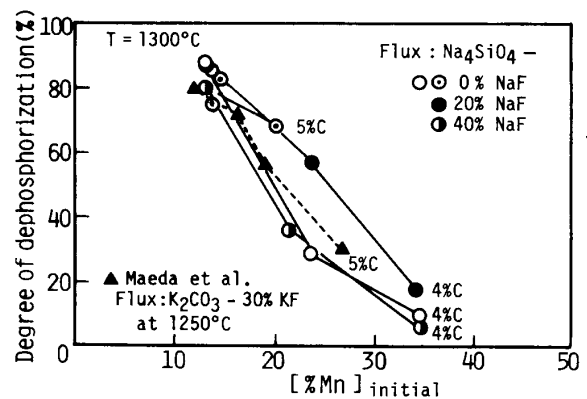


Fig. 3. Effect of manganese content in the melt on dephosphorization.

のものとはほぼ一致しており、 $\text{Na}_2\text{O}$  系フラックスと  $\text{K}_2\text{CO}_3$  系フラックスの脱りん能力は同程度と判断される。

### 3.3 NaF 量の影響

$\text{Na}_4\text{SiO}_4$ -NaF フラックスを用いて、脱りに及ぼす NaF 量の影響を調査した。温度  $1300^\circ\text{C}$  で 4 wt% C 含有の 13 wt%、22 wt% および 35 wt% Mn 溶鉄について得られた脱りん率と初期フラックス中の NaF 濃度との関係を Fig. 4 に示す。なお、これらの実験では、(MnO) 生成等にもとづくスラグ量の増加によつて NaF 濃度は実験中に低下する傾向にあり、最終スラグ中の NaF 濃度は添加フラックス中の濃度の 7 割 (at 13 wt% Mn) ~ 4 割 (at 35 wt% Mn) に減少していた。

概略的には、NaF 濃度が増加しても脱りん率はほとんど上昇せず、NaF 濃度が高い場合には低下する傾向を示している。このような結果は、前報<sup>3)</sup> 高クロム溶鉄の脱りんの場合と相違している (溶融 Fe-Cr-C 合金の場合<sup>3)</sup> は 50%  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ -50% NaF フラックスが最も高い脱りん率を示した)。13 wt% Mn-4 wt% C の溶鉄の脱りんの場合、 $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  フラックス添加によつて生成される  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$ -MnO 系スラグは比較的低粘度であつたことから、さい化剤 NaF の効果が現れなかつたものと考えられる。また NaF 濃度が高い場合は、相対的に  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  量が減少するため、脱りん率は低下したものと考えられる。

一方、マンガン濃度の影響において記述したように、マンガン濃度が 22 wt%、35 wt% と高い溶鉄に対する脱りんの場合には、生成される MnO 量が多くなり、スラグが硬化する傾向を示した。したがつて、このような場合に NaF のさい化効果が期待される。しかし、Fig. 4 に示した 22 wt%、35 wt% Mn の溶鉄に対する脱りん結果は NaF 含有フラックス (20% および 40% NaF) にお

いても脱りん率が低下する傾向を示している。このような条件においても、NaF のさい化効果よりも NaF 添加による相対的な  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  量減少の影響の方が強く作用しているものと考えられる。

### 3.4 $\text{MnO}_2$ 添加の効果

$\text{Na}_4\text{SiO}_4$  フラックス中の  $\text{Na}_2\text{O}$  は、(1)式に示したように Mn を酸化して消費されるため、この(1)式の反応の抑制 ( $\text{Na}_2\text{O}$  の消費量低減および Mn の酸化防止) を目的として  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  フラックスへ  $\text{MnO}_2$  添加を試みた。なお、前項炭素濃度の影響において記述したように、 $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  フラックスを用いた場合 4~5 wt% C の高マンガン溶鉄に対して高い脱りん率を示しており、この際の MnO 濃度は 20~30% となつている。

温度  $1300^\circ\text{C}$ 、13 wt% Mn-4 wt% C、14 wt% Mn-5 wt% C、および 20 wt% Mn-5 wt% C の溶鉄において、 $\text{MnO}_2$  を 45% まで添加したフラックスを用いて実験した。得られた脱りん率と添加  $\text{MnO}_2$  量との関係を Fig. 5 に示す。脱りん率は、 $\text{MnO}_2$  添加による明確な上昇を示しておらず、20~30% までの添加の場合に  $\text{MnO}_2$  無添加の場合と同程度、これ以上の場合は低下した。

得られたスラグ中の  $\text{Na}_2\text{O}$  濃度は、 $\text{MnO}_2$  添加量が 10% から 45% まで増加した場合 34% から 18% まで減少しており、 $\text{MnO}_2$  添加による  $\text{Na}_2\text{O}$  濃度の上昇は認められなかつた。なお、この場合のスラグ中 MnO 濃度は 23% から 48% まで増加しており、 $\text{MnO}_2$  添加によつて  $\text{Na}_2\text{O}$  濃度は希釈されたものと考えられる。

一方、マンガン濃度の減少量は、14 wt% Mn-5 wt% C の脱りんの場合  $-\Delta[\% \text{Mn}] = 0.9 \sim 1.6 \text{ wt}\%$  ( $\text{MnO}_2$  添加量 10~40%) であり、 $\text{MnO}_2$  添加量の増加にともなつて増加した。このマンガン減少量は、 $\text{MnO}_2$  無添加の場合 ( $-\Delta[\% \text{Mn}] = 1.3 \text{ wt}\%$ ) とほぼ同程度であり、 $\text{MnO}_2$  添加の有無にかかわらず  $\text{Na}_2\text{O}$  による Mn の酸化

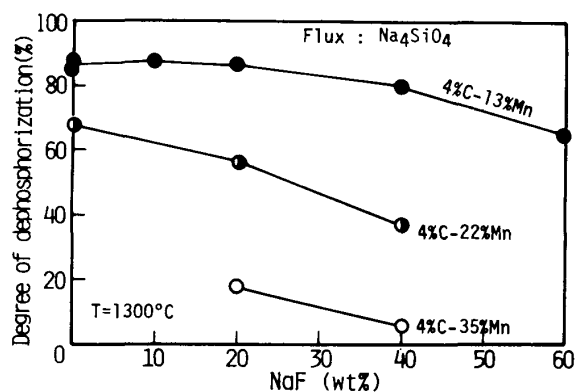


Fig. 4. Effect of NaF content in the flux on dephosphorization.

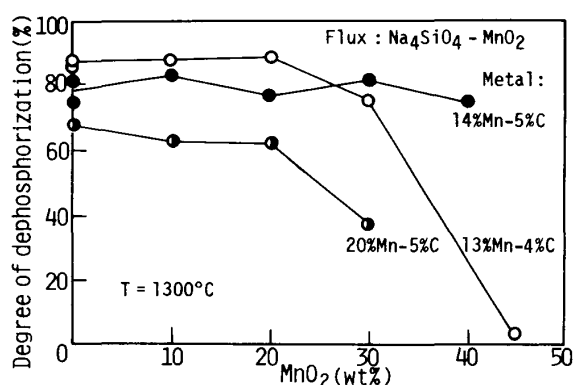


Fig. 5. Effect of  $\text{MnO}_2$  addition on dephosphorization.

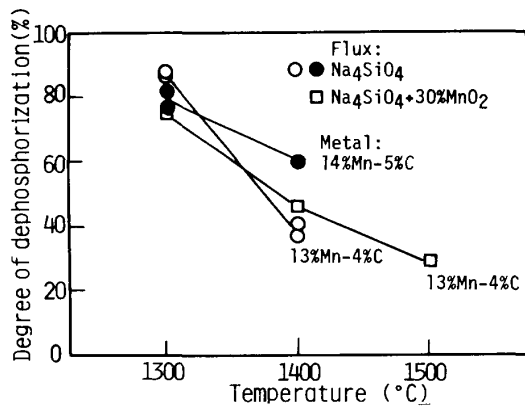


Fig. 6. Effect of temperature on dephosphorization.

反応が生じているものと考えられる。

以上の検討より,  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  のフラックスへ  $\text{MnO}_2$  の添加は, 結果的に脱りんおよび  $\text{Mn}$  の酸化抑制に対してほとんど効果がないことが明らかとなった。

### 3.5 温度の影響

温度 1300, 1400, および 1500°C において,  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  および  $\text{Na}_4\text{SiO}_4 + 30 \text{ wt}\% \text{ MnO}_2$  フラックスによる脱りんを行い, 脱りに及ぼす温度の影響を調べた。13 wt% Mn-4 wt% C, 14 wt% Mn-5 wt% C の溶鉄について, 得られた脱りん率と温度の関係を Fig. 6 に示す。脱りに及ぼす温度の影響は, どの場合も熔融高クロム鉄合金の脱りんの場合<sup>3)</sup>と比較して著しく大きく, 脱りん率は温度の上昇にともなって急激に低下している。このような処理温度の影響として,  $\text{BaCO}_3\text{-BaCl}_2$  システムフラックスを用いた片山ら<sup>2)</sup>の脱りん結果においても, りん分配比が指数関数的に減少しており, 本結果と同様な傾向を示している。

本実験の酸化脱りんにおいては, 温度が低い場合の方が熱力学的に有利となる。しかし同時に, マンガンの酸化反応も助長され, スラッグの硬化に結びつきやすい。前報<sup>3)</sup>の熔融高クロム鉄合金の脱りんの場合は, これらの作用が相殺されて, 脱りに及ぼす温度の影響は著しいものではなかった。しかし, 本合金系の場合, 酸化生成されるマンガンの融点 ( $\text{MnO}: 1850^\circ\text{C}$ <sup>8)</sup>) がクロム酸化物 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3: 2250^\circ\text{C}$ <sup>8)</sup>) と比較して低く, 処理温度が低い場合においても比較的粘度の低い良好なスラッグが生成されやすい。このため, 脱りん反応(平衡)の温度依存性がより明確に表れ, 脱りに及ぼす温度の影響は大きくなったものと考えられる。

### 3.6 りん分配比

$\text{Na}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{SiO}_4\text{-NaF}$  システムフラックスによる脱りん結

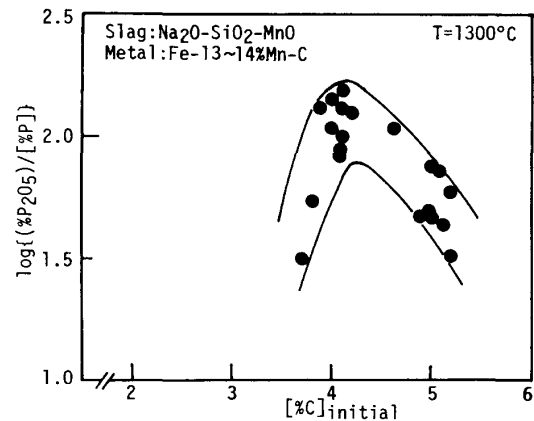


Fig. 7. Relation between phosphorus distribution ratio and carbon content in the melt.

果をもとに, 温度 1300°C におけるりん分配比 ( $(\% \text{P}_2\text{O}_5)/[\% \text{P}]$ ) と溶鉄中炭素濃度およびスラッグ組成との関係について調査した。

Fig. 7 は, 13 wt% Mn 含有溶鉄に対する初期炭素濃度とりん分配比の関係を示す。りん分配比は, 4~4.5 wt% C においてピークを示しており, 1300°C における初期炭素濃度と脱りん率の関係 (Fig. 2) と同様の結果が得られた。なお, りん分配比が炭素濃度に対してピークを示す理由は, 先に脱りん率との関係において述べた理由と同一である。また, 本系のフラックスにより得られたりん分配比を従来の結果と比較すると, 本結果の最大値 (154) は  $\text{BaCO}_3$  フラックスの場合の値 (約 160, at 1300°C)<sup>2)</sup> とほぼ同程度となっている。

一方, 温度 1300°C において 13~14 wt% Mn-4~5 wt% C の溶鉄について得られたりん分配比と実験終了時におけるスラッグ中の ( $\% \text{Na}_2\text{O}$ ) および ( $\% \text{MnO}$ ) との関係, それぞれ Fig. 8 および 9 に示す。ばらつきが大きいため図中では概略的な傾向を幅を設けて表した。スラッグ中の  $\text{Na}_2\text{O}$  濃度が増すとりん分配比は高くなるが, 30% 以上では逆に低下する傾向を示している。また,  $\text{MnO}$  濃度に対しても同様な傾向を示しており, 生成されたスラッグ組成に最適値が存在することが明らかである。このような現象は, 石灰系スラッグによる溶鋼の脱りん<sup>9)~11)</sup>における ( $\% \text{CaO}$ ) と ( $\% \text{FeO}$ ), およびソーダ系スラッグによる溶鉄の脱りん<sup>12)</sup>における ( $\% \text{Na}_2\text{O}$ ) と ( $\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) の間でも見出されており, その原因は本結果と全く同様であると考えられる。すなわち, ( $\% \text{Na}_2\text{O}$ ) の増加はりん分配比を高くするが, ある程度以上増加すると相対的に  $\text{MnO}$  濃度が減少し系の酸素ポテンシャルが低下するため, りん分配比は低下したものと考えられる。

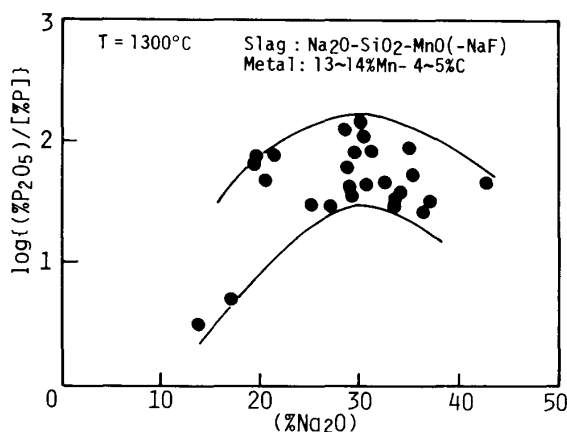


Fig. 8. Relation between phosphorus distribution ratio and Na<sub>2</sub>O content in the slag.

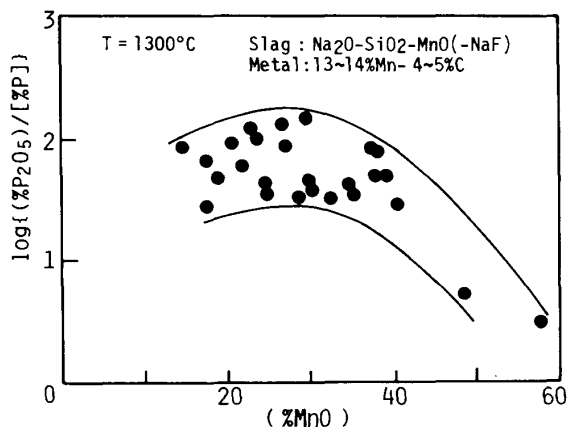
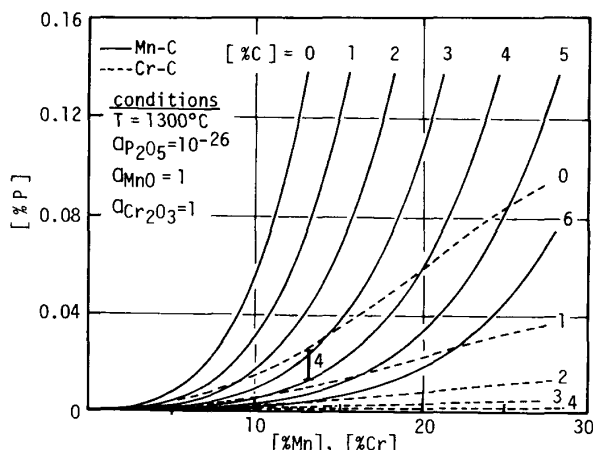
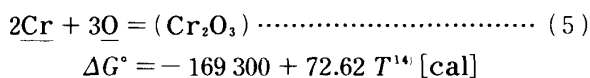
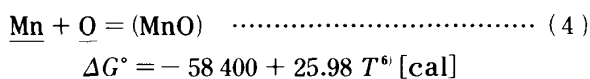
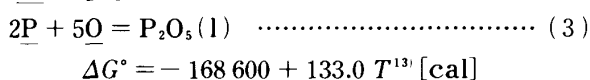


Fig. 9. Relation between phosphorus distribution ratio and MnO content in the slag.

### 3.7 平衡りん濃度の算出

本実験に用いた Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系フラックスによる脱りんにおいて、期待される平衡りん濃度を熱力学的諸量を用いて算出し、炭素、マンガン濃度の影響について調べた。また、あわせて高クロム溶鉄に対する計算も行い、高マンガン溶鉄の場合と比較した。

脱りん反応を(3)式とし、この反応を支配する酸素ポテンシャルは、(4)および(5)式で示す  $\underline{\text{Mn}}/\underline{\text{MnO}}$  および  $\underline{\text{Cr}}/\underline{\text{Cr}_2\text{O}_3}$  酸化平衡より与えられるものと仮定した。



I: Experimental value for 13wt%Mn-4wt%C iron melt  
Fig. 10.  $\underline{\text{P}}$ - $\underline{\text{Mn}}$  or  $\underline{\text{Cr}}$  relationship at various carbon content in melt.

(3)と(4)式、および(3)と(5)式の組合せより平衡りん濃度を算出し、マンガンおよびクロム濃度との関係を求めた。温度 1300°C において炭素濃度を変化させた場合の計算結果を Fig. 10 に示す。なお、これらの計算において、 $a_{\text{P}_2\text{O}_5}$  の値は、本系のスラグ (Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) についてデータがないため、次のように推定した。すなわち、Na<sub>2</sub>O 系スラグ中の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の活量係数に及ぼす MnO の影響は小さいこと<sup>15)</sup> から MnO については考慮せず、得られたスラグの Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> モル比と P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のモル分率から山口ら<sup>16)</sup> の求めた Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系スラグのデータをもとに、 $a_{\text{P}_2\text{O}_5} = 10^{-26}$  と推定した。高クロム溶鉄の場合は、比較する意味でこれと同一に設定した。また、スラグ中の MnO および Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はともに飽和の条件 ( $a_{\text{MnO}} = 1, a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 1$ ) で計算を行い、溶鉄中成分の  $a_{\text{P}}$ ,  $a_{\text{Mn}}$  および  $a_{\text{Cr}}$  はそれぞれ共存元素の相互作用<sup>7)17)</sup> を考慮して求めた。

Fig. 10 より、平衡りん濃度はマンガン濃度の増加および炭素濃度の減少にともなって上昇することが明らかであり、これらの傾向は本実験結果と一致している。ただし、炭素濃度が 5 wt% 以上の場合については、本計算において  $\underline{\text{C}}/\underline{\text{CO}}(\text{g})$  平衡にもとづく酸素ポテンシャルを考慮していないため、実験結果と計算値の傾向は一致していない。

また、同一条件における高マンガン溶鉄と高クロム溶鉄を比較すると、高マンガン溶鉄に対する平衡りん濃度は高クロム溶鉄に対するものより高く、高マンガン溶鉄の脱りんが高クロム溶鉄の脱りんよりもいつそう難しいことを示唆している。

一方、本実験では実験終了時において必ずしも平衡状

態が得られていないが、これらの計算値と得られた実験値の比較を行った。温度 1300°C, 13 wt% Mn-4 wt% C の溶鉄の場合、得られたりん濃度は図中の I 印で示す濃度であった。同一条件における計算値は 0.012 wt% P であり、これは得られた実験値の低いりん濃度に近い。上記の設定条件のうち  $a_{\text{MnO}}$  を 1 より小さく見積もると計算値は実験値により近づくことになり、本計算はある程度妥当性があるものと考えられる。ただし、高クロム溶鉄の場合の計算値は、前報<sup>3)</sup>の実験値と比較して極めて小さく一致していない。これは、高クロム溶鉄の脱りんにおけるスラグ中  $a_{\text{P}_2\text{O}_5}$  の値が本計算に用いた値 ( $10^{-26}$ ) よりも高いことが考えられ、今後これを実測データ等に置き換えることができれば計算値は実験値に近づくものと思われる。

#### 4. 結 言

温度 1300°C から 1550°C において、 $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  および  $\text{Na}_4\text{SiO}_4\text{-NaF}$  フラックスによる溶融高マンガン鉄合金 (13~35 wt% Mn-0~5 wt% C-0.1 wt% P) の脱りんを行い、脱りに及ぼす溶鉄中炭素およびマンガン濃度、フラックス組成、および温度の影響について調査した。また、得られたりん分配比と炭素濃度およびスラグ組成の関係についても検討した。さらに、平衡りん濃度を計算により求め、実験値と比較した。

これらの結果をまとめると次のようになる。

(1)  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  フラックスによる 13 wt% Mn-4 wt% C-0.1 wt% P の溶鉄の脱りんにおいて、最高脱りん率 88% (at 1300°C) が得られた。

脱りん率は、溶鉄中の炭素濃度に対してピークを示した。

また、マンガン濃度が 13 wt% から 35 wt% まで上昇するにともなうて、脱りん率は 80% 前後の値から 20% 以下へ急激に低下した。

(2)  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  フラックスへ滓化剤 NaF および酸化剤  $\text{MnO}_2$  の添加は、ともに脱りん率の向上に効果がなかった。

(3) 脱りに及ぼす温度の影響は、高クロム溶鉄の場合と比較して大きかった。

(4) 実験終了時におけるりん分配比は、溶鉄中炭素濃度、スラグ中  $\text{Na}_2\text{O}$  および  $\text{MnO}$  濃度に対して最適値が存在することがわかった。

(5) ソーダ系スラグによる平衡りん濃度を算出し、平衡りん濃度と炭素濃度、マンガン濃度の関係を示した。また、この計算値は実験値と比較的に近い値を示した。

最後に、本研究を遂行するにあたり、試料の分析で御協力いただいた住友金属工業(株)総合技術研究所および(株)神戸製鋼所加古川製鉄所の関係者の各位に厚く感謝いたします。

#### 文 献

- 1) 前田正史, 塩見純雄, 佐野信雄: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 760
- 2) 片山裕之, 原島和海, 桑原正年, 坪井晴己, 河内雄二, 藤田正樹, 山本 明: 鉄と鋼, 72 (1986), A41
- 3) 国定京治, 岩井彦哉: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 700
- 4) 国定京治, 岩井彦哉: 鉄と鋼, 73 (1987), S 1033
- 5) M. G. FROBERG, J. F. ELLIOTT and H. G. HADRY: Arch. Eisenhüttenwes., 39 (1968), p. 587
- 6) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, vol. 2 (1960) [Addison Wesley Pub.]
- 7) 製鋼反応の推奨平衡値 (日本学術振興会製鋼第 19 委員会編) 学振 19 委-No. 10588 (昭和 59 年)
- 8) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS and H. F. MCMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists, American Ceramic Society, Ohio (1964)
- 9) 野中 浩, 香月淳一: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1375
- 10) 中島長久, 土肥正治, 堀川 晃, 桑原達朗, 古崎 宣: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 317
- 11) F. BARDENHEUER and P. G. OBERHAUSER: Stahl Eisen, 89 (1969), p. 988
- 12) 国定京治, 岩井彦哉: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1591
- 13) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst., 175 (1953), p. 398
- 14) J. C. WRAMPMEYER, A. R. ROMERO and D. JANKE: Arch. Eisenhüttenwes., 55 (1984), p. 515
- 15) K. KUNISADA and H. IWAI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 27 (1987), p. 332
- 16) 山口 周, 後藤和弘: 日本金属学会誌, 48 (1984), p. 43
- 17) H. G. HADRY, M. G. FROBERG and J. F. ELLIOTT: Metall. Trans., 1 (1970), p. 1867