

高炭素フェロマンガンの還元脱りん

松尾 亨*・池田 隆果*²

Dephosphorization of Granular High-carbon Ferromanganese in Reducing Conditions

Tohru MATSUO and Takami IKEDA

Synopsis:

Granular high-carbon ferromanganese was dipped into molten Ca-CaCl₂, Mg-MgCl₂ and Ca-NaCl flux under argon atmosphere and dephosphorization was investigated in a laboratory scale test.

1. Dephosphorization of more than 90% could be achieved with all kinds of flux investigated, by the treatment at 1 000 ~ 1 050°C for 2 h.

2. It is considered that the high dephosphorization rate was obtained by the penetration of the flux into the high-carbon ferromanganese granules through micro-cracks, and the penetration shortened the diffusion distance and increased the interfacial area for dephosphorization. In addition, highly segregated phosphorus in granules accelerated the dephosphorization.

Key words: dephosphorization; high-carbon ferromanganese; high manganese non-magnetic steel; reducing condition; calcium; magnesium.

1. 結 言

最近、高マンガン非磁性鋼 (Mn: 14~30%) が注目されている¹⁾。この鋼を溶製するためには、マンガン源として、比較的安価な、高炭素フェロマンガンを使用することが望まれる。しかしながら、高炭素フェロマンガには、りんが 0.15% 程度と多く含まれている。一方、高マンガン非磁性鋼のりんは、連続製造時のりん化合物粒界析出による脆化²⁾、溶接割れ感受性の点³⁾で、低いことが必要である。

マンガン鉄合金の脱りん法において、酸素ポテンシャルは、クロム鉄合金の場合より、約 1 桁低い状態となる⁴⁾。従つて、酸化脱りんの場合、極めて強い塩基性のフラックスが必要であり、幾つかの特殊なフラックスを用いる方法が報告されている^{4)~7)}。

還元脱りんの場合、CaC₂-CaF₂-CaO 系⁸⁾あるいは CaC₂-CaF₂ 系⁹⁾ フラックスを用いる方法が報告されている。しかしながら、これらは、CaC₂ の分解で得られた Ca による脱りんである。このため、高マンガン鉄合金溶湯では、[C] が約 1% 以下まで低下しないと、得られる脱りん率は低く、事前脱炭処理が必要と言われて

いる⁷⁾。りんの活量係数は炭素の相互作用により増大するので、この意味では炭素濃度が高い方が脱りんしやすいはずであるが、これらの方法では、このように炭素濃度の高い溶湯では脱りん困難である。

一方、脱りん生成物である Ca₃P₂ は、低温ほど生成しやすく¹⁰⁾、逆に CaC₂ は低温ほど生成しにくい¹¹⁾。そこで、これらの点を考慮し、本報では、溶湯より低温 (800~1 100°C) の固体状態での脱りん法を指向し、Ca-CaCl₂ 系、Mg-MgCl₂ 系¹²⁾¹³⁾ あるいは Ca-NaCl 系の溶融フラックスを用い、高炭素フェロマンガン粒を脱りんする方法を、小型るつば実験にて、基礎的に検討した。

2. 実 験 方 法

実験は、Fig. 1 に示す小型高周波炉を用いて行つた。試料は、Table 1 に示す成分の市販高炭素フェロマンガンを、粒径 4 mm 以下に破碎したものを用いた。脱りん処理は、るつばに入れた試料 300~500 g とフラックスを高周波炉に装入し、アルゴン雰囲気下で、20°C/min で所定温度 (800~1 100°C) まで昇温し、所定時間 (10 min ~ 4 h) 保持した後、電源を Off し冷却するという方法

昭和 56 年 4 月 本会議演大会にて発表 昭和 63 年 8 月 2 日受付 (Received Aug. 2, 1988)

* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagashondori Amagasaki 660)

*² 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

で行った。

フラックスとしては、Ca (3~30%)-CaCl₂, Mg (2~30%)-MgCl₂ および Ca (5~30%)-NaCl の3種類を使用した。量は、粒状高炭素フェロマンガンの全量が、完全に浸漬されることを基本とし、120~150 g (300~400 kg/t) とかなり多目に使用したが、一部、30 g (100 kg/t) まで低減するテストも実施した。

るつぼは、カーバイドを作りやすいCaを含むフラックスの場合、ステンレス製(内径40 mm×高さ150 mm)を、カーバイドを作りにくいMgを含むフラックスの場合、黒鉛製(内径85 mm×高さ180 mm)を使用した。

処理後の試料は、沸騰水で15 min×3回洗浄し、続いて2%の希塩酸で5 min×3回洗浄してフラックスを除去した後、ふるい分けし、各粒度別に化学分析を行った。

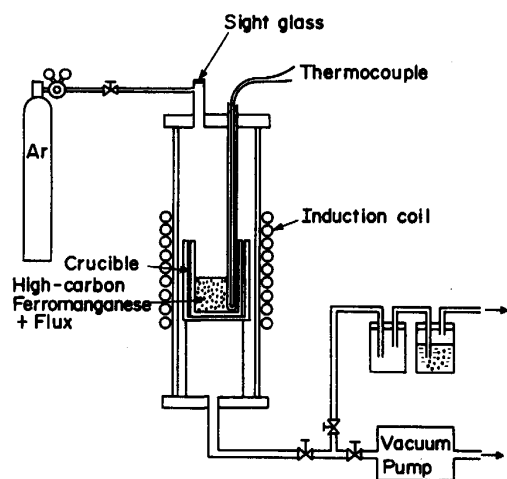


Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 1. Chemical composition of high-carbon ferromanganese.

(%)				
C	Si	Mn	P	S
7.2	0.1	70~75	0.15~0.18	0.006~0.009

Table 2. Chemical composition of high-carbon ferromanganese after dephosphorization treatment at 1000°C for 2h.

Dephosphorizing flux		Chemical composition (%)						
Composition	Amount (kg/t)	C	Si	Mn	P	S	Ca	Mg
Ca20%-CaCl ₂	400	2.6	0.03	71.2	0.010	0.007	0.51	
Mg20%-MgCl ₂	300	7.5	0.01	73.0	0.012	0.002		1.2
Ca20%-NaCl	400	6.2	0.01	72.4	0.010	0.008	0.05	

3. 実験結果

実験結果の代表例を Table 2 に示す。これらは、1000°C で 2 h 処理した場合の結果であり、粒径 -0.3 mm の分析値である。このように

①試験したいずれのフラックスでも、脱りん率 93% 以上という良好な結果が得られた。

②Ca-CaCl₂ 系あるいは Ca-NaCl 系フラックスの場合、同時に脱炭が進行したが、Mg-MgCl₂ 系の場合、脱炭は進行しなかつた。

③処理後のフェロマンガンのには、Ca あるいは Mg が含まれていた。

3.1 脱りんにおよぼす処理温度の影響

2 h 処理の場合の結果を Fig. 2 に示す。800~1050°C の範囲では、いずれのフラックスを使用した場合も、低温ほど脱りん率は低下した。また、この傾向は、粒径が大きい場合より大きかつた。平衡論的には、本来、低温ほど脱りんは進行しやすい¹⁰⁾はずである。従つて、このような傾向が見られたのは、フェロマンガンの脱りん拡散といった反応速度におよぼす因子が影響したものと考えられる。一方、特に Mg-MgCl₂ 系の場合、1100°C になると脱りん率が急激に低下した。この原因

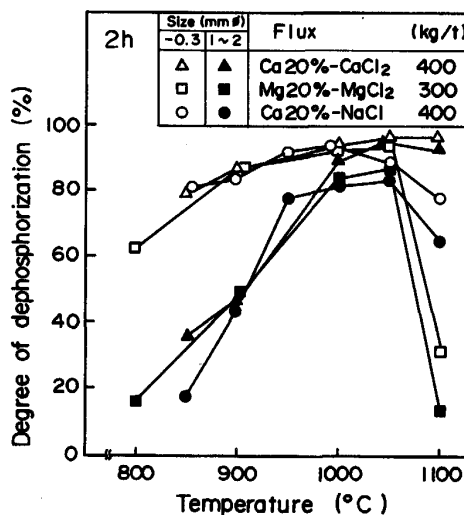


Fig. 2. Effect of temperature on dephosphorization of granular high-carbon ferromanganese.

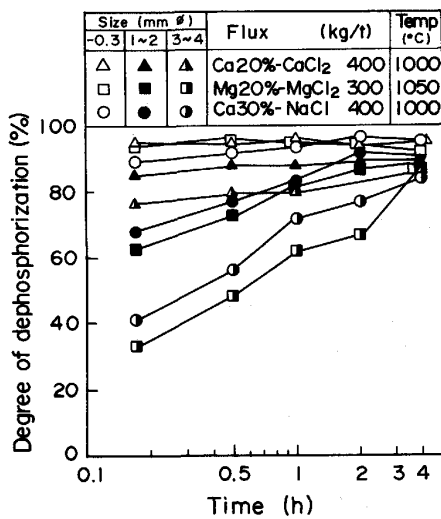


Fig. 3. Effect of reaction time on dephosphorization of granular high-carbon ferromanganese.

は、Mgの沸点が 1107°C と低く、かつ MgCl_2 へのMgの溶解度が小さい(1000°C では 0.2% ¹⁴⁾)ことから、脱りん有効成分であるMgが蒸発ロスしたことによると考えられる。

3.2 脱りんにおよぼす処理時間の影響

$1000\sim 1050^{\circ}\text{C}$ で脱りん処理を実施した場合の結果をFig. 3に示す。粒径 0.3mm の場合、 10min 程度の短時間処理でも、長時間処理と比較し、あまり差が無いほど良好な脱りんが進行した。しかしながら、粒径が大きくなるにつれ、処理時間が短くなるほど脱りん率は低下した。この短時間処理の場合の粒径の影響をフラックスの種類別に見ると、 Mg-MgCl_2 系では粒径の影響が大きかったが、 Ca-NaCl 系では少し小さく、 Ca-CaCl_2 系ではかなり小さくなった。このように、同じ処理条件でも、フラックスの種類によつて脱りん速度が異なることは、本脱りんが単なる固体粒子内のりんの拡散だけではなく、フラックスの物性にも影響していることを意味しているものと考えられる。

3.3 脱りんにおよぼすフラックス組成の影響

$1000\sim 1050^{\circ}\text{C}$ で 2h 処理した場合の実験結果をFig. 4に示す。粒径 0.3mm の場合、 Ca-CaCl_2 系では $\text{Ca}3\%$ と少ない配合でも良好な脱りんを示し、これ以上Caを多く配合しても、脱りん率はもはや向上しなかつた。 Mg-MgCl_2 系の場合、 $\text{Mg}2\%$ ではわずかに脱りんは進行しなかつたが、 Mg を 5% 配合した場合、良好な脱りんが進行し、 Mg をこれ以上多く配合しても、脱りんはあまり改善されなかつた。しかしながら、 Ca-NaCl 系の場合、良好な脱りんが進行するためには、Caを $15\sim 20\%$ 以上とかなり多く配合することが必要であつた。

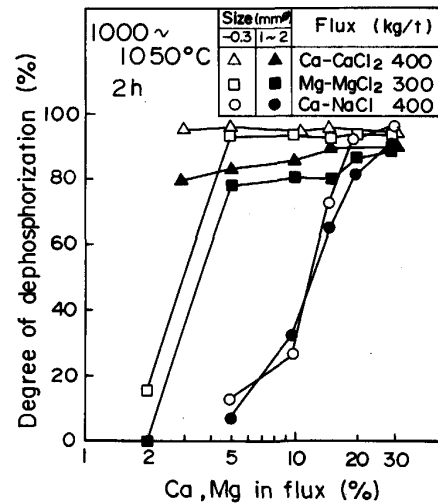


Fig. 4. Effect of flux composition on dephosphorization of granular high-carbon ferromanganese.

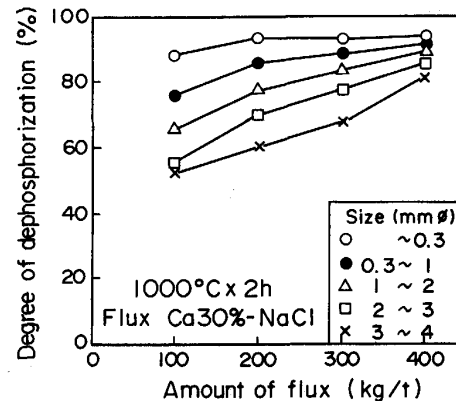


Fig. 5. Effect of amount of flux on dephosphorization of granular high-carbon ferromanganese.

このことは、このフラックスの場合、 Ca-CaCl_2 系フラックスとは異なつた反応が進行していることを意味しているものと考えられる。

3.4 脱りんにおよぼすフラックス量の影響

Fig. 5に、 $\text{Ca}30\text{-NaCl}$ 系フラックスを使用した場合の結果を示す。脱りん処理後の観察結果では、フラックス量が少なくなると、高炭素フェロマンガン粒全量はフラックスに浸漬されなくなり、表面がフラックスでぬれているだけの状態の粒の割合が増加した。しかしながら、このような状態でも、Fig. 5からわかるように、脱りん率 50% 以上の良好な脱りんが進行した。

3.5 脱りん処理時の脱炭挙動

Fig. 6に、脱りん処理後 $[\text{C}]$ とフラックス配合Ca, Mgとの関係を、フラックスの種類別に示す。 Mg-MgCl_2 系フラックスの場合、 $[\text{C}]$ は低下しなかつた。 Ca-CaCl_2 系フラックスの場合、配合Caが 3% と低い

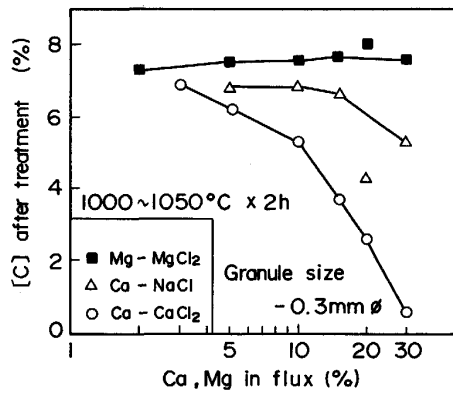


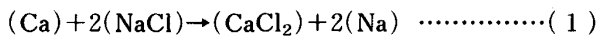
Fig. 6. Relation between carbon content after dephosphorization treatment and flux composition.

と、前述のように、良好な脱りんが進行したにもかかわらず、脱炭はほとんどしなかつたが、配合 Ca が多くなるにつれ、脱炭量は増加した。これは、フラックス中の (Ca) のうち、脱りに優先的に消費された残りの (Ca) が、[C] と反応し、CaC₂ を生成したことによると考えられる。一方、Ca-NaCl 系フラックスの場合、Ca-CaCl₂ 系と同じ配合 Ca でも脱炭はあまり進行せず、配合 Ca が 20~30% と多くなり、脱りんが良好に進行した場合にはじめて脱炭が少し進行した。このことから、Ca-CaCl₂ 系と Ca-NaCl 系では反応が異なることが考えられる。

4. 考 察

4.1 Ca-NaCl 系フラックスによる脱りん

前述のように、Ca-NaCl 系フラックスの場合、Ca-CaCl₂ 系とは異なつた結果が得られた。これは、(1) 式で表される交換反応が進行したためと考えられる。



$$\Delta G_{(1)}^\circ = 138909 - 102.26 T \log T + 171.5 T^{11} \text{ (J/mol)} \dots\dots\dots (2)$$

すなわち、1000°C では(1)式の平衡定数 K は(3)式のように大きな値であり、十分起こる可能性がある。

$$K_{1000^\circ C} = \frac{a_{CaCl_2} \cdot a_{Na}^2}{a_{Ca} \cdot a_{NaCl}^2} = 83 \dots\dots\dots (3)$$

従つて、本フラックスの場合、化学量論的には、Ca は 25.5% 以上配合しないと CaCl₂ と Na とに変わり、Ca はほとんど無くなつてしまうことになる。しかしながら、Fig. 4 からわかるように、フラックス配合 Ca が 25.5% より少ない場合でも脱りんは進行した。この場合の脱りんは、(1)式で得られた Na によつて進行した可能性も考えられる。反応式は(4)式で表される。

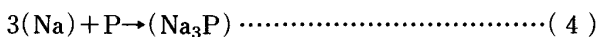


Table 3. Dephosphorization of granular high-carbon ferromanganese.

Flux composition	Temp. (°C)	Time (h)	Degree of dephosphorization (%)
Na20%-NaCl	850	2	36
Na23%-NaCl21.5%-CaCl ₂	1000	2	31
Ca20%-NaCl	1000	2	94

Granule size=0.3 mmφ

Na₃P は 650°C まで熱的に安定であることが知られている¹⁵⁾。そこで、より高温でも Na による脱りんが進行するかどうか、次の 2 種類の実験を行い調査した。

① Na 20% -NaCl 系フラックスを用い、Na の沸点 (892°C) 以下の 850°C で処理する実験

② Ca 20% -NaCl 系フラックスを用い、(1) 式の交換反応が完全に進行した場合に相当する Na 23% -NaCl 21.5% -CaCl₂ 系フラックスを用い、1000°C で処理する実験

その結果、Table 3 に示すように、いずれの場合も一応脱りんは進行した。しかしながら、Ca 20% -NaCl 系と Na 23% -NaCl 21.5% -CaCl₂ 系とを比較すると、前者の方が脱りんははるかに良好であつた。このことから、Ca-NaCl 系フラックスで配合 Ca が少ない場合の脱りんは、(1) 式の反応で生成した Na によつて一部進行した可能性もあるが、むしろ(1)式の反応が完結しない間に、残つていた Ca で進行したものと判断される。

以上より、Ca-NaCl 系フラックスの場合、配合 Ca を多くして始めて Ca-CaCl₂ 系で配合 Ca が少ない場合に相当する脱りんが進行するものと考えられる。このことは、Fig. 6 で Ca-NaCl 系フラックスの場合、配合 Ca が 30% と多くなつて、始めて少ない脱炭が進行したことと一致している。

4.2 脱炭と脱りんの関係

Fig. 6 に示したように、Ca を含むフラックスで配合 Ca が少ない場合、脱炭はほとんど進行せず脱りんのみが進行した。これは Ca による脱りんが脱炭より優先したことを意味している。そこでこのことを確認するために、Ca の代わりに CaC₂ を含むフラックスを用いて実験を行つた。その結果、Fig. 7 に示すように、特にフェロマンガング粒が小さい場合、CaC₂-CaCl₂ 系フラックスでも、同じ Ca 分を含む Ca-CaCl₂ 系に比べ若干劣るものの良好な脱りんが進行した。一方、高マンガング鉄合金溶湯の場合、CaC₂-CaF₂ 系フラックスによる脱りんは、[C] ≥ 3% ではほとんど進行しないと報告されている⁷⁾。このような差が生じたのは、処理温度が異なるためである。すなわち、Fig. 8 において、(5)式あるい

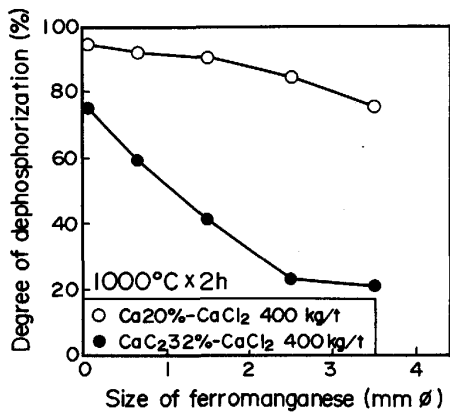


Fig. 7. Dephosphorization of granular high-carbon ferromanganese with CaC₂-CaCl₂ flux.

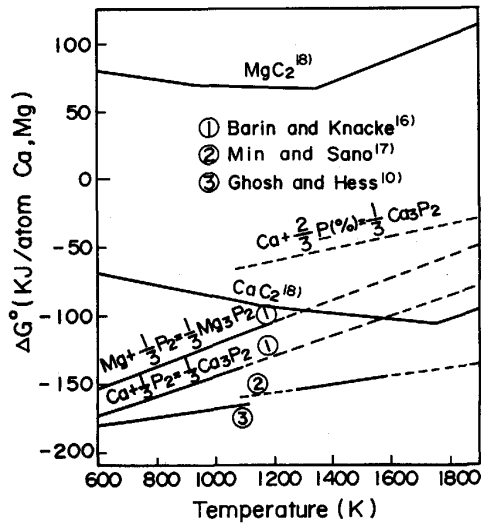
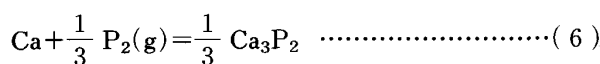
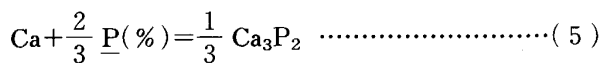


Fig. 8. Standard free energy of formation of Ca, Mg compounds.

は(6)式の ΔG° と CaC_2 生成の ΔG° とを比較すると、 Ca_3P_2 は低温ほど生成しやすく、 CaC_2 は高温ほど生成しやすいことがわかるが、このことが本法のような低温処理の場合、脱炭より脱りんが優先した理由と考えられる。



ここで、(5)式の $\Delta G_{(5)}^\circ$ は、(6)式の $\Delta G_{(6)}^\circ$ の測定結果の中で、関・佐野¹⁷⁾ が求めた値と、(7)式の $\Delta G_{(7)}^\circ$ とを用いて求めたものである。また $\Delta G_{(7)}^\circ$ は製鋼温度範囲の値であるが、ここでは低温側まで外挿して用いた。

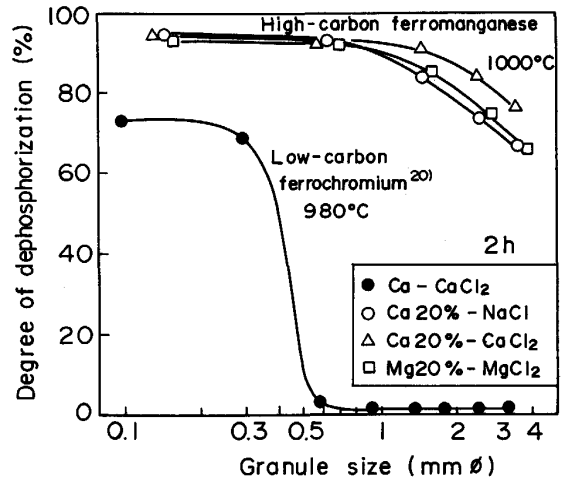
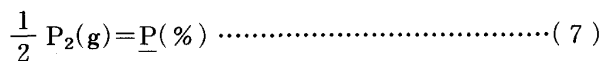


Fig. 9. Relation between degree of dephosphorization and granule size of high-carbon ferromanganese.

$$\Delta G_{(7)}^\circ = -122173 - 19.25 T \text{ (J/mol)} \quad \dots\dots\dots(8)$$

なお、厳密には、Fig. 8 の 1000°C での CaC_2 生成の $|\Delta G^\circ|$ の方が $|\Delta G_{(5)}^\circ|$ の値より大きいですが、固体高炭素フェロマンガンの場合、[C]の相互作用により[P]の活量係数が大きくなり¹⁹⁾、その結果、 CaC_2 でも脱りんが進行したものと推察される。

4.3 脱りんの律速過程

本法の場合、Fig. 3 からわかるように、短時間処理でも良好な脱りんが進行した。また、Fig. 9 に示したように、粒径がかなり大きくなっても脱りんはあまり悪化しなかった。このように、本脱りんは固体脱りんとしては速度がかなり大きい。Fig. 9 には片山ら²⁰⁾の低炭素フェロクロムの脱りん結果も合わせて示す。低炭素フェロクロムの場合、粒径が 0.5 mm 以上では、ほとんど脱りんが進行しないのに比べ、高炭素フェロマンガンの場合、粒径が 3~4 mm と粗い場合でも 70% 以上の脱りん率が得られ、かなり差が見られる。

そこで、なぜ高炭素フェロマンガンの場合このように高い脱りん速度が得られたか原因を調べるべく、脱りん処理前の高炭素フェロマンガンを EPMA で調査した。結果を Photo. 1 に示す。S.E で少し灰色に見える部分にりんが極度に偏析しており、この偏析部を 0.02~0.1 mm 間隔で割れが横切っていることがわかる。そして、処理前に多く存在していたこのりんの偏析部は、処理後には少なくなっていた。このことから、高炭素フェロマンガンの脱りんの場合、フラックスがこの割れを通して粒内に入し、りんの必要拡散距離を短くすると共に、反応界面積を増大したこと、およびりんが極度に偏析していることが脱りん速度を有利にしたものと考えられ、

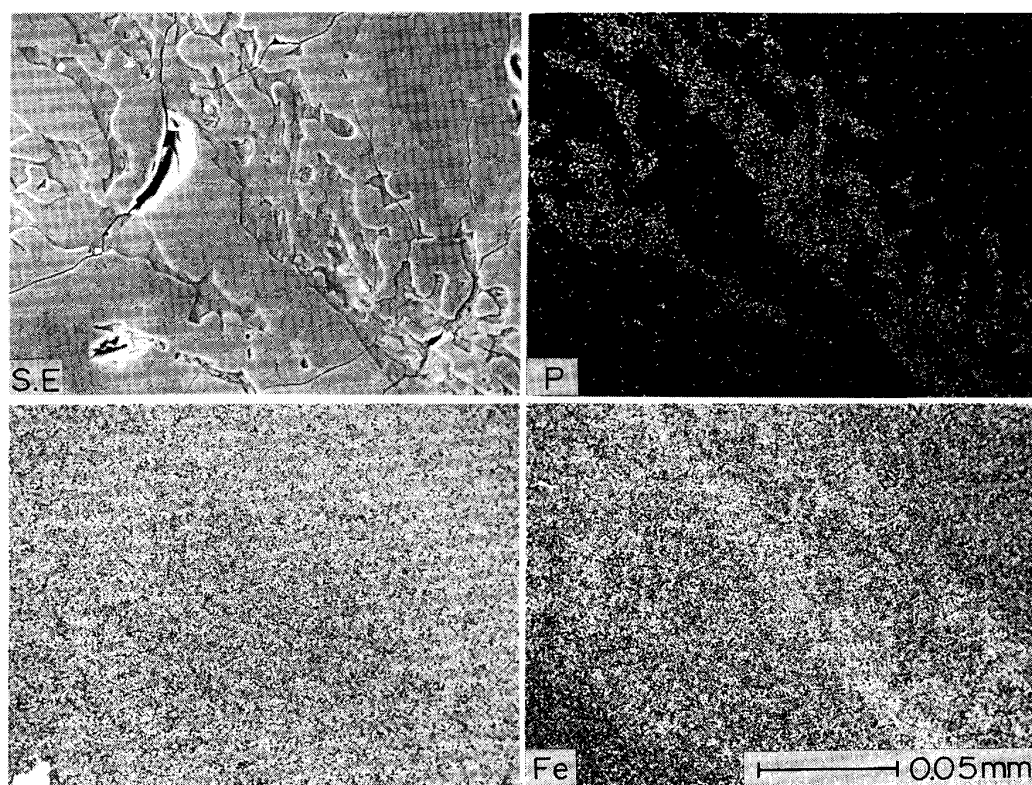


Photo. 1. Images of phosphorus segregation in high-carbon ferromanganese on EPMA.

律速過程は本質的には粒内のりんの拡散と解釈できる。

一方、Fig. 3 で示したように、粒径が大きい場合、脱りん速度は、Mg-MgCl₂系、Ca-NaCl系、Ca-CaCl₂系の順に大きかった。これは、粒内の割れへのフラックスの進入のしやすさによると考えられる。すなわち、MgCl₂、NaCl、CaCl₂の表面張力は、800~850°Cでそれぞれ 9×10^{-2} 、 11×10^{-2} 、 15×10^{-2} N/m であり²⁾、この順序は、脱りんのしやすさの順序と一致している。さらに、Fig. 5 に示すように、フラックス量により脱りんが異なることから、フラックス内のりんの物質移動も律速過程に関連していることも考えられる。従つて、本脱りんは、フェロマンガンの粒内のりんの拡散とフラックス内のりんの物質移動の混合律速と推察される。

5. 結 言

高炭素フェロマンガンを脱りんする方法として、粒状に破碎したものを、アルゴン雰囲気下で、Ca-CaCl₂系、Mg-MgCl₂系およびCa-NaCl系溶融フラックスに所定時間浸漬するという方法を検討した。

1. 検討したいずれのフラックスを用いた場合も、1000~1050°C、2h 処理で、93% 以上という良好な脱りん率が得られた。

2. 処理温度としては、1000~1050°C が良好であった。

3. 処理時間は長い方が、フラックス量は多い方が良好な脱りんが進行したが、それぞれ1h 以上、100 kg/t 以上であればおおむね良好な脱りん率が得られた。

4. Ca-CaCl₂系およびCa-NaCl系フラックスを使用した場合、脱炭も進行したが、脱りんの方が優先した。

5. 本法では固体脱りんとしては高い脱りん速度が得られたが、その理由は、フェロマンガンの粒内の割れを通してフラックスが粒内に進入し、りんの必要拡散距離を短くすると共に、反応界面積を増大したことおよびりんが極度に偏析していたことによると考えられる。

6. 本脱りんの律速過程は、本質的にはフェロマンガンの粒内のりんの移動とフラックス内のりんの移動の混合律速と推察される。

文 献

- 1) 沢 繁樹: 日本金属学会会報, 18 (1979), p. 573
- 2) 福味純一, 宮脇芳治, 半明正之, 石川 勝, 宮原 忍, 村上勝彦: 鉄と鋼, 69 (1983), S285
- 3) 大谷泰夫, 三浦 実, 岡田康孝, 松岡 孝, 江頭広高, 永田茂雄, 渡辺祐一, 佐藤一昌: 住友金属, 33 (1981), p. 1
- 4) 前田正史, 塩見純雄, 佐野信雄: 鉄と鋼, 69 (1983),

- p. 760
- 5) 金子恭二郎, 佐野信雄: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 480
 - 6) 国定京治, 岩井彦哉: 鉄と鋼, 72 (1986), A 45
 - 7) 片山裕之, 原島和海, 桑原正年, 河内雄二, 藤田正樹, 山本 明: 鉄と鋼, 72 (1986), A 41
 - 8) 山口國男, 杉浦三郎, 池田雅宣, 出向出登, 片桐英雄: 鉄と鋼, 68 (1982), S 970
 - 9) 原島和海, 福田義盛, 梶岡博幸, 中村 泰: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 1685
 - 10) P. C. GHOSH and E. G. HESS: Science and Culture, 28 (1962), p. 386
 - 11) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry (1979) p. 378, p. 381 [Pergamon Press]
 - 12) 中村 泰, 井藤三千寿, 内村光雄: 鉄と鋼, 63 (1977), S 592
 - 13) Y. NAKAMURA, M. ITO and M. UCHIMURA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 18 (1978), p. 768
 - 14) P. S. ROGERS, J. W. TOMLINSON and F. D. RICHARDSON: Phys. Chem. of Process Metall., Part 2, Met. Soc. Conf., VII, ed. by G. R. St. PIERRE (1961), p. 909 [Interscience Publishers, Pittsburgh]
 - 15) J. R. V. WAZER: Phosphorus and its Compounds, Vol. I (1966), p. 133 [Interscience Publishers]
 - 16) I. BARIN and O. KNACKE: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Supplement, Berlin, New York (1977) [Springer-Verlag]
 - 17) 関 東峻, 佐野信雄: 鉄と鋼, 73 (1987), S 237
 - 18) 鉄鋼便覧 (日本鉄鋼協会編) (1981) [丸善]
 - 19) 製鋼反応の推奨平衡値 (日本學術振興会編) (1984)
 - 20) 片山裕之, 木村重広, 梶岡博幸, 井藤三千寿: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 2139
 - 21) 熔融塩物性表 (熔融塩委員会編) (1963), p. 301 [化学同人]