

© 1987 ISIJ

石灰系, ソーダ系スラグ-高炭素溶鉄間のマンガンの分配

論文

篠崎信也*・坂本 定*²・森 克巳*・川合保治*³

Manganese Distribution between Lime- or Soda-based Slags and Liquid Iron Containing High Carbon

Nobuya SHINOZAKI, Sadamu SAKAMOTO, Katsumi MORI and Yasuji KAWAI

Synopsis:

The manganese distribution between lime- or soda-based slags and liquid iron containing about 4% C was examined at 1 350, 1 400, or 1 500°C. The effect of calcium halides on the distribution ratio of manganese was examined for lime-based slags.

The distribution ratios of manganese for CaO-SiO₂-Al₂O₃ slag were nearly the same order of magnitude as those for soda-based slags. The distribution ratios increased by the addition of less than 14% CaF₂ or CaCl₂ to the CaO-SiO₂-Al₂O₃ slags, while they decreased with increasing CaF₂ content for CaF₂-based slags containing a small amount of SiO₂ or free of SiO₂.

As a result of the comparison of the oxygen activities in equilibrium with Mn, Si and C in the iron, the equilibrium for the reactions in which carbon participated, e.g. (MnO) + C = Mn + CO(g), was considered not to be established in the reaction time given here when the slag of high silica was used. However, the quasi-equilibrium was estimated to be attained for the displacement reaction between Mn and Si. Then, the apparent equilibrium constant, $K'_{\text{Mn-Si}} = (\% \text{ MnO})\% \text{ Si}^{1/2} / [\% \text{ Mn}](\% \text{ SiO}_2)^{1/2}$, for CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂, CaCl₂ slags could be expressed by the following equation;

$$\log K'_{\text{Mn-Si}} = -0.84 \{ (\% \text{ CaO}) / (\% \text{ SiO}_2) - 0.067 (\% \text{ CaF}_2), -0.025 (\% \text{ CaCl}_2) \} - 0.29$$

Key words: hot metal treatment; ironmaking; manganese distribution; slag-metal equilibrium.

1. 緒 言

近年, 高純度の鋼を製造する際のコストの低減化を目的として, 溶鉄段階での脱りん, 脱硫に関する研究, 開発が活発に進められてきた^{1)~4)}. フラックスについていえば, ハロゲン化物を含む石灰系フラックスおよびソーダ系フラックスの有用性が確認された. 一方, これらのフラックスはマンガンの歩留りに対しても有効であることが知られている³⁾⁵⁾⁶⁾.

マンガンが鋼中で有用な成分であることから, 溶鉄予備処理時のマンガンの挙動を知ることはきわめて重要であり, 予備処理用スラグと溶鉄間のマンガン分配に関してすでに若干の基礎的研究が行われている. 井上ら⁷⁾らは, 1 500°C での CaF₂-CaO スラグと炭素飽和溶鉄間のマンガン分配比が CaF₂ 含有量の増加につれて低下することを報告している. 井上ら⁷⁾, 月橋ら⁸⁾, 山本ら⁹⁾は, ソーダ系スラグと炭素飽和あるいは溶鉄組成の溶鉄との

間のマンガン分配比がスラグの Na₂O 含有量の増加とともに低下するとしている. 本研究の目的は, さらに広いスラグ組成域での高炭素溶鉄-スラグ間のマンガンの分配挙動を明らかにせんとするものである.

2. 実験方法

実験には, 前報¹⁰⁾と同じシリコニット電気抵抗炉を使用した. 20% 以上の CaF₂ を含有するスラグによる実験の大部分および Na₂O-SiO₂ スラグによる実験においては黒鉛るつぼを, その他の実験についてはアルミナるつぼを用いて, 鉄試料とスラグ試料を Ar 気流中で, 実験温度に 90~240 min 保持した. その間, 平衡到達を促進するため溶鉄および溶融スラグを石英管によつて数回攪拌した. 分析用の試料として, 石英管吸引法によつて鉄試料を, また鉄線に付着させる方法でスラグ試料を採取した.

鉄試料は約 4% の炭素を含有するもので, 一部の試

昭和 59 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 9 月 22 日受付 (Received Sep. 22, 1986)

* 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

*² 九州大学大学院 (現: トヨタ自動車) (Graduate School, Kyushu University, Now Toyota Motor Co., Ltd.)

*³ 新日本製鉄(株)第三技術研究所 工博 (R & D Laboratories-III, Nippon Steel Corp.)

料には 0.5% 以下のマンガンを添加し、高周波溶解炉を用いて Ar ガス気流中で溶製した。

スラグ試料は試薬級の炭酸マンガン、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、無水けい酸、酸化アルミニウム、ふつ化カルシウム、塩化カルシウムを所定の組成になるように配合し、黒鉛るつぼ中で大気溶解して作製した。

CaF_2 , CaCl_2 を含有する石灰系スラグおよびソーダ系スラグは、鉄試料を実験温度に加熱溶解したのち投入した。

採取した鉄試料については、マンガン、けい素の分析を吸光光度法で、炭素分析を燃焼容量法で行い、一部の健全な試料は酸素分析も行った。スラグ試料については、ふつ素、塩素はイオン電極法によって分析し、その他の成分は化学分析および原子吸光分析を併用した。

石灰系スラグを用いた実験の多くは 1350°C で行い、ソーダ系の場合 1400°C とした。

3. 実験結果および考察

3.1 スラグ-メタル間のマンガン分配

3.1.1 石灰系スラグ

石灰系スラグを用いた全実験の最終メタルおよびスラグの分析結果を Table 1 に示す。

まず、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基本系に 13% 以下の CaF_2 を含むスラグを用いた実験について、スラグの $(\% \text{CaO})$

$/(\% \text{SiO}_2)$ 比とマンガン分配比 $L_{\text{Mn}} = (\% \text{MnO}) / [\% \text{Mn}]$ との関係を図 1 に示す。図中の 3 本の直線は、それぞれ $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基本系スラグ、5~10% CaF_2 のスラグ、11~13% CaF_2 のスラグについて $(\% \text{CaO}) / (\% \text{SiO}_2)$ 比と L_{Mn} 値の対数との関係を直線近似により求めたものである。 CaF_2 含有量が同程度であ

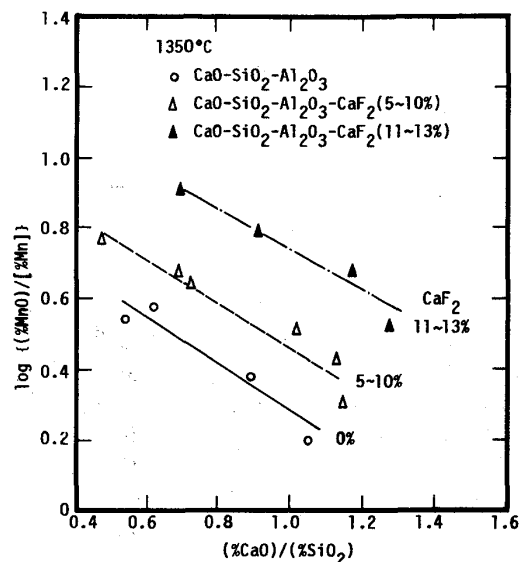


Fig. 1. Effect of CaF_2 addition on the distribution ratio of manganese for $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slags.

Table 1. Experimental data for lime-based slags at 1350°C.

Run no.	[%Mn]	[%Si]	[%C]	[ppmO]	(%MnO)	(%CaO)	(%SiO ₂)	(%Al ₂ O ₃)	(%CaF ₂)	(%CaCl ₂)	C/S
101	0.46	0.16	3.7	21	1.6	26.1	49.3	(23.0)	—	—	0.53
102	0.37	0.081	3.6		1.4	28.8	47.2	(22.6)	—	—	0.61
103	0.58	0.047	3.6		1.4	34.5	38.7	(25.4)	—	—	0.89
104	0.61	0.044	3.7		0.95	36.9	35.3	(26.8)	—	—	1.05
105*	0.75	0.079	4.0	18	0.92	34.8	34.3	29.6	—	—	1.01
201	0.43	0.21	3.7		1.9	26.4	37.4	(29.4)	5.0	—	0.71
202	0.37	0.21	3.7		2.2	20.2	43.7	(28.6)	5.3	—	0.46
203	0.24	0.24	3.8		0.48	33.4	29.4	(30.8)	5.9	—	1.14
204	0.54	0.27	3.5		2.6	23.8	35.2	(30.2)	8.2	—	0.68
205	0.45	0.072	3.6		1.2	28.7	25.7	(35.9)	8.5	—	1.12
206	0.36	0.16	3.5		1.2	27.8	27.5	(33.3)	10.2	—	1.01
207	0.26	0.11	3.8		2.1	23.5	34.5	(29.1)	10.8	—	0.68
208	0.46	0.082	3.7		1.5	30.9	23.0	(33.3)	11.3	—	1.34
209	0.29	0.11	3.7		1.4	28.9	24.8	(32.3)	12.6	—	1.17
210	0.31	0.12	3.9	14	1.9	25.3	28.1	(32.0)	12.7	—	0.90
301	0.34	0.16	3.6	18	1.1	30.0	44.4	(18.5)	—	6.0	0.68
302	0.76	0.080	3.6		1.6	35.8	34.1	(20.9)	—	7.6	1.05
303	0.96	0.13	3.6		1.3	35.0	28.9	(26.7)	—	8.1	1.21
304	0.79	0.063	4.0		1.0	35.6	30.0	(23.3)	—	10.1	1.19
305	0.31	0.086	3.8		0.55	36.1	31.6	(20.5)	—	11.2	1.14
306	0.26	0.15	3.9		1.3	28.3	42.3	(14.5)	—	13.6	0.67
307	0.26	0.094	4.0		0.48	33.8	28.2	(23.6)	—	13.9	1.20
308	0.64	0.062	3.9	26	2.1	29.5	29.5	(24.7)	—	14.2	1.00
401	0.46	0.047	4.2	12	1.8	24.9	24.6	(29.3)	12.1	7.3	1.01
402	0.69	0.051	3.6		3.3	23.3	22.6	(27.8)	10.0	13.0	1.03
403	0.89	0.044	3.2		3.0	20.6	23.0	(27.3)	16.5	9.6	0.90
404	0.53	0.038	3.4		2.9	18.9	24.6	(21.8)	17.3	14.5	0.77
501	0.51	0.051	sat	12	1.7	30.0	12.0	(32.6)	23.7	—	2.50
502	0.94	0.047	sat		1.6	31.8	2.3	(33.4)	30.9	—	13.8
503	0.45	—	sat		0.26	35.2	—	(26.2)	38.3	—	—
504	0.96	0.023	3.6		0.41	29.0	—	(20.4)	50.2	—	—
505	0.39	0.019	4.0		0.21	27.2	—	(17.2)	55.4	—	—
506*2	0.62	—	sat		0.0022	(20.2)	—	—	79.8	—	—

*: 1400°C, *2: 1500°C, (): Balance, C/S: $(\% \text{CaO}) / (\% \text{SiO}_2)$

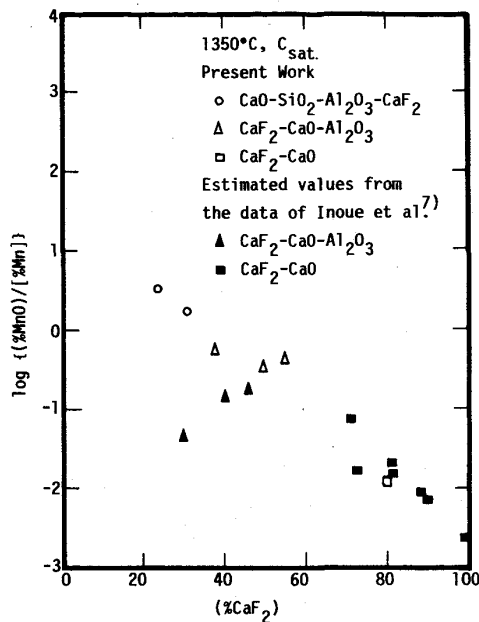


Fig. 2. Variation of manganese distribution ratio with CaF_2 content in the slags containing a large amount of CaF_2 .

ば $(\% \text{CaO})/(\% \text{SiO}_2)$ 比が増すとともに L_{Mn} 値は低下し、同じ $(\% \text{CaO})/(\% \text{SiO}_2)$ 比であれば CaF_2 含有量が多いほど L_{Mn} 値は増大することがわかる。

Fig. 2 に、 SiO_2 を含まないか、あるいはその量が少なくて CaF_2 含有量が多い場合の本実験結果と井上ら⁷⁾の結果とを併示したが、ふたつの実験結果はよく一致していることがわかる。図にみられるように、 CaF_2 含有量の増加につれて L_{Mn} 値は低下している。このような低下が CaF_2 そのものの影響であるか、 CaF_2 添加による他のスラグ成分（特に酸性酸化物）濃度の減少により間接的にもたらされた変化であるかは明らかでない。しかし、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグに少量の CaF_2 を添加した場合と、 SiO_2 を含まないか、あるいはその量が少なくて CaF_2 濃度が高い場合とで、 CaF_2 の添加による L_{Mn} の変化挙動が異なることは興味深い。

なお、Fig. 2 に示した井上ら⁷⁾の結果は、以下に示す方法によつて 1350°C に変換して図中にプロットした。すなわち、スラグ-メタル間で反応(1)の平衡関係より L_{Mn} は(2)式で表せる。

$$\text{Mn} + \text{O} = (\text{MnO}); \log K (= a_{\text{MnO}, \text{S}} / a_{\text{Mn}} \cdot a_{\text{O}}) = 15050 / T - 6.75^{11)} \quad (1)$$

$$L_{\text{Mn}} = (\% \text{MnO}) / [\% \text{Mn}] = 71 \cdot K \cdot f_{\text{Mn}} \cdot a_{\text{O}} \cdot \Sigma \{ (\% \text{com}) / M_{\text{com}} \} / \gamma_{\text{MnO}} \quad (2)$$

(2)式中で $(\% \text{com})$, M_{com} はそれぞれスラグ中の化合物成分の重量濃度、分子量を示す。マンガンの活量係数

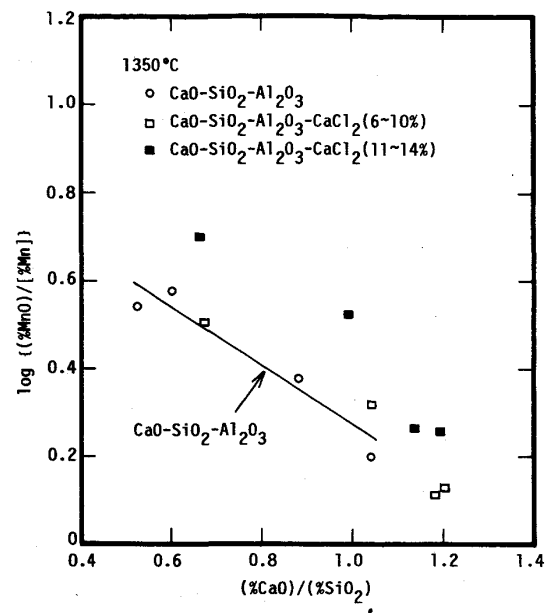


Fig. 3. Effect of CaCl_2 addition on the distribution of manganese for $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slags.

f_{Mn} は、 $e_{\text{Mn}}^{\text{C}} = -0.07^{12)}$ および鈴木ら¹³⁾による炭素飽和濃度の値を用いて温度変換を行つた。後述のように SiO_2 を含まない高 CaF_2 スラグの場合にはスラグ-メタル系は平衡に達していると推測されたので、 a_{O} 値を 1500°C および 1350°C の場合について(3)式より求め、また活量係数 γ_{MnO} はまず井上らの実験結果をもとに 1500°C での値を(1)式より求めたのち、正則溶体モデルを適用して 1350°C での値に補正し、変換した。

$$\text{C} + \text{O} = \text{CO}; \log K (= P_{\text{CO}} / a_{\text{C}} \cdot a_{\text{O}}) = 1160 / T + 2.003^{11)} \quad (3)$$

Fig. 2 に示した本実験結果の中で、50 数 % CaF_2 の $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ スラグを用いた二つの実験は炭素飽和ではないので、 f_{Mn} および a_{O} の値を炭素飽和の場合に補正した L_{Mn} 値を図中にプロットした。

Fig. 3 の 14% 以下の CaCl_2 を含む石灰系スラグの場合についても CaCl_2 含有量によつて3段階に分けて示したが、 CaF_2 を添加した場合の Fig. 1 と異なつて、10% 以上で若干の CaCl_2 の影響がみられる程度であつた。なお図中の実線は、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基本系スラグの結果に対するものである。Fig. 1 および Fig. 3 に示した実験は炭素含有量が同程度であることから、 L_{Mn} 値におよぼす炭素含有量の差の影響は無視した。

3.1.2 ソーダ系スラグ

ソーダ系スラグによる実験の分析結果を Table 2 に示す。ソーダ系スラグについては、実験数が少なくて L_{Mn} 値におよぼす Na_2O と CaO の影響力の差を知るこ

Table 2. Experimental data for soda-based slags at 1400°C.

Run no.	[%Mn]	[%Si]	[%C]	[ppmO]	(%MnO)	(%Na ₂ O)	(%CaO)	(%SiO ₂)	(%Al ₂ O ₃)	(N+C)/S
601	0.056	0.42	sat	32	0.80	17.3	—	80.8	—	0.21
602	0.25	0.47	sat	—	3.4	19.8	—	76.0	—	0.26
603	0.065	0.23	sat	12	0.67	31.4	—	67.3	—	0.47
604	0.078	0.25	sat	32	0.92	31.6	—	64.7	—	0.49
605	0.078	0.075	sat	16	0.86	39.8	—	57.9	—	0.69
606	0.10	0.072	sat	31	1.1	41.1	—	55.4	—	0.74
701	0.83	0.058	3.7	—	2.0	(36.5)	—	35.9	25.6	1.02
702	0.77	0.051	3.8	—	1.8	(30.6)	8.7	33.8	25.1	1.16
703	0.74	0.10	3.9	—	0.82	(19.6)	14.9	31.4	33.3	1.10
704	0.75	0.10	4.0	—	1.0	(13.8)	20.9	33.5	30.8	1.04
705	0.64	0.070	4.0	—	1.3	(10.6)	24.3	30.0	33.8	1.16

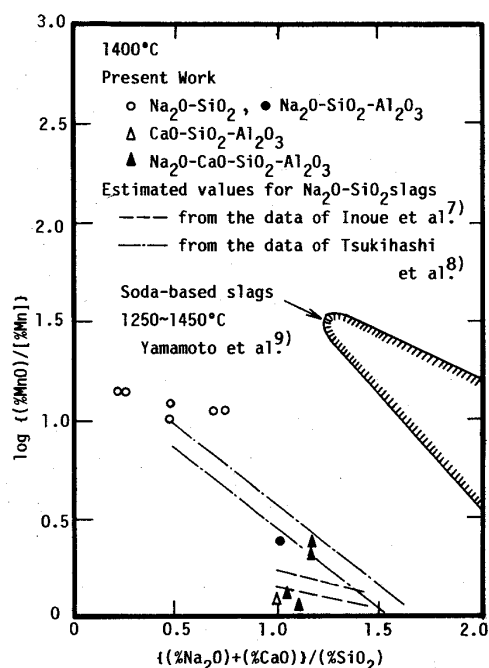
() : Balance, (N+C)/S : $\{(\%Na_2O) + (\%CaO)\} / (\%SiO_2)$ 

Fig. 4. Variation of the manganese distribution ratio with the ratio of (soda + lime)/silica in soda-based slags.

とができなかつたので、Fig. 4 では Na_2O と CaO とは対等の塩基性酸化物であると仮定して横軸の塩基度パラメーターを表した。

比較のため図には他者^{7)~9)}の実験結果も併示した。井上ら⁷⁾および月橋ら⁸⁾の実験は、 Na_2O - SiO_2 二元系スラグを用いて炭素飽和溶鉄について行われたもので、実験温度はそれぞれ 1250°C、1200°C と本実験よりも低い。井上ら⁷⁾は CO あるいは Ar 雰囲気 of のいずれか、月橋ら⁸⁾は CO 雰囲気、 Pb - Na 合金によつて Na ポテンシャルを制御している。山本ら⁹⁾は実操業に近い条件で行つたもので、大気下で溶鉄に酸素ガスを吹きつけながら Na_2CO_3 を投入しており、最終スラグには Na_2O 以外に SiO_2 , MnO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , P , V , S などが含まれている。したがって、山本ら⁹⁾の結果を図中に示す際に

は彼らの解析結果に従つて P_2O_5 の SiO_2 当量を 1.3 として横軸の分母に考慮に入れた。

井上ら⁷⁾、月橋ら⁸⁾の結果は、前出の方法で 1400°C に温度補正を行つた値を図中に示してある。ただし後述のように、 Na_2O - SiO_2 スラグの実験においては反応(3)の平衡が成り立っていないことが考えられるので、反応(3)が平衡に達していると仮定した場合の a_O 値と過飽和な $a_O = 3 \times 10^{-4}$ の二つの場合について計算を行つた。図中に井上ら、月橋らの結果を表す線が 2 本ずつあるが、それぞれ低い L_{Mn} 値を示す線が反応(3)の平衡を仮定した場合で、上方の線が $a_O = 3 \times 10^{-4}$ とした場合に対応する。山本ら⁹⁾の結果については、 a_C 値を見積もることができないので 1400°C への温度変換は行わなかつた。

このような温度補正の結果、低い $(\%Na_2O)/(\%SiO_2)$ 比での月橋ら⁸⁾と本実験の結果、および $(\%Na_2O)/(\%SiO_2)$ 比が 1 以上における井上ら⁷⁾と月橋ら⁸⁾の結果はほぼ一致しており、これらの結果からスラグの Na_2O 含有量が増せば L_{Mn} 値は低下することがわかる。また彼らの L_{Mn} 値は、本実験の中で Na_2O - SiO_2 二元系スラグ以外の Al_2O_3 あるいは CaO を含有するスラグの結果とも、炭素含有量の違いにもかかわらず類似している。山本ら⁹⁾の L_{Mn} 値が大きいのは、酸素ガスを吹きつけながらの実験であるので、系の酸素ポテンシャルがかなり高かつたためと思われる。

3.2 スラグ-メタル平衡について

本実験条件下でのスラグ-メタル間のマンガン分配の総括反応は(4)式で表される。



約半数の実験において実験途中の鉄試料を採取して分析したが、メタルの Mn 含有量は 90~240 min の実験時間内にはほぼ一定値に達することを確認した。しかしながら、このことだけで反応(4)がスラグ-メタル間で真の平衡に達していたとは断定できないので、以下のような検討を行つた。

メタルの酸素含有量から求めた酸素活量 $a_{O(O)}$, (3) 式のメタルの炭素と平衡する酸素活量 $a_{O(C)}$, (2) 式のメタルの Mn およびスラグの MnO で決まる酸素活量 $a_{O(Mn)}$, および (5) 式あるいは (6) 式のメタルの Si およびスラグの SiO_2 で決まる $a_{O(Si)}$ を算出して比較してみた。

$$\underline{Si} + 2O = (SiO_2); \log K (= a_{SiO_2, s} / a_{Si} \cdot a_O^2) \\ = 30110 / T - 11.40^{(11)} \dots\dots\dots (5)$$

$$\text{or } \log K (= a_{SiO_2, l} / a_{Si} \cdot a_O^2) \\ = 29610 / T - 11.15^{(11)(14)} \dots\dots\dots (6)$$

計算では $P_{CO}=1$ とし、相互作用助係数 e_i^c および e_i^c は炭素飽和における鈴木ら¹³⁾ のデータから推定し、それぞれ -0.23 , 0.18 とした。また $e_{Mn}^c = -0.07^{(12)}$, $e_{Si}^c = 0.18^{(11)}$ を採用した。CaO-SiO₂-Al₂O₃ スラグ中の MnO¹⁵⁾, SiO₂ の活量¹⁶⁾, および Na₂O-SiO₂ スラグ中の SiO₂ の活量¹⁷⁾ を正則溶体モデルが成り立つとして、本実験温度に換算して使用した。MnO の活量は、ABRAHAM ら¹⁸⁾ による比較的高濃度域での白金中のマンガンの活量係数値を用いて、MEHTA ら¹⁵⁾ が固体白金-スラグ間のマンガン分配比より求めたものであるが、最近の RAO ら¹⁹⁾ の結果によれば、MEHTA らの実験および本実験に対応するような低マンガン濃度域での白金中マンガンの活量係数は、ABRAHAM らによる値のおよそ 1.7 倍であることがわかった。そこで、MnO の活量は、このことを考慮して MEHTA ら¹⁵⁾ のデータを補正して使用した。

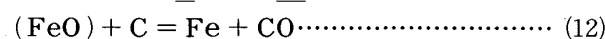
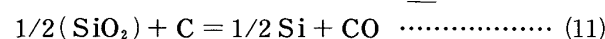
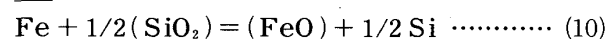
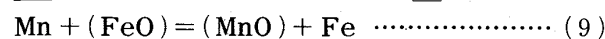
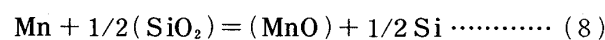
このようにして求めた 4 種類の酸素活量を Table 3 に示した。表には示さなかったが、反応 (7) の熱力学データ¹¹⁾ および荒戸らによるスラグ中の Fe₂O の活量データ²⁰⁾⁽²¹⁾ をもとに計算したところ、スラグ中の Fe₂O によって決まる酸素活量 $a_{O(Fe)}$ は CaO-SiO₂-Al₂O₃ スラグの Run-101~104 の場合 $3 \sim 4 \times 10^{-4}$, Na₂O-SiO₂ スラグの Run-601, 602 の場合 2×10^{-4} であった。

Table 3. Comparison of activities of oxygen in metals.

Run no.	$a_{O(O)}$	$a_{O(C)}$	$a_{O(Mn)}$	$a_{O(Si)}$
101	3×10^{-4}	1×10^{-4}	2×10^{-4}	2×10^{-4}
102		1×10^{-4}	2×10^{-4}	3×10^{-4}
103		1×10^{-4}	2×10^{-4}	2×10^{-4}
104	3×10^{-4}	1×10^{-4}	2×10^{-4}	2×10^{-4}
206	3×10^{-4}	1×10^{-4}		
210	2×10^{-4}	1×10^{-4}		
303	3×10^{-4}	1×10^{-4}		
307	3×10^{-4}	1×10^{-4}		
503	9×10^{-5}	6×10^{-5}		
601	3×10^{-4}	6×10^{-5}		3×10^{-4}
602		6×10^{-5}		3×10^{-4}
603	1×10^{-4}	6×10^{-5}		3×10^{-4}
604	3×10^{-4}	6×10^{-5}		3×10^{-4}
605	1×10^{-4}	6×10^{-5}		3×10^{-4}
606	3×10^{-4}	6×10^{-5}		3×10^{-4}

$$Fe + O = (FeO); \log K (= a_{FeO} / N_{Fe} \cdot a_O) \\ = 6150 / T - 2.604^{(11)} \dots\dots\dots (7)$$

各 a_O 値の算出の際、多くの熱力学データおよび若干の仮定を用いたので厳密に比較することは難しいが、一般的に $a_{O(O)}$ 値が $a_{O(C)}$ 値よりも大きいという結果が得られた。すなわち、溶鉄には炭素で決まる平衡酸素よりも多くの酸素が溶解していると推定される。この酸素過飽和の傾向はソーダ系スラグの場合に大きかった。さらに $a_{O(Mn)}$, $a_{O(Si)}$ および $a_{O(Fe)}$ の値は $a_{O(O)}$ の値とほぼ一致しており、 $a_{O(C)}$ 値よりも多少大きい。これらのことから、本実験のスラグ-メタル系においては (8), (9), (10) などの交換反応はほぼ平衡に達しているが、炭素が関与する反応 (4), (11) および (12) は平衡から若干偏倚していると推察される。



ソーダ系スラグ-炭素飽和溶鉄間の硫黄の分配を調べた井上ら²²⁾ も、反応 (11) が厳密には平衡に達していなかったことを報告している。また著者らは、本実験よりも高 (%Na₂O)/(%SiO₂) 比の Na₂O-SiO₂ スラグを用いてマンガン分配を調べた井上ら⁷⁾ のデータには、前述の荒戸らの Fe₂O 活量データ²¹⁾ を用いて計算される反応 (12) の平衡濃度よりも 5~16 倍の Fe₂O がスラグに含まれていることを確認した。

マンガン反応 (4) が平衡に達していないことの原因として、石灰系あるいはソーダ系を問わず、一般にいわれているようにスラグ中の SiO₂ の還元反応が遅いことが挙げられる。さらに実験時間を延長すれば、反応 (11) が進行してスラグ-メタル系の酸素ポテンシャルが低下するにつれて、MnO の還元反応がごくゆるやかに進むものと思われる。

一方、井上ら⁷⁾ の実験および本実験の中で SiO₂ を含有しない CaF₂-CaO スラグを用いたマンガン分配実験においては、SMITH ら²³⁾ による CaF₂-CaO-MnO 系スラグ中の MnO の活量データを用いて平衡計算を行った結果、反応 (4) は平衡に達していることが知られた。また Table 3 に示したように、CaF₂-CaO-Al₂O₃ スラグを用いた Run-503 においては $a_{O(O)}$ 値は $a_{O(C)}$ 値に近い低い値となっており、反応 (3) についてもほぼ平衡が成り立っているようである。これらのことから、CaF₂-CaO (-Al₂O₃) スラグの場合に関しては、実験終了時にスラグ-メタル系は真の平衡にあつたと推察され

る。

3.3 マンガン-けい素反応のみかけの平衡について

前述の検討より、高 CaF_2 スラグの場合をのぞけば溶鉄中の酸素は炭素とよりむしろ Mn, Si との平衡値に近いことが推測されたので、スラグ-メタル間のマンガン分配を平衡論的に検討する場合、マンガン反応だけでなく同時に進行するけい素反応(5)も考慮した反応(8)について考えるのが妥当であろう。

反応(8)の平衡定数を(13)式で定義すると、みかけの平衡定数 $K'_{\text{Mn-Si}}$ は(14)式で表せる。

$$K_{\text{Mn-Si}} \equiv a_{\text{MnO}} \cdot a_{\text{Si}}^{1/2} / a_{\text{Mn}} \cdot a_{\text{SiO}_2}^{1/2} \dots \dots \dots (13)$$

$$K'_{\text{Mn-Si}} = (\% \text{MnO}) [\% \text{Si}]^{1/2} / [\% \text{Mn}] (\% \text{SiO}_2)^{1/2} \\ = K_{\text{Mn-Si}} \cdot (M_{\text{MnO}} / M_{\text{SiO}_2}^{1/2}) \cdot (f_{\text{Mn}} / f_{\text{Si}}^{1/2}) \cdot \\ (\gamma_{\text{SiO}_2}^{1/2} \Sigma \{ (\% \text{com}) / M_{\text{com}} \}^{1/2} / \gamma_{\text{MnO}}) \dots (14)$$

10 数%以下の CaF_2 あるいは CaCl_2 を含む石灰系スラグを用いた実験は、メタルの炭素含有量が同程度であることから活量係数比 $f_{\text{Mn}} / f_{\text{Si}}^{1/2}$ の実験ごとの差は小さく、また Σ の項の値の差は 5% 以内であった。このことから、みかけの平衡定数は主にスラグの $\gamma_{\text{SiO}_2}^{1/2} / \gamma_{\text{MnO}}$ 比のみに依存することになる。

実測の $K'_{\text{Mn-Si}}$ 値とスラグの $(\% \text{CaO}) / (\% \text{SiO}_2)$ 比の関係を図 5 にプロットした。 CaF_2 含有スラグは I の領域に、 CaCl_2 含有スラグは II の領域にあつて、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基本系スラグよりも $K'_{\text{Mn-Si}}$ 値は増大し、特に CaF_2 を含むスラグにおいてその傾向が顕著で

ある。しかも CaF_2 あるいは CaCl_2 の含有量が多いほど $K'_{\text{Mn-Si}}$ 値は大きかった。基本系スラグおよび CaF_2 , CaCl_2 を含むスラグともに $(\% \text{CaO}) / (\% \text{SiO}_2)$ 比が増すと $K'_{\text{Mn-Si}}$ 値は低下する。以上の結果と(14)式の関係から、スラグの $(\% \text{CaO}) / (\% \text{SiO}_2)$ 比が小さくて、 CaF_2 あるいは CaCl_2 の含有量が多くて、しかも CaCl_2 よりも CaF_2 が含まれている方がスラグの $\gamma_{\text{SiO}_2}^{1/2} / \gamma_{\text{MnO}}$ 比は大きいことがわかった。

$\text{CaF}_2\text{-CaO-SiO}_2$ スラグ中の SiO_2 の活量に関する SOMMERVILLE ら²⁴⁾ の結果によれば、 $(\% \text{CaO}) / (\% \text{SiO}_2)$ 比一定で CaF_2 を添加した場合、 SiO_2 の活量はほぼ一定値を示しており、これは SiO_2 の活量係数が増大することを意味している。 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグに CaF_2 を添加した場合にも CaF_2 と SiO_2 との間に反発力が作用し、 SiO_2 の活量係数は同時に増大すると推察される。その結果、相対的に SiO_2 と MnO の結合が強まるために MnO の活量係数が低下したと考えられる。すなわち、 CaF_2 の添加によつて $\gamma_{\text{SiO}_2}^{1/2} / \gamma_{\text{MnO}}$ 比が増大することになり、 $K'_{\text{Mn-Si}}$ の値が増大したものと推定される。 CaCl_2 の影響も多少弱いが同じ作用によるものであろう。

Fig. 5 には CaF_2 と CaCl_2 とを同時に含むスラグの結果も示したが、両方を合計した含有量が 19~32% と高いにもかかわらず $K'_{\text{Mn-Si}}$ 値はあまり増大していない。 $K'_{\text{Mn-Si}}$ 値の増加をもたらすハロゲン化物の添加量には上限がありそうである。Fig. 3 の $(\% \text{CaO}) / (\% \text{SiO}_2)$ 比と L_{Mn} 値との関係に比べて、Fig. 5 においては基本系スラグに CaCl_2 を添加したことの影響が明確に現れた。

Fig. 5 に示したように、10 数%以下の CaF_2 あるいは CaCl_2 を添加した石灰系スラグを用いた実験に関しては、スラグの $(\% \text{CaO}) / (\% \text{SiO}_2)$ 比と実測の $K'_{\text{Mn-Si}}$ 値との間に相関がみられたので、 $K'_{\text{Mn-Si}}$ とスラグ組成との関係を表す実験式を求めてみた。多重回帰分析の結果、(15)式に示すような相関があることがわかった。

$$\log K'_{\text{Mn-Si}} = -0.84 \{ (\% \text{CaO}) / (\% \text{SiO}_2) \\ - 0.067 (\% \text{CaF}_2) \\ - 0.025 (\% \text{CaCl}_2) \} - 0.29 \dots \dots \dots (15)$$

この関係を図示したのが Fig. 6 であり、相関係数は 0.96 であつた。 CaF_2 と CaCl_2 を同時に含有するスラグ(図中の×印)は、ハロゲン化物の総含有量が 19~32% と高いためか、この関係式を満足しなかつた。

ソーダ系スラグについても、石灰系同様 $K'_{\text{Mn-Si}}$ 値と $\{ (\% \text{Na}_2\text{O}) + (\% \text{CaO}) \} / (\% \text{SiO}_2)$ 比との関係を調べるために Fig. 7 にプロットした。 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 二元系スラグに関しては $(\% \text{Na}_2\text{O}) / (\% \text{SiO}_2)$ 比と $K'_{\text{Mn-Si}}$ 値とが

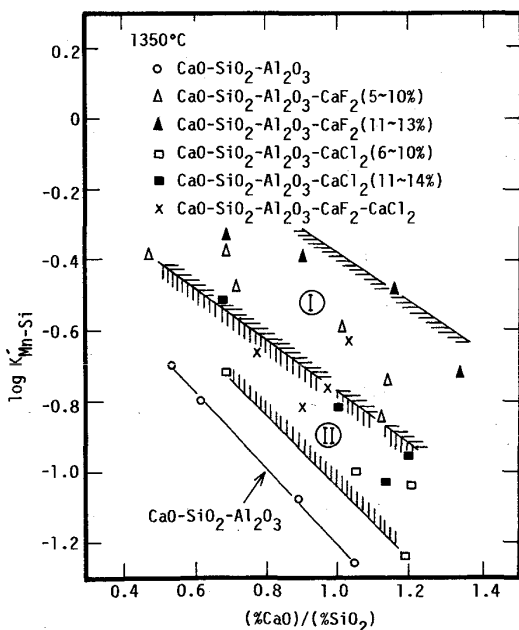


Fig. 5. Relation between the apparent equilibrium constant of the manganese-silicon reaction, $K'_{\text{Mn-Si}}$, and the ratio of lime/silica.

良い相関を示しており、スラグの Na_2O 含有量が増すにつれて活量係数比 $\gamma_{\text{SiO}_2}^{1/2} / \gamma_{\text{MnO}}$ が低下したことになる。

以上の結果より、 CaO あるいは Na_2O を含有するけい酸塩スラグの場合には、塩基性酸化物である CaO 、 Na_2O 含有量が多いほどマンガンの歩留りは向上する (Fig. 1, 3 および Fig. 4)。これは、スラグ中で MnO

が塩基性物質として挙動することを示唆している。

CaF_2 基スラグ中の MnO の活量に関する SMITH ら²³⁾ の研究によれば γ_{MnO} は理想性から大きく正に偏倚しており、Fig. 2 にみられた高 CaF_2 スラグでの L_{Mn} の低下は γ_{MnO} の増大によるものと考えられる。また、マンガン歩留りに対するハロゲン化物添加の効果を高めるには、スラグへの SiO_2 の混入をできるだけ防ぐのが望ましい。

月橋ら⁸⁾ は各種スラグの Phosphate capacity についてまとめており、ソーダ系スラグが石灰系よりも強い脱りん能を持つことを示した。しかしながら、マンガンの歩留りの観点からはけい酸塩スラグであれば両者の差異はほとんどなく、ソーダ系スラグではより低い温度での処理が可能なのが利点となりうるであろう。

4. 結 言

CaF_2 あるいは CaCl_2 を含有する石灰系スラグおよびソーダ系スラグと高炭素溶鉄との間のマンガン分配を 1350, 1400 あるいは 1500°C において測定し、以下の結果を得た。

1) $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグに 10 数%以下の CaF_2 を添加するとスラグ-メタル間のマンガン分配比が増大した。 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ スラグの場合、 Na_2O 含有量が多いほどマンガン分配比は減少した。 CaF_2 含有量の多い $\text{CaF}_2\text{-CaO}(-\text{Al}_2\text{O}_3)$ スラグでは、他のスラグよりもマンガン分配比は低かった。

2) SiO_2 を含むスラグを用いた実験においては、実験温度に 2 h 程度保持してもメタルの酸素含有量は炭素で規定される平衡値に比べて若干高かった。これはスラグ中の SiO_2 の還元が遅いためであつて、スラグ-メタル間のマンガン反応は同時に起こる SiO_2 の還元反応と擬平衡状態にあると推察される。

3) 1350°C で、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系に 10 数%以下の CaF_2 あるいは CaCl_2 を添加したスラグの組成とみかけの平衡定数 $K'_{\text{Mn-Si}}$ ($= (\% \text{MnO}) [\% \text{Si}]^{1/2} / [\% \text{Mn}] (\% \text{SiO}_2)^{1/2}$) との関係は、次の式で説明できた。

$$\log K'_{\text{Mn-Si}} = -0.84 \{ (\% \text{CaO}) / (\% \text{SiO}_2) - 0.067 (\% \text{CaF}_2) - 0.025 (\% \text{CaCl}_2) \} - 0.29$$

ただし、

$$(\% \text{CaO}) / (\% \text{SiO}_2) = 0.5 \sim 1.4, [\% \text{C}] = 3.5 \sim 4.0$$

終わりに、実験に御協力いただいた須藤芳広君並びに金子大剛君に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 山本里見, 梶岡博章: 鉄と鋼, 65 (1979), S210

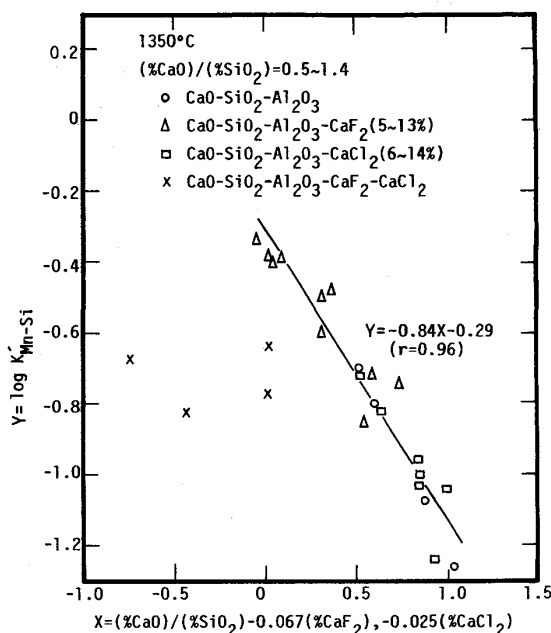


Fig. 6. Relation between $\log K'_{\text{Mn-Si}}$ and slag composition based on the equation (15).

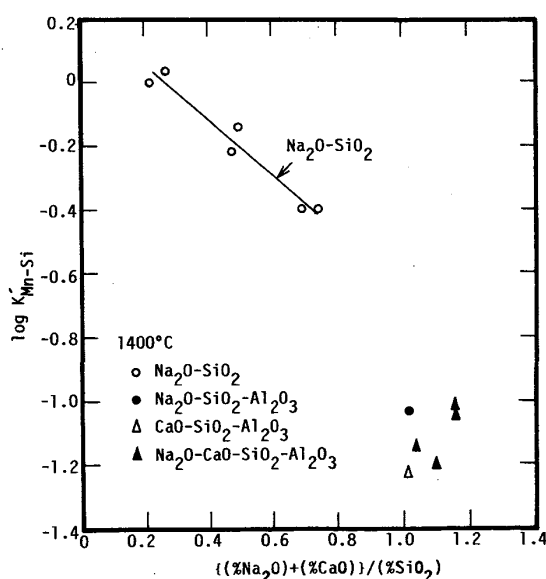


Fig. 7. Relation between the apparent equilibrium constant for the manganese-silicon reaction and the ratio of (soda+lime)/silica in soda-based slags.

- 2) 丸川雄浄, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 323
- 3) 馬田 一, 森下 仁, 数土文夫, 今井卓雄, 三枝 誠, 中西恭二: 鉄と鋼, **66** (1980), S730
- 4) 山広実留, 高島 靖, 松永 久, 有馬良士, 梅沢一誠, 殿村重彰: 鉄と鋼, **67** (1981), S181
- 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), S298
- 6) 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), S1026
- 7) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 831
- 8) 月橋文孝, 松本文明, 兵藤達哉, 行延雅也, 佐野信雄: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 823
- 9) 山本里見, 藤掛陽蔵, 坂口庄一: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 1896
- 10) 篠崎信也, 石堂嘉一郎, 森 克巳, 川合保治: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 73
- 11) 製鋼反応の推奨平衡値 (日本学術振興会編) (1984 年 11 月)
- 12) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: *Met. Sci.*, **8** (1974), p. 298
- 13) 鈴木是明, 福本 勝, 中川義隆: 鉄と鋼, **30** (1966), p. 50
- 14) E. T. TURKDOGAN: *Physical Chemistry of Hith Temperature Technology* (1980) [Academic Press]
- 15) S. R. MEHTA and F. D. RICHARDSON: *J. Iron Steel Int.*, **203** (1965), p. 524
- 16) R. H. REIN and J. CHIPMAN: *Trans. AIME*, **233** (1965), p. 415
- 17) R. J. CHARLES: *J. Ame. Cer. Soc.*, **50** (1967), p. 631
- 18) K. P. ABRAHAM, M. W. DAVIES, J. L. BARTON and F. D. RICHARDSON: *Acta. Metall.*, **8** (1960), p. 888
- 19) B. K. D. P. RAO and D. R. GASKELL: *Metall. Trans. A*, **12** (1981), p. 207
- 20) 荒戸利昭, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 2263
- 21) 荒戸利昭, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, **66** (1980), S901
- 22) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 417
- 23) P. N. SMITH and M. W. DAVIES: *Trans. IMM.*, **80** (1971), C87
- 24) I. D. SOMMERVILLE and D. A. R. KAY: *Metall. Trans. B*, **2** (1971), p. 1727