## 鋳鉄溶湯から取り除きやすい脱マンガンスラグの開発\*

高川 貫仁\*\*、池 浩之\*\*、岩清水 康二\*\*、瀬川 晃児\*\*

酸化鉄添加による鋳鉄溶湯の脱マンガン処理において、発生するスラグの除去を容易にする ため、シリカおよびアルミナ添加の効果を検討した。得られた結果は次のとおりである。

- 1)  $SiO_2$ を 1.6 mass%添加することによりスラグは団子状に固まり、スラグを鉄棒で除去することができた。
- 2)  $Si0_2$ を添加した場合、脱Mn率および脱Si率が低下したため、スラグの $Si0_2$ 濃度は上がりづらかった。
- 3)  $Al_2O_3$ を 1. 0mass%添加することによりスラグの粘度は上がり、スラグを除去することができた。

キーワード:脱マンガン、鋳鉄、スラグ、酸化鉄、鉄スクラップ

# Development of the Manganese Removal Slag to Easily Remove from Molten Cast Iron

### TAKAGAWA Takahito, IKE Hiroyuki, IWASHIMIZU Kouji and SEGAWA kouji

In the manganese removal from molten cast iron by means of FeO addition, the effect of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the easiness of removal of slag was examined. The following results have been obtained;

- 1) The slag was formed like the dumpling by addition of SiO<sub>2</sub> of 1.6mass%, and the slag was removed by an iron bar.
- 2) In addition of SiO<sub>2</sub>, the concentration of SiO<sub>2</sub> in slag did not readily increase by decrease of silicon and manganese oxidation.
- 3) The viscosity of slag was raised by addition of  $Al_2O_3$  of 1.0mass%, and the slag was removed.

key words: manganese removal, cast iron, slag, iron oxide, steel scrap

#### 1 緒 言

近年、鋼材の高強度化に伴い、鉄スクラップ中のマンガン含有量が高くなってきている。マンガンは鋳鉄を硬くもろくする。銑鉄鋳物製造メーカーは、マンガン含有量が高い鉄スクラップを用いて柔軟性のある銑鉄鋳物を製造しなければならない状況にある。

この状況を解決するために、著者らは、酸化鉄(FeO)添加による鋳鉄溶湯の脱マンガン処理について平成 15年度から取り組んできた $^{1),2}$ 。すなわち、溶解量 5kgの小規模実験で、以下の結果を報告した。

- ①鋳鉄溶湯中のマンガン含有量は、試薬酸化鉄を 4%添加することにより、1.0%から 0.4%まで下がった(脱マンガン処理前のシリコン含有量は1.0%)。
- ②試薬酸化鉄の代替として、県内で廃棄される酸化鉄(鋼材酸化皮膜)も有効であった。

- ③鋳鉄溶湯中の酸素含有量は、酸化鉄を添加することにより増加したが、フェロシリコン(Fe-Si 合金)を添加することにより、脱マンガン処理前のレベルに戻った。
- ④脱マンガン処理後に、球化処理を行い、JIS-FCD450 の材質を得ることができた。

これらの結果を元に、100kg の高周波誘導炉を用いて 工場実験を行ったところ、小規模実験と同様の結果が得 られた。

しかし、酸化鉄添加により生成するスラグ(主な成分は、酸化マンガンや酸化鉄、シリカ)は粘度が低く、除滓に時間がかかることが分かった。

一般的な除滓は、「除滓剤を適量湯面に撒きスラグと絡め、これを鉄の棒に絡めて炉外に出す」という方法で行われる。 除滓剤は、鋳鉄湯面に撒かれると熱により発泡し、その高い粘度によりスラグと絡まる。そのため、通常操業のよう

<sup>\*</sup> JST サテライト岩手実用化のための可能性試験、日本鋳造工学会若手研究奨励基金

<sup>\*\*</sup> 材料技術部

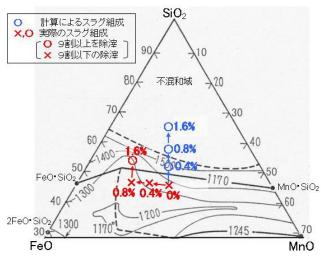


図1  $SiO_2$ を添加したときの除滓性評価結果及び生成スラグ組成(FeO 添加量 4.0mass%)

な僅かな滓を取り除くには短時間で済むが、本脱マンガン 処理のようにスラグが発生する場合には、 何度も除滓剤を添加する必要があり、除 滓に時間がかかる。

そこで、スラグ自体の粘度を高くした 方が除滓に優位であると考えた。

本研究では、生成するスラグの粘度を変える方法として、工場で入手しやすいシリカ $(SiO_2)$ やアルミナ $(Al_2O_3)$ を溶湯に添加し、その除滓性について検討した。

#### 2 実験方法

試験用の鋳鉄溶湯は、化学組成が 4.0%C-1.0%Si-1.0%Mnになるように 銑鉄、電解鉄、フェロマンガン(Fe-Mn 合金)および黒鉛粒を配合し、高周波誘 導炉にて溶解し作製した。鋳鉄溶解量は

導炉にて溶解し作製した。鋳鉄溶解量は3kgとし、 ルツボには黒鉛ルツボを用いた。

鋳鉄溶湯溶製後、元湯の分析試料を採取し、再度加熱した。溶湯温度が1450℃に達した後、試薬酸化鉄(FeO)を4.0mass%と同時に試薬シリカ(SiO $_2$ )及び試薬アルミナ( $Al_2O_3$ )を所定量添加し、脱マンガン処理を行った。その後、生成したスラグについて、除滓性の評価を行った。

除滓性の評価方法は、直径15mmの鉄棒の先にスラグを絡ませて、全量を炉外に取り出せれば「 $\odot$ 」、9割以上取り出せれば「 $\bigcirc$ 」、取り出せなければ「 $\times$ 」という、3基準による判定とした。

除滓性評価後、脱マンガン処理後の鋳鉄の分析試料を採取し、固体発光分光分析装置により諸元素の定量分析を行った。また、鉄棒で除去したスラグ及びルツボに残ったスラグについては、鉄乳鉢で粉末

状にした後、圧縮試験機により圧粉体を成形し、波長分散型蛍光X線分析装置にて簡易定量分析を行った。

#### 3 実験結果

#### 3-1 シリカ(SiO<sub>2</sub>)添加の効果

除滓性に及ぼす $SiO_2$ の効果について、 $SiO_2$ を0, 0.4, 0.8, 1.6mass%の4レベルに変化させて調べた。図1は、スラグの取り除き易さについての評価結果ならびに生成したスラグ組成を、 $SiO_2$ ·FeO·MnO系状態図にプロットした図である。青で示したプロットは、「計算によるスラグ組成」であり、これは、FeOを4.0mass%添加したときのスラグ組成結果に、単純に所定量の $SiO_2$ を足したときのスラグ計算値である。その結果、 $SiO_2$ の濃度は、 $SiO_2$ 添加量0.8mass%までは約50mass%で一定値を示し、 $SiO_2$ 添加量1.6mass%でようやく増加した。次に、 $SiO_2$ 添加量0.8mass%と0.8mass%と0.8mass%までは、鉄棒に若干付着するだけで絡まなかった。0.8mass%では、スラグは鉄棒には絡まないが、団子状の固



a)SiO<sub>2</sub>添加量 0.8mass%



b) SiO<sub>2</sub>添加量 1.6mass%

図2 SiO<sub>2</sub>を添加したスラグの鉄棒による除滓の様子(FeO添加量 4mass%)

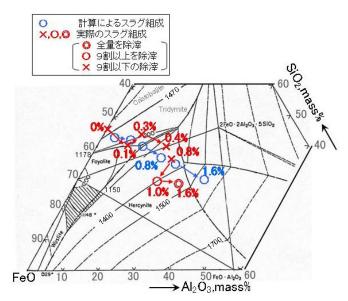
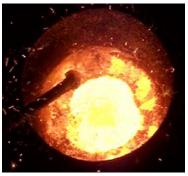


図3  $Al_2O_3$ を添加したときの除滓性評価結果及び生成スラグ組成(FeO 添加量 4.0mass%)







b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量 0.8mass%



c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量 1.0mass%

図4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加したスラグの鉄棒による除滓の様子(FeO添加量 4.0mass%)

まりを形成するようになった。そのため、大きな固まり のスラグを鉄棒に乗せて除去することにより、スラグの ほぼ全量を除去することが出来た。ただし、細かいスラ グは、小さく粘度も低いため、鉄棒では除去できなかっ た。

#### 3-2 アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)添加の影響

除滓性に及ぼす $Al_2O_3$ の効果について、 $Al_2O_3$ を0.1, 0.3, 0.4, 0.8, 1.0, 1.6mass%の6レベルに変化させて 調べた。図3は、スラグの取り除き易さについての評価 結果ならびに生成したスラグ組成を、SiO2-FeO-Al2O3 系状態図にプロットした図である。本来はFeO-MnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系状態図で示すべきであるが、この4元系状 態図がないため、(FeO+MnO)を便宜上FeOとして図に 示した。図中、青で示したプロットは、「計算によるスラ グ組成」であり、これは、FeOを4.0mass%添加したとき のスラグ組成結果に、単純に所定量のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を足したと きのスラグ計算値である。その結果、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の濃度は、 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量の増加に伴い、ほぼ予想組成どおり上がっ ていった。 $Al_2O_3$ の1.6mass%添加で、 $Al_2O_3$ の濃度は約 30mass%になり、スラグの組成は高融点域にシフトした。 次に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量0.4mass%、0.8mass%及び1.6mass% のときの除滓の様子を図4に示す。スラグは、 $Al_2O_3$ 添 加量0.4mass%までは、鉄棒に若干付着するだけで絡ま なかった。 $Al_2O_3$ 添加量0.8mass%では、粘度が上がり、 鉄棒に若干絡むようになった。 $Al_2O_3$ 添加量1.0mass%で は、さらに粘度が増した。そのため、スラグのほぼ全量 を除去することが出来た。ただし、若干のスラグは、ル ツボの内壁にねっとりと付着し、除去できなかった。図 には示さないが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量1.6mass%では、スラグは 粘度を保ちながら固まりを形成した。そのため、細かい スラグも、スラグ表面の粘度が高いために鉄棒に絡み、 スラグの全てを除去することが出来た。

#### 4 考 察

 $SiO_2$ 添加の実験において、予想では、スラグ組成は、 $SiO_2$ を0.8mass%以上添加することにより $SiO_2$ 不混和域に

入り、これによりスラグの粘度は上がり、スラグは除去しやすくなると考えたが、実際は、スラグ中の $SiO_2$ 濃度はなかなか上昇せず、 $SiO_2$ を1.6mass%以上添加しても $SiO_2$ 不混和域までは動かなかった。図 5 に脱Si率及び脱Mn率に及ぼす $SiO_2$ 及び $Al_2O_3$ 添加量の影響を示す。図より、 $SiO_2$ を添加した場合、0.4mass%添加しただけで脱Mn率および脱Si率が大きく低下した。これより、 $SiO_2$ を添加すると、溶湯中のSiとFeOの反応により生じる $SiO_2$ の生成量は減少し、結果的にスラグの $SiO_2$ の濃度が上がりづらくなるということが分かった。

次に、 $Al_2O_3$ 添加の実験において、スラグの $Al_2O_3$ 濃度は、 $Al_2O_3$ の添加量の増加に伴い上昇し、スラグ組成は計算どおり高融点側にシフトした。これは、図 6 に示すとおり、 $SiO_2$ を添加したときとは違い、 $Al_2O_3$ 添加量0.8 mass%までは、脱Mn率および脱Si率は5%以内の低下で留

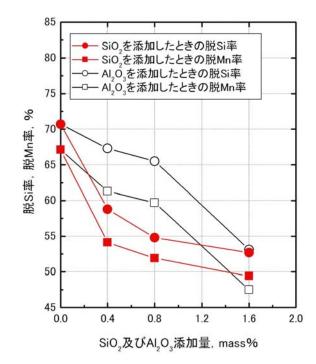


図5 脱Si率及び脱Mn率に及ぼすSiO<sub>2</sub>及び Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量の影響(FeO添加量 4.0mass%)

まり、それほど大きく低下しなかったことが要因と考えられた。

今回の検討により、FeOと同時に $SiO_2$ を1.6mass%又は $Al_2O_3$ を1.0mass%以上添加することにより、スラグを 鉄棒で取り除くことが出来た。ただし、添加量は1.0mass%以上必要であり、この量は除滓剤を使用した場合の除滓剤添加量と同等量である。そのため、本方法を除滓剤添加による除滓方法と比較した場合、①発泡しない分みかけの体積が小さいので、スラグ処理コストが安くなる。②ムライトサンドや珪砂を使用している鋳造工場においては、 $Al_2O_3$ や $SiO_2$ の代わりに使用済み鋳物砂なども有用であると考えられ、除滓剤コストがかからない。という長所がある一方、脱Mn率は低下するという短所を合わせもつ結果となった。

ただし、 $SiO_2$ の添加については、今後、添加するタイミングを変えて検討する必要がある。今回は、FeOと同時に添加したため、脱Si率および脱Mn率が低下し、これにより $SiO_2$ の濃度も上がらないという悪循環になってしまったが、FeOを添加して脱マンガン反応後に $SiO_2$ を添加することにより、図2の青プロットのような組成に変化させられる可能性がある。図2によれば、スラグ組成は、 $SiO_2$ を0.4 mass%添加することにより、融点1500 の高融点域に入る。この通りに行けば、脱Si率および脱Mn率を保ったまま、スラグの除去も容易になると考えられる。

また、酸化鉄添加による脱マンガンスラグの除去には、 鉄棒に絡めて採る方法以外の方法も検討する必要がある と考えられた。

#### 5 結 言

酸化鉄添加による鋳鉄溶湯の脱マンガン処理において、

発生するスラグの除去を容易にするため、シリカおよび アルミナ添加の効果を検討した。得られた結果は次のと おりである。

- 1)  $SiO_2$ を1.6mass%添加することによりスラグは固まりを形成し、スラグを除去することができた。
- 2)  $SiO_2$ を添加した場合、脱Mn率および脱Si率が大きく低下し、結果的にスラグの $SiO_2$ 濃度を上げるには予想以上の添加が必要であった。
- 3)  $Al_2O_3$ を1.0mass%以上添加することによりスラグの粘度は上がり、ほぼ全てのスラグを除去することができた。
- 4)  $Al_2O_3$ を添加した場合、0.8mass%までは脱Mn率および脱Si率は大きく低下しなかったため、 $SiO_2$ に比較して少量の $Al_2O_3$ 添加でスラグ中の $Al_2O_3$ 濃度は上昇した。

本研究を遂行するにあたり、御助言をいただいた室蘭工業大学 片山博名誉教授、福島製鋼(株)研究開発部 佐藤一広副部長および高橋直之氏、北芝電機(株)メカトロシステム部 田中宏憲氏、(財)いわて産業振興センター 勝負澤善行氏に深く感謝いたします。また、鋼材酸化皮膜をご提供いただいた東京製綱スチールコード(株)様に深く感謝いたします。

なお、本研究に使用した高周波溶解炉は、日本自転車 振興会の補助金により導入したものです。

#### 文 献

- 1) 岩手県工業技術センター研究報告, 11 (2004) 132
- 2) 岩手県工業技術センター研究報告, 12 (2005) 87