

鑄鉄溶湯からの脱マンガン・脱クロム技術の開発

高川 貫仁^{*}、勝負澤 善行^{**}、池 浩之^{*}、

茨島 明^{***}

酸化鉄添加による鑄鉄溶湯からの脱マンガン及び脱クロムの効果について検討を行った。その結果、酸化鉄を添加することによりマンガンとクロムは減少した。ただし、シリコンも同様に減少することから、今後、シリコン損耗の抑制についてさらに検討が必要である。

キーワード：脱マンガン、脱クロム、鑄鉄、酸化鉄、鉄スクラップ

Development of the Removal Technique of Manganese and Chromium from Molten Cast Iron

TAKAGAWA Takahito, SHOUBUZAWA Yoshiyuki, IKE Hiroyuki
and BARAJIMA Akira

The effect of the iron oxide addition on removal of the manganese and chromium from molten cast iron was examined. As a result, Manganese and chromium have decreased as the amount of the iron oxide addition increases. However, the control of the silicon decrease should be examined more in the future because silicon decreases similarly, too.

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

1 緒 言

マンガンやクロムは銑鉄鑄物製品の耐衝撃性を大きく低下させる元素である。銑鉄鑄物の主原料に、鉄スクラップが用いられているが、現在、鉄鋼材料の合金化に伴い、鉄スクラップ中のマンガンやクロムの含有量は増加してきており、銑鉄鑄物製品の品質に影響を及ぼすこれらの元素を除去する技術が必要になっている。

マンガンの除去技術については、マンガンを硫化物をつくりやすいことから、硫化物フラックス添加による脱マンガン技術が研究されたが¹⁾²⁾、発生する硫黄ガスなど作業環境上の問題があり実用化には至っていない。そこで本研究では、酸化物添加による脱マンガン・脱クロム技術について検討を行った。

この方法は、マンガンやクロムが酸化しやすいことに着目し、鑄鉄溶湯中に酸化鉄を添加して、それによりマンガンとクロムを酸化物にして湯面にスラグとして浮上させ、溶湯から分離除去するという方法である。酸化除

去の目標値は、県内企業の要望等を考慮し、以下のとおりとした。

脱マンガン率 60% 以上。

(溶湯中マンガン含有量 1.0% → 0.4% 以下)

脱クロム率 70% 以上。

(溶湯中クロム含有量 0.1% → 0.03% 以下)

なお、マンガンやクロムよりも酸化されやすい炭素やシリコンが優先酸化される可能性がある(図1において、縦軸の標準生成自由エネルギー ΔG^0 がマイナスに大きい元素ほど酸化物を生成しやすい元素である)ことから、これらの元素の挙動についても併せて検討を行った。

2 脱マンガン技術についての検討

2 - 1 実験方法

鑄鉄(4.0%C - 0.6 ~ 1.8%Si - 1.0%Mn)を黒鉛ルツボに入れて高周波溶解炉を用いて溶解した。溶湯温度が所定温度に達した後、酸化鉄(FeO 又は Fe₂O₃)を添加し、所

* 材料技術部

** 材料技術部 (現 (財)いわて産業振興センター)

*** 企画情報部

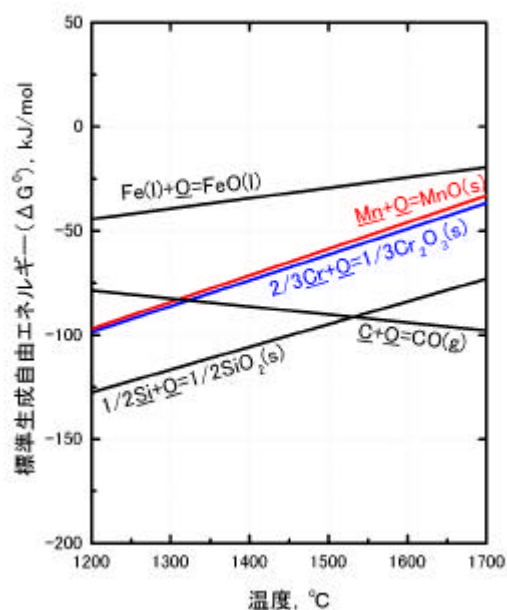


図1 酸化物の標準生成自由エネルギー温度図

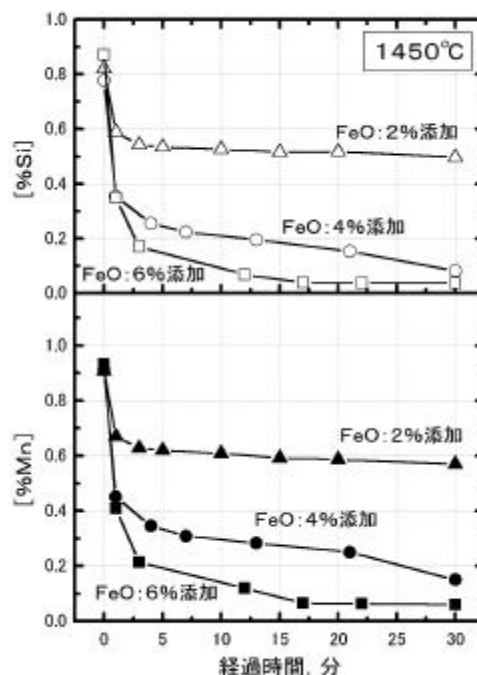


図2 酸化鉄を添加したときの鑄鉄溶湯中マンガンをシリコン含有量の経時変化

定時間保持した後、分析試料を採取した。また、脱マンガンの向上やシリコンの酸化抑制を目的として、FeOと同時に酸化シリコン(SiO_2)や酸化アルミニウム(Al_2O_3)なども添加し実験を行った。得られた鑄鉄分析試料について、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。実験終了後のスラグについては、粉碎してプレス機で固めた後、波長分散型蛍光X線分析装置により、半定量分析を行った。

2-2 実験結果および考察

図2に、1450において、FeOを2~6%添加したときの鑄鉄溶湯中のマンガ含有量[%Mn]及びシリコン含有量[%Si]の経時変化を示す。[%Mn]と[%Si]は、FeO添加後すぐに大きく減少し、約5分後から緩やかに減少した。また、FeO添加量を増やすことにより、その減少量は大きくなり、FeOを4%以上添加することにより約5分でマンガ含有量を0.91%から0.34%まで下げることができ(脱マンガ率: 63%)、目標は達成された。シリコンについては、図1から予想されたとおり、マンガよりも優先的に酸化された。炭素については、グラフ上には載せなかったが、脱炭率は10分保持で3%~5%でありほとんど脱炭はなかった。これは、炭素は酸化しやすい元素ではあるが、酸化速度が遅いためと考えられる。図3に脱マンガ率、脱シリコン率、脱炭率およびスラグ組成に及ぼす溶湯温度の影響を示す。脱マンガ率および脱シリコン率は、1300ではそれぞれ35%および38%であったが、温度の上昇に伴い低下していき、1400で約30%と一定になった。また、低温側では脱

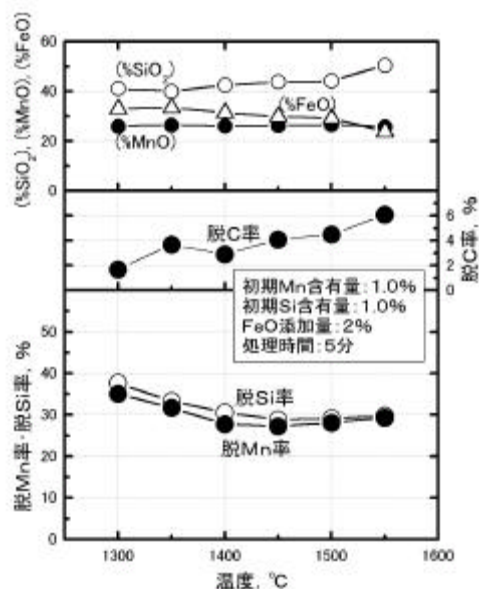


図3 脱マンガ率、脱シリコン率、脱炭率およびスラグ組成に及ぼす溶湯温度の影響

マンガ率よりも脱シリコン率の方が高いが、高温になるに従い、その差は縮まり、1550では同程度になった。脱炭率は、温度の上昇に伴い高くなり、特に1450からその勾配はやや急になった。図1からマンガとシリ

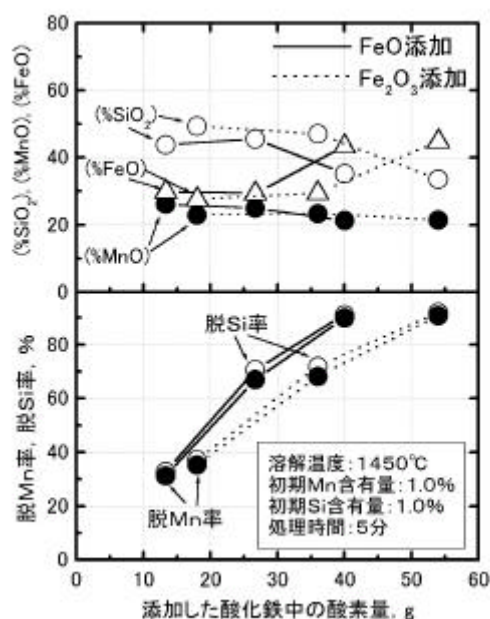


図4 脱マンガン率、脱シリコン率およびスラグ組成に及ぼす酸化鉄の種類と添加量の影響

コンの酸化反応は低温ほど起こりやすく、また炭素の酸化反応は高温ほど起こりやすいことが分かる。これより、1400 付近までは温度の上昇に伴いマンガンとシリコンは酸化しづらくなるために除去率は低下したものと考えられる。さらに 1450 以上においては脱炭反応が優先的に起こるようになり、また(FeO)が温度の上昇に伴い低下し、酸化性雰囲気との度合いが若干低下したが、相対的に(SiO_2)が上昇し、脱マンガン率はほぼ一定になったと考えられる。

次に、酸化鉄の種類を Fe_2O_3 にして検討を行った。図4に脱マンガン率、脱シリコン率およびスラグ組成に及ぼす酸化鉄の種類とその添加した酸化鉄中の酸素量の影響を示す。 Fe_2O_3 および FeO の添加量は、2%、4%、6%の3レベルで添加している。横軸は、その添加量と元素組成から酸素量を算出した値である。図より、それぞれの添加量により同程度の脱マンガン率および脱クロム率になり、添加した酸化鉄中の酸素量で、一つの線としてはまとまらなかった。これより、一度に酸化鉄を添加する場合は、酸化鉄の種類の影響はほとんど無いことがわかった。ただし、 Fe_2O_3 は FeO に比較して比重が軽いので、炉に投入する体積が増える。そのため、作業性やスペース、運搬のことなどを考慮すると、 FeO の方が良いと考えられる。

次に、シリコンの酸化損耗を抑制するために、予め SiO_2 を 1%(30g)添加し、さらにスラグの粘性を下げるために溶解温度を 1550 とし、 Al_2O_3 を 0.1%、0.2%、

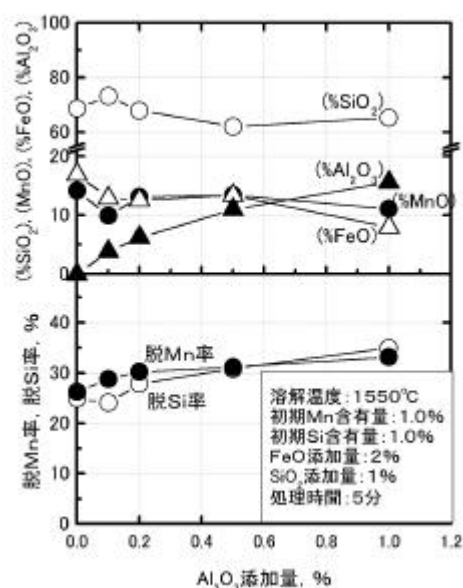


図5 脱マンガン率、脱シリコン率およびスラグ組成に及ぼす酸化アルミニウム添加量の影響

0.5%、1.0%と4レベル変化させて、 FeO と共に添加した。結果を図5に示す。 SiO_2 と FeO のみの添加により、脱マンガン率および脱シリコン率は低下したが、脱マンガン率よりも脱シリコン率を若干低くすることができた。さらに Al_2O_3 を 0.1%添加することにより、脱マンガン率は FeO のみを 2%添加したときと同じままで(図3参照)、脱シリコン率を抑制することができた。 Al_2O_3 添加量の増加に従い脱マンガン率は向上したが、脱シリコン率も上昇し、 Al_2O_3 添加量 1.0%では脱マンガン率と脱シリコン率が逆転し、シリコンが優先的に酸化されるようになった。これより、0.5%以下の Al_2O_3 の添加が、シリコン酸化の抑制と脱マンガンの向上に有効であることが分かった。これは、 SiO_2 と Al_2O_3 の二元系状態図において、 Al_2O_3 が 9%で共晶温度約 1550 をとることから、低 Al_2O_3 側でスラグの粘性が下がり、それによりスラグ中の SiO_2 がシリコン酸化の抑制に有効に効いたものと考えられる。

次に、初期シリコン含有量を 0.6%、1.0%、1.4%、1.8%の4レベルに変化させて、マンガン減少量及びシリコン減少量に及ぼす初期シリコン含有量の影響を調べた。その結果を図6に示す。マンガン減少量は、初期シリコン量の増加に伴い大きく減少した。また、シリコン減少量は、初期シリコン量の増加に伴い上昇した。これは溶湯中のシリコン含有量の増加に伴い溶湯中のシリコンの活量が大きくなり、シリコンが酸化されやすい状態になると共に、酸化鉄の活量が小さくなったためと考えられる。

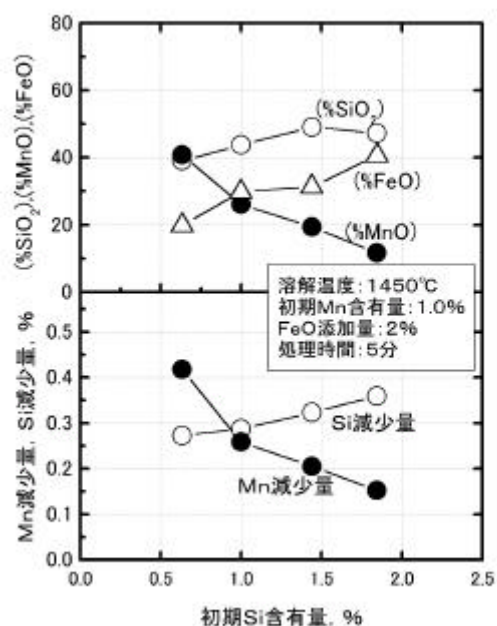


図6 マンガン減少量、シリコン減少量およびスラグ組成に及ぼす鉄溶湯中初期シリコン含有量の影響

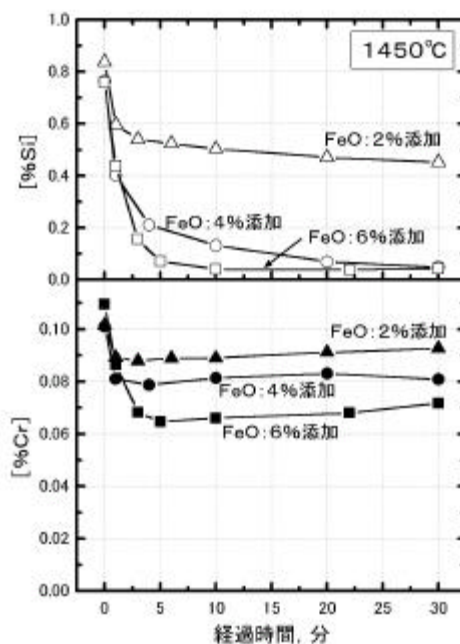


図7 酸化鉄を添加したときの鉄溶湯中クロムとシリコン量の経時変化

3 脱クロム技術についての検討

3-1 実験方法

鉄溶湯(4.0%C-1.0%Si-0.1%Cr)を 1450 で溶解し、酸化鉄(FeO)を所定量添加して、所定時間保持した後、分析試料を採取した。また、FeO と同時に、酸化カルシウム(CaO)を添加し塩基度($=(\%CaO)/(\%SiO_2)$)を変化させ、塩基度の影響について検討を行った。得られた鉄分析試料について、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。

3-2 実験結果および考察

図7に、FeO を添加したときの鉄溶湯中のクロム含有量 $[\%Cr]$ 及び $[\%Si]$ の経時変化を示す。 $[\%Si]$ は、FeO を添加後すぐに大きく減少したが、 $[\%Cr]$ は僅かに減少しただけで、逆に時間の経過に伴い復クロム現象が起こった。 $[\%Cr]$ は FeO 添加量 6%でも 0.06%付近までしか下がらず、脱クロム率にすると 40%にとどまった。Cr の標準生成自由エネルギーは Mn と大きな差があるわけではないが、シリコンの含有量に対してクロムの含有量が 1/10 とかなり低いことが、クロムの酸化を難しくしていると思われた。FeO 添加量を増やすことにより更なる脱クロム率の向上は望めるが、これ以上 FeO を添加することはスラグの問題やシリコンの酸化減少の問題を大きくしてしまうので、FeO の添加はここまでとした。

次に、酸化クロム(Cr_2O_3)が中性酸化物であることが

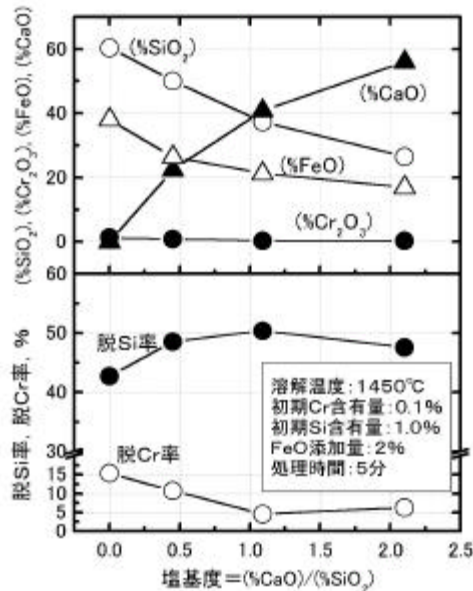


図8 脱クロム率、脱シリコン率およびスラグ組成に及ぼす塩基度の影響

ら、塩基性酸化物である CaO を添加し塩基度を変化させて、クロムの酸化除去について検討を行った。図8に、FeO 添加量 2%のときの、脱クロム率及び脱シリコン率におよぼす塩基度の影響を示す。また、塩基度は、CaO 添加量を 0.3% ~ 1.0%まで変化させた。塩基度

1.0%以下の範囲では、脱クロム率は塩基度の上昇に伴い低下した。また脱シリコン率は僅かに上がった。塩基度を上げることにより、酸性酸化物となるシリコンだけが酸化減少していき、同時にクロムを下げるまでには塩基度の効果はおよばなかった。今回塩基度の検討を行った実験条件では、酸化鉄の添加量が2%と少なく、うまくスラグが形成されなかったため、今後、スラグが形成しやすいように、酸化鉄の添加量を4%に増やすなどしてさらに検討を行うこととした。

4 結 言

- 1) 脱マンガン及び脱クロム反応は、酸化剤添加後すぐに起こり、約5分で落ち着いた。
- 2) マンガン除去について、鑄鉄溶湯に酸化鉄を4%添加することによりマンガン含有量は0.34%まで減少し、目標を達成することができた。
- 3) 鑄鉄溶湯に酸化鉄を添加したとき、マンガンやクロムよりもシリコンのほうが優先的に酸化除去された。
- 4) 酸化鉄以外に酸化シリコンや酸化アルミニウムを添加することにより、マンガンをシリコンよりも優先酸化させることができた。
- 5) クロム除去については、酸化鉄を添加したり、スラグの塩基度を変化させたりしたが、今回の実験範囲では0.06%までしか減少させることができず、目標は達成できなかった。

脱マンガン率を脱シリコン率よりも高められたことは、酸化法を進めていく上で、前向きに取り組める第一歩となった。さらに、その条件として、スラグ中の酸化シリコンや酸化アルミニウムの存在がシリコンの酸化抑制ならびに脱マンガン率の向上に有効に働くことは、工場から廃棄されている酸化鉄等のリサイクルにもつながり、好結果となった。

スラグの発生量は、添加した酸化物以上のスラグが発生するわけではなく、添加量の1/2～2/3程度であることが分かった。

本研究を遂行するにあたり、御指導・御助言をいただいた室蘭工業大学 片山博名誉教授および桃野正教授に深く感謝いたします。

本研究は、平成15年度特定地域産業集積活性化機関支援強化事業において実施したものである。

また、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) 高川貫仁、勝負澤善行、茨島明、池浩之：岩手県工業技術センター研究報告 5(1998)181
- 2) 堀江皓、小綿利憲、福井克彦、石川佳樹：鑄物 62(1990)643