

溶融鋳鉄からの脱マンガン技術の開発

高川 貫仁*、勝負澤 善行*、茨島 明*
池 浩之*

Na₂S-FeSフラックスによる溶融鋳鉄からの脱マンガン効果を、1573-1673Kの温度範囲において調べた。その結果、脱マンガン反応は短時間で起こり、脱マンガン効果に及ぼす処理温度の影響は無かった。また、Na₂S-FeSの配合および添加量により、マンガン分配比(フラックス中マンガン含有量(%Mn)/鋳鉄試料中マンガン含有量[%Mn])は10~115の範囲を動いた。

キーワード：脱マンガン 鉄鋼スクラップのリサイクル Na₂S-FeSフラックス 溶融鋳鉄

Development of Manganese Removal Technique from Molten Cast Iron

TAKAGAWA Takahito, SHOUBUZAWA Yoshiyuki, BARAJIMA Akira
and IKE Hiroyuki

The manganese removal effect from molten cast iron by Na₂S-FeS flux was investigated in the temperature range 1573-1673K. The manganese removal reaction was occurred in a very short time. And the effect of temperature on the manganese removal effect was not observed. Manganese distribution ratio (manganese content in flux(%Mn)/manganese content in cast iron[%Mn]) was varied from 10 to 115 by change of flux composition and flux amount.

keywords : manganese removal; recycling of steels scrap; Na₂S-FeS flux; molten cast iron.

1 緒 言

鋳鉄の鉄源として、銑鉄や鋼スクラップ・鋳鉄戻り材などが使われている。このうち、約40%を鋼スクラップが占め、鋳鉄の溶解に関しては、鋼スクラップが主原料となっている。最近、鉄鋼製品の高付加価値化にともない、鋳鉄にとって有害な元素(マンガン・鉛・亜鉛・クロム等)を含有している鋼スクラップが多くなった¹⁾²⁾。特に、1995年1月17日に起きた阪神大震災により、マンガンを多く含有する一般構造用圧延鋼材(SS材：規定があるもので、1.6mass%Mn以下)のスクラップが大量に発生し、このスクラップを鋳鉄鉄源とするために、脱マンガン技術の開発が急がれている。マンガンは、P-ライト基地を安定にするため、硬さや強度・耐摩耗性を高めるために添加され、ねずみ鋳鉄では0.6~1.0mass%、P-ライト系球状黒鉛鋳鉄では0.6~0.8mass%程度含有している。しかし、伸びが必要なフェライト系球状黒鉛鋳

鉄は、0.2%~0.4mass%と低くする必要がある。

本実験では、溶融鋳鉄中のマンガン含有量制御を目的とし、Na₂S-FeSフラックスによる脱マンガン効果を調べた。また、0.01mass%以上のイオウは黒鉛の球状化を阻害するため、イオウの挙動も調べた。

2 硫化物による脱マンガン技術の熱力学的検討

硫化物系フラックスによる溶融鋳鉄からの脱マンガン技術は、マンガンが、炭素や鉄・ケイ素よりも硫化しやすい性質を利用する方法である(図1)。ここで、この方法により、マンガンがフラックス中にどの程度まで移行可能かを検討した。マンガンの硫化反応を(1)式に示す。
$$\underline{Mn} + \underline{S} = (MnS) \dots\dots\dots (1)$$
この反応の標準生成自由エネルギー - 変化 G_1^0 および平衡定数Kは、次のように表される。

$$G_1^0 = -187634 + 104.344T \text{ (J/mol)}^{3)4)} \dots\dots\dots (2)$$

* 金属材料部

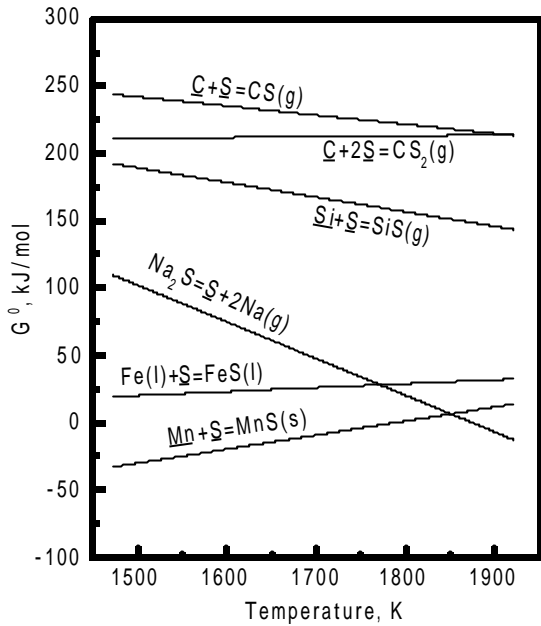


図1 硫化物の標準生成自由エネルギー・温度図

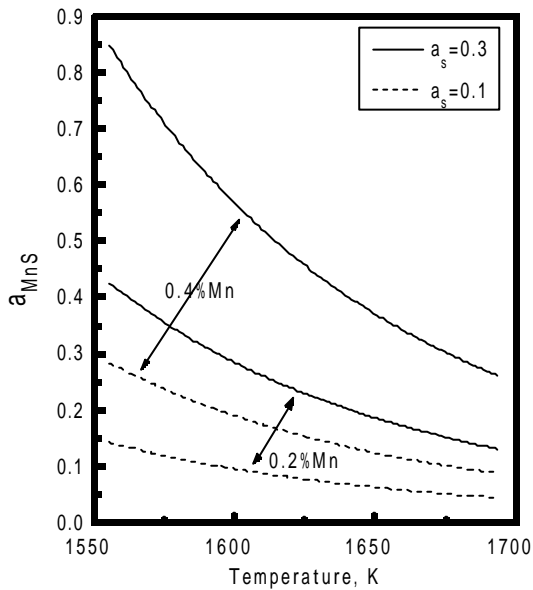


図2 a_{MnS} と温度の関係

$$\log K = \log(a_{MnS} / a_{Mn} \cdot a_S) \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$= -5.4516 + 9803.2/T \quad \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 a_{MnS} : フラックス中MnSのラウル法則基準の活量

a_{Mn} : 溶融鋳鉄中マンガン濃度の1mass%基準の活量

a_S : 溶融鋳鉄中イオウ濃度の1mass%基準の活量

(3)、(4)式より、 a_S が0.1および0.3、さらに溶融鋳鉄中のマンガン濃度が0.4mass%および0.2mass%のときに平衡するフラックス中の a_{MnS} を求めた。それを図2に示す。なお、4.0mass%C-1.6mass%Siの溶融鋳鉄において、 a_S が0.1のとき、イオウ濃度は約0.01mass%である⁵⁾。図2よ

り、フラックス中の a_{MnS} は、低温ほど、また a_S が高いほど大きくなる。これより、硫化物による脱マンガン技術は、低温において、 a_{MnS} を下げるフラックスを用いれば、かなり有効と考えられる。

3 実験方法

3-1 試料作製

鋳鉄試料の化学組成を表1に示す。鋳鉄試料は、電解鉄・黒鉛・電解シリコン・FeSおよびFMnを目的組成に配合し、高周波溶解炉において溶製した。イオウ含有量は、ねずみ鋳鉄の戻り材によるイオウの混入などを想定し、高めに配合した。

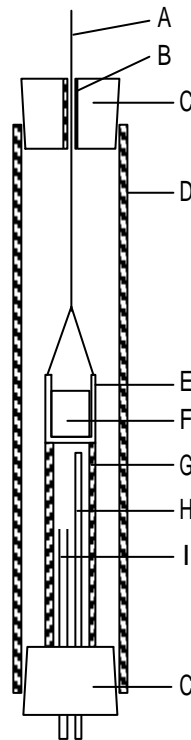
Na_2S は、試薬 $Na_2S \cdot 9H_2O$ をステンレス製のケ-スに入れ、473Kにおいて2h保持し、充分脱水して用いた。また、FeSは99.9mass%硫化第一鉄試薬を用いた。

表1 鋳鉄試料の化学組成 (mass%)

C	S	Si	Mn
4.087	0.074	1.59	1.47

3-2 実験操作

実験装置概略図を図3に示す。反応管はアルミナ製で、内径42mm、高さ1000mmである。また、黒鉛のつぼは、内径19mm、高さ55mmである。また、つぼにモリブデン線



- A : Mo wire
- B : Ar gas outlet
- C : Silicone rubber
- D : Reaction tube
- E : Graphite crucible
- F : Molten cast iron
- G : Crucible supporter
- H : Thermo-couple
- I : Ar gas inlet

図3 実験装置概略図

を付け、反応管からの出し入れができるようにした。

実験は、まず黒鉛のつば内に鑄鉄試料15gおよび所定量の Na_2S - FeS フラックスを入れ、反応管上部につり下げ、反応管内をアルゴンガスにより置換した。反応管内が目的温度に達した後、るつぼを所定位置まで降下させ、所定時間加熱保持した。その後、るつぼを反応管内から取りだし水冷した。冷却した試料をメタルとフラックスに分離し、鑄鉄試料についてはマンガンおよびイオウ、フラックスについてはマンガンおよび鉄の定量分析を行った。

4 実験結果および考察

4-1 保持時間の影響

実験温度1623K、フラックスの配合を4% Na_2S -2% FeS とし保持時間の影響を調べた。

図4に[%Mn]および[%S]に及ぼす保持時間の影響を示す([%X]は鑄鉄試料中の元素Xの含有量を示す)。[%Mn]は、保持時間1minで急激に減少し、約0.5mass%に低下した。その後時間の経過とともに徐々に減少し、30min後には約0.3mass%まで低下した。[%S]は、保持時間1minのとき

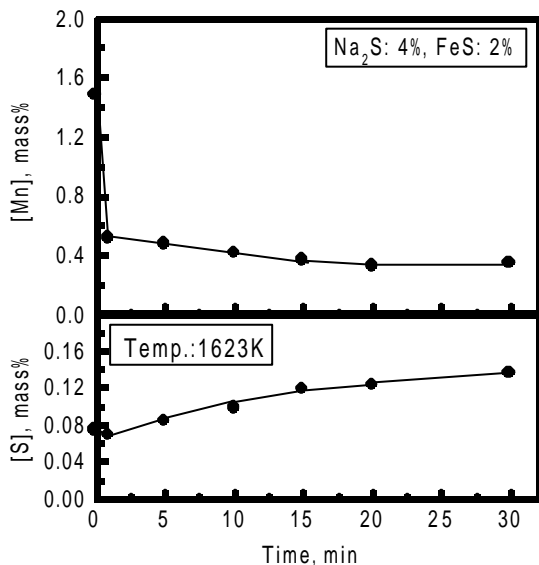


図4 [%Mn]および[%S]に及ぼす保持時間の影響

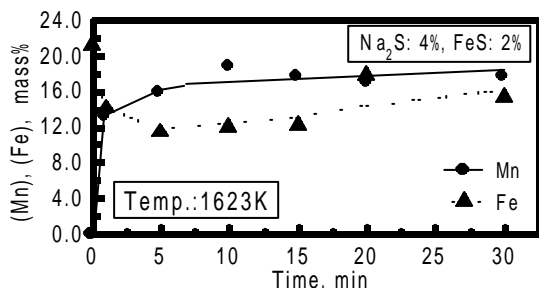


図5 (%Mn)および(%Fe)に及ぼす保持時間の影響

少し減少したが、その後時間の経過とともに増加した。次に、(%Mn)および(%Fe)に及ぼす保持時間の影響を図5に示す((%X)はフラックス中の元素Xの含有量を示す)。(Mn)は1minで急激に増加し、その後ゆるやかに増加した。(Fe)は、1minで急激に減少し、5min後から徐々に増加した。

鑄鉄試料中では、(1)式の反応に次いで、(5)式の反応が起こる。



ここで、 a_{FeS} : フラックス中FeSのラウル法則基準の活量

a_{Fe} : 溶融鑄鉄中鉄の1mass%基準の活量

a_{S} : 溶融鑄鉄中イオウの1mass%基準の活量

K_5 : (5)式の平衡定数

これより、時間の経過とともに[%S]が増加すると、(%Fe)も同時に増加する。また(3)式より、[%S]が増加すると(Mn)も増加し、実験結果も同様になった。

4-2 温度の影響

保持時間10min、フラックスの配合を4% Na_2S -2% FeS とし温度の影響を調べた。

図6に[%Mn]および[%S]に及ぼす温度の影響を示す。[%Mn]は、温度の上昇とともに僅かに減少した。[%S]は、温度の上昇により、マンガン減少量に比較して大きく増加した。次に、(%Mn)および(%Fe)に及ぼす温度の影響を図7に示す。(Mn)は、温度の上昇とともに僅かに増加した。(Fe)は、温度による変化はほとんど見られなかった。

ここで、温度によって活量係数が大きく変化しないものとして、見かけの平衡定数(K')を(7)式のように定義し、フラックス配合4% Na_2S -2% FeS における K' を求めた。

$$K' = (\%Mn) / [\%Mn] \cdot [\%S] \quad \dots\dots\dots (7)$$

図8に4% Na_2S -2% FeS における K' の温度依存性を示す。

また、求められた K' の温度依存性は次式である。

$$\log K' = -2.03 + 7604/T \quad \dots\dots\dots (8)$$

1573Kのとき $K' = 630$ であるが、1673Kでは $K' = 320$ と大きく低下する。また、(7)式よりマンガン分配比 $\{(\%Mn) / [\%Mn]\}$ は次のように表される。

$$(\%Mn) / [\%Mn] = K' \cdot [\%S] \quad \dots\dots\dots (9)$$

(9)式より、分配比は、 K' および[%S]に依存する。このことから、脱マンガン効果に及ぼす温度の影響がほとんどなかったのは、1573Kの方が1673Kに比較して K' は約2倍大きい、1673Kでは高温であるため[%S]が約2倍増加し、分配比を向上させる2つの要因が、この温度範囲に

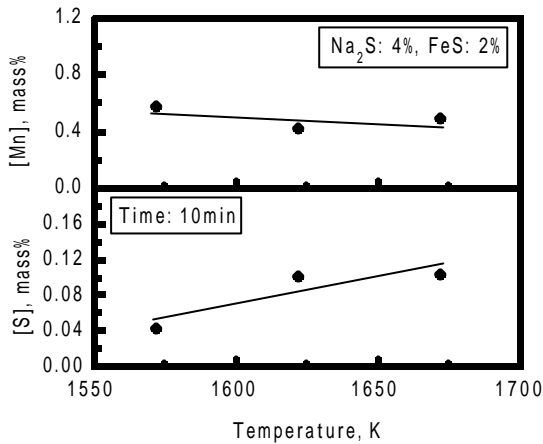


図6 [%Mn]および[%S]に及ぼす温度の影響

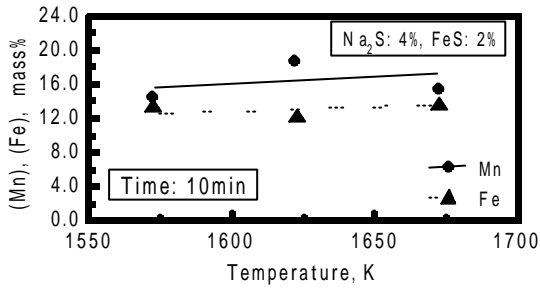


図7 (%Mn)および(%Fe)に及ぼす温度の影響

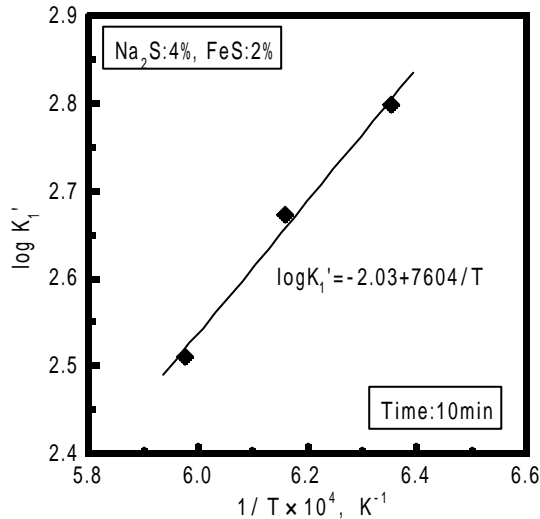


図8 4%Na₂S-2%FeSにおけるK₁'の温度依存性

においてそれぞれ同じ程度増加したためと考えられる。

次に、[%S]が増加したのに対し(%Fe)はほぼ一定であったが、これは、温度の上昇に従いK₁'が低下したためと考えられる。

4-3 フラックスの配合比および添加量の影響

実験温度1623K、保持時間10minとし、フラックスの配合比および添加量の影響を調べた。なお、Na₂S-FeSフ

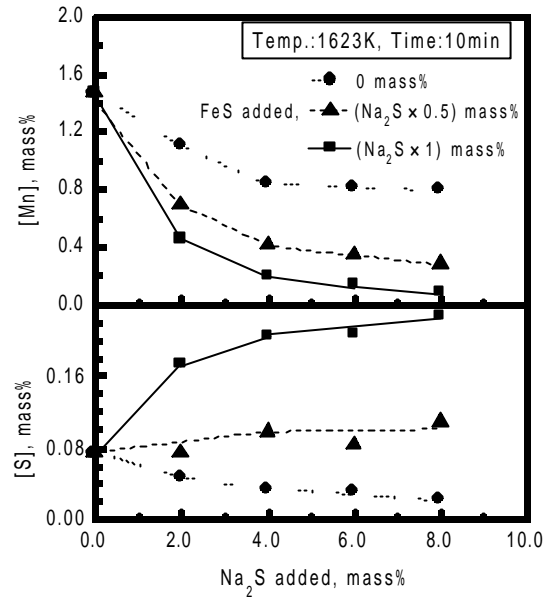


図9 [%Mn]および[%S]に及ぼす配合比および添加量の影響

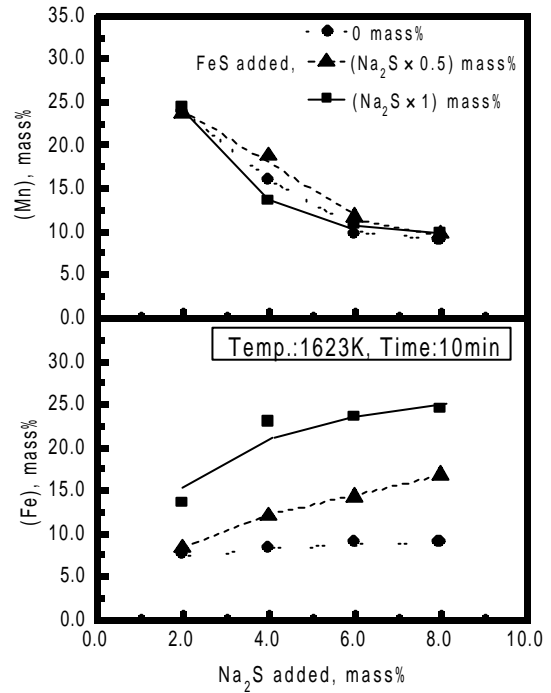


図10 (%Mn)および(%Fe)に及ぼす配合比および添加量の影響

ラックスの配合比は、1:0、1:0.5および1:1の3レベルとし、それぞれの比においてフラックス添加量を変化させた。

図9に[%Mn]および[%S]に及ぼす配合比および添加量の影響を示す。[%Mn]は、配合比が小さくなるに従い減少し、また添加量の増加に伴い減少した。Na₂S添加量8 mass%において配合比の影響を比較すると、配合比1:0で

は、[%Mn]は、0.8mass%までしか減少しなかったが、配合比が1:1では、約0.08mass%まで減少した。[%S]は、配合比1:0では添加量の増加に従い減少し、配合比1:0.5ではほぼ一定であった。また配合比1:1では、フラックスの添加により大きく増加し、その後、徐々に増加した。次に、(%Mn)および(%Fe)に及ぼす配合比および添加量の影響を図10に示す。(Mn)は、添加量の増加により減少し、配合比の影響はほとんど見られなかった。(Fe)は、配合比1:0では添加量に対して変化しなかったが、配合比1:0.5および1:1では、添加量の増加に伴い徐々に増加した。

次に、マンガン分配比に及ぼす(%Na₂S)/(FeS)+(%MnS)の影響を図11に示す。また、[%S]に及ぼす(%Na₂S)/(FeS)+(%MnS)の影響を図12に示す。図中の

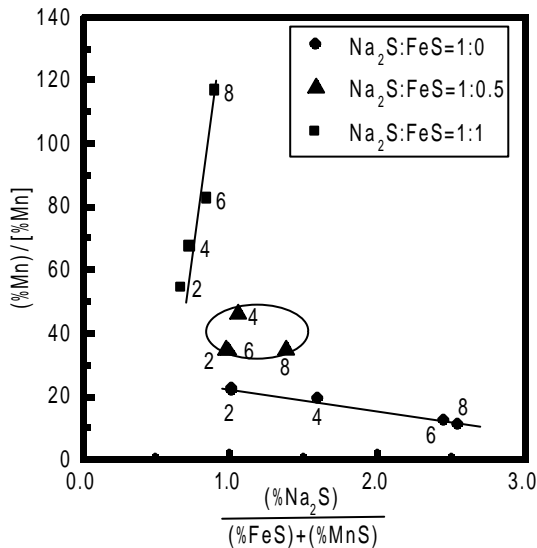


図11 マンガン分配比に及ぼす(%Na₂S)/(FeS)+(%MnS)の影響

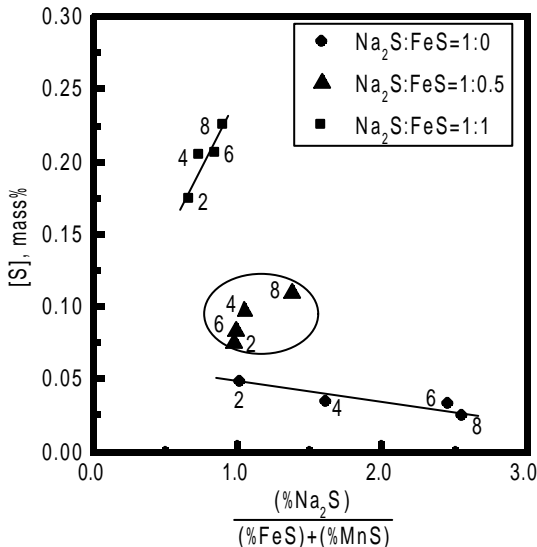


図12 [%S]に及ぼす(%Na₂S)/(FeS)+(%MnS)の影響

プロット横の数字は、Na₂S添加量(mass%)である。分配比は、配合比および添加量により約10~115まで変動した。配合比が1:0の場合、分配比および[%S]は(%Na₂S)/(FeS)+(%MnS)の値に対して同じ様な傾向を示し、(%Na₂S)/(FeS)+(%MnS)の値が大きくなるに従いゆるやかに減少した。これは、添加量の増加により[%S]が減少し、そのため分配比が減少したと考えられる。配合比が1:0.5の場合、添加量が増加しても(%Na₂S)/(FeS)+(%MnS)の値はほとんど変動せず、分配比および[%S]もほとんど変化しなかった。これは、FeSの添加により[%S]は減少せず、そのため分配比も変化しなかったと考えられる。配合比が1:1の場合、添加量が増加しても(%Na₂S)/(FeS)+(%MnS)の値はほとんど変動せず、[%S]もほとんど変化しなかった。しかし、分配比は添加量の増加により大きく増大した。ここで、(3)式を(10)式のように表し、左辺が分配比に相当するものと考えと、

$$(\%MnS) / [\%Mn] = K \cdot f_{Mn} \cdot f_s [\%S] / f_{MnS} \dots\dots\dots (10)$$

ここで、 f_{MnS} : フラックス中MnSの活量係数

f_{Mn} : 溶融鉄中マンガンの活量係数

f_s : 溶融鉄中イオウの活量係数

分配比は、[%S]および f_{MnS} により大きく作用されることがわかる。これより、配合比が1:1では、添加量の増加に伴い f_{MnS} が大きく減少し、そのため分配比が大きく増大したものと考えられる。このことから、 a_{MnS} を大きく低下させるためには、配合比を小さくし、添加量を増加させた方が良く考えられる。

4-4 Na₂S-FeSフラックスによる脱マンガン技術の検討

処理時間は、反応が短時間で起こることやイオウの影響を考慮すると、1~5minが適当と考えられる。処理温度は、温度による脱マンガン効果への影響はなかったが、高温ではイオウがかなり溶融鉄中に入り、また図1よりNa₂Sの蒸発が予想されるため、低い方が望ましい。

フラックス配合比は、1:0.5の場合、溶融鉄中のイオウ含有量は脱硫剤により0.01mass%まで低下させられる範囲であり、またフラックス添加量も少量で済むため、この配合比が適当と考えられる。

5 結 言

Na₂S-FeSフラックスによる溶融鉄からの脱マンガン実験を行った。得られた結果を次に示す。

- (1) 脱マンガン反応は短時間で起こり、[%Mn]は1minで急激に減少し、[%S]も僅かに低下した。その後、保持時間の経過とともに[%Mn]は更に減少したが、[%S]はかなり増加した。

- (2) 脱マンガン効果に及ぼす温度の影響は見られなかった。しかし、温度の上昇にともない[%S]は増加した。
- (3) フラックス配合比および添加量により、マンガン分配比は最大115まで向上した。
- (4) 配合比が1:0の場合、分配比および[%S]は、 $(\%Na_2S)/(\%FeS)+(\%MnS)$ の増加にともない減少した。
- (5) 配合比が1:0.5の場合、 $(\%Na_2S)/(\%FeS)+(\%MnS)$ の値がほとんど一定であり、分配比および[%S]も一定であった。
- (6) 配合比が1:1の場合、 $(\%Na_2S)/(\%FeS)+(\%MnS)$ の値はほとんど一定であり、[%S]もほぼ一定であったが、分配比は添加量の増加により大きく上昇した。

本研究を遂行するにあたり、懇切丁寧な御指導および

御助言をいただいた室蘭工業大学 片山博教授および桃野正助教授に深く感謝いたします。また、分析の際に多大な御協力をいただいた当センター 佐々木秀幸主任専門研究員に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 目黒勝：鑄物65(1993)730
- 2) 中江秀雄、管野利猛、川崎通夫：鑄物68(1996)348
- 3) E.T.Turkdan：Physical Chemistry of High Temperature Technology(Academic press)(1980)
- 4) Steelmaking Data Sourcebook,ed.by the 19th Committee on Steelmaking,the Japan Society for the Promotion of Science(Gordon and Breach Science Publishers)(1988)
- 5) 加藤栄一：鑄物43(1971)388