

製鋼用マンガン合金の低リン化限界に関する研究

研究代表者 日本工業大学 基幹工学部 教授 内田 祐一

1. 緒言

マンガン(Mn)は鉄鋼材料を高強度化するための最も重要な元素である。鋼中のMnは、製鋼段階でフェロマンガンを(FeMn)、シリコマンガンを(SiMn)や金属マンガンをを用いて添加されるが、フェロマンガンの合金の方が一般には安価である。

鉄鋼材料のさらなる高機能化のためにMn含有量の増加が指向されている。高Mn鋼では不純物成分のリン(P)が組織や特性に大きく影響するため、低濃度にすることが材料設計上必須となる。図1は、FeMnの添加により鋼材のMn含有量を上昇させる場合に、FeMn中のリンにより鋼材中P濃度がどれだけ変化するかを計算したものである。一般的なFeMn合金中のP濃度0.1mass%のもとでは、Pインプットの影響が顕著である。したがって、Mn合金の一層の低リン化が望まれている。

高Mn鋼やMn合金からのリン除去は、鉄に比して熱力学的に困難とされる。そのためFeMn合金からの脱リンに関する基礎研究¹⁻⁹⁾では、脱リン能の高いBaO系フラックスが使用されている。図2には、既存の熱力学データ⁴⁾から作成される1573KでのBa-P-O系相安定図を示す(使用した熱力学データは4章に記載)。酸素分圧 $\log P_{O_2}(\text{atm}) = -19.2$ を境に、高 P_{O_2} 側で脱リン生成物として $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ を生じる酸化脱リン、低 P_{O_2} 側で Ba_3P_2 を生じる還元脱リンが起こり得ることが示されている。この図の縦軸はリン活量で表しており、リン除去に有利な高炭素濃度の高Mn溶湯での質量リン濃度を見積もるには活量係数が必要となるが、その値は整備されているとはいえない。

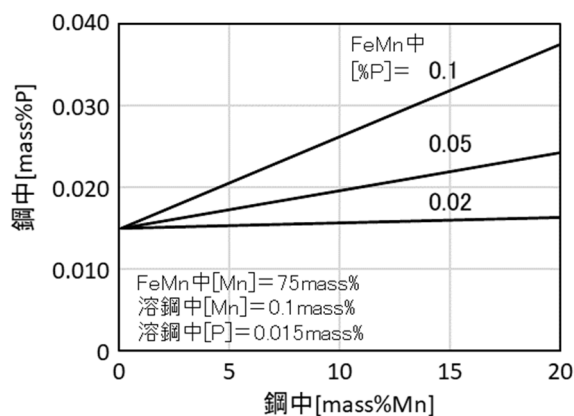


図1 FeMn から鋼材への P インプット

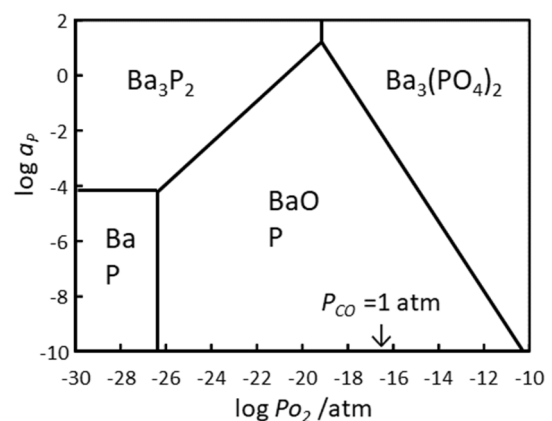


図2 Ba-P-O 系相安定図(成分活量 1)

本研究では、低リン濃度のフェロマンガ合金の溶製を念頭に、実用上有利な炭素飽和高 Mn 溶湯からの酸化脱リンについての小型実験を行い、炭素飽和条件でのリンの活量係数を評価した。また、還元脱リン条件における新たな脱リン法として、電位印可による脱リン促進を試みた。得られた結果をもとに、スラグ組成の影響も加味し、実用的な熱力学的脱リン限界を見積もった。

2. 炭素飽和高 Mn 濃度合金中のリンの活量係数の評価

2. 1 原理

本実験では、フェロマンガ合金を想定して 75%Mn-25%Fe 合金の実験を計画した。前述のように Mn 合金では、Mn の酸化を回避するために鉄系よりも低い酸素ポテンシャルで脱リン平衡を行う必要がある。このため、脱リン平衡に使用するスラグには、脱リン能力の高いことで知られている BaO-BaF₂ 系フラックスを使用する。

スラグ／メタル間の酸化脱リン反応をイオン式で表すと、スラグの脱リン能としてフォスフェイトキャパシティ $C_{PO_4^{3-}}$ が以下のように定義される¹⁰⁾。

$$\frac{1}{2}P_2(g) + \frac{5}{4}O_2(g) + \frac{3}{2}(O^{2-}) = (PO_4^{3-}) \quad (1)$$

$$C_{PO_4^{3-}} = \frac{(mass\%PO_4^{3-})}{P_{P_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{5/4}} = \frac{K_P \cdot a_{O^{2-}}^{3/2}}{f_{PO_4^{3-}}} \quad (2)$$

ここで、リンの Mn への溶解反応から以下を得る¹¹⁾。

$$\frac{1}{2}P_2(g) = [P](mass\% \text{ in Mn}) \quad (3)$$

$$K = \frac{h_P}{P_{P_2}^{1/2}} \quad (4)$$

$$P_{P_2}^{1/2} = \frac{h_P}{K} = \frac{f_P \cdot [mass\%P]}{\exp(-\Delta G/RT)} \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = -264116 + 59.25T \quad (J/mol) \quad (6)$$

(5)式を(2)式に代入し、変形すると下式の関係を得る。

$$C_{PO_4^{3-}} = \frac{(mass\%PO_4^{3-})}{\frac{f_P \cdot [mass\%P]}{\exp(-\Delta G/RT)} \cdot P_{O_2}^{5/4}} \quad (7)$$

$$f_P = \frac{(mass\%PO_4^{3-})}{\frac{C_{PO_4^{3-}} \cdot [mass\%P]}{\exp(-\Delta G/RT)} \cdot P_{O_2}^{5/4}} = \frac{(mass\%PO_4^{3-}) \cdot \exp(-\Delta G/RT)}{[mass\%P] \cdot C_{PO_4^{3-}} \cdot P_{O_2}^{5/4}} \quad (8)$$

上式より、実験時のスラグおよびメタル中リン濃度（もしくはリン分配比）、酸素分圧、およびフォスフェイトキャパシティから、 f_P を評価することができる。

Liu らは、種々のデータに基づく重回帰解析で $C_{PO_4^{3-}}$ のスラグ組成依存性を下式のよう

$$\log C_{PO_4^{3-}} = 6.26\Lambda - 13.05 + 53617/T - 0.63X'_{SiO_4^{4-}} - 1.06X'_{AlO_3^{3-}} + 1.02X'_F + 1.80X'_{Ba^{2+}} + 0.94X'_{Na^{+}} - 3.40X'_{Fe^{2+}} - 2.91X'_{Mg^{2+}} + 2.77X'_{Mn^{2+}} \quad (9)$$

$$\Lambda = \frac{\sum iX_{AX}\Lambda_{AxO_i} + \sum iX_{AY}\Lambda_{AyF_i}}{\sum i\Lambda_{AxO_i} + \sum i\Lambda_{AyF_i}} \quad (10)$$

$$\Lambda_j = 0.74/(x_j - 0.26) \quad (11)$$

ここで Λ_j は酸化物jの光学塩基度¹²⁾、 x_j はカチオンの電気陰性度、iは酸化物 AxO_i の酸素もしくはフッ化物 AyF_i のフッ素の数、 X_{AX} と X_{AY} は AxO_i と AyF_i のモル分率、 X_k はイオンkの等電荷イオン分率である。本実験のスラグの $C_{PO_4^{3-}}$ は上記の式に基づき算出した。

2. 2 実験方法

メタル試料の原料には高純度マンガン（99.9+％、ニラコ）および高純度鉄（99.9％、ニラコ）を用いた。メタルへのリンの添加には二りん化三マンガン Mn_3P_2 （99％、三津和化学）を用いた。原料を所望の組成になるよう秤量した後、黒鉛るつぼ（o.d.40φ×i.d.30φ×H40mm）に収め、電気炉の均熱帯に設置し溶解した。メタルの初期組成は、るつぼからの浸炭、実験中のMn蒸発およびMn酸化を勘案し、80mass%Mn－20mass%Fe－0.15mass%Pとなるようにした。初期メタル重量は約40gとした。

スラグ試料の原料には試薬 $BaCO_3$ （特級、富士フィルム和光純薬）、 BaF_2 （特級、富士フィルム和光純薬）および $BaHPO_4$ （1級、関東化学）を用いた。実験温度でのスラグの熔融およびMn酸化の抑制（低Mn分配）を考慮し、両者を $BaO:B aF_2 = 1:1$ となるように秤量し、白金るつぼに収めて予備焼成を行ったものを使用した。

試料の加熱は図3に示すようなMo-Si発熱体（カンタル製）とムライト炉心管（ニッカトー製、HB，o.d.70×i.d.60×L1000mm）を備えた縦型炉で行った。炉内雰囲気は、シリカゲルで脱水したCOガスおよびAr/CO混合ガス（混合比2:1）を100mL/minで炉心管内に流通させて制御し

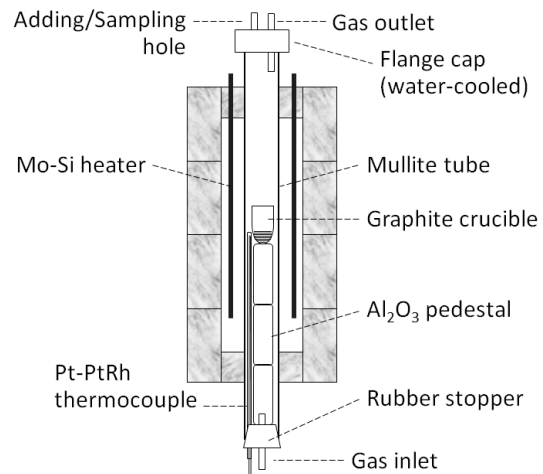


図3 実験装置の模式図

た。1573K でメタル試料を十分に溶解させた後、スラグを添加した。所定時間保持した後、石英管でメタル試料を採取し、鉄棒でスラグ試料を採取した。

本実験での酸素分圧は下掲のデータ¹³⁾に基づき、純 CO 雰囲気で $\log P_{O_2}(\text{atm}) = -16.5$ 、Ar/CO 混合ガス（混合比 2:1）雰囲気で $\log P_{O_2}(\text{atm}) = -17.5$ となる。



$$\Delta G^\circ = -114281 - 85.69T \quad (\text{J/mol}) \quad (13)$$

メタル中の P の分析は、試料を酸溶解した後、ICP 発光分光分析法で行った。スラグ中の成分も、試料を酸溶解した後、ICP 発光分光分析法で分析した。

2. 3 実験結果

表 1 に、本実験で得られたメタル試料とスラグ試料の化学分析値を示す。ここで、スラグ(%BaO)は、スラグの Mn 濃度分析値を MnO に換算し、残部について初期配合の BaO:BaF₂ = 1:1 を維持しているものと仮定して算出した。

表 1 実験後のメタルおよびスラグ試料の化学分析値

	温度/K	$\log P_{O_2}$	[%Mn]	[%P]	(%P)	(%MnO)	(%BaO)*
13-11	1573	-16.5	73.5	0.0101	0.383	12.6	43.7
13-12	1573	-16.5	73.6	0.0093	0.316	14.2	42.9
13-13	1573	-16.5	72.9	0.0092	0.303	13.8	43.1
13-21	1573	-17.5	76.2	0.0121	0.083	5.96	47.0
13-22	1573	-17.5	75.9	0.013	0.101	6.95	46.5
13-23	1573	-17.5	76.4	0.0133	0.095	5.23	47.4

本実験で得られたリン分配比 L_p を、既往文献値と比較して図 4 に示す。横軸の (mass%BaO)+(mass%BaF₂)の増加とともに L_p は大きくなる傾向にある。文献値はメタル中[%Mn]が大きく異なっているが、今回実験と同温度の 1573K の高 Mn 濃度のデータに着目すると、大差のない結果が得られていることが分かる。

図 5 にはフォスフェイトキャパシティ $C_{PO_4^{3-}}$ を示す。なお前述のように、本研究での $C_{PO_4^{3-}}$ はスラグ組成依存性として報告されている式に基づいて導出したもので示している。

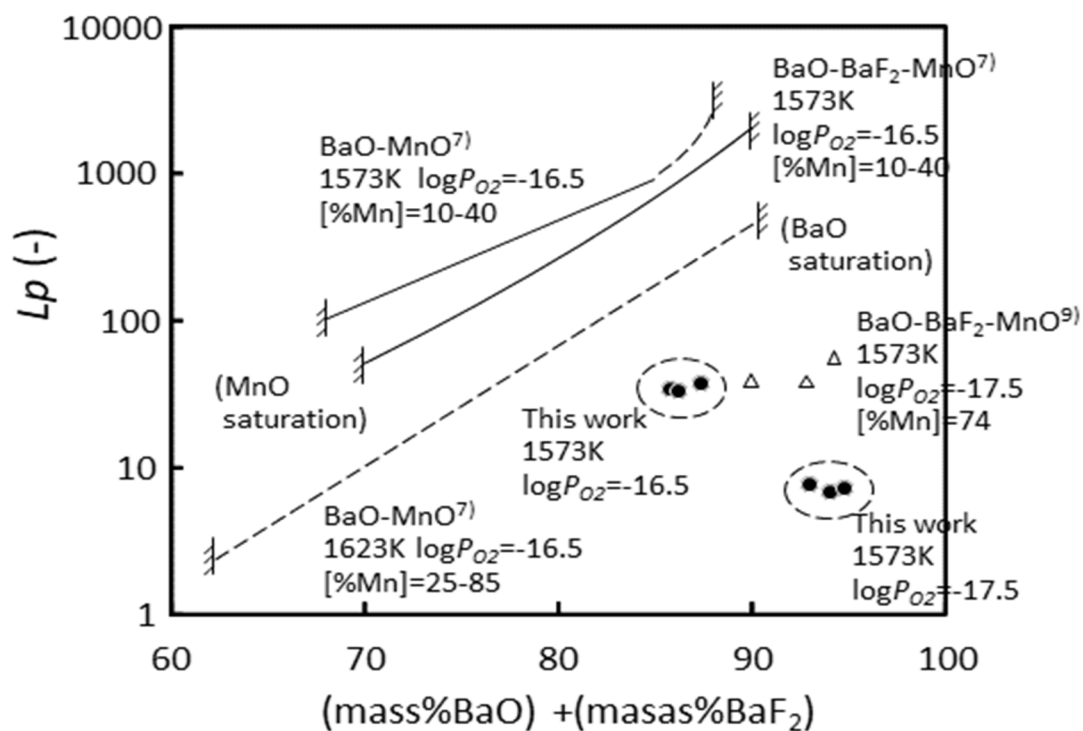


図4 リン分配比の実験結果と文献値との比較

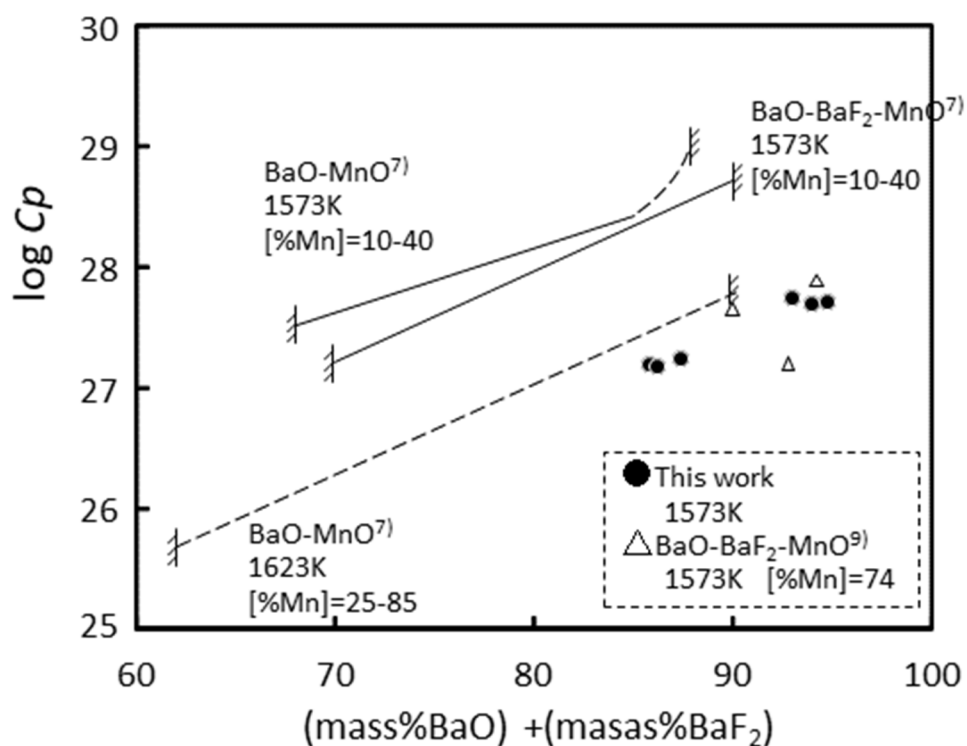


図5 フォスフェイトキャパシティの実験結果と文献値との比較

得られたデータから見積もられた炭素飽和高 Mn 溶湯中のリンの活量係数 f_P を表 2 に示す。表中には、関連する諸家のデータ^{7,9)}も併せて示す。本研究の値は Liu らとは一桁異なるが、Watanabe らとは近い値であり、概ね妥当と判断した。

表 2 炭素飽和高 Mn 溶湯中のリンの活量係数

	温度/K	$\log P_{O_2}$	[%Mn]	f_P
本研究	1573	-16.5	73.3	5.15
本研究	1573	-17.5	76.2	5.33
Watanabe ⁷⁾	1573	-16.5	75	2.25
Liu ⁹⁾	1573	-17.5	73.5	69.6

なお、今回の解析では 75%Mn-25%Fe 合金を対象とするが、リンの溶解反応として純 Mn のものを用いている。Zaitsev らは、Mn および Fe への P_2 ガス溶解反応の自由エネルギーを種々比較し、Mn と Fe からのリン除去反応がエネルギー的に等価であると述べている⁵⁾。したがって、今回のリン活量の評価において、リンの溶解反応に純 Mn のそれを用いることに大きな不合理はないとした。4 章では、この値を用いて酸化脱リン条件における熱力学的な脱リン到達値を評価した。

3. 電位付与による高炭素高 Mn 濃度合金中のリンの除去

3. 1 目的

酸化脱リン条件では Mn 酸化も不可避免的に起こるため、スラグへの Mn ロスが問題になり得る。酸素分圧の低い条件では Mn 酸化を伴わない還元脱リンが期待できるが、金属 Ca や Mg の添加が必要な条件であり、実用上の困難を伴う。そこで、電気化学的手法を用いて Mn 溶湯中の酸素ポテンシャルを平衡値以下に導くことを考えた。即ち、固体電解質を通じて溶湯中の酸素を固体電解質を介して低下させ^{14,15)}、還元脱リンの促進が可能かを試みた。

3. 2 実験方法

実験系の模式図を図 6 に示す。メタル試料としては前章と同じ原料を用いて 75mass%Mn-25mass%Fe-0.1mass%P に配合したものを用い、スラグ試料としては BaO 飽和に近い BaO-BaF₂ スラグを調製し、黒鉛るつぼ (o.d.50φ×i.d.34φ×H40mm) に収めた。

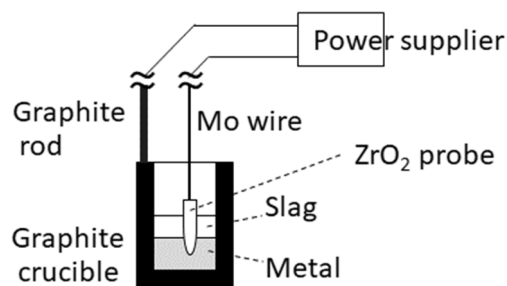


図 6 電位印可実験の模式図

固体電解質には一端封じマグネシア安定化ジルコニアを用いた。固体電解質内に入れる標準極物質としては、Mn より平衡酸素分圧が低く、かつ実験温度で融液を生成しないものとして、Ti/TiO₂混合物を選択した。ジルコニアプローブに取り付けたアノード側リードは金属 Ti 線とした。アノード側黒鉛るつぼには、カソード側リードとして黒鉛棒をねじ込みで取り付けた。

黒鉛るつぼに収めた試料を、図 3 に示したのと同じ縦型炉内で所定温度まで加熱した。雰囲気ガスとして、シリカゲルと 600℃に加熱した Mg リボンを通じた高純度 Ar (99.9999%) を 100mL/min で流通させた。メタルとスラグが十分に溶融したことを確認した後、ジルコニアプローブを試料内に挿入した。所望の電圧 (0.5V) を印可して保持した後、黒鉛るつぼごと炉外に取り出して He ガスで急冷した。

冷却後のメタル試料とスラグ試料をるつぼから取り出し、前章と同様に ICP 発光分光法による成分分析を行った。

3. 3 実験結果

実験前後のメタル中のリン濃度、およびスラグ中の成分濃度を表 3 に示す。電圧印可の有無に関わらず、実験前後でリン濃度の大きな変化は見られなかった。

なお実験に際しては、電圧を一定に保つための調整が難航したことや、試料（黒鉛るつぼ）の取り出し、急冷をスムーズに行えるようになるのに時間を要したこと等を付記しておく。

表 3 電位印可実験の結果

	温度/K	電圧/V	[%P]	(%P)	(%MnO)
E0-1	1573	0	0.099	0.050.	10.3
E0.5-1	1573	0.5	0.090	0.061	13.2
E0.5-2	1573	0.5	0.091	0.055	9.14

今回の実験では、期待した酸素分圧の低下が達成されていないと考えられる。さらなるリン濃度の低下のために検討すべき点を以下に示す。これらの更なる検討については今後の課題とさせていただきたい。

- ・アノード側標準極の適切な選定
- ・Ti/TiO₂標準極中の反応 (Ti の酸化数)
- ・印可電圧の精査 ($\log P_{O_2} \rightarrow -26$ を可能にする条件)

4. 高炭素高 Mn 濃度合金中のリンの除去限界

2 章で炭素飽和高 Mn 溶湯中のリンの活量係数を評価することができたので、その値を用いて、1 章に示した Ba-P-O 系相安定図の縦軸の値を質量リン濃度に変換して図 7 に示す。この図では、 $P_{CO}=1(\text{atm})$ における到達リン濃度として 0.001%程度の値であると読み取れる。

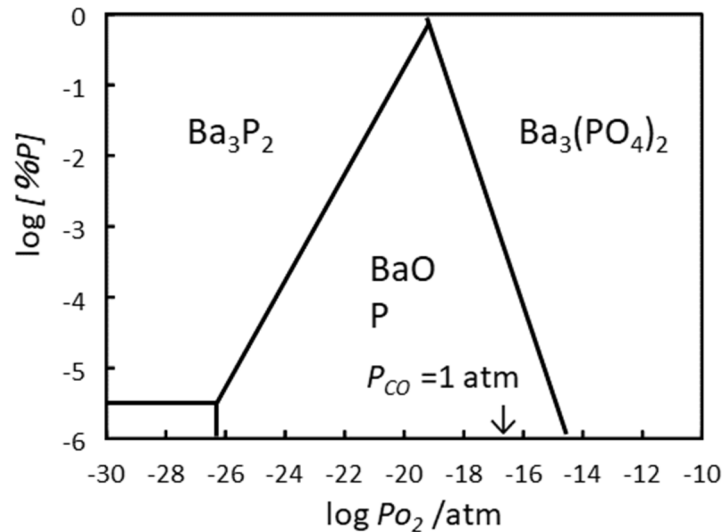
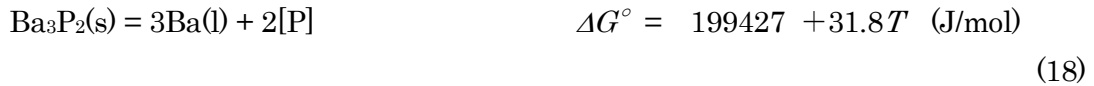
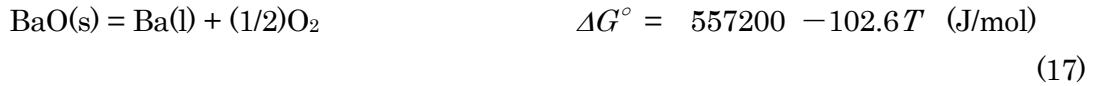
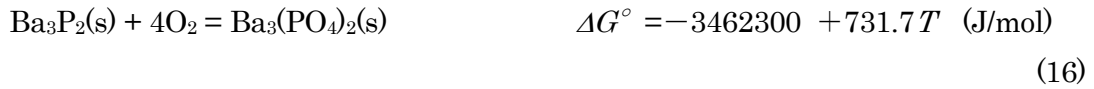
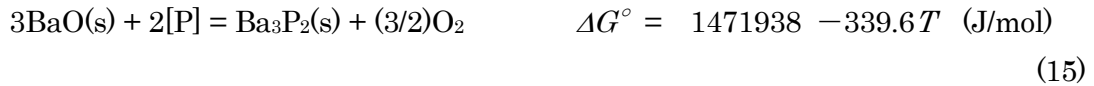
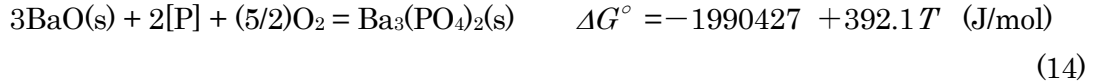


図 7 Ba-P-O 系相安定図に基づく平衡リン濃度（成分活量 1）

ただし、この図は関与する生成物（BaO、 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 Ba_3P_2 ）の活量を全て 1 として計算したものである。BaO 濃度の高い高塩基度スラグでは Mn 分配も高くなり、Mn の酸化によるスラグへの MnO 混入が起こり、成分活量の変化を伴うことになる。したがって、高 Mn 溶湯の脱リン限界を正しく見積もるには、スラグ組成の変化を勘案するなどの精査が必要となる。そこで本章では、実用的視点から酸化脱リン条件を前提に、スラグ組成による到達リン濃度を評価する。

あらためて脱リン到達濃度の見積もりを行うにあたり、Liu ら⁸⁾の示した BaO-BaF₂-MnO 系スラグにおける、X(BaF₂)と X(MnO)の関係を参考とした。即ち、彼らの論文で示された X(BaF₂)と X(MnO)の間の負の相関をもとに、その関係を直線近似できる濃度範囲でスラグ組成を設定した。なお、X(BaO)は両者に対するバランスになる。

BaO 活量については、原ら¹⁶⁾が BaO-BaF₂ 系スラグでの組成依存性を、Shim ら⁶⁾が BaO-MnO 系スラグでの組成依存性をそれぞれ 1573K において示している。いずれのスラグ系においても、BaF₂ 濃度および MnO 濃度の上昇とともに BaO 活量が低下する。

これらの報告に基づき、スラグ組成と活量の変化を見積もって表 4 に示す。今回対象とした BaO-BaF₂-MnO 系スラグでの BaO 活量データは報告されていないが、前掲の BaO-BaF₂ 系でおおよそ理想溶体的な傾向が示されていたことから、ひとまず $a_{BaO}=X(BaO)$ とした。これらの値から、(14)式から到達リン濃度[%P]を算出し、表中に示した。

表 4 スラグ組成の変化に伴う計算メタル中リン濃度の変化

X(MnO)	X(BaF ₂)	X(BaO)	(%MnO)	(%BaF ₂)	(%BaO)	a_{BaO}	[%P]
0.08	0.6	0.32	3.6	65.8	30.7	0.32	0.0036
0.14	0.5	0.36	6.5	57.4	36.1	0.36	0.0030
0.2	0.4	0.4	9.8	48.1	42.1	0.4	0.0026
0.26	0.3	0.44	13.3	38.0	48.7	0.44	0.0022
0.34	0.2	0.46	18.6	27.0	54.4	0.46	0.0021
0.5	0	0.5	31.7	0.0	68.3	0.5	0.0019

同表の結果をスラグ(%BaO)と到達リン濃度[%P]の関係として図 8(a)に示す。また、 $P_{CO}=0.66(\text{atm})$ および $0.33(\text{atm})$ において同様の見積もりを行った結果も図中に併せて示す。

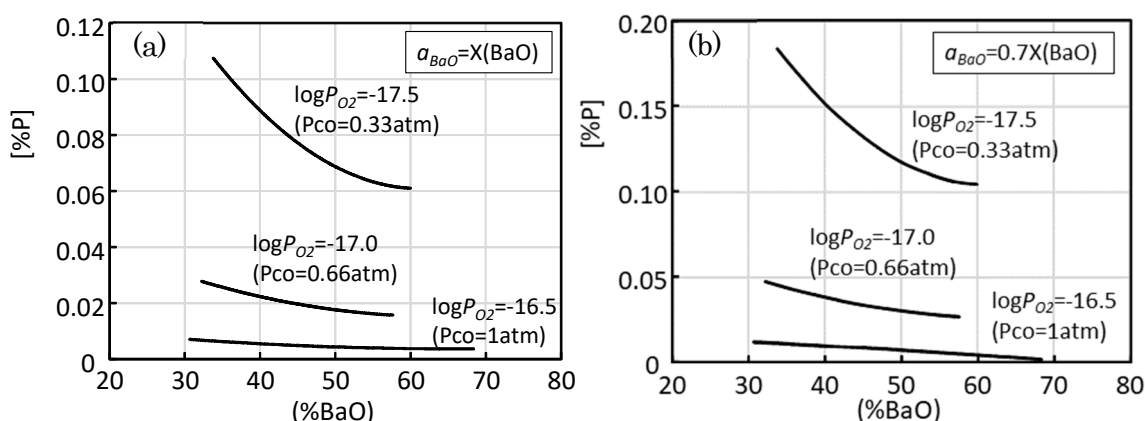


図 8 炭素飽和高 Mn 溶湯での到達リン濃度のスラグ組成依存

本実験では、(%MnO)が13%程度、(%BaO)が43%程度であり、上表によれば BaO 活量が 0.4 程度、到達[%P]が 0.0025%程度と見積もられる。この値は実験結果よりも低い。その乖離の原因として、スラグ中 BaO 活量が正しく評価できていないことが考えられる。

BaO-BaF₂ 系の BaO 活量の濃度依存性は前述のように理想溶体的であったが、BaO-MnO 系においては、X(MnO)が 0.25 (BaO 飽和) から 0.5 (MnO 飽和) まで変化する間に 1 から 0.63 に低下しており、熔融組成において大きな変化が示されている。

したがって、今回対象とした BaO-BaF₂-MnO 系スラグにおいては、MnO の共存により BaO-BaF₂系よりさらに低い BaO 活量となっている可能性がある。そこで、仮に BaO 活量を BaO-BaF₂系の 0.7 倍とした場合の到達リン濃度[%P]を計算し、図 8(b)に示す。図 8(a)の結果よりも実測値に近くなっていることが分かる。

これらの解析より、BaO-BaF₂-MnO 系スラグの BaO 活量をさらに精細に評価する必要があるものの、酸化脱リン条件における到達リン濃度を概ね見積もることができた。酸素分圧が高く、BaO 濃度の高い(=BaF₂濃度が低い)ほど、到達リン濃度は低くなる。しかしこの場合は MnO 濃度がかかなり高くなり、実用的ではないと言える。Mn の酸化を抑え、スラグの熔融を確保しつつ低リン化を図るには、(%MnO)=10 程度、(%BaO)=40 程度で到達リン濃度[%P]=0.007 程度となっており、現在のデータをもとにすればこれが現実的な限界であろうと考えられる。

5. 結言

- ・ FeMn 合金からの脱リンを検討する上で必要な、炭素飽和高 Mn 溶湯におけるリンの活量係数 f_P の評価を行った。FeMn 溶湯の酸化脱リンの小型実験を行い、 $f_P=5.15\sim5.33$ を得た。既往文献の結果と比較し、この値が妥当であると判断した。
- ・ FeMn 合金の還元脱リンを念頭に、電気化学的手法を用いた低酸素分圧条件での脱リンを試みた。今回の実験では脱リンは促進されず、実験条件の改善が必要と考えられた。
- ・ 本研究で得られたリンの活量係数を用い、実用的視点から酸化脱リン条件における脱リン限界を検討した。BaO 系フラックスの組成変化に伴う Mn 酸化や BaO 活量の変化を考慮し、(%BaO)=40 程度で到達リン濃度[%P]=0.007 程度と見積もられた。

謝辞

本研究は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」の研究助成によるものである。記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 藤田正樹, 片山裕之, 山本明, 松尾充高 : 鉄と鋼, 74 (1988) 5, 816-822
- 2) 松尾亨, 池田隆果 : 鉄と鋼, 75 (1989) 7, 1132-1138
- 3) N. A. F. Ogly, F. Tsukihashi, N. Sano : ISIJ International, 31 (1991) 7, 685-688
- 4) Z. Ma, R. Ni, C. Zheng, J. Wang : Steel Research, 63 (1992), 112-119
- 5) A. I. Zaitsev, B. M. Mogutnov : ISIJ International, 32 (1992) 10, 1076-1080
- 6) S. C. Shim, F. Tsukihashi, N. Sano : Metall. Trans. B, 24B (1993), 333-337
- 7) Y. Watanabe, K. Kitamura, I. P. Rachev, F. Tsukihashi, N. Sano : Metall. Trans. B, 24B (1993), 339-347
- 8) X. Liu, O. Wijk, R. Selin, J. O. Edstrom : ISIJ International, 35 (1995) 3, 250-257
- 9) X. Liu, O. Wijk, R. Selin, J. O. Edstrom : ISIJ International, 38 (1998) 1, 36-45
- 10) S. Sheetharaman eds., Treatise on Process Metallurgy, Vol.1, Elsevier, (2014), 599
- 11) Y. E. Lee : Metall. Trans. B, 17B (1986), 777-783
- 12) 中村崇ら : 日本金属学会誌, 50 (1986) 5, 456-468
- 13) E. T. Turkdogan : Physical chemistry of high temperature technology, Academic Press, New York (1980)
- 14) W. Kim, D. J. Min, Y. S. Lee, J. H. Park : ISIJ International, 49 (2009) 12, 1882-1888
- 15) D. J. Shin, D. J. Min : ISIJ International, 53 (2013) 3, 434-440
- 16) 原徹, 月橋文孝, 佐野信雄 : 鉄と鋼, 76 (1990) 3, 352-359