

## 第 51 回講演大会講演大要

(Preprints of the 51st Grand Lecture Meeting of the  
Iron and Steel Institute of Japan)

## (1) 炭素を飽和する熔鉄の Mn-S 平衡について (II)

On the Mn-S Equilibrium in the C-Saturated Molten Iron (II)

Michio Inoue, et alius

名古屋大学工学部 理博 佐野 幸吉  
〃 工 〇井上 道雄

## I. 緒 言

炭素飽和熔鉄中の Mn-S 平衡についてはその一部は既に発表した(第 47 回大会), より広い範囲にわたって検討することが必要であると思われたので今回は事実上熔鉄の最低温度と考えられる 1200°C から 1500°C の間において平衡測定を行つた. Mn による熔鉄の脱硫は温度が低い程進行するので 1200°C の平衡値は熔鉄について考えられる脱硫限度を示すものである. また熔鉄中の S の活量係数の変化が脱硫に大きく影響すると考えられるので本実験結果から Fe-C(sat)-S-Mn 系の S の活量係数について考察することとした.

## II. 実験操作および結果

実験装置および方法は第 1 報に述べた通りである. 平衡測定に用いた各 melt は黒鉛坩堝を用い CO 気流中で高周波電気炉で溶解した. 平衡保持時間は 1 時間, これ

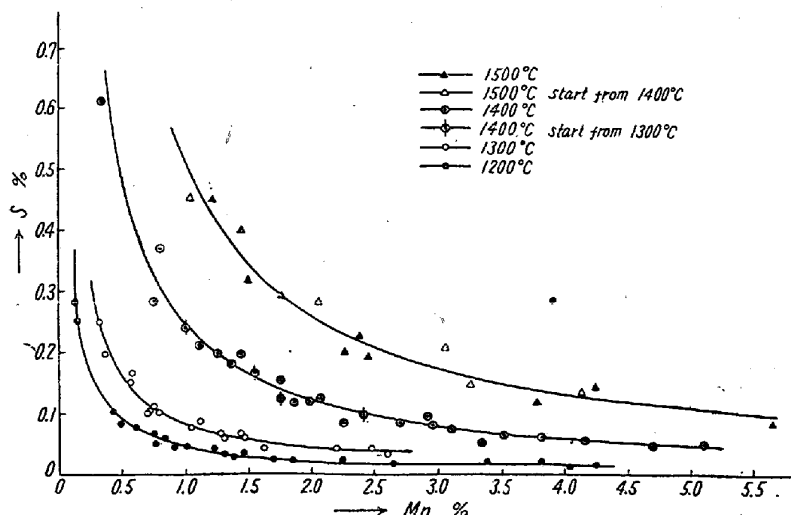


Fig. 1. S-Mn Equilibrium in C saturated molten iron.

は C の飽和する時間を見込んで予備実験により決めた. 原料は電解鉄と黒鉛から製造した Fe-C 合金と, 純硫化鉄とから適宜 Fe-C-S 合金を作り試料とした. 平衡測定は目標温度で Fe-Mn を投入して脱硫させるという方向から行つたが平衡到達を確認するために逆方向即ち脱硫生成物から S, Mn が溶解する方向からの測定をなす必要がある. 本実験では一旦目標温度よりも低い温度で Fe-Mn を投入脱硫させてからさらに温度を上げて S, Mn を戻らせ平衡に達せしめる方法をとつた. サンプルは前回通りシリカチューブで吸上げ水中に急冷し分析に供した.

実験は 1200°C ~ 1500°C にわたり 100°C おきに平衡曲線を求めた. 結果を Fig. 1 に示す. 図中 1400°C および 1500°C における  $\odot$ ,  $\triangle$  印は夫々 1300°C および 1400°C において一旦脱硫させた後温度を上げて求めた点である. これ等は概ねよく他の測定点と同一曲線上にあり, Mn-S は平衡に到達しているものと考えてよい. 本実験結果から各温度における脱硫限度を求めこれ迄報告された主なるものと比較すると Table 1 の如くである. このうち W. Oelsen の値は最も新しく原文が見られないので詳細は不明であるが著者等の値と殆んどよく一致している. 他の Wentrup, Schenck のものは C が飽和していなかつたり Si を含有したりして条件が異なるが参考迄に比較した.

この結果から明らかな如く平炉鉄を例にとると Mn がかなり高ければ 1200°C 附近まで温度を下げるだけで特別の脱硫処理をしなくても充分製鋼用に差支えない程度まで S を下げることが可能である. Fig. 2 は Mn-S 平衡時の C 飽和濃度を示す. ほぼ Mn 濃度と共に直線的に増加する.

## III. 考 察

## 1) S の活量係数

本系は Fe-C(sat)-S-Mn 系の melt である. 斯様な多元系の熔鉄中の S の活量係数については Sherman & Chipman によつて研究された. 即ち比較的夫々の低濃度範囲で

Table 1.

Temp. °C	Mn%	Desulphurization limit S %			
		Authors	W. Oelsen	Wentrup	H. Schenck
1200	0.5	0.088	0.100	—	—
	1.0	0.044	0.052	—	—
	1.5	0.027	0.027	—	—
	2.0	0.020	0.023	—	—
1300	0.5	0.165	—	0.38	—
	1.0	0.080	—	0.10	—
	1.5	0.055	—	0.07	—
	2.0	0.044	—	0.07	—
1400	0.5	0.465	0.477	0.55	1.08
	1.0	0.240	0.250	0.31	0.63
	1.5	0.162	0.173	0.17	0.39
	2.0	0.120	0.130	0.12	0.27

Note: 1) C not saturated, Si contained 2.1%  
 2) C 2.9~5.4%

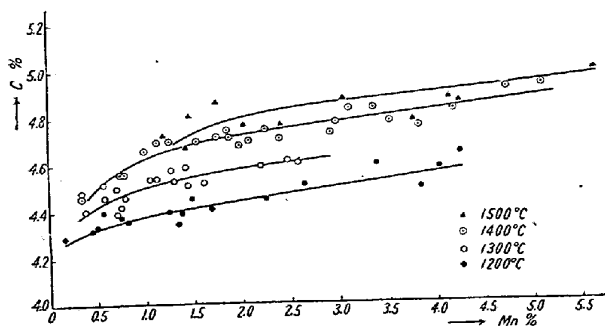


Fig. 2. Carbon solubility in Fe-Mn-S melts, sulphur also saturated.

は熔鉄中の S 活量係数  $f_s$  は次の関係式で表わすことができる。

$$\log f_s = \log f_s' + \log f_s^{(C)} + \log f_s^{(Mn)}$$

但し  $f_s'$ ,  $f_s^{(C)}$ ,  $f_s^{(Mn)}$  は夫々 Fe-S 系, Fe-S-C 系, Fe-C-Mn 系における S の活量係数を表わす。彼等は数種の S を含む多元系熔鉄につき直接測定した  $f_s$  とこの式から計算した結果がよく一致することを示している。然しこの式の適用は厳密には各系の測定温度 1600°C における場合に限られるが,  $f_s^{(C)}$  を測定した Morris & Buehl によれば C の濃度の高い飽和近くでは温度による変化が小さいので本実験の場合に適用しても差支えないと考えられ,  $f_s'$  および  $f_s^{(Mn)}$  については温度が下るにつれて熔鉄中の S-S 原子および S-Mn 原子間の interaction が強くなると考えられるので幾らか変化することが当然と思われるが Turkdogan 等の求めた

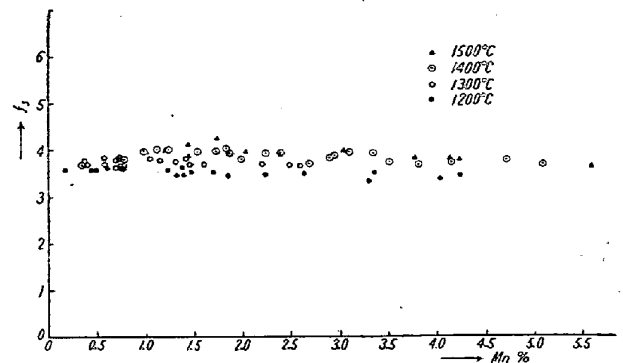
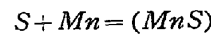


Fig. 3. Activity coefficients of sulphur in C saturated Fe-Mn-S melts, sulphur also saturated.

1200°C の  $\gamma$  Fe 中の S についての  $f_s^{(Mn)}$  と比べると (図省略) 熔鉄の場合は温度が下つても 1600°C の測定値を用いて大きな誤りはないであろう。  $f_s'$  は S 濃度が何れも小さいところでは温度による変化は無視しても差支えないと考えられる。そこで本実験結果を適用して  $f_s$  を求めると Fig. 3 の如くなり本平衡時における熔鉄中の S の活量係数は Mn 濃度によつて殆んど変化せず (高 Mn 濃度で低下する傾向が認められるが) 温度による変化も余り大きくないことが知られる。

2) Mn-S 平衡

熔鉄中の Mn-S 平衡は次式で表わされる。



$$K = \frac{a_{MnS}}{a_S \cdot a_{Mn}} = \frac{a_{MnS}}{f_s [S\%] \cdot f_{Mn} [Mn\%]}$$

本実験結果から普通の Mn 銑鉄の濃度範囲では [S %] [Mn %] はほぼ const であり (図省略)  $f_s$  も const であるから脱硫生成物がほぼ MnS に等しい場合には  $a_{MnS} = 1$  となり従つて  $f_{Mn}$  もまた const となる。例えば 1200°C における場合には, 脱硫生成物は緑色の浮遊物となつて凝固試料の表面に附着しており, ほぼ MnS と考えられ, かかる場合に相当する。即ち斯様な低い温度では熔鉄中の S も僅少で, C 濃度の変化もこの程度では Mn の活量係数に影響がないといえる。ただ Mn の活量係数によらず C や S の影響については今日まだ知られていないので, 詳細は分らないが温度が高くなり S の変化が影響をおよぼすようになると  $f_{Mn}$  も  $a_{MnS}$  も const でなくなると考えられる。