

を求め、塩基性脈石および結合水の離脱にともなう固体反応結合を示唆した。(昭和 31 年 12 月寄稿)

参考文献

- 1) 著者: 本誌, 39 (1953), 297, 39 (1953), 299,
- 2) 著者: 日本金属学会誌, 17, (1953) 122;126
- 3) S. R. B. Cooke, T. E. Ban: Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 193, (1952), 1053

- 4) M. Tigershiöld: Jou. Iron and Steel Inst. 177, (1954), 17
- 5) T. L. Joseph: Blast Furnace and St. Plant, 43, 7, (1955), 745
- 6) J. M. Ridgion, E. Chohen, C. Lang: Jou. Iron and Steel Inst. 177, (1954), 43

マンガンによる熔鉄の脱硫に関する研究 (I)*

(炭素飽和熔鉄中の Mn-S 平衡—その 2)

佐野 幸吉**・井上 道雄**

STUDIES ON THE DESULPHURIZATION OF MOLTEN

PIG IRON BY MANGANESE (I)

(Mn-S Equilibrium in C-saturated Molten Iron—Part 2)

Kokichi Sano, Dr.Sci. Michio Inouye

Synopsis:

Refer to Part 1 p. 517 of May, 1957 issue, Tetsu-to-Hagané

IV. 考 察

(1) Mn による脱硫限度

前記のごとく C 飽和の条件下において求めた Mn による脱硫限度は、文献に見られる多くの諸家の測定値に比べるとかなり低い結果が得られたが、彼等の測定はいずれも C 未飽和と考えられるので、本実験結果は C 飽和系における脱硫限度を示すものである。著者等の値とよく一致している W. Oelsen⁹⁾ のものは、詳細がわからないのであるが恐らく C 飽和の条件が確保されているものであろう。おな Si, P などの共存元素を含む場合には後報に譲る。

本実験条件は CO—気圧下における熔鉄を用いたので厳密には溶解酸素の影響が結果に含まれているわけであるが、いずれにせよきわめて低い酸素ポテンシャルであるから一応この影響は無視した。

(2) S の活量係数と Mn-S 平衡

本実験結果を従来の諸家の測定結果と比較することにより、熔鉄中の S の活量の相異が最も大きく脱硫限度に影響をおよぼすことが推察される。そこで本実験条件下において S の活量がいかなるものであるかを考察しよう。本系は Fe-Cs_{sat}-Mn-S 系の melt である。かよう

な多元系の熔鉄の S の活量係数については, Sherman & Chipman⁹⁾ により詳細な研究がなされている。すなわち 1600°C においてそれぞれ C, Si, Mn, P, Al 等を含む Fe-S-X 三元系熔鉄の S の活量係数は Fig. 4 によつて示され, しかもこれら三元系の S の活量係数 $f_s^{(X)}$ が知れていれば, これらを同時に含む多元系の S の活量係数 f_s は, それぞれの低濃度範囲では Wagner の近似式⁹⁾ を用いて表わすことができる。すなわち本系にこの関係を適用すれば次式で示される。

$$\log f_s = \log f_s' + \log f_s^{(C)} + \log f_s^{(Mn)} \dots \dots \dots (1)$$

ただし f_s' , f_s , $f_s^{(C)}$, $f_s^{(Mn)}$ はそれぞれ Fe-S 二元系, Fe-C-S 三元系, Fe-Mn-S 三元系における S の活量係数を表わし, いずれも無限稀釈溶液を標準状態とする。彼等は 1600°C において直接実験により測定した f_s と (1) 式を用いて計算したそれが比較的濃度の低い範囲内ではよく一致することを示している。(1) 式の各項の適用は厳密には 1600°C に限られるのであるが, 温度が変つた場合いかなる影響を受けるであろうか。本系において f_s に最も大きな影響を与えるものは C であることは Fig. 4 から明らかであるが, $f_s^{(C)}$ を測定した Morris & Buehl¹⁰⁾ の実験結果によれば, C 濃度の高い飽和点近

くでは温度による変化は小さく、本実験範囲の各温度にそのまゝ 1600°C で求めた $f_s^{(C)}$ の値を適用しても差支ないであろう。一方 f_s' および $f_s^{(Mn)}$ については温度降下にとともに熔鉄中に溶解する S-S 原子、S-Mn 原子間の interaction が強くなり、当然いくらか変化するものと考えられるが、 f_s' は S 濃度の小さい本実験範囲ではもともとほとんど 1 と見做され、温度変化による影響は無視して差支ない。 $f_s^{(Mn)}$ については最近、Turkdogan¹¹⁾らの求めた 1200°C における Fe-Mn-S 系 γ 鉄中の S の活量係数の測定値を、前記の 1600°C の熔鉄のそれと比較すると Fig. 5 のごとく、はなはだしく大きな変化がないので、本実験のごとく熔鉄の場合には温度が下つても 1600°C の値をそのまま用いても大きな誤差はない

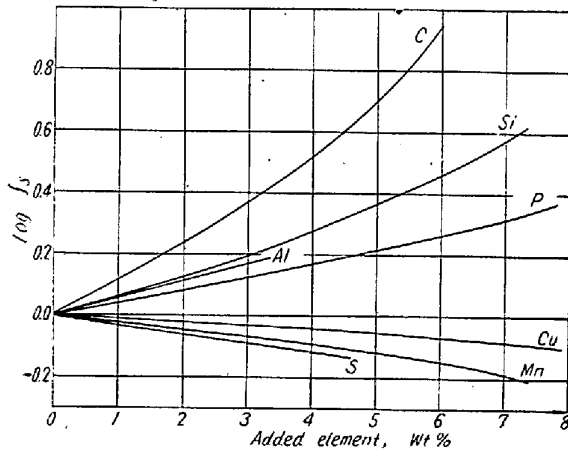


Fig. 4. Effect of several elements on activity coefficient of sulphur in liquid iron (Chipman, Sherman)

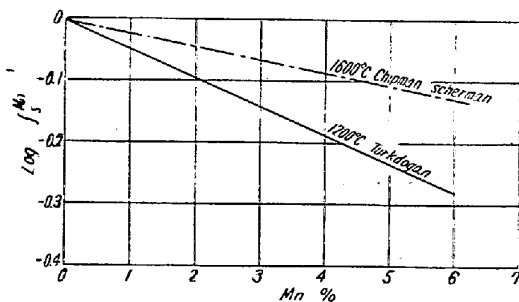


Fig. 5. Effect of temperature and composition on the activity coefficient factor of sulphur in molten- and γ -Fe-Mn-S ternary system (Turkdogan et al.)

であろう。そこで (1) 式を適用して、本実験結果から平衡時の S の活量係数 f_s を求めたものが Table 1 第 9 行の数値で、これを Mn 濃度に対して plot すると Fig. 6 のようになる。すなわち S の活量係数は温度一定のもとで、Mn 濃度が増加するにつれ (1) 式におい

て C の増加による $f_s^{(C)}$ の影響より $f_s^{(Mn)}$ の影響が強くあらわれ次第に低下する傾向を示す。しかし普通の銑鉄程度の組成範囲内では f_s はほとんど変わらないといつてよい。各温度によつて f_s の値に多少の開きがあり、温度の高いとき f_s も大きい。これは C 溶解度の増加が影響しているものである。

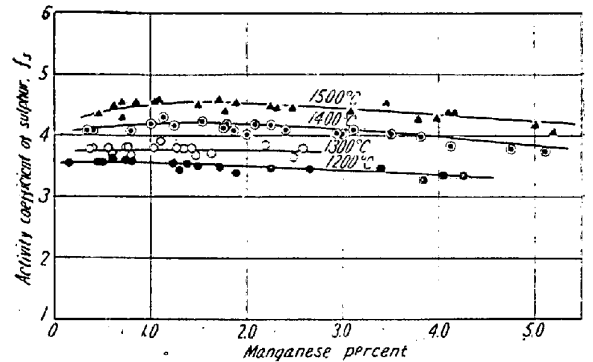


Fig. 6. Activity coefficient of sulphur in liquid iron in Mn-S equilibrium.

きて熔鉄中の Mn-S 平衡は次式で表わすことができる。

$$\begin{aligned} \text{S} + \text{Mn} &= (\text{MnS}) \\ K &= \frac{\alpha_{\text{MnS}}}{a_s \cdot a_{\text{Mn}}} = f_s [\text{S}\%] \cdot f_{\text{Mn}} [\text{Mn}\%] \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (2)$$

今脱硫生成物が純 MnS なるときは $\alpha_{\text{MnS}} = 1$ となり

$$K' = f_s [\text{S}\%] \cdot f_{\text{Mn}} [\text{Mn}\%] \quad \dots\dots\dots (2a)$$

と表わすことができる。また上記のごとく普通の銑鉄成分範囲では $f_s = \text{const}$ と考えられるし、 f_{Mn} も const なるときは一層簡単に次式が得られる。

$$K'' = [\text{S}\%][\text{Mn}\%] \quad \dots\dots\dots (2b)$$

こゝで f_{Mn} は S の場合と同様に (3) 式で表わされる。

$$\log f_{\text{Mn}} = \log f_{\text{Mn}}' + \log f_{\text{Mn}}^{(S)} + \log f_{\text{Mn}}^{(C)} \quad \dots\dots (3)$$

ただし f_{Mn}' , $f_{\text{Mn}}^{(S)}$, $f_{\text{Mn}}^{(C)}$ はそれぞれ Fe-Mn 二元系、Fe-S-Mn, Fe-C-Mn 三元系における Mn の活量係数を示す。

Fe-Mn 二元系熔鉄中では Mn は理想溶液をなすことが知られており¹²⁾したがつて $f_{\text{Mn}}' = 1$ となる。また S 濃度の小さい範囲では $f_{\text{Mn}}^{(S)} = 1$ と見做すことができる。たゞ $f_{\text{Mn}}^{(C)}$ についてはまだ今日までのところ文献に見ることができない。しかし熔鉄中の Mn-C の atomic interaction を表わした $\epsilon_C^{(\text{Mn})} = -0.5$ の値¹³⁾ およびマンガンが濃度の高い鉄と理想溶液の状態にあることから考えて f_{Mn} におよぼす C の影響は小さいと考えられ、C 飽和の実験条件のもとでは少くとも $f_{\text{Mn}}^{(C)} = \text{const}$ として差支ない。したがつて脱硫生成物がほぼ MnS 相と見て差支ない範

围では、Mn-S 平衡の平衡恒数は (2b) で表わすことができる。もちろん (2b) 式の K'' は見掛けの平衡恒数を意味するにすぎないのであるが、いま実験値から K'' を求め、Mn 濃度を横軸にとつて図示すると Fig. 7 のごとくなる。Mn の広い範囲にわたつて見れば必ずしも

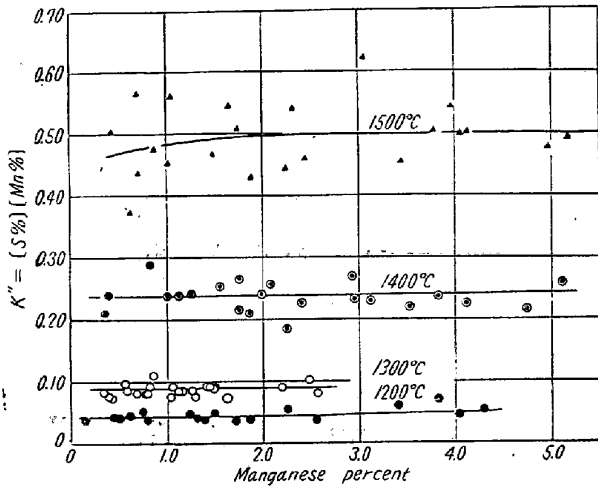


Fig. 7. Variation of apparent equilibrium constant K'' with concentration of manganese at various temperatures.

K'' は const ではないが、0.5~2.5%Mn といった普通の鉄鉄成分の中では K'' はほぼ const と見做すことができ (2b) が成立つ。したがつて (2) 式において分母が const となり、この範囲では脱硫生成物はほぼ MnS と見做すことができよう。

しかし温度が高く Mn も低いところではこの値も小さくなり、脱硫生成物の MnS の活量の小さいことを示すものと考えられる。従来文献には K'' をもつて脱硫平衡を表わすものとして述べられて来たが、これは前述のような条件下においてのみ成立つものである。本実験において 1200°C におけるごとく低い温度下では、測定範囲ではほとんど全部の試料について、脱硫生成物は凝固試料の表面に MnS 特有の緑色粉末となつて附着しているのはつきり認められ、ほぼ MnS と考えられる。

(3) 熱力学的数値の算出

前記のごとく本実験に示されるような比較的温度の低い範囲では (2b) 式が成立つことを知つたが、各温度における $K'' = [S\%][Mn\%] = \text{const}$ の値をとり、 $\log K''$ と絶対温度の逆数との関係を求めると Fig. 8 に示すごとくほぼ直線関係にあり、最小自乗法を用いて直線式を求めると (4) 式が得られる。

$$\log K'' = -\frac{9763}{T} + 5.197 \dots\dots\dots(4)$$

また各温度における f_s の値は高 Mn 側を除きほぼ

const と見做すことができるので、普通の鉄鉄成分の Mn 1~2% のときの平均値をとり、各温度において $a_s = f_s[S\%]$ を求め、一方 Mn はほぼ理想溶液をなすと考え $f_{Mn} = 1$ と仮定して K' を同様にして求めると (5) 式が得られる。

$$\log K' = -\frac{10435}{T} + 6.227 \dots\dots\dots(5)$$

なお Fig. 8 にこの関係も図示した。

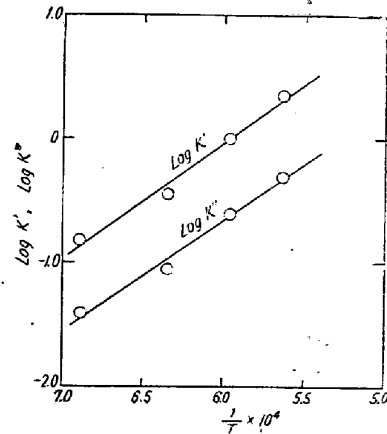
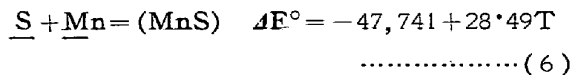


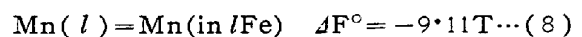
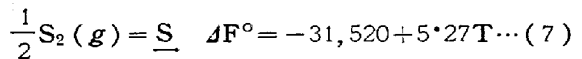
Fig. 8. Effect of temperature on equilibrium $K' = a_s \cdot a_{Mn}$ $K'' = [S\%][Mn\%]$

(5) 式から一般に Mn による脱硫反応の遊離エネルギー変化を求めると (6) 式で示される結果を得た。

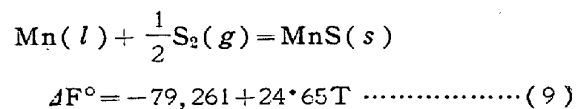


(5)(6) 式はいづれも C 飽和に関係なく一般に成立つものであるがこの場合脱硫生成物は一応純 MnS と仮定して求めた。

つぎに (6) 式から既知の熱力学的数値を組合せて高温における硫化マンガンの生成遊離エネルギーを求めることができる。すなわち既知の (7), (8) 式¹⁰⁾のデータを引用し



これらを (6) 式と組合せてつぎのごとく (9) 式の結果が得られる。



“Basic Open Hearth Steelmaking” に引用されている値は $\Delta F^\circ = -68,700 + 19.1T$ となつており各温度における ΔF° を計算して両者を比較するとつぎのごとくかなりよく一致している、ことに温度が高いところ

ではきわめてよく一致しているといえることができる。

	Present work Eq. (9)	B.O.H.S
ΔF_{1573}	40487 cal	38656 cal
ΔF_{1673}	38022 "	36746 "
ΔF_{1773}	35557 "	34836 "
ΔF_{1873}	33092 "	32926 "

(4) Fe-C-S 系および Fe-C-Mn 系のC溶解度

熔鉄中のCの溶解度は第三元素の共存によつて増減することは周知の事実であるが、Si, Mn, P などの影響についてはおおむね諸家の一致した結果が得られているがSの影響については測定値が少くかつ一致していない¹⁴⁾ ¹⁵⁾。そこで本実験の Mn-S 平衡におけるC溶解度のデータからこの点を考察することとした。

まづ Fe-C-Mn 系のC溶解度については、Mn 濃度の低いところのデータが文献に見られないので、念のため本実験と同じ装置を用い CO または Ar 気流中でC溶解度を測定した。すなわち黒鉛坩堝中に Fe-C 母合金と適量の蒸溜精製マンガンを配合し、少量の黒鉛粉末を加え所定温度で飽和せしめ、内径 3mmの石英管をもつて吸上げ水中に急冷して分析に供した。1400°C および 1500°C における測定結果は Fig. 9 に示す。Mn

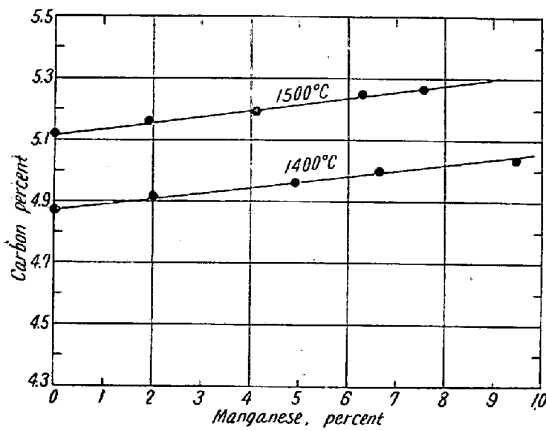


Fig. 9. Solubility of graphite in Fe-C-Mn melts.

10% 以下では、C溶解度は Mn とともに直線的に増加する。Fig. 3 と Fig. 8 の溶解度の差は S の存在によるC溶解度の減少と見做すことができるから、これから S% と C溶解度の関係を求めると Fig. 10 のごとくなる。図中に 1500°C における Turkdogan & Leake¹⁴⁾ の測定値と Kitchener¹⁵⁾ らの 1500°C 近傍の種々の温度における測定値およびそれらから求めた実験式による 1500°C の値を示した。かれらの測定値はなぜかきわめて相異しているが、本研究結果は Turkdogan らの値にきわめて近い。

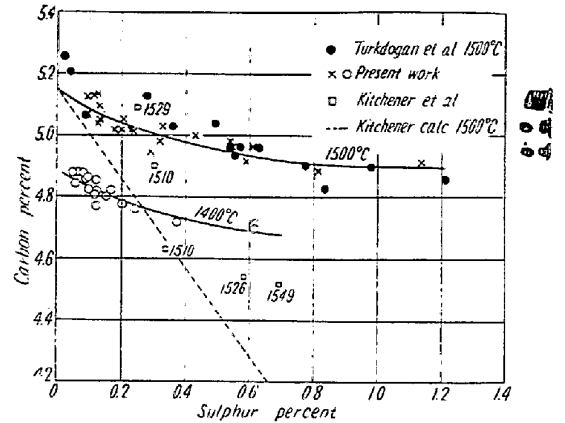


Fig. 10. Effect of sulphur on solubility of graphite in molten iron.

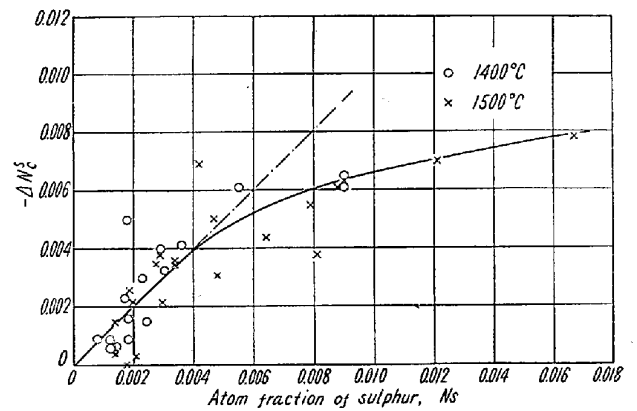


Fig. 11. Relationship between $-\Delta N_C^S$ and sulphur concentration.

Turkdogan は一般に Fe-C-X 系溶液において、 ΔN_C^X を Fe-C 二元系と Fe-C-X 三元系とのC溶解度の差を atom fraction で示したものとすれば、一般に ΔN_C^X は温度に無関係な関数で、Fe-C-Si 系、Fe-C-Mn 系、Fe-C-P 系などについて実例をあげている。これらはそれぞれの共存原子濃度と直線またはゆるい曲線をなしている。ただ Fe-C-S 系については簡単な曲線を示さず S 原子濃度が増すと複雑な様相を呈し、Fe-C-S 系溶液の構造上の複雑さを裏書きしている。そこで本実験結果から 1500°C および 1400°C のデータを選び C, S % を atom fraction に換算し、 ΔN_C^S と N_s の関係を求めると Fig. 11 のごとく、本実験におけるような比較的 S の低いところではほぼ抛物線に近い曲線をなしている。しかしきわめて S の低い範囲では、すなわち、0.005 N_s (約 0.35% S) 以下ではほぼ直線と見做すことができ、Turkdogan 等によつて提出された(10)式が適用されることを示す。

$$\Delta N_C^S = -N_s \quad (N_s < 0.005) \quad \dots\dots\dots (10)$$

しかして、Fig. 11 から明らかなように温度には無関係

と見做すことができる。

V. 結 言

(1) 熔鉄の被脱硫性を表わす硫黄の活量係数は、共存する第三元素によつて大きく影響を受けることが近年ほぼ明らかとなつたので、Mn による所謂自然脱硫が熔鉄の組成いかんによつていかなる影響を受けるかを究明せんとし、まづ炭素飽和熔鉄について CO 1 気圧雰囲気中において、Mn-S 平衡を測定した。

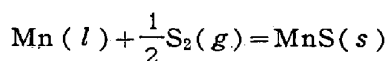
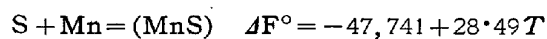
(2) 測定温度範囲は 1200°C~1500°C にわたつたが、実験結果から求められた Mn による脱硫限度は W. Oelsen の結果とほぼ一致し、温度降下とともに脱硫が進むことはいうまでもないが、1200°C 程度になれば Mn 1~2% を含む製鋼用鉄は特別な処理をしなくても製鋼用に差支ない程度まで S の低下が期待できることが明らかとなつた。Mn の脱硫力に関する熱力学的数値から考えれば到底かような脱硫効果は期待できないのであるから、熔鉄中の S の活量がかなり大きいことを意味する。

(3) 本実験における Mn-S 平衡時の C 溶解度の測定結果をあわせ Sherman, Chipman によつて用いられた計算式によつて S の活量係数 f_s を計算すると、Mn 濃度の増大とともに f_s は低下の傾向にあるものの普通の鉄の成分範囲では、一定温度においてほぼ $f_s = \text{const}$ と見做して差支ない。また一方 Mn の活量係数 f_{Mn} も S が低く C 飽和の条件下ではほとんど変化しないと考えられるから、かような範囲では脱硫生成物をほぼ MnS と見做せば本平衡恒数 $K = a_{MnS}/a_S \cdot a_{Mn}$ の代りに見掛けの平衡恒数 $K'' = [S\%][Mn\%]$ を用いて表わすことができる。

(4) $\log K''$ と絶対温度の逆数とはほぼ直線関係にあり次式で表わすことが出来る。

$$\log K'' = -\frac{9763}{T} + 5.197$$

これからつぎのごとき熱力学的数値を算出した。



$$\Delta^\circ F = -79,261 + 24.65T$$

(5) Fe-C-Mn 系溶液の C 溶解度を測定し本実験結果と組合せて熔鉄の C 溶解度におよぼす S の影響を求めた。1500°C における結果は Turkdogan 等の測定値とかなりよく一致した。

終りに本実験の一部は文部省科学研究費によつたことを附記して謝意を表す。(昭和 31 年 9 月寄稿)

文 献

- 1) O. Meyer, F. Schulte: *Archiv. Eisenhüttenwes.* 8 (1934) 187
- 2) C. H. Hert, J. M. Gaines: *Trans. A.I.M.E. E.* 75 (1927) 434
- 3) H. Schenck: *Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse Bd 1.* (1932) 281
- 4) H. Wentrup: *Archiv. Eisenhüttenwes.* 9 (1936) 535
- 5) A. McCance: *J. Iron. Steel. Inst.* (1938) Special Report. 371.
- 6) W. Oelsen: *Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939~1946, V.* 27, pt. 5, 212; *Basic Open Hearth Steelmaking, A.I.M.E.* (1951) 683
- 7) 佐野: *金属の研究* 13 (1936) 425
- 8) C. W. Sherman, J. Chipman: *J. Metals* (1952) 597
- 9) C. Wagner: *Thermodynamics of Alloys.* (1952) 51~53
- 10) J. P. Morris, R. C. Buehl: *Trans. A.I.M.E.* 188 (1950) 317
- 11) E. T. Turkdogan, S. Ignatowicz, J. Pearson: *J. Iron. Steel, Inst.*, 180 (1955) 347
- 12) 三本木, 大谷: *鉄と鋼* 40 (1954) 1106
- 13) J. Chipman: *J. Iron. Steel Inst.* 180 (1955) 97
- 14) E. T. Turkdogan, L. E. Leake: *J. Iron. Steel. Inst.* 180 (1955) 349
- 15) J. A. Kitchener, J. O'M. Bockrfs, D. A. Spratt: *Trans Faraday Soc.* (1952) 608
- 16) *Basic Open Hearth Steelmaking, A.I.M.E.* (1951) 638