

論 文

マンガンによる熔銑の脱硫に関する研究 (II)*

(炭素飽和熔鉄中の Mn-S 平衡におよぼす Si, P の影響)【その 1】

佐野 幸吉**・井上 道雄***

STUDIES ON THE DESULPHURIZATION OF MOLTEN
PIG IRON BY MANGANESE (II)

(Effect of Si, P on Mn-S equilibrium in C-Saturated molten iron—Part 1)

Kokichi Sano, Dr. Sc., Michio Inouye

Synopsis:

In a previous paper it was shown that the high sulphur potential in carbon-saturated liquid iron resulted in the effective desulphurization by manganese. (Tetsu-to-Hagané vol. 43, 1957 pp. 517 & 535)

In this second report, the effect of silicon and phosphorus addition to carbon-saturated iron melts on the Mn-S equilibrium was investigated.

The results showed that the silicon addition improved desulphurization by manganese in higher silicon range, but on the contrary the phosphorus addition had somewhat reverse effect.

However, since such effects were negligible in their lower contents such as below 2%, it should be especially emphasized that the desulphurization limit of normal blast-furnace pig iron was wholly dependent upon the carbon saturation.

The effect of silicon or phosphorus addition presumably was ascribed to increase or decrease of activity coefficient of the sulphur in those melts, which was estimated referring to the previous data of the experiment on Fe-C^{sat}-Mn-S system.

The results approximately agreed with those calculated by Wagner's equation in their lower contents.

Finally, the effect of dissolved sulphur on the solubility of carbon in Fe-C-Si and Fe-C-P melts were discussed.

I. 緒 言

既報¹⁾のごとく、著者等は炭素飽和熔鉄中における Mn-S 平衡を 1200°~1500°C にわたり測定したが、その結果、熱力学的数値から見れば脱硫力の弱い筈の Mn によつても、温度降下とともに脱硫がすすみ、1200°C 程度になると相当に脱硫効果があることが認められ、予想されたように炭素飽和による S の活量係数の増大が脱硫にきわめて有効であることを示した。Si や P もまたこの点からみれば C と同様に S の活量係数を増大させる元素であり、かつ製銑過程において常に多かれ少かれ共存するものであるから、これらの存在が脱硫にいかなる影響があるかを明らかにしておくことが必要である。しかしながら、これまでこの点を解析した文献はほとんど見られず、わずかに Wentrup²⁾ が多少ふれているにすぎない。すなわち Si や P はいずれも Mn による脱硫

を助けるという結論であるが、測定値も少く疑問の点も少くない。

Si や P の共存はこれら自身 S の活量係数を増大させるけれども、炭素飽和の条件のもとでは炭素溶解度を減少させるから、C による S の活量係数の増大効果を下げることになり、かかる熔鉄の被脱硫性に対する効果はある程度相殺される。すなわち Si, P による C 溶解度の減少する割合と、S に対する C, Si, P の相互作用係数 ($\epsilon_S^C = +6.0$, $\epsilon_S^{Si} = +7.6$, $\epsilon_S^P = +5.7$)³⁾ の影響との総合結果によつて脱硫限度は自らきまってくると思つてよい。ところでこの点については Fe-C-Si 系および Fe-C-P 系熔鉄中の S の活量係数を Wagner の近似式⁴⁾を

* 昭和 32 年 4 月本会講演大会において発表

** 名古屋大学工学部教授、理博

*** 同 助教授、工

適用することにより求めれば、ほぼこれらの系における Mn-S 平衡を推察することができる。すなわち S 濃度の低いところでは、S の活量係数 f_s は (1.1) 式および (1.2) 式であらわすことができるとする。

Fe-C-Si 系に対し

$$\log f_s = \log f_s^{(C)} + \log f_s^{(Si)} \dots\dots\dots (1.1)$$

Fe-C-P 系に対し

$$\log f_s = \log f_s^{(C)} + \log f_s^{(P)} \dots\dots\dots (1.2)$$

これらの式を C 飽和系に適用するにあたって Si および P による C 溶解度の変化を知らなければならぬ。前者についてはすでに多くの測定値がありよく一致した結果が得られているので、ここでは Chipman 等⁵⁾の測定値を 1400°C に換算して求めると Fig. 1 (a) に示す溶解度曲線が得られる。これから (1.1) 式により f_s を求めると同図 (b) となり、Si が C と置換するにつれ f_s の値は次第に増大することが知られる。また後者の P の場合については、古くは Piwowarsky⁶⁾等の測定値があるがその他にはほとんど見られず、最近 Turkdogan 等⁷⁾が比較的 P の高い濃度まで測定した結果が報告されているので、その測定値 (1490°, 1290°C) から 1390°C における溶解度曲線を求め、(1.2) 式によつて同様に f_s を算出すると Fig. 2 (a), (b) が得られる。この結果から明らかなよう、Si の場合に比べると P が C と置換することによつて f_s は逆に低下することが分る。すなわち Si に比し P の C 溶解度を下げる力の大きいこと、および S に対する相互作用係数が小さいことか

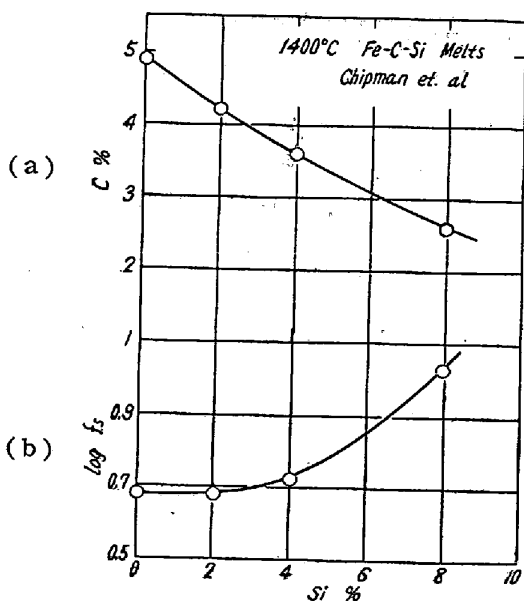


Fig. 1. (a) Carbon solubility in liquid Fe-C-Si melts at 1400°C and (b) $\log f_s$ related to Si pct.

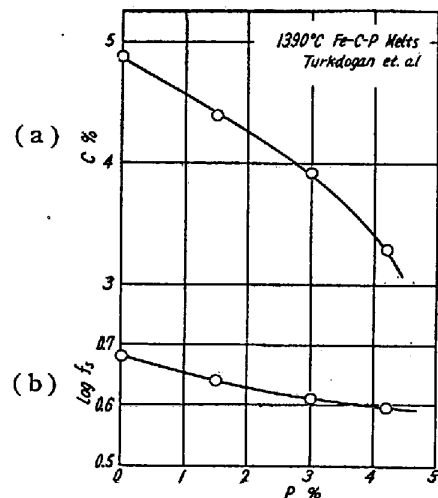


Fig. 2. (a) Carbon solubility in liquid Fe-C-P melts at 1390°C and (b) $\log f_s$ related to P pct.

ら考えてうなづけるところであろう。かような S の挙動をもとにして考えれば、Mn による脱硫限度は Si が加わることにより低下し P が加わることにより逆に上昇する傾向が推察されるわけである。

そこで本報においては、Si 2~8% および P 2~4% の範囲において C 飽和熔鉄につき直接 Mn-S 平衡を測定し、前記の推定を確かめるとともに、かような多元系熔鉄における S の活量係数について二、三の考察を試みた。

II. 実験装置ならびに方法

1. 実験装置: 前回使用したものと全く同じである。
[第 I 報参照]¹⁾
2. 使用材料: 実験に用いた試料はおおむね前回と同様で、電解鉄、電解鉄と電極用黒鉛から熔製した Fe-C 合金、これに実験室で合成した FeS を添加して熔製した高 S 含量の Fe-C-S 合金、市販の Fe-Si (75% Si) あるいは合成 Fe-Si 合金 (50% Si)、鉄鋼標準試料の Fe-P (P 23.42%) および Fe-Mn (76% Mn) を使用した。これらの主要成分は前報¹⁾に示したものと同様である。ただ Fe-C-S 合金の S % は熔製の都度多少変わるがほぼ 1.0~1.7% S であった。合成 Fe-Si 合金はアルミナ坩堝中で電解鉄を Ar 気流中で熔解し、金属 Si (98% Si) を投入して熔製した。
3. 実験方法: 平衡測定の方法は前報と全く同様にして CO 気流中で S を含む熔鉄に Fe-Mn を投入して脱硫させる方法によつた。Si を含む場合に例をとると、毎回平衡測定のたびに、目標 Si % をねらつて電解鉄、Fe-C 合金に Fe-Si 合金を適宜配合し、黒鉛坩堝に入

れて反応管内にセットし、真空中で徐々に加熱溶解させる。ついで平衡測定温度より 50~100°C 高い温度で約 20~30 分保ち、試料および坩堝からできるだけ脱ガスした後一旦切電、できた Fe-C-Si 合金はそのまま坩堝中で凝固させる。つぎに CO ガスを反応管内に導入し、ふたたび溶解した後あらかじめ上部枝管中に挿入してある Fe-C-S 合金を磁石を用いて坩堝中に投入、全体が完全に混合一様になつてから目的温度に上昇させる。温度が一定となつたのち、同様にして枝管中の Fe-Mn を投入、以後 60~90 分の保持により平衡に達せしめ、内径 4mm の石英管を melt 中に挿入して試料を吸上げ水中に急冷して分析に供した。手際よく急冷できたときは常にほぼ白銹となつて得られた。

P の系についても方法は同じで Fe-Si 合金の代りに Fe-P を用いた。

分析試料は前回同様破碎し C, Si (あるいは P), Mn, S について分析した。分析方法も同様であるが Si 8% のものは S 分析において酸に溶解しきれなかつたので、残渣を濾別し、別に白金坩堝でアルカリ熔融して主液に加え、通常の如く BaSO₄ 沈殿をつくり算出した。また C 分析においても、高 Si の試料は燃焼し難く、燃焼温度を 1200~1250°C にあげて処理した結果良好な結果が得られた。Si は JIS の標準法により、P は吸光度法⁹⁾によつた。

III. 実験結果

1. Mn-S 平衡におよぼす Si の影響

1400°C においてそれぞれ Si 含量 2, 4, 8% を目標にして Mn-S 平衡を測定した結果は Table 1 および Fig. 3 に示す。Fig. 3 の曲線 I, II, III は本実験結果から得られた Si 2, 4, 8% における平衡曲線を表わすものである。また個々の測定点のうち↑および↓のあるものは、目標 Si% を越えて高すぎたものおよび低すぎたものを意味する。以下の図もこれと同じである。本実験温度では、Si 8% のものは流動性が悪く、殊に低 Mn, 高 S 側の試料はこの傾向が強く試料の吸上げにさいし、良好なサンプルが得難かつたため測定値のバラツキがやや大きかつた。Fig. 3 にはまた比較のため Fe-C^{sat}-Mn-S 系 (Si < 0.2%) の測定値¹⁾を○印で示した。

図から明らかなように Mn-S 平衡におよぼす Si の存在の影響は、C 飽和の条件のもとでは、Si が相当高くなければあらわれず、Si 2% までは全然影響がないといふことができる。曲線 I は既報の Fe-C^{sat}-Mn-S 系と全く一致する。Si がそれ以上高くなつてはじめて

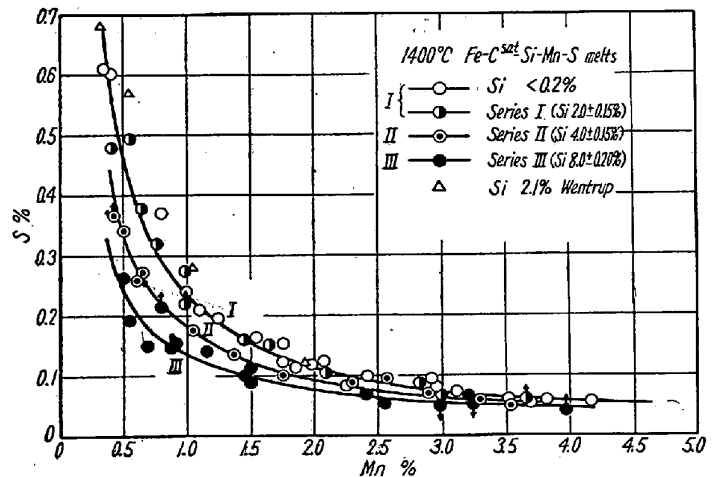


Fig. 3. Mn-S equilibrium in C-saturated molten iron containing various Si contents at 1400°C.

脱硫限度が下がるが、これは Si が増すにつれ Si による C 溶解度の減少にともなう S の活量係数の低下よりも、Si 自身によるその増大の方がまさつていることを総合的にあらわしているといふことができる。Fig. 3 の△印の測定値は同じ 1400°C における Wentrup による Si 2.1% のもの²⁾で、測定値は少いがおおむね本実験結果に近い。その他に共存元素としての Si の影響についての比較し得るデータは文献に見あたらない。

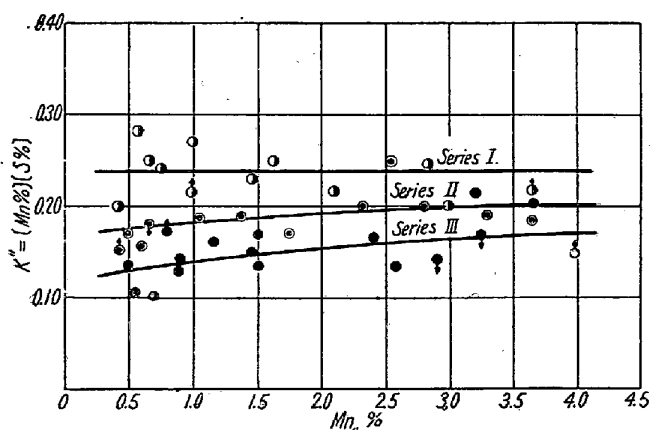
以上のごとく本実験結果から得られる重要な結論は、C 飽和熔鉄においては Si が C と置換することによつて Mn による脱硫限度は下る傾向にあるとはいふものの、その影響は Si 濃度が高くなつて始めてあらわれるもので、普通の製鋼用銹鉄程度の Si 濃度では全然影響がないといつてよく、脱硫限度そのものはただ C 飽和の条件だけでできまるといふことである。

一方高 Si 濃度の場合も Mn が増すにつれ Si の効果は小さくなる傾向を示している。すなわち既報のごとく¹⁾、本系においても Mn-S 平衡をあらわすのに見掛けの平衡恒数 $K'' = [\text{Mn}\%][\text{S}\%]$ が適用できるものとし、この値を Mn 濃度に対しプロットすると Fig. 4 のごとく、Si の低いところではほぼ $K'' = \text{const}$ と見ることができるが、さらに Si が C と置換するにつれ Fe-C^{sat}-Mn-S 系のように必ずしも K'' は const とはならず Mn とともに大きくなる傾向を示す。この点についてはさらに第 IV 項で考察することとする。

Fig. 5 は各 Si 濃度における Mn-S 平衡時の C 飽和濃度を示す。Si は厳密には一定ではないからこれらの曲線は大体の傾向をあらわすにすぎないが、Fe-C^{sat}-Mn-S 系のそれとほとんど同じ傾向を示し、後述のごとく C 溶解度におよぼす Mn, S の影響は Si の添加によつて変わらないことを意味する。

Table 1. Equilibrium data on C-saturated Fe-Si-Mn-S melts at 1400°C.

Heat No.	Temp. (°C)	Time (mn)	Initial. S %	Metal % at Equilibrium				$K'' = [\text{Mn}\%][\text{S}\%]$	f_s Calc. Eq(4.1)
				C	Si	Mn	S		
Series I									
S-30	1400	80	0.63	4.18	2.07	0.57	0.497	0.283	4.1
S-31	//	90	0.63	4.17	1.99	0.66	0.378	0.248	4.4
S-32	//	60	0.58	3.97	2.01	0.76	0.318	0.241	4.1
S-33	//	70	0.58	4.20	1.98	0.98	0.276	0.270	4.4
S-36	//	60	0.56	4.29	2.05	1.63	0.152	0.248	4.5
S-37	//	60	0.47	4.40	1.96	2.08	0.104	0.216	4.5
S-39	//	60	0.39	4.19	2.10	2.84	0.087	0.246	4.1
S-40	//	60	0.39	4.34	2.01	2.98	0.067	0.199	4.2
S-41	//	60	0.39	4.36	2.38	3.68	0.059	0.216	4.4
S-44	//	60	0.58	4.22	2.26	0.98	0.218	0.214	4.8
S-45	//	60	0.65	4.17	2.04	0.41	0.478	0.196	4.5
S-46	//	60	0.42	4.24	1.97	1.45	0.158	0.230	4.4
Series II									
S-1	1400	60	0.35	3.67	3.91	2.81	0.072	0.201	4.6
S-2	//	70	0.50	3.59	4.01	0.60	0.260	0.156	5.1
S-3	//	60	0.50	3.43	4.24	0.42	0.367	0.154	5.1
S-6	//	60	0.31	3.61	4.12	1.37	0.138	0.188	5.1
S-7	//	70	0.30	3.78	3.98	1.74	0.097	0.171	5.1
S-8	//	60	0.30	3.70	4.04	2.32	0.087	0.202	5.0
S-9	//	60	0.25	3.84	3.86	2.56	0.098	0.250	4.9
S-10	//	60	0.25	3.74	4.2	3.30	0.057	0.188	4.8
S-11	//	60	0.25	3.79	4.1	3.65	0.050	0.183	4.9
S-13	//	60	0.56	3.52	3.64	0.66	0.274	0.181	4.5
S-15	//	80	0.47	3.49	4.01	1.06	0.176	0.187	4.8
S-16	//	60	0.61	3.37	3.99	0.50	0.343	0.170	4.7
Series III									
S-20	1400	60	0.35	2.30	8.19	0.69	0.148	0.101	9.6
S-21	//	90	0.53	2.45	7.92	0.91	0.156	0.142	9.2
S-22	//	90	0.48	2.61	8.00	1.14	0.141	0.161	9.5
S-23	//	60	0.47	2.50	8.15	1.50	0.091	0.135	9.6
S-24	//	60	0.47	2.69	8.15	1.46	0.103	0.150	10.0
S-26	//	60	0.50	2.72	8.10	2.42	0.068	0.165	9.7
S-27	//	60	0.62	2.33	8.08	0.51	0.264	0.135	8.9
S-29	//	90	0.36	2.55	8.20	0.20	0.067	0.216	9.2
S-50	//	90	0.25	2.61	8.20	3.68	0.056	0.206	9.2
S-51	//	90	0.40	2.38	8.26	0.80	0.214	0.172	9.8
S-52	//	90	0.40	2.60	7.87	1.50	0.113	0.169	9.1
S-53	//	90	0.40	2.55	8.00	0.5	0.193	0.104	6.6
S-54	//	60	0.33	2.33	8.60	0.89	0.147	0.130	10.1
S-56	//	60	0.23	2.85	7.54	3.24	0.052	0.168	8.4
S-57	//	60	0.23	2.62	8.07	2.30	0.052	0.133	9.2
S-58	//	90	0.26	2.60	7.78	2.90	0.048	0.139	8.4
S-59	//	90	0.23	2.56	8.40	3.97	0.037	0.147	9.4

Fig. 4. Apparent equilibrium constant $K'' = [\text{Mn}\%][\text{S}\%]$ vs Mn pct. in Fe-C^{sat}-Si-Mn-S melts at 1400°C.

2. Mn-S 平衡におよぼすPの影響

Si の場合と同様にして 1370°C において P 2% および 4% を目標にして Mn-S 平衡を測定した結果は Table 2 および Fig. 6 に示す。図中破線は P を含まない場合の 1370°C の平衡曲線で前報の K'' の温度式 (4) から計算してもとめた。また ↑印の測定値は P が目標より低すぎたものをあらわす。以下の図も同様である。すなわち P の共存は C 飽和の条件のもとでは脱硫限度を下げる効果はなく、逆に弱いながらも脱硫限度を上げる傾向を示すもので、さきの推定結果と一致する傾向にある。この結果から脱硫の目的にはあまり多量の P の存在は好ましくないといえることができる。しかしいずれ

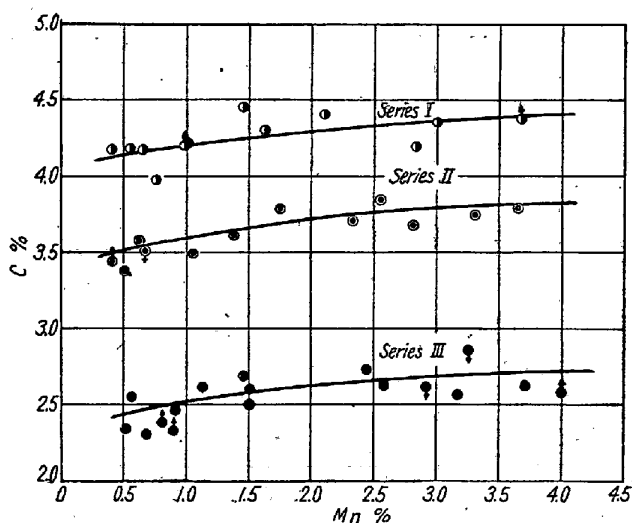


Fig. 5. Carbon solubility in liquid Fe-C-Si melts varies with Mn-S equilibrium (1400°C)

にせよ、普通のトーマス鉄におけるようなP含量においては、Cが飽和している限りPの影響はそれほど大きくはないから、やはり大体において脱硫限度はC飽和の条件によつて決まると考えてもさしつかえない。ただPを含む熔鉄はきわめて流動性がよいから、低温度まで下げても平衡に到達し易いであろうことは想像に難くない。この点は事実上 Mn による脱硫を期待する上において

当然 1200°C 程度の低温で熔鉄を処理することになるから、その意味において明らかにトーマス鉄は有利であるということが出来る。

なおPの影響については Wentrup²⁾はPはMnによる脱硫に対しSiより弱い脱硫を助ける働きをなすと述べており、本実験結果と相容れないが、彼の実験試料はC未飽和のものであるため(1350°CでC3.2~3.3

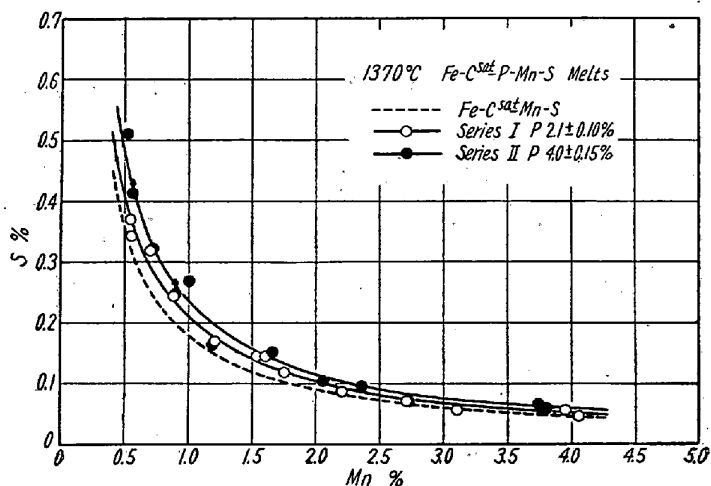


Fig. 6. Mn-S equilibrium in C-saturated molten iron containing various P contents at 1370°C.

Table 2. Equilibrium data on C-saturated Fe-P-Mn-S melts at 1370°C.

Heat No.	Temp (°C)	Time (mn)	Initial S %	Metal pct. at equilibrium				$K'' = [\text{Mn}][\text{S}]$	f_s Calc. Eq(4.6)
				C	P	Mn	S		
Series I									
P-1	1370	90	—	4.28	1.96	2.72	0.071	0.194	3.8
P-2	"	60	0.84	4.01	2.09	0.54	0.343	0.185	3.9
P-3	"	"	0.81	4.09	2.16	0.68	0.321	0.219	4.0
P-4	"	"	0.81	4.05	2.00	0.88	0.246	0.217	3.9
P-5	"	90	0.74	4.22	2.02	1.19	0.161	0.192	3.9
P-6	"	70	0.68	4.07	2.11	1.59	0.145	0.230	3.8
P-7	"	"	0.68	4.16	2.17	1.75	0.118	0.207	3.9
P-8	"	"	0.41	4.15	2.07	2.19	0.085	0.185	3.8
P-10	"	"	0.34	4.20	2.10	2.73	0.068	0.186	3.8
P-13	"	"	0.34	4.25	2.07	3.12	0.054	0.169	3.7
P-14	"	90	0.48	4.32	2.05	4.06	0.044	0.180	3.6
P-15	"	"	0.42	4.36	2.08	3.95	0.054	0.212	3.7
P-16	"	"	0.56	4.18	2.01	1.52	0.143	0.218	3.9
P-17	"	"	0.89	4.13	2.04	0.54	0.370	0.200	3.9
Series II									
P-31	"	65	0.59	3.59	3.71	0.92	0.236	0.217	3.8
P-32	"	"	0.46	3.44	4.00	1.17	0.162	0.190	3.7
P-33	"	60	0.46	3.53	4.06	1.65	0.151	0.249	3.8
P-34	"	70	0.37	3.65	4.09	2.05	0.103	0.211	3.8
P-35	"	60	0.37	3.62	3.95	2.36	0.094	0.222	3.7
P-36	"	"	0.70	3.43	3.81	0.56	0.412	0.234	3.7
P-38	"	"	0.55	3.59	3.85	0.70	0.327	0.230	3.9
P-39	"	"	0.55	3.49	3.91	0.99	0.271	0.268	3.7
P-40	"	90	0.27	3.58	3.85	3.80	0.057	0.217	3.4
P-41	"	"	0.27	3.68	3.91	4.10	0.043	0.177	3.5
P-42	"	"	0.35	3.70	3.85	3.74	0.064	0.239	3.5
P-43	"	"	0.89	3.43	4.14	0.51	0.518	0.265	3.8

正誤: 図中の Series I, Series I は Series I, Series I に訂正す

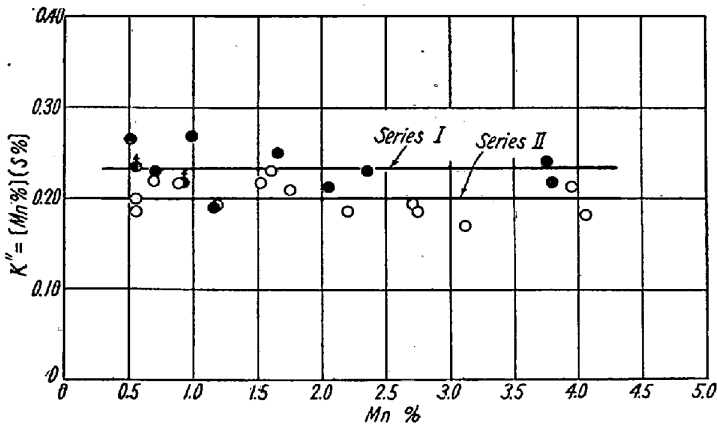


Fig. 7. Apparent equilibrium constant $K'' = [Mn\%][S\%]$ vs Mn pct. in Fe-C^{sat}-P-Mn-S melts at 1370°C.

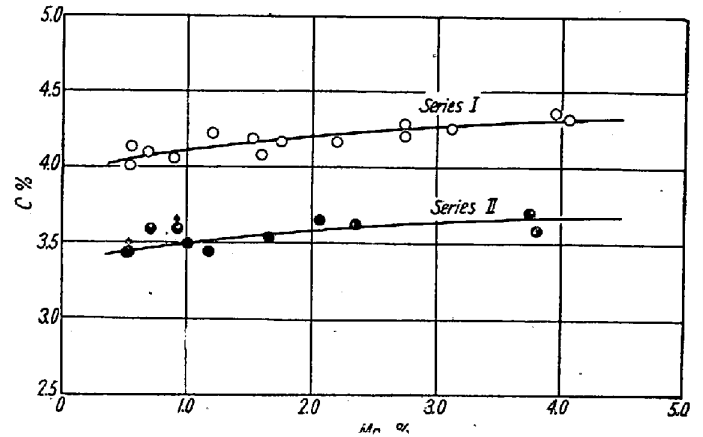


Fig. 8. Carbon solubility in liquid Fe-C-P melts varies with Mn-S equilibrium (1370°C).

%) C飽和の条件のもとでは本実験結果のごとくなる。

Fig. 7 は見掛けの平衡恒数 $K'' = [Mn\%][S\%]$ を Mn 濃度に対しプロットしたもので、本実験範囲ではそれぞれの P 濃度についてほぼ一定と見なすことができる。また Fig. 8 は本平衡時の C 飽和濃度と Mn 濃度との関係を示す。

また本平衡試料には Fe-P その他から多少 Si が入っており、全部の試料について分析しなかつたが大體 P 2% のもので Si 0.08%, P 4% のもので Si 0.11% 程度であつた。この程度はさきに述べたように本平衡には全然影響はないものと考えてよく、以下の考察にも無視することとした。

文 献

- 1) 佐野・井上: 鉄と鋼, **43** (1957) 517, 535
- 2) H. Wentrup: Arch. Eisenhüttenwes., **9** (1936) 535
- 3) J. Chipman: J. Iron, Steel Inst. **180** (1955) 97
- 4) C. Wagner: *Thermodynamics of alloys* (1952) 51
- 5) J. Chipman et. al: A.S.M **44** (1952) 1215
- 6) E. Piwowarsky, K. Schichtel: Arch. Eisenhüttenwes., **3** (1929/30) 139
- 7) E. T. Turkdogan, L. E. Leake: J. Iron, Steel. Inst. **179** (1955) 39
- 8) 学振, 鉄鋼迅速分析法 (丸善)
- 9) H. Wentrup: Iron, Steel, Inst. Carnegie Scholarship Memoirs, **24** (1935) 103
- 10) C. W. Sherman, J. Chipman: J. Metals **4** (1952) 597
- 11) 例えば J. Chipman: Met. Progress, **42** (1952) Dec. 101
- 12) 三本木・大谷: 学振製鋼第19委報告 (19委4509) (1957)4, 1
- 13) 三本木・大谷・戸板: 選研彙報 **12** (1956) 97