

文 献

- 1) Basic Open Hearth Steelmaking (AIME), 1951, p. 644
- 2) 凝集力については
L. Gerö: J. Chem. Phys., vol. 16 (1948), p. 1011, 比熱については
Landolt-Börnstein: Phys. Chem. Tabellen.
- 3) 酸素の凝集力については
E. A. Moelwyn-Hughes: Phys. Chem., p. 494
酸素の溶解限については
B.O.H.S., p. 628
- 4) 三本木貢治: 鉄と鋼, 34 巻, 4
- 5) B.O.H.S., p. 571
- 6) B.O.H.S., p. 654, B.O.H.S., p. 651
- 7) S. Marshall and J. Chipman: Trans. A.S.M., vol. 30 (1942), p. 695
- 8) Morris and Zellars: J. of Metals, 8 (1956), p. 1086
- 9) Kubaschewski and Catterall: Thermodynamical Data of Alloys (1956) p. 54
- 10) Piwowarsky: Hochwertiges Gusseisen (1951)
- 11) 日本金属学会誌 B, 第 14 巻, No. 1 p. 1, No. 2 p. 1, 第 15 巻, No. 1 p. 24
- 12) 日本金属学会誌 B, 第 14 巻, No. 1 p. 26, No. 4 p. 1, No. 11 p. 1

マンガンによる熔鉄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 2)

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 2)

Kokichi Sano, Dr. Sc., Michio Inouye

Synopsis:

Refer to Report I p.461, April, 1958 of this Journal.

四月号 466 頁からつづく

IV. 考 察

1. Mn による熔鉄の脱硫限度と共存元素の関係

Si や P の存在は、熔鉄の脱硫を助けるという文献⁹⁾も見られるが、本実験結果から明らかなごとく、C 飽和熔鉄では普通の高炉で製造される平炉鉄やトーマス鉄程度の Si, P 含量によつては、Mn による脱硫限度にほとんど影響しないといつてよく、脱硫限度そのものはたゞ C 飽和の条件によつてのみきまるといふことができる。さらに Si, P が増せば Si は脱硫限度を下げるが P は逆に上げるように働く。元来 Mn による脱硫は高炉内ではほとんど問題とならず、出鉄後の温度降下によつてその効力を発揮するものであるから、P の高い場合は脱硫限度を考えると不利であるが一方においてきわめて流動性がよいので低温度において平衡に達し易いと考えられ、この点トーマス鉄は有利であるといわなければならない。また一方 Si の場合をとりあげて考えると炉内においてスラッグによる脱硫が期待できない酸性操業を

行つたような場合、また特に重要な意味をもつてくる。すなわち、かような場合スラッグから Si の還元が可成り進むと考えられるが、本実験結果からみれば、Si が相当高くなつても Mn による脱硫には少くとも有害ではないと考えてさしつかえない。

製鉄過程中熔鉄中に含まれるその他の諸元素として、Cu, Cr, Ti, As, Sn, O, N 等があるが、これらは通常いづれも含有量はきわめてわづかであるからこれらと S との間の相互作用や C 溶解度におよぼす力は今日すべて知られるに至つていないけれども、Mn-S 平衡にいちじるしく影響するとは考えられない。いづれにせよ今日高炉で製造される各種の鉄は、種々の共存元素をもっているけれどもその Mn による脱硫限度は C 飽和によつてのみ到達し得るものであることを忘れてはならないであらう。

2. Mn-S 平衡と S の活量係数におよぼす Si の影響

* 昭和 32 年 4 月本会講演大会にて発表

** 名古屋大学教授, 理博 *** 同 助教授, 工

さきに第 I 項でふれたように、C 飽和熔鉄において C が Si によつて置換されるにつれ S の活量係数は上昇するであろうと推定した。本実験結果は明らかにこの推定を裏書きしているようにみえる。こゝでさらに実測値から Fe-C^{sat}-Si-Mn-S 系の S の活量係数が Si によつていかに変化するかを考察しよう。

まづ本実験結果から Mn-S 平衡時の S の活量係数 f_s を求めるため、ふたたび Sherman & Chipman¹⁰⁾ による Ee-X-S 系熔鉄についての f_s と X 濃度の関係 (前報 Fig. 4) を利用することとする。いま C, Si が共存する本実験結果に Wagner⁴⁾ の近似式が適用できるとして (4.1) 式

$$\log f_s = \log f_s' + \log f_s^{(C)} + \log f_s^{(Si)} + \log f_s^{(Mn)} \quad \dots \dots \dots (4.1)$$

を用いて f_s を算出すると Table 1 の第 10 行の値を得る。Si 含量が増すほど f_s は大となるが、Fig. 9 に示すごとく同一 Si 含量においては一般に Mn 量が高くなるにつれ f_s はわずかながら小さくなる傾向にはあるものゝ普通の銑鉄程度ではほぼ一定とみなしてよい。

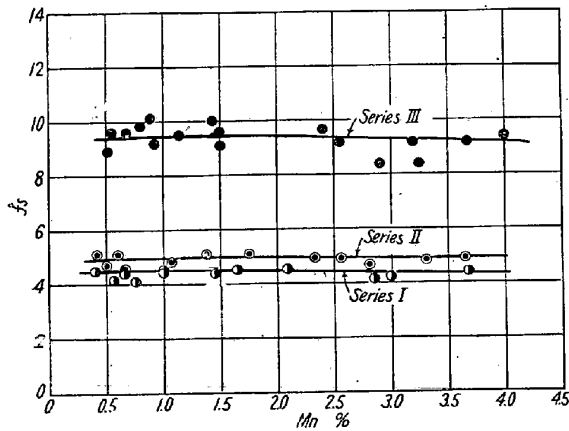


Fig. 9. Activity coefficient of sulphur in liquid Fe-C-Si melts at Mn-S equilibrium related to Mn pct. (1400°C)

この点はさきの Fe-C^{sat}-Mn-S 系と同様である。然しながら元来 Wagner の式はそれぞれ共存元素の低濃度範囲においてのみ成立するものであつて、本実験におけるごとく C とか Si とかのように f_s に対して強い力をもっている元素が相当量共存するといった場合に適用できるか否かは頗る疑問といわざるをえない。また (4.1) 式によらず Fig. 4 (前報)¹⁾ の各曲線から図的に算出する方法も提案されているが¹¹⁾、やはりこの場合への適用は疑問があると思われる。しかしながら一応 (4.1) 式によつて求めた f_s の値を Si 濃度に対してプロットすると Fig. 10 の曲線 I のごとくなる。大体の傾向はさ

きに Fe-C^{sat}-Si 系について推定した Fig. 1 (b) とよく一致した結果が得られ、Si が C と置換する割合が大きくなるにつれ次第に f_s は増大する傾向を示す。

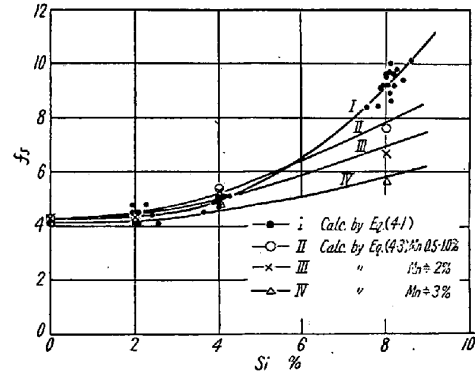


Fig. 10. Effect of silicon addition on activity coefficient of sulphur in C-saturated molten iron at Mn-S equilibrium.

さて Mn による脱硫平衡は既報のように脱硫生成物がほぼ MnS とみなし得る範囲においては、近似的に (4.2) 式が成立する¹²⁾。

$$K' = f_s [S\%] \cdot f_{Mn} [Mn\%] \quad \dots \dots \dots (4.2)$$

本実験範囲においても (4.2) 式が成立つものとし、Si が共存する場合も Si のない場合と同じく Mn は理想溶液をなすものと仮定する。いま Fe-C^{sat}-Mn-S 系の平衡曲線を基準にとり、このときの S の活量係数を f_{s0} S 濃度を $[S_0]$ とし、対応する Fe-C^{sat}-Si-Mn-S 系のそれらをそれぞれ f_s , $[S]$ とすれば、(4.2) 式より (4.3) 式が得られる。

$$\frac{f_s}{f_{s0}} = \frac{[S_0]}{[S]} \quad \dots \dots \dots (4.3)$$

(4.3) 式において f_{s0} は既知の値を用いると本実験結果の Fig. 3 の各曲線を用いてそれぞれの f_s を求めることができる。Table 3 に Si 置換による脱硫限度の降下とともにかくして算出した f_s の値を示した。この結果を Si 濃度に対してプロットすると Fig. 10 の曲線 I, II, III, IV のごとくなる。さきに (4.1) 式から求めたものと比べると Si の低いところでは大体一致しているが、Si 濃度が高くなるにつれ両者は次第に一致しなくなる。また Si の高いところでは Mn 濃度の影響もかなり大きく現われ、Mn 濃度が高くなるにつれ f_s の値は低くなる結果を示す。このことは一つには一方において Si が高いところでは Mn が理想溶液から負に偏移するためではないかという考えも出てくる。熔鉄中の溶質原子としての Si と Mn の間の interaction についてはいまだ知られていないが、Si は熔鉄中で C と類似の挙動をする点から考えて Mn との間にくらか互

Table 3. Desulphurization limit and activity coefficient in Fe-C^{sat}-Si-Mn-S melts at 1400°C.

Si%	Mn=0.5%		Mn=1.0%		Mn=2.0%		Mn=3.0%	
	S%	<i>f_s</i>	S%	<i>f_s</i>	S%	<i>f_s</i>	S%	<i>f_s</i>
<0.2	0.46	4.2	0.24	4.2	0.12	4.2	0.075	4.1
2	0.46	4.2	0.24	4.2	0.12	4.2	0.075	4.1
4	0.35	5.5	0.19	5.3	0.095	5.3	0.065	4.8
8	0.25	7.7	0.13	7.5	0.075	6.7	0.055	5.0

に引き合う力があると考えられ、高 Si, 高 Mn になるにつれ Mn 自身の活量係数は 1 より小さくなる傾向にあることが推察される。Fig. 4 の見掛けの平衡恒数 K'' と Mn 濃度の関係もこの考えを裏書きしているように見える。そこで熔鉄中の Mn-Si の間の interaction がかりに Mn-C 間のそれと同じ力をもつていと仮定しよう。最近三本木・大谷氏¹²⁾による Fe-Mn-C 三元系の活量の研究によれば、Mn に及ぼす C の影響はつぎのごとく (4.4) 式で示される。すなわち Mn の活量係数に及ぼす C の影響を γ_{Mn}^C で表わすと

$$\log \gamma_{Mn}^C = -3N_{Mn}N_C / (1 - N_C)^2 \dots\dots\dots (4.4)$$

となる。ただし γ_{Mn}^C は Raoult の法則に基準をとつた活量係数、 N_{Mn} , N_C はそれぞれ Mn および C の atom fraction である。いま C の一部が Si で置換された場合に適用を拡げて N_C の代りに $N_C + N_{Si}$ とおき、この場合の Mn の活量係数を γ_{Mn}^{C+Si} とすると (4.5) 式が成立つものとする。

$$\log \gamma_{Mn}^{C+Si} = -3N_{Mn} \cdot (N_C + N_{Si}) / (1 - N_C - N_{Si})^2 \dots\dots\dots (4.5)$$

そこで Fig. 5 の各 Si 濃度における C 溶解度曲線から Mn 1% および 3% における C 溶解度を求め、簡単のために S は少いので一応無視して N_{Si} , N_C , N_{Mn} を計算し (4.5) 式によつて γ_{Mn}^{C+Si} を算出すると Table 4 のごとくなる。すなわち、C 飽和のもとで Si が添加された場合本実験範囲では Si が高くなつても Mn の低いところでは C, Si 両者をあわせたものゝ Mn の活量係数におよぼす影響はきわめてわづかで、これまでの仮定通り

Mn は理想溶液をなすものと見做してさしつかえない。Mn が増すにつれわづかづか Raoult の法則から負に偏移するが、たとえば計算結果によれば Si 8%, Mn 3% で $\gamma_{Mn}^{C+Si} = 0.93$ となり、いくらか小さくなるものゝ本実験範囲ではそれほど大きな影響はないと思われる。したがつてこの結果からは、Fig. 10 の高 Si, 高 Mn 側における曲線 I, III, IV の偏差に Mn の活量係数は関与しないことになるが、もちろん本計算の妥当性については多少問題もあるしなお検討の余地があるが、少くとも Mn の低い範囲では Si の存在のもとでも、Mn はやはりほど理想溶液をなすと考えてよさそうである。かように考えると、さきの (4.3) 式によつて算出した f_s の値は、Si 濃度が高くなるにつれ (4.1) 式から求めた値と一致しなくなるが、いずれがより正しい値を示しているかは直接 f_s の測定により確めるより他ないけれども、Mn の低いところの前者の曲線 II はかなり信頼できるのではなからうか。しかしながら普通の高炉鉄に見られる Si 含量程度ならば、かような多元系における S の活量係数は Wagner の近似式を用いても、ほど正しい値を求められるということが出来る。

3. Mn-S 平衡と S の活量係数におよぼす P の影響

Si の場合と同様にして Fe-C^{sat}-P-Mn-S 系の S の活量係数を平衡測定値から考察しよう。本系にも Wagner の近似式を適用し (4.6) 式

$$\log f_s = \log f_s' + \log f_s^{(C)} + \log f_s^{(P)} + \log f_s^{(Mn)} \dots\dots\dots (4.6)$$

によつて f_s を算出すると Table 2 の第 10 行の値が得

Table 4. Activity coefficient of manganese in Fe-C^{sat}-Si-Mn-S melts calculated by eq. (4.5)

Si%	N_{Si}	C%	N_C	Mn%	N_{Mn}	$N_{Si} + N_C$	$\lg \gamma_{Mn}^{Si+C}$	γ_{Mn}^{Si+C}
2	0.0340	4.2	0.1665	1	0.0087	0.2005	-0.008	0.98
4	0.0681	3.6	0.1430	1	0.0087	0.2111	-0.009	0.98
8	0.1368	2.5	0.0995	1	0.0086	0.2363	-0.010	0.98
2	0.0338	4.4	0.1733	3	0.0258	0.2071	-0.026	0.94
4	0.0676	3.8	0.1499	3	0.0259	0.2175	-0.028	0.94
8	0.1356	2.7	0.1068	3	0.0258	0.2424	-0.033	0.93

られ、Fig. 11 に示すごとく同一P含量においては、Mnが増すにつれわづかづか低下するが、普通銑鉄程度ではほぼ一定と見做すことができる。またP濃度を横軸にとり f_s の変化を求めると Fig. 12 の曲線 I のごとくなり、さきに推定した Fig. 2 (b) とほとんど同様の傾向を示し、Pが増すにつれて f_s は次第に低下する傾向を示すが、その程度はきわめて弱いということが出来る。

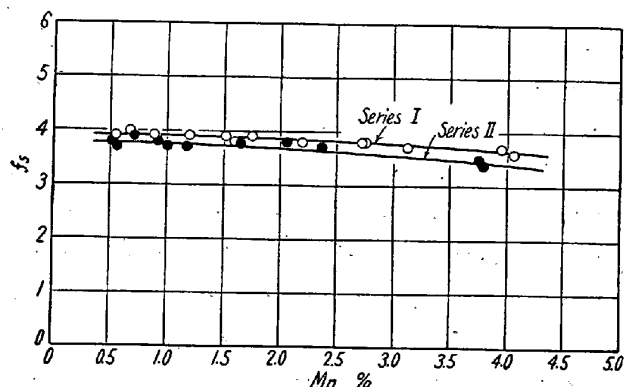


Fig. 11. Activity coefficient of sulphur in liquid Fe-C-P melts at Mn-S equilibrium related to Mn pct. (1370°C)

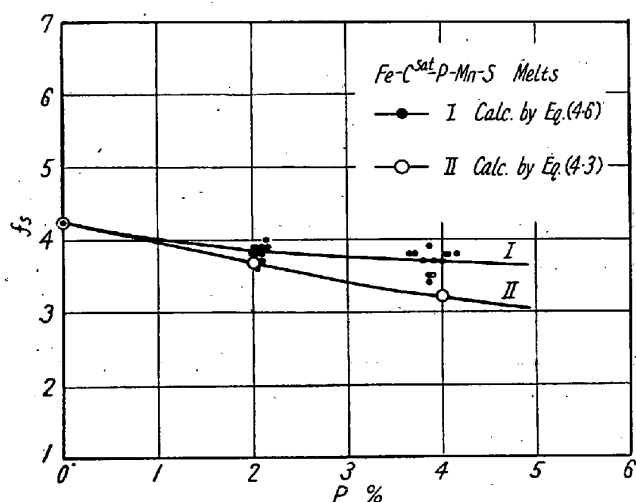


Fig. 12. Effect of phosphorus addition on activity coefficient of sulphur in C-saturated molten iron at Mn-S equilibrium.

一方さきに Si 共存の場合に考察したと同じようにして、この場合も P の存在によつて Mn の理想溶液は影響をうけないものと仮定し、Fe-C^{sat}-Mn-S 系を基準として相対応する P を含む場合の平衡曲線から S 濃度、S 活量係数をそれぞれ [S], f_s として (4.3) 式を用いて f_s を求めると、Table 5 および Fig. 12 の曲線 II のごとくなる。すなわち Wagner の近似式から計算した曲線 I に比べると、一般にやや低く傾斜もやや急であるが大體においてかなりよく一致しているということが出来る。たゞしこゝで P=0% における値は前報の 1400°C の値りをとつた。この程度の温度差は無視してさしつかえないと思われる。また曲線 I は本実験範囲では Mn 量にほとんど関係なく、したがつてこの程度の範囲では熔鉄中の P と Mn の間の interaction は無視しうほど小さく、本系においても Mn は理想溶液と考へてさしつかえない。

いづれにせよトーマス銑に見られる程度の P を含む場合の S の活量係数は Wagner の近似式を用いて求めてもよいといえる。

4. Fe-C-Si 系の C 溶解度におよぼす S の影響

さきに述べたように Fe-C-Si 系の C 溶解度についての諸家の実験結果はおおむねよく一致しているが、こゝでは Chipman et. al の測定値をとり、Fe-C-Si 系においては Si 1 atom fraction あたり減少する C atom fraction を $-4N_C^{Si}$ であらわすと、この値は温度によつて変化しないことが分つており、したがつてこの関係を用いて彼等の測定値から 1400°C の溶解度を求め、atom fraction による N_C-N_{Si} 図に示すと Fig. 13 の鎖線のごとくなる。 $N_{Si}=0.08$ まではほぼ直線と見做してさしつかえないが、さらに Si が高くなるにつれ直線から偏移する。ところでこの Fe-C-Si 系熔鉄に Mn が添加された場合の影響についての三本木・大谷氏¹³⁾の実験結果によれば、Si の比較的低い範囲では、かなりの Mn 濃度まで N_C-N_{Si} 直線に平行し Mn による C の溶解度の増加する割合は Si に無関係である。例えば図

Table 5. Desulphurization limit and activity coefficient in Fe-C^{sat}-P-Mn-S melts at 1370°C.

P%	Mn=0.5%		Mn=1.0%		Mn=2.0%		Mn=3.0%	
	S%	f_s	S%	f_s	S%	f_s	S%	f_s
0	0.36	4.2†	0.18	4.2†	0.090	4.2†	0.060	4.1†
2	0.41	3.7	0.21	3.6	0.105	3.6	0.067	3.7
4	0.48	3.2	0.24	3.2	0.115	3.3	0.075	3.3

† These represent the values at 1400°C (cf. 1st report of this investigation)

中□印は両氏による Fe-C-Si-Mn (2.3%) 系の実測値 (1400±10°C) でこの関係を明らかにしたものである。そこで本実験値から Mn の影響を差引き Fe-C-Si 系熔鉄におよぼす S の影響を考察しよう。

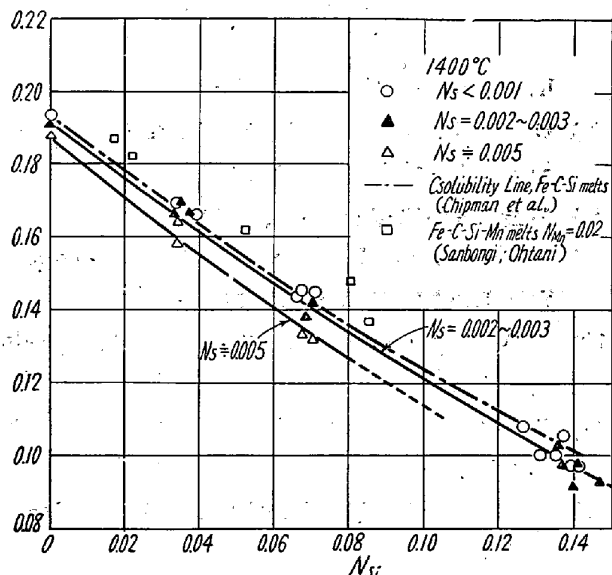


Fig. 13. Carbon solubility in liquid Fe-C-Si melts at various sulphur contents at 1400°C. Chain line represents solubility line of Fe-C-Si melts by Chipman, et al.

本実験値を S 含量によつて $N_s < 0.001$, $N_s = 0.002 \sim 0.003$, $N_s = 0.005$ に分ち、それぞれの相対する Mn 量の影響を差引いて、各 Si 濃度に相当する C 飽和溶解度を求め、 N_c-N_{Si} 図上にプロットすると Fig. 13 のごとくなる。すなわち、S のきわめて低いところでは実験誤差範囲でほとんど Fe-C-Si 系の C 溶解度線と一致するが、一般に Fe-C-Si 系で N_c-N_{Si} が直線をなす範囲では S の影響はさきの Fe-C-S 系のそれとほとんど同じであると見做することができる。しかし Si の高い範囲になると S による C 溶解度の減少する割合は大きくなる傾向がみられるが、測定値のバラツキがやゝ大きく、決定的な結論は下し難い。

5. Fe-C-P 系の C 溶解度におよぼす S の影響

Fe-C-P 系の C 溶解度については、最近 Turkdogan 等⁷⁾によつて P 約 4% までの溶解度が測定された。Si の場合と同じく P 1 atom fraction あたり減少する C atom fraction $- \Delta N_c^0$ が温度の影響をうけないことから、彼等の測定値から 1390°C の溶解度を求め N_c-N_P 図に示すと、Fig. 14 の○印となり $N_P 0.050$ 以下ではほぼ直線と見做してさしつかえない。そこで本実験の平衡時のデータから、Mn の影響は Fe-C-Si 系と同様と考えて差引き Fe-C-P 系熔鉄の C 溶解度におよぼす

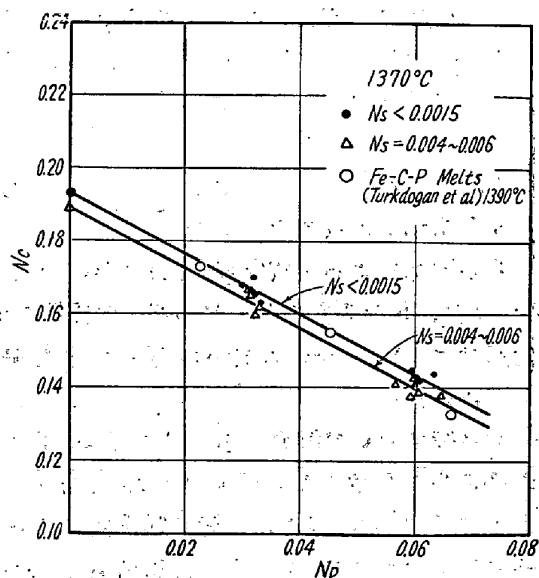


Fig. 14. Carbon solubility in liquid Fe-C-P melts at various sulphur contents at 1370°C

S の影響を求めるために、実験値を $N_s < 0.001$ と $N_s = 0.004 \sim 0.006$ に分ち N_c-N_P 図上にプロットすると Fig. 14 の二つの平行する直線 I, II で示することができる。すなわち本実験範囲では ($N_P 0.07$ 以下) S による C 溶解度の減少する割合は P によつて影響されないと考えられる。直線 I は事実上 S のきわめて少ないものをあらわすが、さきに Turkdogan 等の測定値から求めた Fe-C-P 系の C 溶解度の値は、多少温度に違いがあるが P の高い側を除き $N_P 0.050$ 以下ではかなりよくこの直線に一致している。

V. 結 言

C 飽和熔鉄における Mn-S 平衡におよぼす Si, P の影響を知るため、前報と同じ条件のもとで 1400°C において Si 2~8%, 1380°C において P 2~4% の範囲で平衡を測定しつぎの結論をえた。

(1) Si の添加による Mn の脱硫限度の低下は、Si 4% 以上で始めてその効果が見られるが Si 2% 以下ではほとんど影響はない。したがつて普通の製鋼用鉄鉄の組成範囲では Si の影響は無視することができ、Mn の脱硫限度はたゞ C 飽和の条件によつてのみ決まるものである。

(2) Si の添加による脱硫限度の低下は、C 溶解度の減少にもかかわらず平衡時の S の活量係数の増大に帰するものと考えられ、Si を含まない Fe-C_{sat}-Mn-S 系の平衡曲線と比較することにより Fe-C_{sat}-Si-Mn-S 系の S 活量係数と Si 濃度との関係を算出し、Wagner の近似式による値と比較して考察した。

(3) Pの添加はC飽和のもとではMnの脱硫限度をわづかながら上昇させる傾向を示す。しかしやはりP 2%程度まではMn-S平衡におよぼす影響はきわめて小さいといつてよく、したがってこれも今日トーマス鉄として知られている程度のもものではやはりMnの脱硫限度はたゞC飽和にのみ依存するといふことができる。

(4) Pの添加による脱硫限度の上昇をもとにして、Siの例にならないSの活量係数とP濃度との関係を求め、本実験範囲では、Wagnerの式から算出した結果とかなりよく一致をみた。

(5) 本平衡時のC溶解度から、Fe-C-Si系およびFe-C-P系のC溶解度におよぼすSの影響を求めた。Si, Pがそれぞれ4%以下の比較的濃度ではSによるC溶解度減少の割合は、Si, Pに無関係でFe-C-S系とほぼ同じとみられる。(昭和30年11月寄稿)

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

鋼塊の凝固過程に関する研究 (II)*

(凝固過程における大型鋼塊の固相附近における熔鋼の化学的变化)

前川 静 弥**・中川 義 隆***

STUDY ON SOLIDIFICATION PROCESS OF INGOTS (II)

(Chemical Variations of Molten Steel near the Solid Phase of a Large Ingot during Solidification Process.)

Shizuya Maekawa and Yoshitaka Nakagawa

Synopsis:

The authors made investigations into the state of molten steel near the solid phase of a ingot of 9~20 tons with a sampler which had been described in report No. 1. (p. 467~470, April, 1958 of this issue.)

The results obtained were as follows:

1. Carbon, silicon, manganese, phosphorus, sulphur, hydrogen and nitrogen concentrated into liquid phase along with the progress of solidification.

The quantity of it, (in case it was indicated based on the value at a tundish immediately before casting), was as follows: 1.40 times for carbon, 1.10 times for silicon and manganese, 1.50 times for phosphorus and sulphur above 2.00 times for hydrogen and nitrogen

2. In the process of solidification, the total quantity of oxygen in molten steel near the solid-liquid border line showed inclination to decrease with the progress of the solidification.

* 昭和 31 年秋本会広島大会に発表
*** " " 研究部

** K.K. 日本製鋼所, 室蘭製作所研究部 理博