

# 論 文

## マンガンによる脱硫生成物について\*

(マンガンによる熔鉄の脱硫に関する研究—III)

佐野 幸吉\*\*・井上 道雄\*\*\*

## On the Desulphurization Product by Manganese

(Studies on the desulphurization of molten pig iron by manganese—(III))

Kokichi Sano, Dr. Sc., Michio Inouye

### Synopsis:

In a discussion of the foregoing work, the desulphurization product by manganese was assumed to be probably Mn-sulphide (Tetsu-to-Hagané Vol. 43, 1957, pp. 517~535). However, it seemed doubtful in lower manganese range especially at higher temperature. This paper describes the experimental results of the relations between the composition of desulphurization product and the Mn-S equilibrium in C-saturated iron melts.

The desulphurization product was a sulphide slag which was produced by mixing the liquid FeS and Fe-C-Mn melts at that temperature and brought into equilibrium with C-saturated iron melts.

The results were as follows:

- 1) The main components of the slag were Mn, Fe and S, and the manganese content in the slag increased with the manganese in the metal and attained constant at above 3% Mn in the metal.
- 2) From the Norelco X ray analysis, it was assumed that the slags were solutions of FeS or Fe-FeS dissolved into MnS.
- 3) Considering the manganese in the slag was entirely combined with sulphur, the MnS pct in the slag was found to be constant above 3% Mn in the metal. This value was about 94% MnS.
- 4) Regarding the slag as FeS-MnS solution and referring to the FeS-MnS diagram, the activity of MnS might be equal to concentration, which was expressed in terms of mol fraction  $N_{MnS}$ .

The authors could write the equilibrium constant  $K = N_{MnS} / a_S \cdot a_{Mn} = 0.428$  at  $1500^\circ\text{C}$ . From this value the apparent equilibrium constant  $K' = [\text{Mn}\%] \cdot [\text{S}\%]$  in lower manganese range was discussed.

### I. 緒 言

Mn による脱硫の機構については、熔鉄中において MnS もしくは MnS に富む溶液あるいは固溶体の析出、浮上、分離によるものと解されている。さきに述べたごとく、かくして生成、浮上した脱硫生成物が MnS と見做される限りにおいては、Mn による脱硫反応の平衡恒数は近似的に  $K' = a_S \cdot a_{Mn}$ 、さらには  $K' = [\text{S}\%][\text{Mn}\%]$  であらわすことができる。またさきに C 飽和熔鉄においては、 $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$  において Mn 0.4~5% の大部分の範囲で、近似的に見掛けの平衡恒数  $K' = [\text{S}\%][\text{Mn}\%]$  が成立することを確かめた。しかしながら温度が高く

なると、 $1500^\circ\text{C}$  の例にみるように、Mn の低いところでは  $K'$  は必ずしも一定ではなく、Mn と共に減少する傾向を示す。少なくとも Mn 1% 以下では簡単に  $K'$  を用いて本平衡をあらわすことはできない。この事実の一つには脱硫生成物中の MnS の活量が低下すること起因すると思われるから、かような場合の脱硫生成物の組成を明らかにしておくことが必要である。

一方において、仮りに脱硫生成物として MnS が析出、浮上するとしても、MnS 自身は FeS を多量に固溶することは FeS-MnS 系状態図 (Fig. 4 参照) から明

\* 昭33和年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

らであり、また多くの鋼材に見られる硫化物介在物に、FeS-MnS 固溶体と見られるものが屢々見られることも周知の事実である。かような事実から考えて、MnS として析出分離するとみられるものも、常に少なくとも FeS を固溶するか、あるいはその他の随伴物を含有するかと想像される。この意味においても、なるべく広い範囲にわたって脱硫生成物の組成を調べておくことが望ましい。かような意味で、Mn による脱硫生成物そのものを直接測定せんと試みた。

## II. 脱硫生成物としてのスラグの作製

Mn による脱硫生成物としてのスラグについて研究されたものを文献にみると、さきに述べた諸家（第1報参照）のうち、Wentrup<sup>2)</sup>、Oelsen<sup>3)</sup> および Meyer & Schulte<sup>4)</sup>等をあげることができる。このうち Meyer 等が  $\text{FeS} + \text{Mn} \rightleftharpoons \text{MnS} + \text{Fe}$  平衡に関する研究において、金属相と平衡するスラグ相について、詳細に実験結果を発表しているものが代表的なものと考えられる。彼等の実験法は、電解鉄（またはアームコ鉄）、金属 Mn 硫化マンガンもしくは硫化鉄を適宜混合配合して、 $\text{N}_2 + \text{H}_2$  気流中で熔解、数分間保持して平衡せしめ、凝固後金属相とスラグ相に分離して各成分を分析した。Wentrup の用いた方法もほとんど同様である。しかしながら、普通のいわゆるスラグとは異なり、熔融状態としても流動性悪く、また場合によつてはその温度においてはスラグが固体であるときには、相当量のスラグを作るとすると、スラグ-メタル間の反応を可逆的に行わせることは困難である。彼らの用いた方法では、目的の温度で生成すべきスラグが正しく得られるかどうかは疑問とせざるを得ない。またかかる条件のもとで熔製した試料については、スラグ相と金属相が完全に分離できるかどうかとも疑問である。著者らも同様な予備実験を試みたが両相の分離はきわめて困難であつた。彼らの金属相の Mn, S の分析値はこの点につきかなり考慮を払っているが、なおこれまでの諸考察に照してあまりに平衡値から高くはずれている点を見ると、金属相からのスラグの完全な分離ができなかつたのではないかと想像される。

そこで熔鉄の Mn-S 平衡と平衡する脱硫生成物スラグをできるだけ正しく求めんとし次のごとき方法を試みることにした。すなわち、一定温度であらかじめ熔融してある Fe-C-Mn 合金と熔融 FeS をその温度に保持したまま混合してスラグを生成すると同時に、金属相においては Mn-S を平衡させるというものである。

この方法は一定温度で両熔融合金が一挙に混合反応すれば、比較的短時間に先づ目的を達することができると思われる。

## III. 実験装置ならびに方法

### 1. 実験装置

実験装置を組立てるにあたり、前述のごとく出来る限り目的の温度で脱硫生成物が生成するように注意した。このために、二つの黒鉛坩堝にそれぞれ S rich な熔鉄と Mn rich な熔鉄を目的の温度に熔融しおき、その温度のまま両者を混合できるようにした。装置の主要部は Fig. 1 に示す。図に示すごとく、内径 40mm の一端封じの石英管を反応管として用い、内にアルミナ坩堝で保護した

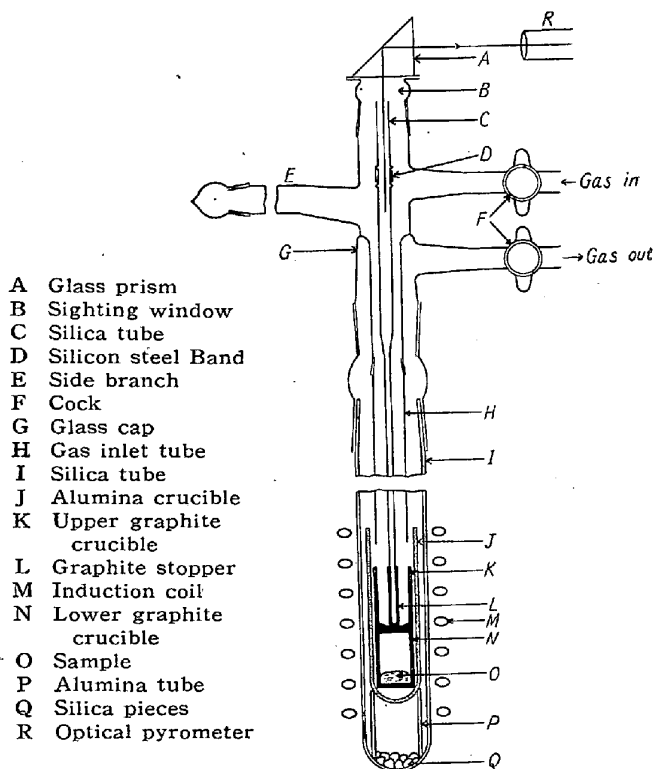


Fig. 1. Furnace assembly.

上下二つの黒鉛坩堝を入れる。上部の黒鉛坩堝は Fig. 2 に示すごとく、底に径 4 mm の流出口があり、これに黒鉛製のストッパーがついており、適当なときに熔融試料を下の坩堝中に落すことができるようにした。この黒鉛ストッパーは図のごとく中がくり抜いてあって（内径 5 mm）この上部は石英管をはめ込んである。この石英管の上部はやや太くなって反応管のキャップ中にまでとどき、この部分に薄い珪素鋼板を巻きつけてある。すなわち、この珪素鋼板をキャップの外側から磁石によつて動かすことにより石英管およびストッパーを持上げて、熔融試料を落下することができるわけである。

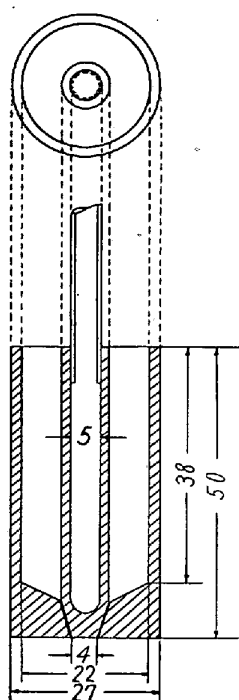


Fig. 2. Upper graphite crucible.

石英反応管の上部のキャップはその上に視窓があり、プリズムを通して光高温計により内部の石英管を通してストッパーの内底、すなわち黒鉛坩堝の底を測温できるようにした。また反応管内は適宜真空に吸引し、あるいはCOガス、Arガスの雰囲気にすることができるようキャップについたコックを通して、真空装置、COガス発生装置、ArポンプおよびMgによる脱酸炉、乾燥管に接続している。

## 2. 実験方法

実験は主として1500°Cで行った。先づ光高温計による読みの補正は、下部の黒鉛坩堝中の

melt中に、ストッパー穴を通してPt-Pt-Rh熱電対をさし込み、直接測定した値と比較してきめた。このとき、理想的には上部坩堝の底と下部坩堝中のmeltとが全く同一温度にあることが望ましいが、本実験装置では上部坩堝底の方が1500°Cにおいて20~25°C高かった。しかしこの程度の温度差は本実験目的に甚しい支障はなく、無視して差支ないと思える。

さて実験にあたっては、予め真空加熱により充分脱ガスした黒鉛坩堝のうち、下部の方にFe-C-Mn合金(Mn 10~20%)約15gを入れ、上部には合成した純FeS(S 36.5%)4~5gを入れFig. 1のごとくセットする。反応管内を一旦真空にした後、洗滌乾燥したCOガス或はArガスを導入し、高周波に通電、目的温度に昇温して両試料を熔解する。ついで温度を一定に保持してから素速く磁石を用いてストッパーのついた石英管を持上げて熔融FeSを下部坩堝中に一度に落下させる。FeSは本実験温度ではきわめて粘性が小さく、ストッパーの穴から容易に落下し5秒以内で全部落下すると思われる。かくして落下したFeSは一定温度でFe-C-Mn溶液と混和し、高周波誘導攪拌により攪拌されて反応が進む。かかる状態で約1~3時間保持して平衡に達せしめる。しかる後切電しそのまま炉中で冷却凝固させる。凝固試料は坩堝のまま取出し、スラグ相とメタル相を分離する。大抵の場合軽くハンマーで打てば両者は容易に剝離できた。Photo. 1はこのときの試料の例を示すも

ので、(a)はスラグが完全に熔融状態にあり、メタル相とともに二液相をなしていたことを示すもので、Mn%のきわめて低いときに見られる。また(b)はスラグが固態もしくは半熔融状態にあったことを示すもので、スラグは熔鉄と黒鉛坩堝の界面にこびりついていることが多い。かかる例はMn%が1%以上の試料にみられる。

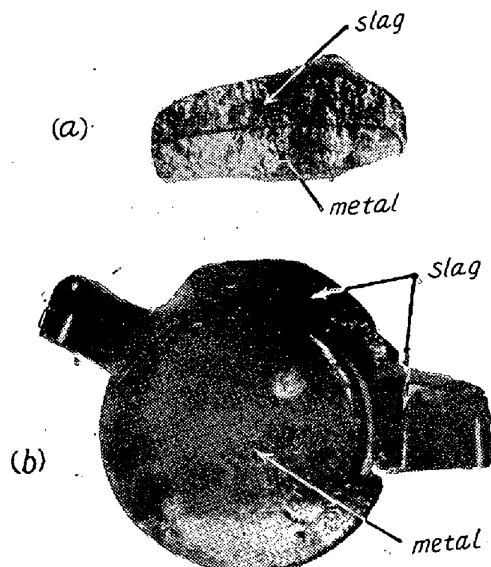


Photo. 1. Examples of solidified samples

(a) Mn%; 0.08 (b) Mn%; 5.50

かくして一応分離したスラグ相とメタル相はなお、いづれの相も多少とも他相を巻き込んでおり、分析試料採取にあたっては極力その混入を除かなければならぬ。スラグは細粉となし、磁石により混入する鉄を除きほぼ目的を達することが出来たが、メタル相中に混入するスラグはどうしても機械的に分離し得ず、止むなく外部に附着するスラグを出来るだけ除去した後、再び黒鉛坩堝に入れ同一条件のもとで再熔解し、目的温度に暫時保持して巻き込まれたスラグを出来るだけ浮上分離せしめ、しかる後石英管で試料を吸上げ分析に供した。

かくして両相の成分について分析を行つたが、メタル相のSは通常の重量法により、スラグのそれは主としてイオン交換樹脂法(註)を用いて求めた、Mnはいづれも分光光度計によつた。

註：イオン交換樹脂法は平野・黒部両氏<sup>5)</sup>によつて硫化物のS分析に適用された。本法は試料を過酸化ソーダに共に熔融し、水に溶解したものをアンバーライト—I R 120を入れた樹脂管を通してイオン交換によりH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>となし、これを苛性ソーダ標準液で滴定するものである。

## IV. 実 験 結 果

## 1. Mn-S 平衡と脱硫生成物スラッグの組成の関係.

1500°C において得られた実験結果を Table 1 に示す. また Fig. 3 (a) はこのときのスラッグ相の組成を, 同じく (b) はメタル相における Mn-S の関係をあらわす. (b) 図の曲線は既報<sup>1)</sup>の 1500°C における平衡曲線である. 本実験値はおおむね本平衡曲線上にあり, Mn-S 間の平衡が保たれていると見ることができる. 測定値のうちには, はなはだしく平衡曲線から外れたものが二, 三見受けられるが, (Fig. (b) のなかで  $\times$  で示したもの) これはスラッグの巻込みが完全に除去できなかったものと思われ, 以下の考察から除外した.

スラッグ相はさきに述べたごとく, 試料の外観から実験温度における状態が推察できるが, メタル相の Mn 0.5% 以下に相当するときは完全に熔融しているものと考えられ, はつきり二液相に分離した状況が見られた.

またスラッグ相は一般に灰黒色を呈しているが, 高 Mn のものは粉碎して細粉にすると緑色を帯びていた. 磁石で混入する金属鉄を極力丁寧に除去した後, 前述の方法で Fe, Mn, S について分析したが, 高 Mn 側でもスラッグはなお多少 Fe を含有し, したがって純粋な MnS ということはできない.

分析結果からスラッグ相中への黒鉛の混入を考えてこれを除き,  $(\text{Fe}\%) + (\text{Mn}\%) + (\text{S}\%) = 100\%$  として各成分の割合を求めると Table 1 の第 12, 13, 14 行の値となる. このときの (Mn%) を縦軸に, これと平衡する熔鉄中の Mn% を横軸にとつてプロットすると Fig. 3 (a) のごとくなる. すなわち熔鉄中の Mn 約 3

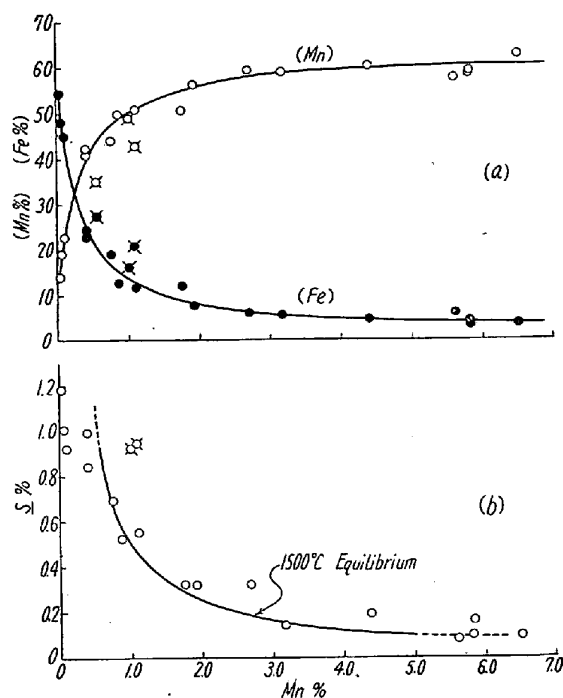


Fig. 3. (a) Composition of desulphurization product related to Mn % in C-saturated iron melt, (b) Corresponding Mn-S equilibrium in the metal at 1500°C.

%以上ではほぼこの値は一定となるが, 1%以下では急激に低下する. (Fe%)はこれと相対的に逆に Mn 1% 以下で急激に増大する. いまかようなスラッグの組成を Fe-Mn-S三元状態図にプロットすると, Fig. 4 の c d 線で表わされるように, ほぼ FeS-MnS を結ぶ線上にあると見做することができる. a b 曲線はこのスラッグに対応する熔鉄中の Mn-S 平衡曲線である. ただ Mn の

Table 1. Equilibrium data on the C-saturated melts and slags.

Melt No.	Temp. (°C)	Metal %			$K'' = \frac{\log K''}{[\text{Mn}][\text{S}]}$		Slag %				(Fe)+(Mn)+(S)=100 (MnS)				Remarks
		C	Mn	S	[Mn]	[S]	(Fe)	(Mn)	(S)	$\Sigma = (\text{Fe}) + (\text{Mn}) + (\text{S})$	Fe%	Mn%	S %	%	
SG 6	1500	5.10	2.68	0.32	0.813	-0.090	5.46	55.1	32.7	93.3	5.85	59.1	35.1	93.6	Ar atmos. 1h
SG 9	"	"	0.03	1.18	0.0354	-1.451	53.3	13.6	31.5	98.4	54.2	13.8	32.0	21.9	"
SG 10	"	4.90	0.05	1.01	0.0505	-1.297	46.6	18.5	32.2	97.3	47.9	19.0	33.1	30.1	"
SG 11	"	"	0.08	0.92	0.0735	-1.134	43.8	22.2	31.6	97.6	44.9	22.7	32.4	36.0	"
SG 12	"	5.04	0.39	0.99	0.386	-0.413	22.0	41.2	34.1	97.3	22.6	42.3	35.1	67.1	"
Δ SG 14	"	5.26	1.00	0.92	0.920	-0.036	16.2	48.4	34.5	99.1	16.3	48.8	34.9	77.4	"
SG 15	"	"	0.40	0.84	0.336	-0.474	24.2	40.1	34.5	98.8	24.5	40.6	34.9	64.4	"
SG 16	"	5.25	6.52	0.092	0.630	-0.222	3.22	56.7	30.9	90.8	3.54	62.5	34.0	99.0	"
SG 17	"	5.45	5.83	0.16	0.939	-0.027	3.97	54.3	34.0	92.3	4.30	58.9	36.8	93.3	CO atmos. 1h
SG 18	"	5.24	1.93	0.32	0.618	-0.209	6.94	52.5	33.9	93.3	7.44	56.3	36.3	89.3	"
Δ SG 19	"	5.15	1.07	0.94	1.005	0.002	19.5	39.8	34.4	93.7	20.8	42.5	36.7	67.4	"
SG 20	"	5.08	3.17	0.14	0.442	-0.355	4.90	52.6	32.1	89.6	5.47	58.7	35.8	93.0	"
SG 21	"	5.20	4.38	0.19	0.832	-0.080	3.90	53.5	31.5	88.9	4.39	60.2	35.4	95.5	"
SG 22	"	5.05	1.75	0.32	0.563	-0.249	10.7	45.5	33.8	90.0	11.9	50.5	37.6	80.0	Ar atmos. 1h
Δ SG 23	"	5.11	0.55	1.44	0.792	-0.101	25.5	32.5	35.2	93.2	27.4	34.9	37.7	55.3	"
SG 24	"	5.20	5.60	0.076	0.426	-0.371	5.52	52.5	33.6	91.6	6.02	57.3	36.7	90.8	"
SG 25	"	5.01	0.76	0.69	0.524	-0.281	15.2	34.8	29.1	79.1	19.2	44.0	36.8	69.7	1 h
SG 26	"	4.96	0.84	0.52	0.437	-0.360	11.3	43.8	33.6	88.7	12.7	49.4	37.9	78.3	3 h
SG 28	"	5.12	5.82	0.094	0.547	-0.262	2.86	54.2	36.0	93.1	3.07	58.2	38.7	92.3	3 h
SG 29	"	5.46	1.10	0.55	0.695	-0.218	10.9	47.0	35.0	92.9	11.7	50.6	37.7	80.2	1 h

Remarks: Δ Some slags may be contained in the metal phase.

きわめて低いときのスラグは、この線より鉄側へ deviate する傾向を示す。しかしながら大部分の範囲において、一応スラグは FeS-MnS 系で表わし得るものとして柴田博士<sup>9)</sup>による FeS-MnS 系状態図を参照すると、Fig. 4 から明らかなごとく、本実験範囲ではスラグはほとんど大部分、MnS 中への FeS の溶解した固溶体（或いは溶液）をなすものと想像される。これらの点についてはさらに X 線による解析により確認せんとした。

## 2. 脱硫生成物スラグの X 線解析

本実験結果から判断すれば、脱硫生成物は常に鉄を含有し、純 MnS ではなく、一応 MnS 中への FeS の固溶せるものと考えて説明されるが、Mn および Fe が果して sulphide の形をとっているかどうかは、分析結果からのみでは断定し難い、また Fe, Mn および S 以外のものが、果して黒鉛の混入によるものか否かについても結論は明らかでない。そこでこれらの試料のうちから Mn 量に応じて数種のスラグにつき、Norelco Geiger Counter X-ray Spectrometer により Cu Target を用い廻折曲線を取り、解析を試みた。

先づ全域にわたって廻折曲線を取り、特に注目すべきものは MnS に相当する部分と黒鉛に相当する部分の他

はほとんど認められなかつたので、この両者を中心に検討を加えた。Fig. 5 (a)~(f) はこれらの代表的な数種類のスラグについての廻折曲線を示す。MnS について A.S.T.M. Index of X-ray diffraction data card から所要の数値を求め、本実験結果と対照すると廻折曲線にみられる主要な peak は MnS に相当するものと考えられ、また  $2\theta = 26^\circ$  付近の peak は熔鉄から析出したと思われる黒鉛の存在を示している。しかし MnS に相当するとみられる max peak は面間隔  $d$  (Å) の値にして  $2.60 \sim 2.54$  の範囲にあり、このスラグと平衡する熔鉄の Mn% が低くなるにつれ、標準の値  $d = 2.61$  から少しづつずれており、厳密には純 MnS ということとはできない。しかしながら、きわめて Mn の低い範囲の SG 9 の試料についてみても、やはり MnS が母体をなしていることは明らかで、さきに分析結果から推定したごとく、Mn による脱硫生成物は MnS を母体とする溶液または固溶体と見做すことができ、熔鉄中の Mn% が高くなるにつれ、ほとんど MnS に近づく。

また以上の結果から、スラグ中の Mn はすべて S と結びついていると見做すことができ、分析値から MnS % を求めると Table 1 第 15 行のごとく、これを熔鉄中の Mn% に対してプロットすると Fig. 6 のごとくなる。すなわち Mn 3% 以上で MnS 94% でほぼ一定となる。

## V. 考 察

さきに述べたごとく、C 飽和熔鉄の Mn-S 平衡を表わす近似的な取扱い、すなわち見掛けの平衡恒数  $K' = [\text{Mn}\%][\text{S}\%]$  は、 $1500^\circ\text{C}$  において Mn 3% 以上でこれと平衡する脱硫生成物は、ほとんど MnS に近いものであり、事実上  $a_{\text{MnS}} = \text{const} \approx 1$  としてさしつかえないからそのまま適用できる。しかし Mn% がそれ以下の範囲では、 $a_{\text{MnS}}$  が小さくなるから、この変化を考慮に入れなければならぬ。

いまスラグを MnS を主とする FeS-MnS 固溶体もしくは溶液と考え、さきの状態図から考えて、MnS 側では  $a_{\text{MnS}} = N_{\text{MnS}}$  と見做し、Mn 3% 以上に相当するスラグで、 $N_{\text{MnS}} \approx 0.94(\text{const})$  とすれば、Mn による脱硫平衡恒数は  $K = a_{\text{MnS}}/a_{\text{S}} \cdot a_{\text{Mn}} = N_{\text{MnS}}/f_{\text{S}} \cdot [\text{S}\%] \cdot f_{\text{Mn}}[\text{Mn}\%]$  であらわすことができる

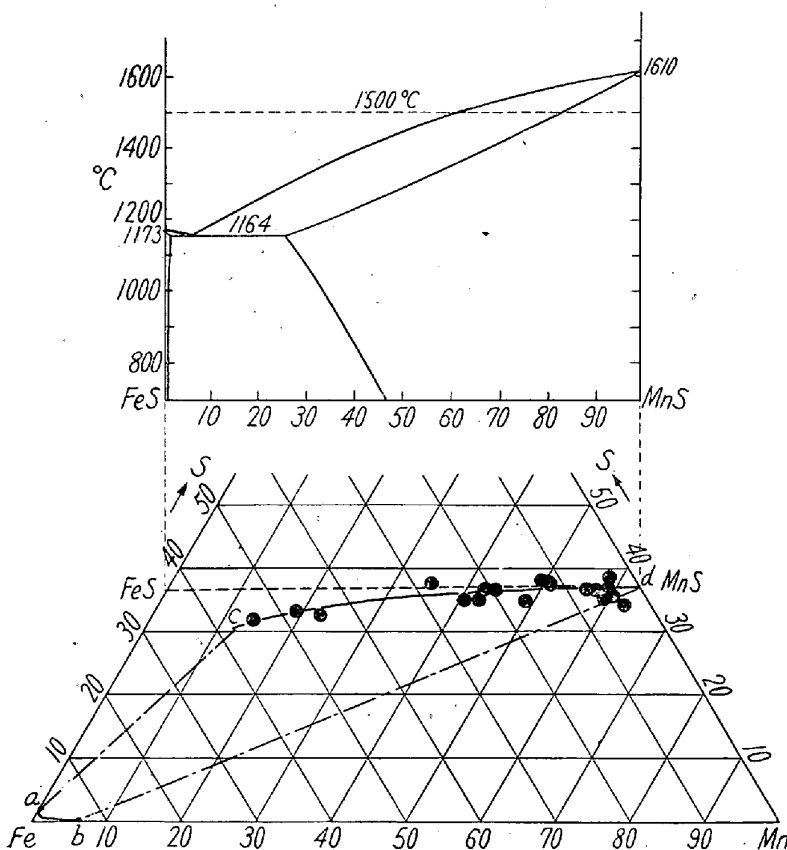


Fig. 4. Composition of desulphurization product on the Fe-S-Mn diagram referring to the FeS-MnS diagram (Z. Shibata)

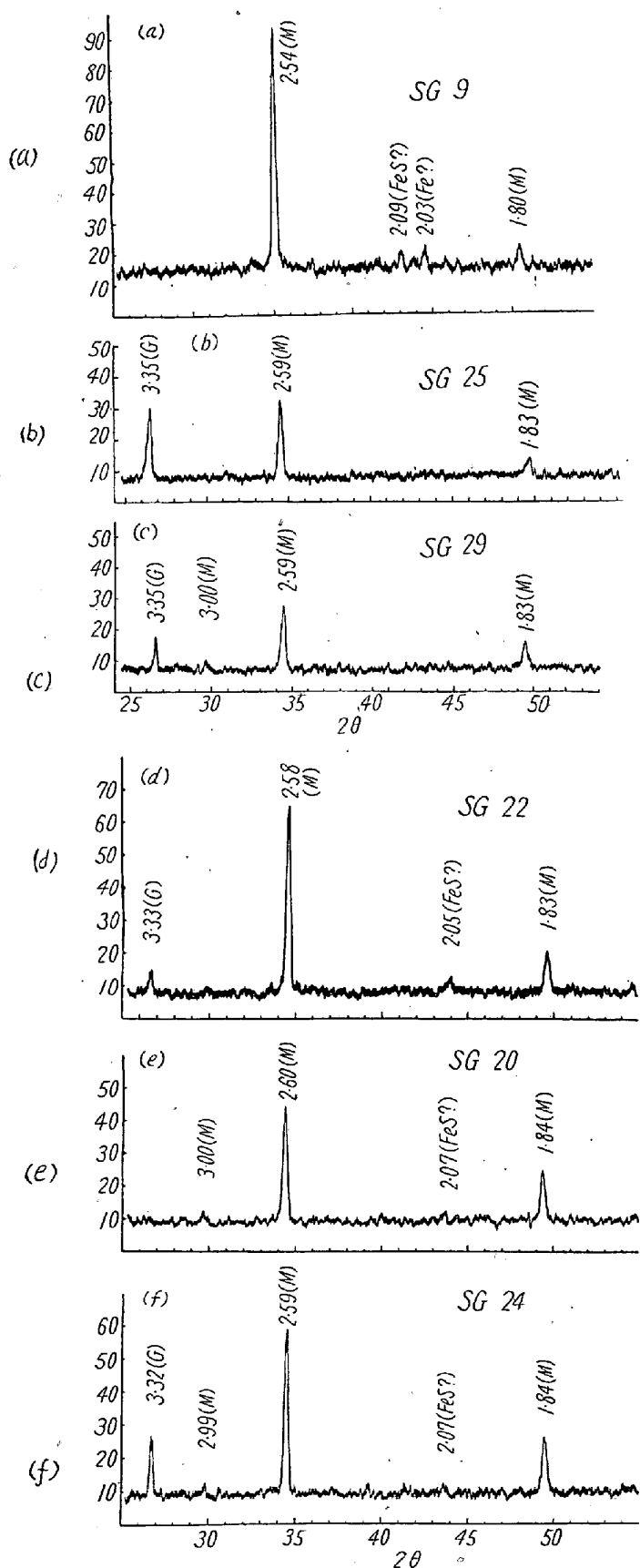


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of slags.  
(M.....MnS, G.....Graphite)

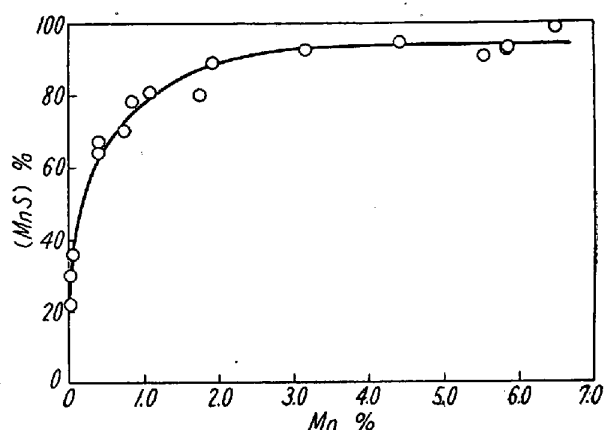


Fig. 6. MnS % in desulphurization product related to Mn % in metal.

から、1500°C における既報のデータから、本実験範囲で  $K=0.428$  となる。この値を基準にとり、 $\text{Mn}\%$  の低い範囲の Mn-S 平衡を求めよう。そこで Fig. 6 から熔鉄の  $\text{Mn}\%$  に応じて  $N_{\text{MnS}}$  をとり、 $f_s$  は既知の値を、 $f_{\text{Mn}}$  は変らないとして  $K'=[\text{Mn}\%][\text{S}\%]$  を計算し、実測値を比較すると Table 2 のごとくなる。Fig. 7 は  $\text{Mn}$  3% 以下の範囲における  $\log K'$  と  $\text{Mn}\%$  との関係を示したもので、○印は既報の測定値<sup>1)</sup>を、⊙印は本実験における測定値を示す。これらはいずれも曲線Ⅰで表わされ、明らかに  $K'=\text{const}$  とはならず、 $\text{Mn}$  1% 以下で急激に低下する。Table 2 の計算値  $\log K'(\text{calc})$  からは、曲線Ⅱが得られるが、 $\text{Mn}\%$  の低いところでは  $\text{S}\%$  もかなり高くなり、したがって  $f_{\text{Mn}}^{(\text{S})}$  を無視できなくなる。 $f_{\text{Mn}}^{(\text{S})}$  についてはまだ測定値がないので、既知の  $f_s^{(\text{Mn})}$  の値\*から Wagner による相互作用係数間の関係式<sup>2)</sup>

$$e_i^{(j)} = \frac{M_i}{M_j} e_j^{(i)}$$

但し  $e_i^{(j)}$ ,  $e_j^{(i)}$  はそれぞれ  $i$ ,  $j$  成分に対する  $j$ ,  $i$  の相互作用係数、 $M_i$ ,  $M_j$  はそれぞれ  $i$ ,  $j$  成分の原子量を利用して求めると

$$\log f_{\text{Mn}}^{(\text{S})} = -0.045[\text{S}\%]$$

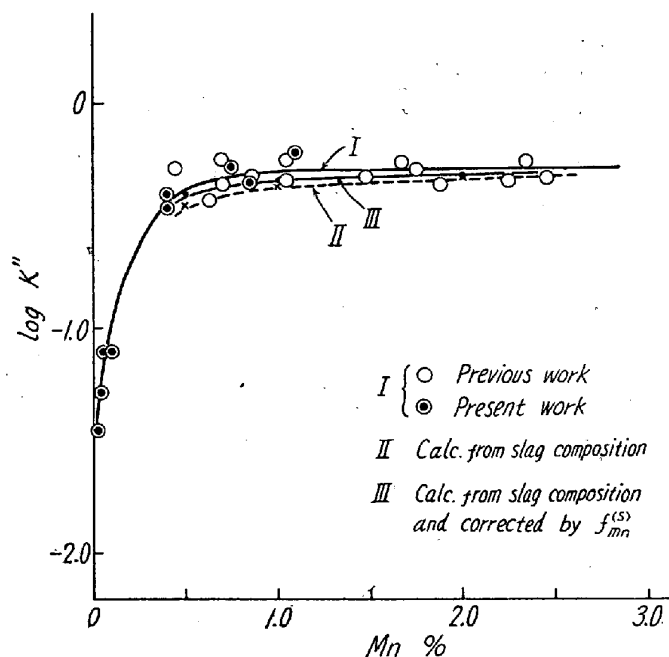
が得られる。この値を Table 2 の第 8 行に示す。しかしてこの値を入れて  $\log K'(\text{calc})$  を補正すると同じく第 9 行のごとくなり Fig. 7 の曲線Ⅲが得られ、かなりよく実験値と一致する、

\* 例えば相互作用母係数で表わすと

$$e_s^{(\text{Mn})} = -5.77$$

Table 2. Comparison of the apparent equilibrium constant  $K''$  calculated by the slag composition with those observed at 1500°C.

Mn%	$f_s$	$N_{MnS}$	$K''_{(obs)}$	$\log K''_{(obs)}$	$K''_{(calc)}$	$\log K''_{(calc)}$	$\log f_{Mn}^S$	$\log K''_{(calc),corr.}$
2.0	4.5	0.90	0.50	-0.30	0.468	-0.330	-0.010	-0.320
1.0	4.5	0.80	0.48	-0.31	0.413	-0.375	-0.023	-0.352
0.5	4.4	0.67	0.43	-0.38	0.354	-0.450	-0.045	-0.405

Fig. 7. Relation between  $\log K''$  and Mn % in C-saturated iron melts at 1500°C.

すなわち、かような Mn% の低いところでは、熔鉄と平衡するスラグの MnS の活量の変化を考慮してはじめて、Mn-S 間の平衡関係を説明することができることが明らかとなった。

## VI. 結 言

C飽和熔鉄における Mn による脱硫生成物の組成を明らかにし、Mn-S 平衡との関係につき考察を加えた。本実験目的のために、同一温度で Fe-C-Mn 溶液と熔融 FeS を混合するような装置を考察し、熔鉄相とスラグ相を平衡せしめかなり満足できる結果を得た。

(1) スラグとして得られる脱硫生成物の主成分は Mn, Fe, S で平衡する熔鉄の Mn 濃度が高くなるにつれ、スラグ中の Mn も増大し、熔鉄の Mn3%以上

でほぼ一定となる。

(2) スラグの X線廻折曲線から脱硫生成物の主体は MnS と見做すことができ、Mn が低くなるにつれ、これに FeS が溶解していくものと考えられる。熔鉄中の Mn がきわめて低いときでも、スラグはやはり MnS を母体としたものである。

(3) スラグ中の Mn はすべて S と結合していると考えて、分析値から MnS% を求め、熔鉄の Mn 濃度との関係の求めると、Mn 3% 以上で MnS 94% となり一定値を示すが、それ以下ではかなり急に低下する。

(4) スラグを一応 FeS-MnS 系状態図を参照して MnS 側では  $a_{MnS} = N_{MnS}$  と見做せば、MnS% を  $N_{MnS}$  に換算して平衡恒数  $K = a_{MnS} / a_S \cdot a_{Mn}$  の値は 1500°C において 0.428 となる。この値を基準にして低 Mn 側の Mn-S 平衡に対する見掛けの平衡恒数  $K'' = [Mn\%][S\%]$  を求め、実測値とよく一致することを認めた。(昭和33年7月寄稿)

## 文 献

- 1) 佐野・井上: 鉄と鋼, **43** (1957) 517 & 623
- 2) H. Wentrup: Arch. Eisenhüttenwes. **9** (1936) 535
- 3) W. Oelsen: Stahl u. Eisen **58** (1938) 1212
- 4) O. Meyer, F. Schulte: Arch. Eisenhüttenwes. **8** (1934) 187
- 5) 平野・黒部: 分析化学 **4** (1955) 552
- 6) 柴田: 金属の研究 **3** (1926) 403
- 7) J. Chipman: J. Iron and Steel Inst, **180** (1955) 97
- 8) C. Wagner: *Thermodynamics of alloys* (1952) Chap. II 31~53