

δ -鉄の硫黄溶解度に及ぼす第三元素の影響*

70603

西川 潔**・伊藤公允***・佐野幸吉****

The Effect of the Alloying Elements on the Solubility of Sulphur in δ -iron

Kiyoshi NISHIKAWA, Koin ITO, and Kokichi SANO

Synopsis:

An investigation was carried out to know the effect of alloying elements on the solubility of sulphur and to determine the interaction coefficients of sulphur in δ -iron. The solubility of sulphur was determined by using the solid-liquid equilibrium technique presented in the previous work.

The crucible assembly was lowered very slowly in purified argon gas in Tamman furnace, so that equilibrium between solid and liquid iron was attained.

The relation between the partition ratio of sulphur in Fe-S system (L_s') and in Fe-S-X system (L_s) is

$$\log L_s = \log L_s' + \log (f_S^{(X)}/f_S^{(X)})$$

where $f_S^{(X)}$ and $f_S^{(X)}$ are the interaction coefficients in solid and liquid iron respectively. By using the relation, the interaction coefficients of various elements in solid iron obtained are as follows:

$\log f_S^{(Mn)} = -0.58$ [% Mn]	< 0.15% Mn
$\log f_S^{(Si)} = -0.286$ [% Si]	< 0.4 % Si
$\log f_S^{(O)} = -37.4$ [% O]	< 0.007% O
$\log f_S^{(C)} = 7.29$ [% C]	< 0.03% C

(Received Feb. 26, 1970)

1. 緒 言

鋼中に存在する非金属介在物は、製品に至るまでの種々の熱処理過程により、その組成および形態を変化することが知られている¹⁾。その組成および形態の変化を定量的に知るためには、鋼中に存在する諸元素間の固体鉄中における相互作用が重要であるが、著者は前報²⁾において固-液の酸素平衡分配比に及ぼす第三元素の影響から、固体鉄中の酸素に対する第三元素の相互作用係数を決定した。

酸化物系介在物と並んで硫化物系介在物は、鋼中に存在する代表的な介在物であり、硫化物は赤熱脆性などの原因となることは、よく知られているが、それは熱処理過程あるいは熱間加工時に現われるものである。実際には、ある合金元素たとえばマンガンによつて赤熱脆性あるいは熱間加工時に現われる同様の現象を避けうることが知られている。また過熱 (over heating) も析出する硫化物の形態と密接な関係のあることが知られている。これらの現象を明らかにするために、高温固体鉄中の硫黄に及ぼす第三元素の影響を知ることは重要であると思われる。TURKDOGAN³⁾らは、 H_2S-H_2 ガスと γ -鉄との固-気直接平衡により、 γ -鉄中の硫黄溶解度とそれに及ぼ

すマンガンの影響を述べている。また MAGER⁴⁾や FIEDLER⁵⁾らは、同じように H_2S-H_2 ガスと固体鉄との平衡を、また、マンガンと並んで安定な硫化物を作るチタンを含ませた合金については、SWISHER⁶⁾らがやはり固体鉄と H_2S-H_2 ガスの平衡を行なっている。しかしながら、このような固相、気相の直接平衡の実験においては、

- (1) 後にのべるように、鋼中に存在する不純物としての酸素が非常に大きな影響を与えること、
 - (2) H_2S-H_2 ガスの雰囲気調整がむずかしいこと、
 - (3) 平衡到達時間が長いこと、
- などの問題点がある。とくに(1)については、最も注意を払う必要があると思われる。

前報²⁾でも示したように、本実験においては、固相と液相の平衡を行ない、固-液平衡分配比に及ぼす第三元素の影響から固体鉄 (δ 鉄) 中における硫黄溶解度に及ぼす第三元素の影響を調べた。試料中に存在する不純物と

* 昭和44年10月本会講演大会にて発表
昭和45年2月26日受付

** 新日本製鉄(株)広畑製鉄所

*** 名古屋大学工学部 工博

**** 名古屋大学工学部 理博

しての酸素を極力さけるため、固相をきわめて遅い凝固速度によつて生ぜしめることにより、その中に存在する不純物元素を溶質の排出作用により除去した。たとえば Fe-Mn-S 合金の場合、固相中に存在する酸素量は、0.0005% 以下であり、酸素の硫黄に及ぼす作用は無視しうるものであると考えられる。

前報²⁾において、固相-液相の平衡条件が満足される時、固相の化学ポテンシャルと液相の化学ポテンシャルが等しいことから、次のような関係のあることを見いだした。

$$\log L_s = \log L'_s + \log (f^{(X)} / f_s^{(X)}) \dots\dots\dots (1)$$

ここで L_s は第三元素 X の存在するときの硫黄の固-液平衡分配比 (C_s/C_l 、ただし C_s = 固相中の硫黄濃度、 C_l = 液相中の硫黄濃度) で、 L'_s は Fe-S 二元系における硫黄の固液平衡分配比である。また $f^{(X)}$ 、 $f_s^{(X)}$ はそれぞれ液相中、固相中、における相互作用係数である。 L_s 、 L'_s を実験的に定めれば、 $f_s^{(X)}$ を求めることができる。

2. 実 験

2.1 装置

実験装置は、前報²⁾と同様であり、真空式タンマン炉を用いている。

2.2 方法

ルツボは、26φ×22φ×90 の平底半溶融アルミナルツボを用いた。ルツボ中に脱酸鉄約 120~130 g と、所定の硫黄濃度となるように、硫化鉄少量と、所定の合金元素を入れ、炉内の均熱部分にセットする。炉内の空気を真空ポンプにより排気した後、アルゴンガスで炉内を置換して、実験期間中一定量のアルゴンガスを流す。試料が溶解した後、1700°C で約 40 min そのまま放置して、溶鉄濃度を均一にする。その後適当な温度 (1540°C 付近) にまでおろし、ルツボを 10 mm 下降して、熱電対の保護管でバーテストおよび温度測定を行ない、ルツボの下部に固相の生じていることを確かめる。その後しばらく放置し固相を安定させる。固相面より 3 mm 上のところに熱電対をセットし、温度調整装置につなぎ、温度調整装置をそのときの温度に合わせ始動させる。温度調整装置が作動し始めた後、1hr 以上放置し、固相を完全に安定させる。そのときを実験開始時とし、内径 3 mmφ の石英管で溶鉄を吸い上げ実験開始時液相試料とする。次にルツボを後に定める条件に従つて一定の距離だけ下げ所定の時間放置する。放置した後、バーテストにより固相面の高さが変わっていないことを確認する。その後さらにこの操作をくりかえし、生じた固相部が分析可能となる量 6 mm の厚さになるまで、固-液平衡を保持す

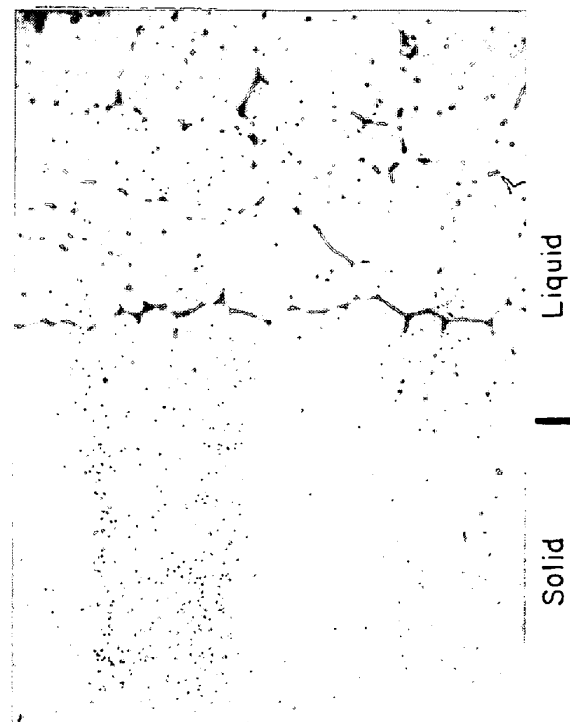


Photo. 1. Microphotograph of the liquid-solid interface.

る。最後にバーテストを行ない、固相の位置を確認した後、3 mmφ の石英管でサンプリングして、実験終了時液相の試料とする。この際液相中において、試料採取位置により液相硫黄濃度が相違していかどうか問題であるが、草野³⁾らが酸素について、試料採取位置を種々変えて行なつた結果によると、液相のどの部分においても、酸素濃度は、ほぼ均一であつて分析誤差内で一致している。したがつて硫黄についても固相面近くの液相の試料採取位置が少し異なつても、液相の硫黄濃度は、ほとんど変化せず液相採取試料は、固-液平衡界面における液相濃度を表わすと考えることができる。サンプリングした後、ただちにルツボを温度の低い炉内の下部に下げて電源を切つて炉中急冷する。

試料を縦方向に切断すると、固-液界面は、肉眼でも確認することができる。その界面の拡大図が Photo. 1 である。Photo. 1 に示されるように、固相中には、ほとんど硫化は見られず、液相中に存在する硫化物は凝固時に生成したものと思われる。生じている固相部 (6 mm) から硫黄分析、添加元素分析に必要な量を切り出し、固相部試料とした。

用いた脱酸鉄と添加元素およびその組成は次のごとくである。

(1) 脱酸鉄——電解鉄 (Fe>99.95%, C<0.005%, Mn<0.006%, Si<0.005%, S<0.005%, P<0.003%, Cu<0.004%) をマグネシアルツボ中で、高周波炉を用

いて Ar-H₂(1:1)で 2hr 脱酸したもの(酸素<0.002%)

(2) 硫化鉄 (FeS)——市販電解鉄粉と硫黄粉末をよくかきまぜて、800°C, 純水素の雰囲気中で約 1 hr 加熱したもの。

(3) 電解マンガン——99.9% 以上

(4) 酸化鉄——99% 以上

(5) 金属シリコン——99.9% 以上

(6) 黒鉛

分析方法は次のごとくである。

(1) 硫黄——燃焼容量法 (JIS, G, 1215)

(1)-1 加熱装置として高周波誘導加熱装置を用いた。

(1)-2 酸素流速については、毎分 1500 ml が最も発生率が高まったのでこの流速で行なった。

(1)-3 加熱時間は 8 min で、高周波スイッチを切つて後、4 min 分後吸収ビンを取りはずし、NaOH 標準溶液で滴定した。

(1)-4 N/100 NaOH の標準溶液の力価は、理論力価を使用せず、重量法によつて定量された標準鋼(固相試料は 0.034% のもの、液相試料は 0.421% のもの)を用いて定めた。その場合 0.034% の標準鋼によりもとめた力価は、0.421% の標準鋼によりもとめた力価とほとんど一致するが、わずかながら大きく出た。

(2) マンガン——吸光光度法 (JIS, G, 1213)

(3) 酸素——真空溶融法

ただし、硫黄を多く含む試料を分析するときは、誤差が大きくなるので、破黄を 0.05% 以下にして分析を行なった。

(4) シリコン——モリブデン青法

(4) 炭素——電量滴定法

3. 実験結果

3.1 Fe-S 系の固-液平衡について

固-液平衡凝固を得るために、いかなる凝固速度(ルツボ下降速度)で行なえばよいかを見るために、ルツボを一定距離(2 mm)下降して後の時間と硫黄の固-液分配比 ($L_s = C_s/C_l$) との関係を調べたものが、Fig. 1 である。横軸は厳密には凝固速度ではないが、2 mm の厚さを x 時間の間隔を置いて凝固させていく場合の (2 mm/ x 時間) をとつて示してある。この図からわかるように、2 mm の下降距離で 2 hr 放置すれば、ほぼ平衡凝固することがわかる。

Fig. 1 に示した値を、Fe-S 二元系状態図に表わしたものが Fig. 2 である。Fig. 2 において、実線で示したものが実験点を結んだもので、純鉄の融点は、草野らによつて求められた 1538°C を採用している。Fe-S 系

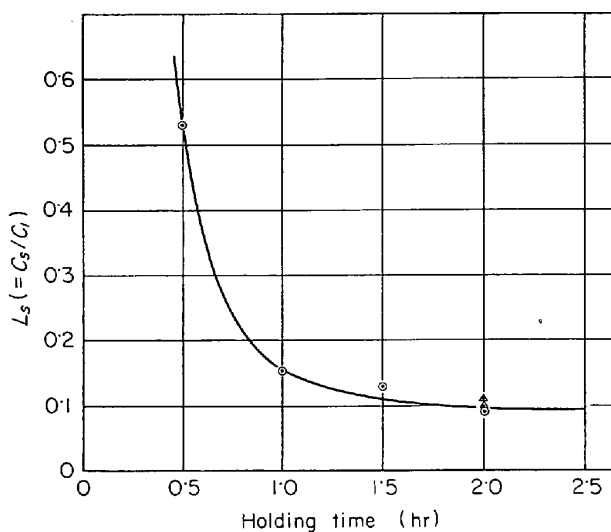


Fig. 1. The relation between holding time and partition ratio.

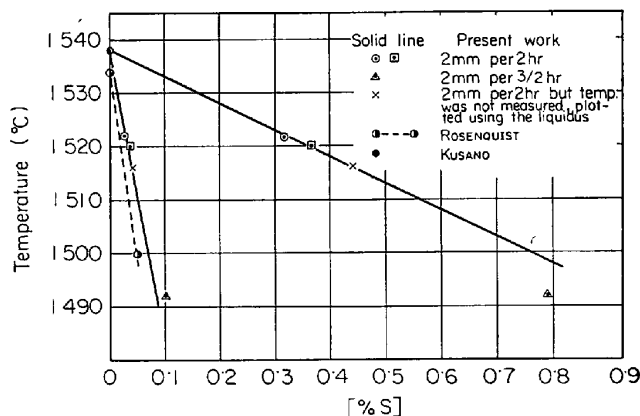


Fig. 2. The diagram of Fe-S system.

状態図の固相線として信頼しうる ROSENQUIST⁵⁾ の値も同時に示してある。この図からも、平衡状態図で現わされる固相濃度が本実験において得られていることがわかる。温度測定は固相面から 2 mm ずつ熱電対を移動して、液相中の温度分布を測定した。その結果の代表例を Fig. 3 に示す。この図からわかるように、固相面から温度はほとんど直線的に上昇するが、10 mm 程度離れたところで、ほぼ一定値に近づく傾向が見られる。したがって固相面にこの直線を外挿して、その外挿値(黒丸)を固-液平衡温度とした。Fig. 2 の液相線、固相線の直線性から、固-液平衡分配比 (L_s) は、硫黄濃度によらないと近似でき、したがって温度に依存しないと仮定できる。

3.2 硫黄の固-液平衡分配比に及ぼす第三元素の影響について

3.2.1 Fe-S-Mn 系について

マンガンは、その安定な硫化物を作る性質を利用し

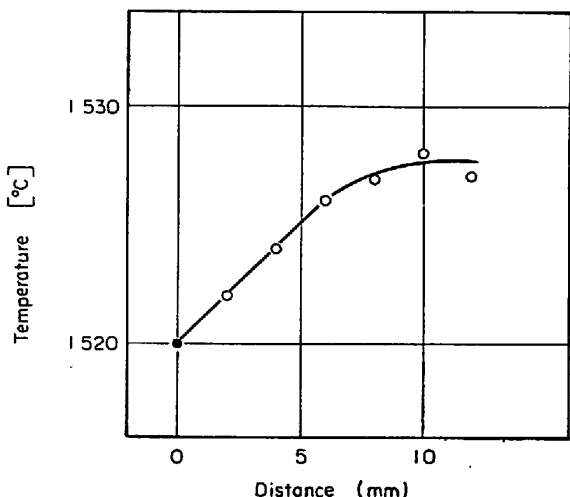


Fig. 3. The temperature difference in liquid iron; solid circle indicates the extrapolated value.

て、硫黄の悪影響を除く元素として重要なものである。実際の鋼中には、ほとんどの場合マンガンは0.3%以上含まれており、平衡論的には、鋼中に存在する硫化物はほとんどマンガン硫化物であると考えられるが、実際の鋼塊中には、複雑な凝固条件から存在する硫化物は、低融点の FeS あるいは Mn-Fe-S 固溶体も含まれている。これらの硫化物が均熱中に安定なマンガン硫化物へと組成を変えてゆくときに、固体地中にある硫黄の活量は、そのとき形成される硫化物の組成に影響を与える。液相中 (1600°C) においては、マンガンは硫黄に負の相互作用助係数をもつが ($e_s^{Mn} = -2.5 \times 10^{-2}$) その値は小さいものである。

硫黄の固-液分配比 (L_s) に及ぼすマンガン濃度の影響をみたものが、Fig. 4である。この図より示されるようにマンガンの濃度が増すにつれて、 L_s は増加する傾向が見られる。しかしマンガンの濃度が0.2%を過ぎると、ほぼ一定値となつた。

0.1% 以下の低濃度領域を、ほぼ直線とみなすと、

$$\log L_s = 0.56 [\% \text{ Mn}] - 1.042 \dots\dots\dots (2)$$

で表わされる。(Fig. 5)

(1), (2)式を用いて、 $\log f_s^{(x)}$ を求めると、

$$\log f_s^{(x)} = -0.58 [\% \text{ Mn}] < 0.15\% \text{ Mn} \dots\dots\dots (3)$$

となり、それを図示したものが Fig. 6 である。ただし (3)式を計算するとき用いた $f_s^{(x)}$ は、固-液平衡温度における値を使うべきであるが、実験データがないので、1600°C における値⁹⁾を用いている。Fig. 6 には比較のため、液相中における相互作用係数も同時に示してある。

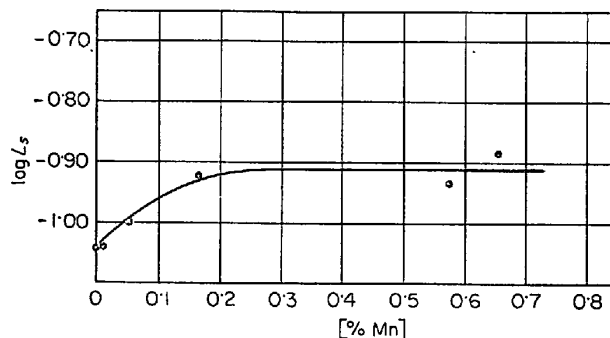


Fig. 4. The effect of concentration of manganese in solid phase on the partition ratio of sulfur.

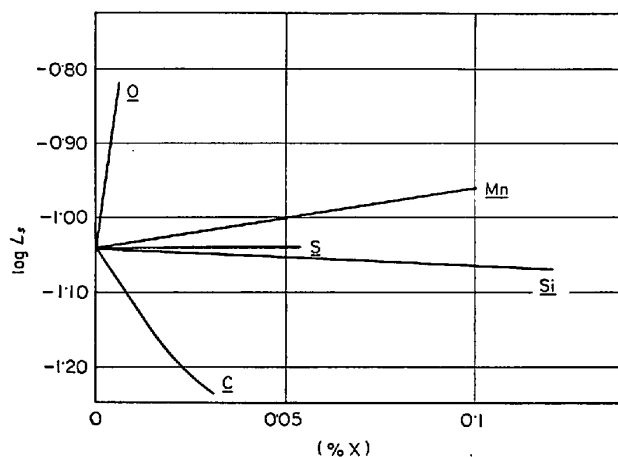


Fig. 5. The effect of the low concentration of alloying elements in solid on the partition ratio of sulfur.

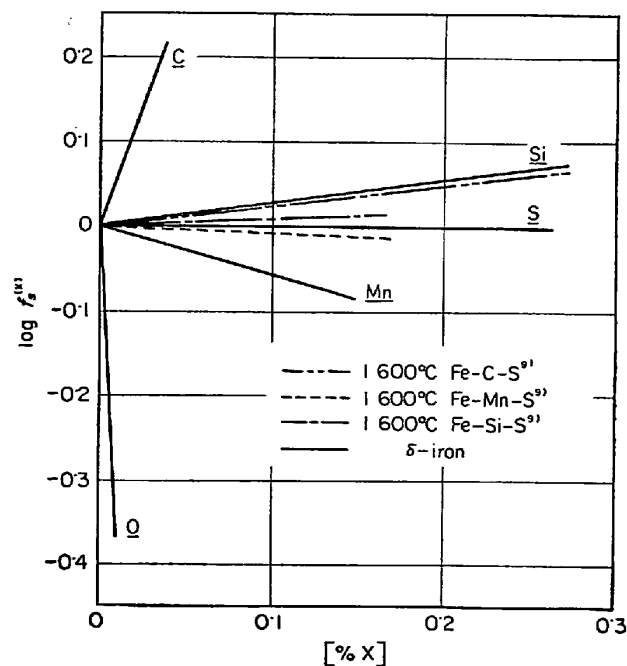


Fig. 6. The effect of the alloying elements on the interaction coefficients in δ -iron.

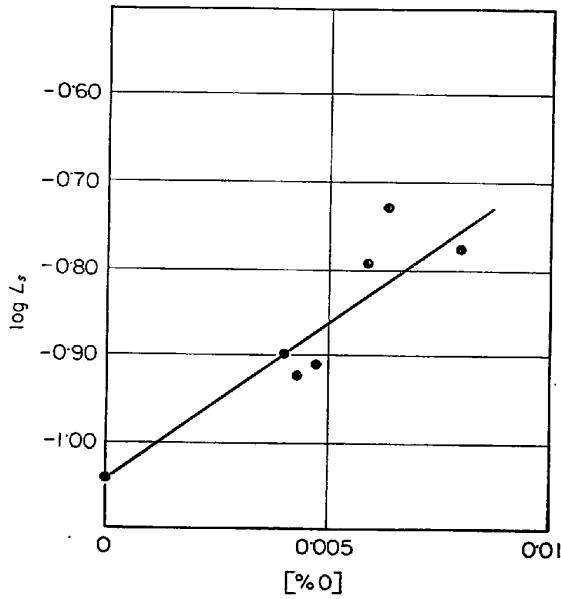


Fig. 7. The effect of concentration of oxygen in solid phase on the partition ratio of sulfur.

3.2.2 Fe-S-O 系について

鋼中に存在する酸素は、硫化物の形態に影響を与えることが知られている¹⁰⁾。DAHLE¹¹⁾らによると、酸素濃度が 0.02% 以上では I 型、0.010% 以下では II 型が生ずるといわれている。

液相中における酸素の硫黄活量に及ぼす影響は、

$$e_s^{O'} = -0.18 \quad (1600^\circ\text{C})$$

と表わされている。このように酸素は、他の元素に比して硫黄にはかなり大きな相互作用を持つことが知られ、すなわち、酸素が硫黄の活量を大きく下げ、それにより析出する硫化物の形態に大きな影響を与えるものと思われる。しかし硫化物の形態および組成は、凝固条件によっても異なることが知られている¹²⁾。このことは、液相中におけると同様固体鉄中において、とくに液相共存のもとにおける固体鉄中の硫黄に及ぼす相互作用が重要となってくる。硫黄の固-液分配比に及ぼす固体鉄中の酸素濃度の影響を、Fig. 7 に示す。硫黄を含む試料であるため酸素濃度の値がかなりばらついているが、微量の酸素により、硫黄の固-液分配比が大きく変わる傾向を知ることができる。この図より

$$\log L_s = 36.4 [\%O] - 1.042 \quad \dots\dots\dots (4)$$

なる関係が得られる。(Fig. 5)

(4)式と(1)式を用いて、 $\log f_s^{(X)}$ を計算するわけであるが、酸素のように固-液分配比の 1 よりかなり小さいものを、第三元素として選ぶ場合は、次のような補正が必要である。

$$\log L_s = \log L'_s + \log (f_s^{(X)}/f_s^{(X)}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

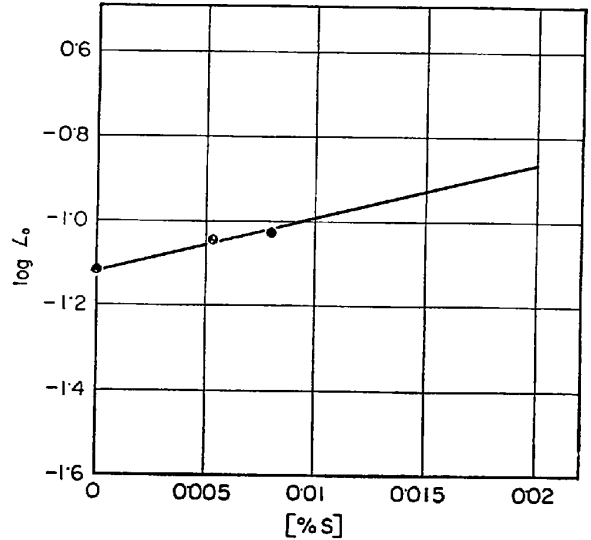


Fig. 8. The effect of the concentration of sulfur in solid phase on the partition ratio of oxygen.

$$\log f_l^{(X)} = A [\%X]_{\text{in liquid}}$$

$$\log f_s^{(X)} = B [\%X]_{\text{in solid}}$$

とすると、

$$\log f_l^{(X)} = A [\%X]_{\text{in solid}}/L_x$$

ただし

$$L_x = [\%X]_{\text{in solid}}/[\%X]_{\text{in liquid}}$$

したがって

$$\log L_s = \log L'_s + A \cdot [\%X]_{\text{in solid}}/L_x - B[\%X]_{\text{in solid}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

固相硫黄濃度 0.02% 付近(硫黄の固-液分配比を求めるとき、固相濃度を 0.02% になるように試料調整しているため)における L_x は Fig. 8 より $L_x = 0.14$ である。既存のデータ¹³⁾より A を求めれば、(5)式を用いて係数 B を定めることができる。

$$\log f_s^{(O)} = B [\%O] = -37.4 [\%O] \quad < 0.007\%O \dots (6)$$

これを図示したものが Fig. 6 である。

3.2.3 Fe-S-Si 系について

シリコンは溶鉄中において、硫黄の活量を上げる働きをする。

$$e_s^{Si} = 6.6 \times 10^{-2} \quad (1600^\circ\text{C})$$

したがって、前述のマンガン、酸素とは違った傾向を示すと予想される。シリコンは、また DAHLE¹⁴⁾らにより示されたように、アルミニウムなどと同様、III型の硫化物の生成を促す元素であり、直接的、間接的にも硫化物の形態と密接な関係があり、固体鉄中におけるシリコン

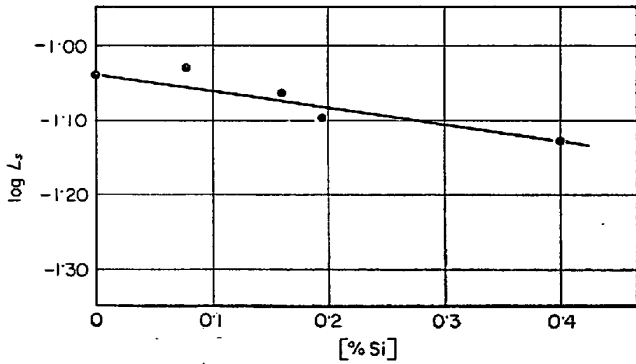


Fig. 9. The effect of the concentration of silicon in solid phase on the partition ratio of sulfur.

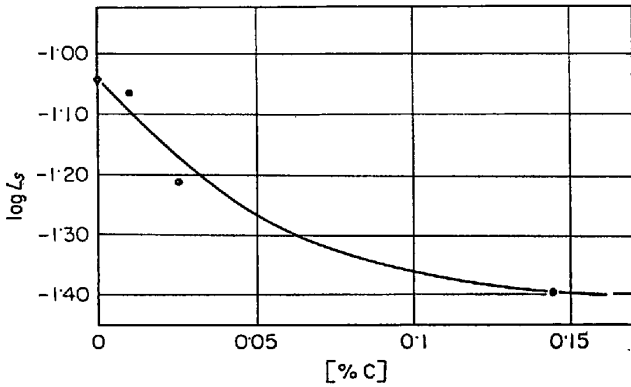


Fig. 10. The effect of the concentration of carbon in solid phase on the partition ratio of sulfur.

の硫黄活量に及ぼす影響は重要である。

log L_s とシリコン濃度との関係を Fig. 9 に示す。この図より明らかなように、シリコンは固-液平衡分配比を下げる働きがある。

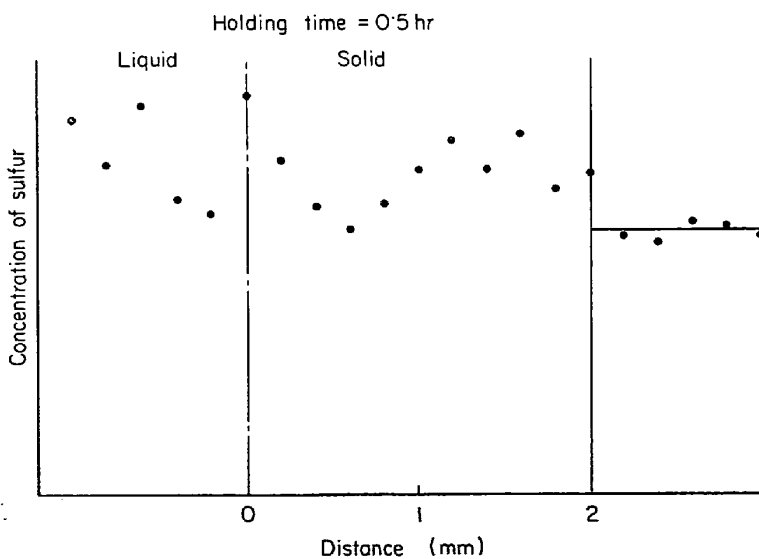


Fig. 12. Distribution of sulfur in the vicinity of interface.

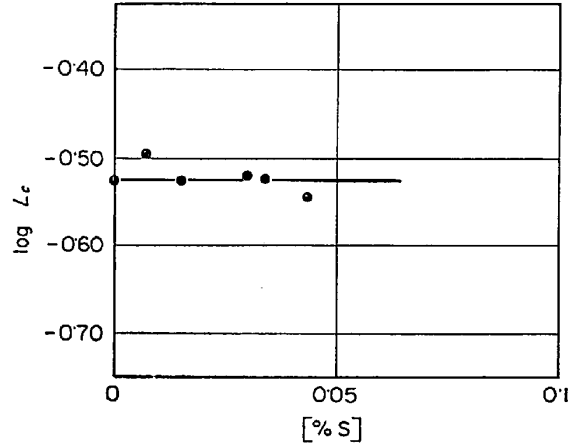


Fig. 11. The effect of the concentration of sulfur in solid phase on the partition ratio of carbon.

$$\log L_s = -0.22[\% \text{ Si}] - 1.042 \dots (7) \text{ (Fig. 5)}$$

(1), (7)式より log f^(S) を求めると

$$\log f_s^{(S)} = 0.286 [\% \text{ Si}] < 0.4\% \text{ Si} \dots (8)$$

となる。(Fig. 6)

3.2.4 Fe-S-C 系について

カーボンはシリコンと同様、溶鉄中において、硫黄の活量を上げる働きをし、その作用はシリコンより大である。

$$e_s^{(C)} = 0.24 \quad (1600^\circ\text{C})$$

溶鉄中においてこのように大きな相互作用助係数を持つカーボンは、実際操業においても銑鉄の脱硫能の向上に関係している。

log L_s に及ぼすカーボン濃度の影響を Fig. 10 に示す。この図より

$$\log L_s = -6.46 [\% \text{ C}] - 1.042 \dots (8)$$

が得られる。(Fig. 5)

これよりカーボンは、シリコンと同様、固-液平衡分配比を下げる働きがあり、シリコンよりも強い作用のあることが知れる。

(1), (8)式とカーボンの固-液分配比 (L_C=0.029... Fig. 11) を用いて、log f^(C) を計算すると、

$$\log f_s^{(C)} = 7.29 [\% \text{ C}] < 0.03\% \text{ C} \dots (9)$$

となる。(Fig. 6)

4. 考 察

4.1 硫黄の平衡凝固について

Fig. 1 に示されるように、2 mm/2hr の下降速度でルツボを下降すれば、ほぼ硫黄を含む溶鉄は平衡凝固することがわかる。この平

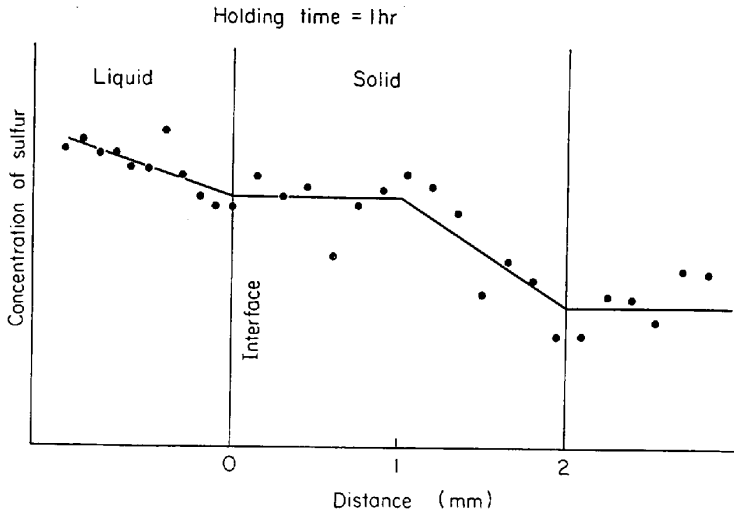


Fig. 13. Distribution of sulfur in the vicinity of interface.

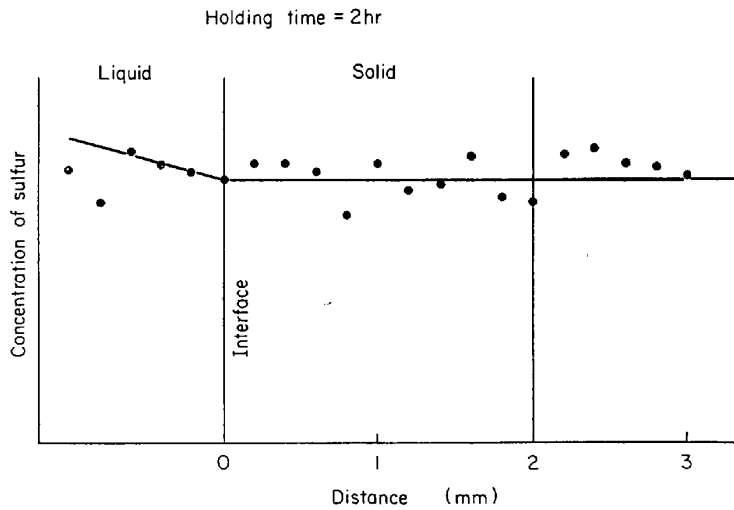


Fig. 14. Distribution of sulfur in the vicinity of interface.

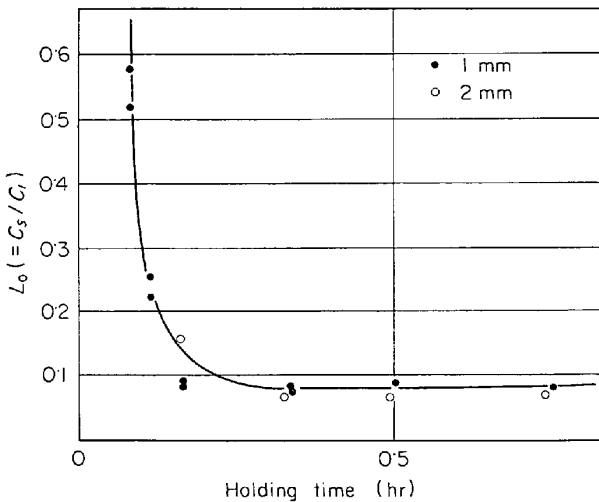


Fig. 15. The effect of the holding time on the partition ratio of oxygen.⁷⁾

平衡凝固の模様を考察するために、次のような観察を試みた。固-液を安定させ十分な時間放置した後、ルツボを 2 mm 下降して、30 min, 1 hr, 2 hr 放置した場合の界面付近の溶質濃度の分布を、X線マイクロアナライザーによるスポット分析により調べてみた。その結果がそれぞれ Fig. 12, Fig. 13, Fig. 14 である。30 min 放置の場合 (Fig. 12) は、固-液界面が顕微鏡的にもはつきりせず、X線マイクロアナライザーにより濃度分布も傾向が表われていない。この場合 X線マイクロアナライザーにより測られた濃度は、地鉄の部分であつて、液相側で凝固時に生成した硫化物は定量されておらず、液相中の全硫黄濃度を表わすものではない。1 hr 放置した場合は、固-液界面が肉眼的にも、顕微鏡的にも、はつきり観察され、X線マイクロアナライザーによる濃度分布の測定によつてもよくわかる。2 mm 下降した部分が濃度勾配をもち、2 mm 凝固中に溶質が徐々に排出されて、もともと十分な時間安定させられていた固相の濃度に近づく傾向がわかる。さらに 2 hr 放置した場合には、2 mm 下降した部分の濃度勾配が消え、もともとあつた固相の濃度とほぼ同じ濃度になつている。本実験においては、この状態を、平衡凝固状態と観察していることがわかる。草野らが酸素の固-液分配比に及ぼす下降速度の影響をみたもの (Fig. 15) と、本実験と比較すると、酸素の場合は、2 mm で 20 min 放置すれば、固-液平衡が

得られている。このように硫黄と酸素により、平衡凝固を得るための放置時間が非常に違う原因は、まだ不明であるが次のことが考えられる。

(1) 2 mm 下降後、パーテストにより約 10 min ~ 20 min 程度で固相の生ずることが確認できるが、その固相に過飽和に固溶した溶質が、放置時間中に排出してゆくとすれば、固相中の溶質の拡散が問題となる。しかし固相中の硫黄酸素の拡散係数はいずれも 10^{-10} 程度でさほど差があるとは考えられない。

(2) 固相が生ずるときは、いわゆる状態図の固相線に相應する固相を生じ、凝固のとき排出される溶質が、“buildup”を生じ、溶質の濃度勾配を持つ拡散層を形成する。溶質がその拡散層を通過して液相側に移動するとき、硫黄と酸素とで差が生じてくる。つまり溶鉄中の硫黄と酸素の拡散速度の差あるいは、硫黄を含む溶鉄と酸

素を含む溶鉄との間の粘性の相違などからくる拡散層の厚さの違いなども考えられる。

(3) 硫黄の場合と酸素の場合と溶質の排出プロセスが異なる。たとえば硫黄は固相中にとられやすくその排出が(1)のような過程で行なわれ固相中での移動が律速となり、酸素は凝固の際に固相からの排出が容易で、溶質の移動律速は、液相中の拡散層の移動にあると考えることもできる。

(4) 硫黄の場合は、硫化物が粒界に析出しやすい性質などからおして、酸素よりも、結晶粒界に溶質が集まりやすく、したがって固相面が進行してゆくときに、結晶粒界に集まった硫黄は、液相側に抜けにくく、そのため固相中に硫黄がとられやすくなる。

しかし以上のこと以外に原因も考えられ、考察すべき問題である。

4.2 Fe-X-S 系について

Fig. 4 に示されるように、マンガンが0.2%付近までは、 L_s は急激に上昇するがそれを過ぎると、ほぼ一定値となりマンガン濃度の上昇に伴う分配比の増加は見られない。

マンガンを含む場合の硫黄の固-液平衡分配比 L_s は、マンガンを含むことによる液相と固相の硫黄溶解度の減少の比を表わしている。すなわち分配比が増加するということは、液相硫黄溶解度の減少が、固相のそれよりも大きいことを意味する。したがってマンガンがある量以上含まれると、生ずる硫化物がマンガン硫化物の単一相となり、いいかえれば安定な硫化物が生ずることのため、それ以上のマンガン添加をしても液相中の硫黄溶解度はさほど下がらず、硫黄の固-液分配比に影響を与えないものと思われる。

TURKDOGAN³⁾ は、 γ -鉄中の硫黄溶解度と、それに及ぼすマンガンの影響を、固-気 (H_2S-H_2) 平衡により求めているが、その値は本実験で得られた値よりもかなり大きい。

$$\log f_s^{(Mn)} = -0.050[\% Mn] \quad (I \ 200^\circ C) \dots (9)$$

このように差異が生じた原因として、

(1) (1)式を求めるための種々の仮定により、本実験で得られた値の誤差

(2) 不純物としての酸素の影響——試料中に酸素が存在すると、硫黄溶解度を大きく下げて、それにより活量係数が大きくなってくる。

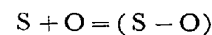
(3) H_2S-H_2 のガス雰囲気調整がむずかしいし平衡時におけるガス比の測定もむずかしい。

(4) 微量の硫黄分析の困難性などがある。

Fig. 6 に示されているように、酸素は固体鉄中の硫黄に大きな相互作用を持つ。

DAHLE らによつて述べられたように、酸素が0.02%以上であると酸化物を含む球状の硫化物が析出し (I型)、酸素が0.01%以下となると、粒界に脈状、鎖状に硫化物が析出 (II型) するといわれている。DAHLE¹¹⁾ らは、これを Fe-MnS-MnO 系状態図から説明し、I型においては、介在物が溶融鉄中において MnS-MnO 系の溶融状態であるため球状化していると説明し、またII型においては、溶融鉄中の硫黄の高い溶解度のため、凝固時に生成して粒界に存在すると説明している。しかし緒言でも述べたように、硫化物の形態は、溶融状態、凝固時のみによつて決まるのではなく、凝固後高温に保持されているときも固体鉄中において安定な硫化物の形態をとるよう変化してゆく。

一般に酸素は、いわゆる質量作用の法則による硫黄溶解度の減少と、硫黄と酸素の相互作用係数 $f_s^{(O)}$ による硫黄溶解度の増加の相反する2つの作用がある。今固体鉄中において、硫黄と酸素との相互作用を考える上で、下記のような反応式を考える。



高温固体鉄中で硫黄と酸素の反応により生ずるものが、いかなる形のものであるかは不明であるので、ここでは仮にまだ化合物に至らない中間段階の (S-O) なるものを考えて、それを生成物とした。

$$\begin{aligned} \log K &= \log a_s \cdot a_0 \\ &= e_s^{(S)}[\% S] + e_s^{(O)}[\% O] \log [\% S] \\ &\quad + e_s^{(O)}[\% O] + e_s^{(S)}[\% S] + \log [\% O] \dots (11) \end{aligned}$$

両辺を [%O] で微分すると、

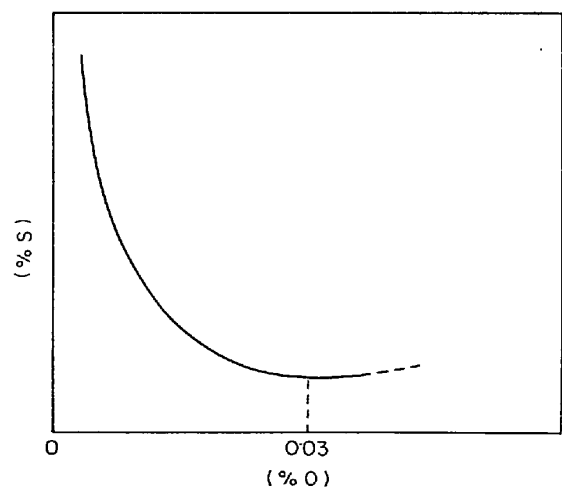


Fig. 16. The relation between sulphur and oxygen in δ -iron.

$$\frac{d \log K}{d [\%O]} = e_s^{(S)} \cdot \frac{d [\%S]}{d [\%S]} + e_s^{(O)} \cdot \frac{1}{[\%S]} \cdot \frac{d [\%S]}{d [\%O]} + e_s^{(O)} - e_s^{(S)} \cdot \frac{d [\%S]}{d [\%O]} + \frac{1}{[\%O]} = 0 \dots\dots\dots (12)$$

[%S] の最小値は $d[\%S]/d[\%O]=0$ のときであるから

$$e_s^{(O)} + e_s^{(O)} + 1/[\%O] = 0 \dots\dots\dots (13)$$

したがって、

$$[\%O] = -1/(e_s^{(O)} + e_s^{(O)}) \dots\dots\dots (14)$$

$$\approx 0.03$$

この [%S] と [%O] との関係を図式的に描いたものが、Fig. 16 である。この図に示されるように、酸素量が 0.03% 付近で、固相中において硫黄溶解度が最小であると考えられ、地鉄に固溶しうる硫黄が少ないため、硫化物の析出条件からいえば、析出しやすくなると考えられ、それ以下の酸素濃度では、地鉄に固溶しうる硫黄濃度が大きいいため、硫化物は析出しにくくなると考えられる。

Fig. 9 の示したようにシリコンは、硫黄の固-液分配比を下降させる働きがある。実験結果のところで示したように、この L_s の値から $\log f_s^{(S)}$ を求めると、正の値が得られ、硫黄の活量を増大させる働きがある。CHIPMAN と SHERMAN¹³⁾ らは、溶鉄中においてシリコンは硫黄の活量を増大させる、すなわち“free”の鉄のモル分率を下げる働きのあることを示したが、固体鉄中においてもシリコンは同様の働きのあることがわかる。シリコンの固体鉄中におけるこのような作用は、硫化物の生成条件からいえば、鋼の中にマンガンなどが存在する場合は、安定なマンガン硫化物の生成を促し、高融点の角型硫化物(Ⅲ型)を生成しやすくと考えられる。

硫黄の固-液分配比に及ぼすカーボンの影響については、2, 3 の研究があるが、それらは必ずしも一致しない。

帯溶融法により、凝固速度を 0.2~0.3 mm/min まで変えて、硫黄の固-液分配比に及ぼすカーボンの影響を調べカーボンの増加は硫黄の固-液分配比を小さくする傾向にあるが、その程度は小さく実験誤差を考慮すればカーボンの影響はないと報告されたもの¹⁴⁾や、逆に高炭素のものは、低炭素のものに比して、硫黄の固-液分配比が大であるなどの報告¹⁵⁾もある。後者の場合¹⁵⁾、本実験あるいは前者の実験¹⁴⁾と逆の傾向が出ているわけであるが、凝固速度が速く 4.1 の平衡凝固の項で述べたように、凝固速度により硫黄の固-液分配比は顕著な変化を見せるし、また本実験と比して硫黄が高濃度であり、凝固界面での濃化による硫化物の生成、またそれらが凝固

進行面で捕捉 (trap) されたり、あるいは逸散したりすることも考えられ、実験条件がかなり異なり必ずしも比較の対象とはならない。また鋼中に含まれる不純物としての酸素(酸素は硫黄の固-液分配比を上げる)の影響なども考慮せねばならない。

本実験の場合、実験点が少なく、 $\log f_s^{(O)}$ を求めるに難があるが、定性的にはカーボンの固体鉄中における硫黄に対する相互作用係数は高く、固体鉄中における硫黄の活量を上げる働きのあることがわかる。

固-液平衡分配比の濃度依存性に関しては、丹羽¹⁶⁾らにより、合金元素間の相互作用を考慮して次のように与えられている。

Fe-X-Y 系

$$L_{X(X,Y)} = L_X^0 \exp\{\epsilon_X^{X'} \cdot N_X^I (1 - L_X)\} \exp\{\epsilon_X^{Y'} \cdot N_Y^I \cdot (1 - L_Y)\} \dots\dots\dots (15)$$

ただし

L_X^0 ; Fe-X 系において、HENRY の法則が成立する希薄溶液における X の平衡分配比

L_X ; Fe-X 系における X の平衡分配比

L_Y ; Fe-Y 系における Y の平衡分配比

$L_{X(X,Y)}$; Fe-X-Y 系における X の平衡分配比

N_X^I ; 溶鉄中の溶質 X のモル分率

N_Y^I ; 溶鉄中の溶質 Y のモル分率

$\epsilon_X^{X'}$; 溶鉄中の溶質 X に対する X の相互作用係数

$\epsilon_X^{Y'}$; 溶鉄中の溶質 X に対する Y の相互作用係数

両辺の対数を取り、X を硫黄とすると、

$$\ln L_{S(S,Y)} = \ln L_S^0 + \epsilon_S^{S'} \cdot N_S^I (1 - L_S) + \epsilon_S^{Y'} \cdot N_Y^I (1 - L_Y) \dots\dots\dots (16)$$

となる。この式を用いて、第三元素 Y が入った場合の硫黄の固-液平衡分配比に及ぼす Y の影響を考えると次のようになる。

$\epsilon_S^{S'} < 0$, $L_S < 1$, $L_Y < 1$ であるから、カーボン、シリコンなどの、 $\epsilon_S^{Y'} > 0$ の場合、 $\ln L_{S(S,Y)}$ は Y 濃度の増加とともに大きくなり、酸素、マンガンなどの $\epsilon_S^{Y'} < 0$ の場合、 $\ln L_{S(S,Y)}$ は Y 濃度の増加とともに小さくなつてゆき、本実験の結果と定性的に逆の傾向を示す。しかし上式の誘導に次のような疑問点が残る。すなわち L_s の濃度依存性を考えるとき、溶質間相互作用は、液相側だけを考え、液相溶質濃度の相関効果によりのみ変化するとし、HENRY の法則の成立する L_s^0 を基準に熱力学的計算を行なっている。本実験により示されるように、固相側の溶質元素間の相互作用は、液相側のそれよりもかなり大であり無視し難い。すなわち液相側溶解度と固相側溶解度の比という観点から固-液平衡分配比を考えると、固相側溶質元素間の相互作用による溶解度の

変動を無視するわけにはゆかないと思われる。

5. 結 言

硫黄の固-液平衡分配比に及ぼす第三元素の影響から、固体鉄中の硫黄に対する第三元素の相互作用係数を求め、次のような結果を得た。

$$\begin{aligned} \log f_s^{(\text{Mn})} &= -0.58[\% \text{ Mn}] &< 0.15\% \text{ Mn} \\ \log f_s^{(\text{Si})} &= 0.286[\% \text{ Si}] &< 0.4\% \text{ Si} \\ \log f_s^{(\text{O})} &= -37.4[\% \text{ O}] &< 0.007\% \text{ O} \\ \log f_s^{(\text{C})} &= 7.29[\% \text{ C}] &< 0.03\% \text{ C} \end{aligned}$$

この結果より、酸素の場合と同様、固体鉄中における相互作用係数は、溶鉄中におけるそれよりもかなり大きな値を持っている。とくに酸素は、固体鉄中における硫黄溶解度に顕著な影響を示し、そのことは硫化物生成条件に大きく影響する。

文 献

- 1) 佐野, 伊藤, 三輪, 久田: 鉄と鋼, 54 (1968), S 513
- 2) 西川, 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 55 (1969) p. 1193
- 3) E. T. TURKDOGAN and N. S. CORNEY: J. Iron Steel Inst., 180 (1955), p. 344

- 4) T. R. MAGER: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 773
- 5) H. C. FIEDLER: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 260
- 6) J. H. SWISHER: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 2433
- 7) 草野, 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 553
- 8) T. ROSENQUIST and B. L. DUNICZ: Trans. Met. Soc. AIME, 194 (1952), p. 604
- 9) Physical Chemistry of Steel Making Committee: Electric Furnace Steel Making, 2 (1963), p. 128 [Interscience Publishers]
- 10) C. E. SIMS: Trans. Met. Soc. AIME, 185 (1949), p. 814
- 11) W. DAHLE: Stahl u. Eisen, 86 (1966), p. 782
- 12) P. P. MOHLA and J. BEECH: J. Iron Steel Inst., 207 (1969), p. 177
- 13) J. CHIPMAN and C. W. SHERMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 194 (1952), p. 597
- 14) 八幡製鉄東研: 学振 19 委 8113 (1967)
- 15) 堀籠, 斎藤, 割沢, 伊藤: 鉄と鋼, 55 (1969), S 81
- 16) 丹羽, 下地, 新明: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 458; 学振 19 委6765 (1962)