

論 文

Fe-Mn-S 系の 1 330°C, 1 615°C における等温状態図*

佐野信雄**・岩田瑞子***・細田秀人***・松下幸雄**

Phase Relations of Fe-Mn-S System at 1 330° and 1 615°C

Nobuo SANO, Mizuko IWATA, Hideto HOSODA, and Yukio MATSUSHITA

Synopsis:

The phase diagrams of solid and liquid Fe-Mn-S systems were determined by using the recent technique such as the levitation melting and electronprobe microanalysis.

The results at 1 330°C show that molten sulphide phase is equilibrated with solid iron containing less than 0.14% manganese and contains less than 0.85% manganese. The solid solution of FeS and MnS is in equilibrium with iron containing more manganese than this critical content and it behaves in a slightly negative manner on the basis of Raoult's law.

At 1 615°C, the separation into two liquid phases occurs readily with the addition of a small amount of manganese. The compositions of two coexisting phases agree with those previously obtained by KÖRBER and ÖLSEN in spite of the fact that their sulphide was seriously contaminated by the crucible material. The present results confirm the practical impossibility of the singular desulphurization of liquid iron by manganese.

(Received Mar. 2, 1971)

1. 結 言

著者らは、鋼塊凝固過程に生じたイオウの偏析部分とその後の均熱過程で同様に生じたマンガンの偏析部分との間の拡散により (Fe·Mn)S が生成する可能性について論じてきた¹⁾。その研究の過程で溶融および均熱温度域での状態図の必要に迫られ、上記研究の一環として従来あまり正確な情報が得られていない(本研究と独立に最近、盛、吉野の報告²⁾がある) 硫化物と金属相との2相平衡とさらに固体および液体の硫化物と金属の3相平衡関係を1 330°Cで、また工業的にはあまり重要ではないものの液体金属温度として1 615°Cを選び、等温状態図を求めあわせて熱力学的考察を行なった。

2. 実 験 方 法

2.1 1 330°C の状態図

あらかじめ電解鉄と電解マンガンを実験アルゴン中で溶解して得た各種濃度(マンガン0.1~50%)のFe-Mn合金約1.5gを洗浄He雰囲気中で浮遊溶解(300kc, 15kW)させ、水素で脱酸したのち、銅製鑄型内に置いたFeS粒0.1~0.2g上に落下させ、合金とFeSを接着する(Fig. 1)。これを再び流量200cc/min He中に浮遊溶解させ、約1 600°Cに1min程度保持したのち

鑄型内に落下させ、金属相と硫化物の2相より成る試料を得た。この試料数個をジルコニアのつぼ(内径8mm)に入れ(Fig. 2右図)、全体を石英管内に真空封入(10⁻⁴mmHg)し、白金製のかごに入れて、1 330°Cにあらじめ十分な平衡時間と認められた30~40hr保持した後(Fig. 2)、ステンレス線を降ろして水に石英管をつける方法で急冷した。これらの試料は2相を機械的に分離して約1.4gの金属相と20~150mgの硫化物相を得たのち、マンガン、鉄、イオウ量を化学分析法(鉄:オフェナンスロリン法、マンガン:過硫酸アンモン法、イオウ:燃焼アルカリ滴定法)によつて求めた。

3相共存領域を求めるためには、Fe-Mn合金(Mn0.16%)とMnSとを接合したものを鉄飽和のFe-S合金(S17.5%)粉末の中に埋め込んで石英管内に封入し、1 330°Cに4hr保持したのち、局所平衡部をXMAにて分析した(島津製EMX型2)。この場合の鉄中のイオウ、マンガン、鉄は標準試料から求めた検量線を用いまた硫化物中の鉄、マンガン量はRIDAL, JONES and

* 昭和44年10月本会講演大会にて発表
昭和46年3月2日受付

** 東京大学工学部 工博

*** 東京大学工学部

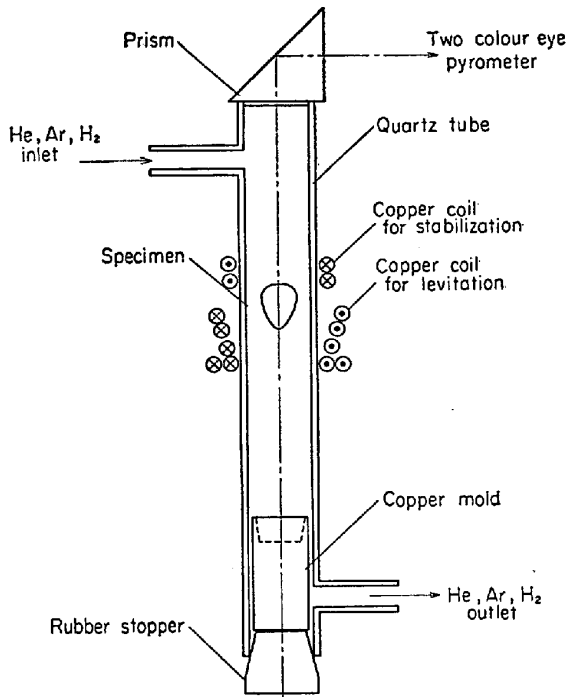


Fig. 1. Schematic cross section of the equipment for equilibration at 1615°C.

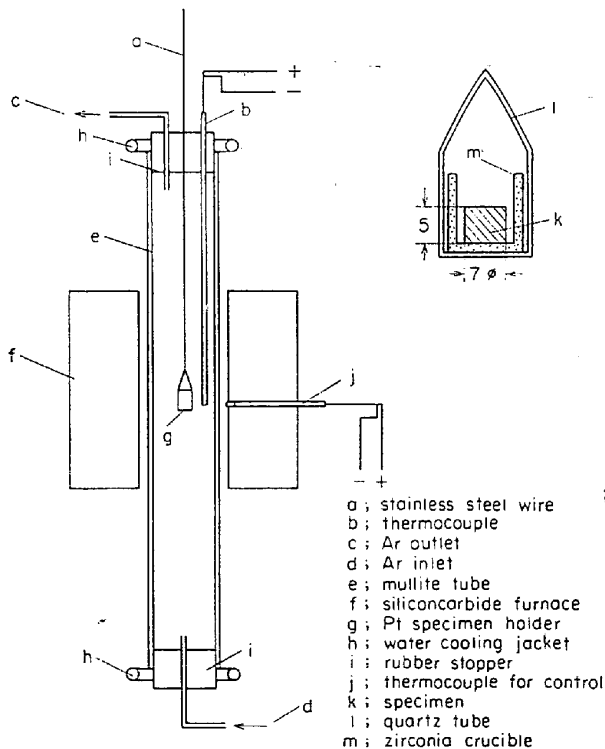


Fig. 2. Schematic cross section of the equipment for equilibration at 1330°C.

CUMMINS³⁾の方法に従って補正し、2相共存域の結果の外挿とを併用して決定した。

2.2 1615°C の状態図

この系の従来の測定はるつぼ材料の混入のために、正

確には求められていない。本実験では浮遊溶解法を用いて、ほぼ完全な3元系としてのFe-Mn-S系状態図を作製した。2.1と同様に各種のFe-Mn合金約1.2gに少量のFeSを付着させる。高イオウの領域では、Fe-S合金(12% S)(本会溶鋼溶滓部会共同実験用共通試料)を溶かし、これに電解マンガンが付着させた。これらの試料を再度浮揚溶解し、洗浄Heガス中で1615°Cに平衡到達に十分な時間として約2min保つたのち、鑄型に落として急冷し、機械的に2相分離した後、2.1と同様に化学分析した。得られた硫化物は20~50mgである。

温度は二色光高温計(大沢商会製)で、液滴上部の金属相が露出している部分に焦点を合わせて測定したが、硫化物相の量が少ないために、両相の温度はほぼ同じであることが確かめられている。また、状態図でnose部に近く2相分離ができない試料はXMAで分析した。また、マンガン量が多い試料では蒸発が著しかったが、2相間の平衡は絶えず維持されていると考えた。

なお、2.1, 2.2で使用したFeS, MnSは金属鉄ないし金属マンガンとイオウ粉末を化学量論的割合によく混合し、石英管内に真空封入して、イオウの沸点直下の約400°Cに約1週間放置したのち、1100°Cに加熱して生成したものを粉末にして用いた。

3. 実験結果と考察

1330°CのFe-Mn-S系状態図をFig. 3に、また得られたデータをTable 1に示した。1330°Cでの3相領域の組成は γ 鉄相(Mn=0.14±0.01%, S=0.0091±0.0005%), 液体Fe-S相(Mn=0.85±0.05%, S=36±0.5%), 固体硫化物相(Mn=42±1%, S=36±0.5%, Fe=22±1%)が得られ、これは中尾⁴⁾による γ 鉄相(Mn=0.15%, S=0.009%), 液体FeS相(Mn=0.71%), 固体硫化物相(Mn=41%)とよく一致している。この結果から、Mn 0.14%以上の固体鉄と平衡する硫化物は固溶体のFeS-MnSである。図の γ +MnS領域内に描いた点線は γ 鉄と固溶体との共軛線を示し、Mn 5~6%以上で平衡する硫化物相は純粋なMnSに非常に近い組成を持つことがわかる。 γ 鉄のイオウの溶解度は、わずかのマンガンの存在で0.052%から急激に0.003%まで低下し、Mn約1%以上ではほぼ一定になる。この結果からマンガン含有量が0.14%以上ある鉄の場合は、均熱炉の温度で固体硫化物の生成が可能であり、また、たとえばマンガンが0.6%の場合、イオウ量を0.005%以下に押えれば、硫化物が生成することもなくなるわけである。

これらの結果から硫化物相のMnS, FeS成分の活量

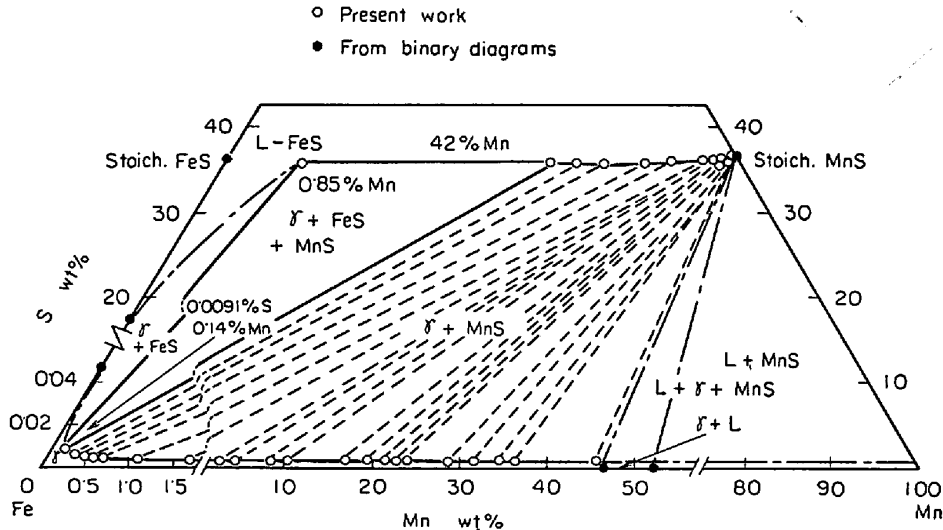


Fig. 3. Phase diagram of Fe-Mn-S system at 1330°C.

Table 1. Compositions of the metal and sulphide phases in equilibrium at 1330°C.

Metal (wt%)			Solid sulphide (wt%)		
Fe	Mn	S	Fe	Mn	S
99.9*	0.14*	0.0091*	42 *	22 *	36 *
99.8	0.245	0.0084	46.0	18.1	35.9
99.7	0.320	0.0083	49.1	15.4	35.5
99.6	0.395	0.0072	51.8	12.8	35.4
99.4	0.630	0.0046	54.4	10.3	35.3
98.9	1.08	0.0037	57.1	7.45	35.4
98.2	1.77		59.4	4.65	35.9
97.7	2.26	0.0035	59.4	2.28	35.8
96.3	3.66	0.0035	61.5	2.21	36.3
96.2	3.82		61.6	2.09	36.3
95.5	4.44		61.6	1.99	36.4
94.9	5.10	0.0035	61.6	1.86	36.4
91.5	8.66	0.0035	62.0	1.58	36.4
89.7	10.3		62.3	1.32	36.4
87.7	12.3	0.0035	62.4	1.18	36.4
82.9	17.1	0.0036	62.6	0.98	36.4
82.2	17.8		62.6	0.86	36.5
80.8	19.2	0.0035	62.9	0.63	36.5
78.6	21.4		62.9	0.62	36.5
77.4	22.6		62.9	0.61	36.5
77.0	23.0		62.8	0.50	36.7
76.7	23.3		62.8	0.49	36.8
71.4	28.6	0.0034	62.9	0.48	36.7
68.5	31.5	0.0035	62.9	0.45	36.7
65.5	34.5	0.0035	63.0	0.44	36.7
63.4	36.6	0.0035	63.0	0.33	36.7
54.2	45.8	0.0033	63.0	0.195	36.8

* Note: compositions of the phases in equilibrium with liquid sulphide (Mn: 0.85%, S: 36%).

を次に計算してみる。

$$K' = \frac{N_{Fe} \cdot N_{MnS}}{N_{Mn} \cdot N_{FeS}} = K \frac{\gamma_{FeS}}{\gamma_{MnS}} \quad \dots \dots \dots (11)$$

ここで、 N は各成分のモル分率、 γ は活量係数、 K は真の平衡恒数、 K' は見かけの平衡恒数とし、Fe-Mn金属ではイオウ量も低いので、 $\gamma_{Mn} = \gamma_{Fe} = 1$ と仮定した。ま

た K の値は ΔG°_{FeS} , ΔG°_{MnS} (-38 600 cal/mol) から求まる⁵⁾。1330°CではFeSは実際には液体であるが、ここでは固溶体を扱っているために、FeS, MnSそれぞれ固体を活量の基準とし、とくに ΔG°_{FeS} については低温での固体領域の値を外挿して使用 (-16 200 cal/mol⁵⁾) する必要がある。このようにして求めた K の値は 1.37×10^3 である。GIBBS-DUHEM の関係から定温、定圧下の2元系では、

$$N_{FeS} d \ln \gamma_{FeS} + N_{MnS} d \ln \gamma_{MnS} = 0 \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$f \equiv \frac{\gamma_{FeS}}{\gamma_{MnS}} \quad \dots \dots \dots (3)$$

とおけば、

$$d \ln \gamma_{FeS} = d \ln f + d \ln \gamma_{MnS} \quad \dots \dots \dots (4)$$

(2)と(3)式および $N_{FeS} + N_{MnS} = 1$ を使うと

$$d \ln \gamma_{MnS} = -N_{FeS} d \ln f \quad \dots \dots \dots (5)$$

(4)を積分し常用対数に変換すれば

$$\log \gamma_{MnS} = - \int_1^{N_{MnS}} N_{FeS} d \log f = - \int_{N_{MnS}}^1 N_{FeS} d \log \left(\frac{1}{f} \right) \quad \dots \dots \dots (6)$$

になる。

Fig. 4は上記 K を用い(1)式に従って、実験値から f の値を求め、 $\log \frac{1}{f}$ と N_{FeS} との関係を示したものである。図のハッチした部分は(6)式の積分の例を示したもので、それから γ_{MnS} 、したがって γ_{FeS} の値が求まることになる。

Fig. 5a)はFig. 4の面積をプランイメーターで測定して得た組成と活量係数の関係、Fig. 5b)は組成と活量の関係を示したもので、FeS-MnS固溶体は理想溶液からやや負に偏奇した傾向を示している。

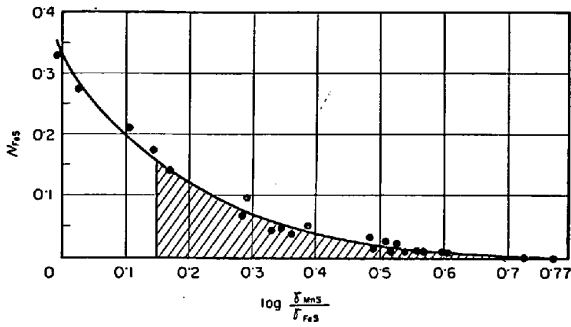


Fig. 4. Variation of $\log \frac{\gamma_{\text{MnS}}}{\gamma_{\text{FeS}}}$ with N_{FeS} .

上記の積分では真の K の値を既知の熱力学的表から求めて計算したが、実際には K の値は必要としない。すなわち (4) 式の代わりに $d \ln \gamma_{\text{FeS}} = d \ln K' + d \ln \gamma_{\text{MnS}}$ となり、実験のみで求まる K' の値だけから以後の積分は可能だからである。換言すれば、 K の値をどのようにとつても実験的に得られる γ の値には関係がない。ところで、 $N_{\text{FeS}} \rightarrow 0$ では $\gamma_{\text{MnS}} \rightarrow 1$, $\gamma_{\text{FeS}} \rightarrow \gamma_{\text{FeS}}^\circ$ となり、したがって $K' \rightarrow K \gamma_{\text{FeS}}^\circ$ になるために K の値は $K' / \gamma_{\text{FeS}}^\circ$ の値として求まる。Fig. 5 a) の γ_{FeS} を使って $\log \gamma_{\text{FeS}}$ と N_{MnS} の関係をプロットし、2次曲線近似から $N_{\text{FeS}} = 0$ の $\gamma_{\text{FeS}}^\circ$ を求めると 0.206 となり、また Fig. 4 の $\log \frac{\gamma_{\text{MnS}}}{\gamma_{\text{FeS}}}$ のプロットからも判断されるように、実験値 K' の極限值は 2.32×10^2 となるので、これらから K の値は 1.13×10^3 となる。一方、盛、吉野²⁾によれば、 $K = 1.34 \times 10^3$ 、また Мчелишвили⁶⁾らによれば、

1.07×10^3 となり、いずれにしてもかなりよく一致している。ただし、盛、吉野の結果は厳密に言えば、FeS, MnS の活量ではなくモル分率を利用しているため真の平衡定数とはいえないが、活量を含んだ本研究よりもむしろ熱力学的計算とはよく一致している。しかし、熱力学計算値そのものも ΔG° の精度 ($\Delta G_{\text{FeS}}^\circ$ で $\pm 500 \text{ cal/mol}$, $\Delta G_{\text{MnS}}^\circ$ で $\pm 1000 \text{ cal/mol}$) を考えると $K = 0.85 \sim 2.19 \times 10^3$ の範囲にあるので、この種の議論は無意味であろう。

Fig. 6 および Table 2 は 1615°C で得られたデータを示すものである。図に示すように 2 液相に分離していることが明らかである。Fig. 6 中の点線は窒素雰囲気アルミナ、ジルコニアをつぼを使用した KÖRBER and ÖLSEN⁷⁾ の結果を示すもので、スラグ中に Al_2O_3 が 20% 近く含まれるにもかかわらず、よく一致している。また、nose の部分に相当する組成はイオウ含有量が多く、試料が浮揚できなかつたために外挿して破線で示した。図中、マンガン量 10% 以上の試料は金属中のイオウが低いので、スケールを拡大してあるが、イオウ量は 0.3% より下ることではない。この図から Fe-S 均一相領域はマンガンの添加で急激に狭まるにしても、実際上マンガンのみによつて脱硫することは不可能であることが確認される。また、溶鉄中マンガンが 10% を越すと、平衡する硫化物相はほとんど MnS (化学論的組成より S は低い) になることも判明した。

2 相共存下では、各成分の活量が等しいことから、溶鉄相の活量係数を文献中の熱力学データから計算し、硫

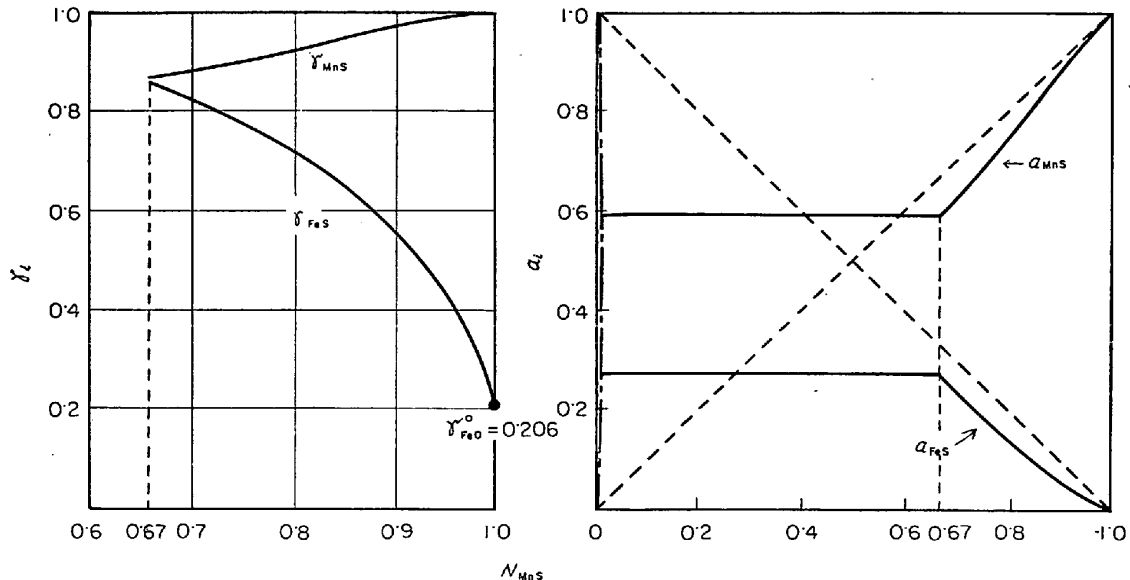


Fig. 5. a) Activity coefficients (γ) of solid FeS and solid MnS at 1330°C.

Reference states MnS : pure solid MnS, FeS : pure solid FeS

b) Activities in the FeS-MnS system at 1330°C.

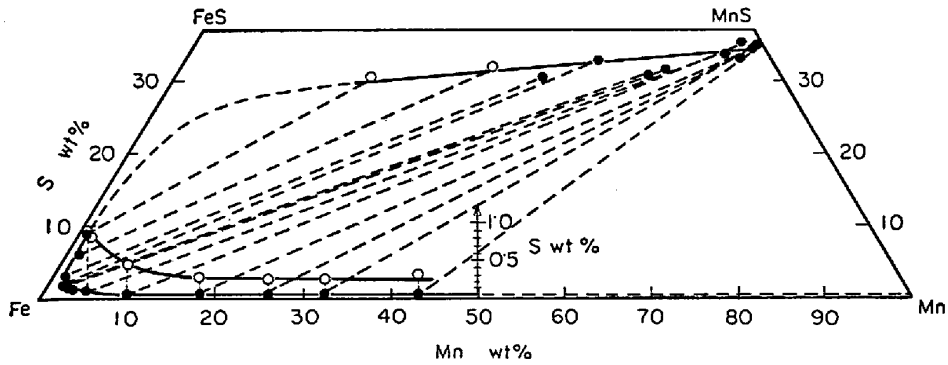


Fig. 6. Phase diagram of Fe-Mn-S system at 1615°C.

Table 2. Compositions of the metal and sulphide phases in equilibrium at 1615°C.

Metal (wt%)			Sulphide (wt%)		
Fe	Mn	S	Fe	Mn	S
57.0	42.7	0.322	1.30	64.5	34.2
67.6	32.2	0.248	0.92	64.4	34.7
74.0	25.8	0.218	1.00	64.7	34.3
81.4	18.3	0.258	2.17	62.4	35.4
89.7	9.78	0.455	3.47	63.5	33.0
94.2	4.98	0.768	5.01	61.8	33.2
96.4	1.80	1.80	12.8	56.0	31.2
96.8	2.00	1.15	15.2	53.0	31.8
95.7	2.70	1.57	20.0	47.3	32.7
95.6	1.61	2.80	27.7	42.2	30.1
92.6	1.39	6.02	32.7	35.7	31.6
90.3	0.92	8.79	47.7	22.2	30.1

物相中の活量係数が計算される。

γ_{Mn}^M については(7)式が X_S の低い範囲で成立する。

$$\ln \gamma_{Mn}^M = \ln \gamma_{Mn} (Fe-Mn \text{ 2 元系}) + X_S \epsilon_{Mn}^S \dots (7)$$

また、活量が等しいことから

$$\gamma_{Mn}^S = \gamma_{Mn}^M \left(\frac{N_{Mn}^M}{N_{Mn}^S} \right) \dots (8)$$

ここで、上付きのM, Sは金属および硫化物相を表わし活量の基準は溶融マンガンである。ここで $\epsilon_{Mn}^S = -5.75$ および γ_{Mn} (2元系)の値²⁾を使用し、測定値の N_{Mn}^S , N_{Mn}^M を使つて計算した。この結果、 γ_{Mn}^S は硫化物相の鉄のモル分率と Fig. 7 に示すような関係が得られる。

一方、 γ_{Fe} については、(3)式と同様に Fe-Mn 2元系の値と $X_S \epsilon_{Fe}^S$ から求められる。ここで、 $X_S \epsilon_{Fe}^S$ の評価をするために、次のような関係を用いた。すなわち、Fe-S 2元系での希薄溶液には次の二つの関係が成立するので

$$\ln \gamma_S = \ln \gamma_S^0 + \epsilon_S^S X_S \dots (9)$$

$$X_S d \ln \gamma_S + X_{Fe} d \ln \gamma_{Fe} = 0 \dots (10)$$

これをSの希薄溶液に適用すれば

$$\ln \gamma_{Fe} = \epsilon_{Fe}^S \{ X_S + \ln(1 - X_S) \} \dots (11)$$

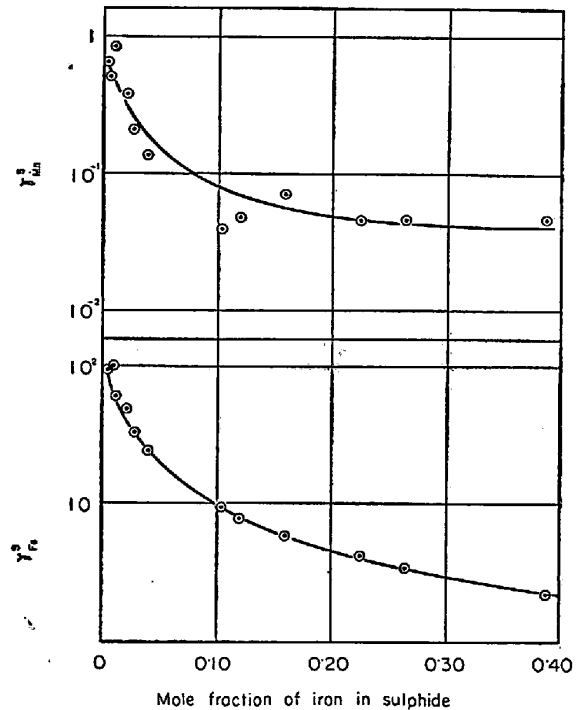


Fig. 7. Relationship between mole fraction of iron in sulphide and activity coefficients of iron and manganese (reference state is liquid metal).

$\epsilon_{Fe}^S = -3.75$ を使い、(11)式に従つて2元系 Fe-S の γ_{Fe}^S を求め、これと前述の Fe-Mn 2元系の γ_{Fe} の積として金属相の γ_{Fe} を求めた。以下は γ_{Mn}^S の場合と同様に γ_{Fe}^S を計算し、その結果を Fig. 7 に対数目盛で示す。同図によれば X_{Fe} が増加するほど硫化物相の γ_{Mn} , γ_{Fe} は単調的に減少するのが知られている。また、Fig. 8 は同様に a_{Mn} と a_{Fe} を金属相の N_{Mn}^M の関数として表示したものである。 a_{Fe} , a_{Mn} とともにほぼ直線的な挙動をしている。 N_{Mn} の低い領域で a_{Fe} が 0.9 付近にある2点は、熱力学的にあり得ないので考慮から除外した。おそらく、この組成付近ではイオウ含有量が高く正確な ϵ_{Fe}^S の評価がされていないためと考えられる。

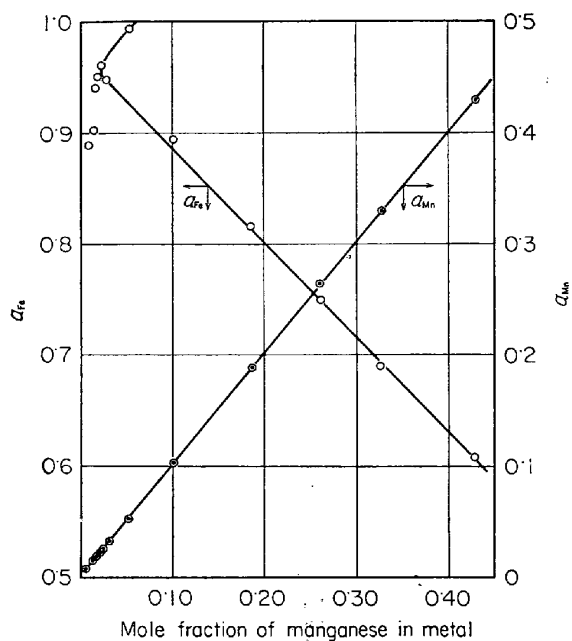


Fig. 8. Relationship between mole fraction of manganese in metal and activities of iron and manganese (reference state is liquid metal).

γ_S^S についても同様な方法を企てたが、高マンガン領域の ϵ_S^{Mn} が得られないために3元の GIBBS-DUHEM の関係を必ずしも満足しない結果が得られたので割愛した。

4. 結 論

上述のように固体 (1330°C), 液体 (1615°C) 状態の Fe-Mn-S 系の等温状態図, とくに高マンガン領域の共軛線の位置を決定し, 固体状態では鉄中の Mn 濃度がかなり低い値 (1330°C では 0.14%) 以上で, 平衡する硫化物相が材質に無害といわれる固体 (Fe·Mn)S と

なり, 以後マンガン濃度の増加とともに急激に MnS の組成に近づき, 同時に固体鉄のイオン量は 0.009% から 0.003% まで急減することがわかった。固体の (Fe·Mn)S を FeS と MnS の2元固溶体と考えたとき, 実験結果から理想溶液からやや負に偏奇することが計算された。

一方, 1615°C では, 1) Fe-S 系はマンガンの添加より均一相領域は急激に狭まり, 2液相に分離する。2) 硫化物相の組成はマンガン濃度の低い範囲では化学量論的硫化物に比べて, イオン含有量がかなり低い。3) マンガン量を増加しても, 溶鉄中のイオン量は 0.3% 以下には下らないことが判明した。しかしながら, 浮遊溶解技術の点から, 2液相領域の nose 部近くの共軛線を描くことは不可能であった。

最後に, XMA の使用に便宜をお計らいいただいた東京大学宇宙航空研究所小原嗣郎, 立沢清彦両氏にお礼申し上げます。

文 献

- 1) 佐野, 岩田, 松下: 鉄と鋼, 55(1969), p. 231
- 2) 盛, 吉野: 水曜会誌, 17(1970), p. 37
- 3) K. A. RIDAL, T. K. JONES, and R. CUMMINS: JISI, 202(1965), p. 995~1003
- 4) H. NAKAO: Thesis for Master of Engineering, McMaster University, Canada, 1967
- 5) J. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. 1 and 2, (1960), [Addison-Wesley, Reading] Mass.
- 6) В. А. Мчелишвили, Л. А. Любимова, А. М. Самарин: физико-химические основы производства стали (1960), p. 101~110
- 7) KÖRBER and ÖLSEN: Stahl u. Eisen, 56(1936), p. 442