

MnO-SiO₂-MnS系スラグの相平衡

長谷川 淳*・森田 一樹*²・佐野 信雄*²

Phase Equilibria for the MnO-SiO₂-MnS Slag System

Atsushi HASEGAWA, Kazuki MORITA and Nobuo SANO

Synopsis : Recently a new process has been developed to control the γ - α transformation of steels using MnS precipitates on the oxide inclusions as nuclei. In order to optimize the composition of inclusions, phase relations for the MnO-SiO₂-MnS system have been investigated at temperatures ranging from 1473K to 1723K. The solubility of MnS increased with an increase in MnO/(MnO+SiO₂) ratio and showed a drastic increase at the ratio of 0.6, which was consistent with the maximum precipitation ratio of MnS in the oxide metallurgy process. An oxysulfide compound composed of 8MnO·3SiO₂·MnS was newly found as a stable solid phase at lower temperature than 1573K. It has been considered that this phase is formed via the peritectic reaction between 2MnO·SiO₂ and liquid phase. Deliberating the compositions of liquids saturated with various compounds at several temperatures, the phase diagram for the MnO-SiO₂-MnS system has been estimated. Finally, the mechanism of the MnS precipitation in the oxide inclusions has been discussed.

Key words : thermodynamics ; steelmaking ; slag ; inclusion ; oxide metallurgy ; oxysulfide ; MnO-SiO₂-MnS ; solubility.

1. 緒言

従来、鋼中介在物は鋼に悪影響を与えるため溶鋼から取り除く努力がなされてきた。しかし、近年鋼中酸化物の粒径や分布、組成を制御し、鋼の凝固後に微細なフェライトの析出核として利用することにより鋼の材質を向上させようという試み(オキシサイドメタラジー)がなされている。¹⁾このフェライト析出核として有効なMnSは、通常は凝固時にマイクロ偏析部に生成し易く望ましくない。湯山ら²⁾は鋼中に存在する適当な脱酸生成物を核として用いると、MnSが均一に析出することを見いだした。また、若生ら³⁾はMnS析出率(MnSが析出している酸化物系介在物の個数の割合)に及ぼす脱酸元素の影響を鋼中の硫黄濃度を変えて測定し、Al、Zr脱酸では硫黄濃度が100ppm未満で硫黄濃度の低下とともにMnS析出率は急激に低下するのに対し、Mn-Si脱酸では低硫黄濃度でも高いMnS析出率が維持されることを報告し、マンガンシリケートがMnSの析出核として有効であることを示した。これらのオキシサルファイドの生成機構を理解するためには、硫化物と酸化物の相互溶解度などの熱力学的性質を知ることが必要である。硫化物中への酸化物の溶解度はDubら⁴⁾、Saitoら⁵⁾による報告があり、シリケート融体中への硫化物の溶解度はSharmaとRichardson⁶⁾、Uoら⁷⁾、小山ら⁸⁾により測定されているが、硫化物、酸化物両相を含む多元系シリケートの相平衡は明らかにされていない。

本研究では、マンガンシリケート中へのMnSの析出挙動

の理解を深めるため、MnO-SiO₂-MnS系の相平衡を調べることを目的とし、1523K、1623K、1723Kでの液相線および各温度での二固相飽和組成を決定する。

2. 実験方法

実験に用いた飽和化合物ペレットは以下のように作製した。MnSおよびMnOペレットは、各試薬を直径10mm、高さ8mmに圧縮成型したものを、1573K、アルゴン雰囲気下で1h焼成して得た。SiO₂飽和溶解度の測定には石英ガラス片を用いた。各種中間化合物のペレットは試薬を化学量論組成に混合し、上述と同様に圧粉成形し、融点直下の温度で24時間焼成し作製した。焼成後、X線回折分析により目的とする中間化合物になっていることを確認した。

試薬MnCO₃を焼成して得たMnO、試薬SiO₂、MnSを所定の組成に秤量混合したスラグ約3gと各飽和相ペレット約3gをモリブデンるつぼに入れ、これを黒鉛ホルダー中に保持して、設定温度±0.5Kに制御したSiC電気抵抗炉に装入し、アルゴン雰囲気中1473~1723Kで16~20h保持し平衡させた。アルゴンは硫酸、ソーダ石灰、過塩素酸マグネシウムを通して水分、二酸化炭素を除去したものをを用いた。なお、本実験時間は小山ら⁸⁾が同方法では16hで十分平衡に達していることを確認している事実から決定した。共存させた各酸化物、硫化物は実験後も安定して存在していたことをX線回折測定で確認できたので、本実験方法による固液相平衡

平成7年5月8日受付 平成7年9月25日受理 (Received on May 8, 1995; Accepted on Sep. 25, 1995)

* 東京大学大学院工学系研究科 (現:日新製鋼株) (Graduate Student, The University of Tokyo, now Nisshin Steel Co., Ltd.)

* 2 東京大学大学院工学系研究科 (Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113)

の測定は妥当であると判断した。

実験終了後、試料をアルゴン気流中で急冷しスラグとペレットを分離した後、スラグの組成分析を行った。スラグ中のS, Si, Mn含有量はそれぞれ硫酸バリウム重量法、二酸化珪素重量法、過マンガン酸カリウム直接滴定法によって定量した。一部の試料については、3 価のMnの分別定量を試みたが、いずれも分析限界値以下であったため、Mnをすべて2 価として組成を決定した。

3. 実験結果

3・1 オキシサルファイド化合物相の同定

実験後のスラグやペレットをX線回折法により同定した際、一部の試料については予想し得るMnO, MnS, MnO・SiO₂, 2MnO・SiO₂, SiO₂以外のピークが見られ、特定できない化合物の存在が確認されたため、その組成などについて調査した。種々の組成のMnO-SiO₂-MnS混合物を1423Kで20h焼結したものを試料とし、試行錯誤法で組成を変えて、X線回折ピークが未特定のもののみになる組成を調べた。その結果、その組成はモル比でMnO : SiO₂ : MnSがほぼ8 : 3 : 1, Fig.1中の△で示した点の付近であることが判明した。以後、本論文中では本化合物およびその状態図中での組成を△で表示することとする。また、本化合物をDTA測定した結果、約1573Kで液相の出現と考えられる吸熱ピークが見られた。後述する1523K, 1623Kの液相線の位置より判断し、本オキシサルファイド化合物は包晶反応 $L + 2MnO \cdot SiO_2 = \Delta$ によって生成するものと判断した。

3・2 1523K, 1623K, 1723Kにおける飽和液相線

1523K, 1623K, 1723Kでの各種化合物の飽和溶解度をTable 1に、それらをもとに得られた液相線を1523KについてはFig.1に、1623K, 1723KについてはFig.2に示す。実験後のスラグ中のモリブデン濃度は、0.02~1 mass%であったので、モリブデンの影響は無視した。1723Kで存在する相はMnO, SiO₂, MnSのみであるが、温度の低下により中間化合物が安定になり、1623Kでは2MnO・SiO₂, 1523KではさらにMnO・SiO₂と前述のオキシサルファイド化合物が出現した。いずれの温度でも、MnOの溶解度はSiO₂の添加により著しく上昇し、SiO₂の溶解度はMnSの添加により、またMnSの溶解度はSiO₂の添加によりともに著しく減少している。Singletonら⁹⁾は、MnO・SiO₂-2MnO・SiO₂およびMnO-2MnO・SiO₂の共晶温度は1518K, 1588Kと報告しているが、本実験ではそれぞれ1523K, 1623Kで液相の出現は見られなかった。また、Chaoら¹⁰⁾は、MnO-MnSの共晶温度は1506Kと報告しているが、本実験では1523Kで液相の出現は見られなかった。SingletonらとChaoらの実験は還元力の強い緩衝剤なしにそれぞれヘリウム、窒素雰囲気下で行っており、グラファイトを共存させた本実験よりも酸素分圧が高く、Mn³⁺をより多く含んでいたため共晶温度が低下した可能性

Table 1. Compositions for the MnO-SiO₂-MnS melts saturated with various compounds at 1573K, 1623K and 1723K.

(A : MnO・SiO₂, B : 2MnO・SiO₂, △ : 8MnO・3SiO₂・MnS)

NO.	MnO (mass%)	SiO ₂ (mass%)	MnS (mass%)	Saturation phase	Temperature (K)
101	49.4	4.1	46.5	MnO	1523
102	51.8	6.7	41.5	MnO	1523
103	57.4	9.3	33.3	MnO	1523
104	40.3	3.2	56.5	MnS	1523
105	42.6	9.2	48.2	MnS	1523
106	43.7	12.2	44.1	MnS	1523
107	46.7	14.2	39.1	MnS	1523
108	49.6	18.0	32.4	MnS	1523
109	49.5	19.6	30.9	MnS	1523
110	51.1	27.0	21.9	MnS	1523
111	56.0	25.7	18.3	B	1523
112	58.5	21.7	19.8	B	1523
113	56.3	20.3	23.4	B	1523
114	56.8	22.0	22.2	B	1523
115	59.8	34.8	6.4	A	1523
116	56.5	35.5	8.0	A	1523
117	60.1	15.4	24.5	△-B	1523
118	61.8	15.6	22.6	△-B	1523
119	43.6	1.8	54.6	MnO-MnS	1523
120	61.5	32.9	5.6	A-B	1523
121	61.6	12.8	25.6	MnO-△	1523
122	61.9	12.3	25.8	MnO-△	1523
123	51.9	34.2	13.9	MnS-SiO ₂	1523
124	54.9	35.8	9.3	A-SiO ₂	1523
125	53.3	34.7	12.0	A-SiO ₂	1523
126	54.9	34.4	10.7	A-SiO ₂	1523
127	49.5	0	50.5	MnO	1623
128	58.6	4.0	37.4	MnO	1623
129	64.3	7.0	28.7	MnO	1623
130	69.2	8.1	22.7	MnO	1623
131	69.8	11.9	18.3	MnO	1623
132	75.5	15.5	9.0	MnO	1623
133	54.2	45.8	0	SiO ₂	1623
134	51.7	42.4	5.9	SiO ₂	1623
135	49.3	37.1	13.6	SiO ₂	1623
136	49.3	35.6	15.1	SiO ₂	1623
137	28.9	0	71.7	MnS	1623
138	28.8	5.5	65.7	MnS	1623
139	30.0	7.8	62.2	MnS	1623
140	32.7	11.7	55.6	MnS	1623
141	35.1	12.3	52.6	MnS	1623
142	43.2	19.8	37.0	MnS	1623
143	44.1	22.1	33.8	MnS	1623
144	67.7	32.3	0	B	1623
145	70.9	28.0	1.1	B	1623
146	48.2	30.9	20.9	MnS-SiO ₂	1623
147	46.5	30.5	23.0	MnS-SiO ₂	1623
148	73.7	26.0	0.3	MnO-B	1623
149	55.4	0	44.6	MnO	1723
150	68.4	3.8	27.8	MnO	1723
151	74.2	5.7	20.1	MnO	1723
152	79.5	8.9	11.6	MnO	1723
153	81.5	9.8	8.7	MnO	1723
154	76.3	16.2	7.5	MnO	1723
155	76.9	23.1	0	MnO	1723
156	51.3	48.7	0	SiO ₂	1723
157	51.1	42.7	6.2	SiO ₂	1723
158	50.2	40.1	9.7	SiO ₂	1723
159	46.1	35.7	18.2	SiO ₂	1723
160	43.6	30.9	25.5	SiO ₂	1723
161	41.5	25.6	32.9	SiO ₂	1723
162	20.0	0	80.0	MnS	1723
163	18.3	4.0	77.7	MnS	1723
164	19.3	6.4	74.3	MnS	1723
165	20.9	6.5	72.6	MnS	1723
166	28.5	11.2	60.3	MnS	1723
167	31.3	13.4	55.3	MnS	1723
168	39.1	24.0	36.9	MnS-SiO ₂	1723
169	38.9	24.3	36.8	MnS-SiO ₂	1723

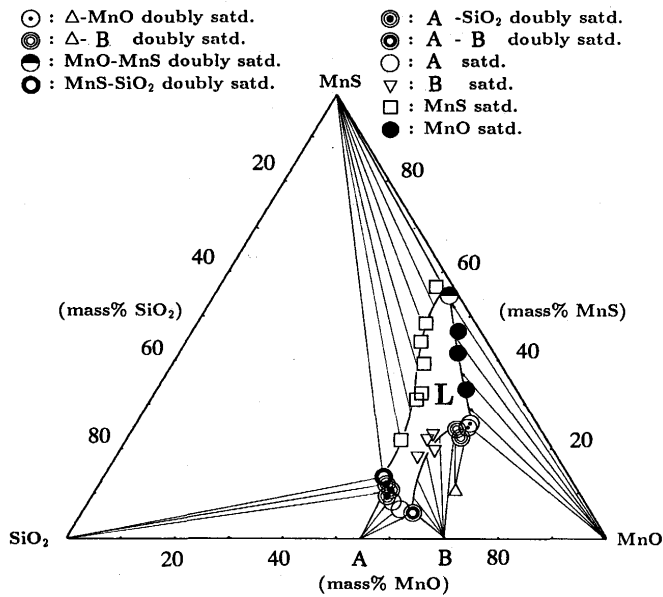


Fig. 1. Liquidus for the MnO-SiO₂-MnS system at 1523K.
(A : MnO · SiO₂, B : 2MnO · SiO₂, Δ : 8MnO · 3SiO₂ · MnS)

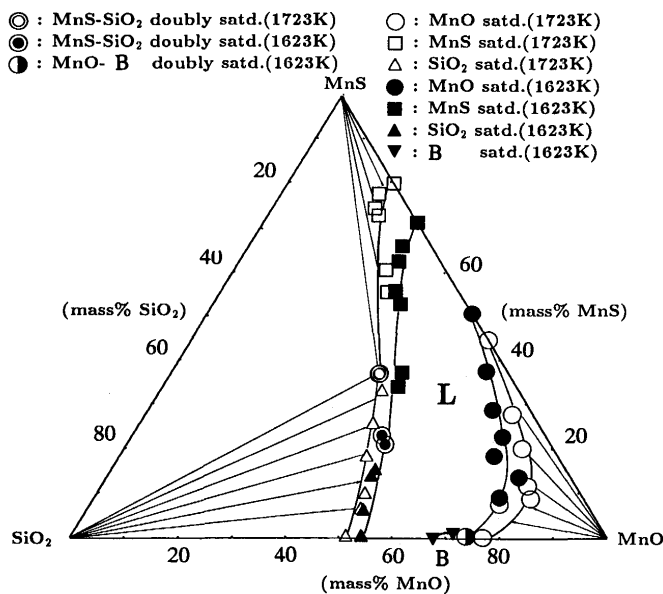


Fig. 2. Liquidus for the MnO-SiO₂-MnS system at 1623K and 1723K. (B : 2MnO · SiO₂)

があるが、今後定量的に研究する必要がある。

3.3 種々の温度での二固相が飽和した融体組成

Table 2に各温度での二固相飽和組成を示し、それをFig. 3にプロットする。MnSとSiO₂の両相飽和組成は温度の上昇とともに、高MnS濃度側に变化しており、1523Kから1723Kに変化するとMnS濃度は13.9mass%から36.8mass%に増加しているのに対し、SiO₂濃度は34.2mass%から24.6mass%へと減少している。以上の結果よりMnO-SiO₂-MnS系状態図を作成し、Fig.4に示す。なお、MnO-SiO₂およびMnO-MnS二元系での二固相飽和組成には本研究での測定

Table 2. Doubly saturated compositions for the MnO-SiO₂-MnS melts at various temperatures.
(A : MnO · SiO₂, B : 2MnO · SiO₂, Δ : 8MnO · 3SiO₂ · MnS)

NO.	MnO (mass%)	SiO ₂ (mass%)	MnS (mass%)	Saturation phase	Temperature (K)
201	50.0	3.5	46.5	MnO-MnS	1513
202	49.4	5.1	45.5	MnO-MnS	1503
203	49.0	5.8	45.2	MnO-MnS	1493
204	49.6	6.5	43.9	MnO-MnS	1483
205	48.0	8.4	43.6	MnO-MnS	1473
206	53.4	11.1	35.5	Δ-MnO	1493
207	57.6	12.2	30.2	Δ-MnO	1513
208	63.3	14.2	22.5	Δ-MnO	1533
209	67.8	15.9	16.3	Δ-MnO	1553
210	44.8	24.9	30.3	MnS-SiO ₂	1673
211	48.8	31.7	19.5	MnS-SiO ₂	1573
212	61.0	31.8	7.2	A-B	1513
213	59.1	31.1	9.8	A-B	1503
214	57.7	31.0	11.3	A-B	1493
215	56.8	35.8	7.4	A-SiO ₂	1543

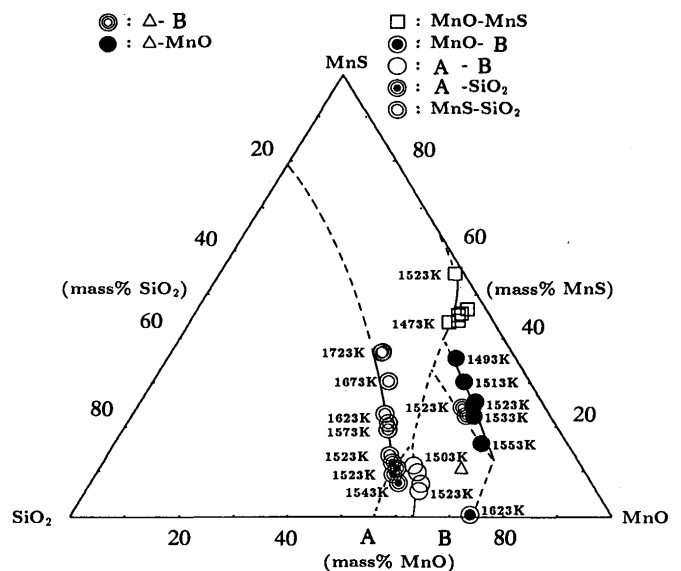


Fig. 3. Doubly saturated compositions for the MnO-SiO₂-MnS melts at various temperatures.
(A : MnO · SiO₂, B : 2MnO · SiO₂, Δ : 8MnO · 3SiO₂ · MnS)

データがないので、便宜的にそれぞれSingletonら⁹⁾、Chaoら¹⁰⁾の結果を用いた。また、本系ではおよそ48mass%MnO、12mass%SiO₂、40mass%MnSの組成に三元共晶点があり、共晶温度は1450±10Kと推定される。

4. 考察

4.1 CaO-SiO₂系融体中へのCaSの溶解度との比較

酸化物融体中への硫化物の溶解度の中で、本研究と類似したCaO-SiO₂融体中へのCaSの溶解度の報告がある。Fig. 5にSharmaとRichardson⁶⁾によって測定された1773Kでの結果と1723KでのMnO-SiO₂融体中のMnSの溶解度をモル分率で比較する。MnO-SiO₂系融体中へのMnSの溶解度は20~60

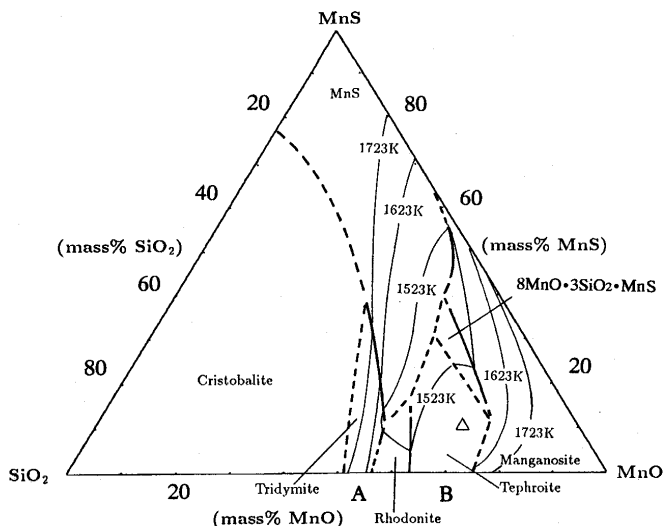


Fig. 4. Estimated phase diagram for the MnO-SiO₂-MnS system. (A: MnO · SiO₂, B: 2MnO · SiO₂, Δ: 8MnO · 3SiO₂ · MnS)

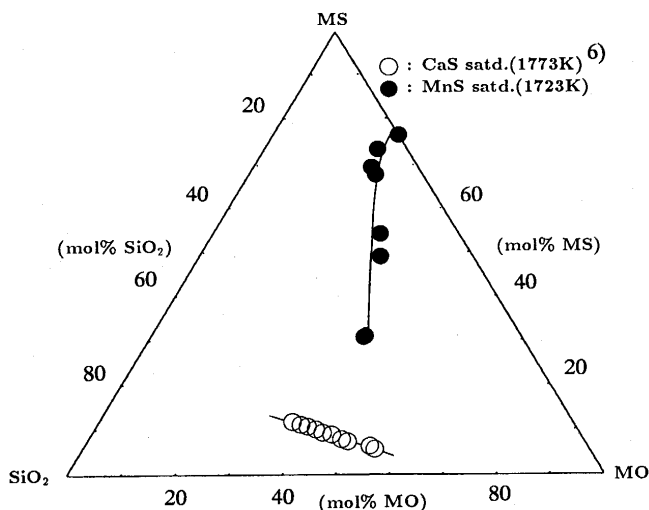


Fig. 5. Solubilities of MS in MO-SiO₂ melts. (M: Ca, Mn)

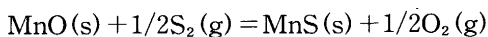
mol%と、CaO-SiO₂系のそれに比べてかなり高い。また、CaO-SiO₂系ではSiO₂濃度の減少とともに硫化物の溶解度は減少するのに対し、MnO-SiO₂系では硫化物の溶解度は増加しており逆の傾向を示している。

4・2 MnSの活量係数

低硫黄濃度域でのMnO-SiO₂融体中のMnSの活量係数は同系のサルファイドキャパシティーとMnOの活量より以下の式によって計算できる。

$$\gamma_{MnS} = K \cdot a_{MnO} \cdot 3200 / (C_s \cdot M)$$

ここで、Kは



で表される反応の平衡定数、Mは酸化物の平均分子量である。MnO-SiO₂系のサルファイドキャパシティーとMnOの

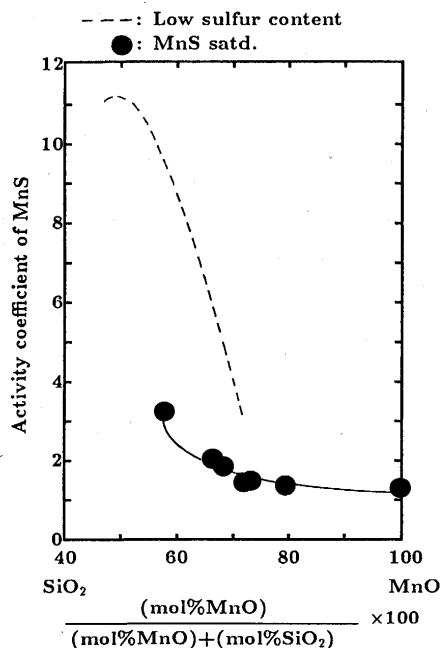


Fig. 6. Activity coefficient of MnS at MnS saturation and at low sulfur content.

活量には、それぞれ1773KでのSharmaとRichardson¹¹⁾、Abrahamら¹²⁾の測定値を用いた。以上の計算で得られた1773KでのMnSの活量係数を1723Kに正則溶液近似した値と1723KでのMnS飽和におけるMnSの活量係数とをFig.6で比較する。なお、活量係数の基準の変換には、MnSの融点1803K、融解のエントルピー変化26,100J/mol¹³⁾を用いた。酸化物中の硫黄濃度が大きく異なるため活量係数の値はかなり違うが、SiO₂濃度の減少とともに活量係数の値も低下する傾向はともに見られた。

4・3 オキサイドメタラジーにおけるMnS析出率との関係

Fig.7にMnO/(MnO+SiO₂)比に対するMnS溶解度と若生ら¹⁴⁾が報告しているMnSの析出率(全酸化物系介在物中、MnSが析出している介在物の個数の割合)を比較する。また、アルゴン雰囲気中で測定した小山ら⁸⁾のMnS溶解度もあわせて比較した。MnS析出率と本研究でのMnS溶解度はともにMnOの割合が約0.6以上で急激に上昇している。MnS析出率はMnOの割合が0.7で最大になり、0.8では減少しているのに対し、MnS溶解度は増加し続けている。これはMnOの割合が0.6~0.7では、少量の硫黄の存在で液相が出現するものの、1573K以下の温度では、MnOの割合が0.7を超えると、前述の△相の出現により少量の硫黄では液相が現れないためと考えられ、介在物が固相であったためとする湯山ら²⁾の見解をよく説明できる。すなわちMnSを効率よく析出させるには、介在物が液相として存在し、介在物表面への硫黄の移動を容易にする必要がある。

また、小山ら⁸⁾の結果は低MnO濃度側でより高いMnSの濃度を示しているが、これは彼らの実験が本研究で用いたような還元剤をとまなわないアルゴン雰囲気で行われたた

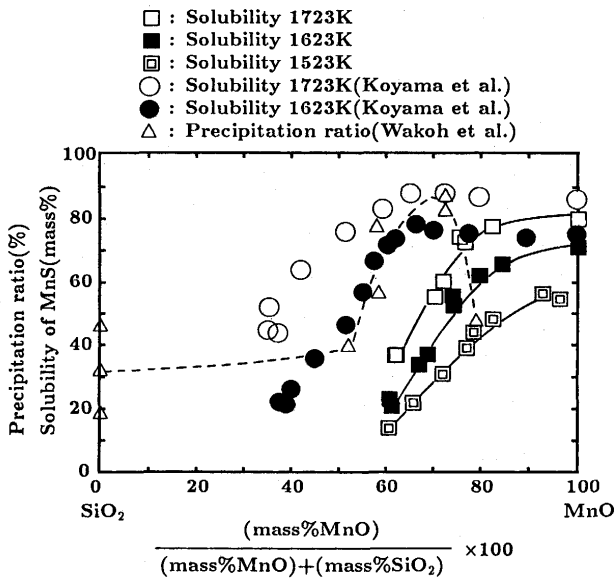


Fig. 7. Precipitation ratio and solubility of MnS in MnO-SiO₂ melts.

めに、スラグ中に微量のMn³⁺が含まれていることによると考えられる。

4・4 マンガンシリケート中へのMnSの析出機構

若生ら¹⁴⁾はFig.7中に示した結果をもとに、MnO-SiO₂融体中へのMnS析出のメカニズムは、溶鋼/酸化物間の分配で酸化物中に溶解したSが凝固過程で酸化物表面にMnSとなって晶出し、その後それが核となって、鋼マトリックスからのMn, Sの拡散で成長すると推測している。また後藤ら¹⁵⁾は、スラブ鋳片の厚み方向の硫黄濃度の変化を調査し、酸化物と鋼中とのSの反応は主に凝固過程に生じていることを報告している。これらのことから、鋼中のMnSの析出機構は次のように考えられる。溶鋼温度で酸化物が液体であるならば、硫黄は溶鋼/酸化物間で平衡しているが鋼の凝固にともないその溶存量が著しく低下するため、多くが酸化物中に移る。その後、鋼中のMnとSが平衡溶解度積に達すると、鋼と酸化物が平衡していれば酸化物中にMnSが飽和し、酸化物融体から初晶としてMnSが晶出し始め、鋼中からは単独のMnSが析出し始める。さらに温度が低下すると、初晶として酸化物表面に晶出したMnSが核となり、鋼中のMnとSの拡散で成長する。

即ち、平衡溶解度積に達する温度でのMnSの溶解度が高いほど、酸化物中から初晶として析出するMnSの量が多くなり、若生ら¹⁴⁾の結果との対応が見つかる。

5. 結言

MnO-SiO₂-MnS系における1523K, 1623K, 1723Kでの液相線および1473~1723Kの範囲で二固相飽和組成を化学平衡法を用いて測定し、以下の知見を得た。

(1) MnSの溶解度は非常に高く、MnO/(MnO+SiO₂)比の増加とともに著しく上昇する。

(2) 1573K以下でオキシサルファイド相が共存し、その組成はMnO:SiO₂:MnSのモル比でほぼ8:3:1である。

(3) MnO-SiO₂-MnS系状態図を推定した。

(4) 介在物中へのMnSの生成機構を検討し、MnSは鋼の凝固過程で鋼からのMn, Sの溶解によって生成する高硫黄濃度の酸化物融体から初晶として晶出すると推定した。

本研究を行うにあたり、有益なご助言をいただきました東京大学大学院工学系研究科助教授 月橋文孝博士に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 高村仁一, 溝口庄三: 材料とプロセス, **3** (1990), p.276
- 2) 湯山英俊, 上島良之, 溝口庄三, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **73** (1987), p.S197
- 3) 若生昌光, 溝口庄三, 荻林成章: 材料とプロセス, **6** (1993), p.252
- 4) A.V.Dub, F.Tsukihashi and N.Sano: ISIJ Int., **31** (1991), p.1438
- 5) K.Saito, K.Morita and N.Sano: ISIJ Int., **35** (1995), p.1145
- 6) R.A.Sharma and F.D.Richardson: J.Iron Steel Inst., **200** (1962), p.373
- 7) M.Uo, E.Sakurai, F.Tsukihashi and N.Sano: Steel Research, **60** (1989), p.496
- 8) 小山徳寿, 月橋文孝, 佐野信雄: 鉄と鋼, **79** (1993), p.1334
- 9) E.L.Singleton, L.Carpenter and R.V.Lundquist: Rep. Invest. -U.S., Bur.Mines, **5938** (1962), p.1
- 10) H.C.Chao, Y.E.Smith and L.H.Van Vlack: Trans. Metall. Soc. AIME, **227** (1963), p.796
- 11) R.A.Sharma and F.D.Richardson: Trans. Metall. Soc. AIME, **233** (1965), p.1586
- 12) K.P.Abraham, M.W.Davies and F.D.Richardson: J.Iron Steel Inst., **196** (1960), p.82
- 13) E.T.Turkdogan: Physical Chemistry of High Temperature Technology, (1980), p.15 [Academic Press, New York]
- 14) 若生昌光, 澤井 隆, 溝口庄三: 鉄と鋼, **78** (1992), p.1697
- 15) 後藤裕規, 宮沢憲一, 門矢哲治: 鉄と鋼, **81** (1995), p.117