

Fe-S-C 3元系融体の相平衡

論 文

王 潮*・平間 潤*²・長坂徹也*³・萬谷志郎*³

Phase Equilibria of Fe-S-C Ternary Melts

Chao WANG, Jun HIRAMA, Tetsuya NAGASAKA and Shiro BAN-YA

Synopsis:

Phase equilibria of Fe-S-C ternary melts have been studied to obtain the fundamental knowledges on the copper removal from liquid iron by FeS flux.

Measurements were made to clarify the solubility of carbon and miscibility gap between iron and FeS melts at carbon saturation or unsaturation in Fe-S-C melts at temperature range from 1473 to 1873 K. Some thermodynamic considerations were tried by applying interstitial model. In order to determine the interaction parameter in Fe-C binary system, activity of iron in liquid Fe-C binary alloys was measured by the distribution of iron between liquid iron and silver.

It was concluded that interstitial model was applicable to express thermodynamic relations in this system. By this model, phase diagram and iso-activity contour of constituents in Fe-S-C ternary melts were calculated.

Key words: phase diagram; phase equilibria; sulfide; interstitial solute; thermodynamic model; tramp element; steelmaking.

1. 緒 言

近年鉄スクラップの再利用が重要視されるにつれて、スクラップ中に混入する銅などのいわゆるトランプエレメントの除去が問題になってきている¹⁾。銅は鉄より貴であるため、現行の主流プロセスである酸化精錬では除去が困難であり、溶鉄からの脱銅法は早急に確立すべき問題と考えられる。これまで溶鉄の脱銅法としては、種々の方法が考案されているが、工業的大量処理に適していると思われる硫化物系フラックスによる方法が最近注目を集めている¹⁾²⁾。

硫化物フラックスによる銅の硫化除去法は、銅の硫黄に対する親和力が鉄のそれより大きいことを利用し、溶鉄中の銅を Cu_2S として硫化物相中へ除去するものである。しかし、Fe-S 2元系は熔融状態では均一融体を作り、溶鉄から硫化物相を分離できないが、これに炭素が共存する Fe-S-C 3元系融体では鉄と FeS の 2 液相に分離する^{3)~5)}。従って銅を鉄相から FeS 相に濃縮、除去することが可能となる。実際、溶鉄からの脱銅に関する過去の研究²⁾は、炭素が溶鉄中の銅の活量を増加させる効

果も相まって、ほとんどが炭素飽和の条件でなされている。

以上のことから、硫化物系フラックスによる脱銅法を熱力学的に理解するうえで、その基本系となる Fe-S-C 3元系融体の相平衡及び成分の活量を知ることは重要である。しかし、本系融体の相平衡、特に 1673 K 以上での 2 液相分離面の実測例³⁾⁴⁾は少なく、成分活量の測定^{6)~14)}も炭素、硫黄が希薄な領域でなされているにすぎない。

本研究では、硫化物系フラックスによる再溶解鉄スクラップからの脱銅に関する熱力学的基礎研究¹⁵⁾¹⁶⁾の第 1 段階として、Fe-S-C 3元系融体の相平衡を明らかにした。具体的には、1)溶鉄の炭素飽和溶解度に及ぼす硫黄の影響、2)炭素飽和及び未飽和範囲における溶鉄-溶融 FeS の 2 液相分離領域を 1473 K から 1873 K の温度範囲で実測した。また、3)銀を用いた分配平衡法により 1533 K から 1833 K における溶融 Fe-C 合金中の鉄の活量を実測した。更に、CHIPMAN¹⁷⁾及び萬谷¹⁸⁾が提唱した侵入型溶体モデルを用いて、本系融体の熱力学的性質を定量化した。

平成元年 10 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 7 月 5 日受付 (Received July 5, 1990)

* 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

*2 東北大学大学院 (現: 日新製鋼(株)) (Graduate School, Tohoku University, Now Nisshin Steel Co., Ltd.)

*3 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980)

2. 実験方法

2.1 相平衡の測定

実験に用いた FeS は、電解鉄粉と硫黄粉末をモル比で 1:1 に混合し、Ar 気流中で焼成して作製した。金属鉄試料は、電解鉄、黒鉛及び硫黄粉末をアルミナるつば中で溶解して作製した母合金 (3.5 mass%C, 1.5 mass%S) と電解鉄を配合して使用した。これらの試料を約 20 g アルミナるつば (内径 17 mm, 深さ 55 mm) または黒鉛るつば (外径 22 mm, 内径 15 mm, 深さ 45 mm) に入れ、更にマグネシア保護るつばに入れて、精製 Ar 雰囲気中に保たれたアルミナ反応管内へ上部より装入する。加熱炉は、LaCrO₃ 電気抵抗炉である。試料は PID 制御器によって 1473 K から 1873 K の実験温度に設定された炉の均熱帯で所定時間溶解保持後、るつばごと炉内より引き上げて He を吹き付けて急冷した。溶解保持時間は予備実験より 4 h とした。各相の炭素、硫黄分析は、おのおの燃焼重量法、硫酸バリウム重量法を用いた。

2.2 溶融 Fe-C 合金中の鉄の活量測定

後述するように、侵入型溶体モデルを用いて Fe-S-C 3 元系融体の解析を行うには、まず Fe-S 及び Fe-C 2 元系の熱力学的性質を明らかにする必要がある。溶融 Fe-C 合金中の炭素活量は、製鋼過程における重要なデータであるため、従来多くの研究^{11)~14)17)~19)}がなされている。しかし、ガス平衡法による実験では CO₂/CO 比の制御が困難になることから、Fig. 5 に示すように実験組成範囲は低炭素濃度範囲に限られていた。そこで、本研究では Ag との分配平衡法により溶融 Fe-C 合金中の鉄の活量を実測し、その結果から融体全域にわたる炭素の活量を求めた。

実験操作は前述の相平衡の測定と同様である。Fe-C 母合金と試薬の Ag を約 6 g ずつアルミナるつばに装入し、1533 K から 1833 K の実験温度で平衡させた。平衡到達は、予備実験より 10 h で十分であることを確認した。実験終了後試料を急冷し、鉄中の炭素、銀中の鉄を分析した。銀中の鉄は ICP 発光分析法で分析した。

3. 実験結果

3.1 溶鉄の炭素飽和溶解度に及ぼす硫黄の影響

Fig. 1 と Table 1 に、1573 K から 1873 K の温度範囲で測定した溶鉄の炭素飽和溶解度に及ぼす硫黄の影響を示す。炭素飽和溶鉄に硫黄を添加すれば炭素の溶解度は減少し、その減少割合は温度によらずほぼ一定である。すなわち、硫黄は溶鉄中の炭素の活量を増大させ、その

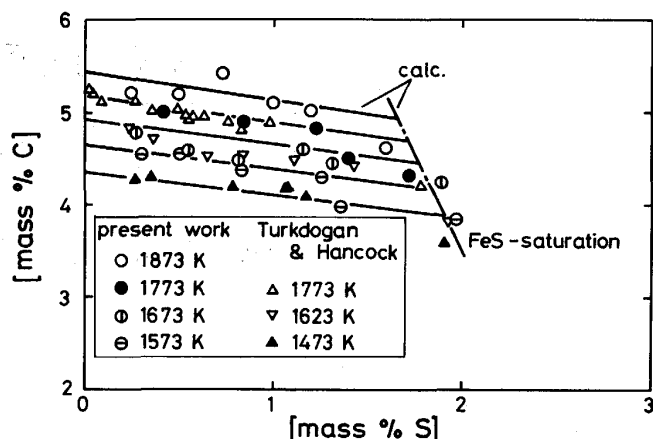


Fig. 1. Solubility of carbon in liquid Fe-S-C ternary alloys.

Table 1. Solubility of carbon in Fe-S-C ternary alloys.

Temp. (K)	mass%S	mass%C	Temp. (K)	mass%S	mass%C
1573	0.31	4.54	1673	0.28	4.77
	0.51	4.54		0.55	4.58
	0.84	4.38		0.82	4.49
	1.26	4.30		1.16	4.60
	1.36	3.98		1.32	4.43
	1.97	3.84		1.89	4.15
*			*		
Temp. (K)	mass%S	mass%C	Temp. (K)	mass%S	mass%C
1773	0.42	5.00	1873	0.25	5.21
	0.84	4.90		0.50	5.20
	1.23	4.83		0.73	5.43
	1.40	4.51		0.99	5.12
	1.72	4.34		1.20	5.03
*			*	1.60	4.62

* FeS saturation

強い斥力の結果として、やがて溶融 FeS 相が新たな相として出現する。図中には比較のため TURKDOGAN ら³⁾の結果を代表例として示すが、本研究結果は彼らの結果とよく一致している。また、各温度における実験結果を硫黄濃度ゼロに内挿して得られる溶鉄の炭素飽和溶解度は CHIPMAN¹⁷⁾の報告値とよく一致した。

3.2 溶鉄-溶融 FeS の 2 液相分離

Fig. 2 と Table 2 に Fe-S-C 3 元系融体の炭素飽和及び未飽和における 2 液相分離組成の測定結果を示す。図中の実線は 1773 K における共役線である。溶融 FeS と平衡する溶鉄中の硫黄濃度は炭素飽和の条件で最も低くなっており、溶鉄中の炭素濃度の減少とともに増加し、2 液相が消失して均一液相になる臨界組成 (Fig. 2 中 C 点) へと至っている。本系における 2 液相分離領域の温度依存性は小さいが、低温ほど鉄濃度の高い側へ移動する傾向が認められる。図中に比較して示すように、本研究結果は SCHÜRMANN ら⁴⁾の結果とよく一致している。

Fig. 2 に示した測定結果の中で、炭素飽和での 2 液相

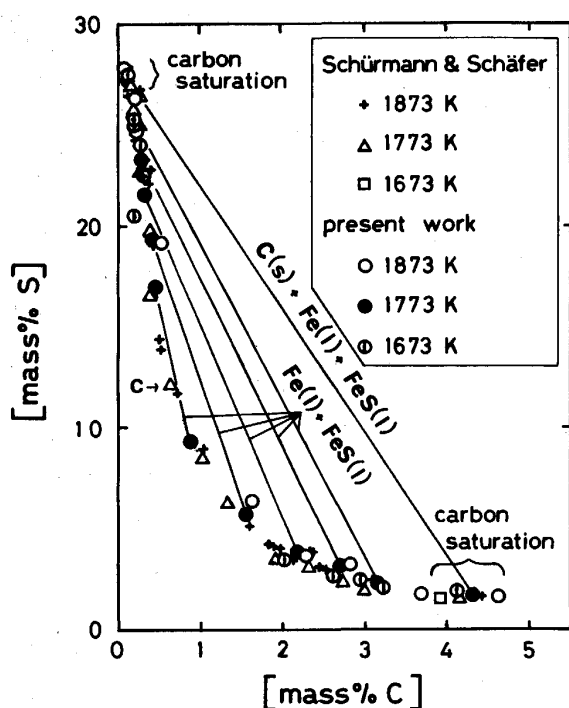


Fig. 2. The composition of two immiscible phases in Fe-S-C ternary melts at carbon saturation or unsaturation.

Table 2. The composition of two immiscible phases in Fe-S-C ternary melts.

Temp. (K)	Metal phase		Sulfide phase	
	mass% S	mass% C	mass% S	mass% C
1473 *	2.03	3.50	27.43	0.17
1573 *	1.97	3.84	27.65	0.21
1673 *	1.89	4.15	27.62	0.18
	2.11	3.23	24.12	0.32
	2.45	2.95	25.03	0.24
	3.10	2.61	25.37	0.20
	3.47	2.03	20.53	0.21
1773 *	1.72	4.34	27.50	0.16
	1.84	3.65	26.66	0.27
	2.29	3.18	24.37	0.32
	3.11	2.70	23.28	0.37
	3.81	2.20	21.47	0.41
	5.73	1.57	19.33	0.46
1873 *	9.33	0.90	16.99	0.53
	1.60	4.62	27.88	0.15
	1.79	3.70	26.63	0.24
	3.23	2.82	24.63	0.26
	3.72	2.31	22.54	0.34
	6.39	1.64	19.24	0.59

* At carbon saturation

の組成を Fe-S, Fe-C 各 2 元系状態図上に投影したものが Fig. 3 である。溶融 FeS と平衡する溶鉄中の硫黄濃度は、1573 K から 1873 K の温度範囲では 1.6 から 2.0 mass% であり、高温ほど低くなっている。また、溶融 FeS 相中の硫黄濃度は約 27 mass% であり、化学量論的 FeS ([mass% S]=36.5) よりかなり鉄が過剰になっている。溶鉄の炭素飽和溶解度は Fe-C 2 元系と比

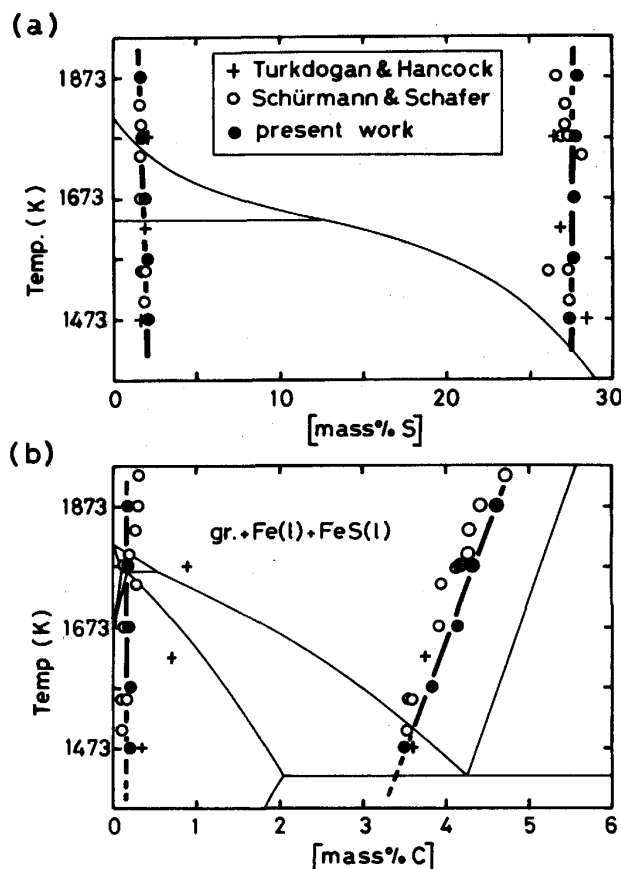


Fig. 3. The composition of two immiscible phases in Fe-S-C ternary melts at carbon saturation, projected on (a) Fe-S, and (b) Fe-C binary phase diagrams.

較すると約 1 mass% 減少している。FeS 相中の炭素濃度は非常に低く、約 0.1 mass% である。Fig. 3 には TURKDOGAN ら³⁾、SCHÜRMANN ら⁴⁾ の結果を同時に示したが、本研究結果はいずれともよく一致している。

3.3 溶融 Fe-C 合金中の鉄、炭素の活量

Ag へは炭素は溶解しないことが知られている。一方 Ag への鉄の溶解度は非常に小さい²⁰⁾と報告されているので、Ag 中の鉄の活量は Henry 則に従うと考えられる。互いに平衡している溶融 Fe-C 合金と Ag 中の純液体基準の鉄の活量、 $a_{\text{Fe}}^{\text{Fe-C}}$ 及び $a_{\text{Fe}}^{\text{Ag}}$ は等しく、次式が成立する。

$$a_{\text{Fe}}^{\text{Fe-C}} = a_{\text{Fe}}^{\text{Ag}} = (\text{mass}\% \text{Fe}) / (\text{mass}\% \text{Fe})_{\text{sat}}^{\text{I}} \cdots \cdots (1)$$

ここで、(mass%Fe), $(\text{mass}\% \text{Fe})_{\text{sat}}^{\text{I}}$ は、おのおの溶融 Fe-C 合金と平衡する Ag 中の鉄濃度、Ag への溶鉄の飽和溶解度である。従って、 $(\text{mass}\% \text{Fe})_{\text{sat}}^{\text{I}}$ が既知ならば、(mass%Fe) を測定すれば鉄の活量を求めることができる。

Table 3 に、本研究で測定された Ag への鉄の飽和溶解度を示す。Ag への鉄の溶解度は、1833 K において

Table 3. Solubility of iron in liquid silver in mass%.

Temp. (K)	1433	1533	1633	1733	1833
Measured	0.058	0.102	0.171	0.264	0.368
Calculated (mass%Fe) _{sat.} ^l	0.060 0.075	0.104 0.122	0.169 0.187	0.261 0.271	0.368

Table 4. The composition of Fe-C and Ag melts, and calculated activity of liquid iron in liquid Fe-C binary alloys.

Temp. (K)	[mass% C] in Fe-C	(mass% Fe) in Ag	$a_{\text{Fe}}^{\text{Fe-C}}$
1 533	3.74	0.088	0.721
	4.15	0.084	0.691
1 633	3.12	0.146	0.780
	3.74	0.136	0.727
1 733	2.01	0.235	0.866
	3.61	0.206	0.712
	4.09	0.190	0.703
1 833	0.87	0.357	0.972
	1.49	0.332	0.901
	2.15	0.322	0.876
	2.88	0.292	0.794
	4.25	0.266	0.742
	4.59	0.243	0.660
	4.98	0.240	0.651

も約 0.4 mass% と非常に小さい。これらの値は辻田²⁰⁾の結果とよく一致した。鉄の融点以下では実際に測定されたのは Ag への固体鉄の溶解度、(mass%Fe)_{sat.}^sなので、1733 K 以下における (mass%Fe)_{sat.}^s の測定値を統計処理して得た (2) 式と、(3)、(4) 式に示す δ 、 γ -鉄の融解の ΔG° ²¹⁾ より (mass%Fe)_{sat.}^l を計算した。その値を Table 3 中に示す。

$$\log(\text{mass\%Fe})_{\text{sat.}}^s = 2.48 - 5310/T \dots\dots\dots (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{\delta \rightarrow l}^\circ &= -15964.7 + 216.1523 T \\ &\quad - 29.3776 T \ln T + 0.0072037 T^2 \\ &\quad + 346.6 \exp[8(1 - T/1043)] \dots\dots (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{\gamma \rightarrow l}^\circ &= -11274 + 163.878 T \\ &\quad - 22.03 T \ln T - 0.0041755 T^2 \text{ (J/mol)} \\ &\dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

Table 4 に、1433 K から 1833 K の温度範囲で測定された溶融 Fe-C 合金中の炭素濃度と Ag 中の鉄濃度の値を示す。先に示した (mass%Fe)_{sat.}^l と Table 4 中の (mass%Fe) より (1) 式を用いて計算した純液体基準の鉄の活量と溶鉄中の炭素濃度との関係を Fig. 4 に示す。溶融 Fe-C 合金中の鉄の活量は Raoult の法則より負に偏倚していることがわかる。また、活量の温度依存性は非常に小さい。本研究結果は、Knudsen-cell 流出法などによる諸家の測定結果^{22)~24)} とよく一致している。

Fig. 5 は、Fig. 4 における 1833 K の測定結果より、Gibbs-Duhem の式を用いて積分して求めた Fe-C 合金

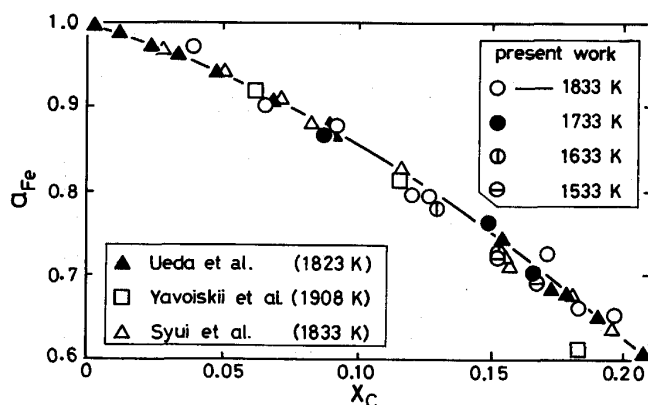


Fig. 4. Activity of iron in liquid Fe-C binary alloys. The standard state of iron activity is pure liquid.

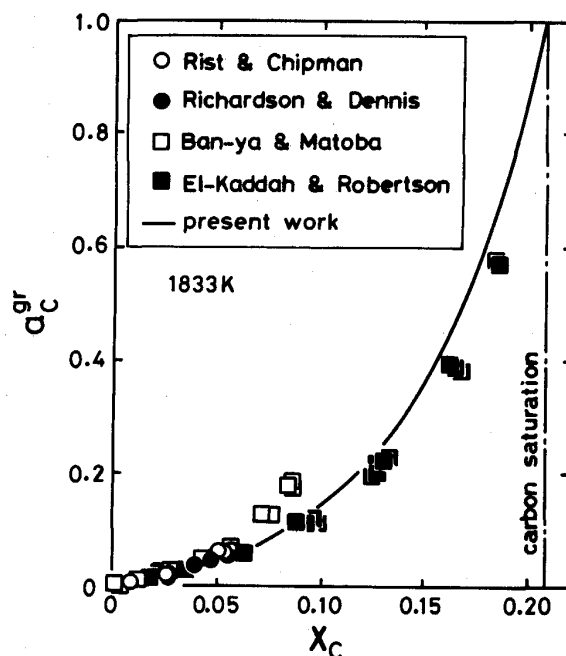


Fig. 5. Activity of carbon in liquid Fe-C binary alloy. The standard state of carbon activity is pure solid.

中の純固体基準の炭素の活量である。図中には、ガス平衡法による過去の測定結果も示してある。本研究結果は、約 7 MPa の高圧下で測定された EL-KADDAH ら¹⁴⁾ の結果よりやや高い値を示した。

4. 考 察

4.1 溶融 Fe-S-C 3元系融体のモデル化

本研究の最終目的は Fe-S-C 3元系融体の熱力学的性質を定量化することである。従って、活量測定の文献値及び本研究で定めた相平衡の実測値から本 3 元系融体の熱力学的性質を総合的に解析するためには、何らかの形

で本3元系融体をモデル化する必要がある。

ところで、硫黄、炭素は鉄の格子中に侵入型で溶解することが知られている。これに基づき、Fe-S、Fe-C 2元系の活量または相平衡について、侵入型溶体モデルや Two-Sublattice モデルによる熱力学的解析^{9)17)~19)25)~27)}がいくつかなされており、その整合性が確認されている。さらに最近大谷ら⁵⁾は Two-Sublattice モデルを Fe-S-C 3元系へ拡張し、本3元系平衡状態図の詳細な解析を行っている。侵入型元素の挙動を記述する溶液モデルとしてはこれら二つがその代表例である。両者は本質的には同じ概念に基づいているが、本研究では融体の成分活量の定量化に主眼をおいていることから、Fe-C、Fe-S 各2元系への適用について既に著者ら¹⁸⁾¹⁹⁾が十分検討している侵入型溶体モデルを用いて考察した。

4.2 侵入型溶体モデル

溶鉄は fcc 格子を構成しているものと考えられるので、侵入型元素の侵入位置の数は主格子である鉄原子の数に等しくなる。CHIPMAN¹⁷⁾は侵入型原子と鉄原子の数の比を原子比 Y_i 、充填されている侵入位置と空いている侵入位置の数の比を格子比 Z_i 、活量係数 Ψ と相互作用係数 θ を (5)~(8)式のように定義した。

$$Y_i = X_i / \sum X_j = X_i / (1 - \sum X_j) \quad (\text{原子比}) \quad \cdots (5)$$

$$Z_i = X_i / (\sum X_j - \sum X_i) = X_i / (1 - 2 \sum X_j) \quad (\text{格子比}) \quad \cdots (6)$$

$$\Psi_i = a_i / Z_i \quad (\text{活量係数}) \quad \cdots (7)$$

$$\theta_i = (\partial \ln \Psi_i / \partial Y_i) \quad (\text{相互作用係数}) \quad \cdots (8)$$

ここで、 X はモル分率を示し、 i は侵入型元素、 j は鉄及び置換型元素を意味する。活量基準はヘンリーの法則にとり、 $Z_i \rightarrow 0$ の時 $\Psi_i \rightarrow 1$ 、 $a_i \rightarrow Z_i$ になるように決める。(5)~(8)式より、Fe-S-C 3元系中の硫黄、炭素の活量は次式のように与えられる。

$$\ln a_S = \ln \Psi_S + \ln Z_S \\ = \theta_S^S Y_S + \pi_S^{SS} Y_S^2 + \theta_S^C Y_C + \ln Z_S \quad \cdots (9)$$

$$\ln a_C = \ln \Psi_C + \ln Z_C = \theta_C^C Y_C + \theta_C^S Y_S + \ln Z_C \quad \cdots (10)$$

なお、本研究では約 27 mass% 以上という高硫黄濃度までを解析対象としているので、硫黄に関する2次の相互作用係数、 π_S^{SS} を導入した。また、(9)、(10)式より Gibbs-Duhem の関係を用いて積分すれば、溶媒である鉄の純液体基準の活量は、(11)式のように与えられる。

$$\ln a_{Fe} = -1/2 \theta_S^S Y_S^2 - 1/2 \theta_C^C Y_C^2 \\ - 1/2 (\theta_S^C + \theta_C^S) Y_C Y_S - 2/3 \pi_S^{SS} Y_S^3 \\ + \ln (1 - Y_C - Y_S) \quad \cdots (11)$$

このように、各相互作用係数を決定すれば、モデルより任意の組成における全成分の活量を定量化することができる。これら相互作用係数のうち θ_i^i は Fe-C、Fe-S 各2元系の結果から、 θ_S^S は Fe-S-C 3元系における相平衡、活量値より決定できる。

4.3 Fe-S 2元系における相互作用係数

Fe-S 2元系のパラメーター θ_S^S は従来より多数報告されているガス平衡法による溶鉄中の硫黄の活量測定値より決定することができる。 H_2 - H_2S 混合ガスと溶鉄中の硫黄との反応、及び平衡定数は(12)、(13)式で表される。



$$K_{12} = P_{H_2S} / P_{H_2} a_S \quad \cdots (13)$$

(13)式を変形し、(9)式を代入すると(14)式を得る。

$$\ln (P_{H_2S} / P_{H_2} Z_S) = \ln K_{12} + \theta_S^S Y_S + \pi_S^{SS} Y_S^2 \quad \cdots (14)$$

ガス平衡法による溶鉄中の硫黄の活量測定は、 Y_S が 0.1 以下の組成でなされているので、(14)式右辺第3項は無視できる。従って、縦軸に(14)式の左辺、横軸に Y_S をとれば、両者の間には切片が $\ln K_{12}$ 、傾きが θ_S^S の直線関係が成立すると思われる。Fig. 6 は 1823 K における諸家の測定結果^{7)~10)}を(14)式に従って再計算した結果である。諸家の測定値はいずれも良好な直線関係を示しており、この組成範囲内でのモデルの整合性が認められる。本研究では学振第 19 委員会の平衡推奨値²⁸⁾をもとに θ_S^S を決定した。すなわち、(12)式の反応の ΔG° は、学振平衡推奨値より(15)式のように与えられる。

$$\Delta G_{12}^\circ = 35020 - 3.09 T \quad (J) \quad \cdots (15)$$

(15)式より、1823 K における $\ln K_{12}$ は -1.94 と計算される。相互作用助係数、 e_S^S に関する推奨値は石井ら¹⁰⁾の値より決定されているので、本研究では -1.94

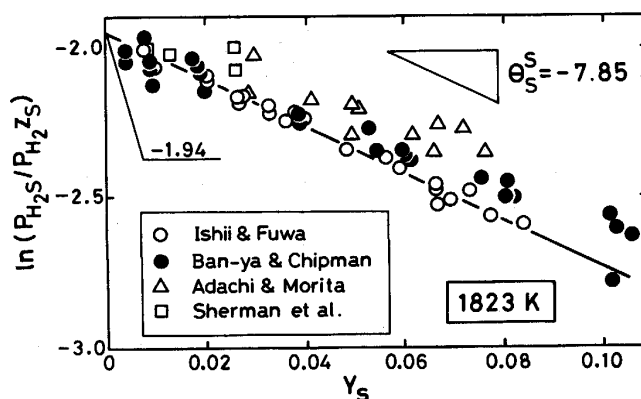


Fig. 6. Relationship between $\ln(P_{H_2S}/P_{H_2}Z_S)$ and Y_S in liquid Fe-S binary alloy.

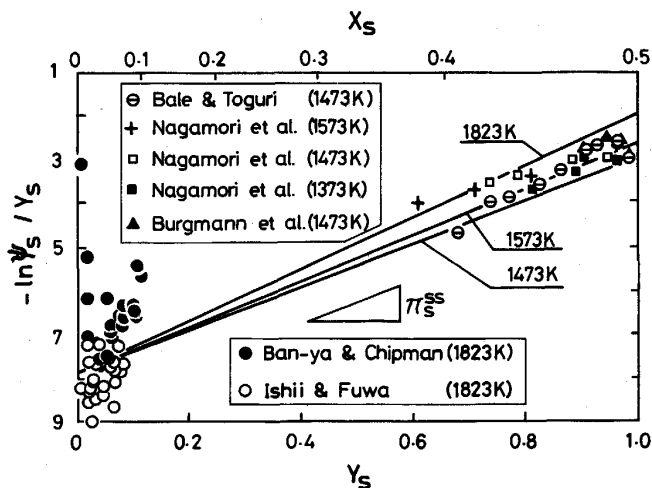


Fig. 7. Relationships between $\ln \Psi_S / Y_S$ and Y_S in Fe-S binary melts.

を切片に取り、彼らの値を1次回帰して θ_S^S を求めた。その結果、1823 K では $\theta_S^S = -7.85$ が得られた。1773, 1873 K でも同様の操作を行い、 θ_S^S の温度関数として (16) 式を得た。

$$\theta_S^S = -250/T - 7.71 \dots \dots \dots (16)$$

また、(9) 式を変形すると Fe-S 2元系では (17) 式を得る。

$$(\ln \Psi_S) / Y_S = \theta_S^S + \pi_S^{SS} Y_S \dots \dots \dots (17)$$

(17) 式が成立すれば、縦軸に (17) 式の左辺、横軸に Y_S を取れば、切片が θ_S^S 、傾きが π_S^{SS} の直線関係が得られるはずである。Fig. 7 は、FeS 融体の平衡硫黄分圧の測定結果^{29)~31)} を (18) 式の反応の ΔG° である (19) 式²⁸⁾ を用いてヘンリー基準の活量に変換し、(17) 式に従ってプロットしたものである。

$$S = 1/2 S_2(g) \dots \dots \dots (18)$$

$$\Delta G_{18}^\circ = 125100 - 52.17 T \text{ (J)} \dots \dots \dots (19)$$

図より、両者の間には (16) 式で与えられる θ_S^S を切片とする直線関係が成立し、この直線の傾きの温度依存性より π_S^{SS} の温度関数として (20) 式を得た。

$$\pi_S^{SS} = -7500/T + 9.980 \dots \dots \dots (20)$$

(16), (20) 式で与えられるパラメーターの妥当性を以下の方法で検討した。固体鉄中への硫黄の溶解度は非常に小さいので、純固体鉄とみなすことができる。従って、(11) 式に (16), (20) 式を代入し、(3), (4) 式と組み合わせ導かれる Fe-S 2元系融体中の純固体基準の鉄の活量が1となる組成を解くことによって、Fe-S 2元系における鉄の液相線が計算できる。なお計算にあたり、本2元系における δ 鉄の再融反応温度は 1630 K⁵⁾ とした。計算結果を Fig. 8 に示す。本モデルによる計算結果は諸家^{31)~33)} の実測値、及び計算値⁵⁾²⁵⁾ とよく一

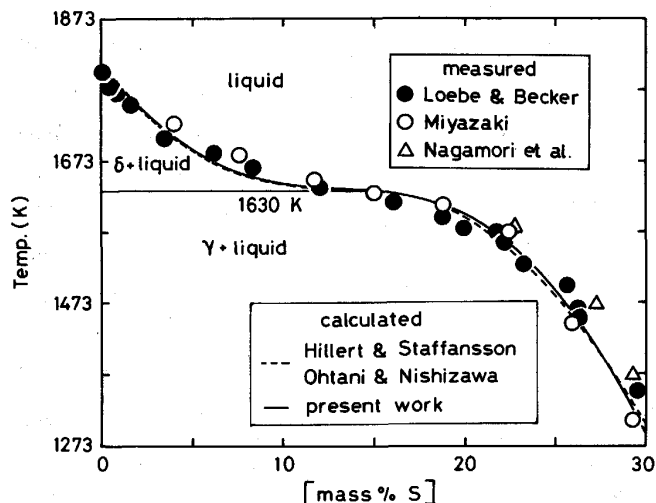


Fig. 8. Calculated phase diagram of Fe-S binary system.

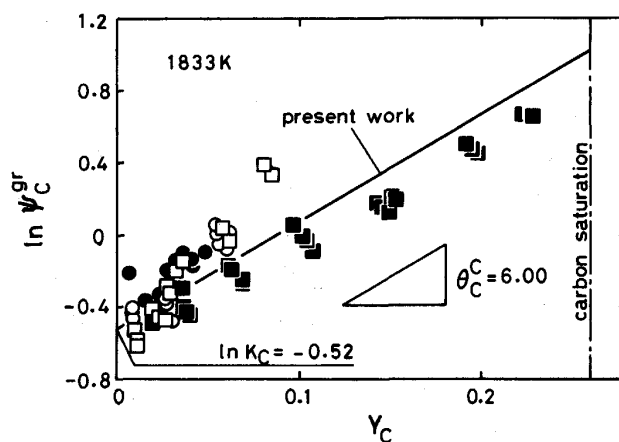


Fig. 9. Relationship between $\ln \Psi_C^{gr}$ and Y_C in liquid Fe-C binary alloy. Keys as in Fig. 5.

致しており、モデルの整合性が確認された。

4.4 Fe-C 2元系における相互作用係数

(21) 式で示される溶鉄中の炭素と黒鉛との反応の平衡定数は (22) 式のように与えられ、(9) 式と (22) 式を組み合わせると、Fe-C 2元系では (23) 式が導かれる。

$$C = C(gr) \dots \dots \dots (21)$$

$$\ln K_C = \ln a_C^{gr} - \ln a_C \dots \dots \dots (22)$$

$$\ln \Psi_C^{gr} = \ln a_C^{gr} - \ln Z_C = \ln K_C + \theta_C^C Y_C \dots \dots \dots (23)$$

ここで、 a_C^{gr} は純固体基準の炭素の活量である。(23) 式より、侵入型溶体モデルが Fe-C 2元系全溶解範囲で成立するならば、縦軸に $\ln \Psi_C^{gr}$ 、横軸に Y_C をとれば、両者の間には直線関係が成立するはずであり、切片から $\ln K_C$ 、傾きから θ_C^C が求まる。Fig. 5 に示した結果を (23) 式に従って整理した結果を Fig. 9 に示す。Fig. 9 中の本研究結果より、 $\ln K_C$ 及び θ_C^C はおのおの

-0.52, 6.00 と見積もられた。この結果は CHIPMAN¹⁷⁾ による(24), (25)式に非常に近い値であった。従って本研究では, (24), (25)式を特に変更する必要はないと結論した。

$$\ln K_C = 2718/T - 2.004 \quad \dots\dots\dots(24)$$

$$\theta_C^C = 7830/T + 1.658 \quad \dots\dots\dots(25)$$

4.5 Fe-S-C 3元系の相互作用係数

Fe-S-C 3元系融体中の硫黄の活量係数は, (9)式より(26)式のように与えられる。また, 炭素の活量係数は, (10), (22)式より炭素未飽和, 飽和の場合おのおのについて(27), (28)式のように表される。

$$\ln \Psi_S^C = \theta_S^C Y_C = \ln a_S - \theta_S^S Y_S - \pi_S^{SS} Y_S^2 - \ln Z_S \quad \dots\dots\dots(26)$$

$$\ln \Psi_C^S = \theta_C^S Y_S = \ln a_C - \theta_C^C Y_C - \ln Z_C \quad \dots\dots\dots(27)$$

$$= -\ln K_C - \theta_C^C Y_C - \ln Z_C \quad \dots\dots\dots(28)$$

(26), (28)式より, $\ln \Psi_S^C$ 及び $\ln \Psi_C^S$ はそれぞれ Fe-S-C 3元系融体の硫黄の活量, 炭素飽和溶解度から求められる。また, 熱力学的には θ_S^C と θ_C^S は等価なので¹⁸⁾, (26), (28)式の両者から相互作用係数を評価することができる。

Fig. 10 は(26), (28)式に基づいて $\ln \Psi_S^C$ と Y_C , $\ln \Psi_C^S$ と Y_S の関係を示したものである。Fig. 10(b)で

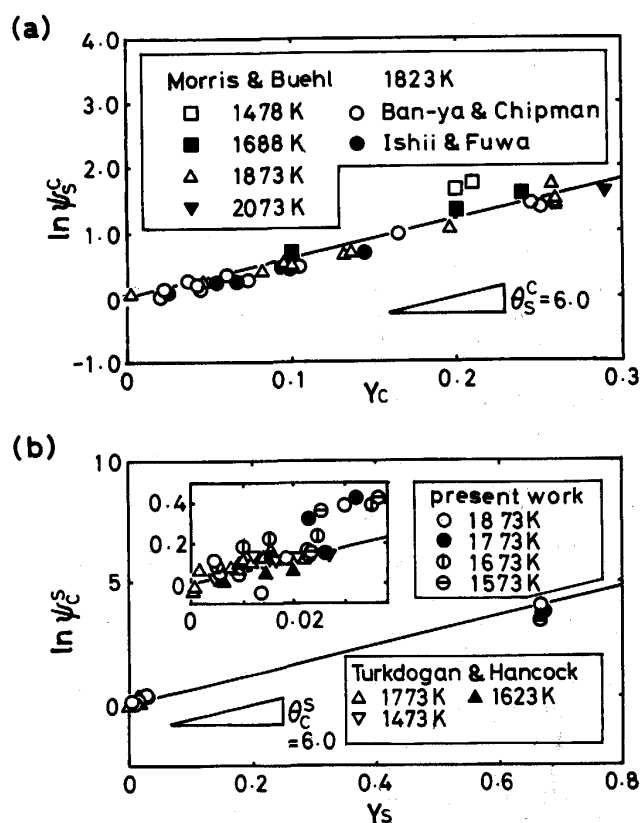


Fig. 10. Relationships (a) between $\ln \Psi_S^C$ and Y_C , and (b) $\ln \Psi_C^S$ and Y_S in Fe-S-C ternary melts.

は低硫黄濃度域におけるばらつきが大きい, (a)では良好な直線関係が成立している。本研究では, (a), (b)両者の関係より θ_S^C , θ_C^S の温度依存性はないとみなして, (29)式を得た。

$$\theta_S^C = \theta_C^S = 6.0 \quad \dots\dots\dots(29)$$

4.6 侵入型溶体モデルによる Fe-S-C 3元系の平衡状態図と成分活量の計算

本3元系融体に関するすべてのパラメーターが求められたので, これらの関係より固体黒鉛の活量が1となる組成を数値的に解くことによって本3元系融体中の炭素飽和溶解度が計算できる。その計算結果を Fig. 1 中に示す。溶融 FeS 相が共存するような高硫黄濃度では実測値と計算値の間には若干の差が認められるが, 低硫黄濃度領域では両者は非常によく一致している。また, (9)~(11)式を以下の条件で解くことによって鉄相と FeS 相の2液相分離面を計算することができる。

$$a_{Fe}^E = a_{FeS}^{FeS} \quad a_C^E = a_C^{FeS} \quad a_{Fe}^{FeS} = a_{Fe}^{FeS} \quad \dots\dots\dots(30)$$

Fig. 11 はモデルを用いて作成された 1773 K における Fe-S-C 3元系融体の計算状態図である。図中 C 点は2液相から均一液相になる臨界組成の計算値である。比較のために図中には本実験結果及び SCHÜRMANN ら⁴⁾による実測値をプロットした。臨界組成近傍で計算値と実験値に多少の差が認められるが, このあたりでの実験の困難性を考えると, 系全体としては計算結果は実測値をよく表しているものと考えられる。従って, 侵入型溶体モ

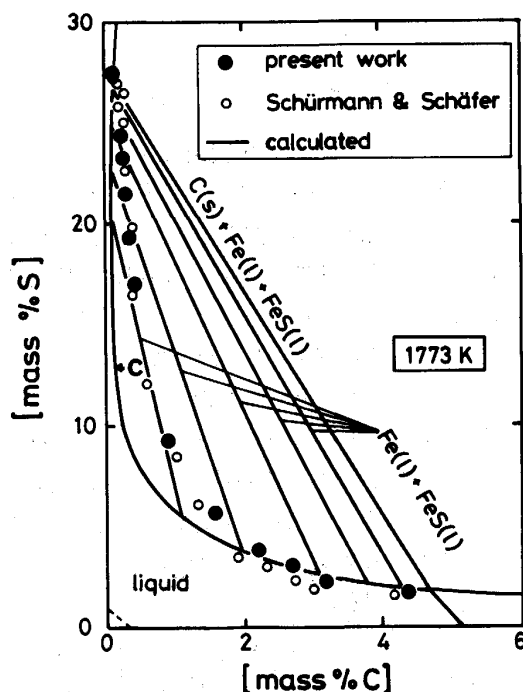


Fig. 11. Calculated phase diagram of Fe-S-C ternary melts at 1773 K.

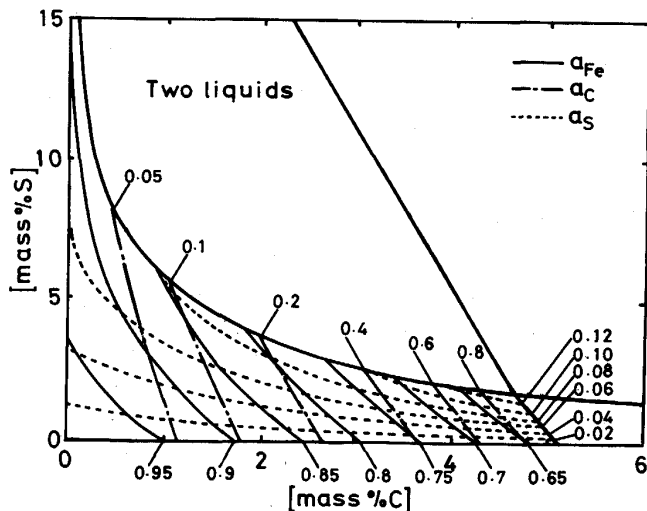


Fig. 12. Calculated iso-activity contours of iron, sulfur and carbon in liquid Fe-S-C ternary alloy at 1773 K.

デルは本 3 元系に対してよい整合性を有すると結論できる。

Fig. 12 はモデルより計算される 1773 K における溶融 Fe-S-C 合金中の各成分の等活量線である。溶鉄からの銅の硫化除去反応においては、溶鉄中の硫黄の活量が高いほど反応は進行すると考えられる。Fig. 12 より、溶融 FeS と平衡する溶鉄中の硫黄活量は、炭素飽和の条件で最も高くなっている。従って、硫化物系フラックスによる溶鉄からの脱銅法において、炭素飽和とすることは有利な条件であると言える。

5. 結 論

硫化鉄系フラックスによる再溶解鉄スクラップの処理に際して基礎となる Fe-S-C 3 元系融体中の黒鉛飽和溶解度、及び炭素飽和及び未飽和における溶鉄-溶融 FeS の 2 液相分離領域を 1473 K から 1873 K の温度範囲で明らかにした。また、Fe-C 2 元系融体全域にわたる炭素の活量を知るために、銀を用いた分配平衡法によって、Fe-C 合金中の鉄の活量を実測した。

本系に侵入型溶体モデルを適用し、本系融体の熱力学的性質について考察した。その結果、侵入型溶体モデルは本 3 元系融体に対して良好な整合性を示し、このモデルを用いて融体中の各成分の等活量線、及び本 3 元系融体の平衡状態図を計算した。

最後に、御協力、御助言をいただいた東北大学工学部日野光元、石井不二夫両工学博士、日本冶金工業(株)清水善之、東北大学大学院山本晋也両工学士に対し深く感謝の意を表します。なお、本研究は文部省科学研究費補助金

(昭和 63 年度奨励研究 (A) 及び平成元年一般研究 (C)) のご援助を受けた。付記して謝意を表します。

文 献

- 1) 片山裕之: 第 122・123 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1988), p. 91
- 2) 例えば今井 正, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 640
- 3) E. T. TURKDOGAN and R. A. HANCOCK: J. Iron Steel Inst., **179** (1955), p. 155
- 4) E. SCHÜRMANN and K. SCHÄFER: Giessereiforschung, **20** (1968), p. 21
- 5) 大谷博司, 西沢泰二: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 152
- 6) J. P. MORRIS and R. C. BUEHL: Trans. AIME, **188** (1950), p. 317
- 7) C. W. SHERMAN, H. J. ELVANDER and J. CHIPMAN: Trans. AIME, **202** (1950), p. 334
- 8) 足立 彰, 森田善一郎: 鉄と鋼, **44** (1958), p. 637
- 9) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, **242** (1968), p. 940, **245** (1969), p. 133, p. 391
- 10) 石井不二夫, 不破 祐: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 736, p. 746
- 11) F. D. RICHARDSON and W. E. DENNIS: Trans. Faraday Soc., **49** (1953), p. 171
- 12) A. RIST and J. CHIPMAN: Rev. Met., **53** (1956), p. 796
- 13) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, **48** (1962), p. 925
- 14) N. H. EL-KADDAH and D. G. C. ROBERTSON: Metall. Trans. B, **8** (1977), p. 569
- 15) 王 潮, 長坂徹也, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **77** (1991) 4, 掲載予定
- 16) 王 潮, 長坂徹也, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **77** (1991) 5, 掲載予定
- 17) J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), p. 1332, p. 2251; Metall. Trans., **1** (1970), p. 2163, **3** (1972), p. 55, p. 879
- 18) 萬谷志郎: 第 42 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1976), p. 67
- 19) 的場幸雄, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1406
- 20) 辻田健二郎: 東北大学工学部修士学位論文 (1989)
- 21) K. HSIEH and Y. A. CHANG: Can. Met. Quart., **26** (1987), p. 311
- 22) S. TSEN-TSEI, A. Yu. POLLYYAKOV and A. M. SAMARIN: Izv. VUZov, Cher. Met., **11** (1959), p. 3
- 23) V. I. YAVOISKII, A. G. SVYASIN, A. P. VISHKAREV, N. K. BIN, D. A. ROMANOVICH and G. M. CHURSIN: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metall., **3** (1971), p. 33
- 24) 上田 陽, 藤村侯夫, 盛 利貞: 鉄と鋼, **61** (1975), p. 2962
- 25) M. HILLERT and L.-I. STAFFANSSON: Metall. Trans. B, **6** (1975), p. 37
- 26) A. F. GUILLERMET, M. HILLERT, B. JANSSON and B. SUNDMAN: Metall. Trans. B, **12** (1981), p. 745
- 27) H. OHTANI, M. HASEBE and T. NISHIZAWA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **24** (1984), p. 857
- 28) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会: 製鋼反応の平衡推奨値 (改定増補) (1984)
- 29) W. BURGMAN, G. URBASIN and M. G. FROHBERG: Mem. Sci. Rev. Met., **65** (1968), p. 567
- 30) C. W. BALE and J. M. TOGURI: Can. Met. Quart., **15** (1976), p. 305
- 31) M. NAGAMORI, T. HATAKEYAMA and M. KAMEDA: Trans. Jpn. Inst. Met., **11** (1970), p. 190
- 32) R. LOEBE and E. BECKER: Z. Anorg. Chem., **77** (1912), p. 301
- 33) K. MIYAZAKI: Sci. Rept. Tohoku Univ. Ser. 1, **17** (1928), p. 877