

MnO-SiO₂-TiO₂系フラックス中MnSの溶解度

小山 徳寿*・月橋 文孝*²・佐野 信雄*²

The Solubilities of MnS in MnO-SiO₂-TiO₂ Melts

Naruhisa KOYAMA, Fumitaka TSUKIHASHI and Nobuo SANO

Synopsis : The solubilities of MnS in MnO-SiO₂-TiO₂ melts have been investigated to clarify the mechanism of the formation of inclusions in steel during solidification by employing a chemical equilibration technique. A MnS pellet was equilibrated with MnO-SiO₂ and MnO-SiO₂-TiO₂ melts between 1528 and 1723K. The solubility of MnS in MnO-SiO₂ melts increases with increasing the ratio MnO/SiO₂ and temperature. The influence of replacement of SiO₂ by TiO₂ on the MnS solubility of the MnO-SiO₂-MnO-TiO₂ system has also been investigated at 1623K. The solubility of MnS increases with increasing TiO₂ content. Furthermore, the precipitation mechanism of oxysulfide inclusions during solidification of steel is discussed.

Key words : steelmaking ; inclusion ; solidification ; oxide ; solubility ; MnO-SiO₂-TiO₂-MnS system ; phase diagram.

1. 緒言

鋼の凝固過程における非金属介在物には硫化物と酸化物の混在したオキシサルファイド介在物が観察され、その生成機構は硫化物と酸化物間の相互溶解度に影響される。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、組織を微細化し鋼の性質を向上させようという試み（オキサイドメタラジー）が行われている¹⁾。このフェライト核の一つであるMnSは通常は凝固時にミクロ偏析部に生成し易く望ましくない。一方、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析出に及ぼす鋼中酸化物の影響を調査し、MnSがジルコニウムやアルミニウムの酸化物よりマンガンシリケート中に析出し易いことを報告している。

このマンガンシリケートは鋼中で粗大化しやすいために、強い脱酸剤を添加して微細に分散させるが、アルミニウムは少量の添加でもマンガンシリケートを還元し、生成するアルミナはクラスタ化しやすいためジルコニウムやチタンが使用される。実操業でチタン脱酸鋼中には(Mn, Ti)Oが観察される。

これらオキシサルファイドの析出挙動を調べるには、酸化物融体中への硫化物や硫化物融体中への酸化物の溶解度などの熱力学的データを知ることが不可欠である。硫化物融体中への酸化物の溶解度についてはDubら⁴⁾が、Fe飽和-

FeS-MnS融体中へのAl₂O₃, SiO₂, Cr₂O₃の溶解度を測定し、温度、フラックス組成の、各酸化物の溶解度に及ぼす影響について調べている。しかし、酸化物融体中への硫化物についての研究は少なく、Silverman⁵⁾により、FeO-MnO-SiO₂-MnS系状態図が報告されているにすぎない。そのため本研究ではMnO-SiO₂-TiO₂系フラックス中へのMnSの溶解度を測定し、介在物の生成機構について検討した。

2. 実験方法

化学平衡法によりMnO-SiO₂, MnO-SiO₂-TiO₂系融体中のMnSの溶解度を測定した。MnO-SiO₂系ではあらかじめ溶解した所定組成のフラックス（1g）とMnSペレット（3g）を白金のつばに入れ、設定温度±0.5Kに制御したSiC電気炉中に設置したムライト管内に装入し、アルゴン雰囲気中（Ar流量1.7×10⁻⁶m³/s）、1528～1723Kで、あらかじめ予備実験により16hで平衡に到達することを確認した上で、16～24h保持した。またSiO₂, MnS両相飽和での溶解度測定の場合、シリカ片およびMnSペレットを白金のつば中に共存させた。

同様にMnO-SiO₂-TiO₂系についても、所定組成のフラックス（1g）とMnSペレット（3g）を白金のつば中に入れアルゴン雰囲気中（Ar流量1.7×10⁻⁶m³/s）、1565～1723Kで16～24h保持し平衡させた。

雰囲気ガスとしては硫酸、ソーダライム、過塩素酸マグネシウム、823Kに加熱したマグネシウム片を通して水分、CO₂, 酸素を除去したアルゴンを用いた。試料は試薬MnS、

平成5年4月21日受付 平成5年7月2日受理 (Received on Apr. 21, 1993; Accepted on July 2, 1993)

* 吉澤石灰工業(株)君津工場 (Kimitsu Works, Yoshizawa Lime Industry Co., Ltd.)

* 2 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113)

試薬特級SiO₂、試薬特級TiO₂、MnCO₃を1273Kで焼成して得たMnOを所定組成に混合して溶製した。MnSペレットは試薬MnSを10tで円柱状（直径10mm、高さ10mm）に圧縮成形し、1623K、アルゴン雰囲気中で焼成して、平衡実験に用いた。

実験後、試料をアルゴンガス気流中で急冷しフラックスとペレットに分離した後、フラックス中のSiO₂、硫黄を重量法、マンガンは過マンガン酸カリウム直接滴定法、またチタンはジアンチピリルメタン吸光光度法によって分析した。

3. 結果および考察

MnO-SiO₂系融体中へのMnSの溶解度をTable 1 およびFig. 1 のMnO-SiO₂-MnS三元系状態図上に示す。図中異なる温度のプロットを結んだ実線はSiO₂、MnS両相共存下での融体組成、すなわちMnSとSiO₂の溶解度を表している。酸化物融体中へのMnSの溶解度はMnO/SiO₂比が増加するに従い、また温度が高いほど増加する。本研究で得られた

Table 1. Experimental results for the solubility of MnS in MnO-SiO₂ melts.

No.	Temp. (K)	Time (h)	MnO (mass%)	SiO ₂ (mass%)	MnS (mass%)
101	1723	16	13.77	—	86.23
102	1723	16	10.37	2.67	86.96
103	1723	16	8.67	3.31	88.02
104	1723	16	7.75	4.15	88.10
105	1723	16	9.99	6.86	83.15
106	1723	16	12.30	11.67	76.03
107	1723	16	15.10	20.91	63.99
108	1723	16	16.99	31.02	51.99
109	1723	16	20.86	35.24	43.90
110	1723	16	19.36	35.86	44.78
121	1673	24	26.15	42.74	32.11
122	1673	24	24.11	43.58	32.31
123	1673	24	23.95	45.00	31.05
131	1623	16	24.76	—	75.24
132	1623	16	24.69	—	75.31
133	1623	16	23.30	2.61	74.09
134	1623	16	18.96	5.53	75.51
135	1623	16	16.51	7.07	76.42
136	1623	16	14.31	7.27	78.42
137	1623	16	16.18	9.93	73.89
138	1623	16	17.03	11.19	71.78
139	1623	16	19.07	14.09	66.84
140	1623	16	23.81	19.41	56.78
141	1623	16	27.61	26.02	46.37
142	1623	16	28.92	35.34	35.74
143	1623	16	29.53	44.24	26.23
144	1623	16	30.53	47.91	21.56
145	1623	16	29.21	48.58	22.21
151	1573	24	44.73	35.23	20.04
152	1573	24	42.73	36.87	20.40
153	1573	24	42.78	37.20	20.02
161	1548	24	48.89	32.94	18.17
162	1548	24	49.13	33.67	17.61
171	1528	24	53.94	29.57	16.49

MnO(mass%) = 100 - SiO₂(mass%) - MnS(mass%)

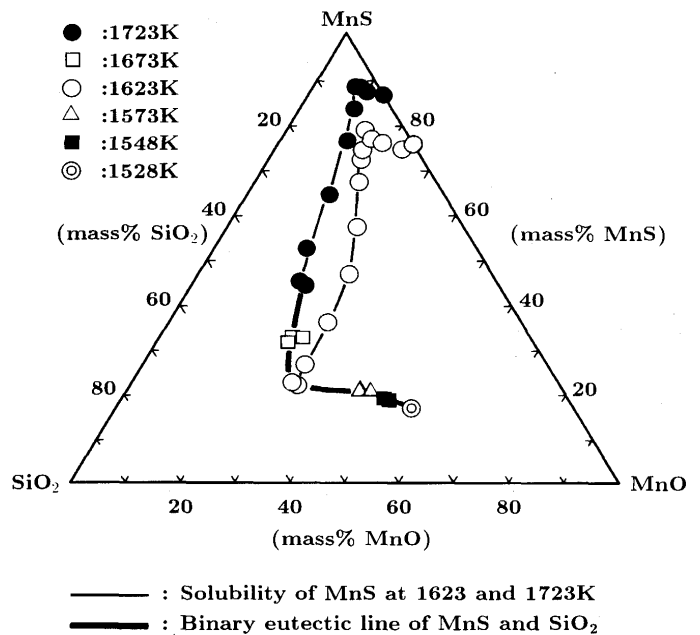


Fig. 1. Solubility of MnS in the MnO-SiO₂ system at temperatures ranging from 1528 to 1723K.

1623, 1723Kでの純MnO中へのMnSの溶解度は、Chaoら⁶⁾のMnO-MnS二元系状態図の値と一致した。MnS、SiO₂両相飽和組成は、Fig. 1 に示すように1528Kから1723Kへ温度が高くなるに従い、MnS溶解度が高くなる方向へ変化する。またMnO-SiO₂二元系状態図では非常に狭い液相領域がMnSを添加することで大きく広がり、融点は低下している。

MnSの溶解度を、若生らが報告した⁷⁾酸化物上へのMnSの析出率（MnO-SiO₂介在物の中MnSが析出している介在物の個数の割合）と比較してFig. 2 に示す。MnS溶解度およびMnS析出率はMnO濃度が増えるとともに増加し、後者は

$$\frac{(\text{mass\%MnO})}{(\text{mass\%MnO}) + (\text{mass\%SiO}_2)} \times 100$$
 が65~70で最大になった。さらにMnOを増加させたときMnS析出率は

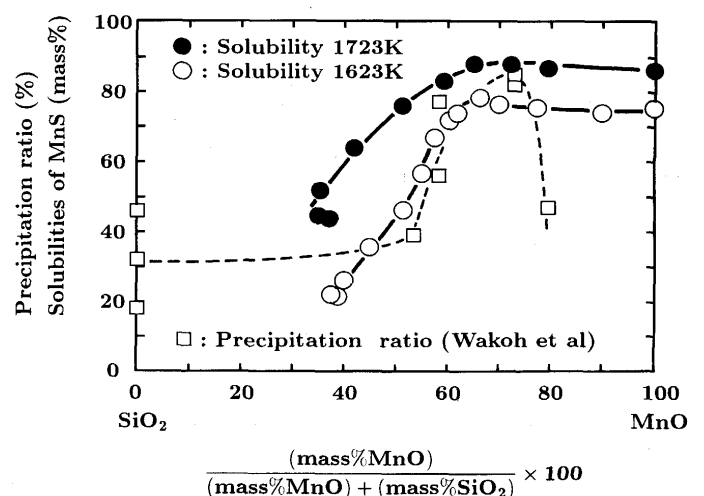


Fig. 2. Precipitation ratio and solubilities of MnS in MnO-SiO₂ melts.

$\frac{(\text{mass}\% \text{MnO})}{(\text{mass}\% \text{MnO}) + (\text{mass}\% \text{SiO}_2)} \times 100$ が80で低下しているがMnS溶解度はほとんど変化していない。

MnO・SiO₂中のSiO₂を等モル数のTiO₂で置換したときの1623KでのMnSの溶解度をTable 2 およびFig. 3 のMnO・SiO₂-MnO・TiO₂-MnS系状態図に示す。Fig. 3 中に◎で示した点はFig. 1 のMnO-SiO₂-MnS状態図から求めた1623KでのMnO・SiO₂中MnSの溶解度である。SiO₂をTiO₂で置換するに従いMnSの溶解度は増加する。TiO₂の増加とともにMnOの活量が下がり、このためMnOとの親和力の小さいMnS

Table 2. Experimental results for the solubility of MnS in MnO-SiO₂-TiO₂ melts.

No.	Temp. (K)	Time (h)	MnO (mass%)	SiO ₂ (mass%)	TiO ₂ (mass%)	MnS (mass%)
201	1623	16	23.84	18.05	2.78	55.33
202	1623	16	22.49	14.83	5.10	57.58
203	1623	16	20.76	12.28	6.93	60.03
204	1623	16	19.94	10.46	7.87	61.73
205	1623	16	18.81	7.83	10.45	62.91
206	1623	16	17.94	6.00	11.94	64.12
207	1623	16	17.12	4.18	13.42	65.28
208	1623	16	15.41	2.64	13.90	68.05
209	1623	16	14.55	1.24	14.79	69.42
210	1623	16	13.38	—	13.81	72.81
211	1623	16	12.47	—	13.82	73.71
221	1723	16	8.12	—	7.04	84.84
222	1723	16	7.66	—	6.25	86.09
231	1673	16	10.39	—	11.04	78.57
232	1673	16	10.37	—	10.95	78.68
241	1598	16	14.77	—	15.16	70.07
242	1598	16	14.01	—	15.00	70.99
251	1573	24	17.53	—	19.46	63.01
261	1565	24	22.36	—	23.62	54.02
262	1565	24	22.03	—	22.48	55.49
263	1568	24	19.73	—	22.05	58.22

MnO(mass%) = 100 - SiO₂(mass%) - TiO₂(mass%) - MnS(mass%)

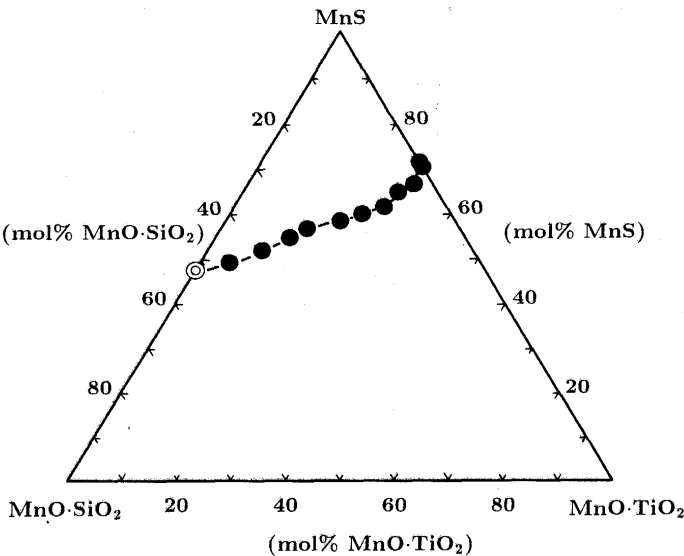


Fig. 3. Solubility of MnS in the MnO-SiO₂-TiO₂ system at 1623K.

がより安定化すると考えられる。

微細分散しやすいMnO・TiO₂系酸化物中のMnSの溶解度がMnO・SiO₂系のそれに比べ大きいことは、MnSの析出核として有用に作用することを示しており、TiO₂の置換による好効果が期待できる。

Table 2 およびFig. 4 にMnO・TiO₂融体中へのMnSの溶解度を温度の関数として示した。温度が高くなるに従い、MnSの溶解度は大きくなった。

若生ら⁸⁾は(Mn, Ti)Oと(Mn, Si)Oの酸化物中のMnSの析出率を硫黄濃度を変えて測定し、低硫黄濃度では(Mn, Si)Oのほうが(Mn, Ti)Oに比べ析出率は大きい、高硫黄濃度では析出率は(Mn, Ti)Oのほうが大きいと報告している。これは(Mn, Ti)Oのほうが、硫黄がより溶解することに起因し本実験結果と一致している。

Fig. 1 と二元系状態図から推定したMnO-SiO₂-MnS系状態図をFig. 5 に示す。図中実線で示した部分は本研究での測

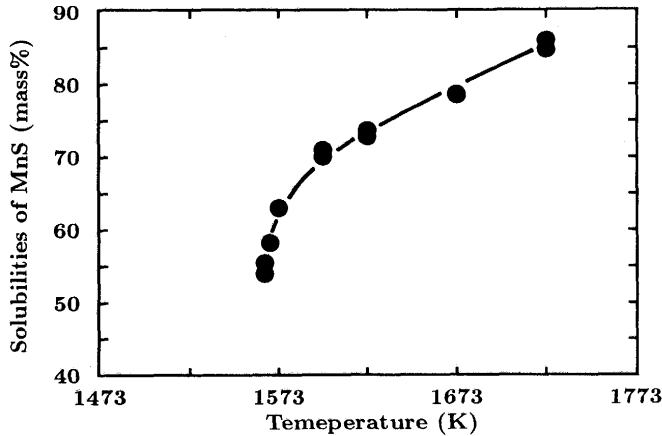


Fig. 4. The solubility of MnS in the MnO-TiO₂ system as a function of temperature from 1565 to 1723K.

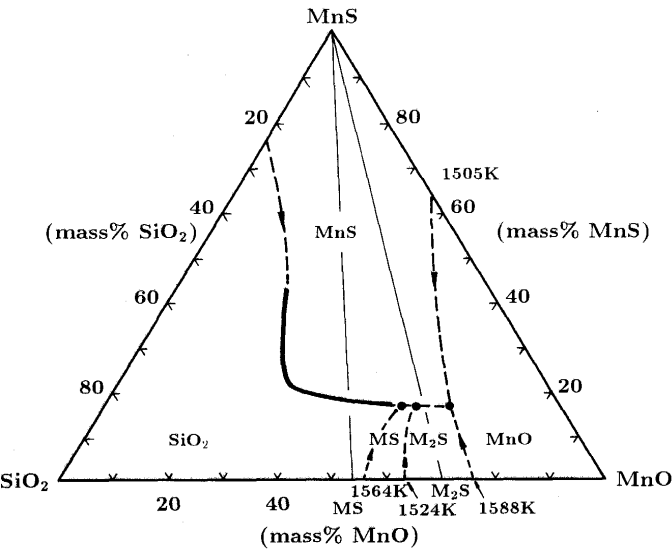


Fig. 5. Estimated phase diagram for the MnO-SiO₂-MnS system.
MS: MnO・SiO₂, M₂S: 2MnO・SiO₂

定値である。MnO-SiO₂系状態図はGlasser⁹⁾, MnO-MnS系状態図はChaoら⁶⁾の結果を用いてFig. 5を示した。若生らによるMnSの生成機構によれば、一次脱酸生成物であるMnO-SiO₂融体中に含まれるMnSは溶鉄中の硫黄と平衡するので、その量は非常に少ない。したがって融体組成はFig. 5のMS (MnO・SiO₂) およびM₂S (2MnO・SiO₂) の初晶領域にあり、本研究で測定したMnSの初晶領域は考えなくてもよい。したがって鋼の凝固後なお液体である硫黄含有量の低いMnO-SiO₂の凝固過程を考えると、MnSが初晶として晶出することはあり得ない。若生らの報告で観察されたMnSの形状からはMnSが初晶として晶出したのではないかと考えられる。このためには、Fig. 1に示すように、MnO-SiO₂融体がMnSを20%以上含む必要があり、このような多量のMnSを含む介在物相は一次脱酸生成物としてはあり得ず、鋼の凝固時に成長する二次脱酸生成物に限られる。すなわち、もともと鋼に含まれるOとSの量が近いために、多量の硫化物を含む溶融オキシサルファイドが鋼の凝固時に濃縮溶鋼から析出する可能性はあり得る。もしこの機構が正しいとすれば、Fig. 1においてMnSの溶解度が最大となる

$$\frac{(\text{mass\%MnO})}{(\text{mass\%MnO}) + (\text{mass\%SiO}_2)} \times 100 \text{が} 65 \sim 70 \text{のとき,}$$

初晶として晶出するMnSの量が最大になり、Fig. 2の若生らの結果との対応がつくことになる。

また、若生らも酸化物中MnSの溶解度が大きい場合には、鋼の凝固後に、固体鉄から生成したMnSが酸化物融体に溶解し、さらに冷却後酸化物融体が固体になりMnSが晶出するという機構を示しており、本研究結果と矛盾はない。

DubらはFe-FeS融体中へのSiO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃酸化物の溶解度を1273から1673Kで測定し、硫化物融体中への酸化物の溶解度は小さく、また飽和にも時間を要すると報告した。

これに比べると、酸化物中への硫化物の溶解度は大きく飽和時間も短いためオキシサルファイド溶液を形成し易く、鋼の凝固後に酸化物融体から硫化物が析出する条件がより整っている。

4. 結言

MnO-SiO₂融体中へのMnSの溶解度を1528~1723Kで、MnO-SiO₂-TiO₂融体中へのMnSの溶解度を1565~1723Kの範囲で測定し、以下の知見を得た。

1) MnO-SiO₂融体中へのMnSの溶解度はMnO/SiO₂比が増えるとともに、また温度上昇とともに増加した。

2) MnO-SiO₂-TiO₂融体中へのMnSの溶解度はMnO・SiO₂中SiO₂をTiO₂で置換するとともに増加した。

3) オキシサルファイド介在物は、硫化物融体から酸化物が析出するよりも酸化物融体から硫化物が析出することにより生成しやすい。

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), S197
- 3) 若生昌光, 澤井 隆, 溝口庄三: 材料とプロセス, **3** (1990), p.1233
- 4) A.V.Dub, F.Tsukihashi and N.Sano: ISIJ International, **31** (1991), p.1438
- 5) R.N.Silverman: Trans. Metall. Soc. AIME, **221** (1961), p.512
- 6) H.C.Chao, Y.E.Smith and L.H.V.Vlack: Trans. Metall. Soc. AIME, **227** (1963), p.796
- 7) 若生昌光, 溝口庄三: 材料とプロセス, **4** (1991), p.283
- 8) 若生昌光, 溝口庄三, 荻林成章: 材料とプロセス, **6** (1993), p. 252
- 9) F.P.Glasser: Amer. J. Sci., **255** (1957), p.405