

# 熔鉄中の硫黄と硫黄ガスおよび亜硫酸ガスとの 平衡に関する一考察\*

森 田 善一郎\*\*・足 立 彰\*\*\*

## A Consideration on Equilibria between the Sulphur in Molten Iron and Gaseous Sulphur, and Sulphur Dioxide.

Zen-ichirō MORITA and Akira ADACHI.

### Synopsis:

The equilibrium relations between the dissolved sulphur in molten iron and gaseous sulphur, and sulphur dioxide were established by means of some thermodynamic calculations.

From these relations, the pressures of sulphur gases and sulphur dioxide in equilibrium with molten iron as well as the heats of vaporization of sulphur from the bath were determined. It was also proved that sulphur gas would behave in atomic state in the case of a bath containing a small amount of the sulphur at a high temperature such as in steelmaking practice.

### I. 緒 言

溶液における溶質，溶媒の蒸気圧は，溶液の熱力学的特性を決定するためにはきわめて重要なものである。熔鉄中の硫黄の蒸気圧はきわめて小さいことが知られており，実験的にもとめることは困難であるが，2，3の熱力学的データを用いて計算によりもとめることが可能である。硫黄ガスの熔鉄中への溶解自由エネルギー変化については，CHIPMAN, *et al.*<sup>1)</sup>，および著者<sup>2)</sup>らによつてすでに一部報告されてはいるが，熔鉄中の硫黄と硫黄ガスとの平衡関係についてはあまり考察されていない。

一方最近の製鋼においては，酸化剤として酸素が多く利用されているが，この場合には，熔鉄中の硫黄は一部 SO<sub>2</sub>，SO，SO<sub>3</sub> などのガスとして脱硫されることが考えられるが，その中では SO<sub>2</sub> としての脱硫反応が大きな役割を演ずるものと思われる。この熔鉄中の硫黄と酸素および亜硫酸ガスとの平衡関係に関するデータも2，3あるが，充分な考察はなされていないようである。

そこで，著者は2，3の熱力学的データを用いて，熔鉄中の硫黄と硫黄ガス，ならびに亜硫酸ガスとの平衡関係について考察してみた。

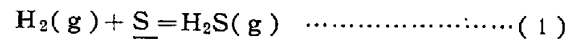
### II. 熔鉄中の硫黄と硫黄ガスとの平衡

鉄鋼製錬におけるがごとき高温度においては，硫黄ガスは大部分2原子分子の状態が存在するが，一部は原子状の硫黄ガスに解離することが知られている<sup>3)</sup>。そこで熔鉄中の硫黄と平衡する硫黄ガスも，S<sub>2</sub> および S の2

つの状態で存在するものと考えられる。

#### [1] 熔鉄中の硫黄と S<sub>2</sub> ガスとの平衡

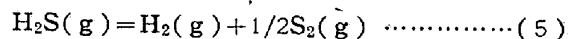
熔鉄の水素による脱硫反応の平衡関係ならびに硫化水素の解離反応の平衡関係は前報においてすでに述べたところであるが，それらはつぎのごとく表わされる<sup>2), 4)</sup>。



$$K_S = P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2} \cdot a_S \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\log K_S = -3,200/T - 0.862 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\Delta F_S^0 = 14,640 + 3.94T \quad \dots\dots\dots (4)$$

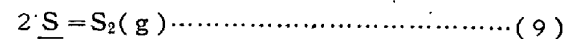


$$K_1 = P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{S}_2}^{1/2}/P_{\text{H}_2\text{S}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\log K_1 = -4,740/T + 2.58 \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\Delta F_1^0 = 21,680 - 11.81T \quad \dots\dots\dots (8)$$

そこで以上の諸関係式を組合わせることにより，熔鉄中の硫黄と S<sub>2</sub> ガスとの平衡関係をつぎのごとく求めることができる。



$$K_3 = P_{\text{S}_2}/a_S^2 = P_{\text{S}_2}/(f_S)^2 [\% \text{S}]^2 \quad \dots\dots\dots (10)$$

(3)式および(7)式より

$$\log K_3 = -15,880/T + 3.44 \quad \dots\dots\dots (11)$$

(4)式および(8)式より

$$\Delta F_3^0 = 72,640 - 15.74T \quad \dots\dots\dots (12)$$

また熔鉄中の硫黄と平衡せる S<sub>2</sub> ガスの圧力は(10)式

\* 昭和 34 年 4 月本会講演大会にて発表

\*\* 関西大学工学部金属工学科 工博

\*\*\* 大阪大学工学部冶金学科 工博

よりつぎのごとく導かれる。

$$P_{S_2} = K_3 a_{S_2} = K_3 (f_S)^2 [\% S]^2 \dots \dots \dots (13)$$

$$\therefore \log P_{S_2} = \log K_3 + 2 \log f_S + 2 \log [\% S] \dots \dots (14)$$

ここで  $\log K_3$  は (11) 式で表わされ、また  $\log f_S$  は前報<sup>2)</sup> においてつぎのごとく与えられている。

$$\log f_S = (233/T - 0.153) [\% S] \dots \dots \dots (15)$$

したがって (11) 式および (15) 式を (14) 式に代入すれば  $P_{S_2}$  と温度ならびに硫黄濃度との関係式が導かれる。

$$\begin{aligned} \log P_{S_2}(\text{atm}) &= -15,880/T + 3.44 \\ &+ (466/T - 0.306) [\% S] + 2 \log [\% S] \\ &\dots \dots \dots (16) \end{aligned}$$

また 0.5% 以下の硫黄濃度において近似的に HENRY の法則が適用され得るものとすれば、その場合には  $\log P_{S_2}$  はつぎのように表わすことができる。

$$\begin{aligned} \log P_{S_2}(\text{atm}) &= -15,880/T + 3.44 \\ &+ 2 \log [\% S] \dots \dots \dots (17) \end{aligned}$$

そこで (16) 式より、各温度における  $\log P_{S_2}$  と硫黄濃度との関係式ならびに各硫黄濃度における  $\log P_{S_2}$  と温度との関係式をもとめれば、それぞれ Table 1 および Table 2 に示すごとくになる。また各温度、各硫黄濃度における  $P_{S_2}$  をもとめ、これをグラフに示せば Fig. 1 のごとくになる。

すなわち、 $P_{S_2}$  は低硫黄濃度においては近似的に硫黄

Table 1. Relations between  $\log P_{S_2}$  and sulphur concentration.

Temp. (°C)	Equations
1550	$\log P_{S_2}(\text{atm}) = -0.051 [\% S] + 2 \log [\% S] - 5.27$ $\log P_{S_2}(\text{mmHg}) = -0.051 [\% S] + 2 \log [\% S] - 2.39$
1600	$\log P_{S_2}(\text{atm}) = -0.057 [\% S] + 2 \log [\% S] - 5.04$ $\log P_{S_2}(\text{mmHg}) = -0.057 [\% S] + 2 \log [\% S] - 2.16$
1650	$\log P_{S_2}(\text{atm}) = -0.064 [\% S] + 2 \log [\% S] - 4.82$ $\log P_{S_2}(\text{mmHg}) = -0.064 [\% S] + 2 \log [\% S] - 1.94$
1700	$\log P_{S_2}(\text{atm}) = -0.070 [\% S] + 2 \log [\% S] - 4.61$ $\log P_{S_2}(\text{mmHg}) = -0.070 [\% S] + 2 \log [\% S] - 1.73$
1750	$\log P_{S_2}(\text{atm}) = -0.076 [\% S] + 2 \log [\% S] - 4.41$ $\log P_{S_2}(\text{mmHg}) = -0.076 [\% S] + 2 \log [\% S] - 1.53$

Table 2. Relations between  $\log P_{S_2}$  and temperature.

[% S]	Equations
0.05	$\log P_{S_2}(\text{atm}) = -15,860/T + 0.82$ $\log P_{S_2}(\text{mmHg}) = -15,860/T + 3.70$
1	$\log P_{S_2}(\text{atm}) = -15,410/T + 3.13$ $\log P_{S_2}(\text{mmHg}) = -15,410/T + 6.01$
2	$\log P_{S_2}(\text{atm}) = -14,950/T + 3.43$ $\log P_{S_2}(\text{mmHg}) = -14,950/T + 6.31$
3	$\log P_{S_2}(\text{atm}) = -14,480/T + 3.47$ $\log P_{S_2}(\text{mmHg}) = -14,480/T + 6.35$
4	$\log P_{S_2}(\text{atm}) = -14,020/T + 3.42$ $\log P_{S_2}(\text{mmHg}) = -14,020/T + 6.30$
5	$\log P_{S_2}(\text{atm}) = -13,550/T + 3.31$ $\log P_{S_2}(\text{mmHg}) = -13,550/T + 6.19$

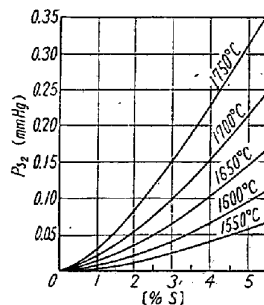


Fig. 1.  $P_{S_2}$  related to sulphur concentration and temperature.

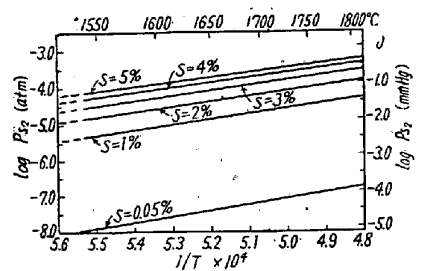


Fig. 2. Relation between  $\log P_{S_2}$  and  $1/T$ .

濃度の二乗に比例し、放物線関係が成立するが、高濃度においては熔鉄中の硫黄の活量が減少するためその関係はむしろ直線に近くなる。いずれにしても実際の鉄鋼製錬におけるような硫黄濃度の低い場合には、 $P_{S_2}$  はきわめて小さく、たとえば 0.05% S の熔鉄と平衡する  $S_2$  ガスの圧力は、製錬温度において  $10^{-5}$  mm Hg の数位の値となる。

また Table 2 より  $\log P_{S_2}$  と  $1/T$  との関係グラフを示せば、Fig. 2 のごとくになり、直線関係で表わされる。直線の勾配は硫黄濃度の増加とともに減少している。

一般に物質の蒸気圧と蒸発熱との間には CLAUZIUS-CLAPEYRON の関係が成立するから、それを用いれば熔鉄中の硫黄の  $S_2$  ガスへの蒸発熱を求めることができる。

$$d \ln P_{S_2} / d T = \Delta \bar{H}_{S_2} / RT^2 \dots \dots \dots (18)$$

$$\therefore d \log P_{S_2} / d (1/T) = -\Delta \bar{H}_{S_2} / 4.575 \dots \dots (19)$$

したがって任意硫黄濃度における  $\Delta \bar{H}_{S_2}$  の値は、その濃度における  $\log P_{S_2}$  と  $1/T$  との関係を表わす直線の勾配より簡単に求めることができる。そこで (19) 式の関係を用いて  $\Delta \bar{H}_{S_2}$  を求め、それと硫黄濃度との関係を示せば次式のごとくになる。

$$\Delta \bar{H}_{S_2} = 72,640 - 2,130[\%S] \dots\dots\dots (20)$$

つぎに WAGNER の関係<sup>5)</sup>を用いれば、Fe-S-X<sub>1</sub>-X<sub>2</sub> ……なる多元系熔鉄中の硫黄の活量係数はつぎのごとく表わされる。

$$f_s(x_1, x_2, \dots) = f_s' f_s^{(x_1)} f_s^{(x_2)} \dots\dots\dots (21)$$

したがってこの関係を用いれば、多元系熔鉄と平衡せる S<sub>2</sub> ガスの圧力はつぎのごとく表わされる。

$$\begin{aligned} \log P_{S_2(x_1, x_2, \dots, x_{atm})} &= -15,880/T + 3 \cdot 44 \\ &+ (466/T - 0 \cdot 306)[\%S] \\ &+ 2 \log[\%S] + 2 \sum_{i=1}^n \log f_s^{(x_i)} \dots\dots\dots (22) \end{aligned}$$

ここで  $\log f_s^{(X)}$  と成分 X の濃度との関係は C, Si, Mn, P, Cu, Al, Ni, W などについてはすでに一部明らかにされている。Table 3 は 1600°C における  $\log f_s^{(X)}$  と  $[\%X]$  との関係を示したものである<sup>6)7)</sup>

Table 3. Relations between  $\log f_s^{(X)}$  and  $[\%X]$  at 1600°C.

Constituent X	Equations
C	$\log f_s^{(C)} = 0 \cdot 110[\%C]$
Si	$\log f_s^{(Si)} = 0 \cdot 065[\%Si]$
Mn	$\log f_s^{(Mn)} = -0 \cdot 025[\%Mn]$
P	$\log f_s^{(P)} = 0 \cdot 042[\%P]$
Al	$\log f_s^{(Al)} = 0 \cdot 055[\%Al]$
Cu	$\log f_s^{(Cu)} = -0 \cdot 012[\%Cu]$
Ni	$\log f_s^{(Ni)} = 0$
W	$\log f_s^{(W)} = 0 \cdot 005[\%W]$

したがって、いま Table 3 の関係式が、いずれも近似的に温度に無関係になりたつものとすれば、(22)式において、それらをそのまま利用しても差支えないものと思われる。

[2] 熔鉄中の硫黄と S ガスとの平衡

S<sub>2</sub> ガスと S ガスとの平衡関係はつぎのごとく示される<sup>8)</sup>。

$$S_2(g) = 2 S(g) \dots\dots\dots (23)$$

$$K_2 = P_S^2 / P_{S_2} \dots\dots\dots (24)$$

$$\log K_2 = -18,900/T + 6 \cdot 38 \dots\dots\dots (25)$$

$$\Delta F_2^\circ = 86,500 - 29 \cdot 20T \dots\dots\dots (26)$$

この関係と、前述の熔鉄中の硫黄と S<sub>2</sub> ガスとの平衡関係とを組合わせることにより、熔鉄中の硫黄と S ガスとの平衡関係をつぎのごとく求めることができる。

$$S = S(g) \dots\dots\dots (27)$$

$$K_4 = P_S / a_S = P_S / f_s [\%S] \dots\dots\dots (28)$$

(11) 式および (25) 式より

$$\log K_4 = -17,390/T + 4 \cdot 91 \dots\dots\dots (29)$$

(12) 式および (26) 式より

$$\Delta F_4^\circ = 79,570 - 22 \cdot 47T \dots\dots\dots (30)$$

また熔鉄中の硫黄と平衡せる S ガスの圧力は (28) 式よりつぎのごとく導かれる。

$$P_S = K_4 a_S = K_4 f_s [\%S] \dots\dots\dots (31)$$

$$\therefore \log P_S = \log K_4 + \log f_s + \log [\%S] \dots\dots (32)$$

ここで  $\log K_4$  および  $\log f_s$  はそれぞれ前述の (29) 式および (15) 式で表わされるから、それらを (32) 式に代入すれば、P<sub>S</sub> と温度および硫黄濃度との関係を示す式が得られる。

$$\begin{aligned} \log P_{S(atm)} &= -17390/T + 4 \cdot 91 \\ &+ (233/T - 0 \cdot 153)[\%S] + \log [\%S] \dots\dots\dots (33) \end{aligned}$$

また近似的に HENRY の法則が適用され得る 0・5% 以下の硫黄濃度においては、 $\log P_S$  はつぎのごとく表わすことができる。

$$\log P_{S(atm)} = -17,390/T + 4 \cdot 91 + \log [\%S] \dots\dots\dots (34)$$

そこで (33) 式より、P<sub>S<sub>2</sub></sub> の場合と同様に、各温度における  $\log P_S$  と硫黄濃度との関係式ならびに各硫黄濃度における  $\log P_S$  と温度との関係式を求めれば、それぞれ Table 4 および Table 5 に示すごとくになる。また各温度、各硫黄濃度における P<sub>S</sub> を求め、これをグラフに示せば Fig. 3 のごとくになる。図中、破線は Henry の法則を示す。

すなわち、P<sub>S</sub> も P<sub>S<sub>2</sub></sub> と同様に全体的にみればきわめて小さいものであるが、硫黄濃度約 5% 以下においては P<sub>S<sub>2</sub></sub> よりも大であり、ことに硫黄濃度の低いところでは、P<sub>S<sub>2</sub></sub> に比してきわめて大なる値を示している。たとえば 0・05% S の熔鉄と平衡する S ガスの圧力は、製錬温度において 10<sup>-3</sup> mmHg の数位の値となり、これは同硫黄濃度における P<sub>S<sub>2</sub></sub> の約 100 倍にあたる。

一方、最近 GRANOVSKAYA and LYUBIMOV<sup>9)</sup> が硫黄のアイソトープを用いた実験により、熔鉄中の硫黄の蒸

Table 4. Relations between log P<sub>S</sub> and sulphur concentration.

Temp. (°C)	Equations
1550	$\log P_S(\text{atm}) = -0.026[\%S] + \log[\%S] - 4.63$ $\log P_S(\text{mmHg}) = -0.026[\%S] + \log[\%S] - 1.75$
1600	$\log P_S(\text{atm}) = -0.029[\%S] + \log[\%S] - 4.37$ $\log P_S(\text{mmHg}) = -0.029[\%S] + \log[\%S] - 1.49$
1650	$\log P_S(\text{atm}) = -0.032[\%S] + \log[\%S] - 4.13$ $\log P_S(\text{mmHg}) = -0.032[\%S] + \log[\%S] - 1.25$
1700	$\log P_S(\text{atm}) = -0.035[\%S] + \log[\%S] - 3.90$ $\log P_S(\text{mmHg}) = -0.035[\%S] + \log[\%S] - 1.02$
1750	$\log P_S(\text{atm}) = -0.038[\%S] + \log[\%S] - 3.69$ $\log P_S(\text{mmHg}) = -0.038[\%S] + \log[\%S] - 0.81$

Table 5. Relations between log P<sub>S</sub> and temperature.

[% S]	Equations
0.05	$\log P_S(\text{atm}) = -17,380/T + 3.60$ $\log P_S(\text{mmHg}) = -17,380/T + 6.48$
1	$\log P_S(\text{atm}) = -17,160/T + 4.76$ $\log P_S(\text{mmHg}) = -17,160/T + 7.64$
2	$\log P_S(\text{atm}) = -16,920/T + 4.90$ $\log P_S(\text{mmHg}) = -16,920/T + 7.78$
3	$\log P_S(\text{atm}) = -16,690/T + 4.93$ $\log P_S(\text{mmHg}) = -16,690/T + 7.81$
4	$\log P_S(\text{atm}) = -16,460/T + 4.90$ $\log P_S(\text{mmHg}) = -16,460/T + 7.78$
5	$\log P_S(\text{atm}) = -16,220/T + 4.84$ $\log P_S(\text{mmHg}) = -16,220/T + 7.72$

さらにこの関係より, P<sub>S2</sub> の場合と同様 CLAUSIUS-CLAPEYRON の関係式を用いて, 熔鉄中の硫黄の S ガスへの蒸発熱を求めることができる。

$$d \ln P_S / d T = \Delta \bar{H}_S / RT^2 \dots \dots \dots (35)$$

$$d \log P_S / d (1/T) = -\Delta \bar{H}_S / 4.575 \dots \dots \dots (36)$$

そこで (36) 式の関係を用いて, ΔH<sub>S</sub> の場合と同様にして ΔH<sub>S</sub> を求め, それと硫黄濃度との関係を示せば次式のごとくになる。

$$\Delta \bar{H}_S = 79,570 - 1,070[\%S] \dots \dots \dots (37)$$

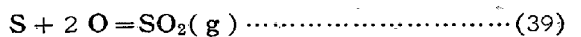
つぎに P<sub>S2</sub>(X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>...) の場合と同様にして, Fe-S-X<sub>1</sub>-X<sub>2</sub>...なる多元系熔鉄と平衡せる S ガスの圧力を求めれば, 次式のごとくになる。

$$\log P_{S(X_1, X_2 \dots X_n) \text{atm}} = -17,390/T + 4.91 + (233/T - 0.153)[\%S] + \log[\%S] + \sum_{i=1}^n \log f_S^{(X_i)} \dots (38)$$

この (38) 式においても, P<sub>S2</sub>(X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>...) の場合と同様 Table 3 に示した log f<sub>S</sub><sup>(X)</sup> の関係式をそのまま利用しても差支えないものと思われる。

### III. 熔鉄中の硫黄と酸素および亜硫酸ガスとの平衡

熔鉄中の硫黄と酸素および亜硫酸ガスとの平衡はつぎのごとく表わされる。



$$K_5 = P_{SO_2} / a_S a_{O^2} = P_{SO_2} / f'_S f_S^{(O)} (f'_{O})^2 (f_S^{(S)})^2 [\%S][\%O]^2 \dots \dots \dots (40)$$

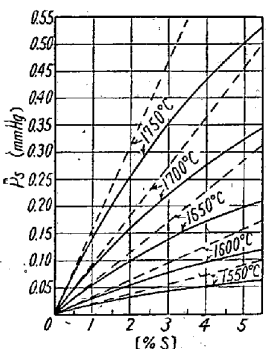


Fig. 3. P<sub>S</sub> related to sulphur concentration and temperature.

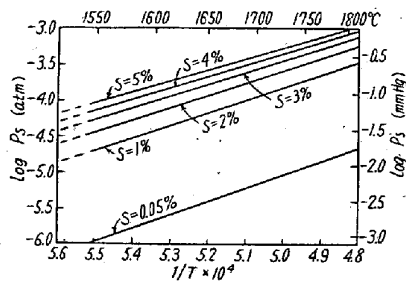


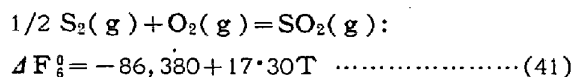
Fig. 4. Relations between log P<sub>S</sub> and 1/T.

気圧を 0.05% 以下の硫黄濃度において求めている。彼らの実験結果と著者らの計算結果とは, 定性的傾向はよく似ているが, その数値においてはかなり開きが認められる。たとえば, 0.05% S の熔鉄における P<sub>S</sub> の値を比較すれば, 著者らの計算値は, 彼らの実験値の約 10 倍大となっている。この相違は, 一応熱力学的計算あるいは実験上の誤差によるものと考えられるが, これについてはさらに検討を加える必要がある。

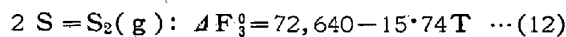
つぎに Table 5 より log P<sub>S</sub> と 1/T との関係グラフを示せば Fig. 4 のごとくになり, 直線関係で表わされる。直線の勾配は, P<sub>S2</sub> の場合と同様, 硫黄濃度の増加とともに減少している。

この平衡関係も、ほかの2, 3の熱力学的データ<sup>9)</sup>を用いて計算で求めることができる。

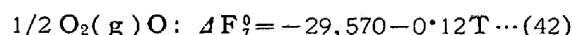
すなわち、 $S_2(g)$ と $O_2(g)$ より $SO_2(g)$ を生成する反応の自由エネルギー変化は次式で与えられる。



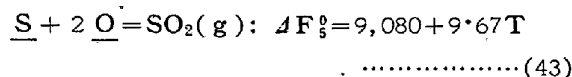
熔鉄中の硫黄の $S_2$ ガスへの蒸発自由エネルギー変化は前述の(12)式で表わされる。



また酸素ガスの熔鉄への溶解自由エネルギー変化はつぎのごとく示される<sup>9)</sup>。



以上(41), (12), (42)式より, (39)式の反応の自由エネルギー変化ならびに平衡恒数はつぎのごとく求められる。



$$\log K_5 = -1,980/T - 2 \cdot 11 \dots\dots (44)$$

つぎに熔鉄中の硫黄および酸素と平衡せる $SO_2$ ガスの圧力は(40)式よりつぎのごとく導かれる。

$$\begin{aligned} P_{SO_2} &= K_5 a_S a_{O_2} \\ &= K_5 f_S' f_S^{(O)} (f_O')^2 (f_O^{(S)})^2 [\%S][\%O]^2 \\ &\dots\dots\dots (45) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \log P_{SO_2} &= \log K_5 + \log f_S' \\ &+ \log f_S^{(O)} + 2 \log f_O' + 2 \log f_O^{(S)} \\ &+ \log [\%S] + 2 \log [\%O] \dots\dots\dots (46) \end{aligned}$$

ここにおいて $\log K_5$ は前述の(44)式, $\log f_S'$ は(15)式でそれぞれ与えられるから, いま $\log f_O'$ ,  $\log f_O^{(S)}$ ,  $\log f_S^{(O)}$ が製錬温度において近似的に

$$\log f_O' = -0 \cdot 20 [\%O] \dots\dots\dots (47)$$

$$\log f_O^{(S)} = 1 \cdot 0 [\%S] \dots\dots\dots (48)$$

$$\log f_S^{(O)} = 2 \cdot 0 [\%O] \dots\dots\dots (49)$$

のごとく表わされうるものとすれば<sup>9)10)</sup>, これらの式を(46)式に代入することにより, $P_{SO_2}$ と温度, 硫黄および酸素濃度との関係式が得られる。すなわち,

$$\begin{aligned} \log P_{SO_2(atm)} &= -1,980/T - 2 \cdot 11 \\ &+ (233/T + 1 \cdot 85) [\%S] + \log [\%S] \\ &+ 1 \cdot 6 [\%O] + 2 \log [\%O] \dots\dots\dots (50) \end{aligned}$$

この関係を利用して, 1600°Cにおいて硫黄を0.05%および1%, 酸素を0.02%含む熔鉄における亜硫酸ガスの平衡圧を求めれば, それぞれ $1 \cdot 4 \times 10^{-5}$  mmHg, および $2 \cdot 0 \times 10^{-2}$  mmHgとなる。すなわち硫黄濃度が高くなれば, 熔鉄中の酸素の活量が増大するために, 亜硫酸ガスの分圧は急激に増大する。

つぎにWAGNERの関係をもちいれば,  $Fe-S-O-X_1-X_2 \dots$ なる多元系熔鉄と平衡せる亜硫酸ガスの圧力をつぎのごとく求めることができる。

$$\begin{aligned} \log P_{SO_2(X_1, X_2, \dots)} &= \log K_5 + \log f_S' + \log f_S^{(O)} \\ &+ 2 \log f_O' + 2 \log f_O^{(S)} + \log [\%S] \\ &+ 2 \log [\%O] + \log f_S^{(X_1)} + \log f_S^{(X_2)} + \dots \\ &+ 2 \log f_O^{(X_1)} + 2 \log f_O^{(X_2)} + \dots \dots (51) \end{aligned}$$

(50) および (51) 式より

$$\begin{aligned} \log P_{SO_2(X_1, X_2, \dots)(atm)} &= -1,980/T - 2 \cdot 11 \\ &+ (233/T + 1 \cdot 85) [\%S] \\ &+ \log [\%S] + 1 \cdot 6 [\%O] + 2 \log [\%O] \\ &+ \sum_{i=1}^n \log f_S^{(X_i)} + 2 \sum_{i=1}^n \log f_O^{(X_i)} \dots\dots\dots (52) \end{aligned}$$

ここで $\log f_S^{(X)}$ についてはすでにTable 3おいて示したところであり, また $\log f_O^{(X)}$ については, 多くの元素に關しすでに一部明らかにされている。Table 6は1,600°Cにおける $\log f_O^{(X)}$ と $[\%X]$ との関係を, 既知のデータ<sup>6)10)</sup>より示したものである。

Table 6. Relations between  $\log f_O^{(X)}$  and  $[\%X]$  at 1600°C.

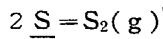
Constituent X	Equations
C	$\log f_O^{(C)} = -0 \cdot 41 [\%C]$
Si	$\log f_O^{(Si)} = -0 \cdot 02 [\%Si]$
Mn	$\log f_O^{(Mn)} = 0$
P	$\log f_O^{(P)} = -0 \cdot 8 [\%P]$
S	$\log f_O^{(S)} = 1 \cdot 0 [\%S]$
Al	$\log f_O^{(Al)} = -12 [\%Al]$
Cr	$\log f_O^{(Cr)} = -0 \cdot 041 [\%Cr]$
Ni	$\log f_O^{(Ni)} = 0 \cdot 006 [\%Ni]$
V	$\log f_O^{(V)} = -0 \cdot 27 [\%V]$
W	$\log f_O^{(W)} = 0 \cdot 0085 [\%W]$
Mo	$\log f_O^{(Mo)} = 0 \cdot 0035 [\%Mo]$
Co	$\log f_O^{(Co)} = 0 \cdot 007 [\%Co]$
Cu	$\log f_O^{(Cu)} = -0 \cdot 0095 [\%Cu]$
Au	$\log f_O^{(Au)} = -0 \cdot 005 [\%Au]$
Pt	$\log f_O^{(Pt)} = 0 \cdot 0045 [\%Pt]$

したがって、いま Table 6 の関係式が、いずれも成分 X の稀薄濃度において近似的に温度に無関係になりたつものとするれば、(52)式において、それらの関係式を、Table 3 の  $\log f_S^{(X)}$  の関係式とともにそのまま利用しうるものとして差支えないであろう。

#### IV. 結 言

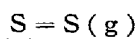
熔鉄中の硫黄と硫黄ガスとの平衡関係、ならびに熔鉄中の硫黄と酸素および亜硫酸ガスとの平衡関係を、2, 3 の熱力学的データより求め、それより熔鉄中の硫黄の蒸発熱、熔鉄と平衡せる硫黄ガスおよび亜硫酸ガスの圧力ならびにそれらの多元系熔鉄における関係を考察した。それらを要約すればつぎのごとくである。

(1) 以上の平衡関係は次式によつて示される。



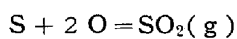
$$\log K_3 = -15,880/T + 3 \cdot 44$$

$$\Delta F_3^\circ = 72,640 - 15 \cdot 74T$$



$$\log K_4 = -17,390/T + 4 \cdot 91$$

$$\Delta F_4^\circ = 79,570 - 22 \cdot 47T$$



$$\log K_5 = -1,980/T - 2 \cdot 11$$

$$\Delta F_5^\circ = 9,080 + 9 \cdot 67T$$

(2) 熔鉄と平衡する硫黄ガスは 2 原子分子および単原子分子の状態が存在するが、実際の鉄鋼製錬におけるような高温で硫黄濃度のきわめて低い場合には、それと平衡する硫黄ガスはほとんど単原子分子状の硫黄ガスであつて、その分圧はきわめて小さい。

(3) 熔鉄中の硫黄の任意濃度における  $S_2$  ガスおよび S ガスへの蒸発熱は次式によつて求められる。

$$\Delta \bar{H}_{S_2} = 72,640 - 2,130[\% S]$$

$$\Delta \bar{H}_S = 79,570 - 1,070[\% S]$$

(4) 多元系熔鉄と平衡せる硫黄ガスおよび亜硫酸ガ

スの圧力は次式によつて表わされる。

$$\log P_{S_2(X_1, X_2, \dots)(atm)} = -15,880/T + 3 \cdot 44 + (466/T - 0 \cdot 306)[\% S]$$

$$+ 2 \log [\% S] + 2 \sum_{i=1}^n \log f_S^{(X_i)}$$

$$\log P_{S(X_1, X_2, \dots)(atm)} = -17,390/T + 4 \cdot 91 + (233/T - 0 \cdot 153)[\% S]$$

$$+ \log [\% S] + \sum_{i=1}^n \log f_S^{(X_i)}$$

$$\log P_{SO_2(X_1, X_2, \dots)(atm)} = -1,980/T - 2 \cdot 11 + (233/T + 1 \cdot 85)[\% S]$$

$$+ \log [\% S] + 1 \cdot 6[\% O] + 2 \log [\% O]$$

$$+ \sum_{i=1}^n \log f_S^{(X_i)} + 2 \sum_{i=1}^n \log f_O^{(X_i)}$$

(昭和 35 年 8 月寄稿)

#### 文 献

- 1) C. W. SHERMAN, H. I. ELVANDER and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 188 (1950), 334
- 2) 足立 彰, 森田善一郎: 鉄と鋼, 44 (1958), 637
- 3) G. ST. PIERRE and J. CHIPMAN: J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954), 4787
- 4) J. CHIPMAN: "Basic Open Hearth Steel-making" A.I.M.E., (1951), 571
- 5) C. WAGNER: "Thermodynamics of Alloys" (1952), 51
- 6) J. CHIPMAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 180 (1955), 97
- 7) 足立 彰, 森田善一郎: 鉄と鋼, 44 (1958), 965; 学振報告, 19 委-5104, (1958, 7, 17)
- 8) A. A. GRANOVSKAYA and A. P. LYUBIMOV: "Application of Radioactive Isotope to Metallurgy" (1955), 83
- 9) N. A. GOKCEN: J. Metals, 8 (1956), 1558
- 10) T. P. FLORIDIS and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 212 (1958), 549