

製鋼反応の推奨平衡値

$S + H_2 = H_2S$ 反応の平衡に関する推奨値*

松下幸雄**・坂尾 弘***

まえがき

日本学術振興会・製鋼第 19 委員会・第 3 分科会製鋼反応協議会では、おもな仕事の一つとして製鋼反応の平衡値の検討を行ない、推奨値を決定している。

今回の資料は、つぎの推奨値検討小委員会委員により作製された。

吉井周雄，萬谷志郎，石井不二夫，坂尾弘，森田善一郎。

1. $S + H_2 = H_2S$ 反応の平衡に関する推奨値

$$S + H_2 = H_2S \dots\dots\dots (1)$$

$$K = p_{H_2S} / p_{H_2} \cdot a_S \dots\dots\dots (2)$$

$$\log K = -2790/T - 1.08 (\pm 0.02) \dots\dots\dots (3)$$

$$\Delta G^\circ = 12780 + 4.94T (\pm 0.11T) \dots\dots\dots (4)$$

$$\log f_S = \log f_S^{(S)} = e_S^{(S)} \cdot [\% S] \dots\dots\dots (5) \dagger$$

$$e_S^{(S)} = -0.037 \dots\dots\dots (6)$$

ただし、 a_S は硫黄濃度を重量百分率で表わした活量で、Fe-S 系無限希薄溶液を基準にとつてある。また f_S は Fe-S-H 系溶液、 $f_S^{(S)}$ は Fe-S 系溶液中の硫黄の活量係数、 $e_S^{(S)}$ は硫黄の相互作用助係数を表わす。

(3)，(4) および (6) 式は 1500~1700°C，6% S 以下の範囲に適用できる。

2. 解 説

(3) 式より 1500，1550，1600，1650 および 1700 °C における $\log K$ および K の値を計算すると表 1 のようになる。

つぎに (5)，(6) 式より、[% S] と f_S および a_S との関係を計算し、(2)，(3) 式より [% S] と p_{H_2S}/p_{H_2} との関係を求めると表 2 のようになる。

表 2 の [% S] と f_S との関係を図示すると図 1 のようになる。また各温度における [% S] と p_{H_2S}/p_{H_2} との関係を図示すると、図 2 のようになる。

表 2 あるいは図 2 において注意すべきは、示されている p_{H_2S}/p_{H_2} の値は、それぞれの温度で溶鉄中の硫黄と

平衡する気相におけるもので、常温における混合ガスの分析値あるいは混合比とは異なることである。

硫化水素は高温で一部解離し、 H_2 ， HS ， S_2 および S の各気体を生ずる。解離の程度は温度、 p_{H_2S}/p_{H_2} 比および全圧 ($p_{H_2S} + p_{H_2}$) に依存するが、この点については後述する。

3. 決定にいたるまでの経過

溶鉄の脱硫は重要な反応として注目され、多くの研究が行なわれてきた。そのうちでも $S + H_2 = H_2S$ 反応に関する平衡は最も基礎的なものであり、溶鉄中の硫黄の活量に直接関係をもつため多くの研究報告^{1)~14)}がある。

製鋼反応協議会では、この反応の推奨値を決定するため小委員会¹⁾を設けて検討を行ない、結論を得たので、ここにその経過を述べる。

3.1 文献調査および予備検討

これまで報告されている研究結果を表 3 に、また各研究の実験条件の比較を表 4 に示す。

反応の平衡の測定に当たりとくに重要と考えられるのは、1) 微量の硫化水素を含有する H_2S-H_2 混合ガスの調整、混合比の一定保持ならびにガス分析、2) H_2S-H_2 混合ガスの熱分離の防止、3) 採取試料中の偏析の防止である。表 4 から明らかなように各研究ではこれらについてそれぞれ独自の方法を採用している。

まず測定結果をおおよそ比較するため、硫化水素の熱解離による補正值の不統一の点は無視して、表 3 に示す、すべての研究の測定値を $\log K' (\log p_{H_2S}/p_{H_2} \cdot [\% S])$ と [% S] の関係で整理した。その結果によれば初期の研究である CHIPMAN and Ta LI¹⁾、的場および鶴瀨²⁾、

表 1. 平衡定数の値

温度 (°C)	1500	1550	1600	1650	1700
$\log K$	-2.65	-2.61	-2.57	-2.53	-2.49
$K \times 10^3$	2.24	2.46	2.69	2.95	3.24

† 厳密には $f_S = f_S^{(S)} \cdot f_S^{(H)}$ と表わすべきであるが、(5) 式が成立するものとして (6) 式の値が求められている。

‡ 小委員会委員を吉井周雄，萬谷志郎，石井不二夫，坂尾弘，森田善一郎に委嘱。高橋謙に参考出席を依頼。

* 昭和 46 年 9 月 30 日決定。報告第 13 号
 ** 日本学術振興会・製鋼第 19 委員会，委員長
 *** 同，第 3 分科会・製鋼反応協議会，主査

表 2. $S + H_2 = H_2S$ 反 応 の 平 衡 関 係

[% S]	f_s	a_s	$(p_{H_2S}/p_{H_2}) \times 10^5$				
			1 500°C	1 550°C	1 600°C	1 650°C	1 700°C
0.01	0.999	0.0100	2.24	2.46	2.69	2.95	3.24
0.02	0.998	0.0200	4.48	4.92	5.38	5.90	6.48
0.03	0.997	0.0299	6.70	7.36	8.04	8.82	9.69
0.04	0.997	0.0399	8.94	9.82	10.7	11.8	12.9
0.05	0.996	0.0498	11.2	12.3	13.4	14.7	16.1
0.06	0.995	0.0597	13.4	14.7	16.1	17.6	19.3
0.07	0.994	0.0696	15.6	17.1	18.7	20.5	22.6
0.08	0.993	0.0794	17.8	19.5	21.4	23.4	25.7
0.09	0.992	0.0893	20.0	22.0	24.0	26.3	28.9
0.10	0.991	0.0991	22.2	24.4	26.7	29.2	32.1
0.20	0.983	0.197	44.1	48.5	53.0	58.1	63.8
0.30	0.975	0.293	65.6	72.1	78.8	86.4	94.9
0.40	0.966	0.386	86.5	95.0	104	114	125
0.50	0.958	0.479	107	118	129	141	155
0.60	0.950	0.570	128	140	153	168	185
0.70	0.942	0.659	148	162	177	194	214
0.80	0.934	0.747	167	184	201	220	242
0.90	0.926	0.833	187	205	224	246	270
1.00	0.918	0.918	206	226	247	271	297
2.00	0.843	1.69	379	416	455	499	548
3.00	0.774	2.32	520	571	624	684	752
4.00	0.711	2.84	636	699	764	838	920
5.00	0.653	3.27	732	804	880	965	1 060
6.00	0.600	3.60	806	886	968	1 060	1 170

註) 1 500°C における 0.9% S 以下の f_s , a_s , p_{H_2S}/p_{H_2} の値は過冷溶鉄への外挿値を示す。

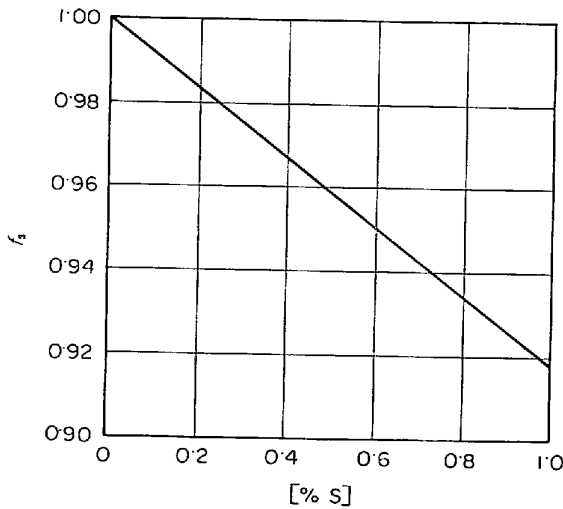


図 1 溶鉄中の硫黄の活量係数 (1 500~1 700°C)

WHITE, and SKELLY³⁾ による値は、それ以後のものにくらべて $\log K'$ の値が 0.1~0.3 高い。

この原因はおそらく熱拡散防止対策の不備¹¹⁾, 試料への Si の溶解³⁾ によるものと考えられる。したがって以後の比較検討から、これを除外することにした。

つぎに残りの研究のうち吉井および佐々木⁸⁾, 不破, 万谷および吉田⁹⁾ による研究はその後、同研究室においてそれぞれ再測定されているので^{10)12)~14)} 推奨値検討の対象から除外してもさしつかえない。

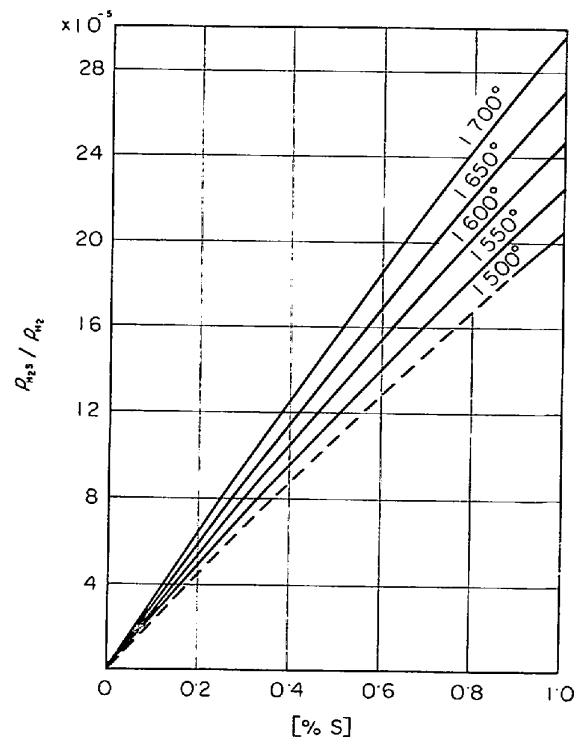


図 2 $S + H_2 = H_2S$ 反 応 の 平 衡 関 係 (p_{H_2S}/p_{H_2} 比は H_2S の解離を考慮して補正した値)

これらの理由により、文献番号 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14 の合計 9 件の研究結果を検討することにした。

表 3. $\underline{S} + H_2 = H_2S$ 反応の平衡式の比較

文献番号	提 出 者	年 代	平 衡 式	活 量 係 数
1	CHIPMAN, TA LI	1937	$\log K = -\frac{4\,500}{T} + 0.095$	
2	的 場, 鶴 瀨	1942	$\log K = -\frac{4\,427}{T} + 0.113$	
3	WHITE, SKELLY	1947	$\log K = -\frac{4\,526}{T} - 0.20$	
4	MORRIS, WILLIAMS	1949	$\log K = -2.580(1\,615^\circ\text{C})$	$e_S^{(S)} = -0.0377(1\,615^\circ\text{C})$
5	SHERMAN, ELVANDER, and CHIPMAN	1950	$\log K = -\frac{2\,150}{T} - 1.492$	$e_S^{(S)} = -0.026$
6	CORDIER, CHIPMAN	1955	$\log K = -2.569(1\,600^\circ\text{C})$	$e_S^{(S)} = -0.028(1\,600^\circ\text{C})$
7	足 立, 森 田	1958	$\log K = -\frac{3\,200}{T} - 0.862$	$e_S^{(S)} = \frac{233}{T} - 0.153$
8	吉 井, 佐々木	1966	$\log K = -\frac{2\,673}{T} - 1.133$	$e_S^{(S)} = \begin{cases} -0.0404(1\,550^\circ\text{C}) \\ -0.0415(1\,600^\circ\text{C}) \\ -0.0479(1\,700^\circ\text{C}) \end{cases}$
9	不 破, 吉 田 万 谷	1966	$\log K = -\frac{2\,600}{T} - 1.29$	$e_S^{(S)} = -\frac{212}{T} + 0.095$
10	吉 井, 高 橋	1967	$\log K = -\frac{2\,342}{T} - 1.300$	$e_S^{(S)} = -\frac{444}{T} - 0.296$
11	BAN-YA, CHIPMAN	1968	$\log K = -\frac{2\,350}{T} - 1.340$	$e_S^{(S)} = \begin{cases} -0.0382(1\,500^\circ\text{C}) \\ -0.0356(1\,550^\circ\text{C}) \\ -0.0270(1\,600^\circ\text{C}) \end{cases}$
12	吉 井, 高 橋	1970	$\log K = -\frac{2\,880}{T} - 1.042$	$e_S^{(S)} = \begin{cases} -0.035(1\,550^\circ\text{C}) \\ -0.032(1\,600^\circ\text{C}) \\ -0.030(1\,650^\circ\text{C}) \end{cases}$
13	石 井, 不 破	1970	$\log K = -\frac{1\,585}{T} - 1.73$	$e_S^{(S)} = \begin{cases} -0.0361(1\,550^\circ\text{C}) \\ -0.0334(1\,600^\circ\text{C}) \\ -0.0290(1\,650^\circ\text{C}) \end{cases}$
14	石 井, 不 破	1970	$\log K = -\frac{1\,830}{T} - 1.60$	$e_S^{(S)} = -\frac{120}{T} + 0.018$

表 4. 実 験 条 件 の 比 較

文 献 番 号	提 出 者	溶 解 試 料		る つ ぼ	加 熱 炉	温 度 測 定	熱 拡 散 防 止 対 策
		種 類	重 量 g				
1	CHIPMAN, TA LI	電 解 鉄	50~80	磁 気, シ リ カ, マ グ ネ シ ャ	高 周 波 炉	光 高 温 計	混 合 ガ ス 予 熱 用 Mo フ ィ ラ メ ン ト (反 応 温 度)
2	的 場, 鶴 瀨	電 解 鉄	20~25	ア ル ミ ナ 質	高 周 波 炉	光 高 温 計	
3	WHITE, SKELLY	イ ン ゴ ツ ト 鉄 低 炭 素	0.5 ~ 1.0 数 ケ	ア ラ ン ダ ム 皿	モ リ ブ デ ン 線 抵 抗 炉	熱 電 対 W-Mo	抵 抗 炉 に よ る 加 熱. 反 応 室 を 設 け, ガ ス 導 入 お よ び 排 出 管 を 細 く す る.
4	MORRIS, WILLIAMS	電 解 鉄	50	ア ル ミ ナ	ス パ イ ラ ル 黒 鉛 管 抵 抗 炉	光 高 温 計	抵 抗 炉 に よ る 加 熱. 流 量 大 (1 050 cc/min H ₂). 混 合 ガ ス の 溶 鉄 内 へ の 吹 込 み
5	SHERMAN, ELVANDER, and CHIPMAN	電 解 鉄	175	ア ル ミ ナ	高 周 波 炉	光 高 温 計	混 合 ガ ス 予 熱 管 (反 応 温 度) Ar 添 加 (500cc/min) H ₂ (500cc/min)
6	CORDIER, CHIPMAN	電 解 鉄	120	ア ル ミ ナ	高 周 波 炉	光 高 温 計	混 合 ガ ス 予 熱 管 (反 応 温 度) Ar 添 加 (800cc/min) H ₂ (400cc/min)
7	足 立, 森 田	電 解 鉄	20	ア ル ミ ナ	底 つ き タ ン マ ン 炉	光 高 温 計	抵 抗 炉 に よ る 加 熱, 混 合 ガ ス の 溶 鉄 内 へ の 吹 込 み
8	吉 井, 佐 々 木	電 解 鉄	35~40	ア ル ミ ナ	高 周 波 炉 真 空 管 式 15K W	光 高 温 計	Mo 線 内 巻 ガ ス 導 入 管 (1 400°C) Ar 添 加 (500cc/min) H ₂ (500cc/min)
9	不 破, 吉 田, 万 谷	電 解 鉄	50	ア ル ミ ナ	高 周 波 炉 真 空 管 式	光 高 温 計	予 熱 管 (1 300°C) Ar 添 加 (200cc/min) H ₂ (200cc/min)
10	吉 井, 高 橋	電 解 鉄	30~40	ア ル ミ ナ	高 周 波 炉 真 空 管 式 15K W	光 高 温 計	Mo 線 内 巻 ガ ス 導 入 管 (1 400°C) Ar 添 加 (500cc/min) H ₂ (500cc/min)
11	BAN-YA, CHIPMAN	電 解 鉄	3 数 ケ	ア ル ミ ナ	SiC 抵 抗 炉 (グ ロ バ ー)	熱 電 対	抵 抗 炉 に よ る 加 熱 Ar 添 加 (200cc/min) H ₂ (200cc/min)
12	吉 井, 高 橋	電 解 鉄	30~40	ア ル ミ ナ	タ ン マ ン 炉	熱 電 対	抵 抗 炉 に よ る 加 熱 Ar 添 加 (400cc/min) H ₂ (400cc/min)
13	石 井, 不 破	電 解 鉄	40	ア ル ミ ナ	高 周 波 炉	光 高 温 計	予 熱 管 (反 応 温 度) Ar 添 加 (200cc/min) H ₂ (200cc/min)
14	石 井, 不 破	電 解 鉄	35	ア ル ミ ナ	モ リ ブ デ ン 線 抵 抗 炉	熱 電 対	抵 抗 炉 に よ る 加 熱 Ar 添 加 (200cc/min) H ₂ (200cc/min)

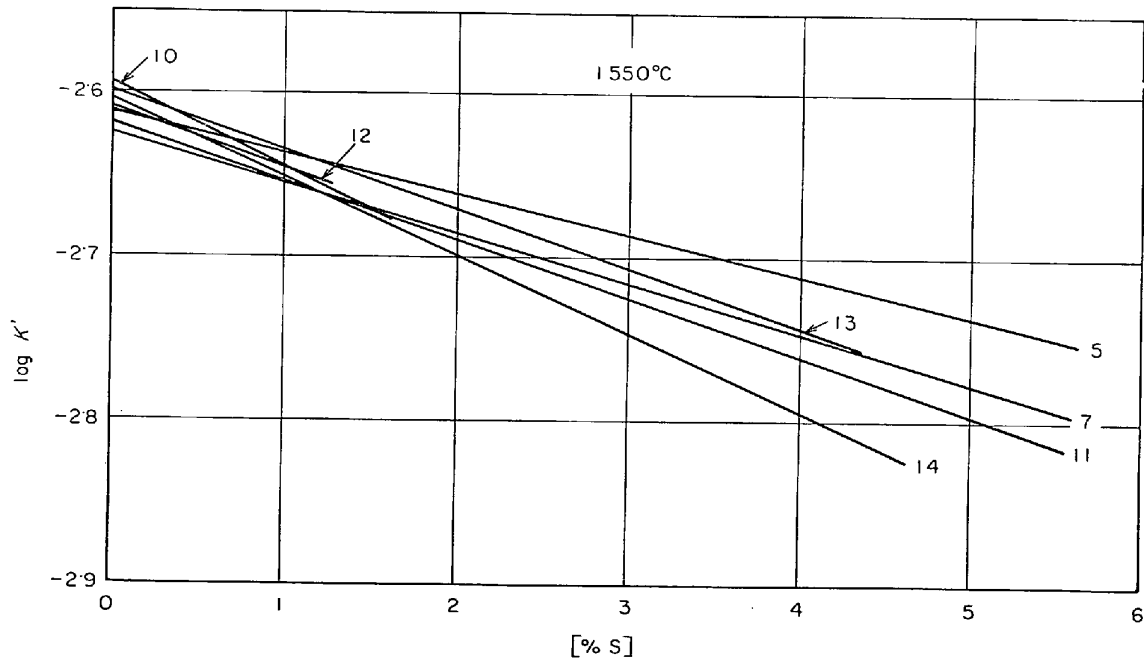
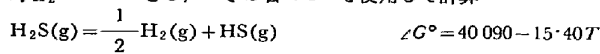
表 4. 実験条件の比較(つづき)

文献 番号	H ₂ -H ₂ S 混合 ガス調整法	混合ガス 分析法	金属試料 採取法	分析試料調 整法	試料 分析法	測定範囲			備 考
						(ρ_{H_2S}/ρ_{H_2}) $\times 10^3$	% S	温度	
1	鋼シリンダー内 につめる. 数日 間放置後使用	ヨードメ トリー	炉冷	せんばんまた はのこぎりで けずる	発生ヨードメ トリー	0.4~5.0	0.073 ~ 1.27	1500 ~ 1600	
2	加熱した硫化ピ スマス上に H ₂ を通す	ヨードメ トリー	炉冷	インゴットを 4分しその1 をけずる		0.1~2.8	0.06 ~ 0.5	1535 ~ 1620	
3	ガラス製ガス溜 につめる.	ヨードメ トリー	炉冷	全量分析	重量法, 燃焼法	0.2~0.87	0.5 ~ 3.7	1555 ~ 1600	反応後の試料に は1~2%のSi が含有されてい る.
4	流量計による混 合	ヨードメ トリー, 重量法	熱電対絶 縁管吸上 げ	全量分析	重量法	0.96~5.76	0.36 ~ 2.52	1615	反応後の試料中 に0.02~0.02% Si, 0.01~0.02 %C
5	タンク中につめ る. 少くとも3 日間放置後使用	ヨードメ トリー, 重量法 (アスカ ライトに 吸収)	石英管吸 上げ	全量分析	発生一重 量法 (ア スカライ ト)	1.17~8.69	0.38 ~ 4.94	1520 ~ 1799	
6	タンク中につめ る. 少くとも3 日間放置後使用	ヨードメ トリー, 重量法 (アスカ ライトに 吸収)	石英管吸 上げ	全量分析	発生一重 量法 (ア スカライ ト)	0.52~2.14	0.177 ~ 0.78	1600	実験は文献5と 同じ
7	ガスタンク内 につめる	ヨードメ トリー	石英管吸 上げ, 炉 冷	吸上げ試料は 両端をのぞき チップ状にす る. 炉冷試料 はドリルでけ ずる.	重量法 (JIS規格)	0.498 ~11.12	0.18 ~ 4.96	1550 ~ 1750	
8	(1.3% H ₂ S+ H ₂) ポンベづめ のものと H ₂ を 流量計で調整	ヨードメ トリー	炉冷	2 mmドリル で20~40カ所 けずり混合.	燃焼法 (学振法)	1.96~9.40	0.74 ~ 4.03	1550 ~ 1700	
9	流量計による調 整	ヨードメ トリー	石英管吸 上げ	全量粉碎4分 法採取	重量法 (JIS)規格	0.5~11.0	0.44 ~ 5.29	1600 ~ 1700	
10	(0.52, 0.92, 1.3 %H ₂ S+H ₂) ポ ンベづめのもの と H ₂ を流量計 で調整	ヨードメ トリー	炉冷	2 mmドリル で20~40カ所 けずり混合	燃焼法 (学振法)	0.36~3.47	0.115 ~ 1.332	1550 ~ 1700	
11	(43%H ₂ S+H ₂) ポンベづめもの と H ₂ を流量計 で調整	ヨードメ トリー	坩堝を水 冷管内に 引下げる.	全量粉碎4分 法採取	重量法 (JIS)規格	0.5~9.7	0.2 ~ 7.25	1500 ~ 1600	
12	ポンベに所定組 成につめる.	ヨードメ トリー	坩堝を冷 却部に引 下げる.	2 mmドリル で20~30カ所 けずり混合	重量法 (JIS)規格	0.47~2.19	0.15 ~ 0.94	1550 ~ 1650	
13	流量計により調 整. 5~6時間 定常状態をたも つた後使用	ヨードメ トリー	石英管吸 上げ. 水 冷	全量粉碎4分 法採取	重量法 (JIS)規格	1.2~9.0	0.41 ~ 4.41	1550 ~ 1650	
14	流量計により調 整. 5~6時間 定常状態をたも つた後使用	ヨードメ トリー	石英管吸 上げ. 水 冷	全量粉碎4分 法採取	重量法 (JIS)規格	1.1~7.4	0.45 ~ 4.6	1500 ~ 1600	

表 5. 硫化水素の解離による p_{H_2S}/p_{H_2} 比の補正

実 測 p_{H_2S}/p_{H_2}	補 正 p_{H_2S}/p_{H_2}				
	1 500°C	1 550°C	1 600°C	1 650°C	1 700°C
0.0005	0.000486	0.000481	0.000476	0.000468	0.000459
0.0006	0.000583	0.000578	0.000571	0.000561	0.000550
0.0007	0.000680	0.000674	0.000666	0.000655	0.000642
0.0008	0.000778	0.000770	0.000760	0.000748	0.000733
0.0009	0.000875	0.000867	0.000855	0.000841	0.000825
0.0010	0.000973	0.000963	0.000950	0.000935	0.000916
0.0020	0.00194	0.00192	0.00190	0.00186	0.00182
0.0030	0.00291	0.00288	0.00284	0.00279	0.00273
0.0040	0.00388	0.00383	0.00377	0.00370	0.00362
0.0050	0.00484	0.00478	0.00471	0.00462	0.00451
0.0060	0.00580	0.00573	0.00564	0.00552	0.00539
0.0070	0.00676	0.00667	0.00656	0.00643	0.00627
0.0080	0.00771	0.00761	0.00748	0.00732	0.00713
0.0090	0.00866	0.00854	0.00839	0.00821	0.00800
0.0100	0.00961	0.00948	0.00931	0.00910	0.00885
0.0200	0.0190	0.0186	0.0182	0.0177	0.0171
0.0300	0.0281	0.0275	0.0267	0.0258	0.0248
0.0400	0.0370	0.0360	0.0349	0.0335	0.0320
0.0500	0.0457	0.0443	0.0427	0.0409	0.0389

$p_{H_2S} + p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ とし、つぎの各 ΔG° を使用して計算



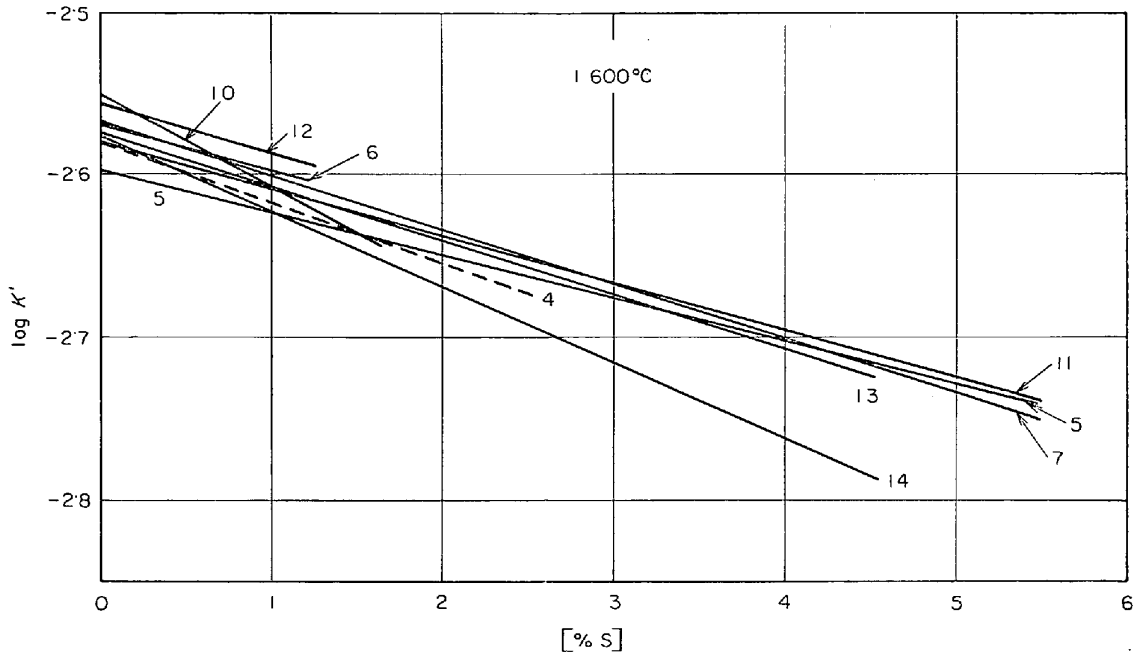
- | | | | |
|-------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------|
| 5. SHERMAN, et al. (HF) | 7. 足立, 森田 (R) | 10. 吉井, 高橋 (HF) | 11. BAN-YA, CHIPMAN (R) |
| 12. 吉井, 高橋 (R) | 13. 石井, 不破 (HF) | 14. 石井, 不破 (R) | |
| | HF: 高周波誘導炉 | R: 抵抗炉 | |

図 3 $S + H_2 = H_2S$ 反応における $K' = p_{H_2S}/p_{H_2} \cdot [\%S]$ と $[\%S]$ との関係

3.2 研究結果の比較検討

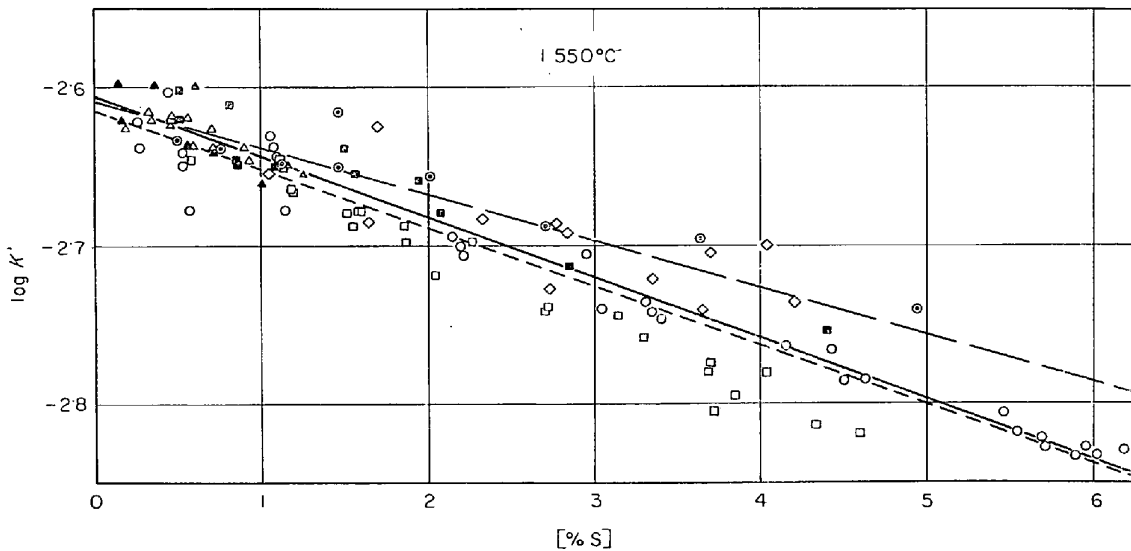
各研究の結果を比較するにあたり問題となつたのは、硫化水素の熱解離による補正值である。従来の研究で補正のために使用された解離反応の標準自由エネルギー変

化は必ずしも同一の値ではない。そこで改めて同一の値を使用して各研究における p_{H_2S}/p_{H_2} を補正しなおし、これを用いて計算した $\log K'$ を比較することにした。使用した ΔG° の値は National Bureau of Standards¹⁶⁾



- | | | |
|----------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 4. MORRIS, WILLIAMS (1615°C) (R) | 5. SHERMAN, et al. (HF) | 6. CORDIER, CHIPMAN (HF) |
| 7. 足立, 森田 (R) | 10. 吉井, 高橋 (HF) | 11. BAN-YA, CHIPMAN (R) |
| 12. 吉井, 高橋 (R) | 13. 石井, 不破 (HF) | 14. 石井, 不破 (R) |
- HF: 高周波誘導炉 R: 抵抗炉

図4 S + H₂ = H₂S 反応における $K' = p_{H_2S}/p_{H_2} \cdot [\%S]$ と [%S] との関係



- | | | | |
|------------------------|--------------|---------------|--------------|
| ● SHERMAN, et al. (HF) | ◇ 足立, 森田 (R) | ▲ 吉井, 高橋 (HF) | △ 吉井, 高橋 (R) |
| ○ BAN-YA, CHIPMAN (R) | □ 石井, 不破 (R) | ■ 石井, 不破 (HF) | |
| — 全測定値平均 | | - - HF 平均 | - · - R 平均 |
- HF: 高周波誘導炉 R: 抵抗炉

図5 S + H₂ = H₂S 反応における $K' = p_{H_2S}/p_{H_2} \cdot [\%S]$ と [%S] との関係

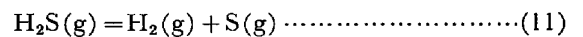
によるつぎのようなものである。

$$H_2S(g) = \frac{1}{2} H_2(g) + HS(g) \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\Delta G^\circ = 40\,090 - 15 \cdot 40T \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$H_2S(g) = H_2(g) + \frac{1}{2} S_2(g) \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$\Delta G^\circ = 21\,530 - 11 \cdot 73T \quad \dots\dots\dots (10)$$



$$\Delta G^\circ = 74\,000 - 26 \cdot 33T \quad \dots\dots\dots (12)$$

表5には一例として $p_{H_2S} + p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ の場合の補正値を示した。表より明らかなように、温度が高くなるほど、 p_{H_2S}/p_{H_2} 比が高いほど解離の程度は著しくなる。

$\log K'$ の比較は測定のすべての温度 1500~1700°C について行なつたが、ここでは測定値の数が多い 1550

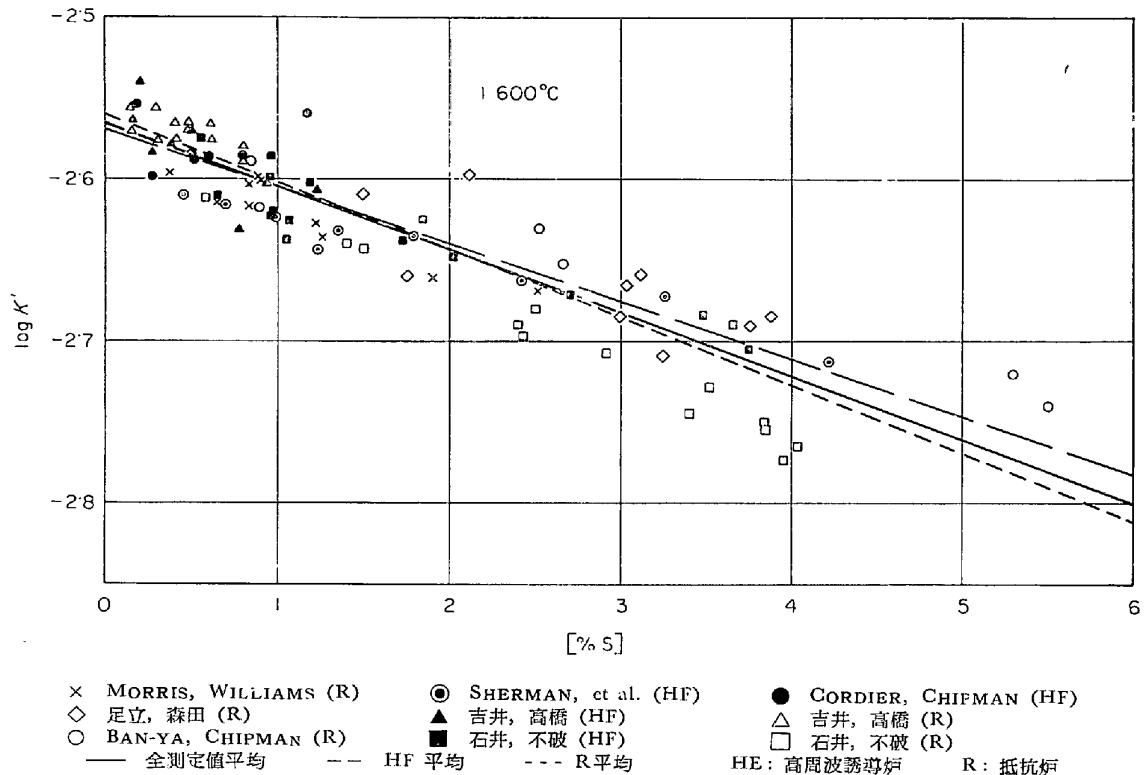


図 6 $S + H_2 = H_2S$ 反応における $K' = p_{H_2S}/p_{H_2} \cdot [\%S]$ と $[\%S]$ との関係

表 6. 各加熱方法による $e_S(S)$ および $\log K$ の値

加熱法	1 500°C			1 550°C			1 600°C			1 650°C		
	n	$e_S(S)$	$\log K$	n	$e_S(S)$	$\log K$	n	$e_S(S)$	$\log K$	n	$e_S(S)$	$\log K$
高周波誘導加熱	0	—	—	30	-0.030	-2.607	38	-0.035	-2.570	15	-0.029	-2.554
	—	-0.022	-2.647	—	-0.028	-2.609	—	-0.034	-2.572	—	-0.040	-2.537
抵抗加熱	30	-0.037	-2.659	81	-0.037	-2.614	43	-0.042	-2.561	25	-0.038	-2.529
	—	-0.038	-2.655	—	-0.037	-2.612	—	-0.037	-2.571	—	-0.037	-2.533
高周波および抵抗加熱	30	-0.037	-2.659	111	-0.038	-2.608	81	-0.039	-2.566	40	-0.036	-2.537
	—	-0.038	-2.652	—	-0.038	-2.610	—	-0.038	-2.570	—	-0.038	-2.532

加熱法	1 700°C			log K	$e_S(S)$	σ	備 考
	n	$e_S(S)$	$\log K$				
高周波誘導加熱	7	-0.061	-2.482	$n = \begin{matrix} \rightarrow \\ 90 \\ \leftarrow \end{matrix} \frac{2504}{T} - 1.235$	$n = \begin{matrix} \rightarrow \\ 90 \\ \leftarrow \end{matrix} \frac{413}{T} - 0.255$	0.013	
	—	-0.046	-2.504				
抵抗加熱	13	-0.033	-2.510	$202 \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} \frac{2786}{T} - 1.084$	$202 \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} \frac{10}{T} - 0.032$	0.024	MORRIS, WILLIAMS の data 10 を含む
	—	-0.037	-2.496				
高周波および抵抗加熱	20	-0.038	-2.497	$292 \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} \frac{2722}{T} - 1.117$	$292 \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} \frac{6}{T} - 0.034$	0.023	MORRIS, WILLIAMS の data 10 を含む
	—	-0.038	-2.496				

→ 測定値より関係式を計算. ← 関係式より数値を計算. 関係式は測定数を考慮して計算.

および 1600°C の結果を図に示す。図 3, 図 4 は研究者間の結果の差異を示し, 図 5, 図 6 は加熱方法による結果の差異を示す。

これらの比較によりつぎの点が明らかになる。

(1) 全測定値の平均値よりの最大偏差は, 対数単位で ± 0.05 , 相対的には $\pm 11\%$ 程度で, かなりよい一致を示す。(図 5, 6)

(2) $\log K'$ と [%S] との関係は抵抗加熱による結果の方が高周波誘導加熱によるものよりも勾配が急で, 一般に $\log K'$ の値が低い。(図 5, 6)

(3) $\log K$ ([%S] $\rightarrow 0$ における $\log K'$) の値は抵抗加熱と誘導加熱の結果がほとんど一致する。(図 5, 6)

(4) 各研究ごとに $\log K$ を比較してもそのばらつきは小さい。(図 3, 4)

3.3 推奨値の決定

前節で明らかになつた抵抗加熱による結果と誘導加熱による結果の差異は, 石井および不破¹⁴⁾による検討結果と傾向が一致している。すなわち両者の差異は, 誘導加熱における H_2S-H_2 混合ガスの予熱の不十分であることにもとづく熱分離効果の生起および解離平衡の未達成の結果として説明できる。これらの傾向は H_2S-H_2 混合ガスにおいては, その物理的, 化学的性質から見て, H_2O-H_2 , $CO-CO_2$ 混合ガスの場合よりも著しいと考えられる。そこで検討小委員会では, 少なくとも $S+H_2=H_2S$ 反応についてのこれまでの研究結果に関するかぎり, 誘導加熱による結果よりも抵抗加熱による結果を信頼すべきであるという結論に達した。

つぎに研究者間については, どの研究も測定の方法, 条件, 範囲などにそれぞれ特徴があり, 現段階では特定の一つを取上げて推奨値とする理由を見つけない。

そこで各研究の結果を加熱方法別に整理してみると表 6 のようになる。表において $\log K$ および $e_s^{(S)}$ と温度との関係式は, 各加熱法別に各温度において求められた $\log K$ および $e_s^{(S)}$ から, 測定値の数 n を考慮して計算したものである。

また標準偏差 σ は次式

$$\log K' = \frac{A}{T} + B + \left(\frac{A'}{T} + B' \right) \cdot [\%S]$$

により求めた $\log K'$ と測定値との偏差から計算した。

これらの結果を見ると, この標準偏差は個々の研究における測定の標準偏差にくらべて若干大きい程度であることがわかる。すなわち研究者間に存在する結果のばらつきは個々の研究におけるそれよりもやや大きい程度である。

さらに実際の製鋼反応で重要となる低硫黄濃度の範囲では, 研究者間の差異はほとんど問題にならない。

これらの理由により, MORRIS and WILLIAMS⁴⁾, 足立および森田⁷⁾, BANYA and CHIPMAN¹¹⁾, 吉井および高

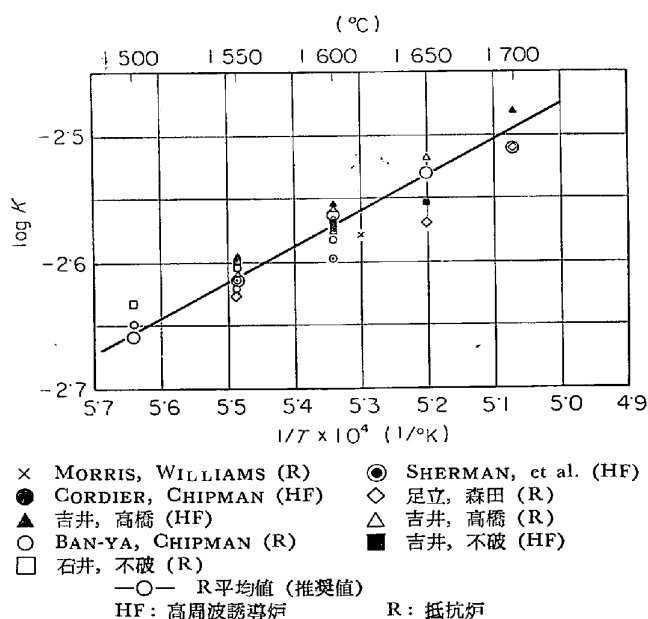


図 7 $S+H_2=H_2S$ 反応における $\log K$ と $1/T$ との関係

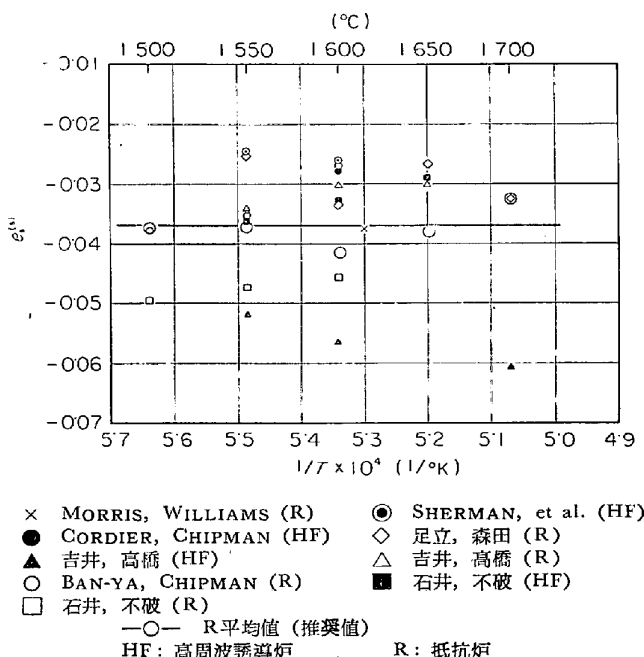


図 8 Fe-S 系における $e_s^{(S)}$ と $1/T$ との関係

橋¹²⁾, 石井および不破¹⁴⁾による 5 者の抵抗炉による全測定値の平均値を推奨値とするのが妥当であると考えられる。表 6 によればこの平均値は,

$$\log K = -2786/T - 1.084 (\pm 0.024)$$

$$e_s^{(S)} = -10/T - 0.032$$

であるが誤差を考慮して

$$\log K = -2790/T - 1.08 (\pm 0.02)$$

$$e_s^{(S)} = -0.037$$

を推奨値とすることになった。

図 7, 図 8 は各研究者の測定値と推奨値のもとになつた前述の 5 者の抵抗炉による測定の平均値との比較を示

す。

4. 参 考 値

推奨値選定の過程で用いた硫化水素の熱解離平衡に関する (10) 式を推奨値の (5) 式と組合せると次式が得られる。

$$\frac{1}{2}S_2(g) = S \dots\dots\dots (13)$$

$$\Delta G^\circ = -34\,310 + 6 \cdot 79T \dots\dots\dots (14)$$

(14) 式を参考値とする。

文 献

1) J. CHIPMAN and TA LI: Trans. ASM, 25(1937), p. 435
 2) 的場幸雄および鶴瀨達二: 鉄と鋼, 28 (1942), p. 651
 3) J. WHITE and H. SKELLY: JISI, 155 (1947), p. 201
 4) J. P. MORRIS and A. J. WILLIAMS: Trans. ASM, 41 (1949), p.1425
 5) C. W. SHERMAN, H. I. ELVANDER, and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 183 (1950), p. 334

6) J. A. CORDIER and J. CHIPMAN: Trans, AIME, 202 (1955), p. 905
 7) 足立彰および森田善一郎: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 637
 8) 吉井周雄および佐々木賢治: 学振19—8131 (1966年5月)
 9) 不破祐, 万谷志郎および吉田浩二: 学振19—8130 (1966—5月), 鉄と鋼, 53 (1967), p. 783
 10) 吉井周雄および高橋護: 学振 19—8528 (1967—5月)
 11) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 940
 12) 吉井周雄および高橋護: 学振 19—9038 (1970—1月)
 13) 石井不二夫および不破祐: 学振 19—9095(1970—5月)
 14) 同 上 : 同 上
 15) 坂尾弘, 吉井周雄, 万谷志郎, 石井不二夫, 森田善一郎: 学振 19—9246 (1971—1月)
 16) National Bureau of Standards, Technical Note, 270—3 (1968)

製鋼第19委員会発刊書名一覽表
 I 邦文出版書表

No.	書 名	刊 行 年 月
1	I 特殊鋼材の欠点に関する文献	(昭和10年9月)
2	II 特殊鋼材製造に関する研究 (1)	(昭和11年9月)
3	III 鉄及鋼ガス分析方法に関する研究	(昭和12年4月)
4	VI 特殊鋼材製造に関する研究 (2)	(昭和12年9月)
5	V 特殊鋼材製造に関する研究 (3)	(昭和13年1月)
6	VI 鉄及鋼酸素分析方法に関する研究	(昭和13年6月)
7	VII 特殊鋼材製造に関する研究 (4)	(昭和14年3月)
8	VIII 鉄及鋼水素分析方法に関する研究	(昭和14年9月)
9	IX 高温計に関する研究 (1)	(昭和15年5月)
10	X 特殊鋼材製造に関する研究 (5)	(昭和16年7月)
11	第1号 鉄及鋼窒素分析方法	(昭和11年11月)
12	第2号 鋼材鍛錬作業の称呼および鍛造比表示方式	(昭和12年9月)
13	第3号 鉄及鋼酸素分析方法	(昭和13年3月)
14	第4号 鉄及鋼水素分析方法 (真空加熱法)	(昭和14年3月)
15	第5号 非金属介在物による鋼品位判定方法	(昭和15年3月)
16	第6号 鋼の結晶粒度測定方法	(昭和15年12月)
17	第7号 光高温計による熔鋼温度測定方法	(昭和15年2月)
18	第8号 砂砒による鋼材品位判定方法	(昭和16年3月)
19	第10号 鋼及鋼硫黄分析方法 (燃焼法)	(昭和17年4月)
20	第11号 鉄及鋼珪素分析法 (迅速法)	(昭和17年5月)
21	第14号 強腐蝕による鋼材品位判定方法	(昭和18年10月)
22	第17号 熔滓粘度計 (金型) による熔滓粘度測定法	(昭和18年10月)
23	第9. 15. 16号 (合本) 鉄及鋼滓分析方法 (迅速法)	(昭和15年2月)

No.	書名	刊行年月
24	鉄鋼および鋼滓迅速分析法 (初版)	(昭和 18 年 6 月)
25	同 上 (2 版)	(昭和 21 年 8 月)
26	鉄鋼迅速分析法 (改 版)	(昭和 24 年 5 月)
27	鉄鋼化学分析全書, 上巻	(昭和 26 年 7 月)
28	同 上 下巻	(昭和 27 年 3 月)
29	超音波探傷法	(昭和 31 年 2 月)
30	鉄鋼迅速分析法 (解説付)	(昭和 31 年 3 月)
31	鋼と非金属介在物	(昭和 32 年 11 月)
32	化学熱力学における慣用記号および呼称 — (附 英独仏語の対照) —	(昭和 35 年 3 月)
33	高温測定と溶鋼温度 $\underline{O} + \underline{CO} = \underline{CO}_2$	(昭和 35 年 10 月)
34	$\underline{C} + \underline{CO}_2 = 2\underline{CO}$ 反応の平衡に関する推奨値 $\underline{C} + \underline{O} = \underline{CO}$	(昭和 36 年 7 月)
35	$\underline{O} + \underline{H}_2 = \underline{H}_2\text{O}$ 反応の平衡に関する推奨値	(昭和 36 年 12 月)
36	鋼の地キズの肉眼試験方法	(昭和 37 年 6 月)
37	パラジウム線溶融法による PR 熱電対の高温検定法	(昭和 38 年 3 月)
38	新版鉄鋼化学分析全書 1	(昭和 38 年 6 月)
39	同 上 4	(昭和 38 年 7 月)
40	同 上 5	(昭和 38 年 9 月)
41	同 上 6	(昭和 38 年 9 月)
42	新版鉄鋼化学分析全書 7	(昭和 38 年 10 月)
43	同 上 8	(昭和 38 年 11 月)
44	同 上 9	(昭和 38 年 12 月)
45	同 上 3	(昭和 35 年 1 月)
46	同 上 10	(昭和 39 年 2 月)
47	同 上 2	(昭和 39 年 3 月)
48	鋼のオーステナイト結晶粒度測定方法	(昭和 39 年 3 月)
49	$\underline{Al}_2\text{O}_3(s) = 2\underline{Al} + 3\underline{O}$ 反応の平衡に関する推奨値	(昭和 39 年 7 月)
50	$\underline{SiO}_2(s) = \underline{Si} + 2\underline{O}$ 反応の平衡に関する推奨値	(昭和 39 年 7 月)
51	鋼中の非金属介在物写真集	(昭和 39 年 11 月)
52	鋼浴溶鋼酸素定量用試料採取ならびに調製方法	(昭和 39 年 11 月)
53	超音波探傷法	(昭和 40 年 6 月)
54	$\underline{FeO} + \underline{Mn} = \underline{MnO} + \underline{Fe}$ } 反応の平衡に関する推奨値 $\underline{Mn} + \underline{O} = \underline{MnO}$	(昭和 40 年 6 月)
55	鋼浴溶鋼水素定量用試料採取ならびに調製方法	(昭和 40 年 7 月)
56	$\underline{FeV}_2\text{O}_4(s) = \underline{Fe}(l) + 2\underline{V} + 4\underline{O}$ } 反応の平衡に関する推奨値 $\underline{V}_2\text{O}_3(s) = 2\underline{V} + 3\underline{O}$	(昭和 40 年 10 月)
57	鉄鋼と合金元素 (上)	(昭和 41 年 2 月)
58	同 上 (下)	(昭和 41 年 3 月)
59	鉄鋼迅速分析法 続 付解説	(昭和 41 年 3 月)
60	鉄鋼熱計算数値	(昭和 41 年 4 月)
61	鋼中非金属介在物に関する文献 第 I 集~第 V 集	(昭和 40 年 5 月) ~ 41 月 10 月)
62	製鋼第 19 委員会第 1 分科会 (分析) 資料要旨集 第 I 集~第 VII 集	(昭和 41 年 7 月) ~ 11 月)
63	鋼中非金属介在物に関する文献 (補遺)	(昭和 42 年 2 月)

No.	書 名	刊 行 年 月
64	厚板の自動超音波探傷法研究報告書	(昭和 42 年 7 月)
65	$\text{FeO(l)} = \text{Fe(l)} + \underline{\text{O}}$ 反応の平衡に関する推奨値	(昭和 42 年 8 月)
66	$\text{FeCr}_2\text{O}_4(\text{s}) = \text{Fe(l)} + 2\underline{\text{Cr}} + 4\underline{\text{O}}$ 反応の平衡に関する推奨値	(昭和 42 年 8 月)
67	製鋼反応の平衡推奨値	(昭和 43 年 8 月)
68	$\frac{1}{2}\text{H}_2 = \underline{\text{H}}$ (溶鉄) 反応の平衡に関する推奨値	(昭和 43 年 10 月)
69	凝固現象の用語辞典	(昭和 46 年 9 月)
70	鉄鋼と合金元素 (上) (増補版)	(昭和 46 年 12 月)

II 英文出版書表

No.	書 名	刊 行 年 月
1	Recommended Equilibrium Values for the Reactions $\underline{\text{O}} + \text{CO} = \text{CO}_2$, $\underline{\text{C}} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ and $\underline{\text{C}} + \underline{\text{O}} = \text{CO}$	昭和 37 年 8 月
2	Recommended Equilibrium Values for the Reaction $\underline{\text{O}} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}$	昭和 38 年 6 月
3	Recommended Equilibrium Values for the Reaction $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2\underline{\text{Al}} + 3\underline{\text{O}}$	昭和 40 年 1 月
4	Recommended Equilibrium Values for the Reaction $\text{SiO}_2(\text{s}) = \underline{\text{Si}} + 2\underline{\text{O}}$	昭和 40 年 1 月
5	Standard Method of Measuring the Austenite Grain Size in Steel	昭和 40 年 11 月
6	Recommended Equilibrium Values for the Reactions $\text{FeO} + \underline{\text{Mn}} = \text{MnO} + \text{Fe}$ and $\underline{\text{Mn}} + \underline{\text{O}} = \text{MnO}$	昭和 40 年 12 月
7	Recommended Equilibrium Values for the Reactions $\text{FeV}_2\text{O}_4(\text{s}) = \text{Fe(l)} + 2\underline{\text{V}} + 4\underline{\text{O}}$ and $\text{V}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2\underline{\text{V}} + 3\underline{\text{O}}$	昭和 41 年 3 月
8	Recommended Equilibrium Values for the Reaction $\text{FeCr}_2\text{O}_4(\text{s}) = \text{Fe(l)} + 2\underline{\text{Cr}} + 4\underline{\text{O}}$	昭和 42 年 5 月
9	Recommended Equilibrium Values for the Reaction $\text{FeO(l)} = \text{Fe(l)} + \underline{\text{O}}$	昭和 42 年 5 月