

# (184) 溶鉄中の酸素の活量に及ぼす硫黄の影響

東北大学工学部

○水上 秀昭\* 不破 祐

1. 緒言: 溶鉄中の酸素の活量に及ぼす硫黄の影響についての確定的な報告は少ない。それは、 $H_2-H_2O$  または  $CO-CO_2$  混合ガスと溶鉄中の酸素との平衡を測定し、この系に硫黄を加えて酸素の活量に及ぼす硫黄の影響を測定したからである。すなわち、添加した硫黄がこれらの混合ガスと反応して気相へ移行するので、溶鉄中の硫黄濃度を一定に保つことが困難なためである。したがって本研究では  $H_2-H_2O-H_2S$  混合ガスを用い、気相の  $P_{H_2}$  と  $P_{H_2O}$  を同時に一定に保ち、 $1600^\circ C$  における、気相と平衡する溶鉄中の酸素の活量を測定した。

2. 実験方法:  $Fe-O$  系の場合、試料は市販の電解鉄または実験室にて作成した  $Fe-O$  母合金約  $40g$  を用い、坩堝は市販のアルミナ坩堝またはマグネシア坩堝を用いた。溶解雰囲気は、所定のガス比に調整した  $H_2-H_2O$  混合ガスを用いた。 $Fe-O-S$  系の場合、実験室にて予め作成した  $Fe-S$  合金粉末を添加して全量を約  $40g$  としたものをアルミナ坩堝に入れて溶解した。次に溶解雰囲気は、 $H_2-H_2O$  混合ガスに市販の  $H_2-1 vol\% H_2S$  混合ガスを所定の比に混合して得た、 $H_2-H_2O-H_2S$  混合ガスを用いた。溶解は、いずれの系の場合も抵抗炉を用い、測温には  $R_{13}Rh-R_{13}$  熱電対を使用した。このように、所定の雰囲気の下に、 $1600^\circ C$  において溶解をおこない、採取した試料中の酸素は、 $Fe-O$  系については真空溶融法と電量滴定法にて定量し、定量値に差は認められなかった。 $Fe-O-S$  系試料中の酸素を上記述べた方法にて定量すると、定量値が試料中の硫黄に影響されることが考えられる。本研究では、比較的、硫黄の影響の小さい電量滴定法の場合、試料を溶解する鉍鉄浴中の硫黄濃度を  $0.1\%$  以下に保ち、た際に、このような影響が認められないことを確認した。その結果に基づき、 $Fe-O-S$  系試料中の酸素は同方法にて定量した。試料中の硫黄は、 $JIS$  重量法にて定量した。

3. 実験結果:  $Fe-O$  系について測定した、 $H_2(g) + O = H_2O(g)$  の反応の見かけの平衡定数  $K_1 (= P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot [O])$  と  $[O]$  との関係を図1に示す。この結果より、 $1600^\circ C$  の真の平衡定数  $K_1 (= P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot a_O)$  は  $\log K_1 = 0.574$ 、相互作用助係数は  $e^{[O]} = -0.20$  を得た。これらの値は、Floridis<sup>2)</sup> や 坂尾ら<sup>3)</sup> の結果とよく一致する。次に  $Fe-O-S$  系について  $H_2(g) + O = H_2O(g)$  の反応の見かけの平衡定数  $K_1' (= P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot [O])$  を測定すると、酸素の活量に及ぼす硫黄の影響は  $\log f_1^{[O]} = \log K_1' - \log K_1 - e^{[O]} \cdot [O]$  から求められる。 $\log f_1^{[O]}$  と  $[S]$  との関係を図示すると図2のようになり、この図から相互作用助係数として  $e^{[S]} = -0.18$  を得た。図2には、 $CO-CO_2$  混合ガスを用いて、 $CO(g) + O = CO_2(g)$  の反応の平衡定数の測定から求めた Schenck<sup>4)</sup> の結果と、起電力法によつて測定した Fischer<sup>5), 6)</sup> の結果も比較して示した。

\* 現在日本鋼管(株) 技術研究所

### 文献

- 1) J. Chipman: Basic Open Hearth Steelmaking, AIME (1951)
- 2) T.P. Floridis and J. Chipman: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958) P.514
- 3) 坂尾, 佐野: 学振 19巻 - 5423 (1959年4月)
- 4) H. Schenck und H. Haze: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966) P.545
- 5) W.A. Fischer und W. Ackermann: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965) P.695
- 6) W.A. Fischer und W. Ackermann: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966) P.979

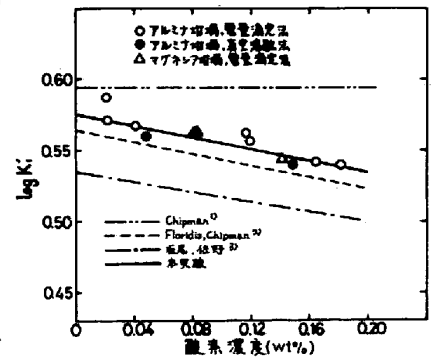


図1 溶鉄中酸素濃度と  $\log K_1$  との関係 ( $1600^\circ C$ )

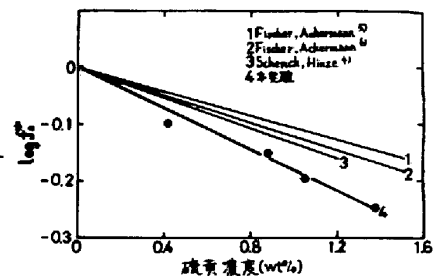


図2 酸素の活量係数に及ぼす硫黄の影響 ( $1600^\circ C$ )