

1. 緒言 溶鉄中のSとH₂-H₂S混合ガスとを平衡させてその平衡定数、及び溶鉄中のSの活量を求める研究は以前から繰返し行なわれてきており一応推奨値が出された。しかし各測定者により相互作用係数 e_S^S にかなりのバラツキがみられまだ十分であるとはいえない。本測定ではH₂-H₂S混合ガスが高温で熱分離を起す。この熱分離の影響をより少なくするには、加熱炉として誘導炉よりも抵抗炉を使用した方が望ましいと学掖や石井・不破ら¹⁾は指摘している。しかし抵抗炉では溶鉄の攪拌が期待できないため平衡到達に長時間を要するものと思われる。従って著者らは抵抗炉を使い溶鉄をアルミナ棒で攪拌しなおかつ平衡を確実なものとするため溶解時間を従来よりも長くして、温度1550°Cで再測定した。

2. 実験方法 ガスは市販のH₂・1vol% H₂S, H₂, Arを各々精製し使用した。H₂・H₂S混合ガスの流量は200ml/minとした。ガス比の分析は実験の前後に行ない実験期間中一定であることを確認した。電解鉄と硫化鉄(33%)とを予想濃度近くに配合し全量を40gとした。この試料をアルミナ製ルツボ(SSA-H)に入れMo抵抗炉内にAr中で加熱溶解し一定比の混合ガスを流して温度一定に保持し溶鉄をアルミナ棒(SSA-S)にて100rpmで攪拌しつつ十分平衡に達せしめる。実験温度は1550°C(±2°C)、溶解時間は12hr~22hrで行なった。溶鉄の一部を石英管により採取し全量粉碎して分析に供した。この試料採取は実験の前後に行なったが、22hrの平衡実験では平衡を確認する意味からも実験終了3hr前にも行なった。分析はJIS重量法で行なった。

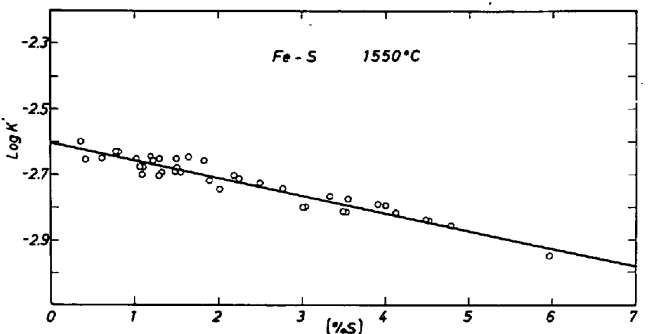


図1. log K' と [%S] との関係

3. 実験結果 溶鉄中のSとH₂-H₂S混合ガスとの反応式、平衡定数K見かけの平衡定数K'は次式で示される。

$$H_2 + S = H_2S, \quad K = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2} \cdot a_S} = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2} \cdot f_S \cdot [\%S]} = K' / f_S$$

ここで a_S は溶鉄中のS濃度を重量百分率で表わした場合のSの活量で、 f_S はSの無限稀薄溶液を標準状態としたものであり、 f_S はその活量係数を表わす。H₂Sは高温において解離するので実測値 P_{H_2S}/P_{H_2} を補正した。また試料採取時の石英管による溶鉄へのS汚染がわずかに認められたので分析(モリブデン青吸光度法)を行ない $e_S^S = 0.065^{(2)}$ を用いてSの影響を補正した。測定結果をlog K' と [%S] について図1に示す。平衡時間12hrと22hrの結果と平衡確認のために行なった採取試料の結果も同じようにプロットしlog Kと e_S^S を求めた。図1よりlog K = -2.604, $e_S^S = -0.0537$ を得た。本実験で得られた平衡定数は従来のもとはほぼ一致した。 e_S^S の値は図2のように推奨値よりも低い。最近測定された石井・不破らの値や誘導炉で測定した吉井・高橋ら³⁾の値にほぼ近い。また測定法の異なる一瀬ら⁴⁾の値とは極めてよい一致をみた。

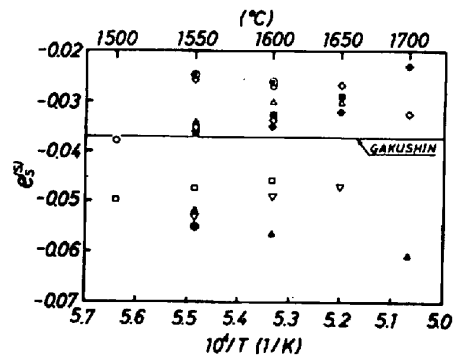


図2. e_S^S の温度依存

○ Sherman, et al. (I) □ Ishii, Fuwa (I)
 ○ Adachi, Morita (R) ○ Ishii, Fuwa (R)
 ● Yoshii, Takahashi (I) △ Ikada, Hayashi, Uno (I)
 ○ Ban'ya, Chipman (R) ▽ Ichise, et al. (K)
 ▲ Yoshii, Takahashi (R) ● This work (R)
 (I: Induction Furnace, R: Resistance Furnace, K: Knudsen cell mass spectrometer)

<参考文献> 1) 不破・石井, 学掖 19 巻 9095 (1970.5.12). 2) J.P. Morris and J. Williams: Trans. A.S.M. 41 (1949) 1125. 3) 吉井・高橋: 学掖 19 巻 8528 (1967.5.10). 4) 一瀬, 北尾・盛: 鉄と鋼 60 (1974) 2119.