

論 文

UDC 669.046.546 : 669.1-404 : 669.775 : 541.127

溶鉄中の硫黄の活量

石井 不二夫*・不破 祐*²

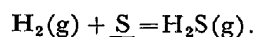
Activity of Sulphur in Liquid Iron

Fujio ISHII and Tasuku FUWA

Synopsis:

The equilibrium of sulphur dissolved in liquid iron with the H_2-H_2S mixture was studied at 1500°-1650°C in a resistance furnace or an induction furnace.

As the discrepancy was observed among the results obtained by previous research groups, the effects of addition of argon to the gas mixture, of the flow rate and the preheating of the gas mixture on the apparent equilibrium constant of the following reaction were checked by applying different heating units:



Except heating of metals, the same procedures were applied each for the preparation of the H_2-H_2S mixture, the flow rate of the gas mixture, and the sampling of liquid iron.

The results obtained in this study show that a resistance furnace is preferable for the study of this system.

The results obtained in the resistance furnace are as follows:

$$\log K (= P_{H_2S}/P_{H_2} \cdot a_s) = -1830/T - 1.60 \pm 0.00_9$$

$$\Delta G^\circ = 8372 + 7.32 T \pm 0.04 T \quad (\text{cal/mole}).$$

The activity coefficient of sulphur dissolved in liquid iron decreases with increase in its concentration, and $\log f'_s$ is expressed by the following equation:

$$\log f'_s = (-120/T + 0.018) \cdot [\%S].$$

1. 結 言

鋼中の硫黄は凝固過程に偏析し、また結晶粒界に濃縮しやすく、熱間加工に際し割れ発生の原因となり、鋼の伸びや衝撃値を低下させる有害元素である。他方、硫黄は快削鋼に 0.10~0.25% 添加したものもあり、また方向性珪素鋼板では再結晶粒の成長を制御するため添加されることもある。しかし後者の場合はむしろ特殊な例であり、鋼中の硫黄は一般に有害元素として非常に厳しく制限される。したがって、製錬過程における脱硫については従来より多くの人により研究されている。

溶鉄および溶融鉄合金中の硫黄の活量は従来より溶鉄と H_2-H_2S 混合ガスとの平衡から求める研究が繰り返行われてきた^{1)~14)}。これらの測定者はそれぞれ種々の改良を加えて測定したにもかかわらず、溶鉄についての平衡定数には、なおかなり異なる値が報告されているばかりでなく、硫黄の活量係数におよぼす温度の影響に

ついては相反する結果^{9)~12)}さえ示している。

この理由は若干の測定条件の相違が平衡定数、ことに硫黄の活量係数にかなり影響するためである。

一般に混合ガスを溶鉄と平衡させるには、室温で一定のガス比に混合したガスを長時間にわたり溶鉄上に送気する。したがってガスの通路は室温から実験温度までの温度差があるので、混合ガスの熱分離も起こり得るが、これは避けねばならない。また平衡測定の条件として、溶鉄と反応する H_2-H_2S 混合ガスの温度が溶鉄と同一温度であり、室温で混合したガスがその温度で解離平衡に達している必要があり、従来の研究はこれらの条件がすべて満たされているという仮定のもとで行われている。さらに誤差の原因として硫黄は凝固に際し偏析しやすいので、試料採取について特に配慮する必要がある。

本研究では既報の測定結果の不一致の原因と考えられる諸因子を、個々独立に検討することはできないが、抵抗加熱と高周波加熱とによる 2 種類の加熱法を採用して

昭和 48 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 7 月 7 日受付 (Received July 7, 1980)

* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

*² 東北大学工学部 (現: 新日本製鉄(株)) 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Now Nippon Steel Corp.)

ガス-メタル反応の平衡値を測定し、得られた結果から上記の仮定を含め、本系に関する過去に行われた同種の測定法の問題を検討した。

2. 実験方法

実験に用いた装置はガス精製系と溶解装置からなり、溶解装置には抵抗加熱炉および高周波加熱炉を用いたが、ガス精製系は両加熱法とも同一の装置を使用した。

2.1 ガス精製装置

ガス精製装置の概略を Fig. 1 に示す。H₂ および H₂S は市販のものをそれぞれ精製し、H₂-H₂S 混合ガス比は H₂ および H₂S の流量をそれぞれ毛細管流量計により調整した。本系の実験ではガス比 P_{H_2S}/P_{H_2} が小さいので、平衡測定時とガス比測定時におけるガス流量の変動を避けるため、流量計と反応管との間にマノメータを設置して、内圧が常に一定となるように反応管出口のマノメータおよびガス比測定用の H₂S 吸収液量を調節した。使用する H₂ の流量は常に 200 ml/min (室温)、H₂S は微量流量計で 0.2~1.7 ml/min の範囲で H₂ に混合して所定のガス比を得た。

2.2 溶解試料およびるつぼ

溶解試料は電解鉄と実験室で作製した硫化鉄粉 (26.3

%S) とを希望する硫黄濃度に配合して、抵抗加熱法では約 35 g、高周波加熱法では約 40 g をそれぞれ使用した。この際、電解鉄はるつぼ内形に合わせて円形に切断し、その中央に径 8~10 mm、深さ 8~10 mm の孔をあけてるつぼ状とし、これに添加する硫化鉄粉を入れて、熔融した高硫黄濃度の硫化鉄が直接るつぼと反応することを避けた。

また、るつぼは市販のアルミなるつぼ (SSA-S, 内径 25 mm, 高さ 50 mm) を使用した。

2.3 溶解装置および実験操作

溶解装置は前述のように加熱法による差を検討するため、抵抗加熱炉と高周波加熱炉を用いて実験した。

2.3.1 抵抗加熱法

溶解に用いた装置はモリブデン線を発熱体とした抵抗加熱炉である。Fig. 2 に反応管内の概略を示す。反応管はアルミナ管 (内径 35 mm, 外径 45 mm, 長さ 1000 mm, Morgan 社製) を用い、1600°C における反応管内の均熱帯は 1600±1°C の温度範囲で 50 mm ある。モリブデン抵抗炉は N₂-H₂ 混合ガス (N₂ 約 300, H₂ 約 60 ml/min) を流してモリブデン線発熱体の酸化を防止した。ちなみに、N₂-H₂ 混合ガスは、N₂ 精製系に設置した電解槽で 30%KOH 水溶液を電解して得た H₂ を N₂ に混合して調整した。

温度の測定には Au (m.p. 1063°C) と Pd (m.p. 1552°C) を用いて、線溶融法 (wire method) により補

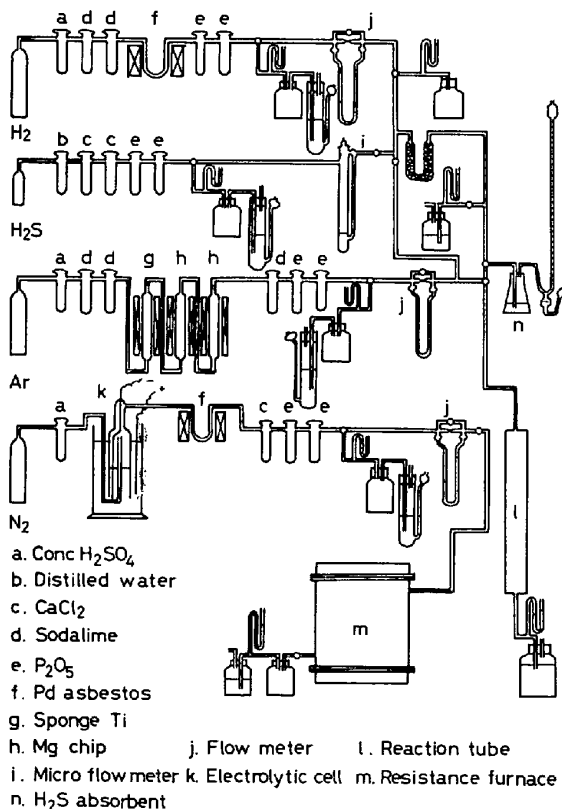


Fig. 1. Schematic diagram of purification trains of gases.

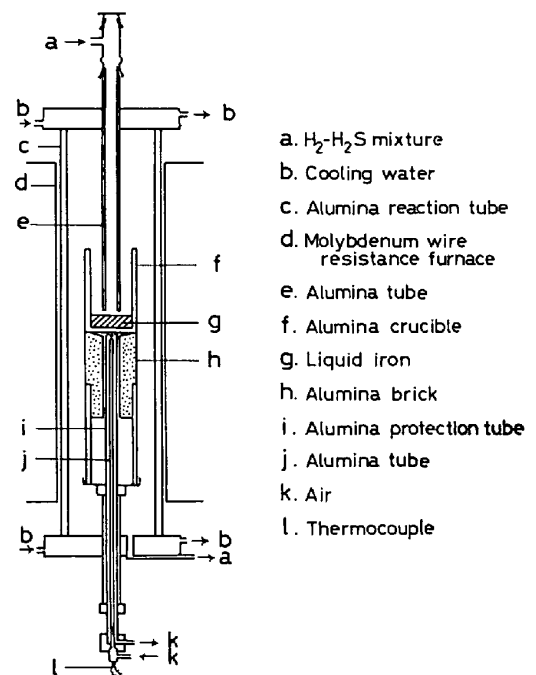


Fig. 2. Reaction tube assembly in a resistance furnace.

正した Pt13%Rh-Pt 熱電対を使用した。本実験では H_2 - H_2S 混合ガスを使用するので、アルミナ製熱電対保護管(内径 5 mm, 外径 8 mm, 長さ 600 mm, Morgan 社製)を透過する水素により熱電対が劣化する。このため Fig. 2 のように熱電対の絶縁管より保護管内に空気(20~30 ml/min)を送入して熱電対を保護した。

抵抗加熱法の実験操作は次の手順による。アルゴン気流中で約 700°C に保持した反応管内に試料を入れたるつぼを装入し、約 200°C/h の速度で昇温する。試料が溶解して所定の実験温度に達したら、内径 2~3 mm の不透明石英管を用いてガス導入管より熔融試料の一部を吸引採取、水中急冷する。この試料の硫黄濃度を定量して初期濃度とした。

次にアルゴン送気を、あらかじめ希望するガス比に調整して定常状態に保つてある H_2 - H_2S 混合ガスに切り換え、ガス導入管(アルミナ管, SSA-H, 内径 7 mm, 外径 10 mm)を調節してガス導入管先端と溶鉄表面との間隔を 2~3 mm とする。その後、溶鉄が一定ガス比の混合ガスと十分平衡に到達するのに必要な時間、一定温度に保持し、次に平衡に達した熔融試料の一部を採取する。平衡測定後、再び混合ガスのガス比を測定した。

平衡測定に抵抗炉を用いると、熔融試料の攪拌は期待できないので平衡到達には長時間を要する。予備実験結果の一例を Fig. 3 に示す。平衡到達に要する時間は、平衡硫黄濃度と初期硫黄濃度との差により異なるが、大部分の測定では 10~14 h 一定温度に保つ必要があった。

抵抗加熱法では 1500°, 1550°, 1600°C で測定した。

2.3.2 高周波加熱法

高周波加熱法の反応管概略図を Fig. 4 に示す。本法では混合ガスを予熱して、その温度を反応温度に近づけるため、モリブデン線を巻いた予熱管(CP 質のアルミナ管, 内径 16 mm, 外径 20 mm, 長さ 200 mm)を反

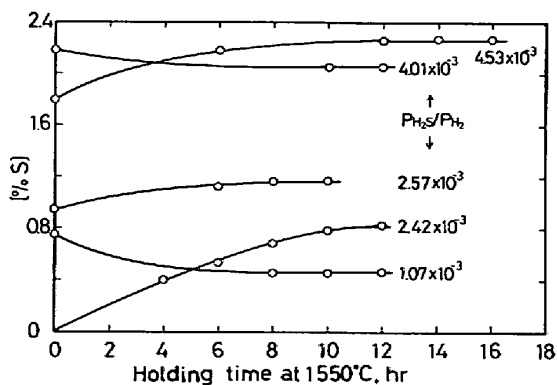


Fig. 3. Change of the concentration of sulphur in liquid iron heated in a resistance furnace.

応管内のガス導入管に取り付けた。さらに、その外側にシールド用モリブデン板を巻き、使用するつぼは高さ 25 mm に切断してガス予熱管の先端と溶鉄面との距離をできるだけ近づけ、混合ガスが溶鉄の温度まで加熱されるようにした。

高周波加熱法では試料を入れたるつぼをさらに保護するつぼに入れて反応管内に設置し、あらかじめ希望するガス比に調整した H_2 - H_2S 混合ガスを導入した後、ガス予熱管の温度をあげて溶解を開始する。試料が溶解して所定の実験温度に達したら、内径約 3 mm の不透明石英管を用いてガス導入管より熔融試料の一部を吸引採取し、水中急冷して得られた凝固試料から初期硫黄濃度を定量する。次に下部キャップを操作して溶鉄面とガス導入管先端との間隔を 2~3 mm 以内に調節して、溶鉄と一定ガス比の H_2 - H_2S 混合ガスとを平衡に到達させるため、必要な時間、一定温度に保つ。高周波加熱法では平衡到達に要する時間は約 4 h で十分であることを確かめたが、安全を期するため 5~9 h 一定温度に保つた。

平衡に達した熔融試料は最初の試料採取と同様にその一部を採取し、引き続き H_2 - H_2S 混合ガスのガス比を測定した。高周波加熱法では 1550°, 1600°, 1650°C の温度で平衡を測定した。

2.4 H_2 - H_2S 混合ガスのガス比の測定

毛細管流量計で調整した一定比の H_2 - H_2S 混合ガスは、 H_2S 吸収液として酢酸亜鉛 (60 g), 酢酸カドミウム (20 g) の酢酸 (40 ml) 酸性溶液 (全量 1 l) を入れた吸収瓶を通して H_2S を吸収させ、沃度滴定法により

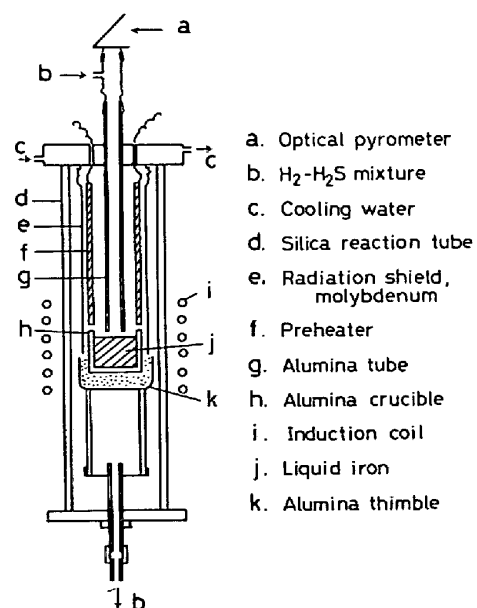


Fig. 4. Reaction tube assembly in an induction furnace.

H₂S を定量した。この場合、ガス精製系の内圧を平衡測定時と同一にするため吸収瓶中の液量をあらかじめ検定して用い、また同一ガス比の混合ガスは吸収時間を 5~15 min の範囲で変化させて測定した。大部分の定量では相対誤差が ±1% 以下で、最大でも ±2% 以下であった。また H₂S 吸収瓶は 1 本使用する。H₂S を完全に吸収させるのに 1 本の吸収瓶で十分であることを確かめるため、2 本の吸収瓶を直列に設置して H₂S を定量したが、2 本目の吸収瓶から H₂S は検出されなかつた。

他方、H₂ の流量は上記の方法で混合ガス中の H₂S 吸収除去した H₂ を石けん膜法により 50 ml の H₂ が通過する時間を測定して流量を求め、室温と気圧の補正を行つた。H₂ 流量の測定誤差は相対誤差として大部分の測定では ±1% 以下、最大でも ±2% 以下であった。

また、後述する検討実験では混合ガスを溶鉄内に吹き込んで平衡を測定した。この場合、ガス流量計のヘッド差が変動するため、反応管を切りはなして測定したガス比と試料採取直前に反応管出口より排出する H₂-H₂S 混合ガスを定量して求めたガス比とを比較したが、測定誤差の範囲で一致した。

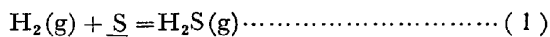
2.5 試料中の硫黄定量分析

採取した試料は表面の不純物を除去し、偏析による誤差を避けるため採取試料全量を粉砕または細かく砕くことが必要で、試料中の硫黄は JIS 化学分析法の重量法により定量した。定量値の相対誤差は ±2% 以下であった。

3. 実験結果と考察

溶鉄と H₂-H₂S 混合ガスとの平衡を溶鉄中の硫黄濃度 0.5~5% の範囲で抵抗加熱法により測定した。また高周波加熱法でも測定したので、その測定値を比較する。

溶鉄と H₂-H₂S 混合ガスとの反応式は(1)式、その平衡定数 *K* は(2)式で示される。



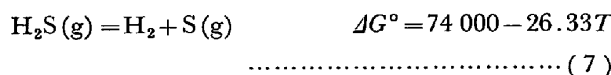
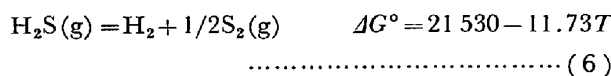
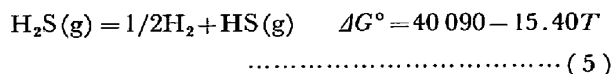
$$H = P_{H_2S}/P_{H_2} \cdot a_S = P_{H_2S}/P_{H_2} \cdot f'_S \cdot [\%S] \dots (2)$$

ここで溶鉄中硫黄の活量 *a_S* は硫黄の無限希薄溶液に基準をとり、硫黄濃度は重量百分率で示したもので、*f'_S* (厳密には *f_S⁰ · f_S⁰*) はその活量係数である。ただし、*f_S⁰* = 1 と仮定する。次に *K'* を見掛けの平衡定数とすると *K'* は(3)式、*K* と *K'* との関係は(4)式で示される。

$$K' = P_{H_2S}/P_{H_2} \cdot [\%S] \dots\dots\dots (3)$$

$$K = K'/f'_S \dots\dots\dots (4)$$

しかしながら、H₂S(g) は高温において解離し、S₂(g)、S(g)、HS(g) などが生成する。これらの反応式と解離自由エネルギー変化¹⁰⁾は次式で示される。



本研究において、H₂-H₂S 混合ガスは溶鉄の表面に達するまでに解離平衡に到達しているものと仮定して、上記の式を用い、室温での実測値 *P_{H₂S}*/*P_{H₂}* を実験温度に補正した。なお、比較のため本報告に引用する従来の測定値は H₂S の解離反応に関する補正がそれぞれ異なるので、上記の補正計算を施した。

抵抗加熱法と高周波加熱法により得られた結果を Table 1 および 2 に示す。これらの結果を log *K'* と [%S] について図示すると Fig. 5 のようになる。両測定法による測定値とも log *K'* と [%S] との間には各温度ごとに標準偏差 σ = ±0.016 の範囲で直線関係が認められる。Fig. 5 から求められる log *K* と 1/*T* との関係は最小自乗法により次の(8)、(9)式で示される。

$$\log K = -1\,830/T - 1.60 \pm 0.009$$

$$\Delta G^\circ = 8\,372 + 7.32T \pm 0.04T$$

(Resistance furnace) (8)

$$\log K = -1\,585/T - 1.73 \pm 0.012$$

$$\Delta G^\circ = 7\,251 + 7.91T \pm 0.05T$$

(Induction furnace) (9)

両測定法より得た log *K* の温度依存性を Fig. 6 に比較すると、1550°C と 1600°C ではよく一致している。

しかし、Fig. 5 から明らかなように log *K'* と [%S] との関係は同一温度での両測定法による結果を比較すると、直線の勾配に相違が認められる。すなわち、同一ガス比と平衡する溶鉄中の硫黄濃度を比較すると、高周波加熱による測定結果は抵抗加熱による測定結果より常に

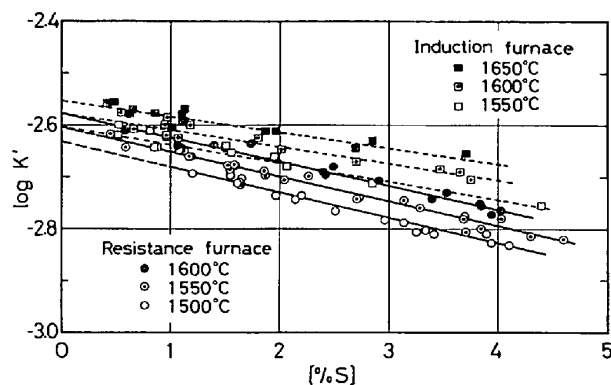


Fig. 5. Relation between apparent equilibrium constant log *K'* and the concentration of sulphur.

Table 1. Experimental results in a resistance furnace.

a) 1500°C

Heat No.	P mmHg	H ₂ S ml/min	H ₂ ml/min	P _{H₂S} /P _{H₂} × 10 ³		Time h	[% S]		log K'
				Observed	Corrected		Initi.	Final	
RS-9	752.5	0.4433	179.0	2.47	2.39	12	1.15	1.19	-2.69 ₅
RS-52	748.3	0.6007	188.3	3.19	3.09	15	1.62	1.54	-2.69 ₆
RS-49	747.3	0.6115	189.9	3.22	3.12	12	1.79	1.62	-2.71 ₄
RS-50	747.3	0.6115	189.9	3.22	3.12	16	1.78	1.63	-2.71 ₇
RS-41	753.5	0.6088	186.7	3.26	3.16	16	1.32	1.63	-2.71 ₁
RS-35	746.1	0.6018	177.4	3.38	3.27	15	1.35	1.65	-2.70 ₁
RS-40	752.2	0.6708	180.0	3.72	3.60	16	1.65	1.97	-2.73 ₇
RS-43	754.8	0.7562	189.1	3.99	3.86	16	1.88	2.14	-2.74 ₂
RS-15	748.0	0.7721	183.4	4.20	4.06	12	1.97	2.21	-2.73 ₄
RS-57	749.0	0.8337	188.2	4.42	4.27	12	2.91	2.52	-2.76 ₅
RS-64	752.9	0.9680	191.4	5.05	4.88	15	3.30	2.97	-2.78 ₃
RS-27	746.6	0.9761	186.8	5.22	5.04	9	3.04	3.26	-2.80 ₉
RS-47	754.7	0.9990	188.2	5.30	5.12	15	3.07	3.15	-2.78 ₃
RS-31	752.5	0.9674	178.7	5.41	5.23	15	3.74	3.34	-2.80 ₄
RS-44	744.9	1.031	185.7	5.46	5.27	16	3.65	3.42	-2.81 ₁
RS-14	747.3	1.120	184.9	6.05	5.84	12	3.60	3.94	-2.82 ₈
RS-53	747.2	1.192	190.1	6.27	6.05	12	3.40	3.90	-2.80 ₈
RS-61	751.0	1.208	192.1	6.28	6.06	18	3.91	4.11	-2.83 ₀

b) 1550°C

RS-8	740.3	0.2000	177.0	1.13	1.07	12	0.75	0.45	-2.62 ₀
RS-10	752.2	0.2571	188.1	1.36	1.30	12	0.53	0.58	-2.64 ₆
RS-5	754.6	0.4775	183.0	2.60	2.49	10	0.71	1.11	-2.64 ₇
RS-7	738.3	0.4722	178.8	2.64	2.53	12	1.17	1.14	-2.65 ₂
RS-4	746.1	0.4778	180.2	2.65	2.54	8	0.95	1.17	-2.66 ₂
RS-2	761.8	0.4796	178.3	2.68	2.57	10	0.94	1.18	-2.66 ₁
RS-51-1	747.1	0.6266	189.1	3.31	3.17	12	1.62	1.52	-2.68 ₀
RS-51-2	747.1	0.6266	189.1	3.31	3.17	16	1.61	1.55	-2.68 ₀
RS-39	754.4	0.6277	181.8	3.45	3.30	16	1.38	1.58	-2.67 ₈
RS-36	748.5	0.6195	177.2	3.49	3.34	19	1.60	1.60	-2.67 ₉
RS-42	756.3	0.7321	187.3	3.90	3.73	15	1.50	1.87	-2.69 ₉
RS-70	750.9	0.7312	183.6	3.98	3.81	13	1.73	1.86	-2.68 ₈
RS-16	748.0	0.7721	183.4	4.20	4.01	12	2.18	2.05	-2.70 ₇
RS-18	740.3	0.8524	179.4	4.75	4.53	16	1.78	2.27	-2.69 ₆
RS-65	754.2	0.9780	191.3	5.11	4.88	13	2.97	2.71	-2.74 ₃
RS-58	749.1	0.9685	186.5	5.19	4.95	12	2.52	2.73	-2.74 ₀
RS-13	748.1	1.090	184.3	5.91	5.63	12	2.68	3.15	-2.74 ₆
RS-45	748.1	1.120	186.2	6.01	5.73	15	3.42	3.30	-2.75 ₁
RS-56	745.5	1.156	189.7	6.09	5.80	18	3.52	3.72	-2.80 ₉
RS-72	753.5	1.185	185.3	6.39	6.09	11	3.58	3.69	-2.78 ₆
RS-62	747.6	1.233	191.3	6.44	6.13	13	4.11	3.85	-2.79 ₆
RS-71	747.0	1.224	188.2	6.50	6.19	17	3.51	3.70	-2.77 ₅
RS-30	749.0	1.256	180.5	6.95	6.61	12	4.53	4.32	-2.81 ₄
RS-54	746.4	1.327	188.8	7.02	6.68	12	3.90	4.04	-2.78 ₀
RS-32	752.5	1.326	181.8	7.29	6.93	16	3.66	4.61	-2.82 ₁

c) 1600°C

RS-21	748.7	0.2814	187.9	1.49	1.41	12	0.49	0.58	-2.61 ₂
RS-11	748.6	0.4624	181.0	2.55	2.41	12	1.15	1.05	-2.63 ₈
RS-38	749.9	0.6090	178.9	3.40	3.21	16	1.21	1.40	-2.63 ₉
RS-37	747.9	0.6416	177.7	3.61	3.40	20	1.54	1.50	-2.64 ₃
RS-17	749.7	0.7845	185.5	4.22	3.97	13	—	1.73	-2.63 ₇
RS-59	748.4	0.9667	186.5	5.17	4.86	15	2.73	2.40	-2.69 ₂
RS-66	754.6	0.9884	190.6	5.18	4.86	15	2.77	2.43	-2.69 ₇
RS-19	751.0	0.9984	180.4	5.53	5.19	15	2.53	2.50	-2.68 ₁
RS-46	753.1	1.138	187.1	6.08	5.70	16	3.29	2.92	-2.70 ₈
RS-25	751.4	1.217	186.1	6.53	6.12	11	3.00	3.40	-2.74 ₄
RS-55	745.6	1.327	189.3	7.01	6.56	12	3.98	3.52	-2.72 ₈
RS-63	753.5	1.355	191.2	7.08	6.63	13	3.85	3.95	-2.77 ₄
RS-28	750.4	1.290	178.6	7.22	6.75	10	4.00	3.85	-2.75 ₅
RS-26	749.4	1.349	185.3	7.28	6.81	10	3.40	3.84	-2.75 ₀
RS-29	750.2	1.345	182.2	7.38	6.90	10	3.85	4.03	-2.76 ₅

Table 2. Experimental results in an Induction furnace.

a) 1550°C

Heat No.	P mmHg	H ₂ S ml/min	H ₂ ml/min	P _{H₂S} /P _{H₂} × 10 ³		Time h	[% S]		log K'
				Observed	Corrected		Initi.	Final	
S-31	760.3	0.2550	200.5	1.27	1.22	6.5	0.45	0.51	-2.62 ₀
S-40	755.7	0.2529	187.1	1.35	1.29	6	0.57	0.52	-2.60 ₂
S-45	765.0	0.3872	194.1	1.99	1.91	6.5	0.85	0.85	-2.64 ₇
S-38	757.2	0.3834	190.2	2.01	1.93	6	0.69	0.86	-2.64 ₈
S-39	756.0	0.3965	190.3	2.08	1.99	5	0.67	0.82	-2.61 ₂
S-41	765.8	0.4962	197.4	2.51	2.41	7.5	1.18	1.08	-2.65 ₀
S-37	754.7	0.6931	191.9	3.61	3.45	6	1.35	1.51	-2.63 ₉
S-44	765.3	0.7053	194.7	3.62	3.46	6.5	1.51	1.57	-2.65 ₅
S-42	767.0	0.8620	193.4	4.45	4.25	6.5	1.97	1.95	-2.66 ₀
S-33	760.9	0.8859	196.3	4.51	4.31	6	2.00	2.07	-2.68 ₁
S-43	766.7	1.109	192.7	5.75	5.49	6.5	2.90	2.85	-2.71 ₄
S-36	747.3	1.533	187.7	8.16	7.75	6	4.75	4.41	-2.75 ₄

b) 1600°C

S-4	762.3	0.2769	178.9	1.54	1.46	8	0.65	0.55	-2.57 ₅
S-3	762.3	0.2960	176.0	1.68	1.59	7	0.59	0.65	-2.61 ₀
S-6	754.9	0.4256	176.3	2.41	2.28	8	0.83	0.96	-2.62 ₃
S-1	757.8	0.4381	177.8	2.46	2.32	9.5	0.98	0.97	-2.61 ₉
S-5	759.6	0.4402	176.8	2.48	2.34	7.5	0.90	0.94	-2.60 ₁
S-8	760.7	0.4713	177.4	2.65	2.50	7.5	0.73	0.97	-2.58 ₈
S-7	761.1	0.4727	176.6	2.67	2.52	9	1.00	1.07	-2.62 ₆
S-25	760.3	0.6159	197.4	3.11	2.94	8	1.16	1.18	-2.60 ₁
S-9	760.7	0.8208	175.7	4.67	4.39	7.5	1.88	1.80	-2.62 ₅
S-10	764.5	0.8560	177.5	4.82	4.54	4.5	1.92	2.02	-2.64 ₇
S-19	771.8	1.195	195.1	6.13	5.74	7	2.78	2.71	-2.67 ₂
S-26	753.0	1.496	194.3	7.69	7.19	7.5	3.39	3.48	-2.68 ₄
S-12	762.1	1.406	178.9	7.85	7.34	5	3.66	3.75	-2.70 ₇
S-11	763.2	1.415	177.5	7.97	7.45	7	3.67	3.66	-2.69 ₀

c) 1650°C

S-15	765.7	0.2406	197.6	1.21	1.13	6.5	0.59	0.41	-2.55 ₉
S-13	764.3	0.2555	178.5	1.43	1.33	6	0.57	0.48	-2.55 ₅
S-27	755.6	0.3589	205.0	1.75	1.63	5	0.67	0.62	-2.57 ₉
S-28	758.2	0.3798	204.0	1.85	1.72	4.5	0.64	0.64	-2.56 ₉
S-14	769.0	0.4250	176.7	2.40	2.23	6	0.88	0.85	-2.57 ₉
S-16	760.5	0.5204	194.9	2.66	2.47	5	1.09	1.00	-2.60 ₆
S-17	760.5	0.5888	194.2	3.03	2.81	6.5	1.10	1.11	-2.59 ₅
S-29	758.2	0.6356	204.6	3.10	2.87	6.5	1.13	1.10	-2.58 ₁
S-18	759.2	0.6089	195.6	3.11	2.88	5	1.11	1.14	-2.59 ₅
S-30	757.5	0.6643	202.0	3.28	3.04	5	1.13	1.13	-2.56 ₉
S-20	761.1	0.9486	192.0	4.94	4.56	6.5	1.86	1.87	-2.61 ₂
S-21	768.3	0.9926	196.2	5.05	4.66	4.5	1.87	1.97	-2.61 ₃
S-22	766.2	1.287	193.5	6.65	6.11	6.5	3.00	2.70	-2.64 ₄
S-23	766.3	1.395	192.1	7.26	6.66	4.5	2.70	2.85	-2.63 ₀
S-24	757.2	1.701	189.1	8.99	8.20	7	3.91	3.70	-2.65 ₃

硫黄濃度が低い。その上、硫黄濃度が高くなるほど、両測定法により測定された硫黄濃度の差が大きくなる。

この差は温度測定、混合ガス比および硫黄定量分析の誤差に起因する差の範囲をわずかにこえる。それ故、これらの差の原因を検討するため2、3の実験を行った。

(1) 初めに H₂-H₂S 混合ガス (約 200 ml/min) に Ar 200 ml/min を添加して平衡測定値におよぼす Ar 添加の影響を確かめた。一般に分子量が異なるガスを混合

する場合、装置の反応系内に温度勾配が存在すると軽いガスは高温側に拡散して、いわゆる熱分離を生ずることが知られている。この現象を防止する手段として、DASTUR と CHIPMAN¹⁶⁾¹⁷⁾ は高周波加熱においては、1) 混合ガスを予熱し、同時に 2) 分子量の大きいガスを混合することにより避け得ると報告した。しかし、本研究では H₂-H₂S 混合ガスに Ar 200 ml/min を添加した高周波加熱と、同様に比較のため抵抗加熱による両測定法により平衡値を測定したが、その結果、Ar 添加によ

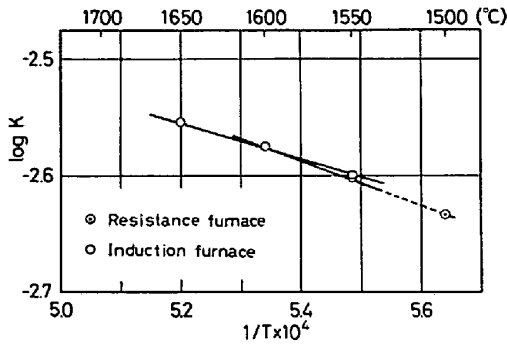


Fig. 6. Temperature dependence of log K.

る影響は全く認められなかつた。同様の結果は他の研究¹⁰⁾¹³⁾によつても認められている。

(2) 次に溶鉄と反応する混合ガスの温度を検討した。また従来の高周波加熱法による測定¹⁾⁵⁾⁶⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾では1300°Cから反応温度までの範囲で混合ガスを予熱している。本研究では通常の平衡実験と同一条件下においてガス導入管内に上部より熱電対をそう入し、上下に高さを変えて混合ガスの温度を測定した。ガス導入管内温度分布の数例を Fig. 7 に示し、比較のため抵抗加熱法の実測例を示す。すなわち、抵抗加熱炉では H₂-H₂S 混合ガスは順次予熱されて溶鉄の温度に達しているが、高周波加熱炉の場合には予熱管と溶鉄面との間隔を狭くするくふうをしたが、予熱管下部を出て溶鉄面に達する間で混合ガスの温度低下が認められる。この部分における測温の位置を正確に測定することは困難であるが、目安として測定した範囲ではいずれも温度の低下が認められた。しかも、ガス導入管先端と溶鉄面との距離は2~3 mm であり、またガス流量は 200ml/min (室温) であるが、この部分を通過するだけで 100°~150°C の温度

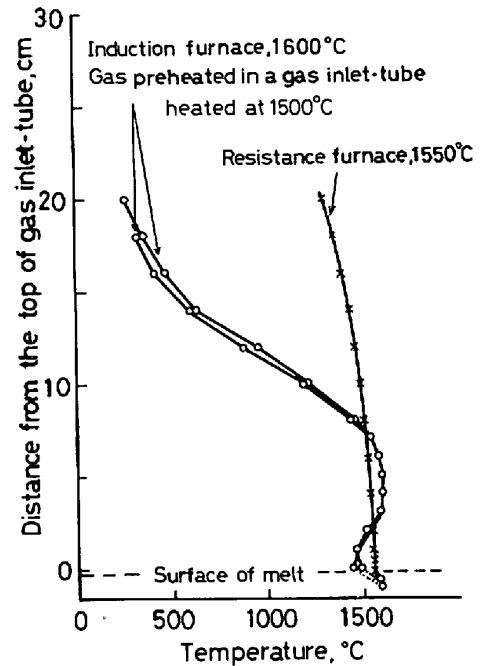


Fig. 7. The temperature of the H₂-H₂S mixture. (Flow rate 200 ml/min)

低下を示す。反応管内のガスの流れも推測しかできず、また測温例も少ないので正しい説明はできないが、高周波加熱法ではこの程度に混合ガスを予熱しても、H₂-H₂S 混合ガスの温度は溶鉄との反応温度に十分達していない可能性があるため、本系の測定には抵抗加熱法を採用すべきである。

(3) 次に抵抗加熱法で混合ガスの流量を変化させて平衡測定値におよぼす流量の影響を検討した。H₂S は高温で解離するが、H₂-H₂S 混合ガスが溶鉄の温度で解離平衡に達している保証はなく、混合ガスの流量を変えて

Table 5. Comparison

Ref.	Researchers	Year	Experimental conditions				
			Sample wt. g	Heating	Crucible	P _{H₂S} /P _{H₂} × 10 ³	[% S]
1)	CHIPMAN et al.	1937	50~80	Induction	SiO ₂ MgO	0.4 ~ 5.0	0.07~1.27
2)	MATOBA et al.	1942	20~25	Induction	Al ₂ O ₃	0.1 ~ 2.8	0.06~0.5
3)	WHITE et al.	1947	0.5~1.0	Resistance	Corundum	0.2 ~ 0.87	0.5 ~ 3.7
4)	MORRIS et al.	1949	50	Resistance	Al ₂ O ₃	0.96~5.76	0.36~2.52
5)	SHERMAN et al.	1950	175	Induction	Al ₂ O ₃	1.17~8.69	0.38~4.9
6)	CORDIER et al.	1955	120	Induction	Al ₂ O ₃	0.52~2.14	0.18~0.78
7)	ADACHI et al.	1958	20	Resistance	Al ₂ O ₃	0.5~11.1	0.18~4.96
8)	YOSHII et al.	1966	35~40	Induction	Al ₂ O ₃	2.0 ~ 9.4	0.74~4.03
9)	YOSHIDA et al.	1967	50	Induction	Al ₂ O ₃	0.5~11.0	0.44~5.29
10)	YOSHII et al.	1967	30~40	Induction	Al ₂ O ₃	0.36~3.47	0.12~1.33
11)	BAN-YA et al.	1968	3	Resistance	Al ₂ O ₃	0.5 ~ 9.7	0.2 ~ 7.25
12)	YOSHII et al.	1970	30~40	Resistance	Al ₂ O ₃	0.47~2.19	0.47~2.19
13)	IKADA et al.	1973	75	Induction	Al ₂ O ₃	1.0 ~ 5.5	0.3 ~ 2.0
	This study	1970	40	Induction	Al ₂ O ₃	1.2 ~ 9.0	0.41~4.41
	This study	1970	35	Resistance	Al ₂ O ₃	1.1 ~ 7.4	0.45~4.6

The data 4)~12) were the values corrected and recalculated from the original data.

混合ガスと平衡する溶鉄中の硫黄濃度を比較することにより解離平衡を検討した。すなわち、混合ガスは流量が小さいほど温度上昇に伴う熱解離平衡に到達しやすいが、あまり流量が小さいとガスの熱分離効果の恐れがある。また流量が大きいと熱分離効果のおそれはないが、混合ガスの温度が十分溶鉄の温度に達しないとか、温度上昇に伴う熱解離が平衡に達しないおそれがある。以下、実験結果の比較の基準に抵抗加熱法による 1550°C の結果、 $\log K' = -2.60 - 0.048[\%S]$ をとる。

本研究では抵抗加熱法により混合ガス流量を 100, 200, 300, 400 ml/min に変えて 1550°C で平衡を測定し、その結果を Fig. 8 に示す。図中の測定値に付した tail は平衡に近づけた方向を表す。その測定結果は混合ガス流量 200 ml/min の比較基準にとつた測定値の標準偏差内で一致した。このことから抵抗加熱法による本実験条件下では、100~400 ml/min 程度の流量変化では少なくともガス-メタル間の温度差による影響は無視できるものと考えられる。すなわち、熱解離の実体と熱分離の影響は認められないと考えても差し支えない。

(4) 次に抵抗加熱法では H₂-H₂S 混合ガスが十分溶鉄の温度に達しているかを再検討するため、混合ガスを溶鉄内に吹き込んで平衡を測定した。MORRIS ら⁴⁾ および足立⁷⁾ も同様な方法で平衡を測定している。実験条件として混合ガス量は 140~160 ml/min、硫黄濃度は 1.8~5.0% の範囲で 1550°C において検討した。平衡に到達する時間は通常の測定の場合より短いことが予想されるが、安全を期して 8~13 h 一定温度に保つた。

測定結果は実験中に流量を正確に測定できないという欠点から、前記の一連の結果とは正確度がさがることを

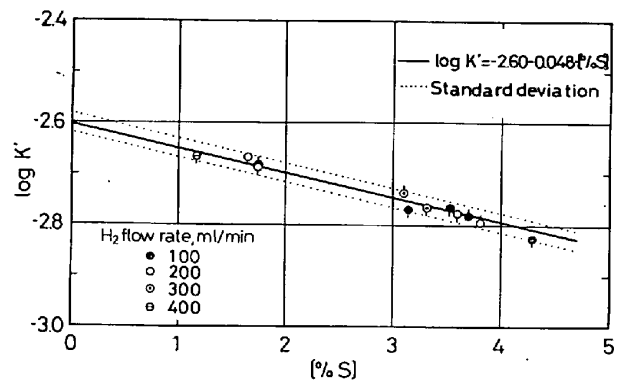


Fig. 8. Effect of flow rate of the gas mixture on $\log K'$ at 1550°C in a resistance furnace.

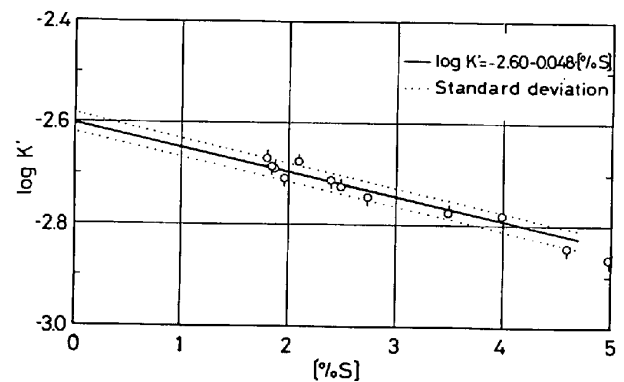


Fig. 9. Effect of bubbling of the gas mixture in liquid iron on $\log K'$ at 1550°C in a resistance furnace.

予測したが、Fig. 9 に示すように大部分の測定値が比較基準の測定結果とよく一致しているの、抵抗加熱法を採用すれば混合ガスを溶鉄内に吹き込む必要はなく、通常の実験方法で平衡値が得られることを示している。

of experimental results.

Temperature, °C	Equilibrium constant, $\log K$		Interaction parameter, e_S^S	
	Temp. dependency	at 1600°C	Temp. dependency	at 1600°C
1500~1600				
1535~1620				
1555~1600				
1615	$\log K = -2.58_0 (1615^\circ\text{C})$			-0.038
1520~1799	$\log K = -1024/T - 2.05$	-2.59 ₇	$e_S^S = 100/T - 0.080$	-0.026
1600		-2.56 ₉		-0.028
1550~1750	$\log K = -3037/T - 0.964$	-2.56 ₇	$e_S^S = 222/T - 0.147$	-0.033
1550~1700	$\log K = -2890/T - 1.012$	-2.55 ₆	$e_{\text{FeS}}^S = 205/T - 0.165$	-0.056
1600~1700	$\log K = -2434/T - 1.394$	-2.69 ₁	$e_{\text{MnS}}^S = -156/T + 0.065$	-0.018
1550~1700	$\log K = -2678/T - 1.123$	-2.55 ₂	$e_S^S = 208/T - 0.167$	-0.057
1500~1600	$\log K = -2350/T - 1.340$	-2.58 ₁	$e_S^S = -307/T + 0.169$	-0.027
1550~1650	$\log K = -3195/T - 0.854$	-2.55 ₆	$e_{\text{NiS}}^S = -147/T + 0.047$	-0.030
1550~1700	$\log K = -3200/T - 0.863$	-2.57 ₆	$e_{\text{ZnS}}^S = -286/T + 0.119$	-0.034
1550~1650	$\log K = -1585/T - 1.73$	-2.57 ₄	$e_{\text{CuS}}^S = -313/T + 0.134$	-0.033
1500~1600	$\log K = -1830/T - 1.60$	-2.57 ₇	$e_{\text{PbS}}^S = -120/T + 0.018$	-0.046

Table 3. Interaction parameter e_{S}^{O} at 1600°C.

e_{S}^{O}	Reference
-0.104	18)
-0.12	19)
-0.133	20)
-0.17	21)

(5) 次に溶鉄中の酸素の影響について検討した。

溶鉄中の酸素と硫黄の活量については FISCHER と ACKERMANN^(18) 19), SCHENCK と HINZE⁽²⁰⁾ および水上と不破⁽²¹⁾の研究がある。Table 3 の e_{S}^{O} より e_{S}^{O} を求めると -0.21~-0.34 とかなり大きい値である。本研究では採取試料をすべて粉碎し硫黄分析に供したので、試料採取後のるつぼ内で凝固させた試料中の酸素を電量滴定法により定量した。この試料は溶融試料よりその一部を採取した後、アルゴン気流中で7~8 h かけて約700°C まで降温させ、反応管より取り出したものである。その酸素定量結果を Table 4 に示す。

溶鉄中の硫黄の活量係数におよぼす酸素の影響を考えると $\log K$ は次のように示される。すなわち、求めた $\log f_{\text{S}}$ は $\log f_{\text{S}}'$ と $\log f_{\text{S}}^{\text{O}}$ との和であるから

$$\log K = \log K' - \log f_{\text{S}}' = \log K' - (\log f_{\text{S}}' + \log f_{\text{S}}^{\text{O}})$$

$\log K$ は $\log f_{\text{S}}^{\text{O}}$ だけ小さく求めたことになる。しかし、測定結果より求めた上式の標準偏差は前述のように ± 0.016 であるから、溶鉄中の酸素濃度が 0.015~0.020 % 程度であれば、 $\log f_{\text{S}}^{\text{O}}$ の値は十分小さく $\log K$ および $\log f_{\text{S}}'$ におよぼす影響は測定結果の標準偏差の範囲に含まれる。

以上の検討結果より、溶鉄と $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$ 混合ガスとの平衡から硫黄の活量を求めるには抵抗加熱法による方が適当である。また本研究の抵抗加熱法による測定条件では混合ガスと溶鉄との温度差による影響は無視でき、さらに混合ガスの熱分離の影響は本研究の測定精度内では認められなかった。

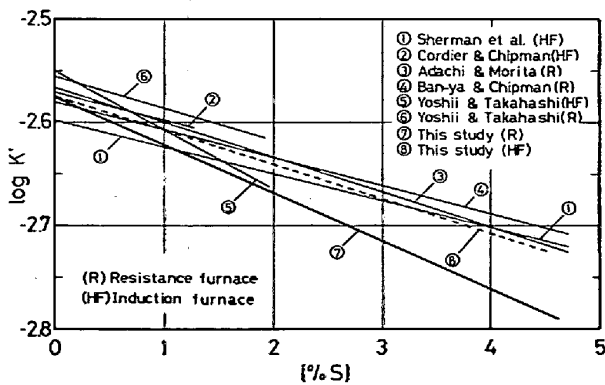


Fig. 10. Comparison of the results of $\log K'$ at 1600°C.

Table 4. Concentration of oxygen in the solidified samples.

Heat No.	[%O]	[%S]	$\log f_{\text{S}}^{\text{O}}$ ($e_{\text{S}}^{\text{O}} = -0.34$)
R S-80	0.0176	1.74	-0.0060
R S-94	0.0204	1.79	-0.0069
R S-73	0.0160	3.82	-0.0054
R S-98	0.0164	4.95	-0.0056

本系に関する過去の研究結果を Table 5 に示し、主な研究結果の 1600°C における $\log K'$ と [%S] との関係を図 10 に示す。Table 5 および Fig. 10 に示した研究結果は、前述したように H_2S の解離反応について本研究と同一方法により実測値を補正計算した値である。同図から明らかなように $\log K$ の値はすべて -2.55~-2.60 の範囲にあるが、[%S] が増加すると $\log K'$ の値は本研究の抵抗加熱による測定値と差を生じている。本系の測定では従来、 $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$ 混合ガスに Ar を添加し、さらに予熱する方法を採用している。しかし前述のように Ar 添加による $\log K'$ の変化を認めていないので、混合ガスの予熱が重要な因子となつていると考える。

Fig. 11 に $\log K$ と $1/T$ の関係を本研究結果と比較して示す。各研究者の結果は 1600°C 以下の範囲で $\log K$ 値の差は比較的小さいが、1600°C 以上の高温になるとその差は大きくなる。

さらに、溶鉄中の硫黄の活量係数 $\log f_{\text{S}}'$ と [%S] との関係を図 12 に示し、 $\log f_{\text{S}}'$ におよぼす温度の影響は次のように得られた。すなわち、高温になると f_{S}'

$$\log f_{\text{S}}' = (-120/T + 0.018) \cdot [\%S]$$

(Resistance furnace) (10)

が大きくなる傾向を示す。Fig. 13 に e_{S}^{O} の温度依存性を示す。一般に溶融金属は高温になると理想溶液に近づくので、硫黄の場合は活量係数 f_{S}' は高温になるほど大きくなる傾向を示す方が合理的である。

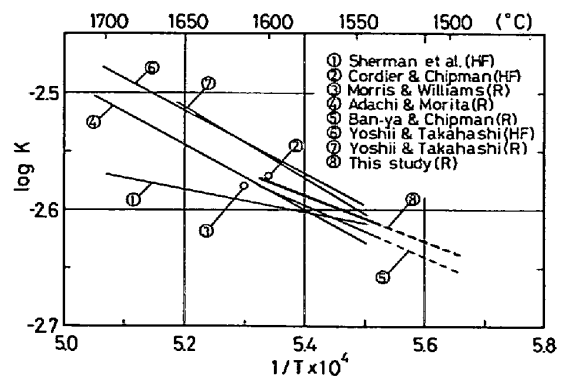


Fig. 11. Comparison of the temperature dependence of $\log K$.

他方、一瀬ら²²⁾はクヌーゼンセルと質量分析計とを組み合わせて溶鉄中の硫黄の活量を測定し、 e_s^s は Fig. 13 に示す値を得ている。このように全く異なる測定法から得られた一瀬ら²²⁾の結果は、高温になると f_s^s が大きくなる温度依存性を示し、本研究の抵抗加熱法による e_s^s の値とよく一致している。

4. 結 言

溶鉄と H_2-H_2S 混合ガスとの平衡を測定し、溶鉄中の硫黄の活量を求めた。従来の研究結果は十分一致していないが、測定結果の不一致の原因を諸因子個々について独立に検討できないので、本研究では抵抗加熱と高周波加熱の2種類の加熱炉を用いて検討した。

その結果、高周波加熱法では混合ガスをガス予熱管を設置して溶鉄の反応温度まで加熱しても、混合ガスは溶鉄の温度に十分達していないので、本系の測定には抵抗加熱法を採用すべきであると考えられる。

平衡定数 $\log K$ の温度依存性および溶鉄中硫黄の活量係数 $\log f_s^s$ におよぼす温度と硫黄濃度の関係式は

$$\log K = -1830/T - 1.60 \pm 0.009$$

(Resistance furnace)

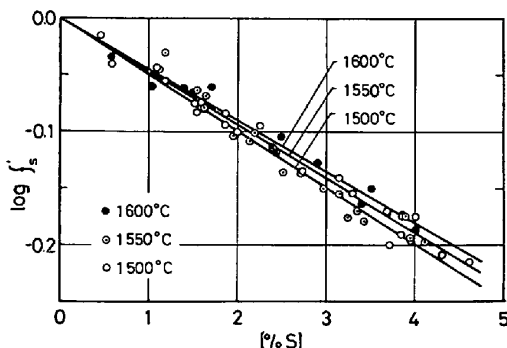


Fig. 12. Relation between $\log f_s^s$ and the concentration of sulphur in liquid iron.

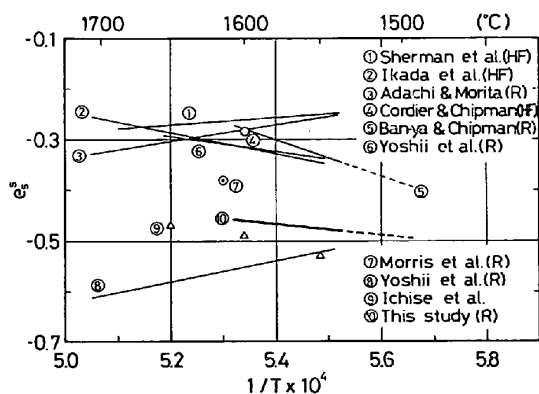


Fig. 13. Comparison of the interaction parameter, e_s^s .

$$\log f_s^s = (-120/T + 0.018) \cdot [\%S]$$

(Resistance furnace)

さらに(1)式と(6)式より(11)式の標準自由エネルギー変化は次のように得られた。

$$\frac{1}{2} S_2(g) = S \dots \dots \dots (11)$$

$$\Delta G^\circ = -29900 + 4.41T$$

本研究の遂行に御助言をいただいた東北大学萬谷志郎教授に心から感謝致します。また、当時学部学生として実験に協力された新日鉄君津・天野繁工学士、日本鋼管技研・名雪利夫工学修士および新日鉄室欄・菅原健工学修士に謝意を表します。

文 献

- 1) J. CHIPMAN and TALI: Trans. ASM, 25 (1937), p. 435
- 2) 的場幸雄, 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, 188 (1950), p. 334
- 6) J. A. CORDIER and J. CHIPMAN: Trans. AIME 202 (1955), p. 905
- 7) 足立 彰, 森田善一郎: 鉄と鋼, 44 (1958), p.637
- 8) 吉井周雄, 佐々木賢治: 学振 19 委-8131 (1966-5月)
- 9) 吉田浩二, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 783
- 10) 吉井周雄, 高橋 護: 学振 19 委-8528 (1967-5月)
- 11) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 940
- 12) 吉井周雄, 高橋 護: 学振 19 委-9038 (1970-1月)
- 13) 筏 祥児, 林 昭二, 鶴野達二: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2321
- 14) 今井 潔, 林 昭二, 鶴野達二: 鉄と鋼, 63 (1977), S 570
- 15) National Bureau of Standards, Technical Note, 270-3 (1968)
- 16) M. N. DASTUR and J. CHIPMAN: The Faraday Soc. Symposium on the Physical Chemistry of Process Metallurgy (1948)
- 17) M. N. DASTUR and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 185 (1949), p. 441
- 18) W. A. FISCHER and W. ACKERMANN: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 695
- 19) W. A. FISCHER and W. ACKERMANN: 同上 37 (1966), p. 779
- 20) H. SCHENCK and H. HINZE: 同上 37 (1966), p. 545
- 21) 水上秀昭, 不破 祐: 鉄と鋼, 62 (1966), S 560 学振 19 委-10000 (1977-1月)
- 22) 一瀬英爾, 北尾幸市, 盛利貞: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 2119