

## 論 文

UDC 669.046.546 : 669.1-404 : 669.775 : 541.127

## 溶融鉄合金中の硫黄の活量

石 井 不 二 夫\*・不 破 祐\*<sup>2</sup>

## Activity of Sulphur in Liquid Iron Alloys

Fujio ISHII and Tasuku FUWA

## Synopsis:

The effect of alloying element on the activity coefficient of sulphur in liquid iron has been studied by equilibrating liquid iron alloy with the H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S gas mixture at 1550°C in a resistance furnace.

The results obtained show that the elements such as C, Al, Si, P, Mo and W increase the activity coefficient of sulphur, while V, Cr and Nb decrease as follows:

$\log f_S^C = 0.12[\%C]$	C < 3%
$\log f_S^{Al} = 0.041[\%Al]$	Al < 7%
$\log f_S^{Si} = 0.075[\%Si]$	Si < 7%
$\log f_S^P = 0.035[\%P]$	P < 9%
$\log f_S^V = -0.019[\%V]$	V < 11%
$\log f_S^{Cr} = -0.011[\%Cr]$	Cr < 15%
$\log f_S^{Ni} = 0.0$	
$\log f_S^{Nb} = -0.013[\%Nb]$	Nb < 12%
$\log f_S^{Mo} = 0.006_4[\%Mo]$	Mo < 20%
$\log f_S^W = 0.011[\%W]$	W < 15%

## 1. 結 言

著者らは前報告<sup>1)</sup>において、溶鉄と H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガスとの平衡を抵抗加熱と高周波加熱の2種類の加熱法を用いて測定することにより、本系の測定法に関する問題点を検討した。その結果、高周波加熱法では反応管内にガス予熱管を設置して混合ガスを溶鉄の反応温度まで予熱しても、溶鉄面では混合ガスの温度は溶鉄の温度に十分達していないことを認めたので、本系の測定には抵抗加熱法を採用すべきであるという結論を得た。したがって、本研究は Fe-S 2 元素を測定した抵抗加熱法を用いて溶鉄中の硫黄の活量におよぼす合金元素 j の影響を測定したものである。

Fe-S-j 3 元素については、すでに幾つかの報告<sup>2-11)</sup>があり、ことに BAN-YA と CHIPMAN<sup>11)</sup>は抵抗加熱法を用いて本研究と同様の系を測定している。しかし、BAN-YA ら<sup>11)</sup>の測定では、H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガスの導入位置とるつぼの設置方法からガスの流れを考えると、(1)メタルと接しているガス組成が反応管に導入したガスと等しいか否

かという点と、(2)一度に数個の測定が可能であるため、3 元系では 1 溶解だけの系があり、(1)との関連において誤差の有無、また、(3)合金元素の低濃度側の測定値が比較的少ないこと、および従来の測定値と一致しない系も認められるので、本研究では 3 元系の測定値を再検討する意味を含めて、抵抗加熱法により溶鉄中の硫黄の活量係数におよぼす C, Al, Si, P, V, Cr, Ni, Nb, Mo および W の 10 元素について、それぞれの影響を比較的低濃度の範囲で測定した。

## 2. 実 験 方 法

## 2-1 実験装置

実験に用いた装置は前報告<sup>1)</sup>の抵抗加熱法と同一の装置であり、装置はガス精製装置と溶解装置からなっている。反応管はアルミナ管 (内径 35 mm, 長さ 1000 mm, Morgan 社製) を用いた。Ar, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S は市販のボンベガスをそれぞれ精製装置を通して十分精製して用いた。H<sub>2</sub> は常に 200 ml/min を流し、H<sub>2</sub>S は微量流量計により調整して希望する H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガス比を得た。

昭和 48 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 7 月 9 日受付 (Received July 9, 1980)

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

\*<sup>2</sup> 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.)

Table 1. Purity of alloying elements.

Element	Impurity element, wt%											Purity, wt%
	C	Al	Si	P	S	Cr	Mn	Fe	Cu	Mo	Ta	
Al			0.002									99.99
Si	0.05			0.01	0.01							99.9
V	0.005	0.07	0.021			0.005		0.07	0.003			99.8
Cr	0.04			0.05	0.05		0.004	0.5	0.001			99.0
Ni	0.01		tr		tr			0.02	0.003			99.9
Nb	0.04		0.02								0.04	99.9
Mo	0.005							0.01		0.02		99.9
W	0.005							0.003				99.9

溶解試料は電解鉄、合金元素および硫化鉄（約 26% S）を配合して約 30 g を使用し、またるつぼはアルミナつぼ (SSA-S, 内径 25 mm, 高さ 50 mm) を用いた。Table 1 に合金元素の純度を示す。

溶解装置はモリブデン線抵抗炉で、1600°C における反応管内の均熱帯は ±1°C で 50 mm である。

2.2 実験操作

実験操作は前報告<sup>1)</sup>の抵抗加熱法の場合とほぼ同じであるが、H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガスのガス比 P<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub> は 3.5~7.0×10<sup>-3</sup> の範囲を用いた。このガス比の範囲は Fe-S 2 元系における平衡硫黄濃度が 1.6~4.0% に相当する。溶融鉄合金と H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガスとの平衡に要する時間は各合金系ごとに検討した結果、8~10 h で十分平衡に達することを確認したので、溶解時間は 8~14 h とした。また、同一系の測定にはガス比を変化させ、さらに溶融鉄合金中の平衡硫黄濃度に対して初期硫黄濃度が高い側と低い側の両方向から平衡に近づける方法で測定して平衡測定値の正確を期した。また、混合ガスは高温で解離するが、この解離反応によるガス比の補正計算および混合ガスの定量法は前報告<sup>1)</sup>と同じである。以上の方法により Fe-S-j 3 元系は全て 1550°C で測定した。

2.3 硫黄および合金元素分析

採取した試料は表面の不純物を除去する。合金系の試料は粉碎が困難である場合が多いが、出来るだけ細かくして分析に供した。各元素の定量法は JIS 法によるもので以下に記す。

S : 重量法, Al : 吸光々度法および EPMA 併用, C : 燃焼重量法, Si : 重量法, P : モリブデン青の吸光々度法, V : 滴定法, Nb : 亜硫酸ナトリウム-タンニン分離による重量法, Cr : 滴定法, Mo : 直接吸光々度法, W : 重量法, Ni : 重量法。

3. 実験結果

溶融鉄合金と H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガスとの反応は(1)式で表わされ、硫黄の活量 a<sub>S</sub>, 活量係数 f<sub>S</sub> とすると、その平

衡定数 K および見掛けの平衡定数 K'' は次のように示される。ただし活量の基準には無限希薄溶液をとる。

$$H_2(g) + \underline{S} = H_2S(g) \dots\dots\dots (1)$$

$$K = P_{H_2S}/P_{H_2} \cdot a_S = P_{H_2S}/P_{H_2} \cdot f_S \cdot [\%S] \\ = P_{H_2S}/P_{H_2} \cdot f'_S \cdot f_S^{\frac{1}{2}} \cdot [\%S] \dots\dots\dots (2)$$

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

ここで f'<sub>S</sub> は硫黄の活量係数におよぼす硫黄自身の影響であり、f<sub>S</sub><sup>1/2</sup> は硫黄の活量係数におよぼす合金元素 j 成分の影響で、log f<sub>S</sub><sup>1/2</sup> は(4)式で表される。

$$\log f_S^{\frac{1}{2}} = \log K'' - \log K - \log f'_S \dots\dots\dots (4)$$

なお、(4)式中の log K および log f'<sub>S</sub> は前報告<sup>1)</sup>の抵抗加熱法により求めた Fe-S 2 元系の 1550°C における測定値を用いた。測定結果は Table 2 にまとめて示す。

3.1 Fe-S-C 系

測定結果を Fig. 1 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わす。炭素濃度が増加すると溶鉄中の硫黄の活量係数は著しく増大し、log f<sub>S</sub><sup>o</sup> と [%C] との関係から log f<sub>S</sub><sup>o</sup> は次のように示される。

$$\log f_S^o = 0.12[\%C] < 3\%C$$

$$\ln \gamma_S^o = 6.4sN_C < 0.1N_C$$

本系の測定では溶鉄中の炭素が水素および硫黄と反応し

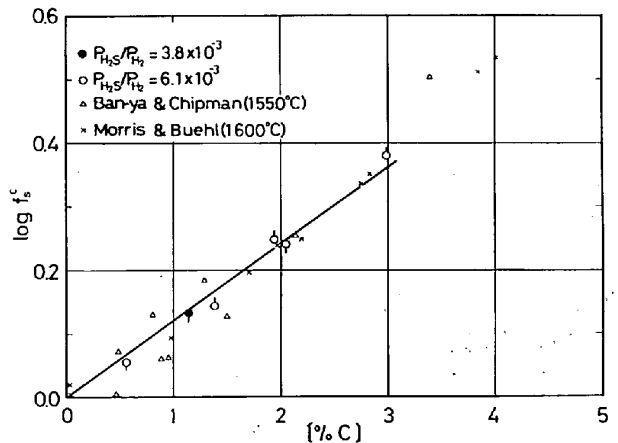


Fig. 1. Effect of carbon on the activity coefficient of sulphur at 1550°C.

Table 2. Experimental results on ternary alloys at 1550°C.

a) Fe-S-C										
Heat No.	P mmHg	H <sub>2</sub> S ml/min	H <sub>2</sub> ml/min	P <sub>H<sub>2</sub>S</sub> /P <sub>H<sub>2</sub></sub> × 10 <sup>3</sup>		[% S]		[% j]	log K''	log f <sub>S</sub> <sup>1</sup>
				Observed	Corrected	Initi.	Final			
SC 1-1	748.8	0.7199	182.7	3.94	3.77	1.45	1.29	1.15	-2.53 <sub>3</sub>	0.13 <sub>2</sub>
SC 2-1	753.4	1.196	184.7	6.47	6.16	3.55	3.05	0.55	-2.69 <sub>3</sub>	0.05 <sub>6</sub>
SC 2-4	748.4	1.206	183.7	6.56	6.25	2.04	2.34	1.40	-2.57 <sub>2</sub>	0.14 <sub>3</sub>
SC 2-2	751.1	1.221	189.1	6.44	6.13	1.06	1.67	1.95	-2.43 <sub>4</sub>	0.24 <sub>9</sub>
SC 2-5	746.0	1.183	183.0	6.46	6.15	2.77	1.71	2.05	-2.44 <sub>3</sub>	0.24 <sub>2</sub>
SC 2-3	756.9	1.223	189.6	6.45	6.14	2.00	1.17	2.98	-2.27 <sub>8</sub>	0.38 <sub>1</sub>
b) Fe-S-Al										
SAI 4-3	741.7	1.000	182.1	5.49	5.24	2.08	2.45	1.00	-2.66 <sub>9</sub>	0.05 <sub>1</sub>
SAI 4-2	749.5	1.007	181.3	5.55	5.29	1.31	1.99	3.04	-2.57 <sub>4</sub>	0.12 <sub>4</sub>
SAI 5-2	755.9	1.381	184.5	7.48	7.11	1.65	2.15	5.00	-2.47 <sub>9</sub>	0.22 <sub>7</sub>
SAI 5-3	744.9	1.386	183.6	7.55	7.18	2.36	2.20	5.00	-2.48 <sub>5</sub>	0.22 <sub>3</sub>
SAI 5-4	747.9	1.381	183.2	7.54	7.17	0.70	1.82	7.09	-2.40 <sub>3</sub>	0.28 <sub>7</sub>
c) Fe-S-Si										
SSi 1-1	743.1	0.7072	180.3	3.92	3.75	1.65	1.33	1.85	-2.54 <sub>9</sub>	0.11 <sub>8</sub>
SSi 1-2	742.8	0.7205	181.4	3.97	3.79	0.86	0.95	3.34	-2.39 <sub>7</sub>	0.25 <sub>1</sub>
SSi 1-3	747.6	0.7164	183.0	3.91	3.74	0.53	0.49	6.90	-2.12 <sub>0</sub>	0.50 <sub>6</sub>
SSi 2-1	745.9	1.229	184.7	6.65	6.33	2.85	1.54	3.83	-2.38 <sub>5</sub>	0.29 <sub>2</sub>
SSi 2-2	748.7	1.204	184.3	6.53	6.22	2.40	1.23	4.50	-2.29 <sub>5</sub>	0.36 <sub>7</sub>
SSi 2-3	752.4	1.199	186.5	6.42	6.12	1.02	1.19	5.25	-2.28 <sub>8</sub>	0.37 <sub>2</sub>
d) Fe-S-P										
SP 3-1	745.5	0.9875	186.4	5.29	5.05	2.23	2.29	0.96	-2.65 <sub>5</sub>	0.05 <sub>7</sub>
SP 3-2	741.8	1.008	182.1	5.53	5.27	1.33	1.74	4.87	-2.51 <sub>7</sub>	0.16 <sub>9</sub>
SP 3-3	748.6	1.012	182.7	5.54	5.28	0.69	1.17	8.70	-2.34 <sub>4</sub>	0.31 <sub>5</sub>
SP 4-4	754.2	1.046	187.1	5.37	5.12	2.72	1.17	8.94	-2.35 <sub>7</sub>	0.30 <sub>2</sub>
SP 4-1	755.3	1.244	190.0	6.55	6.24	3.34	2.65	2.98	-2.62 <sub>7</sub>	0.10 <sub>3</sub>
SP 4-2	757.4	1.230	189.3	6.50	6.19	3.15	2.17	4.95	-2.54 <sub>3</sub>	0.16 <sub>3</sub>
SP 4-3	754.6	1.184	187.5	6.31	6.01	3.10	1.75	7.02	-2.46 <sub>3</sub>	0.22 <sub>4</sub>
e) Fe-S-V										
SV 2-1	750.0	0.6958	185.1	3.75	3.59	2.10	2.02	2.72	-2.74 <sub>9</sub>	-0.04 <sub>9</sub>
SV 2-2	749.1	0.6967	185.7	3.75	3.59	2.22	2.52	5.10	-2.84 <sub>5</sub>	-0.12 <sub>1</sub>
SV 2-3	753.3	0.7091	190.5	3.72	3.56	2.70	3.03	8.32	-2.92 <sub>9</sub>	-0.18 <sub>0</sub>
SV 2-4	755.3	0.6748	189.3	3.56	3.41	2.68	3.33	11.1	-2.98 <sub>9</sub>	-0.22 <sub>5</sub>
SV 3-1	752.1	1.035	186.2	5.56	5.30	1.56	3.22	2.21	-2.78 <sub>2</sub>	-0.02 <sub>4</sub>
SV 3-2	751.1	1.030	186.2	5.53	5.27	3.78	4.72	7.64	-2.95 <sub>0</sub>	-0.12 <sub>1</sub>

て CH<sub>4</sub>(g), CS<sub>2</sub>(g), CS(g) を生成することが予想される。ことに CH<sub>4</sub>(g) の生成は十分考えられるが、本研究では長時間にわたる溶解にも拘わらず、炭素濃度の減少は認められなかった。従来の研究には MORRIS と BU-EHL<sup>3)</sup> および BAN-YA と CHIPMAN<sup>11)</sup> による測定結果があり、3% C 以下では MORRIS ら<sup>3)</sup> の結果は本研究の結果とよく一致している。

### 3.2 Fe-S-Al 系

Al 濃度約 7% まで測定した結果を Fig. 2 に示す。Al 濃度が高くなると硫黄の活量係数は大きくなり、log f<sub>S</sub><sup>1</sup> と [%Al] との間には直線関係が認められ、次のように示される。

$$\log f_{S}^{1} = 0.041 [\%Al] < 7\%Al$$

$$\ln \gamma_{S}^{1} = 5.07 N_{Al} < 0.14 N_{Al}$$

本系については高周波加熱法を用いた SHERMAN と CHIPMAN<sup>5)</sup> の測定値および抵抗加熱法を採用した BAN-YA と CHIPMAN<sup>11)</sup> の測定がある。これらの測定結果を本研究結果と比較して Fig. 2 に示したが、7% Al までの BAN-YA ら<sup>11)</sup> の 2 つの測定値は本研究結果のばらつきの範囲に含まれる。

### 3.3 Fe-S-Si 系

Fe-S-Si 系では、Fig. 3 に示すように溶鉄中の Si は硫黄の活量係数を増大させる。約 7% Si までの測定値は log f<sub>S</sub><sup>1</sup> と [%Si] との関係が直線性を示しており、次

Table 2. (Continued)

f) Fe-S-Cr

Heat No.	P mmHg	H <sub>2</sub> S ml/min	H <sub>2</sub> ml/min	P <sub>H<sub>2</sub>S</sub> /P <sub>H<sub>2</sub></sub> × 10 <sup>3</sup>		[% S]		[% j]	log K''	log f <sub>S</sub> <sup>1</sup>
				Observed	Corrected	Initi.	Final			
SCr 2-1	751.4	0.6574	186.5	3.53	3.38	2.00	1.86	4.91	-2.73 <sub>9</sub>	-0.04 <sub>6</sub>
SCr 1-4	752.2	0.6210	185.6	3.34	3.20	1.70	1.83	5.11	-2.75 <sub>6</sub>	-0.06 <sub>5</sub>
SCr 3-1	750.1	0.6068	186.4	3.25	3.11	1.99	1.83	6.45	-2.76 <sub>8</sub>	-0.07 <sub>6</sub>
SCr 3-2	751.7	0.6017	187.3	3.21	3.07	2.08	2.10	10.1	-2.83 <sub>3</sub>	-0.12 <sub>9</sub>
SCr 3-3	752.6	0.6181	186.9	3.31	3.17	2.27	2.46	15.1	-2.88 <sub>8</sub>	-0.16 <sub>7</sub>
SCr 1-3	755.9	0.7307	182.2	4.00	3.82	2.00	2.57	10.4	-2.82 <sub>6</sub>	-0.09 <sub>9</sub>
SCr 1-2	755.2	0.7177	183.8	3.90	3.73	2.84	2.82	15.0	-2.87 <sub>7</sub>	-0.13 <sub>8</sub>
SCr 3-4	750.9	1.015	183.8	5.52	5.27	1.85	3.14	3.14	-2.77 <sub>4</sub>	-0.02 <sub>2</sub>

g) Fe-S-Ni

SNi 2-1	746.3	0.6351	181.1	3.50	3.35	2.25	1.62	5.09	-2.68 <sub>3</sub>	-0.00 <sub>2</sub>
SNi 2-2	748.5	0.7381	181.8	4.05	3.87	1.29	1.88	9.94	-2.68 <sub>5</sub>	0.00 <sub>8</sub>
SNi 2-3	753.5	0.7480	180.8	4.13	3.95	2.23	2.16	15.1	-2.73 <sub>7</sub>	-0.02 <sub>9</sub>
SNi 4-4	737.8	1.150	186.4	6.16	5.87	3.25	3.55	4.77	-2.78 <sub>0</sub>	-0.00 <sub>7</sub>
SNi 4-5	746.4	1.150	186.7	6.15	5.86	4.30	3.65	14.7	-2.79 <sub>3</sub>	-0.01 <sub>5</sub>
SNi 4-1	745.7	1.267	184.8	6.85	6.52	3.10	3.65	4.93	-2.74 <sub>7</sub>	0.03 <sub>1</sub>
SNi 4-2	746.5	1.277	185.2	6.89	6.56	3.65	4.00	9.75	-2.78 <sub>4</sub>	0.01 <sub>0</sub>
SNi 4-3	746.9	1.272	184.8	6.88	6.55	4.42	3.65	14.3	-2.74 <sub>5</sub>	0.03 <sub>3</sub>

h) Fe-S-Nb

SNb 2-1	758.6	0.7522	186.8	4.02	3.85	1.85	2.10	2.95	-2.73 <sub>6</sub>	-0.03 <sub>1</sub>
SNb 2-2	757.2	0.7473	184.7	4.04	3.87	2.65	2.60	5.84	-2.82 <sub>6</sub>	-0.09 <sub>8</sub>
SNb 2-3	753.0	0.7516	184.6	4.07	3.90	2.00	2.78	8.78	-2.85 <sub>2</sub>	-0.11 <sub>5</sub>
SNb 2-4	758.0	0.7581	182.9	4.14	3.96	3.06	3.23	11.8	-2.91 <sub>0</sub>	-0.15 <sub>2</sub>

i) Fe-S-Mo

SMo 2-1	755.7	0.7463	190.7	3.91	3.74	1.12	1.63	5.00	-2.63 <sub>2</sub>	0.04 <sub>3</sub>
SMo 2-2	749.5	0.7363	189.5	3.88	3.71	2.24	1.66	5.04	-2.63 <sub>6</sub>	0.03 <sub>3</sub>
SMo 2-3	745.5	0.7250	185.6	3.90	3.73	0.88	1.51	9.94	-2.54 <sub>1</sub>	0.06 <sub>9</sub>
SMo 2-4	747.8	0.7526	190.1	3.95	3.78	2.11	1.48	15.0	-2.59 <sub>2</sub>	0.08 <sub>2</sub>
SMo 2-5	748.1	0.7469	186.7	4.00	3.82	0.45	1.37	19.6	-2.54 <sub>2</sub>	0.11 <sub>6</sub>
SMo 4-3	750.4	1.160	184.2	6.29	6.00	4.42	3.42	5.02	-2.75 <sub>5</sub>	0.01 <sub>1</sub>
SMo 4-4	759.1	1.162	189.3	6.13	5.84	1.73	2.76	10.1	-2.67 <sub>3</sub>	0.06 <sub>2</sub>
SMo 4-5	751.3	1.149	186.7	6.15	5.86	2.02	2.51	14.9	-2.63 <sub>0</sub>	0.09 <sub>3</sub>
SMo 4-1	748.8	1.250	182.4	6.85	6.52	2.88	3.16	9.97	-2.68 <sub>4</sub>	0.07 <sub>0</sub>
SMo 4-2	746.4	1.266	179.9	7.03	6.69	3.95	2.65	20.1	-2.59 <sub>7</sub>	0.13 <sub>3</sub>

j) Fe-S-W

SW 2-2	746.3	0.7353	186.9	3.93	3.76	1.65	1.59	4.88	-2.62 <sub>5</sub>	0.05 <sub>4</sub>
SW 2-1	750.7	0.7400	188.3	3.92	3.75	1.28	1.56	5.23	-2.61 <sub>8</sub>	0.06 <sub>0</sub>
SW 2-3	743.1	0.7430	185.0	3.96	3.79	1.24	1.28	9.79	-2.52 <sub>8</sub>	0.13 <sub>7</sub>
SW 2-4	745.7	0.7407	186.3	3.97	3.80	2.36	1.19	14.4	-2.49 <sub>5</sub>	0.16 <sub>5</sub>
SW 4-3	748.8	1.175	185.9	6.32	6.02	3.25	2.97	4.76	-2.69 <sub>2</sub>	0.05 <sub>3</sub>
SW 4-4	751.9	1.195	186.8	6.39	6.09	2.15	2.49	9.33	-2.61 <sub>0</sub>	0.11 <sub>2</sub>
SW 4-5	753.1	1.183	187.7	6.29	6.00	3.20	2.06	14.1	-2.53 <sub>5</sub>	0.16 <sub>7</sub>
SW 4-2	735.8	1.247	176.9	7.04	6.70	3.93	2.98	8.81	-2.64 <sub>7</sub>	0.09 <sub>8</sub>
SW 4-1	733.8	1.251	178.0	6.99	6.65	3.23	2.25	18.6	-2.52 <sub>8</sub>	0.18 <sub>2</sub>

のように示される。

$$\log f_{S^1} = 0.075 [\%Si] \quad < 7\%Si$$

$$\ln \gamma_{S^1} = 9.10 N_{Si} \quad < 0.12N_{Si}$$

本系に関する従来の研究は MORRIS と WILLIAMS<sup>2)</sup>, SHERMAN と CHIPMAN<sup>5)</sup> および BAN-YA と CHIPMAN<sup>11)</sup> による測定がある。これらの測定結果は Fig. 3 に示すように、log f<sub>S<sup>1</sup></sub> と [%Si] との関係がいずれも曲線を示

し、4~7%Si で本研究の測定値と交叉している。本研究ではガス比を変え、また平衡硫黄濃度に対して初期硫黄濃度を高濃度側と低濃度側の両方向から測定した結果が十分平衡に達しているので、測定した Si 濃度範囲では Fig. 3 のように測定値は直線関係で示される。

3.4 Fe-S-P 系

本系では約 9%P まで測定した。Fig. 4 に示すように

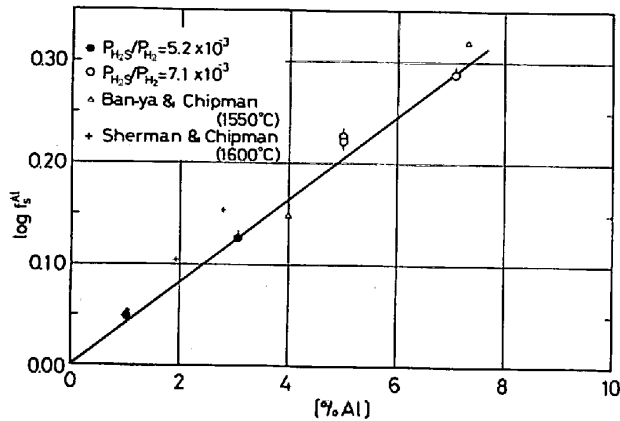


Fig. 2. Effect of aluminum on the activity coefficient of sulphur at 1550°C.

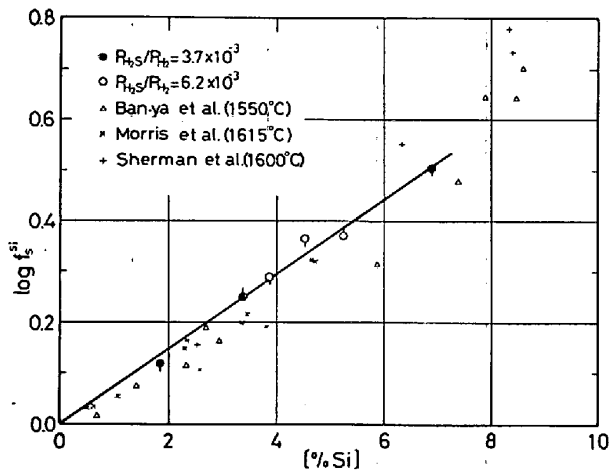


Fig. 3. Effect of silicon on the activity coefficient of sulphur at 1550°C.

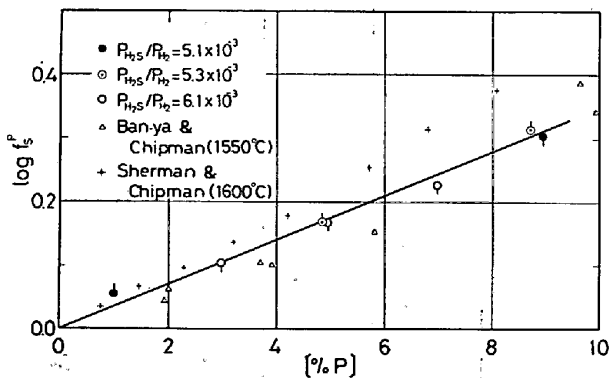


Fig. 4. Effect of phosphorus on the activity coefficient of sulphur at 1550°C.

溶鉄中の P 濃度が増加すると硫黄の活量係数は大きくなり、 $\log f_s^P$  と [%P] との間には直線関係が認められる。

$$\log f_s^P = 0.035[\%P] \quad < 9\%P$$

$$\ln \gamma_s^P = 4.6N_P \quad < 0.15N_P$$

また、本研究結果は SHERMAN と CHIPMAN<sup>5)</sup> および

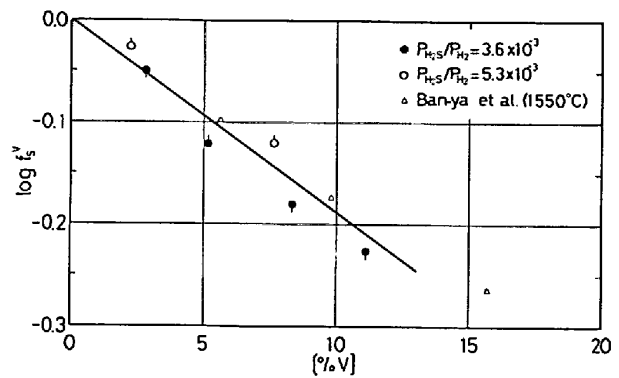


Fig. 5. Effect of vanadium on the activity coefficient of sulphur at 1550°C.

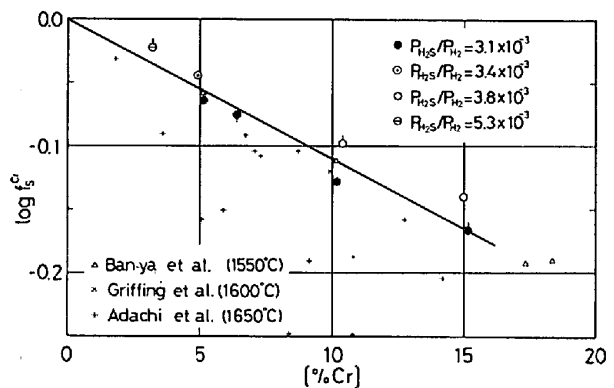


Fig. 6. Effect of chromium on the activity coefficient of sulphur at 1550°C.

BAN-YA と CHIPMAN<sup>11)</sup>らの測定値の中間にある。

### 3.5 Fe-S-V 系

Fe-S-V 系では溶融試料を不透明石英管で採取すると、採取試料の表面は黒くなり、石英管がはがれて試料に固着したため、試料表面を研磨して分析に供した。またその結果、試料中に Si が溶解している怖れもあるので、Si についても定量したが試料中の Si は trace 程度で測定値に影響を与えないことを確認した。測定結果は Fig. 5 に示すように、他の系に比しばらつきが認められる。しかし、11%V までの範囲では BAN-YA ら<sup>11)</sup>の測定結果と一致している。

$$\log f_s^V = -0.019[\%V] \quad < 11\%V$$

$$\ln \gamma_s^V = -4.37N_V \quad < 0.12N_V$$

### 3.6 Fe-S-Cr 系

本系の測定結果を Fig. 6 に示す。溶鉄中の Cr は硫黄の活量係数を減少させる

$$\log f_s^{Cr} = -0.011[\%Cr] \quad < 15\%Cr$$

$$\ln \gamma_s^{Cr} = -2.42N_{Cr} \quad < 0.16N_{Cr}$$

本系に関する従来の研究には Fig. 6 に示すように GRIFFING と HEALY<sup>9)</sup>, ADACHI と MORITA<sup>10)</sup> および

BAN-YA と CHIPMAN<sup>11)</sup>らの測定結果がある。これらの結果では、BAN-YA ら<sup>11)</sup>は本研究結果と一致した結果を得ているが、後に示す Table 3 のように、100~1000 ml/min の混合ガスを予熱せずに溶鉄に吹き込み、高周波加熱で測定した GRIFFING ら<sup>8)</sup>の結果およびタンマン炉を用いた ADACHI ら<sup>10)</sup>の測定値は硫黄の活量係数をさらに減少させる側に大きくずれ、しかも測定値のばらつきが大きい。

3.7 Fe-S-Ni 系

Ni 濃度 15% までの測定結果を Fig. 7 に示すが、溶鉄中の Ni は硫黄の活量係数にほとんど影響を与えない。CORDIER と CHIPMAN<sup>6)</sup>は Fe-Ni 2 元系全域にわたり測定して硫黄の活量係数におよぼす Ni の影響はないと報告し、また BAN-YA ら<sup>11)</sup>は Ni の影響は極めて小さいと報告している。

3.8 Fe-S-Nb 系

Fe-S-Nb 系の測定は  $P_{H_2S}/P_{H_2}$  が  $3.9 \times 10^{-3}$  のガスとの平衡のみ測定したが、Fig. 8 に示すように Nb は硫黄の活量係数を減少させる結果を得た。

$$\log f_s^{Nb} = -0.013[\%Nb] < 12\%Nb$$

$$\ln \gamma_s^{Nb} = -4.84N_{Nb} < 0.07N_{Nb}$$

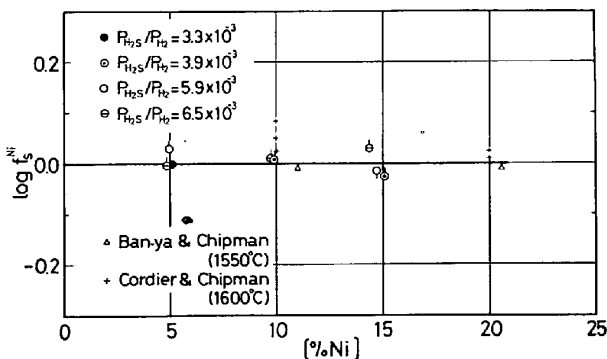


Fig. 7. Effect of nickel on the activity coefficient of sulphur at 1550°C.

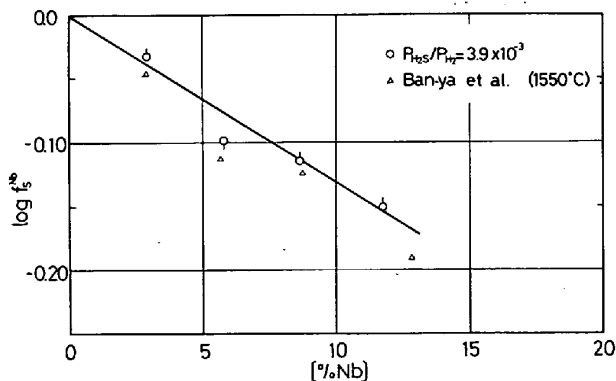


Fig. 8. Effect of niobium on the activity coefficient of sulphur at 1550°C.

本系については BAN-YA ら<sup>11)</sup>が測定しており、本研究結果と一致した値を得ている。

3.9 Fe-S-Mo 系

本系の測定結果を Fig. 9 に示す。Fe-S-Mo 系では Mo と同族である Cr の場合とは逆に、Mo は硫黄の活量係数をわずかに増加させる。

$$\log f_s^{Mo} = 0.0064[\%Mo] < 20\%Mo$$

$$\ln \gamma_s^{Mo} = 2.3N_{Mo} < 0.13N_{Mo}$$

本系について BAN-YA ら<sup>11)</sup>は Fig. 9 に比較して示した測定値より  $\log f_s^{Mo} = 0.0027[\%Mo]$  という小さい値を報告している。本研究では Mo の影響が小さいため、ガス比を変えて測定を繰り返した結果、上記の値を得た。

3.10 Fe-S-W 系

Fig. 10 に測定結果を示す。W は溶鉄中の硫黄の活量係数を増加させる。

$$\log f_s^W = 0.011[\%W] < 15\%W$$

$$\ln \gamma_s^W = 8.2N_W < 0.05N_W$$

本系に関しては、足立と森田<sup>7)</sup>は 1600°C と 1650°C でそれぞれ 20% W まで測定し、また BAN-YA と CHIPMAN<sup>11)</sup>は 1550°C で 20% W まで測定した。これらの

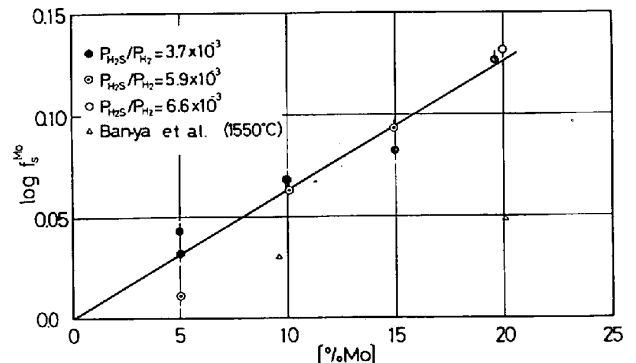


Fig. 9. Effect of molybdenum on the activity coefficient of sulphur at 1550°C.

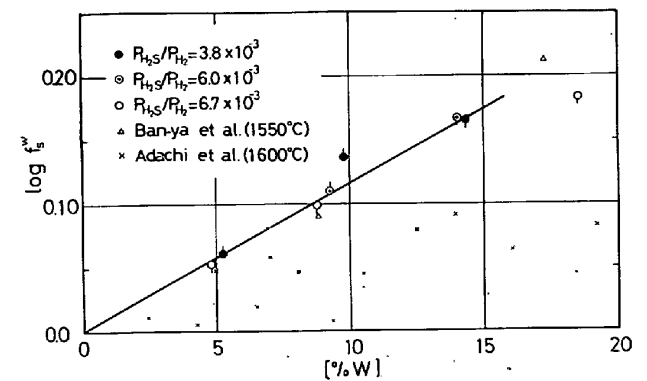


Fig. 10. Effect of tungsten on the activity coefficient of sulphur at 1550°C.

Table 3. Comparison of interaction parameters  $\epsilon_{ij}^j$ .

Element <i>j</i>	Interaction parameter $\epsilon_{ij}^j$			
	This study	SHERMAN et al. <sup>6)</sup>	BAN-YA et al. <sup>11)</sup>	Others
C	0.120		0.114	0.120 <sup>3)</sup>
Al	0.041	0.054	0.035	
Si	0.075	0.065	0.063	0.060 <sup>2)</sup>
P	0.035	0.043	0.029	
V	-0.019		-0.016	
Cr	-0.011		-0.0107	-0.19 <sup>8)</sup> , -0.020 <sup>10)</sup>
Ni	0		-0.00006	0 <sup>6)</sup>
Nb	-0.013		-0.013	
Mo	0.0064		0.0027	
W	0.011		0.0095	0.005 <sup>7)</sup>

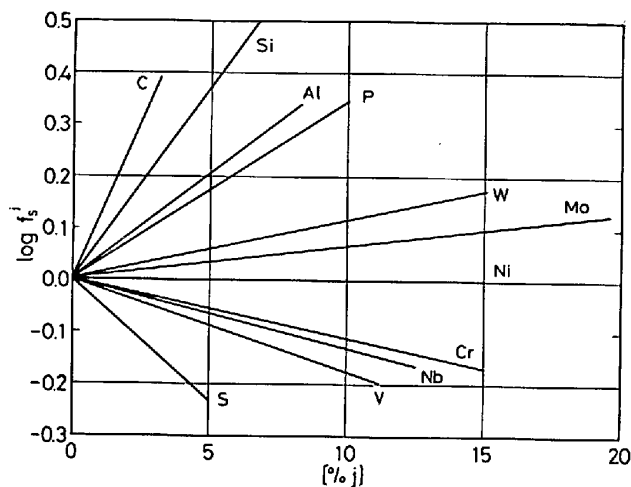
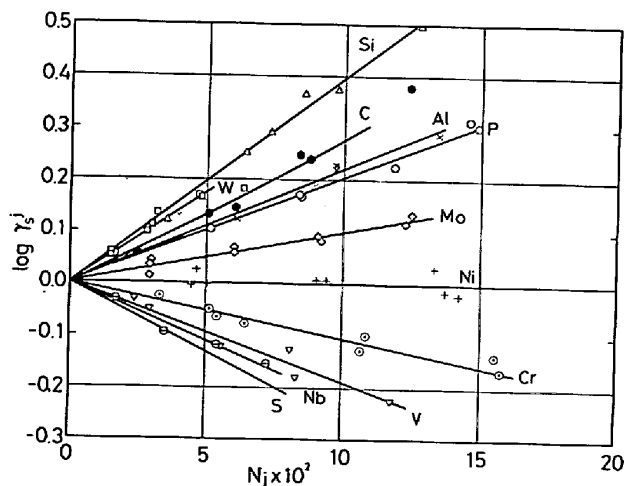


Fig. 11. Comparison of the effect of alloying elements on the activity coefficient of sulphur at 1550°C.

Fig. 12. Comparison of the effect of alloying elements on  $\log \gamma_s^j$  at 1550°C.

測定値は Fig. 10 で比較するように、前者とは大きな差があるが、BAN-YA ら<sup>11)</sup>の結果とはよく一致している。

Table 4. Interaction parameter  $\epsilon_{ij}^j$ .

Element <i>j</i>	Interaction parameter $\epsilon_{ij}^j$			
	This study	BAN-YA et al. <sup>11)</sup>	SHERMAN et al. <sup>5)</sup>	Others
H				$\epsilon_H^S = 1.49^{12)}$
B		6.77		
C	6.45	6.45		6.45 <sup>3)</sup>
N				$\epsilon_N^S = 1.38^{13)}$
O				$\epsilon_O^S = -17.1^{14)}$
Al	5.07	4.44	6.52	
Si	9.10	7.76	8.01	7.24 <sup>2)</sup>
P	4.61	4.10	5.93	
S	-6.10	-3.30		-4.59 <sup>15)</sup>
Ti		-14.0		
V	-4.37	-3.32		
Cr	-2.42	-2.23		-4.0 <sup>8)</sup> , -4.21 <sup>10)</sup>
Mn		-5.87	-5.64	
Co		0.576		
Ni	0	-0.064		0 <sup>6)</sup>
Cu		-2.35	-3.54	
Ge		4.0		
As		0.92		
Zr		-20.0		
Nb	-4.84	-5.80		
Mo	2.30	0.359		
Sb		0.67		
Ta		-2.37		
W	8.17	5.07		2.9 <sup>7)</sup>
Au		-0.214		

以上の測定結果を既往の主な値とまとめて Table 3 および Fig. 11, 12 に示す。相互作用母係数 ( $d \ln \gamma_s^j / dN_j$ )<sub>N<sub>s</sub>, N<sub>j</sub>→0</sub> =  $\epsilon_{ij}^j$  の値は Fig. 12 より求めた。

#### 4. 考 察

鉄鋼製錬に關与する主要な非金属元素のうち、本研究では硫黄についての活量を測定し、得られた測定結果より相互作用係数を求め、活量係数におよぼす合金元素の影響を比較した。それゆえ、この相互作用係数が何によって影響されるか、2, 3の物性値との関連性について検討してみる。Fe-S-j 3元素では Table 4 に示すように幾つかの測定値が報告されている。

##### 4.1 相互作用母係数と元素周期律

元素周期律表は原子の電子構造の変化に従って規則的に元素が配列されており、Fe-j 系のような2元素合金においては溶融状態でも溶質元素Jを変えた系の諸性質は周期律に關連して変化することが認められている。他方、溶融 Fe-i-j 3元素では三本木と大谷<sup>16)</sup>および TURKDOGAN ら<sup>17)</sup>は Fe-C<sub>sat.</sub>-j 系の相互作用母係数  $\epsilon_{iC-sat.}^j$  と J 元素の原子番号との間に明確な規則性があることを報告している。さらに NEUMANN と SCHENCK<sup>18)</sup>を初め多くの研究者も同様に種々の系について  $\epsilon_{ij}^j$  を測定し  $\epsilon_{ij}^j$  の周期性を認め、未測定元素の  $\epsilon_{ij}^j$  予測の可能性を検討している。

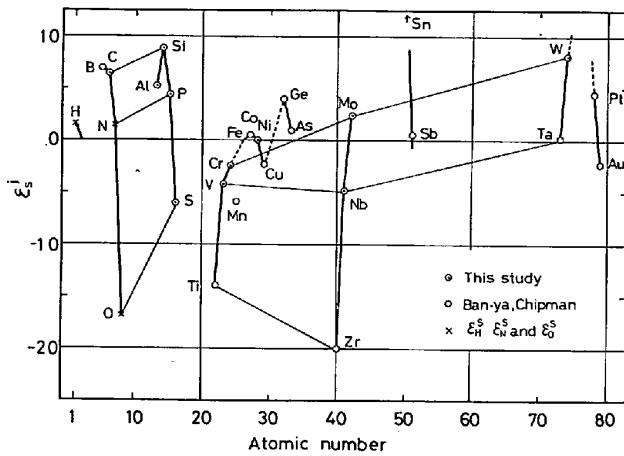


Fig. 13. Relation between atomic number and interaction parameter of sulphur  $\epsilon_s^j$  in liquid iron alloys at 1550°C.

得られた本研究の成果を主に、Fe-S-j 3 元系について相互作用母係数  $\epsilon_s^j$  と j 元素の原子番号との関係を Fig. 13 に示す。Fig. 13 に認められるように、Fe-S-j 3 元系では第 2, 第 3 短周期の元素群の相互作用母係数の値は j 元素の原子番号が増すほど増加するのではなく、IVa 族の Si (おそらく C も同様) に極大があり、Fe-C<sub>sat.</sub>-j 3 元系とは異なる周期性を示す。また、第 1 長周期では IVb 族の Ti から VIII 族の Co まで Mn を除いて  $\epsilon_s^j$  値は順次増加し、Ni, Cu と減少する。このように  $\epsilon_s^j$  と j 元素の原子番号との関係は、IVa 族の Si および VIII 族の Co が極大値になる周期性が認められるので、 $\epsilon_s^j$  と族番号との関係を検討すると、遷移列の元素群は IVb から Ib 族間に極大値をもち、その他の元素群では IVa 族が極大値を示すようである。著者らは溶融 Fe-N-j 3 元系についても研究しているが、同系においても同じような傾向を確認している。これらの現象は液体構造論から説明されるべきである。

4.2 相互作用母係数と硫化物の標準生成自由エネルギー変化

相互作用母係数は Fe-i-j 3 元系溶融合金では Fe-i 間と Fe-j 間の相互作用を考慮しないで、i-j 間の相互作用のみを考慮して求めたものである。しかしながら、実際には溶融鉄合金中において Fe-i 間にも Fe-j 間にも相互作用がある筈である。そのようにして求めた i-j 間の相互作用、すなわち Fe-S-j 3 元系では S-j 間の親和力を純粋な S と j が硫化物を生成する標準自由エネルギー変化  $\Delta G_j^\circ$ <sup>(19)(20)</sup> との対応を検討した。この場合、各化合物は一種類ではないので、本研究の実験温度で安定な化合物の  $\Delta G_j^\circ$  値を採用し、さらに硫黄 1 原子当たり換算した部分量  $\Delta \bar{G}_j^\circ$  を比較の対象に用いた。これら

Table 5. Standard free energy of sulphide formation.

Element	Compound	$\Delta G_j^\circ$ , kcal/mole at 1550°C	$\Delta \bar{G}_j^\circ$ /atom of S
Si	SiS <sub>2</sub>	1.65	0.83
Mn	MnS	-33.5	-33.5
Fe	"FeS"	-15.2	-15.2
Ni	"NiS"	-9.4	-9.4
Cu	Cu <sub>2</sub> S	-20.0	-20.0
Mo	MoS <sub>2</sub>	0.23	0.12
Pt	"PtS"	15.6	15.6

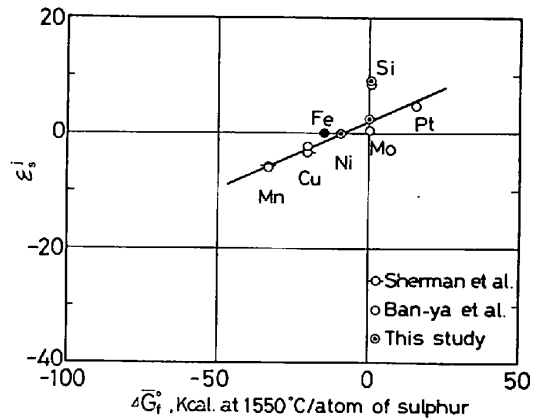


Fig. 14. Standard free energy of sulphide formation  $\Delta G_j^\circ$  and interaction parameter  $\epsilon_s^j$ .

の値を Table 5 に示し、相互作用母係数  $\epsilon_s^j$  と  $\Delta G_j^\circ$  との関係を図 14 に示す。しかし、鉄鋼製錬に参与する元素の高温で安定な  $\Delta G_j^\circ$  は不明のものが多く、Fig. 14 に示すように Mn, Cu, Ni, Mo, Pt の 5 元素については非常によい相関を示す。ことに元素周期律と  $\epsilon_s^j$  との関係では特異な挙動を示した  $\epsilon_s^{Mn}$  の値も直線上に配列していることは興味深い。ちなみに、 $\Delta G_j^\circ$  と相互作用母係数との関係は、Fe-C-j, Fe-N-j, Fe-O-j の各 3 元系溶融合金についてもそれぞれの  $\Delta G_j^\circ$  との関係を検討し、それぞれ相関性が認められることを確かめた。

しかしながら、使用した  $\Delta G_j^\circ$  は純物質間の反応によるもので、溶融鉄合金中における反応とは異なるはずであり、しかも溶媒—溶質原子間の相互作用を無視しているにも拘わらず、このように相関性が認められることは、溶質原子間の相互作用が主役をなしているためと推察される。また、一瀬ら<sup>(21)</sup>は溶鉄中の溶質元素から各種化合物生成の自由エネルギー変化を算出している。これらの  $\Delta G_j^\circ$  を用いても上記の対応関係はほとんど差違がなく、同じ傾向を示すことがわかった。

5. 結 言

10 元素につき、それぞれの元素が溶融鉄合金中の硫黄



の活量係数におよぼす影響を抵抗加熱法を用い、1550°Cで測定した。その結果は Table 2 に示した。また得られた相互作用母係数と元素周期律および硫化物の標準生成自由エネルギー変化との関連について検討した。その結果、相互作用母係数と原子番号との関係では、Ⅳa 族とⅧ族の元素を添加した場合に各周期で相互作用母係数が極大値を示す周期性が認められ、また硫化物を生成する標準自由エネルギー変化との関係では、実験温度で安定な化合物の  $\Delta G_f^\circ$  を用いると、 $\Delta G_f^\circ$  の値と相互作用母係数は対応する関係にあることがわかった。

本研究の遂行に協力された、当時、学部学生であった新日鉄室蘭・菅原健工学修士、日本鋼管福山・石田寿秋工学修士、三菱金属鉱業技研・佐藤一祐工学修士に謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 石井不二夫, 不破 祐: 鉄と鋼, 67 (1981) 6, p. 736
- 2) J. P. MORRIS AND A. J. WILLIAMS: Trans. ASM, 41 (1949), p. 1425
- 3) J. P. MORRIS and R. C. BUEHL: Trans. AIME, 188 (1950), p. 317
- 4) T. ROSENQVIST and E. M. COX: 同上, 188 (1950), p. 1389
- 5) C. W. SHERMAN and J. CHIPMAN: 同上, 194 (1952), p. 597
- 6) J. A. CORDIER and J. CHIPMAN: 同上, 202 (1955), p. 905
- 7) 足立 彰, 森田善一郎: 鉄と鋼, 44(1958), p. 965
- 8) N. R. GRIFFING and G. W. HEALY: Trans. AIME, 218 (1960), p. 849
- 9) C. B. ALCOCK and L. L. CHENG: JISI, 195 (1960), p. 169
- 10) A. ADACHI and Z. MORITA: Tech. Rep. OSAKA Univ., 13 (1962), p. 131
- 11) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 133
- 12) M. WEINSTEIN and J. F. ELLIOTT: 同上, 277 (1963), p. 382
- 13) 不破 祐, 萬谷志郎, 石井不二夫: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1834
- 14) H. SCHENCK and H. HINZE: Arch. Eisenhüttenw., 37(1966), p. 545
- 15) 日本学術振興会, 第19委員会: 学振 19 委-9483 (1972, 9月)
- 16) 三本木貢治, 大谷正康: 東北大学選研彙報, 11 (1955), p. 217
- 17) E. T. TURKDOGAN, R. A. HANCOCK, S. I. HERLITZ, and J. DENTAN: JISI, 183 (1956), p. 69
- 18) F. NEUMANN and H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1959), p. 477
- 19) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking (1963) [Addison-Wesley Pub.]
- 20) 亀田満雄, 矢沢 彬: 冶金物理化学と製錬基礎論 (吾娣潔編), 金属工学講座 2, (1963), p. 78 [朝倉書店]
- 21) 一瀬英爾, 諸岡 明, 盛 利貞: 水曜会誌, 17 (1971), p. 212