

溶鉄中の硫黄と酸素の活量

林 昭二*・鶴野達二*²

Activities of Sulphur and Oxygen in Liquid Iron

Shoji HAYASHI and Tatsuji UNO

Synopsis :

The equilibria of reactions between liquid iron and $H_2S-H_2O-H_2-Ar$ gas mixture were examined using a resistance furnace in order to make clear the interaction between sulphur and oxygen in liquid iron. The gas mixture was sufficiently preheated by adjusting its total flow rate, and hence thermal diffusion was avoided. Soundly solidified specimens were obtained when the gas mixture was diluted with argon. However, adding too much of argon and water vapor decreased the values of P_{H_2S}/P_{H_2} thermodynamically calculated. Therefore, experiments were performed on the basis of the condition, under which H_2S-H_2-Ar gas mixture was in thermal equilibrium.

As a fundamental study, measurements were carried out for liquid iron equilibrated with H_2S-H_2 and H_2O-H_2 gas mixtures using the same resistance furnace.

The interaction parameters $e_S^{(S)}$ and $e_S^{(O)}$ at 1500, 1550 and 1600°C were obtained by combining the results for Fe-O-S system with those obtained in the present study for both Fe-O and Fe-S systems.

1. 緒 言

鉄鋼製錬での脱硫, 脱酸は重要な過程であり多くの研究がある。その基礎として溶鉄中の硫黄と酸素の活量を求める必要があり研究例も多い^{1)~18)}。また硫黄と酸素の相互作用について研究したのもいくつかある^{19)~23)}。つまりこれらは溶鉄中の酸素の活量におよぼす硫黄の影響を求めたものであり, 固体電解質による測定¹⁹⁾²⁰⁾や $CO-CO_2$ 混合ガスを用いたもの²¹⁾などがある。しかしこのような場合には溶鉄中の硫黄がガス相へ移行するので硫黄の活量を正確に求めることができない。その上 $CO-CO_2$ 混合ガスを用いると溶鉄中の炭素の影響もある。

そこで本研究では $H_2S-H_2O-H_2$ 混合ガスを用いてガス相中の硫黄と酸素のポテンシャルを同時に一定に保ち溶鉄との反応の平衡を測定した。その結果から溶鉄中の硫黄および酸素の活量を求めた。

$H_2S-H_2O-H_2$ 混合ガスを用いると熱拡散や熱解離平衡達成などが問題となるので, 混合ガスの予熱, アルゴン添加の効果について詳細に検討した。

なお Fe-S-O 系の測定に先だち Fe-S 系および Fe-O 系の測定もおこなった。

2. 実験方法

実験装置はガス精製装置と溶解装置から成る。

2.1 ガス精製装置

ガス精製装置の概略を Fig. 1 に示す。 H_2S (1~2 vol%) - H_2 , H_2 および Ar の各市販ガスを用い, それぞれの精製系を通し使用した。各精製系を通過したガスは毛細管流量計で正確に所定の混合ガスに調整する。混合ガス中の H_2S 濃度はヨウ素滴定法で求めた。 H_2S の吸収率は 99.7% であった。分析は 3 回の値が $\pm 1\%$ 誤差内に入るまでおこなう。 H_2S-H_2 混合ガスは 3 h 以上流すと組成が定常となる。

混合ガスに水蒸気を加える時は H_2-Ar か H_2S-H_2-Ar の各混合ガスを恒温槽 ($\pm 0.05^\circ C$ に保持) に通し所定の水蒸気分圧にする。水蒸気分圧の検定は五酸化リンを用いておこない, 飽和水蒸気圧表の値と $\pm 1\%$ 誤差内で一致することを確認した。

2.2 実験操作

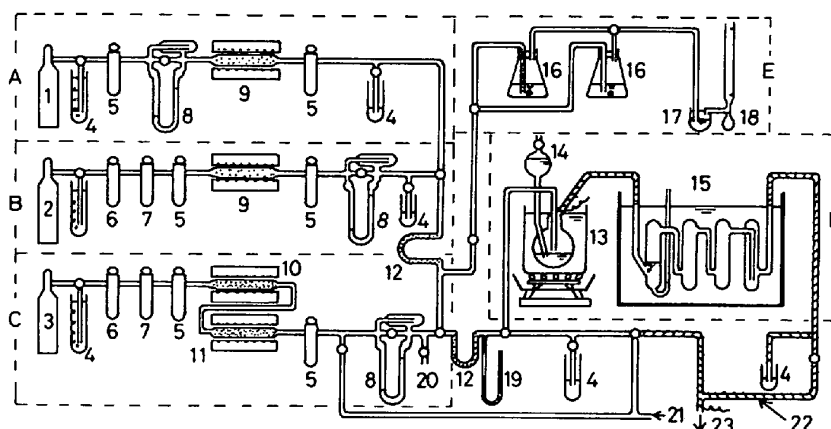
溶解装置の概略を Fig. 2 に示す。試料の加熱溶解にはモリブデン線抵抗加熱炉を用いた。反応管は純アルミナ管 (外径 50 mm, 内径 42 mm, 長さ 800 mm) である。つばは純アルミナ製 (内径 33 mm, 高さ 45 mm) のものを大部分の実験に用い, 一部の実験に 3% SiO_2 を含むつばも使用した。

試料は電解鉄, 実験室で作製した硫化鉄粉 (32% S) および試薬ヘマタイトをそれぞれ適宜秤り使用した。全量は 25~40 g であった。

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 7 月 21 日受付 (Received July 21, 1981)

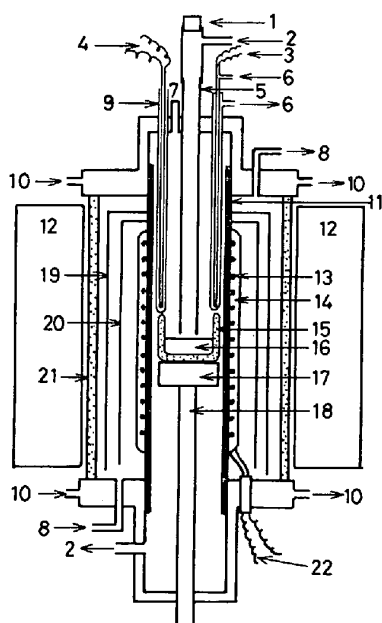
* 名古屋工業大学 (Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466)

*² 大同工業大学 工博 (Daido Institute of Technology)



A : H₂S-H₂ gas system B : H₂ gas system C : Ar gas system D : H₂O gas generating system E : gas analysis system 1 : H₂S-H₂ gas cylinder 2 : H₂ gas cylinder 3 : Ar gas cylinder 4 : bleeder 5 : CaCl₂-P₂O₅ 6 : chromic acid mixture 7 : sodalime 8 : flow meter 9 : Pt asbestos furnace (250°C) 10 : Cu net (550°C) 11 : Mg chips (600°C) 12 : gas mixing tube 13 : H₂O pre-saturator (oil bath) 14 : water tank 15 : thermostat 16 : H₂S absorbant 17 : water vapor saturator 18 : soap film flow meter 19 : Hg manometer 20, 21 : to Pt6%Rh-Pt30%Rh thermocouple 22 : nichrom wire heater(100°C) 23 : to reaction tube

Fig. 1. Schematic diagram of the gas trains.



1 : silicon rubber cap 2 : gas mixture 3 : Pt6%Rh-Pt30%Rh thermocouple 4 : Pt-Pt13%Rh thermocouple 5 : alumina guide tube 6 : Ar gas 7 : glass window 8 : Ar-5%H₂ gas 9 : alumina protective tube 10 : cooling water 11 : alumina reaction tube 12 : brick 13 : Mo heater 14 : alumina powder 15 : alumina crucible 16 : liquid iron 17 : alumina supporting disk 18 : supporting tube 19 : thermostat 20 : Mo radiation shield 21 : quartz tube 22 : terminal

Fig. 2. Reaction furnace assembly.

実験操作は以下のようにしておこなう。まず試料を入れたるつばを炉中央に置き、アルゴン気流中で炉を昇温する。反応温度に到達後ガス導入管（純アルミナ製、内径 10 mm、長さ 580 mm）上部から内径約 3 mm の石英管で溶鉄を数 g 吸引採取し水中急冷して初期濃度定量用試料を得る。石英管内はアルゴン置換して用いた。その後ガス導入管と溶鉄表面間距離を約 2 mm に調節する。所定の組成比にし定常流に流してある混合ガスに切り

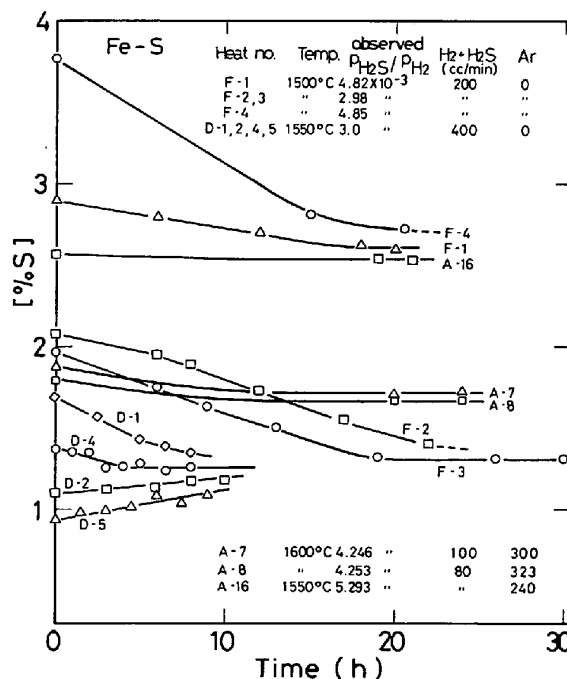


Fig. 3. Variation of [%S] with time in Fe-S system.

換える。以後所定の温度に保持し、混合ガスと溶鉄が十分に平衡に達するようにする。次に石英管で溶鉄を採取し平衡濃度定量用試料を得る。なお実験の途中で Pt-Pt 13%Rh 熱電対を溶鉄中に挿入して平衡温度を確認した。この熱電対は前もつて Au と Pd を用いて線溶融法で検定した。温度制御用には Pt 6%Rh-Pt 30%Rh 熱電対を使用した。PID 制御により温度変動を ±2°C に保つことができた。

反応の平衡到達時間を予備実験で調べた。その結果を Fig. 3, 4 に示す。すなわち平衡到達時間は平衡硫黄濃

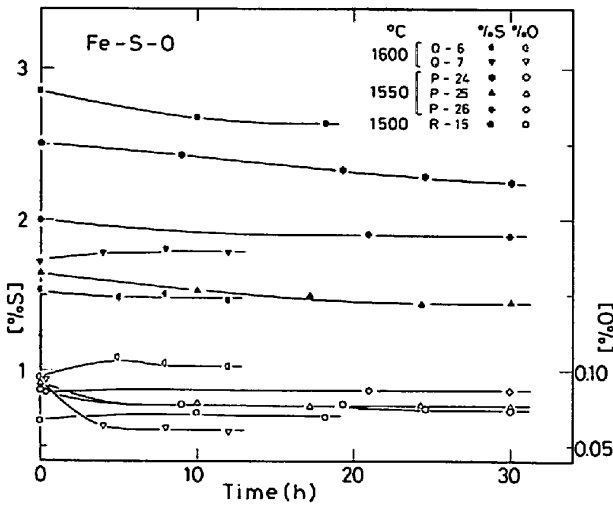


Fig. 4. Variation of [%S] and [%O] with time in Fe-S-O system.

度と初期硫黄濃度との差またはアルゴン添加量によつて異なるが、Fe-S系では12~25hを、Fe-O系では2.5~3hを、そしてFe-S-O系は酸素の平衡到達の結果から5~6hをそれぞれ保持時間とした。

以下に各反応の平衡関係を求めた場合の測定条件を示す。Fe-S系では反応温度：1500, 1550および1600°C, H₂S-H₂混合ガス流量：200 cc/min, ガス比 P_{H₂S}/P_{H₂}：9.36 × 10⁻⁴~7.38 × 10⁻³の範囲で求めた。Fe-O系では反応温度：1550, 1600および1650°C, H₂O-H₂-Ar混合ガス流量：170~470 cc/min, ガス比 P_{H₂O}/P_{H₂}：0.068~0.600, 水素に対するアルゴン添加比 Ar/H₂：0~6の範囲で求めた。Fe-S-O系では1500, 1550および1600°Cの反応温度で混合ガス流量：370~430cc/min, 凝固試料の健全性を保つために Ar/H₂：3.5~5, P_{H₂S}/P_{H₂}：1.42 × 10⁻³~5.69 × 10⁻³, P_{H₂O}/P_{H₂}：0.0988~0.453の範囲で求めた。以上に示した混合ガスに関する条件は後述する3.1, 3.2の検討結果に基づいて決定した。

2.3 硫黄の定量

凝固試料中の硫黄の定量はすべて硫酸バリウム重量法(JIS G1215)でおこなつた。Fe-S系では全量を粉碎しその一部を秤り取つた。Fe-S-O系では棒状試料の中央部を酸素の定量に用い残りをすべて粉碎した。誤差は±1%内にほとんどが入つた。

2.4 酸素の定量

Fe-O, Fe-S-O系とも棒状の凝固試料を研磨, 洗浄後, 真空融解定容測圧法で定量した。誤差は±2%内であつた。

俣野ら²⁴⁾は真空融解抽出ガスクロマトグラフ法によつて含硫黄鋼中の酸素を定量した。その結果から硫黄と酸

Table 1. Comparison of the oxygen contents determined.

sample number	present vacuum fusion method		composition of sample
	total oxygen content (%)	average oxygen content (%)	
S-1	0.0347, 0.0367	0.0360 σ=0.00077	%Mn=0.38 %S=0.020 ^a %O=0.0362
	0.0362, 0.0360		
	0.0364		
S-2	0.0169, 0.0171	0.0169 σ=0.00023	%Mn=1.21 %S=0.267 %C=0.095 ^b %O=0.017
	0.0174, 0.0166		
	0.0167		

σ : standard deviation, a : vacuum fusion method, b : Ar carrier gas chromatographic method.

素の高濃度試料でも抽出ガス中のCOSは試料中の酸素量に対してたかだか0.18%にしかすぎないが、CO₂は9%にも及ぶものもあるということを示した。そして酸素量を抽出ガス中のCOとCO₂中の酸素の和とすべきであるとした。そこで本研究では彼らの結果に従つてガス分析装置に新たに-145°Cの凝縮器, 液体窒素の凝縮器などを持つ循環系を設けて定量方法を検討した。その結果, 新設した2個の凝縮器による残留ガスの差圧分が抽出ガス中のCO₂量に相当することがわかつた。そこで本方法を酸素標準試料に適用した結果をTable 1に示す。S-2は硫黄快削鋼であり酸素はアルゴン送気融解ガスクロマトグラフ法で定量したものであるが、この値にもよく一致した。従つて高硫黄, 酸素含有鉄中酸素の定量が本方法によつても可能であることがわかつた²⁵⁾。

3. 実験結果と考察

溶鉄とH₂S-H₂混合ガスとの反応の平衡関係は次のように表せる。

$$\begin{aligned}
 \text{H}_2(\text{g}) + \text{S} &= \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \dots\dots\dots (1) \\
 K_1 &= P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2} a_{\text{S}} \dots\dots\dots (2) \\
 K_1' &= P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2} [\%S] \dots\dots\dots (3) \\
 a_{\text{S}} &= f_{\text{S}}^{(\text{S})} [\%S] \dots\dots\dots (4) \\
 \log f_{\text{S}}^{(\text{S})} &= e_{\text{S}}^{(\text{S})} [\%S] \dots\dots\dots (5)
 \end{aligned}$$

ここでK₁は(1)式の反応の平衡定数, a_Sは濃度を重量%で表したHenry基準の溶鉄中の硫黄の活量, K₁'は(1)式の反応の見掛けの平衡定数, f_S^(S), e_S^(S)はそれぞれ溶鉄中の硫黄の自己相互作用係数, 自己相互作用助係数である。

次に溶鉄とH₂O-H₂混合ガスとの反応の平衡関係は次のように表せる。

$$\begin{aligned}
 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O} &= \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \dots\dots\dots (6) \\
 K_2 &= P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} a_{\text{O}} \dots\dots\dots (7) \\
 K_2' &= P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} [\%O] \dots\dots\dots (8) \\
 a_{\text{O}} &= f_{\text{O}}^{(\text{O})} [\%O] \dots\dots\dots (9) \\
 \log f_{\text{O}}^{(\text{O})} &= e_{\text{O}}^{(\text{O})} [\%O] \dots\dots\dots (10)
 \end{aligned}$$

ここでK₂は(6)式の反応の平衡定数, a_Oは溶鉄中

の酸素の活量，以下 Fe-S 系の説明と同様であり略す。

溶鉄と $H_2S-H_2O-H_2$ 混合ガスとの反応が平衡している時には (1)，(6) 式の反応の平衡が同時に成立し，平衡定数はそれぞれ次のように表せる。

$$K_1 = P_{H_2S} / P_{H_2} a_S = P_{H_2S} / P_{H_2} f_S^{(S)} f_S^{(O)} [\%S] \dots\dots\dots (11)$$

$$K_2 = P_{H_2O} / P_{H_2} a_O = P_{H_2O} / P_{H_2} f_O^{(O)} f_O^{(S)} [\%O] \dots\dots\dots (12)$$

従つて溶鉄中の酸素の活量におよぼす硫黄の影響を示す相互作用係数 $f_S^{(O)}$ は

$$\log f_S^{(O)} = \log(P_{H_2O} / P_{H_2} [\%O]) - \log f_O^{(O)} - \log K_2 \dots\dots\dots (13)$$

また溶鉄中の硫黄の活量におよぼす酸素の影響を示す相互作用係数 $f_S^{(O)}$ は

$$\log f_S^{(O)} = \log(P_{H_2S} / P_{H_2} [\%S]) - \log f_S^{(S)} - \log K_1 \dots\dots\dots (14)$$

によつてそれぞれ求めることができる。

なお溶鉄中の水素は硫黄と酸素の活量には影響しないものとした。

3.1 混合ガスの熱解離平衡

用いた各混合ガスは高温で多少熱解離するので，反応温度でのガス組成を各解離ガス生成反応の標準自由エネルギー変化値²⁶⁾ を使って求めた。ガスは理想気体とし，解離平衡を仮定して Brinkly-Newton Raphson の方法²⁷⁾ で計算した。なお全圧は大気圧とした。

H_2S-H_2-Ar 混合ガスでは HS, S_2, S を解離ガスとした。

H_2O-H_2-Ar 混合ガスでは O_2, O, H, OH を解離ガスとした。反応温度での P_{H_2O} / P_{H_2} は測定値よりも約 0.05% 高くなるにすぎないので (8) 式には測定値を用いた。

$H_2S-H_2O-H_2-Ar$ 混合ガスでは上記の他に SO, SO_2, SO_3, S_2O を加え，計 11 種を解離ガスとした。

3.2 反応の平衡におよぼす混合ガス流量とアルゴン添加の影響

本研究のような混合ガスを用いる時にはガスが溶鉄表面に達するまでに反応温度に十分に達していることが重要である。この点でガス予熱性の良好な抵抗炉を用いたわけであるが，ガス流量が増加すると予熱不足になり抵抗炉を用いても正しい測定はできない。そこで H_2S-H_2 混合ガスの流量を変えつつ溶鉄と平衡させ，溶鉄中の硫黄を定量することにより平衡におよぼす混合ガス流量の影響を調べた。1550，1600°C で H_2S-H_2 混合ガスにアルゴンを加えた場合も含めて $\log K_1'$ の平均値からのずれにおよぼす混合ガス流量の影響を Fig. 5 に示

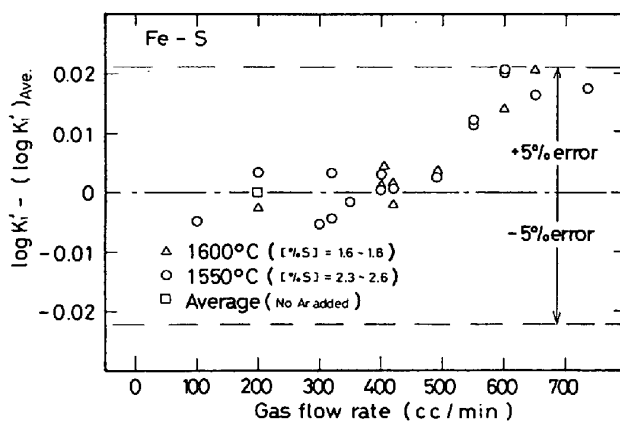


Fig. 5. Effect of gas flow rate on the apparent equilibrium constants in Fe-S system at 1550 and 1600°C.

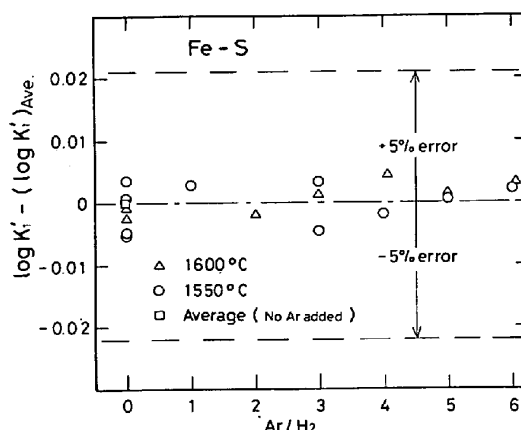


Fig. 6. Effect of Ar addition on the apparent equilibrium constants in Fe-S system at 1550 and 1600°C.

す。その結果 K_1' は流量 500 cc/min から増加の傾向を示した。これはガス流量が増すと予熱不足になり溶鉄表面上のガス境界でガス温度勾配が生じる。そのために逆向きの H_2S 濃度勾配ができる。そして溶鉄表面上の H_2S 濃度が予熱十分な時の熱解離平衡値よりも低くなるために溶鉄中の硫黄濃度も低下し K_1' が相対的に増加したものと考えられる²⁸⁾。従つて熱拡散防止の立場から 500 cc/min 以下の流量を採用すべきことがわかつた。なお平均値は $(\log K_1')_{Ave.} = \log K_1 + e_S^{(S)} [\%S]$ であり Table 2 の結果を用いた。

次に $\log K_1'$ におよぼす混合ガスへのアルゴン添加の影響を Fig. 6 に示す。Ar/H₂: 0~6, 混合ガス流量: 100~490 cc/min の条件のものを示した。1550, 1600°C とともにアルゴン添加量が増加しても $\log K_1'$ には影響していない。このことは 3.1 で示した計算によると Ar/H₂ が増加するほど H_2S の熱解離は大きくなるが，その補正されたガス組成と溶鉄が常に平衡していたことを意味する。Ar/H₂: 6, 1600°C の条件で H_2S は

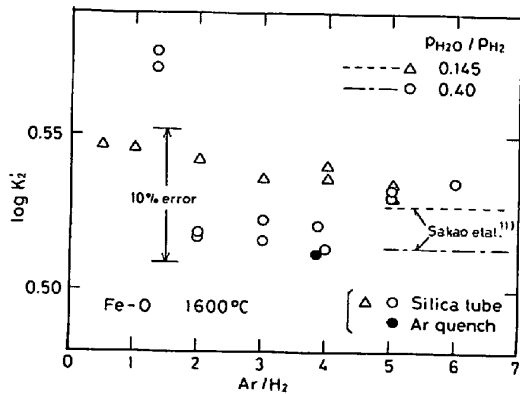


Fig. 7. Effect of Ar addition on the apparent equilibrium constants in Fe-O system at 1600°C. ($P_{H_2O}/P_{H_2}=0.145$ and 0.40).

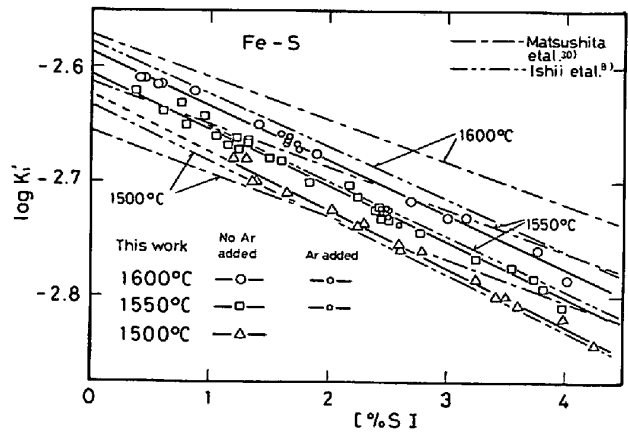


Fig. 8. Relationships between $\log K_1'$ and [%S] in Fe-S system at 1500, 1550 and 1600°C.

約 16% 熱解離するという計算になるが、この程度までは十分に混合ガスが熱解離平衡に達していたと推定される。

次に H_2O-H_2 混合ガスにアルゴンを添加した場合についても同様な方法で調べた。Fig. 7 に 1600°C で P_{H_2O}/P_{H_2} : 0.145 または 0.40 一定、ガス流量: 170~470 cc/min, Ar/H_2 : 0.5~6 の場合について示す。ガス比が 0.145 の場合には K_2' は Ar/H_2 によらずほぼ一定であり影響は少ない。しかしガス比が 0.40 の場合には Ar/H_2 が 1 から 2 に増すと急に K_2' は低下し後はほぼ一定となつている。前者の場合には酸素濃度が低いので P_{H_2} に無関係に冷却中の K_2 値増加による(6)式の右向き反応の進行は遅い。一方後者の場合には酸素濃度が高いのでその反応が進行するが、アルゴン添加による P_{H_2} 低下によつて効果的にその進行が遅くなり、酸素の逸散が防止できたものと推察した。また後述の Fig. 11 で 1550°C の場合には凝固時間が短いため高酸素濃度域でも酸素逸散が少なかったものと思われる。このことは坂尾ら²⁹⁾による水素急冷とアルゴン急冷による試料採取の反応温度による比較結果ともよく対応する。また Fig. 11 で炉下部へのアルゴン急冷 (500 cc/min) による試料採取をおこなつたものも示したが、ほぼ石英管採取法と同じ結果となつた。

3.3 反応の平衡関係

3.3.1 $H_2(g) + S = H_2S(g)$ 反応の平衡値

Fig. 8 に得られた $\log K_1'$ と硫黄分析値 [%S] の関係を示す。なおつばから溶鉄への Si の汚染が一部の試料に最大で 0.97% まで認められたので $e_s^{(S)}$: 0.065¹⁾を用いて(3)式の K_1' を $f_s^{(S)}$ で割ることにより補正した。Fig. 8 の測定値を直線関係とみなし、この関係を最小 2乗法により決定し、図の縦軸切片から $\log K_1'$ を直線の勾配から $e_s^{(S)}$ を求めた。これらの値を Table 2 に示す。

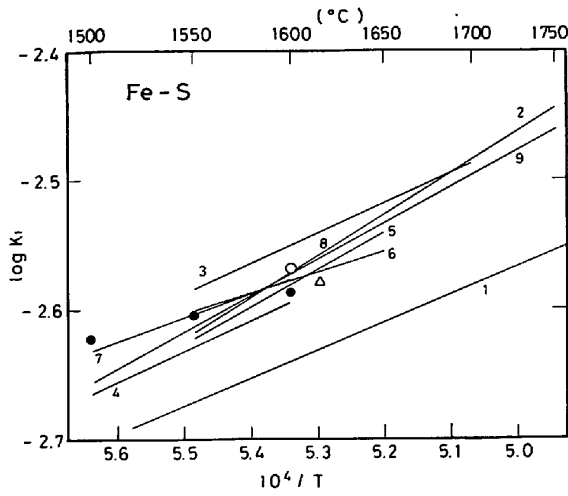
Fig. 9 に $\log K_1'$ と絶対温度の逆数 $1/T$ の関係を示す。本結果は従来の測定値とよく一致しているが温度依存性は小さくなつている。

Fig. 10 に $e_s^{(S)}$ と $1/T$ の関係を示す。その温度依存式を $\log K_1$ とともに Table 2 に示す。 $e_s^{(S)}$ については同じく抵抗炉を使用している石井ら⁸⁾の結果によく一致した。これは本研究が彼らと同様に抵抗炉を用い、その上に H_2S-H_2 混合ガス流量を 200 cc/min という同一の測定条件で遂行したためと考えられる。一方抵抗炉使用の従来の研究においては混合ガス流量がかなり大きいものもあり¹⁷⁾、そのために予熱不足になり熱拡散を招いたものもあつたと考える。ちなみに Fig. 5 より流量が約

Table 2. Equilibrium constants and interaction parameters in Fe-S and Fe-O systems.

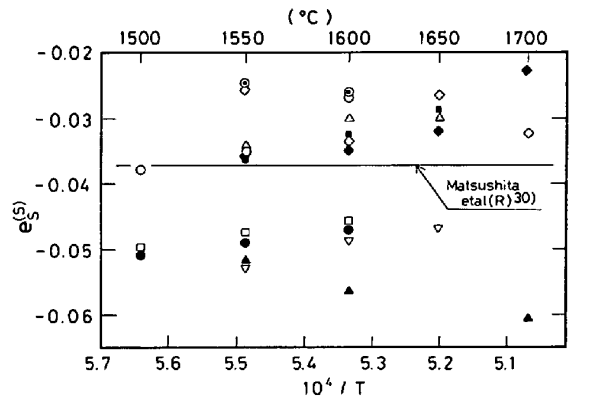
temperature °C	Fe-S system				Fe-O system			
	$\log K_1$		$e_s^{(S)}$		$\log K_2$		$e_o^{(O)}$	
	a		a		a		a	
1500	-2.622	0.0024	-0.051	0.0009	0.751	b	-0.22	b
1550	-2.604	0.0016	-0.049	0.0007	0.642	0.0038	-0.20	0.038
1600	-2.587	0.0016	-0.047	0.0007	0.541	0.0027	-0.18	0.027
1650					0.442	0.0044	-0.16	0.041
	$\log K_1 = -169/T - 1.963$				$\log K_2 = 7012/T - 3.203$			
	$e_s^{(S)} = -120/T + 0.017$				$e_o^{(O)} = -1402/T + 0.57$			

a: probable errors of experimental values (reliability: 50%) b: calculated



○ Cordier et al(I)²⁾, △ Morris et al(R)¹⁾, 1 Chipman et al(I)³⁾, 2 Adachi et al(R)⁴⁾, 3 Yoshit et al(I)⁵⁾, 4 Ban-ya et al(R)⁶⁾, 5 Yoshii et al(R)⁷⁾, 6 Ishii et al(I)⁸⁾, 7 Ishii et al(R)⁸⁾, 8 Ikada et al(I)⁹⁾, 9 Matsushita et al(R)³⁰⁾, ● This work(R) (I: Induction furnace, R: Resistance furnace)

Fig. 9. Comparison of the temperature dependencies of $\log K_1$ in Fe-S system.



● Sherman et al(I)³⁾ ■ Ishii et al(I)⁸⁾ ◇ Adachi et al(R)⁴⁾
 □ Ishii et al(R)⁶⁾ ▲ Yoshii et al(I)⁵⁾ ◆ Ikada et al(I)⁹⁾
 ○ Ban-ya et al(R)⁶⁾ ▽ Ichise et al(K)¹⁰⁾ △ Yoshii et al(R)⁷⁾
 ● This work(R) (K: Knudsen cell-mass spectrometer)

Fig. 10. Comparison of the temperature dependencies of e_S^S .

600 cc/min になると $\log K_1'$ の平均値 からの増加分は約 0.02 となり, Fig. 8 において, Fig. 5 の測定値を求めた時と同一 [%S] 域で, 学振推奨値である抵抗炉使用 5 者¹⁾4)6)~8) の平均値³⁰⁾と本研究または石井らの結果を比べるとそれらの差を説明可能と考える. 他方一瀬ら¹⁰⁾は Knudsen cell と質量分析計とを組み合わせた方法で e_S^S を求めた. その結果は本研究の結果とよく一致しており興味深い.

3.3.2 H₂(g) + O = H₂O(g) 反応の平衡値

Fig. 11 に得られた $\log K_2'$ と [%O] の関係を示す. 各温度におけるこれらの関係を直線とみなして最小 2 乗法により $\log K_2$ と e_O^O の値を得た. それらから $\log K_2$ と e_O^O の温度依存式も求め Table 2 にまとめて示した.

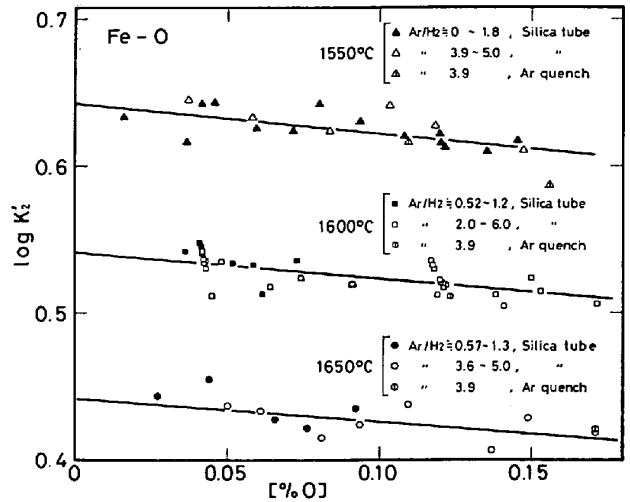


Fig. 11. Relationships between $\log K_2'$ and [%O] in Fe-O system at 1550, 1600 and 1650°C.

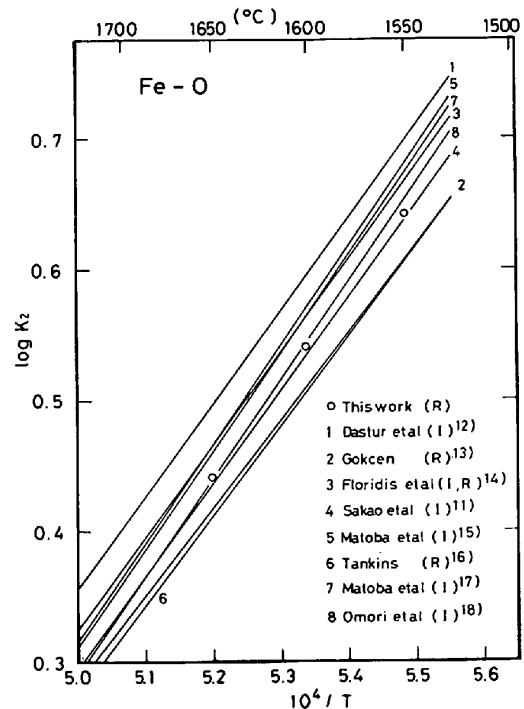


Fig. 12. Comparison of the temperature dependencies of $\log K_2$ in Fe-O system.

$\log K_2$ を従来の研究結果と比較すると Fig. 12 のようになり, 本結果は学振推奨値である坂尾ら¹¹⁾の結果によく一致した. また e_O^O についても彼らの結果にかなり近いものとなった.

得られた各 2 元系の平衡定数と相互作用助係数について確率誤差 (信頼限界 50%) を用いてそれらからのばらつきを求め⁹⁾, Table 2 に合わせて示した. Fe-S 系の方が Fe-O 系よりもばらつきが少なかった.

3.3.3 溶鉄中の酸素の活量におよぼす硫黄の影響

溶鉄と H₂S-H₂O-H₂-Ar 混合ガスとの反応の平衡を

Table 3. Experimental results in Fe-S-O system.

a) 1500°C											
Heat no.	Heat time (h)	$P_{H_2S}/P_{H_2} \cdot 10^3$		P_{H_2O}/P_{H_2}		[%S]		[%O]		$\log f_O^{(S)}$	$\log f_S^{(O)}$
		obs.	cor.	obs.	cor.	initi.	final	initi.	final		
R-1	6	4.34	4.00	0.197	0.198		2.33	0.108	0.0817	-0.349	-0.025
R-3	6	5.11	4.70	0.198	0.199		3.03	0.168	0.106	-0.453	-0.033
R-5	6	3.79	3.51	0.149	0.150	1.91	1.90		0.0605	-0.345	-0.016
R-6	6	3.73	3.45	0.199	0.200	1.90	1.85		0.0702	-0.282	-0.013
R-11	6	2.93	2.73	0.148	0.148		1.37		0.0442	-0.216	-0.009
R-12	6	2.91	2.70	0.197	0.197		1.38		0.0614	-0.231	-0.016
R-15	18.3	4.80	4.43	0.150	0.150	2.86	2.64	0.0670	0.0590	-0.349	-0.019
b) 1550°C											
P-8	6	3.66	3.23	0.304	0.305	1.68	1.71	0.0958	0.134	-0.258	-0.036
P-9	6	2.42	2.15	0.319	0.320	1.05	1.05	0.0868	0.112	-0.165	-0.034
P-10	6	3.02	2.68	0.298	0.299	1.37	1.34	0.142	0.114	-0.199	-0.028
P-11	6	1.82	1.63	0.297	0.297	0.681	0.764	0.0720	0.0927	-0.117	-0.031
P-14	6	1.43	1.31	0.129	0.129		0.574	0.0773	0.0374	-0.096	-0.011
P-15	6	1.42	1.29	0.199	0.199		0.569	0.0374	0.0552	-0.074	-0.011
P-22	6	2.32	2.01	0.453	0.454	1.00	1.05	0.167	0.157	-0.151	-0.063
P-23	6	5.69	5.02	0.130	0.131		2.96	0.159	0.0810	-0.418	-0.021
P-24	30	4.50	4.03	0.149	0.150	2.51	2.25	0.0877	0.0729	-0.313	-0.032
P-25	30	3.29	2.95	0.198	0.199	1.64	1.45	0.0920	0.0770	-0.213	-0.015
P-26	30	4.16	3.72	0.200	0.200	2.01	1.90	0.0863	0.0867	-0.259	-0.010
c) 1600°C											
Q-1	5	3.05	2.60	0.297	0.298	1.27	1.28	0.0833	0.139	-0.183	-0.046
Q-2	4	1.83	1.58	0.294	0.295	0.718	0.725	0.0765	0.117	-0.120	-0.041
Q-3	4	3.05	2.64	0.131	0.131	1.26	1.21	0.0784	0.0661	-0.233	-0.017
Q-5	5	2.11	1.80	0.200	0.201	0.768	0.800	0.0483	0.0829	-0.142	-0.022
Q-6	12	3.59	3.10	0.199	0.200	1.54	1.47	0.0957	0.103	-0.233	-0.028
Q-7	12	4.33	3.75	0.0988	0.0992	1.72	1.79	0.0955	0.0596	-0.309	-0.007
Q-8	6	2.33	2.03	0.195	0.196	0.867	0.911	0.0635	0.0844	-0.161	-0.021
Q-9	6	2.31	2.00	0.293	0.294	0.911	0.915	0.0844	0.121	-0.134	-0.031
Q-10	6	1.72	1.52	0.0989	0.0991		0.648		0.0393	-0.132	-0.012
Q-11	6	1.71	1.51	0.150	0.150	0.648	0.639	0.0393	0.0555	-0.100	-0.010
Q-12	6	4.13	3.57	0.148	0.149		1.79	0.0876	0.0815	-0.266	-0.029
Q-13	6	4.03	3.47	0.200	0.200	1.79	1.70	0.0815	0.105	-0.243	-0.024
Q-14	6	4.60	3.96	0.148	0.149	1.92	2.02	0.131	0.0876	-0.295	-0.026
Q-16	6	3.50	3.01	0.247	0.248		1.52	0.0987	0.122	-0.210	-0.044

Table 4. Interaction parameters in Fe-S-O system.

temperature °C	$e_O^{(S)}$		b	$e_S^{(O)}$	
	measured			measured	c
1500	-0.15 ([%S]=1.3~3.0)	0.012 ^a	-0.14	-0.27 ([%O]=0.04~0.11)	0.057 ^a -0.30
1550	-0.15 ([%S]=0.6~3.0)	0.003 ^a	-0.15	-0.29 ([%O]=0.04~0.16)	0.058 ^a -0.30
1600	-0.16 ([%S]=0.6~2.0)	0.009 ^a	-0.14	-0.28 ([%O]=0.04~0.14)	0.038 ^a -0.32

a: probable error of measured $e_O^{(S)}$ and $e_S^{(O)}$ b: calculated by equation(15) with measured $e_S^{(O)}$
 c: calculated by equation(15) with measured $e_O^{(S)}$

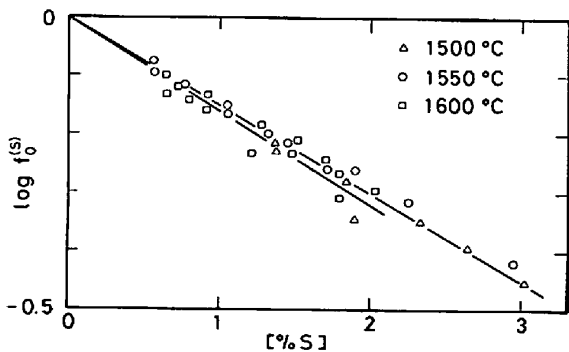


Fig. 13. Effect of sulphur on the activity coefficient of oxygen in liquid iron at 1500, 1550 and 1600°C.

求めた。その結果を Table 3 に示す。 $e_O^{(O)}$ と $\log K_2$ はすでに Table 2 に示されているので Table 3 の各測定値から(13)式を用いて $\log f_O^{(S)}$ が得られ、その値を Table 3 に示す。 $\log f_O^{(S)}$ と [%S] の関係を Fig. 13

に示す。各温度ごとに図の原点を通る直線の勾配から相互作用助係数 $e_O^{(S)}$ が得られ、それらの値を Table 4 に示す。硫黄は溶鉄中の酸素の活量を減少させることがわかる。

なお特に酸素濃度が高くなつていくと Fig. 13 の直線からかなりはずれていくものもあつた。これが硫黄と酸素間の高次の相互作用によるものであるのか、あるいは測定上の問題であるのか不明であるが、実用上から考えて酸素濃度が低いものについてのみ Table 3 に示した。

次に 1600°C における $e_S^{(O)}$ について従来の測定値との比較をおこなつた。その結果を Fig. 14 に示す。本結果は固体電解質を用いた FISCHER ら¹⁹⁾²⁰⁾や CO-CO₂ 混合ガスによる SCHENCK ら²¹⁾の値よりも水上ら²²⁾の値に近く、ほぼそれらの中間の値となつた。水上らも H₂S-

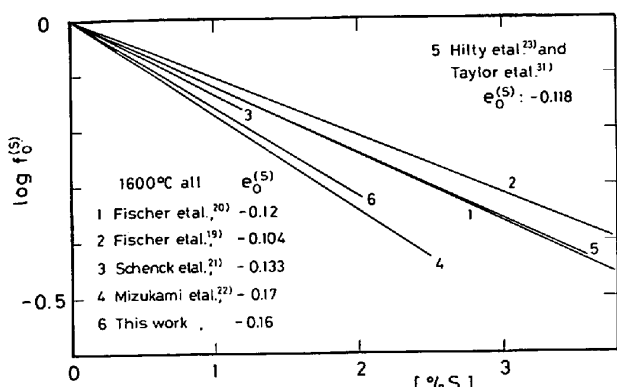


Fig. 14. Comparison of the effect of sulphur on the activity coefficient of oxygen in liquid iron. (1,2 : by a solid electrolyte 3 : by the equilibria of reactions between liquid iron and CO-CO₂ gas mixture 4 : by the equilibria of reactions between liquid iron and H₂S-H₂O-H₂ gas mixture 5 : by combining the effect of sulphur on the solubility of oxygen in liquid iron with the solubility of oxygen in liquid iron at 1 500 and 1 550°C)

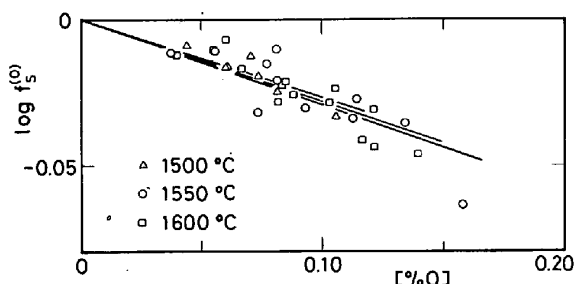


Fig. 15. Effect of oxygen on the activity coefficient of sulphur in liquid iron at 1 500, 1 550 and 1 600°C.

H₂O-H₂ 混合ガスを用いて測定しているがアルゴン添加をしていない点が本研究と異なる。また HILTY ら²³⁾は溶鉄の酸素溶解度におよぼす硫黄の影響を測定している。この結果を TAYLOR ら³¹⁾の測定した溶鉄の酸素溶解度と組み合わせて求めた $e_S^{(S)}$ の値は FISCHER らの結果に近い。しかし特に混合ガスに関する検討をおこなった本研究によるものが高い信頼度をもつものと考えられる。

3.3.4 溶鉄中の硫黄の活量におよぼす酸素の影響

$e_S^{(S)}$ と $\log K_1$ はすでに Table 2 に示されているので Table 3 の各測定値ごとに(14)式を用いて $\log f_S^{(O)}$ が得られる。これらを Table 3 に示す。 $\log f_S^{(O)}$ と [%O] の関係を Fig. 15 に示す。各温度ごとに図の原点を通る直線の勾配から相互作用助係数 $e_S^{(O)}$ が得られた。それらを Table 4 に示す。

WAGNER³²⁾は i, j 成分が無限希薄の状態にある溶液中ではそれらの成分間の相互作用母係数 $\epsilon_i^{(j)}$ は $\epsilon_j^{(i)}$ に等しいことを示した。そうすると $e_S^{(S)}$ と $e_S^{(O)}$ の間には(15)式が成立する³³⁾。

$$e_S^{(O)} = e_S^{(S)} \cdot M_S / M_O - (M_S / M_O - 1) / 230 \dots \dots \dots (15)$$

ここで M_S, M_O はそれぞれ硫黄と酸素の原子量である。Table 4 には(15)式からの計算値も示したが、測定値と計算値は互いによく一致した。

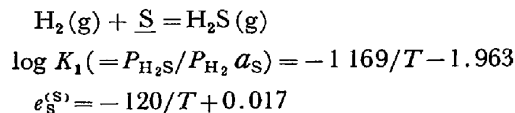
$\log f_S^{(O)}$ は酸素濃度が低いためその値が小さいので $e_S^{(O)}$ の値を求めることがむずかしいと推察される。水上ら²²⁾は本研究と同様の研究をおこなったが $\log f_S^{(O)}$ 値にばらつきがあり $e_S^{(O)}$ の値は求めていない。これは硫黄が平衡に十分到達していなかったためと考えられる。そのため本研究では比較的低酸素濃度域の測定から得られた $e_S^{(S)}$ の値を約 0.15 とし、(15)式より $e_S^{(O)}$ の値を求め、これと混合ガス組成などを(13)、(14)式に代入して平衡硫黄濃度を推定し、この値付近に硫黄の初期濃度を定めて実験をおこなった。その結果、 $\log f_S^{(O)}$ にはばらつきがあるが、[%O]との間にはほぼ直線関係がみいだせた。しかし硫黄が十分平衡に到達しているかを確かめるため長時間の平衡実験もおこなってみた。その結果を Fig. 4, Table 3 に合せて示した。得られた各 $e_S^{(S)}$, $e_S^{(O)}$ の値は短時間平衡実験の結果にほぼ一致した。

Table 4 には得られた各 $e_S^{(S)}$, $e_S^{(O)}$ の値の確率誤差も併示したが、この誤差の結果から最終的に 1 500~1 600 °C で $e_S^{(S)}$: -0.15, $e_S^{(O)}$: -0.28 または $e_S^{(S)} = -19.4$, $e_S^{(O)} : -17.7$ と結論するのが妥当と考える。

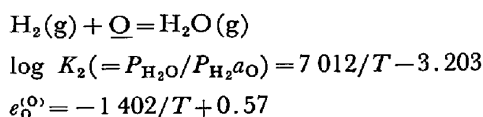
4. 結 言

溶鉄中の硫黄と酸素の相互作用を求める目的で溶鉄と H₂S-H₂O-H₂-Ar 混合ガスとの反応の平衡関係を抵抗加熱炉を用いて求めた。またこの混合ガスを用いる場合には熱拡散、熱解離平衡などに問題があるので、H₂S-H₂ と H₂O-H₂ の各混合ガスを用いてその流量とアルゴン添加の影響を調べ、適切な測定条件を合わせて検討した。以下に得られた結論を示す。

(1) 溶鉄と H₂S-H₂ 混合ガスとの反応の平衡関係は 1 500~1 600°C で次のように表すことができた。



(2) 溶鉄と H₂O-H₂ 混合ガスとの反応の平衡関係は 1 550~1 650°C で次のように表すことができた。



(3) Fe-S-O 系の測定値と(1)、(2)で得られた各 2 元系の平衡値との組み合わせから 1 500~1 600°C の温度範囲で相互作用助係数 $e_S^{(S)}$: -0.15, $e_S^{(O)}$: -0.28 を

得た。

終わりに本研究の遂行に一部御協力下さった今井潔工学修士 (現, 日本フィッシャ), 杉本卓也工学修士 (現, 愛知製鋼), 坂井秀輝技官 (現, 名古屋市立工芸高校), そして有益な御助言をたまわりました名古屋工業大学平尾次郎助教授, および名古屋大学坂尾弘教授に心から感謝いたします。また本研究の一部につき昭和 55 年度文部省科学研究費奨励研究 A の御援助をいただきました。厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) J. P. MORRIS and A. J. WILLIAMS: Trans. ASM, 41 (1949), p. 1425
- 2) J. A. CORDIER and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 202 (1955), p. 905
- 3) C. W. SHERMAN, H. J. ELVANDER, and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 188 (1950), p. 334
- 4) 足立 彰, 森田善一郎: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 637
- 5) 吉井周雄, 高橋 護: 学振 19 委-No. 8528 (昭和 42年 5 月)
- 6) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 940
- 7) 吉井周雄, 高橋 護: 学振 19 委-No. 9038 (昭和 45年 1 月)
- 8) 石井不二夫, 不破 祐: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 736
- 9) 篠 祥児, 林 昭二, 鶴野達二: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2321
- 10) 一瀬英爾, 北尾幸市, 盛 利貞: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 2119
- 11) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 23 (1959), p. 674
- 12) M. N. DASTUR and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 185 (1949), p. 441
- 13) N. A. GOKCEN: Trans. AIME, 206 (1956), p. 1558
- 14) T. P. FLORIDIS and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p. 549
- 15) 的場幸雄, 郡司好喜: 学振 19 委-No. 5425 (昭和 34年 4 月)
- 16) E. S. TANKINS, N. A. GOKCEN, and G. R. BELTON: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 820
- 17) 的場幸雄, 桑名 武: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 163
- 18) 大森康男, 鈴木健一郎, 荒谷復夫, 三本木貢治: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, 23 (1967), p. 115
- 19) W. A. FISCHER and W. ACKERMANN: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 779
- 20) W. A. FISCHER and W. ACKERMANN: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 695
- 21) H. SCHENCK and H. HINZE: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 545
- 22) 水上秀昭, 不破 祐: 学振 19 委-No. 10000 (昭和 52年 1 月)
- 23) D. C. HILTY and W. CRAFTS: Trans. AIME, 196 (1952), p. 1307
- 24) 俣野宣久, 藤原 純: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 533
- 25) 林 昭二, 鶴野達二: 学振 19 委-No. 10287 (昭和 55年 9 月)
- 26) 武津典彦, 徳元清二, 幸塚善作: 日本鉱業会誌, 91 (1975), p. 735
- 27) 後藤佐吉, 吉沢昭宣: 日本鉱業会誌, 88 (1972), p. 587
- 28) M. SUNDERLAND, A. E. HAMIELEC, W. K. LU, and A. MCLEAN: Met. Trans., 4 (1973), p. 575
- 29) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 23 (1959), p. 667
- 30) 松下幸雄, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1535
- 31) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 154 (1943), p. 228
- 32) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys (1952), p. 53 [Addison-Wesley]
- 33) C. H. P. LUPIS and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 23 (1965), p. 257