

## 溶鉄中の硫黄の活量におよぼす燐の影響

林 昭二・鵜野 達二

金属工学科  
(1976年9月1日受理)

## The Effect of Phosphorus on the Activity of Sulphur in Liquid Iron

Shoji HAYASHI and Tatsuji UNO

Department of Metallurgical Engineering  
(Received September 1, 1976)

The effect of Phosphorus on the activity coefficient of Sulphur in liquid iron has been studied by measuring the equilibrium in the reaction  $\underline{S}$  (in Fe) +  $H_2(g) = H_2S(g)$  at  $1520^\circ C \sim 1620^\circ C$ .

The obtained interaction coefficient of Sulphur for Phosphorus  $e_s^{(P)}$  is compared with values by other investigators. The temperature dependence of  $e_s^{(P)}$  is expressed as follows.

$$e_s^{(P)} = 170.3/T - 0.06522$$

Enthalpy interaction coefficient and Entropy interaction coefficient defined by Chipman et al. are calculated from this temperature dependence equation.

The effect of Phosphorus on the activity coefficient of Sulphur in liquid iron similarly has been measured at  $1570^\circ C$  to 20%P, and the empirical formula of  $\log f_s^{(P)}$  is obtained.

## 1. 緒言

著者らは前報<sup>1)</sup>で溶鉄中の硫黄の活量  $a_s$  におよぼす炭素, ケイ素, アルミニウムの影響について報告した。本研究では同様に燐の影響についての結果を示すものである。従来から鉄鋼中の C, O, S, P, N, H 等の非金属元素の活量におよぼす他合金元素の影響については非常に多くの研究があり熱力学的数値が蓄積されてきた<sup>2)</sup>。本研究の  $a_s$  の測定は直接的には実操業での製鉄製鋼過程中の脱硫の限度を知る上に重要なものである。また P の影響を測定することは溶鉄中の S と P 間の相互作用の程度がわかり製鉄中の脱硫だけでなく脱燐にも間接的に関係する情報を与えるために重要な意味がある。

$a_s$  は一般に  $\underline{S} + H_2(g) = H_2S(g)$  平衡反応から求められてきた。P の影響について古くは Sherman & Chipman<sup>3)</sup>が、最近では Ban-ya & Chipman<sup>4)</sup>, 石井と不破<sup>5)</sup>が研究している。また Gammal & Etewa<sup>6)</sup>は closed

chamber 法で行っている。溶鉄中の  $a_s$  におよぼす P の影響の程度を表わす相互作用助係数  $e_s^{(P)}$  の値を比べると、これらの測定者間で多少のばらつきがあるので本研究では  $1520^\circ C \sim 1620^\circ C$ , 約 5% P の範囲で再測定を行ってみたわけである。

またこれらの結果から  $e_s^{(P)}$  の温度依存式を導き、Chipman ら<sup>7)</sup>が 3 成分系溶体に対して与えたエンタルピー相互作用助係数, エントロピー相互作用助係数等の熱力学的数値も求めた。

$1570^\circ C$  では約 20% P の高濃度までその影響を測定し、前報と同様の取扱いをして  $\log f_s^{(P)}$  の実験式を求めた。

## 2. 実験方法

## 2.1. 測定法

前報でも述べたが本研究で行われた Fe-S-P 3 元系溶

融鉄合金中の硫黄と  $H_2-H_2S$  混合ガスとの平衡関係は次のように表わせる。



$$K = p_{H_2S} / p_{H_2} \cdot a_S \quad (2)$$

$$a_S = f_S \cdot [\%S] = f_S^{(S)} \cdot f_S^{(P)} \cdot [\%S] \quad (3)$$

ここで  $K$  は(1)反応の平衡定数,  $a_S$  は溶融鉄合金中の硫黄の活量で硫黄の無限希薄溶液を基準とし, 濃度は重量%で表わされる。 $f_S$  は硫黄の活量係数で  $f_S^{(S)}$ ,  $f_S^{(P)}$  はそれぞれ硫黄自身, P の影響を考慮した硫黄の活量係数である。

本実験ではある一定の指定温度で一定の分圧比を持った混合ガス ( $p_{H_2S} / p_{H_2} = 3 \times 10^{-3}$ ) と溶融 Fe-S-P 合金 P 中の硫黄を平衡させ, P 濃度を色々変化した時の対応する平衡% S をそれぞれ化学分析から求め, (2), (3) から  $f_S^{(P)}$  と % P の関係を得た。Fe-S 2 元系の数値は同様に著者らによる(4), (5)を使用した<sup>9)</sup>。

## 2.2. 試料

溶解試料は市販の厚瓦状電解鉄 (99.95% Fe), 塊状磷鉄 (26.6% P) と自作の硫化鉄粉 (約35% S) を適当量配合し全量は70g程度とした。硫化鉄は還元鉄粉末と硫黄粉末とを混合し円筒状に加圧成形後ガラス管内に真空封入し  $400^\circ C \times 24hr$  で作製した。

## 2.3. 実験装置

ガス清浄系については Fe-S 2 元系の報告や前報と同様であり省略する。

反応管も同じものを用い, 溶解用ルツボも純アルミナ製 (SSA-H) を使用した。

## 2.4. 実験手順

既報<sup>1)</sup> で述べたように試料溶解は高周波誘導炉で行った。

まず電解鉄, 磷鉄, 硫化鉄をアルミナルツボに入れコイルの中央部にセットし反応管内を真空に引き, その後 Ar に置換後試料の加熱を始め, 溶過後混合ガスに切換え指定温度で適当な時間保持し平衡に達せしめた後 Ar 気中で素早く扇風機空冷した。

凝固した試料を縦に二分し切断表面から均一にシヤーで分析試料を 5~10g 削り採った。

S 分析は JIS 規格の燃焼容量法を用いた。P 分析には硫酸ヒドラジン還元モリブデン青吸光度法を使用した。

次に平衡到達時間を  $1570^\circ C$ , 初期 % S = 1.4, 初期 % P = 1.0, 導入混合ガス比  $\approx 3 \times 10^{-3}$  の条件で求めた結果, Fig. 1 のように 5 hr で平衡に達することがわかった。

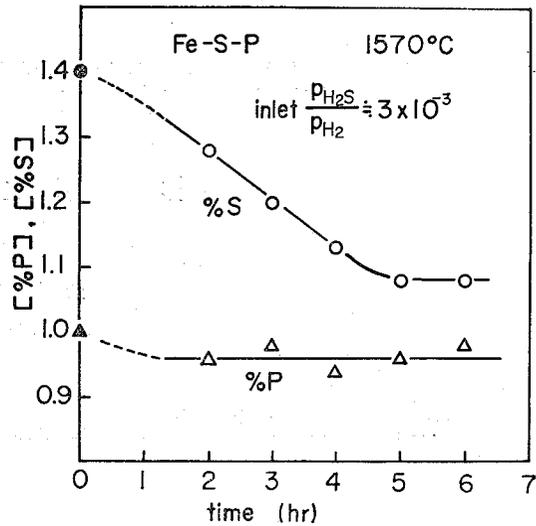


Fig. 1 Approach to equilibrium

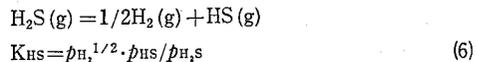
これから溶解時間を最低 5 hr とした。

温度測定はのぞき窓からプリズムを通して線条消失型光高温計で行った。補正は実験条件に近い  $Ar+H_2$  雰囲気中の純鉄凝固点を赤色 filter を通して測定し Wien の放射式での  $\log(\epsilon \cdot \tau)$  項を補正值とした。ここで  $\epsilon$  は有効放射率であり共存元素により少し変化するが<sup>9)</sup>, Fe-P 系での測定値がないので本実験では全て純鉄のものを用いた。また  $\tau$  は透過率である。

## 3. 実験結果と考察

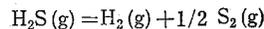
Fe-S-P 系を  $1520^\circ C$ ,  $1620^\circ C$  では % P = 5,  $1570^\circ C$  では % P = 20 の範囲で測定した結果を Table 1 に示した。

$H_2S$  は高温において  $HS(g)$  や  $S_2(g)$ ,  $S(g)$  などに熱解離し導入混合ガス比の低下をきたす。したがって(2)での  $p_{H_2S} / p_{H_2}$  値は各ガス成分が高温で熱解離平衡に達したもとの数値を採用する必要がある。前報では簡便法で行ったが今回は Ban-ya & Chipman<sup>10)</sup> が提出した方法を用いて導入混合ガス比の補正を行った。



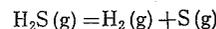
$$K_{HS} = p_{H_2}^{1/2} \cdot p_{HS} / p_{H_2S}$$

$$\Delta G^0 = 40090 - 15.40T$$



$$K_{S_2} = p_{H_2} \cdot p_{S_2}^{1/2} / p_{H_2S} \quad (7)$$

$$\Delta G^0 = 21530 - 11.73T$$



$$K_S = p_{H_2} \cdot p_S / p_{H_2S} \quad (8)$$

$$\Delta G^0 = 74000 - 26.33T$$

$$\frac{\text{atoms of hydrogen in inlet gas}}{\text{atoms of sulphur in inlet gas}}$$

Table 1 Equilibrium results on Fe-S-P

Run No.	Temp °C	$\frac{p_{H,S}}{p_{H_2}} \times 10^3$ (corr.)	initial (by weight)		Metal Analysis		$\log f_s^{(P)}$
			% S	% P	% S	% P	
P-1	1520	2.622	1.40	1.00	1.17	0.98	0.0457
2			1.43	2.26	1.15	2.20	0.0524
3			1.16	3.00	1.06	2.80	0.0841
4			1.06	4.00	0.98	3.82	0.1150
5			0.98	5.00	0.89	4.89	0.1531
6			1.21	2.50	1.02	2.48	0.0762
7			1.16	3.00	1.01	2.98	0.0800
8			1.11	3.50	0.98	3.30	0.0921
9			1.06	4.00	0.96	3.95	0.1003
10	1570	2.809	0.98	5.00	0.91	4.85	0.1217
11			0.82	7.00	0.76	6.78	0.1945
12			0.70	10.00	0.56	9.56	0.3199
13			0.60	15.00	0.34	13.78	0.5286
14			0.45	20.00	0.10	14.28	1.0514
15	1620	3.023	1.40	1.00	1.14	0.95	0.0136
16			1.26	2.00	1.04	1.88	0.0502
17			1.16	3.00	1.00	2.97	0.0660
18			1.06	4.00	0.92	3.88	0.0996
19			0.98	5.00	0.87	4.67	0.1223

$$\frac{2p_{H,S} + 2p_{H_2} + p_{HS}}{p_{H,S} + p_{HS} + 2p_S + p_S} \quad (9)$$

$$p_{H_2} + p_{H,S} + p_{HS} + p_S + p_S + p_{Ar} = 1 \quad (10)$$

各ガス成分の分圧は高温で熱解離平衡に達している時の値であり、(6)~(10)の5式から補正された  $p_{H,S}/p_{H_2}$  を電子計算機によって求めた。(10)式中の  $p_{Ar}$  は導入ガス中の値を用い、高温でも変化しないものとした。(9)式の左辺はガス分析からわかる実験値で、導入ガス中の  $p_{H,S}$  を  $a$ 、 $p_{H_2}$  を  $b$  とすると  $2(a+b)/a$  に相当する。計算の一例を示すと、導入混合ガス比  $p_{H,S}/p_{H_2} = 3.256 \times 10^{-3}$ 、( $p_{H_2} = 0.75$ ,  $p_{H,S} = 2.446 \times 10^{-3}$ ,  $p_{Ar} = 0.2476$ )、1620°C の条件では補正ガス比は  $3.023 \times 10^{-3}$  となる。

このようにして得られた補正混合ガス比と(2),(3),(4),(5)式より最終的に各 % P に対応する  $\log f_s^{(P)}$  を求め Table 1 の右側に示した。

次にこれらの各温度で得られた % P と  $\log f_s^{(P)}$  の関係を Fig. 2 に示す。この図から P も C, S, Al などと同様に  $a_s$  を高める元素であることがわかり、その程度を表わす相互作用助係数

$$e_s^{(P)} = (\partial \log f_s^{(P)} / \partial [\% P])_{\% Fe=100} \quad (11)$$

の値がこれらの直線の傾きから求められ各温度について Table 2 に示された。

また Fig. 2 に他の研究者による結果も比較のため載せた。各  $e_s^{(P)}$  の値は次のようである。

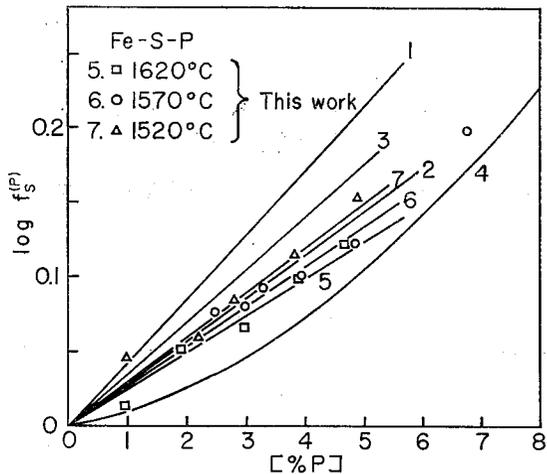


Fig. 2 Effect of Phosphorus on  $\log f_s^{(P)}$ . 1. Sherman & Chipman<sup>3)</sup> (1600°C), 2. Ban-ya & Chipman<sup>4)</sup> (1550°C), 3. Ishii & Fuwa<sup>5)</sup> (1550°C), 4. Gammal & Etewa<sup>6)</sup> (1550°C).

Table 2 Interaction coefficient in this work

Temperature °C	$e_s^{(P)}$
1520	0.0298
1570	0.0268
1620	0.0248

Sherman & Chipman	$e_s^{(P)}=0.043$ (1600°C)
Ban-ya & Chipman	$e_s^{(P)}=0.029$ (1550°C)
石井 と 不破	$e_s^{(P)}=0.035$ (1550°C)
Gammal & Etewa	$\log f_s^{(P)}=0.0075$ [%P] +0.0028 [%P] <sup>2</sup> -0.000026[%P] <sup>3</sup> (1550°C)

本研究の結果はBan-ya & Chipmanの結果によく一致しているが Sherman らや石井らの値よりもいく分低い。しかし closed chamber 法<sup>11)</sup>を用いて測定した Gammal らの値よりは %P の低濃度側で高いという結果となった。また彼らの結果は %P の低濃度域での直線部分が狭くこの点について再検討が必要であろう。

次に  $e_s^{(P)}$  の温度依存性について述べる。 $e_s^{(P)}$  を  $1/T$  (T: 絶対温度) に対してプロットするとほぼその間に直線関係が認められる。その関係式を最小自乗法で求めた結果を以下に示し, Fig. 3 に図示した。

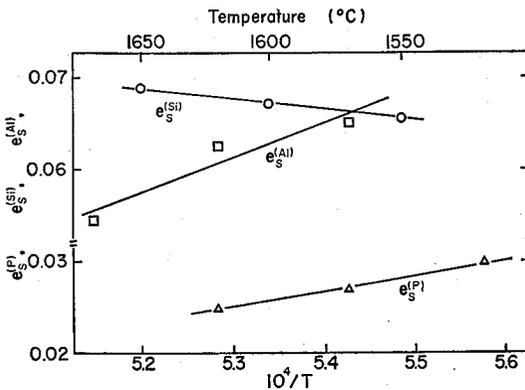


Fig. 3 Temperature dependence of  $e_s^{(P)}$ ,  $e_s^{(Si)}$  and  $e_s^{(Al)}$ .

$$e_s^{(P)}=170.3/T-0.06522 \quad (12)$$

また前報で得られている  $e_s^{(Si)}$  と  $e_s^{(Al)}$  についてはそれぞれ

$$e_s^{(Si)}=-112.1/T+0.1270 \quad (13)$$

$$e_s^{(Al)}=374.6/T-0.1373 \quad (14)$$

なる結果を得, 同様に Fig. 3 に示した。

Chipman ら<sup>7)</sup> は 1-2-3 3成分系溶体に対して, エキストラ諸量すなわちエキストラ偏微分モル自由エネルギー- $G_2^X$ , エキストラ偏微分モルエンタルピー- $H_2^X$ , エキストラ偏微分モルエントロピー- $S_2^X$  を用いて  $e_2^{(3)}$  と T との関係式を次のように示した。

$$2.3RT e_2^{(3)}=h_2^{(3)}-TS_2^{(3)} \quad (15)$$

ここで  $h_2^{(3)} \equiv \partial H_2^X / \partial [\%3]$ ,  $s_2^{(3)} \equiv \partial S_2^X / \partial [\%3]$  でそれぞれエンタルピー相互作用助係数, エントロピー相互作用助係数と定義される。したがって (12), (13), (14) と

(15)との対応から次なる数値が得られた。

$$\begin{aligned} h_s^{(P)} &= 779.1 \text{ cal/g-atom} \\ s_s^{(P)} &= 0.298 \text{ cal/(g-atom}\cdot\text{deg)} \\ h_s^{(Si)} &= -512.9 \text{ cal/g-atom} \\ s_s^{(Si)} &= -0.581 \text{ cal/(g-atom}\cdot\text{deg)} \\ h_s^{(Al)} &= 1714 \text{ cal/g-atom} \\ s_s^{(Al)} &= 0.628 \text{ cal/(g-atom}\cdot\text{deg)} \end{aligned}$$

ここで  $h_s^{(X)}$  が正の時は Fe-X 合金への S の溶解熱から Fe への S の溶解熱を差引いたものが正となるのであるが, この時には  $s_s^{(X)}$  の寄与が  $h_s^{(X)}$  に比べて比較的小と仮定すると,  $e_s^{(X)}$  が正になるのが妥当であると考えられる<sup>2)</sup>。X 成分が P, Al の場合には本研究結果はよく当てはまるが Si については符号が逆になる。これは  $e_s^{(Si)}$  についての温度依存性が比較的小さいので実験誤差として説明されるかも知れない。しかし Fe-H-Si 系についての  $e_H^{(X)}$  と  $h_H^{(X)}$  の関係からみても Si は例外的なものであることが知られてはいる<sup>2)</sup>。

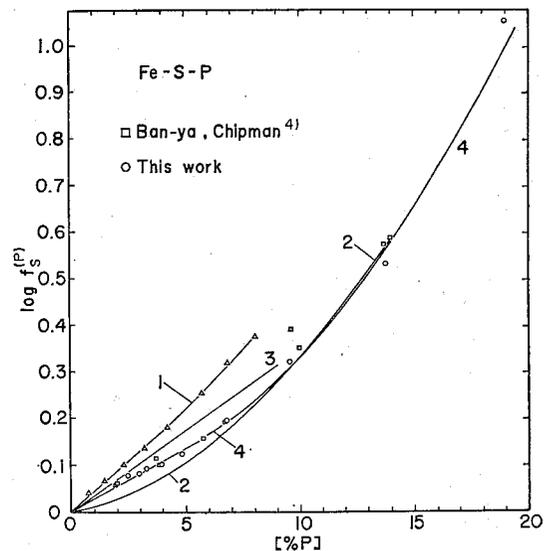


Fig. 4 Effect of Phosphorus on  $\log f_s^{(P)}$  in high concentration. 1. Sherman & Chipman<sup>3)</sup> (1600°C) %P $\leq$ 8, 2. Gammal & Etewa<sup>6)</sup> (1550°C) %P $\leq$ 14, 3. Ishii & Fuwa<sup>5)</sup> (1550°C) %P $\leq$ 9, 4. This work (1570°C) %P $<$ 20 and the curve is represented by equation (16).

次に 1570°C では %P を 20 まで広げて測定したのでこれを  $\log f_s^{(P)}$  と %P の関係として Fig. 4 に示した。5% P まで直線関係があり前報と同様に 20% P までよく当てはまる実験式を得た。

$$\begin{aligned} \%P \leq 5 & \quad \log f_s^{(P)}=0.0268 [\%P] \\ 5 \leq \%P < 20 & \quad \log f_s^{(P)}=0.0268 [\%P] \\ & \quad +0.00247 [\%P-5]^2 \quad (16) \end{aligned}$$

なお試料 P-14 は %P=14.28 なる分析値だが P の歩留りを考慮し %P=19.0 としてプロットした。これは P-14 だけが反応管の低温部に黄燐を析出しており試料の凝固中に燐が放出したものと思われるからである。

また(6)式は  $\log f_S$  を任意濃度として (%S<sub>0</sub>, %P<sub>0</sub>) = (0.87, 5) を中心として Taylor 展開し, 2, 3 の仮定を設けた考え方によって説明できることは前報で述べた通りである。

最後に Fig. 4 には他研究者による結果も比較のために示した。これを見ると %P=10~14 付近においては, 本研究結果は Gammal らのものときわめてよく一致している。全体的にみると本測定結果は Ban-ya らの結果と P の全濃度範囲でよく一致している。したがって石井らの結果も考慮すると, 本測定値は妥当な結果を与えているといえる。以前から一般に使用されている Sherman らの結果については再検討の必要があらう。

#### 4. 結 言

$a_S$  と H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガス間の反応平衡を用いて, Fe-S-P 3 元系溶融鉄合金中の  $a_S$  におよぼす P の影響について 1520°C, 1620°C では %P=5 まで, 1570°C では %P=20 までの範囲で測定し次の結言を得た。

1. 相互作用助係数は %P<5 の範囲で次のように得られた。

$$\begin{aligned} e_S^{(P)} &= 0.0298 & (1520^\circ\text{C}) \\ e_S^{(P)} &= 0.0268 & (1570^\circ\text{C}) \\ e_S^{(P)} &= 0.0248 & (1620^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

2.  $e_S^{(P)}$  の温度依存式。

$$e_S^{(P)} = 170.3/T - 0.06522$$

また前報の  $e_S^{(Si)}$ ,  $e_S^{(Al)}$  の温度依存式

$$\begin{aligned} e_S^{(Si)} &= -112.1/T + 0.1270 \\ e_S^{(Al)} &= 374.6/T - 0.1373 \end{aligned}$$

以上の結果より Chipman らの与えたエンタルピー相互作用助係数  $h_S^{(S)}$ , エントロピー相互作用助係数  $s_S^{(S)}$  は,

$$\begin{aligned} h_S^{(P)} &= 779.1 \text{ cal/g-atom} \\ s_S^{(P)} &= 0.298 \text{ cal/(g-atom}\cdot\text{deg)} \\ h_S^{(Si)} &= -512.9 \text{ cal/g-atom} \\ s_S^{(Si)} &= -0.581 \text{ cal/(g-atom}\cdot\text{deg)} \end{aligned}$$

$$h_S^{(Al)} = 1714 \text{ cal/g-atom}$$

$$s_S^{(Al)} = 0.628 \text{ cal/(g-atom}\cdot\text{deg)}$$

3. 1570°C では %P=20 まで測定し次のような実験式を得た。

$$\begin{aligned} \%P \leq 5 & \quad \log f_S^{(P)} = 0.0268 [\%P] \\ 5 \leq \%P < 20 & \quad \log f_S^{(P)} = 0.0268 [\%P] \\ & \quad + 0.00247 [\%P - 5]^2 \end{aligned}$$

#### 文 献

- 1) 林昭二, 鶴野達二: *Bulletin of Nagoya Institute of Technology* 27 (1975). 249
- 2) J. Chipman: 鉄と鋼, 51 (1965). 1477
- 3) C.W. Sherman and J. Chipman: *Trans. AIME*, 194 (1952). 597
- 4) S. Ban-ya and J. Chipman: *Trans. AIME*, 245 (1969). 133
- 5) 石井不二夫, 不破祐: 鉄と鋼, 59 (1973). S 422
- 6) T.E. Gammal und S. Etewa: *Arch. Eisenhüttenw.*, 41 (1970). 517
- 7) J. Chipman and D.A. Corrigan: *Applications of Fundamental Thermodynamics to Metallurgical Processes*, (1967), p. 23 [Gordon and Breach Publishers]
- 8) 筏祥児, 林昭二, 鶴野達二: 鉄と鋼, 61 (1975). 2321
- 9) 盛利貞, 藤村候夫, 東敏宏, 吉本宏: 鉄と鋼, 57 (1971). 1198
- 10) S. Ban-ya and J. Chipman: *Trans. AIME*, 242 (1968). 940
- 11) H. Schenck und T.E. Gammal: *Arch. Eisenhüttenw.* 36 (1965). 163

#### 謝 辞

本研究隊行において有益な助言を賜った本学金属工学科平尾次郎助教授に深く感謝致します。また実験に協力下さった坂井秀輝技官, 坪井司良工学士に謝意を表したい。