

溶鉄中のイオウの活量におよぼす炭素, ケイ素, アルミニウムの影響

林 昭二・鶴野 達二

金属工学科
(1975年9月6日受理)

The Effect of Carbon, Silicon and Aluminum on
the Activity of Sulphur in Liquid Iron

Shoji HAYASHI, Tatsuji UNO

Department of Metallurgical Engineering

(Received September 6, 1975)

Synopsis

The effects of element X such as C, Si and Al on the activity of sulphur in Fe-S-X liquid iron alloys have been studied over high concentration of X, using the equilibrium reaction between sulphur in liquid iron alloy and H_2 - H_2S mixed gas.

The first order interaction coefficients $e_s^{(X)}$ were in good agreement with values measured by other researchers.

All of the experimental results were more fitted by a Taylor's series expansion of $\log f_s$ at an arbitrary concentration depending on alloying elements and temperature, after which some assumptions were set, than by the Wagner's theory defined in infinite dilute solution.

1. 緒言

溶鉄中のイオウの活量 a_s におよぼす共存元素の影響について調べることは実操業での製鉄製鋼作業中の脱硫を適切なものにする上で重要なものである。したがって古くからこの種の研究が主に H_2 - H_2S 混合ガスと合金元素を含んだ溶鉄中のイオウとの平衡測定によってなされてきた。そして本研究では a_s におよぼす第3元素として C, Si, Al について測定した。これらの元素は a_s を高めるものとして知られているが、特に, C, Si は 銑鉄中の主要成分のためその影響を知ることは重要である。そしてすでに C については Morris & Buehl,¹⁾ Si については Morris & Williams,²⁾ Sherman & Chipman,³⁾ Al については Sherman & Chipman³⁾ が行ない、最近では、石井、不破⁴⁾, Ban-ya & Chipman,⁵⁾ Gammal & Etewa⁶⁾ がこの3元素について測定しているが、本研究では特に第3元素をより高濃度に広げてその影響を測定してみた。その結果、合金元素がより高濃度になる

と従来のような Wagner⁷⁾ 流の一次の相互作用係数だけではイオウの活量係数を説明しきれなくなる。この点については一般的に無限希薄溶液で定義された2次以降の相互作用係数を用いて補正するが、本研究では任意濃度で定義した2次の相互作用係数を導入して測定結果の比較検討を行なってみた。

2. 実験方法

2.1 測定原理

本研究で行なった Fe-S-X 3 元系溶融合金鉄中のイオウと H_2 - H_2S 混合ガスとの平衡関係は次のようになる。



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

$$a_s = f_s \cdot [\%S] = f_s^{(S)} \cdot f_s^{(X)} \cdot [\%S] \quad (3)$$

ここで K は(1)反応の平衡定数, a_s は溶融合金中のイオウ濃度を重量%で表わした時のイオウの活量で、イオウの無限希薄溶液を基準状態としたものである。 f_s はイオウの活量係数で、 $f_s^{(S)}$, $f_s^{(X)}$ はそれぞれイオウ自身,

X成分の影響を考慮したイオウの活量係数である。

本実験では、ある一定温度で一定組成の混合ガス ($p_{H_2S}/p_{H_2}=3 \times 10^{-3}$ 程度) と溶融合金鉄中のイオウを平衡させ、X成分を種々変化させていった時の対応する平衡% S をそれぞれ分析から求め、(2) (3)を基に f_S^{CS} と %X の関係を得た。この時 Fe-S 2 元系の測定結果として著者らが⁹⁾ 求めた次式を用いた。

$$\log K = -3,200/T - 0.863 \quad (4)$$

$$\log f_S^{CS} = e_S^{CS} \cdot [\%S] = (-286/T + 0.119) [\%S] \quad (5)$$

2.2 試料

溶解試料は次のものを所定の量配合し全量を約 75g とした。電解鉄 (99.95%Fe), Fe-C 合金 (4.24%C), 硫化鉄粉 (約 32%S, 自家製), Si (98.4%), Al (99.64%)。また電極棒から粒状に砕いた黒鉛も使用した。なおイオウは予想平衡値より約 0.3% 高めに配合された⁹⁾。

2.3 実験装置

2.3.1 ガス清浄系

各ガスは市販のものを使用した。ガス清浄系は Fe-S 2 元系の測定に用いたものと同じであるので図は略すが⁹⁾、脱 H_2O , O_2 する ($Ar+H_2S$) 系と脱 H_2O , O_2 , CO , CO_2 する H_2 系, Ar 系の 3 系統から成っている。なお H_2S は Ar であらかじめ約 1 vol% に希釈してあるボンベ入りのものを用いた。また各ガスは毛细管式流量計によって所定の組成を持った混合ガス (毎分 400cc) に調整された。混合ガス比の決定はヨードメトリー法によった。

2.3.2 反応系

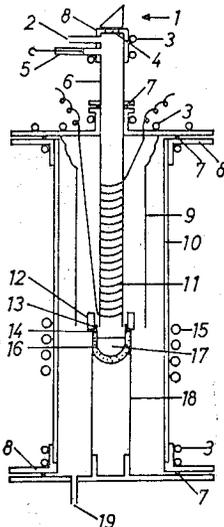


Fig. 1 Reaction chamber 1. Optical pyrometer 2. Gas inlet 3. Cooling water 4. Glass window 5. Device for adding sample 6. Guide tube 7. Rubber ring 8. Brass head 9. Radiation shield (Mo) 10. Reaction tube (SiO_2) 11. Preheater (Mo) 12. Discharge defense (porcelain) 13. Crucible (Al_2O_3) 14. Protecting crucible 15. Induction coil 16. Al_2O_3 powder 17. Melt 18. Support tube 19. Gas outlet

Fig.1 に反応系を示す。これは Fe-S 2 元系測定のものと同様であるが⁹⁾ 5 に合金元素添加装置を新たに付けた。溶解用ルツボは、ほとんど内外ルツボ共、市販の純アルミナ製 (SSA-H) のものを用いた。また混合ガスの熱分離防止のための Mo 予熱管温度は $1,050^\circ C$ とした。

2.4 実験操作

実験操作についても Fe-S 2 元系測定の時と同様であり詳しくは述べないが、まず Ar 気流中で試料を高周波誘導溶解し指定した温度、混合ガス比で平衡させて後 Ar 気流中で空冷した。

凝固試料は縦に二分し切断表面から均一にシェーパーで $5 \sim 10g$ 削り採ったが、もろいものについては 4 分法で行なった。

S 分析は燃焼容量法 (JIS 規格) で行ない、高濃度 (10~20%) の Si, Al 合金鉄では重量法を用いた。C はクーロメトリー, Si は重量法と微量なものについてはモリブデン青吸光度法, Al はオキシゲン重量法と微量用にはクロムアズロール S 吸光度法をそれぞれ使用した。

また試料溶解直後に C-12~15 (Table 1) では脱炭で減少する C を補なうため上方より黒鉛を少量添加した。

なお溶落前の微量 Al_2O_3 生成が試料の完全溶解を妨げるため Al 添加は Fe-S 合金の溶落後に行なった。

次に各合金系での平衡到達時間を予備実験から求めた。Fe-S-C の場合を Fig. 2, 3 に示した。実験は、石英管吸上では行なわず各溶解時間のものを他の条件を同一にして一つずつ溶解凝固させて行なった。Fig. 2 は一例で $1,600^\circ C$ 初期 $S=0.7\%$, $C=3.5\%$ の場合であるが平衡到達時間として約 6.5hr を得た。この時期は %S がほぼ一定になる時とした。これは脱炭とルツボからの Al 溶解が常に連続的に起っているが、平衡は %S が初

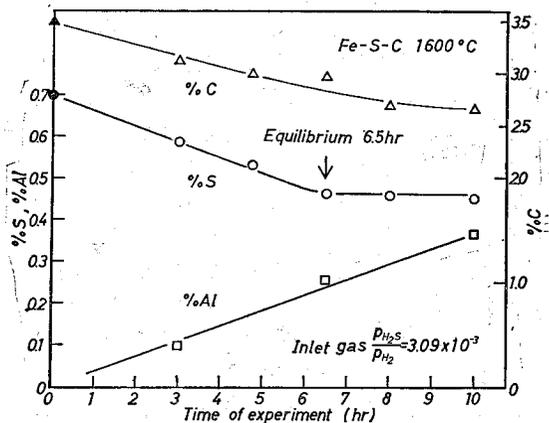


Fig. 2 Approach to equilibrium, showing that equilibrium time is about 6.5 hour in initial %C = 3.5 and initial %S = 0.7

めに一定になる時だけに成立しその後は徐々に非平衡に移り、そして加硫するはずだが加硫速度が遅いため見かけ上 %S は一定になっていると思われるからである。

このような方法で平衡到達時間を 1,500, 1,600°C で初期C=1.5, 3.5%と、C飽和について求めまとめたものが Fig. 3である。本実験ではこの図を目安に 1,550°C で測定した。

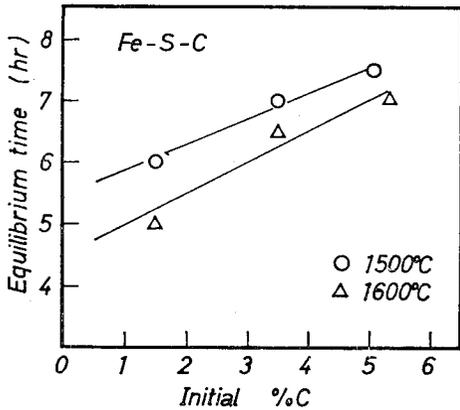


Fig. 3 Relation between initial %C and equilibrium time

Fe-S-Si の場合は全て 7hr 溶解とした。

Fe-S-Al の場合は Fig. 4 から全て 5hr とした。

測温はプリズムを通して線条消失型光高温計で行なった。補正は H₂ 中の純鉄、純ニッケル融点を 赤色 filter を通して測定し、Wien 放射式の log(ε·τ) 項を補正值とした。ここで ε は有効放射率であり共存元素により多少変化するが本実験では全て同一補正值を用いた。また τ は透過率である。補正誤差は ±10°C 以内におさえられた。

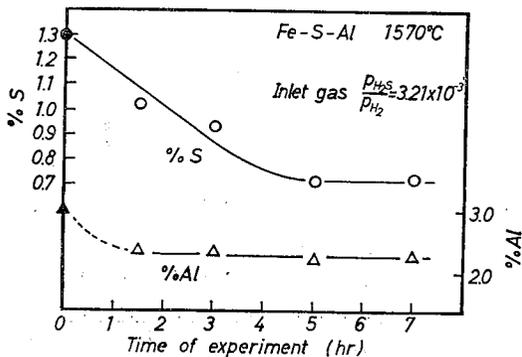


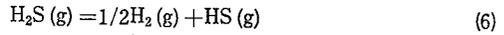
Fig. 4 Approach to equilibrium

3. 実験結果

3.1 Fe-S-C

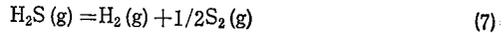
本系を 1,550°C, %C=0~飽和, 導入混合ガス比=

2.92×10^{-3} で測定した結果を Table. 1 に示した。ここで H₂S は高温において HS(g) や S₂(g), S(g) などに熱解離する。また本系ではこの他に CS(g), CS₂(g) も多少生成し¹⁰⁾, 混合ガス比の低下をきたす。CH₄(g) も生成しこれはガス比を高めることになる。以上の各ガスが生成する反応平衡関係を次に示す。



$$K = p_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{HS}} / p_{\text{H}_2\text{S}}$$

$$\Delta G^\circ = 40090 - 15.40T^{10}$$



$$K = p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{S}_2}^{1/2} / p_{\text{H}_2\text{S}}$$

$$\Delta G^\circ = 21530 - 11.73T^{10}$$



$$K = p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{S}} / p_{\text{H}_2\text{S}}$$

$$\Delta G^\circ = 74000 - 26.33T^{10}$$



$$K = p_{\text{CS}} / f_{\text{C}} \cdot [\%C] \cdot f_{\text{S}}[\%S]$$

$$\Delta G^\circ = 85420 - 18.07T^{10}$$



$$K = p_{\text{CS}_2} / f_{\text{C}} \cdot [\%C] \cdot f_{\text{S}}^2[\%S]^2$$

$$\Delta G^\circ = 54640 - 2.14T^{10}$$



$$K = p_{\text{CH}_4} / p_{\text{H}_2}^2 \cdot f_{\text{C}} \cdot [\%C]$$

$$\Delta G^\circ = -27180 + 36.45T^{10}$$

なおいずれの反応も試料表面で完全に平衡に達しているものとした。inlet gas では $p_{\text{H}_2\text{S}} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{Ar}} = 1$ (atm) が成立し、この $p_{\text{H}_2\text{S}}$ と p_{H_2} を(6)(7)(8)に代入して p_{HS} , p_{S_2} , p_{S} を求めた(9)(10)(11)には分析した各 [%S], [%C] と各相互作用助係数を代入して p_{CS} , p_{CS_2} , p_{CH_4} をそれぞれ求めた。

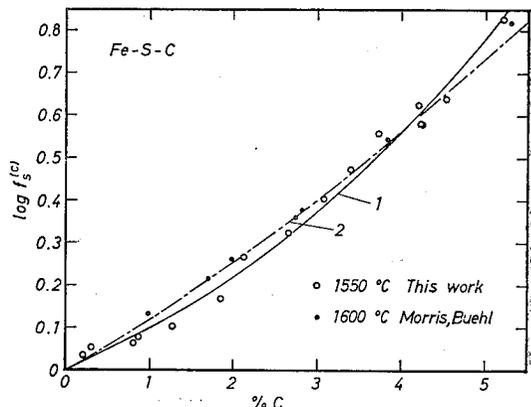


Fig. 5 Effect of Carbon on log f_S. Curve 1 was obtained by means of a Taylor's series expansion of log f_S at (%S, %C)₀ = (1.04, 1.0). Curve 2 by means of a Taylor's series expansion at infinite dilute solution.

そして

$$\frac{\{\text{inlet } p_{HS} - (p_{HS} + 2p_{S_2} + p_S + p_{CS} + 2p_{CS_2})\}}{\{\text{inlet } p_{H_2} - 2p_{CH_4}\}} \quad (12)$$

を補正混合ガス比とした。なおこの方法は簡便法であるが Fe-S では Ban-ya & Chipman¹¹⁾ が得た値とほ

とんど一致する。¹²⁾ このガス比を (2) (3) に代入し $f_S = f_S^{(S)} \cdot f_S^{(C)} \cdot f_S^{(AD)}$ とし最終的に各 %C に対応する $\log f_S^{(C)}$ を得た。ここで $e_S^{(AD)}$ は 0.054 を使用した。¹³⁾ これらの結果を Fig.5 に図示した。

Table. 1 Equilibrium results on Fe-S-C at 1,550°C (G : Graphite)

Run No.	$\frac{p_{HS}}{p_{H_2}} \times 10^3$ (corr.)	initial %S	initial %C	%S	Metal Analysis %C	%Al	$\log f_S^{(C)}$
C-1	2.775	1.5	0.5	1.17	0.21	0.018	0.036
2	2.775	1.5	0.5	1.11	0.30	0.049	0.055
3	2.770	1.3	1.0	1.09	0.81	0.018	0.063
4	2.770	1.3	1.0	1.04	0.87	0.065	0.079
5	2.764	1.2	1.5	0.98	1.28	0.042	0.103
6	2.755	1.0	2.0	0.83	1.85	0.033	0.169
7	2.753	0.9	2.5	0.65	2.12	0.037	0.268
8	2.745	0.7	3.0	0.56	2.66	0.096	0.324
9	2.741	0.6	3.5	0.46	3.07	0.096	0.405
10	2.737	0.5	4.0	0.39	3.39	0.116	0.473
11	2.736	0.5	4.24	0.32	3.72	0.072	0.558
12	2.707	0.5	4.24 (G add)	0.26	4.53	0.125	0.639
13	2.712	0.5	4.24 (G add)	0.30	4.27	0.103	0.580
14	2.712	0.5	4.24 (G add)	0.30	4.23	0.064	0.582
15	2.725	0.5	4.24 (G add)	0.27	4.21	0.136	0.625
16	2.701	0.5	(G crucible)	0.17	5.22 (corr.)	—	0.826

3.2 Fe-S-Si

Table. 2 に 1,550, 1,650°C. では %Si=0~9, 1,600°C では %Si=0~20 で行なった測定結果を示す。導入ガス比は, S-1~14で 3.14×10^{-3} , S-26, 32~35で 3.17×10^{-3} , S-25, 27~31 で 3.20×10^{-3} , S-15~24 で 2.95×10^{-3} をそれぞれ使用した。ガス比の補正は 3.1で行なったものと同様に次式を用いた。

$$\frac{\{\text{inlet } p_{HS} - (p_{HS} + 2p_{S_2} + p_S)\}}{\text{inlet } p_{H_2}} \quad (13)$$

また本系では SiS (g) 等が生じるが、加藤ら¹⁰⁾ がクヌード センセルと質量分析計を組合せた方法で $\text{Si} + \text{S} = \text{SiS}$ (g) の ΔG° を 36,300 cal/mol (1,600°C) と得ておりこの反応の平衡定数を $K = p_{SiS} / [\%Si] \cdot [\%S]$ とすると本測定範囲では高々 6.5%のガス比を低下させることになる。従って誤差範囲と考え補正は行なわなかった。また Al 汚染についても約 0.05%以下であるので考慮していない。以上から本系では(2) (3)を用い $f_S = f_S^{(S)} \cdot f_S^{(Si)}$ として各 %Si に対応する $\log f_S^{(Si)}$ を得た。これらを図示したのが Fig. 6 である。

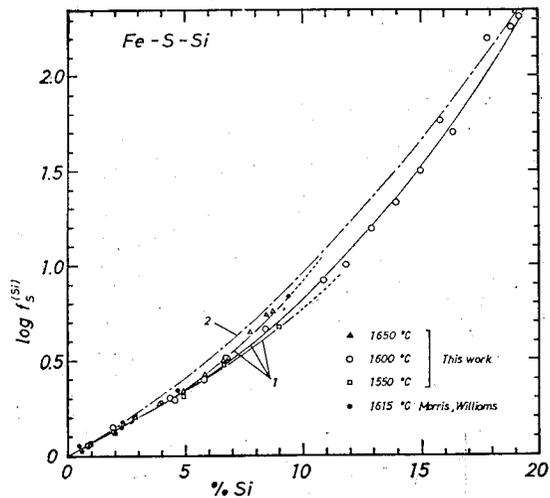


Fig. 6 Effect of Silicon on $\log f_S$. Curves 1 were obtained by means of Taylor's series expansions of $\log f_S$ at (%S, %Si) = (0.53, 4.0) at 1,650°C, (0.60, 4.0) at 1,600°C and (0.70, 4.0) at 1,550°C, Curve 2 by means of a Taylor's series expansion at infinite dilute solution.

Table. 2 Equilibrium results on Fe-S-Si

Run No.	Temp. °C	$\frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}} \times 10^3$ (corr.)	initial %S	initial %Si	Metal Analysis			$\log f_S^{(S)}$	
					%S	%Si	%Al		
S-1	1,550	2.97	1.1	1.0	1.19	0.99	—	0.061	
2			1.0	2.0	1.02	2.02	—	0.121	
3			0.75	3.0	0.82	2.87	0.007	0.210	
4			0.70	4.0	0.69	3.97	—	0.278	
5			0.65	5.0	0.63	4.93	—	0.316	
6			0.50	7.0	0.43	6.64	—	0.474	
7			0.40	9.0	0.27	9.00	0.013	0.675	
8	1,600	2.92	1.1	1.0	1.05	0.86	—	0.050	
9			1.0	2.0	0.82	1.90	—	0.150	
10			0.80	4.5	0.56	4.37	—	0.307	
11			0.65	5.0	0.58	4.55	—	0.292	
12			0.65	6.0	0.45	5.81	—	0.398	
13			0.50	7.0	0.34	6.72	—	0.516	
14			0.40	9.0	0.24	8.41	0.013	0.664	
15			0.20	11.0	0.124	10.90	—	0.921	
16			0.20	12.0	0.103	11.74	—	1.002	
17			0.15	13.0	0.0663	12.93	—	1.191	
18			0.15	14.0	0.0477	13.93	—	1.333	
19			0.10	15.0	0.0327	15.00	0.047	1.497	
20			0.10	16.0	0.0176	15.82	—	1.764	
21			0.10	17.0	0.0205	16.38	—	1.699	
22			0.10	18.0	0.0064	17.86	—	2.204	
23			0.10	19.0	0.0057	18.88	—	2.258	
24	0.10	20.0	0.0049	19.23	0.031	2.320			
25	1,650	2.75	1.2	1.0	0.91	0.94	—	0.058	
26			2.87	1.0	2.0	0.76	1.92	—	0.132
27			2.90	0.80	3.0	0.64	2.89	0.022	0.201
28			2.90	0.70	4.0	0.54	3.92	—	0.274
29			2.90	0.65	5.0	0.46	4.93	—	0.336
30			2.90	0.60	6.0	0.38	5.85	—	0.426
31			2.90	0.50	7.0	0.30	6.84	—	0.515
32			2.87	0.50	7.0	0.31	6.62	—	0.503
33			2.87	0.45	8.0	0.22	7.78	—	0.647
34			2.87	0.40	9.0	0.18	8.45	0.021	0.738
35			2.87	0.40	9.0	0.17	8.72	—	0.760

Table. 3 Equilibrium results on Fe-S-4%Si at 1,600°C

Run No.	$\frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}} \times 10^3$ (corr.)	initial %S	initial %Si	Metal Analysis		$\log f_S^{(S)}$
				%S	%Si	
S-36	1.94	0.60	4.0	0.396	3.95	-0.0068
37	2.43	0.70		0.515	4.01	-0.0239
38	3.17	1.0		0.667	3.83	-0.0206
39	3.79	1.1		0.814	3.81	-0.0291
40	4.24	1.25		0.897	3.91	-0.0224
41	4.74	1.40		1.023	3.78	-0.0313
42	4.99	1.60		1.098	3.94	-0.0396

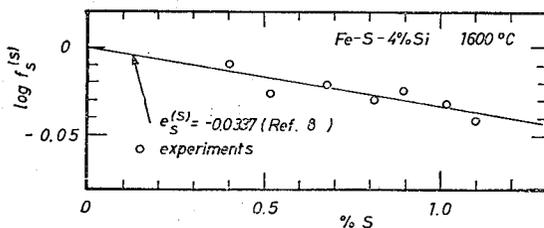


Fig. 7 Effect of Sulphur on $\log f_S$ at %Si=4. It has been found by these that $e_S^{(S)}$ at %Si=4 nearly equals to known $e_S^{(S)}$.

Table. 4 Equilibrium results on Fe-S-Al

Run No.	Temp °C	$\frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}} \times 10^3$ (corr.)	initial %S	initial %Al	Metal Analysis %S	Metal Analysis %Al	$\log f_s^{(AD)}$
A-1	1,570	3.02	1.33	1.00	1.28	0.77	0.0184
2			1.24	2.00	1.23	1.62	0.0340
3			1.30	3.00	0.73	2.64	0.242
4			1.16	3.99	0.68	3.33	0.271
5			1.07	5.00	0.62	4.53	0.309
6			0.98	6.00	0.52	5.40	0.382
7			0.89	7.00	0.49	6.56	0.407
8			0.80	8.00	0.37	7.54	0.525
9			0.68	12.03	0.23	10.99	0.726
10			0.31	14.87	0.14	14.36	0.938
11			0.27	20.06	0.070	18.01	1.237
12	1,620	2.96	1.20	1.02	1.14	0.91	0.0044
13			1.08	3.01	0.74	2.68	0.179
14			0.98	4.99	0.61	4.59	0.259
15			0.79	6.93	0.52	5.74	0.325
16			0.57	9.02	0.32	8.22	0.530
17			0.44	11.03	0.22	10.33	0.689
18			0.44	13.00	0.20	11.87	0.730
19			0.27	16.99	0.075	16.30	1.152
20	0.18	19.96	0.031	18.61	1.534		
21	1,670	2.89	1.20	1.02	1.06	0.98	-0.024
22			0.80	3.05	0.69	2.78	0.151
23			0.96	5.04	0.58	4.35	0.224
24			0.90	6.98	0.44	6.10	0.340
25			0.59	9.00	0.35	7.25	0.437
26			0.61	11.02	0.26	8.84	0.563
27			0.44	14.91	0.077	13.68	1.087
28			0.27	18.09	0.029	16.11	1.509
29			0.21	20.95	0.014	19.28	1.825

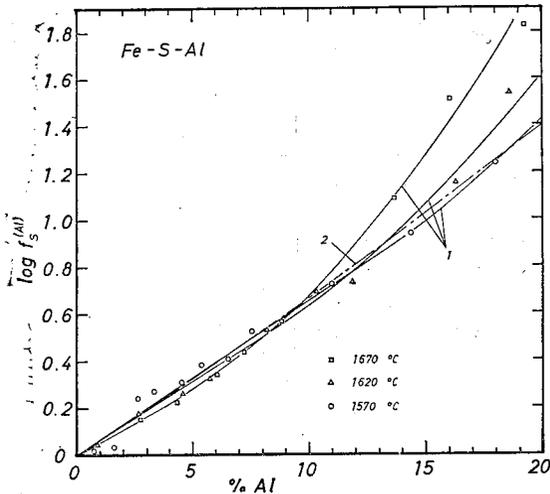


Fig. 8 Effect of Aluminum on $\log f_s$. Curves 1 were obtained by means of Taylor's series expansions of $\log f_s$ at $(\%S_0, \%Al_0) = (0.60, 4.0)$ at 1,670°C, $(0.35, 8.0)$ at 1,620°C, $(0.17, 13.0)$ at 1,570°C, Curve 2 by means of a Taylor's series expansion at infinite dilute solution.

また Table. 3 は本系の測定結果を考察する上での追加実験結果である。通常の $e_s^{(S)}$ 値が %Si=4における $e_s^{(S)}$ 値とどの程度異なるかを調べた結果 Fig. 7 からはほとんどその値に差が認められないことがわかった。 $\log f_s^{(S)}$ は (2)(3) から $f_s = f_s^{(S)} \cdot f_s^{(Si)}$ とし $\log f_s^{(Si)} = e_s^{(Si)}[\%Si] = 0.067 \times 4$ において求めたものである。

3.3 Fe-S-Al

各温度共 %Al=0~約20, 導入ガス比=3.21×10⁻³で測定した結果を Table. 4 に示した。ガス比の補正は(3)を用いて行ない同様に(2)(3)から $\log f_s^{(AD)}$ を求めた。これらの結果を Fig. 8 に図示した。

4. 考察

Fig. 5, 6, 8 を見るとどの系も %X 増加に対して $\log f_s^{(X)}$ が増しており a_s が高められることがわかる。通常は相互作用助係数

$e_s^{(X)} = (\partial \log f_s^{(X)} / \partial [\%X])_{\%Fe \rightarrow 100}$ の値がこれらの図から求められ、 a_s におよぼ X 成分の影響の程度を知ることができる。Table. 5 に他の測定者による値を載せておく。そして %X が小なる時には $\log f_s^{(X)} = e_s^{(X)} \cdot [\%X]$ として近似できるが %X がより高くなるとこの直線関係からの偏りが実測できるようになる。そして実測では認められないが %X が零近傍においても Wagner 流の 2 次以降の項が補正值として入ってきてい

るのが当然である。ところが本測定結果をみると各系ともある %X。まで直線関係が完全に認められ %X。以上の濃度から徐々に偏いが生じてくるという結果になった。これらの関係を表わす実験式として次なる形をとれば測定値とよく一致した。

$$\log f_s^{(X)} = e_s^{(X)} [\%X] + A [\%X - \%X_o]^2 \quad (14)$$

Table. 5 Interaction parameter by other researchers

°C	$e_s^{(C)}$	Range	Ref.
1, 600	0.113	<1.3% C	1)
1, 550	0.114	Sat.	5)
1, 550	0.111	<Sat.	6)
1, 550	0.120	<2.8% C	4)

°C	$e_s^{(Si)}$	Range	Ref.
1, 600	0.065	<3.5% Si	2), 3)
1, 550	0.063	16% Si	5)
1, 550	$\log f_s^{(Si)} = 0.0185 [\%Si] + 0.0029 [\%Si]^2$	< 14% Si	6)
1, 550	0.074	< 7% Si	4)

°C	$e_s^{(Al)}$	Range	Ref.
1, 600	0.054	<3% Al	3)
1, 550	0.035	14% Al	5)
1, 550	0.0167	<3% Al	6)
1, 550	0.045	<7% Al	4)

Table. 6 First order interaction parameter, the arbitrary concentration (%S_o, %X_o)=P and A in equation (14)

System	Temp °C	$e_s^{(X)}$	(%S _o , %X _o)=P	A
Fe-S-C	1, 550	0.100	(1.04, 1.0)	0.018
Fe-S-Si	1, 550	0.0656	(0.70, 4.0)	0.0035
	1, 600	0.0670	(0.60, 4.0)	0.0043
	1, 650	0.0688	(0.53, 4.0)	0.0068
Fe-S-Al	1, 570	0.0650	(0.17, 13.0)	0.0026
	1, 620	0.0625	(0.35, 8.0)	0.0025
	1, 670	0.0545	(0.60, 4.0)	0.0037

ここで A は X 成分と温度によって決まる定数で $0 \leq \%X \leq \%X_o$ では零である。

各系について実測した $e_s^{(X)}$, A, %X_o, %S_o (%X_o に対応する値を %S-%X 図から得た) を Table. 6 に示した。なお Table. 5 と比べて $e_s^{(X)}$ はほとんど近い値が得られた。

次にこれらの実験式が何を意味するかを考える。

Wagner の式は $Fe \rightarrow 100\%$ で定義するが²⁾, Fe-S-X での $\log f_s$ を任意濃度 (%S_o, %X_o)=P 点を中心にして Taylor 展開すると次のようになる。

$$\begin{aligned} \log f_s (\%S, \%X) = & \{\log f_s\}_P + [\%S - \%S_o] \left\{ \frac{\partial \log f_s}{\partial [\%S]} \right\}_P \\ & + [\%X - \%X_o] \left\{ \frac{\partial \log f_s}{\partial [\%X]} \right\}_P + \frac{1}{2} [\%S - \%S_o]^2 \left\{ \frac{\partial^2 \log f_s}{\partial [\%S]^2} \right\}_P \\ & + \frac{1}{2} [\%X - \%X_o]^2 \left\{ \frac{\partial^2 \log f_s}{\partial [\%X]^2} \right\}_P + [\%S - \%S_o] [\%X \\ & - \%X_o] \left\{ \frac{\partial^2 \log f_s}{\partial [\%S] \partial [\%X]} \right\}_P \end{aligned} \quad (15)$$

ここでは 3 次項以下は無視した。例えば右辺第 2 項の係数は $\log f_s$ を %S で偏微分したのち %S=%S_o, %X=%X_o を代入したものである。そして右辺第 2 項の係数を $e_s^{(S)}$, 第 3 項の係数を $e_s^{(X)}$ にそれぞれ等しいと仮定し、また本測定値 %S, %X をみると $[\%X - \%X_o]^2$ 項が $[\%S - \%S_o]^2$ 項や cross product 項に比して大きいので $[\%X - \%X_o]^2$ 項を残すと最終的に

$$\log f_s = e_s^{(S)} [\%S] + e_s^{(X)} [\%X] + \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 \log f_s}{\partial [\%X]^2} \right\}_P [\%X - \%X_o]^2 \quad (16)$$

となり $\log f_s^{(X)}$ は右辺の第 1 項を除いたものになるので (16) は (14) と一致する。そして A は (16) の第 3 項の係数に相当することがわかる。また A は %X>0 で零ではないが、第 3 項が実質的にきいてくるのが %X ≧ %X_o の濃度からで、%X_o 以下でも $(\%X - \%X_o)^2$ は正であるが %X の絶対量が %X_o 以上にならないと 2 次効果が目に見えて表われてこないとすると実験式(14)が説明できることになる。なお Fig. 7 で示したように Fe-S-Si では $e_s^{(Si)}$ と %Si=4 における $e_s^{(Si)}$ を等しいとした仮定は実験的にほぼ成立する。

次に比較のために通常の Wagner の式を用いてデータの説明を行なってみた。

3 次以降を略すと次のようになる。

$$\begin{aligned} \log f_s (\%S, \%X) = & [\%S] \frac{\partial \log f_s}{\partial [\%S]} + [\%X] \frac{\partial \log f_s}{\partial [\%X]} \\ & + \frac{1}{2} [\%S]^2 \frac{\partial^2 \log f_s}{\partial [\%S]^2} + \frac{1}{2} [\%X]^2 \frac{\partial^2 \log f_s}{\partial [\%X]^2} \\ & + [\%S] [\%X] \frac{\partial^2 \log f_s}{\partial [\%S] \partial [\%X]} = e_s^{(S)} [\%S] + e_s^{(X)} \cdot \end{aligned}$$

$$[\%X] + r_s^{(S)} [\%S]^2 + r_s^{(X)} [\%X]^2 + r_s^{(S,X)} [\%S] [\%X] \quad (17)$$

ここで例えば右辺第 2 項の係数 $e_s^{(X)}$ は $\log f_s$ を %X で偏微分した後 %S=%X=0 を代入したものである。次の場合¹⁴⁾ が多元系溶鉄中の酸素の活量を計算する際 $[\%O]^2$, $[\%O][\%S]$ 項を零と仮定したように、%S は %X に比し小なるため変数 [%S] を含む 2 次以下の項を無視すると (17) は (16) と同様に次のようになる。

$$\log f_s = e_s^{(S)} [\%S] + e_s^{(X)} [\%X] + r_s^{(X)} [\%X]^2 \quad (18)$$

(8)で r_s^{CX} がわかればよいので各相互作用助係数も含め 1,600°C について他測定者の値も混え r_s^{CX} などを求めたものが Table. 7 に示された。ここで成分濃度をモル分率で表わした時の対応する各相互作用母係数の記号を上段に並べて示した。これらは次のようにして求めた。

C系, Si系の r_s^{CX} , ρ_s^{CX} は実測値を用いた。また Al系の ρ_s^{CX} は Lupis らが提案した希薄多成分系溶体 $I-i-j \dots m$ についての準化学的モデルから導かれた次式を用いて計算した¹⁵⁾。

$$\rho_i^{(j)} = (\epsilon_i^{(j)})^2 / 2Z + \epsilon_j^{(j)} (\epsilon_j^{(j)} - Z/2) / Z$$

Table. 7 First and second order interaction parameter at 1,600°C

System Fe-S-X	$e_s^{(S)}$	$\epsilon_s^{(S)}$	$e_s^{(X)}$	$\epsilon_s^{(X)}$	$r_s^{(X)}$	$\rho_s^{(X)}$	$r_s^{(S,X)}$	$\rho_s^{(S,X)}$
Fe-S-C			0.113, III	6.37, III	0.0068, IV	12, IV	0.0016, VII	4.5, VI
Fe-S-Si	-0.0337, I	-3.3, III	0.0670, II	8.02, III	0.0029, IV	2.1, IV	-0.0012, VII	-6.9, VI
Fe-S-Al			0.0625, II	6.7, III	0.00038, VII	5.4, V	-0.0011, VII	-6.6, VI

I : Ref. 8), II : This work, III : Ref. 13), IV : Ref. 15), V : by (19) VI : by (19), (20), VII : by (21) (22)

ここで $\epsilon_{Al}^{(AD)} = 5.3$, $Z = 10$ などを使用した。また参考のため $\rho_s^{(S,X)}$ は(9)から $\rho_X^{(S)}$ を求め次式を用いて得た。

$$\rho_i^{(i,j)} + \epsilon_i^{(j)} = 2\rho_j^{(i)} + \epsilon_j^{(i)} \quad (20)$$

この関係式は Lupis らが多成分系溶体についての自由エネルギー相互作用パラメータの取扱いを一般化した時の1次, 2次の相互作用パラメータ間に一般的に成立する関係式の一つである¹⁶⁾。

また $\rho_s^{(X)}$, $\rho_s^{(S,X)}$ から $r_s^{(X)}$, $r_s^{(S,X)}$ への変換式はそれぞれ次式に従った。^{16), 17)}

$$r_s^{(X)} = \frac{0.43 \times 10^{-4}}{M_X^2} [M_1^2 \rho_s^{(X)} - M_1 (M_1 - M_X) \epsilon_s^{(X)} + \frac{1}{2} (M_1 - M_X)^2] \quad (21)$$

$$r_s^{(S,X)} = \frac{0.43 \times 10^{-4}}{M_S M_X} [M_1^2 \rho_s^{(S,X)} - M_1 (M_1 - M_S) \epsilon_s^{(X)} - M_1 (M_1 - M_X) \epsilon_s^{(S)} + (M_1 - M_X) (M_1 - M_S)] \quad (22)$$

以上のようにして得た $r_s^{(X)}$ と Table. 7 の $e_s^{(S)}$, $\epsilon_s^{(X)}$ を(8)へ代入し各系毎に $\log f_s$ を求め Fig. 5, 6, 8 に合せて載せた。Fig. 5 をみると Morris & Buehl の結果¹⁾ は従来の Wagner 式によく合い、本測定値には(6)がよく当てはまった。また Fig. 8 では両方法による差はほとんど認められなかった。しかし Fig. 6 の Si 系では明らかに(6)の方がよく測定値を説明している。従って全般的に本測定結果を説明する意味からすれば、従来の Wagner の式よりもある任意濃度で Taylor 展開する方法の方が有効であった。

5. 結言

Fe-S-X 3元系溶融鉄合金中の a_s におよぼす X 成分 C, Si, Al の効果について C系は 1,550°C, 飽和まで, Si, Al 系は 1,550~1,670°C, 約 20% の高濃度域まで a_s と H_2 - H_2S 混合ガス間の反応平衡を利用して測定し次の結言を得た。

1. 得られた各系での $e_s^{(CX)}$ は従来のものとよく一致し

た。

2. f_s におよぼす X 成分の影響を次の式のように表わすと本測定範囲でよく一致した。

$$\log f_s = e_s^{(S)} [\%S] + e_s^{(X)} [\%X] + A [\%X - \%X_0]^2$$

ここで Table. 6 に各系, 温度について $e_s^{(X)}$, $\%X_0$, A を示した。

そしてこの関係式は $\log f_s$ を濃度 ($\%S_0$, $\%X_0$) を中心に Taylor 展開し, 2, 3 の仮定を設けたもの的一致した。

3. 従来の Wagner の取扱いと本任意濃度で Taylor 展開を行なう方法とを比較検討した。

6. 文献

- 1) J.P. Morris and R.C. Buehl: Trans. AIME, 188 (1950) p.317
- 2) J.P. Morris and A.J. Williams: Trans, A.S.M., 41 (1949) p.1425
- 3) C.W. Sherman and J. Chipman: Trans. AIME, 194 (1952) p.597
- 4) 石井不二夫, 不破祐: 鉄と鋼, 59 (1973), p.S422
- 5) S. Ban-ya and J. Chipman: Trans. AIME, 245 (1969) p.133
- 6) T.E. Gammal und S. Etewa: Arch. Eisenhütten w., 41 (1970) p.517
- 7) C. Wagner: Thermodynamics of Alloys, Addison-wesley Press., Chambridge, (1952) p.51
- 8) 後祥児, 林昭二, 鶴野達二: 鉄と鋼: 61 (1975) p.2321
- 9) 盛利貞, 藤村侯夫, 東敏宏, 吉本宏: 鉄と鋼, 57 (1971) p.1198
- 10) 加藤栄一, 南衛: 鉄と鋼, 59 (1973) p.S418
- 11) S. Ban-ya and J. Chipman: Trans. AIME, 242 (1968) p.940

- 12) 一瀬英爾, 諸岡明, 盛利貞: 学振 19—9332 (1971—9月)
- 13) H. Schenck und E. Steinmetz: Wirkungsparemeter von Begleitelementen flüssiger Eisenlösungen und ihre gegenseitigen Beziehungen, 2erg, Aufl. Stahleisen Sonderberichte Hef 7 (1968) p.1
- 14) 的場幸雄, 桑名武: 鉄と鋼, 51 (1965) p.1114
- 15) C.H.P. Lupis and J.F. Elliott: Acta Met., 14 (1966) p.1019
- 16) C.H.P. Lupis and J.F. Elliott: ibid., 14 (1966) p. 529
- 17) C.H.P. Lupis and J.F. Elliott: Trans. AIME, 233 (1965) p.257

謝 辞

本研究の遂行において有益な御助言を賜りました名古屋工業大学金属工学科平尾次郎助教授に深く感謝致します。

また実験遂行上協力下さった同室の坂井秀輝技官ならびに上野高工学修士, 菅屋正達工学士そして伊藤英彦工学士に謝意を表わします。