

# 鉄-硫黄-珪素合金の真空熔解に関する実験

白石 裕 齋藤恒三 川合保治

Some Experiments on the Behavior of Sulphur in Molten Fe-S-Si Alloy under Vacuum. By Yutaka SHIRAISHI, Tunesô SAITÔ and Yasuji KAWAI.

The rate of evaporation of sulphur from the melt was measured by the method similar to Langmuir's. It was found that the increase in the evaporation of sulphur with silicon was much larger than that estimated from the activity of sulphur of previous investigators. The variation of sulphur and silicon contents in the melt and the composition of condensates indicated that the mole ratio of sulphur to silicon evaporated during the process of vacuum melting was nearly equal to unity. These results show that the vacuum desulphurization is mainly due to the formation of gaseous compounds, such as SiS.

From the experimental data, it was found that partial pressure  $p_{\text{SiS}}$  for the reaction  $\text{S} + \text{Si} = \text{SiS(g)}$  at  $1,600^\circ\text{C}$  was as follows:  $\log p_{\text{SiS}}(\text{atm}) = \log a_{\text{S}}a_{\text{SiS}} + 0.2$ .

(Received Nov. 29, 1960)

## 1. 緒 言

熔鉄中の種々な成分の活量を求めるために蒸気圧を測定するのは非常に有力な方法であるが、目的とする成分に Radioisotope を使用すると低い蒸気圧を測定し、また注目する成分のみを検出するのに都合が良い。  $^{35}\text{S}$  を用いて熔融鉄-硫黄系の硫黄活量を Langmuir 法に類似する方法で測定した結果<sup>1)</sup> はすでに報告したが、引き続き鉄-硫黄系に珪素を添加した実験を試みた。熔融鉄-硫黄-珪素系では硫黄を含む蒸発分子種が多様であり、硫黄活量は求められなかつたが得られた実験結果に基いて若干の考察を行つた。

## 2. 実験方法及び結果

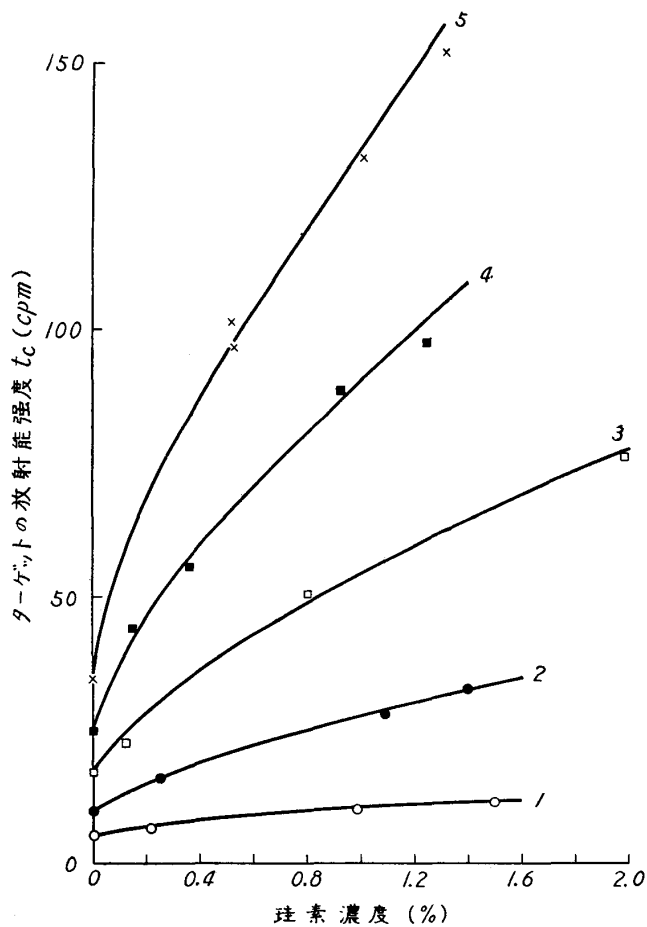
実験装置および操作は前報<sup>1)</sup> とほぼ同様である。  $^{35}\text{S}$  を含む試料は電解鉄に  $\text{Ba}^{35}\text{S}$  溶液より湿式にて作つた  $\text{Fe}^{35}\text{S}$  を加えて熔解しこれに 20% Si の母合金を適当量加えて真空熔解したものである。試料を直径 7 mm、深さ 20 mm のアルミナるつぼに入れ  $1,600 \pm 10^\circ\text{C}$ 、 $10^{-3} \sim 10^{-5}$  mmHg に 15 分間保持し、このとき蒸発するガスを湯面上方に設置した銅製ターゲットに蒸着させた。実験終了後これらターゲット蒸着物の放射能強度を G.M. 管によつて測定し、その値と試料の硫黄濃度、珪素濃度の関係を調べた。試料の硫黄、珪素含量は蒸発実験終了後重量法による化学分析によつて求めた。

第 1 表に測定結果を示す。本実験では硫黄濃度の低い範囲のみを対象としているが、これは試料熔製の際珪素を添加すると著しい脱硫が起り、高い硫黄濃度を狙つたものほど真空熔解後の硫黄濃度のバラつきが烈しく、高硫黄濃度 (0.1 % S) の試料を系統的に得ることが困難であつたためである。

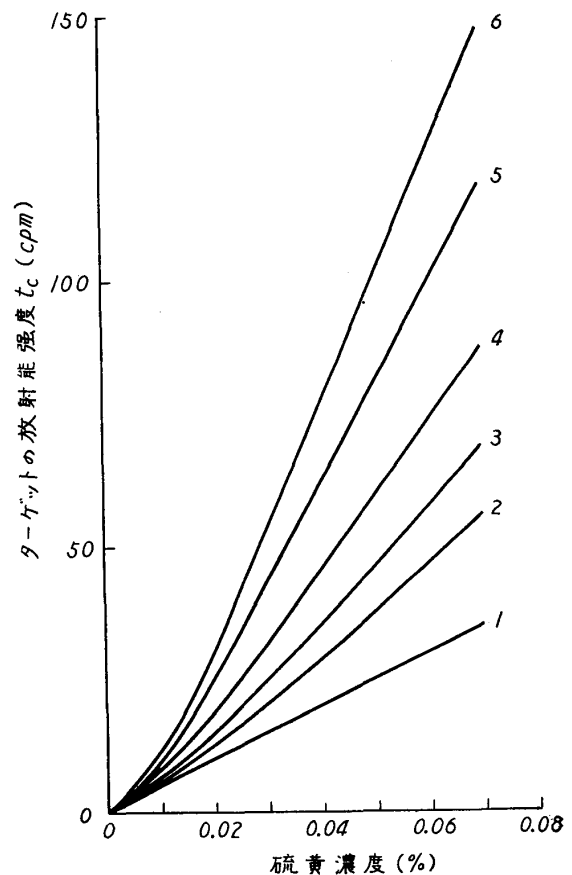
第 1 表に示したターゲットの放射能強度  $t_0$  は蒸着した硫黄量に比例するものであり、本実験のごとく熔湯面と一定の幾何学的位置を占めるようにターゲットを設置してある場合には、 $t_0$  は蒸発硫黄量に比例すると考えて差支えない、 $t_0$  を縦軸に珪素含量を横軸にとると第 1 表より第 1 図のごとき等硫黄含量曲線が描かれる。第 1 図より明かなごとくかゝる低硫黄濃度の領域においても珪素の添加と共に蒸発硫黄量はかなりの増加を示しており、珪素の添加によつて脱硫が促進されていることが解る。第 1 図を等珪素含量曲線として書き直したものが第 2 図であり、珪素添加のない鉄-硫黄 2 元合金では蒸発硫黄量の硫黄濃度による変化が直線であるが、珪素の添加に

第1表 熔融鉄-硫黄-珪素合金の真空蒸発実験結果

実験番号	試料の硫黄含量 (%)	試料の珪素含量 (%)	ターゲットの放射能強度 (cpm)
10	0.01 <sub>2</sub>	—	5.1
11	0.01 <sub>0</sub>	0.22	6.6
12	0.00 <sub>8</sub>	0.99	10.1
13	0.01 <sub>1</sub>	1.49	11.5
20	0.02 <sub>1</sub>	—	9.3
21	0.02 <sub>3</sub>	0.25	15.7
22	0.02 <sub>4</sub>	1.09	27.9
23	0.01 <sub>9</sub>	1.40	32.8
30	0.03 <sub>3</sub>	—	17.2
31	0.02 <sub>9</sub>	0.12	22.5
32	0.03 <sub>2</sub>	0.81	50.3
34	0.03 <sub>0</sub>	1.98	75.6
50	0.04 <sub>6</sub>	—	24.5
51	0.04 <sub>9</sub>	0.15	44.0
52	0.05 <sub>0</sub>	0.37	55.6
53	0.05 <sub>7</sub>	0.92	88.3
54	0.05 <sub>1</sub>	1.25	97.6
56	0.04 <sub>7</sub>	2.33	183.6
70	0.06 <sub>6</sub>	—	34.2
71	0.06 <sub>8</sub>	0.52	101.5
72	0.06 <sub>4</sub>	0.53	96.2
73	0.06 <sub>5</sub>	1.01	132.4
74	0.07 <sub>1</sub>	1.32	151.9



第1図 ターゲットの放射能強度と熔鉄中の珪素濃度との関係(1,600°C)  
 1: 0.01% S    2: 0.02% S  
 3: 0.03% S    4: 0.05% S  
 5: 0.07% S



第2図 ターゲットの放射能強度と熔鉄中の硫黄濃度との関係(1,600°C)  
 1: 0% Si    2: 0.1% Si  
 3: 0.2% Si    4: 0.4% Si  
 5: 0.8% Si    6: 1.2% Si

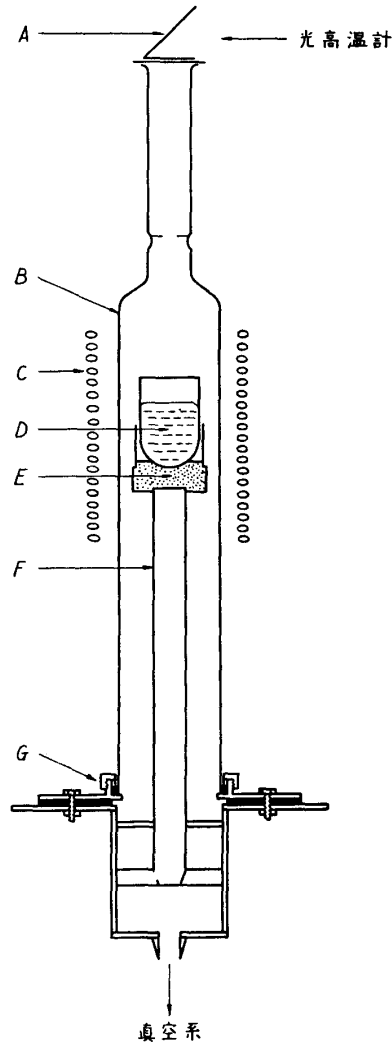
より曲線となつてくる。 Morris-Williams<sup>2)</sup>, Karasev-Samarin<sup>3)</sup> らの研究によると鉄-硫黄-珪素合金において珪素は硫黄活量を増加させる。従つて珪素の添加により蒸発硫黄量が増加するのは当然であるが、第1図、第2図に示すような硫黄の著しい蒸発を彼等の結果に基づいて説明するのは困難である。

最近行われた鉄-硫黄-珪素合金の真空熔解の結果においても、珪素の添加によつて著しい脱硫が生ずることが知られている<sup>4)5)</sup>。大野はこの原因を  $\text{SiS(g)}$  生成に帰しており、 $\text{S} + \text{Si} = \text{SiS(g)}$

なる反応に対し  $\text{SiS(g)}$  生成の標準エントロピー変化を  $\text{SiO(g)}$  のそれと等しいものとして  $\Delta F^\circ$  を次式で与えている。

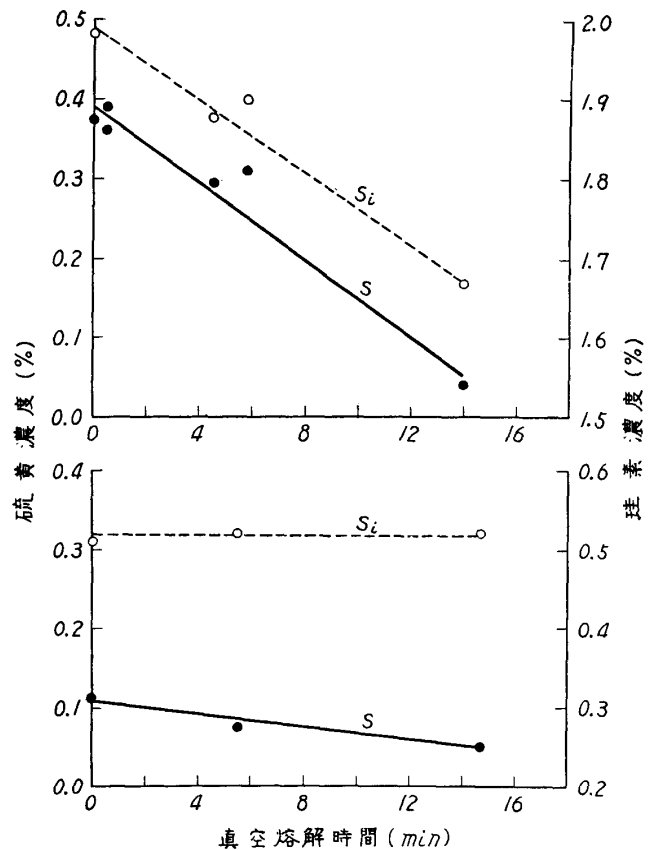
$$\Delta F^\circ = 8,000 - 15T \quad \dots\dots\dots(1)$$

この式を用い  $1,600^\circ\text{C}$  において計算すると珪素が 0.01% 程度添加されたとき  $\text{SiS(g)}$  の分圧は  $\text{S(g)}$  のそれより大きくなる。これは鉄-硫黄-珪素合金を大気中で熔解した Oelsen-Maetz<sup>6)</sup> の結果と定性的に良く一致しており、本実験においても  $\text{SiS(g)}$  生成を考慮する必要のあることを示



第3図 真空熔解実験装置

- A : 鏡
- B : 透明石英管  $\phi 55\text{mm}$
- C : 高周波コイル
- D : 熔鉄試料
- E : アルミナ製架台
- F : 石英管支持棒
- G : Oリング



第4図 熔湯中の硫黄、珪素濃度の真空熔解時間による変化

している。

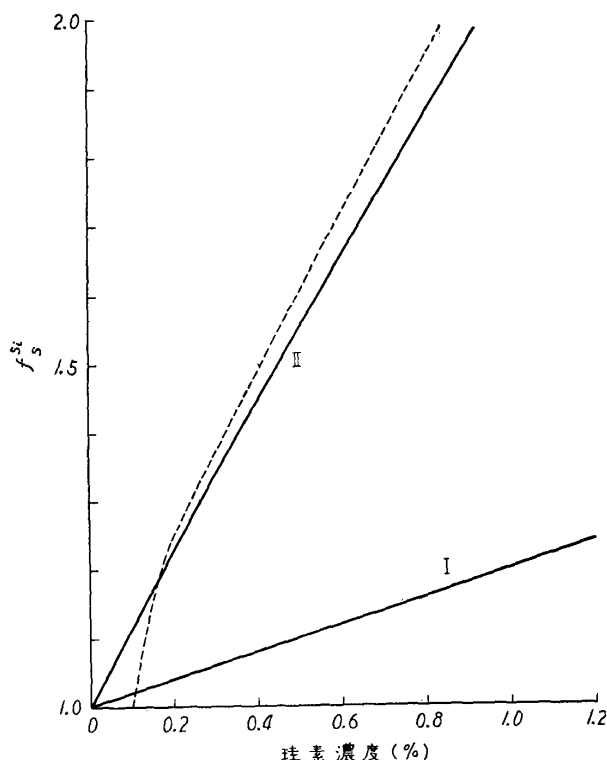
鉄-硫黄-珪素合金の真空熔解において脱硫の原因となる蒸発ガス分子種としては  $\text{S(g)}$ ,  $\text{S}_2(\text{g})$ ,

- 2) Morris, J.P. and A.J. Williams Jr. : Trans. A. S. M. 41 (1949), 1425.
- 3) Karasev, R.A. and A.M. Samarin : Izvest. Akad. Nauk, SSSR, O.T.N. 1956, 170.
- 4) 大野稔一 : 金属誌, 23(1958), 493.
- 5) Floridis, T.P. : Trans. A. I. M. E. 215 (1959), 870.
- 6) Oelsen, W. and H. Maetz : Arch. Eisenhüttenw. 20 (1949), 53.

$\text{SiS(g)}$ ,  $\text{SiS}_2(\text{g})$  などが考えられる。若し上記の  $\Delta F^\circ$  の値が正しく  $\text{SiS(g)}$  生成が他の分子種による蒸発より圧倒的に優勢であれば、熔湯中の硫黄および珪素量の変動は 1:1 のモル比を示す筈である。この点を明らかにするため第3図のごとき装置を用いて実験を行った。即ち約 50 g の鉄-硫黄-珪素合金を高アルミナのるつぼに入れ高周波加熱をする。約 20 分間  $1,200^\circ\text{C}$  附近に保持して排気を続け真空度  $10^{-3} \text{ mmHg}$  程度に達したとき急激に昇温させて試料を熔融し 5~15 分間熔融状態に保つた後電流を切つて急冷した。実験中に蒸発した鉄, 硫黄, 珪素などは石英管内壁に蒸着してくる。この蒸着物および熔解前後の試料について重量法による化学分析を行い硫黄量, 珪素量を求めた。

第2表 真空熔解による硫黄, 珪素量の変化

実験 番号	真 空 熔 解 試 料				蒸 着 試 料		
	硫黄含量 (%)	珪素含量 (%)	熔解時間 (min.)	蒸発モル比 ( $\Delta\text{S}/\Delta\text{Si}$ )	硫黄量 (g)	珪素量 (g)	蒸着モル比 ( $\text{S}/\text{Si}$ )
A1	0.37 <sub>1</sub>	1.98	—	—	—	—	—
A2	0.31 <sub>1</sub>	1.90	5.8	0.66	0.014 <sub>8</sub>	0.012 <sub>6</sub>	1.0 <sub>3</sub>
A3	0.29 <sub>5</sub>	1.88	4.5	0.67	0.007 <sub>0</sub>	0.004 <sub>8</sub>	1.2 <sub>8</sub>
A4	0.03 <sub>7</sub>	1.67	14.0	0.94	0.033 <sub>0</sub>	0.029 <sub>6</sub>	0.9 <sub>8</sub>
B1	0.11 <sub>4</sub>	0.50 <sub>5</sub>	—	—	—	—	—
B2	0.07 <sub>8</sub>	0.52 <sub>0</sub>	5.5	—	0.002 <sub>2</sub>	0.001 <sub>2</sub>	1.5 <sub>5</sub>
B3	0.05 <sub>3</sub>	0.51 <sub>5</sub>	14.7	—	0.012 <sub>1</sub>	0.009 <sub>5</sub>	1.1 <sub>1</sub>



第5図 硫黄の活量係数におよぼす珪素の影響

I : Morris-Williams

II : Karasev-Samarin

るとき本実験においても  $\text{SiS(g)}$  が生じているとするのが最も妥当であると思われる。そこで鉄-硫黄-珪素合金の熔解において  $\text{SiS(g)}$  の生成は無視し得ないという立場より若干の考察を試みる。

Morris ら, Samarin らの  $f_{\text{Si}}^{\text{Si}}$  の値は今までに報告されているものの中で代表的なものであると思われるが、第5図に示したように両者間にはかなりな喰い違いがある。

真空熔解による硫黄量, 珪素量の変動およびそのモル比を第2表に示す。熔湯中の硫黄, 珪素量の変動はモル比として1よりやや小さいが、蒸着物についてはほぼ1に等しい。また熔湯の硫黄含量, 珪素含量を時間に対して図示すると第4図のごとくなる。これは1熔解より連続して試料を採取したものでないから昇温, 降温の際の温度変動などが大きく利き精度の高いものとはいえないが脱硫曲線の概観を示すには充分であろう。

### 3. 考 察

既に述べたように Morris らおよび Karasev らの求めている相互作用係数  $f_{\text{Si}}^{\text{Si}}$  の値のみでは本実験の結果を十分に説明することはできない。一方本実験条件下において  $\text{SiS(g)}$  生成が圧倒的に優勢であると断定することは、蒸発する硫黄量と珪素量のモル比が 1:1 に近いというだけでは些か危険である。しかし Oelsen および大野の結果を考慮に入れ

Karasev らの実験は原理的に本実験と同様であり、真空中で試料を5分間熔融し熔解前後の化学分析により蒸発硫黄量を求めた。このとき珪素含量も減少しているが彼等は熔解前後の平均を用いている。この蒸発硫黄量を鉄-硫黄2元合金のものと比較して  $f_i^j = \partial p_i / \partial N_j$  の関係より  $f_{Si}^{Si}$  を求めているが、硫黄がどのような分子種で蒸発するかについては何等の注意を払っていない。第2図において0.05% S以上を直線と見做し0.1% Siの直線を基準としてこれらの直線の勾配を比較し見掛けの  $f_{Si}^{Si}(0.1\% \text{ Si 基準})$  を求めて見ると第5図の点線が得られる。この点線は0.2% Si以上ではほぼKarasev らのものと一致しているが、このことから考えてKarasev らの実験では基準にとつた鉄-硫黄合金に少量の珪素が含まれており、既に基準系において  $\text{SiS(g)}$  の生成があつたのではないかと思われる。

一方Morris らの値は熔融鉄-硫黄-珪素合金と  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  混合ガスの平衡測定より求めたものであつて、ほぼ常圧下で実験を行つている。従つて  $\text{SiS(g)}$  生成の影響はKarasev らのものより遙かに少いものと考えられる。然し銅-硫黄-珪素合金と  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  混合ガスの平衡を  $1,400^\circ\text{C}$  で実験したAlcock, Richardson<sup>7)</sup> は  $\text{SiS(g)}$  または  $\text{SiS}_2(\text{g})$  によると考えられる脱珪素を認めており、Morris らの実験において無条件に  $\text{SiS(g)}$  生成を無視することは可成り危険である。即ち熔湯より  $\text{SiS(g)}$  の形で逃げる硫黄量と  $\text{H}_2\text{S}$  によつて運び込まれる硫黄量が丁度釣り合いを保ち硫黄量が定常値を示した状態をもつて平衡と見做した可能性がある。Morris らも述べているように、 $\text{SiS(g)}$  の生成があれば  $f_{Si}^{Si}$  の値は第5図のものより低くなつてくる。

斎藤、和田<sup>8)</sup> によつて最近行われた interaction parameter  $\epsilon_{Si}^{Si} (= \partial \ln f_{Si} / \partial x_{Si})$  の統計熱力学的計算の結果によると、硫黄が熔鉄の準結晶格子において置換型であるとする  $\epsilon_{Si}^{Si} = 6.8$  なる値が得られMorris らおよびChipman<sup>9)</sup> の  $\epsilon_{Si}^{Si} = 7.6$  より低い値を示しているが、上記の点と関連して興味がある。

以上のように  $f_{Si}^{Si}$  はMorris らの値が上限を与えるものと考えられるから、珪素濃度の低い範囲 ( $< 1\%$ ) では  $f_{Si}^{Si} \approx 1$  としてもそう大きな誤差はない。熔湯よりの硫黄を含む蒸発ガス分子種は  $\text{S(g)}$  および  $\text{SiS(g)}$  が他の  $\text{S}_2(\text{g})$ ,  $\text{SiS}_2(\text{g})$  に比して優勢であると仮定し、第1図に適合するような  $1,600^\circ\text{C}$  での  $p_{SiS}$  を求めてみよう。 $t_e$  は  $p_S + p_{SiS}$  に比例するとして\*)  $\% \text{ Si} = 0$  なる点を考えると  $p_{SiS} = 0$  となりこの時の  $t_e$  は  $p_S$  の値に対応する。 $t_e = 2t_{e(\% \text{ Si} = 0)}$  においては  $p_S = p_{SiS}$  であるから  $p_S$  の値にCordier, Chipman<sup>10)</sup> のものを用いると  $t_e = 2t_{e(\% \text{ Si} = 0)}$  を満足するような硫黄および珪素濃度の点における  $p_{SiS}$  が求められる。 $f_{Si}^{Si} = 1$  として第2図における0.07% および0.05% Sの曲線にほぼ適合するような  $p_{SiS}$  を求めると次式が得られる。

$$\log p_{SiS} = \log a_S a_{Si} + 0.2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで  $p_{SiS}$  は1気圧、 $a_S$  は無限稀薄溶液、 $a_{Si}$  は純粋状態をそれぞれ標準状態とした。この(2)式は(1)より求められるものと比較し得るが、参考のため  $\text{SiS(g)}$  のエントロピーを近似的に  $1,600^\circ\text{C}$  の  $\text{SiO(g)}$ <sup>11)</sup>,  $\text{CO(g)}$ <sup>12)</sup> に等しいとし\*\*) 大野と同様な方法で求めてみた。大野の式(3),  $\text{SiO}$  近似(4),  $\text{CO}$  近似(5)の式はそれぞれ  $1,600^\circ\text{C}$  で次のごとくである。

$$\log p_{SiS} = \log a_S a_{Si} + 2.34 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\log p_{SiS} = \log a_S a_{Si} + 1.47 \quad \dots\dots\dots (4)$$

7) Alcock, C.B. and F.D. Richardson : Acta Met. 6 (1958), 385.

8) 斎藤恒三、和田春枝 : 金属学会, 昭和35年秋季大会(札幌)講演.

9) Chipman, J. : J. Iron Steel Inst. 180 (1955), 97.

10) Cordier, J.A. and J. Chipman : J. Metals, 9 (1957), 690.

11) Brewer, L. and R.K. Edwards : J. Phys. Chem. 58 (1954), 351.

12) Kubaschewski, O. and E. LL. Evans : Metallurgical Thermochemistry (Pergamon). (1955),

\* 厳密にはターゲットに対する  $\text{SiS(g)}$  と  $\text{S(g)}$  の Condensation coefficient の相違を考慮に入れる必要があるが、こゝではそれらが互に等しいものと仮定した。

\*\*\* 近紫外部および紫外部の帯スペクトルの研究より  $\text{SiS(g)}$ ,  $\text{SiO(g)}$ ,  $\text{CO(g)}$  間に著しい相似が認められている。Lagerqvist et al. : Proc. Phys. Soc. (London), 65A(1952), 419; Arkiv Fysik, 6 (1952), 95.

$$\log p_{\text{SiS}} = \log a_{\text{S}} a_{\text{Si}} + 0.55 \quad \dots\dots\dots (5)$$

(3)~(5) 式の中では  $\text{SiS(g)}$  のエントロピーを  $\text{CO(g)}$  に等しいとした (5) 式が本実験の結果に近い。

### 3. 総 括

熔融鉄-硫黄-珪素合金の真空下における硫黄の挙動を知るため Langmuir 法に類似する方法により  $^{35}\text{S}$  を用いて単位時間中の蒸発硫黄量を測定した。蒸発硫黄量は珪素の添加によつて著しく増加し、今までに報告されている相互作用係数  $f_{\text{S}}^{\text{Si}}$  の値のみにては説明出来なかつた。この現象は  $\text{SiS(g)}$  生成によるものと考えられるが、これを確かめるため真空熔解時における硫黄、珪素の減量を調べそのモル比がほぼ 1:1 であることを認めた。そこで  $\text{S} + \text{Si} = \text{SiS(g)}$  反応の  $1,600^\circ\text{C}$  における  $p_{\text{SiS}}$  を  $f_{\text{S}}^{\text{Si}} = 1$  として本実験結果に適合するように求めてみると、 $\log p_{\text{SiS}} = \log a_{\text{S}} \cdot a_{\text{Si}} + 0.2$  なる式が得られた。