

論 文

UDC 669.18.046.548 : 669.855 : 669.777 : 541.122.3

溶鉄中の Ce と S 間の平衡*

江島 彬夫**・鈴木健一郎***・原田 信男**・三本木貢治***

Equilibrium between Cerium and Sulphur in Liquid Iron

Akio EJIMA, Ken-ichiro SUZUKI, Nobuo HARADA, and Koji SANBONGI

Synopsis:

Cerium-sulfur equilibrium was studied by melting Fe-S, Fe-C-S, or Fe-Mn-S alloys in high frequency furnace with subsequent addition of cerium under deoxidized argon. The possible reaction between Ce and crucible material was prevented by lining and sintering of CeS powder (3 mm thickness) on alumina crucible in which the melts were contained. Care was also taken to keep total oxygen in the melt to be less than 10 ppm by adding 0.1% aluminum prior to the addition of Ce.

The results obtained are:

- 1) Precipitates identified as CeS by EPMA indicate that the equilibrium is expressed by $\text{CeS(S)} = \text{Ce} + \text{S}$.
- 2) Equilibrium constant, $K = a_{\text{CeS}} \cdot a_{\text{S}}$ (a : Henrian activity), and interaction coefficients involved are determined to be

$$\log K = -20600/T + 6.39$$

$$e_{\text{S}}^{\text{CeS}} = -13.6(1823^\circ\text{K}), -9.1(1873^\circ\text{K}), -7.5(1923^\circ\text{K})$$

for $T = 1823 \sim 1923^\circ\text{K}$ and $[\% \text{Ce}] + 4.37[\% \text{S}] \leq 0.16$, and

$$e_{\text{Ce}}^{\text{CeS}} = -0.077,$$

$$e_{\text{Ce}}^{\text{(Mn)}} = 0.13,$$

at 1873°K .

- 3) Standard free energy of solution, ΔG° , for $\text{Ce(l)} = \text{Ce}$ is derived as

$$\Delta G^\circ = -4900 - 16.0T.$$

Disagreement among the data previously reported for the solubility product, $K' = [\% \text{Ce}][\% \text{S}]$, is interpretable by taking the given dependence of K' on $[\% \text{Ce}]$ and $[\% \text{S}]$ into account.

1. 緒 言

希土類元素のセリウム族 ($\text{La}^{57} \sim \text{Sm}^{62}$) を含む合金, 例えば Misch metal や Rare-earth silicide など, を溶鋼に添加すると脱酸, 脱硫あるいは脱窒効果が得られることは古くから断片的な研究結果を通して認識されてきたが, 希土類の酸化物, 硫化物や窒化物の生成の標準自由エネルギーの値から期待されるほどの結果が必ずしも得られてはいないようである。

しかし, 1970 年に至り L. LUYCKX らをはじめとする一連の研究^{1)~4)}によつて, おもに希土類元素による鋼中硫化物の形態制御により鋼板の圧延方向に直角な方向の靱性が著しく改善されることが明らかになり, 数年前から北米大陸を中心に進められているパイプラインプロジ

ェクトに供給する鋼管に応用されつつある。この際, 靱性の改善は熱間変形能の大きい II 型あるいは III 型の MnS を熱間変形能の極めて小さい希土類硫化物に置換することによりもたらされるが, その実現に必要なかつ十分な条件が製鋼過程において整えられることを前提とするのはいうまでもない。

このような事情を背景にして, 溶鋼中での希土類元素の振舞いについての基礎的知見は極めて重要である。しかしながら, 直接に関連する希土類元素と溶鉄中不純物元素の反応でさえも, Table 1 に示すように各研究者^{5)~13)}の測定値あるいは計算値の不一致は大きく, 1600°C における Ce-S 平衡濃度積を例にとつてみても 2.5×10^{-3} から 3×10^{-6} に及ぶ値が報告されている。

そこで, 従来の研究の内容を吟味すると共に, 特に酸

* 昭和 49 年 4 月, 11 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 12 月 28 日受付 (Received Dec. 28, 1974)

** 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp. 1 Kawasaki-chō Chiba 280)

*** 川崎製鉄(株)技術研究所 工博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

Table 1. Summary of evaluated values for the solubility product of REM and impurity elements in liquid iron.

Reaction	Researcher	Solubility product at 1600°C *	Remarks
$\text{CeS}(s) = \text{Ce} + \text{S}$	LANGENBERG, et al. ⁵⁾ SINGLETON ⁶⁾ KUSAKAWA, et al. ⁷⁾ BUZEK ⁸⁾ FISCHER, et al. ⁹⁾ IIDA, et al. ³⁾ NARITA, et al. ¹⁰⁾ WILSON, et al. ¹¹⁾	$1.5 \cdot 10^{-3}$ $1.0 \cdot 10^{-3}$ $2.5 \cdot 10^{-3}$ $1.0 \cdot 10^{-3}$ $1.9 \cdot 10^{-4}$ $0.5 \cdot 10^{-4}$ $2.0 \cdot 10^{-3}$ $3.0 \cdot 10^{-6}$	CeS and MgO, in Ar MgO, in vacuum MgO, in vacuum MgO, in Ar CaO, in vacuum Commercial heats Thermodynamic estimation Thermodynamic estimation
$\text{Ce}_2\text{S}_3(s) = 2\text{Ce} + 3\text{S}$	NARITA, et al. WILSON, et al.	$8 \cdot 10^{-6}$ $3.3 \cdot 10^{-13}$	Thermodynamic estimation Thermodynamic estimation
$\text{LaS}(s) = \text{La} + \text{S}$	FISCHER, et al. WILSON, et al.	$1.5 \cdot 10^{-4}$ $1.0 \cdot 10^{-5}$	CaO, in vacuum Thermodynamic estimation
$\text{La}_2\text{S}_3(s) = 2\text{La} + 3\text{S}$	NARITA, et al.	$4 \cdot 10^{-5}$	Thermodynamic estimation
$\text{Ce}_2\text{O}_3(s) = 2\text{Ce} + 3\text{O}$	ISHIKAWA, et al. FISCHER, et al. KINNE, et al. ¹³⁾ WILSON, et al.	$4 \cdot 10^{-15}$ $1.8 \cdot 10^{-9}$ $1 \cdot 10^{-20}$ $3.0 \cdot 10^{-21}$	CaO, in Ar CaO, in vacuum Thermodynamic estimation Thermodynamic estimation
$\text{CeO}_2(s) = \text{Ce} + 2\text{O}$	KINNE, et al. BUZEK, et al.	$1 \cdot 10^{-12}$ $1.1 \cdot 10^{-10}$	Thermodynamic estimation Al_2O_3 , in Ar
$\text{La}_2\text{O}_3(s) = 2\text{La} + 3\text{O}$	FISCHER, et al. NARITA, et al. WILSON, et al.	$6.0 \cdot 10^{-10}$ $4.0 \cdot 10^{-21}$ $8.4 \cdot 10^{-23}$	CaO, in vacuum Thermodynamic estimation Thermodynamic estimation
$\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}(s) = 2\text{Ce} + 2\text{O} + \text{S}$	WILSON, et al.	$1.3 \cdot 10^{-20}$	Thermodynamic estimation
$\text{LaN}_2(s) = \text{La} + 2\text{N}$	FISCHER, et al.	$1.0 \cdot 10^{-5}$	CaO, in vacuum

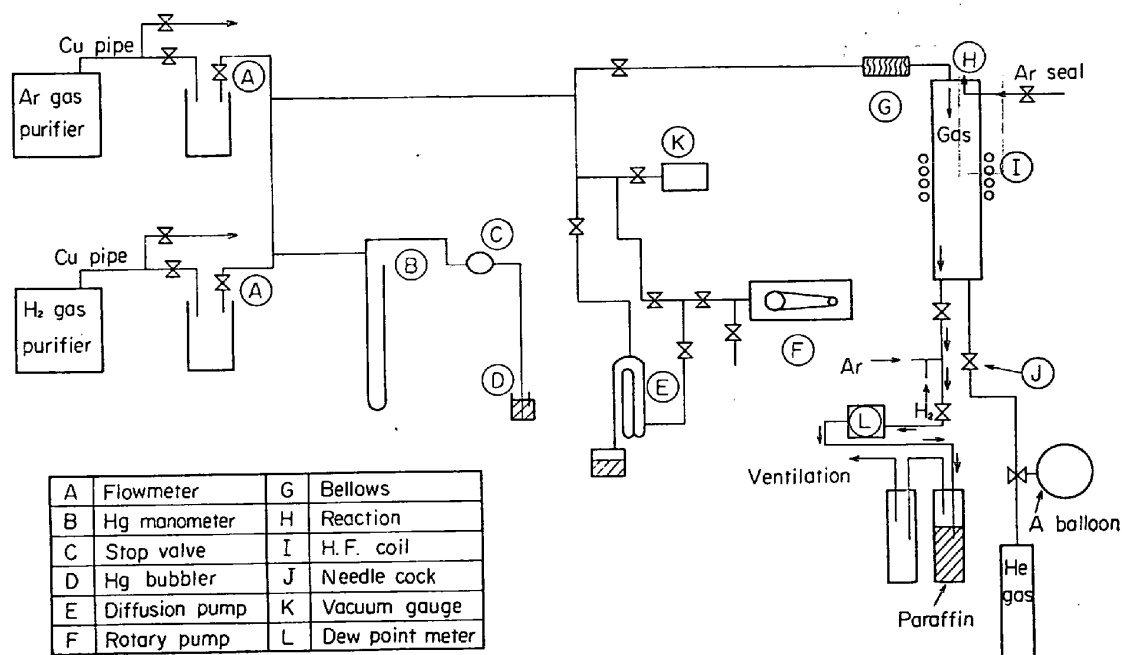
* [%REM]ⁱ · [%X]^j · [%Y]^k, indicated by activity product for WILSON, et al. only.

Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 2. Chemical compositions of mother alloys (wt%).

Element Melt No.	C	Si	Mn	P	S	Al _{sol}	Al _{insol}	O (ppm)
317-1	0.010	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	<0.001	54
// -2	0.010	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	<0.001	53
// -3	0.012	0.003	0.001	0.002	0.007	<0.001	0.001	51
// -4	0.010	0.002	0.001	0.002	0.016	0.001	<0.001	44
// -5	0.016	0.003	0.001	0.002	0.050	0.001	<0.001	—

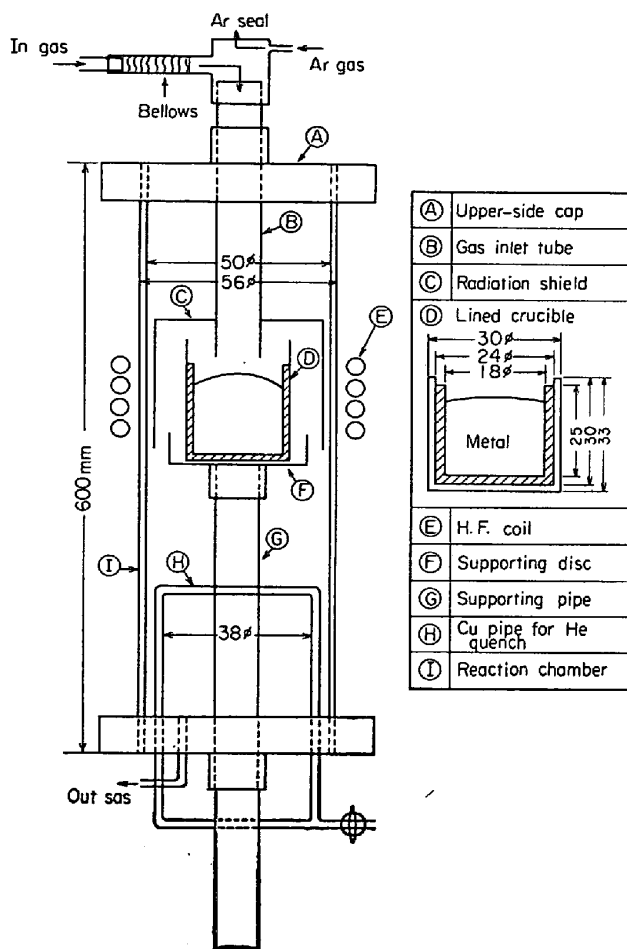


Fig. 2. Reaction chamber.

素の影響を除外することに細心の注意を払って Ce-S 平衡定数を測定した。その結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 実験装置

本実験に用いた装置の系統図を Fig. 1 に、反応部の構成を Fig. 2 に、それぞれ示す。装置は純 Ar ガスならびに純 H₂ ガスの供給と流量制御、排気、溶解、测温および試料急冷、の各操作を行なう部分よりなる。Ar と H₂ ガスは市販の高純度ガスを精製装置を通してから反応部に導入し、一方、排気装置により系内のガス置換

Table 3. Chemical composition of cerium metal used (wt%).

Element	Si	Al	Ce
Ce metal	0.03	0.135	99.5

を完全に行なつて、Ar+H₂ 排ガスの露点を -15°C 以下にした。反応管上部には Ar ガスシールを設け、Ar 気流中での合金元素の添加ができるようにした。坩堝は、内径 24 mm、高さ 30 mm、のアルミナ質坩堝の内面に後述する方法により CeS を 3 mm 厚さライニングしたものをを用いた。加熱は 330 kHz、20 kW の高周波発振機で行ない、坩堝を断熱質外筒で覆い均熱できるようにした。反応管底部には He ガス噴出装置(約 30Nl/min)を設け、1600°C から 10 sec 以内で試料を急冷、凝固できるようにした。

2.2 実験材料

本実験に用いた鉄母材の分析値を Table 2 に、金属 Ce の分析値を Table 3 に、それぞれ示す。鉄母材は再電解鉄を真空溶解後鑄造し、鍛造したものである。坩堝のライニング材に用いた CeS は CERAC 社製、純度 99.5% のもので、X 線回折を行ない回折線の位置と強度が ASTM カードと合致することを確認した。なお、ライニングの際に CeS を大気中に約 30 min 曝露するので、その組成変化を重量測定により調査し、50°C × 5 hr 以下であれば無視できることを確認している。

2.3 実験方法

2.3.1 CeS ライニングは、200 メッシュ以下に粉碎した CeS をアルミナ坩堝の内側に中子を用いて所定厚さにスタンプした後、コンセントレーター付き 1m MHz 10 kW の高周波真空加熱炉により 10⁻⁴ Torr 以下、1600°C (ただし、Moサスセプター温度、坩堝内面温度は推定約 1400°C)、1hr、の条件下で焼成し、引続き炉中で徐冷する工程で行なつた。

2.3.2 坩堝は、はじめにカルシャあるいはマグネシア質のものをを用いたが、CeS ライニング後の真空焼成時に CO₂ や H₂O が発生し、これらのガスにより CeS が

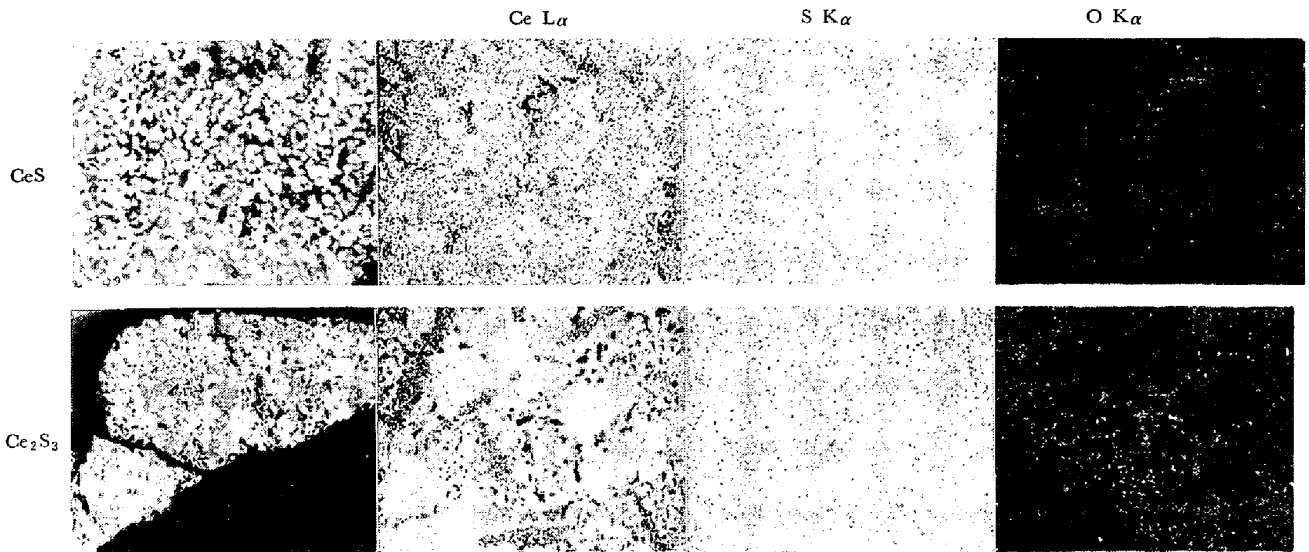


Photo. 1. Microstructures of CeS and Ce_2S_3 sintered in vacuum (optical micro-photo, 200μ X-ray picture 40μ).

Ce_2O_3 や Ce_2S_3 に酸化するので実用に適さないことがわかった。一方、アルミナ坩堝(Al_2O_3 96%, SiO_2 4%)では、このようなガス発生は認められず、CeS ライニングの焼成が十分に行なえる。したがって、平衡実験にはすべてアルミナ坩堝を用いた。なお、これには約4%の SiO_2 が含まれているが、平衡実験後のCeS ライニング層のEPMA観察においてSiは存在しないことを確認している。

2.3.3 Ce-S の平衡実験は次のような手順で行なった。約50gの鉄母材を装入した坩堝を反応管内に置き装置内を真空にしてからArガスに置換する。次に、Ar(200 ml/min) + H_2 (40 ml/min)の混合気流中で鉄母材を加熱、溶解する(所要時間約1hr)。 H_2 ガスを止め、Ar気流中で約30min所定温度に浴温を保持する。所定量のAl、調整用のFeS、金属Ceを順次添加してから約60min保持した後に、坩堝を反応管底部にすみやかに下げ、Heガスジェットを吹き付けて、試料を急冷する。

なお、Ce-Sの平衡到達時間は5~10minであることを別途確認している。測温は光高温計により行なった。

2.3.3 光高温計の較正は、Ar + H_2 気流中で純鉄を溶解した後凝固させ、ついでAr気流中で再溶解し、浴中にPt-5Rh-Pt-20Rh熱電対を浸漬して融点~1700°Cまでの浴温を光高温計、熱電対により同時測温した結果を用いて行なった。Ce-S平衡測定時に脱硫生成物あるいはライニングが溶鉄面を覆いつくした場合にはスラムの表面温度および熱電対による測温を併用して実験を継続した。

2.3.4 平衡実験を行なった試料は次のように処理し

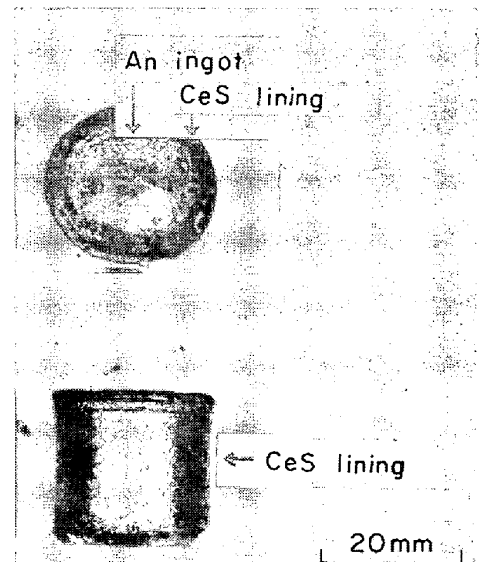


Photo. 2. An outward show of a quenched sample.

た。ライニングと鑄塊の境界層および鑄塊の表面層よりサンプルを採取し光学顕微鏡ならびにEPMAによる観察に供した。鉄中のCe、S、Alの分析は、鑄塊表面に付着したライニングをグラインダー研削により十分に除去した後に、旋削により得た切粉を、酸素分析は鑄塊の底部中心より採取した約8mm角のブロックを用いて、それぞれふつ化物分離ネオトリン吸光光度法¹⁴⁾、燃焼法、原子吸光法、アルゴンキャリアー電導度法により行なった。

3. 実験結果と考察

3.1 CeS ライニング

焼成前のCeSおよび Ce_2S_3 はそれぞれbrass-yellow,

紫色を呈し、焼成後は色調の鮮明さが多少失われる。焼成後のライニング層を EPMA で観察すると、酸素を約 3% 含むオキシサルファイド相が面積率で 5~20% 存在することがわかった。その 1 例を Photo. 1 に示す。このオキシサルファイド相は、焼成の温度が 1600°C 以上もしくは圧力が 10^{-4} Torr より高くなると増加するので、焼成条件の保持に留意して、その存在比をできるだけ低くするようにした。

平衡実験後の坩堝と鑄塊の外観を Photo. 2 に示す。ライニングを施さない場合には、溶鉄中の Ce とアルミナ坩堝との反応により坩堝内面は著しく溶損した。CeS ライニング厚さが 0.5 mm の場合にも坩堝内面が侵蝕されるが、ライニング厚さを 3 mm にすると坩堝の溶損や反応が防止できることがわかった。一方 Ce_2S_3 ライニングの場合には 3 mm 厚さでも坩堝内面に反応層が観察された。ライニング厚さや材質の差によりアルミナ坩堝の変質の程度が異なる理由としてはライニング層の溶鉄と坩堝の隔離効果の差、あるいはライニング材と坩堝の反応の差、などが考えられるが詳細については現在検討中である。

3.2 平衡硫化物相

平衡実験後のライニングと鑄塊界面の観察結果を

Photo. 3 に、EPMA 分析結果を Table 4 にそれぞれ示す。Ce 濃度範囲 0.007~0.20%, Al 濃度約 0.1% の場合 (E-2, E-11, E-5), 溶鉄と接したライニング表面層には S/Ce モル比 1.0~1.2 の Ce 硫化物相および 3~11% の酸素を含むオキシサルファイド相が観察される。Al 無添加 (E-6) の場合にはライニング表面層に Ce_2O_3 , FeS が認められ、Ce-S 平衡にとつては極めて不十分な条件下にあることが明らかである。これらの結果から、 $\text{Ce}\% \geq 0.007$, 1600°C における Ce-S 平衡の平衡相は CeS と判断される。厳密には、Ce 濃度に対応して CeS 相の Ce/S モル比が変化することも考えられるが、現在これを評価するのは極めて困難である。

さらに、溶鉄中に C や Mn を添加した場合 (I-3, J-5) でも、Ce 硫化物相中にこれらの元素がわずかに検出されるだけで、平衡硫化物相への影響はほとんど認められない。

一方、 Ce_2S_3 ライニングの場合 (K-2, K-3) は、酸素を 4~10% 含み、S/Ce モル比が 1.4~1.7 のオキシサルファイドが平衡相と考えられる。

3.3 溶鉄中の Ce と S の濃度関係

1600°C における Ce% と S% の関係を Fig. 3 に示す。ライニングや Al 添加などの条件により Ce%-

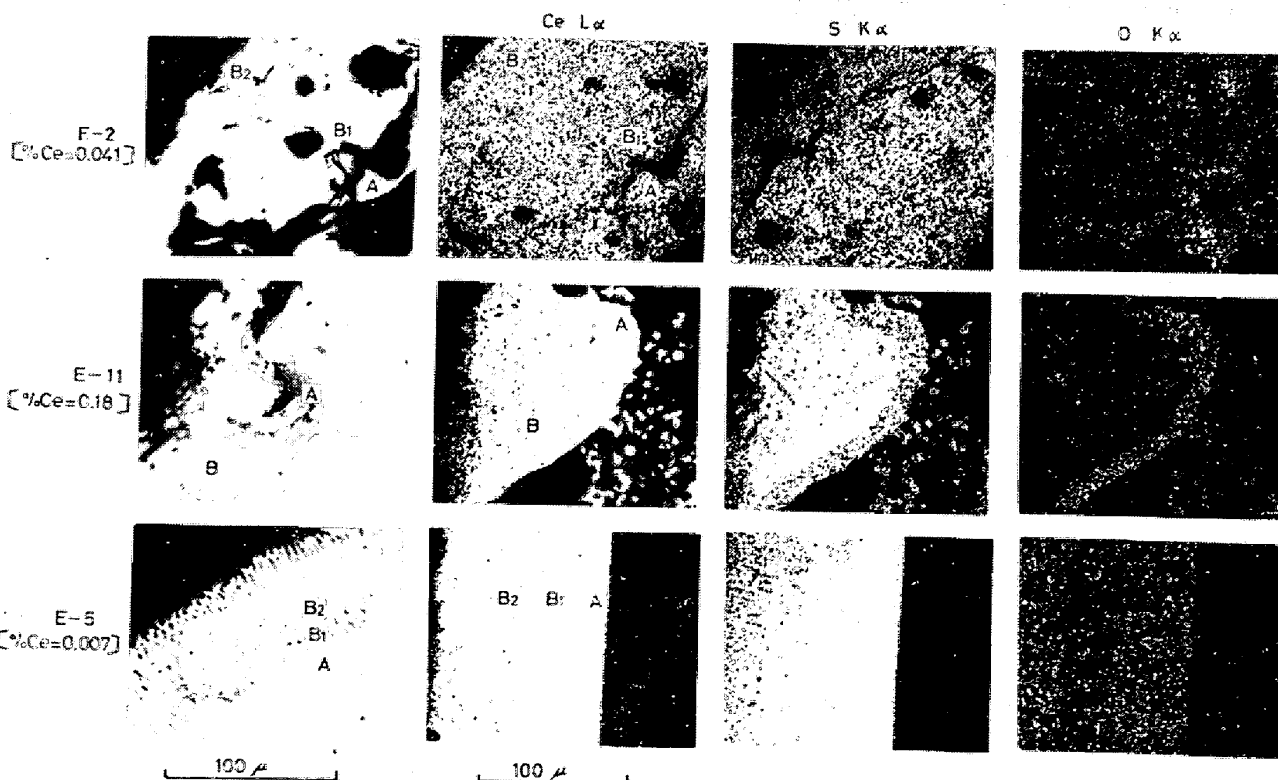


Photo. 3. Microstructures of interfaces between CeS lining and ingot.
A : phases coexisting with liquid iron.

Table 4. Results of EPMA analysis for the interfaces between sulfide lining and ingot after equilibrium runs*.

Run No. [%Ce]		Chemical composition (wt%)							S/Ce ratio	Lined material	Remarks on addition of alloying elements			
		Fe	C	Mn	Al	Ce	S	O			Al	Ce	Mn	C
E-2 (0.041)	A					77	20		1.1 ₈	CeS	add.	add.		
	B ₁					74	26		1.5 ₄					
	B ₂	0.6	0.3	0.1	0.1	79	21	11	1.1 ₈					
E-11 (0.18)	A					78	11	11	1.0 ₃	CeS	add.	add.		
	B					81	19							
E-5 (0.007)	A					80	19		1.0 ₃	CeS	add.			
	B ₁					84	16		0.8 ₃					
	B ₂					74	26		1.5 ₄					
E-6 (0.006)	A	1			10	63			1.5 ₄	CeS				
	B ₁	62					38							
	B ₂					74	26							
I-3 (0.098)	A	0.6		0.1	0.1	80	19		1.0 ₅	CeS	add.	add.	add.	
	B ₁	0.4		0.1	0.1	77	22		1.2 ₅					
	B ₂	1		0.1	0.1	79	19		1.0 ₆					
J-5 (0.20)	A	1		0.1	0.1	78	10	11	1.1 ₇ 0.9 ₄	CeS	add.	add.		add.
	B ₁	1	2	0.1	0.1	77	18	2						
	B ₂	1	2	0.1	0.1	80	17							
K-2 (<0.005)	A	0.4	0.2		0.1	78	17	4	1.3 ₇	Ce ₂ S ₃	add.			
	B ₁	0.4	0.3		0.1	78	17	4	1.3 ₇					
	B ₂	0.3			0.1	78	17	4	1.3 ₇					
K-3 (<0.005)	A	0.1	0.2		0.4	78	11	10	1.4 ₈ 1.6 ₆	Ce ₂ S ₃	add.	add.		
	B ₁	0.2	0.3		0.1	77	18	4						
	B ₂	0.1			0.1	77	18	5						

* Acc. voltage 20kV, specimen current 0.02μA, X-ray take off angle 52.50.

CeS powder was used as standard for Ce and S, thus, no correction for analyzed values was made.

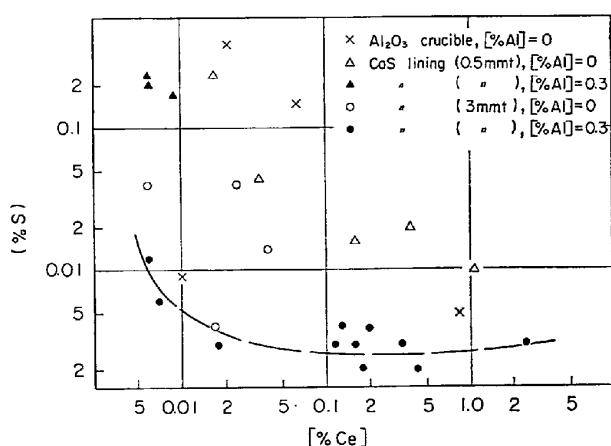
** Phases coexisting with liquid iron, S/Ce molar ratio was calculated assuming that oxygen exists as Ce₂O₃.

Fig. 3. Equilibrium relationship between Ce and S in liquid iron at 1600°C.

S%の関係は著しく変化する。その原因としては、1) 溶鉄中酸素、2) Ce あるいは CeS と坩堝との反応、3) 平衡相などが挙げられる。O%が大きい場合には、Ce と酸素の親和力が Ce と硫黄の親和力より著しく大

きいたために、添加した Ce は S より先に O と反応し、消費される。その際、脱酸生成物を Ce₂O₃ とすれば、Ce の消費量は O% の 5.9 倍となる。さらに、Table 4 に示したように Ce oxide あるいは酸素濃度の高い Ce オキシサルファイドが平衡相中に加わることも測定値の取扱い上問題となる。したがって、Ce 添加前に溶鉄中に Al を約 0.1% 添加して O 濃度を下げておけば (1600°C における平衡 O 濃度は 1.2 ppm¹⁵⁾)、Ce-S 平衡への O の影響をかなり除去できると期待され、実際に、平衡終了後急冷した試料の全酸素濃度は 7~8 ppm であり、平衡相も CeS あるいはそれに近い組成になっている。なお、Al と S の親和力は Ce と S のそれより非常に小さい¹⁶⁾ので、S の活量への Al の影響は無視できる。一方、Ce と坩堝材料が反応するような条件下では、前節においても述べたように平衡が達成されない。Fig. 3 の実験点の位置は以上に述べた実験条件の影響を明りょうに反映しており厚さ 3 mm の CeS ライニン

Table 5. Chemical compositions of heats equilibrated with Ce_2S_3 at 1600°C (wt%).

* **	Ce	S	Al	O	[%Ce] added
F-1	<0.005	0.29	0.17	0.0008	0
K-1	<0.005	0.36	0.24	0.0027	0
K-3	<0.005	0.13	0.13	0.0043	0.040
K-4	<0.005	0.41	0.28	0.0061	0.024
K-5	<0.005	0.41	0.21	0.0055	0.020

* Element ** Ch. No.

グと溶鉄中への Al 0.1% 添加によつて $\text{CeS}(\text{S})=\text{Ce}+\text{S}$ 反応の平衡が実現されることを示している。

アルミナ坩堝に Ce_2S_3 を厚さ 3 mm ライニングして実験を行なった場合の急冷試料の分析値を Table 5 に示す。Ce 添加の有無によらず、Ce 分析値は 0.005% 以下である。一方、W. G. WILSON ら¹¹⁾の $\text{Ce}-\text{S}$ 平衡の熱力学計算によれば、平衡相が CeS から Ce_3S_4 へ、さらに Ce_2S_3 へ、移行する点の 1600°C における Ce の活量は、それぞれ 9.3×10^{-5} 、 3.1×10^{-5} である。したがってこれらの結果からも $\text{Ce} \geq 0.005\%$ における平衡硫化物相は CeS と考えられる。

3.4 平衡定数と相互作用助係数

$\text{CeS}(\text{S})=\text{Ce}+\text{S}$ 、反応の平衡定数、 K 、は(1)式で記述される。

$$\log K = \log a_{\text{Ce}} \cdot a_{\text{S}} \\ = \log K' + \log f_{\text{Ce}} + \log f_{\text{S}} \quad (1)$$

ただし、 $\log K' = [\% \text{Ce}] \cdot [\% \text{S}]$ 、 a はヘンリー基準の活量、 f は活量係数、 $[\% i]$ は成分 i の重量%である。

(1)式は、さらに

$$\log K = \log K' + e_{\text{Ce}}^{(\text{S})} [\% \text{Ce}] + e_{\text{S}}^{(\text{Ce})} [\% \text{S}] \\ + e_{\text{Ce}}^{(\text{S})} [\% \text{Ce}] + e_{\text{S}}^{(\text{S})} [\% \text{S}] \quad (2)$$

となる。

ここで、 $e_{ij}^{(i)}$ は成分 j に対する成分 i の相互作用助係数である。

Z. BUZEK ら⁸⁾は Gibbs-Duhem の式を用いて Fe-Ce 状態図より $r_{\text{Ce}}^{\text{O}} = 2.53$ を求め、さらにこの値より $e_{\text{Ce}}^{(\text{O})} = -0.003$ を与えている。Ce の低温度域における液相線および固相線を精度よく測定することは困難であるから、この値にはかなりの誤差が含まれていると推定されるが、 $e_{\text{Ce}}^{(\text{O})} < 0.1$ とかなり過大に見積つてみても、 $[\% \text{Ce}] \leq 0.2$ の範囲では、(2)式の右辺第2項の絶対値は 0.02 以下となり、一方、 $e_{\text{S}}^{(\text{S})} = -0.03^{17)}$ を用いると $[\% \text{S}] \leq 0.02$ の範囲では、第4項の絶対値は 0.0006 以下となり、それぞれ無視できる。

また、Al 0.1% 添加の、 f_{S} への影響は $e_{\text{S}}^{(\text{Al})}$ の値が 0.054¹⁷⁾と小さいので無視できる。しかし、 f_{Ce} への影響

は $e_{\text{Ce}}^{(\text{Al})}$ の値が求められていないので評価できないが、ここでは無視する。したがって(2)式は(3)式に簡略化され、さらに、(4)式を用いて(5)式が得られる。

$$\log K = \log K' + e_{\text{Ce}}^{(\text{S})} \cdot [\% \text{Ce}] + e_{\text{S}}^{(\text{S})} \cdot [\% \text{S}] \quad (3)$$

$$e_{ij}^{(i)} = (M_j/M_i) e_{ij}^{(j)} + 1/230 \cdot (1 - M_j/M_i)$$

$$\approx (M_j/M_i) e_{ij}^{(j)} \quad (4)$$

ただし、 M は原子量である。

$$\log K = \log K' + e_{\text{S}}^{(\text{S})} \cdot ([\% \text{Ce}] + 4.37 [\% \text{S}])$$

$$\quad (5)$$

(5)式にしたがい $[\% \text{Ce}] + 4.37 [\% \text{S}] \leq 0.45$ の実験点を整理して Fig. 4 に示す。同図で、 $[\% \text{Ce}] + 4.37 [\% \text{S}]$ の増加とともに、 $\log K'$ は増加し、 $[\% \text{Ce}] + 4.37 [\% \text{S}]$ が約 0.3 以上においては測定温度によらずほぼ一定値に漸近することがわかる。一方、 $[\% \text{Ce}] + 4.37 [\% \text{S}]$ が約 0.10 以下の低濃度域では、 $\log K'$ の温度依存性は明瞭となり、各実験温度ごとに、 $[\% \text{Ce}] + 4.37 [\% \text{S}] \geq 0.15$ において $\log K'$ と $[\% \text{Ce}] + 4.37 [\% \text{S}]$ の間に認められる曲線に接線を引く形で低濃度域の測定点を直線近似すると(6)式が得られる。

$$\log K'_{1550^\circ\text{C}} = -4.9_3 + 13.6 ([\% \text{Ce}] + 4.37 [\% \text{S}]); \\ ([\% \text{Ce}] + 4.37 [\% \text{S}] \leq 0.08)$$

$$\log K'_{1600^\circ\text{C}} = -4.6_2 + 9.1 ([\% \text{Ce}] + 4.37 [\% \text{S}]); \\ ([\% \text{Ce}] + 4.37 [\% \text{S}] \leq 0.14)$$

$$\log K'_{1650^\circ\text{C}} = -4.3_5 + 7.5 ([\% \text{Ce}] + 4.47 [\% \text{S}]); \\ ([\% \text{Ce}] + 4.37 [\% \text{S}] \leq 0.16)$$

$$\quad (6)$$

(6)式より、各実験温度における K および $e_{\text{S}}^{(\text{O})}$ の値が得られる。それらの温度依存性を Fig. 5 と Fig. 6 に示す。

これらの結果より、 K は温度の関数として、(7)式で

$$\log K = -20600/T + 6.39 \\ \Delta G^\circ = 94200 - 29.2T \quad (7)$$

また、 $e_{\text{S}}^{(\text{O})}$ はつぎのように与えられる。

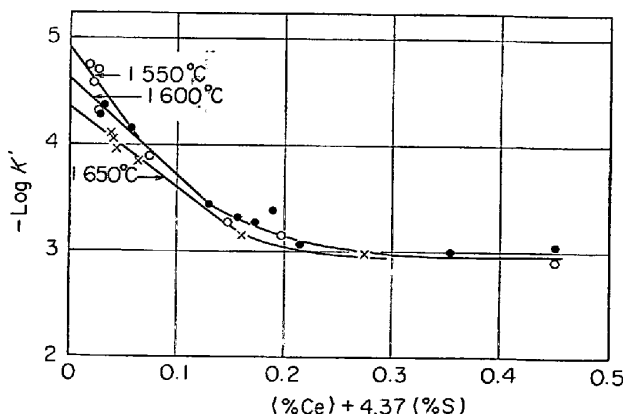


Fig. 4. Concentration dependence of solubility product; $K' = [\% \text{Ce}] \cdot [\% \text{S}]$.

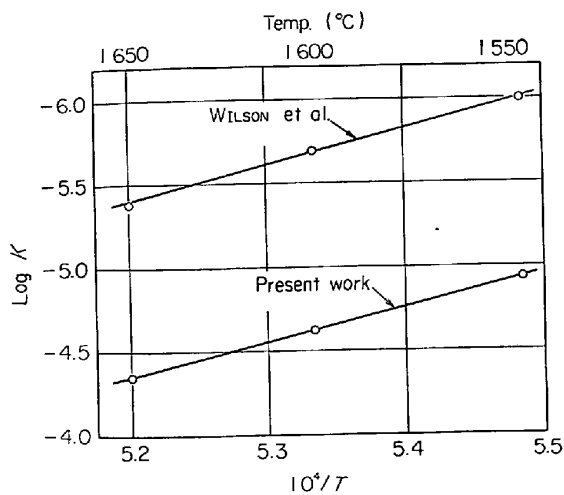


Fig. 5. Temperature dependence of the equilibrium constant, K , for the reaction; $\text{CeS (s.)} = \text{Ce} + \text{S}$.

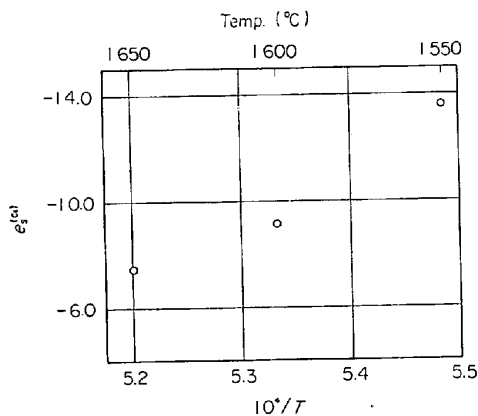


Fig. 6. Temperature dependence of the interaction parameter, e_s^{Ce} .

$$e_s^{\text{Ce}} = -13.6 (1550^\circ\text{C}), -9.1 (1600^\circ\text{C}), \\ -7.5 (1650^\circ\text{C})$$

4.5 平衡定数におよぼす C と Mn の影響

K に対する C と Mn の影響は $[\% \text{Ce}] + 4.37[\% \text{S}] = 0.11 \sim 0.18$, $[\% \text{C}] = 0.1 \sim 3.5$, $[\% \text{Mn}] = 0.2 \sim 2.1$, の範囲で測定した。

この場合の $\log K$ は (2) 式の右辺に, $(e_s^{\text{C}} + e_s^{\text{Ce}}) \cdot [\% \text{C}] \equiv E_{\text{C}}$, あるいは $(e_s^{\text{Mn}} + e_s^{\text{Ce}}) [\% \text{Mn}] \equiv E_{\text{Mn}}$ を加えた形で表わされる。実験点を $[\% \text{Ce}] + 4.37[\% \text{S}] \rightarrow 0$ へ外挿して求めた $\log K'$ を, それぞれ $\log K_{\text{C}}$, $\log K_{\text{Mn}}$ とすると, これらは (8), (9) 式で示される。

$$\log K_{\text{C}} = \log K - E_{\text{C}} \quad (8)$$

$$\log K_{\text{Mn}} = \log K - E_{\text{Mn}} \quad (9)$$

1600°C における実験値を用い $\log K_{\text{C}}$ におよぼす $[\% \text{C}]$ の影響, $\log K_{\text{Mn}}$ におよぼす $[\% \text{Mn}]$ の影響を Fig. 7 に示す。同図に明らかなように, K_{C} , K_{Mn} にお

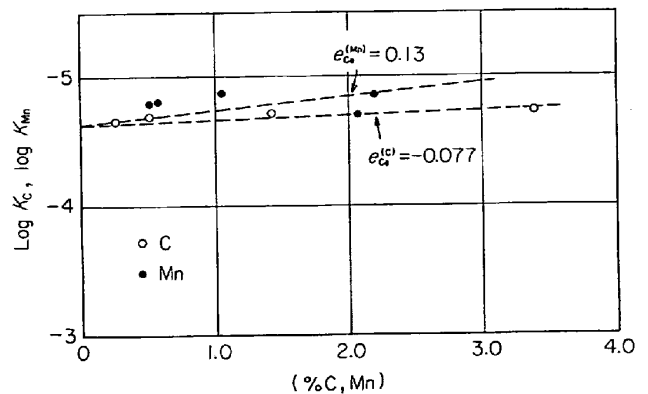
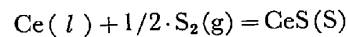


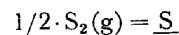
Fig. 7. Effects of C and Mn in liquid iron on the solubility products, K_{C} and K_{Mn} , for the reaction; $\text{CeS (s.)} = \text{Ce} + \text{S}$.

よぼす C, Mn の影響は小さい。最小 2 乗法により求めた破線の勾配と, $e_s^{\text{C}} = 0.113^{(17)}$, $e_s^{\text{Mn}} = -0.025^{(17)}$ を用いて $e_s^{\text{C}} = -0.077$, $e_s^{\text{Mn}} = 0.13$ が得られる。

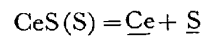
4.6 熱力学的検討



$$\Delta G^\circ = -133\,400 + 200T \pm 5\,000^{(18)} \quad (10)$$

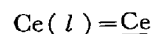


$$\Delta G^\circ = -34\,310 + 6.79T \pm 10^{(15)} \quad (11)$$



$$\Delta G^\circ = -94\,200 + 29.2T \quad (7)$$

(10), (11) 式と本研究により得た (7) 式から Ce (l) の溶鉄中への溶解の ΔG° として次の (12) 式が導出される。



$$\Delta G^\circ = -4\,900 - 16.0T \quad (12)$$

(12) 式の 1600°C における ΔG° を求めると $-34.8 \pm 5 \text{ kcal/mol}$ となり, 桜谷ら¹⁹⁾の稀土類元素添加鋼塊の研究や石川ら¹²⁾の Ce 脱酸平衡から推定される $\Delta G^\circ \geq -34 \text{ kcal/mol}$ と良く一致する。これは (7) 式, つまり本研究結果が妥当であることを示す傍証の 1 つである。

さらに, (12) 式より $\gamma_{\text{Ce}} (1600^\circ\text{C}) = 0.02_1$ が求まり, regular solution 近似が成立つとすれば, e_s^{Ce} と e_s^{Ce} は, それぞれ 7.7, 0.01₃ と算出される。

4.7 測定誤差

Ce 分析値, S 分析値および温度測定値の誤差, ならびに, これらの $\log (K' \text{ or } K)$ に及ぼす影響を Table 6 に示す。表に明らかなように $[\% \text{S}]$ の最低濃度における相対誤差が $\Delta K/K$ を支配する。(13) 式に示す関係,

$$\Delta \log K' = \log (K' + \Delta K) - \log K' \\ = \log (1 + \Delta K'/K') \quad (13)$$

より $\{\Delta \log K'\} (\Delta X/X) = \max.$ は ± 0.24 となり ΔG° に

換算し、1600°C において ± 2.0 kcal/mol となる。

4.8 従来の研究結果との比較

本研究で得られた 1600°C における Ce-S 平衡定数, K は 2.6×10^{-5} で, Table 1 に示した従来の研究における実測値, K' , より 1~2 桁低い。この差は、実験の精確度によるもののほかに、Fig. 4 に示した K' の Ce , S 濃度依存性からみて、各研究者が K' を決定した Ce と S の濃度範囲の差にも起因することが推測される。

そこで、実験手法の異なる研究報告の 1600°C における実験値を Fig. 4 と同様に整理した。その結果を Fig. 8 に示すが、これらの実測値においても $\log K'$ の Ce , S 濃度依存性が明りょうに認められる。また、同図から各研究者の測定濃度範囲と $\log K'$ を決定した濃度を示すと Table 7 のようになる。

明らかに、低濃度域で $\log K'$ を決定した方が K' に低値を与える結果になっている。したがって、 Ce-S 平衡濃度積を用いる際には、温度とともに濃度依存性についても考慮を払う必要がある。この点を考慮し、Fig. 8 において $[\% \text{Ce}] + 4.37[\% \text{S}] = 0$ への $\log K'$ の外挿値すなわち $\log K$ を各研究者ごとに求めると Table 7 に示すように本研究結果とほぼ一致することが明らかである。

一方、 $\log K'$ を温度の関数として測定した前例はないが、最近、W. G. WILSON ら¹¹⁾は希土類元素の熱力学データより Ce-S 平衡定数を (14) 式のように与えている。

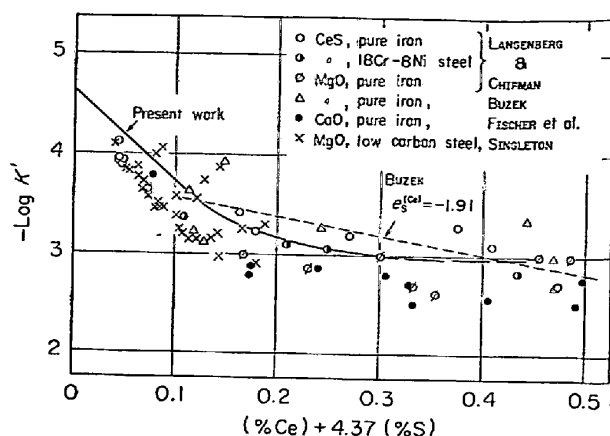


Fig. 9. Concentration dependence of solubility product, $K' = [\% \text{Ce}] \cdot [\% \text{S}]$ at 1600°C.

$$\left. \begin{aligned} \Delta G &= 100980 - 27.9T \\ \log K &= -22070/T + 6.079 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (14)$$

(14) 式は (7) 式より約 1 桁低い値を与える。この点について、A. VAHED ら²⁰⁾は本研究における①メタル分析試料中へのライニング(CeS)の混入、②分析誤差、を指摘している。しかし①については 3.3 で述べたように予備実験でライニング材の汚染を除去するに十分な表面研削厚さを光学顕微鏡観察により確認した後、注意してメタル分析試料を採取しているし、また実験点のばらつきからみても、問題はないと考えている。②については 4.7 で述べたとおりである。むしろ、 Ce-S 平衡実験においては酸素の影響を除外するのが重要であり、同時に厳密な意味でむずかしい。そのため、本実験では溶鉄中に Al を添加すると共に、十分な厚さの CeS ライニ

Table 6. Accuracies of $[\% \text{Ce}]$, $[\% \text{S}]$ and $T(^{\circ} \text{K})$ and their influences on $\log (K' \text{ or } K)$.

X	Range of X	σ_X^*	$\{\Delta X (=3\sigma)/X\} \text{ max.}$	$\{\Delta \log (K' \text{ or } K)\} (\Delta X/X) = \text{max.}$
$[\% \text{Ce}]$	0.004~0.14	0.00025	0.19	0.08
$[\% \text{S}]$	0.002~0.006	0.0005	0.75	0.24
$T(^{\circ} \text{K})$	1823~1923	3	0.06**	0.03

* σ_X is the standard deviation of X .

** $(\Delta X/X)$ in temperature is expressed to be $20600/T^2$ from equation 7.

Table 7. Relation between K_s' and ranges of $[\% \text{Ce}] + 4.37[\% \text{S}]$ in which K_s' were determined.

Researchers	$[\% \text{Ce}] + [\% \text{S}]$		K_s' determined	K' extrapolated to $[\% \text{Ce}] + 4.37[\% \text{S}] = 0$
	Range in the studies	The ranges in which K_s' were determined		
LANGENBERG, et al. ⁵⁾	0.04~0.5	0.3 ~0.5	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$\approx 4.0 \cdot 10^{-5}$
BUZEK, et al. ⁸⁾	0.1 ~0.5	0.47	$1.0 \cdot 10^{-3}$	?
FISCHER, et al. ⁹⁾	0.075~0.5	0.075	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$\approx 3.2 \cdot 10^{-5}$
SINGLETON ⁶⁾	0.04~0.2	0.15~0.2	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$\approx 3.2 \cdot 10^{-5}$
Present work	0.02~0.45	0.02~0.2	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$

ングを施して、酸素の影響をおさえているが、それでも酸素が 1~11% のオキシサルファイド相が存在する場合があること、および Al 添加によつて生ずる $e_{\text{Ce}}^{(\text{Al})}$ の K への影響を無視していることに問題を残している。しかしながら、Fig. 8 および Table 7 において、Al 添加を全く行なわないか、添加量が極めて少ない他の研究者の結果の $[\% \text{Ce}] + 4.37[\% \text{S}] = 0$ への外挿値と本研究で定めた $\log K$ はほぼ一致しており、前述の $e_{\text{Ce}}^{(\text{Al})}$ ・ $[\% \text{Al}] \approx 0$ の仮定は妥当性を欠くものではないと思われる。

一方、WILSON らの K の導出過程において最も問題となるのは、Fe-Ce 状態図から求めた Ce の溶鉄中への溶解自由エネルギー値 ($\Delta G^\circ_{1600^\circ \text{C}} = -17 \text{ kcal/mol}$) の信頼性にあると考えられる。したがって、(7)式と(14)式のいずれが真実に近いかは今後の研究にまたねばならない。

5. 結 言

酸素の影響を除去することに極力留意して Ce-S 平衡実験を行ない、次の結果を得た。

1) 実験手法として、アルミナ坩堝の内面に CeS を厚く ($\geq 3 \text{ mm}$) ライニングし、約 0.3% Al を溶鉄中に共存させることが測定精度を高める上で効果的である。

2) $1550 \sim 1650^\circ \text{C}$, $[\% \text{Ce}] + 4.37[\% \text{S}] = 0.02 \sim 0.16$ の範囲で平衡硫化物相が CeS(S) であることを確認し、平衡定数および相互作用助係数を次のように求めた。

$$\log K = -20600/T + 6.39 \pm 0.41$$

$$\Delta G^\circ = 94200 - 29.27T \text{ cal/mol}$$

$$e_{\text{S}}^{(\text{Ce})} = -13.6(1550^\circ \text{C}), -9.1(1600^\circ \text{C}), \\ -7.5(1650^\circ \text{C})$$

また、 Ce_2S_3 は $[\% \text{Ce}] \geq 0.005$ では平衡相とはならないことを確めた。

3) 見掛けの平衡定数、 $\log K'$ は Ce , S 濃度の増加により特に低濃度領域で急増する。

4) $\text{Ce}-\text{S}$ 平衡に対する C , Mn の影響を、 1600°C , $[\% \text{Ce}] + 4.37[\% \text{S}] = 0.10 \sim 0.18$ の範囲で調査し、次の相互作用助係数を得た。

$$e_{\text{Ce}}^{(\text{C})} = -0.077, e_{\text{Ce}}^{(\text{Mn})} = 0.13$$

5) 本実験で得られた溶鉄中での CeS(S) の標準生成自由エネルギーを用いて、溶鉄中への $\text{Ce}(l)$ の溶解

自由エネルギーを次式のように導出した。

$$\Delta G = -4900 - 16.07T \pm 8500 \text{ cal/mol}$$

6) 2) を考慮することにより、従来の研究報告における $\log K'$ の不一致の理由を明らかにした。

文 献

- 1) L. LUYCKX, J. R. BELL, A. MCLEAN, and M. KORCHYNSKI: Met. Trans., 1(1970), p. 3341
- 2) J. H. LITTLE and W. J. HENDERSON: ISI Proc. on Effect of 2nd Phase Particles on Mechanical Properties of Steel, (1971), p. 182, London
- 3) 三代, 数土, 飯田, 江見: 鉄と鋼, 59(1973), S 143
- 4) E. J. LICHY, G. C. DUERSTADT, N. L. SAMWAYS: J. Metals, 17(1965), p. 769
- 5) F. C. LANGENBERG and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 212(1958), p. 290
- 6) R. H. SINGLETON: ibid., 215(1959), p. 675
- 7) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 51(1965), p. 1987
- 8) V. SCHINDEROVA and Z. BUZEK: Sbornik V. S. B. Ostrava, 11 (1965)3, p. 409, and Hutn. Listy., 21(1966)3, p. 169
- 9) W. A. FISCHER and H. BERTRAM: Arch. Eisenhüttenw., 44(1973), p. 87, 96
- 10) 成田, 宮本, 高橋: 鉄と鋼, 50(1964), p. 2011
- 11) W. G. WILSON, D. A. R. KAY, and A. VAHED: J. Metals, 26(1974), 5, p. 14
- 12) 石川, 井上, 三本木: 東北大選研彙報, 29 (1973)2, p. 193
- 13) G. KINNE, A. F. VISHKAREV, and V. I. YAVOISKII: Izv. VUZov, Cher. Met., (1963) 5, p. 65
- 14) 針間矢, 大野, 小田島: 学振製鋼第19委, 9586 (1973)
- 15) 学振製鋼第19委員会編: 製鋼反応の推奨平衡値, 1968, 日刊工業新聞社
- 16) V. SCHINDLEROVA and Z. BUZEK: Freiburger Forschungsh., 117(1969), p. 25 (ABTICS No 85,835)
- 17) 大谷: 鉄冶金熱力学, 1973, p. 218~221, 日刊工業新聞社
- 18) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, vol. I, p. 241, 1960, Addison Wesley, Mass.
- 19) 桜谷: 恒生, 江見, 飯田: 鉄と鋼, 59(1973), S 449, 450
- 20) A. VAHED and D. A. R. KAY: Private Communication (has been submitted for publication in Met. Trans.)