

- 1658
- 9) 佐野, 伊藤, 有野: 鉄と鋼, 53(1967) 7, p. 777
779
- 10) 佐野, 伊藤, 有野, 竹之内: 鉄と鋼, 53 (1967)
11, p. 1193~1195
- 11) 坂上: 鉄と鋼, 52 (1966) 12, p. 1738~1748
- 12) J. H. SWISHER and E. T. TURKDOGAN: Trans.
Met. Soc. AIME, 239 (1967) May, p.602~610
- 13) 染野, 後藤, 川上: 学振19委-8586 Oct. 1967
- 14) 染野, 後藤, 川上: 鉄と鋼, 54 (1968) 4,
p. 345~351
- 15) 佐野, 伊藤, 有野: 鉄と鋼, 55(1969)1, p. 13~19
- 16) 推奨値 学振19委-5864, Apr. 1960
- 17) 推奨値 学振19委-7400, Dec. 1963
- 18) 推奨値 学振19委-8547, Nov. 1967
- 19) 推奨値 学振19委-8021, Dec. 1965
- 20) 推奨値 学振19委-8548, Nov. 1967
- 21) 佐野, 伊藤: 鉄と鋼, 51(1965)7, p. 1252~1259
- 22) K. ITO and K. SANO: Trans. ISIJ, 8 (1968) 3,
p. 165~171
- 23) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and D. RAMAKRI-
SHNA: Thermochemistry for Steelmaking, (1963),
p. 702 [Pergamon]
- 24) Physical Chemistry of Steelmaking Committee
AIME, Electric Furnace Steelmaking Vol. 2,
(1963), p. 133 [John Wiley & Sons]

669.046.546.2:669.046.517-982:669.15:543.51
真空溶融による鉄合金脱硫機構の質量分析的研究*

加藤 栄一**・福部 義人***

Mass Spectrometric Study of Desulfurization of Iron
Alloys by Vacuum Melting

Eiichi KATO and Yoshito FUKUBE

Synopsis:

To determine the sulfide species evaporated from iron alloys during vacuum melting, mass spectrometry was used. A small furnace was wound with tungsten wire and was coated with alumina. Specimens of materials to be investigated were placed in the furnace located close to the ion source of the mass spectrometer. The alloys investigated were Fe-C-S alloy (2.70%C, 1.32%S), Fe-Si-S alloy (3.40%Si, 0.5%S), Fe-C-Si-S alloy (3.42%C, 2.73%Si, 0.51%S), Fe-Al-S alloy (2.42%Al, 0.49%S) and Fe-S alloy (0.20%S). Temperature was measured by means of an optical pyrometer, and the range was 1000—1400°C.

In the Mass spectra of Fe-C-S alloy the ions S^+ , S_2^+ , CS^+ and CS_2^+ were found and the proportion of S^+ ion was greatest. SiS^+ , S^+ and S_2^+ ions were found in the mass spectra of Fe-Si-S alloy. In the mass spectra of Fe-C-Si-S alloy, SiS^+ , CS^+ , CS_2^+ , S_2^+ , S^+ ions were found and of these ions the proportion of SiS^+ is large compared with the others; and, in addition to the ions mentioned above, SiS_2^+ was also found at the high temperatures (above 1300°C). The ions S^+ and S_2^+ were found in the mass spectra of Fe-Al-S and Fe-S alloys.

(Received Dec. 28, 1968)

1. 緒 言

近年、鉄合金の真空溶解の際、高温で安定であり、蒸気圧の高い亜酸化物の生成による脱酸反応、あるいはいおう化合物の生成による脱硫反応が起こることが推定されている。しかし従来行なわれている研究方法は、溶解時の真空炉内の圧力変化、試料中の各成分濃度の変化などを測定し、その結果を熱力学的、速度論的に考察する方法で、それにより上記のような推定も行なわれている。しかしながらこれらの方法のみでは真空溶解の精錬機構

の解明には不十分であり、溶解時に蒸発する分子種がどのような形態であるかを直接的な方法で確認することが望ましいと考えられる。著者らはこの目的のために質量分析を用いることを試みた。特に熔融金属から蒸発する分子種を蒸発直後の形態において直接捕捉するために、質量分析計のイオン源にきわめて近接して小型の炉を設

* 昭和41年10月本会講演大会にて発表
昭和43年12月28日受付

** 早稲田大学理工学部 工博

*** 日本真空技術(株)

け、熔融金属からの蒸発分子をただちにイオン化し、質量分析ができるようにした。今回は蒸発分子種が多様であると考えられる Fe-C-S 合金, Fe-Si-S 合金, Fe-C-Si-S 合金, Fe-Al-S 合金, Fe-S 合金の真空溶解時の脱硫生成物について質量分析を行なった。なおこれらの合金については大野^{1)~4)}, FISHER and HOFFMAN⁵⁾, 白石ら⁶⁾ その他⁷⁾, により鉄合金に C, Si が含まれる場合、脱硫が促進されることが報告されており、平衡論的、速度論的考察がなされ、S, S₂ の蒸発のほかに CS, CS₂, SiS, SiS₂ などの生成する反応により脱硫が起こることが推定されている。

なお質量分析による冶金反応生成物についての研究はたとえば真空溶解時に放出されるガスを質量分析計を用いて分析⁹⁾しているが、この種の研究はすべて真空炉から導管を用いてガスを質量分析計まで導いているので、炉内の比較的蒸気圧の高い分子種、いわば炉内雰囲気ガスを分析していることになり、金属から放出される蒸気圧の比較的低い分子種についての分析は不可能である。また質量分析と Knudsen-cell 法¹⁰⁾あるいは Langmuir 法¹¹⁾との組み合わせによる純金属や酸化物の蒸気圧の測定が今までに多く行なわれており、今回用いた方法はこの後者の方法と類似している。このような実験方法は今後、金属、合金の蒸気圧測定法として発展すると考えられる。

なお著者らのうちの一人は最近この方法について総合的な報告¹²⁾を行なった。

2. 実験装置ならびに試料

装置は自家製のガス分析用単収束 90° 型質量分析計(イオン軌道の曲率半径 132 mm)を用いた。イオン源はガス分析用イオン源を改造し、試料加熱装置をイオン源に近接して取り付け、試料から放出された生成物の一部が 1 mm φ の穴を通してただちにイオン化室に入り、イオン化できるようにした。またイオン流測定の感度を増大させるためにイオンの exit slit を約 1 mm とした。(ガス分析の場合は 0.2 mm), このために分解能はやや低下した。

Fig. 1 に用いた質量分析計の略図を、また Fig. 2 にイオン源断面図を示した。試料の加熱装置は 0.3 mm φ のタングステン線を内径 3 mm φ、長さ 4 mm のルツボ状に巻き、アルミナ被覆した抵抗加熱装置である。質量分析計は磁気走査方式であり、イオン電流の増幅は振動容量型直流増幅器を用いており、イオン強度の記録はペンレコーダーにて行なった。分析管の排気は油回転ポンプ、油拡散ポンプ、イオンゲッターポンプを用いて行

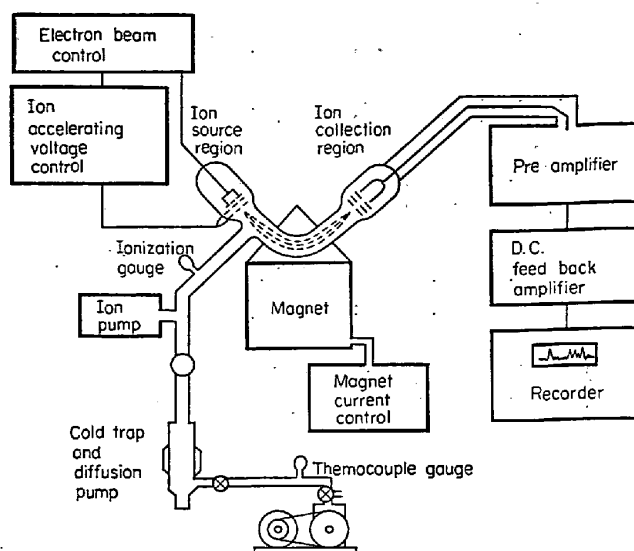


Fig. 1. Schematic diagram of mass spectrometer.

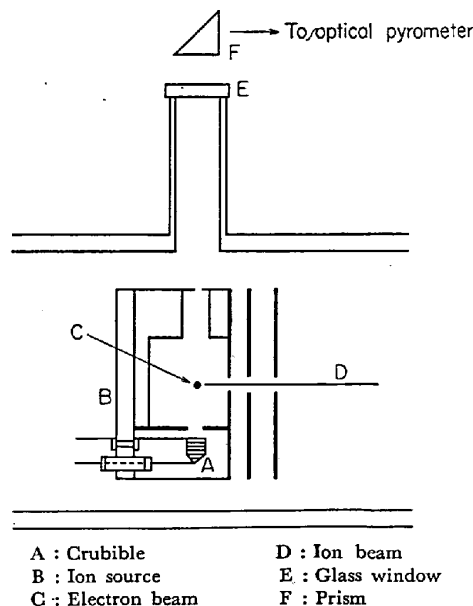


Fig. 2. Crucible and ion source of mass spectrometer.

ない、分析管内の圧力はイオン化ゲージを用いて測定した。

試料は Fe-C-Si-S 合金では組成の知られた釜石鉄、金属けい素、結晶いおう(特級)を配合し、その他の合金では電解鉄をベースとし、それに C としては電極黒鉛を Si としては金属けい素あるいはフェロシリコン(Si: 約 70%) を、S としては結晶いおう(特級)を、Al としては純アルミニウム(純度 99.9% 以上)を配合し、それぞれムライトルツボを用いてタンマン炉にて大気溶解し、内径 2 mm φ の石英管にて吸い上げ、その一部を削り、約 50~100 mg を試料として用いた。各合金の化学分析値を Table 1 に示した。今回用いた試料の S の含有量は

Table 1. Chemical composition of samples (%).

Alloy	C	Si	S	P	Al
Fe-C-S	2.70	0.12	1.32	—	—
Fe-Si-S	0.13	3.40	0.50	—	—
Fe-C-Si-S	3.42	2.73	0.51	—	—
Fe-Al-S	0.06	<0.01	0.49	0.01	2.42
Fe-S	<0.02	—	0.20	—	—

いずれも相当高いが、これは今回の実験がどちらかという定性的な実験であつたことと、このような方法で真空溶解時の放出物質を同定することははじめての試みであるために、測定が容易となるように、なるべく多量の反応生成物を得るようにしたためである。なお質量分析計内で溶融した後の試料の化学分析は試料が微量であるために行なうことができなかった。

3. 実験方法

まず、加熱装置は試料を入れないでイオン源につけ、分析管内を排気後、圧力が 1×10^{-5} mmHg 以上にならないよう徐々に加熱し、所定の温度に 30 min 保持して加熱脱ガスを行なった後、マススペクトラムをとり、これを試料を加熱したときのマススペクトラムのバックグラウンドとした。その後、イオン源を冷却し、分析管よりはずし、試料を加熱装置に入れ、排気後、分析管内の圧力が 1×10^{-5} mmHg 以上にならないよう徐々に加熱した。マススペクトラムは溶解前から記録を始めて、温度を段階的に上昇させ、各温度において m/e (質量(原子質量単位)/電荷(単位電荷)) = 10~100 の範囲を記録した。この質量範囲を記録するには 5~10 min を要した。今回行なった実験においては試料がきわめて少量であるため温度を一定にしても試料から放出される蒸気の量の時間

的变化は相当大きいと考えられ、よりすみやかに走査のできる装置を用いるべきであつたが、われわれの研究室の装置の性能からやむを得ず上記の走査時間を用いた。また質量分析によつて各種蒸気分子の定量を行なうにはそれらの分子について感度、パタン係数を知る必要があるが、今回見出し出された硫化物についてはこのような測定値はまだ発表されていない。しかし一般に無機化合物間においては感度はあまり大きな差異はなく、その上今回の実験は蒸気分子の完全な定量が目的でなく、蒸気の相対的な量についてのおおよその情報を得るのが目的であつたので、実験結果を示す場合、イオン強度をそのまま示した。試料の温度は分析管につけたガラス窓を通して光高温計にて測定した。試料の真の温度の測定は試料が小さいためきわめて困難であつた。やむを得ず、電解鉄を用い、融点前後で温度を測定し、試料を取り出して溶融を確認する方法によつて行なつた。その結果光高温計のよみは真温度より約 140°C 低かつた。質量分析計の測定条件は多くの場合、電子加速電圧; 70V, イオン加速電圧; 1000V, 全電子電流; 0.2mA, 貫通電子電流; $20 \mu\text{A}$ であつた。

4. 実験結果と考察

4.1 バックグラウンド

バックグラウンドのマススペクトラムの一例を Fig. 3 に示した。バックグラウンドにおいては一般に $m/e=28$ のピークが強くこれについては $m/e=18$ で、その他これら2つのピークに比べて弱い、 $m/e=12, 16, 17, 27, 29, 31, 44, 47$ などのピークが見られた。 $m/e=18$ はイオン源および加熱装置に吸着している H_2O による H_2O^+ である。 $m/e=28$ は CO^+ , C_2H_4^+ などが考えられる

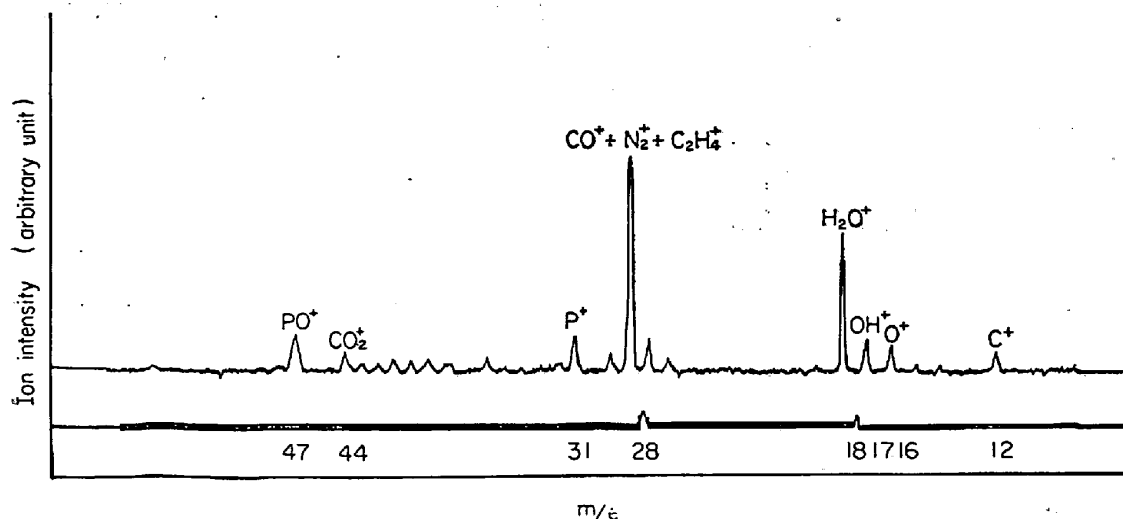


Fig. 3. Back ground.

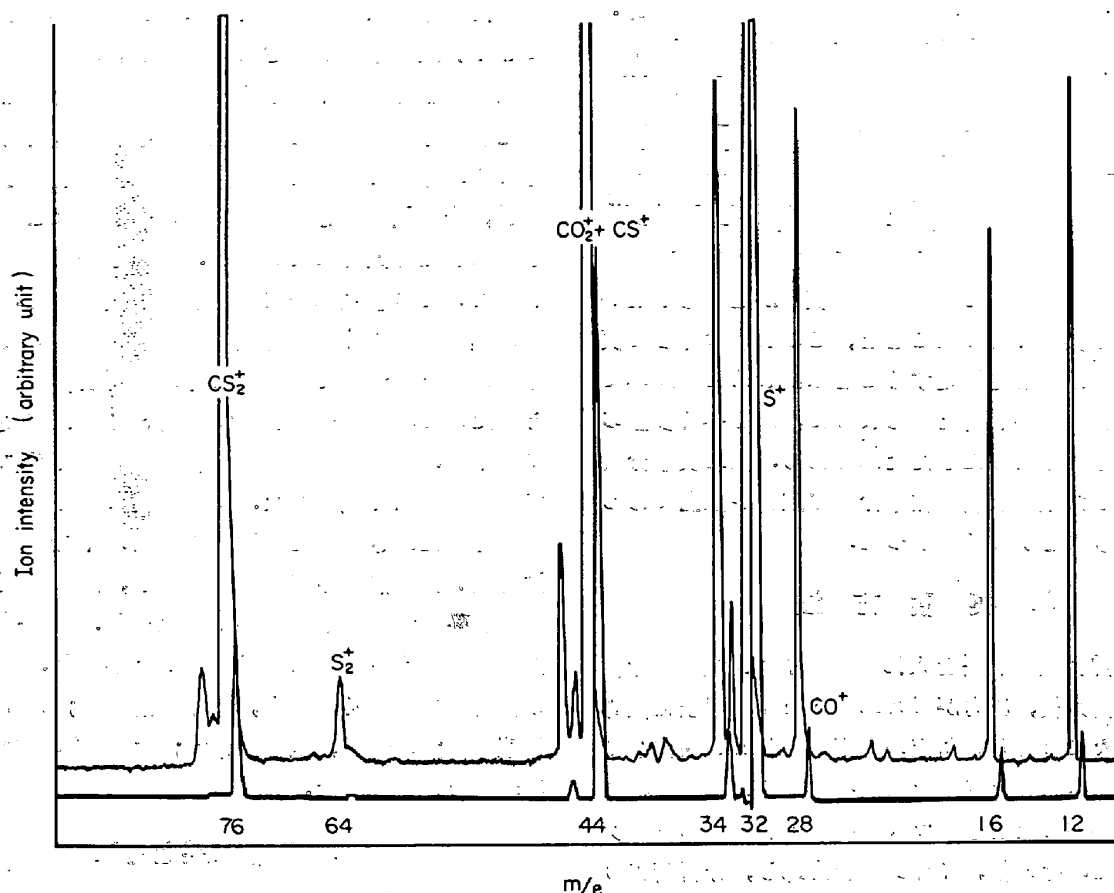


Fig. 4. Mass spectrum of the vapor from Fe-C-S melt at 1245°C.

が、一般に真空中で加熱された金属からは CO^+ が放出されるといわれており、主としてイオン源を構成しているステンレス鋼や加熱装置から放出された CO と考えられる。 $m/e=12$ は C^+ で CO のクラッキングによるもの、16, 17 は O^+ , OH^+ で H_2O のクラッキングによるもの、27, 29 は C_2H_3^+ , C_2H_5^+ などで、真空ポンプの油によるもので、 $m/e=31$ は P^+ で加熱装置のアルミナ被覆から放出されたものと考えられる。 $m/e=44$ は CO_2^+ で、 CO^+ と同じく加熱装置などから放出されたものであろう。また $m/e=47$ は PO^+ でこれも加熱装置のアルミナ被覆から放出されたものと考えられる。なお加熱装置を構成しているアルミナからの Al_2O , AlO などの蒸発によるイオンは本実験の場合ほとんど認められなかった。

4.2 Fe-C-S 合金

Fig. 4 にこの合金からのマススペクトラムの一例を示した。Fig. 4 に示したマススペクトラムにおいては記録に感度比 1:10 の 2 ペンレコーダーを用いている。スペクトラムには $m/e=28, 32, 44, 64, 76$ が高いピークとして認められた。 $m/e=28$ はバックグラウンドに認められた CO^+ であり、またこの m/e に相当する硫化物は

考えられないので、脱硫に関係はないと思われる。 $m/e=32$ に相当するイオンは S^+ と O_2^+ があるが、試料から O_2 が蒸発することは考えられず、またバックグラウンドにも認められないので、 S^+ であると考えられる。 $m/e=44$ は CO_2^+ と CS^+ で、これらは 45, 46 に同位体があり、これらのイオン化確率が同一であるとすれば、計算より同位体イオン強度比が求まり、それによりイオン種の決定が可能である。 $m/e=44, 45, 46$ のイオン強度を I_{44}, I_{45}, I_{46} とすれば、 CO_2 では $I_{45}/I_{44} \times 10^2 = 1.16$, $I_{46}/I_{44} \times 10^3 = 4.02$, $I_{46}/I_{45} = 2.88$ であり、 CS は $I_{45}/I_{44} \times 10^2 = 1.89$, $I_{46}/I_{44} \times 10^2 = 4.41$, $I_{46}/I_{45} = 2.32$ である。今回の測定においては 45, 46 のピークの高さが低いものが多く、精度はあまり良好ではないが、測定結果より求めた同位体イオン強度比は $I_{45}/I_{44} \times 10^2 = 0.68 \sim 1.46$, $I_{46}/I_{44} \times 10^2 = 2.36 \sim 2.94$, $I_{46}/I_{45} = 2.00 \sim 5.11$ であつた。したがって定量的に議論するには不十分ではあるが、 I_{46}/I_{44} の値から見て 44 のピークのうち相当量は CS によるものと考えてよいであろう。 $m/e=64$ は S_2^+ と SO_2^+ があるが、試料中には多量の C があるため O は少ないと考えられ、 S_2^+ と推定される。 $m/e=76$ は CS_2^+ と考えられる。Fig. 5 に温度とイオ

ン強度の関係を示した。ここで S^+ のイオン強度が他のそれに比較して大きいことがわかる。以上より脱硫は S , CS , CS_2 , S_2 などの蒸発により起こると結論される。

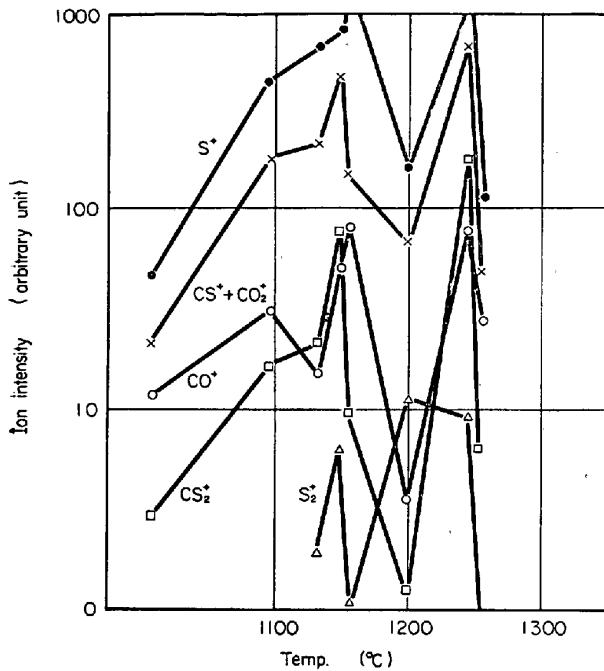


Fig. 5. Relation between ion intensity and temperature (Fe-C-S alloy).

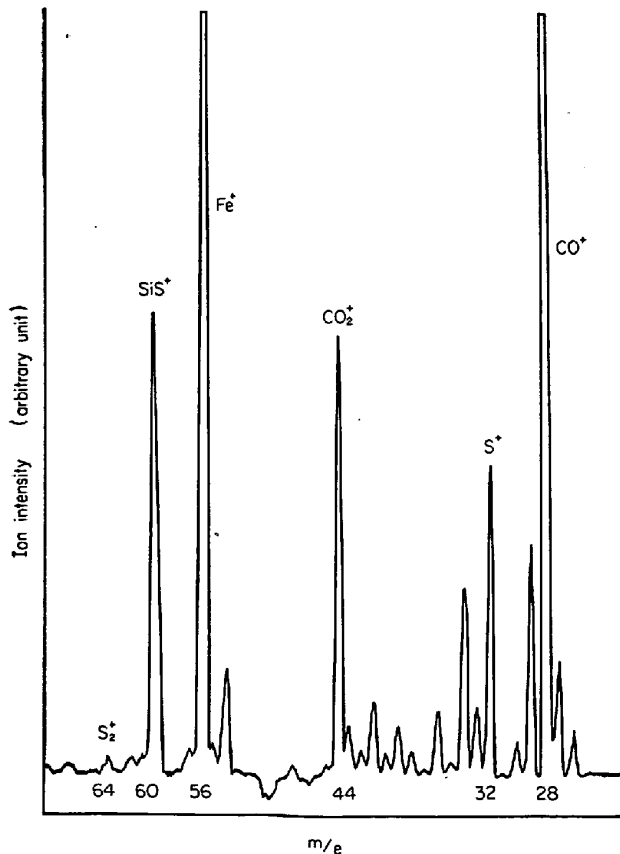


Fig. 6. Mass spectrum of the vapor from Fe-Si-S melt at 1440°C.

4.3 Fe-Si S 合金

Fig. 6 にこの合金からのマススペクトラムの一例を示した。特に強いピーク $m/e=28$, 32 , 44 , 56 , 60 であつた。 $m/e=28$ は CO^+ と Si^+ とが考えられるが、 Si は 3% 程度であり、蒸気圧は低いので、主にバックグラウンドの CO^+ である。 $m/e=32$ は S^+ と O_2^+ があるが、 O_2^+ はバックグラウンドには認められず、 S^+ である。 $m/e=44$ は CO_2^+ と SiO^+ があるが、試料中には多量の Si^+ があるため、 O の活量は小さく、大部分はバックグラウンドの CO_2^+ であると考えられる。 $m/e=56$ は Fe^+ である。 $m/e=60$ に相当するイオンとしては COS^+ , SiO_2^+ , SiS^+ などがある。これらのイオンのうちいずれが主としてこのピークに寄与しているかということと同位元素の組み合わせによる $m/e=61$, 62 , 63 などのピークの高さから算出することは原理的には可能であるが、そのためにはこれらのピークの高さを高い精度で測定する必要があるが、今回の実験精度では明確な結論を下すことはできなかった。しかし C を多量に含む Fe-C-S 合金のスペクトラム中に $m/e=60$ のピークが見い出されず、またこの Fe-Si-S 合金においては C のみならず O の濃度も低いと考えられるので、 COS の放出はほとんどないものと考えてよいであろう。また SiO_2 の蒸気圧はきわめて低いので、このピークに SiO_2^+ はほとんど寄与していないといえる。以上のような理由からこのピークはほとんど SiS^+ によるものと考えた。 $m/e=64$ に低い S_2 によると考えられるピークが認められた。Fig. 7 に温度とイオン強度との関係を示した。

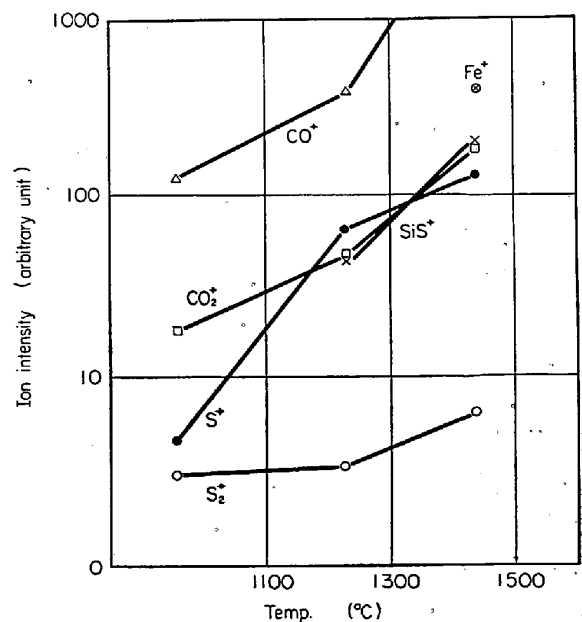


Fig. 7. Relation between ion intensity and temperature (Fe-Si-S alloy).

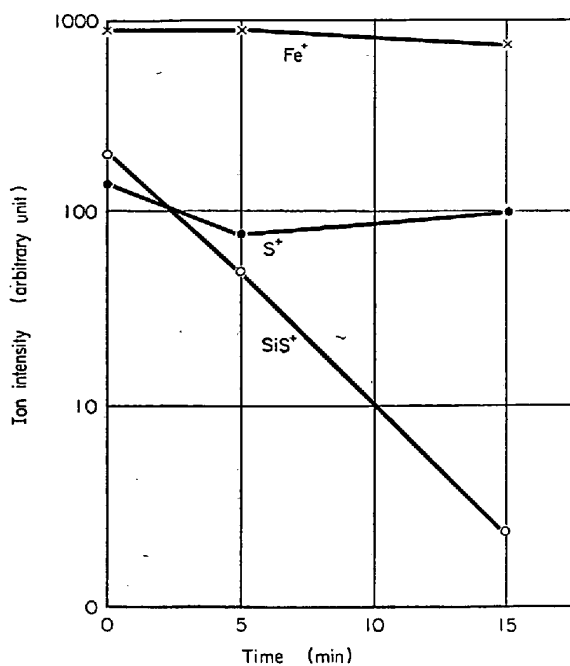


Fig. 8. Relation between ion intensity and time at constant temperature (Fe-Si-S alloy 1440°C).

また Fig. 8 に昇温後の一定温度におけるイオン強度と時間の関係を示した。これによると SiS⁺ によるピークの高さは、比較的すみやかに低くなつてゆくことが認められた。一方、S⁺ はほとんど変化を示していない。なおこの合金の場合 SiS₂ ($m/e=92$) によるピークは認められなかつた。以上より Fe-Si-S 合金の脱硫は主として S, SiS, S₂ によりなされると考えられる。

4.4 Fe-C-Si-S 合金

Fig. 9 にこの合金からのマススペクトラムの一例を示した。イオン強度の大きなピークは $m/e=28, 32, 44, 60, 64, 76$ である。これらのイオンの内で $m/e=60$ は特にイオン強度が大きく、この m/e に相当するイオンとしては SiS⁺, COS⁺ があるが、この合金の場合、C, Si が多く、試料中の O は少ないと見なされ、主として SiS によるピークと考えられる。 $m/e=28$ は CO⁺ である。 $m/e=32$ は S⁺ と思われる。 $m/e=44$ については CO₂⁺, CS⁺, SiO⁺ があるが、SiO⁺ は微量であると考えられる。また CO₂⁺ と CS⁺ は全体としてピークは低く同位元素による同定も困難であつたので、 $m/e=44$ のピークを与えている分子は、これらの内いずれであるかを決定することはできなかった。 $m/e=64$ は SO₂⁺, S⁺ があるが、 $m/e=60$ の場合と同様な理由で S₂⁺ によると考えられる。 $m/e=76$ は CS₂⁺ であると考えられる。Fig. 10 に イオン強度と温度の関係を示した。ここでイオン強度は溶落直後と考えられる温度で非常に大き

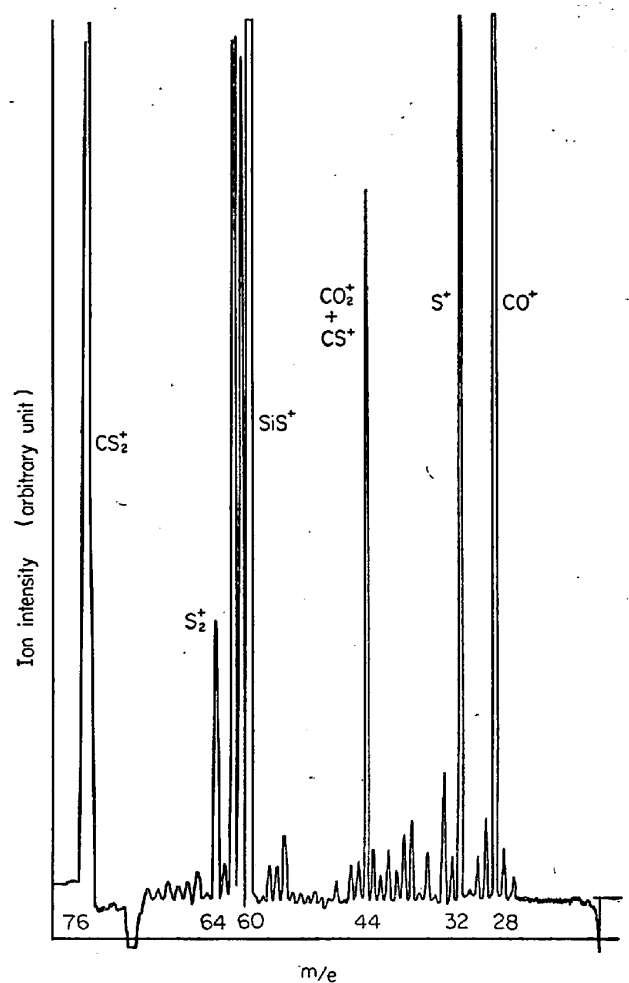


Fig. 9. Mass spectrum of the vapor from Fe-C-Si-S melt at 1210°C.

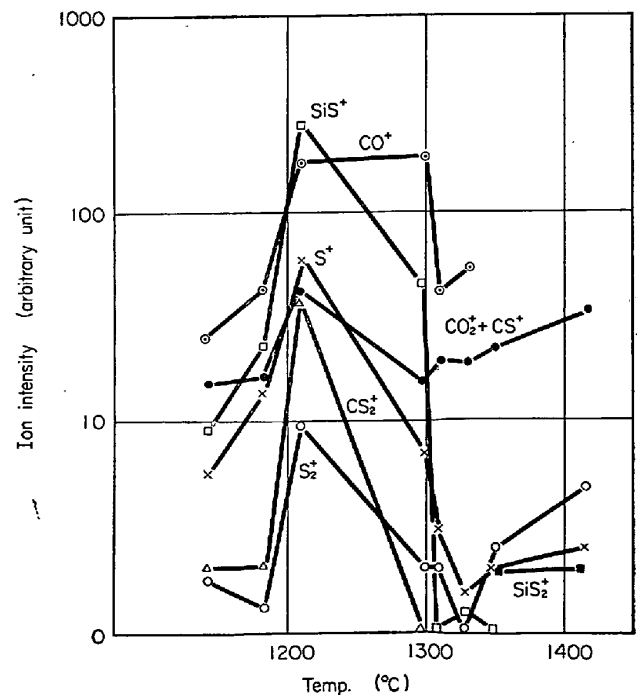


Fig. 10. Relation between ion intensity and temperature (Fe-C-Si-S alloy).

くなり、その後小さくなっているが、これは試料が小さいため、その中の各成分の濃度が、すみやかに低下したことによると考えられる。Fig. 10 において、溶落直後のイオン強度では SiS_2^+ が他のイオンに比較して特に大きかった。なお高温においては SiS_2^+ が認められた。以上のことから、この合金を真空溶融した場合、脱硫は SiS , CS_2 , CS , S_2 , S などの分子が蒸発することによりなされることが考えられる。

4.5 Fe-Al-S 合金

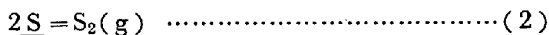
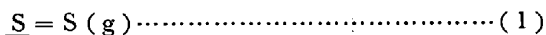
この合金のマススペクトラム中でいおう化合物によるピークとしては $m/e=32, 64$ が認められた。これらのピークは S^+ , S_2^+ であると考えられる。この場合、アルミニウムの硫化物は認められなかった。以上よりこの合金では S , S_2 の蒸発による脱硫があると考えられる。

4.6 Fe-S 合金

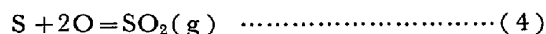
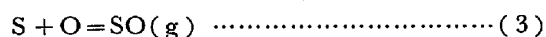
この合金の場合、試料を取り出したところ溶融しておらず、マススペクトラム中では $m/e=32, 64$ が認められた。したがって固体状態において S , S_2 の蒸発があつたと考えられる。

5. 考 察

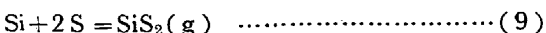
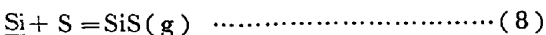
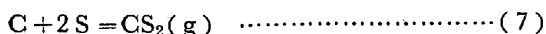
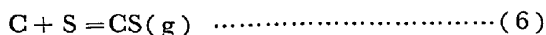
Fe-S 合金を真空溶解すると脱硫が起こることは、大野¹⁾, その他^{2)~4)}により報告されており、次のような反応が考えられている。



また酸素が含まれる場合、次式による脱硫も考えられる。



さらに、Fe-S 合金に C, Si などが添加された場合、(1), (2)の反応だけによると考えられるより以上に脱硫が起こることは大野¹⁾, 白石, 斎藤, 川合³⁾, その他により報告されており、次に示すような反応により脱硫が起こると推定されている。



本実験の場合、Fe-S 合金では、固体状態ではあつたが、(1)(2)の反応により蒸発し、イオン化された S^+ , S_2^+ が認められた。なお、(3)(4)(5)の反応については本実験では確認することはできなかった。

また、(6)(7)(8)(9)などについても、Fe-C-S 合

金、Fe-Si-S 合金、Fe-C-Si-S 合金の実験結果に示したように、 CS^+ , CS_2^+ , SiS^+ などのイオンが認められ、真空溶解により、従来推定されていた(6)(7)(8)などの反応が起こり、脱硫が促進されることが直接証明されたと考えられる。なお(9)の反応についてはFe-Si-S 合金の場合は SiS_2^+ のイオンはほとんど認められず、Fe-C-Si-S 合金の場合、高温でわずかに認められた。

本実験の場合、平衡実験ではないため試料中のS濃度が増減し、必ずしも、試料の組成における各化合物の蒸気圧が得られたわけではないが、一応、従来求められている熱力学データを用いて上記の反応について蒸気圧の

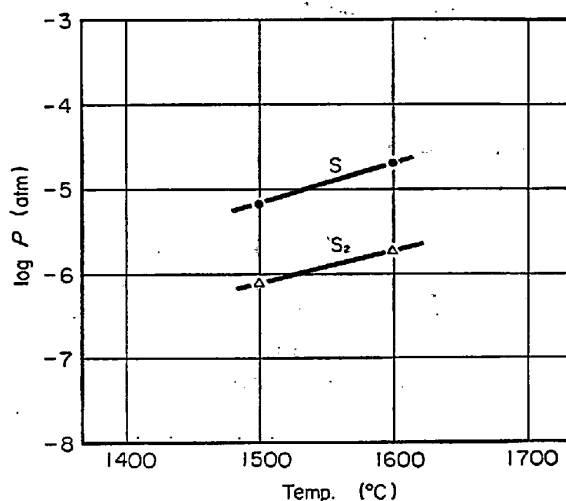


Fig. 11. Partial pressure of species vs. temperature, calculated from thermodynamical data. (Fe-S alloy S : 0.5).

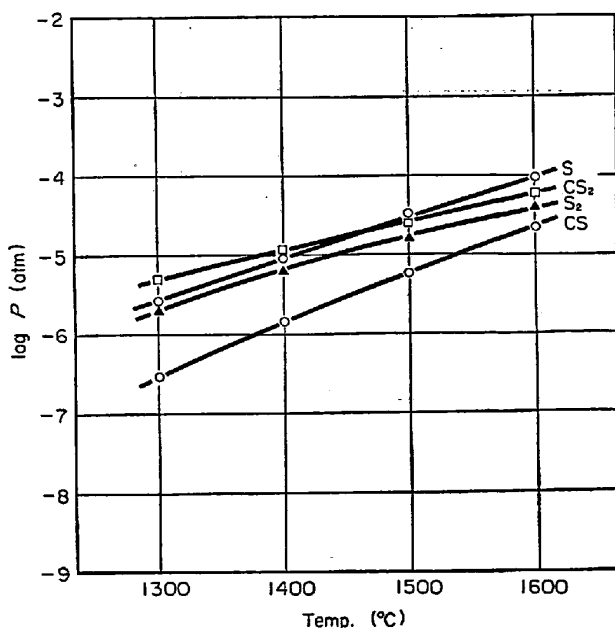


Fig. 12. Partial pressure of species vs. temperature, calculated from thermodynamical data. (Fe-Ce-S alloy C : 2.7, S : 0.5).

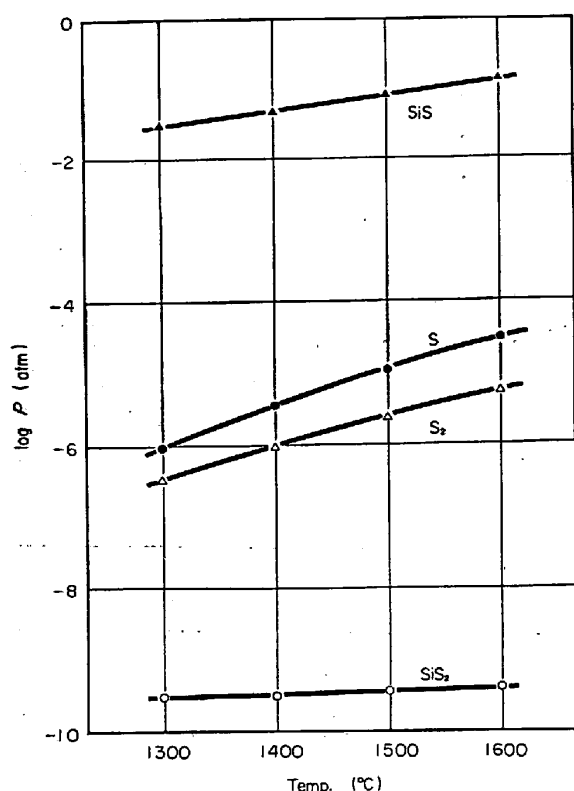


Fig. 13. Partial pressure of species vs. temperature, calculated from thermodynamical data. (Fe-Si-S alloy Si : 3.4, S : 0.5)

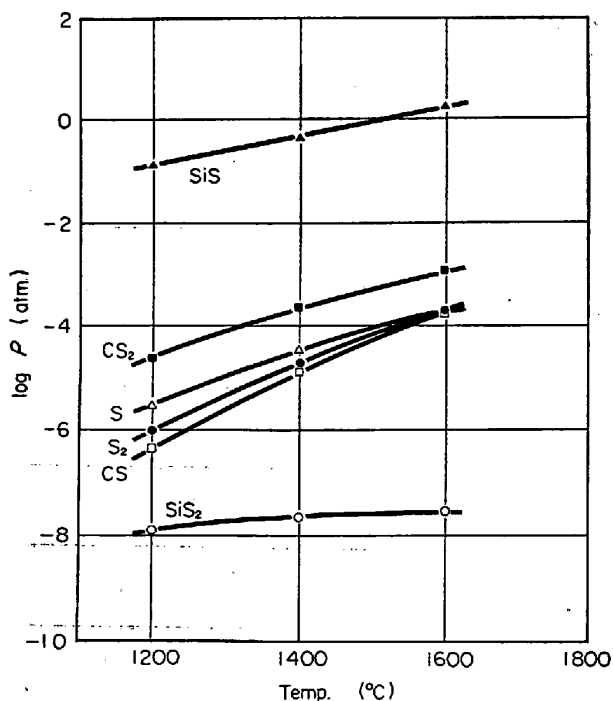


Fig. 14. Partial pressure of species vs. temperature, calculated from thermodynamical data. (Fe-C-Si-S alloy C : 3.4, Si : 2.7, S : 0.5)

温度変化を求め、それと実験結果との比較を行なった。

Table 2. Standard free energy change of reactions.

Reaction	ΔG° (cal)
$\frac{S}{S} = 1/2S_2(g)$	$28,180 - 3.44T^{(4)}$
$\frac{S}{S} = S(g)$	$71,430 - 18.04T^{(13)(14)}$
$\frac{Si}{Si} + S = SiS(g)$	$8,000 - 15T^{(2)}$
$\frac{Si}{Si} + 2S = SiS_2(g)$	$-16,840 - 37T^{(2)}$
$\frac{C}{C} + S = CS(g)$	$85,420 - 18.1T^{(12)}$
$\frac{C}{C} + 2S = CS_2(g)$	$54,640 - 2.14T^{(12)}$

Fig. 11~Fig. 14 に Fe-S 合金, Fe-C-S 合金, Fe-Si-S 合金, Fe-C-Si-S 合金における上記反応生成物の蒸気圧と温度との関係についての熱力学的な計算結果を示した。また Table 2 に用いた反応の標準自由エネルギー変化の式を示した。また活量係数の算出は下に示すような方法によった。すなわち Fe-C 合金の C の活量係数の算出には下式¹⁵⁾を用いた。

$$\log f_{C\%} = \log f_{Cx} + 1.33$$

$$\log f_{Cx} = 4350/T \{1 + 4 \times 10^{-4}(T - 1770)\}$$

$$(1 - X_{Fe}^2)$$

式中の $f_{C\%}$ は $[C] = 1$ を標準状態としたときの C の活量係数, X_{Fe} は Fe のモル分率である。また多元合金中の Si の活量係数 f_{Si} を求めるには下式¹⁵⁾によって γ_{Si} を求めたのちこれを f_{Si} に換算した。

$$\log \gamma_{Si} = \log \gamma_{Si}^\circ + 1/2 \cdot 303 \{12[XC]$$

$$+ 7 \cdot 6[XS] + 37[Si]\}$$

$$\log \gamma_{Si}^\circ = -6.230T + 0.37$$

その他、用いた相互作用助係数¹⁵⁾は $I_S^{(S)} = -0.028$, $I_S^{(Si)} = 0.066$, $I_S^{(C)} = 0.24$, $I_S^{(S)} = 0.09$, $I_C^{(Si)} = 0.10$ であつた。

Fig. 11 は熔融 Fe-S 合金中の S, S₂ の蒸気圧の温度変化である。今回の実験においてはこのような熔融合金から放出される脱硫生成物についてのマススペクトルを得ることはできなかったが、固体 Fe-S 合金から S, S₂ が放出されることは見い出され、また Fig. 10 に示されているように、熔融合金における S, S₂ の蒸気圧はかなり高いので、これらの蒸発による脱硫が行なわれると考えてよいであろう。

Fig. 5 と Fig. 12 を比較すると、熱力学的な計算によると 1300°C においては CS₂ が最も蒸気圧が高く、以下 S, S₂, CS の順になっている。これに対して 1250°C におけるイオン強度は S⁺ が最大で、以下 CS⁺ + CO₂, CS₂⁺, S₂ の順になっている。他の合金系においても一般に S⁺ のイオン強度が熱力学的な計算によつて推測される大きさよりも相対的に大きくなっている。この実験は平衡状態において行なわれてはいないので、この程度の差が出るのはあるいはやむを得ないと思われる。

が、合金中のSが放出される場合に、原子状で放出されるほうが、化合物として放出される場合に比べて、化合という反応過程が省略されることになり、この過程が律速段階であるとする、原子状で放出されるほうが速度的に有利ということも考えられる。もう1つの考えられる理由は CS , CS_2 , S_2 などの電子衝撃によるクラッキングによって生じる S^+ が相当あるのではないかということである。しかしこれらの点に関してはまた実験を重ねて確認すべきであつて、ここでは推測の域を出ない。

Fe-Si-S 合金に関する Fig. 7 と Fig. 13 とを比較すると、計算値では SiS の蒸気圧がきわめて高いのにもかかわらず、ピーク高さは S^+ と SiS^+ とがほぼ同じであつた。これは Fe-C-S 合金の場合と同じ現象である。なお Fig. 7 に示された結果、すなわち $1440^\circ C$ に保持した場合に、 S^+ のイオン強度は時間の経過とともにあまり変化しないが、 SiS^+ のイオン強度は時間の経過とともに低下した。この理由も不明である。

Fe-C-Si-S 合金についての実験結果を見ると硫化物のイオン強度は各温度においてほぼ SiS^+ , CO_2^+ , CS^+ , S^+ , CS_2^+ , S_2^+ , SiS_2^+ の順になつており、熱力学的な計算値と比較すると他の合金の場合と同じく S^+ の強度が相対的に大きくなつていく。

なお Fig. 5, Fig. 10 においてイオン強度が温度の上昇とともに必ずしも大きくなつていないのは合金中のS濃度の減少によるものと考えられる。

6. 結 論

質量分析計のイオン源に近接して小型の炉を設けることにより、真空溶融した鉄合金の脱硫生成物を質量分析し、次の結果を得た。

(1) Fe-C-S 合金ではマススペクトラム中に S^+ , CS^+ , CS_2^+ , S_2^+ などのイオンが認められ、 S^+ は特に大きなイオン強度を示した。

(2) Fe-Si-S 合金ではマススペクトラム中に S^+ ,

SiS^+ , S_2^+ などのイオンが認められた。

(3) Fe-C-Si-S 合金ではマススペクトラム中に S^+ , S_2^+ , SiS^+ , SiS_2^+ などのイオンが認められ、 SiS^+ は特に大きなイオン強度を示した。

(4) Fe-Al-S 合金, Fe-S 合金ではマススペクトラム中に S^+ , S_2^+ のイオンが認められた。なお Fe-S 合金は固体状態であつた。

(5) 熱力学的な計算による蒸気圧の大小と検出された各種のイオン強度とはほぼ対応した。

終わりに本研究遂行に協力された稲葉隆君に感謝いたします。

文 献

- 1) 大野: 金属学会誌, 23 (1959), p. 489
- 2) 大野: 金属学会誌, 23 (1959), p. 493
- 3) 大野: 金属学会誌, 27 (1963), p. 525
- 4) 大野: 金属学会誌, 29 (1965), p. 74
- 5) W. A. FISHER und A. HOFFMAN: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), 411
- 6) 白石, 斎藤, 川合: 選研彙報, 16(1960), p. 127
- 7) T. P. FLORIDUS: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959), p. 870
- 8) V. D. SEHGEL and A. MITCHELL: J. Iron Steel Inst., 202 (1964), p. 216
- 9) たとえば草道, 福原, 森本, 藤永, 花坂: 日本鉄鋼協会第72回講演大会講演 (1966)
- 10) たとえば P. O. SCHISSEL: J. Chem. Phys., 27 (1957), 1276
- 11) たとえば J. DROWART and R. E. HONIG: J. Phys. Chem., 61(1957), p. 980
- 12) 加藤: 日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会第4回シンポジウム資料(1968), p. 101
- 13) G. R. St. PIERRE and J. CHIPMAN: J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954), p. 4787
- 14) J. A. CORDIER and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME., 203 (1955), p. 905
- 15) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, (1963)