

669.046.546.2
:669.046.517-982
:669.15:543.51

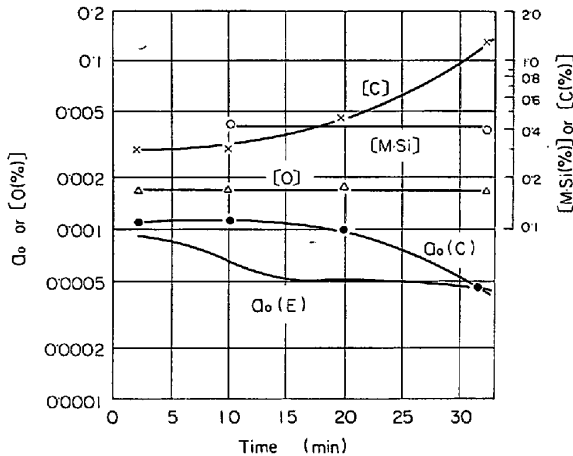


Fig. 5. Comparison of the activity of oxygen estimated by EMF with that calculated from Si, C and O content in the Fe-C-Si-O melt.

のように約 3 min, 31 min の時点では比較的好一致を示しているが, 10 min と 20 min では $a_0(E)$ は $a_0(C)$ の約 1/2 となる. 本計算では C, O, Si の間に平衡が成立しているという仮定のもとで求めているのでこの結果からは本電池の Fe-C-Si-O 系への適用の適否を判断することはできないが, Fe-Si-O 系とは異なり Fe-C-Si-O 系では $a_0(E)$ と $a_0(C)$ とは傾向が類似している.

4. 結 言

Fe-C-O 系ではかなりよく EMF と a_0 とは対応しているが, Fe-Si-O 系では EMF と a_0 は対応していない. その理由は現在不明であるが, Fe-C-O 系と Fe-Si-O 系との異なつた挙動は溶鉄/固体電解質界面相における O^{2-} の輸率の変化や界面での electron の受授の差異に起因すると思われる. つまり分極作用が考えられる. したがって今後この方面の研究を進めるにあたっては, 溶鉄/固体電解質界面の構成および固体電解質の伝導度の変化という点もあわせて究明しなければならないと考える.

文 献

- 1) 大谷, 三本木: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 22
- 2) K. SANBONGI, M. OHTANI, Y. OMORI and H. INOUE: Trans. I.S.I.J., 6 (1966), p. 76
- 3) 後藤, 松下: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 827
- 4) V. P. LUZGIN, A. F. VISHKAREV and V. I. YAVOISKY: Izvestia VUZ Chernaya Metallurgiya No. 5 (1963), p. 44, No. 9 (1963), p. 50, Automatika: Priborstr., Nauchn.-Tekhn., Sb(3), (1962), p. 18
- 5) R. BAKER and J. M. WEST: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), March (1966), p. 212
- 6) W. A. FISCHER and W. ACKERMANN: Arch. Eisenhüttenw., 9 (1965), p. 643, 10(1965), p. 695
- 7) 宮下: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 507
- 8) 川和, 大久保, 井樋田: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1859
- 9) J. Iron & Steel (U.K.), 165 (1950), p. 430
- 10) 的場, 郡司, 桑名: 鉄と鋼, 45(1959), p. 1328

(80) 真空溶融による鉄合金の脱硫機構の質量分析的研究

早稲田大学理工学部 工博 加藤 栄一
早稲田大学大学院 ○福部 義人
Mass Spectrometric Study on the Desulfurization of Some Iron Alloys by Vacuum Melting

Dr. Eiichi KATO and Yoshito FUKUBE

1. 緒 言

真空溶解の精錬反応の研究は, 従来, 溶解時における真空炉内の圧力変化, 試料中の成分の変化から, 熱力学的, 速度論的な考察によりなされている. しかしこれらの方法のみでは溶融金属から反応生成物が蒸発することによりなされると考えられる真空溶解の精錬機構の解明には不十分であり, 溶解時に蒸発する反応生成物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. 特に溶融金属から蒸発する反応生成物を蒸発直後の形態において捕捉するために, 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け溶融金属から蒸発した反応生成物をただちにイオン源に導き, イオン化し質量分析ができるようにした. 今回はその一部として Fe-C-Si-S 合金, Fe-C-S 合金の真空溶解時の脱硫に関する放出物質について質量分析を行ない, その脱硫機構について考察した. なおこれらの合金については本間, 大野^{1)~3)}ら, FISHER and HOFFMANN⁴⁾その他により鉄合金に C, Si が含まれた場合, 脱硫が起こ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 の生成の他に CS, CS₂, SiS, SiS₂ などの生成する化学反応により脱硫が起こることが推定されている.

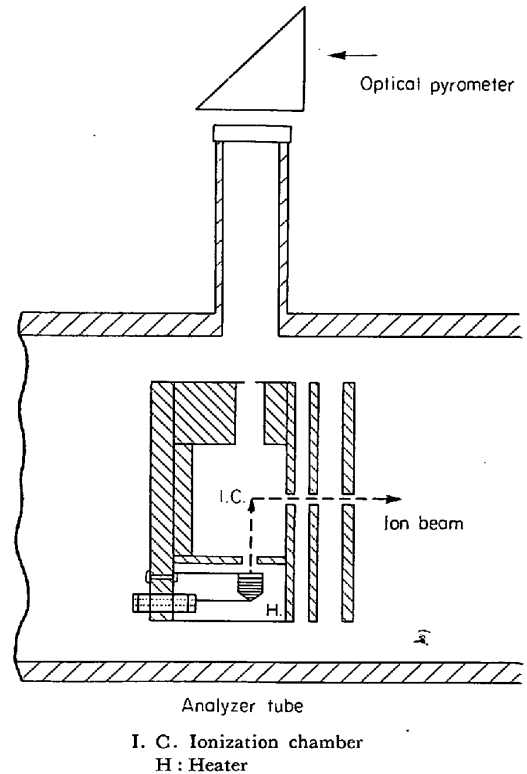


Fig. 1. Ion source and heater.

2. 実験装置および試料

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良し、試料加熱装置をイオン源に近接して取付け、試料から放出される生成物の一部がただちにイオン源に入るようにした。Fig. 1 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、イオン強度の記録はペンレコーダーで行なつた。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にて行なつた。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銑、金属ケイ素、結晶イオオ(特級)を配合し、Fe-C-S 合金では電解鉄、電極黒鉛、結晶イオオ(特級)を配合し、それぞれタンマン炉にて大気溶解し、2 mm φ の石英管にて吸い上げその一部約 100mg を試料とした。試料の組成は Fe-C-Si-S 合金では C; 3.42%, Si; 2.72%, S; 0.5%, Fe-C-S 合金では C; 2.70%, S; 1.32% であつた。

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、所定の温度まで加熱脱ガスした後、マススペクトラムをとり、加熱装置およびイオン源からの放出ガスを分析しバックグランドとした。イオン源の冷却後、イオン源を分析管よりはずし、試料を装入後、真空排気し、分析管内の真空度が 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熔融直前から記録を開始して、温度を上昇させながら m/e=10~100 の範囲で記録した。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。今回の実験では 1000~1400°C の範囲であつた。なお溶解後の試料の分析は、試料が微量であるため行なわなかつた。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; 0.2 mA, 貫通電子電流; 20 μA, フィラメント電流; 3.0A であつた。

4. 実験結果および考察

4.1 Fe-C-Si-S 合金

Fig. 2 に 1210°C におけるマススペクトラムを示した。イオン強度の大きなピークは m/e すなわち質量数/電荷が 28, 32, 44, 60, 64, 72 である。これらのイオンの内で 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⁺ CO⁺ があるが、この合金の場合、C, Si が多く含まれるので酸素は微量であると見なされ、主として SiS⁺ によるピークと考えられる。m/e=28 のイオンとしては CO⁺, N₂⁺ があるが、一般に真空加熱された金属からは CO が放出されるといわれており、この場合、イオン源を構成しているステンレス鋼が加熱されることにより放出された CO によるピークと考えられる。m/e=30 のイオンは S⁺, O₂⁺ があるが、m/e=60 の場合と同様に主として S⁺ であると思われる。m/e=44 のイオンは CO₂⁺, CS⁺, SiO⁺ が

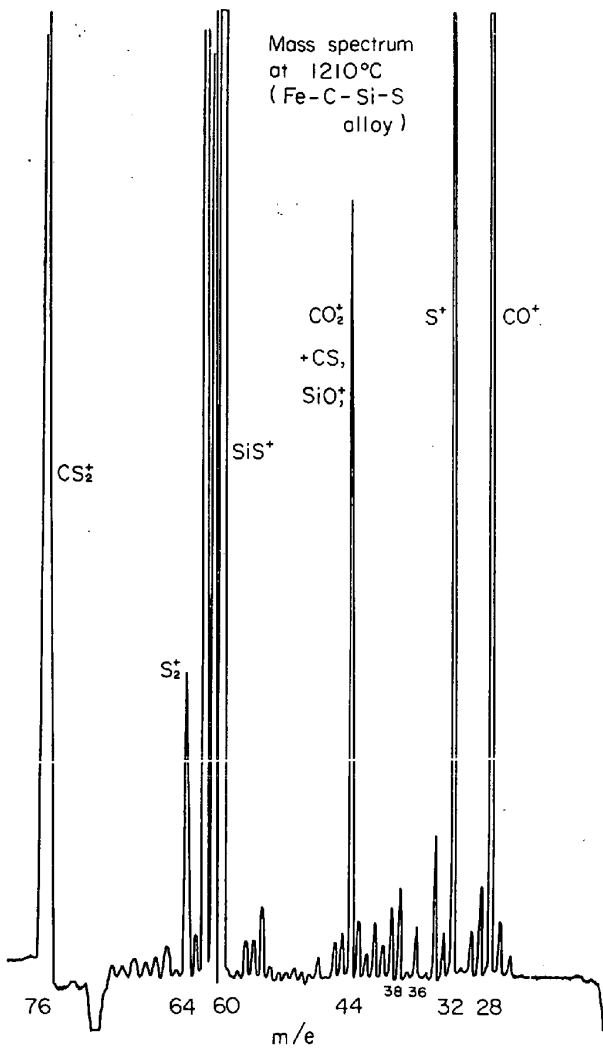


Fig. 2. Mass spectrum of the vapour from Fe-C-Si-S alloy at 1210°C.

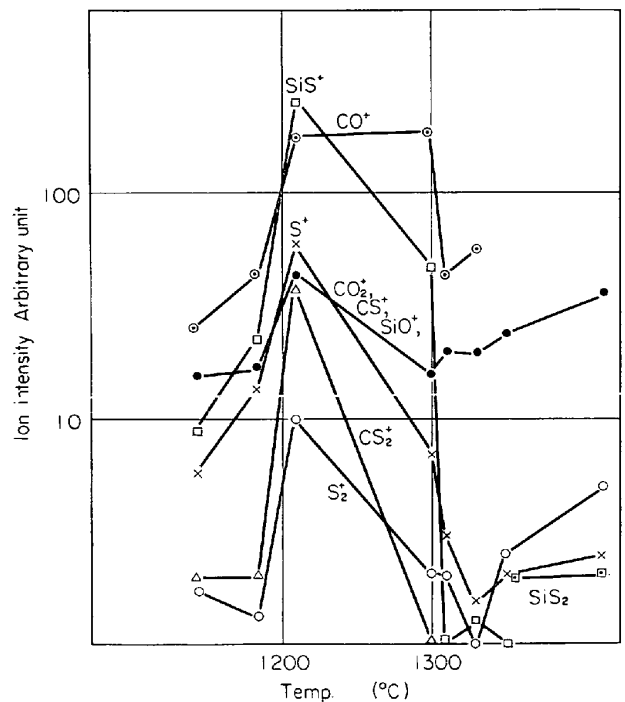


Fig. 3. Relation between ion intensity and temperature. (Fe-C-Si-S alloy)

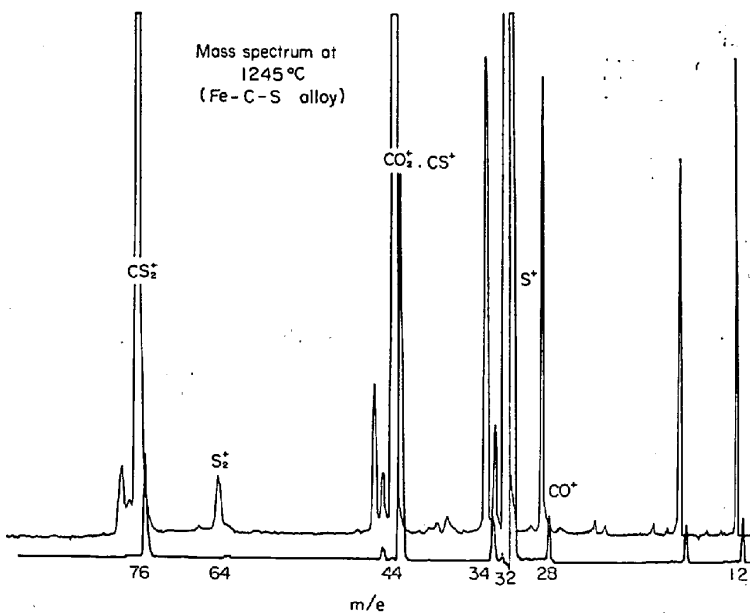


Fig. 4. Mass spectrum of the vapour from Fe-C-S at 1245°C.

あるが SiO は試料の含有酸素量が少ないので微量であると思われる。CO₂⁺ と CS⁺ はフラグメントイオンはかさなるためにこれによる同定は不可能であり、また全体としてピークは低く同位体による同定も困難であった。m/e=64 は SO₂⁺, S₂⁺ があるが、やはり酸素は少ないので、主として S₂⁺ によると考えられる。Fig. 3 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見なされる温度で非常に大きくなり、その後減少しているが、これは試料が小さいのでその中の各成分の濃度が速やかに低下したことによると考えられる。同図で溶融直後のイオン強度において SiS⁺ のそれが、他のイオンに比較して特に大きかったことは、もしイオン強度が分子種の分圧と関連していると仮定すれば熱力学データによる SiS の蒸気圧が非常に大きいことと一致していると考えられる。なお1300°C 以上では SiS₂⁺ が認められた。以上より、この合金を真空溶融した場合脱硫は SiS, SiS₂, CS₂, S₂, S などの分子が蒸発することによりなされ、これは大野ら¹⁾が脱硫機構として考察した結果と一致していると考えられる。

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部を示した。イオン強度の大きなピークは m/e=28, 32, 44, 64, 76 である。m/e=28 は Fe-C-Si-S 合金の場合と同様にして、主として CO⁺ であると考えられる。m/e=32 は主として S⁺ と考えられる。m/e=44 は CO₂⁺ と CS⁺ があり、これらは m/e=45, 46 に同位体がある。同位体によりイオン化確率が変わらないとすれば計算に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 I₄₄, I₄₅, I₄₆ とすれば CO₂ では $I_{45}/I_{44} \times 10^2 = 1.16$, $I_{46}/I_{44} \times 10^3 = 4.02$, $I_{46}/I_{45} = 2.88$ となり、CS では $I_{45}/I_{44} \times 10^2 = 1.89$, $I_{46}/I_{44} \times 10^2 = 4.41$, $I_{46}/I_{45} = 2.32$ である。測定結果のピークの高さより求めた同位体イオン強度比は $I_{45}/I_{44} \times 10^2 = 0.68 \sim 1.46$, $I_{46}/I_{44} \times$

$10^2 = 2.56 \sim 2.94$, $I_{46}/I_{45} = 2.00 \sim 5.11$ であつた。これを計算により求めた同位体イオン強度比と比較すれば CS はかなり含まれていると考えられる。m/e=64 は主として S₂⁺, m/e=76 は CS₂⁺ 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イオンに比して大きく出ていることがわかる。なお1200°C の付近で全体としてイオン強度が小さくなっているが、これは温度上昇の時間が一定していないことによると考えられる。以上より、この合金では脱硫は CS, CS₂, S₂, S などの蒸発により起こりこれは大野らによる脱硫についての考察と一致していると考えられる。

5. 結 言

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 Fe-C-Si-S 合金、および Fe-C-S 合金の放出物を質量分析し、次の結果を得た。

(1) Fe-C-Si-S 合金では、その蒸気のマスペクトラム中に S⁺, S₂⁺, CS₂⁺, SiS⁺, SiS₂⁺ 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。

(2) Fe-C-S 合金では、その蒸気のマスペクトラム中に S⁺, S₂⁺, CS⁺, CS₂⁺ のイオンが認められた。

(3) 以上の結果は熱力学データに基づく計算結果とほぼ一致した。

文 献

- 1) 本間, 大野: 日本金属学会誌, 23 (1959), p.489
- 2) 本間, 大野: 日本金属学会誌, 23 (1959), p.493

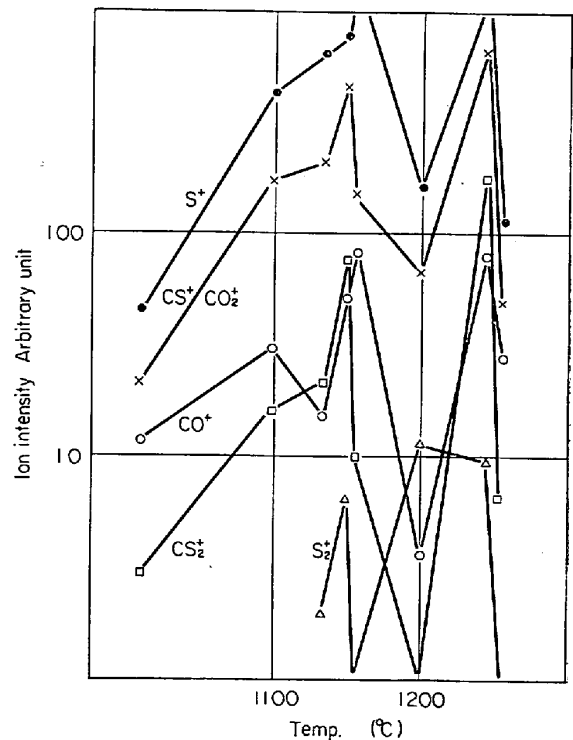


Fig. 5. Relation between ion intensity and temperature. (Fe-C-S alloy)

- 3) 本間, 大野: 日本金属学会誌, 29 (1965), p.575
 4) W. A. FISHER and A. HOFFMANN: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 411

621.762:669.046.517-982
 543.51:669.018.95:546.984'261

(81) 消耗電極式真空アーク溶解および
 金属粉末の焼結における気相反応
 に関する予備的研究

(オメガトロンの利用に関する研究—I)

神戸製鋼所中央研究所

理博 草道 英武・○福原 義浩
 森本浩太郎・藤本 弘文

A Preliminary Study on Gas Phase Reaction
 in Consumable Electrode Vacuum Arc Melting and Sintering of Metal Powder

(Studies on application of an omegatron to metallurgical research—I)

Dr. Hidetaka KUSAMICHI, Yoshihiro FUKUHARA
 Kotaro MORIMOTO and Hirofumi FUJIMOTO

1. 緒 言

現在の真空冶金に関する研究は全圧しか示さない真空計を使用しているの、研究には行きづまりが見えてきている。このために真空雰囲気中のガス分圧を測定することが必要となってくる。そこでわれわれはオメガatron質量分析計を冶金反応の研究に応用することを目的に基礎的研究を行なってきたが、今回はその第1報としてWC粉末の焼結と、消耗電極式真空アーク溶解時の放出ガスの成分を半定量的に追求してみた。本実験はあくまでもオメガatronが真空冶金の研究に応用できるかどうかを調査した予備的研究である。

2. 実験方法

実験に使用した装置は三菱電機株式会社のOG-1型オメガatron装置で分解能約40、高周波数fを変えることにより質量スペクトルを得ている。Fig. 1に実験時の真空系のブロック図を示す。炉からの放出ガスはガスサンプラーを通るときDP₂で一部排気されて分析部(オ

メガatron管球)にいたる。分析部の圧力は焼結時は8~10×10⁻⁶ torr, 消耗電極式アーク溶解時では4~6×10⁻⁶ torr ぐらいであつた。この値はV₆を調節することによつてなるべく一定となるようにした。実験中、RP₃, トラップは使用しなかつた。また、ニードルバルブ(NV)は全開の状態で使用した。

なお、実験に使用した消耗電極式真空アーク炉の容量は100 kgであり、真空焼結炉はMoヒーターによる内熱式である。

3. 実験結果

3.1 WC粉末焼結試験の結果

この実験ではH₂O, CO+N₂, H₂の3種のガスを追求した。この他のガスの発生量はわずかで、ほとんど無視できるぐらいであつた。結果はイオン電流そのままをグラフにまとめた。グラフのみかたはイオン電流の高さが大体炉内の分圧に比例しているとみてよいが、定量性の実験(第2報)から水素はオメガatronに対して感度が悪いことがわかつており、実際の水素の分圧比はグラフに描いたイオン電流値の約2倍とみてほぼまちがない。

Fig. 2に真空炉で行なつたWC粉末の焼結試験の結果を示す。炉内圧力は始めと終わりに10⁻⁵ torrに入っているが、ほとんど10⁻⁴ torrのオーダーである。1000°C付近で10⁻³ torrに入っているが、これはヒーターのタップ切り換え時にあたり、おそらくMoヒーターからの放出ガスと思われる。各ガスについて検討してみると、H₂Oは変動が少なく、試料からの発生はないと思われる。CO+N₂は昇温途中大量に発生していて曲線の形も炉圧とよく似ている。したがって昇温過程では大部分がCOガスといえよう(C⁺のパタン係数などからCO+N₂のうち大部分はCOといえる)。このCOの大半はヒーターからのものであることが炉の空焼き試験からわかつている。

H₂は温度保持とともに最高の発生量を示し、温度が下り始めると急激に減少している。このことからH₂は試料自体から放出されていることはまちがない。以上をまとめると、このWCでは焼結中の発生ガスは昇温過程ではCO, 温度保持とともにH₂がその大半を占めている。ただし試料自体から反応によつて出てくるCOの量はあまり多くないようである。

3.2 消耗電極式真空アーク溶解試験の結果

コンセル溶解はTa, 含Tiステンレス鋼, 低炭素キルド鋼, SCM-4について実験を行ない、Taを除く鋼種については溶解圧力を高真空(~10⁻⁴ torr)と低真空(~10⁻¹ torr)の2つの場合について行なつた。ここでは、低炭素キルド鋼についての結果のみをFig. 3, Fig. 4に示す。追求したガスはH₂O, CO+N₂, H₂の3種で、結果は3.1と同様えられたイオン電流をそのままグラフにま

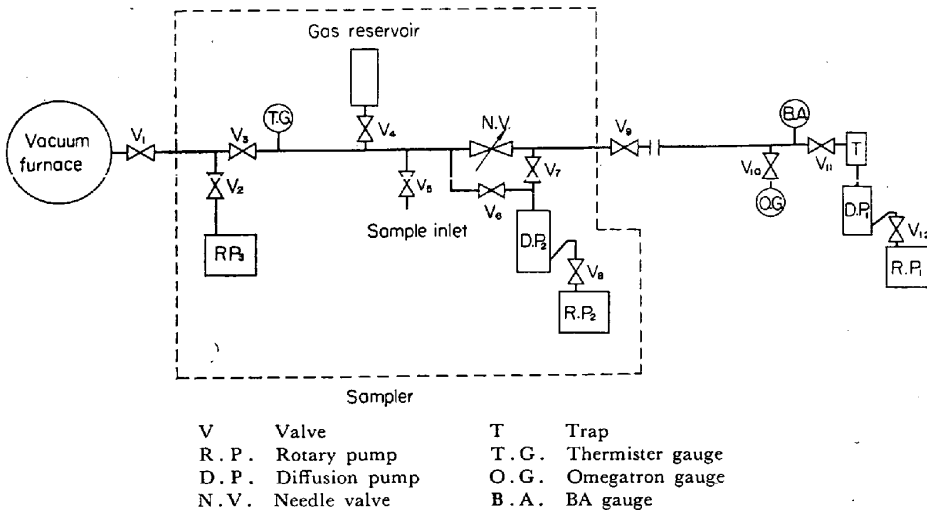


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.