

## 論 文

## 高S含有鋼の真空溶融法による酸素分析\*

津 金 不 二 夫\*\*・鎌 倉 正 孝\*\*

## Determination of Oxygen in High Sulfur Containing Steels by the Vacuum Fusion Method

Fujio TSUGANE and Masataka KAMAKURA

## Synopsis:

When high sulfur steels were analysed by the constant volume pressure measuring type vacuum fusion method, the sulfur gave positive errors on the determination of oxygen. The CS and CS<sub>2</sub> gases were generated by the reaction of sulfur and graphite crucible and then extracted together with CO from the crucible.

These CS and CS<sub>2</sub> were oxidized by the oxidizing reagent in the system and CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> were generated, the volume becoming two or three times. Of the sulfide generation the lower limit of sulfur content was about 0.1% in ordinary samples. To prevent these errors, a circulating system containing a Liq. O<sub>2</sub> trap was newly set in the apparatus and with it the sulfides in extracted gases were separated.

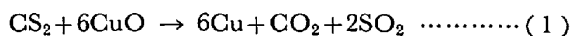
Thereby a good analytical precision (standard deviations were 3.7 ppm and 14 ppm for samples of 34 ppm and 135.5 ppm respectively.) was obtained on the determination of oxygen.

The components of the evaporated-condensed film on the inner wall of reaction tube and the residual metals in the crucible were analysed and the reaction mechanisms of evaporation, deposition, adsorption, and reduction of extracted gases and metals were discussed.

(Received Nov. 24, 1970)

## 1. 緒 言

定容測圧式真空溶融法によつて鉄鋼中のガス成分を分析する際、快削鋼などS含有率の高い鋼に適用すると、黒鉛坩堝と溶鋼中のSが反応して、CS、CS<sub>2</sub>、COSなどの硫化物を生成することが考えられる。これらはいずれもガス状で抽出され、O分析装置の酸化反応管で酸化されて、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>などになり、O分析値に悪影響を与えることになる。たとえば、酸化銅で酸化する場合を記すと次のようになる。



いずれも容積1のものが2、または3に増加し、最終的にO分析値に正の誤差を与えることになる。このように、高S含有鋼は酸素分析に悪影響を与えるがその分析方法については、文献も少なく<sup>1)~5)</sup>とく定容測圧式真空溶融法については確立されていないと考えられる。

H. L. HAMNER<sup>1)</sup>によれば、O含有率0.1%の高S含有試料を分析し、抽出ガス中にCS<sub>2</sub>、COSなどが含まれることを質量分析器によつて明らかにしている。

しかし、われわれが日常取り扱う試料はO含有率(0.0

X~0.00X%)の範囲のものが大部分で、この程度ではCOSはほとんど発生しないと考えられる。したがつて発生するガス成分はH<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO、CS<sub>2</sub>、CSなどとなる。このうち、液体酸素によつて凝縮捕集される成分はCS<sub>2</sub>、CSであることに注目し、抽出ポンプと捕集ポンプの間に液体酸素冷却トラップを含む循環系を取り付け、S化合物を捕集分離する方法について検討した。

まずCS<sub>2</sub>を含む混合ガスを装置内に導入して、その分離状況を調査し、つぎにSを添加した標準試料、実際試料などを分析して適用範囲などを明らかにした。さらに蒸着膜成分、坩堝残留金属などを分析し、坩堝からの各成分の蒸発、ガスの吸着機構などについて考察を加えた。

## 2. 装 置

前回報告<sup>6)</sup>に示した定容測圧式装置(離合社製SHO-II型)の抽出ポンプと捕集ポンプの間にFig. 1のような循環冷却系を作成し取り付けた。分析時、抽出ガスをこの液体酸素冷却トラップを通して循環し、CS<sub>2</sub>など

\* 昭和39年10月本会講演大会にて発表  
昭和45年11月24日受付

\*\* 特殊製鋼(株)技術研究所

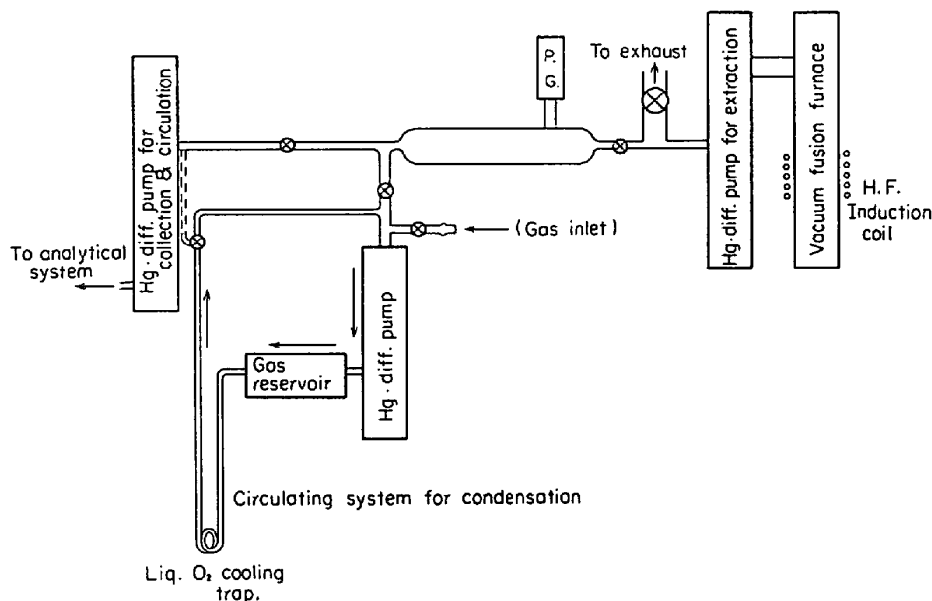


Fig. 1. Block diagram of circulating system for condensation of sulfide in extracted gases. (const. Vol. press. measuring type apparatus)

S化合物を捕捉するようにした。

### 3. 実験と結果

#### 3.1 CS<sub>2</sub> を含む混合ガスの定量結果

使用したガスの明細は次に示すとおりである。CO および N<sub>2</sub> は市販のボンベを利用し、それぞれのガスの組成については Table 1 に示した。

Table 1. Composition of gases.

Component	H (%)	CO (%)	N (%)	CO <sub>2</sub> (%)
CO	10.5	85.1	4.34	—
N <sub>2</sub>	1.0	—	98.1	0.54

CS<sub>2</sub> は特級試薬を沸騰させて用いた。

これらを混合してガスピペットにより装置内に挿入し循環冷却系で液体酸素トラップに CS<sub>2</sub> を捕集分離して、残部を分析した。その後、CS<sub>2</sub> を放出、酸化して、その反応状況と生成物を調査した。

なお、CO および N<sub>2</sub> を循環冷却系に通しても捕捉されることはなく、グリースなどから発生するブランク以外は認められなかった。

Table 2 に各混合ガスの分析結果を示したが CS<sub>2</sub> と他のガスはよく分離されている。また CS<sub>2</sub> を酸化すると、分解して、CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> を発生することが明らかになった。すなわち、CS<sub>2</sub> を分析系で定量した場合、真空計記録チャートに独特の曲線が現われる (Table 2 および Fig. 2)。

Table 2. Determination of CS<sub>2</sub> mixed gases.

No	Gas component	After separation of CS <sub>2</sub> unit : mm oil						Gases condensed by liq. O <sub>2</sub> trap in circulating system unit : mm oil					
		P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>	* P' <sub>1</sub>	P' <sub>2</sub>	P' <sub>3</sub>	P' <sub>1</sub> -P' <sub>2</sub>	P' <sub>2</sub> -P' <sub>3</sub>	P' <sub>3</sub>
1	CO + CS <sub>2</sub>	33.0	31.2	3.4	1.8	27.8	3.4	E 11.5	24.6	0.1	-13.1	24.5	0.1
2	N <sub>2</sub> + CS <sub>2</sub>	46.0	45.8	45.8	0.2	0	45.8	E 11.1	23.1	0.4	-12.0	22.7	0.4
3	N <sub>2</sub> + CS <sub>2</sub>	40.3	38.6	36.9	1.7	1.7	36.9	29.8	65.2	0.2	-35.9	65.0	0.2
4	Air + CS <sub>2</sub>	37.4	36.3	36.1	1.1	0.2	O <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> 36.1	E 6.3	10.0	0	-3.7	10.0	0

\* E=Expansion volume was used in the case of much volume of gases.

P<sub>1</sub>, P'<sub>1</sub>: Oil manometer reading of total gas.

P<sub>2</sub>, P'<sub>2</sub>: " " after CuO oxidation and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> absorption of H<sub>2</sub>O.

P<sub>3</sub>, P'<sub>3</sub>: " " after condensation by liq. -O<sub>2</sub> trap.

namely P<sub>1</sub>-P<sub>2</sub>=Pressure decrease proportional to H content.

P<sub>2</sub>-P<sub>3</sub>= " " O content

P<sub>3</sub>=Pressure proportional to N content.

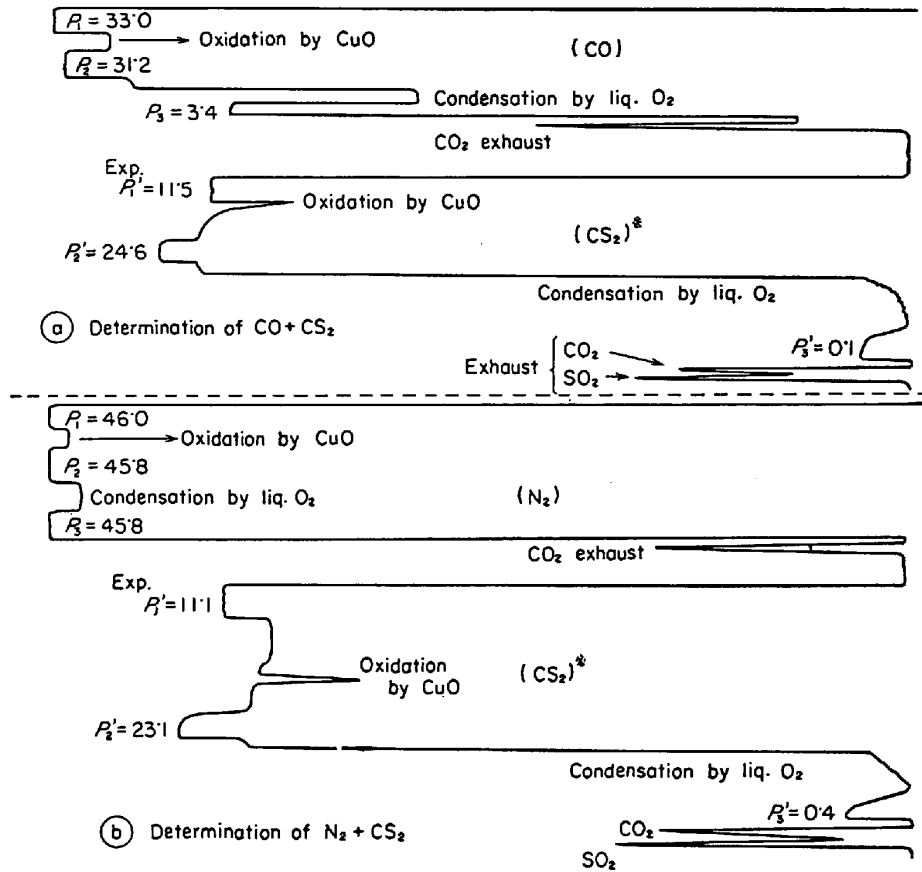


Fig. 2. Pressure change in determination of CS<sub>2</sub> mixed gases. unit: mm-oil (Recorder chart by Pirani gauge)  
 ※ released from liq. O<sub>2</sub> trap in the circulating system.

CS<sub>2</sub> の酸化によつて、圧力が上昇し ( $P_1 < P_2'$ ) ガス量が増加していることがわかる。これは前記 (1) 式 ( $CS_2 + 6CuO = CO_2 + 2SO_2 + 6Cu$ ) によるものと考えられるが、Table 2 の循環系液体酸素トラップに捕集したガスの分析結果では、容積の定量比 1 : 3 は得られていない。

酸化生成物の SO<sub>2</sub> が加熱された CuO または還元された金属銅とふたたび反応して、CuSO<sub>4</sub>などを生成するため、捕集ガス量が減少するものと考えられる。

さらに上記の酸化分解後に分析系の液体酸素トラップから放出されたガスが、記録計チャートで2つのピークを形成するが、これは酸化生成ガスが CO<sub>2</sub> (昇華温度 -78.5°C), SO<sub>2</sub> (b.p.-72.7°C) の順に放出してくるためである。(Fig. 2)

### 3.2 試料の抽出ガスの質量分析器による分析

実際試料と標準試料について、循環冷却系で分離後の抽出ガスと、循環冷却系液体酸素トラップに凝縮捕集されたガスについて質量分析器で成分組成を調査した。

試料の S 含有率と、質量分析器による同定の結果を Table 3 に示したが、凝縮分離後の抽出ガスについてみ

ると CO および N<sub>2</sub> が主成分をなすことが明らかになった。

また CS<sub>2</sub> など硫化物系化合物は認められなかった。質量分析結果から求めた、循環冷却系分離後のガスの CS<sub>2</sub> 含有率は Table 4 のとおりでほとんど完全に分離されていることがわかった。循環冷却系トラップに凝縮捕集されたガスについては CS<sub>2</sub>, CS などに大きなピークが現われ CO, N<sub>2</sub>などはほとんど認められなかった。

また、H. L. HAMNER らが認めた COS は本報の O 含有率の (約 0.024%以下) 範囲内では、全く存在しなかった。

### 3.3 実際試料の酸素分析結果と Mn/S 比および、S 含有率の限界について

試料は主として、AISI-303, AISI-416 など S を含有するステンレス鋼と、実験用合金鋼の鋼材から採取して各数個ずつ分析した。

Mn および S 含有率と Mn/S 比を Table 5 に示した。

試料の溶融、ガス抽出までは日常分析と同じ条件で行なつた。(坩堝温度: 1850°C, [抽出時間: 5 min, 試

Table 3. Gases detected by mass spectrograph (CEC-21103A type).

Sample No	Kind of steel	S %	Sampling	M*	12	14	15	16	18	22	26	27	28	29	31	32	38	44	56	60	74	76	77	78
					C	1/2 N <sub>2</sub>	(1/2 O <sub>2</sub> )	1/2 O <sub>2</sub> (1/4 S <sub>2</sub> )	H <sub>2</sub> O	1/2 CS	(CO) and (N <sub>2</sub> )	(CO) and (N <sub>2</sub> )	CO and N <sub>2</sub>	(CO) and (N <sub>2</sub> )	(O <sub>2</sub> ) or (1/2 S <sub>2</sub> )	O <sub>2</sub> or 1/2 S <sub>2</sub>	CS or CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	(CS <sub>2</sub> )	CS <sub>2</sub>	(CS <sub>2</sub> )	(CS <sub>2</sub> )	(CS <sub>2</sub> )
6	AISI 416	.489	After separation of sulfide		#	#	#	+	#				#	+										±
10	AISI 303	.456	"		+	#	#	+	#				#											
10	"	"	"		+	#	#	#	#				#											
10	"	"	"		#	#	#	#	#				#											
			Gases condensed by liq, N <sub>2</sub> trap		+	#	#	+	#			+	#											±
			Gases condensed on Ext, pump-head by liq, N <sub>2</sub> trap		#	#	#	#	#															±
Std 12	Pure iron	(added) .19	After separation of sulfide		#	#	#	#	#			+	#											±
Std 4	JIS SUS27	.35	"		#	#	#	#	#			+	#											±
9	AISI 416	.393	"		#	#	#	#	#			+	#											±
12	Cr-MoV Steel	.106	The whole gases extracted		#	#	#	#	#			±	+											±

Notice: ±: trace +: less #: little # #: mean # #: much # #: verymuch → +6, +7  
 \*M: Mass number \*C: Component

Table 4. CS<sub>2</sub> content in extracted gases.

No	Kind of steel	S (%) Content	Sampling	* Vol.% CS <sub>2</sub> Content
10	AISI 303	0.354	After separation of sulfide	0.022
Std. 12	Pure iron	0.19 (added)	"	0.022
Std. 4	JIS SUU27	0.35 (added)	"	0.015
9	AISI 416	0.393	"	0.063
12	Cr Mo V Steel	0.106	The whole gases extracted	0.104

\* Calibrated from the data obtained by mass spectrograph.

Table 5. Determination of O and condensed gases on liq. O<sub>2</sub> trap in circulating system for steels of various contents of Mn and S.

No	Kind of steel	Mn (%)	S (%)	Mn/S ratio	Determination of gases condensed by liq. O <sub>2</sub> trap. mm oil			O content		
					P <sub>1</sub> '	P <sub>2</sub> '	P <sub>3</sub> '	Average value. ppm	Number of specimens	Std. dev.
1	13Cr steel	0.21	0.328	0.7	21.5	34.4	0.3	71.3	3	
2	10Cr steel	0.36	0.314	1.1	17.8	28.8	0.6	207.5	4	
3	10Cr steel	0.37	0.312	1.2	6.3	9.8	0.1	46.6	3	
4	11Cr steel	0.54	0.358	1.5	15.5	20.9	0.6	68.3	4	
5	10Cr steel	0.47	0.305	1.5	11.0	16.4	0.2	47.3	3	
6	AISI 416	0.84	0.489	1.7	14.2	19.7	0.5	107.0	2	
7	CrMoV steel	0.20	0.111	1.8	6.5	7.9	0.3	8.5	6	1.4
8	AISI 416	0.86	0.312	2.8	8.7	12.0	0.2	20.0	5	
9	AISI 416	1.26	0.393	3.2	3.4	4.3	0.5	52.2	12	6.0
10	AISI 303	1.61	0.456	3.5	3.0	3.0	0.6	34.0	9	3.7
11	13Cr Steel	1.15	0.300	3.8	1.9	1.7	0.5	35.5	5	5.8
12	CrMoV steel	0.44	0.106	4.2	1.3	1.0	0.4	135.5	6	14.0
13	CrMoV steel	0.73	0.136	5.4	0.3	0.3	0.3	67.7	3	
14	AISI 416	0.96	0.156	6.3	2.0	0.9	0.3	48.5	2	
15	AISI 303	1.52	0.192	7.9	0.9	0.8	0.4	31.0	4	

料重量：1~2g) 抽出したガスは循環冷却系に捕集し、液体酸素トラップを通して、硫化物などを分離した後、分析系に移送して定量した。また、冷却トラップに凝縮した硫化物化合物を放出し、分析系で酸化、分解してその挙動を調査した結果を Table 5 に記載したが、O 分析値については、バラツキの少ない信頼しうる値が得られている。S の影響についてみると S 含有率が高くて S 化合物の発生を確認できない場合があることがわかった。すなわち Table 5 の試料 No 1~9 までは循環冷却系トラップ凝固ガスの定量時に、 $P_1' < P_2'$  となり抽出ガス中に硫化物を含有することがわかる。No 11 以降ではこの現象もみられずガス量もブランク程度に少なく硫化物は認められない。この点について、溶鋼中の S と、S をもつとも不活性化する元素 Mn の量が関連するものと考え、Mn/S 比からその硫化物確認限界を求めると  $Mn/S < 3.5$  であることがわかった。さらに、Table 5

から硫化物発生を確認できる下限の S 含有率は約 0.1% であつた。

また、循環冷却系トラップの凝固ガス定量に際して、ピラニ真空計の記録計チャートに現われた、反応の特性曲線は、前記 CS<sub>2</sub> 混合ガス分析の結果とよく一致している (Fig. 3)。

### 3.4 標準試料に S を添加した場合

標準試料に S を添加して上記の分析方法による O 分析値への影響を調査し、さらに Mn/S 比との関係を明らかにするため、社内標準鋼 3 種類を選び、カプセルを作成し、Mn/S 比が 3.5 前後になるように S を添加した。また、S のみの影響を調べるために Mn を含まない純鉄も上記に含めることにした。結果を Table 6 に示したが、この場合には Mn/S 比が 4.0 でも S 化合物が捕集され、また純鉄について影響の現われる下限は S 含有率 0.05% であつた。一般に S 添加量に比して硫化物生成量

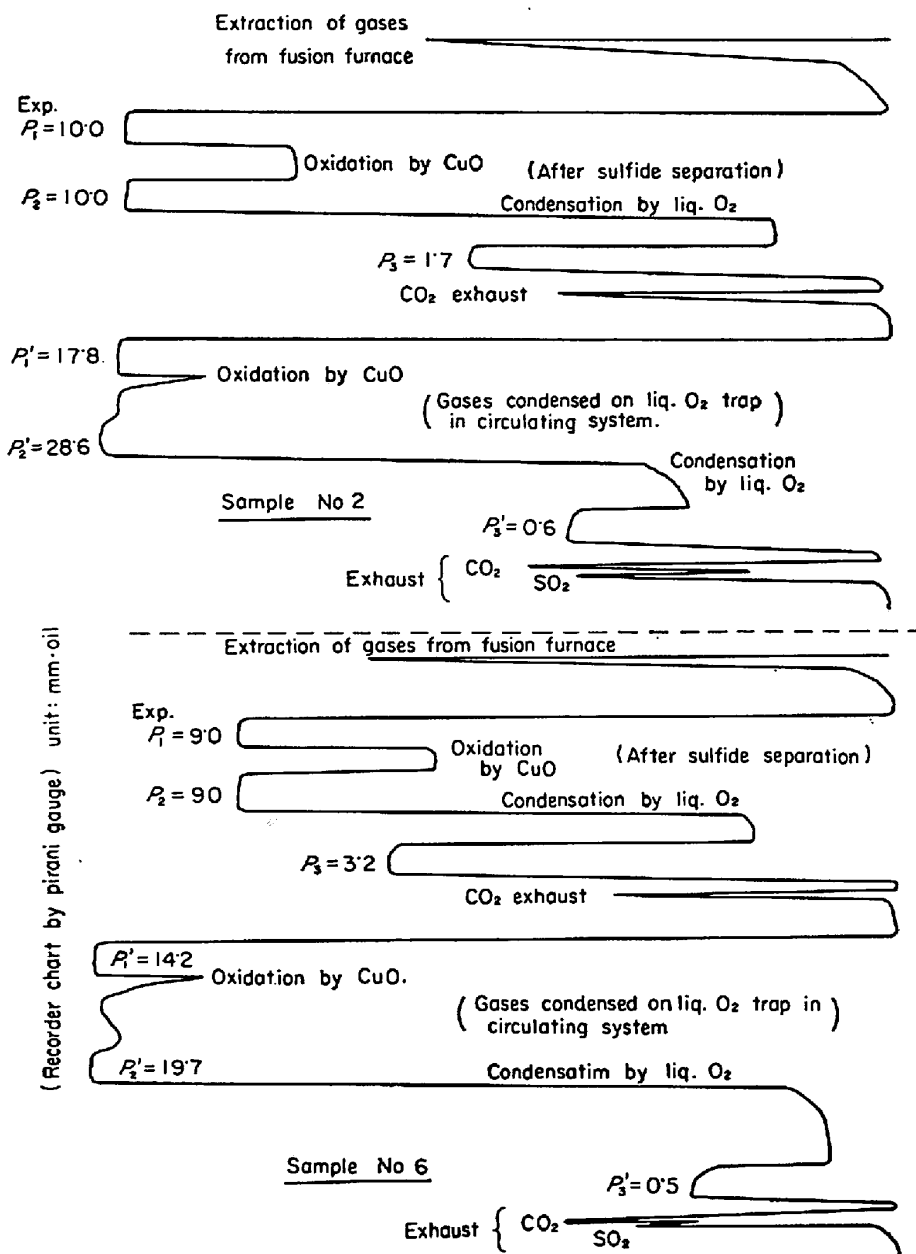


Fig. 3. Pressure change in determination of high S steel. (Recorder chart by pirani gauge) unit: mm·oil

が実際試料の場合より多くなっている。なおこの場合の O 分析値を Table 7 に示した。いずれも S を添加すると O 分析値が増加することが認められる。すなわち、No 12 純鉄では S 添加量 0.09% 以上で O 分析値が増加する傾向がみられ、S 添加量の多い他の試料でもすべて増加していた。O 分析値の増加は S 添加量にかかわらず鋼種ごとに一定しているように思われる。これら O 分析値の増加は内田りによる結果とも一致している。

### 3.5 蒸着膜および坩埚内残留金属について

高 S 含有試料を分析した際に発生する炉管内壁の蒸着膜およびガス分析後の黒鉛坩埚内残留金属について Fe、

Mn, S などの各成分を分析し、それぞれの挙動を調査した結果を Table 8 に示す。異なった鋼種のを混合して分析したので、Table 8 の Mn, S 含有率はそれぞれ各試料の重量、含有率から換算して求めた平均値である。

#### 3.5.1 蒸着膜分析結果

高 S 含有試料では、S が他の Mn, Fe などと同じように蒸着膜中に相当量含有されることがわかった。これは溶鋼中の S が高温で黒鉛坩埚あるいは溶鋼中の C と接触生成した CS, CS<sub>2</sub> などが蒸発時に炉管内壁の蒸着面に接触、分解して金属の硫化物となつて凝縮したも

Table 6. Examples of analysis for S added standard samples.

No	Sepc.	S % added	Total % S	Mn/S ratio	After separation of sulfide. mm oil			Gases condensed by liq. O <sub>2</sub> trap. mm oil **		
					* P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>1</sub> '	P <sub>2</sub> '	P <sub>3</sub> '
3	JIS S35C	0.18	0.189	4.0						
"	(Mn 0.7%) "	0.20	0.209	3.5	E 7.1	7.0	2.3	12.1	16.0	0.6
"	"	0.23	0.239	3.0		30.0	28.5	6.0	12.0	19.9
4	JIS SUS27	0.31	0.327	4.0	E 13.5	12.4	8.3	6.1	7.2	0.4
"	(Mn 1.24%) "	0.35	0.367	3.5	E 13.2	12.7	7.3	6.2	8.3	0.6
"	"	0.41	0.427	3.0	E 12.0	11.6	8.0	8.0	9.7	0.1
12	Pure iron	0.04	0.049	—	E 9.7	9.1	0.4	1.4	1.9	0.2
"	(Mn 0.01%) "	0.09	0.099	—	E 8.0	7.5	0.1	4.6	4.8	0.2
"	"	0.19	0.199	—	E 12.8	12.5	0.5	6.8	7.4	0.2

\* E=Expansion volume was used in the case of large gas quantities.  
 \*\* P<sub>1</sub>' : Pressure by gases trapped on circulating system. (CS+CS<sub>2</sub>)  
 P<sub>2</sub>' : after CuO oxidation of trapped gas. (CO<sub>2</sub>+SO<sub>2</sub>)  
 P<sub>3</sub>' : after condensation by liq. O<sub>2</sub> trap. (blank)

Table 7. Variation of O values with the S addition for standard samples.

No	Spec.	S % added	Average value ppm	Standard value	
				cont-ent	Std. dev.
12	Pure iron	0.04	246.1 (n=5)	ppm 242.3	ppm 5.31
		0.09	260.1 (n=6)		
		0.19	263.3 (n=6)		
3	JIS S35C	0.18	54.7 (n=4)	50.9	1.93
		0.20	54.7 (n=4)		
		0.23	59.1 (n=6)		
4	JIS SUS27	0.31	77.0 (n=3)	60.7	5.26
		0.35	79.2 (n=3)		
		0.41	77.8 (n=5)		

のと考えられる。蒸着膜分析結果をみると、(Fe+Mn) S の (Fe+Mn)/S 重量比=1.7 に近いものは少なく、Fe, Mn の全部が硫化物になっているわけではないことを示している。蒸着率をみると、Fe, Mn, S が分析日ごとに変動しているが、その変動の傾向は各成分の含有率に関係なく同じようになっていることが Fig. 4 からわかる。この結果は、先の報告<sup>6)</sup>で、Mn 蒸着率はその含有率に関係なく分析日によって、3.5~8%の範囲で変動していることと類似し、また蒸着量も同じくらいの量になっている。

3.5.2 坩堝内残留金属の分析結果

Mn および S の蒸発状態をみると Mn は 90~97%、

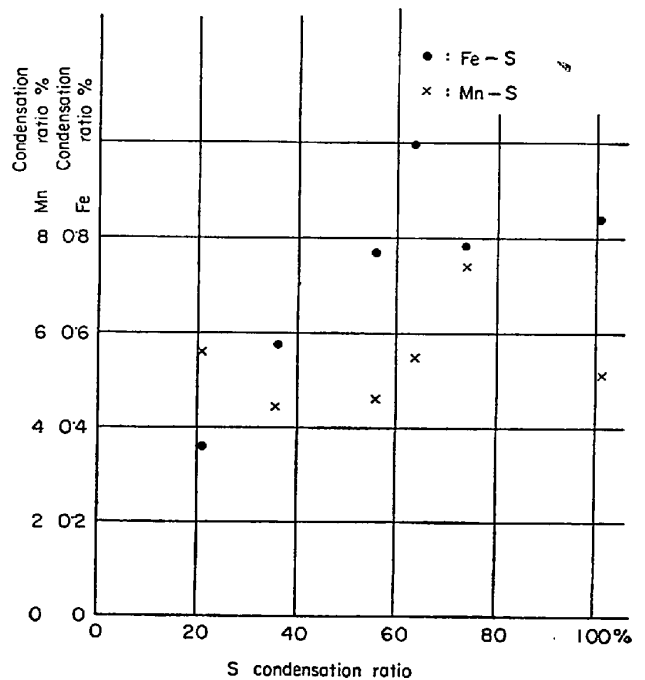


Fig. 4. Relations between Fe, Mn and S condensation ratio.

S は 96~98% の蒸発率を示し、坩堝内に投入された試料中の Mn と S の大部分が蒸発飛散していることが明らかになった。しかも蒸発率は各成分の含有率に関係なく一定範囲を示しているが、これも前報告<sup>6)</sup>で Mn 蒸発率が 65~70% の範囲内にあることと一致した傾向になっている。本報で蒸発率が全般に高くなっているのは

Table 8. Analysis of condensed film on the inner wall of furnace tube and residual.

No	Kind of steel	Total sample weight	(A) Mn or S content		On the condensed film		
			%	%	(B) Condensed weight of metals (mg)		
			Mn	S	Fe	Mn	S
12 10	CrMoV Steel AISI 303	11.47	1.17	0.278	31.80	7.33	6.60
15 14 13	AISI 303 AISI 416 CrMoV Steel	12.61	1.01	0.157	79.80	9.33	14.40
14 13 12	AISI 416 CrMoV Steel "	13.95	0.84	0.185	117.35	6.33	16.38
11 10 9	CrMoV Steel AISI 303 AISI 416	18.62	1.04	0.347	82.70	8.77	22.23
15 6 1	AISI 303 AISI 416 11Cr Steel	10.04	0.82	0.335	66.50	4.33	39.61
9 10	AISI 416 AISI 303	18.02	1.15	0.366	109.50	9.77	36.85

Mn or S content (A) : average of total samples

Unit condensate (C) : (B)/Total sample weight

Condensation ratio :  $\frac{(C)}{(A)} \times 1000 \text{ mg}/100' \times 100$ , the ratio of a condensate to the total content of that element.

CS<sub>2</sub> 分離操作などで、分析時間が長いため、熔融試料からの蒸発が進行するためと考えられる。このように蒸発率は Mn, S とともに坩堝加熱条件、抽出時間などが一定ならほぼ一定値をとるのに反し、蒸着率は分析日による差が大きく、分析条件のわずかな変動が大きな影響を与えることが明らかになった。

#### 4. 考 察

##### 4.1 抽出ガス中の有害成分について

高 S 含有試料の酸素分析に際し、黒鉛坩堝で熔融抽出したガス中に S 化合物として CS<sub>2</sub>, CS の存在することを液体酸素冷却トラップに捕集したガスの分析と、質量分析器による同定とによつて確かめることができた。この場合 H. L. HAMNER<sup>1)</sup>らによると酸素含有率 0. X% の試料を分析して COS の発生を認めているが、本実験では、O 含有率 0.0X~0.00X% の試料を分析して、質量分析の結果、抽出ガス中に存在しないことが明らかになった。この場合 COS を生成すると本法では循環冷却系によつて取り除かれるので誤差の要因となる。黒鉛坩堝内熔融試料中の C, S, O の存在量を比較すると CS<sub>2</sub>, CS, CO などの生成が優先するため COS 発生は起こらないと考えられる。

##### 4.2 実際試料と標準試料の硫化物確認限界と Mn/S 比について

Table 5, 6 から、実際試料では Mn/S < 3.5 または標

準試料でカプセルを作り、S を添加した場合には Mn/S = 4.0 で抽出ガス中に硫化物が認められた。また S 含有率からみると、実際試料で 0.11% (Mn/S=1.8) 以上で、標準試料では 0.05% (Mn/S=0.2) で硫化物の存在が確かめられた。すなわち、S 含有率が高くて Mn 含有率が高ければ (Table 5, No 11) 硫化物系ガスが抽出されることはなく、S 含有率が低くても、Mn 量の少ない場合には、(Table 5, No 7, Table 6 No 12) 有害成分が抽出されてくることがわかる。すなわち Mn 含有率の高い場合溶鋼中の Mn が S の活量を減少させるため CO, N<sub>2</sub> などが活発に抽出される反応の初期には CS<sub>2</sub>, CS などのガス生成が抑制されることもその理由の一つと考えられる。さらに後述の金属蒸着膜による吸着なども関連してくると思われる。

##### 4.3 標準試料の酸素分析値の増加について

標準試料 (社内) に S を添加して分析すると酸素分析値が標準値より高くなる現象がみられたがこれは、①カプセル試料作成による表面酸化の影響および、②添加した S が金属蒸着膜による CO の吸着を防止するためと考えられる。(次項の考察参照) なおこの場合 S 添加であることから、その溶鋼との反応、ガス発生状態などは、実際の高 S 含有鋼の分析時とは多少異なつていと思われる。たとえば、試料溶解時 S は高温で直ちに気体となつて蒸発、CS, CS<sub>2</sub> などを生成、CO, N<sub>2</sub> などよりもむしろ早く抽出されると考えられる。循環系に捕集された



metals in graphite crucible (const. vol. press measuring type apparatus).

On the condensed film						On the residual metal					
Unit condensate (C) (mg/g)			Condensation ratio (%)			* Content (D) (% × 10 <sup>-3</sup> )		Unit (E) evaporate (mg/g)		Evaporation ratio (%)	
Fe	Mn	S	Fe	Mn	S	Mn	S	Mn	S	Mn	S
2.772	0.639	0.575	0.35	5.45	20.69	130.4	10.1	10.4	2.7	88.9	96.4
6.328	0.740	1.142	0.77	7.36	72.73	48.3	3.8	9.6	1.5	95.2	97.6
8.412	0.454	1.174	0.99	5.39	63.24	23.2	3.8	8.2	1.8	97.3	98.0
4.441	0.471	1.194	0.56	4.53	34.41	95.8	3.8	9.4	3.4	90.8	98.9
6.624	0.431	3.945	0.82	5.23	100.9	23.1	14.3	8.0	3.2	97.2	95.7
6.077	0.542	2.045	0.75	4.72	55.92	101.1	4.8	10.5	3.6	91.2	98.7

Unit evaporate (E) :  $\{(A)-(D)\}/100 \times 1000 \text{ mg}$ Evaporation ratio :  $\{(E)/(A) \times 1000 \text{ mg}/100\} \times 100$ , the ratio of a evaporate to the total content of that element.

\* : Values are corrected by C content of residual metals.

Table 9. The free energy ( $\Delta F$ ) of reaction of extracted gases possibly occurred on the surface of the Mo-hood and the inner wall of furnace tube.

Reaction	Temp. of Mo-hood	Order	Temp. of Inner wall	Order
	1 200° K		700° K	
2CS = CS <sub>2</sub> + C	cal/mol -68 760	2	cal/mol -91 690	2
(2Mn + CS <sub>2</sub> = 2MnS + C) / 2	-42 720	4	-50 960	4
Mn + CS = MnS + C	-77 100	1	-96 800	1
(7Mn + 6CS = Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub> + 3CS <sub>2</sub> ) / 7	-33 270	5	-40 570	5
Mn + CO = MnO + C	-18 850	7	-34 450	6
(2Fe + CS <sub>2</sub> = 2FeS + C) / 2	-18 500	8	-24 890	8
Fe + CS = FeS + C	-52 880	3	-70 730	3
(3Fe + 2CS = Fe <sub>3</sub> C + CS <sub>2</sub> ) / 3	-23 040	6	-29 820	7
Fe + CO = FeO + C	-11 150	9	-17 400	9

S化合物が多いのもこのためであろう。

## 4.4 蒸着膜, および坩堝内残留金属について

(蒸着膜の生成, ガス吸着と関連して)

蒸着膜発生の機構について考察すると坩堝からは一定の実験条件では一定割合で各元素が蒸発してくるが, 反応溶融系抽出系などは分析日により状況が異なるため, ガス, 金属の混合気体の一部が抽出の途中ある割合で炉管内壁に接触し, 凝固(縮), 吸着, 解離, 生成などの反応を瞬間的に起すものと考えられる。この場合, 溶融金属から蒸発する Mn, S の形態を考えると溶鋼中の S が C または黒鉛坩堝と反応して直ちに CS (最も多い), CS<sub>2</sub> (少ない) として放出される。また Fe, Mn は原子

状金属として蒸発し, MnS, FeS などの形では, ほとんど蒸発しないと考えられる。また抽出ポンプスピードが十分速い場合は, 抽出途中で気体同志が直接衝突し反応する機会は少ないであろう。

したがって, 炉管内壁, または Mo フードの蒸着面における反応が支配的になると推察される。可能性のある反応としては, Table 9 が考えられるが, Mo フード温度 (約 900°C) 炉管内壁温度 (450~500°C) の付近の生成自由エネルギーから考えると, 順位 (1) (2) (3) (4) の反応が主となり, 次いで (5) の反応が起こることが予想される。したがって (6) (7) (8) (9) の反応は抑制されることになろう。また上記によると発生する S 化合物は

CS<sub>2</sub> ばかりでなく相当量の CS が含まれていることが予想され、事実、質量分析の結果と一致している。CO に関して考えると、上記の順位からみて蒸着膜との反応による MnO, FeO 生成が抑制されること以外に、単に活性化した蒸着金属による吸着を考慮した場合も FeS, MnS 生成によつてその活性表面が減少しているの、O 分析値への悪影響が少なくなると思われる。これらはまた、実験 3・4 で標準鋼に S を添加した場合 CS, CS<sub>2</sub> などが早期に多量に発生することから、O 分析値が標準値より高くなる現象を説明する要因の一つと考えられる。

## 5. 結 言

高 S 含有鋼の O 分析に関し、抽出ガス中に CS, CS<sub>2</sub> の存在を確認し装置に循環冷却系を付属して液体酸素トラップで CS, CS<sub>2</sub> を捕集分離し、次のような結果を得た。

- (1) 鋼材試料に関してバラッキの少ない良好な分析結果が得られた。本装置では Mn/S < 3.5 で CS<sub>2</sub> など S 化合物の発生が認められるので分離操作を行わなければならない。この際 S 含有量の下限は 0.1% である。
- (2) 標準鋼に S を添加したものは S 化合物の放出が普通の鋼材と異なつた挙動を示したので、結果を一般の場合に適用する際、この点を考慮する必要がある。
- (3) 標準鋼に S を添加すると O 分析値が高くなる傾向

を示し、主に添加 S が蒸着膜による CO 吸着を防止するためであることを推察した。

(4) 蒸着膜、坩堝内残留金属の分析結果から、坩堝からの金属蒸気の発生と反応系内の蒸着膜形成との関係を推察し、さらに蒸着膜による CS<sub>2</sub>, CS, CO などの吸着反応の機構を推論した。

終わりに、熱力学的問題について種々ご教示いただきました金属材料技術研究所、鉄製錬第 3 研究室長、郡司好喜博士、ならびに、質量分析についてご協力下さいました東京理科大学助教授（元東京大学、工学部工業分析化学教室）小鹿原猪一氏に深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) H. L. HAMNER and R. M. FOWLER: J. Metals, (1952) Dec., p. 1313~1315
- 2) G. THANHEISER and H. M. PLOUN: Arch. Eisenhüttenw., 11 (1937/38), p. 85
- 3) 俣野, 藤原: 金属学会誌, 32(1967), p. 175
- 4) 内田: 学振第19委, No 7384(ガス177), (1963)
- 5) 阿部, 田村: 学振第19委, No 8005(ガス 241), (1965)
- 6) T. KOIZUMI, F. TSUGANE, and M. KAMAKURA: Tetsu-to-Hagané Overseas, 4(1964) Dec. p. 376~385
- 7) J. F. ELLIOT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, 1 (1960) Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (Reading, Massachusetts, U.S.A.)