

(141) 質量分析法による溶鉄中のイオウの活量係数の測定について

京都大学 工学部 O-瀬英爾 北尾幸市 盛利貞

1 緒言

クヌーゼンセルと質量分析計との組合わせによって溶融 Fe-S 合金の S の活量係数の測定を行なったのでその結果を報告する。

2 実験方法

Fe-S 溶融合金からの蒸発分子種には Fe 原子, S 原子のほかにも S<sub>2</sub> 分子も含まれている。蒸気相がこのような重合による高次の分子種を含んでいる場合, 電子衝撃によるイオン化のさいのフラグメンテーション  $M_2 + e \rightarrow M^+ + M + 2e$ , 多重イオン化  $M_2 + e \rightarrow M_2^{2+} + 3e$  などによる単原子質量数のイオン強度への寄与があるため, このイオン強度はかならずしも S の活量に比例しない。Belton and Fruehan はもっとも高次の蒸発分子種が A<sub>n</sub> と B<sub>m</sub> とであるような A-B 2 成分系の活量係数が次式の形で得られることを示した。

$$d \ln \delta_B = - \{ N_A / (mN_A + nN_B) \} d \ln (I_{A_n}^+ N_B^m / I_{B_m}^+ N_A^n) \quad (1)$$

ここで N は合金中の原子分率, I<sub>A<sub>n</sub></sub><sup>+</sup>, I<sub>B<sub>m</sub></sub><sup>+</sup> はそれぞれ A<sub>n</sub><sup>+</sup> および B<sub>m</sub><sup>+</sup> イオンの強度である。

Fe-S 溶融合金からの最高次の蒸発分子種は Fe および S<sub>2</sub> であるから, これに (1) 式に適用して積分すると Henry 基準の活量係数  $\delta_S$  も与える次式を得る。

$$\ln \delta_S = - \int_{N_S=0}^{N_S} \{ (1-N_S)/(2-N_S) \} d \ln (I_{Fe}^+ N_S^2 / I_{S_2}^+ N_{Fe}) \quad (2)$$

本研究で用いた装置は日立クヌーゼンセル型質量分析計 RM-6K である。クヌーゼンセルは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 製でオリフィス径 0.5, 内径 14, 高さ 23.5 mm である。

3 実験結果

鉄のピークとしては <sup>56</sup>Fe を用い, S<sub>2</sub> のピークとしては <sup>32</sup>S<sub>2</sub> を用いた。質量数 64 のピークには <sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sub>2</sub> の寄与が懸念されるが観測された <sup>66</sup>I<sup>+</sup>/<sup>64</sup>I<sup>+</sup> が 0.09 と S<sub>2</sub> の自然同位体比 <sup>34</sup>S<sup>32</sup>S/<sup>32</sup>S<sub>2</sub> = 0.0887 に極めて近いことから SO<sub>2</sub> の存在は無視し得るということがわかった。

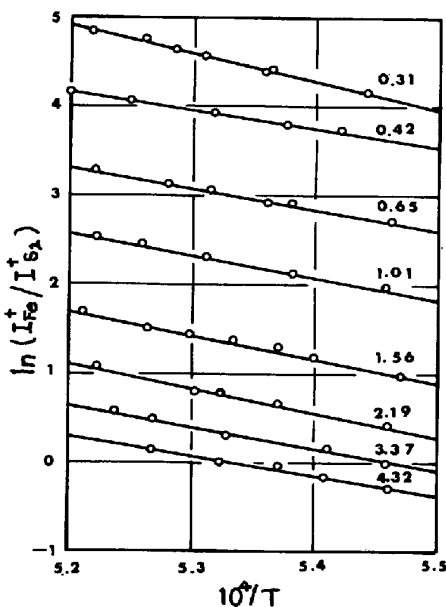


図1 イオン強度比と温度との関係

Fe および S<sub>2</sub> のイオン強度の比と温度との関係を図 1 に示す。(2) 式によって積分するための図の一例を図 2 に示す。さきで得られた  $\delta_S$  を N<sub>S</sub> に対して示したのが 図 3 である。これより  $E_S^{(S)}$  を求めると -6.5 (1550°C), -5.6 (1600°C), -5.5 (1650°C) となった。

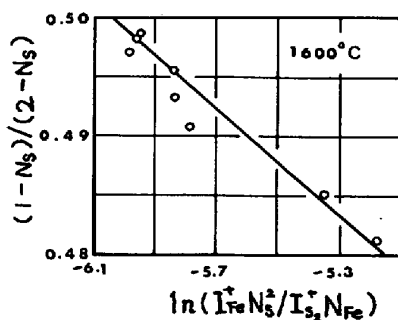


図2 式(2)による積分のための図

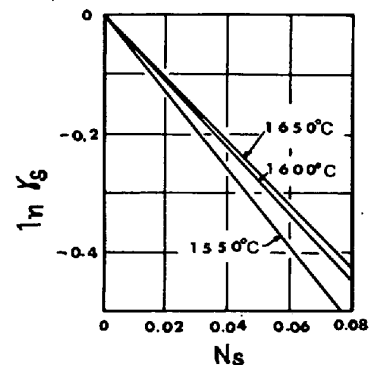


図3  $\delta_S$  と濃度との関係