

(142) 溶融鉄合金と平衡するいおうを含む蒸気種の蒸気圧に関する質量分析的研究

早稲田大学 理工学部

工博 加藤 栄一
南 衛

I. 緒言 溶融鉄合金と平衡するいおうを含む蒸気種の蒸気圧を知る事は、真空脱硫の研究において非常に重要であり、クヌードセルと質量分析計を組合せた方法は、この種の平衡蒸気圧測定に適したものと云える。さうしてこの方法は、溶鉄中のいおうの含量及び第三元素の影響を知る事ができる。

本研究では、1600°Cにおいて、Fe-S、Fe-Si-S及びFe-C-Al-S各合金と平衡するいおうを含む蒸気種の蒸気圧を測定した。

II. 実験方法及び測定原理 用いた質量分析計は磁場走査方式単収束60°型で、分析管の曲率半径は20cmの自家製のものである。タンタルサセポーター納めたクヌードセルは電子衝撃により加熱した。セルは焼結質高純度アルミ製で、オリフィス直径は0.2~0.7mmのものを用いた。セル温度の測定は、サセポーターの上部及び下部に設置したPt-30%Rh-Pt-6%Rh熱電対により行われ、いおうを含む蒸気種の蒸気圧は、それに対応するイオン強度と鉄のイオン強度との比を測定する事により次式から得られる。S₂について書くと、

$$P_{S_2} = P_{Fe} (S_{Fe} \cdot \gamma_{Fe} \cdot \sigma_{Fe} \cdot I_{S_2} / S_{S_2} \cdot \gamma_{S_2} \cdot \sigma_{S_2} \cdot I_{Fe})$$

式中Sは二次電子増倍管の相対感度、 γ は同位体存在率、 σ はイオン化断面積、Iはイオン強度である。用いたS、 γ 及び σ の値を表1に示した。また溶融鉄合金中の鉄のラウールの法則に従うものと仮定し、その蒸気圧は純鉄に関する文献値⁽⁴⁾より計算した。

III. 実験結果及び考察 図1は1.59% Sまでの範囲でのS₂の蒸気圧といおう濃度との関係を示した。1/2 S₂(g) = S(%)の反応の1600°Cにおける標準自由エネルギー変化は-21600 cal/molが得られ、この値は文献値-21650 cal/mol⁽⁵⁾とよく一致を見た。S⁺のイオン強度は、残留ガスより主としてイオンの妨害により、十分な精度をもたず測定ができた。0.44~0.50% Sで1.81% Siまでの濃度範囲において、溶融Fe-Si-S合金からの蒸気分子種として、SiS、S₂及びCSが確認された。図2にはSiSの蒸気圧と濃度積 [%Si] × [%S] の関係を示した。Si + S = SiS(g)の反応の1600°Cにおける標準自由エネルギー変化は-36300 cal/molが得られた。また相互作用係数 $e_S^{(Si)} = 0.129$ が得られた。

溶融Fe-C-Al-S合金(0.0025% C, 1.01% Al, 1.03% S)からの蒸気分子種として S、S₂、CS₂ 及びCSが確認された。CS₂の蒸気圧として 1.02×10^{-7} atm を得た。CS⁺のイオン強度は、残留ガスから主としてイオンの妨害により、精度ある測定はできなかった。

表1. 各蒸気種の γ , σ 及びS

Species	γ	σ		S
		OS ⁽¹⁾	Mann ⁽²⁾	
Fe	0.917	28.0	20.1	1
S	0.950	12.8	17.5	1.84
S ₂	0.903	18.5 ⁽³⁾	15.7 ⁽³⁾	1.40
SiS	0.876	27.2	38.6	1
CS ₂	0.893	22.7 ⁽³⁾	23.1 ⁽³⁾	1

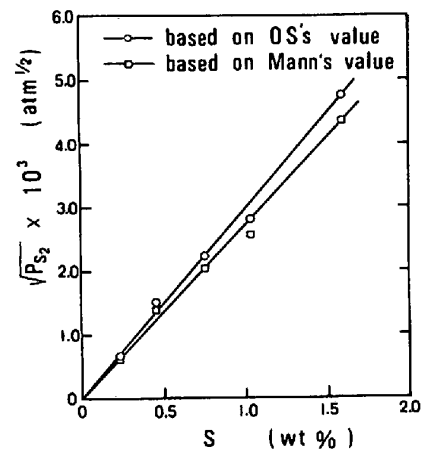


図1. 溶融Fe-S合金と平衡するS₂の蒸気圧(1600°C)

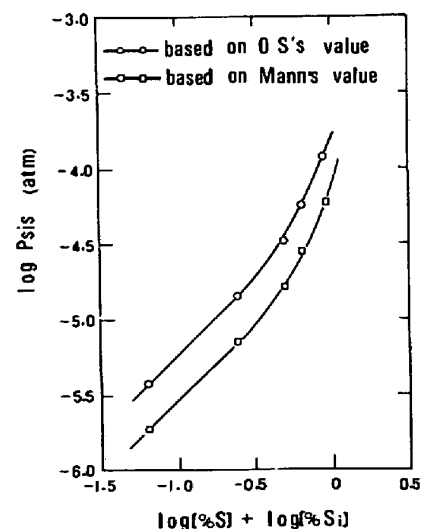


図2. 溶融Fe-Si-S合金と平衡するSiSの蒸気圧(1600°C)

- (1) G. W. Otovos and D. P. Stevenson: J. Am. Chem. Soc., 78(1956), 546.
- (2) J. B. Mann: J. Chem. Phys., 46(1967), 1646.
- (3) P. Goldfinger and M. Jeunehomme: Trans. Faraday Soc., 59(1963), 2851.
- (4) R. Hultgren: Supplement to Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, John-Wiley & Sons, Inc., (1967).
- (5) J. F. Elliott, M. Gleiser and V. Ramakrishna: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. II, Addison-Wesley Pub., Co., (1963).