

(77) 高感度質量分析計による溶融鉄-りん合金の活量の測定

早稲田大学 理工学部

○ 山田 啓作
工博 加藤 栄一

I. 緒言 従来の溶融鉄-りん合金の活量、とくにりんの低濃度領域における活量の測定方法とは、種々の問題があり新しい方法の導入が必要と思われる。クヌードセルとパルスカウンティングとをとり入れ高感度化された質量分析計を組み合わせた方法は、りん濃度1~5 wt%範囲の測定には適していると考えられる。本研究ではこの方法により1600℃における溶鉄中のりんおよび鉄の活量の測定を行った。

II. 実験方法及び測定原理 実験装置はRM-6K型日立クヌードセル型質量分析計を主体とするものであるが、K-セル支持機構とフィラメント支持機構は自作した。鉄-りん合金の試料を0.5~0.3%中のオリフィスをもつアルミナ製K-セル(内径8.5%、外径11%、高さ13%)に入れ、タンタルセプター(外径26%、高さ35%)に納め上部、下部のニ対の輪状タンゲステンフィラメントよりの電子衝撃加熱により昇温した。測温は、タンタルセプターの上下をタンゲステンレニウム熱電対によった。また従来の直流増幅では感度、S/N比とも不足するので、近年急速に発展したパルスカウンティングをとり入れ、さらに装置全体のコントロール、データ集積のためにミニコンピュータを配した。これらのブロックダイアグラムを図1に示す。測定されたイオン強度を、Belton-Fruehanの誘導した下式に代入、成分の活量を求めた。

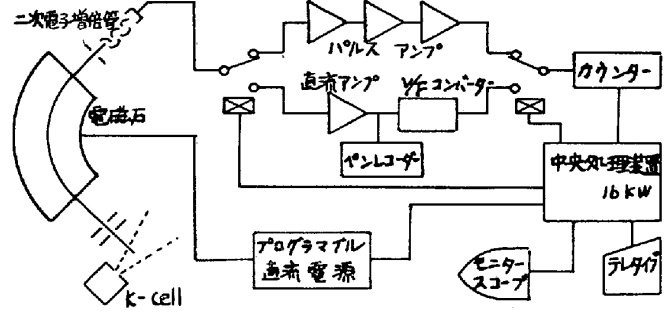


図1. ブロックダイアグラム 装置図

$$\ln \gamma_i = - \int_{N_i=0}^{N_i=N_i^+} N_2 d \left\{ \ln \left(\frac{I_i^+}{I_i^+} \right) - \ln \left(\frac{N_2}{N_1} \right) \right\}$$

ここで、 N_1 , I_i^+ はおのおの成分1の無限希釈と標準状態にとったときの活量、モル分率、およびイオン強度である。

III. 実験結果 本測定に用いたイオン化電圧22Vで観測されたイオン種は質量数100以内では $^{54}\text{Fe}^+$, $^{56}\text{Fe}^+$, $^{57}\text{Fe}^+$, $^{58}\text{Fe}^+$, $^{31}\text{P}^+$, $^{31}\text{P}_2^+$ であるが、りんの活量の算出には $^{54}\text{Fe}^+$ と $^{31}\text{P}^+$ を用いた。前述の計算式には質量分析計の感度、イオン化断面積を含んでいない。しかし本研究ではりんのイオン強度はパルスカウンティングにより、また鉄については直流増幅によったため、二次電子増倍管の直流による増幅率とパルスカウンティングにおける計数効率の変動と考慮する必要がある。そこでバックグラウンドの $^{40}\text{Ar}^+$ のイオン強度を直流増幅、パルスカウンティングの両者において測定、その比を求めたが本研究を行なった期間中では実験誤差範囲内で一定に保つことができた。またこの種の実験では高次の蒸発分子種からのフラグメントイオンの影響があるが、本研究での22eVのイオン化エネルギーでは、フラグメントイオンの寄与はないことが確かめられた。また7時間わたる測定中も $^{31}\text{P}^+$ と $^{54}\text{Fe}^+$ の比に変化はなく、surface depletionは生じていないと思われる。測定された溶融鉄-りん合金の1600℃におけるりんおよび鉄の活量を図2に示す。りんの活量はHenryの法則より正に偏倚していることがわかった。

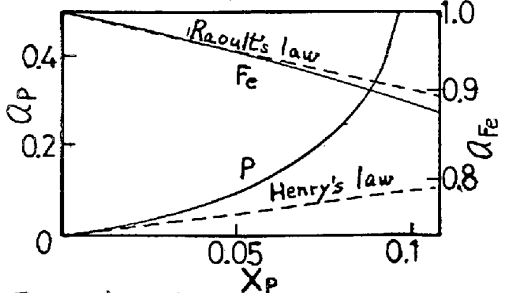


図2. 溶融鉄-りん合金の1600℃におけるりんおよび鉄の活量