

論 文

UDC 669.14-404 : 669.017.12 : 669.779 : 541.127 : 669.782 : 543.51 : 543.257

クヌーセン・セル質量分析法による溶融鉄-りん
二元系合金の活量の測定*

山 田 啓 作**・加 藤 栄 一***

Mass Spectrometric Determination of Activity of Phosphorus
in Liquid Fe-P Alloy

Keisaku YAMADA and Eiichi KATO

Synopsis:

The activities of P and Fe in a dilute solution of P in liquid iron at 1600°C have been determined with a combination of a mass spectrometer and a Knudsen cell; a magnetic deflection type mass spectrometer was used. A pulse counting system was used for the measurement of the ion currents of P^+ and P_2^+ , for the intensities of these ions were very small; the relatively large ion currents of Fe were measured with a DC amplifying system. The whole system was computer-controlled, and a high sensitivity with a large dynamic range and considerable resolution could be obtained by using this system.

The range of the concentration of phosphorus was from 0.7wt% to 3.2wt% (1.3at% to 5.7at%), and the method based on the GIBBS-DUHEM relation was used to obtain the interaction coefficient, ϵ_P^P , from the obtained ion current ratios, and $\epsilon_P^P = 7.3 \pm 0.1$ was obtained.

The accuracy and the precision of the obtained value are discussed.

1. 結 言

溶融鉄-りん合金の熱力学的研究は現在までのところ、後述するように十分ではない。溶鉄中のりんの活量については今までに数例報告があるにもかかわらず測定法の違いにより差があり、また測定法は同じであつても研究者によりその結果に大きな相違がみられる。また工業上重要なりんの低濃度の測定は少なく、低濃度での値は比較的高濃度における測定結果の延長として求められているにすぎない。

著者らはこれまでも質量分析法を用いていくつかの溶融鉄合金についてその熱力学的性質の測定を行なつたが¹⁾²⁾、鉄冶金に関する研究への質量分析法の応用をより発展させるためには高感度でしかも高分解能を有する質量分析計の開発が必要であることを痛感した。そこでパルス計数法と直流増幅法のいずれでも測定可能で、小型コンピュータで制御された質量分析システムを開発し、所期の性能をあげることができた³⁾。ここで報告する研究はこのシステムを用いて溶融鉄-りん二元系合金のり

んおよび鉄の活量をりん濃度 0.7~3.2wt% (1.3~5.7 at%) において測定したもので、今回開発した質量分析システムの金属学への最初の応用である。

3. 鉄-りん二元系合金における従来の研究

りんの低濃度領域におけるりんの活量については従来、溶鉄-りん酸カルシウム- H_2/H_2O ⁴⁾⁵⁾、または溶鉄-りん酸カルシウム-CO/ CO_2 間⁶⁾の化学平衡によりその研究が進められたが、いずれも満足できる結果が得られていない。また、近年これらの方法による新たな報告もみられない。一方、りんの比較的高濃度における活量では本報告と同様の質量分析法を用いて、SAITO, SHIRAI, and ISMAIL⁷⁾が、3 wt%~10 wt% Pの範囲にわたつて測定を行なつている。

溶鉄-銀間のりんの分配平衡を用いた例は比較的多くあり、FROBERG, ELLIOTT, and HADRYNS⁸⁾、萬谷、鈴木⁹⁾ および URBAIN¹⁰⁾ によつて 3 wt% P 以上の濃度領域における研究が行なわれ、それぞれ 1600°C で、 $\epsilon_P^P = 8.36$ ($e_P^P = 0.062$)、 $\epsilon_P^P = 4.26$ ($e_P^P = 0.030$)、および $\epsilon_P^P = 5.16$

* 昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 4 月 18 日受付 (Received Apr. 18, 1978)

** 早稲田大学鑄物研究所 (Casting Research Laboratory of Waseda University, 2-8-26 Nishiwaseda Shinjuku-ku Tokyo, 160)

*** 早稲田大学理工学部 工博 (School of Science and Engineering, Waseda University)

($\epsilon_P^P=0.037$)を得ている。その他、SCHENCK, STEINMETZ, and GOHLKE¹¹⁾は溶鉄とは温度の異なつた純りんの平衡を用いた一種の蒸気圧法により得た $N_P=0.3\sim 0.45$ 付近の値を延長した結果として $1515^\circ\sim 1540^\circ\text{C}$ において $\epsilon_P^P=16.0$ ($\epsilon_P^P=0.122$)を得ている。以上のように測定者によりその結果に大きな相違がみられる。したがっていまだに測定の試みられていない $1\sim 3\text{ wt}\%$ P の領域についての質量分析法の適用は意義あるものと思われる。

3. 装 置

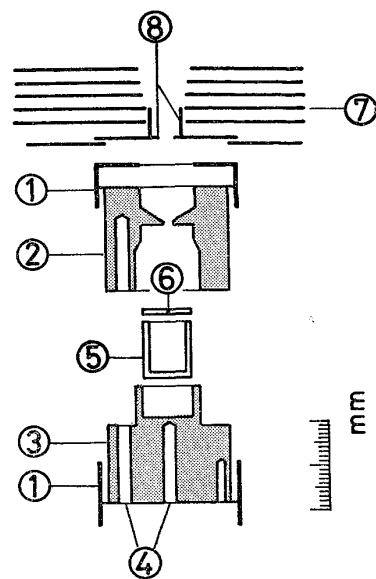
装置は RM-6 K 型日立クヌーセン・セル型質量分析計を主体とするものであるが、イオン流計測部と電磁石電流制御部は新たに開発されたコンピュータにより制御とデータの集積を行なう質量分析システムを用いた。

3.1 クヌーセン・セル部

クヌーセン・セル部は自作した。その形状は古川, 加藤¹²⁾によつて報告されているものとはほぼ同じであるが, Pt·30% Rh-Pt·6% Rh 熱電対では先端が消耗してしまつたため, 1600°C では数時間の測定しかできない。その対策として W·26% Re-W·5% Re 熱電対の使用が可能であるようにした。すなわち W-Re 熱電対は一度使用すると硬く脆くなるためわずかな応力でも断線してしまう。そのためセルの支持機構を強化し, またサセプターのねじ止め作業中に熱電対を折ることも多いので, ねじ止めを廃止し, サセプターの蓋の重量でセルの蓋を押さえるという方式に改良した。本報告における二元系の測定を通じて $1600^\circ\sim 1700^\circ\text{C}$ で約 400 h 使用したが, 一度の交換も必要とせず, また加藤, 古川¹²⁾によつて報告されている方法により熱電対の補正を行なつたが, 一年余の実験期間を通じて起電力にもほとんど変化はなかつた。熱電対の出力はメータ校正用の直流電圧発生器により, 常に校正された自動平衡記録計にて測定した。Fig. 1 にクヌーセン・セルとそれをおさめるタンタルサセプターを示す。クヌーセン・セルは高純度アルミナ製を用いた。加熱部も新たに耐熱性を主眼にして設計製作し, またクヌーセン・セルのオリフィス直上の熱遮蔽板は蒸気による汚染が甚しいのでその一部, 直径 30 mm の範囲の交換が可能な構造にした。その位置関係もあわせて Fig. 1 に示す。

3.2 質量分析部

1600°C における Fe-P 合金の P の蒸気圧は低濃度領域においては, きわめて低く $[\text{wt}\% \text{P}]=1$ で 1×10^{-9} atm 程度と思われる。しかも質量数 31 の P のイオン ($^{31}\text{P}^+$) のとらには $^{12}\text{CH}_3^{16}\text{O}^+$ のバックグラウンドピー



1. Tantalum plates
2. Tantalum susceptor lid
3. Tantalum susceptor body
4. Thermocouple holes
5. Alumina Knudsen cell
6. Orifice
7. Tantalum radiation shields
8. Changeable radiation shield

Fig. 1. Knudsen cell assembly.

クがあつて, その強度は $^{31}\text{P}^+$ の強度よりも大きい。また $^{31}\text{P}^+$ のとらには炭化水素と思われるピークがあつてその強度もかなり大きい。したがつて $^{31}\text{P}^+$, $^{31}\text{P}^+$ の測定においては, これらのバックグラウンドピークとの完全分離が必要であり, そのために必要な分解能はそれぞれ約 $M/\Delta M=700, =1000$ (M =質量数)である。著者らはこのような測定をする目的で前述のような質量分析システムを開発した。その詳細はすでに質量分析の専門誌に発表³⁾したので, ここで重ねて述べることは避けるが, その概要は小型コンピュータ (16 kW) を用いて, 測定を完全自動化したもので, イオン流計測部はパルス計数方式を併用した。本システムのプログラムでは 2 種あるいは 3 種のイオン種を交互に繰り返し掃引し, その計測値を積算することにより, 10^{-16}A 以下ではしばしば問題となるイオン流の統計的なゆらぎを除くことができた。それにより 10^{-19}A の測定が可能となり, ダイナミックレンジが拡大 ($10^{-19}\sim 10^{-8}\text{A}$) されるとともに測定精度が著しく向上した。本研究では $^{56}\text{Fe}^+$ はイオン強度が大きく, 直流増幅系の測定範囲を越えるため, $^{54}\text{Fe}^+$ を直流増幅系, P^+ および P^+ をパルス計数系にて測定した。Fig. 2 は P^+ ピークとバックグラウンドピークとの関係の模式図および P^+ ピークとバックグラウンドの裾との関係を示したもので, 図に示されるようにバックグ

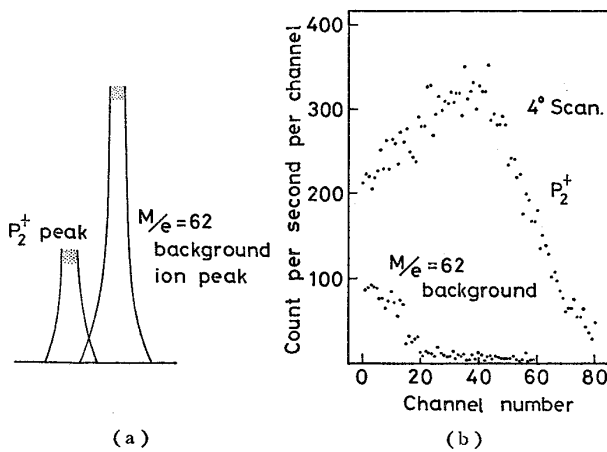


Fig. 2. P_2^+ ion peak measured by the method developed in this study.

- (a) Relation between the measured peak and the reference peak.
 (b) Measured P_2^+ ion peak and the foot of the reference ion peak.

ランドピークは P_2^+ ピークの測定にはほとんど影響しないと考えられるが、後述するようにこの影響も測定し、被測定イオンの強度から差引くようにした。

4. 試料

試料は Johnson-Matthey 社製高純度鉄 (99.99%) をあらかじめ高真空中にて鉄-アルミニウム合金 (約 15 wt% Al) によつて脱酸した純鉄を用いた。この脱酸後の残留アルミニウムは分析しなかつたが、溶解前の試料調整の段階で 0.05wt% 以下であり、溶解後はさらに減少しているものと思われる。また溶解前の試料の酸素量はロットにより大きなバラツキはあるが平均 150 ppm であり、真空溶解後は 50 ppm 以下であつた。また鉄-りん母合金は Johnson-Matthey 社製高純度鉄と高純度化学社製 Fe_3P (99.9%) を用い水素気流中にて共晶組成である 10.2wt% になるように溶製したものを粉碎して用いた。

それらの試料をクヌーセン・セル中において、総重量 1.5 g で目的達成となるように配合したが、なおクヌーセン・セル中にも市販の純アルミニウム (99.99%) を微量添加した。この際、純鉄の真空溶解時のアルミニウムの残留も考慮して 0.1 wt% を上回らないようにしている。また最終的なりん濃度は母合金作製時の配合組成である 10.2wt% と、クヌーセン・セルでの配合重量から算出した。実験後のりん濃度の分析も行なつたが、参考とするにとどめた。

5. 測定方法

測定を行なつたイオン種は $^{31}P^+$, $^{31}P_2^+$, $^{54}Fe^+$ である。

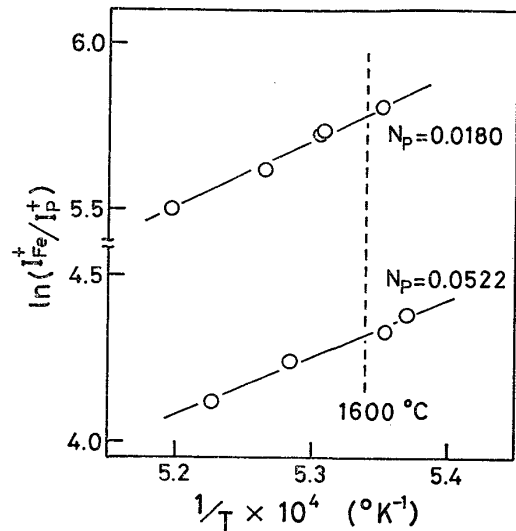


Fig. 3. The dependence of the ion current ratio on temperature.

イオン化の電子加速電圧は、電圧計の指示値で 22V を使用した。これはりんのイオン強度 $I_{P_2^+}$ が最大を示す電圧である。なお H_2O^+ の出現電圧からみて実際の電圧の値は、この値より少し低いものと思われる。

ある温度における成分 1, 2 を含む溶体からのイオン種 1, 2 のイオン強度比を求めるには通常その温度の前後数十度にわたりイオン強度を測定し、イオン強度比 $\ln(I_1/I_2)$ と温度の逆数 $1/T$ との間に直線関係を仮定 (この仮定は温度範囲が狭ければ十分根拠がある)、最小自乗法などを用いて目的とする温度のイオン強度のイオン強度比を算出する方法が用いられてきた。

本研究においても当初、この方法を用いて実験を進め、その結果の一部を Fig. 3 に示したが、イオン強度比のバラツキが大きく、1600°C における $\ln(I_{Fe^+}/I_{P_2^+})$ の誤差 (2δ) が ± 0.05 にもなり十分な成果を得ることができなかつた。これは極微小イオン流である $I_{P_2^+}$ の統計的ゆらぎをとり除くための、またなめらかなイオンピークを得るための繰り返し掃引、計測値の積算の回数が少ないことによるものと思われる。しかしこれは一つの温度に対して 1~2h の測定の結果であり、1600°C 付近で数点の測定を行なえば合計 8 h にもおよび、測定時間をこれ以上に延長することは、クヌーセン・セルのオリフィスからの流出による組成変動を生じさせ、困難である。

そこで 1600°C の 1 点でのみ測定を行ないその 1 点に対し十分な繰り返し掃引回数による計測値の積算を行ない、イオン強度比を約 $\pm 2\%$ 精度で測定した。この精度を用いた理由は後で述べる。測定中の温度変動は 1600°C に対し $\pm 1^{\circ}C$ 以下であつた。りんによるクヌー

セン・セル周囲の汚染のため、試料の入っていない空の
るつぼについて測定を行なつた時にもわずかの I_{P}^{\dagger} が計
測された。そのためおもな汚染の位置である Fig. 1 に
示したオリフィス直上の熱遮蔽板を試料を変えるごとに
交換するとともに、試料による測定後、その遮蔽板を用
い、空るつぼによる測定も行なつた。りんのイオン強度
 I_{P}^{\dagger} を決定した式を次に示す。

$$I_{\text{P}}^{\dagger} = (I_{(0)} - I_{(c)}) - (I'_{(0)} - I'_{(c)}) \dots\dots\dots (1)$$

ここで $I_{(0)}$, $I_{(c)}$ は試料の入つたるつぼによる測定で、
それぞれクヌーセン・セル室とイオン源室間のシャッター
を開いた時と閉じた時のイオン流の測定値であり、
 $I'_{(0)}$, $I'_{(c)}$ は空るつぼ時のそれである。

$I_{(c)}$, $I'_{(c)}$ はバックグランドピークの裾引きによるも
ので本研究を行なつた期間を通じてほぼ等しくパルス計
数増幅器の出力としては 0.3 count/s 程度である。 $I_{(0)}$
は 1 wt% P の場合で約 25 count/s, また $I'_{(0)}$ はりん濃
度の増加とともに増加し、交換した遮蔽板の穴の形状、
大きさにより変化するが、1 wt% P の場合では 1~1.5
count/s, 3 wt% P の場合に 3~4 count/s であつた。
1600°C では $I'_{(0)}$ の値は 12 h 以上にわたつてほぼ一
定の値を示し、セル温度 1700°C で 4 h 以上保持する
ことによつて、はじめて減少が認められた。

鉄による汚染の測定も行なつたがその汚染によるイオ
ン強度は鉄の測定に用いた直流増幅器系の測定限界以下
であり、とくに補正は行なわなかつた。

6. 測定結果ならびに活量係数の算出

前記の方法により得られたイオン強度比 $\ln I_{\text{Fe}}^{\dagger}/I_{\text{P}}^{\dagger}$ と
組成の関係を Fig. 4 に示す。なお Fig. 3 と Fig. 4 に

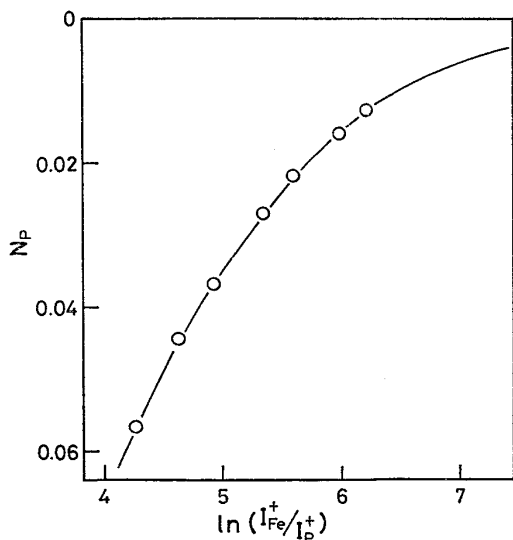


Fig. 4. Ion current ratios for the Fe-P system at 1600°C.

示されたイオン強度の組成に対する値は一致していな
い。これはパルス計数系の諸定数を再調整したためであ
る。

りんおよび鉄の活量係数の算出には BELTON, FRUE-
HAN¹³⁾¹⁴⁾ によつて導出された方法を希薄溶液に対して
用いた。次にその式を示す。

$$\ln \gamma_{\text{P}} = - \int_{N_{\text{P}}=0}^{N_{\text{P}}=N_{\text{P}}} N_{\text{Fe}} d(\ln I_{\text{Fe}}^{\dagger}/I_{\text{P}}^{\dagger} - \ln N_{\text{Fe}}/N_{\text{P}}) \dots\dots\dots (2)$$

$$\ln \gamma_{\text{Fe}} = - \int_{N_{\text{Fe}}=1}^{N_{\text{Fe}}=N_{\text{Fe}}} N_{\text{P}} d(\ln I_{\text{Fe}}^{\dagger}/I_{\text{P}}^{\dagger} - \ln N_{\text{P}}/N_{\text{Fe}}) \dots\dots\dots (3)$$

ここで γ_{P} , γ_{Fe} はそれぞれ無限希薄基準のりんの活量
係数, RAOULT 基準の鉄の活量係数, N_{Fe} , N_{P} は成分の
モル分率である。この式により積分を行なうための積分
曲線を Fig. 5 に示す。

本研究の最終目的は無限希薄におけるりんの相互作用
係数 $\epsilon_{\text{P}}^{\text{P}}$ の決定にあり、この値は $N_{\text{P}} \rightarrow 0$ 時の積分曲線
の傾き $-d(\ln I_{\text{Fe}}^{\dagger}/I_{\text{P}}^{\dagger} - \ln N_{\text{Fe}}/N_{\text{P}})/dN_{\text{P}}$ によつて決ま
る。しかしりん濃度 1.2at% P 以下ではりんの蒸気圧が
著しく低く測定が困難であつた。そこでりん濃度 3 at%
P 以下では $\epsilon_{\text{P}}^{\text{P}}$ の値は一定であるという仮定のもとに計
算を行なつた。すなわち相互作用係数の定義式は $\epsilon_{\text{P}}^{\text{P}}$ が
一定であるという条件により次のように変形できる。

$$\epsilon_{\text{P}}^{\text{P}} = \frac{\partial \ln \gamma_{\text{P}}}{\partial N_{\text{P}}} \rightarrow \ln \gamma_{\text{P}} = \epsilon_{\text{P}}^{\text{P}} N_{\text{P}} \dots\dots\dots (4)$$

また

$$\ln(I_{\text{Fe}}^{\dagger}/I_{\text{P}}^{\dagger}) - \ln(N_{\text{Fe}}/N_{\text{P}}) = f(N_{\text{P}})$$

とすると(2)式は次のように示され、変形される。

$$\ln \gamma_{\text{P}} = \epsilon_{\text{P}}^{\text{P}} N_{\text{P}} = - \int_{N_{\text{P}}=0}^{N_{\text{P}}=N_{\text{P}}} N_{\text{Fe}} df(N_{\text{P}}) = f(0) - f(N_{\text{P}}) + \int_{N_{\text{P}}=0}^{N_{\text{P}}=N_{\text{P}}} \{f(N_{\text{P}}) - f(0)\} dN_{\text{P}} \dots\dots\dots (5)$$

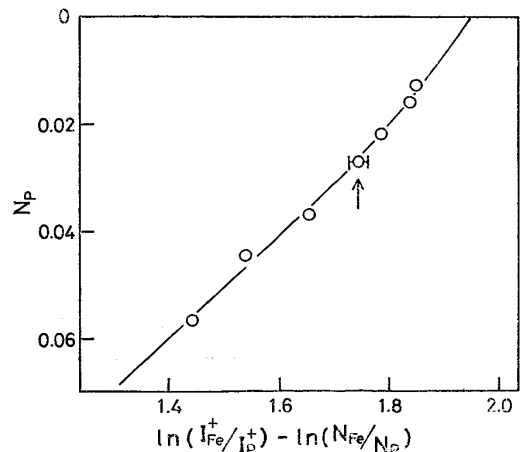


Fig. 5. Integration curve for the Fe-P system at 1600°C.

ここで $f(N_P)$ が

$$f(N_P) = aN_P^2 + bN_P + c$$

で示されるとすると (3 次以上の項は省略), (5) 式より次の式が得られる.

$$f(N_P) = -\frac{1}{2}\epsilon_P^2 N_P^2 - \epsilon_P N_P + C \dots\dots\dots (6)$$

式中, 積分定数 C は $\lim_{N_P \rightarrow 0} \{\ln(I_{Fe}^+/I_P^+) - \ln(N_{Fe}/N_P)\}$ である. (6) 式に $N_P < 0.027$ の測定に対し曲線の最小自乗法を適用すると, $\epsilon_P^2 = 7.3$ が得られる. 次に $\epsilon_P^2 = 7.3$ とした時の (6) 式と各測定点とのずれ, 標準偏差 (δ) の

2 倍を各測定点の誤差範囲とし, 可能ないろいろな近似曲線を求めて得られた ϵ_P^2 の値 7.2~7.4 より誤差範囲を ± 0.1 とし

$$\epsilon_P^2 = 7.3 \pm 0.1$$

を得た. また, 次式により

$$\ln \gamma_P = 7.3 \cdot N_P \dots\dots\dots (7)$$

さらに 2.7at%P 以上は図上積分を行なつて活量係数を算出, Fig. 6 に他の研究者の報告⁸⁾⁹⁾¹¹⁾ とともに示した. また同様に (3), (6) 式により a_{Fe} が算出され, 測定領域においては鉄の活量はわずかに負に偏倚した結果が得られた. a_P および a_{Fe} の値を Fig. 7 に示す.

7. 測定誤差要因に関する考察

7.1 イオン強度測定に必要な精度に関する検討

質量分析計は特定の分子種の蒸気圧を測定する装置としてきわめて優秀な性能を有しているが, 低い蒸気圧を高精度で測定するのは必ずしも容易ではない. 極微小イオン流の測定に関して現在のエレクトロニクスの技術水準をもつてすればかなりの精度をもつ測定が可能となる. しかしそのために投入する資材, 費用および人的労力もその精度の向上とともに幾何級数的に増大する. したがつて実験に先立つて必要な測定精度について十分な検討を加えることが必要である.

二元系の研究において前述の BELTON と FRUEHAN が導出した方法は全域にわたつての測定が可能な系に対

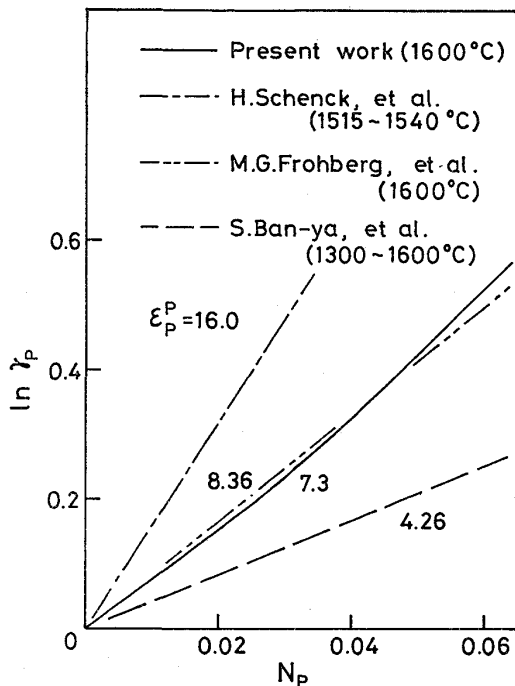


Fig. 6. Activity coefficient of phosphorus in the dilute solution of phosphorus in liquid iron.

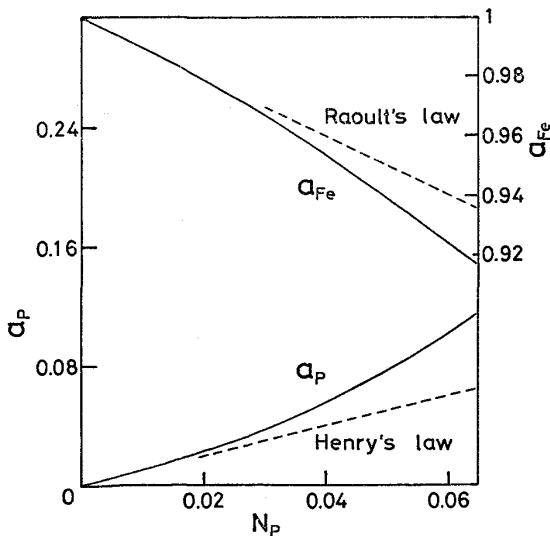
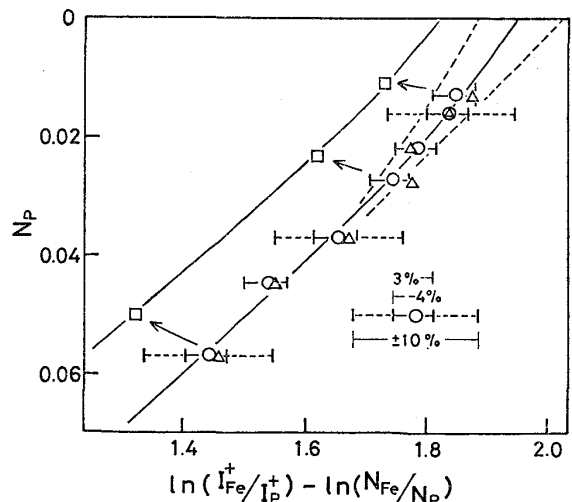


Fig. 7. Activities of phosphorus and iron in the dilute solution of phosphorus in liquid iron at 1600°C.



The plots indicate: (1) The phosphorus concentration in the master alloy is assumed to be 10.2 wt%, \square . (2) The phosphorus concentration in the master alloy is assumed to be 9.0 wt%, \triangle . (3) The values of phosphorus in the specimens determined by chemical analysis are used for the computation, Δ .

Fig. 8. Integration curve for the Fe-P system at 1600°C.

しては数多くの成功例が報告されて¹⁾²⁾¹⁵⁾いる。しかし希薄溶液に対してこの方法を適用する場合は全域において測定が可能な系に比べてイオン強度の測定により高い精度が必要となる。今回測定を行なった系においても高精度の ϵ_P^* の値を得るためには高い測定精度が要求された。Fig. 8 に I_{Fe}^*/I_P^* の測定において $\pm 10\%$, $+3\%$, -4% の誤差 ($+3-4\%$ の値の理由については後述) があるとし、その誤差範囲を示したが、不十分な測定精度ではその誤差範囲内でいろいろな曲線を描くことができ (Fig. 8 中破線参照)、十分な精度をもつ積分曲線は決定できない。また前述の最も重要な $N_P \rightarrow 0$ の時の積分曲線の傾きにも大きな誤差を生じる (Fig. 8 中の破線における ϵ_P^* の値は 5.5 および 9.3 である)。このように希薄溶液ではイオン強度についての極めて高い測定精度が要求され、これは測定の濃度範囲が狭いことおよび測定の最終目的が P の活量そのものでなく、 ϵ_P^* にあることに起因する。したがって、本研究ではイオン強度比 I_{Fe}^*/I_P^* が $\pm 2\%$ 以下で測定されることを目標とした。この $\pm 2\%$ の測定精度は従来の直増幅器の出力をペンレコーダーで読みとる方法では不可能に近く、またりんのように蒸気圧が著しく低いため $10^{-18}A$ 程度のイオン流しか得られないような場合にはますます困難となる。しかし本研究に使用したシステムではイオン強度比の測定

精度は測定時間を長くすることにより向上するため、十分な精度をもつ測定が可能である。一つの例として Fig. 9 にりん濃度 1.52 wt% (2.71at%) 時の P^+ ピークを示す。これは P^+ ピークを 120 channel に分割、16 回繰り返し掃引、そして積算した結果で、図中縦線で示された範囲を台形ピークの頂部とし平均 812.7 を得た。一方の $^{54}Fe^+$ のピークは十分な強度があり測定精度は P^+ に比べて著しく高いために誤差は無視できるので、イオン強度比の主な誤差は I_P^* にあるとする。平均として得た 812.7 に ± 15 の誤差があるとし、(明らかにピーク頂部の高さはこの範囲内にある) その誤差範囲を Fig. 5 に示したが (図中 \uparrow)、目的のイオン強度の測定精度は達成されているといえよう。また組成の異なる測定点をなめらかな曲線で結ぶことが可能なことから本測定は精度が高いことがわかる。

その他、希薄溶液に対しては内部標準法や monomer と dimer のイオン強度比を使う方法¹⁶⁾があり、それにより活量を求める場合には一応 $\pm 10\%$ 程度の測定精度で十分実用になる。しかしそれによつて得られた活量曲線から相互作用母(助)係数 ϵ_P^* (ϵ_{Fe}^*) を算出するには大きな誤差が生じてしまうので、Fe-P 系に対しては内部標準法の使用は可能ではあつたが本研究では採用しなかつた。

7.2 測定温度の誤差に対する検討

予備実験で測定したイオン強度と温度との関係を Fig. 3 に示したが、 $N_P = 0.0180$ と 0.0522 の二つの組成における直線の傾きはほぼ等しい。これは Fig. 5 における積分曲線は温度が異なつても横軸上での位置が移動するのみで、同様な形状を与えることであり、 a_P および a_{Fe} の値の温度変化は少ないことを示す。萬谷⁹⁾らによる同系に対する活量測定においても $1600^\circ C \sim 1300^\circ C$ の間では活量の大きな変化は報告されていない。本研究で行なつた熱電対に対する補正に多少の誤りがあり、実際の測定温度が $1600^\circ C$ よりずれていたとしても、すべての測定が同一温度で行なわれるならば得られた結果に大きな誤差は生じない。

さらに実験ごとの再現性も Fig. 3 の傾きから計算して、 $\pm 1^\circ C$ 程度では I_{Fe}^*/I_P^* の値で $\pm 0.5\%$ の誤差でしかなく、すべての測定を通じて $\pm 1^\circ C$ に温度を制御したことは、温度に関して十分満足のいくものであつたと思われる。

7.3 試料組成に関する検討

イオン強度の精度と同等の精度が、(2)(3)式においての濃度項である N_{Fe}/N_P についても当然要求される。本研究では配合組成を試料の組成として整理した。また

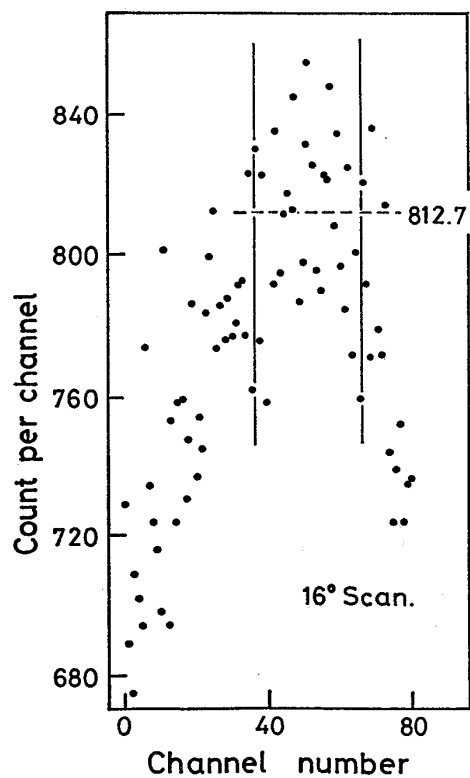


Fig. 9. $^{31}P^+$ peak measured by the pulse counting system.

実験後の試料についても市販の標準試料(1.63 wt% P) とともに JIS 法にしたがって分析を行なった. その結果をもとに整理し, Fig. 8 に示した. 図に示されているように化学分析による値をりんの濃度とした結果は大きなバラツキを示している. この理由はりんの高濃度 (1wt %P 以上) の分析には多くの工程があり, 分析精度にイオン強度比と同じ ±2% の精度を要求するのが困難なためであると考えられる.

一方, 溶製した鉄-りん母合金は共晶組成である 10.2 wt% を目標組成とし, この値を用いて以後の計算を行なったが, 母合金組成が 10.2wt% ではなく 9 wt% であるとして再計算した結果も Fig. 8 に示した. 図に示されているように積分曲線の形状にはほとんど変化がなく母合金組成の多少の変動は本研究にとって本質的な問題ではない. たとえば母合金組成が 10.2 wt% 時には $e_P^{\ddagger} = 7.3$ であつたが, 9 wt%P として再計算を行なうと $e_P^{\ddagger} = 8.0$ となる. しかし実験後の試料の分析結果から逆算した母合金組成は平均的には 10.2 wt% を裏付けるものであり, 真の組成も 10.2 wt% からさほど離れていないと思われる. また 10.2 wt%P は共晶組成であり, 1450°C で溶製後急冷粉碎して用いたため, 母合金中での偏析があるとは考えられない. Fig. 5 でなめらかな曲線が得られ, また測定点に大きなバラツキがない点も, 偏析がないことを裏付けている.

以上の理由により実験後の試料の分析値より, 配合組成から算出したりん濃度を用いて整理する方が好ましく, 高い精度を維持できると思われる. また純鉄試料中およびクヌーセン・セル中に脱酸剤として微量添加したアルミニウムが, 脱酸反応が全く起こらずそのすべてが試料中に残つたとしても最大 0.1 wt% である. その場合, 後報¹⁷⁾にて述べるように $e_P^{\ddagger 1} = 4.6$ からアルミニウムは I_P^{\ddagger} を最大 1% ほど大きくする. しかし実際はアルミニウムの残存量は脱酸反応により 0.1 wt% を下回るものと思われる. また昇温中の組成変動は以下の理由により無視できるものと考えられる. すなわちりん濃度の高い鉄-りん母合金を用いてもクヌーセン・セル内では約 1050°C から鉄-りん母合金と純鉄が合金化を始める. また 1050°C 以下の温度では鉄およびりんの蒸気圧はともに極めて小さい. さらに測定中, オリフィスからの流出による組成変動は鉄の蒸気圧および概算により求められたりんの蒸気圧から, 本研究における測定時間内では誤差範囲内で無視できることが確かめられている.

7.4 フラグメントイオンの影響に関する検討

質量分析においてはフラグメントイオン, すなわち

本研究では次式 (8・c) で示されている P_2 から生じる P^+ について考慮する必要がある.

イオン化エネルギー

$$P + e = P^+ + 2e \quad 11 \text{ eV} \quad (8 \cdot a)$$

$$P_2 + e = P_2^+ + 2e \quad 12 \text{ eV} \quad (8 \cdot b)$$

$$P_2 + e = P^+ + P + 2e \quad 16 \text{ eV} \quad (8 \cdot c)$$

本研究では 2at% 以上のりんの組成に対してはイオン強度 $I_{P_2}^{\ddagger}$ の値も測定した. クヌーセン・セル内で P と P_2 の間に平衡が成立して, また (8・c) 式のイオン化反応が起こっていないとすれば,

$$P_P = K_P \cdot I_P^{\ddagger} \cdot T \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$P_{P_2} = K_{P_2} \cdot I_{P_2}^{\ddagger} \cdot T \quad \dots\dots\dots (10)$$

で示される. ここで P_P, P_{P_2} は P, P_2 の蒸気圧, K_P, K_{P_2} は蒸気種 P, P_2 に対する質量分析計の総合的な感度であり, T は絶対温度である. 今, P と P_2 の間の平衡定数を K とし, (9) 式, (10) 式を用いて表わせば,

$$K = \frac{P_{P_2}}{(P_P)^2} = \frac{K_{P_2} \cdot I_{P_2}^{\ddagger}}{K_P^2 \cdot (I_P^{\ddagger})^2 \cdot T} \quad \dots\dots\dots (11)$$

となる. したがって一定温度では, $I_{P_2}^{\ddagger} / (I_P^{\ddagger})^2$ は一定の値を示すことになる. 現在 P, P_2 のイオン化断面積の値は正確には求められていず, また本装置におけるパルス計数系 (イオン種によりパルス計数系の計数効率が異なることが知られている¹⁸⁾) も含めた質量分析計の感度も不明であるため, 直ちに平衡定数を求めることはできない. しかし $I_{P_2}^{\ddagger} / (I_P^{\ddagger})^2$ の値はそれを反映した疑似平衡定数といった性質のものである. もしフラグメントイオンがあれば, P_2 から P_1^+ の生じるフラグメントが起こる確率も含めた質量分析計の感度を K''_{P_2} とすると,

$$I_P^{\ddagger} = \frac{P_P}{K_P} \cdot \frac{1}{T} + \frac{P_{P_2}}{K''_{P_2}} \cdot \frac{1}{T} \quad \dots\dots\dots (12)$$

で I_P^{\ddagger} が示されるため $I_{P_2}^{\ddagger} / (I_P^{\ddagger})^2$ の値は一定とならず, りん濃度 (正確には a_P) の増加とともにその値は減少するはずである. 組成に対し $\ln(I_{P_2}^{\ddagger} / (I_P^{\ddagger})^2)$ をプロットしたのが Fig. 10 であり, 結果はほぼ一定である. 上記

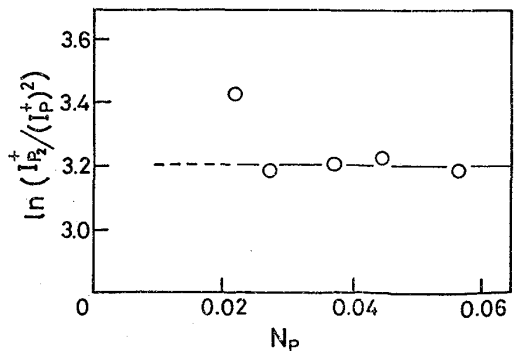


Fig. 10. The dependence of the ratio of $I_{P_2}^{\ddagger}$ to $(I_P^{\ddagger})^2$ on the concentration of phosphorus.

の理由によりクヌーセン・セル内において P_1 , P_2 の平衡が成立していることを示すとともに, P_2 からのフラグメントイオンは誤差範囲内にあるので無視できることを示している. なお 2.18 at%P 時の測定では $I_{P_2}^+$ が著しく小さく, 測定の困難さから誤差が大きくなったものと思われる.

7.5 その他の誤差要因に対する検討

実験に使用したクヌーセン・セルのオリフィスは直径 0.5 mm の設計であるが, その工作精度は悪く直径 0.4 ~ 0.6 mm の範囲にあつた. しかもその形状は真円ではなく, また完全な円柱ともいえず, 中には縁が欠けているものも見られた. 実験に際しては精度のよいものを選ぶことなく使用した. したがって流出面積とクラウジングファクターの積にもバラツキがあり, 結果的に種々の直径のオリフィスを使用したのと同等の効果があつたことになる. 事実, 5.66 at%P (3.22 wt%) における $I_{P_1}^+$ が最大を示し, 1.59 at% P (0.886 wt%) 時の $I_{P_1}^+$ が最小でその比の値は約 1.5 倍になつた. しかし $I_{P_1}^+/I_{P_2}^+$ の値にバラツキがなくなめらかな曲線を示すことから (Fig. 4, Fig. 5), クヌーセン・セルのオリフィス面を伝つての試料のしみ出し (Surface diffusion)¹⁹⁾²⁰⁾ による測定値への影響はないと考えられる. なぜなら, もし Surface diffusion の影響があるとすると, その効果はオリフィスの直径に比例, オリフィス面を通つての流出量は直径の自乗に比例し, またその影響が分子種によつて異なるため, 同一組成試料からイオン強度比でもオリフィス直径の変化により変動することになつてしまう.

さらに Surface depletion の影響については, SCHROEDER, ELLIOTT が提出した式²¹⁾により近似計算を行なつたが, 無視できる結果が得られ, また 8 h にわたる実験において $I_{P_1}^+/I_{P_2}^+$ の安定性がよいことから影響はないことが確認された.

質量分析計では感度を長期にわたつて一定に保つことは難しく, とくにクヌーセン・セルを用いた場合には, オリフィスとイオン源の位置関係が実験ごとにわずかにずれることなどから感動に関しての再現性は良好ではない. 本研究では BELTON, FRUEHAN が導出した方法によつて感度変動の問題を解決した. しかし, 試料を入れて測定した $I_{P_1}^+$ から空るつば時の $I_{P_1}^+$ を差し引き, クヌーセン・セル周囲の汚染の影響を除く方法を採用しているため, 質量分析計の感度変動に関しては全く無視できるわけではない. しかし後報において述べる Fe-P-i 三元系の測定では直径 0.5 ± 0.05 mm に加工された精密なオリフィスを用いたが, その場合 $I_{P_1}^+$ のばらつきは $\pm 10\%$ 以下であつた. 5章で述べた 1 wt%P 時の $I_{(O)}^+ - I_{(C)}^+$

の 1~1.5 count/s にこのばらつき $\pm 10\%$ を考慮しても, (1)式で最終的に決定されたりんのイオン強度には $\pm 0.5\%$ ほどの影響しかなく, この点について問題はない. さらに $I_{(O)}^+$ の値が 1600°C において減少することなく, 安定性が良好なことから, 本研究で行なつた汚染の測定値に与える影響の除去方法は妥当であつたと考えられる.

以上のイオン強度比の測定にともなう誤差 ($\pm 2\%$), さらに温度の測定, 脱酸剤であるアルミニウム, および質量分析計の感度変動がイオン強度比の測定に与える誤差 (それぞれ $\pm 0.5\%$, -1% , $\pm 0.5\%$) を総合すると $I_{P_1}^+/I_{P_2}^+$ には最大で $+3\%$, -4% の誤差を含む可能性がある. これらの誤差の中で脱酸剤による誤差はすべての測定点についてほぼ一定の系統的誤差と考えられる. この点を考慮し誤差範囲内で種々のなめらかな積分曲線を求め, e_P^+ を算出すると 7.0~7.5 が得られる. これは各測定点のばらつきから求めた統計的処理による誤差 ± 0.1 よりやや大きな誤差である. このことは予想された測定精度 ($+3\%$, -4%) より良好な精度で各測定が行なわれたことを示唆している. クヌーセン・セル内での平衡が満たされれば, 質量分析法はその平衡蒸気圧を直接, 純電気的方法で測定する活量の定義に近い方法であるため, 系統的誤差は存在しにくく, 本報告のりんの活量測定の信頼性は高いものと思われる.

8. 結 言

高感度化高精度化された質量分析によるクヌーセン・セル質量分析法は今まで測定が困難であつた蒸気圧の極めて低い成分の熱力学的研究にも適していることが明らかになつた.

本研究では 1600°C における溶融鉄-りん合金のりんおよび鉄の活量をりん濃度 0.7~3.2wt% (1.3~5.7 at%) において測定し,

$$e_P^+ = 7.3 \pm 0.1 (e_P^+ = 0.054)$$

を得, また鉄の活量は RAOULT 基準から僅かに負に偏倚した結果が得られた.

さらに測定誤差に対する検討を行ない, イオン強度比の測定, 測温, 試料の組成などに基因する誤差がイオン強度比 ($I_{P_1}^+/I_{P_2}^+$) の測定結果に対して $+3\%$, -4% 以内であることを示した. また $I_{P_1}^+$ および $I_{P_2}^+$ の測定結果からフラグメントイオンも活量係数の測定に対して影響がないことが示された.

本研究に用いた質量分析データ処理装置は東レ科学振興会の助成金によつて購入したものである. 記して感謝の意を表す.

文 献

- 1) 古川 武, 加藤栄一: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 3050
- 2) 古川 武, 加藤栄一: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 3060
- 3) K. YAMADA and E. KATO: International J. Mass Spectrometry and Ion Physics, 25 (1977), p. 461
- 4) J. B. BOOKEY, F. D. RICHARDSON, and A. J. WELCH: JISI, 174 (1952), p. 404
- 5) 荒谷復夫, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 143
- 6) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 666
- 7) T. SAITO, Y. SHIRAISHI, and M. ISMAIL: Proceedings of the Fourth International Conference on Vacuum Metallurgy, p. 39
- 8) M. G. FROBERG, J. F. ELLIOTT, and H. G. HADRY: Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968), p. 587; Met. Trans., (1970), p. 1867
- 9) 萬谷志郎, 鈴木幹雄: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2933
- 10) G. URBAIN: Mem. Sci. Rev. Met., 56 (1959), p. 529
- 11) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and R. GOHLKE: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 775
- 12) 加藤栄一, 古川 武: 鑄研報告 (早稲田大学鑄物研究所), (1973) 27, p. 97
- 13) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: J. Phys. Chem., 71 (1967), p. 1403
- 14) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: Met. Trans., 1 (1970), p. 781
- 15) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 113
- 16) 加藤栄一: 日本金属学会会報, 14 (1975) 10, p. 739
- 17) 山田啓作, 加藤栄一: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 273
- 18) 三宅 寛, 道嶋正美: 真空, 15 (1972), p. 283
- 19) A. J. BOYER and T. R. MEADOWCROFT: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 388
- 20) N. A. GOKCEN: J. Phys. Chem. Solids, 69 (1965), p. 3538
- 21) D. L. SCHROEDER and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1091