

論 文

UDC 543.51 : 543.257 : 669.14-404

クヌーセン・セル質量分析法による溶融 Fe-P-Si, Al, Ti,
V, Cr, Co, Ni, Nb および Mo 中のりんの活量の測定

山田 啓作**・加藤 栄一***

Mass Spectrometric Determination of Activities of Phosphorus
in Liquid Fe-P-Si, Al, Ti, V, Cr, Co, Ni, Nb, and Mo Alloys

Keisaku YAMADA and Eiichi KATO

Synopsis:

The interaction coefficients for phosphorus have been determined in the Fe-P-i systems at 1600°C. The experimental technique is the same as described in the paper on the Fe-P systems which was reported previously. The measured systems are Fe-P-Si, Fe-P-Al, Fe-P-Ti, Fe-P-V, Fe-P-Cr, Fe-P-Co, Fe-P-Ni, Fe-P-Nb, and Fe-P-Mo.

The experimental results show that the interaction coefficients for phosphorus with the elements in the fourth and fifth periods increase with the atomic number of the elements.

The results obtained are summarized as follows:

$$\begin{array}{ll} \epsilon_{\text{P}}^{\text{Si}} = 12.6 \pm 0.6 \quad (11.9 \pm 0.6) & \epsilon_{\text{P}}^{\text{Al}} = 4.6 \pm 0.7 \\ \epsilon_{\text{P}}^{\text{Ti}} = -8 \pm 2 & \epsilon_{\text{P}}^{\text{V}} = -4.9 \pm 0.7 \\ \epsilon_{\text{P}}^{\text{Cr}} = -3.8 \pm 0.7 & \epsilon_{\text{P}}^{\text{Co}} = 0.9 \pm 0.7 \\ \epsilon_{\text{P}}^{\text{Ni}} = 0.7 \pm 0.7 & \epsilon_{\text{P}}^{\text{Nb}} = -5.4 \pm 1.2 \\ \epsilon_{\text{P}}^{\text{Mo}} = -0.4 \pm 0.7 & \end{array}$$

1. 緒 言

溶鉄中のりんの活量に及ぼす第三成分の影響, すなわちりんの相互作用母(助)係数については, 一部の合金成分についての測定しか報告されていない。またこれらの測定結果も測定者によりかなりの相違がみられる。前報¹⁾において使用した質量分析システムはりんの相互作用母(助)係数の測定にも適し, 測定精度上, 従来の方法に比べて有利であると考えた著者は, 工業上重要であり, 製鋼過程における脱りん反応の解析に不可欠な9種類の第三成分の影響についてこれを測定した。

2. りんの相互作用母(助)係数の ϵ_{P}^i (e_{P}^i)
測定における従来の研究

Fe-P-i 系におけるりんの活量測定は, 比較的よく行なわれている Fe-P-C, Fe-P-Si 系を除いていまだその報告例は数少なく, 全く測定の試みられていない系が大

部分を占めている。従来, この種の測定には溶鉄-銀間のりんの分配平衡を用いる方法と蒸気圧法が主に用いられてきたが, 前者では銀と合金を作る第三成分についての測定は複雑になり, 事実上不可能である。SCHENCK, STEINMETZ²⁾³⁾⁴⁾は蒸気圧法を用いて系統的な研究を行ない, Fe-P-C, Fe-P-Si, Fe-P-Cr, Fe-P-Mn, Fe-P-Ni 系についての報告をしている。しかしりんの低濃度領域においてはりんの蒸気圧が著しく低いことにより測定が困難となる。そのため蒸気圧法では, やむを得ずりんの相当高い濃度における測定を行なっており, 彼らの相互作用母(助)係数の報告値は二元系における ϵ_{P}^i の値も含めて, その正確さについては疑問がもたれる。

これに対し, 質量分析法で相互作用係数を測定する場合, 試料中の各成分の蒸気圧が適当な範囲内 (10^{-6} ~ 10^{-1} mmHg) に位置し, 試料とセル材が全く反応しないか, あるいは反応してもそれが測定成分の蒸気圧に影響を及ぼさない限り, とくに第三成分に対する制約はな

* 昭和 52 年 10 月, 4 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)

** 早稲田大学鋳物研究所 (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)

い。また前報で明らかにされたように、りんの実用領域により近い低濃度領域においても十分な測定精度が得られるので、この種の研究に対して質量分析法は有力な手段と言えよう。

3. 装 置

装置は先の Fe-P 二元系の測定に用いたものと同じであるのでここでは省略する。クヌーセン・セルは高純度アルミナ製および Fe-P-Al, Fe-P-Ti 系のみベリリヤ製を用いた。なおベリリヤは高温においてタンタルと反応するためセル上下をアルミナプレート (厚さ 0.3 mm) で、また周囲をタングステン線 (直径 0.3 mm) によりタンタルサセプターから隔離し、反応を防いだ。使用したオリフィス径は一部を除いて 0.5 mm である。

4. 試 料

実験に用いた試料は前報と同じく高純度鉄および鉄-りん母合金 (10.2 wt%P) である。第三成分となる試料については、7章の各項において述べることにする。実験におけるりんおよび第三成分の組成は、前報と同様の理由によりクヌーセン・セルでの配合重量から算出した。

5. Fe-P-i 合金における相互作用母係数 ϵ_P^i の算出法

二元系における結果より 1 wt%P 前後での $\ln \gamma_P$ の値は第三成分の存在下でもりん組成 N_P に対して直線関係を維持していることが推定できる。また、りん濃度、第三成分濃度がともに低い本研究における範囲では、りんの濃度変化による ϵ_P^i の値の変化も無視できるとしてさしつかえないと考えられる。Fe-P-i 系におけるりんの活量係数を γ_P とし、 $N_i=0$ 、すなわちそれと同じりん濃度の二元系における活量係数を $\gamma_{Pi=0}$ で示し、 γ_P^i を次式によつて定義する。

$$\begin{aligned} \ln \gamma_P^i &= \ln \gamma_P - \ln \gamma_{Pi=0} \\ &= \ln a_P - \ln a_{Pi=0} \dots \dots \dots (1) \end{aligned}$$

またクヌーセン・セル内のりんおよび鉄の蒸気圧 P_P , P_{Fe} との関係は測定されたイオン強度を I_P^+ , I_{Fe}^+ とし、蒸気種 P と Fe に対する質量分析計の総合的な感度を K_P , K_{Fe} とすれば

$$\frac{P_P}{P_{Fe}} = \frac{K_P \cdot I_P^+ \cdot T}{K_{Fe} \cdot I_{Fe}^+ \cdot T} \dots \dots \dots (2)$$

となる。クヌーセン・セル温度 T (絶対温度 K) はクヌーセン・セル法の場合、 I_P^+ と I_{Fe}^+ を同時に測定するため相殺することができる。また a_P および a_{Fe} は二成

分系、多成分系を問わず、りんの活量の標準状態を Fe-P 二元系における Henry 基準の $N_P=1$ にとり、その時のりんの蒸気圧を P_P° とし、また鉄の純状態の蒸気圧を P_{Fe}° とすれば $a_P = P_P/P_P^\circ$, $a_{Fe} = P_{Fe}/P_{Fe}^\circ$ で示され、これらを (2) 式に代入すると a_P を表わす式が得られる。

$$\begin{aligned} a_P &= \frac{P_P}{P_P^\circ} = \frac{K_P}{K_{Fe}} \cdot \frac{I_P^+}{I_{Fe}^+} \cdot \frac{1}{P_P^\circ} \cdot P_{Fe}^\circ \cdot a_{Fe} \\ &= K \cdot \frac{I_P^+}{I_{Fe}^+ / a_{Fe}} \dots \dots \dots (3) \end{aligned}$$

ここで K は定数項であり、

$$K = \frac{P_{Fe}^\circ}{P_P^\circ} \cdot \frac{K_P}{K_{Fe}}$$

で示される。式中 K_P/K_{Fe} の値は本研究に用いた装置では長期に亘つて一定であることが確かめられている。また対数で示すと、

$$\ln a_P = \ln \frac{I_P^+}{I_{Fe}^+ / a_{Fe}} + \ln K \dots \dots \dots (3')$$

となる。定数項 K は前報の二元系の測定結果より求めることができる。すなわち、二元系において ϵ_P^i が一定である領域では $a_{Pi=0}$ とりん濃度 N_P との関係は

$$\ln a_{Pi=0} = \epsilon_P^i N_P + \ln N_P \dots \dots \dots (4)$$

で示され、二元系の測定で得られた a_{Fe} 、イオン強度比の測定結果および $\epsilon_P^i = 7.3$ を (4), (3') 式に代入すると定数項 K が求められる。(実際の計算は 1 wt%P において行ない、 $\ln K = 1.949$ を得た。) したがつて (1), (3'), (4) 式より、 $\ln \gamma_P^i$ が求められる。

$$\begin{aligned} \ln \gamma_P^i &= \ln \frac{I_P^+}{I_{Fe}^+ / a_{Fe}} - (7.3 \cdot N_P + \ln N_P) + 1.95 \\ &\dots \dots \dots (5) \end{aligned}$$

ここで N_P は測定を行なつた三元系試料のりん組成である。また a_{Fe} の算出には次の近似式を用いた。

$$\ln \gamma_{Fe} = \ln \gamma_{Fe}^i + \ln \gamma_{Fe}^\circ \dots \dots \dots (6)$$

γ_{Fe}^i , γ_{Fe}° はそれぞれ測定を行なつた Fe-P-i 系と同じ N_i , N_P の組成をもつ Fe-i および Fe-P 系における鉄の活量係数である。二元系の測定結果より、1 wt%P 前後では実験誤差範囲内で $\ln \gamma_{Fe}^\circ = 0$ であつたので、本研究では

$$a_{Fe} = \gamma_{Fe}^i \cdot N_{Fe} \dots \dots \dots (7)$$

とした。(5) 式を用いて $\ln \gamma_P^i$ を求め、つづいてその $\ln \gamma_P^i$ を $N_i=0$ 近傍において N_i について偏微分を行なえば相互作用濃度母係数が求められる。

$$\epsilon_P^i = \left(\frac{\partial \ln \gamma_P^i}{\partial N_i} \right)_{N_P} \dots \dots \dots (8)$$

本研究では 1 wt%P 前後で第三成分の濃度を変えた数個の試料について 1600°C において測定を行ない、相

相互作用母 (助) 係数を求めた。

また脱酸剤として添加したアルミニウムの影響, すなわち γ_P^1 についても考慮し, その値を差し引いた。しかし, ベリリヤるつば使用時の脱酸剤であるベリリウムのりんの活用に及ぼす相互作用係数 γ_P^0 についてはその値が不明のため, 後述の理由によりこれを無視した。

測定温度は二元系の測定を 1600°C で行なつたので, その得られたデータを使用する必要上, 三元系においても同じく 1600°C とした。

6. 相互作用母 (助) 係数を求める場合に必要とする測定精度

溶鉄中のりんの活量におよぼす第三成分の影響に関する研究は前述のように研究者により大きな相違があり, その測定値には系統的誤差も含めて大きな誤差が含まれていると考えられる。しかし ϵ_P^{\pm} の値が ± 1 変化するとき a_P の値は $N_i=0.1$ 時に $\pm 11\%$, $N_i=0.05$ 時に $\pm 5\%$ の変動があるにすぎず, 実用的には ϵ_P^{\pm} の測定値に ± 1 程度の誤差を含んでもさしつかえない。 ϵ_P^{\pm} の算出法が, りんの同一濃度における二元系および三元系のイオン強度比 I_P^{\pm}/I_P^0 を測定・比較する一種の内部標準法 (鉄を標準物質として使用) であるため, 前報の ϵ_P^{\pm} の測定に比較してイオン強度比の測定にそれほど高い精度は要求されない。(しかし第三成分の濃度が低い場合には高精度が要求される。) 本研究に用いた装置は精度が測定時間にほぼ比例するため, ϵ_P^{\pm} の値の誤差が ± 1 以内となることを目標とし, 必要以上の測定時間を費すことなく, 装置の汚染や消耗および省力化を計つた。

7. Fe-P-i 系の測定結果ならびに ϵ_P^{\pm} の算出

7.1 Fe-P-Si 系

りんの活量に及ぼす珪素の影響については炭素とならんで比較的よく研究されており, その値のすべてが正でしかもかなり大きな値が報告されている。

第三成分には半導体用の超高純度珪素を用い, それを純鉄, 鉄-りん母合金, さらに脱酸剤としてアルミニウムを 0.2 wt% ほど添加, クヌーセン・セル中で溶解混合し, そのまま実験に用いた。 $N_{Si}=0.13$ の実験のみ, 直径 0.3 mm のオリフィスを用い, 他はすべて 0.5 mm のオリフィスで測定を行なつた。得られた $\ln \gamma_P^{\pm 1}$ と N_{Si} の関係を Fig. 1 に示した。(7) 式における a_{Fe} には FRUEHAN⁶⁾ および CHIPMAN⁷⁾ らの報告値を用いた。また図中に CHIPMAN⁸⁾ の提案による侵入型溶体の濃度パラメータにより整理した結果もあわせて示した。溶体に含まれる成分 i の個数を n_i とすれば, 各濃度パラメ

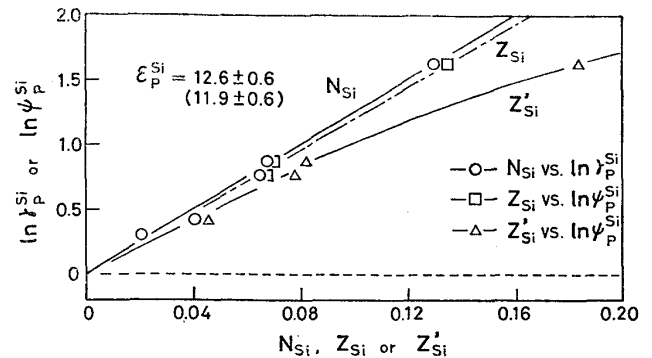


Fig. 1. Effect of silicon on the activity coefficient of phosphorus at 1600°C.

ータは次式で表わされる。

$$N_{Si} = \frac{n_{Si}}{n_{Fe} + n_P + n_{Si}} \dots\dots\dots (8.1)$$

$$Z_{Si} = \frac{n_{Si}}{n_{Fe} - n_P + n_{Si}} \dots\dots\dots (8.2)$$

$$Z'_{Si} = \frac{n_{Si}}{n_{Fe} - n_P - n_{Si}} \dots\dots\dots (8.3)$$

ここで Z_{Si} , Z'_{Si} は濃度パラメータで, 前者は溶体中であり侵入型, 珪素が置換型の配置をとると考えた場合, 後者の Z'_{Si} は珪素が侵入型と考えた場合である。なお, CHIPMAN の報告中の格子原子 1 個あたりの侵入位置のサイト数 b は 1 とした。結果は N_{Si} と $\ln \gamma_P^{\pm 1}$ および Z_{Si} と $\ln \psi_P^{\pm 1}$ との間にほぼ直線の関係を示した。ここで $\psi_P^{\pm 1}$ は濃度パラメータ Z_{Si} (Z'_{Si}) による活量係数である。珪素が置換型で溶解することはすでに知られた事実であるが, CHIPMAN, BRUSH⁹⁾ はオーステナイト中の炭素の活量に及ぼす珪素の影響について侵入型溶体モデルを取り扱う場合, 珪素を侵入型として整理した方がより適合性が高いとしている。しかし本研究においては珪素が置換的に溶解するとした。早稲田, 白石の報告¹⁰⁾ において Z'_{Si} では直線からのずれがやや見られる。萬谷, 鈴木¹¹⁾ は Fe-P および Fe-P-C 系に対しモル比 $\gamma_C \left(\gamma_C = \frac{N_C}{1 - N_P - N_C} \right)$ によつて整理しているが, 本系においても γ_{Si} で整理した結果は, N_{Si} , Z_{Si} によるものと同様ほぼ直線関係を示した。 N_{Si} , Z_{Si} , γ_{Si} の間に差がみられないのは, 侵入型溶体モデルは侵入型元素が比較的高濃度のときその効果を発揮するが, 本研究で行なつた 1 wt% P 程度ではその濃度に至っていないためである。したがつて, 本研究では比較的広い第三成分の濃度範囲で測定を行なつた Fe-P-Si 系の結果が, $\ln \gamma_P^{\pm 1}$ と N_{Si} との間に直線関係を示したことにより, 以下他の系においても最も一般的な N_i で整理し, $N_i < 0.1$ では $\ln \gamma_P^{\pm}$ と N_i との間に直線を仮定し, 直線の最小自乗

法によつて ϵ_P^{Al} を算出した. また誤差の範囲を $\pm 2\sigma$ にとつた.

FRUEHAN による Fe-Si 系の結果を (7) 式の a_{Fe} の算出に用いると

$$\epsilon_P^{\text{Si}} = 12.6 \pm 0.6$$

また CHIPMAN らの結果によると

$$\epsilon_P^{\text{Si}} = 11.9 \pm 0.6$$

が得られた. FRUEHAN および CHIPMAN らは Fe-Si 二元系の結果の中で珪素の活量については大きく異なつた値で報告している. しかし濃厚な成分である鉄の活量 a_{Fe} は RAOULT の法則からのずれはそれほど大きくないため ϵ_P^{Si} の計算に与える影響は少ない. また以下の系においても a_{Fe} の値にいずれの研究者の報告値を採用しても求められた ϵ_P^{Si} に大きな違いはなかつた.

7.2 Fe-P-Al 系

この系ではアルミニウムの脱酸力が大きいのでアルミナよりも安定な酸化物であるベリリヤをセル材として用いた¹²⁾. 第三成分としての試料のアルミニウムは高純度アルミニウム (99.99%) を用いた. しかしクヌーセン・セル内で純鉄と溶解後, 表面に多量の酸化物を観察し, また測定値のバラツキが大きかつたので次の溶解法を採用した. まず, 目的組成でベリリウムを 0.01wt% ほど含むような鉄, 鉄-りん母合金, 純アルミニウムおよびベリリウムを調合, ベリリヤ製クヌーセン・セルによつて一度溶解, その後急冷する. つぎに試料を取り出し, 表面の酸化物をやすりで削りとり, 再び追加のベリリウムとともにクヌーセン・セルで溶解, 試料とする. 実験後の試料の表面は酸化物が僅かしか観察されず, また測定値も良好な再現性を示した. その結果を Fig. 2 に示すとともに試料に添加したベリリウムのモル濃度を示す. なお予備溶解において, ベリリウムは酸化によりすべて消費されたとし, また2度めの溶解すなわち測定中は酸化物の生成が僅かなことから, ベリリウムの消費は

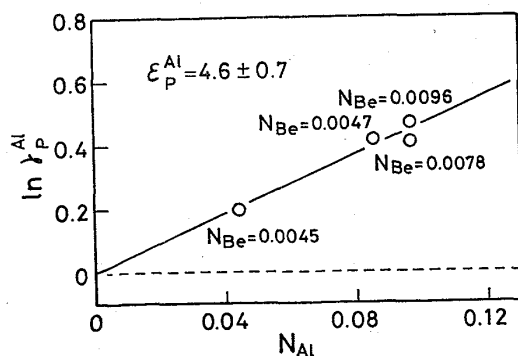


Fig. 2. Effect of aluminium on the activity coefficient of phosphorus at 1600°C.

なかつたとして配合組成によりベリリウム濃度を計算した.

Fig. 2 によるとアルミニウムがほぼ同組成である3つの測定値に対してベリリウム添加量と γ_P^{Al} の間には明瞭な関連性は見られない. このことはいりの活量に与える影響が 1at%Be 以下では実験誤差範囲内であることを示唆するものである. したがつて本研究でベリリウムを脱酸剤として使用した Fe-P-Al および Fe-P-Ti 系では γ_P^{Be} の値を無視した.

また a_{Fe} の値として Fe-Al 系についての BELTON, FRUEHAN¹³⁾ の結果を用いて

$$\epsilon_P^{\text{Al}} = 4.6 \pm 0.7$$

を算出した. 実験後の試料はセルに密着することなく, 簡単にセルから取り出すことができたので, 試料とセル材との反応はなかつたと思われる.

7.3 Fe-P-Ti 系

この系では Fe-P-Al 系と同様の理由によりベリリヤ製セルを用いた. 第三成分の純チタン (99.9%) と他の試料をクヌーセン・セル中で溶製, そのまま試料として用いた. ベリリウム添加量は約 0.25at%Be である. 古川, 加藤¹⁴⁾による Fe-Ti 二元系の測定結果より a_{Fe} を算出して用いた. その結果を他の系とともに Fig. 3 に示し

$$\epsilon_P^{\text{Ti}} = -8 \pm 2$$

を得た. 本系では ϵ_P^{Ti} の値が大きな負の値を示し, りんの蒸気圧がチタンの添加量とともに小さくなり, りんのイオン強度が著しく低くなるので測定に困難をともない, したがつて他の系よりも誤差が大きくなつた.

実験後の試料はベリリヤ・セル壁と密着しており, さ

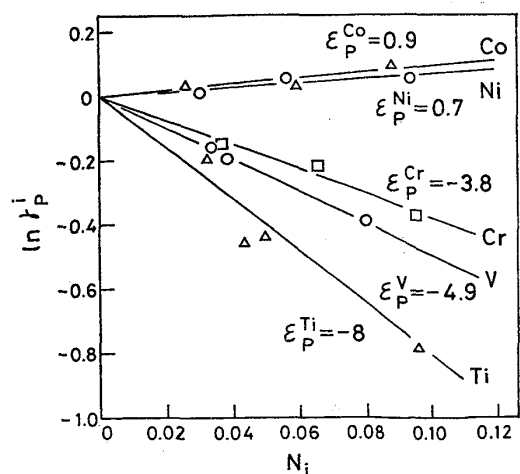


Fig. 3. Effects of 3d-transition metals (Ti, V, Cr, Co, and Ni) on the activity coefficient of phosphorus at 1600°C.

らにセルの底の部分に僅かに試料のしみ出しが観察されたものもあつた。しかしクヌーセン・セル内で気相に面したセル壁とセルの蓋の内面には、とくに変化は認められず、りんおよび鉄が蓋の材質であるベリリヤ中を透過してしみ出すことによる影響はないものと思われる。

7.4 Fe-P-V 系

バナジウムと再電解鉄をアルゴンアーク溶解し 31 wt %V の母合金を溶製して用いた¹⁵⁾。

a_{Fe} に古川、加藤¹⁵⁾ の Fe-V 系の結果を用い $\epsilon_P^V = -4.9 \pm 0.3$ を算出した。計算による誤差範囲 (2σ) は ± 0.3 であるが本系における測定のみ精度が高いとは考えられず、測定点が少ないことによる偶然と考え、他の系の誤差範囲との関連において

$$\epsilon_P^V = -4.9 \pm 0.7$$

とした。

7.5 Fe-P-Cr 系

本系においては、市販の高純度クロム (99.999%) に水素気流中 1200°C において 85 h ほど水素還元を施し、酸素含有量を約 400~500 ppm に低減したもの¹⁵⁾ を第三成分として用いた。Fe-Cr 二元系では鉄の高濃度領域における a_{Fe} は誤差範囲内で RAULT の法則に従う¹⁶⁾¹⁷⁾ ことが知られており、 $a_{Fe} = N_{Fe}$ として計算した。また $^{54}Fe^+$ とクロムの同位体である $^{54}Cr^+$ の質量差 $\Delta M/M$ は 1/76000 ほどであり、これは本研究で用いた質量分析計の分解能では分離不可能である。したがって、本系においてのみ $^{57}Fe^+$ を測定、同位体存在比を用いて $^{54}Fe^+$ のイオン強度に換算した。

$$\epsilon_P^{Cr} = -3.8 \pm 0.7$$

が得られた。

7.6 Fe-P-Co 系および Fe-P-Ni 系

この両系において添加した第三成分は Johnson-Matthey 社製高純度コバルト (99.99%)、および高純度ニッケル (99.99%) である。酸素量は分析の結果、コバルト中に 150ppm、ニッケル中に 50ppm であった。 a_{Fe} の値には両系ともに HULTGREN ら¹⁸⁾ による値を用いても、 $a_{Fe} = N_{Fe}$ としてもその差は有効桁数以下でしかなかった。結果として $\epsilon_P^{Ni} = 0.7 \pm 0.5$ を得たが、Fe-P-V 系と同様の理由により誤差範囲を ± 0.7 とし、得られた結果を次のように整理した。

$$\epsilon_P^{Co} = 0.9 \pm 0.7$$

$$\epsilon_P^{Ni} = 0.7 \pm 0.7$$

7.7 Fe-P-Nb 系

合金成分中のニオブとして純ニオブ (99.9%以上) を用いた。この純ニオブはニオブ以外の分析値は不明であるが、アルゴンアーク溶解を施してあるため、測定にと

つてとくに有害な元素は含まれていないものと思われる。また Fe-Nb 系の活量についての報告はなく、 $a_{Fe} = N_{Fe}$ としたニオブはりの活量を著しく低下させるため、十分なりんのイオン強度が得られず測定がやや困難である。したがって誤差範囲がやや広い次に示す結果を得た。

$$\epsilon_P^{Nb} = -5.4 \pm 1.2$$

7.8 Fe-P-Mo 系

本系においても Johnson-Matthey 社製高純度モリブデン (99.99%) を使用した。Fe-Mo 系の活量についても報告がなく、 $a_{Fe} = N_{Fe}$ とした。計算による誤差範囲は ± 0.4 であるが、他の場合と同様な誤差範囲があるとして

$$\epsilon_P^{Mo} = -0.4 \pm 0.7$$

とした。しかしその測定点の傾向からして ϵ_P^{Mo} の値が正をとる可能性は少ないと思われる。測定結果を Fe-P-Nb 系とともに Fig. 4 に示す。

7.9 Fe-P-Cu 系

本研究ではこの系に対しても測定を試みた。しかし銅の蒸気圧が著しく高く、測定中に銅の流出による組成変動が問題となるほどであった。その組成変動は I_{Cu} を測定すれば定量的に把握することができ、それを用いていくらかの計算を行えば ϵ_P^{Cu} は算出できる。しかし組成変動が問題となる場合は同時に銅の蒸着による質量分析計のイオン源破壊の恐れがあるので、この系の測定は取り止めざるを得なかつた。また同様の理由により Fe-P-Mn 系に対する測定も行なわなかつた。

8. 考 察

8.1 測定結果に対する考察

一般的に、一連の実験ですべての測定結果が採用できるわけではなく、必ず不採用にせざるを得ない結果が求

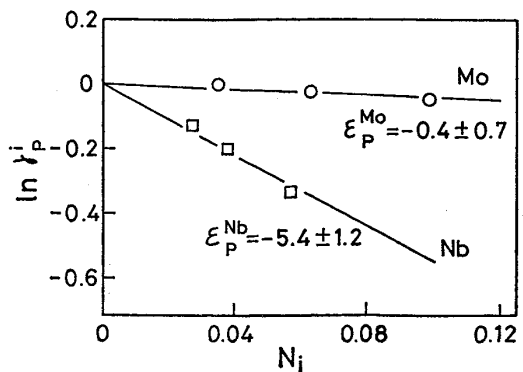


Fig. 4. Effects of niobium and molybdenum on the activity coefficient of phosphorus at 1600°C.

まつてしまうのが通例である。結果が採用できなかつた原因が明らかなきこともあれば、不明であることも多い。本研究においてもいくつかの測定結果は採用できるものではなかつた。幸い、質量分析法では、何らかの原因で測定が不採用となる場合はそのばらつきが極めて大きく中程度のバラツキといったものは少ないので、採用、不採用で戸惑うことはあまりない。しかし、不採用となる割合が大きいということは実験が安定性に欠けることを示し、測定に対する信頼性は低くなる。本研究において結果を採用した実験と行なつた全実験の回数を比の形で示す。Fe-P-Si 系では 5/5, Fe-P-Al 系 4/5, Fe-P-Fi 系 4/4, Fe-P-V 系 3/5, Fe-P-Cr 系 3/3, Fe-P-Co 系 3/3, Fe-P-Ni 系 3/4, Fe-P-Nb 系 3/3, Fe-P-Mo 系 3/3, となる。このように不採用となる場合は少なく、極めて安定性の良い測定を行なうことができたといえる。

本研究では $N_i=0$ の点すなわち (5) 式に前報の二元系の結果を代入した値 (当然 $\ln \gamma_P^i=0$ である。) も一つの測定点とみなし、他の第三成分を含む場合の測定点とともに直線の最小自乗法によつて ϵ_P^i を算出した。例として Fe-P-Si 系と Fe-P-Al 系の求められた直線の方程式を示すと

$$\text{Fe-P-Si 系: } \ln \gamma_P^{\text{Si}} = 12.57 \cdot N_{\text{Si}} - 0.0131 \dots (9)$$

$$\text{Fe-P-Al 系: } \ln \gamma_P^{\text{Al}} = 4.59 \cdot N_{\text{Al}} - 0.0007 \dots (10)$$

となる。なお (9), (10) 式中 ϵ_P^i にあたる 12.57, 4.59, 定数項である 0.0131 および 0.0007 は比較のため有効桁数については考慮していない。 $N_i=0$ における $\ln \gamma_P^i$ は実験誤差のため 0 とはならない。しかしその値の 0 からのずれは僅かである。他の系の結果についてもそのずれは Fe-P-Ti 系を除いて、同様に僅かであり、さらに二元系の結果、すなわち $N_i=0, \ln \gamma_P^i=0$ の点を除いた三元系の結果のみで近似計算を行なつた直線式についても、 $N_i=0$ における $\ln \gamma_P^i$ の 0 からのずれは ± 0.02 以内であつた。これは、二元系、三元系における結果の関連性が良好な状態にあることを示し、第三成分の存在によりクヌーセン・セル内の平衡を乱す現象は起つていないと推測される。とくにベリリヤ・セルを用いた Fe-P-Al 系の測定結果とアルミナ・セルを用いた二元系の結果が良い直線関係を示すことから、ベリリヤ・セルにおいても測定結果に影響を与えるような試料とセル材との反応、るつば壁を伝つてのしみ出しおよびるつば壁を透過してのしみ出しは起つていないと思われる。

一方、同じベリリヤ・セルを用いた Fe-P-Ti 系ではセルと試料とが密着し、そこを通して僅かのしみ出しが観察され、体積拡散が懸念された。しかし気相と接して

いたセルの内面は、体積拡散の影響がなかつたと思われる Fe-P-Al 系ととくに目立つた違いは観察されず、少くとも測定に直接影響のあるオリフィス付近での体積拡散は起つていないものと思われる。しかし Fe-P-Ti 系は他の系に比べてばらつきがやや大きく、その原因が、蒸気圧が低く測定限界に近いのか、あるいはその他の何らかの原因によるものか判断はむずかしい。その入手は極めて困難ではあるが Fe-Ti 系で良好な結果を得た¹⁴⁾ トリア製クヌーセン・セルの使用が、誤差範囲の小さい ϵ_P^i の値を得るために有効かもしれない。

8.2 他の研究者の報告値との比較

2章で述べたようにりんとの相互作用母 (助) 係数について研究された例は少ないが、今まで報告されている値と本研究の結果とを比較してみる。

まず ϵ_P^{Si} については CIRILLI¹⁹⁾ により 21 (1600°C: 以下とくに表記していないものは 1600°C における値である。), SCHENCK, STEINMETZ, and GOHLKE²⁾ は蒸気圧法により 14.2 (1515°C), CHIPMAN²⁰⁾ は 11 を報告している。本研究における値 $\epsilon_P^{\text{Si}}=12.6$ および 11.9 は比較的良好く CHIPMAN の結果に一致している。

ϵ_P^{Al} については SCHENCK, STEINMETZ, and GITIZAD³⁾ が 18.8 を、また FROBERG, ELLIOTT, and HADRY²¹⁾ は鉄-銀間の分配平衡により -6.3 を報告している。両者による値の違いは大きいですが、本研究の結果は傾向として後者に近い。

ϵ_P^{Ti} については SCHENCK, STEINMETZ, and GITIZAD³⁾ による報告が一例あるのみで、本研究とよく一致している $\epsilon_P^{\text{Ti}}=0.0$ を報告している。しかし SCHENCK らによつて報告されている値は二元系における ϵ_P^i の値も含めて、本研究および他の報告値に比べて相対的に大であり、何か系統的誤差があるように見受けられる。これは彼らの行なつた実験が りんの比較的高濃度領域 ($N_P=0.3\sim 0.45$) からの外挿の結果であることに原因していると思われる。

その他の成分である Al, Ti, V, Co, Nb, Mo とりんとの相互作用母 (助) 係数の測定値はいまだ報告がなく、本研究の報告が最初のものである。Table 1 に本研究による ϵ_P^i の値と他の研究者による値を示す。

8.3 第三成分元素の周期律と ϵ_P^i の値との関係についての考察

Fig. 5(a) に本研究で求めた鉄属金属 (3d-transition metal) および Nb, Mo の周期律上の位置と ϵ_P^i との関係を示す。前述のように ϵ_P^i の値についての報告は本研究以外には乏しいので、周期律上りんの隣りに位置し、りんと同じ侵入型元素であり、また比較的良好く研究され

Table 1. Interaction coefficients for phosphorus at 1600°C.

Solute i	ϵ_P^i	ϵ_P^i	References
Al	4.6 ± 0.7	0.037	Present work
Si	21	0.18	V. CIRILLI
	14.2(1515°C)	0.118	H. SCHENCK, et al.
	11	0.091	J. CHIPMAN
	12.6 ± 0.6 (11.9 ± 0.6)	0.105 (0.099)	Present work
Ti	-8 ± 2	-0.04	Present work
V	-4.9 ± 0.7	-0.024	Present work
Cr	18.8	0.083	H. SCHENCK, et al.
	-6.3	-0.030	H. G. HADRY, et al.
	-3.8 ± 0.7	-0.018	Present work
Co	0.9 ± 0.7	0.004	Present work
Ni	0.0	0.0002	H. SCHENCK, et al.
	0.7 ± 0.7	0.003	Present work
Nb	-5.4 ± 1.2	-0.012	Present work
Mo	-0.4 ± 0.7	0.001	Present work

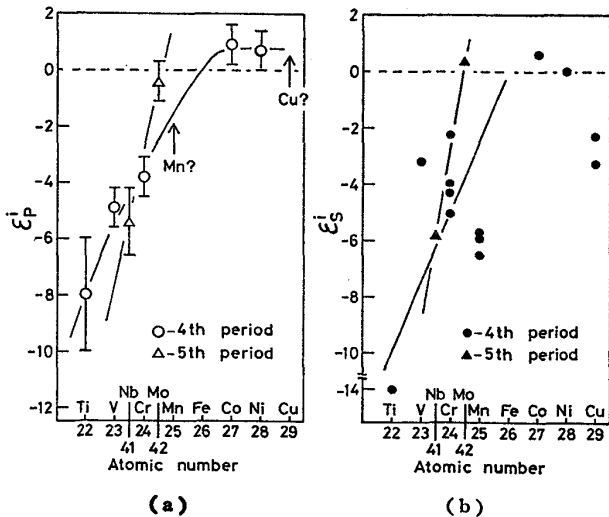


Fig. 5 (a) Variation of the interaction coefficients for phosphorus with the atomic number of elements in the fourth and fifth periods at 1600°C.
(b) Variation of the interaction coefficients for sulfur with the atomic number of elements in the fourth and fifth periods at 1600°C^{(24)~(30)}.

ている溶鉄中のいおうの活量に及ぼす第三成分の影響、すなわち ϵ_S^i と鉄属金属および Nb, Mo との関係も Fig. 5 (b) に示す。図のように両者は明らかに同傾向を示している。また、染野、増田²²⁾によつて金属電子論的に計算されたオーステナイト鋼中の侵入型溶質元素に及ぼす置換型第三成分の影響とも今回の溶鉄中での ϵ_P^i の傾向は定性的に一致している。

りん濃度 1 wt% 前後の低濃度で、比較的低濃度の遷移金属元素 i を含む Fe-P- i 系においては鉄原子と置換型原子である i 原子がランダムに混合し、さらに鉄原子と i 原子で構成されるりんにとつての侵入サイトにりんもランダムに存在する融体構造をとるか、あるいはそれに近い融体構造をとると思われる。したがつて、組成とランダム混合から算出した確率に近い割合で遷移金属原子-りん原子のペアが存在すると考えられる。したがつて 3d-殻の充填率の低い Ti(2個), V(3個), Cr(5個), から高い Co(7個), Ni(8個) の順に ϵ_P^i の値が徐々に大きくなる本研究結果により、遷移金属原子-りん原子のペアポテンシャルの斥力部分は 3d-殻の充填率が低いほど軟いことが推測できる。これは早稲田²³⁾が指摘した純粋の遷移金属融体についての原子間のペアポテンシャルの斥力部分と 3d-殻の充填率との関係と同傾向である。彼は、3d-殻における電子の充填率が低いほど、遷移金属原子-遷移金属原子間の overlap が大きいこと、すなわち、ペアポテンシャルにおける斥力部分が軟いことを指摘している。しかし本研究では低濃度でのしかもりんに関しては一つの濃度で、また第三成分の濃度領域も比較的狭い範囲においての測定である。今後、本研究を進展させ融体構造の研究に結びつけるにはいくつかのりん濃度、とくに高濃度での、また第三成分についても広い範囲での測定が必要と思われる。

ϵ_P^{Co} , ϵ_P^{Ni} の値については測定誤差範囲を考慮すると、やや不確かではあるが、周期律表上の位置から予想される傾向とは逆の傾向を示している。Table 2 に ϵ_j^{Co} (j は侵入型元素) と ϵ_j^{Ni} の同一測定者による報告例を示したが、 $\epsilon_j^{Co} > \epsilon_j^{Ni}$ の場合の方が多くは、本研究の結果がそのような傾向を示したこととともに興味深い。

また測定できなかつた ϵ_P^{Mn} については、今回の結果

Table 2. Relation between ϵ_j^{Co} and ϵ_j^{Ni} at 1600°C.

Solute j	ϵ_j^{Co}	ϵ_j^{Ni}	References
C	2.9	2.9	T. FUWA, et al. ³¹⁾
	2.5	3.0	T. MORI, et al. ³²⁾
H	1.01	-0.12	T. BUSCH, et al. ³³⁾
	0.67	-0.24	T. BAGSHAW, et al. ³⁴⁾
	0.38	0.00	M. WEINSTEIN, et al. ³⁵⁾
	0.00	-0.63	M. SOMENO, et al. ³⁶⁾
N	2.6	2.4	R. D. PEHLKE, et al. ³⁷⁾
	1.6	2.4	H. SCHENCK, et al. ³⁸⁾
O	1.6	1.4	W. A. FISCHER, et al. ³⁹⁾
	1.9	1.2	S. MATOBA, et al. ⁴⁰⁾
S	0.576	-0.064	S. BAN-YA, et al. ²⁴⁾
P	0.9	0.7	Present work

を利用すると -1.5 ± 1.5 の値が予想される。なお SCHENCK ら³⁾ は $\epsilon_P^{Mn} = 0$ を報告している。

9. 結 言

Fe-P 二元系の研究で成功をおさめた高感度化高精度化された質量分析計によるクヌーセン・セル質量分析法を、Fe-P-i 三元系の研究にも適用し、溶鉄中のりん の活量に及ぼす第三成分の影響を Fe-P-Si, Fe-P-Al, Fe-P-Ti, Fe-P-V, Fe-P-Cr, Fe-P-Co, Fe-P-Ni, Fe-P-Nb, Fe-P-Mo の各系について測定し、1600°C において、つぎの値を得た。

$$\begin{aligned} \epsilon_P^{Si} &= 12.6 \pm 0.6 (11.9 \pm 0.6) & \epsilon_P^{Al} &= 4.6 \pm 0.7 \\ \epsilon_P^{Ti} &= -8 \pm 2 & \epsilon_P^V &= -4.9 \pm 0.7 \\ \epsilon_P^{Cr} &= -3.8 \pm 0.7 & \epsilon_P^{Co} &= 0.9 \pm 0.7 \\ \epsilon_P^{Ni} &= 0.7 \pm 0.7 & \epsilon_P^{Nb} &= -5.4 \pm 1.2 \\ \epsilon_P^{Mo} &= -0.4 \pm 0.7 \end{aligned}$$

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。また試料を提供して下さつた真空技術株式会社福部義人氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) 山田啓作, 加藤栄一: 鉄と鋼, 65 (1979) p. 264
- 2) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and R. GOHLKE: Arch. Eisenhüttenw., 39(1968), p. 109
- 3) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and H. GITIZAD: Arch. Eisenhüttenw., 40(1969), p. 597
- 4) H. Schenck, E. STEINMETZ, and R. GOHLKE: Arch. Eisenhüttenw., 37(1966), p. 919
- 5) K. YAMADA and E. KATO: International J. Mass Spectrometry and Ion Physics, 25(1977), p. 461
- 6) R. J. FRUEHAN: Met. Trans., 1(1970), p. 865
- 7) J. CHIPMAN, J. C. FULTON, N. A. GOKCEN, and G. R. CASKEY: Acta Met., 2(1954), p. 439
- 8) J. CHIPMAN: Met. Trans., 3(1972), p. 879
- 9) J. CHIPMAN and E. F. BRUSH: Trans. Met. Soc. AIME, 242(1968), p. 35
- 10) 早稲田嘉夫, 白石 裕: 鉄と鋼, 63(1977), p. 1476
- 11) 萬谷志郎, 鈴木幹雄: 鉄と鋼, 61(1975), p. 2933
- 12) 一瀬英爾, 山内 隆, 盛 利貞: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 417
- 13) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: Trans. Met. Soc. AIME, 245(1969), p. 113
- 14) 古川 武, 加藤栄一: 鉄と鋼, 61(1975), p. 3060
- 15) 古川 武, 加藤栄一: 鉄と鋼, 61(1975), p. 3050
- 16) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: Met. Trans, 1(1970), p. 781
- 17) S. W. GILBY and G. R. St. PIERRE: Trans. Met. Soc. AIME, 245(1969), p. 1749
- 18) R. HULTGREN, D. T. HAWKINS, et al.: Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys, (1973), p. 656, p. 874 (ASM)
- 19) V. CIRILLI: Chem. e L'Ind., 50(1968), p. 33
- 20) J. CHIPMAN: JISI, 180(1955), p. 97
- 21) M. G. FROBERG, J. F. ELLIOTT, and H. G. HADRY: Arch. Eisenhüttenw., 39(1968), p. 587; Met. Trans., 1(1970), p. 1867
- 22) 染野 檀, 増田欣一: 学振報告 19 委-9929 (1976)
- 23) 早稲田嘉夫: 金属物理セミナー, 1(1976), p. 305
- 24) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 245(1969), p. 133
- 25) V. T. EL GAMMAL and S. ETEWA: Arch. Eisenhüttenw., 41(1970), p. 517
- 26) A. ADACHI and Z. MORITA: Technology Report of the Osaka Univ., 13(1963), p. 131
- 27) N. R. GRIFFING and G. W. HEALY: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), p. 849
- 28) C. W. SHERMAN and J. CHIPMAN: AIME, 194 (1952), p. 597
- 29) 三本木貢治, 大谷正康: 鉄と鋼, 47(1961), p. 841
- 30) T. ROSENQVIST and E. M. COX: AIME, 188 (1950), p. 1389
- 31) T. FUWA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 215(1959), p. 708
- 32) 盛 利貞, 藤村侯夫, 野田郁郎: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1443
- 33) T. BUSCH and R. A. DODD: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), p. 488
- 34) T. BAGSHAW, D. ENGLDOW, and A. MITCHELL: JISI, 203(1965), p. 160
- 35) M. WEINSTEIN and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), p. 382
- 36) 染野 檀, 長崎久弥, 門井邦夫: 日本金属学会誌, 31(1967), p. 729
- 37) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), p. 1088
- 38) H. SCHENCK, M. FROBERG, and H. GRAF: Arch. Eisenhüttenw., 29(1958), p. 673
- 39) W. A. FISCHER and M. HAUSSMAN: Arch. Eisenhüttenw., 37(1966), p. 959
- 40) 的場幸雄, 桑名 武: 鉄と鋼, 51(1965), p. 163