

(153) クヌーセン・セル質量分析法による溶融鉄-珪素合金の活量の測定

山田 啓作

早稲田大学 理工学部

・阿部 宏

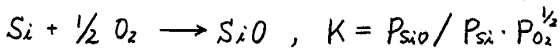
工博 加藤 栄一

I. 緒言 極めて低い蒸気圧を持つ蒸気種を測定できる質量分析計を用いて、1600°CにおけるFe-Si合金の活量を測定したので、その結果を報告する。

II. 実験方法 クヌーセン・セル材として、アルミナ、ベリリア、トリアを試みたが、アルミナ及びベリリア・セルでは、反応により発生する多量のSiO₂が、活量測定の精度及び装置に悪影響を及ぼした。このため本研究ではトリア製クヌーセン・セルを用い、脱酸素剤として試料に0.6at%のトリウムを添加した。分子種Si, SiO₂に対する質量分析計の総合的感度を*k*_{Si}, *k*_{SiO}とすると測定されたイオン強度*I*_{Si}⁺と蒸気圧*P*_{Si}との間の関係は次式で示される。

$$P_{Si} = k_{Si} \cdot I_{Si}^+ \cdot T \quad P_{SiO} = k_{SiO} \cdot I_{SiO}^+ \cdot T$$

またセル中の酸素(主な発生源はトリアの解離)との間に次の反応が考えられる。



従って $P_{O_2}^{1/2} = C \cdot (I_{SiO}^+ / I_{Si}^+)$, $C = k_{SiO} / K \cdot k_{Si}$

上式より、*I*_{SiO}⁺/*I*_{Si}⁺の値はセル中の酸素分圧を示す指標となる。図1に示すように各測定における酸素分圧は、添加したトリウムとセル材であるトリア間の反応により、珪素の活量によらずほぼ一定に保たれたと考えられる。また、*I*_{Si}⁺の約16倍から40倍もの*I*_{SiO}⁺が観測されたが、分子種SiOのイオン化の際Si⁺が生じる反応すなわちフラグメントイオンの影響は十分に小さく無視できることが確認された。しかし、*N*_{Si} > 0.35では、セル材と試料の間の反応が激しく、*N*_{Si} > 0.5の領域の測定は、行えなかった。

III. 結果 現在までに報告されている測定結果は、珪素の高濃度領域では比較的良い一致をみている。そこで本研究では他の研究者による報告値の*N*_{Si} = 0.5における平均値 $\log \gamma_{Si} = -0.358$ を用いて、*N*_{Si} < 0.5の領域の活量を次の方法で算出した。珪素の活量係数 $\log \gamma_{Si}$ は、BeltonとFruehanらの誘導した式より次式で示される。

$$\log \gamma_{Si} = - \int_{N_{Si}=0.5}^{N_{Si}=N_{Si}} \frac{N_{Fe}}{N_{Si}} d \left[\log \left(\frac{I_{Fe}^+}{I_{Si}^+} \right) - \log \left(\frac{N_{Fe}}{N_{Si}} \right) \right] - 0.358$$

右辺の積分を実行するための図上積分図を図2に示した。また得られた鉄及び珪素の活量を図3に示したが、両成分の活量はこの組成領域では、Raoult基準より大きく負に偏倚している。

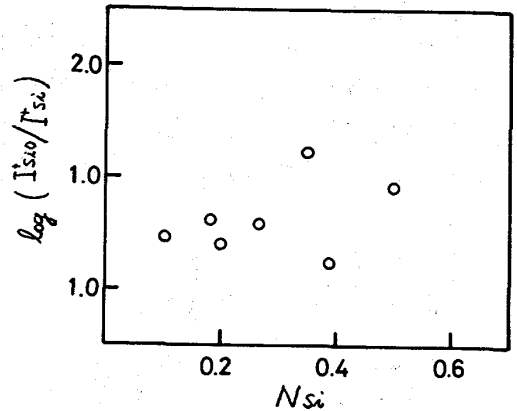


図1 トリアセルを用いた場合の *I*_{SiO}⁺と*I*_{Si}⁺との関係

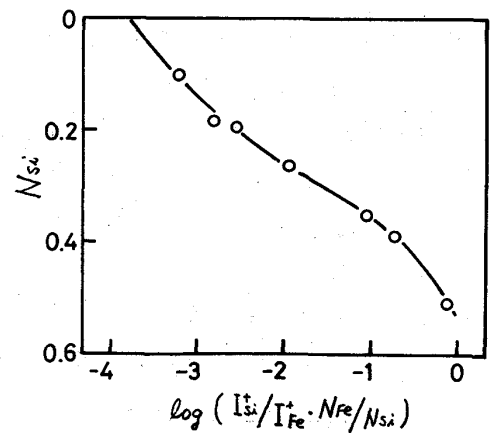


図2 活量係数を求める図上積分図

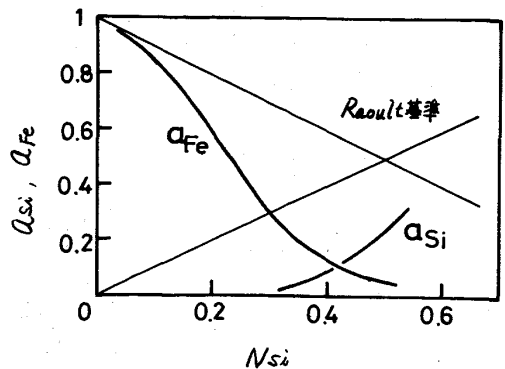


図3 1600°Cにおける溶融Fe-Si合金の活量