

論 文

UDC 669.15'6-404 : 669.15'3'6-404 : 536.7 : 543.51

質量分析法による溶融 Fe-Sn, Fe-Sn-Cu 合金の熱力学的研究

山本 正道*・森 暁*²・加藤 栄一*³

Mass Spectrometric Study of the Thermodynamic Properties of Liquid Fe-Sn, Fe-Sn-Cu Alloys

Masamichi YAMAMOTO, Satoru MORI, and Eiichi KATO

Synopsis :

The activities, interaction parameter and partial molar heats of solution in the Fe-Sn system at 1 550 and 1 600°C and the interaction parameter in the Fe-Sn-Cu system at 1 560-1 610°C have been determined by use of the combination of a mass spectrometer and a Knudsen-cell. The liquid miscibility gap in the Fe-Sn system is not observed in this study in the temperature range from 1 550 to 1 610°C. The ion current ratios for the alloy components are measured from 1 200 to 1 610°C, the concentration of tin N_{Sn} being kept 0.50, and the temperature of critical mixing is determined to be about 1 505°C.

The obtained thermodynamic quantities are as follows :

The Fe-Sn system ;

$$1\ 600^\circ\text{C}: \gamma_{Sn}^\circ = 2.58, \gamma_{Fe}^\circ = 4.86$$

$$1\ 550^\circ\text{C}: \gamma_{Sn}^\circ = 2.68, \gamma_{Fe}^\circ = 5.00$$

$$1\ 600^\circ\text{C}: \epsilon_{Sn}^{Sn} = -0.29 \pm 0.06$$

The Fe-Sn-Cu system ;

$$1\ 560-1\ 610^\circ\text{C}: \epsilon_{Sn}^{Cu} = -42\ 500/T + 16.27 (\pm 0.04)$$

1. 結 言

近年増加の一途をたどる鋼スクラップ処理に伴い、溶鉄中の Sn, Cu, As 等の熱力学的挙動が重要視されつつある。Fe-Sn 二元系について製鋼温度における活量測定として今まで報告されてきたものとしては、Sn 低濃度範囲では SCHENCK, SPIEKER¹⁾ の Pb-Fe 分配平衡法によるもの、ONILLON, OLETTE²⁾ の Langmuir 蒸発法によるものがあり、全濃度範囲では ONILLON, OLETTE²⁾ の他 WAGNER, St. PIERRE³⁾ のクヌーセンセル-質量分析法によるものがある (なお本研究と同時期に丸山, 萬谷⁴⁾ の流動法による測定が行われた)。しかしこれらのうち ONILLON, OLETTE の Langmuir 蒸発法については、著者⁵⁾、大野, 石田⁶⁾ の同様な方法による測定より、蒸発しやすい溶質元素 Sn の表面濃度低下があることが知られており、他方 WAGNER, St. PIERRE の質量分析法による測定はばらつきが大きく、得られた活量曲線にもやや疑問が残るなど、Fe-Sn 系については今までかなら

ずしも満足な測定結果が得られているとはいえない。一方 Fe-Sn-Cu 三元系についての活量測定結果は皆無である。

本研究は溶融鉄合金の活動測定に実績のあるクヌーセンセル-質量分析法により、Fe-Sn 系 ($N_{Sn}=0.01-0.95$)、および Fe-Sn-Cu ($N_{Sn}=0.03, N_{Cu}=0-0.08$) の活量測定を行つたものである。また Fe-Sn 系の測定結果より 2 液相分離領域について従来得られている状態図についても疑問が生じたので、これについても簡単な考察を行つた。

2. 実 験 方 法

2.1 実験方法・試料

用いた装置は RM-6E 型日立クヌーセンセル・質量分析計を主体とするものであるが、クヌーセンセル部および実験方法については従来報告されてきたもの⁷⁾⁸⁾ とほぼ同一のためここでは要点のみを記す。クヌーセンセルは内径 9 mm ϕ の高純度アルミナ製 (日本化学陶業

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 11 月 13 日受付 (Received Nov. 13, 1980)

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

*² 早稲田大学理工学部 (School of Science and Engineering, Waseda University)

*³ 早稲田大学理工学部 工博 (School of Science and Engineering, Waseda University)

Table 1. Chemical composition of materials.

	(wt%)						
	C	Si	Mn	P	S	O	N
Iron	0.007	trace	0.007	0.007	0.002	16ppm	4ppm
Tin	Pb<0.01 Bi<0.003		Cu<0.005 As<0.001		Fe<0.005		Sb<0.01

SSA-S) で、オリフィスは 0.3 mm φ である。試料作製に用いた純鉄は電解鉄を真空脱酸し、さらに H₂ 気流中で 1500°C 3 h 保持したもの、すずは試薬特級すず (99.9%) を H₂ 気流中で 1000°C 18 h 保持したもの、銅は OFHC (99.99%) をそのまま用いた。これらの金属をクヌーセンセル中にて目的組成になるように配合した。なおその際脱酸剤としてアルミニウム (99.99%) を 0.5 at% 添加した。純鉄およびすずの化学組成を Table 1 に示す。温度測定に用いた熱電対は W-26%Re-W-5%Re であり、測定温度範囲は 1550-1610°C で、純鉄および純ニッケルの融点により温度補正をした。測定中の各測定温度における温度変動は ±1°C である。

2.2 活量および混合熱算出式

2.2.1 Fe-Sn 系

(i) $\gamma_i(N_{Sn}=0.01-0.95)$

$$\ln \gamma_1 = - \int_{N_1=1}^{N_1=N_1} N_2 d \ln \left(\frac{I_1^+}{I_1^+} \cdot \frac{N_1}{N_2} \right) \dots \dots (1)$$

これは BELTON, FRUEHAN⁹⁾ により導出された式である。ここで γ_i : i 成分の活量係数, N_i : i 成分の濃度 (モル分率), I_i^+ : i 成分蒸気の質量分析計により測定されたイオン強度を示す。

(ii) $\Delta H^M, \Delta \bar{H}_i^M$

$$\Delta \bar{H}_i^M = -R \int_{N_i=1}^{N_i=N_i} N_2 d \left[d \ln \left(\frac{I_i^+}{I_i^+} \right) d(1/T) \right] \dots \dots (2)$$

$$\Delta H^M = N_1 \Delta \bar{H}_1^M + N_2 \Delta \bar{H}_2^M \dots \dots (3)$$

(2) 式は BELTON, FRUEHAN⁹⁾ により導出された式である。ここで ΔH^M : 積分混合熱, $\Delta \bar{H}_i^M$: i 成分の微分混合熱, R : 気体定数を示す。

(iii) $\epsilon_{Sn}^{Sn} (N_{Sn}=0.01-0.1)$

$$\ln \left(\frac{I_{Fe}^+}{I_{Sn}^+} \cdot \frac{N_{Sn}}{N_{Fe}} \right) = \epsilon_{Sn}^{Sn} \ln N_{Fe} + C \dots \dots (4)$$

これは (1) 式および $\ln \gamma_{Sn} = \epsilon_{Sn}^{Sn} N_{Sn}$ (Henry 基準) を用いて導出したもので、測定結果を統計処理しやすいような形にしたものである。ここで ϵ_{Sn}^{Sn} : 相互作用母数, C : 定数である。

2.2.2 Fe-Sn-Cu 系

(i) $\epsilon_{Sn}^{Cu} (N_{Sn}=0.03, N_{Cu}=0-0.08)$

$$\ln \gamma_{Sn} = \ln \gamma_{Sn}^{Sn} + \ln \gamma_{Sn}^{Cu}$$

$$= \ln \gamma_{Sn}^{Sn} - \int_{\substack{N_{Cu}=N_{Cu} \\ N_{Sn}=N_{Sn}}}^{\substack{N_{Cu}=N_{Cu} \\ N_{Sn}=N_{Sn}}} N_{Fe} d \left(\ln \frac{I_{Fe}^+}{I_{Sn}^+} \cdot \frac{N_{Sn}}{N_{Fe}} \right) - \int_{\substack{N_{Cu}=0 \\ N_{Sn}=N_{Sn}}}^{\substack{N_{Cu}=N_{Cu} \\ N_{Sn}=N_{Sn}}} N_{Cu} d \left(\frac{I_{Cu}^+}{I_{Sn}^+} \cdot \frac{N_{Sn}}{N_{Cu}} \right) \dots \dots (5)$$

$$\ln \gamma_{Sn}^{Cu} = - \int_{\substack{N_{Cu}=N_{Cu} \\ N_{Sn}=N_{Sn}}}^{\substack{N_{Cu}=N_{Cu} \\ N_{Sn}=N_{Sn}}} N_{Fe} d \left(\ln \frac{I_{Fe}^+}{I_{Sn}^+} \cdot \frac{N_{Sn}}{N_{Fe}} \right) - \int_{\substack{N_{Cu}=0 \\ N_{Sn}=N_{Sn}}}^{\substack{N_{Cu}=N_{Cu} \\ N_{Sn}=N_{Sn}}} N_{Cu} d \left(\frac{I_{Cu}^+}{I_{Sn}^+} \cdot \frac{N_{Sn}}{N_{Cu}} \right) \dots \dots (6)$$

(5) 式は BELTON, FRUEHAN¹⁰⁾ により導出された三元系合金の活量係数を求める式である。相互作用係数 $\ln \gamma_{Sn}^{Cu}$ は (6) 式となる。ここで N_{Sn} = 一定とすると (6) 式は (7) 式となる。

$$\ln \gamma_{Sn}^{Cu} = - (1 - N_{Sn}) \left[\ln \frac{I_{Fe}^+}{I_{Sn}^+} \cdot \frac{N_{Sn}}{N_{Fe}} \right]_{N_{Cu}=0}^{N_{Cu}=N_{Cu}} - \int_{N_{Cu}=0}^{N_{Cu}=N_{Cu}} N_{Cu} d \left(\ln \frac{I_{Cu}^+}{I_{Fe}^+} \cdot \frac{N_{Fe}}{N_{Cu}} \right) \dots \dots (7)$$

$N_{Cu}=0$ の近傍において $\ln \gamma_{Sn}^{Cu}$ を N_{Cu} について偏微分を行うと相互作用母数 ϵ_{Sn}^{Cu} が得られる。

$$\epsilon_{Sn}^{Cu} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_{Sn}^{Cu}}{\partial N_{Cu}} \right)_{N_{Sn}} \dots \dots (8)$$

この計算において、(7) 式の第 2 項の $\ln \frac{I_{Cu}^+}{I_{Fe}^+} \cdot \frac{N_{Fe}}{N_{Cu}}$ は $N_{Cu}=0$ 近傍でも一定値となるため、第 2 項は第 1 項に較べ無視可能となり最終的に

$$\epsilon_{Sn}^{Cu} = \frac{\partial}{\partial N_{Cu}} \left[- (1 - N_{Sn}) \left[\ln \frac{I_{Fe}^+}{I_{Sn}^+} \cdot \frac{N_{Sn}}{N_{Fe}} \right]_{N_{Cu}=0}^{N_{Cu}=N_{Cu}} \right]_{N_{Sn}} \dots \dots (9)$$

として、イオン強度比 I_{Fe}^+/I_{Sn}^+ のみより ϵ_{Sn}^{Cu} を求めることができる。

3. 実験結果

3.1 Fe-Sn 系

3.1.1 $\gamma_i (N_{Sn}=0.01-0.95)$

測定された $\ln I_{Sn}^+/I_{Fe}^+$ と $1/T$ の関係を Fig. 1 に示す。Fig. 1 には $N_{Sn}=0.1-0.95$ の結果を示してある。 $N_{Sn}=0.4-0.6$ の範囲では 2 液相分離の有無を確認するため 0.05 モル分率ごとに測定した。測定された 1550°C, 1600°C における $\ln (I_{Sn}^+/I_{Fe}^+)$ およびこの温度範囲で得られた $R \cdot (d \ln I_{Sn}^+/I_{Fe}^+) / (d 1/T)$ の値を Table 2 に示した。

Fig. 2 には Fig. 1 および後程示す Sn 低濃度範囲

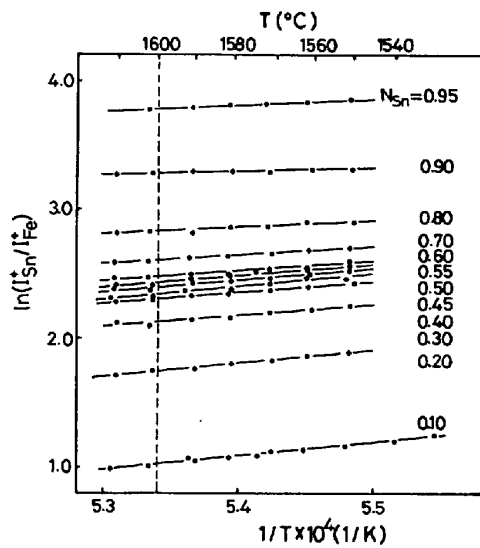


Fig. 1. Experimental values of ion current ratios for Fe-Sn alloys ($N_{Sn}=0.1-0.95$).

Table 2. Experimental values of ion current ratios for Fe-Sn alloys.

N_{Sn}	$\ln(I_{Sn}^+/I_{Fe}^+)$		$R \frac{d \ln(I_{Sn}^+/I_{Fe}^+)}{d(1/T)}$ (J/mol)
	1550°C	1600°C	
0.100	1.182	1.018	93 300
0.200	1.893	1.744	84 310
0.300	2.255	2.126	73 010
0.400	2.433	2.304	73 470
0.450	2.472	2.338	76 360
0.500	2.525	2.394	73 890
0.550	2.571	2.428	80 880
0.600	2.590	2.474	65 520
0.700	2.715	2.605	62 380
0.800	2.913	2.822	51 800
0.900	3.314	3.285	16 110
0.950	3.850	3.782	38 410

($N_{Sn}=0.01-0.1$)での同様な測定結果 Fig. 6 より求められる 1600°C における $\ln I_{Fe}^+/I_{Sn}^+$ と N_{Sn} の関係, および(1)式で与えられる活量係数を求めるための積分曲線 [$\ln(I_{Fe}^+/I_{Sn}^+ \cdot N_{Sn}/N_{Fe})$ vs N_{Sn}] を示した.

Fig. 3 に求められた 1600°C における Sn, Fe の活量を示した. また Table 3 に 1600°C, 1550°C の活量の値を示した. SHIRAISHI, BELL¹¹⁾ による状態図に示された 2 相分離領域 (1600°C $N_{Sn}=0.44-0.53$, 1550°C $N_{Sn}=0.43-0.57$) は本研究の活量測定の結果では見せず, Fig. 3 に示したように滑らかな変化を示している.

3.1.2 $\Delta \bar{H}^M, \Delta H^M(N_{Sn}=0.01-0.95)$

(2)式による 1550-1610°C での $\Delta \bar{H}^M$ を得るための積分曲線を Fig. 4 に示す. 図中測定値はややばらつきが大きいが妥当と思われる積分曲線をひいた. 他方破線で示した 72 kJ/mol の値は WAGNER, SODECK, NEC-

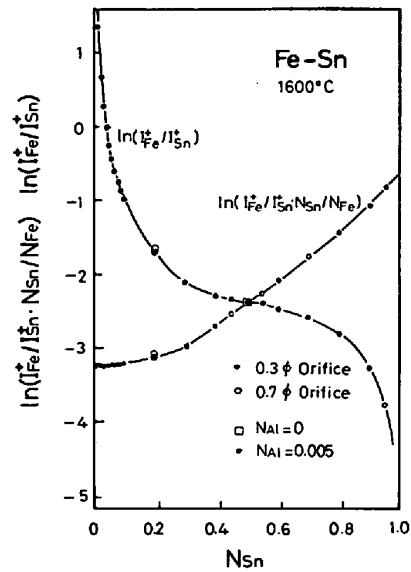


Fig. 2. Ion current ratios and integration curve for Fe-Sn alloys at 1600°C.

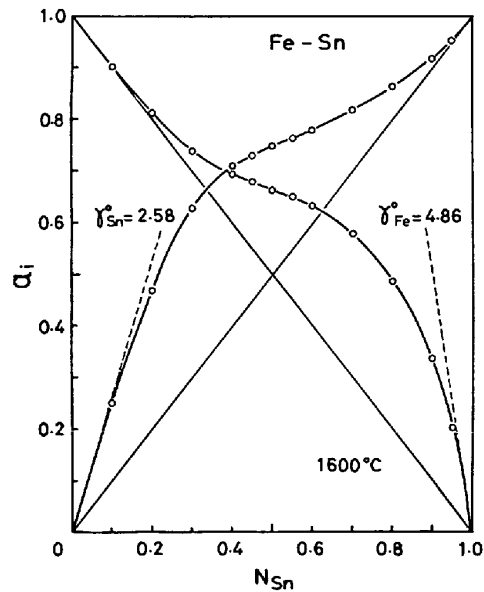


Fig. 3. Activities for Fe-Sn alloys at 1600°C.

KEL¹²⁾により提出された等面積法より求められる値 $R \cdot C_H$ である. ここで R は気体定数, C_H は

$$C_H = - \int_{N_2=0}^{N_2=1} \frac{\partial (\ln I_2^+/I_1^+)}{\partial (1/T)} \cdot dN_2 = \frac{1}{R} (H_2^{v.0} - H_1^{v.0}) \dots \dots \dots (10)$$

として純物質の蒸発熱 $H_1^{v.0}$ よりも求めることができる. 文献¹³⁾によれば $R \cdot C_H = 80$ kJ/mol であり, 本測定で得られた値はこれより 8 kJ/mol 低かった.

Fig. 4 の積分により求められる $\Delta \bar{H}_{Sn}^M, \Delta \bar{H}_{Fe}^M, \Delta H^M$ の値を Fig. 5 および Table 3 に示した. ΔH^M の最大値は $N_{Sn}=0.6$ 近傍にあることがわかる.

Table 3. Activities, activity coefficients, partial molar heats of solution and integral heats of solution for Fe-Sn alloys.

N_{Sn}	1 550°C				1 600°C				1 550-1 610°C[kJ/mol]		
	a_{Sn}	a_{Fe}	γ_{Sn}	γ_{Fe}	a_{Sn}	a_{Fe}	γ_{Sn}	γ_{Fe}	$\Delta\bar{H}_{Sn}^M$	$\Delta\bar{H}_{Fe}^M$	ΔH^M
0.000	0.000	1.000	2.676	1.000	0.000	1.000	2.581	1.000	31.5	0	0
0.100	0.260 (±0.004)	0.902 (±0.000)	2.599 (±0.037)	1.001 (±0.001)	0.250 (±0.003)	0.902 (±0.000)	2.505 (±0.028)	1.002 (±0.000)	23.3 (±2.0)	0.4 (±0.1)	2.7 (±0.3)
0.200	0.478	0.815	2.391	1.018	0.469	0.811	2.348	1.013	16.2	1.7	4.6
0.300	0.631 (±0.007)	0.745 (±0.001)	2.104 (±0.023)	1.064 (±0.002)	0.627 (±0.006)	0.739 (±0.001)	2.090 (±0.019)	1.055 (±0.001)	11.7 (±1.3)	3.1 (±0.7)	5.7 (±0.5)
0.400	0.717	0.696	1.792	1.161	0.709	0.693	1.773	1.155	10.0	4.1	6.5
0.450	0.739	0.682	1.642	1.241	0.728	0.680	1.617	1.237	—	—	—
0.500	0.759 (±0.003)	0.665 (±0.004)	1.519 (±0.004)	1.329 (±0.009)	0.748 (±0.003)	0.664 (±0.004)	1.495 (±0.005)	1.327 (±0.008)	8.6 (±1.3)	5.3 (±0.7)	6.9 (±0.5)
0.550	0.775	0.647	1.410	1.438	0.764	0.650	1.389	1.444	—	—	—
0.600	0.784	0.637	1.308	1.590	0.779	0.633	1.298	1.582	7.0	7.4	7.2
0.700	0.822 (±0.003)	0.582 (±0.009)	1.174 (±0.004)	1.938 (±0.031)	0.817 (±0.002)	0.580 (±0.005)	1.167 (±0.002)	1.932 (±0.018)	4.3 (±1.1)	12.4 (±0.7)	6.7 (±0.8)
0.800	0.866	0.493	1.082	2.464	0.863	0.488	1.079	2.440	1.9	19.3	5.4
0.900	0.918 (±0.001)	0.343 (±0.006)	1.020 (±0.001)	3.434 (±0.060)	0.917 (±0.001)	0.338 (±0.003)	1.019 (±0.001)	3.384 (±0.034)	0.5 (±0.3)	27.1 (±4.6)	3.1 (±0.8)
0.950	0.955	0.207	1.005	4.133	0.954	0.203	1.005	4.041	—	—	—
1.000	1.000	0.000	1.000	4.996	1.000	0.000	1.000	4.864	0	36.0	0

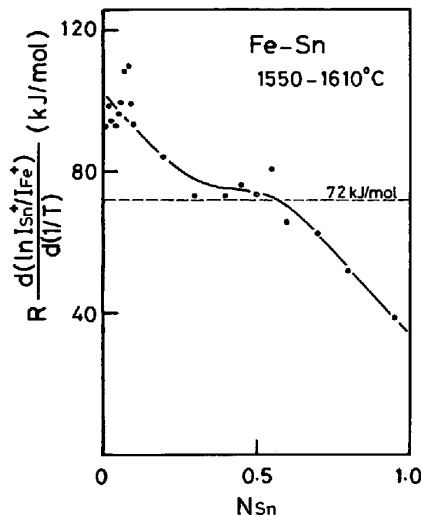


Fig. 4. Integration curve for heats of solution in Fe-Sn alloys.

3.1.3 ϵ_{Sn}^{Sn} ($N_{Sn}=0.01-0.1$)

測定された $\ln I_{Sn}^+/I_{Fe}^+$ と $1/T$ の関係を Fig. 6, Table 4 に示した. また(4)式より求められる ϵ_{Sn}^{Sn} をその誤差 ($\pm 1\sigma$) と共に Fig. 7 に示した. Fig. 6, Fig. 4 よりわかるように, この濃度範囲での $d(\ln I_{Sn}^+/I_{Fe}^+)/d(1/T)$ の濃度依存性は明確でないので, Fig. 7 には 1 600°C の値のみを示してある. しかし Fig. 4 に示されている全濃度範囲での $d(\ln I_{Sn}^+/I_{Fe}^+)/d(1/T)$ の濃度依存性より推定すると, ϵ_{Sn}^{Sn} は温度低下と共に負にわずかに大きくなる傾向があることが予想されるが, いずれにせよ ϵ_{Sn}^{Sn} はかなり小さな値で, この濃度範囲では a_{Sn} はほぼ Henry の法則に従うといえる.

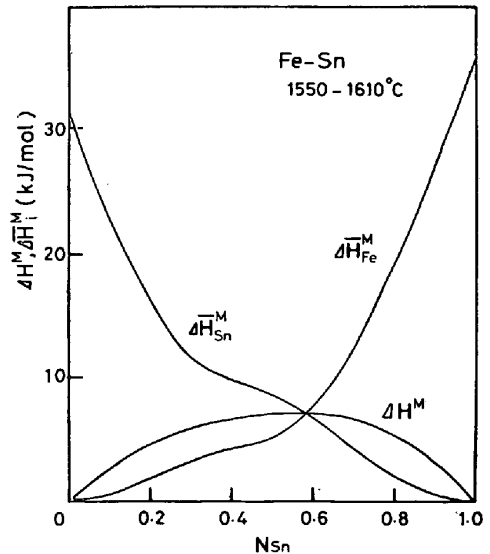


Fig. 5. Partial molar heats of solution and integral heats of solution for Fe-Sn alloys.

3.2 Fe-Sn-Cu 系

3.2.1 ϵ_{Sn}^{Sn} ($N_{Sn}=0.03, N_{Cu}=0-0.08$)

測定された $\ln I_{Sn}^+/I_{Fe}^+$ と $1/T$ の関係を Fig. 8 に示した. $N_{Sn}=0.03$ 一定とし, N_{Cu} は 0.02 ごとに測定した. Fig. 9 には 1 560-1 610°C の各測定温度における $\ln(I_{Fe}^+/I_{Sn}^+ \cdot N_{Sn}/N_{Fe})$ と N_{Cu} の関係を示した. Fig. 9 より両者には良好な直線関係が存在し, 各測定温度で

$$\ln(I_{Fe}^+/I_{Sn}^+ \cdot N_{Sn}/N_{Fe}) = A N_{Cu} + B \dots\dots\dots (11)$$

として表せることがわかる. ここで A, B は定数である. この関係を(9)式に代入すると各測定温度における

Table 4. Experimental values of ion current ratios for Fe-Sn alloys at 1600°C.

N_{Sn}	$\ln(I_{Sn}^{\pm}/I_{Fe}^{\pm})$
0.010	-1.347
0.020	-0.663
0.030	-0.243
0.040	0.052
0.050	0.289
0.060	0.476
0.070	0.634
0.080	0.779
0.089	0.885
0.100	1.018

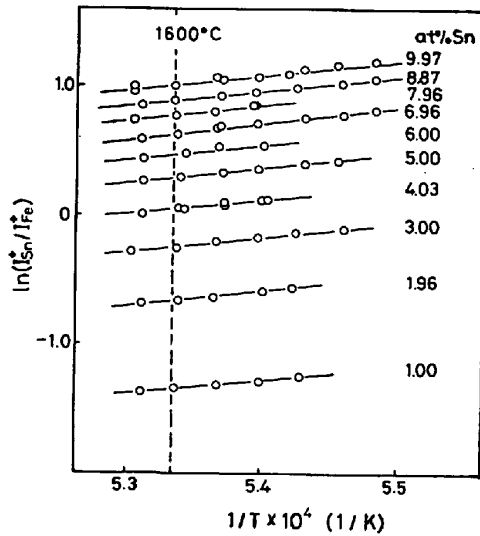


Fig. 6. Experimental values of ion current ratios for Fe-Sn alloys (at% Sn=1-10).

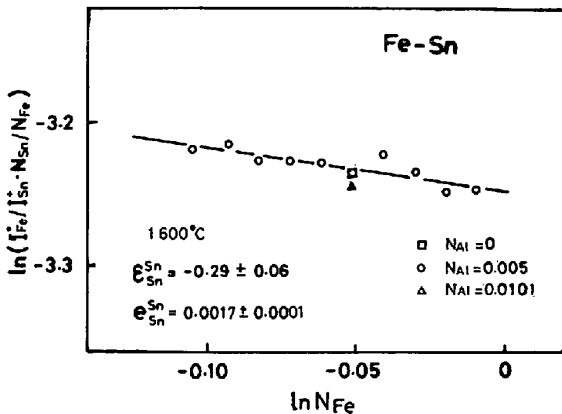


Fig. 7. Dependence of $\ln(I_{Fe}^{\pm}/I_{Sn}^{\pm} \cdot N_{Sn}/N_{Fe})$ on $\ln N_{Fe}$ and interaction parameters ϵ_{Sn}^{Sn} and ϵ_{Sn}^{Cu} at 1600°C.

相互作用母係数 ϵ_{Sn}^{Cu} が,

$$\epsilon_{Sn}^{Cu} = -(1 - N_{Sn}) \cdot A \dots \dots \dots (12)$$

として求まる. Table 5 にはこのようにして求められた各測定温度における ϵ_{Sn}^{Cu} を $\ln I_{Fe}^{\pm}/I_{Sn}^{\pm}$ と共に示した. ϵ_{Sn}^{Cu} のばらつきは $\pm 1\sigma$ である.

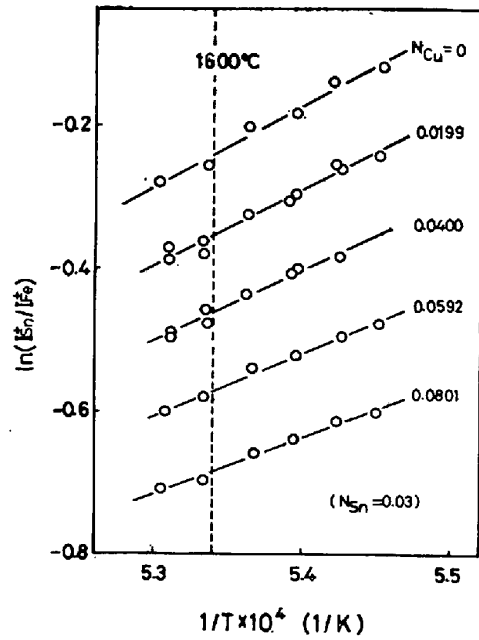


Fig. 8. Experimental values of ion current ratios for Fe-Sn-Cu alloys.

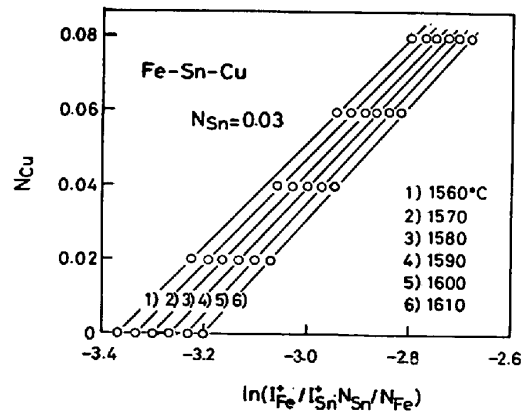


Fig. 9. Effect of copper on $\ln(I_{Fe}^{\pm}/I_{Sn}^{\pm} \cdot N_{Sn}/N_{Fe})$ for Fe-Sn-Cu alloys.

Table 5. Experimental values of ion current ratios $\ln(I_{Fe}^{\pm}/I_{Sn}^{\pm})$ and interaction parameters ϵ_{Sn}^{Cu} for Fe-Sn-Cu alloys.

N_{Cu}	$\ln(I_{Fe}^{\pm}/I_{Sn}^{\pm})$					
	1610 °C	1600 °C	1590 °C	1580 °C	1570 °C	1560 °C
0.000	0.275	0.243	0.210	0.177	0.144	0.110
0.020	0.386	0.357	0.327	0.296	0.265	0.234
0.040	0.490	0.462	0.434	0.406	0.377	—
0.060	0.597	0.572	0.547	0.521	0.495	0.470
0.080	0.707	0.685	0.662	0.640	0.616	0.593
	ϵ_{Sn}^{Cu}					
	-6.29 ± 0.03	-6.41 ± 0.03	-6.54 ± 0.03	-6.66 ± 0.04	-6.78 ± 0.04	-6.91 ± 0.05

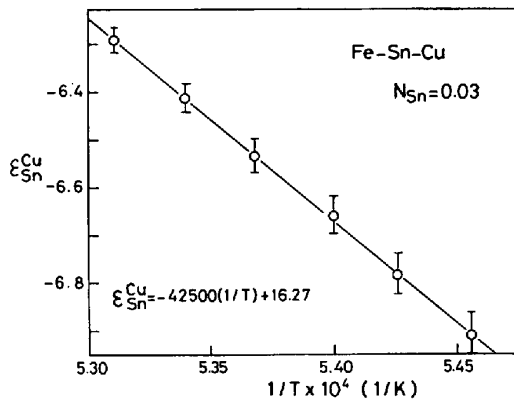


Fig. 10. Effect of temperature on ϵ_{Sn}^{Cu} for Fe-Sn-Cu alloys.

Fig. 8 より $d(\ln I_{Sn}^+/I_{Fe}^+)/d(1/T)$ の濃度依存性, すなわち ϵ_{Sn}^{Cu} の温度依存性は明らかである. Fig. 10 に ϵ_{Sn}^{Cu} と $1/T$ の関係を示した. Fig. 10 より両者には良好な直線関係が成立しており, ϵ_{Sn}^{Cu} の温度依存性としては,

$$\epsilon_{Sn}^{Cu} = -42500 \frac{1}{T} + 16.27 \dots \dots \dots (13)$$

で表せることがわかった. なお Fig. 10 には ϵ_{Sn}^{Cu} のばらつき $\pm 1\sigma$ を ($\bar{\sigma}$) で示してある.

4. 考 察

4.1 測定条件

4.1.1 脱酸剤 Al の影響

本研究では脱酸剤として Al を $N_{Al}=0.005$ 添加しているが, この Al のイオン強度比 $\ln I_{Sn}^+/I_{Fe}^+$ に与える影響を調べてみた. Sn 低濃度領域における Al の影響は Fig. 7 中に, 高濃度領域については Fig. 2 中に示してあるが, いずれもイオン強度比に与える影響は小さく測定のばらつきの範囲内であり, この程度の Al の添加の影響は無視できるといえる. また SnO (g) は Al 添加したものでは全組成範囲で検出されなかつたが, $N_{Sn}=0.50$ で Al 添加しない場合はイオン強度比として $I_{SnO}^+/I_{Sn}^+=1/170$ の SnO が検出された.

4.1.2 Sn 表面濃度低下

Fe-Sn 系のように, 一方の成分の蒸気圧が高い場合, 測定中に時間の経過と共に, Sn の表面濃度が低下する可能性がある. この傾向はオリフィス径が大きくなる程強くなる. 本研究では $0.3\text{ mm } \phi$ のオリフィスを用いているが, 試みに $N_{Sn}=0.2$ の組成で $0.7\text{ mm } \phi$ のオリフィスを用いて測定した結果を Fig. 2 に示した. この場合 $0.3\text{ mm } \phi$ オリフィスを用いて得られたイオン強度比 I_{Sn}^+/I_{Fe}^+ に比べ 4% 程度 I_{Sn}^+/I_{Fe}^+ が小さくなり, Sn の表面濃度低下が生じている可能性があることがわかつ

た. 他方 $0.3\text{ mm } \phi$ オリフィスを用いた場合, Fig. 14 の例に見られるように 10 h 経過した後もほぼ同一のイオン強度比が得られており, Sn の表面濃度低下が生じている可能性は少ない. そこでこれについて理論的に検討してみた. SCHROEDER, ELLIOTT⁽¹⁴⁾ はクヌーセンセル内試料の表面濃度低下について, 非定常拡散モデルを用いて次のような式を提案している.

$$C_i^s/C_i^0 = \exp [L^2Dt] \cdot \text{erfc} [L(Dt)^{1/2}] \dots \dots \dots (14)$$

$$L = \alpha/DA_S\rho \dots \dots \dots (15)$$

$$\alpha = 0.05835 f_E A_E \gamma_i P_i^0 \sqrt{M_i/T} \cdot N_i^s/C_i^s \dots \dots (16)$$

ここで C_i^0 , C_i^s : それぞれ i 成分のバルクおよび表面の濃度 (重量分率), N_i^s : i 成分の表面の濃度 (モル分率), D : 相互拡散係数, A_S : 試料有効蒸発面積, ρ : 密度, f_E : オリフィスの Clausing 係数, A_E : オリフィス面積, γ_i : i 成分の活量係数, P_i^0 : 純物質 i の蒸気圧, M_i : i の原子量, T : 絶対温度である. SCHROEDER, ELLIOTT が (14) 式の導出に用いた拡散方程式には重量分率濃度を用いているため, ここでは (16) 式に換算項として N_i^s/C_i^s を付け加えた. 表面濃度低下があまり大きくない場合は表面濃度換算項 N_i^s/C_i^s はバルク濃度換算項 N_i^0/C_i^0 で十分近似できるので, (14) 式の導出および以下に示す実際の計算においては, (16) 式の N_i^s/C_i^s は N_i^0/C_i^0 に置きかえて計算を行つた.

本研究の測定条件より, オリフィス径 $0.3\text{ mm } \phi$, $0.7\text{ mm } \phi$, オリフィスの長さ 1 mm (この場合オリフィスの Clausing 係数 f_E は文献⁽¹⁵⁾よりそれぞれ $0.26, 0.43$ となる), クヌーセンセル内径 $9\text{ mm } \phi$, $T=1823\text{ K}$, $P_{Sn}^0=0.588\text{ Torr}^{(13)}$, $N_{Sn}=0.2$, $\gamma_{Sn}=2.39$, $D_{Fe-Sn}=4.4 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}^{(16)}$, $\rho=7\text{ g/cm}^3$ とし, 測定所要時間 $t=7200\text{ s}$ を用いて計算すると, $0.3\text{ mm } \phi$ オリフィスでは 0.7% , $0.7\text{ mm } \phi$ オリフィスでは 6.1% の Sn の表面濃度低下を生じることになる. $0.7\text{ mm } \phi$ オリフィスでの実測値と比較するとこのモデルより計算された値は多少大きすぎると思われるが, いずれにせよ $0.3\text{ mm } \phi$ オリフィスを用いれば, Sn の表面濃度低下による影響は実験誤差 ($\pm 2\%$) 以内であり, その影響は無視できることがわかつた.

4.1.3 温度

本研究での温度補正は純鉄および純ニッケルの融点を用いて行つた. その結果指示温度は純鉄の場合で 41°C , 純ニッケルの場合で 42°C 実際の温度より低い値を示した. この温度補正は本研究開始前および終了直前に行つたものであり, 熱電対の劣化, 汚染などによる誤差はないといえる.

また本研究では大部分まず最高温度に保持した後, 順

次降温させながらイオン強度を測定したが、Fig. 14 よりわかるように、また本研究室における従来の研究⁷⁾でも示されているように、測定中に順次降温させながら測定したイオン強度比と、順次昇温させながら測定したイオン強度比の差異は無視しうるということがわかった。このことは後で述べる 2 液相分離領域の過冷却の有無の検討にとつてたいせつである。

4.1.4 イオン源汚染

Fe-Sn 系は Sn の蒸気圧が高いため、0.3 mmφ オリフィスを用いてもイオン源の汚染がやや大きく、それによる誤差が生じる可能性がある。この誤差はイオン源汚染の程度に比例して大きくなると考えられるので、測定順序が後になる程その誤差も大きくなるはずである。本研究の測定は Sn 低濃度から高濃度へと、同一濃度を一回しか測定していないため、このイオン源汚染による系統的な誤差は検出が困難である。しかし 2 液相分離領域とされる濃度で $N_{Sn}=0.40, 0.50, 0.60, 0.55$ と測定した後 $N_{Sn}=0.95$ まで測定し、最後に $N_{Sn}=0.45$ を測定したが、Fig. 1, 2, に示されるように予想されるイオン強度比を得ることができた。その他 2, 3 の追実験でも良好な再現性が得られており、実験期間中のイオン源汚染による影響は無視し得るものとみなせた。

4.2 Fe-Sn 系

4.2.1 活量

Fe-Sn 系の活量測定結果を他研究者の結果と共に Fig. 11 に示した。本研究の測定温度は 1600°C と、他の研究者より高いが、Table 3 に示したように 1600°C 1550°C では得られた活量の差は小さく、図示した場合はほとんど重なるので比較に支障はない。図中 ONILLON, OLETTE²⁾ の測定値で $N_{Sn}>0.6$ を破線で示したのは、後程 Fig. 12 で示すように推定値であるためであり、また $N_{Sn}=0.43-0.57$ の範囲で活量一定とした破線は HULTGREN¹⁶⁾ が ONILLON, OLETTE の測定値に基づきさらに状態図より 2 液相分離が存在するはずとしてひいたものである。Fig. 11 より本研究と他の研究者の主な相異は $N_{Sn}=0.50$ を中心とした部分であることがわかる。以下これらの相異を生じた各研究者の測定法そのものについて検討を行う。

WAGNER, St. PIERRE³⁾ は本研究と同様クヌーセンセル質量分析法を用いているが、本研究と比較して測定値のばらつきは大きく数倍に達している。もし本研究でも WAGNER, St. PIERRE の場合と同じ程度のばらつきが生じていたならば、Fig. 2 で示したイオン強度比 $\ln I_{Sn}^{\circ}/I_{Fe}^{\circ}$ の推移よりして $N_{Sn}=0.4-0.6$ では、従来得られている状態図では 2 液相分離が生じているとしているた

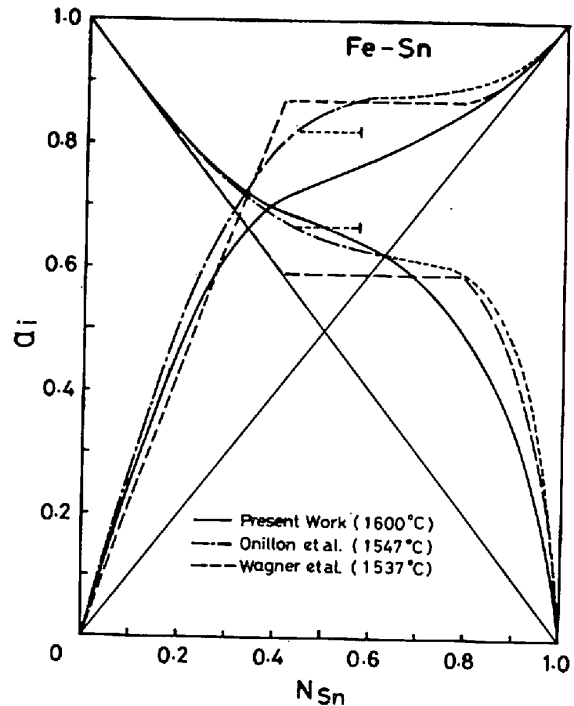


Fig. 11. Comparison of activities for Fe-Sn alloys obtained in this work and in previous works.

め、やはり活量一定とみなすであろう。また彼らは広範囲な温度 ($1180-1600^{\circ}\text{C}$) で測定しているが、もし従来得られている状態図が正しいとすれば当然得られるべき 2 液相分離領域での液相線にそつての $d(\ln I_{Sn}^{\circ}/I_{Fe}^{\circ})/d(1/T)$ の変化も得られていない。しかし 2 液相分離領域のイオン強度比 $\ln(I_{Sn}^{\circ}/I_{Fe}^{\circ})$ に対する高 Sn 側 ($N_{Sn}=0.80-0.95$) でのイオン強度比の割合は、ばらつきを考慮してもなお本研究での値より低く、(1)式に示された積分を実行して活量を求めると、これが $N_{Sn}=0.4-0.6$ における本研究で得られている活量との差となつて現れてくることになる。

ONILLON, OLETTE は LANGMUIR 蒸発法を用い、蒸発物組成および融体組成より活量係数を算出する方法を採用している。この測定法では Sn の表面濃度低下が生じる可能性があるが、ONILLON, OLETTE は高周波加熱なので問題はないとしている。しかし著者⁵⁾、大野、石田⁶⁾ の高周波加熱を用いた同様な研究では、Sn 表面濃度のバルク濃度に対する比 $C_{Sn}^s/C_{Sn}^b=0.9$ 程度と、Sn の表面濃度低下が生じていることを指摘している。また彼らの論文に記載されている装置図のみに基づいて判断するのは多少問題はあるが、著者⁵⁾ の経験から彼らの用いた装置で蒸発物を正確に捕集するのは困難と思われ、Fe-Sn 系では、るつぼ壁などからの Sn の再蒸発、反射により Sn の捕集量が大きくなり、蒸着物中の Sn 濃度が高くなる傾向があることが予想される。さらに彼らもそ

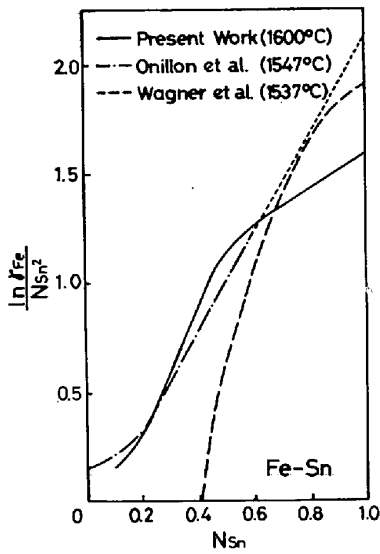


Fig. 12. Relation between $(\ln \gamma_{Fe})/N_{Sn}^2$ and N_{Sn} .

の論文で述べているように、 N_{Sn} が高くなり特に $N_{Sn} > 0.6$ の濃度範囲では、 a_{Sn} がほぼ一定に近くなるため蒸着物の組成変動が小さくなり、その分析誤差が無視し得なくなるため測定が困難になる。そこで彼らは $N_{Sn} > 0.6$ では α 関数 $= \ln \gamma_{Fe}/N_{Sn}^2$ の濃度依存性より活量係数を推定した。Fig. 12 に α 関数と濃度の関係を図示したが、彼らは $N_{Sn} \leq 0.6$ の結果などより α 関数が N_{Sn} に比例するとして破線で示したように外挿した。しかし本研究の結果では $N_{Sn} < 0.6$ では彼らの結果とほぼ一致しているが、 $N_{Sn} > 0.5$ で明らかに曲線の勾配が変化している。本研究の結果よりすれば ONILLON, OLETTE の外挿は誤りであり、彼らの方法では特に高 Sn 側の γ_{Fe} の見積もりが大きすぎることになる。

4.2.2 状態図

本研究での 1550-1610°C での活量測定の結果、従来得られている状態図のうち 2 液相分離領域に疑問が生じた。今まで得られている状態図を Fig. 13 に示した。MILLS, TURKDOGAN¹⁷⁾ と SHIRAIISHI, BELL¹¹⁾ の測定結果はほぼ一致しているが、矢沢、小池¹⁸⁾ は低温の高 Sn 側ではむしろ HANSEN¹⁹⁾ の状態図に近いのではないかとしている。これらの測定はいずれも溶解平衡後空冷または水冷し、組織観察から 2 液相分離領域を決定している。しかし矢沢、小池も指摘しているように、2 液相分離領域の測定は一般に困難とされ、Fe-Sn 系においては Fe と Sn の比重が近く、相分離が困難なこと、また特に高温からの試料ではこのような冷却法では冷却中に 2 液相分離 (相変態) が生じる可能性があるように思われる。他方活量測定の精度が高い場合には、GOKCEN, CHANG, MARX²⁰⁾ も述べているように、活量測定値より状

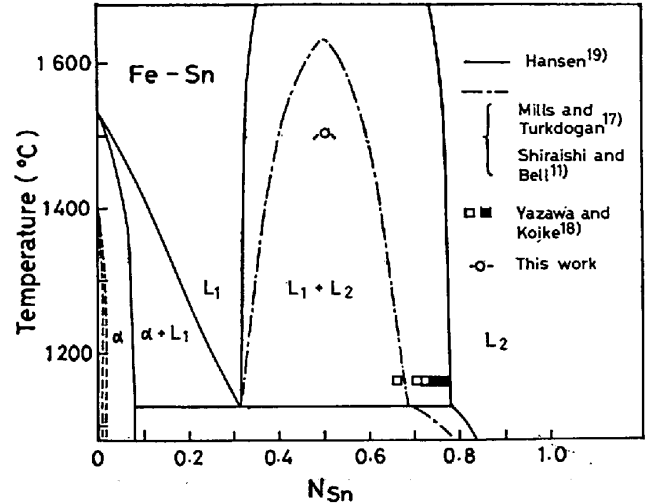


Fig. 13. Liquid miscibility gap in Fe-Sn binary system.

態図を決定できるはずである。この方法は高温での状態のまま測定できるという利点がある。WAGNER, St. PIERRE⁹⁾ の測定でも高 Fe 側の $(\alpha + L_1)$ 相での液相線の存在を示すイオン強度比の変化が現れている。しかし 2 液相分離領域では、測定精度が悪いためか、そのような変化は見られず、さらに 1550°C では $N_{Sn} = 0.41-0.79$ でイオン強度一定とみなしているため、彼らの活量の値は HANSEN の状態図より予想される変化と一致している。一方本研究の活量測定精度は、明らかに他の研究者の精度より高いにもかかわらず、1550°C までの結果では 2 液相分離の存在を示すイオン強度比の変化は得られず、従来の活量測定、状態図より予想される傾向と一致しない。また不純物により状態図が大きく変化する場合もあるといわれているが、本研究の場合の不純物といえる脱酸剤 Al の影響については前に述べたとおりであり問題はない。そこで $N_{Sn} = 0.50$ で 1600-1200°C 間のイオン強度比を測定してみた。結果を Fig. 14 に示す。Fig. 14 には順次降温させながら測定したイオン強度比 (○) と、昇温させながら測定したイオン強度比 (▲) を示してあるが、両者はよく一致しており、降温しながら測定する場合 2 相分離領域で過冷却する可能性はないことがわかる。この図より明らかのように 1505°C 近傍を境に $d(\ln I_{Sn}^+/I_{Fe}^+)/d(1/T)$ の値は変化している。1505°C 以上では $R \cdot d(\ln I_{Sn}^+/I_{Fe}^+)/d(1/T)$ の値は 73.9 kJ/mol、それ以下では 87.2 kJ/mol でほぼ一定とみなせる。この両者の勾配の差はあまり大きくないので、WAGNER, St. PIERRE の測定では検出できなかった可能性がある。Fig. 14 より $N_{Sn} = 0.50$ では 2 液相分離開始温度は約 1505°C といえる。また Fig. 14 には $N_{Sn} \geq 0.45$ のイオン強度比の測定結果 (回帰直線) も同時

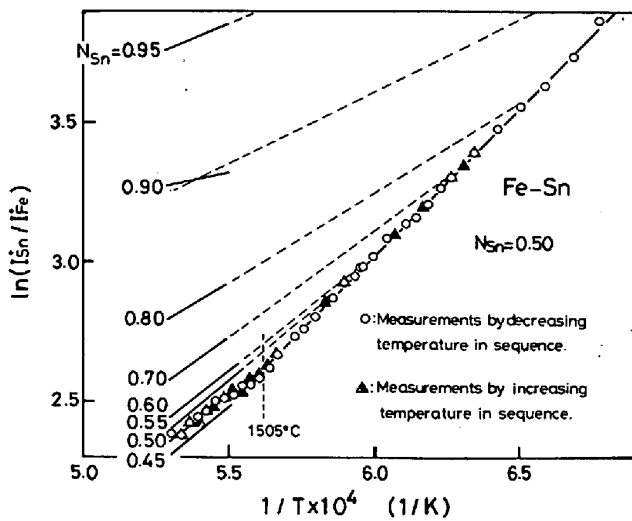


Fig. 14. Estimation of liquidus line of miscibility gap in the Fe-Sn system.

に示してある。溶液の ΔH^M の温度変化が小さい場合には、同図に破線(イオン強度比の温度依存性は Fig. 4 の曲線より求めたもの使用)で示したように、原理的にはこの高温での測定結果を低温側に外挿し、 $N_{Sn}=0.50$ の測定曲線と交差するところの温度がその温度での2液相分離開始温度となるはずである。しかし本系のように単相領域と2相分離領域での $d(\ln I_{Sn}^0/I_{Fe}^0)/d(1/T)$ の差が小さい場合には、このような外挿法では大きな誤差を生じやすく、 $N_{Sn}=0.50$ の例のように実測値の $d(\ln I_{Sn}^0/I_{Fe}^0)/d(1/T)$ が変化する温度を調べる方が、検出精度がはるかによくなる。Fig. 13 にはこのようにして得られた上部臨界温度を示した。

以上本研究では状態図作成の可能性を指摘するに留めたが、いずれにせよ近年進歩の著しい Rapid Cooling 法などによりこの領域を再調査されることが望まれる。

4.2.3 その他の熱力学諸量

Fig. 15 に本研究で得られた 1600°C における ΔG^M , ΔH^M , ΔS^M を一括して示す。 ΔS^M は $\Delta S^M, \text{ideal}$ に近く、 ΔG^M , ΔH^M は ONILLON, OLETTE²⁾ の得た ΔG^M , ΔG^{EX} のプロフィールとよく似ている。 ΔG^M の形状より2液相

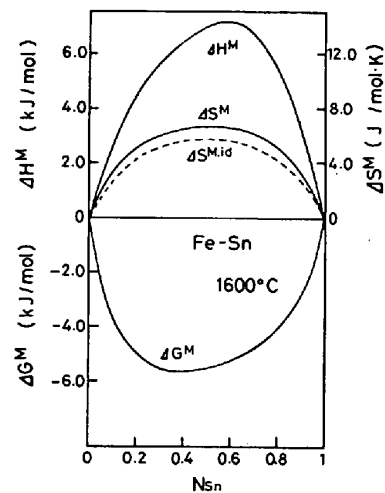


Fig. 15. Thermodynamic quantities of Fe-Sn alloys at 1600°C .

分離はまず $N_{Sn}=0.4-0.6$ で起こり、次いで $N=0.3-0.8$ まで広がることが予想され、ONILLON, OLETTE²⁾, WAGNER, St. PIERRE³⁾ が2液相分離の中心が $N_{Sn}=0.6$ 近傍にあると述べているのも納得できる。

4.3 他の研究者報告値との比較

Table 6 に本研究で得られた Fe-Sn 二元系についての γ_{Sn}^0 , γ_{Fe}^0 , ϵ_{Sn}^{Sn} , ϵ_{Sn}^{Cu} を他の研究者の報告値と共に示した。ONILLON, OLETTE²⁾ の γ_{Fe}^0 の値を括弧で示してあるのは推定値のためで、前に述べたように他の値より大きくなっていることがわかる。HULTGREN ら¹⁶⁾ の推定値は、低 Sn 側は ONILLON, OLETTE の測定値を、高 Sn 側は状態図および正則溶液モデルを用いて算出したものである。本研究の γ_{Sn}^0 は ONILLON, OLETTE の値とほぼ一致するが、 γ_{Fe}^0 は他の測定値より低い。 ϵ_{Sn}^{Sn} は ONILLON, OLETTE の値とほぼ一致し、低 Sn 側ではだいたい Henry の法則に従うとみなせることは前に述べたとおりである。 ϵ_{Sn}^{Cu} は他の研究者の報告値がないので、ここでは定性的な考察を行つてみる。Cu-Sn 二元系合金の活量は文献¹⁵⁾によると 1127°C では $\gamma_{Sn} < 1$ であり、 N_{Sn} が小さくなる程 γ_{Sn} は小さくなる ($\gamma_{Sn}^0=0.007$)。本研究では $N_{Sn}=0.03$ 一定とし、 N_{Cu} を 0 から 0.08 ま

Table 6. Comparison of γ_i^0 for Fe-Sn alloys and ϵ_i^j for Fe-Sn and Fe-Sn-Cu alloys determined from this and previous works.

Investigator	γ_{Sn}^0	γ_{Fe}^0	ϵ_{Sn}^{Sn}	ϵ_{Sn}^{Cu}	Temp. $^\circ\text{C}$	Method
H. SCHENCK, W. SPIEKER ¹⁾	1.93	—	—	—	1 550	Pb-Fe Distribution
M. ONILLON, M. OLETTE ²⁾	2.80	(8.37)	-0.33	—	1 547	Langmuir
S. WAGNER, G. R. St. PIERRE ³⁾	2.15	6.69	—	—	1 537	Mass Spectrometry
N. MARUYAMA, S. BAN-YA ⁴⁾	3.488	5.687	—	—	1 600	Transportation
R. HULTGREN et al. ¹⁶⁾	2.80	6.65	—	—	1 547	Estimation
Present Authors	2.58	4.86	-0.29	-6.41	1 600	Mass Spectrometry
	2.68	5.00	—	—	1 550	

で増加させている。従つて Sn-Cu 間の相互作用が Fe-Sn-Cu 三元系合金でも同じ傾向を有するとした場合、 N_{Cu} の増加に伴い N_{Sn}/N_{Cu} は小さくなり、 γ_{Sn} が小さくなる。すなわち $\epsilon_{Sn}^{Sn} < 0$ となることは十分根拠のあることと思われ、本研究で得られている $\epsilon_{Sn}^{Sn} < 0$ は正しいものとみなせるであろう。また ϵ_{Sn}^{Sn} の温度依存性については、本研究の測定結果では温度低下と共に負に大きくなるが、これも Sn-Cu 間の相互作用が温度低下と共に大きくなることを考えれば、本研究で得られている ϵ_{Sn}^{Sn} の温度依存性は正しいものと思われる。

5. 結 言

クヌーセンセル-質量分析法を用いて、1550-1610°C で、Fe-Sn, Fe-Sn-Cu 合金の活量を測定した。得られた結果は次のとおりである。

(i) Fe-Sn 二元系合金の γ_{Sn}° , γ_{Fe}° として次に示す値を得た。

$$1600^{\circ}\text{C} : \gamma_{Sn}^{\circ} = 2.58, \gamma_{Fe}^{\circ} = 4.86$$

$$1550^{\circ}\text{C} : \gamma_{Sn}^{\circ} = 2.68, \gamma_{Fe}^{\circ} = 5.00$$

(ii) Fe-Sn 二元系の合金の 1600°C における ϵ_{Sn}^{Sn} として次の値を得た。

$$\epsilon_{Sn}^{Sn} = -0.29 \pm 0.06$$

ϵ_{Sn}^{Sn} は温度の低下と共に負に増大する。

(iii) Fe-Sn-Cu 三元系合金の 1560-1610°C における ϵ_{Sn}^{Sn} として次の値を得た。

$$\epsilon_{Sn}^{Sn} = -42500 \frac{1}{T} + 16.27 (\pm 0.04)$$

(iv) Fe-Sn 二元系合金は 1550°C までは 2 液相分離は生じておらず、従来の状態図に疑問が生じた。簡単な実験の結果、Fe-Sn 二元系合金の 2 液相分離の臨界温度は $N_{Sn} = 0.50$ で約 1505°C であることがわかつた。

おわりに装置製作に協力された山田啓作、神林茂、赤坂敏章氏に深く感謝いたします。また本研究の実施に当たり、その費用の一部は文部省科学研究費(試験研究)によりました。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) H. SCHENCK and W. SPIEKER: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), p. 641
- 2) M. ONILLON and M. OLETTE: Rev. Inst. Hau-

- tes Temp. Refract., 6 (1969), p. 245
- 3) S. WAGNER and G. R. St. PIERRE: Met. Trans., 3 (1972), p. 2873
- 4) 丸山信俊, 萬谷志郎: 日本金属学会誌, 44 (1980), p. 1422
- 5) 山本正道, 加藤栄一: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 608
- 6) 大野怜一, 石田恒雄: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 1164
- 7) 古川 武, 加藤栄一: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 3050
- 8) 山田啓作, 加藤栄一: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 264
- 9) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: J. Phys. Chem., 71 (1967), p. 1403
- 10) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: Met. Trans., 1 (1970), p. 781
- 11) S. Y. SHIRAISHI and H. B. BELL: Inst. Mining Met. Trans./sec. C, 77 (1968), p. 104
- 12) S. WAGNER, G. SODECK and A. NECKEL: High Temp. Sci., 3 (1971), p. 481
- 13) R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER, K. K. KELLEY, and D. D. WAGMAN: Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements, ASM, Ohio, (1973)
- 14) D. L. SCHROEDER and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1091
- 15) R. A. RAPP: Physicochemical Measurements in Metals Research Part 1, (1970), p. 37 [Interscience Publishers]
- 16) R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER, and K. K. KELLEY: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Alloys, ASM, Ohio, (1973)
- 17) K. C. MILLS and E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 1202
- 18) 矢沢 彬, 小池一男: 日本鉱業会誌, 85(1969), p. 39
- 19) M. HANSEN and K. ANDERKO: Constitution of Binary Alloys, (1958) [McGraw-Hill Book Co., New York]
- 20) N. A. GOKCEN, E. T. CHANG, and P. C. MARX: High Temperature Technology, Proceedings of the Third International Symposium on High Temperature Technology (1967), Pure and Applied Chemistry, (1969) [Butterworths Co., London]