



質量分析法の鉄鋼製錬研究への応用

加 藤 栄 一*

Application of Mass Spectrometry to the Fundamental Study of Iron and Steel Making

Eiichi KATO

1. はじめに

質量分析の歴史は古く、J. J. THOMSON と F. W. ASTON によるネオンの同位体の分離 (1910 年) がその始まりであるが、冶金反応の研究への応用はようやく十数年前に始まったにすぎない。ここではこの方法の鉄鋼製錬研究への応用について、今まで質量分析についてあまりなじみのない方々に理解していただけるように解説すると同時に、これまでに得られた成果についてのまとめを行った。

質量分析法によれば、気相分子種の同定、その分圧の測定、さらにこの分圧の温度変化や時間変化が可能である。また蒸気分圧は凝縮相の熱力学的性質を反映しているので、この方法は物質の熱力学的性質ならびに化学反応についての優れた研究手段となっている。

2. 質量分析装置

質量分析装置には種々のタイプがあるが、高温冶金化学の研究には主に次の三つのタイプの質量分析計が用いられている。

- (1) 単収束磁場型
- (2) 四重極型
- (3) 飛行時間型

これらのうち(3)は従来米国の冶金学者によって用いられて来たが、このような目的に対しては、他の2つの型に比較して特に優れた点が無いので、今後はあまり用いられないであろう。(1)は高温化学研究用のいわば標準型であつて、広く用いられており、分解能の点で(2)に優れている。これに対して、(2)は特に低質量領域で感度が高く、装置も(1)に比較して簡単である。少し前までは装置の安定度、精度に問題があつたが、最近著しく改善されており、今後より広く用いられるであろう。

Fig. 1 は物質の蒸気圧や溶体の活量の測定のためにクヌーセンセルと組み合わせた磁場型質量分析計の模式図で、クヌーセンセルから流出した蒸気がイオン源に入

り、ここで蒸気がイオン化される。高温化学用の質量分析計においては一般に電子衝撃がイオン化に用いられ、この電子のエネルギーは電子放射用フィラメントとイオン化箱との間の電位差によつてきまる。生じたイオンは S_1, S_1' で示されているスリットの間にかけてられた 2000 ~ 5000 V の電位差で加速され、イオンはイオンビームとして射出され、磁場の中に入る。磁場内ではイオンビームは磁力によつて曲げられ、一定半径の円軌道を描く、このときの半径 r 、磁場の強さ H 、イオンの加速電圧 V 、イオンの質量 m 、イオンの電荷 z の間には次の関係が成立つ。

$$m/z = r^2 H^2 / 2V \dots\dots\dots (1)$$

一般に行われている方法は、電磁石を用いて磁場をつくり、 V を一定にしておいて励磁電流を徐々に変化させると、Fig. 1 に示すように配置されたコレクター側スリット S_2 に上記の関係を満足するイオンが入り、コレクターで捕集され、電流として測定されるので、Fig. 2 に

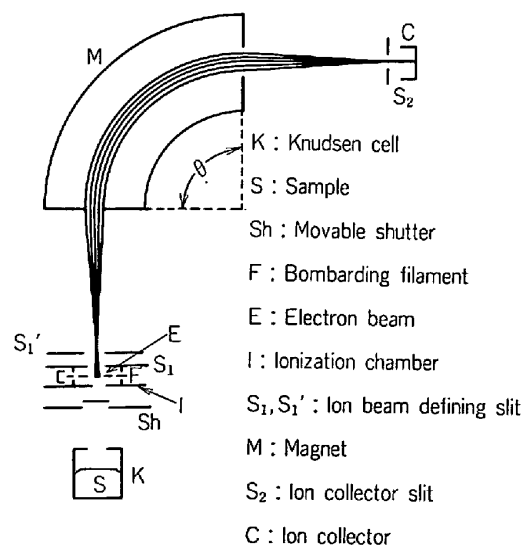


Fig. 1. Schematic diagram of the combination of a magnetic deflection mass spectrometer and a Knudsen cell.

昭和 56 年 10 月 5 日受付 (Received Oct. 5, 1981) (依頼解説)

* 早稲田大学理工学部 工博 (School of Science and Engineering, Waseda University, 3-4-1 Okubo Shinjuku-ku 160)

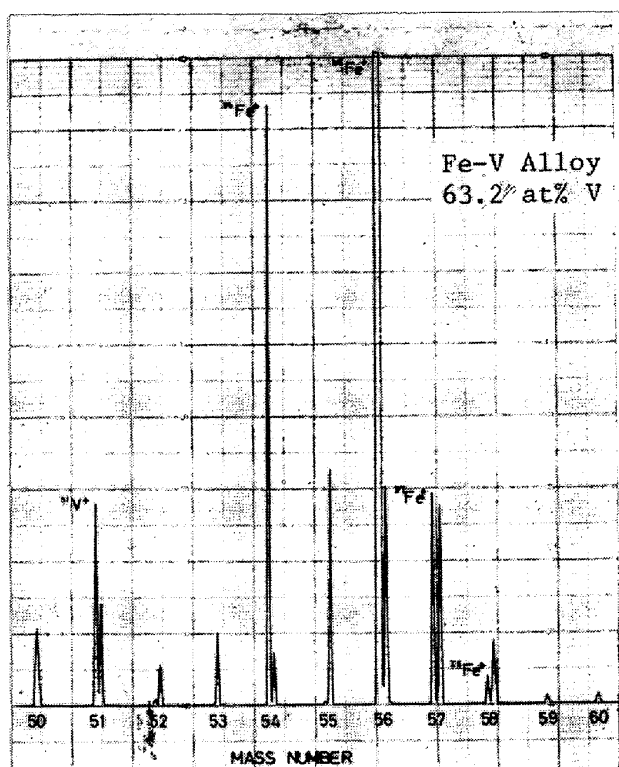


Fig. 2. Typical mass spectrum of Fe-V alloy at 63.2at%V²⁴⁾.

示すような質量スペクトル (マススペクトル) が得られる。イオン電流の測定には一般に直流増幅器が用いられ、高感度が要求される場合には二次電子増倍管によってイオン電流の大きさを 1000 倍以上に増幅してから直流増幅器に入れる。さらに高感度が要求されるときは計数法といつてコレクターに入るイオン数を計数する方法が用いられる。

Fig. 2 に示されている質量スペクトルの Fe⁺ や V⁺ のピークに近接したピークは真空ポンプの油の蒸気などによるバックグラウンドピークである。四重極型では分解能が低いために、これらのバックグラウンドピークを被測定ピークから分離することが困難で、そのために測定精度が低下する。しかし真空技術の進歩によつて、いわゆるクリーンバキュームが比較的容易につくられるようになったので、この点に留意すれば、四重極的の弱点は克服することができる。

・四重極型の説明は紙数の関係で割愛する。

試料をクヌーセンセルに入れて測定する場合、ある蒸気分子種 *i* から *j*⁺ というイオンが生じるとすると、質量分析計によつて測定されるイオン電流の大きさ *I_j*⁺ と、クヌーセンセル内の蒸気種 *i* の分圧 *P_i* との間には次のような関係がある。

$$P_i = \frac{k I_j^+ I}{\sigma_{ji} \gamma_i S_j \Delta E} = C_{ji} I_j^+ T \dots\dots\dots (2)$$

ここで *k* は装置定数、*T* は絶対温度、 σ_{ji} はイオン化断面面積すなわち *i* から *j*⁺ が生じる確率であり、 γ_i は同位体存比、*S_j* は *j*⁺ に対する二次電子増倍管の感度係数、

ΔE はイオン化電圧とイオンの出現電圧すなわち最低イオン化電圧との差である。

Fig. 2 に示されている場合では、たとえば ⁵⁴Fe⁺ は Fe 蒸気のみから生じているので、取り扱い是比较的簡単であるが、たとえば Cr₂O₃ が蒸発する場合、蒸気には Cr, CrO, CrO₂ などが存在し、これから Cr⁺ および CrO⁺ が生じるので、測定されたイオン *j*⁺ の電流の大きさ *I_j*⁺ は

$$I_j^+ = \sum I_{ji}^+ \dots\dots\dots (3)$$

となり、取り扱いがやや複雑になる。

3. 熔融鉄合金およびスラグからの蒸発物質の同定

質量分析法はその名の示すとおり、被測定物質の質量についての知見を与えるので、未知の物質の同定法としては、分析法の中で、最も有力な手段である。金属およびその化合物からの蒸気物質については物理化学者によつて精力的に測定が行われ、従来単原子分子のみから成立つていたと考えられていた金属蒸気のひとつが 2 原子分子を含んでいることが知られたり、また化合物については凝縮相についての知識からは予想できないような化合物が気相において見出されている。

熔融鉄合金の蒸気については、上記のような例はあまり多くないが、たとえば真空溶融による脱硫において、溶鉄中に Si があると脱硫が促進されるが、これは SiS の蒸気によるものであることが、質量分析法による直接観察によつて確認されている¹⁾。また高炉スラグや羽口コークスからの蒸発物質の同定も行われ²⁾³⁾、スラグからは Li, Na, K, Mg, Mn, Fe, SiO, SiO₂, P, P₂ が蒸発することが認められ、また羽口からの蒸発物質中には Na, K, Li, Mg, SiO, Fe が存在することが明らかになり、これらの分圧も推定された³⁾。これらの結果と、他の方法による実験結果を用いて、高炉内の各元素の循環過程が論議されている³⁾。

ESR 用スラグからの蒸発分子種についても同定が行われている⁴⁾。たとえば Al₂O₃-CaF₂ 系、SiO₂-CaF₂ 系での主な蒸発分子種はそれぞれ AlF₃, SiF₄ であるが、Al₂O₃ を含む系では少量ではあるが、AlOF のようなオキシフロライトが見出されている。

4. 蒸気圧の測定

測定しようとする系の蒸気相の組成が単純な場合には、たとえばクヌーセンセルを用い、その重量の時間的変化を測定するか、あるいはセルから流出する蒸気を冷却した板上に捕集し、定量するという方法で蒸気圧の絶対値を得ることができる。しかし蒸気相の組成が複雑な場合、たとえばりんのように蒸気相に P, P₂, P₄ などが存在するときには質量分析法は用いることのできる唯一の方法である。

式(2)の中の C_{ji} すなわち $k, \sigma_{ji}, \gamma_i, S_j$ などが得られれば測定されたイオン電流の値から P_i を求めることができる。これら必要な数値のなかで、 γ_i は問題がないが、一般に k, σ_{ji}, S_j を求めるのは容易ではない。 σ_{ji} は実測する場合もあるが、測定が難しい場合が多く、理論的に算出された値を用いることが多いが、この値の正確さには問題が残っている。 S_j も可能な場合は実測するが、そうでない時は、この値が質量数の平方根に反比例するというような近似を用いて算出している。 k の値は蒸気圧既知の物質を試料と同時に測定して求めるという方法が通常用いられている。

鉄合金やスラグの成分の純状態が製鉄、製鋼温度で気体である場合には 1 atm のその気体 1 モルが、鉄合金あるいはスラグに溶解する時の自由エネルギー、すなわちこれら溶体中のその成分の標準状態における蒸気圧が得られないと、この成分の関与する化学反応の平衡についての計算が不可能となる。ここではこのような測定への質量分析法の応用の 1 例として Fe-P 合金と平衡するりんの蒸気圧の測定⁵⁾ について述べる。

この測定においては、イオン電流の測定にパルス計数法を用いたのでイオン種による増幅度の差異は無視でき、前述の S_j の評価という問題は避けられた。また k については純鉄の蒸気圧の値は正確に求められており、P 濃度は低いので Fe はラウールの法則に従うとして Fe-P 合金中の Fe の蒸気圧を求め、これを内標準とする方法を用いた。また σ_{ij} はイオン源付近のりんおよび鉄の蒸気を捕集し、その原子数の比を測定して求めた。

まず ϵ_P^{\ddagger} を求める目的で、P の低濃度 (0.7~3.2wt %) の Fe-P 合金について $I_P^{\ddagger}, I_{P_2}^{\ddagger}, I_F^{\ddagger}$ などが測定された。さらに Fig. 3 に示す装置を用いて、イオン源位置における Fe と P の原子数の比を求めた。この装置ではクヌーセンセルのオリフィスから流出した蒸気はイオン源の位置に取り付けられた純金製ターゲットプレート上に蒸着し、またこのプレートは液体窒素で冷却されている。蒸着した Fe-P 合金は SIMS によって定量分析された。1600°C に保たれた Fe-P 合金の蒸気中には P と P_2 が存在するが、従来の単原子分子と 2 原子分子の比イオン化断面積の測定結果を参考にして、 $\sigma_{P_2P_2^+}/\sigma_{PP^+} = 1.5$ と仮定した。この仮定を用いた

$$\frac{P_P}{P_{P_2}} = \frac{1.5 I_P^{\ddagger}}{I_{P_2}^{\ddagger}} \dots\dots\dots (4)$$

という関係式と、Hertz-Knudsen の式

$$n_i = \text{const} \frac{P_i}{\sqrt{M_i}} \dots\dots\dots (5)$$

を用いると次式が導かれる。ただし(5)式中の n_i は単位時間に単位面積のオリフィスを通過する蒸発分子 i の分子数、 M_i はその分子量である。

$$\frac{n_P}{n_{P_2}} = \frac{1.5 I_P \sqrt{M_{P_2}}}{I_{P_2} \sqrt{M_P}} \dots\dots\dots (6)$$

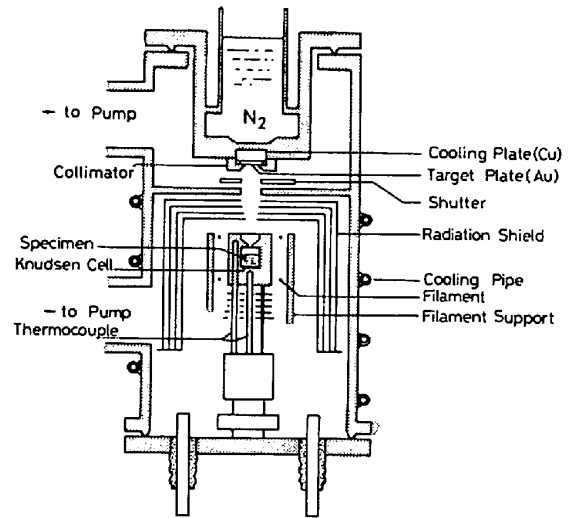


Fig. 3. Experimental apparatus for effusion study by collection technique⁵⁾.

一方、SIMS の測定においては次の関係式が成立している。

$$\frac{N_P}{N_{Fe}} = \frac{n_P + 2n_{P_2}}{n_{Fe}} \dots\dots\dots (7)$$

ここで N_P/N_{Fe} は SIMS の測定によつて得られたターゲットプレート上の蒸着物の組成比である。従つて(6)、(7)式から最終的に次式が得られる。

$$\frac{n_P}{n_{Fe}} = \frac{N_P}{N_{Fe}} \frac{1}{\left(1 + \frac{2}{1.5} \frac{I_{P_2}^{\ddagger} \sqrt{M_P}}{I_P^{\ddagger} \sqrt{M_{P_2}}}\right)} \frac{P_P \sqrt{M_{Fe}}}{F_{Fe} \sqrt{M_P}} \dots\dots\dots (8)$$

$$\frac{2n_{P_2}}{n_{Fe}} = \frac{N_P}{N_{Fe}} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{1.5}{2} \frac{I_{P_2}^{\ddagger} \sqrt{M_{P_2}}}{I_P^{\ddagger} \sqrt{M_P}}\right)} = \frac{2P_{P_2} \sqrt{M_{Fe}}}{P_{Fe} \sqrt{M_{P_2}}} \dots\dots\dots (9)$$

(8)、(9)式中の N_P/N_{Fe} は SIMS による測定によつて与えられ、また $I_{P_2}^{\ddagger}, I_P^{\ddagger}$ は同一組成の Fe-P 合金についての質量分析による測定によつて与えられ、これらを用いて P_P, P_{P_2} が得られる。Fig. 4 はこのようにして得られた結果で、りんの低濃度における測定誤差範囲の大きいのは主として SIMS による測定値のばらつきのためである。なお P_2 と P のイオン化断面積が 1.5 としたための誤差はわずかで、これをたとえば仮定としてしばしば用いられる、加成性が成立つとして 2 とした場合と比較して、溶解の自由エネルギーに対して 0.3 kcal/mol 程度の相違に過ぎず、これは誤差として 1% 以下である。

5. 鉄合金およびスラグの活量の測定

質量分析法によれば溶体中の成分の蒸気圧の相対的な値を得ることができるので、この方法は活量に関してはその定義に即した測定法といえよう。しかし溶体の活量

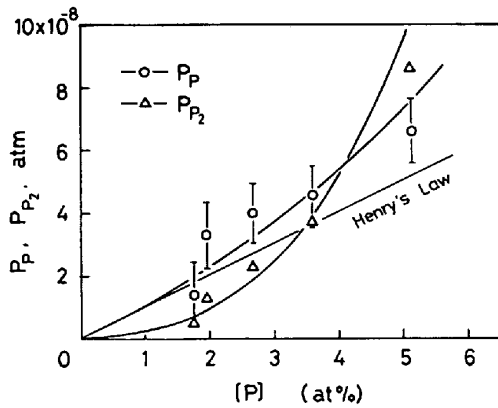


Fig. 4. Vapor pressures of P and P₂ from Fe-P alloys⁸⁾.

値を得るには、一般に組成の異なつたいくつかの溶体について測定を行う必要がある。ガス試料の場合と異なり、試料の交換時に質量分析装置内部の少なくとも一部は空気にさらすことは避けられず、装置の感度の変化が生じる。これが質量分析法の活量測定への応用における最大の難問である。この対策として以下に示すような種々の方法が提案され、用いられて来た。

- (1) 装置定数の補正用の標準物質を用いる方法
- (2) 溶媒（鉄合金の場合は鉄）を内標準として用いる方法
- (3) デュアルまたはマルチプルクヌーセンセルを用いる方法
- (4) トリプルクヌーセンセル同位体法
- (5) Gibbs-Duhem の関係式を用いる方法
- (6) 正則溶体モデルを用いる方法
- (7) monomer-dimer 法

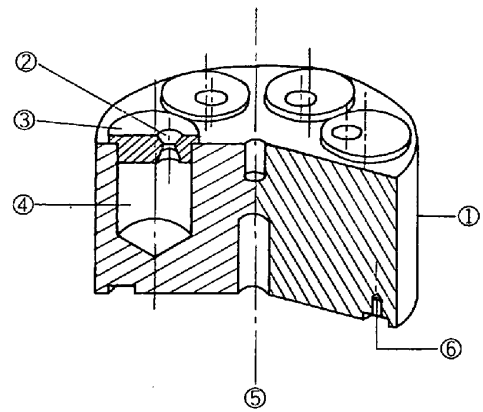
鉄合金の活量の測定に(1)の方法を用いた例としては、Pb を標準物質とした Fe-P 合金の活量の測定⁶⁾がある。この例では少量の Pb を試料とともにセルに入れ、790°C で Pb について測定を行い、ついで温度を上昇して Fe-P 合金について測定を行つている。(2)式から次のような関係が得られ

$$P_P = \left(\frac{\sigma_{Pb} \gamma_{Pb} S_{Pb} \Delta E_{Pb}}{\sigma_P \gamma_P S_P \Delta E_P} \right) \left(\frac{P_{Pb}}{I_{Pb}^+ T_{Pb}} \right) \cdot I_P^+ T \dots \dots (10)$$

k が消去される。活量は蒸気圧の相対値が得られればよいのであるから、 T_{Pb} が一定ならば Pb の蒸気圧がわからなくてもよい。

この方法は簡便であるが、たとえば(5)の方法に比較して精度が劣る。理由はたぶん、 k の変動が温度によつて異なるためではないかと思われる。また(5)の方法では、くり返して測定することが可能であるが、この方法では標準試料についての測定は1回限りで、これも精度が低い理由であろう。

(2)の方法は(1)の方法の変形で、溶質元素濃度が希薄の場合、溶媒である Fe を内標準とする方法である。



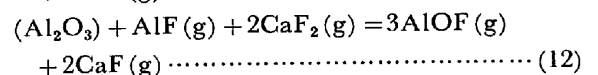
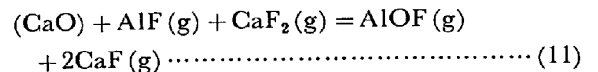
1. Sintered Molybdenum block
2. Effusion hole (1.2 mm diameter)
3. Molybdenum lid
4. Cell (13 mm diameter)
5. Target for pyrometry
6. Support site

Fig. 5. Six effusion cell Molybdenum holder¹⁰⁾.

この方法で Fe-S 合金の活量が測定⁷⁾され、また熔融 Fe 合金中の P の活量係数に及ぼす合金元素の影響が測定された⁸⁾。そのほか、Fe-Mo 合金中の Fe の活量を固体 Fe を内標準として測定した例⁹⁾がある。

(3)の方法はたとえば Fig. 5 に示すように複数のクヌーセンセルを用いる方法で、一つのセルに標準試料を入れ、他のセルに被測定試料を入れて、これらの試料につき順次測定を行う方法である。この方法では k , σ , S のすべてについてその変動が消去され、原理的にはきわめて優れた方法である。しかし装置が複雑になること、オリフィス面積の比を正確に求めなければならないこと、およびセルの温度の均一性を得ることが難しく、また測定が長時間に及ぶために試料の組成変動が生じるなどの問題があり、あまり高温での測定には用いられなかつた。しかし最近では 2000 K ぐらいまで使用できるようになり、これを用いてスラグの活量の測定が行われた。

CaF₂-CaO-Al₂O₃ 系スラグの活量の測定は次のようにして行われた¹⁰⁾。蒸気相に CaF₂ は存在するが、CaO, Al₂O₃ は蒸気圧がきわめて低く、測定不可能であった。ゆえにこれらの成分については次の化学平衡を用いた。



したがつて各成分の活量は下式で与えられる。

$$a_{CaF_2} = P_{CaF_2} / (P_{CaF_2})_{ref} = I_{CaF_2}^+ / (I_{CaF_2}^+)_{ref} \dots (13)$$

$$a_{CaO} = \left(\frac{I_{AlOF}^+ \cdot I_{CaF}^{2+}}{I_{AlF}^+ \cdot I_{CaF_2}^+} \right) \left/ \left(\frac{I_{AlOF}^+ \cdot I_{CaF}^{2+}}{I_{AlF}^+ \cdot I_{CaF_2}^+} \right)_{ref} \right. \dots (14)$$

$$a_{Al_2O_3} = \left(\frac{I_{CaF}^+ \cdot I_{AlOF}^3}{I_{CaF_2}^+ \cdot I_{AlF}^3} \right) \left/ \left(\frac{I_{CaF}^+ \cdot I_{AlOF}^3}{I_{CaF_2}^+ \cdot I_{AlF}^3} \right)_{ref} \right. \dots (15)$$

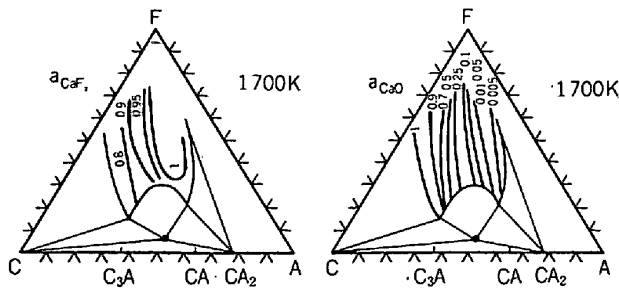


Fig. 6. Isoactivity lines in the 1700K liquid range of the $\text{CaF}_2(\text{F})-\text{CaO}(\text{C})-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$ system¹⁰⁾.

上式中の ref は標準試料の入ったセルを示す。CaO と Al_2O_3 の活量は F の入った蒸気種を用いて得られるので、F を含む標準溶体、たとえば CaO 飽和あるいは Al_2O_3 飽和の三元系溶体を用いている。しかし後者は再現性のある測定値を与えなかつたので、測定は a_{CaF_2} と a_{CaO} についてのみ行われた。また CaF_2 の蒸発による組成変化が生じたので、セルの重量変化を測定して、組成を推測している。1700 K において得られた結果を Fig. 6 に示す。組成についての誤差は $\pm 2\text{wt}\%$ 、活量測定についての誤差は ± 0.05 と見積られている。

このマルチプルセルを用いて、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系¹¹⁾、 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ¹²⁾ 系などの活量も測定されている。

(4) および (6) の方法は一般性がなく、また鉄鋼製錬に関係のある系に応用された例が無いので割愛する。

(5) の方法は最初 LYUBIMOV ら¹³⁾ によつて提案され、その後それぞれ独立に何人かの研究者によつて発展させられた。BELTOM と FRUEHAN が示した式¹⁴⁾は A-B 2 元系溶体において、蒸気が A, B の単原子分子から成っている場合は次のようになる。

$$\ln \gamma_A = - \int_{N_A=1}^{N_A=N_A} N_B d \left(\ln \frac{I_B^+}{I_A^+} - \ln \frac{N_B}{N_A} \right)$$

上式中で γ_A は成分 A の活量係数、 N_A, N_B はそれぞれ A, B の濃度 (モル分率) である。この式による積分曲線の例と得られた活量値の例を Fig. 7 および Fig. 8 に示した。

この方法の特長は測定精度の高いことで、溶融 2 元鉄合金の活量の測定はほとんどこの方法によつて測定されている。Table 1 に質量分析法によつて得られた溶融 2 元鉄合金の γ_i^o および ϵ_i^i (相互作用係数) を示した。

この方法を用いる場合にはそれぞれの成分について測定を行う必要がある。1600°C において Fe の蒸気圧は質量分析法による測定可能範囲内にあるが、合金成分については必ずしも測定可能ではない。合金の組成全域にわたつて測定を行うためには一応合金元素のモル分率が 0.1~0.9 の範囲で測定できればよく、希薄溶体を対象にしてその ϵ_i^i を求める場合には 1wt% 付近での測定が必要である。飛行時間型質量分析計で定量的に測定可能な最低蒸気圧は $1 \times 10^{-8} \text{atm}$ 程度であつたので、これを用いて、Al, Cu, Sn, Cr, Co, Ni, Ti などの溶鉄中

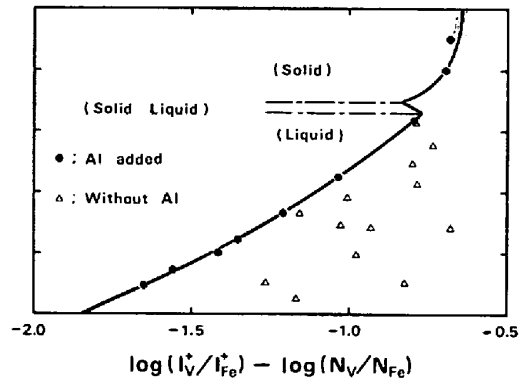


Fig. 7. Integration curve for the Fe-V system at 1600°C²⁴⁾.

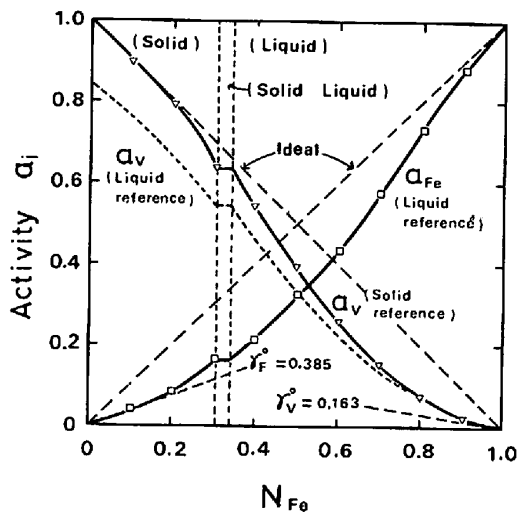


Fig. 8. Activities for the Fe-V system at 1600°C²⁴⁾.

Table 1. Vapor pressures of alloying elements (i) in liquid iron, and mass spectrometrically determined activity coefficients (γ_i^o) and interaction parameters (ϵ_i^i) at 1600°C.

Alloying element	Vapor pressure (atm)			γ_i^o	ϵ_i^i
	$N_i=1$	$N_i=0.1$	wt% = 1		
Al	5×10^{-3}	6×10^{-3}		0.063 ¹⁵⁾	
Cu	2×10^{-3}	1×10^{-3}		9.48 ¹⁶⁾	
Sn	1×10^{-3}	2×10^{-4}		2.15 (1537°C) ¹⁷⁾	
		3×10^{-4}		2.58 ¹⁸⁾	-0.29 ¹⁸⁾
Cr	8×10^{-4}	1×10^{-4}		1.8 ¹⁹⁾	
		1×10^{-4}		1.25 ²⁰⁾	
Co	1×10^{-4}	1×10^{-5}		1.07 ¹⁴⁾	
Ni	1×10^{-4}	1×10^{-5}		0.72 ¹⁴⁾	
Si	9×10^{-6}	2×10^{-9}		0.0079 ²¹⁾	
Ti	7×10^{-6}	8×10^{-8}		0.068 ²²⁾	
		3×10^{-8}		0.017 ²³⁾	
V	3×10^{-7}	1×10^{-8}		0.16 ²⁴⁾	
Mo	8×10^{-11}	1×10^{-11}		1.54 ⁹⁾	4.1 ⁹⁾
S			2×10^{-5}		-6.1 ²⁵⁾
P			1×10^{-9}		7.3 ²⁶⁾

の活量が測定された。磁場型では $1 \times 10^{-8} \text{atm}$ まで測定可能なので、これによつて溶鉄中の Sn, Ti, V, S などの活量が測定された。さらにその後イオン電流測定法

の改善によつて 1×10^{-10} atm 程度の蒸気圧の測定が可能となつて²⁷⁾ Fe-Si と Fe-P 希薄溶体の測定が行われた。なお表中の Fe-Mo 系については前述したように Fe のみについて測定された。

三元系についても Gibbs-Duhem の関係を用いた方法は適用可能で、Fe-Cr-Ni¹⁹⁾²⁰⁾²⁸⁾, Fe-Cu-C_(sat)¹⁶⁾, Fe-Cr-V²⁴⁾, Fe-Sn-Cu¹⁸⁾などの系が測定されている。

スラグへのこの方法の応用例としては $K_2O-Na_2O-SiO_2$ 系があり²⁹⁾, この系を $\frac{1}{2}K_2O \cdot xSiO_2$ および $\frac{1}{2}Na_2O \cdot xSiO_2$ を成分とした擬二元系として取り扱い、活量値を得ている。

(7) の monomer-dimer 法は蒸気中に monomer と dimer が存在する場合、その分圧の比が monomer の分圧に比例するので、これを用いて活量を測定する方法で、PbO-SiO₂ 系や、これに CaO, MgO, NiO, CoO などを加えた三元系融体について測定が行われている³⁰⁾。

6. その他の応用

蒸気圧の温度変化を測定し、いわゆる Clausius-Clapeyron プロットから蒸発のエンタルピが得られる。活量の測定を行う場合も、ある温度範囲にわたつて測定を行えば、その組成における成分元素の溶解エンタルピが得られる。これらの勾配からエンタルピを得る方法は一般に精度があまり良好でないが、高温におけるこのような熱力学的数値は他の方法でも良い精度で得ることは難しいので、それなりの価値はある。

まだ応用例は少ないが、状態図作製に質量分析法はもつとも用いられてよいと思われる。最近の例では、Fe-Sn 系の 1600°C における活量の測定が質量分析法によつて行われたが、なめらかな活量曲線が得られ、従来用いられている状態図から予想される、二液相分離領域は見られなかつた。この合金を例にすると、 $d(\ln I_{Sn}^*/I_{Sn}^0)/d(1/T)$ で示される勾配は相転点で変化する。この系では $N_{Sn}=0.50$ の場合、1505°C で勾配の変化が見られた¹⁸⁾。この位置を Fig. 9 の状態図中に示したが、これによつても 1600°C では二液相分離領域が無いと考えられる。このような状態図の作製に従来用いられている方法は、試料を所定の温度に保持し、平衡状態になつてから急冷し、組織観察から、二液相分離領域を決定している。しかしこのような方法では冷却中に二液相分離(相転位)の生じる可能性がある。これに対して質量分析法はその温度で測定できるという利点がある。

7. おわりに

質量分析法の鉄鋼製錬研究の応用のなかで、たとえば二元系鉄合金の活量測定については、峠を越えたという感じが無いわけではない。しかし物質をその質量によつて送別し、定量するという機能は、研究手段として、従来用いられている分野以外にその応用範囲を広げ得ると

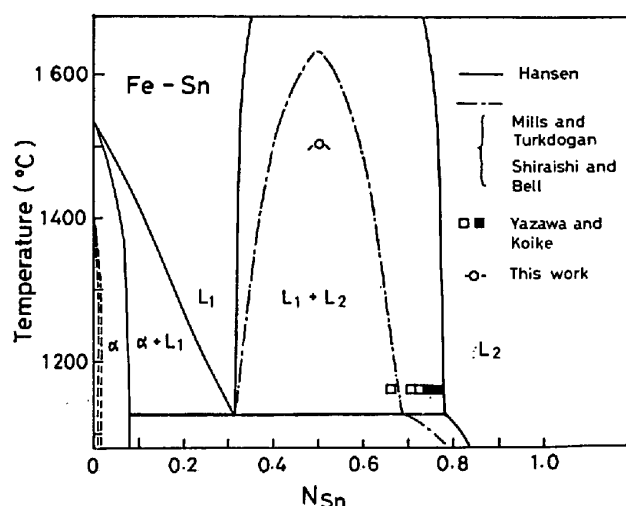


Fig. 9. Lipuid miscibility gap in the Fe-Sn system¹⁸⁾.

思われる。事実、有機化学の分野においては各種のイオン化方法が相次いで開発され、この分野の研究は現在、百花繚乱の賑いを見せている。我々も冶金反応への応用について新しい手法を開発し、新生面を開きたいと努力を続けている次第である。

文 献

- 1) 加藤栄一, 福部義人: 鉄と鋼, 55(1969), p. 445
- 2) 大内義昭, 古川 武, 古川高司, 加藤栄一: 鉄と鋼, 60(1974), S 350
- 3) 高田至康, 角戸三男, 榎谷暢男, 岡部挾児: 鉄と鋼, 64(1978), p. 1114
- 4) 加藤栄一, 山崎敬一, 塩川 隆: 第2回E S Rに関するシンポジウム予稿集(日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会特殊精錬部会編)(1977), p. 7
- 5) 山本正道, 山田啓作, L. L. MESHKOV, 加藤栄一: 鉄と鋼, 66(1980), p. 2032
- 6) T. SAITO, Y. SHIRAIISHI, and M. ISMAIL: Proc. Fourth Inter. Conf. Vacuum Metallurgy, The Iron and Steel Inst, Japan (1974), p. 39
- 7) E. KATO and M. MINAMI: 同上, p. 35
- 8) 山田啓作, 加藤栄一: 鉄と鋼, 65(1979), p. 273
- 9) 一瀬英爾, 円尾俊明, 佐生博保, 上島良之, 盛利貞: 鉄と鋼, 66(1980), p. 1075
- 10) M. ALLIBERT and C. CHATILLON: Can. Met. Quart. 18 (1979), p. 349
- 11) M. ALLIBERT, C. CHATILLON, K. T. JACOB, and R. LOUTRAU: J. Amer. Cer. Soc. 64 (1981), p. 307
- 12) M. ALLIBERT, C. CHATILLON, and R. LOUTRAU: Rev. Int. hautes Temp' er. Refract., Fr., 16 (1979), p. 33
- 13) A. P. LYUBIMOV, V. Ya ZOBENS, and V. E. RAKHOVSKII: Fiz. Khim., 32 (1958), p. 1804
- 14) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: J. Phys. Chem., 71 (1967), p. 1403
- 15) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: Trans. Met. Soc. AIME, 45 (1969), p. 113
- 16) U. V. CHOUDARY, J. A. SERKIN, and G. R. BELTON: Met. Trans., 6B (1975), p. 399
- 17) S. WAGNER and st. PIERRE: Met. Trans. 3 (1972), p. 2873

- 18) 山本正道, 森 暁, 加藤栄一: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1952
- 19) S. WAGNER, D. J. SHADE, and G. R. St. PIERRE: Met. Trans., 3 (1972), p. 47
- 20) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: Met. Trans., 1 (1970), p. 781
- 21) 山田啓作, 阿部 宏, 加藤栄一: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 488
- 22) S. WAGNER and St. PIERRE: Met. Trans., 5 (1974), p. 887
- 23) 古川 武, 加藤栄一: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 3060
- 24) 古川 武, 加藤栄一: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 3050
- 25) 一瀬英爾, 北尾幸市, 盛 利貞: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 2119
- 26) 山田啓作, 加藤栄一: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 264
- 27) K. YAMADA and E. KATO: Inter. Jr. Mass Spectrom. and Ion Phys., 25 (1977), p. 461
- 28) S. WAGNER and G. R. St. PIERRE: Advan. Mass Spectrom., 5, ed. by A. QUAYLE (1971), p. 388 [Inst. Petroleum]
- 29) G. R. BELTON, U. V. CHOUDARY, and G. R. GASKELL: Physical Chemistry of Process Metallurgy, The Richardson Conf. (1974), p. 247 [Inst. Min. Met. London]
- 30) 大内義昭, 加藤栄一: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 855

統 計

マンガン団塊

深海底に賦存するマンガン団塊は、今日では Ni, Co, Cu および Mn の主要な資源の1つと考えられている。水深 3000~6000m の深海底の表面に玉砂利を単層に敷きつめたように分布している。世界の大洋底に広く分布しているが、とくにハワイ南東海域のクリッパートン断裂帯とクラリオン断裂帯の間の海域はマンガン銀座とよばれるほどマンガン団塊の金属含有率が高く、また賦存密度も高く、最も有望な海域として知られている。

埋蔵量については、Mero(1965) は太平洋だけで 1.7 兆 t, Archer (1968) は世界の海洋底の約 15% にマンガン団塊が賦存し、このうち平均 15 kg/m² の分布海域はそのさらに 60% として、約 5000 億 t と推定している。ただし採掘の対象にできる海域、資源価値のある鉱床の水深、さらに稼行品位などの条件から考察した鉱量を知るには、今後の組織的な調査を必要とするが、いずれにしてもその賦存量はぼう大であり、長期的な Ni, Co などの資源として注目されている。

マンガン団塊の Ni, Cu などの金属含有量は一定したのではなく、海域により、あるいは同じ海域でも場所により大きく変化するが、一般に Ni, Cu は Mn

と正相関の関係で、Fe とは逆の相関であり、Co は Fe と正相関であること、Ni と Cu は水深の増大とともに含有率は高まるが、Co と Pb はこの関係と逆になつている。

下表は、マンガン団塊と今日の陸上鉱石の品位を比較したものである。

マンガン団塊と陸上鉱石の品位の比較

	Ni%	Cu%	Co%	Mn%	Fe%	水分%
マンガン団塊平均品位*1	0.99 ~1.14	0.53 ~0.80	0.35 ~0.47	24.2 ~32.4	1.4 ~18.5	20~35
マンガン団塊稼行品位*2	1.30	1.10	0.2 ~0.25	2.50		
陸上鉱石						
銅鉱(硫化物)		1~1.5				
Co, Ni 複雑硫化銅	1.06	2.03	0.87		3.57	
含 Ni 磁硫鉄鉱	0.68 ~1.90					
ガーニエライト	2.4		0.06		14	20~30
ラテライト	1.4		0.1		40	30~45
含 Co 銅鉱石		3.5	0.2			
含 Ni 銅鉱石	1.4	1.2	0.4			
クワブトメレーン				47~53		
銅						
トドロキ石				45~55		
菱マンガン鉱				32~40		
バラ輝石				28~35		

*1 比較的品位の高い太平洋底のマンガン団塊の平均化学成分
*2 金属鉱業事業団で想定されている採鉱品位

(社団法人 深海底鉱物資源開発協会: マンガン団塊の製錬技術調査研究報告書, 昭和 56 年 3 月, pp. 8~10)