

論 文

UDC 541.127 : 53.08 : 543.51 : 669.15/782-404

質量分析法による 1600°C における溶融 Fe-Si
合金の活量測定*

山田 啓作**・阿部 宏***・加藤 栄一****

Mass Spectrometric Study of the Activity in Liquid Fe-Si
Alloys at 1600°C

Keisaku YAMADA, Hiroshi ABE, and Eiichi KATO

Synopsis:

The activities of Si and Fe have been determined in the Fe-Si system at 1600°C by the use of a combination of a mass spectrometer and a Knudsen-cell. In order to suppress the production of SiO gas, ThO₂ was used for cell material.

The range of composition of Si was $0.05 < N_{Si} < 0.5$, and Belton-Fruehan's equation was used to estimate the activity coefficient and the interaction coefficient, $\log \gamma_{Si}^0$, and ϵ_{Si}^{Si} from measured ion current ratios; $\log \gamma_{Si}^0 = -3.1 \pm 0.2$
 $\epsilon_{Si}^{Si} = 11.5 \pm 1.5$

1. 結 言

溶融鉄-珪素合金の活量測定結果は、これまでに Fe-SiO₂-H₂-H₂O の平衡を用いる方法、および溶融鉄-銀間の珪素の分配平衡を用いる方法を中心に数多く報告され、その結果 $\log \gamma_{Si}^0 = -3$, $\epsilon_{Si}^{Si} = 10$ 付近に報告値はほぼ一致してきた。しかし、近年 FRUEHAN¹⁾ がこの系に対して従来試みられていなかった固体電解質電池を用いる方法により、 $\log \gamma_{Si}^0 = -2.3$ を報告したが、この値はこれまでの報告値と大きく異なるため新しい方法での再測定が必要であると考えられ、この研究を行つた。

本研究では、これまでこの系に対して試みられていなかった、クヌーセン・セル-質量分析法を用いて 1600°C における活量を測定した。クヌーセン・セル-質量分析法の利点は、第 1 に各蒸気種についてセル内で平衡が成立していれば、各蒸気種を質量差という物理的な量で分離測定が可能である点である。従つて質量分析法では、従来の化学平衡法では分離測定のできなかつた SiO と Si を分離して測定することが原理的にできる。第 2 に蒸気圧を純電気的な方法により直接測定するため活量の定義に最も近く、また活量算出にあつて他の熱力学データ

を使用する必要がない点にある。しかし測定においては、珪素の低濃度領域での ²⁸Si⁺ のイオン強度が低く、さらにバックグラウンドピークとの分離に大きな分解能が必要であるため、高分解能で高感度の質量分析計が必要となる。また、Si を含む酸化物の蒸気種があると、フラグメンテーションによつて Si⁺ を生じる可能性がある。この系ではとくに SiO が問題となる。

そこでクヌーセン・セル材にトリアを用い、SiO の発生を抑えるとともに、山田ら²⁾ により開発された、直流増幅およびパルス計数の 2 系統をもつ高分解能でかつ高感度な質量分析計を用いて測定を行つた。

2. 実 験

2.1 装 置

実験に使用した装置は、日立クヌーセン・セル-質量分析計 RM-6K 型を改良したもので、本装置の詳細はすでに山田ら²⁾ により報告されている。

2.2 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で、アルミナるつぽを用いて鉄-アルミニウム合金により脱酸した純鉄、および半導体用

* 昭和 54 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 7 月 5 日受付 (Received July 5, 1979)

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

*** 早稲田大学鋳物研究所 (Casting Research Laboratory, Waseda University)

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

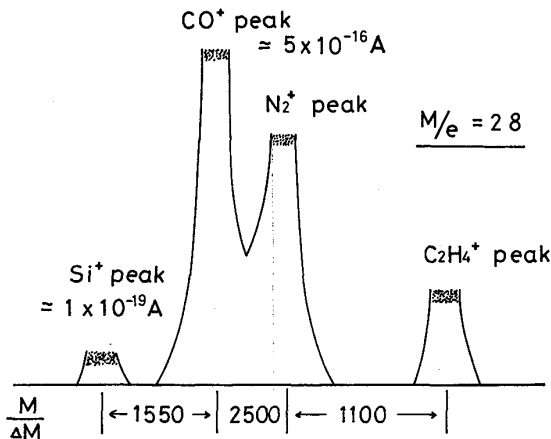


Fig. 1. Relation between the measured peak and the reference peak.

の高純度珪素を用い、クヌーセン・セル中で試料総重量が約 1 g になるよう調合した。

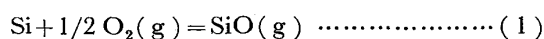
2.3 実験方法

クヌーセン・セルには、自作のトリア製セル³⁾を用いた。このセル中に試料の純鉄と珪素および脱酸の目的で微量のトリウムを Fe-Th 合金として添加し、加熱溶解してそのまま測定を行つた。

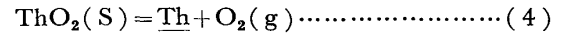
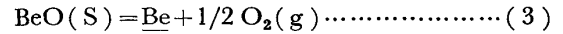
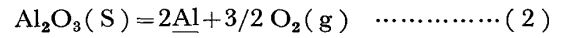
本実験で測定を行つたイオン種は、 ^{28}Si 、 $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ 、 Fe^+ である。このうち $^{28}\text{Si}^+$ については Fig. 1 に示すように、バックグラウンドピーク $^{28}\text{CO}^+$ と分離するために 1500 以上の高分解能が必要となる。さらに珪素濃度が約 10% の時、 $^{28}\text{Si}^+$ のイオン強度は約 10^{-19}A となり、 $^{28}\text{CO}^+$ のバックグラウンドピークが約 $5 \times 10^{-16}\text{A}$ のイオン強度をもつため、 $^{28}\text{CO}^+$ は $^{28}\text{Si}^+$ の約 6000 倍もの強度をもつことになる。このように大きなバックグラウンドピークのすぐ近くにあるごく微小なピークを測定する時は、大きなピークの裾引きのため、測定ピークを良好に分離定量するのがきわめて困難となる。本実験では、高分解能でかつ高感度を有するミニ・コンピュータ制御の質量分析計を用いて、この問題を解決した。

2.4 セル材についての検討

クヌーセン・セル法の場合、セル材の選択は重要な問題である。とくに本実験では後述するように、多量の $\text{SiO}(\text{g})$ が発生するとフラグメンテーションや装置への悪影響が懸念され、 $\text{SiO}(\text{g})$ の発生を極力抑える必要がある。この点から検討を加えた。セル材としてアルミナ、ベリリア、トリアを試みたが、アルミナおよびベリリア製セルでは、鉄と珪素のイオン強度比に再現性がなく、次式の反応と思われる多量の $\text{SiO}(\text{g})$ が観測された。



試料中の酸素の含有量は十分に低いと考えられるので、(1)式の反応の酸素の供給源としては次の(2)~(4)式で示されるセルの解離が考えられる。



これらの反応における平衡酸素分圧は、その酸化物の生成の標準自由エネルギー変化および鉄合金中におけるアルミニウム、ベリリウム、トリウムの活量により求めることができる。例えば、アルミナについては次式で平衡酸素分圧 $P_{\text{O}_2}(\text{atm})$ が示される。

$$P_{\text{O}_2} = \left(\frac{K}{a_{\text{Al}}^2} \right)^{2/3} \quad (5)$$

ここで K は(2)式の平衡定数である。

また、鉄-アルミニウム-珪素、3 元系合金ではアルミニウムおよび珪素が低濃度の場合、アルミニウムの活量係数 γ_{Al} は次式で示される⁴⁾。

$$\ln \gamma_{\text{Al}} = \ln \gamma_{\text{Al}}^0 + \varepsilon_{\text{Al}}^{\text{Al}} \cdot N_{\text{Al}} + \varepsilon_{\text{Al}}^{\text{Si}} \cdot N_{\text{Si}} \quad (6)$$

従つて、(5)、(6)式とこれまでに報告されている酸化物の標準生成自由エネルギー $\Delta G^\circ (= -RT \ln K)$ ⁵⁾、活量係数 γ_{Al}^0 ⁶⁾⁷⁾⁸⁾、相互作用母係数 $\varepsilon_{\text{Al}}^{\text{Al}}$ ⁷⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾、を用いて、(2)式のアルミナの解離反応の平衡酸素分圧を計算できる。ベリリアおよびトリアについても同様に計算した⁵⁾¹¹⁾。その結果、1600°C、 $N_{\text{Al}} = N_{\text{Be}} = N_{\text{Th}} = 0.01$ 、 $N_{\text{Si}} = 0.2$ においてアルミナ、ベリリアおよびトリアの平衡酸素分圧はそれぞれ $2.65 \times 10^{-17}\text{atm}$ 、 $6.78 \times 10^{-20}\text{atm}$ 、 $9.23 \times 10^{-23}\text{atm}$ が算出される。ただし、溶鉄中のベリリウム、トリウムの活量についての報告は今までに見られないため、 $N_{\text{Be}} = a_{\text{Be}}$ 、 $N_{\text{Th}} = a_{\text{Th}}$ とした。

Fig. 2 は酸素分圧 P_{O_2} と平衡する蒸気分子種 SiO および Si の分圧の関係を示している¹²⁾。この図中では $a_{\text{Si}} = 1$ であるが、実際の溶鉄中では当然 a_{Si} は 1 より

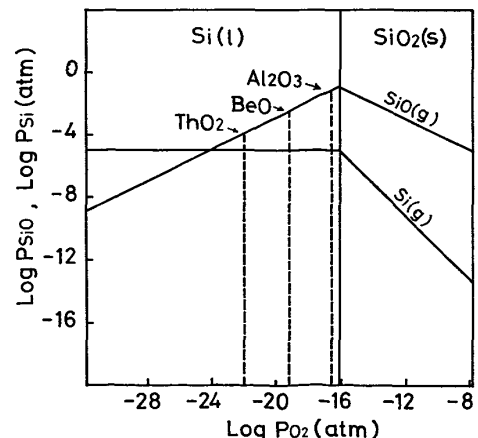


Fig. 2. Relation between $\log P_{\text{SiO}}$, $\log P_{\text{Si}}$ and $\log P_{\text{O}_2}$ in the system Si-O at 1600°C.

小さくなる。しかし、 P_{Si} と P_{SiO} の分圧の比は変化しない。また前述の方法で計算したアルミナ、ベリリアおよびトリアの平衡酸素分圧を図中に点線で示した。これより、アルミナでは P_{SiO}/P_{Si} が約 10 000、ベリリアでは約 200、トリアでは約 15 となることが予想される。

測定する珪素のイオン強度に比べて SiO のイオン強度が、はるかに大きい場合、 SiO のイオン化の際に Si^+ が生ずるいわゆるフラグメントイオンの影響が懸念される。また、古川³⁾により Fe-V 合金の活量測定における VO の影響について報告されているように、多量の SiO の発生はセル内の平衡をみだす原因になるものと思われる。そこで本研究では、化学的に最も安定と考えられるトリア製クヌーセル・セルを用い、脱酸剤としてトリウムを全試料の約 0.6 at% 相当量添加した。トリウムの添加量を 0.6 at% とした理由は、予備実験の結果 0.2 at% では 1600°C において約 2 h しか SiO の発生を抑えることができず、その後急激に SiO の発生量が増加したためである。これは溶鉄中のトリウムが酸化により消費されるためと考えられるが、明確な説明はできなかった。ただし、 SiO の発生量が増加し始めるまで、 I_{Fe}^+/I_{Si}^+ の値は極めて安定していた。

また、(1) 式の反応の平衡定数を K とし、フラグメンテーションがないとするとセル中の酸素分圧 P_{O_2} は次式で示される。

$$P_{O_2} = \left(\frac{P_{SiO}}{a_{Si} \cdot K} \right)^2 = \left(\frac{I_{SiO}^+}{I_{Si}^+ \cdot K'} \right)^2 \dots\dots\dots (7)$$

ただし、 K' は K と質量分析計のイオン種による総合的感度を含んだ数値で、一定温度では定数となる。従つて、 SiO^+ と Si^+ イオン強度比はセル中の酸素分圧を示す指標と考えられる。Fig. 3 は本実験の各測定点における SiO^+ と Si^+ のイオン強度比を示したもので、添加された微量のトリウムにより試料組成によらず酸素分圧が

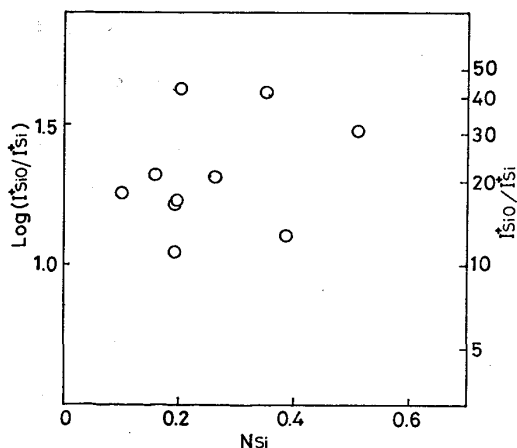


Fig. 3. Relation between $\log(I_{SiO}^+/I_{Si}^+)$ and N_{Si} .

Table 1. Experimental values of the ion current ratio for the Fe-Si system at 1600°C.

N_{Si}	I_{Si}^+ (count/s)	I_{Fe}^+ (V)	$\log(I_{Si}^+/I_{Fe}^+ \cdot N_{Fe}/N_{Si})$
0.058	0.61	2.132	-3.34
0.104	2.81	3.914	-3.21
0.185	11.28	3.239	-2.82
0.197	13.68	2.115	-2.58
0.199	16.19	2.211	-2.53
0.201	26.23	2.816	-2.43
0.266	76.36	1.852	-1.95
0.352	333.7	0.653	-1.03
0.388	688.2	0.560	-0.717
0.511	928.6	0.109	-0.096

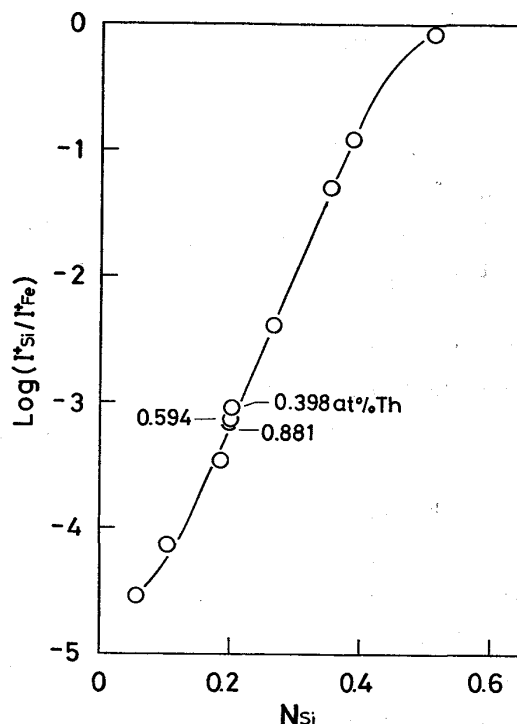


Fig. 4. Relation between $\log(I_{SiO}^+/I_{Fe}^+)$ and N_{Si} . The numbers indicate the thorium concentration in the specimen for the deoxidizer.

ほぼ一定に保たれたことを示している。また、 I_{SiO}^+ と I_{Si}^+ の比は Fig. 3 の右軸に示すように、約 20~30 となり前述の計算結果と近い値となつている。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 実験結果

Table 1 に測定結果を示した。 N_{Si} と I_{Si}^+ および I_{Fe}^+ の間になめらかな関係がないのは、クヌーセン・セルが自作のためオリフィスの径が一定でなく、0.4~0.7 mm にあるためである。測定されたイオン強度比の対数、 $\log(I_{Si}^+/I_{Fe}^+)$ を珪素の濃度に対して示したのが、Fig. 4 で

ある。ただし、図に示すように鉄-珪素系合金の全組成範囲については、測定は行えなかつた。珪素のモル分率で 0.05 以下では観測されるイオン流が 10^{-20} A すなわち 1 s 間に 1 個以下のイオンしか観測されない状態となつた。この状態では蒸気種 Si の分圧は 10^{-9} atm 程度と考えられる。本実験では、前述のように Si^+ の測定を高分解能で行う必要があり、そのために感度が犠牲になり通常の測定と比較して、測定可能な最低蒸気圧が 2 桁ほど高くなつてゐる。珪素のモル分率で 0.5 以上の領域では、試料とセル材の反応でセル自身が浸食されるとともに多量の $\text{SiO}(\text{g})$ が発生して、実験が行えなくなつた。また、 $N_{\text{Si}}=0.2$ 付近における 3 回の測定は、微量添加したトリウムの影響を見るためのものである。

3.2 活量係数の算出

前述のように全組成範囲について測定が行えなかつたため、本研究では以下に述べる方法で珪素の Raoult 基準の活量係数を算出した。

これまでに報告されている珪素の活量係数は、珪素の高濃度側では溶鉄-銀間の珪素の分配平衡実験による報告を中心によく一致している。そこで、Fig. 5 に示した各研究者の $N_{\text{Si}}=0.5$ における $\log \gamma_{\text{Si}}$ の値、すなわち -0.27 (CHIPMAN ら)¹³⁾、 -0.32 (WOOLLEY ら)¹⁴⁾、 -0.37 (SCHWERDTFEGER ら)¹⁵⁾、 -0.34 (村上ら)¹⁶⁾、 -0.36 (TURKDOGAN ら)¹⁷⁾ の平均値、 $\log \gamma_{\text{Si}} = -0.33$ を用いて珪素のモル分率で 0.5 以下の領域の活量係数を

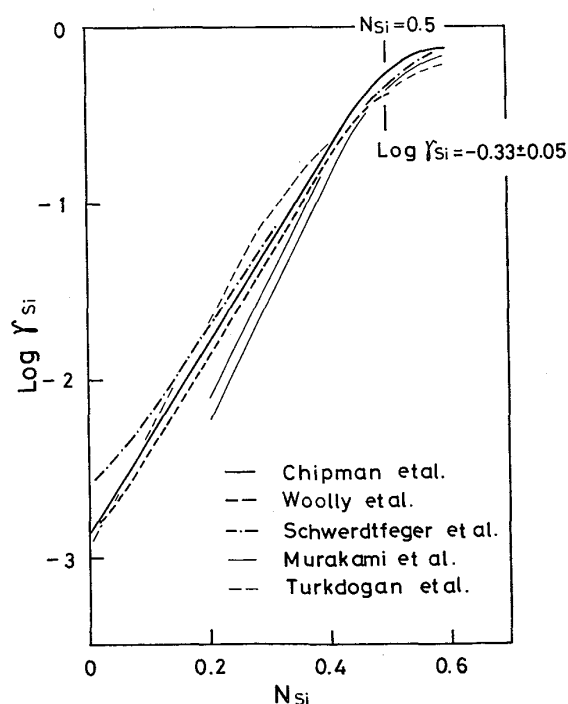


Fig. 5. Activity coefficient of Si for the Fe-Si system at 1600°C.

算出した。CHIPMAN らの報告値は珪素の高濃度側については、溶鉄-銀間の珪素の分配平衡実験によるものである。村上らおよび TURKDOGAN らによる報告値も同様な方法によるもので、村上らは銀中の珪素の活量係数について、Ag-Si 系状態図より計算したものと、TURKDOGAN ら¹⁸⁾ の Si_3N_4 の溶解度より計算したものと 2 とおりの報告を行つてゐる。また、TURKDOGAN らによるものは、鉄および銀中の珪素の分析に新しい方法を用いてゐる。SCHWERDTFEGER らは E.M.F. 測定によるもの、また WOOLLEY らは混合熱測定によるもので 1967 年に報告された比較的新しいものである。溶鉄-銀間の珪素の分配平衡実験では、珪素の高濃度側では溶鉄中の珪素の濃度が高くなる。つまり珪素の活量が大きくなるため、それと平衡する銀相中の珪素濃度も高くなり分析が比較的容易となり実験精度が向上すると考えられる。また、前述の各研究者の $N_{\text{Si}}=0.5$ における $\log \gamma_{\text{Si}}$ の値の幅は、 $+0.07$ 、 -0.04 と小さくなつておりその報告値の信頼性は高いと考えた。

珪素の活量係数は、BELTON と FRUEHAN により誘導された次式により算出した¹⁹⁾。

$$\log \gamma_{\text{Si}} = - \int_{N_{\text{Si}}=0.5}^{N_{\text{Si}}=N_{\text{Si}}} N_{\text{Fe}} \cdot d \left(\log \frac{I_{\text{Fe}}^+}{I_{\text{Si}}^+} - \log \frac{N_{\text{Fe}}}{N_{\text{Si}}} \right) - 0.33 \quad \dots \dots \dots (8)$$

右辺の積分を実行するための図上積分図を、Fig. 6 に示した。さらに図上積分により得られた珪素の活量係数をこれまでの報告値と比較したのが Fig. 7 である。本研究では、測定点が少なく統計処理が行えないため、珪素

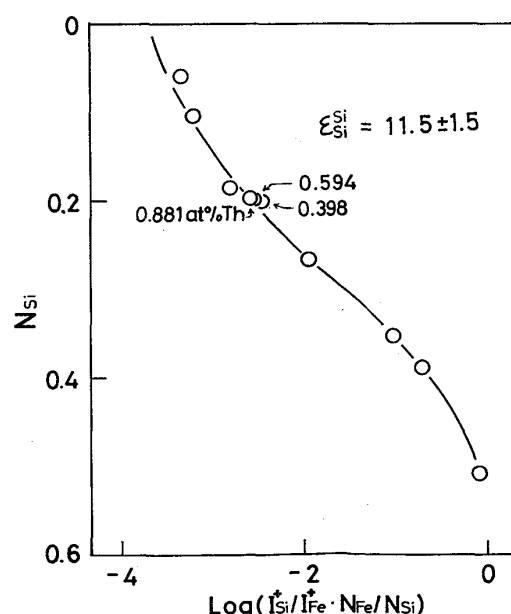


Fig. 6. Integration curve for the Fe-Si system at 1600°C.

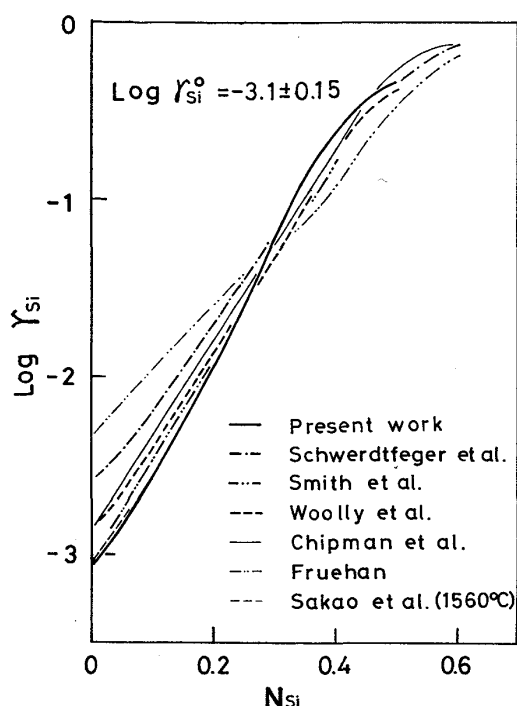


Fig. 7. Activity coefficient of Si for the Fe-Si system at 1600°C.

の無限希薄における活量係数 $\log \gamma_{Si}^{\circ}$ は次のようにして求めた。Fig. 6 の図上において珪素の高濃度側では鉄、珪素ともにイオン強度は十分に大きく測定精度が高い。これに対し、低濃度側では珪素のイオン強度が小さく質量分析法の定量限界に近く、測定精度に問題がある。この点を考慮して各測定点をなめらかに結ぶことが可能で、さらに積分を実行して得られた $\log \gamma_{Si}$ が N_{Si} によりなめらかに変化するという条件下で多くの積分曲線を引き、それぞれに対して $\log \gamma_{Si}^{\circ}$ を算出した。その結果 $\log \gamma_{Si}^{\circ} = -3.1 \pm 0.15$ (1600°C) を得た。これに $N_{Si} = 0.5$ における $\log \gamma_{Si}$ の値の見積りの誤差を含めると $\log \gamma_{Si}^{\circ} = -3.1 \pm 0.2$ となる。本研究の結果は固体電解質電池を用いた FRUEHAN¹⁾ ($\gamma_{Si}^{\circ} = 4.57 \times 10^{-3}$, $\epsilon_{Si}^{Si} = 9.8$) とは明らかに異なつた傾向を示している。むしろ溶鉄-銀間の珪素の分配平衡実験による SMITH ら²⁰⁾ ($\gamma_{Si}^{\circ} = 8.5 \times 10^{-4}$, $\epsilon_{Si}^{Si} = 13.2$) や CHIPMAN ら¹³⁾ ($\gamma_{Si}^{\circ} = 1.25 \times 10^{-3}$, $\epsilon_{Si}^{Si} = 13$) の報告値ならびに、混合熱測定による WOOLLEY ら¹⁴⁾ ($\gamma_{Si}^{\circ} = 1.35 \times 10^{-3}$, $\epsilon_{Si}^{Si} = 12.7$) の値とよく一致している。

Fig. 8 には、珪素および鉄の活量を示した。この組成範囲では、両成分とも従来からの報告にあつたように、Raoult 基準より大きく負に偏倚している。

Fig. 6 の図上積分図において、珪素の無限希薄状態に外挿された曲線の傾き $d(\ln I_{Si}^{\circ}/I_{Fe}^{\circ} - \ln N_{Si}/N_{Fe})/dN_{Si}$ は珪素の相互作用係数 ϵ_{Si}^{Si} の値を示している²¹⁾。本実験

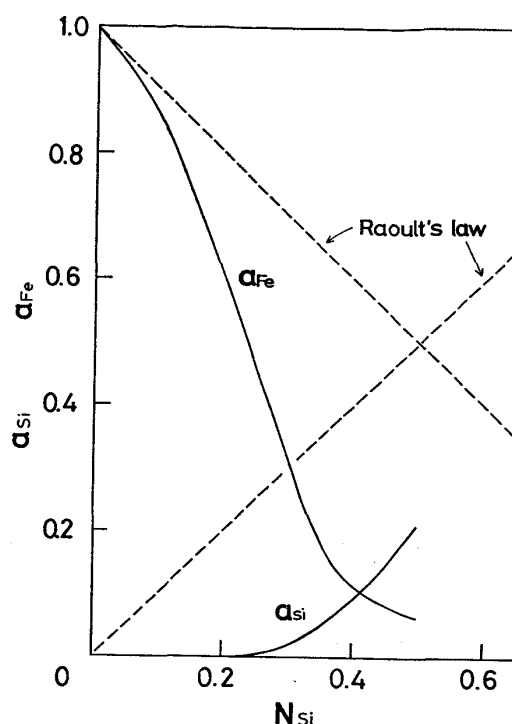


Fig. 8. Activities for the Fe-Si system at 1600°C.

では珪素の低濃度側の測定が質量分析法の定量限界に近づき測定が困難となり、 ϵ_{Si}^{Si} の値を精度よく求めるのは少々無理があると考えられる。しかし、これまでも珪素のかなり高濃度領域からの外挿によつて ϵ_{Si}^{Si} の値を求め報告したものが多く見られるので、本研究でも測定範囲から外挿するという方法で珪素の相互作用係数 ϵ_{Si}^{Si} を求めた。その結果、 $\epsilon_{Si}^{Si} = 11.5 \pm 1.5$ を得た。ただし、誤差範囲については前述した $\log \gamma_{Si}^{\circ}$ を求めた時と同様な方法により決定した。

今回得られた ϵ_{Si}^{Si} および $\log \gamma_{Si}^{\circ}$ の値のうち、 $\log \gamma_{Si}^{\circ}$ の値の精度は ϵ_{Si}^{Si} より良好であつた。それは、活量係数は前述のように図上積分により得られるが、積分面積が $N_{Si} = 1$ までと大きいため積分曲線の引き方がその性質上、人為的影響により多少変動しても図上積分により得られる積分面積には大きな影響がないためである。従つて、 $\log \gamma_{Si}^{\circ}$ に対する信頼性は十分に高いと思われる。 $\log \gamma_{Si}^{\circ}$ および ϵ_{Si}^{Si} について、これまでの報告値とともに Table 2 に示した。

4. 誤差について

誤差としては、測定誤差としてイオン強度の測定、測温、試料組成、脱酸剤の影響、さらに活量係数算出の際の図上積分における誤差が問題となる。

4.1 イオン強度の測定誤差

本研究で用いた質量分析計のイオン強度の測定誤差については、山田ら²¹⁾によりすでに考察報告されているよ

Table 2. Activity coefficient and interaction parameter of Si in Liquid Fe-Si alloy.

Investigator	γ_{Si}^0 1600°C	$\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}$ 1600°C	Method
Gokcen & Chipman ²³⁾ (1952)	7.7×10^{-3}	—	Deoxidation equilibrium
Sanbongi & Ohtani ²⁴⁾ (1953)	1.3×10^{-2} (1520°C)	—	EMF
Chipman et al. ²⁵⁾ (1954)	7.3×10^{-3}	3.4*	Ag-Fe distribution
Ohtani ²⁶⁾ (1955)	4.3×10^{-3} (1540°C)	12* (1540°C)	EMF
Matoba et al. ²⁷⁾ (1959)	1.1×10^{-2}	37	Fe-SiO ₂ -H ₂ /H ₂ O equilibrium
Chipman & Pillay ²⁸⁾ (1961)	—	36	Fe-SiO ₂ -H ₂ /H ₂ O equilibrium
Syui Tszen-Tzsi et al. ²⁹⁾ (1961)	—	17.8	vapor pressure
Chipman & Elliott ³⁰⁾ (1963)	1.1×10^{-3}	—	Estimation
Chipman & Baschwitz ¹³⁾ (1963)	1.25×10^{-3}	13	Ag-Fe distribution
Turkdogan et al. ¹⁷⁾ (1963)	1.26×10^{-3}	14	Ag-Fe dist. & Si ₃ N ₄ equilibrium
Niwa & Shinmei ³¹⁾ (1963)	7.0×10^{-4}	10	Estimation
Smith & Taylor ²⁰⁾ (1964)	8.5×10^{-4} *	13.2*	Ag-Fe dist. & SiO ₂ +2C=Si+2CO
Schwerdtfeger & Engell ¹⁵⁾ (1964)	2.5×10^{-3} *	9.3*	EMF
Murakami et al. ¹⁶⁾ (1967)	—	17	Ag-Fe distribution
Woolley & Elliott ¹⁴⁾ (1967)	1.35×10^{-3}	12.7	Heat of mixing & estimation
Fruehan ¹⁾ (1970)	4.57×10^{-3}	9.8	EMF
Sakao et al. ³²⁾ (1971)	—	9.1 (1560°C)	Fe-SiO-H ₂ -H ₂ O equilibrium
Hultgren et al. ³³⁾ (1973)	1.32×10^{-3}	8*	Estimation
This work	7.9×10^{-4}	11.5 ± 1.5	Mass Spectrometry

* Estimation by Fujisawa et al.³⁴⁾.

うに±2%と精度は十分高い。

4.2 測温の誤差

測温については、前述の山田ら²⁾の報告にあるようにクヌーセン・セルの上部および下部をそれぞれ、W26% Re-W5%Reの熱電対により測温した。また、加藤ら²⁾により報告されている方法により熱電対の補正を行った。熱電対の出力は、電気計器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。

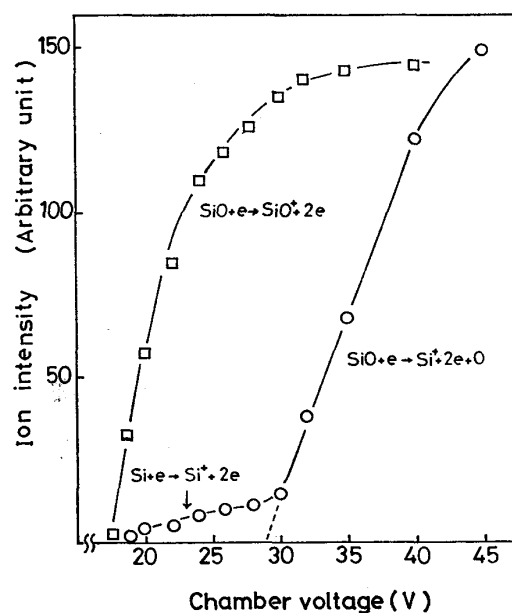
また、クヌーセン・セル中の試料の温度が1600°Cから多少異なつていても鉄-珪素系合金の珪素の活量の温度変化は小さいと考えられるため^{15) 17) 20) 25)}、実験を通して温度が一定に保たれば、大きな誤差とはならない。

4.3 試料組成について

試料組成はクヌーセン・セル中での鉄と珪素の配合比で計算した。実験後の試料組成の分析は行っていないが純鉄については1600°Cにおいて1h保持した場合のセルからの流出量は約4.6mgであり、珪素については、SiOとしての蒸発を考慮しても、純鉄より、流出量は少ない。従つて試料の組成変動は無視できると考えられる。

4.4 トリウムの影響

試料に微量添加したトリウムの影響を確めるため、 $N_{\text{Si}}=0.2$ においてトリウムを0.4at%から0.9at%付近まで変化させた時の測定値の変化をFig. 4およびFig. 6中に示した。図に示したように、トリウムが積分曲線に与える影響はごく小さいと考えられる。この測定は $N_{\text{Si}}=0.2$ の場合のみについて行つたが、他の組成でもトリウムの添加量が少ないため、同様であると考えて差支えないであろう。なお、溶鉄中におけるトリウムの

Fig. 9. Ionization efficiency curves for I_{SiO}^+ and I_{Si}^+ .

熱力学的挙動についての知見はまったく得られていないため、これ以上の検討はできなかった。

4.5 フラグメンテーションの影響

$^{28}\text{Si}^+$ および $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ のイオン化効率曲線を Fig. 9に示した。ただし、横軸のチャンバー電圧はイオン化電子の加速電圧用電源の計器の読みの値であり、実際のイオン化電圧とは1~2Vの差がある。図よりチャンバー電圧30V以上では、蒸気種SiOからのフラグメンテーションの影響が現れていることがわかる。この曲線を図中の点線のように外挿して、フラグメントイオンの出現電圧を約29Vと考え、本実験のチャンバー電圧を24

Vに選んだ。

しかし、本研究で用いたイオン源のチャンバー電圧は実際には 24V を中心にいくらかの広がりをもつ。このため、微小ではあるがフラグメンテーションの懸念が残る。そこで、蒸気種 SiO よりのフラグメントイオンの影響について実際にベリリア・セル、トリア・セルを用いた場合のイオン強度比より試算した。 $^{56}\text{Fe}^+$, $^{28}\text{Si}^+$ および $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ のイオン強度比は、それぞれ

$$\text{BeO} \cdot \text{cell} \quad I_{\text{Fe}}^+ : I_{\text{Si}}^+ : I_{\text{SiO}}^+ \\ = 1 : 2.3 \times 10^{-3} : 8.0 \times 10^{-4} \dots\dots\dots (12)$$

$$\text{ThO}_2 \cdot \text{cell} \quad I_{\text{Fe}}^+ : I_{\text{Si}}^+ : I_{\text{SiO}}^+ \\ = 1 : 2.4 \times 10^{-4} : 3.8 \times 10^{-5} \dots\dots\dots (13)$$

であつた。また、測定された Si^+ のイオン強度 I_{Si}^+ は、蒸気分子種 Si からによるものと、SiO よりのフラグメントイオンの和で与えられ、

$$I_{\text{Si}}^+ = I_{\text{Si}}^+ + K \cdot I_{\text{SiO}}^+ \dots\dots\dots (14)$$

で示されると考えられる。ここで K は、蒸気種 SiO よりのフラグメントイオンの割合を示している。(14)式に、(12)、(13)式を代入して解くと、フラグメントイオンの割合として

$$K = 0.25\%$$

が得られた。

本実験では、トリア製セルを用いて $\text{SiO}(\text{g})$ の分圧を低く抑えているため、フラグメントイオンの影響はごく小さいものと考えられる。例として、Fig.3 より $I_{\text{SiO}}^+ / I_{\text{Si}}^+ = 16$ とすると、測定された珪素のイオン強度の約 +5% がフラグメントイオンと見なされ、 $\log(I_{\text{Si}}^+ / I_{\text{Fe}}^+)$ に +0.02 の誤差を含むことになる。しかし、この程度の誤差では Fig.6 の図上積分図では、ほとんど識別できず影響がないので、フラグメントイオンは活量係数の測定に対する誤差とはならないと考えられる。

5. 結 言

クヌーセン・セル-質量分析法により、鉄-珪素合金の 1600°C における活量を $0.05 < N_{\text{Si}} < 0.5$ の範囲で測定した。セル材にはトリアを用い、珪素の亜酸化物である SiO の発生を極力抑え、測定精度の向上を計つた。

得られた結果は次のとおりである。

1) 得られた活量は、測定した範囲 ($0.05 < N_{\text{Si}} < 0.5$) で Raoult 基準より大きく負に偏倚していた。

2) 無限希薄状態における珪素の活量係数として

$$\log \gamma_{\text{Si}}^{\infty} = -3.1 \pm 0.2$$

相互作用係数として

$$\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 11.5 \pm 1.5$$

を得た。

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り購入したものである。ここに記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) R. J. FRUEHAN: Met. Trans.1(1970), p. 865
- 2) K. YAMAADA and E. KATO: International J. Mass Spectrometry and Ion Phys, 25 (1977), p. 461
- 3) 古川 武, 加藤栄一: 鉄と鋼, 61(1975), p.3060
- 4) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys(1952), p. 51 [Addison-Wesley.]
- 5) JANAF Thermochemical Tables. ed by D. R. STULL and H. PROPHET (1971)
- 6) Y. H. CHOU and J. F. ELLIOTT: 'Basic Open Hearth Steelmaking' AIME (1951), p. 638
- 7) T. G. WILDER and J. F. ELLIOTT: J. Electrochem. Soc., 107(1960), p. 628
- 8) F. WOOLLEY and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1872
- 9) 一瀬英爾, 山内 隆, 盛 利貞: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 417
- 10) J. CHIPMAN and T. P. FLORIDIS: Acta Met., 3 (1955), p. 456
- 11) F. B. CAMCOHOBA: 酸化物便覧, [日ソ通信社]
- 12) 加藤栄一, 山本正道: 学振 140 委資料, 47 (1977)
- 13) J. CHIPMAN and R. BASCHWITZ: Trans. Met. Soc. AIME, 277(1963), p. 473
- 14) F. WOOLLEY and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 1872
- 15) K. SCHWERTFEGER and H. J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw., 35(1964), p. 533
- 16) 村上昌三, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 779
- 17) E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVESON, and J. F. BEISLER: Trans. Met. Soc. AIME, 277 (1963), p. 1258
- 18) E. T. TURKDOGAN and P. GRIEVESON: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), p. 1143
- 19) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: J. Phys. Chem., 71(1967), p. 1403
- 20) G. SMITH and J. TAYLOR: JISI, 202(1964), p. 577
- 21) 山田啓作, 加藤栄一: 鉄と鋼, 65(1979), p. 264
- 22) 加藤栄一, 古川 武: 鑄研報告, 27(1974), p.97 (早稲田大学鑄物研究所)
- 23) N. A. GOKCEN and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 194(1952), p. 171, 197(1953), p. 1017
- 24) 三本木貢治, 大谷正康: 鉄と鋼, 39(1953), p. 683
- 25) J. CHIPMAN, J. C. FULTON, N. A. GOKCEN and G. R. GASKEY, Jr.: Acta Met., 2(1954), p. 439
- 26) M. OHTANI: Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ., A7(1955), p. 487

-
- 27) 的場幸雄, 郡司好喜, 桑名 武: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1328
- 28) J. CHIPMAN and T. C. M. PILLAY: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 1277
- 29) S. Tszen-Tszi, A. Yu. POLYAKOV, and A. M. SAMARIN: Izv. Vysshikh Uchebn. Zavdenii, Chernaya Met., (1961) 1, p. 12
- 30) J. CHIPMAN and J. F. ELLIOTT: Electric furnace Steelmaking ed. by C. E. SIMS, II (1963), p. 99, p. 133 [Interscience Publishers]
- 31) 丹羽貴和蔵, 新明正弘: 学振 19 委-7267 (1963, 7 月)
- 32) H. SAKAO, A. KUBO, and Y. ISHINO: Proc. ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 449
- 33) R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER, and K. K. KELLEY: Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys, (1973), p. 840, p. 879 [ASM]
- 34) 藤沢敏治, 今岡和也, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 196
-