

論文

質量分析法による Fe-Sn 系の二液相分離領域
の決定および 1 550°C, 1 600°C での活量測定

布 上 真 也*・加 藤 榮 —*2

Mass Spectrometric Determination of the Miscibility Gap in the Liquid
Fe-Sn System and the Activities of This System at 1 550°C and 1 600°C

Shinya NUNOUE and Eiichi KATO

Synopsis:

The miscibility gap in the liquid Fe-Sn system has been determined by a Knudsen-cell mass spectrometric combination. The limits of miscibility gap could be determined *in situ* by this technique. The determination was performed for the composition range 10.1 to 89.2 at%Sn and for the temperature range 1 200 to 1 600°C. The consolute point has been found to be located at about 1 495°C, and the limits of the miscibility gap have been determined at various temperatures. The consolute point obtained in this study is lower than the literature values.

The activities of Fe and Sn at 1 550°C and 1 600°C were determined from the ion current ratios for various alloy compositions by the use of the modified Gibbs-Duhem equation. Though the activity curves exhibit large positive deviation from ideal behavior, the obtained activity curves change smoothly with the composition, which show no existence of the miscibility gap at these temperature.

Key words: iron-tin; mass spectrometry; phase diagram; thermodynamics; activity.

1. 緒 言

Fe-Sn 二元系合金の液相に二相分離領域 (Miscibility gap) が存在することが知られている。この二液相分離領域に関する従来の報告として HANSEN¹⁾, MILLS and TURKDOGAN²⁾, SHIRAIISHI and BELL³⁾ および矢沢と小池ら⁴⁾ のものがある。Fig. 1 にこれらの状態図を示した。MILLS and TURKDOGAN と SHIRAIISHI and BELL との報告はほぼ一致しているが、HANSEN の状態図とはかなり異なっている。また、矢沢と小池は低温でこの相違のある組成範囲でのみ測定を行っており、その結果 HANSEN の状態図を支持している。また、活量の測定において二液相分離領域の情報が必要であるが、どの状態図を参照するかにより異なつた結果が得られる⁴⁾⁵⁾。一方、本研究室において山本ら⁶⁾ が質量分析法により 1 550, 1 600°C でこの系の活量測定を行つた際に二液相分離領域は認められず、従来報告されている状態図に疑問があることを指摘している。

質量分析法の状態図作成への応用については GOKCEN

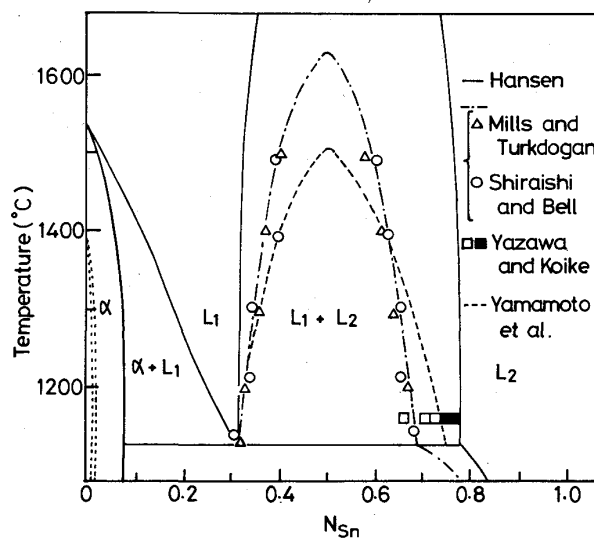


Fig. 1. Liquid miscibility gap in Fe-Sn system.

ら⁷⁾ がその有効性について指摘している。しかし現在に到るまで、この方法が十分に活用されているとはいえない。また、GOKCEN らが対象としているのは液相線の

昭和 61 年 5 月質量分析連合討論会にて発表 昭和 61 年 6 月 10 日受付 (Received June 10, 1986)

* 早稲田大学大学院 (Graduate School, Waseda University, 2-8-26 Nishiwaseda Shinjuku-ku, Tokyo 160)

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

決定についてである。

本研究では、この質量分析法により Fe-Sn 二元系合金の二液相分離領域を決定するとともに、1550, 1600°C での活量測定を行った。

2. 実験方法

2.1 実験装置

日立製作所製 RM-6E 型クヌーセンセル・質量分析計を用いて測定を行った。クヌーセンセルには内径 9 mm ϕ , 外径 11 mm ϕ , 高さ 12 mm の高純度アルミナ製 (日本化学陶業, SSA-S) を用いた。また、測定中に生じる可能性のある Sn の表面濃度低下を考慮し、オリフィスの直径は約 0.3 mm ϕ とした。

試料の温度測定は、クヌーセンセルのサセプターの上部と下部で W-26% Re-W-5% Re 熱電対を用いて行った。実際の試料温度と熱電対の指示温度との補正は、加藤と古川⁸⁾により報告されている方法で、純 Ni および純 Fe の融点により行った。

2.2 試料

試料の作製には、電解鉄および純度 99.999% の錫を用いた。Table 1 にそれぞれの化学組成を示す。Fe と Sn は、あらかじめ H₂ 気流中でそれぞれ 1500°C で 4 h および 1000°C で 12 h 保持し脱酸処理を行い、その後組成の異なるいくつかの母合金を H₂ 気流中で作製した。この母合金に目標組成となるように Fe または Sn を加えてクヌーセンセル中に充填した。この際、脱酸剤として Al を約 0.5 at% 添加した。Al を添加しない試料の測定においては $I_{\text{SnO}}^+ : I_{\text{Sn}}^+ = 1 : 180$ 程度の SnO⁺ イオンが検出され、またイオン電流強度も安定せず測定が困難であった。Al 添加の測定値に与える影響については、すでに山本ら⁶⁾により検討されており、この程度の微量な Al の添加による誤差は、実験誤差の範囲内であると考えられる。

試料をクヌーセンセルに充填する際、試料表面の高さにより、試料温度が異なることが予測される。そこで、各組成の測定で試料表面の高さが一定となるように、試料の総重量が約 1.7 g となるように秤量しクヌーセンセル中に充填した。

2.3 測定方法

均一な液相領域において、Fe-Sn 系の Fe および Sn

の蒸気圧は次式で与えられる。

$$\ln P_i = -\frac{\Delta \bar{H}_{ev,i}}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}_{ev,i}}{R} \quad (1)$$

ここで、 $\Delta \bar{H}_{ev,i}$ は部分モル蒸発熱、 $\Delta \bar{S}_{ev,i}$ は部分モル蒸発エントロピーである。

一方、活量にたいして次式が成立する。

$$\ln a_i = \frac{\Delta \bar{H}_i^M}{RT} - \frac{\Delta \bar{S}_i^M}{R} \quad (2)$$

$\Delta \bar{H}_i^M$ は混合の部分モルエンタルピー、 $\Delta \bar{S}_i^M$ は混合の部分モルエントロピーである。

Fe と Sn の活量の比は (2) 式より、

$$\begin{aligned} \ln \frac{a_{\text{Sn}}}{a_{\text{Fe}}} &= \ln \frac{P_{\text{Sn}}}{P_{\text{Fe}}} \cdot \frac{P_{\text{Fe}}^0}{P_{\text{Sn}}^0} \\ &= \frac{\Delta \bar{H}_{\text{Sn}}^M - \Delta \bar{H}_{\text{Fe}}^M}{RT} - \frac{\Delta \bar{S}_{\text{Sn}}^M - \Delta \bar{S}_{\text{Fe}}^M}{R} \quad (3) \end{aligned}$$

(1) 式は純粋な Fe と Sn についても成立するので、

(3) 式は次式のように書ける。

$$\begin{aligned} \ln \frac{P_{\text{Sn}}}{P_{\text{Fe}}} &= \frac{\Delta \bar{H}_{\text{Sn}}^M - \Delta \bar{H}_{\text{Fe}}^M - \Delta H_{ev,\text{Sn}}^0 + \Delta H_{ev,\text{Fe}}^0}{RT} \\ &\quad - \frac{\Delta \bar{S}_{\text{Sn}}^M - \Delta \bar{S}_{\text{Fe}}^M - \Delta S_{ev,\text{Sn}}^0 + \Delta S_{ev,\text{Fe}}^0}{R} \quad (4) \end{aligned}$$

$\Delta H_{ev,i}^0$ および $\Delta S_{ev,i}^0$ は純粋な Fe と Sn の蒸発のエンタルピーと蒸発のエントロピーである。

一般に、クヌーセンセルと質量分析計を組み合わせた装置において、蒸気圧 P_i とイオン電流強度 I_i^+ との関係は次式で与えられる。

$$P_i = \frac{k \cdot I_i^+ \cdot T}{\sigma_i \cdot \gamma_i \cdot S_i}$$

ここで、 k : 装置に固有の定数、 σ_i : イオン化断面積、 γ_i : 同位体存在比、 S_i : 二次電子増倍管の増幅率、 T : 絶対温度である。したがって、(4) 式は次式のように書くことができる。

$$\begin{aligned} \ln \frac{I_{\text{Sn}}^+}{I_{\text{Fe}}^+} &= \frac{\Delta \bar{H}_{\text{Sn}}^M - \Delta \bar{H}_{\text{Fe}}^M - \Delta H_{ev,\text{Sn}}^0 + \Delta H_{ev,\text{Fe}}^0}{RT} \\ &\quad - \frac{\Delta \bar{S}_{\text{Sn}}^M - \Delta \bar{S}_{\text{Fe}}^M - \Delta S_{ev,\text{Sn}}^0 + \Delta S_{ev,\text{Fe}}^0}{R} + C \quad (5) \end{aligned}$$

ここで、 C はイオン化断面積、同位体存在比および二次電子増倍管の増幅率を含む定数である。

ある組成の試料の測定において、均一な液相領域の温度範囲においては、温度変化に伴う試料組成の変化がないために (5) 式の部分モル量は変化せず、また限られた温度範囲では、ほとんど温度に依存しない。従って (5) 式は $1/T$ の一次関数となる。一方、二液相分離領域の温度範囲においては、温度の変化にともない平衡する

Table 1. Chemical composition of material (ppm).

	C	Al	P	S	Cr	Mn	N	Ni	O
Iron	13	20	10	8	40	20	32	100	800
Tin	Cu < 1				Pb < 1				

L_1 , L_2 相の組成が変化するため, (5) 式の部分モル量は温度とともに変化する. 従つて, 一相領域と二液相分離領域との相境界温度において, $\ln(I_{\text{Sn}}^+/I_{\text{Fe}}^+)$ と $1/T$ の関係に勾配が変化するなど, なんらかの変化が生じることが予想される. この変化する温度を測定することにより相境界温度を求めることができる.

原理的には, Fe あるいは Sn のみのイオン電流強度の温度変化を測定することにより相境界温度を決定することができる. しかし, 一般的に一相領域と二相領域での部分モル量の変化はわずかであり, また装置の感度変動による誤差のために明確に相境界温度を決定することはできない. 一方, 本研究の方法では Fe と Sn のイオン電流強度比を測定しており, (5) 式より分かるように, Fe と Sn の部分モル量の差として一相領域と二相領域の変化が現れる. この変化は, Fe あるいは Sn 単独のイオン電流強度を測定する場合よりも大きく, 精度よく相境界温度を決定することができる. また, イオン電流強度比を測定することにより装置の感度変動による誤差も消去することができる.

3. 実験結果

3.1 イオン電流強度比の温度変化

各組成でのイオン電流強度比の測定により得られた $\ln(I_{\text{Sn}}^+/I_{\text{Fe}}^+)$ と $1/T$ の関係を, Fig. 2 と Fig. 3 に示した. 二液相分離領域が存在すると考えられる組成範囲の測定において, 二液相分離領域の温度範囲での各組成

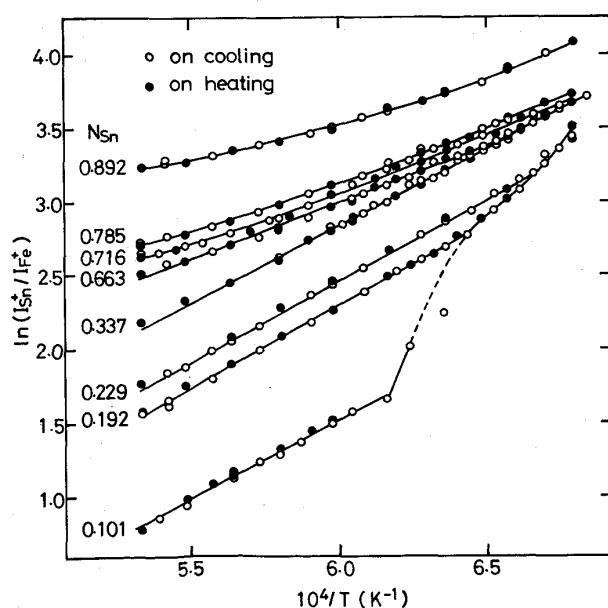


Fig. 2. Temperature dependence of the ion current ratio for the Fe-Sn system.

に対する $\ln(I_{\text{Sn}}^+/I_{\text{Fe}}^+)$ と $1/T$ の関係は理論的に一致する. また, この組成範囲に対する一相領域の温度範囲での $\ln(I_{\text{Sn}}^+/I_{\text{Fe}}^+)$ と $1/T$ の関係の差は小さいため, Fig. 3 においては図を見やすくするため組成範囲 $N_{\text{Sn}} = 0.337 - 0.663$ の $\ln(I_{\text{Sn}}^+/I_{\text{Fe}}^+)$ と $1/T$ の関係を縦軸をずらして示した.

Fig. 2 で $N_{\text{Sn}} = 0.101 - 0.229$ の組成においては α 相の液相線が存在し, $\ln(I_{\text{Sn}}^+/I_{\text{Fe}}^+)$ と $1/T$ の関係は液相線温度において大きく変化しているのが分かる. ($\alpha + L_1$) 相での $\ln(I_{\text{Sn}}^+/I_{\text{Fe}}^+)$ と $1/T$ の関係のなす曲線と, 均一な液相領域での直線との交点を求めることにより液相線温度を決定することができる. 本測定においてはこの変化が大きいので, 図上より交点を求めた. $N_{\text{Sn}} = 0.192$ および 0.229 における液相線温度はそれぞれ 1277 , 1228°C であった.

3.2 二液相分離領域の決定

液相線温度の決定においては $\ln(I_{\text{Sn}}^+/I_{\text{Fe}}^+)$ と $1/T$ の関係の変化が大きいため, 図上より決定することができた. しかし二液相分離領域の決定においては, Fig. 3 に示したように, 相境界温度での $\ln(I_{\text{Sn}}^+/I_{\text{Fe}}^+)$ と $1/T$ の関係の勾配の変化はわずかであり, 図上から決定することはできない.

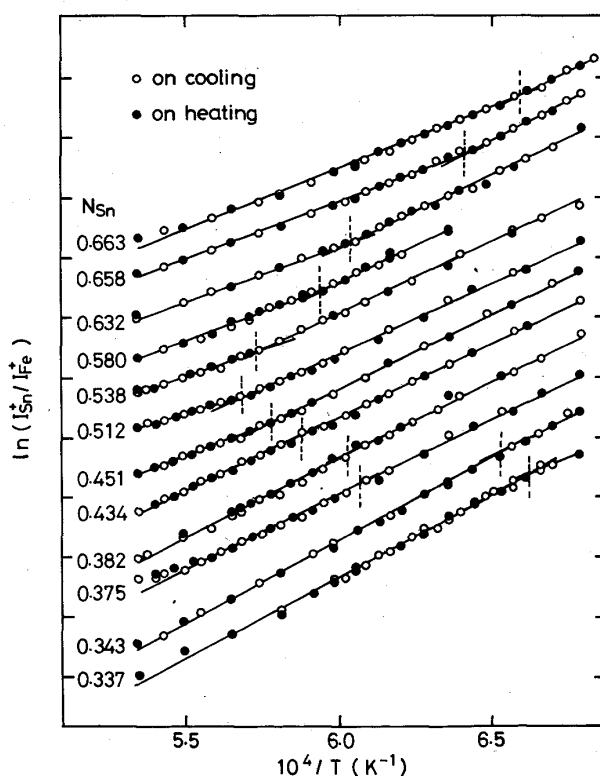


Fig. 3. Temperature dependence of the ion current ratio for the Fe-Sn system ($N_{\text{Sn}} = 0.337 \sim 0.663$).

本研究において、一相領域の測定温度範囲では熱容量の温度変化はほとんどなく、 $\ln(I_{\text{Sn}}^+/I_{\text{Fe}}^+)$ と $1/T$ の間に直線関係が成立すると考えられる。また本測定結果より、Fig. 3 に示したように二液相分離領域においても $\ln(I_{\text{Sn}}^+/I_{\text{Fe}}^+)$ と $1/T$ の間に直線関係が成立すると仮定することは、妥当であると考えられる。以上のことより、本研究においては、一相領域および二液相分離領域ともに $\ln(I_{\text{Sn}}^+/I_{\text{Fe}}^+)$ と $1/T$ の間に直線関係が成立すると仮定し、次式のようなモデルを立て重回帰分析⁹⁾ により、それぞれの領域での直線の方程式を求め、その交点より相境界温度を決定した。

$$\ln \frac{I_{\text{Sn}}^+}{I_{\text{Fe}}^+} = A + B \cdot \left(\frac{1}{T} \right)_1 + C \cdot \left(\frac{1}{T} \right)_2 + D \cdot X + \varepsilon \quad (6)$$

ここで、 $(1/T)_1$, $(1/T)_2$ はそれぞれ一相領域および二液相分離領域での測定温度の逆数である。X はダミー変数であり、一相領域のデータにたいして 0、二液相分離領域のデータにたいして 1 とする。また係数 A, B は一相領域における直線の切片と勾配を表す。係数 C は二液相分離領域での直線の勾配を表す。

実際に重回帰分析を行う場合、次式の正規方程式を解く。

$$(x^T \cdot x) b = x^T \cdot y$$

ここで、 x^T は x の転置行列である。また、 b および y は次式で与えられる。

$$b = (A \ B \ C \ D)^T$$

$$y = (\ln(I_{\text{Sn}}^+/I_{\text{Fe}}^+)_1, \dots, \ln(I_{\text{Sn}}^+/I_{\text{Fe}}^+)_n)^T$$

ここで、 n は一組成でのデータ数である。また、 x は次式のように与えられる。

$$x = \begin{pmatrix} 1 & (1/T)_{1,1} & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & (1/T)_{1,i} & 0 & 1 \\ 1 & (1/T)_{1,i} & (1/T)_{2,i+1} - (1/T)_{1,i} & 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & (1/T)_{1,i} & (1/T)_{2,n} - (1/T)_{1,i} & 1 \end{pmatrix} \quad (7)$$

(7) 式の行列を作る際にどの温度のデータまでを一相領域あるいは二液相分離領域とするかが問題となる。本研究においては、各測定温度で、その温度を境として一相領域と二液相分離領域とに分かれると仮定し、全測定温度に対して重回帰分析を行った。(6) 式中の係数 D は、境となる測定温度における二本の直線の距離を表す。重相関係数 R は、次式により求めた。

$$R = (1 - (\varepsilon^T \cdot \varepsilon / \sum (y_i - \bar{y})^2))^{1/2}$$

ここで、 ε は残差項を示す。また $y_i = \ln(I_{\text{Sn}}^+/I_{\text{Fe}}^+)_i$ であり、 $\bar{y}$ は y_i の平均値である。

この結果、重相関係数が最も大きくなる場合の一相領

域および二液相分離領域における直線の方程式より、その交点を求め相境界温度を決定した。Fig. 4 に一例として $N_{\text{Sn}}=0.538$ のときの重相関係数と各測定温度との関係を示す。図より $10^4/T=5.7372$ (1470°C) 以下の温度のデータを一相領域、それ以上の温度のデータを二液相分離領域として重回帰分析を行った場合が最も重相関係数が大きくなることが分かる。この時の二本の直線の交点より相境界温度を決定する。

Fig. 3 において $N_{\text{Sn}}=0.375$, 0.538 および 0.663 の測定で 1500°C 以上の温度にも屈折点が認められ、Fig. 4 と同様に重相関係数が増大する。しかし、後に示す Fig. 6 においてこれらの組成で 1500°C 以上に二液相分離領域が存在する傾向は認められないことより、これらの屈折点は二液相分離領域によるものではないと考えられ、Fig. 3 に点線で示した屈折点を二液相分離領域の相境界温度とした。

Fig. 4 に示したように重相関係数のわずかな違いを検出する必要があり、実験精度に影響される。一例として、組成 $N_{\text{Sn}}=0.538$ の相境界温度の確率誤差は $\pm 18^\circ\text{C}$ であつた。また、Fig. 4 で得られた $N_{\text{Sn}}=0.538$ の最大の重相関係数の確率誤差による信頼区間は 0.9999838 から 0.9999904 である。Fig. 4 でこの信頼区間内にある重相関係数が得られる場合についても相境界温度を求めた。この結果これらの相境界温度は、最大の重相関係数が得られる場合の相境界温度 $1469 \pm 18^\circ\text{C}$ の誤差内であつた。以上のことより重相関係数の小数点以下 6 桁目の違いは統計的には有意差はないが、最大の重相関係数を相境界温度を求めるための基準とすることができると考えられる。

以上のようにして決定した相境界温度を Table 2 お

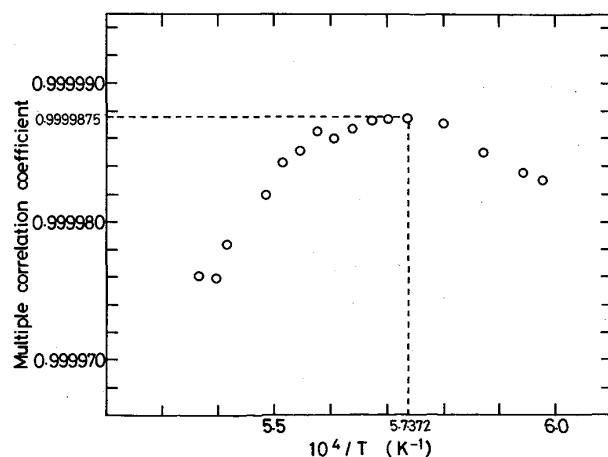


Fig. 4. Relation between multiple correlation coefficient and $1/T$ ($N_{\text{Sn}}=0.538$).

Table 2. Miscibility gap in Fe-Sn system.

N_{Sn}	$T(^{\circ}\text{C})$
0.337	1238
0.343	1260
0.375	1378
0.382	1385
0.434	1431
0.451	1458
0.512	1491
0.538	1469
0.580	1412
0.632	1382
0.658	1287
0.663	1243

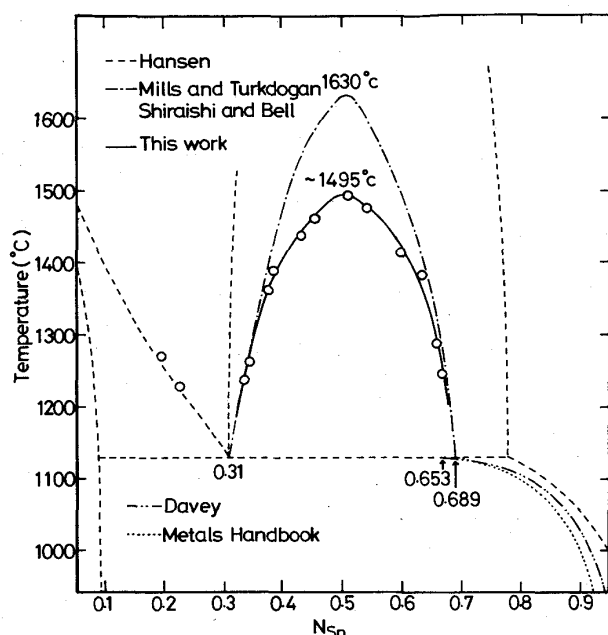


Fig. 5. Liquid miscibility gap in Fe-Sn system.

よび Fig. 5 に示す。

Fig. 5 に示したように、偏晶温度付近において二液相分離領域が存在する組成範囲は MILLS and TURKDOGAN²⁾ および SHIRAISHI and BELL³⁾ の報告とほぼ一致する。しかし、本研究で得られた臨界温度は約 1495°C であり、これは SHIRAISHI and BELL の報告 1630°C よりもかなり低い温度である。

3.3 イオン電流強度比の組成依存性による二液相分離領域の決定

一定温度における二液相分離領域内の組成での Fe および Sn の活量 a_{Fe} , a_{Sn} は、平衡する L_1 , L_2 相での活量値となり、組成に依存せず一定となる。一方、一相領域においては a_{Fe} , a_{Sn} は組成に依存して変化する。(3) および (5) 式より分かるように、 $\ln(I_{\text{Sn}}^+/I_{\text{Fe}}^+)$ は活量の比を直接反映するものである。したがって、一定温度では、二液相分離領域内の組成での $\ln(I_{\text{Sn}}^+/I_{\text{Fe}}^+)$

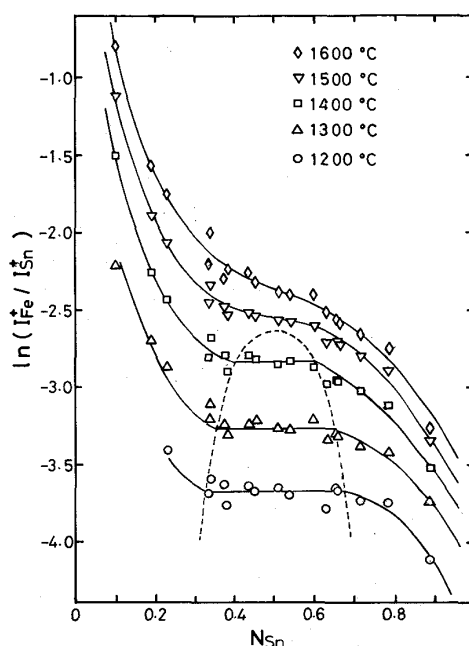


Fig. 6. Ion current ratios for Fe-Sn binary system at constant temperature.

の値は一定となる。Fig. 6 に、本研究で得られた一定温度での $\ln(I_{\text{Sn}}^+/I_{\text{Fe}}^+)$ の組成依存性を示した。図中の点線は Fig. 5 で決定した相境界温度を示したもので、 $\ln(I_{\text{Sn}}^+/I_{\text{Fe}}^+)$ の組成依存性とよく一致する傾向が得られた。また 1500°C 以上の温度において二液相分離領域が存在するような傾向は認められない。

原理的には、一相領域での $\ln(I_{\text{Sn}}^+/I_{\text{Fe}}^+)$ の組成依存性を示す曲線と二液相分離領域での直線との交点を求めることにより、3.2 で示した方法とは独立に相境界温度を決定することができる。しかし、この方法で相境界温度を決定するためには多くの組成での測定を行う必要がある。この方法は、3.2 に示した方法の補助的手段として用いるべきであると考えられる。

4. 考 察

4.1 従来の研究との比較

Fig. 5 に本研究で決定した二液相分離領域を従来の報告とともに示した。本研究で決定した二液相分離領域の臨界温度は約 1495°C である。HANSEN の状態図には臨界温度は記載されていないが、MILLS and TURKDOGAN および SHIRAISHI and BELL の臨界温度よりかなり高温であると予想される。DAVEY¹⁰⁾ によれば、HANSEN は CAMPBELL¹¹⁾ らの偏晶温度以下の液相線の測定値を用いて、計算により延長して二液相分離領域を求めている。

また MILLS and TURKDOGAN の測定温度範囲は 1130-1550°C であり、臨界温度の決定は行っていない。SHIRAISHI and BELL の測定温度範囲は 1150-1500°C であり、Sub-regular solution を仮定し計算により臨界温度として 1630°C を与えているにすぎない。以上のように、実測により臨界温度を決定した報告はない。

MILLS and TURKDOGAN, SHIRAISHI and BELL および矢沢と小池の測定方法はいずれも、溶解平衡の後、空冷あるいは水冷し、組織観察を行っている。このような方法では矢沢と小池および山本らも指摘しているように、冷却時に二液相分離が生じる可能性があり、実際の二液相分離領域よりも高温まで二液相分離領域が存在するように測定される可能性がある。本研究では質量分析計を用いており、いわゆる *In situ* での測定であるため、このような問題はない。また、Fig. 5 のみならず、Fig. 6 においても、1500°C 以上の温度で二液相分離領域の存在が認められないことから、本研究で得られた結果は十分に信頼できると考えられる。

Fig. 5 に DAVEY¹⁰⁾ および Metals Handbook¹²⁾ に記載されている偏晶温度以下における液相線を示した。DAVEY は CAMPBELL らの測定値を参照している。幸塚ら¹³⁾ は固体電解質を用いた起電力測定により、CAMPBELL らの液相線を支持する結果を得ている。また、最近の報告では、ARITA ら¹⁴⁾ が Metals Handbook の液相線を支持する結果を得ている。これらの液相線はいずれも、本研究で得られた二液相分離領域より予測される偏晶温度における液相線組成とほぼ一致している。このことは、本研究で決定した偏晶温度付近での二液相分離領域を支持しているものと考えられる。

4.2 活量

BELTON and FRUEHAN¹⁵⁾ により導出された式より、本研究において測定されたイオン電流強度比を使用して活量

係数を求めることができる。Table 3 に本研究において得られた 1550, 1600°C における活量係数および活量を示す。また Fig. 7 および 8 にそれぞれの温度の活量曲線を示した。1550, 1600°C の活量曲線は、山本らの活量曲線とよく一致しており、二液相分離領域を示す活量一定の部分は認められない。しかし、これらの活量曲線はいずれも正に大きく偏倚しており、さらに低温において二液相分離が生じることが予測される。

Fe-Sn 系の全組成範囲での活量測定の報告には、矢沢と小池⁴⁾、WAGNER and St. PIERRE¹⁶⁾、山本ら⁶⁾ および丸山と萬谷⁵⁾ のものがある。これらのうち、山本らおよび WAGNER and St. PIERRE らの測定は質量分析法によるものである。WAGNER and St. PIERRE の測定温度範囲は 1180-1600°C であり、本研究とほぼ同じ温度範囲である。彼らの測定においても、高 Fe 側の側定で液相線の存在を示す $\ln(I_{\text{Sn}}^{\text{+}}/I_{\text{Fe}}^{\text{+}})$ と $1/T$ の関係に変化が現れている。しかし、 $N_{\text{Sn}}=0.191$ における液相線温度は 1215°C 程度であり、従来報告されている液相線の温度より 50°C 程度低い温度を得ている。このことより WAGNER and St. PIERRE の測定において、温度制御がうまくいっていない可能性がある。このため測定値はかなりばらついており、二液相分離領域の同定はできていない。また活量の算出にあたり HANSEN の状態図を参照しており、1537°C で $N_{\text{Sn}}=0.41-0.79$ に二液相分離領域が存在すると仮定してデータの整理を行っている。矢沢と小池および丸山と萬谷も同様に HANSEN の状態図を参照し活量を求めている。

上述したように、本研究においては 1500°C 以上で二液相分離領域は認められず、偏晶温度付近では MILLS and TURKDOGAN および SHIRAISHI and BELL の報告に近い結果が得られた。また得られた。また得られた活量値は山本らの報告とよく一致している。これらのことより、

Table 3. Activities and activity coefficients for Fe-Sn alloys.

N_{Sn}	1550 (°C)				1600 (°C)			
	γ_{Fe}	γ_{Sn}	a_{Fe}	a_{Sn}	γ_{Fe}	γ_{Sn}	a_{Fe}	a_{Sn}
0.101	0.996	2.287	0.895	0.230	1.000	2.136	0.899	0.215
0.192	1.000	2.250	0.808	0.432	1.002	2.113	0.810	0.405
0.229	1.007	2.188	0.776	0.502	1.007	2.075	0.776	0.476
0.337	1.060	1.931	0.703	0.651	1.050	1.876	0.696	0.632
0.343	1.065	1.913	0.699	0.657	1.054	1.861	0.692	0.639
0.375	1.092	1.829	0.683	0.685	1.079	1.786	0.675	0.669
0.382	1.099	1.810	0.680	0.691	1.085	1.768	0.671	0.675
0.434	1.161	1.671	0.658	0.725	1.143	1.639	0.647	0.711
0.451	1.186	1.626	0.651	0.733	1.168	1.596	0.641	0.720
0.512	1.294	1.481	0.632	0.758	1.271	1.457	0.621	0.746
0.538	1.352	1.423	0.624	0.766	1.328	1.401	0.613	0.754
0.580	1.460	1.340	0.613	0.778	1.430	1.321	0.600	0.767
0.632	1.622	1.251	0.597	0.790	1.579	1.239	0.581	0.783
0.658	1.719	1.212	0.588	0.797	1.666	1.203	0.570	0.792
0.663	1.738	1.205	0.586	0.799	1.684	1.196	0.566	0.793
0.716	1.972	1.139	0.560	0.816	1.887	1.136	0.536	0.813
0.785	2.349	1.074	0.505	0.843	2.206	1.079	0.475	0.847
0.892	3.123	1.016	0.337	0.906	2.921	1.022	0.315	0.912

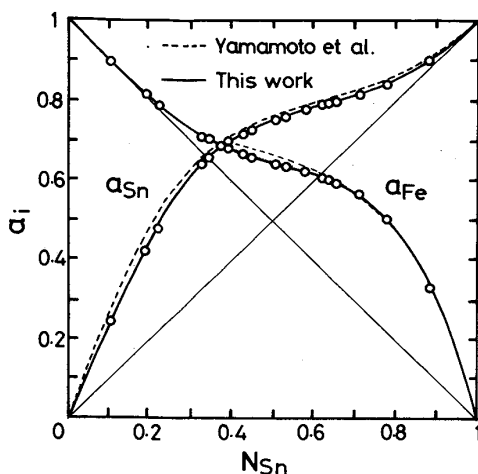


Fig. 7. Activities for Fe-Sn binary system at 1550°C.

活量の算出において HANSEN の状態図を参照することには疑問があると考えられる。

4.3 他の状態図作成法との比較検討

質量分析法の状態図作成への応用例として、上島、一瀬と盛¹⁷⁾は Fe-Mo 系合金の熱分析、および一瀬、上島と宮川¹⁸⁾は Fe-W 系合金の熱分析への応用を試みている。この方法は、昇温および降温時に相変態（不変系反応）が生じた場合、変態潜熱の吸収、放出にともなうイオン電流強度の停滞を検出する方法であり、本研究の方法とは異なっている。液相線および二相分離などの検出には、潜熱の吸収、放出をほとんどともなわないためにこの方法は適用できない。一方、本研究の方法は相が変わることによる活量変化を検出する方法であり、潜熱の吸収、放出をほとんどともなわない場合でも検出することができる。

一般的な状態図作成法として、組織観察による方法、熱電対を用いた熱分析法などがある。組織観察による方法では、前述したように試料を高温から冷却する際に、別相が析出するなどの問題がある。しかし、質量分析法では *In situ* での測定が可能であり、このような問題はない。また熱電対を使用する熱分析では、温度測定に熱伝導の影響をうけ、温度変化の検出に時間的な遅れを生じる。一方、質量分析法では、試料温度の変化および試料表面の状態の変化がイオン電流強度の変化として直接検出されるため、時間的な遅れは生じない。

しかし、質量分析法を応用する場合、試料の蒸気圧が測定可能な範囲内 (10^{-9} - 10^{-3} atm) でなければならないなどの制約がある。一方、試料の蒸気圧がこの範囲内であれば、他の状態図作成法では測定が困難な高温においても測定が可能である。また、状態図作成と同時に熱

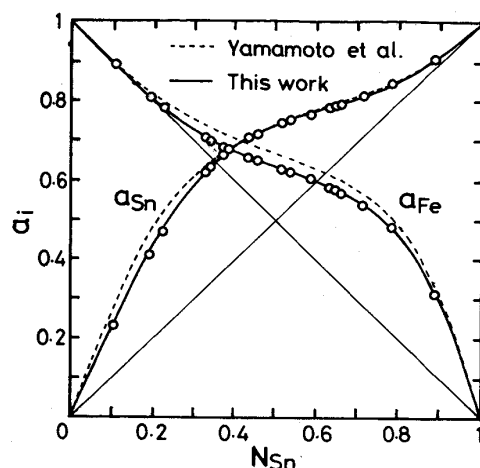


Fig. 8. Activities for Fe-Sn binary system at 1600°C.

力学的な量も得ることができるのも、この方法の特徴である。

5. 結 言

質量分析法により Fe-Sn 二元系合金の二液相分離領域 (Miscibility gap) の測定を行い、次のような結果が得られた。

(1) 臨界温度は 1495°C 付近にある。

(2) 偏晶温度付近での二液相分離領域の存在する組成範囲は MILLS and TURKDOGAN および SHIRAIISHI and BELL の報告とほぼ一致している。

1550, 1600°C における活量の測定を行った。得られた活量曲線は大きく正に偏倚しているが、二液相分離領域の存在は認められない。

他の状態図作成法との比較検討を行った。

最後に、本研究に関する御討論、御助言いただきました(株)日本真空技術の松浦正道氏、(株)東芝の神林茂氏に深く感謝いたします。また、試料組成の分析を行っていただいた早稲田大学鋳物研究所化学分析室の川井恭子氏ならびに、測定に協力された大原伸昭、中平順也および鈴木達也氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) M. HANSEN and K. ANDERKO: Constitution of Binary Alloys (1958) [McGraw-Hill Book Co., New York]
- 2) K. C. MILLS and E. T. TURKDOGAN: Trans. Metall. Soc. AIME, **230** (1964), p. 1202
- 3) S. Y. SHIRAIISHI and H. B. BELL: Inst. Mining Metall. Trans. /sec. C, **77** (1968), p. 104
- 4) 矢沢 彬, 小池一男: 日本鉱業会誌, **85** (1969), p. 39
- 5) 丸山信俊, 萬谷志郎: 日本金属学会誌, **44** (1980), p. 1422
- 6) 山本正道, 森 暁, 加藤栄一: 鉄と鋼, **67** (1981),

- p. 1952
- 7) 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]
- 8) 加藤栄一, 古川 武: 早稲田大学鋳物研究所報告, **27** (1973), p. 97
- 9) N. R. DRAPER, M. SMITH: Applied Regression Analysis (1966) [John Wiley & Sons, Inc., New York]
- 10) T. R. A. DAVEY: Inst. Mining Met. Trans. /sec. C, **76** (1967), p. 66
- 11) A. N. CAMPBELL, J. H. WOOD and G. B. SKINNER: J. Am. Chem. Soc., **71** (1949), p. 1729
- 12) D. T. HAWKINS and R. HULTGREN: Metals Handbook, ed. by T. LYMAN, **8** (1973), p. 306 [American Society for Metals]
- 13) 幸塚善作, 志田原泰博, 渡部長徳, 杉本栄佑, 森山徐一郎: 日本鋳業会誌, **84** (1968), p. 1657
- 14) M. ARITA, M. OHYAMA, K. S. GOTO and M. SOMENO: Z. Metallkd., **72** (1981), p. 244
- 15) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: J. Phys. Chem., **71** (1967), p. 1403
- 16) S. WAGNER and G. R. St. PIERRE: Metall. Trans., **3** (1972), p. 2873
- 17) 上島良之, 一瀬英爾, 盛 利貞: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 2569
- 18) 一瀬英爾, 上島良之, 宮川昌治: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 791