

(52) Fe-V合金の1600℃における活量の質量分析的測定

早稲田大学 理工学部 ○古川 武  
エ博加藤 栄一

1. 緒言. クロードセンサーと質量分析計とを組み合わせた方法により、Fe-V合金の1600℃における活量と全濃度範囲にわたって測定した。従来、高温におけるFe-V合金の活量の測定はVの低濃度側に限られており、Vの高濃度側における測定はまだ無い。Vの高濃度側では1600℃付近において固体状態となるため、測定値よりFe-V二元系状態図のこの温度付近の液相線の決定を合わせて行ない、また純鉄、純バナジウムの固体状態からの蒸発熱の測定も行なった。

2. 実験方法 実験装置はRM-6 K形日立Knudsenセル形質量分析計を主体とするものであるがKセル支持機構とフラメント支持機構は自作した。0.5または0.3 mm<sup>2</sup>のオリフィスを有するアルミナ製Kセル(内径9 mm<sup>2</sup>, 外径11 mm<sup>2</sup>, 高さ13 mm)を均熱板付タンタルセプター(外径26 mm<sup>2</sup>, 高さ35 mm)に納め、セプターの上部および下部を各々一對の輪状タングステンフラメントにより電子衝撃加熱し、約1450~1650℃の範囲で<sup>51</sup>V<sup>+</sup>と<sup>54</sup>Fe<sup>+</sup>を測定した。たゞ190 atomic% Vの試料のみ、鉄イオンは<sup>56</sup>Fe<sup>+</sup>を測定し、<sup>54</sup>Fe<sup>+</sup>に変換した。イオン化電圧は16~20 eVを用い、イオン加速電圧は3.6 kVまたは4.5 kVを用いた。測定されたイオン強度より、BeltonとFruehan'sの誘導した下式により成分の活量を求めた。

$$\log Y_i = - \int_{N_i=1}^{N_i=N_i} N_2 \cdot d \left\{ \log \frac{I_2^+ \cdot N_1}{I_1^+ \cdot N_2} \right\}$$

ここでY<sub>i</sub>, N<sub>i</sub>, I<sub>i</sub><sup>+</sup>は各々成分iのRault基準の活量係数、モル分率、イオン強度である。

試料は何種類かのFe-V合金をアルゴンアーク溶解により溶製して用いた。1回の測定に使用する試料重量は約1~3gであった。測定温度において固体状態および固液共存状態のものは試料を細粉状にしてセルに充填した。

3. 実験結果. 純鉄、純バナジウムの蒸発熱として次の値を得た。鉄、 $\Delta H_{\text{evp}} = 93.9 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ , 1536~1425℃  
バナジウム、 $\Delta H_{\text{evp}} = 107.0 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ , 1602~1487℃  
<sup>51</sup>V<sup>+</sup>と<sup>54</sup>Fe<sup>+</sup>との比をイオン化のための電子加速電圧が30 eVまでの範囲で測定したところ16~30 eVの範囲でほぼ一定であった。またM/e=200までの範囲でバナジウムの酸化物としてVO<sup>+</sup>のみが検出されたが、上記の結果より、測定に使用した電子加速電圧ではVOカシクフラグメントによって主としてV<sup>+</sup>はほとんど影響のないことが確かめられた。また固体状態の測定では、4時間以内の測定において<sup>51</sup>V<sup>+</sup>と<sup>54</sup>Fe<sup>+</sup>との比に変化はなく、<sup>54</sup>Fe<sup>+</sup>のいわゆるsurface depletionは生じないことが確かめられた。一方Vの低濃度側においてはイオン強度比の再現性が乏しく、この原因はセル内のVOによるものと考えられた。このため、AlをV濃度の約1 atomic%になるようにFe-Al合金として添加し、良好な結果を得た。得られたFeおよびVの活量を図1に示したが、両成分の活量は全濃度領域にわたって負に偏倚し、また、 $Y_{\text{Fe}} = 0.39$ ,  $Y_{\text{V}} = 0.15$ を得た。この結果は従来の結果とほぼ一致した。Fe-V二元系状態図の1600℃付近の液相線の温度は従来の値よりも約20~30℃高い値を得た。

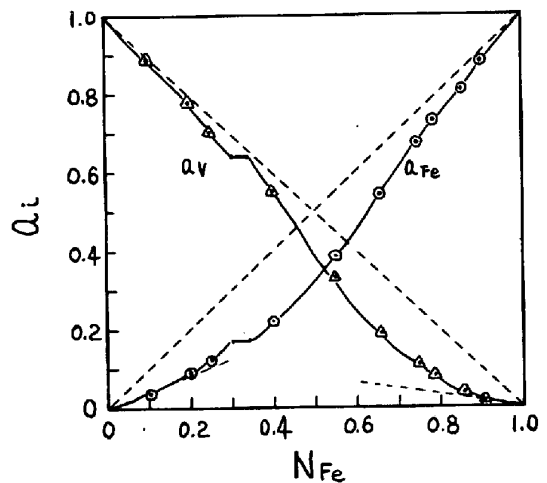


図1. Fe-V合金の1600℃における活量