'74－S 432
669.15'295-192: 541.127.2: 531.75

(94)Fe-Ti合金の1600℃における活量の質量分析的測定

早稲田大学 鋳物研究所 ○古川 武
工博 加藤 栄一

1. 緒 言：クヌードセンセルと質量分析計とを組み合わせた方法により、Fe-Ti合金の1600℃における活量を全組成範囲にわたって測定した。従来、Fe-Ti合金の高温での測定は少なく、Tiの低濃度側に限られていたが、最近G.R.St.Pierreら[1]が本研究と同様な方法を用いてFe-Ti系について全組成範囲にわたる測定を報告している。彼らはトリアのセルを用いて測定を行なったが、試料とセルとがぬれを生じ、いわゆるクリープ現象によって安定したイオン強度が得られないため、セルの蓋とサセプターとの間にMo製のシールド板を入れ、クリープ現象によってオリフィスから出てくる試料をこのシールド板に吸収させて試料の再蒸発を防ぎ、安定なイオン強度を得たと報告している。しかし著者らはこのような方法では誤差が大きいと考え、先に報告したFe-V合金についての研究[2]から、この現象は微量のThを添加することにより防ぐことができると予想した。

2. 実験方法：実験装置は先にFe-V合金についての測定結果を報告した時とほぼ同様であるので省略する。ただし今回の実験ではトリアのセルを自作して用いた。セル本体の形状は上部外径9.5mm、底部外径11mm、高さ11mmの円錐台形である。蓋は直径11mm、厚さ1mmでオリフィス径は0.4，0.6，0.7mmφのものを用いた。またセル内の酸素分圧を下げるために14.8wt%ThのFe-Th合金を作製し、Th濃度が溶質濃度の約1atom%になるように添加した。イオン強度は1640～1500℃の範囲で$^{48}Ti^+$と$^{54}Fe^+$を測定した。ただし90atom%Tiの試料のみFeは$^{56}Fe^+$を測定し$^{54}Fe^+$に変換した。イオン化電圧は19V，イオン加速電圧は4.5KVで行なった。測定されたイオン強度よりBeltonとFruehanの誘導した次式により成分の活量を求めた。

$$\log \gamma_1 = -\int_{N_1=1}^{N_1=N_1} N_2 \, d\log\left\{\frac{I_2^+ \cdot N_1}{I_1^+ \cdot N_2}\right\}$$

ここでγ_1，N_1，I_1^+は各々成分1のRaoult基準の活量係数，モル分率，イオン強度である。試料の純度はFeが99.97%，Tiが99.9%で、各々ブロック状で1～2gをセルに入れた。

3. 実験結果：純チタンの蒸発熱として次の値を得た。

$\Delta H^\circ_{evp} = 102.1 \ \mathrm{kcal \cdot mole^{-1}}$ 1638～1526℃

この値は従来の値とほぼ一致している。Fe-Ti合金試料の測定では試料とるつぼとのぬれは生じなかったが、Tiが高濃度の試料ではセル内部のるつぼ壁および蓋にやや蒸着膜が認められた。しかし試料と接する付近のるつぼ壁では蒸着膜は認められず、また69.4atom%Tiの試料においてオリフィス径が0.4mmφと0.7mmφでのイオン強度比が良い一致を示していることから、クリープ現象あるいはsurface diffusionおよび蓋を通してのいわゆるvolume diffusionは無かったものと考えられる。図1に得られた活量曲線を示した。従来の状態図では1600℃の液相線濃度は約3atom%Feであり、本実験では9.95atom%Feまでの測定であるので、Tiの活量は液体基準の値を得た。著者らの結果はG.R.St.Pierreらの結果と比較して、特にTiの低濃度において大きく異なり、彼らの結果よりも両成分ともさらに負に偏倚した。最小自乗法によるデータ整理をまだ行なっていないが、概算値として$\gamma^\circ_{Ti}=0.023$，$\gamma^\circ_{Fe}=0.037$を得た。

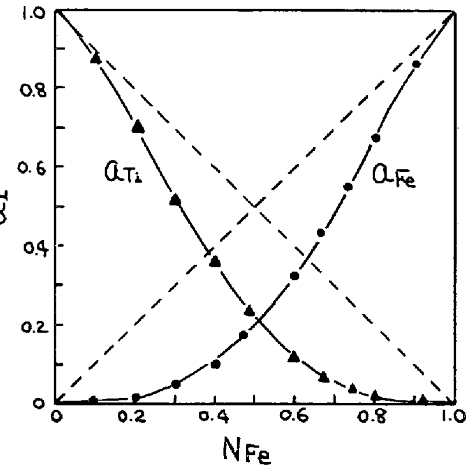

図1．Fe-Ti合金の活量曲線(1600℃)

1). S.Wagner, G.R.St.Pierre：Met.Trans. vol.5(1974).P.887. 2). 加藤・古川：本誌. 59(1973).No.4. P.53.