

(185) クヌーゼンセル-質量分析法によるFe-Mo合金の活量測定

京都大学・工学部

一 瀬 英 爾
内 尾 俊 明
盛 利 貞

1. 緒言 クヌーゼンセル-質量分析法による合金の活量測定は数多く報告されているが、そのほとんどは、特にFe合金については、Belton & Fruehan の提案したイオン強度比法によっている。この方法は合金両成分が適当な蒸気分圧を示す系にのみ適用でき、Fe-Mo合金のように片方の成分の蒸気分圧が極端に低い系には適用できない。このような場合には内部標準法などの適用が考えられるが、実際にこの方法が利用された例は少ない。一方Fe-Mo二元系の活量は、いまだ実測されていない。筆者らはこのような場合に適用できる方法を考案し、Fe-Mo合金の活量測定を試みた。

2. 測定原理および実験方法 この方法の特徴は内部標準物質として試料中のFeを用いる点にある。すなわち、試料(2g)はあらかじめ合金化せず、図1に示すようにMoを下に、Feを上クヌーゼンセル(Al₂O₃製, 8.5mmid. X 11.3mmad. X 12mmh, オリフイス径0.4~0.5mm)に装入する。まず比較的低温(1350~1400°C)で測定すれば、合金化する前のFeのイオン強度を得ることが出来る。この値と純Feの昇華熱ΔH^s, 蒸発熱ΔH^vを用いて図2のように折線l₁を引けば、実験温度全域において、使用したセルからの純Feのイオン強度I_{Fe}⁰を知ることが出来る。さらに加熱して、1580°C付近に保持し、合金均一化をはかる。イオン強度が安定するのを待って合金中のFeのイオン強度I_{Fe}を測定する。これよりlog I_{Fe}Tを1/Tに対してプロットすれば図2のl₂となる。I_{Fe}およびI_{Fe}⁰は同一セルからのイオン強度であるから、温度Tにおける合金中のFeの活量a_{Fe}は図2より次式で与えられる。

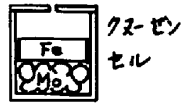


図1 試料の装入

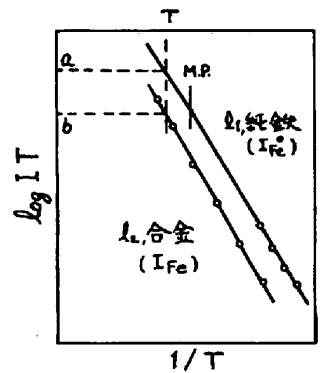


図2 測定原理

3. 実験結果 純鉄の測定より、昇華熱ΔH^s = 90.3 ± 1 Kcal/g.atom, 蒸発熱ΔH^v = 86.7 ± 1.5 Kcal/g.atomを得た。

1550°C, 1500°CにおけるFe-Mo合金中のFeの活量を求めた。液固相線の位置は状態図によった。またMo側固溶体中の活量はHenryの法則に従うと仮定した。これよりGibbs-Duhemの関係によりMoの活量を計算した。図3に1550°Cの結果を示す。

Feの活量はFe高濃度域でRaoultの法則より負に偏移し、Moの活量は大きく正に偏移した。

本実験のような測定では、実験途中での感度変化は許されない。実験中の感度変化の検出は不可能であるが、充分安定した条件で測定を行えば、データの再現性などから見て感度変化はたとえ起ったとしても無視できる程度のもので考えられる。

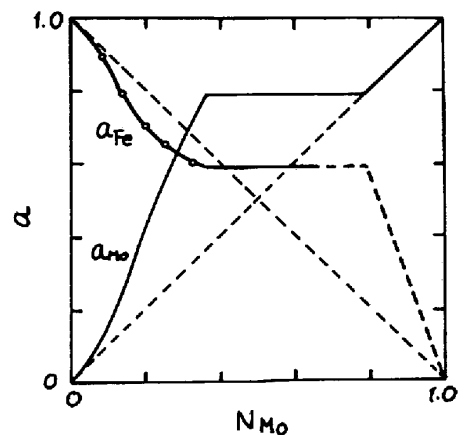


図3 Fe-Mo合金の活量(1550°C)

* 藤村らによる蒸発速度法による測定があるが公表されていない。
中山正章; 京都大学工学部冶金学教室昭和47年特別研究報告