

(175) クヌーゼンセル質量分析法によるFe-W合金の熱力学的研究

京都大学 工学部 ○工修 上島良之, 工修 山名 寿
工博 一瀬英爾, 工博 盛 利貞

1. 緒言

筆者らはAgあるいは固体Feを内部標準物質に用いて、製鋼温度域におけるFe-高融点金属合金の活量をクヌーゼンセル質量分析法によって測定する方法を考案し、Fe-Mo合金の熱力学的研究を行った¹⁾。さらにこの方法に検討を加え測定精度を向上させるとともに、Fe-W合金系に本法を適用して熱力学的諸量を測定した。また本系における $\alpha=L+E$, $\epsilon=L+W$ の変態温度を確認した。

2. 実験方法

内径9mm, 高さ11mm, オリフス径0.4mmの Al_2O_3 るつぼをクヌーゼンセルとして用いた。セルの加熱は、セルを収めたTa製セルホルダーを電子衝撃加熱する方式で行なう。測定は以下に述べる方法で行なった。まず合金試料をセルに装入し、表面を純Fe箔で覆う。これをFeの融点(1538°C)直下まで加熱する。その間、数温度においてFeのイオン強度 I_{Fe}^+ を測定する。これは固体純Feからの I_{Fe}^+ である。次にFeの融点以上に加熱しFe箔と合金を溶融混合させた後 I_{Fe}^+ を測定する。これはFe-W合金からの I_{Fe}^+ である。さきに得た固体純Feからの I_{Fe}^+ をもとにして、 $\log I_{Fe}^+ \cdot T$ vs $1/T$ 図上で溶融Feの蒸発熱を用いて活量測定温度における溶融純Feからの I_{Fe}^+ を求める。このようにして求めた同一セルからの純Feおよび合金からの I_{Fe}^+ の比が溶融純Feを標準状態とした活量 $a_{Fe(l)}$ を与える。また $\log I_{Fe}^+ T$ vs $1/T$ プロットの勾配から蒸発熱、混合熱を求めた。さらに変態点における I_{Fe}^+ から不変型変態温度を測定した。

3. 実験結果

1600°Cにおける活量を図に示す。図中 $a_{W(s)}$ は $a_{Fe(l)}$ よりGibbs-Duhem式を用いて計算した。ただし溶鉄領域ではDarkenの2乗型式、W固溶体では正則溶体を仮定した。

$\alpha=L+E$, $\epsilon=L+W$ の変態点としてそれぞれ1547°Cおよび1648°Cを得た。

4. 検討

セルに純Fe塊を入れ、表面をFe箔で覆い、上述と同様の測定を行なうと、Fe箔からの I_{Fe}^+ 値と、一旦溶融凝固させた後の固体Feの I_{Fe}^+ 値との間には、わずかな差があった。これは箔や試料の溶融に伴う表面形状の変化によるものと考えられる。本方法による活量の測定値にはこの差を補正する必要がある。今回の測定では、ホルダーの加熱条件や箔の形状に検討を加え、補正量を1~2%に抑えることができた。その結果測定信頼性が向上した。本系の熱力学的研究として不破²⁾の高温熱量計による $x_W < 0.075$, 1600°Cにおける ΔH^M の測定、Kirchner³⁾による状態図からのミキシングエネルギー Ω の計算がある。本研究で得た ΔH^M は溶鉄領域で正であり、不破の結果と同じ傾向を示した。また活量はKirchnerの得た Ω による計算値に近い値であった。変態点温度はSinha⁴⁾の報告値と一致した。

1) 一瀬, 丹尾, 佐生, 上島, 盛; 鉄と鋼, 66(1980), 1075, 2) 不破, 井口, 昇, 斎藤; 学振第140委員会, 第12回資料, (1979), 3) G. Kirchner, H. Harvig & B. Uhrenius; Met. Trans., 4(1973), 1059, 4) A. K. Sinha, & W. Hume-Rothery; JISI, 205(1967), 1145.

