

© 1982 ISIJ

論文

クヌーゼンセル質量分析法による Fe-Mo 合金の熱分析

上島 良之*・一瀬 英爾*²・盛 利貞*³

Thermal Analysis of Fe-Mo Alloys by the Use of Knudsen Cell Mass Spectrometry

Yoshiyuki UESHIMA, Eiji ICHISE, and Toshisada MORI

Synopsis :

Thermal analysis of Fe-Mo alloys was carried out by the use of Knudsen cell mass spectrometry. The composition range of the alloys and the temperature range studied were 25 to 67 at %Mo and 1 300 to 1 650°C, respectively.

Temperatures for invariant transformation reactions obtained are as follows :

$$\begin{aligned}\alpha &= L + \delta && ; 1\,454 \pm 2^\circ\text{C} \\ \delta &= L + \sigma && ; 1\,503 \sim 1\,521^\circ\text{C} \\ \sigma &= L + (\text{Mo}) && ; 1\,610 \pm 1^\circ\text{C}\end{aligned}$$

The temperatures for the decomposition of α and δ phases agree well with the previously reported values. As to the temperature of the decomposition of σ phase, present result is about 70°C higher than the previous value.

On cooling of samples, linear relation was observed between the degree of super cooling and the temperature at which the transformation took place.

In this technique, the ion intensity is used as the measure of the temperature of sample. The ion intensity is related to the effusate in equilibrium with the surface of sample. Further, the ion intensity is roughly exponential function of the temperature. Thus, this technique is featured with noncontactive, very low time constant and highly sensitive measurement of the temperature of sample.

1. 緒 言

筆者らはさきに Fe-Mo 合金の製鋼温度域における活量測定をクヌーゼンセル質量分析法を用行つていた¹⁾。その際 Fe-Mo 系の σ 相が従来報告されている分解温度より高温まで存在している可能性のあることを認めた。

一方クヌーゼンセル質量分析法は試料の蒸気圧を熱的に非接触に連続測定することから、試料の温度変化を熱伝導などの影響を受けることなく迅速かつ高感度で検出することが可能であるので、この方法を熱分析に応用することを考えた。

本研究ではクヌーゼンセル質量分析計を用いて 1 300 ~ 1 650°C の温度範囲で Fe-Mo 合金の熱分析を行い、各種の不変系反応温度を測定した。また本法の測定条件や特徴を検討した。

2. 実験方法

試料を装入したクヌーゼンセルを加熱し、発生した分

子流を質量分析計に導入し、試料の蒸気分圧に比例したイオン強度を測定する。本研究では Mo の蒸気圧が非常に低く (1 600°C で約 10^{-11} atm) 測定不可能であるので ^{56}Fe のイオン強度 I_{Fe} のみを測定した。以下に熱分析の原理を簡単に述べる。

合金試料を一定速度で加熱、冷却し、 I_{Fe} を連続測定して I_{Fe} の加熱、冷却曲線を得る。このとき相変態 (不変系反応) が起これば、変態潜熱の吸収、放出に伴い試料温度の停滞が起こる。このとき I_{Fe} も試料温度とともに変化するが、イオン強度は試料の温度変化に対して非常に敏感であるので熱電対では検出困難なごくわずかな温度の停滞も容易に検知することができる。例えば純 Fe の A_4 変態の潜熱は 200 cal/mol であり、試料 0.1 g では約 0.4 cal にすぎないがイオン強度に停滞が現れる。さらにイオン強度の測定から変態温度を決定することが可能である。

2.1 装置

使用した日立 RM 6K クヌーゼンセル質量分析計の

昭和 56 年 12 月 11 日受付 (Received Dec. 11, 1981)

- * 京都大学大学院 (現: 新日本製鉄(株)) (Graduate School, Kyoto University, Now Nippon Steel Corp.)
- *² 京都大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku Kyoto 606)
- *³ 京都大学工学部 (現: 鉄鋼短期大学) 工博 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Now Iron and Steel Technical College)

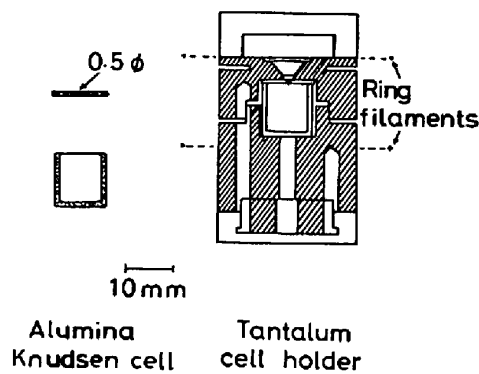


Fig. 1. Knudsen cell and cell holder.

詳細はすでに報告した²⁾ので、ここでは測温などに関係する部分についてのみ述べる。

クヌーゼンセルおよびセル容器を Fig. 1 に示す。セルは気密質高純度 Al_2O_3 製[†]で、外径 11 mm、内径 9 mm、高さ 12 mm のつぼと、厚さ 1 mm の蓋から成り、オリフィス径は 0.5 mm である。セルは Ta 製容器に納め、W製の上下2本のリングフィラメントからの電子衝撃によつて加熱する。セル容器とフィラメント間の印加電圧は 0.5~1.8 kV の間に設定でき、各フィラメントからの電子流は独立に制御できる。測温は、セル容器のセル底面中心部およびセル側面上部に挿入した2対の w/w-Re26% 熱電対により行う。すなわち下部熱電対の温度、 T_B ならびに上部および下部熱電対の温度差 Δt ($=$ [上部熱電対温度] $-T_B$) をデジタルボルトメーターおよびレコーダーで測定する。 T_B は 0.5°C、 Δt は 0.1°C まで読み取ることができる。実験中は Δt を指標にして、上下の電子電流を調節しセルの均熱性を制御した。

2.2 試料

Fe-Mo 合金試料は、すでに報告した Fe-Mo 系の活量測定の際に用いたものの一部である。組成は 25~67 at%Mo であり、真空アーク溶解炉または浮揚溶解炉(高純度 He 雰囲気)により純 Fe、純 Mo から溶製したものである。原料純 Fe の分析値は次のとおりである。C; 0.002, Si; <0.005, Mn; <0.001, P; 0.005, S; 0.005, Cu; 0.005, Ni; 0.004, Cr; 0.003, Co; 0.013, Ti; 0.003, V; <0.001, Al; 0.003, O; 0.0042, N; 0.0017(wt%)。また Mo の純度は 99.97 wt% である。

試料の化学分析法については前報¹⁾で述べたので省略する。

2.3 測定方法

イオン源の測定条件を Table 1 に示す。

試料の測温を正確に行うためには、後述のように Δt と試料体積を一定にし、また試料を一旦セル内で溶落させておくことが必要である。試料はすべて 0.25 cm³(Fe Mo 合金では約 2 g) 一定とした。また測定に先立つて 10⁻⁶~10⁻⁷ Torr の真空中で 1300°C 以上にセルを加熱し、脱ガスを行うとともに試料を溶落させた。また測定中はつねに Δt を 30±0.5°C に保つた。

合金の相変態の検出は次のようにして行つた。

合金試料を装入したセルを 1300~1650°C の所定温度から一定速度(通常 3~5°C/min)で加熱あるいは冷却し、 I_{Fe} を連続測定し、加熱、冷却曲線を得る。 I_{Fe} に現れた停滞より相変態を検出した。このとき Δt にも試料の吸熱、発熱によるピークが現れるので相変態の確認ができる。

変態進行中の T_B の値からおおよその変態温度が推定できるが、 T_B は試料以外すなわちセル容器等からの伝熱により変態中一定値を示さず誤差が大きい。そこで次のようにして変態温度を求めた。

まず変態点におけるイオン強度 I_c , I_r を Fig. 2 に示すように定める^{†2}。また変態反応の検出の前後で、変態点上下のいくつかの温度でセルを一定温度に保持し I_{Fe} が安定するのを待つて平衡イオン強度を測定する。このとき、 I_{Fe} が 10 min 間一定値を示せば平衡と見な

Table 1. Conditioning of the ion source.

Ion acceleration voltage	3 200 V
Chamber voltage	80 V
Repellers voltage	8 V
Target voltage	30 V
Grid voltage	-20 V
Total emission current	25 μA
Target current	18 μA

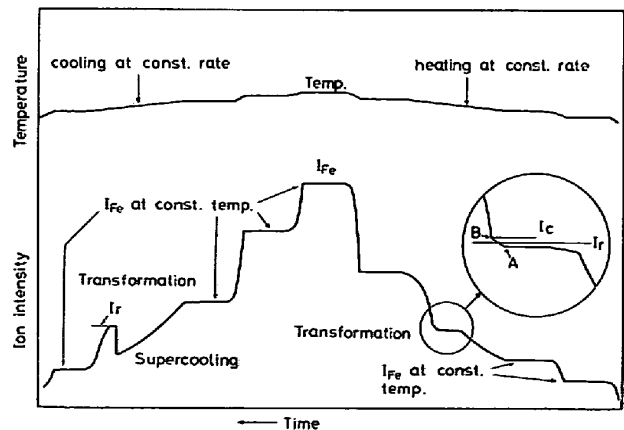


Fig. 2. Schematic illustration of measurements.

^{†2} I_c , I_r の定め方については 4.1.1 節参照。

[†] 日本化学陶業, SSA-S

した。この定温測定を、昇降温を繰り返して行い、測定が可逆的であることを確認した。この測定の様子を Fig. 2 に図式的に示す。

一方 I_{Fe} と蒸気分圧 P_{Fe} および試料温度 $T^{†3}$ との間には次式が成り立つ。

$$P_{Fe} = kI_{Fe}T \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし k は装置定数である。

試料が均一な 1 相である場合は (1) 式と Gibbs-Helmholtz 式とから

$$\ln(I_{Fe} \cdot T) = -\Delta H_{Fe}^v / RT + \text{const.} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ただし ΔH_{Fe}^v は次式で定義される量であり、部分モル蒸発熱と呼ぶ。

$$\Delta H_{Fe}^v \equiv \Delta H_{Fe}^{0v} - H_{Fe}^M \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで ΔH_{Fe}^{0v} は純 Fe の蒸発熱、 H_{Fe}^M は混合の部分モルエンタルピーである。

上記の定温イオン強度測定の結果を用いて、変態点の上下のそれぞれの温度範囲で、 $\ln(I_{Fe} \cdot T)$ と $1/T$ の関係を回帰分析すると、測定試料が均一な 1 相である場合はもちろん、2 相平衡にある場合にも十分良い精度で直線関係が成り立つことを確認した。すなわち

$$\ln(I_{Fe} \cdot T) = A/T + B \quad \dots\dots\dots (4)$$

ただし A, B は定数

(4) 式に変態点におけるイオン強度 I_C を代入すると、そのときの試料温度すなわち変態点温度 T_C が得られる。(4) 式は変態点上下のそれぞれの領域で定まるので、高温側の (4) 式からの T_{ch} 、および低温側の T_{cl} の 2 つの温度が得られる。両者を平均して変態温度 T_C とした。 I_T から同様にして変態温度 T_T を求めることができるが、4.1.1 節に述べる理由により真の変態温度としては昇温時の値 T_C を採つた。

2.4 試料温度の決定、温度補正法

セルの温度は Fig. 1 に示したようにセル下部熱電対で測定している (T_B)。試料の真温度 T と T_B との差 ΔT を温度補正值とする、すなわち

$$\Delta T = T - T_B \quad \dots\dots\dots (5)$$

ΔT は純 Fe および純 Pd の変態点から求めるが、2.3 節で述べた合金の相変態の場合と同様、変態点のイオン強度とその上下の温度域における定温イオン強度測定から決定した。すなわち、セルに純 Fe あるいは純 Pd を入れ、 ^{56}Fe 、 ^{106}Pd のイオン強度を測定する。純 Fe については A_4 点 (1394°C)³⁾、融点 (1538°C)³⁾、純 Pd については融点 (1554°C)³⁾ の I_C を測定する。定温イオン強度測定は Fe については $1370 \sim 1650^\circ\text{C}$

で、Pd については $1440 \sim 1660^\circ\text{C}$ で $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 間隔で昇降温を繰り返して行つた。

定温イオン強度測定から回帰分析により次式を得る。

$$\ln(I_{Fe} T_B) = A/T_B + B \quad \dots\dots\dots (6)$$

この場合は温度として T_B を用いるが、 $\ln(I_{Fe} T_B)$ は変態点の上下でそれぞれ $1/T_B$ に対して十分な精度で直線と見なし得ることを確かめた。(6) 式に上記の I_C を代入すると、試料が変態点にあるときの T_B の値 $T_B(\text{tr})$ が得られる。上記各変態点温度の推奨値を $T(\text{tr})$ と表わすと ΔT は次式で与えられる。

$$\Delta T = T(\text{tr}) - T_B(\text{tr}) \quad \dots\dots\dots (7)$$

かくして得られた ΔT を用いて試料温度 T が得られる。すなわち

$$T = T_B + \Delta T \quad \dots\dots\dots (8)$$

この補正方法は加藤ら⁴⁾ が提案した方法と原理的には同じである。ただし、変態点を連続昇温しつつ通過するときのイオン強度の停滞点を用い、また (6) 式を変態点の上下の温度域に別々に適用するなど細部に変更を加え精度の向上を期した。

3. 実験結果

3.1 温度補正值 ΔT について

純 Fe の A_4 点、融点および純 Pd の融点における ΔT の測定値を Table 2 に示す。 ΔT の平均値はそれぞれ 48°C 、 45°C 、 47°C であつた。後述するように ΔT は種々の実験条件に左右されるが、本実験中は表に示した $\Delta t = 30^\circ\text{C}$ 、試料体積 0.25 cm^3 、オリフィス径 0.5 mm で測定を行つた。

最近 30 年間の純 Fe の A_4 点および融点の報告値^{5)~13)} を Table 3 に示す。これらの値のばらつきを考慮すればさきに求めた各変態点における ΔT は同一と見なすことができる。そこで本研究の測定温度範囲における ΔT として、二次基準点である Pd の融点における $\Delta T (= 47^\circ\text{C})$ を用いることにした。

Table 2. Values for ΔT .

Transformation used	ΔT ($^\circ\text{C}$)	Mean value
A_4 point of Fe (1394°C)	49.3 47.0	48
Melting point of Fe (1538°C)	45.4 45.6 43.9 45.1 45.2	45
Melting point of Pd (1554°C)	46.6 46.5	47

Conditions ; $\Delta t = 30^\circ\text{C}$, volume of metal = 0.25 cm^3 , diam. of orifice = 0.5 mm
Here, ΔT and Δt are defined as follows:
 $\Delta T = [\text{Sample temperature, } T] - [\text{Temperature measured at bottom of the cell, } T_B]$
 $\Delta t = [\text{Temperature measured at top of the holder}] - T_B$

^{†3} 試料温度 T は 2.4 節、(8) 式で求める。

Table 3. Reported values for A_4 and melting point of iron during the last 30 years.

Authors	A_4 point (°C)	Melting point (°C)
T. H. Schofield and A. E. Bacon (1953) ⁹⁾		1537
M. C. Boulanger (1955) ¹⁰⁾	1394	1538
J. R. Pattison and P. W. Willows (1956) ⁷⁾	1402	1535
M. Olette and A. Ferrier (1958) ⁸⁾	1397	
W. A. Dench and O. Kubaschewski (1963) ⁹⁾	1393	
A. K. Sinha, R. A. Buckley and W. Hume-Rothery (1967) ¹⁰⁾	1392	
A. K. Sinha and W. Hume-Rothery (1967) ¹¹⁾		1535
A. Cezairliyan and J. L. McClure (1974) ¹²⁾		1535
ibid (1975) ¹³⁾	1410*	

* not adopted (IPTS-68)

3.2 中間相などの不変系反応温度

合金試料の I_{Fe} の加熱冷却曲線に現れた変態反応の一例を Fig. 3, 4, 5 に示す。Fig. 3 は $L + (Mo) = \sigma$ 反応^{†4}, Fig. 4 は $L + \delta = \alpha$ 反応, Fig. 5 は後述の x_1 および x_2 反応である。いずれの場合も I_{Fe} には加熱時の停滞, 冷却時の過冷および上昇が明瞭に現れており変態反応が起こったことは明らかである。一方, T_B には変態潜熱の吸収放出の徴候はほとんど見られない。

Fig. 6 は定温イオン強度測定によつて得た $\ln(I_{Fe} \cdot T)$ と $1/T$ の関係の一例である。変態点を境にして直線の勾配が変化している。また同一相領域内での直線性は非常に良好である。

全試料について I_C から求めた α, δ, σ 相の分解温度 T_C を Table 4 および Fig. 7 に示す。Fig. 7 に

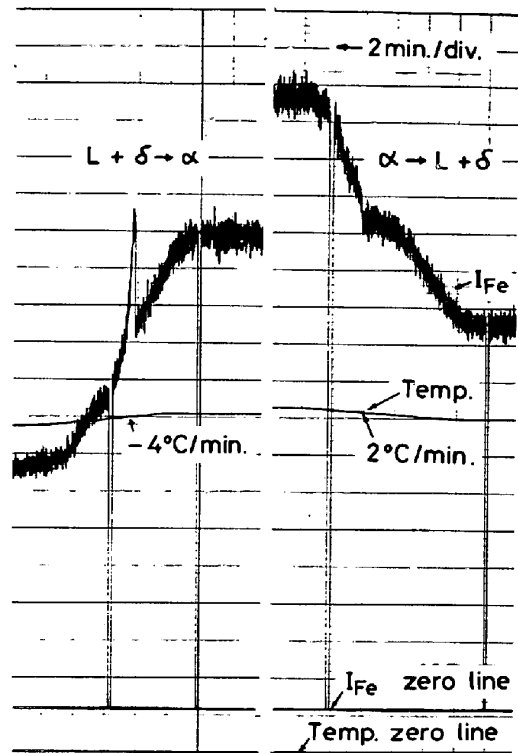


Fig. 4. Heating and cooling curves of ion intensity ($x_{MO}=0.340$).

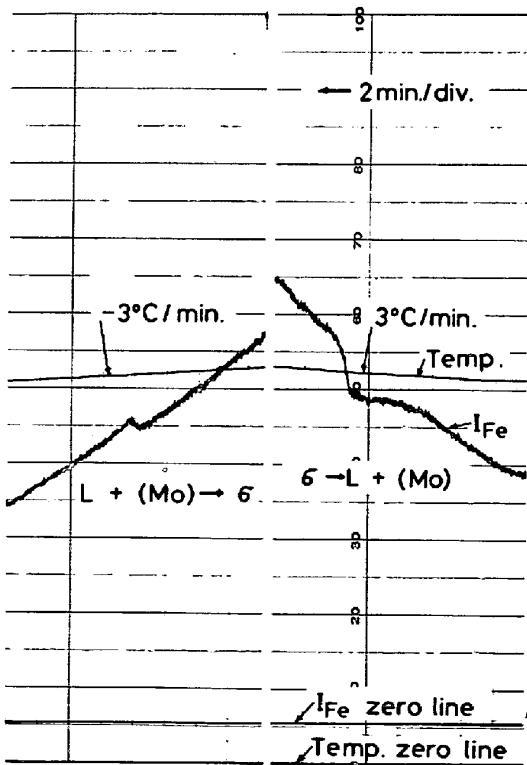


Fig. 3. Heating and cooling curves of ion intensity ($x_{MO}=0.613$).

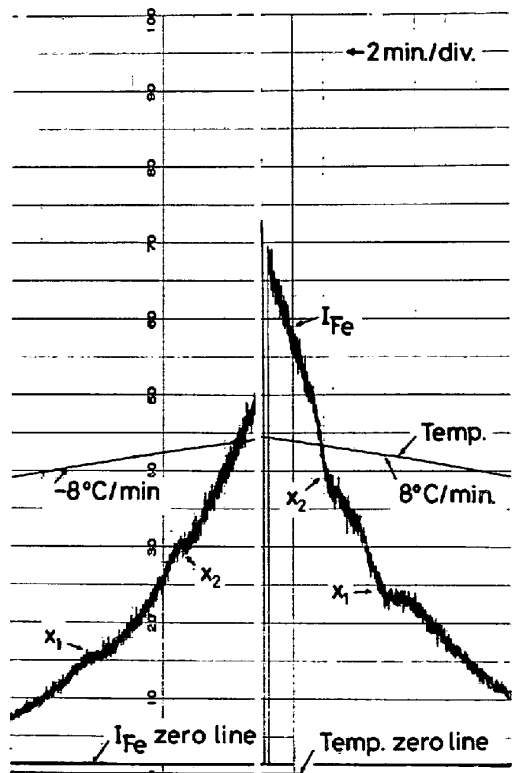


Fig. 5. Heating and cooling curves of ion intensity ($x_{MO}=0.430$).

†4 相の同定は別に報告¹⁴⁾する熱処理実験で行った。

は比較のため Metals Handbook¹⁵⁾ 所載の状態図を破線で示した。

上記の結果をまとめると次のようになる。

σ 相の分解温度は $1610^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ であつた。誤差は6回の測定値の平均値の標準偏差である。

δ 相の分解温度は $x_{\text{Mo}}=0.340$ で 1504°C , $x_{\text{Mo}}=0.427$ で 1521°C と差があつたが、これは変態点における I_{Fe} の停滞がやや不鮮明であつたためと考えられる。

α 相の分解温度は $1452 \sim 1456^\circ\text{C}$ であつた。これは

組成によらず再現性も良好であつた。

さらに Fig. 5 に示したように $x_{\text{Mo}}=0.2 \sim 0.5$ において $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$ の範囲で、2つの相変態を検出した。これらの反応はそれぞれ δ 相の左右の組成で、ほぼ同一温度で現れているので、低温 ($1345 \sim 1374^\circ\text{C}$) の反応を x_1 , 高温 ($1383 \sim 1400^\circ\text{C}$) の反応を x_2 と呼ぶことにする。これらの反応は $x_{\text{Mo}} > 0.6$ の試料には現れなかつた。この2つの反応に対する熱履歴の影響をみるために次の各熱処理を行つた後熱分析をした。 $x_{\text{Mo}}=0.25, 0.34$ の試料については1) 均一液相温度の 1600°C で0.5 h 保持, 2) 液相+ δ 相領域の 1470°C で2 h 保持, 3) 固相領域の 1300 あるいは 1400°C で1 h 保持, $x_{\text{Mo}}=0.43$ の試料については、 δ 相+ σ 相領域の 1470°C で3 h 保持。これらのいずれの場合も x_1, x_2 の2種類の反応を検出した。これらの反応については、 ϵ 相の分解反応である可能性も含めて今後の検討が必要である。

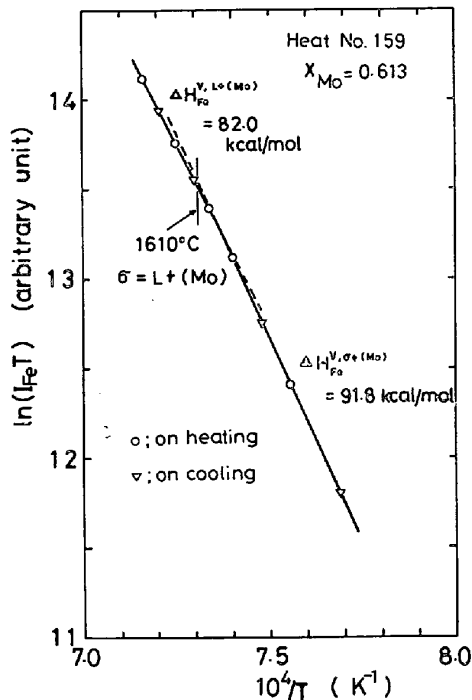


Fig. 6. Relation between $\ln(I_{\text{Fe}} T)$ and $1/T$.

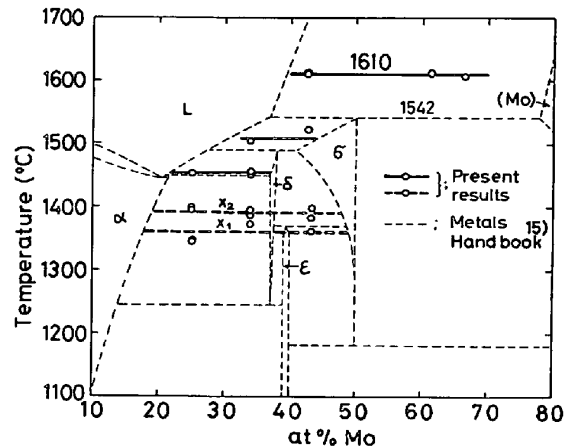


Fig. 7. Results of thermal analysis.

Table 4. Results of Knudsen cell mass spectrometric thermal analysis of invariant transformations in the Fe-Mo alloy system.

Transformation	Heat No.	Composition of alloy (atomic frac. of Mo)	T_c ($^\circ\text{C}$)			T_f ($^\circ\text{C}$)		
$\sigma = L + (\text{Mo})$	147	0.427	1610.0			1599.5		
	148	0.427	1613.3			1599.2		
	149	0.666	1607.4			1575.2	1552.6	
	159	0.613	1611.0	1609.9	1610.5	1604.5	1601.9	1596.7
$\delta = L + \sigma$	148	0.427	1520.6			1502.3		
	156	0.340	1502.8	1504.5		1479.0		
$\alpha = L + \delta$	151	0.339	1451.5			1445.1	1431.6	
	156	0.340	1453.0	1456.0		1452.7	1450.7	1450.5
	158	0.250	1454.7			1455.4	1452.7	
x_2	13	0.430	1399.0			1374.0	1378.7	
	148	0.427	1383.0			1375.0		
	151	0.339	1387.5	1388.7		1335.8	1375.6	1374.3
	156	0.340	1391.6			1365.0		
	158	0.250	1390.9	1399.9		1355.1	1350.6	
x_1	13	0.430	1362.4	1361.0		1332.4	1336.8	
	151	0.339	1374.3			1358.8	1341.3	1341.1
	156	0.340	1374.4			1329.6		
	158	0.250	1346.3	1343.6		1323.1		

4. 検 討

4.1 測温について

試料の真温度や変態温度を求めるため 2.3 節や 2.4 節で述べたような方法を採用したのは以下のような理由による。

温度補正のため純 Fe の融点などの変態点を加熱あるいは冷却しつつ通過するとき、イオン強度は一定となり試料が明らかに変態温度に保たれていることを示しているにもかかわらず、 T_B は一定値を示すことなく連続的に変化し ΔT を決めることができない。

本実験条件ではセル内の蒸気圧は低く、蒸気原子相互の衝突は起こらない。またオリフィスからイオン化室までの距離は 7.5 cm と比較的長く、イオン化室からオリフィスを通して直視することのできる範囲は試料表面中心部の極く一部分である。したがってイオン化室へ到達する蒸気原子は、この試料表面から直接飛来したものがほとんどで、セル内壁から反射されたものなどはほとんど含まれないであろう。したがってイオン強度は試料表面の状態を直接反映し、イオン強度として測定される蒸気原子は試料表面と平衡状態にあると考えられる。

一方、イオン強度の定温測定時にはセル容器の温度分布は定常状態となり試料温度 T と T_B との間には一定の関係が成立すると考えられる。そこで純金属の変態点を用いた温度補正をする場合定温測定から得られた I と T_B との関係(6)式に変態点のイオン強度 I_{tr} を代入すると、試料を変態温度に保つて定温測定をしたときに T_B の示す可き値が得られる。かくて定温測定時、すなわち熱的定常状態における真温度 T と T_B との関係が得られる。

合金試料の測定の場合、定温測定時の試料温度はもちろん T_B に ΔT の補正をすればよい。しかし変態点通過時には温度分布は非定常となり T_B と T との関係はくずれるので ΔT の補正をすることはできない。しかしこの場合も I と試料温度との間の平衡関係は常に成立しているため、定温測定時に得られた I と T との関係(4)式に I_{tr} を代入して試料の真温度を決定することができる。

4.1.1 I_0 および I_T について

変態点では潜熱の吸収、放出中試料温度が一定になるため I も一定値を示すはずである。しかし実際には Fig. 2 に示すように I_{Fe} は完全には水平でなく、数% 変化している。これは試料温度の不均一が原因と考えられる。熔融時には通常 I_{Fe} の平坦部の後に図のように屈折点が2箇所現れる。これを順に A, B とする。一方、凝固時には I_T は過冷度に依存し、過冷度が小さく、数

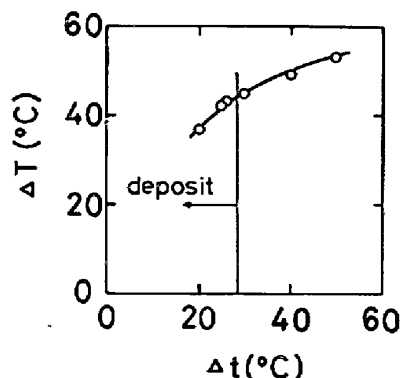
10 秒ないし数分間 I_T が一定値を示す場合でも、 I_T は A, B 2つの屈折点の間の高さに来る。熔融・凝固反応はいずれも非平衡であり、熔融中の試料温度は凝固中よりも高くなることから $I_0 > I_T$ と考えてよいであろう。また B 点は A 点より明瞭に現れ、再現性がよいことから I_0 として B 点を採ることとした。

4.1.2 ΔT に影響をおよぼす要因について

4.1 で定温測定時には試料温度と T_B との間に一定の関係があるものと考えたがこれに影響を及ぼす要因について検討を加えた。

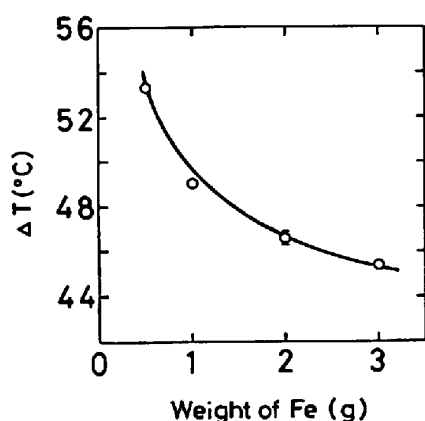
(1) Δt ; セル容器に与えた温度差 Δt は当然 ΔT に影響すると考えられる。Fe の融点において調べた Δt と ΔT の関係を Fig. 8 に示す。この実験の際の Fe 量は 2 g, オリフィス径は 0.5 mm である。 ΔT は Δt とともに増加している。 $\Delta t = 28^\circ\text{C}$ 以下では試料の加熱温度が Fe の融点以下でセルの蓋の内側に Fe の蒸着が生じた。そこで、実験はすべて $\Delta t = 30^\circ\text{C}$ で行つた。 $\Delta t = 30^\circ\text{C}$ であつても Fe の融点以上に加熱するとわずかに Fe の蒸着が見られた。なお合金測定時には実験温度範囲で Fe の蒸着は生じなかつた。

(2) 試料体積: セル内の試料体積(試料量)も ΔT に影響を及ぼす。その関係を Fig. 9 に示す。試料量が増えるほど ΔT が減少する。すなわち試料表面温度は低下する。 Δt を下げたときに生ずるセル内の蒸着の分布から推定してオリフィス周辺および蓋は温度が側壁に比べて低く、試料表面が蓋に近づくとその影響を受けて表面温度が低くなるものと考えられる。したがって試料表面位置、すなわち試料体積および形状を一定にすることが重要となる。また Fe 約 5 g (約 0.6 cm³) 以上をセルに装入するとオリフィスと試料表面との間隔が 1 mm 以下となるが、この状態では試料が熔融すると、一定温度に保持していても I_{Fe} は安定せず、また温度に対して可逆的に変化せず測定は不可能となる。本実験では



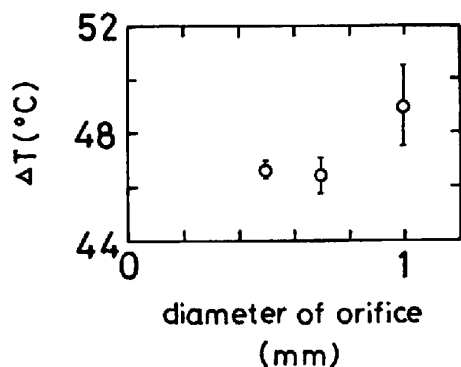
Fe; 2.0 g, at m. p. of Fe, orifice diameter=0.5 mm

Fig. 8. Relation between Δt and ΔT .



at m. p. of Fe, $\Delta t=30^\circ\text{C}$, orifice diameter=0.5 mm

Fig. 9. Relation between quantity of metal and ΔT .



Fe; 2.0g, at m. p. of Fe, $\Delta t=30^\circ\text{C}$

Fig. 10. Relation between orifice diameter and ΔT .

試料体積を 0.25 cm^3 一定とした。

(3) オリフィス径; オリフィス径と ΔT との関係は Fig. 10 に示す。実験は Fe 量 2g, $\Delta t=30^\circ\text{C}$, で行つた。 ΔT は Fe の融点で求めた値である。直径で 0.5 から 1 mm, 面積にして 4 倍の変化であるが, この範囲では ΔT に大きな変化は認められなかつた。このことより蒸発熱および輻射熱損失による温度変化は無視できる程度と考えられる。本実験ではオリフィス径を 0.5 mm 一定とした。

(4) 温度; 3.1 節で述べたように, Fe の A_4 点, 融点および Pd の融点の各温度で測定した ΔT は, これらの各温度の誤差を考えれば, よく一致している。したがつて ΔT は本実験温度範囲内では温度に依存しないと考えられる。

(5) 昇温速度; ΔT 測定の場合の変態点通過の際の昇温速度を $3\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ の範囲で変動させたが誤差範囲を越えるような影響は現われなかつた。同様のことが後に述べる合金試料の変態温度の決定の場合についても見られる。

4.1.3 変態温度の測定値に及ぼす昇降温速度ならび

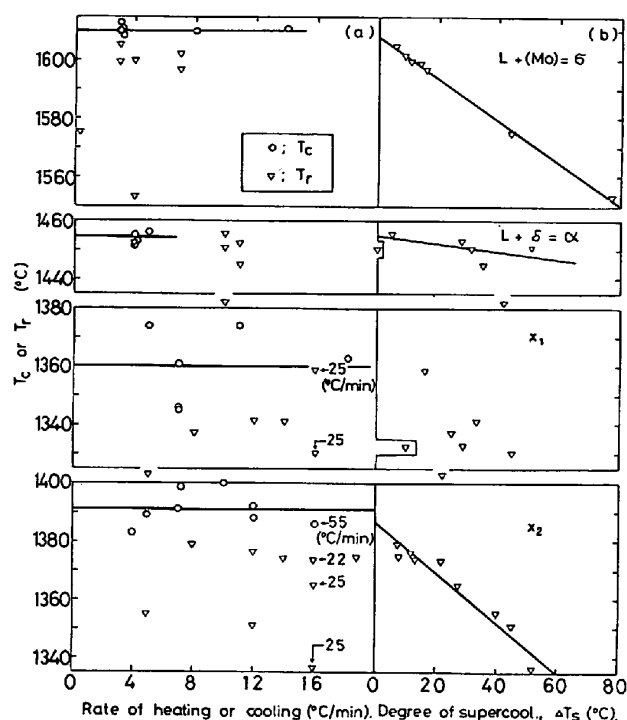


Fig. 11. (a) Relation between T_c or T_r and rate of heating or cooling. (b) Relation between T_r and degree of supercooling, ΔT_s .

に過冷度の影響について

変態温度は各変態反応で得られた I_c から求めた T_c をそれぞれ平均して決定したが, 冷却時の I_r から求めた T_r についても検討を加えた。Fig. 11 に $L+(Mo)=\sigma$, $L+\delta=\alpha$, x_1 および x_2 の各変態反応について, 昇降温速度と T_c , T_r および冷却時の過冷度と T_r との関係を示した。ここで, 過冷度 ΔT_s は次のようにして定めた。イオン強度冷却曲線に現れる過冷現象の極小点のイオン強度 I_s を(4)式に代入して最大過冷点における試料温度 T_s と各反応の変態温度 $T(\text{tr}) (=T_c)$ との差 ΔT_s を過冷度とした。すなわち

$$\Delta T_s = T(\text{tr}) - T_s \dots\dots\dots (9)$$

昇温時に得られる変態温度 T_c は変動が小さく, 昇温速度の影響も受けず再現性のよいことを示している。降温時に得られる T_r は変動が大きい。 T_r と降温速度との間にはとくに有意な相関は認められない。しかし過冷度と T_r との間には非常に明瞭な相関が見られる。 T_r は過冷度が増すと直線的に減少する。過冷度を 0 に外挿すると T_r は T_c とほぼ一致する。この関係を各変態点について表すと次式のようになる。

$$\begin{aligned} L+Mo=\sigma, & \quad 1610^\circ\text{C}; T_r = -0.73\Delta T_s + 1608 \text{ (}^\circ\text{C)} \\ L+\delta=\alpha, & \quad 1454^\circ\text{C}; T_r = -0.14\Delta T_s + 1455 \text{ (}^\circ\text{C)} \\ x_2, & \quad 1391^\circ\text{C}; T_r = -0.84\Delta T_s + 1386 \text{ (}^\circ\text{C)} \end{aligned}$$

4.2 $\ln(I_{Fe} \cdot T)$ 対 $1/T$ 直線の勾配について

$\ln(I_{Fe} \cdot T)$ の $1/T$ に対する勾配は試料が 1 相領域にある場合は (2) 式に示すように $-\Delta H_{Fe}^v/R$ を与えることを述べた。試料が 2 相領域にある場合は温度によつて平衡相の組成が変化するため $\ln(I_{Fe} \cdot T)$ 対 $1/T$ の勾配は次のような意味を持つことになる。

i 相, j 相および i+j 2 相領域における Fe の分圧をそれぞれ P_{Fe}^i, P_{Fe}^j および P_{Fe}^{i+j} とすると P_{Fe}^{i+j} の温度変化は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} d \ln P_{Fe}^{i+j} / d(1/T) &= (\partial \ln P_{Fe}^i / \partial x_{Fe}) (dx_{Fe} / d(1/T))_{i/j} \\ &+ \partial \ln P_{Fe}^j / \partial(1/T) \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

ここで偏微分係数は j 相と平衡する i 相での値, $(dx_{Fe} / d(1/T))_{i/j}$ は j 相と平衡する i 相の相境界線に沿った微分係数を表す。また i 相中の Fe の活量 a_{Fe}^i および (1) 式を (10) 式に代入して次式を得る。

$$\begin{aligned} d \ln(I_{Fe}^{i+j} \cdot T) / d(1/T) &= -T^2 (\partial \ln a_{Fe}^i / \partial x_{Fe}) (dx_{Fe} / dT)_{i/j} \\ &+ \partial \ln(I_{Fe}^j \cdot T) / \partial(1/T) \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

ここで I_{Fe}^{i+j}, I_{Fe}^j はそれぞれ 2 相領域および i 相におけるイオン強度である。i 相の部分モル蒸発熱 ΔH_{Fe}^v を用いれば

$$\begin{aligned} d \ln(I_{Fe}^{i+j} \cdot T) / d(1/T) &= -T^2 (\partial \ln a_{Fe}^i / \partial x_{Fe}) (dx_{Fe} / dT)_{i/j} \\ &- \frac{1}{R} \Delta H_{Fe}^v \dots\dots\dots (12) \end{aligned}$$

すなわち 2 相領域の $\ln(I_{Fe} \cdot T)$ 対 $1/T$ の勾配は i 相の部分モル蒸発熱の他に i 相内の活量の濃度依存性および相境界線の温度勾配から成る項を含む。

(12) 式を用いると、温度変化とともに試料が 1 相領域から 2 相領域へ入る場合の $\ln(I_{Fe} \cdot T)$ 対 $1/T$ 直線の勾配の変化を与えることができる。すなわち

$$\begin{aligned} d \ln(I_{Fe}^{i+j} \cdot T) / d(1/T) - \partial \ln(I_{Fe}^j \cdot T) / \partial(1/T) &= -T^2 (\partial \ln a_{Fe}^i / \partial x_{Fe}) (dx_{Fe} / dT)_{i/j} \dots\dots (13) \end{aligned}$$

また i 相と平衡する相が j から k 相へ変態するような場合、変態点における勾配の変化はそれぞれの 2 相領域での (12) 式の差を取つて次式で表わされる。

$$d \ln(I_{Fe}^{i+k} \cdot T) / d(1/T) - d \ln(I_{Fe}^{i+j} \cdot T) / d(1/T)$$

Table 6. Prediction of change in slope of phase boundaries on transformation through Eq. (14).

Phase transformation	i	Phases j	k	$\Delta H_{Fe}^{v,i+k} - \Delta H_{Fe}^{v,i+j}$ (kcal/mol)	Predicted change in $(dx_{Fe}/dT)_i$ on transformation through Eq. (14)	Change in $(dx_{Fe}/dT)_i$ from phase diagram
$\alpha \rightarrow L + \delta$		δ	α	L	$\delta/L < \delta/\alpha$	$(\delta/L < 0) < (\delta/\alpha < 0)$
$\delta \rightarrow L + \alpha$	(1)	L	δ	σ	$L/\sigma < L/\delta$	$(L/\sigma < 0) > (L/\delta < 0)$
	(2)	σ	δ	L	$\sigma/L < \sigma/\delta$	$(\sigma/L < 0) < (\sigma/\delta > 0)$
$\sigma \rightarrow L + (Mo)$	(1)	L	σ	(Mo)	$L/(Mo) > L/\sigma$	$(L/(Mo) < 0) > (L/\sigma < 0)$
	(2)	(Mo)	σ	L	$(Mo)/L < (Mo)/\sigma$	$((Mo)/L < 0) < ((Mo)/\sigma > 0)$

$$= -T^2 (\partial \ln a_{Fe}^i / \partial x_{Fe}) \Delta(dx_{Fe}/dT)_i \dots\dots\dots (14)$$

ここで

$$\begin{aligned} \Delta(dx_{Fe}/dT)_i &\equiv (dx_{Fe}/dT)_{i/k} - (dx_{Fe}/dT)_{i/j} \\ &\dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

すなわち i-j, i-k 両 2 相領域の境界点における i 相境界線の温度勾配の変化である。

いま

$$Rd \ln(I_{Fe}^{i+j} \cdot T) / d(1/T) = -\Delta H_{Fe}^{v,i+j} \dots\dots (16)$$

とおき、見掛けの部分モル蒸発熱と呼ぶことにする。

さて、もし j→k の変態点において見掛けの部分モル蒸発熱の変化や a_{Fe}^i の組成依存性がわかつておれば (14) 式より i-相境界線の勾配の変化を求めることができる。あるいはその逆も可能である。本研究や前報で得られたいずれのデータも (14) 式の関係を定量的に検証することができるほど精度は高くない。ここでは $\Delta H_{Fe}^{v,i+j}$ の変化から相変態の確認および相境界線の勾配の変化に関する (14) 式の定性的な検討を行つた。Table 5 に各相領域の ΔH_{Fe}^v を示す。Table 6 に (14) 式から推定した境界線の勾配の変化と状態図¹⁵⁾に示された勾配の変化を示した。δ→L+σ 反応における液相線の勾配の変化を除いて、検討したすべての境界線の勾配の変化は (14) 式による予想と一致した。また、δ→L+σ 反応の (1) についての不一致は、 ΔH_{Fe}^v の差が小さく、両相における ΔH_{Fe}^v の測定誤差に因るものと考えられる。δ=L+σ 不変系反応における I_{Fe} の熱分析曲線の停滞は不明瞭であつたが、δ→L+σ 反応の (2) における ΔH_{Fe}^v の変化量は非常に大きく相変態の存在が確認できた。

4.3 クヌーゼンセル 質量分析計による 熱分析法の特徴について

熱電対のみを用いた通常の熱分析では、試料温度は、

Table 5. Values for apparent Partial molar heat of Vaporization (defined through Eq. (16)).

Phase region	Apparent partial molar heat of vaporization (kcal/mol)
L+δ	80.4
L+σ	79.1
L+(Mo)	81.6
α+δ	90.5
δ+σ	91.7
σ+(Mo)	91.9

熱伝導により測定されるため、時間的遅れが生じ、また試料以外の部分、すなわち、るつぼ、保護管、熱電対の低温部等からの熱的影響を受ける。これに対して本法では 4.1 節で述べたように、試料表面のみの情報を持つ平衡蒸気原子流が、他の部分からの熱的影響を受けずに直接、イオン流として測定される。また、蒸気原子およびそのイオンの飛行速度は非常に大きいので加藤ら⁴⁾も指摘しているように、試料状態の変化は、直ちにイオン強度に現れる。これらのことから、熱電対による熱分析と比べて、イオン強度による熱分析の応答性の良さは明らかである。

また、(2)式を微分して、イオン強度、温度それぞれの変化率について次式の関係が得られる。

$$dI_{Fe}/I_{Fe} = (\Delta H_{Fe}^V/RT - 1)dT/T \dots\dots\dots (17)$$

本研究においては ΔH_{Fe}^V は 80~90 kcal/g-atom, T は 1600~1900 K 程度であるので

$$\frac{dI_{Fe}/I_{Fe}}{dT/T} = 21 \sim 27$$

となる。イオン強度は温に比べてその変化率が大きく変化の検出が容易となる。

このように本法によればイオン強度の加熱冷却曲線上に現れる停滞現象から、相変態などの吸発熱現象を極めて高感度に検出し、かつ変態温度も高い精度で決定することが可能である。さらに $\ln IT$ 対 $1/T$ の関係の勾配の変化、すなわち見掛けの部分モル蒸発熱の変化からも変態点の有無を検出することが可能である。

4.4 従来の研究との比較

SYKES ら¹⁶⁾は 1929 年 σ 相の分解温度を熱処理試料の外形および顕微鏡組織観察により 1542(± 10) $^{\circ}\text{C}$ とした。また GIBSON ら¹⁷⁾は熱分析により α 相、 δ 相の分解温度としてそれぞれ 1451 $^{\circ}\text{C}$ 、1490 $^{\circ}\text{C}$ を得ている。また σ 相と平衡する液相線を 1566 $^{\circ}\text{C}$ まで示しているが、 σ 相の分解反応については触れていない。

SINHA ら¹⁰⁾は熱処理試料の組織観察により ϵ 相の分解温度として 1372 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ を得ている。これらの報告と本研究結果とを比較すると次のようになる。

σ 相の分解温度は実験誤差を考慮してもなお従来の値にくらべて約 70 $^{\circ}\text{C}$ 高い。一方 α 相の分解温度は GIBSON らの結果と非常によい一致を示している。 δ 相の分解温度についても GIBSON らの結果と大きな差はない。このように σ 相以外の各相の分解温度は比較的最近の研究結果と良い一致を示していることから本研究で得た σ 相の分解温度およびクヌーゼンセル質量分析法による熱分析法の信頼性は高いと考えられる。なお、 $\epsilon = \delta + \sigma$ 反応と x_1, x_2 反応の関連については今後検討を要する。

5. 結 言

クヌーゼンセル質量分析計を用いて Fe-Mo 合金の熱分析を行った。実験範囲は 1300~1650 $^{\circ}\text{C}$ 、25~67 at% Mo である。

その結果次の各不変系反応温度を得た。

$$\alpha = L + \delta ; 1454 \pm 2^{\circ}\text{C}$$

$$\delta = L + \sigma ; 1503 \sim 1521^{\circ}\text{C}$$

$$\sigma = L + (\text{Mo}) ; 1610 \pm 1^{\circ}\text{C}$$

試料冷却時の過冷度と変態中の最高温度との間に直線的な関係のあることを認めた。

次に本熱分析法の特徴を検討した。本法は試料表面温度と平衡する粒子のイオン強度を測定しており、熱的に非接触、時定数が小さく、また蒸気圧は温度の指数関数であることなどから、変態点が時間的おくれなしに、高感度に検出される。さらに $\ln(I_{Fe} \cdot T)$ 対 $1/T$ の勾配の変化から相変態の存在が確認でき、またその変化と状態図上の相境界線の温度勾配の変化との間に一定の関係のあることなどを示した。

文 献

- 1) 一瀬英爾, 円尾俊明, 佐生博保, 上島良之, 盛利貞: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1075
- 2) T. YAMAUCHI, E. ICHISE and T. MORI: The Fifth Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, ISIJ (1975), p. 202
- 3) ASM "Metals Handbook" 8th ed., vol. 8 (1973), Inside back cover
- 4) 加藤栄一, 古川 武: 早稲田大学鋳物研究所報告 (1973) 27, p. 97
- 5) T. H. SCHOFIELD and A. E. BACON: J. Inst. Metals, 82 (1953), p. 167
- 6) M. C. BOULANGER: Compt. Rend., 241 (1955), p. 1133
- 7) J. R. PATTISON and P. W. WILLOWS: JISI, 183 (1956), p. 390
- 8) M. OLETTE and A. FERRIER: NPL Symposium No. 9, vol. 2, Paper 4H (1958)
- 9) W. A. DENCH and O. KUBASCHEWSKI: JISI, 201 (1963), p. 140
- 10) A. K. SINHA, R. A. BUCKLEY, and W. HUME-ROTHERY: JISI, 205 (1967), p. 191
- 11) A. K. SINHA and W. HUME-ROTHERY: JISI, 205 (1967), p. 1145
- 12) A. CEZAIIRLIYAN and J. L. McCLURE: J. Res. Nat. Bur. Stand., 78A, No. 1 (1974), p. 1
- 13) A. CEZAIIRLIYAN and J. L. McCLURE: High Temp. Sci., 7 (1975), p. 189
- 14) 上島良之, 一瀬英爾, 盛利貞: 鉄と鋼に掲載予定
- 15) ASM "Metals Handbook" 8th ed., vol. 8 (1973), p. 303
- 16) W. P. SYKES: Trans. ASST., 16 (1929), p. 358
- 17) W. S. GIBSON, J. R. LEE, and W. HUME-ROTHERY: JISI, 198 (1961), p. 64