

© 1984 ISIJ

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

論文

上島 良之*・山名 寿*²・杉山 豊子*³・一瀬 英爾*⁴Knudsen Cell Mass Spectrometric Study of the Thermodynamic
Properties of Fe-W Alloys

Yoshiyuki UESHIMA, Hisashi YAMANA, Toyoko SUGIYAMA, and Eiji ICHISE

Synopsis:

High temperature thermodynamic properties of Fe-W alloys were studied by the use of Knudsen cell mass spectrometer. As this alloy system has only single volatile component, the internal standard method was utilized to obtain activities in alloys. By taking advantage of high melting point of Fe-W alloys, Fe was used as the standard material. In applying this technique, the effect of the height of sample surface in the cell on the ion intensity was taken into consideration. Samples were melted and solidified preliminarily in a Knudsen cell before each run and then iron foil was placed on the sample surface so that the change in the height of sample surface in the cell on melting during the measurement was minimized.

Activities and free energy and enthalpy of mixing were derived at 1873 and 1773 K. The following values were obtained.

$$\gamma_{\text{W}}^{\text{S}} = 7.6(\pm 1.1), \quad \epsilon_{\text{W}}^{\text{S}} = -2.2(\pm 0.8), \quad \text{at } 1873 \text{ K}$$

Values for the activities of Fe-Mo alloys were revised on the basis of the present knowledge about the influence of the height of sample surface on the ion intensity. The following values were obtained.

$$\gamma_{\text{Mo}}^{\text{S}} = 2.2(\pm 0.17), \quad \epsilon_{\text{Mo}}^{\text{S}} = -0.14(\pm 0.18), \quad \text{at } 1823 \text{ K}$$

1. 緒 言

Fe-W 合金の高温における熱力学的諸性質は十分に知られているとは言い難い。本系の熱力学量の実測値としては、NESMEYANOV ら¹⁾のクヌーゼン法による γ 相中の Fe の活量測定と、井口ら²⁾による高温熱量計による溶鉄中の W の混合熱測定とが報告されているのみである。その他には、溶体モデルを仮定して状態図から各相の熱力学量を推定した KIRCHNER ら³⁾、KAUFMAN ら⁴⁾および UHRENIUS ら⁵⁾の報告があるに過ぎない。

筆者らは Fe を内部標準に用いて、低蒸気圧金属を一方の成分とする Fe-二元合金の活量をクヌーゼンセル質量分析法で測定する方法を考案し Fe-Mo 合金の活量測定に応用した。その後さらに本法による測定に影響を及ぼす各種要因を検討し、測定方法を改善して Fe-W 合金の活量測定を行った。また今回の検討結果に基づいて、さきに行った Fe-Mo 合金の活量測定のデータに補正を行い、さきの報告値⁶⁾に訂正を加えた。

2. 実験方法

2.1 活量測定方法

測定方法はすでに報告した Fe-Mo 合金の低 Mo 濃度域の活量測定法と原理的には同様であるが、その後実験精度と正確さの向上のため種々の改善を加えたので改めて簡単な説明を行う。

本法ではクヌーゼンセル内の合金試料上に置いた純 Fe 箔からのイオン強度を Fe の融点以下の数温度で測定した後、融点以上に昇温して箔を試料と溶融合金化し、均一合金を得た後合金からの Fe のイオン強度 I_{Fe} (alloy) を測定する。一方、Fe 箔で測定した純 Fe のイオン強度を融点まで外挿し、さらに蒸発熱[†]を用いて溶融純 Fe からのイオン強度を求めることができる(後出、式(3)参照)。こうして同一セルからの合金と純 Fe とのイオン強度が得られるので、次式に従って Fe の活

† 本実験中、8回の測定で決定した 86.02 kcal/g-atom (平均値の標準偏差 0.08 kcal/g-atom) (1811~1923 K) を使用した。

昭和 56 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 6 月 9 日受付 (Received June 9, 1983)

- * 京都大学大学院 (現: 新日本製鉄(株)) (Graduate School, Kyoto University, Now Nippon Steel Corp.)
- *² 京都大学大学院 (現: (株)神戸製鋼所) (Graduate School, Kyoto University, Now Kobe Steel, Ltd.)
- *³ 京都大学大学院 (Graduate School, Kyoto University)
- *⁴ 京都大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyoto University)

量 a_{Fe} を求めることができる⁶⁾。純 Fe のイオン強度を I_{Fe}° とすれば

$$a_{Fe} = I_{Fe(alloy)} / I_{Fe}^{\circ} \quad \dots\dots\dots (1)$$

なお、上記外挿に当たっては $\ln(I \cdot T)$ 対 $1/T$ 関係の直線性を利用している。

本測定において、箔表面と、箔が溶融合金化したあとの試料表面とではその高さ、形状がわずかに変化する。一方、セル内試料表面高さ、形状はイオン強度に影響を及ぼす。これは主として、試料表面温度に微小な温度変化が生じるためと考えられる。したがって(1)式の I_{Fe}° は溶融後の合金試料と同一の表面高さを有する純 Fe からのイオン強度でなければならない。試料の溶融変形に伴うイオン強度の変化を検討し、この変化をできるだけ小さくし、かつ再現性をよくして、箔からのイオン強度 I_{Fe}° に一定の補正を加えることによつて精度の高い活量値が得られるような手法を検討した⁷⁾。その結果、

(1) セル内の試料表面位置を一定にするため試料体積を 0.25 cm^3 一定にする^{†2}とともに、活量測定実験の前に一度セル内で溶融する。

(2) 厚さ 0.2 mm , $8.5 \text{ mm } \phi$ の純 Fe 箔を内部標準試料として用いる。これを上記の試料表面に密着させて置き、試料表面中心部 90% 以上を覆う。このようにして、箔、試料溶融時の表面高さの変動をできるだけ小さくする。

(3) セルホルダー 上部 および 下部熱電対の温度差 Δt° (=上部温度 - 下部温度) をセル内が最も均熱状態になる 30°C に保持する。

これらの条件下で(1)式に用いる可き I_{Fe}° と I_{Fe}° との間に次の実験式を得た。

$$\begin{aligned} I_{Fe}^{\circ} &= I_{Fe}^{\circ} \cdot \exp\{-4.920 \times 10^2/T + 0.255\} \\ &\quad \text{for } T \leq 1811 \text{ K} \\ &= I_{Fe}^{\circ} \cdot 0.983 \quad T \geq 1811 \text{ K} \dots\dots (2) \end{aligned}$$

イオン強度測定は、箔に対しては $1623 \sim 1773 \text{ K}$ で、合金試料は $1673 \sim 1943 \text{ K}$ で昇降温を繰返して行つた。各測定間の温度間隔は $20 \sim 30 \text{ K}$ で、各温度に保持後イオン強度が 10 min 一定になるのを待つて測定した。

なお測温の詳細についてはすでに報告した⁸⁾。

2.2 部分モル混合熱の測定

クヌーゼンセル内の Fe の分圧 P_{Fe} は $I_{Fe} \cdot T$ に比例するので部分モル蒸発熱 ΔH_{Fe}° は次式に示すように $\ln(I_{Fe} \cdot T)$ 対 $1/T$ 関係の勾配から得られる。

$$\ln(I_{Fe} \cdot T) = -\Delta H_{Fe}^{\circ} / RT + \text{const.} \quad \dots\dots\dots (3)$$

さらに、部分モル混合熱 H_{Fe}° は純 Fe の蒸発熱 ΔH_{Fe}°

を用いて次式で与えられる。

$$H_{Fe}^{\circ} = \Delta H_{Fe}^{\circ} - \Delta H_{Fe}^{\circ} \dots\dots\dots (4)$$

2.3 実験装置

使用したクヌーゼンセル質量分析計 (日立 RM6K) やアルミナ製クヌーゼンセルの詳細はすでに報告⁹⁾した。ただし測温には $6/30\text{Pt-Rh}$ 熱電対に替えて長時間高温での起電力の安定な $W/W-26\text{Re}$ 熱電対を使用した。

2.4 試料

使用した純 Fe の組成はすでに報告⁶⁾した。純 W は東芝製の顆粒状 (2 mm) でその純度は $W > 99.98 \text{ wt}\%$ である。

上記の Fe および W を所定組成に配合し ($10 \sim 15 \text{ g}$)、アルミナるつばに入れて清浄 Ar 気流中で抵抗炉を用いて、 $30 \text{ at}\%W$ 以下の合金は 1873 K で、 $30 \text{ at}\%W$ 以上の合金は液相の現れる 1933 K で 1 h 保持した。これを Ar アーク溶解炉で、 10 回試料の上下を逆にして溶解した。このときの溶解時間は合計約 10 min である。ただし、 $20 \text{ at}\%W$ 未満の合金ではアーク溶解を省略した。また、 $90 \text{ at}\%W$ 合金はアーク溶解後粉碎して再度 Ar 気流中で焼なました。このようにして溶製した合金試料の 0.25 cm^3 をクヌーゼンセルに装入し高真空下で 1 h 溶融し、酸化物を除去し脱ガスを行つたのち実験に供した。

合金組成は $20 \text{ at}\%W$ 未満の合金については配合組成を以つて試料組成とした。溶製中の蒸発による組成変化は無視できる程度であつた。 $20 \text{ at}\%W$ 以上の合金については W の原子吸光分析¹⁰⁾により組成を決定した。

3. 実験結果

3.1 検出蒸気種

質量数 $26 \sim 240$ の範囲で、 1833 K , Fe- $20 \text{ at}\%W$ 合金試料からのイオン強度を測定した。本系で発生が予想される蒸気種、Fe, Fe_2 , FeO, Fe_2O , W, WO, WO_2 , WO_3 , Al, Al_2O , AlO, AlO_2 , Ta, TaO, TaO_2 などはずべて凝縮性気体であるので、シャッター開閉により残留ガスと識別可能である。測定の結果、Fe 以外には上記蒸気種に対応する質量数におけるイオン強度にシャッター効果はほとんど認められず、定量測定の可能な蒸気種は Fe のみであつた。このことから、試料とセルの間に反応が起こっていないと考えて差支えない。

3.2 活量測定

測定結果の一例を Fig. 1, 2 に示す。図より明らかに $\ln(I_{Fe} \cdot T)$ 対 $1/T$ の関係は各相領域で直線近似できる。最小自乗法で決定した関係式から 1873 および 1773 K において (1), (2) 式を用いて決定した a_{Fe} を

^{†2} $\rho_{Fe} = 7.8731 \text{ g/cm}^3$, $\rho_W = 19.254 \text{ (g/cm}^3)$, また $\rho_{alloy} = ([\text{wt}\% \text{ Fe}] \rho_{Fe} + [\text{wt}\% \text{ W}] \rho_W) / 100 \text{ g/cm}^3$ で計算した。

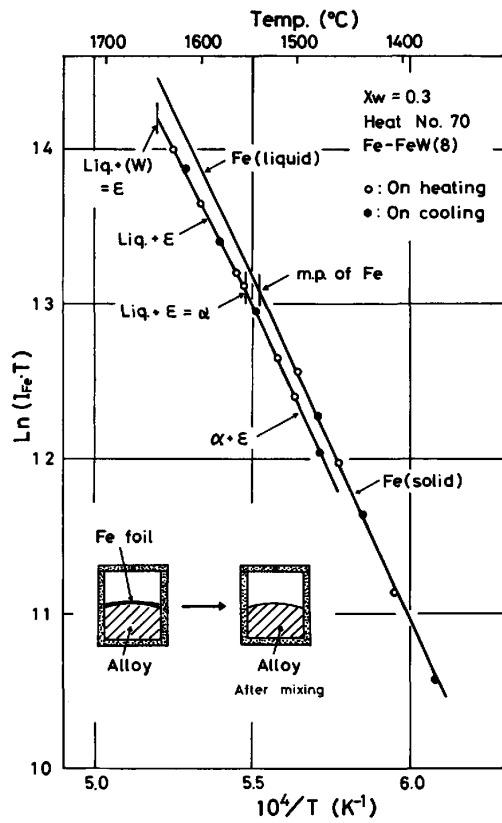


Fig. 1. Procedure of the determination of the activity of Fe and ion intensities for pure iron and an alloy.

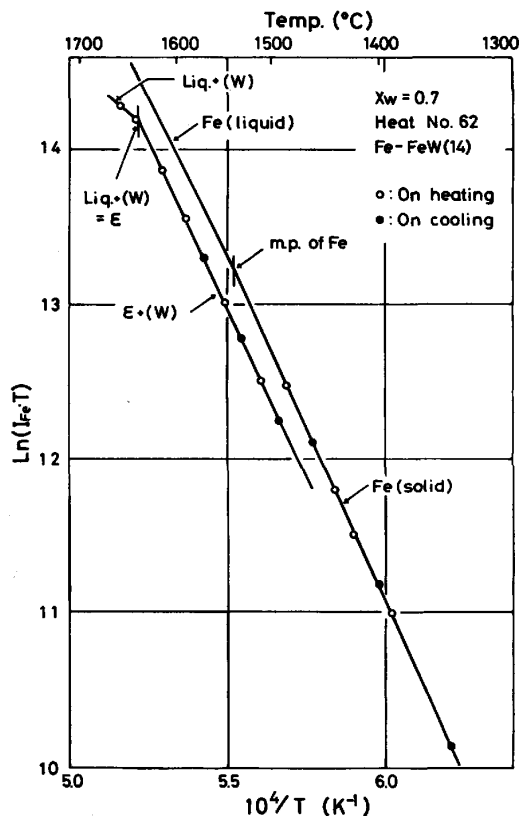


Fig. 2. Ion intensities for pure iron and an alloy.

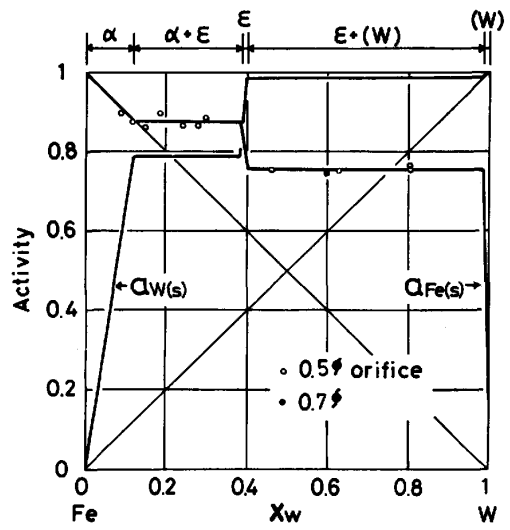


Fig. 3. Activities of Fe-W alloys at 1873 K.

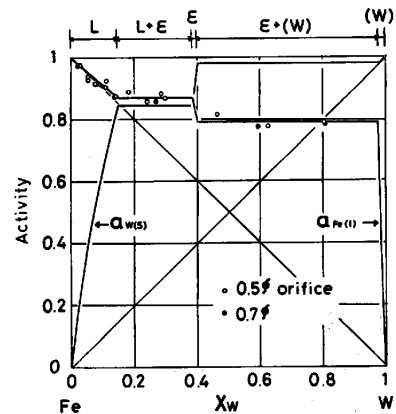


Fig. 4. Activities of Fe-W alloys at 1773 K.

Fig. 3, 4 に示した. 1873 K では熔融 Fe が, 1773 K では固体 Fe がそれぞれ a_{Fe} の標準状態となっている. これらの測定値に基づいて全組成領域の活量曲線を同図に示した. 活量曲線の決定は以下のような手順で行い, その結果を Table 1 に示した. a_w は a_{Fe} 曲線から Gibbs-Duhem の関係を用いて求めた.

(1) α (1773 K), L (1873 K) 領域: 実測 a_{Fe} 値から求めた $\ln \gamma_{Fe}$ と $(1-x_{Fe})^2$ との間に直線関係を仮定した. Fig. 5 に 1873 K における $\ln \gamma_{Fe}$ 対 $(1-x_{Fe})^2$ のプロットを示したが, データのばらつきの大きさから見て, これ以上高次の相関を求めることは無意味であると考えた.

(2) $\alpha + \epsilon^{11}$ (1773 K), L + ϵ (1873 K) および $\epsilon + (W)$ (1773, 1873 K) 各二相領域: 実測 a_{Fe} 値の平均値を採った. なお, α 相の固溶限 (1773 K) および液相の溶解度 (1873 K) はそれぞれの相の活量曲線と $(\alpha + \epsilon)$, (L + ϵ) 各二相領域の活量水平線の交点から決定し

Table 1. Experimental values for activities or activity coefficients.

Phase	x_w	Activity or activity coeff. of Fe		Temperature	Activity or activity coeff. of W	
1 773 K						
α	0-0.12	$Zn\gamma_{Fe}(s) = -0.316x_w^2$	(I)		$Zn\gamma_w(s) = -0.316x_{Fe}^2 + 2.126$	(II)
$\alpha + \epsilon$	0.12-0.385	$a_{Fe}(s) = 0.876 \pm 0.006$	(II)		$a_w(s) = 0.787 \pm 0.013$	(IV)
ϵ	0.385-0.400	$a_{Fe}(s) = 7.867x_{Fe} - 3.962$	(V)		$a_w(s) = 13.13x_w - 4.269$	(VI)
$\epsilon + (W)$	0.400-0.983	$a_{Fe}(s) = 0.758 \pm 0.004$	(VI)		$a_w(s) = 0.984 \pm 0.007$	(VII)
(W)	0.983-1	$Zn\gamma_{Fe}(s) = 3.906x_w^2$	(K)		$Zn\gamma_w(s) = 3.906x_{Fe}^2$	(X)
1 873 K						
L	0-0.152	$Zn\gamma_{Fe}(l) = 1.106x_w^2$	(X)		$Zn\gamma_w(s) = 1.106x_{Fe}^2 + 0.919$	(XV)
$+ \epsilon$	0.152-0.385	$a_{Fe}(l) = 0.870 \pm 0.007$	(XII)		$a_w(s) = 0.844 \pm 0.014$	(XVI)
ϵ	0.385-0.400	$a_{Fe}(l) = 5.33x_{Fe} - 2.408$	(XIV)		$a_w(s) = 9.07x_w - 2.648$	(XVIII)
$\epsilon + (W)$	0.400-0.978	$a_{Fe}(l) = 0.790 \pm 0.008$	(XIII)		$a_w(s) = 0.980 \pm 0.007$	(XVII)
(W)	0.978-1	$Zn\gamma_{Fe}(l) = 3.697x_w^2 + 0.031$	(XIX)		$Zn\gamma_w(s) = 3.697x_{Fe}^2$	(XX)

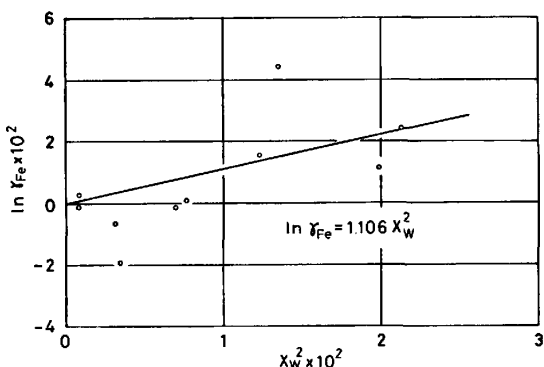


Fig. 5. Relationship between $\ln \gamma_{Fe}$ and x_w^2 at 1873 K.

た。

(3) ϵ 相領域：この領域では測定を行っていないので、本相をはさむ2つの二相領域での活量値を直線で結んだ。なお ϵ 相の相境界は状態図¹¹⁾から読み取った。

(4) (W) 相領域：この領域でも測定を行っていないので、(W) 相に正則溶体モデルを適用し、次のようにして決定したインターチェンジエネルギー Ω を用いて活量係数を求めた。すなわち、 ϵ 相分解温度 1921 K における L+(W) 領域の $a_{Fe(l)}$ の平均値 0.839 と (W) 相の Fe 溶解度 2.6 at%¹¹⁾ および 1921 K における Fe の融解の自由エネルギー ΔG_{Fe}^0 ($= -204 \text{ cal/g-atom}$)¹²⁾ とを次式に代入して Ω を求めた。

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{Fe(s)} &= \ln(a_{Fe(l)}/x_{Fe}) + \Delta G_{Fe}^0/RT \\ &= (\Omega/RT)(1-x_{Fe})^2 \\ \Omega &= 13760 \text{ cal/g-atom} \end{aligned} \quad (5)$$

なお 1773 および 1873 K における (W) 相の相境界線は、各温度における (W) 相の活量曲線と $\epsilon + (W)$ 二相領域の活量水平線の交点から決定した。 a_{Fe} には誤差範囲として標準偏差、また a_w には a_{Fe} の誤差を基にして Gibbs-Duhem 式から求めた誤差範囲を付記した。

3.3 混合のエントルピ

各相における $\ln(I_{Fe} \cdot T)$ 対 $1/T$ 関係の勾配から(3) (4)式に基づいて Fe の部分モル混合熱 H_{Fe}^M を求め

た。ただし、 $i+j$ 二相領域では、この値は次式の関係を持つ。

$$H_{Fe}^{M(i+j)} = H_{Fe}^{M(i)} + RT^2 \left(\frac{\partial \ln a_{Fe}^{(i)}}{\partial x_{Fe}} \right) (dx_{Fe}/dT)_{i/j} \dots \dots \dots (6)$$

ここで肩付き () は相を示し、 i/j は j 相と平衡する i 相の相境界線上であることを意味する。

溶鉄を標準状態とした $H_{Fe(l)}^M$ を Fig. 6 に示した。 H_{Fe}^M は、(4)式に基づいて各測定での ΔH_{Fe}^0 の差として表されるが、 ΔH_{Fe}^0 の測定誤差は標準偏差 σ で 0.3~1.2 kcal, 平均 0.6 kcal であり、 H_{Fe}^M の誤差は σ で表して 1~2 kcal となる。図より明らかなように溶鉄領域での H_{Fe}^M の大きさはその測定誤差と同程度あるいはそれ以下でありこの方法での決定は困難である。そこで両端の溶鉄および (W) 固溶体に対してそれぞれ正則溶体を仮定した。インターチェンジエネルギー Ω はそれぞれの領域の γ_{Fe} (Table 1 の (xi), (xix)式) から求めた。 ϵ 相に対する部分モルエントルピは、 ϵ 相の両側の相境界線がほぼ垂直であるとして、(6)式に基づいて両側二相領域の H_{Fe}^M を結んで表すことも考えられるが、その場

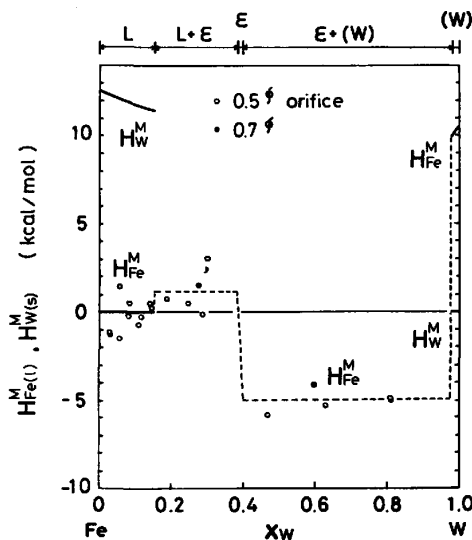


Fig. 6. Partial molar enthalpies of mixing relative to liquid Fe and solid W.

Table 2. Partial molar quantities of Fe-W alloys at 1873 K.

x_w	Phases	Fe (l)=Fe (in alloy)			W (s)=W (in alloy)		
		a_{Fe}	γ_{Fe}	G_{Fe}^M cal/g·atom	a_w	γ_w	G_w^M cal/g·atom
0		1	1	0	0	7.6 (±1.1)	-∞
0.1	L	0.910	1.011	-351	0.614	6.14	-1820
0.152		0.870 (±0.007)	1.026	-519 (+31) (-29)	0.844 (±0.014)	5.55	-630 (±60)
0.385	ε	0.870	1.415	-519	0.844	2.19	-630
0.4		0.790	1.317	-878	0.980	2.45	-75
0.987	(W)	0.790 (±0.008)	36	-878 (+38) (-37)	0.980 (±0.007)	1.00	-75 (+26) (-11)
1		0	42	-∞	1	1	0

$\epsilon_w^w = -2.2(\pm 0.8)$ $e_w^w = 1.0 \times 10^{-3}(\pm 0.7 \times 10^{-3})$

Table 3. Partial molar quantities of Fe-W alloys at 1773 K.

x_w	Phases	Fe (s)=Fe (in alloy)			W (s)=W (in alloy)		
		a_{Fe}	γ_{Fe}	G_{Fe}^M cal/g·atom	a_w	γ_w	G_w^M cal/g·atom
0		1	1	0	0	6.1 (±1.2)	-∞
0.1	α	0.897	0.997	-394	0.649	6.49	-1570
0.12		0.876 (±0.006)	0.995	-480	0.787 (±0.013)	6.56	-870
0.385	ε	0.876	1.424	-480	0.787	2.04	-870
0.4		0.758	1.263	-1000	0.984	2.46	-60
0.983	(W)	0.758 (±0.004)	45	-1000	0.984 (±0.007)	1.00	-60
1		0	50	-∞	1	1	0

合両端での正則溶体の仮定との間に Gibbs-Duhem の関係が実験誤差の範囲を超えて満たされなくなるので、ここでは定めない。

3.4 Fe-W 合金の熱力学諸関数

本系の活量、活量係数および部分モル混合自由エネルギーを Table 2 および 3 に示した。

溶鉄中のWの相互作用母係数は Table 1 の(xii)式よ

り

$\epsilon_w^w = -2.21(\pm 0.8)$ at 1873 K..... (7)

混合の自由エネルギーおよびエンタルピを Fig. 7 に示した。

3.5 Fe-Mo 合金の活量

筆者らは Fe-Mo 合金の活量をクヌーゼンセル質量分析計を用いて測定しすでに報告した⁶⁾。その際に用いた内部標準法では、低 Mo 濃度域ではクヌーゼンセル内に

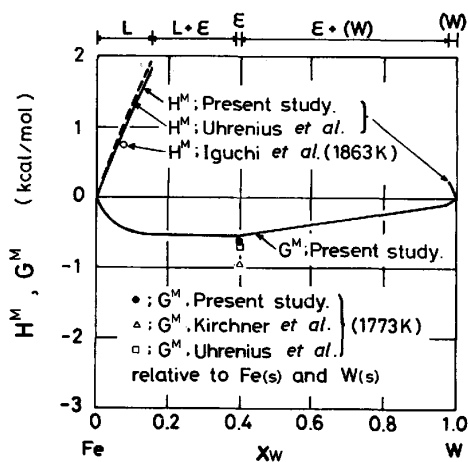


Fig. 7. Integral free energy and enthalpy of mixing relative to liquid Fe and solid W at 1873 K.

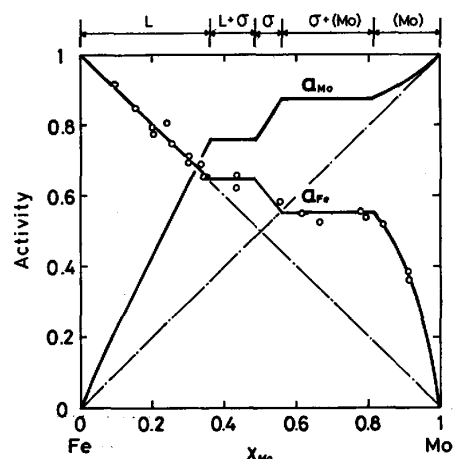


Fig. 8. Activities of Fe-Mo alloys at 1823 K.

Table 4. Partial molar quantities of Fe-Mo alloys at 1823 K.

x_{Mo}	Phases	Fe (l)=Fe (in alloy)				Mo (s)=Mo (in alloy)			
		a_{Fe}	r_{Fe}	G_{Fe}^M cal/g·atom	H_{Fe}^M cal/g·atom	a_{Mo}	r_{Mo}	G_{Mo}^M cal/g·atom	H_{Mo}^M cal/g·atom
0		1	1	0	0	0	2.19 (+0.17) (-0.15)	$-\infty$	-3490
0.1		0.901	1.001	-378	0	0.216	2.16	-5550	-3540
0.2	L	0.802 (± 0.003)	1.003	-799 (± 15)	10	0.426 (+0.020) (-0.015)	2.13	-3090 (+170) (-130)	-3580
0.3		0.704	1.006	-1271	20	0.633	2.11	-1660	-3620
0.361		0.645 (± 0.009)	1.009	-1590 (± 50)	30	0.757 (+0.019) (-0.013)	2.10	-1010 (+90) (-60)	-3630
0.485		0.645	1.252 ^o	-1590	3170	0.757	1.561	-1010	-9190
0.5		0.627	1.254	-1690	630	0.780	1.560	-900	-6860
0.560	σ	0.551	1.252	-2160	-9540	0.874	1.561	-490	2470
0.815		0.551 (± 0.008)	2.98	-2160 (± 50)	3950	0.874	1.072	-490	250
0.9	(Mo)	0.402	4.02	-3300	5040	0.919	1.021	-310	70
1		0	5.9	$-\infty$	6450	1	1	0	0

$$e_{Fe}^M = -0.14 (\pm 0.18) \quad e_{Mo}^M = 1.67 \times 10^{-3} (\pm 0.19 \times 10^{-3})$$

円盤状 Fe を Mo の上に装入して内部標準としたが、この方法では試料の溶融合金化の際の試料表面高さの変動は避けられない。その後に行つた検討の結果すでに述べたように試料表面高さの変動はイオン強度に影響を与える。そこで試料溶融時の表面高さの変動を見積ることによつて活量測定値に補正を加えた。その結果を Fig. 8 および Table 4 に示した。

4. 検 討

4.1 活量測定誤差

活量測定値に影響を及ぼす各種誤差要因を検討した。

(1) 純 Fe 箔への W の拡散：本測定法では 0.2 mm 厚の純 Fe 箔で合金試料を覆い、1623~1773 K で約 2 h, I_{Fe} の測定を行つている。この間の Fe 箔への W の拡散合金化の程度を Fe-W 系の A_4 点における I_{Fe} の低下から推定した。

本実験方法では、定速昇温中に起こる I_{Fe} の停滞から変態点を検出し、変態点での I_{Fe} 値を決定することができる。Fe 箔測定中に A_4 点での I_{Fe} をこの方法で決定できるが、この値は W の拡散合金化による x_{Fe} の低下およびそれに基づく A_4 点の降下の二つの原因で低下する。

I_{Fe} は $x_{Fe} \approx 1$ では一定温度で x_{Fe} に比例する。

$$I_{Fe} = I_{Fe}^0 \cdot x_{Fe} \quad \dots \dots \dots (8)$$

Fe-W 系の A_4 点温度 T_{A4} の組成による降下率は状態図⁹⁾ から次式で与えられる。

$$dT_{A4}/dx_{Fe} = 6000 \quad \dots \dots \dots (9)$$

また I_{Fe} の温度変化は Fe の昇華熱 ΔH_{Fe}^s を用いて次式で示される。

$$dI_{Fe}/dT = \{(\Delta H_{Fe}^s/TR) - 1\} I_{Fe}/T \quad \dots \dots \dots (10)$$

W の合金化による x_{Fe} の低下を Δx_{Fe} , A_4 点の降下を ΔT , A_4 点での I_{Fe} の低下を ΔI_{Fe} とすると

$$\Delta I_{Fe} = (\partial I_{Fe}/\partial T) \cdot \Delta T + (\partial I_{Fe}/\partial x_{Fe}) \cdot \Delta x_{Fe} \quad \dots \dots \dots (11)$$

純 Fe の A_4 点を 1667 K, $\Delta H_{Fe}^s = 93.07$ kcal とすると次式を得る。

$$\Delta I_{Fe}/I_{Fe}^0 = 99 \Delta x_{Fe} \quad \dots \dots \dots (12)$$

Fe 箔測定中 A_4 点での I_{Fe} は平均 14% 程度の低下を示し、(12) 式より W の合金化は 0.1~0.15 at% W 程度に過ぎないことがわかつた。また箔測定中の I_{Fe} が昇降温を繰返しても可逆的であることから拡散合金化による a_{Fe} の測定誤差は無視し得る。

(2) 試料表面濃度の低下：本系では W の蒸気圧が Fe のそれの約 10^{-13} 倍であることから、とくに固相試料では表面濃度の低下が誤差の原因となり得る。しかし下記の結果から見て、二相領域での活量への影響は無視できるものと考えた。a) I_{Fe} の測定が温度、時間に対して可逆的であつた。b) 液相が存在すると試料内の濃度不均一が緩和されやすいが、 $\epsilon + (W)$ 相温度域と L + (W) 相温度域での I_{Fe} が包晶温度 (1921 K) でよい一致を示している。(Fig. 2 参照)

蒸気圧の差が大きいにもかかわらず、固相試料で表面濃度低下から予想される現象が見られないのは二相平衡試料では表面濃度低下による局所的な組成の変動が相の量比の変化で補償され一定の相組成が保たれるためと考えられる。本測定では固相試料はすべて二相平衡試料のみとした。

(3) クヌーゼンセルオリフィス直径：Fig. 3, 4 にはオリフィス径 0.5 および 0.7 mm のセルによる a_{Fe}

を示したが両者に差は認められない。オフィスの開口によるセル内平衡のずれは無視できる。

4.2 平衡到達時間

本実験では一定温度保持後 I_{Fe} が 10 min 一定であれば平衡に達したとみなしたが、その状態に達するための所要時間は試料組成と熱履歴によつて大きく異なつた。

相変態がない場合は、定温保持後 I_{Fe} は直ちに一定となる。一方降温時に包晶反応 $L+(W) \rightarrow \epsilon$, $L+\epsilon \rightarrow \alpha$ が起こる場合は平衡到達に長時間を要した。例えば 49.9 at%W の試料を 1921 K における $L+(W) \rightarrow \epsilon$ 反応を経て 1873 K に保持すると、反応開始後約 3 h で I_{Fe} は一定となり、 $\epsilon+(W)$ の平衡に到達する。初期に I_{Fe} が高いのは、非平衡凝固による高 Fe 濃度の液相および ϵ 相の存在によるものと考えられる。 $L+\epsilon \rightarrow \alpha$ 反応を通過した場合は平衡到達に最大約 45 min (29 at%W の場合) を要したが、W濃度の低下とともに所要時間も短縮した。

4.3 活量

NESMEYANOV ら¹⁾はクヌーゼン法により γ -Fe-W 合金の蒸気圧測定を行い、1500 K において 0.345 at%W で $a_{Fe}=0.865$ と理想溶液からの著しい負偏倚を報告している。本研究結果は逆に α 相および溶鉄中で理想溶体もしくは正偏倚を示す。

LUPIS ら¹³⁾の準化学理論によると溶鉄中の相互作用母係数 ϵ_i^l と $r_{i(a)}^\circ$ との間には次式が成立する。

$$\epsilon_i^l = Z(1 - r_{i(a)}^{\circ, 2/Z}) \dots\dots\dots (13)$$

ただし Z は配位数であり、液体金属では 10 とおける。また正則溶体では次の関係が成立する。

$$\epsilon_i^l = -2 \ln r_{i(a)}^\circ \dots\dots\dots (14)$$

熔融 Fe-W および Fe-Mo 両合金について上の関係を示したのが Fig. 9 である。さらに ϵ_i^l および $r_{i(a)}^\circ$ を

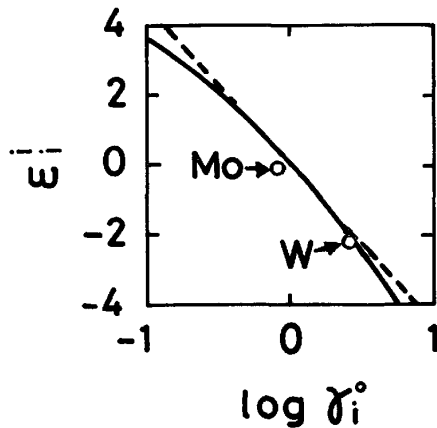


Fig. 9. Relationship between ϵ_i^l and $\log r_i^\circ$.
 — ; Quasi-chemical model
 --- ; Regular solution model

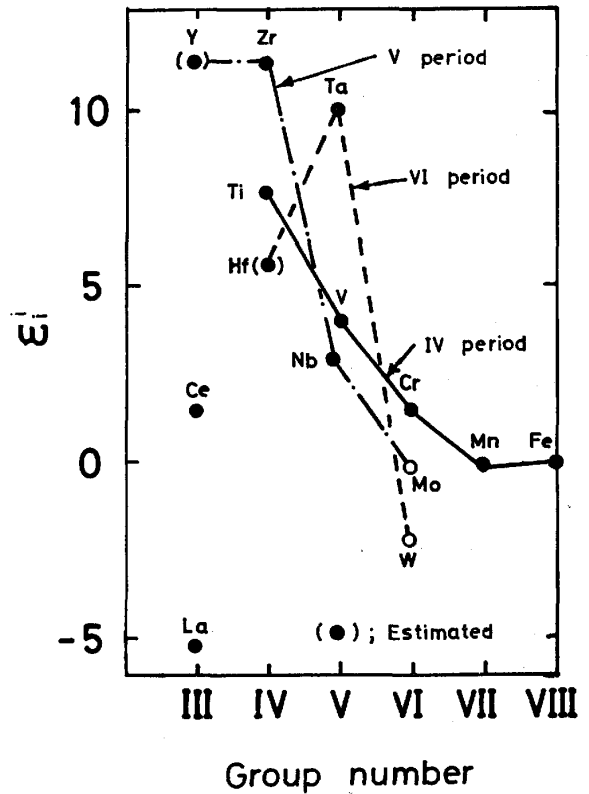


Fig. 10. Variation of ϵ_i^l with the group number of periodic table for transition elements.

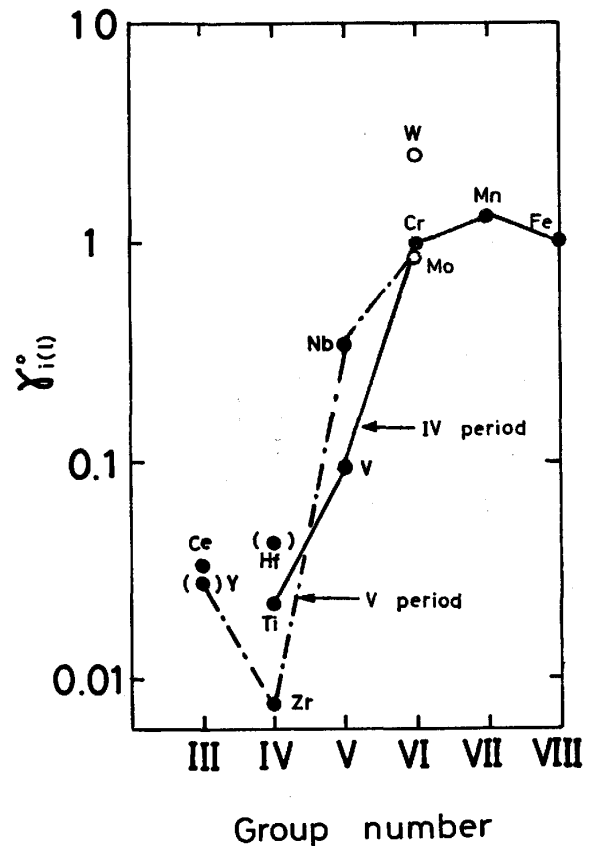


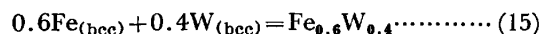
Fig. 11. Variation of $r_i^\circ(1)$ with the group number of periodic table for transition elements.

周期律に従って配列したのが Fig. 10 および Fig. 11 である。これらの関係において本研究結果がほぼ妥当な位置を占めていることがわかる。

4.4 混合熱および ϵ 相の生成自由エネルギー

UHRENIUS ら⁶⁾は状態図から溶融合金および bcc 固溶体の H^M を表す式を導いている。それに基づいて、溶融 Fe および固体 W を標準状態とした場合の H^M を求め、溶鉄および (W) 固溶体領域について Fig. 7 に破線で示した。また井口ら²⁾は高温熱量計を用いて、1863 K, $x_w=0.075$ で $H^M=190$ cal を報告している。本実験結果およびこれらの値は、測定法、導出法の違いを考えれば極めてよい一致を示しているといえることができる。

1773 K における下記反応



の標準自由エネルギー変化として、KIRCHNER ら³⁾の状態図からの計算値は -400 cal であり、UHRENIUS ら⁶⁾、KAUFMAN ら¹⁴⁾ および NÜSSLER ら¹⁵⁾の報告値^{†3)}をもとに計算すると -700 cal が得られた。いずれも本研究結果、 -608 cal に近い。

5. ま と め

クヌーゼンセル質量分析法により、内部標準に Fe 箔を用いて Fe-W 二元系の高温における活量および混合熱を測定し、各種熱力学関数を導いた。

予備実験において、セル内試料表面高さのイオン強度に及ぼす影響などを検討し、内部標準に Fe 箔を用い、また箔溶融前後の試料表面の形状高さの変化を最小にする。さらに試料体積を全実験を通じて一定に保つなどの実験方法を確立し、精度の高い測定を可能にした。

その結果、1873 および 1773 K における各種熱力学量を全組成範囲にわたって示した。本系の活量は溶鉄および (W) 相でそれぞれ正の偏倚を示し、1873 K, 希薄

W 溶体では、

$T_{\text{w(Fe)}}^{\circ} = 7.6(\pm 1.1)$, $\epsilon_{\text{w}}^{\circ} = -2.2(\pm 0.8)$ at 1873 K となつた。また混合熱に関しては溶鉄および (W) 相を近似的に正則溶体とみなせることを示した。

すでに報告した Fe-Mo 合金の活量の値に、本研究で得られた試料表面高さの変動に伴うイオン強度の変化に関する知見に基づく補正を加えた値を示した。また次の値を得た。

$$T_{\text{Mo(Fe)}}^{\circ} = 2.19(\pm 0.17), \epsilon_{\text{Mo}}^{\circ} = -0.14(\pm 0.18) \text{ at } 1823 \text{ K}$$

文 献

- 1) A. N. NESMEYANOV and G. TRAPP: Russ. Journal of Phys. Chem., 39 (1965) 2, p. 183
- 2) 井口泰孝, 昇祥一郎, 斉藤 研, 不破 祐: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 633
- 3) G. KIRCHNER, H. HARVIG, and B. UHRENIUS: Metall. Trans., 4 (1973), p. 1059
- 4) L. KAUFMAN and H. NESOR: Metall. Trans., 6A (1975), p. 2123
- 5) B. UHRENIUS and L. KAUFMAN: CALPHAD., 3 (1979), p. 223
- 6) 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
- 7) 投稿予定
- 8) 上島良之, 一瀬英爾, 盛利貞: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2569
- 9) 一瀬英爾, 山内 隆, 盛利貞: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 417
- 10) 上島良之, 宮川昌治, 一瀬英爾, 盛利貞: 鉄と鋼, 68 (1982), S306
- 11) "Metals Handbook" 8th ed. Vol. 8 (1973) [ASM]
- 12) R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER, K. K. KELLEY, and D. D. WAGMAN: "Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements" (1973) [ASM]
- 13) C. H. P. LUPIS and J. F. ELLIOTT: Acta Metall., 14 (1966), p. 1019
- 14) L. KAUFMAN and H. NESOR: CALPHAD, 2 (1978), p. 55
- 15) H. D. NÜSSLER, T. HOSTER, and O. KUBASCHEWSKI: Z. Metallkd., 71 (1980), p. 396

†3) 文献5)は (fcc) を標準状態とした反応 (15) の ΔG° , 文献14), 15)はそれぞれ W および Fe の (bcc)-(fcc) 間の変態の ΔG° を与えている。