

に保持し、これらのイオン電流強度の時間依存性を測定する。CdS-CdTe 擬二元系では、CdS の蒸気圧よりも CdTe の蒸気圧が高いために、時間の経過にともない、試料組成は出発組成から高 CdS 濃度側へ変化する。この、組成変化において、相境界を横切る際に、イオン電流強度の時間依存性に変化が生じた。例えば、初期組成 $X_{\text{CdS}}=0.143$ を用いた場合、得られたイオン電流強度の時間依存性は、(1)測定開始直後よりイオン電流強度が徐々に変化する領域、(2)イオン電流強度が時間変化にかかわらず、一定値を示す領域、(3)イオン電流強度が時間の経過に伴って急激に変化する領域の三つの領域に分けられた。(1)は、高 CdTe 側の一相領域、(2)は二相共存領域、(3)高 CdS 側の一相領域に相当する。おのおの領域の境界 t_{ph} は、イオン電流強度の時間依存性の変化より決定した。相境界の組成は、次の方法で決定した。まず、測定開始 $t=0$ から時間 $t=t_{\text{ph}}$ の間に、クヌーセンセルより噴出する分子種 i のモル数 m_i ($i=\text{S}_2, \text{Te}_2, \text{STe}$) を次式より求める。

$$m_i = K_i \cdot \int_{t=0}^{t=t_{\text{ph}}} I_i^+ \cdot T^{1/2} dt \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 K_i は装置定数、イオン化断面積、分子量等を含む定数である。この定数は、全測定時間の全蒸発量と、イオン電流強度の全測定時間での積分値より得ることができる。また、全蒸発量は、測定前後での試料の重量測定と組成分析より知ることができる。次に、(1)式より得られた m_i から次のように組成を求める。CdS-CdTe 擬二元系は、等温蒸発過程において、Cd の組成が常に $X_{\text{Cd}}=0.5$ であるような定常蒸発をするため、組成は次式で表される。

$$\begin{aligned} X_{\text{CdS}}/X_{\text{CdTe}} &= X_{\text{S}}/X_{\text{Te}} \\ &= (m_{\text{S}}^{\circ} - m_{\text{S}})/(m_{\text{Te}}^{\circ} - m_{\text{Te}}) \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

$$X_{\text{S}} + X_{\text{Te}} = 0.5$$

ここで、 m_i° は測定前の試料に含まれる成分 i のモル数。また、 $m_{\text{S}} = 2m_{\text{S}_2} + m_{\text{STe}}$ 、 $m_{\text{Te}} = 2m_{\text{Te}_2} + m_{\text{STe}}$ である。(2)式の連立方程式より相境界を求めることができる。本研究で得られた相境界 $Z/Z+W_2$ は、OHATA らの報告とよく一致した。しかし、相境界 $Z+W_2/W_2$ は OHATA らの報告より約 4 mol% 高 CdTe 濃度側に位置していた。

オリフィス直径 $\phi 0.30 \text{ mm}$ と $\phi 0.35 \text{ mm}$ の二種類を用いた測定と、初期組成の異なる測定の二種類の測定を行い、表面枯渇現象の影響について検討した。その結果、いずれの測定においても、相境界は一致し、本測定では表面濃度枯渇現象は無視することができる。

高温質量分析法と従来の状態図作成法との比較のために、粉末 X 線回折法により、 700°C での相境界の決定を試みた。この結果、二相共存領域の相境界近傍組成の試料では、量の少ない方の相からの回折強度が弱いために、相の判定が困難であった。一方、高温質量分析法で

は、相の量に依存しない示強である蒸気圧に比例するイオン電流強度を測定するため、相境界が明確に検出できる。本実験により、この特長の有用性が示された。(発表論文: J. Electrochem. Soc., 137 (1990), p. 1248)

1600°C におけるスラグ中クロム酸化物の溶解度および活量測定

森田 一樹 (東京大学大学院)
(現: 東京大学工学部)

1. 緒 論

クロム鉱石の溶融還元において、スラグ中に残留する未溶解のクロマイト $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ が還元反応を律速しているが、 CaO 、 SiO_2 等の添加でスラグ中へのクロマイトの溶解を促すことにより速やかなクロムの還元と歩留りの向上が可能であることが判明している¹⁾。本研究では、溶融還元におけるクロマイト $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の速やかな溶解を念頭に置き、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ 系スラグ中へのクロム酸化物の溶解度および同スラグ中でのクロム酸化物の活量の測定、さらに、溶融還元反応のメカニズムの検討を行った。

2. 実験方法

合成したクロマイト $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ と試薬を混合して作成したスラグを 1600°C で種々の酸素分圧で溶融平衡させ、溶融後のスラグの組成分析を行うことにより種々のスラグ組成におけるクロマイトの溶解度を調べた。また、スラグ中のクロム酸化物の活量は実験時に共存させた Ni 中の Cr 濃度と酸素分圧から求めた。

3. 実験結果

3.1 クロマイト $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の溶融スラグ中への空気雰囲気下での溶解度

$\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系では、KEITH の結果²⁾とはほぼ一致し溶解度は 1.1~4.5 wt% Cr_2O_3 であったが、実際にクロム鉱石の脈石中に含まれている Al_2O_3 を 10~30 wt% 加えた $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系では溶解度は大幅に減少し、1 wt% Cr_2O_3 以下となった。また、 Al_2O_3 を含む本系スラグと平衡するクロマイト $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の一部の Cr が Al に置換され $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ の形になっており、クロマイト-スラグ界面の EPMA 面分析結果からクロマイト中での Al と Cr の相互拡散係数 $D_{\text{Al-Cr}}$ は $2 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ と求められた。

上記の系に CaO を加えた $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ 系では Fig. 1 に示すように、 Al_2O_3 濃度および MgO 濃度の増加とともにクロマイトの溶解度は減少しているが CaO の添加により、溶解度は数倍に増加した。

3.2 クロマイト $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の溶融スラグ中への低酸素圧下での溶解度およびクロム酸化物の活量測定

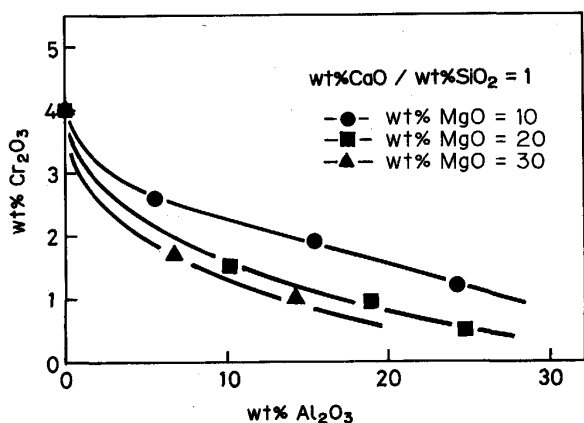


Fig. 1. Effect of Al_2O_3 on the solubility of $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ in $\text{MgO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{CaO}$ melts at 1600°C in air.

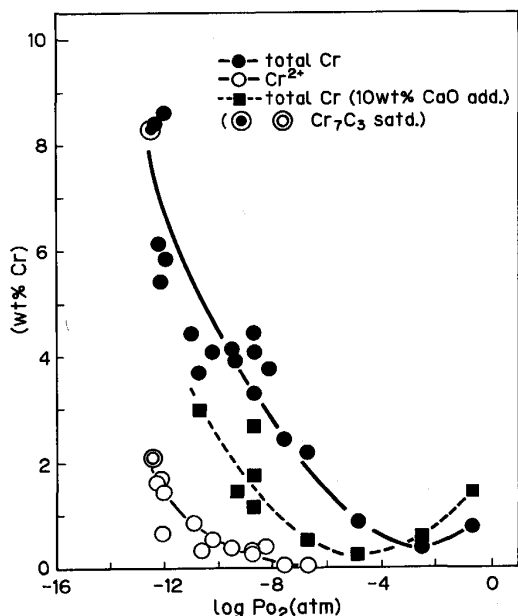


Fig. 2. Oxygen partial pressure dependence of the solubility of $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ in $\text{MgO}\text{-}\text{SiO}_2$ ($-\text{CaO}$) ($-\text{CrO}_x$) melts ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ satd.) at 1600°C .

$\text{MgO}\text{-}\text{SiO}_2$ 系スラグにおける $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ の溶解度の酸素分圧依存性を調べた結果、 $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和組成においては Fig. 2 の実線に示すように、酸素分圧の低下に伴い溶解度はいったん減少し、 $P_{\text{O}_2}=10^{-3}$ atm で最小値を示した後は増加し続けた。 $P_{\text{O}_2}=10^{-6}$ atm 以下では 2 価のクロムの出現も確認され、その割合は酸素分圧の低下に伴い増加した。また、上記スラグの $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ 両相飽和組成に、空気雰囲気中ではクロマイトの溶解促進に有効であった CaO を全体量の 10 wt% 添加した結果、Fig. 2 中の破線に示すように同様の傾向が得られたが、溶解度の最低値は低酸素分圧側にシフトし、低酸素分圧下では溶解度は減少した。 $P_{\text{O}_2}=2.11\times 10^{-9}$ atm ではスラグ中の CaO 濃度の増加にと

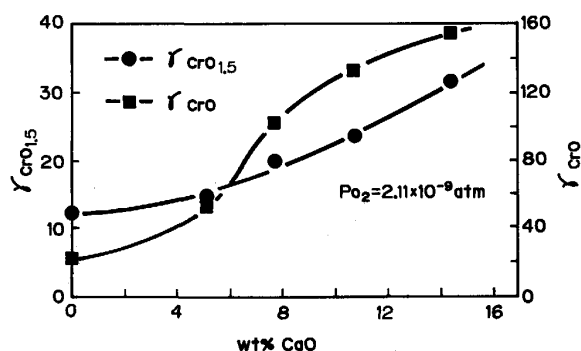


Fig. 3. Effect of CaO content on the activity coefficients of $\text{CrO}_{1.5}$ and CrO in $\text{MgO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{CaO}$ ($-\text{CrO}_x$) melts ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ satd.) at 1600°C .

もない、クロマイトの溶解度およびクロムの 2 価/3 価濃度比は低下した。これは Fig. 3 に示すように、 CaO 濃度が 0 から 14 wt% になると $\gamma_{\text{CrO}_{1.5}}$, γ_{CrO} がそれぞれ 2.5 倍、7 倍に増加するためであることが判明した。

$\text{MgO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{CaO}$ 系では、 Al_2O_3 濃度の増加にともない空気雰囲気下の場合と同様、溶解度が減少したが、この傾向は図中に点線で示す空気雰囲気下での測定結果と一致しているが、2 価のクロムの出現により溶解度はやや増加している。

4. 結 言

スラグ中へのクロマイトの溶解度を 1600°C で測定した結果、溶解度は酸素分圧に大きく依存し、 $\text{MgO}\text{-}\text{SiO}_2$ 系では低酸素分圧では 2 価のクロムの出現に伴い大幅に向上した。また、大気中では CaO の添加によりクロマイトの溶解度は向上したが、還元雰囲気下ではクロム酸化物の活量が増大し、溶解度は低下した。

文 献

- 1) S. KOUROKI, K. MORITA and N. SANO: Proc. Int. Conf. Recent Advance in Mineral Science and Technology (1984 年 3 月), p. 847 [Mintek]
- 2) M. L. KEITH: J. Am. Ceram. Soc., 37 (1954), p. 490

TiAl 金属間化合物の組織制御による機械的性質の改善

福富 洋志 (横浜国立大学工学部)

1. 研究の目的

TiAl 金属間化合物は高比強度耐熱材料として実用化が期待されている材料の一つである。しかしこの材料は 700°C 以下での延性に乏しく、冷間加工と再結晶の組合せによる組織調整ができぬ難点がある。それゆえ、機械的性質の改善は第三元素の添加や第二相の分散等により試みられてきた。