

論 文

UDC 669.046.5 : 541.12 : 543.51 : 669.15'292 : 669.15'292'26

質量分析法による 1600°C における Fe-V, Fe-V-Cr
合金の熱力学的研究*

古 川 武**・加 藤 栄 一***

Thermodynamic Properties of the Fe-V, Fe-V-Cr Alloys
at 1600°C by Mass-Spectrometry

Takeshi FURUKAWA and Eiichi KATO

Synopsis:

The activities and partial molar heats of mixing in the Fe-V system and the activities of Fe and V in the Fe-V-Cr system at 1600°C have been determined. The analysis of Knudsen cell effusates with a mass spectrometer was applied as the experimental technique. The ion current ratio for the alloy components was measured through the whole range of composition for the Fe-V system and in the range of composition, $N_V \leq 0.3$, $N_{Cr} \leq 0.2$, for the Fe-V-Cr system, and the thermodynamic values were calculated by the modified GIBBS-DUHEM equation. The Fe-V binary system exhibits negative deviation from ideal behaviour. The results for the Fe-V binary system can be partially represented by the equations

$$\log \gamma_V = -1.02 N_{Fe}^2 + 0.24 \quad (0 \leq N_V \leq 0.20)$$

$$\log \gamma_{Fe} = -0.11 N_V^2 - 0.31 \quad (0 \leq N_{Fe} \leq 0.02)$$

The results for the Fe-V-Cr ternary system can be represented by the equations

$$\log \gamma_V = -0.42 + 0.70 N_{Cr} \quad (N_V = 0.2, 0 \leq N_{Cr} \leq 0.2)$$

$$\log \gamma_{Fe} = -0.04 - 0.18 N_{Cr} \quad (N_V = 0.2, 0 \leq N_{Cr} \leq 0.2)$$

$$\log \gamma_V = -0.28 + 0.48 N_{Cr} \quad (N_V = 0.3, 0 \leq N_{Cr} \leq 0.2)$$

$$\log \gamma_{Fe} = -0.08 - 0.20 N_{Cr} \quad (N_V = 0.3, 0 \leq N_{Cr} \leq 0.2)$$

1. 緒 言

溶融 Fe-V 合金の熱力学的性質に関する研究は後述するようにまだ十分でなく、1600°C 付近における全組成範囲にわたる活量や混合熱の測定は行なわれていない。本報告は最近この種の研究に応用されて著しい成果をおさめている質量分析法をこの系および溶融 Fe-V-Cr 合金に応用したものである。この方法¹⁾は BELTON, FRUEHAN²⁾³⁾ がイオン強度比の測定から活量係数および溶解熱を求める式を誘導して以来、合金系の活量の測定法としてより有効な方法となつた。すなわち 2 元系合金において任意の組成での成分 1 のラウール基準の活量係数 γ_1 は次式で示される²⁾。

$$\ln \gamma_1 = - \int_{N_1=1}^{N_1=N_1} N_2 d \ln (I_2^+ \cdot N_1 / I_1^+ \cdot N_2) \dots\dots (1)$$

また成分 1 の部分モル溶解熱 H_1^M は次式で示される。

$$H_1^M = -R \int_{N_1=1}^{N_1=N_1} N_2 d [d \ln (I_2^+ / I_1^+) / d(1/T)] \dots\dots (2)$$

3 元系合金³⁾では任意の組成において

$$\ln \gamma_1 = - \sum_{j=2}^3 \int_{N_1=1}^{N_j=N_j} N_j d \ln (I_j^+ \cdot N_1 / I_1^+ \cdot N_j) \dots\dots (3)$$

(3) 式の積分区間は純物質すなわち $N_1=1$ から γ_1 を求める組成までで、積分経路は状態関数であるので任意である。ここで N_i , I_i^+ は各々成分 1 のモル分率、イオン

* 昭和 48 年 4 月本会講演大会、昭和 48 年 5 月日ソシンポジウムにおいて発表

昭和 50 年 3 月 19 日受付 (Received March 19, 1975)

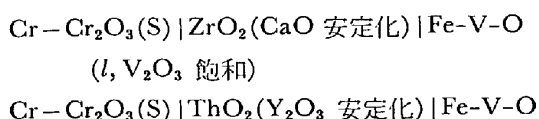
** 早稲田大学鋳物研究所 (現 日本鋼管技術研究所 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K. 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210))

*** 早稲田大学 工博 (Waseda University)

強度である。Rはガス定数、Tは絶対温度である。これらの式の誘導により質量分析計の感度の変動およびイオン化断面の算出の問題が解決され、以後鉄合金では Fe-Ni²⁾, Fe-Co²⁾, Fe-Al⁴⁾, Fe-Cr³⁾, Fe-Cr-Ni³⁾, Fe-Sn⁵⁾, Fe-Ti⁶⁾ についての結果が得られてきた。しかしイオン強度比から活量を求める上記の方法はラウール基準の活量を求めようとする場合には、通常全組成範囲にわたって測定を行なわないと両成分の活量は求められない。このため蒸気圧比の大きい組成での測定および蒸気圧の低い成分を含む系の測定では、質量分析計の感度その他の点から現在のところ限界がある。Fe-V 合金においては 1600°C 付近で V が 10 at% の試料では V と Fe との蒸気圧比が 10^{-4} 程度と予想され、また V 自体の蒸気圧も低くなるが、上記のイオン強度比を用いた測定法が可能な領域にある。また Fe-V-Cr 合金に対してもこの方法は適していると思われる。すなわち従来の質量分析法を用いない蒸気圧測定法⁷⁾⁸⁾を用いた場合は V の蒸気圧が比較的低いために測定に長時間を必要とし、その場合セル内試料の組成変動の生じる可能性がある。一方、最近よく用いられる固体電解質を用いた起電力法では、後述するように平衡酸化物相に関する問題があり、さらに Fe-V-Cr 合金ではその平衡酸素分圧について考えると、V と Cr の濃度によつては平衡酸化物相が V 酸化物と Cr 酸化物の溶体となる可能性があり、この場合には平衡酸化物相における V 酸化物および Cr 酸化物の活量が得られていなければならない。以上のような点を考えると本研究が用いるクヌードセンセル質量分析法は上記のような問題が全く無く、これらの合金の測定に特に有効であると考えられる。

2. 従来の研究

Fe-V 合金の 1600°C 付近での全組成範囲にわたる活量などの熱力学的性質に関する研究は行なわれていないが、V の低濃度領域ではいくつか行なわれている。CHIPMAN, DASTUR⁹⁾ は H_2 - H_2O 混合ガス平衡法により V < 1.5 wt% の範囲で 1600°C における Fe-V-O 系の平衡実験を行なっている。彼らは彼らの得たデータと他の熱力学数値を用いて p_V として 0.12 を算出しているが彼らは計算に用いた数値の誤差を考慮して p_V は 0.25 以下であろうと述べている。FRUEHAN は¹⁰⁾ 固体電解質を用いて次に示す電池を構成し、V の活量を $N_V < 0.36$ の範囲で測定した。



(I, V_2O_5 飽和)

そして V の 1600°C での活量係数として次式を得ている。

$$\log \gamma_V = -0.70N_V^2 - 0.30(N_V < 0.4), \quad \gamma_V^\circ = 0.10$$

KAY, KONTOPOULOS¹¹⁾ は V < 12 wt% の範囲で、FRUEHAN と同じ ZrO_2 (CaO 安定化) 固体電解質を用いた方法で V の活量を測定し、測定範囲内で V の活量はヘンリーの法則に従うことを示し、 $\gamma_V^\circ = 0.21$ を得ている。なお上記の報告で CHIPMAN らは V ≥ 0.17 wt%, FRUEHAN は V > 0.3 wt%, KAY らは V > 0.2 wt% の測定範囲でいずれも平衡酸化物を V_2O_5 としている。

溶融 Fe-V-Cr 合金についての熱力学的研究は行なわれていない。しかし Fe, V, Cr, 3 成分間の 2 元系合金についてはいくつか報告されている。Fe-V 合金については上述のとおりである。Fe-Cr 合金についての 1600°C 付近での活量の測定は、従来活量が正に偏倚するという報告¹²⁾と逆に負に偏倚するという報告¹³⁾がなされていたが、最近における REESE, RAPP, St. PIERRE¹⁴⁾ および BELTON, FRUEHAN³⁾ の報告は、液体基準をとつた場合に両成分の活量はほぼラウールの法則に従うことで一致している。V-Cr 合金についての報告は少なく、ALDRED, MYLES¹⁵⁾ は 1450~1650°K の温度範囲で Torsion effusion 法を用いて測定を行ない、両成分とも全組成範囲にわたってわずかに負に偏倚すると報告している。

3. 実験

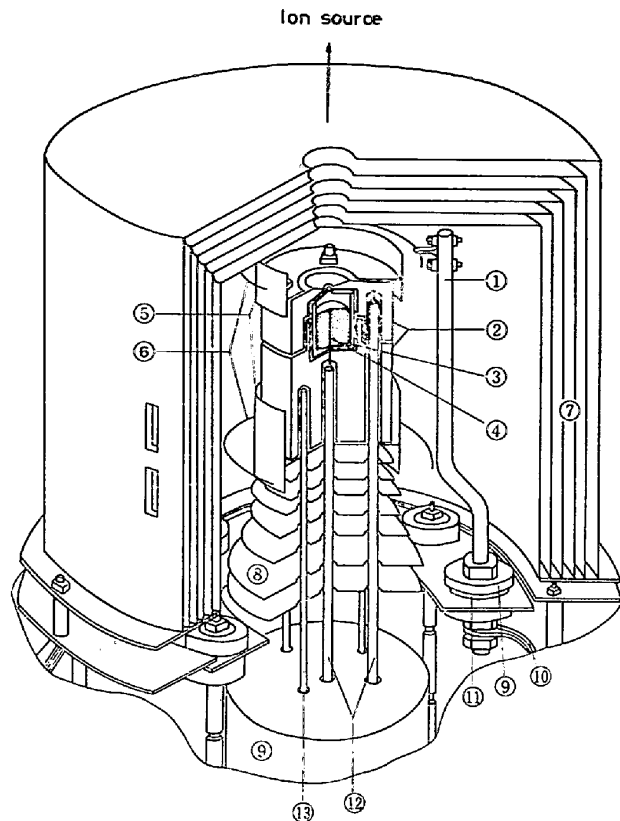
3.1 実験装置および試料

実験装置は RM-6K 型日立 Knudsen セル型質量分析計を主体とするものであるが、クヌードセンセル部のセル支持機構とフィラメント支持機構は自作した。

質量分析計部：質量分析計は磁場走査方式単収束 90° 型で分析管の曲率半径は 200 mm である。

クヌードセンセル部：クヌードセンセル部の概略を Fig. 1 に示した。セルは高純度アルミナ製(日本化学工業製 SSA-S)で、本体寸法は内径 9 mm, 外径 11 mm, 高さ 12 mm である。蓋は直径 11.5 mm, 厚さ 1 mm, あるいは 0.5 mm で、オリフィス直径は 0.5 mm または 0.3 mm である。セル内の蒸気のもれを防ぐために蓋と本体との接触面は精密研磨加工を施した。セルは Fig. 2 に示した均熱板付タンタルサセプターに納めた。

加熱：セルの加熱は上下各々一對の線径 0.5 mm ϕ 輪状タングステンフィラメントを用い、電子衝撃加熱により行なつた。フィラメントのおおよその位置を Fig. 2 に示した。温度の制御は上下フィラメントからの全電子

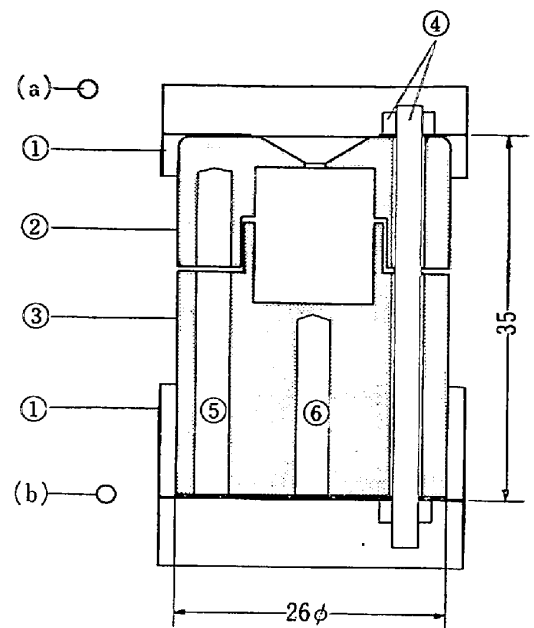


① Tantalum rod ② Tantalum susceptor ③ Alumina Knudsen cell ④ Sample ⑤ Tantalum plates ⑥ Tungsten filaments ⑦ Tantalum radiation shields ⑧ Tantalum radiation shields ⑨ Tantalum cover ⑩ Tantalum plates ⑪ Boron-Nitride insulator ⑫ Thermocouples ⑬ Tungsten rod

Fig. 1. Knudsen cell assembly.

電流を一定に保つことにより行なつた。またセルの上下温度差の制御は上下フィラメントの電流の比をわずかに変化させて行なつた。イオン強度比測定中の温度の変動は $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内であつた。

測温：セル温度の測定は Fig. 1 および Fig. 2 に示したように、サセプター上部および下部に設置した2対の Pt-30%Rh-Pt-6%Rh 熱電対により行なつた。なお白金ロジウム熱電対を真空中で使用した場合、 1600°C 付近で数時間すると、熱電対の先端部が蒸発消耗し切斷してしまつた。このため実験ごとに先端部を数 mm 切斷し、下部より新しい部分を引き出して使用した。なお高温において熱電対先端部が蒸発消耗して切斷する直前



Unit in mm

① Tantalum plates
② Tantalum susceptor lid
③ Tantalum susceptor body
④ Tantalum bolt and nut
⑤ ⑥ Thermocouple holes
(a), (b) : Position of filaments

Fig. 2. Susceptor.

まで、その起電力にはほとんど変化がなかつた。

試料：本実験に供した Fe, V, Cr の化学分析値を Table 1 に示した。Fe-V 合金の実験ではアルゴンアーク溶解により約 10 at% 間隔で全組成範囲にわたつて Fe-V 母合金を作製した。特に測定温度で固体および固液共存状態の試料は2回アルゴンアーク溶解して均一化を計つた。Fe-V-Cr 合金の実験では母合金は作製せず、セル内で合金化した。合金化は約 1580°C で20~30 min 保持してイオン強度が一定値を示すことにより確認した。なお購入した Cr は酸素含有量が多く、そのまま用いた場合にはセル内において Cr 表面に Al_2O_3 膜が生成し、これが合金化を妨げたため、精製 H_2 気流中 1200°C で 85hr 還元を行なつて使用した。 H_2 にて還元する前の Cr 中の酸素濃度は約 0.4% であつたが、還元後は約 0.04% であつた。なお Fe-V 合金で活量の算出デ

Table 1. Chemical composition of materials (%).

	Al	C	Cu	Fe	S	Si	H	O	N	
Iron	0.004	0.005	—	—	0.004	0.007	—	0.0026	—	Fe>99.97
Vanadium	—	0.05	—	0.05	—	0.07	0.005	0.06	0.04	V>99.7
Chromium	Pb<5 ppm			Mg<1 ppm		Cr>99.999%				

ータとしては採用しなかったが、参考データとして用いたものには真空中で Al_2O_3 のつぼを用いて高周波溶解により作製した試料を用いた場合もあった。

3.2 実験方法

前述の試料を 1600°C 付近で固体および固液共存状態のものは切り粉状で、その他はブロック状でセルに 1~3 g 入れた。また液体状態の測定のみ Fe-Al 合金を Al 濃度が V 濃度の 1 at% になるように添加した。この Al 添加の目的は試料の脱酸と高温においてセル材の解離による試料中への酸素の溶解を防ぐためである。イオン強度測定中のセル側真空度は $3 \times 10^{-7} \sim 1.5 \times 10^{-6}$ Torr であった。測定温度においてセルの上部を下部より 10~14°C 高く保ち、オリフィスへの試料の蒸着を防いだ。1600°C 以上の測定は前述のように熱電対先端部の消耗の問題から約 1 hr にとどめた。本実験のような場合、温度の測定は重要であり、Fe および V の蒸発熱の測定およびイオン強度比の変化から液相線および固相線を決定する場合に特に重要である。このため熱電対指示値とセル内試料温度との差を正確に求めておく必要がある。本実験では純鉄試料を用い、過冷却からの凝固開始時のイオン強度変化を利用した補正方法を行なったが、この補正方法については別報¹⁶⁾に詳細に記してあるので、ここでは省略する。Photo. 1 に Fe-V-Cr 合金のマススペクトルの一例を示した。測定イオン種は同位元素の重なりのない $^{51}\text{V}^+$ 、 $^{53}\text{Cr}^+$ 、 $^{54}\text{Fe}^+$ 、 $^{57}\text{Fe}^+$ であり、いずれもバックグラウンドピークとは完全に分離していた。イオン化の電子加速電圧は Fe-V 合金の測定では 16~20 V、Fe-V-Cr 合金の測定では 19.5 V を用いたが、使用

した電圧付近でのイオン強度比の変化はほとんどなかった。イオン加速電圧は 3.6 kV または 4.5 kV を用いた。試料の組成としては測定後の試料を化学分析した値を用いたが、母合金作製時の配合組成とほとんど一致した。

4. Fe-V 合金についての結果と考察

4.1 Fe-V 合金の 1600°C 付近における液相線および固相線の決定

Fe-V 合金の場合、(1)式を用いて図式積分により活量を求める時には、1600°C での液相線および固相線を決定しなければならない。固液共存時における活量の温度依存が、本実験の場合はイオン強度比の顕著な変化となつて現われる。本実験では初期の Al を添加しない実験で固液共存組成の試料について 4 回の実験を行なったが、イオン強度比の値は後述するように信頼のおける値ではないために活量算出のためには採用できなかったが、相変化に伴うイオン強度比の顕著な変化は明瞭に認められこれが生じる温度の値についての測定は十分に信頼性があり、採用できた。Fig. 3 には Al を添加した時の結果も含めて得られた液相線および固相線を従来の値¹⁷⁾とともに示した。液相線および固相線とも従来の値より 20~30°C 高い値を得た。なお本実験値は V の融点を 1912°C として外挿した。Fig. 3 より 1600°C での液相線濃度として 66 at%V、固相線濃度として 69 at%V を得た。Fig. 4 に固液共存時のイオン強度比の変化を点線で示したが、この点線上の値からも状態図を作製することができる。しかし本実験では測定値が少ないために、この点線から状態図を作製した場合は誤差が大きくなる。このため本研究では前述のように Fig. 3 に示した方法で状態図を作製し、1600°C における固相線濃度および液相線濃度を決定した。

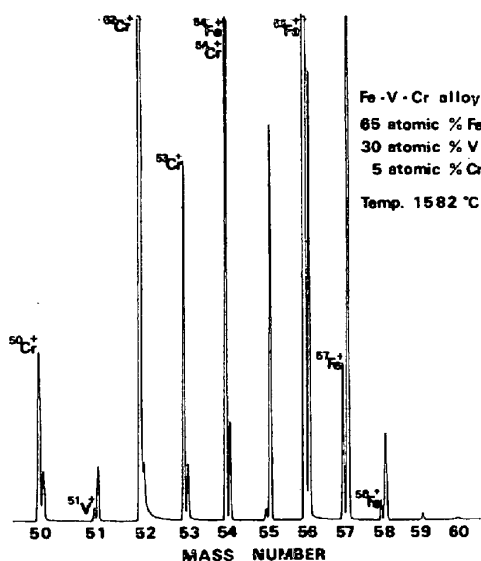


Photo. 1. Typical mass spectrum of the Fe-V-Cr system.

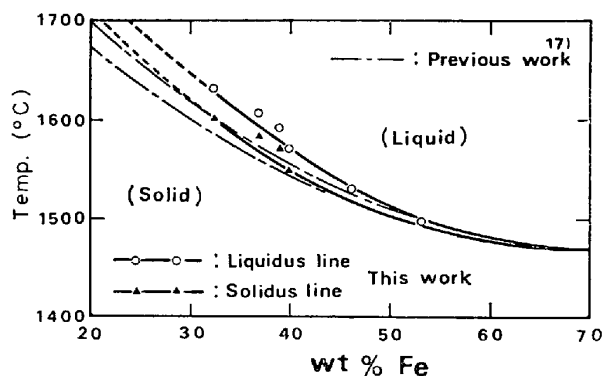


Fig. 3. Comparison of phase boundaries of the Fe-V system determined from this and previous work.

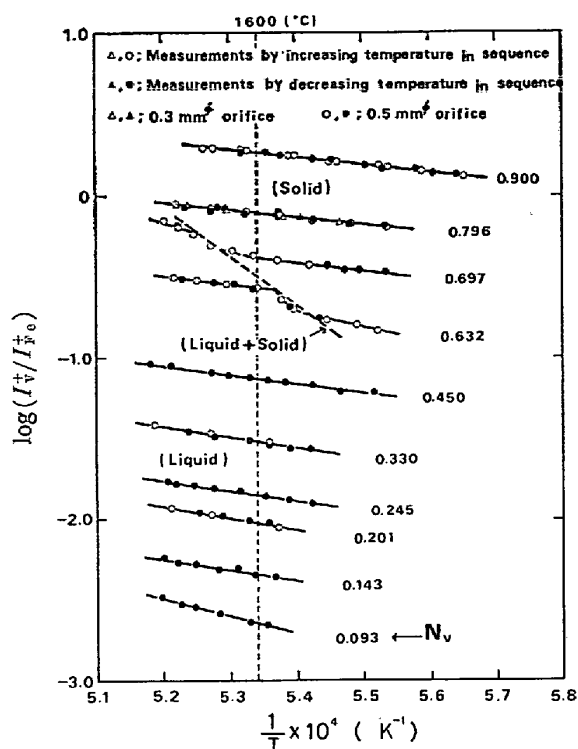


Fig. 4. Experimental values of the ion current ratio for the Fe-V system.

4.2 Fe-V 合金の 1600°C における活量および混合熱

Fig. 4 にイオン強度比の測定結果を $\log(I_V^+/I_{Fe}^+)$ と $1/T$ との関係で示した。 $N_V=0.796$ の測定で 0.3 mm ϕ と 0.5 mm ϕ のオリフィスの場合の測定値が一致していることから、セル内面における試料の Surface diffusion による測定値への影響はないと考えられる¹⁸⁾。セル部の汚染から試料を入れない場合でも $^{51}\text{V}^+$ が検出されこのイオン強度は $N_V=0.093$ の試料における $^{51}\text{V}^+$ のイオン強度の約 20% であった。このため測定後に空るつぼにて測定を行ない、セルの交換による感度変化は測定誤差内として測定値の補正を行なった。この補正は $N_V=0.201$ の試料では 5% 以下であった。

固体状態での測定で特に問題となるのは、いわゆる Surface depletion である。Fig. 4 に示した実験において $N_V=0.796$ および $N_V=0.900$ の測定は、低温から高温へ、続いてその逆に段階的に温度を変化させて測定を行ない、この測定操作を 2 回くりかえし全測定に約 4 hr を要したが、得られたイオン強度比がきわめてよい再現性を示していることから、測定時間内で生じる Surface depletion は無視できると考えられる。この点についてさらに確かめるために、SCHROEDER, ELLIOTT¹⁹⁾ がクヌードセンセル内の試料における Surface depletion に対して提出した次式を用いて近似計算を行なった。

$$C_S/C_0 = \exp(-L^2 \cdot D \cdot t) \cdot \text{erfc}\{L(Dt)^{1/2}\} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$L = \alpha/D \cdot A_S \cdot \rho$$

$$\alpha = 0.05835 f_E \cdot A_E \cdot \gamma \cdot P_i^0 \sqrt{M_i/T}$$

ここで C_S : 試料表面の溶質濃度, C_0 : bulk 中の溶質濃度, D : 溶質の拡散係数, t : 温度 $T(K)$ に保持した時間, A_S : 試料の表面積, ρ : 試料密度, f_E : オリフィスの Clausing 係数, A_E : オリフィス面積, γ : 溶質の活量係数, P_i^0 : 溶質の標準状態での蒸気圧, M_i : 溶質の原子量である。1600°C における Fe-V 合金の固体状態での Fe の拡散係数および拡散の活性化エネルギーは不明であるが、wt%V=18 における 769~900°C での値として $D_0=7 \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ および $E_d=61700 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ が与えられている²⁰⁾。Fe-V 2 元系状態図によると本実験で行なった組成は上記の値が与えられている相と同じ α 相であるので、組成によつて D_0 , E_d は変化すると考えられるが、近似的にこれらの値を用いて $D_{Fe}=D_0 \cdot \exp(-E_d/RT)$ により計算すると 1600°C で $D_{Fe}=4.43 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ となる。また理想オリフィスを使用しているとし、(有効蒸発面積/オリフィス面積)=324 の時、Fe が 1% depletion する時間は $1 \times 10^5 \text{ sec}$ 以上となる。このことから本実験の場合には Surface depletion による誤差は無視できると考えられる。

Table 2 に 1600°C における $\log(I_V^+/I_{Fe}^+)$ および $d \log(I_V^+/I_{Fe}^+)/d(1/T)$ の測定結果を示した。Fig. 5 に 1600°C におけるイオン強度比 (a) と活量係数を求めるための積分曲線 (b) を示した。なお Fig. 5 (b) 図中に Al を添加しなかつた時の値も参考のために三角印で示した。(b) の曲線について (1) 式の図式積分を行ない、得られた Fe および V の活量を Fig. 6 に示した。また V の活量を融解熱として $4200 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ²¹⁾ を用いて液体基準に変換して図中に点線で示した。

Fig. 5 (b) には参考データとして Al を添加しない時の値を示したが、このバラツキは V のイオン強度の変

Table 2. Experimental values of ion current ratios for Fe-V alloys.

N_V	$\frac{d \log\left(\frac{I_V^+}{I_{Fe}^+}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$	$\log\left(\frac{I_V^+}{I_{Fe}^+}\right)$ 1600°C
0.093	-10690	-2.641
0.143	-6460	-2.340
0.201	-6850	-2.018
0.245	-5970	-1.847
0.330	-6520	-1.518
0.450	-5370	-1.128
0.632	-4540	-0.561
0.796	-4300	-0.105
0.900	-4680	+0.270

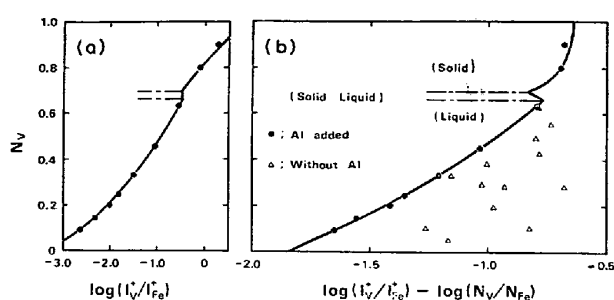


Fig. 5. (a) Ion current ratios and (b) integration curve for the Fe-V system at 1600°C.

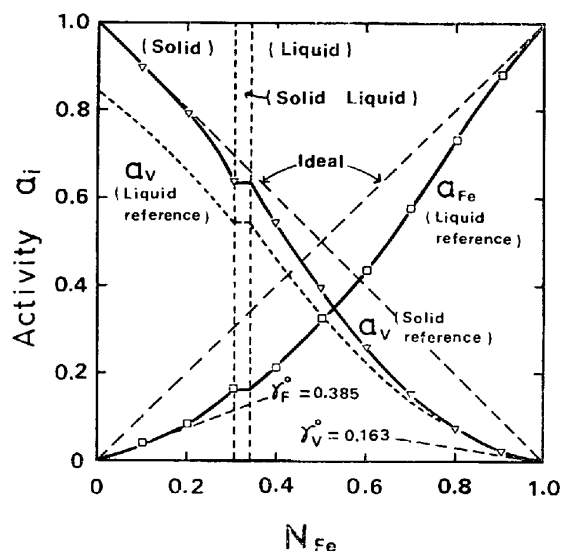


Fig. 6. Activities for the Fe-V system at 1600°C.

動によるものであることが実線で確かめられている。すなわち1試料についての温度変化に伴うイオン強度比の再現性は極めてよく、 $\log(I_V/I_{Fe})$ と $1/T$ との関係はよい直線性を示したが、同一組成の他試料についての測定では、Feのイオン強度は前試料とほぼ同じであるにもかかわらず、Vのイオン強度は大きな差異を示した。なおこの場合でも $\log(I_V/I_{Fe})$ と $1/T$ との関係はよい直線性を示した。そしてこのバラツキはVの低濃度ほど大きかった。この原因に対する明確な裏付けを持った説明は現在のところ不可能であるが、次のように考えた。第1にセル部のVによる汚染の影響が考えられたが、前述のようにこの汚染による影響は $N_V=0.093$ の試料で、Alを添加した時の測定イオン強度の約20%であり、Alを添加しなかった時のVのイオン強度はAlを添加した場合の数倍の値を示していた。したがってこの汚染による影響はわずかであり、バラツキの原因とはならない。第2にVの酸化物からのフラグメンテーションによって生じる V^+ が考えられた。このため $M/e=200$ ま

での範囲でVの酸化物を同定したところ VO^+ のみが検出された。しかしイオン化のための電圧が16~30Vで I_V/I_{Fe} はほぼ一定値を示しており、もしもVOからのフラグメンテーションによる V^+ の寄与があるならば、イオン化の電子電圧の増加とともに I_V/I_{Fe} が増加するはずである。ゆえにフラグメントイオンが誤差の原因となつているとは考えられない。BERKOWITZら²²⁾はタングステンクヌードセルを用いてVO試料についての測定を行なっているが、彼らは80Vまでの範囲でVOからの V^+ のフラグメンテーションはほとんどなかったと報告している。一方、Alを添加しなかった場合、測定後の試料はるつぽ壁と密着し、セル内で気相に面したるつぽ壁およびるつぽ蓋の内面は、バラツキの大きい測定ほど黒く汚染していた。ところがAlを添加した場合には試料はるつぽ壁と密着せず、るつぽ内の汚染もほとんど生じなかった。セル内が平衡であるならば微量のAlの添加にかかわらず、Vの蒸気圧は試料中のVの活量で一義的に決まるので、このようなバラツキは生じない。

したがって前述のセル内の状況からVに関してセル内で何らかの非平衡状態が生じていることが考えられた。そしてこの非平衡状態としてセル内で生じたVの酸化物がセル材と溶体化する過程で $V(g)$ を生じ、この $V(g)$ が気相中のVの分圧を試料中のVと平衡する蒸気圧より高くしている状態が考えられたが、この原因を確認する方法は現在のところ見出し得ない。しかしセル内の酸素あるいは酸化物がこの現象に関与していることはまず間違いない。このように、この現象については解明できなかったが、一方、添加したAlの量はV濃度の1at%であり、Vの活量におよぼすAlの影響について考えるとVの高濃度での相互作用係数が不明なために正確な計算を行なうことはできないが、低濃度においてFe-V-Al3元合金のVの活量係数 γ'_V は

$$\ln \gamma'_V = \ln \gamma_V^0 + N_V \cdot \epsilon_V^{(V)} + N_{Al} \cdot \epsilon_V^{(Al)}$$

ここで、 ϵ は相互作用母係数である。 $N_{Al}=0.01N_V$ より

$$\ln \gamma'_V = \ln \gamma_V^0 + N_V (\epsilon_V^{(V)} + 0.01 \epsilon_V^{(Al)})$$

$\epsilon_V^{(Al)}$ については推定値として $\epsilon_V^{(Al)}=12^{23)}$ が報告されている。この値からFe-V2元合金でのVの活量係数を γ_V とし、 $N_V < 0.2$ の範囲で上式を用いて計算すると $\gamma'_V/\gamma_V < 1.03$ となる。すなわちAlの添加によりVの活量係数は $N_V < 0.2$ の範囲で最大約3%の誤差を生じることが考えられる。本実験でのAlの添加量はFe-Al合金の添加上の問題からV濃度の約0.5~1.5at%の範囲にあり、測定結果の再現性の非常によいことから、上記の誤差の推定とAl添加量の差などを考慮すると、Alの添加によるVの活量への影響はほぼ無視できると考えら

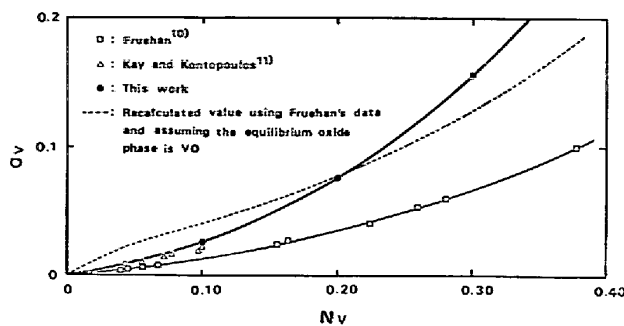


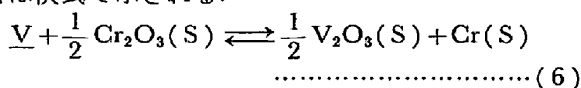
Fig. 7. Comparison of activity of vanadium for the Fe-V system determined from this and previous works.

れ、したがって Al を添加した試料による測定値が正しいとするのは妥当であろう。

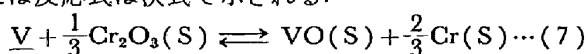
Fig. 7 に $N_v < 0.4$ での V の活量を固体電解質を用いて測定した FRUEHAN¹⁰⁾ および KAY¹¹⁾ らの値とともに示した。本研究結果と固体電解質を用いた従来の研究結果とを比較検討すると、まず固体電解質を用いた測定では平衡酸化物相の同定が必要であり、FRUEHAN は wt %V > 0.3 で、また KAY らは wt %V > 0.2 の測定範囲で平衡酸化物相を V_2O_3 としている。しかし小島ら²⁴⁾によると wt %V > 0.9 において、また成田ら²⁵⁾によると wt %V > 4~5 で平衡酸化物相は VO であるという報告がされている。このため FRUEHAN および KAY らの測定した濃度範囲の一部において平衡酸化物相が VO である可能性もあり、その場合には測定起電力から算出される V の活量が異なってくる。そこで FRUEHAN の報告している測定起電力の値を用いて、かりに平衡酸化物相を VO であるとした時の V の活量を求めてみた。起電力と V の活量との関係は次式で示される。

$$\log a_v = n \cdot F(E_0 - E) / 2.303RT \quad (5)$$

ここで a_v : V の活量, n : V 1 原子当りの荷電数, F : Faraday 定数, E_0 : 標準起電力, E : 測定起電力である。 V_2O_3 が平衡酸化物相である時の FRUEHAN の実験での反応は次式で示される。



ここで $n=3$ である。FRUEHAN は (6) 式の標準自由エネルギー変化として従来報告されている値²¹⁾から 1600°C において $\Delta G^\circ = -15045 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ を採用し、 E_0 を $-0.217V$ としている。一方、平衡酸化物相が VO の場合には反応式は次式で示される。



ここで $n=2$ である。(7)式の ΔG° として FRUEHAN と同じく FLLIOTT らの推奨値²¹⁾を用いると $\Delta G^\circ = -10985$

$\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1600°C) となり、この値から $E_0 = -0.238V$ となる。この値から FRUEHAN の報告している E の値を用いて平衡酸化物相が VO であるとした時の a_v の値を算出して Fig. 7 に点線で示した。次に FRUEHAN¹⁰⁾ と KAY ら¹¹⁾ の値の差異について考えると、両者とも 2 で述べたように測定法はほぼ同じであり、また報告されている測定起電力 E の値もほとんど等しい。しかし a_v はかなりの差異を示しており、これは (5) 式を用いて a_v を算出する時に用いる E_0 の値の差異に原因がある。ここで E_0 を求める時に用いる ΔG° の値の誤差の a_v におよぼす影響について考えると、用いた ΔG° に $\delta(\Delta G^\circ)$ の誤差がある場合、その時の V の活量を a'_v とし、誤差を含まない時のそれを a_v とすると、これらの間の関係は次式で示される。

$$\log(a'_v/a_v) = \delta(\Delta G^\circ) / 2.303 \cdot RT \quad (8)$$

(8) 式を用いて検討すると、たとえば 1600°C で (6) 式の ΔG° を約 $-15000 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ とし、この値に $\pm 10\%$ の誤差がある場合すなわち $\delta(\Delta G^\circ) = \pm 1500 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ の時の a'_v を計算すると、 $+1500 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ の時 $a'_v = 1.50a_v$ となり、 $-1500 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ の時は $a'_v = 0.67a_v$ となる。このことから起電力測定法で ΔG° の値に文献値を用いなければならない場合には、その値の誤差の活量の値におよぼす影響を十分に注意しなければならない。一方、本研究で用いた測定法は上に述べた平衡酸化物相に関する問題および ΔG° の値についての問題は全く関係しない。

無限希薄における活量係数として $\gamma_v^\circ = 0.16_3$ を、 $\gamma_{Fe}^\circ = 0.38_5$ を 1600°C において得た。従来得られている

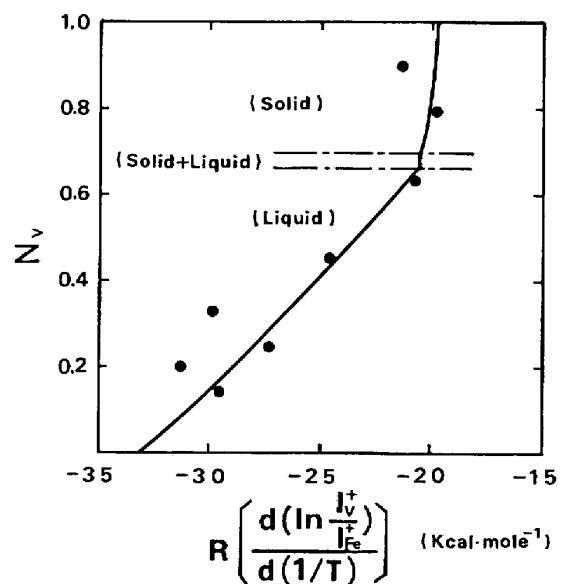


Fig. 8. Integration curve for the heats of solution in the Fe-V system.

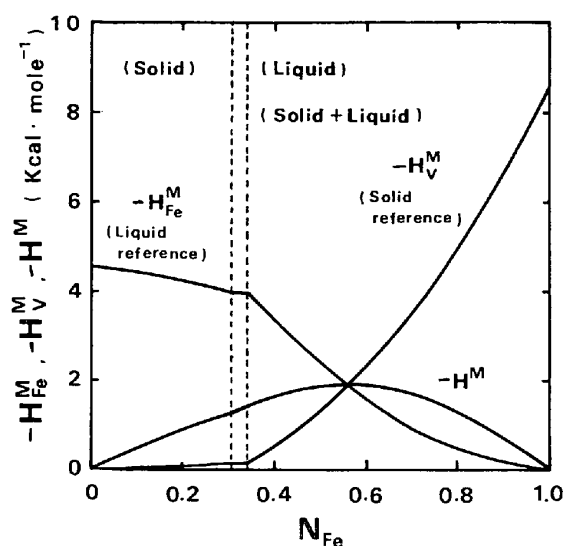


Fig. 9. Heats of solution and heat of mixing in the Fe-V system.

γ_V^* の値については 2 で述べた通りである。

Fig. 4 に示した直線の勾配より (2) 式を用いて各成分の部分モル溶解熱 (H^M) を求めた。直線の勾配は Table. 2 に示した。また図式積分を行なうための曲線を Fig. 8 に示した。図に見られるようにこの勾配はバラツキが大きく、このため図式積分は $\pm \sigma$ の範囲で行なった。得られた H_V^M , H_{Fe}^M および混合熱 (H^M) を Fig. 9 に示した。無限希薄において $H_{Fe}^M = -4.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $H_V^M = -8.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ を得た。 H_{Fe}^M の誤差は無限希薄で約 $2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、 H^M の最大値として $-1.9 \pm 0.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($N_V = 0.44$) を得た。

$\log \gamma$ と N^2 との関係として次式を得た。

$$\log \gamma_V = -1.02 N_V^2 + 0.24 \quad (0 \leq N_V \leq 0.20) \quad \dots (9)$$

$$\log \gamma_{Fe} = -0.11 N_V^2 - 0.31 \quad (0 \leq N_{Fe} \leq 0.20) \quad \dots (10)$$

4.3 Fe-V-Cr 合金の 1600°C における Fe および V の活量

Fig. 10 に測定結果を $\log(I_{Cr}^+/I_{Fe}^+)$ および $\log(I_{Cr}^+/I_V^+)$ と $1/T$ との関係で N_V , N_{Cr} をパラメーターにとつて示した。図中黒印は低温より高温へ段階的に温度を変化させた時の測定値であり、白印はその逆である。得られた 1600°C におけるイオン強度比の値を Table 3 に示した。本実験での測定組成は $N_V = 0.2$ および $N_V = 0.3$ である。このため V および Fe の活量係数を (3) 式から求めるために積分経路を 3 元系で N_V が一定の組成上にとると測定範囲内で任意の組成での V および Fe の活量係数は (3) 式から次のようになる。

$$\log \gamma_V = \log \gamma_V^{Fe} - \int_{N_{Cr}=0}^{N_{Cr}=N_{Cr}} N_{Fe} \cdot d$$

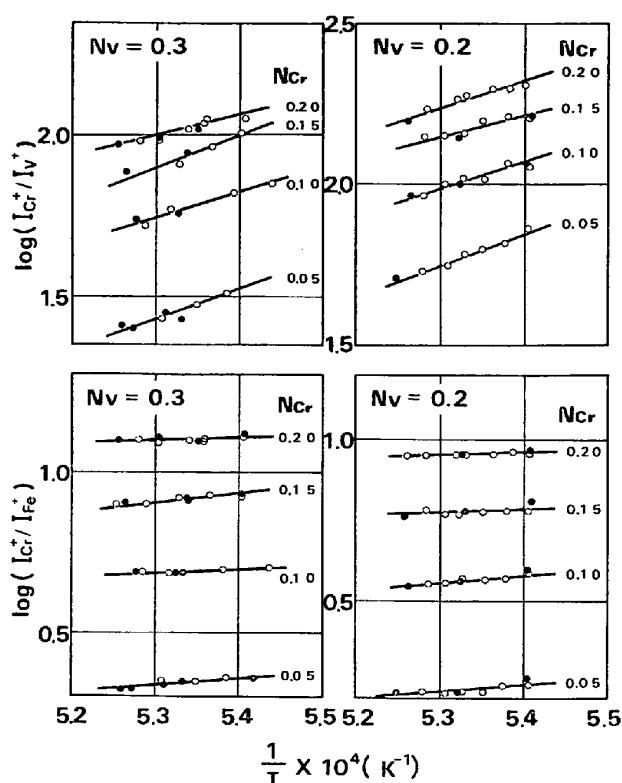


Fig. 10. Experimental values of the ion current ratio for the Fe-V-Cr system.

Table 3. Experimental values of ion current ratios for Fe-V-Cr alloys at 1600°C.

N_V	N_{Fe}	N_{Cr}	$\log\left(\frac{I_{Cr}^+}{I_{Fe}^+}\right)$	$\log\left(\frac{I_{Cr}^+}{I_V^+}\right)$
0.2	0.75	0.05	0.238	1.779
	0.70	0.10	0.581	2.024
	0.65	0.15	0.788	2.178
	0.60	0.20	0.964	2.269
0.3	0.75	0.05	0.356	1.455
	0.70	0.10	0.699	1.781
	0.65	0.15	0.927	1.933
	0.60	0.20	1.108	2.023

$$\left(\log \frac{I_{Fe}^+}{I_V^+} - \log \frac{N_{Fe}}{N_V} \right)_{N_V=\text{const}} - \int_{N_{Cr}=0}^{N_{Cr}=N_{Cr}} N_{Cr} d \left(\log \frac{I_{Cr}^+}{I_V^+} - \log \frac{N_{Cr}}{N_V} \right)_{N_V=\text{const}} \quad \dots (11)$$

$$\log \gamma_{Fe} = \log \gamma_{Fe}^V - N_V \left[\log \frac{I_{Fe}^+}{I_{Fe}^+} - \log \frac{N_V}{N_{Fe}} \right]_{N_{Cr}=N_{Cr}, N_V=\text{const}} - \int_{N_{Cr}=0}^{N_{Cr}=N_{Cr}} N_{Cr} d \left(\log \frac{I_{Cr}^+}{I_{Fe}^+} - \log \frac{N_{Cr}}{N_{Fe}} \right)_{N_V=\text{const}} \quad \dots (12)$$

ここで γ_{Fe}^V および γ_{Fe}^V は各々 Fe-V 2 元合金の N_V における V および Fe の活量係数である。Fig. 11 に (11)

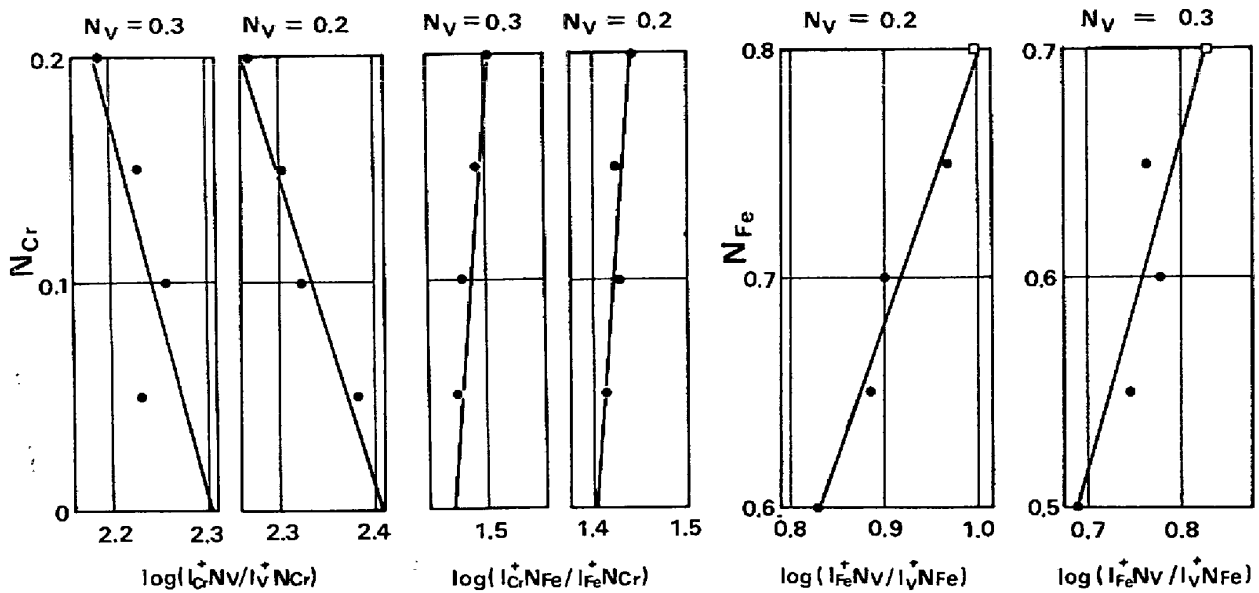


Fig. 11. Integration curve for the Fe-V-Cr system at 1600°C.

(12)式から活量係数を求めるために必要な $\log(I_F^+/I_V^+)$ - $\log(N_1/N_2)$ と組成との関係を示した。図に見られるようにいずれも直線関係を示している。なお図中四角印は Fe-V 2 元系の測定値である。ここで $N_{Fe} = (1 - N_V) - N_{Cr}$, (ただし $N_V = \text{const}$) を用いて(11)式を書き換えると次のようになる。

$$\log \gamma_V = \log \gamma_V^{\circ} - (1 - N_V)$$

$$\left[\log \frac{I_F^+}{I_V^+} - \log \frac{N_{Fe}}{N_V} \right]_{N_{Cr}=0, N_V=\text{const}}^{N_{Cr}=N_{Cr}} - \int_{N_{Cr}=0}^{N_{Cr}=N_{Cr}} N_{Cr} d \left(\log \frac{I_F^+}{I_V^+} - \log \frac{N_{Cr}}{N_{Fe}} \right)_{N_V=\text{const}} \dots (13)$$

Fig. 11 にみられるように $\log(I_F^+/I_V^+) - \log(N_1/N_2)$ と N_{Cr} との関係が直線関係をとっていることから, $N_V = 0.2$ の場合, 次の関係が得られた。

$$\log(I_F^+/I_V^+) - \log(N_{Fe}/N_V) = 0.88N_{Cr} + 1.00$$

$$d[\log(I_F^+/I_V^+) - \log(N_{Cr}/N_{Fe})]/dN_{Cr} = 0.18$$

また Fe-V 2 元合金の Fe, V の活量係数は前述の結果より, $N_V = 0.20$ の時 $\gamma_V^{\circ} = 0.914$, $\gamma_V^{\circ} = 0.380$ であるので, (13), (12)式より, 次の式が得られた。

$$\log \gamma_V = -0.42 + 0.70N_{Cr} - 0.09N_{Cr}^2$$

$$\log \gamma_{Fe} = -0.04 - 0.18N_{Cr} - 0.09N_{Cr}^2$$

ただし, $N_V = 0.20$, $0 \leq N_{Cr} \leq 0.20$ ここで上式中 N_{Cr}^2 の項の $\log \gamma$ に対する寄与は小さいので無視すると,

$$\log \gamma_V = -0.42 + 0.70N_{Cr} \quad (N_V = 0.2, 0 \leq N_{Cr} \leq 0.2) \dots (14)$$

$$\log \gamma_{Fe} = -0.04 - 0.18N_{Cr} \quad (N_V = 0.2, 0 \leq N_{Cr} \leq 0.2) \dots (15)$$

$N_V = 0.3$ の場合も同様にして, 次式が得られた。

$$\log \gamma_V = -0.28 + 0.48N_{Cr}$$

$$(N_V = 0.3, 0 \leq N_{Cr} \leq 0.2) \dots (16)$$

$$\log \gamma_{Fe} = -0.08 - 0.20N_{Cr}$$

$$(N_V = 0.3, 0 \leq N_{Cr} \leq 0.2) \dots (17)$$

N_{Cr}^2 の項の寄与が小さいのは, Fig. 11 において $\log(I_F^+/I_V^+) - \log(N_{Cr}/N_{Fe})$ と N_{Cr} との関係で示された直線に関する積分項が小さいことを示しており, このことは Fe-Cr 2 元合金の活量がラウールの法則に近いことを示しているものと考えられる。(14)~(17)式を用いて Fe, V の活量を求め, 擬 2 元系として Fig. 12 に示した。Cr の添加によつて Fe, V の活量はいずれも増加し, この傾向は Fe-V 2 元系で活量が負に偏倚することおよび従来得られている Fe-Cr 2 元系はほぼ理想溶液であり, V-Cr 2 元系は両成分の活量がラウールの法則よりやや負に偏倚するという結果から予想される傾向と一致する。

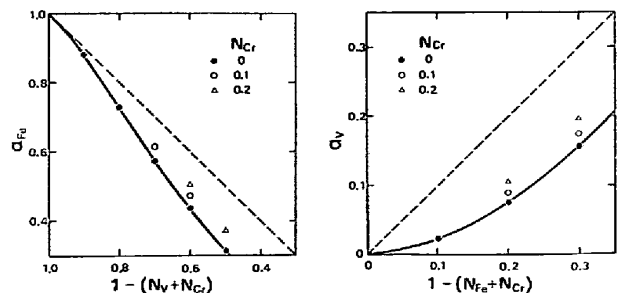


Fig. 12. Activities for the Fe-V-Cr system at 1600°C.

5. 結 言

Fe-V 合金の 1600°C における活量および混合熱をクヌードセンサー-質量分析法により、全組成範囲にわたって測定した。得られた結果は次のとおりである。

1) 1600°C における Fe-V 合金の液相線濃度として 66 at%V, 固相線濃度として 69 at%V を得た。

2) 両成分の活量は全組成範囲にわたって負に偏倚した。また $\gamma_V^0 = 0.16$ (固体基準), $\gamma_{Fe}^0 = 0.39$ (液体基準) を得た。

3) 部分モル溶解熱として無限希薄において, Fe は $-4.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, V は $-8.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ を得た。また混合熱の最大値として $H^M = -1.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($N_V = 0.44$) を得た。

4) $\log \gamma$ と N^2 の関係として次式を得た。

$$\log \gamma_V = -1.02 N_V^2 + 0.24 \quad (0 \leq N_V \leq 0.20)$$

$$\log \gamma_{Fe} = -0.11 N_V^2 - 0.31 \quad (0 \leq N_{Fe} \leq 0.20)$$

5) 熔融 Fe-V-Cr 合金の 1600°C における Fe および V の活量を $N_V = 0.2$ および $N_V = 0.3$, $N_{Cr} \leq 0.2$ の組成範囲において求め、これらの成分の活量におよぼす Cr の影響について調べた。

得られた結果は次のとおりである。

Cr の添加により Fe, V の活量はいずれも増加する。測定濃度範囲で Fe, V の活量係数は次式で示される。

$$\log \gamma_V = -0.42 + 0.70 N_{Cr} \quad (N_V = 0.2, 0 \leq N_{Cr} \leq 0.2)$$

$$\log \gamma_{Fe} = -0.04 - 0.18 N_{Cr} \quad (N_V = 0.2, 0 \leq N_{Cr} \leq 0.2)$$

$$\log \gamma_V = -0.28 + 0.48 N_{Cr} \quad (N_V = 0.3, 0 \leq N_{Cr} \leq 0.2)$$

$$\log \gamma_{Fe} = -0.08 - 0.20 N_{Cr} \quad (N_V = 0.3, 0 \leq N_{Cr} \leq 0.2)$$

本研究を行なうにあたり、試料の作製には東京大学三島良績教授ならびに研究室の方々の御協力を得、Cr の水素還元には早稲田大学草川隆次教授の御協力を得ました。また試料の組成分析には特殊製鋼(株)化学分析室の御協力を得ました。また実験にあたり、南衛君、山田啓作君萩原光一君の助力を得ました。記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) M. G. INGRAM and J. DROWART: High Temperature Technology, McGraw-Hill, New York (1960), p. 219
- 2) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: J. Phys.

- Chem., 71 (1967), p. 1403
- 3) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: Met. Trans., 1 (1970), p. 781
- 4) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 113
- 5) S. WAGNER and G. R. St. PIERRE: Met. Trans., 3 (1972), p. 2873
- 6) S. WAGNER and G. R. St. PIERRE: Met. Trans., 5 (1974), p. 887
- 7) R. SPEISER, A. J. JACOBS and J. W. SPRETNAK: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959), p. 185
- 8) R. SPEISER and G. R. St. PIERRE: J. Electrochem. Soc., 106 (1959), p. 629
- 9) J. CHIPMAN and M. DASTUR: Trans. Met. Soc. AIME, 191 (1951), p. 111
- 10) R. J. FRUEHAN: Met. Trans., 1 (1970), p. 2083
- 11) D. A. R. KAY and A. KONTOPOULOS: International Symposium on Metallurgical Chemistry 'Application in Ferrous Metallurgy' Sheffield, England, July 19-21, (1971), p. 178
- 12) A. P. LYUBIMOV and A. A. GRANOVSKAYA: Chem. Abstr., 53 (1959), p. 1060
- 13) 和田, 川合, 斎藤: 日本金属学会誌, 24 (1961), p. 684
- 14) R. B. REESE, R. A. RAPP and G. R. St. PIERRE: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 1719
- 15) A. T. ALDRED and K. M. MYLES: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 736
- 16) 加藤, 古川: 鑄研報告 (早稲田大学鑄物研究所) No. 27 (1973), p. 97
- 17) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, Addison-Wesley Publishing Co., (1963), vol 2, p. 416
- 18) N. A. GOKCEN: J. Phys. Chem., 69 (1966), p. 3538
- 19) D. L. SCHROEDER and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1091
- 20) 17), p. 694
- 21) 17), vol. 1
- 22) J. BERKOWITZ, W. A. CHUPKA and M. G. INGRAM: J. Chem. Phys., 27 (1957), p. 87
- 23) C. BOODSWORTH and H. B. BELL: Physical Chemistry of Iron and Steel Manufacture, (1972), p. 488, Longman
- 24) Y. KOJIMA, M. INOUE and J. OHI: Arch. Eisenhüttenw., 42 (1971), p. 703
- 25) 成田, 小山, 川口: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 366