

論 文

UDC 669.15'295-192 : 541.127.2 : 531.75

質量分析法による溶融 Fe-Ti 合金の熱力学的研究*

古 川 武**・加 藤 栄 一***

Thermodynamic Properties of Liquid Fe-Ti Alloys by Mass-Spectrometry

Takeshi FURUKAWA and Eiichi KATO

Synopsis:

The activities and partial molar heats of mixing have been determined in the Fe-Ti system at 1600°C. The experimental technique is the same as described in the paper on the Fe-V and Fe-V-Cr systems, which has been reported previously.

The selection of oxide crucible material for the alloy and the effect of a small amount of added substance for the purpose of lowering the oxygen partial pressure in the cell have been discussed. The system exhibits a negative deviation from the ideal behaviour. The results can be partially represented by the equation

$$\begin{aligned}\log \gamma_{\text{Fe}} &= -0.89 N_{\text{Ti}} - 0.48 \quad (N_{\text{Fe}} \leq 0.10) \\ \log \gamma_{\text{Ti}} &= -2.29 N_{\text{Fe}} + 0.53 \quad (N_{\text{Ti}} \leq 0.10).\end{aligned}$$

1. 緒 言

Ti は製鋼過程において脱酸を始めとして種々の目的で添加され、また高炉操業においては含 Ti 鉱石の使用されることがあり、溶鋼溶銑中の Ti の挙動を知ることが重要な問題である。また合金鉄では 20~70wt% Ti のフェロチタンの製造が行なわれており、溶融 Fe-Ti 合金の Ti の高濃度における熱力学的性質を知ることが重要である。しかしこれまで溶融 Fe-Ti 合金についての熱力学的研究は Ti の低濃度におけるものが多く、報告されている値にもかなりの相違がみられ、また最近に至るまでこの溶融合金の全組成範囲にわたる活量の測定は行なわれていなかった。このような系の全組成範囲にわたる測定に対してはクヌードセンサー-質量分析法の適用が考えられるが、Ti の蒸気圧が低いという問題に加えて、Ti がきわめて酸化しやすいことに起因する種々の実験上の難かしさが考えられる。最近 WAGNER, ST. PIERRE¹⁾ はクヌードセンサー-質量分析法を用いて溶融 Fe-Ti 合金の 1545°C における全組成範囲にわたる活量の測定を報告している。彼らの研究は本研究を行なっている時に

報告されたものであるが、のちに述べるように彼らの測定には若干問題があると考えられる。

本研究は WAGNER らと同じくクヌードセンサー-質量分析法を用いて、溶融 Fe-Ti 合金の 1600°C における活量及び混合熱の測定を全組成範囲にわたって行なつたものである。本研究においては特に測定値におよぼす酸素の影響を極力排除するように努めた。すなわち先に報告した Fe-V 系合金²⁾ についての研究における経験に基づき、試料に微量の Th を加え、またセルの材料としてはトリアを用いた。なお我々の用いた磁場走査型質量分析計は WAGNER らの用いた飛行時間型質量分析計に比較して分解能および感度がよく、この点でも測定精度の向上が期待できると考えた。

2. 溶融 Fe-Ti 合金についての従来の研究

溶融 Fe-Ti 合金についての熱力学的研究はこれまで主に Ti の低濃度領域における脱酸平衡の実験によるものが多い。CHIPMAN³⁾ は HADLEY, DERGE⁴⁾ の H₂-H₂O 混合ガス平衡実験のデータと他の熱力学データを用いて γ_{Ti} を算出している。 γ_{Ti} の算出にあたって 5 wt%

* 昭和 49 年 11 月本会講演大会にて発表 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(株)) (Casting Research Laboratory of Waseda University, 1-500 Totsuka-cho Shinjuku-ku, 160)

*** 早稲田大学 工博 (Waseda University)

<Ti の Ti 濃度において平衡酸化物相を TiO とし、 1617°C において $\gamma_{\text{Ti}}^{\text{O}}=0.011$ を得ており、先に同様な方法で彼が算出した値 $\gamma_{\text{Ti}}^{\text{O}}=0.05$ よりも信頼のある値であると述べている。千野・中村・常富・瀬川⁵⁾ は $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合ガス平衡法により脱酸平衡実験を行ない、 $0.001 < \text{wt}\% \text{Ti} < 0.2$ の組成範囲で平衡酸化物相を Ti_3O_5 として熱力学的計算により 1600°C において $\gamma_{\text{Ti}}^{\text{O}}=0.033$ を得ている。鈴木・三本木⁶⁾ は Fe-Ti-O 系の平衡についての研究を行なっているが、彼らは Ti の平衡酸化物の非化学量論的挙動を考慮に入れ、 1600°C において $\gamma_{\text{Ti}}^{\text{O}}=0.016$ を得ている。また AVERIN⁷⁾ は 1600°C において $\gamma_{\text{Ti}}^{\text{O}}=0.007$ を報告している。

以上は Ti の活量に関して $\gamma_{\text{Ti}}^{\text{O}}$ だけを求めたものであるが、FRUEHAN⁸⁾ は固体電解質を用いて次のような電池を構成して 1600°C , $5\text{wt}\% < \text{Ti}$ での測定範囲において平衡酸化物を TiO として Ti の活量を求めている。

$\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3(\text{S}) | \text{ThO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3 \text{安定化}) | \text{Fe-Ti-O}, (1, 5\text{wt}\% < \text{Ti} \text{ で } \text{TiO} \text{ 飽和})$

そして 1600°C における $\gamma_{\text{Ti}}^{\text{O}}$ として 0.038 を得ている。なお、以上並べた従来の研究において得られている $\gamma_{\text{Ti}}^{\text{O}}$ 及び Ti の活量はいずれも固体基準の値である。また Ti の濃度範囲も低濃度に限られている。

最近 WAGNER, ST. PIERRE¹⁾ はクヌードセンサー-質量分析法を用いて、溶融 Fe-Ti 合金の全組成範囲にわたる熱力学的研究を報告している。彼らは得られた結果から溶融 Fe-Ti 合金は 1545°C において正則溶液であるとし、次に示す結果を報告している。

$$G^{\text{E}} = H^{\text{M}} = -9700 N_{\text{Fe}} \cdot N_{\text{Ti}} \text{ (cal} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad \dots (1)$$

$$G_{\text{Fe}}^{\text{E}} = H_{\text{Fe}}^{\text{M}} = -9700 \cdot N_{\text{Ti}}^2 \text{ (cal} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad \dots (2)$$

$$G_{\text{Ti}}^{\text{E}} = H_{\text{Ti}}^{\text{M}} = -9700 \cdot N_{\text{Fe}}^2 \text{ (cal} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad \dots (3)$$

上記の値はいずれも液体基準をとった場合の値である。(3) 式より $\gamma_{\text{Ti}}^{\text{O}}$ を求めると 0.068 となる。溶融 Fe-Ti 合金の全組成範囲にわたる熱力学的研究は WAGNER, ST. PIERRE¹⁾ のものが初めてであるが、のちの本研究結果との比較のところで述べるように、彼らの得た結果はその正確さにおいて問題があると考えられる。

3. 実験 法

3.1 実験装置および試料

実験装置は先の Fe-V 系合金の報告²⁾の際に使用したものと同一であるので省略する。ただし今回は分解能向上のためにイオン源側出射スリットに精密可変スリットを装着した。

用いた Fe および Ti の化学分析値を Table 1 に示した。

セルはトリアのセルを自作した。トリアセルの製作は原料として硝酸トリウム ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) から出発し、蔭酸トリウムに変換して焙焼を行なつてトリアの粉末を得た後造粒を行ない、金型プレス (プレス圧 50 t/cm^2) であるつぼ状および円板状に成型し、最終焼結をガス炉にて 1850°C で 2 hr 行なつた。得られたトリアセルの寸法は次のようなものである。るつぼ本体上部外径 9.5 mm , 底部外径 11 mm , 高さ 11 mm で壁厚は 1 mm である。蓋は直径 11 mm 厚さ 1 mm である。オリフィス径は $0.4, 0.6, 0.7 \text{ mm } \phi$ のものを作製し、目的に応じて使い分けた。また作製したトリアるつぼの壁および底の見掛密度はそれぞれ理論密度の約 94% および約 98% であり、本実験での使用に十分耐えるものであつた。

試料へ微量の Th を添加するために、今回は Fe-Th 合金を溶製した。この Fe-Th 合金の作製に用いた材料は、Fe は Table 1 に示したもので Th は純度 99.9% の約 200 メッシュの粉末である。Th の粉末は円柱状にプレス成型後、約 1200°C で真空中にて焼結して用いた。これらの材料をプラズマビームにより溶解した。この溶解は均一化を計るために 4 回行ない、さらに BeO のるつぼを用いて高純度 Ar 気流中にて高周波溶解した。得られた Fe-Th 合金の Th の濃度の分析は γ 線測定により行ない、Th 濃度は 14.8 wt% であつた。

3.2 実験方法

Fe および Ti をおのおのブロック状で全重量 1~2 g をセルに入れ、また溶質濃度の約 1 at% の Th を Fe-Th 合金として添加した。Fe-Ti 合金の母合金は作製せずにセル内で合金化したが、この合金化は測定温度においてイオン強度の安定によつて確認した。

Table 1. Chemical composition of materials (ppm).

	Al	Fe	Ag	Cu	Ca	Mg	Mn	C	Na	S	Si	Sn	O	
Iron	40	—	—	—	—	—	—	50	—	40	70	—	26	Fe > 99.97%
Titanium	—	100	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	—	0.5	—	10	50	—	Ti > 99.9%

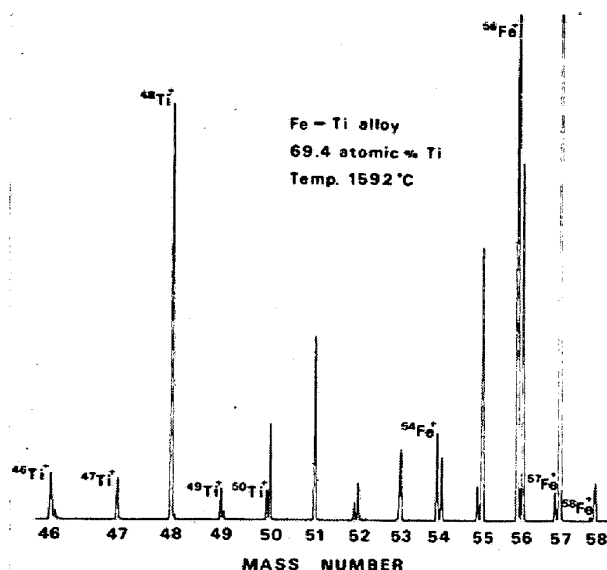


Photo. 1. Typical mass spectrum of the Fe-Ti system.

Photo. 1 に Fe-Ti 合金におけるマスペクトルの 1 例を示したが、今回の実験での測定イオン種は $^{48}\text{Ti}^+$ と $^{56}\text{Fe}^+$ である。ただし $N_{\text{Ti}}=0.901$ の試料のみ Fe は $^{56}\text{Fe}^+$ を測定し $^{54}\text{Fe}^+$ に変換した。いずれの測定イオン種のピークもバックグラウンドのピークとは完全に分離していた。

本実験ではイオン化のための電子加速電圧を 19V に設定したが、この電圧付近での $^{48}\text{Ti}^+$ と $^{56}\text{Fe}^+$ との比は一定ではなかつた。しかし $19\text{V} \pm 1\text{V}$ の範囲でこの比の変化は約 2.7% 程度であり、使用している装置の安定度から考えて、問題はないと考えられる。

試料組成はセルへの充填時の配合組成と同じとした。測定されたイオン強度より、BELTON, FRUEHAN⁹⁾の誘導した下式を用いて成分の活量および溶解熱を求めた。

$$\log \gamma_1 = - \int_{N_1=1}^{N_1=N_1} N_2 d \left(\log \frac{I_1^+}{I_1^+} - \log \frac{N_2}{N_1} \right) \quad (4)$$

$$H_1^M = -2.303R \int_{N_1=1}^{N_1=N_1} N_2 d \left[\frac{d \log (I_1^+/I_1^+)}{d(1/T)} \right] \quad (5)$$

ここで γ_1 , N_1 , I_1^+ , H_1^M はおの成分 1 のラウール基準の活量係数、モル分率、イオン強度および部分モル溶解熱である。R はガス定数、T は絶対温度である。

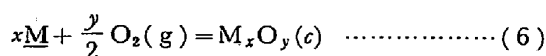
4. セル材および試料に添加する微量の添加物の測定値におよぼす効果についての検討

クヌードセンセルを用いた実験では、セルのオリフィ

スから流出する蒸気量すなわち本実験の場合には測定されるイオン強度が、測定目的とする反応の平衡状態を反映するものでなければならない。しかしながら Fe-V 系合金についての報告中²⁾で示したように、合金系の測定においてセル内に存在する微量の酸素あるいは酸化物の量によつては、セル内の平衡状態が乱される場合があり、特に V, Ti などの酸化しやすい金属についての測定に際しては、この点に十分注意しなければならない。このためセル内の酸素分圧をできるだけ低くしなければならない。クヌードセンセル質量分析法においてはセル材の選択は重要な問題であるが、先の Fe-V 系合金に関する報告²⁾で述べたようにセル内の酸素分圧を下げ、またセル材の解離を防止するための微量の添加物を用いることも重要である。著者らは Fe-V 系合金の測定に対して、アルミナをつばを用い、微量の Al を添加する方法を用いた²⁾が、今回の Fe-Ti 合金の測定では、トリアのつばを用い、さらに微量の Th を試料に添加する方法を用いた。ここではこの方法を採用した理由を述べる。

セル材の選択に際してはその機械的性質や構造的性質など種々の要因について考慮しなければならないが、熱力学的性質が最も基本的に重要な因子である。熔融鉄合金についての測定では、これまでセル材として酸化物が用いられてきているが、ここでは酸化物セル材の熱力学的性質としてつば材の解離反応における平衡酸素分圧について考え、Fe-Ti 合金の測定に適したセル材についての検討を行ない、さらに微量の添加物 (Al, Th) の効果について検討した。

酸化物 (M_xO_y) の熱力学的安定度はその生成の標準自由エネルギー変化によつて決まる。酸化物 (M_xO_y) の生成反応を次式で示す。



(6) 式の平衡酸素分圧 p_{O_2} は次式で示される。

$$\log p_{\text{O}_2} = \frac{2}{y} \cdot \log a_{\text{M}_x\text{O}_y} - \frac{2x}{y} \cdot \log a_{\text{M}} + \frac{2}{y} \cdot \frac{\Delta G_f^\circ}{4.576 \cdot T} \quad (7)$$

ここで $a_{\text{M}_x\text{O}_y}$, a_{M} はラウール基準の活量であり、 p_{O_2} の単位は atm である。 ΔG_f° は酸化物 (M_xO_y) の標準生成自由エネルギー変化である。平衡酸化物相が M_xO_y の凝縮相として共存する場合には $a_{\text{M}_x\text{O}_y}=1$ であるので (7) 式は次のようになる。

$$\log p_{\text{O}_2} = - \frac{2x}{y} \cdot \log a_{\text{M}} + \frac{2}{y} \cdot \frac{\Delta G_f^\circ}{4.576 \cdot T} \quad (8)$$

Fig. 1(a) には従来報告¹⁰⁾¹¹⁾されている ΔG_f° を用

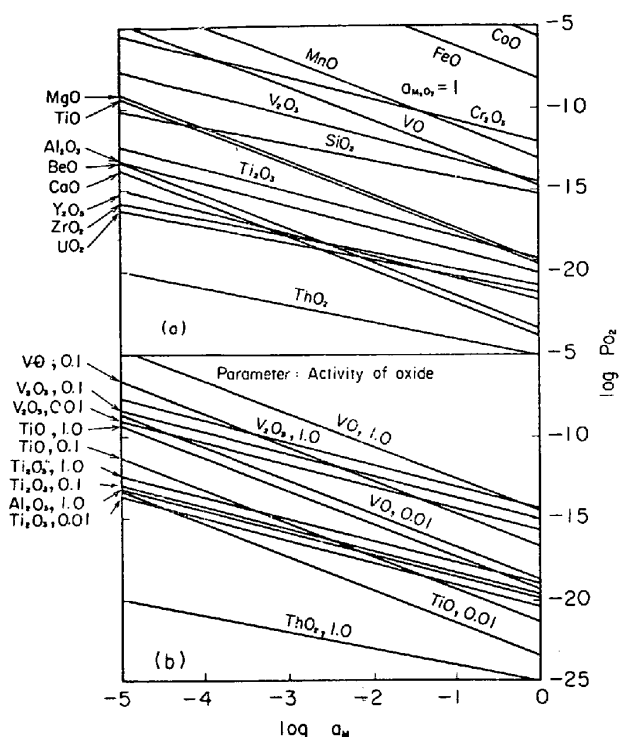


Fig. 1. Relation between $\log a_M$ and $\log p_{O_2}$ for refractory oxides at 1600°C .

いて平衡酸化物凝縮相 M_xO_y が存在する場合、すなわち(8)式で示されるところの 1600°C における $\log p_{O_2}$ と $\log a_M$ との関係を、鉄合金に関する主な元素 M の系について示した。また Fig. 1(b) には M_xO_y の活量をパラメーターとして $a_{M_xO_y}=1, 0.1, 0.01$ の時の 1600°C における $\log p_{O_2}$ と $\log a_M$ との関係を M が V と Ti の場合について示した。また (b) 図中には Al_2O_3 および ThO_2 の活量が 1 の場合についても示した。

Fig. 1(a) から 1600°C において Fe-Ti 合金の測定にトリアのセルを用いる場合について考えると、たとえば $a_{Ti}=0.1$ の時に Ti の平衡酸化物相として Ti_2O_3 の凝縮相の存在する時の平衡酸素分圧は約 $10^{-17.5}$ atm であり、この酸素分圧のもとで $ThO_2(c)$ と平衡する Th の活量は約 1×10^{-7} である。すなわちセル内の Fe-Ti 合金 ($a_{Ti}=0.1$) が初期において Th を含まない場合には、合金中で $a_{Th}=1 \times 10^{-7}$ になるまでトリアセルの解離反応が進行し、 Th と酸素が溶解する。溶鉄中での Th の活量および Ti との相互作用係数が不明なために、この時の Th の濃度を求めることは現在のところできない。しかしながら Fe-Ti 合金中で Ti の活量は負に偏倚するので $a_{Ti}=0.1$ における Ti 濃度の 1 at% の Th を添加することにより、すなわち初期において試料中の Th の濃度を少なくとも $N_{Th}=1 \times 10^{-3}$ にすることによ

り、前述の Th の活量の値から考えて、この Th の添加によりトリアセルの解離を防止し、さらに Ti 酸化物の生成を減少させることができると考えられ、先の Fe-V 合金²⁾ におけるアルミナのセルを用いて、微量の Al を添加した時と同様に、Fe-Ti 合金の場合にはトリアのセルを用いて、微量の Th を添加する方法が適していると考えた。一方 Fe-Ti 合金の測定にアルミナのセルを用いる場合について上記と同様な検討を Fig. 4 を用いて行なうとアルミナのセルの解離反応は著しく進行することになり、かつ微量の Al の添加は効果のないことがわかる。

ここで微量の Th の添加によつて Ti の活量に誤差を生じることが考えられるが、この誤差について先の報告²⁾ と同様な方法で検討すると、Fe-Ti-Th 3 元系合金の Ti および Th の低濃度において、 Ti の活量係数を γ_{Ti} とし、Fe-Ti 2 元系でのそれを γ_{Ti} とすると、本実験においては $N_{Th}=0.01N_{Ti}$ であるので、

$$\ln \gamma'_{Ti} = \ln \gamma_{Ti}^0 + N_{Ti}(\epsilon_{Ti}^{(T)} + 0.01\epsilon_{Ti}^{(Th)})$$

から

$$\ln (\gamma'_{Ti}/\gamma_{Ti}) = 0.01 \cdot N_{Ti} \cdot \epsilon_{Ti}^{(Th)}$$

となる。ここで ϵ は相互作用母係数である。

$\epsilon_{Ti}^{(Th)}$ の値が不明なためにこの値を仮定して誤差について検討すると、たとえば $N_{Ti}=0.1$ の試料において $\epsilon_{Ti}^{(Th)}=10$ の時に Th の添加によつて Ti の活量係数は約 1% の誤差を生じ、 $\epsilon_{Ti}^{(Th)}=100$ の時に約 10% の誤差を生じる。従来報告されている溶融鉄合金中の異種金属合金元素間の ϵ の絶対値は推定値も含めて大きくても 15 以下であるが¹²⁾¹³⁾、 $\epsilon_{Ti}^{(Th)}$ の値についてはさらに大きいことも考えられる。しかしながら、本実験において Th の添加量は溶質濃度の 1 at% を目標としているが、Fe-Th 合金の添加上の問題から Th 添加量は溶質濃度の約 0.5 ~ 1.5 at% の範囲をとると考えられ、もしも $\epsilon_{Ti}^{(Th)}$ の値が極めて大きい場合には、測定値にバラツキを生じることが予想される。このように添加した Th の Ti の活量におよぼす影響については推定しかできないが、いずれにしても本実験では測定値の再現性から、この誤差について検討できると考えた。

以上 Ti の低濃度の場合について検討したが、 Ti の高濃度では推定計算ができないために、現在のところ測定値の再現性から検討する以外に方法はないと思われる。

Al_2O_3 および ThO_2 以外のセル材については、 CaO で安定化した ZrO_2 のセルの使用を本研究において試みたが、タンタルサセプター中で高温に加熱すると、セルが黒く変色し、セル内の試料のクリープ現象が生じるた

めその使用は不適当と考えられる。この ZrO_2 (CaO安定化) のセルが黒変する原因は現在のところ不明である。ただし、GERMAN ら¹⁴⁾は溶融 Ni-Ti 系の実験において Y_2O_3 安定化の ZrO_2 セルを使用しているが、本研究ではこの材料での測定を行なっていないので、詳細は不明である。

5. 溶融 Fe-Ti 合金の 1600°C における活量および溶解熱の測定結果ならびに考察

Fig. 2 に溶融 Fe-Ti 合金についてのイオン強度比の測定結果を $\log(I_{Ti}^+/I_{Fe}^+)$ と $1/T$ との関係で示した。各組成において使用したオリフィスの径は図中に記号で示した。イオン強度の測定は低温より高温へ段階的に温度を上げて行ない、次いで高温より低温へ段階的に温度を下げて行なった。図において白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、黒印はその逆である。

本測定においては合金試料とトリアのセルのぬれは生じなかったが、Ti が高濃度の試料ではセル内部の るつ

ぽ壁および蓋に薄い金属の蒸着膜が認められた。しかし試料と接する付近の るつぽ壁では蒸着膜は認められず、また $N_{Ti}=0.694$ の試料において 0.4 mm ϕ と 0.7 mm ϕ のオリフィスを使用した時の測定値がよい一致を示していることから、WAGNER, ST. PIERRE¹⁾ が述べているようなクリープ現象は生じていないことが確かめられた。同様に表面拡散および蓋を通じてのいわゆる volume diffusion はなかつたものと考えられる。

セル部の汚染による測定値への影響は Fe-V 系²⁾の時と同様に今回の測定でも生じた。この影響の程度は $N_{Ti}=0.0984$ の試料で汚染部からの Ti によるイオン強度は Ti の測定イオン強度の約 10% であつた。また $N_{Ti}=0.901$ の試料では汚染部からの Fe のイオン強度は Fe の測定イオン強度の約 10% であつた。これらについての補正は先の報告²⁾ において述べた方法によつて行なった。なお Ti のイオン強度についての上記の補正は $N_{Ti}=0.0984$ の試料の測定値についてのみ行ない、Fe のそれについては $N_{Ti}=0.901$ の試料の測定値のみ行なった。

Table 2 に 1600°C および 1500°C における $\log$

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

N_{Ti}	$d \log \left(\frac{I_{Ti}^+}{I_{Fe}^+} \right) / d \left(\frac{1}{T} \right)$	$\log \left(\frac{I_{Ti}^+}{I_{Fe}^+} \right)$	
		1600°C	1550°C
0.098	-5.080	-2.676	-2.750
0.201	-3.910	-1.925	-1.982
0.271	-3.340	-1.543	-1.592
0.333	-3.770	-1.213	-1.268
0.401	-3.500	-0.856	-0.907
0.494	-3.710	-0.397	-0.451
0.603	-4.020	+0.105	+0.046
0.694	-1.120	+0.612	+0.598
0.795	-670	+1.121	+1.111
0.901	+270	+1.738	+1.742

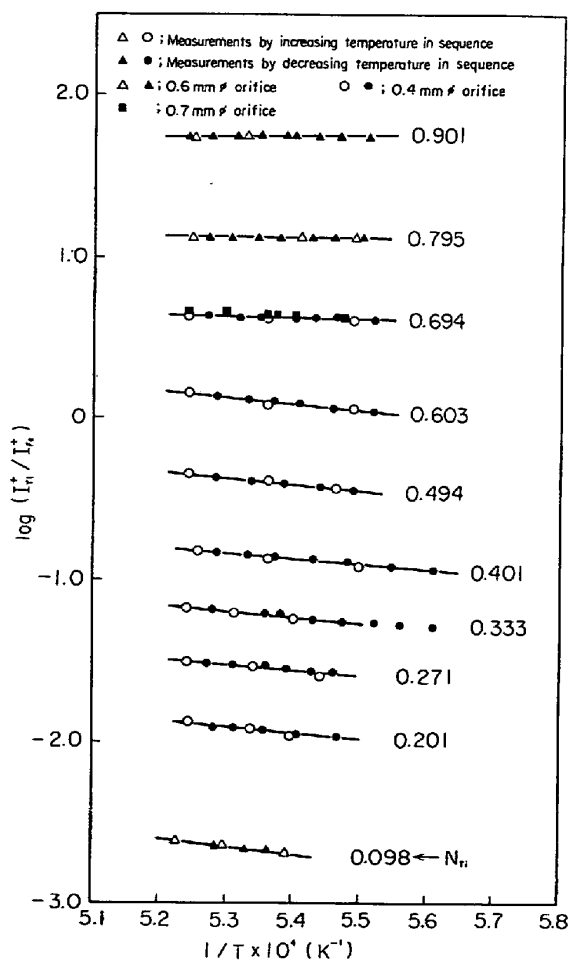


Fig. 2. Experimental values of the ion current ratio for the Fe-Ti system.

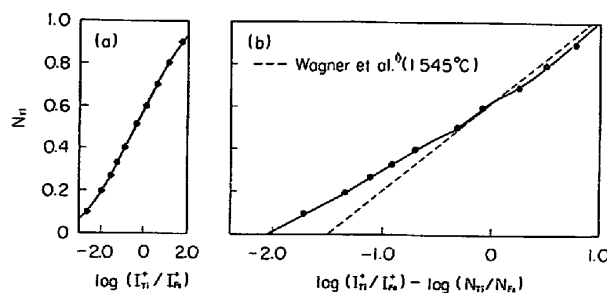


Fig. 3. (a) Ion current ratios and (b) integration curve for the Fe-Ti system at 1600°C.

(I_{Ti}/I_{Fe}) および $d \log(I_{Ti}/I_{Fe})/d(1/T)$ の測定結果を示した. Fig. 3 には 1600°C におけるイオン強度比(a)と活量を求めるための図式積分曲線(b)を示した. なお Fig. 3 (b) には WAGNER, ST. PIERRE¹⁾ の 1545°C における測定値を本研究における測定結果との比較のために示した. WAGNER らの値は Fe については $^{56}\text{Fe}^+$ の値で報告されているので, 同位元素存在比¹⁵⁾を用いて $^{54}\text{Fe}^+$ に変換して示した. 本研究と WAGNER らの結果とは, 特に Ti の低濃度において大きく異なっており, 本測定結果は Ti の低濃度領域において WAGNER らの値よりもかなり低い値となつてゐる. WAGNER らは本研究と同様にトリアのセルを用いて測定を行なつてゐるが, 彼らは報告のなかで Fe-Ti 試料とセルがぬれを生じ, 測定中に試料がクリープ現象によつてオリフィスを通つてセル外に出てくる傾向があり, このためイオン強度は不規則に増加していくのが認められたと述べてゐる. そしてこのクリープ現象に対する対策として彼らはオリフィス径を大きくして試料によるオリフィスの詰まりを防ぐとともに, セルの蓋とサセプターとの間に Mo 製のシールド板を入れ, オリフィスからクリープ現象によつて出てきた試料をこの Mo 製シールド板に吸収させ再蒸発を防いだと述べてゐる. しかしながら, このような方法ではクリープ現象によつてオリフィスの外に出た試料の再蒸発を完全に防止することは難かしく, 測定値に誤差を生じることが考えられる.

本研究では Fe-V 合金についての測定結果²⁾および先に述べたるつば材および微量の添加物の効果についての検討を参考にして, Fe-Ti 合金の測定においてはトリアのセルを用い, さらに微量の Th を添加して測定を行な

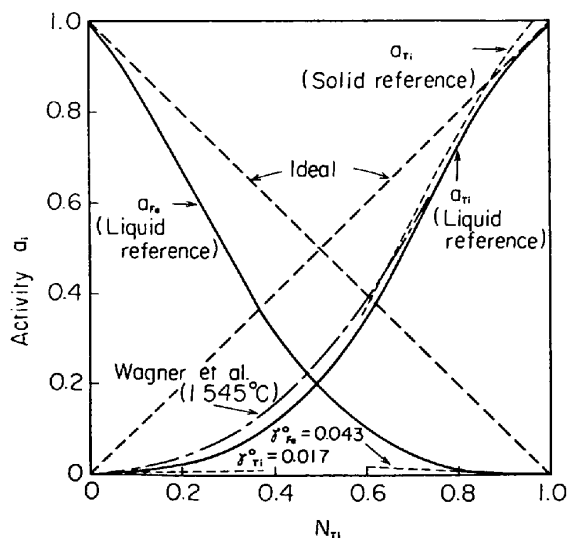


Fig. 4. Activities for the Fe-Ti system at 1600°C.

つたところ WAGNER らが述べてゐるような現象は起こらず, 測定値の再現性も極めてよかつた.

なお以上のことから先に述べた Ti の活量に対する Th の影響は小さいものと考えられる.

Fig. 3 (b) の曲線について(4)式で示される図式積分を行ない, 得られた Fe および Ti の 1600°C における活量を Fig. 4 に示した. 本研究によつて得られた

Table 3. Comparison of γ_{Ti}^0 of the Fe-Ti alloys determined from this and previous works.

Investigator	γ_{Ti}^0	Temperature (°C)
CHIPMAN ³⁾	0.011	1627
CHINO, NAKAMURA ⁵⁾ TSUNETOMI, SEGAWA	0.033	1600
AVERIN ⁷⁾	0.007	1600
FRUEHAN ⁸⁾	0.038	1600
SUZUKI, SANBONGI ⁶⁾	0.016	1600
WAGNER, ST. PIERRE ¹⁾	0.068*	1545
This work	0.017* (0.018)	1600

* Liquid Reference

Table 4. Activities and activity coefficients for Fe-Ti alloys at 1600°C

N_{Ti}	a_{Ti}	γ_{Ti}	a_{Fe}	γ_{Fe}
0.00	0.000	0.017 (± 0.002)	1.000	1.000
0.10	0.005	0.047	0.856	0.951
0.20	0.021	0.103 (± 0.002)	0.668	0.835 (± 0.010)
0.30	0.051	0.172	0.493	0.704
0.40	0.117	0.292	0.318	0.531
0.50	0.217	0.433 (± 0.004)	0.191	0.383 (± 0.004)
0.60	0.348	0.580	0.108	0.270
0.70	0.544	0.777	0.047	0.156
0.80	0.723	0.904 (± 0.002)	0.020	0.100 (± 0.004)
0.90	0.881	0.979	0.006	0.063
1.00	1.000	1.000	0.000	0.043 (± 0.002)

Fe および Ti の活量はいずれも液体基準の値である。1600°C における Fe-Ti 合金は Ti 濃度が約 96 wt% 以上で固液共存相となり、約 98 wt% 以上で固相となる¹²⁾。本実験ではこの組成での測定は、先に述べたようにセル部の汚染により Fe のイオン強度の測定値に誤差が大きくなるので行わず、全組成範囲にわたり液体と仮定して活量を求めた。このため Ti の融解熱 (3700 cal·mol⁻¹) および融点 (1940°K)¹⁰⁾ を用いて Ti の活量を固体基準に変換して図中に点線で示した。また WAGNER と ST. PIERRE の値を比較のため図中に示した。なお本研究によつて得られた $\gamma_{Ti}^0 = 0.017$ (液体基準) を固体基準に変換すると $\gamma_{Ti}^0 = 0.018$ となる。比較のためにこれらの値を従来の値とともに Table 3 に示した。本研究における値は鈴木、三本木⁶⁾が Ti 酸化物の非化学量論的性質を考慮して Fe-Ti-O 系の平衡実験より求めた値 $\gamma_{Ti}^0 = 0.016$ とよい一致を示しているが、WAGNER らの値 $\gamma_{Ti}^0 = 0.068$ とは大きく異なっている。

Table 4 に本実験によつて得られた 1600°C における Fe および Ti の活量と活量係数を、その誤差とともに示した。誤差は Fig. 3(b) に示した曲線についての図式積分において、測定値の $\pm 3\sigma$ の範囲で種々の曲線を引いて求めた。

Fig. 5 には $N_{Ti} < 0.3$ の範囲での Ti の活量を、クヌードセンセル-質量分析法によつて得られた WAGNER, ST. PIERRE の値¹⁾ および固体電解質を用いて平衡酸化物を TiO として測定した FRUEHAN⁸⁾ の値を本測定結果とともに示した。本研究結果は前述のように WAGNER らの値とは大きく異なっており、FRUEHAN の値と比較的よく一致している。なお図中に示した本研究および WAGNER らの値は液体基準の値であるが、FRUEHAN の値は固体基準である。しかしこの基準変換による活量変化

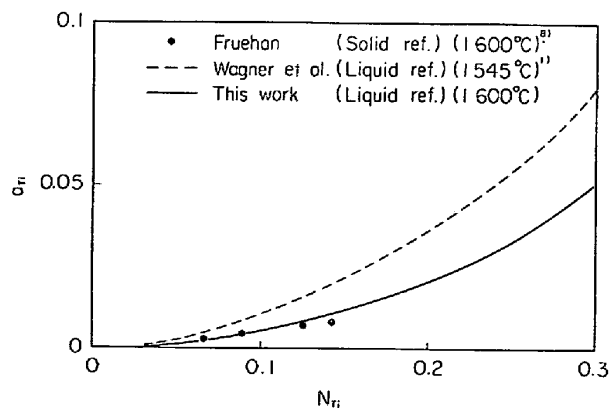


Fig. 5. Comparison of activity of titanium for the Fe-Ti system determined from this and previous work.

は Ti の場合あまり大きくないので、煩雑さを避けるため、報告されている値をそのまま示した。

Fig. 2 に示した直線の勾配より (5) 式を用いて図式積分により 1600°C における Fe および Ti の部分モル溶解熱 (H^M) を求めた。直線の勾配は Table 3 に示した。図式積分を行なうための積分曲線を Fig. 6 に示した。図にみられるように測定値にバラツキが大きく、このため図式積分は測定値の $\pm \sigma$ の範囲で種々の曲線を引いて行なつた。ただし $N_{Ti} = 0.0984$ における値に

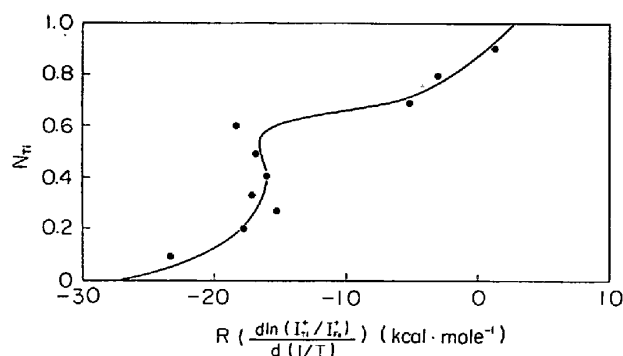


Fig. 6. Integration curve for the heats of solution in the Fe-Ti system at 1600°C.

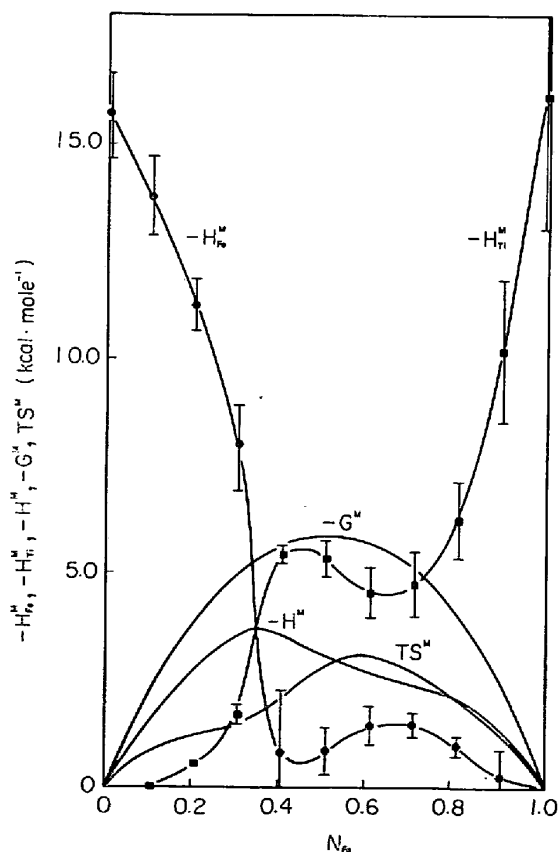


Fig. 7. Thermodynamic quantities of the Fe-Ti system at 1600°C.

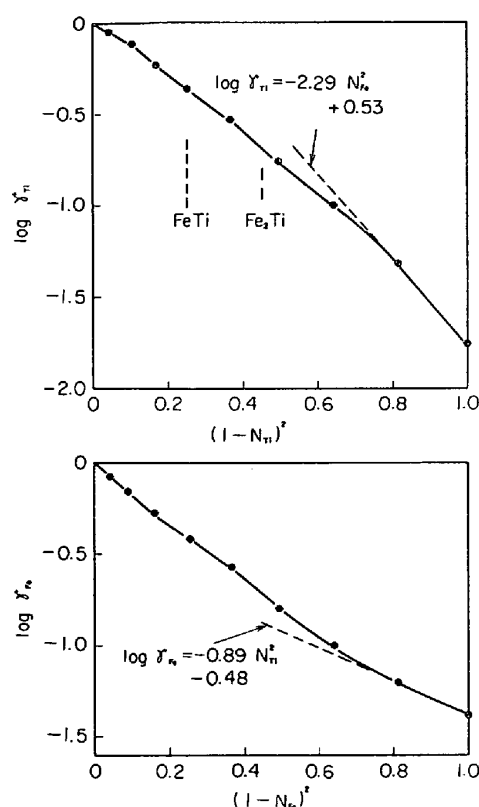


Fig. 8. Relation between $\log \gamma_i$ and $(1-N_i)^2$ for the Fe-Ti system at 1600°C.

については $\pm 0.5\sigma$ の範囲をとった。得られた部分モル溶解熱 (H_{Ti}^M, H_{Fe}^M) およびモル混合熱 (H^M) を誤差の範囲を付けて Fig. 7 に示した。また Fig. 7 には混合のモル自由エネルギー (GM) およびモルエントロピー (TSM) も示した。無限希薄において $H_{Fe}^M = -15.7 \pm 1$ kcal·mol⁻¹, $H_{Ti}^M = -16.1 \pm 3$ kcal·mol⁻¹ を得た。またモル混合熱の最大値として $N_{Ti} = 0.65$ において -3.7 ± 0.6 kcal·mol⁻¹ を得た。本研究において得られた H^M の誤差は活量に対する誤差と比較してかなり大きくなる。しかし Fig. 7 に示した組成に対する H^M の変化の傾向は、Fig. 6 において測定値の $\pm 3\sigma$ の範囲をとっても明確に存在した。

Fig. 8 には 1600°C における $\log \gamma_i$ と $(1-N_i)^2$ (ここで i は Fe および Ti) との関係を示した。直線部分を示す式として次式を得た。

$$\log \gamma_{Ti} = -2.29 N_{Fe}^2 + 0.53 \quad (N_{Ti} \leq 0.10) \quad \cdots (9)$$

$$\log \gamma_{Fe} = -0.89 N_{Ti}^2 - 0.48 \quad (N_{Fe} \leq 0.10) \quad \cdots (10)$$

(9), (10) 式の算出にあたっては計算誤差を考慮して上記の組成範囲をとった。いずれにしてもこの直線関係の成り立つ組成範囲は狭く、Fig. 7 に示した混合熱の測定結果と考え合わせても、この溶融合金は WAGNER が述べているような正則溶液とはみなし得ない。

Fig. 8 の曲線の傾きからいわゆる Excess Stability¹⁶⁾ が求められる。Fe-Ti 合金では 1317°C 以下の固体状態で金属間化合物 FeTi が、また 1530°C 以下で Fe₂Ti が形成される。このため Excess Stability の顕著な変化が予想された。しかし Fig. 8 からわかるように曲線は FeTi, Fe₂Ti 組成付近でその傾きがわずかに増減してはいるが、精度ある図式微分のできる程度のもではなかった。また 1550°C における活量係数を先に述べた 1600°C の時の値を求めた時と同様に図式積分によつて求め、Excess Stability について検討したが、1550°C の場合にも、明確な結果は得られなかった。このことは活量に対しては 1600°C の液体状態においては固体状態で形成される金属間化合物の影響は小さいものと考えられる。しかし Fig. 7 に示した混合熱は金属間化合物組成付近で顕著な変化を示しており、このため混合のエントロピーは Fe₂Ti および FeTi 組成の中間付近において最大値をとっている。SM について考えると金属間化合物が形成される付近では配列のエントロピーは理想の場合よりも小さいものとなる。しかし本研究結果によると H^M の測定誤差を考慮しても SM は理想混合の値に近いにあるいはそれよりも大きなものとなつていく。このことは SM に対して 1600°C の液体状態では配列のエントロピー以外の寄与たとえば原子振動や電子状態の変化に帰因するエントロピーなどの寄与が効いてくるものと考えられるが、明確な理由は現在のところ不明である。

6. 結 言

溶融 Fe-Ti 合金の 1600°C における活量および混合熱をクヌードセル-質量分析法により、イオン強度比を用いて全組成範囲にわたつて測定した。測定に先立ち酸化物セル材および微量の添加物の効果について平衡論的な検討を行ない、溶融 Fe-Ti 合金の測定にはトリアセルを用い、微量の Th を合金試料に添加する方法が好ましいことを示した。

得られた結果は次のとおりである。

1. 溶融 Fe-Ti 合金の 1600°C における活量を得た。両成分の活量は全組成範囲にわたつてラウールの法則より大きく負に偏倚した。また無限希薄状態における活量係数として $\gamma_{Ti}^\circ = 0.017$, $\gamma_{Fe}^\circ = 0.043$ (いずれも液体基準) を得た。

2. 部分モル溶解熱として無限希薄において Fe は -15.7 kcal/mol, Ti は -16.1 kcal/mol を得た。また混合熱の最大値として -3.7 kcal/mol ($N_{Ti} = 0.65$) を得た。

3. $\log \gamma_i$ と $(1-N_i)^2$ との関係式として、次式を得

た.

$$\log \gamma_{Ti} = -2.29 N_{Fe}^2 + 0.53 \quad (N_{Ti} \leq 0.10)$$

$$\log \gamma_{Fe} = -0.89 N_{Ti}^2 - 0.48 \quad (N_{Fe} \leq 0.10)$$

本研究を行なうにあたり，トリアるつぼの作製方法についてお教え下さいました東京大学菅野昌義教授，Fe-Th 合金の作製 その他で御協力をいただきました日本真空技術株式会社福部義人氏に深く感謝致します。また Fe-Th 合金の分析には日本原子力研究所平野見明氏の御協力を得，トリアるつぼの焼成には日本化学陶業株式会社宮本昂氏の御協力を得ました。記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) S. WAGNER and G. R. ST. PIERRE: Met. Trans., 5(1974), p. 887
- 2) 古川，加藤：鉄と鋼，61(1975)，p. 3050
- 3) J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 767
- 4) R. L. HADLEY and G. DERGE: Trans. Met. Soc. AIME, 203(1955), p. 55
- 5) 千野，中村，常富，瀬川：鉄と鋼，52(1966)，p. 959
- 6) 鈴木，三本木：鉄と鋼，58(1972)，p. 1594
- 7) V. V. AVERIN: 第1回日・ソ製鋼物理化学シンポジウム論文集，(1967)，p. 84，日本鉄鋼協会
- 8) R. J. FRUEHAN: Met. Trans., 1(1970)，p. 3403
- 9) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: J. Phys. Chem., 71(1967)，p. 1403
- 10) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, Addison-Wesley Publishing Co., Vol. 1(1963)
- 11) I. S. KULIKOV: Thermal Dissociation of Chemical Compounds, Israel Program for Scientific Translation, (1967)
- 12) 10), vol. 2
- 13) C. BOODSWOTH, H. B. BELL: Physical Chemistry of Iron and Steel Manufacture, (1972)，p. 488, p. 489, Longman
- 14) R. M. GERMAN and G. R. ST. PIERRE: Met. Trans., 3(1972)，p. 2819
- 15) 日本化学会編，実験化学講座続 14「質量スペクトル」，(1966) [丸善]
- 16) L. S. DARKEN: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967)，p. 80