日本金属学会誌 第 45 巻 第 11 号 (1981) 1119~1125

クヌーゼン法による Nb-C-O 系の平衡蒸気圧測定*

小 野 勝 敏** 田 渕 宏***
植 田 幸 富** 森 山 徐一郎**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 11 (1981), pp. 1119~1125

Equilibrium Vapor Pressure Measurements of the Nb-C-O System
by the Knudsen-Effusion Method

Katsutoshi Ono**, Hiroshi Tabuchi***,
Yukitomi Ueda** and Joichiro Moriyama**

Thermodynamic properties of the Nb-C-O system at high temperatures are important as fundamental knowledge on the carbothermic reduction of Nb_2O_5 in vacuum to produce niobium metal. Particularly, the vapor pressure data of the Nb-rich region in the Nb-C-O system are useful to evaluate the possibility of deoxidation by evaporation. In this investigation, the vapor species over the two-phase coexistence of Nb-NbO and NbO-NbO₂ and the NbO₂ phase were determined by means of the Knudsen cell-mass spectrometry combination method in the temperature range 1973-2173 K.

The Knudsen-effusion method was applied to measure the equilibrium vapor pressures of the gaseous niobium suboxides, $\text{NbO(g)} + \text{NbO}_2\text{(g)}$ of the NbO phase and the equilibrium CO-pressure of the Nb-Nb₂C-NbO three-phase field at 1773-2173K. From these data, the standard free energy changes in the reactions

were deduced from the measured vapor pressure data.

(Received May 11, 1981)

I. 結 言

著者らは従来高純度ニオブを五酸化ニオブの減圧炭素熱還元と電子ビーム溶解の組合せにより製造する方法を試み⁽¹⁾, またそのための基礎的な研究として Nb-C-O 合金の平衡 CO 圧測定⁽²⁾, および固相真空脱ガス実験⁽³⁾を行ってきた。本研究では引続き, Nb-C-O 系の Nb-C-O 固溶体付近における低位炭化物および酸化物の存在する領域の平衡蒸気圧を測定して, 金属ニオブの減圧炭素熱還元にたいする基礎的資料を求めようとするものである。

五酸化ニオブの減圧炭素熱還元は Nb_2O_5 と炭素粉末を混合, 加圧成形して連続排気による減圧下で加熱すると, CO 脱ガスが支配的な還元反応が進行する。約 2273 K に達した時点で還元反応はほぼ完了し, 引続き高温真空下で等温保持すると, ニオブ中に残存する炭素, 酸素が固相真空脱ガスにより除去されて次第に高純度の金属へと移行する。

この還元法においては, 酸素は主として CO 分子として除去されるのであるが, ニオブ低位 酸化物 NbO, NbO₂ の

蒸気圧は無視できず, 揮発性酸化物による揮発脱酸も重要な役割を果しているのが大きな特徴である。これらの現象にたいする平衡論的な知識としては, Nb-C-O 合金相を得るための限界 CO 圧およびニオブ低位酸化物の平衡蒸気圧が重要である。すなわち, Nb-Nb₂C-NbO 3 相平衡の CO 圧は金属ニオブ相を得るための限界圧とみなされ, 温度の関数として決まる⁽⁴⁾。一定の温度の下ではこの CO 圧以下に減圧保持することにより, 金属相に到達することが可能となる。また還元過程で生成するニオブの低位酸化物が揮発することによっても酸素は除去されるので, その蒸気圧を把握し上記の CO 圧と対比して考察することは, 還元出発原料中の C/O モル比の調整⁽¹⁾, さらには金属の損失を検討する上できわめて有効である。

そこで本研究ではクヌーゼンセル-四重極質量分析法による NbO, NbO₂ 相と平衡する蒸気種の同定を行い, さらにクヌーゼンセル-噴出質量測定法によってニオブ低位酸化物の蒸気圧および Nb-Nb₂C-NbO 3 相平衡 CO 圧の測定を 1773~2173 K の温度範囲で行った。さらに得られた結

** 京都大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

*** 京都大学大学院, 現在: 住友アルミニウム製錬株式会社 (Graduate School, Kyoto University, Kyoto. Present address: Sumitomo Aluminium Smelting Co. Ltd., Toyama)

* 1979 年 4 月日本金属学会東京大会に一部発表

果を減圧炭素熱還元による金属ニオブ製造に関連して論じた。

II. クヌーゼンセル - 四重極質量分析法による ニオブ低位酸化物の蒸気種と蒸発熱の測定

1. 測定方法

本研究ではまずクヌーゼンセルと四重極質量分析法を組合せて 1973~2173 K の温度範囲で Nb-NbO および NbO-NbO₂ 共存相ならびに NbO₂ 相と平衡する蒸気種を同定した。

Nb-O 系における熱力学的に安定な酸化物は NbO, NbO₂ および Nb₂O₅ の 3 種類であるとされている。X 線回折、電子線回折などによって Nb₆O, Nb₄O, Nb₃O₅, Nb₁₂O₂₉ などの結晶系も報告されているが、これらは Nb の酸化の中間過程に現れる不安定な酸化物であるとみなされる⁽⁵⁾。Nb-NbO, NbO-NbO₂ および NbO₂ の各相を測定の対象とした理由は、NbO₂ よりも低酸素濃度領域における揮発脱酸現象が實際上重要であること、また実際の還元過程での酸化物は 2 相共存の状態で存在するためである。

クヌーゼン法はよく知られているように、きわめて小さな開孔(オリフィス)を有するクヌーゼンセル内に試料を入れ、所定の温度で試料の凝縮相と気相を平衡させ、蒸気の一部をオリフィスからセル外へ噴出させ質量分析計へ導入してセル内の平衡蒸気種を同定する。オリフィスを通過する蒸気の流れが分子流であるとみなせるとき、セル内で成立している平衡反応の標準エンタルピー変化 ΔH° 、セルから噴出した中性分子 i が質量分析計で電子衝撃によりイオン化されたときに得られるイオン強度 I_i^+ および試料の絶対温度 T の間には次の式(1)の関係が成り立つことが知られている。

$$\frac{d(\log I_i^+ T)}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H^\circ}{2.303R} \quad (1)$$

ここで R は気体定数を表わす。

したがって蒸気種 i を同定するとともに温度の関数としてイオン強度を測定することにより、反応の標準エンタルピー変化を求めることができる。

本実験に供する Nb-NbO ならびに NbO-NbO₂ 2 相共存試料は Nb₂O₅ の減圧炭素熱還元により調整した。Nb₂O₅ とグラファイトの配合比を適当にして連続排気下、2273 K で還元を行い、気孔性焼結体の還元生成物を得た。生成試料は X 線回折により各 2 相共存を確認した。残留炭素量は 38~79 mass ppm であった。還元装置および操作法は前報⁽¹⁾に述べたものと基本的には同じである。NbO₂ 1 相試料は Nb₂O₅ を 1273 K で 3600 s (1 h) 水素還元して作製した。

使用したクヌーゼンセルはモリブデンおよびタングステンの金属製とアルミナおよびイットリアの酸化物製であり、それぞれの形状ならびに寸法を Fig.1 に示した。オ

Fig.1 Knudsen cell design.
(a) Mo and W, (b) Al₂O₃ and Y₂O₃.

リフィスの直径は 1 mm 以下である。

本実験に使用した質量分析計は日電アネルバ製 NAG 531 型の四重極マスフィルタであり、これをタンタル発熱体高温真空炉⁽²⁾に組込んでクヌーゼンセル直上 150 mm にイオン源が位置するように固定した。

試料はあらかじめ約 1 mm 径の粒あるいは 100 メッシュ以下の粉体に調製した。タングステンならびにモリブデンセルを用いた実験においては、Nb-NbO 2 相平衡試料の場合、厚さ 7 μm の Nb 箔を、NbO-NbO₂ 2 相平衡試料および NbO₂ 1 相試料の場合は厚さ 10 μm の Mo 箔をそれぞれセル内に敷き、試料 - セル間の付着ならびに反応を防いだ。

イオン種の同定実験は 2023~2123 K の温度範囲で掃引質量区間 1~300 amu に対し、セルとイオン源の間のシャッター開閉によるイオンピークの高さの変化にて行った。イオン強度の温度依存性に関する測定は 1953~2123 K の温度範囲で昇温、降温を繰り返して行った。なおシャッター開閉によりバックグラウンドのイオンピークを差し引いた値をイオン強度 I^+ として採用した。

測定終了後タンタル発熱体への電力供給を瞬間的に切断することによってセルを急冷し、酸化質量法により試料の酸素分析を行い、さらに X 線により相の同定も行った。

2. 測定結果

Table 1 に Nb-NbO, NbO-NbO₂ 各 2 相平衡ならびに NbO₂ 1 相を凝縮相にもつ系にたいして行ったイオン種の同定実験の条件と測定結果を示した。各系で Nb⁺, NbO⁺, NbO₂⁺ イオンが検出されている。アルミナセルを使用した場合, Al⁺ および Al₂O⁺ が検出されているが, これらは Al₂O₃ が Nb および NbO で一部還元されて生成した Al, Al₂O 分子あるいは AlO 分子のフラグメントイオンであると考えられる。上記以外のニオブ酸化物, とくに Nb₂O₃, Nb₂O₄, Nb₂O₅ などは検出されなかった。したがって NbO₂⁺ イオンはフラグメントイオンではなく, 直接 NbO₂ ガス分子に対応しているものと考えられる。NbO⁺ イオンは NbO₂ からの, Nb⁺ イオンは NbO および NbO₂ ガスからのフラグメントイオンである可能性がある。しかし本研究ではこれを実証していないので断定はできない。

Fig. 2, 3, 4 に Nb-NbO, NbO-NbO₂, NbO₂ の各系で測定された NbO⁺ および NbO₂⁺ のイオン強度を温度の関数として示した。Nb-NbO 系における NbO⁺ のイオン強度は NbO₂⁺ のイオン強度よりも大きく, これが NbO-NbO₂ および NbO₂ 系では逆転している。このことから凝縮相中の酸素濃度の増加とともに気相中の NbO₂ 平衡蒸気圧が増大するものと推察される。

NbO⁺ イオン強度はフラグメンテーションの寄与を受けるためにその温度依存性は直接気体 NbO 分子の生成反応に対する標準エンタルピー変化に対応しない。一方, NbO₂⁺ イオン強度はフラグメンテーションの影響を受けないためにその生成反応

の標準エンタルピー変化はそれぞれ NbO-NbO₂ および NbO₂ 系における NbO₂⁺ イオン強度の温度依存性に対応す

る。式(2)は不均化反応であるが, NbO(s) が分解して Nb(s) を生成し, 酸素が揮発性酸化物として除去されることを示しており, ニオブの減圧炭素熱還元に関連して重要な反応であると考えられる。

Fromm⁽⁶⁾による式(2)の反応の標準自由エネルギー変化は次式で与えられる。

$$\Delta G^\circ = 530.9 - 0.143T \text{ (kJ)} \quad (4)$$

また Fromm⁽⁶⁾と Barin and Knacke⁽⁷⁾による数値の組合せから求めた式(3)の反応の ΔG° は

$$\Delta G^\circ = 457.8 - 0.118T \text{ (kJ)} \quad (5)$$

で表わされる。

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6)$$

の関係式と対比して式(2), (3)の反応の ΔH° を求め,

Fig.2 Relationship between $\log I^+T/A \cdot K$ and reciprocal temperature for the Nb-NbO system.

Table 1 Identification of gaseous species over the Nb-O system by Knudsen cell-mass spectrometry.

System	Knudsen cell material	Temperature (K)	Identified ion species	Oxygen analysis (at%)		X-ray analysis	
				Before effusion	After effusion	Before effusion	After effusion
Nb(s) + NbO(s)	Mo	2123	Nb ⁺ , NbO ⁺ , NbO ₂ ⁺	39.8	38.7	Nb, NbO	Nb, NbO
	W	2173	Nb ⁺ , NbO ⁺ , NbO ₂ ⁺	39.8	—	Nb, NbO	—
	Al ₂ O ₃	2123	Nb ⁺ , NbO ⁺ , NbO ₂ ⁺ , Al ⁺ , Al ₂ O ⁺	39.8 9.7	39.8 11.6	Nb, NbO	Nb, NbO
NbO(s) + NbO ₂ (s)	Mo	2043	Nb ⁺ , NbO ⁺ , NbO ₂ ⁺	60.9	60.5	NbO, NbO ₂	NbO, NbO ₂
	Al ₂ O ₃	2093	Nb ⁺ , NbO ⁺ , NbO ₂ ⁺ , Al ⁺ , Al ₂ O ⁺	60.9	60.2	NbO, NbO ₂	NbO, NbO ₂
NbO ₂ (s)	Mo	2043	Nb ⁺ , NbO ⁺ , NbO ₂ ⁺	66.8	66.7	NbO ₂	NbO ₂
	Al ₂ O ₃	2043	Nb ⁺ , NbO ⁺ , NbO ₂ ⁺	66.8	66.8	NbO ₂	NbO ₂
	Y ₂ O ₃	2023	Nb ⁺ , NbO ⁺ , NbO ₂ ⁺	66.8	66.9	NbO ₂	NbO(Tr) NbO ₂

Fig.3 Relationship between $\log I+T$ and reciprocal temperature for the NbO_2 system.

Fig.4 Relationship between $\log I+T$ and reciprocal temperature for the NbO_2 system.

Table 2 Standard enthalpy change of the reactions.

	ΔH° (kJ)	
	This study	Literature data
$2\text{NbO}(\text{s}) = \text{NbO}_2(\text{g}) + \text{Nb}(\text{s})$	672	529 ⁽⁷⁾
$\text{NbO}_2(\text{s}) = \text{NbO}_2(\text{g})$	609 (NbO-NbO ₂) 599 (NbO ₂)	458 ⁽⁷⁾⁽⁸⁾

Fig.3, 4 におけるイオン強度の温度依存性から求めた式 (2), (3) の反応の ΔH° と比較したのが **Table 2** である。いずれも多少の相異が認められるが、文献値の実験内容の詳細が不明であるため、両者の比較検討は困難である。

III. クヌーゼンセル - 噴出質量測定法によるニオブ低位酸化物の蒸気圧測定

1. 測定方法

セルから単位時間に噴出する蒸気種 i の分子数 Z_i および蒸気種 i の分子 1 個当りの質量 m_i は次式で表わされる。

$$Z_i = \frac{\Delta w}{M_i} \cdot \frac{N}{t} \quad (7)$$

$$m_i = \frac{M_i}{N} \quad (8)$$

ここで Δw : 蒸気種 i のオリフィスからの噴出質量, M_i : 蒸気種 i の分子量, N : アボガドロ数, t : 蒸気噴出時間である。式 (7), (8) を式 (1) に代入すると次式が得られる。

$$p_i = \frac{2.286 \times 10^5 \Delta w}{A \cdot t} \left(\frac{T}{M_i} \right)^{1/2} \quad (9)$$

ここで各単位は p_i [Pa], Δw [g], A [mm²], t [s], T [K], M_i [g] で表わす。また後述するように式 (1) の Clausing factor $K_c=1$ とみなした。したがって A , t , T を設定し、蒸気の噴出質量すなわち試料の質量減少を測定すれば平衡蒸気圧 p_i が求められる。

測定系は NbO 1 相領域を目標とし、少量の Nb 相が共存するものである。 NbO 試料は Nb_2O_5 減圧炭素熱還元で気孔性焼結体として作製し、直径約 1 mm の粒に破碎した。クヌーゼンセルとしてはアルミナ製のものを使用し、あらかじめ希弗酸で洗浄後、真空下 2073 K で 3600 s (1 h) 加熱した。これに試料約 280 mg を入れ、タンタル発熱体高温真空炉⁽¹⁾内にタングステン線で吊した。炉内真空度は 1973~2173 K の測定温度下で、 1.3×10^{-2} Pa である。クヌーゼンセルの噴出保持終了後、セルは炉体下部の水冷銅カップ内へ落下急冷した。試料は質量測定を行い質量減少を決定するとともに酸素分析を行った。

2. 測定結果

クヌーゼンセル - 噴出質量測定法によるニオブ低位酸化物の蒸気圧測定の条件と結果を **Table 3** にまとめて示した。 NbO 相の蒸気種同定に関する実験結果から明かなように、 NbO 相上の平衡蒸気種として $\text{NbO}(\text{g})$ と $\text{NbO}_2(\text{g})$ の 2 種の揮発性酸化物が存在し、平均して NbO_x ($1 < x < 2$) と標示できる。クヌーゼンセル - 噴出質量測定法においては、噴出気体中の NbO と NbO_2 の比すなわち NbO_x の x を知ることは不可能である。したがって式 (9) を用いて平衡蒸気圧を求める際に必要な噴出蒸気の分子量 M_i の値は

Table 3 Knudsen-effusion experiments of the NbO phase.

Sample N°	Effusion conditions			Change in mass (g)	Sample analysis Y in NbO _y		Vapor pressure (Pa)
	Orifice area (mm ²)	Temperature (K)	Effusion time (s)		Before effusion	After effusion	
1	0.451	1973	1.08×10 ⁴	4.0×10 ⁻⁴	0.83	0.82	0.08
2	0.708	2023	1.08×10 ⁴	9.0×10 ⁻⁴	0.85	0.86	0.12
3	0.451	2023	1.08×10 ⁴	1.2×10 ⁻³	0.85	0.86	0.24
4	0.451	2073	1.08×10 ⁴	6.0×10 ⁻⁴	0.83	0.83	0.12
5	0.451	2073	1.08×10 ⁴	2.0×10 ⁻³	0.85	0.85	0.41
6	0.970	2098	1.08×10 ⁴	1.6×10 ⁻³	0.85	0.88	0.15
7	0.776	2098	1.08×10 ⁴	2.2×10 ⁻³	0.85	0.86	0.26
8	0.776	2123	1.08×10 ⁴	2.4×10 ⁻³	0.85	0.87	0.29
9	0.451	2123	1.08×10 ⁴	4.8×10 ⁻³	0.83	0.82	0.99
10	0.970	2173	1.08×10 ⁴	1.4×10 ⁻²	0.85	0.88	1.37
11	0.776	2173	1.08×10 ⁴	1.4×10 ⁻²	0.85	0.87	1.69

正確には不明である。しかし平衡蒸気がすべて NbO(g) であるとした場合と NbO₂(g) であるとした場合で、求められる p_i の値は、Table 3 の N°1 の試料を例にとれば、前者が 0.079 Pa、後者は 0.074 Pa と大きな差はなく、NbO_x 圧はその中間であるとみなされる。ところで、NbO 相と平衡する気相中では NbO(g) が NbO₂(g) よりも存在比が十分大きいとみなされるので、 p_{NbO_x} として 0.079 Pa なる値を採用する方がより妥当であると考えられる。そこで Table 3 における蒸気圧値としては $M_i = M_{\text{NbO}} = 108.9$ として求めた値を示した。NbO 分圧が NbO₂ 分圧よりも大きいとみなした理由は Table 3 に示したように、クヌーゼンセル噴出実験前後の試料中の O/Nb モル比がほとんど変化しないかあるいは僅かに増加する傾向にあることであり、もし NbO₂ 脱ガスが優位であるならば O/Nb モル比は減少するはずであるからである。しかし、Table 1 に示したように、試料がセル材のアルミナを一部還元し、酸素を試料中に取り込んだ可能性がある。この場合、O/Nb モル比が脱ガス前後で変化していないのは、NbO₂ 脱ガスによる O/Nb モル比の減少と、Al₂O₃ から酸素を吸収したことによる増加が釣り合ったためであるとするならば、NbO₂ 脱ガスの可能性も完全には捨て切れない。

Fig. 5 に NbO 相と平衡する気相中の NbO_x の平衡蒸気圧を温度の関数として示した。またその最小二乗法により求められた直線式は次のように書ける。

$$\log(p_{\text{NbO}_x}/\text{Pa}) = -\frac{2.6 \times 10^4}{T} + 11.94 \quad (10)$$

本実験ではクヌーゼンセルのオリフィス径を約 1 mm に設定したが、これに対してオリフィスを通する気体が分子流であることが必要な条件である。セル内圧を 1.32 Pa、温度を 2073 K とし、蒸気分子の有効衝突直径を 5×10^{-7} mm (5 Å) と見積れば、気体分子運動論から平均自由行程は 19 mm と計算され、約 1 mm のオリフィス径は上記の条件を十分満足するものとみなした。

次に、セル内凝縮相と気相が平衡状態にあるか否かにつ

Fig. 5 Vapor pressure of NbO_x over the NbO phase as a function of temperature.

いては、試料が固体で蒸発係数が小さく、平衡の成立が困難となる場合が多い。これについては、オリフィスの面積を変えてイオン強度を測定するなどの実証が必要であるが、本実験ではこれを行っていない。しかし、本実験に使用したオリフィス面積が、試料の直径 1 mm から計算した蒸発面積の 1/100 以下であり、さらに本実験の試料がスポンジ状の焼結体であることから、実際の有効蒸発面積ははるかに大きいものと考えられるので、平衡は成立しているものとみなしているが、今後の検討にまたなければならない。

また Clausius factor K_c の評価であるが、本実験に使用したセル蓋のオリフィス下側に大きな角度でテーパーを

つけており、その断面の形状、寸法と Clausing factor 数値表⁽⁸⁾を対比して $K_c=1$ と置いて大きな誤差を生じないものとみなした。

IV. クヌーゼンセル - 噴出質量測定法による Nb-Nb₂C-NbO 3 相平衡の CO 圧測定

1. 測定方法

Fig. 6 の模式的な等温断面図に示したように、金属 Nb は Nb₂C 炭化物および NbO 酸化物と 3 相平衡領域を形成し、この領域は Gibbs の相律より自由度は 1 で、温度の関数として平衡 CO 圧が決まる。この平衡 CO 圧を前節と同様にクヌーゼンセル - 噴出質量測定法により 1773~1983 K の温度範囲で求めようとするものである。

Nb-Nb₂C-NbO 3 相共存試料の調製は、Nb₂O₅ の減圧炭素熱還元によりまず Nb-Nb₂C および Nb-NbO 2 相共存試料を作製し、両者を全体の組成が 3 相共存領域内におさまるように配合した。

試料中の酸素分析は酸化重量法、炭素分析は酸化容量法により行い、存在する相の確認は X 線回折により行った。クヌーゼンセルはアルミナ製を使用し、試料は直径 1 mm

の粒に破碎したものを 1 回につき 5 mg を用いた。

セルの CO ガス噴出中にセル内平衡が乱されるか否かについての確認が必要である。すなわち試料表面から CO 脱ガスすることにより表面のみが金属で濃縮され、気相との平衡関係が成立しなくなる恐れがある。これに関する知見を得るための予備実験として、一定温度で時間を変えて噴出質量の測定を行った。式 (9) において $p_i = \text{const.}$ すなわちセル内で平衡が保たれているならば、オリフィス単位面積当りの質量変化 $\Delta w/A$ は噴出時間 t に比例するはずである。この実験は 1973 K で行いその結果を Fig. 7 に示した。ほぼ原点を通る良好な直線性が得られ、セル内平衡が成立しているものと判断した。

2. 測定結果

Nb-Nb₂C-NbO 3 相平衡 CO 圧の測定条件と結果を Table 4 に、また CO 圧を温度の関数として Fig. 8 に示した。噴出時間は測定毎に変えており、その結果は良好な直線性が得られていることからセル内の平衡の成立が間接的に証明されたものとみなした。Fig. 8 の測定点の最小二乗法により直線式を求め次式を得た。

$$\log(p_{\text{CO}}/\text{Pa}) = -2.41 \times 10^4/T + 13.6 \quad (11)$$

セル内平衡反応式は

と書けるので、Nb₂C, NbO, Nb 各相を標準状態にあるとみなすならば式 (12) の標準自由エネルギーは

$$\Delta G^\circ = -RT \ln p_{\text{O}_2} \quad (13)$$

のように表わされる。式 (11) を式 (13) に代入すると式 (12) の反応にたいして

$$\Delta G^\circ = 462.6 - 0.1657T \quad (\text{kJ}) \quad (14)$$

と求められる。一方、Barin and Knacke の数値表⁽⁷⁾より求めた式 (12) の ΔG° は

$$\Delta G^\circ = 479.6 - 0.1767T \quad (\text{kJ}) \quad (15)$$

Table 4 Knudsen-effusion experiments of the Nb-Nb₂C-NbO system.

Sample N°	Effusion conditions			Change in mass (g)	Vapor pressure (Pa)
	Orifice area (mm ²)	Tem- perature (K)	Effusion time (s)		
1	0.163	1773	1.8×10^4	1.4×10^{-3}	0.93
2	0.163	1798	1.8×10^4	2.9×10^{-3}	1.87
3	0.163	1818	1.8×10^4	3.5×10^{-3}	2.13
4	0.187	1833	1.4×10^4	3.5×10^{-3}	2.40
5	0.163	1853	1.8×10^4	6.2×10^{-3}	3.87
6	0.182	1873	1.4×10^4	7.5×10^{-3}	5.20
7	0.182	1883	1.1×10^4	7.5×10^{-3}	7.33
8	0.182	1898	1.2×10^4	8.1×10^{-3}	6.80
9	0.187	1913	5.4×10^3	5.4×10^{-3}	9.73
10	0.182	1923	7.2×10^3	6.9×10^{-3}	9.60
11	0.163	1943	7.2×10^3	8.7×10^{-3}	13.5
12	0.187	1973	5.4×10^3	1.4×10^{-2}	26.9
13	0.163	1973	7.2×10^3	1.7×10^{-2}	26.5
14	0.187	1983	3.6×10^3	1.0×10^{-2}	27.2

Fig. 6 Phase relationship in the Nb-C-O system.

Fig. 7 Relationship between effusion mass and time.

となり、両者を比較したのが Fig.9 である。ほぼ良好な一致が認められる。

さらにまた測定された CO 圧から CO ガスの平均自由行

程を計算し、使用したセルのオリフィス直径と比較することにより、噴出ガスが分子流である条件を十分満足していることを認めた。

V. 考 察

クヌーゼンセル-四重極質量分析法による測定から、Nb-O 2 元系における NbO₂ 相よりも低い酸素濃度域において NbO(g) と NbO₂(g) の平衡蒸気圧が存在することが確認された。とくに NbO 相が式(2)の不均化反応により分解して金属 Nb を生成するとともに NbO₂(g) が脱ガス除去される現象は、ニオブの揮発脱酸による精製に関連して興味深い。

またクヌーゼンセル噴出質量測定法による測定結果によれば、NbO 相と平衡する揮発性低位酸化物の蒸気圧は 2180 K の温度で 1 Pa に達し、ニオブの減圧炭素熱還元において到達可能な真空度よりもはるかに高い圧力である。このことは高温真空下における揮発脱酸が効果的に行える可能性を示すものである。

次に Nb-Nb₂C-NbO 3 相平衡の CO 圧は 1900 K においても約 10 Pa に達しており、同じ温度における NbO 圧よりも約 500 倍高い値である。したがって CO 脱ガスによるニオブの脱酸もきわめて重要であるとみなされる。

本実験結果より減圧炭素熱還元法で金属ニオブを得る平衡論的な可能性が実証されたものとみなしたが、実際の反応速度を支配する要因についてはすでに報告している⁽³⁾。

文 献

- (1) 小野勝敏, 植田幸富, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **43** (1979), 715.
- (2) 植田幸富, 小野勝敏, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **44** (1980), 1069.
- (3) 小野勝敏, 植田幸富, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **45** (1981), 463.
- (4) K. Ono and J. Moriyama: *Proceedings of the Fourth International Conference on Vacuum Metallurgy*, Tokyo, ISIJ, (1974), p.140.
- (5) 寺尾宣三: 日本金属学会会報, **8** (1969), 509.
- (6) E. Fromm: *J. Less-Common Met.*, **14** (1968), 115.
- (7) I. Barin and O. Knacke: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin, (1973).
- (8) E.D. Cater: *Physicochemical Measurements in Metal Research*, Vol.4, Interscience Publishers, New York, (1970), p.40.

Fig.8 CO-pressure of the Nb-Nb₂C-NbO system as a function of temperature.

Fig.9 Standard free energy change of the reaction Nb₂C(s) + NbO(s) = 3Nb(s) + CO(g).