日本金属学会誌 第 50 卷 第 12 号 (1986) 1081-1088

質量分析法による溶融 Ti-Co 合金の熱力学的研究*

植 田 幸 富** 西 隆 之***
大 石 敏 雄** 小 野 勝 敏**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 12 (1986), pp. 1081-1088

Thermodynamic Study of the Liquid Ti-Co Alloys by Mass Spectrometry

Yukitomi Ueda**, Takayuki Nishi***, Toshio Oishi**
and Katsutoshi Ono**

The thermodynamic properties of the liquid Ti-Co alloys have been determined over the entire composition range at 1873 and 1973 K. A Y_2O_3 Knudsen cell-mass spectrometric technique was used to carry out the measurements of the ionic intensity ratios for the alloy components. The thermodynamic activities show negative deviations from Raoult's law. The activity coefficients at infinite dilution are $\gamma_{Ti}^\infty=0.011$ and $\gamma_{Co}^\infty=0.014$ at 1873 K and $\gamma_{Ti}^\infty=0.021$ and $\gamma_{Co}^\infty=0.028$ at 1973 K. The minimum values of the molar free energies of mixing ΔG^M are, respectively, $-32.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ at 1873 K and $-30.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ at 1973 K ($N_{Co}=0.49$). The molar enthalpies of mixing ΔH^M and the molar entropies of mixing ΔS^M are negative. The minimum value of ΔH^M is $-50.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($N_{Co}=0.48$) and the minimum value of ΔS^M is $-9.9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($N_{Co}=0.48$). The partial molar enthalpies of mixing $\Delta \bar{H}_{Ti}$ and $\Delta \bar{H}_{Co}$ at infinite dilution are $-152.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $-195.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively. The oxygen concentrations in the alloys were determined by analysis, and the effect of dissolved oxygen on the activity of the alloy and the selection of oxide crucible material for the alloy have been discussed.

(Received August 25, 1986)

Keywords: thermodynamics, activity, titanium-cobalt alloy, liquid alloy, high temperature, yttria, Knudsen cell, mass spectrometry, enthalpy of mixing, entropy of mixing

I. 緒 言

実用性の高い溶融鉄、銅およびニッケル合金と比較して溶融チタン合金の熱力学的性質は現在まで 2, 3 の合金を除いてほとんど明らかにされていない。チタンは融点が高い上、高温で酸素、炭素、窒素などとの化学的親和性が強いために、溶湯を汚染しないで保持できる適当なつば材料が見当たらないことがその熱力学的研究を妨げている主な要因である。

従来行われた溶融チタン合金の熱力学的研究は Fe 中に Ti を微量添加した合金系⁽¹⁾が多い。また Calorimetry による混合のエンタルピーの測定結果⁽²⁾⁻⁽¹³⁾については、組成範囲は Ti のモル分率 0.5 以下が多く、るつば材料としては Al_2O_3 および CaO が主である。質量分析法を用いた測定は少なく、Fe⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾、Ir⁽¹⁶⁾、Ni⁽¹⁷⁾ および Pd⁽¹⁸⁾ 合金系についての研究報告があり、 ThO_2 あるいは ZrO_2 - Y_2O_3 のるつばが使用されている。しかし組成全域についての測定

は Fe および Ni 合金系のみである。

本研究は溶融 Ti-Co 合金についてクヌーゼンセル-質量分析法を用いてイオン強度比法により 1873 および 1973 K において全組成範囲にわたって熱力学的諸量を求めることを目的とした。この系については Esin ら⁽⁹⁾による Calorimetry を用いた Ti のモル分率 0.44 以下の領域での混合のエンタルピーの測定がただ一つあるだけで活量測定は行われていない。本研究では溶融 Ti 合金の保持材料として Y_2O_3 を使用した。 Y_2O_3 のるつば材料としての特性および Y_2O_3 から溶け込む酸素が合金の活量におよぼす影響を検討することも本研究の主要な課題とした。

Fig. 1 に Ti-Co 系平衡状態図⁽¹⁹⁾を示した。Ti-Co 系には Ti_2Co 、 $TiCo$ 、 $TiCo_2$ および $TiCo_3$ の金属間化合物が存在し、さらに $TiCo_2$ には α と β の 2 種類がある。これらの金属間化合物の存在と液体状態の熱力学的性質には関係があり、Ti-Co 系では活量は負偏倚を示すと予想される。

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

*** 京都大学学生、現在：京都大学大学院生 (Undergraduate Student, Kyoto University, Kyoto. Present address: Graduate Student, Kyoto University, Kyoto)

* 1986 年 4 月日本金属学会東京大会に発表

Fig.1 Ti-Co binary phase diagram.

II. 実験方法

2 元系の各成分の活量および部分モルエンタルピーは測定されたイオン強度より, Belton, Fruehan⁽²⁰⁾ が Gibbs-Duhem 式を基にして導出した次式を用いて図式積分により求めることができる.

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

$$\Delta \bar{H}_1 = -R \int_{N_1=1}^{N_1=N_1} N_2 d[\ln(I_2^+/I_1^+)/d(1/T)] \quad (2)$$

ここで γ , N , I^+ および $\Delta \bar{H}$ はそれぞれ成分の Raoult 基準の活量係数, モル分率, イオン強度および部分モルエンタルピーであり, R はガス定数, T は絶対温度である. なお後述するように, 活量については式(1)を用いた計算結果と, 酸素の存在を考慮した Ti-Co-O 3 元系における計算結果とを比較した.

1. 実験装置および試料

Fig.2 に実験装置を示した. イオン強度の測定には, 日電アネルパ特製四重極型質量分析計 NAG-531 を用いた. 高温真空炉および分析部は排気速度 1200 l/s の油拡散ポンプで排気を行い, 冷媒に液体窒素を使用したコールドトラップを設置し, 油蒸気の逆流を防止した. 測定中の到達真空度は約 3×10^{-5} Pa であった.

クローゼンセル周辺の構成を Fig.3 に示した. クローゼンセルは日本化学陶業特製の Y_2O_3 を使用した. るつば部分は外径 11 mm, 内径 9 mm, 高さ 7 mm, 深さ 6 mm であり, ふた部分は直径 11 mm, 厚さ 1 mm, オリフィス直径は 0.5~0.8 mm である. るつばとふたの接触部分は研磨し, 十分に密着するようにした. クローゼンセルは実験に使用する前に空气中, 1273 K で約 108 ks の時間, 加熱して歪を取り除いた. クローゼンセルの保持には上下 2

Fig.2 Experimental apparatus.

① Y_2O_3 Knudsen cell ② W cell holder ③ Ta heater ④ W rod ⑤ W-Re 5/26 thermocouple

Fig.3 Knudsen cell assembly.

つに別れたタングステン製のホルダーを使用した. 加熱には両側にスリットの入った円筒状のタンタル製発熱体を用い, 抵抗加熱を行った. 温度制御は PID 制御方式による温度調節器(栄光電機製)を使用し, ± 0.1 K の精度で一定温度に保持した. 温度測定はクローゼンセルの直下に設置した W/Re5/26 熱電対により行った.

実験には Ti(純度 99.9%) および Co(純度 99.99%) の直径 1 mm の線状試料を用いた. Ti 線は不活性ガス融解-電量滴定法により酸素分析を行った. Ni 箔-Ni 浴を使用して約 2233 K の温度でガス抽出を行った. その結果, 酸素濃度は 0.11 mass% (0.33 mol%) であった.

2. 実験方法

Ti および Co の線状試料を長さ 1~1.5 mm に切断し,

目的組成に秤量後、クヌーゼンセルに入れ実験に供した。試料の全重量は0.9~1.2 gであった。クヌーゼンセルの割れを防止するため加熱はゆっくりと行い、約12.6 ksで2020 Kまで昇温した。本研究ではクヌーゼンセル内で合金化を行ったが、この合金化のため2020 Kで等温保持してイオン強度が一定となることを確認した。各温度での測定は昇温、降温を交互に繰り返して行った。Tiのイオン強度の測定はTiの同位体のうちその存在比が最大である ^{48}Ti (存在比73.45%)で行った。Coは ^{59}Co (存在比100%)で行った。測定温度範囲は1840~2020 Kで、測定に要した時間は10.8~14.4 ksであった。測定終了後は約5.4 ksで373 K近傍まで降温を行った。測定後の合金試料は酸素分析および粉末X線回折測定を行った。

III. 実験結果および考察

1. 合金の均一性の確認

溶融合金の活量測定においては、溶湯が均一に合金化していることが必要である。本研究ではTiおよびCoの純金属を使用してクヌーゼンセル内で合金化を行ったので、以下に示す2種類の方法を用いて合金の均一性を確認した。

まず、Fig.4にTi-60 mol%Co合金におけるTiおよびCoのイオン強度ならびにそれらのイオン強度比の時間変化を示した。2020 Kの一定温度で溶湯を保持した結果、約5 ksでそれぞれの値が一定となり、合金の均一化が完了したものと考えることができる。他の組成の合金についても同様の結果が得られており、合金化に要した時間は5~7 ksであった。

次に、測定後の合金試料について粉末X線回折による相の同定を行った結果を、Fig.1の平衡状態図に準拠した平衡相とともにTable 1に示した。Coのモル分率0.5および0.8の組成の合金において平衡相であるTiCoおよび

Fig.4 Time dependence of the ion intensities and ion intensity ratio for the Ti-60 mol%Co alloy at 2020 K.

Table 1 X-ray diffraction patterns of Ti-Co alloys.

N_{Co}	Experimental results	Equilibrium phases according to Fig.1
0.1	Ti+Ti ₂ Co	Ti+Ti ₂ Co
0.2	Ti+Ti ₂ Co	Ti+Ti ₂ Co
0.3	Ti+Ti ₂ Co+TiCo	Ti+Ti ₂ Co
0.4	Ti+Ti ₂ Co+TiCo	Ti ₂ Co+TiCo
0.5	TiCo	TiCo
0.6	TiCo+ α -TiCo ₂	TiCo+ α -TiCo ₂
0.7	α -TiCo ₂ + β -TiCo ₂	β -TiCo ₂ +TiCo ₃
0.8	TiCo ₃	TiCo ₃
0.9	Co	TiCo ₃ +Co

TiCo₃の単相が得られていることから、溶湯は均一であったと考えられる。また3相が存在し、平衡相と一致していない合金もあるが、測定終了後の降温は比較的速い冷却速度を持つ凝固過程であり、消失すべき相が残存したものと考えられる。

2. イオン強度比の測定結果および合金中の酸素濃度分析結果

Fig.5に溶融Ti-Co合金についての測定結果をイオン強度比の対数と温度の逆数との関係で示した。いずれの組成における測定結果も良好な直線性を示していることがわかる。Fig.6にTi-Co合金中の酸素濃度の合金組成に対する変化を示した。いずれの合金も測定中、合金化のため2020 Kで約7.2 ks、続いて1873~2020 Kで昇温、降温を繰り返して10.8~14.4 ks保持しており、ほぼ同一の実験条件のため図に示したような酸素濃度の合金組成依存性が得られたと考えられる。図からわかるように N_{Co} が0.6以下の領域で酸素濃度を無視することができず、合金中に

Fig.5 Experimental intensity ratios for the liquid Ti-Co alloys.

Fig. 6 Oxygen concentration in the Ti-Co alloys.

溶解した酸素が Ti および Co の活量に与える影響を考察する必要がある。

3. 活量の計算

溶解 Ti-Co 合金の活量を求めるために以下に示す 2 通りの方法を用いて比較検討することとした。

(1) Ti-Co 2 元系における図式積分：酸素が合金成分の活量に与える影響を無視し、式(1)をそのまま使って Ti-Co 2 元系で図式積分を行う。

(2) Ti-Co-O 3 元系における図式積分：合金中の酸素濃度の分析結果を考慮し、Ti-Co-O 3 元系で図式積分を行い、Ti-Co 2 元系における Ti および Co の活量を求める。Fig. 7 に Ti-Co-O 3 元系における積分経路の模式図を示した。曲線 CDB が分析結果から求められた合金組成である。組成 E の合金にルツボ材料から酸素が溶け込み、直線 EF 上を移動した組成が D である。Belton, Fruehan⁽²¹⁾が導いた関係式によると、1-2-3 の 3 成分系において、例えば成分 1 の活量係数は、組成 J から組成 K までの変化に対して一般的に次式で表される。

Fig. 7 Schematic representation of the integration path for the Ti-Co binary alloys.

Integration path in the Ti-Co binary system

Ti : A→E Co : B→E

Integration path in the Ti-Co-O ternary system

Ti : A→C→D→E Co : B→D→E

$$\ln \gamma_1(K) - \ln \gamma_1(J) = - \int_J^K N_2 d[\ln(I_2^+/I_1^+) - \ln(N_2/N_1)] - \int_J^K N_3 d[\ln(I_3^+/I_1^+) - \ln(N_3/N_1)] \quad (3)$$

ここで $\gamma_1(K)$, $\gamma_1(J)$ はそれぞれ組成 K および J における成分 1 の活量係数である。今、Ti の活量を考え、Fig. 7 の純粋 Ti の組成 A から Ti-Co 2 元系上の組成 E まで積分を行う場合には式(3)は次式となる。

$$\ln \gamma_{Ti} = - \int_A^E N_{O_2} d[\ln(I_{O_2}^+/I_{Ti}^+) - \ln(N_{O_2}/N_{Ti})] - \int_A^E N_{Co} d[\ln(I_{Co}^+/I_{Ti}^+) - \ln(N_{Co}/N_{Ti})] \quad (4)$$

式(4)において経路 A→E 上では $N_{O_2}=0$ であるから右辺第 1 項は 0 となる。ところで状態量は始点と終点のみに依存し、積分経路には依存しないから、右辺第 2 項について経路 A→E を経路 A→C→D→E に変えると次式が得られる。

$$\ln \gamma_{Ti} = - \int_A^C N_{Co} d[\ln(I_{Co}^+/I_{Ti}^+) - \ln(N_{Co}/N_{Ti})] - \int_C^D N_{Co} d[\ln(I_{Co}^+/I_{Ti}^+) - \ln(N_{Co}/N_{Ti})] - \int_D^E N_{Co} d[\ln(I_{Co}^+/I_{Ti}^+) - \ln(N_{Co}/N_{Ti})] \quad (5)$$

式(5)の右辺第 1 項については経路 A→C 上で $N_{Co}=0$ であるから 0 となる。右辺第 3 項の経路 D→E におけるイオン強度比の変化は未知であるが、 $N_{Co}/N_{Ti} = \text{const.}$ であるので $I_{Co}^+/I_{Ti}^+ = \text{const.}$ と仮定すると右辺第 3 項も 0 となる。したがって次式により Ti の活量係数を求めることができる。

$$\ln \gamma_{Ti} = - \int_C^D N_{Co} d[\ln(I_{Co}^+/I_{Ti}^+) - \ln(N_{Co}/N_{Ti})] \quad (6)$$

Fig. 8 Integration curve for the activity coefficients in the Ti-Co binary system at 1973 K.

Fig.9 Integration curves for the activity coefficients in the Ti-Co-O ternary system at 1973 K.

Table 2 Comparison of activity coefficients for the Ti-Co alloys integrated in the Ti-Co binary and the Ti-Co-O ternary system.

N_{Co}	1873 K						1973 K					
	$r_{Ti}(B)$	$r_{Ti}(T)$	Δ (%)	$r_{Co}(B)$	$r_{Co}(T)$	Δ (%)	$r_{Ti}(B)$	$r_{Ti}(T)$	Δ (%)	$r_{Co}(B)$	$r_{Co}(T)$	Δ (%)
0	1.000	1.000	0	0.014	0.014	3.8	1.000	1.000	0	0.027	0.028	3.1
0.1	0.979	0.979	0	0.020	0.021	3.1	0.985	0.985	0	0.036	0.037	2.5
0.2	0.908	0.909	0.2	0.031	0.032	2.4	0.934	0.935	0.1	0.048	0.049	2.0
0.3	0.776	0.779	0.4	0.049	0.050	1.7	0.828	0.830	0.3	0.069	0.070	1.5
0.4	0.475	0.479	0.8	0.120	0.121	0.9	0.531	0.535	0.7	0.153	0.154	0.7
0.5	0.236	0.239	1.3	0.284	0.284	0.2	0.284	0.288	1.1	0.332	0.332	0.2
0.6	0.119	0.121	1.5	0.497	0.497	0	0.161	0.163	1.3	0.529	0.529	0
0.7	0.059	0.060	1.5	0.727	0.727	0	0.085	0.086	1.3	0.747	0.747	0
0.8	0.034	0.035	1.5	0.876	0.876	0	0.050	0.051	1.3	0.895	0.895	0
0.9	0.019	0.020	1.5	0.970	0.970	0	0.030	0.030	1.3	0.980	0.980	0
1.0	0.011	0.011	1.5	1.000	1.000	0	0.021	0.021	1.3	1.000	1.000	0

$r_i(B)$: Integrated in the Ti-Co binary system without consideration of the presence of oxygen

$r_i(T)$: Integrated in the Ti-Co-O ternary system with consideration of the presence of oxygen

Δ : $100 \times (r_i(T) - r_i(B)) / r_i(B)$

同様に考えて Co の活量係数は次式で表される。

$$\ln r_{Co} = - \int_B^D N_{Ti} d[\ln(I_{Ti}^+/I_{Co}^+) - \ln(N_{Ti}/N_{Co})] \quad (7)$$

Fig. 8 に酸素の存在を無視した場合の 1973 K における活量を求めるための図式積分曲線を示した。誤差範囲は測定を繰り返した場合の 95% 信頼区間の幅で示した。Fig. 9 には酸素の存在を考慮した場合の 1973 K における Ti-Co-O 3 元系の図式積分、すなわち式 (6) および (7) による積分のための曲線を示した。この図では $N_{Co} + N_{Ti} \neq 1$ であるので、Ti および Co の活量係数を求める図式積分曲線は別個の 2 本の曲線となる。また Co の図式積分曲線は組成、 $N_{Ti} = 0.983$ で終了している。Fig. 9 の 2 本の曲線の中に Fig. 8 の曲線が位置している。以上の 2 通りの計算方法で求めた溶融 Ti-Co 合金中の Ti および Co の活量係数

を 1873 および 1973 K について比較したのが Table 2 である。1873 K において純粋 Ti は固体であるが、ここでは全組成範囲にわたり液体と仮想して活量係数を求めた。Co の活量係数は酸素濃度の無視できる $N_{Co} \geq 0.6$ の組成範囲では差はなく、Co 濃度の減少に伴って差が現れ、無限希薄状態でも最大となり 1873 K で 3.8%、1973 K で 3.1% である。また Ti の活量係数は Ti 濃度の減少と共にその差が大きくなっていくが、 $N_{Co} = 0$ から積分を行っているため酸素濃度の無視できる $N_{Co} \geq 0.6$ の領域でもその差が存在し、無限希薄状態において 1873 K で 1.5%、1973 K で 1.3% である。

ところでここでは式 (5) の右辺第 3 項は Fig. 7 の経路 D→E 上のイオン強度比の変化が不明なため無視した。酸素を含まない組成 E の合金に酸素が溶け込み組成 D の合金となったときイオン強度比は現実には変化するはずである。酸素と Co よりも酸素と Ti の方が親和力が強いいため、酸素を含まない合金に酸素が溶け込んだとき I_{Co}^+ よりも I_{Ti}^+ の方がより低下する、すなわちイオン強度比 I_{Co}^+/I_{Ti}^+ は大きくなると定性的に考えることができる。このことから式 (5) の右辺第 3 項の計算ならびに Co についても同様な計算を実行し、より厳密な補正が行えたとすると、 r_{Ti} は大きくなり、 r_{Co} は小さくなる。すなわち Table 2 に示

した Ti の活量係数の補正は小さすぎており、Co のそれは大きすぎていることがわかる。

Fig. 10 に 1873 および 1973 K における溶融 Ti-Co 合金の活量曲線を Ti-Co-O 3 元系で積分した結果を用いて示した。イオン強度測定の結果から積分によって得られた活量はいずれも液体基準の値である。1873 K において Ti の融解熱、 $\Delta H_f^\circ = 15.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1(22)}$ および融点 1940 K⁽²³⁾ を用いて固体基準の Ti の活量を計算し、これも図に示した。また無限希薄状態の活量係数 r° も示した。1873 K における r_{Ti}° の値は液体基準でも固体基準でも同じく 0.011 である。

4. 混合のエントルピー

Fig. 11 に部分モルエントルピーを求めるための積分曲

Fig.10 Activities of the Ti-Co system at 1873 and 1973 K.

Fig.11 Integration curve for the partial enthalpies of mixing in the Ti-Co system.

線を示した。誤差範囲は直線の傾きの 95% 信頼区間の幅である。組成の両端においては溶質成分のイオン強度が低く、測定温度範囲が狭くなり誤差範囲が大きくなっている。図式積分によって求めた部分モルエンタルピーおよび混合のエンタルピーを、Esin ら⁽⁵⁾が Calorimetry を用いて $N_{Co} \geq 0.55$ の組成範囲で 2000 K において測定した結果と比較して Fig. 12 に示した。本研究の結果、部分モルエンタルピーは無限希薄において $\Delta \bar{H}_{Ti} = -152.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta \bar{H}_{Co} = -195.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、混合のエンタルピーの最小値は $N_{Co} = 0.48$ において $\Delta H^M = -50.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。本研究結果を Esin らの結果と比較すると、 $\Delta \bar{H}_{Co}$ の値はほぼ一致しているが、 ΔH^M および $\Delta \bar{H}_{Ti}$ については本研究の結果は Esin らの値より負に大きく、無限希薄における $\Delta \bar{H}_{Ti}$ の値は Esin らの結果、 $-119 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ に

Fig.12 Partial and integral enthalpies of mixing of the liquid Ti-Co system.

Fig.13 Thermodynamic quantities of the Ti-Co system at 1873 K.

比較して $33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ の差が、 ΔH^M は $N_{\text{Co}}=0.55$ において $13.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ の差がそれぞれある。

5. 熱力学的諸量

以上得られた結果から、Fig. 13 に 1873 K における熱力学的諸量を示した。混合の自由エネルギーは理想溶体よりかなり負偏倚を示しており、その最小値として $N_{\text{Co}}=0.49$ において 1873 K で $\Delta G^M = -32.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、1973 K で $\Delta G^M = -30.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ を得た。また混合のエントロピーの最小値として $N_{\text{Co}}=0.48$ において $\Delta S^M = 9.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ を得た。混合のエントロピーおよび混合の自由エネルギーに関しては Ti-Fe 系⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾および Ti-Ni 系⁽¹⁷⁾は Ti-Co 系と同じ傾向を示している。一方、混合のエントロピーは Ti-Co 系および Ti-Ni 系では負であるが、Ti-Fe 系では正である。混合のエントロピーが負の値を示す溶融合金は Fe-Si 系、Na 合金系など⁽²⁴⁾でその例は少ない。

6. クヌーゼンセルの材質について

Y_2O_3 は熱ショックに弱いとされている⁽²⁵⁾。予備実験時に昇温途中でクヌーゼンセルが割れ、溶湯が漏れることがあった。空気中 1273 K で約 108 ks 保持して歪を取り除き、さらに昇温速度を小さくすることによって解決することができた。測定終了後の冷却時にも徐冷したが、溶湯表面に接触している線上に沿ってあるいはつぼ底部が割れることが多かった。溶湯とつぼとのぬれ性については、Ti 濃度の高い組成において Fig. 3 に示した程度の溶湯のはい上がりが見られた。 Y_2O_3 の色は淡黄色であり、Co 濃度の高い領域では実験終了後も色の変化はほとんど見られなかったが、Ti 濃度の増加にともなって灰色から黒灰色に変化し、Fig. 6 に示した合金中の酸素濃度の変化と定性的に対応していた。

Ti-Co 合金中に溶解する Y 濃度を以下のように計算により求めた。Hoch⁽²⁶⁾は溶融 Ti と Y_2O_3 の平衡を考察し、

$$\underline{Y}(1\% \text{ in liq. Ti}) + 1.5 \underline{O}(1\% \text{ in liq. Ti}) = 0.5 \text{Y}_2\text{O}_3(\text{s}) \quad (8)$$

$$\underline{Y}(\text{s}) = \underline{Y}(1\% \text{ in liq. Ti}) \quad (9)$$

なる反応に対してそれぞれ以下に示す式を与えている。

$$\ln(\%Y) + 1.5 \ln(\%O) = -1.990 \times 10^4/T + 8.325 \quad (10)$$

$$\ln a_Y = \ln(\%Y) + 4.18 \times 10^3/T - 6.23 \quad (11)$$

本実験の結果である溶融 Ti 中の酸素濃度 0.57 mass% (1.68 mol%) を使用して、温度 1973 K において Y の濃度 0.40 mass% (0.22 mol%) および活量 $a_Y = 6.6 \times 10^{-3}$ (固体基準) が得られた。したがって溶融 Ti-Co 合金中の Y 濃度は 0.22 mol% 以下であり、無視して差しつかえないと考えられる。

溶融 Ti 合金の熱力学的測定には主として ThO_2 および安定化 ZrO_2 が用いられてきた。質量分析法による測定では、Wagner, St. Pierre⁽¹⁴⁾は Ti-Fe 合金に ThO_2 を用い、German, St. Pierre⁽¹⁷⁾は Ti-Ni 合金に対しては ThO_2 の

セルは昇温時に割れることがあったため Y_2O_3 安定化 ZrO_2 を用いたと報告している。また古川、加藤⁽¹⁵⁾は Ti-Fe 合金の測定に際して熱力学的および実験的検討を加え、 ThO_2 のクヌーゼンセルを使用し、合金に微量の金属 Th を添加している。これらの研究では測定終了後の合金中の酸素濃度は分析されていないので、 ThO_2 、安定化 ZrO_2 および Y_2O_3 の優劣は一概には論じられない。つぼの製造方法と対象とする合金系によっても差が生じるものと考えられる。

IV. 結 言

溶融 Ti-Co 合金について Y_2O_3 製クヌーゼンセルを使用し、質量分析法を用いてイオン強度比法により 1840～2020 K の温度範囲で全組成範囲にわたって熱力学的測定を行い、以下に述べる結果を得た。

(1) 溶融 Ti-Co 合金の活量を 1873 および 1973 K において求めた。両成分の活量は全組成範囲にわたって Raoult の法則から大きく負に偏倚している。無限希薄状態における活量係数は 1873 K において $\gamma_{\text{Ti}}^0=0.011$ 、 $\gamma_{\text{Co}}^0=0.014$ 、1973 K において $\gamma_{\text{Ti}}^0=0.021$ 、 $\gamma_{\text{Co}}^0=0.028$ であった。

(2) 合金中の酸素濃度を分析により求め、活量に与える影響を考察した。酸素の存在を考慮した場合と考慮しない場合における活量係数の差の最大は、1873 K において Ti で 1.5%、Co で 3.8% および 1973 K において Ti で 1.3%、Co で 3.1% であった。

(3) 混合の自由エネルギーは理想溶体よりかなり負偏倚を示しており、その最小値として $N_{\text{Co}}=0.49$ において 1873 K で $\Delta G^M = -32.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、1973 K で $\Delta G^M = -30.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ を得た。部分モルエントロピーおよび混合のエントロピーは大きな負の値を示した。部分モルエントロピーは無限希薄において $\Delta \bar{H}_{\text{Ti}} = -152.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、および $\Delta \bar{H}_{\text{Co}} = -195.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、混合のエントロピーの最小値は $N_{\text{Co}}=0.48$ において $\Delta H^M = -50.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。また混合のエントロピーは負の値であり、その最小値として $N_{\text{Co}}=0.48$ において $\Delta S^M = -9.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ を得た。

(4) 溶融 Ti-Co 合金を保持するつぼ材料として Y_2O_3 の妥当性を検討した。

文 献

- (1) 日本学術振興会、製鋼第 19 委員会編：製鋼反応の推奨平衡値(改訂増補)，(1984)，148。
- (2) Yu. O. Esin, N. P. Bobrov, M. S. Petrushvskiy and P. V. Gel'd : Izv. Akad. Nauk. SSSR Met., No. 5 (1974)，104。
- (3) G. I. Batalin, E. A. Beloborodova, V. V. Nerubashchanko and A. N. Shlapak : Russ. Metall., No. 1 (1981)，61。
- (4) O. J. Kleppa and L. Topor : Met. Trans. A, 16A (1985)，93。

- (5) Yu.O.Esin, M.G.Valishev, A.F.Ermakov, P.V. Gel'd and M.S.Petrushvskiy : Russ. J. Phys. Chem., **55** (1981), 417.
- (6) O.J.Kleppa and S.Watanabe : Met. Trans. B, **13B** (1982), 391.
- (7) H.Yokokawa and O.J.Kleppa : J.Chem. Thermodyn., **13** (1981), 703.
- (8) Yu.O.Esin, M.G.Valishev, A.F.Ermakov, P.V. Gel'd and M.S.Petrushvskiy : Russ. Metall., No.3 (1981), 15.
- (9) G.I.Batalin, V.P.Kurach and V.S.Sudavtsova: Russ. J. Phys. Chem., **58** (1985), 289.
- (10) I.V.Nikolaenko, G.I.Batalin, E.A.Beloborodova, Yu.V.Vorobei and V.S.Zhuravlev: Russ. J. Phys. Chem., **59** (1985), 417.
- (11) Yu.O.Esin, M.G.Valishev, A.F.Ermakov, P.V. Gel'd and M.S.Petrushvskiy : Russ. J. Phys. Chem., **55** (1981), 421.
- (12) A.N.Shlapak, E.A.Beloborodova and G.I.Batalin: Russ. J. Phys. Chem., **52** (1978), 1210.
- (13) Yu.O.Esin, M.G.Valishev, A.F.Ermakov, P.V. Gel'd and M.S.Petrushvskiy : Russ. Metall., No.2 (1981), 71.
- (14) S.Wagner and G.R.St.Pierre : Met. Trans., **5** (1974), 887.
- (15) 古川 武, 加藤栄一 : 鉄と鋼, **61** (1975), 3060.
- (16) J.H.Gibson, L. Brewer and K.A.Gingerich: Met. Trans. A, **15A** (1984), 2075.
- (17) R.M.German and G.R.St.Pierre : Met. Trans., **3** (1972), 2819.
- (18) U.V.Choudary, K.A.Gingerich and L.R.Cornwell : Met. Trans. A, **8A** (1977), 1487.
- (19) C.J.Smithells : *Metals Reference Book*, 5th Ed., Butterworths, London, (1976), 563.
- (20) G.R.Belton and R.J.Fruehan : J. Phys. Chem., **71** (1967), 781.
- (21) G.R.Belton and R.J.Fruehan : Met. Trans., **1** (1970), 781.
- (22) R.Hultgren, P.D.Desai, D.T.Hawkins, M. Gleiser, K.K.Kelley and D.D.Wagman : *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*, ASM, Metals Park, OH, (1973), 516.
- (23) O.Kubaschewski and C.B.Alcock : *Metallurgical Thermochemistry*, 5th Ed., Pergamon Press, Oxford, (1979), 334.
- (24) R.Hultgren, P.D.Desai, D.T.Hawkins, M. Gleiser and K.K.Kelley : *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, ASM, Metals Park, OH, (1973).
- (25) C.E.Holcombe and T.R.Serandos : Met. Trans. B, **14B** (1983), 497.
- (26) M.Hoch : *Titanium, Science and Technology*, Proc. of the 5th Intern. Conf. on Titanium, Munich, FRG, (1984), Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Vol.3, 1341.