

1550°C 0.22~0.26%, 1600°C 0.27~0.33%  
 1650°C 0.34~0.40%, 1700°C 0.37~0.43%  
 (藤田清比古)

— そ の 他 —

鉄, コバルト, ニッケルおよびこれらの二元合金の硫黄希薄溶液に関する熱力学的研究

(C. B. ALCOCK & L. L. CHENG: J. Iron & Steel Inst. (UK), 195, (1960), Part 2, 169~173)

鉄, ニッケル, コバルトの硫黄希薄溶液については, 未だ熱力学的に不確かな点が多いので, 本研究では1540°Cにおけるこれらの金属およびその合金中における  $[S]+H_2=H_2S$  の平衡を調べ, その混合の分子配分自由エネルギー (1% 基準) を求めるとともに, ヘンリーの法則からの偏倚を決定した。

実験方法としては, 金属試料 500~900mg を再結晶アルミナ管に入れ白金抵抗炉で加熱し, 水素に熔融  $Cu+CuS$  から発生する硫化水素の混合ガスを循環させながら約 14 時間保持して平衡状態に置いた。その後, ガス中の硫化水素は酢酸鉛に吸収させ, また金属中の硫黄は燃焼法 (ニッケル, コバルトは予め銅で合金する) に従って定量した。この結果から, Fe-S 系ではヘンリーの法則からわずかに負に偏倚し, また Ni-S, Co-S 系ではヘンリーの法則に非常によく一致し, 1540° の硫黄の混合の分子配分自由エネルギーはそれぞれ -23500,

-26800, -21400 cal 溶解熱は三者とも -30000 cal と計算された。これとともに, Ni, Co, Fe の順で硫黄や珪素, 銀, 銅, マグネシウム, 水素のような正イオン性元素との親和力が小さくなる一方, 酸素, 窒素, 炭素のような負イオン性のものには逆の傾向を示すことが判る。

次に (i) Fe-Co, (ii) Fe-Ni, (iii) Ni-Co 各系につき同様の実験を行なった。この時得られた硫黄の活量係数から, 下記の近似式を用いて各系の過剰自由エネルギー  $\Delta G^{XS}$  を計算したところ, (i) の全域および (ii), (iii) の Ni 側で負になったが, (ii) の Fe 側では正となった ((iii) の Co 側では 0)。後者の場合は, ZELLARS 等の Fe-Ni 系の直接測定結果が全域で負になると矛盾するので, 近似式が使えないことを意味している。ただし同様の挙動が, Fe-Ni 系での 1200° における  $\gamma$  相中の水素および熔体での酸素の場合にも見られるので, Ni 側については上記のことから説明がつくとしても, Fe 側の挙動 (ラウールの法則から正に偏倚) については, はつきりしたことが云えない。

$$\log \gamma_{X(A-B)} = N_A \log \gamma_{X(A)} + N_B \log \gamma_{X(B)} - \frac{\Delta G^{XS}_{(A-B)}}{4 \cdot 575 T}$$

ここで  $\gamma_{X(A-B)}$ ,  $\gamma_{X(A)}$ ,  $\gamma_{X(B)}$  はそれぞれ A-B 系, 純 A 系, 純 B 系での溶質 X の活量係数,  $N_A$ ,  $N_B$  は A, B 各々のモル分率,  $\Delta G^{XS}_{(A-B)}$  は A-B 系の過剰自由エネルギーを意味する。 (佐野信雄)

X線マイクロアナライザー研究発表会開催について

1. 日時: 昭和 36 年 1 月 25 日 (水) 14~18 時
2. 場所: 早稲田大学 19 号館 小野記念講堂
3. 講演題目および講演者

- (1) 走査型 X 線マイクロアナライザーの試作 (益田達之助, 他), (2) 同 (渡辺宏, 他), (3) X 線マイクロアナライザーによる分析精度について (紀本静雄), (4) 軟 X 線に関する諸問題 (清野節男, 他), (5) X 線マイクロアナライザーの応用 (市ノ川竹男), (6) 2 個以上の結晶を用いる X 線マイクロアナライザーについて (高良和武, 他)

世話役: X 線マイクロアナライザー研究発表会 市ノ川竹男 (早大理工)