

## 論文

UDC 681.125.082.6 : 669.35

## 高温熱量計の試作と予備実験；銅合金系の混合熱の測定\*

井口 泰孝\*\*・下地 弘剛\*\*\*

萬谷 志郎\*\*・不破 祐\*\*

## Calorimetric Study of Heat of Mixing of Copper Alloys at 1120°C

Yasutaka IGUCHI, Hirotake SHIMOJI,

Shiro BAN-YA, and Tasuku FUWA

## Synopsis:

An isothermal calorimeter was newly designed and constructed to measure the heats of mixing of alloys, in expectation of expansion of the study at steelmaking temperatures.

The calorimeter consists of a cylindrical molybdenum heater with slit, calorimeter block, and isothermal jacket made of beryllia, which is a good thermal conductor. In order to check the accuracy of the constructed calorimeter, copper alloys were applied to measure the heats of mixing under low pressures of argon (0.1–5.0 mmHg) at 1120°C. The temperature of the isothermal jacket was controlled within +0.1°C at 1200°C, and the difference of the temperature inside the isothermal jacket was negligible. As so-called "Newton's law of cooling" is valid for heat transfer from the calorimeter block to the isothermal jacket, the obtained data can be calibrated reasonably.

The maximum heat of mixing of the Cu–Ag and the Cu–Sn systems were 970 and –1430 cal/g·atom respectively, and the heats of mixing of the Cu–Si system were exothermic up to 0.2 atomic fraction of silicon.

The error in the heats of mixing was estimated approximately as ±8%.

## 1. 緒 言

溶鉄および溶融スラグに関する諸熱数値は製鉄、製鋼過程を反応工学、化学工学的に解析し自動制御しようとする場合、諸物性値とともに不可欠である。しかしながら1000°C以上における溶融体の熱量測定は装置および実験上種々困難があり、測定値は従来非常に少なく、混合熱に例をとってみても数例の測定が報告されているに過ぎない<sup>1)~12)</sup>。

したがって必要な高温における数値は、低温で得られた値を高温へ延長したものか、あるいは間接的に平衡定数や活量の温度変化から求めたものを用いてきた。しかしながら間接的測定では十分に信頼できる値が得られない場合が多い。したがって熱量計によつて直接より精度の高い測定値を得ることが必要であり、そのためには高性能の高温熱量計の製作と熱量測定法の確立が望まれてきた。

高温熱量計は原理上熱量計の周囲を一定温度に保持す

る等温壁型熱量計と、熱量計と周囲の間を等温に保持して見かけ上熱の出入りのない断熱型熱量計とに大別される。本研究では1500°C以上での使用を目標とし、等温壁型熱量計を設計し、その製作を外注した。本報告はこの外注製作した等温壁型熱量計を種々予備実験の結果改良し、1120±5°Cにおける銅–銀、銅–錫、銅、珪素系の混合熱を測定し、本装置および方法の妥当性を確かめ更に1500°C以上の温度での測定について可能性を検討したものである。

## 2. 実験装置

## 2.1 加熱炉

熱量計本体の概略を Fig. 1 に示す。炉の加熱にはモリブデン製割型発熱体（径 100 mm、高さ 255 mm、肉厚 0.5 mm）を使用しており、1600°C（5 V、1300 amp.、6.5 kW）まで昇温可能である。本形式の炉は急熱急冷が可能で温度制御が容易という利点がある。

図に示すように発熱体を水冷ジャケット付きステンレ

\* 昭和 44 年 10 月 本会講演大会にて発表 昭和 51 年 4 月 26 日 受付 (Received April 26, 1976)

\*\* 東北大学工学部金属工学科 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aoba Aramaki Sendai 980)

\*\*\* 東北大学工学部金属工学科 (現：新日本製鉄(株)君津製鉄所) (Faculty of Engineering, Tohoku University)

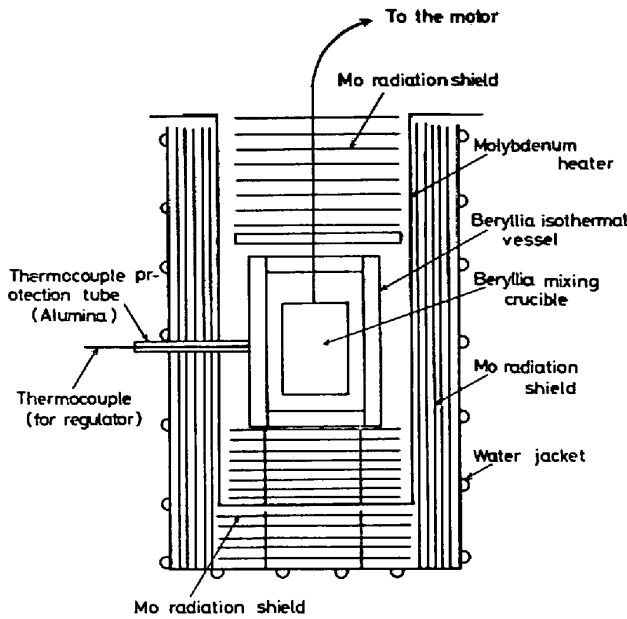


Fig. 1. Calorimeter assembly.

ス鋼製の容器で囲み、熱効率ならびに炉内の温度均一性増加のため、モリブデン製輻射防止板を発熱体と水冷容器との間および上下に5~9段設けた。この発熱体内部に径75mm高さ100mmのベリリア製容器を設置し、これを等温壁とする。その内部に混合容器を設置する。この熱量計本体は高さ55cm、径45cmの円筒形金属容器(ベルジャー)内に設置する。この容器内は油廻転ポンプ、油拡散ポンプにより排気し、1600°Cにおいて $5 \times 10^{-5}$  mmHg程度の真空度に保持できる。

試料金属を溶解する際はこれらの金属および発熱体のモリブデンの酸化蒸発が問題となる。そのため十分に酸素、水分を除去したアルゴンで0.1 mmHg~5 mmHg程度の圧力で封入し、熔融金属およびモリブデンの酸化、蒸発を防止する。

温度制御はFig. 1に示す制御用熱電対(Pt-13%Rh-Pt)により行ない、等温壁の温度は1200°Cで $\pm 0.2$ °C、1500°Cで $\pm 0.3$ °Cに制御できる。また等温容器内での上部と下部との温度差は1200°Cで $\pm 0.5$ °C以内、1500°Cで $\pm 1$ °C以内である。

温度測定にも同様にPt-13%Rh-Pt熱電対を使用した。これら熱電対は高温における電気的漏洩を防止するため必ず接地し、温度測定系以外の装置はすべて完全に接地より分離している。

## 2.2 混合容器

本研究で使用したベリリア製混合容器は溶媒金属用容器とストッパーを有する溶質金属用容器よりなり、Fig. 2に示す。ベリリアは各種測定金属との反応性がきわめて小さく、更にFig. 3に示すように熱伝導性が他の非金

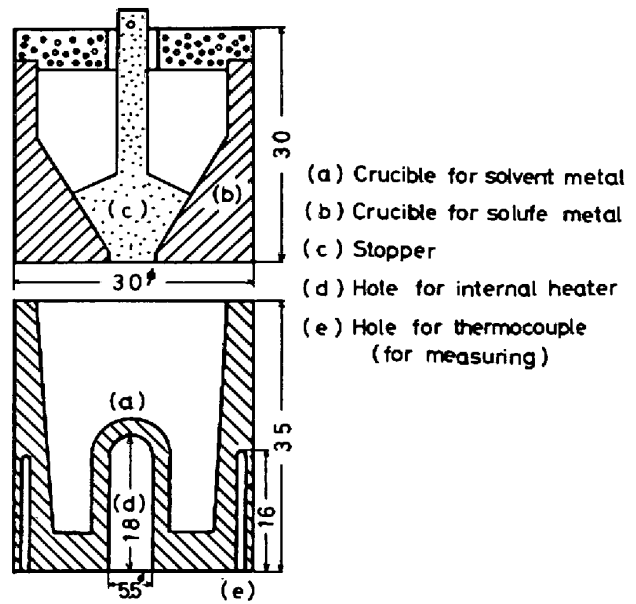


Fig. 2. Mixing crucible.

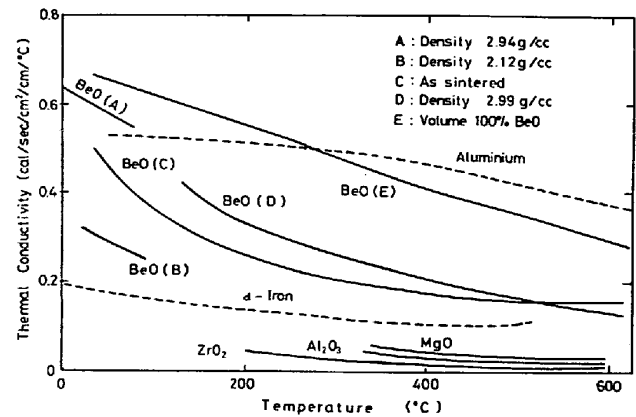


Fig. 3. Thermal conductivity of refractory materials.

属材料に比較し非常に良く金属アルミニウムに近い。したがってベリリアを使用すると短時間に温度が変化しても迅速に容器が均一温度に達するので、本熱量計に要求される条件を十分に満すことが期待できる。

溶媒金属用容器の下部には熱量検定用の内部発熱体装入の孔と温度測定用の孔とを設けた。

## 2.3 定電力供給回路

熱量計の熱容量、熱移動係数を決定するため、上述の溶媒金属用容器の下部の孔内(d)にあらかじめ設置した径0.3mmの白金-ロジウム線のコイルに一定の電気エネルギーを供給する。定電力供給回路は内部発熱体の抵抗に近い内部抵抗を有し、直流電流、電圧を独立して制御し、できるだけ短時間に一定電力を供給するように工夫してある。回路の容量は最大16ワットである。

## 3. 測定原理

本研究で使用する等温壁型熱量計では熱量計本体を一

定温度に保持した等温容器中に設置しており、熱量計本体内で発生した熱（反応による場合も電氣的に外部より供給する場合も）の大部分は熱量計本体の温度変化より求め、一部周囲に移動した熱量は、熱移動がNewtonの冷却に関する近似式（以後“Newtonの冷却の式”と表現する）に従う場合計算できる。等温壁型熱量計による測定の場合の温度と時間の関係をFig. 4に模式的に示す。ただし、本研究では温度変化が最大に達した時点を見逃し、反応終了時と仮定している。この仮定については予備実験およびそれぞれの測定ごとに冷却曲線を解析することにより実験誤差範囲内で成立することを確認している。

熱量計内で発生した熱量を $\Delta Q(\text{cal})$ とし、熱量計の最大温度変化を $\Delta\theta_{\text{max.}} = \theta_{\text{max.}} - \theta_0$  ( $\theta_0$ : 測定開始前の設定温度,  $\theta_{\text{max.}}$ : 混合後の最高温度, °C) とし、温度変化が最大になるまでに（この時間を反応期, あるいは混合に要した時間としている。）熱量計から移動する熱量による温度変化を $\Delta\theta_{\text{loss.}}$  (°C) とすれば、 $\Delta Q$  は次式により得られる。

$$-\Delta Q = (\Delta\theta_{\text{max.}} - \Delta\theta_{\text{loss.}})W \dots\dots\dots(1)$$

$W$ : 熱量計の熱容量 (cal/deg)

ただし、 $\Delta Q$ ,  $\Delta\theta_{\text{loss.}}$  の符号は発熱の場合負、吸熱の場合正である。ここで熱量計の熱容量  $W$  と  $\Delta\theta_{\text{loss.}}$  を求める必要がある。

熱量計からの熱の移動は伝導、対流および輻射により起こるが、熱量計の温度 $\theta$ と等温壁の温度 $\theta_0$ との差 $(\theta - \theta_0)$ があまり大きくない場合、次式に示すように単位時間(1 sec)当りの熱移動量 $dQ/dt$ は $(\theta - \theta_0)$ に比例する。すなわち、Newtonの冷却の式はこの差 $(\theta - \theta_0)$ が理想的には2~3°C, 最大50°Cまで適用できる。

$$dQ = -\sigma(\theta - \theta_0)dt \dots\dots\dots(2)$$

$\sigma$ : 熱量計と等温容器との間の全熱移動係数 (cal/°C·sec)

$t$ : 時間

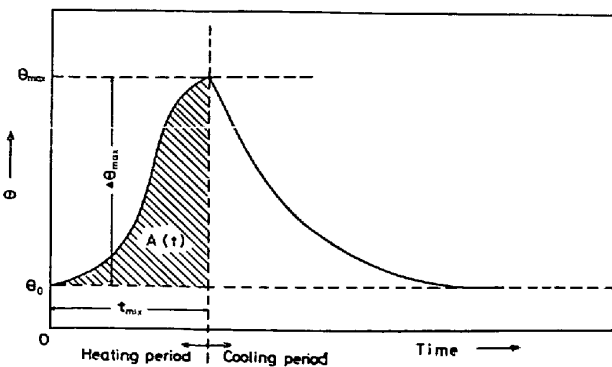


Fig. 4. Time-temperature curve by isothermal calorimeter.

$dQ = Wd\theta$  であるから (2) 式に熱量計の熱容量  $W$  を用いると次式のようになる。

$$Wd\theta = -\sigma(\theta - \theta_0)dt \dots\dots\dots(3)$$

この (3) 式を Fig. 4 に示す反応期および冷却過程に適用し、積分すると (4) 式, (5) 式が得られる。

$$\Delta\theta_{\text{loss.}} = -\frac{\sigma}{W} \int_0^{t_{\text{mix.}}} (\theta - \theta_0) dt = -kA(t) \dots\dots(4)$$

$t_{\text{mix.}}$ : 反応開始より最大温度変化  $\Delta\theta_{\text{max.}}$  に達するまでの時間 (sec)

$k$ : 単位熱容量当りの熱移動係数 (1/sec)

$A(t)$ : Fig. 4 における反応期の温度の時間に対する積分値 (deg·sec)

つぎに初期条件  $t=0$  の時  $\theta = \theta_{\text{max.}}$  とすれば次式が得られる。

$$\ln|\theta - \theta_0| = -kt + \ln|\theta_{\text{max.}} - \theta_0| \dots\dots\dots(5)$$

したがって反応期において  $A(t)$  を図上積分により求め、さらに冷却曲線における  $\ln|\theta - \theta_0|$  と  $t$  の関係より、その直線の傾きとして  $k$  を求めれば、 $\Delta\theta_{\text{loss}}$  が計算できる。

つぎに熱量計の熱容量  $W$  を決定するには熱量計を構成する物質の比熱から求める方法、反応熱、融解熱などが既知の標準物質を添加する方法、内部発熱体により電気エネルギーを供給する方法などがあるが、高温における種々の物質の比熱については正確な値は得られにくい。また標準物質の添加についてはさらに問題が多いなどの点を考慮し、本研究では電気エネルギーを供給する熱量検定法を採用した。すなわち前述の内部発熱体に電気エネルギーの形で一定熱量を供給する。ここで  $E(\text{cal/sec})$  を定電力回路より単位時間に供給される熱量とし、 $t_{\text{cali.}}$  (sec) を供給時間とすれば熱量検定の場合においても式 (1) が成立し、(1) 式, (4) 式より次式が得られる。

$$E \cdot t_{\text{cali.}} = W\{\Delta\theta_{\text{max.}} + kA(t)\} \dots\dots\dots(6)$$

したがって熱量検定の際の昇温曲線、冷却曲線から  $A(t)$ ,  $k$  を求め、熱量計の熱容量  $W$  を求める。この  $W$  と (4) 式で得た  $\Delta\theta_{\text{loss.}}$  とを (1) 式に代入して、 $\Delta Q$  を求め合金1グラム原子当りに換算することにより混合熱  $\Delta H^M$  (cal·atom) を決定することができる。

実際に銅-銀系の混合熱測定を行ない、次の2点を考慮することにより、Fig. 5, Table 1 に示す結果を得た。

(1) 1回に測定する試料の全量を溶媒金属用容器の内容積の80%以上とする。これは試料と容器の温度をできるだけ短時間に均一にするために必要である。

(2) Fig. 6 の (c) に示す溶媒金属容器を熱量計本体とし、等温容器内において、熱移動ができるだけ定常

かつ均一に行なわれるよう設置を工夫する。

Fig. 5 に示すように冷却曲線は Newton の冷却の式, (5) 式を満足している. また Table 1 に示すように熱移動係数  $k$ , 熱量計の熱容量  $W$  とともに数回の検定によりそのバラツキが少ない. したがって以上述べてきた熱量補正法が本研究に必要な実験精度内 (後述) で採用できることが確認された.

### 4. 測定方法

試料金属は所定量秤量し装入した容器を Fig. 6 に示すように設置する. 用いた試料金属の純度は銅, 錫は 99.99% 以上, 銀, 珪素は 99.9% 以上である. 試料重量は通常合金量で 40~80 g であり, 0.5~1 g-atom に相当する.

まずベルジャー内を高真空に排気した後, 炉に通電し昇温を開始する. 試料金属の蒸気圧が  $10^{-7}$ ~ $10^{-8}$

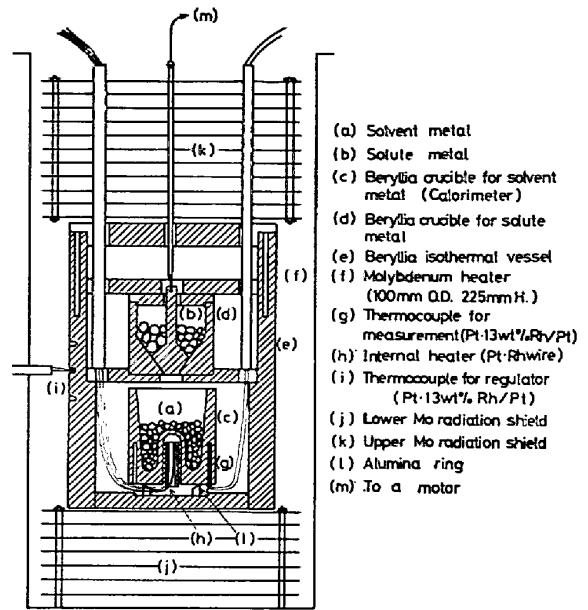


Fig. 6. Calorimeter assembly.

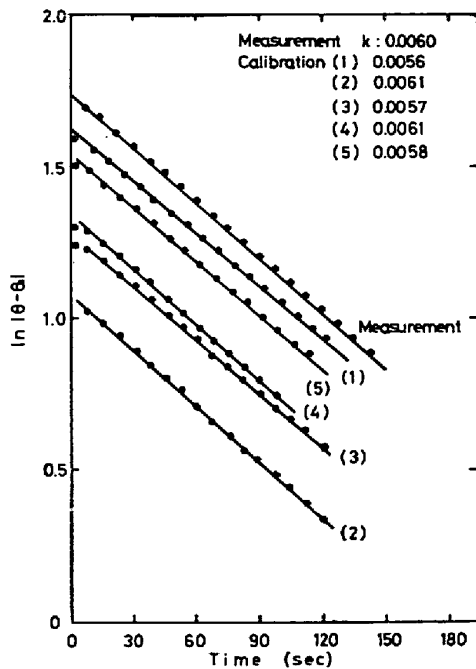


Fig. 5. Cooling curve of Cu-Ag alloy ( $X_{Cu} : X_{Ag} = 9 : 1$ ).

Table 1. Heat transfer coefficients and heat capacities of calorimeter.

Calibration No.	Heat transfer coefficient	Heat capacity
(1)	0.0056 sec <sup>-1</sup>	45.50 cal/deg
(2)	0.0061	45.37
(3)	0.0057	46.30
(4)	0.0061	46.77
(5)	0.0058	45.23

mmHg に達する温度まで昇温した所で, 精製したアルゴンを約 1~5 mmHg の圧力になるように導入し, さらに昇温を続ける. 測定温度に達し,  $\pm 0.2^\circ\text{C}$  以内で一定となつた後, 熱量計の温度変化を精密に測定するため精密ポテンシオメーターから測定温度の熱起電力に相当する起電力を供給し, 温度測定用熱電対からの熱起電力との差を直流増幅器で増幅し, 記録計に記録する. この値の変動が  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  以内で一定値を示したとき溶質金属用容器のストッパーを引き上げ, 溶質金属を溶媒金属中に落下させ混合を行なう. この混合が完了する時間, すなわち最大温度変化を示すまでに要する時間は, 熔融金属同士の場合最大 30 sec である. その後温度変化が零, すなわち混合前の一定湿度値に回復するに要する時間は次記の検定の場合と同様約 10 min である.

温度が一定値に回復後定電力供給回路より内部発熱体に一定電力を一定時間供給し, 熱量計の熱容量決定のための熱量検定を行なう. この熱量検定は電力値, 通電時間を種々変化させ 5~6 回繰返し行なう. 測定ならびに熱量検定の一例を Fig. 7 に示す.

実験終了後は試料金属と溶媒金属用容器の総重量を秤量し, 試料の蒸発損失の有無を確認する.

### 5. 実験結果

測定温度  $1120^\circ \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $10^{-1}$ ~ $1$  mmHg のアルゴン減圧下で銅-銀, 銅-錫, 銅-珪素二元合金の混合熱を測定した.

#### 5.1 熔融銅-銀二元合金の混合熱

銅-銀系の混合熱の測定結果を Fig. 8 に示す. この系

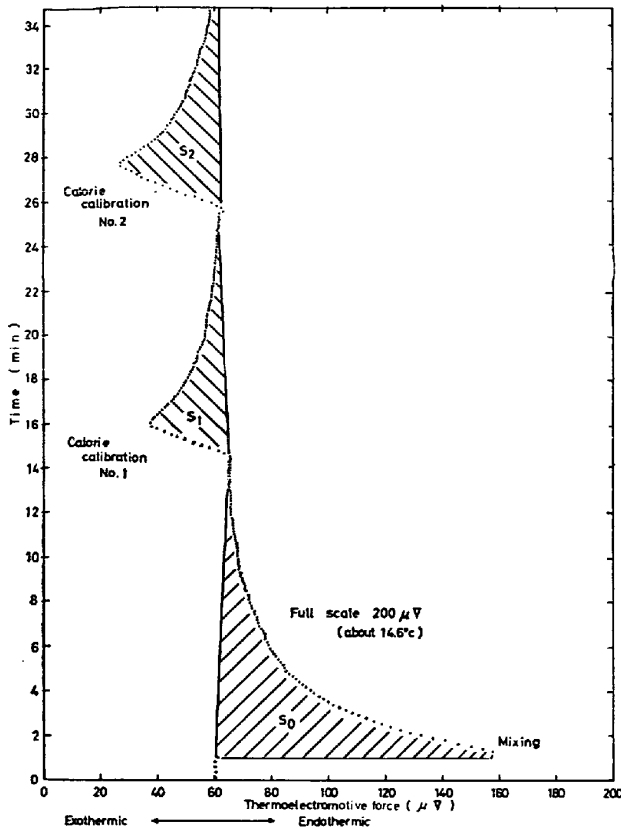


Fig. 7. A typical example of the measurement. ( $X_{Cu} : X_{Ag} = 2 : 8, 3/5 \text{ g}\cdot\text{atom}$ )

は河上<sup>1)</sup>, R. A. ORIANI と W. K. MURPHY<sup>4)</sup>, R. N. DOKKEN と J. F. ELLIOTT<sup>7)</sup>, 矢沢と板垣<sup>9)</sup> が熱量計を使用して混合熱を直接測定している。また O. KUBASCHEWSKI と J. A. CATTERALL<sup>13)</sup> が R. K. EDWARDS と J. H. DOWNING<sup>14)</sup> の測定した銅-銀系の蒸気圧測定より求めた自由エネルギー変化から算出している。さらに R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON と K. K. KELLEY<sup>15)</sup> は多くの測定値をまとめ推奨値を提出している。これらの結果も比較のため Fig. 8 に示す。  $X_{Ag} = 0.5$  で各測定値を比較してみると, ORIANI らの測定値は  $910 \pm 100 \text{ cal/g}\cdot\text{atom}$ , DOKKEN らは  $1007 \pm 300 \text{ cal/g}\cdot\text{atom}$ , 矢沢らは  $870 \pm 45 \text{ cal/g}\cdot\text{atom}$ , 本実験値は  $970 \pm 80 \text{ cal/g}\cdot\text{atom}$  となり誤差の範囲内でよく一致している。

### 5.2 溶融銅-錫二元合金の混合熱

銅-錫系の混合熱の測定結果を Fig. 9 に示す。この系は河上<sup>1)</sup>, F. KÖRBER と W. OELSEN<sup>2)</sup>, M. G. BENTZ と J. F. ELLIOTT<sup>6)</sup>, 矢沢と板垣<sup>9)</sup>, 植村<sup>10)</sup> が熱量計による直接測定を行なっている。また R. HULTGREN ら<sup>16)</sup> は河上, F. KÖRBER らの結果より推奨値を提出している。これらの結果を比較のため Fig. 9 にあわせて示す。

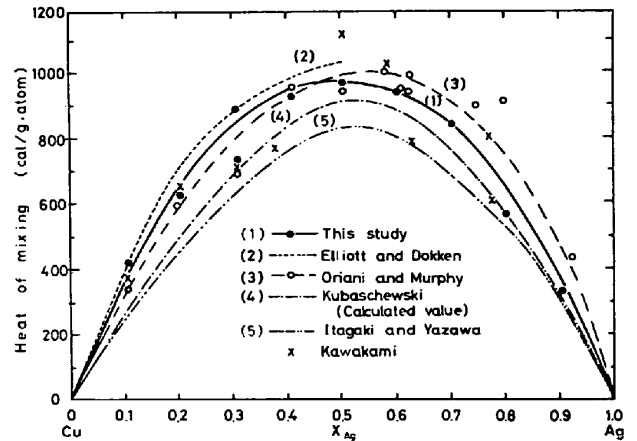


Fig. 8. Heat of mixing of Cu(1)-Ag(1) alloys.

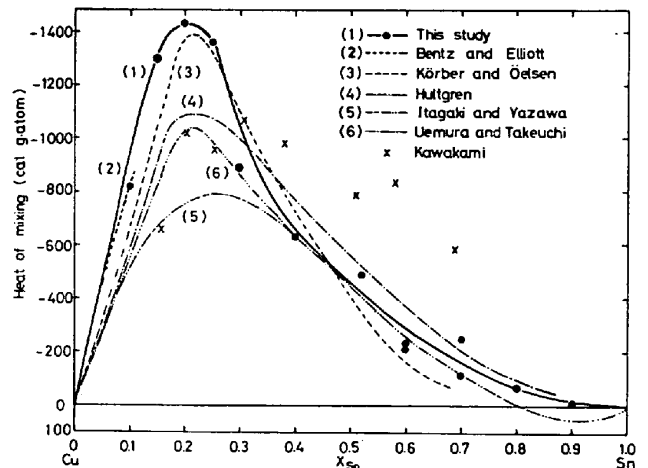


Fig. 9. Heat of mixing of Cu(1)-Sn(1) alloys.

本実験結果は  $0 < X_{Sn} < 0.12$  の測定範囲で行なつた M. G. BENTZ らの結果と非常によく一致している。しかし錫の高濃度領域で矢沢らや、植村の測定値は混合熱が吸熱になっているのが注目される。

### 5.3 溶融銅-珪素二元合金の混合熱

本系における測定温度  $1120^\circ\text{C}$  では珪素の固体のため常に溶媒金属用容器に入れ、溶融した銅を落下させることにより十分溶解も混合も行なわれるように努めた。測定結果の整理には、過冷した珪素を仮定し、 $1120^\circ\text{C}$  における溶融銅-溶融珪素系の混合熱として求めた。 $1120^\circ\text{C}$  における珪素の溶解熱は K. K. KELLEY の表<sup>16)</sup> における比熱、溶解熱より計算し、 $12285 \text{ cal/g}\cdot\text{atom}$  となる。

銅-珪素系の混合熱の測定結果を Fig. 10 に示す。なお二元系状態図によれば  $1120^\circ\text{C}$  において珪素は  $X_{Si} = 0.5$  まで溶解するが、溶解に長時間を要し、精度よく測定することが不可能なため珪素  $X_{Si} = 0.2$  までの測定を行なつた。

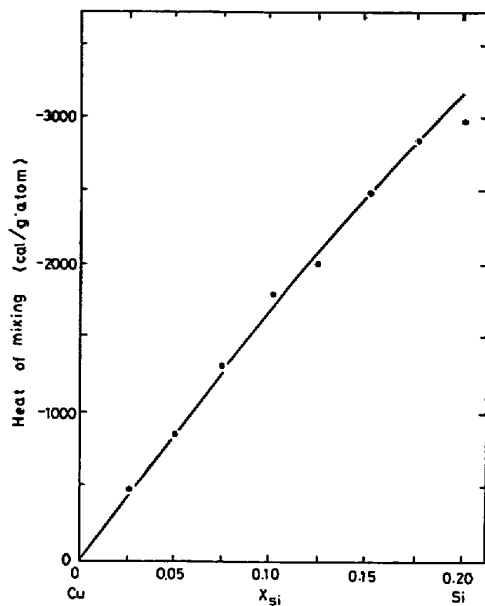


Fig. 10. Heat of mixing of Cu(1)-Si(1) alloys.

本系に関しては直接あるいは間接にも混合熱を測定した結果は見当らない。

## 6. 考 察

本研究の目的は製鉄、製鋼温度における溶融体の混合熱、比熱、生成熱などの熱量測定可能な高温熱量計を製作し、溶融鉄合金、溶融スラグの熱的性質を調べることである。本報告はその予備実験に関するもので、試作した等温壁型熱量計により、従来測定値が報告されている銅合金の混合熱を測定し、装置、方法の妥当性および得られた結果の精度を検討しあわせて 1500°C 以上の測定に拡張する可能性を検討したものである。

### 6.1 実験装置および方法の問題点

#### 6.1.1 加熱炉

本研究では前述のように加熱炉の発熱体としてモリブデン製割型発熱体を用いた。この型の炉は従来金属の蒸着や焼結の研究に使用されているが、本研究では単に高真空中で高温が得られればよいというわけにはいかない。すなわち測定する試料金属の蒸発をできるだけ防止し、また反応などによる微少な熱量計の温度変化を捕えるための熱電対を汚染されずに保持する必要がある。このためアルゴンを最大 5~10 mmHg 封入して加熱したが、熱効率が低下したり、また真空排気を継続しないため真空容器のより厳しい気密保持が要求され、わずかの漏洩でもあれば空気、あるいはアルゴン中の微量の酸素、水蒸気でさえ発熱体のモリブデンを容易に酸化消費させる。このモリブデンの金属および酸化物は熱電対に蒸着し、熱電対の正常な作動を妨害する。この対策とし

てアルゴンの精製を十分に行ない、真空容器の気密性を高める必要があつた。さらに熱電対の露出部をできるだけ少なくした。しかしながら数 mmHg 以下の減圧下では測定できる金属が限定され、またモリブデン製発熱体の寿命に限度があり経済的問題など今後検討すべき点が多い。

#### 6.1.2 等温容器ならびに混合容器

等温容器に要求される条件は熱量計本体で発熱、吸熱が起こつても、等温壁として温度を常に一定に保持でき、しかも壁内の温度勾配ができるだけ少ないこと、さらに混合容器の設置操作が容易なことである。このため材質としてはアルミナ、マグネシアなど各種のものについて試験した結果前述のようにベリリアを最適の材料として選択した。ベリリアはまた機械加工も容易である。等温容器の形状、大きさは炉内の形状、均熱部の領域の広さによつて制約されるが後述のように、熱量計本体で温度変化が生じて等温壁の温度変化が実験誤差範囲内で無視し得ることが必要である。このため等温容器と溶質金属用容器の熱容量の和が、溶媒金属用容器と試料金属の熱容量の和の 10 倍以上になるようにした。

混合容器は試料金属と反応せず、混合操作も容易で、安価なものが望ましい。さらに溶媒金属用容器は同時に熱量計本体でもあり、混合による試料の温度変化に伴い、直ちに容器温度も追従するか、もしくは容器の熱容量が試料に比べ無視できるほど小さいことが必要である。以上の条件を考慮し、各種の材質（石英、黒鉛、アルミナ、ベリリア）について予備実験を行なつた結果、ベリリアを採用し前述の形状の混合容器を製作し使用した。本研究で使用した試料金属（銅、銀、錫、珪素）とベリリアとの反応はほとんど認められず、使用後の容器は酸で試料金属を溶出後、洗浄、乾燥し反復使用も可能である。また本研究で測定した 3 つの系については混合反応も 30 sec 以内の短時間で終了しており大きな問題はない。しかしながら今後の問題として、混合に時間を要する系については攪拌装置を備えた容器形状につき検討する必要がある。

#### 6.1.3 熱量算法

測定原理の項で述べたように、本研究では原理的には熱量計内で発生、あるいは吸収した熱量は、(1), (4), (6) 式に基づき測定結果を解析して得られる。ただしここで次の 2 つの大きな仮定がある。1 つは等温壁の温度  $\theta_0$  が一定であること、もう 1 つは熱量計と等温壁間の熱移動が Newton の冷却の式に従うという仮定である。したがつて本研究に用いた装置、方法による測定につき、(1), (4), (6) 式に基づく熱量算出が妥当か検討す

る必要がある。この2つの仮定は相互に関連し合っているため、熱移動が完全に Newton の冷却の式を満足する場合には、熱量計の温度変化と等温壁（等温容器）の温度変化はそれぞれ (7), (8) 式で表わされる。ただし本実験では試料重量、熱量計の設置方法を考慮すれば冷却過程において (5) 式が成立し、前述（測定原理の項）のように、Fig. 5 においてこの Newton の冷却の式が満足されることが確認されている。

$$W \frac{d\theta}{dt} = -\frac{d\Delta Q}{dt} + \sigma(\theta_0 - \theta) \dots \dots \dots (7)$$

$$W_0 \frac{d\theta_0}{dt} = -\sigma(\theta_0 - \theta) + \sigma_1(\theta_1 - \theta_0) \dots \dots \dots (8)$$

ここに  $W, \Delta Q, \sigma, \theta, \theta_0$  : 前出  
 $W_0$  : 等温容器の熱容量 (cal/deg)  
 $\theta_1$  : 等温容器の周囲の温度 (°C)  
 $\sigma_1$  : 等温容器と周囲との間の全熱移動係数 (cal/sec·deg)

(7), (8) 式より (9) 式が得られる。

$$\frac{d(\theta - \theta_0)}{dt} = -\frac{1}{W} \frac{d(\Delta Q)}{dt} - \sigma \left( \frac{1}{W} + \frac{1}{W_0} \right) (\theta - \theta_0) - \sigma_1 \left( \frac{1}{W_0} \right) (\theta_1 - \theta_0) \dots \dots \dots (9)$$

(9) 式を混合開始  $t=0$  より混合終了  $t=t_{mix}$  まで積分すると、

$$-\Delta Q = W(\theta_{t_{mix}} - \theta_0) + \sigma W \left( \frac{1}{W} + \frac{1}{W_0} \right) \int_0^{t_{mix}} (\theta - \theta_0) dt + \sigma_1 \left( \frac{W}{W_0} \right) \int_0^{t_{mix}} (\theta_1 - \theta_0) dt \dots \dots \dots (10)$$

(10) 式が得られる<sup>19)</sup>。したがって (10) 式により熱量  $\Delta Q$  を算出することは数学的には可能であるが、現実には  $\Delta Q$  を求めることは、ある時間  $t$  における  $(\theta_1 - \theta_0)$  の実測が困難なため非常に難しい。そこで熱量算出を、より容易にするために本研究においては装置上のくふうを行なった。すなわち、等温容器とその周囲の温度差をできるだけ小さくするため輻射防止用モリブデン板を用い、第2に熱量計と等温容器の熱容量の比  $W/W_0$  を 1/10 以下にした。第1については本装置は温度制御がよく温度変化に対して応答速度が大きく、更に制御用の熱電対を Fig. 6 のように設置することにより十分に満足させることができる。第2については混合容器、等温容器の形状、大きさをくふうし、更に溶媒金属用容器をできるだけ等温容器および溶質金属用容器から独立して保持することにより  $W/W_0 = 1/20$  とすることができる。(  $W = 40$  cal/deg,  $W_0 = 800$  cal/deg ) これにより、熱量計本体からの熱の吸収、熱量計本体への熱の供給による

等温壁の温度  $\theta_0$  の変化が実験範囲内となるため、(10) 式は (11) 式のように簡単に近似できる。

$$-\Delta Q = W(\theta_{t_{mix}} - \theta_0) - \sigma \int_0^{t_{mix}} (\theta - \theta_0) dt \dots (11)$$

(11) 式の右辺の第1項、第2項は測定結果の温度-時間曲線の解析より求められる。すなわち (11) 式は (1), (4) 式と等しいことになる。

#### 6.1.4 熱量検定法

熱量計の熱容量の検定には、前述のように電気エネルギーを供給する方法を採用した。しかしながら実測定における混合による熱変化は高々 20sec 以内で終了するが、この熱量に対応する電力を熱量検定において供給する時間は 120~240 sec を要する。更に実測定の熱量計の温度変化は最大 20°C 程度に達しているのに対して、検定における温度変化は高々 5°C である。このように本研究の熱量検定が測定過程、すなわち混合による熱的变化を十分再現しているとは言い難く、誤差の生ずる可能性がある。検定において 1 sec 間に供給する熱量をほぼ一定にし、供給時間 ( $t_{call}$ ) を変化させた場合、先の(6)式に示した  $\Delta Q = (E \cdot t_{call})$  と  $(\Delta Q_{max} + kA(t))$  との関係を図. 11 に示す。この図においてこれらの関係が直線で示されることから熱量計の熱容量が検定の条件を変化させても一定であることがわかる。これより本研究の熱量検定が本実験誤差範囲内で十分に有効であることが確認された。しかし今後より精度を上げるには、定電力供給回路の改良および内部発熱体の改良により 1 sec 間に供給できる電力量を増加し、できるだけ測定過程に近づけるくふうが必要である。

次に熱量計の下部の孔に埋め込んだ内部発熱体に供給した電気エネルギーが熱エネルギーとして全て熱量計に供給されているかについては、現在の所、定量的な確認の方法はない。そのため内部発熱体の設置には次のような

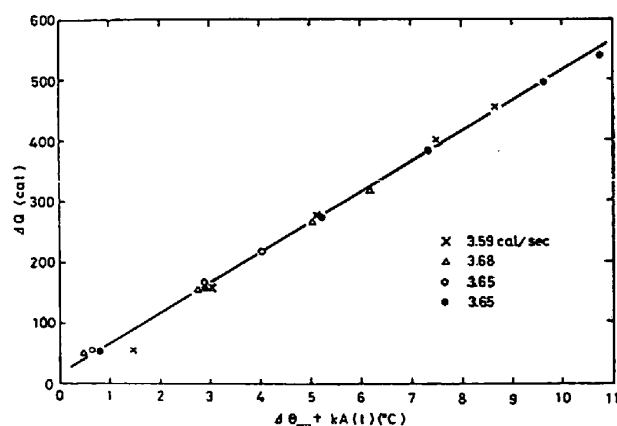


Fig. 11. Relation between  $\Delta Q$  and  $\{\Delta Q_{max} + kA(t)\}$ .

細心の注意を払っている。溶媒金属用容器の底部の孔への内部発熱体の埋め込みは、ベリリアセメントを用い、十分に密着させる。電流、電圧は導線による電圧降下の誤差をできるだけ少なくするため発熱体より4端子を導びくことにより測定している。また導線の径は抵抗による損失と導線による熱伝導による損失とを考慮し、発熱体の径 0.15 mm に対し、径 0.5 mm とし白金線を用いている。しかしながら今後は内部発熱体の設置方法を溶融金属中に直接浸漬するなど変更し、検討する必要がある。

6.2 実験結果の考察

6.2.1 部分モル混合熱

測定した積分モル混合熱 ( $\Delta H^M$ ) より部分モル混合熱 ( $\Delta \bar{H}_A^M$ , または  $\Delta \bar{H}_B^M$ ) を次式に示す関数  $f(X_A)^{17)}$  を用い求める。

$$f(X_A) = \frac{\Delta H^M}{X_A \cdot X_B} = \frac{\Delta H^M}{X_A(1-X_A)} \dots\dots\dots (12)$$

$\Delta H^M$ : 積分モル混合熱 (cal/g·atom)

$X_A$ : 合金元素Aの原子分率

$X_B$ : 合金元素Bの原子分率

$f(X_A)$  は溶液中における A, B 原子間の相互作用と対応する値であり、一般に実験的に (13) 式のように表わされる。

$$f(X_A) = a + bX_A + cX_A^2 + \dots\dots\dots (13)$$

a, b, c: 定数

関数  $f(X_A)$  が定数のとき溶液は regular solution,  $X_A$  の一次関数のときは sub-regular solution として取り扱うことができる。

(1) 銅-銀系

本系の関数  $f(X_{Ag})$  を Fig. 12 に示す。図より  $f(X_{Ag})$  が  $X_{Ag}$  の一次式となることから、銅-銀系は sub-regular solution として取り扱うことができる。  $\Delta H^M$ ,  $\Delta \bar{H}_{Cu}^M$ ,  $\Delta \bar{H}_{Ag}^M$  は次式に示すように得られ、その結果も同時に Fig. 12 に示す。

$$\Delta f(X_{Ag}) = 4400 - 900X_{Ag} \quad \text{cal/g·atom}$$

$$\Delta H^M = 4400X_{Ag} - 5340X_{Ag}^2 + 900X_{Ag}^3 \quad \text{cal/g·atom}$$

$$\Delta \bar{H}_{Cu}^M = 5340X_{Ag}^2 - 1800X_{Ag}^3 \quad \text{cal/g·atom}$$

$$\Delta \bar{H}_{Ag}^M = 4440 - 10680X_{Ag} + 8040X_{Ag}^2 - 1800X_{Ag}^3 \quad \text{cal/g·atom}$$

無限稀薄溶液での銀の部分モル混合熱は、本研究では  $4440 \pm 360$  cal/g·atom であり、R. N. DOKKEN ら<sup>7)</sup>, 矢沢ら<sup>9)</sup> の直接測定した値はそれぞれ  $4000 \pm 300$  cal/g·atom,  $3900$  cal/g·atom, O. KUBASCHEWSKI ら<sup>13)</sup> の計算値は  $4200$  cal/g·atom である。銅の部分モル混合熱は本研究では  $3540 \pm 300$  cal/g·atom であり、矢沢

ら<sup>9)</sup> の値は  $3100$  cal/g·atom, O. KUBASCHEWSKI ら<sup>13)</sup> の計算値は  $4125$  cal/g·atom である。

(2) 銅-錫系

本研究結果と M. G. BENTZ ら<sup>6)</sup> の測定値は彼等の測定範囲  $0 < X_{Sn} < 0.12$  で非常によく一致している。したがって本系の部分モル混合熱を求めるには、直接部分モル混合熱を求めており、精度が高いと考えられる M. G. BENTZ ら<sup>6)</sup> の測定結果を  $0 < X_{Sn} < 0.12$  の範囲において採用した。その結果を Fig. 13 および次に示す。

$$f(X_{Sn}) = -8940 - 22710X_{Sn} + 267900X_{Sn}^2 \quad \text{cal/g·atom}$$

$$\Delta H^M = -8940X_{Sn} - 2415X_{Sn}^2 + 100655X_{Sn}^3 - 89300X_{Sn}^4 \quad \text{cal/g·atom}$$

$$\Delta \bar{H}_{Cu}^M = 2420X_{Sn}^2 - 201310X_{Sn}^3 + 267900X_{Sn}^4 \quad \text{cal/g·atom}$$

$$\Delta \bar{H}_{Sn}^M = -8940 - 4830X_{Sn} + 304380X_{Sn}^2 - 558510X_{Sn}^3 + 267900X_{Sn}^4 \quad \text{cal/g·atom}$$

また  $0.3 < X_{Sn} < 1.0$  の範囲では本実験結果より、Fig. 13 に示すように  $f(X_{Sn})$  を求め、部分モル混合熱を得た。

$$f(X_{Sn}) = -7500 + 15020X_{Sn} - 7390X_{Sn}^2 \quad \text{cal·g}^\circ\text{atom}$$

$$\Delta H^M = -7500X_{Sn} + 7520X_{Sn}^2 - 22410X_{Sn}^3 + 7390X_{Sn}^4 \quad \text{cal/g·atom}$$

$$\Delta \bar{H}_{Cu}^M = -10 + 20X_{Sn} - 22540X_{Sn}^2 + 44820X_{Sn}^3 - 22160X_{Sn}^4 \quad \text{cal/g·atom}$$

$$\Delta \bar{H}_{Sn}^M = -7500 + 45040X_{Sn} - 89735X_{Sn}^2 + 74355X_{Sn}^3 - 22160X_{Sn}^4 \quad \text{cal/g·atom}$$

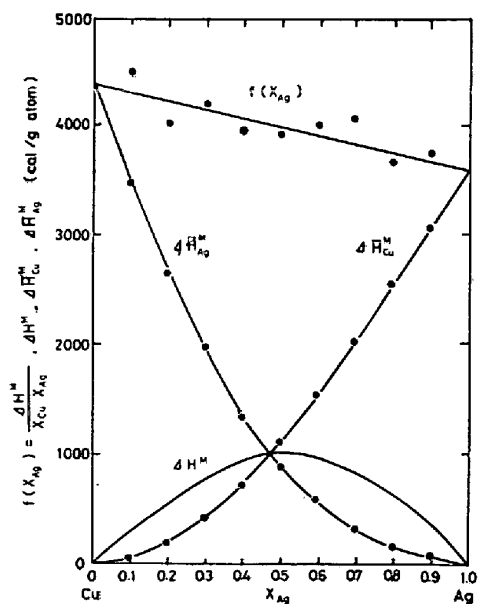


Fig. 12. Heat of mixing,  $f(X_{Ag})$  function, and partial molar heat of mixing of Cu(I)-Ag(I) alloys.



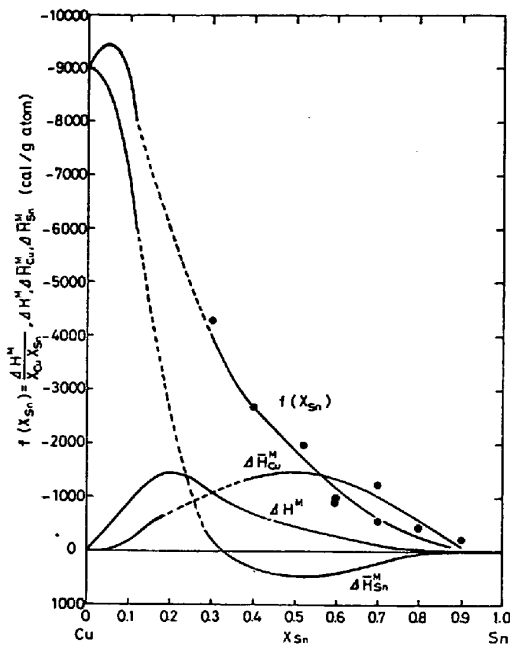


Fig. 13. Heat of mixing,  $f(X_{Sn})$  function, and partial molar heat of mixing of Cu(1)-Sn(1) alloys.

無限稀薄溶液での銅、錫の各々の部分モル混合熱はそれぞれ、130 cal/g·atom, -8940 cal/g·atom となる。矢沢ら<sup>9)</sup>の結果は 740 cal/g·atom, -7610 cal/g·atom である。

(3) 銅-珪素系

本系の関数  $f(X_{Si})$  は Fig. 14 に示すように  $0 < X_{Si} < 0.2$  の範囲で一定値を示す。したがって銅-珪素系は本研究範囲では regular solution として扱うことができる。Fig. 14 には  $\Delta H^M$ ,  $\Delta \bar{H}_{Cu}^M$ ,  $\Delta \bar{H}_{Si}^M$  も同時に示す。

$$\begin{aligned}
 f(X_{Si}) &= -19520 && \text{cal/g·atom} \\
 \Delta H^M &= -19520X_{Si} + 19520X_{Si}^2 && \text{cal/g·atom} \\
 \Delta \bar{H}_{Cu}^M &= -19520X_{Si}^2 && \text{cal/g·atom} \\
 \Delta \bar{H}_{Si}^M &= -19520 + 39040X_{Si} && \text{cal/g·atom} \\
 &\quad - 19520X_{Si}^2 && \text{cal/g·atom}
 \end{aligned}$$

なお佐野ら<sup>18)</sup>が 1470°C で銅-珪素系の珪素の活量を起電力測定法により求めている。彼等の値より無限稀薄溶液における珪素の部分モル混合熱を計算すると、約 -20500 cal/g·atom となり、本研究結果である -19520 ± 1600 cal/g·atom とよく一致している。

本系では銅中の酸素が珪素と反応することによる誤差が考えられるが、銅中の酸素分析を行なった結果約 20 ppm であり、この酸素と珪素との酸化発熱量は本実験の誤差範囲内に入り無視できることを確認した。しかしながら今後酸素と親和力の強い金属との混合熱を求める際にはこの金属をごく少量他の金属にあらかじめ添加し

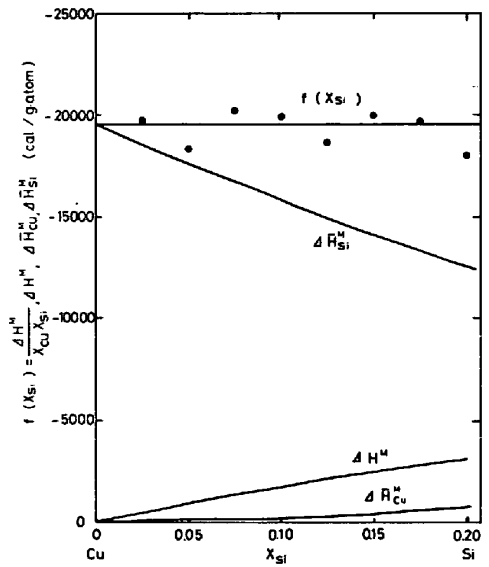


Fig. 14. Heat of mixing,  $f(X_{Si})$  function, and partial molar heat of mixing of Cu(1)-Si(1) alloys.

酸素を除去しておく必要があると考える。

6.2.2 測定精度

測定精度は、装置、方法、結果の整理から生ずる誤差をどのように定量的に評価するか問題であるが、以下誤差原因を挙げその最大誤差を見積った。

熱量を算出する場合、本研究では  $W/W_0$  をほぼ 1/20 にすることにより (10) 式を (1), (4) 式の形に近似している。混合の場合 (10) 式の右辺の第 1 項は全体の 90% 以上を占めているのでこの近似による誤差は ±0.5% 以下である。しかし検定の場合 (10) 式の右辺の第 1 項の占める割合が全体の 50% 程度に低下することもあり、これが検定によつて得られる熱量計の熱容量の誤差となる。この誤差は温度制御の瞬間的な変動、供給した電気エネルギーの熱量計への吸収の不完全さ、熱量計の等温容器からの分離不完全などにより生ずる誤差と重なり、数回の検定により得られた熱容量の変動 (±2 cal/deg) の原因となる。これらより生ずる誤差は ±5% 程度である。

等温壁の温度制御状態は 1120°C で ±0.1°C である。これに起因する誤差は測定、検定の際の温度変化が 3°C 以上であるので ±5% 以下であると考えられる。

この他測定計器の感度および読み取り誤差、熱電対の検出能、試料の蒸発損失、得られたチャートの解析における読み取り、および図上積分による誤差はそれぞれ ±1% 以下である。

以上総合すると本研究の誤差は ±8% 以下であると考えられる。しかし 100 cal 以下の微小の熱量変化を示す場合には、相対的に誤差は大きくなり測定精度が悪くな

る。したがって A-B 二元系合金の混合熱を測定する場合、A, B それぞれの高濃度領域では精度は低下するが、最大発熱あるいは吸熱を示す組成附近ではその精度は向上する。

### 6.3 本装置を 1500°C 以上に適用した場合の問題点

本研究で 1200°C の温度における装置の妥当性、混合熱の測定方法が確立したが、これを製鉄製鋼温度領域に拡張するには次のような問題を考える必要がある。

加熱炉については、モリブデンの酸化、蒸発がより激しくなるため発熱体材質の変更、あるいは蒸気圧の高い金属の測定も可能にするため、加熱方式そのものの変更、すなわち発熱体と熱量計の雰囲気とを分離できる方式を設計、製作することが必要である。また温度制御状態の向上もしくは現状維持、温度均一帯の増加が必要である。さらに高温になると輻射による寄与が大きくなり、熱移動が Newton の冷却の式から偏倚することが考えられる。したがってアルゴン 1 気圧の下で測定を行なう。熱量計の温度変化幅をできるだけ少なくするなどのくふうをし、輻射による熱移動の割合を低下させる必要がある。また混合容器については攪拌装置の設置、さらに内部発熱体の設置位置についての検討が必要である。

## 7. 結 言

鉄鋼製錬反応における合金、溶融スラグに関する熱数値の測定を目的とし、本研究ではその第 1 段階として熱量計の設計、製作、熱量の測定方法の検討などを行ない、次のような結論を得た。

(1) モリブデン製割型発熱体による加熱炉を有する等温壁型熱量計を設計、製作し、温度制御状態、炉内の温度均一性を測定し、十分熱量測定に使用できることを確認した。

(2) 銅合金系の混合熱を測定し、溶融金属の混合熱測定用混合容器、測定方法、さらに Newton の冷却の式に基づく熱量算出法を確立した。

(3) 1120°C において銅-銀系、銅-錫系、銅-珪素系の混合熱を測定し、各系の部分モル混合熱を求めた。

(4) 測定精度の検討を行ない、本研究における銅合金系の混合熱の測定精度は  $\pm 8\%$  以内である。

(5) より高温領域への拡張の際の問題点を指摘した。

本研究は昭和 41 年より 46 年に及ぶ科学技術庁より日本鉄鋼協会を通じて受けた研究費によつて行なつたものの一部で科学技術庁に感謝するとともに、この研究を可能にして下さつた東京大学名誉教授故三島徳七先生、日本鉄鋼協会田畑新太郎専務理事の絶大な御支援に心から感謝します。さらに基礎共研の一部として支持を得ましたことに対し、溶鋼溶滓部会斎藤恒三部会長に感謝致します。

## 文 献

- 1) 河上益夫: 東北帝国大学理科報告, 19 (1934), p. 524
- 2) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch. Düsseldorf, 19 (1937), p. 209
- 3) J. CHIPMAN and N. J. GRANT: Trans. ASM, 31 (1943), p. 365
- 4) R. A. ORIANI and W. K. MURPHY: J. Phys. Chem., 62 (1958), p. 199
- 5) J. F. ELLIOTT, M. G. BENTZ, and R. N. DOKKEN: Steelmaking; Chipman Conference, (1964), p. 60 [The MIT Press Massachusetts]
- 6) M. G. BENTZ and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 706
- 7) R. N. DOKKEN and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. MIAE, 233 (1965), p. 1351
- 8) F. E. WOOLEY and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1872
- 9) 矢沢 彬, 板垣乙来生: 日本金属学会誌, 12 (1968), p. 1281
- 10) 竹内 栄, 植村 治: 日本金属学会第 63 回大会講演概要集, (1968), p. 234
- 11) Abu EL'-Khasan, K. ABDEL'-AZIZ, A. A. VERTMAN, and A. M. SAMARIN: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metall, 3 (1966), p. 19
- 12) B. PREDEL and R. MOHS: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 61, p. 143
- 13) O. KUBASCHEWSKI and J. A. CATTERALL: Thermochemical Data of Alloys, (1958), p. 60 [Pergamon Press, New York, London]
- 14) R. K. EDWARDS and J. H. DOWING: J. Phys. Chem., 60 (1956), p. 108
- 15) R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON, and K. K. KELLEY: Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, (1963), [John Wiley and Sons, New York]
- 16) K. K. KELLEY: U. S. Bur. Mines Bull., No. 584 (1960)
- 17) C. WAGNER: Thermodynamic of Alloys, (1952), [Addison-Wesley, Inc.]
- 18) 佐野幸吉, 岡嶋和久, 奥田直樹: 日本金属学会誌, 20 (1956), p. 323
- 19) O. J. KLEPPA: J. Phys. Chem., 59 (1955), p. 354