

論 文

UDC 669.24'3-404 : 669.24'25-404 : 669.25'3-404 : 536.63 : 536.625

高温熱量計によるニッケルおよびコバルト合金の混合熱測定*

井口 泰孝**・戸崎 泰之***・柿崎 光雄****

萬谷 志郎**・不破 祐*****

A Calorimetric Study of Heats of Mixing of Nickel or Cobalt Alloys

Yasutaka IGUCHI, Yasuyuki TOZAKI, Mitsuo KAKIZAKI,
Shiro BAN-YA, and Tasuku FUWA

Synopsis:

The isothermal calorimeter previously reported was improved particularly by changing the heating system to the molybdenum winding heater. These improvements made it possible to measure the heats of mixing of nickel or cobalt alloys at 1 450 to 1 550°C under a controlled gas atmosphere.

It was also observed that so called "Newton's law of cooling" was applicable to the calibration of the calorimeter at such higher temperature.

The maximum heats of mixing of the Ni-Cu and the Co-Cu systems were 1 035 and 2 310 cal/g·atom, respectively. And the Ni-Cu system is considered to be the regular solution. The heats of mixing of the Ni-Co system were very small, and this system could be treated as an ideal solution.

The errors of those heats of mixing were estimated approximately as $\pm 15\%$.

1. 緒 言

溶鉄・溶滓の比熱、生成熱、混合熱などの諸熱数値は鉄鋼製錬における基礎数値として重要であるだけでなく、製鉄、製鋼工程における必要エネルギー量の算定に基づく合理的な操業法の確立など、工業的にもきわめて重要である。これらの高温熱測定に関する研究は Y. TADOKORO¹⁾, M. KAWAKAMI²⁾, S. UMINO³⁾らにより 1920 年代より外国に先がけて先駆的に行なわれてきたにもかかわらず、その後実測値は決して多くはない。これは高温における熱測定は組立てる装置および実験に種々困難があるため、これらの諸資料は今なおきわめて不足している状態である。

著者らは先に製鋼温度附近における鉄合金の混合熱測定を目的として等温壁型高温熱量計を試作し、その第一段階として 1 200°C 附近において 2, 3 の銅合金の混合熱を測定し、測定装置および測定方法の妥当性を検討した⁴⁾。その後、これらの結果を基にして測定装置および方法について 2, 3 の改良を加え、1 450~1 550°C 附近にて十分な精度で熱測定可能な装置を確立することが

できたので、その概略を述べ、ニッケル-銅、ニッケル-コバルトおよびコバルト-銅合金の混合熱の測定結果を報告する。

2. 実験方法

著者らが先に 1 120°C における銅合金系の混合熱測定に用いた装置⁴⁾を 1 450°C 以上の高温で採用するには次に述べる理由から熱量計の加熱方式の改良および測定試料を保持する雰囲気の変更が必要である。すなわち前報にも指摘したように従来の割型円筒形モリブデン製発熱体をアルゴン数 mmHg の減圧下で加熱すると、高温になるにつれモリブデンの酸化蒸発による発熱体の消耗が激しくなる。また測定試料も同一のアルゴン減圧下に保持されているため高温になるにつれ試料の蒸気圧が高くなり蒸発損失が大きくなる。この蒸発を防止するためにアルゴンの圧力を上昇させると、現在行い得るアルゴンの精製程度では高温のモリブデンの酸化消耗を防止できず、他方圧力上昇に伴い、加熱炉の熱効率の低下という逆効果を生ずる。更にこれらモリブデンの酸化物の蒸発や試料の蒸気により熱電対が汚染し、熱量計として最も

* 昭和 46 年 10 月, 48 年 10 月本会講演大会にて発表
昭和 51 年 8 月 2 日受付 (Received Aug. 2, 1976)

** 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aramaki-Aoba Sandai 980)

*** 東北大学大学院 (現 新日本製鉄(株)君津製鉄所) (Kimitsu Works, Nippon Steel Corp.)

**** 東北大学大学院 (現 住友金属工業(株)鹿島製鉄所) (Kashima Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

***** 東北大学工学部 工博 Sc. D (Faculty of Engineering, Tohoku University)

重要な温度の精密測定が困難となる恐れがある。

そこで以上の問題点を解決するために、反応管による発熱体部分と熱量計部分とを分離する型式の加熱炉を設計、製作した。すなわち発熱体をその保護雰囲気としての窒素-水素混合ガスの下に保持し、酸化消耗を防止し、一方反応管内部はアルゴン1気圧の雰囲気中に保持し、熱量測定を行なうよう改良し、試料の蒸発をできるだけ抑制し、また温度測定用熱電対の汚染を防止した。この改良により、 1450°C 以上の高温においても温度均一域が広がり、長時間にわたり一定温度に容易に制御し得る寿命の長い加熱炉を得ることができた。このために溶融ニッケル、コバルト合金系の混合熱の測定が可能になった。

2.1 実験装置

新たに改良した加熱炉を Fig. 1 に示す。すなわち、半溶融アルミナ質反応管(内径65 mm, 外径75 mm, 長さ1000 mm)に発熱体であるモリブデンリボン(厚さ0.5 mm, 幅2 mm)を直接巻いた型式の抵抗炉である。温度均一域を広くするため、発熱体を上部, 中央部, 下部の3部分に分け、それぞれ独立して加熱し、中央部の発熱体を SCR-PID 方式により自動制御すると、 1550°C で $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内に温度を保持することができる。最高使用温度は 1650°C である。(上部 50V16A800W, 中央部 55V17A935W, 下部 60V18A1080W)

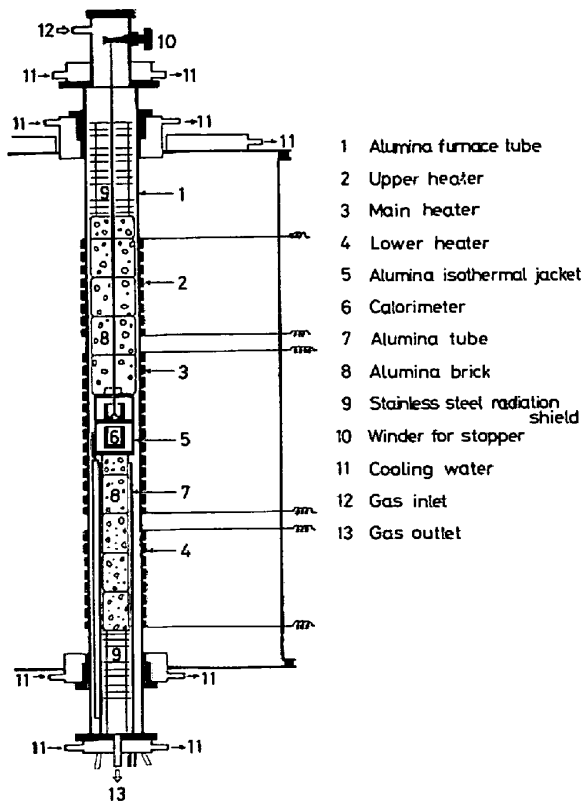


Fig. 1. Molybdenum resistance furnace for calorimeter.

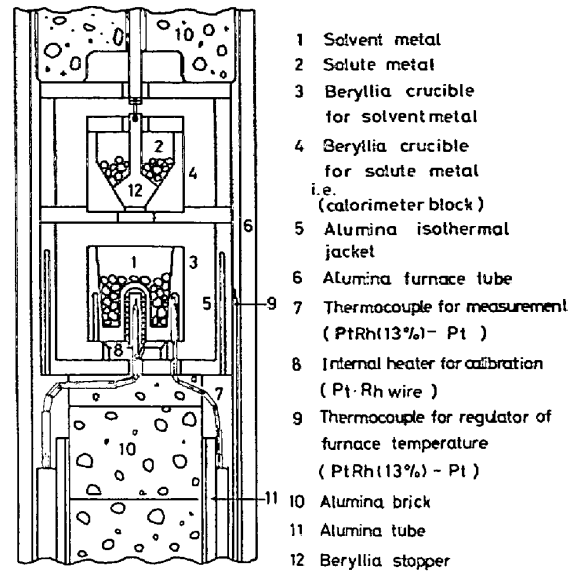


Fig. 2. Calorimeter assembly.

熱量計の断面図を Fig. 2 に示す。熱量計の構造は前報⁴⁾とほぼ同様であるが、熱電対 (Pt-13%Rh-Pt) および熱量計の熱容量の検定に用いる内部発熱体 (白金・ロジウム合金線) を等温容器の下部の穴より装入する方法に改め、本装置ではこれらの取扱いが非常に容易になった。しかも反応管の下部よりこれらを装入し、更にアルゴンを下から上部に流す構造のため、試料金属の蒸気により熱電対が汚染されにくい利点を有している。等温容器周囲の温度の均一性が非常に向上したので、等温容器の材質を従来のベリリアからより安価なアルミナ質のものに変更した。これはまた等温容器が反応管に附着することを防止する意味もある。混合容器の材質はベリリアであり、形状も前報と同一である。ベリリアは銅合金系の場合と同様、本研究に使用した試料金属ともほとんど反応せず、2~3回繰返し使用が可能である。ただしコバルトの場合には、試料のコバルトをあらかじめ十分脱酸し、更にアルゴンの精製をより十分に行なう必要がある。なぜならば、もしコバルトがわずかでも酸化された場合、コバルト酸化物がベリリアに浸透し容器がコバルト青に変色し反復使用が不可能になるからである。

2.2 試料金属

実験に用いた試料金属の純度および調整法を次に示す。ニッケルは市販の純度99.9%のモンドニッケルを、コバルトは市販の純度99.5%の粒状コバルトをそれぞれアルミナするつぽに入れ高周波誘導加熱炉で水素気流中で2h溶融し十分脱酸する。その後、凝固試料を必要に応じた形状、重量に旋盤加工し、 900°C で5h真空脱水素処理をしたものを用いた。脱水素処理は試料中の水素による反応管内の熱電対、内部発熱体などの白金の水

素脆化を防止するために必要である。銅は市販の純度 99.9%の板状、無酸素銅を適宜使用した。1回の測定に使用する合金量は 0.6~1.0 グラム原子である。

2.3 実験操作

熱電対と内部発熱体とを取りつけた溶媒金属用容器と、ストッパーを有する溶質金属用容器にそれぞれ秤量した試料金属を入れ、Fig. 2 に示すように等温容器内に設置する。

この等温容器を Fig. 1 に示すように反応管内の温度均一域に設置する。その後反応管内を真空排気し、十分精製したアルゴンで置換する。アルゴンの流量は毎分 100~150 ml である。アルゴン雰囲気としたあと昇温し所定の温度に到達し、温度が十分に安定した所でストッパーを引き上げ混合を行なう。混合によつて生じた温度変化に相当する熱起電力を増幅し測定する。その後熱量計の底部に設置した白金・ロジウム合金線を巻いた発熱体に 5~8W の電力を 90~120 sec 供給し、熱量計の熱容量の検定を行なう。この検定は数回繰返し行なう。なお溶媒金属、溶質金属とも温度均一域に設置し、できるだけ同一温度になるよう加熱炉の電力を調整し、反応管内部の構造も工夫しているが、本研究のように 1450°C 以上の温度で精確に混合熱を測定するためには、これら両金属間の微量の温度差も測定する必要がある。このため同一合金系の測定の前後に他の条件を全く同一にし同種金属同士の混合による温度変化の測定を行ない、両者の温度差に起因する熱量変化を求めて精確を期している。また本研究では、混合の際いずれの系においても、高々 20 sec 以内で最大温度変化に達しており、混合は十分に短時間で行なわれているものと考えられる。

試料金属の蒸発量は実験終了後秤量した結果いずれの系においても全量で 50mg 以下であり、この量は全量約 40~60 g に対し無視できるので、測定試料の合金組成は配合組成と同一とみなした。

3. 実験結果

混合した際に発生あるいは吸収した熱量はそれに対応する熱量計本体の温度変化として観察、記録される。また熱量計の熱容量の検定も前述のように内部発熱体に既知の熱量を電気エネルギーとして供給し、混合の場合と全く同様に温度変化が観察、記録される。これらの温度変化と時間の関係を記録したチャートの 1 例を Fig. 3 に示す。本研究で用いている熱量計は等温壁型であり、このチャートを解析することにより次式を用いて熱量計より等温壁への熱移動係数、熱量計の熱容量を求め、その結果熱量を算出する。

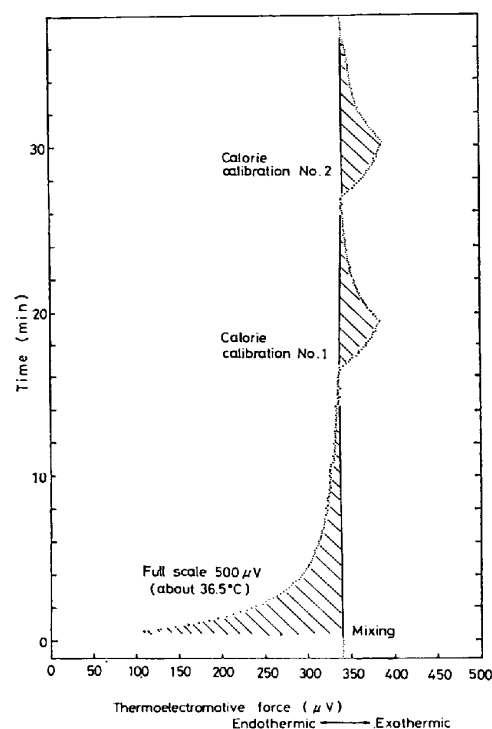


Fig. 3. A typical example of the measurement ($X_{Ni} : X_{Cu} = 4 : 6$, 1474°C).

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

$$= W \cdot \Delta\theta_{\max.} + k \cdot W \int_0^{t_{\text{mix.}}} (\theta - \theta_0) dt + \Delta q$$

ここで、

ΔQ : 混合あるいは熱量検定により熱量計内で発生、または吸収した熱量 (cal)

W : 熱量計の熱容量 (cal/deg)

$\Delta\theta_{\max.}$: 混合または熱量検定によつて生じた熱量計の最大温度変化 (°C)

$\Delta\theta_{\text{loss}}$: 温度変化が最大に達するまでに、熱量計からあるいは熱量計へ移動した熱量による熱量計の温度変化 (計算値) (°C)

θ : 測定開始後、時間 t (sec) における熱量計の温度 (°C)

θ_0 : 測定開始前の設定温度、すなわち等温壁の温度 (°C)

$t_{\text{mix.}}$: 測定開始より熱量計の温度変化が最大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)

Δq : 溶媒金属、溶質金属の温度差による補正項 (cal)

ただし、これらの解析が認められるためには熱量計と等温壁との間の熱移動がこれらの間の温度差に比例するという冷却に関する NEWTON の近似式に従うという条件をみたまふ必要があるが、本研究においても実験条件を

Table 1. Experimental data of liquid nickel-copper alloys ($1475 \pm 15^\circ\text{C}$).

Data by the cylindrical molybdenum heater under 3~5 mmHg argon

Heat No.	Composition At fraction Cu	$t_{\text{mix.}}$ sec	$\Delta\theta_{\text{max.}}$ $^\circ\text{C}$	Heat transfer coefficient, k l/sec	Heat capacity of the calorimeter, W cal/deg	Heat of mixing cal/g·atom
NC-1	0.299	15	-16.17	Mixing calibration 0.0086 0.0080	48.78	815
NC-2	0.396	15	-19.13	0.0090 0.0083	50.57	1005
NC-3	0.195	14	-13.68	0.0098 0.0098	47.11	755
NC-4	0.100	14	-6.10	0.0091 0.0090	48.04	380
NC-5	0.498	17	-15.56	0.0085 0.0080	46.35	1065
NC-7	0.599	14	-16.86	0.0076 0.0080	52.22	1120
NC-8	0.698	12	-10.04	0.0112 0.0083	70.13	1015

Data by the molybdenum winding heater under 1 atm argon

NC-9	0.797	12	-8.19	0.0069 0.0068	34.27	550
NC-10	0.897	10	-4.26	0.0100 0.0086	36.16	330
NC-12	0.800	12	-7.65	0.0065 0.0070	48.04	710
NC-13	0.398	14.5	-10.36	0.0072 0.0072	46.75	845
NC-14	0.202	15.5	-7.87	0.0074 0.0065	40.71	580
NC-15	0.103	12.5	-6.17	0.0080 0.0060	43.96	430
NC-16	0.298	15.5	-11.62	0.0082 0.0063	46.39	905
NC-17	0.699	14	-10.36	0.0076 0.0066	46.26	825
NC-18	0.601	15	-11.66	0.0080 0.0065	44.98	935

工夫することにより、この条件を満足することを予備実験において十分確認している。さらに各測定ごとに冷却曲線を解析し熱移動が NEWTON の冷却の式に従うことを確認している。

なお本算出法については前報⁴⁾で詳細に述べている。

3-1 溶融ニッケル-銅2元合金の混合熱

本系の混合熱の測定は前報⁴⁾の割型円筒形モリブデン製発熱体による加熱炉で、アルゴン 3~5 mmHg の減圧下、および前述のように今回改良したモリブデンリボン抵抗炉を用いたアルゴン大気圧下において $1475 \pm 15^\circ\text{C}$ の温度で行なった。得られた結果を Table 1 と Fig. 4 に示す。図より明らかなように異なる条件のもとで得られた結果は、高温における熱測定の精度を考慮するとよく一致しているといえる。さらに本系の測定から蒸気圧の高い銅の高濃度領域ではアルゴン減圧下の測定はほとんど不可能であり、アルゴン大気圧下の測定が適していることが確認された。

混合は吸熱反応でその最大値は $X_{\text{Cu}}=0.55$ の組成で

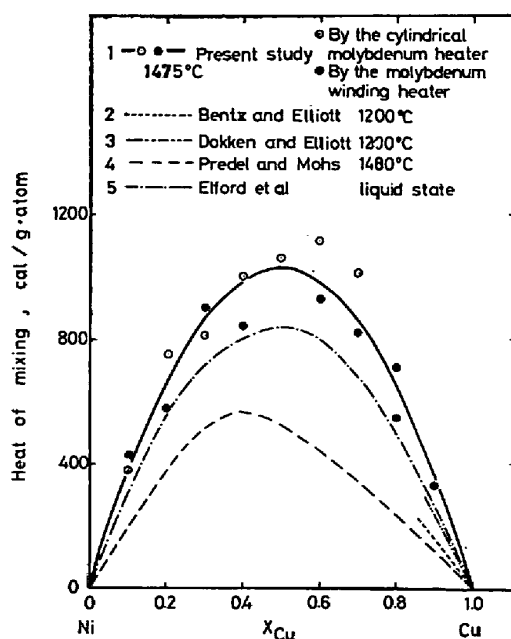


Fig. 4. Heat of mixing of Ni(1)-Cu(1) alloys.

Table 2. Experimental data of liquid nickel-cobalt alloys ($1540 \pm 5^\circ\text{C}$).

Heat No.	Composition At fraction Co	$t_{\text{mix.}}$ sec	$\Delta\theta_{\text{max.}}$ °C	Heat transfer coefficient, k l/sec	Heat capacity of the calorimeter, W cal/deg	Heat of mixing cal/g·atom
NCo-1	0.492	(6)	(-0.25)	0.0067	47.22	(65)
NCo-2	0.690	12	-0.62	0.0064	52.71	87
NCo-3	0.302	(10)	(-0.39)	0.0076	40.37	(38)

() unreliable

Table 3. Experimental data of liquid cobalt-copper alloys ($1561 \pm 7^\circ\text{C}$).

Heat No.	Composition At fraction Cu	$t_{\text{mix.}}$ sec	$\Delta\theta_{\text{max.}}$ °C	Heat transfer coefficient, k l/sec	Heat capacity of the calorimeter, W cal/deg	Heat of mixing cal/g·atom
CCu-1	0.300	10	-41.32	Mixing calibration 0.0078	39.86	2 149
CCu-2	0.395	10	-51.03	0.0069	30.66	2 152
CCu-4	0.701	17	-49.79	0.0086	30.35	2 095
CCu-5	0.600	11	-44.17	0.0088	36.85	2 248
CCu-6	0.800	12	-43.95	0.0091	32.67	1 934
CCu-7	0.200	12	-35.19	0.0080	37.41	1 773
CCu-8	0.908	10	-28.25	0.0098	31.73	1 373
CCu-9	0.104	16	-18.67	0.0080	30.34	738
CCu-10	0.503	14	-52.36	0.0081	34.01	2 330
CCu-11	0.069	13	-15.63	0.0082	34.30	756
				0.0072		
				0.0077		
				0.0084		
				0.0071		
				0.0091		
				0.0078		

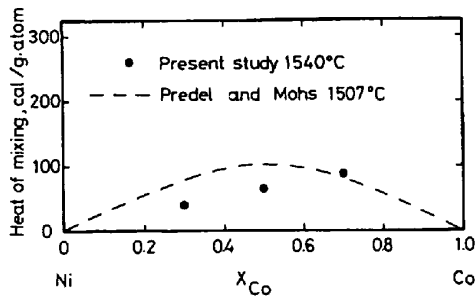


Fig. 5. Heat of mixing of Ni(1)-Co(1) alloys.

1 050 cal/g·atm である。溶融状態での本系の混合熱は 1200°C における M. G. BENTZ と J. F. ELLIOTT⁵⁾, および R. N. DOKKEN と J. F. ELLIOTT⁶⁾ の値, 1455°C における EL'-Khasan⁷⁾らの値, さらに B. PREDEL と R. MOHS⁸⁾ による値が報告されている。これらの値も比較のために Fig. 4 に同時に示す。ELLIOTT らの値は溶融銅-ニッケル合金中へのニッケルの溶解熱を測定したもので銅濃度の高い組成での値だけであり, 本研究と比較しやや小さな値を示している。PREDEL らの値は本研究結果と比較し非常に小さな値を示し, さらに最大値を示す組成も $X_{\text{Cu}}=0.4$ 附近にずれている。しかし彼ら

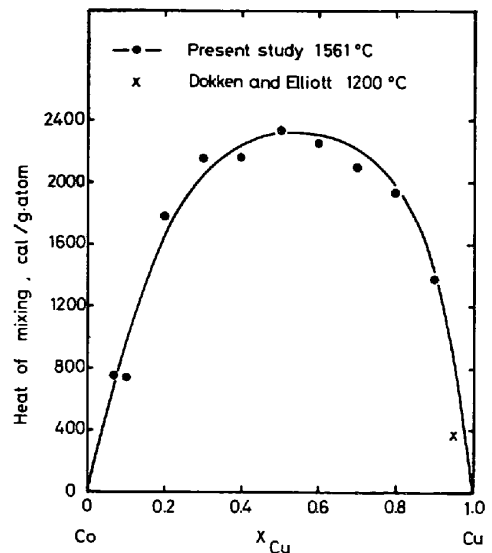


Fig. 6. Heat of mixing of Co(1)-Cu(1) alloys.

の実際の測定点は $X_{\text{Cu}}=0.5$ 附近で最大値を示している。EL'-Khasan らは $X_{\text{Cu}}=0.70$ の組成で最大発熱 -1900 cal/g·atom を示し $X_{\text{Cu}}=0.40$ 以下で混合熱はほぼ零という結果を報告しているが, これは他の結果と全く逆の傾向を示すもので図には示していない。図中5の

曲線は L. ELFDOR と F. MÜLLER および O. KUBASCHEW-SKI⁹⁾ が ELLIOTT らの測定値と C. W. SCHULTZ¹⁰⁾ らの溶融ニッケル-銅合金の蒸気圧測定より求めた過剰自由エネルギーの値をもとに選択した値であり本研究結果と比較的よく一致している。

3.2 溶融ニッケル-コバルト 2 元合金の混合熱

本系の混合熱を 1540°C ± 5°C の温度で測定した。その結果を Table 2 と Fig. 5 に示す。表および図から明らかのように混合は吸熱反応であることが確認されたが、その値は高々 100 cal/g·atom であり、本実験精度を考慮すると混合熱の組成依存性を見出すことはできない。なお B. PREDEL と R. MOHS は 1500°C で本系の混合熱を測定しており、X_{Co}=0.5 の組成で最大値を報告している。彼らの値を比較のために Fig. 5 に示す。

3.3 溶融コバルト-銅 2 元合金の混合熱

本系の混合熱を 1561°C ± 7°C の温度で測定し、測定結果を Table 3 と Fig. 6 に示す。混合は吸熱反応で最大値は X_{Cu}=0.5 の組成で 2300 cal/g·atom である。本系については R. N. DOKKEN と J. F. ELLIOTT が X_{Co}=0.05 までのコバルト-銅合金へのコバルトの溶解熱を測定しており、X_{Co}=0.05 の組成における混合熱 374 cal/g·atom を得ているだけである。

4. 考 察

4.1 部分モル混合熱

ニッケル-銅系、ニッケル-コバルト系、コバルト-銅系の 3 つの溶融合金系の混合熱を全組成範囲にわたり測定した。この本研究で熱量計により直接得られた値は A-B 2 元合金の積分モル混合熱 (ΔH^M) であり、これらの値から次式に示す関数¹¹⁾ f(X_B) を求めることにより、部分モル混合熱 ΔH̄_A, ΔH̄_B を算出する。

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

ΔH^M: 積分モル混合熱 (cal/g·atom)

X_A: A-B 2 元合金の A の原子分率

X_B: A-B 2 元合金の B の原子分率

4.1.1 ニッケル-銅系

本系の関数 f(X_{Cu}) を Fig. 7 に示す。図よりかなりのバラツキが認められるが、これら高温の熱量測定の実験精度から考え、f(X_{Cu}) は組成に依存しないと見なすことができ次式のように一定値となる。したがって、ここで混合エントロピーについて理想混合エントロピーを f(X_{Cu})=4140 (cal/g·atom) 仮定すればニッケル-銅系は regular solution として扱うことができる。この f(X_{Cu}) より積分モル混合熱、部分モル混合熱を算出するとそれぞれ次のようになり、

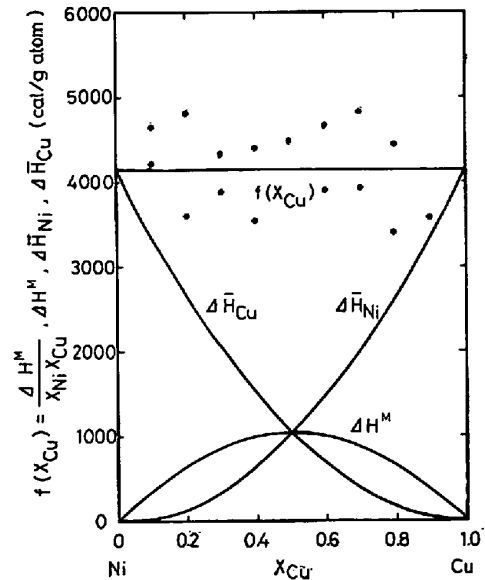


Fig. 7. Heat of mixing, f(X_{Cu}) function, and partial molar heat of mixing of Ni(l)-Cu(l) alloys.

Table 4. Calculated heats of mixing, partial molar heats of mixing and activities of nickel and copper in liquid nickel-copper alloys.

Composition At fraction Cu	ΔH̄ ^M cal/g·atom	ΔH̄ _{Ni} cal/g·atom	ΔH̄ _{Cu} cal/g·atom	Activity at 1500°C	
				a _{Ni}	a _{Cu}
0	0	0	4 140	1.00	0
0.1	370	40	3 350	0.91	0.26
0.2	660	170	2 650	0.84	0.42
0.3	870	370	2 030	0.78	0.53
0.4	990	660	1 490	0.72	0.61
0.5	1 035	1 035	1 035	0.67	0.67
0.6	990	1 490	660	0.61	0.72
0.7	870	2 030	370	0.53	0.78
0.8	660	2 650	170	0.42	0.84
0.9	370	3 350	40	0.26	0.91
1.0	0	4 140	0	0	1.00

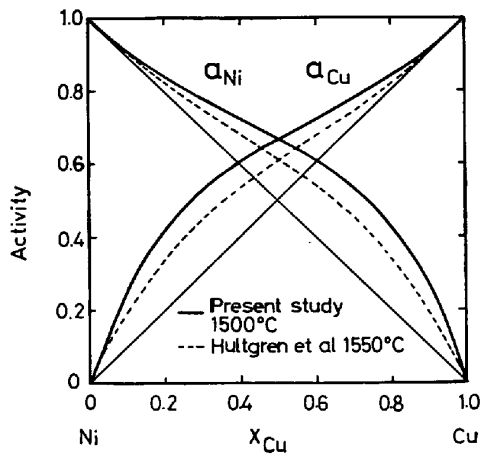


Fig. 8. Activities of nickel and copper in the Ni-Cu system.

これらの結果も同時に Fig. 7 および Table 4 に示す.

$$\begin{aligned} \Delta H^M &= 4\,140 X_{Cu} - 4\,140 X_{Cu}^2 = 4\,140 X_{Cu}(1 - X_{Cu}) \\ \Delta \bar{H}_{Ni} &= 4\,140 X_{Cu}^2 \\ \Delta \bar{H}_{Cu} &= 4\,140 - 8\,280 X_{Cu} + 4\,140 X_{Cu}^2 \end{aligned}$$

無限希薄溶液での銅の部分モル混合熱は本研究では、 $4\,140 \pm 620$ cal/g·atom である。一方ニッケルの部分モル混合熱も本研究では $4\,140 \pm 620$ cal/g·atom であり、ELLIOTT らは、 $2\,640 \pm 950$ cal/g·atom の値を報告している。

以上のように本系を regular solution と仮定すると次式が成立する。

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_{Ni} &= RT \ln \gamma_{Ni} \\ \Delta \bar{H}_{Cu} &= RT \ln \gamma_{Cu} \end{aligned}$$

ここで γ_{Ni} , γ_{Cu} はそれぞれ Raoult 基準のニッケルおよび銅の活量係数である。このようにして求めたニッケル、銅の活量を Table 4 および Fig. 8 に示す。Fig. 8 には R. HULTGREN¹²⁾ らが DOKKEN と ELLIOTT, BENTZ と ELLIOTT の部分モル混合熱の直接測定値および Von SAMSON-HIMMELSTJERNA による溶融ニッケル-銅合金の比熱の測定値をもとに得た推奨値を比較のため同時に示す。

4.1.2 ニッケル-コバルト系

本系は前述のようにごくわずかの吸熱を示すだけで混合熱の組成依存性を見出せなかつたため、部分モル混合熱の算出はできなかつた。H. LINDSCHEID ら¹⁴⁾は $1\,500 \sim 1\,600^\circ\text{C}$ において全組成範囲にわたり蒸気圧を測定し、本系は理想溶液であると述べている。したがって本研究において無視し得る程度の混合熱しか得られなかつたのは妥当であると考えられる。

4.1.3 コバルト-銅系

本系の $f(X_{Cu})$ の値を Fig. 9 に示す。本系の混合熱

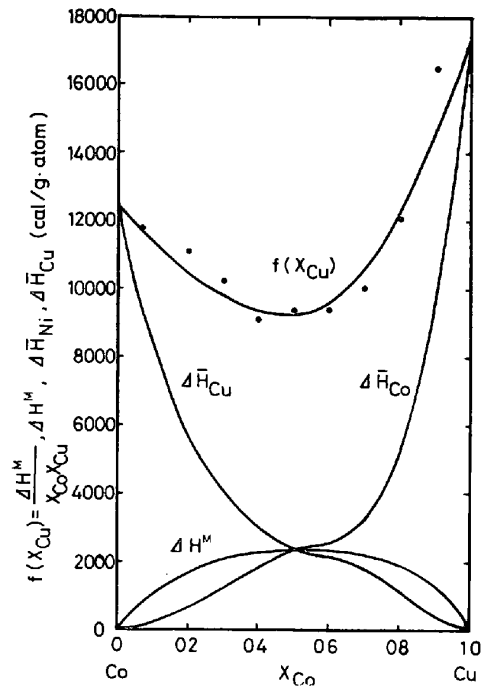


Fig. 9. Heat of mixing, $f(X_{Cu})$ function, and partial molar heat of mixing of Co(1)-Cu(1) alloys.

Table 5. Calculated heats of mixing and partial molar heats of mixing of liquid cobalt-copper alloys.

Composition At fraction Cu	ΔH^M cal/g·atom	\bar{H}_{Co} cal/g·atom	$\Delta \bar{H}_{Cu}$ cal/g·atom
0	0	0	12 500
0.1	1 010	210	8 340
0.2	1 670	670	5 670
0.3	2 050	1 210	4 020
0.4	2 250	1 750	3 000
0.5	2 310	2 310	2 310
0.6	2 300	2 500	2 170
0.7	2 220	3 240	1 780
0.8	1 960	5 290	1 120
0.9	1 310	9 630	380
1.0	0	17 500	0

は、Fig. 6 に示すように合金組成の両端より急激に立ち上がり、高い混合熱を示す組成範囲が拡がっている。そこで、 $f(X_{Cu})$ については次のように近似的に $X_{Cu} = 0.5$ の組成を境に2つの曲線で表わした。

$$0 < X_{Cu} < 0.5$$

$$f(X_{Cu}) = 12\,500 - 13\,000 X_{Cu} + 13\,000 X_{Cu}^2$$

$$0.5 < X_{Cu} < 1.0$$

$$f(X_{Cu}) = 17\,500 - 33\,000 X_{Cu} + 33\,000 X_{Cu}^2$$

この値より積分モル混合熱、部分モル混合熱を算出するとそれぞれ次のようになり、これらの結果も同時に Fig. 9 および Table 5 に示す。

$$0 < X_{Cu} < 0.5$$

$$\Delta H^M = 12\,500X_{Cu} - 25\,500X_{Cu}^2 + 26\,000X_{Cu}^3 - 13\,000X_{Cu}^4$$

$$\Delta \bar{H}_{Co} = 25\,500X_{Cu}^2 - 52\,000X_{Cu}^3 + 39\,000X_{Cu}^4$$

$$\Delta \bar{H}_{Cu} = 12\,500 - 51\,000X_{Cu} + 103\,500X_{Cu}^2 - 104\,000X_{Cu}^3 + 39\,000X_{Cu}^4$$

$$0.5 < X_{Cu} < 1.0$$

$$\Delta H^M = 17\,500X_{Cu} - 50\,500X_{Cu}^2 + 66\,000X_{Cu}^3 - 33\,000X_{Cu}^4$$

$$\Delta \bar{H}_{Co} = 50\,500X_{Cu}^2 - 132\,000X_{Cu}^3 + 99\,000X_{Cu}^4$$

$$\Delta \bar{H}_{Cu} = 17\,500 - 101\,000X_{Cu} + 248\,500X_{Cu}^2 - 264\,000X_{Cu}^3 + 99\,000X_{Cu}^4$$

本系については前述のように DOKKEN と ELLIOTT による $X_{Co}=0.05$ までの溶解熱の測定のみがあり、無限希薄溶液におけるコバルトの部分モル混合熱は $8\,000 \pm 3\,000$ cal/g·atom であると報告されている。一方本研究における無限希薄溶液におけるコバルトの部分モル混合熱は $17\,500 \pm 2\,600$ cal/g·atom であり、銅のそれは $12\,500 \pm 1\,900$ cal/g·atom である。

4.2 測定精度

本研究における測定値の精度を左右する因子として次のように大きく分けられる。第1に温度 ($\Delta\theta_{max}, \theta_0, \theta$)、時間 (t, t_{mix}) の測定誤差などある程度定量化が可能なもの。第2に熱量算出法の基礎となつている熱移動が NEWTON の冷却の近似式に従うという仮定、さらに混合あるいは熱量計の熱容量検定の際、温度変化が最大に達した時間 t_{mix} で反応が終了するという仮定、およびこれらを含めた溶媒、溶質金属間の温度差に基づく補正項など定量化がかなり困難な因子が考えられる。

第1の時間の測定誤差はほとんど無視可能であり、温度の測定誤差は温度制御の乱れに基づくもの、計器の精度および時間的な遅れによるもの、さらに熱電対の指示の熱量計の温度を代表しているかどうかによるものが考えられる。温度は $1\,550^\circ\text{C}$ で $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内に制御されており炉の熱容量が大きいいため測定時間内のチャート上の見かけの乱れはさらにこの数分の1である。また熱量計の

材質に熱伝導の良好なベリリアを用いて温度指示の時間的な遅れおよび指示温度の不正確さを最小にするように努力しており、これらから生ずる誤差は最大 $\pm 5\%$ と見積れる。

次に第2の項については本研究で測定した理想溶液に近いとみなされるニッケル-コバルト系以外のニッケル-銅系、コバルト-銅系において得られた測定値と解析する際、最大温度変化到達直後より十分に NEWTON の冷却の近似式に熱移動が従うことを確認している。

したがってこれら定量化が困難な誤差を評価するために、同種メタルを混合する実験を時々行つた。その結果をまとめて Table 6 に示す。同種メタルの混合による温度変化は約 $\pm 1.2^\circ\text{C}$ 、熱量に換算して ± 65 cal/g·atom であつた。

以上総合すると本研究の誤差は $\pm 15\%$ 以下であると考えられる。

4.3 本装置、方法を鉄合金系に拡張する場合の問題点

ニッケル合金系、コバルト合金系の混合熱を測定することにより、新たに改良した等温壁型高温熱量計を用い $1\,500^\circ\text{C}$ 前後の高温での混合熱の測定が可能なることを確認した。そこで本研究の目的である製鋼温度 $1\,600^\circ\text{C}$ での鉄合金の混合熱測定に実験を拡張するためには次の点を考える必要がある。まず初めに、できるだけ溶媒金属と溶質金属との温度差を小さくすることであり、このためには中央部と上部、下部の発熱体への供給電力の最適値および反応管内部の熱量計の最適位置を見出すことである。次に、試料である鉄および溶質金属中の酸素をあらかじめ十分に除去しておくことが必要である。なぜならば酸素含有量が高いと高温になるほどベリリアるつぼとの反応が認められること、および混合の際の酸化発熱が無視できなくなるからである。

5. 結 言

(1) 従来の熱量計をモリブデンリボンを抵抗体とする抵抗炉に改め、発熱体部分と熱量計部分とを分離した熱量計に改良し、 $1\,450 \sim 1\,550^\circ\text{C}$ で十分な精度で熱量測

Table 6. Heat change by mixing of the same metals.

Heat No.	Mixing	Temp. $^\circ\text{C}$	t_{mix} , sec	$\Delta\theta_{max}$, $^\circ\text{C}$	Heat transfer coefficient, k 1/sec	Heat capacity of the calorimeter, cal/deg	Heat of mixing cal/g·atom
NN-1	Ni-Ni	$1\,475^\circ \pm 15^\circ$	12	-0.67	0.0084	60.88	41
NN-2	Ni-Ni	$1\,475^\circ \pm 15^\circ$	12.5	1.95	0.0061	61.90	-127
NN-3	Ni-Ni	$1\,540^\circ \pm 5^\circ$	12	1.06	0.0067	42.36	-47
NN-4	Ni-Ni	$1\,540^\circ \pm 5^\circ$	8	0.58	0.0067	46.15	-28
CC-1	Co-Co	$1\,561^\circ \pm 7^\circ$	8	1.69	0.0089	37.76	-84
Average $\Sigma N /n$				1.19			65.4

定ができる装置を確立した。

(2) 熔融ニッケル-銅合金, 熔融ニッケル-コバルト合金, 熔融コバルト-銅合金系の混合熱を測定し, 部分モル混合熱を求めた。

(3) 測定精度の検討を行ない, 本研究における誤差は $\pm 15\%$ 以下と見積つた。

終りに当り本研究遂行に協力した(株)神戸製鋼所佐藤健一工学士に深く感謝致します。

文 献

- 1) Y. TADOKORO: Sci. Rep. Tohoku Univ, 10 (1921), p. 352
- 2) M. KAWAKAMI: Sci. Rep. Tohoku Univ, 16 (1927), p. 915; 19(1930), p. 521
Z. Anorg. Chem, 167(1927), p. 345
- 3) S. UMINO: Sci. Rep. Tohoku Univ, 15 (1926), p. 331; 24(1935), p. 665
- 4) 井口泰孝, 下地弘剛, 萬谷志郎, 不破祐: 鉄と鋼, 63(1977), p. 275
- 5) M. G. BENTZ and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 230(1964), p. 706
- 6) R. N. DOKKEN and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p. 1351
- 7) HL'-KHASAN, K. ABDEL'-AZIZ, A. A. VERTMAN, and A. M. SAMARIN: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Metally, 3(1966), p. 19
- 8) B. PREDEL and R. MOHS: Arch. Eisenhüttenw., 42(1971), p. 575
- 9) L. ELFORD, F. MÜLLER, and O. KUBASCHEWSKI: Ber. Bunsenges. Phys. Chem, 73(1969), p. 601
- 10) C. W. SCHULTZ, G. R. ZELLARS, S. L. PAYNE, and E. F. FOERSTER: U. S. Bur. Mines Rep. Invest., No. 6410(1964)
- 11) C. WAGNER: Thermodynamic of Alloys, (1952), [Addison-Wesley, Inc.]
- 12) R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER, and K. K. KELLEY: Selected Values of Thermodynamic Properties for Binary Alloys
- 13) Von SAMSON-HILMELSTJERNA: Z. Metallk., 28 (1936), p. 197
- 14) H. LINDSCHEID and K. W. LANGE: Z. Metallk., 61(1970), p. 193