

(172) 熔融 Fe_2O-SiO_2 2元系スラグの混合熱測定

東北大学工学部 萬谷志郎 井口泰孝
 東北大学大学院(現石川島播磨) 本多 弘

1. 緒言：スラグの生成熱は物理化学における基礎数値としてだけでなく金属製錬の分野における熱計算、反応解析などにおいても極めて重要である。しかしながら高温でのこれら熱測定の実験は非常に困難でほとんど行なわれていない。そこで本研究では著者らが製作、確立した等温壁型高温熱量計¹⁾を用い、種々熱量計本体の改良を行ない、熔融 Fe_2O -固体 SiO_2 系の混合熱測定を試み、充分な精度の値が得られたので報告する。

2. 実験装置および方法：Fig.1に熱量計本体の断面図を示す。るっぽとして鉄るっぽを用いた。鉄るっぽを用いることにより非化学量論組成である Fe_2O は一定温度で鉄と平衡し一定組成の熔融酸化鉄となる。るっぽ形状は著者らが熔融合金系の混合熱測定の際に用いたベリリア製のるっぽと同一にし、熱量計本体からの熱移動をできるだけ合金系の場合と相似にするように努めた。試料として装入する Fe_2O は試薬特級 Fe_2O_3 と純鉄粉(99.9%)を化学量論組成に配合し鉄るっぽ中で十分焼成し急冷したものをを用いた。 SiO_2 は外径18mmの不透明石英管を用い、所定の長さで切断しFig.1に示すようにPt-40%Rhリボンで固定した。

熱量計本体の温度を実験温度 $1420^{\circ}C$ に充分一定に保持した後、鉄るっぽ内の熔融 Fe_2O 中に SiO_2 を降下、浸漬し反応させる。熔融後Pt-Rh合金製支持環部を2-3回上下させ攪拌を行なう。反応に要する時間は30秒前後で非常に短時間で溶解混合が行なわれることが認められた。混合後、内部発熱体に一定電力を供給し、熱量計の熱容量検定を行なう。試料組成は混合冷却後の試料中の SiO_2 および全鉄を化学分析し求め、混合時の Fe_2O の組成は固体純鉄と平衡しているものとした。

混合および熱容量検定時の冷却曲線を解析した所、本熱量計内の熱移動は十分実験誤差範囲内でNewtonの冷却に関する近似式に従うことが確認された。したがって熱量計の温度変化より混合熱を計算する方法は前報の熔融合金系に適用した方法と同一である。

3. 実験結果および考察：本系は本来 $FeO-Fe_2O_3-SiO_2$ 3元系であるが $Fe_2O(l)-SiO_2(s)$ 擬2元系として得られた混合熱をFig.2に示す。図より本系の混合は発熱でありFayalite組成付近で混合熱は約 $-950 cal/mol$ である。測定精度は $\pm 7\%$ 以下である。従来本系の混合熱の測定は全くなされていなかったが、活量については多くの研究が行なわれ、活量の温度変化は極めて小さく報告されている²⁾。一方Rey³⁾は鉄酸化物を化学量論組成とし $FeO, SiO_2, FeO \cdot SiO_2, 2FeO \cdot SiO_2$ の融解熱、生成熱の実測値あるいは推測値を用い、混合熱を概算している。彼の方法に従い最近の熱力学数値を用い混合熱を試算した所、本実験結果に近い値を示した。

文献 1) 井口, 戸崎, 柿崎, 不破, 萬谷; 鉄と鋼, 67(1981), P.925 2) 萬谷, 千葉, 彦坂; 鉄と鋼, 66(1980), P.1484
 3) The Physical Chemistry of Melts, p.63, 1953, IMM, London
 4) O. Kubaschewski and C. B. Alcock; Metallurgical Thermochemistry 5th ed. 1979, Pergamon Press

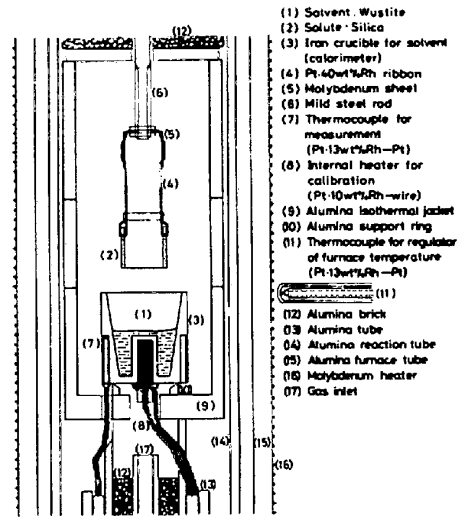


Fig. 1 Calorimeter Assembly

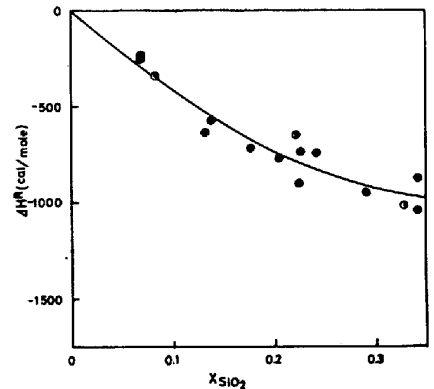


Fig. 2 Heat of mixing of $FeO(l)-SiO_2(s)$ system