

## 論文

UDC 536.63 : 536.652 : 669.15-404

## 高温熱量計による鉄合金の混合熱の測定

井口 泰孝\*・戸崎 泰之\*<sup>2</sup>・柿崎 光雄\*<sup>3</sup>  
不破 祐\*<sup>4</sup>・萬谷 志郎\*

## A Calorimetric Study of Heats of Mixing of Liquid Iron Alloys

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

## Synopsis:

An isoperibol calorimeter used at steelmaking temperatures has been developed to measure the heat of mixing of liquid binary iron alloys (Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Cu, Fe-Si and Fe-FeS). The experimental errors were less than  $\pm 15\%$  for the values obtained.

Heats of mixing in Fe-Co, Fe-Ni and Fe-Si were exothermic and their maximum values were  $-610$ ,  $-1150$  and  $-9000$  cal/g·atom respectively. Mixing of Fe-Cu and Fe-FeS systems was an endothermic reaction having the maximum heats of 2400 and 1200 cal/g·atom respectively.

The partial molar heats of mixing in these systems have been evaluated from the integral heats obtained in the present work by the assumption of  $f(X_B)$ -functions.

## 1. 緒 言

熔融鉄合金およびスラグの混合熱、生成熱などの諸熱数値はその重要性にもかかわらずきわめて不足している。著者らは製鋼温度付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、さきに  $1200^\circ\text{C}$  付近にて銅合金<sup>1)</sup>、 $1450^\circ\sim 1550^\circ\text{C}$  付近にてニッケル合金、コバルト合金<sup>2)</sup>の混合熱を測定し報告してきた。

その後更に高温度範囲で熱測定ができるよう加熱炉などを若干改良し、 $1550^\circ\sim 1650^\circ\text{C}$  の製鋼温度にて、十分な精度で鉄合金の混合熱の測定が可能な方法確立した。本報告ではその概略を述べるとともに、鉄-コバルト、鉄-ニッケル、鉄-銅、鉄-珪素、鉄-硫化鉄系の混合熱の測定結果を報告する。

## 2. 実験装置および方法

実験装置および方法は前報とほぼ同じであるが若干の改良を行った。すなわち反応管(半熔融アルミナ質、内径 65 mm, 外径 75 mm, 長さ 900 mm)の取り替えを

容易にするため発熱体(モリブデン線径 1.2 mm)を多孔質アルミナ炉芯管(内径 85 mm, 外径 100 mm, 長さ 600 mm)に巻き反応管と分離した。また上部、下部と中央部の発熱体の巻き方向を逆方向にして熱電対の起電力に対する磁場の影響をできるだけ小さくするように努めた。これらの改良により  $1550^\circ\pm 1^\circ\text{C}$  で 8 cm の温度均一域が得られるとともに混合および熱量検定に要する 2~3 h にわたる等温壁の温度変動は  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  以下となり、高温熱量測定に不可欠な安定な炉を得た。混合容器の材質は前報同様ベリリアであり形状も同一である。ベリリアは銅、ニッケル系およびコバルト系合金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 回繰り返し使用が可能である。

本研究で用いた試料金属の純度および調整法は次のとおりである。鉄は市販の再電解鉄(純度 99.9%)、コバルトは市販の粒状コバルト(99.5%)、ニッケルは市販のモンドニッケル(99.9%)をそれぞれアルミナるつぼに入れ高周波誘導加熱炉で水素気流中で 2 h 溶融し脱酸する。その後凝固試料を必要に応じた形状、重量に旋盤加工し、 $900^\circ\text{C}$  で 5 h 真空脱水素処理をして用いた。銅

昭和 48 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 7 月 21 日受付 (Received July 21, 1980)

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

\*<sup>2</sup> 住友金属工業(株)鹿島製鉄所 (Kashima Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)\*<sup>3</sup> 山形県立余目高等学校 (Amarume High School.)\*<sup>4</sup> 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博, ScD (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

は市販の板状無酸素銅(99.9%), 珪素は市販の帯域精製単結晶(99.999%)を用いた。硫化鉄は硫黄粉末と市販の電解鉄粉(99.9%)を1:1のモル比で混合しアルゴン気流中で加熱生成した後アルミナをつぼに入れ高周波誘導加熱炉で再溶解したものを用いた。硫黄含有量を化学分析(JIS重量法)により定量したところ原子分率 $X_S=0.484$ であった。

1回の測定に使用する合金量は30~60gであり0.6~1.0g·atomに相当する。

混合する際、混合反応が迅速にしかも完全に終了することが必要で、このことが測定値の精度に大きく影響する。本研究ではいずれの系においても、前報と同様、大略20s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終わっているものと考えられる。

### 3. 実験結果

#### 3.1 熱量算法

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測定、記録される。また熱量計の熱容量の検定は、熱量計の底部に埋め込んだ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を測定、記録する。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. 1に示す。本研究で用いている熱量計は

等温壁型であり、予備実験および前報までの結果において、熱量計と等温壁との間の熱移動はこれらの間の温度差に比例するという冷却に関するNewtonの近似式に従うことを確認している。したがって得られたチャートを解析することにより、次式を用いて熱量を算出する。

$$\begin{aligned} \Delta Q &= (\Delta\theta_{\max} + \Delta\theta_{\text{loss}})W - \Delta q \\ &= W \cdot \Delta\theta_{\max} + kW \int_0^{t_{\text{mix}}} (\theta_0 - \theta) dt - \Delta q \dots (1) \end{aligned}$$

ここで

- $\Delta Q$ : 混合あるいは熱量検定により熱量計内で発生、または吸収された熱量 (cal)
  - $W$ : 熱量計の熱容量 (cal/°C)
  - $\Delta\theta_{\max}$ : 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)
  - $\theta$ : 測定開始後、時間  $t$  (s) における熱量計の温度 (°C)
  - $\theta_0$ : 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 (s)
  - $k$ : 単位熱容量当たりの熱移動係数 (1/s)
  - $\Delta q$ : 溶媒金属、溶質金属の温度差による補正項 (cal)
- 温度、熱量変化の符号は熱量計より外部、すなわち等温壁へ熱が移動する場合(発熱の場合)を負、熱が流入する場合(吸熱の場合)を正と定義する。

前述のごとく熱量計の温度変化  $d\theta$  は Newton の冷却の式すなわち(2)式で示される。

$$Wd\theta = \sigma(\theta_0 - \theta)t \dots \dots \dots (2)$$

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

初期条件  $t=0$  の時  $\theta = \theta_{\max}$  とし積分すると(3)式が得られる。

$$\ln|\theta_0 - \theta| = -kt + \ln|\theta_0 - \theta_{\max}| \dots \dots \dots (3)$$

ここで  $k \equiv \frac{\sigma}{W}$

したがって、Fig. 1で混合あるいは検定における熱量計の温度変化が最大に達した後、もとの温度(等温壁の温度)に戻る曲線を解析し、 $\ln|\theta_0 - \theta|$  と  $t$  との関係からその直線の傾きとして  $k$  を求める。

次に(2)式を混合過程あるいは熱量供給過程( $t=0$  から  $t=t_{\text{mix}}$  まで)において積分すると(4)式が得られる。

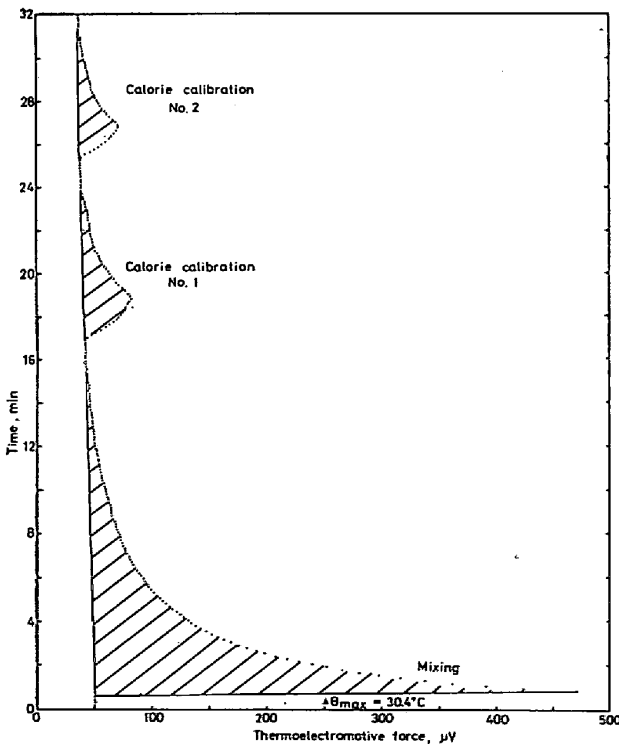


Fig. 1. A typical example of the measurement. ( $X_{Fe} : X_{Ni} = 45 : 55, 1550^\circ\text{C}$ )

$$\Delta\theta_{\text{loss}} = k \int_0^{t_{\text{mix}}} (\theta_0 - \theta) dt \dots\dots\dots (4)$$

ここで  $\int_0^{t_{\text{mix}}} (\theta_0 - \theta) dt$  の値は  $(\theta_0 - \theta)$  と  $t$  との関係を図上積分し求める。すなわち、熱量計の温度変化が最大に達するまでに熱量計から外部あるいは外部から熱量計へ移動した熱量による熱量計の温度変化  $\Delta\theta_{\text{loss}}$  が得られる。

したがって Fig. 1 に示す一定熱量を電気エネルギーの形で熱量計に供給して得られた熱量検定曲線を解析することにより熱量計の熱容量  $W$  を求める。次に混合曲線より  $\Delta\theta_{\text{max}}$  を読みとるとともに  $k$ ,  $\Delta\theta_{\text{loss}}$  を求め(1)式により熱量  $\Delta Q$  を算出する。

**3.2 溶融鉄-コバルト2元合金の混合**

本系の混合熱を  $1571^\circ\pm 17^\circ\text{C}$  の温度で測定した。これらの測定結果を Fig. 2 に示す。混合は発熱反応で最大値は  $X_{\text{Co}}=0.5$  の組成で  $-610 \text{ cal/g}\cdot\text{atom}$  である。本系については *B. PREDEL* と *R. MOHS*<sup>3)</sup> が  $1600^\circ\text{C}$  で混合熱を直接測定しており本実験結果と非常によく一致している。彼らの値も比較のため Fig. 2 に示す。また *R. HULTGREN* ら<sup>4)</sup> が推奨している *G. R. BELTON* と *R. J. FRUEHAN*<sup>5)</sup> の蒸気圧のデータより計算した値とも Fig. 2 に示すようによく一致している。

**3.3 溶融鉄-ニッケル2元合金の混合熱**

本系の混合熱を  $1566^\circ\pm 17^\circ\text{C}$  の温度で測定し、測定結果を Fig. 3 に示す。混合は発熱反応であり、 $X_{\text{Ni}}=0.70$  の組成付近で  $-1150 \text{ cal/g}\cdot\text{atom}$  の最大発熱を示す。本系については *B. PREDEL* と *R. MOHS* が<sup>3)</sup>  $1600^\circ\text{C}$  において、また *Abu EL'-Khasan* ら<sup>6)</sup> が  $1540^\circ\text{C}$  において混合熱を直接測定している。これらの値および *G. R. BELTON* と *R. J. FRUEHAN*<sup>5)</sup> による  $1600^\circ\text{C}$  における活量のデータからの計算値を比較のために Fig. 3 に示す。図から本系においては熱量計により測定された混合熱の最大値を示す組成は 1:1 の組成よりいずれの

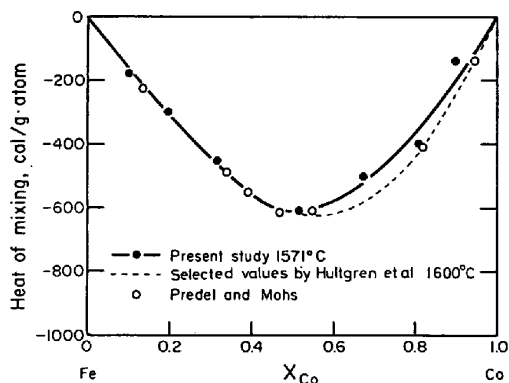


Fig. 2. Heat of mixing of Fe(1)-Co(1) alloys.

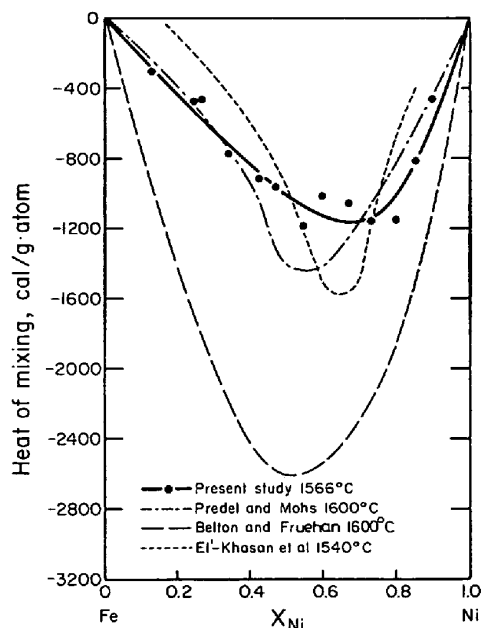


Fig. 3. Heat of mixing of Fe(1)-Ni(1) alloys.

結果も偏倚している。溶融鉄-ニッケル合金に関する  $X_{\text{Ni}}=0.7$  付近で混合熱が最大値を示すという組成に対する非対称性は他の熱力学的、物性に関する研究結果からも予測される。例えば不破、藤倉、的場<sup>7)</sup>による炭素溶解度、後藤、萬谷、的場<sup>8)</sup>による炭素の活量係数、また川合、辻<sup>9)</sup>による粘性などの測定結果においても  $X_{\text{Ni}}=0.7$  付近でそれらの値の変化あるいは特異な挙動が認められている。さらに酸素、水素、窒素の挙動についても同様な変化が観察されており<sup>10)</sup>、状態図などからも考え、本実験における混合熱測定結果の非対称な濃度依存性は妥当であると考えられる。

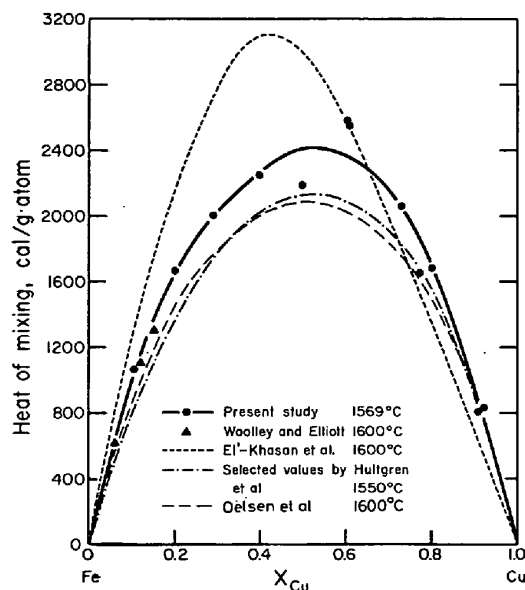


Fig. 4. Heat of mixing of Fe(1)-Cu(1) alloys.

### 3.4 溶融鉄-銅 2 元合金の混合熱

本系の混合熱を  $1569 \pm 16^\circ \text{C}$  の温度で測定し、測定結果を Fig. 4 に示す。混合は吸熱反応であり、最大値は  $X_{\text{Cu}}=0.5$  付近の組成で  $2400 \text{ cal/g-atom}$  である。本系については W. OELSEN, E. SCHÜRMAN ン と C. FLORIN<sup>11)</sup> により  $1600^\circ \text{C}$  において、Abu EL'-KHASAN ら<sup>6)</sup> によつて  $1600^\circ \text{C}$  において混合熱が測定されている。また F. WOOLLEY と J. F. ELLIOTT<sup>12)</sup> が  $X_{\text{Cu}}=0.15$  までの鉄-銅合金への銅の溶解熱を測定している。さらに O. KUBASCHEWSKI ら<sup>13)</sup> による  $1600^\circ \text{C}$  における活量からの計算値、および J. P. MORRIS と G. R. ZELLARS<sup>14)</sup> の蒸気圧測定から求めた活量の値を用い、J. F. ELLIOTT ら<sup>15)</sup>、R. HULTGREN ら<sup>4)</sup> が計算し推奨している値がある。W. OELSEN ら<sup>11)</sup> の値はこれら活量からの計算値とよく一致している。これらの値を Fig. 4 に比較のため示す。本実験結果は若干高値を示すが、銅の低濃度域で信頼性が高いと考えられる F. WOOLLEY ら<sup>12)</sup> の溶解熱より計算した値と非常によく一致している。

### 3.5 溶融鉄-珪素 2 元合金の混合熱

Fig. 5 に  $1561 \pm 7^\circ \text{C}$  の温度における本系の混合熱の測定結果を示す。本系の混合は発熱反応で  $X_{\text{Si}}=0.5$  において  $-9000 \text{ cal/g-atom}$  の最大値を示す。本系に関しては多くの研究が報告されている。F. KÖRBER と W. OELSEN<sup>16)</sup>、N. J. GRANT と J. CHIPMAN<sup>17)</sup> および Abu EL'-KHASAN ら<sup>6)</sup> による  $1600^\circ \text{C}$ 、Yu. M. GERTMAN と P. V. GELD<sup>18)</sup> による  $1550^\circ \text{C}$  における測定値がある。

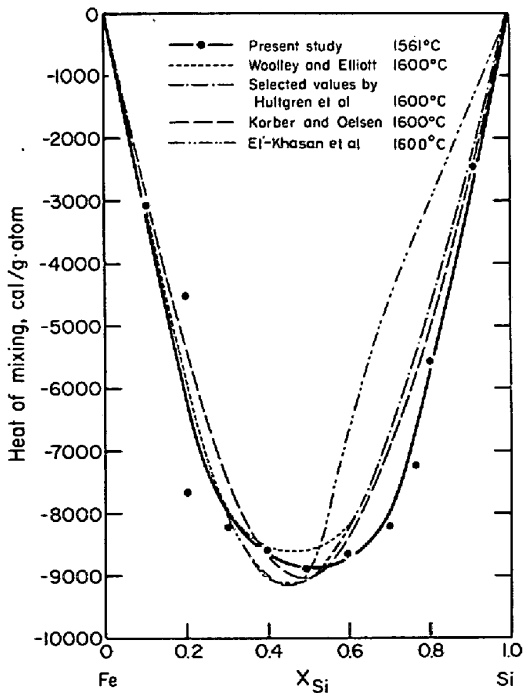


Fig. 5. Heat of mixing of Fe(1)-Si(1) alloys.

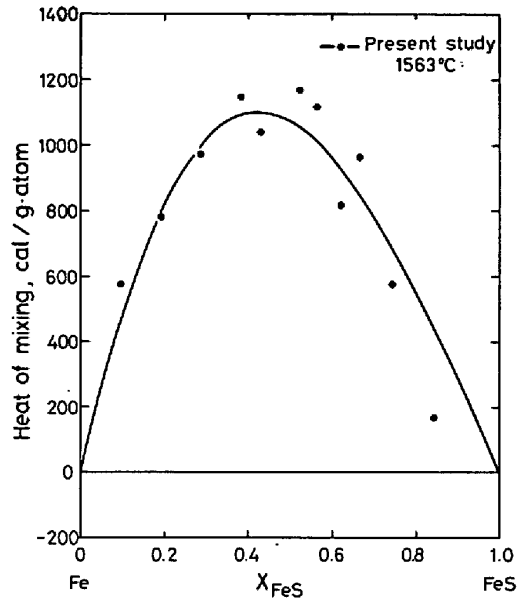


Fig. 6. Heat of mixing of Fe(1)-FeS(1) alloys.

また F. WOOLLEY と J. F. ELLIOTT<sup>12)</sup> による  $1600^\circ \text{C}$ 、 $0 < X_{\text{Si}} < 0.6$  における、および A. I. TRIPOLITOV ら<sup>19)</sup> による  $1627^\circ \text{C}$ 、 $0 < X_{\text{Si}} < 0.014$  における部分モル混合熱の測定値がある。さらに O. KUBASCHEWSKI ら<sup>13)</sup>、J. F. ELLIOTT ら<sup>15)</sup> は活量のデータより  $1600^\circ \text{C}$  における混合熱を計算している。R. HULTGREN ら<sup>4)</sup> は  $1600^\circ \text{C}$  における混合熱として、KÖRBER らの値と GERTMAN らの値との平均値を求め推奨している。Fig. 5 に本研究結果とともにこれらの値を示す。EL'-KHASAN らの珪素の高濃度域の値を除きいずれの場合も非常によく一致している。また煩雑さを避けるために図には示さなかつた活量からの計算値ともよく一致している。

### 3.6 溶融鉄-硫化鉄系の混合熱

本系の混合熱を  $1563 \pm 9^\circ \text{C}$  の温度で測定し、測定結果を Fig. 6 に示す。本系は吸熱反応であり、 $X_{\text{FeS}}=0.55$  付近で最大値  $1200 \text{ cal/g-atom}$  を示す。本系に関して、硫黄稀薄領域における溶鉄中硫黄の活量測定については数多くの研究が報告されているが、混合熱の測定は皆無である。わずかに鉄-硫黄系について硫化鉄の生成熱を基に  $1547^\circ \text{C}$ 、 $0 < X_{\text{S}} < 0.5$  における混合熱が O. KUBASCHEWSKI ら<sup>13)</sup> により計算されているにすぎない。彼等の値を鉄-硫化鉄系に換算するとわずかに混合熱は負の値となり混合が発熱反応であることを示し、本研究結果と逆の傾向を示している。

## 4. 考 察

### 4.1 部分モル混合熱

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 ( $\Delta H^M$ ) である。これらの直接測定値より部分モル混合熱を求め、活量などの測定値から計算された部分モル混合熱の値とを比較する。部分モル混合熱の算出は初めに (5) 式に示す関数  $f(X_B)$  を求めて行つた<sup>20)</sup>。

$$f(X_B) = \frac{\Delta H^M}{X_A \cdot X_B} = \frac{\Delta H^M}{(1-X_B)X_B} \dots\dots\dots (5)$$

$\Delta H^M$ : 積分モル混合熱 (cal/g·atom)

$X_A, X_B$ : A-B 2 元合金の A および B の原子分率

4.1.1 鉄-コバルト系

本系の  $f(X_{Co})$  として次のように鉄側、コバルト側の組成において 2 つの異なつた関数を得、これらの値より積分モル混合熱、部分モル混合熱をコバルトの濃度の関数として求めると次のようになり、結果を Fig. 7 および Table 1 に示す。

$$0 < X_{Co} < 0.55$$

$$f(X_{Co}) = -1670 - 1490 X_{Co}$$

$$\Delta H^M = -1670 X_{Co} + 180 X_{Co}^2 + 1490 X_{Co}^3$$

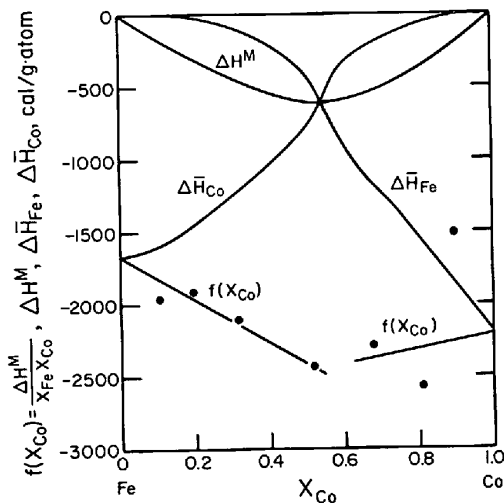


Fig. 7. Heat of mixing,  $f(X_{Co})$  function, and partial molar heat of mixing of Fe(1)-Ni(1) alloys.

Table 1. Integral and partial molar heats of mixing for liquid iron-cobalt alloys (cal/g·atom).

$X_{Co}$	$\Delta H^M$	$\Delta \bar{H}_{Fe}$	$\Delta \bar{H}_{Co}$
0.0	0	0	-1670
0.1	-170	-5	-1594
0.2	-315	-31	-1450
0.3	-445	-96	-1256
0.4	-544	-220	-1031
0.5	-604	-418	-790
0.6	-578	-936	-338
0.7	-495	-1227	-181
0.8	-369	-1540	-76
0.9	-203	-1870	-19
1.0	0	-2210	0

$$\Delta \bar{H}_{Fe} = -180 X_{Co}^2 - 2980 X_{Co}^3$$

$$\Delta \bar{H}_{Co} = -1670 + 360 X_{Co} + 4290 X_{Co}^2 - 2980 X_{Co}^3$$

$$0.60 < X_{Co} < 1.0$$

$$f(X_{Co}) = -2700 + 490 X_{Co}$$

$$\Delta H^M = -2700 X_{Co} + 3190 X_{Co}^2 - 490 X_{Co}^3$$

$$\Delta \bar{H}_{Fe} = -3190 X_{Co}^2 + 980 X_{Co}^3$$

$$\Delta \bar{H}_{Co} = -2700 + 6380 X_{Co} - 4660 X_{Co}^2 + 980 X_{Co}^3$$

したがつて本研究における無限稀薄溶液での鉄の部分モル混合熱は  $-2210 \pm 330$  cal/g·atom であり、コバルトのそれは  $-1670 \pm 250$  cal/g·atom である。なお R. HULTGREN ら<sup>4)</sup>はそれぞれ  $-2878$  cal/g·atom,  $-1520$  cal/g·atom なる値を推奨している。

4.1.2 鉄-ニッケル系

本系の  $f(X_{Ni})$ , および得られた  $\Delta H^M, \Delta \bar{H}_{Fe}, \Delta \bar{H}_{Ni}$

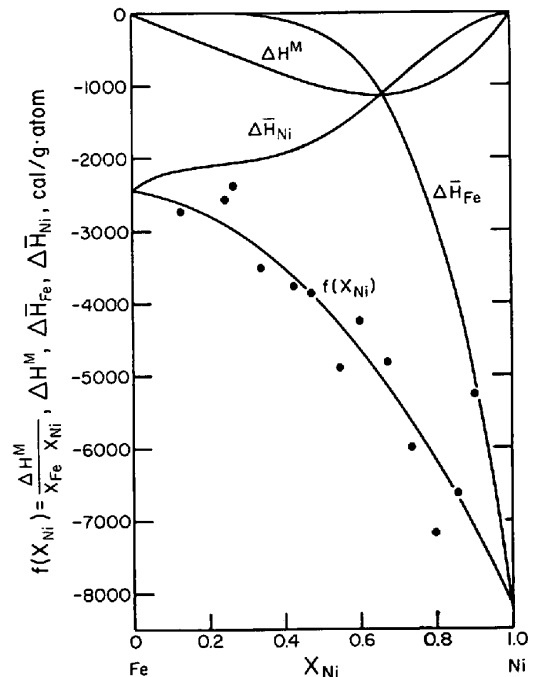


Fig. 8. Heat of mixing,  $f(X_{Ni})$  function, and partial molar heat of mixing of Fe(1)-Ni(1) alloys.

Table 2. Integral and partial molar heats of mixing for liquid iron-nickel alloys (cal/g·atom).

$X_{Ni}$	$\Delta H^M$	$\Delta \bar{H}_{Fe}$	$\Delta \bar{H}_{Ni}$
0.0	0	0	-2450
0.1	-230	-11	-2201
0.2	-443	-27	-2108
0.3	-647	-47	-2048
0.4	-840	-110	-1935
0.5	-1004	-290	-1720
0.6	-1115	-699	-1391
0.7	-1128	-1487	-974
0.8	-991	-2840	-530
0.9	-642	-4981	-160
1.0	0	-8170	0

の値は次のようになり, Fig. 8 と Table 2 に示す.

$$f(X_{Ni}) = -2450 - 560 X_{Ni} - 5160 X_{Ni}^2$$

$$\Delta H^M = -2450 X_{Ni} + 1890 X_{Ni}^2 - 4600 X_{Ni}^3$$

$$+ 5160 X_{Ni}^4$$

$$\Delta \bar{H}_{Fe} = -1890 X_{Ni}^2 + 9200 X_{Ni}^3 - 15480 X_{Ni}^4$$

$$\Delta \bar{H}_{Ni} = -2450 + 3780 X_{Ni} - 15690 X_{Ni}^2$$

$$+ 29840 X_{Ni}^3 - 15480 X_{Ni}^4$$

無限稀薄溶液での鉄の部分モル混合熱は  $-8170 \pm 1230$  cal/g·atom, ニッケルのそれは  $-2450 \pm 370$  cal/g·atom である.

4.1.3 鉄-銅系

本系の  $f(X_{Cu})$ , および得られた  $\Delta H^M, \Delta \bar{H}_{Fe}, \Delta \bar{H}_{Cu}$  の値は次のとおりであり, Fig. 9, Table 3 に示す.

$$f(X_{Cu}) = 12500 - 12800 X_{Cu} + 12800 X_{Cu}^2$$

$$\Delta H^M = 12500 X_{Cu} - 25300 X_{Cu}^2 + 25600 X_{Cu}^3$$

$$- 12800 X_{Cu}^4$$

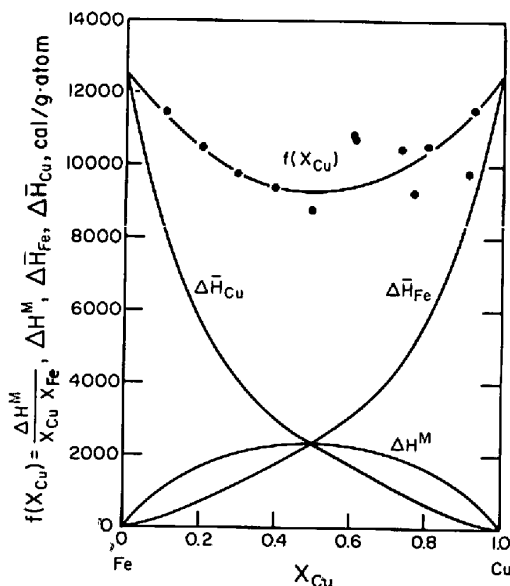


Fig. 9. Heat of mixing,  $f(X_{Cu})$  function, and partial molar heat of mixing of Fe(1)-Cu(1) alloys.

Table 3. Integral and partial molar heats of mixing for liquid iron-copper alloys (cal/g·atm).

$X_{Cu}$	$\Delta H^M$	$\Delta \bar{H}_{Fe}$	$\Delta \bar{H}_{Cu}$
0.0	0	0	12500
0.1	1020	210	8360
0.2	1670	660	5710
0.3	2060	1210	4060
0.4	2260	1750	3030
0.5	2330	2330	2330
0.6	2260	3030	1750
0.7	2060	4060	1210
0.8	1670	5710	660
0.9	1020	8360	210
1.0	0	12500	0

$$\Delta \bar{H}_{Fe} = 25300 X_{Cu}^2 - 51200 X_{Cu}^3 + 38400 X_{Cu}^4$$

$$\Delta \bar{H}_{Cu} = 12500 - 50600 X_{Cu} + 102100 X_{Cu}^2$$

$$- 102400 X_{Cu}^3 + 38400 X_{Cu}^4$$

無限稀薄溶液での銅の部分モル混合熱は  $12500 \pm 1875$  cal/g·atom である. 一方 J. P. MORRIS と G. R. ZELLARS<sup>14)</sup> は本系を Regular solution と仮定し  $8100$  cal/g·atom を得ている. F. WOOLLEY と J. F. ELLIOTT<sup>12)</sup> による部分モル混合熱の直接測定値は  $11370 \pm 900$  cal/g·atom であり, 本研究結果と非常に近い.

4.1.4 鉄-珪素系

本系の  $f(X_{Si})$ ,  $\Delta H^M, \Delta \bar{H}_{Fe}$  および  $\Delta \bar{H}_{Si}$  を Fig. 10, Table 4 ならびに次に示す.

$$0 < X_{Si} < 0.7$$

$$f(X_{Si}) = -32000 - 7900 X_{Si}$$

$$\Delta H^M = -32000 X_{Si} + 24100 X_{Si}^2 + 7900 X_{Si}^3$$

$$\Delta \bar{H}_{Fe} = -24100 X_{Si}^2 - 15800 X_{Si}^3$$

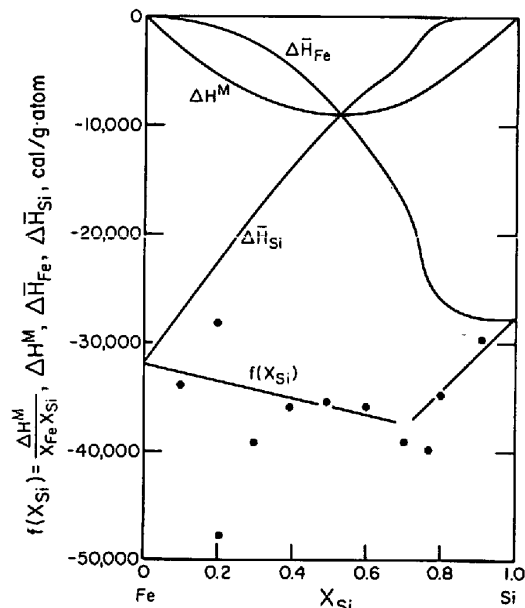


Fig. 10. Heat of mixing,  $f(X_{Si})$  function, and partial molar heat of mixing of Fe(1)-Si(1) alloys.

Table 4. Integral and partial molar heats of mixing for liquid iron-silicon alloys (cal/g·atm).

$X_{Si}$	$\Delta H^M$	$\Delta \bar{H}_{Fe}$	$\Delta \bar{H}_{Si}$
0.0	0	0	-32000
0.1	-3000	-260	-27200
0.2	-5400	-1100	-22500
0.3	-7200	-2600	-18000
0.4	-8400	-4900	-13800
0.5	-9000	-8000	-10000
0.6	-8800	-12100	-6600
0.7	-7900	-17200	-3900
0.8	-5500	-26200	-300
0.9	-2800	-27800	-100
1.0	0	-27700	0

$$\Delta \bar{H}_{Si} = -32\,000 + 48\,200 X_{Si} - 400 X_{Si}^2 - 15\,800 X_{Si}^3$$

$$0.7 < X_{Si} < 1.0$$

$$f(X_{Si}) = -60\,700 + 33\,000 X_{Si}$$

$$\Delta H^M = -60\,700 X_{Si} + 93\,700 X_{Si}^2 - 33\,000 X_{Si}^3$$

$$\Delta \bar{H}_{Fe} = -93\,700 X_{Si}^2 + 66\,000 X_{Si}^3$$

$$\Delta \bar{H}_{Si} = -60\,700 + 187\,400 X_{Si} - 192\,700 X_{Si}^2 + 66\,000 X_{Si}^3$$

無限稀薄溶液での珪素の部分モル混合熱として  $-32\,000 \pm 2\,400$  cal/g·atom を得た。F. KÖRBER と W. OELSEN<sup>16)</sup> は  $-28\,500$  cal/g·atom, J. CHIPMAN と N. J. GRANT<sup>17)</sup> は  $-29\,600 \pm 1\,500$  cal/g·atom, Yu. M. GERTMAN と P. V. GELD<sup>18)</sup> は  $-30\,000 \pm 1\,800$  cal/g·atom なる値を各々の混合熱の測定値より求めている。また F. WOOLLEY と J. F. ELLIOTT<sup>12)</sup> は部分モル混合熱を直接求めることにより  $-31\,430 \pm 300$  cal/g·atom なる値を得ている。これらの測定値は高温における熱測定上の多くの問題点、困難にもかかわらず非常に良く一致しているといえる。なお R. HULTGREN<sup>4)</sup> は  $-31\,400 \pm 2\,000$  cal/g·atom を推奨している。

#### 4.1.5 鉄-硫黄 (ガス) 系

本研究で得られた鉄-硫化鉄系の混合熱測定結果を次に示す硫化鉄の生成熱のデータを用いることにより鉄-硫黄 (ガス) 系に換算した。得られた結果を Fig. 11 に示す。

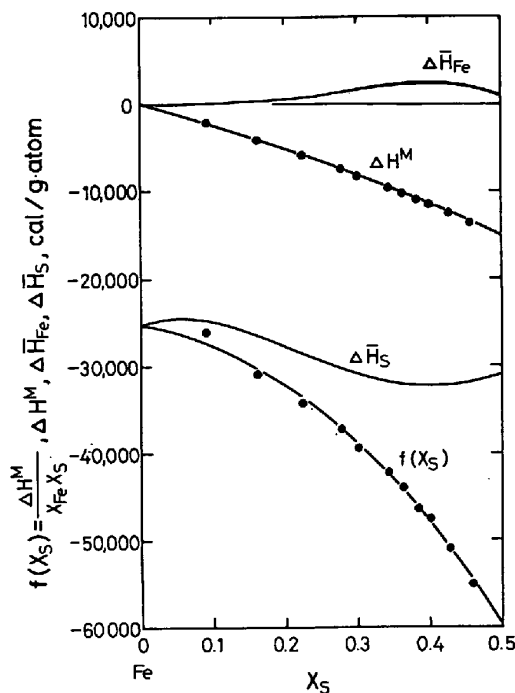
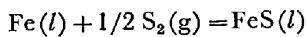


Fig. 11. Heat of mixing,  $f(X_S)$  function, and partial molar heat of mixing of Fe(l)- $1/2 S_2(g)$  system.

$$\Delta H_f = -29\,970 \text{ (cal/mol) (1 809}^\circ \sim 2\,000^\circ \text{K)}^{21)}$$

無限稀薄溶液での硫黄 (ガス) の部分モル混合熱として  $-25\,500 \pm 3\,800$  cal/g·atom が得られた。硫黄を含む混合ガスと溶鉄との化学平衡による研究は非常に多くの研究者によつて行われ、その報告されている値もあるばらつきを示している。S. BAN-YA と J. CHIPMAN<sup>22)</sup> によつて得られた値は  $-32\,280$  cal/g·atom である。本研究結果の精度および換算に用いた硫化鉄の生成熱データの精度、更に活量の温度変化より計算された値の精度を考慮すれば、これらの値は大略一致している。

本研究で直接測定された鉄-硫化鉄系の混合熱は最大でも  $1\,000$  cal/g·atom 程度の比較的小さな吸熱反応であり、鉄-硫化鉄系が相互に固溶度を持たない単純共晶型の状態図を示すことより、鉄-硫化鉄系の測定値は十分に信頼できると考えられる。

#### 4.2 測定精度

前報<sup>2)</sup>においてニッケル合金、コバルト合金の混合熱測定値の精度について誤差を生ずると考えられる多くの因子および熱量算出法を検討し評価した。

本研究では更に高温に実験を拡張するにあたり、できるだけ広く炉内の温度均一域を保持するための中央部と上部、下部の発熱体への供給電力の最適値を見出した。その結果、溶媒金属と溶質金属の温度差による補正項  $\Delta q$  の大きさは  $1\,650^\circ\text{C}$  においても  $1\,450^\circ\text{C}$  における値と大略同じであつた。また混合および熱量検定時における等温壁の温度変動は長時間にわたり (2~3 h)  $1\,600^\circ\text{C}$  において  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  以下であり、非常に安定しておりこれらの変動により生ずる誤差を極力抑えた。更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、あるいは鉄-珪素系では鉄中にあらかじめ 0.1~0.3% の珪素を添加することにより、混合の際の酸化発熱による誤差を最小にするように努めた。その結果本研究においても前報のニッケル合金、コバルト合金系の場合と同様、誤差は純金属に近い組成において最大  $\pm 15\%$  以下と見積られ、1:1の合金組成に近づくとつれ精度は向上するものと考えられる。すなわち稀薄溶液における測定値の誤差がより大きいため、部分モル混合熱を求める際、 $f(X_B)$  関数の導出にあたり、高濃度領域の測定値をより重視した。したがって、より完全な2元系合金の混合熱を得るためには稀薄領域における部分モル混合熱の直接測定と高濃度領域の積分モル混合熱の直接測定とを結びつけるのが理想である。

## 5. 結 言

(1) 従来の等温壁型熱量計に若干の改良を加え

1 550°~1 650°C の製鋼温度付近で十分な精度で混合熱が測定できる装置, 方法を確立した.

(2) 溶融鉄-コバルト合金, 溶融鉄-ニッケル合金, 溶融鉄-銅合金, 溶融鉄-珪素合金, 溶融鉄-硫化鉄合金の混合熱を測定した.

(3) 得られた積分モル混合熱よりそれぞれの系の部分モル混合熱を算出した.

終わりに当たり本研究遂行に学部学生として協力した熊谷仁治工学修士 (現本田金属(株)) に深く感謝致します.

### 文 献

- 1) 井口泰孝, 下地弘剛, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 275
- 2) 井口泰孝, 戸崎泰之, 柿崎光雄, 萬谷志郎, 不破祐: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 953
- 3) B. PREDEL and R. MOHS: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 143
- 4) R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER, and K. K. KELLEY: Selected Values of Thermodynamic Properties for Binary Alloys, (1973) ASM
- 5) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: J. phys. Chem., 71 (1967), p. 1403
- 6) Abu EL'-Khasan, K. ABDEL-Aziz, A. A. VERTMAN, and A.M. SAMARIN: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Metall, 3 (1966), p. 19
- 7) 不破 祐, 藤倉正国, 的場幸雄: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 235
- 8) 後藤和弘, 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 138
- 9) 川合保治, 辻 正宣: 昭和 42 年度鉄鋼基礎共同研, 溶鋼溶滓部会第 2 分科会提出資料
- 10) A. M. SAMARIN: 日ノ製鋼物理化学シンポジウム論文集, 日本鉄鋼協会編 (1967), p. 90
- 11) W. OELSEN, E. SCHÜRMAN, and C. FLORIN: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 719
- 12) F. WOOLLEY and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1872
- 13) O. KUBASCHEWSKI and J. A. CATTERALL: Thermochemical Data of Alloys 3, Pergamon Science Series, (1956)
- 14) J. P. MORRIS and G. R. ZELLARS: J. Metals, 8 (1956), p. 1086
- 15) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking 11, Addison Wesley, (1963)
- 16) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch. Dusseldorf, 19 (1937), p. 209
- 17) J. CHIPMAN and N. J. GRANT: Trans. Amer. Soc. Metals, 31 (1943), p. 365
- 18) Yu. M. GERTMAN and P. V. GELD: Russ. J. Phys. Chem., 36 (1962), p. 788
- 19) A. I. TRIPOLITOV, Y. I. LOGINOV, A. Ya. STOMAKHIN, and A. F. FILIPPOV: Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Chernaya Met., 11 (1968), p. 53
- 20) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys, Addison, Wesley, (1952)
- 21) J. CHIPMAN and J. F. ELLIOTT: Electric Furnace Steelmaking, 11, Chapter 16
- 22) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 940