

## 高温熱量計による鉄合金の混合熱の測定

—Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-W, Fe-V, Fe-Nb, Fe-Ta—

井口泰孝\*・昇祥一郎\*<sup>2</sup>・斎藤 研\*<sup>3</sup>・不破 祐\*<sup>4</sup>

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

—Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-W, Fe-V, Fe-Nb, Fe-Ta—

Yasutaka IGUCHI, Shoichiro NOBORI, Ken SAITO, and Tasuku FUWA

## Synopsis :

Heats of mixing of liquid iron with a few metals, having higher melting point than iron (i. e., chromium, molybdenum, tungsten, vanadium, niobium or tantalum), were measured at 1600°C by the developed isoperibol calorimeter. The method for measuring the heat of mixing of a liquid metal and another solid metal was checked by comparing the heat of mixing of liquid nickel and solid iron with that of liquid nickel and liquid iron.

The experimental errors were estimated to be less than  $\pm 15\%$  for the cases that a liquid metal was mixed with another solid metal.

Heats of mixing of binary iron alloys, for which the both reference states were liquid, were calculated by combining the present experimental results with the previously reported thermochemical properties. Mixing of liquid iron with liquid chromium, molybdenum, vanadium, niobium or tantalum was an exothermic reaction, while mixing of liquid iron-tungsten was endothermic.

## 1. 緒 言

熔融鉄合金の混合熱は比熱などとともに冶金物理化学上重要な数値であるにもかかわらず、いまだ信頼性の高い測定値が少ないのが現状である。著者らは先に等温壁型高温熱量計による熱量測定法を確立し、1200°C 附近にて銅合金<sup>1)</sup> 1450°~1550°C 附近にてニッケル合金、コバルト合金<sup>2)</sup>そして1600°C 附近の製鋼温度において数種の鉄合金<sup>3)</sup>の混合熱を測定し報告して来た。本研究では鋼の合金元素として重要である Va, VIa 族の金属、クロム、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、タンタルに着目した。これらの合金系の混合熱、溶解熱は電気炉などによる合金鋼溶製における合理的操業法の解析などにも必要であるが、現在全く実測されていないと言つても過言でない。これらの金属は鉄より融点が高らかに高い、したがつて本研究では、ニッケル-鉄2元系について固-液および液-液混合による混合熱測定を行い、固-液混合法を確立し、溶鉄とこれら固体の金

属との間の混合熱を直接測定した。更に従来報告されているこれら純金属の熱化学データを用い液-液混合熱を求めた。

## 2. 実験装置および方法

## 2-1 実験装置

用いた装置は前報<sup>3)</sup>とほぼ同一であるが、本研究では、固-液混合であるため若干の改良を行つた。熱量計の断面図を Fig. 1 に示す。混合容器の材質は従来と同様ベリリアである。ベリリアは前報で用いた金属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。本研究では固-液混合であり融点の低い鉄を常にストッパーを有する上部容器に装入する。したがつて本測定法の原理である熱移動条件を満足するために必要な試料体積(下部容器の8割以上)<sup>1)</sup>すなわち重量で鉄 1/2 g·atom, 合金量として約 30 g 以上装入できる Fig. 1 で示す内容積の大きな容器を製作し使用した。この結果、前報までに詳細に述べられている

昭和 53 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 4 月 14 日受付 (Received Apr. 14, 1981)

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

\*<sup>2</sup> 東北大学工学部 (現:三菱重工業(株)) (Faculty of Engineering, Tohoku University, Now Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

\*<sup>3</sup> 東北大学工学部 (現: (株)日本製鋼所) (Faculty of Engineering, Tohoku University, Now The Japan Steel Works, Ltd.)

\*<sup>4</sup> 東北大学工学部 (現:新日本製鉄(株)) 工博 Sc. D. (Faculty of Engineering, Tohoku University, Now Nippon Steel Corp.)

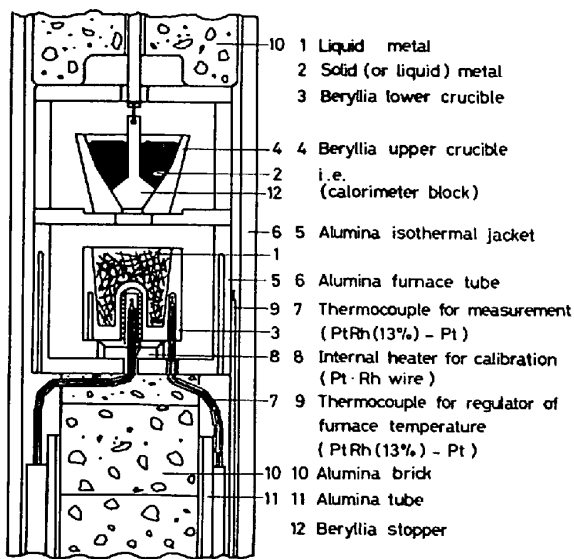


Fig. 1. Calorimeter assembly.

本等温壁型熱量計による熱量算出法<sup>1)~3)</sup>の基礎となる熱量計と等温壁との間の熱移動が Newton の冷却に関する近似式に従うという条件をみたすことができた。

## 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記す。鉄は市販の再電解鉄(純度 99.9%) 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熔融し、水素気流中で 2 h 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 5 h 真空脱水素処理をした後用いた。固-液混合による本法の妥当性を検討するためのニッケル(液体)-鉄(固体)系の実験の際には、以上のように処理した鉄を 1 mm の径に線引きして用いた。他の試料は実験温度で固体で存在するため、混合の際迅速に反応が進むためには細線状が望ましいことを予備実験で確認した。クロムは線引きが困難なため市販の電解クロム(99.2%)を幅 1~2 mm、厚さ 1 mm、長さ 20~30 mm の棒状に切断後、1000°C で 2 h 真空脱ガスしたものを用いた。同様にバナジウムは市販の針状試料(99.8%)を用いた。その他の試料はそれぞれ市販の細線を表面研磨し、酸化皮膜を除去した後 10~30 mm の長さに切断したものを用いた。これらの金属の純度、径は次のとおりである。

モリブデン: 99.96%, 径 0.3 mm

タングステン: 99.95%, 径 0.3 mm

ニオブおよびタンタル: 99.5%, 径 0.5 mm

## 2.3 実験操作

混合前には常に下部容器に固体試料が存在する以外、実験操作は前報<sup>3)</sup>と全く同一である。但し両金属間の温

度差(最大 1.5°C)などに基づく補正は上下両容器に入れた溶鉄同士の混合による温度変化を測定することにより行つた。

本研究は固-液の混合であり、混合が迅速に行われることが望ましく、固体試料の形状、装入状況などをくふうした結果長くてもほぼ 1 min 以内に最大温度変化に達しており、混合が比較的短時間で終わっているものと考えられる。また混合の際の熱量計の温度変化-時間曲線も前報<sup>3)</sup>で示した液-液混合の場合の形状とほぼ同一であり、固体試料の融解、混合反応が同時に進行しているものと考えられる。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 測定原理および固-液混合法の検討

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。前述のように本研究で用いている熱量計は等温壁型であり、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 の近似式に従うことが確認されている。したがって得られた温度変化と時間の関係を記録したチャートを解析することにより(1)式を用いて熱量を算出する。

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

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)

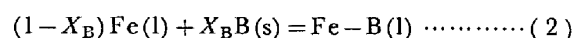
$\Delta\theta_{\text{loss}}$ : 温度変化が最大に達するまでに、熱量計から、あるいは熱量計へ移動した熱量による熱量計の温度変化(計算値) (°C)

$\Delta q$ : 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。

なお本算出法については前報<sup>3)</sup>で詳細に述べている。

本研究で直接測定される熱量は(2)式に示す溶鉄と固体金属 B 間の、固体 B を基準とする混合熱  $\Delta H^R$  である。



ただし  $X_B$  は金属 B の原子分率を示す。

したがって本論文では実験で直接得られた熱量  $\Delta H^R$  を、熔融状態を基準とした混合熱  $\Delta H^M$  と区別する。熔融鉄合金の混合熱  $\Delta H^M$  を求めるには(3)式に示す金属

Bの実験温度  $T_K$  における融解熱  $\Delta H_m^T$  により換算する必要がある。

$$B(s) = B(l) \dots\dots\dots (3)$$

すなわち  $\Delta H^M$  は (4) 式より求められる。

$$\Delta H^M = \Delta H^R - X_B \Delta H_m^T \dots\dots\dots (4)$$

したがって  $\Delta H_m^T$  を (5) 式により既知の金属 B の融解熱  $\Delta H_m$ , 固体, 液体状態の比熱  $C_p(s)$ ,  $C_p(l)$  の値を用いて求めなければならない。

$$\Delta H_m^T = \Delta H_m + \int_{m.pt.}^T \{C_p(l) - C_p(s)\} dT \dots\dots (5)$$

本研究に必要なこれら熱数値は HULTGREN らの推奨値<sup>4)</sup>より引用した。

本研究の固-液混合による混合熱測定法の可能性と妥当性を確認するために, 溶鉄-高融点金属系の測定に先立ち, ニッケル-鉄系の測定を行った。1500°Cの実験温度で鉄は固体, ニッケルは液体であり, 液-液の混合実験についても1600°Cで容易に行え, さらにすでに著者らにより本系の混合熱  $\Delta H^M$  は測定<sup>3)</sup>されており, 結果の比較が可能である。測定結果を Fig. 2 に示す。換算に用いた鉄の1500°Cにおける  $\Delta H_m^{1773}$  は3265 cal/

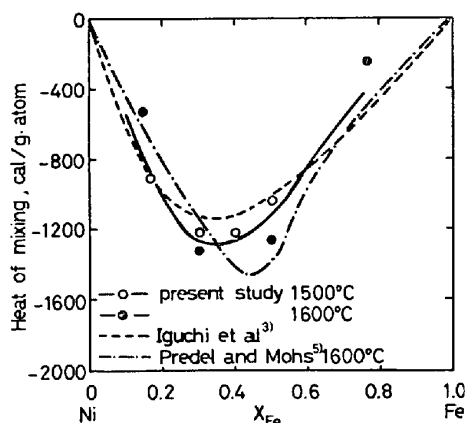


Fig. 2. Heat of mixing of nickel-iron alloys.

g·atom<sup>4)</sup> である。図から固-液混合で求め液体基準に換算した値と, 液-液混合で直接求めた値とは実験誤差範囲内で一致しており, 混合熱の温度依存性が少ないということを考慮し, 固-液混合により混合熱を求める方法が液-液状態で混合熱を測定できない系についても有効であると考えられる。

### 3.2 溶鉄-クロム 2 元合金の混合熱

$X_{Cr} = 0 \sim 0.31$  の組成範囲における混合熱を 1590° ± 10°C の温度で測定し, 結果を Table 1 と Fig. 3 に示す。液-液混合の場合は発熱反応である。換算に用いた  $\Delta H_m^{1883}$  の値は 4610 cal/g·atom<sup>4)</sup> である。クロム試料については細線状のものが得られなかつたため, 混合が完全に終了するのに1 min 以上要したことがある。本系の混合熱を直接求めた研究は従来全く見あたらないが, 溶

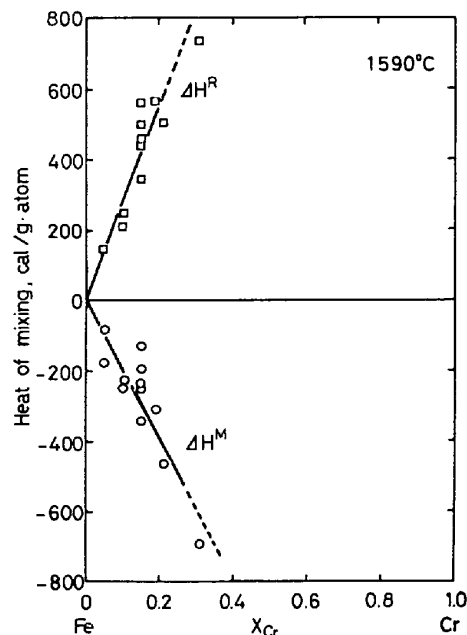


Fig. 3. Heat of mixing of iron-chromium alloys.

Table 1. Experimental data of liquid iron-chromium alloys (1590° ± 10°C).

Heat No.	Sample wt. g·atom	Composition at. fraction $X_{Cr}$	$t_{mix}$ s	$\Delta\theta_{max}$ °C	$\Delta\theta_{loss}$ °C	Heat capacity of the calorimeter $W$ , cal/°C	Heat of mixing cal/g·atom	
							$\Delta H^R$	$\Delta H^M$
FF-1	Solute Fe 0.673	Fe-Fe	23	1.11	0.10	31.1	55.9 cal/g·atom of solute Fe	
FCr-3	1.001	0.05	51	2.04	0.29	44.6	50	-180
FCr-4	0.891	0.15	74	8.28	1.88	34.8	350	-340
FCr-6	1.049	0.19	106	7.08	1.94	71.1	570	-310
FCr-7	1.099	0.10	70	7.16	1.71	32.4	210	-250
FCr-13	0.883	0.05	16	5.12	0.41	31.9	150	-80
FCr-15	1.007	0.31	88	20.58	3.35	32.6	740	-690
FCr-16	0.972	0.104	68	7.44	1.91	31.4	250	-230
FCr-20	0.815	0.15	41	13.03	3.82	29.5	560	-130
FCr-22	0.855	0.15	50	11.93	3.02	27.8	440	-250
FCr-23	0.837	0.15	53	9.40	2.31	36.2	460	-230
FCr-25	0.835	0.21	68	5.07	0.80	78.2	510	-460

融鉄-クロム合金中のクロムの活量は起電力測定<sup>6)</sup>, 蒸気圧測定<sup>7)-12)</sup>, 質量分析計による測定<sup>13)-15)</sup> および鉄-銀間の分配平衡測定<sup>16)</sup>により求められている。しかしながらそれらの測定値のばらつきは非常に大きく一致していない。RAO ら<sup>17)</sup>は FRUEHAN<sup>6)</sup>の活量測定値より  $\alpha$  関数を線形回帰法により濃度と温度の関数として求め、混合熱を計算している。それによれば  $X_{Cr}=0.65$  の組成で最大値  $\Delta H^M=800$  cal/g·atom を認めている。また KUBASCHEWSKI ら<sup>18)</sup>は Knudsen cell 流出法を用い、蒸気圧測定により固体鉄-クロム合金のクロムの活量を求め、正則溶液であると仮定し、液体についても混合熱を推測し、その値は吸熱で最大値は  $X_{Cr}=0.35$  で 220 cal/g·atom であるとしている。さらに最近 KUBASCHEWSKI

ら<sup>19)</sup>は  $X_{Cr}=0.5$  で 1245 cal/g·atom という高い値を推奨している。いずれも本研究結果と異なり、吸熱という正反対の傾向を示している。しかしながら、Fig. 4 に示すように、著者らが FRUEHAN<sup>6)</sup>の活量値より  $\alpha$  関数を求めると、ばらつきは大きいながらも組成に依存していない。彼の活量の値は負に偏倚しており、したがって正則溶液として取り扱えば負の混合熱を示すはずであり、前述の RAO ら<sup>17)</sup>の取り扱いには疑問がある。また ELLIOTT ら<sup>20)</sup>は理想溶液と仮定して取り扱っている。HULTGREN ら<sup>21)</sup>は蒸気圧測定による ONILLON と OLETTE<sup>7)</sup>の活量測定値および FRUEHAN<sup>6)</sup>の起電力測定結果とを組み合わせ、熱力学的諸量を推奨している。それによれば、鉄およびクロムの活量ともわずかではあるが負

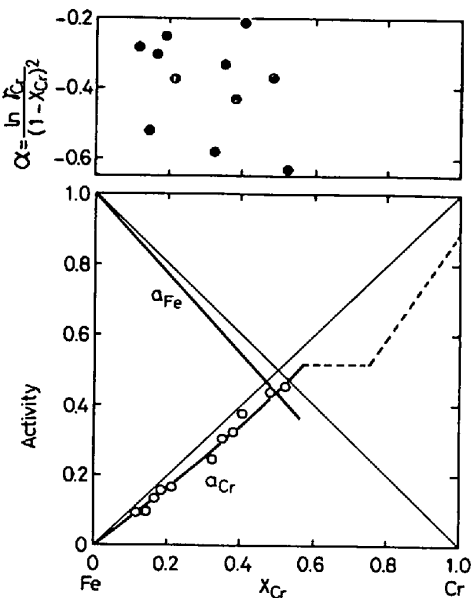


Fig. 4. Activity of chromium and  $\alpha$  function in Fe-Cr alloys at 1600°C by R. J. FRUEHAN<sup>6)</sup>. (Liquid Cr reference,  $\alpha$  function calculated by authors).

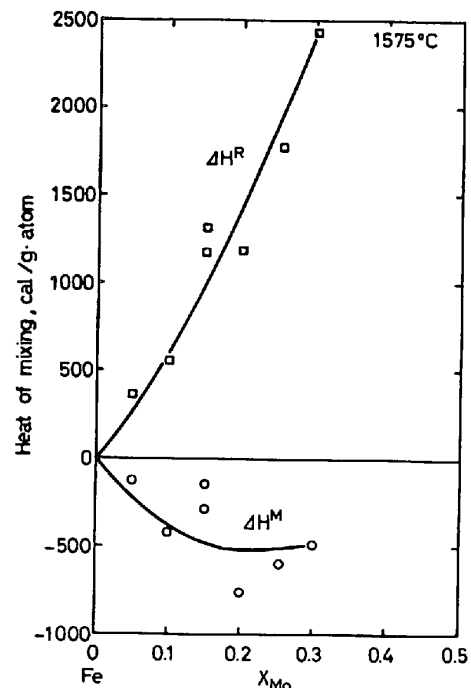


Fig. 5. Heat of mixing of iron-molybdenum alloys.

Table 2. Experimental data of liquid iron-molybdenum alloys (1575° ± 15°C).

Heat No.	Sample wt. g·atom	Composition at. fraction $X_{Mo}$	$t_{mix}$ s	$\Delta\theta_{max}$ °C	$\Delta\theta_{loss}$ °C	Heat capacity of the calorimeter $W$ , cal/°C	Heat of mixing cal/g·atom	
							$\Delta H^R$	$\Delta H^M$
FF-2	Solute Fe 0.520	Fe-Fe	15	-1.90	-0.13	54.8	-213 cal/g·atom of solute Fe	
FF-3	Solute Fe 0.518	Fe-Fe	8	-2.10	-0.06	48.3	-201 cal/g·atom of solute Fe	
FMo-1	0.581	0.10	17	7.58	0.68	25.7	550	-420
FMo-2	0.649	0.20	30	11.96	1.63	48.7	1200	-760
FMo-3	0.542	0.05	18	1.72	0.13	48.1	360	-130
FMo-4	0.740	0.30	30	36.60	3.35	42.4	2400	-490
FMo-5	0.603	0.15	19	17.65	1.49	36.0	1300	-140
FMo-6	0.694	0.254	20	26.83	2.37	38.5	1800	-600
FF-4	Solute Fe 0.673	Fe-Fe	30	-0.95	-0.03	45.3	-66 cal/g·atom of solute Fe	
FMo-7	0.775	0.15	15	18.96	2.21	40.9	1200	-290

に偏倚している。また最近の丸山，萬谷<sup>12)</sup>の蒸気圧測定による活量の値も負に偏倚している。

本系に関してはその重要性から多くの研究がなされているにもかかわらず，いまだ純クロムの融点および融解熱，そのものにも大きなばらつきがあり，今後さらに検討すべき系であると考えられる。

3.3 溶融鉄-モリブデン 2 元合金の混合熱

1575°±15°C の温度で， $X_{Mo}=0\sim0.30$  の組成範囲における混合熱  $\Delta H^R$  を測定した。その結果を Table 2 と Fig. 5 に示す。得られた値は組成に対し明瞭な依存性が認められる。一方，液体基準の混合熱  $\Delta H^M$  は非常にばらつきが大きい，わずかな発熱を示す傾向が認められる。換算に用いた  $\Delta H_m^{1848}$  の値は 9730 cal/g·atom である。ELLIOTT ら<sup>20)</sup>は本系を理想溶液と仮定して取り扱

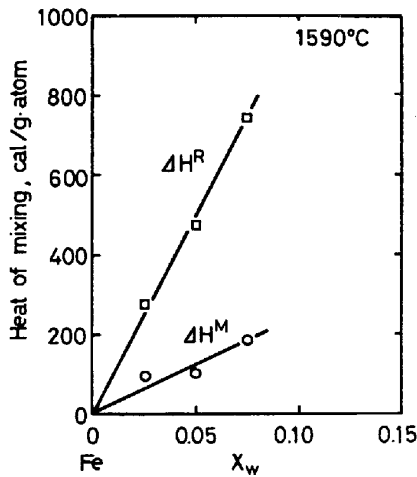


Fig. 6. Heat of mixing of iron-tungsten alloys.

っている。

3.4 溶融鉄-タングステン 2 元合金の混合熱

温度 1590°±18°C で  $X_w=0\sim0.075$  のごく狭い組成範囲における混合熱  $\Delta H^R$  を測定した。その結果を Table 3 と Fig. 6 に示す。図から液体基準の混合熱  $\Delta H^M$  は吸熱を示すことが認められる。換算に用いた  $\Delta H_m^{1863}$  の値は 7440 cal/g·atom<sup>4)</sup>である。本系についても先の鉄-モリブデン 2 元系と同様，混合熱その他の熱力学的数値の測定値は見当たらない。ELLIOTT ら<sup>20)</sup>は本

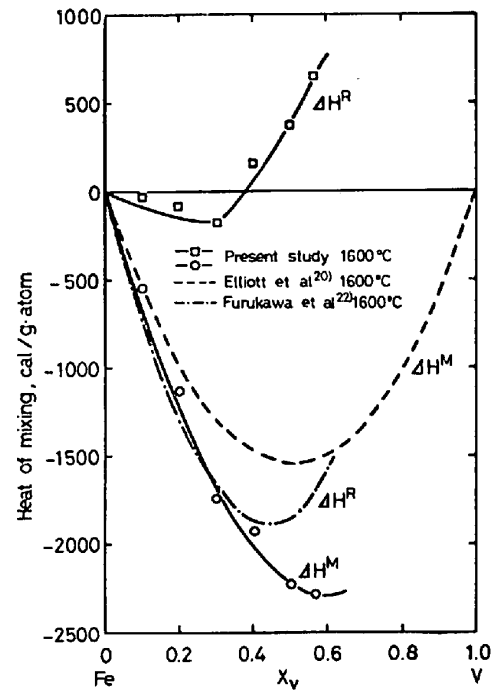


Fig. 7. Heat of mixing of iron-vanadium alloys.

Table 3. Experimental data of liquid iron-tungsten alloys (1590±18°C).

Heat No.	Sample wt. g·atom	Composition at. fraction $X_w$	$t_{mix}$ s	$\Delta\theta_{max}$ °C	$\Delta\theta_{loss}$ °C	Heat capacity of the calorimeter $W$ , cal/°C	Heat of mixing cal/g·atom	
							$\Delta H^R$	$\Delta H^M$
FF-5	Solute Fe 0.494	Fe-Fe	15	-1.52	-0.06	48.7	-156 cal/g·atom of solute Fe	
FW-3	0.552	0.05	23	4.08	0.44	39.9	470	100
FW-6	0.535	0.025	14	1.69	0.07	38.6	280	90
FW-7	0.540	0.075	28	7.88	1.14	36.0	750	190

Table 4. Experimental data of liquid iron-vanadium alloys (1600°C±10°C).

Heat No.	Sample wt. g·atom	Composition at. fraction $X_v$	$t_{mix}$ s	$\Delta\theta_{max}$ °C	$\Delta\theta_{loss}$ °C	Heat capacity of the calorimeter $W$ , cal/°C	Heat of mixing cal/g·atom	
							$\Delta H^R$	$\Delta H^M$
FF-6	Solute Fe 0.446	Fe-Fe	23	-0.79	-0.30	37.8	-92.5 cal/g·atom of solute Fe	
FV-1	1.147	0.20	10	-4.89	-0.21	37.5	-90	-1100
FV-3	0.954	0.30	11	-6.62	-0.34	33.7	-180	-1700
FV-4	0.613	0.50	41	5.72	1.22	28.4	370	-2200
FV-14	0.862	0.40	60	1.90	0.55	35.0	160	-1900
FV-15	1.328	0.10	31	-3.45	-0.79	35.4	-30	-550
FV-16	0.622	0.56	35	7.52	3.68	33.7	650	-2300

Table 5. Experimental data of liquid iron-niobium alloys ( $1600^{\circ}\pm 13^{\circ}\text{C}$ ).

Heat No.	Sample wt. g·atom	Composition at. fraction $X_{\text{Nb}}$	$t_{\text{mix}}$ s	$\Delta\theta_{\text{max}}$ °C	$\Delta\theta_{\text{loss}}$ °C	Heat capacity of the calorimeter $W$ , cal/°C	Heat of mixing cal/g·atom	
							$\Delta H^{\text{R}}$	$\Delta H^{\text{M}}$
FF-7	Solute Fe 0.516	Fe-Fe	12	-0.52	-0.04	36.3	-39.4 cal/g·atom of solute Fe	
FNb-1	1.046	0.10	14	-7.37	-1.36	28.3	-200	-830
FNb-2	0.856	0.20	33	-9.49	-1.02	40.0	-460	-1700
FNb-3	1.005	0.05	13	-6.34	-0.38	33.6	-190	-500
FNb-4	1.044	0.15	30	-8.92	-1.19	36.7	-320	-1300
FNb-5	0.719	0.25	51	-11.28	-1.60	43.6	-750	-2300

Table 6. Experimental data of liquid iron-tantalum alloys ( $1593^{\circ}\pm 6^{\circ}\text{C}$ ).

Heat No.	Sample wt. g·atom	Composition at. fraction $X_{\text{Ta}}$	$t_{\text{mix}}$ s	$\Delta\theta_{\text{max}}$ °C	$\Delta\theta_{\text{loss}}$ °C	Heat capacity of the calorimeter $W$ , cal/°C	Heat of mixing cal/g·atom	
							$\Delta H^{\text{R}}$	$\Delta H^{\text{M}}$
FF-8	Solute Fe 0.690	Fe-Fe	14	-0.96	-0.06	30.4	-44.9 cal/g·atom of solute Fe	
FTa-1	1.018	0.025	40	-2.01	-0.16	63.0	-90	-230
FTa-2	1.024	0.049	32	-7.26	-1.24	35.4	-250	-530
FTa-3	1.070	0.073	45	-9.12	-1.70	32.7	-290	-710
FTa-5	1.093	0.10	40	-11.40	-1.59	37.7	-410	-980
FTa-6	1.120	0.114	50	-12.20	-2.03	41.0	-480	-1100
FTa-8	1.096	0.15	41	-15.00	-2.38	33.8	-500	-1400

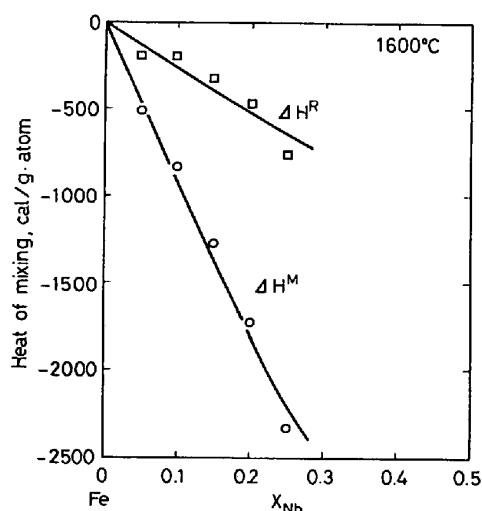


Fig. 8. Heat of mixing of iron-niobium alloys.

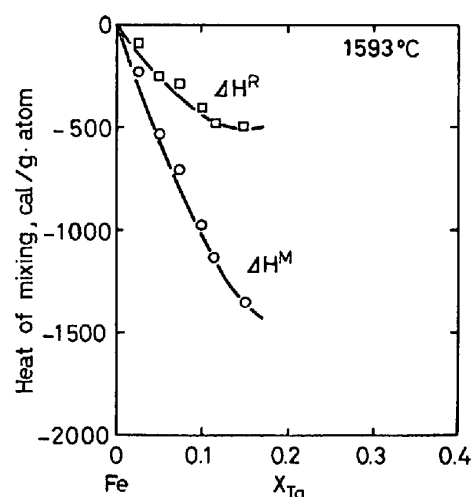


Fig. 9. Heat of mixing of iron-tantalum alloys.

系についても理想溶液を仮定している。

### 3.5 溶融鉄-バナジウム 2 元合金の混合熱

$1600^{\circ}\pm 10^{\circ}\text{C}$  における混合熱  $\Delta H^{\text{R}}$  を  $X_{\text{V}}=0\sim 0.56$  の組成範囲において測定した。その結果を Table 4, Fig. 7 に示す。換算に用いた  $\Delta H_{\text{m}}^{1873}$  は  $5210\text{ cal/g}\cdot\text{atom}^{4)}$  である。CHIPMAN, DASTUR<sup>22)</sup> は無限稀薄におけるバナジウムの活量係数を  $\gamma_{\text{V}}^{\infty}>0.12$  と推測しており, ELLIOTT<sup>ら</sup><sup>20)</sup> は CHIPMAN<sup>23)</sup> の活量測定値より, この系を正則溶液と仮定し混合熱を計算している。FUREHAN<sup>24)</sup> は固体電解質を用いた起電力測定により, Fe-V-O 系のバナジウムの活量を原子分率  $X_{\text{V}}<0.4$  の組成範囲について求め, 大きく負に偏倚していることを報告している。また

古川, 加藤<sup>25)</sup> は質量分析計により  $1600^{\circ}\text{C}$  における鉄-バナジウム系のバナジウム固体基準の混合熱  $\Delta H^{\text{R}}$  を求めている。これらの結果を本研究結果と比較のため Fig. 7 に示す。本研究結果と ELLIOTT<sup>ら</sup><sup>20)</sup> の結果とは傾向は非常によく一致しているが, 古川<sup>ら</sup><sup>25)</sup> の結果は大きく異なっている。無限稀薄溶液でのバナジウムの部分モル混合熱は  $-5800\text{ cal/g}\cdot\text{atom}$  であり, ELLIOTT<sup>ら</sup> は  $-6350\text{ cal/g}\cdot\text{atom}$  の値を報告している。

### 3.6 溶融鉄-ニオブ 2 元合金の混合熱

$1600^{\circ}\pm 13^{\circ}\text{C}$  における混合熱  $\Delta H^{\text{R}}$  を  $X_{\text{Nb}}=0\sim 0.25$  の組成範囲において測定した。その結果を Table 5, Fig. 8 に示す。換算に用いた  $\Delta H_{\text{m}}^{1873}$  の値は  $6320\text{ cal/g}\cdot\text{atom}^{4)}$  である。本系の  $\Delta H^{\text{R}}$  は発熱を示し, その結果

液体基準の混合熱  $\Delta H^M$  は大きな負の値となる。本系についての混合熱の測定値も発表されていない。無限稀薄溶液でのニオブの部分モル混合熱として  $\Delta \bar{H}_b^{\text{Ni}} = -9400$  cal/g·atom を得た。

### 3.7 溶融鉄-タンタル 2 元合金の混合熱

1593 $\pm$ 6°C における混合熱  $\Delta H^R$  を  $X_{\text{Ta}}=0\sim 0.15$  の組成範囲で測定した。その結果を Table 6, Fig. 9 に示す。換算に用いた  $\Delta H_{\text{m}}^{1800}$  の値は 5700 cal/g·atom<sup>4)</sup> である。本系の混合熱の測定値についても従来報告されていない。無限稀薄溶液でのタンタルの部分モル混合熱は -11000 cal/g·atom である。

### 3.8 測定精度および本測定法の妥当性

Va 族, VIa 族の元素バナジウム, ニオブ, タンタル, クロム, モリブデン, タングステンなどは鋼の合金元素として添加され, 時にはかなり多量に添加された高濃度の合金鋼も用いられ, 鋼の性質を向上させている。しかしながらこれらの元素は高融点を有し, 比較的酸化しやすい元素も多く, 実験が困難なことから基本的な 2 元系に関する研究は乏しい。そこで本研究は, 先に著者らが銅-珪素合金系<sup>1)</sup>の混合熱測定の際に用いた固-液混合の手法を採用, さらに高温領域に拡張することにより直接測定値を得ることを試みたものである。

既報<sup>3)</sup>のごとく本等温壁型高温熱量計による 1600°C 附近での液体同士の混合熱測定においては, 純金属に近い熱放出あるいは吸収が少ない組成においても, その測定誤差は  $\pm 15\%$  以下であることが認められている。本研究において液-液混合と異なる点は次の 2 点である。

(a) 固体の溶解, 混合過程が存在する。

(b) 液体基準の混合熱  $\Delta H^M$  を求めるには固体および液体の比熱, 融点, 融解熱など他の熱化学数値を用いた換算が必要である。

(a) については液-液混合の場合と比較し実際の混合に要する時間は長い。しかしながらいずれの系においても Newton の冷却の法則を満足していることが確認された。また実験終了後の試料断面を数ヶ所 EPMA で分析したところ, 凝固に伴うと考えられるマイクロ偏析は認められたものの, 溶解不十分に起因するようなマクロ偏析は認められず, 混合により均一な溶液が形成されたことを裏づけている。さらに溶解, 混合を促進するため, 細線などを用いており表面積が非常に大きい。したがってもし混合前にごく微量でも表面が酸化した場合は誤差を生ずる原因となる。これらの誤差は定量化することが非常に困難であるが, 対策としては雰囲気であるアルゴンの精製を十分に行うことにより, それに伴う誤差を最小にするように努めた。

以上固-液混合によつて得られた実測値である混合熱  $\Delta H^R$  の誤差は既報の液-液混合の場合と同様  $\pm 15\%$  以下であると考えられる。

一方 (b) における熱化学数値については実測値がなく, 推測値であつたり, また実測値であつても 5000 cal/g·atom に対し  $\pm 800$  cal 程度の精度の値が多く, この換算が液体基準の混合熱の精度を大きく左右する。すなわちニッケル-鉄系のごとく, 融点近傍の鉄の熱化学数値の精度が高い場合には固-液混合熱を換算した液体基準の混合熱についても液体同士の混合の場合とほぼ同程度の精度を期待できる。

以上本研究により既報と同程度の精度で固-液混合熱  $\Delta H^R$  が求められた。したがつて, 実際の金属製錬分野および冶金物理化学の基礎的分野においても, 溶融状態で測定が困難な系について有用な値を得る一手段として本法は有効であると考えられる。

## 4. 結 言

(1) 1500°C において溶融ニッケル-固体鉄の混合実験を行い, 混合熱  $\Delta H^R$  を求め, 固-液混合による混合熱測定の妥当性を確認した。

(2) 1600°C において鉄-クロム, 鉄-モリブデン, 鉄-タンングステン, 鉄-バナジウム, 鉄-ニオブ, 鉄-タンタル各系の混合熱  $\Delta H^R$  を測定した。

(3) 得られた固-液混合熱から熱化学数値を用いて換算することにより液体基準の混合熱  $\Delta H^M$  を求めた。

終わりに, 本研究遂行に当たり, 御協力いただいた, 富岡正喜, 飯田裕伸, 両工学士および東北大学工学部金属工学科助手, 石井不二夫, 日野光兀両工学博士に感謝致します。ならびに終始御助言, 御指導を賜りました東北大学工学部金属工学科, 萬谷志郎教授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) 井口泰孝, 戸崎泰之, 柿崎光雄, 不破 祐, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 952
- 4) R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER, and K. K. KELLEY: Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements (1973) [ASM]
- 5) B. PREDEL and R. MOHS: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 143
- 6) R. J. FRUEHAN: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 1215
- 7) M. ONILLON and M. OLETTE: Compt. Rend., Ser. C, 264 (1967), p. 46

- 8) I. A. PAVARS, B. A. BAUM, and P. V. GEL'D: High Temp., 8 (1970), p. 67
- 9) A. P. LYUBIMOV and A. A. GRANOVSKAYA: Sb. Moscow Inst. Stali, 34 (1955), p. 95
- 10) H. WADA, Y. KAWAI, and T. SAITO: Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ., 13 (1961), p. 96
- 11) K. C. MILLS and P. GRIEVESON: J. Chem. Thermodynamics, 8 (1976), p. 545
- 12) 丸山信俊, 萬谷志郎: 日本金属学会誌, 44 (1980), p. 1422
- 13) S. W. GILBY and G. R. St. PIERRE: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 1749
- 14) R. B. REESE, R. A. RAPP, and G. R. St. PIERRE: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 1719
- 15) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: Met. Trans., 1 (1970), p. 781
- 16) H. G. HADRYN, M. G. FROHBERG, and J. F. ELLIOTT: Met. Trans., 1 (1970), p. 1867
- 17) M. V. RAO and W. A. TILLER: Mat. Sci. Eng., 14 (1974), p. 47
- 18) O. KUBASCHEWSKI and G. HEYMER: Acta Met., 8 (1960), p. 416
- 19) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, 5th Edition (1979) [Pergamon Press]
- 20) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking II, (1963) [Addison Wesley]
- 21) R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER, and K. K. KELLEY: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys (1973) [ASM]
- 22) J. CHIPMAN and M. N. DASTUR: J. Metals, 191 (1951), p. 111
- 23) J. CHIPMAN: International Conference on Pure and Applied Chemistry, IUPAC, Montreal (1961)
- 24) R. J. FRUEHAN: Met. Trans., 1 (1970), p. 2083
- 25) 古川 武, 加藤栄一: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 3050