

(110) 高融点金属と溶鉄の混合熱測定

東北大学 工学部

○齊藤 研 井口泰彦
不破 祐

1 緒言 ; 溶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、未だ充分な測定値が発表されていない。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、製鋼温度における鉄合金の混合熱を測定し^{2), 3)}る。本研究は前報に引きつづき、融点が鉄よりも高い金属、バナジウム、ニオブ、タンタルと溶鉄との混合熱を測定したものである。これらの金属は、鋼の合金元素として注目すべきものであるが、鉄との溶融合金系の熱力学的性質は、ほとんど明らかにされていない。

2 装置および方法 ; 装置、方法は既報とほぼ同様である。前報と同様 1600°C で固体で存在する金属と溶鉄とを混合して発生する熱量を測定し、この温度で固体で存在する金属の融解熱を差し引く、溶融鉄合金の混合熱を得ている。バナジウムを例にとると、融点 2210°K における融解熱は 5050 cal/g-atm であり、これを測定温度 1873°K に換算すると次のようになる。

$$\Delta H^{1873} = \Delta H^{2210} + \int_{1873}^{2210} \{C_p(\text{固体}) - C_p(\text{液体})\} dT = 5245 \text{ cal/g-atm}$$

必要な数値は K. K. Kelley の数値表などから引用した。本研究に用いている等温壁型熱量計で精度よく混合熱を測定するためには、混合が短時間で完了することが条件の一つである。本研究のように、固体と液体の混合では反応が速やかに進まない可能性がある。そこで本研究では固体で存在する金属の溶鉄への溶解を容易にするために、ニオブ、タンタルの試料として、直径 0.5 mm の細線を短く切断したものを用了。バナジウムは細線が得られず、市販の針状（フレーク状）バナジウムをそのまま用いた。

3 結果および考察 ; 鉄-バナジウム系、鉄-ニオブ系、鉄-タンタル系の混合熱測定結果を図 1 に示す。測定した合金の組成範囲は、1600°C において液体で存在する組成範囲であるが、鉄-バナジウム系では、試料の量の都合により、バナジウム 56% 以下で測定した。三系とも、混合熱は発熱の値であり、組成に対して図のような挙動を示している。また、鉄-バナジウム系の状態図は全率固溶型であり、鉄-ニオブ系と鉄-タンタル系はいずれも金属間化合物または中間相のある平衡状態図をもっており、混合熱が発熱であることは合理的であると思われる。鉄-バナジウム系については、活量測定結果から混合熱を計算した結果が発表されており、本研究結果と比較的よく一致している。鉄-ニオブ系、鉄-タンタル系については、混合熱測定結果のみならず活量の値も、過去の発表が見あたらない。そこで本研究では、これら合金系が正則溶液であることを仮定して、混合熱測定結果から活量を試算した。

本研究における誤差は、温度測定の誤差や熱量計の熱容量検定の誤差に起因するもの、および融解熱の換算に用いた比熱の数値の誤差などが考えられる。しかし混合熱の実測値として、本研究結果は冶金物理化学上、充分利用できる値と考える。

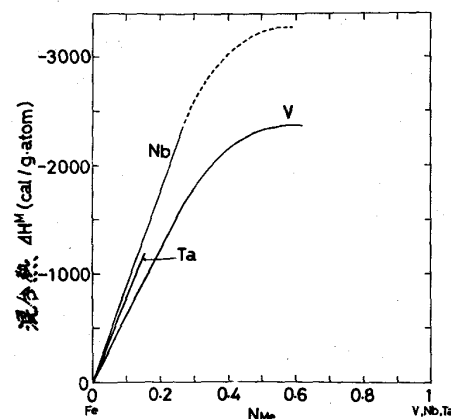


図1. 鉄-バナジウム系、鉄-ニオブ系、鉄-タンタル系の混合熱。

文献; 1) 井口ら: 鉄と鋼, 63 (1973), P 953

2) 柿崎ら: 鉄と鋼, 57 (1971), S 429

3) 昇ら: 鉄と鋼, 62 (1976), S 558

4) 古川ら: 鉄と鋼, 61 (1975), P 3050