

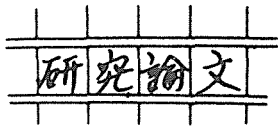


Title	カスピダイン($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$)の熱含量測定
Author(s)	圓尾, 弘樹; 井山, 裕文; 末廣, 拓也 他
Citation	高温学会誌. 2000, 26(4), p. 145-148
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26054
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka



カスピダイン ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$) の熱含量測定

Measurement of Heat Content of Cuspidine ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$)

圓尾 弘樹*・井山 裕文*・末廣 拓也*・田中 敏宏*・原 茂太*

Hiroki MARUO, Hirofumi IYAMA, Takuya SUEHIRO, Toshihiro TANAKA and Shigeta HARA

(Received October 29, 1999)

The powder used as lubricant in continuous casting processes contains mainly CaO , SiO_2 and CaF_2 . Cuspidine ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$) is therefore formed usually after the powder melts. Only the information on crystal structures, lattice constants and phase equilibria has been reported for the cuspidine, but the heat capacity of it has not been measured yet.

In the present work, the heat content of the cuspidine was measured from 1104K to 1827K using the drop calorimeter. The heat content of the cuspidine was obtained as follows:

$$\Delta H_s = 0.382T - 135 \pm 15 \text{ kJ/mol (solid phase)}$$

$$\Delta H_l = 0.854T - 810 \pm 25 \text{ kJ/mol (liquid phase)}$$

From these results, the enthalpy of melting at 1683K is 119 kJ/mol, and the entropy of melting is estimated to be 70.7 J/mol·K.

Key Words: Cuspidine, $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$, Heat Capacity

1. 緒言

溶鋼の連続 casting に用いられるモールドパウダーは主成分として、 SiO_2 、 CaO 、 CaF_2 を含んでいる。そのためパウダーの融解後、結晶相としてカスピダイン ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$) が生成し、この結晶相は、溶鋼から銅製の鋳型への輻射熱を遮断する役割を果たし、モールドパウダーの特性として重要な役割を果たしている。カスピダインについては結晶構造、格子間隔、融点 (1683K)¹⁾や相平衡関係²⁾の情報は得られているが、熱力学量としてもっとも基本的である比熱、熱容量のデータは報告されていない。特に熱容量の情報は、上記のモールドパウダー中におけるカスピダインの特性からも、モールドパウダーの設計上、必要不可欠な情報である。そこで本研究では、投下型熱量計を用いて、カスピダインの熱含量の測定を行った。

2. 実験

2.1 投下型熱量計の原理

投下型熱量計の測定原理は、加熱炉中で一定温度に保持した試料を熱量計に投下し、試料による放出熱量を測定することにより熱含量を求めるというものである。

高温で投下された試料から放出される熱は、銅製の試料受けを通してステンレス製デュワー瓶内の水に伝わりその温度を上昇させ、最終的に試料を含む熱量計の温度は平衡

に達する。測定するのは試料投入前から投入後に平衡に達するまでの熱量計内の水の温度変化で、この間に上昇した温度を測定することにより、試料の熱含量 ΔH を次式から求めることができる。

$$\Delta H = C_w W (T_{eq} - T_1) / m \text{ (J/kg)} \quad (1)$$

ここで、 T_1 : 試料投下前の熱量計内の温度 (K)

T_{eq} : 試料投下後の平衡温度 (K)

W : 熱量計の水当量 (kg)

m : 試料質量 (kg)

C_w : 水の比熱 (J/kg·K)

試料が、吊り線につり下げられたままつぼとともに、熱量計内に投入される場合には、つぼおよび吊り線による温度上昇 $\Delta \theta$ を考慮し、(1) 式は次式のようにになる。

$$\Delta H = C_w W (T_{eq} - T_1 - \Delta \theta) / m \text{ (J/kg)} \quad (2)$$

したがって、あらかじめ空るつぼの投入を行って $\Delta \theta$ の温度依存性を測定しておく必要がある。

2.2 実験装置

本研究で使用した投下型熱量計は、加熱炉、落下装置、熱量計、記録装置からなっており、その概略を Fig. 1 に示す。加熱炉は Mo 線抵抗炉で、試料の温度は均熱帯中の試料直上に設置した Pt/Pt-13%Rh 熱電対により測定した。

* 大阪大学大学院工学研究科マテリアル応用工学専攻 (〒565-0871 吹田市山田丘2-1)

Department of Material Science & Processing, Graduate School of Engineering, Osaka University (2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan)

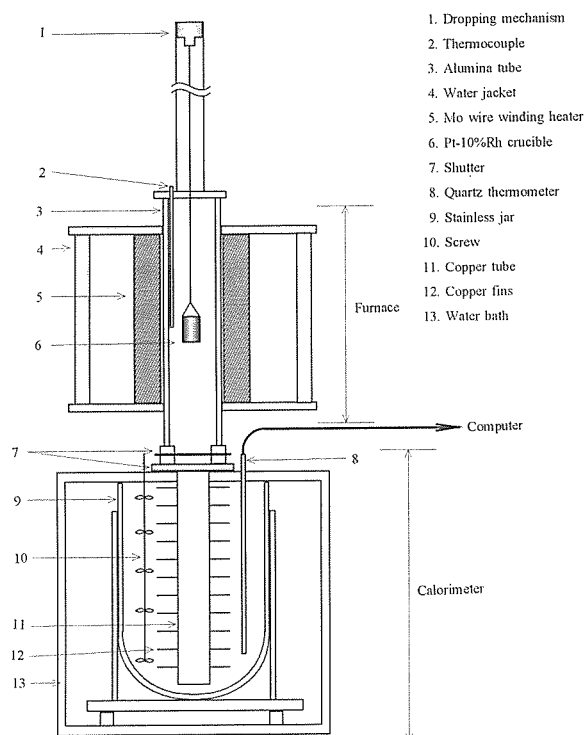


Fig. 1 Apparatus for heat content measurement.

また炉心管の最下部には黄銅製のシャッターがあり、加熱炉から熱量計への輻射熱の流入を防いでいる。

落下装置は加熱炉の上部に設置され、黄銅製のパイプ (長さ1200 mm) とその中にワイヤーでつるされたプランジャーから構成されている。プランジャーの下部中央に、Pt-10%Rhのつぼ (約5 g, 内径17 mm・高さ20 mm) をつるすためのPt吊り線が取り付けられている。試料の入ったつぼを落下させるときの制動の衝撃は、パイプ内をプランジャーが同時に落下することにより空気を圧縮することによって和らげられる。

熱量計は断熱型で、熱量計本体 (試料受け、内部水槽) と外部水槽で構成されている。試料受けは銅製円筒 (外径32 mm・肉厚2 mm・長さ310 mm) の周りに、13 mm間隔でフィン (100 mm ϕ) を25枚取り付け付けた放熱管となっている。また試料受けの入り口は外部との断熱のために、耐火物製のシャッターが取り付けられている。内部水槽はステンレス製デュー瓶 (外径150 mm・内径120 mm・長さ370 mm・深さ300 mm) で、中には2.5 kgの水が入っている。水温の均一化を図る攪拌機には3枚羽のプロペラが3段に配置され、外部の可変速モーターで回転させた。外界の温度変化は外部水槽によって緩衝されることにより、熱量計本体は系外と断熱された状態となっている。

試料投入後の内部水槽の温度上昇は、水晶温度計により 10^{-3}K の精度で測定した。この温度計をGP-IBインターフェイスを通じてコンピュータに接続し、水温の自動計測ならびにデータの記録を行った。

2.3 実験方法

2.3.1 空るつぼおよび吊り線による温度上昇

本実験で使用するPt空るつぼおよびPt吊り線について、加熱された状態で投下したときの熱量計の水温上昇 $\Delta\theta$ を3種類のるつぼに対してそれぞれ1624K~1824Kの温度範囲で測定し、下記の結果を得た。

$$\Delta\theta_A = 7.16 \times 10^{-5}T - 1.89 \times 10^{-2} \text{ (K)} \quad (3)$$

$$\Delta\theta_B = 7.48 \times 10^{-5}T - 2.51 \times 10^{-2} \text{ (K)} \quad (4)$$

$$\Delta\theta_C = 7.58 \times 10^{-5}T - 2.58 \times 10^{-2} \text{ (K)} \quad (5)$$

2.3.2 水当量の決定

熱容量が既知の標準試料として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を使用し、Ptるつぼに入れて所定の温度に加熱後、試料測定と同様の手順で熱量計に投入して水温上昇を測定した。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の熱容量 ΔH はKelley³⁾ により与えられた値を用い、その温度依存性は次式により表される。

$$\begin{aligned} H_T - H_{298\text{K}} &= 1.150 \times 10^2 T + 5.899 \times 10^{-3} T^2 \\ &\quad + 3.507 \times 10^6 T^{-1} - 4.657 \times 10^4 \text{ (J/mol)} \\ (298\text{K} < T < 1800\text{K}) \end{aligned} \quad (6)$$

熱量計の水当量は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ による熱量計の水温上昇の測定値 ΔT を使い次式によって求められる。

$$W = m \Delta H / C_w (\Delta T - \Delta\theta) \text{ (kg)} \quad (7)$$

ここで、 m : 試料質量 (kg)

ΔH : 試料の単位質量あたりの熱含量 (J/kg)

C_w : 水の比熱 (J/kg \cdot K)

ΔT : 水温上昇 (K)

$\Delta\theta$: 空るつぼと吊り線による温度上昇 (K)

1623K~1824Kの温度範囲について水当量を測定した結果をFig. 2に示す。同図より測定結果を平均し、 $W = 2.793 \pm 0.030$ (kg) を本研究で使用する水当量とした。

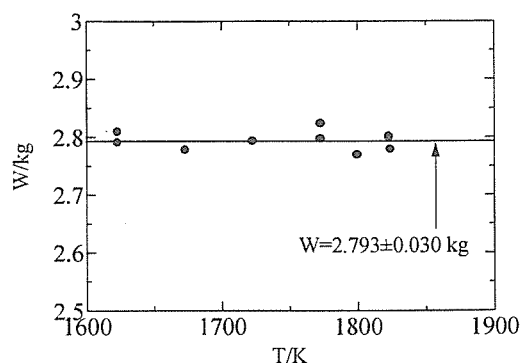


Fig. 2 Experimental result of temperature dependence of water equivalent.

2.3.3 試料作成

カスピダイン組成の原料として CaCO_3 , SiO_2 , CaF_2 の高純度試薬を用いて、モル分率が $\text{CaCO}_3 : \text{SiO}_2 : \text{CaF}_2 = 3:2:1$ となるように所要量を秤量後、十分に混合した後に

圧粉を行った。また、CaO-SiO₂系状態図を元にCaCO₃:SiO₂=3:2と混合したものを圧粉した後、1473Kに加熱してCa₃Si₂O₇を生成させてからCaF₂を加えて混合し、試料を作成する方法も試みた。

2.3.4 実験手順

上記のように作製した圧粉体を秤量した後にPt-10%Rhるつばに入れ、Pt吊り線につるし、加熱炉の均熱帯に挿入する。所定の温度で約1時間保持して試料が十分に熱的平衡に達してから熱量系の水温の測定を開始する。

熱量計の測温を開始してから15分後に試料を熱量計に投入する。このとき、熱量計の外部と熱の出入りを遮断するため、加熱炉最下部の黄銅製シャッターおよび熱量計内試料受け上部の耐火物製シャッターを試料の投入直前に開き、試料投入後は素早く閉じた。試料が入っているるつばは熱量計に投入されると試料受けの底から10~20 mm付近で停止する。

熱量計の温度は、10⁻³Kの精度で水晶温度計によって測定し、15秒ごとにコンピュータにより自動的に記録され、その測定値はコンピュータのディスプレイおよびプリンタに出力される。

本測定においては試料の投入から30分程度で水温の上昇が平衡に達する。念のためさらに約15分測定を続け、測定開始から合計1時間で測定が終了する。以上の熱量計の温度変化より、前述の(2)式からカスピダインの熱含量を求めた。

3. 結果および考察

3.1 熱含量の測定結果

本研究において作製したカスピダイン試料の熱含量の測定値をTable 1に、室温から各測定温度までにおけるカスピダインの熱含量の温度依存性をFig. 3に示す。熱含量の値は298Kを基準として単位は(kJ/mol)である。Fig. 3からカスピダインの融点は1675K~1700Kの範囲内に存在すると考えられる。カスピダインの融点は1683Kであるという報告がなされている¹⁾ので、本研究ではカスピダインの融点として1683Kを採用した。

3.2 熱含量の実験式と比熱の値

カスピダインの熱含量の値を固相ならびに液相温度範囲において直線近似を行い、実験式として次の式を得た。

$$\Delta H_s = 0.382T - 135 \pm 15 \text{ (kJ/mol)} \quad (1104\text{K} < T < 1683\text{K}) \quad (8)$$

$$\Delta H_l = 0.854T - 810 \pm 25 \text{ (kJ/mol)} \quad (1683\text{K} < T < 1827\text{K}) \quad (9)$$

この温度範囲における比熱の値は熱含量の温度微分より次のように求められた。

$$C_{p,s} = 382 \text{ (J/mol} \cdot \text{K)} \quad (1104\text{K} < T < 1683\text{K}) \quad (10)$$

$$C_{p,l} = 854 \text{ (J/mol} \cdot \text{K)} \quad (1683\text{K} < T < 1827\text{K}) \quad (11)$$

固体の比熱に関してはDulong-Petitの法則が知られており、N個の同種原子からなる結晶格子を単一振動数の3N

Table 1 Experimental results of the heat content of Cuspidine.

T/K	m/g	$\Delta T/K$	$\Delta \theta/K$	$\Delta H/kJ/mol$
1104	5.5092	0.435	0.052	295
1153	4.9275	0.409	0.056	304
1183	5.0466	0.443	0.059	323
1199	5.0046	0.438	0.060	320
1221	5.0687	0.460	0.062	333
1274	5.7480	0.540	0.067	349
1285	4.5137	0.444	0.068	353
1290	5.0580	0.495	0.068	358
1317	5.1060	0.508	0.071	363
1623	2.8502	0.417	0.096	482
1627	3.0533	0.436	0.097	475
1665	3.0533	0.453	0.099	496
1673	3.7095	0.545	0.101	512
1674	1.9417	0.337	0.101	520
1675	2.8502	0.438	0.100	507
1700	3.4458	0.616	0.103	637
1700	2.8521	0.529	0.103	639
1720	3.0533	0.574	0.104	659
1723	1.9417	0.400	0.105	650
1723	2.8502	0.561	0.104	686
1724	2.1467	0.432	0.105	652
1725	3.9588	0.721	0.105	666
1750	3.4458	0.659	0.106	687
1770	3.0533	0.611	0.107	706
1773	1.9417	0.417	0.109	679
1773	3.9588	0.768	0.109	712
1777	2.1467	0.461	0.109	701
1800	3.4458	0.713	0.110	749
1811	3.0533	0.631	0.110	730
1823	3.3845	0.698	0.112	741
1827	3.9588	0.806	0.113	749

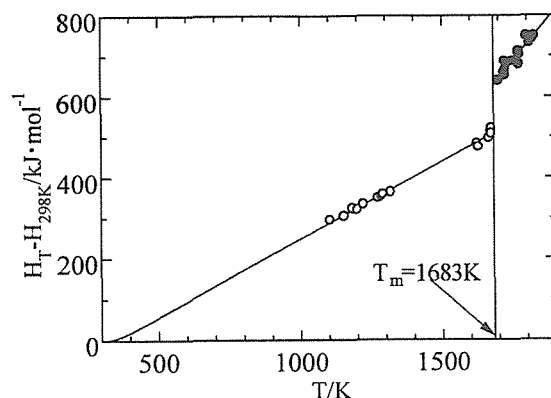


Fig. 3 Experimental results of the heat content of Cuspidine.

個の調和振動子の集まりと見なすと、高温において固体の定容比熱は気体定数を用いて次式で表される。

$$C_V = 3R \quad (= 24.94 \text{ J/g-atom} \cdot \text{K}) \quad (12)$$

さらに、定容比熱と定圧比熱の間には下記の式が成立する。

$$C_p = C_V + \alpha^2 TV / \beta \quad (13)$$

(13)式の右辺第二項は通常の結晶で0.8~2J/g-atom・K程度であると思われている⁴⁾。固体の限界比熱は25~27J/g-atom・Kであると考えられ、CaO-Al₂O₃系においては1273Kから融点において25.5J/g-atom・Kに近づくことが報告されている⁵⁾。ここでカスピダインの固相について(10)式より1グラム原子あたりの比熱を求めると25.5J/g-atom・Kであり、フッ化物を含む系であっても酸

化物系と同様にDulong-Petitの法則に従うことから、比熱は主として原子の振動によって説明できることがわかる。

3.3 カスピダインの融解熱

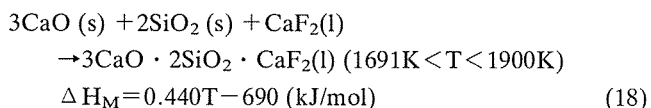
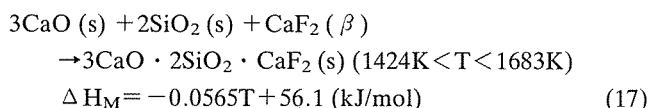
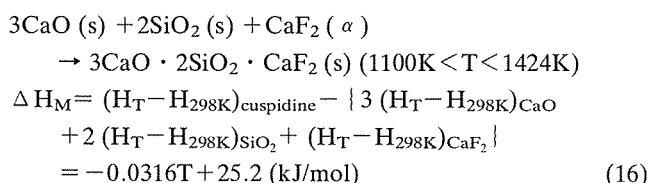
固相、液相状態で求められたカスピダインの熱含量の温度式より、カスピダインの融点 T_m を1683Kとしたときのカスピダインの融解熱ならびに融解のエントロピーは次式のように求められた

$$\Delta H_m = \Delta H_{l,1683K} - \Delta H_{s,1683K} = 119 \text{ (kJ/mol)} \quad (14)$$

$$\Delta H_m/T_m = 70.7 \text{ (J/mol} \cdot \text{K)} \quad (T_m = 1683K) \quad (15)$$

3.4 カスピダインの生成反応式および反応熱の評価

カスピダインの熱含量の測定結果と、BarinによるSiO₂, CaO, CaF₂の熱容量のデータ⁶⁾より、下記の反応式に対する反応熱として次式を得た。



3.5 X線回折結果

熱含量を測定した後のカスピダイン試料のX線回折結果をFig. 4に示す。同図よりカスピダインが生成したことは確認できたが、 $2\theta = 32^\circ$ 付近にカスピダインとは異なるピークが2つ検出された。これらのピークを持つ化合物をJCPDSカードより検索した結果、2つのピークはともにCa₂SiO₄によるものであることが判明した。Ca₂SiO₄は融点が2130℃程度と高く、測定に使用する温度域では融解しない。Ca₂SiO₄が生成する要因として、加熱中に試料から一部がSiF₂となって飛散し、組成が変化していることが考えられる。本測定では原料としてCaCO₃を使用しているが、X線回折のピークよりCa₂SiO₄以外の共存相は観察されず、CO₂は全て気体となって解離していると思われる。回折図形のピーク強度から生成したCa₂SiO₄の量を推定し、さらにカスピダインとCa₂SiO₄の間でグラムあたりの比熱について加成性が成り立つと仮定すると、微量に存在するCa₂SiO₄の熱含量測定結果に及ぼす誤差は6 kJ/molである。この値は本研究の測定誤差の範囲に収まっており、本測定値は測定精度内でカスピダインの熱含量を与えたと結論づけた。

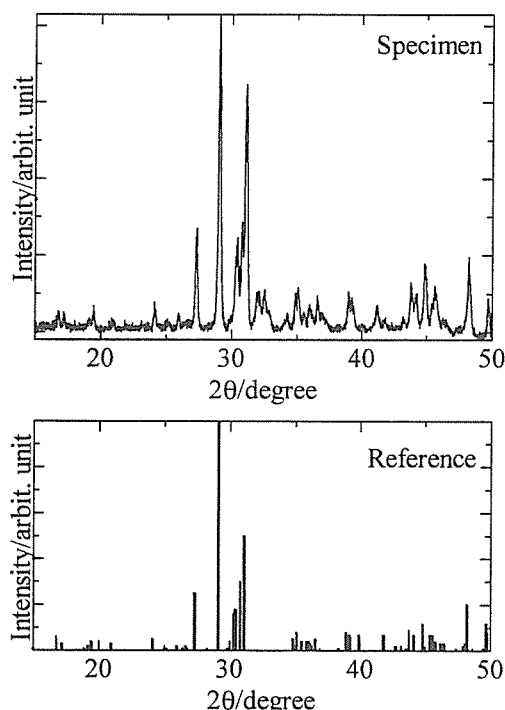


Fig. 4 Powder X-ray diffraction pattern.

4. 結言

本研究では、カスピダイン (3CaO·2SiO₂·CaF₂) の熱含量を、投下型熱量計を用いて1104K～1827Kの温度範囲において測定した。

熱含量の測定結果より、以下のことが明らかになった。

- (1) 固相状態 (1104K～1683K) における熱含量
 $\Delta H_s = 0.382T - 135 \pm 15 \text{ (kJ/mol)}$
- (2) 液相状態 (1683K～1827K) における熱含量
 $\Delta H_l = 0.854T - 810 \pm 25 \text{ (kJ/mol)}$
- (3) カスピダインの融解熱は119 (kJ/mol)、融点 (1683K) での融解のエントロピーは70.7 (J/mol·K) である。

引用文献

- 1) A. Van Valkenburg and G. F. Rynders: Am. Mineral., **43** (1958) 1195-1202.
- 2) H. Fukuyama, T. Watanabe, M. Susa and K. Nagata: Proceedings of Sessions and Symposia sponsored by the Extraction and Processing Division of The Minerals & Materials Society, the 1999 TMS Annual Meeting in San Diego, California, February 28-March 4, (1999), Edited by B. Mishra.
- 3) K. K. Kelley: "High-Temperature Heat Content, Heat-Capacity, and Entropy Data for the Elements and Inorganic Compounds", U.S. Bureau of Mines, Bulletin **584** (1960).
- 4) D. R. Gaskell: Introduction to Metallurgical Thermodynamics, McGraw-Hill, (1981) 114.
- 5) 原 茂太, 田中敏宏, 西脇醇: 高温学会誌, **22** (1997) 25-30.
- 6) I. Barin: "Thermochemical Data of Pure Substances", VCH, Weinheim (1989).