

Fig. 13. Viscosity vs fluidity.

を Fig. 13 に示す。この図から明らかなように両者は高い相関性を有していることがわかる。

以上のことから、流動性は注入温度および金型の条件を一定にして測定されれば充分実用になることが明らかとなった。

IV. 結 言

高アルミナ鋳滓の粘性および流動性を調査してつぎの結論を得た。

1. 鋳滓中のアルミナ含有量が上昇すると、各温度における粘性、液相温度は上昇し、流動性は悪化する。
2. 高アルミナ鋳滓の塩基度が上昇した場合、1550°C 付近の高温における粘性は低下するが、液相温度は上昇

し出滓温度付近の粘性は上昇する。またアルミナ 24% と 20% では塩基度の影響は同傾向を示す。

3. MgO が 10% 以上になると全般的に粘性は大巾に低下し、液相温度も低下し、また流動性も向上した。

4. Na₂O を 2% 添加した高アルミナ鋳滓の粘性、液相温度、流動性は 0% とほとんど変わらないが、5% のものは MgO 10% 以上と同じく、粘性、液相温度の低下、流動性の向上が認められた。

5. 以上の結果から、高アルミナ鋳滓の粘性、流動性を成分により低下せしめる方法には (1) 塩基度の低下、(2) MgO の上昇、(3) Na₂O の添加、が考えられるが、銑鉄の脱硫を助案すると (2)(3) の効果が大きいものと考えられる。

6. 出滓作業の難易を調査するために、流動性の測定がしばしば採用されるが、これは注入温度および金型の条件を一定にすれば可成り再現性が高い。

文 献

- 1) R. S. MACAFFERY: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., (1932)
- 2) G. R. BASHFORTH: Manufacture of Iron and Steel (1948)
- 3) J. S. MACHIN: J. Am. Ceram. Soc. 31 (1948) No. 7
- 4) 富士製鉄: 学振54委第47回 (1959年4月) 530
- 5) 製銑製鋼: 金属工学講座4, 製錬編Ⅱ (朝倉書店)
- 6) 斎藤, 川合: 鉄と鋼, 38 (1952) 2, p. 12

溶融錫-鉛 2 元系の活量の測定*

(高温における酸素濃淡電池の研究—II)

後藤 和弘**・ジョージ・セントピエール***

Measurement of Chemical Activities in Lead-Tin Binary Liquid Solution.

(Study on oxygen concentration cells at high temperature—II)

Kazuhiro GOTO and George R. ST. PIERRE

Synopsis:

The activity of tin in lead-tin binary liquid solution has been measured by the oxygen concentration cell technique at 700°C, 800°C, and 900°C. The activity of tin deviates in a positive direction from ideality, with the deviation increasing with decreasing temperature.

The activity of lead was obtained by the Gibbs-Duhem equation and it also shows the positive deviation from ideality. The free energy of solution of the lead-tin system as well as the excess free energy of solution was calculated. Also, the partial molal free energies of

* 昭和38年4月本会講演大会にて発表 昭和38年4月25日受付

** 東京大学工学部 Ph., D. *** オハイオ州立大学 Ph., D.

Fig. 2 中(a)および(b)の電池は予備実験に用いた電池であり(c)が活量測定のために使用した。

Fig. 2 (a)に示した電解質 $ZrO_2 \cdot CaO$ タブレットは -100 mesh のスタビライズド・ジルコニヤ粉末を圧縮成形した。

この電解質 $ZrO_2 \cdot CaO$ の成分は $93.7\% \pm 0.7\% ZrO_2$ $5.00\% \pm 0.01\% CaO$, $TiO_2 < 1.0\%$ および 0.07% ignition loss であつた。

予備実験に用いた全ての金属粉末および金属氧化物粉末は -100 mesh の試薬特級品を用いた。一方の電極の Ni-NiO 円板は各 2,000 g づつを完全に混合し, 2.54cm 直径のダイスで圧縮成型した。また一方の極である円板もまったく同様の手法で作成した。以上3種の円板は両端に白金板をおいて Pt|Ni-NiO| $ZrO_2 \cdot CaO$ |Cu-Cu₂O|Pt の順序で最後に 14,000 psi. の圧力で接着単体化を行なつた。

バインダーとして少量の蒸留水, アルコールを用いたこともあつた。

Fig. 2 中(b)の電池作成には, まず Fe-FeO 粉末混合体をアルミナルツボ中にスタンプし $ZrO_2 \cdot CaO$ 粉でその上を覆つた。つぎに上記のアルミナルツボより小なる $ZrO_2 \cdot CaO$ ルツボ中に Ni-NiO 粉末混合体をスタンプした。最後にこれら二つのルツボをかさね合せ Pt|Ni-NiO| $ZrO_2 \cdot CaO$ |Fe-FeO|Pt の電池を作成した。リードワイヤーは当然アルミナ絶縁管にて覆つた。

Fig. 2 中(c)の錫の活量測定用電池は上記の二重ルツボ構造の電池とほぼ同様の手法にて作成した。この場合 Sn と Pb を均一な溶融合金とするためあらかじめその混合物 20 g 位を 14,000 psi の圧力で圧縮し円板状に成型しておいた。

かくのごとくして作成した電池は反応管中央部にセットし清浄系列を通したアルゴンガスを充分流した。

反応管内部圧力は外気より常に 3~5cm Hg だけ高圧にし空气中よりの酸素の混入を防止した。

反応管内が完全にアルゴンガスによつて置換された後電源を入れ温度を上げた。実験温度および起電力が安定した後, ポテンシオメーターにてその起電力と温度を数回読んだ。

実験終了後は Pb-Sn 合金は ASTM標準分析法 E46-56 (ヨード滴定法による錫分析)を行なつた。錫分析の精産は $\pm 0.3\%$ 以上であつた。

尚活量測定の一部は著者らによつて実験室的に Zr の硝酸塩より作成された純 $ZrO_2 \cdot CaO$ ルツボにより挙行された。その作成法は下記のごとくである。

(1) $ZrO(NO_3)_2$ 20% 溶液と $CaCO_3$ の稀硝酸溶液

を CaO 0.15 モル ZrO_2 0.85 モルの比で混合する。

(2) 2昼夜かけて温浴上にて加熱乾燥し $120^\circ C$ にて $ZrO(NO_3)_2$ を分解し NO_2 ガスを放出せしめる。

(3) 2日間 $1350^\circ C \sim 1400^\circ C$ に加熱する。

(4) 焼結粉末を 15,000 psi で直径 2.54 cm の円柱状に加圧成形し, その中心部にドリルで穴をうがつ。

(5) このルツボを還元雰囲気中で 3h $1500^\circ C \sim 1700^\circ C$ に高周波炉にて加熱する。

(6) 最後にルツボに附着せる黒鉛を $700 \sim 800^\circ C$ に 1~2h 空气中で加熱し酸化除去する。

III. 実験結果および考察

Fig. 2 中(a)および(b)で示される2種の予備実験電池の起電力測定の結果は Fig. 3 および Fig. 4 に金属および酸化物の反応標準自由エネルギー変化として示してある。

この場合測定される平衡可逆起電力は次の式で示される。

$$\begin{aligned} \Delta F_1^0 &= -nEF = \Delta F_{Cu_2O}^f = \Delta F_{NiO}^f \\ &= RT \log \frac{p_{O_2}(Cu-Cu_2O)}{p_{O_2}(Ni-NiO)} \end{aligned}$$

ここで示す ΔF_1^0 は下記の cell reaction の標準反応

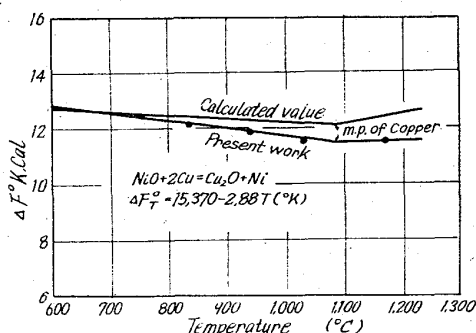


Fig. 3. Free energy change of the reaction: $NiO + 2Cu = Cu_2O + Ni$.

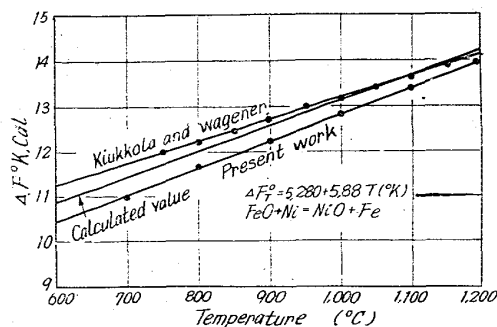


Fig. 4. Free energy change of the reaction: $FeO + Ni = NiO + Fe$.

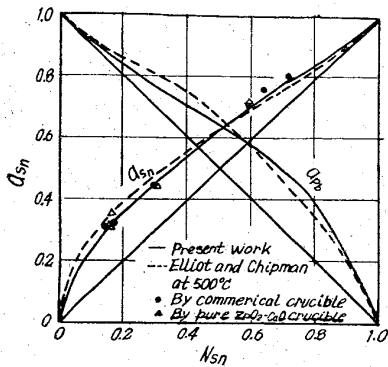


Fig. 5. Activity of Sn vs. N_{Sn} at 700°C.

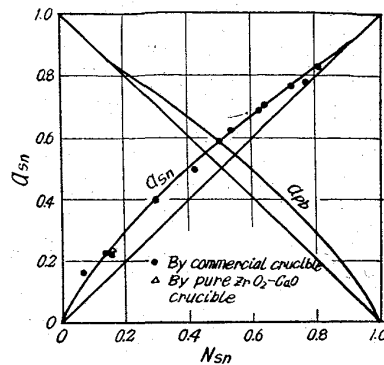


Fig. 6. Activity of Sn vs. N_{Sn} at 800°C.

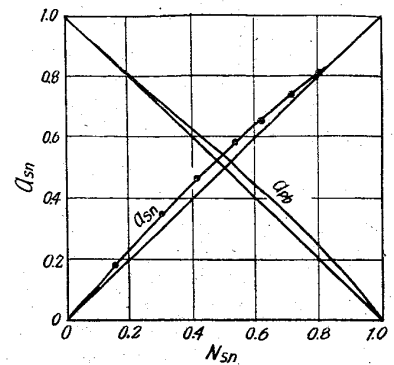
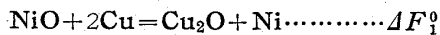


Fig. 7. Activity of Sn vs. N_{Sn} at 900°C.

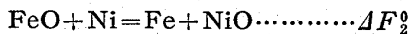
自由エネルギー変化量である。



上記 ΔF_1^0 と温度の関係を示したのが Fig. 3 でありその実験式は下記のごとく求めた。

$$\Delta F_1^0 = 15,400 - 2 \cdot 87T (\text{°K}) \quad (700 \sim 1050\text{°C})$$

全つたく同様の原理で Fig. 4 に示したとき ΔF_2^0 を下記のごとく求めた。



$$\Delta F_2^0 = 5,280 + 5 \cdot 88T (\text{°K}) \quad (700 \sim 1200\text{°C})$$

なお図中 Calculated value とあるのは ELLIOTT and GLEISER⁹⁾による。表の FeO, Cu₂O, NiO などの標準生成自由エネルギーより計算した値である。

また Fig. 4 には KIUKKOLE and WAGNER⁴⁾による結果も示してある。これらと本実験結果との差異については続報¹⁰⁾において詳しい考察を行なう予定であるが計算に用いた生成自由エネルギーの値の誤差範囲以下であることだけ附言しておく。以上の予備実験の結果より本実験に使用せる ZrO₂·CaO の固体電解質が完全な酸素アニオン導体であることが判明した。予備実験よりガス清浄系列は充分作動した酸素濃淡電池というものの実験技術を体得できた。

鉛-錫合金中の活量の測定結果は Fig. 5, 6 および 7 にはれぞれ示してある。

図中黒点は市販の ZrO₂·CaO ルツボを電解質に使用した結果である。また三角は前述のごとき手法によつて著者らによつて作成された ZrO₂·CaO ルツボを電解質として使用した結果であり、両者はよく一致したと考えられる。鉛の活量は GIBBS-DUHEM の式を用いて計算した。

Fig. 5, 6 および 7 より明らかなごとく鉛および錫の活量は Raoult 標準より正に偏倚し、温度が高くなるにしたがつて理想溶液に近づくことがわかる。

Fig. 5 中点線で示してあるデータは ELLIOTT and CHIPMAN⁵⁾による Pb-Sn-Cd 三元系の Cd の活量測定

結果より GIBBS-DUHEM の式より計算したものである。彼らの値は 500°C における値であるが一般に三元系の GIBBS-DUHEM 積分は非常に精度が悪いため直接著者らの結果と比較できないと思われる。

また丹羽らの測定¹¹⁾は H₂-H₂O ガスとの平衡実験より Sn の活量を測定し丹羽らの報告¹²⁾の Fig. 2 に 800°C における結果を示しているが、本実験の結果 (Fig. 6) よりわづかに正の方に偏倚している。

Fig. 8 は Pb-Sn の混合による自由エネルギー変化量を下記の式により計算しその結果を示している。

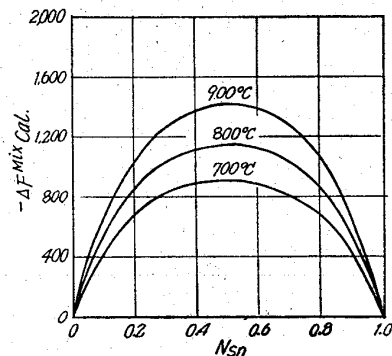


Fig. 8. Free energy of mixing of Pb-Sn alloys.

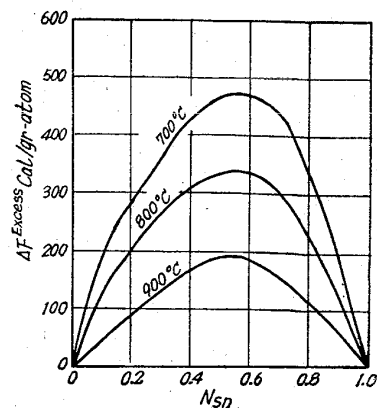


Fig. 9. Excess free energy of mixing of Pb-Sn alloys.

$$\Delta F^{mix} = RT(N_{Pb} \ln a_{Pb} + N_{Sn} \ln a_{Sn})$$

同様に Fig. 9 は Pb-Sn の混合による過剰自由エネルギー変化量を下記の式により計算し、その結果を示している。

$$\Delta F^{excess} = RT(N_{Pb} \ln \gamma_{Pb} + N_{Sn} \ln \gamma_{Sn})$$

なお Fig. 10 および Fig. 11 は Pb-Sn 系の各成分の部分モル自由エネルギーおよび過剰部分モル自由エネ

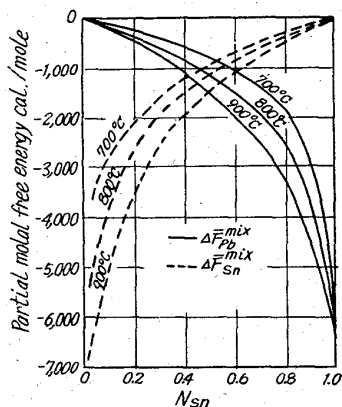


Fig. 10. Partial molal free energy of Pb and Sn.

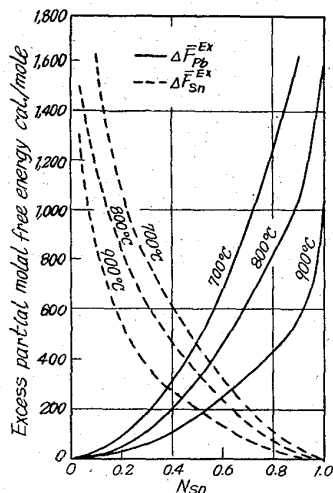


Fig. 11. Excess partial molal free energy of Pb and Sn.

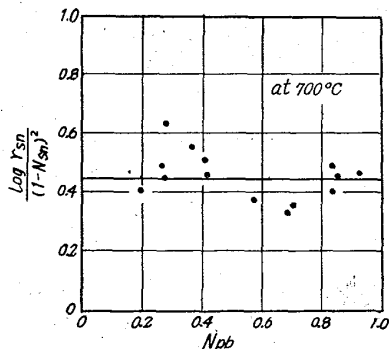


Fig. 12. Relationship between $\log \gamma_{Sn} / (1 - N_{Sn})^2$ and N_{Pb} .

ルギーをそれぞれ示している。

Fig. 12 には GIBB-DUHEM 積分におけるいわゆる α -plot を示している。この α -plot が非常に散乱するのは錫の活量係数 γ_{Sn} が 1 に近い値であるゆえと考えられる。ゆえに下記に示すごとく γ_{Sn} の小なる変動は α -plot に大きな変動をもたらす。

$$\alpha_{Sn} = \frac{\ln \gamma_{Sn}}{N_{Pb}^2} = \frac{\gamma_{Sn} - 1}{N_{Pb}^2}$$

$$[\text{もし } \epsilon \ll 1 \text{ なら } \ln(1 + \epsilon) = \epsilon]$$

$$\therefore d\alpha_{Sn} = \frac{1}{N_{Pb}^2} \cdot \frac{d\gamma_{Sn}}{\gamma_{Sn}} - 2 \frac{dN_{Pb}}{N_{Pb}^3} \ln \gamma_{Sn}$$

$$\left| \frac{d\alpha_{Sn}}{\alpha_{Sn}} \right| = \frac{d\gamma_{Sn}}{\gamma_{Sn} \ln \gamma_{Sn}} - 2 \frac{dN_{Pb}}{N_{Pb}}$$

$$= \left| \frac{d\gamma_{Sn}}{\gamma_{Sn}(\gamma_{Sn} - 1)} \right| + 2 \left| \frac{dN_{Pb}}{N_{Pb}} \right| \text{ もし } \gamma_{Sn} = 1.0$$

例えば $\gamma_{Sn} = 1.05$, $d\gamma_{Sn} = 0.02$, $\frac{dN_{Pb}}{N_{Pb}} = 0.05$ だと

$$\text{すると, } \left| \frac{d\alpha_{Sn}}{\alpha_{Sn}} \right| = 0.4 + 0.1 = 0.5$$

ゆえに上述のごとく α -plot は非常に変動し、それによる鉛の活量の計算の精度は非常に悪くなる。ここに GIBBS-DUBEM の積分の欠点があることがわかる。

一方本実験結果より Pb-Sn 合金が正規溶液か否かという判定には次の二つの条件を満足するか否かを考えればよい。

(1) 一定濃度で上述の α -plot が全濃度範囲で一定であるか否か?

(2) 次の関係式を満足しているか否か?

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial 1/T} \right)_{P, N_1, N_2} - T \alpha = 0$$

Fig. 8に示すごとく ΔF^{mix} は $N_{Sn} = N_{Pb} = 0.5$ において対称であり、また α -plot も一定のごとく見受けられるが上記の第2の関係式を満足しないので正規溶液でないことがわかる。

上記第2の関係式は混合のエントロピーが理想溶液と同じであり混合熱は温度に関係しないで一定であるという正規溶液の定義より下記のごとくして求まる。

$$\Delta F^{mix} = \Delta H^{mix} - T \Delta S^{mix} : \ln \gamma_1 = \alpha N_2^2, \ln \gamma_2 = \alpha N_1^2$$

$$\Delta F^{mix} = RT[\alpha N_1 N_2 + N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2]$$

$$\Delta H_{N_1 N_2}^M = \left(\frac{\partial \Delta F^{mix} / T}{\partial 1/T} \right)_{P, N_1, N_2}$$

$$= \frac{d}{d 1/T} \left[R(\alpha N_1 N_2 + N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2) \right]_{P, N_1, N_2}$$

$$= RT \alpha N_1 N_2$$

$$\therefore \left(\frac{\partial \alpha}{\partial 1/T} \right)_{P, N_1, N_2} - \alpha T = 0$$

ALCOOK⁶⁾は coulombmetric titration 法を用いて溶融鉛中の酸素の飽和溶解量を測定し 700°C にて 0.13 atomic % を得ている。ゆえに錫の活量におよぼす酸素の影響は本実験において無視し得る位小であると考えられる。

一方鉛の活量におよぼす酸素の影響も充分小であると考えられるのでこれも無視している。

Sn の蒸気圧は 692°C で 10^{-4} atm 位, 809°C にて 10^{-3} atm 位であるので Pb-Sn 合金中の Sn の含有量は長時間 700°C 以上に保持すると蒸発により減少する。しかし本実験のごとき 1h 以内の加熱ではあまり問題にならぬと考えられる。

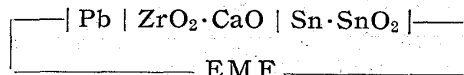
また平衡起電力は反応管内の雰囲気非常に敏感でアルゴンガス中に CO あるいは CO₂ ガスを微量混入すると起電力は急激に変化し、またアルゴンガスのみを流すと徐々にもとの平衡可逆起電力にもどる。

本実験においては寸法の異なる4種類の ZrO₂·CaO ルツボを用いたが、その測定結果に差違はみとめられなかった。

この事実は両極雰囲気混合により測定起電力に影響を与えるというような可能性のないことを示していると考えられる。

ゆえに上述のごとき結果より著者らは鉛の活量の精度は悪いが錫の活量はかなり正確に測定できたと考える。

以上の測定の後、電解質内の酸素の拡散速度、電池の分極現象、および coulombmetric titration の可能性を調べるため下記の電池を作成した。



電池が実験温度において平衡状態に達した後、628°C にて 0 から 900 mV の外部電圧をかけ電流を測定した。

その測定結果は Fig. 13 に示してある。

平衡可逆起電力はガルバノメーターの測定によると 238.8 mV, マイクロアンメーターの測定によると 243.7 mV であった。Fig. 13 に示してあるごとく平衡起電力は外部電圧に対して完全に可逆的であることがわかり分極現象も起きていないことがわかる。

Fig. 13 の電流より酸素の拡散速度が計算できる。また図中の直線の傾きは上記電池の全電気回路の全抵抗を示すがその大部分は電解質の電気抵抗と考えられ、その値は 628°C にて $4.59 \times 10^{-4} \Omega$ であった。

以上の結果より平衡起電力は外部電圧に対して完全に可逆的であり、分極現象もおきていないことが明らかとなった。

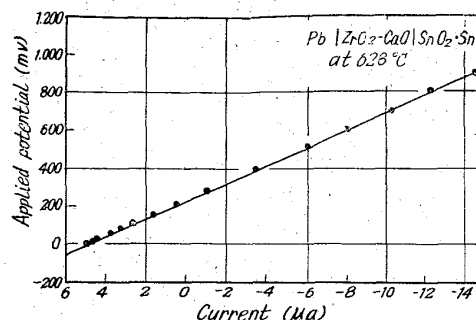


Fig. 13. Relationship between the applied potential and current of the cell: Pb | ZrO₂-CaO | SnO₂·Sn.

さらに 710 ± 5°C にて外部電圧 2.00 volts をもつて錫極から逆に鉛極に酸素を移動させるため数十分間電流を流したが定量的な coulombmetric titration は失敗に終わった。

失敗の原因は鉛極における酸素分圧を調整しなかつたためと考えられる。

IV. 結 言

固体電解質 ZrO₂·CaO を用い、溶融合金の活量を測定し得るような酸素濃淡電池を組み立て錫-鉛系の錫の活量を 700°C, 800°C および 900°C にて測定した。

その結果鉛と錫の活量は Roault の法則より正に偏倚しその偏倚の度合は濃度が高くなる程小さくなった。

また Pb-Sn 系は正規溶液でないことがわかった。

Pb-Sn 系の混合自由エネルギー変化など、本二元系の熱力学的数値を計算した。

さらに GIBBS-DUHEM 積分における α -plot の精度について考察を行ない、その相対誤差の計算式を呈示した。

終りに錫-鉛合金の錫の分析および市販 ZrO₂·CaO の分析を行なつてくれたオハイオ大学工業実験研究所の John D. BIRLE 氏に感謝の意を表す。

また著者らは本論文発表に種々御支援下さいました、東京大学工学部冶金学科教授松下幸雄工学博士に深く感謝する。

文 献

- 1) K. ATARASHIYA, M. UTA, M. SHIMOJI and K. NIWA: Bul. of Chem. Soc. of Japan, 33 (1960) 5
- 2) 後藤和弘, ジョージ R. セントピエール: 日本鉄鋼協会第65回講演大会発表, 本誌投稿中
- 3) J. F. ELLIOT and M. GLEISER: "Thermochemistry for Steelmaking" Addison-Wesley Publishing Company (1960)

- 4) K. KIUKKALA and C. WAGNER: J. of Electrochem. Soc., 104 (1957) 379
 5) J. F. ELLIOTT and J. CHIPMAN: J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951), p.2682
 6) C. B. ALCOCK: Phys. Chem. and Technology of Steelmaking Conference to Commemorate the Career of J. CHIPMAN. MIT (1962)

炭素鋼の合成粉末スラグ処理の効果について*

(合成スラグによる溶鋼処理に関する研究—II)

加藤 剛 志**

On the Effects of Treating with Synthetic Powdered Slag on a Carbon Steel.

(Study on the treatment of molten steel with synthetic slag—II)

Koshi KATO

Synopsis:

Molten carbon steels were treated with a small quantity of synthetic powdered slag consisting of CaO, Al₂O₃ and so on at pouring period in order to accelerate the desulfurization or deoxidation, and to change the shapes and qualities of inclusions and improve the steel qualities.

It was found that (1) the desulfurization of molten steel advances rapidly and (2) mainly the sulfide inclusions decrease and the stringer-type inclusions do in the case-hardening steels and (3) larger inclusions turn into smaller inclusions and (4) the toughness of steels, particularly, its impact value, is improved remarkably.

Thus, it was evidenced that the treatment of molten steel with synthetic powdered slag would be useful for the rapid refining of steels.

(Received 26 Apr. 1963)

I. 緒 言

一般に溶鋼の精錬にはスラグが関与するわけであるが第I報¹⁾においては軸受鋼を酸性溶滓で処理することにより、主としてその非金属介在物の形態を変化せしめることを試み、それが鋼質におよぼす影響について調査した。

ここではスラグによる溶鋼の精錬およびそれともなう非金属介在物の変化を迅速に行なわしめ、これを鋼の迅速精錬、品質改善と結びつける目的で溶鋼を出鋼時、各種の合成した粉末スラグを添加、処理することによつて、それが介在物の挙動および鋼質におよぼす影響について調査した。利用した各スラグの組成は主に基礎実験の結果、溶鋼に対して脱硫および脱酸作用の秀れたものである。したがつて、本研究のねらいは脱硫および脱酸にあるので、介在物の変化が考えられ、しかも好ましい方向への変化が期待される。

II. 小型誘導炉溶解による炭素鋼の合成粉末スラグ処理

(1) 実験試料の溶製

雰囲気調整可能な実験用の塩基性高周波真空誘導炉により、約6kgの炭素鋼(C 0.17%)をアルゴンガス雰囲気中で溶解し、溶け落ち後、硫黄(試薬硫化鉄(S 33.7%)により)を添加して高目にした。ついで、炉蓋を開放して大気雰囲気とし、まず約半分の溶鋼を金型に出鋼し、つづいて残つている溶鋼にTable 1に示すような各種の合成スラグをそれぞれ添加し、充分に攪拌した。なお、この間ふたたび通電しインマージョンパイロメーターにより測温を行なうとともに2~5mn保持してからさきの鑄型にふたたび出鋼した。用いた坩堝はマグネ

* 昭和37年10月本会講演大会にて発表

昭和38年4月26日受付

** 大同製鋼株式会社中央研究所