

669.654, 541.124, 541.136, 24
(67) 溶融錫-鉛2元素の

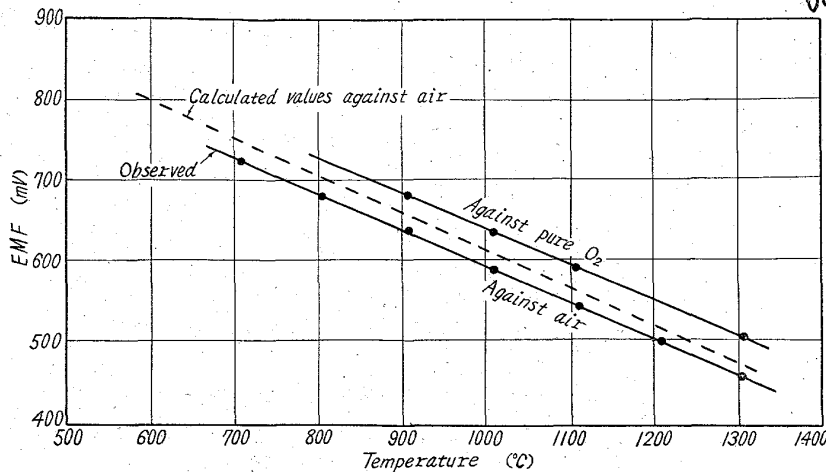


Fig. 4. Calibration curve of EMF against temperature in air and pure argon.

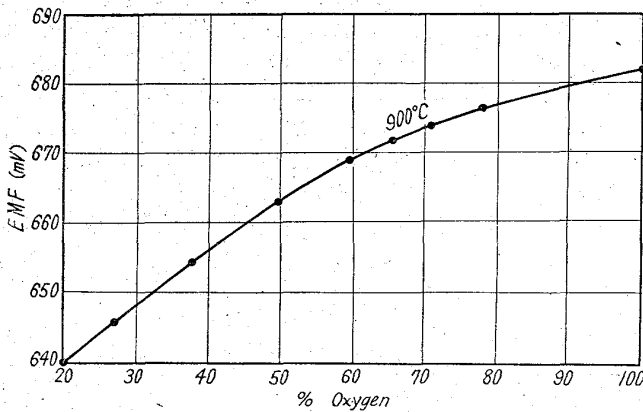


Fig. 5. Calibration curve of EMF against % oxygen in argon-oxygen gas mixtures.

III. 結 言

以上の実験結果より固体電解質 $ZrO_2 \cdot CaO$ を使用せる酸素濃淡電池は未知の酸素分圧を有する高温ガス中の酸素分圧を直接、迅速に測定する計器として使用し得ると考えられる。特に溶鋸炉排ガス中の酸素分圧、平炉および転炉中の酸素分圧の変化などの測定を簡単に行ない得ると考えられる。

文 献

- 1) K. KIUKKOLA and C. WAGNER: J. Electrochem. Soc., 104 (1957), p. 379
- 2) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: "Thermochemistry for Steelmaking" Addison-Wesley Co. (1960)

活量の測定

(高温における酸素濃淡電池の研究 - I) 63067

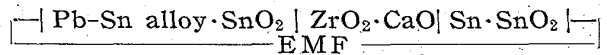
東京大学工学部 ○後 藤 和 弘
オハイオ州立大学 ピ エ ール
Measurement of Chemical Activities in Lead-Tin Binary Liquid Solution. 414~416
(Study on oxygen concentration cells at high temperature— I)

Kazuhiro GOTO and George R. St. PIERRE.

I. 緒言および測定原理

溶融錫-鉛2元素は重要な合金系にもかかわらずその活量が測定されていない。

著者らは前報のごとき固体電解質 $ZrO_2 \cdot CaO$ を使用し溶融合金中の活量の測定を行ないうるような酸素濃淡電池を組み立てた。電池の構成は下記のごとくである。



上記のごとき電池の可逆起電力 E は次の式で与えられる。

$$E = - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Sn}}$$

II. 実験経過および結果

活量の測定温度は 700°C 、 800°C および 900°C である。実験用反応管内の略図は Fig. 1 に示してある。

実験手法はまず二重ルツボ構造の電池の作製よりはじまる。Pb-Sn 合金は各粒状金属をよく混合し、次に直径 1 inch の円板に $14,000 \text{ lb/inch}^2$ の圧力でプレスする。これをアルミナ製の外側のルツボの底に入れ周囲を SnO_2 粉末で完全に覆う。リードワイヤーとしては合金に対する相互溶解度の小なる鉄線あるいはニクロム線を用いる。次にその上に固体電解質 $ZrO_2 \cdot CaO$ ルツボを入れこの電解質ルツボ内に標準極としての純錫粒と SnO_2 粉末を入れた。リードワイヤーとしては同じく鉄線あるいはニクロム線を用いた。電池は作製後

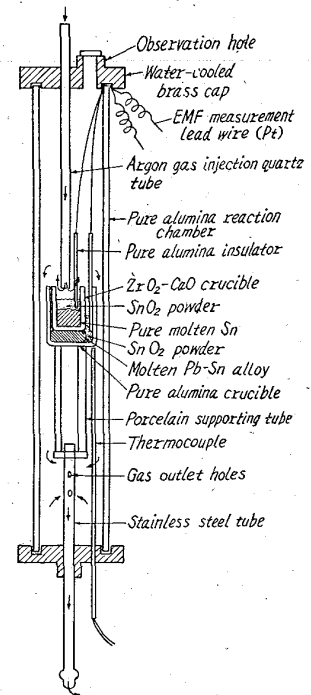


Fig. 1. Schematic diagram of reaction chamber.

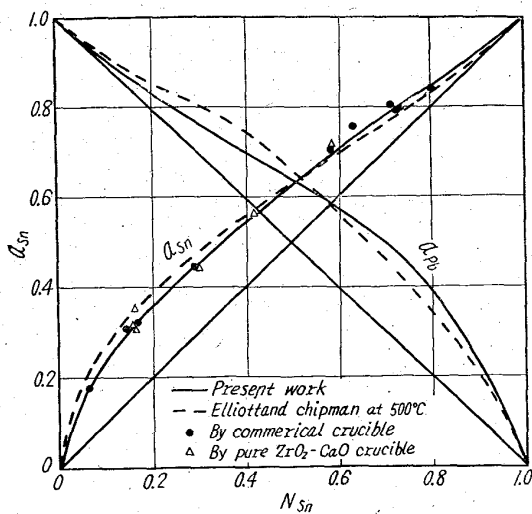


Fig. 2. Activities of Sn and Pb vs. mole fractions at 700°C.

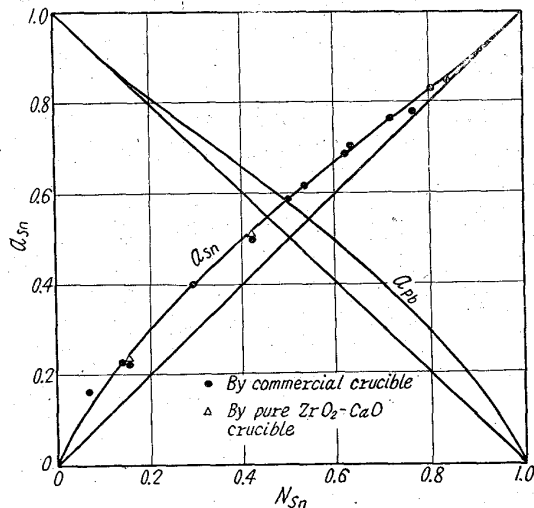


Fig. 3. Activities of Sn and Pb vs. mole fractions at 800°C.

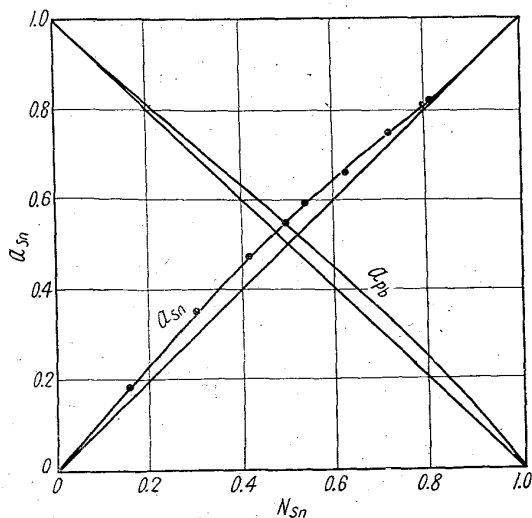


Fig. 4. Activities of Sn and Pb vs. mole fractions at 900°C.

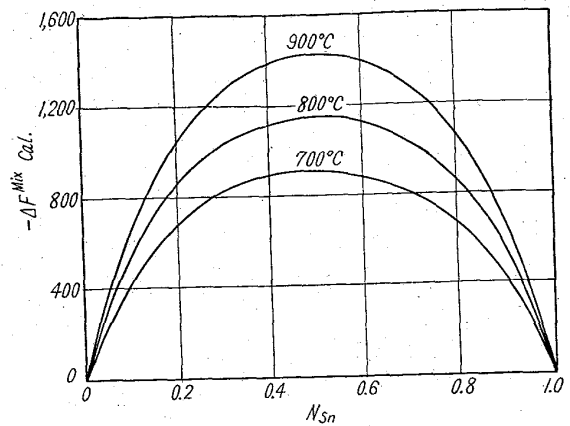


Fig. 5. Free energy of mixing of Sn-Pb alloys.

反応管内に注意深く装入しアルゴンガスで完全に反応管内を洗う。電源を入れ加熱し測定温度にし起電力が安定してからそれを測定記録した。反応管内の温度の変化は±1°C以下であり起電力測定に用いたポテンショメーターの精度は±0.01 mVであった。起電力測定後錫-鉛合金は冷却後、ASTM 標準分析法 E46-56 法によつて行なわれた。錫の分析精度は±0.3%以下である。

なお電解質に用いた ZrO₂·CaO ルツボはアメリカ国内で市販のものであるが、一部 ZrO(NO₃)₂ と CaCO₃ より作った ZrO₂·CaO 固溶体粉末で焼成したルツボを用いた。

実験結果はFig.2より Fig.5 に示してある。Fig.2 は 700°C における測定結果で図中△印で示してあるのは CaCO₃ と ZrO(NO₃)₂ より作製したルツボを用いた結果である。破線のカーブはELLIOTT and CHIPMAN¹⁾ が Cd-Pb-Sn 3元系の Cd の活量の測定結果より Gibbs-Duhem 積分により計算した結果である。周知のごとく3元系の Gibbs-Duhem 積分はその精度が著るしく悪く、著者らは本実験結果と彼等の計算結果を直接比較論議すべきであるとは考えない。

Fig.3 および Fig.4 は 800°C および 900°C における測定結果である。

Fig.5 は Pb-Sn 2元溶液の生成自由エネルギーである。図中のカーブの形より Pb-Sn 系は一見規則溶液のごとく見られるが実際には下記の式を満足しないで Pb-Sn 2元溶液は規則溶液でないと考えられる。

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial 1/T}\right) P N_{Pb} N_{Sn} - T \alpha = 0$$

ここで α は $\alpha = \frac{\log \gamma_{Sn}}{(1-N_{Sn})^2}$, T は絶対温度, γ_{Sn} は Raoult 標準の錫の活量係数, N_{Sn} , N_{Pb} はそれぞれ錫と鉛のモル分率, P は系の圧力である。

III. 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立て、Pb-Sn 系の Sn の活量を 700°C, 800°C および 900°C で測定した。

その結果鉛と錫の活量は Raoult の法則より正に偏異しその偏異の度合は温度が高くなる程小さくなった。

また Pb-Sn 系は一見規則溶液のごとく見られる

が実際にはそうでないことも明らかになった。

文 献

1) J. F. ELLIOTT and J. CHIPMAN: J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951) 2682

541.123, 28:546.17-13

=669.786, 669.12-404

(68) 溶鉄の窒素吸収速度におよぼす炭素, 珪素の影響 63068

(溶鉄の窒素吸収速度に関する研究-I)

名古屋大学工学部

工博 井上 道雄・○長 隆郎

Effects of Carbon and Silicon on the Rate of Absorption of Nitrogen in Liquid Iron.

(Studies on the rate of absorption of nitrogen in liquid iron-I)

Dr. Michio INOUE and Takao CHŌ.

I. 緒 言

溶鉄中へのNの溶解度については古くから関心が持たれ、数多くの研究がおこなわれてきたが、近年に至り、種々の共存元素のもとにおける溶解度が一段と詳細に検討され溶鉄中におけるNの熱力学的挙動も明らかとなりつつある。一方において気相から溶鉄へのNの溶解速度についても実際の製鋼造塊過程を考へるときその基礎的研究の重要性は言うまでもない。Nの溶解速度に関する機構としては最近 FISCHERあるいは BOGDANDY らにより、またわが国においても丹羽教授により溶鉄-気相界面における拡散膜理論の適用によつて解明されるに至つた。すなわちそれは diffusion control による process といふことができる。本研究は溶鉄の側に立つて共存する諸元素が以上の process によるNの吸収速度にいかなる影響をおよぼすかを究明せんとするもので、まずCおよびSiについて検討した。

II. 実験装置ならびに実験方法

まづ基準となる純鉄試料としては、電解鉄を真空中で少量のFe-C合金を添加溶解し、酸素含量を0.009%以下としたものを用いた。C添加用のFe-C合金は電解鉄と黒鉛より合成したもの、Siは99%の金属を用いた。実験装置は真空溶解装置をつけた高周波電気炉とガス洗滌純化装置、ガスホルダーからなる(図省略)。N吸収実験にはマグネシア坩堝(内径38mm, 高さ100mm)に試料400gを入れ、真空中で約60mm溶解して酸素を除いた後、N送入用石英管の先端を湯面から15mmになるようにセットする。実験温度は1600°Cを選び、一旦反応管内をArで置換した後、洗滌したNを中央の石英管を通し1l/mnの速度で送り込む。しかる後適当な時間毎

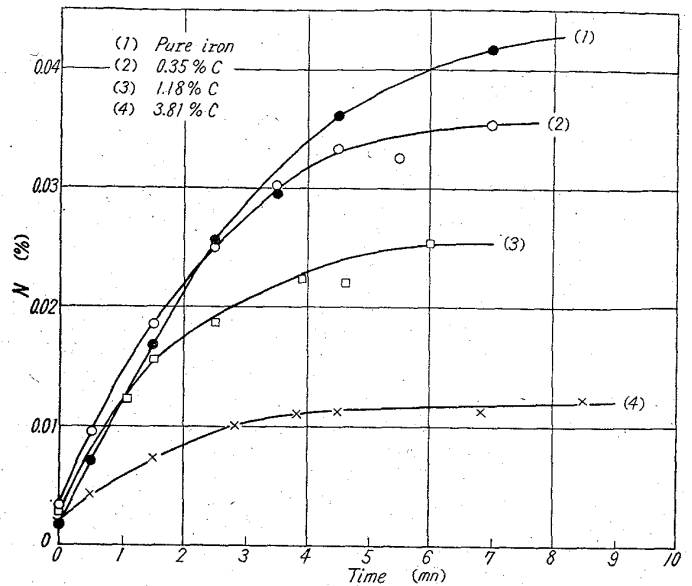


Fig. 1. Rate of absorption of nitrogen in liquid iron.

に上部の試料採取口から内径4mmの石英管を湯の中へ挿入、毎回約10gの試料を吸い上げ水中に急冷し分析試料とした。温度測定は光高温計を用い湯面を中央の石英管の内を通して測定し、N分析には水蒸気蒸溜法によつた。

III. 実験結果ならびに考察

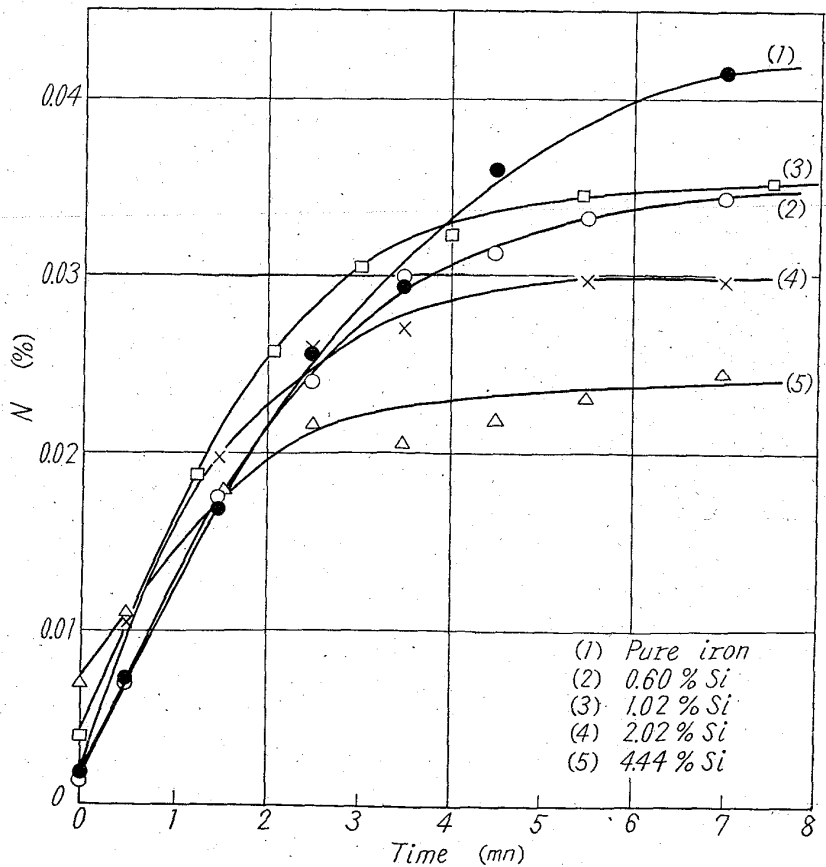


Fig. 2. Rate of absorption of nitrogen in liquid iron.