

2. 純鉄の造塊に際して純鉄の板を定盤の上に敷くとインゴットのブローホールを減少させ、インゴットケースの寿命を著しく増大させることができる。

3. 転炉により製造された純鉄を大気中で溶解し、純鉄の板を定盤の上に敷いたインゴットケースに注入したところ、脱酸剤を全然使用せずに健全なインゴットが得られた。

4. 転炉により製造された純鉄を真空高周波溶解し、これをさらに大気中で再溶解して純鉄の底板を敷いたインゴットケースに脱酸剤を加えずに注入すると、酸素量が非常に高いにもかかわらずキルド鋼に匹敵し得る健全なインゴットが造られた。

文 献

- 1) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 555~557
- 2) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1472~1474
- 3) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 504~507

(107) 鉄および鉄酸化物の酸化還元速度の測定法について

(高温における酸素濃淡電池の研究—V)

東京大学工学部

工博○後藤 和弘・工博 松下 幸雄

On the Measurement of the Oxidation or Reduction Rate of Pure Iron or Iron Oxides.

(Study on the oxygen concentration cells at high temperature—V)

Dr. Kazuhiro GOTO and Dr. Yukio MATSUSHITA.

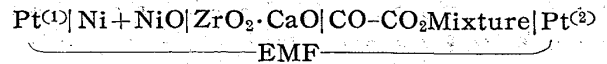
I. 緒言および測定原理

2300°C 以上の高い融点を有する固体電解質, $ZrO_2 \cdot CaO$ は, この固溶体に含まれる酸素イオンの格子欠陥が移動することによって純粋な酸素アニオン伝導体として使用される。この固体電解質を用い, 種々の酸素濃淡電池を作製することにより著者らは既報のごとく, 溶融鉛錫合金中の錫の活量の測定¹⁾, 高温ガス中の酸素分圧の直接測定²⁾, 鉄酸化物他各種金属酸化物の標準生成自由エネルギー³⁾, および溶融 $PbO-SiO_2$ スラッグ中における酸素分圧の測定⁴⁾ などの色々な研究を行なってきた。

本報においては $CO-CO_2$ 混合ガスにより鉄を FeO あるいは FeO を Fe_3O_4 までに酸化せしめ, または逆に Fe_3O_4 を FeO , あるいは FeO を Fe までに還元せしめ, その反応後の $CO-CO_2$ ガス中の酸素分圧を連続的に測定することより各種の反応速度を測定する方法を実験的に示したのでその結果を報告する。

ゆえに本研究の研究目的は鉄, あるいは各種鉄酸化物の酸化あるいは還元の詳細機構を解明せんとするものではなく, 酸素濃淡電池が, ある高温反応によりガス相中の酸素分圧が連続的に変化するような高温反応の反応速度を測定することに使用され得るか否かを実験的に研究することにある。

測定原理は下記のごとく, 非常に簡単なものである。今, 次のごとき酸素濃淡電池を組み立てる。



この電池の可逆平衡起電力は E 次式で示される。

$$E = -\frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}^{(2)}}{P_{O_2}^{(1)}}$$

すなわち左極と右極の酸素分圧の比と温度によつて E は決まるわけである。

$Ni + NiO$ 標準極における酸素分圧は $Ni + 1/2 O_2 = NiO$ の化学平衡により決り, $CO-CO_2$ ガス極の酸素分圧は下式のごとく CO と CO_2 の分圧によつ決る。



ゆえに起電力, E と温度, T を測定することにより $CO-CO_2$ の混合比を測定することができる。($Ni + NiO$ 極の酸素分圧は既知として)。いいかえれば分析のため $CO-CO_2$ 混合ガスを外部にとりだして冷却させた場合などに避けがたい carbon deposition による組成変化を避けることができ, かつ混合ガスの組成の変化を連続的に測定することができる。

すなわち, 既知の組成の $CO-CO_2$ 混合ガスを反応管内に送り, 反応を起せしめ, 後, 高温のまま反応管の出口に近い所で反応後の $CO-CO_2$ 混合ガスの組成を酸素濃淡電池により決定することにより, 反応したガスの量がわかり, したがって酸化還元速度がわかるという具合に考えられる。ゆえに反応によりガス中の酸素分圧が変化するような高温反応, 例えば鉱石の酸化還元, 脱炭反応, ガス脱硫反応など一般の冶金反応速度にも応用ができると考えられる。

II. 実験装置および実験方法

酸素濃淡電池, $Ni \cdot NiO \cdot Pt | ZrO_2 \cdot CaO | Pt : CO-CO_2$ の製法は既報²⁾ に詳しくのべているので本報では省略する。電解質に使用した $ZrO_2 \cdot CaO$ 一端閉管は長さ 450mm, 外径 12mm, 内径 7mm のものでドイツ製のものと同方を用いた。

用いた電気炉はニクロム線抵抗のもので, その中に横型の不透明石英製の反応管を入れた。

反応管はガスの導入側は非常に細くし, 急に太くなっている位置に電解鉄を真空処理した薄板の純鉄を固定し, その温度を測定するための熱電対 ($Pt-13\%Rh-Pt$) を純鉄板に接して入れてある。純鉄板の後方数 cm の所に反応後の $CO-CO_2$ 組成測定用の酸素濃淡電池を, そうし, その先端の温度を測定するためもう一本の熱電対 ($Pt-13\%Rh-Pt$) が入っている。実験には所定の反応管内の位置に鉄サンプル, 二本の熱電対, および酸素濃淡電池などを注意深くセットし, アルゴンガスを流し完全に中性雰囲気にしてから, 加熱しはじめた。

サンプル温度と熱電対の温度が実験温度に達し安定したときに反応管内に送入しているアルゴンガスを一定の組成の $CO-CO_2$ 混合ガスに切り替え, その後の起電力の変化を時間の経過とともに測定記録する。

CO, CO_2 および Ar ガスなどの清浄系列は前報⁴⁾ に用いたものと同一である。 CO, CO_2 , および Ar ガスはそれぞれ毛細管流量計により流量を調整し, その毎分あたりの流量を記録する。

酸化, 還元反応は $CO-CO_2$ の混合比を適当に決定す

ることにより、 $Fe \rightarrow FeO$, $Fe \rightarrow Fe_3O_4$, $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ および $FeO \rightarrow Fe$ と一段階ごとに反応を進行せしめた。

酸素濃淡電池の EMF と空気に対する関係(温度関係) および EMF と一定温度における %CO₂ との関係を用意実験において精密に検査し、その検量線を作つて後で酸化還元実験を行なつた。

また、試料を反応管内に入れない場合、ガス比を変化せしめた場合、反応管内のガスが完全にそのガス比になるまで何分必要であるかということは反応の開始時の決定の上で非常に重要である。

一定の CO-CO₂ 混合比でガスを流すと電池の起電力は一定になる。次に CO-CO₂ の混合比を変化せしめて起電力が一定になるまでの時間を測定すると、ガス流量が 50cc/min の場合は約 2 分間で EMF が一定になり、100 cc/min の流量では約 1 分以内で EMF は一定になる。

以上のごとく、種々の条件を考慮に入れて実験を遂行した。

III. 実験結果と考察

まづ、酸素濃淡電池の特性についてであるが、その起電力は空気に対して 600°~1000°C の温度範囲について、何度も繰返えした結果、よく理論値と一致することがわかつた。前記の温度範囲では空気に対する起電力は 750mV~600mV 位であるが、それぞれ異なる電池を数本作製して測定した結果 ±5mV の範囲で一致した。

次に CO-CO₂ 混合ガスの組成と EMF の関係であるが、その理論値は下記の式にて計算される。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}^{Ni-NiO}}{P_{O_2}^{CO-CO_2}} = \frac{1}{46,124}$$

$$\times \left(4F_f^0 + 67,500 - 20 \cdot 75T - 4 \cdot 576T \log \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)$$

ゆえに T と CO-CO₂ の混合比により起電力は下記のごとく計算される。1200°K, CO₂%=10% で 345.78mV, CO₂=20% で 303.88mV, CO₂=30% で 276.02mV, CO₂=40% で 253.16mV, CO₂=50% で 232.20mV, CO₂=60% で 211.23mV, CO₂=70% で 188.38mV, CO₂=80% で 160.52mV, CO₂=90% で 118.61mV である。

Fig. 1 は数本の酸素濃淡電池の起電力と CO-CO₂ 混合ガス中の %CO₂ の関係を示す。

理論値と測定値が非常によく一致していることよりいろいろなことが考察されるが、第一に NiO の標準生成自由エネルギーに関する文献⁵⁾ の値は正確であるといえる。また第二には固体電解質 ZrO₂·CaO は製作会社によつて外見、色合などは非常に異なるが、純粋な酸素アニオン電気伝導体であるという性質には差がないといえる。

なお、実際の酸化還元実験の場合にはその前後に酸素濃淡電池の検量線を測定し、これを以つて反応速度を決定した。酸化還元反応においては CO-CO₂ の混合比により安定な Fe, FeO, Fe₃O₄ などが反応によつて一段階ごとに生成するようにして測定を行なつた。

例えば、900°C にて CO₂% が 25% 以下であれば Fe が安定であり、25%~80% の範囲では FeO が安定であり、また CO₂% が 80% 以上では Fe₃O₄ が安定に存在する。

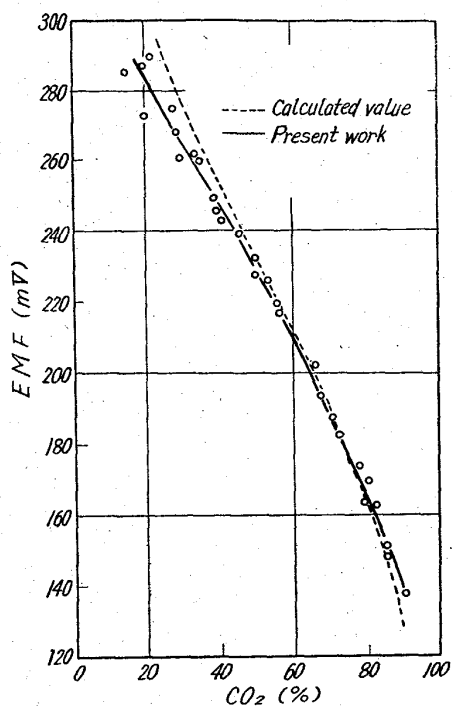


Fig. 1. EMF vs. % CO₂ in CO-CO₂ gas Mixture.

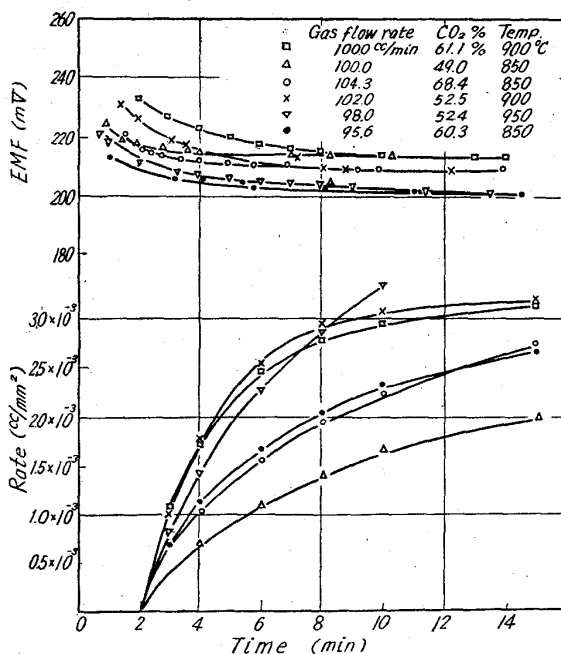


Fig. 2. Change of EMF and the reaction rate of $Fe + CO_2 = FeO + CO$.

実験にはまづ純鉄を FeO に酸化し、以後 $FeO \rightarrow Fe$, $Fe \rightarrow FeO$, $FeO \rightarrow Fe_3O_4$, $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ のように同一試料によつて一連の実験を行なつた。Fe \rightarrow FeO の段階をくりかえして行なつたのは表面状況の変化による反応速度の変化を調べるためである。

Fig. 2, 3, 4 および Fig. 5 にはそれぞれ Fe \rightarrow FeO, FeO \rightarrow Fe₃O₄, Fe₃O₄ \rightarrow FeO および FeO \rightarrow Fe の反応を行なわしめた場合の起電力の時間的变化と反応速度が示してある。ただし、t=0 はガス組成を変化させた時間

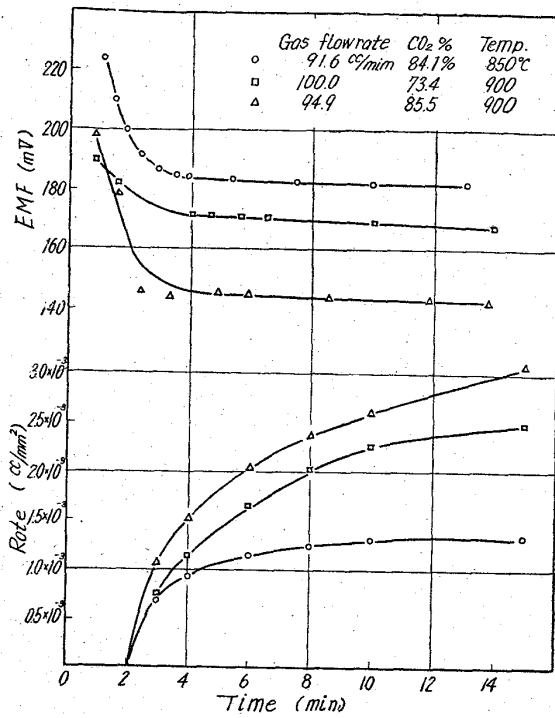


Fig. 3. Change of EMF and the reaction rate of $3\text{FeO} + \text{CO}_2 = \text{CO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$.

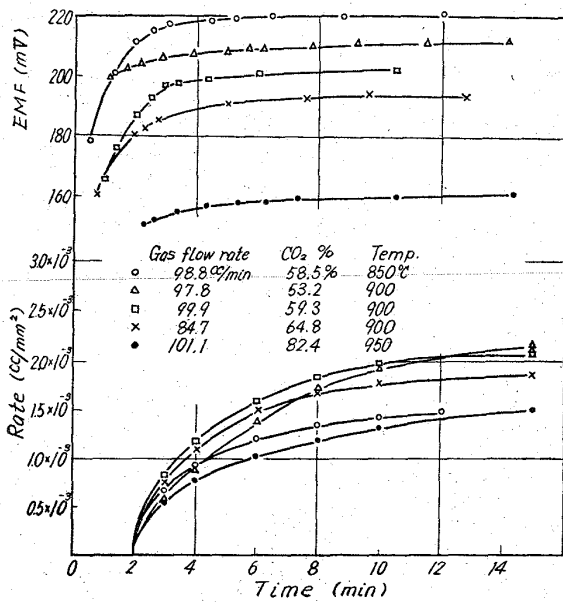


Fig. 4. Change of EMF and the reaction rate of $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$.

に相当する。ゆえにはじめの1min間位はガスの置換の誤差が含まれるので反応速度は2min以後の値を明示した。反応によつて変化したガス組成が求められると次のごとく反応速度が計算される。すなわち吹込んだガスの流量を V cc/min (標準状態にて), $\text{CO}_2\%$ を a , また反応によつて組成が変化したガスの $\text{CO}_2\%$ を x とすると, 試料の表面積は $2 \times 30 \times 100 = 6000 \text{mm}^2$ であるから, 単位時間, 単位表面積あたり生成した CO 量 (酸化の場合) あるいは CO_2 量 (還元の場合) で反応速度をあらわすとすれば,

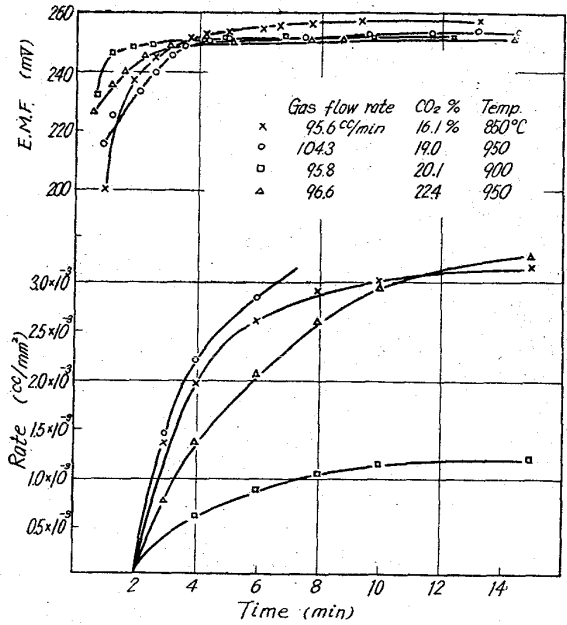


Fig. 5. Change of EMF and the reaction rate of $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$.

$$\text{反応速度: } v_1 = \frac{|a-x|}{100} \times V \times \frac{1}{6000} \text{ (cc/min} \cdot \text{mm}^2)$$

となる。また単位時間, 試料単位表面積あたりの試料の酸化増量あるいは還元減量であらわした反応速度を v_2 とすると,

$$v_2 = \frac{16,000}{22,400} \times v_1 = \frac{|a-x|V}{84 \times 10^4} \text{ (mg/min} \cdot \text{mm}^2)$$

となる。

本実験結果より各段階の反応速度の比較, また温度, ガス組成, ガス流量などが各反応速度におよぼす影響についての考察は省略する。

また鉄酸化物の構造と生成の微細機構に関する考察も本論文においては省略する。

IV. 結 言

固体電解質 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ を用いた酸素濃淡電池を組み立てその応用性を研究した。ガス相中の酸素分圧が反応により連続的に変化する反応の速度を測定しうることを実験的に証明するため $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガスによる $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO}$, $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$, $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ の各酸化還元反応の速度を測定した。

その結果, 酸素濃淡電池により反応速度が測定できることがわかった。

熱天秤法で測定しえないような条件の高温反応に有効に使用されるものと考えられる。

文 献

- 1) 後藤和弘, ジョージ R. セントピエール: 鉄と鋼 49 (1963) 1873
- 2) 後藤和弘, ジョージ R. セントピエール: 鉄と鋼 49 (1963) 1760
- 3) 後藤和弘, 松下幸雄: 鉄と鋼 49 (1963) 3, 1436
- 4) 呉裕慶, 後藤和弘, 松下幸雄: 鉄と鋼 50 (1964) 3, 470
- 5) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: "Thermochemistry for Steelmaking" Addison-Wesley Publishing Company (1960)