

Fig. 4. Solubility of hydrogen in liquid Iron-molybdenum alloys.

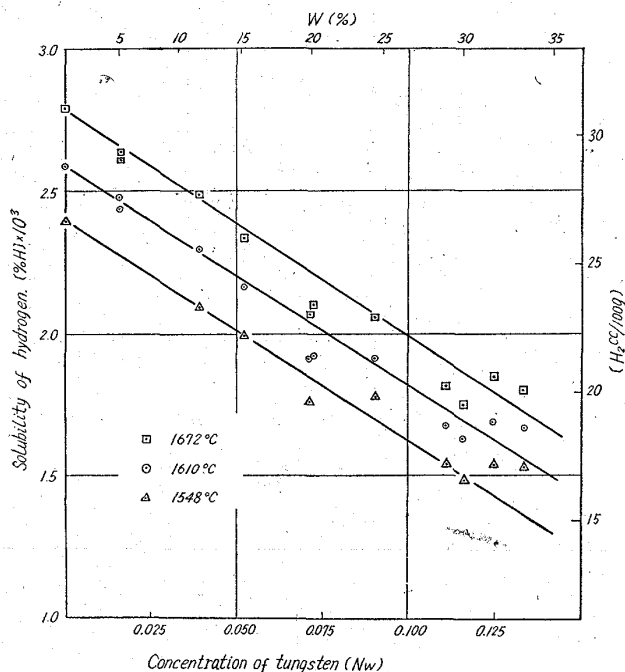


Fig. 5. Solubility of hydrogen in liquid Iron-Tungsten Alloys.

$$e_H^{(Mo)} = \partial \log f_H^{(Mo)} / \partial [\%Mo] = 0.0014 < 30\%Mo \dots \dots \dots (8 a)$$

なお上記相互作用助係数として前川, 中川²⁾は $e_H^{(Mo)} = -0.013$ を提出している. すなわちモリブデン添加により水素溶解度はかなり大きく増加するとしており本研究結果とは全く逆である.

⑤ 溶融鉄-タングステン系合金の水素溶解度
鉄-タングステン系合金の水素溶解度測定結果を Fig. 5 に示す. すなわち水素溶解度は測定範囲 $N_W = 0.13$ ($W = 34\%$)まで直線的に減少するが, その度合はモリブデンの場合より大きい.

本系の測定は最も再現性がよく安定した値が得られ, その相互作用助係数は次のごとくである.

$$\partial \log f_H^{(W)} / \partial N_W = 1.59 < 0.15 N_W \dots \dots (9)$$

$$e_H^{(W)} = \partial \log f_H^{(W)} / \partial [\%W] = 0.0048 < 20\%W \dots \dots \dots (9 a)$$

最近相互作用母係数と元素周期律表や effective free electron との関連性⁴⁾⁶⁾について興味ある論文が提出されているが, これらにしたがえば溶鉄中 i 成分の活量係数におよぼす j 成分の影響は, 同一族の元素ではほぼ同様の傾向を示すものとしている. しかるに本測定における第 VI-A 族の Cr および Mo, W では前述のごとく全く逆の影響を持つており, これらに関してはさらに今後の検討が必要である.

文 献

- 1) 野崎, 万谷, 不破, 的場, 小野: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1450.
- 2) 前川, 中川: 日本金属会誌, 25 (1961), p. 573, 577.
- 3) 的場, 郡司: 学振 19 委 6221 (1961).
- 4) M. WEINSTEIN & J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 382.
- 5) T. BUSCH & R. A. DODD: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 488.
- 6) 三本木, 大谷: 学振 19 委 6078 (1960).

(69) 溶融珪酸塩 PbO-SiO₂ 系の酸素分圧の測定

(高温における酸素濃淡電池の研究-IV)
東京大学工学部

呉 裕 慶

工博○後藤 和弘・工博 松下 幸雄

Measurement of Oxygen Pressure in Liquid PbO-SiO₂ System.

(Study on oxygen concentration cells at high temperature-IV)

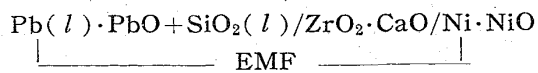
Yu-Ching Wu, Dr. Kazuhiro Goto and Dr. Yukio MATSUSHITA

I. 緒言および測定原理

鉄鋼の乾式製錬においては一般に溶融スラッグがその生産工程において非常に重要な役割を果す. ゆえに溶融スラッグの物性あるいは反応性については近年多くの研究が行なわれるようになってきた.

著者らは溶融スラッグの酸化還元力の一つのパラメーターとして考えられる, 酸素の化学ポテンシャルすなわち溶融スラッグ中の酸素分圧を測定する方法を開発したのでその実験結果を PbO-SiO₂ 系について報告する.

測定原理は下記のごとき, 固体電解質 ZrO₂·CaO を使用した酸素濃淡電池の起電力を測定しスラッグ中の酸素分圧を求める方法である.



.....(1)

前報¹⁾²⁾³⁾で詳細に説明したごとく、固体電解質 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ は純粋なる酸素イオン格子欠陥によるアニオン電気伝導体であるゆえに上記のごとき電池の平衡可逆起電力 E は下式のごとく与えられる。

$$E = \frac{RT}{nF} \log \frac{P_{\text{O}_2}(\text{in slag})}{P_{\text{O}_2}^{\circ}(\text{in Standard Electrode})}$$

.....(2)

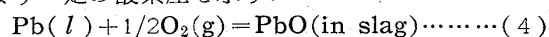
標準極の酸素分圧 P_{O_2} は $\text{Ni} + 1/2\text{O}_2 = \text{NiO}$ なる化学平衡式により一定温度では一定になる。ここで $\text{Ni} \cdot \text{NiO}$ 粉末混合体を標準極に使用する理由はすでに述べた。

一方一般にスラッグ中の酸素分圧 P_{O_2} は温度、圧力、スラッグ成分 ($N_1 N_2 N_3 \dots N_i$) の函数で示されるはずである。すなわち

$$P_{\text{O}_2}(\text{in slag}) = f(P, T, N_1 N_2 N_3 \dots N_i) \dots \dots (3)$$

しかして上記 P_{O_2} はメタル相、ガス相などが共存していれば平衡酸素圧になると考えられる。

すなわち、本実験のごとく Pb メタルが共存している場合には下記の化学平衡により一定温度ではスラッグ成分により一定の酸素圧を示す。



$$\Delta G_f^{\circ} = -RT \log \frac{a_{\text{PbO}}}{a_{\text{Pb}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \dots \dots (5)$$

(5)式に示した ΔG_f° は PbO の標準生成自由エネルギーであり、これは前報³⁾に報告したごとくすでに求まっている。

すなわち、本実験のごときメタル相共存の場合はスラッグ中の平衡酸素の化学ポテンシャルは下記のごとく T と N_{PbO} の函数になる。

$$\mu_{\text{O}_2}^{\circ} = f(T \cdot N_{\text{PbO}}) \dots \dots (6)$$

すなわち温度と平衡可逆起電力を精密に測定することにより (2) 式により、スラッグ中の酸素分圧が求まり、さらに (5) 式および (6) 式によりスラッグ中の PbO の活量あるいは O_2 の化学ポテンシャルなどが求まる。

一方 PbO の活量がわかれば Gibbs-Duhem の積分により PbO-SiO_2 系の SiO_2 の活量、さらに混合の自由エネルギー、エントロピー、およびエンタルピーなどが計算される。

このようなスラッグの固有の酸素の化学ポテンシャルは鉄鋼製錬の反応系に適用した場合にまったく同様な解析方法が可能である。

II. 実験方法

実験装置の概略は Photo. 1 に示してある。Photo. 1 中、上段、中段、下段と三段に分れているガラス系列は、それぞれ CO 、 CO_2 およびアルゴンガスの清浄ならびに流量調整系列である。

本実験においては CO-CO ガスを用いなかつた。アルゴンガスは市販の高純度アルゴンボンベよりとり $\text{Conc H}_2\text{SO}_4$ を通した後、 Cu Chip と Ti Chip を 800°C に加熱した中を通過せしめできるだけ脱酸素した。脱酸素後アルゴンガスは $\text{Conc H}_2\text{SO}_4$ 、 CaCl_2 、 P_2O_5 を通した後ブリーダーと毛管流量計により流量を調整し、写真

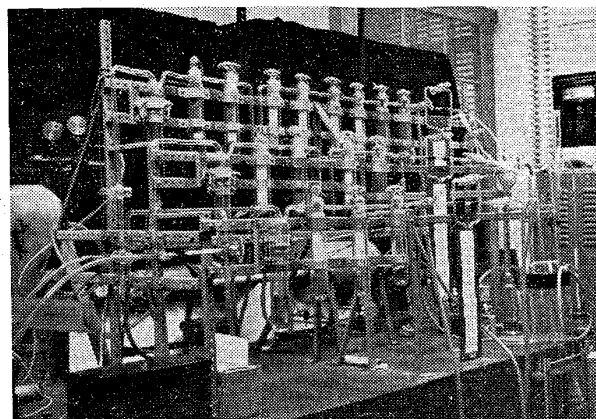


Photo. 1. Picture of experimental apparatus.

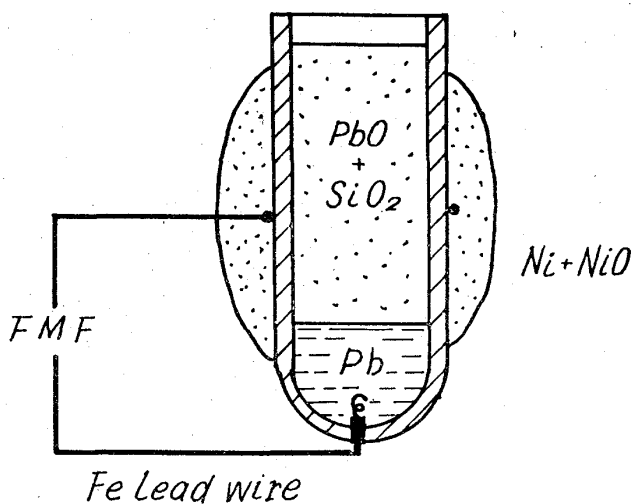


Fig. 1. Cell construction.

のガラス系列の後方にみえる横型白金抵抗炉の方に送った。

Fig. 1 に酸素濃淡電池の構造を示す。

電解質 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ は西村工業株式会社の本実験のためにとくに注文製作した一端閉管を用い、外径 8 mm 内径 5 mm 長さ 100 mm のものを数 cm の長さに切断し使用した。

一端閉管の底に微細な穴をうがち Pb と相互溶解度のない鉄線をさし込み、その上に Pb をつめさらにその上に PbO 、 SiO_2 の粉末混合体をつめた。標準極の方は $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 管の外部に $\text{Ni} \cdot \text{NiO}$ 混合物を水で泥状にしてはけでぬりつけた。

実験操作は上記のごとくして作製せる酸素濃淡電池を外径 42 mm 長さ 1000 mm の反応管内部中央にセットし、左右キャップを封じ、アルゴンガスを十分通し電池の水分を乾燥せしめ反応管内の雰囲気アルゴンガスにしてから加熱した。測定温度 800°C 、 900°C 、 1000°C 、 1100°C でそれぞれ 10~15 分保持し温度と起電力が一定になつてから数回測定記録した。

温度の測定は電池に密着した Pt-Pt 13\%Ph 熱電対により測定し、実験温度における反応管内温度の変動は $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以下であつた。EMF の測定には感度 ± 0.00001 Volt のポテンシオメーターを使用した。

一方スラッグの分析は PbO について行ない、スラッ

グを HF と HNO₃ で処理してからクロム酸鉛にする重量法で行なつたが、配合%とスラグの分析%はよく一致したので、試料すべてについては行なわなかつた。

また溶融スラグ中への ZrO₂·CaO 固体電解質の溶出をしらべるため、スラグを分光分析にて調べた所 ZrO₂ の Trace が出ているが、0.01% 以下であると考えられるので ZrO₂·CaO の溶出による影響は無視してよいと考えられる。

電極に用いた、Ni, NiO, PbO, SiO₂, および Pb は化学試薬特級のものを用いた。

また起電力の再現性は非常によく、±1mV の範囲で変動がみられたのみであつた。

III. 実験結果および考察

Fig. 2 は溶融 PbO-SiO₂ 系の酸素分圧の測定結果を示す図であり縦軸は P_{O₂}, 横軸は SiO₂ のモル分率がとつてある。

図中 N_{SiO₂} = 0 すなわち縦軸上の P_{O₂} は PbO の標準生成自由エネルギーから求まるもので、これらの点は前報³⁾のごとき著者らによる実測値である。

800°C においては SiO₂ の溶解度が 0.14 モルにあるので N_{SiO} = 0 ~ 0.14 の間では酸素分圧は一定になつている。

上記のごとく、Pb 共存の場合はスラグ中の酸素分圧は N_{PbO} と T の函数であることが Fig. 2 からわかる。

すなわちスラグ成分がわかれば、そのスラグがメタル相と共存した場合の各温度の酸素分圧がわかるわけであり、このような図は鋼のスラグによる拡散脱酸、スラグによる選択酸化などの問題を解明する一つの重

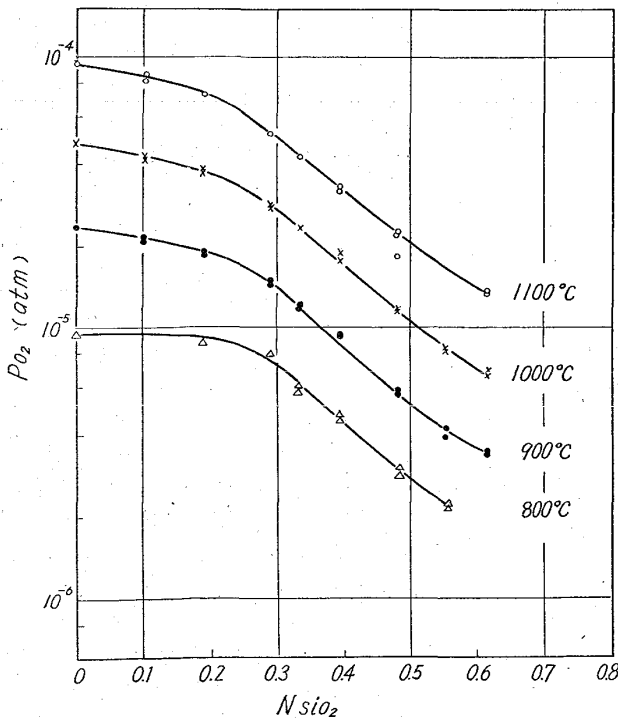


Fig. 2. Partial pressure of oxygen in PbO-SiO₂ melt.

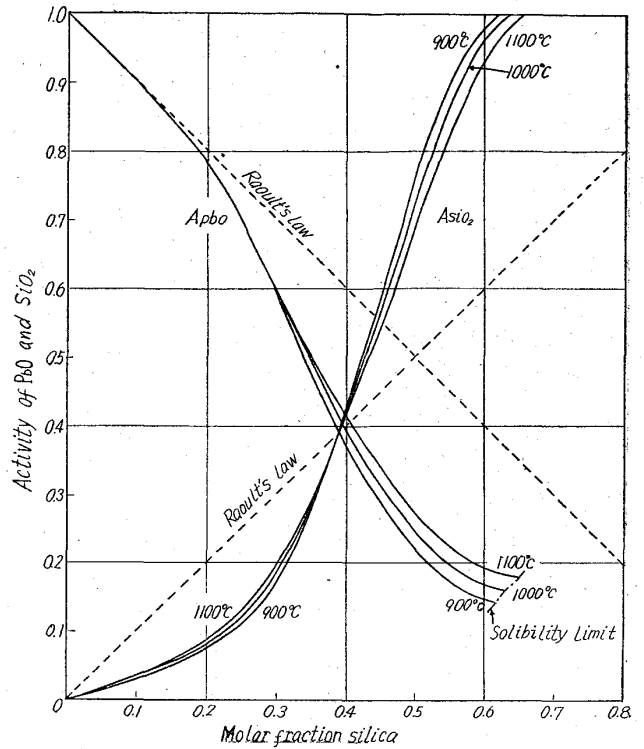


Fig. 3. Activity of PbO and SiO₂ in the system PbO-SiO₂.

要な指針となると考えられる。

Fig. 3 は (5) 式により PbO の活量を計算しさらに Gibbs-Duhem の積分により SiO の活量を計算した結果である。

PbO-SiO₂ 二元系の活量の測定は Richardson and Webb⁴⁾, 沢村企好, 上野桂滋⁵⁾ により発表されているが、本実験結果と傾向はほぼ一致している。

Fig. 3 よりわかるように PbO-SiO₂ 系において PbO は Raoultian Law より負に偏位し、SiO₂ は N_{SiO} = 0.37 まで負に偏位し、それ以上では正に偏位していることがわかる。

いわゆる α プロットの図は紙面の都合上割愛するが、そのバラツキは少なく、またその形より本二元系は正規溶液でないことがわかる。

Fig. 4 に ΔF^{Mix}, ΔH^{Mix}, および ΔS^{Mix} を示している。

それらの計算にはそれぞれ下の式を用いた。

$$\Delta F^{\text{Mix}} = RT(N_{\text{PbO}} \log a_{\text{PbO}} + N_{\text{SiO}_2} \log a_{\text{SiO}_2}) \dots \dots \dots (7)$$

$$\Delta H^{\text{Mix}} = \left(\frac{\partial \Delta F^{\text{M}} / T}{\partial 1/T} \right) P. N_{\text{PbO}} N_{\text{SiO}_2} \dots \dots \dots (8)$$

$$S^{\text{Mix}} = - \left(\frac{\partial \Delta F^{\text{M}}}{\partial T} \right) P. N_{\text{PbO}}. N_{\text{SiO}_2} \dots \dots \dots (9)$$

IV. 結 言

固体電解質 ZrO₂·CaO を使用した酸素濃淡電池により溶融スラグ中の酸素分圧を測定する方法を考案し PbO-SiO₂ 系が Pb メタル相と共存した場合の酸素分圧を Ni·NiO を標準極にして 800°C, 900°C, 1000°C

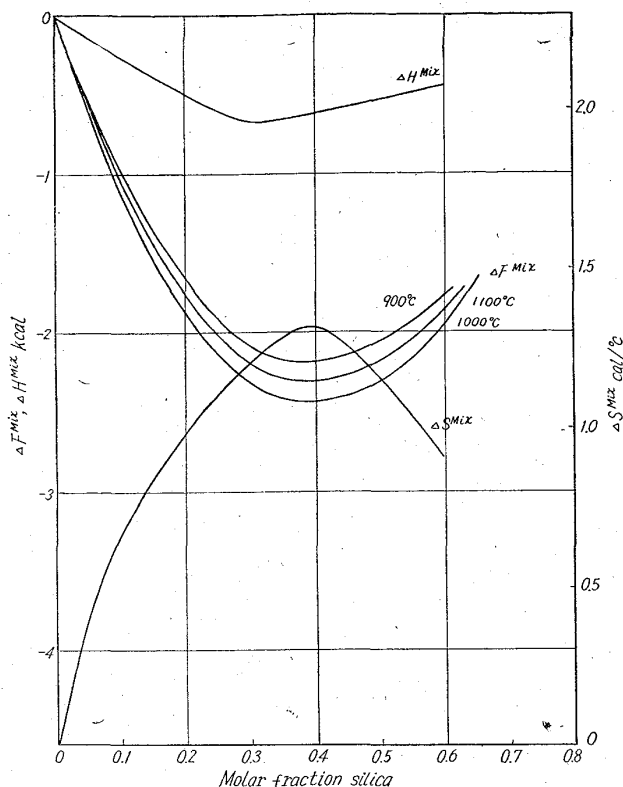


Fig. 4. Free energy, enthalpy and entropy of mixing in the system PbO-SiO₂.

C, および 1100°C において測定した。
 その結果 PbO-SiO₂ 系の酸素分圧は温度が高くなるほど大になり, また SiO₂ 含有量が大になるほど小になることがわかった。
 また PbO の活量を求め, さらに Gibbs-Duhem の積分により SiO₂ の活量を計算した。その結果 PbO の活量は Raoultian Law より負に偏位し, SiO₂ の活量は $N_{SiO_2} = 0.37$ まで負に偏位し, それ以上では正に偏位することがわかった。
 また α -プロットの形より本二元系は正規溶液でないことがわかった。
 PbO-SiO₂ は温度が高くなるにしたがって理想液体の状態に近くなって行くことがわかった。
 また PbO, SiO₂ の活量をもとにして混合の自由エネルギー, エントロピーおよびエンタルピーを計算し図示した。

文 献

- 1) 後藤和弘, GEORGE R. St. PIERRE: 鉄と鋼 Vol. 49 (1963) No. 3 p. 413.
- 2) 後藤和弘, GEORGE R. St. PIERRE: 鉄と鋼 Vol. 49 (1963) No. 3 p. 414.
- 3) 後藤和弘, 松下幸雄: 鉄と鋼 Vol. 49 (1963) No. 10, p. 1436.
- 4) E. D. RICHARDSON and L. E. WEBB: Trans. Inst. Min. and Met. 64 (1954~5) 529.
- 5) 沢村企好, 上野桂滋: 昭和 38 年春期日本金属学会講演概要 p. 43 (1963).

(70) アルキメデス法による熔融 FeO-SiO₂ スラッグの密度の測定

大阪大学工学部
 工博 足立 彰・工博○荻野 和巳
 神戸製鋼所 川崎 正蔵
 大阪大学工学部 若宮 辰也

Measurement of the Density of Molten FeO-SiO₂ Slags by the Archimedeian Method.

Dr. Akira ADACHI, Dr. Kazumi OGINO, Shozo KAWASAKI and Tatsuya WAKAMIYA

I. 緒 言

熔融スラッグの密度は実際操作においても重要な性質であるだけでなく, その変化は熔融スラッグの構造の変化とも密接な関係があり, 熔融スラッグの性状の解明にとつても重要な性質の一つである。しかし, 現在まで熔融スラッグの密度の測定はきわめて少ない。特に FeO を含むスラッグについては, 実験技術上限られた組成・温度範囲においてなされた二, 三の測定が報告されている^{1)~4)7)}。

FeO を含むスラッグの密度の測定は従来, 鉄ルツボ中で最大泡圧法によつて実施されている^{1)~4)}。FeO を含む基本系 FeO-SiO₂ 系については二, 三の報告があり^{1)~3)}, 著者らも測定を行なつて²⁾, それらの結果の間には若干の相違が認められる。そこで著者らは従来の測定法と異なつたアルキメデス法による測定を試みた。特に測定値に相違がみられる SiO₂ 20% 以下の組成を主として比較を行なつた。このアルキメデス法は珪酸塩やガラスの高温における密度測定⁵⁾⁶⁾に用いられる方法であり, ごく最近, この方法を FeO-CaO-P₂O₅ 系の密度測定に用いた報告がある⁷⁾。著者らは本方法で精度を高めるために珪酸塩融体で行なわれているように⁵⁾⁶⁾, 大小二つの体積の異なる Pt・10%Rh 球を用いて FeO-SiO₂ 系熔融スラッグの密度を測定し従来の結果と比較検討した。

II. 測定原理

液体中に細い線で吊り下げられた球の浮力は (1) 式で表わされる。

$$W_t = V_t \cdot D_t - 2\pi r \cdot S_t \cdot \cos\alpha \dots \dots \dots (1)$$

ここに W_t : $t^\circ\text{C}$ における体積 V_t なる Pt・10% Rh 球 (液面下の細線を含む)

V_t : $t^\circ\text{C}$ の浮力における Pt・10% Rh 球 (液面下の細線を含む) の体積

D_t : $t^\circ\text{C}$ における液体の密度

r : Pt・10% Rh 球を吊す細線の半径

S_t : $t^\circ\text{C}$ における液体の表面張力

α : 細線に対する液体の接触角

一つの球についての浮力の測定で液体の密度を知るには (1) 式からも明らかなように, 球を吊す細線に働く液体の表面張力の影響を考慮する必要がある, 表面張力の値とともに細線に対する液体の接触角の値も必要とな