

り得られた結果を要約すれば次の通りである。

1) 外圧 0.1 mmHg 以下では真空における蒸発速度から導いた濃度変化の速度式 (10) が成立する。この式は溶質が溶媒に較べて相当に大きい蒸気圧を有する場合に限られる。溶媒の蒸気圧が無視できない場合には (5) 式のような近似は成立しない。

2) 外圧 1 mmHg 以上では (10) 式の  $f k'$  は非常に小さくなり、それ自体の物理的意味も不明確になる。蒸発表面からガス bulk への蒸気の拡散を考え二重境界膜説を適用して (12a) 式が得られた。ここで大気圧のガス中における蒸発に対しては (13) 式が近似的に成立つとして  $\delta_G$  に 0.2~0.3 cm が得られた。この値は前報までに得られた値と較べて妥当なものと思われる。

3) (16) 式から  $f k'$  は蒸気の平均自由行程に比例するから外圧に反比例することがわかる。したがって外圧が増せば  $f k'$  は 0 に近づくはずである。

4) (12ab) 式から (19) 式が得られ、ここで  $2l/\delta_G = 1$  とすれば (19) 式は真空蒸発から求めた (9) 式に一致するから  $f k'$  が 0.1 mmHg 以下では  $k$  に近づくことが説明できる。

5) 蒸発速度はまた (12b) 式によつても表わすことができるが、この式は溶鉄からの溶解窒素の脱ガス速度

に対して BOGDANDY らのその他多くの研究者が与えているのと全く同形である。外圧が低い場合には  $K_L$  は  $D_L/\delta_L$  に近似的に等しくなるから溶鉄からの合金元素の蒸発は溶解ガスの脱ガスと本質的に同じ現象として扱うことができると思われる。

#### 文 献

- 1) S. DUSHMAN: Scientific Foundation of Vacuum Technique (1949)
- 2) W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenwes., 31 (1960), p. 1~9
- 3) H. SCHENCK et al.: Arch. Eisenhüttenwes., 32 (1961), p. 753~760
- 4) R. G. WARD: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), 201 (1963), p. 11~15
- 5) M. OLETTE: Vacuum Distillation of Minor Elements, IRSID, 1959
- 6) H. SCHENCK et al.: Arch. Eisenhüttenwes., 29 (1958), p. 263~267
- 7) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 49 (1963) 11, p. 1652~1658
- 8) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964) 1, p. 17~21
- 9) L. v. BOGDANDY et al.: Z. Elektrochem., 63 (1959), p. 758~765
- 10) H. KNÜPPEL et al.: Arch. Eisenhüttenwes., 33 (1962), p. 729~736

## 鉄酸化物ほか各種金属酸化物の標準生成自由エネルギー\*

(高温における酸素濃淡電池の研究—III)

後藤和弘\*\*・松下幸雄\*\*\*

### Standard Free Energies for Formation of Iron Oxides and Other Metal Oxides.

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

Kazuhiro GOTO and Yukio MATSUSHITA

#### Synopsis:

The standard free energies for formation of several metal oxides were determined by electromotive force measurements of reversible oxygen concentration cells. Zircorria, stabilized with calcium oxide, was used as the electrolyte, which performed as a pure anion conductor due to the movement of oxygen lattice defects at high temperature above 500°C.

The measurement has been carried out extensively on many different structures of the cells, including the cells with four electrodes.

The obtained results are as follows:

\* 昭和38年10月本会講演大会にて発表 昭和38年11月7日受付

\*\* 東京大学工学部冶金学科, Ph., Dr. 工博 \*\*\* 東京大学工学部冶金学科, 工博

- (1)  $\text{Fe}(\alpha) + 1/2\text{O}_2(\text{G}) = \text{FeO}(\text{s})$   
 $\Delta G_f^\circ = 57,610 + 14 \cdot 13T(^\circ\text{C}) \pm 300 \text{ Cal}$   
 (500°C ~ up to transformation point of  $\alpha \rightarrow \gamma$  iron)
- (2)  $3\text{Fe}(\alpha) + 2\text{O}_2(\text{G}) = \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$   
 $\Delta G_f^\circ = -236,600 + 63 \cdot 33T(^\circ\text{C}) \pm 1000 \text{ Cal}$   
 (500°C ~ up to transformation point of  $\alpha \rightarrow \gamma$  iron)
- (3)  $\text{Pb}(l) + 1/2\text{O}_2(\text{G}) = \text{PbO}(\text{s. or } l)$   
 $\Delta G_f^\circ = -45,710 + 23 \cdot 47T(^\circ\text{C}) \pm 100 \text{ Cal}$  (500°C ~ M.P. of PbO)  
 $\Delta G_f^\circ = -40,840 + 17 \cdot 82T(^\circ\text{C}) \pm 100 \text{ Cal}$  (M.P. of PbO ~ 1150°C)
- (4)  $\text{Sn}(l) + 1/2\text{O}_2(\text{G}) = \text{SnO}(\text{s})$   
 $\Delta G_f^\circ = -61,000 + 23 \cdot 72T(^\circ\text{C}) \pm 50 \text{ Cal}$  (500°C ~ 1100°C)
- (5)  $\text{Cu}(s) + 1/2\text{O}_2(\text{G}) = \text{CuO}(s)$   
 $\Delta G_f^\circ = 33,640 + 23 \cdot 66T(^\circ\text{C}) \pm 300 \text{ Cal}$  (500°C ~ 900°C)
- (6)  $2\text{Cu}(s) + 1/2\text{O}_2(\text{G}) = \text{Cu}_2\text{O}(s)$   
 $\Delta G_f^\circ = -35,360 + 16 \cdot 98T(^\circ\text{C}) \pm 100 \text{ Cal}$  (500°C ~ M.P. of Cu)
- (7)  $2\text{Ta}(s) + 5/2\text{O}_2(\text{G}) = \text{Ta}_2\text{O}_5(s)$   
 $\Delta G_f^\circ = -413,800 + 70 \cdot 66T(^\circ\text{C}) \pm 300 \text{ Cal}$  (800°C ~ 1200°C)

The accuracy of the above data was discussed in comparison with the previous data. Also, the reversibility, and polarization effects of the cells were discussed.

(Received 7 Nov. 1963)

## I. 結 言

一般に金属製錬における酸素の挙動は古来より数多くの研究がなされてきた。特に鉄鋼製錬においては、その製錬過程の諸相における酸素の挙動は非常に重要な問題と考えられる。ゆえに著者らは電気伝導機構の明確なる固体電解質  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$  を用いた種々の酸素濃淡電池を作製し、この比較的新しい手法にて金属製錬において重要と考えられる基礎的実験を行なってきた。

固体電解質  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$  の酸素格子欠陥の移動による電気伝導性を冶金物理化学の実験にはじめて応用したのは KIUKKOLA and WAGNER<sup>1)</sup>(1957) のようである。彼らは最も簡単なタブレット型の電池を作製し各種金属酸化物の標準生成自由エネルギーを測定した。RAPP and MAAK<sup>2)</sup> はこの WAGNER らの方法で固体銅-ニッケル合金中のニッケルの活量を測定した。

著者ら<sup>3)</sup> は酸素濃淡電池の形状を変形改良し熔融金属の活量を測定しうるようにし、熔融鉛-錫合金中の錫の活量を全系にわたって 700°C, 800°C, 900°C にて測定した。

同じく著者ら<sup>4)</sup> はさらに電池の形状を改良し、各種標準電極を用い高温ガス相中の酸素分圧 ( $10^{-1} \sim 10^{-20}$  気圧) を直接測定できる方法を開発した。一方 WEISSBART and RUKA<sup>5)</sup> は著者らとは独立して類似の方法で酸素分圧を測定する方法を発表した。しかしながらその標準電極の構造が著者らのそれと異なり実用的でないように考

えられる。

また FOSTER<sup>6)</sup> らは本報告と同様な手法において  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の標準生成自由エネルギーの測定を試みたが失敗に終わった。一方 ALCOCK<sup>7)</sup> は  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$  固体電解質を用いて Pb 中の酸素溶解度を Coulombetric titration によつて測定した。

また本邦においては向坊隆、雨宮武男らの酸化物固溶体中の活量の測定がある。

固体電解質  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$  の物性そのものに関する研究は数多くあるが、その例は B. C. WEBER<sup>8)</sup>, SCHMALZ-RIED<sup>9)</sup> や KINGERY et al.<sup>10)</sup> および HUND<sup>11)</sup> らがある。

固体電解質  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$  を燃料電池に使用した研究報告は最近多くみられるがその研究目的が上記の諸研究と本質的に異なるので省略する。

本実験においては引続き固体電解質  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$  を用い下記のごとく色々な形状の酸素濃淡電池を作製し、さらに四極電池をも作製し、その平衡可逆起電力、分極作用、内部抵抗などを測定し、従来の金属酸化物の標準生成自由エネルギーの精度よりよい精度の測定値を 500°C ~ 1100°C にわたつて得たので、ここに報告する。

## II. 実 験 方 法

実験装置の概略は Fig. 1 に示す。使用した炉は SiC 抵抗体の炉で、自動調節用の熱電対を直接 SiC 抵抗体につけることにより不透明石英反応管内部の温度の変動を  $\pm 1^\circ\text{C}$  以下に調節することができた。反応管内に流した

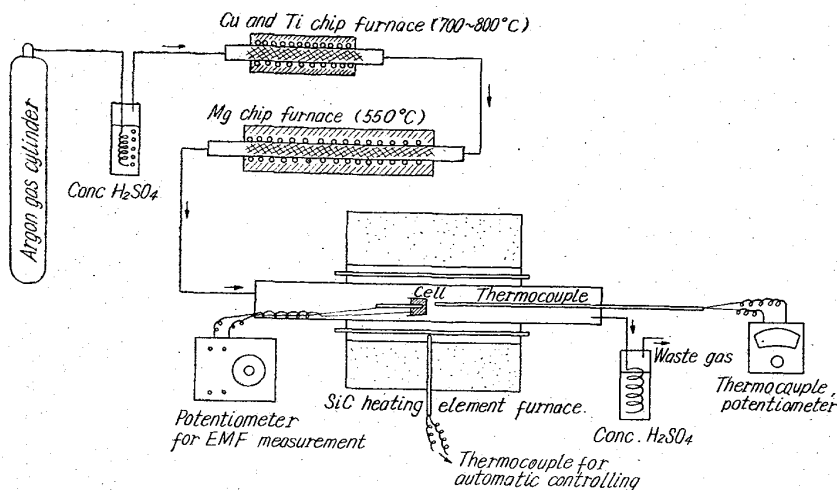


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

アルゴンガスは  $700^{\circ}\sim 800^{\circ}\text{C}$  に加熱した Cu および Fe の炉で脱酸素しさらに  $550^{\circ}\text{C}$  に加熱した Mg の炉で脱酸素した。

温度測定は Pt-Pt 13% Rh 熱電対を用いた。

一方測定に使用した電池は下記のごとき9種類である。

- (1) Pt·Ni·NiO |  $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$  | Pb·PbO·Pt
- (2) Pt·Ni·NiO |  $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$  | Sn·SnO·Pt
- (3) Pt·Ni·NiO |  $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$  | Fe·FeO·Pt
- (4) Pt·Ni·NiO |  $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$  | Pt·FeO· $\text{Fe}_3\text{O}_4$
- (5) Pt·Ni·NiO |  $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$  | Pt· $\text{Cu}_2\text{O}$ ·Cu
- (6) Pt·Ni·NiO |  $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$  | Pt· $\text{Cu}_2\text{O}$ ·CuO
- (7) Pt·Ni·NiO |  $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$  | Ta· $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ·Pt
- (8) Ni·Pt(I)·NiO |  $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$  | Mo(O)·Pt(II) |  $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$  | Mn·MnO·Pt(III) |  $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$  | FeO·Pt(IV)· $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (4極電池)
- (9) Pt(I)·NiO·Ni |  $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$  | Mn·Pt(I)·MnO |  $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$  | Fe·Pt(III)·FeO |  $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$  | Cu·Pt(IV)· $\text{Cu}_2\text{O}$  (4極電池)

使用した  $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$  はデグジット社製および西村工業社製の一端閉管を用い後者の成分は  $\text{SiO}_2\cdot 0.83\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0.05\%$ ,  $\text{TiO}_2\cdot 0.025\%$ ,  $\text{CaO}\cdot 3.85\%$ ,  $\text{ZrO}_2\cdot 94.82\%$  のものである。またその気孔率は  $1.2\%$ , 比重は  $4.8$ , 熱伝導度は  $2.0\text{ Kcal/m hr }^{\circ}\text{C}$ , 熱膨張係数は  $9.77\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  である。前報のごとく  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  と  $\text{CaCO}_3$  より作製した純粋な  $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$  ( $\text{CaO}$ :  $0.15$  mole) と市販のものと比較すると、その電気伝導度、気孔率などは異なるも、不純物による電子伝導が測定されない<sup>3)</sup>ゆえ市販の  $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$  一端閉管を用いた。なお後者の西村工業社製のものは本実験のため特に設計注文

したものである。

二極電池の作製方法は色々あるが主に Sinter  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ルツボに  $-100$  mesh の Ni および NiO 粉末混合体を水をバインダーにしスタンプし、その中に外径  $8\text{mm}$ , 長さ  $100\text{mm}$  の  $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$  一端閉管を入れ、その中に同じく  $-100$  mesh の金属およびその酸化物粉末混合体を水をバインダーにしてスタンプする方法を用いた。Pt 電極はそれぞれの粉末をスタンプする折に一緒にスタンプした。また2, 3の例では両端開放管の内部に測定用金属および金属粉末 Pt を電極と共にスタンプし外側

に Pt 線を巻きつけ、その上に泥状の Ni·NiO 混合物をはけでぬりつけて乾燥してから使用した。

Fig. 2 に四極電池

の一例を示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  ルツボに Ni·NiO 混合物をスタンプしその中にそれぞれ異なった(金属+酸化物)の入った  $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$  一端閉管がさし込んでいる。電極が4本ゆえ一度に測定される平衡起電力は6コであり各起電力間の

関係や極性より、各電極における酸素分圧がわかる。各電極の酸素圧を一定にするため使用した、金属粉末金属酸化物粉末はほぼ  $100$  mesh 以下のもので、化学試薬特級のものを使用した。また  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  のみは特級のもので得られなかったがその成分は  $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 0.128\%$ ,  $\text{Fe}\cdot 0.0019\%$ ,  $\text{Cl trace}$ ,  $\text{SO}_2\text{ trace}$ ,  $\text{Si trace}$ ,  $\text{Ignition loss}\cdot 0.19\%$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5\cdot 99.50\%$  であつた。

測定の方法は、まず上記のごとく作製せる酸素濃淡電池を不透明石英の反応管の中央にセットし、アルゴンガスで一夜、炉内雰囲気置換、かつ電池に使用したバインダーの水を乾燥せしめた。アルゴンガスで十分置換した後、炉の電力を入れ加熱測定温度にせしめた。炉内、反応管内部の熱的平衡が達してから、平衡可逆起電力を数回つづけて測定記録した。

起電力測定に使用したポテンシオメーターの感度は  $\pm 0.01\text{ mV}$  であつた。また起電力測定と同時に反応管内

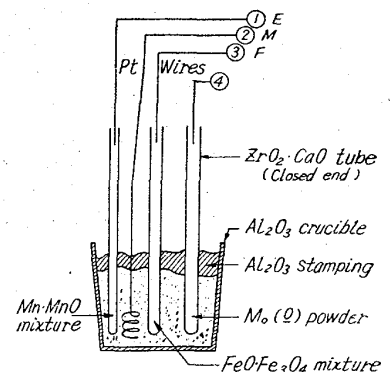


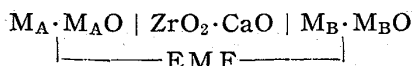
Fig. 2. Structure of cell with four electrodes.

電池に直接接触している Pt-Pt 13% Rh 熱電対により  
温度を測定記録した。

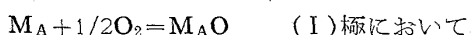
$$E = \frac{RT}{nF} \log \frac{P_{O_2}^{1/2}(\text{I 極})}{P_{O_2}^{1/2}(\text{II 極})}$$

### III. 実験結果および考察

1. 金属化合物の標準生成自由エネルギー  
今下記のごとき酸素濃淡電池を考える。



この酸素濃淡電池の両極における平衡酸素分圧は次の  
ごとき化学反応式により一定温度では決つた値を示す。



ゆえにもし  $\text{M}_A, \text{M}_B, \text{M}_A\text{O}, \text{M}_B\text{O}$  の活量が 1 であるならば、平衡可逆起電力  $E$  は次の式で与えられる。

ここで、 $F$  はファラデー恒類、 $n$  は電価、 $R$  はガス  
常数、 $T$  は絶対温度である。ゆえに一方の極における酸  
素分圧がわかつておれば、他方の極の酸素分圧は  $E$  と  $T$   
を測定することにより計算される。すなわち  $\text{M}_A\text{O} \cdot \text{M}_A$   
極の酸素分圧をあらかじめ知つていれば  $E$  と  $T$  を測定す  
ることにより  $\text{M}_B\text{O}$  の標準生成自由エネルギー  $\Delta G_f^\circ =$   
 $RT \log P_{O_2}^{1/2}(\text{I 極})$  が計算される。

本実験においては Ni·NiO を標準極に使用した。  
Ni·NiO 極を標準極に用いた理由は (1) NiO の標準生  
成自由エネルギーは Fe·FeO 極を相手にして EMF よ  
り求めると従来の値<sup>12)</sup>とよく一致する。(2) 前報のごと

Table 1. EMF and standard free energy for formation of metal oxides.

Temp. °C	EMF mV	$\Delta G_{\text{diff}}^\circ$ Cal	$\Delta G_f^\circ$ Cal/mol	Temp. °C	EMF mV	$\Delta G_{\text{diff}}^\circ$ Cal	$\Delta G_f^\circ$ Cal/mol	Temp. °C	EMF mV	$\Delta G_{\text{diff}}^\circ$ Cal	$\Delta G_f^\circ$ Cal/mol
$\Delta G_f^\circ$ PbO*				$\Delta F_f^\circ$ of SnO (Continued)				$\Delta F_f^\circ$ of CuO			
530	146.07	6,740	-33,220	673	182.44	8,403	-45,386	754	572.74	26,518	-15,808
610	152.07	7,010	-31,310	591	187.76	8,647	-47,279	659	555.24	25,574	-18,030
705	153.80	7,070	-29,270	749	178.14	8,205	-43,660	845	597.28	27,511	-13,637
708	155.20	7,160	-29,140	869	170.04	7,832	-40,875	629	519.93	23,947	-18,470
714	157.22	7,250	-28,930	$\Delta F_f^\circ$ of FeO				699	556.83	25,647	-17,240
762	161.40	7,450	-27,740					758	573.45	26,412	-15,580
785	162.87	7,510	-27,210	$\Delta F_f^\circ$ of Cu <sub>2</sub> O							
808	161.85	7,470	-26,770					599	224.66	10,348	-48,818
823	161.34	7,440	-26,390	689	250.45	11,536	-48,197	841	266.48	12,274	-33,606
850	166.58	7,680	-25,700	783	260.85	12,014	-46,665	933	258.91	11,925	-31,757
878	167.96	7,750	-25,050	852	260.15	11,983	-45,368	1043	243.62	11,211	-29,546
Melting point of PbO				942	262.15	12,074	-43,650	700	274.93	12,663	-23,777
915	164.84	7,600	-24,440	$\Delta F_f^\circ$ of Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>				668	278.09	12,809	-24,254
947	159.08	7,340	-23,120					857	254.84	11,738	-181,460
988	159.56	7,360	-24,020	912	281.14	12,949	-179,380	757	271.98	12,527	-22,747
1030	154.35	7,120	-22,550	1018	316.16	14,562	-173,670	599	302.12	13,916	-24,554
1112	149.36	6,890	-21,100	739	265.35	12,222	-189,380	688	317.22	14,611	-22,050
$\Delta F_f^\circ$ of SnO (Continued)				640	263.76	12,148	-195,500	780	279.18	12,858	-21,974
1009	158.75	7,310	-37,540	$\Delta F_f^\circ$ of CuO				782	282.65	13,019	-21,773
922	165.05	7,603	-39,581					857	281.65	12,973	-20,511
840	171.26	7,887	-41,513	588	538.08	24,783	-19,734	943	276.35	12,730	-18,837
763	176.55	8,132	-43,305								

Temp. °C	EMF mV	$\Delta F_{\text{diff}}^\circ$ Cal	$\Delta F_f^\circ$ Cal/mol
$\Delta G_f^\circ$ of Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
869	813.72	70,523	-352,620
958	824.05	69,210	-346,050
1065	838.26	67,713	-338,560
1022	832.59	68,318	-341,590

\* Most of data on PbO were obtained by Yukio MATSUSHITA, Kazushiro Goto and Yu CHING Wu.

く) 平衡恒数の精密に知られている CO-CO<sub>2</sub> ガス極を  
相手に NiO の生成自由エネルギーを測定すると従来の  
値<sup>12)</sup>とよく一致する。(3) Ni 金属も NiO 粉末も前報  
のごとく) 長時間高温にて ZrO<sub>2</sub>·CaO 電解質につけて  
いても拡散したり、しみ込んだりしない。(4) Ni 粉末  
も、NiO 粉末も常温にて安定であり、純度のよい試薬  
として入手が簡単である、などの理由によるものである。

かくして測定した、平衡可逆起電力および標準生成自  
由エネルギー測定結果を Table 1, Fig. 3~8, および

9に示してある。

Table 1 中, 温度の変動は  $\pm 1^\circ\text{C}$  以下, EMFは3~5回の測定記録の平均,  $\Delta G^\circ_{\text{diff}}$ とは  $M_A + M_B\text{O} = M_B + M_A\text{O}$  なる反応の標準反応の自由エネルギーの変化,  $\Delta G^\circ_f$ は Cal/mole of oxide をそれぞれ示している。

Fig. 3 より Fig. 9 の縦軸は標準生成自由エネルギーであり横軸は温度 ( $^\circ\text{C}$ ) である。

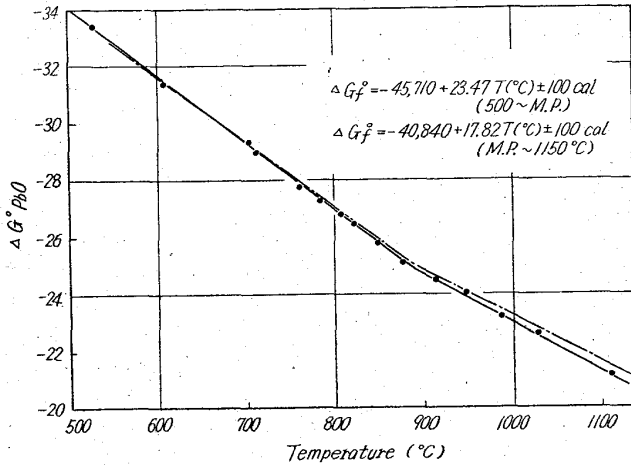


Fig. 3. Standard free energy for formation of PbO.

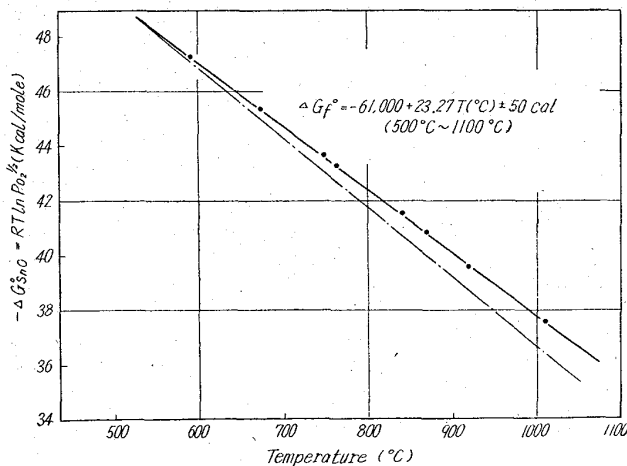


Fig. 4. Standard free energy for formation of SnO.

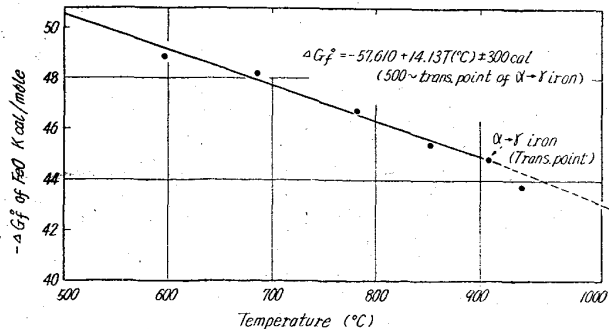


Fig. 5. Standard free energy for formation of FeO.

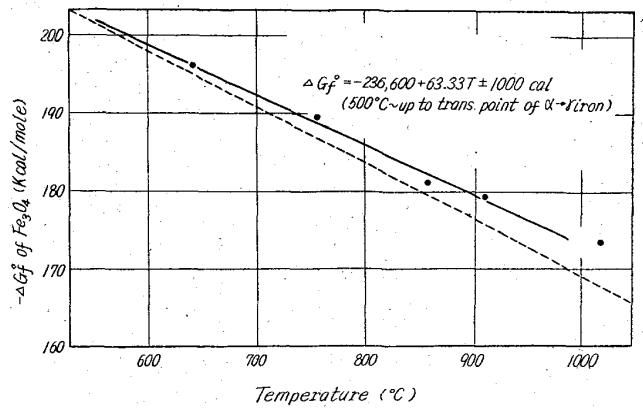


Fig. 6. Standard free energy for formation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

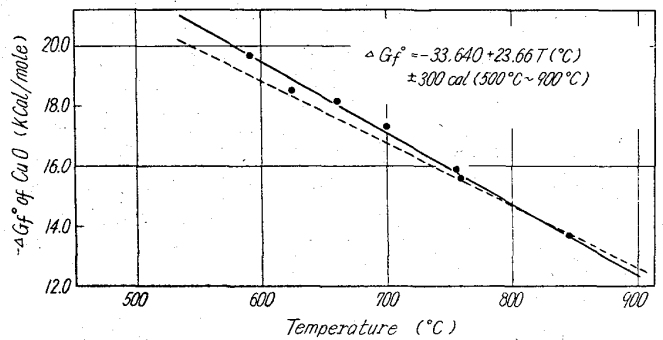


Fig. 7. Standard free energy for formation of CuO.

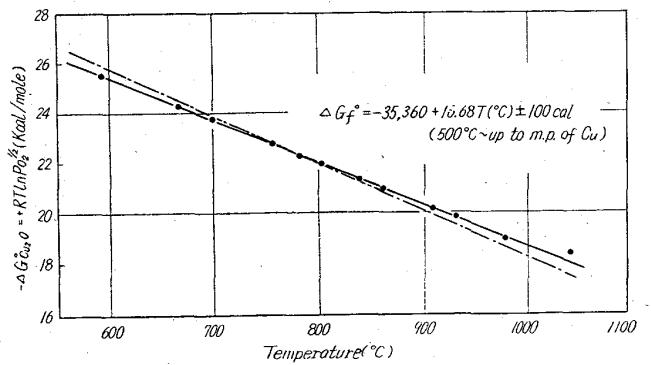


Fig. 8. Standard free energy for formation of  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

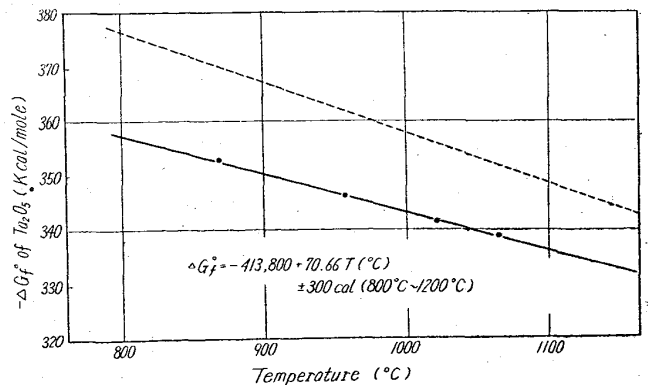


Fig. 9. Standard free energy for formation of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

これらの結果より各種金属酸化物の標準生成自由エネルギーを温度の関数式として示すと下記のごとくなる。

- (1)  $\text{Fe}(\alpha) + 1/2\text{O}_2(\text{G}) = \text{FeO}(\text{S})$   
 $\Delta G_f^\circ = -57,610 + 14 \cdot 13T(^\circ\text{C}) \pm 300 \text{ cal}$   
 (500°C ~ up to transformation point  
 of  $\alpha \rightarrow \gamma$  iron)
- (2)  $3\text{Fe}(\alpha) + 2\text{O}_2(\text{G}) = \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{S})$   
 $\Delta G_f^\circ = -236,600 + 63 \cdot 33T(^\circ\text{C}) \pm 1000 \text{ Cal}$   
 (500°C ~ up to transformation point  
 of  $\alpha \rightarrow \gamma$  iron)
- (3)  $\text{Pb}(l) + 1/2\text{O}_2(\text{G}) = \text{PbO}(\text{S. or } l)$   
 $\Delta G_f^\circ = -45,710 + 23 \cdot 47T(^\circ\text{C}) \pm 100 \text{ Cal}$   
 (500 ~ M.P. of PbO)  
 $\Delta G_f^\circ = 40,840 + 17 \cdot 82T(^\circ\text{C}) \pm 100 \text{ Cal}$   
 (M.P. of PbO ~ 1150°C)
- (4)  $\text{Sn}(l) + 1/2\text{O}_2(\text{G}) = \text{SnO}(\text{S})$   
 $\Delta G_f^\circ = -61,000 + 23 \cdot 72T(^\circ\text{C}) \pm 50 \text{ Cal}$   
 (500°C ~ 1100°C)
- (5)  $\text{Cu}(\text{S}) + 1/2\text{O}_2(\text{G}) = \text{CuO}(\text{S})$   
 $\Delta G_f^\circ = -33,640 + 23 \cdot 66T(^\circ\text{C}) \pm 300 \text{ Cal}$   
 (500°C ~ 900°C)
- (6)  $2\text{Cu}(\text{S}) + 1/2\text{O}_2(\text{G}) = \text{Cu}_2\text{O}(\text{S})$   
 $\Delta G_f^\circ = -35,360 + 16 \cdot 68T(^\circ\text{C}) \pm 100 \text{ Cal}$   
 (500°C ~ melting point of Cu)
- (7)  $2\text{Ta}(\text{S}) + 5/2\text{O}_2(\text{G}) = \text{Ta}_2\text{O}_5(\text{S})$   
 $\Delta G_f^\circ = -413,800 + 70 \cdot 66T(^\circ\text{C}) \pm 300 \text{ Cal}$   
 (800°C ~ 1200°C)

なお Fig. 3~9 中に一点鎖線で示した値は ELLIOTT and GLEISER により推奨されている<sup>12)</sup>値であり、著者らは現在の段階では彼らの推奨値が最も適当なものと考え、比較のため示した。

Fig. 3 の PbO の  $\Delta G_f^\circ$  の値について ELLIOTT and GLEISER は ROSSINI et al (1952), K. K. KELLEY (1935), RICHARDSON (1955) および CUNNINGHAM (1914) らの熱力学的数値をもとにして推奨値を出しているが、それらの値と本実験結果を比較するとき、本実験結果の方が精度がよく、かつ正しい値のように考えられる。

Fig. 4 の SnO の  $\Delta G_f^\circ$  に関して ELLIOTT and GLEISER は COUGHLIN の表よりとつている。とくに高温側で本実験結果とずれているのは Sn, SnO などの高温における比熱の測定誤差によるものではないかと考えられる。著者らの見解では本実験結果の再現性が非常によい事実より、本実験結果を推奨値として提示する。

Fig. 5 の FeO の生成自由エネルギーに関しては本実験結果と ELLIOTT and GLEISER の推奨値がまったく一致している。この事実は当然考えられることで、FeO あるいは Fig 6 の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に関してはガス平衡により、その生成自由エネルギーは非常に精度よく求まっているためである。むしろ本実験結果の精度は悪いものであろう。

すなわち FeO の生成自由エネルギーは HUMPHREY, KING and KELLOG<sup>11)</sup>, DARKEN and GURRY<sup>14)</sup> SCHENCK, DINGMANN, KIRSCHT and WASSELKOCK<sup>15)</sup>, GOKCEN<sup>16)</sup> COUGHLIN, KING and BONNICKSON<sup>17)</sup> など多くの研究者により実測値があり、それを基礎にして ELLIOTT and GLEISER が推奨値を出したものである。

なお本実験結果が彼らの値と一致したという事実は、本実験において Ni-NiO を標準極として使用したことが正しかつたことを意味することも見落すことができない。

Fig. 6 の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の  $\Delta G_f^\circ$  に関しては ELLIOTT and GLEISER は, ROTH and WEINERT<sup>18)</sup>, DARKEN and GURRY<sup>14)</sup>, COUGHLIN, KING and BONNICKSON<sup>17)</sup>, DARKEN and GURRY<sup>19)</sup> らの諸実験結果を基にしている。本実験結果を考えるとデータそのものの再現性は FeO と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> という酸化物同志のゆえか平衡に達しにくく、悪かつた。ゆえに著者らはむしろ ELLIOTT and GLEISER の推奨値が正しいのではないかと考えている。

Fig. 7 の CuO の  $\Delta G_f^\circ$  に関して ELLIOTT and GLEISER は RANDALL, NIELSEN and WEST (1931) の分解圧のデータより再計算して出したものであり、本実験結果の方が正しいもののように考えられる。

Fig. 8 の ELLIOTT and GLEISER のデータは KIUKKOLA and WAGNER<sup>1)</sup> の酸素濃淡電池の EMF 測定より得た値であるが本実験においては KIUKKOLA and WAGNER より多種多様の電池を作製し、かつデータの測定数も多く本実験結果の方がよりよい値ではないかと考えられる。

最後の Fig. 9 の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の  $\Delta G_f^\circ$  であるが、本実験結果では下記のごとき電子伝導の影響が出ているものと考えられる。

一方、ELLIOTT and GLEISER の値は Ta, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の  $C_p$  の積分より  $\Delta G_f^\circ$  を求めたものであり、その精度は必ずしもよいとは考えられないが、むしろ ELLIOTT and GLEISER の値の方が正しいのではないかと考えられる。

2. 酸素濃淡電池の起電力可逆性、分極、電気伝導機構に関する考察

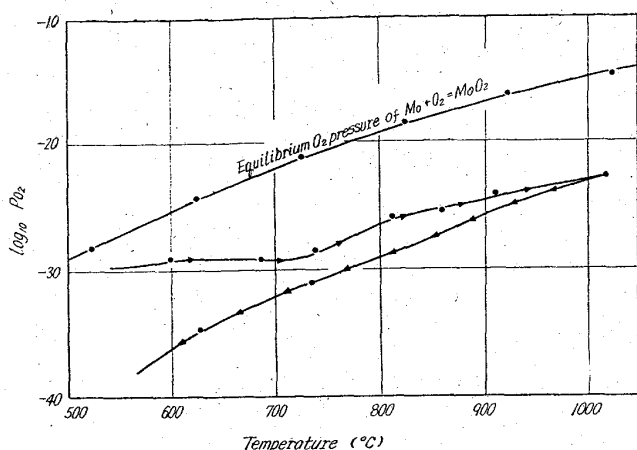


Fig. 10. Change of oxygen pressure in metallic Mo.

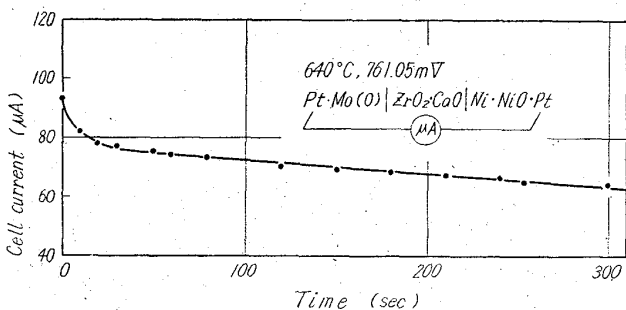


Fig. 11. Decrease of cell current due to polarization.

Fig. 10 は一方の電極に Mo 金属粉末のみを入れた場合で、MoO<sub>2</sub> が共存していないゆえ、その電極の酸素分圧は酸化物共存の場合より小である。図中のカーブに矢印を示してあるのは加熱して行き 600~700°C に数十分保持し、さらに 1000°C 以上に加熱してから炉の電源を切り冷却している途中の各温度における EMF を測定したことを示している。

測定起電力より Mo(O) 中の酸素分圧を計算しプロ

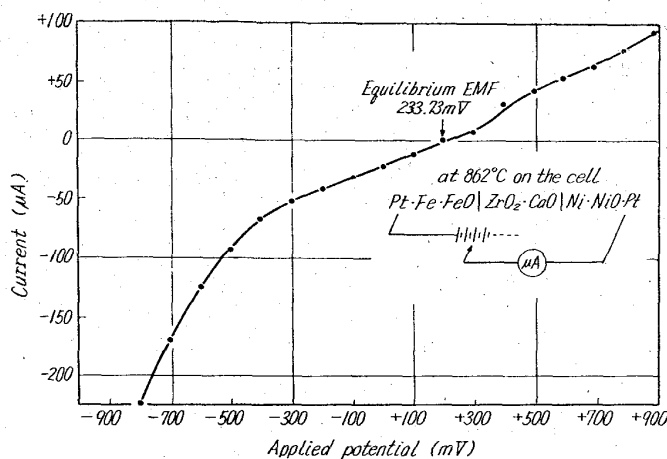


Fig. 12. Relation between applied potential and current.

ットしたのがこの図の各点である。

この図よりわかることは、炉内雰囲気アルゴン中の酸素分圧が十分低く Mo(O) 金属より酸素がアルゴン中に出て行つたということである。

すなわち、本実験で用いたアルゴンガスの脱酸素は十分であつたことを示すという意義がある。

Fig. 11 は酸素濃淡電池の Cell current が分極作用により時間と共に低下する事実を示す。すなわち、このようなガス濃淡電池は分極が起り易いゆえ、その平衡可逆起電力を測定する場合には完全に零電流の状態では測定しなければならないことがわかる。

Fig. 12 は酸素濃淡電池に外部電圧を荷した場合の電流電圧特性であり平衡可逆起電力付近では電圧と電流が直線関係で示されるが、それよりも電圧が大きく異なると分極作用により直線関係でなくなることがわかる。

以上 Fig. 10~12 で示した酸素濃淡電池の挙動は燃料電池の研究では非常に重要なことであるが、本実験の目的でないゆえ詳細な考察はしない。ただここではつき

Table 2. EMF and cell current of a four electrode oxygen concentration cell.\*

Temperature °C	⊕ (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) - ⊖ (NiO)		⊕ (NiO) - ⊖ (MnO)		⊕ (MnO) - ⊖ (Mo)		⊕ (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) - ⊖ (Mo)		⊕ (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) - ⊖ (MnO)		⊕ (NiO) - ⊖ (Mo)		Remark
	EMF mV	Current μA	EMF mV	Current μA	EMF mV	Current μA	EMF mV	Current μA	EMF mV	Current μA	EMF mV	Current μA	
599~598	145.46		245.17		153.25		527.55		389.36		423.12		Same cell but next day
685~687	144.92	11	279.72	42	312.65		749.98	40	429.85	31	591.30		
735~736	146.45	94	276.46	640	386.86	260	815.45	720	421.35	340	663.04	1000	
808~810	169.16	150	279.66	1130	468.55	1000	922.64	1550	456.65	760	751.16	2600	
857~858	254.84	540	286.54	1000	526.96	1020	1070.46	1580	542.16	730	811.76	2800	
908~912	281.13	930	291.26	1350	540.85	1460	1173.76	2400	572.76	1350	832.14	4200	
1017~1018	316.17	1800	294.56	2160	555.82	2300	1167.46	5600	610.84	3500	852.06	7000	
734~739	265.36	108	289.54	140	496.47	90	1054.25	205	554.56	150	782.70	210	
638~640	263.73	40	278.98	450	477.06	35	1018.35	75	540.85	48	761.04	96	

\* Cell construction: Ni·Pt(I)·NiO | ZrO<sub>2</sub>·CaO | Mn·Pt(I)·MnO | ZrO<sub>2</sub>·CaO | Pt(II)·Mo(O) | ZrO<sub>2</sub>·CaO | FeO·Pt(IV)·Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

りしている事実は本実験で測定した起電力は (1) 温度変化, (2) 雰囲気の変化, (3) 外部電圧の変化などに関して完全に可逆的であり, 電流が零の状態では測定しているゆえ平衡可逆起電力と考えられるということである。

本実験においては各種金属酸化物の標準生成自由エネルギーを求めるのが目的であるが, Table 2 に四極電池の起電力特性と Cell current の測定例を示す。

四極電池においてはその構造が単純でなく四極が完全に熱的にも化学反応的にも平衡に達するのが苦難なゆえその起電力は真の平衡可逆起電力とは考えられない。

しかし酸素分圧の一番低い極が一番負であり, 酸素分圧の大になるにしたがつて正極になる事実や Cell current や各起電力間の関係がわかり興味深い。このような型の多極電池の考えかたが何か他の研究に役立つのではないかとここに参考まで示す次第である。

最後に  $ZrO_2 \cdot CaO$  の酸素イオン電気伝導に関し SCHMALZRIED<sup>9)</sup> の考え方をここに引用し本実験結果の各種金属酸化物の標準生成自由エネルギーの  $ZrO_2 \cdot CaO$  の電子伝導による影響を考察してみたいと思う。

もし酸素分圧が 1 より非常に小なる場合はエレクトロン濃度  $C_\theta$  と酸素分圧の関係は次のごとく示される。

$$2e + 1/2O_2 + O''_{\square} = O^{2-}(\text{lattice}) \quad \dots\dots (1)$$

$$\therefore C_\theta = k'(T) \cdot C_{O''_{\square}}^{-1/2} \cdot P_{O_2}^{-1/4} \quad \dots\dots (2)$$

$$= k(T) \cdot P_{O_2}^{-1/4} \quad \dots\dots (3)$$

すなわち, エレクトロン濃度  $C_\theta$  は  $P_{O_2}^{-1/4}$  と比例する。なおここで  $k(T)$  は一定温度では一定の数値になる常数である。

一方イオンの輸率  $t_{ion}$  は, 下記のごとく定義される,

$$t_{ion} = \frac{\sigma_{ion}}{\sigma_{ion} + \sigma_\theta} = \frac{\sigma_{ion}}{\sigma_{ion} + aC_\theta} \quad \dots\dots (4)$$

上式にて  $\sigma_{ion}$ ,  $\sigma_\theta$  はそれぞれイオンと電子による電気伝導度,  $a$  は electron のモビリティ,  $C_\theta$  は電子濃度である。 ( $a = a(T)$ ) であり,  $\sigma_\theta = \text{mobility} \times \text{Concentration}$  でありさらに  $\partial\sigma_{ion}/\partial P_{O_2} = 0$  である)

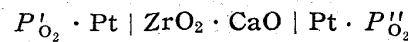
さらに  $a'(T) = a/\sigma_{ion}$  を (4) 式に代入すると

$$t_{ion} = \frac{1}{1 + a'C_\theta} \quad \dots\dots (5)$$

さらに  $t_{ion} = 1/2$  のときの  $P_{O_2}$  を  $P_{O_2}^*$  で示すと  $P_{O_2}^*(T) = (a'k)^4$  となりこれを上式に代入すると  $t_{ion}$  は次のごとくなる。

$$t_{ion} = \frac{1}{1 + (P_{O_2}^*/P_{O_2})^{1/4}} \quad \dots\dots (6)$$

一方下図のごとき酸素濃度電池の起電力  $E$  は次式のごとく示される。



$$E = \frac{1}{4F} \int_{\mu'_{O_2}}^{\mu''_{O_2}} t_{ion} d\mu_{O_2} \quad \dots\dots (7)$$

(6), (7) 式より

$$E = \frac{RT}{F} \log \frac{(P_{O_2}^*)^{1/4} + (P''_{O_2})^{1/4}}{(P_{O_2}')^{1/4} + (P_{O_2})^{1/4}} \quad \dots\dots (8)$$

$$\therefore E = \frac{RT}{4F} \log \frac{P''_{O_2}}{P_{O_2}'} + \frac{RT}{F} \log \frac{t_{ion}(P'_{O_2})}{t_{ion}(P''_{O_2})} \quad \dots\dots (9)$$

すなわち本実験の場合  $Ta_2O_5$  以外では  $t_{ion}$  は全て 1.000 と考えられるので (9) 式の第二項は零になり問題でなくなる。

しかし, (8) 式を  $P_{O_2}^*$  に関して解くと,

$$P_{O_2}^* = P''_{O_2} \left[ \frac{1 - (P'_{O_2}/P''_{O_2})^{1/4} \exp(EF/RT)}{\exp(EF/RT)} \right]^4$$

$$= P''_{O_2} \exp(-4EF/RT)$$

(もし  $P'_{O_2} \ll P''_{O_2}$  ならば)

ゆえに  $Ta_2O_5$  のごとく  $P_{O_2}$  が小なる場合は,  $P''_{O_2}$  に空気の  $P_{O_2}$  を代入し実測値  $E$  を代入し  $P_{O_2}^*$  を求めこれと  $Ta_2O_5$  極における  $P_{O_2}$  を (6) 式に代入して  $t_{ion}$  を計算すると  $t_{ion}$  が 0.8 位になり (9) 式第二項の補正項が零でなくなり実測値  $E$  は計算値のそれよりも小になる。この電子伝導の影響により Fig. 9 における  $Ta_2O_5$  の標準生成自由エネルギーが本実験結果では ELLIOTT and GLEISER の値より大になつているものと考えられる。

すなわち本実験の方法で  $BaO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $ZrO_2$  などの酸素分圧が非常に低くてできる酸化物を一方の極に使用し, その標準生成自由エネルギーを求めることはできないことがわかる。また標準生成自由エネルギーばかりでなく, そのように低い酸素分圧の極を使用する実験では必ず電子伝導の影響を考えねばならない。

#### IV. 結 言

酸素イオン欠陥格子の移動による純粋なアニオン電気伝導体として知られている固体電解質  $ZrO_2 \cdot CaO$  を使用し, 四極電池を含む各種の電池を組み立て, 鉄鋼製錬反応の基礎的な熱力学的数値としての各種金属酸化物の標準生成自由エネルギーを測定し, その温度による函数式を提示した。



本実験で得られた式と従来の数値およびその精度を比較考察するとき、本実験結果の式は  $Ta_2O_5$  の場合を除いて実際にすぐ使用してよいと考えられる。

終りにあたり本実験遂行に種々御協力を下さった東京大学工学部冶金学科松下研究室の諸氏に深く感謝する次第です。

### 文 献

- 1) K. KIUKKOLA and C. WAGNER: J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 379
- 2) R. A. RAPP and F. MAAK: 未発表
- 3) 後藤和弘, G. R. ST PIERRE: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 413
- 4) 後藤和弘, G. R. ST PIERRE: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 414
- 5) J. WEISSBURT and R. RUKE: Scientific Instruments, 32 (1961), p. 593
- 6) J. FOSTER: 未発表 1962 年度オハイオ州立大学金属工学科修士論文
- 7) C. B. ALCOCK: Physical Chemistry and Technology of the Steelmaking Conference to Commemorate the Career of John Chipman Boston, June (1962)
- 8) B. C. WEBER: J. Am. Ceram. Soc., 45 (1962), p. 612
- 9) H. SCHMIDTZRIED: Z. Elektrochem. 66 (1961) p. 572
- 10) W. D. KINGERY et al.: J. Am. Chem. Soc., 42 (1959), p. 394
- 11) F. HUND: Z. Phys. Chem., 199 (1952), p. 142
- 12) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: "Thermochemistry for Steelmaking" Addison-Wesley Publishing Co. (1960)
- 13) G. L. HUMPHREY, E. G. KING, and K. K. KELLOG: Bur. Mines. Rept. Investigations 4870 (1952)
- 14) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: J. Am. Chem. Soc. 67 (1945) p. 1398
- 15) R. SCHENCK, Th. DINGMANN, P. H. KIRSCHT, and H. WESSELKOCK: Z. anorg. allgen. chem., 182 (1929), p. 97
- 16) N. A. GOKCEN: J. of Metals, 8(1956), p. 1558
- 17) J. P. COUGHLIN, E. G. KING, and K. R. BONNICKSON: J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) p. 3891
- 18) W. A. ROTH and F. WEINERT: Arch. Eisenhüttenwesen, 7 (1934), p. 460
- 19) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: J. Am. Chem. Soc., 68 (1946), p. 799

## SiC 焼結体の溶鉄中への溶解速度\*

蓑 輪 晋\*\*・小 坂 岑 雄\*\*\*

### The Rate of Solution of Sintered SiC by Liquid Iron.

Susumu MINOWA and Mineo KOSAKA

The rates of solution of the cylindrical sintered silicon carbides by liquid iron that were melted in various furnaces (Tamman furnace and two high-frequency furnaces of different cycles) were measured at temperatures from 1400°C to 1600°C.

It was found that the rates of solution of SiC bars in liquid iron were markedly influenced by the concentration of carbon and silicon in the metal and the stirring action of melts. The diffusion process controls the rate of solution of SiC. When the sintered SiC sample was immersed in carbon saturated liquid iron and Fe-C-Si melt (C=1.5%, Si=3.0%), the activation energy of solution was as follows,

49~86 Kcal/mol in carbon saturated liquid iron,  
53~72 Kcal/mol in Fe-C-Si melt.

(Received 13 Nov. 1963)

### I. 緒 言

炭化けい素 (以下 SiC と記す) それ自体は、いわゆる硬物質であり、その持つ特性によつて多くの用途を有する。たとえば、SiC れんがを考えると、他種のもの

に比して、耐熱衝撃性、耐滓性がすぐれていることから

\* 昭和38年11月本会北海道支部講演大会にて発表  
昭和38年11月13日受付

\*\* 名古屋工業試験所, 工博

\*\*\* 名古屋工業試験所