

鉄の酸化還元速度および酸化物融体の酸素分圧測定について*

(高温における酸素濃淡電池の研究—IV)

後藤和弘**・松下幸雄**

On Measurements of Oxidation-Reduction Rate of Iron
and of Oxygen Pressure in Oxide Melts.

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

Kazuhiro GOTO and Yukio MATSUSHITA

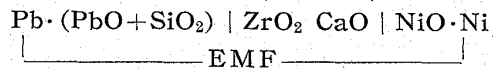
Synopsis:

The change of oxygen pressure in the waste gas of CO-CO₂ mixture after the oxidation or reduction of iron or iron oxides has been continuously measured. From this change, the rate of oxidation or reduction has been calculated, knowing the initial gas composition of CO-CO₂ mixture flown into the reaction chamber.

It is shown that the oxygen concentration cells or the oxygen gauge can be used for the continuous measurement of the change in the gas composition. Thus, the rates of the reactions relating to the change of oxygen pressure, in general, can be determined by the oxygen concentration cells with a solid electrolyte, ZrO₂·CaO. The used cell is:



The equilibrium oxygen pressure in a liquid PbO-SiO₂ binary solution equilibrated with liquid lead has been measured at 800°C, 900°C, 1000°C, and 1100°C by the following cell:



The equilibrium oxygen pressure in the PbO-SiO₂ binary solution increased at higher temperatures, and decreased with an increase in the silica content of the solution.

The chemical activity of PbO was calculated from the equilibrium oxygen pressure.

The activity of PbO deviated in a negative direction from the Raoultian law, with the deviation increasing with a lowering temperature. The activity of SiO₂ was determined by the Gibbs-Duhem equation.

The activity of SiO₂ deviates in a negative direction from ideality if the silica content is less than 0.38 mole fraction, above which the activity of silica deviates in a positive direction. The deviation becomes less at higher temperatures.

The free energy of mixing of PbO-SiO₂ system has minimum values at $N_{\text{SiO}_2} = 0.38$, as $\Delta F_{\text{MIX}} = -2.2$ Kcal/mole, -2.3 Kcal/mole, and -2.45 Kcal/mole at 900°C, 1000°C, and 1100°C, respectively.

The minimum enthalpy of mixing is about -700 Cal/mole at $N_{\text{SiO}_2} = 0.32$ and the maximum entropy of mixing is about 1.3 entropy units/mole at $N_{\text{SiO}_2} = 0.38$. (Received 29 Sept. 1964)

1. 緒 言

鉄鋼製錬は、自然に産する酸化物より、選択酸化還元を行なつて鉄を製造するのが一般的に行なわれている。ゆえに、鉄鋼製錬の物理化学において、常に酸素を考慮に入れなければならない。ゆえに、古来よりこの酸素に関する研究は非常に多くあるのは当然のことと思われる。

著者らは、純粋な酸素濃淡電池を応用することにより、この酸素の問題を平衡論的あるいは反応速度論的

に研究してきたが、その応用例を本報告において示す。

第1編においては、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場合の反応速度を測定する新しい方法を報告する。

本研究においては、CO-CO₂混合ガスによる Fe→

* 昭和39年4月、10月本会講演大会にて発表
昭和39年10月29日受付

** 東京大学工学部 工博

$\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ のごとき酸化還元反応速度を測定した。

第2編においてはある熔融金属と平衡状態にある熔融スラグ中の平衡酸素分圧を測定する新しい方法を示した。本実験においては、liq. Pb と平衡状態にある liq. PbO-SiO_2 系の平衡酸素分圧を測定した。

このような考え方は鉄鋼製錬のいろいろな場合に適用されるものと考えられる。

用いられる固体電解質 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ は近年燃料電池にも利用されるようになってきたが、鉄鋼製錬においても本報告以外のいろいろな応用の方法があると考えられるので興味深い研究対象ではないかと思われる。

2. 鉄および鉄酸化物の酸化還元速度の測定法について

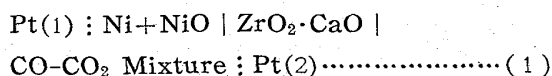
2.1 測定原理

2300°C 以上の高い融点を有する固体電解質、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 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て、著者らは既報¹⁾²⁾のごとく、熔融鉛錫合金中の錫の活量の測定、高温ガス中の酸素分圧の直接測定、鉄酸化物各種金属酸化物の標準生成自由エネルギー、熔融 PbO-SiO_2 スラグ中における酸素分圧の測定、溶鉄中における酸素分圧の測定などのいろいろな研究を行なってきた。

本報告においては、 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 混合ガス中の酸素分圧を連続的に測定することにより、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。

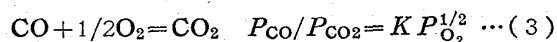


この酸素濃淡電池の可逆平衡起電力 E は次式で示される。

$$E = -\frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}^{(2)}}{P_{\text{O}_2}^{(1)}} \dots \dots \dots (2)$$

上式において R はガスコンスタント、 T は絶対温度、 F はファラデー恒数である。ゆえに E は左極と右極の酸素分圧の比と温度によつて決まるわけである。

$\text{Ni} + \text{NiO}$ 標準極における酸素分圧は $\text{Ni}(s) + 1/2\text{O}_2 = \text{NiO}(s)$ の化学平衡により決まり、 CO-CO_2 ガス極の酸素分圧は次式のごとく CO と CO_2 の分圧によつて決まる。



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、反応を起こさしめ、後、高温のまま反応管の出口に近いところで反応後の 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、例えば鉍石の酸化還元、脱炭反応、ガス脱硫反応など一般の冶金反応速度の測定にも応用できると考えられる。

2.2 実験装置および実験方法

酸素濃淡電池に用いた $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ は長さ 450mm、外径 12mm、内径 7mm の一端閉管で、ドイツ製および日本製の両方を用いたが、ともに同一の EMF を得た。この $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 管内に Ni と NiO の混合粉末をつめ、白金線をつめ込んで標準極とする。Ni と NiO の粉末は、体積で約 1:1 の割合で混合し、バインダーとして少量のアルコールか水を用いる。

標準極の混合粉末は 70~100mm の深さになるようにつめた。また、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 管の外壁には白金線をまきつけ、一方のガス電極とする。このようにして作製せる電池は、一晚放置あるいは Argon ガスを吹き込んでバインダーの水を除去してから実験に用いる。

Fig. 1 には本実験に用いたガスの清浄系列と流量調整装置を示す。

Fig. 2 は反応管の内部を示し、酸化あるいは還元用の CO-CO_2 混合ガスは一定の流量と混合比で右の方から入

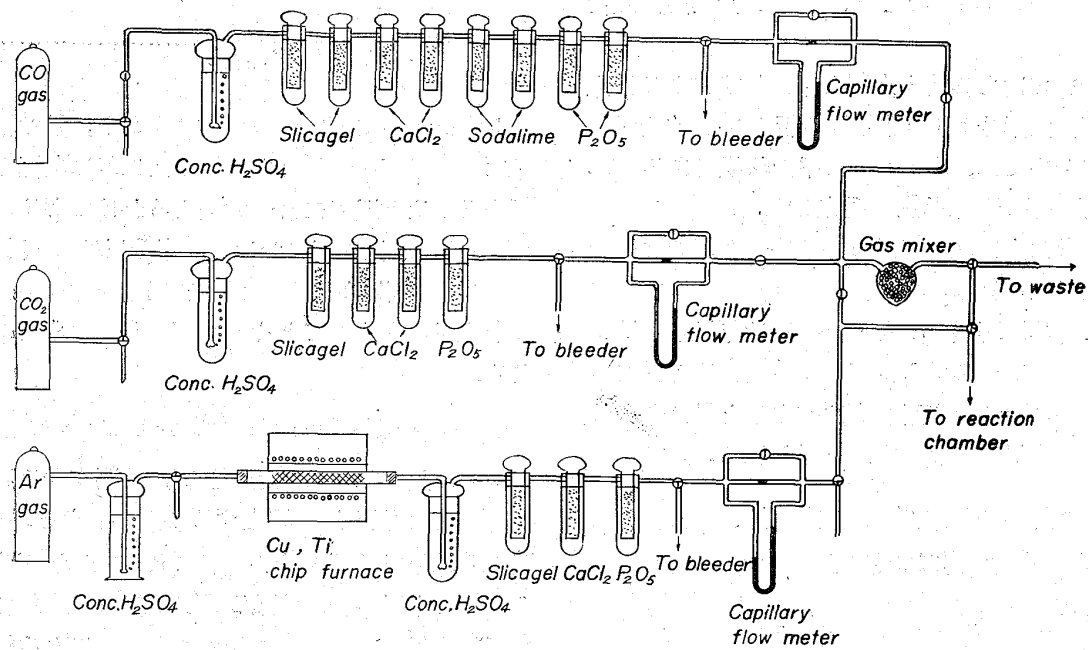


Fig. 1. Schematic diagram of gas trains.

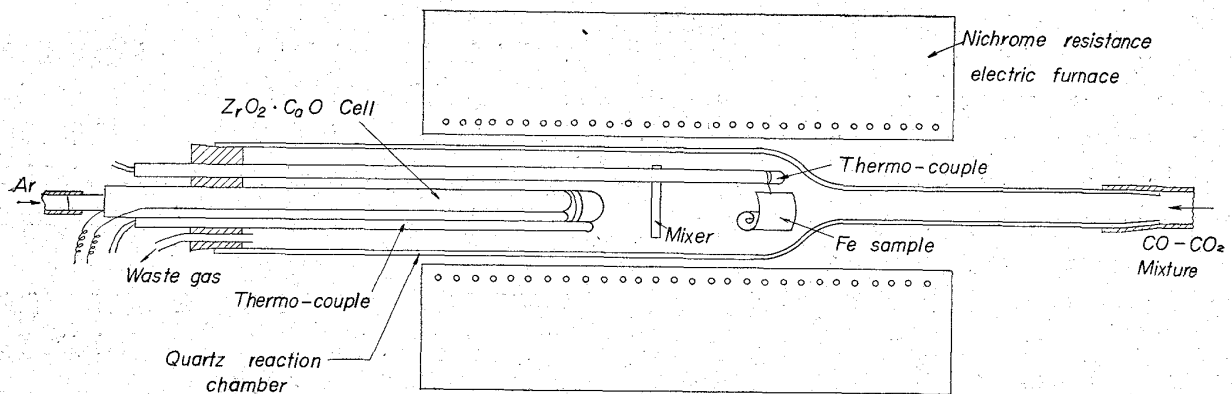


Fig. 2. Schematic diagram of reaction chamber.

つてくる。純鉄板に接触して酸化せしめ CO-CO_2 の混合比が変わる。反応管の中央には耐火物でできたガス混合器が入っており、この部分で反応後の CO-CO_2 ガスは均一になるようにしてある。反応管の左半分には、上記のごとく作成せる酸素濃淡電池がセットしてある。この電池の起電力を測定することによって、反応後の CO-CO_2 混合比が測定される。

試料の温度および酸素濃淡電池の温度はそれぞれ、接してセットした Pt-13% Rh-Pt 熱電対によって測定した。また電気炉はニクロム線の抵抗炉である。

実験操作としては、まず酸素濃淡電池を作製し、その検定をする。検定には反応管内に試料を入れなくて空気あるいは CO-CO_2 混合ガスを送入し、その EMF と温度、あるいは EMF と CO-CO_2 混合比との関係を測定する。

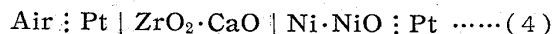
次に一定の CO-CO_2 混合比で反応管内にガスを流している場合の EMF を測定し、次に急にその混合比を変化せしめ EMF が一定になるまでの時間を測定し、ガスの置換に要する時間をあらかじめ測定しておく。

以上の予備実験が終つたら、純鉄板の表面積を測定しこれを Fig. 2 のごとくセットする。還元性のガスを流しながら昇温し、実験温度に達し ($800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$)、試料と電池の温度が安定したら、Fe を FeO まで酸化せしめる組成の CO-CO_2 混合ガスを流しはじめる。流量を変化せしめてからは時間と、両方の温度と EMF の変化を 1~2min ごとに測定記録する。酸化された FeO をさらに Fe_3O_4 まで酸化せしめるには CO-CO_2 の組成を変化せしめればよい。同様に $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ の還元実験においても EMF の変化を測定記録する。

EMFの変化の様子より下記のごとく反応速度を計算する。

2.3 実験結果および考察

新しく作製した電池が正しい起電力を示すかどうか、または幾度か測定に使用した電池がまだ使えるかどうか、を調べるためには空气中でEMFと温度の関係を測定することは最も容易でかつ確実な方法である。



なる電池のEMFは理論的には次式で計算される。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}^{\text{Air}}}{P_{\text{O}_2}^{\text{(Ni+NiO)}}}$$

$$= -0.3203T - 0.2066 \times 10^{-4} \Delta F_f^{\circ} \dots (5)$$

上式において ΔF_f° は NiO(s) の標準生成自由エネルギーである。

Fig. 3 にはこの計算結果および異なる電池のEMFと温度の関係の測定結果を示す。いずれの場合も $5 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 程度で昇温あるいは冷却しながら半連続的に測定したものである。

Fig. 3 によれば実測値は計算値とかなりよく一致していると思われる。実測値と計算値が平行してづれているものは測温に問題があつたものと思われる。

いずれにしても、この酸素濃淡電池は寿命も長くEMFも非常に安定している。 600°C 以上では感度もよく、レスポンスタイムも非常に短かく実測EMFは計算値によく一致することがわかつた。

Fig. 1 に示したガスの清浄系列でアルゴンガス中の酸

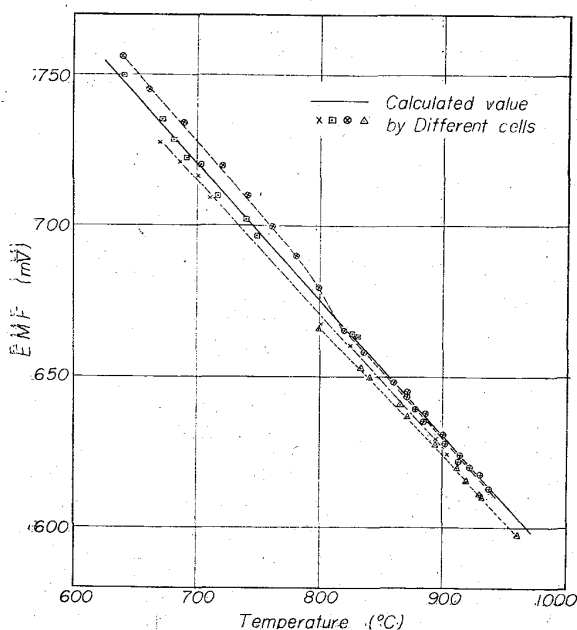


Fig. 3. EMF against temperature in air.

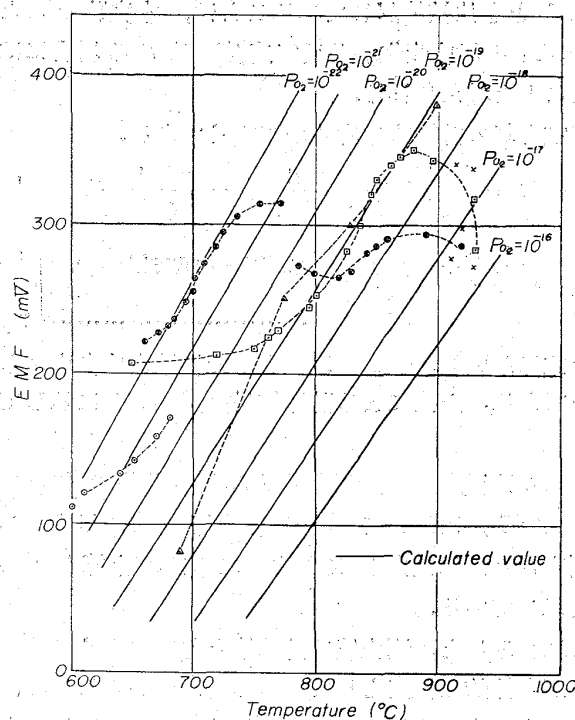


Fig. 4. EMF against temperature in argon atmosphere.

素はどこまで除去できるかは、一般のアルゴンガスの清浄、たとえば鉄鋼のガス分析におけるアルゴンガスキャリア法などにおいて問題になり、これを酸素濃淡電池を用いて実測することは興味深いと考えられる。

清浄後のアルゴンガス中の酸素量はもちろん脱酸素炉の能力と流速によるが、本実験で用いた Cu と Ti の Chip 炉で Argon ガスを $100 \sim 200 \text{cc}/\text{min}$ の流速で流した場合の清浄後のアルゴン中の酸素分圧は Fig. 4 のごとくなる。

Fig. 4 中の等酸素分圧直線は次式によつて計算した。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}(\text{Ni+NiO})}{P_{\text{O}_2}(\text{in Argon})} = \frac{1}{21,160} (0.4371 \Delta F_f^{\circ} + T \log P_{\text{O}_2}(\text{in Ar})) \dots (6)$$

ガスの流量と脱酸素炉の温度が一定であればアルゴン中の酸素分圧は一定であり、EMFは等酸素分圧直線に平行に変化するはずである。

図中平行に移動していないものは脱酸素炉の温度が変化したためと考えられる。

Fig. 4 から結論としていえることはアルゴン中の酸素分圧は約 10^{-19}atm 、少なくとも 10^{-16}atm よりは容易に下げることができるということである。

この事実はアルゴンガスの清浄の問題に関連して興味深い結果と考えられる。一方既知の組成の $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガスを流した場合の実測される EMF と計算される

EMF とを比較検討してみることは、本実験のごとく CO-CO₂ の組成変化より反応速度を決める場合には大切なことと考えられる。

起電力 E の計算式は次式のごとくである。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}(Ni+NiO)}{P_{O_2}(CO+CO_2)} = \frac{1}{46,124} \left(\Delta F_f^\circ + 67,500 - 20 \cdot 75T - 4 \cdot 576T \log \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right) \dots\dots\dots (7)$$

上式において、 ΔF_f° は NiO の標準生成自由エネルギーである。上式による計算結果は Fig. 5 に示してある。

Fig. 6 は反応管に鉄試料を入れない状態で $T = 1203^\circ K (930^\circ C)$ において CO-CO₂ 混合ガスの組成をかえて測定された起電力と $1200^\circ K$ における計算値との比較を示している。

これを見ると、測定値は計算値と非常によく一致しているが全体的な傾向として CO₂% が高いところでは起電力は高い方にずれ、CO₂% の低いところでは低い方にずれている。

個々別々の電池の EMF を比較すると、CO₂% の低いところで少し差異がみられるが一般には EMF の再現性が非常によい。

本実験において CO-CO₂ の混合組成の変化を決める場合は実測の EMF vs. CO-CO₂ Ratio の検定線に依

つた。

一般にガス反応の反応速度を測定する場合、常に問題になることは反応の開始時の決定である。すなわち反応進行可能な zone のガス組成の変化、置換に要する時間

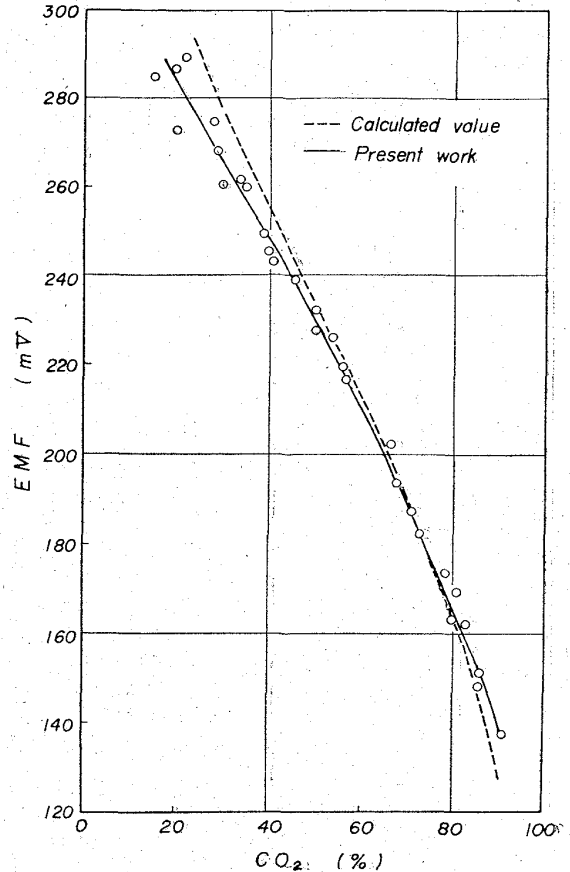


Fig. 6. EMF vs. %CO₂ in CO-CO₂ gas mixture.

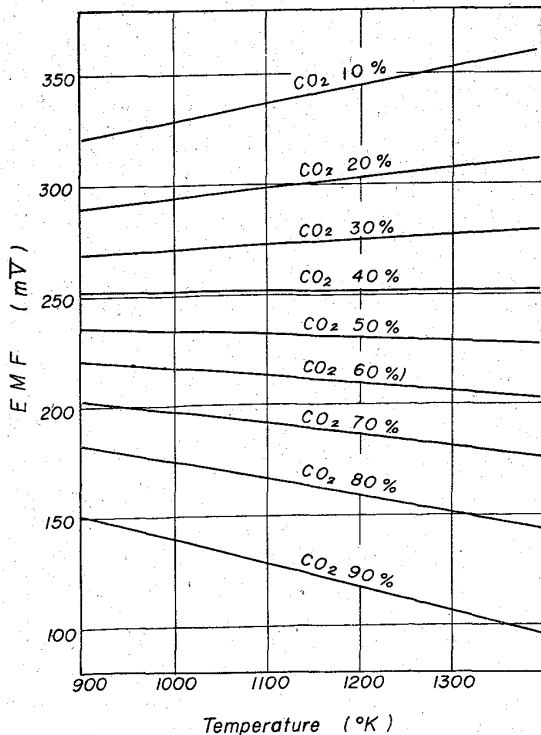


Fig. 5. EMF against temperature at each gas ratio, CO/CO₂.

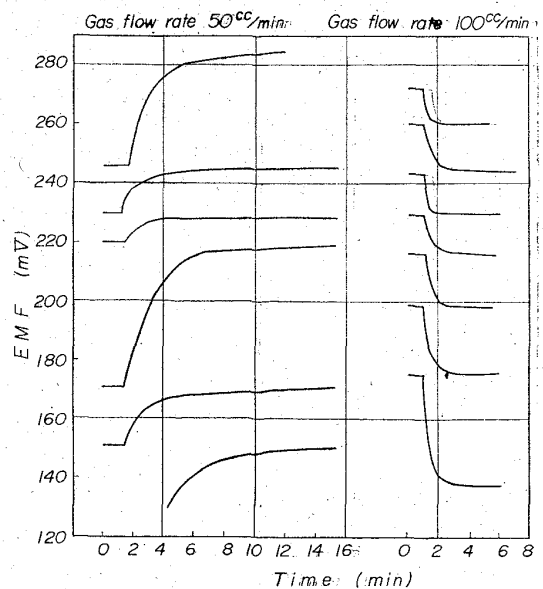


Fig. 7. Change of EMF due to the change of gas ratio, CO/CO₂.

が問題になる。ところが、ある組成のガスを吹込んだ時の酸素濃淡電池のEMFの変化を追跡すればガス置換の進行状況を知ることができる。置換に要する時間は反応管の形状、電池の位置、ガス流量によるが Fig. 7 はガス流量 50cc/min と 100cc/min の場合の EMF の変化の状況を示す。

これをみると 50cc/min の場合は置換に約 4min 間 100cc/min の場合は約 2min 間必要である。

ゆえに以下の酸化還元反応実験においては100cc/min 位の流速で実験を行なった。

一定温度に保持した試料に CO-CO₂ 混合ガスを吹きつけると、ガス組成により酸化還元反応がおこり混合ガスの組成も変化する。酸素濃淡電池の起電力測定によってこのガス組成の変化を測定すれば反応の進行状況がわかる。

下記に各温度で安定な相とガス組成を示す。

	850°C	900°C	950°C
Fe	<26%CO ₂	<25%CO ₂	<24%CO ₂
FeO	26~76%CO ₂	25~80%CO ₂	24~81%CO ₂
Fe ₃ O ₄	>76%CO ₂	>80%CO ₂	>81%CO ₂

実験はまず純鉄を FeO に酸化し以後 FeO→Fe, Fe→FeO, FeO→Fe₃O₄, Fe₃O₄→FeO, FeO→Fe のように同一の試料により一連の酸化還元実験を行なった。Fe→FeO の段階をしりかえたのは、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つたが、明確な結果

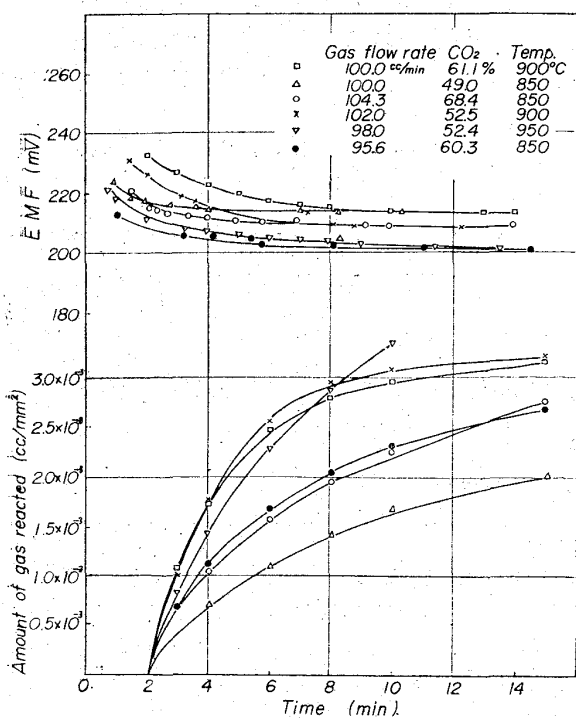


Fig. 8. Change of EMF and amount of reacting gas. $Fe+CO_2=FeO+CO$

は得られなかつた。

Fig. 8, Fig. 9, Fig.10 および Fig. 11 にはそれぞれ Fe→FeO, FeO→Fe₃O₄, Fe₃O₄→FeO, FeO→Fe の反応を行なわせた場合の起電力の時間的变化が示して

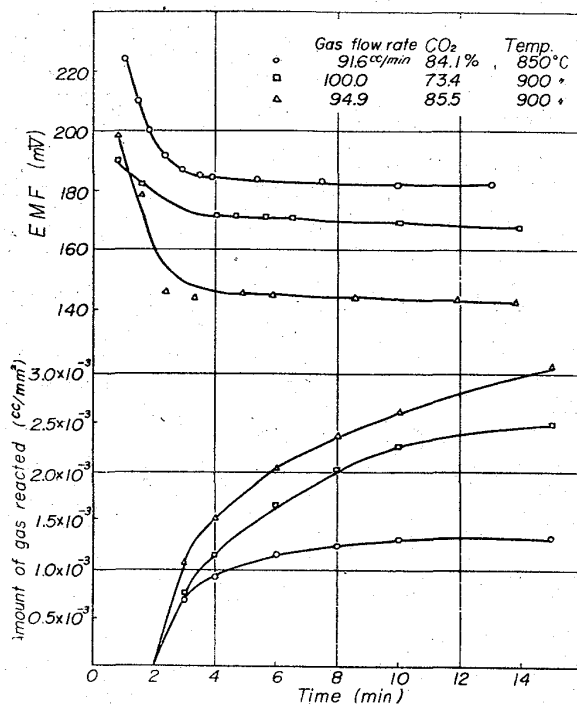


Fig. 9. Change of EMF and amount of reacting gas. $3FeO+CO_2=CO+Fe_3O_4$

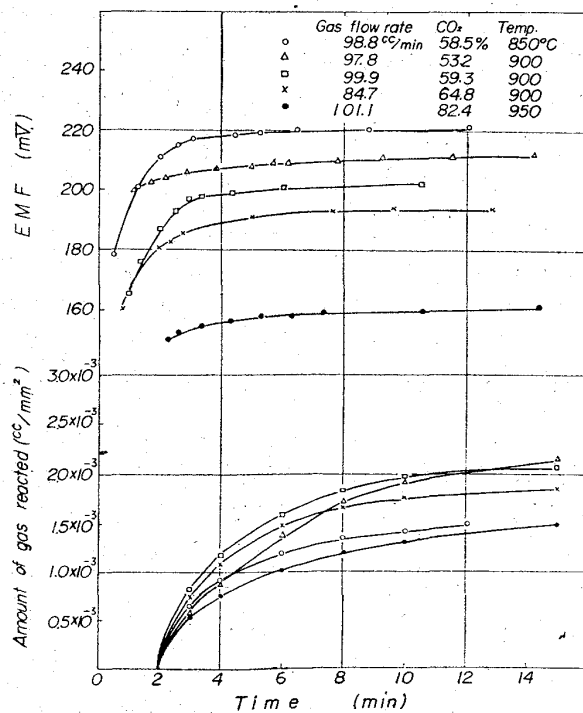


Fig. 10. Change of EMF and amount of reacting gas. $Fe_3O_4+CO=3FeO+CO_2$

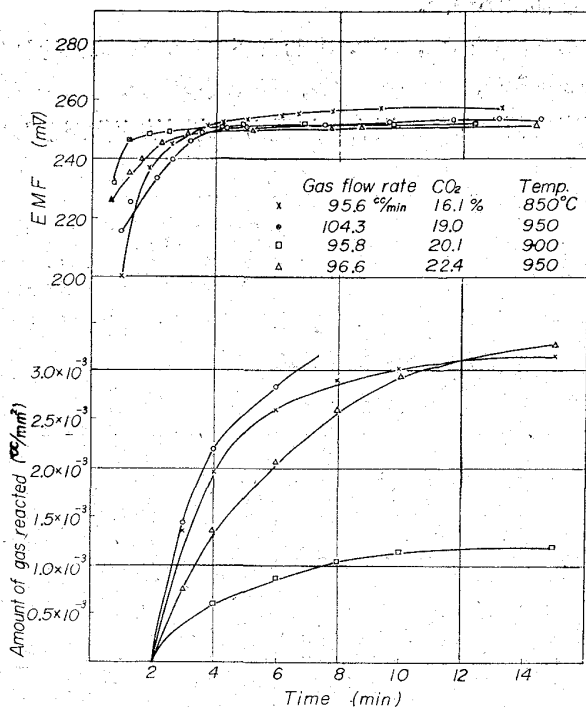


Fig. 11. Change of EMF and amount of reacting gas.
FeO+CO=Fe+CO₂

ある。ただし $t=0$ はガス組成を変化させた時間に相当する。したがって起電力に変化があらわれ始めるのは数十秒たつてからである。最初の 1, 2min 間は反応による起電力変化と置換による変化とが重なっている。

2min 間を経過すれば、上記のごとく置換による影響はほとんど無視できる。一方十数分を過ぎると、いずれの場合も起電力の変化は小さくなり、その変化を識別することは困難になる。このような状態になつてから数分間たつて、その間の起電力変化が 1/20 mV 以下の場合には、そこで測定を終えることにした。

また、Fig. 8, 9, 10 および 11 には単位反応面積 (mm²) あたり反応した CO あるいは CO₂ の量を CC in normal state で示した。

上記のごとき理由により $t=0\sim 2$ min の間は置換による影響が入るので積分しなかつた。ゆえに Fig. 8~11 の下図の縦軸は酸化による重量増加 あるいは還元による重量減少に相当する量である。

ゆえに、反応速度は 8~11 の下図のカーブを time に関して偏微分すればよい。

また、反応速度は下記のごとくも計算される。

今、吹込んだガスの流量を V cc/min (標準状態にて)、CO₂% を a 、また反応によつて組成が変化したガスの CO₂% を x とすると、試料の表面積は $2 \times 30 \times 100 = 6000$ mm² 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 CO₂ 量 (還元の場合) で反応速度をあらわすとすれば、

$$v_1 = \frac{a-x}{100} \times V \times \frac{1}{6000} \quad (\text{cc/min} \cdot \text{mm}^2) \dots\dots\dots (8)$$

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 とすると下記のごとくなる。

$$v_2 = \frac{16,000}{22,400} \times v_1 = \frac{a-x}{84 \times 10^{-4}} V \quad (\text{mg/min} \cdot \text{mm}^2) \dots\dots\dots (9)$$

反応速度に対するガス組成および試料温度の影響を調べてみると、いずれの反応についても共通に次のことがいえる。

(1) 温度が低い場合ほど、反応速度は時間の経過とともに、急激に減少する。また温度が等しい場合には、反応速度の時間的な変化の様子が非常に類似している。

(2) 酸化速度は CO₂% が高いほど大きく、還元速度は CO₂% が低いほど大きい。

本実験の目的は酸素濃淡電池の応用性に重点をおくので、酸化還元の微細機構に関する考察は省略する。

2.4. 結 言

固体電解質 ZrO₂·CaO を用いた酸素濃淡電池を組み立て、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るか否かを実験的に研究した。本実験においては CO-CO₂ 混合ガスによる Fe→FeO, FeO→Fe₃O₄, Fe₃O₄→FeO, FeO→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つた。

また熱天秤法などで測定できないような条件の高温反応の反応速度の測定にも有効に使用され得るものと考えられる。

3. 溶融珪酸塩 PbO-SiO₂ 系の酸素分圧の測定

3.1 測定原理

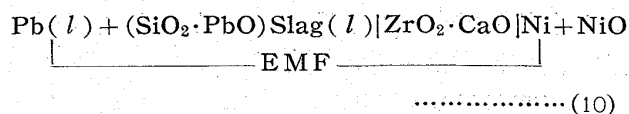
鉄鋼の製錬反応は選択酸化還元の組み合わせと考えられる。ゆえに溶融スラグの溶鉄中成分に対する酸化力あるいは還元力は、溶鉄と共存しているスラグ中の酸素のケミカルポテンシャル、あるいは酸素分圧によつて左右されることは容易に推定される。

著者らは既報のごとく^{1)~6)}、高温において純粋な酸素アニオン電導体である固体電解質を用いているの酸

素濃淡電池を作成し、その冶金物理化学への新しい研究手段として応用してきた。

本報告においては、溶融鉛と共存する溶融 PbO-SiO_2 系スラグ中の酸素分圧を測定することに成功したので、二元系 PbO-SiO_2 系活量の計算結果とあわせて報告する。

このような考え方は溶鉄と共存するスラグ中の酸素分圧においてもまったく同様に適用されるものと思われる。測定原理は下記のごとき、固体電解質 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ を使用した酸素濃淡電池の起電力を測定し、スラグ中の酸素分圧を求める方法である。



前報¹⁻³⁾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。

$$E = \frac{RT}{4F} \log \frac{P_{\text{O}_2}(\text{in slag})}{P_{\text{O}_2}^{\circ}(\text{in Standard Electrode})} \quad \dots\dots\dots (11)$$

標準極の酸素分圧 $P_{\text{O}_2}^{\circ}$ は $\text{Ni}(s) + 1/2\text{O}_2(g) = \text{NiO}(s)$ なる化学平衡式により一定温度では一定になる。ここで Ni および NiO 粉末混合体を使用する理由は、既報のごとく、この混合体は長時間(数日にわたって)安定した酸素分圧を与え、かつ、 Ni および NiO の melting point が高く、 $500^{\circ}\text{C} \sim 1450^{\circ}\text{C}$ の温度範囲にわたって容易に平衡酸素分圧を与えるからである。

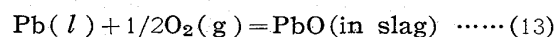
一方、一般にスラグ中の酸素分圧 P_{O_2} は温度、圧力、スラグの成分 ($\text{N}_1, \text{N}_2, \text{N}_3 \dots \text{Ni}$) の関数で示されるはずで

ある。すなわち、

$$P_{\text{O}_2}(\text{in slag}) = f(P, T, \text{N}_1, \text{N}_2 \dots \text{Ni}) \quad \dots\dots (12)$$

上記 P_{O_2} はメタル相、ガス相、スラグ相の三相共存であれば、いずれは平衡酸素分圧になる。

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においては、スラグ成分により一定の酸素分圧を示す。



$$\Delta G_f = -RT \log \frac{a_{\text{PbO}}}{a_{\text{Pb}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad \dots\dots\dots (14)$$

(14)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⁾に報告したごとく精度よく求められている。

ゆえに、本実験のごとく活量が1と考えられる純粋な Pb メタルが共存している場合には、スラグ中の平衡酸素分圧は下記のごとく温度 T と PbO のモル分率 N_{PbO} の関数になる。

$$P_{\text{O}_2}(\text{in slag}) = f(T, N_{\text{PbO}}) \quad \dots\dots\dots (15)$$

すなわち温度 T と平衡可逆起電力を精密に測定することにより(11)式により、スラグ中の酸素分圧が求まり、さらに(14)式により $a_{\text{Pb}}=1$ と代入して、 PbO の活量あるいは O_2 の化学ポテンシャルが計算される。

一方 PbO の活量がわかれば Gibb-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。

3.2 実験装置および実験操作

実験装置の概略を Fig. 12 に示す。アルゴンガスは市販のボンベガスを用い Fig. 12 に示すごとく洗浄系列を通じてガス中の不純物を除く。電池の加熱に使用した炉は白金抵抗体の炉で、電流の調節はスライダックを用い手動によつて行なつた。反応管内部の温度の変動は $800^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ において $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以下であつた。温度の測定は電池に接している、 $\text{Pt-Rh}(13\%) \cdot \text{Pt}$ 熱電対によつて行なつた。なお起電力の測定は感度 0.00001 Volt のポテンシオメーターにて行なつた。

本実験に用いた固体電解質 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ は、西村工業に設計注文した外径 8 mm 、内径 5 mm 、長さ 100 mm の一端閉管を $30 \sim 50 \text{ mm}$ に切断して用いた。電解質の成分は $\text{ZrO}_2 \cdot 94.82$

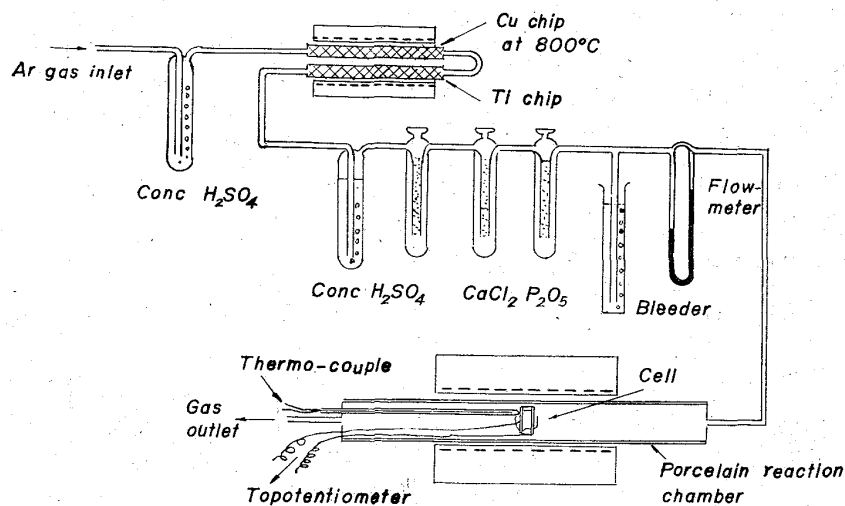


Fig. 12. Schematic diagram of experimental apparatus.

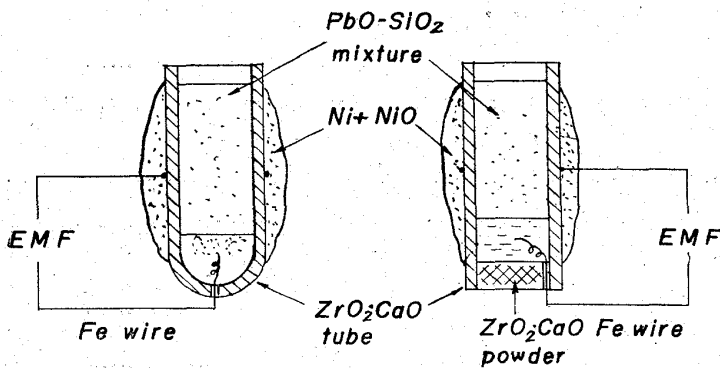


Fig. 13. Cell construction.

%, CaO 3.85%, TiO₂ 0.25%, Fe₂O₃ 0.05%, SiO₂ 0.83%, その他 0.20% 以下であり, 物理的性質は気孔率 1.2%, 比重 4.8, 熱伝導度 2.0 kcal/inch°C, 熱膨脹係数 9.77×10⁻⁶/°C である。

電池の極の材料に使用した NiO, PbO 酸化物粉末はいずれも -100 mesh の試薬特級品を使用し, Pb は粒状試薬を用いた。SiO₂ は水晶を -100 mesh に粉砕して用いた。

電極は Pb と相互溶解度のない純鉄線を用いた。

使用した電池の構造は Fig. 13 に示す。電池の作成はまず ZrO₂·CaO の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差し込み, 熔融鉛がしみ出さないようにまわりを ZrO₂·CaO 粉末で完全にふさぐ。上から金属鉛粒を入れ, その上に均一に混合した PbO·SiO₂ 粉末をつめた。各電池に使用した Pb および PbO-SiO₂ 粉末はそれぞれ 1~2g 位である。また PbO-SiO₂ 粉末をつめる場合バインダーとして少量の水を用いた。

一方標準電極は ZrO₂·CaO 管外側に Pt 線を巻きつけ, その上に水で泥状にした Ni および NiO 混合体をはけでぬりつけた。

実験終了後のスラグは下記のごとく分析したが, 分析結果は配合組成とよく一致した (±1% PbO) のですべてのスラグについては分析を行なっていない。

スラグ試料は粉末にして HF および HNO₃ にて溶解した後, H₂SO₄ を加えて PbSO₄ の沈殿を作つて濾別する。PbSO₄ は錯酸アンモンを加えて再溶解する。その後重クロム酸カリを加えてクロム酸鉛にして沈殿させる。沈殿物を濾別して 120°C の Air Bath で乾燥し秤量し, PbO の含有量を計算する。

また電解質 ZrO₂·CaO と slag PbO-SiO₂ との相互溶解を検査するため, スラグを分光分析した結果, スラグ中の ZrO₂ は痕跡程度であることがわかつたので, スラグの成分におよぼす ZrO₂ の影響は無視してもよいと考えられる。

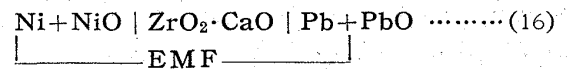
実験操作はまず上記のごとく作成せる電池を反応管内中央部にセットし, 熱電対を電池に接して固定して, 反応管の両端のキャップを閉じる。次に清浄系列を通したアルゴンガスを反応管内に流し, 反応管内が完全にアルゴンガスによつて置換された後, 電源を入れて温度を上げた。それぞれの実験温度に上げ, または下げて一定時間保持し, 温度と起電力が一定になつてから数分ごとに数回測定記録しその平均をとつた。

測定温度はそれぞれの組成の PbO-SiO₂ について 800°C, 900°C, 1000°C, および 1100°C であつた。

なお本実験に用いた酸素濃淡電池の起電力は, 非常に安定で再現性がよかつた。

3.3 実験結果および考察

最初に純粋な Pb および PbO 中の平衡酸素分圧を測定するため, 次のごとき電池を使用した。



この場合の平衡可逆起電力 E は次のごとく示される。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}(\text{in Pb+PbO})}{P_{\text{O}_2}(\text{in Ni+NiO})} \dots\dots (17)$$

500°C より 1100°C にわたる EMF の測定結果より PbO の標準生成自由エネルギーを計算すると Fig. 14 のごとくなり, また下記の式で示される。

$$\Delta F_{\text{PbO}}^{\circ} = -45,710 + 23.47T (\text{°C}) \pm 100 \text{ Cal} \quad (500\text{°C} \sim \text{M.P. of PbO}) \dots\dots (18)$$

$$\Delta F_{\text{PbO}}^{\circ} = -40,840 + 17.82T (\text{°C}) \pm 100 \text{ Cal} \quad (\text{M.P. of PbO} \sim 1150\text{°C}) \dots\dots (19)$$

Fig. 14 の破線は ELLIOTT and GLEISER 編集による本¹⁰よりとつた値であり, 従来の研究結果と本実験結果は非常によく一致していると考えられる。

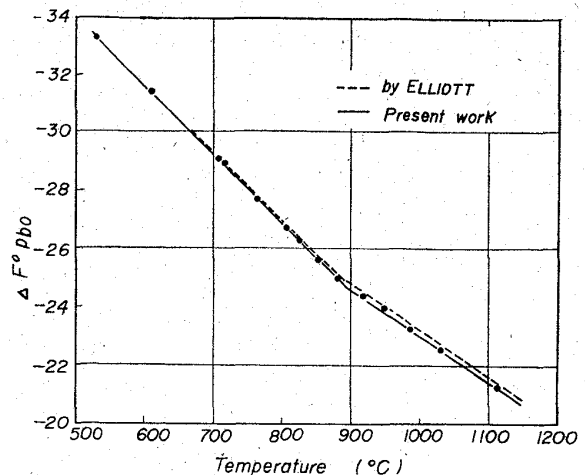


Fig. 14. Standard free energy of formation of PbO.

一方, Pb と平衡状態にある溶融 PbO-SiO₂ 系の酸

Table 1. Activities of PbO in PbO-SiO₂ melts at 900°C.

N_{PbO}	EMF _{mV}	a_{PbO}	$P_{O_2}(\text{atm})$
1.000	165.08	1	2.372×10^{-5}
0.8969	159.34	0.893	2.117×10^{-5}
//	159.62	0.897	2.131×10^{-5}
0.8083	152.05	0.773	1.834×10^{-5}
//	154.13	0.805	1.910×10^{-5}
0.7079	140.22	0.611	1.451×10^{-5}
//	141.70	0.629	1.494×10^{-5}
0.6638	129.60	0.496	1.176×10^{-5}
//	130.81	0.508	1.204×10^{-5}
0.6041	118.73	0.399	9.480×10^{-6}
//	119.56	0.406	9.563×10^{-6}
0.5185	92.11	0.236	5.601×10^{-6}
//	94.58	0.248	5.878×10^{-6}
0.4465	74.30	0.166	3.936×10^{-6}
//	75.85	0.178	4.219×10^{-6}
0.3835	65.48	0.139	3.304×10^{-6}
//	67.65	0.145	3.449×10^{-6}
//	68.10	0.147	3.482×10^{-6}

Table 2. Activities of PbO in PbO-SiO₂ melts at 1000°C.

N_{PbO}	EMF _{mV}	a_{PbO}	$P_{O_2}(\text{atm})$
1.000	157.44	1	4.818×10^{-5}
0.8969	151.40	0.896	4.275×10^{-5}
0.8969	151.46	0.897	4.280×10^{-5}
0.8083	145.88	0.810	3.833×10^{-5}
//	145.23	0.802	3.784×10^{-5}
0.7079	129.95	0.606	2.797×10^{-5}
//	131.16	0.619	2.864×10^{-5}
0.6638	119.85	0.504	2.290×10^{-5}
0.6041	106.60	0.396	1.762×10^{-5}
//	110.53	0.425	1.904×10^{-5}
0.5185	84.76	0.265	1.144×10^{-5}
//	86.18	0.273	1.176×10^{-5}
0.4465	66.80	0.192	8.016×10^{-6}
//	69.24	0.200	8.410×10^{-6}
0.3835	55.10	0.155	6.359×10^{-6}
//	59.84	0.168	6.985×10^{-6}
//	58.08	0.163	6.743×10^{-6}

Table 3. Activities of PbO in PbO-SiO₂ melts at 1100°C.

N_{PbO}	EMF _{mV}	a_{PbO}	$P_{O_2}(\text{atm})$
1.000	149.56	1	9.340×10^{-5}
0.8969	145.25	0.919	8.572×10^{-5}
//	143.20	0.898	8.23×10^{-5}
0.8083	137.37	0.813	7.336×10^{-5}
0.7079	120.50	0.612	5.254×10^{-5}
0.6638	110.50	0.517	4.311×10^{-5}
0.6041	97.92	0.418	3.360×10^{-5}
//	95.30	0.400	3.190×10^{-5}
0.5185	68.07	0.252	1.861×10^{-5}
//	77.63	0.296	2.249×10^{-5}
//	77.58	0.296	2.247×10^{-5}
0.3835	51.00	0.189	1.328×10^{-5}
//	51.16	0.188	1.326×10^{-5}

素分圧を 900°C, 1000°C, および 1100°C にて測定した結果は Table 1, 2, 3 にそれぞれ示してある。

また, 表中の PbO の活量は次式により計算した。

$$\ln a_{PbO} = \ln \frac{P_{O_2}^{1/2}(\text{in slag})}{P_{O_2}^{1/2}(\text{in pure PbO})} = -(E_{PbO} - E_{Slag}) \frac{RT}{nF} \dots\dots\dots (20)$$

(20)式において E_{PbO} は (16) 式の電池の平衡可逆起電力, E_{Slag} は (10) 式の電池の平衡可逆起電力である。

Fig. 15 は Pb と平衡状態にある PbO-SiO₂ 中の酸素の分圧と組成の関係図であり 800°C で $N_{SiO_2} = 0.15$ 附近まで P_{O_2} が一定なのは PbO の液相線の範囲内であるためである。

Fig. 15 より 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 含有量が大きくなるにしたがつて小になることがわかる。この事実は溶融珪酸塩中の free oxygen ion の量とも関連あると考えられるが, その点はまだ定性的論議の域を出ない。

Fig. 16, 17, 18 は PbO の活量を 900°C, 1000°C, 1100°C において求めたものであり, これらの図より PbO の活量は Raoult の法則より負に偏倚し, 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. 19 には Gibbs-Duhem 積分による SiO₂ の活量を示す。

この図より明らかなことは, SiO₂ の活量は $N_{SiO_2} = 0.38$ を境にして, 0.38 以下では Raoult's Law より負に偏倚し, 0.38 以上では逆に正に偏倚するというこ

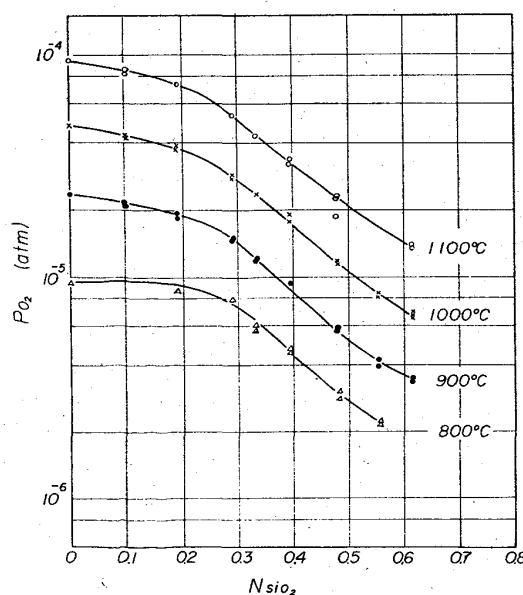


Fig. 15. Partial pressure of oxygen in PbO-SiO₂ melt.

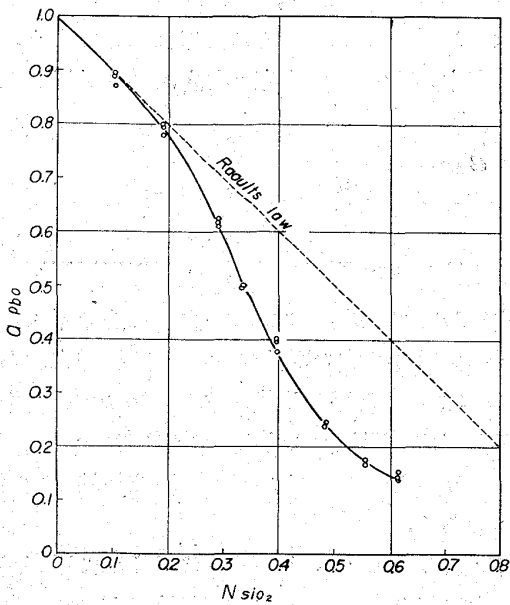


Fig. 16. Activity of PbO in PbO-SiO₂ melt at 900°C.

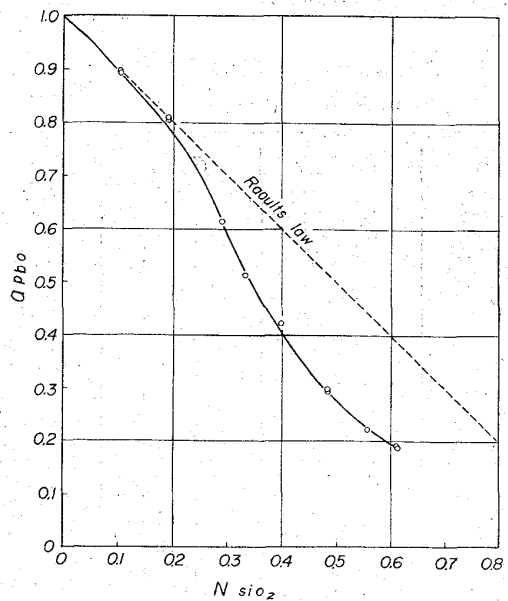


Fig. 18. Activity of PbO in PbO-SiO₂ melt at 1100°C.

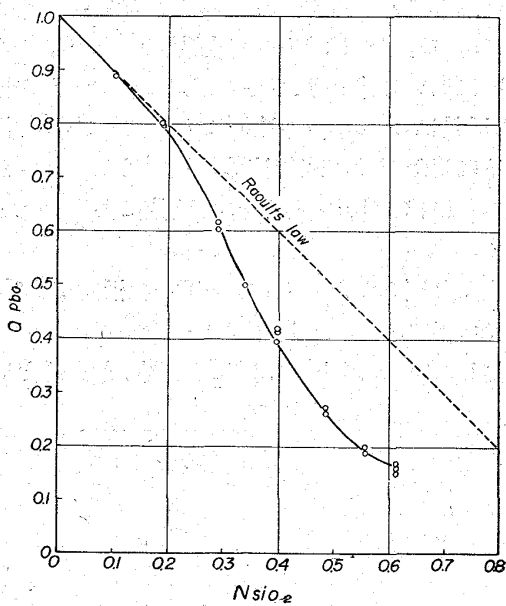


Fig. 17. Activity of PbO in PbO-SiO₂ melt at 1000°C.

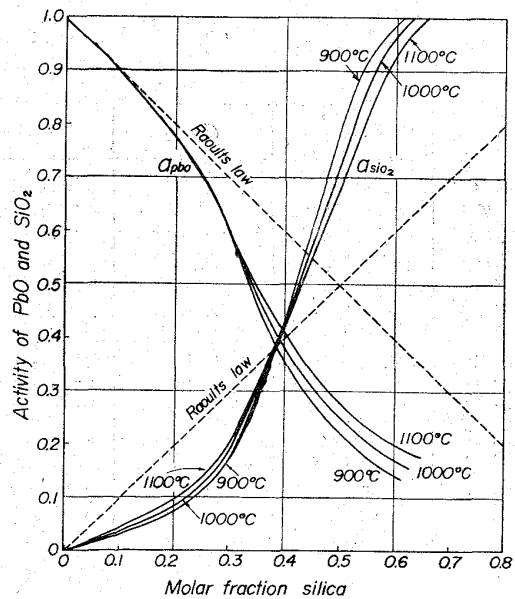


Fig. 19. Activity of PbO and SiO₂ in the system PbO-SiO₂ at 900°, 1000°, and 1100°C.

とである。また、SiO₂の活量は温度が高くなるにしたがって Raoult's Law に近づく。なお a_{SiO₂} が 1 になる組成は SiO₂ の液相線にぶつかる点である。

PbO-SiO₂系における活量は RICHARDSON and WEBB⁷⁾、沢村、上野⁸⁾、および柳ヶ瀬、杉之原、松永⁹⁾による3つの測定があるが、本実験結果と比較すると RICHARDSON and WEBB⁷⁾の活量はかなり大きく偏倚していて合致しないが、他の2つの研究とはかなりよく一致していると考えられる。

また、SiO₂の活量の計算に用いた、いわゆる α -plot のカーブは Fig. 20 に示したが、この図から明らかのごとく、 α -plot のバラツキが非常に小さく、SiO₂の活量計算の精度がかなりよいと思われる。

PbO-SiO₂系の各温度における混合自由エネルギーは次の式によつて計算した。

$$\Delta F^{\text{Mix}} = RT(N_{\text{PbO}} \ln a_{\text{PbO}} + N_{\text{SiO}_2} \ln a_{\text{SiO}_2}) \quad \dots \dots \dots (21)$$

Fig. 21 に ΔF^{Mix} と T の関係、 $\Delta F^{\text{Mix}}/T$ と $1/T$ の関係を示した。

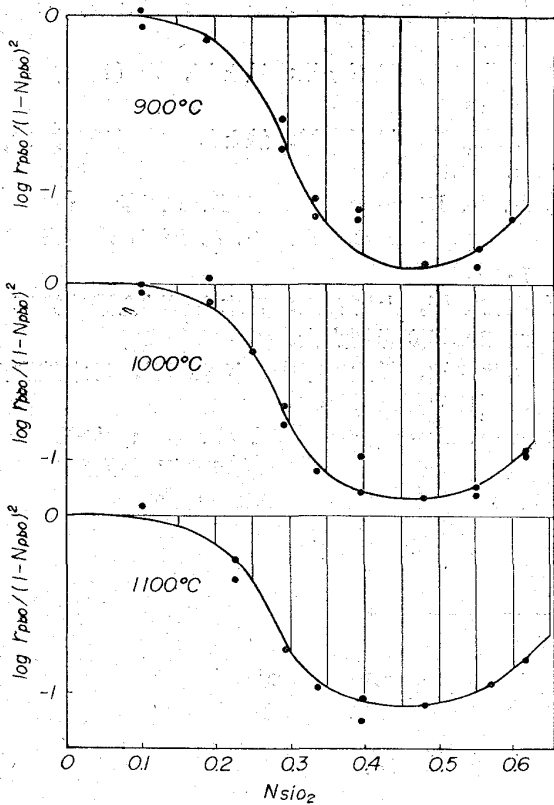


Fig. 20. Plot of α_{PbO} for the PbO-SiO₂ system.

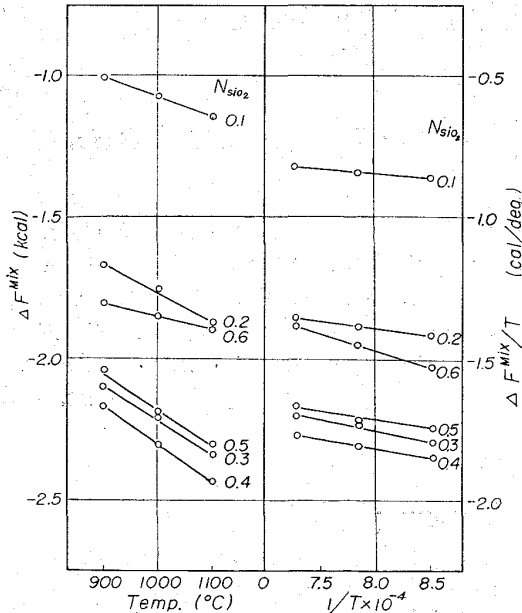


Fig. 21. Relations of ΔF^{Mix} vs. T and $\Delta F^{Mix}/T$ vs. $1/T$.

Fig. 21 の各成分における直線の勾配より溶融 PbO-SiO₂ 系の混合エントロピーおよび混合熱を下記のごとく計算した。

$$\Delta S^{Mix} = \left(\frac{\partial \Delta F^{Mix}}{\partial T} \right)_{P, N_{PbO}, N_{SiO_2}} \dots \dots \dots (22)$$

$$\Delta H^{Mix} = \left(\frac{\partial \Delta F^{Mix}/T}{\partial 1/T} \right)_{P, N_{PbO}, N_{SiO_2}} \dots \dots \dots (23)$$

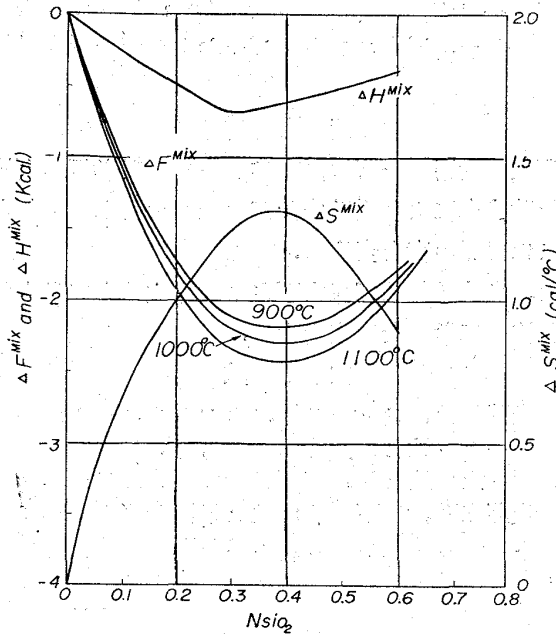


Fig. 22. Free energy, enthalpy and entropy of mixing in the system PbO-SiO₂.

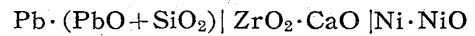
Fig. 22 は溶融 PbO-SiO₂ 系の混合自由エネルギー混合エントロピー、および混合熱を示している。

この図よりわかるように、 ΔF^{Mix} は $N_{SiO_2} = 0.38$ のところに最小値があり、温度が高くなるほど ΔF^{Mix} が小さくなる。

$N_{PbO} = N_{SiO_2} = 0.5$ では $1000^\circ C$ にて約 $-2,200$ Cal である。一方 ΔS^{Mix} は $N_{SiO_2} = 0.38$ のところに最大値があり、 ΔH^{Mix} は $N_{SiO_2} = 0.30$ 附近に最小値がある。

3.4 結言

高温において純粋なアニオン電導体として知られている固体電解質 ZrO₂·CaO を使用し、酸素濃淡電池



の平衡可逆起電力を測定することにより Pb と平衡している溶融 PbO-SiO₂ 系スラグ中の酸素分圧を測定した。

その結果、スラグ中の酸素分圧は温度が $800^\circ C$, $900^\circ C$, $1000^\circ C$, さらに $1100^\circ C$ と高くなるにしたがつて大になり、SiO₂ の含有量が大になるほど小さくなることがわかった。

また、PbO の活量を求め、さらに Gibbs-Duhem 積分により SiO₂ の活量を計算した結果 PbO の活量は Raoultian Law より負に偏倚し、SiO₂ の活量は SiO₂ = 0.37 モルまでは負に偏倚し、それ以上の SiO₂ 含有量では正に偏倚することがわかった。また、PbO および SiO₂ の活量と温度の関係よりこの二元系は温度が高くなるにしたがつて理想溶液の状態に近づくが、正規溶液でないことがわかった。

669.046.54:669.12-154:669.787:669.787

また、以上のデータより PbO-SiO₂ 二元系の混合自由エネルギー、混合エントロピーおよび混合熱を計算した。

謝 辞

本研究の費用の一部は、東洋レーヨン科学振興会第3回研究助成金により援助いただいたものであり、著者らはここに感謝の意を表す。

また、実験遂行にご協力下さった片山裕之工学士、および呉裕慶工学修士に感謝する。

文 献

1) 後藤和弘, ジョージ R. セントピエール:
鉄と鋼, 49 (1963), p. 1873
2) 同 上: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1760
3) 後藤和弘, 松下幸雄: 鉄と鋼, 49 (1963), 3
p. 1436, 50 (1964), p. 1167

4) 呉裕慶, 後藤和弘, 松下幸雄: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, 1436
5) 後藤和弘, 松下幸雄: 鉄と鋼, 50 (1964) 10, p. 1818
6) 後藤和弘, 松下幸雄: 鉄と鋼, 50 (1964) 10, p. 1821
7) F. D. RICHARDSON and L. E. WEBB: Bulletin, Inst. of Min. & Met. 64 (1955), p. 529
8) 沢村企好, 上野桂滋: 日本金属学会講演概要 昭和38年度春期大会, p. 43 (1963)
9) 柳ヶ瀬勉, 杉之原幸夫, 松永蓉子: 日本鉱業会誌 80 (1964) 915, p. 863
10) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: "Thermochemistry for Steelmaking" 1 Addison-Wesley Publishing Co. (1960)

雰囲気による熔融鉄合金の酸化反応*

(ガス・溶鉄間反応の速度論的研究—V)

伊藤 公 允**・佐野 幸 吉***

Oxidation of Molten Iron Alloys with Atmosphere.

(Studies on the kinetics of gas-molten iron reaction—V)

Koin ITO and Kokichi SANO

Synopsis:

When molten iron or steel fully deoxidized with hydrogen or carbon contacts with such oxidizing gas as air, it is observed that an oxide layer or particles appear on the surface of molten metals before the oxygen content in the molten iron reaches the saturated value, [O]_{sat}. We oxidized iron alloys with H₂O-Ar gas and studied the relations between oxidation conditions and oxygen content, [O]_f, or carbon content, [C]_f at the time, t_f, when an oxide begins to form on the surface of molten metals, and time dependence of oxygen content.

Results obtained are as follows:

1) For carbon-free iron and its alloys,

$$\frac{D_m/\delta_G \cdot M/\rho}{D_O/\delta_L} \frac{1}{1+k_f} P_{H_2O} = [O]_{sat} - [O]_f \dots \dots \dots (5)$$

is derived, where $k_f = [O]_{sat}/K$, K is the equilibrium constant of reaction, $H_2O = H_2 + O$, D_m/δ_G and D_O/δ_L are transport coefficient of H₂O in gas and of O in liquid-side diffusion layer, respectively; M is atomic weight of oxygen and ρ is density of molten metal. Eq. 5 indicates that in accordance with an increase of P_{H_2O} and with a decrease of oxygen solubility in iron by the addition of alloying elements, [O]_f decreases.

2) For carbon-containing iron and its alloys, [C]_f is expressed by

$$\frac{D_m/\delta_G \cdot M'/\rho}{D_C/l_2} \frac{1}{1+k_f} P_{H_2O} = [C]_f \dots \dots \dots (12)$$

where M' is atomic weight of carbon and D_C/l_2 is transport coefficient of C in liquid-side

* 昭和36年5月東海支部講演会にて発表 昭和39年10月17日受付

** 名古屋大学工学部 *** 名古屋大学工学部 理博