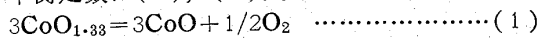


て金属 Co と接している場合にはラウールの法則に従う (Co, Mn)・O 固溶体とを 1100~1400°C で一定の酸素分圧のもとで平衡させることにより $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ 系における Co_3O_4 , Mn_3O_4 の活量を推定した。実験は熱天秤法によつて行ない、約 2g の (Co, Mn)・O あるいは $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ ペレットをシリカのスパイラルを有する白金炉中に挿入し、1100, 1200, 1300, 1400, 1500°C の各温度および 1・0, 0・21, 0・051, 0・011気圧の酸素ポテンシャルを有する純酸素, 空気, ないし $\text{O}_2\text{-Ar}$ 混合ガス下で数時間保持し、ついで温度を微少変化させその点で数時間保持し、 $(\text{Co, Mn})\text{O} \rightleftharpoons \text{Co}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ 固溶体の反応の開始点を試料重量の変化より求めた。このさいの感度は 0・01mg であり、さらに温度を逆変化させてこれを確認した。

Co の酸化, 還元反応に着目した場合上記の平衡およびその平衡定数は(1), (2)式がえられ



$$K = P_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{CoO}}^3 / a_{\text{CoO}_{1.33}}^3 \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここで a_{CoO} , $a_{\text{CoO}_{1.33}}$ はそれぞれ (Co, Mn)O, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ 固溶体中の CoO, $\text{CoO}_{1.33}$ の活量であり, Co-O 二元系において Co_3O_4 と CoO の共存する場合のガ

ス相の酸素ポテンシャルを $P_{\text{O}_2}^0$ とすれば (2) 式の K は $P_{\text{O}_2}^0$ と等しく, よつて(3), (4)式がえられる。

$$a_{\text{CoO}_{1.33}} = a_{\text{CoO}} \cdot (P_{\text{O}_2}/P_{\text{O}_2}^0)^{1/6} \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$\gamma_{\text{CoO}_{1.33}} = a_{\text{CoO}} / N_{\text{CoO}_{1.33}} \cdot (P_{\text{O}_2}/P_{\text{O}_2}^0)^{1/6} \quad \dots\dots\dots(4)$$

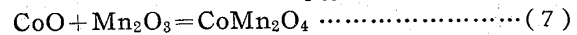
ここで $\gamma_{\text{CoO}_{1.33}}$, $N_{\text{CoO}_{1.33}}$ は $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ 固溶体中の $\text{CoO}_{1.33}$ の活量係数およびモル分率であり, (3)および(4)より $a_{\text{CoO}_{1.33}}$, $\gamma_{\text{CoO}_{1.33}}$ の値を求め, Gibbs-Duhem の方法により Mn_3O_4 の活量 $a_{\text{Mn}_3\text{O}_4}$ を決定する一方, $(1 - N_{\text{CoO}_{1.33}})^2$ に対して $2 \cdot 3 RT \log \gamma_{\text{CoO}_{1.33}}$ をプロットした結果両者の間には(5)式の直線関係がえられた。

$$2 \cdot 3 RT \log \gamma_{\text{CoO}_{1.33}} = -5,520(1 - N_{\text{CoO}_{1.33}})^2 \quad \dots\dots(5)$$

したがつて, $a_{\text{CoO}_{1.33}}$, $a_{\text{Mn}_3\text{O}_4}$ はラウールの法則から負に偏移するが, 正規溶液の取扱いが可能であることがわかつた。

また(5)式より混合の過剰自由エネルギー; ΔF^{EX} は(6)式であたえられ, 以下熱力学計算を行なつて(7)式の自由エネルギー変化として -8,600 cal をえた。

$$\Delta F^{\text{EX}} = -5,520(1 - N_{\text{CoO}_{1.33}})^2 \quad \dots\dots\dots(6)$$



(鈴木健一郎)

(特許記事 1701ページよりつづく)

連続圧延機の自動負荷調整装置

特公・昭40-12067 (公告・昭40-6-15) 出願: 昭38-4-10, 発明: 小野俊彦, 山本陽, 出願: 東京芝浦電気株式会社, 富士製鉄株式会社

連続圧延機の自動負荷調整方式

特公・昭40-12068 (公告・昭40-6-15) 出願: 昭38-4-10, 発明: 小野俊彦, 山本陽, 出願: 東京芝浦電気株式会社, 富士製鉄株式会社

压力容器の形成方法および装置

特公・昭40-12070 (公告・昭40-6-15) 出願: 昭38-2-28, 優先権: 1962-3-28(アメリカ), 発明: ベンジャミン・ジェイコブ・アレック, 出願: アーデ・ポートル・インコーポレイテッド

鉄鋼の溶接方法

特公・昭40-12164 (公告・昭40-6-16) 出願: 昭37-10-31, 発明: 金沢正午, 今野敬治, 出願: 富士製鉄株式会社

鋼片圧延方法

特公・昭40-12284 (公告・昭40-6-17) 出願: 昭38-4-27, 発明: 若林徳蔵, 出願: 日本鋼管株式会社

圧延ロール

特公・昭40-12285 (公告・昭40-6-17) 出願: 昭38-

4-19, 発明: 牧田清, 出願: 株式会社日立製作所

超高温迅速金属溶解精錬方法ならびに溶解精錬炉

特公・昭40-13242 (公告・昭40-6-26) 出願: 昭38-3-6, 発明: 江口勇, 出願: 大同製鋼株式会社

清浄キルド鋼の下注造塊法

特公・昭40-13245 (公告・昭40-6-26) 出願: 昭37-12-29, 発明: 栗田満信, 梅田洋一, 出願: 住友金属工業株式会社

メッキ電源装置

特公・昭40-13246 (公告・昭40-6-26) 出願: 昭38-4-19, 発明: 杉本光昭, 出願: 株式会社日立製作所

圧延機の厚み測定装置

特公・昭40-13251 (公告・昭40-6-26) 出願: 昭38-7-9, 発明: 石原誠, 小野俊彦, 山岸幸二, 出願: 東京芝浦電気株式会社

圧延機の厚み制御装置

特公・昭40-13252 (公告・昭40-6-26) 出願: 昭38-7-9, 発明: 石原誠, 小野俊彦, 増田惇, 出願: 東京芝浦電気株式会社

圧延機の自動板厚制御装置

特公・昭40-13253 (公告・昭40-6-26) 出願: 昭38-7-13, 発明: 山岸幸二, 出願: 東京芝浦電気株式会社