

(183)

669.15'24: 669.24: 541.136.24: 669.787: 543.272.1.08

熔融ニッケルおよび鉄-ニッケル合金中の酸素の電気化学的測定

○岩瀬正則\*      三木伸一\*\*      竹下博司\*\*\*      盛利貞\*

(\*京都大学工学部      \*\*住友金属工業(株)広島製鉄所      \*\*\*京都大学大学院)

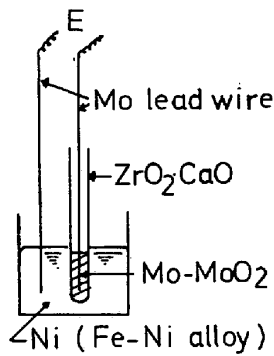


図1. 実験装置

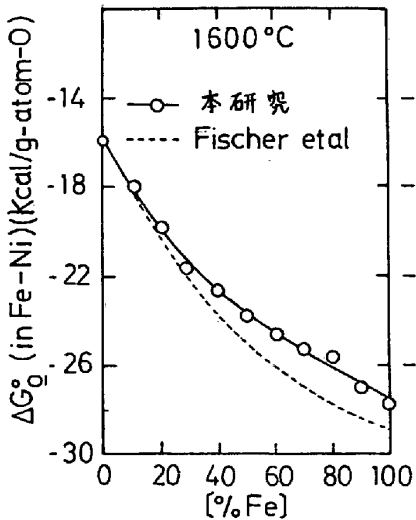


図2. ΔG°<sub>O</sub> (in Fe-Ni) と [%Fe] の関係

また Ni 中の酸素の相互作用助係数は  $e^{\circ}(\text{Ni}) = -0.6$  (1500~1600°C) とした。

電池(I),(II)の測定結果より  $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{O}(1\% \text{ in Fe-Ni})$  なる反応の標準自由エネルギー変化;  $\Delta G^{\circ}_{\text{O}}(\text{in Fe-Ni})$  の [%Fe] に対する依存性を決定した。結果を 図2 に示した。

さらに純鉄中の無限希薄の酸素を基準状態とした場合の、1次, 2次の相互作用助係数および鉄-ニッケル中の無限希薄の酸素を基準状態とした場合のそれらを導いた。

1 緒言

鉄-ニッケル合金は工業的にも重要な合金系であるが、合金中の酸素の熱力学的性質に関する知見は未だ十分ではない。本研究では、ライムで安定化したジルコニアを固体電解質とした起電力法によって熔融ニッケルおよび鉄-ニッケル合金中の酸素を測定し、その熱力学的挙動を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

$\text{ZrO}_2 + 11 \text{ mol}\% \text{ CaO}$  を固体電解質として下記の電池を構成した。

(I)  $\text{Mo}/\text{Mo-MoO}_2/\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}/\text{O}(\text{in Ni})/\text{LaCr}_2\text{O}_4/\text{Pt}$

(II)  $\text{Mo}/\text{Mo-MoO}_2/\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}/\text{O}(\text{in Fe-Ni})/\text{Mo}$

実験装置を図1に示した。Ni または Fe-Ni 合金 (%Ni = 9.56 ~ 100) をアルミナ製の管内、Ar 気流中で溶解し、Mo-MoO<sub>2</sub> 基準極と充填したジルコニアを浴中へ浸漬して起電力を測定した。測定は一定温度の下で、NiO または、合金組成と同一の Fe/Ni 比を持つ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NiO 混合ペレットを添加して酸素濃度を変化させつつ行なった。一定酸素濃度において安定した起電力が得られれば、シリカコーブにより試料を吸収水で採取し、アルゴンキャリアーガス電流量測定法により酸素を分析した。

3. 実験結果と考察

MoO<sub>2</sub> の標準生成自由エネルギーとして下記の値を用いて結果の整理を行なった。

$$\Delta G^{\circ} = -121800 + 31.0 T (^{\circ}\text{K}) \text{ (cal/mol-MoO}_2) \quad (1)$$

電池(II)の測定結果より  $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{O}(1\% \text{ in Ni})$  なる反応の標準自由エネルギー変化は  $\Delta G^{\circ} = -18800 + 1.6 T (^{\circ}\text{K})$  (1500~1600°C) (cal/g-atom-O) と得た。

(1) Iwase and Mori ; in "Metal-Slag-Gas Reactions and Processes" edited by Folouris and Smeltzer (1975), Electrochem. Soc. p. 885.