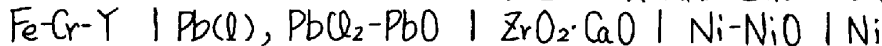


(154) 複数のアニオンを含むスラグの熱力学的性質

東京工業大学 菅原英世 永田和宏 後藤和弘

1. 目的: 従来スラグ中の活量の測定においてはアニオン単一でカチオン複数の系についての研究が多くなされて来た。一方最近の製鋼過程の一つであるE.S.R.操業ではCaと種々の酸化物の溶液が用いられている。したがって本研究ではハロゲン化合物と酸化物溶体の熱力学的研究を行なうため、すでに電導度を実測したアニオン複数の系 $PbCl_2-PbO$ の PbO の活量を固体電解質 $ZrO_2 \cdot CaO$ を用いて測定した。これにより複数アニオンからなるスラグの熱力学について考察した。

2. 実験方法: 電池は $ZrO_2 \cdot CaO$ を固体電解質とする次の構造を用いた。(図1)



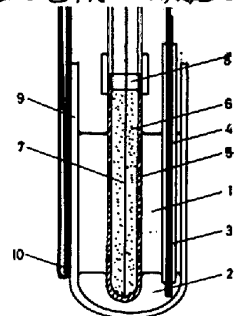
試料は特級試薬の塩化鉛と酸化鉛を用い求める組成に配合しアルゴン雰囲気中で溶解しこれを粉体としたものを用いた。測定温度範囲は $500^\circ C$ から $1100^\circ C$ の間で各組成の液相線より $250^\circ C$ 高い温度範囲まで測定を行なった。雰囲気は銅で脱酸したアルゴンガスを流した。組成は PbO のモル分率が 0.05 から 1.0 までのものを 0.1 間隔で計11の組成のものを用いた。測定はスラグが溶解した後 $ZrO_2 \cdot CaO$ 電解質を下げ溶体中に挿入する。温度が一定になった時短時間でポテンショメーターにより平衡起電力を測定した。平衡起電力は約20分間安定した値をとった。また一つの組成につき2~4本の電池を組み再現性のチェックを行った。可逆性については電池に一定電圧をかけた後再び元の値を示す事を確認した。以上により電池は正常に作動していると考えられる。

3. 実験結果: 活量を次式で計算した。 $\ln a_{PbO} = \Delta F_{PbO}^0 - \Delta F_{NiO}^0 - 4FE/2RT$ 。測定した各組成について起電力と温度との間により直線関係が得られた。結果を図2に示す。この結果により $550^\circ C, 650^\circ C, 750^\circ C$ における $PbCl_2-PbO$ 系のスラグの PbO の活量を求めた。 $PbCl_2$ の活量はGibbs-Duhemの積分により計算した。これを図3に示す。次に活量のデータより $\Delta F^M, \Delta S^M, \Delta H^M$ を計算した。

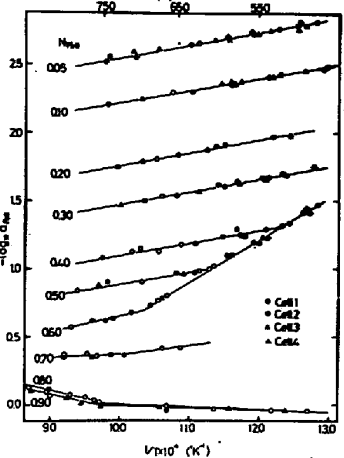
4. 考察: (1) $PbO, PbCl_2$ の活量はRaoultの法則より大きく負に偏倚している。(2) ΔH^M は負の値を示している。これから発熱反応である事がわかる。また ΔS^M が理想溶体から $PbCl_2$ 側にずれている。これからこの溶体は正則溶体からずれる事を示している。以上の事から Pb^{2+}, O^{2-} からなる錯イオンが形成されている可能性が考えられる。この事は永田・後藤の電導度の測定によると $PbCl_2$ に PbO を添加してゆくと電導度が減少するという結果および銀の塩素酸化合物の ΔH_f^0 と比較すると $PbCl_2-PbO$ 溶体の ΔH^M が近い事からも支持される。

5. 誤差: 起電力の誤差は $\pm 0.5 mV$, 温度の誤差は $\pm 2^\circ C$, $\Delta F_{PbO}^0, \Delta F_{NiO}^0$ の誤差はそれぞれ $\pm 200 cal/mol$ である。ゆえに PbO の活量の誤差は $\pm 7.5\%$ $PbCl_2$ の活量の誤差は $\pm 9.5\%$ であった。また ΔF^M の誤差は $\pm 250 cal/mol$ であった。

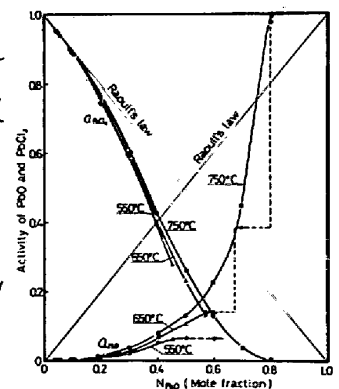
* 永田・後藤; 鉄と鋼, 60(1974) S126



(図1) 電池の構造
1 PbCl₂-PbO Melt 2 Liquid Pb
3 Fe-Cr-Y Lead Wire 4 Al₂O₃ Tube
5 ZrO₂ CaO Electrolyte 6 Ni-NiO Powder
7 Ni Lead Wire 8 Al₂O₃ Powder
9 Al₂O₃ Crucible 10 Thermocouple



(図2) 活量の温度依存性



(図3) 活量曲線