

(232) Fe-O-Ni, Co, Cr 3元系溶体中の酸素とNi, Co, Crの相互作用

関西大学 工学部 藤村 侯夫, 藤原 保彦(現新日鉄)
 ○中谷 泰範(大学院), 市井一男

1. 緒言

溶鉄中の酸素の熱力学的性質を明らかにするために従来よりFe-O 2元系あるいはFe-O-X 3元系溶体に関する研究がFischerらを中心に多く報告されているが、それらはかならずしもよい一致を示していない。そのため著者は固体電解質を用いたEMF法によりFe-O-Ni, Co, Cr 3元系溶体中の酸素に関する相互作用係数 f_0^X あるいは相互作用助係数 e_0^X (X: Ni, Co, Cr) を求め、従来の結果と比較検討を行なった。

2. 実験方法

電池(I) Pt, Air/ZrO₂(CaO)/O (in Fe-O), Pt

電池(II) Pt, Air/ZrO₂(CaO)/O (in Fe-O-X), Pt

電池(I)による起電力E(I)を酸素濃度約0.15%までの範囲で、電池(II)では約70%Ni, 約70%Co, 約16%Crまでの範囲で、それぞれ起電力E(II)を測定した。測定温度は1853Kとした。

溶解用ろっぽには再結晶高純度アルミナを、固体電解質には5.3モル%CaO安定化ジルコニアを使用し、ジルコニアへの溶鉄の浸透を防ぐために電極の短時間浸漬による方法で起電力を測定した。

3. 実験結果および考察

起電力E(I), E(II)から f_0^X に相互作用係数 f_0^X との関係式 $\log f_0^X = 2F\{E(I) - E(II)\} / 2.303 \cdot RT$ を用いて1853KにおけるNi, Co, Crの各濃度に対する $\log f_0^X$ の値を求めて、それぞれFig. 1, Fig. 2, Fig. 3に示した。なおE(I)の値は著者が実験的に求めた $E(I) \text{ (mV)} = 586.3 - 74.1 \ln(\%O)$ を用いて算出した。

Niについては本研究では約30%Niまでほぼ直線関係が得られ、この濃度範囲では $\log f_0^X$ の値としては測定温度は少し異なるが他の値に比較してやや高く、40%Ni以上のところではChipmanらとMatobaらの結果の中間の値となった。Coについては約70%Coの高濃度まで実験を行ない、 $\log f_0^X$ の値としてはややばらついているが70%Coまで直線的な関係が得られた。測定温度が20Kだけ高い他の値に対してやや高い値になった。CrについてはCrの低濃度域での値がややばらついているが測定の範囲でほぼ直線的な関係が得られた。

Fig. 1~3で直線関係が成立する範囲では各直線の勾配から相互作用助係数 e_0^X が得られるが、それぞれ $e_0^{Ni} = 0.006$, $e_0^{Co} = 0.009$, $e_0^{Cr} = -0.040$ となった。

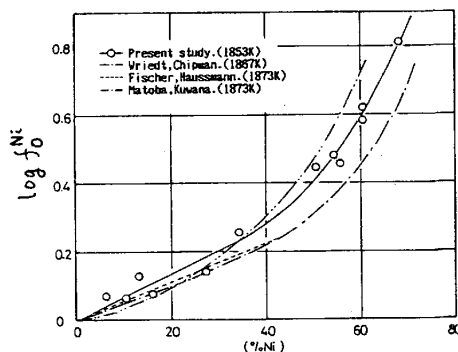


Fig. 1 Effect of nickel on the interaction coefficient of oxygen at 1853 K

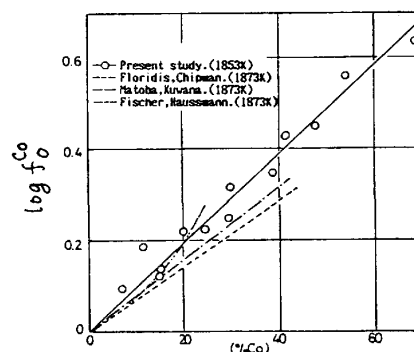


Fig. 2 Effect of cobalt on the interaction coefficient of oxygen at 1853 K

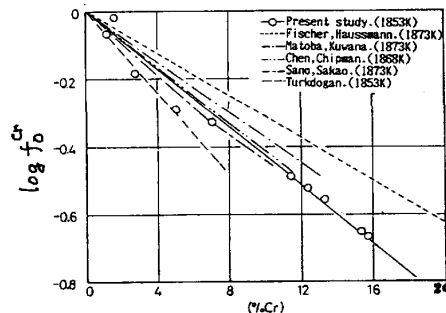


Fig. 3 Effect of chromium on the interaction coefficient of oxygen at 1853 K