

(221) Fe-O-Mo, Nb, V 3元系溶体中の酸素とMo, Nb, Vの相互作用

関西大学 工学部 藤村 侯夫, ○中谷 泰範 (現 備 考 ラクバ ス)
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。そのため著者らは固体電解質を用いたEMF法によりFe-O-Mo, Nb, V 3元系溶体中の酸素に関する相互作用係数 f_{O} あるいは、相互作用助係数 e_{O} (X: Mo, Nb, V) を求め、従来の結果と比較検討を行った。

2. 実験方法

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

電池 (II) Pt, Air/ZrO₂(CaO)/Q(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15%Mo, 約 8%Nb, 約 2%V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。溶解用つばには再結晶高純度アルミナを、固体電解質にはZrO₂-11mol%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。なお得られた起電力はジルコニア内での電子伝導を考慮した補正を行った。

3. 実験結果および考察

起電力 E (I), E (II) ならびに相互作用係数 f_{O} との関係式 $\log f_{\text{O}} = 2F \{ E (I) - E (II) \} / 2.303RT$ を用いて1853KにおけるMo, Nb, Vの各濃度に対する $\log f_{\text{O}}$ の値を求めて、それぞれ Fig.1~ Fig.3に示した。なお E (I) の値は著者らが実験的に求めた $E (I) / \text{mV} = 583.4 - 76.9 \ln(X_0)$ を用いて算出した。

各元素とも実験の範囲内で直線関係が成立するとして、最小2乗法により各直線の勾配を求めた。Moについては1873Kでの Fischerらの値に近い値となった。Nbでは1833Kの鈴木らの値と同じ値、V では他の研究者の中間の値が得られた。

Fig.1~ Fig.3に示し直線の勾配から本実験で得られた相互作用助係数は次の値となった。

$$\begin{aligned} e_{\text{O}}^{\text{Mo}} &= 0.0076 && (1853\text{K}) \\ e_{\text{O}}^{\text{Nb}} &= -0.12 && (1853\text{K}) \\ e_{\text{O}}^{\text{V}} &= -0.18 && (1853\text{K}) \end{aligned}$$

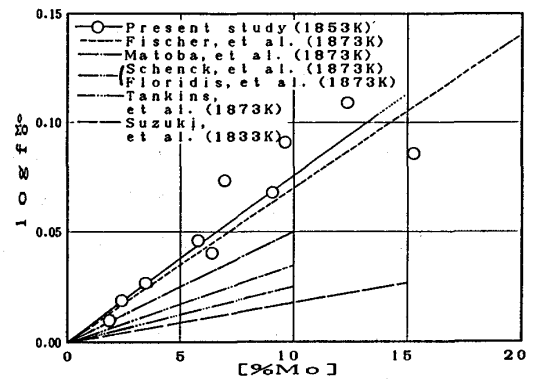


Fig.1 Effect of molybdenum on the interaction coefficient of oxygen

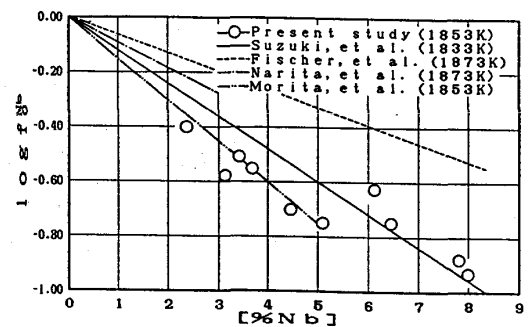


Fig.2 Effect of niobium on the interaction coefficient of oxygen

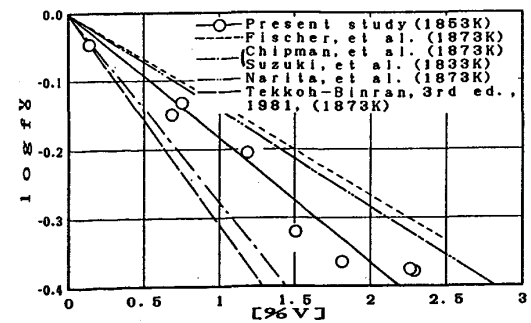


Fig.3 Effect of vanadium on the interaction coefficient of oxygen