

東京大学工学部

本間信吾 ○佐野信雄

松下幸雄

溶融金属中の酸素拡散定数は従来ガス吸収法で測定されているが、筆者等は酸素濃淡電池の新しい利用法として電解質( $0.85\text{ZrO}_2 \cdot 0.15\text{CaO}$ )を用いることを試み、実験的に簡単な溶融銀中の酸素拡散定数の測定を行なった。1)融点が高い、2)酸化皮膜を作らない、3)酸素飽和量が高いという理由で銀を用いた。

## 実験方法

実験使用の酸素濃淡電池を図1に示した。下端に前述の電解質のるつぼを接着したアルミナ管中に一定量の銀を入れ、アルゴン雰囲気下、所定温度で溶融銀中の酸素を十分除去した。この後雰囲気を一気圧の酸素ガスに切り換え、酸素吸収の出発点とした。溶融銀のリードはステンレス線、標準極のリードとしては白金線を電解質のるつぼに巻きつけ、得られる起電力を自記記録装置により連続的に測定した。このようにして測定される起電力は銀の底(電解質との接触部)の酸素ポテンシャルを検出していると考えた。なおステンレス、白金線間の熱起電力は予め測定して補正した。なお標準極としては一気圧の流通酸素ガスを利用した。

## 実験結果

銀表面と酸素ガス間に絶えず平衡が成立していると仮定して、Fickの第2法則を次のような条件で解き、 $x=L$ での $C_1$ を求めた。

$$\text{条件 } \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{I.C. } t=0 : C=0 \quad \text{B.C. } x=0 : C=C_0, x=L : (\partial C / \partial x)=0$$

$$\text{式 } \frac{C_1}{C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left[-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4L^2\right] \cdot \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2L}$$

$C_1$ ...  $x=L$ での銀中の酸素濃度,  $x$  銀の深さ,  $t$  時間,

$C_0$  銀の飽和酸素濃度,  $C$  銀の酸素濃度,  $D$  銀の酸素拡散定数

この式にしたがって、 $C_1/C_0$  vs.  $Dt/L^2$  のグラフを描いた。実際に起電力から  $P_{O_2}$ 、さらに  $C_1$  を求め、グラフから  $Dt/L^2$  の値を読みとる。次に  $Dt/L^2$  vs.  $t$  のグラフを描き(図2)、最小二乗法によりその勾配  $D/L^2$  を求めた。ここで  $P_{O_2}$  と  $C_1$  が比例すること、すなわち Henry の法則が成立することを利用した。また、 $L$  は銀の重量を秤り既知の密度<sup>2)</sup>より計算した。1,005°C, 1,053°C, 1,100°C, 1,150°C の各温度における  $D$  の値から次のような式が得られた。  $D = (3.2 \pm 0.1) \times 10^{-3} \exp - (9200 \pm 600)/RT$  これはガス吸収法による測定値<sup>3), 4)</sup> とほぼ一致していることから、このような簡便な方法で精度のよい拡散定数が測定できることがわかった。

## 文献

- 1) F.D.Richardson, et al : Trans. Inst. Min. Metall., 75 (1966) C138
- 2) G.Urbain & L.D.Lucas : The Physical Chemistry of Metallic Solution & Intermetallic Compounds, Vol. II 4E
- 3) E.A.Mizikar et al : Trans. Amer. Soc. Metals, Vol. 56 (1963) P101.
- 4) N.A.D.Parlee et al : Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 233. (1965) P1923

