

(184) 高温固体鉄-ニッケル合金中における鉄およびニッケルの活量

鉄鋼短期大学

谷口 光平

三浦 春松

重松 信一

・高橋 良輔

高温固体Fe-Ni合金中における両成分の活量を求めるため、 ZrO_2 を固体電解質とする次のような酸素濃度電池をつくり、種々の組成の合金につき、 900°C から 1200°C までの各温度における起電力を測定した。これによると、この合金中のFeの活量 a_{Fe} は、下の(1)式によって決定される。

$$Pt / FeO, Fe / ZrO_2 (+ CaO) / FeO, Fe-Ni / Pt, \quad \ln a_{Fe} = -\frac{2EF}{RT} \quad (1)$$

ここでEはこの電池の起電力、Fはファラデー定数、Rはガス定数、Tは絶対温度である。

固体電解質にはCaOで安定化された市販の ZrO_2 ルツボを使用し、電池の構造は、後藤ら¹⁾が各種金属酸化物の標準生成自由エネルギーを求めるために用いたものとほとんど類似のものとした。電極剤に用いたFeOは、99.99%純度のFe粉と試薬用 Fe_2O_3 とから合成したものであり、又、Fe-Ni合金は、いずれも99.9%純度の地金を、Niのモル分率 N_{Ni} が0.1から0.9まで0.1間隔で9種類の組成のものが得られるように $Ar+H_2$ ガス雰囲気中で高周波溶解し、これを適当に粉状にしたものである。

測定は Ar 雰囲気中にて 900°C ないし 1200°C の温度範囲において 50°C 又は 100°C 間隔で行い、 $N_{Ni}=0.1$ および0.2以外のものについては、各温度において何れも安定した起電力が得られ、しかも測定温度範囲内においては、温度-起電力の間には何れも明確な直線関係があった。

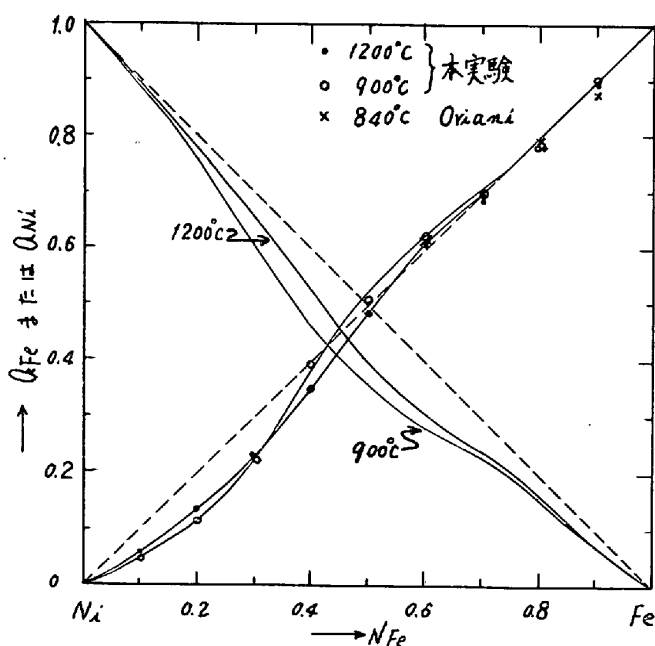
この起電力Eを上の(1)式に代入し、 900°C および 1200°C における各組成の a_{Fe} を計算すると、オ1図の通りである。ここで合金中のNiの活量 a_{Ni} は、Gibbs-Duhemの式による積分から求めたものである。この図より、 a_{Fe} および a_{Ni} には明らかな温度依存性が認められる。本実験結果は、Oriani²⁾が 840°C において $N_{Ni}=0.07 \sim 0.56$ の組成範囲で、 H_2-H_2O 平衡から求めたものと非常によく一致しているが、これはFleischer³⁾が、 1100°C のPb浴との分配平衡において、Pb浴中でのNiの活量係数とその全濃度範囲に亘って一定と仮定して求めたものと較べると、とくに a_{Ni} の絶対値においてかなり高い値となっている。

なお本実験において、 $N_{Fe}=0.1$ の合金については安定した起電力が得られず、また $N_{Fe}=0.2$ のものについても多少、この様な傾向が見られたが、これはOriani²⁾の研究からも推察されるように、合金側の電極中に Fe_3O_4 が生成してくる為と考えられる。そのため、ここでは $N_{Fe}=0.1$ のものについては、 $\log \gamma$ 対 N_{Fe} プロットにおける外挿によって、その a_{Fe} を推定した。

文献

- 1) 後藤・松下：鉄と鋼 50 (1964) 1167
- 2) R.A. Oriani : Acta Met. 1 (1953) 448
- 3) R. Fleischer and J.F. Elliott :

Proceedings of the Conference on the Physical chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, England, 1959.



オ1図 Fe-Ni合金系の活量