

(56)

酸素濃淡電池による溶融鉛中酸素の拡散に関する研究

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、最近になり電気化学的方法による（電流法、電位差法）測定が報告されている。筆者等は酸素濃淡電池の新しい利用法として前報¹⁾に引き続き円板状固体電解質 ($0.85\text{ZrO}_2 - 0.15\text{CaO}$) を用いる事を試み、溶融鉛中の酸素拡散定数の測定を行った。

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を接着したアルミナ管中に約1.5gの鉛を入れ、洗浄水素雰囲気下、所定温度で溶融鉛中の酸素を十分除去した。この後雰囲気を一定の酸素分圧を含むアルゴンガスに切り替え、酸素吸収の出発点とした。吸収用アルゴンガスは予備実験で実験時間内一定の酸素分圧を保つことを確認しておいた。一定の酸素分圧を得るために次の様な装置を参考した。すなわちアルゴンガスは濃硫酸、塩化カルシウムで脱水した後、 500°C に熱した銅チップ内を通過させ予備脱酸させた後に 700°C に熱したニッケルチップにより所定の酸素分圧に調整した。実験中にも図1に示すように拡散コラムに ZrO_2 チューブを併置して吸収アルゴンガスの酸素分圧をチェックした。溶融鉛のリードはIn線、標準極($\text{Ni} + \text{NiO}$ 混合粉末)のリードとしては尾線を用い、得られる起電力を自記記録装置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電解質との接触部における溶融鉛の酸素ボテンシャルを検出していふと考えた。

実験結果

溶融鉛表面と一定の酸素分圧を含むアルゴンガス間にたえず平衡が成立していると仮定して前報に述べた方法で解析した。この式に従って $\% \text{ vs } \frac{Dt}{L^2}$ のグラフを描いた。吸収アルゴンガス中の酸素と平衡する溶融鉛の酸素濃度としては最終到達の起電力に対応する濃度を選んだ。実測した初期の起電力と、最終到達起電力の差から P_{O_2} 、さらには C_1 を求め、グラフから $\frac{Dt}{L^2}$ の値を読みとる。この場合初期酸素濃度を補正して行った。つぎに $\frac{Dt}{L^2} \text{ vs } t$ のグラフを描き(図2)最小二乗法によりその勾配を求めDを求めた。ここで $P_{\text{O}_2}^{1/2}$ と C_1 が比例する事、すなわち Henry²⁾ の法則が成立する事を利用した。またLは鉛の重量をはかり、既知の密度³⁾より計算した。 802°C 、 805°C におけるDの値は吸収アルゴン中の酸素分圧を変えたが $1.16 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ($P_{\text{O}_2} = 10^{-14.8} \text{ atm}$) $1.54 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ($P_{\text{O}_2} = 10^{-14.0} \text{ atm}$) を得た。これは電流法⁴⁾による測定値 ($D = 1.18 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$) と大体一致している。

文献

- 1) 鉄と鋼, VOL 54 (1968) NO 10 p 425
- 2) C.B. Alcock and T.U. Belford; Trans. Farad. Soc., VOL 60 (1964) p. 822
- 3) Elliott and Gleiser; Thermochemistry for Steelmaking VOL I (1960) p. 9.
- 4) E.G. Arcella; J. of Metals December (1968) p. 47 A

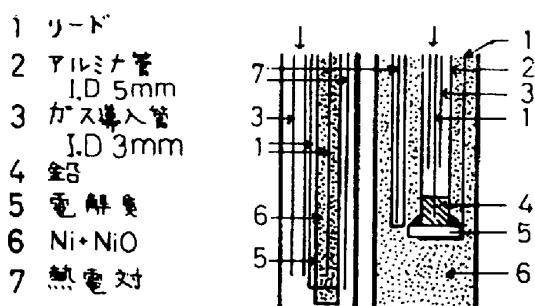
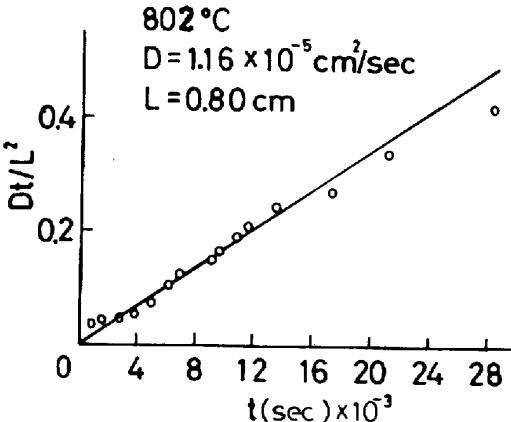


図 1 電池の構造

図 2 $D/t/L^2$ と t の関係