質が変化することと酸化被膜の破壊などにより腐食反応が促進されることのためと考えられる。

文 献

- (1) 山本俊二：鉄と鋼，55 (1969)，326.
- (2) 金尾正雄：第 20, 21 回西山記念技術講座，鉄鋼材料の環境脆化，日本鉄鋼協会，(1973)，75.

- (3) 中佐啓治郎，武井英雄，朝本哲博：金属学会誌，39 (1975)，327.
- (4) 近藤達男：第 20, 21 回西山記念技術講座，鉄鋼材料の環境脆化，日本鉄鋼協会，(1973)，157.
- (5) 松山晋作：鉄と鋼，58 (1972)，395.
- (6) 木戸光夫，中佐啓治郎，武井英雄：金属学会誌，39 (1975)，735.

固体電解質を用いた起電力法による液体ニッケル中の酸素の活量測定*

家守伸正** 片山 巖*** 幸塚善作***

Nobumasa Kemori, Iwao Katayama and Zensaku Kozuka : Activity Measurements of Oxygen in Liquid Nickel by the E.M.F. Method Using the Solid Electrolyte. The e.m.f. measurements of a galvanic cell with the solid electrolyte were carried out in order to determine the activities of oxygen in liquid nickel at two temperatures of 1460 and 1510°C. The cell used was as follows :

From these experimental results, it was found that :

(1) Activity of oxygen in liquid nickel was found to obey Henry's Law at both temperatures up to such a high oxygen content that NiO precipitated, and the activity coefficients of oxygen were 0.229 at 1460°C and 0.252 at 1510°C, respectively. The relationships between e.m.f. of the cell described above and oxygen content were expressed as follows :

$$E \text{ (mV)} = -171.8 \log [\%O] - 101.5 \pm 2 \text{ at } 1460^\circ\text{C},$$

$$E \text{ (mV)} = -176.8 \log [\%O] - 75.2 \pm 2 \text{ at } 1510^\circ\text{C}.$$

(2) Solubility of oxygen in liquid nickel was given by the expression

$$\log [\%O]_{\text{sat.}} = 5.31 - 10220/T \text{ (}^\circ\text{K)} \pm 0.01.$$

(3) The standard free energy change for the reaction $1/2 \text{O}_2 = \text{Q}$ (in liquid Ni) was shown by

$$\Delta G^\circ = -13600 - 1.66 T \text{ (}^\circ\text{K)} \pm 100 \text{ (cal/g-atom)}.$$

(Received January 6, 1976)

I. 緒 言

液体金属中に含まれている酸素の挙動は重要であり，その定量法について大きな関心もたれている。Fischer と Hoffmann⁽¹⁾が，固体電解質を用いた液体金属中の酸素の定量法を示唆して以来，このような電気化学的方法を用いて，液体金属および液体合金中の酸素の挙動が，多く研究されるようになった。

電気化学的方法を用いた溶銅および溶鉄中の酸素の熱力学的性質に関する報告^{(2)~(8)}は，多数あるが，液体ニッケル中の酸素の熱力学的性質に関する報告は，Fischer ら⁽⁹⁾によるものしか見あたらない。しかも彼らの実験では，参照電極として空気，白金を用いているため，起電力値が大きく，またばらつきが大きいので，明確な温度依存性が求められていない。そこで本実験では，Ni (l)，NiO (s)を参照

電極として，ジルコニア固体電解質を用いた起電力法により，1460°C および 1510°C の 2 つの温度における液体ニッケル中の酸素の活量を測定するための実験を行なった。

液体ニッケル中の酸素の熱力学的性質については，Chipman ら⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾，Bowers⁽¹²⁾，Belton ら⁽¹³⁾および Belov ら⁽¹⁴⁾が CO/CO₂ あるいは H₂/H₂O 混合ガスを用いた従来のガス平衡法により，実験を行なっているが，本実験結果をそれらとも比較しながら，液体ニッケル中の酸素の熱力学的性質について検討する。

II. 実験原理

酸化物系固体電解質中の酸素イオン輸率が，1 であるような条件下で，つぎのような酸素濃度電池(セル)を構成する。

** 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University, Suita)

*** 大阪大学工学部冶金工学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

* 1975 年 10 月金属学会札幌大会に発表

$\text{Ni(l)}, \text{NiO(s)}/\text{ZrO}_2(+\text{CaO})/\text{Q}$ (in liquid Ni) [1]
セル[1]で測定された起電力 E は、式(1)により、液体ニッケル中に溶解している酸素の活量と関係づけられる。

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{O}}} \quad (1)$$

ここで E : セル[1]の起電力 (mV), p_{O_2} : 参照電極の示す平衡酸素分圧, F : ファラデー定数 (23,066 cal/mV·mol), T : 絶対温度 (°K), R : 気体定数 (1.9865 cal/deg·mol), a_{O} : 液体ニッケル中の酸素の活量 (標準状態は、1 気圧における酸素ガス)

活量の基準を無限希薄溶液にとり、標準状態を 1 wt% (無限希薄の状態が保持されたと仮想した場合の 1 wt%) にすると、式(1)は式(2)のように変形できる。

$$E = -\frac{RT}{2F \log e} \log [\% \text{O}] + \frac{1}{2F} \times [4G_{\text{NiO}}^{\circ} - 4G_{\text{O}}^{\circ} - RT \ln f_0] \quad (2)$$

ここで $4G_{\text{NiO}}^{\circ}$: 反応 $\text{Ni(l)} + 1/2 \text{O}_2 = \text{NiO(s)}$ の標準生成自由エネルギー ($4G_{\text{NiO}}^{\circ} = -60350 + 22.61T$ (°K) cal/mol⁽¹⁵⁾), $4G_{\text{O}}^{\circ}$: 反応 $1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{Q}(\text{in liquid Ni})$ の標準自由エネルギー変化, f_0 : 酸素の活量係数, $[\% \text{O}]$: 液体ニッケル中の酸素濃度 (wt%), e : 自然対数の底

$4G_{\text{NiO}}^{\circ}$ と $4G_{\text{O}}^{\circ}$ は温度のみの関数であり、Henry の法則が成立していれば、 $f_0=1$ であるから、起電力 E は $\log [\% \text{O}]$ に関する 1 次式で表わされる。本実験の測定温度において、Henry の法則が成立していると仮定した場合の理論的勾配は、それぞれつぎのような値になる。

$$\begin{aligned} -\frac{RT}{2F \log e} &= -171.8 \text{ (mV) at } 1460^{\circ}\text{C} \\ &= -176.8 \text{ (mV) at } 1510^{\circ}\text{C} \end{aligned}$$

したがって、実験結果を最小 2 乗法で処理して得られた、起電力 E と $\log [\% \text{O}]$ との 1 次関係式の勾配が、それぞれの測定温度において、上記の値と一致すれば $f_0=1$ とできるため、切片の値より $4G_{\text{NiO}}^{\circ}$ が既知であれば、 $4G_{\text{O}}^{\circ}$ が算出できる。さらに本実験では、参照電極として Ni(l) , NiO(s) を用いているので、起電力 E を零に外挿することにより、それぞれの測定温度における液体ニッケル中への酸素の飽和溶解度が求められ、飽和溶解度曲線は式(3)で表わされる。

$$\log [\% \text{O}]_{\text{sat.}} = \frac{\log e}{RT} [4G_{\text{NiO}}^{\circ} - 4G_{\text{O}}^{\circ}] \quad (3)$$

III. 実験方法

実験装置の概略を Fig.1 に示す。高純度アルミナルツボ (外径 38 mm, 高さ 45 mm) に、熔融試料として 1 回の実験につき約 125 g の電解ニッケル (純度 99.98%) を入れ、熔融試料全体が完全に均熱帯 (幅 3 cm) に入るように、ルツボを反応管 (内径 42 mm, 長さ 420 mm) の底に置いた。ジルコニア固体電解質としては、11 mol% の CaO で安定化した日本化学陶業製の丸底一端閉管 (外径 15 mm, 内径

Fig.1 Schematic diagram of the cell assembly in the reaction tube.

11 mm, 長さ 45 mm) を用いた。この管底に参照電極として、99.9%純度のニッケル粉末および一酸化ニッケル粉末 (市販の試薬特級) を、3:1 の重量比に混ぜた 2 相混合物をつめ込んだ。反応管の上端をふさいでいる黄銅キャップには、Ni, NiO 混合粉末焼結体、あるいは無酸素ニッケル (電解ニッケル) の添加用、および分析試料採取用共通のアルミナ管が 1 本取り付けられている。Fischer ら⁽⁷⁾⁽⁹⁾⁽¹⁶⁾ は液体ニッケル以外に、各種液体金属中の酸素の電気化学的定量を行なっているが、液体金属側のリード線に何を用了か明らかにしていない。ただ金属導体を用いたとしているだけである。本実験では、両極のリード線として、白金線の先端にランタンクロマイド (径 2 mm, 長さ 10 mm, 日本化学陶業製) を取り付けしたものを用いた。リード線全体を、高純度アルミナ保護管に入れ、ランタンクロマイドの先端を約 6 mm 露出し、保護管の先端を高温用アルミナセメントで密閉して、保護管内に液体ニッケルが入らないようにした。白金線とランタンクロマイドとの接合は、ランタンクロマイドの表面にらせん状の切れ込みを入れ、これにそって白金線を巻いた後、白金ペーストを塗って約 1000 °C で 5 min 間、空気中で焼いて完全なものとした。実験後、ランタンクロマイドが液体ニッケルによってまったく侵されていないことを確認した。ジルコニア管は高純度アルミナ絶縁管によって、上述したリード線用アルミナ保護管に吊り下げられた。ジルコニア管の上端開口部分は、気相を通してジルコニア管の内部と外部との間を、酸素および他の揮発性物質が移動するのを防ぐため、高温用アルミナセメントで完全に密閉した。反応管内の空間部分の雰囲気は、すべて Ar 雰囲気にし、また圧力を同一にするため、参照電極側アルミナ保護管には 2 箇所、液体ニッケル側アルミナ保護管には 1 箇所小さな穴を開けた。

加熱は複ら管 SiC 抵抗発熱体により行ない、温度調節は比例発振式自動温度調節計を用いた。温度誤差は、1460°C と 1510°C の測定温度において、それぞれ $\pm 2^\circ\text{C}$ および $\pm 3^\circ\text{C}$ であった。SiC 抵抗発熱体が複ら管であるため、反応管をシールドしなかったが、起電力に影響がないことを実験中に確認した。セルの温度は、補正した Pt-13 Rh-Pt 熱電対により測定し、起電力測定にはユニバーサルデジタル電圧計(横河電気製 Type 2502)を用いた。

実験操作を以下に示す。最初ジルコニア管、液体ニッケル側リード線および熱電対用アルミナ保護管を、ルツボ直上約 2 cm のところに保持したまま、反応管内を十分真空にした。その後シリカゲル、モレキュラーシーブ、活性アルミナ、スポンジチタン(900~950°C)および五酸化リンによって精製した高純度 Ar を流入した。この排気と流入を数回繰り返して、系内を高純度 Ar 雰囲気とした後昇温した。ルツボ内のニッケルが完全に溶けた後、ルツボ直上に保持していたジルコニア管、液体ニッケル側リード線および熱電対用アルミナ保護管を液体ニッケル中に浸漬し、所定の温度に達してから起電力を測定した。平衡起電力は、所定の温度に達すると同時に得られた。液体ニッケル中の酸素濃度は、Ni, NiO 混合粉末焼結体または無酸素ニッケル(電解ニッケル)を適量添加することにより増減させた。攪拌は、熱電対用アルミナ保護管およびジルコニア管を、手動で震動させることにより行なった。添加後約 10 min ほど経過して、平衡起電力が得られた。

電池の可逆性は、微小電流を両方向に流した後、回復起電力値をそれぞれ測定することにより確認した。これより回復起電力値は、数 min 後に初期の起電力値に戻る事が分った。

分析試料は、平衡起電力が得られた後、上端に注射器を取り付けた不透明石英管(外径 5 mm, 内径 3.5 mm, 長さ 500 mm)により吸い上げ、水中に焼き入れした。分析試料を採取するとき、採取管の先端がランタンクロマイドの近くに来るようにして、分析試料の採取位置を同一にした。1 回の採取量は約 6 g, また長さは約 7 cm であった。酸素濃度は採取試料を 0.3~0.7 g の重量に切断し、表面をエメリー紙で十分研磨して、表面に付着している石英を完全に除去した後、LECO の酸素分析装置により決定した。ニッケルは鉄よりも酸素に対する親和力が弱いので、酸素分析値の補正に、日本鉄鋼協会の鋼中酸素分析用標準試料を用いた。Jacob⁽¹⁷⁾や Richardson⁽¹⁸⁾は、付着している石英を除去するために、分析試料をフッ化水素酸中に一晩中浸漬しておく方法を用いているが、本実験において、表面をエメリー紙で研磨した試料と、フッ化水素酸中に浸漬しておいた試料とを比較分析した結果、両者は分析誤差範囲内で一致した。採取試料の上端 1 cm を切り捨てた残りの部分の 4 箇所を、数個の試料について酸素分析した結果、ほとんど差がないので、ルツボ内の液体ニッケル中には酸

素濃度勾配はなく、また凝固時の偏析もないとみなすことができる。よって酸素分析は採取試料の上端を 1 cm 切り捨てた残りの部分から、分析試料を切り取って行なった。

IV. 実験結果

Fig. 2 に、1460°C と 1510°C における起電力と酸素濃度の関係を示す。酸素濃度の分析誤差については、考察のところで詳しく論ずるが、相対平均誤差は最低酸素濃度において $\pm 4\%$ であり、最高酸素濃度において $\pm 2\%$ であった。セル部分が、完全に均熱帯に入っているため、両極のリード線の間に熱起電力は生じず、測定された起電力値に

Fig. 2 Relation between e.m.f. and oxygen content in liquid nickel.

Fig. 3 Relation between e.m.f. and $\log [\%O]$.

対する補正は必要なかった。1回の実験時間は約6hrであった。酸素濃度の増減については、(i)低酸素濃度から高酸素濃度へ、(ii)高酸素濃度から低酸素濃度へ、そして(iii)酸素濃度の増減を交互にくり返す3つの方法を各温度における実験に適用し、酸素濃度変化に一定の傾向をもたせまいよう注意した。図において、起電力が零のときの酸素濃度が、各温度における液体ニッケルへの酸素の飽和溶解度を示している。またこの図から、低酸素濃度ではとくに酸素濃度の変化に対して、鋭敏に起電力が変化することが分る。

Fig. 3に、起電力 E と酸素濃度の対数 $\log[\%O]$ との関係を示す。酸素濃度を変化させる順序に、3種類の方法を用いたが、各温度において、測定点はすべて図に示された直線上に良くのっている。図に示した2つの式は、勾配を実験原理のところで示した理論的勾配に一致させ、最小2

乗法により決定した。このようにしたことゝの妥当性については、考察のところで詳述する。

Fig. 4(a)とFig. 4(b)に、1460°Cおよび1510°Cにおける酸素の活量曲線を示す。NiOが析出する酸素濃度まで、ほとんどHenryの法則が成立するとしてさしつかえないことが分る。これは、Chipmanら⁽¹¹⁾、Bowers⁽¹²⁾、およびBeltonら⁽¹³⁾の結果と一致する。活量係数は、1460°Cで0.229、1510°Cで0.252である。

Fig. 5に、式(4)~(6)にしたがって、1510°Cにおける液体ニッケル中の酸素に関する熱力学的諸量 ($\Delta \bar{G}_O$, $\Delta \bar{S}_O$, $\Delta \bar{H}_O$) を計算し、その結果を示す。

$$\Delta \bar{G}_O = RT \ln a_O = -2EF + \Delta G_{NiO} \quad (4)$$

$$\Delta \bar{S}_O = -\partial(\Delta \bar{G}_O)/\partial T \quad (5)$$

$$\Delta \bar{H}_O = \Delta \bar{G}_O + T \Delta \bar{S}_O \quad (6)$$

Fig. 4 (a) Activities of oxygen in liquid nickel at 1460°C.
(b) Activities of oxygen in liquid nickel at 1510°C.

Fig. 5 Relative partial quantities of oxygen in liquid nickel at 1510°C.

Fig. 6 Solubility of oxygen in liquid nickel.

図より、 $\Delta \bar{H}_O$ が [%O] に対して、ほぼ直線的に変化するこが分る。

Fig. 6 に、飽和溶解度の対数と温度の逆数との関係を示す。本実験結果は、Chipman ら⁽¹⁰⁾ と Belton ら⁽¹³⁾ の結果の間にある。Fig. 7 に、酸素ガス $1/2$ モルが、液体ニッケル中へ溶解するときの標準自由エネルギー変化と温度との関係を示す。本実験結果が、CO/CO₂ ガス平衡法による Bowers⁽¹²⁾ の値とほぼ等しいことが、図より分る。

Fig. 7 Relation between ΔG_O° and temperature.

V. 考 察

1. 液体金属中の酸素の定量の実験方法について

式(2)より、起電力 E は [%O] と T の関数であるから、 E を [%O] と T に回帰させる方法として、実験的につぎの3つの方法が考えられる。すなわち、(i) [%O] を一定にして E を T のみに回帰させる方法、(ii) T を一定にして E を [%O] のみに回帰させる方法、そして (iii) E を [%O] と T の両方に同時に回帰させる方法である。(i) についての実験を行ってみたが、温度を変化させた場合に、液体ニッケル中の酸素濃度が変化して、[%O] が一定という条件が、常に満足されるとは限らないので、実験方法としては不適当と思われる。(ii) については、温度を一定に保つ操作が比較的容易であり、本実験に用いた方法である。(iii) については、酸素濃度や温度を常に一定に保つ必要はないが、重回帰となるため取り扱いが煩雑であり、また起電力の酸素濃度と温度による構造模型を仮定しにくいといった欠点がある。したがって、(ii) によりいくつかの温度において得られた E と [%O] との関係式を、 T に回帰させ、 E を [%O] と T の関数として決定する方法が、最も良いと思われる。

2. 分析誤差について

LECO の酸素分析装置が、1つの分析試料についてある

分析値を示した場合、この分析値が有している誤差は、(i) 分析試料の重量を測る際の誤差、および (ii) 装置自身による誤差から成ると考えられる。ここで (i) による誤差は、極めて小さいと考えられるので無視でき、(ii) についても、標準試料で補正した値を分析値として採用するから、実質上無視できる。ゆえに、採用した分析値の有する誤差は標準試料がもつ誤差 ($\Delta[\%O]_s$) と補正直線がもつ誤差 ($\Delta[\%O]_e$) の和である。本実験においては、標準試料の相対平均誤差は $\Delta[\%O]_s/[\%O] = \pm 0.02$ 、補正直線については全分析濃度範囲において $\Delta[\%O]_e = \pm 4 \text{ ppm}$ である。

3. $f_0=1$ の妥当性

起電力 E が、酸素濃度の対数 $\log[\%O]$ の1次式で表わされると仮定して、実験結果を最小2乗法で処理すると、つぎの2つの式が得られる。

$$E^* = -171.0 \log[\%O] - 100.6 \pm 2 (\text{mV}) \text{ at } 1460^\circ\text{C} \quad (7)$$

$$E^* = -175.2 \log[\%O] - 73.2 \pm 2 (\text{mV}) \text{ at } 1510^\circ\text{C} \quad (8)$$

式(7)と(8)の勾配を、実験原理のところで示した理論的勾配と比較した場合、かなり良く一致しているが、完全には一致していない。そこでその違いが、単なる実験誤差によるものか、あるいは $f_0=1$ の仮定が誤りであるかどうかを、統計的解析により検定してみる。

E を独立確率変数、 $\log[\%O]$ を従属変数とし、 T が一定の条件下で、Henry の法則が成立すると仮定した場合、式(2)より E の構造模型はつぎのように書ける。

$$E_i = A + B \log[\%O]_i + \epsilon_i \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (9)$$

ここで A, B は回帰係数、 ϵ は誤差項でその分布は正規分布 $N(0, \sigma^2)$ に従うものと仮定する。つぎに n 個の測定結果 $(E_i, \log[\%O]_i)_{i=1,2,\dots,n}$ を、最小2乗法で処理して、 E を $\log[\%O]$ に単回帰させ、 $E_i^* = a + b \log[\%O]_i$ を得たとする。このとき b は、正規分布 $N(B, \sigma^2 / \sum (\log[\%O]_i - \log[\%O])^2)$ に従う確率変数となるから、

$(b-B) \sqrt{(n-2) \sum (\log[\%O]_i - \log[\%O])^2} / \sqrt{\sum (E_i - E_i^*)^2}$ が自由度 $(n-2)$ のスチューデントの t 分布に従う。よって仮説 $H_0: B = -RT/2F \log e$ を、対立仮説 $H_1: B \neq -RT/2F \log e$ に対して $100\alpha\%$ 有意水準で検定したとき、つぎの不等式が成立すれば、 H_0 が採択される。

$$|b-B| \sqrt{(n-2) \sum (\log[\%O]_i - \log[\%O])^2} / \sqrt{\sum (E_i - E_i^*)^2} < t_{n-2}(\alpha/2) \quad (10)$$

すなわち、不等式(10)が成立するとき、Henry の法則が成立しているといえる。ここで2種類の誤り、(i) 第1種の誤り、 H_0 が正しいのに H_0 を棄却する誤り (この確率を α とする)；と (ii) 第2種の誤り： H_1 が正しいのに H_0 を採択する誤り (この確率を β とする) とを犯す可能性がある。

Fig. 8 に、 α と β の関係を示す。図より α を大きくするほど、 β が小さくなることが分る。つまり α が大きいほど、 H_0 を採択した場合、その精度が良いといえる。

Fig.8 Examples of type-I error (α) and type-II error (β) in the test in Student t -distribution for the hypothesis (H_0) with the alternative hypothesis (H_1).

$\alpha=0.6$ とした場合, 不等式(10)の右辺は, $t_{23}(0.3)=0.53$, $t_{27}(0.3)=0.53$ となり, 左辺の値は 1460°C および 1510°C においてそれぞれ 0.48, 0.51 である. 不等式(10)が十分満足されているので, 液体ニッケル中では NiO が析出する酸素濃度まで, Henry の法則が成立しているといえる.

本実験結果については, 有意水準を 60% と大きな値にとっても $f_0=1$ としてさしつかえないので, $dE/d \log [\% \text{O}] = -RT/2F \log e$ とし, 実験結果を再処理して得られた E と $\log [\% \text{O}]$ の関係式が, つぎの式である.

$$E = -171.8 \log [\% \text{O}] - 101.5 \pm 2 (\text{mV}) \text{ at } 1460^\circ\text{C} \quad (11)$$

$$E = -176.8 \log [\% \text{O}] - 75.2 \pm 2 (\text{mV}) \text{ at } 1510^\circ\text{C} \quad (12)$$

4. Fischer らの結果との比較

液体ニッケル中の酸素の熱力学的性質については, Fischer ら⁽⁹⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾の空気, 白金を参照電極とした起電力法による実験結果があるので, 本実験結果と比較検討してみる. 彼らの結果は, 1600°C において式(13)のように定式化されている.

$$E = -185.7 \log [\% \text{O}] + 281.9 (\text{mV}) \text{ at } 1600^\circ\text{C} \quad (13)$$

式(2)より $f_0=1$ であれば, $[\% \text{O}]$ を一定にしたとき, E は T の 1 次式で表示できるので, 式(11)と(12)より E を $\log [\% \text{O}]$ と T で表わすと, 式(14)が得られる.

$$E = -\frac{RT}{2F \log e} \log [\% \text{O}] + \frac{1}{2F} [-46750 + 24.27 T] \quad (\text{mV}) \quad (14)$$

式(14)を 1600°C に外挿し, 参照電極を Ni(l), NiO(s)⁽¹⁴⁾ から空気に変換すると, つぎのようになる.

$$E = -185.7 \log [\% \text{O}] + 299.5 (\text{mV}) \text{ at } 1600^\circ\text{C} \quad (15)$$

式(13)と(15)から分るように, 勾配については, 完全に一致しているので, 彼らも Henry の法則が成立しているという結論に達したものと思われる. しかし彼らの論文では, $f_0=1$ という仮定に対する考察が, まったくなされていない. 切片の値については, 本実験結果の方が, 約 18 mV ほど高い. これは彼らの実験が本実験より高い温度で行なわれたため, 温度誤差が大きく, また参照電極として空気, 白金を用いたため起電力値が大きくなり, そのことに起因した漏れの影響と思われる.

VI. 結 論

CaO で安定化したジルコニアを, 固体電解質として用いた起電力法により,

なる酸素濃度電池を構成し, 1460°C と 1510°C にて, 液体ニッケル中の酸素の活量, および熱力学的諸量を求め, つぎのような結果を得た.

(1) 液体ニッケル中では, NiO が析出する酸素濃度まで, Henry の法則が成立し, 酸素の活量係数は 1460°C で 0.229, 1510°C で 0.252 であった. また起電力と酸素濃度との関係として, つぎの式が各温度において得られた.

$$E = -171.8 \log [\% \text{O}] - 101.5 \pm 2 (\text{mV}) \text{ at } 1460^\circ\text{C}$$

$$E = -176.8 \log [\% \text{O}] - 75.2 \pm 2 (\text{mV}) \text{ at } 1510^\circ\text{C}$$

(2) 飽和溶解度曲線として, つぎのような式を得た.

$$\log [\% \text{O}]_{\text{sat.}} = 5.31 - 10220/T (^\circ\text{K}) \pm 0.01$$

(3) 酸素ガス $1/2$ モルが, 液体ニッケル中へ溶解するときの標準自由エネルギー変化は, つぎのような式によって, 表わされた.

$$\Delta G^\circ = -13600 - 1.66 T (^\circ\text{K}) \pm 100 \text{ cal/g-atom}$$

従来からのガス平衡法による, 他の研究結果との良好な一致が, 本実験結果の信頼性を実証している.

本実験を進めるにあたり, 酸素分析に協力された小坂博昭技官, ならびに電解ニッケルを提供していただいた住友金属鉱山株式会社に対して, 深謝の意を表わします.

文 献

- (1) W.A.Fischer und A.Hoffmann: Arch. Eisenhüttenw., **28**(1957), 739.
- (2) T.C.Wilder: Trans.Am.Inst. Min. Engrs., **236**(1966), 1035.
- (3) W.Pluschkell und H.J.Engell: Z.Metallk., **56**(1965), 450.
- (4) C.M.Diaz und F.D.Richardson: Trans.Inst. Min.Met.Sec.C, **76**(1967), C 196.
- (5) G.R.Fitterer: J.Metals, Aug.,(1966), 961; Sep.,(1967), 92.
- (6) H.Rickert und H.Wagner: Electrochem. Acta, **11**(1966), 83.
- (7) W. A. Fischer und W. Ackermann: Arch. Eisenhüttenw., **36**(1965), 643, 695.
- (8) 幸塚善作, 鈴木康治, 大石敏雄, 森山徐一郎: 金属学会誌, **32**(1968), 1132.
- (9) W. A. Fischer und W. Ackermann: Arch. Eisenhüttenw., **37**(1966), 43.
- (10) J.Chipman und H.A.Wriedt: Trans.AIME, **203**(1955), 477.
- (11) J.Chipman und H.A.Wriedt: Trans.AIME, **204**(1956), 1195.
- (12) J.E.Bowers: J.Inst.Metals, **90**(1961/62), 321.
- (13) E.S.Tankins, N.A.Gokcen und G.R.Belton: Trans.Met.Soc.AIME, **230**(1964), 820.
- (14) B.F.Belov, I.A.Novochatskij und Ju. A.Lobanov: Izvestija Akademii Nauk SSSR, Metally, 1967, Nr.3, 53.

- (15) J.F.Elliott and M.Gleiser: *Thermochemistry for Steelmaking*, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, Mass., (1960).
- (16) W. A. Fischer und W. Ackermann: *Arch. Eisenhüttenw.*, **37** (1966), 697.
- (17) K. T. Jacob and J. H. E. Jeffes: *Trans. Inst. Min. Met. Sec. C*, **80** (1971), C 32.
- (18) F. D. Richardson and R. J. Fruehan: *Trans. Met. Soc. AIME*, **245** (1969), 1721.
- (19) W. A. Fischer und W. Ackermann: *Arch. Eisenhüttenw.*, **41** (1970), 361.
- (20) W. A. Fischer und D. Janke: *Arch. Eisenhüttenw.*, **46** (1975), 297.

焼なました炭素鋼の潤滑摩擦で生じた白色硬化層について

山 田 俊 宏*

Toshihiro Yamada: A Study on the White Hardened Layer Induced in the Sliding Surface of Annealed Carbon Steels under the Lubricated Condition. The frictional Hardened layers which occurred in the sliding as well as in the cutting and grinding surfaces under a severe condition would be classified into two different types by microscopic observation: black colored one which can be recognized without etching, and the white one which is stable with nital or picral etching.

In this study, the mechanism of the formation and some properties of the white hardened layers induced in the sliding surface of the annealed carbon steels were examined in the case of a similar metal contact under the lubricated condition.

The experiments were carried out using a Pin-and-Disk type wear machine at a constant sliding speed and load (4.0 m/sec and 40 kg).

The specimens were prepared from 0.20%, 0.40%, 0.58% and 0.90% C steels containing nearly equal amounts of silicon and manganese.

It was found that the white hardened layer was very hard (Hv (50 g) = 1100) and exhibited a compressive stress of about 60 kg/mm². But the value of compressive stress and the maximum hardness of this hardened layer did not vary with the carbon content of the specimens.

Many carbides were observed in the hardened layer when etched with alkaline sodium picrate, and X-ray microanalysis showed only the presence of carbon in the hardened layer.

On the other hand, it was found by X-ray diffraction that the hardened layer consists of α -Fe, α' -Fe, γ -Fe and Fe₃C, and that the amount of retained austenite does not vary with the carbon content of the specimens.

It was considered that the source of the carbon contained in large quantities in the hardened layer was the lubricant.

Accordingly, it was concluded that the white hardened layer was the result of rapid solidification of the melting regions onto the real contacting zone.

(Received December 24, 1975)

I. 緒 言

摩擦、摩耗に伴う発熱および塑性変形は、材料表面層の性質に種々の変化を与えることがある。

たとえば、鉄鋼材料を高速あるいは高荷重のもとで摩擦すると、摩耗硬化層(以後、硬化層と称す)と称される基地とは全く異なる組織で、しかも高い硬さをもつ異常層が発生することがある^{(1)~(22)}。

この硬化層は、摩耗のみならず、切削^{(23)~(26)}や研削^{(27)~(29)}など主に摩擦を伴う表面に発生し、硬さ分布、形態な

どが類似しているため、ほぼ同様の機構で生成すると考えられている。

一方、これらの硬化層は光学顕微鏡による観察結果から、2形態に分類されるようである。すなわち、一つは腐食しなくても容易に識別することができ、かつ、基地と明らかな境界を示す黒色あるいは灰黒色の硬化層である。もう一つは、ナイタル、ピクラルなどの腐食液に対して安定で、腐食されずに白色[†]を呈する硬化層である。これらはいずれも Hv 800~1000 程度の高い硬さを示すことでは共通しているが、その生成機構は必ずしも明らかではない。たとえば、前者は酸素または酸化物に起因している

* 株式会社日立製作所機械研究所(Mechanical Engineering Research Laboratory, Hitachi Ltd., Tsuchiura)

† 腐食の程度によって、部分的に灰褐色あるいは黄褐色になる場合もあるが、多くは白色を呈する。