

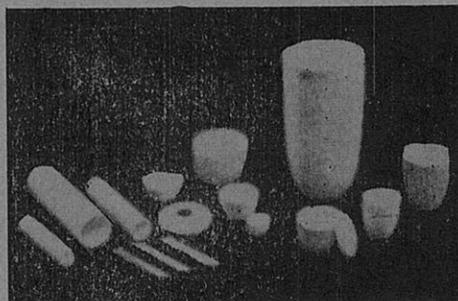
# 溶融塩

1963. 5      Vol. 6, No. 2

溶融塩委員会

CC SSA アルミナ磁器

SSA アルミナ磁器は、純アルミナ磁器 ジンテルコルンドを目標として、当社で研究、製造した特殊磁器であり、高純度な  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  の微結晶を主体に高温焼結した緻密なコランダム結晶質であります。アルミナ磁器の特性である、高温耐熱性・化学的抵抗性・機械的強度・耐磨耗性等の諸性質を利用して各種用途に応じ、H・G・Sの三種の素地に区分して製作を致しております。



- SSA-H 高温に於ける耐熱性と化学的抵抗性が大である。
- SSA-G 機械的強度と耐磨耗性に優れている。
- SSA-S 完全なコランダム結晶を呈し化学的抵抗性がSSA-Hより優秀である。

特 性 と 用 途

	SSA-H	SSA-G	SSA-S
化学成分 %	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 95$ $\text{SiO}_2 < 5.0$	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 93$ $\text{SiO}_2 < 7.0$	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 99.5$ $\text{SiO}_2 < 0.3$
比 重	3.8	3.6	3.9
吸 水 率 %	0-0.02	0-0.02	0-0.02
耐 火 度 °C	1920	—	2000
機 械 的 強 度 kg/cm <sup>2</sup>	7000	7000	—
熱 膨 脹 係 数 (20-1000°C)	$7.8 \times 10^{-6}$	—	$8.1 \times 10^{-6}$
硬 度	—	モーース9	—
用 途	金属溶解冶金研究用坩堝 アルカリ熔融用坩堝 硝子研究用坩堝 パイロメーター用保護管・絶縁管・燃焼管・ポート・その他	乳鉢・ポットミル及ボール・人絹用糸道 サンドプラスト用ノズル・その他	冶金研究用坩堝・ポート アルカリ熔融用坩堝
摘 要	1600°C 以上の高温に耐え高温における電気絶縁性が高く、耐酸・耐アルカリ性が大きい	特に耐磨耗に優れている。	耐酸・耐アルカリ性がH素地より優秀である

SSA-H 素地の耐酸・耐アルカリ試験

	塩 酸 35%	硫 酸 96%	硝 酸 63%	苛性ソーダ 20%	クローム酸ソーダ 20%
減 量 率 %	0.03	0.02	0.04	0.10	0.04

上記試験は、SSA-H 素地を (20-40mesh/inch) の粉末となし温度50°Cで50時間浸漬した時の減量率であります。

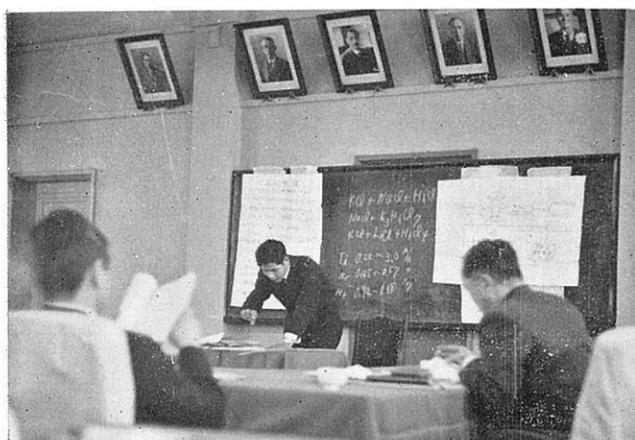
日本化学陶業株式会社

大阪市東区北浜3丁目3 Tel 大阪 ②① 1414

# 第21回 溶融塩委員会 (昭和38年2月)



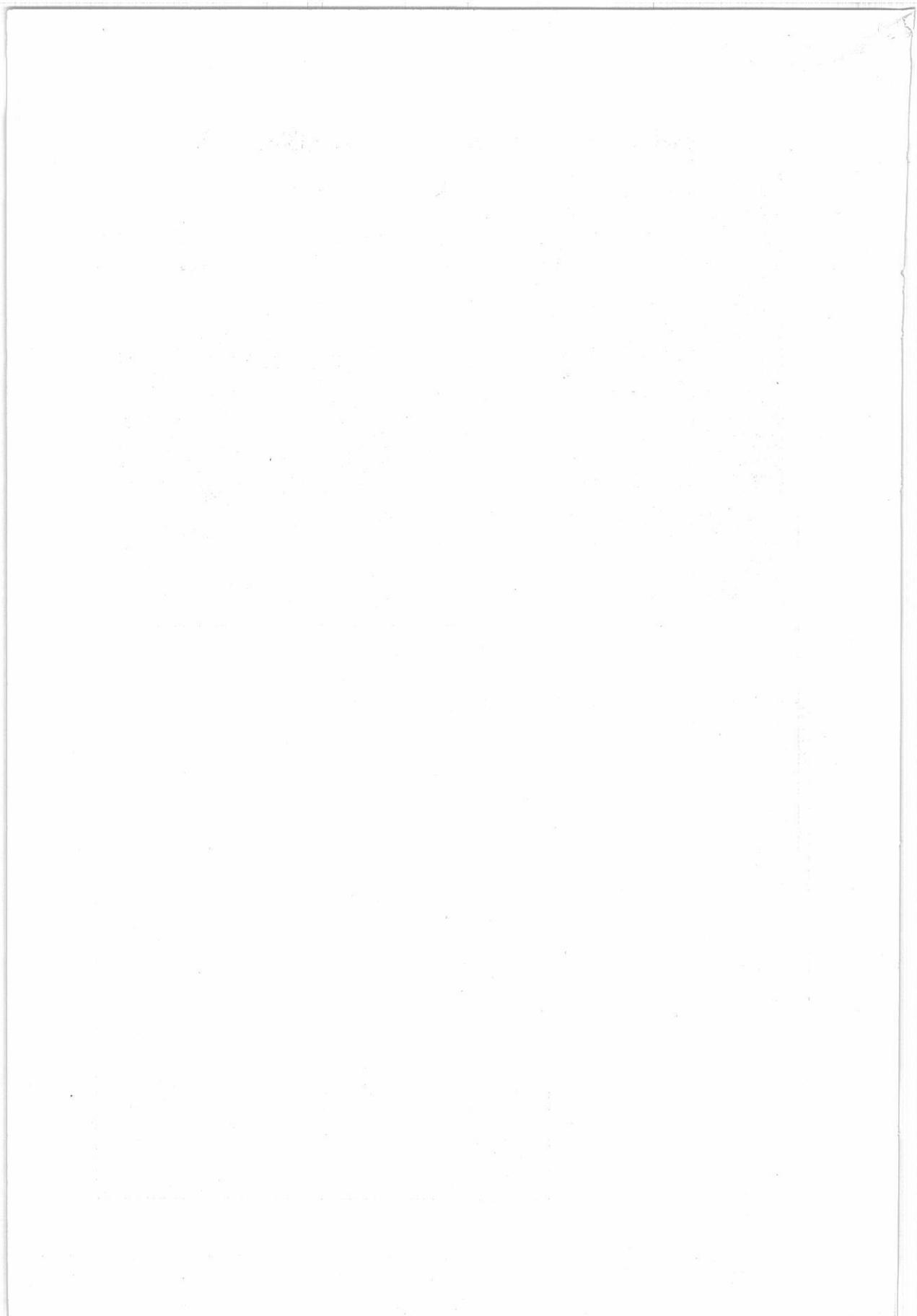
(於 松下電子工業株式会社)



会場風景



懇親会風景



## 目 次

- Chemical Abstract Vol. 57, No. 6~11 ..... 239
- 研究報告・特別講演 ..... 321
- 文献紹介 ..... 389
- 溶融塩委員会記 ..... 419

# ベリリア磁器

酸化ベリリウム

昭和32年、わが国最初のベリリウム銅の工業化に成功した当社は、引続き金属ベリリウム・酸化ベリリウム等の開発を行ない、ベリリウム工業のパイオニアとして多方面に亘る研究を続けている

## ベリリウム主要製品

当社はベリリウム関係製品として次のものを生産している

- ベリリア磁器（酸化ベリリウム）
- ベリリウム銅母合金・鋳鍛造用合金
- ベリリウム銅各種鋳造製品
- 金属ベリリウム

## ベリリア磁器の特長と用途

ベリリア磁器は次の特長を持っている

- (1)耐火度が高く熱衝撃に強い
- (2)優れた熱伝導性
- (3)良好な高周波特性と高温の電気絶縁性
- (4)機械的にも強く耐摩耗性が大きい
- (5)核持性に優れている

ベリリア磁器はこのような多くの特長を備えているので、高純度金属熔解用ルツボ、熱電対保護管、半導体部品や真空管部品などの電子機器部品、ロケット噴射孔さらに電子炉の反射材・減速材などに用いられる

尚、当社では次の二種類の酸化ベリリウムを用意している

## ● 酸化ベリリウムの成分

成分	種類	BeO-1 (一般工業用)	BeO-2 (試験用)
BeO		95~98	99.5~99.9
Fe		0.030%以下	0.005%以下
Al		0.020 "	0.010 "
Si		0.750 "	0.030 "
B		0.0002 "	0.0002 "
Ca, Mg, Na その他		2.2~4.2%	0.16~0.46 "
粉末粒度			0.05~0.1 "



日本碍子株式会社

名古屋市瑞穂区堀田通2の1

## 第22回 溶融塩委員会プログラム

- 〔期 日〕 昭和38年5月24日(金), 25日(土)  
〔会 場〕 日本材料学会(旧日本材料試験協会) 2階会議室  
(京都大学工学研究所内) Tel(77) 1912  
5月24日 午前 研究発表討論会 特別講演  
午後 工場見学 懇親会  
5月25日 午前 研究発表討論会  
午後 特別講演  
〔申込期日〕 昭和38年5月15日(水)  
〔参加費〕 業界 〃 1,000 学会 〃 500

5月24日(金)

### 開会の辞

### 研究発表討論会

- 10:00 ~ 10:40 水平陽極回転式電解槽によるナトリウム・アマルガムより金属ナトリウムの製造研究  
京大工 吉沢四郎 , 渡辺信淳  
鉄興社 三浦正直 , 山田易宏  
10:40 ~ 11:20 溶融スラグと溶鉄との間の界面張力の測定(I)  
阪大工 足立 影 , 荻野和己, 井上尚志

### 特別講演

- 11:20 ~ 12:20 アフリカに於ける類人猿について  
京大人文科学研究所 助教授 伊谷 純一郎

### 工場見学及び懇親会

- 於 サントリー株式会社 山崎工場  
13:30 バスにて出発  
14:30 サントリー株式会社 山崎工場着  
16:00 まで, 同工場見学  
18:00 同工場内にて懇親会

5月25日(土)

研究発表討論会

10:00 ~ 10:30 蒸気圧測定 of 2, 3 の試み  
京大工 森山徐一郎, 幸塚善作, 竹内紀政

10:30 ~ 11:10 含バナジウム原料のソーダ塩焙焼について  
太陽鉱工(株) 浅野貞治郎, 広瀬恪二

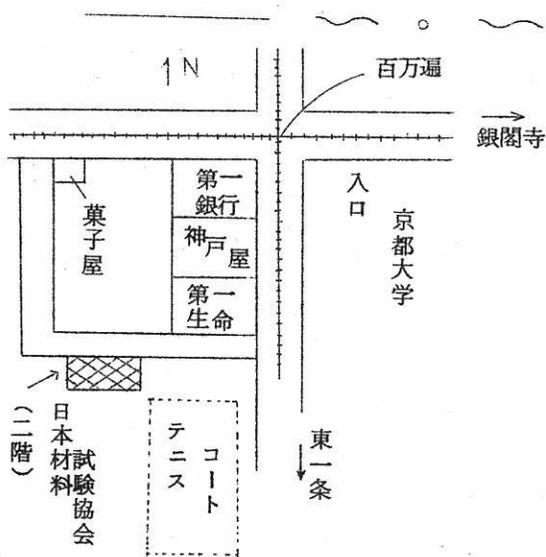
11:20 ~ 12:00 融解塩浴を用いるアルミニウムの電着  
大府大工 林 忠夫, 吉田 誠, 石田武男

昼 食

13:00, ~ 13:40 転移域以上の温度におけるガラスの熱的特性について  
京大工 功刀雅長, 山手 有, 竹内昌三

特別講演

13:50 ~ 14:50 欧米に於ける電熱化学工業  
横国大工 友成忠雄



[送金方法]

三和銀行 網島支店

普通預金通帳 №1172

溶融塩委員会

塩川二郎

溶融塩委員会の1963年度名簿を作製致し度く存じます。先日御送付しましたカードに御記入の上、御返送お願い致します。

# Chemical Abstract 1963年 Vol. 57

## NO. 6～11までの抄録

### 抄 録 目 次

1. 理論, 物性, 測定法 .....	241
2. アルミニウム .....	262
3. アルカリ, アルカリ土 .....	266
4. Be, Ti, Zr, He .....	275
5. B, Si, Nb, Ta, V, In .....	283
6. R.E., Th, U .....	293
7. ハロゲン .....	310
8. 耐火物, 硝子, Slag .....	311
9. その他 .....	314

A : 研 究 抄 録

B : 特 許 抄 録

#### [注]

本抄録はChemical Abstractの次の分類項目から熔融塩に関係ある分をまとめたものである。

(\*) 印は長すぎるか難訳のため抄訳したものである。

3. General Physical Chemistry.
4. Surface Chemistry and Colloids
6. Phase Equilibriums, Chemical Equilibriums and Solutions.
7. Thermodynamics, Thermochemistry, and Thermal Properties.
8. Crystallization and Crystal Structure.
9. Electric and Magnetic Phenomena.
10. Spectra and some Other Optical Properties.
11. Radiation Chemistry and Photochemistry.
13. Nuclear Technology.
14. Inorganic Chemicals and Reactions.
15. Industrial Inorganic Chemicals.
17. Ceramics.
18. Mineralogical and Geological Chemistry.
19. Extractive Metallurgy.
21. Nonferrous Metals and Alloys.
22. Electrochemistry.
25. Apparatus, Plant Equipment, and Unit Operations and Processes.

# 石英ガラス

## 石英(透明・不透明)ガラス＝特性及用途

- 特性；
- 1 溶融点 1750°C
  - 2 耐酸性最も優秀、温度に関係なく耐える
  - 3 紫外線透過大、赤外線透過良好

- 用途； 熱天秤用スプリング、光学用角槽、プリズム、レンズ、窺窓用板  
熱電対保護管、水銀灯、赤外線ランプ、投込ヒーター  
透明石英タングステン電球、電気絶縁体、合成塩酸装置  
石英ウール、理化学実験器具各種

## テレックス(超硬質ガラス)普通ガラス及石英ガラス加工一式 チタン磁器特性及用途

- 特性；
- 1 衝撃強度 8.89 cm kg/cm<sup>2</sup>
  - 2 膨張係数  $6.60 \times 10^{-5}$  (室温800°C)
  - 3 耐酸性、耐アルカリ性大

- 用途； 小型電気用炉体、熱板、発熱用ボビン、ルツボ針金用糸道  
ガイドローラー、ノズル、紡績用糸道絶縁用碍子  
高周波絶縁物、耐酸アルカリ容器

天然マイカー (印度産)

株式  
会社

# 大興製作所

京都市下京区塩小路石井町壱番地

電話 下(37) 1119番

# 1. 理論, 物性, 測定法

## A

固体のハロゲン化銅 (I) の蒸気圧 (C.A. 6634)

R.A.J. Shelton; Trans. Faraday Soc. 57, 2113-18 (1961)

$10^{-4} \sim 10^{-2}$  mmHg の範囲で Cu I, Cu Br および CuCl の effusion rates を測定し, 蒸気を形成する化学種として  $\text{Cu}_2\text{X}_3$  を仮定して蒸気圧を計算した。種々の固体に対して  $\log P(\text{mm}) = -A/T + B$  を得た。-A, B および  $\Delta H_{\text{sub}}$  (Kcal/mol  $\text{Cu}_2\text{X}_3$ ) の値は, 夫々  $\gamma$ -Cu I 9463, 11.141,  $433 \pm 0.9$ ;  $\beta$  CuBr 6756, 8.298,  $30.9 \pm 0.9$ ;  $\alpha$ -CuBr 6309, 7.787,  $28.8 \pm 0.9$ ;  $\gamma$ -CuCl 8156, 11.235,  $37.3 \pm 0.9$ 。

溶融の理論 (C.A. 6637)

T.A. Hoffmann; Acta Phys. Acad. Sci. Hung. 13, 381-419 (1961)

格子欠陥をもつ一定の結晶格子の統計的モデルに対して熱力学的性質を計算した。原子や空孔が直鎖状に配列する場合には, 自由エネルギーの最小値に対応する一定の結合の長さをもつ。同様に3次元の場合にも同様な結論が得られる。

F.C.C. B.C.C. などの立方格子に対しては溶融のエントロピーは  $2.16 \text{ e.u.}$ , ダイヤモンド格子に対しては  $2.28 \text{ e.u.}$  となった。

溶融塩の表面張力 II.  $\text{BaCl}_2$ -NaCl 系および  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -NaBr 系の表面張力 (C.A. 6647)

I. D. Sokolova 外1名; Zh. Fiz. Khim. 36, 955-61 (1962)  
cf CA 55, 12993f.

$\text{BaCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , NaBr, NaCl および  $\text{BaCl}_2$ -NaCl 系,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -NaBr 系の表面張力を最大気泡圧の方法で測定した。表面張力等温線は Reshetnikov

の式の加成性 (CA 45, 30 f) を満足する。

成分の吸着はギツプスの吸着式によつて計算した。溶融した塩の表面張力は Semenchenko の理論に従う。Na, K || SO<sub>4</sub>, Br の相互の系の断面の表面張力等温線の位置を推定した。

溶融塩中での酸-塩基電位差滴定: K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-KOH 系

(C.A. 6691)

A.M. Shams El Din; *Electrochim. Acta.* 7, 285-92 (1962)

370°C で溶融した KNO<sub>3</sub> 中の酸 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> を塩基 KOH で電位差滴定を行なつた方法を述べている。O 電極が対照電極に用いられた。滴定曲線は当量点において約 700 mV の電位降下がみとめられた。400°C 以上では KNO<sub>3</sub> が K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> により分解される。また CrO<sub>3</sub> は 370°C で KNO<sub>3</sub> を分解する。KOH を K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> で滴定する場合には期待される値が得られなかつた。

溶融塩化カドミウム中へのカドミウムの拡散と電気伝導度の測定

(C.A. 6691)

C.A. Angel 外 1 名; *Discussions Faraday Soc.* No. 32, 237-49 (1961)

溶融塩の混合熱の理論

(C.A. 6696)

Howard Reiss 外 2 名; *J. Chem. Phys.* 36, No. 1, 144-8 (1962)

溶融塩 1 および 2 の混合熱は次式で示される。

$$h_{12} = X_1 X_2 Q(T, P) \left[ (\lambda_2 - \lambda_1) / \lambda_1 \lambda_2 \right]^2$$

ここに  $\lambda_1$  および  $\lambda_2$  は塩のイオン半径の総和,  $X_1$  および  $X_2$  はモル分率,  $Q$

(T, P) は温度圧力に関する関数を示す。 (\*)

溶融塩中の錯イオン

(C.A. 6851)

R.A. Osteryoung 外 2 名; *U.S. At. Energy Comm. AECU-4449*, 127 pp. (1959)

溶融 Cl<sup>-</sup> および NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 系において錯イオン生成ならびに酸-塩基反応について吸

収分光法を用いて研究した。溶質に種々のクロム塩を用いたが、溶質濃度の低い場合には、 $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$  中、 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  中および  $\text{LiCl-KCl}$  中ではいずれもクロム塩は  $\text{CrO}_4^{2-}$  として存在する。熔融  $\text{AgNO}_3$  中では  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  として存在した。これらの実験結果の説明および考察を行なっている。 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  と  $\text{NO}_3^-$  との、熔融  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  浴中での反応生成物を質量分析した結果は、この反応がニトロニウムイオンの生成を含む酸塩基反応であることを示している。このニトロニウムイオンは  $\text{NO}_3^-$  と反応して  $\text{N}_2\text{O}_5$  を生成する。その他熔融塩中の酸-塩基反応や酸化還元反応について論じている。水溶液中での同様な反応との類似性も述べている。

[From Nucl.Sci.Abstr.14, Abstr.No.16625 (1960)]

超高温を得るための新方法 (C.A. 7921h)

R.Collongues; Silicates Ind.27, 115-28 (1962)

綜 説

熔融塩（酸化物融液を含む）の粘度の計算 (C.A. 7934e)

O.K.Sokolov; Izv.Vysshiikh Uchebn.Zavedenii, Tsvetn. Met. 5, No.1, 89~93 (1962)

融点における塩の粘度は次式によって定義される。

$$\eta = [(Zke^2)/d^2 (3\gamma_a - d) (n+1) K]$$
、ただし  $Z$  はイオンの容積、 $e$  は電荷、 $d$  はイオンの中心間の距離、 $n$  はカチオン1ヶ当りのアニオンの数、 $\gamma$  は変位の距離、 $K$  はアニオン型に依存する実験常数 ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  に対して  $K = 10 \text{ sec/cc}$ ;  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$  に対して  $K = 10^4 \text{ sec/cc}$ )、 $\eta$  は粘度である。この式を用いて塩化物、弗化物、硫化物、酸化物の粘度値を求めた。

高温高圧下における  $\text{D}_2\text{O}$  の密度の測定 (C.A. 7935e)

S.L.Rivkin 外1名; Teploenergetika 9, No.5, 62~5 (1962)

圧力  $50 \sim 340 \text{ Kg/cm}^2$  および温度  $275 \sim 425^\circ$  における  $\text{D}_2\text{O}$  の密度に関する測定結果を表記する。

臨界点付近のパラメーターを詳しく調べた。その結果は従来の測定結果と非常に良く一致する。

Ag, Cu, Pd および Pt の液態密度 (C.A. 7935d)

Louis Didier Lucas; Compt. Rend. 253, 2526~8 (1961)

CA 53, 15681i 参照。Ag, Cu, Pd および Pt の融点付近における比容を求め、温度との関係を求めた。

得られた数値を既報のデータと比較した。

固態  $\text{TeO}_2$  の蒸気圧 (C.A. 7941a)

K.E. Prescher 外1名; Z. Erzbergbau Metallhuettenw 15, 299~303 (1962)

Knudsen cell を用いて蒸気圧曲線を求めた。600~733° では次の関係が得られる。

$$\log p_{\text{mm}} = -13,292.9/T + 12.4185$$

$2\text{TeO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{TeO}_3$  に従って  $\text{TeO}_2$  の熱反応を調べた。

ZnSe の蒸気圧 (C.A. 7941b)

W.J. Wosten 外1名; J. Phys. Chem. 66, 1252~3 (1962)

1060° と 1393°K の間で ZnSe の蒸気圧を測定した。平衡関係は次式によって示される。

$$RT \ln p_{\text{Zn}}^2 \times p_{\text{S}_2} (\text{atm}^3) = -185,000 + 99.5T (^\circ\text{K})$$

GeSe および GeTe の飽和蒸気圧の測定 (C.A. 7941f)

Chung-Hua Liu 外2名; Zh. Neorgan. Khim. 7, 963~6 (1962)

CA 56, 13560h 参照。

GeSe および GeTe の融点以下における蒸気圧を Knudsen effusion 法で求め、得られた結果を次の実験式によって表わした。すなわち GeSe に対しては

$$\log P = -(9384/T) + 10.728, \text{ GeTe に対しては } \log P = (100.58/T) + 11.314 \text{ である。}$$

Ge Se および Ge Te の昇華熱の計算値はそれぞれ  $\Delta H_{778}^{\circ} = 42.9$  および  $\Delta H_{778} = 54.8 \pm 3.0 \text{ Kcal/mole}$  である。

#### ZnSO<sub>4</sub> および MgSO<sub>4</sub> の熱分解速度 (C.A. 7962f)

V.V. Pechkovskii ; Uch. Zap. Permsk. Gos. Univ. 13, No. 3, 93~8 (1958)

金属硫酸塩の分解反応の基礎式は次のようである。

$\text{MSO}_4 \rightleftharpoons \text{MO} + \text{SO}_3$  (1),  $\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$  (2)。化学的に純粋な ZnSO<sub>4</sub> および MgSO<sub>4</sub> の分解圧は臨界温度 (ZnSO<sub>4</sub> では 650°, MgSO<sub>4</sub> では 900°) に達すると急に上昇する。空気流中における ZnSO<sub>4</sub> (1.5 g) および MgSO<sub>4</sub> (1.12 g) の分解速度を温度 (750~1050°) および時間 (15~60 分) の函数として求めた。空気を一部または全部酸素と置換した場合には分解速度にほとんど影響しない。しかし CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 6.9~26.8% 加えた場合には分解速度ははやくなる。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末の添加は影響を生じない。

上記3種の酸化物は反応式 (2) において生じた O<sub>2</sub> と結合し、逆反応を阻止すると考えられる。

硫酸塩 1 モル当り 0.5~0.6 モルの黒鉛粉末を加えれば分解速度はさらにはやくなるが、このことは次式からも明らかである。



したがって黒鉛 2 モルを ZnSO<sub>4</sub> 1 モルに添えた時、15 分以内に 700° で完全分解が起るが、添加しない場合には 950° でなお 45 分を必要とする。同様に黒鉛 4 モルを MgSO<sub>4</sub> 1 モルに添加すれば、850° 15 分間で完全分解を起すが、無添加の場合には 1050°, 60 分間の反応において、77.9% が分解するにすぎない。

#### 液体硫黄による Cu の硫化機構 (C.A. 7963)

I. I. Pokrovskii 外 1 名; Dokl. Akad. Nauk Belorussk. SSR 4, 462~5 (1960)

銅ストリップ (2×3×0.15 cm) を液体硫黄により 313~444° で硫化する場合の反応機構を調べた。313° および 347° での反応曲線は交差する 2 本の直線から

なり，その他の温度での関係曲線は原点を通る直線であつて，次の反応式に従う。

$(\Delta m/S)^2 = k t$ ，ただし， $\Delta m/S$  は  $c_{\text{塩}}$  当りの重量増加， $t$  は時間， $k$  は速度  
常数である。 $k$  は  $313^\circ$  の 0.33 から  $444^\circ$  の 13.0 まで変化し， $k = 1.7 \times 10^4 \exp$   
( $23.500/RT$ ) によつて表わされる。

#### KCl-CrCl<sub>3</sub>系の平衡図 (C.A. 7971h)

S.N.Shkol'nikov 外1名; *Izv.Vyssshikh Uchebn.Zavednii*,  
*Tsvetn.Met.* 5, No.2, 65~6 (1962)

KCl-CrCl<sub>3</sub>系は  $692^\circ$  および  $768^\circ$  に相当する2つの共融点を有し，それぞ  
れ CrCl<sub>3</sub> 11.2% および 33.6% の組成をもつ。この系で安定な化合物 3KCl·  
CrCl<sub>3</sub> の存在を確めた。

#### 液体状態における Zn-Cd-ZnI<sub>2</sub>-CdI<sub>2</sub> の平衡 (C.A. 7972g)

Mario Fiorani 外2名; *Ric.Sci., Rend.Sez.AI*, 131~5  
(1961)

上記成分間の平衡を  $765^\circ\text{K}$  および  $831^\circ\text{K}$  で調べた。融液系と平衡にある沃素  
の圧を  $831^\circ\text{K}$  において求めた。

#### セレンイトの物理化学的性質

#### I. Ag<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> の熱力学的性質

(C.A. 7984i)

N.M.Selivanova 外2名; *Zh.Fiz.Khim.* 36, 1349~52 (1962)

AgNO<sub>3</sub> と Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> の水溶液から Ag<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> を沈澱させた。得られた計算値  
は次のようである。

(a) 水中における Ag<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> の溶解積， $L_p = 2.85 \times 10^{-16}$

(b)  $2\text{Ag}(c) + \text{Se}(c) + \frac{3}{2}\text{O}_2(g) = \text{Ag}_2\text{SeO}_3(c)$  なる反応の生成熱  
および自由エネルギーはそれぞれ  $\Delta H_{298.16}^\circ = -83.22 \text{ Kcal/mole}$ ，

$\Delta F_{298.16}^\circ = -73.64 \text{ Kcal/mole}$

(c) SeO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンのエントロピー， $S_{298.16}^\circ = 3.92 \text{ cal/mole degree}$ 。

Al-Si系のカロリメトリー (C.A. 7986d)

Siegfried Engler; Giesserei, Tech-Wiss. Beih. Giessereiw. Metallk. 14, No. 2, 115~16 (1962)

Al-Si (0~25% Si) 合金の固化熱および混合熱を水熱量計を用いて求めた。実験値をSi含量に対してプロットし、理論値と比較した。混合熱は負であることを認めた。

硼化ハライド混合物の熱力学的性質 (C.A. 7988c)

G. Nagarajan; Bull. Soc. Chjm. Belges 71, No. 1, 65~72

$\text{BF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{BFCl}_2$ ,  $\text{BF}_2\text{Br}$ ,  $\text{BFBr}_2$ ,  $\text{BCl}_2\text{Br}$  および  $\text{BClBr}_2$  の熱含量, 自由エネルギー, エントロピーおよび熱容量を  $100^\circ \sim 1700^\circ\text{K}$  の範囲で  $\text{B}^{10}$  および  $\text{B}^{11}$  について示す。

結晶速度と液体構造との関係 (C.A. 7991c)

Davio Turnbull; J. Phys. Chem. 66, 609~13 (1962)

48の引用文献を含む綜説

Na蒸気と黒鉛との反応 (C.A. 8162c)

H.L. Recht 外2名; J. Inorg. Nucl. Chem. 23, 257~8 (1961)

黒鉛によるNa蒸気の吸着は温度上昇とともに低下する。

$850^\circ$ 以上では真空下で黒鉛からNaを除去することができる。

$500 \sim 750^\circ$ の間で吸着速度は速く,  $400^\circ$ 以下では平衡到達に時間がかかる。吸着は不活性ガスの圧力と可逆的な関係にある。高温でNa蒸気と平衡させ, ついで

$450^\circ$ に7日間保持した黒鉛試料中には $\text{NaC}_{64}$ が認められた。

メタリン酸ソーダ融液と金属酸化物との反応 (C.A. 8164f)

Yu. K. Dolimars'ku 外2名; Dopovidi Akad. Nauk Ukr. R.S.R. 1962, 492~4

$\text{NaPO}_3$ 融液とTi, FeおよびNi酸化物の反応による結晶生成物を分離し化学分析, X線分析を用いて調べた。その結果ポリリン酸塩型新種化合物の存在が示された。

### 真空電気炉用黒鉛の機械的性質

(C.A. 8213d)

O.S. Gurvich 外1名; Poroshkovaya Met., Akad. Nauk Ukr. SSR 2, No. 2, 77~86 (1962)

種々の湿度 (1800~2300°) および荷重 ( $1.2 \sim 10 \text{ Kg/mm}^2$ ) で  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  mm の真空中における, 黒鉛の伸び抗張力およびクリープを測定する装置について述べる。この場合グラフアイト試料のアニソトロピーも考慮する。ソ連で製造されたグラフアイトAおよびBについて試験を行なった。2200° においてはすべての場合に  $2 \text{ Kg/cm}^2$  以下の荷重下でクリープの速度は  $3 \times 10^{-5} \%$  / 時間 以下であつた。伸びの割合は軸に対して平行方向よりも垂直方向の方が大であり, グラフアイトAのクリープ速度はグラフアイトBの場合の  $1/2$  であつた。2200° におけるグラフアイトの抗張力は  $1.5 \text{ Kg/mm}^2$  であり, この場合の最大変形量はもとの長さの 0.3% であつた。

### 熔融 $\text{PbCl}_2$ の電解における電流効率に対する諸因子の影響

(C.A. 8349b)

A.A. Gal'nbek 外1名; Zh. Prikl. Khim. 35, 787~95 (1962)

熔融塩電解における電流効率  $\eta$  と metal loss  $\omega$  を支配する原則を  $\text{PbCl}_2$  について調べた。一連の空実験を行なつて 690° おける  $\omega$ , および電流を通じない場合の  $\omega_0$  の値を求めた。

電流密度  $D_c$  の函数として求めた  $\eta$  の値は  $\omega_0$  について補正した場合,  $D_c$  の小さい程大きく,  $\eta_0$  は陽極電流密度  $D_a$  には實際上無関係であつて, 温度が高くなる程低下する。融点 501° 付近では  $\eta_0$  は  $t$  に関してほとんど変化しない。しかし温度が 800~900° にあがれば  $\eta_0$  におよぼす温度の影響は急に大きくなる。

$D_c = 0.24$  および  $D_a = 1.35 \text{ amp/cm}^2$  では  $\eta_0$  は 690° の場合には 5 mm 以上, 750° の場合には 10 mm 以上の電極間距離には無関係である。

### 非金属物質の高温検鏡法

(C.A. 8386e)

Sandor Temesi; Kohasz. Lapok 95, 193~8 (1962)

スラグや珪酸塩のような非金属物質の結晶化, 軟化, 熔融の模様を観察しこれを写真記録するための装置を製作した。

試料は顕微鏡台上においたNi/NiCr, Pt/PtRhまたはW/MO 熱電対(試料の融点に応じて適当な熱電対を用いる)の中心に隣接して設置する。連続的に温度を記録しながら不活性ガス雰囲気中で観測を行なう。温度は一定に保持するかまたは種々の速度で変化させながら実験を行なう。

高感度ガンマ線スペクトロメーター (C.A. 8388i)

R.W.Perkins; Proc. Intern. Conf., Modern Trends Activation Anal., College Station, Tex. 1961, 50~8

放射性同位元素に関する測定を行なうにあたり, その適否と感度を妥当なものとする目的でガンマ線スペクトロメーター法を研究した。

3種の高感度ガンマ線スペクトロメーター系の感度を論ずる。

溶融塩化物の体積粘度の測定 (C.A. 57, 9235f)

J.G.Marchesault 他1名; J. Acoust. Soc. Anr. 34 616-23 (1962)

Li, Na, Cs および Ag の塩化物につき, 超音波(105~145Mc)の吸収を用いて測定した。“ずれ流れ”(Shear flow)と活性化エネルギーの差が1~6Kcal/mol であるような構造体積粘度が存在することがわかった。体積粘度とずれ粘度の比がもつとも大となるのはどんな液体について見ても17-27である。この比は液体の分子間結合力が増大するにつれて大きくなるようである。

溶融のエントロピーとこの比の対数は直線関係をなす。

測定値は構造緩和現象に関するEyring-Hiraiのhole theory とかなりよく一致する。18の参照文献あり。

NH<sub>4</sub>F-HF 系溶融塩の密度および粘度 (C.A. 57, 9235h)

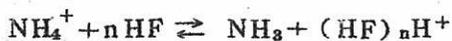
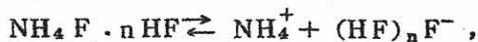
I.A.Semerikova 他1名; Zh. Fiz. Khim. 36 1341-4 (1962)

温度範囲20°~190°, NH<sub>3</sub>の重量% 14.3-30.0について粘度が測定された。

16-22% NH<sub>3</sub>では粘度に対する温度の影響はそれほど著しいものではない。

この影響は23-4% NH<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub> 3HFに相当)でもつとも顕著となる。

25-30% NH<sub>3</sub>では又, 影響がうすれて来る。この系の解離の様子は次の通り。



示差熱分析による熱量測定

(C.A. 57, 9269i)

Bogomir Dofovisek 他 1名; Rudarsko-Met. Zbornik No. 3, 273-9 (1960); cf. C.A. 52, 1748d)

Sn-Zn及びCd-Si系の状態図を作製するのに、定量分析に応用し得る示差熱分析装置を用いた。これらの系においては、熔融状態では完全に可融性であり、固相では完全に不融性を示した。

準安定固溶体の存在

(C.A. 57, 9275h)

Ginette Watelle-Marion 他 1名; Compt. Rend., 254, 4299-4301 (1962)

AgClとKBrの等モル混合物を25~280°に加熱し、radiocrystallographic studyの結果、3相の存在が明らかになった。これらの中の一つに成分固溶体 $\text{K}_y\text{Ag}_{1-y}\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$ が存在する。この固溶体中のCl及びKの含量は反応の進行とともに減少する。平衡は普通の陽イオンAg(Cl, Br)及びK(Cl, Br)を含む二つの固溶体からなるが、実験の結果では反応は平衡に達する前に停止する。

非水溶液中の電解質の熱力学的性質

(C.A. 57, 9285f)

N.A. Izmailov 他 1名; Zh. Fiz. Khim. 36, 1158-63 (1962)

25~75 vol. %混合の $\text{C}_6\text{H}_6$ -EtOH及び $\text{C}_6\text{H}_6$ - $\text{Me}_2\text{CO}$ 中のCarboxyl及びnitrophenyl groupの相対酸性度を求めた。溶媒中のprotolyticとaprotonicの比は実際には何ら影響はなかつた。混合溶媒中の酸の相対酸性度は純粋なprotolytic solv中における値に近かつた。

(\*)

熔融塩溶液の理論

(C.A. 57, 9293 b)

George E. Blomgren; J. Phys. Chem. 66, 1500~8 (1962)

熔融塩溶液についての理論と実験についての現状が論ぜられている。

軽金属の照射抵抗

(C.A. 57, 9553 h)

K. Lintner; Intern. Leichtmetalltagung, Vortraege

Diskussionsbeitr., 4., Leoben. Anstria 1961., 123-5

Soft, medium hard, hardのAlを $10^{19}$  neutrons/cm<sup>2</sup>の照射の後の強度特性の変化を表示した。又, Fe 0.5 Ni 1.0 Si 0.1~0.3%含むAl合金の熱水腐蝕及び炉材料のyield joint, 強度, 膨脹 etc も表示した。

Cu Mg合金をmoist air及びmoist airを含むRa放射にさらすと著しい腐蝕効果を生じた。

メタノール中でのアルカリ土類金属の標準電極電位 (C.A. 57, 9568 i)

Bogdan Jakuszewski 他1名; Roczniki Chem. 36, 329-34 (1962)

水及び無水MeOH中での第3種の電極を有するセルの標準起電力を25°Cについて測定した。セルは Pb, PbCO<sub>3</sub> | MeCO<sub>3</sub>(MeCl<sub>2</sub>) Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> | Hg。

Ca/Ca<sup>++</sup>, Sr/Sr<sup>++</sup>, Ba/Ba<sup>++</sup>の標準電極電位は水中で -2.868, -2.886, -2.912 V, MeOH中で -2.929, -2.938, -2.943 V である。

熔融塩に対するポーラログラフの基礎方程式の応用性 (C.A. 57, 9578 c)

I. D. Panchenko; Polyrarografiya Rasplavlen. Solei, Akad. Nauk Ukr. SSR, Inst. Obshch. i Neorgan. Khim. 1962, 18-21

基礎的關係についての論説

ガス状アルカリ稀土類ハロゲン化物の結合エネルギー (C.A. 10535)

T. E. Brackett 他1名; J. Phys. Chem. 66, 1542-3 (1962)

0°Kにおけるハロゲン化物1分子当りの結合エネルギーはイオンモデルを考えれ

ばつぎの式で与えられる。 $W = (7e^2/2r) + 2\mu[-(7e/4r^2) + (u/8r^3) + (u/2\alpha)] + Ae^{-V/e}$  この式で $\alpha$ はハロゲン化物イオンの分極、 $r$ は核内距離、 $\mu$ は各ハロゲン化物イオンの誘導双極子モーメントである。誘導双極子モーメントは $\mu = \alpha[(7e/4r)^2 - (2u/8r^3)]$  で表わされる。 $e$ に対しては0.27と云う値が選定され、結合エネルギーが計算される。 $W$ に対する計算値は最近修正された実験値によく比較される。

アルカリハロゲン化物の二原子分子の分子恒数 (C.A. 10540)

V.A.Koryazhkin 他1名; Vestn.Mosk.Univ., Ser. II, Khim. 17, No.2, 15-20 (1962)

Rittner によつて考えられた2原子分子をイオンに解離する場合のエネルギーを計算する $W(r)$ の方程式について論議した(CA 46, 792g)この式は実際のポテンシャル曲線を表わしてはいない。と云うのは実際の分子はイオンには解離しないで中性原子に解離するからである。そこで修正した式が提出される。 $U(r) = W(r) + [1 - F(r)](I, E)$ ,  $I_1$ は自由イオンのエネルギー、 $E$ は自由中性原子のエネルギーである。相互のイオンの分極を考慮しても充分計算と実験を一致させることは出来ない。他方非イオン化分子に対するポテンシャル曲線を充分表わしているMorse 函数に修正を加えることによつてよい一致が得られる。それ故、アルカリハロゲン化物の分子に対するポテンシャル曲線は函数 $W(r)$ とMorse 函数との間になる。 (\*)

熔融塩二元混合物の熱拡散 I.  $LiNO_3-AgNO_3$  (C.A. 10543)

S.Gustafsson 他1名; Z.Naturforsch. 17a, 376-9 (1962)

拡散が2成分間に大きな差異があるならば混合物中の熱拡散は所謂“forgotten 効果”によつて影響をうける。その効果は本質的な方向に関係なく底部に重い成分が富化する傾向がある。その富化現象は2成分の分離と同様に同位元素効果を測定することによつてしらべることが出来る。 $LiNO_3-AgNO_3$  混合物中の熱拡散を温度 $300^\circ$ ,  $LiNO_3$ の20-100モル%の濃度範囲で測定した。上の方では軽いアイソトープ $Li^6$ と同程度に $LiNO_3$ が富化された。これは $LiNO_3$ があつい壁に向つて移動することを示している。

溶融アルカリハロゲン化物中の自己拡散 (C.A. 10544)

J.O'M. Bockris 他1名; Discussions Faraday Soc. No. 32  
218-36 (1961)

不活性毛细管のついた貯蔵槽から一定時間内に移動する放射活性化追跡子の量を測定することによつて自己拡散性をしらべた。 (\*)

Li と K の塩化物とピロリン酸塩の相互系 (C.A. 10573)

V.P. Goryacheva 他1名; Zh. Neorgan. Khim. 7, 1141-5 (1962)  
cf. Belyaev and Sigida, CA 52, 19414g.

Li, K || Cl, P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の相互系が Visual-Polythermal 法によつて研究された。 (\*)

Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 系状態図 (C.A. 10573)

P.I. Fedorov 他1名; Zh. Neorgan. Khim. 6, 242-3 (1961)

Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の m. pt. は 738° で Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は 612° である。Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の融体に Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> を添加することによつて多くの固溶体を作る。一方液相線の温度は最低 90% Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> で 590° まで減少し、それから Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の m. pt まで上昇する。

Li と K の弗化物とピロリン酸塩の可逆相互系の融解状態図

(C.A. 10573)

A.G. Berman 他1名; Zh. Neorgan. Khim. 7, 1394-8 (1962)

cf. CA 54, 17026d

Li, K || F, P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 系の不安定な対角面 K<sub>4</sub>F<sub>4</sub> - Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は3つの部分: K<sub>4</sub>F<sub>4</sub>, K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> と Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> からなる。 (\*)

Na と K の塩化物と6価の弗化アルミニウム塩からなる三元系

(C.A. 10573)

G.A. Bukhalova 他2名; Zh. Neorgan. Khim. 7, 1640-3  
(1962)

Na, K || Cl, AlF<sub>3</sub> 系がVisual-Polythermal法によつて12の断面と2つの対角面について決定された。 (\*)

塩化物系の融解状態図 (C.A. 10574)

V.A. Il'ichev 他1名; Titan i ego Splavy, Akad. Nauk SSSR, Inst. Met. 1961, No. 5, 148-66

CaCl<sub>2</sub>-MnCl<sub>2</sub> 二元系の平衡状態図は68wt.% MnCl<sub>2</sub>でm.pt. 590°の共晶を示す。その他CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>-NaCl, AlCl<sub>3</sub>-FeCl<sub>3</sub>-NaCl, MgCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>2</sub>-MnCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-MnCl<sub>2</sub>-NaCl, CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-MnCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-MnCl<sub>2</sub>-NaCl-FeCl<sub>3</sub>についても研究されている。 (\*)

二元系NaNO<sub>3</sub>-LiNO<sub>3</sub>, LiClO<sub>3</sub>-NaClO<sub>3</sub>, LiClO<sub>3</sub>-LiNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>-NaClO<sub>3</sub> と四元系NaNO<sub>3</sub>-LiNO<sub>3</sub>-LiClO<sub>3</sub>-NaClO<sub>3</sub>

(C.A. 10574)

A.N. Campbell 他2名; Can. J. Chem. 40, 1258-65 (1962)

上記系の平衡状態図が熱分析とX線粉末回折法によつて研究された。 (\*)

Li, Rb, Tl || Br, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub> 相互の五元系における塩類の反応

(C.A. 10574)

E.A. Alekseeva 他1名; Zh. Neorgan. Khim. 7, 1659-65 (1962)

cf. CA 56, 14981g, 14982b,

多成分の相互系における塩類の反応をその系の非平衡Star と一つのStarとの切断面によつて幾何学的に決定した。 (\*)

KF-HF系融体の粘性について (C.A. 10584)

I.A. Semerikova 他1名; Zh. Fiz. Khim. 36, 1070-2 (1962)

融点(68-72°)から150°までの温度範囲でKF-HF系の密度(35-48wt.% HF)と粘性(35-45wt.% HF)を測定した。細いM<sub>0</sub>線につり下げたPdの球状振子よりなる回転振子型粘度計を用いた。濃度の函数とした一定温度にお

ける粘度は高温で解離する化合物  $KF \cdot 2HF$  の組成で彎曲する S 字型を示す。

#### 相互溶解塩系の熱力学的活量 (C.A. 10587)

H. Bloom 他 1 名; Discussions Faraday Soc. No. 32, 115 - 21 (1961)

cf. CA 55, 19443 e, 蒸気圧の測定により  $1003 \pm 0.5^\circ K$  における  $PbCl_2$  の熱力学的活量をつぎの系について決定した。  $PbCl_2 + Na_2SO_4$ ,  $PbSO_4 + NaCl$ ,  $PbCl_2 + PbSO_4 + Na_2SO_4$ ,  $PbCl_2 + NaCl + Na_2SO_4$ ,  $PbSO_4 + NaCl + Na_2SO_4$ 。蒸気圧は蒸発法 (CA 54, 9444 b) により一方溶解塩混合物と凝縮蒸気は Barton らによつて述べられた方法 (CA 50, 9212 f) で分析した。測定した活量は溶解塩混合物に対して Flood らが与えたモデルから計算した理論値 (CA 49, 8672 a) と異なっている。正則溶液をなすと云うモデルが本研究から見出され、研究した相互溶解塩系中の活量の計算にそれが用いられると実験値によく一致するような結果を得ることを示している。そのモデルはまた  $CdCl_2 + Na_2SO_4$  系中の  $CdCl_2$  の活量の計算にもまた用いられる。

#### バナジウム酸三塩化物のポテンシャル恒数と熱力学的性質

(C.A. 10589)

G. Nagarajan; Sci. Cult (Calcutta) 28, 140 - 1 (1962)

$50 - 1600^\circ K$  の温度範囲で 1 気圧における理想気体状態における熱含量, 自由エネルギー, エントロピー, 比熱を計算した。分子の force consts と不活動のモーメントをも与えている。 (\*)

#### 塩化ベリリウムの生成熱 (C.A. 10591)

C. J. Thompson 他 2 名; J. Chem. Eng. Data 7, 380 - 1 (1962)

6,0N HCl 中に Be を溶解し, 回転ボンベ熱量計で測定することによつて生成熱を求めた。  $298^\circ$  における固体の  $BeCl_2$  の生成熱は  $-118.25 \text{ Kcal/mole}$  であり, それは Be と Cl との直接反応によつて決定した文献にある値と非常によく一致する。

### 高温電池を用いた酸化ウラニウムに対する自由エネルギー変化の決定

(C.A. 10592)

T.L. Markin 他1名; At. Energy Res. Estab. Rept. AERE-R4042, 22PP (1962)

500-1100°CでNi, NiO | 電解浴 | 酸化ウランなる電池の起電力を測定することによつて酸化ウランと平衡する部分的分子自由エネルギー $\bar{dG}_{O_2}$ の値を決定した。その温度範囲におけるNi, NiO 平衡に対しては方程式  $d\bar{G}_{O_2} = -113,300 + 4.15T$  (°K) が選ばれた。 $O/U$  の比率が2.012, 2.031, 2.053, 2.077, 2.082, 2.102, 2.116, 2.129, 2.134, 2.175, 2.185, 2.188なる時, e.m.f. の値と $-d\bar{G}_{O_2}$ の値はそれぞれ46-264m V. と36.30-58.24Kcal 範囲の値となる。

### 核反応における融解塩

(C.A. 10716)

J. Dirian 他1名; U.S. At. Energy Comm. CEA-1194, 33PP (1959)

融解塩特にアルカリおよびアルカリ希土類ハロゲン化物の物理化学的研究に関する書誌。UおよびThのハロゲン化物とアルカリおよびアルカリ土類ハロゲン化物との間の多くの二元, 三元, 四元系について研究され, 物理的性質, 密度, 粘度, 蒸気圧がそのハロゲン化物から混合物までについて検討された。これら塩類による物質の腐蝕に関する文献についても記載され, 核反応炉における照射後の回収についての処理も論議されている。

From Nucl. Sci. Abstr. 14, Abstr. No. 10378 (1960)

### ガラスの温度測定法の進歩

(C.A. 10787)

T. Land. Glass Ind. 43, No. 5, 244-7, 250-1, 282-3 (1962)

ガラスの温度測定には標準高温計, 高速高温計, シリコン電池高温計が使用されている。フィルター, 反射性, 放射性のような問題について充分検討した。塊とモールドの温度を測定した。小さな接触温度計はモールドの温度測定に非常に有用である。熱電対は0.0004 in 厚のマングアンとコンスタンタン板で作られ, ガラス絹糸状の

管からなる小さな台の上に支持されている。この熱電対で550°までの温度が1秒以内で測定することが出来る。薄板の接融部分には銀鍍が用いられているので使用可能な最高温度が限定される。

CaF<sub>2</sub> 中の Ar-41 の拡散 (C.A. 11873)

Torbjoern Lagerwall; Nukleonik 4, 158-61 (1962)

800~1300°でCaF<sub>2</sub>の単結晶中でAr<sup>41</sup>の拡散の動力学の研究をした。ArはBER装置の中心でCaF<sub>2</sub>の結晶の照光下でCa<sup>44</sup>(n.α)Ar<sup>41</sup>の反応から得た。放散曲線はInthoffとZimen(C.A. 54, 1008d)による純拡散過程の動力学とよく一致する。結果は単一の機構が全温度域にわたる拡散過程を有することを示している。活性化エネルギー67.4Kcal/mol. preexponential factor  $D_0 = 2.5 \times 10^4$  sq. cm/sec. おそらくArはF<sup>-</sup>格子のすき間、裂目を通つ中性原子として拡散する。

高温に於ける熔融金属の表面張力の測定 (C.A. 11877)

P.P. Pugachevich 他1名; Poverkhn. Yauleniya v Metal. i Splvakh i ikh Rol v Protsessakh Poroshkovoi Met., Akad. Nauk Ukr. SSR, Inst. Metallokeram i Spets. Splavov 1961 70-4

高温に於ける熔融金属の表面張力をbicapillary装置でmax.-bubble-pressure法を用いて測定した。

1550~1800°でArmcoの表面張力は温度と直線関係になる。この表面張力は1795 ergs/sq. cm (1550°) から1725 (ergs/sq. cm) (1800°)のはんいである。

NiとCoの表面の性質に及ぼすTiとTiC添加剤の影響

(C.A. 11877)

V.N. Eremenko 他1名; Poverkhn. Yanleniya v Metal. i Splauakh i ikh Rol v Protsessakh Poroshkovoi Met., Akad. Nauk Ukr. SSR, Inst. Metallokeram. i Spets. Splavov

1961, 83-90

Co をベースとする合金 (Ti 含有量 1.96 重量%以下) の表面張力を 1600° で  $Al_2O_3$  上, 真空にして測定した。Ni, Co への Ti 又は少量の TiC の添加は表面張力を変えない。この系で観察した高表面活性は Ti の化学吸着の結果であることを示している。金属と  $Al_2O_3$  の境界での計算上の最大吸着は  $Al_2O_3$  表面の吸着の中心は O 原子であることを示している。そしてそれぞれの吸着は Ti 原子と同様である。

アルカリ-シリカ溶融塩の表面張力 (C.A. 11878)

A.A. Appen 他 1 名; Dokl. Akad. Nauk SSSR 145, 592-4 (1962)

$Li_2O-SiO_2$ ,  $Na_2O-SiO_2$ ,  $K_2O-SiO_2$  ( $M_2O$  の含量 16-45 mole %) の表面張力 ( $\sigma$ ) を改良ドロツプウエイト法で測定。第二のアルカリ酸化物の添加の影響を測定した。等量組成の二重系の  $\sigma$  はアルカリイオンの半径の増加につれて急速に減少する。溶融塩のアルカリイオンの濃度の増加は  $M_2O$  の性質によつて  $\sigma$  にいろいろな影響を与える。Li と Na の Si 塩は酸素の増加につれて増加する。しかし K や Rb や Cs の Si 塩は減少する。温度はあまり  $\sigma$  に影響がない。第二のアルカリ酸化物は  $M_2O$  16.7%  $SiO_2$  83.3% の系の溶融塩に加える。  $Li_2O$  や  $Na_2O$  はほとんど  $\sigma$  を増加させない。しかし  $K_2O$ ,  $Rb_2O$ ,  $Cs_2O$  は特に  $CaO$  は  $\sigma$  をより減少させる。

固体-固体反応による  $CaC_2$  の生成の動力学 (C.A. 11901)

Hiroaki Tagawa 他 1 名; Bull. Chem. Soc. Japan 35, 1276-9 (1962)

$CaO$  と C との反応による固体状態の  $CaC_2$  の生成の動力学は 1600-1800°  $Co$  が 50, 100, 200 mm で熱天秤の使用によつて決定した。反応速度と時間との曲線は全実験を通じて放物線である。反応は  $\{1 - (1-x)^{\frac{1}{3}}\}^2 = Kt$  に従う。

$CaC_2$  の分解は表面から生ずる, そして曲線は近似的に時間と直線となる。反応速度は強く  $CO$  の圧力に関係するから反応速度は固体と生成物層への固体の拡散と同様に, 生成物層を通るガスの拡散に支配される。

## 液状共融物の構造の特性及び共融系の粘度—状態図の性質

(C.A. 11909)

V.M.Glazov 他1名; U.S.At.Energy Comm. AEC-tr-4879,  
121-33 (1960)

共融型の系での粘度の濃度依存が同属分子と反対イオン分子との結合力の関係によつて測定された。粘度—組成ダイアグラムに三つの型がある。

(1) 共融濃度に相当するminでの (2) max. (3) スムース曲線を示すダイアグラム。液体共融の化学的微構造は同族原子間の結合力がそれと反対電荷間の結合力よりも大きい場合に安定である。最初の場合は液体の構造が明らかに微視的な不均一性である。第二の場合は混合エネルギーは正か負である。第三の場合は負である。そして化学的に微視的な不均一性は存在しないにちがいない。 (\*)

## UO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と UO<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系の相平衡 (C.A. 11909)

Jozef Berak 他1名; Roczniki Chem. 36, 553-6 (1962)

50 mole% 以内で, UO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と UO<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系が; 熱, 顕微鏡, X-線分析によつて試験された。試料は, Ar 雰囲気中でM<sub>0</sub> ルツボの中で融された。

UO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系の状態図は, 2UO<sub>2</sub>·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3UO<sub>2</sub>·2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, UO<sub>2</sub>·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の3種の化合物が存在していることを示す。2UO<sub>2</sub>·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は, 1555°で融け, 3UO<sub>2</sub>·2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は600°C に於て固体でのみ存在し, その生成は, 体積増加を伴なう。UO<sub>2</sub>·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は, そのm.p 前に分解する。30 mole% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1545°) と38 mole% (1535°) での二つの共融混合物が存する。固溶体は認められなかった。 (\*)

## MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系の状態図 (C.A. 11910)

A.I.Lyudninskii; Nauchn.Tr.Dnepropeter.Met.Inst.  
1958, No.36, 80-4

三元化合物は見られず, Cr-酸化物はSiO<sub>2</sub> と化合しない。MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系の状態図は共融線によつて7つの平衡状態に分けられる。最も融解しにくい二元系化合物は, MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で, 20.8% MgO. と70.2% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の割合で, m.p 2330°C をもつ。又最も融解しやすいものは, 35% MgO, 10% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 55% SiO<sub>2</sub> を含む三元系共融物でm.p. 1490°C をもつ。2200°C 以上で混合

物中のMgOの含有量のより高いもつと他の共融線を決定することは出来ない。何故なら、Oの存在下では、燃焼に伴なつて金属Mgを生ずる分解が起るからである。

(\*)

#### SbCl<sub>3</sub>の濃度が小さいときのSiCl<sub>4</sub> - SbCl<sub>3</sub>の相平衡

(C.A. 11911)

V.N.Chernyaev 他2名; Zh.Fiz.Khim.36, 1521-4 (1962)

cf. CA 55, 18499e 前報では、不純物分子の極性が精溜による精製の支配的な要因であることが示された。SiCl<sub>4</sub>中のSbCl<sub>3</sub>の溶解度Nを0-118±0.2°Cでしらべ大きな極性モーメントをもつ分子の挙動を決定した。log N vs 1/Tは一次関数である。SbCl<sub>3</sub>の活量係数 $\gamma_2$ は、 $d \log \gamma_2 / dT = (-\Delta H_p - \Delta H^0) / RT^2$ により、SiCl<sub>4</sub>の活量係数は、Gibbs-Duhem式により計算された。ここで $\Delta H^0$ は溶融SbCl<sub>3</sub>の潜熱、 $\Delta H_p$ は、SiCl<sub>4</sub>中のSbCl<sub>3</sub>の溶解熱である。m.pからb.pの範囲において、 $\Delta H_p$ は温度に依存せず、 $\log \gamma_2 = -A/T + B$ である。ここで $A = (\Delta H_p - \Delta H^0) / R$ 、 $B = (\Delta H_p - \Delta H^0) / RT$ である。これは、 $\gamma_2$ が1つ又は1つの実験値から得られることを示している。 (\*)

#### 溶融フッ化物中へのAlの溶解の動力学

(C.A. 12170)

P.M.Shurygin 他2名; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii,

Tsvetn.Met. 5, 3, 59-66 (1962)

溶融フッ化物の等しく得られ易い表面での、 $\alpha$ -アルミナ(回転試料によつて決定されている)の溶解速度は、拡散によつて限定される。拡散係数は $10^{-5}$  sq. cm/sec.のオーダーであり、溶融塩の組成によつて異なる。永晶石は全ての電解質構成の内でも高い拡散活性化エネルギーをもっている。 $E_D = 28,100$  cal/mole。ストークス-アインシュタインの式は、NaF-AlF<sub>3</sub>溶融物には、適用出来ないが、3NaF-AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>3</sub>系には当てはまる。

#### 金属とその溶融塩系の平衡

(C.A. 12215)

Yu.V.Baimakov; Fiz.Khim.Raspplavlen.Solakov.Akad.Nauk

SSSR, Ural'sk.Filial, Inst.Elektrokhim., Tr.Vses.Soveshch.,

Sverdlovsk 1960, 22-42 (1962)

41の参考文献紹介

塩化物融解塩と合金の電気化学的平衡 (C.A. 12254)

R.Littlewood; *Electrochim. Acta* 7, 399-401 (1962)

二元合金の平衡は純粋の金属の平衡と同様に溶融塩で達せられると仮定した。  
このことを700°でのNi-Fe合金 | NaCl-KCl融液 | Fe系で説明した。(\*)

ABX<sub>2</sub>-型化合物の熱伝導度と化学結合 (C.A. 13193-c)

A.V.Petrov, E.L.Shturum; *Fiz.Tverd.Tela* 4, 1442-8  
(1962)

$A^I B^III X_2^{VI}$  と  $A^I B^V X_2^{VI}$  で示される共有結合の化合物についての熱伝導度と比熱を測定した。熱的性質と化学結合の特性とを比較することによつて熱的性質は原子価電子の構造によつて本質的に決まることが示されている。 $A^I B^V X_2^{VI}$ 型化合物ではAとBと原子のorderからdisorderへの配列変換に伴なつて多形態変化が生じ、熱伝導度の温度因子に著しい変化を生ぜしめる。

粘性の測定から気体の拡散係数を決定する方法 (C.A. 13196-d)

Stanley Weissman, E.A.Mason; *J.Chem.Phys.* 37, 1289  
(1962)

気体の拡散係数を二元混合物の粘性度から求めた。その計算方法は本質的には分子間に働く引力のモデルとは無関係なものである。得られた結果は直接拡散させて求めた結果と一致しており、量子効果が重要になる温度範囲でも一致していた。

溶融塩化物中の鉛の拡散係数 (C.A. 13196-h)

Yu.M.Ryabukhin, E.A.Ukshin; *Dokl.Akad.Nauk SSSR* 145,  
366 (1962)

溶解したNaCl, KCl中でのPb(II)の拡散係数を種々の温度で測定した。その実験値はStokes-Einsteinの式から求めた計算値とよく一致した。KClでの不一致は錯塩を形成する事によつて説明される。錯塩の解離恒数が計算される。

## 2. アルミニウム

### A.

アルミナー酸化ホウ素系の相平衡 (C.A. 6671)

Peter J.M.Gielisse; Univ. Microfilms (Ann Arbor Mich)  
Order No. 62-2136, 95pp. Dissertation Abstr. 22, 4034  
(1962)

アルミン酸溶液よりアルミニウム水酸化物の晶出 (C.A. 6699)

S. I. Kuznetsov 外2名; Khim. i Tekhnol. Glinozema, Inst.  
Met. i Obogashch., Akad. Nauk Kozakh. SSR, Tr. Vses.  
Soveshch., Alma-Ata 1959, 15-22 (Pub. 1961) cf. CA 51,  
18502 c.

アルミン酸溶液からの水礬土の結晶について光学および電子顕微鏡を用いてしらべた。結晶は層状およびプリズム状に段階的に生長する。結晶生長のほとんどがモザイク構造をもつ単一の核から生長したものであった。

$Al_2O_3$ - $B_2O_3$  系 (C.A. 57, 9272 b)

P. J. M. Gielisse 他1名; Nature 195, 69-70 (1962)

600 ~ 1650°Cにおいて得られたデータに基いて $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ 系の相平衡図が試作され報告されている。 $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ 混合物は高純度 $\gamma$ - $Al_2O_3$ と $B_2O_3$ 結晶とから、または前以て作られた borocalminate compds  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$  および  $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$  とから調整された。

"H" alunite から  $Al_2O_3$  の生成 (C.A. 57, 9438 a)

P. T. Davy 他1名; Nature 195, 376 (1962)

1000°C で1時間塩基性  $Al_2(SO_4)_3$  を焼成することによつて得られた生成物

のX-ray diffraction patternから $\text{Al}_2\text{O}_3$ は検出されなかつた。残留 $\text{SO}_3$ は $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への直接転移を促進するが、一方残留Naは $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ への転移を助長する。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  (C.A. 57, 9470 b)

K.Torkar 他1名; Ber.Dent.Keram.Ges. 39 No.2 131-5 (1962)

種々の濃度のNaOHでAl エチラートを加水分解して得られるアルミナにはNa含有量の低いbayerite (0.8%) と高いbayerite (3.5%) がある。

bayerite を8週間熟成すると gibbsiteになる。GibbsiteはNa, K, Rb およびCs などが存在する場合にかぎり安定であると思われる。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Kl}$  などの新しい準安定なアルミナ変態は純粋なAl から水熱的に作ることが出来る。活性 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は $\text{Al}_2\text{O}_3$ の相図で $400^\circ$ , 1000 atm以下の領域で存在する。

化学的処理技術とAlの消費

(C.A. 57, 9540f)

H.Ginsberg.; Intern.Leichtmetalltagung, Vortraege Diskussionsbeitr., 4, Lboben, Anstria 1961, 140-4.

現在の世界のAlの消費及び、未来の予想される消費がその他の構造用材料と比較された。ボーキサイトより $\text{Al}_2\text{O}_3$ の製造のバイヤー法が記されている。クリオライト法によるAlの電解還元のための熱力学的データ及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ よりAlの熱化学的還元法のデータが与えられている。各種方法に必要なコスト及びエネルギーを比較している。

アルミニウム電解陽極の加熱部分

(C.A. 10924)

M.A.Korobov 他2名; Tsvetn.Metal. 35, No.2, 49-55 (1962)

一連のアルミニウム電解陰極の底部のジャケットをもつたものともたないもの、二つのタイプの加熱部分と熱損失について電気モデルを用いて研究した。その結果を複雑な実際の場合と比較した。 (\*)

MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 系 (C.A. 13219-a)

A.M. Alper, R.N. Mc Nally, P.H. Ribbc, R.C. Doman; J. Am. Ceram. Soc. 45, 263 (1962)

X線回折及び光学的測定法によつてMgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>系中の最大固溶限は82wt %MgO, 18wt.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9.5%Al<sup>+++</sup>)で, 尖晶の固溶限は39wt.%MgO, 61%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6%Mg<sup>+++</sup>)である事が示される。また完全な状態図が示されている。

BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 三元系 (C.A. 13220-C)

Pietro Batti; Univ. Studi Trieste Fac. Ing. Ist. Chim. Appl. No. 11, 33pp (1961)

上記三元系におけるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および BaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 内の領域について1300°Cで調べた。その領域の状態図を作成した。光学的研究並びにX線的研究によつて4つの固溶体が決定され, BaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の固相線と液相線を決める事によつて包晶反応の存在が示され, その温度は1450°Cであつた。

2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の単位胞と空間群 (C.A. 13250-d)

John W. Reed, A.B. Chase; Acta Cryst. 15, 812 (1962)

火炎溶融法によつて2:1のモル比の酸化物を溶かして単結晶を作つた。その構造は単斜形でa=7.373, b=10.467, c=11.121 Åでβ=108.53°, Z=4.で, 実験的には密度は4.53, 理論的には4.52, 空間群はPZ/cであつた。

B

NaFよりNa<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>の製造 (C.A. 57, 9459 g P)

Poznonskie Zaklady Nawozow Fosforouych. (by B. Zawaczki 他1名); Pol. 44, 606. June 3, 1961 Appl. May 9, 1960, 2pp.

結晶NaFを8-9% H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>水溶液に加え90-5°に加熱する。この溶液はNaHF<sub>2</sub>を10-5g/lふくみ, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>の沈澱が出来る。これを90°で30

分攪拌し、沈澱を分離する。溶液に $\text{Al}(\text{OH})_3$ を加え $90^\circ$ で1時間攪拌すると次の反応により $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ が沈澱する。(80 g  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ /l) これを濾過、洗浄、乾燥する。 $3\text{NaHF}_2 + \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$

粘土よりアルミナを酸抽出する方法 (C.A. 57, 9461a P)

Enrico Zoccheddn; Ital. 599,258. Oct.26,1956 Appl  
Nov. 28.1958,3pp

粘度又はカオリンよりアルミナを酸抽出する場合、効果的に行なうには次の方法がよい。8%の $\text{NaCl}$ を乾燥したまま $850^\circ\text{C}$ で仮焼する。実験室的な規模での結果では86-98.6%と云う抽出率を得た。

不活性ガスによるAlの精製 (C.A. 57, 9560c P)

Paul D.Hess 他2名; U.S. 3,039,864, June 19, 1962, Appl  
Nov. 21, 1958; 6pp.

特許 CA 57, 5696bの補正

Alの再熔融用フラックス (C.A. 57, 9560e P)

Foseco Services International L+d; Brit 902,626, Aug  
1, 1962, Appl.Oct.21.1958, 3pp

液体フラックスを用いてこれにコークス或いはグロツクの如き不活性、不溶性で非燃焼性の吸収剤を添加する事により、Alの再熔融における液体及び固体フラックスの利点が得られる。かくして重量%で $\text{NaCl}$  20,  $\text{KCl}$  20, クリオライト 10, の組成のフラックスを熔融Alに加へる。そして50のグロツクを加える。するとドロス中のAlの滴粒は熔融メタル中に流れこみ、表面上の粉末状残渣は容易にのぞかれる。

アルミニウムの電解製錬 (C.A. 10940 P)

British Aluminium Co.Ltd.; Ger. 1,130,607, May 30,  
(1962)

$\text{Al}_2\text{O}_3$ の電解還元には黒鉛陽極とカーバイトとボロン化合物の混合物からなる陰極

を用いた。そのような陰極は溶融した氷晶石による浸蝕性を防ぐ、黒鉛陰極よりもよりよい条件をもつ。電解浴の組成は5-95%の $3\text{KF}\cdot\text{AlF}_3$ ,  $\text{KCl}$ と $\text{KF}$ , それから95-5%氷晶石,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $3\text{LiF}\cdot\text{AlF}_3$ ,  $\text{LiCl}$ と $\text{LiF}$ からなる。 $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ 又は $\text{KAl}$  弗化物の含有量は少なくとも50%である。陰極は $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{V}$ 又は $\text{Hf}$  のカーバイト又はボロン化合物から出来ている。

### 3. アルカリ, アルカリ土

#### A

溶融アルカリ塩化物とアルカリ金属の溶解度と結合の性質 (C.A. 6692)

Kneth S. Pitzer; J. Am. Chem. Soc. 84, 2025-8 (1962)

$\text{Na}$  ハライド- $\text{Na}$ 系, ( $\text{NaF}$  1120~1400°K), ( $\text{NaCl}$  1070~1230°K), ( $\text{NaBr}$  1020~1230°K) および ( $\text{NaI}$  930~1230°K), の過剰化学ポテンシャルについて論じている。 (\*)

ガス状アルカリハライドの重合エネルギー (C.A. 6698)

Daniel Cubicciotti 外1名; U.S. Dept. Com., Office Tech. Serv., PB Rept. 154,299, 61pp. (1960)

cf. CA 54, 19151b, 22026 f.

二元のアルカリハライド ( $\text{MX}$ ) のダイマー, トリマー等の低い重合度のものの生成エネルギーについて計算結果と実験結果とについて述べている。実験値は $\text{MX}$ または $\text{M}_2\text{X}_2$ の蒸発エネルギーを質量分析によつて求めたものである。計算値はポーリングの模型に基づいて $\text{M}_2\text{X}_2$ ,  $\text{M}_3\text{X}_3$  および $\text{M}_2\text{X}^+$  について計算している。ダイマーの計算値は実験値に対して数 $\text{Kcal}$  以内で一致する。

高純度アルカリハライドの製造 (C.A. 6856)

B.G. Distanov 外3名; Zh. Neorgan. Khim. 7, 1464-4 (1962)

LiCl, NaCl, KCl, KBr, NaI, RbI, CsI, KI, NaNO<sub>3</sub> および CaCl<sub>2</sub> の高純度のものを製造した。まず pH 7~7.5 でジチゾンの CHCl<sub>3</sub> 溶液で溶媒抽出し、ついで O-ハイドロキノリンで pH 5~6 で抽出した。最終の精製は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とカーボンブラックとを交互に層状につんだ塔をクロマトグラフのように通過させて行なつた。このようにして得たものの中には, Fe, Mn, Cu, Co および Ni の不純物は 10<sup>-5</sup> - 10<sup>-6</sup> % 以下になっていた。

NaIO<sub>3</sub>-NaI 系の熔融状態図 (C.A. 57, 7275 i)

Jean Bousquet 他 1 名; Compt. Rend., 254, 691-2 (1962)

NaIO<sub>3</sub>-NaI 系の熔融状態図は簡単な 2 成分共融系を示した。2 liquidus curves の延長によつて共融組成は NaI 40%, NaIO<sub>3</sub> 60% と決定された。またその温度は 320° であつた。NaI の融点は 653°, と実測され, NaIO<sub>3</sub> の融点は liquidus の外挿によつて 422 ± 1° との値を得た。

マグネサイトの熱分解 (C.A. 7963 g)

Hidehisa Hashimoto 外 2 名; Kogyo Kagaku Zasshi 63, 780~5 (1960)

種々の気体雰囲気中における分解を調べた。真空中では分解速度は  $d\alpha/dt = k(1-\alpha)^m$  なる式で示される。ただし  $\alpha$  は時間  $t$  における分解率であり,  $m$  の数値はほぼ 2/3 であつて, これは分解が各粒子の表面から中心に向つて一様に進行することを意味する。

空気, CO および CO<sub>2</sub> は分解を阻害する。CO<sub>2</sub> は特に分解速度を低下させる。

CO<sub>2</sub> 中に含まれる H<sub>2</sub>O または H<sub>2</sub> は著しく反応を促進するが見かけの活性化エネルギーは H<sub>2</sub>O または H<sub>2</sub> の存在によつて変化しない。 (\*)

アルカリ土類金属の珪酸塩-アルミン酸塩混合融液の粘度におよぼす硫化カルシウムの影響 (C.A. 8310 g)

A.S. Panov 外 2 名; Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Tekhn. Nauk, Met. i Toplivo 1962, No. 3, 27~32

CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaS 系融液に CaS を添加すれば最初, スラ

グの粘度は減少し融点は降下する。ついで他成分の相対量に関するCaSのある濃度を越えれば逆の効果を生ずる。

Silicate-aluminate 融液におけるCaS 含量と粘度および融点との関係を示す曲線に極値が存在することはCaS の溶解度に限界があるためであつて、スラグ中のSiO<sub>2</sub>をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と当モル置換すればCaSの飽和限界は減少する。

#### NaCl-CaCl<sub>2</sub>-BaCl<sub>2</sub>系電解溶の組成とNaの電流効率との関係

(C.A. 8346d)

K.Ya.Grachev 外1名; Zh.Prikl.Khim. 35, 1141~2 (1962)

Naの電解製造における電流効率 $\eta$ におよぼす浴組成(NaCl-CaCl<sub>2</sub>-BaCl<sub>2</sub>系)の影響を560~700°の範囲にわたり、2種の融液について調べた。

2種の融液中のCaCl<sub>2</sub>:BaCl<sub>2</sub>は3:1および2:1である。

温度を700°まで上昇させ、Na含量を22から55重量%に増せば全電流効率 $\eta$ は5~10%低下するが $\eta_{Na}$ は増加する。

#### M<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaSO<sub>4</sub> 2成分系

(C.A. 57, 9272a)

V.E.Plyushchev; Zh.Neorgan.Khim. 7, 1377-81 (1962);  
cf. CA. 57, 2907g

M<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaSO<sub>4</sub> (M=Li, Na, K, Rb, Cs) 系について研究されている。

(\*) (MNO<sub>3</sub>-CaCNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> についてはGromakov and Gromakova, CA.49, 4390d 参照)

#### 共融域におけるCaO-CO<sub>2</sub>系についての相平衡図 (C.A. 57, 9272f)

E.H.Baker 他1名; Nature 195, 173 (1962)

共融点以下における圧力-温度の関係の測定及び共融点以上の圧力下における解離によつて形成された熔融物の分析に基いて1~300 atm.の範囲におけるCaO-CO<sub>2</sub>の3次元の相平衡図がつくられた。SrO-CO<sub>2</sub>系についての相平衡図も類似したものであつた。

Na, K, Mg の溶融塩化物と Cr (III) 塩化物との反応

(C.A. 57, 9273b)

B.G.Korshunov 他 1 名; Zh. Neorgan. Khim. 7, 1137-40 (1962)

CrCl<sub>3</sub> と NaCl, KCl および MgCl<sub>2</sub> との 2 成分系及び CrCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl  
3 成分系について冷却曲線によつて研究されている。 (\*)

MgCl<sub>2</sub>-NaCl-BaCl<sub>2</sub> 系 (C.A. 57, 9274h)

N.V.Bondarenko; Zh. Neorgan. Khim. 7, 1387-93 (1962);

cf. CA. 55, 11140i, 16112i

MgCl<sub>2</sub>-BaCl<sub>2</sub>系は compd MgCl<sub>2</sub>·2BaCl<sub>2</sub> (m. 600°) を含み, 共融点  
は BaCl<sub>2</sub> 62.5% の点で mp. 558° であつた。また転移点は MgCl<sub>2</sub> 28% であつ  
た。MgCl<sub>2</sub>-NaCl系は MgCl<sub>2</sub>·NaCl および MgCl<sub>2</sub>·2NaCl を含み, 共融点  
は 56% MgCl<sub>2</sub> の点で, mp. 442° であつた。3 成分系は 30 polythermal  
sections によつて決定された。溶相は α-BaCl<sub>2</sub>, β-BaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>,  
MgCl<sub>2</sub>·2BaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>·NaCl, MgCl<sub>2</sub>·2NaCl, NaCl 及び ternary  
incongruent compd. BaCl<sub>2</sub>·2MgCl<sub>2</sub>·3NaCl の 8 fields からな  
つていた。3 成分系の共融点は mp. 418° で MgCl<sub>2</sub> 40.5%, BaCl<sub>2</sub> 30.7%,  
NaCl 28.8% であつた。

KOH-KBH<sub>4</sub> 系の溶融状態図 (C.A. 57, 9275c)

V.I.Mikheeva 他 2 名; Zh. Neorgan. Khim. 7, 1622-7 (1962);

cf. CA. 55, 25444h; 56, 13601b)

CO<sub>2</sub>-free H<sub>2</sub>O 50 ml 中に KOH 64 g をとかし, これに NaBH<sub>4</sub> (純度  
80%) 42 g を N<sub>2</sub> 気流中で滴下して 75%~99.5% KBH<sub>4</sub> 及び KOH の  
thermogram および KBH<sub>4</sub>-KOH 系についてのべられている。 (\*)

KCl-CaCl<sub>2</sub>-BaCl<sub>2</sub> 3 成分系の溶融状態図 (C.A. 57, 9275f)

G.A.Bukhalova 他 1 名; Zh. Neorgan. Khim. 7, 1399-1402  
(1962)

K, Ca, Ba の塩化物についての系はこれらの溶融系が金属処理に実用され, ま

たこれらの組合せによる3つの2成分系に double compd が形成するので興味がある。2成分系についても再検討されている。incongruent compd.  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{BaCl}_2$  は mp.  $628^\circ$ , 47%  $\text{BaCl}_2$  であり, 共融点は mp.  $597^\circ$ , 37%  $\text{BaCl}_2$  である。3成分系の結晶表面は 3.eutectics と transition pt と交切する 3 compds と 3 components の 6 fields よりなっている。そして 3 eutectics と transition pt の mp. は  $549^\circ$ ,  $551^\circ$ ,  $535^\circ$  及び  $564^\circ$  で, これらは  $\text{K}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  及び  $\text{BaCl}_2$  をそれぞれ 50.0, 31.0, 19.0; 40.0, 29.0, 31.0; 6.5, 63.0, 30.5; 7.0, 57.0, 36% 含有している。

NaF- $\text{BeF}_2$  系 (C.A. 57, 9276a)

A.V. Novoselova; Zh. Neorgan. Khim. 3, 2562-7 (1958)

NaF- $\text{BeF}_2$  系についての熱分析がなされ, 状態図が作製された。また, つぎの double salts が見出された。3NaF· $\text{BeF}_2$  (decompg.  $>480^\circ$ ); 2NaF· $\text{BeF}_2$  (or  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$ ) (m.  $610^\circ$ ); NaF· $\text{BeF}_2$  (or  $\text{NaBeF}_3$ ) (m.  $380^\circ$ ); NaF·2 $\text{BeF}_2$  (decompg.  $>270^\circ$ ) (\*)

NaF (KF)- $\text{SrF}_2$ - $\text{BaF}_2$  3成分系 (C.A. 57, 9276f)

G.A. Bukhalova 他2名; Zh. Neorgan. Khim. 7, 1655-8 (1962); cf. C.A. 50, 3057h; 54, 8259d)

3成分系 Na, Sr, Ba || F 及び K, Sr, Ba || F について研究されている。

(\*)

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  および  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  系

(C.A. 57, 9276h)

R.G. Samuseva 他2名; Zh. Neorgan. Khim. 7, 1146-9 (1962)

熱分析によつて2成分系  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  および  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  についての研究がなされ, 各系について種々の化合物, 共融点などが示されている。 (\*)

MgCl<sub>2</sub>-NaCl-BaCl<sub>2</sub> 系熔融塩の比重，電気伝導度および表面張力

(C.A. 57, 9292 d)

N.V. Bondarenko 他 1 名; Zh. Priklod. Khim 35 No. 6 1271-6  
(1962)

800°CにおけるMgCl<sub>2</sub>-NaCl-BaCl<sub>2</sub> の密度は主にBaCl<sub>2</sub> に影響をうける。MgCl<sub>2</sub>-BaCl<sub>2</sub> の二成分系で，BaCl<sub>2</sub> % の場合の密度 1.760 がBaCl<sub>2</sub> 90 %では2.993 にまで増大する。三成分系の比容 (mol. vol) は 15-20 mol % BaCl<sub>2</sub> で最小となつた。当量電導度  $\lambda$  は二成分系においては 20-30 mol % BaCl<sub>2</sub> で最大となる。表面張力 T は三成分系においても，NaCl-BaCl<sub>2</sub> の二成分系においても，NaCl-BaCl<sub>2</sub> の二成分系においても BaCl<sub>2</sub> 量の増大にしたがつて増大する。比容 (mol. vol) が最小となる点では，Markov の云うような錯イオンが存在するためであろう。このことは， $\lambda$  や  $\sigma$  のプロットがおれまがることから見てもうなずける。

アルカリハロゲン化物についての熔融エントロピーと熔融時の体積変化との関係  
(C.A. 57, 9300 d)

Maurice Abraham 他 3 名; Compt. Rend. 254, 4290-2 (1962)

混合過程における陰イオン，陽イオン及び固態時の原子価等を熔融の際に考慮して理論方程式を導いた。この式による計算値をプロットすると 16 種のアルカリハロゲン化物についての実験データとよく一致することが認められた。

Apodumene とアルカリ金属硫酸塩との反応についての物理化学的研究

(C.A. 57, 9433 d)

V.E. Plyushchev; Redk. Shchelochn. Elementy Sb 1960

15-24

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 + \text{Li}_2\text{SO}_4$  の反応において温度および消費される K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 量について研究した。

1100°C で Li の 98 % が Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> にわかつた。そして K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の理論量の 250 % が消費された。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> についても同様の研究がなされたが，Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> がごくわずかししか生成しないので反応は進行しないと云える。Rb および Cs のアルミノ

シリケートは高温で、Spodumene (リチア輝石  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  のこと) と Rb および Cs 硫酸塩と反応させることにより合成出来る。生成物の重要な物性値について研究されている。18の文献あり。

CaF<sub>2</sub> と Mg F<sub>2</sub> の混合物の熔融と鑄造 (C.A. 57, 9540 h)

A.V.Kurdyumov 他1名; Sb.Nauchn.Tr., Inst.Tsvetn.Metal. No.33, 277-84 (1960)

純粋な Ca F<sub>2</sub> と Mg F<sub>2</sub> の混合粉末をグラフアイトルツボで熔融した。48% Mg F<sub>2</sub> で 970°C に共融点を有し、この組成では最高の圧縮強度、曲り強度をもつ、熔融の際予備処理を必要とする。

鑄造は 750 ~ 800°C に予熱してから 1060 ~ 1120°C で行なう。冷却は 30 - 50°C/hr で行ない、亀裂等を防ぐ。亀裂は tech grade のものを使うときけられないが、2-5%の Ni F<sub>2</sub> を添加すると相当に抑制される。

高熱処理法による Mg の製造 V. 反応における還元剤の効果 (C.A. 57, 9541a)

Ryozo Komatsu 他1名; Nippon kogyo kaishi 78, 341-5 (1962)

Pidgeon process において Al-Si 合金による或いは各種 Si を有する Fe-Si 合金 での焼結ドロマイトの還元速度を 1200°C の真空炉で測定した。還元成分での (FeSi<sub>2</sub>, FeSi, Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, Si) Si が最良であった。initial stage の速い還元速度は Fe-Si 中の free Si に依存し、next stage の遅い速度は Fe-Si 金属間化合物に依存する。低い Fe 含量の Al-Si による還元速度は Fe-Si によるよりもより早く、そして還元温度を低下する。

イオン交換法によるアルカリハロゲン化物の精製 (C.A. 57, 9607 c)

Ichiro Toyama 他4名; Kogyo Kagaku Zasshi 65, 347-50

(1962)

イオン交換分離法を alkali halide (NaCl, KCl, NaBr, KBr, LiCl, LiBr) の濃溶液に適用して精製し, 収率70%で塩が得られた。Amberlite IRC-50 の如き弱酸性陽イオン交換樹脂はNa塩よりK及び他の不純物, K塩よりNa及び他の不純物, その他いずれの場合も約100%で不純物が除去された。

Amberlite IRA-400 のごとき強塩基性陰イオン交換樹脂は塩化物より臭化物の除去(この逆は困難)に有効だが, 50%の不純物しか除去されない。

LiCl中の  $\text{Ca}^{++}$  は Amberlite IR-120 のカラムに試料を含む25% MeOH 溶液を通して除いた。LiCl中の  $\text{SO}_4^{--}$  は試料溶液を Amberlite IRA-400 のカラムを通して除いた。無水LiClを作るのに, LiCl  $2\text{H}_2\text{O}$  を  $20^\circ\text{C}$  で結晶させ,  $100^\circ\text{C}$  に2-3 hr 加熱して, 後  $350-400^\circ\text{C}$  に加熱して得た。

## 高温冶金反応の研究

### II. 煅焼ドロマイトのSiによる熱的還元

(C.A. 12169)

J.M. Toguri 外1名; Can. J. Chem. 40, 1769-76 (1962)

cf. CA 55, 15269d. 次の様な反応によるMg生成が研究された。 $2\text{CaO}(\text{s}) + 2\text{MgO}(\text{s}) + \text{Si}(\text{s}) = 2\text{Mg}(\text{s}) + \text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{s})$  反応速度( $\alpha$ )は, 反応系の連続的重量減少測定によつた。反応系の粒子の大きさと, 供給量を一定にして, 次のような, Mgの生成に影響するファクターについて研究された。(1) 温度,  $1050-1560^\circ$  (2) 圧力,  $< 1\mu-261\text{mm}$ , (3) 触媒  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ , (4) シリコン第1鉄中のシリコン成分, 18.7-96.7%。生成物は, 温度が  $50^\circ$  増加するにつれて1.55倍増える。 (\* )

## Liの窒化

(C.A. 13211-C)

E.F. McFarlane, F.C. Tompkins; Trans. Faraday Soc. 58, 997 (1962)

0~365°C, 10~50 cmHg 恒圧でLiの固体及び液体のkinetics について研究した。固体の反応速度は窒化量と共に増加し,ある厚さに達した後,成長速度は一定であつた。温度係数と活性化エネルギーは非常に小さかつた。この事は反応速度を抑制するものは多孔な窒化物内を通つてLi/Li<sub>3</sub>Nの相互接触面に達する窒素の到達速度である事を暗示している。 (\*)

## B

### Ca製造用電解浴 (C.A. 57, 9585g P)

George B. Cobel 他1名; u. s. 3,043,756, July 10, 1962, Appl. July 31, 1958; 4pp.

Solid Caが $\leq 680^\circ\text{C}$ で30-70%のCaCl<sub>2</sub>とBaCl<sub>2</sub>, 16% KCl 0-15% CaF<sub>2</sub>の混合熔融塩より,浴中の陰極に電気分解により析出する。装置は記した。電圧,電力はhighermelting conventional electrolyteよりも低い。CaCl<sub>2</sub> 42, BaCl<sub>2</sub> 42, KCl 16%を含む塔で680°C, 20 amp. 4.2V 9.2 amp/in<sup>2</sup>c·dで5.7g Caを20分で得た。これは96.9%純度のCaを11.4%含む50 grの電解質混合物として得,これよりCaが回収された。電解のCa効率は76.5%で7.2 grのClを発生した。

### 金属K製造装置 (C.A. 57, 9628 a P)

E.M. Mitkevich 他2名; U.S.S.R. 146,045, Apr. 6, 1962

非酸化性のKOH熔融体を金属Naで交換分解してKを得る装置でNaを供給するtube及び,アルカリ混合物中に誘導し,又Kを除去するtubeを含む円筒型容器よりなつている。連続化のために,上部を熔融K,下部をNaでみたまされてこの容器は2つの沈降室に導かれ,分散装置のついた上部室にはpipeが挿入されている。

### Na熔融塩電解槽の陽極の構造 (C.A. 12256 P)

E. I. du Pont de Nemours & Co; Ger. 1,121,340 (Jan. 4, 1962)

矩形のグラフアイトの原板をボルトでとめ,セルを長形にした。厚鋼板を陰極に用い,金鋼の隔膜で陽極と分離した。陽極の底部はWoodメタルの熔融プールに渡し,伝導性をよくした。

## 4. Be, Ti, Zr, He

### A

ウラニウム炭化物の分解 (C.A. 6624)

James M. Leitnaker 外1名; J. Chem. Phys. 36, 1445-52 (1962)

Knudsen 法により  $1930^{\circ}\sim 2365^{\circ}\text{K}$  の範囲について、黒鉛ルツボ中の  $\text{UC}_{1.86}$  からのU蒸気の移動について測定した。

$\text{UC}_{1.86}(\text{s}) = \text{U}(\text{g}) + 1.86\text{C}$  (黒鉛) の反応に対する  $\Delta H_{298}^{\circ}$  は  $140.15 \pm 1.82 \text{ Kcal/mol}$  となった。 $\text{UC}(\text{s}) + 0.86\text{C}$  (黒鉛) =  $\text{UC}_{1.86}(\text{s})$  の反応に対する  $\Delta H_{298}^{\circ}$  の上限は  $0.5 \text{ Kcal/mol}$

高温焼成 BeO の中性子回折による研究 (C.A. 8012 h)

I. M. Kuleshov 外2名; Zh. Fiz. Khim. 36, 1369~71 (1962)

$2000^{\circ}$  で焼成した BeO の結晶格子を中性子回折によつて調べた。得られた結果は結晶格子中における Be 原子の位置に関する X 線回折データと良く一致した。

BeO の temperature factor および Delye 温度はそれぞれ  $0.92$  および  $602 \pm 13^{\circ}\text{K}$  である。

$\text{Na}_2\text{TiF}_6$  (sodium fluorotitanate) の製法 (C.A. 8184 g)

Kaoru Aotani; Kogyo Kagaku Zasshi 62, 1368~70 (1959)

高温で  $\text{TiO}_2$  と  $\text{NaSiF}_6$  を反応させることにより、Ti を電解的に得る場合に用いるための  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  を製造する方法によつて述べる。

当モル比の混合物を  $600^{\circ}$ 、30分加熱すれば  $\text{NaTiF}_6$  はほとんど80%の収率で得られる。加熱生成物から、温水で抽出することにより  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  を分離し、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  および  $\text{NaF}$  を分別する。

二塩化および三塩化チタニウムの平行濃度に対する溶融塩の組成の影響

(C.A. 52, 9292 f)

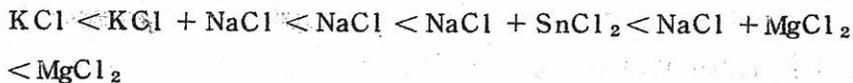
S.I. Sklyarenko 他1名; Zh. Neorgan. Khim. 7 1636-9 ('62)

溶融塩化物中における  $2\text{TiCl}_3 + \text{Ti} \rightleftharpoons 3\text{TiCl}_2$  (I) の系の平衡濃度に影響するいくつかの因子について研究した。

750° - 1000° では、平衡は、温度に依存する。アルカリ金属は Ti とおきかわることはなく、又 (I) の平衡にも影響しない。

分散した Ti があると平衡に影響し分析の際に誤差となる。

$\text{TiCl}_2$  の平衡濃度  $N\text{TiCl}_2$  は  $\text{TiCl}_3$  の平衡濃度が増大するにつれて大きくなる。  $N\text{TiCl}_2$  と  $N\text{TiCl}_3$  の比は次の順に大きくなる。



炭素による酸化チタン還元の理論 (C.A. 57, 9297 d)

G.A. Meerson; Izv. Akad. Nauk. SSSR. Otd. Tekhn. Nauk. Met. i. Toplivo 1962 №3 33-7

Ti-C-O の固溶体中における Ti-O 結合生成の熱力学的ポテンシャルは O の組成を 0.05% にまで下げると 30% 増加し TiO から TiC にかわる。(1000 - 1300°) そして CaO 生成の熱力学的ポテンシャルに近づく。1300°C では、TiO と C が反応している間は CO の平衡圧は減少する。O の成分が少ない場合の Ti-C-O 固溶体中の Ti-O 親和力は温度をあげていくと、Ca-O の場合よりもゆつくり減少する。しかし 1500°C 以上ではこの逆で、Ca-O のそれよりもかなり大となる。

これにより、TiO を TiC に還元する場合、CO の最終平衡圧が低い値を示すことが説明出来る。

ジルコニウムおよびハフニウムハロゲン化物の熱力学的性質

(C.A. 57, 9297 h)

S.N. Lungu; Acad. Rep. Populare Romie, Studii Cercetari Fiz 13 №1 29-37 ('62)

Zr および Hf のハロゲン化物の熱力学的性質についての新しいデータがある。これらのハロゲン化物の生成熱がこれまでの実験データおよび新しく得られたデータより求められた。次に示すのは標準生成熱  $ZrCl_3 - 178.6 \pm 3.2$ ,  $ZrCl_2 - 124.3 \pm 3$ ,  $ZrBr_3 - 151 \pm 7$ ,  $ZnBr_2 - 100 \pm 6$ ,  $ZrI_3 - 103 \pm 6$ ,  $ZrI_2 - 68 \pm 4$ ,  $HfCl_4 - 239.4 \pm 5.5$  Kcal/mole. 四塩化物の Be による還元より推算した。

標準生成熱を次に示す。

$HfCl_3 - 186$ ,  $HfCl_2 - 130$ ,  $HfBr_4 - 200$ ,  $HfBr_3 - 157$ ,  
 $HfBr_2 - 108$ ,  $HfI_4 - 140$ ,  $HfI_3 - 113$ ,  $HfI_2 - 72$  Kcal/  
mol

$Na_2SO_4$  の溶融還元によるイルメナイトの分解性についての物理化学的研究 (C.A. 57, 9508 i)

A.A. Fatiev; Titan i ego Splyvy, Akad. Nauk SSSR, Inst. Met. 1961, №5, 295-300

$Na_2SO_4 + C$  によつてイルメナイトを還元し、硫化ソーダと可溶性硫化鉄の形成を行なわせる反応の動力学的研究がなされた。イルメナイトの  $Na_2SO_4$  による溶融処理の基礎反応において、C による  $Na_2SO_4$  の還元が最も反応速度が遅く、これが、この反応系の律則段階となつている。

弗化物工程による Be の抽出 (C.A. 57, 9509 d)

S. J. Morana. 他 1 名; J. Metals 14, 571-4 (1962)

高純度 BeO 及び Be 金属を製造する際に改良法として弗化物法を試みた。こゝで Be は選択的に反応し、BeO は水溶液にして  $BeF_2$  を生成し、これより、原鉱より抽出の際他の添加物を必要としない。Be は 4 段階で抽出される。即ち、原鉱は standard grade の  $Be(OH)_2$  とし、これを精製し、次に、 $NH_4HF_2$  で  $(NH_4)_2BeF_4$  とし、これを還元して金属とした。経済的にも興味ある方法である。

塩析法による硫酸溶液より Zr の分離 (C.A. 57, 9539 i)

A. I. Lainer 他 1 名; Sb. Nauchn. Tr., Inst. Jsvetn. Metal 33  
152-60 (1960)

ZrO<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> 溶液より H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> により H<sub>2</sub> (ZrOSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O として沈析を  
実験した。最適条件は 7.55 go ZrO<sub>2</sub>/ℓ の濃度において 45~55 wt % (SO<sub>3</sub>)  
の酸濃度を必要とした。析出の程度は Zr 初濃度がませば増加し、150 g/ℓ  
(ZrO<sub>2</sub>) (96% 析出) まで達する。

析出物中の不純物 [Ca·Fe (II), Fe (II) Ti] 等は略定量的に H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
(50% SO<sub>3</sub>) 洗滌により除去される。

Be の可塑性 (C.A. 57, 9552 d)

E. Schmid; Intern. Leichtmetalltagung, Vortraege  
Diskussionsbeitr., 4., Leoben, Austria 1961, 45-8

Be の物理的性質及び結晶構造に関するデータが報告されている。Be の引張り  
強度は 20 °C で 14 Kg より 600 °C で 5 Kg/mm<sup>2</sup> に低下する。伸張度は 0 °C で 3 %  
より 400 °C で 27 % に増加し、900 °C まで不規則に変化する。剪断強度のデータ  
は温度の函数として与えられている。物理的性質は結晶構造にもとづいて説明される。

化学装置の構造材料としての Ti (C.A. 57, 9554 d)

H. Krainer; Intern. Leichtmetalltagung, Vortraege,  
Diskussionsbeitr., 4., Leoben, Austria 1961, 263-8  
(Pub. 1962)

Ti の耐化学的腐食, 機械的性質, 加工性, 銀接性についてのべられている  
(21 references)

化学工業用材料としての Ti (C.A. 57, 9567 f)

Klaus Rudinger; Werkstoffe Korrosion 13, 401-5  
(1962)

Ti およびその合金の耐食性についてのべられている。また, oxidizing  
acids に対する耐食性が指摘されている。

## 反応炉用高品位ジルコニウム金属の製造

### IV. 昇華による $ZrCl_4$ の精製 (C.A. 10720)

T. Shibata 他2名; 名古屋工業技術試験所報告, 7, 198-204 (1958)

Cf. CA 57, 8258 e 溶融塩電解に用いられる  $ZrCl_4$  を一般に行なわれるように全体の容器を加熱することなしにH気流中で昇華することによつて精製した。純粋な  $ZrCl_4$  蒸気は上方勾配をもつた凝縮管に結晶として効率よく凝結する。その凝縮管は  $200-290^\circ K$  に保たれる。 $ZrCl_4$  の適当な昇華速度は約  $7mg/cm^2$  であり純粋な白色結晶  $ZrCl_4$  は90%の収率で得られる。

### 低位 Zr 化合物

#### I. 純粋な $ZrBr_3$ の製造 (C.A. 10760)

H.L. Schlaefler 他1名; Z. Anorg. Allgem. Chem. 316, 15-24 (1962)

$295-485^\circ$  で  $37\text{ atm.}$  の圧力のもとで  $ZrBr_4$  を粉末 Zr と加熱することによつて得られる  $ZrBr_3$  の収率と純度は温度と共に上昇する。 $485^\circ$  で純粋な暗緑色の針状の  $ZrBr_3$  が100%の収率で得られる。X線回折でしらべている。空気と  $H_2O$  と反応し易い化合物が  $485^\circ$  以上の温度で作られる場合に見られる青黒色の板状をしているが、それは  $485^\circ$  以下の温度で得られるような針状には変化しない(\*)

### Ti-Nb-稀土類原料からのカーバイト生成と塩化法による反応について (C.A. 10835)

G.A. Meerson 他4名; Sb. Nauchn. Tr., Inst. Tsvetn. Metal. 33, 175-85 (1960)

$1900^\circ$  における電熱法カーバイト生成により loparite を分解し、つゞいて10% HCl 中へ溶解して、Ca, Na, Al, Fe 稀土類の溶解カーバイトを溶解し、Ti, Nb, Ta, Si の不溶解カーバイトは塩化し、塩化物を凝縮精溜することによつてガス状の塩化物を分離する操作について研究した。カーバイト生成時に TiC-NbC の固溶体が生成する。その不溶解性カーバイト系が  $400-600^\circ$  で塩化される。その塩化機構について研究した。不溶解性カーバイトを Cl で又は Cl と O で連続的に塩化する方法を行なつた。塩化反応は発熱反応である。この方法は鉍石

を木炭と共に直接塩化するよりももつと有効かつ経済的である。

イルメナイト精鉱より  $TiO_2$  を造る方法 (C.A. 10835)

E.P. Belyakova ; Titan i ego Splavy, Akad. Nauk SSR, Inst. Met.

イルメナイト精鉱をHCl ガス中で焙焼した。1961, №5, 289-94 HClはNaClと $H_2SO_4$ を加熱することによつて得た。適当な焙焼温度は $700^\circ$ であり、試料中に0.9% Feを与える。HClの濃度は20-100%であり空気が80-0%である。塩化物になるFeの酸化物の最大量は92% HClで得られ、その時の生成物は0.2% Feを含む。0.07mmまで粉砕し、99.4% Feを変化する。この操作は混合することによつて容易になる。

イルメナイト精鉱の流動層中における脱酸素 (C.A. 10835)

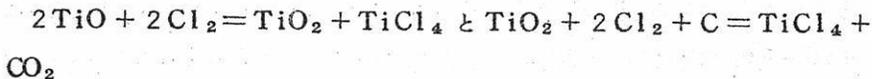
V.A. Reznichenko 他4名 ; Titan i ego Splavy, Akad. Nauk SSSR, Inst. Met. 1961, №5, 60-4

この方法は脱酸素した層からスラグ生成の層を分離すると云う操作に基くものである。脱酸素した層は6つの垂直に並んだ部屋からなる炉中に導入される。この時炉床で下方へ移動する物質と、上方への煙道ガスに分けられる。ガスはイルメナイト( $FeTiO_3$ )とCとCaOの粒状装入物を加熱し脱酸素し流動させる。装入物は $950^\circ$ から $100^\circ$ まで冷却される。流動層の圧力低下と流動速度との関係をグラフで示している。

チタニウムスラグの塩化処理 (C.A. 10875)

V.A. Reznichenko 他1名 ; Titan i ego Splavy, Akad. Nauk SSSR, Inst. Met. 1961, №5, 102-14

低位Ti酸化物がCの存在において2段階で塩化される。



対照的に $Ti_2O_3$ と $TiO_2$ は1段で塩化されるので $TiCl_4$ の生成が増加する。低位Ti酸化物はTiスラグの塩化速度を減少しガス層におけるCO含有量を増加させ

る。CaO (5.8%) と MgO (6.8%) は Ti スラグの塩化を加速する。それ故フラックス溶融物からの Ti スラグは化学的に純粋な  $TiO_2$ , およびフラックスを加えない場合の Ti を含んだ Fe の溶融物からなるスラグより急速塩化の点ですぐれている。

高温における ZrC の熱伝導度 (C.A. 13197-i)

R.E.Taylor; J. Am. Ceram. Soc. 45, 353 (1962)

ZrC の熱伝導度は  $530^\circ C$  で  $0.075 \text{ cal/cm} \cdot \text{sec}$ . から  $2100^\circ C$  で  $0.104$  まで殆んど直線的に変化し, TiC の熱伝導度と殆んど平行である。

電気抵抗は  $20^\circ C$  で  $65 \mu r/cm$ ,  $970^\circ C$  で  $135$  まで殆んど直線的に変化する。

ReBe<sub>22</sub> の結晶構造 (C.A. 13248-i)

Donald E. Sands, Quintin C. Johnson, Allan Zalkin;  
Acta Cryst. 15, 832 (1962)

ReBe<sub>22</sub> は  $a = 11.561 \text{ \AA}$  の f. c. c 格子で,  $Z = 8$ , 空間群は Fd $\bar{3}m$  である。各 Re 原子は  $2.50 \sim 2.53 \text{ \AA}$  内に 16 個の Be 原子によつて配位されている。

Be-原子には 4 つの型があり, Be<sub>1</sub> は  $2.50 \text{ \AA}$  の距離に 2 個の Re があり,  $2.46 \text{ \AA}$  に 12 個の Be<sub>1</sub> Be<sub>2</sub> と Be<sub>3</sub> とは各々  $2.50 \sim 2.29 \text{ \AA}$  に 12 個の Be 近接原子がある。又 Be<sub>4</sub> は  $2.53 \text{ \AA}$  に 1 個の Re と  $2.13 \sim 2.46 \text{ \AA}$  に 11 個の Be 原子によつて配位されている。

ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 系の固溶体 (C.A. 13421-i)

E.K.Keler, A.B.Andreeva; Ogneupory 27, 327 (1962)

ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 系の X 線的研究の結果と  $1500 \sim 1700^\circ C$  の範囲内での熱的データを表示した。SiO<sub>2</sub> 成分が 3, 5, 10, 15, 20 mole % 含んだ ZrO<sub>2</sub> との混合物を  $1500 \sim 2050^\circ C$  間で加熱しても, また ZrO<sub>2</sub> と ZrSiO<sub>4</sub> の混合物について ZrO<sub>2</sub> の回折線の位置のずれはみられなかつた。

ZrO<sub>2</sub> と SiO<sub>2</sub> を  $1500^\circ C$  で加熱しても反応しなかつた。(\*)

Ti-Zr-Al 合金 (C.A. 13502-C)

S.G.Glazunov, O.P.Solonina; Titan v Prom., Sb. Statei

1961, 73

$\alpha$ -Tiは $\beta$ -Ti に比べてクリープ強度の点ですぐれており, Alが $\alpha$ -Ti内に固溶して固溶体を作るために, 475-500°C 50時間で30Kg/mm<sup>2</sup>のクリープ強度をもつ合金をつくる研究を行った。Zrは $\alpha$ -Ti,  $\beta$ -Ti と連続した固溶体を形成する。Ti-Zr-Al (6~14% Zr, 2~10% Al) 合金について20~500°Cでの機械的性質クリープ強度又熱的性質を調べた。

## B.

Beの製造に用いる塩化物電解浴 (C.A. 57, 9585 h P)

United Kingdom Atomic Energy Authority; Brit.

900,698; July 11, 1962

Ni 陰極上に Be フレークを電解析出するに使用せる NaCl-BaCl<sub>2</sub>電解質は, Be 含量が消失した後に Ni Lessing ring を充填し, 300°C に加熱せるカラムに下方に通す。このカラムは上方にむかつて500°CでBaCl<sub>2</sub> 蒸気, CO, Cl を含む塩素化ガスを通す。塩素化塩では, BeO-C 混合物のペレットをClで処理し, 800°Cで外部加熱してある。

低位の Ti 塩化物で飽和した融体 (C.A. 10779 P)

V.G.Gopienko; U.S.S.R. 146,945 Apr. 28, (1962)

TiCl<sub>4</sub>をNaCl-KCl層中の金属Tiで還元することによつて上記融体を得る。装置を大切にするため, 始めのTiCl<sub>4</sub>は500-700°Cで固体の融けていない塩類層中で還元し, 後に塩類の溶融を行なう。

From Byul. Izobret. 1962, №9, 52

## 5. B, Si, Nb, Ta, V, In

### A.

#### シリコンの溶融現象 (C.A. 6707)

C.H.L. Goodman; *Solid-State Electronics* 3, No. 1, 72-3 (1961)

(111)方向が主として表面に存在する新しくエッチしたシリコンの塊を純粋な水素中で部分的に溶融した。固液の界面近くに、特徴的なすじが生ずるのが観察された。とけていないシリコン上にとけた物質の小さな球を通った跡も観察され、それは小さな黒い核から始まっていた。この核を電子回折でしらべたがSi, SiO<sub>2</sub>,あるいはSiCでもなく、不明な物質であつた。またシリコンの表面がとけてゆくにつれて非常にうすい皮膜が生じた。この皮膜や黒い核は多分精製中に残つたH<sub>2</sub>Oのためであらう。

#### 沃度法による半導体用シリコンの製造 (C.A. 6736)

H. Baba 外1; *Ultrapurif. Semi cond. Mater., Proc. Conf., Boston, Mass., 1961*, 34-54 (Pub. 1962)

精製過程の7段階について考察している：沃化反応；トルエンからの3回反復の再結晶；減圧下の第2次蒸留；分留；沃化物の帯状精製；沃化物の熱分解による金属の折出。

#### 帯状溶融精製法によるSiI<sub>4</sub>からBの除去法 (C.A. 6736)

J.T. Buford 外1名; *Ultrapurif. Semi cond. Mater., Proc. Conf., Boston, Mass., 1961*, 25-33 (Pub. 1962)

SiI<sub>4</sub>の蒸留，帯状溶融精製法および熱分解による精製法をのべている。特に連続帯状溶融精製法の改良について強調している。Si中のB含有量について精製の各段

階の結果をのべている。得られた精製効率について理論値と比較している。

半導体研究用高純度ボロン (C.A. 6737)

T. Niemyski 外2名; *Ultrapurif. Semicond. Mater., Proc. Conf., Boston, Mass.* 1961, 67-79 (Pub. 1962)

液体 $\text{BCl}_3$ の分留による精製法である。 $\text{BCl}_3$ を分留によつて分離したのち、さらに60段のタナをもうけた塔で蒸留をくりかえした。単体ボロンは $1100 \sim 1250^\circ$ で水素気流中で塩化物の分解によつて得た。この分解の最適条件、すなわち、温度、水素分圧を決定した。

シランから高純度シリコンの製造 (C.A. 6737)

Charles H. Lewis 外3名; *Ultrapurif. Semicond. Mater., Proc. Conf., Boston, Mass.* 1961, 55-66 (Pub. 1962)

高純度 Si を製造するため  $\text{SiH}_4$  の精製と熱分解について研究した。 $\text{SiH}_4$  は  $\text{SiCl}_4$  を種々の水素化物で還元して得た。 $\text{SiH}_4$  の熱分解の条件は得られる単体 Si の純度、分解効率、および分解速度に影響するので、この関係を求めた。 $\text{SiH}_4$  は、高純度 Si を得るため、誘導加熱によつて加熱された Si 単結晶上で熱分解せしめた。この折出 Si の分析には中性子活性化分析法を用いた。

臭化硼素の純度におよぼす生成温度の影響 (C.A. 8183 f)

Alton F. Armington 外1名; *Trans. AIME* 224, 631-2 (1962)

種々の生成温度における  $\text{BBr}_3$  の純度を表記して比較する。 $\text{Br}$  との反応は  $420 \sim 900^\circ$  で行なわれる。最低生成温度で最高純度の生成物が得られる。 $\text{Br}$  と不純物との反応の活性化エネルギーが精製の支配的因子になると考えられる。

窒化珪素の微細構造および機械的性質 (C.A. 8210 g)

P. L. Pratt; *Mech. Properties Eng. Ceramics Proc., Raleigh, N.C.* 1960, 507-19

焼結  $\text{Si}_3\text{N}_4$  にはいくつかの相があり、これらはそれぞれの硬度 (microhardness

properties) によつて区別される。それぞれの相をX線的方法により確認した。

### ニオビウムの酸化 (C.A. 8315 i)

T.Gurlen; Mezhdunar Kongress Liteishchikov Sb. 1959, 286~300

綜説。Nb-O系において、次の5種の酸化物が見出された: Nb<sub>2</sub>O, NbO, Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, NbO<sub>2</sub>およびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。

温度, 圧力および時間を変化させた場合のO<sub>2</sub>中におけるNbの酸化の度合について測定を行なつた。温度範囲は150~1000°である。酸素圧は760, 100, 10, 1, 0.1, 0.01 mm Hgである。

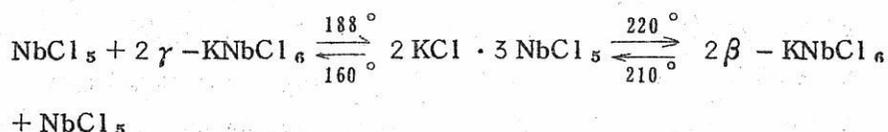
酸化試料はX ray 回折, 電子線回折, 電子顕微鏡, 金属顕微鏡によつて調べた。

### NbCl<sub>5</sub> と NaCl および KCl との反応 (C.A. 57, 9276 c)

A.P.Palkin 他1名; Zh. Neorgan. Khim. 7, 1370-6 (1962); cf. CA. 54, 8399 a

熔融体中から同様の結晶が晶出するNbCl<sub>5</sub>とNaClおよびKClとの反応を thermographically に研究した。NbCl<sub>5</sub>-NaCl系では導電率ρはβ-NaNbCl<sub>6</sub> (nonconducting) からα-NaNbCl<sub>6</sub> (ρ = 0.4 ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) への転移によつて急激に上昇する。500°以上に加熱するとρは変化しない。conjugate solus の上層は非電導性であつた。

NbCl<sub>5</sub>-KCl系では2KCl · 3NbCl<sub>5</sub>が次の可逆反応によつて形成された。



3成分系では, incongruent compd. α-NaNbCl<sub>6</sub> および congruent KNbCl<sub>6</sub> が連続せる溶液相として形成された。共融点m. 190°はNbCl<sub>5</sub> 50, NaCl 28, KCl 22% を含有していた。KNbCl<sub>6</sub>とNaClの共融点はm. 390°, NbCl<sub>5</sub> 49, NaCl 2% (他はKCl)であつた。NbCl<sub>5</sub>-NaCl系からKNbCl<sub>6</sub>-NaCl sectionへのまたはKNbCl<sub>6</sub>-NaCl sectionへの移転においては, 共融点及びm.p.は444°から366°に減少する。conjugate solns.の範囲はNbCl<sub>5</sub>-NaCl

(KCl)の近く及びNbCl<sub>5</sub>の隅である。液相の大部分は各成分，固溶体NaCl-KCl及び compds  $\alpha$ -KNbCl<sub>6</sub>- $\alpha$  NaNbCl<sub>6</sub>の結晶域からなっている。低融点混合物は NbCl<sub>5</sub> cornerであり，高融点はKCl及びNaClのcornerの近くである。

高温における三臭化バナジウムのジスプロポーションについて

(C.A. 57, 9445 c)

S.A. Shchukarev 他2名; Zh. Neorgan. Khim. 7 1505-8 ('62)

VBr<sub>3</sub>の熱的挙動について研究された。Arを流しながら500-35±2°に加熱すると次の反応がおこる。



この結果はOptical-tensimetric法によつて確認される。2つの方法により得た結果が一致するのでVBr<sub>4</sub>はモノマーであることがわかる。遊離のBrが存在しないと云うことはDR/pd=55-8であるからあきらかである。

D; absorbance, P; 蒸気圧

490-650°の範囲では  $\log p = 9.125 - 8325/T$  atm. この反応の $\Delta H$ および $\Delta S$ はそれぞれ38±2 Kcal/mol, 41.5±2 e.u.

ニオブおよびタンタルのN-beuzoyl-N-phenyl-hydroxylaminesの抽出 (C.A. 57, 9445 g)

I.P. Alimarin 他1名; Zh. Neorgan. Khim. 7 1191-6 ('62)

NbおよびTaのBz(Ph)NOH(I) complexの抽出について，酸素の影響をみた。これにはpH=0~12, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度, 0~30Nの範囲にわたつて調べた。まず，(I)の5% EtOH 溶液を1mlとり，Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.35又はTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.30 mg/ml ふくむ 3% tartaric acidの4mlを加える。沈殿を沈積させるとすぐ，CHCl<sub>3</sub>で抽出，もう一つの実験では，2.8mgのNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 又はTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/mlをふくむ32-NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>のsolnを適当にうすめた試液(酒石酸なし)を(I)の1% CHCl<sub>3</sub>溶液で抽出する。Nbは上記のいずれによつてもすみやかに抽出され，液は透明である。Taはおそく10~12 hr 后でもOrg-aq 界面に残査がたまる。まえもつて90-5°で10分間加熱し，そのうち，(I)の10% EtOH 溶液を加えると抽出率が増加する。Nbでは，pH=1.0で49.0%から88.0%に，

$\gamma$ H = 3.0では40.0から96.0%に増大した。pH = 5.0では, 99.0% で一定である。pH = 3 で, Nbの濃度を  $3.48 \times 10^{-1}$  から  $10^{-10}$  mg/ml に下げると抽出率 $\alpha$ は28から92.7%に増大する。pH = 11.6から30 NaH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の示すpHに至るまでNbの $\alpha$ は次の三つのmin.をもつ。pH = 1-4.5, 0.2-2 N, および16-24 NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Taは二つで pH = 4-6 および0.5-2 NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### 低品位 beryl ores の利用 (C.A. 57, 9499 i)

B.E. Ashton 他1名; Australia (South) Dept. Mines, Mining Rev. №112, 47-61 (1960)

データは浮遊選鉱実験におけるカチオニック及びアニオニックな選鉱剤でのフィードサイズ, HF濃度について与えられている。マーケット品位のberyl濃縮物 (> 10% BeO) が BeO 1.5% のものより得られる。しかし0.16%のBeO泥漿をstage flotationしても得られなかった。

#### Nb および Ti の収着抽出 (C.A. 57, 9505 e)

N.M. Sobinyakova 他1名; Mineral'n. Syr'e, Moscow, Sb. 1961, №2, 179-92

陰イオン交換体によるNb及びTiの収着分離の詳細が報告されている。すなわち, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>及びシユウ酸溶液中から陰イオン交換体によつてNb及びTiの収着についての研究結果がのべられている。そして, 低品位 Nb資源の処理にこの方法の適用性についての評価がなされている。

#### 揮発性塩化物の精溜による純Nbの製造 (C.A. 57, 9509 c)

B.R. Stil 他1名; Izvlecheniye i Ochistka Redkikh Metallov Sb. 1960, 351-8

ferroniobium を塩素化して得た。NbCl<sub>5</sub>(65%), TaCl<sub>5</sub>(7%) FeCl<sub>3</sub>(27%)と少量のW塩化物の混合物を精溜したNbCl<sub>5</sub>とTaCl<sub>5</sub>は240~50°Cで2.5φ×90cmのカラムで充分に分離される。生成物中のTa含量は<0.8%であつた。これより年間5 tonの生産能力の装置が試験された。

## 溶融塩電解による Ta の製造

### II. 溶融塩のイオン型と平衡について (C.A. 10584)

Toshiaki Iuchi 他1名; Sci. Repts. Res. Inst., Tohoku Univ.  
Ser. A 14, No. 1, 42-9 (1962)

Cf. CA 57, 117 e 溶融塩電解による Ta の製造において,  $Ta_2O_5$  の溶媒として  $K_2TaF_7$  とアルカリハロゲン化物を用いた。前に酸化物の2つの溶媒系の状態図として  $KF-K_2TaF_7$  と  $KCl-K_2TaF_7$  について研究し, 共晶を作ることを知った。アルカリハロゲン化物側について  $Ta_2O_5$  を含まない4つの二元溶媒系を使用する試薬の純度と実験精度の点から選んで研究した。すべての相平衡図は簡単な共晶系をなし, 各イオンの活量係数は1であると仮定すればイオンのモル分率を用いることによつて  $f, p$  低下の方程式を状態図のアルカリハロゲン化物側の液相線に適用することが出来るから溶融状態におけるイオン型を推察することが出来る。

## 半導体用高純度シリコンの製造

### I. $SiCl_4$ と $Li[AlH_4]$ からボロンを含まぬシリコンロッドの製造 (C.A. 10638)

P. Roman 他1名; Rev. Chim (Bucharest) 11, 464-8 (1960)

主なる問題点は  $Li_2CO_3$  から高純度の  $Li[AlH_4]$  を製造することであることが詳細な検討の結果判明した。(\*)

## B の塩基性ハロゲン化物と B-B 結合をもつたそれら化合物

(C.A. 10759)

A. K. Holliday 他1名; Chem. Rev. 62, 303-18 (1962)

参考文献 108

## 温度の関数としての In の表面張力 (C.A. 11877)

O. A. Timofeevicheva 他1名; Poverkhn. Yauleniya v Metal, i Splavakh i ikh Rol v Protessakh Porashkavoi Met., Akad. Nauk Ukr. SSR, Inst. Metal. i Keram. i Spets. Splavov 1961, 75-82.

Inの表面張力はMoガラスの引力装置内で高真空で測定された。測定は170 - 500°で行った。Inの表面張力は温度直線関係で $\sigma_{In} = 569.3 - 0.085 t$ で表わされる。ところで、 $\sigma_{In}$ は156°で556.0 ergs/sq.cmであるからその係数は最小自乗法により計算した。又Gaの表面張力も計算した。同温度で704 ergs/sq.cm物質の表面張力はその元素の数に関係する。この関係は表面張力が知られていないか、あるいは疑わしい元素の表面張力の近似的な測定である。

#### U-Nb-Mo系の575 - 1200°Cに於ける状態図と組成図

(C.A. 11908)

O.S.Ivanov 外1名; Tr. Inst. Met. im. A.A. Baikova  
(Stroenie Splavov Nekotorykh Sistem s Uranom i  
Toriem) 1961, 228-48

575, 600, 700, 800, 1000, 1200°Cに於けるU-Nb-Mo系の状態図が作製された。得られたデータの基礎では、642°Cで起る包晶反応 $O + \gamma \rightleftharpoons \alpha + \gamma_{Nb-Mo}$ に於て始まる $\gamma \rightleftharpoons (\alpha + \gamma_{Nb-Mo})$ なる平衡は、三元系にも広げられ、U-Mo側に变化する。これは、Mo角の方向への $\gamma$ 固容体の組成の変化に伴う。575-600°Cの温度範囲での温度下降は、均一 $\gamma$ -相の存在範囲の著しい減少を引起す。

#### Nb化合物の状態図 (C.A. 11909)

Rodney P. Elliott 他1名; U.S. At. Energy Comm. ARF-2120  
(5 through 8), 74 pp. (1960)

Nb-Oの平衡系はarc-cast-alloysの金相学的研究によつて決定した。NbOやNbO<sub>2</sub>はそれぞれ1945°, 1915°で分解せずに溶融する。共融反応はNbとNbO間は1915°でNbOとNbO<sub>2</sub>間は1810°でおこる。NbO<sub>2</sub>とNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>間は1510°で包晶反応がおこるNbのOの最大溶解量は0.72 wt% (\*)

#### 高純度Si生成への放射化学の応用 (C.A. 12287)

T. Ichimiya, 他2名; Radioisotopes Phys. Sci. Ind., Proc.  
Conf. Use, Copenhagen, 1960, 1, 533-42 (1962)

Si トランジスターの発展には純粋金属を必要とする。精製のヨウ化物法は工業への応用には最も好ましい。

この方法の改良の為には不純物のビ量を探知しなければならない。放射性同位元素と neutron activation analysis はこの目的の為には適当な器具をそなえている。

$Zn_2SiO_4$  -  $Mg_2SiO_4$  系の固溶度と共晶温度 (C.A. 13219-e)

J.F.Sarver, F.A.Hummel; J.Am.Ceram.Soc., 45, 304 (1962)

$Mg_2SiO_4$  への  $Zn_2SiO_4$  の固溶度は  $850^\circ C$  で 16 mole %,  $1460^\circ C$  で 24 % まで増加し,  $Mg_2SiO_4$  の  $Zn_2SiO_4$  への固溶度は  $850^\circ C$  で 20 mole % ~  $1460^\circ C$  で 44 % まで増加した。その共晶は約  $1470^\circ C$  で生じ, 60 mole % の  $Mg_2SiO_4$  の組成であつた。

CaO -  $Nb_2O_5$  二元系 (C.A. 13219-f)

Mohammad Ibahim, Norman F.H.Bright, J.F.Rowland; J.Am.Ceram.Soc. 45, 329 (1962)

CaO -  $Nb_2O_5$  系の化合物には  $1576^\circ C$  の融点をもつ  $CaO \cdot Nb_2O_5$  と  $1560^\circ C$  で溶けない  $CaO \cdot Nb_2O_5$  とがある。その共晶は 6 % の CaO,  $1362^\circ$ , 23 % CaO,  $1492^\circ$ , 34 % CaO,  $1535^\circ$  でそれぞれ起る。

Sb および In 硫化物の  $298.15^\circ K$  における熱容量とエントロピー

(C.A. 13234-C)

E.G.King, W.W.Weller; U.S.Bur.Mines, Rept. 6040, 5 pp (1962)

上記化合物について夫々の熱容量又はエントロピーは今までに報告されていない。 $In_2S_{2.93}$  には S が少ない。その熱容量は  $5255 \sim 296.75^\circ K$  まで測定された。 $Sb_2S_3$  については  $5255^\circ K$ ,  $1053^\circ K$ ,  $1557.3^\circ K$ ,  $206.12^\circ K$ ,  $296.47^\circ K$  に対して夫々 10.39, 19.18, 23.85, 26.3, 28.62 Cal/deg.mole の値が測定された。 $In_2S_3$  については, 50, 100, 150, 200,  $298.15^\circ K$  に対して夫々 80.5, 16.71, 22.21, 25.29, 28.20 Cal/deg.mole が測定された。

Ni<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>, Ni<sub>10</sub>Hf<sub>7</sub> の構造 (C.A. 13250-b)

M.E.Kirkpatrick, J.F.Smith, W.L.Larsen; Acta Cryst. 15, 894 (1962)

Ni<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>, Nb<sub>10</sub>Hf<sub>7</sub> の結晶構造が単結晶のデータから決められた。Ni<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub> は化学量論的な量でない時には空間群の対称性に变化を与えるような構造的な歪を生じて或程度の固溶度を示す。化学量論的な化合物では  $a = 12388$ ,  $b = 9.153$ ,  $c = 9.211 \text{ \AA}$  で  $C_{2v}^{17} - C2ca$  なる空間群をもっている (\*)

B<sub>6</sub>O の存在と生成 (C.A. 13395-h)

H.F.Rizzo, W.C.Simmon, H.O.Bielstein; J. Electrochem. Soc. 109, 1079 (1962)

B<sub>6</sub>O を純粋な結晶粉末として又塊状として作ることができた。B<sub>6</sub>O についてX線の研究, 化学的性質, 耐酸化性, 安定性についてのべた。B<sub>6</sub>O はBの炭化物より大きい硬度をもっている。

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の熱的還元 (C.A. 13464-g)

A.S.Sinakerich, E.F.Derevtsov; Sb. Nauchn. Tr. Irkutski Nauchn. Issled. Inst. Redk. Metallov 1961, №9, 193

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の還元について二つの実験方法を採用した。即ち固体還元剤を用いた場合と気体還元剤 (COとCO<sub>2</sub>の混合物) を用いる場合とである。中性雰囲気中でのIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と固体還元剤 (石炭) との反応は850~1000°Cでは十分完全には起らない。しかし金属Inが主に生成した, 気体 (CO:CO<sub>2</sub>=3:1) との反応ではInの著しい昇華が起り, 950°CではInの76~96%の収量にまで達した。

B.

窒化硼素を含む混合物 (C.A. 8193 dP)

Albrecht Fisdler; Ger. 1, 131, 645. June 20, 1962

立方体型BNは極端な徐冷を行なうことによりAlNとBNの過飽和混合物から分

離される。この操作はダイヤモンド型の格子をもつ結晶をつくるのに好都合である。

同時にBPはこの結晶化の触媒として用いることができる。

用いた装置についてはドイツ特許 1,057,581 (CA 55,6960 h) に述べる。

#### TaCl<sub>5</sub> の精製 (C.A. 10779 P)

Walter Scheller 他1名; U.S. 3,038,781, June 12, (1962)

WOCl<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, NbCl<sub>5</sub> のような不純物をつぎの方法により TaCl<sub>5</sub> 蒸気から除去する。250-550° でアルカリ又はアルカリ稀土金属又はその混合物の粉状ハロゲン化物の上にHと一緒に不純蒸気を通過する。ハロゲン化物と温度を適当に選ばれるとHによつて還元されるか又は還元しない不必要な塩化物と酸塩化物が粒状ハロゲン化物と安定な複塩を生成する, 一方 TaCl<sub>5</sub> は生成しなく, 還元もされない。内径2cmの加熱されたコラム中でHとの1時間当り5-15gの混合蒸気で処理する実験でTaCl<sub>5</sub> の99%以上の収率が得られ16%WOCl<sub>4</sub>, 42%N<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>と14%FeCl<sub>3</sub>以上含んだ混合物は各々0.02wt%以下に精製された。WOCl<sub>4</sub>とFeCl<sub>3</sub>は430-515°で, NaClによつて除去され, NbCl<sub>5</sub>は430°でNaClによるか又は495-515°でKClにより除かれるが430-45°ではNaClにより除かれるが430-45°ではNaClにより除去されない。

#### ジクロロシラン (C.A. 10782 P)

Victor B. Jex 他2名; U.S. 3,044,845, July, 17 (1962)

再蒸溜した(CHCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (75ml)とHSiCl<sub>3</sub> (100.1g)に1.7gの再蒸溜した4-メチルピリジンをゆつくりと加え, その混合物を真空ジャケットコラム(50cm長, 内径12mm, 6-8メツシの多表面積アルミナベレットで充滿した)の中でN気流中で7時間逆流させ, そして蒸溜物(b.p. 8.5-10°)を頂部から継続的に除去する。全体の除去量は16.8gでありそれをサンプリングし, 赤外線測定により分析した。

#### Ta との混合物から Nb の分離 (C.A. 10840 P)

Fritz Kern; U.S. 3,047,476 July 31, (1962)

NbCl<sub>5</sub>-TaCl<sub>5</sub> 混合物(重量比Ta:Nb<3:1)をNaCl, KCl, KF

融体中で陰極電流密度 $<200 \text{ Amp/cm}^2$  で電解すると Nb をうまく分離することが出来る。

#### Nb の電析 (C.A. 12258 P)

CIBA Ltd. ; Brit. 897, 138, May 23, 1962 ; Swiss App. Sept. 17, 1957, 3 pp.

Nb は少くとも一つのハロゲン化アルカリ土類又はハロゲン化アルカリ金属からなる酸素あるいはフッ化物のない金属中で  $\text{Nb}_3\text{Cl}_8$  (又は Nb の原子遷が 4 以下の他の塩化物) から析出する。浴の Nb の容量が一定となるような速さで電析中に  $\text{Nb}_3\text{Cl}_8$  を添加することによってこの過程がつづけられる。

陰極に電着した金属に酸化物の浸入をさけるために不活性ガスでセルをおおう。セルは 100 cc のグラフアイトのつぼである。これは陰極となる。鋼王半融ポットはつぼの底におく、そして管は垂直に溶融塩中におく Ni 棒 (直径 8 mm) はこの管内に置き、上底でささえる (\*)

## 6. RE, Th, U

### A.

#### 四弗化ウランの溶解法の改良 (C.A. 6692)

W.M.Wise 外 2 名 ; Anal. Chem. 34, 1035 (1962)

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の混合物が  $\text{UF}_4$  の溶解に用いられた。これによると、ほとんど鉄を含まないものが得られる。多量のサンプルに対してはホウ酸を加えると急速に溶解する。15 g のサンプルが石英容器中で 30 分で溶解した。

#### ウラン酸化物の酸化-還元のかくりかえし (C.A. 6874)

A.F.Bessonov 外 2 名 ; Zh. Prikl. Khim. 35, 657-60 (1962)

cf. CA 57, 1600 f

20～500°CでUO<sub>2</sub>の酸化還元における相の変化状況について50°C間隔でし  
らべた。第1段の変化は100°C以下で行なわれ、UO<sub>2+x</sub>の相の変化は連続的である。  
第2段(150°C)の変化はUO<sub>2</sub>の立方格子にOが吸蔵されることにもとづく変化  
である。第3段の変化は150～260°Cで完了し、他のすべての変化は260°C以上  
で完了する。

250g規模のUF<sub>4</sub>製造におけるU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>とUO<sub>2</sub>の比表面積と嵩比重  
(C.A. 6874)

R.J. Bard, 外2名; U.S. At. Energy Comm. LA-1854, 26 pp.  
(1954)

種々の重ウラン酸塩の沈澱を900°Cで力焼して造つた22コのU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>のサンプル  
の比表面積と嵩比重とを測定した。同様に22コのUO<sub>2</sub>についても測定した。  
比表面積はU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>で0.05～0.37 m<sup>2</sup>/g, UO<sub>2</sub>で0.03～0.33 m<sup>2</sup>/g, 嵩比重は夫  
々3.7～1.8 g/cc および4.9～2.7 g/ccの範囲となつた。U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>に対しては充填  
した場合の嵩比重と比表面積とは逆相関がみとめられたが、UO<sub>2</sub>に対してはみとめ  
られなかつた。U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>をUF<sub>4</sub>にかえる場合、比表面積の最も低く嵩比重の最も高い  
ものでは22%, 比表面積が高く、嵩比重の小さいものでは98～99%の反応率を  
示した。

U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>に関してはこれら測定値とUF<sub>4</sub>への反応率との関係は明瞭であるが中間的  
なUO<sub>2</sub>に対しては、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>に比して明瞭な関係はみとめられない。

重ウラン酸アンモンおよびUO<sub>3</sub>からのUO<sub>2</sub>の湿式弗化反応の化学平衡と  
反応速度 (C.A. 6874)

G.G. Briggs; U.S. At. Energy Comm. NLCO-720, 70 pp.  
(1958)

いちどしく異なつた二つの原料から得たUO<sub>2</sub>の湿式弗化反応の速度を決定した。  
弗化反応はHF-H<sub>2</sub>Oガス混合物(20～100% HF)を用いて460～1150°F  
で熱天秤中で行なわせた。これらのデータは二つの試料について同一の傾向を示した。  
これらの測定値から最大同時反応速度を決定することができる。これからガス-固体  
の接触弗化容器内で保持すべき時間の推定を可能にした。

さらに $\text{UO}_2(\text{S}) - \text{UF}_4(\text{S}) - \text{HF}(\text{g}) - \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 系の,二三の $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ 比の決まった状態での平衡状態も決定した。(\*)

炭化プルトニウムの熱膨脹 (C.A. 8136 h)

P.G.Pallmer ; U.S.At.Energy Comm. HW-72245, 9 (1962)

PuHとCとの反応によりPuCと $\text{Pu}_2\text{C}_3$ の混合物を生じた。PuCと $\text{Pu}_2\text{C}_3$ の格子間熱膨脹はそれぞれ $10.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,  $14.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であった。これらの測定は $780^\circ$ までの温度でX線回折により行なわれた。

炭化イットリウムの製造およびその物理化学的性質 (C.A. 8158 h)

G.V.Samsonov 外2名 ; Zh.Neorgan.Khim. 7, 975-9 (1962)

CA 55, 25176 f 参照。 $\text{Y}_2\text{O}_3$ を化学量論比に基いてCと混合し,真空加熱することによりYC,  $\text{Y}_2\text{C}_3$ ,  $\text{YC}_2$ を合成する研究を行なった。前記の順に従い,それぞれの炭化物が $1800 \sim 1900^\circ$ ,  $1700 \sim 1800^\circ$ および $1900^\circ$ で得られた。

YC,  $\text{Y}_2\text{C}_3$ は $1700^\circ$ 以上で生成される中間化合物 $\text{Y}_2\text{C}_2\text{O}$ を経て得られるように思われる。 $1900^\circ$ 以上で,YCは溶融し分解する。

$\alpha$ - $\text{UO}_3$  : 製造法および熱的安定性 (C.A. 8161 a)

E.H.P.Cordfunke ; J.Inorg.Nucl.chem. 23, 285-6 (1961)

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ に $\text{H}_2\text{O}_2$ を $60 \sim 80^\circ$ で作用させることにより, $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ をつくり,生じた沈澱を洗滌することなく,炉過乾燥し熱分解させる。生成物が $\alpha$ - $\text{UO}_3$ であることをX線解析により確認した。

$\text{UO}_2$ 融液中におけるウラニウム粒子の生成 (C.A. 8302 i)

R.Colombo 外1名 ; J.Nucl.Mater. 5, 259-61 (1962)

ほとんど化学量論比に近い溶融 $\text{UO}_2$ 粉末( $\text{O} : \text{U} = 1.995 \pm 0.004$ )を光学顕微鏡,電子顕微鏡で調べた場合,粒子境界およびマトリックス中に軽量軟質相が観察された。

硬度試験,偏光下の顕微鏡観察およびその純度測定から,この層は $\text{UO}_2$ 中におけるOの溶解度変化のために固化中に分離したと考えられるウラン金属であることを認めた。

Dibutyl butylphosphonateによるThおよび軽希土の抽出

(C.A. 57, 9289 i)

P.G. Maunig; Cau. J. Chem 40 1684-9 ('62)

Thおよび種々のランタニドについてdi-Bu butylphosphonateの無臭ケロシン溶液とHNO<sub>3</sub>間の分配の研究が行われた。HNO<sub>3</sub>濃度をパラメーターにした。測定にはradio isotopesを利用した。分離係数S(これは二つの金属の分布係数の比)がランタニド-ランタニド系およびTh-ランタニド系について測定された。軽希土のとなりあつた二つの分離係数S( $S = K_{z+1}/K_z$ )はBu<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(TBP)や, trioctyl phosphine Oxide (TOPO)などよりも大である。Zがますと $S_{DBBP} \sim S_{TBP} > S_{TOPO}$ となる。Th-ランタニド系では $S'_{DBBP} > S'_{TBP}$ , 抽出剤の濃度をいろいろかえた実験の結果によるとランタニドは, 三溶媒和形で, 抽出されるものと思われる。

無機化合物の抽出 1. NaNO<sub>3</sub>なる左下における酢酸エチルエステルによる硝酸ウラニルの抽出 (C.C. 57, 9290 d)

Raluca Ripan他2名; Acad. Rep. Populare Romine, Filiala Cluj, Studii Cercetari Chim 12, 61-8 ('61)

Salting agentとしてNaNO<sub>3</sub>が存在する場合のEtOAcによるUO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の抽出について最適条件および抽出のメカニズムなどが研究された。

抽出は20°±0.1°で1:1 vol: volの組成, これを10分かきませ, 24 hr放置する。有機溶媒を10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>および2~3 gのNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>と共に振りませ, peruranateを比色法で定量する。エステルにとけたNaNO<sub>3</sub>は有機溶媒を蒸発により除去することによつて定量する。

UO<sub>2</sub><sup>3+</sup>をふくむ水相にNaNO<sub>3</sub>を加えるとわずかに酸性となる。EtOAc相におけるNaの濃度も増加するがこれはUO<sub>2</sub><sup>3+</sup>によるものである。吸収スペクトルによると[U<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]の存在がみとめられ, これはUO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>とNaNO<sub>3</sub>とからNa[UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]が水相で出来るためらしい。このものの生成常数から分布係数が求められた。

希土炭化物の標準遊離エネルギー (C.A. 57, 9299 h)

C.L. McCabe; U.S. At. Energy Comm. NYO-7432, 40 pp.  
(1960)

M-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>系において平衡にあるカーバイド相はCe, Pr についてはMCであつた。Ce+C $\rightleftharpoons$ CeC及びPr+C $\rightleftharpoons$ PrCの反応における $\Delta F_{298}^{\circ}$ ,  $\Delta H_{298}^{\circ}$ 及び $\Delta S_{298}$ が, ガス平衡測定により求められた。(NuCl. Sci. Abstr. 14, Abstr. No. 114767 (1960) より)

希土類元素からEuの化学的分離 (C.A. 57, 9430 d)

V. Baran; Collection Czech. Chem. Commun. 27, 1337-40  
(1962) (in German)

照射されたUから得られた核分裂生成物の混合物よりEuを分離する方法がのべられている。それは, 他の希土が溶液中に溶存する条件の下でEu<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>の難溶性を利用する方法である。

トリウムカーバイドの酸溶解 (C.A. 57, 9430 f)

Y. Sasaki 他3名; Nature 195 267-8 ('62)

痕跡のグラファイトをふくむトリウムカーバイド(ThO<sub>2</sub>およびThCはない)約1gを30mlの酸にとかし室温で24hr放置したのち濾過した。残渣および濾液をThO<sub>2</sub>にし秤量した。ThC<sub>2</sub>は0.5-12NHCl, 0.5-1NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>に事実上完全にとける。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>に対する溶解性はH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の濃度の増大にともなつて急速に減少するから27Nではほとんど一定となる。HNO<sub>3</sub>に対しては0.5-1Nでは90%, 6N近くで-たん最小になるが, 12-15Nでは50%にあがる。常温および80°Cでの溶解は7hrで次の通り。12NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.8および6.1  
8NHNO<sub>3</sub> 1.9および99%

Cd(OH)Clによる希土の分離 (C.A. 57, 9438 b)

N.V. Akse'rud 他1名; Ukr. Khim. Zh. 28, 301-5 (1962)  
(in Russian)

Cd(OH)Clによる沈殿法によるLa-Pr, La-Nd, Pr-Ndの両元素の

最良の分離は3MNaCl溶液中で得られる。Cd(OH)Clの沈殿による10 stepの分離において、Laは初めの4 stepsで他の希土から部分的に分離されるが、PrまたはNdは5th stepから得られる。

動的方法によるTh蓷酸錯塩の研究 (C.A. 57, 9438 i)

K.B.Yatsimurskii 他1名; Zh. Neorgan. Khim 7 1583-8 (1962)

ThOH<sup>+++</sup>は、 $H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ = I_2 + 2H_2O$ の反応に対し触媒作用があるが、 $H_2I_2O_4$ が存在するとThと錯塩をつくり、上の反応の進行をさまたげる。この事を利用してTh-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>錯塩の安定度の研究を行った。H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> KI、酢酸buffer、デンプンおよびH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の溶液を25±0.1にたもち、生ずるIをI-デンプンcomplexにしてadsorbance Dを週期的に測定に求めた。

このDと時間tとのプロットしたときの角αを種々のH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>濃度につき求めた。tan αはThの平衡濃度に比例し  $\bar{C}_{Th} = (\tan \alpha / \tan \alpha^0) C_{Th}^0$  となる。ここでα<sup>0</sup>はリガンドがない場合のD vs τプロットの勾配である。これはThの全濃度C<sub>Th</sub><sup>0</sup>に比例する。測定結果によると10<sup>-5</sup>M台の濃度でのTh(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>との反応では、Th<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>OH<sup>5+</sup>およびThC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>++</sup>の錯塩が出来ている。これら錯塩の安定度定数の対数はそれぞれ22.9および7.16であった。pH = 3.50 - 4.40ではこの安定度定数はpHによらない。

Y, LaおよびCe塩の熱分解 (C.A. 57 9469 d)

L.P.Domingues 他3名; U.S. Bur. Mines, Rept. Invest 6029 19 pp (1962)

Y, La および Ce の (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 塩、炭酸塩、硝酸塩、蓷酸塩および硫酸塩の thermogravimetry が常温から1500°までの温度範囲で行われた。加熱速度は2.5%/min あるものは5°又は10%/min。分解点が確認され、中間生成物の出来る温度および酸化物の出来る温度も測定された。Laの酸化物の出来る最低温度(種々の塩を通して見て)はYのそれよりも高く、Ceではこれら二つよりも低い。(炭酸塩は例外) 加熱速度をあげると、中間生成物や酸化物の生成温度が高い方はず

れる。

燐鉍石中の希土類元素 (C.A. 57, 9494 a)

E. I. Semeuov 他2名; Geokhimiya 1962 434-9

主としてロシア産の燐鉍石中には0.08%程度の希土類元素がふくまれている。その内訳はだいたい次の通りである。La 12.3, Ce 25.5, Pr 5.6, Nd 18.5, Sm 4.2, Eu 0.6, Gd 4.7, Dy 3.0, Ho 0.6, Er 1.8, Tm 0.2, Tb 0.7, Yb 2.0, Lu 0.3, およびY (20) %である。この結果は Goldschmidt によつて計算されたクラーク数と一致する。燐鉍石中にもつとも多くみられるのは, Ce 又はCe-Nd で時にはCe-La, Nd-Gdであることもある。燐鉍石中の希土類元素の相互関係は時代, 地質などにより一定していない。

ウランのイオン交換樹脂による回収 (C.A. 57, 9506 f)

Elek, Szabo, 他2名; Magy. Kem. Folyoirat 68, 262-8 (1962)

塩基性アンモニウム型Mykion PA 樹脂を用い各種条件でアルカリ抽出液よりUの回収を検討した。

樹脂の各種特性及び貴流点, 飽和能力更にNaCl, NH<sub>4</sub>Cl等の各種容離液について検討した。\*

U工業における制御法 (C.A. 57, 9506 h)

Jean Prugnard; Chim. Anal (Paris) 44, 143-7 (1962)

フランスにおけるU control について総説

酸化カルシウムとの焼結によるモナズ石の分解

(C.A. 57, 9509 a)

G. E. Kaplan 他2名; Zh. Priklad. Khim 35 1217-22 (1962)

微粉碎したモナズ石にCaOをませ, これを分解するときの因子について研究した。Thの抽出率 $\alpha$ を求めた。粒径0.9 $\mu$ のものについては, $\alpha$ は1000 $^{\circ}$ 加熱のものは62%, 1100 $^{\circ}$ Cでは78%であつた。100 $\mu$ 以上のものが82%ある試料では

1000°で34%，1100°で40%であつた。10% NaF を加えると $\alpha$ は99.9%に増大した。温度をあげると $\alpha$ は大となる。最大の抽出率を得た条件は次の通り。モナズ石+CaO 1100°で78.6%，10%のCaF<sub>2</sub>か又は10% NaF を加えると1000°でも1100°でも99.9%となる。

#### 高純度金属 Sc (C.A. 57 9546 d)

A. A. Menkov 他5名; Dokl. Akad. Nauk SSSR 144 122-5 (1962)  
純度99.5%の金属 Scが昇華法によつて作られた。これは85%および97~97.5%の粗 Scを高真空中で高周波により1500°-1650°C に加熱して行われた。ルツボはTa製のもの2ヶ，1ヶは，加熱用(1)，他は，W-Re 熱電対をとりつけた radiation screen として又，(1)の予備として用意した。(2) 70%以上の Sc が(2)の下面に凝縮しこの面の温度は蒸発点よりも300°-350°低い温度であつた。得られた物質は，黄味をおびた銀様のものである。Oの含量は0.1%程度 Ta 0.05% 程度，30%程度の Scは(2)の底面の穴を通つて水冷した石英ジャケットの土に凝縮した。このものは純度98.5% Si 0.3%，O 0.3%，この不純分は，ScとSiO<sub>2</sub>の反応により混入したものであろう。ScとHCl，H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および NaOH との反応論も研究された。HClやH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> での溶解速度定数はほぼひとしい。ScはNO solra と反応し気体を発生せずNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> を生ずる。Scは10%程度のNaOH とは反応しないが，高濃度では少しづつ溶解して行く。Scの物理的性質は97-99.5% 附近で変るが，化学的性質は純度にはあまり依存しない。

#### UF<sub>4</sub> 製造用連続化パイロットプラント (C.A. 57, 9620 d)

E. K. Teter; U. S. At. Energy Comm. NYO-1316, 23 pp (1950)

$UO_2 + 4HF \rightleftharpoons UF_4 + 2H_2O$  によりUF<sub>4</sub> を得る。UO<sub>2</sub> をコンベヤーでフィーダーより供給し，無水HF gas を外熱式反応炉の放出口より導入し，向流式に流す。炉材はIllium-R が最もすぐれていた。このコンベヤーは軸のない flat な3つの翼をもちピッチが長い。羽の内面に熔接された変流器で運びそして混合する。この型式のコンベヤーは均一に弗素化する生成物を放出し，UO<sub>2</sub> を除々に加えるならばケーキ状或いは塊状になる事なくして円滑に連続的に進行する。UO<sub>2</sub> 導入部で800°F，反応温度1150°Fであるこの温度勾配が加熱に容易に行い得た。UO<sub>2</sub>

1b 当り, 0.6 lb の無水 HF で充分である。

塩化物の昇華による照射された U の再処理 (C.A. 10725)

Ph. Speeckaert ; U.S. At. Energy Comm. BLG-38, 24 pp.  
(1959)

塩化による U の新しい再処理法が述べられている。それは U 塩化物と核分裂によつて生成される塩化物の蒸気圧の差異にもとづいたものである。

分別昇華によつて  $\beta$ -活量に対する汚染除去函数約 100 と云う値が得られた。残留活量は Zr と Nb からおこるものである。

From NuCl. Sci. Abstr. 14, Abstr. No. 6318 (1960)

反応炉燃料の塩類相塩化反応

Ⅲ. 鉛塩化物-塩素系中への  $UO_2$  の結晶溶解 (C.A. 10725)

E.M.V. Wall 他 2 名 ; U.S. At. Energy Comm. IDO-14578,  
19 pp. (1962)

Cf. CA 57, 5545 h.  $UO_2$  の急速な溶解法について述べている。550° で溶融  $PbCl_2$  に Cu を加え Cl を融体中に通ずる。 $UO_2$  の溶解速度はもし Cl が過剰に用いられているならば CuCl の濃度に直接比例する。速度恒数は近似的に  $100 \text{ mg } UO_2 / \text{cm}^2 \text{ min} - \text{CuCl}$  モル規定である。速度式は  $-d(UO_2) / dt = k [CuCl] (UO_2 \text{ area})$  である。 $UO_2$  は水溶液  $UCl_4$  にかわる。その系中の活性塩化剤は CuCl である。溶解速度はつぎの 3 つの函数で調節される。(1) Cu 濃度, (2) Cl 流速, (3)  $UO_2$  表面積。溶融  $PbCl_2$  中の  $UO_2$  の溶解速度は (単に  $10^{-3} \text{ mg } UO_2 / \text{cm}^2 \text{ min}$  にすぎず  $PbCl_2 - Cl_2$  系中への Cl の流速に比例し速度恒数は  $(3.4 \pm 0.8) \times 10^{-3} \text{ mg } UO_2 / \text{cm}^2 \text{ min} - (\text{mg of } Cl_2 / \text{min}) FeCl_2$  は 550° における  $PbCl_2 - Cl_2$  系中への  $UO_2$  溶解に対して CuCl と同様に有効な触媒作用をする。ThCl<sub>2</sub> は効果がない。装置も詳細に記載されている。

$NH_4 UF_6$  と  $KUF_6$  予報 (C.A. 10759)

G.A. Rampy ; U.S. At. Energy Comm. GAT-T-697, 13 pp.  
(1959)

$\text{NH}_4\text{UF}_6$  と  $\text{KUF}_6$  の製造と、 $\text{HF}$  水溶液中へのこれら化合物の溶解性について記載している。これら化合物中の  $\text{U}$  ( $\text{V}$ ) を求める定量分析法についても論議している。  
From Nucl. Sci. Abstr. 14, Abstr. No. 6193 (1960)

#### U の塩化と溶融ハロゲン化物媒体中の分裂生成酸化物

(C.A. 10762)

L.P. LaPlante 他 2 名; U.S. At. Energy Comm. ANL-6546, 10 pp (1962)

U 化合物の塩化と  $\text{Cl}_2 - \text{CO}$  混合物での Sparging によるいろんな溶融ハロゲン化物系中の分裂生成酸化物について研究した。塩化反応は保持した酸化物を融解塩中に溶解させ、その塩化物の蒸発によつて分裂生成元素の中のあるものを除去するようになる。酸化物の溶解速度と分裂生成物の挙動は用いられる溶融ハロゲン化物媒体の組成により左右されるものである。

#### $\text{UF}_4$ の製造に関する $\text{HF}$ 水溶液処理の大規模な試験 (C.A. 10771)

G.J. Vogel; U.S. At. Energy Comm. K-966, 15 pp. (1952)

$\text{UO}_2$  を  $\text{UF}_4$  とするバッチ式方法として  $\text{HF}$  水溶液法が注目された。生成物をさらに乾燥するため  $\text{HF}$  処理槽へ供給するか又は乾燥した生成物を得られるならば弗化処理塔へ直接供給することが出来る。400~1000 lb のバッチは改良した回転式乾燥器中で処理する。

From Nucl. Sci. Abstr. 14, Abstr. No. 12631 (1960)

#### Purex 法による Pu と U の回収 (C.A. 10831)

W.B. Lanham 他 1 名; U.S. At. Energy Comm. ORNL-479, 11 pp. (1949)

実験結果により  $\text{Bu}_3\text{PO}_4$  を用いた溶媒抽出法にて分裂生成物から Pu と U を回収し不純物を除去することが容易であることが明らかにされた。その方法は 5.0  $\text{NHNO}_3$  の塩析剤を用いた 15%  $\text{Bu}_3\text{PO}_4 - 85\%$  Varsol にて U と Pu ( $\text{IV}$ ) を抽出するのである。

From Nucl. Sci. Abstr. 14, Abstr. No. 22950 (1960)

ウラニウム回収の際のアルカリ浸出にイオン交換を用いた場合の効果について (C.A. 10831)

E.Szabo 他3名; Magy. Tud. Akad. Kozp. Fiz. Kut. Int. Kozle-  
men. 9, 341-6 (1961)

アルカリ浸出をイオン交換樹脂の存在のもとで行なえばUの回収率は上昇する。アルカリ浸出した後の鉱石パルプ中のイオン交換はいろんな浸積操作中の収率を2%上昇する。アルカリ浸出中のイオン交換は1%の増加を与える。約60°の温度でイオン交換をよく長時間行ない、同時に浸積を完成すると明らかに収率は2-5%改良される。より高温では樹脂はもつと早く侵され、より低い温度では、その作用はゆつくりと行なわれ、収率は低下する。アルカリ浸出法中又は後の短時間のイオン交換は少しだけ収率に影響する。

Iowa State CollegeにおけるThの製造

(C.A. 10833)

H.H.Bulkowski 他4名; U.S. At. Energy Comm. CCCO-400,  
72 pp. (1952)

Iowa State College, Ames におけるTh製造設備に関する詳細な研究結果が述べられている。この研究はTh製造技術を理解するために行なわれたものであり、このTh製造設備に対する設計がなされた。Th金属塊を造るためのこの方法はmantle品位のTh(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>から出発するものであるがIowa State Collegeにおいて考案され、発達したものである。始めはTh(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を成分の塩類中に存在する不純物から分離するのに溶媒抽出法を行なった。この段階は今では側道であり適当な純度のTh金属が溶媒抽出を行なうことなしに造られている。記載されたTh(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>法に加うるにモナザイト鉱石からThを回収するH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>法も発達した。

From Nucl. Sci. Abstr. 14, Abstr. No. 11667 (1960)

Pu (IV) のアムモニウム弗化物の製造と金属まで還元する場合の分解について (C.A. 10833)

W.B.Tolly; U.S. At. Energy Comm. HW-31211, 11 pp.  
(1954)

50～250°と云う低温度でPuO<sub>2</sub>とNH<sub>4</sub>F<sub>2</sub>との間に発熱反応を生ずる。反応はピンク色のPu(IV)アンモニウム弗化物を生じて終了する。この化合物は300°で分解し、500°で脱水し、PuF<sub>4</sub>となる。この方法によりPuF<sub>4</sub>が約90%PuO<sub>2</sub>から生成されることを分析によつて明らかにした。溶接密閉した固定ボンベ中で金属Caで反応させることにより、20gのスケールで97%以上の還元収率を得ることが出来、その場合Ca-Iではブースター反応を行なう。

From Nucl. Sci. Abstr. 14, Abstr. No. 11487 (1960)

UF<sub>4</sub>のMg還元の場合の反応生成物について (C.A. 10833)

C.M. Schwartz 他1名; U.S. At. Energy Comm. BMI-266, 16 pp. (1953)

UF<sub>4</sub>をボンベ還元する場合の反応について研究するため、Mallinckrodt chemical worksで行なつた一連の実験の反応生成物をX線回折した結果について記載している。UF<sub>4</sub>は始め560°でMgによつてUF<sub>3</sub>に還元され、後600°で金属まで還元される。始めの反応によつて出来るMgF<sub>2</sub>がMgを被覆しそれが後の反応を妨害するのである。

From Nucl. Sci. Abstr. 14, Abstr. No. 11666 (1960)

コロンバイトとイルメナイトの塩化にNaCl使用 (C.A. 10835)

B.S. Natur 他3名; J. Sci. Ind. Res (India) 21D, 5-7 (1962)

NaClの存在において、コロンバイトとイルメナイトから塩化によつて金属を分離する研究を行なつた。コロンバイトの塩化の適当な条件は10% C, 20% NaClで500°である。NbとTaの98%が蒸発分中に濃縮され、一方Uは不揮発分中に濃縮してくる。イルメナイトの適当条件はC 30, CeO<sub>2</sub> 1.0 NaCl 40%で500°である。これは不揮発分中にFeを濃縮し、蒸発分中にTiを濃縮する。

ケロシン型稀釈剤としてのケロシン中のTBPの蒸溜精製

(C.A. 10957)

Tred Sicilio 他2名; U.S. At. Energy Comm. TID-5799, 54 pp. (1960)

放射損傷されたPurex Process溶媒の精製法として、分別を容易にするか又は分別と洗浄を結合することが考えられた。2つの成分はうまく別々に蒸溜されるだろう。(\*)

From Nucl. Sci. Abstr. 14, Abstr. № 13788 (1960)

raffinateからTh-230とUの回収 (C.A. 10963)

R.D.Piper 他1名; U.S. At. Energy Comm. MCW-1391, 40 pp. (1957)

Mallinckrodt raffinate ケーキからTh<sup>230</sup>を回収する方法が考えられパイロットプラントに移された。その方法を推進させた研究実験について述べている。

From Nucl. Sci. Abstr. № 12633 (1960)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とThO<sub>2</sub>の100~1100°Kにおける線膨脹係数

(C.A. 13197-h)

J.B.Wachtman, Jr, T.G.Scuderi, G.W.Cleek; J. Am. Ceram. Soc., 45, 319 (1962)

干渉測定法を用いて温度領域100°~1100°K間でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の単及び多結晶、ThO<sub>2</sub>の多結晶の線膨脹係数を測定した。その結果をGrueneisenの式の形で記した。

UO<sub>2</sub>とLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の相関係と結晶化学 (C.A. 13217-i)

David C. Hill; J. Am. Ceram. Soc. 45, 258 (1962)

UO<sub>2</sub>とLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との系では立方型のフルオライト型固溶度が相当ある。その固溶体の化学量論的量は上昇状態で真空中又は水素又は酸化雰囲気中で処理する事によって相当変化することが分つた。化学量論的な量に充たない固溶体は空气中室温でもMO<sub>2.0</sub>の方向へ酸化した。

Th-U炭化物系 (C.A. 13219-d)

O.S.Ivanov, Z.M.Alekseeva; Tr. Inst. Met. im. A.A. Baikova

(1961) 428

X線回折と密度測定法によつてこの系では一相の固溶体が存在しないことを示している。この合金は溶けやすいUを有している。UC, とThCは熱伝導材として使用できるいくつかの固溶体を作る。

UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 系の高温での電気伝導 (C.A. 13258-C)

H.A. Johansen, J.G. Cleary; J. Electrochem. Soc. 109, 1076 (1962)

中性雰囲気中でセラミツク酸化物の交流の電気伝導を測定する方法をのべる。UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系の電気伝導が研究される。化合物 (UO<sub>2</sub>)<sub>x</sub> (ZrO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>, (こゝでxは0.1 ≤ x ≤ 0.9) については二つの伝導の形式が示され, 1100 °C以下では0.26 eVの活性エネルギーで, 高温では1.59 eVの活性化エネルギーであつた。

高温ウラン燃料 (C.A. 13381-C)

Karel Seidl; JADERNA ENERIE 8, 225 (1962)

ウラン合金, 特にUB<sub>2</sub>, UB<sub>4</sub>, UBe<sub>18</sub>, UC, UC<sub>2</sub>, UAl<sub>2</sub>, UN, USi, U<sub>3</sub>Si, U<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>, USi<sub>3</sub>, UO<sub>2</sub>などを高温原子炉に用いるに当つてこれらの化合物について燃料として概説する。(\*)

Th-Be系状態図 (C.A. 13502-g)

T.A. Badaeva, R.I. Kuznetsova; Tr. Inst. Met. im. A.A. Baikova. 1961, 358-68.

実験データからTh-Beの状態図を作成した, ThBe<sub>13</sub>は面心構造で1930 °Cで溶融し, Th(α)の固溶体と共晶平衡であつた。その共晶点(38.5 at % Be)は~1240 °Cであつた。ThBe<sub>13</sub>はBe(α)の固溶体と包晶平衡であつた。Thに対するBeの固溶度は1 at %以下(1150 °Cで), 室温では0であつた。又Beに対するThの固溶度は室温から1250 °Cまで0.01 at. %以下であつた。

U-Zr-Ti合金の構造 (C.A. 13503-e)

A.T. Sememchenkov, O.S. Ivanov; Tr. Inst. Met. im. A.A.

Baikova 1961, 312

U-Zr-Ti  $\gamma$  固溶体を900°Cから焼入したものについてX線回折, 組織, 硬度などの測定によつて, U-Zr-Ti の状態図を作成した。900°C以上で存在する $\gamma$ -固溶体は焼入れすると変態し, その変態は固溶体の成分にもよるが, 次のような中間相ができる。

$\alpha'$ ,  $(\alpha' + \gamma)$  ( $\gamma + \text{U}_2\text{Ti}$ ),  $\alpha' - \text{Ti}$ ,  $\alpha' - \text{Zr}$ ,  $\omega$ ,  $\gamma$ ,  $(\gamma + \alpha' - \text{Zr} - \text{Ti})$ ,  $(\gamma + \omega)(\omega + \alpha' - \text{Zr} - \text{Ti})$

## B.

炭化ウラニウム (C.A. 8194 f P)

VEB Hartmetall werk, Immelborn; Ger. 1, 130, 798,  
June 7, 1962

UO<sub>2</sub> とCを化学量論比に混合し, 高融点金属酸化物製のるつぼ中で1600°C以下の温度で真空加熱する。

この種のるつぼ, たとえばsinter-cowndumはこの温度でUO<sub>2</sub>, CおよびUCとほとんど反応しない。

生じたUCは高純度であつて, 遊離炭素の含量は0.05%以下である。

U values (C.A. 57, 9458 e P)

United Kingdom Atomic Energy Authority (by A.G. Hamlin 他1名); Brit 900, 113 July 4 1962 Appl. Dec. 17, 1959 3 pp.

U values をふくむ水溶液をCF<sub>2</sub> · CClF の粉末ポリマーを充填した長さ35cmのクロマトグラフカラムに通す。このポリマーは粉末25gに25mlのBu<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を加え攪拌しHNO<sub>3</sub> 処理したものである。カラムをHNO<sub>3</sub>で洗浄したのちには250mlのH<sub>2</sub>Oで溶出する。この方法はUよりCeを分離するのに用いられる。Ceは, カラムをHNO<sub>3</sub>で洗つたときはUと共に保持されているが, 流入水溶液にSO<sub>2</sub>を通じてCe<sup>IV</sup> → Ce<sup>III</sup>の還元が行われると分離出来る。

ウラン鉱中のウランの塩素化 (C.A. 57, 9460 bP)

Instytut Badan Jadrowych Polskiej Akademii Nauk  
(by Tadeusz Adamski) ; Pol. 45, 190, Jan. 16, 1962 Appl.  
Aug 25 1959 ; 3 pp

500°-900°で、Clの常用量以下では、塩素化速度は非常に小である。これ故、bituminous shales (成分 ; 揮発物 43.4 SiO<sub>2</sub> 29.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6.6 U 0.55%) を石炭とまぜ800° で塩素化すると1-5 hrの間は、Uの塩素化率は $\leq 10 \sim 20\%$ である。1時間後、塩素化されたUの収率は90%でウラン鉱1Kgにつき、0.24KgのClが消費された。鉱石を化学的および機械的な方法で前処理するともつとよい結果が得られるであろう。

溶媒抽出法による希土からThの分離 (C.A. 57, 9512 c P)

O. Johnson. (U.S. Atomic Energy Commission) ; US 3,047, 601 July 31, 1962, Appl Oct. 18 1950 3 pp.

3-7MHNO<sub>3</sub>と云う条件でThはRare earth Groupからalkyl phosphateにより抽出出来る。これに適したalkyl phosphateとは、Bu<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, trioctyl phosphate, dioctyl hydrogen phosphate, trihexyl phosphate, およびoctadecyl dihydrogen phosphate これらの化合物は、密度も粘度も大であるから水とは混らずalkyl phosphateも安定に存在しうような希釈剤で希釈する必要がある。このためには、BU<sub>2</sub>O, isoamylacetate, (iso-Pr)<sub>2</sub>Oおよびpenta-ether (dibutoxy-tetra-athylcve glycol) などがよい。混合物中には10-25% alkyl phosphateがふくまれる。最適な抽出溶媒組成の一つをあげると、Bu<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 20部、BU<sub>2</sub>O 80部などである。平均分離係数は、La/Th系で270、この方法は核分裂生成物からUを抽出するのにも用いることが出来る。

Uの精製 (C.A. 57, 9562 dP)

Commissariat a l'Energie Atomique ; Belg. 614, 846. Mar. 30, 1962 ; Fr. Appl. Mar. 18. 1961 j 10 pp.

精製さるべきUを熱力学的に安定なスラッグで溶解する。このスラッグは適切なもの

でUのm・pより低いm・pをもつ。そして、 $UO_2$ の重量の約5%を添加してBa, Ca, Sr, Mg, Li, Laの酸化物の如く、高い熱力学的安定性のある酸化物の少なくとも1つの酸化物と撰択的にBeOと共融混合物の組成をなす。

この系の温度はUのm・pとスラッグのm・pの間で調整され、不純物を含むスラッグは除かれる。U中の汚染は照射により生成せる核分裂生成物である。

#### Uの回収 (C.A. 57, 9562 e P)

U.S. Atomic Energy Commission; Belg. 614,860, Mar. 30, 1962; U.S. Appl. Apr. 20, 1961; 18 pp.

核燃料要素としてのU-Al合金より、U回収の工程において、合金をAlとアルカリ塩化物の熔融塩中で溶解し、KとUの塩化物のsalt phaseと合金のAlよりなるmetal phaseに分かれる。Al halideはalkali halideと等モル量をsalt phaseに加へ。Al metalをU halideの還元に必要な量だけ熔融salt phaseに加える。するとAl halideとU metalを生成する。即ち過剰のAlを有するU合金が存在する。saltは分離され、かくして再生せる合金は中性子照射による核分裂生成物を含有する。この還元工程は選択的に600-1000°Cで行なわれる。

#### ウラニウムの弗素との化合物 (C.A. 10779 P)

Commissariat a l'Energie Atomique; Brit. 897,268, May 23, (1962)

ある金属とウランとの化合物を還元性ガスにて処理し、無水のHFで処理すると $(UF_4)(RF_v)_n$ を得る。このRはアルカリ又はアルカリ土類金属又はPbである。この操作は $U^{6+}$ を $U^{4+}$ に完全に還元し、出発物質の最高の弗化が得られる。それ故乾燥した $Na_2U_2O_7$  10Kgを乾燥Hで660°Cで約1時間処理する。炉はNで再び浄化し、一方温度は515°Cに上昇する。その生成物をHFで0.5時間処理し、それからNを少し流した状態で冷却する。重量でウラン化合物/Hは40でありウラン化合物/HFは重量比で1.6である。

溶融  $\text{PuCl}_3$  の金属への還元について (C.A. 10901 P)

James G. Reavis 他3名; U.S. 3049, 423, Aug. 14, (1962)

純粋なものでも例えば21% NaCl又は5%  $\text{CeCl}_3$ のような他の塩化物と溶かしたもので溶融した  $\text{PuCl}_3$  を密閉容器中で約1気圧の Ar 雰囲気中で Ta ルツボ中で Ca 又は La によつて  $700 - 850^\circ$  で還元した(\*)

## 7. ハロゲン

### A.

ハロゲン置換法による Zr (IV) および Hf (IV) の沃化物の合成

(C.A. 8159 b)

L.A. Nisels' son, 外2名; Zh. Neorgan. Khim. 7, 971~4 (1962)

CA 56, 15123 参照

$\text{ZrCl}_4$  と  $\text{SiI}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{I}_6$  および  $\text{HI}$  との置換反応による  $\text{ZrI}_4$  の合成および  $\text{HfCl}_4$  と  $\text{Al}_2\text{I}_6$ ,  $\text{ZrCl}_4$  および  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  との置換反応による  $\text{HfI}_4$  の合成について調べた。 $\text{ZrI}_4$  および  $\text{HfI}_4$  の最高収率は91.5%, 95.3% であつたがこれは  $330 \sim 40^\circ$ , 30分間  $\text{Al}_2\text{I}_6$  と置換反応を行なつて得られたものである。

溶融塩化物中の鉄電極 (C.A. 10924)

V.N. Devyatkin 他1名; Zh. Priklad. Khim. 35, 66, 1328-33 (1962)

等モルの  $\text{KCl}-\text{NaCl}$  75 wt % と  $\text{MgCl}_2$  25% からなる電解浴で  $720^\circ\text{C}$  において10% Pb を含んだ Mg の陽極と低C鋼の固体陰極を用いて電解すると陰極  $\phi_{\text{Fe}}$  のポテンシャルはその表面の面積によりほんの僅かしか変化しないことが示された。 $\phi_{\text{Fe}}$  は電流  $I$  とともに上昇し、電解中に  $\phi_{\text{Mg}}$  の値に近ずき、その値は実験の終りでは一定値になる。 $\phi_{\text{Fe}}$  対  $I$  の数値をプロットしたグラフは陰極における反応が Mg の析出だけでなく電解液中に存在する不純物を還元することを示す。始めは Fe を含まな

い電解浴中の Fe の量は  $MgCl_2$  の初めの濃度が大きければ多くなる。これは陰極の溶解と云うことで説明される。表面的には  $Mg^{++}$  は Fe の腐蝕を復極しないが  $MgCl_2$  の吸湿性のために電解浴中に存在する  $H_2O$  が Fe の腐蝕を復極する。Fe のイオンは  $\phi = -0.35 V$  で陰極還元される。

## 8. 耐火物, 硝子, Slag

### A.

蒸着法による耐火性結晶質化合物の製造 (C.A. 8210 C)

K.Th.Wilke ; Z.Physik.Chem.(Leipzig) 220, 137~43  
(1962)

硼化物, 炭化物, 窒化物などの耐火性物質を製造するために, 蒸着法を適当に修正して用いた。白熱線法, 成長条件, 得られた折出物の形状について  $TiSi_2$ ,  $TiN$  および  $SiC$  を例にとつて説明する。

電融耐火物 (C.A. 8212 e)

P.Bortand ; Silicates Ind. 27, 171~80 (1962)

" siemensite ", Corhart 製品,  $ZrO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot CaO$  および monofrax などの各種電鑄製品の由来および製法に関する綜説。

これらの耐火物の結晶構造, 特性, 欠点, 鉱物組成を示す。

ガラス製造や製鋼に用いられるほか,  $CS_2$  や  $Cl_2$  の製造, および  $1000^\circ$  以下で使用される化学装置にも用いられる。

高温金属加工過程における潤滑 (C.A. 8268 c)

Jacques Sejournet ; Lubrication Eng. 18, 324~9 (1962)

$2000^\circ F$  以上の温度では珪酸塩ガラスが最適であり, 低温では硼酸塩, 磷酸塩が適当である。

耐火材料の熱伝導度 (C.A. 7922 g)

C.T. Ewing 外3名; J. Chem. Eng. Data 7, 251~6 (1962)

熱伝導度-温度曲線を300~1000°の温度範囲で次の22種の耐火材料について求めた; BeO, 6種のBeO-Beサーメット, BeO-Be-MoサーメットSiC, 3種のSiC-黒鉛混合物, BN, BN-黒鉛混合物, 千品種のBe, Mo, Zn, TiおよびNbのberyllide。

ガラスの熱力学 (C.A. 57, 9468 d)

L. Zagar; Silicates Ind. 27, 279~83 ('62)

熱力学の基礎的な法則からはじまつてガラス状態の問題を考察している。ガラスを電解質とした濃淡電池でのgalvanic potentialを熱力学的にとりあつかい、タンクの耐火ライニングなどの場合の腐蝕現象や、又、酸化還元電位で、ガラスの着色鮮明度をうまく説明している。V.V. Tarasovの理論により、ガラスの比熱を正確に求めることが出来る。

Borides, Carbides and Borides 耐火物の熱伝導 (C.A. 11876)

S.N. L'VOV; Poroshkovaya Met., Akad. Nauk Ukr. SSR 1, 1961, 70-4 (1961)

実験的熱伝導度( $\chi$ )と電氣的熱伝導度( $\sigma$ )はTiB<sub>2</sub> 0.1440, 69400である。TiCは0.0869, 19000; TiN 0.0460, 40000; ZrN 0.0490, 47400; HfN 0.0517, 30400; VB<sub>2</sub> 0.1370, 52600; VC 0.0587, 15400; VN 0.0270, 11800; Nb<sub>2</sub>N 0.0200, 7042; NbN 0.0090, 12820; Ta<sub>2</sub>N 0.0240, 3802; TaN 0.0205, 7812; Cr<sub>4</sub>B 0.0262, 5624; Cr<sub>2</sub>B 0.0400, 19230; CrB 0.0483, 15650; CrB<sub>2</sub> 0.0534, 17570; Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 0.0347, 7880; Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 0.0364, 9180; Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 0.0458, 13330; Cr<sub>2</sub>N 0.0519, 13150; CrN 0.0300, 1562; Mo<sub>2</sub>N 0.0427, 50500, Wiedeman-Franz ratio ( $\chi/\sigma$ )を計算した。B化物-C化物-N化物系列と非金属物質を含まない, Crでは $\chi$ は非金属の増加につれて減少する。(\*)

## ガラス中の銀の挙動

### I. AgNO<sub>3</sub> 融解塩からガラス中への銀の拡散 (C.A. 12113 (e))

Taro Ito (Yamagata City Univ.)

Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1312-16 (1962)

250-400°C の範囲内の一定温度に保たれたAgNO<sub>3</sub>融解塩の中に、ある一定時間ガラス板を浸漬した。蒸留水で洗浄後吸着スペクトルを測定した。ガラス板は、境界の影響をなくすように一様にした。比重を測定した。吸着や比色の変化は、Naと交換したAgの余量による。拡散定数 $9.85 \times 10^{-11}$  sq. cm/secとして、活性化エネルギーは $E=26.3$  Kcal./mole と計算された。得られたガラスの色は、黄色で、蛍光は発しない、これは、Agのイオン状態で存在していることによるのである。

### 金属-スラッグ界面を通された電流の鑄鉄の脱硫反応に及ぼす影響

(C.A. 12171)

V. I. Malkin, 他3名; Sb. Tr. Inst. Metalloved. i Fiz. Metal.

Tsentr. Nauchn.-Issled. Inst. chernoi Met. 6, 314-17

(1959)

鑄鉄の脱硫に於て、金属-スラッグ間を通過するSの拡散を早めるために、直流電流をこの境界に流した。陰極として鑄鉄を使い、鉄とスラッグ中のSの濃度をコントロールすることによつて(放射元素Sを使う)実験した結果1550°Cにおいて電流の使用は、脱硫を促進することを見出した。N<sub>2</sub>と保護雰囲気なしでの実験によつて、雰囲気は、スラッグでおゝわれない鉄からのSの逸散には影響を及ぼさないことがわかつた。(\*)

## 第II族金属酸化物のアルミナーホウ素ガラスの性質

### II. 電氣的性質 (C.A. 12114)

Chikara Hirayama; J. Am. Ceram. Soc. 45, 288-93 (1962)

Cf. CA 56, 5645 g

第II族金属酸化物のアルミナーホウ素ガラスの0.06-100 KC., 100-500°Cにおける直流電流比抵抗と透電的性質が表に作られている。

41 参考 文献紹介

## B.

### 抗スラッグ高アルミナ耐火物 (C.A. 12123 P)

U.S. Steel Corp.; Brit. 886,342, Jan. 3, 1962

強い高-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>耐火物は、35-70% 力焼土と残りはムライトの湿混合物が原料で3000-100°Fで焼かれる。ムライトは、混合する前粘土と少くとも80% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むボーキサイトから前もつて作られ180メツシユの粉にされている。力焼土は、4-80メツシユ粉にされたフリント粘土を焼いて作られる。混合物は、50-60% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む。レンガの製造では、3-5時間最高温度で焼かれる。最高温度がもし2900°F以下であると、レンガの強さやスラッグ抵抗性は小さくなり、3100°F以上だと、削離抵抗が減ずる。4-80メツシユの力焼土：45%、10-80メツシユのムライト：15%、80メツシユのムライト：40%の混合物から作られるレンガ(58% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は、3100°Fで焼かれ、12.1%気孔度、比重2.51、FeOの貫通距離0.5 in. (2910°F, 1時間で)、削離なし、変形なし(2750°F, 1.5時間25 lb/sq.に於て)破壊係数3000 lb/sq.なる性能をもつ。

## 9. その他

### A.

#### 弗素-金雲母-弗化カリ系状態図II, III (C.A. 6671)

Shigeharu Naka 外1名; Kogyo Kagaku Zasshi 64, 622-6 (1961) cf. *ibid.*, 145

II. KF-2KF·MgF<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub>系

III. 急冷組織

IV. 示差熱分析 (\*)

### Cd-Sn 液体合金の構造 (C.A. 6724)

N.V. Alekseev 外1名; Kristallografiya 4, 348-52 (1959)  
15~65% Cd を含む液体 Sn 合金の Radial distribution curves を 300°C で電子回折曲線から決定した。この曲線は Sn 構造から Cd 構造へ連続的に変化することを示している。約 3.19 Å での最初のピークは共晶点でわずかに分裂する傾向がみうけられる。約 4.07 Å でのピークは Sn から Cd の領域に入るにしたがつて増大する。約 5.00 Å での第3のピークは純粋な Sn でも Cd でも変化しない。溶液の構造についての決論は得られなかった。

### 500~1300° の温度範囲における純タングステンの酸化反応

(C.A. 7963 e)

E.A. Gulbransen 外1名; J. Electrochem. Soc. 107, 619~28 (1962)

タングステンの酸化反応を温度範囲 500~13000, 時間6時間, 酸素圧 0.1~0.00132 気圧の実験条件で速度論的に調べた。

速度曲線は拋物線則に従っている。

酸化速度の変化は 650~800° の温度で 2500~4000  $\gamma/cm^2$  の重量増加として認められた。650° 以上における酸化表面の写真から酸化はエッジ部分で選択的に起こることが示された。

950° 以上の実験では酸化速度に対して圧力の影響が大きく, 1200° における重量減を示す曲線を 0.1 気圧程度の圧力で調べた。1200° 以上では酸化反応はグラファイトの燃焼に類似している。

### 高温における Ni-Co-S 系に関する研究 (C.A. 7972 a)

Denise Delafosse 外1名; Compt. Rend. 254, 1286~8 (1962)

700° で行なった実験において, 2種の固溶体,  $(NiCO)_3S_4$  および  $(NiCO)S_2$  が見出された。

最終生成物におけるこれらの固溶体のそれぞれの濃度は実験温度における S の圧力に依存する。

Biの新種酸化物,  $\text{Bi}_3\text{O}_5$  (C.A. 8153 h)

G. Gattow 外1名; Naturwissenschaften 48, 620 (1961)

詳細はCA 49, 11386 c に述べた。

O,  $\text{KBrO}_3$  または金属酸化物と  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  との反応によつて生じた濃黄色酸化物は  $470^\circ\text{C}$  で3ヶ月間保持することにより, 分解して  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  となる。

$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  は  $590^\circ\text{C}$  で  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  に変化する。

溶融塩化物中の腐蝕反応に対するガラスの影響 (C.A. 57 9467 d)

C. Edeleanu, 他2名; J. Appl. Chem. 12, 305-9 ('62)

腐蝕試験には, 容器は不活性な材質を用いなければならない。溶融塩化物中の試験ではガラス, シリカ容器がこれまで用いられて来た。これら容器は腐蝕反応に影響をおよぼし複雑にする。試験の結果によると (1)ガラスを用いた場合, この結果をそのまま, 金属容器のプラントに適用することは出来ない。(2)金属を用いた試験結果をガラス, セラミツクの容器に適用できない。ガラスの主な欠点は, 永い間にわたつて還元性の不純物が溶融塩により溶出して来ることである。

このことは溶融シリカでは, それほどではない。なぜなら, 溶融シリカ中には水分が少ないからである。

Less common metals and modern chemical processing

(C.A. 57, 9539 c)

E.M. Sherwood; Ind. Eng. Chem. 54, 57-61 (1962)

総説 (with 91 references)

溶融フッ化物による腐食の研究における Radiotracer Techniques

(C.A. 57, 9556 c)

W.R. Grimes 他3名; Radioisotopes Phys. Sci. Ind., Proc. Conf. Use, Copenhagen, 1960 3, 559-74.

$\text{Cr}^{51}$  を使用して Inconel 及び Inor-8 の中での Cr の自己拡散係数を計算し, この値の腐蝕条件の下での合金への適応性を検討した。係数はすべて  $600\sim 900^\circ\text{C}$  の範囲で得た。(1)合金カプセルの非腐蝕性フッ化物溶融体中の  $\text{Cr}^{51}$  の消失を

測定 (2)接触せる塩の放射性能と共に合金試料の全放射能を比較して得た。更に、係数は試料の電解研磨により tracer 濃度の一部を測定して得た。 \*

### 腐食およびその関係科学についての最近の文献

(C.A. 57, 9570 b)

Anon; Corrosion Sci., 2, No. 1, 37-50 (1962)

総説, 224 references

### 溶融塩中の白金と他の金属の混合電極函数

(C.A. 10920)

A.A. Kolotii; Ukr. Khim. Zh. 28, 188-92 (1962) (in Russian) Cf. CA 57, 7009 a

その塩が存在しない場合  $O_2$  電極として用いることの出来る金属は Pt だけではない。Cu, Ni, W, Ag それからグラファイトでも  $PbCl_2 - KCl$  融体中の  $O_2$  電極として用いることが出来る。これら金属のイオンが存在する時は各々はそれぞれ固有のポテンシャルをもつ。

### CaO- $P_2O_5$ - $CaF_2$ の相平衡

III.  $Ca_3(PO_4)_2 - Ca(PO_3)_2 - CaF_2$  系 (C.A. 11910)

Jozef Berak; Roczniki Chem. 36, 403-9 (1962)

$Ca_3(PO_4)_2 - Ca(PO_3)_2 - CaF_2$  の部分濃度範囲が熱分析、顕微鏡分析及びX線分析で研究された。この系は不安定であることがわかった。 $Ca_2P_2O_7$  は揮発性の  $POF_3$  を生じながら  $800^\circ$  以上で固体状態で  $CaF_2$  と反応する。その結果試料の化学組成は溶融して二元系の組成になる。 $750-800^\circ C$  での反応、非化学量論的に不安定な  $Ca_3(PO_4)_2$  を生ずる。 $Ca_3(PO_4)_2$  は分解して化学量論的に  $Ca_3(PO_4)_2$  と  $POF_3$  となる。 $CaF_2$  と同様に  $Ca_2P_2O_7$  は  $1300^\circ$  以上で液相で  $Ca_3(PO_4)_2$  と反応する。 $Ca(PO_3)_2$  は  $600^\circ$  以上で固相で  $CaF_2$  と反応して  $POF_2$  を形成する。そして液相の組成が二元系に相当する組成となる。 $Ca(PO_3)_2$  はこの温度で  $CaF_2$  と同様に  $Ca_3(PO_4)_2$  と反応する。Montel (C.A. 52, 18101 e) によつて得られた結果について討論している。

カ焼に於て  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  及び  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の相組成に及ぼす  $\text{CaSO}_4$  の影響 (C.A. 11911)

T.A.Ragozina 他1名; *Uzbeksk. Khim. Zh.* 6, №2, 5-11 (1962)

シリケート ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) とアルミネイト ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) は  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を  $1300-50^\circ\text{C}$  で30分間繰返して熱することにより作られる。加熱前原料を粉碎した。 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  を作る場合,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を加えないときには, 混合物は, 2回の加熱後3.73%のフリーCaOを含む, しかし5回の加熱後は, CaO はなくなる。顕微鏡とX線分析の結果より, 数回の加熱後の試料は, ほとんど  $\beta-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  で, 他にわずかの  $\gamma-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  を含んでいた。  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を9%含む混合物は, 1回の加熱後すでにフリーCaO を含まない。しかし3  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  を11.5%含む, 残りはほとんど  $\beta-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  である。  $\beta-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  を繰返し加熱したり, ゆるやかに冷したりして  $\gamma-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  に変えようとする試みは成功しなかった。(\*)

80~2000°Fでのグラファイトの熱膨脹 (C.A. 13197-g)

Robert D. Allen; *Am. Ceram. Soc. Bull.* 41, 460 (1962)

80~2000°F間でグラファイトの平均線, 体膨脹係数を測定した。平均線膨脹係数は電気抵抗と共に直線的に変化した。膨脹係数はグレインに対して平行な方向より垂直方向の方が大きかった。

$\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  の相関係と構造 (C.A. 13219-b)

A. J. Mountvala, S. F. Ravitz; *J. Am. Ceram. Soc.* 45, 285 (1962)

$\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  内には3つの中間相がX線的に示された。  $\beta$ -相は  $\text{PbO}-5\text{Fe}_2\text{O}_3$  から  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  まで存在し,  $\gamma$ 相は  $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  から  $\text{PbO} \cdot 2.5\text{Fe}_2\text{O}_3$  まで,  $\delta$ 相は  $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  である。

NaCl結晶の熱処理 (C.A. 13238-h)

Gyorgy Turchanyi, Tunde Horvath, Imre Tarjan; *Magy.*

Fiz. Polyoirat. 10, 81 (1962)

NaCl の結晶を 600~800°C の温度で 72 時間までの熱処理を行った時の効果を調べた。処理した結晶の重量は ~700°まで幾分直線的に増加し、その後は減少した。しかし、この最大値は処理時間の増加に伴って非直線に増加するこの温度、時間、重さの関係は雰囲気（不活性ガス又は酸素を含有した不活性）によつて変化した。

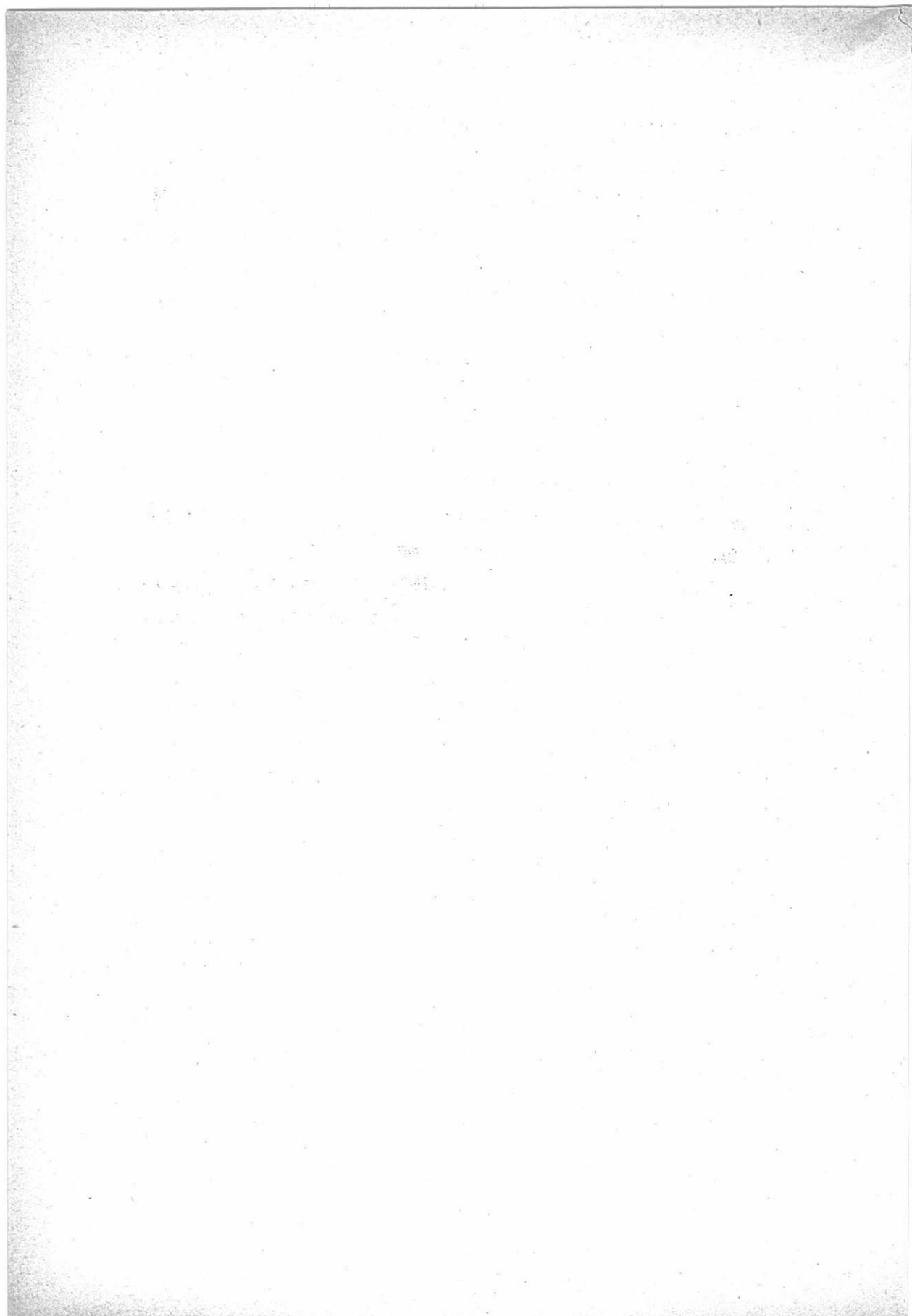
(\*)

## B.

熔融塩電解槽 (C.A. 12256 P)

CIBA Ltd ; Belg. 611, 650 (June 18, 1962) Swiss Appl.  
Dec. 19, 1960

冷却装置をつけた陰極支持と中空の陰極を用いた。陰極の温度は融液の融点より高く、しかも支持装置の融液に浸っている部分はその融点より低くなるようにした。



てよき蘇実入内の台百幾の週  
**一々シエシ野天示直**  
**研 究 報 告**

200 A水平陽極回転式電解槽によるナトリウム・アマルガムより金属 ナトリウムの製造研究 .....	323
(京大工) 吉沢四郎, ○渡辺信淳 (鉄興社) 守本月郎, 三浦正道, 山田易宏	
熔融スラグと溶鉄との間の界面張力の測定 (I) .....	338
(阪大工) 足立 影, ○荻野和己, 井上尚志	
蒸気圧測定之二, 三の試み .....	347
(京大工) 森山徐一郎, ○幸塚善作, 竹内紀政	
融解塩浴を用いるアルミニウムの電着 .....	355
(阪府大工) 林 忠夫, 吉田 誠, 石田武男	
転移域以上の温度におけるガラスの熱的特性について .....	376
(京大工) 功刀雅長, 山手 有, 竹内昌三	

**特 別 講 演**

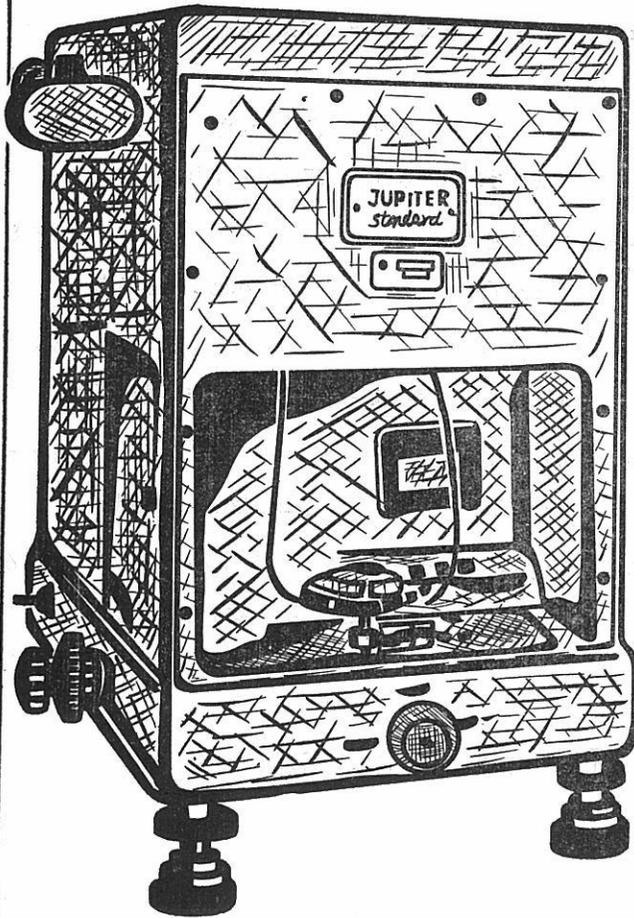
微米における電熱化学工業 .....	387
(横国大工) 友成 忠 雄	

**両社機器量信具** 左社  
 林会

東京市土居区根岸五丁目  
 電話 (443) 4401

既に数百台の納入実績をもつ

## 直示天秤ジュピター



### 等ひ型・不等ひ型

- 秤量 200 g, 100 g, 20 g  
感量 0.1mg, 0.01mg
- 鮮明で正確な広範囲の投影  
目盛 (120本)
- 左右側面に集中された使い  
安い分銅加除ダイヤル
- 前面に集中表示される現写  
装置及び投影目盛窓
- 耐久性の大きいサファイア  
刃先使用
- 固体、液体比重測定装置付  
属

— 其他営業品目 —

自動化学天秤ジュピターオートマツト・天秤型高温粘度計

投影化学天秤DP-1型・微量天秤UDP-2R型

株式 長計量器製作所  
会社

京都市上京区西洞院通上長者町下ル

電話 (44) 4 4 6 3 (45) 4 4 0 1

# 200 A 水平陽極回転式電解槽による ナトリウム・アマルガムより金属ナト リウムの製造研究

(京大工) 吉沢四郎, 渡辺信淳

(鉄興社) 守本月郎, 三浦正道, 山田易宏

## 概要

アマルガム電解法による金属ナトリウムの製造に関する縦型陽極回転式電解槽の実験結果から考察して電流効率とナトリウム純度の向上および電解槽構造の簡易化をはかるためには水平方式が最もよいことが判明したので, 200 A 水平陽極回転式電解槽を試作して連続実験を行った。その結果, 予期したとおり縦型槽にくらべ電流効率とナトリウム純度は向上したが, 電解温度を低くすることが最も重要であることをしり, 新しい電解浴を用いて, 従来よりも 20 °C 低い温度で実験を行い工業化への端緒を見出した。

## 1. 緒言

金属ナトリウムは適当なナトリウム塩の熔融塩電解か, 熱的還元でつくられる。最近水銀法食塩水電解の際, 塩素とともに得られるナトリウムアマルガムが安い金属ナトリウム源として注目され, これより金属ナトリウムを製造しようとする方法はすでにいくつか提案されてきた。ナトリウムアマルガムを金属ナトリウムと水銀とに分離する方法は, 主として蒸留法<sup>1)~8)</sup>と電解法<sup>9)~24)</sup>に大別しうる。

水銀法食塩水電解において得られるナトリウムアマルガムは通常 0.2~0.3 wt % の濃度であり, より高濃度のものを得ようとするれば, 電流効率の低下, 塩素中に混合する水素量の増加, その他の操作上の多くの困難性を伴う。<sup>25)</sup>従って蒸留法においては得ようとするナトリウムに比較して極めて多量の水銀を蒸発せねばならず, 本質的に不利である。またナトリウムと水銀のそれぞれの単体の蒸気圧には相当の差があるけれども, アマルガム合金中の水銀活量が低いため,<sup>26)</sup>蒸留によつて両者を分離するには大きな蒸留装置と熱量が必要であり, 経済的に極めて不利と考えられる。

一方, 電解法においてもナトリウム中に少量の水銀が含まれてくることは避けにくいけれども, 他のナトリウム製法に比較し電解温度および電解電圧が非常に低く<sup>27)~29)</sup>多

くの長所をもっている。<sup>16)</sup> <sup>19)</sup> 従つてこれについては筆者等は既にそれ等の基礎的研究<sup>17~23)</sup> および500A縦型陽極回転式電解槽による試験<sup>24)</sup> を行つた。本報では水平陽極回転式電解槽<sup>30)</sup> について試みたことを報告する。

## 2. 実験装置および実験方法

電解槽を図1に示す。これは軟鋼製円筒槽で、下部に直径300mmの水平な陽極円板(1)をもち、この陽極円板の中心に中空の回転軸(2)があり、アマルガムを導入する。アマルガムはこの軸より陽極円板中央に供給され、遠心力により均等に円板上をひろがつて流れ、電槽下部にたまる。電槽下部にアマルガム出口(3)があり、アマルガムはこゝより排出される。陽極円板の回転軸は変速機に連結され、その回転速度は0~40rpmに変速しうる。電槽の下部および側面には8KWのニクロム線電熱器(4)をいれ、変圧器により温度が調節される。電槽上部より陰極(5)が吊りさげられており、その支持棒(6)により極間距離を調節する。中央にナトリウムかきとり羽根(7)の回転軸(8)があり、これを回転することにより陰極面に析出したナトリウムをすみやかに浮上させる。直径7mmの水素吹込管(9)2本を陰極板を通して挿入し、電解浴へ水素を導入する。陰極板には直径20mmのナトリウム浮上孔(10)が4個あり、そのうちの1個に上部から温度計(11)が挿入される。電槽内の観察を容易にするように直径90mmの窓(12)2個を設け、これは同時にナトリウムの採取口として使用した。陰極と側壁の間に隔板(13)を設け、浮上ナトリウムによる陰極と側壁との電氣的短絡を防止した。

実験のフローシートを図2に示す。アマルガム製造装置(汞和槽2槽)および解汞塔を連結し、連続運転を行つた。各汞和槽の長さは600mmで底部に鉄板を張り、その上に水銀を流して陰極とし、側面はベークライト板を張つて絶縁した。陽極は穴のあいたニッケル鍍金板を使用し、電解液としてカセイソーダ水溶液(濃度10~30wt%)を使用した。水銀が回路を流れるので、電流遮断用のカッターを設け、またアマルガムの流量を一定にするため、ヘッドタンクを設けた。アマルガム中の水分はセツトリングタンクを別に設け、水分を上を浮かべて除いた。

直流電源は水銀整流器を使用し、全回路は200Aで設計され、ナトリウム槽と汞和槽2槽とを直流に連結した。全電気回路を図3に示した。

## 3. 実験結果

電解浴としてNaOH, NaI, NaBr混合溶融塩の最低融点組成-NaOH 49wt%, NaI 34wt%, NaBr 17wt%混合物<sup>17), 18)</sup> を使用し、極間距離は30mmとし、水

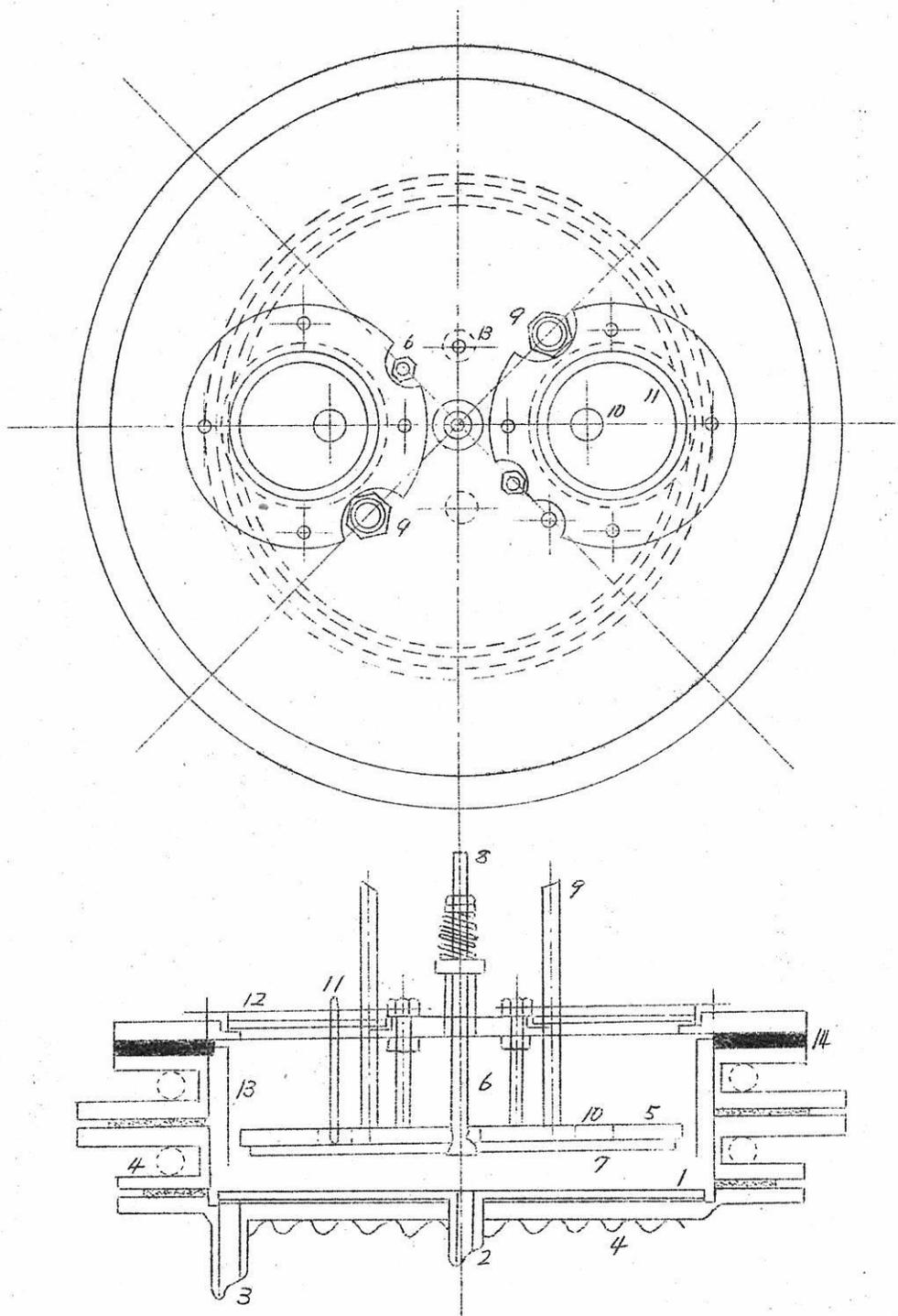


図 1. ナトリウム電槽

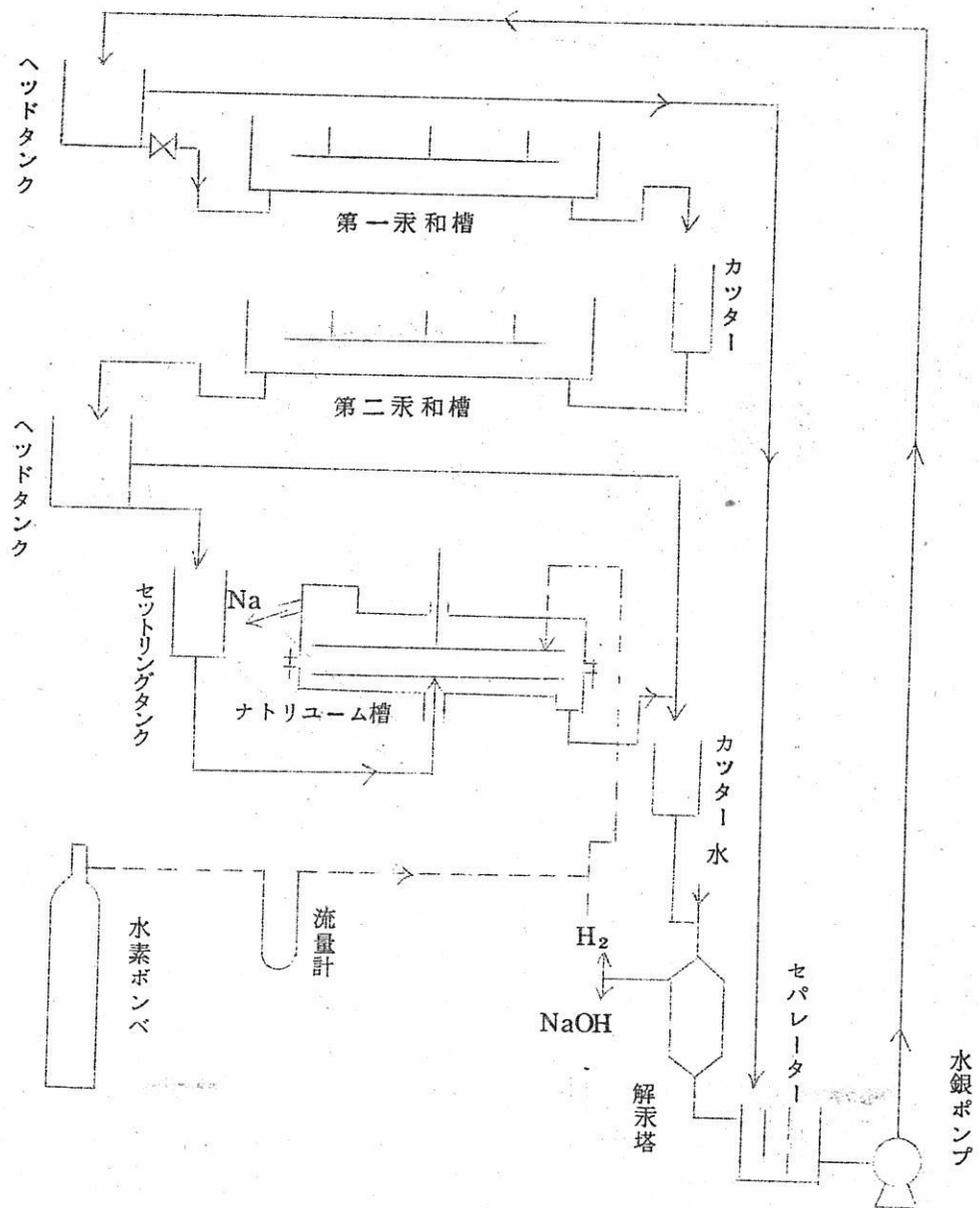


図 2. フローシート

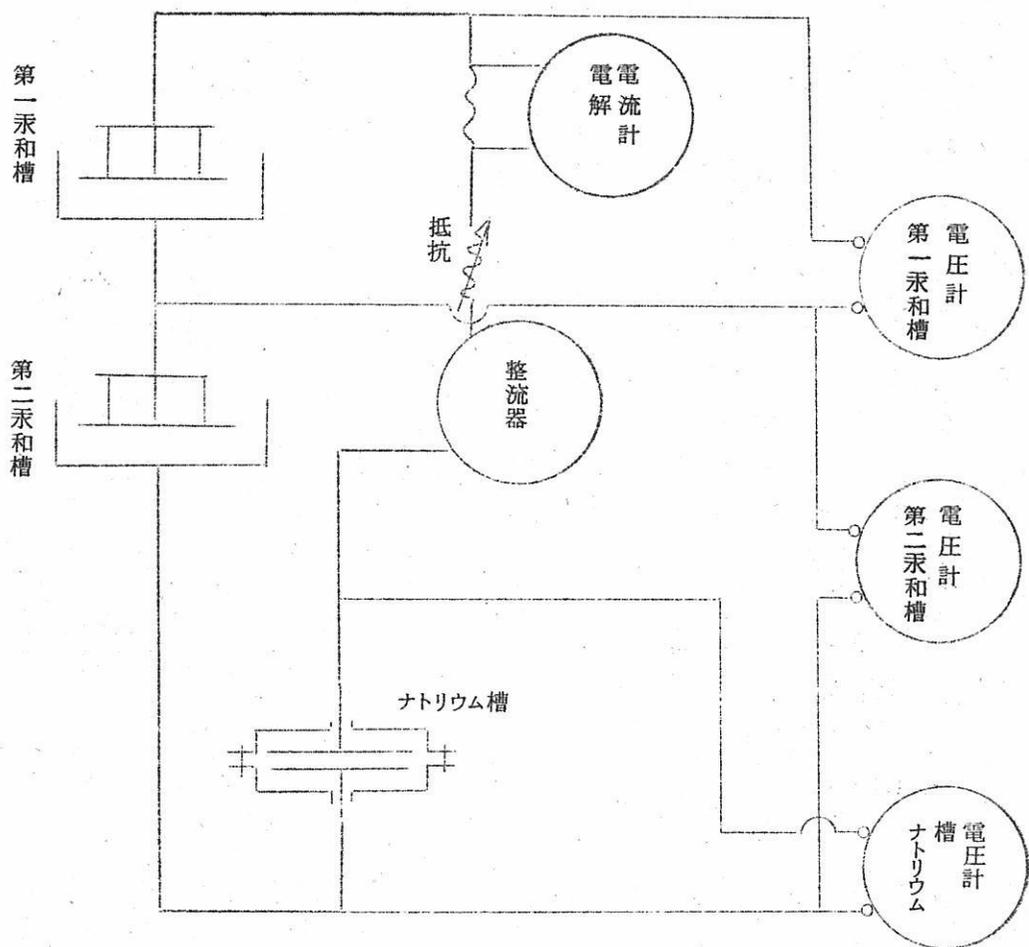


図 3. 電気回路図

素は  $1 \sim 1.5 \text{ l/min}$  の流速で吹込んだ。その実験結果を表 1 に示す。第 1 列の数字は第 1 回より第 6 回まで、それぞれ連続に行つた実験の番号で、1 回の実験は 30 ~ 50 時間行い、各要因は 1 時間ごとに測定し、それらの平均値を第 2 列以下に示した。

#### 4. 考 察

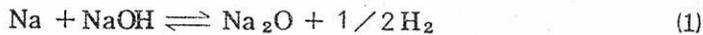
最初、水素の影響を検討するために浴中へ水素をバブルすることなく電槽内を水素の雰  
 囲気に保つて電解試験を行つたが、ナトリウムの浮上状態は非常に悪く、また電圧が著し  
 く上昇し短時間で電解不可能となつた。それは極間に融点の高いクリーム状の泥が蓄積す  
 るため、特にナトリウムの濃度が高かつたり、浴温が高い場合にはその現象が著しい。

表 1. 電解実験結果

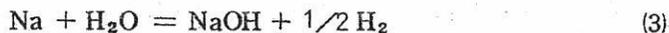
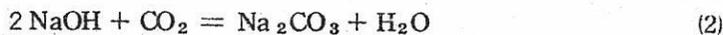
実験番号	1	2	3	4	5	6
電 流 A	180	180	180	180	180	150
陽極電流密度 A/dm <sup>2</sup>	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7~ 38.6	17.0~ 45.0
槽 電 圧 V	2.1	2.2	2.1	2.2	2.4*	2.5*
電 解 温 度 °C	247	245	245	246	241	240
陽極回転数 rpm	25	25	25	25	0~ 40	0~ 40
ア マ ル ガ ム						
流 速 g/min	1,690	1,630	1,640	1,580	1,390	1,110
供給濃度 wt %	0.185	0.266	0.259	0.249	0.351	0.353
取出濃度 wt %	0.114	0.139	0.135	0.110	0.202	0.140
電 流 効 率 %	50	60	64	69	70	70
析出ナトリウム中 の水銀含有率 wt %	125	9.4	82	7.6	2.8	3.4

\* 実験番号5, 6では電流密度, 極間距離, および陽極回転数などを変更したために平均電圧が高くなっている。

この原因は下記の化学反応によつて高融点のNa<sub>2</sub>O が生成するためである。<sup>16) 19) 22)</sup>



この実験における電解浴の成分変化を表2に示す。これに対し電解浴中に水素をバブルさせた場合の電解浴の成分変化を表3に示す。表2の場合の電解後の電解浴は水に溶解すると激しく水素を発生するのに対し, 表3の場合の電解後の電解浴は水素の発生は殆んど見られずナトリウムの含量が少いことがわかる。この原因は前報<sup>22)</sup>にも述べたごとく, 水素をバブルしないとNa<sub>2</sub>O が生成し, そのために電解浴の粘度が上昇して電解浴中へのナトリウムの分散および溶解が激しくなったためと考えられる。炭酸ソーダの増加が見られるのは, 析出ナトリウムを採取するべくしばしば電解槽の窓を開いたために外気中の炭酸ガスを吸収し, (2)式の反応によつて炭酸ソーダが生成されることによる。この反応が起ると(3)式の反応により電流効率は低下する。従つて炭酸ガスの混入は, できるだけ避けねばならない。



電解浴の分析については先に述べられている。<sup>17)</sup>

表2. 電解浴組成変化 (wt %)

成分	電解前	電解後	
		液状部	クリーム状泡
NaOH	46.2	54.6	59.6
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.8	1.8	1.4
NaI	31.4	31.1	29.4
NaBr	19.3	12.7	13.6
計	98.7	100.2	104.0

表3. 電解浴組成変化 (wt %)

実験番号	表1-2		表1-3		表1-4	
	電解前	電解後	電解前	電解後	電解前	電解後
NaOH	43.1	43.1	44.5	45.6	43.4	45.4
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.3	5.9	3.6	5.4	5.6	5.4
NaI	33.7	32.6	33.3	31.6	32.6	31.9
NaBr	18.1	17.1	17.5	16.1	17.4	16.3
計	98.2	98.7	98.9	98.7	99.0	99.0

次に槽電圧は極間距離，電流密度，陽極回転速度，電解温度などに影響される。図4～図5は極間距離，電流密度および陽極回転速度と槽電圧との関係を示す。図4からわかるように，電圧は比電導度<sup>20)</sup>から計算した値(点線)よりやや低くなる。これは電解実験中は，電解浴中への水銀蒸気の拡散により比電導度が大きくなったためと考えられる。また極間距離が増加するに従って，電圧は直線的に増加せず，(オーム損から計算すると直線になる)増加割合が減少する。これは極間距離が増加して，極間の電解浴量が増加すると，(1)式の反応による影響が小さくなるためと考えられる。次に図5(a)より，陽極回転速度が速い程槽電圧が低くなるのに対し，極間距離が短くなった(b)および(c)の場合ではこの関係が変り25 rpmが最も低い電圧を示す。これは極間距離が短くなると，アマルガムおよび電解浴の流動の関係が変るためであろう。

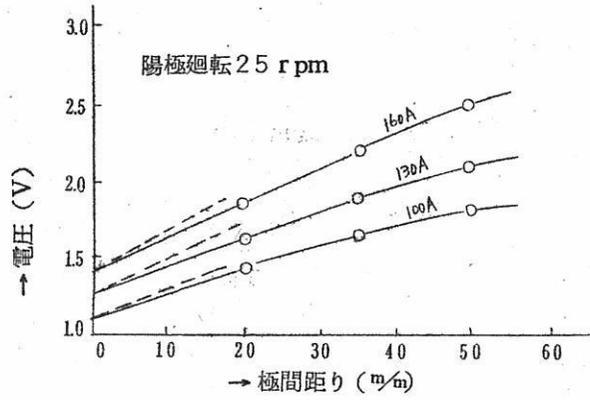


図 4

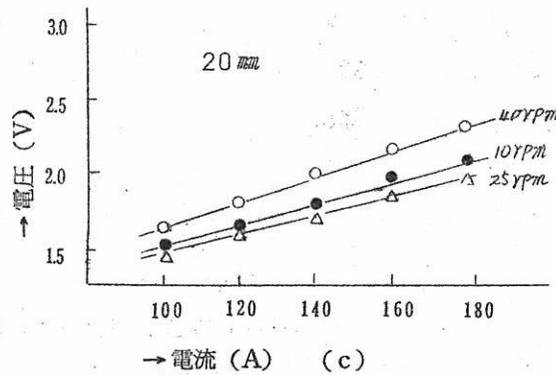
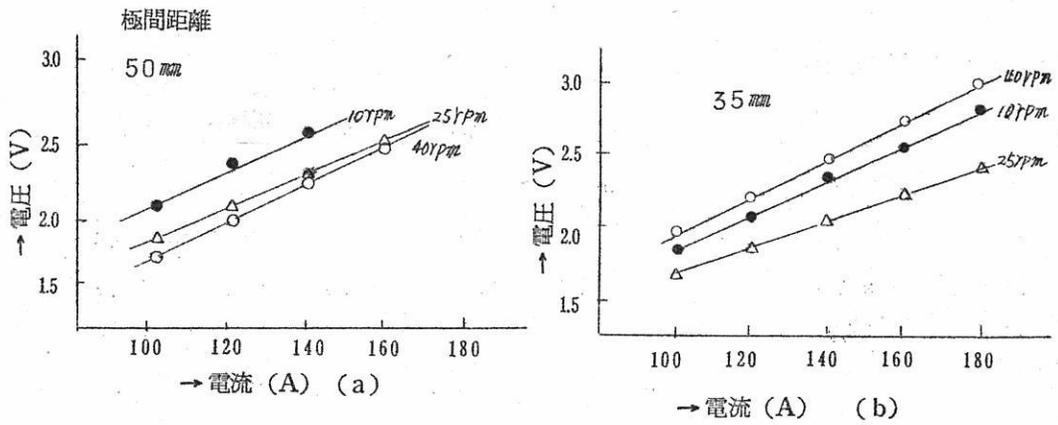


図 5

次に析出ナトリウム中の水銀含量について考察を行う。水銀含量に関係する要因としては、つぎの各項が考えられる。以下その各々について考察する。

(1) 温度，電解浴の温度を高くすればオーム損による電解電圧は低下するけれども<sup>20)</sup> アマルガム中のナトリウムの拡散速度はそれ程大きくはならず，水銀蒸気圧および析出ナトリウムの活性度が増加するため，析出ナトリウム中の水銀含量の増加および(1)式の反応による電流効率の低下は激しくなる。<sup>24)</sup> 従つて電解温度はできるだけ低いことが望ましい。しかしながら電解浴の融点約  $215^{\circ}\text{C}$ <sup>18)</sup> という限界が存在するため，実際には  $240^{\circ}\text{C}$  以下で電解することは困難である。従つてこの電解浴を用いる限りある程度水銀が析出ナトリウム中に混入することは避けられない。

(2) 析出ナトリウムと電解浴との接触面積および接触時間，ナトリウムと電解浴との間の界面エネルギーが減少すればナトリウムは電解浴中に分散し易くなる。<sup>22)</sup> 電解浴中の  $\text{Na}_2\text{O}$ ， $\text{Na}_2\text{CO}_3$  などが増加し，いわゆる電解浴の老化が起ると電解浴の粘度は増大し，また両者の界面エネルギーは減少するためナトリウムの分散が容易になり，それにとまつて(1)式の反応が起り易くなつて  $\text{Na}_2\text{O}$  が生成し，ますますこの現象を促進する。その結果電流効率は減少し同時に析出ナトリウム中の水銀含量は増加してくる。この事実は水素の吹込を停止した場合，電流効率の低下およびナトリウム中の水銀含量の増加が著しい現象を説明できる。従つてできるだけ電解浴の老化を防止することが重要である。析出ナトリウムと電解浴との接触時間と水銀含量の関係をしらべるため，ナトリウムの採取間隔と水銀含量との関係を表4に示す。この程度の採取時間々隔の間では差が見られないが，これはかきとり装置によつて比較的短時間にナトリウムが凝集してしまうためである。

(3) 極間距離，極間距離は大きい方がナトリウム中の水銀混入量が少なくなるように考えられるが，実験結果からは明確な差は見られない。極間距離はオーム損に関係するので<sup>20)</sup> それを大きくすることは有利ではないが，電解電圧が極間距離と陽極回転数に影響されるので自ら規制される。また水銀およびナトリウムの拡散はアマルガム面近傍の電解浴中

表 4

ナトリウム採取間隔	水銀含有率 (wt %)
0.5 hr	6.7, 5.4
1 "	8.2, 5.2
2 "	7.6, 7.2

の拡散層における拡散に律速段階があると考えられるため，極間距離を大きくしても電流効率およびナトリウム中の水銀含量に影響がない。<sup>22)</sup> このことは表5に示した実験事実から明らかである。

(4) 陽極回転， 陽極回転数とナトリウム中の水銀含量との関係を表6に示す。実験範囲内では陽極回転数に対して水銀含量は関係がなく，これはこの程度の回転数では機械的に水銀が析出ナトリウム中に飛散接触するとは考えられない。これは縦型槽に比べて非常に有利な点である。<sup>24)</sup>

(5) アマルガム濃度， アマルガム濃度が高い程ナトリウムの活量が増加し，一方水銀の蒸気圧は低下するので，<sup>26)</sup> 図6に見られるごとく，もし濃厚なアマルガムを使用する時は析出ナトリウム中の水銀含量は低下する。しかし0.4 wt %以上のアマルガムについては汞槽の電流効率が低下しアマルガムの流れが悪くなるため連

続して実験することはできなかつた。またアマルガム濃度が高ければ電解電圧が低くなるため<sup>24)</sup> 非常に有効であるが，電解操作を容易にするという見地からは0.4 wt %のアマルガムを用いることは経済的に有利でない。しかしアマルガム濃度については特に縦型方式を採用する場合に極めて重要で，陽極に対するアマルガムの濡れ<sup>23)</sup> に関係した機械的な水銀混入に影響するが，水平式ではこの点に関してあまり問題にならない。

#### 5. NaOH-NaI-NaCN系電解浴による製造実験

電解温度を低くする目的で，あらたにNaOH, NaI, NaCN混合溶融塩の最低融点組成-NaOH 49 wt %, NaI<sub>3</sub> 5 wt %, NaCN 16 wt % 混合物 (融点約195°C)<sup>31)</sup> を電解浴として使用し，210~230°C で電解実験を行つた。

実験装置およびフローシートは前述のものと同じである。極間距離は30 mm，陽極回転速度は25 rpm とし，水素は1~1.5 l/minの流速で吹込んだ。その実験結果を表7に示す。結果から明らかごとく，電流効率は75~80%，析出ナトリウム中の水銀含量は1~2%と，表1に比較して良好な結果を示した。これはどちらも電解温度を20°C 低くしたことによるもので電解温度を下げるのが非常に好影響を与えることを示している。析出ナトリウム中の水銀含量とアマルガム濃度との関係を図7に示したが，NaOH-NaI-NaBr系電解浴での場合と同様に両者の間に相関々係が見られる。

表 5

極間距離	水銀含有率 (wt %)
50 mm	9.3, 10.3
35 mm	5.8, 5.2
25 mm	6.6, 8.4

表 6

陽極回転数	水銀含有率 (wt %)
7 rpm	9.7, 12.1
25 "	8.2, 10.0
40 "	9.3, 9.1

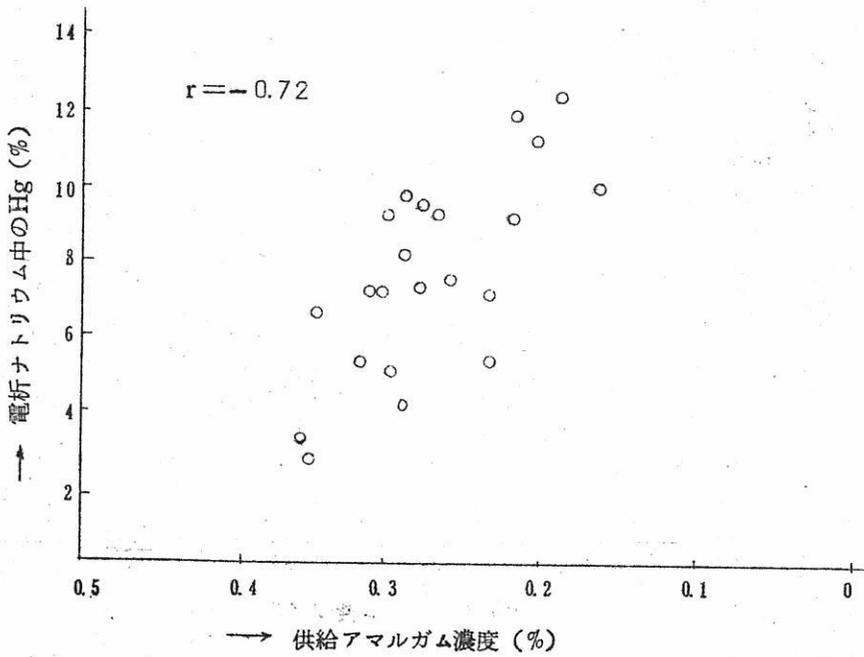
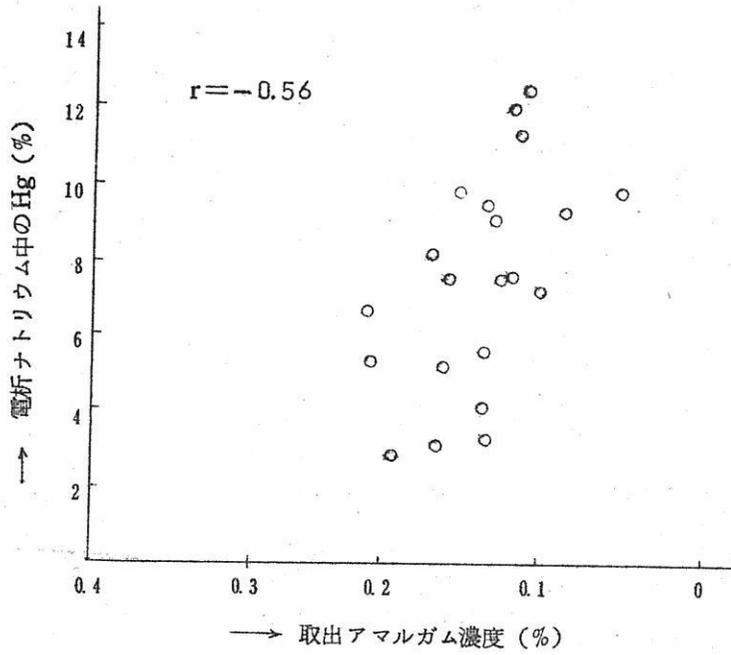


図 6

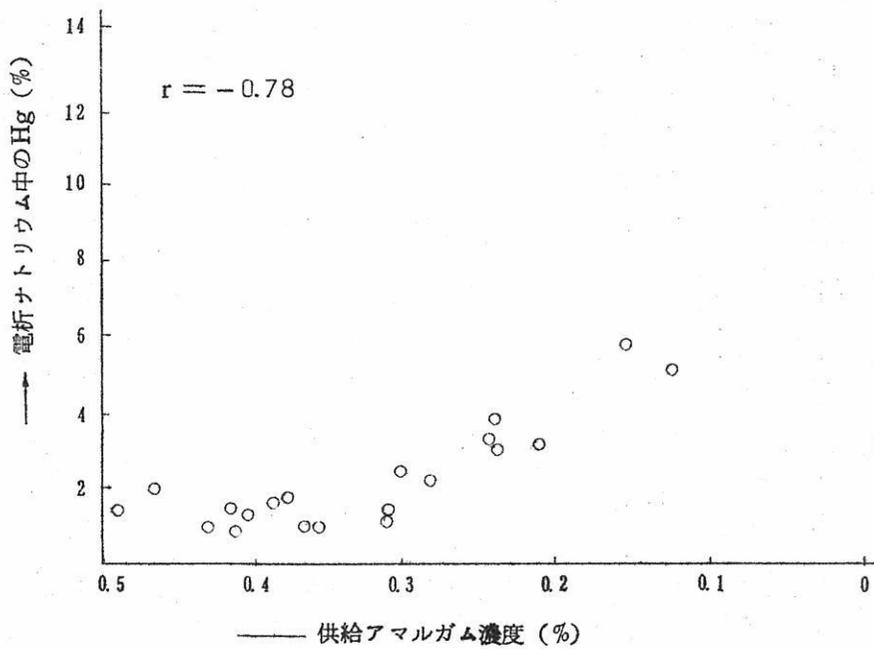
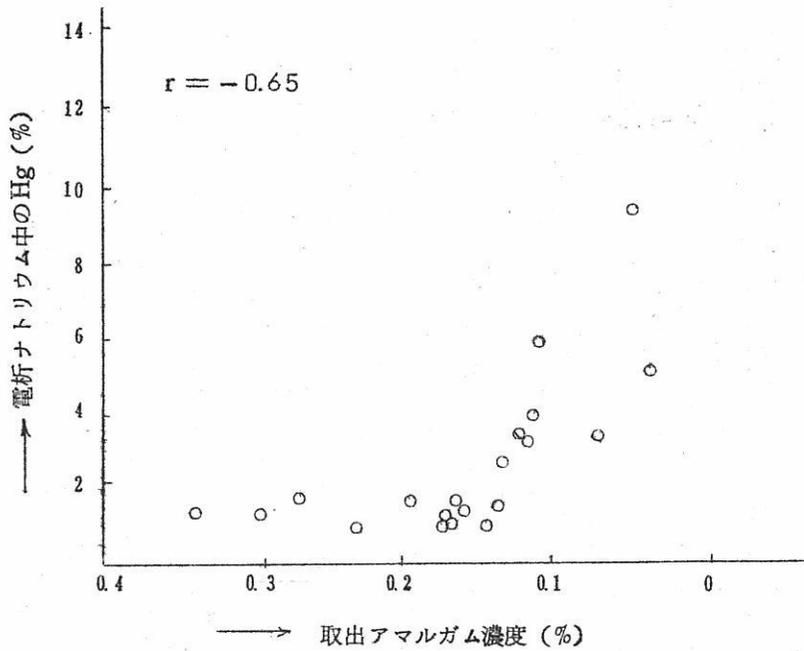


図 7

表 7 電解実験結果

実験番号	1	2	3	4	5	6	7
電 流 A	180	180	180	180	180	180	180
陽極電流密度 A/dm <sup>2</sup>	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7
槽 電 圧 V	24	24	26	25	24	23	23
電 解 温 度 °C	223	216	220	222	223	221	219
陽極回転数 rpm	25	25	25	25	25	25	25
ア マ ル ガ ム							
流 速 g/min	1,260	1,250	1,170	1,310	1,340	1,300	1,300
供給濃度 wt %	0.398	0.415	0.426	0.358	0.332	0.374	0.422
取出濃度 wt %	0.153	0.270	0.257	0.165	0.166	0.195	0.189
電 流 効 率 %	78	76	78	76	70*	68*	67*
析出ナトリウム中 の水銀含有率 wt %	1.1	1.6	1.7	1.6	2.6	1.7	1.9

\*実験番号5～7では時々隔板と陽極との間に短絡が見られ、電流損失があつたため電流効率が低いものである。

しかしNaOH-NaI-NaCN系電解浴での実験は、更に6,000Aの大型電槽を用いたので、その詳細は後報で詳述する。またナトリウム中の水銀除去については別報で述べる。

本研究は京都大学工学部工業化学教室で行つた。本研究に深い理解をもつて研究の機会をあたえられ、またこゝろよく発表を許された株式会社鉄興社佐野隆一会長ならびに前島憲平社長、小久保源太郎常務取締役役に深甚なる謝意を表するとともに、研究の遂行にあたり終始熱心な協力を賜つた京都大学工学部工業化学教室吉沢研究室の諸氏に感謝する。

#### 文 献

- 1) C.E.Baker, A.W.Burwell; U.S.P.734,499 (1903)
- 2) P.F.Crahan, S.A.Moulton, G.E.Seavoy; U.S.P.1,961,135 (1934)

- 3) S.A.Moulton ; U.S.P. 1,961,160 (1934)
- 4) E.I. du Pont ; B.P. 505,112 (1939)
- 5) L.Vanhaven, P. Octors ; U.S.P. 2,750,281 (1956)
- 6) G.B. Pirlot ; U.S.P. 2,798,803 (1957)
- 7) F. Köhlev ; Austrian P. 192,632 (1957)
- 8) Farbwerke Höchst A.G. ; G.P. 1,083,059 (1960)
- 9) T. Ewan ; U.S.P. 1,538,389 (1926)
- 10) E.I. du Pont ; F.P. 818,992 (1937) B.P. 505,191 (1939)
- 11) I.C.I. Ltd. ; B.P. 491,879 ; 491,880 (1938)
- 12) H.N. Gilbert ; U.S.P. 2,148,404 (1939)
- 13) H.N. Gilbert ; U.S.P. 2,224,814 (1941)
- 14) H.N. Gilbert ; U.S.P. 2,234,967 (1941)
- 15) Lech-chemie Gersthofen ; G.P. 862,519 (1943)
- 16) W.C. Gardiner ; FIAT Final Report, No. 819
- 17) 岡田, 吉沢, 渡辺 ; 工化 56 79~81 (1953)
- 18) 岡田, 吉沢, 渡辺, 深川 ; 工化 60 377~379 (1957)
- 19) 岡田, 吉沢, 渡辺, 徳田 ; 工化 60 666~670 (1957)
- 20) 岡田, 吉沢, 渡辺, 表 ; 工化 60 670~675 (1957)
- 21) 岡田, 吉沢, 渡辺 ; 工化 60 675~676 (1957)
- 22) 岡田, 渡辺, 表, 吉川 ; 工化 60 677~680 (1957)
- 23) 岡田, 渡辺 ; 工化 60 955~957 (1957)
- 24) 渡辺 ; 京都大学学位論文 “ナトリウム・アマルガムより金属ナトリウム製造に関する研究” (1956)
- 25) R.B. MacMullin ; Chem. Eng. Prog. 46, 440~455 (1950)
- 26) H.E. Bent, J.H. Hildebrand ; J. Am. Chem. Soc. 49, 3011~3027 (1927)
- 27) H.E. Bent, E. Swift, Jr ; J. Am. Chem. Soc. 58, 2216~2220 (1936)
- 28) Richards, Conant ; J. Am. Chem. Soc. 44, 601 (1922)
- 29) Lewis, Kraus ; J. Am. Chem. Soc. 32, 1459 (1910)

30) 吉沢, 渡辺 ; 日本特許出願公告 昭37-6106

31) 吉沢, 渡辺, 山田 ; 日本特許出願公告 昭38-5

# 溶融スラグと溶鉄との間の界面張力の測定 ( I )

—— 測定装置の試作と二、三の実験 ——

大阪大学工学部 足 立 彰  
萩 野 和 巳  
井 上 尚 志

## 1. は し が き

金属製錬，溶接，溶融金属メッキ，などにおいて融体の表面または，界面に関する現象はきわめて多い。金属製錬においては，溶融塩，溶融スラグと溶融金属の分離，これら融体による耐火物の侵食，ぬれ，溶融スラグの泡立ち，脱酸生成物の浮上分離，溶接，溶融金属メッキにおいては溶融金属の拡がり，フラックスの作用など，数多くの現象をみる事ができる。また，金属製錬反応は，種々の界面反応からなり立っていると考えられる。しかし，これらの現象に関する研究は実験上の困難さもあつて，きわめて少ない。

著者らはこれら界面現象を解明する一助としし溶融スラグと溶鉄間の界面張力の測定を行つた。

## 2. 実 験

### a) 測定方法

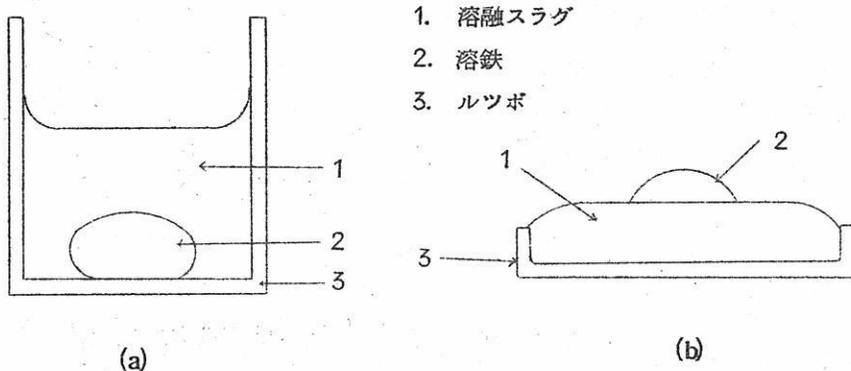
異つた二融体間の界面張力の測定法には次のものがある。

毛管上昇法 (Capillary Rise Method)

液滴重量法 (Drop Weight Method)

静 滴 法 (Sessile Drop Method)

これらの諸方法のうち溶融スラグ—溶鉄のような高温における測定には静滴法が最適と考えられる。この静滴法において溶鉄—溶融スラグ間の界面張力を測定する場合，静滴に溶鉄を用いるか，溶融スラグを用いるかによつて測定方法は異なる。それを図示すると第1図の

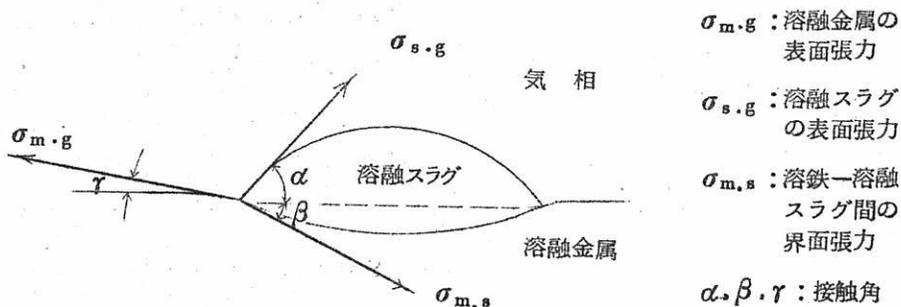


第1図 静滴法による溶鉄—溶融スラグ間の界面張力の測定方法

ごとくである。(a)の方法、溶鉄が静滴の場合、は静滴の形状をX線によつて撮影することによつて界面張力を測定しうる。(b)の方法、溶融スラグが静滴の場合、はX線装置を必要とせず光学的方法で形状を測定することが可能である。著者らは測定装置の関係で(b)の方法を用いた。

b) 測定原理、計算方法

溶融金属上に少量の溶融スラグをのせると、スラグ滴にその表面張力、界面張力が作用し、溶融金属の表面張力と力学的平衡を保つて、スラグ滴はレンズ状をなすと考えられる。<sup>1)</sup> (第2図) このときのレンズの上、下両面は球面と仮定しうる。<sup>2)</sup> このように液滴がレン



- $\sigma_{m.g}$  : 溶融金属の表面張力
- $\sigma_{s.g}$  : 溶融スラグの表面張力
- $\sigma_{m.s}$  : 溶鉄—溶融スラグ間の界面張力
- $\alpha, \beta, r$  : 接触角

第2図 溶鉄—溶融スラグ間の張力の力関係

ズを形成する場合には次式が成立する。<sup>1) 3)</sup>

$$\sigma_{m,g} \cos \gamma = \sigma_{s,g} \cos \alpha + \sigma_{m,s} \cos \beta \quad (1)$$

$$\sigma_{m,g} \sin \gamma + \sigma_{s,g} \sin \alpha = \sigma_{m,s} \sin \beta \quad (2)$$

但し  $\sigma_{m,g}$ : 溶鉄の表面張力  
 $\sigma_{s,g}$ : 熔融スラグの表面張力  
 $\sigma_{m,s}$ : 溶鉄-熔融スラグ間の表面張力  
 $\alpha, \beta, \gamma$ : 接触角

しかし、ここに表わされた  $\gamma$  は無視しうる程小さい<sup>1) 3)</sup> 故に、(1) (2)式は次の(1)' (2)' 式で表わされる。

$$\sigma_{m,g} = \sigma_{s,g} \cdot \cos \alpha + \sigma_{m,s} \cdot \cos \beta \quad (1)'$$

$$\sigma_{s,g} \cdot \sin \alpha = \sigma_{m,s} \cdot \sin \beta \quad (2)'$$

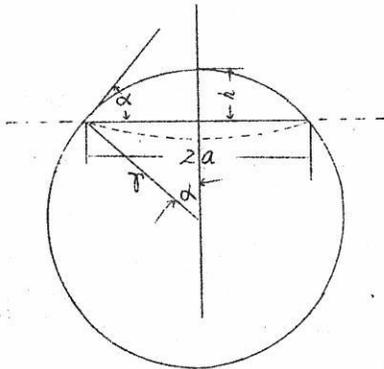
この(1)' (2)' 両式より  $\beta$  を消去すれば

$$\sigma_{m,s} = \sigma_{m,g}^2 + \sigma_{s,g}^2 - 2 \sigma_{m,g} \cdot \sigma_{s,g} \cos \alpha \quad (3)$$

(3)式のごとくになり、 $\sigma_{m,g} \cdot \sigma_{s,g}$  (溶鉄、熔融スラグそれぞれの表面張力) と  $\cos \alpha$  がわかると界面張力  $\sigma_{m,s}$  を求めることができる。

スラグ量が少ない場合には溶鉄表面上のスラグ液滴の液面は球面の一部と考える<sup>2)</sup> この場合  $\cos \alpha$  は次式によつて求めることができる。(第3図参照) スラグ液滴の最大直径  $2a$ 、とその直径面上の高さ  $h$  とを測定すれば  $\cos \alpha$  は(4)式によつて求めることができる。

$$\cos \alpha = \frac{a^2 - h^2}{a^2 + h^2} \quad (4)$$



この  $\cos \alpha$  はまた "ぬれ" 率 (wettability)  $\cdot B$  としてあらわす場合もある。<sup>4)</sup>

$\sigma_{m,s}$  が求まると拡がり係数  $S$  を(5)式で求めることができる。<sup>1) 5)</sup>

$$S = \sigma_{m,g} - \sigma_{s,g} - \sigma_{m,s} \quad (5)$$

第3図  $\cos \alpha$  の算出法

### c) 実験装置

溶鉄—溶融スラグ間の界面張力の測定装置を第4図に示す。

炉室の上部にスラグ装入装置を入れる孔 (30 mmφ) をあけた横型エレマ炉④ (発熱体 150×250×12φ6本) を、雰囲気調整可能な水冷箱③ (760×540×450) 内にセットする。この水冷箱の前後面には写真撮影用②, および温度測定用の孔がある。又上面にはスラグ装入装置⑥をセットする孔がある。エレマ炉の炉室内には中央部に15φの孔をあけたアルミナ反応管⑤ (60φ×48φ×720) をおき, その中央スラグ装入装置の直下には黒鉛製の台⑦をおき, その上に炭素飽和鉄⑩をいれた黒鉛製の皿 (高さ7mm 外径41mmφ, 深さ5mm) を乗せる。この装置の水準は箱についた調節器⑧で行った。

測温は水冷箱の後面より Pt—Pt·Ph. 熱電対をおこなう。

溶鉄上の溶融スラグの形状の撮影は望遠写真機①を用いて行った。

スラグの装入装置は上部は鋼製, 下部は黒鉛製であり, Oリングを使用することによって雰囲気を調節しながらスラグの滴を黒鉛ストツパーで溶鉄上に落下できる。

雰囲気には浄化アルゴンを使用した。

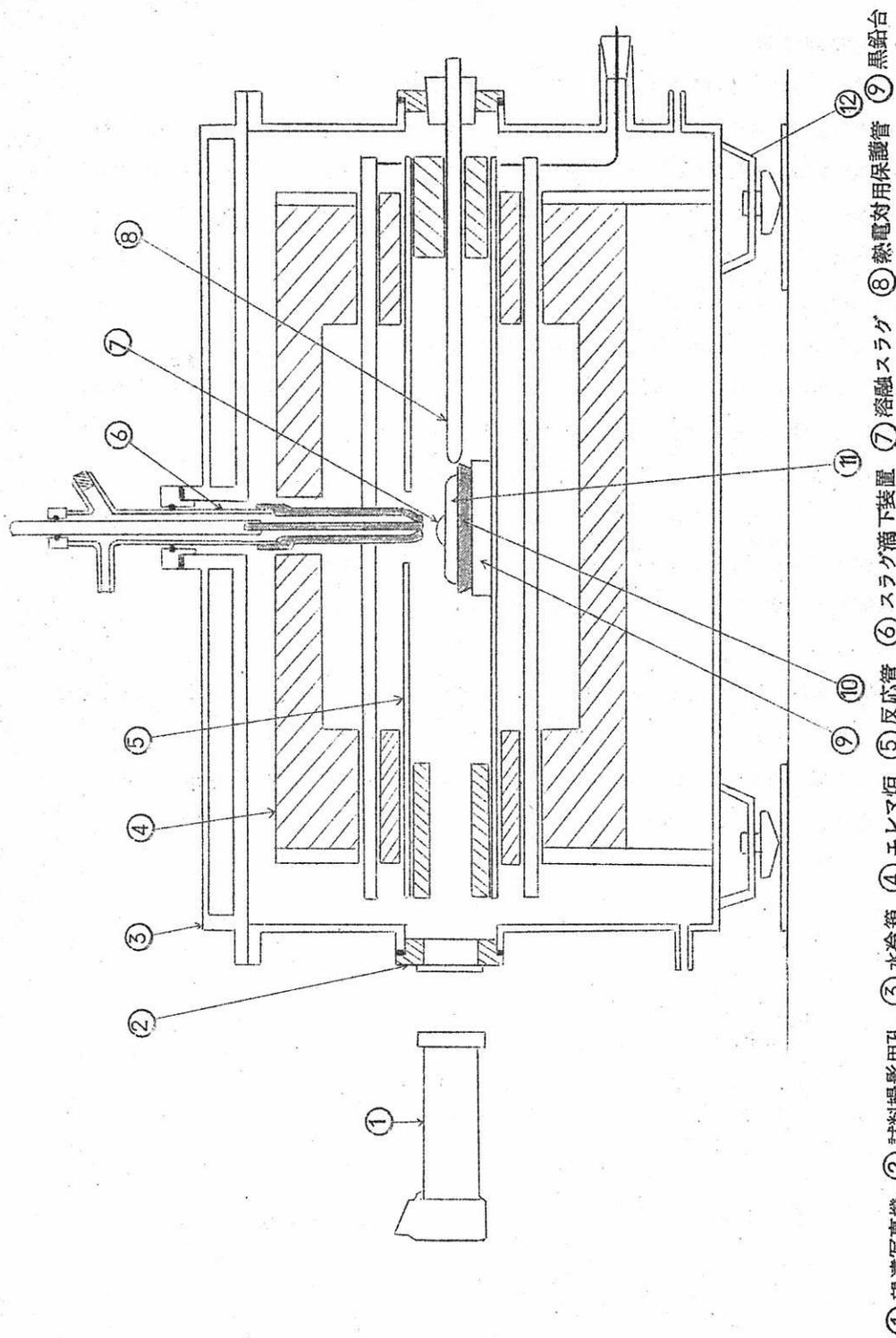
### d) 試料

炭素飽和鉄は電解鉄を黒鉛ルツボに入れ, 高周波炉で溶解, 加炭させ, 黒鉛鑄型 (38mmφ×15mm) に鑄込み, 円板 (38mmφ×7mm) 状の試料とした。

スラグ試料の調製は CaCO<sub>3</sub>, 水晶粉末, 活性アルミナ粉末より黒鉛ルツボ中で高周波炉で溶解して行った。その組成を第1表に示す。

第1表 スラグ試料

No.	組成 (%)			凝固温度	CaO/SiO <sub>2</sub>
	CaO.	SiO <sub>2</sub> .	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
1	25	60	15	1200 °C	0.417
2	30	55	15	1290 °C	0.546
3	35	50	15	1330 °C	0.700
4	40	45	15	1350 °C	0.889



第4図 溶鉄-溶融スラグ間の界面張力測定装置

- ① 望遠写真機
- ② 試料撮影用孔
- ③ 水冷箱
- ④ エレマ炉
- ⑤ 反応管
- ⑥ スラグ滴下装置
- ⑦ 溶融スラグ
- ⑧ 熱電対用保護管
- ⑨ 黒鉛台
- ⑩ 黒鉛皿
- ⑪ 溶鉄
- ⑫ 水準調節器

### e) 実験方法

炭素飽和鉄を黒鉛の皿に入れ、それを反応管の中央にある黒鉛台上にのせる。水冷箱内を減圧し、浄化したアルゴンにて置換してのち、約100cc/分で流通させながら昇温する。鉄試料が溶解してのち測定温度(1400°C~1250°C)に保持して、ストツパー内にスラグ試料約30mgを装入する。スラグが十分溶解してのち、溶鉄上に滴下させる。スラグ滴は溶鉄表面上に静止しているので、この形状を望遠写真機で撮影する。

## 3. 実験結果

界面張力の計算には溶鉄、溶融スラグ、それぞれの表面張力の値が必要であるが、本実験においては実測は行わず、文献より引用した。

炭素飽和鉄については1400°Cにて1300 dyne/cm<sup>6)</sup>を用い、スラグについては第2表に示す。<sup>7)</sup>

第2表 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系スラグの表面張力(1400°C)

No.	組成 (wt %)			$\sigma_{s.g.}$ (dyne/cm)
	CaO.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	SiO <sub>2</sub>	
1	25	15	60	434
2	30	15	55	443
3	35	15	50	449
4	40	15	45	453

### a) 界面張力と接触時間との関係

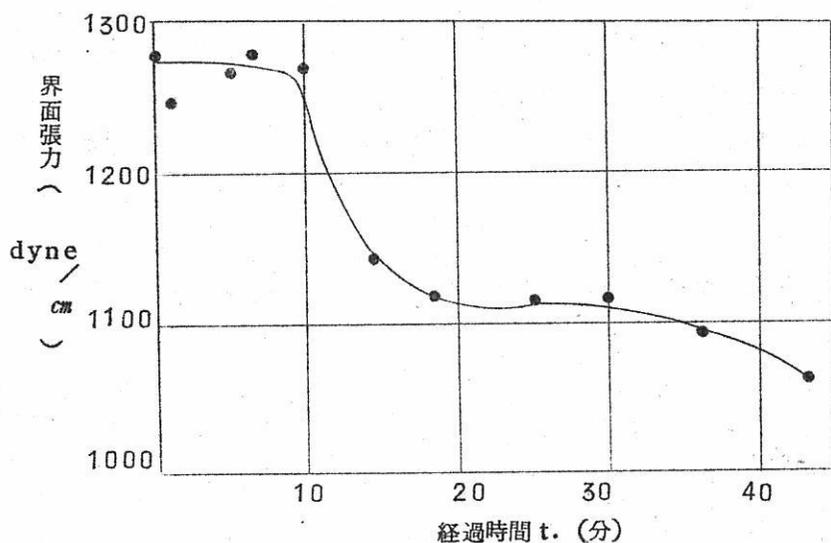
界面張力は接触時間の経過とともに減少を示すが、スラグを滴下後、約10分以内では界面張力の減少は顕著でない、その一例を第5図に示す。界面張力が接触時間と共に減少する原因についてはスラゲーメタル反応によるとする報告<sup>8)</sup>もあるが、我々の場合、滴下後界面張力の減少によって拡がったスラグが温度の低下と共に元の形に回復しはじめ例えば1375°Cにおける形はその温度でスラグを滴下したときの形と同様で界面張力の値

も殆んど同様である。この事実を考えると単に化学反応だけで解決しないと考えられ、その詳細を検討中である。

#### b) 界面張力とスラグ組成との関係

界面張力と時間との関係においてのべたように界面張力は接触後約10分以内ではその変化が少ないので、その間の平均値をもつて測定温度における値とした。この値の決定の仕方についてもさらに詳細な検討を加える必要がある。

このようにして求めた種々な組成のスラグと炭素飽和溶鉄との間の界面張力の $1410^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{C}$ の値を第3表および第6図に示す。



第5図 界面張力と経過時間の関係

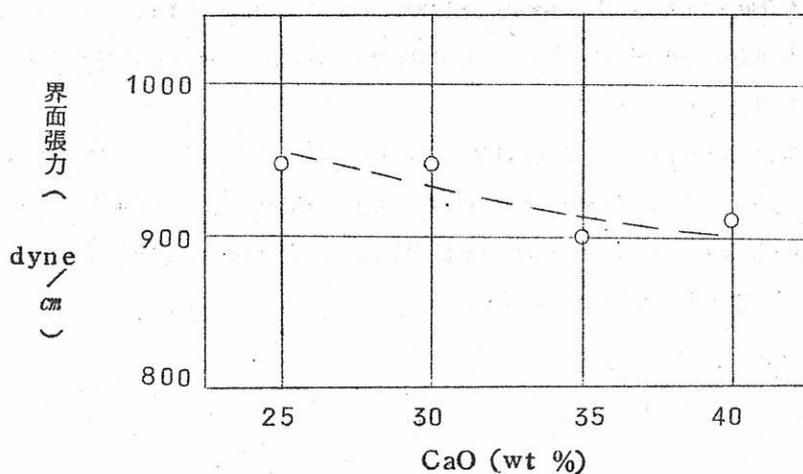
界面張力はスラグ中のCaOの含有量の増加と共に若干減少する傾向があり、スラグ中の $\text{Ca}^{2+}$ イオンの表面活性作用によると考えられる。

#### c) 界面張力と温度の関係

温度と界面張力の関係は、スラグを滴下後、温度を徐々に降下させつゝ滴の形状を測定して行つた。その結果、温度による界面張力の変化は大きく、その温度係数は $-2.0 \sim -3.8$  dyne/cm $\cdot^{\circ}\text{C}$ であつた。

第3表 界面張力とスラグ組成の関係 (1410°±10°C)

No.	スラグの組成			$\alpha^\circ$	$\beta^\circ$	$\sigma_{m.g}$	$\sigma_{s.g}$	$\sigma_{m.s}$
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
1	25	60	15	31.4	27.1	1300	435	954
2	30	55	15	32.1	27.8	1300	444	954
3	35	50	15	22.1	30.1	1300	450	898
4	40	45	15	25.3	29.9	1300	454	908



第6図 スラグ-メタル間の界面張力とスラグ組成の関係  
(1410 ± 10°C)

#### 4. ま と め

スラグ-溶鉄間の界面張力を溶鉄表面上のスラグ滴の形状から求める装置の試作と二、三の予備的実験を行った。

- 1) 界面張力はスラグ-メタルの接触時間の経過と共に減少を示すが、接触後約10

分以内では減少は少なかった。この張力減少の原因については目下検討中である。

2) 界面張力とスラグ組成の関係において、スラグ中のCaOの増加と共に界面張力の低下が見られ、これは多分Ca<sup>2+</sup>イオンの表面活性作用によると考えられる。

3) 温度による界面張力の変化はきわめて大きかった。

## 文 献

- (1) S.I.Popel. ; Izvest. V.U.Z. chel.met. (1962)No.2. 9
- (2) A.M.Samarin ; Izvest.Akad. Nauk. S.S.S.R.O.T.H. (1957) 54.
- (3) N.F.Miller ; J.phys. chem. 45 (1941) 1025. . . . .
- (4) A.I.Kholodov et al ; Doklad. Akad. Nauk. S.S.S.R. 101 (1955) 1093
- (5) P.Kozakevitch. ; Compt. Rend. (1955) 963.
- (6) S.I.Popel ; Izvest V.U.Z. chel.met. (1960)No.8 15.
- (7) L.R.Barrett ; J.Soc. of Glass. Tech.43 (1959) 179.
- (8) 森 ; 鉄と鋼 41 (1955) 495.

## 蒸気圧測定に関する二、三の試み

京大・工・冶金 森山 徐一郎

○ 幸塚 善作

竹内 紀政

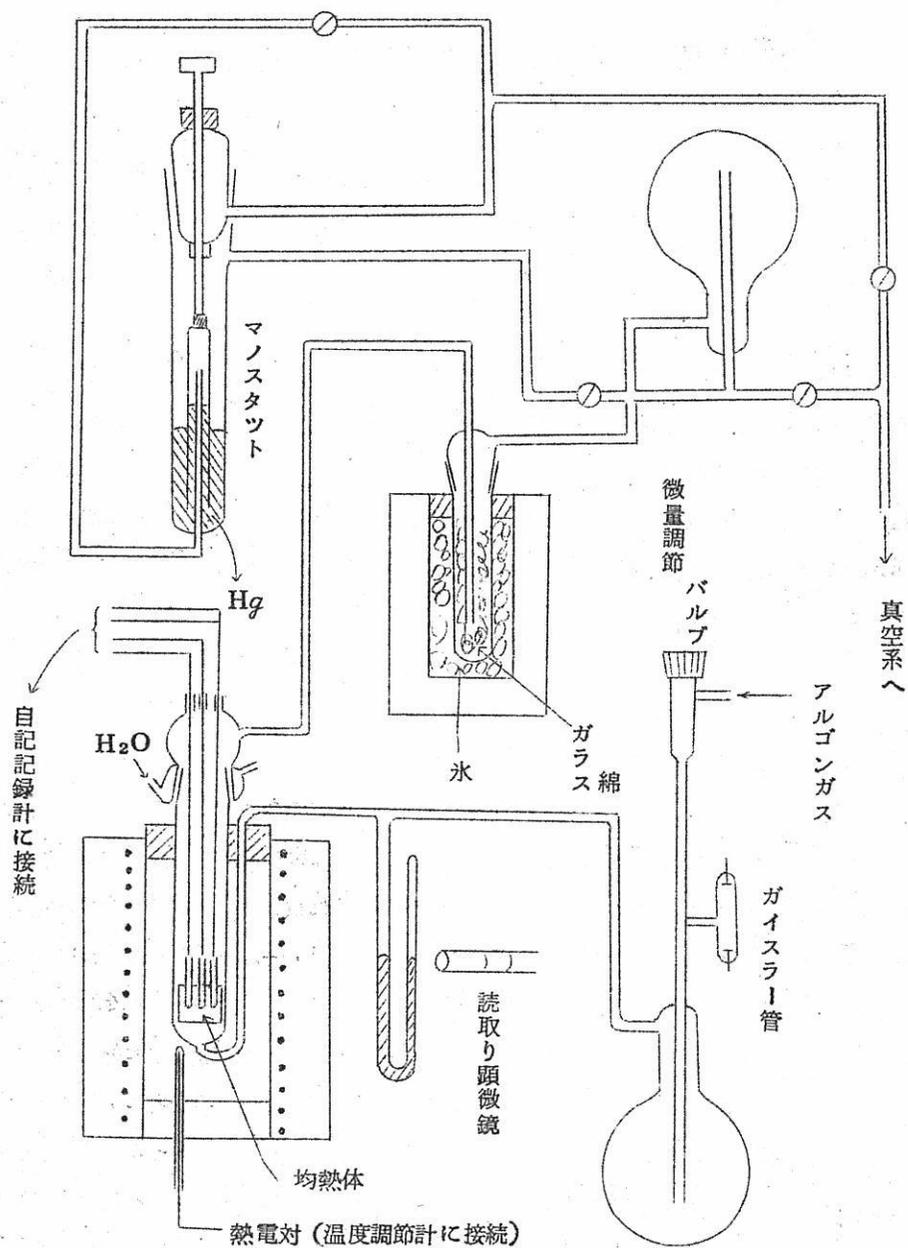
序：すべての化学反応において、反応関与物質の蒸気圧は一つの因子であると考えられるが、筆者らの取扱う高温化学反応においては特に重要な意義をもつものである。

本研究は熔融塩の蒸気圧を決定し、熔融塩の熱力学的性質を明らかにするために行なわれたのであるが、未だ十分な実験結果が得られていない。現段階では予備実験に対する考察と云う域を脱していないので、下記のような新しい蒸気圧測定法について二、三の実験を試みた結果について報告する。

### 実験方法

蒸気圧測定法としては一般の参考書にあるように、極めて多くの方法が既に行なわれているが、原理的には数種に分類し得るものである。かゝる意味からすれば本研究で試みた測定法は恒圧下における沸点の決定と云うことになる。これはハロゲン化物の分解反応の測定にMarkowitzら<sup>1)</sup>が用いた方法を参考にしたもので、一定の減圧下で金属塩化物の示差熱分析を行ない、その塩類の気化による急激な熱量変化を利用して沸点を決定するのである。その温度における平衡蒸気圧が、その時の圧力であると見做すことが出来る。

第1図に装置の主要部を示す。径35mmφ、長さ400mmの石英管内に、径30mmφ、高さ30mmの銀の均熱体を入れ、この均熱体は深さ20mm位の3つの穴を有し、その中2つは径8mmφで、これには試料と中性体を入れた石英管を挿入する。もう一つの穴は径5mmφで温度測定用のアルメル・クロメル線（線径0.3mmφ）を挿入する。温度測定、示差熱分析用のアルメル・クロメル線はいつでも反応管のキャップの先から別々に取り出し、温度測定用のものは直接、示差熱分析用のものは微少直流電圧計で増巾した後、2ペン式自記記録計に接続する。系内の圧力を一定に保つには第1図に示すような



第1図 実験装置概略

Emil Greiner Co. 製のマノスタットを用いた。一定昇温速度で加熱するためには電位差計式調節温度計を用いた。

また後述するような一定温度に保持して圧力を変化さす実験においては、比例位置式の発振式自動温度調節計を用い、圧力変化は調節コックによつた。

試料としては市販の  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{PbCl}_2$  を用い、中性体としては試料と比熱が大体等しい  $\text{KCl}$  を使用した。

系内を一旦  $10^{-3}\text{mmHg}$  以上の真空にし、その時の圧力計の水銀柱の高さを読取り顕微鏡で読みとり標準とする。しかる後マノスタットを通した回路にきりかえ、アルゴンガスを少量通じ、系内を適当な一定圧力に保持して一定の昇温速度で加熱し示差熱分析を行なう。

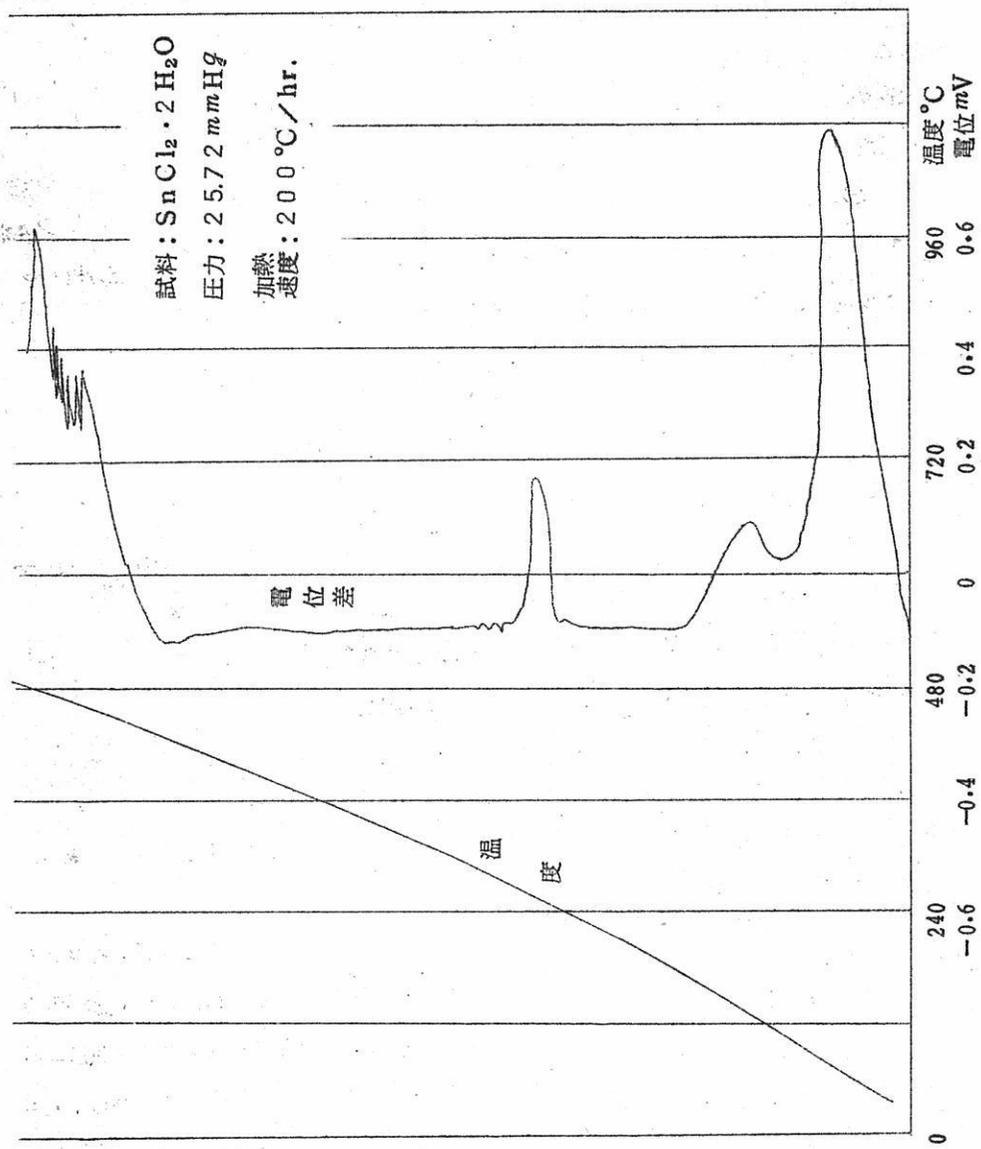
#### 実験結果および考察

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を示差熱分析した結果の代表的な例として第2 a・b 図に示す。この時の条件は圧力が  $25.72\text{mmHg}$ 、加熱速度は  $200^\circ\text{C}/\text{hr}$  である。a の方は自記記録計の結果をそのまま示したものであり、b は便宜上温度と電位差との関係で表らわしたものである。この図によれば、まづ付着水、続いて結晶水のための吸熱反応が認められ、 $250^\circ\text{C}$  付近で融解することを示し、さらに  $400^\circ\text{C}$  付近から急激な気化現象の生ずることを示している。これと同じ方法で、さらに異なつた圧力のもとで沸点を求めた所第1表のような値を得た。

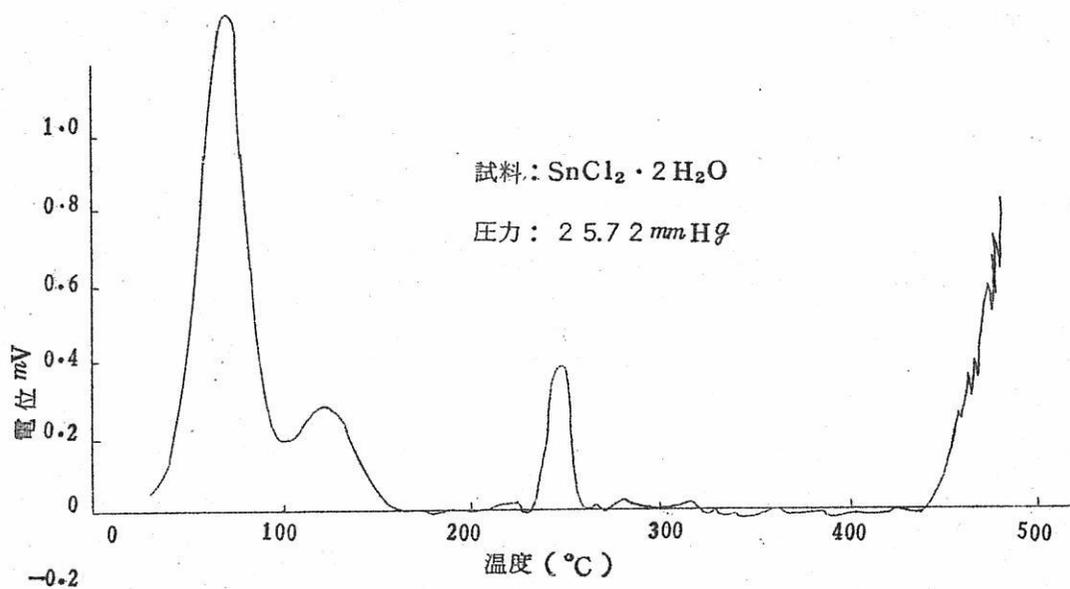
第 1 表

圧力 $\text{mmHg}$	沸点 $^\circ\text{C}$
6.96	380
12.58	401
25.72	432
36.74	445

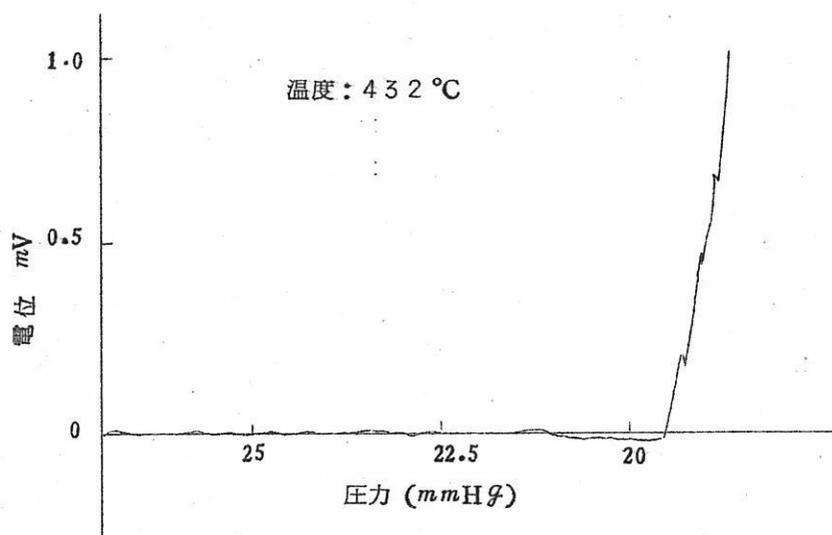
この方法では温度の読みとりが、もつとも大きな実験誤差と考えられるから、上述の方法とは逆に、系内をアルゴンガスで1気圧にし、一定温度に保持した状態より出発し、出来るだけ緩慢に減圧して、急激に気化し始める圧力を測定するならば、さらに正確に蒸気圧を決定し得るとも考えられるので、このような実験を行なつた。その結果の一例を第3図に示し、同様にして行なつた5ケの実験結



第 2 a 図 温度と電位差の関係



第 2 b 图 恒压示差热分析结果



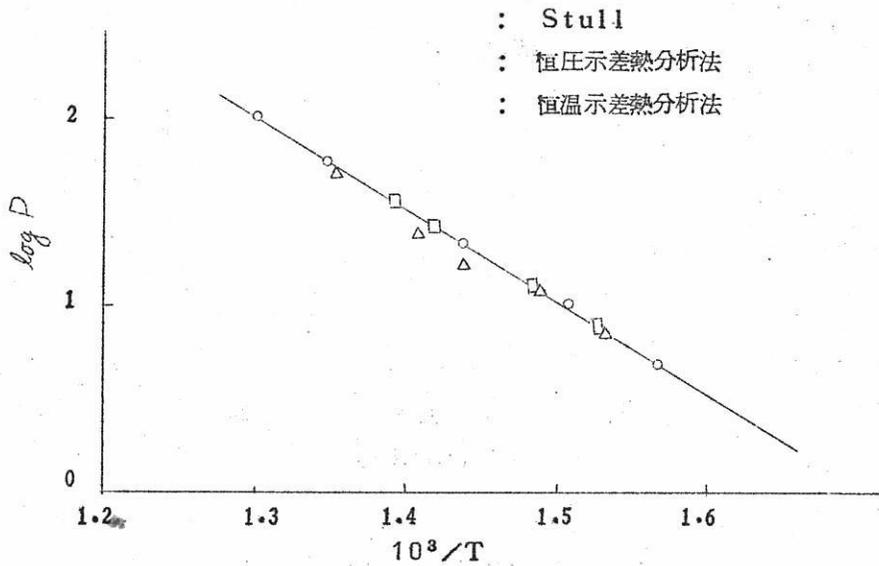
第 3 图 恒温示差热分析结果

果を第2表に示す。

第 2 表

温度 °C	圧力 mmHg
467	50.2
432	19.5
421	16.0
400	12.0
380	6.6

第1表, 第2表に示す2つの方法で求めた  $\text{SnCl}_2$  の蒸気圧値を従来の結果と比較するため第4図に  $\log P$  と  $10^3/T$  の関係にて化学便覧に表示されている Stull<sup>2)</sup> の値とともに示した。恒圧下で求めた第1表の値は Stull の値と非常によく一致し, 恒温のもとで圧力を変化する方法から求めた第2表の値はかなり異なった値を示す場合があ



第 4 図

ることを示している。

この方法では減圧速度が大きく影響することは当然予想されるが、本実験では単にコックの調節によつていたので、加熱速度の影響以上に誤差を生ずることが考えられ、実験結果の中3点が低圧側に偏倚しているのは減圧速度が速すぎたことに起因するものと見做される。圧力調節が精密に行なわれる方法があれば、一定の温度のもとで圧力を減少して示差熱分析を行なう方法も有利な蒸気圧測定法であろう。この場合の圧力変化の速度と同じようなことが、先に行なつた恒圧下の実験の加熱速度についても考えられるから、 $200^{\circ}\text{C}/\text{hr.}$ 以外に $100^{\circ}\text{C}/\text{hr.}$ 、 $50^{\circ}\text{C}/\text{hr.}$ と云う加熱速度で実験した。その結果は加熱速度が遅くなるとかえつて気化現象の著しくなる温度を読みとり難くなるので、一応本研究では先の第4図の結果とも考えあわせて $200^{\circ}\text{C}/\text{hr.}$ を適当な加熱速度と見做した。

つぎに二元熔融塩化物中の成分塩化物の蒸気圧を決定するためにこの方法を応用してみた。この場合1成分の蒸気圧に比して、他成分の蒸気圧は無視し得る程度であることが必要である。また実験中の試料組成の変化について十分考慮しなければならない。本研究では状態図が既知で、低融点の $\text{SnCl}_2 - \text{PbCl}_2$ 二元系を選び $N_{\text{SnCl}_2} = 0.25$ 、 $0.50$ 、 $0.75$ の3種の組成の熔融塩中の $\text{SnCl}_2$ の蒸気圧を決定した。

その結果を第3表に示し、またその代表例は第5図に $N_{\text{SnCl}_2} = 0.75$ 、圧力 $10.16 \text{ mmHg}$ なる条件の実験結果を示す。この図によれば融点特に融解終了温度が、決定し得ない。状態図を決定することを目的とするならば、さらに昇温速度の問題等厳密に検討しなければならない。本研究では電位差計式調節温度計を用いているので昇温速度が完全に一樣にならない。その誤差が示差熱分析用の電位差にかなり顕著に影響をおよぼすことは本研究から認められた。

この実験結果は必ずしも満足すべき値を示していないが、一応 $\text{SnCl}_2$ の活量を計算すれば、いずれもラウールの法則より負の方に偏倚した傾向を示している。しかし乍ら前述の如く、実験中の試料組成の変化を考慮するならば、さらに理想溶液に近い値を示すようになる。

## 結 言

以上示差熱分析法を用いて熔融塩の蒸気圧を決定する方法を試みたが、その結果かなり

第 3 表

	圧力 $mmHg$	沸点 $^{\circ}C$
$N_{SnCl_2}$ $= 0.75$	10.16	407
	19.48	445
	34.32	460
$N_{SnCl_2}$ $= 0.50$	7.74	417
	12.76	448
	24.32	461
$N_{SnCl_2}$ $= 0.25$	3.06	419
	18.84	516
	33.08	523

の精度で蒸気圧を測定し得ることを認めた。また今後さらに加熱速度その他の因子に留意すれば溶融塩の融点と、蒸気圧を同時に決定することも可能であろう。本研究はマノスタットの性能上  $100 mmHg$  以下の場合についてのみ実験しているが、原理的には圧力に制限はないと云うことが、この方法の大きな特長であろう。溶融塩以外のいかなる物質の蒸気圧測定にも、さらにまた多くの反応圧、分解圧等の決定にもこの方法は広く利用し得るものと思う。

## 参 考 文 献

- 1) M.M.Markowitz, D.A.Boryta: J.Phys. Chem. 66, 1477 (1962)
- 2) D.R.Stull: Ind.Eng.Chem., 39, 540 (1947)

# 融解塩浴を用いるアルミニウムの電着 (過電圧の測定)

大阪府立大学工学部

林 忠夫・吉田 誠・石田武男

## 1. 緒 言

アルミニウムは非常に軽く、大気中での耐食性がよく、電気的特性もすぐれているので、工業材料のみならず、鉄鋼製品の耐食皮膜、電子工業部品などその利用の途は広い。すでに、鉄鋼線材へのアルミニウムメッキはホットディップ法<sup>1)</sup>が工業化されている。

一方、アルミニウムは水溶液から電着することができないので、従来からも各種の非水浴媒浴及び融解塩浴からのアルミニウムの電着について多くの研究がなされ、とくに有機浴媒浴<sup>2)</sup>については新しいメッキ浴が開発されている。

融解塩浴を用いるアルミニウム電着については、古く1854年Bunsenの研究以来、各種の浴について検討が加えられ、とくに $\text{AlBr}_3\text{-KBr}$  浴を用いた亀山ら<sup>3)</sup>、 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$  浴を使用したPlotnikov<sup>4)</sup>ら、 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$  浴を用いたWade<sup>5)</sup>ら、Yntema<sup>6)</sup>らの報告がある。最近においては、Collins<sup>7)</sup>、久松<sup>8)</sup>、緑川<sup>9)</sup>、宮平<sup>10)</sup>、Mohan<sup>11)</sup>らにより $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$  (または $\text{KCl}$ ) 及び $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$  浴を用いたアルミニウム電着が再検討されている。

このように、融解塩浴を用いるアルミニウム電着については、主としてその実用的見地から検討がなされてきたが、その電着反応の理論的解析については実験の困難さのために水溶液電解の場合ほど検討されていなく、なお不明な点が多い。

水溶液からの電着反応についてはここ十数年来電気化学の著しい進歩にともなうて、電極反応の理論的解析、とくに速度論的な取扱いが活発に行なわれるようになり、電着反応機構の研究がようやくその成果をおさめてきた。

本研究においては融解塩浴を用いるアルミニウム電着反応の機構を明らかにすることを目的としさらに、すぐれた工業的アルミニウムメッキ法の開発を意図するものである。

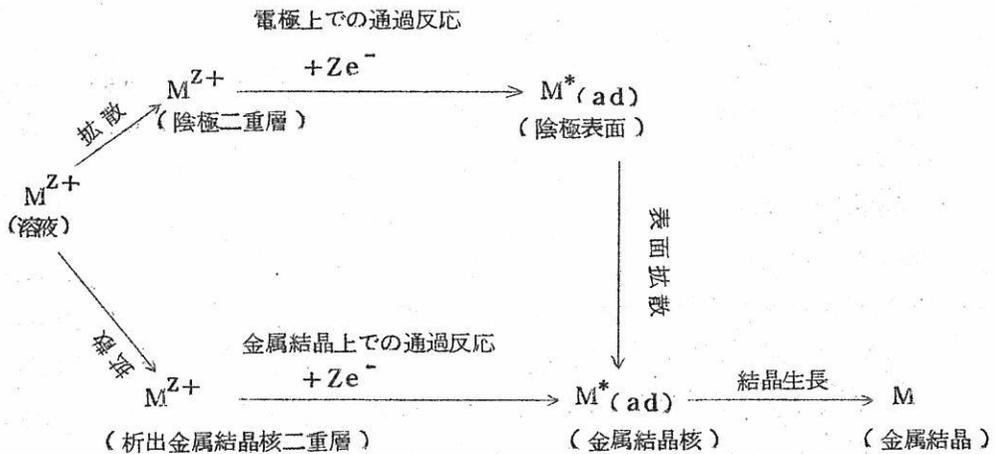
## 2. 理論

一般に電解浴中の金属イオン $M^{Z+}$ が電着する過程はつぎの三つの素反応に分けられる。

- ①  $M^{Z+}$ の電解浴沖合から放電位置への移動(拡散)
- ②  $M^{Z+} + Ze^- \rightarrow M^*$  (放電)
- ③  $M^* \rightarrow M_L$  (結晶化)

さらに結晶生長という点を考慮に入れるとad-atomの表面拡散を経る場合も考えられる。

この様子を模式的に示すとつぎのようになる。



このような反応段階において金属イオンはいくつかのエネルギーの山を越えねばならなく、そのうちで最も高い山に相当する反応が全電極反応の律速過程になる。いいかえると最も遅い反応が律速段階となる。このような場合に、金属電着の過電圧と電流密度との間には反応の種類によつて特長ある関係が求められることになる。

電極反応の解析において最も重要な問題は、反応の形式を明らかにすることである。(たとえば、目的とする反応が活性化支配であるか、あるいは拡散支配であるかなど)

一般に融解塩浴における金属電着反応については活性化支配の反応は少なく、かなり高

い電流密度でも活性化過電圧は存在しないといわれている\*。

しかし、反応が活性化支配の場合には、水溶液系について認められている Tafel 常数、交換電流密度、 $i_0$ 、遷移係数、 $\alpha$  の決定も可能であり、それによつて反応機構の解析ができる。

また、直流法による限界電流密度の測定によつて定常状態における拡散律速についての知見は得られるが、非常に速い反応に対しては、いわゆる Relaxation method が必要になつてくる。

Relaxation method にはつぎの三つがある。

i) Galvanostatic method (定電流法)

ii) Potentiostatic method (定電位法)

iii) A. C. method (交流法)

融解塩浴における A. C. 法の適用限界は  $k^0 \leq 1 \text{ cm sec}^{-1}$  といわれ、さらに速い反応に対しては定電流法が適している<sup>12)</sup>。(  $k^0 \leq 10^3 \text{ cm sec}^{-1}$  )

定電位法については Laitinen<sup>13)</sup> らが Double pulse method 及び Voltage step method を用い、KCl-LiCl 共融浴における各種金属の電着反応の交換電流密度を求めたものがある。

Galvanostatic transient method は最近とくに関心をよび Bockris<sup>14)</sup> ら、Gerischer<sup>15)</sup> らにより水溶液からの電着反応機構の解析に利用され、最近融解塩浴についても Bockris<sup>16)</sup> らにより Ag/AgNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> 系について検討されている。

著者らは定電流インターラプター法により、AlCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl 融解塩浴からのアルミニウム電着反応について過電圧 - 時間曲線の測定を行ない、電極反応機構について考察した。

---

\* Piontelli らは Pb, Zn, Cd, Sn, Mg, Al, Ni, Cu などの金属のハロゲン化物融解塩浴からの電着において、高電流密度でも活性化過電圧は存在しないと述べている。

### 3. 実 験

#### 1) 装 置

a) 電解槽 本実験においては融解塩浴として比較的低温(140-180°C)の $\text{AlCl}_3$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$ 三元浴を用いたので、電解槽はバイレックスガラス製を使用した。 $\text{AlCl}_3$ が昇華しやすく、かつ吸湿性のために電解槽の接合部はすべてスリ合わせとした。第1図に電解槽を示す。浴温度の調節はアロメクロメル熱電対を使用して、発振式自動温度調節計(千野製, E560)を用い、水銀リレーにより電気炉電源の開閉を行ない、できるだけ温度が一定になるようにした。140-180°Cの測定範囲では $\pm 2-3^\circ\text{C}$ 以内で恒温に保つことができた。

b)  $\text{AlCl}_3$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$ 融解塩浴の調製 アルミニウム電着浴として低温で融解する $\text{AlCl}_3$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$ 系( $\text{AlCl}_3$ (75-80wt%) $-\text{NaCl}$ (10-12.5wt%) $-\text{KCl}$ (10-12.5wt%))の浴組成を用いて実験を行なった。

$\text{AlCl}_3$ は不純物を除去するために前報<sup>2)</sup>にしたがって昇華法により精製した。この精製した $\text{AlCl}_3$ および予め120°Cに十分乾燥した $\text{NaCl}^*$ 及び $\text{KCl}^*$ を用いて上記浴組成の融解塩浴をつくる時は、ほとんど無色透明の融液が得られた。しかし、浴中に不純物(Fe, Siなど)が含まれると融解液は褐色を帯び水分の吸収により一層色調が濃くなった。所定の浴組成に調製した融解塩浴は、Fe陰極( $\phi 2\text{mm}$ ,  $3\text{cm}$ )を用いて、電流密度 $1.7\text{A}/\text{dm}^2$ で約1時間前電解を行なつてから過電圧の測定をするようにした。

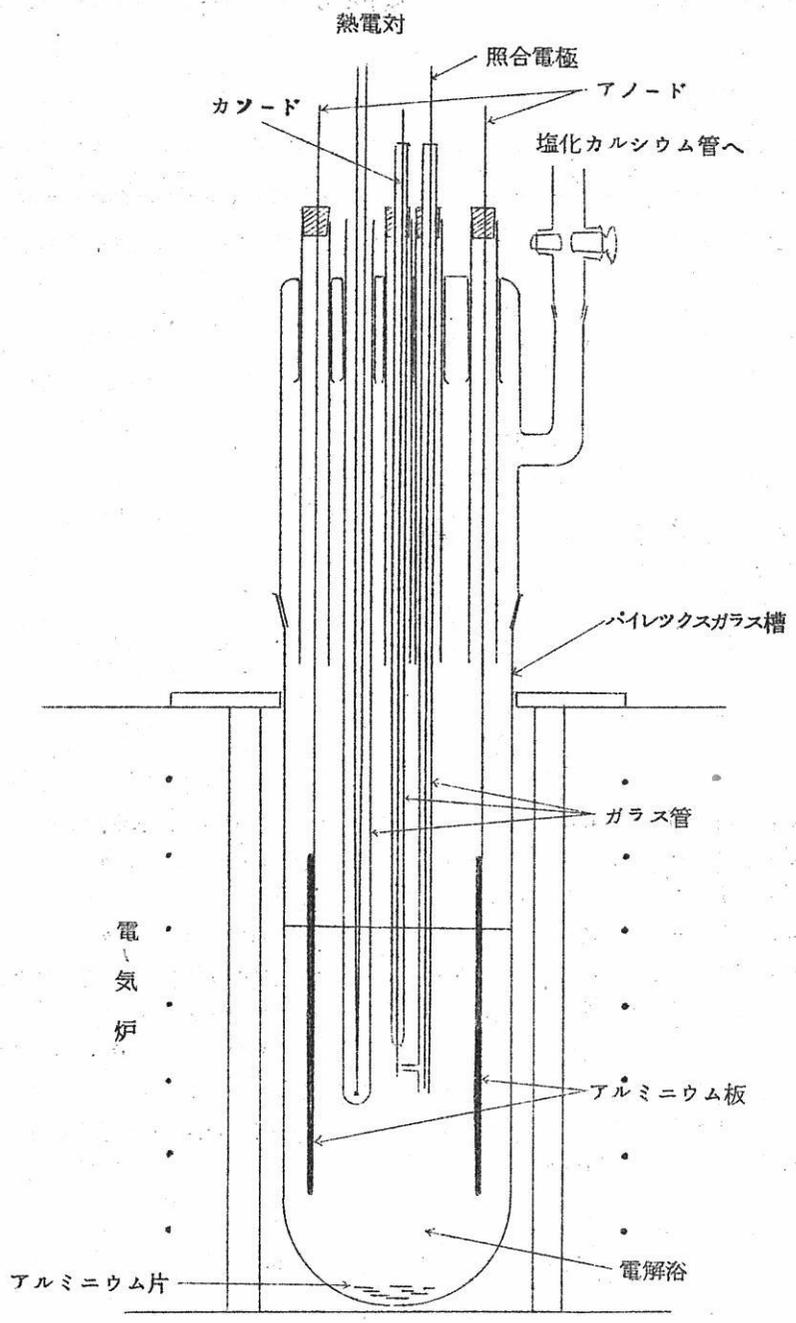
c) 電極 照合電極には純アルミニウム中性極(99.3%)を用い、Luggin型ガラス毛细管により陰極に接近して設置した。

陽極は $70 \times 30 \times 1\text{mm}$ の純アルミニウム圧延板(99.99%)を用い、 $\phi 2\text{mm}$ のアルミニウム線で浴中に吊した。

陰極は $\phi 1\text{mm}$ の白金微小電極(表面積ca.  $0.3\text{cm}^2$ )上にアルミニウムメッキしたものを測定極として用いたが、融解塩浴中で白金電極上に直接アルミニウムメッキを行なう場合、しばしばメッキが不均一で過電圧の測定に再現性が得られないことがわかつたので、

---

\*  $\text{NaCl}$ 及び $\text{KCl}^*$ はいずれも試薬特級品を用いた。

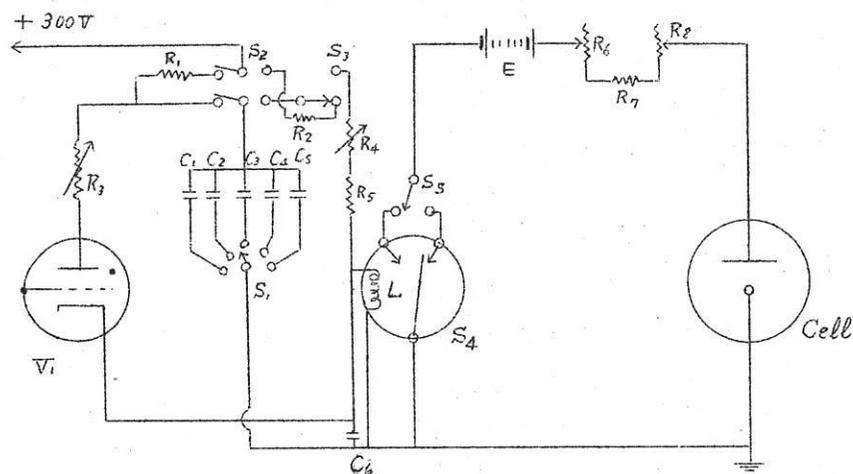


第1図 電 解 槽

別の装置によつて有機溶媒浴\*を用いて白金電極上に密な、均一なメッキを行ない、測定電極として使用した。

ii) 過電圧の測定装置及び方法

過電圧の測定を直接法のみならず間接法で行なうためにインターラプターを試作した。インターラプターは第2図に示すように、サイラトロンを用い、高圧水素封入水銀接点リレー(C. P. Clare Co. Hg-1002型)を周期的に開閉することにより、立ち上り時



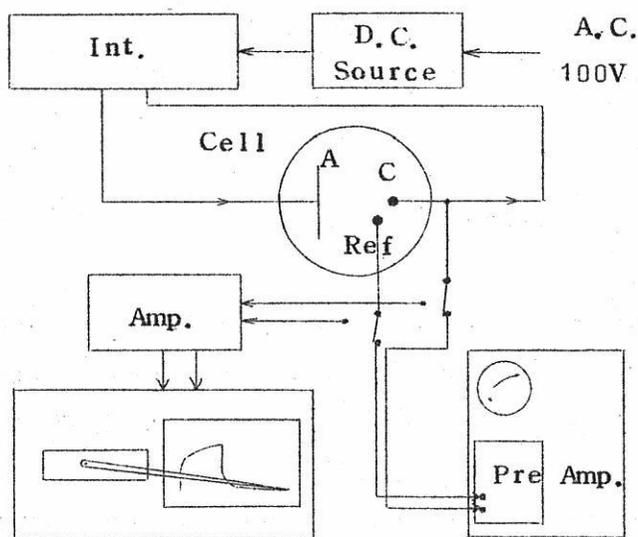
C <sub>1</sub>	0.1 μF	R <sub>1</sub>	1 MΩ	S <sub>1</sub>	Rotary Switch
C <sub>2</sub>	0.5 "	R <sub>2</sub>	10 KΩ	S <sub>2</sub>	DPDT "
C <sub>3</sub>	1 "	R <sub>3</sub>	10 " var	S <sub>5</sub>	"
C <sub>4</sub>	5 "	R <sub>4</sub>	10 "	S <sub>3</sub>	Micro "
C <sub>5</sub>	20 "	R <sub>5</sub>	5 KΩ	S <sub>4</sub>	Hg wetted contact
C <sub>6</sub>	100 "	R <sub>6</sub>	5 " var		Relay
		R <sub>7</sub>	2 KΩ		(Hg-1002, C. P. Clare Co.)
		R <sub>8</sub>	250 " var		
V <sub>1</sub>	Thyratron 2D21	L	Coil inside Relay		
E	90V Battery				

第2図 インターラプター配線図

\* 有機溶媒浴としては、AlCl<sub>3</sub>、3M/l, LiAlH<sub>4</sub> 0.5-1M/l, エーテル浴を用い、電流密度、3.1 A/dm<sup>2</sup>, 45 min, アルミニウムメッキを行なった。

間の短い、チャタリングのない電流パルスが発生させるもので、電解用電源としては90V乾電池を使用した。電流パルス波形の特性は電流ONの場合の立ち上り特性は約2 $\mu$ secでかなりよいが、OFFの場合は約20 $\mu$ secと良好な遮断を示さないことがわかった。しかし本実験においては過電圧のBuild upを観測することを目的としたので、このようなパルス特性で差し支えないものと考えられる。

電流ON(あるいはOFF)直後の陰極電位の変化をシンクロスコープ(岩崎通信機SS5102)で観測し、陰極電位のBuild upあるいはDecay curveを接写装置を



Pen-Oscillo

Syncroscope

- A アルミニウム陽極
- C アルミニウムメツキPt陰極
- Ref. アルミニウム照合電極
- Int. インターラプター(第2図参照)
- Amp. ペン書きオシログラフ用直流増巾器(渡辺測器, MA-PA型)
- Pen-Oscillo ペン書きオシログラフ(渡辺測器, EO-I型)
- Pre Amp. 高感度差動型増巾器(岩崎通信機SP-02DFH-A)
- Syncroscope シンクロスコープ(岩崎通信機SS5102)

第3図 過電圧測定装置

つけたカメラにより写真撮影した。(F. 1.4, 開放, SSSフィルム使用)。アルミニウム電着における陰極過電圧は非常に小さいのでシンクロスコープの垂直増巾器には、高感度差動型(岩崎通信機SP-0 2DFH-A)を用いた。

シンクロスコープを用いて短時間の過電圧のBuild upおよびDecayカーブを測定した後、全過電圧を測定するために、ペン書きオシログラフ(渡辺測器, EO-I型, 直流増巾器PA-I, MA-1接続)を用いて過電圧-時間曲線を求めた。ペン書きオシログラフの掃引時間は30 mm/sec(低電流密度)~60 mm/sec(高電流密度)で測定したが、電流密度1.59 A/dm<sup>2</sup>以上になると過電圧-時間曲線に定常状態が見られなく、濃度分極の影響があらわれてくることがわかった。

実験装置の配置図を第3図に示す。

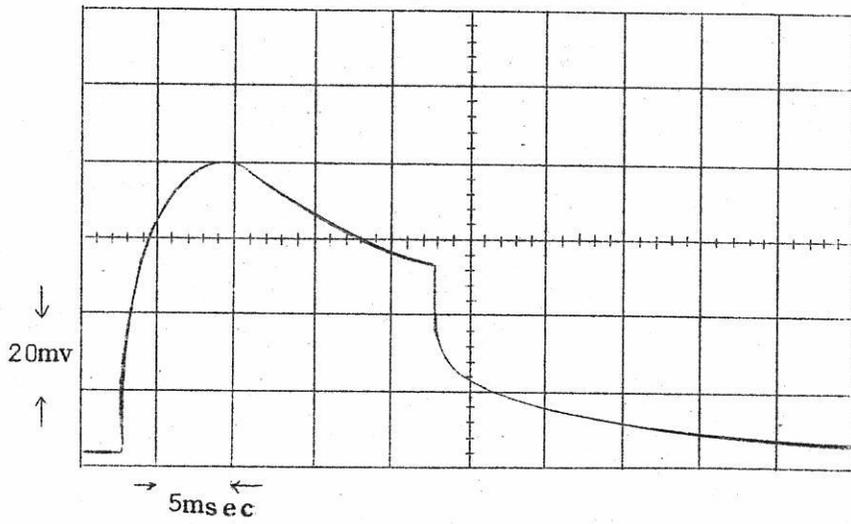
#### 4. 実験結果ならびに考察

AlCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl(80:10:10)融解塩浴からのアルミニウム電着反応における陰極過電圧は通常の水溶液からの金属電着の場合にくらべ非常に小さく、しかも再現性はあまりよくなかった。とくに陰極の前処理によって過電圧の大きさが著しく変化することは、理論的解析を困難にさせるものと考えられる。

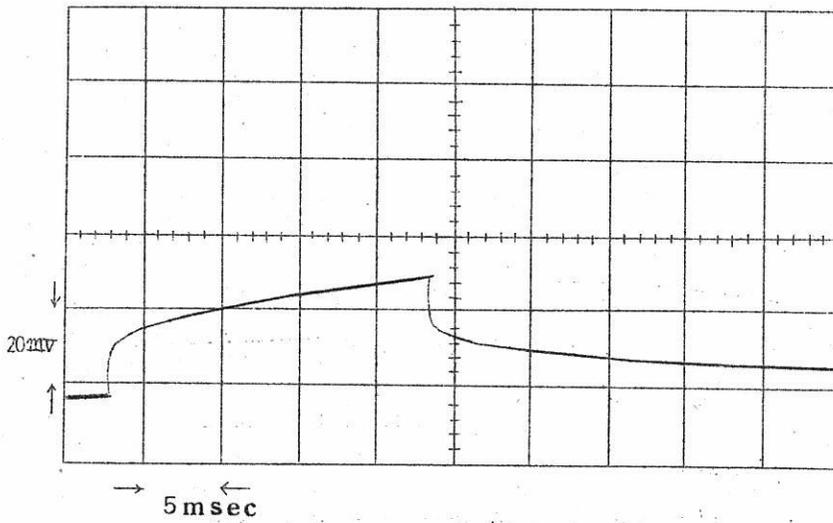
本実験において得られた結果は、再現性の点では必ずしも満足できるものではないが、分極現象について一応の傾向を知ることができた。

被測定融解塩浴中でPt陰極上にアルミニウムメッキした陰極の場合は、平衡電位が得られにくく、測定値の再現性が非常に悪いことがわかったので、陰極には有機溶媒浴からPt線上にアルミニウムメッキしたものを測定極とした。

また、融解塩浴に測定極を浸漬した直後、測定した過電圧の値は異常に大きく、過電圧-時間曲線(Build up curve)に極大値が認められた。この極大値は測定時の条件によっていろいろ異なり、一定値が得られにくい。第4図にその一例を示した。第4図a), b), d)はいずれも異なる電極について同一条件で過電圧( $\eta_t$ )-時間(t)曲線を測定したものであるが、 $\eta_t-t$ 曲線の極大値が電極の種類および浸漬時間によって異なることがわかる。この極大値は電極の浸漬時間によって減少し、(a')参照)そのあらわれる時間がおくれる傾向にある。

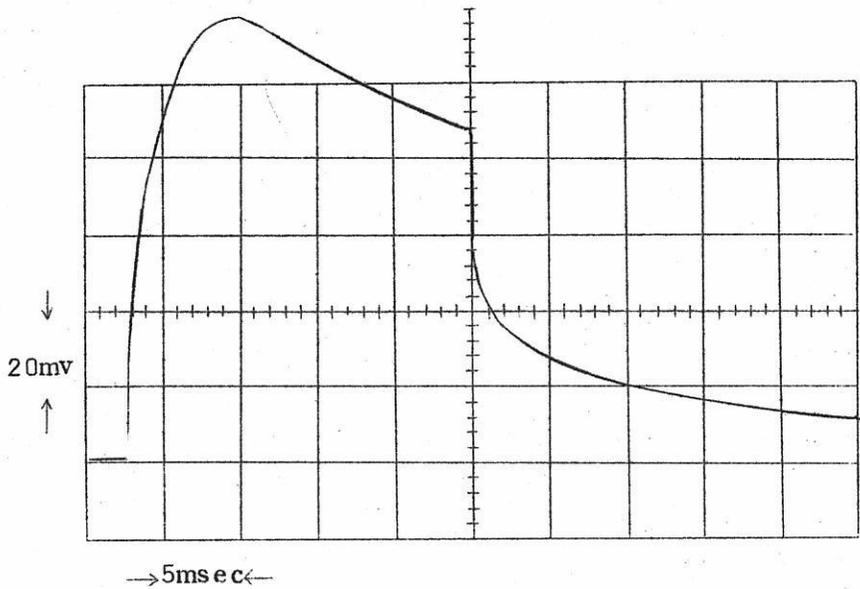


a) 陰極浸漬直後, C.D.  $0.94 \text{ A/dm}^2$  ( $140^\circ\text{C}$ )  
電極(1)

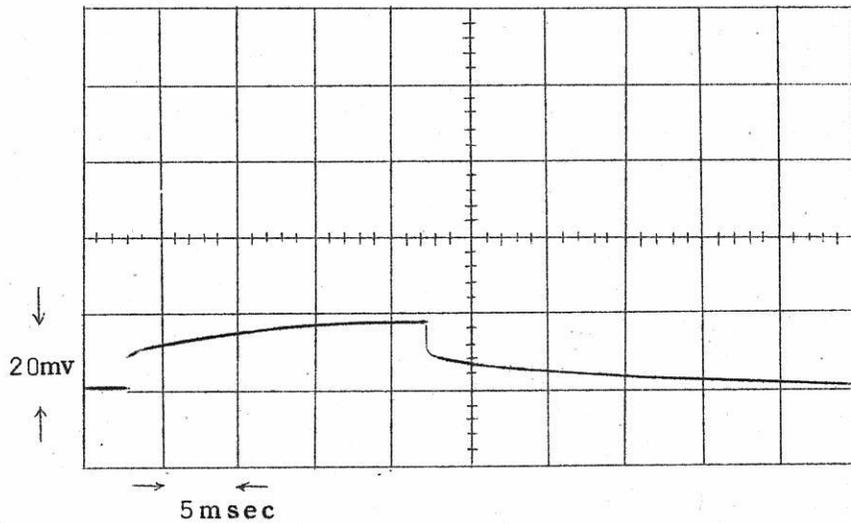


a') 電極(1)を10分間浴中に浸漬後, C.D.  $0.94 \text{ A/dm}^2$   
( $140^\circ\text{C}$ )

第4図  $\eta_t - t$  曲線

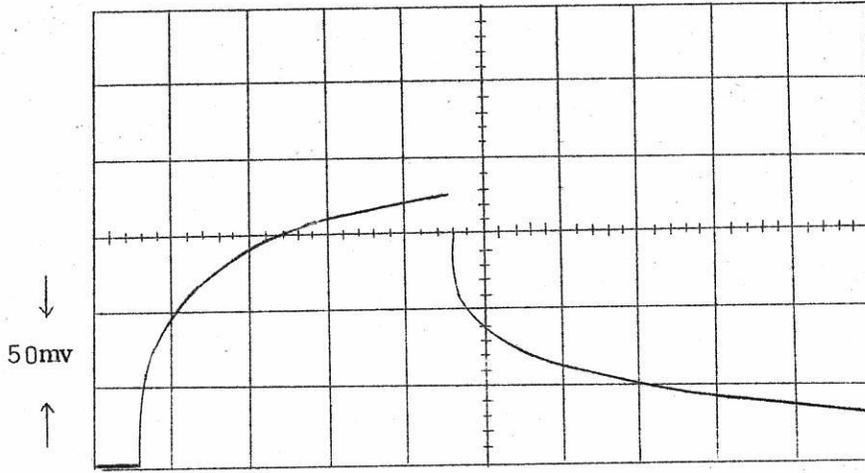


b) 陰極浸漬直後, C. D.  $0.94 \text{ A/dm}^2$  ( $150^\circ\text{C}$ )  
電極 (2)



c) a')の測定後,  $0.94 \text{ A/dm}^2$ , 10min 逆電後測定  
C. D.  $0.94 \text{ A/dm}^2$ , ( $140^\circ\text{C}$ )

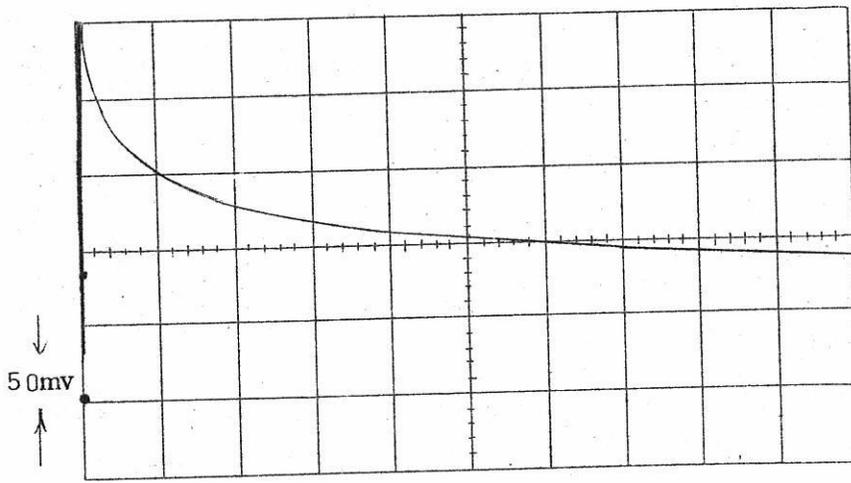
第4図  $\eta_t - t$  曲線



→5ms ←

d) 陰極浸漬直後, C. D.  $0.94 \text{ A/dm}^2$ , ( $140^\circ\text{C}$ )

電極(3)

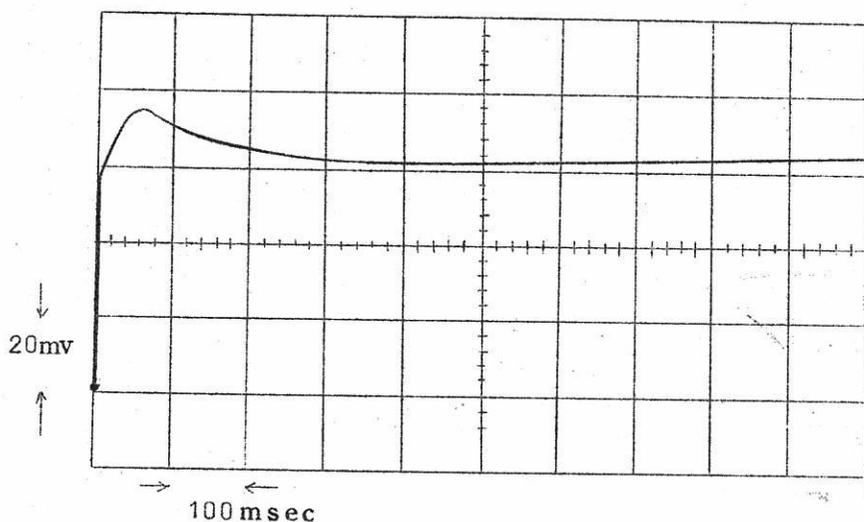


→1 sec ←

e) d)測定後, C. D.  $0.94 \text{ A/dm}^2$ , ( $140^\circ\text{C}$ )

電極(3)

第4図  $\eta_t - t$  曲線



f) 各測定毎に逆電を行なった場合，C.D.  $3.5 \text{ A/dm}^2$  ( $140^\circ\text{C}$ )

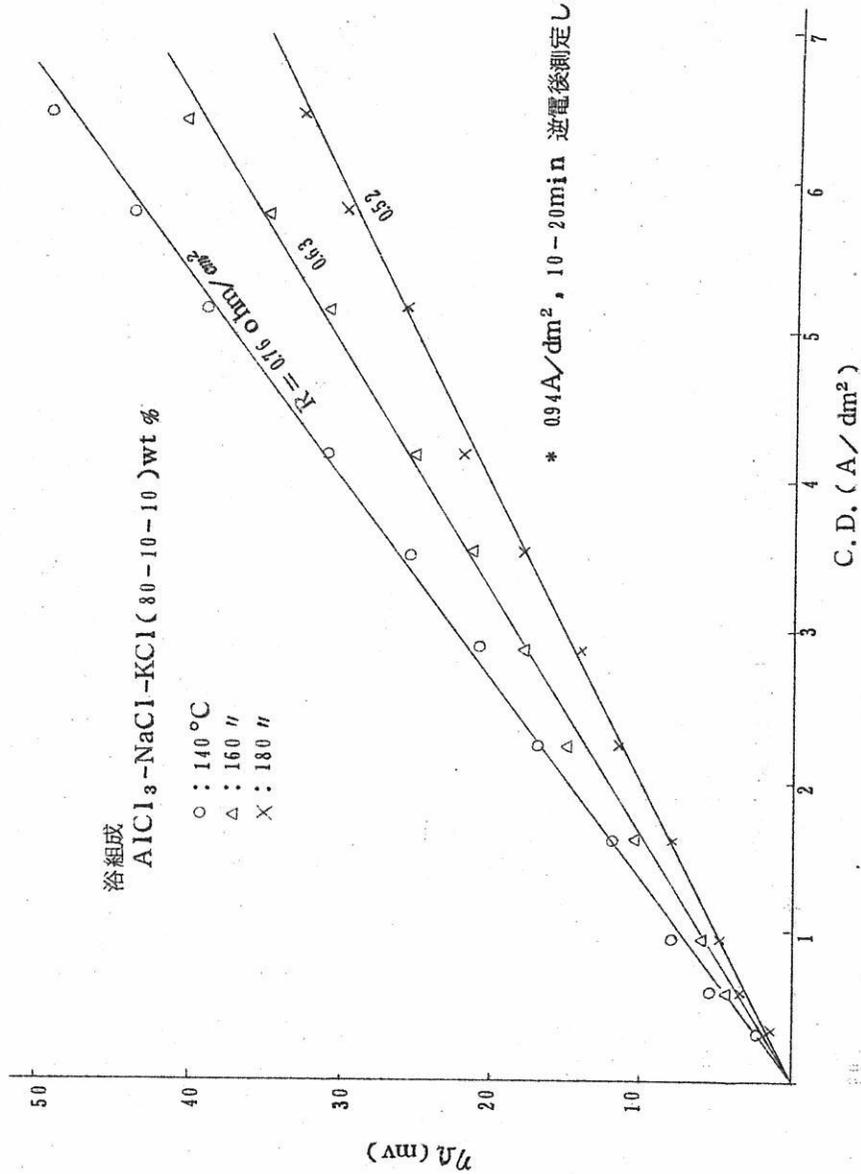
第4図  $\eta_t - t$  曲線

この  $\eta_t - t$  曲線に極大値の生ずる原因としては，Pt 電極上にアルミニウムメッキをした後，乾燥のため空气中にさらすので，アルミニウム表面に酸化皮膜が形成され，融解塩浴中でも不活性状態を示し，電着初期における活性点の減少によるものと考えられる。

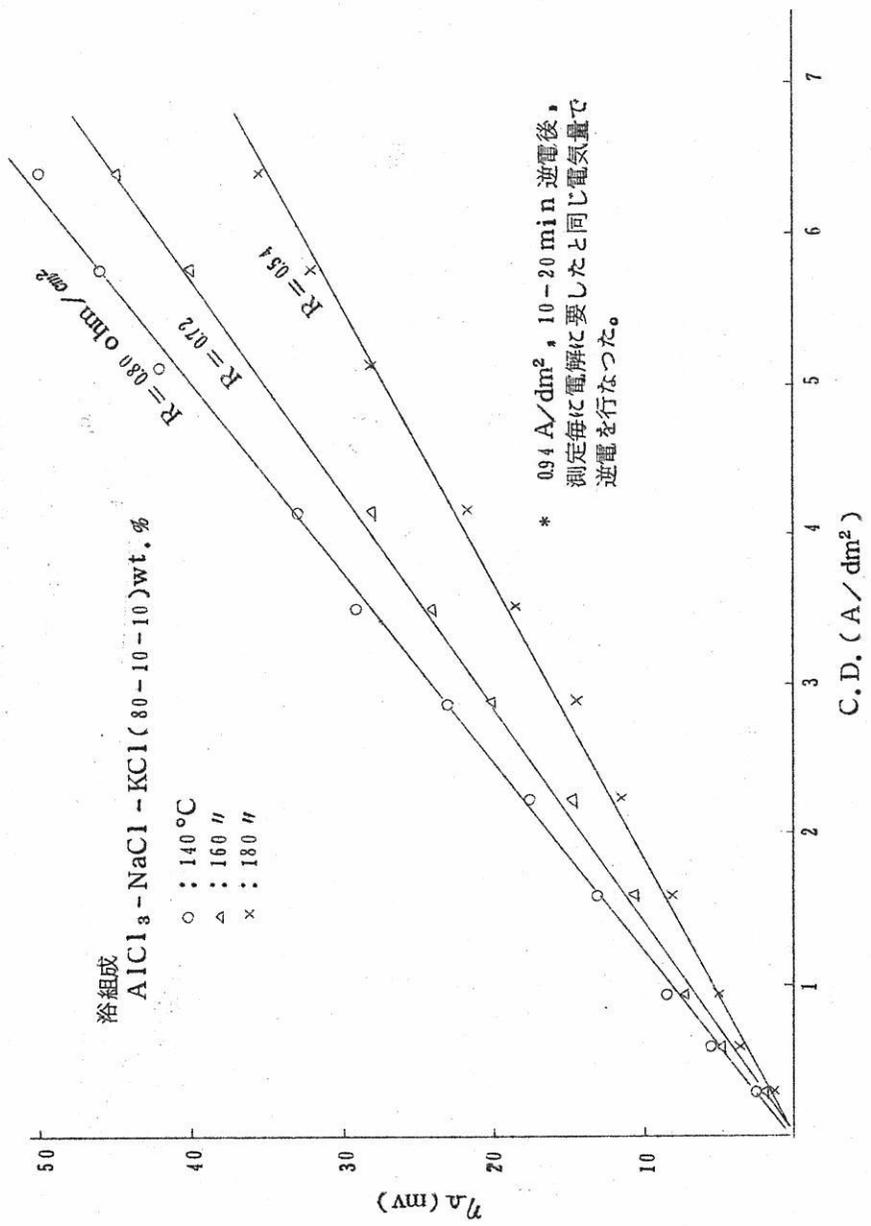
このような難点を除き，均一で，純粋な，酸化皮膜のない電極表面を得るためには，電極を融解塩浴中でアルミニウムメッキを行なうか，あるいはアルミニウム表面を逆電解（陽極溶解）によつて酸化皮膜を溶解する方法が考えられる。前者は，電極表面が一様でないために（不活性点の存在による）均一，ち密な電着が得られにくいので，本実験では後者を採用した。

アルミニウムメッキ白金陰極を融解塩浴に浸漬後， $0.94 \text{ A/dm}^2$ ， $10 - 20 \text{ min}$  陽極溶解したのち，過電圧を測定すると，はじめに見られたような極大値は著しく減少した（a'）とc）を比較）。しかし，その極大値は完全には消失せず，その発生の時間が遅れる傾向にあることがわかる（第4図f）参照）。

この場合，陽極溶解によつて，アルミニウム陰極表面は一応酸化物のない純粋な結晶面があらわれるものと考えられるが，融解塩浴中に浸漬している間に再び不活性点を生ずる



第5図 抵抗過電圧 - 電流密度曲線



第6図 抵抗過電圧 - 電流密度曲線

可能性もある。(たとえば、不純物金属の吸着、未解離の塩類の吸着、ガス吸着など)。

このように電極表面状態の変化によつて、過電圧の値が著しく変化するので、分極曲線の再現性はよくない。ここでは数回の実験から得られた過電圧の特性について以下項目別に述べることにする。

#### i) 抵抗過電圧及び IR 降下

インターラプタ法によつて観測される  $\eta_t - t$  曲線の  $t \rightarrow 0$  における過電圧の大きさを抵抗過電圧 ( $\eta_\Omega$ ) 及び IR 降下として分離測定した。

このようにして得られた  $\eta_\Omega - C, D.$  (電流密度) 曲線の代表的なものを第5図及び第6図に示す。第5図の測定値は過電圧測定前に逆電解し、低電流密度から順次連続して  $\eta_t - t$  曲線を測定したものであるが、第6図では一定電流密度の過電圧の測定毎に、逆電を行ない  $\eta_t - t$  曲線を測定した結果である。

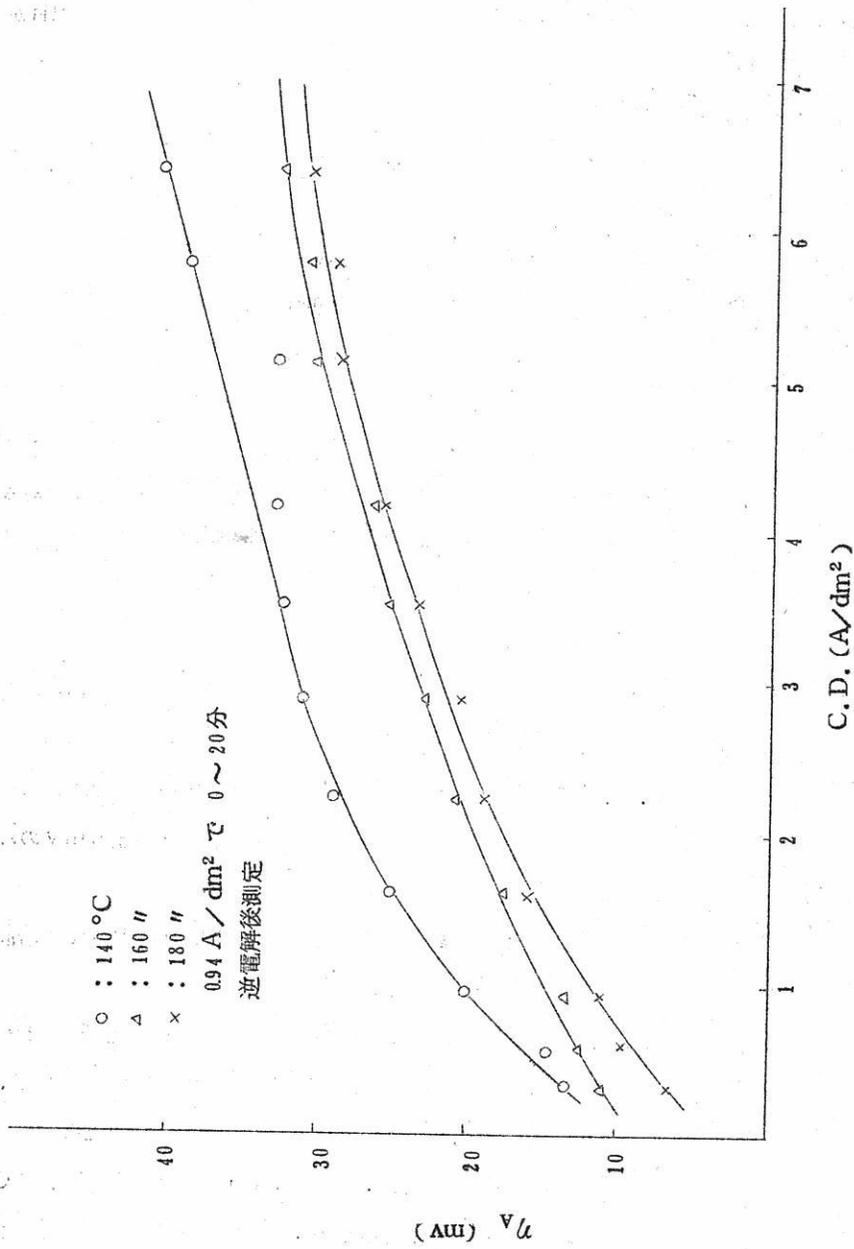
第5及び6図から明らかなように、 $\eta_\Omega$  は電流密度に比例し、かつ温度が上昇すると減少する傾向にある。この場合  $\eta_\Omega$  の測定値は再現性良好で直線の勾配から抵抗値を求めると約  $0.5 - 0.8 \text{ ohm/cm}^2$  が得られた。温度上昇による  $\eta_\Omega$  の減少は融解塩浴の導電度の増加によるものと考えられる。

#### ii) 活性化過電圧

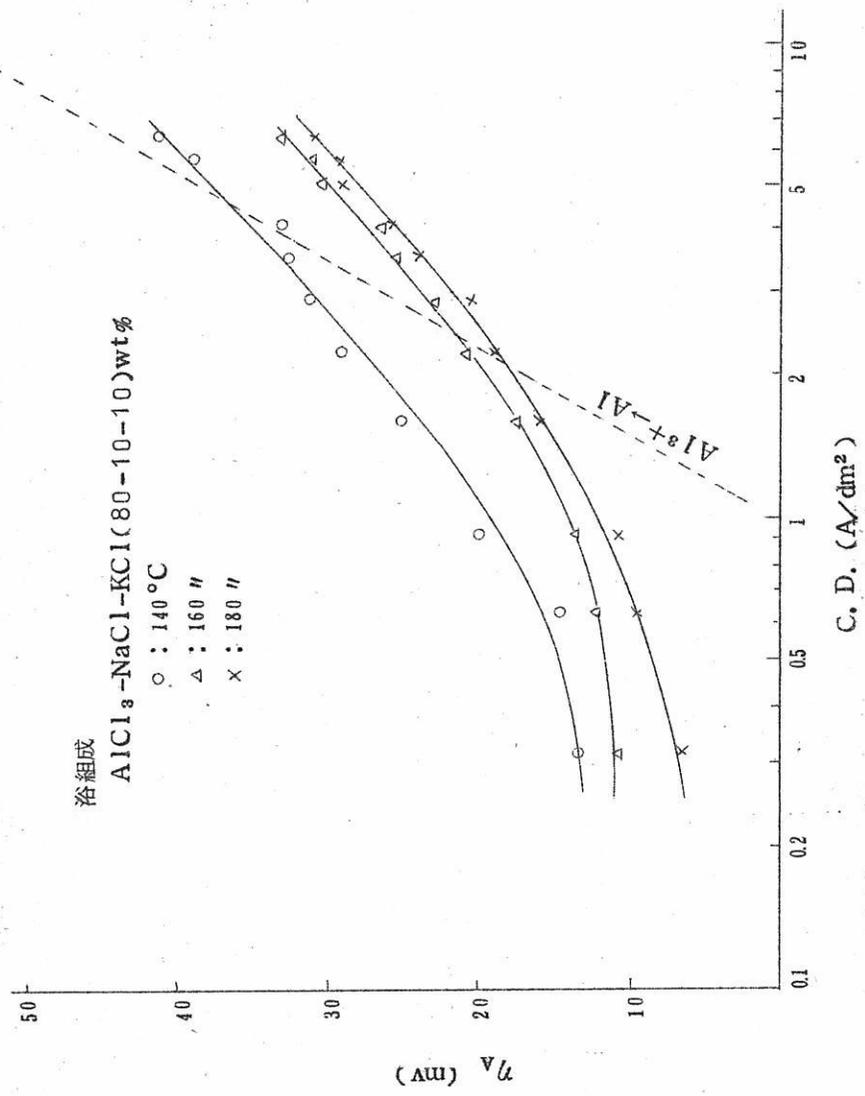
濃度過電圧 ( $\eta_c$ ) の影響があらわれないと考えられるある一定時間後の全過電圧 ( $\eta_t$ ) から前述の抵抗過電圧 ( $\eta_\Omega$ ) を差し引いた値をここでは活性化過電圧 ( $\eta_a$ ) とした。第7図に代表的な  $\eta_a - C, D.$  曲線を示す。温度の上昇によつて過電圧が減少するのは金属イオンの活性度が変化するものと考えられる。これらの過電圧の値は平均士 5 mV のばらつきが認められた。

このような活性化過電圧がいわゆるイオン放電の律速過程によるものとするれば、水溶液電解においてよく確かめられている Tafel 式が成立する筈である。

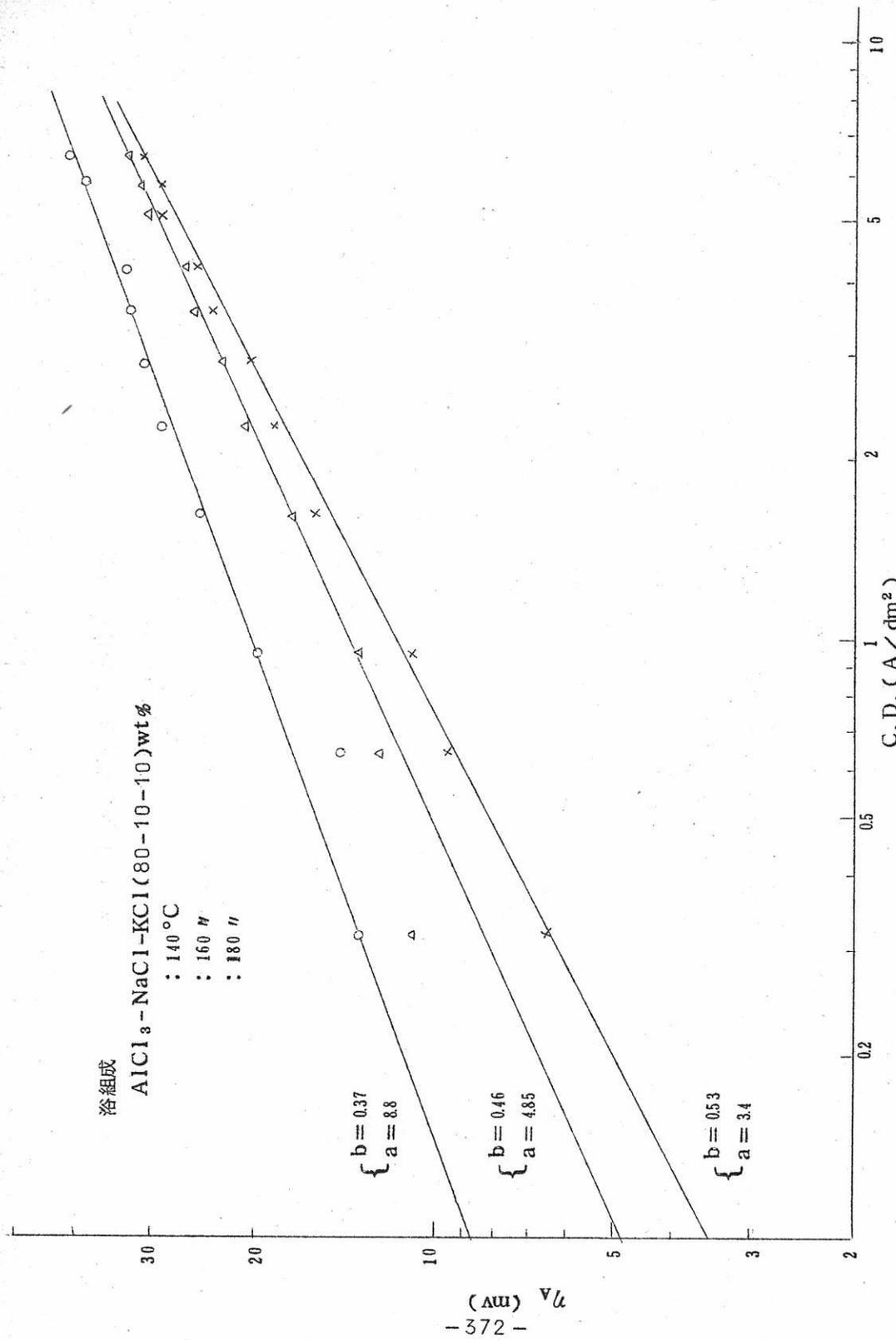
第8図に、 $\eta_a - \log C, D.$  曲線を示したが、電流密度  $1.0 - 5.0 \text{ A/dm}^2$  においては直線関係が認められる。しかし、この場合の過電圧の値は 50 mV 以下であるので、この測定範囲では Tafel 式を適用することはできない。第8図中点線で示した直線はアルミニウム電着反応のパラメーターとして  $\alpha = 0.5$ ,  $Z = 3$ , ( $T = 413^\circ (140^\circ \text{C})$ ) と仮定したときの Tafel 線の勾配 ( $\frac{RT}{\alpha ZF}$ ) を示すが、実測値と一致しないことがわかる。したがつて、このような条件では金属イオンの放電のみが反応律速段階とは考えられなく、さらに高電流密度領域についての反応過程の検討が必要である。融解塩浴を用い



第7図 活性化過電圧 - 電流密度曲線



第8圖 活性化過電圧 - 電流密度曲線



第9圖 活性化過電圧 - 電流密度曲線

るアルミニウム電着の場合には、 $C, D, 6 A/dm^2$  以上で析出が樹枝状になり易く、過電圧の測定値が一層再現性不良となる難点がある。

緑川<sup>17)</sup>は、 $AlCl_3-NaCl-KCl(80-10-10)$  融解塩浴を用い、陰極に鉛枝を用いたときの陰極電位をアルミニウム中性極に対し測定し、陰極電位 ( $\Delta E_-$ ) と電流密度 ( $Dk$ ) との間につきの実験式を提出した。すなわち、

$$\log \Delta E_- = a + b \log Dk$$

(ここで  $a, b$  は定数)

緑川は多くの実験から平均法で  $a = 2.31, b = 0.781$  を得た。

本実験の測定値をこれに準じて解析を行なったが、

$$\log \eta_a = a + b \log i$$

が実験的に求まることがわかった。第9図にその結果を示す。第9図から明らかのように  $\log \eta_a - \log i$  は直線関係が得られ、直線の勾配 ( $b$ ) は温度の上昇とともに増大する傾向が認められた。この場合、温度  $140-180^\circ C$  では  $b = 0.3-0.5$  また  $a = 3.4-8.8$  の値を得た。

このような金属電着反応における過電圧と電流密度関係については、従来報告されている反応機構<sup>18)</sup> のいずれにも合致しなく、この実験結果からアルミニウム電着機構を結論づけることはできないが、本実験において認められたいく多の分極現象からこのような融解塩浴においても陰極上における金属 ad-Atom の表面拡散が重要な役目を果しているものと考えられる。

したがって、電極反応のさらに詳細な検討には、電極表面状態の決定、及びその反応機構に及ぼす影響について調査する必要がある。

## 5. 結 言

$AlCl_3-NaCl-KCl(80-10-10wt\%)$  融解塩浴を用いるアルミニウムの電着について、定電流インターラプター法により、陰極分極曲線を求めた結果、再現性は必ずしもよくなかったが、過電圧は水溶液の場合にくらべて非常に小さく、本実験の測定領域

(電流密度 $\sim 7 \text{ A/dm}^2$ )ではTafel式を満足するような結果が得られなく、反応は純粋な放電律速から成り立っていないことがわかった。抵抗過電圧と電流密度は直線関係が得られたが、活性化過電圧と電流密度はむしろ、 $\log \eta_A = a + b \log i$  の関係を示した。

測定値の再現性がよくない原因としては、陰極として使用したPt上アルミニウムメッキの均一、かつ純粋な表面状態を得ることがむずかしいことにその一因が考えられる。

過電圧が非常に小さいことは、当然電機反応速度が大きいことを意味し、本実験範囲外の高電流密度における過電圧の測定(過電圧 $60 \text{ mV}$ 以上)から期待される交換電流密度、 $i_0$ は非常に大きくなることが予想できるが、電着機構の解明には、過電圧の測定のみならず電極反応のパラメーターについてさらに詳しい検討を必要とする。

#### 文 献

- 1) 多賀谷, 伊佐, 金属表面技術, 11, 506(1960)参照
- 2) 林, 石田, Bull. Univ. of Osaka Pref., A7, 43(1959),  
林, 溶融塩, 4, 122(1961)参照
- 3) 亀山ら, 電化, 3, 127, 223(1935)
- 4) V. A. Plotnikov, N. N. Graziansky, Z. Elektro. Chem.,  
39, 62(1933)  
V. A. Plotnikovら, Zapiski Inst. Khim. Akad. Nauk.  
U. R. S. S., 7, 193(1941); C. A., 35, 3541(1941)
- 5) W. H. Wadeら, Trans. Electro Chem. Soc., 78, 77(1940)
- 6) R. G. Verdick, L. F. Yntema, J. Phys. Chem., 46, 344(1942)
- 7) F. R. Collins, Iron Age, 169, Jan. Nr. 3, 100-101(1952)
- 8) 久松, 生産研究, 5, 46(1953); 金属表面技術, 4, 95(1953)
- 9) 緑川, 電化, 24, 279, 366, 419, 457, 511, 562(1956)
- 10) 宮平, 岩手大・工, 12, 1(1959)
- 11) J. Mohan, J. Balachandra, Symposium on Electrodeposi-

- tion, Metal Finishing Proc. , India, 1957, 31(1960);  
C. A. , 55 , 12113(1961)
- 12) P. Delahay, Abstract of Electro Chem. Soc. , Abst. No.  
144, p. 108(1955)
- 13) H. A. Laitinen et. al, J. Electro Chem. Soc. , 107, 546  
(1960)
- 14) たとえば, J. ÓM. Bockris, E. Mattson, Trans. Faraday Soc. ,  
55 , 1586(1959)
- 15) たとえば, H. Gerischer, Z. Elektro Chem. , 62 , 256(1958)
- 16) D. Inman, J. ÓM. Bockris, E. Blomgren, J. Electroanal ,  
Chem. , 2 , 506(1961)
- 17) 緑川, 電化, 24 , 457(1956)
- 18) H. Fischer, " Elektrolytische Abscheidung und  
Elektro kristallisation von Mettalen ", p. 128(1954)
- 参照

# 転移域以上の温度におけるガラスの 熱的特性について

京大工 〇功刀雅長

“ 山手 有

“ 竹内 昌三

## § 1. 緒言

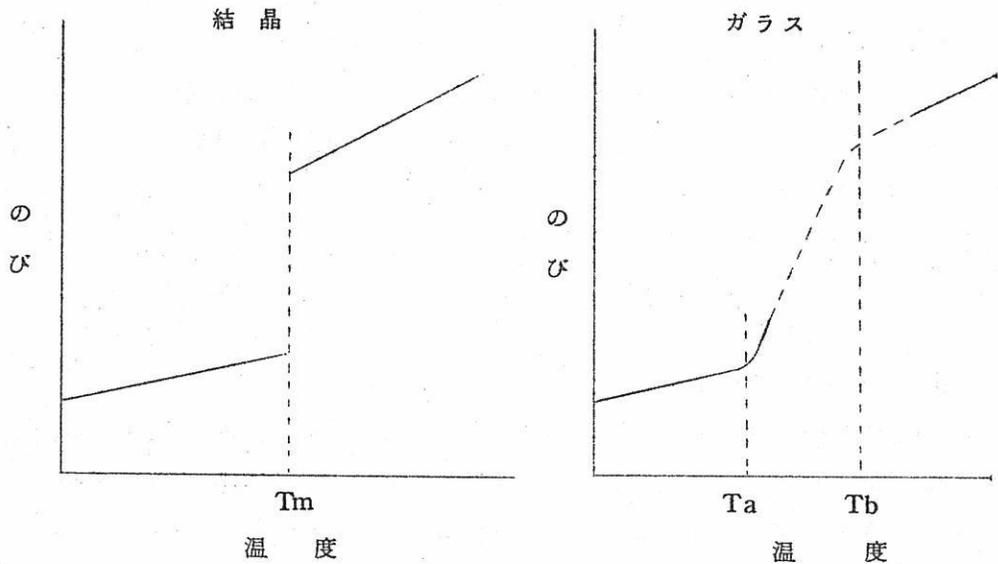
巨視的な見地からみれば、ガラスと結晶との相違は、それらの物質の熱的特性においてもつとも顕著に示される。

結晶性物質では、その温度を上昇すれば、よく知られているようにその物質に特有な、ある一定温度、すなわち融点において、一定の熱量の吸収と種々の物性の飛躍的な変化とを伴いながら、結晶から融液、すなわち固相から液相への相変化を示す。一般的にはこの種の変化は可逆的である。

これに対して、無機質ガラスを高温の溶液状態から冷却した場合、温度の低下につれてしだいに粘度を増加しながら、一定の結晶形をとることなく固化沈態をとるに至る。また低温の固化ガラスを加熱してゆく場合にも同様であつて、温度の上昇とともに、ある温度付近からしだいに温度は低下し、やがて流動性の大きい液相状態に至る。

結局ガラスでは固化状態から液相状態への変化は結晶性物質の場合のように一定の温度で、行なわれるものではなく、かなり広い温度範囲の経過を必要とする。第1図はこの模様のある任意の物性と、たとえばのびと、温度との関係の模式図について、ガラスと結晶を比較して示したものである。

図中、結晶の場合の  $T_m$  は融点を示し、ガラスの場合の、 $T_a$  は固化状態が持続される上限の温度、 $T_b$  は液相状態とみなしうる下限の温度である。一般にガラスがこの様な広い温度範囲の転移域をもち、その温度範囲で適当な高粘性状態をとるという事実は、ガラスの種々な方面にわたつての実用性を可能にする。重要な因子であるといふことができる。すなわち、種々の原料を適当な割合に混合し、これを加熱溶融して得られた均一ガラス融液から望ましい製品を得るに当つて、一般的には複雑な成型加工を可能にするのは、ガラス融液が液相状態においてすでにかかなりの粘性を有すると同時に、いわゆる転移域と称せ



第1図 のびの温度変化に見られるガラスと結晶の比較

られる温度範囲において粘度の温度変化が、ある程度以上に急激でないというガラスの特性によるものである。したがって転移域のガラスの物性を明らかにすることは、ガラスの製造条件の決定や加工技術の向上など実用的な立場からきわめて重要な事柄であるとともに、ガラス状態の究明という理論的な見解からも十分価値のある研究課題の一つであるといふことができる。

にもかかわらず、従来この点に関する取扱いは一般に広く研究の対象とされていないようであつて、その理由はガラスの特性それ自体が次に示すように測定実験を困難にしているためにほかならない。たとえば熱膨脹測定を例にとつてみればある程度、この間の事情を明らかにすることができる。すなわち一般に熱膨脹測定に際して用いられている押棒式の測定法では転移域の下限から、換言すれば固体ガラスとしての熱膨脹が終了し、異常膨脹があらわれ始める温度からわずか十数度、あるいは高々数十度高い温度で試料ガラス棒は自重によつて屈曲変形し温度の上昇とともに継続して測定を行なうことが不可能になる。しかし実際にはガラス自体は依然として熱膨脹をつづけているのであつて、物性としての熱膨脹特性を詳細に調べること、すなわちより広い温度範囲にわたつての測定値を求めることは前述の理由からきわめて有意義であると考えられる。このことは熱膨脹にかぎらず、密

度，比容などの静力学的な性質についても粘度あるいは表面張力などの動力学的な性質についても同様な見解をとることができる。

そこで著者らは，この間隙をうめるためにガラスの転移域における熱収支に着目し，この熱量測定をある程度定量的に行なうことが可能であれば，その測定値を他の物性測定から得られた数値と関連づけることにより，好都合な結果が期待できるのではないかという考えのもとに，示差熱分析法を用い数種の实用ガラスを対象としてガラスの転移域における熱的特性についての解析を行なつたので次節以下にその結果について報告する。

## § 2. 熱的特性の解析に用いたガラスの種類

転移域以上の温度におけるガラスの吸熱および発熱現象を示差熱分析法によつて調べるために用いたガラスは二三の簡単な組成の基礎ガラスを含めて，十数種の組成や物性を異にする实用ガラスであつて，それらの中には特殊な目的に利用されるガラスをも含んでいる。第1表にそれぞれのガラスの組成（化学分析値または理論値）を示す。これらの实用

第 1 表 ガラスの組成

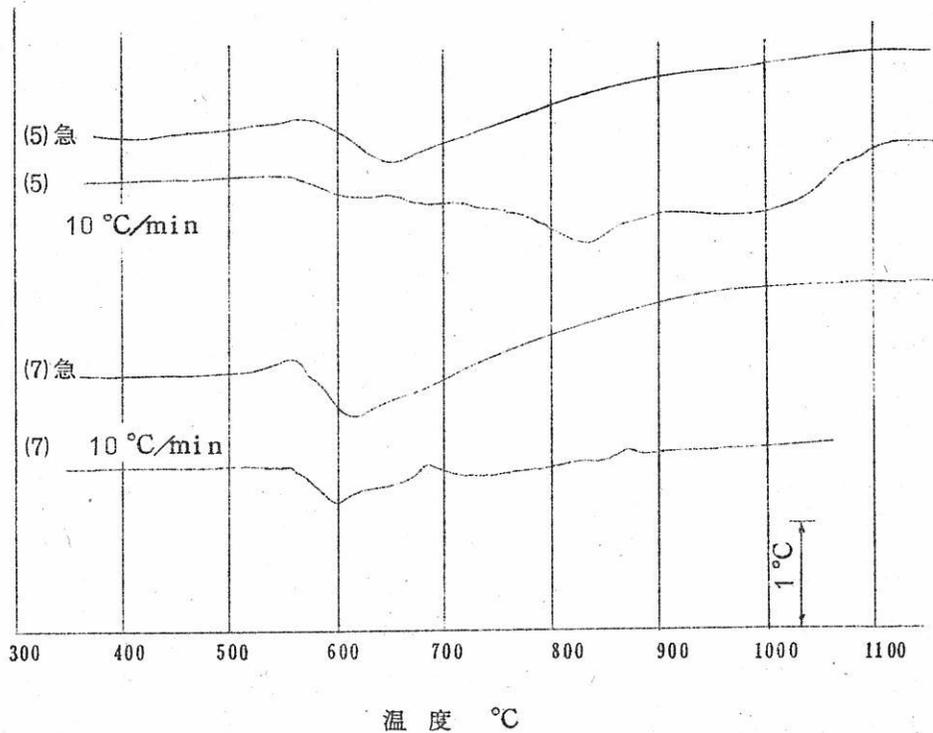
ガラス番号	ガラス種類	成分分析値							
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	RO	BaO	R <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	ソーダバリウムガラス	69.0	3.7	—	—	—	12.3	15.0	—
2	ソーダ石灰ガラス	72.0	2.0	0.7	—	0.3	—	16.8	—
3	鉛ガラス	51.5	1.0	1.0	29.5	—	—	11.0	—
4	硼珪酸ガラス	72.0	4.5	12.0	—	2.5	—	9.0	—
5	パイレソクスガラス コーニング	80.5	2.0	13.5	—	—	—	4.0	—
6	硼珪酸ガラス	65.0	7.6	18.5	—	—	3.0	5.7	—
7	サイダービンガラス	68.2	2.6	—	—	14.1	0.2	14.2	0.3
8	板ガラス熔融部	72.0	1.7	—	—	12.0	—	14.0	—
9	“ 清澄部	—	—	—	—	—	—	—	—
10	光学ガラスSF-2	41.0	—	—	51.1	0.13	—	7.5	—
11	“ F-2	46.1	—	—	45.1	0.1	—	8.5	—
12	“ BK-7	69.6	—	9.9	—	0.1	2.5	16.8	—
13	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ガラス	—	—	52.9	—	—	—	47.1	—
14	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ガラス	—	—	100	—	—	—	—	—

ガラスはそれぞれ独特の成型加工を行なうことによつて製品とするのであるが、物性とくに転移域付近の物性を異にするために、製造条件や加工条件の決定には、十分の注意が必要である。

### § 3. 測定方法および測定条件

熱的特性の解明を行なうにあつての測定装置には島津製自記録式示差熱分析装置を用いた。古くから認められているように、ガラスは軟化温度よりすこし低い温度で吸熱現象を示す。この熱量は結晶の融解熱などに比べて、一般的には非常に小さく、その検出には試料の状態や加熱条件などの測定条件を十分吟味する必要がある。

そこで試料ガラスについては、200メッシュ程度の粉末試料とガラスを測定用試料容器中で溶融し、そのまま冷却固化させた塊状試料とを用い、その測定結果を比較検討した。第2図にこれら2種類の試料ガラスについての熱分析結果を示す。図から明らかなように、

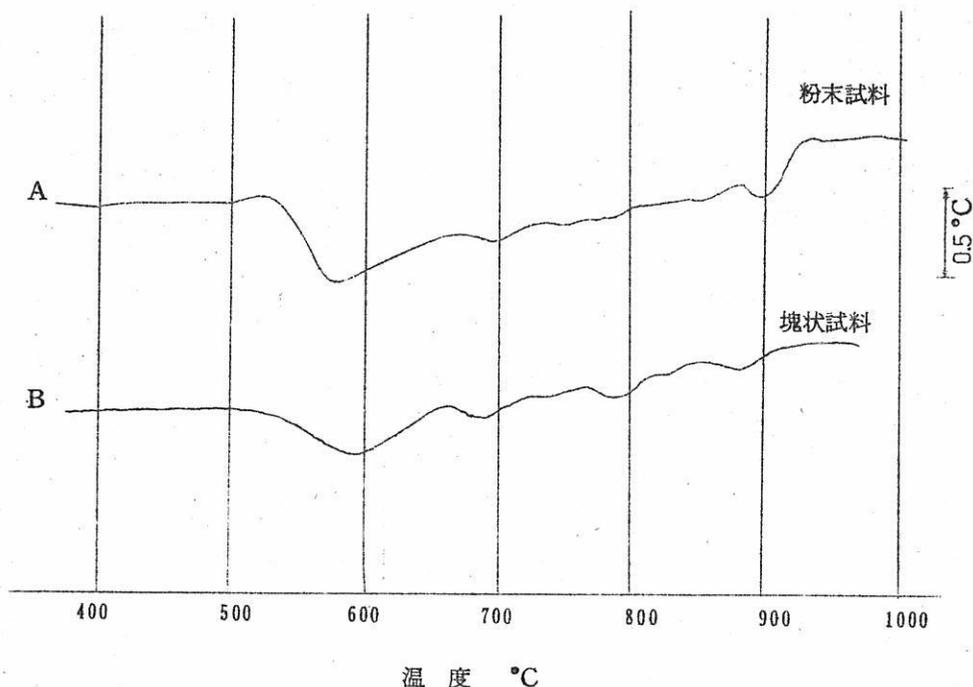


第2図 加熱条件と熱分析結果との関係

いずれの場合にも、ほぼ類似の熱分析曲線が得られるが、粉末試料の方が曲線上にあらわれるピークは鋭く、反応の起点または終点の判定には多少有利であるように思われる。

したがって、本報告における測定実験では粉末試料を採用した。

つきに加熱条件については、示差熱分析法で普通に用いられる基準昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  とこれよりも大きい昇温速度とを用いて実験を行ない、両者を比較した。第3図はガラス番号5および7のガラスを試料とし、異なる昇温速度を用いて行なった分析結果を示す。



第3図 粉末試料と塊状試料との相違

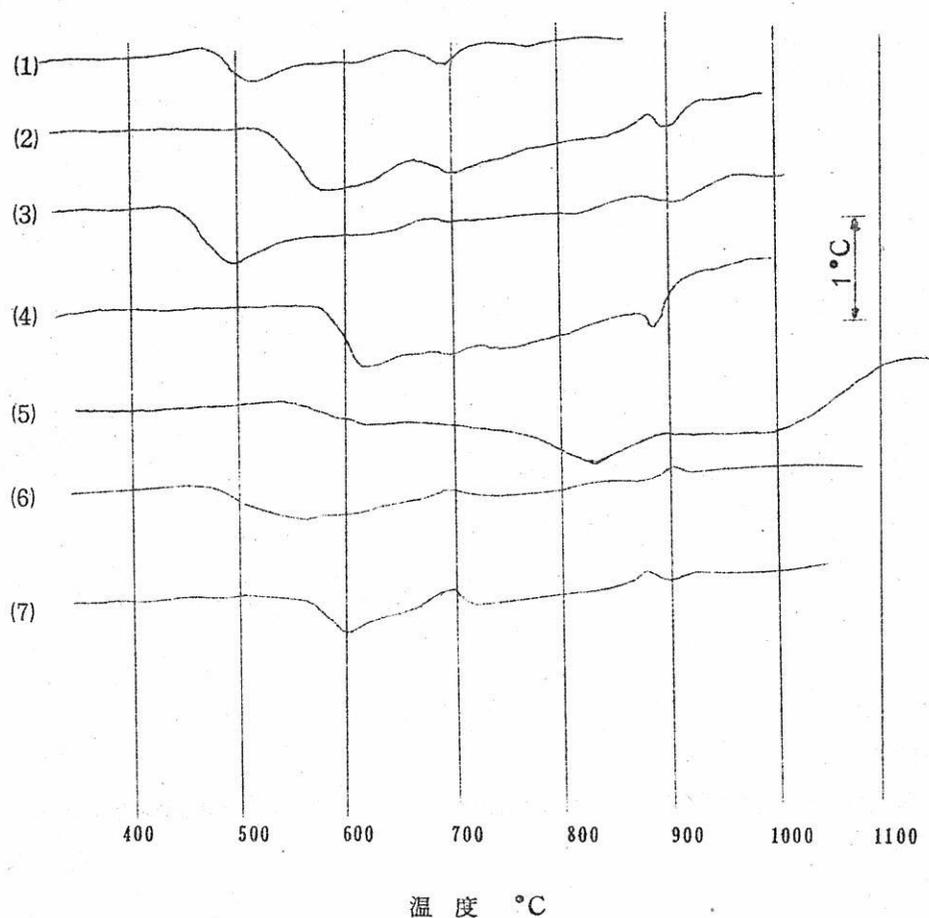
(試料：ガラス番号4)

2種類の試料ガラスとも、転移域の下限付近での吸熱を示すピークはほぼ同じ温度のところで、かつかなり明瞭に記録されるが、転移温度範囲を越えて液相状態に入る場合の、いわゆる転移域での反応の終結点を示すピークについては、急速加熱の場合にはなだらかな曲線としてしか記録されない。これに対して  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  という昇温速度を用いた測定結果では被験試料と標準試料との温度差が消失して記録紙の横軸に平行な基線が得られる

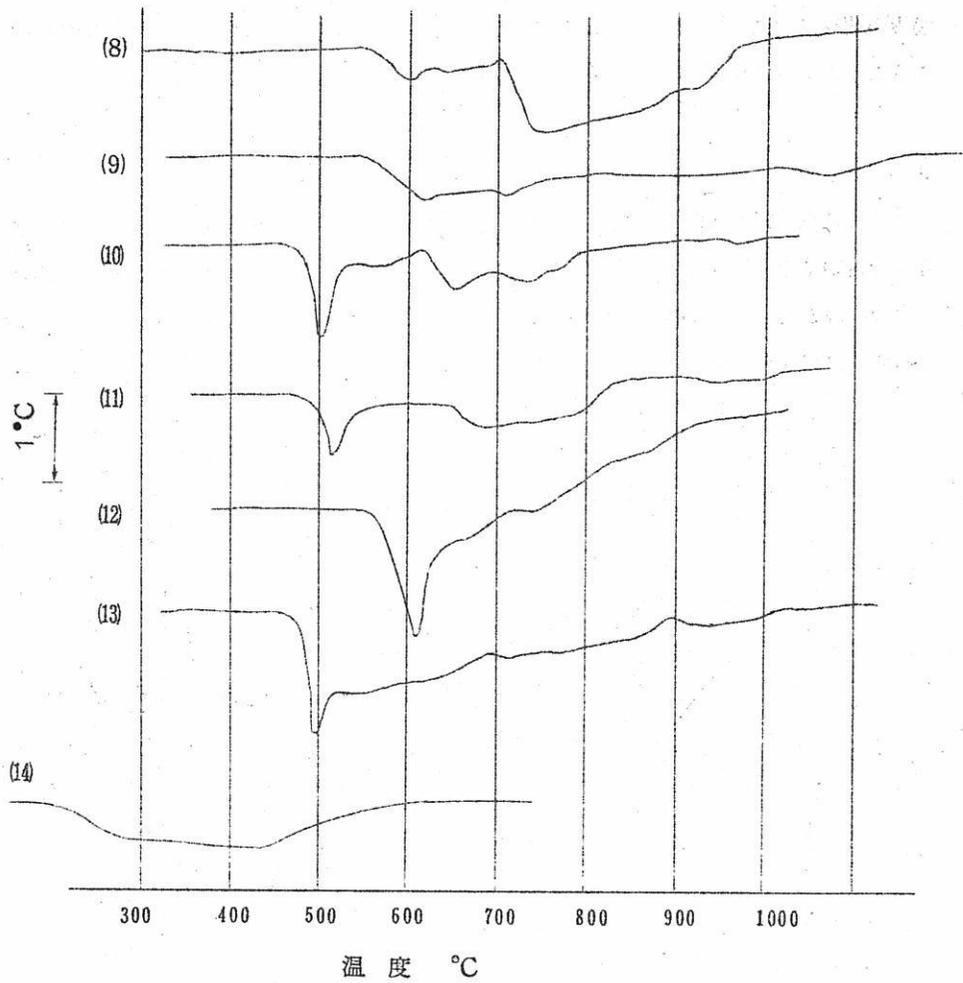
境界が明確に示されている。したがって微小な熱量の検出にはむしろゆるやかな加熱を行なうことによつて測定の方が好結果が得られるようである。

#### § 4. 測定結果

§ 3で述べた実験条件にしたがつて行なつた各種ガラスの転移域以上の温度における示差熱分析の結果を第4図にまとめて示した。これらの結果から、当然予想されるようにガラスの組成および熔融過程などの相違によつて熱分析曲線はその様相を異にしているが、一般的には、まず500~600°C付近で最初のピークを生じ、ついで二三の小さいピー



第4図 a) ガラスの示差熱分析



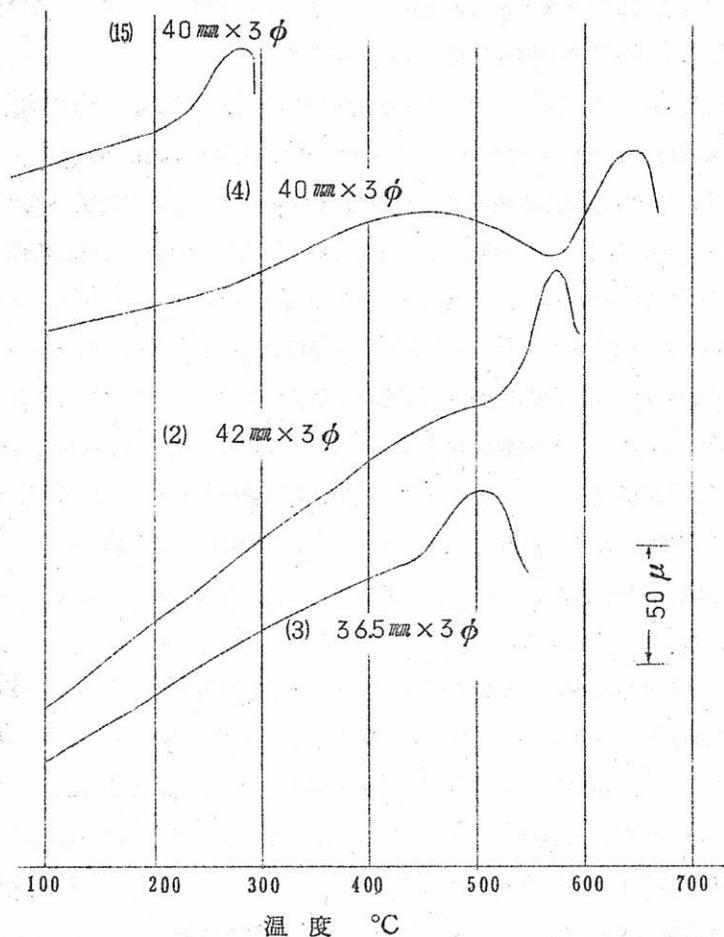
第4図 b) ガラスの示差熱分析

クを經過した後，800～1100℃のあいだで曲線は温度軸に平行な基線となり，反応の完了を示すものと考えることができる。

なお，第5図には比較のために，二三の試料ガラスについて行なつた熱膨脹測定の結果を示す。

### § 5. 測定結果の考察

通常ガラス工業では，あらゆる意味で安定なガラスを得るために不断の努力がつけら



第 5 図 二三のガラスの熱膨脹特性

れているが、この種の努力のほとんどはガラスの転移域の物性または挙動に向けられているようである。もちろん、ガラスが溶融状態にある高温から、実際にガラス製品が使用される常温に至るまでの広い温度範囲にわたって、ガラスの物性を明らかにすることはガラス工学上、非常に有意義である。

そして実際には、たとえば熱膨脹特性を例にとつて示せば、前述のように固化状態にあるガラスの熱膨脹は比較的容易に測定を行なうことができるし、またガラスの粘性が  $10^3$  ポイズ以下になるような高温では白金球浸漬法など、アルキメデスの原理にもとづいた

測定法によつて比容または密度の測定を行なうことができ、これらの測定値から高温にあるガラス融液の熱膨脹を算出することができる。

しかし、温度の低下にともなつて、粘度が増大し、アルキメデス法の適用が不可能になるような温度と固態試料を対象にした押棒式の膨脹測定法を用いることができなくなるような温度との中間の温度範囲では、熱膨脹にかぎらずほとんどの物性の測定が非常に困難になつてくる。前述の熱分析曲線と熱膨脹曲線を対比した場合に、熱分析曲線上に示される最初のピークが生じはじめる温度が熱膨脹曲線上における異常膨脹の始まる温度とかなり再現性をもつて一致していることから、示差熱分析によつて得られた結果はある程度ガラスの転移域における熱的挙動の様相を暗示するものではないかと考えられる。

すなわち、示差熱分析曲線から得られた結果が、試料ガラスの加熱にともなつてあらわれるわずかな吸熱をもとらえることができ、その吸熱の原因となる構造的な変化を追跡することが可能であるとすれば、この分析法を他の物性測定法と組合せて、ガラスのいわゆる転移温度範囲をかなり明確に決定づけることができるように思われる。第6図はこの様相を示した模式図である。

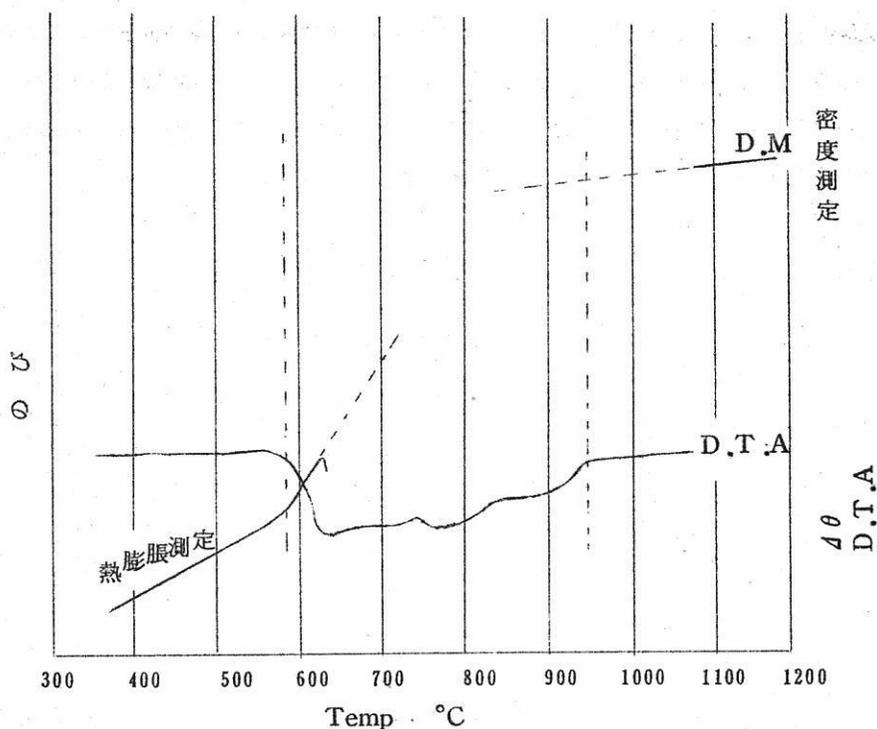
いま、広い温度範囲にわたつて測定値のある無水硼酸ガラスについて、熱膨脹測定、融液状態におけるアルキメデス法による密度測定、および示差熱分析の3種の測定を総合的に採用して、それらの測定結果から転移温度範囲を求めてみれば次のようになる。

固化ガラスの熱膨脹曲線から得られる無水硼酸ガラスの転移域の下限はほぼ240～250°Cであり、示差熱分析曲線の最初のピークの位置もほぼ250°Cにある。また融液の密度測定から得られた、容積の温度による変化を示す曲線は約600°C付近でその傾斜の様相がかなり急激に変化している。これに対して示差熱分析の結果からも、約600°C付近で曲線は水平な基線にもどつている。

したがつて、結果無水硼酸ガラスの転移域は250～600°Cであると考えられるのであつて、この温度域は十分注意して行なわれた場合には、示差熱分析の結果だけからもかなり正確に求めることができるように思われる。

あらゆる種類について、このような測定結果を期待することができるというわけではないが、転移域にあるガラスの熱的挙動に対して示差熱分析法が有力な手がかりを与えるのではないかと考えられる。

つぎにガラスの溶融条件に関してであるが、溶融時間を異にする同じ組成の2種のガラス、すなわちガラス番号8および9を比較した場合、分析曲線の様相にかなりの差が認め



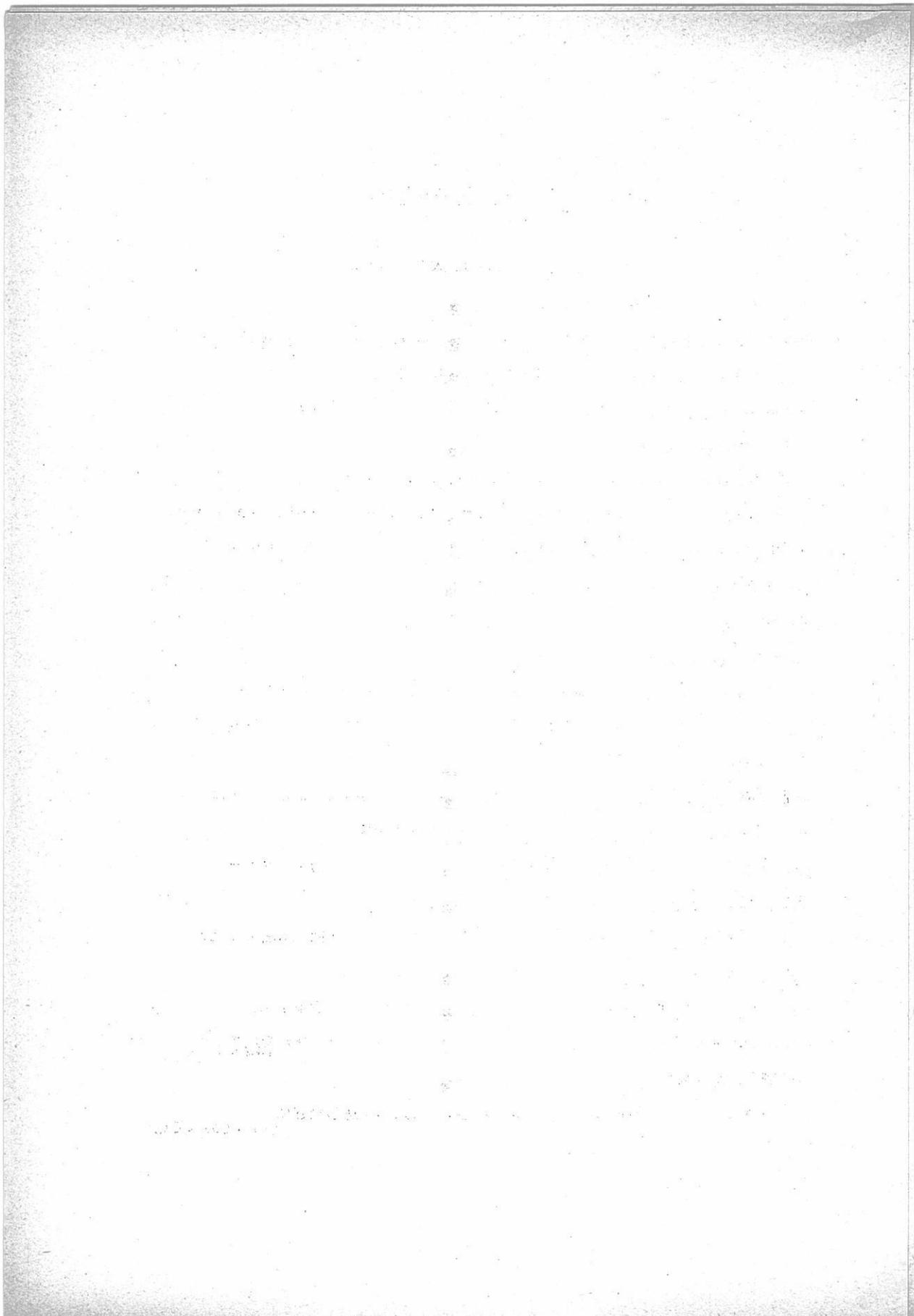
第6図 ガラスの熱的特性を示す模式図

られ、これは、溶融時間の差に原因するものようである。ここでガラス番号8の試料は板ガラス製造工程中、ガラスの調合原料がようやくガラス化反応を終えて融液状態になった部分から採取した試料であり、ガラス番号9の試料は十分溶融を行ない、その後数時間清澄を行なつて製品ガラスとなる直前の部分から採取したものであつて、溶融不完全なガラス試料では分析曲線に相当みだれが生じている。このことから、示差熱分析の結果はガラスの溶融の度合を判定する一つの手段にもなり得る可能性が予測される。

なお、その他特殊な組成の珪酸ガラスにおいて相分離を生ずるような場合にも示差熱分析を用いて、分離のおこる模様やその温度を知る参考データを得ることができるようになると思われる。著者らは今後この問題を取りあげて、さらに深くガラスの転移現象を追求したいと考えている。

## §5. 考 察

無機質ガラスの転移温度域における熱的特性の解明に示差熱分析法を応用した結果、従



文 献 紹 介

含バナジウム原料のソーダ塩焙焼について ..... 391

太陽鋳工株式会社 浅野貞治郎, 広瀬格二

熔融スラグの水素透過性について ..... 407

昭和十一年三月三十一日現在  
 昭和十一年三月三十一日現在

昭和十一年三月三十一日現在  
 昭和十一年三月三十一日現在

昭和十一年三月三十一日現在

昭和十一年三月三十一日現在

昭和十一年三月三十一日現在



ベルト—口  
ゲルマニウム  
シリコン  
セレン

各種電解用  
直流電源!!

整流器

配電盤/各種自動制御機器

良心的な技術を誇る!!  
豊富な経験

株式会社 中央製作所

型録贈呈  
誌名記入

本社工場 名古屋市瑞穂区内浜町二丁目75番地 TEL 代表(81) 3 1 6 6  
東京出張所 東京都港区芝浜松町四丁目2番地 TEL (431) 2177 6257

普通型 振盪型  
攪拌型  
大阪労働基準局団体検査証付

オートクレーン

可搬型  
縦型 側面型  
あらゆる液体の攪拌には

乾燥に研究に!  
減菌に! 分布度の精密を誇る  
電気定温乾燥機

佐竹式攪拌機



佐竹化学機械工業株式会社

本社 大阪市東区京橋2ノ29 電話 東(94) 2916-2918  
出張所 東京都台東区二長町208 電話 下谷(831)3310・6190  
工場 大阪府守口市東光町2ノ32 電話 城東(33) 394・3991

# 含バナジウム原料のソーダ塩焙焼について

太陽鉱工(株) 浅野貞治郎・広瀬恪二

## 1. ま え が き

含バナジウム原料からバナジウムを回収する方法として酸浸出法、塩素化法等が知られているが、最も広く利用されている方法はソーダ塩焙焼法である。この方法は原料にソーダ塩( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )を添加混合して $700^\circ\sim 900^\circ\text{C}$ で焙焼しバナジウムを可溶性のバナジン酸ソーダに変えて水その他の溶液で浸出を行ない沈澱等により回収しているが、実際の適用においては原料の成因、組成、存在するバナジウムの形態等により問題点及び適用の制限等がある如く思われる。

バナジウムの原料生成の複雑さ、化学的 pattern の多いこと等から、焙焼に関する報告は殆ど技術的なものに限られておりこの方法による抽出率の増減はその原料の産出地域等による特異性に帰せられて来ている。

報告されている工業的実施例によつても、酸浸出に比べて一般的に低く多くは、焙焼-水浸出後更に酸浸出を併用等を行なつて浸出率の低下を補い或は焙焼法にも工夫されている。

例えば1948年以前よりCarnotiteの処理に約 $850^\circ\text{C}$ で $\text{NaCl}$ 焙焼を行なつているが、焙焼後の水浸出では70~75%が抽出され残渣を更に塩酸で浸出して10~15%が抽出され得ると云われている。一方酸浸出では $\text{H}_2\text{O}$ 過困難であるが90~95%迄浸出し得ると云われている<sup>1)2)3)</sup>。

この本法は酸浸出に比べて以後の分離操作が容易であり、浸出液を硫酸等で $\text{pH } 2\sim 3$ とし、沈澱回収し得る。又 $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 焙焼により浸出液が中性であれば、第四級アンモニウム塩による溶媒抽出法がそのまま適用出来るので、バナジン酸アンモニウムの製造には好都合であると共にソーダ塩回収の可能性もある。

斯様な見地から $\text{NaCl}$ 焙焼を主としてソーダ塩焙焼による文献より一般的に要約し得

ることを紹介し、併せて二、三の実験結果を報告する。

## 2. ソーダ塩の種類

原料の組成及び成因等によりソーダ塩の種類が選ばれているが、一般的に次の如く云わ

第1表 含バナジウム原

発表者	主原料	成分				
		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
伊 沢 正 宣 (4)	ス ラ グ	0.54	0.75	5.70	6.50	15.94
松 川 達 夫 (5) 徳 元 清 二	ス ラ グ	7.82			15.80	
L. H. Banning (12)	フェロホス ホ ラ ス	V 3~5				
S. S. Cole (7)	含 チタン 鉄 鈷	V: 0.4				10.1
P. P. Bhatnagar (8)	"	1.4	-	-	1.2	13.72
P. P. Baatnagar (9)	"	0.8~1.8				10~20
A. S. Cheryak (10)	"	0.88 ~0.93				
Lennemann (21)	Carnotito					
Bureau of Mine (12)	ferro Phosphorus	V 3~5				
Slotvinskii (13)	含 チタン 鉄 鈷	V 1.08	0.6	1.0	2.4	6.1
F. Barth (14)	"	V 0.6				
柿 谷 実 (17)	ス ラ グ	V 10.35	8.93	5.24	10.50	

れている。

NaCl: 酸化性雰囲気中でバナジウムに撰択的に反応しCaCO<sub>3</sub> 以外のCarbnaceous Materialを分解する<sup>16)19)</sup>。温度は800~850°C

Carnotite, Rescoelite, Ferro phosphorous等CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, FeOの含量の低いものに適用されている。

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pの何れとも強力に反応し夫々のナトリウム塩を形成する。

料のソーダ塩焙焼結果表

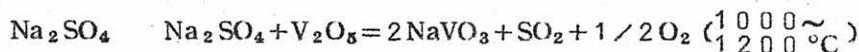
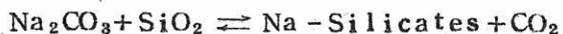
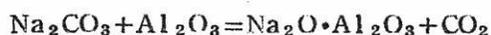
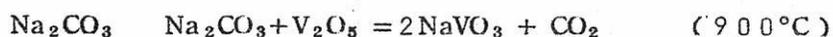
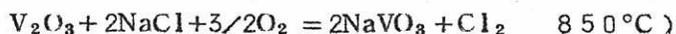
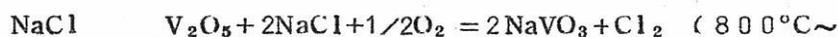
分 %						収 率
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	P	粒 度		焙 焼 条 件	%
0.14			mesh -200	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.4/1		78
	T. Fe 27.5	0.8		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1/1	900° 1/2 hr	99
Cr 3~6	T. Fe 60	25~27	- 30	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 24.5/1 NaCl	800° 2 hr	95
	FeO 29.1 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 47.4			Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 5% NaCl 10%	900°	80
	Fe 57.12	trace	- 72	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 20%	950° 2 hr	76
						60
			mm - 0.2		700° 6 hr	85
			- 10	NaCl 6%	825~850°	75
		25		NaCl Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	150~800°	85-95
0.008	Feo 30.1 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 56	0.09		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	900°	78-90
				Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1100°C 5%	97
	FeO 42.30	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.130		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -150	800°C 30%	93

砂鉄，スラグ等NaCl 焙焼の不可能のものに用いられ稍高温の900°C 程度で焙焼される。

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>：撰択的であるが高温（1000～1200°C）を要し含チタン鉄鉱等に用いられている。

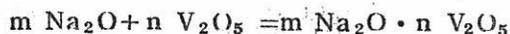
ソーダ塩の種類，原料，収率についての報告例を第1表に示した。

夫々の反応式は次の如く表わされている。



一面バナジウムは poly vanadate を造ることが知られており，NaVO<sub>3</sub> が生成していることは筆者らの実験では確認出来なかつた。

それ故 Sodium Salt が高温で分解しNa<sub>2</sub>Oとなり



の如く表わす方が簡明と思われる。

又Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，NaClの反応性に就てαアルミナを主体とするスラグに就てNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，NaCl及び夫々の混合物を用いて実験を行なつたところNaClのみではAlは溶出せずNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>添加量が増加するとV，Al共に抽出率は増大した（第1図）。

原料化学分析値：（%）

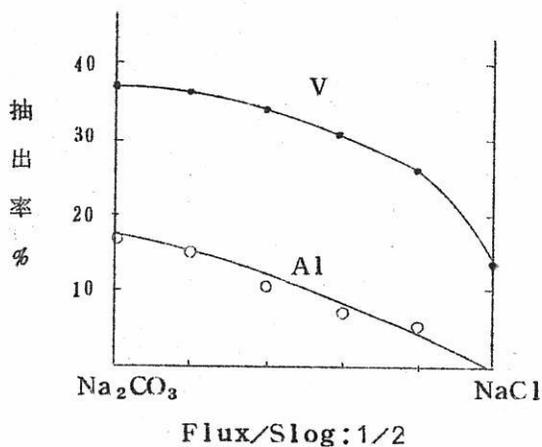
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O
7.08	1.00	85.62	1.58	4.04

外観：黒褐色緻密質

粒度：-100+80 mesh

焙焼条件：880°C

浸出時間：0.5 hr.，浸出濃度：g/100 ml，固体



第 1 図

### 3. 共存化合物の影響

他の条件が比較的調整し易いことに比べて、重大であり、古くから $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{FeO}$ 、等の共存が妨害するとされているが、之等の共存は単独ではなく、妨害物の種類及び量が複合されて悪影響を支えるものと思われる。

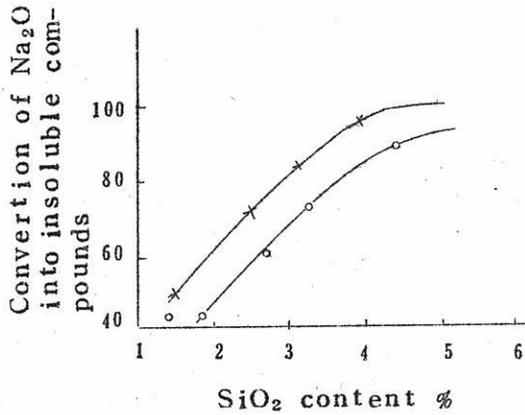
#### 3.1

$\text{SiO}_2$  の共存は多くの報告に悪影響を支えるとされておるが、この原因についてBernhard Neumann<sup>15)</sup> は $\text{Na}_2\text{CO}_3$  焙焼について焙焼温度が $600^\circ\text{C}$ 以上では $\text{SiO}_2$  と反応する $\text{Na}_2\text{CO}_3$  量が消費されておるならば $\text{NaVO}_3$  の分子内に $\text{SiO}_2$  が浸入しその分子内から $\text{V}_2\text{O}_5$ を分離する如く作用し、 $\text{Na-Silicates}$ の形成を見るためであろうと説明している。

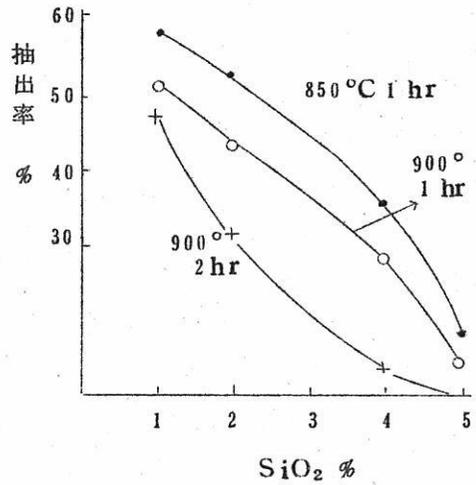
N. P. Slotvinskii-Sidak<sup>13)</sup> は含チタン鉄鉱を $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で $900^\circ\text{C}$ 以上に焙焼した結果 $\text{SiO}_2$ の増加と共に $\text{Na}_2\text{O}$ と $\text{SiO}_2$ が結合するために抽出率が低下するとし、処理し得る $\text{SiO}_2$ の限界を3%以下と定めている。

第2図はそのときの $\text{Na}_2\text{O}$ の insoluble compoundへ移る関係を示した。

筆者らは南アフリカ産の含チタン鉄鉱にケイ酸を添加して $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 焙焼を行なった結果では第3図の如く焙焼時間の長くなる程温度の高い程抽出率は低下した。



第 2 図



第 3 図

成分組成(%)は次の如くである。

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
46.0	32.0	11.0	3.1	4.2	1.5	3.0	1.07

SiO<sub>2</sub> は斯くの如く妨害すると考えられるが、B. Burwell<sup>16)</sup> は NaCl 焙焼について抽出率の低下の原因をバナジウムの Silica-tie-up によるとし、更に共存する Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のために Silica-tie-up が増すとして第 2 表の結果を提出している。この報告によれば、SiO<sub>2</sub> に CaO 及び CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の共存が最も影響し夫々 36~39% 迄抽出率が低下することが分る。

したがって原料中の Si が SiO<sub>2</sub> 単独で存在するならば、共存化合物を種々調節することにより、抽出率の低下を防止する可能性があるので、更に共存化合物を増して実験を行なった。

SiO<sub>2</sub> (試薬特級) 0.4g, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.1g, NaCl 0.4g に夫々添加物を混合して 840°C 1 時間焙焼し、温水抽出を行なった結果を第 3 表に示す。

第 3 表の結果からも SiO<sub>2</sub> のみの共存のときは多量に存在しても殆ど抽出され得る又 TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO 等も SiO<sub>2</sub> と共存することは差支えぬが、CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO 等が共存すると、SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等も著しく妨害する結果を示す。

この理由は Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が結合しても可溶性であるが、CaO, MgO,

第2表 B. Burwell の結果

Effect of Important Bases in Roasting  
of 2%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+8.4%SiO<sub>2</sub>+8%NaCl at 840°C

base	Extraction%		Silica tie-
	1hr.	2hr.	up %
None	100.0	100.0	0.0
1.2% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.4	92.0	7.0
3.5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87.8	94.7	5.0
1.5% CaO	36.0	65.7	0.0
1.0% MgO	99.3	97.0	4.0
1.2% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1.5% CaO	39.0	71.5	3.0
1.2% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1.5% CaO+1.0% MgO	68.0	86.3	4.0
1.2% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3.5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1.0% MgO	88.6	87.3	12.0

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等がこれに加わると難溶性のガラス化するためではないかと考えられる。

従つてCa, Mg, Al 共存の Silica-tie-up が生成せぬ条件で焙焼することが重要となる。

### 3.2 CaOの影響

lime共存の場合に就ても同様に悪影響を与えると報告されている。

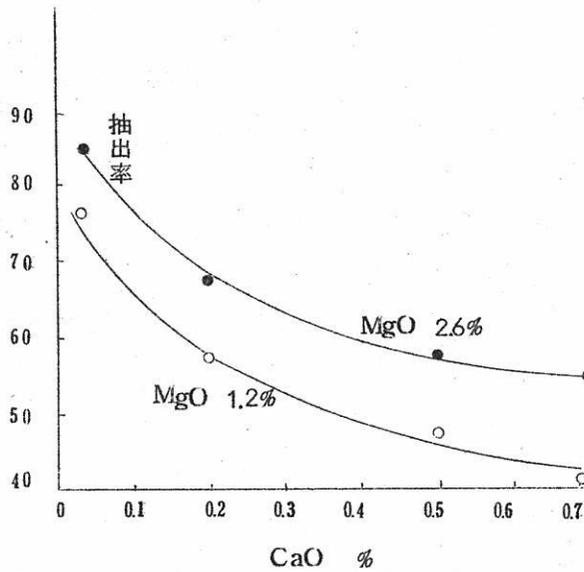
Slotvinskii<sup>13)</sup> は極めて有害としCaOの0.7%の存在で40%迄低下するとし、CaO共存のときには水浸出では不可でアルカリ浸出が必要であるとしている。

その結果に就て、シベリヤ産の含チタン鉄鉱に5%のNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を添加しペレットとし、1200~1250°Cで焙焼を行なつたときの原料中のCaOと抽出率との関係を第4図の如く報告している。

CaOの妨害として前記のSiO<sub>2</sub>との結合及びバナジウムと難溶性化合物を造ることが知られており、CaO及びCaCO<sub>3</sub>の妨害を抑える手段として高温で安定なCaSO<sub>4</sub>にする試みが多くされている。

第3表 共存物の影響

No	添加物 %							焙焼物	抽出率
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	NiO	Pyrite	外見	温水
1								白	98.57
2	9.09							淡紫色	97.74
3	12.40							"	93.56
4	23.08							"	89.44
5		4.76						淡褐色	96.39
6		23.08						"	78.45
7			9.09					淡黄色	84.00
8			23.08					"	37.96
9			18.75				18.75	褐色	3.95
10			7.69				15.38	"	40.53
11			6.66				26.66	"	54.81
12				9.09				淡黄色	95.05
13				23.08				淡緑色	34.26
14				8.3			8.3	淡黄色	92.45
15				18.75			18.75	黄色	78.45
16	8.3		8.3					灰褐色	70.34
17	7.7		7.7	7.7				黄褐色	69.40
18						9.09		灰褐色	100.00
19						23.08		黄褐色	97.75
20	8.3					8.3		灰色	89.89
21					4.70			淡灰色	94.53
22					9.09			"	94.53
23					23.98			"	44.53



第 4 図

J. Halperu<sup>23)</sup> は Na-塩を添加せず焙焼のみで Carnotite の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  -  $\text{NaHCO}_3$  浸出を行ない high-lime の原料に各種の添加物を加えて  $\text{CaSO}_4$  の生成を試み、その結果を次の如く報告している。

原料成分	$\text{U}_3\text{O}_8$	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{CaO}^{\times}$	S
%	0.38	0.95	89	0.1

$\times$  殆ど lime として存在する。

第 4 表 Pyrite 等添加の影響

添加物	No	5% $\text{CaSO}_4$	15% $\text{H}_2\text{SO}_4$	15% $\text{FeS}_2$	15% $\text{Na}_2\text{SO}_4$
収率%	55%	60	47	64	38

CaO は溶液中で  $\text{NaVO}_3$  と反応し難溶性の  $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$  を形成するが、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浸出のときは



の如く溶解するので前記の水浸出では問題になる。柿谷氏<sup>17)</sup>も砂鉄製錬スラグを処理してMgO, CaO共存のときには収率を著しく低下することを認め $Mg(VO_3)_2$ ,  $Ca(VO_3)_2$ の生成によるものとし浸出されたNaVO<sub>3</sub>にCa(OH)<sub>2</sub>が反応して



の如く進行するのでCO<sub>2</sub>(g)又はNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を加えてCaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>として沈澱除去することにより完全に防ぎ得ると報告している。

第3表の実験No. 7~11の焙焼品についてはNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>浸出は不可能であった。

これは前述の如きSiO<sub>2</sub>含量によるものと思われ、Klading<sup>24)</sup>の報告を参照するとCaOとV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は非常に強い結合をしバナジンスピネルを形成するので可溶性バナジウムでなくなる。而しCaO 1 MolにつきSiO<sub>2</sub> 1 Mol以下であればその害は少ないとのことである。

R. Durrer<sup>19)</sup>はNaCl焙焼のときはCaOの含量は5%が限度であり、これ以上8%迄はNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>焙焼が可能であるとしている。

CaCO<sub>3</sub>, CaOを無害なCaSO<sub>4</sub>に変換する多くの試みがなされ、NaCl-pyrite焙焼にNaF, Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>S, NaNO<sub>3</sub>等が更に加えられて実験されたが、確たる添加物による効果は得られなかった<sup>26)</sup>。

B. BurwellはCaCO<sub>3</sub>の存在がCaO・3V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を生成せしめるとし抑えるにはCa-Mg-Fe-SilicatesのComplexを生成せしめると効果があると述べている。又実操業例としてpyriteを添加した高温焙焼をSpecial Roastingと称し第5表の結果を示している。

併しPyriteの添加により決定的な効果が得られるとは云えぬ如くPyriteの過剰添加の場合はFeとVの不溶性結合が問題となり、焙焼の酸化期間も問題となる。

効果的な添加量はそれ故微妙であり、第3表に示した合成実験では著しい効果は得られなかった。

### 3.3 Fe, Ti, Alの酸化物の共存

SlotvinskiiのNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>焙焼報告ではFeOの含量が多くなると収率低下の因になるとして、次の如き結果を示している。

第 5 表

Recovery %	low lime 840 °C salt roasting	high lime 900 °C Special salt roasting
Roasting only	74	65
Roasting and soda ash leaching	-	76
Roasting and acid leaching	83-90	85-90
Silica-tie-up loss	7-12	5

FeO 含量%	1 0.7	7.2	4.3	0.7
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 収率%	4 3.0	6 8	7 3	7 8

この結果より FeO 含有量の多いチタン鉄鉱等は焙焼 - 酸化期間を長くすることが必要と述べている。尚 TiO<sub>2</sub> 量の多いときも酸化速度が遅くなるとしている。

したがって FeO-TiO<sub>2</sub> の存在のときには NaCl は用いられず酸素の供給を要しない Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> か Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が用いられることになる。

又 FeO と V がスピネル的化合物を作っている場合にはコークス等の還元剤共存で Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と焙焼し、先づ還元条件の下で結合状態を緩めバナジウムとの反応を促進せしめる報告がある<sup>11)</sup>。

その他 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単独では妨害例は見られない。寧ろ高温で安定であるために Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 焙焼のときに Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加は焼結を防止し、収率の向上に役立つとも云われている。

スピネル化合物の組成例<sup>19)</sup>

成分	%	%
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	21.4	19.0
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.8	5.53
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.0	28.50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.36	8.0
FeO	27.74	22.40
MnO	7.59	10.30
MgO	2.74	5.5
CaO	2.0	1.3

4. 焙焼温度

第5図はV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 20%廃触媒に1/2量のNaClを添加し焙焼したときの浸出率と焙焼時間の関係である。この結果からは750~800°Cが適当で850°Cでは少々低下している。

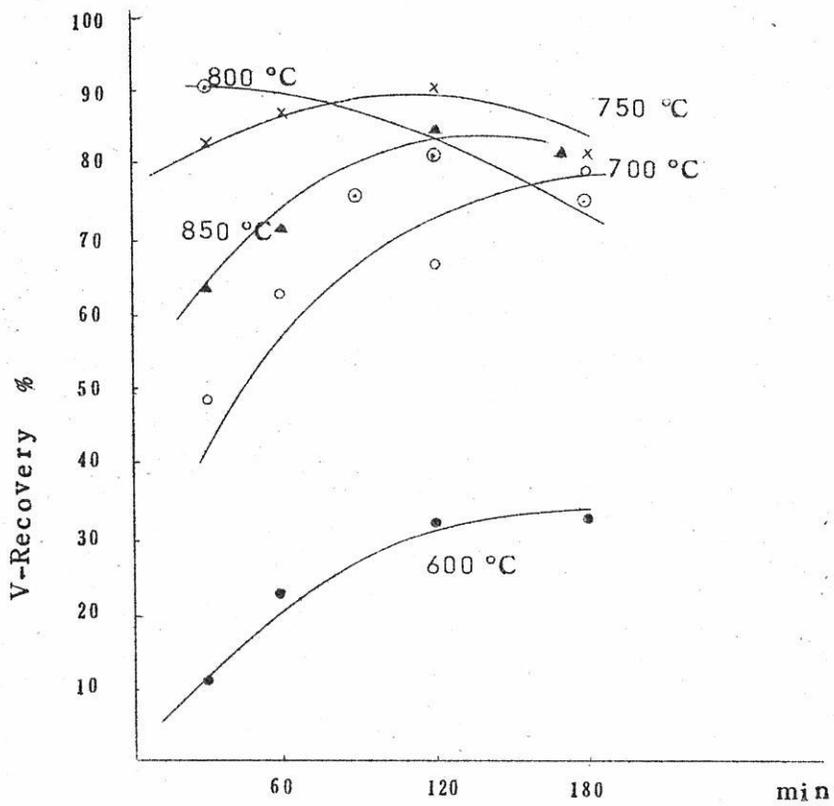
文献に表われた焙焼温度は稍高く通常850°C程度である。。

CarnotiteのNaCl焙焼 - NaHCO<sub>3</sub>・Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 浸出例<sup>18)</sup>では第6図の如く

- 1) 350°C迄は安定である。
- 2) 350°C~600°Cでは分解して不溶性ウラン化合物を作る。
- 3) 600~800°Cではバナジウム酸ソーダを造り、更にウラン化合物と反応して Sodium uranyl vanadate を生成する。
- 4) 850~1000°Cではケイ酸塩と反応しケイ酸塩を造りNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> に不溶性化合物を造ると述べられている。

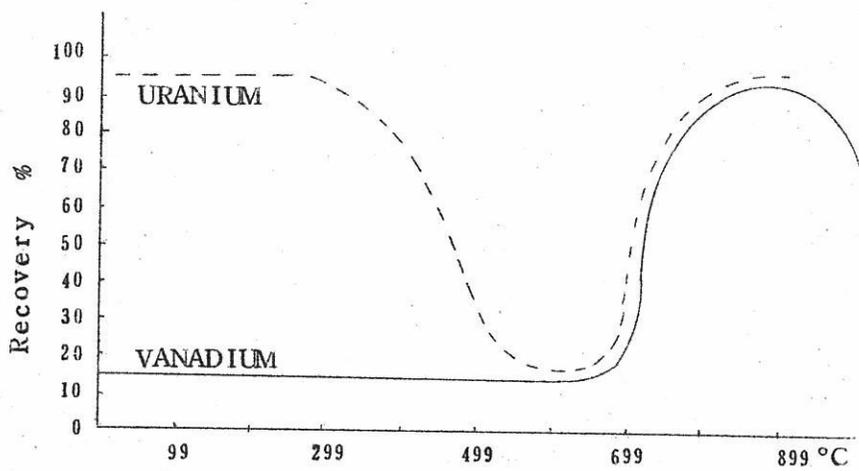
そこでバナジウム酸ソーダ生成温度の概略を知る目的で、第3表の如くSiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、NaClを混合し、エレマ環状電気炉中で300~1000°Cで各1時間焙焼を行なった後徐冷し外観と粉末法X線回折を行なった(第7図)。

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は400°Cで消失しSiO<sub>2</sub>及びNaClは750°Cで急激にその強度が減少した。

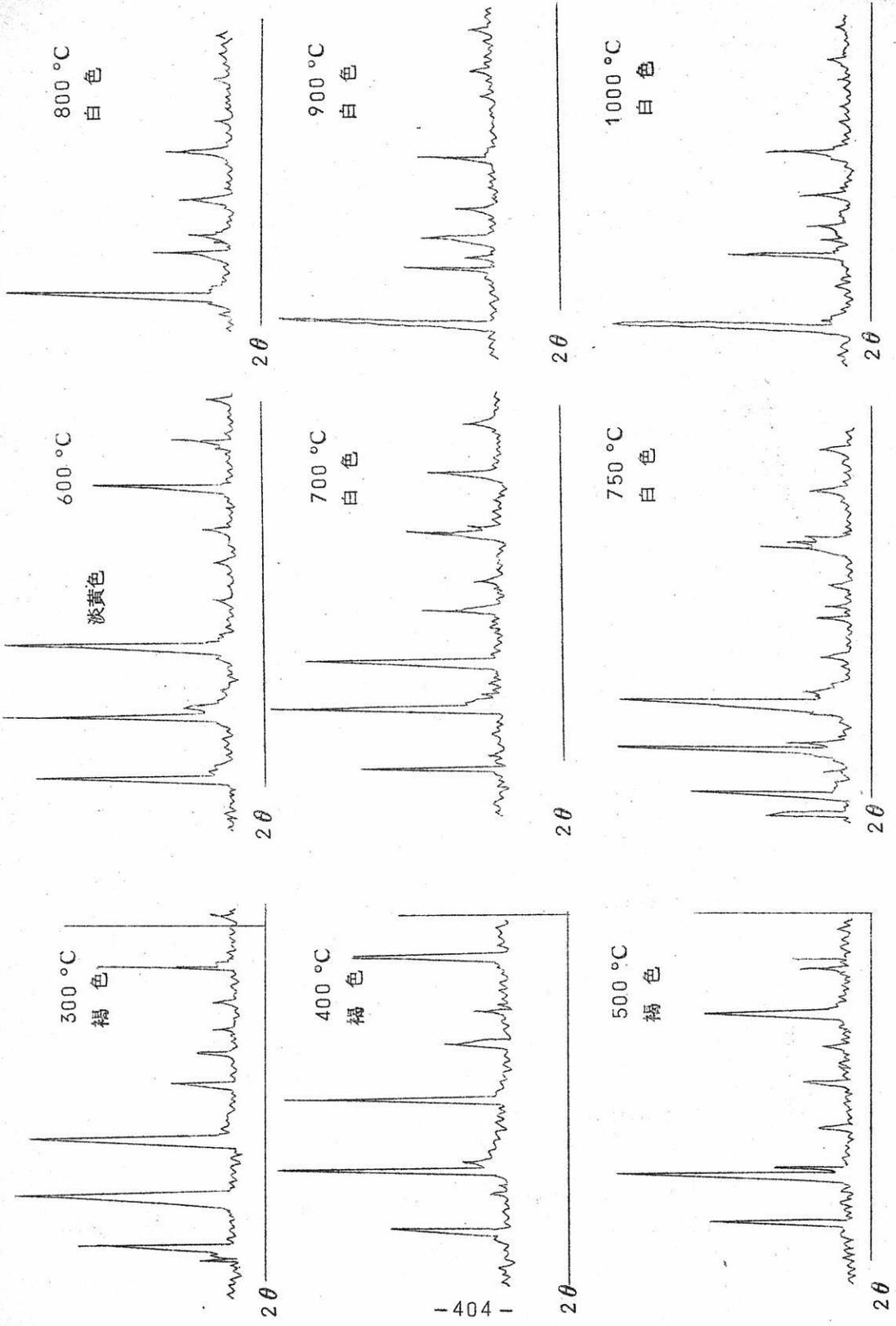


NaCl-R

第 5 图



第 6 图



第 7 图

-404 -

$\text{SiO}_2$  以外の共存物が存在せぬときには  $750^\circ\text{C}$  で充分反応は進行すると思われる。  
又前記の如き共存物による副反応を防止するためにも焙焼温度は低いことが希望しいと  
考えられる。

## 5. 冷却 浸 出

Troika<sup>25)</sup> は焙焼により可溶性としたバナジウムが徐冷するときに再び非溶解化合物  
に変わるために急冷する (Quench) ことを奨めている。

Quenchにより60%より79%迄収率の向上が得られると報告している。

この理由を冷却中にバナジウムが5価から4価になるためと推定しているが化学分析結  
果では急冷及び徐冷の差は出ていない。

この問題も  $\text{SiO}_2$  共存状態によると思われる。

## 6. 結 言

ソーダ塩焙焼によりバナジウムを回収するときその反応は複雑であるが問題点は概観し  
て次の如く推定される。

- 1) 原料中の個々の  $\text{SiO}_2$  ,  $\text{CaO}$ 等の共存物及び量が問題ではなく  $\text{CaO}$  ,  $\text{MgO}$  ,  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の存在量と  $\text{SiO}_2$  量との関係。
- 2) 原料中のバナジウムの形態即ち Silica-tie-upの有無特に  $\text{CaO}$  ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  ,  
 $\text{SiO}_2$  等の結合が既になされているかどうか。

## 文 献

- 1) F. W. McQuiston, Mining Congr J. Oct 28(1950)
- 2) Lennemann William L, Eng. Min. J. 157 122(1956)
- 3) William Rostoker "The Metallurgy of Vanadium"5(1958)

- 4) 伊沢正宣:日鉱, 77(1961)961
- 5) 松川達夫:日鉱, 76(1960)287
- 6) 中沢元一:原子力と金属, 5(1960)No. 59, 26
- 7) S. S. Cole, J. Breitenstein J. Metal 3 1133(1951)
- 8) B. K. Agrawal M. P. Menson P. P. Bhatnagar Res and India 5 272(1960)
- 9) Mrinal Roy and P. P. Bhatnagar N. M. L. (Natl. Met Lab)Tech. J. 2 27(1960)
- 10) A. S. Cheryak: Izvest Sibir. Otdel Akad. Nauk S. S. S. R. 7 120(1959)
- 11) R. Asak: U. S. P. 2, 482, 311 Sep. 20(1949)
- 12) Banning Bur of Mine Rept. Invest. No. 4822(1951)
- 13) Slotvinskii-Sidak Stal 7(1962)
- 14) F. Barth U. S. P. 2, 771, 341(1956)
- 15) Bernhard Neumann: Z Elektrochem 41 860(1935)
- 16) Blair, Burwell J. Metals 13 562(1961)
- 17) 柿谷 実, 小松: 524(1957)
- 18) A. C. Richardson AEC-BMI-JOS 195(1949)
- 19) R. Durrer und G. Valkert "Die Metallurgie der Ferrolegerungen" 363(1953)
- 20) R. J. Macmillan: U. S. B. M. Rept. Invest. No. 4912 62(1952)
- 21) E. H. Crabtree J. Less Common Metals 437(1961)
- 22) 上野健二郎: 鉄と鋼, 30 182(1944)
- 23) J. Halpern, F. A. Forward and A. H. Ross Trans. AIME 212 65(1958)
- 24) Klarding Arch Eisenhw Bd 17(1944)153
- 25) Trojka, Rocnik xv 781
- 26) Trans AIME 307 182(1949)

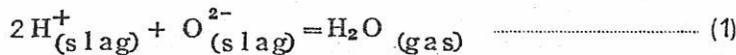
## 溶融スラグの水素透過性について

エス・カ・チヌマロフ, オ・ア・エシン, イ・ア・ノボカツキー  
高等教育機関報告, “鉄冶金” (1962) №10, 5

スラグに対する水素の透過性は鋼中における水素の出現の原因の一つである。最近において行なわれた, この問題に対する実験室的研究 [1, 2, 3] は, スラグをへて, メタルへ水素の移動は対流のみに反映しているというように, 実験条件に関して本質的に変化するのでその対比は困難である。スラグの固有のガス透過性は報告 [4] のように, 2つの性質, ガスの溶解度と拡散係数によって決定される。

### スラグ中における水素と酸素の共同拡散について

現在では, 水素は,  $H_2O$  の形と合致した当量の酸素をともなつてスラグに溶解し, 移動し, スラグから分離するということが実験的証明によつて確められている。



これに関して, 次のような疑問がおこる, それは珪酸塩融体にたいする拡散係数  $D_H$  の意義が水素イオンのみの移動によるものであるかあるいは, それが酸素アニオンの移動によつて錯乱するかどうか?

著者らによつて利用された方法 [5] の条件はスラグからの水分の除去の強さによつて水素の拡散速度を判断することである。もし,  $H^+$  と  $O^{2-}$  の部分が,  $OH^-$  の形でなしに, 別々に動くならば, そのプロセスはもつとも不活動的なイオンによつて拡散が限定される。

その他に, 電荷した部分の拡散の際には電場の影響を考慮することが必要である。その影響とは, より活動的なイオンの移動を妨げ, 活動性の少ないイオンの移動を促進する。著者らはこの問題の解明のために有用な計算を試みた。

化学ポテンシャルの勾配が  $d\mu/dx$ , 電氣的ポテンシャルの勾配が  $d\varphi/dx$  であるとき  $Ni$  (グラム当量/秒) でイオンが  $q \text{ cm}^2$  の断面を移動するとき(2)式が成立つ [6]。

$$N_i = -q B_i C_i \left( \frac{1}{F} \cdot \frac{d\mu_i}{dx} + Z_i e \cdot \frac{d\varphi}{dx} \right) \quad (2)$$

ここに

$B_i$  —  $i$  イオンの易動度 (mobility)

$C_i$  — イオンの濃度  $g$ -当量/cm<sup>3</sup>

$F$  — ファラデー数

$Z_i$  — イオンの電荷

$e$  — 電荷

水素や酸素の拡散を明らかにするさい、電氣中性度の法則によつてその強さは等しいから、

$$N_{H^+} = N_{O^{2-}} \quad (3)$$

(2)式とから

$$B_{H^+} C_{H^+} \left( \frac{1}{F} \cdot \frac{d\mu_{H^+}}{dx} + e \frac{d\varphi}{dx} \right) = B_{O^{2-}} C_{O^{2-}} \left( \frac{1}{F} \cdot \frac{d\mu_{O^{2-}}}{dx} + 2e \frac{d\varphi}{dx} \right) \quad (4)$$

$$e \frac{d\varphi}{dx} = \frac{1}{F} \cdot \frac{B_{H^+} C_{H^+} \frac{d\mu_{H^+}}{dx} - B_{O^{2-}} C_{O^{2-}} \frac{d\mu_{O^{2-}}}{dx}}{2 B_{O^{2-}} C_{O^{2-}} - B_{H^+} C_{H^+}} \quad (5)$$

(5)式の分母にある2番目の被和数 ( $B_{H^+} C_{H^+}$ ) は無視できる。実際、スラグ中の  $S^{2-}$  イオンの拡散係数の大きさの測定によると、他のイオン、(例えば、 $Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  その他) と同一の order である。これは、陰イオン  $O^{2-}$  についても正当であることが推察される。Order において、 $D_H$  は  $D_{Ca^{2+}}$ ,  $D_{Fe^{2+}}$  [5] より大きいから、例外なく  $B_{O^{2-}} \approx 0.1 B_{H^+}$  と考えられる。

$CaO-Al_2O_3-SiO_2$  融体中における  $1430^\circ C$  の  $D_{O^{2-}}$  の直接的測定の結果は  $4.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$  で  $E = 95 \text{ kcal/mol}$  であつた。[8]  $1600^\circ C$  に換算すると  $D_{O^{2-}} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$  がえられ  $D_H$  の値 ( $1.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ ) の同一の order である。かくして  $B_{O^{2-}} \approx B_{H^+}$

両方の場合、水素と酸素のイオンの易動度はそれぞれ相異し、10倍も大きくない。

$H^+$  イオンの濃度 ( $10^{-4}$  g・当量/cm<sup>3</sup>) は陰イオン  $O_2^-$  の濃度 ( $5 \times 10^{-2}$  g 当量/cm<sup>3</sup>) に比べて約,  $1/100$  である。それ故,

$$B_{H^+} + C_{H^+} \ll B_{O_2^-} + C_{O_2^-} \quad \text{..... (6)}$$

そこで(5)式は次のように簡単になる。

$$e \frac{d\phi}{dx} = \frac{1}{F} \cdot \frac{B_{H^+} + C_{H^+}}{2B_{O_2^-} + C_{O_2^-}} \cdot \frac{d\mu_{H^+}}{bx} - \frac{1}{F} \cdot \frac{d\mu_{O_2^-}}{dx} \quad \text{..... (7)}$$

これを(2)式中の  $e \frac{d\phi}{dx}$  に代入し, 水素イオンについてかきかえると

$$N_{H^+} = -q \frac{B_{H^+} + C_{H^+}}{F} \left( \frac{d\mu_{H^+}}{dx} + \frac{B_{H^+} + C_{H^+}}{2B_{O_2^-} + C_{O_2^-}} \cdot \frac{d\mu_{H^+}}{dx} - \frac{d\mu_{O_2^-}}{dx} \right) \quad \text{..... (8)}$$

不等式(6)によつて ( ) 内の 2 番目の項は 1 番目のものにくらべて小さいので, 第 1 近似として(9)式で計算すべきである。

$$d\mu = RT \cdot \frac{dC}{C} \quad \text{..... (9)}$$

$H^+$  と  $O_2^-$  との拡散が同じ位であるのでその濃度勾配は大體等しい

$$dC_{H^+} \approx dC_{O_2^-} \quad \text{..... (10)}$$

しかし  $C_{O_2^-} \gg C_{H^+}$  であるので,

$$\frac{d\mu_{H^+}}{dx} \gg \frac{d\mu_{O_2^-}}{dx} \quad \text{..... (11)}$$

(8)式中の第 3 項は考慮する必要がない。

他の条件によつて, 電場における水素イオンの移動に関する研究の場合は, 実際にその影響は示されない。そして, もし中性部分があるならばそのように移動する。

$$N_{H^+} = -q \frac{B_{H^+} + C_{H^+}}{F} \cdot \frac{d\mu_{H^+}}{dx} \approx -q \frac{B_{H^+}}{F} RT \frac{dC_{H^+}}{dx} \quad \text{..... (12)}$$

なぜなら, このさい不等式 (11) は正当であり, そのときは平衡からの比較的大きくない偏差が水素の拡散に対して見られる。それ故, 以前に実施された実験 [5] において

てはスラグからの水蒸気の除去の強さを測定した。

### 水素にとってのスラグの固有滲透率の決定

よく知られているように、一定条件の下における拡散プロセスの速度  $v$  は次式で与えられる。

$$v = D \frac{C_1 - C_2}{\delta} \quad \text{..... (13)}$$

ここに  $C_1$ 、 $C_2$  は距離  $\delta$  だけ離れた位置を含む平面上において拡散の方向における平均濃度、スラグの境における水の濃度は 0 であるような場合、表面上の蒸気圧は 1 に等しい。そこで (13) 式は、次の形であらわされる。

$$v = D_H \frac{C_H}{\delta} = P_H \frac{1}{\delta} \quad \text{..... (14)}$$

$$D_H \cdot C_H = P_H \left( \frac{mg \text{ H}_2\text{O}}{\text{sec} \cdot cm} \right) \quad \text{..... (15)}$$

(15) 式の積は公式(4)によつて、水素にとってのスラグの固有分子滲透率  $P_H$  となる。この量はガス圧差 1 気圧のとき 1 秒間に平均  $1 \text{ cm}^3$  ( $\delta = 1 \text{ cm}$ ) をこえて滲透する水の重量に等しい。

この実験において、 $\text{SiO}_2$  の含有量を一定として  $\text{CaO}$  の一部を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  で置換するようなスラグ (1~4)、又  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を一定として  $\text{SiO}_2$  の一部を  $\text{CaO}$  で置換して塩基度を変えた 8 つの場合の合成スラグと同様に塩基性 (M<sub>0</sub>)、酸性 (M<sub>1</sub>-K) の平炉における脱酸期中の現場スラグの滲透率が測定された。

合成スラグは (第 1 表) 化学的純粋な成分から用意され、すでにのべられた方法 [5] によつて水で飽和されてその後、化学分析された。

現場スラグ (第 2 表) は重油燃焼とスクラップ、プロセスで作業を行なっている、25 Ton 塩基性、90 Ton 酸性平炉で採取された。スラグ試料は直径 20 mm の重い銑鉄ルツボ中に流しこみ冷却後鉄製の乳鉢で粉細され、磁

第 1 表 合成スラグの組成 (wt%)

スラグ組成	1	2	3	4	5	6	7	8
CaO	35	27	22	17	29	34	43	49
SiO <sub>2</sub>	57	57	57	57	45	39	29	23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	16	21	26	26	27	28	28

第2表 平炉スラグの組成 (wt %)

スラグ	CaO	SiO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
MO	43	15	4	13	9	5	4	6	1
MK	5	53	4	1	17	18	1	1	-

石で鉄粉を除去する。このスラグに対する水の飽和の緩慢さは、その外界ガスからの顕著な分配によって25%高められる。

1600°Cにおいて実験的に求められた $D_H$ 、 $C_H$ の値から固有滲透率 $P_H$ が(15)式で計算された。普通用いられている単位で表現されている溶解度 $C_H$  ( $mg\ H_2O/g$  スラグ)の単位を $mg\ H_2O/cm^3$ なる単位に置換するのにスラグの密度の値を文献より求めた。<sup>10,11)</sup>

$C_H \cdot D_H$ の測定結果とそれより求めた $P_H$ の値を第3表に示す。これからわかるように、 $P_H$ の値はスラグの塩基度の増加と共に増大する。同様に $N_{CaO}/N_{SiO_2}$ の比が0.3から2.3まで変化するとき $P_H$ の値は約4倍になる。しかしスラグの塩基度と $P_H$ と

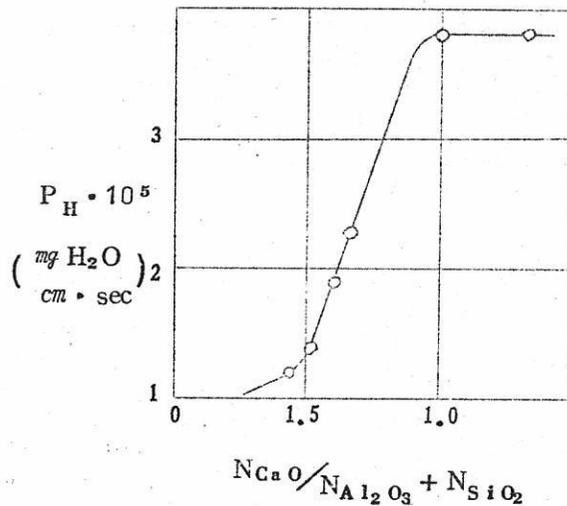
第3表 1600°Cにおける種々なスラグの $P_H$ 、 $C_H$ 、 $D_H$

	スラグ								MO	MK
	1	2	3	4	5	6	7	8		
$D_H \cdot 10^5$ $cm^2 \cdot cm^{-1}$	1.7	1.1	-	1.0	1.3	1.7	2.5	2.5	1.4	1.8
$C_H$ $mg\ H_2O \cdot cm^{-3}$	1.1	1.0	-	1.0	1.1	1.3	1.5	1.5	1.8	0.9
$P_H \cdot 10^5$ $mg\ H_2O \cdot cm^{-1} \cdot sec^{-1}$	1.9	1.1	-	1.0	1.4	2.3	3.8	3.8	2.6	1.7
$\frac{N_{CaO}}{N_{Al_2O_3} + N_{SiO_2}}$	0.61	0.43	0.34	0.25	0.51	0.66	1.01	1.33	-	-

の関係はうまくいかなかった。例えばスラグ1と5とは実際に類似の塩基度を有しているが異った滲透性を有している。現場のスラグはその塩基度が明瞭に相異しているにもかかわらず、 $P_H$ の値は合成スラグに比して約 $\frac{1}{2}$ である。多分、FeOやMnOのような酸化物の存在は十分に高い水準において酸性スラグの $P_H$ を減じる。

$P_H$ と $N_{CaO}/N_{SiO_2} + N_{Al_2O_3}$ の比の関係が第1図に示されている。合成スラグ

についてえられた  $P_H$  の値  
 は  $N_{CaO} / (N_{SiO_2} + N_{Al_2O_3})$   
 に対し一つの線上にあり、  
 此の値が 0.3 から 0.4 まで  
 $P_H$  はわずかに増加する。  
 0.5 から 0.9 の範囲では、  
 $P_H$  はほぼ直線的に先の範  
 囲における増加率の約 6 倍  
 の増加率で増加するがそれ  
 以上では、 $P_H$  の値は変化  
 しない。それ以上の  $CaO$   
 が増加すると  $P_H$  の値は、  
 スラッグの粘性が著しく  
 増加するので減少を示す。



第1図  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  系スラッグ中にお  
 ける  $P_H$  と  $N_{CaO} / (N_{Al_2O_3} + N_{SiO_2})$  と  
 の関係 (1600°C)

$P_H$  の温度による変化は  $D_H$  や  $C_H$  と同様に実際には殆んど変化しない。<sup>10)</sup> そこで、

$$P_H = P_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{..... (16)}$$

ここに、 $P_0$  は固有の滲透率であり、 $E$  は水素の拡散の活性化エネルギーである。 $CaO$   
 の含有量が 40% 以下の合成スラッグでは  $E=0$ 、それ以上  $CaO$  が増加すると  $E$  は 2.08  
 kcal/mol まで増加する。<sup>5)</sup>

平炉溶解の条件では、 $P_H$  はスラッグを通過して水素がメタルに移動する速度を特徴づけな  
 い、なぜなら、水素の移動が拡散によらず、対流や多くの場合攪流によって遂行される。  
 しかし、スラッグの滲透率  $P_T$  はこの場合の解析によれば、積、 $D_M \cdot C_H$  である。ここに  
 $D_M$  は物質移動係数、ベ・イ・ヤボイスキー<sup>12)</sup> によると、スラッグの  $D_M$  は塩基性平炉ス  
 ラッグで  $2.7 \sim 9.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ 、で酸性ではこれより小さい。このような広  
 い範囲の  $D_M$  の変化は鋼浴の脱酸の強さ、スラッグの粘度、攪拌度合の影響によるものであ  
 る。

同時に  $D_M$  の増加によつて  $P_T$  は増大する。例えば、特殊なへラによるスラッグの人工的  
 攪拌のさい、<sup>13)</sup> メタル中の水素を増加させうる。平炉においては、スラッグの攪拌は、鋼  
 中炭素の酸化による  $CO$  ガスにより、又不均等な加熱に関係する燃料の対流や灼熱部分の

動的影響によるものである。第1の因子がもつとも本質的に影響するので、この際スラグは、たゞ効果的には攪拌されないが、しかし垂直方向が、ガス相からメタルへ水素の拡散方向と一致している。

最近においてはバブリングしている液体の量的理論、(特にスラグに適応する)はわずかに検討されているにすぎない<sup>14)</sup> 対流の条件において水素透過性に関する実験データ<sup>2,3)</sup>にもとづけば、このプロセスとスラグの粘性との関係に結びつくことが出来る。対流の減少とともに、 $P_T$ の増加によつて透過ははげしくなる。

メタルへの水素の移動の短縮は、粘性の増加と温度の低下によつて、スラグの対流を低下させる方法によつては不可能である。何故ならこれは平炉における重要な反応(脱炭、ベッセマーライジングなど)の適当な条件と矛盾するからである。故に平炉溶解の進行による水素溶解度( $C_H$ )研究が必要となつてくる。

#### 塩基性、酸性平炉スラグ中の水素の溶解度

25 Ton塩基性、90 Ton酸性平炉からのスラグ試料は以下の時期において、すでに示された方法によつて採取された。1は溶解末期、2,3,4は脱酸期の初、中間、終り、であり、5は脱酸期と合金化の中間、6は鑄造期である。

塩基性、酸性スラグに対する化学分析の結果とそのスラグの $C_H$ を第4表に示す。この結果から明らかのようにスラグ中の塩基性成分の含有量は溶解の最初より終りまでそれほど変

第4表 40X, 45XHB鋼の溶解プロセスにおける塩基性、酸性平炉スラグの $C_H$ と化学組成の変化(1600°C)

試料採取時	含有量 % (wt)								$C_H$ mg H <sub>2</sub> O/g slag.
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
とけおち後期	$\frac{4.4}{5}$	$\frac{1.6}{5.0}$	$\frac{1.1}{4}$	$\frac{6}{1}$	$\frac{9}{2.2}$	$\frac{7}{1.6}$	$\frac{2}{1}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{0.56}{0.26}$
脱酸初期	$\frac{4.6}{5}$	$\frac{1.6}{5.5}$	$\frac{7}{4}$	$\frac{6}{1}$	$\frac{12}{1.7}$	$\frac{6}{1.8}$	$\frac{4}{0.3}$	$\frac{2}{1}$	$\frac{0.53}{0.30}$
脱酸中期	$\frac{4.6}{4}$	$\frac{1.7}{5.6}$	$\frac{7}{4}$	$\frac{1.4}{1}$	$\frac{9}{1.3}$	$\frac{5}{1.9}$	$\frac{1}{-}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{0.58}{0.31}$
脱酸後期	$\frac{4.4}{4}$	$\frac{1.6}{5.9}$	$\frac{7}{4}$	$\frac{1.7}{1}$	$\frac{8}{1.1}$	$\frac{5}{2.0}$	$\frac{2}{-}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{0.60}{0.31}$
脱酸と合金化期との中間	$\frac{4.2}{5}$	$\frac{1.7}{5.8}$	$\frac{6}{4}$	$\frac{1.7}{1}$	$\frac{6}{1.0}$	$\frac{6}{2.1}$	$\frac{5}{0.4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{0.57}{0.32}$
鑄造期	$\frac{4.2}{5}$	$\frac{1.7}{5.8}$	$\frac{6}{4}$	$\frac{1.7}{0.5}$	$\frac{5}{1.0}$	$\frac{6}{2.1}$	$\frac{5}{0.5}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{0.61}{0.31}$

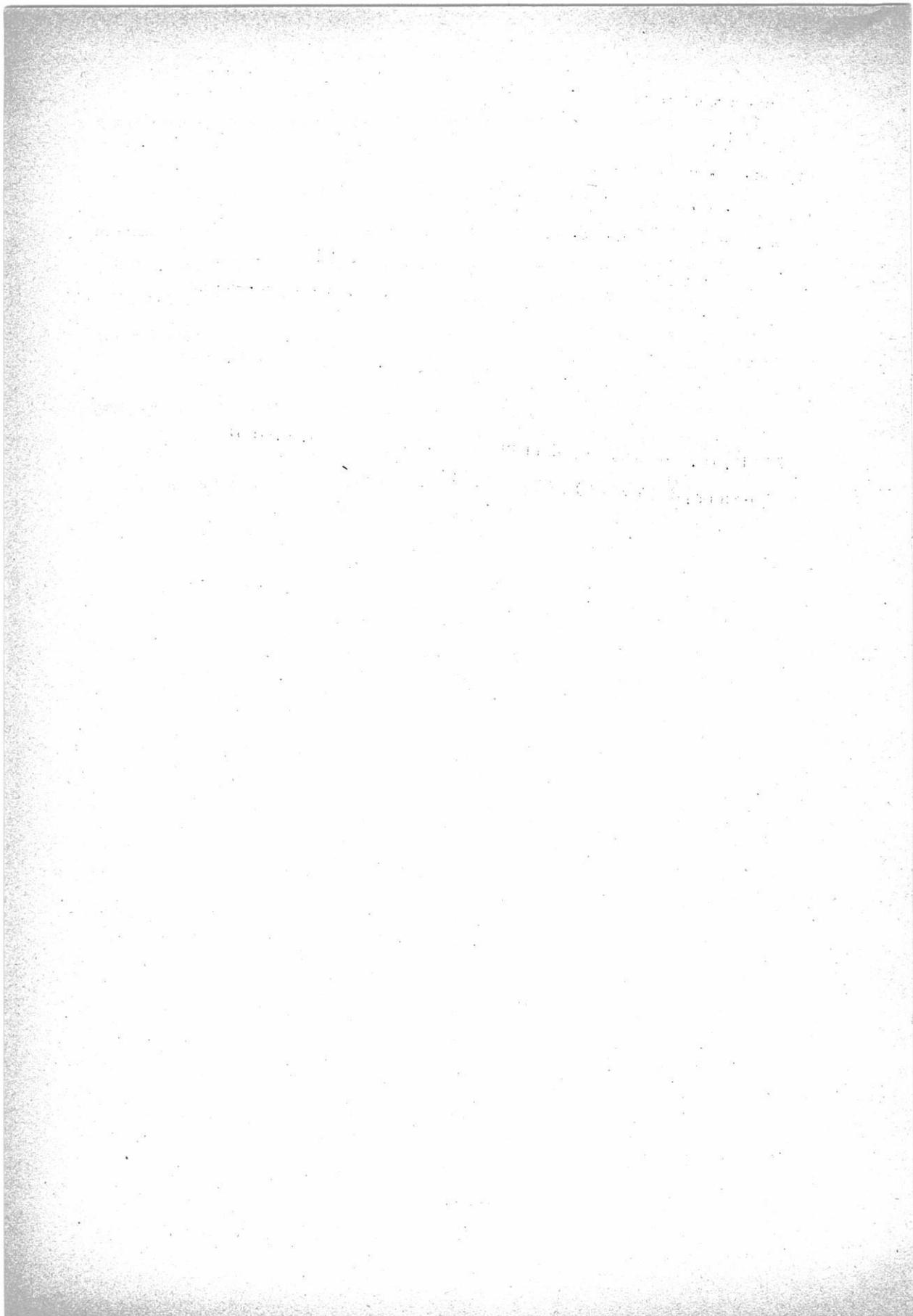
$C_H$  は比較的小さく ( $1.0 \sim 3.8 \times 10^{-6} \text{ mg H}_2\text{O/cm}\cdot\text{sec}$ ),  $N_{\text{CaO}}/N_{\text{Al}_2\text{O}_3} + N_{\text{SiO}_2}$  比の増加と共に, 特に  $0.4 \sim 0.9$  の範囲において, 増加することが見出された。

3. 水の溶解度  $C_H$  は, 温度との関係が少なく,  $P_H \sim D_H$  と同様に決定的な関係が明らかになった。
4. 塩基性, 酸性平炉スラグ中の水素の溶解度の実験的に測定され, 溶解の進行によるその量の変化が確認された。
5. スラグ中の水素の実際の含有量は通常平衡に近く, 脱酸後に平衡に近づく。
6. スラグとメタル内の水素の分配が示され, 塩基性炉の  $K_H$  は酸性の場合にくらべて2倍大きい。

#### 文 献

1. エス・カ・チユマロフ, エル・エヌ・バルミン, ウラル工科大学紀要, 冶金図書出版, スベロドロクスク (1959) №93, 39.
2. ベ・エフ・ボガテンコフ, カ・テ・クロチキン, ベー; ベ・ウムルヒン, 高等教育機関報告, “鉄冶金” (1958) №8, 13.
3. ガ・エス・エルシヨフ, ベー・ベ・ウムルヒン, カ・テ・クロチキン, 高等教育機関報告, “鉄冶金” (1961) №1, 65.
4. ベ・フイエレフ, 固体における拡散, 1948, p49.
5. イ・エヌ・オボハチエキー, オ・ア・エシン, エス・カーチユマロフ, 高等教育機関報告, “鉄冶金” (1961) №4, 5.
6. ユ・カ・デリマルスキー, ベ・エフ・マルコフ, 溶融塩の電気化学, 冶金図書出版 (1960) 78.
7. イ・エス・ボロンツォフ, オ・ア・エシン, ソ連科学アカデミー報告, 工学部会, 1958 №2, 152.
8. W. Kingery “Kinetics of high - Temperature Processes (1959)
9. エイケン; “化学物理課程” 国家化学技術出版, (1933) p150.
10. エス・イ・ポベソ, オ・ア・エシン, 応用化学雑誌, 28 (1956) 651.

11. ア・エヌ・モロゾフ, 現代の平炉製鋼, プロセス, 冶金図書出版, スペロドラスク  
1961.
12. ベ・イ・ヤボイスキー, 冶金溶解炉中のガス, 冶金図書出版, 1952.
13. エム・ヤ・メドジボジスキー, エヌ・イ・シロコフ, ア・ア・サハロフ, エル・エ  
ス・クリマセンコ, ベ・ベ・グラビセビスキー, “鋼” (1953) №6, 501.
14. ベ・ガ・ヘビッチ, 動流体の物理化学, 物理図書出版, (1959) p430.
15. カ・テ・クロチキン, ベ・ア・パウマ, ア・エス・コノパロフ, ベ・ベ・ポステイ  
カ, 冶金技術書, (1959) №3, 16.
16. カ・テ・クロチキン, ベ・ア・パウマ, エル・ベ・コスチユチエンコ, 高等教育機  
関報告, “鉄冶金” (1960) №2, 25.
17. I. H. Wolsh, J. Chipman, T. B. King, N. J. Grant, J.  
Metals, 8 (1956) №11, 1568.



# 溶融塩委員会記

(Solving Salt Committee Record)

高野道

田中  
三郎  
三郎  
三郎

田中三郎

## 溶融塩委員会記

田中三郎



# 田中三郎

田中三郎

田中三郎

田中三郎



# 酸化マグネシウム

(Calcinea Magnecia)

高  
純  
度

1. 医薬用

2. 工業用

ゴム用  
窯業用  
絶縁用  
その他

協和化学工業株式会社

東京都中央区日本橋兜町2ノ55(第三共同ビル) 電話(866)8037~8  
大阪市北区榎之上町38藤ビル 電話(361)9736 (341)8451  
工場 高松・屋島・坂出

白金・金・銀

その他貴金属一般

塊・鋳・線・管・理化学用器具・各種電気接点

理化学用器具 製作加工迅速

株式会社

山崎商店

京都市中京区柳馬場蛸薬師下ル

TEL 京都 ② 168・6260

## 第 2 1 回 溶 融 塩 委 員 会 記

昭 38. 2. 22 ~ 2. 23

於 阪 大 工 学 部

第 2 1 回 溶 融 塩 委 員 会 は 昭 和 3 8 年 2 月 2 2 日 , 2 3 日 の 兩 日 に わ た り , 大 阪 に て 開 催 さ れ た 。 第 1 日 は 講 義 , 研 究 報 告 討 論 会 , 特 別 講 演 が 行 な わ れ , 引 き つ づ き 懇 親 会 を 開 い た 。 第 2 日 は 研 究 報 告 討 論 会 , 特 別 講 演 が 午 前 中 に 行 な わ れ , 午 後 は 松 下 電 子 工 業 ( 株 ) を 見 学 , 大 阪 駅 前 で 解 散 し , 第 2 1 回 委 員 会 の 幕 を 閉 じ た 。

第 1 日 2 月 2 2 日 ( 金 )

於 阪 大 工 学 部 大 会 議 室

### 総 会

石野委員長の開会の辞に引続き総会が開かれた。総会にて事務局より以下の事項につき報告あり、承認を得た。

- 1) 昭和 37 年度事業報告
- 2) 昭和 37 年度会計報告及び承認
- 3) 昭和 38 年度事業予定
- 4) 昭和 38 年度役員選出 実行委員会案の役員候補者の承認
- 5) “溶融塩物性表”出版の現状及び今後の予定についての報告

### 講 義

溶融塩を用いる同位体分離

阪大工 品 川 睦 明

### 研究報告討論会

ハフニウムの低価塩の電解製造について

名工試 中 川 一 兵 , 名大工 桐 原 朝 夫

単体ボロンの製造について

東大工 明石和夫, 河村和孝, 湯瀬源市, 久松敬弘

### 特別講演

Pb, Bi, Te, Sb の帯融製精の実際と問題点

大阪アサヒメタル工場 吉 富 省 平

### 懇 親 会

於 カレーヤ新館 (都島車庫前)

第2日 2月23日(土)

研究報告討論会

溶融アルカリ炭酸塩の電気伝導度の測定

阪大工 石野俊夫, 田村英雄, 塩川二朗, 塩田公一, 能田 裕

溶融塩電解に依る $UO_2$ の製造(第1報)

三菱金属, 鉱業研究所 浜 辺 直 彦

特別講演

タングステン冶金についての二, 三の問題

松下電子工業(株) 研究所 小 笹 稔

昼 食

工場見学

松下電子工業株式会社 高槻工場

午後1時阪大工を出発, 松下電子工業(株)を見学

近代設備による高性能製品 製品工程を興味深く見学

最近の照明のあり方などの談などを聞く。

16時40分 大阪駅前にて解散

最後に, 特別講演を快諾して頂いた吉富, 小笹両氏に, また工場見学について御高配を頂いた松下電産(株) 中央研究所 天野, 平井両氏, 松下電子工業(株) 穂積, 小笹両氏並びに関係各位に感謝の意を表します。

## 第 2 1 回委員会出席者名

石野俊夫 (阪大工)	花岡暉夫 (昭和電工)
吉沢四郎 (京大工)	矢野友三郎 (昭和電工)
杉野喜一郎 (東工大)	平敏夫 (日曹製鋼)
舟木好右衛門 (東工大)	武繩主一 (日本カーボン)
有森毅 (京工繊維大)	小松竜造 (古河マグネシウム)
久松敬弘 (東大工)	大庭信博 (住友化学)
品川睦明 (阪大工)	飯田一生 (住友化学)
上井勲 (京工繊維大)	浜辺直彦 (三菱金属鋳業)
田村英雄 (阪大工)	安藤武雄 (鉄興社)
小島林平 (信大工)	横田範之 (大阪曹達)
渡辺信淳 (京大工)	広瀬恪二 (太陽鋳工)
林忠夫 (大府工)	上山純生 (太陽鋳工)
林禎一 (名工試)	米山宏 (松下電産)
山手有 (京大工)	
倉知三夫 (京大工)	
端野朝康 (京大工)	
幸塚善作 (京大工)	
明石和夫 (東大工)	
湯瀬源市 (東大工)	
中村恵吉 (金材研)	
荻野和己 (阪大工)	
一瀬光之尉 (京大工)	
金治幸雄 (神大工)	
塩川二郎 (阪大工)	

## 事務局 ニ ュ ー ス

38. 2. 22, 23 第21回溶融塩委員会開催
3. 1 京大にて吉沢, 渡辺, 塩川委員が第22回委員会開催について打合せ  
化学同人曾根氏と“溶融塩物性表”出版について打合せ
3. 11 “物性表”予約申込案内状発送
3. 14 同上案内状発送を各実行委員に依頼  
化学同人曾根氏と“物性表”出版についての打合せ(主として製品紹介欄の取扱について, 編集等を協議)
3. 19 化学同人曾根氏と“物性表”出版について, 全般にわたり最終打合せ
3. 28 “物性表”見本出来
3. 31~4. 3 日本化学会第16年会開催  
同展示会にて“物性表”を展示, 予約受付
4. 1 電気化学協会に“物性表”出版についての経過報告
4. 2 文部省大学学術局学術情報主任官室を訪問, “物性表”出版の経過報告(口頭)を行なう。
4. 4 化学同人曾根氏と“物性表”発送について協議
4. 総合研究実績報告書を文部省へ提出
4. 5 二次刊行物“溶融塩物性表”実績報告書を文部省へ提出
4. 13 サントリー(株)西野氏と第22回委員会の懇親会について打合せ
4. 15 石野委員長より京大教授今西氏に特別講演依頼
4. 16 今西教授の推薦により伊谷助教授に特別講演を依頼, 承諾を得る
4. 18, 19 日本窯業協会開催“物性表”を展示即売
4. 20, 21 電気化学協会創立30周年記念大会開催“物性表”を展示, 即売
4. 21 電気化学協会支部長, 委員長会議開催

38. 4. 22 文部省大学学術局各部課長に“物性表”出版について挨拶
4. 23 第22回委員会プログラム発送
4. 24 電気化学協会編集委員会開催
5. 7 化学同人曾根氏と物性表の出版経費について打合せ
5. 14 熔融塩特集号発刊準備委員会（於 京大工）  
出席者 田村，渡辺，山手，端野，幸塚，塩川  
特集号発刊について準備委員会を開催，企画等について協議，  
打合せを行なった。
5. 22 編集委員会に塩川委員出席，特集号について編集委員会及び編  
集幹事と打合せ

---

第 6 卷 溶 融 塩 第 2 号

昭和 38 年 5 月 15 日印刷

昭和 38 年 5 月 20 日発行

編集兼  
発行者

大阪大学工学部応用化学教室内

溶 融 塩 委 員 会

塩 川 二 朗

京都市左京区川端通今出川下ル

印刷所

北 斗 プ リ ン ト 社

京 都 (77) 0231

発行所

大阪大学工学部応用化学教室内

溶 融 塩 委 員 会

大 阪 (351) 6351~7

---

書籍文庫・書籍文庫  
本契本合・書籍文庫  
本契本合・書籍文庫

本契本合・書籍文庫

# 京 精 書 契 本 工 業 預 視

1988年7月1日発行

発行所：東京大学出版会

文庫の序  
目録

## 目 次

1988年7月1日発行

通称・京都製本

欧文雑誌・和文雑誌  
学術雑誌・合本製本  
書籍補修・美術製本

# 京都特殊製本工業所

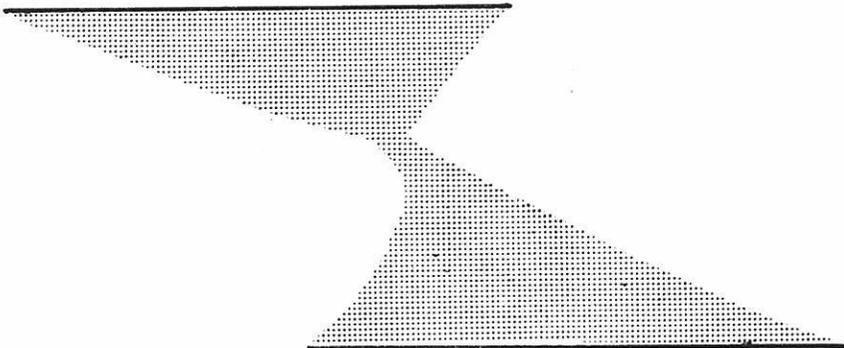
京都市左京区田中樋ノ口町57 電話 ⑦ 3582

(市バス・北白川仕伏町行樋ノ口町停前)

(京都大学理学部物理学教室北隣)

⑦3582番へお電話いただければ直ぐ参ります。

学位論文  
講義テキスト 印刷は…



有限会社 北斗プリント社

京都市左京区川端今出川下ル TEL (7) 0231



## 特徴・用途

エレマ	発熱体	最高使用温度1600°C 発熱容量大(ニクロム線の10倍) 無誘導抵抗(5~100,000Ω) コットレル取? 水銀整流器、充電抵抗 超硬質、耐摩耗大〔鋳物の数十倍〕 サンドブラスト、ロケット
	抵抗体	
	ノズル	

高級耐火物 ダルマイト	A〔電融アルミナ質〕	耐火度 SK38以上 熱間強度大、化学的強度大 炉用内張煉瓦、ソルトバス用内張煉瓦
----------------	------------	---

高級耐火物 ダイヤライト	C〔炭化珪素質〕	耐火度SK40以上 耐スポーリング性大 熱伝導大(シャモットの10倍) マッフル炉床板
-----------------	----------	--

電気炉	エレマ炉	発熱体エレマ、熱効率高 温度調節簡単(500~1500°C)
	ニクロム炉	
	ガス雰囲気炉	単体並びに変性ガスによる各種炉 光輝焼入、焼鈍、滲炭、窒化及び 蝋付用 調整雰囲気各種発生装置
	保護ガス発生炉	



# 東海高熱工業株式会社

本社 東京都千代田区神田旭町2 (電251-5131(代))

営業所 大阪市東区南本町2の18(明治屋ビル) 大阪営業所(電26-2465)  
(名古屋) (福岡) (広島) (東北) (仙台) 7513

工場 京都市南区唐橋経田町40 京都工場(電5-5362.9922)  
(名古屋)





各種自動制御盤  
・  
設計製作

## 千野・計装用温度計



電子管式自動平衡温度計  
熱電・抵抗・光・輻射温度計  
オートメーション機器

## 上島・材料試験機



ゴム・プラスチック・塗料試験機  
ショッパ式抗張力試験機  
U-F式ロータメータ

## 日立理化学機器



日立分光光電光度計  
日立ガスクロマトグラフ  
日立～堀場 pHメータ

株式会社

北濱製作所

**KITAHAMA WORKS, LTD.**

代表取締役 青井 捨三

本社 / 大阪市東区北浜3丁目30 TEL (23) 1097-4701

分室 / 大阪市東区船越町2丁目39 TEL (94) 0034-3516

新居浜出張所 / 新居浜市敷島通6丁目 TEL 3980

岩国出張所 / 岩国市麻里布中通57 TEL (2) 0831

## 第 2 1 回委員会出席者名

石 野 俊 夫	(阪 大 工)	花 岡 暉 夫	(昭 和 電 工)
吉 沢 四 郎	(京 大 工)	矢 野 友三郎	(昭 和 電 工)
杉 野 喜一郎	(東 工 大)	平 敏 夫	(日 曹 製 鋼)
舟 木 好右衛門	(東 工 大)	武 繩 主 一	(日 本 カ ー ボ ン)
有 森 毅	(京 工 織 維 大)	小 松 竜 造	(古 河 マ グ ネ シ ウ ム)
久 松 敬 弘	(東 大 工)	大 庭 信 博	(住 友 化 学)
品 川 睦 明	(阪 大 工)	飯 田 一 生	(住 友 化 学)
上 井 勲	(京 工 織 維 大)	浜 辺 直 彦	(三 菱 金 属 鋳 業)
田 村 英 雄	(阪 大 工)	安 藤 武 雄	(鉄 興 社)
小 島 林 平	(信 大 工)	横 田 範 之	(大 阪 曹 達)
渡 辺 信 淳	(京 大 工)	広 瀬 恪 二	(太 陽 鋳 工)
林 忠 夫	(大 府 工)	上 山 純 生	(太 陽 鋳 工)
林 禎 一	(名 工 試)	米 山 宏	(松 下 電 産)
山 手 有	(京 大 工)		
倉 知 三 夫	(京 大 工)		
端 野 朝 康	(京 大 工)		
幸 塚 善 作	(京 大 工)		
明 石 和 夫	(東 大 工)		
湯 瀬 源 市	(東 大 工)		
中 村 恵 吉	(金 材 研)		
荻 野 和 己	(阪 大 工)		
一 瀬 光之尉	(京 大 工)		
金 治 幸 雄	(神 大 工)		
塩 川 二 朗	(阪 大 工)		

## 実行・抄録合同委員会記

昭 38.2.22 10:00~12:30

於 阪大工学部 中会議室

昭和38年2月22日 第21回委員会開催に先立ち、実行・抄録合同委員会を開き、次の事項を協議した。

1) 昭和37年度事業報告

2) 昭和37年度会計報告

3) 昭和38年度事業予定

4) 委員会の入・退会の件

最近入会希望者及び退会希望者があり、これについての取扱について協議、入会希望者は次回委員会にて計ることとした。

5) 専門委員会細則案について

電気化学協会の定款改正に併い、細則の案を本部で作製、この中「第5章委員会及び委員」の中に第13条として専門委員会に関する細則案も設けられる予定で、これにつき久松委員からその大要の説明があり、各委員その主旨を了承した。

6) International High Temperature Technology Symposium  
について

名大工 三井教授よりこの件につき連絡あり、各委員に通告

7) “溶融塩物性表”出版について

進行状況 製本の体裁 寄贈先等について化学同人曾根氏を交えて協議

“製品紹介”投稿依頼、勧誘については各委員の御協力、御足労により40頁を越す申込を受けた。この件につき事務局より報告あつた。尚、本書販売については関係会社、研究所等へ直接案内状を出し、また学会等を利用して宣伝し、予約を受けることにした。

実行・抄録合同委員会出席者名

石	野	俊	夫	(阪大工)
吉	沢	四	郎	(京大工)
久	松	敬	弘	(東大工)
杉	野	喜	一郎	(東工大)
有	森		毅	(京工繊維大)
小	島	林	平	(信大工)
田	村	英	雄	(阪大工)
渡	辺	信	淳	(京大工)
林		忠	夫	(大府大)
林		禎	一	(名工試)
山	手		有	(京大工)
倉	知	三	夫	(京大工)
端	野	朝	康	(京大工)
幸	塚	善	作	(京大工)
足立委員代理 (荻野氏)				(阪大工)
花	岡	暉	夫	(昭和電工)
平		敏	雄	(日曹製鋼)
武	繩	主	一	(日本カーボン)
安	藤	武	雄	(鉄興社)
塩	川	二	朗	(阪大工)

## 事務局 ニュース

38. 2. 22, 23 第21回溶融塩委員会開催
3. 1 京大にて吉沢, 渡辺, 塩川委員が第22回委員会開催について打合せ  
化学同人曾根氏と“溶融塩物性表”出版について打合せ
3. 11 “物性表”予約申込案内状発送
3. 14 同上案内状発送を各実行委員に依頼  
化学同人曾根氏と“物性表”出版についての打合せ(主として製品紹介欄の取扱について, 編集等を協議)
3. 19 化学同人曾根氏と“物性表”出版について, 全般にわたり最終打合せ
3. 28 “物性表”見本出来
3. 31~4. 3 日本化学会第16年会開催  
同展示会にて“物性表”を展示, 予約受付
4. 1 電気化学協会に“物性表”出版についての経過報告
4. 2 文部省大学学術局学術情報主任官室を訪問, “物性表”出版の経過報告(口頭)を行なう。
4. 4 化学同人曾根氏と“物性表”発送について協議
4. 総合研究実績報告書を文部省へ提出
4. 5 二次刊行物“溶融塩物性表”実績報告書を文部省へ提出
4. 13 サントリー(株)西野氏と第22回委員会の懇親会について打合せ
4. 15 石野委員長より京大教授今西氏に特別講演依頼
4. 16 今西教授の推薦により伊谷助教授に特別講演を依頼, 承諾を得る
4. 18, 19 日本窯業協会開催“物性表”を展示即売
4. 20, 21 電気化学協会創立30周年記念大会開催“物性表”を展示, 即売
4. 21 電気化学協会支部長, 委員長会議開催