

溶融塩

1966. 2. Vol. 9 No. 1

溶融塩委員会

CC の SSA 磁器

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 α - Al_2O_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・耐摩耗性等の諸性質を利用して各種用途に応じ、H・G・Sの三種類の薬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 機械的強度と耐摩耗性に優れている。
- 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 $^{\circ}\text{C}$	1920	—	2000
機械的強度 kg/cm^2	7000	7000	—
熱膨脹係数 (20-1000 $^{\circ}\text{C}$)	7.8×10^{-6}	—	8.1×10^{-6}
硬 度	—	モース9	—
用 途	金属熔解冶金研究用坩堝 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・ボート・その他	乳鉢・ポットミル及ボール・人絹用糸道 サンドブラスト用ノズル・その他	冶金研究用坩堝・ボート アルカリ熔融用坩堝
摘 要	1600 $^{\circ}\text{C}$ 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	特に耐摩耗に優れている。	耐酸・耐アルカリ性がH薬地より優秀である

SSA-H 薬地の耐酸・耐アルカリ試験

	塩 酸 35%	硫 酸 96%	硝 酸 63%	苛性ソーダー 20%	クローム酸ソーダー 20%
減量率 %	0.03	0.02	0.04	0.10	0.04

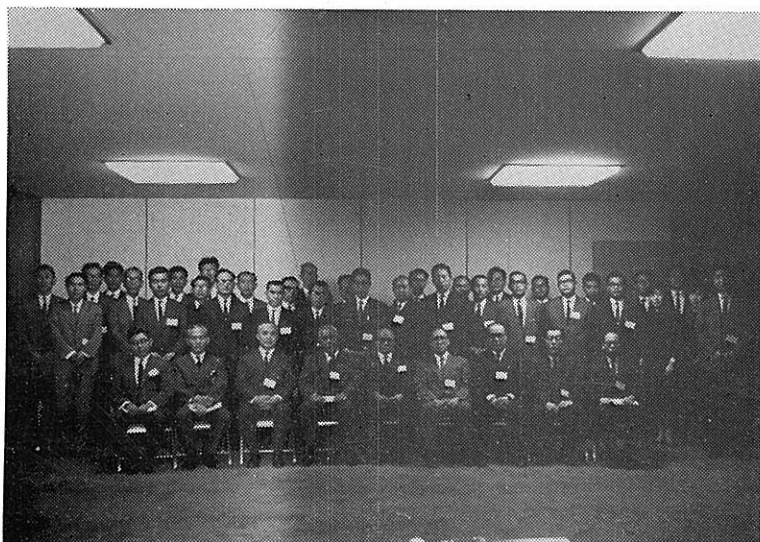
上記試験は、SSA-H 薬地を (20-40mesh/inch) の粉末となし温度50 $^{\circ}\text{C}$ で50時間浸漬した時の減量率であります。

日本化学陶業株式会社

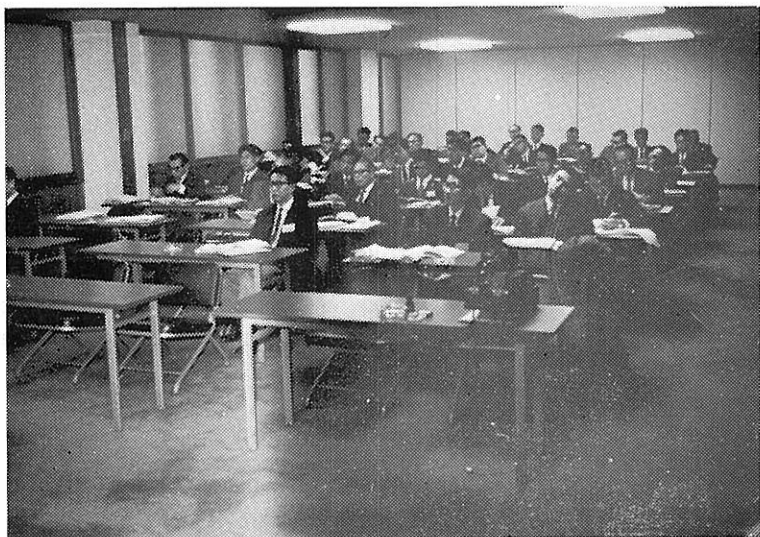
大阪市東区北浜3丁目3 Tel 大阪 ②③ 1414

第32回 溶融塩委員会

(昭和40年11月26日・27日)



(於 東京八重洲建物会議室)



(会 場 風 景)

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

PHYSICS 439

PHYSICS 439

PHYSICS 439

目 次

○ Chemical Abstract 1966年 Vol.63 No.1~7までの抄録.....	5
○ 研究報告・講義.....	57
○ 文献紹介.....	113
○ 熔融塩委員会記.....	129



第33回 溶融塩委員会プログラム

[期 日] 昭和41年2月25日(金) , 26日(土)
[会 場] 大阪大学工学部 大会議室 (Tel 351-6351)
2月25日(金) 午前 実行抄録合同委員会
午後 研究発表討論会, 特別講演
懇 親 会
2月26日(土) 工場見学

[申込切] 昭和41年2月19日

[参加費] 業 界 1,500円 学 界 800円

2月25日(金)

於 : 阪大工・大会議室

総 会

13:00~13:10

研究発表討論会

13:10~13:40

ベスト電解質の電気伝導度

阪大工 ◦塩田公一, 宮田敏行, 田村英雄,
石野俊夫

13:40~14:10

金属と溶融塩の相互反応 II 電気伝導度測定

阪大工 ◦亀頭直樹, 浜 能子, 佐野忠雄

14:20~14:50

溶鋼-溶融スラグ間の界面張力におよぼすスラグ組成
の影響

阪大工 足立 彰, ◦荻野和巳, 末滝哲郎

講 議

15:00~16:00

微量天秤の現状とその高温物性測定への応用について

長計量器製作所(研究部長) 岩 田 重 雄

特別講演

16:10~17:10

人間工学の話 阪大工 教授 宮 脇 一 男

懇 親 会

18:00~20:00

於: サントリーラウンジ

大阪市南区心斎橋2-12 (Tel 211-8323)

2月26日(土)

9時30分 国鉄大阪駅西出口集合
(阪大スクールバスに乘車)

↓

10時30分(着) } ダイキン工業株金岡工場見学
12時30分(発) } (堺市金岡町1388 (Tel 堺(52) 1151)
昼食

↓

13時(着) } 八幡製鉄株堺製鉄所見学
14時30分(発) } (堺市築港八幡町1 (堺 (3) 1131)

↓

16時 大阪駅解散

大阪駅西出口の駐車時間の制限が厳しいですので
集合時間厳守願います。

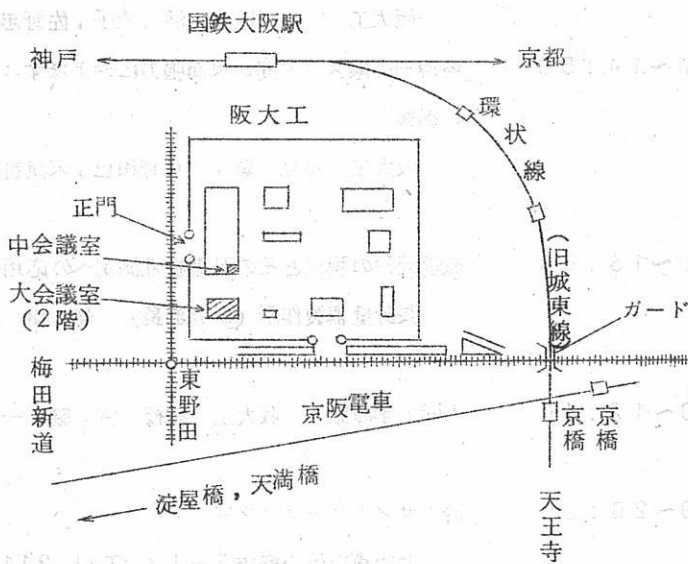
[送金方法] 三和銀行 網島支店 普通預金帳 No.1172

溶融塩委員会 塩川 二郎

(大阪市都島区東野田町九丁目

大阪大学工学部応用化学教室内

電気化学協会 溶融塩委員会)



Chemical Abstract 1966年 Vol.63

No.1~7までの抄録

抄 録 目 次

1. 理論,物性,測定法	7
2. アルミニウム	22
3. アルカリ,アルカリ土類	26
4. Be, Ti, Zr, Hf	33
5. B, Si, Nb, Ta, V, In	35
6. RE, Th, U	41
7. ハロゲン	46
8. 耐火物,硝子,Slag	47
9. その他	52

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溶融塩に関係ある項目を約30項1号の割で選出し,要訳したものである。

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. Electrochemistry.
16. Apparatus, Plant Equipment, and Unit Operations and Processes.
17. Industrial Inorganic Chemicals.
18. Extractive Metallurgy.
20. Nonferrous Metals and alloys.
21. Ceramics.
25. Mineralogical and Geological Chemistry.

石英ガラス

営業品目

- (1) 石英ガラス製品
 - (A) 半導体製造用品
半導体精製用ボート、拡散用チューブ、シリコン単結晶引上用BF₃るつぼ
 - (B) 高熱用品
高周波用反応管、水素還元管、燃焼管、燃焼ボート、熱天秤用スプリングるつぼ、フラスコ、レット、蒸発皿、イマージョン用保護管
 - (C) 光学用品
光学用液槽(セル)、プリズム、レンズ、赤外線透過用円板、紫外線透過用円板
 - (D) 紫外線光源用品
ラマン水銀灯、クセノンランプ、ジルコンランプ
 - (E) 各種理化学実験器具
蒸溜塔、水溜塔、超純水製造装置
 - (F) 石英ガラス繊維類
石英ウール、石英シート、石英織物シート
- (2) 遠赤外線ヒーター
- (3) 石英ガラス投込ヒーター
- (4) チタン磁器製品
- (5) 一般理化学用ガラス加工品一切
- (6) 理化学器械各種

株式
会社

大興製作所

京都市下京区西七条東石ヶ坪町四十七番地

電話 (37) 1119・1755

1. 理論，物性，測定法

A

パラ-固体水素の溶融熱

(C.A. 24 c)

R.F. Dwyer 他5名; J. Chem. Phys. 42 (11), 3809-12 (1965)

まず，三重点の圧力以上の圧力で，パラ-固体水素の溶融熱を測定した。338 気圧まで測定を行なった。溶融熱は圧力と直線関係にあり， $\Delta H_f = 0.04415P + 28.04$ 。
 ΔH_f は溶融熱で cal/mol。Pは圧力で atm.。

質量分光法による酸化物の蒸発に関する研究

(C.A. 44 g)

G.A. Semenov.; Silikaty i Okisly v Khim. Vysokhikh Temperatur, Akad. Nauk. SSSR, Inst. Khim. Sieikatov, Vses. Khim. Obshchestvo im D. I. Mendeleeva (1963)
228~32

対象とした酸化物は Sc, 稀土類, Ba, Nb, Ge, u, Ga, In, Tl, Hf, Th の酸化物である。自由表面法で測定した。蒸発のエンタルピーも求めた。

粘性の測定 XV.: 二成分に分離している溶融二元系の等温度における粘性

(C.A. 1232)

W. Menz 外1名; Naturwissenschaften 52 (8), 184 (1965)
cf. CA. 56, 12326 a

Ga-Hg系における混合可能な限界点以上における等温度の粘性には極大値をとる成分範囲が存在する。

FeO-Cr₂O₃ 系の平衡論的研究

(C.A. 1248)

Alfred Hoffmann; Arch. Eisenhuettenw. 36 (3), 155-162
(1965)

FeO-Cr₂O₃ 系の 1300°C 以上での性質を熱分析, 熱処理および溶解テスト等を行ない, 顕微鏡やX線により測定するとともに金属-スラック間の平衡についても研究した。

1300~1450° では wustite が, FeO·Cr₂O₃ と 20mol% Fe₃O₄ のマグネタイトと平衡する。wustite の格子常数ははじめ 4.310~4.311 Å であるが, Cr₂O₃ の含有量が増すと減少し, 15% Cr₂O₃ 以上では 4.302 Å となる。68% Cr₂O₃ では格子常数は 8.376 ± 0.001 Å でスピネル格子と同じになる。Cr₂O₃ で飽和した wustite は Cr₂O₃ 2.5% の FeO·Cr₂O₃ と共晶を形成し, その m.p. は 1345 ± 10° である。

FeO が 10% 以上含まれる試料では 1300~1800° の温度範囲で金属鉄が 0.3~3% 二相とは独立に存在する。(*)

PuO₂ - ThO₂ - BeO 系および PuO₂ - BeO - MgO 系擬二元系状態図

(C.A. 1253)

A. Hough 外 1 名; J. Nucl. Mater. 15 (4), 298-309 (1965)

PuO₂ は Al₂O₃, BeO および MgO とは中間化合物をつくることなく, また溶解限界をつくることなく単純な共晶を形成する。それらの共晶点は夫々 1910, 2135 および 2260° であり, その組成は夫々 42, 34 および 40 mole % PuO₂ である。

BeO - ThO₂ - PuO₂ 系では PuO₂ - ThO₂ の固溶体に BeO のわずかな固溶がみられた。共晶の谷は BeO - ThO₂ および BeO - PuO₂ の二元系の共晶にむすびついている。

起電力測定による溶融 Al - Sn 系の熱力学的パラメータの決定

(C.A. 1261)

Georges Massart 外 2 名; Bull. Soc. Chim. France 1965 (1)
87-90

Al (s) 又は Al (l) | AlCl₃, KCl - LiCl | Al - Sn の起電力を $X_{Al} = 0.02 \sim 0.90$ 350~1000° の間で測定した。

$-nFE = \Delta G_{Al} = RT \ln a_{Al} = \Delta \bar{H}_{Al} - T \Delta \bar{S}_{Al}$ により熱力学的諸パラメータを計算した。

固体熱起電力測定による Th, U, Ce および Mg の塩化物の標準自由エネルギーの算出 (C.A. 1267)

J. J. Egan 外2名; Thermodyn. Nucl. Mater. Proc. Conf.,
Vienna 1962, 163~72 (Pub. 1963)

固体電解質を用いてその起電力を測定することにより塩化物の生成自由エネルギーを求めた。BaCl₂ を用いてダニエル電池をつくつた; A, A(x) (s) | BaCl₂ (s) | AgCl - NaCl (s) | Ag, ここに A(x) および A は測定に用いた塩化物および金属を示す。

400~600° の範囲で標準モル自由エネルギーの値を求めた。代表的な値として 400° の結果を示すと, MgCl₂, CeCl₃, ThCl₄ および UCl₃ に対して夫々 -127.8, -211.26, -232.4 および -168.2 kcal であつた。

溶融金属の電気抵抗に関する理論 (C.A. 1287)

Wayne Earl Tefft.; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.),
Order No. 65-929, 157 pp.

Dissertation Abstr., 25 (8), 4788 (1965)

SnCl₂ - KCl 融体の起電力 (C.A. 1477)

Shui-Wu Peng 外1名; K'o Hsueh T'ung Pao 1964 (12),
1121-2 (1964)

Sn | SnCl₂ || ZnCl₂ | Zn 電池の 380° における起電力 (E) を測定し, (E) と N_{SnCl} との関係を求めた。

SnCl₂ の活量, a, は SnCl₂ - KCl より, $E = -(RT/nF) \ln a$ から計算出来る。 (*)

溶融弗化物浴のボルタメトリー測定 (C.A. 1477)

D. L. Manning 外2名; A E C Accession No. 43445, Rept. No.
ORNL-P-34.

LiF - NaF - KF (46.5 : 11.5 : 42 mol %) の溶融浴中の Fe (II) および Ni (II) の電気化学的挙動に電位規正のボルタメトリー測定法を利用した。 (*)

NuCl. Sci. Abstr. 18 (24), 5849-50 (1964) より。

融解塩中の拡散研究に関する分極電極法の試験 (C.A. 2407b)

C.A. Angell 他1名; Proc. Australian Cont. Electrochem.

Ist. Sydney Hobort Australia 1963. 557-61 (1965)

融解KCl-LiCl中のCdCl₂中のCdの拡散恒数を温度450~480°において毛細管保留法を用いて研究した。¹¹⁵Cdを放射性トレーサーとして用いた。無限希釈のCdの自己拡散係数は $D = 1.48 \times 10^{-3} (-6700/KT) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ で零濃度に外挿して得た。データは今まで発表されたものより約20~50%低い値で得られた。

ある融解塩中におけるジルコニウムとフェナカイトの結晶化と溶解度

(C.A. 2447f)

A.A. Ballman 他1名; J. Am. Ceram. Soc. 48 130~3 (1965)

0.7 cm程度のZrSiO₄と1.5 cm程度のBe₂SiO₄の単結晶はアルカリ金属のモリブデン塩とバナジウム塩で生成された。最上の結晶はNa₂O · 3MoO₃あるいはLi₂O · 3MoO₃ 融解塩にZrSiO₄あるいはBe₂SiO₄を飽和させたものを1400°から900°に2°/hrの割合で冷却させることによつて得られた。(*)

NaF, AlF₃, Al₂O₃の混合融解物の表面性質 (C.A. 2440d)

H. Bloom 他1名; Proc. Australian Cont. Electrochem.,

Ist. Sydney Hobort Australia 1963 882-8 (1965)

NaF + AlF₃, Na₃AlF₆ + Al₂O₃融解塩系の表面張力と表面熱含量を測定し、他の物理的測定に基づいて考察した。表面活性化合物イオンは多分両方の系に含まれている。(*)

Ag, Tl, Pbのフェロシヤナイドの熱分解 (C.A. 2612a)

G.B. Seifer and Z.A. Makarova; Zh. Neorgan. Khim. 10 (5),

1022-6 (1965) (Russ).

c.f. C.A. 59, 7155c, CA. 60 3535d

Mx [Fe(CN)₆], M=Ag, Tl, Pbの熱安定性が研究された。アルゴン中でAg-フェロシヤナイドよりTl-フェロシヤナイドの方が僅かに高い安定度を示す

のは陽イオンのイオン半径が大きいため低分極によるものであろう。 $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$ の熱分解はCdの化合物と同じであつた。その脱水温度 140° 以上 470° 迄は安定であつたが、それ以上では $\text{Pb}(\text{CN})_2 + \text{Fe}(\text{CN})_2$ に分解する。 $\text{Fe}(\text{CN})_2$ は 610° で Fe_3C とNに、 $\text{Pb}(\text{CN})_2$ は 720° でPbとCに分解する。

高温における仮説，耐熱性金属と酸化カルシウムで安定にしたジルコニヤ電解液よりなる固体状態のガルバニツクセル。(C.A. 2615 a)

A.G. Buyers; J. Am. Ceram. Soc. 48 (3), 122-5 (1965)

Ta-ZrO₂界面が前以つて結合された，Ta-CaOで安定化したZrO₂-W電池へ熱を加え，673-2273°Kの温度範囲の起電力を測定した。

熔融炭酸塩燃料電池における電極反応 (C.A. 2617 e)

Issac Trachtenberg; Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Preprints 7 (4), 196-208 (1963)

本文記載なく，CA 62 6142 e 参照とのみ記されている。

融液中における塩の分子容の測定 (C.A. 3629 e)

B.F. Markov 外2名; Ukr. Khim. Zh. 31 (4), 418-20 (1965)

アルカリメタル塩化物融液中における MO^{3+} の拡散 (C.A. 3637 b)

M.V. Smirnov, 他2名; Elektrokhimiya 1 (1), 59-62 (1965)

X線分光分析によるNa-Ca-ケイ酸塩ガラス中における K^+ の拡散係数の測定 (C.A. 3637 c)

J. Tochon, 他1名; Compt. Rend., 260, (17) 4465-8 (1965).

アルミニウムケイ酸塩融液中における鉄イオンの拡散 (C.A. 3638 c)

E.A. Pastukhov, 他2名; Elektrokhimiya, 1 (1), 78-83 (1965)

- 溶融鉛化合物の粘度 (C.A. 3640 h)
C.B.Oliver ; J.Electrochem.Soc., 112, (6) 629-31
(1965).
Pb (BO₂)₂, PbO, PbF および 52 PbO : 48 PbF₂ ならびに NaCl の粘
度およびその温度係数を測定した。
- NaCl - KCl 固溶体の成分の分離速度に関する X 線回折的研究
(C.A. 3669 b)
N.-Ba-Chanh ; J.Chim.Phys. 62 (5), 569-72 (1965).
- KBF₄ - KF - KBF₃OH 3 成分系の状態図 (C.A. 3675 g)
S.Pawlenko, Z.Anorg.Allgem.Chem., 336 (3-4), 172-8
(1965)
- 溶融アルカリ金属塩化物と Zr の 2 価および 4 価の塩化物との熱力学的
反応 (C.A. 3690 e)
M.V.Smirnov, 他 1 名 ; Zh.Neorgan.Khim. 10 (5), 1211-14
(1965).
- KAlSi₃O₈ - BaAl₂Si₂O₈ 二成分系 (C.A. 3702 d)
N.N.Roy ; Nature, 206 (4983), 501-2 (1965)
- 純粋な NaCl 中における Na イオンの自己拡散 (C.A. 3721)
H.L.Downing, Jr. ; U.S.At.Energz Comm.CO0-1197-9,
61 pp. (1965)
- 溶融塩中におけるアルカリ金属塩化物と硝酸との反応 (C.A. 3861a)
H.Haug 他 1 名 ; Ind.Eng.Chem.Process Design Develop.
4 (3), 241-9 (1965)

(溶融シリカ中における酸素の拡散 (C.A. 3991 f)
E.L. Williams; J. Am. Ceram. Soc., 48 (4), 190-4 (1965)

1650°C までの液体セシウムの電気および熱電導度とセシウムの臨界
温度 (C.A. 4974 b)

Jack M. Hochman 外1名; Nucl. Sci. Eng., 22 (4) 434-42
(1965)

高純度液体Ceの電気抵抗が600から3000 Ω (316から1649°C)で加圧され
た炉中で、Ceを満しているTa-10%W合金管と満されないものの抵抗の測定
から決定された。

抵抗は低い温度では、以前に出された値とかなり良く一致したが、高温に行くとな
不一致が増大した。 (*)

LiF-ZrF₄系 (C.A. 4999 f)

Yu. M. Korenev 外2名; Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorgan.
Materialy 1 (2) 201-3 (1965)

示差熱分析とX線相解析が使用された。LiF-ZrF₄系状態図が提出された。こ
の系は他のアルカリ金属のものより簡単である。LiFの融点は840°である。三つ
の化合物が認められた。Li₄ZrF₈, Li₃ZrF₇ およびLi₂ZrF₆ である。

Li₄ZrF₈ は464°までは固体として存在し、それ以上の温度では分解してLiF
とLi₂ZrF₆ とに分かれる。 (*)

TiCl₄-SiCl₄-POCl₃ および TiCl-VOCl₃-POCl₃ 系の熱分析
(C.A. 5000 c)

A. S. Barabonova 外1名; Ukr. Khim. Zh. 31 (4) 352-9 (1964)

上記の相状態図が与えられた。前者は4つの結晶範囲を持つ。POCl₃, TiCl₄ ·
POCl₃ (融点105.7°), TiCl₄ · 2POCl₃ (融点105°) およびTiCl₄ -
SiCl₄ 固溶体領域。後者は6つの領域を持つ。TiCl₄, POCl₃, TiCl₄ ·
POCl₃, TiCl₄ · 2POCl₃, VOCl₃ · 2POCl₃ およびVOCl₃ .

溶融弗化物中での Redox 反応の分光直接法の研究 (C.A. 5005 a)

J.P.Young : U.S. At. Energy Comm. ORNL-P-403 8 pp.
(1964)

侵食性のある溶融弗化物塩の分光学的研究の実験技術と結果が示された。溶融 LiF-NaF-KF 共晶中での FeF_2 の 525° のスペクトラ, 溶融アルカリ弗化物中での NiF_2 (500°), LiCl 融体中での Li (650°) およびアルカリ弗化物中での Na および (または) K (525°) のスペクトラが $5000 - 30,000 \text{ cm}^{-1}$ の範囲で得られた。溶融したアルカリハロゲン溶媒中での Fe, Cr, U, UF_3 , Zr, Mg, Y, Li および Ca について観察された反応および自由エネルギー変化が討議されている。

Cobalt titanate の熱力学的性質 (C.A. 5007 c)

A.N.Golubenko 外2名 : Zh. Fiz. Khim. 39 (5) 1164-7 (1965)

CoTiO_x の熱力学的性質が $950 - 1150^\circ$ で CaTiO_x を CO で不均一に還元することによって決定された。平衡恒数 $K_e = P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}} = 2.7 \sim 3.2$ で還元は2段階階で進行した。不均一領域では $x = 2.0 \sim 2.85$ で K_e は x に無関係であった。反応は $\text{CoTiO}_{2.85} + 0.85 \text{ CO} \rightarrow \text{Co} + \text{TiO}_2 + 0.85 \text{ CO}_2$ により進行し, $\log K_e = -0.2515 + 854/T$ であった。 (*)

POCl_3 中での Coordination 反応の熱的研究 (C.A. 5009 c)

V.Gutmann 外2名 : Monatsh. Chem. 96 (2) 574-80 (1965)

吸湿性原料を含む測定に適する熱量計について述べている。

POCl_3 中への Acceptor 塩化物の溶解熱は $10 \sim 20 \text{ Kcal/mole}$, 溶媒のそれは $1 \sim 2 \text{ Kcal/mole}$ であった。溶解熱は気化および昇華熱を無視すれば一配位位置について $8 \sim 23 \text{ Kcal/mole}$ である。

溶解熱は次の順序で減少する $\text{SbCl}_5 > \text{FeCl}_3 > \text{AlCl}_3 > 1/2 \text{ TiCl}_4 > 1/2 \text{ SnCl}_4 > \text{GaCl}_3 > \text{BCl}_3$.

NaCl - PbCl₂ 共晶中での NiCl₂ の放電過程の電気化学的研究および決定 (C.A. 5227 f)

Saul Ziolkiewicz 外 1 名; J.Chem.Phys. 62 (3) 312-19 (1965)

C/PbCl₂ - NaCl, no NiCl₂ | Ni のセルについて比較極が黒鉛の円筒から作られた。この筒はボロンシリケートガラス中に入れられた。融体に浸漬された一端は溶融した石英円盤で封じられた。

Cl ガスは、筒の孔を通じて流された、セル電位の熱係数は ($dE/dT, E=mv$) 550 ~ 900° で NiCl₂ のモル分率が 0.067 から 0.110 まで変ると 0.40 から 0.80 まで変る。 (*)

溶融塩化カドミウム中へのカドミウムの溶解 (C.A. 5239 e)

M.Okada 外 2 名; J.Electrochem.Soc. Japan.Oversea Ed. 32 (2) 99-104 (1964)

セル Mo | Cd, CdCl₂ | CdCl₂, Cd | Mo の e.m.f. が 600° で Cd の濃度範囲 1×10^{-3} から 1×10^{-2} モル分率で測定された。Cd は電気的に加えられた。Cd - Ag 合金と平衡する溶融 CdCl₂ - LiCl - KCl 中に過剰の Cd を溶解した組成がポーラログラフにより研究された。 (*)

Cr - Ni 融体によるアルミナの濡れ (C.A. 5320 h)

V.N.Eremenko 外 2 名; Poroshkovaya Met., Akad.Nauk Ukr. SSR 5 (5) 29-34 (1965)

接触角 θ が純 He 気流中で静滴法で測定された。 θ の温度依存性は 1460 - 1730° で調べられた。 θ の濃度依存性は Cr 0 - 70% まで調べられた。一定温度での時間と共に θ の変化も調べられた。1600° の等温での濡れ曲線には極小 ($\theta = 89^\circ$ Cr 20 - 30 at.%) が現われた。この濃度は浸漬によつてサーメットを作るのに用いられる、この極小は融体と Al₂O₃ の間の相互反応に基く。

溶融 AgNO₃ - NaNO₃ の電気伝導及び構造 (C.A. 6320 f)

Michel Bizoward 外 2 名; Compt.Rend. 260 (25), 6559-61 (1965)

AgNO₃ - NaNO₃系の比伝導度は、~0.73 mol% AgNO₃で極小を示した。この現象は構造の変化と関連しているものと思われ準格子モデルと微視的に固体の規則性を考慮する必要があるように思われる。

二、三の熔融塩についての粘性 III (C.A. 6341f)

I.G.Murgulescu, St. Zuca; Rev. Roumaine Chim. 10 (2), 123~8 (1965)

アルカリ金属沃化物の粘度をN₂気流中で測定した。各塩の粘度の温度変化は $\eta = Ae^{E_{\text{visc}}/RT}$ に従い、 E_{visc} , $A \times 10^4$, の値は各塩について夫々 NaI (673.2~834.6°C) 5710, 7.05; KI (701.9~892.0°C) 5520, 9.05; RbI (649~853.2°C) 5150, 8.59; CsI (637~853.7°C) 5510, 8.89の値を得た。

熔融Sn中の不純物元素 (Ag, Al, Mn, Ge) のモビリティ

(C.A. 6383d)

F.P.Golotyuk 外2名; Fiz. Metal. i Metaloved 19 (1), 88~93 (1965)

380~630°Cでの液体Sn中の不純物金属の電気泳動を調べた所、Ag, Mn, Geは陽極にAlは陰極に向つて泳動することを認めた。この測定から拡散係数Ddの値を夫々の不純物元素について求めた。又Ag, Al, Mn, GeのW (モビリティ) は380°Cで夫々-3.3, +6.6, -7.2, -4.1 ($\times 10^{-4}$) cm²/v.secであつた。尚Sn中の不純物元素の有効電荷(Zeff)は温度が高くなるにつれて負の方に移行することが分つた。

1300°Cに於けるアルカリゲルマネート融体の電気伝導

(C.A. 6383g)

E.F.Riebling, S.D.Gabelnick; J. Electrochem. Soc. 112 (8), 822~6 (1965)

0~30 mol% M₂O (M=Li, Na, K)を含む一速のアルカリ金属ゲルマネート融体についての電気伝導を1300°Cで測定した。伝導の活性化エネルギーは

<2 mol% のアルカリ金属酸化物の添加で著しく変化することが認められる。この融体の当量伝導度は陽イオン-0間の引力に関係し、活性化エネルギーは陽イオンの容積に関係していることが認められる。

Bi - BiCl₃ ; Bi - BiBr₃ 融体の電気伝導度 (C.A. 6383 h)

L.F. Grantham ; J. Chem. Phys. 43 (4) , 1415~20 (1965)

Bi - BiBr₃ 系については全域に渡って、又 Bi - BiCl₃ 系については 30 mol % Bi の組成範囲について測定した。何れの系についても Bi - BiI₃ 系に類似し、Bi 濃度の増加と共に電気伝導度が増加する。しかしながら 300°C 以下では塩濃度の高い溶液系の伝導度は Bi 濃度の増加と共に減少を示す。500°C 以上の温度では伝導の機構が 3 に分れているようで、<10 % Bi ではイオン伝導、20~60 % Bi では半導体的、80 % Bi 以上では金属伝導である。

AgCl , AgBr のバンド構造 (C.A. 6481 g)

P.M. Scop ; Phys. Rev. 139 (3A) , 934~40 (1965)

AgCl と AgBr の価電子帯と伝導帯を APW (augmented - plane - wave) 法を用いて計算し、 Γ から直接バンドの中を実験的に求めた値即ち $E_g = 5.13 \text{ eV}$ (AgCl) , $E_g = 4.29 \text{ eV}$ (AgBr) と比較した所良い一致を示した。APW 法に於ける球の内部場と外部場の影響は殆んどない。

FeCl₂ - CoCl₂ , FeCl₂ - MnCl₂ 系の融点図 (C.A. 6596 a)

N.G. Korzhukov ; Vestn. Mosk. Univ., Ser. II, Khim 20 (3) , 62-3 (1965)

上記 2 つの系の固相は単純な固溶体相をなす液相線は FeCl₂ - CoCl₂ 系では組成軸に凹形になり、FeCl₂ - MnCl₂ 系ではやや凸形になっている。後者の場合には固相線 25 % FeCl₂ の所で極小となり 645°C を示す。冷却曲線からは m.p と r.T の間では二次の熱影響が認められなかった。

溶融硝酸銀の陽極反応機構 (C.A. 6601 f)

B.R. Sundheim, N. Gupta ; J. Electrochem. Soc. 112 (8) , 836~40 (1965)

溶融 AgNO_3 中の Pt 陽極での NO_3^- の酸化を定常及び迅速ボルタメトリーによつて調べた。それによれば $\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$ 反応が導かれるためには 2 の機構があり、その 1 つは 238°C で n_α が 1.17 を示すもので、これは $\text{NO}_2^+ + \text{O}_2^{--}$ を作るための NO_3^- の解離であろう。第 2 は n_α が 0.90 の値のもので、これは輸送現象を支配するものではなく NO_3^- 種を作ることに関係しているものと考えられる。

$\text{AgNO}_3 - \text{NaNO}_3$ 溶融塩系の熱拡散槽に於ける定常状態の emf

(C.A. 6608 h)

J.D.Kelluer; Univ. Microfilms, Order No 65-1638, 146pp.

$\text{MgCl}_2 - \text{NaCl} - \text{KCl}$ 共融塩に於ける標準電極電位と起電力

(C.A. 6609 g)

H.C.Gaur, W.K.Behl; Proc. Australian Conf. Electrochem., Ist, Sydney, Hobart, Australia 1963, 543~55

金属イオン-金属対について一点の標準電極電位を調べた。即ち Pt (III) - Pt (0) の 475°C に於ける電極電位が Nernst の方程式従うことからこれを照合電極とした。得られた値は $\text{Au (I)} - \text{Au (0)} + 0.193$, $\text{Bi (III)} - \text{Bi (0)} - 0.626$, $\text{Sb (III)} - \text{Sb (0)} - 0.745$, $\text{Ag (I)} - \text{Ag (0)} - 0.763$, $\text{Ni (II)} - \text{Ni (0)} - 0.792$, $\text{Co (II)} - \text{Co (0)} - 0.970$, $\text{Sn (II)} - \text{Sn (0)} - 1.147$, $\text{Pb (II)} - \text{Pb (0)} - 1.171$, $\text{Zn (II)} - \text{Zn (0)} - 1.550$, $\text{Mn (II)} - \text{Mn (0)} - 1.794$, $\text{Al (III)} - \text{Al (0)} - 1.886$, $\text{Mg (II)} - \text{Mg (0)} - 2.646 \text{ V}$ であった。

液体 $\text{Ag} - \text{Sn}$ 合金に於ける原子分布

(C.A. 6674 d)

M.L.Joshi, C.N.J.Wagner; U.S. At. Energy Comm. Yale TR-2560-5, 30 pp (1965)

Ag と Sn は原子半径及び電気陰性度からすると同程度の散乱因子をもつが、原子価及び固体の結晶方位が異なる。Ag - Sn 合金についての X 線回折の測定からこの問題をとり上げて見た。測定は $335^\circ \sim 1050^\circ\text{C}$ でなされた。測定結果は Vegard law のような単純な形でなく、むしろ Ehrenfest の提出した式

$$K_1 = 4\pi \sin\theta_1 / \lambda = 7.7 / r_1 \text{ によく一致した。} \quad (*)$$

液体 Au, Sn 及び Au - Sn 合金の表面張力 (C.A. 6676 h)

S.M.Kaufaman, T.J.Whalen; Acta Met. 13 (7), 797~805 (1965)

液滴法によつて表面張力を測定し、等温に於ける表面張力をプロットすると液相線近くの温度と関連のある極小、極大が表われることを認めた。しかし Sn の多い Au-Sn 溶液では極小が高温でのみしか表われないがこの現象は温度に依存しているようである。

リチウムテトラボレートの鎖状構造 (C.A. 7662 e)

G.S.Mil'nikon 外 1 名; Tr.Mosk.Khim.Tekhnol.Inst.No.41, 8-9 (1963)

Li-tetraborate の熱容量を 70~300°K にわたり、真空断熱熱量計を用いて測定した。得られた実験結果から Li-tetraborate は線型構造を有することが示された。

溶融塩の熱的安定性の測定 (C.A. 7669 c)

P.I.Protsenko 外 1 名; Izv.Vyssshikh Ucheb.Zavedenii, Khim.i Khim.Tekhnol. 8 (1), 160-1 (1965)

分解生成物が気体であるような塩類の熱分解の開始点を求めた。各塩類についての分解温度は次のとおりである。

LiNO₃ 412, NaNO₃ 557, KNO₃ 561, RbNO₃ 550, CsNO₃ 515 および TlNO₃ 487°C。

二成分系ハロゲン化アルカリ融液の表面張力 (C.A. 7670 h)

G.Bertozzi; J.Phys.Chem. 69 (8), 2606-7 (1965)

共通アニオンまたは共通カチオンを有する 12 種類のアルカリ金属ハライド融液についての表面張力測定を報告している。

表面張力を測定するための Rebinders の装置の改良 (C.A. 7671 a)

V.B.Lazarev 外 1 名; Zh.Fiz.Khim. 39 (6), 1528-9 (1965)

浸漬毛細管の液中深さ h が測定に無関係になるように Rebinders の表面張力測定装置を修正改良した。したがって h は表面張力の計算には入ってこないことになる。

本装置は、

ZrO₂ - MgO 系に関する相図についての研究 (C.A. 7693d)

D. Viechnicki 外 1 名; Nature 206 (4990), 1251~2 (1965)

ZrOCl₂ · 8H₂O と Mg(NO₃)₂ · 6H₂O を MeOH に溶解させ、これを NH₃ で共沈させたのち、2日間 500°C で加熱し、次いで 1800° で 5 時間、1400° で 50 時間加熱し、これを水中に投じて急冷し、生じた相の確認を行なうために X 線回折および顕微鏡を用いた。

1000°C における MgO - GeO₂ - MgF₂ - LiF 系における併立関係

(C.A. 7697d)

George Robert Mc Cormick; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.), Order No. 65-1201, 122pp.

MoO₃, Na₂B₄O₇, Na₄P₂O₇ およびこれらの混合物融液の電気伝導度

(C.A. 7698b)

A.L. Grigoryan; Nanchn. Tr. Nanchn. - Issled. Gorno-Met. Inst., Sov. Nar. Khoz. Arm. SSR 1964 (4), 147~56

MoO₃, Na₂B₄O₇ および Na₄P₂O₇ 融液の比電気伝導度の温度依存性を調べた。また MoO₃ - Na₂B₄O₇ および MoO₃ - Na₄P₂O₇ 系混合融液の比電気伝導度の温度依存性ならびに組成との関係について調べた。

CsCl - CsBr 系固溶体の熱力学的性質 (C.A. 7700g)

V.V. Korchagin 外 2 名; Zh. Fiz. Khim. 39 (1), 227-30 (1965)

CsCl - CsBr 系固溶体の生成のエントロピーの変化 ΔS^m を既報のデータを用いて計算した。この数値は理想混合融液についての生成のエントロピー変化の値よりも大きいがこの事実は空孔型欠陥が固溶体中に存在するためである。

定量的示差熱分析 II 磷酸カリに対する応用 (C.A. 7706 e)

Edouard Calnet 外2名; Bull. Soc. Chim. France 1965 (6),
1719-21

定量的示差熱分析によつて K_2HPO_4 の分解反応および KH_2PO_4 と K_2HPO_4 とのモル比 1:2 からなる混合物からの $K_5P_3O_{10}$ の生成反応を調べた。

$K_2HPO_4 + K_2HPO_4 \rightarrow K_4P_2O_7 + H_2O$ なる反応は $205 \sim 380^\circ$ で起り、
 ΔH は 11.0 Kcal/mole である。

また $2K_2HPO_4 + KH_2PO_4 \rightarrow K_5P_3O_{10}$ なる反応は $200 \sim 300^\circ$ でおこり、
 ΔH は 32.4 Kcal/mole である。

Sodium tetrachloroaluminate 融液における低酸化状態に関する
起電力測定による研究 (C.A. 7870 a)

Theodore Charles Fegley Munday; Univ. Microfilms
(Ann Arbor, Mich.), Order No. 65-4627, 77 pp.

溶融アルカリ中におけるニッケル電極のインピーダンス

(C.A. 7900 c)

Yu. K. Delimarski 外1名; Dopovidi Akad. Nauk Ukr. RSR
1965 (4), 485-7

苛性ソーダ融液中における Ni 電極の挙動を 340°C , アルゴン雰囲気中オーム抵抗および示差キャパシタンスを測定することによつて研究した。

熱分析および導電度測定による Na, K || Cl, SO₄ 系の研究

(C.A. 7903 a)

I. T. Gul'din 外1名; Zh. Prikl. Khim. 38 (4), 778-86 (1965)

CA 59, 11067 f 参照。Pb を製造するための濃縮硫化物電解における電解液としての最適組成を求めることを目的として Na, K || Cl, SO₄ 系に関する研究を行なった。

溶融炭酸塩中における腐食の熱力学 E - p CO₂ 図の応用

(C.A. 7999 g)

M.D. Ingram 外1名; NASA Accession No. N65-13191,
Rept. No. AD 449958 Avail. CFSTI, 27 pp (1964)

溶融炭酸塩中における金属の腐食を熱力学的データを図式表示して論議する。その取扱いは Pourbaix および Littlewood の取扱いと非常に類似している。E 対 p CO₂ の関係を図に示している。ただし E は redox potential であり、p CO₂ は $-\log_{10}(\text{CO}_2)$ を示す。

2. アルミニウム

A

FeO - SiO₂ - Al₂O₃ 融体中に存在するアルミニウム酸化物

(C.A. 1450)

I.A. Montil'o 外1名; Zh. Fiz. Khim 39 (4), 993-6 (1965)

Fe | SiO₂, Al₂O₃, FeO | MgO | SiO₂, Al₂O₃ FeO | Fe なる FeO 濃淡電池の E.M.F. を 1400° 窒素気流中で測定した。FeO の活量 a_{FeO} 、活量係数 γ_{FeO} および部分自由エネルギー変化 G_{FeO} (ΔG_{FeO}) を標準組成のスラッグから変化させた場合とを比較した。FeO が 4.8~80% では γ_{FeO} は 1 以下で、ラウル則から負に偏位する。このことは 0~0.145 モル分率の Al₂O₃ の添加は FeO グループの体積の増加をもたらさず、Al³⁺ の影響でみられるような体積増加はないので Al は アニオニックな錯塩として存在していると考えられる。 a_{Fe} と FeO のモル分率 (N_{FeO}) との等温曲線はなめらかで不連続な点はない。このことは Esin がこの種の融体中では Fe₂SiO₄, FeSiO₃ および FeAl₂O₃ (CA. 50, 9081e) などの組成をもつ規則格子はないと決断したことが正しかつたことを示している。実験結果から $\log \gamma_{\text{FeO}} = -3.17(1 - N_{\text{FeO}})^2 + 4.89(1 - N_{\text{FeO}})^3$

なる関係式を得た。融体を固化して顕微鏡でしらべた結果はファイアライト (Fe_2SiO_4) のほかに常に $\text{Fe}(\text{Al}_2\text{O}_4)$ (hercynite) が見出された。このことは Al がアルミノシリケートとしてのアニオニック錯塩としてではなくアルミネイトの形で存在していることを示している。

Al と AlF_3 との反応 (C.A. 1468)

Tomoo Matsushima 外 2 名; Sci.Rept.Res.Inst., Tohoku Univ., Ser.A 16 (415), 195-208 (1964)

Al と Al 造塩化物との不均一化反応について 1250~1330 °K の減圧下の状態で示差熱分析法によって測定した。

AlF 圧・対・温度の関係を $2\text{Al}(\text{l}) + \text{AlF}_3(\text{s}) = 3\text{AlF}(\text{g})$ に従って $\log P(\text{mmHg}) = -(11,270/T) + 10.267$ と求めた。 (*)

アルミノシリケートを硫酸によりアルミナに変化させる方法

(C.A. 1503)

I.K.Skebeev.; Nauchn.Tr.Irkutskogo Politekhn.Inst. No.19, 229-34 (1963)

アルミノシリケートを $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を用いて分解せしめ, Al 水酸化物を苛性アルカリ溶液で溶解させる。Fe は遠心機によりアルミン酸溶液から除去する。

アンモニア法はバイヤー法とむすびつけて用いることができる。この両法を用いると硫酸もアルカリも再生できる。 Na_2SO_4 は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 法では触媒的に用いられ, この経路では消費されない。 Al_2O_3 の収率は 96% である。

補正再結晶法によるアルミニウム単結晶の成長 (C.A. 75c)

A.I.Makarevich; Dokl.Akad.Nauk Belorussk.SSR 9 (2) 94-6 (1965)

0.5 × 4.0 × 150 mm の Al 棒の単結晶成長法を述べている。600° で NaNO_3 - KNO_3 の熔融浴に浸す。その速度は 18-30 mm/hr が最適である。

低品位ボーキサイトからアルミナの抽出 (C.A. 2651 f)

I.K.Skobeev.; Nauchn.Tr.Irkutskogo Politekhn.Inst.
No.19, 218-28 (1963)

原石は30%以下のアルミナおよび50%までの SiO_2 を含有するものである。
2段法で処理した。まずオートクレーブでリーチし、ついで石灰とソーダで赤泥を焼
結した。この方法でのアルミナ抽出量は90-6%であつた。

アルミニウムセルの陰極被覆および材料 (C.A. 3895 a)

N.W.Muller 他1名; Ext.Met.Aluminum 2, 417-32 (1963)

アルミニウム製造における熱電子過程の限界電流密度に及ぼす陽極材質の
の影響 (C.A. 3895 e)

L.Wasilewski 他1名; Chem.Stosowana, Ser. A 8(2), 223
-31 (1964)

アルミニウム電槽の分極現象 (C.A. 3895 g)

R.Piontelli; Proc.Australian Conf.Electrochem., Ast,
Sydney, Hobart, Australia 1963, 932-8 (1965).

アルミナの融点と2, 3の関連した観察 (C.A. 4975 a)

Gunnar Gitlesen 外1名; Acta Chem. Scand. 19 (3) 661-9
(1965)

低い粘性を有する液体を生成する酸化物の融点は酸化物を含む坩堝の底の小孔から
液体の滴下する温度から決定し得る。この方法で Al_2O_3 (99.7%) の融点が
 $2041 \pm 7^\circ$ と決定された。一定の速度で加熱したとき Al_2O_3 の温度は融点の20
-30°下では温度-時間の直線から下にずれる。これは、この範囲で熱容量が少し
増加するからである。

Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 , Li_3AlF_6 を含む系についての物理化学的研究

I $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{K}_3\text{AlF}_6$ 系の融点 (C.A. 6595 d)

R.S.Edoyan 外2名; Izv.Akad.Nauk.-Arm. SSR, Khim.Nauki
18 (1), 10~14 (1965)

$\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{K}_3\text{AlF}_6$ 系の融点図からは6つの化合物, $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$,
 $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$, $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$,
 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6$, $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$ が存在することが分つた。
 K_3AlF_6 の少量 (142/5wt%) の添加で Na_3AlF_6 の融点が 1000°C から
 832°C 迄降下する。

CO_2 と陽極との反応性のテスト (C.A. 6612 a)

R.Scaillet; Ext.Met.Aluminum 2, 373~84 (1963)

Al の電解槽に於けるCの消耗は電解中の全反応の化学量論よりかなり多いようである。この消耗は CO_2 と陽極との反応に帰せられる。

この消耗の色々な因子についてのテストを 950°C に加熱したシリンダー型の陽極中を CO_2 を通して温度, ガス流, 時間, 陽極の型等の影響について調べた。

B

アルミニウム-珪素溶融物から不純金属および過剰 SiO_2 の除去

(C.A. 320 h P)

K.I.Khrapkovskii; U.S.S.R. 168,889, Feb.26 (1965)

Mnにより, Al-Si合金から, 不純金属および過剰 SiO_2 を除去する。即ちMnにより中間物を生成せしめ, これも沈殿させて除く。

アルミニウム製造用電解槽 (C.A. 3901 a P)

Aluminium Laboratories Ltd.; Brit.990,647 (Cl.BO/k, C22d), April 28, 1965

Soderberg型の垂直電極をもつた電槽。

アルミニウム電解炉における遠隔操作装置 (C.A. 7908 f P)

Aktieselskabet Norsk Aluminum Co.; Fr. 1,383,631,

Dec. 24, 1964; Norw. Appl. March 4, 1963.

3. アルカリ, アルカリ土類

A

溶融炭酸アルカリのトレーサーイオンの拡散 (C.A. 39 g)

P.L. Speddings, R. Mills; J. Electrochem. Soc. 112 (6)
594-9 (1965)

純 Na_2CO_3 中の Na^+ , CO_3^{--} , Li, Na, Kの共融混合物中の Na^+ , K^+ ,
 CO_3^{--} のトレーサー拡散係数を測定した。測定には開口毛細管法を使用した。溶融
 Na_2CO_3 中で 910° , 1050° ではNernst-Einstein式によく一致した。

溶融塩中のイオン交換。 I. 代表的なアルカリ金属とアルカリ土類の
陽イオンを含む溶融 NaNO_3 中における5つの交換剤のイオン交換特性。

(C.A. 52 a)

C.M. Callahan, M.A. Kay; AEC Accession No. 39169,
Rept. No. USNRDL-TR-754. Avail. CESTI, 33pp.
(1964)

5つの交換剤の鉱物はChabazite, Reulandite, analcite,
natrolite および sodalite。トレーサーとしては ^{22}Na , ^{86}Rb , ^{137}Cs ,
 ^{133}Ba 。交換反応の可逆性, 反応が平衡に達するまでの時間。交換剤の熱的安定性
などを検討した。

LiF - NaF および NaF - NaCl のハロゲン化アルカリ共融物の微構造
(C.A. 76b)

D. Penfold, A. Hellawell; J. Am. Cer. Soc. 48 (3) 133-5
(1965)

LiF - NaF 共融物は層状構造を有しているが, NaF - NaCl 共融物は繊維状で, リボン状に NaF 相が分散している。

硝酸カリの相転移の電導的研究 (C.A. 90c)

P. Weidenthaler; Collection Czech Chem. Commun. 30 (3)
629-38 (1965)

II \rightarrow I は 130.8°, II \rightarrow I は \sim 1285°, I \rightarrow III は 126.9°。

この相転移は次の速度式にしたがう。即ち $\ln [\alpha / (1 - \alpha)] = kt + c$ 。
 α は転移量, t は時間。

液体 Na の比熱 (C.A. 1266)

H. Endo 外 1 名; Phys. Letters 16 (1), 41-2 (1965)

液体 Na の比熱と oscillating pair potential との関係を示した。

アルカリ造塩化物の帯状精製装置および操作法 (C.A. 1270)

R. W. Warren; Rev. Sci. Instr. 36 (6), 731-7 (1965)

KCl および KBr の精製および単結晶製造用の簡単な装置と特殊な操作法について述べている。 <10 ppb のものが得られている。 (*)

MgO および Al₂O₃ の電気伝導 (C.A. 1287)

V. P. Luzgin 外 5 名; Ogneupory 30 (4), 42-4 (1965)

製鋼反応時の温度範囲で固体電解質を用いて電池をつくり, MgO および Al₂O₃ の電気伝導度を求めた。

この温度範囲では MgO は実際上純粋なイオン伝導であり, Al₂O₃ は混合伝導である。 Al₂O₃ の電子伝導分は約 25% であるが, 温度が上昇するとともに減少する。

液体アルカリ金属の密度

(C.A. 2408 f)

Yu.P. OS'minin; Inzh. Fiz. Zh., Akad. Nauk. Belonissk
SSR 8 485-7 (1965)

液体アルカリ金属の密度についての一般式が熱力学的類似計算法によつて得られた。
この式を温度 600° 以下で Cs と Rb の密度について用い計算した。

融解弗化物の密度と表面張力

(C.A. 2408 g)

G.W. Mellors 他 1 名; Proc. Australian Cont. Electrochem.
Inst. Sydney Hobort. Australia 1963 578~98 (1965)

KF-NaF, NaF-LiF, NaF-LiF-CaF₂, KF-NaF-LiF 共晶と
0~100% の KF を含んだ KF-LiF 系, 0~50 モル% の ZrF を含んだ KF
-LiF 共晶系について密度と表面張力を融点から 900° の温度領域において測定し
た。 (*)

液体 マグネシウムとカルシウムの蒸気圧

(C.A. 2411 g)

V.P. Moshovets 他 1 名; Zh. Prikl. Khim. 38 949~52 (1965)

液体金属の蒸気圧を融解金属層にキャリアーガスを通じることによつて調べた方法
と結果を記述した。970~1220°K における Mg と, 1160~1300°K におけ
る Ca の蒸気圧を測定した。Mg については圧力は温度に依存し, $\log P = 7.905 - (69.16/T)$ で Ca については $\log P = 8.28 - (8750/T)$ mm であつた。

ストロンチウム弗化物およびバリウム弗化物の昇華のラングミュアー法
による研究

(C.A. 4953 g)

Renato G. Bautista 外 1 名; J. Phys. Chem. 69 (5) 1770-1
(1965)

昇華の研究は, W 線で吊られた SrF₂ (1235-1319°K), BaF₂ (1130-
1250°K) の単結晶について真空微量天秤を用いて行なわれた。測定された重量変
化は昇華係数一定の仮定のもとでラングミュアーの式に用いられた。

$\log P$ と $1/T$ のプロットの勾配から昇華熱 ΔH_{298}° が求められ, この値は
SrF₂ と BaF₂ について 104.18 ± 3.7 , 94.7 ± 2.2 Kcal/mole であつた。

ラングミュア法によればクヌードセン法よりも高い値を常に与えた。

アルカリ金属の蒸気圧の測定 (C.A. 4972 h)

U.Buck 外1名; Z.Physik.Chem. 44 (5/6) 345-52 (1965)

アルカリ金属の蒸気圧をatomic ray法により 5×10^{-3} から 10^{-6} torrの範囲内で測定した。本法について詳細に記述されている。結果は精度の高い既知の蒸気圧の値Csと比較された。この値はKおよびRbについては、本法の許容精度内で文献の値と良く一致した。Naについては外捜法によつて大部分得られている今まで知られている値とはかなり異なつた。

アルカリ金属Nitrate 融体の電気伝導度と密度 (C.A. 5069 c)

M.A.Bredig; J.Phys.Chem. 69 (5) 1753-4 (1965)

著者はPapaionouとHarringtonの論文を批評している。ハロゲン化物の添加によるアルカリ金属nitrateの密度と電気伝導度の変化は、著者によればガス気泡、回路の短絡等によるとしている。

高純度塩化カリウム (C.A. 5272 b)

R.B.Quincy, Jr 他1名; U.S.At.Energy Comm ORNL-TM-1071 14 pp (1965)

< 25 ppmの不純物陽イオン, < 15 ppmの不純物陰イオンを含む高純度KClが試薬級KCl(不純物Na, Rb, BrおよびIが20~300 ppm)から単結晶を成長させて作られた。アルカリ金属の不純物は結晶することにより除去された。アルカリ土類金属, 3価陽イオンたとえば Al^{3+} および遷移金属は4メチル+2ベンタノン中のthenoyltrifluoacetoneで抽出除去した。

200°C迄の温度に於けるアルカリ金属の臭化物, 沃化物の高圧下での変態 (C.A. 6374 a)

W.F.T.Pistorius; J.Phys.Chem.Solids 26 (6), 1003-11 (1965)

LiBr, LiIは20~150°C, 40 Kbarでは変体を示さないが, KBr, RbBr,

KI, RbI では200°C迄の範囲内でNaCl型からCsCl型への変体が起こることを認めた。KBr, KIの場合の変態圧は温度に殆んど無関係であつた。このNaCl → CsCl変態は室温近くでは非常にゆっくりと変態するが、50°C以上では履歴現象が約±30 bar迄急に落ちることが分つた。尙NaBrとNaIでは200°C, 10~14 K bar 附近で非常にゆっくりと変体する。

沃化バリウム, 沃化セシウム蒸気の質量分光 (C.A. 6447 g)

P. Winchell; Nature 206 (4990), 1252 (1965)

BaI₂をAgと一緒に蒸発させて質量分光計にかけた所BaI⁺, BaI₂⁺, Ag⁺, Ba⁺, AgI⁺, Ag₂⁺が確認された。1019~1278°Kの範囲ではBa⁺, BaI⁺, BaI₂⁺の比が殆んど一定である。尙BaI₂の重合体は認められなかつた。Csの場合にはBiの存在で調べた所Cs⁺, CsI⁺, Cs₂I⁺, Bi₂⁺, Bi⁺, BiI⁺の存在が確認された。尙BaI₂(l) → BaI₂(g)及びCsI(s) → CsI(g), CsI(s) → Cs₂I₂(g)の熱力データも求めた。 (*)

HgBr₂-LiNO₃融体中のアルカリ金属臭化物の分布 (C.A. 6584 d)

K.F. Guenther; J. Inorg. Nucl. Chem. 27 (6), 1427~9 (1965)

イオン性溶液のLiNO₃と共有性の強いHgBr₂の融体系を取り上げ実験条件内ではHgBr₂とLiNO₃とは殆んど混和しない。この様な系に於けるNa, K, Rb, Csの分布を254°Cで調べた。初めにHgBr₂とアルカリ金属の臭化物とは複化合物を形成するため、アルカリ金属臭化物の濃度と共に分布係数(K_D)が変化することが期待出来るのでこれを実験的に証明した。

Na, K, Sc弗化物の三元系 (C.A. 6595 e)

E.P. Babaeva, G.A. Bukhalova; Zh. Neorgau. Khim. 10 (6), 1455~8 (1965)

NaF-ScF₃系ではm.p 894°CのNa₃ScF₆及び18%, 37.5% ScF₃を含む組成の所に820°C, 700°Cの共融点が存在する。KF-ScF₃系ではm.p 1170°CをもつK₃ScF₆及び7%, 37% ScF₃の所に816, 870°Cの共融点をもつ。3元系ではScF₃ 5, NaF 35, KF 60%の所に674°Cの共融点が存在する。

NaF-LiF, NaF-KF, NaF-RbF系の相図 (C.A. 6595 h)

J.L.Holm; Acta.Chem.Scand. 19 (3), 638~44 (1965)

NaF-RbF系では夫々の側で $>1\text{mol}\%$ 固溶体を持たない単純な共融塩系である。NaF-LiF系ではNaF側にLiF ($4\pm 0.5\text{mol}\%$)の所に共融点 (649°C)を持つ。又NaF-KF系ではKF ($5\pm 0.5\text{mol}\%$)の所に共融点 (721°C)をもつ。

CaCl₂-CaO系の溶融塩電解系; 溶解度, 金属含有量, 凝固点

(C.A. 6608 h)

W.D.Threadgill; J.Electrochem.Soc. 112 (6), 632~3 (1965)

CaCl₂-CaO系の凝固点図からは16.9 wt% CaOの組成で593~602°Cの共融点をもつ。Caを作る電解質として使用する際, 純CaCl₂及びCaCl₂-CaO浴に対し816°Cで夫々0.02及び0.04 wt% Caを含む浴が得られることが分つた。

Mg融体電解 (C.A. 6609 d)

A.Schmidt; Chem.Ingr.-Tech. 37 (6), 596~601 (1965)

Mg電解の槽の構成は25年来変化していないが, 工業的には槽電圧を低くするため浴組成を色々変えて経済的問題が改良されて来た。他に電解についてのdataが集録されている。

硝酸リチウムの熱分解反応 (C.A. 7685 f)

S.H.Cho 外1名; U.S.At.Energy Comm.MATT-324, 127 pp. (1964)

硝酸リチウムの熱分解を450, および500°Cにおいて定容のもとに金内張攪拌装置付反応器中で測定した。

塩化マグネシウム電解の改良法 (C.A. 7903 e)

K.D.Muzhzhaulev 外5名; Tsvetn.Metal. 38 (3), 60~5 (1965)

MgCl₂ 10, NaCl 22, KCl 60, およびCaCl₂ 7% を含むK型電解浴, およびMgCl₂ 10, NaCl 40, KCl 40, およびCaCl₂ 9%を含むNa-K型電解浴がMgCl₂ 10, NaCl 38, KCl 26 およびCaCl₂ 25% を含むNa-Ca型電解浴よりも電流効率, 浴電圧, 生成するスラツヂの量などの操業特性の点ですぐれている。

B

アルカリ金属塩化物浴の電解用陽極 (C.A. 1480 P)

Kenryo Hirohasi; Brit. 988,610 (Cl.B 01k), April 7, 1965. Appl. Dec. 4, 1962, 6 pp.

アルカリ金属塩化物浴の電解用陽極として, 低圧, 高電流密度で電解しうる水平水銀陰極を改良した。黒鉛陽極を陰極に対して適当な距離に保ち発生するClガスを除去する経路をつくる。Hg表面における吸引力はよわくなるので電極間隔がせばまり, 低圧, 高電流密度の操業ができる。

アルカリ土類金属の製造 (C.A. 2670f P)

United Kingdom Atomic Energy Authouty and Elgar Trading Ltd.; Belg. 624,083, Feb. 15, 196; Brit. Appl. Oct. 25, 1961; 10pp.

アルカリ土類の硫化物を81%CaCl₂ - 19%KCl浴中で電解した。アルカリ土類金属と銅の合金を陰電極に用い, アルカリ土類の合金を電着させた。電析物を真空蒸溜してアルカリ土類金属の分離を行なった。蒸溜後の残分は再電解に供した。

リチウムの製造 (C.A. 7912b P)

Metallgesellschaft A.-G.; Ger. 1,194,588, June 10, 1965, Appl. March 6, 1964.

LiClを含む混合溶融塩の溶融塩電解によつてリチウムを製造する。電解中に発生する塩素ガスは電解槽中で酸素を含むリチウム塩, 特にLiCO₃と再反応し, 生じたLiClのために塩混合物中にはLiClの濃度が増加する。したがつて, Li₂CO₃はアノード部において塩系と反応し, LiClが融液表面上に生成させるのが望ましい。

4. Be, Ti, Zr, Hf

A.

TiC および ZrC の高温における熱容量 (C.A. 73 c)

L.S. Levinson ; J. Chem. Phys. 42 (8) 2891-2 (1965)

熱容量をTiC に対しては 1274-2799°K, ZrC に対しては 1275-2788°K にわたって測定。

Ti-Pd 系の Ti の多い部分の状態図 (C.A. 313 b)

H.W. Rosenberg, D.B. Hunter ; Trans. AIME 233 (4) 681-5 (1965)

Ti-Pd 系で Pd 0-75 wt% を検鏡, X線法でしらべた。 β -共折は Pd 24 wt% で 1190°F. Pd 75 wt% 以下に Ti_2Pd , Ti_2Pd_3 の二つの化合物あり。

Zr と CO_2 および CO の 850°における反応 (C.A. 240 e)

R.J. Hussey 他2名 ; J. Electrochem. Soc. 112 (6) 554-60 (1965)

水銀柱 10cm で CO_2 中で反応をしらべた。(C/O)/Zr の比は 1~48 hrs で 0.19 から 0.04 に変化する。

高温における Zr および Zircaloy-2 の電気化学的測定 II 200°-300° (C.A. 248 a)

A.L. Bacarella, A.L. Sutton ; J. Electrochem. Soc. 112 (6) 546-53 (1965)

酸素飽和の稀硫酸中で Zr および Zircaloy について皮膜生長の速度を電気化学的測定法を用いて, 測定した。その速度-時間関係を解析した。

Ti, Zr, Nb, Taの炭化物と炭化ハフニウムの固溶体；その製造と物理的性質 (C.A. 332h)

G.V.Samsonov, V.N.Paderno; Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal 1965 (1) 180-8

表記の固溶体の新しい製法を記述。金属酸化物とカーボレブラックを混合、成形する。ホットプレスを行ない1000°Cまで加熱しながら180 kg/cm²で加圧成形する。そして2200°まで5分以内で加熱する。

ZrCl₄ および HfCl₄ の標準生成熱 (C.A. 1265)

G.L.Gal'chenko 外3名; Dokl. Akad. Nauk SSSR 161 (5), 1081-4 (1965)

超高純度のZr およびHf 金属の直接塩化を約400°においておこないZrCl₄ およびHfCl₄ の標準生成熱(ΔH_f⁰)を決定した。夫々-234.35 ± 2.1° および-236.99 ± 0.25° kcal/moleである。

Beの理論的比熱 (C.A. 1266)

R.P.Gupta 外1名; Phys. Status Solidi 9 (1), 87-9 (1965)

電子ガスモデルからBeの比熱を計算した(CA62, 5958 a) このモデルから算出した理論値C_vは実験値と一致した。

Zr-Cl系 (C.A. 1466)

Kotaro Uchimura 外1名; Denki Kagaku 33 (2) 163-7 (1965)

少量のZrCl₄とZrとを密閉容器中にて900°まで加熱し、その平衡圧を測定した。これらの結果から、log P (mm Hg) = A - (B/T)の定数A, Bを求め不均一化反応の平衡を検討した。

平 衡 系	A	B
2 ZrCl ₃ (s) = ZrCl ₂ (s) + ZrCl ₄ (g)	8.10	415 × 10 ³
3 ZrCl ₂ (s) = 2 ZrCl (s) + ZrCl ₄ (g)	7.96	4.93 × 10 ³
4 ZrCl (s) = 3 Zr (s) + ZrCl ₄ (g)	10.42	8.87 × 10 ³

標準生成熱および標準生成エントロピーを計算した。ZrCl(s)では62 kcal/mole,

20 cal/0モル $ZrCl_2(s)$: 113,34, $ZrCl_3(s)$: 172,48, である。これらの値は熱容量の値が数kcal/moleで不明確であるため精度に問題がある。

融解塩中の TiO_2 の溶解度と金紅石の結晶化 (C.A. 2449)

I.N. Anikin 他2名; Kristallogratiya 10 230~6 (1965)

種々の融解塩中における TiO_2 の溶解度を金紅石の適当な溶媒をみつけるために研究した。Li, Na, K の四価硼酸塩中における TiO_2 の溶解曲線を示した。気相, 塩酸ガス相, 他の熱水作用の結晶に関するデータ等について TiO_2 結晶の温度条件を示した。最も信頼出来る結果がガス相からの結晶化で得られた。それに反し熱水法では不純で否化学量論的な結晶が得られる。

溶融塩化セシウム中でのジルコニウムの平衡電位 (C.A. 5939 b)

V. Ya. Kudyakov 外1名; Elektrokhimiya 1 (2) 143-8 (1965)

電位は650から900°の温度範囲で測定された。Zrは沃化Zrの陽極分解により電解質に入れられた。金属Zrの溶解の陽極電流効率は Zr^{2+} および Zr^{4+} が主として(Zr^{3+} でなく)CsCl融体と平衡していることを示した。 Zr^{2+}/Zr^{4+} 系のRedox電位に関する式は $E_{2,4}^{\circ} = -2,927 + 7,20 \times 10^{-4} T$ 。電位測定には塩素比較極を用いた。

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

A.

硼素-白金系の構成の研究 (C.A. 309 d)

F. Wald, A. T. Rosenberg; Trans. AIME 233 (4) 796-9 (1965)

検鏡, X線, 熱分析により本系をしらべた結果, 本系には化合物3あり。 Pt_3B と Pt_2B はそれぞれ825°, 890°で包晶反応により生成する。 Pt_3B_2 は940°で

安定溶融するが， $600\sim 650^\circ$ で Pt_2B と B に分解する。

コロンビウム-水素系 (C.A. 312 c)

R. J. Walter, W. T. Chandler; Trans. AIME 233 (4) 762-5
(1965)

Nb-H系について，水素濃度 $NbH_{0.9}$ までの範囲をしらべた。温度は $400^\circ F$ まで。Nbは純度の異なる2種を使用した。

コロンビウム-亜鉛系 (C.A. 312 d)

R. A. Meussner, R. J. Goode; Trans. AIME 233 (4) 661-71
(1965)

本系には6種の間相あり。NbZn, NbZn_{1.5}は六方晶系，NbZn₂も六方晶系でMgNi₂型。NbZn₃は等軸晶系でAuCu₃型。ほかにNbZn₇, NbZn₁₅がある。生成温度はそれぞれ1120, 1114, 1054, 1034, 478, 418-429°である。

ニオブニウム データー (C.A. 315 e)

D. L. Grigsby; NASA Accession No. N65-12142 Rept. No. AD
608398. Avail. CESTI, 111 pp (1964)

種々の純度のNbに対して，電氣的，磁氣的性質を示している。電氣的性質としては，電導度，抵抗，ホール係数など。磁氣的性質としては，誘磁率，ヒステレシスなど。

鉄又はコバルトとタンタルの耐火性合金の高温 (C.A. 319 g)

R. F. Voitvich; Zh. Fiz. Khim. 39 (3) 588-91 (1965)

純鉄および純コバルト，さらに鉄又はコバルトを10-90%含んだタンタルとの合金について $500-900^\circ$ にわたり酸化性をしらべた。 600° 以上では酸化速度が増す。これはFeO, CoO生成による。合金は耐酸化性があり，これはTa₂O₅生成のためである。

熱およびX線分析によるKF-K₂NbF₇系状態図の決定

(C.A. 2463 d)

Ahmed Mukhtar 他1名; Compt. Rend 260 4674~6 (1965)

状態図はm.p 760°のKF·K₂NbF₇の明確な化合物を示し23モル% (m.p 723°), 80モル% (m.p 701°)のK₂NbF₇で二つの共晶を示し, K₂NbF₇とKF·K₂NbF₇のX線回折面についての値を示した。

300-1200°K間のNbの熱電氣的性質 (C.A. 2491 g)

V. Raag and H.V. Kowger; J. Appl. Phys. 36 (6), 2045-8 (1965). (Eng).

Nbの電気抵抗, 熱拡散, ゼーベック係数を300-1200°K間で測定した。熱拡散の測定値, 比熱の文献値を用いて熱伝導度を同じ温度範囲で計算した。

ローレンツ数は 2.75×10^{-8} w-ohms/degree²で温度に無関係である。絶対ゼーベック係数は0に近く, その最大のもので-2.6 μV./°Kで450°Kである。

Na₂O-V₂O₅系の状態図 (C.A. 2611 b)

B.V. Slobodin and A.A. Fotiev; Zh. Prikl. Khim. 38 (4), 801-6 (1965). (Russ).

Na₂O-V₂O₅系状態図が0~80mol% Na₂Oの範囲で決められた。800°で溶融して形成された化合物の組成は放出酸素量で決定した。組成NaV₆O₁₅, NaVO₃, 及びNa₃VO₄は夫々700, 626, 及び1285°で均一に溶けた。Na₈V₂₄O₆₃は580°でNa₄V₂O₇は653°で不均一に溶けた。之等5つの化合物はX線分析で確認した。Na₄V₂O₇は580°で多種多様の変態を示した。

Nbの酸化過程とNb₂O₅の構造 (C.A. 2613 c)

M.P. Arbutov and V.G. Chuprina; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Fiz. 8 (2), 129-35 (1965) (Russ).

500-1000°で空气中Nbの酸化の動力学を研究した。形成した酸化物の構造は850°以下で形成するα-Nb₂O₅, 850°以上で形成するβ-Nb₂O₅はX線回折データで決定した。α-, β-Nb₂O₅共斜方晶でα-Nb₂O₅の単位胞は

a. 3.67 b. 3.94 c. 6.19 Å, β -Nb₂O₅ は a. 7.32 b. 7.51
 c. 16.16 Å で文献値と一致する。二つの変態の比容積は夫々 0.201, 0.222 cc/g
 で Nb の酸化速度は 600° 迄増加し, 600-50° で一定となり, 650-800° で
 急激に増加し, 1000° で減少する (*)

ボロンの溶融塩電解 (C.A. 2629)

Kazuo Akashi and Ichiro Egami; Seisan-Kenkyu 15 (11)
 427-35 (1963)

KBF₄-KCl; Na₂O-B₂O₃; KBF₄-B₂O₃; KCl-KBF₄-B₂O₃,
 KBF₄(NaBF₄)-K₂O(Na₂O)-B₂O₃; KCl-KHF₂-B₂O₃-KF-
 KCl-B₂O₃; KF-B₂O₃; KCl-K₂O 4 BF-KHF₂-B₂O₃ 浴で B₄C を
 陽極にして電解した。その結果 B₂O₃ を除外した系で KCl-KBF₄ と KCl-KF-
 KBF₄ が最良であつた。*

液体金属の熱力学的性質 XII In-Tl 系 (C.A. 6386 f)

E. Kundys, J. Terpilowski; Arch. Hutnictwa 9 (4), 333~46
 (1964)

Tl (l) | (0.58 LiCl + 0.42 KCl) + 0.01 TlCl | Tl-In (l) の起電力
 から Tl 11.4~9.0 at % 含む In-Tl 合金液体の熱力データを出した。
 (380~520°C)。(*)

In-InCl₃ 系融体の電気伝導 (C.A. 6424 e)

V.N. Fadeev, P.I. Fedorov; Zh. Neorgan. Khim. 10 (6),
 1449~54 (1965)

32.0~66.5 at % In を含む In-InCl₃ 系についての電気伝導度を 340~
 400°C の範囲について測定した所, 比伝導度は温度と共に直線的に増加した。又一
 を温度に於ける組成の変化を見ると伝導度は InCl に相当する所で極大となり InCl₂
 で極小を示した。尚伝導の温度係数は InCl₂, In₂Cl₃, InCl の組成に相当す
 る所で夫々異なつた値を示す。又 log K=A-B/T の A の値は InCl, In₂Cl₃,
 In₄Cl₇, InCl₂ について夫々 1,334, 1,487, 1,591, 1,548 で B の値は夫

々 694.9, 1,000, 1,120, 1,171 の値が得られた。

B₄C の高温に於ける熱電気性質 (C.A. 6426 b)

G.Vuillard, A.Luque; Compt.Rend. 260 (20), 5282~5
(1965)

B₄C を硼酸と CO₂ との反応を 2,100°C, 250 Kg/cm² の条件下行なわせて作った。B₄C の空気中での酸化は 800°C 迄良好である。又真空或いは不活性ガス中では 2,200°C 迄変化なかつた。又 1100°K での Seebeck 係数 $\alpha = 0.29 \text{ mV}/^\circ\text{K}$, 電気抵抗 $\rho = \text{milliohms}/\text{cm}$, 熱伝導度 $K = \text{W}/\text{cm} \cdot ^\circ\text{K}$ $Z = 0.042$ (unit cell 中の Total 分子数) でこの Z は室温から 1100°K までは一定である。

アルカリ金属塩化物と四塩化ニオブとの化合物の熱的安定性

(C.A. 6596 h)

V.V.Sofonov, B.G.Korshunov; Izv.Akad.Nauk SSSR,
Neorgan.Materialy 1 (4), 604~6 (1965)

複合ニオブ塩化物の熱安定性を蒸気圧の測定によつて調べた。

耐熱性金属の電解析出による凝集性 II Ta の析出に於ける電極反応
(C.A. 6605 a)

S.Senderoff, G.W.Mellors, W.J.Reinhart; J.Electrochem.
Soc. 112 (8), 840~5 (1965)

LiF-NaF-KF 溶融塩中での Ta (V) の Ta 金属迄の還元を 650~850°C の間でクロノポテンシヨメトリーによつて研究した。それによると 2 段還元で、最初の段階は拡散支配でその拡散係数は $1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (750°C) で活性化エネルギーは 8.5 kcal/mole である。

Ta, Nb の 6 価の弗化物 (C.A. 6609 b)

G.W.Mellors, S.Senderoff; J.Electrochem.Soc. 112 (6),
642~3 (1965)

6 価の Ta, Nb の弗化物を KF-NaF-NiF の溶融浴中で陽極に黒鉛, 陰極に

銅を用いて K_2TaF_7 , K_2NbF_7 を電解して作った。価電子状態はクロロポテンシヨメトリーに依つたその結果では黒鉛と Ta^{+5} の間の作用のために1電子酸化の反応の可逆性から多少ずれるようである。このことはNbについても同じである。6価の弗化物は $700\sim 800^\circ C$ の間では安定である。

タンタル-臭化タンタル系およびタンタル-沃化タンタル系の平衡相図
(C.A. 7694)

James Clande Boatman; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.), Order No. 65-4592, 95 pp.

B.

電解Ta, Nbおよびその合金から炭素の除去 (C.A. 321 g P)

S. I. Pol'kin 他2名; U.S.S.R. 153,049, Feb. 26 (1965)

ケロシンとOPSB (酸化プロピレンとBuOHの反応により作成)を使用して浮遊法で除く。

K_2NbF_7 のZnによるNb金属への還元 (C.A. 6650 f P)

Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada Ltd.;
Can. 711,673, June 15, 1965

KCl-NaCl-NaF浴に $NbCl_5$ を吹き込んでNaCl-KCl- K_2NbF_7 (20%)の浴を作りこれを液体Znと接触させ $NbZn_3$ をまわりの黒鉛上に析出させた。この $NbZn_3$ を機械的にZn浴の底にためる。これを真空蒸溜によつてZnとNbを分離しNbを回収する。この方法によるNbの回収率は81%で $NbCl_5$ 中に $TaCl_5$ として2~5%含むものを用いても得られるNb中へのTaの混入は0~0.1%でTaの分離も可能である。(*)

6. RE, Th, U

A.

熔融における $GdCl_3$, $DyCl_3$ と $NaCl$, KCl の反応

(C.A. 68 b)

B.G.Korshunov, D.V.Drobot; Zh. Neorgan. Khim. 10 (4)
939-42 (1965)

$GdCl_3$ と MCl , $DyCl_3$ と MCl の反応を熱分析でしらべた。ここに $M=Na$ 又は K 。 $GdCl_3-NaCl$ 系の化合物は Na_3GdCl_6 。 $GdCl_3-KCl$ 系では K_2GdCl_5 , KGd_3Cl_{10} , K_3GdCl_6 。 $DyCl_3-MCl$ 系では, MDy_3Cl_{10} , M_3DyCl_6 。

2350°までの UO_2 のエンタルピー (C.A. 73 a)

J.B.Conway, R.A.Hein; J.Nucl.Mater. 15 (2) 149-50
(1965)

$H_T - H_{25}$ は 900-2350° で $21.71 + 3.1 \times 10^{-2} T + 1.77 \times 10^{-5} T^2$
cal/g。

U_3O_8 の標準エントロピー (C.A. 73 a)

I.Stamenkovic; Bull.Boris Kidrich Inst.Nucl.Sci. 15
(4) 293-5 (1964)

Kelley 式を使用して計算。 U_3O_8 のエントロピーは 62.39 e.u.

ウラニウム炭化物の研究 (C.A. 1425)

S.Imoto 外6名; Carbides Nucl.Energy, Proc.Symp.Harwell,
Engl. 1963, 7-21

UC_x の C含有量の異なる各種相の組成に関する研究を炭素分析, X線解析および

金相学的観察によつて行なつた。又 UC_2 の分解温度についてもしらべた。1800°以上で立方晶の UC_2 の組成は $8.6 \pm 0.1 \text{ wt. \% C}$ で $UC_{1.86 \pm 0.02}$ で一定であるが、正方晶の UC_2 は $UC_{1.96 \pm 0.04}$ である。

ウラン炭化物中の酸素および窒素の溶解度 (C.A. 1432)

P. Magnier 外2名; Carbides Nucl. Energy, Proc. Symp. Harwell, Eng. 1963, 95-107

UC中のOの溶解度を決定するため仮定的なウラン酸化物(UO)を電子ビーム溶解又は焼結によつてつくり、顕微鏡およびX線によつてしらべた。OはUC中に置換し $U(C_{1-y}O_y)$ なる固溶体をつくる。こゝに $y < 0.37$ (1800°)で y は温度によつて変化する。 $y < 0.063$ では UC_2 はU-C-Oの固溶体と共存しうが、 y がこの値以上になると UC_2 は UO_2 があらわれる前に分解してしまう。 $y = 0.027$ において格子常数が最大となる。UOの存在をたしかめることは出来なかつた。

$U(C_{1-2}N_2)$ を同様に作り得た。NもCと置換しうる。*

ウラン炭化物の製法および化学的性質 (C.A. 1433)

T. Atoda 外4名; Carbides Nucl. Energy, Proc. Symp. Harwell, Engl. 1963, 496-517

-200 +300 メツシユの U_3O_8 を用いて真空中でU炭化物を造る研究を行なつた。600°で U_3O_8 は UO_2 に還元され始め、970°で完了する。一方 UO_2 は1250°まで安定であつた。2200°までの反応では、反応段階は600~1,000°、および1250~2000°にわけられる。過剰の遊離のCは U_3O_8 との混合比がある範囲では $UC_{4/3}$ に相当する化合物を形成するが、 C/U_3O_8 の比が9.92で1800~2000°では UC_2 の弱いX線回折線をもつUCが得られる。1000~1800°Cにおいて UC_2 を得るためにはC:U=1.8の比より常に少なくする必要がある。このときの UC_2 にもわずかにUCが混入している。このウラン炭化物と空気、酸素、 CO_2 および N_2 との反応についても述べている。*

U-Cの熱伝導度 (C.A. 1435)

M. J. Wheeler; Carbides Nucl. Energy, Proc. Symp. Harwell, Engl. 1963, 358-64

UCの組成に近いU-C合金の熱伝導度を2種類の方法で測定した。

アーク溶解した49.5 at % C の材料では1400°Kで0.100 cm^2/sec から2200°Kでは0.136 cm^2/sec と非直線的に熱拡散係数を示した。51 at % C の材料では1460から2360°Kの間で0.105 cm^2/sec の一定の値を示した。52 at % C の合金では1640~2380°Kにおいて0.09 cm^2/sec の一定の値を得た。熱伝導度は49.5 at % C の材料で2300°Kでは0.39 $\text{w}/\text{cm}^\circ\text{K}$ 51 at % C では0.30 $\text{w}/\text{cm}^\circ\text{K}$ 52 at % C では0.25 $\text{w}/\text{cm}^\circ\text{K}$ であつた。熱拡散法による測定は迅速で再現性もよく±3%の精度であつた定常法はUC型の材料の測定に対しては不適である。

マグネシウムによるUF₄の還元 (III) (C.A. 1513)

Kiyokado Nishihara 外2名; Suiyokaishi 15 (1), 39-42 (1963) cf CA 61, 15760 c.

金属ウラン還元収率に及ぼすUF₄の充填密度の影響をしらべた。

UF₄はU₃O₈をCCl₂F₂により300~450°で弗化するか又はUF₄を湿式法によつてつくり、CCl₂F₂気流中で100-450°で加熱した。乾式法によるUF₄の充填密度は、3.2-3.5 g/cc で湿式法によるものは2.4~3.2 g/cc であつた。乾式法による収率の方が湿式法よりもよかつた。

ウラン酸化物の基礎研究 (III) UO₂-U₄O₉系の電気伝導度

(C.A. 2492 a)

Akiichi Kigoshi; Tohoku Daigaku Senko Seiren Kenkyusho Iho 18, 1-9 (1962)

UO₂-U₄O₉系の電気伝導度を不活性雰囲気中で1500°に焼結後 $\leq 900^\circ$ で測定した。

伝導の活性化エネルギーは種々のU:O比に対して温度の函数として得られた。

高温でのUCl₃, UCl₄のAmmonolysis (C.A. 2611 e)

H.J. Berthold and H. Knecht; Angew. Chem. 77 (9), 428 (1965) (Ger).

UCl₃はアミド化合物の混合物の形でNH₃と反応する。即ち450-500°で

$U(NH_2)Cl_2$ と $V(NH_2)_2Cl$ これらの化合物は高温で $U(NH)Cl$ これらの化合物は高温で $U(NH)Cl$ 更に $UN_{1.73-1.75}$ になる。即ち 800° の格子常数と強度が報告された。 UCl_4 は NH_3 と 450° で UNH_2Cl_3 の形になり、 475° で UCl_3 に還元される。

流動床における人形峠ウラン鉱石の塩素化 (C.A. 2665 f)

Shiro Ino 他3名; Kagaku Kogaku 28 (7), 607-13 (1964)

ウラン鉱石を流動床において、反応温度 $800 \sim 950^\circ C$ で CO と Cl_2 ガスで塩素化を試みた。鉱石中の成分 U_3O_8 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , CaO , Na_2O の塩素化の反応速度を求めた。並行反応機構については、塩素ガスの流量の低いとき上述の反応速度と実験結果とよい一致を示したが、塩素ガスの流量が大きい場合は、流量を増すにつれて、不一致が増大する。これは数種の逐次反応に基因すると考えられる。

UO_2 または UF_4 を原料とする熔融塩電解による UO_2 の生成

(C.A. 3894 c)

M. Schlechter 他4名; AEC Accession # 4584, Rept. # EUR-1896 e Avail. AEC., 42 pp (1964)

熔融 UCl_4 の電解による高純度 U の製造 (C.A. 3894 e)

T. Kuroda; 電化, 33, (2), 116-21 (1965)

熔融塩電解による高純度 U の製造 (C.A. 3894 g)

K. Nakajima 他3名; 電化, 33 (2), 122-6 (1965)

高温での $U-UO_2$ 相状態図 (C.A. 5213 f)

Allan E. Martin 外1名; J. Phys. Chem. 69 (5) 1788 (1965)

1200 から 3000° までそして O/U の原子比が $0-2.0$ まで状態図の本質的形態は変化しない。即ち、 U から UO_2 まで固体の中間相は存在しない。そしてそこでは、かなり巾のある不混合性領域がある。 UO_2 65 ± 5 mole % で、 $2500 \pm 30^\circ$ で偏晶組成がある。 UO_2 の hypostoichiometric boundary の位置が示された。

出発原料として UO_2 または UF_4 を用いる熔融塩電解による UO_2 の準備
(C.A. 5239 c)

M. Schlechter 外4名; J. Nucl. Mater. 15 (3) 189-200
(1965)

粗り結晶 UO_2 はその物理的形の故にセラミック原料として高い工業的利点を有し、
 LiCl-KCl 融体に溶解した UO_2Cl_2 または UO_2F_2 の電解から得られる。ウラン化合物は UO_2 又は UF_4 を HCl と O の混合ガスで処理して融体中に調製される。
 O/U の比が 2,000-2,007 の酸化物が得られた。*

希土類元素の酸化物及びクロマイトの凝固点 (C.A. 6324 g)

Mare Foex; Compt. Rend 260 (24), 6389-92 (1965)

La_2O_3 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 の凝固点は夫々 2300°C , 2420°C , 2435°C で、 La のクロマイト $\sim 2500^\circ\text{C}$ であった。一般に 2,3 酸化物の凝固点は La から Eu 迄はゆつくりと上昇し Eu から Gd 迄は急に上昇し Gd から Yb 迄は又ゆつくりと升降する傾向が認められる。クロマイトの凝固点は希土類元素の原子番号と共に下がる事が認められる。

熔融弗化物塩の蒸発法による照射した原子炉燃料からウランの回収

(C.A. 6568 g)

G. I. Cothers 外4名; Progr. Nucl. Energy, Ser. III 3,
307-18 (1961)

照射燃料を NaF-ZrF_6 の熔融塩浴に溶解して UF_4 にしこれを浴中で UF_6 に
変え蒸発せしめて U を回収する。

塩化物電解による U の電解精製 (C.A. 6609 c)

R. E. Carnpbell, T. A. Sullivan; U. S., Bur. Mines, Rept.
Invest. No 6624 (5), 14 pp

金属不純物を出来るだけ減少させるため Mg 還元した U を NaCl-UCl_3 浴で電
解精製を行なった。電解の最適条件は 8.7-13.3 wt % U を含む浴で、温度 860°C ,
初期陰極電流密度 300-1500 amp/ft² であった。

亜鉛-熔融塩 (KCl-LiCl) 系における炭化ウランの反応

(C.A. 7887h)

William Courtney Robinson, Tr.; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich), Order No. 65-4634 132 pp.

7. ハ ロ ゲ ン

A.

弗素製造用の実験電解槽 (C.A. 1472)

G. Zuliani 外1名; Ann. Chim. (Rome) 55 (1-2), 22-31 (1965)

隔膜型の槽は生成したFとHとの再結合による爆発の危険があるので、ベル型の槽を用いた。これは冷却と加熱とが出来るように水套をつけた鋼製のシリンダーで出来ている。陽極はNi棒、陰極はFeのシリンダーで陽極を同心円状にかこむようにした。Fe製のベルは陽極と陰極との間においた。Fe製のベルで分極を起さぬように電位が等しくなるようにした。このようにして爆発の危険はなくなつた。電解浴は無水の KHF_2 とHFとの混合浴で $90\sim 100^\circ$ で窒素気流中で電解した。2~6A通したとき4.5~7Vの浴電圧であつた。12V 50Aでも爆発しなかつた。10Vでは陽極電流密度は 11 A/dm^2 で、そのときの陽極面積は 3.15 dm^2 であつた。生成したFは -80° のトラップにより精製し、NaF粒でHFを吸着させた。

8. 耐火物 ; 硝子 ; Slag

A.

高炉内張の熔融耐火物 (C.A. 281 a)

R.W.Brown ; Blast Furnace Steel Plant 53 (4) 311-4
(1965)

3種の熔融耐火物 (α - Al_2O_3 , $2-\beta$ - Al_2O_3 , ZrO_2 - Al_2O_3) が英, 米, 仏で使われている。それぞれ, 熱伝導, 高炉スラグに対する耐食性, 耐摩耗性, 耐スポーリングを測定し, 3者の中では α - Al_2O_3 がもつともよかつた。

スラグ-金属系の電気化学 (C.A. 281 f)

R.Littlewood ; Trans.AIME 233 (4) 772-80 (1965)

酸化還元電位と酸化物-鉄の活量を本系の基礎的研究に適用することを提案している。

チタンスラグの酸化法 (C.A. 329 h)

N.A.Vasyutinskii, E.E.Movsesov ; Izv.Akad.Nauk SSSR, metal 1965 (1) 82-7

スラグ試料を空気中で $200-1200^\circ$ に仮焼する。酸化効果を各温度において重量増加から検討した。

ガラス槽釜および平炉における塩基性レンガの損耗

(C.A. 3316)

G.Moertl, W.Zednicek ; Radex Rundschau 1965 (1)
406-17

ガラス槽釜においては, SO_2 , SO_3 , Na_2SO_4 の影響を炉の各層を化学組成をしらべて検討した。水蒸気の存在では $\text{MgO} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{MgSO}_4$ の反応が促進される。

二元系の平衡状態図と上部ガラス化限界との関係 (C.A. 1251)

M. Marinov 外1名; Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci. 18 (2), 117-20 (1965)

$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{BeO}-\text{SiO}_2$, SiO_2-MgO , $\text{SrO}-\text{SiO}_2$, $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ および $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ についてしらべた。

上部ガラス化限界 (The upper vitrification limits) は共晶点および包晶点であるいはその近くで生ずる。結晶化速度は一定ではないが、同一の構造を保持する範囲の性質、元率の性質および状態図における液相線などによつて変化する。 $\text{M}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系では、上部ガラス化限界は包晶点の方へ移る。*

ガラスを含む Fe 含有量の高いスラッグの物理化学的諸性質

(C.A. 1561)

N.M. Paulushkin 外1名; Tr. Mosk. Khim-Tekhnol. Inst. 46 45, 139-44 (1964)

二三の非鉄溶融スラッグ中に純粋な酸化物を入れたガラスを作成した。種々の酸化物がこれらのガラスの物理化学的性質に如何なる影響を与えるかについてしらべた。Karsakpai Cu 製錬所からのスラッグや、PbZn 工場のスラッグを用いた。ガラスを4つのグループにわけて研究している。

第1のグループは (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3) で Fe_2O_3 (0-32.5 mol%) の影響をしらべている。

第2のグループは (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , MgO) で MgO (1, 2, 3, 5, 7 および 10 wt%) についてしらべる。

第3のグループは (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O) で Na_2O (1, 2, 3 および 5 wt%) をしらべている。

第4のグループは (S, Pb, Cu, Zn および Ni の硫化物) の影響をしらべている。

溶融スラッグ系における化学反応過程の表面効果

(C.A. 3931 h)

E. Mikhailik 他1名; Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally 1965 (2), 53-6

39.03% CaO - 36.86% SiO₂ - 23.10% Al₂O₃ のスラグを 1420 - 1500° に 3 - 10 hrs 加熱し, C の含有量の異なるスラグの表面張力を測定した。

CaO-Al₂O₃-SiO₂ スラグ融液の精製 (C.A. 3940 f)
G.S.Ershor 他 1 名; Izv.Akad.Nauk.SSSR, Metall'y 1965 (2), 36-41

Aluminoborophosphate ガラス融液の蒸気圧 I. 実験法及び結果
(C.A. 3989 f)

A.Y.Storonkin 他 1 名; Fiz-Khim.Sroistva Rastvorov, Leningr.Gos.Univ. 1964, 53-71

Aluminoborophosphate ガラス融液の蒸気圧 II. 実験結果の熱力学的考察 (C.A. 3989 h)

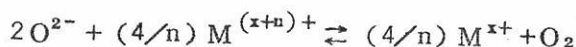
A.V.Storonkin 他 1 名; Fiz-Khim.Sroistra Rastvorov, Leningr.Gos.Univ. 1964, 72-89.

熔融 Na₂O-2SiO₂ ガラス中における酸化-還元平衡

(C.A. 3991 a)

W.D.Johnston; J.Am.Ceram.Soc. 48 (4), 184-90 (1965)

ガラス融液における多原子価イオンに対する酸化-還元平衡は一般につきの式で表わされる。



MgO-FeO-SiO₂ 融液の物理化学的性質および結晶化

(C.A. 3991 b)

N.A.Toropor 他 1 名; Strukt.Prevrashchen, V.Steklakh pri Poryshennykh Temperaturakh, Akad.Nauk SSSR, Inst. Khim.Silikator 1965, 205-32

FeO_n-CaO-P₂O₅ 系の平衡の詳細な研究 (C.A. 5300 b)

Gerhard Troemel 外2名; Arch.Eisenhüttenw. 36 (5)

327-31 (1965)

FeO_n-CaO-P₂O₅ 系の今日までの知識は金属鉄と平衡し, 一定の酸素分圧のときの液体スラグについて行われたものに基いていた。FeO_n-CaO-P₂O₅ 系と平衡する酸素分圧を変えたときの影響について最近のデータは討議されている。そして apatite 構造を持つ三元化合物の生成が分析によって確認された。(*)

CaO-CaF₂-2CaO·SiO₂ 相平衡状態図 (C.A. 5352 d)

Joydeb Mukerji; J.Am.Ceram.Soc 48 (4) 210-13 (1965)

CaO-CaF₂-2CaO·SiO₂ 3元系状態図が示差熱分析および急冷法で作られた。純CaF₂ の融点は 1419±1°であつた。CaO-CaF₂ 系では1つの2元共晶がそして3元系では2つの3元共晶がある。この研究の結果はCaO-CaF₂-SiO₂ 相状態図を作るために文献のデータと組合された。

熔融ガラスへの鉄の溶解機構 (C.A. 6691 f)

V.Gottardi, B.Locardi; Vetro Silicuri 8 (48), 5~10

(1964)

Na₂O·SiO₂ 熔融ガラス中へのFeの溶解を1200°Cについて調べた所 Fe(S)+2Na=2Na(v)+Fe⁺⁺(ℓ) の式に従つてFeが溶け出すことを見出した。O₂ の存在下でのFeの溶解は上式によつて溶けたFeがFe₂O₃ に逆酸化されること認めた。ガラスの組成によるFeの溶解の影響はガラス中のNaの含有量と共に変化する。(*)

焼結温度におけるナトリウムガロ珪酸塩の合成 (C.A. 7869 g)

P.V.Shirokova 外1名; Zh.Neorgan.Khim. 10 (6), 1402-8

(1965)

CA 54, 23235 a 参照

Ga₂O₃ と Na₂O·2SiO₂ との1:1の混合物を焼結させると750~850°で著しい吸熱反応があらわれる。

高マンガンスラグ中での固体炭素による酸化鉄の還元反応

(C.A. 7944 d)

Tsolo Rashev 外1名; Rudodobin Met. (Sofia) 20 (3),
20-5 (1965)

固体炭素(グラフアイトおよびコークス)を用いて,実験室的に高マンガンスラグ(Mn:Fe=4.64~6.5)を還元し,スラグ中における酸化鉄の含有量を減少せしめた。

還元反応機構についての実験結果を示す。

高温, 高圧下におけるメタ珪酸マグネシウムの変化

(C.A. 8009 b)

V.K. Markov 外4名; Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol. 30 (7),
38~49 (1965)

Clinoenstatite (クリノエンスタタイト)の安定性を1500°以下の温度, 40~135 Kilobarの圧力のもとで調べた。これらの条件は地下400 mにおける圧力および温度条件に対応する。

この圧力と温度の範囲ではClinoenstatiteの安定限界は次式に示す直線関係であらわされる。

$$2T (^{\circ}\text{C}) = 700 + 2.5P (\text{Kilobar})$$

B.

電気絶縁ガラス (C.A. 334 hP)

O.V. Mazurin 他3名; U.S.S.R. 168,775, Feb. 26 (1965)

SiO₂ 36-40, TiO₂ 14-16, B₂O₃ 9-13, CaO 7-10,
K₂O 6-9, Na₂O 4-8, Li₂O 4-6, CdO 3-5, MnO 3-5

耐熱セラミックス (C.A. 1573 P)

E.I. du Pont de Nemours & Co.; Neth. Appl. 6,405,640.

Nov. 23, 1964 ; U.S. Appl. May 21, 1963.

MgO ペレットを次の組成のバインダーにより結合させたもので Fe-FeO のスラッグに対してつよく、酸化-還元のかえしに対してもつよい。

2.8~14% Al_2O_3 (α -コランダム, 0.0149mm メツシユ) ; 2.2~11% TiO_2 (0.074mm メツシユ) *

9. そ の 他

A.

Pt-Rh 上でのアンモニアの触媒的酸化に及ぼす酸素原子の影響

(C.A. 1244)

E. Molinari 外 3 名 ; J. Catalysis 4 (3), 341-53 (1965)

Pt-Rh 網上で NH_3 の触媒的酸化について酸素原子が存在する場合としない場合とについてその反応速度の相違を研究した。圧力は 1 torr 下で 350° ないしは $750^\circ K$ について測定した。*

非水電解液の熱化学 III メタノール中における NaI と KI の溶解熱

(C.A. 2444 a)

K. P. Mi shchenk ; Teor. i Eksperim. Khim., Akad. Nauk Ukr. SSR 1 201~4 (1965)

$20\sim 25^\circ$ におけるメタノール中の KI と NaI の熱容量と溶解熱を 1~3% の誤差の範囲で測定した。

KOH 融液中のマンガン酸化物の挙動 (C.A. 2602 f)

H. A. Lehmann and K. Teske ; Z. Anorg. Allgem. Chem. 336 (3-4), 197-99 (1965) (Ger).

不活性雰囲気下で大略470°でMnO₂はKOHと反応してK₃MnO₄、KMnO₂となる。

同一条件下でMnOOHから殆んどすべてKMnO₂となるが同一条件でMnOは反応せず。

MnO₂、Mn₂O₃への微分熱分析の応用 (C.A. 2612 c)

T. Matsushima and W. J. Thoburn; Can. J. Chem. 43 (6) 1723-8 (1965) (Eng).

微分熱分析により $4\text{MnO}_2(\text{s}) = 2\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$.

$6\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) = 4\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ の反応によって生成する酸素圧の決定に用いた。Van't Hoff曲線の勾配から計算した反応熱は $\Delta H_{835^\circ\text{K}}^\circ = 25.8 \pm 1.5$, $\Delta H_{1200^\circ\text{K}}^\circ = 25.3 \pm 4.2$ Kcal/mol の0之等は平衡の測定によつて最近報告された値とよく一致したが、熱量測定により得た値より低かつた。

Cr(Ⅲ)とクロム酸間の不均一変化 (C.A. 2612 d)

H. Marchart; Nature 206 (4986), 822-3 (1965) (Eng).

⁵¹Cr₂O₃とK₂CrO₄の混合物を230°, 350°, 500°, で種々の時間加熱した。

K₂CrO₄中の⁵¹Crの活量の分析はCr原子の交換が起つたことを示す。この結果 Harbottle's 仮説を支持する。

塩化物溶融溶媒中に於けるCo(Ⅱ) (C.A. 6480 e)

H. A. Oeye, D. M. Gruen; Inorg. Chem. 4 (8), 1173~80 (1965)

KCl-AlCl₃ 溶融浴中に於けるCo(Ⅱ)の4000~34000cm⁻¹ 範囲の吸収スペクトルを組成の函数として調べた。0~42 mol % KClの範囲でのCo(Ⅱ)はCo(Al₂Cl₇)₂による吸収と考えられる。又42~49.9 mol % KClの範囲でのCo(Ⅱ)はCo(Al₂Cl₇)(AlCl₄)であると考えられる。(*)

Sc, Y, Pr の高温酸化 (C.A. 6598 h)

R.F.Voitovich; Ukr.Khim.Zh. 31 (6), 550~3 (1965)

Scの $\leq 900^\circ\text{C}$ での酸化では酸化が起る前に表面にScNが出来るため酸化が数時間遅れる。Yの場合には表面にできる微量のYNは酸化をさまたげない。しかしPrの場合には表面にPrNの生成の現象が認められない。

酸化の初期の重量増加は直線的でYの場合の速度は $K=1.1 \times 10^3 e^{-17,900/T}$ Prの場合には $250 \sim 350^\circ\text{C}$ 及び $350 \sim 650^\circ\text{C}$ で夫々 $3.26 e^{-28,000/T}$ 及び $1.65 e^{-69,800/T}$ であつた。

電解析出の過程に於ける液体及び固体Gaの表面不働態化

(C.A. 6605 f)

T.I.Lezhava, A.T.Vagramyan; Elektrokimiya I (3), 321~5 (1965)

Ga イオンの還元速度を液体, 固体Ga 電極についての分極曲線及びGa の表面状態を調べることによつて追求した。液体と固体Ga 電極上のGa イオンの還元について認められる差違は金属の集合状態に関係するものではなく電極表面に作られる不動態の種々の機械的性質と関係するものと思われる。

溶体中での錫の陰極精製 (C.A. 6606 e)

Yu.K.Delimar'skii, O.G.Zarubitskii; Ukr.Khim.Zh. 31 (4), 417~18 (1965)

Bi 0.16%を含むSnを陰極としSnを陽極としてNaOHの電解浴中で 340°C , c.d 0.85 amp/cm²の条件で電解するとBiの含有量が0.03%迄減少する。しかしPbはこの電解では非常にゆつくりと回収されCdは全然回収されなかつた。

CoとNiの分離についての熔融塩電気化学的方法 (C.A. 6609 d)

D.A.Nissen; Univ.Microfilms, Order No 65-1477, 99 pp

KCl-ZnCl₂ 混合融液中における Tl (II) による Cl イオンの酸化

(C.A. 7687 g)

I. Slama 外2名; Collection Czech. Chem. Commun. 30 (7),
2141-8 (1965)

15, 20, 25 および 30% KCl を含む KCl-ZnCl₂ 混合融液中における
 $Tl^{++} + 2Cl^{-} \rightleftharpoons Tl^{+} + Cl_2$ なる反応の見掛け平衡恒数を 300~350°C
にわたって調べた。平衡恒数の値は混合物中の KCl 含有量が減少するにつれて増大
する。

MgO と Cr₂O₃ の焼結および反応

(C.A. 7865 d)

Larry Leroy Hench; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.)
Order 66-1184, 214 pp.

固体陰極上における液体金属析出物の生成

(C.A. 7903 b)

E.A. Ukshe 外1名; Zh. Prikl. Khim. 38 (5), 1153~6 (1965)

固体陰極 (steel) 上への液体金属析出物の生成を電解液の濃度および電流密度
の関数として調べた。

電解液は KCl と NaCl の 1:1 混合融液に PbCl₂, ZnCl₂ および CdCl₂ を
溶解させたものである。

陽極反応中における溶融塩-グラフアイト界面のグラフアイト電極にお
よぼす影響 (C.A. 7903 e)

Jean Claude Fondanai che 外1名; Compt. Rend. 260 (21),
5517-20 (1965)

溶融塩-グラフアイト界面の影響を NaCl-KCl および CaCl₂ について得られ
る depolarization curve を比較しながら調べた。

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

PHYSICS 551

LECTURE 1

1.1. Introduction

1.2. The Hamiltonian

1.3. The Schrödinger Equation

1.4. The Harmonic Oscillator

1.5. The Free Particle

1.6. The Particle in a Box

1.7. The Hydrogen Atom

1.8. The Spin of the Electron

1.9. The Addition of Angular Momentum

1.10. The Pauli Exclusion Principle

1.11. The Many-Body Problem

1.12. The Dirac Equation

1.13. Quantum Field Theory

研 究 報 告

ペースト電解質の電気伝導度..... 59

(阪大工) 塩田公一, 宮田敏行, 田村英雄, 石野俊夫

金属と熔融塩の相互反応 II, 電気伝導度測定 71

(阪大工) 亀頭直樹, 浜 能子, 佐野忠雄

溶鋼-熔融スラグ間の界面張力におよぼすスラグ組成の影響.....83

(阪大工) 足立 彰, 荻野和己, 末滝哲郎

講 義

精密天びんの現状と高温物性測定への応用.....93

(長計量器) 岩 田 重 雄



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) コットレル収? 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 炉内用張煉瓦、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) マップル炉床板
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) 発熱体ニクロム 低温用各種炉 (~1000°C) 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 焔付用 調整雰囲気各種発生装置
	ニクロム炉	
	ガス雰囲気炉	
	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 / 7513)
(名古屋) (福岡) (広島) (東北) (仙台)

工 場 京都市南区唐橋経田町40 京都工場 (電5-5362.9922)
(名古屋)

ペースト電解質の電気伝導度

阪大工 塩田公一・宮田敏行

田村英雄・石野俊夫

1. 緒 言

Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 の二成分系及び三成分系の混合物を溶融したものは、従来から高温型燃料電池の電解質として重要な役割を占めている。これらの流動性ある溶融塩を電解質とする電池ではその構成及び材質的に問題が多い。この点を解決すべく半融ペースト状の電解質について検討した。即ちマグネシヤ微粉末を分散型マトリックスとし、これに混合アルカリ炭酸塩を混入加熱して半融ペースト状としたものであり、これによつて溶融塩の高い電気伝導性を利用し、流動性なく可及的薄層の電解質を得ることが出来る。著者らはマグネシヤ及びジルコニヤ微粉末を分散型マトリックスとして、これを各種割合の溶融アルカリ炭酸塩中に混入し、流動性無くしかも可塑性ある半融ペースト状の電解質を作成し、各温度における可塑性、電気伝導度の測定を行つた。

実 験 1

ペースト電解質を得るに当つて、Broer¹⁾らはマトリックスに使用するMgO粉末の粒度がペースト電解質の粘性とアルカリ炭酸塩の混入量に影響することを指摘している。そこで ZrO_2 の粒度を種々変えたものについてアルカリ炭酸塩の混入量と形態保持能力の関係並びにその電気伝導度を測定した。

実験方法

市販の ZrO_2 粉末を標準篩によつて $149\sim 105\mu$, $105\sim 44\mu$, 溶媒沈澱法

によつて44~10 μ , 10 μ 以下とに篩分けた。10 μ 以下のものは顕微鏡によりこれを確認した。これらの篩分けたZrO₂粉末をLi₂CO₃:Na₂CO₃:K₂CO₃(4:3:3)モル比で混合したもの(M₂CO₃)と処定の混合比に混合し,又Li₂CO₃:Na₂CO₃(1:1)モル比で混合した(LiNaCO₃)にもZrO₂粉末を処定の混合比に混合した各々の試料を乳鉢でよく攪拌混合して実験に供した。又ZrO₂粉末を800°Cで5時間焼成したものについても同様に実験を行つた。形態保持能力はペースト電解質の円錐形小ブロックを電気炉中で700°C24時間加熱し,その前後の形態の変形度合を写真判定し,又容器に対する電解質の附着度合も観察した。

各種混合比の試料の電気伝導度は図1に示す装置を用いて測定した。

試料を容量100ccの高純度アルミナルツポに入れ,これを電気炉内で加熱した。電極には白金板を用い,そのターミナルを電気炉の蓋に固定し,常に定位置,定状態を保持し,その変動を防止することに留意した。ルツポ内の試料が半熔融するに及んでこれを攪拌混合した後,電極を挿入し所定の温度に加熱した。

アルミナルツポのセルコンスタントの測定は混合アルカリ炭酸塩を標準試料³⁾とし450°Cから800°Cまでの50°C毎の既知体積固有抵抗値と次式により決定した。

$$R = Kt \cdot \ell / S \quad \dots\dots\dots (1)$$

R:測定抵抗値 Kt:温度 t°Cにおける体積固有抵抗値

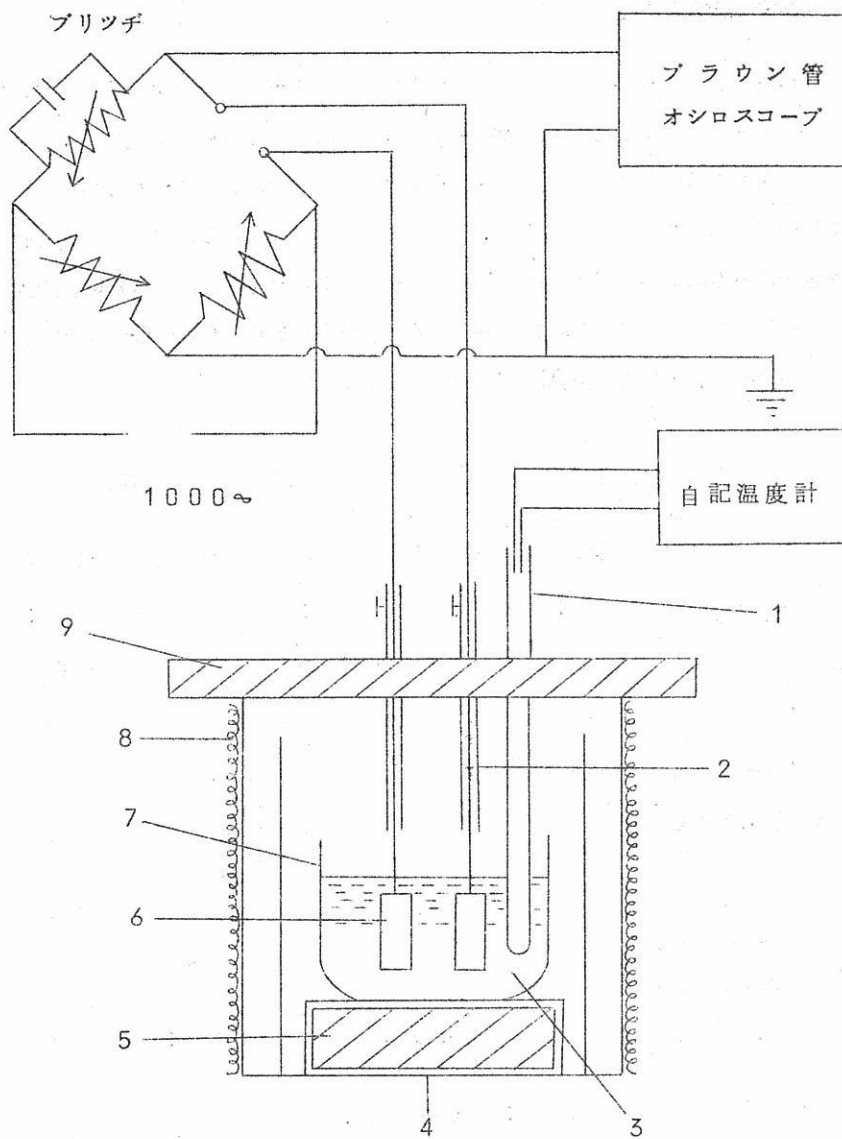
S:電極表面積 ℓ :電極間距離

セルコンスタントCは

$$C = \ell / S = R / Kt \quad \dots\dots\dots (2)$$

測定はユニバーサルブリッジ(横河電機 BV-Z-13A)を用い,1000 Ω の交流発振器を電源とし,ブラウン管オシロスコープを検出器として使用した。

温度はC・A熱電対をルツポ試料中に挿入して测温し,温度上昇は1°C/minの割で行ない,450°Cから50°C毎に800°Cまでの各温度における抵抗値を測定した。



- | | |
|-----------|-----------|
| 1 C.A熱電対 | 6 白金電極 |
| 2 アルミナ管 | 7 アルミナツボ |
| 3 ベースト電解質 | 8 鉄パイプ |
| 4 電気炉 | 9 イソライト煉瓦 |
| 5 イソライト煉瓦 | |

図1. 実験装置

実験結果及び考察

ZrO₂の粒度を種々変えたものについてアルカリ炭酸塩の混入量とその場合の形態保持能力の関係を表1に示した。この結果やはり粒度の小なる程粘性が大きく、アルカリ炭酸塩の混入量を多少増加しても流動性なく、形態保持能力において優れている。これに反して粒度が大になれば粘性は低下し、アルカリ炭酸塩の混入量の増加によつて流動性を増し、形態保持能力において劣る。このことはペースト電解質を電池に組込む場合の大きな要素になることを明らかにした。この傾向はZrO₂粉末を800°C5時間予備焼成した場合も又アルカリ混合炭酸塩(M₂CO₃)の場合も同じである。

表1 各種混合比における試料粒度と形態保持能力 (600°C)

試料 混合比 粒度(μ)	ZrO ₂ :LiNaCO ₃		ZrO ₂ *:LiNaCO ₃		ZrO ₂ :M ₂ CO ₃ **
	3:2	4:3	3:2	4:3	3:2
10以下	+++	+++	+++	++	+++
10~44	+++	++	+++	+	++
44~105	++	+	++	-	+
105~149	+	-	+	--	-

+++ 無変形 ++ 極小変形 + 小変形 - 大変形
-- 流動

ZrO₂* 800°C 5hr 焼成

M₂CO₃** = Li₂CO₃:Na₂CO₃:K₂CO₃ (4:3:3)
モル比混合炭酸塩

LiNaCO₃ = Li₂CO₃:NaCO₃ (1:1) モル比混合

表1の場合の600°Cにおける導電度を混合アルカリ炭酸塩の導電度を100とした場合について表2に示す。

この場合は粒度が大でアルカリ炭酸塩の混入量の多いもの、即ち粘性が低く流動性の大きな程導電度も大きくなる傾向にある。しかしながら形態保持能力を考え合せると保形性並びに導電度の比較的良好な粒度10μ以下でZrO₂:LiNaCO₃(4:3)及びZrO₂

(800°C5時間焼成) : LiNaCO₃ (3 : 2) の混合比のものがペースト電解質として望ましいと思われる。

表2 各種混合比における試料粒度と導電度 (600°C)

(試料)	ZrO ₂ : LiNaCO ₃		ZrO ₂ * : LiNaCO ₃		ZrO ₂ : M ₂ CO ₃ **
	3 : 2	4 : 3	3 : 2	4 : 3	3 : 2
10以下	43.0	78.3	63.7	71.6	43.1
10~44	43.0	83.5	68.8	71.6	45.2
44~105	61.5	83.5	71.6	74.7	51.8
105~149	61.5	88.8	71.6	88.3	62.3

* ** : 表1に同じ

実験2

実験1の結果から分散型マトリックスに使用する固体粉末の粒度は10μ以下であることが望ましく、ZrO₂ におけるペースト電解質としてのアルカリ混合炭酸塩との混合比も概略判明した。そこで粒度10μ以下の粉末を使用し、アルカリ混合炭酸塩との種々の混合比におけるペースト状態並びにその時の温度と導電度との関係、さらにZrO₂粉末の外にMgO粉末を使用した場合の各々についても比較検討を試みた。

実験方法

実験1と同じ方法。

実験結果及び考察

温度600°Cにおける電解質の組成並びにアルカリ炭酸塩との混合比とその場合におけるペースト状態を表るに示す。

表3 電解質の組成並びに混合比とそのペースト状態 (600°C)

組成 \ 混合比	2 : 3	3 : 4	1 : 1	5 : 4	4 : 3	3 : 2
MgO : M ₂ CO ₃				—	—	—
MgO : LiNaCO ₃				—	—	—
MgO* : LiNaCO ₃				—	—	—
ZrO ₂ : M ₂ CO ₃	—	—				
ZrO ₂ : LiNaCO ₃	—	—				
ZrO ₂ : LiNaCO ₃	—	—				

泥漿状 ペースト状 焼成粉末状
 MgO*, ZrO₂* 800°C 5hr 焼成

M₂CO₃ = Li₂CO₃ : Na₂CO₃ : K₂CO₃ (4 : 3 : 3) モル比混合

LiNaCO₃ = Li₂CO₃ : Na₂CO₃ (1 : 1) モル比混合

混合比 = 重量比 (マトリックス : 混合炭酸塩)

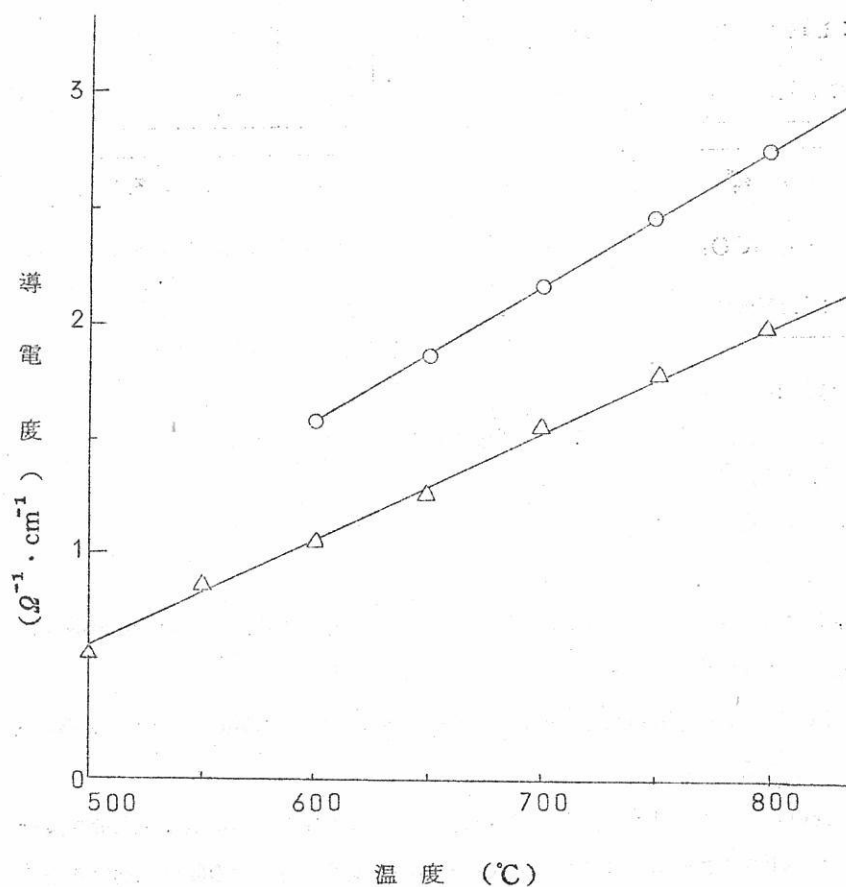
粒度 : 10 μ以下

MgO及びZrO₂のいずれの場合にも炭酸塩の混入量を増せばペースト状から泥漿状を示し、炭酸塩の混入量を減せば焼結粉末状を呈するようになる。又混合炭酸塩 (M₂CO₃) とLiNaCO₃とでは、ペースティな状態を呈するマトリックスと炭酸塩の混合の範囲はLiNaCO₃混入の場合の方が大きい。これはアルカリ炭酸塩の粘度がNa₂CO₃ > Li₂CO₃ > K₂CO₃の関係²⁾にある故にLiNaCO₃混入の場合の方がペースティな状態を呈する範囲が大きいと考えられる。

MgOとZrO₂とでは炭酸塩の混入量に大きな差があることが認められる。即ちMgOと炭酸塩との混合比(1 : 1)より炭酸塩の量を減せば、焼結粉末状となりもはやペースト状を呈することなく、又ZrO₂の場合は炭酸塩との混合比(1 : 1)より炭酸塩の量を増せば、まったく泥漿状となり流動的で保形性はない。これはMgOと熔融塩との間の界面張力とZrO₂と熔融塩との間の界面張力の差によるものと考えられる。MgOはペースト状

態になるには ZrO_2 の場合よりもより多くの炭酸塩を要することから界面張力が大きいと思われる。

このようなペースト状態を示した各々についての導電度を測定したが、混合炭酸塩 (M_2CO_3) と $LiNaCO_3$ の各々の混入の場合に差が認められた。これは M_2CO_3 と $LiNaCO_3$ とでは導電度に差があるためである。それは図 2³⁾ にしめした両混合アルカリ炭酸塩の導電度曲線からも明らかである。



$Li_2CO_3 : Na_2CO_3$ (1 : 1)

$Li_2CO_3 : Na_2CO_3 : K_2CO_3$ (4 : 3 : 3)

図 2 熔融塩電解質の導電度曲線

混合アルカリ炭酸塩の導電度を100として表3におけるペースト状態の電解質の600°Cにおける導電度を表4に示す。

表4 混合炭酸塩の導電度を100とした場合の各種ペーストの導電度(600°C)

組成 \ 混合比	2:3	3:4	1:1	5:4	4:3	3:2
MgO:M ₂ CO ₃ *	68.8	34.1	2.4	—	—	—
MgO:LiNaCO ₃	71.5	39.1	6.6	—	—	—
MgO ^{**} :LiNaCO ₃	71.5	39.4	16.0	—	—	—
ZrO ₂ :M ₂ CO ₃ *	—	—	82.4	68.1	66.4	43.1
ZrO ₂ :LiNaCO ₃	—	—	95.7	91.7	78.3	43.0
ZrO ₂ ^{**} :LiNaCO ₃	—	—	87.0	85.0	71.6	63.7

M₂CO₃* ;

Li₂CO₃:Na₂CO₃:K₂CO₃ (4:3:3) モル比混合

MgO^{**}, ZrO₂^{**} ;

800°C 5 hr 焼成

この場合、混合炭酸塩 (M₂CO₃) と LiNaCO₃ とをそれぞれ混入した場合の導電度において前述した如き理由によりその差が明らかに認められる。

故にM₂CO₃ の混入はさらに低温度域においてペースティな状態の電解質が得られないかぎり不利である。

MgO, ZrO₂ いずれの場合も炭酸塩の混入量を増せば導電度は増加し、混入量を減せば導電度も減少する。これらは炭酸塩の混入量と熔融状態及び導電度の間に関連性のあることを示す。

MgO及びZrO₂ と炭酸塩の各々の混合比の中でペースティな状態を示したものにつきその温度-導電度曲線を図3, 図4に示す。

MgOの場合は温度上昇と共に導電度も直線的に上昇しており、そのペースト状態は低温域から高温域にかけてそれ程の状態の変化はない。ZrO₂ の場合は低温域ではそのべ

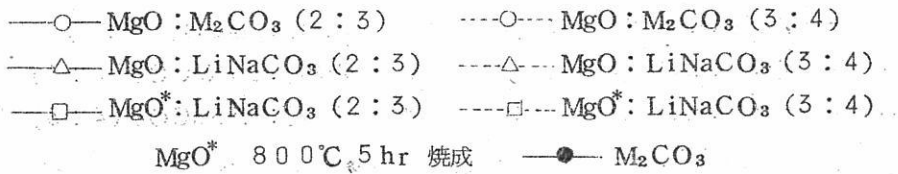
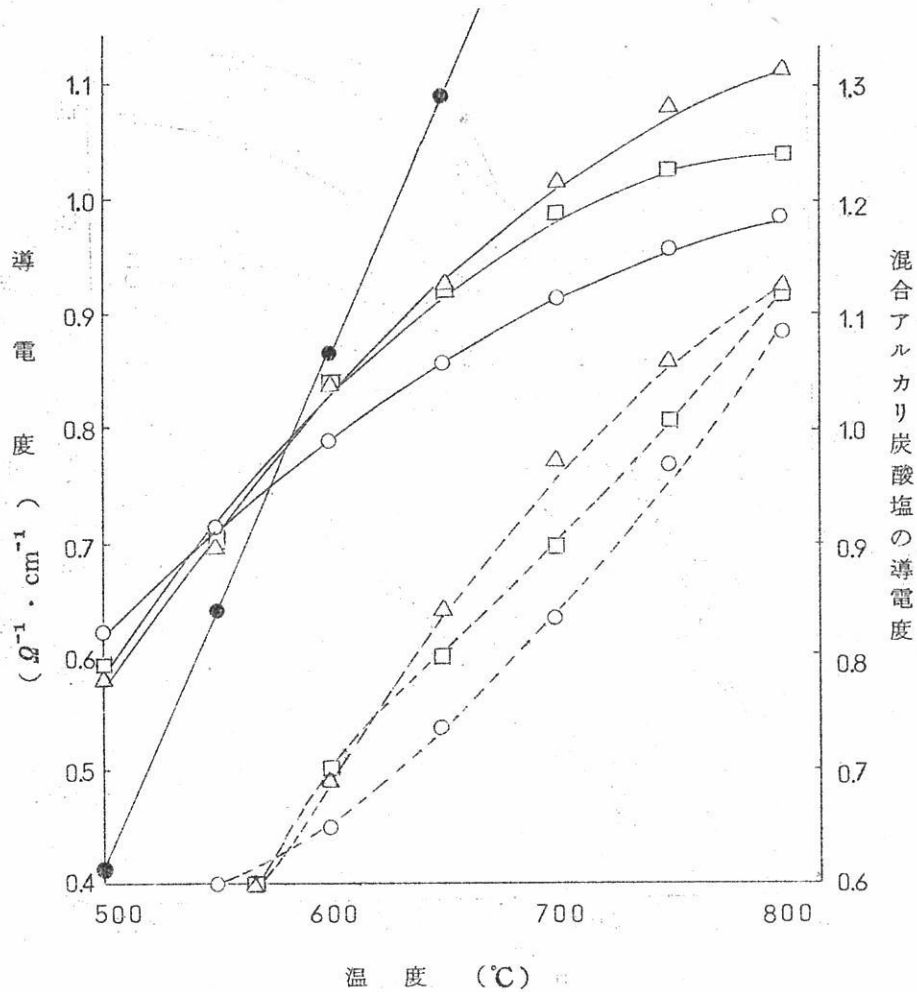
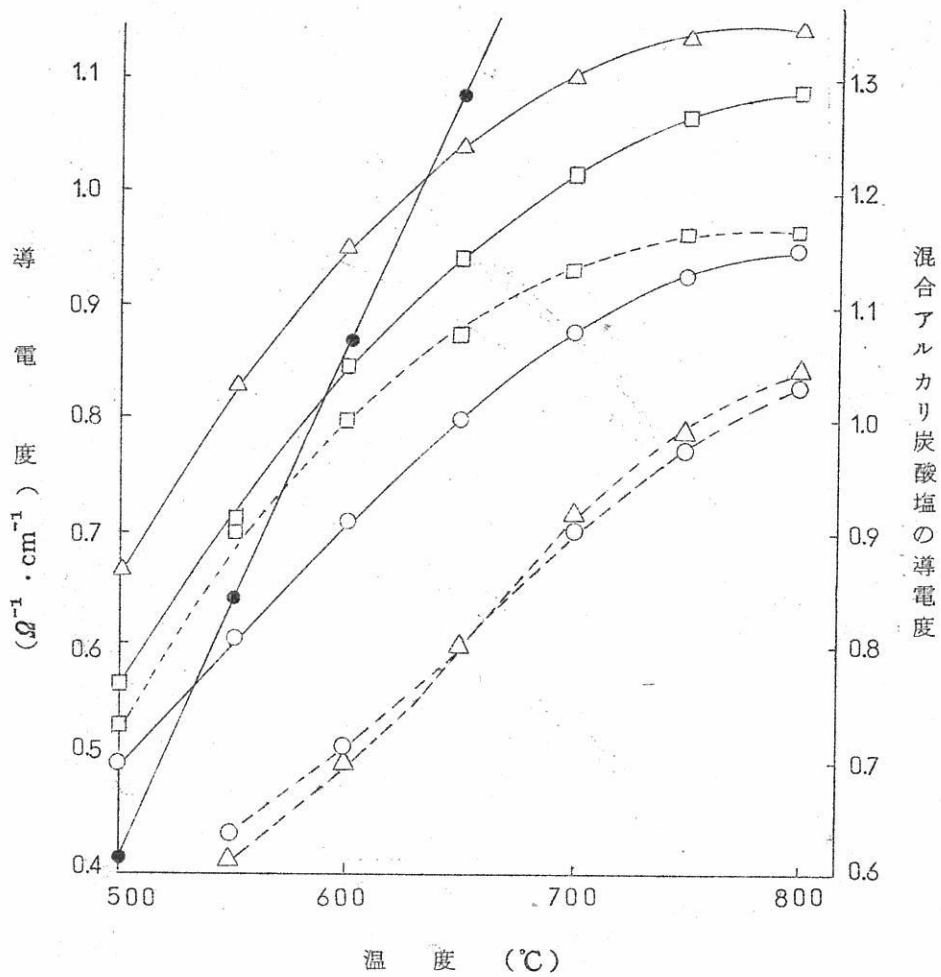


図3 MgOと混合炭酸塩の混合比による導電度曲線



---○--- $\text{ZrO}_2 : \text{M}_2\text{CO}_3$ (3 : 2) —○— $\text{ZrO}_2 : \text{M}_2\text{CO}_3$ (4 : 3)
 ---△--- $\text{ZrO}_2 : \text{LiNaCO}_3$ (3 : 2) —△— $\text{ZrO}_2 : \text{LiNaCO}_3$ (4 : 3)
 ---□--- $\text{ZrO}_2^* : \text{LiNaCO}_3$ (3 : 2) —□— $\text{ZrO}_2^* : \text{LiNaCO}_3$ (4 : 3)
 $\text{ZrO}_2^* : 800^\circ\text{C } 5 \text{ hr 焼成}$ —●— M_2CO_3

図4 ZrO_2 と混合炭酸塩の混合比による導電度曲線

ペースト状態は比較的軟柔性があるが、高温域に移行するに従い軟柔性は失なわれて焼成粉末状に近い状態を示すようになる。これは ZrO_2 と炭酸塩との間の界面張力が温度上昇と共に小さくなるような変化をもたらす結果ではないかと思われる。従つて高温域での導電度の増加は少ない。

ZrO_2 を予備焼成したものは比較的粘性もあり、ペースティな状態を保つ範囲が他に比して大きく、導電度もそれ程落ちないことを示した。ペースト状態並びに導電度から ZrO_2 と $LiNaCO_3$ との混合比 (4 : 3) のものがペースト電解質として使用する上に有利ではないかと思われる。

総 括

MgO 及び ZrO_2 粉末を分散型のマトリックスとし、これを溶融アルカリ炭酸塩に混入してペースト電解質とした。この場合の混合比と保形性及び導電度の関係を検討した。この結果次のことが判明した。

(1) 分散型マトリックスとして使用する固体粉末は粒度 10μ 以下の微粉末を使用する場合粘性は大きく、形態保持能力に優れている。

(2) MgO と $LiNaCO_3$ との混合比 (2 : 3) , (3 : 4) のもの、 ZrO_2 と $LiNaCO_3$ との混合比 (3 : 2) , (4 : 3) のものが比較的低温域で流動性なく保形性のあるペースト電解質となり、その導電度も混合アルカリ炭酸塩の場合の 50 ~ 70 % の導電性を示す。

(3) ZrO_2 粉末は予備焼成することにより、炭酸塩との混合においてその粘性を保持し得る。

(昭和 41 年 1 月 24 日受理)

文 献

- 1) G. H. J. Broers and M. Schenke, "Fuel Cells", G. J. Young, Editor, vol. 2. P. 6, Reinhold publishing Corp., New York (1963)
- 2) "熔融塩物性表", P. 206, 化学同人
- 3) 石野俊夫, 田村英雄, 塩川二郎, 塩田公一, "熔融塩" Vol. 6, No. 1, (1963)

金属と熔融塩の相互反応

II. 電気伝導度測定

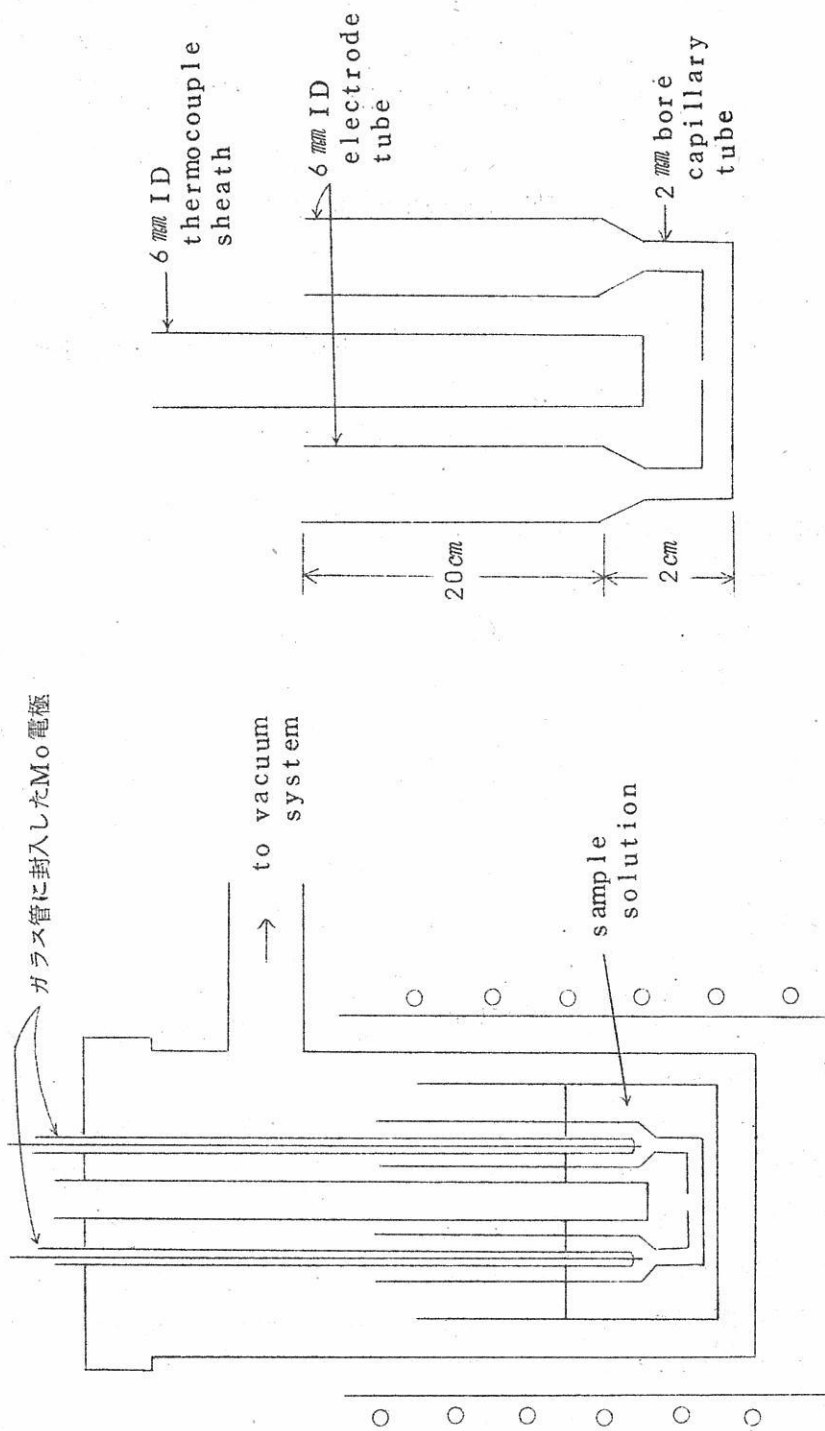
阪大工 亀頭直樹・浜 能子・佐野忠雄

I. 緒 言

金属と熔融塩との相互反応をしらべるために、先に熔融 BiCl_3 中への Cu の溶解について実験を行なった¹⁾が今回は熔融 BiCl_3 と、 Bi に化学的に類似の Sb 及び Bi とは原子価その他の異なる Sn 、 Pb 等一聯の反応を電気伝導度を測定し実験した。またその結果について若干の考察を加えた。

II. 実験方法

電気伝導度の測定には内径 2mm 、長さ 5cm のCapillaryをもつたガラス管を電気伝導度測定用cellとし、ガラス管に封入した Mo 電極を用い行なった。すなわち交流ブリッジ法で 1000 サイクルの微小電流を流し無音点を似て平衡点を見出しcellの抵抗を測定した。cell constantの決定は3回の再結晶を行なった $0.1\text{M}/\ell$ KCl 溶液にて行ない、 $100\sim 200\text{cm}^{-1}$ のものを用いた(第1図)。用いた BiCl_3 は市販特級の塩であり、 Sb 、 Sn 、 Pb 等は 99.99% のものである。塩と金属を一定の割合に混合した後、 150°C で真空乾燥し、精製 Ar を導入し、引き続き Ar 雰囲気中で加熱実験した。所定の温度に達した後、液をよく攪拌してcell及び電極をそり入れ次に抵抗を測定した。抵抗値は温度にかなり敏感でありふらつき易いので、一定温度になつた後も 10 数分放置して測定を行なった。



第1図 測定装置

今0.1M/l KClの $t^{\circ}\text{C}$ での抵抗置を R_t とすると cell constant K は

$$K = \kappa_t \cdot R_t \quad \text{但し } \kappa_t \text{ は } t^{\circ}\text{C} \text{ での } 0.1\text{M/l KCl} \text{ の比伝導度} \\ \text{(文献値による)}$$

により決定される。従つて今求むる $\text{M}-\text{BiCl}_3$ ($\text{M}=\text{Sb}, \text{Sn}, \text{Pb}$) 溶液の $T^{\circ}\text{C}$ での抵抗値 R_T を測定するとこの温度でのこの溶液の比伝導度には

$$\kappa = \frac{K}{R_T}$$

となる。

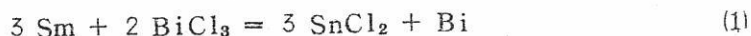
混合物系について $250^{\circ} \sim 400^{\circ}\text{C}$ の各温度で測定した。測定後の試料については金属の分析を行ない反応生成物等を調べた。

$\text{Sb}, \text{Sn}, \text{Pb}$ 等は Bi とは液体状態ではよく溶け合い化合物を作らず又これらの塩化物と BiCl_3 との関係も又同様であり、従つて以下に述べる反応の考察には都合が良い。

II. 実験結果及び考察

$\text{Sn}, \text{Pb}, \text{Sb}$ について実験より得られた結果を第1~2表に示す。又これより求めた $\kappa \sim t$ ($^{\circ}\text{C}$) $\log \kappa \sim 1/T$ $\kappa \sim$ 成分の関係は第2~7図に示す。

(I) $\text{Sn}-\text{BiCl}_3$ 系については次の反応が考えられる。



しかし $\text{Bi}-\text{BiCl}_3$ 系は salt-rich 側では本実験の温度範囲ではかなりよく溶かし合うことが知られている。²⁾ 従つて(1)で出来る Bi は最初の中は残液の BiCl_3 に溶け込んでいき次のように BiCl 或いはこの polymer になることが考えられる。



従つて Sn の含有量の少い中は Sn は BiCl_3 溶解物中にかなり溶け込んでいくことになり、やがて Sn の含有量の増大と共にこの溶解度が破られて金属相と塩相となり、(1)の平衡になると考えられる。金属量の少いときの溶液状態を電気伝導度の結果より推察

第1表 Sn添加量と κ

mole % Sn	t°C	κ	Δ
0	250	0.371	0.096
	300	0.467	0.063
	352	0.530	0.033
	400	0.563	
1	250	0.392	0.100
	299	0.492	0.072
	352	0.564	0.018
	400	0.582	
2	251	0.381	0.112
	300	0.493	0.087
	350	0.580	0.064
	400	0.644	
4	250	0.291	0.084
	300	0.385	
5	247	0.290	0.089
	298	0.379	0.087
	350	0.466	0.032
	398	0.498	
10	209	0.277	0.055
	289	0.332	0.104
	346	0.436	
15	240	0.266	0.072
	300	0.338	0.113
	355	0.451	0.075
	390	0.526	
20	243	0.250	0.116
	295	0.366	0.120
	345	0.486	0.125
	395	0.611	

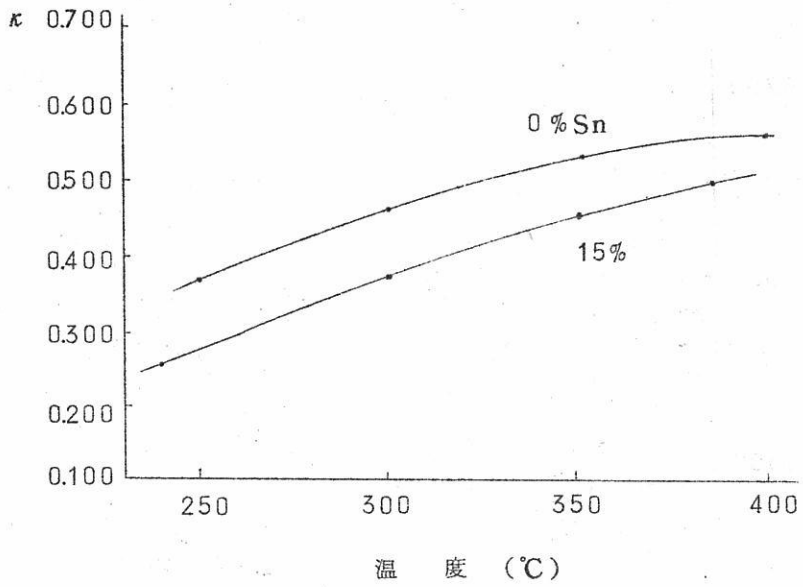
第2表 Pb添加量とK

mole % Pb	t °C	κ	Δ
1	242	0.330	0.087
	297	0.417	0.021
	345	0.438	0.062
	394	0.500	
2	245	0.295	0.034
	300	0.329	0.082
	347	0.411	0.038
	394	0.449	
3	247	0.286	0.108
	299	0.394	0.033
	348	0.427	0.091
	398	0.518	
4	245	0.274	0.071
	300	0.345	0.071
	347	0.416	0.061
	393	0.477	
7	242	0.217	0.100
	296	0.317	0.092
	348	0.405	0.077
	399	0.482	
10	242	0.172	0.115
	295	0.287	0.087
	347	0.374	0.081
	393	0.455	
13	244	0.135	0.163
	300	0.298	0.095
	349	0.393	0.095
	397	0.488	
16	247	0.152	0.156
	302	0.308	0.137
	347	0.445	

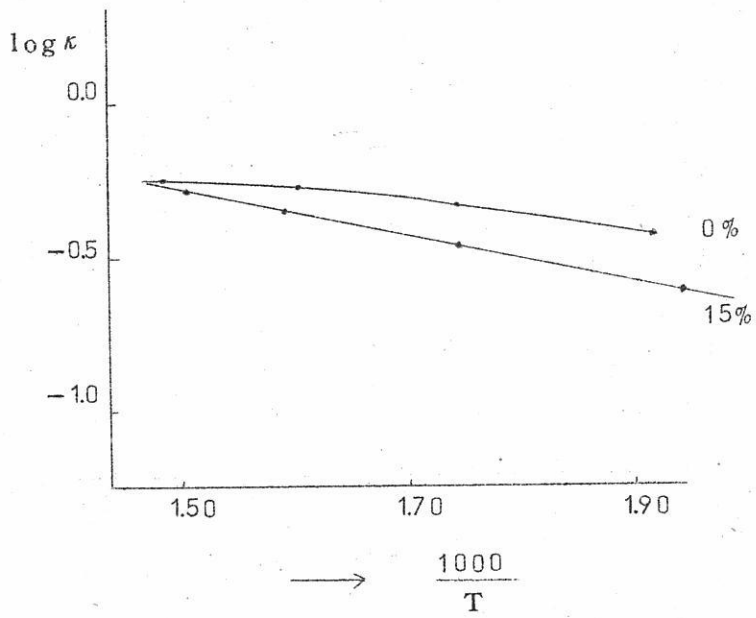
しようとした。

ここで成分はmole % で表わした。Sn は一原子分子としている。第2図より分る様に κ を温度に対して plot していくと Sn の含有量の低い所では curve は強く曲つているが Sn の含有量を大にしていくと curve は次第に直線に近ずいていく。即ち純粋の BiCl_3 の温度係数は温度の低い所ではかなり大であるが温度の高い所では小さくなつている。(第1表の中の Δ は 50°C 毎の κ の差, 即ち 50°C 毎の κ の温度係数を表わす) これに反し第1表からも分る様に Sn の含有量が増えると共に温度係数 Δ がほとんど一定値に近付いている。即ち $\kappa \sim t$ で plot すると直線に近付いている。

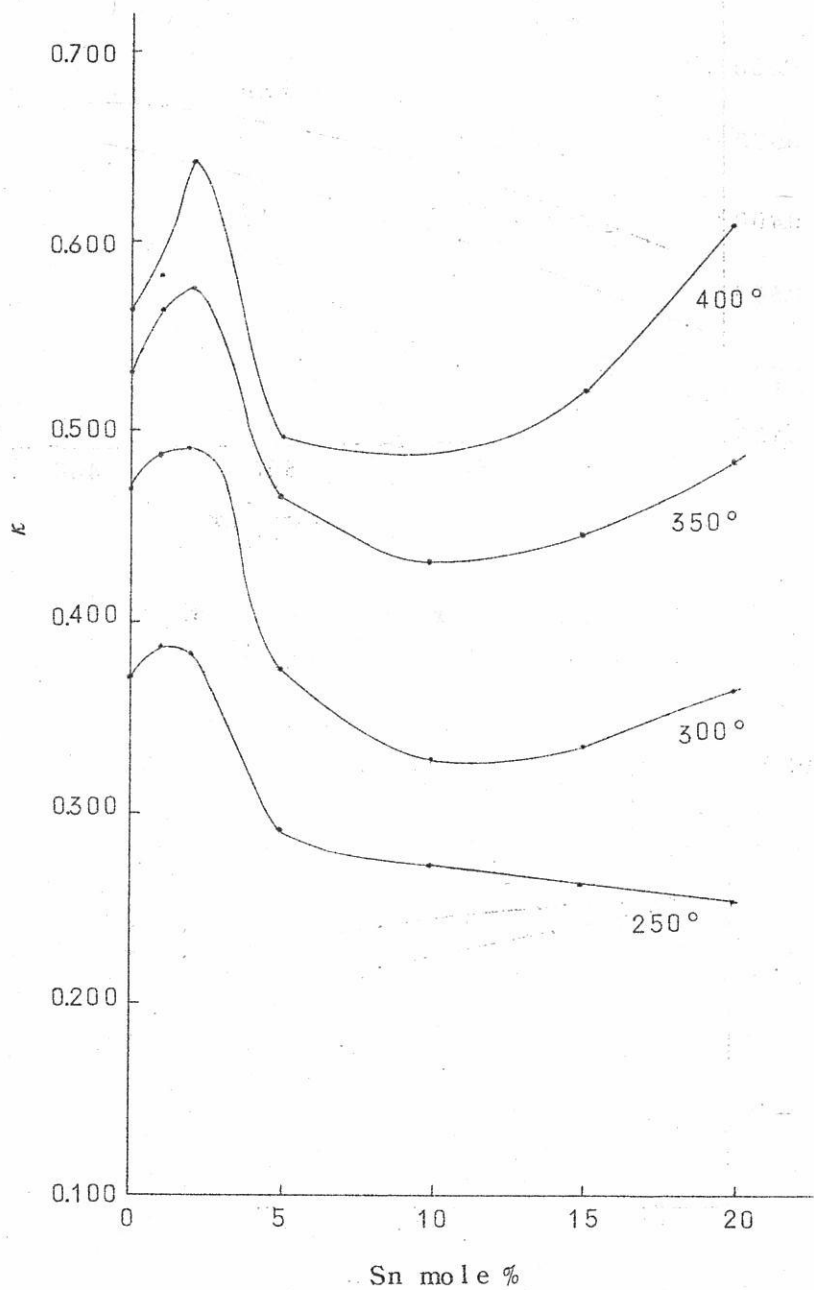
第4図は κ を Sn の含有量に対して plot してある。これをみると κ は Sn の含有量の少い中は何れの温度に於いても増加しはじめるが後に減少しはじめている。即ち最初の 2~3% Sn の所で maximum をもつた curve が得られ, しかもこの増加の割合は温度の低い所では小さいが, 温度の高い所では大きくなつている。更に Sn の含有量が大になつていくと, κ は下つていつている, 低温では Sn を 20% 入れても未だ下つたままであるが高温になるにつれて κ は早く立ち上りをみせておりしかもその変化は急である。従来 $\text{Bi} - \text{BiCl}_3$ 系では Bi の含有量と共に κ は低温では下つていつているが, 温度が高くなつていくに従つて κ は一旦増大して maximum を通つた後減少していくという curve を画くことが知られている。これらについては BiCl の存在や Bi_2 の生成等から論じられているが Sn が BiCl_3 溶融物中に入つているときは出来た SnCl_2 と残液の $\text{Bi} - \text{BiCl}_3$ 溶融とが混合しあつたものの形になつていると考えられ, Sn が少し入ると電気伝導をよくするようなイオン種形成が考えられ, 更に Sn が増えるとこれがくずれて伝導性の悪いイオン種形成或いは分子種になつていくものと推論される。Sn が 4% のあたりでの κ の急の急激な変化は注目すべきものである。そこでこれらの溶液の伝導が全てイオン伝導であると仮定して κ が $\exp(-\Delta E/RT)$ に比例するとして $\log \kappa$ を $1/T$ に対して plot してその勾配より活性化エネルギー ΔE を求めてみると第3図にみる様に成分により余り違わない値になつている。(2~3 Kcal/mol) 従つてこれよりこの伝導機構は全て同じ機構でしかも温度が上るにつれて κ が上り, 又 $\log \kappa \sim 1/T$ のグラフの直線性よりイオン伝導と考えられる。従来 $\text{N} - \text{MX}_n$ 型の金属-溶融塩系については研究が少なく従つて相図も BiCl_3 については唯一つ $\text{Ag} - \text{BiCl}_3$ 系が報告されているだけであり詳しい事は分つていないが, Ag の場合にもかなり Ag は BiCl_3 溶融物中にとけるのでありその他の金属についても溶解が期待されるが Sn の場合の 2~3%



第 2 図 κ と 温 度



第 3 図 $\log \kappa$ と $1000/T$

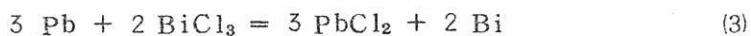


第4図 Sn添加量と K

の辺りの電気伝導の異常性並びにその後続く減少から増大に向うという curve の性質より Sn - BiCl₃ 系の salterich 側の即ち Sn の溶解の過程に一つの興味を投げかけるものである。

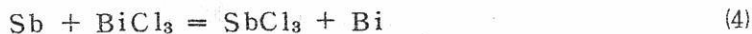
ii) 次に Sn と同族の Pb について実験を行つた。第 5 図は κ を温度に対して plot した図である。ここでも Sn の場合と同様に Pb の含有量の少い中は curve はかなり曲つて居るが Pb の含有量が大になるにつれて curve の直線性はよくなつていつている。 κ を Pb の含有量に対して plot していくと第 7 図の様になつて Sn の場合と少し様子が違つて居る。即ち Pb の含有量と共に κ は減少していつており、しかもこの減少は温度が高くても起つて居るがその減少率は温度の高い所程小さくなつて居る。従つて温度の低い所ではかなり急に κ は落ちていつているが温度の上ると共にこの落ち方はゆるくなつていつて Bi - BiCl₃ 系の低温側の様子とよく似た curve が得られて居る。更に Pb の含有量が大になつていくとやがて curve の立ち上りがみられるがこれは一般に温度の高い程早く上つていつている。このように Pb と Sn とは同族にありながら含有量の少い中は違つた挙動をして居る。しかもこの場合もイオン伝導として $\log \kappa \sim 1/T$ より勾配を求め伝導の活性化エネルギーを求めると第 6 図に見る様に成分によつてもほとんど変化はなく又 Sn の場合と余り違わない値が得られる。

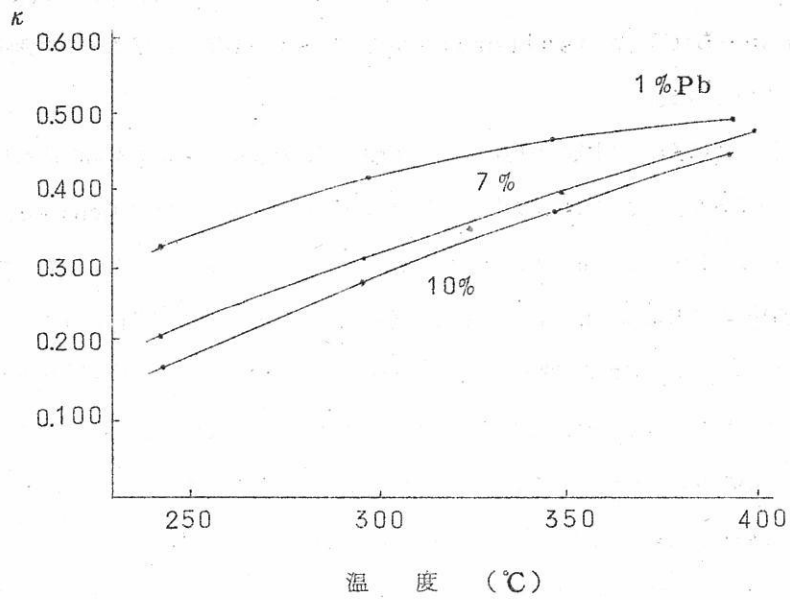
Pb の場合も Sn の場合と同様に次の反応と(2)とが考えられる。



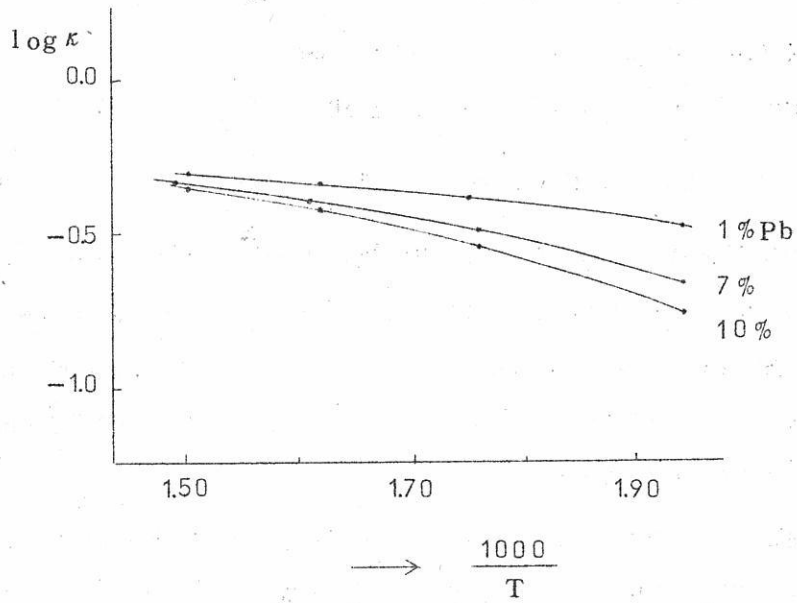
しかし電気伝導度のグラフをみると、Pb の溶解と Sn の溶解はかなり違つて居ることが期待される。又 Pb の場合の κ の下りは Sn の場合よりも急であり、もし溶液中で Pb 或いは Sn と Bi 及び Cl の complex が生成されているとすると、Pb の場合には伝導性のより悪いものになつて居るものと考えられる。この様に同族にありながら cation の違いによる効果はかなり大きい。

iii) 更に又金属として Bi に化学的には一番よく似て居る Sb を取つて二、三の実験を行つてみた。Sb も次の様に反応すると考えられる。

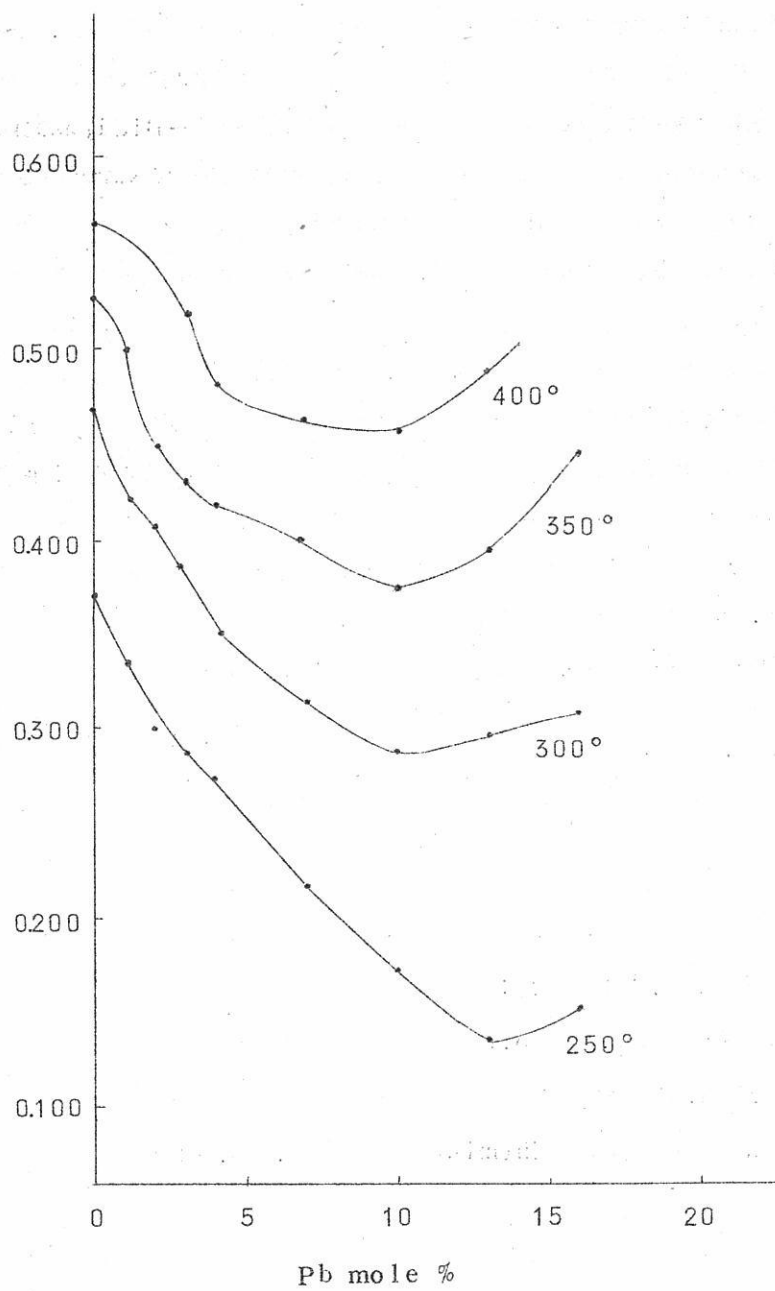




第 5 図 κ と 温度



第 6 図 $\log \kappa$ と $1000/T$



第7図 Pb 添加量と κ

しかし SbCl_3 の沸点は低いのでし(4)の反応が右に進むと SbCl_3 は蒸気としてこの系から除かれる。従つて残液は全く $\text{Bi}-\text{BiCl}_3$ 系になるものと期待されるが Sb を配合比で 30m% 近く加えていつても最後に残っている Sb を分析してみると, 1~2m% のときと同量の Sb が依然として残っているのが分つた。即ち如何なる配合比でも必ず一定少量の Sb は液中に残っているものであり電気伝導の変化も $\text{Bi}-\text{BiCl}_3$ 系の様な大きい max は出ずに Sb の配合比の少い中ではごくわずかずつ κ は下り気味になつており, それも高温程ゆるやかであり更に Sb の配合比を増すと κ はゆつくり減少していきやがて増加の傾向を見せている。この Sb の場合は Sb が如何なる形で液中に残っているかは興味ある問題であるが, 反応が蒸気を含むので複雑な為詳しいことは後に論ずる事にする。

以上の実験結果より熔融 BiCl_3 に金属を溶かしていつて電気伝導度の変化をみると何れもとにかく成分量が増すと κ は減少を呈する領域が共通して見られるのであり, 又同族のものでも, cation により κ の挙動に著しい違いがみられる等興味ある事実がいくつか見い出されたが, $\text{Bi}-\text{BiCl}_3$ 系の如く subhalide の生成或いは酸化還元の立場からもつと巾広い実験が望まれる。以上は現在までの実験結果について述べたのであるが, 溶液中で何が形成され, 如何になつているかは困難な問題であつて, 今後は金属の熔融塩中への溶解の現象と関連させて明らかにして行きたいと考えている。

(昭和41年1月18日受理)

IV. 文 献

- 1) 亀頭, 浜, 井本, 佐野 :
溶融塩 vol.8 No.2 (1965-5) p.315
- 2) M. A. Bredig :
Molten Salt Chemistry 1964. p.367

溶鋼—熔融スラグ間の界面張力に およぼすスラグ組成の影響

阪大工 足立 彰・荻野和巳・末滝哲郎

1. 緒 言

鉄鋼製錬においては多くの界面現象がみられるが、この分野における研究は少ない現状である。著者らは界面現象の基礎的研究として溶鉄合金と熔融スラグ間の界面張力の測定を試み、すでに高温における測定装置の製作ならびに、それを用いて炭素飽和溶鉄と CaO-SiO_2 系、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系スラグ間の界面張力の測定を行なった。その結果、界面張力は温度の上昇と SiO_2 の含有量の増大によつて減少し、さらに、金属相が異なつても変化することを示した。

溶鋼は各種製錬法、製錬期において種々な組成のスラグと接触するだけでなく、溶鋼中で種々な非金属介在物（液体、固体）とも接触する。さらに、最近高級鋼の製造にとつて問題にされつつある、エレクトロスラグ再溶解法や種々な溶鋼処理において、特別なスラグやフラックスが用いられ、普通製錬とはかわつた組成の融体とも溶鋼は接触する。これらの場合、溶鋼とスラグとの分離や介在物などの除去には溶鋼と種々な組成の融体との間の界面エネルギーや付着の仕事に関する知識が必要である。しかるに、この分野の研究は極めて少ない。

そのため、著者らは溶鋼と熔融スラグ間の界面張力、付着の仕事に対するスラグ構成酸化物の影響を、一定組成のスラグにスラグを構成する種々な酸化物を添加することによつて測定した。

基本スラグとしては、最近、問題になつているエレクトロスラグ再溶解法のフラックスの一つであり、かつ溶鋼のスラグ処理に効果的なスラグである $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系を選び、融点を下げるために約5%の MgO を加えた $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 系を用いた。添加酸化物としては FeO 、 MnO 、 BaO 、 Na_2O 、 SiO_2 、 P_2O_5 をえらんで、その影響を検討した。

2. 測定方法および原理

界面張力は溶鋼表面上に熔融スラグの小滴を滴下し、その形状を光学的に撮影し、それにより溶鋼-熔融スラグ間の接触角を求めた。この接触角から溶鋼、熔融スラグの表面張力を用いて両相間の界面張力を求めた。測定方法、原理は前報²⁾に詳述してあるので省略する。

3. 実験方法と実験装置

実験方法、実験装置は前報^{1) 2)}と同様であるが、本実験においては、スラグ試料にFeO、MnO などを含む関係上、黒鉛製ホットパーでは反応を起こすことが考えられるので、それを防ぐため、黒鉛の内側にアルミナ製ロートを挿入し、黒鉛製ピストンのかわりに先端を封じたアルミナ製パイプを用いた。アルミナは黒鉛に比較して熔融スラグとよく濡れるため、滴下するスラグ小滴は黒鉛製ホットパー、ピストンを用いた場合に比してかなり大きかった。

4. 鋼とスラグの試料調製とその表面張力

4.1 鋼試料

鋼試料としては電解鉄を真空溶解し、炭素飽和鉄を加えて、炭素量を0.11~0.16%にしたものを用いた。これは表面張力が少量の酸素の存在によつて大きく減少することが知られているから、³⁾炭素を少量添加して酸素含有量を下げその影響を軽減するためである。鋼試料の表面張力は含有する陰性不純物によつて大きく変化するため、文献より引用するより、測定するのが望ましい。そこで、著者らは溶鋼試料の表面張力を界面張力の測定装置を用い静滴法によつて求めた。緻密なアルミナ製板上の溶鋼の形状を測面から写真にとりその寸法よりA. Yu, Koshevnikの表⁴⁾を用いて計算で求めた。その値は界面張力の測定温度1540°Cにおいて1540 dyne/cmであつた。この値は最近の測定結果⁵⁾より若干低い、それは微量に含まれる不純物の量の相違によるものであろう。

4.2 スラグ試料

CaO-Al₂O₃, CaO-MgO-Al₂O₃系スラグはCaOとして沈降性炭酸石灰, Al₂O₃としてガスクロ用アルミナ粉末, MgOとして酸化マグネシウム粉末をそれぞれ適量配合し, 十分混合してのち黒鉛製ルツボ中で溶解し, 水中に投入, 乾燥, 粉碎をくりかえし均一組成にした。基本スラグであるCaO-MgO-Al₂O₃スラグはCaO: 45.7~47.3%, Al₂O₃ 48.3~49.6 wt%, MgO 4.4~5.0 wt%の組成であつた。この基本スラグにNa₂O, BaO, FeO, MnO, SiO₂, P₂O₅を適量添加した。FeOは蓆酸第一鉄を大気中で焼いてえられた酸化鉄を純鉄ルツボ中で溶解し水中に投入, 乾燥, 粉碎して調製したのを用い, MnO, BaO, Na₂O, は炭酸塩で, P₂O₅は磷酸塩で, P₂O₅は磷酸アンモニウムの形で, SiO₂水粉末で, それぞれ添加し, アルミナ製ルツボ中で, CaO-MgO-Al₂O₃スラグと共に溶解して試料とした。

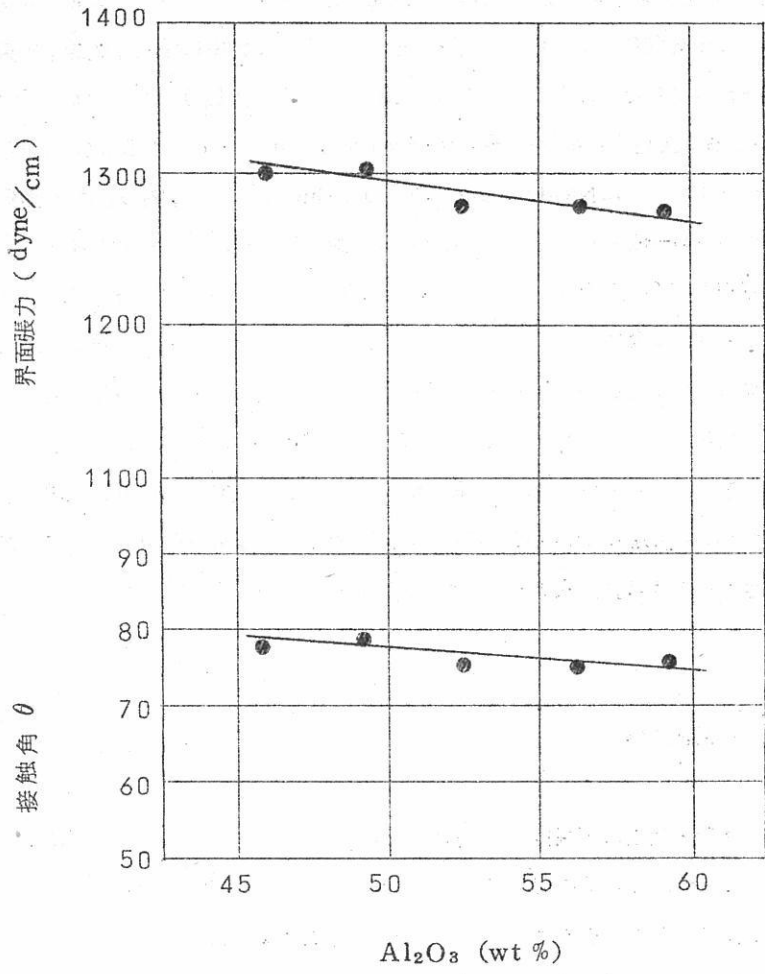
これらの各スラグの表面張力は測定によらず, Boniら⁶⁾が求めた表面張力因子を用いて計算で求めた。CaO-Al₂O₃系スラグについて実測値⁷⁾と比較した場合, ほぼ近い値であつた。P₂O₅については表面張力因子がないのでCaO-SiO₂系スラグにP₂O₅が添加されたときの表面張力と添加量との関係より類推した。⁸⁾

5. 実験結果と考察

実測は溶鋼表面上の可視接触角(α)のみであるが, この α はスラグ組成, 温度によつて異なり, 最大約10%の偏差が測定された。MnO, FeOの添加量の多い場合には特に著るしく10%をこえることもあつた。また, この α を用いて求まる界面張力も α と同様の偏差を有している。以下に示す図の実験点は数~十数ケのスラグ滴について求めた値の平均値である。

5.1 CaO-Al₂O₃, CaO-MgO-Al₂O₃系スラグ

本実験に用いたCaO-MgO-Al₂O₃系スラグの基本系である, CaO-Al₂O₃系スラグについて, えられた溶鋼と熔融スラグとの接触角 θ ($\alpha + \beta$)と両相間の界面張力, とスラグ組成の関係を第1図に示す。図から明らかなように, 本系においては θ , 界面張力(σ_{m-s})ともスラグ組成によつて大きな変化はなく, σ_{m-s} の値は約1300 dyne/cm



第1図 溶鋼 (C : 0.12%) と CaO-Al₂O₃ 系スラグとの間の接触角と界面張力 (1540°C)

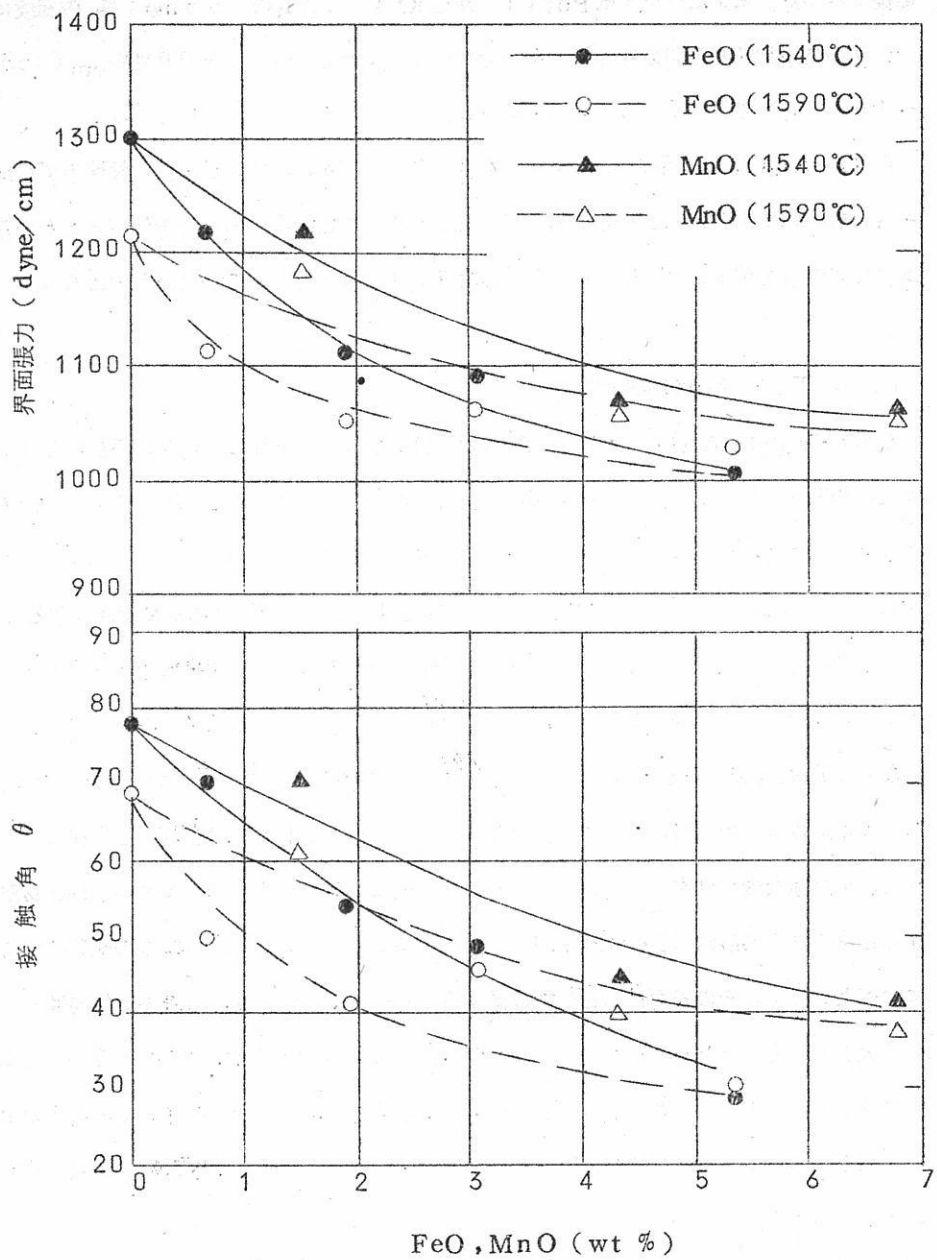
前後であつた。本系については Popel⁹⁾ が CaO 45, Al_2O_3 55 mol % 内組成について工業用純鉄との間の界面張力を求めているが、その値は 1290 dyne/cm ($1550 \sim 1580^\circ\text{C}$) であり、著者らの結果に近い。

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ に少量の MgO を含む場合の θ および σ_{m-s} は実験誤差の範囲内で $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系における値と一致する。このことから、酸化物添加の影響を調べるための基本スラグの組成が少し変動しても界面張力などには、ほとんど影響がないと考えられる。

5.2 FeO , MnO の影響

$\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系基本スラグに FeO , MnO を添加した場合の添加量と θ , σ_{m-s} の関係を第2図に示す。第2図から明らかなように、 θ , σ_{m-s} とも FeO , MnO の添加と共に急激に減少する。その減少量は FeO の方が MnO より大きく、1.9%の添加によつて σ_{m-s} は約 180 dyne/cm 減少する。 FeO , MnO の添加量が増大すると図からもあきらかなように、 θ は $30 \sim 40^\circ$ になり、溶鋼上の可視接触角 α は $20 \sim 30^\circ$ になり、スラグ滴の形は非常に平たくなる。そのため、接触角 α の測定誤差は大きくなり、 FeO , MnO を多量に含むスラグについては本測定法ではきわめて困難になる。 θ , σ_{m-s} は温度の上昇によつて低下を示す。このように、 FeO , MnO の存在による σ_{m-s} の急激な変化は次のように考えられる。一般に、 FeO を含むスラグが溶鉄と接触するとスラグから溶鉄へ FeO が溶解し、溶鉄の酸素量が増大する。溶鉄中の酸素はすでにのべたように、その表面張力を急激に減ずることより、溶鉄表面に吸着する傾向はきわめて大きい。そのため FeO を含むスラグが溶鋼上におかれた場合、スラグと接する溶鋼面には酸素が吃着すると考えられる。その結果、溶鋼と溶融スラグとの界面での構造の相違が和らげられ、それによつて溶鋼-溶融スラグ間の粘着力をまし、界面張力が減ずるものと考えられる。

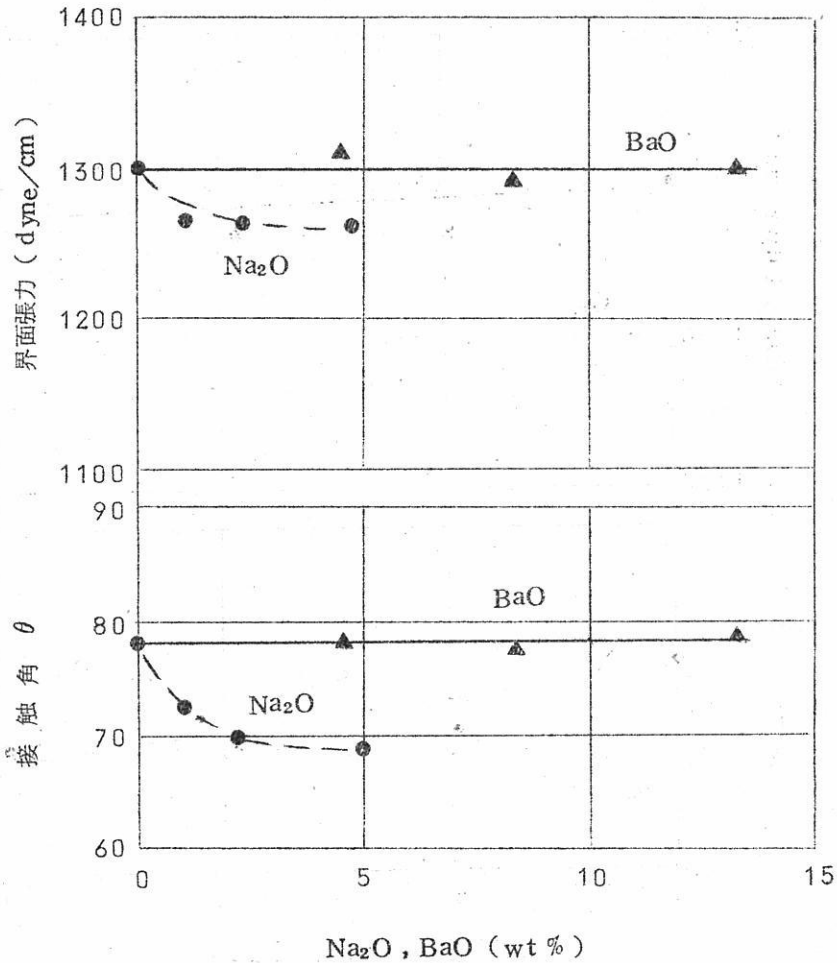
MnO を添加した場合も、やはり界面における酸素の増加による構造の相違の緩和によるものと考えられる。



第 2 図 溶鋼と CaO-MgO-Al₂O₃ 系スラグとの接触角，
界面張力への MnO, FeO の影響

5.3 BaO, Na₂O の影響

塩基性酸化物の影響を見るためにアルカリ, およびアルカリ土類金属酸化物の代表として基本スラグに BaO, Na₂O を添加したが, その場合の θ , σ_{m-s} の変化を第3図に示す。BaO はすでに CaO-Al₂O₃ 系スラグにおける CaO の挙動と同様に θ , σ_{m-s} にはほとんど変化を与えない。Na₂O は BaO に比べて θ , σ_{m-s} を少し低下させる傾向がある。

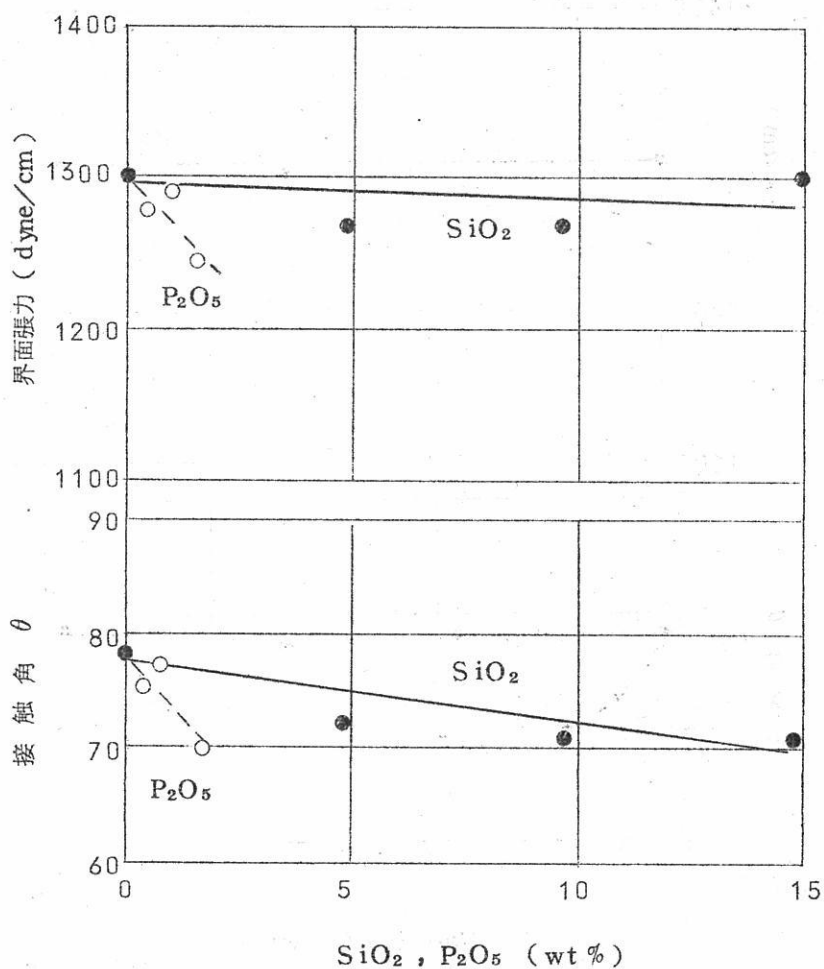


第3図 溶鋼と CaO-MgO-Al₂O₃ 系スラグとの間の接触角と界面張力への Na₂O, BaO の影響 (1540°C)

5.4 SiO₂, P₂O₅ の影響

酸性酸化物の影響を調べるためにSiO₂, P₂O₅を添加した。この場合の θ , σ_{m-s} の変化を第4図に示す。SiO₂については以前CaO-SiO₂スラグと炭素飽和鉄における結果を報告したが, その場合SiO₂の添加によつて θ , σ_{m-s} は減少したが本実験においてはその影響はみられなかつた。

P₂O₅を添加した場合は少量で θ , σ_{m-s} とも減少させる傾向があるが, その割合はFeO, MnOにくらべて小さい。



第4図 溶鋼とCaO-MgO-Al₂O₃系スラグとの間の接触角, 界面張力へのSiO₂, P₂O₅の影響 (1540°C)

5.5 溶鋼と熔融スラグ間の付着の仕事について

溶鋼と熔融スラグ間の付着の仕事 W は次式で示される。

$$W = \sigma_m + \sigma_s - \sigma_{m-s}$$

ここに σ_m , σ_s はそれぞれ溶鋼, 熔融スラグの表面張力, σ_{m-s} は溶鋼-熔融スラグ間の界面張力である。

CaO-Al₂O₃系スラグの場合 W は組成による変化はみられず, その値は約850 dyne/cmであつた。MgOを少量添加してもほとんど変化がなかつた。基本スラグに対し種々な酸化物を添加した場合Na₂O, BaO, SiO₂では変化はみられないが, FeO, MnO, P₂O₅の添加によつては増加を示す。

6. 結 言

1) 溶鋼と熔融スラグ間の界面張力, 付着の仕事へのスラグ組成の影響をCaO-MgO-Al₂O₃スラグに種々な酸化物(FeO, MnO, BaO, Na₂O, SiO₂, P₂O₅)を添加して測定した。

2) FeO, MnO, P₂O₅の少量の添加で θ , σ_{m-s} は急激に低下する。これはスラグへFeO, MnO, P₂O₅の添加によつて溶鋼と熔融スラグ間の界面における構造相違が緩和されるためであらう。

3) BaO, Na₂O, SiO₂は θ , σ_{m-s} に大きな影響を与えなかつた。

4) 溶鋼-熔融スラグ間の付着の仕事はFeO, MnO, P₂O₅の添加によつて急増するが, Na₂O, BaO, SiO₂ではほとんど変化しなかつた。

(昭和41年1月20日受理)

文 献

- 1) 足立, 荻野, 末尾 鉄と鋼 50 (1964) 1833
- 2) 足立, 荻野, 末滝 溶融塩 8 (1965) №1 67
- 3) 例えば W.D. Kingery and F.A. Halden :
J. phys. chem., 59 (1955) 557
- 4) A. Yu. Koshevrik and M. M. Kusakov
Zhur. Fiz Khim., 27 (1953) 1887
- 5) 例えば B. F. Dyson ; Trans A. I. M. E., 227 (1963) 1098
- 6) R. E. Boni and G. Derge, J. Metals, 8 (1956) 53
- 7) O. S. Bobkova and V. S. Petukhov : Surface phenomena
in metallurgical Process (1963) 212 (in Russian)
- 8) C. F. Cooper and J. A. Kitchener : J. I. S. I 193 (1959)
48
- 9) S. I. Popel : physico-chemical Fundamental of
metallurgical process, (1963) P118. (in Russian)

精密天びんの現状と高温物性測定への応用

長計量器製作所 岩田重雄

1. 緒言

はかりは質量の測定に使用される最も重要な計量器で、数千年以前から人類に使用されてきた。現在主として化学分析などに使用されている常量の化学天びんとほぼ同じ性能のものが出来たのは、約100年前である。それ以後、長い間目立つた進歩がみられなかったが、1945年に直示天びんが出現し、測定精度と測定の容易さの面で著しい進歩をとげた。

高温物性の測定に利用されるはかりには直示天びん、化学天びん、ばねはかりなど多くの種類があるが、最近では直示天びんが主力となりつつあるので、直示天びんを中心に、精密天びんの現状と高温物性測定への応用について述べる。ここでは慣習にしたがって精密なはかりを精密天びんと称する。

2. 精密天びんの分類と原理

高温物性の測定に応用される精密天びんの主な型式と精度は表1に示した。

表1. 精密天びんの型式と精度

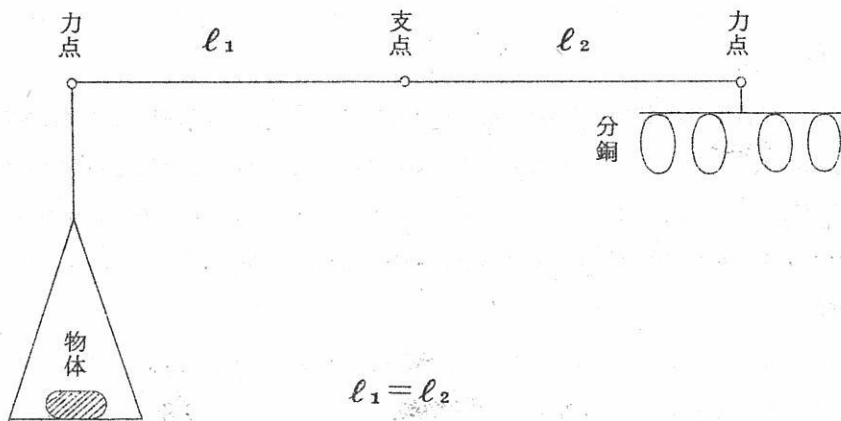
	型 式	精 度
天 び ん	{ 等比型 (3本刃型)	1/2,000 ~ 1/100,000,000
	{ 不等比型 (2本刃型, 定感量型)	
ばねはかり	{ らせんばねはかり	1/200 ~ 1/5,000
	{ ねじりはかり	1/200 ~ 1/1,000,000

2.1 天びん

等比型の通常の日びんは等比等荷重平衡のてこの原理を応用し、等比型の直示天びんは同じてこの原理と振り子の原理を応用したものである。直示天びんは分銅除装置、空気制動器、振れの拡大読取装置などを組み入れてあり、容易に質量を直読できるようにした天

びんである。図1は直示天びんの原理を示した。等比型は支点から等距離の位置に力点があり、一方の力点には試料をのせる皿が、他方の力点には分銅掛けがかかっている。皿に

等比型



不等比型

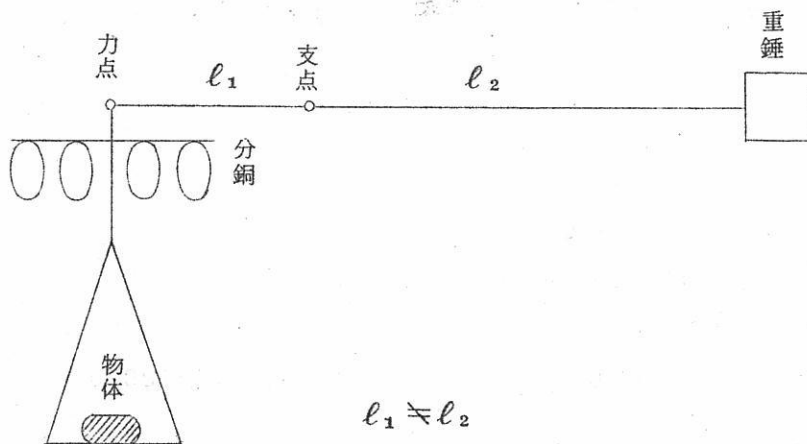


図1 直示天びんの原理

試料をのせ、ほぼ釣り合うまで分銅をかけてもとの釣合にもどし、最小の分銅以下の質量はさおの傾きで測定する。微小分銅 Δ をのせたとき、さおが角 ϕ だけ傾いたとすれば、感度 S は式(1)に示したようになる。

$$S = \frac{\phi}{\Delta} = \frac{\ell}{2Pa + Mh} \quad (1)$$

ℓ は支点と力点間の水平距離、 P は力点にかかる全質量、 a は力点間を結んだ直線と支点の距離、 M はさおの質量、 h は支点と重心の距離である。

不等比型は Borda のひょう量法の原理と振り子の原理を応用したものである。Borda のひょう量法とは天びんの一方の皿に試料をのせ、他方の皿にそれと釣り合うだけの分銅またはおもりをのせる。そして一度天びんを釣り合せた後、試料を下して試料の代りに分銅をのせて釣り合せるもので、理論的に浮力以外の誤差は入らない。図 1 に示したように、てこの中央に支点、一端に力点があり、力点には皿、分銅掛け、全部の分銅が掛っている。力点の反対側にこれらと釣合う重錘が付いている。皿に試料をのせ分銅掛けから分銅を取り除きほぼ釣合せた後、最小分銅以下の質量はさおの傾きで測定する。不等比型の感度は式(2)に示した。 θ は支点と力点間を結ぶ線のなす角である。

$$S = \frac{\ell_1}{M\ell_2 \sin \theta} \quad (2)$$

等比型と不等比型の特徴は表 2 に示した。

表 2. 等比型と不等比型の特徴

	等 比 型	不等比型
腕の長さの比の誤差	$10^{-5} \sim 10^{-6}$ (調整時) 10^{-4} (使用中)	なし
試料の質量の変化		
{ 感度	不定	一定
{ 周期	不定	一定
刃先の摩耗, 損傷	小	大
温度, 湿度の影響	小	大
質量目盛の使用	困難	可能

最近では不等比型直示天びんの方が等比型よりすぐれていると認められ、等比型直示天びんの生産量は少なくなっている。不等比型はBockholtz¹⁾が製作して以来、数多くの製品が発表された。1945年にMettler社は、これらの製品と質量直読目盛、振れの光学的拡大装置、分銅加除装置、空気制動器などを集大成した不等比型直示天びんを発表し、直示天びん発達の基礎をつくつた。現在では自動直示天びん²⁾、自動記録式直示天びんなどがつきつぎに開発され、容易に正確な測定が行なえるようになってきた。

2.2 ばねはかり

2.2.1 らせんばねはかり

この型の精密天びんはMc BainとBakr³⁾により吸着実験に応用されて以来、高温物性の測定に広く利用されている。弾性材料としてはリン青銅、ベリリウム銅、高炭素鋼、ステンレス鋼、石英などが用いられる。らせんばねの伸び δ と荷重 W の関係は式(3)に示した。

$$\delta = \frac{8nD^3W}{Gd^4} \quad (3)$$

n はらせんの巻数、 D はらせんの直径、 d は線の直径、 G は剛性率である。石英は膨張係数が小さく、耐蝕性が高いため、高温物性の測定によく利用されている。しかし剛性率の温度係数が大きいから、らせん部分が加熱されると著しく感度が低下する⁴⁾。従つて実験と同一条件で加熱し感度を補正するか、らせんばね容器の温度を一定に保つ必要がある。図2に恒温装置をつけたらせんばねはかりの一例を示した。⁵⁾

2.2.2 ねじりはかり

この型の精密天びんも物質の弾性を応用したものである。18世紀後半にCoulombにより電気力および磁気力の測定に使用されたが、高温物性の測定にはBrill⁶⁾により始めて使用された。弾性材料としてはベリリウム銅、タングステン、石英などが用いられ、通常でこの支点到に使用される。さおの回転角 ϕ と荷重 W の関係は式(4)に示した。

$$\phi = \frac{32L\ell W}{\pi d^4 G} \quad (4)$$

L は線の長さ、 ℓ はさおの試料側の腕の長さである。

図3に石英製ねじりはかりの一例を示した。⁷⁾

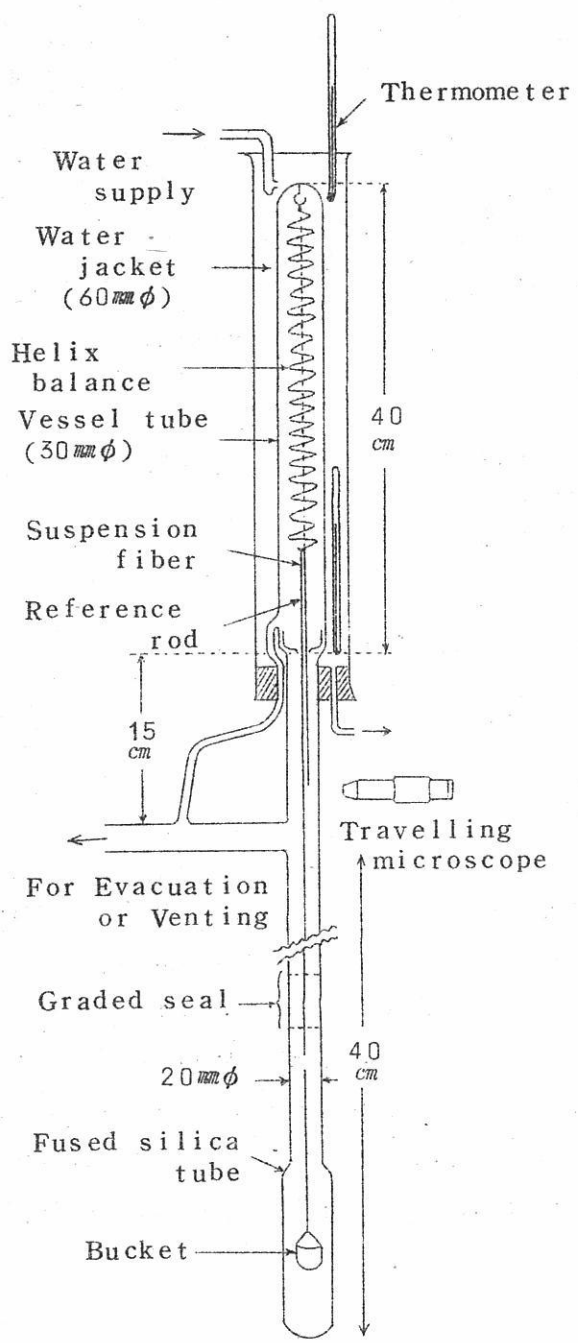


図2. 恒温装置付らせんばねはかり

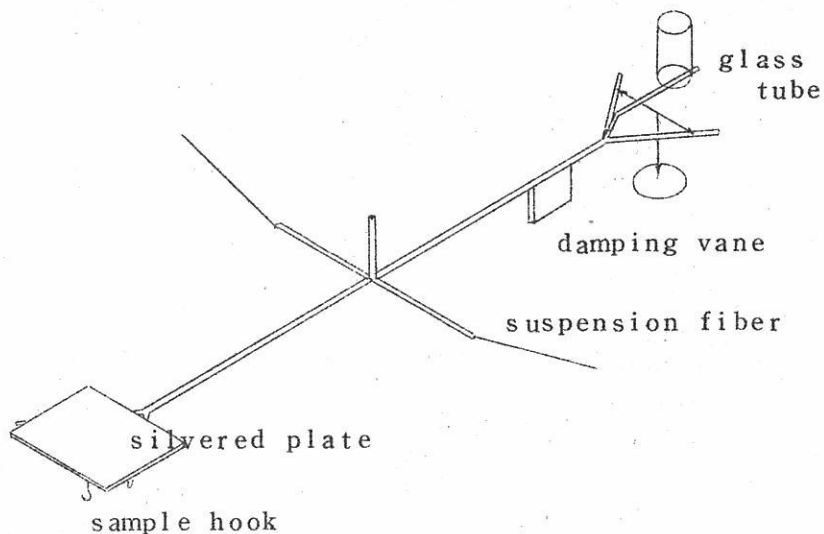


図 3. 石英製微量ねじりはかり

3. 使用上の諸問題

3.1 据付場所

高温物性の測定に使用される精密天びんは周囲の環境の変化に影響され易いから、なるべく恒温、恒湿に近い場所に置かなければならない。直射日光は局所的な温度変化を起すので、くもりガラス、シャッター、カーテンなどで遮蔽する。塵埃も大きな影響を与える。

また振動のある場所に置くと、1) 天びんが静止しない、2) 静止点が変わり、測定値がばらつく、3) 投影面のピントがぼけてくる、4) 刃先の摩耗、損傷が大きいなどの影響があらわれる。近くに振動を発生する機器がある場合は特に著しい影響がある。このような場所に置かなければならないときは、簡易防振台または特別に設計された防振台上に置いて直接天びんに振動が伝わらないようにしなければならない。機器より発生する振動の振動数は表3に示した。

表3. 機器より発生する振動の振動数

機 種	振 動 数
送風器	軸回転数, 軸回転数×羽根数
電動機	軸回転数, 軸回転数×極数
歯車列	軸回転数×歯数
ボールベアリング	軸回転数×ボール数/2
交流機器	交流の周波数×2

簡易型防振台による振動伝達率は図4に示した。振動伝達率が30%以下ならば、はかりに大きな影響を及ぼさない。

3.2 精密天びん

精密天びんの性能を調整後長く維持するには、取扱いを特に慎重にする必要がある。最も重要な場所は支点である。直示天びんの支点には以前はめのうが使用されていたが、最近ではより安定なルビーやサファイアに変つて来た。各材質の刃先を使用した場合の確率誤差の変化は表4に示した。⁸⁾

表4. 刃の材質と確率誤差 ($\pm mg$)

ひょう量回数	めのう	サファイア
0	0.02	0.009
10,000	0.05	0.012
20,000	0.03	0.007
30,000	0.09	0.008
40,000	0.07	0.007
50,000	0.06	0.008
60,000	0.07	0.008

精密天びんに使用される材料の諸性質は表5に示した。

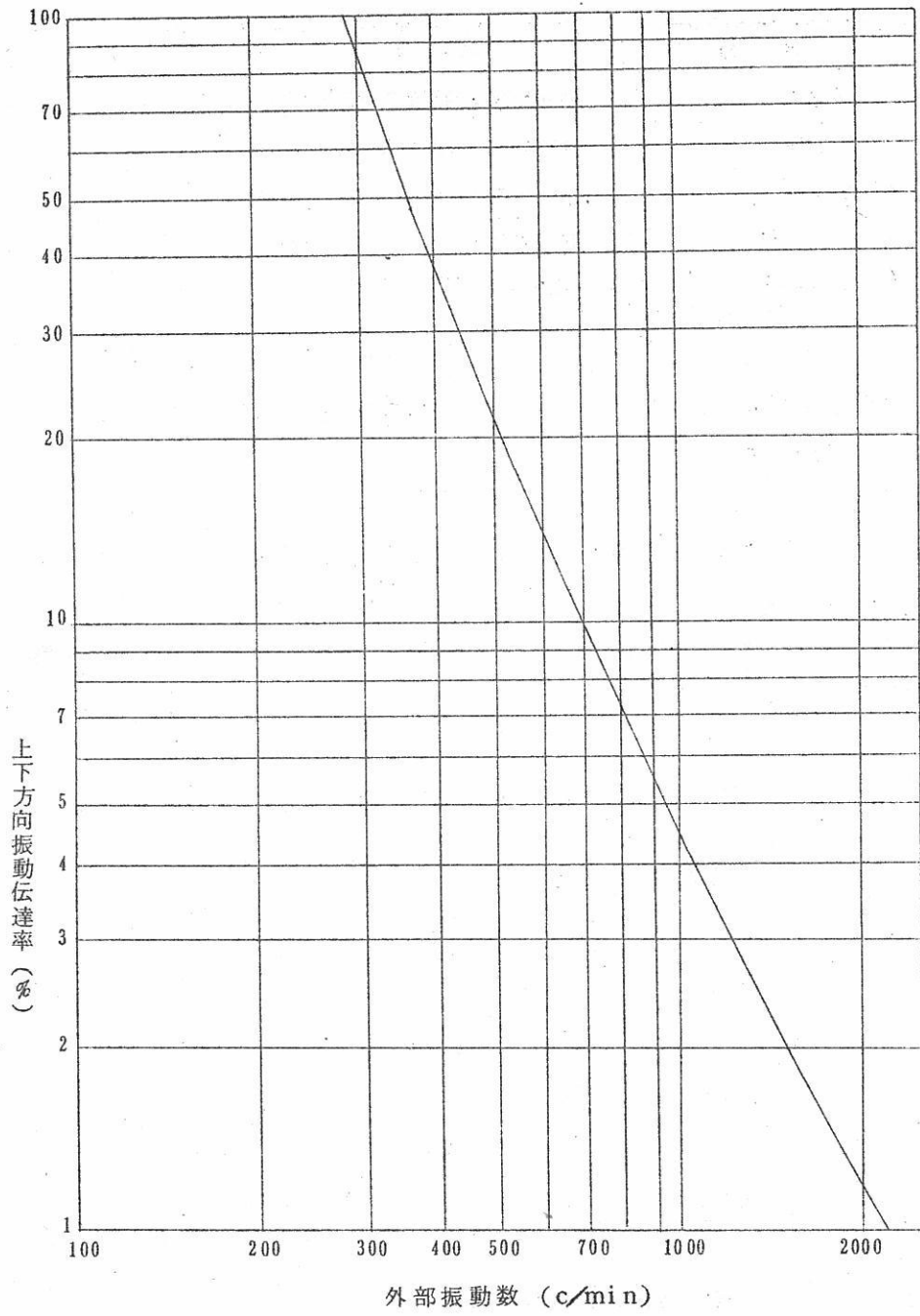


図 4. 簡易防振台の防振効果

静止点変化をおこす最も大きな原因は温度変化である。通常の直示天びんは0.05~0.2 mg/°C の温度係数を有している。湿度変化があると、可動部分に水分の吸着、脱着が生じ静止点が変わる。吸湿性物質が付着した場合は特に著しい。静止点変化は気圧の急激な変化によつても起る。地磁気の変動は1 μ g 以下の変化を与える。静電気の発生は著しい影響を及ぼすが、放射性元素により空気をイオン化することによつて容易に除去することができる。⁹⁾

3.3 分銅

分銅は一般に黄銅系とステンレス鋼系が使用されている。ステンレス鋼系は黄銅系に比較して耐蝕性が高いため広く使用されるようになった。分銅の質量を変化させる主な原因は摩耗、腐蝕、吸着、脱着などである。大気中で使用する場合に、試料と分銅の密度差に基づく浮力による測定誤差が無視できないことが多い。分銅の質量 W_w と試料の質量 W の関係は式(5)に示した。

$$W = W_w \frac{1 - \frac{\rho_a}{\rho_s}}{1 - \frac{\rho_a}{\rho}} \quad (5)$$

ここで ρ は試料の密度、 ρ_a は大気中の密度、 ρ_w は分銅の密度である。ひょう量の正確度 $\Delta W/W$ と試料の密度の精度の関係は式(6)に示した。¹⁰⁾

$$\Delta \rho = 2.1 \times 10^2 \rho^2 (\Delta W/W) \quad (6)$$

この関係から同一の $\Delta W/W$ に対しては、密度の小さい試料ほど高い精度で密度を測定しなければならないことがわかる。

4. 高温物性の測定

高温における物性を測定する場合に、最も注意すべきことは炉の温度制御である。炉としては一般に電気炉が使用されている。物性は温度変化によつて著しい影響をうけるから、炉内の均熱部を大きくし温度の変動を極力避けなければならない。高温物性の代表的な例として密度、表面張力、粘度および熱重量法による測定について述べる。

表 5. 材料の諸性質

種 類	融点 (°C)	密度 (g/cm ³)	線膨張係数	剛性率 (kg/cm ²)
Ti	1725	4.51	8.2×10^{-6}	5.78×10^5
純 Pt	1769	21.45	$8.88 \times 10^{-6} + 1.28 \times 10^{-9} t + 0.004 \times 10^{-12} t^2$	$6.22 \times 10^5 \{ 1 - 7.5 \times 10^{-5} (t-15) \}$
金 Mo	2620	10.23	$5.05 \times 10^{-6} + 0.31 \times 10^{-9} t + 0.36 \times 10^{-12} t^2$	1.40×10^6
属 Ta	2996	16.6	$6.50 \times 10^{-6} + 0.34 \times 10^{-9} t + 0.12 \times 10^{-12} t^2$	6.30×10^5
W	3382	19.3	$4.35 \times 10^{-6} + 0.15 \times 10^{-9} t + 0.17 \times 10^{-12} t^2$	$1.71 \times 10^6 \left(\frac{3655-t}{3655} \right)^{0.223}$
Cu-Be ^{*1)}	870-980	8.26	1.67×10^{-5}	4.48×10^5
Cu-Sn ^{*2)}	950-1050	8.9	1.68×10^{-5}	4.36×10^5
高炭素鋼 ^{*3)}	1335-1450	7.83	$0.96 \sim 1.1 \times 10^{-5}$	$8.45 \times 10^5 \{ 1 - 2.6 \times 10^{-6} (t-15) \}$
Cr-Ni鋼 ^{*4)}	1400-1420	7.86	1.73×10^{-5}	7.5×10^5
Cr-Ni-Co鋼 ^{*5)}			8.0×10^{-6}	$1.3 \times 10^5 \{ 1 - 1.0 \times 10^{-6} (t-15) \}$
Cr-Ni-Ti鋼 ^{*6)}	1450-1540	8.15	8.1×10^{-6}	$6.9 \times 10^5 \{ 1 - 3.0 \times 10^{-5} (t-15) \}$
Pt-Rh ^{*7)}	1845	19.80	9.0×10^{-6}	6.68×10^5
石 英	1670 ^{*8)}	2.20	5.4×10^{-7}	$3.11 \times 10^5 \{ 1 - 1.23 \times 10^{-4} (t-15) \}$
金 サファイア	2050	3.99	$6.66 \times 10^{-6} \parallel, 5.0 \times 10^{-6} \perp$	16.3×10^5
黒 鉛		2.19-2.22	$2.43 \sim 3.06 \times 10^{-6}$	9.1×10^5

- *1) Berylco 25, Be 1.9%, Fe 0.1%, Co 0.3%
 - *2) Sn 5%, P 0.03%
 - *3) C 0.8~1.6%
 - *4) SUS 27.
 - *5) コバルトエリンバー, Cr 11%, Ni 16.5%, Co 26%
 - *6) テンブレス, Cr 5.3%, Ni 42.2%, Ti 2.3%
 - *7) Rh 10%
 - *8) 軟化点
- t : 温度 (°C)
- T : 温度 (°K)

4.1 密度

密度の測定はArchimedesの原理を応用し、沈みの浮力を精密天びんで測定する方法が最も正確である。現在では最高、有効数字7桁までの測定が可能となっている。^{11,12)} この方法は、Quincke¹³⁾が溶融塩の密度を白金の沈みを使用し測定して以来、密度の測定が高温度の領域まで拡大された。沈みには鉄鋼、タングステン、モリブデン、白金、石英などが使用される。特殊なものとしてフツ素樹脂、タングステン表面をアルミナで被覆したものもある。密度は式(7)、(8)によつて計算される。沈みの体積を求めるための標準液として、通常は水や水銀が用いられる。

$$V_t = \frac{W_1 \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_w}\right) - W_2 \left(1 - \frac{\rho_2}{\rho_w}\right)}{\rho_s \{1 + \alpha (t_s - t)\} - \rho_1} \quad (7)$$

$$\rho_\ell = \frac{W_1 \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_w}\right) - W_3 \left(1 - \frac{\rho_3}{\rho_w}\right)}{V_t \{1 + \alpha (t_\ell - t)\} + \frac{\rho_1}{1 + \alpha (t_\ell - t)}} \quad (8)$$

ここで W_1 は密度 ρ_1 の空气中で温度 t の沈みと釣り合う分銅の質量、 W_2 は密度 ρ_2 の空气中で温度 t_s の標準液中の沈みと釣り合う分銅の質量、 W_3 は密度 ρ_3 の空气中で温度 t_ℓ の試料中にある沈みと釣り合う分銅の質量、 V_t は温度 t の沈みの体積、 ρ_w は分銅の密度、 ρ_s は温度 t_s の標準液の密度、 ρ_ℓ は温度 t_ℓ の試料の密度、 α は沈みの体膨張係数である。

空気の密度 ρ_a は式(9)に示した。

$$\rho_a = \frac{0.0012932}{1 + 0.00367 t_s} \cdot \frac{p - 0.375 p_{H_2O} + 0.5 p_{CO_2}}{760} \quad (9)$$

p は気圧、 p_{H_2O} は水蒸気圧、 p_{CO_2} は炭酸ガスの圧力である。標準液体として使用される水と水銀の諸性質は表6に示した。

表6. 水と水銀の諸性質

温度(°C)	水			水銀		
	密度(g/cm^3)	表面張力(dyn/cm)	粘度(p)	密度(g/cm^3)	表面張力(dyn/cm)	粘度(p)
0	0.999841	75.62	0.01792	13.59508	479.5	1.685
5	0.999965	74.90		13.58273		
10	0.999700	74.20	0.01307	13.57039	477.0	1.615
15	0.999099	73.48		13.55808		
20	0.998203	72.75	0.01002	13.54578	475.0	1.554
25	0.997044	71.96		13.53350	473.5	
30	0.995646	71.15	0.00797	13.52123	472.5	1.499
35	0.99403	70.35		13.50898		
40	0.99221	69.55	0.00653	13.49675	470.0	1.450
45	0.99022	68.73		13.48453		
50	0.99804	67.90	0.00546	13.47234	467.5	1.407

誤差の主な原因は液中の吊線や沈み上の泡の付着，吊線への塩類の付着と吊線に対する表面張力の影響および吊線の浮力などである。泡の付着は吊線や沈みの表面を清浄にし，真空溶融することにより少なくすることができる。吊線への塩類の付着と吊線に対する表面張力の影響および吊線の浮力は同一の吊線に異なった大きさの沈みを吊り下げ，それぞれの浮力を測定する方法¹⁴⁾，沈みの浮力を測定した後に，沈みを吊線からはずして液中に沈め，液体中に浸った吊線の浮力を測定する消去法により除くことができる。図5は高压下における密度の測定装置である。¹⁵⁾

4.2 表面張力

精密天びんを使用して表面張力を測定する方法には輪環法¹⁶⁾，水平円板法¹⁷⁾，付着法¹⁸⁾，液滴重量法¹⁹⁾などがある。最も広く用いられている方法は輪環法である。この方法は環を液面に水平に接触させた後，垂直に徐々に引き上げ，吊り上げられた液柱が切れる直前前の力Pを測定する。表面張力 σ は式(10)，(11)により求められる。

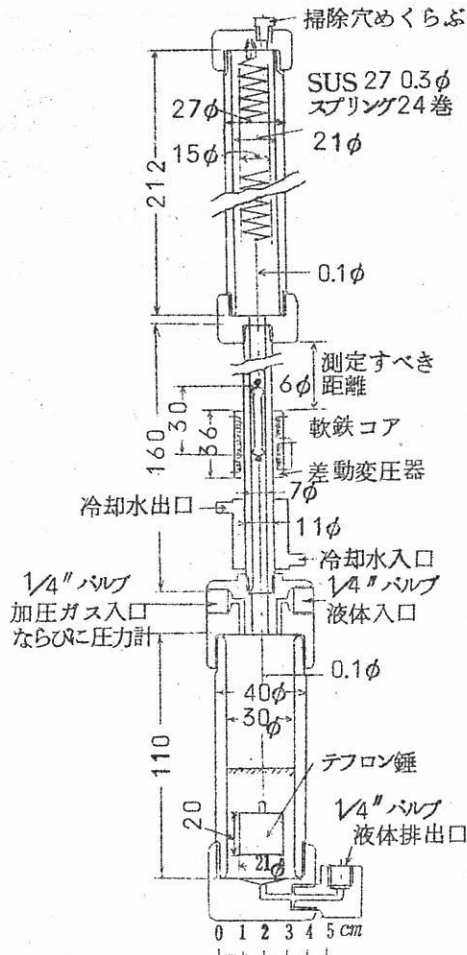


図5. 高圧下の密度測定装置

$$P = Wg \quad (10)$$

$$\sigma = \frac{P f}{4 \pi r} \quad (11)$$

Wは加えられた分銅の質量，gは重力の加速度，rは平均半径，fは補正係数である。補正係数にはHarkinsら²⁰⁾のものがよく使用されている。環は液面に平行に接触しなければならない。表面張力の誤差は環と液面のなす角にほぼ比例して増加する。試料容器の

直径が環の直径の5倍以下の場合には液面の彎曲の影響により負の誤差を生ずる。²¹⁾ 環の表面は常に清浄にし、平均半径は水や水銀などの標準液体で測定した結果から計算する。直示天びんは通常100mg~1gの投影目盛がついているから、測定に便利である。

図6は直示天びんを使用して表面張力と密度を同一の沈みで測定する装置である。Aは直示天びん、Bは滑石板、Cは金鎖、Dは白金-ロジウム吊線、Eは電気炉、Gはニッケル管、Fは沈み、Hは金-パラジウムるつぼ、Iはアラシウムるつぼ容器、Jはステンレス鋼管のガス流入口、Kは支持装置、Tは熱電対である。白金-10%ロジウムの沈みの先端をまず液の表面に接触させてから引きはなして重量の増加を測定する水平円板法による。

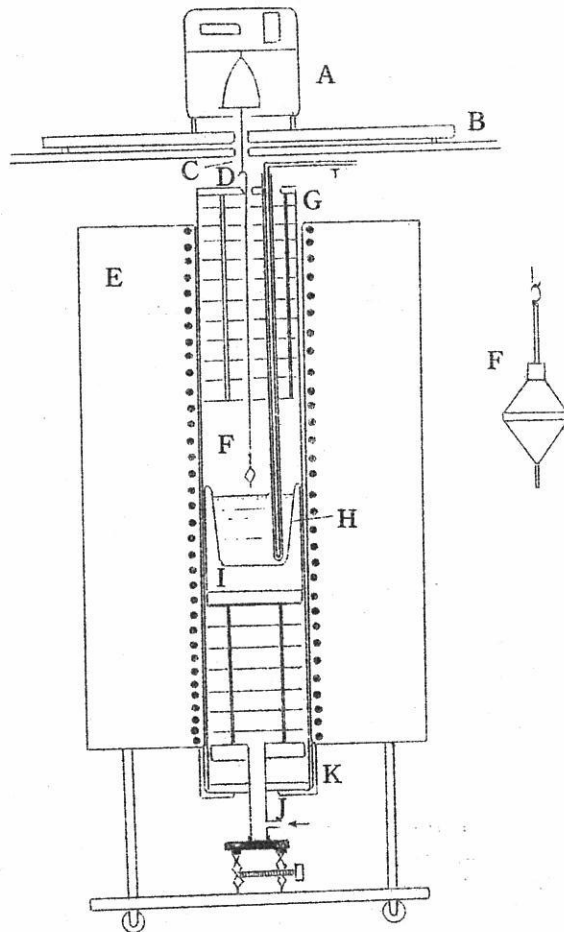
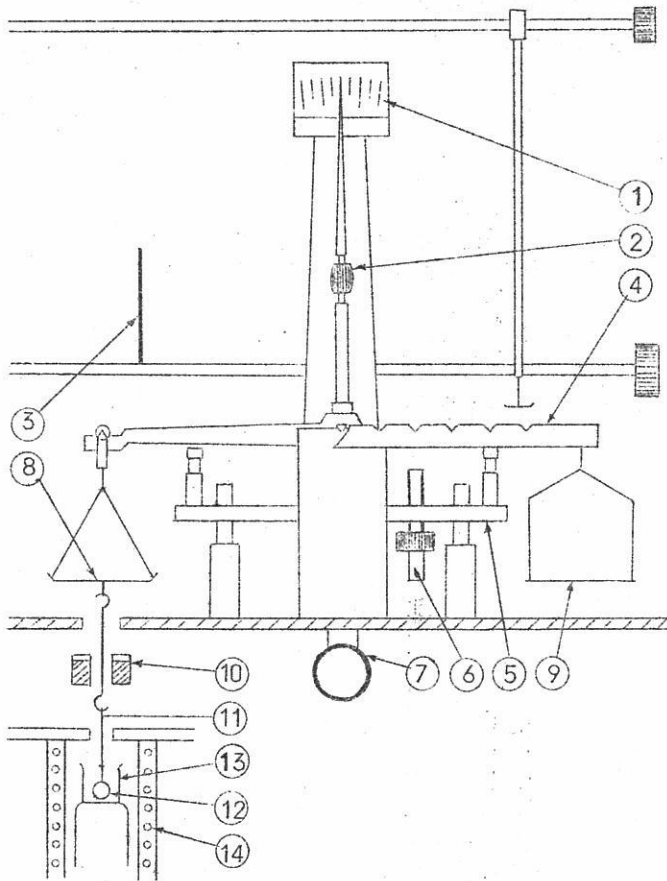


図6. 密度，粘度測定装置

り表面張力を計算する。つぎに沈みを液中に浸して浮力から密度を計算する。

4.3 粘度

粘度を球引上法で測定する場合に、力の伝導を滑車で行なう方法では摩擦による誤差が大きい。Stottら²²⁾により精密天びんが応用され、Mullenseifer²³⁾により低粘度の領域まで測定できるようになった。功刀と山手²⁴⁾は $10^0 \sim 10^5$ p. の間の粘度を正確に測定し得る天びん型粘度測定装置を開発した。この装置は図7に示した。



- | | |
|-----------------------------|----------------|
| 1. 目盛板 (10目盛が玉の垂直移動10mmに相当) | 2. 重心調節用調子玉 |
| 3. ビーム押え | 4. ライダーバー |
| 5. 指針移動範囲調節棒 | 6. 休め装置 |
| 7. 休め装置ノブ | 8. 釣付皿 |
| 9. 分銅加載皿 | 10. 上昇熱気流冷却用水槽 |
| 11. 白金球 | 12. 白金線 |
| 13. ルツボ | 14. 電気炉発熱体 |

図7. 粘度測定装置

精密天びんを使用した球引上法（または落下法）は液体中を球が重力によつて垂直に運動する場合の Stokes の法則を応用した測定法である。粘度 μ と球の速度 v の関係は式 (12) に示される。

$$\mu = \frac{2 g r^2 (\rho_b - \rho_l)}{9 v} \quad (12)$$

r は球の半径、 ρ_b は球の密度、 ρ_l は試料の密度、 v は運動速度である。通常、球は完全な球体ではないし、球に対する側壁の影響も大きい。吊線に対する表面張力の影響、塩類の付着もある。低粘度の試料では天びんの復元力も考慮しなければならない。試料の温度が一定のとき天びんの分銅加載皿に一定の荷重 W を加えたとき、単位距離を球（指針）が移動する時間 T と粘度 μ の関係は近似的に式 (13) に示される。

$$\mu = K \cdot W \cdot T \quad (13)$$

粘度既知の標準液体、例えば水銀、ひまし油、シリコン油、無水硼砂融液などで容器係数 K を測定し、試料の粘度測定にはこの K を使用する。最近ではデカトロンタイマーを使用して時間を自動的に表示し、個人誤差をなくした装置も発表されている。²⁵⁾

上に述べた粘度測定範囲よりも更に高粘度、すなわち $10^6 \sim 10^{11}$ p 程度の粘度測定には陥入式粘度測定装置を使用すると便利である。^{26,27)}

4.4 熱重量法による物性の測定

熱重量法は質量または力の変化を温度または時間の函数として測定する方法である。この方法は今世紀のはじめ Kurnakov²⁸⁾ や Brill⁶⁾ により試みられ、1915年にこの目的のために設計された精密天びんが本多²⁸⁾ により発表され熱天びんと命名された。

精密天びんのひょう量機構を自動化する研究は19世紀から始まった。熱重量法は特に長時間実験する機会が多いから、早くから自動記録方式がとり入れられた。これらの方式の内て機械的な変位を電氣的または光学的に検出して記録する方法が大部分を占めている。^{30,31)} 熱重量法における試料温度の直接測定は精密天びんと熱電対を結合させることが困難なため、本多式熱天びんの試作品に試用された以外には用いられなかつたが、その後、熱電対の一部を細線化することにより実用化された。³²⁾ 温度の直接測定が可能となつたので、熱天びんと示差熱解析装置との結合が容易となり、熱重量曲線と示差熱曲線を同時に記録する多くの示差熱天びんが製作された。^{33,34)}

通常の熱重量曲線は温度または時間の近接している2つ以上の質量または力の変化を明瞭に区別することはできない。これらの曲線を微分した微分熱重量曲線を熱重量曲線と同時に記録することにより、変化速度が正確に測定できるようになった。^{35,36)} これらの装置は微分熱天びんとして分類されている。

物質の熱的变化を同時に種々の方法で測定することは条件が同一になるため極めて重要である。最近では示差熱天びんと微分熱天びんが融合した熱解析装置が数多く発表されている。^{37,38,39,40)}

熱重量法における誤差の原因は、試料と試料容器の浮力、炉内の対流と誘導、ひょう量機構に対する電磁力、試料容器に対する揮発成分の付着、試料と試料容器間の反応などである。最近の熱天びんはこれらの影響を極力少なくするように設計されている。

熱重量法では反応速度、気体の吸着速度、液体の蒸発速度、固体の昇華速度、結晶の成長速度などの物性が測定できる。

5. 結 言

近年、精密天びんによる物性の測定範囲は次第に広くなり、測定条件も温度は絶対零度近くから 3000 °C まで、圧力は高真空から 60 気圧まで拡張されている。発達の方角としては一方では多能化の途を進んでいるが、他方では一層高度の性能を有する単一の物性を測定する精密天びんも開発されている。技術の進歩と共に測定や制御の要素はますます小型化して行っている。小型で高性能の精密天びんの特性を生かした高温物性の測定装置が広く普及し、日常の試験、研究に駆使されるのも近いことであろう。

文 献

- 1) Bockholtz, Bull. Soc. d'encouragement, 148 (1833);
Dingler's Polytech. J. 49, 233 (1833)
- 2) 齊藤, 長, 計測 9, 597 (1959)
- 3) J.W. McBain, M.M. Bakr, J. Am. Chem. Soc. 48, 690 (1926)
- 4) E.M. Ernsberger, Rev. Sci. Instr. 24, 998 (1953)
- 5) H. Ishimura, Japanese J. Appl. Phys. 4, 934 (1965)
- 6) O. Brill, Z. anorg. Chem. 45, 275 (1905)
- 7) R.J. Kolenkow, P.W. Zitzewitz; Vacuum Microbalance

- Techniques, 4, 195 (1965)
- 8) G.F.Hodsman, J.Sci.Instr. 26, 341 (1949)
 - 9) J.F.Cameson, J.L.Putman, Chem. & Ind. 958 (1954)
 - 10) 石村, 応用物理, 33, 895 (1964)
 - 11) 蓑輪, 小林, 河崎, 佐藤, 計研報告 14, 123 (1965)
 - 12) 大山, 蓑輪, 河崎, 稲松, 計研報告 14, 131 (1965)
 - 13) G.Quincke, Ann. Phys. Chem. 138, 141 (1869)
 - 14) J.D.Mackenzie, Rev.Sci.Instr. 27, 297 (1956)
 - 15) 竹崎, 高圧ガス協会誌, 27, 16 (1963)
 - 16) du Noüy, Gen.Physiol. 1, 521 (1919); Phil.Mag. 48, 264 (1924)
 - 17) Gallenkamp, Ann. Phys. 9, 475 (1902)
 - 18) Wilhelmy, Wied. Ann. 119, 186 (1868)
 - 19) Tate, Phil.Mag. 27, 176 (1864)
 - 20) W.D.Harkins, H.F.Jordan, J.Am.Chem.Soc. 52, 1756 (1930)
 - 21) 越山, 許斐, 科学, 21, 595 (1951)
 - 22) Stott, Irvine, Turner, Proc.Roy.Soc. A108, 154 (1925)
 - 23) Mullenseifer, Metal u. Erz, 31, 453 (1934)
 - 24) 功刀, 山手, 溶融塩, 2, 99 (1959)
 - 25) 長計量器製作所 カタログ (1965)
 - 26) 神戸, 村上, 工化, 63, 208 (1960)
 - 27) R.W.Douglas, W.L.Armstrong, J.P.Edward, D.Hall, Glass Technol. 6, 52 (1965)
 - 28) N.S.Kurnakov, J.Russ. Phys.Chem.Soc. 36, 841 (1904)
 - 29) K.Honda, Sci.Rep.Tohoku Univ. 4, 97 (1915); 金属の研究 1, 543 (1924)
 - 30) 金城, 岩田, 化工資 21, 60 (1953)

- 31) S.Gordon, C.Campbell, Anal.Chem. 32, 271R (1960)
- 32) 金城, 岩田, 日化, 72, 958 (1951)
- 33) D.A.Powell, J.Sci.Instr. 34, 225 (1957)
- 34) A.Blažek, Hutnicke listy, 12, 1096 (1957)
- 35) W.L. De Keyser, Nature 172, 364 (1953)
- 36) C.Campbell, S.Gordon, C.L.Smith, Anal.Chem. 31, 1188 (1959)
- 37) F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey, Z.anal.Chem. 160, 241 (1958)
- 38) 齊藤, 岩田, 化工資 29, 48 (1961)
- 39) H.Saito, R.Otsuka, S.Iwata, K.Tsuchimoto, Bull. Sci.Eng.Research Lab., Waseda Univ., 27, 26 (1964)
- 40) H.G.Wiedemann, Chem.-Ing.-Tech, 36, 1105 (1964)

文 献 紹 介

ガラスの清澄および消色剤としての二酸化セリウム 115

(訳者) 関西大工 山 手 有

珪酸塩融液とスチールとの反応について 123

(訳者) 関西大工 山 手 有



酸化マグネシウム

(Calcined Magnesia)

高純度

1. 医薬用
2. 工業用

ゴム用
窯業用
絶縁の他

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
 大阪市北区橋之上町38藤ビル 電話(361)9736(341)8451
 工場 高松・屋島 坂出

ベルト一口
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

叩

良心的な技術を経験豊富な

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) 3166
 東京出張所 東京都港区芝浜松町四丁目2番地 TEL (431) 2177 6257

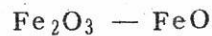
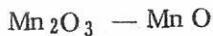
ガラスの清澄および消色剤としての の二酸化セリウム

V. V. Vargin, G. A. Osadchaya

Steklo i Keramika 17 22~26 (1960)

ガラスの清澄ならびに消色用として用いられる物質は非常に少ない。清澄剤のうちで、実際に用いられているものはわずかに硫酸ソーダ、三酸化砒素および特別の場合に用いられる酸化アンチモンに過ぎない。塩化ナトリウムや弗化物のような物質は本来清澄剤ではなくてガラス融液の表面張力を低下させたり、あるいは粘度を減少させることによつて、清澄作用を強化促進させるだけである。化学的消色剤、すなわち融液中に存在するFeOを酸化して着色力のすくない Fe_2O_3 に変化させるような物質の中では酸化砒素が、そして稀れには酸化アンチモンが用いられているにすぎない。そしてこれらの消色剤は通常硝酸カリと併用される。硝酸カリをそれだけで用いた場合には、種々の過酸化性の化合物、たとえば過酸化バリウムと同じように分解温度が低いために、非常に弱い消色作用しか示さず、砒素の消色作用とはまったく比較にならないのである。

ガラスの化学的消色剤として特に注目するに値する新物質として、本研究では酸化セリウムを取り上げたのである。W. Weylおよび共同研究者たち¹⁾は可変原子価を有する一連の酸化物の酸化力の強さを比較し、その度合について、次のような順序に並べることができることを示している。



このような順序で並べた各酸化物については、その中のある酸化物が高原子価状態にある場合に、それより下位にある任意の酸化物を低原子価状態から高原子価状態に酸化する

* 訳 (関西大工) 山手 有

ことができるのである。

それ故、 CeO_2 は As_2O_5 や Sb_2O_5 よりも酸化剤としては一層強力であり、さらに Fe_2O_3 に比べると非常に強い酸化剤ということになるのであつて、 FeO を酸化するはずである。酸化セリウムが分解するにあつては、酸素を発生することになるが、これによつて、ガラスの清澄が行なわれるのである。 CeO_2 はその産出量が少なく、また非常に高価であるために、従来はガラスの清澄用や消色用として利用されていなかった。しかし近年、 CeO_2 の生産量が非常に増加し、価格も著しく低下した。

このような事情とは別に、ガラスの研磨用として広く用いられているポリリットと称せられる低品位の酸化セリウムが比較的安価で市販されるようになった。したがつて、最近セリウムを用いて、ガラスの消色に関する研究が一般に行なわれるようになったことがどのような理由によるものであるかを良く理解することができるのである。ガラスの消色について研究を行なっている人々はガラスの消色の度合を主として光の透過量変化に基づいて決定しているのである。しかし Moor や Prasad²⁾ はこれらの人々よりは一層完全な方法を取り上げているのであつて、各波長の光の透過度曲線、すなわち透過スペクトル曲線を調べるという方法を用いている。しかしながら、Moor らはガラス中の酸化鉄の量 (> 1%) も酸化セリウムの量 (1~4%) も実際に取扱われるはずの量に比べて非常に多い量を対象としている。しかも、研究を行なうにあつて、ガラスの清澄剤としての CeO_2 の作用については、まったく問題として取り上げていないのである。

本研究では CeO_2 の消色剤としての作用を一層詳しく研究することを目的として、ガラスの吸収スペクトル曲線を調べるといふ研究を企図し、同時に併行して CeO_2 の清澄剤としての作用を調べることにした。

著者らは、ガラスの熔融実験を行なうにあつて純酸化セリウムと約 50% の CeO_2 とその他の希土類元素の酸化物を含むポリリットを用いた。

ポリリット中にはプラセオジウムの酸化物が少量含まれているだけなので、実際問題としてはガラスが着色を受けることはない。もつとも、ポリリットを多量に加えると、酸化ネオジウムに起因する弱い紫色があらわれることになる。なお、ポリリット中の含有物の一つである酸化ランタンは一般的には着色剤でないので問題にならない。

実験研究を行なうにあたり、ガラス No. 23、およびガラス No. 10 という 2 種のガラスを選んだ。ガラス No. 23 は種々の理化学器具用ガラスとして広く用いられているものであり、ガラス No. 10 は比較的複雑な組成をもつ無硼酸ガラスである。表 1 にこれらのガラスの組

表 1.

組成	含有量 (重量%)	
	No. 23	No. 10
SiO ₃	68.6	70.0
B ₂ O ₃	2.5	—
Al ₂ O ₃	3.8	—
BaO	—	3.0
CaO	8.4	6.0
MgO	0.8	3.0
K ₂ O	6.1	11.0
Na ₂ O	9.7	7.0

成を示した。バッチ (調合原料) の調製には工業用純度の原料を用い、4Kg のガラスが得られるように調合計算を行なった。そして、化学分析を行なったところ、このようなガラス原料からは約 0.01% の Fe₂O₃ が入ってきた。実験に用いた各種の消色剤の作用がより一層はつきりあらわれるように、バッチ中には 0.2% の酸化鉄を添加した。

清澄剤および消色剤として、三酸化砒素 (0.125% および 0.25%) ; 酸化セリウム (0.25% および 0.5%) ; ポリリット (0.5% および 1.0%) ; 硫酸ソーダ (0.55% および 1.1%) を用いた。清澄剤の添加量としてこのような数値を選んだのは、大よその見当をつけるための予備実験を行なった結果によるものであり、また砒素や硫酸塩については通常のガラス製造に用いられているような量を採用した。硫酸塩を含むバッチを除いて、いずれの場合にも硝酸カリの形で 1.5% の K₂O をバッチ中に加えた。ガラスの熔融は単がま式の蓄熱炉中で行なったがこの炉では燃料として重油を用い、バーナー 2 ケで加熱されるものである。そして各種清澄剤のそれぞれを一種類含み、かつ与えられた組成のガラスを得るためのバッチを全部同時に熔融した。バッチは 1420° で 3 ℓ 容量の石英るつぼ中に 2 回にわけて投入した。バッチの投入完了後、温度を 1460 ~ 1470° に上げ、この温度に 5 時間保持した。そして、1 時間ごとに、全部のるつぼから直径約 20 mm、長さ 25 mm の円筒状試料を採取した。試料を徐冷した後、各試料中に存在する泡の数を調べた。泡の数をかぞえるために、試料をこれと等しい屈折率をもつ液体中に浸した。表 2 および図 1、図 2 に得られた結果を示した。表および図から明らかのように、ガラス No. 23 については、酸化セリウムおよびポリリットが最も優れた清澄剤であることが判った。これらの清澄剤が特に優れていることは熔融開始後 4 時間経過すると非常に明瞭に示されるのであつて、熔融終了後の泡の数は CeO₂ およびポリリットを含むガラスの場合が最も少なく、次いで As₂O₃ を含むガラスであり、泡数のもつとも多いものは硫酸塩を含むガラスであつた。ガラス No. 10 は泡切れの比較的

表 2.

ガラスおよび清澄剤	泡 の 数				
	1時間	2時間	3時間	4時間	5時間
	溶 融 開 始 後				
ガラスNo.23					
ポリリット 1.0 %	多 数	>100	12	3	3
CeO ₂ 0.25 %	〃	>100	32	13	4
CeO ₂ 0.50 %	〃	78	10	5	0
As ₂ O ₃ 0.125%	〃	多 数	~100	40	8
As ₂ O ₃ 0.25 %	>100	24	14	10	7
硫酸塩 0.55 %	表面泡沫状	18	21	28	10
硫酸塩 1.10 %	〃	20	27	36	16
ガラスNo.10					
ポリリット 0.50 %	多 数	50	25	6	0
ポリリット 1.0 %	>100	30	9	4	1
CeO ₂ 0.25 %	多 数	多 数	10	7	2
CeO ₂ 0.50 %	>100	14	9	6	4
As ₂ O ₃ 0.125%	多 数	50	30	17	1
As ₂ O ₃ 0.25 %	>100	40	10	6	1
硫酸塩 0.55 %	多 数	25	35	3	1
硫酸塩 1.10 %	〃	18	25	4	2

良好なガラスである。このガラスについては、溶融開始後3時間経過したときには、硫酸塩を含むガラス、少量の砒素（0.125% As₂O₃）を含むガラス、および少量のポリリットを含むガラス中には多数の泡を含んでおり、同じく3時間経過後には、CeO₂、1.0%のポリリット、および0.25%のAs₂O₃をそれぞれ含むガラス中には泡の含有量は少なく、1試料中の泡の数は9~10ヶであつた。また溶融完了後におけるガラス中の泡の数はいずれの場合にも、事実上同様で1試料あたり1~2ヶであつた。ただし、1試料中に4ヶの泡を含むCeO₂ 0.5%を含むガラスだけが例外であつた。

溶融を行なつたガラス全部について、スペクトル吸収を調べたが、その測定に用いた装置は光電式分光光度計（ベックマン型）である。ガラスの着色の程度は比較的弱いので測

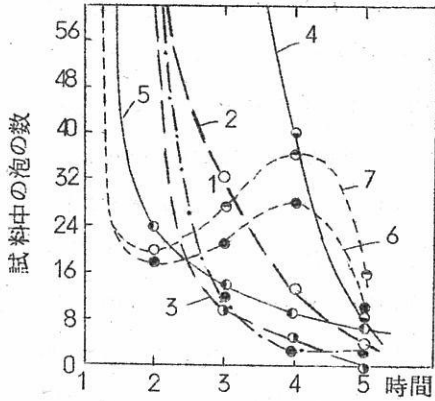


図1. 清澄剤および溶融時間に対するガラスNo.23中における泡の含有量の変化

- | | |
|---------------------------------------|---|
| 1-1% ポリリット | 2-0.25% CeO ₂ |
| 3-0.5% CeO ₂ | 4-0.125% As ₂ O ₃ |
| 5-0.25%As ₂ O ₃ | 6-0.55% 硫酸塩 |
| 7-1.1% 硫酸塩 | |

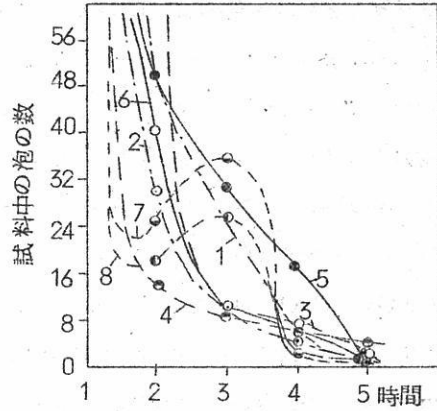


図2. 清澄剤および溶融時間に対するガラスNo.10 についての泡の含有量の変化

- | | |
|---|--|
| 1-0.50% ポリリット | 2-1% ポリリット |
| 3-0.25% CeO ₂ | 4-0.5% CeO ₂ |
| 5-0.125% As ₂ O ₃ | 6-0.25% As ₂ O ₃ |
| 7-0.55% 硫酸塩 | 8-1.10% 硫酸塩 |

定用の試料としては約 50 mm という大きい厚みのものを用いた。測定に際しては上下両面からの光の反射を考慮に入れた。図3にはそれぞれの清澄剤を加えて溶融したガラスNo.10の分光光学的密度を厚み 10 mm に換算して示した。図が複雑になるのを避けるために、光学的密度についてのデータは清澄剤の高濃度を加えたものについてのみ示した。(As₂O₃-0.25%; CeO₂-0.5%, ポリリット-1%; 硫酸塩-1.1%)

周知のように、Fe₂O₃ はスペクトルの紫部および紫外部に吸収があるが、

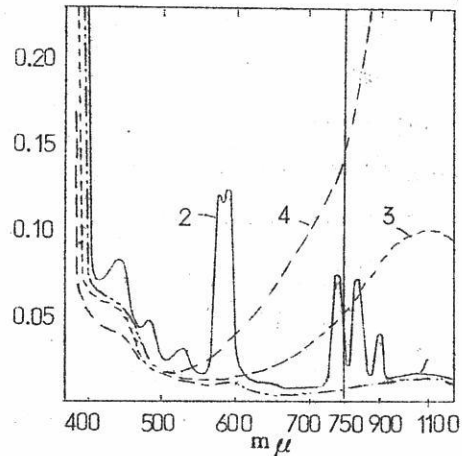


図3. ガラスNo.10の光学的密度のスペクトル。各種清澄剤を添加した場合を比較して示す。

- | | |
|----------------------------------|---------|
| 1-CeO ₂ | 2-ポリリット |
| 3-As ₂ O ₃ | 4-硫酸塩 |

FeO は赤および赤外部に吸収端を有する。すなわち FeO の最大吸収は約 1100 m μ のところにある。スペクトルの可視部における FeO の吸収は Fe₂O₃ の場合の大よそ 10 倍である。図 3 から認められるように波長 1100 m μ における吸収は硫酸ソーダ、三酸化砒素、ポリリット、酸化セリウム順に減少している。(訳者註—原文では CeO₂、ポリリットの順に記されているが、図によればこの順序は逆になっている。) なおスペクトルの紫部における吸収は反対の順序に増大している。このことからポリリットだけではなく CeO₂ も FeO に対してはもつとも強力な酸化剤であることが示される。CeO₂ に次ぐものは三酸化砒素であり、その次が硫酸塩になっている。スペクトルの可視部 (380~750 m μ) における吸収もまた硫酸塩、砒素、セリウムに移るにしたがつて、同じように強く減少している。ポリリットはガラスに対し、スペクトルの可視部において特異な吸収を示す。ポリリットを含むガラスのスペクトル曲線の模様を見ると、この曲線にはスペクトルの可視部において、一連の特長な極大値の存在が認められるが、このことからこのような特異吸収はポリリット中に含まれている酸化ネオジウムによつて生じたものと認めることができる。酸化ネオジウムはスペクトルの中央部 (570~600 m μ) に非常にはつきりした極大値が存在するために、ガラスに青紫色を与えるのであつて、この色は主として鉄を酸化物の形で含むようなガラスのもつ黄褐色に対して補色関係にある。このようなわけで、酸化ネオジウムはガラスにとつて優れた物理的消色剤として役立つことになる。

ガラス No. 23 に対するスペクトル吸収曲線は本質的にはガラス No. 10 についての同様の曲線と相違はない。

溶融を行なつたすべてのガラスについてのスペクトル吸収の測定に基づいて、ガラス中における FeO と Fe₂O₃ の含有量の計算を行なつた。ガラス中に含まれている成分のうちで 1100 m μ の波長のところに吸収をもつものは FeO だけであるので、次式にしたがつて FeO の含有量を計算した。

$$C_{\text{FeO}} = D_{1100} / \epsilon_{\text{FeO}}$$

ただし、 D_{1100} — $\lambda = 1100 \text{ m}\mu$ に対する光学的密度。

ϵ_{FeO} —同波長 (1100 m μ) における与えられた組成のガラスに対する FeO の比吸収係数。

Fe₂O₃ の含有量は全鉄含有量と計算に基づいて得られた FeO の含有量の差として求めることができる。図 4 にはガラス中における FeO の相対的含有量 $\text{FeO} / (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ を百分率を用いて示した。この比率はガラス中に添加した化学的消色剤としての作用を特

色づけるものである。図から認められるように、 CeO_2 やポリリットは砒素のような消色剤と比べた場合にも非常に強力な消色作用を有している。0.5%の CeO_2 または1%のポリリットを含むガラス中における FeO の相対的含有量は全鉄含有量のわずか1%に過ぎないのであつて、硫酸塩を含むガラス中にはもつとも多くの FeO (15~20%)が含まれる。

ここに記した溶融実験以外に、酸化セリウムをそのままの形、すなわち CeO_2 の形やポリリットの形で加えるという操作を容量の異なるるつば中で種々の組成をもつガラスについて、実地の製造条件

のもとでの溶融を数多く行なつたが、清澄剤としての酸化セリウムの作用もまた非常に良好であつた。ガラス中における FeO の相対的含有量は砒素を用いたときよりも常に少ないのである。しかし、スペクトルの紫部における CeO_2 固有の吸収そのものは大して強くないけれども、非常に純粋な原料を用いて溶融したガラスの全光吸収は CeO_2 固有の吸収のために As_2O_3 を含むガラスよりも幾分大きいことが認められた。(ガラスの厚み10mmあたり1~2%ほど大きい吸収を示す。)

純度の低い原料を用いた場合には、 CeO_2 を含むガラスの全光吸収は As_2O_3 を加えたガラスの吸収よりも少なかったが、この場合には、セリウムによつて生じる吸収が CeO_2 の化学的消色剤としての作用により打消されるためである。ここで指摘しなければならないことは Ce_2O_3 がスペクトルの可視部に吸収を有しないのに対し、 CeO_2 の形のセリウムはスペクトルの紫部に吸収をもつということである。それ故、セリウムを含有するガラスの全光吸収は溶融時において、非着色性の CeO_2 の量が多いほど少なくなるのである。ポリリットはその中にネオジウムを含有するために、化学的消色剤として働くだけでなく物理的消色剤にもなるのである。したがつて、ポリリットを含むガラスの全光吸収は任意の他の物理的消色剤を用いた場合と同様に、純 CeO_2 を入れたガラスの場合よりも大きいのであるが、しかしこのようなガラスは無色である。すなわち消色が行なわれているの

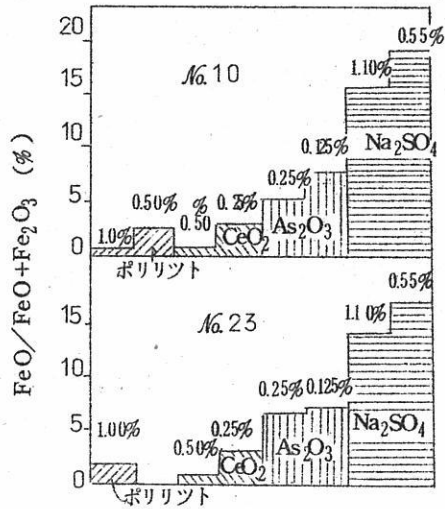


図4. 各種消色剤を含むガラス中における FeO の相対的含有量

である。結局、本研究の結果の示すところは次のようである。すなわち、酸化セリウムはそのままの形でもあるいはポリリットの形でも優れたガラスの澄清剤であり、澄清作用に関しては三酸化砒素に劣らないのであつて、むしろ優れている場合もしばしば認められる。

また酸化セリウムは既知のガラスの消色剤のうちではもつとも優れたものであり、セリウムを含むガラス中ではほとんどすべての鉄が Fe_2O_3 の形に変つている。(99%まで)

ポリリットは酸化ネオジウムを含むために物理的消色剤としても役立つのであり、ガラスに青紫色を与えるが、この色は酸化鉄の含有量の多いガラスの黄褐色に対して補色関係にある。

ガラスの澄清剤や消色剤として必要な CeO_2 の量は0.15~0.40%の範囲であり、(ポリリットを用いた場合は0.30~0.80%)、溶融条件、ガラスの組成、およびガラス中における酸化鉄の含有量によつて左右される。

参 考 文 献

¹ Kuhl, Rudow, Weyl, Sprechsaal, № 7, 1938.

² В. В. Полляк, Р. И. Гричевская, П. А. Стабровская, Труды ВНИИС, вып. 38, 1957.
К. Т. Бондарев, В. А. Дубровский, «Стекло и керамика» № 2, 1958.

³ Moor, Prasad, J. Soc. Glass Techn., 155, 336-370, 159, 173-218, 1949.

218.

珪酸塩融液とスチールとの反応について

G. I. Beliyaev, M. D. Shishegl'ova,

D. V. Gersmava, O. P. Drobich

Steklo i keramika 22 [8] 27~29 (1965)

熔融状態におけるガラスのもつ摩擦抵抗は小さいので金属の熱間加工を行なう場合の塗沫剤として用いることが出来る。最近数年間に行なわれた工場実験の示すところによれば鋼鉄および鉄合金の熱間変形加工、タービンおよびコンプレッサーの羽根部分の圧延加工、クロム・ニッケル合金およびチタン合金の引抜き加工ならびに不銹鋼管製品の加圧成形加工に際しての塗沫剤として、ほう珪酸塩融液が応用されているということである。

加工温度、スチールあるいは合金の品質および要求される製品の形状に応じて、種々の化学組成をもつ易融性ならびに難融性のガラスが用いられる。珪酸塩融液はいかなる組成のものもすべて、大なり小なり金属と反応するというのが一般的である。したがって、高温度におけるガラスと金属との反応を調べることは興味深い問題である。

原発ガラスとして $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系中、次の化学組成をもつ共融性融液を選んだ。すなわちその組成は重量百分率で SiO_2 73.8, Na_2O 21.5 および Al_2O_3 4.7 であつて、この組成はモル比であらわすと 1.212 SiO_2 , 0.347 Na_2O , 0.046 Al_2O_3 になる。またもとのガラス中において、シリカまたは Na_2O を 0.05~0.20 モルの範囲で無水硼酸と置換した。このようにして二系列のガラスが得られたわけであるが、表 1 にそれらのガラスの化学組成を示した。

ガラスバッチは塩酸で洗滌した微粉状の珪酸、特級試薬の炭酸ソーダ、硼酸およびマルミナから調製した。

ガラスの熔融は温度 1350°C でシヤモット質のつぼ中で行なつた。スチール表面を融液が濡らす度合に関しては融液の分散角および粘度をもつて判定することができる。

* 訳 (関西大工) 山手 有。

表 1.

系列	ガラス 番号	ガラスの化学組成	酸化物の含有量 (モル%)			
			SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃
I	1	1.212 SiO ₂ · 0.347 Na ₂ O · 0.046 Al ₂ O ₃	75.51	21.62	2.86	—
	2	1.212 SiO ₂ · 0.297 Na ₂ O · 0.046 Al ₂ O ₃ · 0.05 B ₂ O ₃	75.51	18.50	2.86	3.12
	3	1.212 SiO ₂ · 0.247 Na ₂ O · 0.046 Al ₂ O ₃ · 0.10 B ₂ O ₃	75.51	15.38	2.86	6.25
	4	1.212 SiO ₂ · 0.197 Na ₂ O · 0.046 Al ₂ O ₃ · 0.15 B ₂ O ₃	75.51	12.28	2.86	9.36
	5	1.212 SiO ₂ · 0.147 Na ₂ O · 0.046 Al ₂ O ₃ · 0.20 B ₂ O ₃	75.51	9.14	2.86	12.48
II	6	1.162 SiO ₂ · 0.347 Na ₂ O · 0.046 Al ₂ O ₃ · 0.05 B ₂ O ₃	72.39	21.62	2.86	3.12
	7	1.112 SiO ₂ · 0.347 Na ₂ O · 0.046 Al ₂ O ₃ · 0.10 B ₂ O ₃	69.26	21.62	2.86	6.25
	8	1.062 SiO ₂ · 0.347 Na ₂ O · 0.046 Al ₂ O ₃ · 0.15 B ₂ O ₃	66.14	21.62	2.86	9.36
	9	1.012 SiO ₂ · 0.347 Na ₂ O · 0.046 Al ₂ O ₃ · 0.20 B ₂ O ₃	63.02	21.62	2.86	12.48

スチールと金属の化学反応の度合は温度1230°におけるほう珪酸液中へのスチール板の溶解の強さに基づいて決定した。分散角を求める場合には所謂液滴法を採用した。すなわち10分間液滴を保持して温度850°でその角度を決定した。そして次のような数値を得た。

ガラス番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
分散角(度)	87	81	72	80	84	60	30	20	15

実験結果から系列Iのガラスにおいては、濡れの度合、(すなわち、融液がスチールを濡らす強さ)は B_2O_3 を入れてゆくと増大するということがわかる。しかし最小分散角は $Na_2O : B_2O_3$ の比が2.46、すなわち B_2O_3 6モル%のところにあることが観察される。それから先の組成について、スチールの融液による濡れの度合が少々悪くなることはおそらく、 Na_2O を B_2O_3 で置換したことによつて惹きおこされる粘度の増え方の大きいことに関係があるように思われる。融液の粘度は回転粘度計 ORGRESa (オルグレスの回転粘度計)を用いて求めた。装置常数は松脂70重量%と変圧器用オイル30%とからなる混合物に基づいて決定した。粘度の測定は1260~940°の範囲で40°毎に測定を行なつた。(表2)。図1に1200°Cにおける B_2O_3 の含有量に対するガラスの粘度変化を示した。(本図ならびに図2ではガラスの系列をローマ数字によつてあらわした)

表 2.

系 列	ガラス番号	各温度におけるガラスの粘度								
		940°	980°	1020°	1060°	1100°	1140°	1180°	1220°	1260°
I	1	—	—	—	—	3280	1850	1160	800	560
	2	—	—	—	—	3700	2000	1280	840	580
	3	—	—	—	—	4000	2280	1400	900	600
	4	—	—	—	—	—	3080	1820	1080	760
	5	—	—	—	—	—	—	3080	1880	1200
II	6	—	—	—	2400	1560	960	650	410	300
	7	—	3800	1880	1050	660	430	296	200	140
	8	3800	1680	840	520	320	220	152	108	72
	9	2640	1120	580	320	184	132	88	64	40

表2のデータおよび図1の示すところによれば、 Na_2O を B_2O_3 で置換した場合、ガラスの粘度は全温度範囲にわたって上昇するが、系列IIのガラスでは、(すなわち SiO_2 を B_2O_3 で置換すると)逆に、もとのガラスと比べて非常に粘度は減少する。スチールの腐食による損失は次の方法によつて求めた。まずガラス融液をグラフア

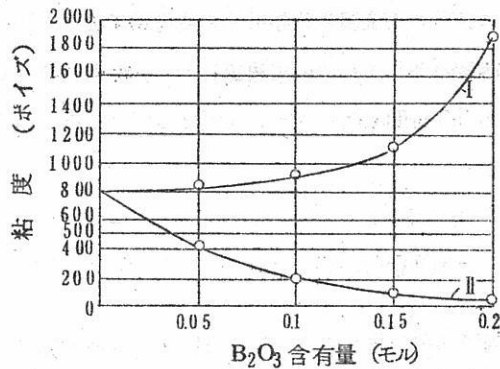


図 1.

イトを塗りつけたシヤモット質の平板上に流し出して破碎し、これを実験室用磁製乳鉢中で微粉碎した。得られた微粉状のガラス粉末をあらためて白金るつぼ中で溶融し、融液を

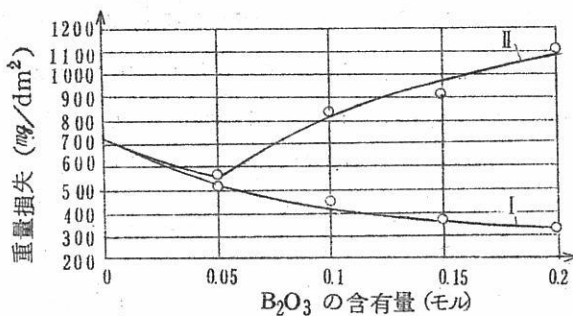


図 2.

1300℃に30分保持し、ついで1230℃まで温度を下げ、この温度で、融液中に30×20×0.5mmという寸法の08KP級のスチール板を浸した。実験を行なう前に、試料を研磨しエチルアルコール中に20分間貯えた。

試料板を1230°で融液中に浸し、1時間経過すること

にすみやかにつるぼからとり出し、冷却流水中に投入した。

そして流水中で試料表面をガラス融体からはがした。その後試料をアルコールで処理し、乾燥し秤量を行なった。スチールの溶解の度合については単位表面あたりについて認められる重量損失に基づいて決定した。それぞれの実験を行なうごとに未使用のるつぼ、融液およびスチール板を用いた。というのは、E. I. Gyrovichのデータによれば「融液中に被検体と同じ金属の化合物が痕跡程度にでも存在すれば、その被検体の腐食過程において抑制遅延効果があられる。」からである。図2に熔融ガラスとの反応に際してのスチールの腐食損失量を示した。この実験において、次のような結果が得られた。

ガラス番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
腐食 損失量 mg/dm^2	710	523	440	359	329	545	844	918	1130

得られた結果から、スチールを熔融ガラスと接触させると金属は溶解するものであることが示される。

系列 I のガラスで、 Na_2O が減少し、一方 B_2O_3 が 0.2 モルまで増加する場合には、スチールの溶解度は B_2O_3 の含有量の増大するにつれて減少する。 B_2O_3 の含有量が同じく 0.2 モルまで増加し、そのかわりに SiO_2 が減少するという系列 II のガラスでは、スチールの溶解度は無水ほう酸の含有量の増加とともに増大する。

このようなスチールのガラス中への溶解特性はガラスが酸性であるか塩基性であるかということによつて左右される。

以前から珪酸塩融液中におけるスチールの腐食損失は融液の塩基性の度合が増大するとともに大きくなることが確かめられている。

珪酸塩ガラスの塩基性の度合が高くなるとともに、ガス状分散状態で存在する水を含めて、ガスの溶解能が大きくなる。それ故、融液の塩基性が強くなると $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$ という反応にしたがつて一層多くの水素イオンが微小電池の陰極部分で放電し、それに対して陽極部分では鉄イオンが、 $\text{Fe}^0 - 2\text{e} = \text{Fe}^{2+}$ という式に基づいて、珪酸塩融液中に移行する。

系列 II のガラスでは、 SiO_2 を B_2O_3 で置換した場合、その酸性の度合は増大するはずである。しかし、実験によると無水硼酸が増すとともに、鉄の溶解度は大きくなることが示される。このことはシリカを無水硼酸で等モル置換した場合にその融液の粘度が非常に小さくなるということの説明される。(ただし、この場合ガラス中における他の成分の含有量は勿論一定に保つのである)。たとえば No 5 と No 9 のガラスについてみると、これらの二つのガラスでは B_2O_3 の含有量は等しく、ともに 0.20 モルであるが、 1220° における粘度はそれぞれ 64 および 1880° ポイズである。その粘度が 64 ポイズであるガラスでは溶解の拡散過程が 1882 ポイズという粘度をもつガラスよりもより迅速に行なわれることは確実である。

したがつて、上述の実験から結局ガラス中への鉄の溶解性は融液の化学組成と粘度に関係するものであると結論することができる。酸性の度合が増すと溶解度は減少するのである。また粘度も鉄の溶解の強さに影響し、融液の粘度が大きくなると鉄の溶解度は減少する。

参 考 文 献

- ¹ Пейшес, Сежурна. «Стекло и керамика», 1955, № 10, стр. 32.
Л. К. Ковалев «Стекло и керамика», 1962, № 5.
П. К. Тетерин и др. «Стекло» (информационные материалы Института стекла), 1963, вып. 1.
И. В. Фоменко. «Стекло» (Бюллетень Института стекла), 1962, вып. 2.
- ² Г. И. Беляев, ЖПХ, 1957, т. XXX, вып. 7.
³ В. В. Варгин. Технология эмали и эмалирования металлов. Гостехиздат, 1958.
- ⁴ И. Я. Залкинд, Ю. В. Троячки. Огнеупоры и шлаки в металлургии. Металлургиздат, 1964.
- ⁵ Е. И. Гурович, ЖПХ, 1954, т. XVII, вып. 4.
⁶ Г. И. Беляев, М. Д. Щеглова. Эмалирование металлов. Гостехиздат УССР, 1962.
- ⁷ L. E. Russell. «J. Soc. Glass Technol.», 1957, № 202.
C. R. Kurkjian, L. E. Russell. «J. Soc. Glass Technol.», 1958, № 202.

溶 融 塩 委 員 会 記

乾燥に！研究に！
減菌に！分布度の精密を誇る
調節度、分布度の精密を誇る

電気恒温乾燥機

可搬型
縦型 側面型
あらゆる液体の攪拌には


オートクレーブ

静置型 振盪型
攪拌型
大阪労働基準局任体検査証付

佐竹式攪拌機

 佐竹化学機械工業株式会社

本社・工場 大阪府守口市東光町2-32 電話 大阪 992-0371~9
東京支店 東京都台東区台東1丁目1番地の2 電話 東京 832-3311~5



タイプ・騰写
オフセット・電子写真 印刷

有限会社 北斗プリント社

本社 京都市左京区百万辺電停上ル西入 電話 ㊶ 8909 ㊷ 1426
出町営業所 京都市左京区川端今出川下ル 電話 ㊷ 0231・2359

第32回溶融塩委員会記

第32回溶融塩委員会は11月26日(金), 27日(土)の2日にわたり東京地方で行なわれた。東京での委員会は昭和35年以来の久しぶりの開催で, 第1日は「八重洲建物」9階, 八重洲クラブ会議室で特別講演, 研究発表, 懇親会が行なわれ, 第2日は古河マネシウム(株)小山工場の見学をした。両日にわたり, 多数の参加者を得, 盛会裏に委員会を終了した。

委員会の詳細は次のごとくである。

第1日, 11月26日(金)

於: 「八重洲建物」9階会議室

開会の辞

石野 委員長

研究発表討論会 (10:10~10:50)

塩化物溶融塩の中の白金の不働態化特性と酸素イオン濃度との関係

(横浜国大工) 高橋正雄, 勝山吉久, 神崎 愷

学術講演 (10:50~12:10)

クロノポランシオメトリ-とFriction Coefficient

(金材技研) 河村和孝

昼 食 (12:10~13:15)

この間に実行, 抄録合同委員会を開催

(詳細は別項参照)

研究発表討論会 (13:20~16:20)

2価塩を含む溶融KF浴の凝固点降下

(金材研) 福島清太郎, 佐久間 晃

アマルガム電解による金属ナトリウムの製造について

(鉄興社) 土居峰夫, 三浦正道, 山田易宏, 太田 稔

溶融塩電気素子

(東大工) 向坊 隆, 朝倉祝治

液体Na冷却材の純度管理について (第1報)

(日本原子力研) 。古川和男, 二瓶 勲, 井口八枝

特別講演 (16:30~17:30)

最近の科学技術行政について

(科学技術庁) 事務次官, 井上啓次郎

懇親会 (17:40~19:30)

於: 同9階ロビー

第2日, 11月27日(土)

<u>工場見学</u>	古河マグネシウム (株) 小山工場
9:20	東武観光センター前集合
9:30	出 発
11:30	幸手着 昼 食
13:00	古河マグネシウム (株) 小山工場着
13:00~15:00	同工場見学
15:00	同工場出発
18:00	東武観光センター前着
	解 散

初日の研究発表はいずれも内容の充実した報告で, 熱心な討論が行なわれた。科学技術庁事務次官井上啓次郎氏の“最近の科学技術行政について”と題する特別講演は, 科学技術の行政機構, 長期計画, 研究開発, さらに産業成長と技術水準などについてわが国の現状を国際比較の観点から, 豊富な資料に基いて詳しく説かれ, 科学技術に関与するわれわれにとって大きな参考となり, また啓発されるどころ大であった。

また金属材料技術研究所河村和孝氏の学術講演は“融解塩とクロノポテンシオメトリーとFriction Coefficients”についてであつて, CITCE (1964, Oct., London) と ACS Meeting (1964, Sep., Chicago) に発表された論文を紹介, 融解塩の動力学的現象を系統的に整理し, それを微視的なモデルから説明しようとする最近の動向の一例を懇切, 明快に解説され, 学ぶところ多かつた。また, 委員会開催中, 京大名誉教授中沢良夫氏が会場に姿をみせられ, 委員一同に挨拶されたことは印象に残る一コマであった。

懇親会は, 同建物の9階八重洲クラブ, ロビーにて催されたが, 落ち着いた会場の雰囲気

の中で、ビールを酌みかわし、委員相互の懇親の実をあげた。第2日は晴天に恵まれ、栃木県小山市までバスで長駆、古河マグネシウム（株）小山工場を見学した。御多忙中のところ、小松工場長はじめ工場の各位の丁寧な案内に接し有益な見学を行なうことができた。

同工場見学後、バスにて東京八重洲前に午後6時帰着。2日間にわたる委員会の幕をとじた。

終りに、本委員会開催に当り、委員会の企画、準備、運営にわたり種々御協力下さった（東工大）舟木好右衛門教授、（東大工）久松敬弘教授、日本カーボン（株）、井上良彦、武縄圭一両氏、電気化学協会武井実氏、および本委員会の運営費について、御援助頂いた、

- ① 住友金属鉱山（株）中央研究所
- ② 昭和電工（株）
- ③ （株）鉄興社
- ④ 日本カーボン（株）
- ⑤ 日本鉱業（株）
- ⑥ 三菱化成工業（株）
- ⑦ 三菱金属鉱業（株）
- ⑧ 八幡溶接棒（株）

の各社に厚く御礼申し上げます。

また、工場見学の希望を御快諾下さった古河マグネシウム（株）小山工場に深く感謝致します。

第 32 回 溶 融 塩 委 員 会 出 席 者

学 界 委 員	所 属	業 界 委 員	所 属 属
石 野 俊 夫	阪 大 工	桜 庭 良 三	鉄 興 社
吉 沢 四 郎	京 大 工	平 敏 雄	呉 羽 製 鉄
渡 辺 信 淳	"	武 繩 主 一	日 本 カ ー ボ ン
久 松 敬 弘	東 大 工	石 崎 敬 三	八 幡 溶 接 棒
友 成 忠 雄	横 口 大 工	安 藤 武 雄	鉄 興 社
向 正 夫	東 工 大	千 田 収	古 河 マ グ ネ
小 島 林 平	信 大 工	緒 方 豊 昌	大 阪 曹 達
古 川 和 男	原 研	奥 鶴 美	住 友 化 学
向 坊 隆	東 大 工	園 田 晋	昭 和 電 工
早 川 保 昌	青 山 学 院 大	吉 田 耕 生	住 金 鉦 山
河 村 和 孝	金 材 技 研	村 山 彬	"
渡 辺 治	"	磯 部 竜 雄	昭 和 電 工
舟 木 好 右 衛 門	東 工 大	小 山 田 茂	三 菱 化 成
有 森 毅	京 工 織 大	池 内 晴 彦	"
功 刀 雅 長	京 大 工	折 井 清 司	日 本 曹 達
笛 木 和 雄	東 大 工	渡 辺 英 哉	昭 和 電 工
朝 倉 祝 治	"	中 尾 峻 彦	日 本 曹 達
高 橋 正 雄	横 口 大 工	浜 辺 直 彦	三 菱 金 鉦
田 村 英 雄	阪 大 工	山 川 彊	住 友 化 学
山 口 昭 雄	京 大 工	阿 部 方 明	"
塩 川 二 朗	阪 大 工	大 柴 孝 吾	昭 和 電 工
桐 原 朝 夫	名 大 工	大 村 圭 正	住 友 化 学
福 島 清 太 郎	金 材 技 研	三 浦 正 道	鉄 興 社
柳 原 正 造	"	北 岸 良 彦	三 菱 金 鉦
佐 伯 雄 造	"	吉 田 幸 一	日 本 軽 金
鈴 木 渡	"	大 藪 淳 功	昭 和 電 工
坂 井 渡	九 大 工	石 川 敏 功	日 本 カ ー ボ ン
特 别 招 待		戸 田 文 雄	"
井 上 啓 次 郎	科 技 庁	井 上 良 彦	"
武 井 実	本 部		

実行・抄録合同委員会

昭.40.11.26. 12:15~13:15

於. 八重洲建物9階小会議室

昭和40年11月26日,第32回溶融塩委員会の初日の昼食時を利用し,実行,抄録合同委員会を開き,つぎの事項につき協議した。

1) 昭和40年度事業報告

	第29回	第30回	第31回	第32回
日時	2/12.13	5/14.15	8/27.28	11/26.27
会場	阪大工	京都タワービル 日本材料学会	神戸国際ホテル	八重洲建物
特別講演	2	2	2	1
議義	1	懇談会	2	1
研究発表	4	5	1	5
工場見学	三菱金属鉱業 大阪製錬所		神戸製鋼所 大久保工場 明石工場	古河マグネシウム 小山工場
	総会実行委	第30回記念 懇親会		実行委

2) 昭和41年度事業予定

	第33回	第34回	第35回*	第36回*
日時	2/中旬	5/中旬		11/中旬
会場	大阪	京都		

* CITCEの開催(別項5)参照)の期日と関係させて,期日,会場などを決定する。

3) 昭和41年度役員選出の件

この件につき事務局案を検討,別表(1)のごとき案の成立をみた。

4) 雑誌「溶融塩」の整理について

事務局から別表(2)のごとき「溶融塩」の残部数の提示があり、これの整理、処分法について協議した。種々の意見が交換されたが、次のごとき基本線が決定された。

(1) 公的機関への寄付

(2) 電気化学会誌に掲示し、委員外の者に対しても希望者には実費で領与する。

尚、京都府立総合資料館から「溶融塩」の寄贈希望あり、これを承認した。

5) 第17回国際電気化学会議(CITCE)について、CITCE(1966)

はつぎのごときスケジュールで開催されるが、これについて吉沢副委員長から会議開催の準備及び、その進行状況の説明があり、主題、分科会、討論における

“特別講演、依頼者の人選について協議し、Blander (U, S, A), Hills (Eng), Laitinen (U, S, A), Delimarsky (U, S, S, R)らの候補者名があつた。CITCE国内組織委員会と話合の上、上記の中から適当な人を推薦することに決定し、この件については吉沢副委員長に一任した。

第17回CITCE(1966)スケジュール

会期 1966年9月4日~13日(4日登録及びレセプション)

本会議 9月5日~9日 東京プリンスホテル

主 題 (I) 腐食, 不動態, 電折及び電池の基礎的諸問題
(II) 有機電気化学

分科会 (1) 電気化学熱力学 (6) 電池及び蓄電池
(2) 電気化学命名法及び定義 (7) 半導体電気化学
(3) 電気化学実験法 (8) 高温電気化学
(4) 腐食 (9) 有機電気化学
(5) 電極反応論

エクスカージョン 9月10日, 11日 箱根

討 論 会 9月12日, 13日 京都国際ホテル

討論題目 (I) 溶融塩 (II) 燃料電池

尚、CITCEの準備進行については、溶融塩委員会の中でCITCE実行委員会を組織し、これが中心となつて推進をはかることとした。

昭和 41 年度 熔融塩委員会役員名 (案)

委員長	石 野 俊 夫 (阪 大)		
副委員長	柳 田 彦 次 (新日本金属化学)		
	吉 沢 四 郎 (京 大)	友 成 忠 雄 (横 国 大)	
事務局	塩 川 二 朗 (阪 大)		
実行委員	有 森 毅 (京工繊維大)	市 川 敏 郎 (森田化学)	
	井 上 嘉 亀 (神 大)	堀 子 恒 雄 (日 本 曹 達)	
	小 島 林 平 (信 大)	石 崎 敬 三 (八幡溶接棒)	
	功 力 雅 長 (京 大)	貴 田 勝 造 (日 本 碍 子)	
	向 坊 隆 (東 大)	松 尾 吉 郎 (住 友 化学)	
	久 松 敬 弘 (東 大)	中 村 威 夫 (鉄 興 社)	
	舟 木 好右衛門 (東 工 大)	磯 部 竜 雄 (昭 和 電 工)	
	西 原 清 廉 (京 大)	武 縄 主 一 (日 本 カ ー ボ ン)	
	早 川 保 昌 (青 山 学 院 大)	平 敏 雄 (呉 羽 製 鉄)	
	田 村 英 雄 (阪 大)	稻 並 富 士 幸 (三 德 金 属)	
	渡 辺 信 淳 (京 大)	宇 梶 六 夫 (ダ イ キ ン)	
	坂 井 渡 (九 大)	北 岸 元 良 (三 菱 金 属 鉱 業)	
	抄録委員	足 立 彰 (荻野) (阪 大)	森 山 徐 一 郎 (京 大)
		佐 野 忠 雄 (阪 大)	端 野 朝 康 (京 大)
品 川 睦 明 (柳) (阪 大)		倉 知 三 夫 (京 大)	
林 忠 夫 (大 府 大)		桐 原 朝 夫 (名 大)	
山 手 有 (関 大)		林 禎 一 (名 工 試)	
高 橋 正 雄 (横 田 大)		渡 辺 治 (金 材 研)	
中 沢 泰 朗 (京工繊維大)		塩 川 二 朗 (阪 大)	
松 村 嘉 高 (京 大)		福 島 清 太 郎 (金 材 研)	

別表(2)

「溶融塩」残部数

Vol	No	部数	値段	Vol	No	部数	値段
1	1	65冊	500円	6	1	31冊	800円
"	2	0	—	"	2	41	800
"	3	0	—	"	3	38	800
"	4	0	—	"	4	34	800
"	索引	7	200	"	索引	47	200
2	1	0	—	7	1	31	800
"	2	0	—	"	2	25	800
"	3	10	500	"	3	29	800
"	4	20	500	"	4	35	800
"	索引	20	200	"	索引	41	200
3	1	13	500	8	1	32	800
"	2	15	500	"	2	40	800
"	3	10	500	"	3	37	800
"	4	31	500				
"	索引	29	200				
4	1	36	500				
"	2	41	500				
"	3	38	500				
"	4	32	500				
"	索引	54	200				
5	1	29	800				
"	2	23	800				
"	3	9	800				
"	4	26	800				
"	索引	54	200				

実行・抄録合同委員会出席者

学 界 委 員				業 界 委 員			
吉 沢 四 郎	京 大 工	榎 庭 良 三	鉄 工 社				
渡 辺 信 淳	〃	平 敏 雄	呉 羽 製 鉄				
久 松 敬 弘	東 大 工	武 縄 主 一	日 本 カ ー ボ ン				
小 島 林 平	信 大 工	石 崎 敬 三	八 幡 溶 接 棒				
向 坊 隆	東 大 工	磯 部 竜 雄	昭 和 電 工				
坂 井 渡	九 大 工						
渡 辺 治	金 材 技 研						
舟 木 好 右 衛 門	東 工 大						
有 森 毅	京 工 織 大						
功 力 雅 長	京 大 工						
高 橋 正 雄	横 口 大 工						
友 成 忠 雄	〃						
田 村 英 雄	阪 大 工						
山 口 昭 雄	京 大 工						
塩 川 二 朗	阪 大 工						
桐 原 朝 夫	名 大 工						

事務局 ニュース

- 昭和40年11月26日 第32回溶融塩委員会(於 東京)
27日
12月24日 CITCE世話人会開催(於 京大工)
- 昭和41年 1月21日 八幡製鉄(株)堺製鉄所にて工場見学の依頼および打合せ。
2月3日 京大工 森山委員と第34,35回委員会について打合せ。
2月4日 京大工 吉沢委員と第34回委員会について打合せ。
2月5日 第33回溶融塩委員会プログラム発送。
2月15日 ダイキン工業(株)金岡工場にて工場見学の打合せ。

第9巻 溶融塩 第1号

昭和41年2月20日 印刷

昭和41年2月25日 発行

編集兼
発行者 大阪市都島区東野田町九丁目
大阪大学工学部応用化学教室内
電気化学協会 溶融塩委員会
塩 川 二 朗

印刷所 京都市左京区百万遍電停上ル
北 斗 プ リ ン ト 社
京都(79) 1426・(78) 8909

発行所 大阪市都島区東野田町九丁目
大阪大学工学部応用化学教室内
電気化学協会 溶融塩委員会
大阪 (351) 6351~7

世界の最高水準 1600°C

特許 シリコニット 発熱体

柄附形 (JIS 1種), 棒形 (JIS 2種), 螺管形
其他異形各種豊富・品質, 納期責任納入

高級シリコニット電気炉

管状炉・箱形炉・坩堝炉・ガス雰囲気炉
真空炉各種 = 無事故・高性能 =

1800°C 特超高温シリコニット電気炉

変圧器・配電盤

S形・D形・P形・PI形・PC形・PR形等
(普通形と非露出形あり)

高級耐火断熱煉瓦 特許 ポアラソダム

耐火SK38 嵩比重1.3閉孔性多孔質アメリカ製
アルフラックスと同級品1650°Cに安全使用可能・弊
社で完成の新発明品

高温計・自動調節計 記録計・熱電対



シリコニット高熱工業株式会社

東京営業所 東京都板橋区熊野町26番地
電話 東京(956)代表 2121
大阪営業所 大阪市北区岩井町1の62(岡田ビル)
電話 大阪(352) 5247・2527・2528
本社工場 埼玉県足立町
及研究所 電話 志木215・216・311朝霞0484(61)4558

設計要項付総合カタログ1963年版
広告誌名記入御申込の方に贈呈

*熱重量法の最新鋭計測器！

自動熱天びん TR₁-160型

- ◎ 特別設計の定感量型直示天びん使用。
- ◎ 質量と温度変化の自動記録。

▶ 仕 様 ◀

ひょう量：160g

実感量：0.1mg

測定温度：常温～1000℃

質量変化記録範囲：0～100mg, 0～250mg, 0～500mg, 0～1g

記録精度：記録範囲の0.5%

到達真空度： 10^{-4} mmHg

*各種の物性の測定記録に！

自動記録式直示天びん AR₁-200型

- ◎ 1g以下の質量変化の自動記録。
- ◎ 2本刃型で感度不変。
- ◎ 恒温槽、電気炉などの取付け容易。
- ◎ 他の物性の同時記録可能。
- ◎ 手動式直示天びんとしても使用可能。

▶ 用 途 ◀

密度、表面張力、熱重量分析、粒度分布など、連続的な質量または力の変化の測定・記録に利用。

▶ 仕 様 ◀

ひょう量：200g

実感量：0.1mg

記録範囲：0～100mg, 0～250mg, 0～500mg, 0～1g

記録精度：記録範囲の0.5%

チョウ

株式会社 長計量器製作所

京都市南区久世築山町376の2 電話(075)(92)6381～4
東京営業所/東京都千代田区神田神保町2の4 電話(262)5719・5797