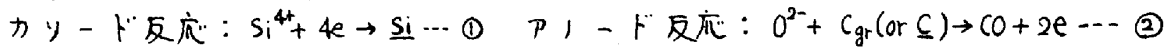


東北大学鉄鋼研究所

○ 杉浦三朗
大谷正康

溶鉄-溶滓-気相間の平衡論および速度論について近年電気化学的手法で論じられることが多くなつた。著者らもニ、三の鉄製錬反応機構について、電極化学的立場から検討した結果、従来の研究結果が定性的には良く説明されることを知つた。この様な立場から目下著者らが遂行中の研究の目的と実験の内容を以下に概略する。

製鉄時の基礎反応の一つであるシリカ還元反応 $SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$ を電極反応として考えれば、次の様なカソード反応とアノード反応に分けられる。



これらの電極反応の分極特性およびその分極がいかなる内容(たとえば、活性分極、濃度分極、機械的分極)から構成されているかを知ることにより、全反応機構についてより定量的な知見が得られる。

著者らひまず手をつけている電極反応②の過電圧測定に採用している方法は、定電流非定常法であり、定電流下における電位の初期変化をシンクロスコーフ追跡する。装置部の概略をFig.1に示す。シンクロスコーフ画面上に得られたV-t曲線を解析することにより、過電圧の内容を推測できる。たとえば全過電圧 η_t が濃過電圧(η_{diff})と活性過電圧(η_A)から構成されているものとするれば、

$$I = nFK\bar{a} \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF(Ee + \eta_t - \eta_{diff})}{RT}\right] \dots \textcircled{3}$$

Fickの第1,第2法則から導かれる式を③へ代入する。

$$\eta_t = Ee + \left[\eta_A \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left| 1 - \frac{2It^{1/2}}{nF\sqrt{D}\bar{a}} \right| \right] + \eta_{diff} \dots \textcircled{4}$$

\bar{a} : 反応界面濃度 \bar{a} : Bulk平均濃度
 η_A は \bar{a} なる表面濃度が維持されている時の活性過電圧である。④式で $2It^{1/2}/nF\sqrt{D}\bar{a} \ll 1$ となるやち濃度分極がなければ、 $\eta_t = Ee + \eta_A$ となり活性分極のみになる。Fig.2のV-t曲線は掃引速度2 Sec/cm, 電流密度1.2 Amp/cm²の場合で、まず回路に電流を流すと同時に純抵抗分だけの電位の飛躍がありその後より徐々に活性分極が続く。掃引速度を100msec/cm程度にすれば、この部分はよりはつきりと観察される。最後の急激な電位の上昇はCO気泡が電極付近に生成されるために電流密度が高くなり、相対的分極程度が高まるためと、拡散の影響が重複するためと考えられるが、この過程での分極は活性分極に比し高く、CO発生が遅速な過程とわづらっている。COが離脱して電極が清浄になれば、再び同じ掃引をくりかえす。以上、 η の変化について検討した結果を報告する。

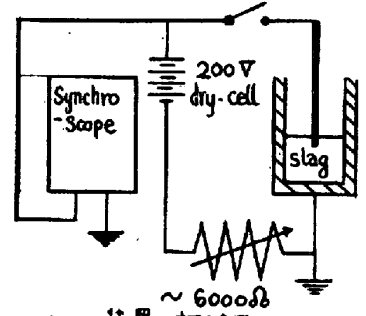


Fig.1 装置の概略図

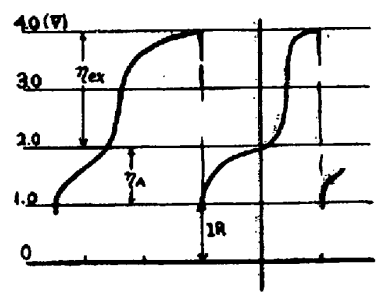


Fig.2 V-t曲線 (Sweep Speed 2 sec/cm)