

(108) CaO-SiO₂-Al₂O₃スラグと固体鉄電極界面における分極現象の研究

東京工業大学

川上正博 後藤和弘

緒言; 著者らはこれまでに白金-溶融酸化物界面の分極現象について調べ、過電圧小な条件下の分極は溶融酸化物中の溶解酸素の拡散によって支配されていることを示した。本実験では電極として白金のかわりに固体鉄を用い、標準となる空気極に対し約-1.4~-1.5Vの定電位をかけ、上記界面において起こる分極現象を調べた。CaO-SiO₂-Al₂O₃スラグはイオン伝導性酸化物であるから、局部平衡が成立つと仮定すると、空気極を標準極とした固体鉄電極の電位はC. Wagner*の式より次のように表わされる。

$$E = \frac{RT}{4F} (\ln \frac{a_{SiO_2}}{a_{SiK}} - \ln 0.21) - \frac{1}{2F} \int t_{Ca^{2+}} d\mu_{CaO} - \frac{1}{3F} \int t_{Al^{3+}} d\mu_{Al_2O_3} - \frac{1}{4F} \int t_{Si^{4+}} d\mu_{SiO_2} \dots (1)$$

ここに、 a_{SiO_2} はスラグ中のSiO₂の活量、 a_{Si} は鉄電極中のSiの活量、 K は、 $Si + O_2 = SiO_2$ なる反応の平衡定数、 t_i は*i*イオンの輸率を示している。他の記号は普通に用いられるのと同じ意味である。

実験方法; 図1にセルの概略を示す。鉄電極は5~6mmφの純鉄棒を使用し、側面での反応を阻止するため、鉄棒径とほとんど同じ内径のアルミナ管をかぶせておく。スラグ内に高純度アルミナ管を底まで挿入しその内部に熱電対を入れ、石英細管によりスラグ表面に空気を吹きつけこれを標準極とする。ルツボの内壁に白金板を円筒状にはりつけそれを対極とした。炉内雰囲気は脱酸Arで、ZrO₂-CaOを用いた酸素濃淡電池でP_{O2}を測定したら10⁻⁷気圧であった。まず一度加熱急冷したスラグを再溶解し、温度を1400℃に一定に保ち、鉄電極を挿入し、温度が元にもどり、電流を流さないときの電位が10分間一定になったところで通電を始める。所定時間通電後、鉄電極をとり出し水中に急冷する。鉄電極は断面をEPMAで分析する。

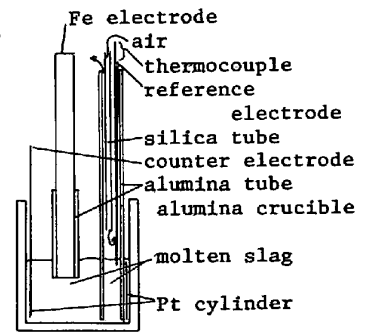


図1 セルの概略図

実験結果; ①(1)式を用いて鉄電極表面に数%Siが溶け込むと予想される電位をかけた後、予想通りSiが析出した。このことは(1)式が成立つことすなわち界面において局部平衡が成立していることを意味している。

②電流は時間と共に減少し、図2に示すようにI対1/tのプロットは直線関係を満たしている。これは、分極が拡散によって支配されていることを意味する。③固体鉄中には、図3に示すようにSiがかなり多量に拡散している。拡散曲線は断面の場所によって幾分その絶対値は異なるがいずれも表面濃度一定という条件下の拡散曲線とほぼ一致している。

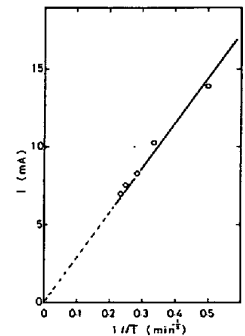


図2 電流の時間変化

このような実験結果は、"Electrochemical Siliconizing of Steel Dipped in Molten Slags" という方向に発展させうる。また、③の拡散曲線よりも鉄中のSiの拡散係数を求めることもできる。

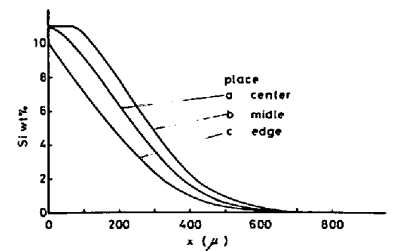


図3 拡散曲線

*C. Wagner; "Advances in Electrochemistry and Electrochem. Engineering" vol 4 (1966) p.1