

(106) CaO-SiO<sub>2</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系渣滓の分極曲線と電気二重層の測定  
(スラグ-メタル界面現象の研究-1)

川崎製鉄 技術研究所 ○榎谷敏和 江見俊彦

1. 緒言 冶金反応で重要なスラグ-メタル間の界面現象、界面反応速度の研究には、電気化学的手法が有利である。界面反応速度と界面におけるスラグの特定の構造と、電流-電位曲線および電気二重層の測定によって解明する試みとして、CaO-SiO<sub>2</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系渣滓に走電位線型走査法とポテンシヤルステップ法(パルス法)と適用して、分極曲線と二重層容量を測定した。

2. 実験方法 特級試薬と配合、白金坩堝中溶解急冷破砕したスラグ約30gを電解セルの対極となる坩堝(35mmφ)に入れ、参照極(2φ 黒鉛または白金)と作動極(2φ)を坩堝上部から挿入した。極のスラグへの浸漬深さは微調節できる。対・作動両極には白金(99.99%)または高純鉄(C Si Mn P S Al O N 計 300 ppm 以下)を用いた。温度は坩堝のSCR-PID制御で±2°Cに保ち、溶融マグネシウムで脱酸したアルゴン雰囲気中で測定した。パルス法は立ち上がり時間0.5μsecのポテンシヤルステップと図1のように組んだ回路により、走電位線型走査は図1のパルスジェネレータと三角波ジェネレータに切換えた三角波法によった。

3. 実験結果 対・作動極を白金、参照極を黒鉛とし、1480°C 掃引速度6V/minで得た電流-電位曲線の一例を図2に示した。掃引速度を1~9V/minと変えても曲線に著しい変化はなかった。アノード領域(1帯限)では、CaO-65SiO<sub>2</sub>, CaO-45SiO<sub>2</sub> については顕著なヒステリシスとホリス、電流-時間または電圧-時間曲線と検討した結果陽極効果と見做すより吸着が起こったためと考えられた。カソード領域では比較的良好な可逆性が得られている。CaO-55Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> でもアノード側には特異な限界電流類似の挙動が見られたが、カソード側の可逆性は良い。自然電位付近のアノード、カソード領域の可逆性は参照極に白金を使用すると更に良かった。曲線からタ-フェル領域のタ-フェルプロットを作り、酸化体および還元体の濃度、電位、時間によって変化する極化電流密度i、通過係数α±および貯電数nは、CaO-65SiO<sub>2</sub> において i<sub>0</sub>=65mA/cm<sup>2</sup>, α<sub>+</sub>=0.48, α<sub>-</sub>=0.52, n=1, CaO-45SiO<sub>2</sub> において 70, 0.48, 0.52, 1, CaO-55Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15, 0.25, 0.75, 1 であった。対極、作動極に鉄を使用するとアノード側のヒステリシスは消えた。

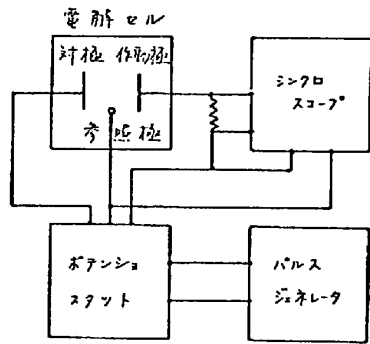
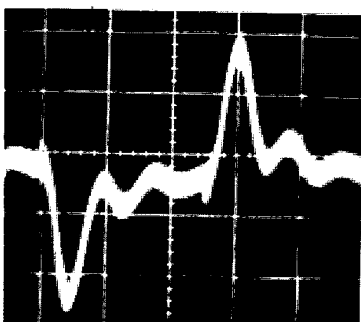


図1

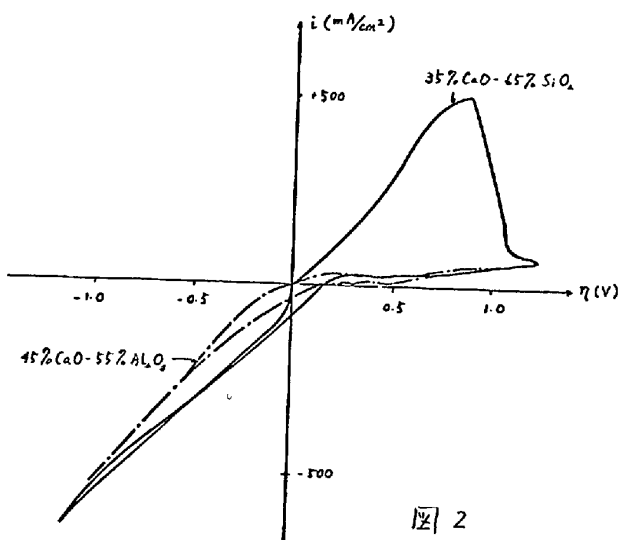


図2

定電位矩形パルス(21.5mV, 40KHz)に対するCaO-65SiO<sub>2</sub>の1480°C自然電位における電流レスポンスは、黒鉛参照極、白金対・作動極の場合、抵抗1Ωにおいて上の写真の通りである。写真(1格子目垂直軸10mV, 横軸5μsec)の立ち上がりピークから求めた二重層容量は14.7μF/cm<sup>2</sup>で、この値は鉄電極の場合には大中に下る。