

エレクトロslag精錬法におけるslag-メタル界面での Faradaic 発熱に関する考察

東京工業大学

後藤 和弘

研究目的 電子電導体とイオン電導体に電流を通じると、その界面の直流抵抗、あるいはインピーダンスの抵抗成分により発熱がおこる。この発熱を Faradaic 発熱と定義する。本研究の目的は slag-メタル界面における Faradaic 発熱の機構を明らかにし、かつ slag-メタル系の物理化学的諸性質と発熱量の間の関係式を導出することにある。又この関係式を用いて、ESR 法におけるアーク発生、電気毛細管現象、脱硫などについて、界面気泡発生やモールドを通じたバイパス電流などに関連させて討論を行うことも本研究の一つの目的である。

酸素以外の非金属元素を含まない純金属-酸化物系 下記の電池に直流電流を通じた場合を考へてみる。

純金属1 | イオン電導性酸化物 | 純金属2 ----- (1) ローカル平衡が成立してゐるかぎり電池(1)の起電力は $E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}(左極)}{P_{O_2}(右極)}$ ----- (2) この式が通電中でも成立することから純金属や酸化物の組合せで実験的に証明されてゐる。故に定電流による発熱量 (Cal/cm²·Sec) は半無限大拡散体では、

$$\Delta H = \frac{i}{A} \cdot \frac{RT}{2F} \ln \left(1 + \frac{i \sqrt{t}}{2 N_0 e A C_0 \sqrt{D_0} \pi} \right) \text{ ----- (3)}$$

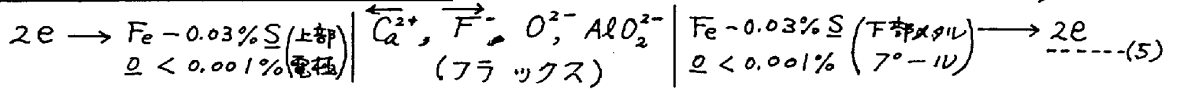
i = 電流, *A* = 界面積, *F* = ファラデー定数, *N*₀ = アボガドロ数, *e* = ユニツト

チャージ, *C*₀ = はじめのメタル中あるいは酸化物中に溶解してゐる中性の酸素濃度, *D*₀ = その拡散係数。

同様に交流の場合は $\Delta H = \frac{i^2 RT}{A \sqrt{2}} \left[\frac{\sum (N_0 e)^2 C_0^2 (D_0 \omega)^{\frac{1}{2}}}{\sum^2 (N_0 e)^2 C_0 (D_0 \omega)^{\frac{1}{2}} + RT \omega C_{dl}} \right]^2 \text{ ----- (4)}$

$\sum = O^{2-}$ イオンの電価, ω = 交流の角周波数, *C*_{dl} = 1 cm² 当たりの二重層容量。

Fe-S | CaO-CaF₂-Al₂O₃ 系界面における発熱 直流を下記の如く通じるときを考へてみよう。



上部電極とフラックスとの界面での発熱量は $\Delta H = \frac{i}{A} \cdot \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{2 N_0 e A D_s C_s^0}{2 N_0 e A D_s C_s^0 - i \delta} \right) \text{ ----- (6)}$

δ = 拡散層の厚さ, *C*_s⁰ は鉄中の *S* の初期濃度, *D*_s はその拡散係数。実際業ではメタルもフラックスもはげしく運動してゐると考へられるので一定厚さ δ の拡散層を仮定して(6)式を導出した。

交流の場合にはその1サイクルの間における拡散距離が δ に比して小さい場合には(4)式の *D*₀ と *C*₀ を(6)式中の *C*_s⁰ や *D*_s によつて置きかへれば良い。

アーク発生と最大 burn off rate の操業条件 アノード界面における S₂, O₂, F₂ ガスの発生, この気泡発生による電流密度の増加による温度上昇, CaF₂ の沸とうの組合せによつてアークが発生する。又最大の burn off rate は(6)式より DC positive electrode operation with live mold で期待出来る。これは実測結果と一致する。(Whittaker et al. と Mitchell, 11) 他にも 2nd ESR Symposium, Cameron et al., Met. Trans, 1970 pp 1839-44)

電気毛細管現象 slag-溶鉄間の界面張力は鉄中の *S* や *O* の増加と共に非常に低下することがわかつてゐる。故に DC positive electrode operation では電極界面張力が小になる。交流操業ではリップマン振動による界面の波立ると精錬反応の促進が期待される。

脱硫と操業条件 ESR 法での脱硫の大部分はフラックス-メタル界面でおきてゐる。故に最大脱硫は DC positive electrode operation with an isolated mold で期待出来る。これは脱硫と通電の関係の研究結果と一致する。(Ohtani and Gokcen, "Phys. Chem. Process. Metall." pp 1213-27 (1959))。