

論 文

UDC 669.046.582 : 66.094.3 : 669.1-404 : 669.4-404

熔融酸化物に覆われた鉛と鉄の気相による
酸化速度と外部電流の影響*

板 谷 宏**・後 藤 和 弘***

Gaseous Oxidation Rates of Liquid Lead and Solid Iron through
Molten Oxide Layer and Effects of Applied Current Flows

Hiroshi ITAYA and Kazuhiro GOTO

Synopsis:

A certain quantity of liquid PbO , $PbO-SiO_2$, $Na_2O-B_2O_3$ or Na_2O-GeO_2 has been put on liquid lead or solid iron in a crucible suspended from a thermobalance and then oxidized under air or O_2-Ar mixtures at 900 to 1 000°C. The effect of supplied currents upon the rates has also been determined by the thermobalance.

The following results were obtained. When no current was supplied, the oxidation rate of liquid lead obeyed the parabolic law. The rate was increased with increase of temperature and the partial pressure of oxygen in gases and decreased with the increase of SiO_2 content in $PbO-SiO_2$ melts. When solid iron was oxidized through $Na_2O-B_2O_3$ and Na_2O-GeO_2 , no change in weight could be measured because of very small oxidation rate.

When liquid lead covered with $PbO-SiO_2$ and solid iron covered with $Na_2O-B_2O_3$ were oxidized with galvanostatic currents, the rates were accelerated by the currents and satisfied Faraday's relation at 900 to 1 000°C and with the currents less than 400 mA. At lower temperature, however, the rates deviated from Faraday's relation even with smaller currents.

(Received July 31, 1972)

1. 結 言

鉄鋼製錬の行なわれるような高温では熔融スラグ層を通して金属が酸化される場合があると考えられる。しかし熔融スラグ層を通しての金属の気相酸化の速度論に着目した研究¹⁾はあまり行なわれていない。また製鋼スラグ中には数%の FeO や MnO が含まれており、イオン電導性だけでなく電子電導性をも有していると考えられる。一方 C. WAGNER²⁾ は固体酸化物、硫化物、ハロゲン化物皮膜を通しての金属の腐食速度は、イオンの輸率と電子の輸率が等しいときに最大の酸化速度を示すことを理論的に導いている。したがってこのような FeO や MnO を含む製鋼スラグではスラグ層を通しての金属の酸化速度は相当に大きい可能性が考えられる。またエレクトロスラグ溶解法ではスラグ層を通して直流電流を流す場合があり、電流の方向によつては酸化が大きく促進される場合も考えられる。このように熔融酸化物層を通しての金属の気相酸化は鉄鋼製錬に重要な役割を果して

いるばかりでなく、材料学的にも重要な意義を有している。すなわち、固体金属の高温での耐酸化性は一般には金属表面に形成される皮膜の性質により大きく左右されるので、表面に緻密な酸化皮膜が生成しその中の酸素または金属の拡散が遅くなるように、金属に合金元素を添加して耐酸化性の向上を計っている。しかしこのような合金もバナジウムアタックや PbO アタックなどのように金属表面に液体酸化物が生成すると酸化が促進されることがある。これは PbO の融点が 880°C V_2O_5 の融点が 660°C と低く、あらかじめ生成している保護皮膜にこれらの酸化物が付着すると PbO または V_2O_5 を含んだ融点の低い液体酸化物となり、酸化物中の物質移動速度が大きくなるためとも考えられている³⁾。そして固体酸化物に覆われた金属の酸化は耐食性や耐酸化性の観点

* 昭和47年4月本会講演大会にて発表

昭和47年7月31日受付

** 東京工業大学金属工学科大学院

*** 東京工業大学金属工学科 Ph. D 工博

から多くの研究が行なわれてきているが、液体酸化物に覆われた場合の酸化速度に関する研究はあまり行なわれていない。

ゆえに上記の種々の観点から熔融酸化物に覆われた金属の気相酸化の機構を明らかにすることは鉄鋼工学上重要なことと考えられる。鉄冶金用スラグは一般に CaO , Al_2O_3 , SiO_2 を主成分としているが、この成分のものは融点も高くルツボとの反応性も強いので本実験では広い組成範囲で低融点であり、かつネットワークモディファイアとネットワークフォーマの2元系の組み合わせとなつてい PbO-SiO_2 , $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$ の3種類の合成スラグを使用し、これらの液体酸化物をあらかじめ鉛と鉄の上に一定の厚さに乗せておき、この液体酸化物層を通しての液体 Pb と固体 Fe の酸化速度を外部から直流電流を流した場合と流さない場合について測定した。

本研究の目的はイオン電導性熔融酸化物層を通しての液体 Pb と固体 Fe の気相酸化の律速段階を解明すること、および外部電流と酸化速度との関係を解明することにある。

2. 実験方法

あらかじめ乗せておく酸化物は Pb を酸化させる場合は PbO と PbO-SiO_2 , Fe を酸化させる場合は $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ と $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$ とした。 PbO , SiO_2 , B_2O_3 は市販の特級試薬を、また GeO_2 は Ge トランジスタ製造用の高純度 GeO_2 を使用している。合成スラグは所定

の組成となるように秤量採取し乳鉢でよく混合した後、アルミナルツボ中で溶解し水冷銅板上に急冷したものを微粉碎して試料とした。 Na_2O を含むスラグは特級試薬 Na_2CO_3 を B_2O_3 または GeO_2 と混合し、 CO_2 を加熱除去した後溶解し所定の Na_2O 濃度となるようにした。酸化試料の Pb と Fe の純度は 99.9% 以上である。試料の配置は Pb と Fe を Fig. 1 に示すように内径約 10 mm, 深さ 30~50 mm のアルミナルツボの底に装入し、その上に合成スラグを乗せてある。実験温度に昇温してある炉内にこのルツボを装入する。このルツボは石英製のホルダーに入れ、細い石英管で炉の上部にセットしてある天秤に接続し、酸化による重量変化を連続的に測定した。金属の上に乗せた酸化物が溶解した時点から測定を開始した。温度測定にはクロメル-アルメル熱電対を使用し、温度制御は手動で行なつた。また実験温度範囲は 850~1000°C である。また対流の影響を除くために炉の温度勾配を利用し、液体酸化物の表面がルツボの底より数 °C 高くなる位置に試料はセットしてある。電流を流して酸化させる場合は Fig. 1 のように電極をセットし、電極 ② の先端は内径 1 mm のアルミナ管を通してスラグと絶縁してある。電流は電極 ① と ② の間に流し回路に入れた可変抵抗を調節して通電中一定電流となるようにした。Pb を酸化させる場合は電極 ② の先端に Pb の深さよりも数 mm 長い鉄線を溶接した Pt 線を用いている。電流が酸化促進の方向となるのは酸化物/気相界面の電極方向へカチオンが移動する方向、すなわち電極 ① と ② がそれぞれカソードとアノードとな

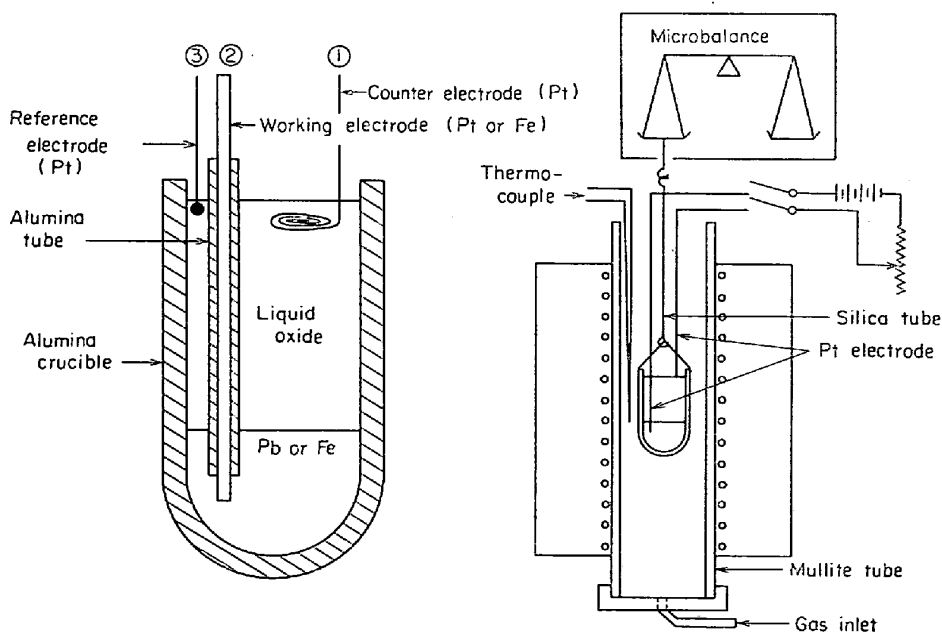


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

る方向である。また逆に酸化をおさえる方向は電極①がアノード、電極②がカソードとなる方向である。

3. 実験結果

3.1 電流を供給しない場合の気相酸化

Pbの上に液体酸化物としてPbOをあらかじめ種々の厚さに乗せておき、900°C~1000°Cの範囲で酸化させると単位面積当たりの重量は時間とともに大きくなるが、その重量増加率は時間の経過とともに小さくなる。すなわち縦軸に単位面積当たりの重量増加、横軸に時間をプロットするとこの曲線は上に凸の形になる。PbOの厚さが大になるほど、一定時間後の重量増加は小さくなっている。熔融酸化物としてPbO-5 mol%SiO₂、PbO-10 mol%SiO₂、PbO-20 mol%SiO₂の3種類の酸化物をPbの上に乗せておき900~1000°Cの範囲で大気中で酸化させると、単位面積当たりの重量増加はPbOを乗せて酸化させた場合と同様に時間とともに大きくなり、その重量増加率は時間の経過とともに小さくなる。そしてPbO-SiO₂中のSiO₂濃度が増加すると一定時間後の重量増加は急速に小さくなる。このようにPbの上にPbOまたはPbO-SiO₂を乗せて酸化させるといづれの場合も時間の経過とともに重量は増加し、その増加率は小さくなる。上に乗せた酸化物が同じ組成のときには酸化物が厚いほど、さらにSiO₂濃度が高いほど一定時間後の重量増加は小さい。したがって液体Pbの酸化速度は上に乗せた酸化物の厚さおよび酸化物の組成により影響を受けることがわかる。そこでPbの上に種々の厚さにPbOを乗せて、900°Cで大気中でPbを酸化させたときの $(W^0 + \Delta W)^2$ と時間 t についてプロットしたものをFig. 2に示す。同図の縦軸は酸化させる前にPbの上に乗せたPbO中の酸素の重さをPbの表面積で割ったもの W^0 (g/cm²)と単位面積当たりの重量増加 ΔW (g/cm²)の和の2乗、すなわち $(W^0 + \Delta W)^2$ を表わし、横軸は時間 t (hr)を表わす。図から明らかなようにPbの上に乗せたPbOの厚さを種々変化させても $(W^0 + \Delta W)^2$ と時間 t の間には常に直線関係があり、実験結果は $(W^0 + \Delta W)^2 = kt + C$ と表わされることがわかった。ここで k はFig. 2の直線の傾きを表わし、 C は $t=0$ での縦軸の切片を表わす。同一実験条件のこれらの直線の傾きは20%の範囲内で一致している。そこでPbの上にPbOを乗せて950°Cと1000°Cで酸化したときの重量増加と、PbO-SiO₂を乗せて酸化させたときの重量増加についてFig. 2と同様に $(W^0 + \Delta W)^2$ と t をプロットしたところ、いずれもよい直線関係が得られた。これらの直線の傾き、いわゆる放物線

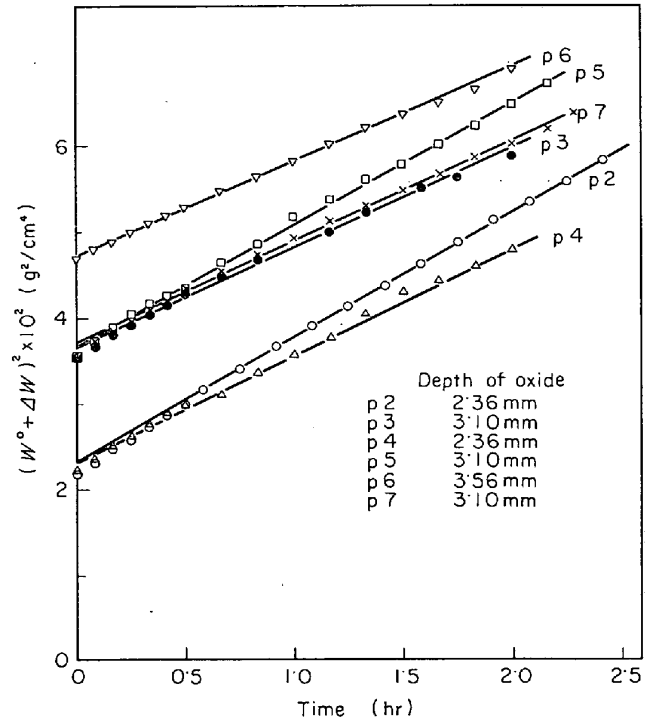


Fig. 2. Relation between time and $(W^0 + \Delta W)^2$, when liquid lead is oxidized through PbO in air at 900°C with various PbO depth; where W^0 is the initial weight of oxygen in oxide and ΔW is the weight gain.

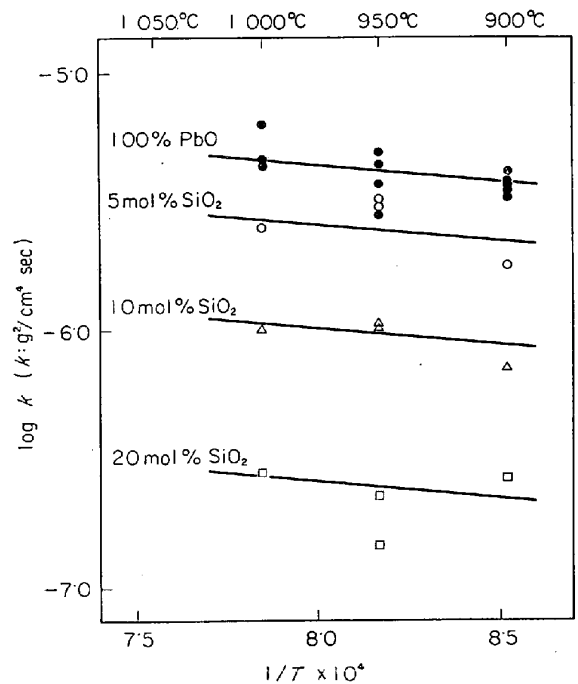


Fig. 3. Relation between logarithm of parabolic rate constant and reciprocal temperature, when liquid lead is oxidized through PbO and PbO-SiO₂ melts.

速度定数 (parabolic rate constant) k の値を Table 1 に示す。Table 1 に示した結果から知られるように、

Table 1. Experimental results of oxidation of Pb through PbO and PbO-SiO₂ melts.

Run No	Temp. (°C)	Atmosphere	Depth (mm)	SiO ₂ (mol%)	Rate constant × 10 ⁻⁶ (g ² /cm ⁴ sec)
p-2	900	air	2.36	0	4.08
p-3	//	//	3.10	//	3.32
p-4	//	//	2.36	//	3.58
p-5	//	//	3.10	//	3.88
p-6	//	//	3.56	//	3.20
p-7	//	//	3.10	//	3.50
p-8	950	//	4.53	//	2.94
p-9	//	//	3.34	//	4.44
p-10	//	//	3.73	//	3.71
p-11	//	//	4.09	//	5.13
p-13	1000	//	2.91	//	6.35
p-14	//	//	3.36	//	4.41
p-15	//	//	3.76	//	4.53
p-18	900	pure O ₂	3.09	//	5.70
p-19	//	//	3.56	//	6.18
p-20	//	//	2.36	//	5.12
p-21	//	Ar-0.6 O ₂	3.10	//	3.70
p-22	//	Ar-0.8 O ₂	//	//	4.09
p-23	//	Ar-0.4 O ₂	//	//	3.48
p-24	//	Ar-0.2 O ₂	//	//	3.28
p-25	//	air	//	//	3.33
ps-1	900	air	2.62	20	0.26
ps-2	//	//	2.76	10	0.70
ps-3	//	//	2.17	5	1.67
ps-4	950	//	2.59	20	0.14
ps-5	//	//	2.79	10	1.08
ps-6	//	//	2.18	5	3.30
ps-7	//	//	2.68	20	0.22
ps-8	//	//	2.98	10	1.16
ps-9	//	//	3.14	5	3.00
ps-12	1000	//	3.03	10	1.21
ps-13	//	//	3.16	5	2.49
ps-14	//	//	2.70	20	0.26

Pb の上に乗せた PbO および PbO-SiO₂ の組成が同じ場合には温度による k の値の変化はあまり大きくないが、SiO₂ の濃度が高くなると k の値は急激に小さくなる。Fig. 3 は PbO および各組成の PbO-SiO₂ を乗せて液体 Pb を大気中で酸化させたときの k についてアルネウスプロットしたものである。いずれの組成の酸化物の場合も k の温度依存性は大きくなく、その見かけの活性化エネルギーは約 5 kcal/mol である。

Na₂O-B₂O₃ 層を通して大気中で固体 Fe を酸化させる場合では、PbO-SiO₂ 層を通して液体 Pb を酸化させた結果からネットワークモディファイヤーである Na₂O の濃度の高い方が酸化速度が大きくなると予想されるが、Na₂O が 50 mol% 以上では融点も高くなり、蒸気圧も大きく、さらに激しい吸湿性を有するために 36.6 mol% Na₂O-63.4 mol% B₂O₃ の組成のものを液体酸化物として使用した。この組成の Na₂O-B₂O₃ の融点は約 740°C である。ルツボの内側の形にぴったり合わせて Fe を削りこれをルツボの底にはめ込み、その上にそれぞれ 0.64, 1.03, 1.13, 1.33, 9.05 mm の厚さに Na₂O-B₂O₃ を乗せて 900~1200°C の温度範囲にわたって Fe

を酸化させたが 900, 950°C では 2 hr 酸化させても重量変化は観察されず、1000~1200°C では逆に最大 5.8 mg の重量減少が起こった。これは液体酸化物の蒸発によるものと考えられ、950~1100°C の範囲で Na₂O-B₂O₃ の蒸発速度を調べたが、1000°C 以下では 2 hr 重量変化を測定したが実験誤差範囲内で蒸発速度は零であった。1100°C 2 hr では 1 cm² 当たり 5 mg の重量減少が測定された。このことからこの組成の Na₂O-B₂O₃ を通しての固体 Fe の酸化速度は酸化による重量増加がきわめて小さく、それに比較して Na₂O-B₂O₃ の蒸発による重量減少が相当大きいために測定できないことが分った。一方 40 mol% Na₂O-60 mol% GeO₂ の酸化物を通して Fe を酸化させたが、Na₂O-B₂O₃ の場合と同様重量変化は測定できなかった。

3.2 電流を供給した場合の気相酸化

Fig. 4 は 1000°C で Pb の上に PbO-60 mol% SiO₂ を乗せて気相/酸化物界面の電極がカソードに（この電極に電子を供給する）、底部の Pb がアノードになるように電流を流した場合、すなわち酸化が促進されると考えられる方向に電流を 30, 50, 100 mA 流した場合の重量

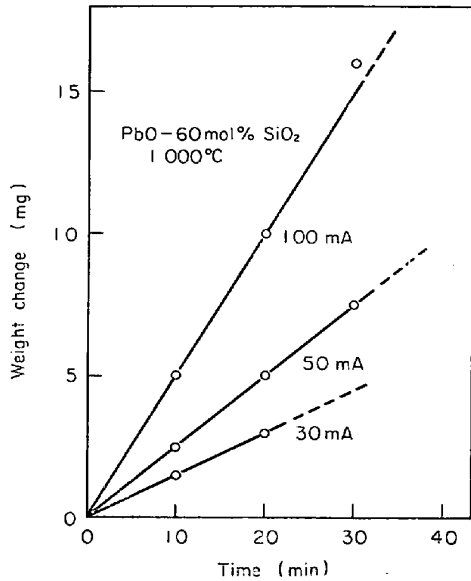


Fig. 4. Relation between weight change and time when lead is oxidized through PbO-60mol% SiO₂ in air at 1000°C under various Galvanostatic currents.

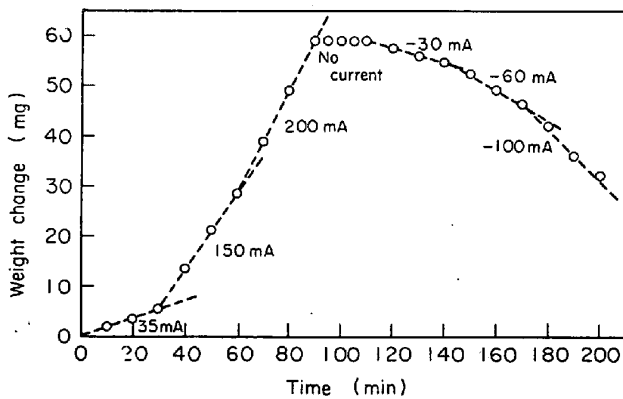


Fig. 5. Relation between weight change and time, when solid iron is oxidized through Na₂O-B₂O₃ in air at 900°C under Galvanostatic current flows.

増加と時間の関係を示したものである。図に示した破線は考察の項で説明してある Faraday の関係から計算される重量増加と時間の関係である。実測値は約 5% の範囲内で Faraday の関係を満足している。重量増加は時間に比例し、その傾きは電流値の増加とともに大きくなっている。900, 950°C の場合も全く同様な結果が得られており、±15% の範囲で Faraday の関係を満足している。そして重量増加は時間に比例し、その傾きは電流の増加とともに大きくなっている。

Fig. 5 は 900°C で Na₂O-B₂O₃ 層を通して気相/酸化物界面の電極がカソードとなるように電流を連続的に 35~200 mA の範囲で流して Fe を酸化させ、続いて生

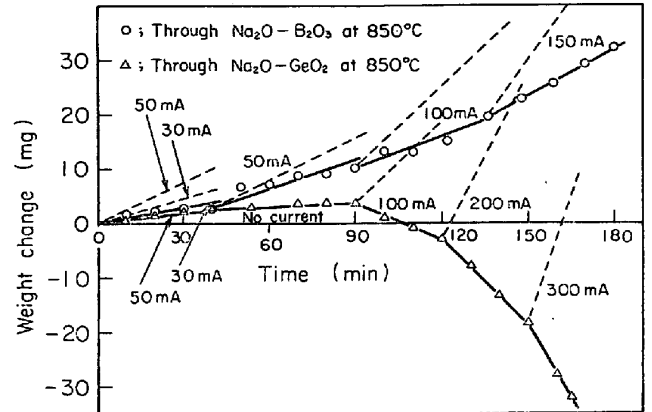


Fig. 6. Relation between weight change and time, when solid iron is oxidized through Na₂O-B₂O₃ or Na₂O-GeO₂ in air at 850°C under Galvanostatic current flows.

成した FeO を電流方向を逆にして 30~100 mA 流して還元したときの重量変化と時間の関係を示したものである。電流が一定である限り重量変化は時間に比例するが電流値が大きくなるとこの直線の傾きも大きくなる。図の破線は Faraday の関係から計算されるものであるが、実測値と計算値はよい一致を示している。950°C で酸化させた場合も全く同様の結果が得られている。

以上は Faraday の関係を満足する結果であるが、Fig. 6 は温度、酸化物の組成を変えると必ずしもそうでないという結果を示している。

850°C で電流を 30~150 mA まで変化させ Na₂O-B₂O₃ 層を通して Fe を酸化させると Faraday の関係は満足せずわずかな重量増加しか起こっていない。また図には示さなかったが、900°C で Na₂O-60 mol% GeO₂ 層を通して酸化させると、Na₂O-B₂O₃ 層を通して酸化させた場合と同様に重量増加は計算値よりも小さくなっている。一方 850°C で Na₂O-GeO₂ 層を通して Fe を酸化させると、図にも示したように酸化促進の方向に電流を流しているにもかかわらず 100 mA 以上では逆に重量減少が起こり、電流値の増大とともに重量減少も大きくなっている。これらの場合に Faraday の関係が成立しない理由については考察の項で述べる。

4. 考 察

4.1 律速段階および測定誤差

電流を流さずに PbO-5 mol% SiO₂, 10 mol% SiO₂, 20 mol% SiO₂ を通して液体 Pb を酸化させた場合について、実験後試料を深さ方向に切断して X 線マイクロアナライザーで分析したところ液体酸化物層中に Pb と Si の濃度勾配が生じており、Pb と Si の濃度は酸化物の表

面から酸化物の中間付近まで一定で、その後Pbは酸化物/鉛界面に向かつて増加していた。またSiはPbとは反対に酸化物/鉛界面に向かつて減少していた。このことは鉛が酸化物中を移動して気相/酸化物界面で酸化するのではなく、酸化物/鉛界面でPbの酸化反応が起こり、その結果上記のような濃度勾配を生じたものと考えられる。PbOを通してPbを酸化させた試料については分析を行なわなかったが、PbO-SiO₂の分析結果からこの場合にも酸化物/鉛界面においてPbの酸化が起こつたものと推定される。

またNa₂O-B₂O₃, Na₂O-GeO₂層を通して固体Feを酸化させた場合、電流を流さないときには重量変化は測定できなかったが、試料を縦方向に切断して分析すると酸化物/鉄表面近傍の酸化物中にFeが存在していた。電流を流して酸化させた試料について同様に分析した結果、Feは酸化物の中間付近から酸化物/鉄界面の間に存在し、その濃度は鉄界面に近いほど高濃度であった。このことはFeが酸化物/鉄界面において酸化されることを示している。

以上のことから本実験においては鉛または鉄が酸化物/金属界面で酸化されることが知られる。したがって電流を流さない場合には律速過程として次の4つの可能性、すなわち(i)酸素の気相中から気相/酸化物界面への拡散、(ii)気相中の酸素の気相/酸化物界面での酸化物中への溶解、(iii)酸化物中での気相/酸化物界面から酸化物/金属界面への酸素の拡散、(iv)酸化物/金属界面での金属の酸化反応を考えことができる。しかし(i)(ii)(iv)が律速である場合には重量増加は時間に対して1次比例し、酸化物の厚さには無関係でなければならない。しかし本実験結果は重量増加は時間に比例せず、酸化物が厚くなるにしたがい一定時間後の重量増加は小さくなっている。これらの結果は(i)(ii)(iv)が律速と仮定して導かれる結果とは矛盾しており、これらが律速過程であると考えすることはできない。よつて(iii)の酸化物中の酸素の拡散が律速過程になっていると考えられる。またNa₂O-B₂O₃, Na₂O-GeO₂層を通して固体Feを酸化させた場合、重量増加は測定できなかったが、Fig. 5, Fig. 6に示したように外部から電流を流して酸素をFe表面に供給するとFeの酸化が起こることは、電流を流さない場合には気相から固体Fe表面への酸素の供給が酸化物/鉄界面でのFeの酸化速度よりも遅いことを意味している。すなわち熔融酸化物中の酸素の拡散が律速であったと考えられる。

電流を流して液体Pbおよび固体Feを酸化させた場合、Fig. 7に示すような濃度分極がPbおよびFe上に

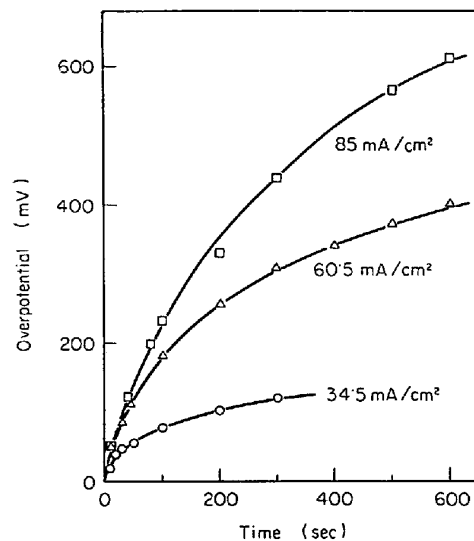


Fig. 7. Relation between overpotential and time, when solid iron is oxidized through Na₂O-B₂O₃ under Galvanostatic current flows at 900°C.

現われ、時間とともに分極は大きくなり電流密度が大きくなるにしたがい一定時間後の過電圧も大きくなっている。これは電極(液体Pbまたは固体Fe)近傍において拡散現象の起こっていることを示している⁷⁾。また川上⁸⁾らは本実験の酸化物とは多少組成を異にするが、イオン電導性酸化物である熔融PbO-SiO₂, PbO-GeO₂, Na₂O-SiO₂と固体白金界面に直流電流を流して分極実験を行ない、この分極現象が熔融酸化物中の溶解酸素の拡散によるものであることを明らかにしている。以上のことから本実験における熔融酸化物層を通しての液体Pbと固体Feの気相による酸化速度は酸化物中の酸素の拡散が律速になつているものと考えられる。

また速度定数 k の測定誤差の原因としては、重量の測定誤差以外のものとして次のようなものが考えられる。酸化物とルツボの濡れによりメニスカスができるが、その影響についてルツボ径を変えて調べたところ k の値は実験誤差範囲内で一致していた。PbOの蒸発による重量減少は酸化による重量増加に対して11%であった。試料を高温部に装入してから測定開始までの間に酸化が少し進行するが、あらかじめ乗せてある酸化物の重量が十分大きいので $t=0$ における W^0 の値が少し大きくなるだけで k の値にはほとんど影響しない。Pbの酸化によるPbO-SiO₂中のPbOの濃度の増加は900°C 5 mol% SiO₂の場合、測定開始後2hrでSiO₂のmol濃度が最大10%近く減少し k の値に対して約20%の誤差となつて現われるが、この濃度差は測定開始時と終了時の差であるから平均の濃度変化はもつと小さく k の誤差は20

%以下と考えられる。10 mol% SiO₂, 20 mol% SiO₂ の場合は酸化速度は急速に小さくなるため 5 mol% SiO₂ の場合ほど濃度変化は大きくなく、*k* の誤差も小さいと考えられる。測定開始時に試料は目的温度に達しておらず、実験温度に達するまでの間の酸化物の対流による酸化の影響、ルツボから酸化物中へ溶解したアルミナの酸化速度に及ぼす影響は明らかではない。

4.2 液体酸化物中の酸素の移動機構

溶融酸化物中の内部電流による酸素の拡散が律速とすると C. WAGNER²⁾ の導いた速度式 (1) から重量増加と時間の関係を求めることができる。

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = \frac{RT}{16F^2x} \int_{p_{O_2}'}^{p_{O_2}''} (t_c + t_a) t_e \sigma d \ln p_{O_2} \dots (1)$$

本実験で使用した液体酸化物がイオン電導性であることは実験的に知られており^{9)~13)}、電子電導度 σt_e は $\sigma t_e = a p_{O_2}^{1/m}$ (*a*, *m* は定数) と表わされ、一般に溶融酸化物では *m* は整数ではない¹⁵⁾。そして本実験のようにあらかじめある重さの酸化物で金属が覆われているときには重量増加を ΔW 、あらかじめ乗っている酸化物中の酸素の重量を W^0 とすると、イオン電導性酸化物では $t_c + t_a = 1$ であるから (1) 式を積分して次式の ΔW と時間との放物線則が得られる。

$$\left. \begin{aligned} (W^0 + \Delta W)^2 &= k' t + (W^0)^2 \\ k' &= \frac{\rho a m R T [O]^2}{4 F^2 [MO]} [(p_{O_2}'')^{1/m} - (p_{O_2}')^{1/m}] \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (2)$$

(1) 式と (2) 式において各記号は次のものを表わしている。*dn_{O₂}/dt*: 酸素のフラックス (mol O₂/cm²·sec), *F*: ファラデー定数, *x*: 酸化物の厚さ (cm), *t_c*, *t_a*, *t_e*: カチオン, アニオン, 電子の輸率, σ : 酸化物の電導度 (ohm⁻¹ cm⁻¹), *p_{O₂}'*, *p_{O₂}''*: 気相と酸化物/金属界面の酸素分圧 (atm), [O]: 酸素の原子量, [MO]: PbO, FeO などの金属と酸素が 1 原子ずつ結合している酸化物の分子量, ρ : 酸化物の密度 (g/cm³)

一方、溶融酸化物中に物理溶解した酸素の拡散が律速とすると Fick の第 1 法則から同様に放物線則が導かれる。

$$\frac{dW}{dt} = D \cdot \frac{c_{O_2}'' - c_{O_2}'}{x} \dots \dots \dots (3)$$

(3) 式を積分して重量増加と時間の関係に直すと、

$$\left. \begin{aligned} (W^0 + \Delta W)^2 &= k'' t + (W^0)^2 \\ k'' &= 2\rho \frac{[MO]}{[O]} D (c_{O_2}'' - c_{O_2}') \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (4)$$

D は拡散係数 (cm²/sec), *c_{O₂}'* と *c_{O₂}''* は気相/酸化物と酸化物/金属界面における溶解酸素濃度 (g/cm³) を表わしている。

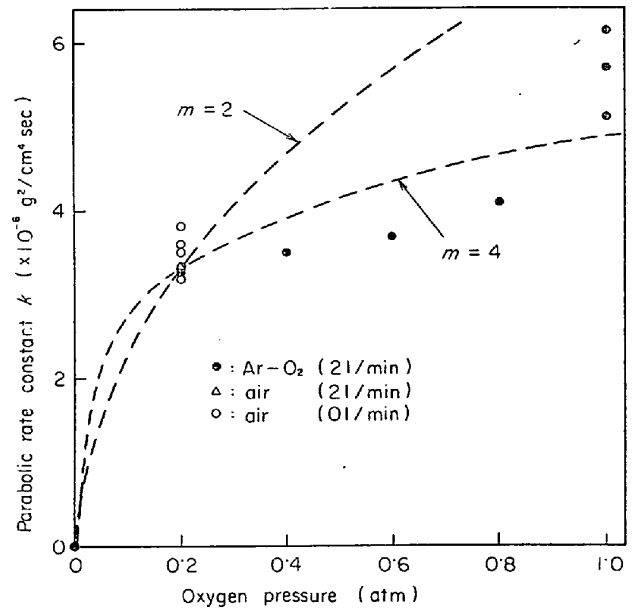


Fig. 8. Relation between parabolic rate constant and partial pressure of oxygen, when liquid lead is oxidized through PbO in air and Ar-O₂ gas mixture at 900°C.

本実験結果は Fig. 2 と Table 1 に示したように放物線則によく従っているが、いずれの機構により酸素が拡散するかは (2) または (4) 式のフラックスの大きいものにより決まるものであり、それゆえ電子電導度 σt_e , 拡散係数 *D*, 両界面での溶解酸素濃度 *c_{O₂}* がわからない限り、実測の *k* と *k'* または *k''* との比較から本実験結果がいずれの機構に従うかを判定することはむずかしい。しかし Fig. 8 に酸素分圧を変えて PbO 層を通して Pb を酸化させたときの速度定数 *k* と酸素分圧 *p_{O₂}* の関係を示してあるが、*k* は実験誤差を考慮しても *p_{O₂}* に対して 1 次の関係になつていない。酸化速度が (4) 式に従うとすれば *c_{O₂}'* は *c_{O₂}''* に比べて無視できるから $k'' \propto c_{O_2}'' \propto p_{O_2}$ となるはずであり、これは実験結果とは一致しない。そして (2) 式に従うものとして log *k* と log *p_{O₂}* の関係から *m* の値を求めると $m = 3 \pm 1$ の値が得られた。また Table 1 に示したように SiO₂ 濃度が大になると急速に速度定数は減少しているが、これは SiO₂ 濃度の増加に伴い電子電導度が減少するためとも考えられる¹⁶⁾¹⁷⁾。以上のことから 100% PbO では内部電流による酸素の拡散が律速となつており、SiO₂ 濃度の増加とともに、しだいに溶解酸素の拡散律速へと移行すると考えることも可能なように思われる。

4.3 外部電流と酸化速度の関係

Fig. 4~6 に示したように温度、酸化物の種類によっては重量変化が Faraday の関係に従う場合と従わない

場合がある. そこで $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ 層を通して Fe を酸化させた場合について Faraday の関係が成立する条件および成立しない条件について検討する.

酸化が促進される方向, すなわち 気相/酸化物界面の電極がカソード, 固体 Fe がアノードとなるように電流を流すと両極では以下の反応が起こると考えられる. アノードで ① ($\text{O}^{2-} \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + 2e$) により酸素アニオンは溶解酸素になり電極の Fe と反応して FeO を生成する ② ($\text{Fe} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}$). したがってアノードでは見かけ上 ③ ($\text{Fe} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{FeO} + 2e$) が起こったことになる. カソードでは ④ ($\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$) により Na になり, ただちに溶解酸素と反応して Na_2O に戻る ⑤ ($2\text{Na} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}$). 反応 ⑤ によりカソード近傍の溶解酸素濃度は急速に減少し気相/酸化物界面との間に大きな濃度勾配を生じ, 気相中の酸素が溶解し拡散が起こる ⑥ ($\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{O}_2$). この ⑥ の反応には拡散も含めて考えている. このためカソード部分では見かけ上 ⑦ ($\text{O}_2(\text{g}) + 4e \rightarrow 2\text{O}^{2-}$) が起こったことになる. よつて酸化促進の方向に電流を流すと反応 ⑥ に相当する重量増加が起こり, 上記の ①②④⑤⑥ の反応が速い場合に限り Faraday の関係が成立する. このとき重量増加 $\Delta W(\text{g})$, 電流 $i(\text{amp})$, 時間 $t(\text{sec})$ との間には次の関係が成立する.

$$\Delta W = 32 \times \frac{it}{4F} \dots\dots\dots (5)$$

そして一般には電極反応は非常に速いので ① と ④ の反応は電流と同じ速度で起こっていると考えられる. それゆえ ②⑤⑥ の反応が速い場合に限り (5) 式の関係が成立する. そして酸化促進と逆の方向に電流を流すと酸化物が電解され, 気相/酸化物界面の電極上で ⑥ と逆の反応が起こり, 重量は減少する.

Fig. 4 と 5 に示した結果は非常によく (5) 式の関係が満足しており, この場合には ②⑤⑥ の反応は十分速く酸化速度を規制しているものは電流であるが, すでに述べたように濃度分極の起こることから微視的には電極近傍の拡散が律速となっていると考えられる. Fig. 9 は Faraday の関係が成立する場合について重量変化速度と電流との関係を示したものであるが, (5) 式から計算されるようにその傾きは $8/F$ になっている.

以上は Faraday の関係が成立する場合であるが, 以下はこの関係が成立しない場合である. Fig. 7 で $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 層を通して 850°C で Fe を酸化させたとき計算値に比べてわずかな重量増加しか起こっていないが, これは ② の反応によるものと考えられる. すなわち温度が低いために Fe 表面に電子電導性の固体 FeO が形成され, FeO と熔融酸化物界面で $\text{Fe}^{2+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}^{2-} + e$

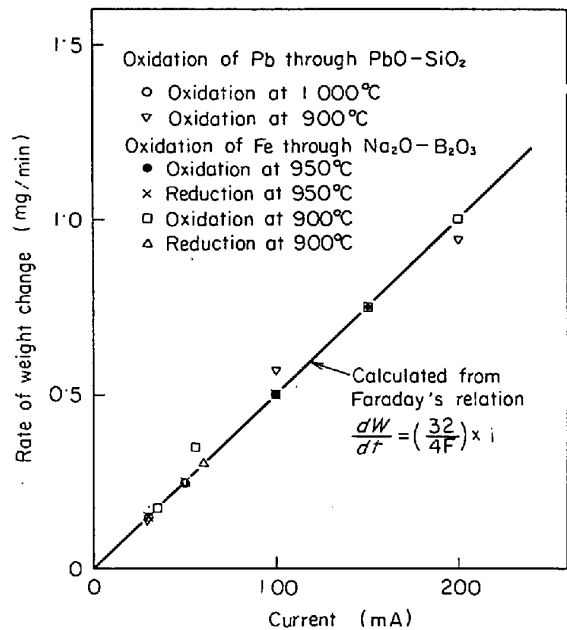


Fig. 9. Relation between current and rate of weight change.

の放電反応を起こし, FeO 中の Fe^{2+} と positive hole の拡散が律速するためと考えられる. このとき熔融酸化物の底の方から気泡の浮上してくるのが観察されるが, この気泡は FeO 表面で生成した O^{2-} の一部が $\text{O}^{2-} \rightarrow 1/2 \text{O}_2(\text{g}) + 2e$ の反応により生成する $\text{O}_2(\text{g})$ で Fe の酸化に寄与しなかつた酸素, すなわち計算値と実測値の差と考えられる. 900°C で $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ 層を通して Fe を酸化させても重量増加は計算値よりも小さくなっており, この場合は ⑤ の反応に関連した副反応に起因するものと考えられる. 反応 ① により電極上に Na が生成し, この Na は一部 ⑤ の反応により Na_2O になるが, 一部は電極近傍の GeO_2 を還元して電極上に Ge を生成する. このため Faraday の関係が満足されなかつたものと考えられる. そして電流停止後も重量増加が観察されたのは生成した Ge が再酸化されたためであり, 実験後カソードの析出物を分析したところ Ge であつたことから, 本実験結果が Faraday の関係に従わなかつたのは上記の理由によるものであることが確認された. 同じ系について温度を 850°C に下げた場合は図に示されているように酸化を促進する方向に電流を流したにもかかわらず重量は減少している. このとき Fe 表面では 850°C で $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 層を通して Fe を酸化させた場合と同様に固体 FeO が形成され, その表面で酸素ガスが発生する. また気相/酸化物界面の電極上で Na により GeO_2 が還元される. したがってこの 2 つの反応のために酸化促進方向に電流を流しても重量減少が起こつたと考えられ

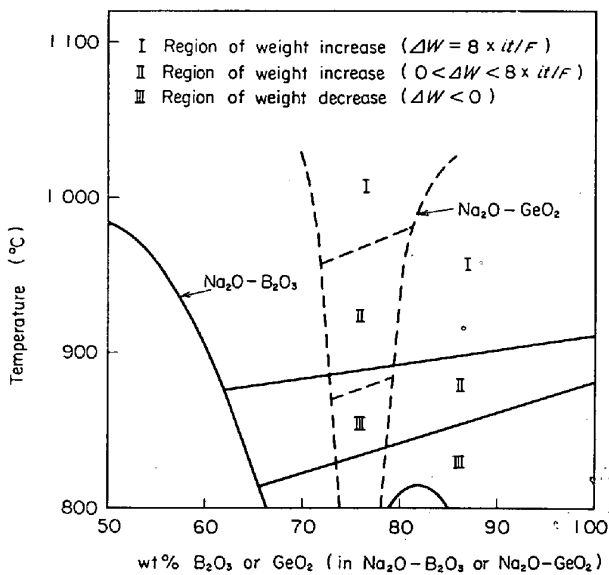


Fig. 10. Schematic diagram showing the three regions when Galvanostatic current flows to the direction which the oxidation rate seems to be accelerated, namely, I shows the region where weight change is obeyed to Faraday's relation, II shows the region where weight increases but is not obeyed to the Faraday's relation, III shows the region where weight decreases.

る。ただし、上記のように酸素ガスの気泡が発生する場合は FeO は少なくとも表面では Fe₂O₃ になっていると推定される。

以上のことから溶融酸化物を通して酸化が促進される方向に電流を流した場合、温度、酸化物の種類、電流密度によつては、(I) 重量増加が Faraday の関係を満足する場合、(II) 重量増加は起こるが Faraday の関係を満足しない場合、(III) 重量減少が起こる場合のあることがわかつた。これらの実験条件と Faraday の関係との相関を定性的に示したものが Fig. 10 である。(I) と (II)、(II) と (III) の境界が B₂O₃、GeO₂ の濃度増加とともに高温側にずれているのはネットワークフォーマーの増加により⑥の反応の酸素の拡散が遅くなると推定したためである。また電流密度が大きくなるとこれらの境界は高温側に移動すると考えられる。

5. 結 言

PbO-SiO₂ 層を通して液体 Pb の酸化速度は放物線則に従い、SiO₂ 濃度の増加により酸化速度は急速に減少する。そしてこの酸化反応の律速過程は溶融酸化物中の酸素の拡散と考えられる。

Na₂O-B₂O₃、Na₂O-GeO₂ 層を通しての固体 Fe の酸化速度は電流を流さない場合は実測できなかつたが、電

流を流すと酸化が起こることから、電流を流さない場合は溶融酸化物中の酸素の拡散が律速になっているものと考えられる。

電流を流して PbO-SiO₂ 層を通して液体 Pb を Na₂O-B₂O₃ 層を通して固体 Fe を酸化させると 900°C 以上では酸化による重量増加は Faraday の関係を満足し、酸化速度は電流に比例する。溶融酸化物層を通して電流を流して固体 Fe を酸化させた場合、温度、酸化物の種類によつては Faraday の関係を満足しない場合のあることがわかつた。

電流を流して液体 Pb と固体 Fe を酸化させると濃度分極が発生し、拡散種については明らかではないが Pb または Fe 表面での拡散が律速であると推定される。

文 献

- 1) T. EMI: "The kinetics of oxidation of binary iron melts containing oxygen, silicon, or aluminum by pure oxygen or oxygen-bearing gases" in Proc. Third Japan-USSR Joint Symposium on Phy. Chem. of Metall. Proc., Moscow, 1971, to be published from ISIJ
- 2) C. WAGNER: Z. Physik. Chem, B21(1933), p. 25
- 3) 室井, 染野: 鉄と鋼, 58(1972), p. 317
- 4) 室井, 染野, 小林: 鉄と鋼, 58(1972), p. 773
- 5) K. HAUFFE: Oxidation of Metals, (1965), [Plenum Press.] New York
- 6) P. KOFSTADT: High-Temperature Oxidation of Metals, (1966), [John Wiley] New York
- 7) K. J. VETTER: Electrochemical Kinetics, p. 157~231, (1967), [Academic Press] New York
- 8) 川上, 後藤: 学振第 19 委第 3 分科会資料, (1972), p. 7
- 9) A. E. VAN ARKEL, E. A. FLOOD, and N. F. H. BRIGHT: Canad. J. Chem., 31(1953), p. 1009
- 10) 斎藤, 後藤, 染野: 鉄と鋼, 55(1969), p. 539
- 11) A. K. SHELLINGER and R. P. OLSON: J. Metals, L (1949), p. 984
- 12) J. O'M. BOCKRIS and C. W. MELLORS: J. Phys. Chem., 60(1956), p. 1321
- 13) 伊藤, 柳ヶ瀬: 日本鉱山学会誌, 72(1956), p. 457
- 14) G. J. OSTROUMOV: gen. Chem. Moscow, 19 (1949), p. 497
- 15) E. A. PASTUKHOV, et al.: 日ソ鉄冶金シンポジウム, (1967), p. 59~65
- 16) D. A. DUKELOW and G. DERGE: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), p. 136
- 17) W. R. DICKSON and E. B. DISMUKES: Trans. Met. Soc. AIME, 224(1962), p. 505