

(108) アルカリ、アルカリ土類金属珪酸塩溶体の界面電気=重層容量

川崎製鉄技術研究所 ○櫻谷敏和 理博 江見俊彦

緒言: 著者は先に、ステップポテンシヤルに短い矩形波パルスと重畳する方法により、CaO-SiO<sub>2</sub>、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系溶体と白金電極界面の電気=重層容量を測定し、その電位、温度、雰囲気中の酸素分圧への依存性を明らかにした<sup>1)</sup>。その結果、溶融スラグと白金電極の界面には、Compact Layerの存在が予測された。界面構造の解明とさらに進めるため、本報では、二成分系珪酸塩の陽イオンの半径および電荷を変えて二重層容量を測定した。

実験方法: 試薬一級以上のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaO、BaO、SiO<sub>2</sub>とPt坩堝中で溶融、急冷、破砕した試料とMgで脱酸したAr(反応管中でP<sub>O<sub>2</sub></sub> ≈ 10<sup>-9</sup> atm)中、1000~1600°CでPt電極を用いて測定した。装置、測定操作、補正、および解析方法は前報と同じである。

結果: Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系の二重層容量(C<sub>D</sub>)の電位依存性と図1に、CaO、BaO-SiO<sub>2</sub>系のそれと図2に示す。C<sub>D</sub>~η曲線は谷底にhumpのあるU字型を示し、谷底の平坦部は温度が上ると狭くなる。このC<sub>D</sub>~η曲線は雰囲気中のP<sub>O<sub>2</sub></sub>とP<sub>O<sub>2</sub>'</sub>に依ると

$$\eta = (RT/4F) \ln(P_{O_2}/P_{O_2}')$$

で決まるη値だけη軸方向に平行移動する。C<sub>D</sub>の極小値(C<sub>D</sub><sup>min</sup>)と、極小値を示す電位の一例と右表に示す。このC<sub>D</sub><sup>min</sup>の、温度およびスラグ組成による変化を図3にまとめた。C<sub>D</sub><sup>min</sup>はNa<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系に見られるように、陽イオン濃度と共に著しく増加するが、P<sub>O<sub>2</sub></sub>の影響はあまり受けない。また、温度依存性は、見かけ上 C<sub>D</sub><sup>min</sup> = k exp(-E/RT)、k: 定数 の形に整理できる。45CaO-55Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の貴電位側のC<sub>D</sub><sup>min</sup>と例外として、他のすべての供試スラグのC<sub>D</sub><sup>min</sup>について、Eはほぼ6 Kcal/moleと等しいようであり、活性化過程の存在を示唆している。C<sub>D</sub><sup>min</sup>は Compact Layer と Diffuse Layer の奇点から成り、溶融珪酸塩では前者が主体と考えると、(1)式で表わされる。

$$1/C_D^{min} = 1/C_{CL} + 1/C_{DL} \approx 1/C_{CL} = r/4\pi\epsilon, \quad \epsilon: \text{電媒定数}, r: \text{イオン半径} \quad \dots (1)$$

このεは、溶融塩中の誘電緩和時間から推測されるように、ionicならびにstatic partと含めて考えらるべきである。εの値と温度依存性を用いると、(1)式よりC<sub>D</sub><sup>min</sup> 37 100 μF/cm<sup>2</sup>以上となり、C<sub>D</sub><sup>min</sup>の温度係数は正となり、実験結果が定性的に説明される。1): 江見俊彦, 日本金属学会47年秋期大会シネシム講演予稿集, p. 77.

T(°C)	35CaO-65SiO <sub>2</sub>		55CaO-45SiO <sub>2</sub>		45CaO-55Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	Ar	O <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	
1480	Co(μF/cm <sup>2</sup> )	140	145	190	210	270, 310	360, 270
	η(v)	+0.50	-0.20	+0.20	-0.40	-0.05, +0.40	-0.65, -0.2
1600	Co	190	160	280		360, 350	290, 270
	η	+0.25	-0.30	-0.05		-0.05, +0.40	-0.60, -0.25

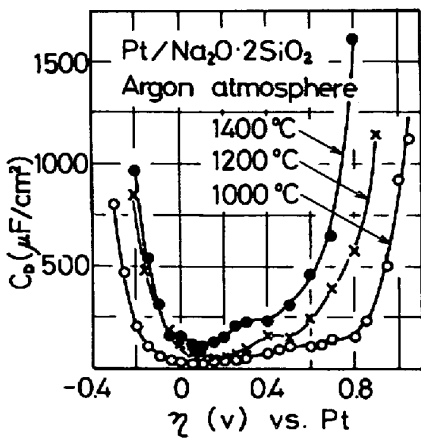


図1 Na<sub>2</sub>O-2SiO<sub>2</sub>の二重層容量

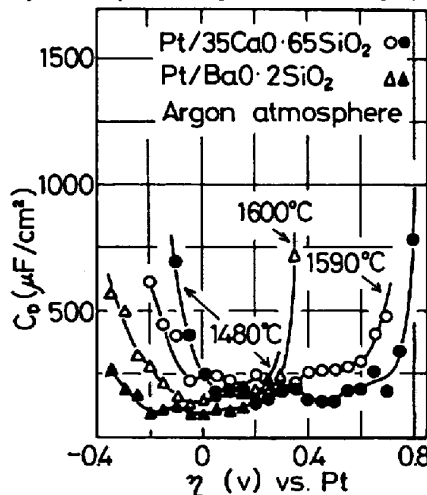


図2 CaO, BaO-SiO<sub>2</sub>系の二重層容量

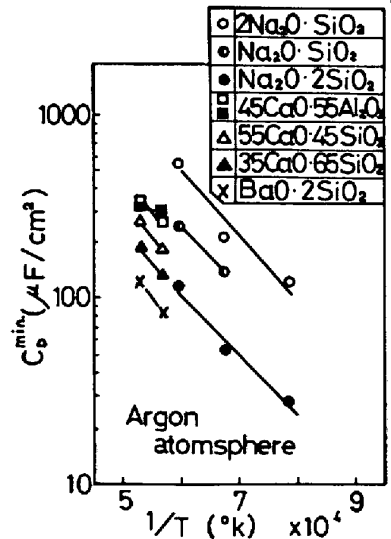


図3 二重層容量の温度依存性