

(109) ポテンシャルステップ法による溶融スラグ/白金界面の分極特性の研究

川崎製鉄技術研究所 ○榎谷敏和 理博 江見俊彦

緒言: 溶融スラグ-白金系の電極反応の律速過程と反応パラメーターを決定するには、反応速度範囲、二重層充電電流の分離、を考慮して、ポテンシャルステップ法が適当である。本報ではステップポテンシャルに対する電流の経時変化を溶融スラグについて $10^{-6} \sim 10^{-2}$ sec の範囲で測定し、別報(鉄と鋼, 59, No. 4 (1973))の α -電層容量を用いて充電電流を除いたファラデー電流を解析し、分極特性を検討した。

実験方法: $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{BaO}-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグ約 40° と Pt 坩堝(対極)中で Ar ($P_{\text{O}_2} \approx 10^{-7}$ atm) または純 O_2 雰囲気下、 $1000 \sim 1600^{\circ}\text{C}$ に保ち Pt 線的作用極と参照極の間に、立上り $0.3 \mu\text{sec}$ のポテンシャルステップを通してステップポテンシャルをかけ、シンクロスコープ等で電流応答を測定した。

結果と考察: 電荷移動と拡散が混合律速すると、ファラデー電流 $i(t)$ は、交換電流 i_0 、通過係数 α 、電荷 n 、過電圧 η 、還元体酸化体の沖合濃度 $C_{R,O}$ 、拡散定数 $D_{R,O}$ 、時間 t 、温度 T の関数として

$$i(t) = i_0 \exp(\lambda^2 t) \operatorname{erfc}(\lambda \sqrt{t}) \quad \dots (1)$$

$$i_0 = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left[\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right] \right\} \quad \dots (2)$$

$$\lambda = \frac{i_0}{nF} \left\{ \frac{1}{C_R D_R} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) + \frac{1}{C_O D_O} \exp\left[\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right] \right\} \quad \dots (3)$$

(1) は $\lambda \sqrt{t} < 0.1$ で $i(t) = i_0 (1 - 2\lambda \sqrt{t} / \sqrt{\pi}) \dots (4)$ $\lambda \sqrt{t} > 5$ で $i(t) = i_0 / \sqrt{\pi} \lambda \sqrt{t} \dots (5)$ 。電荷移動律速の場合には (2) と同じ拡散律速の場合 (5) より誘導した (6) が拡散過電圧 η_d に対し成立つ。

$$i(t) = \frac{n F c \sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \left[\exp\left(\frac{n F \eta_d}{RT}\right) - 1 \right] \frac{1}{\sqrt{t}} \quad \dots (6)$$

$t \ll 1 \text{ sec}$ の時の自然電位近傍における $i-\sqrt{t}$ 曲線の例を図 1 に示す。二重層充電の緩和時間 τ から計算した \sqrt{t} 値 $2 \sim 3 \times 10^{-2} \text{ sec}^{1/2}$ と、(4) の条件を満たす \sqrt{t} 値 $6 \sim 7 \times 10^{-2} \text{ sec}^{1/2}$ の間で $i(t)$ は (4) と満足し、 \sqrt{t} に対し直線関係にある。これは、自然電位近傍では短時間域で混合律速であることと意味する。 $i(t)$ の $t = \tau$ への外挿値が i_0 、勾配が λ を与える。この結果の一部を表に示す。 i_0 の電位依存性から i_0 と αn を求め、さらに λ の電位依存性から $n c \sqrt{D}$ を求めた。

$t > 1 \text{ sec}$ では Ar 雰囲気の時、 $i(t)$ と $1/\sqrt{t}$ は $\eta \leq \pm 500 \sim 700 \text{ mV}$ の範囲で直線関係にある。これは、 η が η_d なら (6) より拡散律速と意味する。 η と拡散過電圧、 n を 2 と仮定して (6) から $c \sqrt{D}$ を求め、図 2 に示した。自然電位近傍では $c \sqrt{D}$ が定値となり、また、この値は表の λ から計算した $c \sqrt{D}$ 値と一致するので拡散律速と考えられる。しかし $|\eta|$ が大きくなると $c \sqrt{D}$ はもはや定値ではなく、 $\exp(-|\eta|)$ に比例する。この事実は η が電荷移動過電圧を含むことを示し、この $|\eta|$ の範囲では拡散と電荷移動の混合律速と考えられる。さらに $|\eta|$ が大きくなると i と $1/\sqrt{t}$ の間に直線関係は成立せず、電極反応は拡散以外の過程に支配される。拡散律速から混合律速に変わる $|\eta|$ の値は、スラグ組成、温度、雰囲気酸素分圧の影響を受ける。

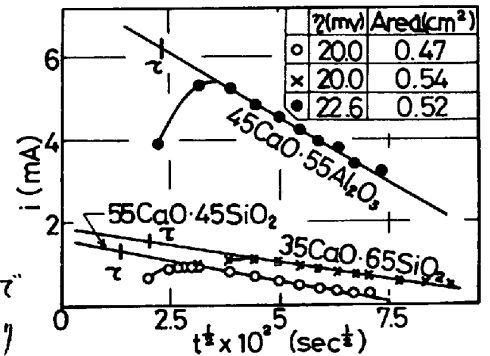


図 1. ファラデー電流の経時変化

電極反応のパラメーター

Slag	η (mv)	T (°C)	i_0 (mA/cm ²)	λ (sec ^{-1/2})
55CaO-45SiO ₂	+200	1480	3.1	14.4
35CaO-65SiO ₂	+200	1590	6.3	19.2
45CaO-55Al ₂ O ₃	+22.6	1480	12.1	8.0
		1600	11.7	10.0

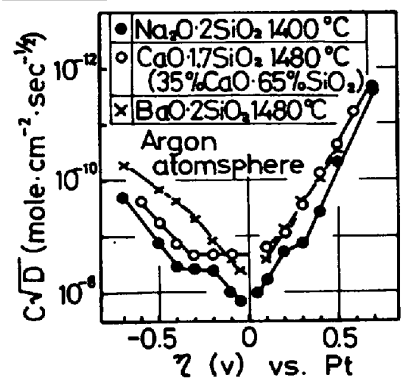


図 2. $c\sqrt{D}$ の電位依存性