

669.046.582: 541.135.6: 669.28'3'71-404

(79) 溶融Ni-Cu-Al合金と溶融CaO-50Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>スラグ界面における直流分極現象

東京工業大学 O永田和宏, S.後藤和弘

1. 目的: 前回の報告に引き続き、電気化学的手法を用いてスラグ-メタル間の反応関与物質の移行速度に関する研究を行った。本実験では、Alを含む溶融Ni-Cu合金と溶融CaO-50Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>スラグ間に直流を流し定電流電解を行った。その時の界面過電圧の経時変化を測定し、スラグ-メタル間のAlの移行速度の律速段階を検討した。又、この解析からスラグ中のCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の相互拡散係数を得た。

2. 実験方法: 図1に定電流電解装置を示す。作用極(W)はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-端閉管の底に2~3mmの穴を開けたものを用いた。そして溶融状態においてメタルの一部をその穴から流出させて(2)、スラグ(5)とメタル(1)の接触を行わせた。対極(C)および照合極(R)は白金線を用いた。定電流は回路に直列に入れた抵抗(10)の端子間電圧をポテンショスタット(9)を用いて一定に保つ事により得た。界面過電圧はW-R間に自動電圧記録計を接続して測定した。スラグおよび合金の組成は重量%でそれぞれCaO-50Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-20Cu-0.1Alである。ルツボ(4)はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製を用いた。温度は1430~1500℃の間で雰囲気はAr-1%H<sub>2</sub>である。又酸素分圧は約10<sup>-11</sup>atmである。

3. 結果と考察: 図2にAlが還元される方向に電流を流した場合の電位の経時変化の一例を示す。通電開始と同時にスラグ、電極およびリード線の抵抗によりIRドロップを生ずる。その後電位は経時変化し増加する。この事は、スラグ-メタル間において熱力学的考察よりAlが最も還元され易い事から、Alの移行速度が界面反応ではなく、メタル中あるいはスラグ中の拡散が律速になっている事を示している。通電終了と同時にIRドロップし、電位は経時変化しながら再び通電前の電位に戻る。この事は界面反応が可逆的に進行している事を示している、スラグ中のCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の相互拡散が律速になっている場合の濃度過電圧は次式で表わされる。

$$\Delta E = \frac{0.256 RT k M \rho \alpha i \sqrt{t}}{F \rho' \rho_{slag} \sqrt{\pi D_{CaO-Al_2O_3}}} \quad M: \text{分子量}, \rho: \text{密度}$$

$$F: \text{ファラデー定数}$$

ここでスラグ中のCa<sup>2+</sup>の輸率を1としており、又、経験式  $\Delta \log(a_{CaO}/a_{Al_2O_3}) = k \Delta(\text{wt}\% \text{ Al}_2\text{O}_3)$  を用いた。図3はΔEと電流密度(i)の比と時間(t)の平方根との関係を示したものである。30~50秒までは直線性がほぼ満足されている。この傾きから得られる相互拡散係数Dの一例を表1に示す。拡散の見かけの活性化エネルギーは約100 Kcal/moleである。この拡散係数の値はCaの自己拡散係数と比べると約50%小さく、活性化エネルギーも大きい。以上、1) 界面過電圧が経時変化する、2) 対極抵抗が時間の平方根に比例する、3) 拡散係数がCaの自己拡散係数より小さく、活性化エネルギーが大きい事から、律速段階

表1. CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相互拡散係数の一例

試料番号	温度(°C)	i (mA/cm <sup>2</sup> )	D (cm <sup>2</sup> /sec)
CA1-1	1473	16.2	1.62 × 10 <sup>-7</sup>
CA2-1	1470	17.4	1.58 × 10 <sup>-7</sup>
CA3-1	1461	15.3	1.13 × 10 <sup>-7</sup>

の相互拡散であると推定した。1) 斎藤、丸谷; 金属学会誌 21(1958)728  
\* 鉄と鋼 60(1974)S127

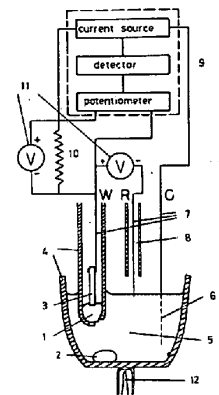


図1 定電流電解装置

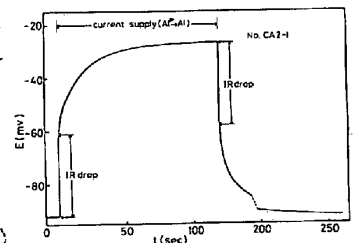


図2 電位の経時変化の一例

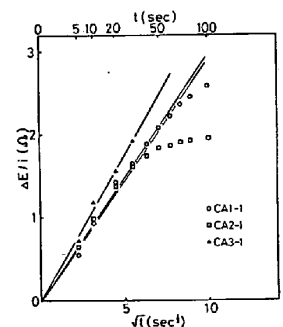


図3 濃度分極抵抗と時間の平方根との関係