

669.15'782-404: 669.046.582: 541.135.61

(127) 溶融Fe-Si合金と溶融SiO₂-40CaO-20Al₂O₃スラグ界面における
直流分極現象

東京工業大学・永田和宏, S. 後藤和弘

1. 目的: 溶鉄とスラグ界面におけるシリコンの移行反応は製鉄製鋼における重要な反応の一つである。本研究では溶融Fe-Si合金と溶融SiO₂-40CaO-20Al₂O₃スラグ間に定電流を流す事により、直流分極現象を測定し、それによりSiの移行反応がスラグ中のSiO₂の拡散が律速であるか否かの解析を行った。

2. 実験方法: 第1図に定電流電解の装置を示す。定電流はポテンショスタットにより回路と直列に入れた抵抗の端子間電圧を一定に保つ事により得た。電流密度は10mA/cm²から50mA/cm²までのいくつかの値を用いた。作用極は細長いアルミナ製ルツボの底に直径2~3mmの穴を開け、溶融状態でFe-Si合金とスラグが接触するようにした。照合極、対極及びリード線はモリブデンを用いた。作用極のリード線と溶融Fe-Si合金との接触部分にはランタニウムクロロメイト棒を間に入れ、Fe-Si合金は電解鉄とフェロシリコンを混合し溶解してFe-8SiとFe-15Si(重量%)に調整した。SiO₂とAl₂O₃は特級試薬を用い、CaOはCaCO₃粉末を空气中で焼成する事により得た。スラグの組成はSiO₂-40CaO-20Al₂O₃(重量%)である。雰囲気はアルカン水素(約10%)混合ガスを用いた。温度は1360及び1430℃であり、Pt-Pt13R熱電対で測定した。

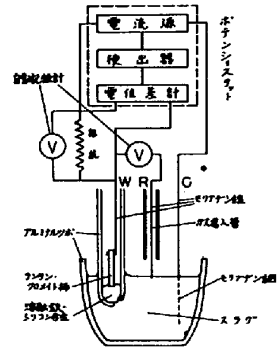


図1 実験装置

3. 結果と考察: 第2図にSiO₂が還元される方向に電流を流した場合の電位の変化を示す。電流を流すと同時にスラグとリード線の抵抗分だけが増加する。その後時間と共に電位は増加してゆく。この電位が経時変化する事は、電極反応が反応関与物質の拡散により律速されている事を示している。第3図は、IRドロップ分を差し引いた電位の経時変化分から計算した抵抗が時間の平方根に、短い時間内で比例する事を示している。この電池の起電力の時間に対する関係は、スラグ中のカルシウムイオンの輸率を1とし、又電極反応がスラグ中のSiO₂とCaOとの相互拡散によって律速されると仮定すると、次式で与えられる。

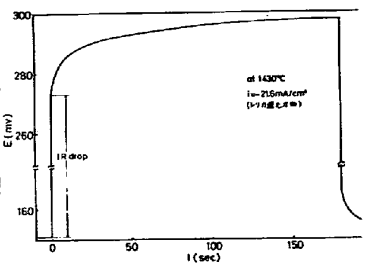


図2 電位の経時変化の一例

$$\Delta E = -\frac{RT}{4F} \times \frac{2.303}{4.8} \times \frac{100 M_{SiO_2}}{P_{slag}} \times \frac{i\sqrt{t}}{2F\sqrt{\pi D}}$$

M: 分子量, P: 密度, F: ファラデー定数, i: 電流密度, D: SiO₂とCaOの相互拡散係数, t: 時間。本研究では、短時間ではこの関係を満足している。-ΔE/iとtの比例定数より計算される拡散係数は1430℃で約1×10⁻⁶cm²/sec, 1360℃で約3×10⁻⁷cm²/secである。これらの値は他の研究者の測定値と良く一致している。又、拡散の活性化エネルギーは約80 kcal/moleである。以上、1)電位が経時変化する、2)分極抵抗が時間の平方根に比例する、3)拡散係数が他の研究者のSiO₂-CaO相互拡散係数の値と一致する、4)拡散の活性化エネルギーが大きく、シリコンイオンが酸素イオンの結合を切るの十分な大きさである事から、溶融Fe-Si合金と溶融スラグ間のシリコンの移行と併存する律速段階はスラグ中のシリカの拡散であると推定する事ができる。

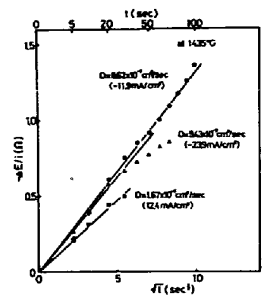


図3 実験結果の一例