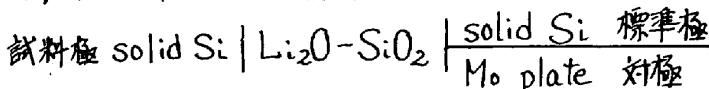


(95) 電気化学的分極法による、熔融Li₂O-SiO₂中の相互拡散係数の測定

東京工業大学 ○川上 正博 永田 和広
後藤 和弘

1. 目的 鉄鋼製錬の速度論的研究には、熔融スラグ中の相互拡散係数が必要であるが、報告されているデータの数は極めて少ない。そのような観点から、これまでに著者は電気化学的分極法によりCaO-SiO₂-Al₂O₃中のCaO-SiO₂擬二元相互拡散係数、CaO-Al₂O₃中の二元相互拡散係数を測定し、報告してきたが、本研究では、その続きとして熔融シリケートの一つであるLi₂O-SiO₂系の相互拡散係数を測定したので報告する。

2 測定原理 熔融Li₂O-SiO₂スラグを電解すると、各酸化物の標準生成自由エネルギーのデータより、Li₂Oより小さな電圧でまず、SiO₂が電解還元してSiを析出することが考えられる。したがって、下記の如きセルを構成した。



試料極と対極の間に一定の直流を流し、標準極と試料極の間の電圧を測定した。試料極と熔融スラグの界面ではSi(s)+O₂=SiO₂(in slag)の平衡が成立している。通電中の界面過電圧ηは、スラグ中のSiO₂とLi₂Oの活量により表わされる。SiO₂の活量データ^{*1}によれば、log(a_{SiO₂}/a_{Li₂O})は(wt%SiO₂)に対し直線的に増加している。(wt%SiO₂)の経時変化は、通電時間が短かいので、半無限速媒体中の一次元拡散を仮定して、拡散方程式を解くことにより求められる。最終的に、ηは次式で表わされる。

$$\eta = 2.13 \times 10^{-7} \frac{iT}{\rho D} \sqrt{t}$$

ここに、iは電流密度、ρはスラグ密度、Tは絶対温度、Dは求める相互拡散係数、tは時間である。

3. 測定方法 セルの構造は、既報^{*3}とほぼ同じである。用いたSi電極は、高純度シリコンを1.2~1.5mmφの棒にけずり出したものである。スラグ配合組成は、30wt%Li₂O-SiO₂と、20wt%Li₂O-SiO₂の二種類である。電源は、市販のポテンショスタートと、自家製の定電流パルス発生器、また測定には、入力抵抗1MΩ以上の記録計とメモリー付きオシロスコープを用いた。

4. 測定結果 図1に、30Li₂O-SiO₂の1240℃における測定過電圧の教例を示す。電流は、±5、±10mAの4種類で、過電圧が正

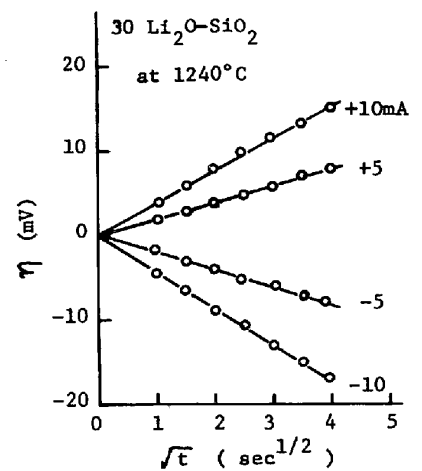


図1、界電圧の経時変化

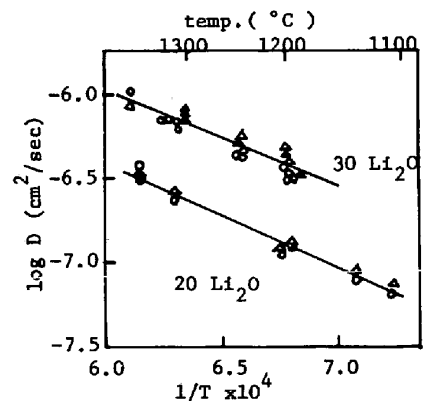


図2、Li₂O-SiO₂相互拡散係数の

値は、通電方向がスラグ中のSiO₂が還元される方向であることを示している。図より、いずれも上の関係式をよく満足していることがわかる。これら直線の傾きより、相互拡散係数を求めると、図2に示すようになる。拡散係数は30Li₂O-SiO₂で、D=30~10.0×10⁻⁷cm²/sec(1190~1355℃)、20Li₂O-SiO₂で、D=0.6~2.7×10⁻⁷cm²/sec(1110~1320℃)であった。：*₁, J. P. Coughlin: U.S. Bureau of Mines, Bull. No. 542 (1954), *₂ Thermochemistry for Steelmaking II: by Elliott et al. (1963) p.572, *₃, 川上・永田・雀部・後藤: 鉄と鋼 62 (1976) No. 9.