

溶融スラグ用酸素プローブの電極構造の検討

雀 部 実*・酒 井 弘 一*²

Discussion on Construction of Electrode of Oxygen Probe for Molten Slag

Minoru SASABE and Kouichi SAKAI

Synopsis :

In order to obtain a guide for determination of oxygen potential in molten slag, the discussion is made on the reason why EMF is induced from oxygen concentration cell of which electrode immersed in molten slag does not contact at the surface of the solid electrolyte. The following conclusions are obtained :

1) The EMF is determined only by oxygen chemical potential in the slag when solid electrolyte doesn't dissolve into the molten slag. On the other hand, The EMF is determined by oxygen chemical potential and diffusion potential induced by the dissolved materials when solid electrolyte is dissolved into the molten slag.

2) In the case of the oxygen concentration cell of which electrode immersed in the molten slag doesn't contact at solid electrolyte surface, the minimum distance between the solid electrolyte surface and the electrode under the present experimental condition was 2 mm in order to prevent influence of diffusion potential.

3) Oxygen probe for molten steel with molybdenum electrode should not be used in molten slag, except the slag being rapidly flowing.

1. 緒 言

最近、スラグ-メタル間反応、とくに脱りんおよび脱硫反応の研究のために溶鉄中の酸素ポテンシャルだけでなく、溶融スラグ中の酸素ポテンシャルも測定する必要があることが認識されるようになってきた。スラグ中の酸素ポテンシャルを測定しようという試みは、古くは1940年代の前半に大中が溶融している酸性平炉スラグ中の酸素ポテンシャルを SiO_2 を隔膜とする濃淡電池で測定している¹⁾。この研究では、濃淡電池の起電力の再現性は良く、平炉スラグの酸化度の指標になる、と報告している。それ以後の実用炉のスラグ中の酸素ポテンシャルの測定は、1970年代後半の後藤らによる200t LD 転炉吹き止め時のスラグの測定例²⁾³⁾まで見当たらない。また、ほぼ同時期に国外でWANGがLD 転炉中の酸素ポテンシャルの測定を行つている⁴⁾。その後、永田らは底吹き転炉スラグ中⁵⁾あるいは高炉スラグ中⁶⁾の酸素ポテンシャルの測定を行つている。実用炉ではないが、山田ら⁷⁾あるいは池田ら⁸⁾は溶鉄中の脱りん機構を考察するために、小型炉中の溶融スラグの酸素ポテンシャルを測定することを試みているが、これらの研究で

は、溶鋼用酸素プローブをそのままスラグ中の酸素ポテンシャルの測定に使用することを試みている。また同様の試みを、永田らは⁹⁾実用炉で行つている。非鉄製錬の分野では、FLOYDら¹⁰⁾がニッケル精錬スラグ中の酸素ポテンシャルの測定を、溶鋼用酸素プローブと同じ構造のプローブを用いて行つている。

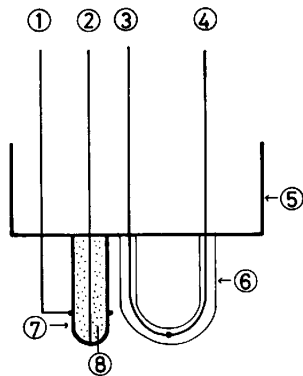
かつて、筆者の1人は、溶融スラグ中の酸素の拡散係数を酸素濃淡電池を用いて測定する方法を考案し、報告した¹¹⁾。その研究の途上で筆者は、電極が固体電解質表面にきちんと接触していなければ本来起電力を発生させることのないはずの濃淡電池が、溶融スラグ中では固体電解質と電極が接触していなくても起電力を発生させることを見出した。そして、この現象を利用して、固体電解質を用いずに試料である溶融スラグそのものを電解質として利用することを考案し、スラグ中の酸素の拡散係数を測定した。

また、別の機会には、150 kg 溶解できる底吹き転炉中のスラグの酸素ポテンシャルを測定するため¹²⁾、Fig. 1に示すような酸素プローブを用いた。この時には、スラグ量が少なく、白金電極が溶鉄に接触してすぐに切断してしまつたが、この電極の切断したプローブがスラグ中

昭和 57 年 9 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 6 月 19 日受付 (Received June 19, 1984)

* 千葉工業大学 工博 (Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma Narashino 275)

*² 千葉工業大学 (現：大阪酸素工業(株)) (Chiba Institute of Technology, Now Osaka Oxygen Industries Ltd.)



1 : Pt electrode, 2 : Reference electrode, 3 and 4 : Thermocouple, 5 : Shell coat, 6 : Quartz, 7 : Solid electrolyte, 8 : Cr and Cr₂O₃ powder.

Fig. 1. Oxygen probe used for measurement of oxygen potential in molten slags.

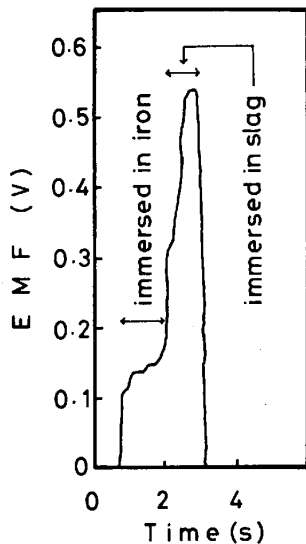


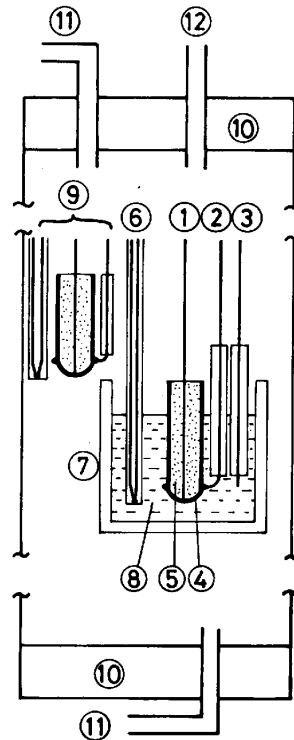
Fig. 2. Electromotive force of oxygen probe for molten steel immersed in molten iron as well as in molten slag.

に入ると、再び起電力を生ずることも経験した。また、溶鋼用酸素プローブを溶鉄中に浸漬したりスラグ中に浸漬したりすると、Fig. 2 に示すように、両者では異なる起電力を示すことも経験した。

本研究は、電極が断線したプローブをスラグ中に浸漬した時、何故に起電力を生ずるのかを検討すること、および溶鋼用酸素プローブをスラグ中に浸漬したときの起電力の発生原因を検討することを通じ、熔融スラグ中の酸素ポテンシャルを正しく測定するための指針を見出すことを目的とする。

2. 実験方法

Fig. 3 に示すような、内径 40 mm、深さ 55 mm の焼結アルミナ製のつばに試料となるスラグを溶解し、こ



1 : Reference electrode, 2 : Pt electrode termed contact electrode, 3 : Electrode termed non-contact electrode, 4 : Solid electrolyte, 5 : Mixture of Ni and NiO powder, 6 : Thermocouple, 7 : Crucible, 8 : Molten slag, 9 : Oxygen probe for measurement in atmosphere, 10 : Silicon rubber stopper, 11 : Inlet and outlet of gas, 12 : Outlet of lead wires.

Fig. 3. Schematic illustration of experimental apparatus.

の中に内径 4 mm、外径 6 mm、長さ 50 mm の一端閉管の MgO 安定化 ZrO₂ を固体電解質とする酸素濃淡電池を浸漬した。酸素濃淡電池の基準酸素分圧には、Ni と NiO の平衡酸素分圧を用いた。固体電解質の表面には、電解質の下端から約 5 mm の位置のところに 0.5 mmφ の白金線が巻きつけてあり、電極となっている。この白金線は、固体電解質に巻きつけてある部分以外は焼結アルミナ製絶縁管で被覆されており、スラグと絶縁されている。以後、この電極を接触極とよぶ。接触極と基準極間の電気抵抗は、濃淡電池個々により異なるが、1000°C 付近で 50 から 200 Ω の間にある。接触極とは別に、断線した電極を想定し、焼結アルミナ製絶縁管に被覆され先端のみを露出した 0.5 mmφ の白金線をスラグ中に浸漬した。この白金線を以後非接触極とよぶ。非接触極と接触極のそれぞれのスラグ中に露出している先端の位置は同一スラグ深さのところにあるようにし、二つの極間の間隔は 1 mm から 10 mm までの任意の距離とした。非接触極には、溶鋼用酸素プローブを想定し、白金線のかわりに 0.5 mmφ のモリブデン線を用いた場合もある。温度は焼結アルミナ製保護管に挿入した熱電対で測定した。熱電対保護管表面と固体電解質表面

Table 1. Nominal composition of molten slags and number of measurements.

Sample No.	Composition (wt%)					Number of measurements
	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
1			40	40	20	37
2	1		39.6	39.6	19.8	48
3	2		39.2	39.2	19.6	34
4	5		38	38	19	20
5		10	45	45		22
6		15	42.5	42.5		24
7		20	40	40		31
8		30	35	35		28

の距離は約 5 mm である。

固体電解質, 基準極, 接触極, 非接触極および熱電対保護管はるつぼ直上で一つにまとめられて固定されており, それぞれの間の距離が測定中に変化しないようにした。これら一体化されたものを以後, 測定装置とよぶ。この測定装置を内径 52 mm, 長さ 1000 mm のムライト製反応管に入れた。反応管の上下はガスの出入口を有するシリコンゴム栓で閉じてある。気相の酸素ポテンシャルは, るつぼの直上に置いた酸素濃淡電池で測定した。

測定に先立ち, スラグをまず溶解する。このときには測定装置はスラグの直上まで引上げてある。スラグが溶解後所定の温度に到達した後, 測定装置をスラグ中に浸漬する。浸漬した後 1 min ごとに, 温度, 基準極-接触極間の起電力, 基準極-非接触極間の起電力をデジタルボルトメータで測定した。また, 一部の実験では, 接触極-非接触極間の起電力も測定した。

測定温度は 1350 から 1450°C としたが, ほとんどの場合が 1400°C である。

用いたスラグ組成を Table 1 に示す。高炉系スラグおよび転炉系スラグを想定し, CaO-SiO₂-Al₂O₃-酸化鉄系および CaO-SiO₂-酸化鉄系を選んだ。表中の値は配合値である。酸化鉄はいずれの場合も Fe₂O₃ を配合したが, 転炉系スラグでは, Fe₂O₃ がすべて FeO に変化するものとして換算した。CaO は, Ca(OH)₂ を CaO 量に換算して配合した。これらのスラグは試薬特級を秤量後乳鉢中でよく混合し, これを焼結アルミナるつぼ中で予備溶解した後一度凝固させ, 再度粉砕混合して使用した。試料の予備溶解および測定に使用したるつぼは, 使用に供するスラグと同一組成のものを溶解し, これを廃棄することを 2 回繰り返す, るつぼ内壁を使用するスラグ組成で飽和させた後に使用した。

3. 実験結果

基準極と接触極間に起電力が生ずることは当然であるが, 基準極-非接触極間にも起電力が生じた。以後, 前

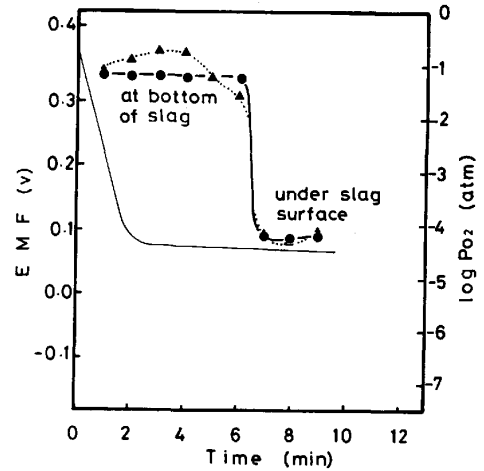


Fig. 4. An example of relationships between respective electromotive forces induced between reference and contact electrodes (circle marks) as well as between reference and non-contact electrodes (triangle marks), and time. Distance between the contact and the non-contact electrodes is 3 mm. Composition of sample is 2wt%Fe₂O₃-39.2wt%CaO-39.2wt%SiO₂-19.6wt%Al₂O₃. Fine solid line shows electromotive force of oxygen probe for measurement in atmosphere.

者の起電力を接触極起電力とよび EMF₁ と書き, 後者のそれを非接触極起電力とよび EMF₂ と書く。また, 接触極-非接触極間の起電力を EMF₃ と書く。

測定結果の代表例として, 2 wt%Fe₂O₃-39.2 wt%CaO-39.2 wt%SiO₂-19.6 wt%Al₂O₃ を試料とした場合の接触極起電力と非接触極起電力の経時変化を示す。Fig. 4 は, 大気で試料を溶解してから雰囲気を変更にした後, 接触極と非接触極の間隔が 3 mm である測定装置を浸漬した場合を示している。ここでは, EMF₁ と EMF₂ が等しい場合の例として示した。図中の丸印は EMF₁ を, 三角印は EMF₂ を, 細い実線は気相中の酸素ポテンシャルを示している。最初の 6 min 間るつぼの底の方の酸素ポテンシャルを, 後の 3 min 間はスラグ表面直下の酸素ポテンシャルを測定した。この図は, 気相の酸素ポテンシャルを下げててもるつぼの底の方の酸素ポテンシャルはすぐには降下しないこと, スラグの底の方と表面付近では酸素ポテンシャルに差のあることを示している。この例では 9 min 経過後に測定装置をスラグから引上げているが, 引上げずにスラグ中に浸漬したままにしておくと, 高炉系スラグでは浸漬後約 30 min で, 転炉系スラグでは同じく約 15 min で接触極が切断した。

Fig. 5 は, スラグを窒素雰囲気下で溶解した後, 接触極と非接触極の間隔を 6 mm とした測定装置を, るつぼの底の近くまで浸漬した場合を示している。この例

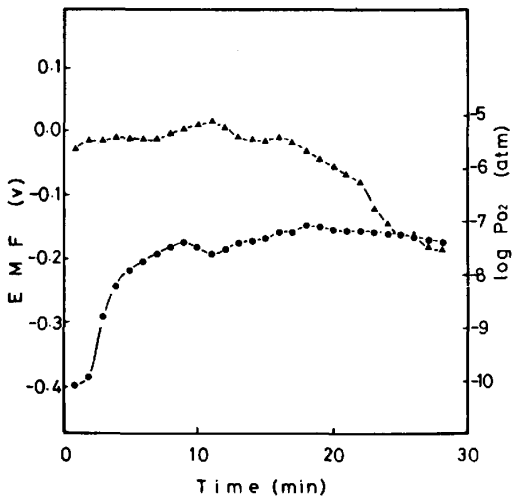


Fig. 5. An example of difference in respective electromotive forces induced between reference and contact electrodes (circle marks) as well as between reference and non-contact electrodes in case of 6 mm in distance between the contact and the non-contact electrodes. Composition of sample is 2wt% Fe_2O_3 -39.2wt% CaO -39.2wt% SiO_2 -19.6wt% Al_2O_3 .

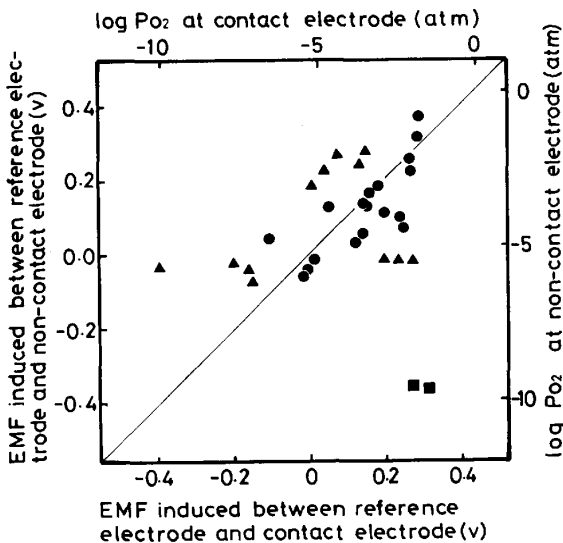


Fig. 6. An example of comparison of respective electromotive forces induced between reference and contact electrodes as well as reference and non-contact electrodes. The slag composition is 2wt% Fe_2O_3 -39.2wt% CaO -39.2wt% SiO_2 -19.6wt% Al_2O_3 . Solid circles and solid triangles show the cases less than 5 mm and more than 5 mm in distances between contact and non-contact electrodes, respectively. Solid squares show the case of non-contact electrode made of Mo.

では、 EMF_1 と EMF_3 とは大きく異なっている。時間の経過と共にこの差は小さくなる傾向にあるが、15 min 経過後に測定装置を 5 ないし 10 rpm の速度で回転させたところ、両者の起電力は回転開始後約 10 min で一致

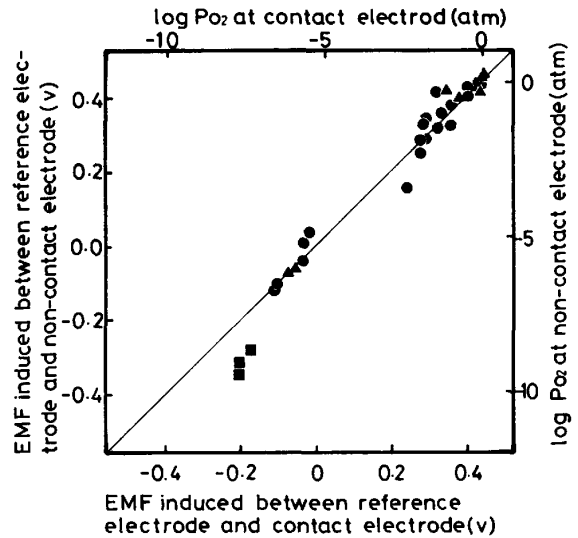


Fig. 7. An example of comparison of respective electromotive forces induced between reference and contact electrodes as well as between reference and non-contact electrodes. The slag composition is 20wt% FeO -40wt% CaO -40wt% SiO_2 . Solid circles and solid triangles show the cases less than 5 mm and more than 5 mm in distances between contact and non-contact electrodes, respectively. Solid squares show the case of non-contact electrode made of Mo.

した。なお、この測定では、 EMF_2 も測定し、 $\text{EMF}_1 + \text{EMF}_2 = \text{EMF}_3$ であることを、見出した。

Fig. 6 と Fig. 7 に、測定装置をスラグ中に浸漬した後、1 min 後の EMF_1 と EMF_3 との比較を示した。この図では、対角線上に印が乗っている場合には両者の値が一致していることを示している。全測定結果を用いて、このような図を作成したところ、つぎのことが明らかになった。

1) スラグの酸化鉄含有量が 2 wt% 以下の場合には、接触極と非接触極の間隔が 5 mm 以内であると、 EMF_1 と EMF_3 は全測定回数の中の 80% が ± 0.1 V 以内で一致したが、5 mm 以上では、この範囲に入るものは 10% しかなかった。

2) スラグの酸化鉄含有量が 5 wt% 以上では、接触極と非接触極との間隔に関係なく、 EMF_1 と EMF_3 は全測定回数の中の 95% が ± 0.01 V 以内で一致した。ただし、本研究での両極間の最大間隔は 10 mm である。

3) モリブデンを非接触極に用いたときには、本研究の範囲内では EMF_1 と EMF_3 が一致することはなかった。ただし、スラグの酸化鉄含有量が多いときには、その差は小さくなっていた。

4. 考 察

基準極と接触極間の起電力, すなわち EMF_1 は, 通常の酸素濃淡電池の起電力である. この濃淡電池の構成は模式的には Fig. 8 のように書ける. 一方, 基準極と非接触極間にも本稿でいう非接触極起電力, すなわち EMF_3 が出るが, この起電力もスラグが電解質の役割を果たす濃淡電池の起電力であるとする, その濃淡電池の構成は模式的には Fig. 9 のように書ける.

C. WAGNER¹³⁾ によれば, 物質 1 電気当量当たりの濃淡電池の起電力は(1)式で与えられる.

$$E = -\frac{1}{F} \left[-\tilde{\mu}'_{[B]} + \tilde{\mu}'_{[B]} + \sum_{\alpha} \int t_{\alpha} d\tilde{\mu}_{\alpha, B} - \sum \int t_{\beta} d\tilde{\mu}_{A, B} + \int (\sum_{\beta \neq e, \beta} t_{\beta}) d\tilde{\mu}_{A, \beta} + t_e \int d\tilde{\mu}_{[B]} + \sum_{\gamma} t_{\gamma}^* d\mu_{\gamma} \right] \dots\dots\dots (1)$$

ここで, F はファラデー定数, $\tilde{\mu}$ は電気化学的ポテンシャル, B はマスター陰イオン, $[B]$ はマスター陰イオンが電気的中性物質になったもの, A はマスター陽イオン, α は陽イオンの総称, β は陰イオンの総称, e は電子, γ は電解質内の中性物質, t_{α} と t_{β} はヒットルフの輸率, t_{γ}^* は物質 γ のモル輸率である.

(1)式を Fig. 9 の電池に適用すると, B は O^{2-} , $[B]$ は O_2 , α は Zr^{4+} と Mg^{2+} , β は O^{2-} , γ はなし, $t_{\alpha}=0$, $t_{\beta}=1$, $t_e=0$ となり, また固体電解質内で ZrO_2 と MgO の濃度が均一であるとすれば, $d\tilde{\mu}_{\alpha, B}=0$, $d\tilde{\mu}_{A, B}=0$, $d\tilde{\mu}_{A, \beta}=0$ とおける. したがって, Fig. 8 の電池の起電力は,

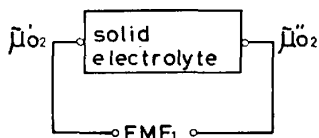


Fig. 8. Schematic illustration of construction of the cell assembly without liquid junction.

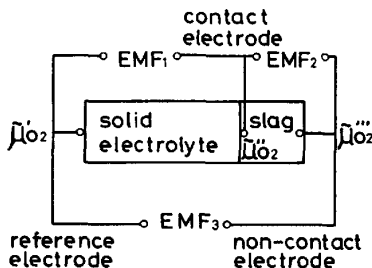


Fig. 9. Schematic illustration of construction of the cell assembly used for the experiments.

$$E = -\frac{1}{4F} (\mu'_{O_2} - \mu''_{O_2}) = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P''_{O_2}}{P'_{O_2}} \dots\dots\dots (2)$$

となる. ここで, μ'_{O_2} は基準の酸素ポテンシャル, μ''_{O_2} は接触極の酸素ポテンシャル, P'_{O_2} および P''_{O_2} は基準極 および 接触極 それぞれの 近傍の酸素分圧である.

一方, Fig. 9 の電池に(1)式を適用する場合にはその置かれた条件によつて四つに分類される.

- i) 固体電解質-スラグ界面にて, スラグ中へ固体電解質が溶解したり, 固体電解質中へスラグが浸透したりしない場合.
- ii) 固体電解質-スラグ界面で固体電解質がスラグへ溶解する場合.
- iii) 固体電解質中へスラグが浸透しかつスラグ中へ固体電解質が溶解する場合.
- iv) スラグに電子導電性があり, スラグが電解質の役目ではなく電極の役目をしている場合.

以上の i) から iv) を検討するに際して, ii) についての検討を行うと, その結果を用いて他の 3 項目についての検討を行うことができるので, まず, ii) についての検討を行う.

ii) の条件下では Fig. 9 に示した電池の三つの起電力間の関係は

$$EMF_3 = EMF_1 + EMF_2 \dots\dots\dots (3)$$

である. EMF_1 は前に説明したように(2)式で示されている. そこで, EMF_2 を求めるために(1)式に戻る.

スラグが電解質であり, その中に固体電解質が少量溶解しているときに, スラグ中の電荷の担体は, スラグ中にもともと存在している Ca^{2+} , Fe^{2+} , Si^{4+} , O^{2-} , それに固体電解質に由来する Mg^{2+} , Zr^{4+} , および Fe^{2+} と Fe^{3+} との間を移動する positive hole, とすることができる. ただし, Si^{4+} と Zr^{4+} は O^{2-} と錯イオンを作るので, 他のイオンにくらべはるかに移動速度が遅いため, $t_{Si^{4+}}=0$ および $t_{Zr^{4+}}=0$ とすることができる. さらに, 本研究で用いたスラグでは $t_e=0$ とすることができる¹⁴⁾ので, EMF_2 を求めるために(1)式を用いる際に, 考慮すべき電荷担体から Si^{4+} , Zr^{4+} および positive hole を除外することができる. そうすると(1)式は,

$$EMF_2 = -\frac{1}{F} \left[-\frac{1}{4} \mu'''_{O_2} + \frac{1}{4} \mu''_{O_2} + \frac{1}{2} \int t_{Mg} d\mu_{MgO} + \frac{1}{2} \int t_{Ca} d\mu_{CaO} + \frac{1}{2} \int t_{Fe} d\mu_{FeO} \right] = -\frac{1}{F} \left[\frac{RT}{4} \ln \frac{P'''_{O_2}}{P''_{O_2}} + \frac{t_{Mg} RT}{2} \ln \frac{a'''_{MgO}}{a''_{MgO}} \right]$$

$$+ \frac{t_{Ca}RT}{2} \ln \frac{a_{CaO}'''}{a_{CaO}''} + \frac{t_{Fe}RT}{2} \ln \frac{a_{FeO}'''}{a_{FeO}''} \dots\dots (4)$$

となる。ここで、 a は活量を意味する。本研究では、試薬からスラグを作成するときには十分な混合を行つているので、スラグ本来の組成に不均一はないと考えられるので、 $a_{CaO}''' = a_{CaO}''$ 、 $a_{FeO}''' = a_{FeO}''$ としてよい。そうすると、(4)式は、

$$EMF_2 = - (RT/4F) \ln (P_{O_2}''/P_{O_2}''') \\ - (t_{Mg}RT/2) \ln (a_{MgO}'''/a_{MgO}'') \\ \dots\dots\dots (5)$$

となる。(3)式と(5)式より、

$$EMF_3 = (RT/4F) \ln (P_{O_2}''/P_{O_2}') \\ - (RT/4F) \ln (P_{O_2}''/P_{O_2}''') \\ - (t_{Mg}RT/2F) \ln (a_{MgO}'''/a_{MgO}'') \\ \dots\dots\dots (6)$$

となる。

ここで、(6)式を条件 i) に適用してみる。i) では、スラグ中へ固体電解質が溶解しないので、 $t_{Mg} = 0$ であるので、(6)式は(7)式となる。

$$EMF_3 = (RT/4F) \ln (P_{O_2}''/P_{O_2}') \\ - (RT/4F) \ln (P_{O_2}''/P_{O_2}''') \\ = (RT/4F) \ln (P_{O_2}'''/P_{O_2}') \dots\dots\dots (7)$$

このような場合には、 EMF_1 と EMF_3 の相違は P_{O_2}'' と P_{O_2}''' の相違、すなわち、接触極近傍の酸素分圧と非接触極近傍の酸素分圧の相違によつて生ずる。

条件 ii) のもとでは、(6)式がそのまま適用できる。すなわち、 EMF_1 と EMF_3 の相違は、二つの極の近傍の酸素分圧の相違と、固体電解質から溶解した MgO の両極近傍の濃度の相違によつて生ずる。

条件 iii) のもとでは、(1)式を用いて EMF_1 を求める場合であつても(6)式に至るような検討を行わなければならない。しかし、測定終了後の固体電解質をいくつか切断し、スラグの浸透状況を観察したところ、30 min 程度では固体電解質中へのスラグの浸透はみとめられなかつたので、固体電解質中へのスラグの浸透は無視できるものと考え、以後の考察からは除外する。

条件 iv) については、前述したように本研究に用いたスラグでは $t_e = 0$ であるので考慮する必要はない。

ところで、電池構成が ii) で説明したような条件にあるときには、 EMF_1 と EMF_3 が異なる原因には、両電極近傍の酸素ポテンシャルが異なることに加えて、スラグ中に溶解した MgO の濃度差によるものもあることをのべた。この MgO の濃度差が関与する電位は(4)式中の積分項が寄与するものであり、これは拡散電位と呼ばれているものである。以下に、 EMF_1 と EMF_3 の差

が拡散電位によるものであるのか否かについて考察する。

もしも、固体電解質の一部がスラグ中に溶解し、固体電解質表面からスラグ側にかけて MgO の濃度勾配ができるために拡散電位が生ずるとすると、非接触極の位置が固体電解質の表面から遠ざかるにつれて、両極間の μ_{MgO} の差が大きくなるので(4)式中の積分項が大きくなる。したがつて、接触極と非接触極の距離が大きくなるにつれて、 EMF_1 と EMF_3 の差が大きくなるという実験結果は拡散電位によるもの、と考えることに矛盾はない。また、Fig. 6 が示すように、 EMF_3 の平均値の方が EMF_1 の平均値よりやや大きめになつている、ということも二つの起電力の相違が拡散電位に起因している可能性のあることを示している。

しかし、二つの起電力の相違が拡散電位のみによるとすると、Fig. 6 あるいは Fig. 7 中に示した実験点は、図中の対角線に対して常に正か負のいずれか一方に偏奇していなければならない。ところが、実験点是对角線の両側に分布しているので、二つの起電力の相違が拡散電位だけに起因するという結論に達することはできない。

また、非接触極にモリブデン線を用いると二つの起電力の差が大きくなるが、これは拡散電位では説明がつかず、モリブデンがスラグと反応し非接触極近傍の酸素ポテンシャルを低下させた、と考えざるを得ない。 EMF_1 と EMF_3 に相違が出る理由を、二つの電極近傍の酸素ポテンシャルに相違があるため、とすると、スラグの酸化鉄含有量が多くなると二つの起電力の差が小さくなる理由をつぎのように説明することができる。スラグ中に攪はんや対流がないとすると、二つの電極近傍の酸素ポテンシャルの差はスラグ中の酸素の拡散により解消されることになるが、スラグ中の酸化鉄濃度の高い方が酸素は拡散しやすいので¹⁵⁾、この酸素ポテンシャルの差はスラグ中の酸化鉄濃度が大きいものほど解消されやすい。また、攪はんや対流がある場合でも、酸化鉄濃度の高いスラグほど粘性が小さいので¹⁶⁾ 流動しやすいために、酸素ポテンシャルの差を解消しやすい。

以上の考察より、 EMF_1 と EMF_3 の相違は、接触極と非接触極それぞれの近傍の酸素ポテンシャルの差および固体電解質の一部がスラグ中に溶解することにより発生する拡散電位によるものと、推論される。したがつて、拡散電位に配慮さえすれば、電極が固体電解質に接しているいなくにかかわらず、スラグと電極の界面の酸素ポテンシャルを測定することができる。拡散電位の影響を小さくするためには、電極をなるべく固体電解質に近づけた方がよい。

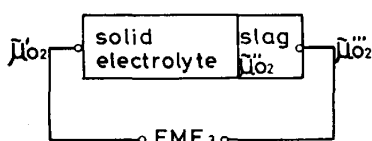


Fig. 10. Schematic illustration of construction of the cell assembly with liquid junction.

電極にモリブデンを用いるとスラグと反応し、電極近傍の酸素ポテンシャルを下げてしまい、バルクの酸素ポテンシャルとは異なった値を示す。しかし、つぎのような条件が成立しているところでは、モリブデン電極の使用が可能である。まず一つは、スラグが非常に速く流れていて、モリブデン電極と反応したスラグがすぐにモリブデン電極表面から離れ、モリブデン電極にバルク組成に近いスラグが常に接している場合である。もう一つの場合は、スラグ中に酸化鉄が十分に存在し、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の間に十分な緩衝力がある場合である。しかし、本研究では、モリブデン電極の使用可能な具体的な条件を見出すことはできなかつた。

ところで、固体電解質表面に電極が接触していない場合、例えば、溶鋼用酸素センサを溶融スラグ中に浸漬した場合には、その電池の構成は Fig. 9 に示したようなものではなく、Fig. 10 に示すようなものになっている。しかし、固体電解質相と溶融スラグ相それぞれにハーフセル (half cell) の概念を適用し、それぞれの相に (1) 式を適用しその和をとると (4) 式と同じ式となるので、以上の考察を Fig. 10 で示したような電池構成の場合についても適用することができる。

5. 結 言

溶融スラグ中の酸素ポテンシャル測定のための指針を得るために、固体電解質に電極を接触させない条件下で生ずる起電力について検討を行った。また、溶鋼用酸素プローブをそのままスラグ中の酸素ポテンシャル測定用プローブとして使用できるかどうかの検討も行った。その結果、酸化鉄含有量が 30% 以下のスラグについては、つぎのことが明らかとなつた。

1) 固体電解質と白金電極が接触していない場合、本

研究で用いたいずれのスラグの場合でも、電解質と電極の距離が 2 mm 以内であるならば、電解質表面の酸素ポテンシャルと電極表面の酸素ポテンシャルは等しい値として測定される。

2) モリブデンを電極とする場合には、酸化鉄含有量が多いスラグでかつスラグに流れのある場合には使用できる可能性があるが、一般には用いない方が無難である。すなわち、溶鋼用酸素プローブをスラグ用として用いない方が無難である。

文 献

- 1) 大中都四郎：鉄と鋼，30 (1944)，p. 62
- 2) K. S. GOTO, M. KAWAKAMI and H. SUNAYAMA: Proc. the 3rd Japanese-German Seminar, Duesseldorf (1978), p. 187
- 3) M. KAWAKAMI, K. S. GOTO and M. MATSUOKA: Metall. Trans., 11B (1980), p. 463
- 4) Su-Li WANG: Proc. the 3rd International Meeting on Solid Electrolytes-Solid State Ionics and Galvanic Cells, Tokyo (1980), p. 290
- 5) 永田和宏，中西恭二，教土文夫，後藤和弘：鉄と鋼，68 (1982)，p. 277
- 6) 永田和宏，樋谷暢男，角戸三男，後藤和弘：鉄と鋼，68 (1982)，p. 2271
- 7) 碓井 務，山田健三，宮下芳雄，丹村洋一，長谷川輝之：学振 19 委-No. 10340(昭和 57 年 5 月)
- 8) 池田隆果，青木健郎，松尾 亨，真目 薫：学振 19 委-No. 10512(昭和 58 年 10 月)
- 9) 後藤和弘，永田和宏，樋谷暢男，中西恭二：学振 19 委-No. 10376(昭和 56 年 10 月)
- 10) J. M. FLOYD, D. S. CONOCHIE and N. C. GRAVE: Proc. Austrelas. Inst. Min. Metall., No. 270 (1979) June, p. 15
- 11) 雀部 実，後藤和弘，染野 檀：鉄と鋼，59 (1973)，p. 751
- 12) 周 栄 章，後藤和弘，雀部 実：未発表 (1980 年 11 月，北京鋼鉄学院にて実行)
- 13) C. WAGNER: Advances in Electrochemistry and Electrical Engineering, 4 (1966), p. 1 [Interscience Pub., N. Y.]
- 14) W. R. DICKSON and E. B. DISMUKES: Trans. Metall. Soc. AIME, 224 (1962), p. 505
- 15) 雀部 実，地曳正美：鉄と鋼，68 (1982)，p. 767
- 16) 溶鉄溶滓の物性値便覧 (鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会編) (1972)，p. 32 [日本鉄鋼協会]