

(78)

鉄-珪素-酸素系への酸素濃淡電池の適用性について

東北大学選鉱製錬研究所 ○井上博文・三本木貢治
大谷正康・大森康男

前報では Fe-C-O 系融体において EMF と a_{O} との対応性を明らかにしたので、Fe-Xi-O 系とくに Fe-Si-O 系における EMF と a_{O} との対応性について報告する。

実験方法

基準極には炭素飽和溶鉄、固体電解質にはマグネシアを用い、脱酸剤として金属シリコン 0.5, 1.0% を次の方法で添加した。(i) 溶鉄中に固体電解質を挿入し、安定した EMF が得られたのち、所定の脱酸剤を添加し搅拌しながら EMF を測定、(ii) あらかじめ脱酸生成物である SiO_2 を十分に浮上させたのち、溶鉄中に固体電解質を浸漬し EMF を測定、(iii) Fe-C-O 系融体に固体電解質を浸漬したのち Si を添加し EMF を測定。なお、M-Si の分析は BIS 工法によった。

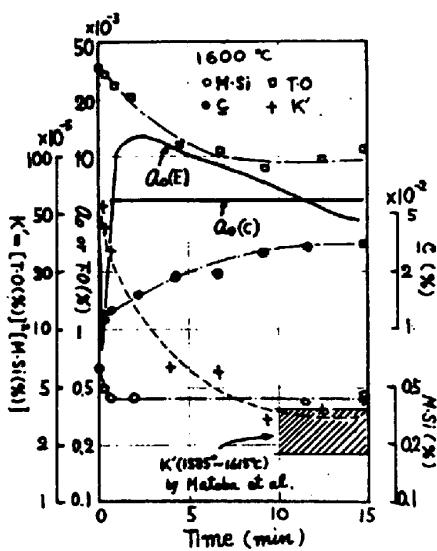
実験結果

条件(i)による場合: 0.5% Si 投入脱酸したときの脱酸経過を Fig.1 に示す。

metallic Si 濃度 ($[M\text{-Si}(\%)]$) は Si 投入後 30 sec から一定であり、全酸素濃度は一様に減少し一定値に落着く。また濃度積 ($[T\text{O}(\%)]^2 [M\text{-Si}(\%)]$) は点線のとく 10 min 後に平衡値に近づく。 $[M\text{-Si}(\%)]$ が一定であるところをもって $[O(\%)]$ が一定であるという仮定のもとに本系の平衡値より a_{O} を算出 ($a_{\text{O}}(\text{c})$ とあらわす) し、EMF から得られる a_{O} ($a_{\text{O}}(\text{E})$ とあらわす) と比較検討した。 $a_{\text{O}}(\text{E})$ は Si 投入後急激に減少するがたちに回復し時間の経過とともに減少し 15 min で 0.0045、一方 $a_{\text{O}}(\text{c})$ は Si 投入後 30 sec から一定で 0.0056 である。 $[C(\%)]$ はたかだか 0.0025 であるので $a_{\text{O}}(\text{E})$ の減少の原因とは考えられない。さらに脱酸過程について詳細に検討するため上記と同様を実験ならびに条件(ii)による実験を行なったが、 $a_{\text{O}}(\text{E})$ と $a_{\text{O}}(\text{c})$ とは著しく異なり相関性も認められなかつた。平衡実験ではなくが条件(iii)による実験では、 $a_{\text{O}}(\text{E})$ の傾向は $a_{\text{O}}(\text{c})$ のそれと類似している。

結論

以上のことより Fe-C-O 系ではかなりよく EMF と a_{O} とは対応しているが、Fe-Si-O 系では対応していない。その理由は現在不明であるが、Fe-C-O 系と Fe-Si-O 系とは溶鉄/固体電解質界面相における $\text{FeO}\cdot\text{MgO}$ 固溶体中の O^{2-} の輸率の変化や electron の受接に差異があるのかもしれない。つまり分極作用を考えられる。したがって今後この方面的研究を進めるにあたっては單に濃淡電池の考え方で EMF を overall として測定するのみでは有益なる情報を得ることはできず、界面相の構成や固体電解質の輸率の変化もあわせて究明すべきである。

Fig.1. 0.5% Si 脱酸による a_{O} の変化