

(150) 短時間通電法による $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶融スラグ中の $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 擬二元相互拡散係数の測定

東京工業大学

○ 永田和宏, 後藤和弘

1) 緒言: 著者は前報告*で溶融 $\text{Fe}-\text{Si}/\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶融スラグ界面に電流を流すと界面を Si が移動し、その律速段階が溶融スラグ中の擬二元相互拡散である事を証明した。この場合約200秒間の定電流電解によって界面過電圧 η は時間 t の平方根に比例して変化する事を示し、その傾きから擬二元相互拡散係数を得た。本研究の目的は *Single-Pulse Galvanostatic Method* を用いて、数 $10\mu\text{sec}$ から数 10sec の時間幅を持つ定電流パルスで電解を行って相互拡散係数が得られる事を示し、あわせてその測定精度を上げる事である。

2) 実験方法: 電解セルの構造は前報告のものと概略同じである。作用極(固体 Si 棒)と対極(Mo 線)との間に $40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$ (wt%) 溶融スラグを通して定電流を流し、照合極(Mo 線)に対する作用極の電位変化をメソリ-付キオシロスコプで測定した。照合極には $\text{Ar}-10\%\text{H}_2$ ガスを吹き付け一定の酸素分圧になるようにした。定電流回路の立ち上り特性は $10\text{mA}/0.1\mu\text{sec}$ である。電流は $1, 4$ および 8mA の三段階で変え、電位の測定時間範囲は $100\mu\text{sec}$ から 10sec まで5桁変えた。スラグの製法は前報告と同じである。溶融スラグを $\text{Ar}-\text{H}_2$ 中で約10時間保持した後、作用極をスラグ表面に接触させ、照合極に対する電位が一定になってから通電実験を開始した。

3) 実験結果: Si が還元する方向に電流を流すと瞬間に IR drop が生じ電位は降下する。そしてその後徐々に降下する。電流を切ると IR drop がなくなり瞬間に上昇し、徐々に増加して通電前の電位に戻る。電流を逆に流すと全く逆の変化をする。この事と、通電後急冷した試料のスラグ-メタル界面近傍の濃度分布測定から、 Si の移動の律速段階がスラグ中の $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 擬二元相互拡散である事がわかる。作用極の過電圧の時間変化の解析は前報告で示した。過電圧 η は $\sqrt{t}$ に比例し、良い直線関係を示した。図1に Si が酸化および還元する方向に電流を流した場合の結果を示す。図2にこの傾きの時間依存性を示した。傾きは測定時間範囲によらず数 $10\mu\text{sec}$ から 10sec の間で一定であった。この傾きから得られる $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 擬二元相互拡散係数を図3に温度の関数として示す。前報告の結果と良く一致し式で表わされる。 $D_{\text{CaO-SiO}_2} = 4.50 \times 10^{-3} \exp(-78.4 \text{ kcal}/RT)$ ($1340 \sim 1460^\circ\text{C}$)

4) 誤差: 傾きの誤差は200秒の通電実験に較べ非常に小さくなったが、界面境の誤差のため拡散係数の平均誤差は約10%、温度、電流に対する再現性による偏差は20%であった。

* 永田, 後藤; 鉄と鋼, Vol. 61 (1974) S127

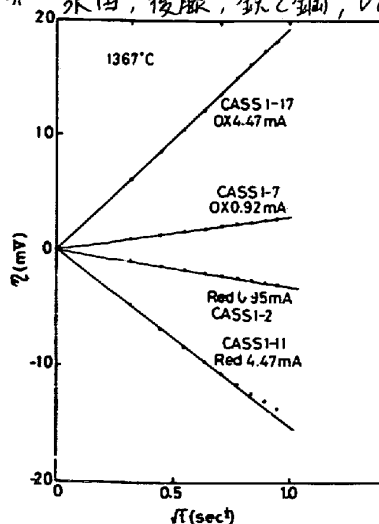


図1

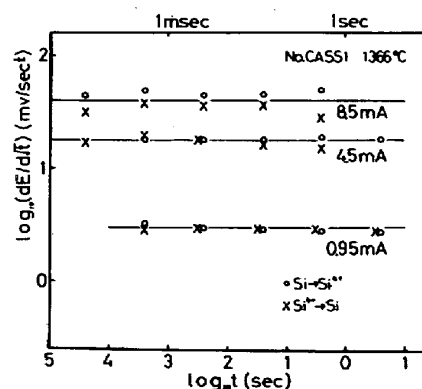


図2

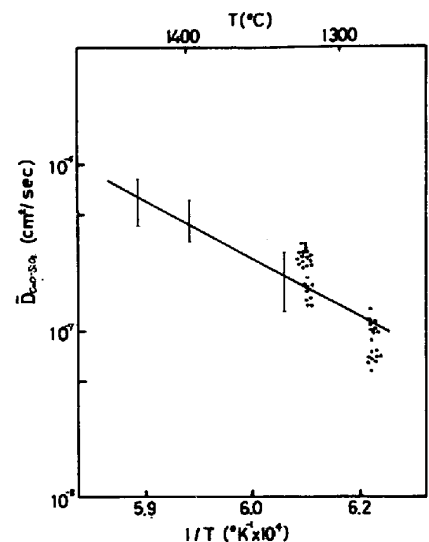


図3