

(74) 電気化学的分極現象を利用した溶鉄中の酸素の拡散係数の測定

東京工業大学 〇川上正博 後藤和弘

(1) 緒言 溶鉄中の酸素の拡散係数は、製鋼反応の速度論ではきわめて重要な定数であるが、現在報告されているデータの間には大きな相異があり、中には鉄中の値よりも小さく、使用できないと考えられるデータもある。そこで新しい方法を用いて数多くの測定を行なう必要があると考えられる。従来の測定は回転円板を用いたものが二つ、キャピラリリザーバーを用いたものが五つ、電気化学的分極現象を利用したものがある。本研究では、 Mo 、 $\text{MoO}_2/\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ 溶鉄なる電池を構成し、定電流条件下で電流を流して溶鉄-ジルコニア界面に分極を起し、過電圧の経時変化より酸素の拡散係数を求めた。

(2) 方法 用いたセルの概略を図一に示す。セルは外径15mm、高さ15mmのジルコニアアルツボの内側に Mo 、 MoO_2 混合粉末をスタンプし、その外側には、溶鉄中の対流を防ぐために、アルミナ製の筒をはめ込んだ。溶鉄側のリード線は、先端に V_2O_5 片と結びつけた Pt 線とした。実験手順は、電解鉄とアルミナアルツボ内、Ar 雰囲気中で溶解し、空気を所定時間導入することにより酸素含有量を調節する。次にセルを溶鉄中に浸漬し、起電力が10分以上一定となった後、所定の定電流を流し、過電圧変化を記録する。測定終了後、一担セルを引き上げ、溶鉄中の酸素濃度が一定になるのを待ち、またセルを浸漬し通電を行なった。測定は、初期酸素含有量、溶鉄柱断面積、電流密度と変えて行なった。また、温度は1550°C で一定とした。定電流条件下では、測定電圧の経時変化は

$$\exp\left[\frac{2F}{RT}(E_M - E_0)\right] = \exp\left(\frac{2F}{RT}IR\right) + \exp\left(\frac{2F}{RT}IR\right)\frac{i}{\sqrt{\pi F C_0 D_0}}\sqrt{t}$$

で与えられる。したがって、 $\exp\left[\frac{2F}{RT}(E_M - E_0)\right]$ 対 $\sqrt{t}$ の $t=0$ の切片と直線の傾きより酸素の拡散係数 D_0 が求まる。なお、酸素濃度は、通電前の電圧より求めた。

(3) 結果 測定された電圧の経時変化の一例を図二に示す。このとき初期酸素含有量は0.079wt%、溶鉄柱断面積1.77cm²、電流密度33.4mA/cm²であった。通電と同時に瞬時的にIRdrop分だけ電圧が下がり、その後はゆるやかに降下する。通電を止めると、また瞬時的にIR分だけ上がり、その後ゆるやかに通電前の電圧にもどっていく。通電中の電圧変化を $\exp\left[\frac{2F}{RT}(E_M - E_0)\right]$ 対 $\sqrt{t}$ にプロットしたのが図三である。この直線より、IRおよび D_0 はそれぞれ132.6mV、 1.41×10^{-7} cm²/secと求まった。諸条件を変えて行なった24回の通電の結果、酸素の拡散係数は $D_0 = 1.0 \sim 3.0 \times 10^{-7}$ cm²/sec at 1550°C と求まった。

(4) 考察 FeO 生成による誤差を見るために初期酸素濃度、対流による誤差を見るために溶鉄柱断面積、 Mo 極の分極による誤差を見るために電流密度の影響を調べたが、いずれの影響も誤差範囲内ではないことがわかった。ここに求まった D_0 の値は鉄中のそれの外挿値より大きく、妥当な値である。

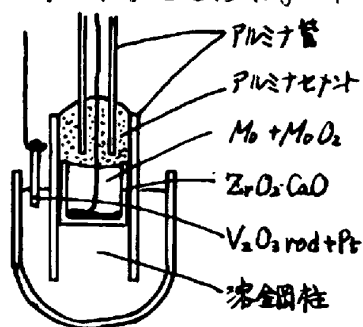


図1 セルの構造

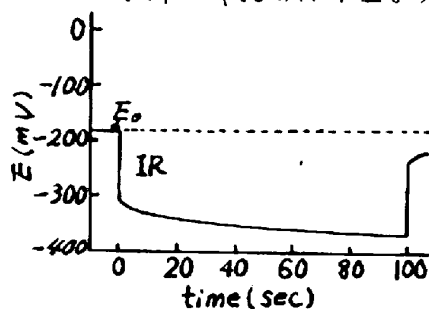
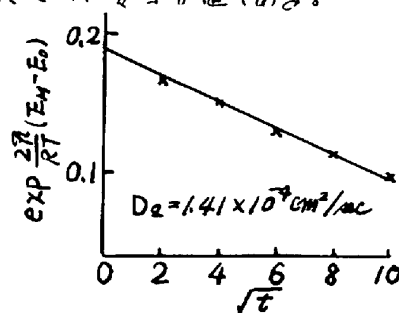


図2 電圧の経時変化

図3 $\exp\left[\frac{2F}{RT}(E_M - E_0)\right]$ vs. $\sqrt{t}$