先に実験結果の説明において Fig.2(c), Fig.3(c) に関して述べたように, C 材の場合, ひずみが小さい範囲において, 12000 kg/cm^2 で液圧処理を施した試料の大気圧下での変形応力は同じ値の圧力下での変形応力より高くなり, また変形の途中で圧力を 12000 kg/cm^2 から大気圧へ変化させると変形応力が増加した。これらの現象は次のように説明できる。すなわち, この材料においては静水圧を加えることおよび静水圧下で変形を与えることによって ϵ' が生成され材料の変形応力が増加したが, これを大気圧下へ取出す過程においてさらに変形応力を増加させる現象が生じたと考えられる。これは先に液圧処理効果の一つの原因と考えられた圧力降下による残留応力の増加に起因するものと考えられる。一般に材料が液圧処理効果を示す場合, 高静水圧下における変形応力は液圧処理材の大気圧下における変形応力より高い。したがって本実験の C 材の場合, 圧力降下による内部応力増加の影響がきわめて大きく, 逆に液圧処理材の変形応力が高静水圧下のものを上まわったのであろう。

V. 結 言

応力誘起変態を生ずる材料の応力-ひずみ曲線に及ぼす静水圧の影響に関し, 特に ϵ' 相の生成とその影響について調べる目的で Mn を 15.02%(A), 23.97%(B) および 30.41%(C) 含む Fe-Mn 合金を大気圧下および 12000 kg/cm^2 中で室温において引張試験し, 次のような結果を得た。

(1) 12000 kg/cm^2 の液圧処理によって, A, B 材では応力-ひずみ曲線に変化を生じなかったが C 材では変形応力の増加と破断伸びの減少が観察された。これは静水圧による ϵ' 相の生成によるものと考えられる。この ϵ' 相は大気圧下での変形過程で γ 相へ逆変態するが, ϵ' 相および逆

変態 γ 相は変形に対して抵抗を示す。

(2) 一定圧力下で引張試験した場合, いずれの材料でも高静水圧下では ϵ' 相が多く生成され, これに起因する加工硬化の促進が観察された。ただし A 材ではひずみが大きくなると大気圧下での α' 相生成による硬化が高静水圧下における ϵ' 相生成による硬化を上まわり, 変形応力は高静水圧下の方が高くなる。

(3) 高静水圧下で予ひずみを与え, 多量の ϵ' 相を生成させた場合, α' 相が生成される A 材では再負荷時に低い外部応力で $\epsilon' \rightarrow \alpha'$ 変態を生じ, 変形応力は大幅に低下する。しかし, α' 相が生成されない B, C 材では ϵ' 相が材料を強化し, 同じひずみまで大気圧下で変形した場合にくらべて変形応力は高い。変形応力の増加は C 材の場合約 60% に達する。

(4) C 材において, ひずみの小さい範囲で液圧処理した試料の大気圧下における変形応力が, 同じ値の圧力下での変形応力より高くなり, また変形の途中で圧力を大気圧へ降下させると変形応力が上昇する現象が観察された。これは高静水圧下で生成された ϵ' 相が大気圧下では大きな内部応力の原因となるためと考えられる。

文 献

- (1) 小口 醇, 吉田 進: 金属学会誌, **36**(1972), 550.
- (2) 吉田 進, 小口 醇: 材料, **18**(1969), 779.
- (3) H.Schumann: Arch.Eisenhüttenw., **38**(1967), 647.
- (4) W.B.Pearson: *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals*, Pergamon Press, London, (1958), 629.
- (5) J.R.Patel and M.Cohen: Acta Met., **1**(1953), 531.
- (6) 今井勇之進, 泉山昌夫, 佐々木 香: 金属学会誌, **27**(1963), 513.
- (7) 末宗賢一郎, 大岡耕之: 金属学会誌, **30**(1966), 428.
- (8) G.Krauss: Acta Met., **11**(1963), 499.

溶融酸化物の電位-電流曲線について*

世良田勝彦** 徳田昌則*** 大谷正康***

Katsuhiko Serata, Masanori Tokuda and Masayasu Ohtani: Current-Voltage Curves in Molten Silicate Slags. Several attempts have been made to interpret the mechanism of slag-metal reactions in terms of electrochemistry. Because of many unsolved problems in the application of electrochemical methods to the kinetic study of slag-metal reactions, such an attempt has not met with sufficient success. In this paper, current-voltage curves for the platinum electrode and the $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag system are investigated in relation to slag composition, temperature,

** 東北大学選鉱製錬研究所, 現在: 東北金属工業株式会社 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Sendai. Present address: Tohoku Metal Industries, Ltd., Sendai)

*** 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Sendai)

* 1972 年 10 月金属学会名古屋大会に発表

oxygen partial pressure in atmosphere and sweep rate. The results show that the electrode reaction on the cathode side is the reaction of silicon ion to the metallic silicon; on the anode side it is the evolution of oxygen gas. The residual current is much higher than that observed in aqueous solution and the Faradayic current of the reaction, $\{O\} + 2e \rightarrow O^{2-}$, may make a considerable contribution to the residual current.

(Received January 28, 1974)

I. 緒 言

溶融酸化物(以後スラグと呼称)がイオン性融体であることに着目して、スラグ-メタル反応を電気化学的に取り扱う試みがなされて来ている⁽¹⁾が、反応解析において成果をあげているにもかかわらず、実際の測定では未だ十分な成果をあげていない。ことに電気化学的手法を速度論的研究に適用するにあたっては、多くの問題が定説を得ないまま残されている⁽²⁾。本報告では主にスラグ中で得られる電位-電流曲線の解釈について著者らの見解を述べる。

II. 実験方法

使用した回路とセルの略図を Fig. 1 に示した。加熱には複螺旋管形シリコニット炉、Mo 炉を使用した。スラグの脱ガス、雰囲気ガスの置換を十分に行うために、スラグの溶解中にロータリーポンプで系内を数 mmHg まで減圧できることと、雰囲気ガスの PO_2 測定用セルを設けたことが特徴である。定電位装置としてポテンショスタットを使用し、プリーと自動過電圧設定装置を用いて電位の掃引速度を 4.65 V/min から 6 mV/min に変化させた。電極系は内径 35 mm、高さ 55 mm の白金のつぼを対極、底面を研磨した 0.5 mm ϕ の Pt 線を 3 mm 浸漬して指示極とし、参照極には 3 mm ϕ の Pt 棒を使用した。母スラグとして主に、CaO-SiO₂-Al₂O₃ および CaO-Al₂O₃ (1:1) 系を用い Fe₂O₃, NiO, CuO 等を添加した。母スラグは市販特級試

Fig. 1 Block diagram and cell arrangement for electrolysis of molten slag.

薬を用いて設定組成に配合し、黒鉛のつぼで溶解した後、白金のつぼ中に再溶解したものを破砕して用いた。

III. 結果と考察

1. 電位-電流曲線の解釈

Fig. 2 に CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系につき大気中 1460°C, 4.65 V/min の条件で測定した 3 組成の電位-電流曲線を示した。図中に矢印で掃引方向を示した。電位-電流曲線の一般的特徴は図に示したように参照極(白金の自然電極電位)に対してカソード方向に分極した際、はじめにゆるやかな電流値の上昇がありその後、急激な立ち上りを示す。この後分極をカソード方向からアノード方向に反転するとヒステリシスを示し、分極開始以前の電位に戻してもなおアノード電流が観測される。参照極に対しアノード側では小さなクニック(c)に続いて電流値が変動する領域(d)があり、カソード方向に反転すると参照極と同電位の近傍でカソード電

Fig. 2 Current-voltage curves of various solvents using Pt micro-electrode of 0.5 mm ϕ , 4.9 mm² and Pt rod of 2 mm ϕ was used as the reference electrode. Sweep rate: 4.65 V/min; atmosphere: air; temperature: 1460°C.

流(e)が流れる。Fig.2に示した電位-電流曲線にはa~eの符号をつけてあるが、それぞれの領域の反応は次のように考えられる。なお★印についてはIII.7でのべる。

- a: metallic silicon 析出までの還元反応
 - b: aの逆反応
 - c: Ptの酸化反応
 - d: 酸素ガスの発生反応
 - e: 吸着酸素あるいはPtの酸化物の還元反応
- つぎにこの推定の根拠を示す。

Photo.1 はカソード分極後の電極の状態を示すもので、(a)は顕微鏡組織、(b)はSi濃度に関するEPMA像である。(a)、(b)からPt電極中にPt-Si合金が形成されていることがわかる⁽³⁾。Pt-Si合金は融点が高い(23atm% Siで融点は830°C)ために長時間(-1.0V付近で1~2分間)カソード分極を続けると電極は溶け落ちる。Photo.1(a)は溶け落ちる直前の電極の顕微鏡写真で、析出層が現われている。以上の事実よりFig.2のaの領域ではSiの析出反応が進行すると考えられる。bはaの逆反応で析出したSiが再び酸化される反応が進行する領域であり、析出Si量に対応して極値の大きさ、現われる電位が変化する。これを**Fig.3**に示した。I, II, IIIの順にカソード分極を小さくすると、それに対応して極値は小さくなり、極値の現われる電位もカソード側へ移行する。また、極値は電位掃引の際、カソード方向からアノード方向へ掃引方向を反転する

Photo.1 Working electrode after cathodic polarization.
(a) Optical micrograph; The cross section of the working electrode showing that the electrode melted partially and the product of electrolysis, precipitated around the surface.
(b) Image micrograph and profile of line scanning of electron probe microanalyzer showing the presence of Si.

Scan. Curve No.	Forward		Backward	
	E_f (V)	i_f (mA)	E_b (V)	i_b (mA)
III	-1.09	7.4	-0.45	4.2
II	-1.48	14.5	-0.04	11.2
—	-1.70	18.3	0.13	13.1
—	-2.00	22.8	0.24	14.0
I	-1.98	24.4	0.29	15.4

Fig.3 Current-voltage curves showing the effect of sweep voltages. Solvent: CaO(26)-SiO₂(63) Al₂O₃(11) (mol%); solute: Fe₂O₃ 1.1(wt%); sweep rate: 4.65 V/min; atmosphere: Ar; temperature: 1460°C.

のに要する時間や、掃引速度によっても変化する。

CをPtの酸化反応と考える明確な根拠はないが、わずかなアノード分極を続けるとスラグが着色して薄い橙色から褐色を示し、このことが白金イオンの存在を示すと考えられること、実験終了後のスラグを分析するとスラグ中にPtが検出されること、終了後のスラグ表面にPtの微小片が浮遊していることなどから推定している。dの領域ではガス発生のために電位-電流曲線が振動し、酸素ガスの発生に対応していると考えられる。**Fig.4**にeの領域の拡大図を示した。c, dの領域の反応を考慮すれば、吸着酸素あるいはPtの還元反応に対応するものと考えられる。

2. 温度の影響

CaO-SiO₂-Al₂O₃系での1480°C, 1380°Cの代表的な電位-電流曲線を**Fig.5**に示した。温度が高くなるにつれ電流値は増大し、析出速度、拡散速度の大幅な増大を示す。この系では温度の上昇につれ拡散速度の増大と、discrete anionがより小さなanionに分解してゆくことが考えられるが、測定温度範囲でどれほど変化するのかは明らかでは

ない。電位掃引法では電流値と掃引速度の間に次の関係が成立する⁽⁴⁾。

Fig. 4 Current-voltage curves of the vicinity of zero potential. Solvent: CaO(26)-SiO₂(63)-Al₂O₃(11) (mol%); atmosphere: Ar; temperature: 1460°C.

Fig. 5 Current-voltage curves showing the effect of temperature. Solvent: CaO(26)-SiO₂(63)-Al₂O₃(11) (mol%); solute: Fe₂O₃ 1.5wt%; atmosphere: Ar; sweep rate: 4.65 V/min; I—: 1480°C, II---: 1380°C.

Table 1 Apparent activation energy of the current for the electrolysis of CaO(26)-SiO₂(63)-Al₂O₃(11) (mol%) slag.

at 1.0 V	in air	in Ar	at -1.0 V	in air	in Ar
Blank	48.0(kcal/mol)	*40.0(kcal/mol)	Blank	65.0(kcal/mol)	**94.0(kcal/mol)
Fe ₂ O ₃ added 1.5 wt%	48.0	39.0	Fe ₂ O ₃ added 1.5 wt%	52.0	55.0
Cr ₂ O ₃ added 0.3 wt%	—	33.0	Cr ₂ O ₃ added 0.3 wt%	51.0	63.0

* at 0.75 V,

** at -0.75 V

O+ne $\rightleftharpoons$ R の反応について

$$I=nFA C_0 \sqrt{\pi D_0 a} x(at) \quad (1)$$

ここで可逆系の場合、 $a=nFv/RT$ 、非可逆系の場合 $a=\alpha nFv/RT$ また $x(at)$ は単純な解析的な形では与えられない関数、 A : 電極面積、 C_0 : bulk での O の濃度、 D_0 : O の拡散係数、 v : 電位掃引速度

さらに、ピーク電流 I_p は

$$\text{可逆系では } I_p=0.4463 \times 10^{-3} \times (nF)^{3/2} \times A \sqrt{D_0 C_0 \sqrt{v}} / (RT)^{1/2} \quad (2)$$

$$\text{非可逆系では } I_p=0.4958 \times 10^{-3} \times (nF)^{3/2} \times A \sqrt{D_0 C_0 \sqrt{v} \sqrt{\alpha}} / (RT)^{1/2} \quad (3)$$

となる。式(1),(2),(3)より $at=\text{const}$ すなわち電位一定の I および I_p のアレニウスプロットは比較的高温で、かつ狭い温度範囲とみなせる 1480~1380°C では、 C_0 の温度依存性を無視すれば D_0 の活性化エネルギーの約 1/2 を与えることになる。Table 1 にアノード側およびカソード側の特定電位における電流値をアレニウスプロットして求めた活性化エネルギーを示した。カソード側の活性化エネルギーがアノード側より大きく、また添加酸化物の影響がカソード側で現われている。これはカソード側の電極反応が {Si の析出+添加酸化物中の金属イオン還元} であり、アノード側では添加前後とも $\{O_2^- \rightarrow (O) + 2e\}$ であることを考えると定性的には説明がつく。一方、拡散係数の活性化エネルギーは Si について 70~100 kcal/mol とされており、先に述べたように電流値と拡散係数の 1/2 乗は比例関係にあることから、Table 1 に示したカソード側の値の約 2 倍が拡散係数の活性化エネルギーに相当するとすればかなり大きくなるがこの原因は明らかではない。

1480~1380°C の温度範囲では電位-電流曲線はすべて Fig.5 の二つの曲線の間に入り、電流値の高さの変化はあっても全体の形状に大きな差は認められない。したがってこの温度範囲で電極反応機構に大きな違いはないと考え解析を行なった。

3. 組成の影響

先に示した Fig.2 から明らかなようにスラグ組成が塩基性から酸性に大きく変化しても電位-電流曲線の特徴的な形は変わらないが、電流値には大きな差がある。カソード側での立ち上り、a の部分は塩基度が高くなるにつれて勾配が急になっているが、これは Si の析出速度あるいはシリケートイオンの拡散速度が速くなることに対応している。

塩基度が高いことはシリケートイオンの形が小さくなり、拡散速度が速くなる反面、シリケートイオンの濃度は低くなるため析出速度は遅くなると考えられる。Fig.2 から電流値は主に拡散速度に大きく依存していると考えられる。これに対して d の部分では塩基度と電流値の関係は a と同様であるが、電極反応を $O^{2-} \rightarrow (O) + 2e$ とすれば、塩基度が高いほど O^{2-} 濃度は増加し、拡散速度も速くなると考えられ、いずれの影響が大きいかわかることは出来ない。また c, e では Pt の酸化、還元反応を考える限りスラグ組成によって濃度の変化を考えることは出来ないから、白金イオンの拡散速度の差が現われていると考えられる。ところで、a の反応、d の反応についてはそれぞれ平衡電位が次式で与えられる。

$$E_{Si} = E_{Si}^{\circ} + \frac{RT}{4F} \ln a_{Si^{4+}}/a_{Si} \quad (4)$$

$$E_{1/2O_2} = E_{1/2O_2}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln P_{O_2}^{1/2}/a_{O^{2-}} \quad (5)$$

(4), (5) より

$$E_d = E_{SiO_2}^{\circ} + \frac{RT}{4F} \ln a_{Si} \cdot P_{O_2}/a_{Si^{4+}} \cdot a_{O^{2-}} \quad (6)$$

ここで E° はそれぞれの反応の標準電位であり、 $a_{Si^{4+}}$ はシリケートイオンの活量として代表して表わしている。電極面上で常に $a_{Si} = 1$ が成立していれば $P_{O_2} \approx 1$ であるから、分解電圧あるいは本系のように自然電極電位を基準にとる場合にはスパン電圧とスラグ組成との間に一定の関係を見出せるはずである。しかし、作図上の困難さもあるが、本実験では、誤差範囲内でスラグ組成とスパン電圧の間に一定の関係を求めることは出来なかった。この理由の一つとして先に述べたように、析出した Si が電極の Pt と

Fig.6 Current-voltage curves at various sweep rates. Solvent : CaO (39)-SiO₂ (39)-Al₂O₃ (22) (mol %); atmosphere : Ar; temperature : 1465°C; sweep rate : I : 2.95 V/min, II : 1.23 V/min, III : 0.42 V/min, IV : 0.13 V/min; The upper left figure shows the relation between current and the square root of sweep rate.

Fig.7 Current-voltage curves at various sweep rates. Solvent : 12 CaO-7 Al₂O₃; atmosphere : Ar; temperature : 1469°C; sweep rate I : 4.34 V/min, II : 0.42 V/min, III : 0.28 V/min.

Pt-Si 合金を形成するため $a_{Si} = 1$ とすることができないことがあげられよう。

4. 定常 - 非定常の考察

Fig.6, 7 に CaO-SiO₂-Al₂O₃, CaO-Al₂O₃ における電位-電流曲線と電位掃引速度の関係を示した。Fig.6 は多重掃引法で定常状態に達した時の電位-電流曲線である。Fig.6 には 130 mV/min までの結果を示したが、CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系では掃引速度が 10 mV/min でも電位-電流曲線にヒステリシスが現われた。一方、CaO-Al₂O₃ では 420 mV/min の掃引速度でヒステリシスはほとんど消える。電極反応に非定常状態で物質移動過程が関与する場合、電極/スラグ界面での拡散境界膜の成長速度が電流値の大きさに影響を及ぼすために、スラグ組成、対流、温度などの実験条件でヒステリシスの現われ方、電流値が異なってくる。式(1), (2), (3)より非定常状態の測定では電極反応に物質移動過程が含まれる時には電流値は可逆系、非可逆系ともに掃引速度 v の 1/2 乗に比例することがわかる。Fig.6 の左上の図は Fig.6 に図示した A~D の電位における電流値と $\sqrt{v}$ の関係を示したもので、いずれも比例関係が認められる。ポーログラフでは定常状態の電位-電流曲線を解析することが建前となっているが、スラグ系の場合には、このようにスラグ組成や測定温度によって定常状態の作り出される条件が異なるほかに電極材質の制約、析出物の影響や、後述する残余電流の問題のために再現性の良

い定常状態の電位-電流曲線を得ることはかなりむずかしいといえる。

また $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ では掃引速度 280 mV/min の場合に Fig. 7 の III の破線で示されるごとく、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系や $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ で速い掃引速度の場合に示されるヒステリシスと逆のヒステリシスを示す。掃引方向をアノード方向へ切り換えた時に電流値が高くなるこの現象は指示極の電位が急激にアノード側に変化したためと考えられるが、後述するように電極面の析出物が何らかの理由で脱落する場合に生ずると考えられる。

5. 酸素分圧の影響

Fig. 8 に電位-電流曲線と P_{O_2} の関係を示した。図によれば P_{O_2} が小さくなるほど電流値の急激な立上がりに対応する電位は曲線 D から A へとアノード方向にずれていく。本実験に使用した参照極の電位はつぎの式(7)を電位決定反応として式(8)で与えられる。

$$E = E^\circ + (RT/2F) \ln(P_{\text{O}_2}^{1/2}/a_{\text{O}^{2-}}) \quad (8)$$

ここで(O)はスラグ中に溶け込んでいる気相中の P_{O_2} と平衡する酸素、 O^{2-} はスラグ中の free oxygen ion, E° は式(7)の反応の標準自由エネルギーに相当するが、水溶液系で水素基準極の E° を零とするように、溶融酸化物系では式(8)中の $E^\circ = 0$ とするのが便利である。 F はファラデー定数、 R は気体定数、 T は温度である。

式(8)から予想されるように気相中の P_{O_2} の減少は Fig. 8 の模式図に示したように参照極電位をカソード側に移行させる。このためにカソード側の Si 析出反応および

アノード側の酸素ガス発生反応による電流の急激な立上り部分は図のように見かけ上アノード側にずれて観測される。なお図中の F_A , F_C の曲線はそれぞれ A, C の曲線の P_{O_2} に対応する Fe_2O_3 添加時の電位-電流曲線である。

6. 参照極の電位に関する考察

式(8)からわかるように参照極の電位は P_{O_2} と $a_{\text{O}^{2-}}$ の比によって決るために組成の異なるスラグの電位-電流曲線を比較する際に $a_{\text{O}^{2-}}$ の評価をどうするかが問題となる。すでに Fig. 2 では異なる組成の電位-電流曲線を参照極の電位が等しいと仮定して同一電位軸で示してある。すなわちこの場合、組成が異っても $a_{\text{O}^{2-}}$ は変らないとしたことになる。このように参照極の電位にはいくつかの問題が含まれている。主なものをあげると

- (1) O^{2-} を free oxygen ion と考えるか、あるいはスラグ組成に無関係に $a_{\text{O}^{2-}} = 1$ とするか
- (2) 気相中の P_{O_2} とスラグ中の中性酸素(O)との間に平衡が成立しているか
- (3) アノード反応として発生する $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ の酸素ガスは参照極の電位に影響を与えないか
- (4) 電位決定反応($\text{O}^{2-} \rightleftharpoons (\text{O}) + 2e$)の他に共存反応はないか

(1)については、現在までに提案されているスラグのモデル⁽⁵⁾⁽⁶⁾ではスラグ組成の変化は $a_{\text{O}^{2-}}$ を大きく変化させるとされており、スラグ組成が変化しても $a_{\text{O}^{2-}}$ は変化しないとすることはかなり無理な仮定である。すなわち $a_{\text{O}^{2-}}$ がスラグ組成によらず一定であるとするのは anion 種として O^{2-} のみの存在を考えることに相当し、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系では解離した成分中の O はすべて

O^{2-} となり、残りの Ca, Si, Al はすべて Ca^{2+} , Si^{4+} , Al^{3+} などの cation となることを仮定することになる。他方、 $a_{\text{O}^{2-}}$ はスラグ組成によって変化するとしても現在提案されているモデルのほとんど全てが粘性の組成変化などから仮定した discrete anion model と各 anion 間で $\text{O}^{2-} + \text{O}^0 \rightleftharpoons \text{O}^-$ の平衡が成立すると仮定して活量の測定値に合致するようにパラメータを選んだものであり、実際の構造をどの程度記述しうるか十分検証されていないといえる。したがって研究者により $a_{\text{O}^{2-}}$ の評価は異なることが避けられない現状である。

(2)については、気相中の P_{O_2} とスラグ中の酸素の平衡到達には比較的長時間かかることが雀部⁷⁾のによって明らかとなっている。また、Ni/slag(NiO)/Pt, O_2 のセルの起電力と P_{O_2} の関係から、気相中の P_{O_2} が減少する場合は、増加する場合に比して平衡到達に数倍の時間を要することが明ら

Fig. 8 Effect of atmosphere on the current-voltage curves. Solvent: $\text{CaO}(61)\text{-SiO}_2(5)\text{-Al}_2\text{O}_3(34)$ (mol %); temperature: 1460°C ; sweep rate: 4.65 V/min ; P_{O_2} is increased from A ($< 10^{-8} \text{ atm}$) to D ($= 1 \text{ atm}$). F_A and F_C contain small amounts of Fe_2O_3 . The schematic figure at the lower right corner interprets the displacement of the reference electrode potential by change of P_{O_2} and slag composition.

かになっている⁽⁸⁾。これらのことを考慮すれば、平衡到達まで十分な時間を測定前にとるとともに、スラグ中の酸素を除去するために脱ガスを十分行うなど、ガスの置換に従来以上の注意が必要とされている。

(3) 数 10 mA・sec の電気量で発生する酸素ガスは気相の PO_2 と平衡状態にあるスラグ中の酸素に影響を与えないとみなしているが、 PO_2 の低い雰囲気下での測定では無視できなくなる。

(4) については、(2) と関連して考えねばならないが、すでに (2) で指摘したように十分な平衡到達時間がとられない場合、電極電位を決定する (O) の濃度がスラグの深さ方向で異なり、電位は平衡電位とずれることが Jeffes ら⁽⁹⁾ によって指摘されている。この問題はスラグ中で酸素極を基準極にして起電力の測定を行う場合にも重要な問題となる。起電力測定の場合は酸素極と一方の電極のそれぞれの界面で局部平衡が成り立つことを仮定しており、スラグ中の (O) は両界面で異なることを前提としていることが多い。この場合は特に側面を絶縁して底面のみが電極として働く電極を参照極とし、両界面は出来るだけ距離をとったセル構造にすることが望ましいといえる。また III. 1. で述べたようにスラグ中の Pt 極は雰囲気によっては Pt/Pt^{2+} の電極電位を示す可能性もあり、特に PO_2 の高い雰囲気では注意を要する。

7. 残余電流領域の考察

III. 1. ではスラグ中の電位-電流曲線 (Fig. 2) の a~e の部分について解釈を示したが、つぎにポーラログラフィーでいう残余電流部分に相当する領域 (Fig. 2 において★印をほどこした領域) について考察する。スラグ系では水溶液系の数 $\mu A/cm^2$ の残余電流に比して数百倍の値を示す残余電流となる。スラグ系にポーラログラフィーを適用する場合、精度の良いポーロ波を得るためには残余電流を低くする必要がある。水溶液系、熔融塩系では溶存ガス、不純物の除去を目的として乾燥 Ar ガスの bubbling、予備電解などの処理が行われている。本系では乾燥 Ar ガスを約 1 hr bubbling したが電位-電流曲線に顕著な影響は現われなかった。またつぎのような電極構造で予備電解を行なった。

(-) Pt-plate/slag/ $ZrO_2(CaO)/Pt, O_2(+)$ (9)

(-) Pt, $O_2/ZrO_2(CaO)/slag/ZrO_2(CaO)/Pt, O_2(+)$ (10)

20~100 mA で約 2 hr 電解を行なったが、いずれの場合にも電位-電流曲線に影響はみられず、処理後のスラグの発生分光分析および原子吸光分析では処理前と差が認められなかった。スラグ中に不純物として Fe_2O_3 を添加して予備電解を行なった場合には、 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系では約 70%、 $CaO-Al_2O_3$ 系では約 20% の電流効率で Fe_2O_3 の減少が観測された。Photo. 2 は $CaO-Al_2O_3$ 系で Fe_2O_3 を添加したスラグを予備電解した際、カソードに用いた Pt 板の断面

の顕微鏡写真である。電極表面の剥離が観察される。さきに $CaO-Al_2O_3$ 系で逆の掃引速度の電位-電流曲線が逆のヒステリシスを示す理由として、析出物の電極面からの脱落を挙げたが、写真はその可能性を示している。Photo. 3 は同一 Pt 板の EPMA による Fe の分析結果を示すが、Pt-Fe 合金が形成されている。Fe の他に Al がわずかに検出されたが、Ca は Pt 中に認められなかった。予備電解処理

Photo. 2 Optical micrograph of the cross section of a platinum plate after pre-electrolysis treatment.

Photo. 3 Image and profile of line scanning for Fe of the cross section of a platinum plate after pre-electrolysis treatment.

Photo. 4 Small flakes of platinum in slag observed after long time electrolysis.

Fig.9 Effect of atmosphere on the residual current. Solvent : CaO (4)-SiO₂ (45)-Al₂O₃ (10) (mol %); temperature : 1440°C; surface area of working electrode : 1.5mm². Curves ① are for the first sweep in each atmosphere with a sweep rate of 4/1.1 V/min. Curves ② are for the second sweep shortly after the first one with a sweep rate of 4/10 V/min. Schematic diagram of cell arrangement is shown at the upper left corner, in which electrode surfaces are held very close to the slag surfaces.

後にスラグ表面に浮遊している Pt 微小片の顕微鏡写真を **Photo.4** に示した。EPMA による分析ではこの Pt 微小片中に不純物は認められなかった。

以上の結果から、残余電流をスラグ中の不純物の還元によるファラデー電流とすることは不適当なことが明らかである。ところでスラグ中に浸漬した Pt 参照極の電位決定反応を式(7)とし、式(8)で電位が与えられるとする立場からすれば、参照極の電位近傍で式(7)の反応は極めて速いことを仮定しており、指示極が参照極と同電位にあるとき、指示極もまた式(7)を電位決定反応とすると考えられる。スラグ中の残余電流が式(7)の反応によるファラデー電流とすれば、(O)の濃度の減少が残余電流を減少させるはずである。Fig.9の左上部に示すとおり底部のみが電極として働く電極を、気相中の P_{O_2} と平衡に到達し易いと考えられるスラグ表面近傍に保持したセルを構成し、脱ガス(ロータリーポンプで2 mm Hg まで減圧して行う)し、ガスの置換に注意して求めた電位-電流曲線が図中の air ①, Ar ①の曲線である。(O)濃度の低い Ar では残余電流は低く、大気では逆に高くなり、残余電流は主として式(7)

の反応によるファラデー電流と考えられる。したがって一度分極した後は平衡到達までに十分な時間を要すること、Pt 極を使用する限り数百 $\mu A/cm^2$ の高い残余電流を除去できないことが明らかである。一度分極した後に十分時間を経ずに、比較的速い掃引速度 400 mV/min で測定した電位-電流曲線が Fig.9 の Ar ②, air ②の曲線である。曲線①に比して Ar と air の差が明らかではない。またこのような残余電流の安定性や、アノード反応により発生する酸素ガスの影響を考えると、(O)濃度が一定に保持される $P_{O_2}=1$ の条件下での測定が望ましいといえる。しかし実際には $P_{O_2}=1$ では Pt 極の酸化、還元波がカソード側で大きく現われ、電位-電流曲線はより複雑かつ不安定となる。

IV. 結 言

溶融酸化物系の電位-電流曲線の解釈について、組成、温度、掃引速度および P_{O_2} など諸因子の電位-電流曲線に与える影響を考察し、一定の見解を述べた。とくにスラグ中で観測される残余電流について予備電解処理、ガスの bubbling あるいは脱ガス処理の結果から $\{(O) + 2e \rightleftharpoons O^{2-}\}$ の反応によるファラデー電流であることを示した。

文 献

- (1) 大谷正康：第14回西山記念技術講座，鉄鋼製錬の基礎スラグ-金属反応の電気化学的解析。
- (2) 日本鉄鋼協会 第83回講演大会における講演番号(106)~(109)。
- (3) 荻野和己，原 茂太らは針状結晶を観測している；荻野和己，原 茂太，尾崎義明：鉄と鋼，**57**(1971)，S 373。
- (4) 高村 勉：電気化学，**39**(1971)，445。
- (5) G.W.Toop and C.S.Samis：Can.Met.Quart., **1**(1962)，129。
- (6) C.R.Masson：Proc.Roy.Soc., **A 287**(1965)，201。
- (7) M.Sasabe, K.Goto and M.Someno：Met.Trans., **1**(1970)，811。
- (8) 世良田勝彦，徳田昌則，大谷正康：金属学会シンポジウム予稿(1972・10月)，80。
- (9) J.H.E.Jeffes and R.Sridhar：Electromotiveforce Measurement in High Temperature Systems, Ed. by C.B.Alcock, The Inst. of Mining and Metallurgy, London, (1967)，199。