溶融珪酸塩による固体白金のぬれにおよぼす 印加電圧の影響*

向 井 楠 宏** 小 林 一 三***

Kusuhiro Mukai and Ichizo Kobayashi: Effects of Applied Polarization Potential on Wetting of Solid Platinum by Molten Silicate. Correlations between the wettability of Pt with molten silicate and polarization potential ϕ were investigated in argon atmosphere at 1073 K. The following results were obtained. (1) The wettability is improved remarkably with the anodic polarization before hysteresis of contact angle θ versus ϕ appears. (2) In the case of anodic polarization, the correlations between θ and ϕ for PbO-SiO₂ melts show smooth curves that have a maximum in the case of SiO₂ $\leq 33\%$. In the case of SiO₂ $\geq 40\%$, the θ - ϕ curves show a shelf-like form. The width of the shelf increases with increasing SiO₂ content. (3) Addition of K₂O to PbO-SiO₂ (40%) melt shows a tendency to promote the action of PbO on the θ - ϕ curve.

(Received October 6, 1978)

I. 結 言

溶融酸化物-メタル間の界面現象は、金属、ガラス工業などの工業過程で重要な役割を果すものと考えられている。本研究で取扱う溶融珪酸塩と固体白金とのぬれは、実用的には白金合金をとおしてのガラスの連続繊維化プロセスなどの工業過程の大切な因子である。ところで溶融酸化物はイオン性溶液であることから、両相界面においては界面電気現象の存在することが認められている⁽¹⁾。それゆえこの系のぬれの電圧による変化するぬれ電気毛管現象の研究はぬれの調節の可能性を調べるための基礎的資料を与えるものとして興味深い。さらに白金は溶融酸化物との反応が非常に少ないことから、溶融酸化物-メタル系のような本質的には非分極性電極とみなすべき複雑な系の電気毛管現象⁽²⁾の研究の基礎としても重要であると思われる。ところで溶融珪酸塩-白金系の電気毛管現象については、電圧による界面張力の変化⁽³⁾あるいは接触角の変化⁽⁴⁾が認められるとの報告がわずかにあるにすぎず、それらについては実験条件あるいは解析法に不明もしくは疑問点がいくつかあり、しかも系統的な研究は皆無に近い。

本研究はそこで、溶融 PbO-SiO₂ 系およびそれに Na₂O, K₂O を添加した系と固体白金間の接触角と印加電圧との関係を種々の組成のもとで詳しく調べようとするものである。PbO-SiO₂ 系は、表面張力、活量などの物理化学的性質がよく知られていること、低温度における液相の濃度範囲が広いことの理由により選んだ。

II. 実 験 方 法

装置：白金皿 (20 mm 径、深さ 2 mm) 中の溶融珪酸塩と

その中に垂直に挿入した白金棒 (1 mm 径) の間の接触角 θ (Fig.1 参照) を、精製 Ar 雰囲気中 1073 K で測定した。白金棒の分極は Fig.2 の回路で行ない、同一珪酸塩へ浸漬した白金電極 (0.5 mm 径) を参照電極とした。測定に用いた炉の概略を Fig.3 に示す。測定用加熱炉は不透明石英管にニクロム線を巻いた電気抵抗炉で、両端の水冷ガラスキャップに固定された光学的に歪みのない透明石英板をとおして炉内を観察できる。一方の端から光をあて他端で写真撮影し、ネガフィルム上の像より工場顕微鏡 (2' まで読取可能) を用いて接触角 θ および電流密度の算出のための電極の浸漬深さを測定した。測温は Pt-Pt13%Rh で行ない、測定時の温度変化は ± 2 K 以内に制御した。炉の軸方向の温度変化は、白金皿の直径 20 mm に対して 25 mm の範囲で 2 K 以内にあった。垂直方向では、白金電極をつたっての溶融珪酸塩の最高上昇高さは白金皿の底から 4 mm 程度であるが、白金皿の底から上方 5 mm の範囲での温度変化は 2 K 以内にあった。測定回路の電磁誘導を防ぐために、電極には銀製のおもりを、また白金皿側のリ

Fig.1 Contact angle θ of the molten silicate in contact with Pt electrode.

** 九州工業大学金属加工学科 (Department of Metallurgy, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

*** 九州工業大学大学院、現在：セントラル硝子株式会社 (Graduate School, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu. Present address: Central Glass Co., Ltd., Ube)

* 1975 年 10 月日本金属学会札幌大会に発表

WE : Working electrode, RE : Reference electrode, CE : Counter electrode, V : Voltmeter. A : Ammeter

Fig.2 Circuit for determining polarization potential.

Fig.3 Sketch of the furnace for the measurement.

ード線には石英管の外側に巻いたニクロム線をアースした。その結果、測定中に加熱炉の電流を一時シャ断しても測定電圧、接触角に変化は認められず、電磁誘導の影響は無視しうることを確かめた。

熔融珪酸塩試料を入れた白金皿、枝管上部から吊された白金電極棒をそれぞれ水平、垂直にセットし、炉内を精製 Ar ガスで置換後、昇温した。測定温度の 1073 K に到達後枝管上部のコックを操作して白金電極を熔融珪酸塩中に 0.5~1 mm 浸漬した。 θ 、印加電圧 ϕ (浸漬 Pt 基準)、および電流密度 i を時間の経過とともに測定し、経時変化のなくなった状態での θ 、 ϕ を測定値として採用した。

試料：PbO は市販試薬特級を、SiO₂ は不透明石英 (99.99% SiO₂) を粉碎洗浄し、1473 K で焼いたものを使用した。PbO-SiO₂ 系は、白金ルツボで 1173 K、3 h 熔融保持したものを銅製水冷板上に注ぎ急冷した。これを測定用白金皿中で再熔融し、真空中 (1 Pa 程度) 次いで精製 Ar 気流中に数時間保持し、冷却後肉眼的に気泡のないことを確かめて実験に使用した。Na₂O、K₂O を含む 3 成分系は、計算量の PbO、SiO₂、Na₂CO₃ (市販試薬特級) あるいは K₂CO₃ (市販試薬特級) を混合し、白金ルツボ中 1523 K で 14 h

熔融後、上記銅板に急冷し、これを PbO-SiO₂ 系の場合と同様に白金皿中で再熔融して実験に使用した。このようにして得た珪酸塩にはなお Na₂CO₃、K₂CO₃、SiC などの炭素化合物の存在が X 線回折、ESCA によって確認された。しかし燃焼重量法による分析によれば炭素量は 0.1 wt% 以下であった。白金電極棒は測定前に精製 Ar 気流中 1073 K で 5 h 焼鈍して用いた。

SiO₂ は重量法、PbO はモリブデン酸鉛法を用いて分析した。測定の前後における PbO の組成の変化はほとんどなく測定中の組成の変化は無視した。

III. 結 果

Photo.1 に印加電圧 ϕ を加えた場合の接触角 θ の変化の一例を示す。67 mol% PbO-33 mol%[†]SiO₂ の珪酸鉛で、Photo.1(a) が $\phi=0$ 、(b) が 0.3 V の場合であり、(b) の方が明らかに θ が低下している。白金電極を珪酸塩に浸漬後の θ 、 ϕ 、 i の経時変化がなくなるのに要する時間は SiO₂ 58% の場合が 70~110 min であるほかはすべての組成の珪酸塩で 70 min 以下であった。 θ は i の急激な立上がりが生じない ϕ の範囲内では、 ϕ の増加および減少の両方向の測定において $\pm 2^\circ$ の範囲で一致し、 ϕ に対する θ のヒステリシスは認められなかった。同一の珪酸

塩に対して 3 回の測定を行ない、各回ごとに新しい白金電極を用いた。

Fig.4~8 に PbO-SiO₂ 系の ϕ に対する θ の変化を示す。Fig.9 にはそれらの結果をまとめて示す。なお図中、 ϕ の正負に対応する i は、それぞれアノード電流およびカソー

Photo.1 Shapes of the interface between Pt electrode and 67%PbO-33%SiO₂ binary melt in the case of $\phi=0$, (a) and $\phi=0.3$ V, (b) at 1073 K. ϕ : Polarization potential vs Pt. ($\times 3$).

† 以後単に%と記す。

Fig. 4 Relations between contact angle θ , current density i , and applied polarization potential ϕ for 75%PbO-25%SiO₂ melt at 1073 K.

Fig. 5 Relations between θ , i , and ϕ for 67%PbO-33%SiO₂ melt at 1073 K.

Fig. 6 Relations between θ , i , and ϕ for 60%PbO-40%SiO₂ melt at 1073 K.

ド電流である。 θ は0.5 V程度の電圧の変化によって著しく変化し、しかも電流密度の急激な立上りの生じない範囲でも両相間のぬれは著しく良好になることがわかった。

電流密度 i は、カソード分極した場合、いずれの組成でも最初から $|\phi|$ の増加とともに急激な立上りを示す。アノード分極では、 i が急激に立上がりはじめる ϕ の値(この値を ϕ_0 とする)は、SiO₂ 濃度が高いものほど大きくなる。また i は、SiO₂ 濃度が高いものほど小さくなる傾向を

Fig. 7 Relations between θ , i , and ϕ for 50%PbO-50%SiO₂ melt at 1073 K.

Fig. 8 Relations between θ , i , and ϕ for 42%PbO-58%SiO₂ melt at 1073 K.

Fig. 9 Comparison of the relations between θ and ϕ for PbO-SiO₂ melts at 1073 K.

示す。0 $\sim\phi_0$ 以外の ϕ に長時間おいた測定系では、 θ の ϕ に対するヒステリシスが現われた。

0 $\sim\phi_0$ における θ と ϕ との関係(θ - ϕ 曲線)は、SiO₂が33%までは θ の最大値をもつ上に凸な滑らかな曲線を示す。SiO₂が40%以上では、アノード分極に対して最初 θ はほとんど変化せず ϕ がある値以上になって急に減少しはじめるというようにたな状のどっばりが認められた。この

でばりの長さは、 SiO_2 濃度が高いほどアノード分極側にのびる傾向を示す。

i が急激な立上りを示す範囲、すなわち $\varphi < 0$, $\varphi > \varphi_c$ における θ と φ との関係は、Fig.4~8 に示すように珪酸塩の組成、アノード、およびカソード分極のそれぞれの側で異なるというようになり複雑な変化を示した。

次に θ - φ 曲線がでばりをもつ SiO_2 40% の珪酸塩の PbO の一部を、 Na_2O , K_2O で置換した系の θ - φ 曲線を Fig.10,11 に、また PbO - SiO_2 2 成分系との比較を Fig.11 に示す。 θ 一定の範囲の幅に大きな変化はないが、 $\varphi=0$ 付近での θ - φ 曲線は Na_2O , K_2O 添加の順に上に凸な傾向が強くなり、この点において Na_2O , K_2O 添加は θ - φ 曲線に対する PbO の作用を強める結果となっており、しかも K_2O の方がその効果が大きいことがわかる。

Fig.10 Relations between θ , i , and φ for 10% Na_2O -50% PbO -40% SiO_2 melt at 1073 K.

Fig.11 Relations between θ , i , and φ for 5% K_2O -55% PbO -40% SiO_2 melt at 1073 K.

IV. 考 察

印加電圧による界面張力の変化は、すでにいくつかの熔融金属-熔融酸化物系などで観察されており、水銀-電解

質水溶液系の場合と同様に電気毛管現象と呼ばれている⁽¹⁾。

Gibbs の吸着等温式が電極-溶液界面で成立するとすれば、定温定圧のもとでは、

$$d\sigma = -\varepsilon d\varphi - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (1)$$

ここで σ は電極-溶液間の界面張力、 ε および Γ_i はそれぞれの界面において過剰に存在する電荷および i 種イオンの表面密度、 μ_i は i 種イオンの化学ポテンシャルである。理想分極性電極では $d\mu_i = 0$ とおけるので、Lippmann の式(2)が得られる。

$$d\sigma/d\varphi = -\varepsilon \quad (2)$$

上記熔融金属-熔融酸化物系の電気毛管現象に対していくつかの論文⁽¹⁾は式(2)を適用して ε を算出している。本研究でも θ の φ に対するヒステリシスが現われず、電流密度 i の急激な立上りがない φ の範囲では、電極反応に伴う系の巨容相の組成の変化による化学ポテンシャルの変化 $d\mu_i$ は無視しうる。しかし後藤らは⁽⁵⁾⁽⁶⁾、白金電極と PbO - SiO_2 系のアノード反応では、自然電極電位付近でも式(3)で示す反応が生起し、その反応は O_2 の拡散により律速されとしている。

江見ら⁽⁷⁾は白金-2 成分系珪酸塩のアノード反応は $\text{O}_2 + e \rightleftharpoons \text{O}_2^-$, あるいは $2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{O}_2^{2-}$ を含み、これらの反応は拡散と電荷移動の混合律速であるとしている。したがってこのような系ではアノード分極の場合、珪酸塩側の界面付近で組成が変化し、その影響を考慮する必要が生じる。 O_2 の拡散律速、すなわち式(3)が界面で平衡状態を保ちながらアノード反応が進む場合には、界面の酸素の化学ポテンシャルは φ とともに増加することになる。一方珪酸塩中の酸素は白金と Na_2O 20%- SiO_2 80% 珪酸塩界面で強い表面活性を示すとみなせる結果が報告されている⁽⁸⁾。すなわち溝内ら⁽⁸⁾は上記珪酸塩と白金の接触角は酸素分圧 P_{O_2} の増加に対して、 P_{O_2} が 10^{-4} Pa まではほぼ一定であるが $10^{-4} \sim 10^{-1}$ Pa の間で急速に低下し、その後の θ の減少割合は非常にゆるやかになることを見出し、この原因は、Young の式(4) (Fig.1 参照)をもとにすれば、主に酸素の白金面上への吸着による γ_{ms} の減少に伴う付着張力 $(\gamma_m - \gamma_{ms})$ の増大によるものであらうと述べている。

$$\gamma_s \cos \theta = \gamma_m - \gamma_{ms} \quad (4)$$

ここで γ_s , γ_m はそれぞれ珪酸塩、固体白金の表面張力、 γ_{ms} は白金-珪酸塩間の界面張力である。このように白金-珪酸塩界面で酸素が強い表面活性を示すとすれば、界面張力はアノード反応で生成する酸素によって支配的な影響を受け、溝内ら⁽⁸⁾の θ - P_{O_2} 曲線と同様に θ - φ 曲線はある φ の値から急激な減少を示す可能性が生じる。Fig.6~8 の SiO_2 40% 以上の本測定結果は、定性的にその傾向をよく示すものとみなすことができる。

SiO_2 が 33% 以下では、しかし、 θ - φ 曲線はアノード側に最大値をもつ上に凸な曲線となり、通常よく知られてい

る電気毛管曲線に近い形を示す。この場合もアノード反応で生じる酸素によって付着張力($\gamma_m - \gamma_{ms}$)が ϕ の増加とともに最初減少し、次いで増大するとして説明できないこともないが、 SiO_2 がこの濃度付近での θ と Po_2 との実験結果が知られていないので、 SiO_2 40% 以上の場合と同様の対応関係があるかどうかはわからない。したがって、本測定系の電気毛管曲線の解明には、アノード反応機構の解明とともに、 θ - Po_2 曲線の測定が重要であり、また解明のための一つの有効な方法になると思われる。

V. 結 言

白金電極と熔融珪酸塩間の接触角 θ の分極電圧 ϕ (浸漬 Pt 基準)による変化を Ar 雰囲気中 1073 K で測定し次の結果を得た。

- (1) θ は 0.5 V 程度に分極によって著しく変化し、 θ の ϕ に対するヒステリシスが現われない範囲のアノード分極で両相間のぬれは著しく良好になることがわかった。
- (2) アノード分極側の θ - ϕ 曲線は SiO_2 33% までは上に凸な滑らかな曲線を示す。 SiO_2 40% 以上では、 ϕ の 0~0.3 V 程度にわたって θ がほとんど変化しないというたな

状のどっばりがあり、分極がその範囲を越えると θ は急激に減少しはじめる。このどっばりの幅は SiO_2 濃度の増加とともに増加する。

(3) SiO_2 40% の場合、残りの PbO を一部 Na_2O , K_2O で置換すると、(2) の θ - ϕ 曲線は上に凸の形に近づく傾向を示し、 K_2O の方がその傾向が著しい。

文 献

- (1) 荻野和己, 原 茂太: 日本金属学会会報, **12**(1973), 711.
- (2) 大谷正康: スラグメタル反応の電気化学的解析, 第 14 回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, (1971), 34.
- (3) N.K.Dertev, E.P.Golovin, Z.P.Voronkova and E.S.Akhlestin: Tr. Gor'k. Politekh. Inst., **27**(1971), 98.
- (4) H.Vander Poorten and A.de Haan: Silicates Industriels, **40**(1975), 347.
- (5) 籠橋 亘, 後藤和弘: 鉄と鋼, **59**(1973), 63.
- (6) 川上正博, 後藤和弘: 鉄と鋼, **59**(1973), 196.
- (7) T.Emi, T.Sakuraya and K.Sanbongi: Proc. 4th Japan-USSR Joint Symp. on Phys. Chem. of Metall. Processes, Iron and Steel Inst. Japan, (1974), 72.
- (8) 溝内政文, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉: 九大工学彙報, **45**(1972), 546.

電解鉄および Fe-Cr 合金の変形応力におよぼす 水 素 吸 収 の 影 響*

羽 木 秀 樹** 林 安 徳** 大谷南海男**

Hideki Hagi, Yasunori Hayashi and Namio Ohtani: Effect of Cathodic Hydrogen Charging on the Flow Stress of Electrolytic Iron and Fe-Cr Alloys. The dynamic interaction of dissolved hydrogen with moving dislocations in electrolytic iron and Fe-Cr alloys was examined by measuring the flow stress and elongation of specimens charged with hydrogen during tensile and creep tests. The cathodic charging with hydrogen also causes internal damage to the specimen due to the precipitation of hydrogen. Therefore, the flow stress varies in a complicated manner with cathodic current density and specimen thickness. In order to elucidate the effect of dissolved hydrogen on the flow stress, the stress-strain curves were analysed taking account of the effect of the hydrogen precipitation. Since the increase in dislocation density due to the hydrogen precipitation is remarkable in the surface layer of the specimen, the influence of the hydrogen precipitation can be negligible in the thick specimens. In thick specimens of electrolytic iron, the increase of the flow stress by the charging with hydrogen is only observed. In Fe-20Cr, the effect of the hydrogen precipitation on the flow stress is negligibly small, and the flow stress also increases with the hydrogen charging. The flow stress increased by the hydrogen charging in Fe-20Cr is restored immediately after interruption of the charging. The flow stress of electrolytic iron and Fe-Cr alloys is increased by the dissolved hydrogen, if the damage due to the hydrogen precipitation is avoided.

(Received October 18, 1978)

** 九州大学工学部鉄鋼冶金学科 (Department of Iron and Steel Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

* 1977 年 4 月日本金属学会東京大会に一部発表