高温固液界面反応制御のための溶融塩浴酸化物溶解度測定技術

Measurement Technique of Solubility of Metal Oxides in Melts for Controlling the Solid-liquid Interface Reactions at High Temperature

史

土 岐 隆太郎* Ryutaro TOKI

土 井 教 Takashi DOI 大塚 伸夫 Nobuo OTSUKA

抄 録

高温固液界面反応の一つである溶融塩の酸化物溶解挙動解明に向け, Na₂B₄O₇-B₂O₃ 系溶融塩を対象に 塩基度に着目した酸化物溶解度測定技術の確立を目指している。塩基度測定には固体電解質を用いたセ ンサーを利用した。溶融塩の塩基度と酸化物溶解度には相関関係があることを示した。酸化物溶解度の 塩基度依存性より,溶融塩における酸化物溶解度の定量的な評価とともに酸化物の溶解反応の推定が可 能となった。

Abstract

To control the solubility behavior of metal oxides in melts which is one of the solid-liquid interface reactions at high temperature, this study is aimed at establishing the measurement technique of the solubility of metal oxides to binary $Na_2B_4O_7$ - B_2O_3 melt focused on the basicity. The basicity sensor using the solid electrolytes was employed. The correlation between the basicity and the solubility of the metal oxides in the melt was revealed by the measurement technique. From the solubility dependence on the melt basicity, both the quantitative assessment of the solubility of the metal oxides and the estimate of the dissolution reactions of the metal oxides were allowed.

1. 緒 言

鉄鋼プロセスでは高温環境下で溶融塩(スラグ,酸化防止剤など)と鋼材,耐火物,スケールが接触する状況が多 くあり,そこで形成される高温固液界面で様々な反応があ る。例えば,製鋼プロセスでは,スラグと酸化物耐火物の 界面で起こる酸化物溶解反応¹⁾や溶鋼-浸漬ノズル耐火物 間で酸化防止剤を介した電気化学反応²⁾などである。これ らの反応が耐火物の溶損やノズル閉塞に関与すると考えら れるため,高温固液界面反応の制御が重要となる。しかし, 高温固液界面で起こる反応は高温環境下の測定が困難であ るため未解明な点がある。高温固液界面反応を制御するた めには,現象解明による制御因子の明確化が重要である。 そこで本研究では,高温固液界面反応の解明に向け,高温 環境下の測定技術の確立を目指している。

高温固液界面反応の支配因子の一つとして O²⁻の活量が ある。水溶液系で H⁺の活量が pH を表すように,溶融酸 化物系では O²⁻の活量が塩基度を表す³⁾。そのため,高温 固液界面反応を解明するためには pH メータのような塩基 度測定技術が有用であると考えた。しかし、 O^2 の活量の 実測は非常に困難である。そのため、これまでに塩基度の 指標として測定や計算が可能なものが提案されてきた。一 部を例として挙げると、スラグの分野でよく知られている CaO/SiO_2 の質量比で定義される塩基度²⁾や、Duffyらの提 案した光学的塩基度⁴⁾、 Na_2O の活量(a_{Na_2O})により定義さ れる塩基度²⁾などがある。本研究では式(1)に示す Na_2O の活量で定義される塩基度Bの適用を検討することにし た。理由として、高温環境下で固体電解質を利用した塩基 度センサー⁵⁻¹³⁾によるその場測定が比較的容易であること が挙げられる。

 $B = -\log a_{\rm Na,O} \tag{1}$

上記の塩基度を指標とした溶融塩浴の酸化物溶解反応 挙動に関する研究があり、溶解反応機構としてフランシン グモデルが知られている。このモデルは塩浴の塩基度が酸 性側(Na₂Oの活量が低い)の場合には酸化物の溶解反応 は塩基性溶解に従い、塩基度が塩基性側(Na₂Oの活量が 高い)の場合には酸性溶解に従うというもので⁵⁻⁷⁾、航空機 用・発電用ガスタービンの異常腐食に関与すると考えられ

^{*} 先端技術研究所 基盤メタラジー研究部 研究員 兵庫県尼崎市扶桑町 1-8 〒 660-0891

る溶融硫酸塩浴の保護性酸化皮膜溶解挙動を解明するため、溶融 Na_2SO_4 浴の塩基度に対する Fe_2O_3 や Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 などの酸化物溶解度が報告されている⁵⁻⁷⁾。この溶融 Na_2SO_4 で用いられた測定技術は酸化物溶解度と溶解反応式の推定が可能であるため、鉄鋼プロセスで使用される溶融酸化物系へのフランシングモデルの適用を検討した。

Na₂Oを含む二成分系溶融酸化物である Na₂O-B₂O₃ 系溶 融塩は金属材料表面の酸化物除去を目的とした表面洗浄 剤¹⁴⁾や塩浴を用いた鉄鋼材料表面のほう化処理¹⁵⁾、スラ グ成分など幅広い分野で古くから使用されている。この溶 融塩系に関して塩基度測定^{3,12,13)}は報告されているが,酸 化物溶解度に及ぼす塩基度の影響について更なる報告は見 られない。

以上のことから,本研究は低温で溶融し扱いやすい Na₂O-B₂O₃系溶融塩を対象とし,酸化物溶解反応の解明に 向け,塩基度に対する酸化物溶解度測定技術の確立を目指 した。

2. 実験方法16)

2.1 塩基度センサー

本研究では、溶融 Na_2SO_4 塩の塩基度測定に使用された 塩基度センサー⁵⁷⁾の $Na_2B_4O_7$ - B_2O_3 系溶融塩への適用を検 討した。作製した塩基度センサーの模式図を図1に示す。 塩基度センサーは酸化物イオンセンサーと酸素センサーの 2つのセンサーで構成される。以下に各センサーについて 説明する。

2.1.1 酸化物イオンセンサー

酸化物イオンプローブには,高温環境ではナトリウムイ オンの選択透過膜としてムライト⁵⁻⁷,β-アルミナ^{3,12,13}, 石英ガラス^{17,18})が主に使用される。本研究では,Na,B₄O,-





B₂O₃系溶融塩に溶解しにくい石英ガラスを用いてセンサー を作製した。図1に示したように、石英ガラス隔壁を挟ん だ下記のセル

 $(-) Ag | Na_2SO_4-10 \mod \% Ag _2SO_4 | | Na_2B_4O_7-B_2O_3 | Pt (+), Air$ $\uparrow \qquad \uparrow \qquad \uparrow$ Electrode $Ouart z \qquad Electrode$

$$[A] \qquad \leftarrow Na^+ \rightarrow \qquad [B]$$

の電極 [A] および電極 [B] 上の電気化学的平衡反応はそれ ぞれ以下のように表わされる。

Electrode [A]
$$Ag^+ + e^- = Ag$$
 (2)

Electrode [B]
$$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- = O^{2-}$$
 (3)

各電極における反応は

Electrode [A] $Ag_2SO_4 + 2e^- = 2Ag + SO_4^{2-}$ (4)

Electrode [B]
$$2Na^{+} + \frac{1}{2}O_2 + 2e^{-} = Na_2O$$
 (5)

と表わされ,式(6)の電池反応式が得られる。

$$Na_2SO_4 + 2Ag + \frac{1}{2}O_2 = Na_2O + Ag_2SO_4$$
 (6)

Na₂SO₄, Ag₂SO₄ および Na₂O をそれぞれ成分 1, 2 および 3 とし,式 (6) における自由エネルギー変化 Δ*G* を表すと

$$\Delta G = \left[\Delta G_3^{O} + \Delta G_2^{O} - \Delta G_1^{O} - RT \ln (a_1/a_2) \right] + RT \ln (a_3/P_{O_2}[B]^{1/2})$$
(7)

となる。ただし, Rは気体定数, Tは絶対温度, a_i はi成 分の活量, ΔG_i^o はi成分のギブスの標準生成自由エネル ギー, P_{α} [B]は電極 [B] 側の酸素ポテンシャルである。

ここで,正則溶液近似 $a_i = \gamma_i N_i$ (γ_i : i成分活量係数, N_i : i成分モル分率)とすると, a_i/a_i は

$$a_{1}/a_{2} = \gamma_{1}N_{1}/\gamma_{2}N_{2}$$

= $(N_{1}/N_{2})(\gamma_{1}/\gamma_{2})$
= $(N_{1}/N_{2}) \exp \left[\alpha (N_{2}^{2} - N_{1}^{2})/(RT)\right]$ (8)
 $\gamma_{1}/\gamma_{2} = \exp \left[\alpha (N_{2}^{2} - N_{1}^{2})/(RT)\right]$ (9)

と表わされる。ここで γ_1/γ_2 の比は、温度*T*における Na₂SO₄-Ag₂SO₄系混合塩の相互作用定数 α を用いて式 (9) のように表される¹⁷⁾。

式 (8) を式 (7) へ代入し、1173K における Na₂SO₄, Ag₂SO₄, Na₂Oのギブスの標準生成自由エネルギーの値¹⁹⁾ を用いると、起電力 V_1 は式 (10) で与えられる。

$$V_{1} = -\Delta G/(2F)$$

= -1.448 - 0.116 log $\left[\frac{a_{Na;O}}{(P_{O_{2}}[\mathbf{B}])^{1/2}}\right] (at \ 1\ 173 \, K, V_{1} \ \text{in} \ V)$
(10)

ただし、Fはファラデー定数である。後述する酸素プロー ブで測定した P_{α} [B]と起電力 V_1 から $a_{N\alpha O}$ が得られる。

2.1.2 酸素センサー

酸素プローブは多くの場合,酸化物イオン選択透過膜で ある安定化ジルコニア (Y_2O_3 -Zr O_2 , MgO-Zr O_2 , CaO-Zr O_2 など)が使用される。図1に示すように,安定化ジルコニ ア管 (Y_2O_3 -Zr O_2)の底部内側に白金ペーストで白金線を固 定後,加熱し白金線を接着した。

ジルコニア隔壁を挟んだ下記のセル

- 97 -

$$(-) Pt | air (P_{O_2} = 0.21 atm) | |Na_2B_4O_7 - B_2O_3| Pt (+)$$

$$\uparrow \qquad \uparrow \qquad \uparrow$$
Electrode
$$ZrO_2 \qquad Electrode$$

$$[A] \qquad \leftarrow O^{2-} \rightarrow \qquad [B]$$

の電極間の起電力 V_2 はジルコニア隔壁両側の酸素ボテン シャルに依存する。電極 [A] 側に標準ガスとして乾燥空気 を使用すると、式 (11) より P_{α} [B] が求められる。

$$V_{2} = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{0.21}{P_{o_{2}}[\mathbf{B}]}\right)$$
(11)

2.2 Na₂B₄O₇-B₂O₃系溶融塩の塩基度測定

作製した塩基度センサーを用い、大気開放下、1173Kに おける Na₂B₄O₇-B₂O₃系溶融塩の塩基度測定を実施した。 実験装置模式図を図2,測定に使用した溶融塩試料の成分 を表1に示す。Na₂O-B₂O₃系状態図²⁰⁾より、本研究で扱う 組成範囲の Na₂O-B₂O₃系溶融塩は1173Kにおいて完全に 溶融することを確認した。Na₂B₄O₇と B₂O₃の粉末を混合し、 大気開放下、1173Kにおいて白金るつぼ内で溶融し25.2ks 以上保持した。塩基度センサーは液上面から 5 mmの深さ まで浸漬し、塩基度センサーの各起電力 V_1 および V_2 を測 定した。起電力はポテンショスタットの自然電位測定モー ドにより測定し、データロガーにより電極間の起電力を記 録した。



図2 実験装置模式図 Experimental setup of melt basicity and oxide solubility

measurements in $Na_2B_4O_7-B_2O_3$ melt

	表1	塩基度源	則定に	用	いた試料	成分	
Salt con	npositic	ons used	l for t	he	basicity	measure	ement

Sample No.	Na ₂ B ₄ O ₇	B ₂ O ₃
1	100	0
2	80	20
3	50	50
4	30	70
5	10	90
		(in mass%)

2.3 Na₂B₄O₇-B₂O₃系溶融塩浴の酸化物溶解挙動変化 酸化物溶解度測定には、図2ですでに示した実験装置を 用いた。測定に用いた溶融塩成分を表2に示す。酸化物溶 解度測定のため、酸化物粉末(Fe,O,およびCr,O,)は事前 検討で飽和溶解度より十分多い量を確認し、白金るつぼの 底にあらかじめ投入した。Na,B,O,-B,O, 浴は, Fe,O, およ び Cr,O, と平衡させる目的で、大気開放下、1173K で、 86.4ks 以上保持した。保持後、塩基度センサーによって塩 浴の塩基度を測定した。塩基度測定後すみやかに、先端を コイル状にした白金線により分析用試料を採取した。採取 した試料は高周波誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析 装置により成分濃度分析し、溶融塩浴中の Fe, Cr を定量 した。得られた定量値から試料中に溶解した Fe,O,, Cr,O, の質量をそれぞれ算出し、溶解度を求めた。ただし、高温 環境下において、金属イオンは溶融塩浴中に均一に分布し ていると仮定した。

3. 実験結果16)

3.1 Na₂B₄O₇-B₂O₃系溶融塩の塩基度測定

1173K, 大気開放下における Na₂B₄O₇-B₂O₃系溶融塩測 定値を Itoh ら¹²⁾と比較して図3に示す。図3の横軸は

表2 酸化物溶解度測定に用いた試料成分 Salt compositions used for the oxide solubility measurement

Sample No.	Na ₂ B ₄ O ₇	B ₂ O ₃
1	100	0
2	90	10
3	80	20
4	70	30
5	60	40
6	50	50
		(° 0/)

(in mass%)



図3 $Na_2B_4O_7-B_2O_3$ 系溶融塩の塩基度測定結果 Measured basicity of the $Na_2B_4O_7-B_2O_3$ melt as a function of B_2O_3 ratio of the melt at 1173K in air Literature¹²⁾ data were superimposed.



図4 Na₂B₄O₇-B₂O₃系溶融塩における塩基度に対する Fe₂O₃, Cr₂O₃溶解度測定結果

Common logarithm of M_2O_3 concentration (M=Fe, Cr) in mass in fused $Na_2B_4O_7$ - B_2O_3 at 1173K in air as a function of basicity of the $Na_2B_4O_7$ - B_2O_3 melt

 B_2O_3 のモル分率 $X_{B_2O_3}$,縦軸は塩基度を示す。図3より, B_2O_3 の割合が増加するにともない溶融塩浴の塩基度は酸 性側に変化した。また、本研究とは異なる方法で測定した Itoh らの測定値¹²⁾がよく一致し、ほぼ同じ測定結果が得ら れた。

3.2 Na₂B₄O₇-B₂O₃系溶融塩の金属酸化物溶解度測定

Na₂B₄O₇-B₂O₃ 系溶融塩浴の塩基度に対する金属酸化物 溶解度測定結果を図4に示す。図4の横軸は塩基度,縦軸 が溶解度 Wの常用対数を示している。測定した塩基度範 囲では, Fe₂O₃の溶解度がCr₂O₃溶解度より大きく,両酸 化物ともに塩基度が酸性側で溶解度が低下する傾向を示し た。

4. 考 察16)

4.1 Na₂B₄O₇-B₂O₃系溶融塩の塩基度測定

 $Na_2B_4O_7-B_2O_3$ 系溶融塩中では式 (12) および式 (13) に示 す解離平衡反応が起こると推察される。 B_2O_3 の割合の増 加によって塩基度が酸性側に変化した要因として,式 (13) に示す B_2O_3 の反応により,浴中の O^{2-} 活量(Na_2O 活量) が低下したことが考えられる。また、本研究の測定結果と Itohら^(D)の結果に良い一致が見られたことから、大気開放 下,1173Kの条件下で、本研究の測定方法は $Na_2O-B_2O_3$ 系溶融塩の塩基度測定に適用可能であると判断した。

$$Na_{2}O = 2Na^{+} + O^{2-}$$
(12)

$$B_{2}O_{3} + O^{2-} = 2BO_{2}^{-}$$
(13)

4.2 酸化物溶解度の塩基度依存性

塩浴の塩基度が酸性側に変化するに従ってFe₂O₃および Cr₂O₃の溶解度が低下したことから、本研究の塩基度測定 範囲では、両酸化物ともに塩基性溶解反応で溶解したと考 えられる。Fe₂O₃ および Cr₂O₃ の塩基性溶解反応をそれぞ れ次のように推測した⁵⁾。

$$Fe_2O_3 + Na_2O \rightarrow 2NaFeO_2$$
 (14)

$$Cr_2O_3 + Na_2O \rightarrow 2NaCrO_2$$
 (15)

式 (14) および式 (15) の平衡定数 K_1 および K_2 は $(a_{NEFO})^2$

$$K_{1} = \frac{\langle n_{\rm arcO_{2'}}}{a_{\rm Fe_{2}O_{3}} \cdot a_{\rm Na_{2}O}}$$
(16)
$$(a)^{2}$$

$$K_2 = \frac{1}{a_{Cr_0,3}} \cdot \frac{1}{a_{Na_20}}$$
 (17)
れ , ポ (16) とポ (17) の両辺の営田対称なとりポ

と表わされ,式(16)と式(17)の両辺の常用対数をとり式 を変形すると,

 $\log a_{\text{NaFeO}_2} = -\frac{1}{2} (-\log a_{\text{Na}_2\text{O}} + C_1), C_1 = -\log K_1 - \log a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ (18) $\log a_{\text{NaCrO}_2} = -\frac{1}{2} (-\log a_{\text{Na}_2\text{O}} + C_2), C_2 = -\log K_2 - \log a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ (19) となる。式(18) と式(19)の両辺を - log $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ で偏微分す ると、

$$\left(\frac{\partial \log a_{\text{NaFeO}_2}}{\partial \left(-\log a_{\text{NaFo}}\right)}\right) = \left(\frac{\partial \log a_{\text{NaCrO}_2}}{\partial \left(-\log a_{\text{NaFO}}\right)}\right) = -\frac{1}{2}$$
(20)

となる。

この式は塩基度に対する溶融塩中の溶質濃度の常用対数 の傾きを表している。つまり図4中の直線の傾きが式(20) と一致する場合,両酸化物は反応式(14)および(15)に 従って溶解したと判断される 5.7)。図4において,塩浴の塩 基度が 12~14.5 の範囲内では測定から得られた直線の傾き は-1/2となり,式(21)と一致した。このことから,Fe₂O₃ と Cr₂O₃の溶解反応は式(14)および式(15)に示す塩基性 溶解に従うと判断した。

Na₂O-B₂O₃ 系溶融塩において、本研究で測定した範囲で は Cr₂O₃ の溶解度が Fe₂O₃ の溶解度より小さい結果となっ た。この結果から、酸化物溶解度によって純 Fe と純 Cr で は保護性酸化皮膜の形成に違いが生じ、それぞれの腐食挙 動に影響を与えると推測される。つまり、本研究の酸化物 溶解度測定結果が妥当であれば、Fe₂O₃ の溶解度の方が大 きいため、溶融 Na₂O-B₂O₃塩によって純 Fe の方が純 Cr よ りも腐食すると考えられる。そこで、金属材料の高温腐食 挙動の観点から本研究の酸化物溶解度測定結果の妥当性 を評価するために、大気開放下、1173K で溶融 Na₂B₄O₇ 中 に純 Fe および純 Cr の板状試験片を用いて浸漬実験を実施 した。

浸漬実験後のFeとCrの試料の外観を図5に示す。純 Feは浸漬後0.3ksで溶融塩の気液界面部分で局所的に激 しく溶解し,浸漬後0.6ksには溶融塩の気液界面部分で破 断した。一方,純Crは純Feのような気液界面部分での溶 解,破断は見られなかった。

高温腐食により金属表面に生成した酸化物が溶融塩に溶 解するため保護性皮膜が形成されず腐食が抑制できないと 推測される。前述の推測のように,溶融 Na₂B₄O₇において Fe酸化物の溶解度が十分に大きいため,Fe 試料は局所的 に激しく溶解したのに対し,Cr酸化物の溶解度がFe酸化 物よりも小さいため,Feと比較してCrは保護性皮膜が形



図5 溶融 $Na_2B_4O_7$ 浴浸漬後の板状試験片の様子 Specimen appearance after immersion in the fused $Na_2B_4O_7$ melt at 1173K in air

(a) Pure Fe specimen (immersion time: 0.3 ks)

(b) Pure Fe specimen (immersion time: 0.6 ks)

(c) Pure Cr specimen (immersion time: 0.6 ks)

成されやすくあまり溶解しなかったと考えられる。また, 純 Fe 試料に見られる局所的な溶解は酸化物耐火物の溶融 塩による局所溶損と同様にマランゴニ効果が支配的な役割 を果たしていると考えられる²⁾。これらのことから,本研 究の測定結果より判明した Na₂O-B₂O₃ 系溶融塩の Fe₂O₃ と Cr₂O₃ の溶解度の大小関係は妥当であると判断した。

5. 結 言

Na₂B₄O₇-B₂O₃ 系溶融塩を対象に,塩基度センサーを適用 した酸化物溶解度測定技術を確立した。また,フランシン グモデルの適用により塩基度に対する酸化物溶解度および 酸化物溶解反応式の推定が可能となった。以下に詳細を示 す。

- 溶融 Na₂SO₄の塩基度測定に用いられたセンサーを Na₂B₄O₇-B₂O₃系溶融塩の塩基度測定に適用し、大気開 放下、1173Kで塩基度測定が可能となった。
- (2) Na₂B₄O₇-B₂O₃系溶融塩の塩基度が10~13の範囲で、 Fe₂O₃の溶解度の方がCr₂O₃の溶解度より約一桁大きい ことがわかった。

- (3) 塩基度が12~14.5の範囲では、塩基度が酸性側で Fe₂O₃, Cr₂O₃ともに溶解度が低下した。フランシング モデルの適用により、両酸化物の溶解反応は塩基性溶 解に従うと判断した。
- (4) 塩基度測定が溶融塩中の酸化物溶解挙動のその場での 把握に有用であることが示された。

参照文献

- 1) 向井楠宏:高温融体の界面物理化学. 初版. 東京, アグネ技 術センター, 2007
- 2) 塚口友一 ほか:まてりあ. 50(1), 27(2011)
- 3) 横川敏夫:高温融体の化学. 初版. 東京,アグネ技術センター, 1998
- 4) Duffy, J. A. et al.: J. Non-Crysta. Solids. 21, 373 (1976)
- 5) Rapp, R. A. et al.: JOM. December, 47 (1994)
- 6) 福本倫久 ほか:素材物性学雑誌. 15(1), 16(2002)
- 7) 大塚伸夫:防食技術. 38, 608 (1989)
- 8) 山口周 ほか:日本金属学会誌. 47 (9), 736 (1983)
- 9) 月橋文孝 ほか:鉄と鋼. 71 (7), 815 (1985)
- 10) Abdelouhab, S. et al.: J. Non-Crystalline Solids. 354, 3001 (2008)
- 11) Kim, W. S. et al.: Thermochimica Acta. 414, 191 (2004)
- 12) Itoh, H. et al.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 80, 473 (1984)
- 13) 横川敏夫:まてりあ. 34(1), 65(1995)
- 14) Rus, J. et al.: J. Mater. Sci. Lett. 4, 558 (1985)
- Wang, J. et al.: J. Wuhan Univ. Technology Mater. Sci. Ed. 26, 1137 (2011)
- 16) 土岐隆太郎 ほか:日本金属学会誌. 78 (10), 395 (2014)
- 17) Shores, D. A. et al.: J. Appl. Electrochem. 10, 275 (1980)
- 18) Mittal, S. et al.: J. Electrochem. Soc. 134, 244 (1987)
- Chase, M. W. et al.: JANAF Thermochemical Tables. 3rd Ed. American Chemical Society, 1986
- 20) Levin, E. M. et al.: Phase Diagrams for Ceramists 1975 Supplement. 1st Ed. Ohio, The American Ceramic Society, 1975



土岐隆太郎 Ryutaro TOKI 先端技術研究所 基盤メタラジー研究部 研究員 兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891



土井教史 Takashi DOI 先端技術研究所 基盤メタラジー研究部 主幹研究員 博士(工学)



大塚伸夫 Nobuo OTSUKA日鉄住金テクノロジー(株)尼崎事業所 博士(工学)