

論文

固体鉄と熔融スラグ界面の鉄の酸化還元反応 の電流効率と反応機構

永田 和宏*・川島 健*²・後藤 和弘*³

Current Efficiency and Mechanisms of Redox Reaction of Iron at the Interface between Solid Iron and Molten Slags

Kazuhiro NAGATA, Tsuyoshi KAWASHIMA and Kazuhiro S. GOTO

Synopsis:

Current efficiency and current density-overvoltage relation at the electrode of solid Fe/40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ (mass%) molten slag with 0.55-10 mass% of total iron oxide were measured in Ar at 1573 K. Pt-air/ZrO₂-9 mol%MgO electrode was used as a reference electrode. The current efficiencies of Fe=Fe²⁺+2e were 1.0 for anodic polarization within 200 mV and gradually decreased to 0.67 at 600 mV, but were zero for cathodic polarization. From the current efficiencies, it was concluded that anodic reaction was Fe→Fe²⁺+2e including Fe²⁺→Fe³⁺+e above 200 mV, and from the analysis of current density-overvoltage relation, it was estimated that cathodic reaction was the reduction of oxygen dissolved in molten slag.

1. 緒 言

溶鉱炉下部の融着帯から滴下した粒鉄はスラグ層を通過する際に酸化される。また、転炉精錬ではスラグエマルジョン層に粒鉄が巻き込まれ酸化される。このようなスラグ/メタル界面反応機構を研究する一手段として電気化学的手法がある。この方法ではスラグ/メタル界面に外部から電圧をかけて非平衡状態を作ることにより電流を制御し、界面における成分の酸化還元反応を任意に行わせることができる。この場合、平衡電位は気相の酸素分圧により決まることになる。すなわち鉄は気相の酸素分圧と平衡するまで酸化されてスラグに溶解し、あるいは還元されてスラグから析出する。この点が金属/金属イオンで決まる相対電極電位が測定できる水溶液の電極反応と本質的に異なっている。

本研究の目的は熔融スラグ/固体鉄界面の鉄の酸化還元反応機構を電気化学的に解明することにある。そのためまず平衡電位を測定して反応種を決め、ついで電流効率を測定してどの反応が主要に起きているかを調べる。また、電流と過電圧の関係を解析して電極反応パラメーターを決定する。

スラグ/メタル界面反応の電気化学的研究は今世紀初

めから少しずつ行われているがいくつかの問題点がある。第1に適当な参照電極を用いた平衡電位が測定されていないので従来研究されてきた電極界面反応機構を相互に比較することが困難なことである。第2に電極界面反応機構を検討するための電流密度-過電圧曲線が何の反応によるものかが特定されていない場合が多い。第3に電流効率の測定では大電流で電気分解した 경우가多く、平衡電位と過電圧を決めていない。

そこで本研究では参照電極に酸素の酸化還元反応が非常に速い Pt-空気/ZrO₂-9 mol%MgO 固溶体電極を用い、上記の問題点を検討した。この方法の特徴は参照電極を用いて平衡電位を決めた上である過電圧で電流効率を測定するため、その過電圧での反応種を特定できることにある。

2. 実験方法

Fig. 1 に実験装置を示した。30 cm³ 容量の純鉄るつぼ (99.9 mass%) を対極とし、その中に少量の酸化鉄を含む 40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ (mass%) スラグを溶解した。スラグ表面から直径 1 mm 長さ 40 mm の純鉄線 (99.9 mass%) を挿入し作用電極とした。作用電極の近くには ZrO₂-9 mol%MgO 一端閉管型 固体電解質を参

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 12 月 20 日受付 (Received Dec. 20, 1985)

* 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku, Tokyo 152)

*² 東京工業大学工学部 (現:東京ガス(株)) (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Now Tokyo Gas Co., Ltd.)

*³ 東京工業大学工学部 工博 Ph. D (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)

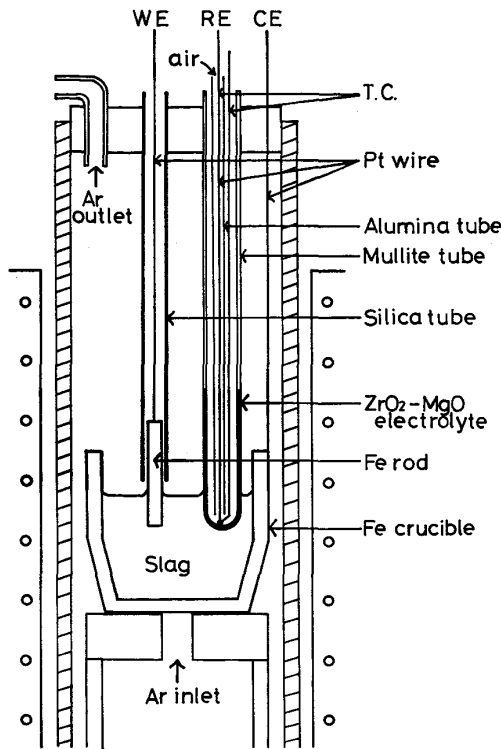


Fig. 1. Schematic diagram of the electrolysis cell.

照電極として浸漬した。参照電極の中は白金を電極とし空気を流した。それぞれの電極はガルバノポテンショスタットに接続し定電位電解や定電流電解ができるようにした。

電気分解用セルは SiC を発熱体とする電気炉で 1573 K (± 2 K) に加熱保持した。雰囲気にはスラグ/メタル間の平衡酸素分圧近傍に十分に脱酸した Ar ガス (1×10^{-9} – 1×10^{-7} Pa) を 100 cc/min で流した。Ar の脱酸は約 723 K に加熱した銅ネットと約 1023 K に加熱したスポンジチタンを通して行い、その酸素分圧は ZrO_2 -11 mol%CaO 固体電解質を用いた酸素センサーで常時モニターした。

参照電極には Pt-Pt13 mass%Rh 熱電対を溶接してセルの温度を測定した。また、その Pt 線を電極のリード線として用いた。

スラグは市販の高純度試薬の $CaCO_3$, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 から作った。 $CaCO_3$ は空气中 1273 K で加熱分解して CaO とし、 SiO_2 , Al_2O_3 は 1273 K で Fe_2O_3 は 573 K で乾燥し、それぞれ 1 昼夜後重量が一定値になったのを確認した。まず $40CaO$ - $40SiO_2$ - $20Al_2O_3$ スラグを高純度アルミナるつぼ中で溶解し、水冷の銅ブロック上に急冷した。この時アルミナるつぼの溶損はなかった。これを粉碎したものをマザースラグとし、実験を行う際これに所定量の Fe_2O_3 を混合した。

実験はまず Ar 雰囲気を保った炉中で鉄るつぼにスラグを 50 g 溶解した。4.4 ks (4 h) 放置後参照電極をスラグに 10 mm 挿入した。参照電極に対する対極の電位の変動が ± 5 mV の範囲で、3.6 ks (1 h) 以上一定であることを確認した上で、作用電極をスラグに 7 から 10 mm 挿入した。以後、電位は参照電極に対して定義する。作用電極はあらかじめ白金線のリード線と共に重量を精密に測定した。作用電極の電位と対極の電位が ± 5 mV の誤差で 600 s 一致していることを確認し、作用電極の電位を平衡電位とした。

その後、作用電極に一定の過電圧をかけて作用電極と対極の間に電流を流し、定電位電解の実験を行った。回路に直列に接続した 0.1Ω の標準抵抗の端子間電圧を自動記録計で記録して電流に換算し、全通電電気量はその電流を時間積分して求めた。また、作用電極の電位をオシロスコープで測定し、かつ自動記録計に記録した。

電気分解終了後、作用電極を直ちに引き上げ水中に急冷し、良くスラグを取り除いてリード線と共に重量を測定した。この電気分解前後の重量変化からファラデーの法則を用いて電流効率を求めた。なお、電気分解終了後に作用電極を炉から取り出すとスラグが付着していない部分は酸化されており、これを水中に急冷する過程でその酸化皮膜は剥離した。これによる作用電極の重量変化を補正するため、作用電極をスラグに挿入し、電気分解を行わない時の重量変化をあらかじめ測定しておいた。その重量変化は炉中に保持した時間に依存せず 10 mm 当たり一定で $1.38(\pm 0.18)$ mg の減少であった。このことは作用電極がスラグに挿入されている間酸化溶解や還元析出が起こっていないことを示している。すなわち熔融スラグ/固体鉄界面が十分に平衡に達していたことになる。

電気分解後、冷却した鉄の棒でスラグのサンプリングを行い、スラグ中の Fe^{2+} と Fe^{3+} を EDTA 法で分析した。

電流密度-過電圧曲線を解析するため、さまざまな一定過電圧で電気分解を行いその時の定常電流値を測定した。また、定電流電解を行い過電圧の経時変化も測定した。この時、電流密度の計算に用いた作用電極の界面積はスラグが付着していた部分の長さで電気分解実験前の直径から計算した。この場合、通電時間は 600 s 程度なので電気分解後の直径の変化は少なく無視し得た。

3. 実験結果

3.1 平衡電位

作用電極の固体鉄とスラグとの界面で

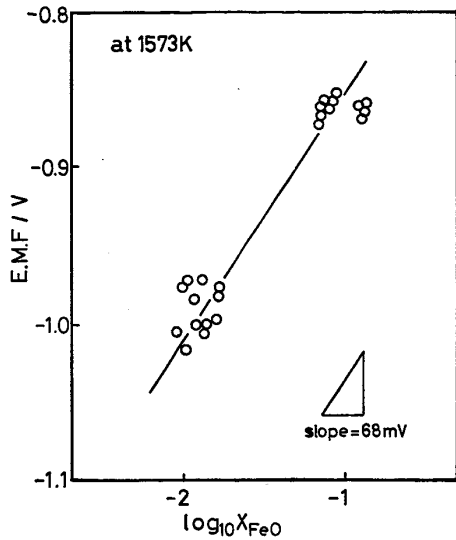
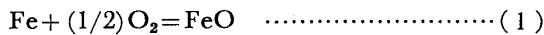


Fig. 2. Relation of the Nernst equation for the reaction of $Fe + (1/2)O_2 = FeO$ at the electrode of Fe/molten slag.



の平衡が成立している時、平衡電位 E は次のネルンストの式で表される。

$$E = E_0 + (RT/2F) \ln(\gamma_{FeO} X_{FeO}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$E_0 = \Delta G^\circ / 2F - (RT/4F) \ln P_{O_2}(\text{Ref})$$

ここで E_0 は標準電位、 R はガス定数、 F はファラデー定数、 T は絶対温度、 γ_{FeO} は固体の純鉄と平衡する純粋の溶融酸化鉄を基準とした FeO の活量係数、 X_{FeO} は FeO のモル分率である。 $P_{O_2}(\text{Ref})$ は参照極の酸素分圧、 ΔG° は(1)式の反応の標準自由エネルギー¹⁾ である。いま、 γ_{FeO} が一定であれば電位は FeO のモル分率の対数と直線関係にあり、その傾きは 1573 K で 68 mV である。 Fig. 2 に平衡電位と FeO 濃度との関係を示した。 0.01 と 0.1 モル分率近傍の測定点を直線で結ぶと傾きは約 68 mV になる。切片から得られる γ_{FeO} は約 4 で FeO の活量は正に偏寄していることが分かる。荒戸ら²⁾は参照電極に Pt-純酸素/溶融スラグ電極を用い、1673 K において全酸化鉄 Fe_2O_3 の活量係数 $\gamma_{Fe_2O_3}$ 値 2.16 を得ている。本実験の濃度範囲ではスラグは均一な液体なので γ_{FeO} は濃度の増加に対し減少し、 Fig. 2 に示した測定点を結ぶ線の傾きは 68 mV より小さくなる。本研究結果では傾きが 68 mV に近いので γ_{FeO} は実験誤差範囲内で一定とみなすことができる。以上の結果より平衡電位は(1)式の反応による可逆電位であることがわかる。

一方、溶融スラグ/固体鉄界面が平衡になっている場合、次の反応も平衡になる。

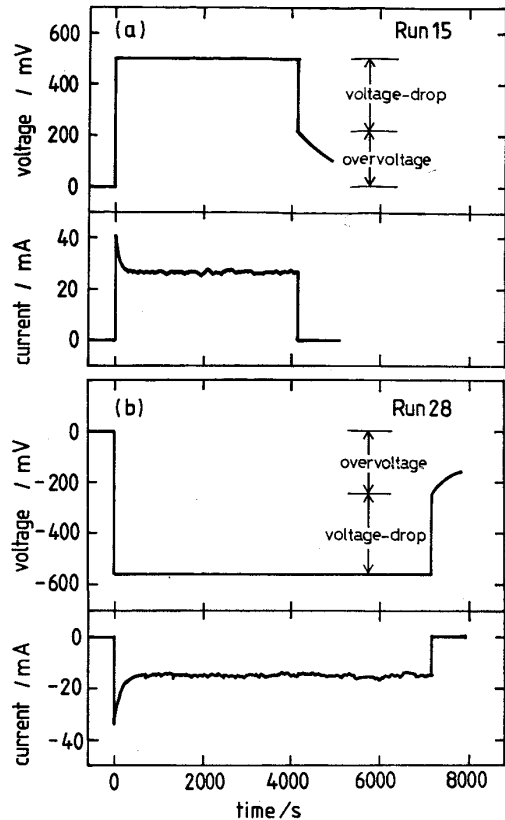
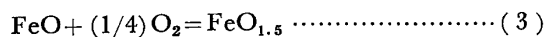


Fig. 3. Current and Voltage changes with time by a) anodic potentiostatic electrolysis in a slag with 1.02 mass% of total iron oxide, Fe_2O_3 , and b) cathodic potentiostatic electrolysis in a slag with 1.41 mass% Fe_2O_3 .

この平衡電位は次式で表される。

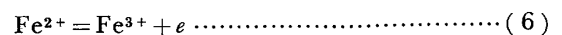
$$E = E_0 + (RT/F) \ln\{(\gamma_{FeO_{1.5}}/\gamma_{FeO})(X_{FeO_{1.5}}/X_{FeO})\} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$E_0' = \Delta G^{\circ'} / F - (RT/4F) \ln P_{O_2}(\text{Ref})$$

ここで $\Delta G^{\circ'}$ は(3)式の反応の標準自由エネルギーである。活量係数が濃度に依存しない場合、平衡電位と $FeO_{1.5}$ と FeO の濃度比の対数の関係は 1573 K で傾き 136 mV の直線になる。実験結果からはこれを確認することはできなかつた。本実験の雰囲気におけるスラグ中の $FeO_{1.5}$ の濃度は全酸化鉄濃度約 1 mass% で 0.1 mass% 程度であり FeO 濃度の約 1/10 である。これは分析誤差程度であり $X_{FeO_{1.5}}$ と X_{FeO} の比の値のばらつきは大きかつた。

3.2 電流効率

(1), (3)式は電極における次の三つのイオン反応の組合せで表すことができる。



平衡電位に対して過電圧をかけた時、作用電極界面に

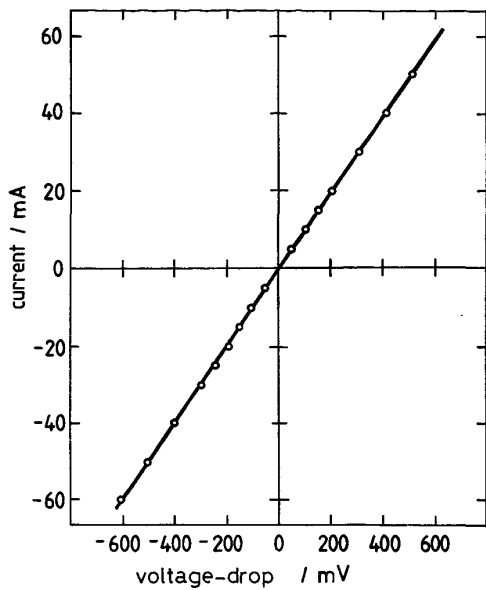


Fig. 4. Relation of current and voltage-drop just after electric circuit was cut off.

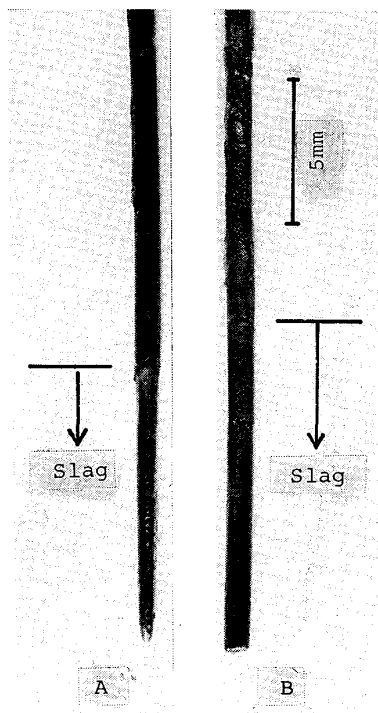


Photo. 1. Changes of the shapes of working electrodes by A) anodic electrolysis at 140 mV in a slag with 0.85 mass% Fe_2O_3 (Run no. 17) and B) cathodic electrolysis at -243 mV in a slag with 1.41 mass% Fe_2O_3 (Run no. 28). The electrode A) became thin, but the electrode B) did not change.

おける電流が(5)(6)(7)式のどの反応で担われるかは電流効率の測定により分かる。Fig. 3 に定電位電解における a) アノード電流 (作用電極からスラグ融体に流した電流) および b) カソード電流 (スラグ融体から作

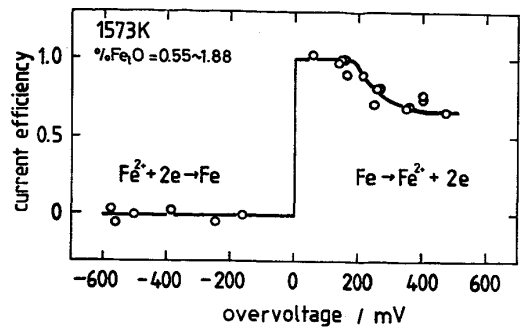


Fig. 5. Current efficiency of anodic and cathodic reactions of $Fe=Fe^{2+}+2e$ in $40CaO-40SiO_2-20Al_2O_3$ molten slag with 0.55-1.88 mass% of total iron oxide, Fe_2O_3 , at 1573 K, as a function of overvoltage which is the difference of supplied voltage and voltage-drop.

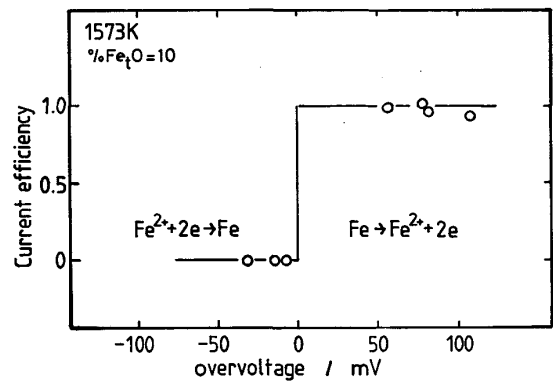


Fig. 6. Current efficiency of anodic and cathodic reactions of $Fe=Fe^{2+}+2e$ in $40CaO-40SiO_2-20Al_2O_3$ molten slag with 10 mass% of total iron oxide, Fe_2O_3 , at 1573 K, as a function of overvoltage.

用電極に流した電流) を時間に対して示した。電流は最初大きい値を示すが、500 s 程度で減少して定常電流になる。

Fig. 3 に示した電圧は作用電極界面における過電圧および作用電極と参照電極間の溶液抵抗による電圧降下との和である。図に示すように回路切断直後に電圧はある値まで瞬間に降下し、その後、拡散極と界面二重層容量のために徐々に零になる。瞬間に降下する電圧はFig. 4 に示すように定常電流と比例関係にある。したがってこの電圧降下は溶液抵抗によるものである。この傾きから得られる溶液抵抗は約 10Ω である。

Photo. 1 は電気分解後の作用電極の形状変化を示した。アノード電流に対しては熔融スラグ/固体鉄界面で鉄の溶解が起こり、作用電極が細くなつたが(A), カソード電流では何の変化も観察されなかつた(B)。この重量変化 $4m$ から(5)式の酸化還元反応に対する電流効率 f を次式により求めた。

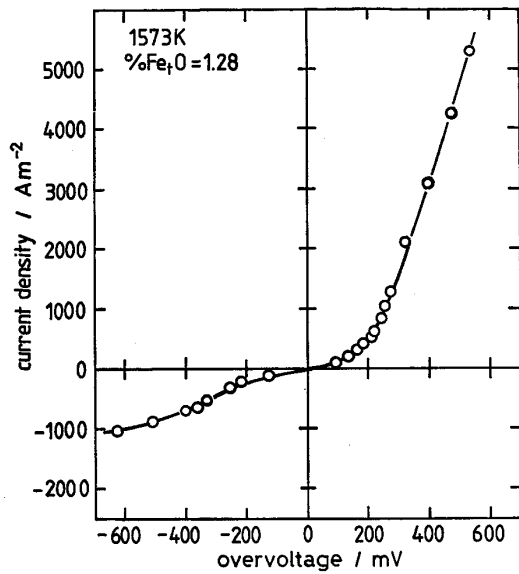


Fig. 7. Current density-overvoltage relation at the electrode of solid iron and 40CaO-40SiO₂-20 Al₂O₃ molten slag with 1.28 mass% of total iron oxide, Fe₂O, at 1573 K.

$$f = \Delta m / (2.89 \times 10^{-4} Q) \dots\dots\dots (8)$$

ここで係数は鉄の電気化学当量, Qは全電気量である.

Fig. 5 には 0.55 から 1.88 mass% の全酸化鉄, Fe₂O, を含むスラグによる電流効率と作用電極の界面過電圧との関係を示した. アノード電流に対しては 200 mV までは電流効率が 1.0 であるがそれ以上では徐々に減少して 0.67 に近づく. 一方, カソード電流に対しては電流効率は零であり, 金属の還元析出は起こっていない. また, Fig. 6 には 10 mass% の全酸化鉄, Fe₂O, を含むスラグによる結果を示した. これらの結果より 200 mV までのアノード電流は(5)式により担われていることが分かる.

3.3 電流密度-過電圧曲線

Fig. 7 は 1.28 mass% の全酸化鉄, Fe₂O, を含有するスラグの電流密度-過電圧曲線である. アノード電流は 0.2V までは緩やかに増加するが, それ以上では急激に増加して 0.5 V で約 5.0 × 10³ A/m² になった. 一方, カソード電流は過電圧を増すと緩やかに増加し, 限界電流密度 -1.3 × 10³ A/m² に近づいた.

Fig. 7 からはカソード電流が(6)あるいは(7)式のどちらに担われているか分からない. スラグ中の Fe²⁺ と Fe³⁺ の濃度を一定にして溶解酸素のポテンシャルだけを変化させるかこの逆の条件下で電流密度-過電圧を測定すればよいが, 本実験条件下では両者が同時に変化するばかりでなく鉄が溶解あるいは析出して全酸化鉄濃度も変化する. したがって, 鉄るつぼと鉄棒を電極にし

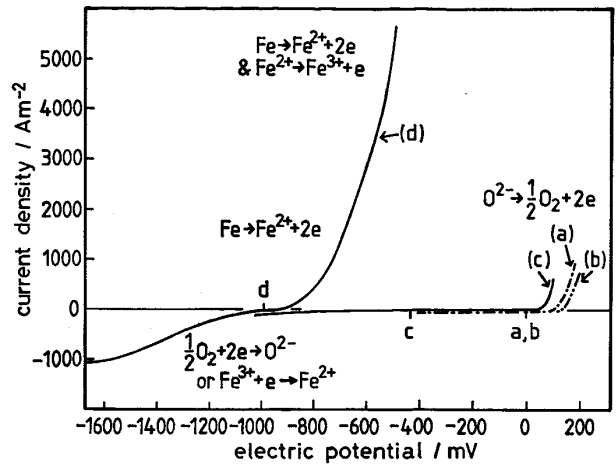


Fig. 8. Comparison of the relations of current density and overvoltage at the electrodes of (a) and (b) Pt/40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ molten slag in air, (c) Pt/40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ with 1 mass% of total iron oxide in Ar and (d) the same result as that in Fig. 7. Horizontal axis is electric potential measured from the reference electrode of Pt-air/ZrO₂-9 mol% MgO.

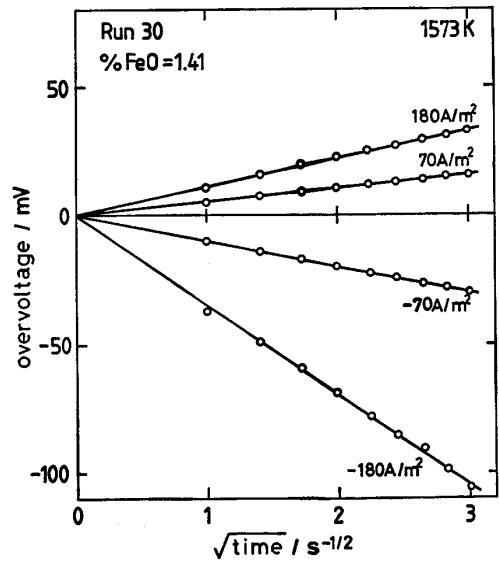


Fig. 9. Changes of overvoltage with square root of time under galvanostatic conditions.

た前述の装置では反応種を決定することは困難である. そこで白金るつぼを対極に, 白金棒を作用電極にして, 雰囲気酸素分圧を変えて電流密度-過電圧の測定を行った. 参照電極は前述と同様である. その結果を Fig. 8 に示した. 横軸は参照電極に対して測定した作用電極の電位である. 図中, a), b) は酸化鉄を含まないスラグを用い空気中で行った結果, c) は 1 mass% の全酸化鉄を含有するスラグで未脱酸 Ar ガス中で行った結果, d) は Fig. 7 と同様, 鉄の作用電極と対極を用いた結果である. 酸素分圧が 1 atm に対応する電位でア

Table 1. Current efficiency of electrode reactions in some electrolysis cells.

Temperature (K)	Electrode Reactions	Cell for electrolysis	Current efficiency	Reference
1 723	Si (4+)+4e→Si	Cu-Si/65SiO ₂ -29CaO-7MgO/Gr	100%	(3)
1 713	Si (4+)+4e→Si	Cu/CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ /Gr	10-60%	(4)
1 573	Al (3+)+3e→Al	Mn (2+)+2e→Mn	5-20%	
1 423-1 493	Mn (2+)+2e→Mn	Ag/MnO-Na ₂ O-SiO ₂ /Gr	90%	
1 273-1 303	Pb (2+)+2e→Pb	Ag/PbO-SiO ₂ -Na ₂ O/Gr	8-10%	
1 173-1 273	Pb→Pb (2+)+2e	Pb/PbO-60SiO ₂ /Pt (air)	100%	(5)
1 173-1 223	Fe (2+)+2e=Fe	Fe (s)/Na ₂ O-B ₂ O ₃ /Pt (air)	100%	
1 673	Fe→Fe (2+)+2e	Fe (s)/FeO-SiO ₂ /Fe or Pt	12-90%	(6)
1 573-1 673	Fe→Fe (2+)+2e	Fe (s)/FeO-CaO-SiO ₂ /Fe (s)	91%	(7)

ノード電流が流れ酸素が発生したが、-1V以上の範囲ではd)を除いていずれの場合も気相中の酸素分圧の違いによらず、アノード電流、カソード電流共にほとんど流れなかつた。萬谷ら¹⁷⁾はPt-Ar/Na₂O-SiO₂熔融スラグの分極曲線を定電位法で測定した。Na₂O-60mol% SiO₂スラグでは融点より約150K高い1296Kまで、過電圧約-500から700mVの範囲で電流は非常に小さかつた。本研究の温度は融点上約35Kである。したがって、この範囲では(6)式あるいは(7)式による酸化還元電流が比較的小さいことが分かる。

3.4 定電流電解による電位変化

作用電極界面を定電流電解すると最初に短時間で界面の電気二重層容量が充電される。また反応抵抗は一定なのでその大きさに関係なく1ms以上での過電圧の時間変化は拡散分極によることになる⁹⁾。Fig. 9に示すように過電圧は時間の平方根に比例した。この傾きは反応物質の拡散係数に対応している。しかし、アノード電流とカソード電流では過電圧の変化は対称ではない。すなわち、アノード電流では鉄の溶解とスラグへのFe²⁺の拡散が起きているが、カソード電流ではFe³⁺とFe²⁺の相互拡散かあるいは溶解酸素の拡散が起きていると考えられる。この場合、過電圧ηは次式で与えられる。

$$\eta = \{2RTJ/n^2F^2c\sqrt{\pi D}\} \sqrt{t} \dots \dots \dots (9)$$

ここでJは電流密度、nは放電反応に関与する電子数、cはスラグバルク中の拡散物質の濃度、Dは拡散係数である。アノード電流に対してcをFe²⁺の濃度にとるとDは1.3×10⁻¹⁰m²/sとなる。

4. 考 察

4.1 電極反応について

電流効率の結果より本実験条件のように非常に低い酸素分圧下における固体鉄とスラグ界面では、アノード電流に対し鉄のFe²⁺への溶解が、さらに高い過電圧下ではFe²⁺のFe³⁺への酸化が重畳し、カソード電流に対してはFe³⁺のFe²⁺への還元、あるいはスラグに溶解

している酸素の還元が起こることが分かつた。

これを従来の研究と比較してみる。熔融スラグFeO-SiO₂の電気分解は1906年にAIKEN⁴⁾が行い、鉄を製造する特許を取得している。1959年にはOHTANIとGOKCEN⁵⁾は黒鉛るつぼ中で溶鉄とCaO-SiO₂-Al₂O₃スラグを接触させ、スラグに挿入した黒鉛電極と溶鉄の間に電流を流した。その結果、カソード電流を流すと脱硫が促進することを示した。その後1960年代に入るとスラグ/メタル界面の電極反応の電流効率の研究が行われた。Table 1にそれらの研究を示した。それらの特徴を述べると、1)黒鉛が存在する低酸素分圧の雰囲気下ではカソード電流による金属(Si, Al, Mn, Pb)が析出する場合の電流効率だけが測定されている^{6,7)}。このような低酸素分圧下ではスラグ中の比較的濃度の高い成分酸化物の内、標準生成自由エネルギーの最も大きい成分が還元される。2)固体鉄電極と酸化鉄を数10%含有するシリケートスラグの界面反応ではアノード電流による鉄の酸化溶解に対する電流効率が測定されている⁹⁾¹⁰⁾。この場合はFeO濃度が増加すると電子電流により電流効率は減少する。この実験における酸素分圧はスラグ中の酸化鉄と鉄が平衡する値で、1)の場合より数桁高い。カソード電流に対しては板谷ら⁹⁾が1173-1223KでNa₂O-B₂O₃スラグ中に沈めた固体鉄を空気で酸化させながら電流を流すと、鉄の析出が起こることを重量測定で示した。またアノード電流に対しては鉄の溶解が起こつた。しかし1023Kではファラデーの法則に従わなかつた。これらの研究はいずれも参照電極を用いていないので相互に比較するのは困難であるが、雰囲気中あるいは電極界面近傍の酸素分圧が界面の電気化学的反応に影響していることがわかる。

4.2 電極反応パラメーターの決定

電解質である熔融スラグとメタルの電極近傍に電位勾配があると電流は次の過程を経て流れる。1)スラグ中を電位勾配に沿ってイオンが移動する。2)スラグ/メタル界面でイオンの放電が起こる。3)初期の電流はス

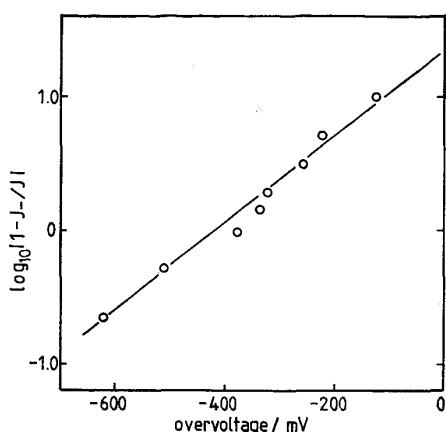


Fig. 10. Relation between overvoltage and $\log_{10} |1 - J_-/J_-|$, where J_- is cathodic limiting current density by diffusion. The data were read from Fig. 7.

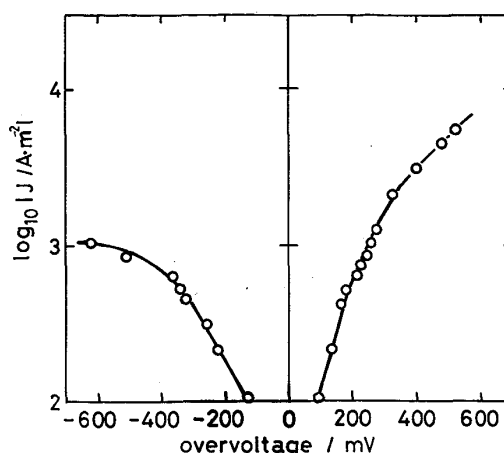


Fig. 11. Dependence of $\log_{10} |J|$ on overvoltage. The data were read from Fig. 7.

ラグ/メタル界面に形成される電気二重層の充電に消費される。

スラグ中を流れる電流をどのイオンが運ぶかを決定するイオン輸率は1950年代に熔融シリケートについていくつかの測定があり足立と荻野¹¹⁾が1962年に詳細に報告している。その結果をまとめると次のようになる。

1) アルカリ金属酸化物やアルカリ土類金属酸化物とシリカの二元系融体ではそれらの金属イオンの輸率は1である。それらの三元系融体では二種類の金属イオンの輸率の和は約1である。2) 40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ (mass%) スラグのCa²⁺イオンの輸率は1で、CaOを両性酸化物であるAl₂O₃に置換するとその輸率は減少する。3) 遷移金属酸化物FeOを含有するシリケートスラグではSiO₂飽和の場合Fe²⁺イオンの輸率は1で、FeO濃度の増加によりイオン電流が減少し、電子電流が増加する。本研究で用いたスラグの組成範囲では主にCa²⁺が電流を運ぶと考えられる。

電極界面では前述のように(5)(6)(7)式で表される反応で電流が流れる。定常状態では電流密度 J と過電圧 η の関係は次式で表される。

$$\frac{J}{J_0} = (1 - J/J_+) \exp(\alpha_+ n F \eta / RT) - (1 - J/J_-) \exp(\alpha_- n F \eta / RT) \quad \dots (10)$$

ここで J_0 は交換電流密度、 J_+ 、 J_- は限界電流密度、 α_+ 、 α_- は移動係数である。カソード電流の限界電流密度 J_- はFig. 7より -1.3×10^3 A/m²である。(10)式の第1項を無視して $\log_{10} |1 - J_-/J_-|$ を η に対してプロットするとFig. 10に示す直線が得られた。この傾きから $\alpha_- n$ は1.0となる。1電子反応では α_- が1以上にならないのでFe³⁺のFe²⁺への還元反応は考えにくい。 $n=2$ とすると $\alpha_- = 0.50$ となるのでこの場合は

スラグに溶解している酸素の還元反応となる。また切片から得られる交換電流密度は約60 A/m²である。

アノード電流には限界電流が現れていないので、電流密度の対数と過電圧の関係、いわゆるターフェルの式に従ってプロットしてみるとFig. 11のようになった。200 mV以下で直線とみなしてその傾きから $\alpha_+ n$ を求めると0.68である。鉄のFe²⁺への溶解反応では $n=2$ なので $\alpha_+ = 0.34$ となる。また切片から交換電流密度を求めると約6.4 A/m²であつた。

200 mV以上の過電圧ではFe²⁺のFe³⁺への酸化が起こるが、重畳している鉄のFe²⁺への溶解反応が限界電流に達していないため、電流密度-過電圧曲線の解析は非常に複雑になる。

これらの値を従来の研究と比較してみる。白金/シリケートスラグ界面のアノード反応の電極反応パラメータは短時間の定電位パルス法¹²⁾¹³⁾と交流インピーダンス法^{14)~17)}により空気中で測定されたが、複数のパラメータを同時に決定する解析法であり精度に問題がある。また、これらの測定では反応物質が特定されていない。最近、PRANGEら¹⁸⁾は定電流ダブルパルス法で固体鉄/CaF₂-FeO電極の酸化の電極反応パラメータを測定し、電気二重層容量や交換電流密度、拡散係数を個々に解析的に求めた。これらの測定結果から電気二重層容量は数F/m²、交換電流密度は白金/シリケートスラグ電極で1から数10 A/m²、固体鉄/CaF₂-FeO電極で3から 8.5×10^4 A/m²である。

本実験で得られた交換電流密度は白金/シリケートスラグ電極の値に近いがPRANGEらの値とは非常に違う。この理由はふつ化物との違いとも考えられるが、今後ダブルパルス法などで確認する必要がある。

5. 結 言

Pt (空気)/ZrO₂-9 mol%MgO 固溶体の参照極を用いて、Ar ガス雰囲気下で熔融スラグ/固体鉄電極の平衡電位、電流効率および過電圧と定常電流を測定した結果以下の結論を得た。

1) 40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ (mass%) スラグに全酸化鉄 Fe_tO を 0.55~10 mass% 添加すると Fe+(1/2)O₂=FeO から得られるネルンストの式にしたがつて起電力が変化した。

2) アノード電流では 200 mV の過電圧までは鉄の Fe²⁺ への溶解反応の電流効率が 1 であつたが、200 mV 以上では Fe の 2 価から 3 価への酸化反応が重畳するため少しずつ低下し 0.67 に近づいた。カソード電流では -600 mV まで電極の重量変化はなかつた。

3) 定常状態における電流密度と過電圧の測定ではカソード電流には限界電流密度が測定されたがアノード電流は過電圧の増加と共に増大した。その解析からカソード反応の α_n は 1.0 であり、2 電子反応であるスラグに溶解した酸素の還元反応と推定した。この交換電流密度は約 60 A/m²、移動係数 α_- は 0.50 であつた。アノード反応は鉄の Fe²⁺ への溶解反応で α_+ は 0.34、交換電流密度は約 6.4 A/m² であつた。

本研究を行うにあたり有益なコメントをいただいた東京工業大学金属工学科 水流 徹助教授に感謝します。

文 献

1) JANAF THERMOCHEMICAL TABLES ed.

- by D. R. STULL (1968)
- 2) 荒戸利昭, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2263
 - 3) K. NAGATA and K. S. GOTO: Ironmaking Steelmaking, 4 (1977), p. 23
 - 4) R. H. AIKEN: U. S. Patent 816142 (1906 年 3 月 27 日)
 - 5) M. OHTANI and N. A. GOKCEN: Physical Chemistry of Process Metallurgy Part 2, ed. by G. R. St. PIERRE (1959), p. 1213 [Inter-science Pub.]
 - 6) M. GRIMBLE, R. G. WARD and D. J. WILLIAMS: JISI, 203 (1965), p. 264
 - 7) 足立 影, 荻野和己: 電気化学, 32 (1964), p. 145
 - 8) 板谷 宏, 後藤和弘: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 405
 - 9) M. T. SIMNAD, G. DERGE and I. GERGE: J. Met. (1954) Dec., p. 1386
 - 10) W. R. DICKSON and E. B. DISMUKES: Trans. Metall. Soc. AIME, 224 (1962), p. 505
 - 11) 足立 影, 荻野和己: 熔融塩, 5 (1962), p. 1149
 - 12) T. EMI, T. SAKURAYA and K. SANBONGI: Proc. 4th Japan-USSR Joint Symp. Phys. Chem. Metall. Processes (1973), p. 72 [ISIJ]
 - 13) K. SERATA, H. INOUE, M. TOKUDA and M. OHTANI: Metal-Slag-Gas Reactions and Processes (1975), p. 50 [Electrochem. Soc.]
 - 14) 平井竹次, 三浦嘉也, 高橋克明: DENKI KAGAKU, 40 (1972), p. 138
 - 15) 芦塚正博, 大江敬三: 日本金属学会誌, 39 (1975), p. 388
 - 16) 籠橋 亘, 後藤和弘: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 63
 - 17) 萬谷志郎, 日野光元: 日本金属学会誌, 48 (1984), p. 595
 - 18) R. PRANGE, K. HEUSLER and K. SCHWERDT-FEGER: Metall. Trans., 15B (1984), p. 281