

© 1990 ISIJ

 ///////////////
 論 文
 ///////////////

α -Fe₂O₃ 結晶-Na₂O-B₂O₃ 系融体間の マンガン分配

朴 奉 勲*・水 渡 英 昭*²

Partition of Manganese between α -Fe₂O₃ Crystal and Na₂O-B₂O₃ Melts

Bong-hoon PARK and Hideaki SUITO

Synopsis :

A study has been made of the partition of Mn between α -Fe₂O₃ crystal and sodium borate fluxes at the temperatures ranging from 800°C to 1100°C as a function of flux compositions.

The total Mn content in α -Fe₂O₃ is linearly related to that in flux in the range of the present T. Mn contents in both phases. The temperature dependence of the partition coefficient $k_{T, Mn} = (\text{wt}\% \text{Mn})_{\text{solid}} / (\text{wt}\% \text{Mn})_{\text{liquid}}$ was found to be positive. It was found that Mn is present as Mn³⁺ in α -Fe₂O₃ crystal and Fe and Mn in flux are present as Fe³⁺ and Mn²⁺, respectively. On the basis of the mutual interaction of the Mn³⁺/Mn²⁺ and Fe³⁺/Fe²⁺ redox pairs : Fe³⁺(s) + Mn²⁺(l) = Mn³⁺(s) + Fe²⁺(l), the partition between solid and liquid phases with a different valency state has been discussed.

Key words : partition ; sodium borate ; α -Fe₂O₃ ; manganese ; redox ; Ostwald ripening.

1. 緒 言

著者らの一人はフェライトの主原料である高純度 α -Fe₂O₃ を乾式法によって製造することを目的として、酸化鉄の高純度化に関する基礎的研究¹⁾²⁾を行ってきた。これらの研究では Na₂O-B₂O₃ 系フラックスを用いた浸出法¹⁾、再結晶法¹⁾ およびガラス-結晶化法²⁾によって、鉄鉱石と塩化鉄焙焼酸化鉄[†]の高純度化が検討されている。これらの高純度化プロセスにおける不純物元素の挙動を理解するためには、フラックス- α -Fe₂O₃間の微量元素の分配係数に関する知識が不可欠である。一方、微量元素の分配係数については地球化学の分野において、鉱物-マグマ(珪酸塩融体)相間で詳細に研究されているが、高純度素材の製造の観点からはあまり研究がなされていないのが現状である。

そこで本研究では α -Fe₂O₃ 結晶-Na₂O-B₂O₃ 系フラックス間の Mn の分配係数、 $k_{T, Mn}$ (= α -Fe₂O₃ 中の全 Mn 濃度/フラックス中の全 Mn 濃度) を温度およびフラックス組成の関数として求めた。また、 α -Fe₂O₃ とフラックス両相における Mn の酸化状態について調

[†] 熱延鋼板の表面の酸化鉄を酸洗処理した時に生じるピクリング廃酸を焙焼したものである。

べ、固-液相間の反応平衡について考察した。

2. 実 験 方 法

2.1 試料

本研究では α -Fe₂O₃ (レアメタリック社, Fe₂O₃ > 99.99%), Na₂B₄O₇ (Si < 0.01%, Ti < 0.01%, Mn < 0.001%), B₂O₃ (SO₄ < 0.01%, 重金属 < 0.0015%) および MnO, MnO₂, Mn₂O₃ 特級試薬を用いた。SEM 観察の結果、 α -Fe₂O₃ の粒径は 0.05~0.3 μm で、平均粒径は 0.1 μm であった。フラックス組成として Na₂O と B₂O₃ のモル比 ($X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3}$) が 1/2 の場合は試薬 Na₂B₄O₇ を用い、それ以外の組成については Na₂B₄O₇ に所定量の B₂O₃ を添加して用いた。

2.2 分配係数の測定

Na₂O-B₂O₃ 系フラックスと α -Fe₂O₃ 結晶間の Mn の分配係数を求めるために、Na₂O-B₂O₃ 系フラックスに 0.3~3.0 wt%MnO₂ (一部の試験では MnO), および、 α -Fe₂O₃ 粉末を加えて 20~30 g にした。フラックス中の Fe₂O₃ 量は Na₂O·2 B₂O₃-Fe₂O₃ 系状態図³⁾における Fe₂O₃ 溶解度の約 1.5 倍とした。実験は縦型抵抗炉 (SiC 発熱体) を用いて大気下で行い、Pt りっほ中の液相成分を均一にするために、Pt 棒により攪拌

平成元年 9 月本会講演大会にて発表 平成元年 12 月 28 日受付 (Received Dec. 28, 1989)

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

*² 東北大学選鉱製錬研究所 Ph.D. (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980)

(125 r. p. m.) した。一定時間保持後、試料を水中急冷し、共存する液相と固相の Mn 濃度を EPMA および湿式分析により求めた。Na₂O-B₂O₃ 系フラックスの Na₂O/B₂O₃ モル比が 1/2 および 1/4 の融点はそれぞれ 743°C, 815°C であり⁴⁾、また、1200°C 以上の温度では蒸発による成分変化が生じた上に、SEM 観察の結果、凝固時に晶出した結晶が認められたため、実験温度は 800°C~1100°C を選んだ。フラックス中および α -Fe₂O₃ 結晶中の Mn 濃度の経時変化において、短時間 (~1 h) でも一定の分配係数が得られたが、本実験では保持時間を 8~48 h とした。

2.3 フラックス中の Mn³⁺/Mn²⁺, Fe³⁺/Fe²⁺ 平衡の測定

X_{Na₂O}/X_{B₂O₃} 比が 1/2, 1/3, 1/4 のフラックス 10~20 g に MnO₂ または MnO を 0.2~12.3 wt% 混合し、Pt りつばを用いて、1000°C で 12~24 h、大気下で溶解した。平衡到達後、フラックスを水中急冷し試料中の各成分を分析した。同様に 0.15~14.0 wt% T. Fe を含むフラックスについても実験を行った。Pt 棒により攪拌を行った実験と無攪拌の実験結果との比較、Mn³⁺/Mn²⁺ 比に対する MnO と MnO₂ の相違および保持時間依存性からガス-フラックス間平衡を検討した。

2.4 分析

2.4.1 EPMA による定量

α -Fe₂O₃ 結晶およびガラスについて、加速電圧 15 kV の微小部 X 線分析装置 (日立 X650S) により Mn 濃度およびその均一性を調べた。

ガラス中の Mn, Fe, Na 濃度は入射電流 1.0 × 10⁻¹⁰ A, 積分時間 200 s のエネルギー分散法 (EDX, KEVEX 7000Q) で求め、B 濃度は各成分を酸化物とした場合の 100% からの差として求めた。分析値は ZAF 法 (原子番号吸収蛍光補正) で補正した。2 個所以上の分析から ±5% 以内の均一性が確かめられた。電子線照射時の蒸発による Na のカウント数の減少を防止するために直径 50 μm 以上のビームを用いた。標準試料は所定量の Na₂O·2 B₂O₃, Fe₂O₃, MnO₂ を混合したものを 1300°C で溶解後、水冷銅板ではさみながら急冷させたガラス試料を用いた。その組成は湿式分析の結果、1.71 wt% T. Mn - 21.2 wt% Fe₂O₃ - 76.6 wt% Na₂O·2 B₂O₃ であった。

結晶中の Mn, Fe 濃度は、Mn 濃度が 0.5 wt% 以上の場合には EDX で、これ以下の場合および線分析では入射電流 1.5 × 10⁻⁸ A の波長分散法 (WDX) で測定した。バックグラウンドはピークの両側で測定した値を使用した。EDX の積分時間は 200 s, WDX では 20 s とし、

10 個以上の結晶について 1 個所当たり 5 回以上分析を行った。標準試料は Mn 金属と天然鏡鉄鉱を使用した。その結果、結晶中の Mn 濃度は約 ±10% の均一性をもつことが認められた。

2.4.2 化学分析

試料 1 g に対して 100 ml の HNO₃ (2 + 50) で 30 min 煮沸してフラックスを完全に溶解した後、0.1 μm メンブランフィルターを用いて加圧ろ過によりフラックスと結晶を分離した。酸の濃度が高くなるにつれて、 α -Fe₂O₃ 結晶の溶解が促進されるが、この実験条件下では結晶の溶解が 0.1 wt% T. Fe 程度であることが確かめられた。この溶液および α -Fe₂O₃ 結晶について、Na, Mn は原子吸光光度法 (JIS-M-8204), B, Fe は誘導結合プラズマ発光分光光度法 (ICP 法, SEIKO ICP-1200 A) により分析を行った。 α -Fe₂O₃ 結晶中およびフラックス中の Mn²⁺, Mn³⁺ の定量は次の方法によった。

α -Fe₂O₃ 結晶は硫酸とりん酸の混酸を、フラックスは硫酸をそれぞれ CO₂ 雰囲気中で硫酸第一鉄アンモニウム溶液と共に用いて溶解した後、過剰の Fe²⁺ イオンを重クロム酸カリウム標準液で滴定する方法、あるいは o-フェナントロリン吸光光度法⁵⁾ で定量することにより Mn³⁺ 濃度を求めた。別に過よう素酸ナトリウム酸化吸光光度法 (JIS-M-8215) により定量した全 Mn 濃度の値から計算により Mn²⁺ 濃度の値を求めた。この方法を用いて Mn₂O₃ 試薬を分析したが、±0.4% の相対精度であった。

α -Fe₂O₃ 結晶中の Fe²⁺ イオンの定量は CO₂ 雰囲気下で硫酸とりん酸の混酸を用いて α -Fe₂O₃ 結晶を溶かし、重クロム酸カリウム滴定法 (JIS-M-8213) により行った。フラックス中の Fe²⁺ イオンの定量は CO₂ あるいは N₂ ガス気流中で希 H₂SO₄ により試料を溶解後、o-フェナントロリン吸光光度法または重クロム酸カリウム滴定法によった。両法による定量値はほぼ一致したので、Fe²⁺ イオンの分析には低濃度域の定量性に優れている o-フェナントロリン吸光光度法を主に用いた。

3. 実験結果および考察

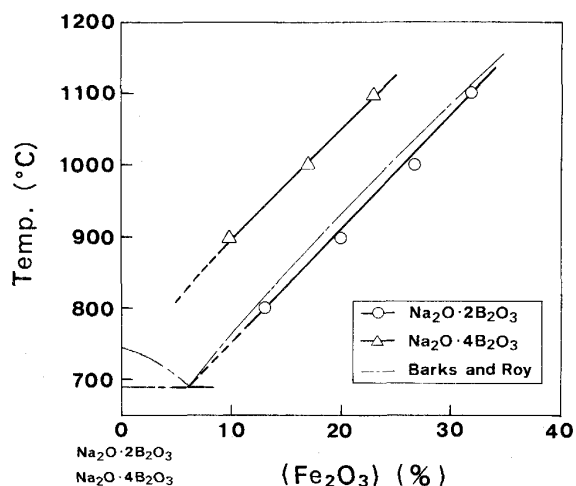
3.1 α -Fe₂O₃ 結晶の成長と分配係数の測定

本実験で得られた α -Fe₂O₃ 相、フラックス相の化学組成を Table 1 に与える。Na₂O-B₂O₃ 系フラックス中の Fe₂O₃ の溶解度から求めた Na₂O·2 B₂O₃-Fe₂O₃, Na₂O·4 B₂O₃-Fe₂O₃ 擬 2 成分系状態図を Fig. 1 に与える。Na₂O·2 B₂O₃ 系の Fe₂O₃ の溶解度は従来の研究結果³⁾ とよく一致している。Fig. 2 に示すように Na₂O·2 B₂O₃ 系フラックスの Fe₂O₃ 濃度の経時変化から

Table 1. The compositions of α -Fe₂O₃ crystal and Na₂O-B₂O₃ fluxes (wt%).

Temp. (°C)	Time (h)		Crystal			Flux			
			Mn ₂ O ₃	Na ₂ O	B ₂ O ₃	T.Mn	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	B ₂ O ₃
800	24	W	2.28	0.0035	0.012	0.37	13.2	26.2	60.1
		E	2.10	—	—	0.46	13.4	26.2	—
	24	W	±0.14	—	—	—	—	—	—
		E	1.87	0.0048	0.021	0.22	13.0	26.5	60.3
900	48	W	1.32	0.0020	0.0058	0.56	21.3	24.0	53.9
		E	1.37	—	—	0.53	21.1	24.0	—
	10	W	±0.15	—	—	—	—	—	—
		E	0.72	0.0009	0.0049	0.27	20.0	23.8	55.9
	8	W	—	—	—	—	—	—	—
		E	1.63	0.0018	0.0010	0.59	10.8	16.8	71.7
	9	W	±0.23	—	—	—	—	—	—
		E	0.80	<0.0005	<0.0005	0.29	10.3	16.3	73.0
	6	W	±0.06	—	—	—	—	—	—
		E	0.85	—	—	0.16	—	—	—
	8	W	—	<0.0005	<0.0005	0.19	10.4	15.8	73.5
		E	0.49	—	—	0.12	—	—	—
8	W	±0.14	—	—	—	—	—	—	
	E	0.47	—	—	—	9.7	16.0	74.3	
1000	48	W	—	—	—	—	—	—	—
		E	—	—	—	—	9.7	15.1	—
	16	W	—	—	—	—	—	—	—
		E	0.90	—	0.030	0.64	24.2	22.4	52.5
	48	W	±0.08	—	—	0.67	25.0	18.1	—
		E	1.91	—	—	1.56	26.6	21.4	50.0
	48	W	±0.13	—	—	—	—	—	—
		E	2.19	—	—	1.56	27.0	24.0	—
	48	W	—	0.046	0.039	1.23	28.7	21.6	48.2
		E	1.49	—	—	1.22	28.5	25.5	—
	48	W	±0.01	—	—	—	—	—	—
		E	1.68	—	—	1.89	28.2	21.1	48.3
24	W	—	0.017	0.050	1.89	28.2	21.1	48.3	
	E	2.44	—	—	2.04	28.9	21.5	—	
24	W	±0.11	—	—	—	—	—	—	
	E	2.37	—	—	0.45	27.1	22.0	50.4	
8	W	—	—	—	0.58	25.4	21.0	—	
	E	0.59	—	—	0.39	25.4	21.0	—	
8	W	±0.03	—	—	—	—	—	—	
	E	—	—	—	—	26.8	22.3	50.9	
24	W	—	0.0013	0.0036	0.93	24.9	21.5	52.4	
	E	1.15	—	—	0.83	26.1	20.5	—	
9	W	±0.26	—	—	—	—	—	—	
	E	1.37	—	—	1.22	19.7	18.3	60.4	
9	W	—	<0.0005	0.0021	—	—	—	—	
	E	1.61	—	—	—	—	—	—	
1100	48	W	—	—	—	—	—	—	—
		E	0.90	0.027	0.097	1.32	32.6	20.1	45.7
	48	W	±0.10	—	—	1.21	34.0	20.1	—
		E	1.18	—	—	0.68	32.0	20.0	47.1
	24	W	—	0.053	0.024	0.57	29.5	18.2	—
		E	0.60	—	—	0.34	31.8	20.2	47.6
	9	W	±0.08	—	—	—	—	—	—
		E	0.82	—	—	2.00	30.6	19.8	47.0
	9	W	—	0.022	0.047	1.82	32.0	19.1	—
		E	0.29	—	—	0.74	18.7	15.3	65.0
	8	W	—	0.0037	0.015	0.62	23.3	14.5	—
		E	1.72	—	—	2.13	22.0	14.1	61.2
8	W	±0.15	—	—	1.98	23.6	12.8	—	
	E	1.95	—	—	1.38	19.6	13.8	64.8	
8	W	—	0.0010	0.016	1.24	25.5	13.6	—	
	E	0.46	—	—	0.33	17.8	14.5	67.2	
8	W	±0.14	—	—	—	—	—	—	
	E	0.60	—	—	0.33	17.8	14.5	67.2	
8	W	—	0.0029	0.0077	1.98	23.6	12.8	—	
	E	1.27	—	—	1.38	19.6	13.8	64.8	
8	W	±0.16	—	—	1.24	25.5	13.6	—	
	E	1.36	—	—	0.33	17.8	14.5	67.2	
8	W	—	0.0097	0.016	1.38	19.6	13.8	64.8	
	E	0.79	—	—	1.24	25.5	13.6	—	
8	W	±0.20	—	—	—	—	—	—	
	E	1.01	—	—	0.33	17.8	14.5	67.2	
8	W	—	0.016	0.023	0.33	17.8	14.5	67.2	
	E	0.19	—	—	—	—	—	—	

W: Wet analysis E: EPMA measurement

Fig. 1. Solubility of Fe₂O₃ in the Na₂O·2B₂O₃-Fe₂O₃ and Na₂O·4B₂O₃-Fe₂O₃ systems.

Fe₂O₃ 濃度が短時間で一定値に達していることが明らかである。α-Fe₂O₃ 結晶中の Mn 濃度の経時変化については、Na₂O·4B₂O₃ フラックスを用いた結果を Fig.

2 に示す。図より Mn 濃度は時間に依存しないことがわかる。SEM 観察により求めた α-Fe₂O₃ 結晶の粒径の経時変化を Fig. 2 に示す。α-Fe₂O₃ の平均粒径は初期の 0.1 μm から時間と共に増加するが、その成長速度はしだいに減少することがわかった。

Photo. 1, 2 に Na₂O·2B₂O₃, Na₂O·4B₂O₃ 組成における α-Fe₂O₃ 結晶の SEM 像を示す。Na₂O·2B₂O₃ 組成では六角板状, Na₂O·4B₂O₃ 組成では多面体状となっている。Na₂O·2B₂O₃ 組成のフラックスを用いたフラックス法による α-Fe₂O₃ 結晶の形状に関しては BARKS と ROY³⁾ および NIELSEN⁶⁾ によって研究されている。また Na₂O-B₂O₃ 系フラックスの急冷ガラス試料を再加熱して結晶化させた α-Fe₂O₃ 結晶の形状²⁾ は Photo. 1, 2 に示した形状とよく一致している。本研究で得られた α-Fe₂O₃ 結晶試料について Fe²⁺ の分析を行ったが認められなかった。また、X 線粉末法による同定でも α-Fe₂O₃ 相のみが認められた。

Fig. 2 において、フラックス中の Fe₂O₃ 濃度が時間

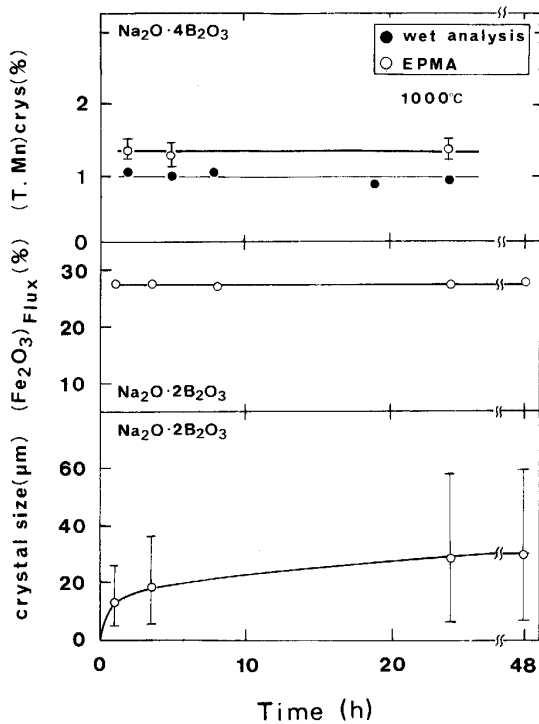


Fig. 2. Total Mn content in α -Fe₂O₃ crystal, Fe₂O₃ content in the flux and crystal size plotted against time.



Photo. 1. SEM photograph of α -Fe₂O₃ crystals grown from Na₂O·2B₂O₃ flux.

に依存せず一定であるのに対し、 α -Fe₂O₃ の粒径が時間とともに大きくなっている事実から、小さい粒径の結晶が溶解し、他の大きな結晶が成長する Ostwald 成長機構によって α -Fe₂O₃ 結晶が成長していると考えられる。

EPMA の線分析から、 α -Fe₂O₃ 結晶中の Mn 濃度の均一性を調べた結果、Photo. 3 に示すように一定温度下で時間に関係なく Mn が均一に分布していることが

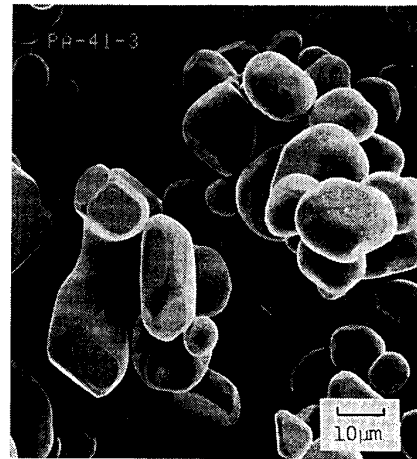


Photo. 2. SEM photograph of α -Fe₂O₃ crystals grown from Na₂O·4B₂O₃ flux.

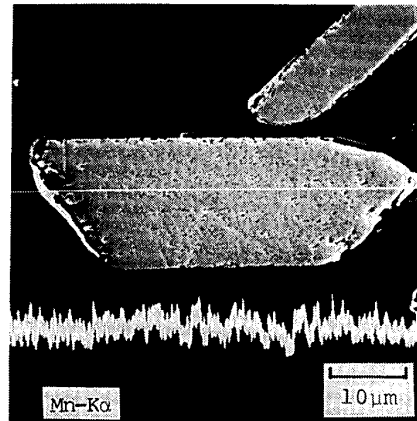


Photo. 3. Mn profile in α -Fe₂O₃ crystal grown at 1000°C for 24h.

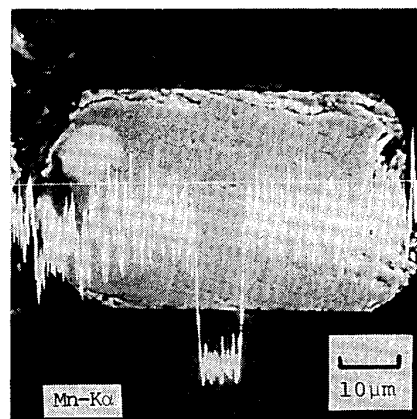


Photo. 4. Mn profile in α -Fe₂O₃ crystal grown for 24h with addition of MnO₂ 1h after the start of the experiment.

わかった。実験開始 1 h 後に、MnO₂ を添加して 24 h 保持した実験における α -Fe₂O₃ 結晶中の Mn 濃度の分

布を Photo. 4 に示す。結晶中の Mn 濃度のプロファイルから Mn の拡散が極めて遅いことがわかる。1200°C における $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中の Co の不純物拡散係数 ($1.17 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, $P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$)⁷⁾ および 900°C~1300°C 間で求められている Fe の自己拡散係数の温度依存性 $D_{\text{Fe}}^* = 8.7 \times 10^7 \exp[-540 \text{ (kJ/mole)}/RT] \text{ cm}^2/\text{s}$ ⁷⁾ の値から判断すると、本実験温度範囲 (800°C~1100°C) では Mn の拡散速度は極めて遅いと思われる。全 Mn 濃度 1.35 wt% の Mn を均一に含む 20~30 μm の大きさ

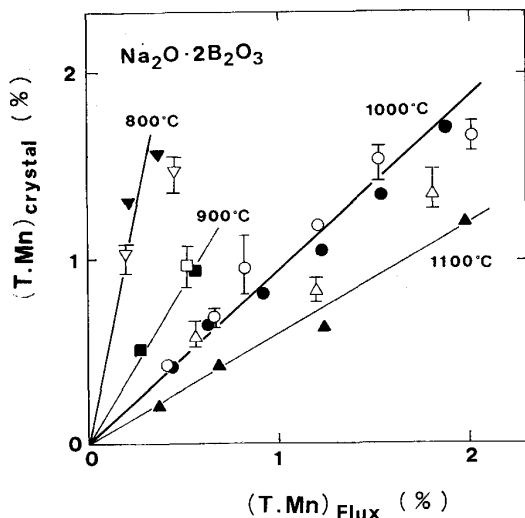


Fig. 3. Relation between total Mn content in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crystal and that in $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ flux as a function of temperature. Solid and open marks represent the results obtained by chemical analysis and EPMA, respectively.

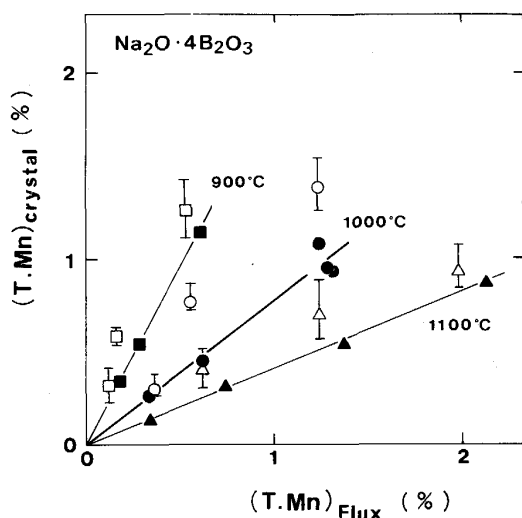


Fig. 4. Relation between total Mn content in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crystal and that in $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ flux as a function of temperature. Solid and open marks represent the results obtained by chemical analysis and EPMA, respectively.

の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結晶を $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 系フラックス中で Ostwald 成長機構により成長させ、その結晶を $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 系フラックス中に 1000°C で 48 h 保持することにより、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結晶からフラックス中への Mn 元素の拡散を調べる実験を行った。両相の Mn 濃度を EPMA および湿式分析で求めた結果、Mn のフラックス中への拡散は認められなかった。以上の結果から、本実験では固、液両相の共存下で成長する $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結晶中の Mn 濃度は、拡散機構によらないことがわかった。

Fig. 3, 4 に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結晶中の全 Mn (T.Mn) 濃度と $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 系フラックス中の T.Mn 濃度の関係を温度の関数として与える。

本研究の濃度範囲で直線関係が成立していることは両相において Henry 則が成立していることを意味しているが、結晶、フラックス中の Mn の化学成分については次項で論じる。

B_2O_3 フラックスを用いた 1000°C の実験において実験後のガラス相は 2 相に分離しており、 B_2O_3 濃度の高い相中の Fe_2O_3 濃度は 10 wt% 以下であり、別相は高 Mn 濃度 (22.1 wt%Mn)、高 Fe 濃度 (10.5 wt%) であった。このため固-液相間の分配係数を求めることができなかった。

3.2 固、液相における $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比

分配実験後、湿式処理によって得られた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結晶中の Mn は Mn^{3+} として存在することが化学分析により明らかになった。また、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 系の状態図⁸⁾ からも 1000°C において Fe_2O_3 相に約 10 wt%Mn₂O₃ が固溶することがわかる。

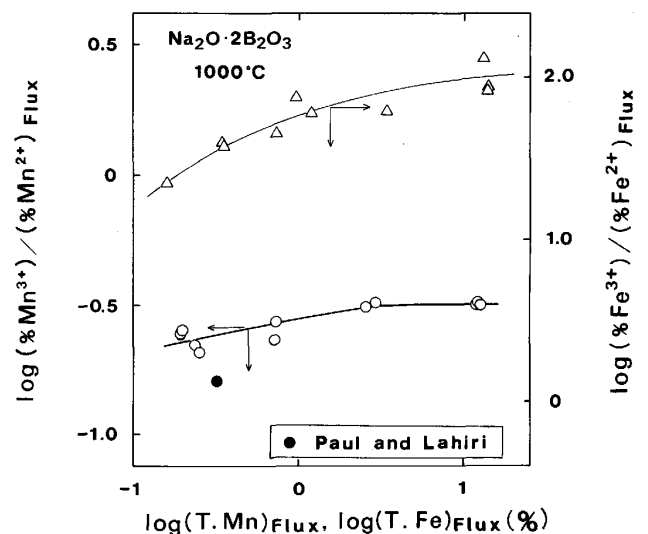


Fig. 5. Redox equilibria for $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ in the $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ flux as a function of T. Mn (wt%) and T. Fe (wt%) contents.

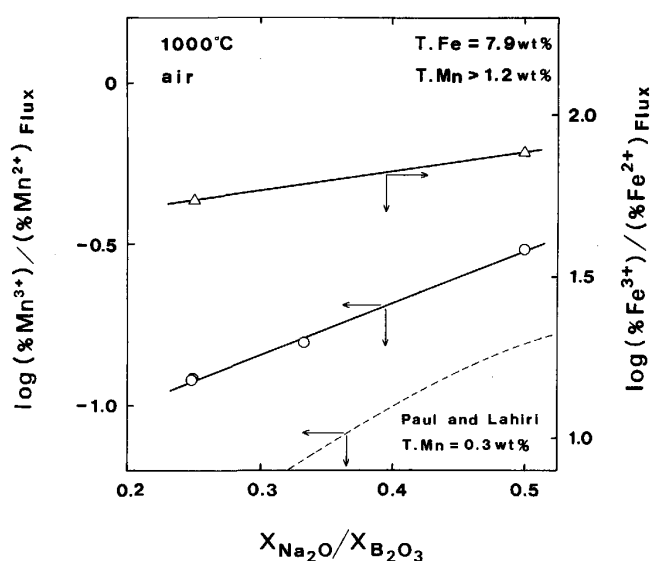


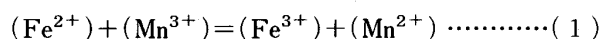
Fig. 6. Redox equilibria for Mn³⁺/Mn²⁺ and Fe³⁺/Fe²⁺ in the Na₂O-B₂O₃ flux as a function of X_{Na₂O}/X_{B₂O₃} ratio.

Fig. 5 に Na₂O·2 B₂O₃ 系フラックスに Mn または Fe を別々に含む場合の Mn³⁺/Mn²⁺ 比と T. Mn 濃度および Fe³⁺/Fe²⁺ 比と T. Fe 濃度の関係を示す。前者の系において、T. Mn 濃度の増加と共に、Mn³⁺/Mn²⁺ 比は増加傾向を示し、PAUL と LAHIRI⁹⁾ の T. Mn = 0.3 wt% の結果より若干高い値を示している。一方、後者の系についても T. Fe 濃度の増加により Fe³⁺/Fe²⁺ 比は増加している。

Fig. 6 に T. Mn が 1.2 wt% 以上、T. Fe が 7.9 wt% における Mn³⁺/Mn²⁺ 比、Fe³⁺/Fe²⁺ 比と X_{Na₂O}/X_{B₂O₃} 比との関係を示す。X_{Na₂O}/X_{B₂O₃} 比が大きくなるにつれて Mn³⁺/Mn²⁺ 比、Fe³⁺/Fe²⁺ 比は増加しており、PAUL と LAHIRI⁹⁾ の Mn³⁺/Mn²⁺ 比の傾向とよく一致しているが SASAHIRA と YOKOKAWA¹⁰⁾ の求めている Fe³⁺/Fe²⁺ 比の傾向とは異なっていた。

1000°C における本研究の結果から、Na₂O-B₂O₃ 系フラックス中では T. Mn > 1.2 wt% では Mn³⁺/Mn²⁺ 比は 0.30~0.11 (X_{Na₂O}/X_{B₂O₃} = 1/2~1/4) の割合で存在しており、Fe はほとんど Fe³⁺ として存在していることがわかった。従来の珪酸塩系溶融スラグ中の酸化-還元平衡の結果¹¹⁾ と同様に、一定酸素分圧下では X_{Na₂O}/X_{B₂O₃} 比が大きいほど Mn³⁺/Mn²⁺ 比、Fe³⁺/Fe²⁺ 比が増加する結果が得られた。

Na₂O-B₂O₃ 系フラックス中に FeO_x, MnO_x が共存する場合は (1) 式の反応によってその酸化-還元平衡は決まる。



化学分析では試料を溶液化した際に、溶液中で (1) 式の平衡がずれるために、Fe³⁺/Fe²⁺ 比、Mn³⁺/Mn²⁺ 比を直接決定することができない。SCHREIBER ら¹²⁾ は上記の酸化-還元平衡における各イオン濃度を ESR (EPR) および吸収スペクトルによって実験的に求め、ボロン珪酸塩ガラスでは (1) 式の反応が右方向に完全に進行することを報告している。この結果と同様に Na₂O-B₂O₃ 系フラックス中においても Mn²⁺, Fe³⁺ イオンが支配的に存在するものと考えられる。

3.3 分配係数の温度、フラックス組成依存性

固-液相間の微量成分 *i* の分配係数 *k_i* を次式で定義する。

$$k_i = C_i^s / C_i^l \dots\dots\dots (2)$$

ここで C_{*i*}^s, C_{*i*}^l は固、液相中の *i* 成分の濃度である。この (2) 式の *k_i* は Berthelot-Nernst の分配係数と呼ばれている。

一方、HENDERSON と KRACEK¹³⁾ は分配係数の組成依存性を小さくすることを目的とし、キャリアー成分を考えて、次式の分配係数を定義した。

$$k_{Tr-Cr} = (C_{Tr}^s / C_{Cr}^s) / (C_{Tr}^l / C_{Cr}^l) \dots\dots\dots (3)$$

ここで、C_{Tr}^p, C_{Cr}^p は p 相中のトレーサー、キャリアー濃度を示す。

(2), (3) 式の分配係数については次の平衡反応を考えることにより説明される。

$$(i)_s = (i)_l \dots\dots\dots (4)$$

$$(Tr)_l + (Cr)_s = (Tr)_s + (Cr)_l \dots\dots\dots (5)$$

(4), (5) 式で与える固-液相間の平衡関係より、

$$k_i = X_i^s / X_i^l = \gamma_i^l / \gamma_i^s \cdot \exp(\mu_i^{(l)} - \mu_i^{(s)}) / RT \dots\dots (6)$$

ここで、X_{*i*}, γ_{*i*} は *i* 成分のモル分率、活量係数であり、μ_{*i*}^(l) - μ_{*i*}^(s) (= Δμ_{*i*}^o) は *i* 成分の融解の自由エネルギーである。従って、

$$\ln k_i = (\ln \gamma_i^l - \ln \gamma_i^s) + \Delta\mu_i^o / RT \dots\dots\dots (7)$$

同様に、(5) 式より

$$\ln k_{Tr-Cr} = \ln(\gamma_{Tr}^l / \gamma_{Tr}^s) (\gamma_{Cr}^s / \gamma_{Cr}^l) + (\Delta\mu_{Tr}^o - \Delta\mu_{Cr}^o) / RT \dots\dots\dots (8)$$

分配係数は固、液相の組成に依存する(7), (8) 式の右辺の第一項と温度のみに依存する融解の自由エネルギー (Δμ_{*i*}^o ≡ Δ*h_i*^o (T_{*m*} - T) / T_{*m*}, ここで、Δ*h_i*^o, T_{*m*} は融解のエンタルピー、融点である。) の関数であり、また分配係数が 1 より大きいか小さいかは (7), (8) 式の右辺の正負によって決まる。

Fig. 3, 4 から明らかのごとく、α-Fe₂O₃ 結晶中とフラックス中の T. Mn 濃度の関係はよい直線性を示している。(2) 式の分配係数の温度依存性を X_{Na₂O}/X_{B₂O₃} = 1/2, 1/3, 1/4 について図示した結果を Fig. 7 に与

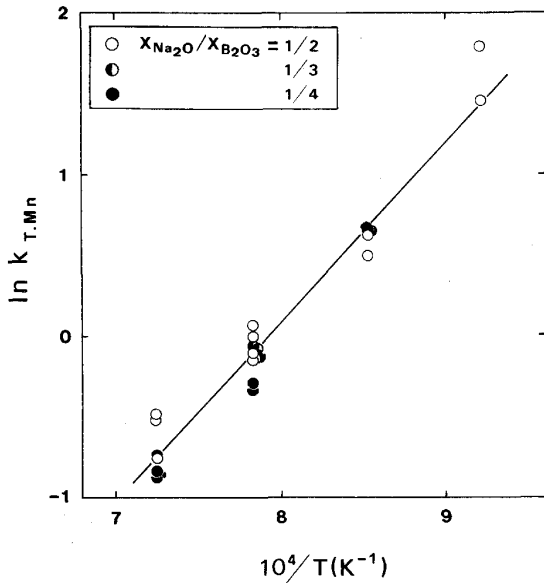


Fig. 7. Temperature dependence of distribution coefficient $k_{T, Mn} = (\text{wt}\% \text{T. Mn})_s / (\text{wt}\% \text{T. Mn})_l$ for $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ fluxes.

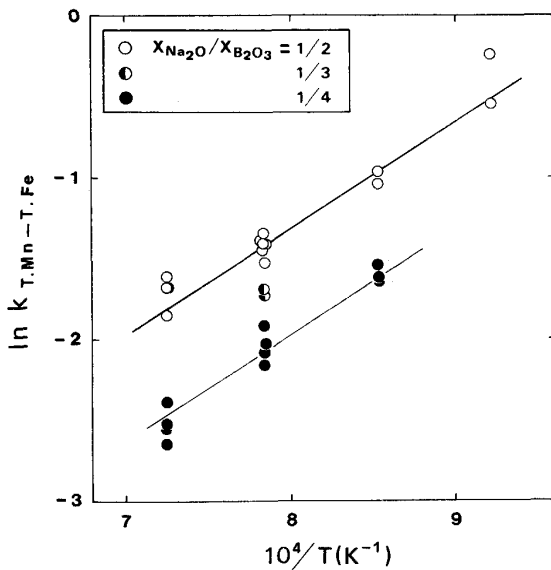


Fig. 8. Temperature dependence of normalized distribution coefficient $k_{T, Mn-T, Fe} = (\text{wt}\% \text{T. Mn} / \text{wt}\% \text{T. Fe})_s / (\text{wt}\% \text{T. Mn} / \text{wt}\% \text{T. Fe})_l$ for $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ fluxes.

える。フラックス組成依存性は小さいことがわかった。T. Fe をキャリアとして (3) 式で与える分配係数の温度依存性を Fig. 8 に与える。

(7) 式を $1/T$ で微分すると、

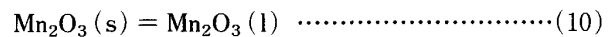
$$\partial \ln k_i / \partial (1/T) = (\Delta h_i^{d(l)} - \Delta h_i^{d(s)} + \Delta h_i^{\circ}) / R \quad \dots \dots \dots (9)$$

ここで、 $\Delta h_i^{d(l)}$ 、 $\Delta h_i^{d(s)}$ は i 成分の液体または固体への溶解のエンタルピー変化である。

Mn は結晶中で Mn_2O_3 、フラックス中で MnO として存在することより、(4)、(5) 式で与える固-液相間の平衡についてはこの点を考慮すべきである。

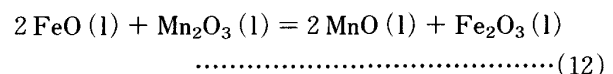
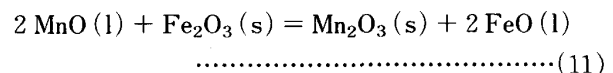
本実験のように固-液相間で異種電荷をもつ成分の分配が成り立つ場合、電気的中性条件を満足するために空孔等の格子欠陥の形成、または異なった電荷をもつ他の微量元素とのカップリングによる置換¹⁴⁾ (例えば $\text{Fe}^{3+}(s) + \text{Mn}^{2+}(l) + \text{Na}^+(l) = (\text{Mn}^{2+} \cdot \text{Na}^+)(s) + \text{Fe}^{3+}(l)$) が考えられる。しかし、後者は Table 1 に与える $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中の Na, B 濃度 (時間, 温度と共に増加し, 1000°C , 10 h で Na, B はそれぞれ 10 wt ppm) が低いことから考えられず、また前者では格子欠陥が分配係数に影響を与える時の微量元素濃度は 10 wt ppm 以下とされていること¹⁵⁾ から考えられない。

本研究における固-液相間の平衡の取扱いについて以下に考察する。固-液相間の Mn_2O_3 の平衡は次式で表される。

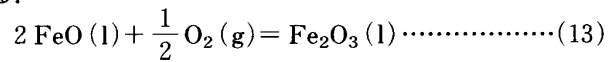


(10) 式は (4) 式で定義した分配に相当する。しかし、前述のように Mn と Fe が共存するフラックス中の $\text{Mn}_2\text{O}_3(l)$ 濃度は極めて低いため、定量することができない。各成分について、各相で Henry 則が成立し、また温度、フラックス組成一定下で $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 比が T. Mn 濃度に依存せず、一定であると仮定する。Fig. 5 に示すごとく、この仮定は T. Mn 濃度が低い領域を除いてほぼ成立しているのので、 $\text{MnO}_x\text{-FeO}_x\text{-Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系においても成立していると仮定した。上記の仮定より各相の T. Mn は MnO(l) または $\text{Mn}_2\text{O}_3(l)$ 濃度と比例関係にあるので、Fig. 3 に示す T. Mn 濃度の関係より $\log X_{\text{Mn}_2\text{O}_3(s)} \text{ vs. } \log X_{\text{MnO}(l)}$ の関係を求めた。その結果、各温度で傾き 1 の直線性が得られ、(10) 式の関係が成立することがわかった。

液相中に支配的に存在している MnO と結晶中の Mn_2O_3 は (11) 式と (12) 式で与える平衡が成り立つとする。



(12) 式の代わりに気相との反応である次式も考えられる。



しかし、本実験方法では実験の最初から平衡濃度を持った結晶が成長するので、気相との反応よりは固-液相間の反応が成立すると考えた。(11) 式と (12) 式の和は次の

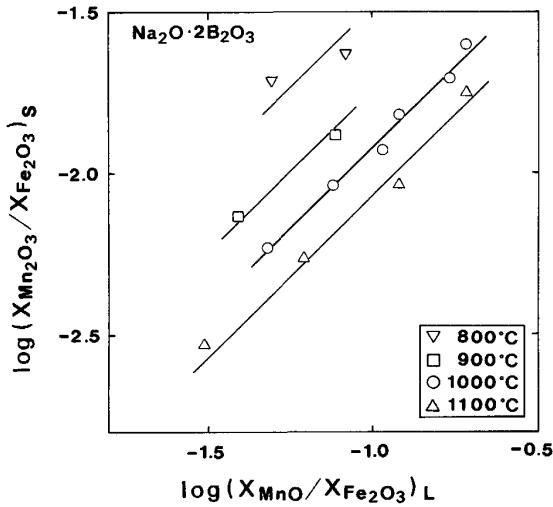


Fig. 9. Relation between normalized concentration of Mn₂O₃ in the α -Fe₂O₃ and that of MnO in the flux as a function of temperature for Na₂O·2B₂O₃ flux.

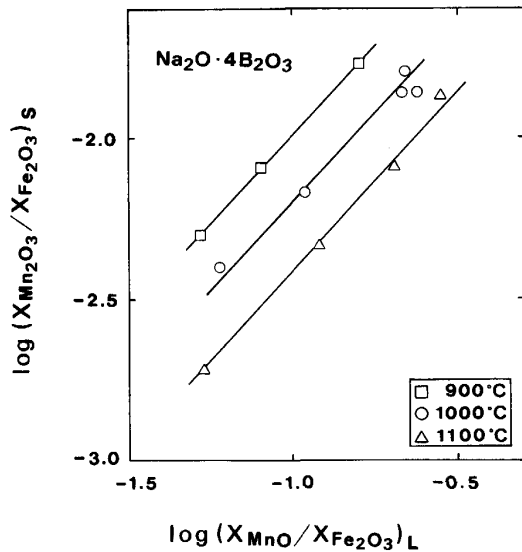
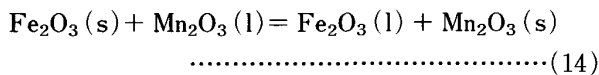


Fig. 10. Relation between normalized concentration of Mn₂O₃ in the α -Fe₂O₃ and that of MnO in the flux as a function of temperature for Na₂O·4B₂O₃ flux.

ようになる。



また、(14)式は(5)式で定義した分配に相当する。液相中の Mn³⁺/Mn²⁺ 比が一定であると仮定すると Mn₂O₃(l) 濃度は MnO(l) 濃度と比例関係にある。従って、Fig. 9, 10 に示すとおり log(X_{Mn₂O₃}/X_{Fe₂O₃})_s vs. log(X_{MnO}/X_{Fe₂O₃})_l のプロットは傾き 1 のよい直線関係

が得られたので、(14)式の関係が成立するものと思われる。

4. ま と め

α -Fe₂O₃ 結晶-Na₂O-B₂O₃ 系フラックス間の Mn の分配に関する実験を温度、フラックス組成を変化させて行い、固-液相間の反応平衡について考察を行った。本研究で得られた結果を要約すると以下のとおりである。

1) 平衡 Mn 濃度を持った α -Fe₂O₃ 結晶が Ostwald 成長機構により成長した。

2) 結晶中の T. Mn 濃度とフラックス中のそれとは比例関係にあった。

3) T. Mn に関する分配係数の温度依存性は正であり、そのフラックス組成依存性は認められなかった。

4) α -Fe₂O₃ 結晶中は Mn³⁺ として、フラックス中は Mn²⁺ が支配的に存在し、気相との反応よりは固-液相間で Fe と Mn の交換反応平衡が成立すると考えられる。

最後に本研究にあたり、貴重な御助言をいただいた、本研究所、井上 亮講師、工藤節子博士に心より感謝の意を表します。

文 献

- 1) 工藤節子, 水渡英昭: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 515
- 2) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1680
- 3) R. E. BARKS and D. M. ROY: Crystal Growth, ed. by H. S. PEISER (1967), p. 497 [Pergamon Press]
- 4) E. M. LEVIN and H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists, 1975 Supplement, ed. by M. K. RESEN (1975), p. 89 [Am. Ceram. Soc.]
- 5) I. M. KOLTHOFF, D. L. LEUSSING and T. S. LEE: J. Am. Chem. Soc., **72** (1950), p. 2173
- 6) O. V. NIELSEN: J. Cryst. Growth, **5** (1969), p. 398
- 7) K. HOSHINO and N. L. PETERSON: J. Phys. Chem. Solids, **46** (1985), p. 1247
- 8) A. MUAN and S. SOMIYA: Am. J. Sci., **260** (1962), p. 230
- 9) A. PAUL and D. LAHIRI: J. Am. Ceram. Soc., **49** (1966), p. 565
- 10) A. SASAHIRA and T. YOKOKAWA: Electrochim. Acta., **30** (1985), p. 441
- 11) A. PAUL: Chemistry of Glasses (1982), p. 159 [Chapman and Hall]
- 12) H. D. SCHREIBER, L. M. MINNIX, G. B. BALAZS and B. E. CARPENTER: Phys. Chem. Glass, **25** (1984), p. 1
- 13) L. M. HENDERSON and F. C. KRACEK: J. Am. Chem. Soc., **49** (1927), p. 739
- 14) W. L. MCINTIRE: Geochim. Cosmo. Acta., **27** (1963), p. 1209
- 15) A. NAVROTSKY: Geochim. Cosmo. Acta., **42** (1978), p. 887