

溶銅または溶鉄と CaO-Al₂O₃ 系スラグ間反応速度の電極インピーダンス法による解析

日野光兀*・平山義明*²・新田智博*³・萬谷志郎*

A. C. Impedance Analysis of the Kinetics of Reactions between Molten Cu or Fe and CaO-Al₂O₃ Slag

Mitsutaka HINO, Yoshiaki HIRAYAMA, Tomohiro NITTA and Shiro BAN-YA

Synopsis:

A chemical reaction at the interface between slag and metal can be analyzed as a kind of electrode reaction because of the ionic nature of liquid slag.

In the present work, application of an A.C. impedance method to slag-metal reaction in iron- and steel-making process was tried to clarify the individual kinetic factors concerning the electrode reactions at the interface between slag and metal. The total impedance between CaO-Al₂O₃ slag and Cu-S or Fe-C-S melts was measured in this paper.

The results obtained were successfully used to determine the individual factors on kinetics of the electrode reaction between slag and metal, such as solution resistance of slag, interfacial capacitance in electric double-layer, overvoltage of charge transfer, rate constant and so on. In each component of Faradaic impedance, Z_F , relating to the electrode reactions at the interface between slag and metal, which were estimated by the parameter fitting, the magnitude of charge-transfer resistance, R_C , was about 1/2 to 1/5 of that resistant component in reaction or crystallization impedance with diffusion, R_R , for the anodic and cathodic reactions in both systems.

Key words: A.C. impedance method; polarization; electrode reaction; electrical equivalent-circuit; Faradaic impedance; double layer capacitance; charge-transfer resistance; slag-metal interfacial reaction.

1. 緒 言

スラグはイオン性融体であるので、スラグ-メタル間反応は電気化学的に進行する。従って、この反応過程を電極反応として捕らえ、種々の電気化学的測定法を用いて解析することができる。

電極反応の測定法として定常法と非定常法がある。著者らはこれまで、非定常法の一つである電極インピーダンス法によりスラグ-メタル間の界面反応機構を解明することを目標に、Pt/Na₂O-SiO₂ 系スラグ¹⁾²⁾、Pt/Na₂O-B₂O₃-NiO 系スラグ¹⁾間反応に本法を適用し、本法が有効であることを示した。これに引き続き、高炉系スラグを取り上げ、Pt/CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグ間反応、並びに Fe(s)/CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグ間での鉄の酸化還元反応への本法の適用を試みた³⁾⁴⁾。その結果、本法は、スラグ-メタル間反応に関する個々の速度

論的パラメーターを決定するには、極めて有効な手段であることがわかった。

そこで本研究では、鉄鋼製錬反応の一つである脱硫反応を取り上げ、本法による反応機構の解析を試みた。

2. 測定原理

電極インピーダンス法とは次のような方法である。すなわち、電解質を介した試料極-対極間で直流分極させ、電極反応の種類を規定した状態で、この直流分極に影響を与えない程度の微小交流を重畳する。この時、交流の周波数を広く変化させる。電極-電解質界面に想定した電気的等価回路の各要素は、周波数に対する応答がそれぞれ異なるので、個々の要素は、測定されたインピーダンスの周波数応答と、電極系に想定した電気的等価回路の周波数応答の計算値とを対比することにより、各要素をそれぞれ分離して求めることができる。

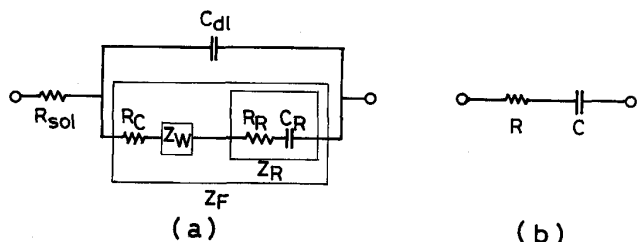
平成3年6月鉄鋼基礎共同研究会・界面移動現象部会最終報告会にて発表

平成3年5月7日受付 (Received May 7, 1991)

* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980)

*² 東北大学大学院 (現:三菱重工業(株)) (Graduate School, Tohoku University, Now Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

*³ 東北大学大学院 (現:(株)トーキン) (Graduate School, Tohoku University, Now Tokin Corporation)



(a) Electrode reaction with the Faradaic impedance [Z_F] for charge-transfer overvoltage [R_C], Warburg impedance [Z_W], and reaction or crystallization impedance [Z_R] with consideration of the double-layer capacitance [C_{dl}] and an electrolyte resistance [R_{sol}]. R_R = Ohmic components of Z_R , C_R = capacitive components of Z_R . (b) Measurement.

Fig. 1. Equivalent circuit diagram.

まずスラグ-メタル界面に Fig. 1(a) に示す電氣的等価回路を想定する。全インピーダンス, Z ($\Omega \cdot m^2$), に影響を及ぼす主な因子は, 電解質であるスラグの液抵抗, R_{sol} ($\Omega \cdot m^2$), 電極反応に付随する電荷移動過電圧, R_C ($\Omega \cdot m^2$), 拡散に関するワーブルゲインインピーダンス, Z_W ($\Omega \cdot m^2$), 吸着や脱着などの先行または後続の化学反応 [$X \xrightleftharpoons[k_{-p}]{k_{+p}} R$] に起因する過電圧, Z_R ($\Omega \cdot m^2$), 並びに電気二重層容量, C_{dl} ($F \cdot m^{-2}$), である。 R_C , Z_W , Z_R は一括してファラディインピーダンスと呼称されている。

Fig. 1(b) に示す, 抵抗 R と容量 C の直列回路で全インピーダンス, Z , を測定した場合, 得られる抵抗成分, 容量成分は高周波数域で (1) 式, 低周波数域で (2), (3) 式となる。

高周波数域

$$\{R - (R_{sol} + R_C/2)\}^2 + (1/\omega C)^2 = (R_C/2)^2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

低周波数域

(a) 反応速度が速い場合 ($k \gg \omega$)

$$1/\omega C = R - R_{sol} - R_C - m + 2\sigma^2 C_{dl} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで, $m = (RT/n^2 F^2)(\nu^2/\bar{c}k)$

(b) 反応速度が遅い場合 ($k \ll \omega$)

$$1/\omega C = R - R_{sol} - R_C + 2\sigma^2 C_{dl} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで, $\omega (= 2\pi f, f$: 周波数 (Hz)) は角周波数 (s^{-1}), k は速度定数 (s^{-1}), n は価電子数, F はファラディ定数 ($C \cdot (\text{mole of electrons})^{-1}$), \bar{c} はスラグ中での反応物質の平衡濃度 ($\text{mol} \cdot m^{-3}$), ν は化学量論数 (—) であり, σ は実験条件で定まる定数である¹⁾²⁾⁵⁾。

横軸に R , 縦軸に $1/\omega C$ を取り, これらの関係を複素平面上に表示すると Fig. 2 のようになり, 高周波数域では, 電荷移動抵抗, R_C , 界面二重層容量, C_{dl} , から成る半円で, また低周波数域では, これに更に拡散抵抗, Z_W , 及び化学反応抵抗成分, Z_R , が加わった軌跡で表せる。図上解析により, 本図中に示す高周波数域での特異

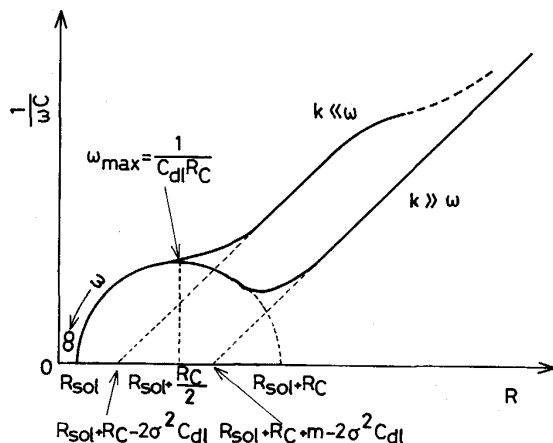


Fig. 2. Frequency response of complex impedance for an electrode reaction with charge-transfer, diffusion, and reaction or crystallization rate-control.

点から, R_{sol} , C_{dl} , R_C などの各パラメーターを求めることができるが, 低周波数域では, 拡散と先行または後続の化学反応の両者の影響を受けるため, 軌跡の形状が複雑になり, それぞれのパラメーターを分離して求めることは困難である。

そこで本研究では拡散と先行または後続の化学反応を一体化し, 拡散を伴う化学反応のインピーダンスを改めて Z_R と再定義した。ここで Z_R の抵抗成分 R_R は (4) 式で, 容量成分 $1/\omega C_R$ は (5) 式で表される。

$$R_R = A \{ (\omega^2 + k^2)^{0.5} + k / (\omega^2 + k^2) \}^{0.5} \quad \dots\dots (4)$$

$$1/\omega C_R = A \{ (\omega^2 + k^2)^{0.5} - k / (\omega^2 + k^2) \}^{0.5} \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで, A は酸化体または還元体の拡散定数 D ($m^2 \cdot s^{-1}$) を含む拡散に起因する項, k は先行または後続化学反応の反応速度定数 (s^{-1}) で, それぞれ次式のように表される。

$$A \equiv (1/2^{0.5})(RT/n^2 F^2)(1/c^0 D^{0.5} k_C) \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$c^0 \equiv c_X^0 + c_R^0 \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$k_C \equiv c_X^0 / c_R^0 \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$k \equiv k_{+p} + k_{-p} \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで, c_X^0 と c_R^0 は酸化体または還元体のモル濃度 ($\text{mol} \cdot m^{-3}$) である。

以上の理論式を用いて, スラグ-メタル間の各周波数に対するインピーダンスの実測値にパラメーターフィッティングを行えば, R_{sol} , R_C , C_{dl} , A , k の各パラメーターを分離して求めることができる³⁾⁴⁾⁵⁾。

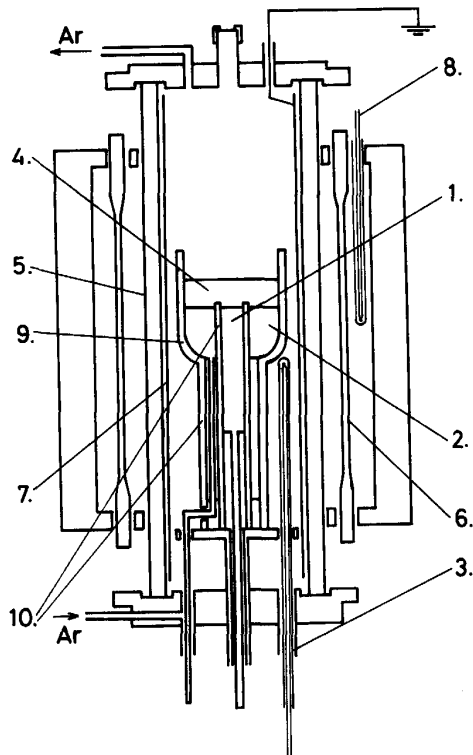
3. 実験方法

3.1 実験装置

実験装置は Ar の精製系, Al_2O_3 製反応管 ($0.05^{0.D}$ 。

×0.04^{L.D.}×0.75^{H.m}), 試料加熱用ケラマックス電気抵抗炉, 及び分極曲線測定用のポテンショガルバノスタット(入力インピーダンス:1 MΩ), 周波数発振機を内蔵したインピーダンスアナライザ(入力インピーダンス:1 MΩ), パーソナルコンピューター, デジタルボルトメーター(入力インピーダンス>10GΩ)より成り立っている. 温度測定は2対の熱電対を用いて行った. 1対の Pt・20%Rh-Pt・40%Rh 熱電対は反応管側部に挿入して温度制御用とし, PID 自動温度制御装置に連結した. 他方の Pt-Pt・13%Rh 熱電対は反応管内へ下部より挿入し, セル直下に設置し, 実験温度の測定に使用した. 実験温度は 1673 K である.

本実験で用いたセルの概略図を Fig. 3 に示す. 容器は内径 0.036 m の Al₂O₃ 製のつぼで, この低部に穿孔し, この穴に挿入した Al₂O₃ 管(内径 0.01 m)を隔てて, 内側の熔融金属が試料極, その外側の熔融金属を対極とし, その上に両金属相と接触するようにスラグを溶解する. また Al₂O₃ 内管と 2 重管の構造となるように Al₂O₃ 製外管を Al₂O₃ 製のつぼの低部に取り付け, こ



- 1: Working electrode (Liquid Cu-S or Fe-C-S)
- 2: Counter electrode (Liquid Cu-S or Fe-C-S)
- 3: Pt-Pt・13%Rh thermocouple
- 4: CaO-Al₂O₃ slag
- 5: Al₂O₃ reaction tube
- 6: Heating element
- 7: Stainless steel or Mo cylinder
- 8: Pt・20%Rh-Pt・40%Rh thermocouple
- 9: Al₂O₃ crucible
- 10: Al₂O₃ tube

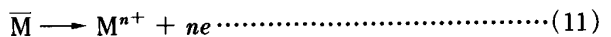
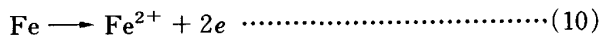
Fig. 3. Cell arrangement for impedance measurement.

れをセルの支持台とすると同時に, 外管に垂直方向に細い溝を掘り, ここに対極と同種の 0.003×0.002 m の金属角棒をるつぼ低部の孔から挿入し, るつぼ内の対極と接触させる. これと, Al₂O₃ 内管内の試料極の熔融金属とが, 電気炉の温度分布により, 下方部分が固体状態であるのを利用して, これらの固体金属を反応管外に導き出し, 測定機器への連結線とした. このセルの接着はすべてアルミナペーストで行った.

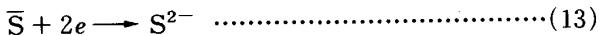
ここで, メタルとしては Cu または Fe を用い, スラグとしては CaO-Al₂O₃ 系を用いた. これらのスラグとメタルを用いたのは次の理由による.

メタル組成を Fe-C-S-M (M=Mn, Si, Al) とする時, 鉄鋼製錬過程におけるスラグ-メタル間反応は RAMACHANDRAN ら⁶⁾によれば, アノード反応, カソード反応として次のような反応が列挙されている.

アノード反応



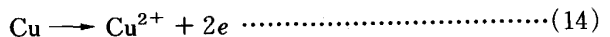
カソード反応



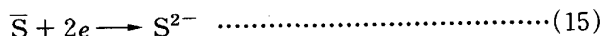
本実験では電極反応をより単純化するためにメタル成分を Fe-C-S とした. この時, アノード反応としては(10)式の Fe のスラグへの溶解反応, (12)式の CO ガス発生反応, カソード反応としては(13)式の脱硫反応が考えられる. スラグとしては SiO₂ の還元反応を含まない CaO-Al₂O₃ 2 元系とした. また本研究では, Fe-C-S/CaO-Al₂O₃ 系に本法を適用する前に, より電極反応の種類が少ない単純系をまず取り上げ, Cu-S/CaO-Al₂O₃ 系で実験を行った.

Cu-S 系のメタル, スラグ組成は Cu-1 mass% S (融点: 1378 K)/49 mass% CaO-51 mass% Al₂O₃ (融点: 1633 K) のものを用いた. この系での電極反応は, 次式に示すように, アノード反応としては Cu の酸化反応, カソード反応としては脱硫反応のみを考えれば良い単純系である.

アノード反応



カソード反応



一方, Fe-C-S 系では, Fe-3.7 mass% C-0.1 mass% S (融点: 1403 K)/49 mass% CaO-51 mass% Al₂O₃ なる組成を使用して実験を行った. この系での電極反応は上述のとおりである.

本研究では, スラグと接触している試料極面積に対す

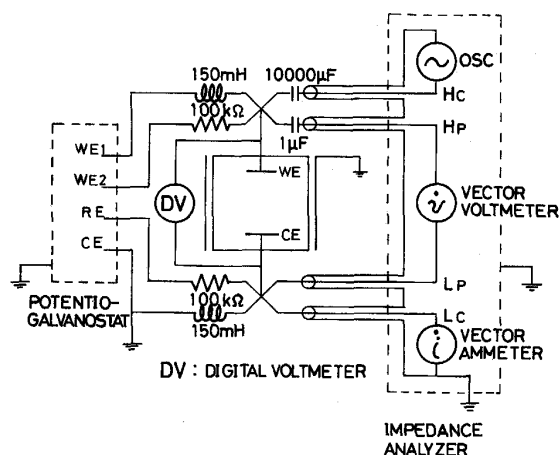


Fig. 4. Circuit diagram for impedance measurement.

る対極のその面積比は 1/10 と小さいので、試料極-対極間で測定される全インピーダンスは、試料極-スラグ界面でのもののみであると仮定した。

Fig. 4 に測定回路の概略図を示す。試料極-対極間に並列にポテンシオガルバノスタット、インピーダンスアナライザー、およびデジタルボルトメーターを結線している。まずポテンシオスタットにより直流分極し、電極反応を規定し、この電極間電圧をデジタルボルトメーターでモニターし、分極曲線を測定する。次にインピーダンスアナライザーにより、100 kHz から 5 Hz と広く変化させた周波数を有する 10 mV の微小交流を重畳し、その時の両電極間のインピーダンスの周波数応答を測定する。この際、ポテンシオスタットにより直流過電圧を印加するが、この時の直流電流がインピーダンスアナライザーに流れ込まないように、図に示すように直流阻止コンデンサーを設置した。逆にインピーダンスアナライザー側から見ると、セル、ポテンシオスタット、デジタルボルトメーターは並列に接続されているので、これら全体が被測定系になる。そこで図に示すように抵抗とコイルを組み込み、インピーダンスアナライザーからの交流の流れ込みを防いでいる。また本実験の場合、測定周波数を広く変化させる必要があり、外乱で測定値に誤差を生じるので、これを防止するために、反応管内にステンレスまたはモリブデン製円筒を設備し、これをアースしてセルを完全に静電遮蔽した。また計測器と電極間のすべてのリード線もシールド線を用いて静電遮蔽した。

3.2 実験操作

試料メタル、スラグは予備溶解により、次のように作成した。Cu-S 合金は、純度 4 N の Cu 粒と、試薬の Cu, S 粉末から自製した粉末状 Cu-25 mass% S 合金と

を、黒鉛るつぼ中で高周波炉で溶解し、これを内径 0.01 と 0.035 m の鑄型に鑄込んだ。これらを切削加工し、試料極としては直径 0.009 m、長さ 0.145 m、重量 0.086 kg の円柱にし、この下端に直径 0.005 m の鉄棒をねじ込んで、これを反応管外に導出した。対極としては、直径 0.035 m の Cu-S 合金の中心に、直径 0.0155 m の孔を開け、外部をるつぼ形状に合せて切削加工し、重量 0.245 kg とした。これは溶融時にアルミナるつぼ内で深さ 0.04 m となる。

Fe-C-S 合金は、原料として電解鉄、自製の FeS 粉末を用いた以外は、作製法、切削加工法、形状共、上記の Cu-S 合金の場合と全く同様である。なお、対極の溶融時の深さが Cu-S 系と同様に 0.04 m となるように、本系では試料重量を 0.235 kg とした。

スラグは、市販の特級 CaCO_3 、 Al_2O_3 試薬を所定の組成となるように混合し、ケラマックス抵抗炉を用いて、白金るつぼ中で予備溶解、急冷したものを使用した。1 回の測定で使用するスラグ量は、溶融時に液深さが 0.015 m となるように 0.042 kg とした。

これらのメタル、スラグ試料をセル内に挿入し、反応管内に設置する。Ar 雰囲気中で加熱昇温し、スラグ、メタルが融解する直前から炉内を排気し、溶落後、セル内のスラグ中に残留している気泡を除去し、スラグ-メタル界面の接触が良好になるように留意した。またスラグの融点が比較的高温であるので、完全に溶融させるため、いったん、温度を 1703 K まで昇温し、スラグが融解したことを確認した後、降温し、実験温度に保持する。この後、炉内雰囲気 Ar に切り換え、ポテンシオスタットにより、試料極、対極間の自然電極電位を測定し、一定値に安定するまで待機する。その後、まずこの電位を基準として、直流定電圧を -1.5 V から $+1.5\text{ V}$ の範囲で印加し、定常状態になるのを待って、電流値を読み取り、分極曲線を得た。

次に、直流過電圧を一定に保持した状態で、両電極間に周波数を変化させながら微小交流を重畳し、直流過電圧印加直後から、5 min 間隔で、反応が定常に達するまで、インピーダンスアナライザーにより、両極間のインピーダンスの周波数応答を測定し続けた。測定周波数を変化させながら、インピーダンスの周波数応答を測定し、データを取り込む操作はパーソナルコンピューターで行っており、1 周期の測定に要する時間はおよそ 2 min である。

本測定値には、インピーダンスアナライザーの端子から電極表面までの間に存在する実験装置固有のインピーダンスが含まれている。そこで、セル内にスラグを装入

せず、メタルをやや多めに装入し、熔融時に対極と試料極を短絡させ、実験温度でインピーダンスのブランク測定を行った。また、両電極に対して並列に接続されている、ポテンショスタット、デジタルボルトメーターの内部インピーダンスを測定条件下で計測し、それぞれ各周波数でのインピーダンスの実測値から差し引き、真のスラグ-メタル界面でのインピーダンスとした。

なお、セルの形状がたいへん複雑なので、実験終了後、反応管より取り出したセルから、スラグ-メタル界面の位置を確認し、熔融時の体積膨張を考慮して、測定時と同一条件のセルを再現して、比電導度が既知である 0.1 NKCl 標準溶液を用い、室温で、試料極-対極間のインピーダンスを測定し、セル定数を決定した。

4. 実験結果及び考察

4.1 Cu-S/CaO-Al₂O₃ 系

4.1.1 分極曲線

Cu-S/CaO-Al₂O₃ 系において、まず分離曲線を測定した。本測定は高温における実験のため、参照極を用いておらず、電極電位の絶対値を規定することができない。また用いたスラグの比電導度が大きくないので、液抵抗による電圧降下が大きく、無視できない。そこで、分極曲線を測定した時と同条件でインピーダンスを測定し、液抵抗 R_{sol} を求め、試料極-対極間に印加した直流電圧から液抵抗による電圧降下分を差し引き、試料極界面の分極による電位差のみを取り出した。ただし本研究では、前述したように、対極に対する試料極の界面積比は 1/10 なので、約 10% 対極の反応を含んだ分極曲線とみるべきである。この結果を Fig. 5 に示した。電極反応の種類を考察するために、この補正した分極曲線をターフェルプロットして Fig. 6 に示した。カソード側 -100 mV 以下では勾配が一定となっており、 $(1-\alpha) \cdot n = 0.812$ となり、前述の電極反応の種類を推察より、この過電圧領域では脱硫反応が起こっていると考えられる。従って、透過係数は $\alpha = 0.59$ となる。またアノード側の 100 mV 以上の過電圧領域でも勾配が一定となっており、 $\alpha n = 0.584$ となり、この領域では Cu のスラグへの溶解反応が生じているものと考えられるので、 $\alpha = 0.58$ となる。

4.1.2 インピーダンス軌跡

直流分極が定常に達した状態での、本系におけるインピーダンス軌跡の一例を、アノード側 243 mV、カソード側 -121 mV 過電圧での測定結果を取り上げ Fig. 7 に示す。図中の○印が実測値、□印がフィッティングして求めたパラメーターを用いた計算値であり、両者は良

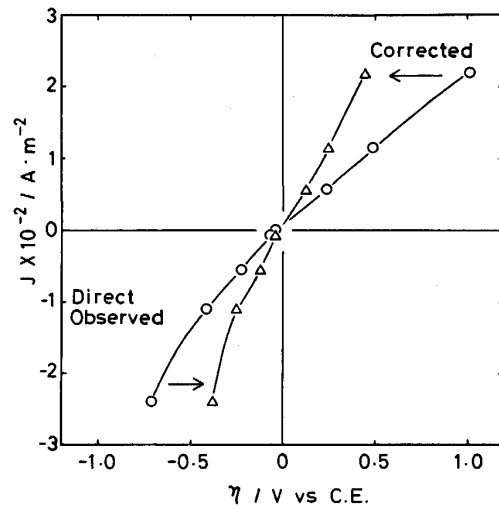


Fig. 5. Polarization curve in Cu-1 mass%S/49 mass%CaO-51 mass%Al₂O₃ system at 1673 K.

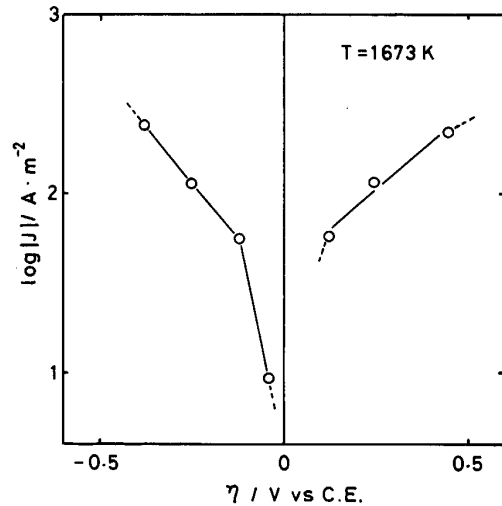


Fig. 6. Tafel plot for the electrode reaction between Cu-1 mass%S and 49 mass%CaO-51 mass%Al₂O₃ melts at 1673 K.

く一致している。パラメーターフィッティングにより求めた各値は、図中に示したようであった。カソード側での R_{sol} がアノード側での R_{sol} よりやや小さいのは、カソード反応として脱硫反応が進行したため、スラグ中の硫黄濃度が増加し、スラグの比電導度が減少したからである。この方法で求めた値が正確であることは前報¹⁾²⁾で確認している。ちなみに自然電極電位におけるスラグの比電導度は $0.17 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ となり、森ら⁷⁾測定値と極めて良く一致した。

4.1.3 各速度論的パラメーターの検討

Fig. 7 に示したような、個々の直流過電圧におけるインピーダンス軌跡について、本系の電極反応に関連する個々の速度論的因子、 A , k , 並びに C_{dl} , R_C を、パラメーターフィッティングにより分離して決定した。その

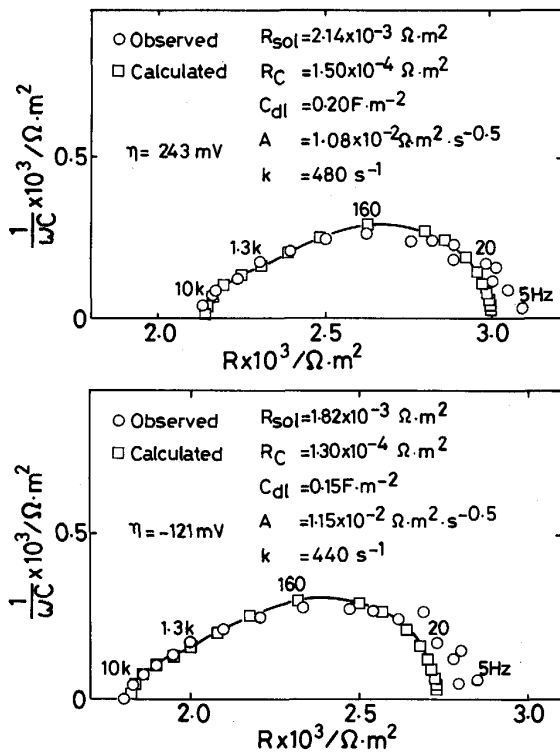


Fig. 7. Complex impedance plots for the cathodic and anodic reactions between Cu-1 mass%S and 49 mass%CaO-51 mass%Al₂O₃ melts at 1673 K. Numbers near the data plots are measurement frequencies.

各値の直流過電圧依存性を Fig. 8 に示した。因子 A の直流過電圧依存性には、自然電極電位のややカソード側、-0.1 V の過電圧近傍に一つの最大値が現れたのは、Fig. 5 に示した分極曲線における、不純物に起因すると思われる、残余電流域と対応している。反応速度定数 k はカソード反応、アノード反応、いずれでもほとんど同じ大きさであった。電気二重層容量の直流過電圧依存性はカソード側では一つの緩和過程に起因していることを示しており、アノード側ではほぼ一定値であった。電

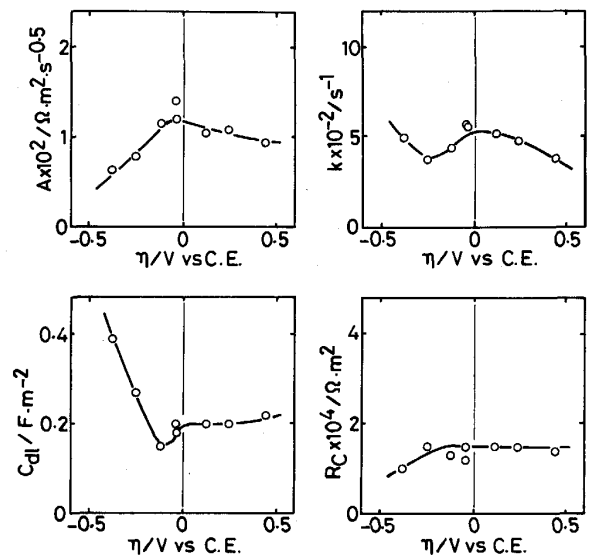


Fig. 8. Overvoltage dependence of factors A, k, double-layer capacitance and charge-transfer resistance in Cu-1 mass%S/49 mass%CaO-51 mass%Al₂O₃ system at 1673 K.

荷移動抵抗はアノード電極反応域で一定値を示している。

このようにして求めたパラメーターから電極反応の正味の反応に対するファラディインピーダンス Z_F について評価し、Fig. 9 にその一例を示した。Fig. 9 では、カソード側 -253 mV、アノード側 243 mV での測定結果を取り上げ、本系のカソード反応、アノード反応の、ファラディインピーダンスの各要素である電荷移動抵抗 R_C と、(4)式、(5)式を用いて算出した、拡散を伴う化学反応のインピーダンスの抵抗成分 R_R 、容量成分 $1/\omega C_R$ の角周波数依存性を表している。これよりいずれの反応でも、高周波数域では、 R_C が大きな割合を占めており、電荷移動律速であることを示しているが、低周波数域では、拡散を伴う化学反応に関するインピーダンスの、特に、抵抗成分 R_R が R_C の約 4~5 倍と大き

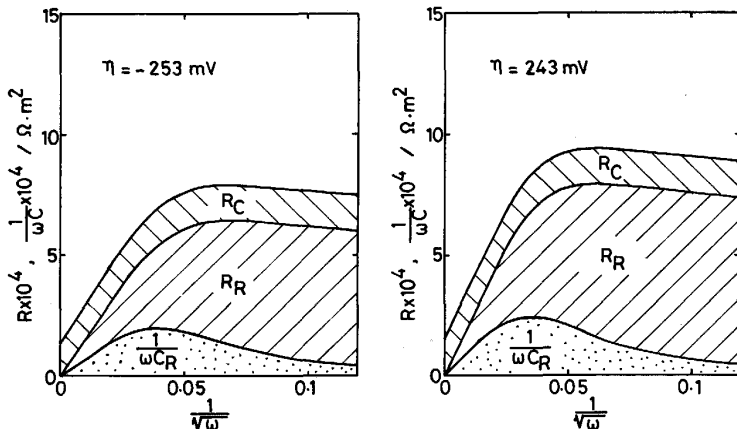


Fig. 9. Dependence of the components of the Faradaic impedance Z_F on $1/\sqrt{\omega}$ ($\omega/2\pi$ = frequency) for the cathodic and anodic reactions between Cu-1 mass%S and 49 mass%CaO-51 mass%Al₂O₃ melts at 1673 K.

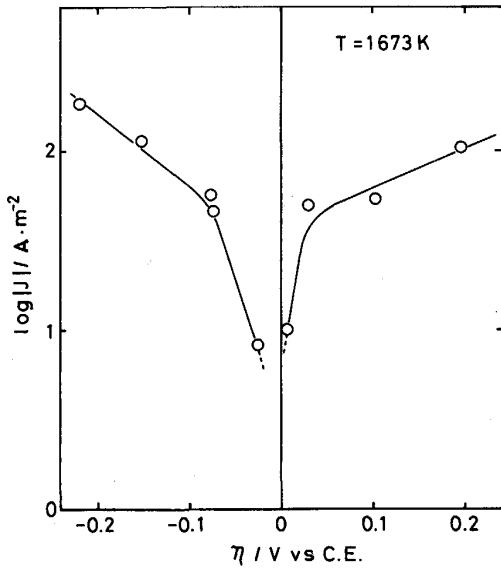


Fig. 10. Tafel plot for the electrode reaction between Fe-3.7 mass%C-0.1 mass%S and 49 mass% CaO-51 mass%Al₂O₃ melts at 1673 K.

な割合を占めており、拡散を伴う化学反応過程が律速になっていることがわかる。

4.2 Fe-C-S/CaO-Al₂O₃ 系

4.2.1 分極曲線

Fig. 10 に Fe-C-S/CaO-Al₂O₃ 系で得られたターフェルプロットを示す。極く低過電圧域を除き、測定範囲内ではカソード域、アノード域でそれぞれ一定の勾配を示している。前報³⁴⁾での観察によると、電極反応として、ガス発生が起こる場合、金属の酸化反応により高過電圧領域で起こること、並びに、分極曲線測定時に電流値が大きく振れて安定しないこと、などを考慮すると、本実験では、分極曲線測定時に、電流値が安定に得られたことから、電極反応としては、カソード域では脱硫反応に、アノード域では、Fe のスラグへの溶解反応に対応しているものと考えられる。この時の勾配よりそれぞれの透過係数を求めると、それぞれ、カソード域では $\alpha = 0.29$ となり、アノード域では $\alpha = 0.35$ となる。

4.2.2 インピーダンス軌跡

Fig. 11 に、直流分極が定常に達した状態での、本系において得られたインピーダンス軌跡の一例を、アノード側 103 mV、カソード側 -75 mV の過電圧での測定結果を取り上げ示した。前記と同様、図中の○印が実測値、□印がフィッティングして求めたパラメーターを用いた計算値であり、両者は良く一致している。パラメーターフィッティングにより求めた各値は、図中に示したようであった。カソード側での R_{sol} がアノード側での R_{sol} よりやや小さいのは Cu-S 系での原因と同じであるが、

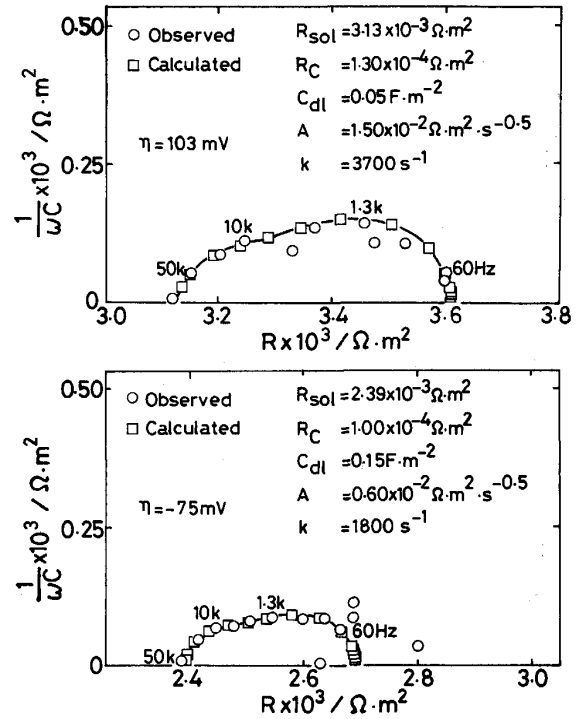


Fig. 11. Complex impedance plots for the cathodic and anodic reactions between Fe-3.7 mass%C-0.1 mass%S and 49 mass%CaO-51 mass%Al₂O₃ melts at 1673 K. Numbers near the data plots are measurement frequencies.

それらの絶対値が大きいのスラグ中の硫黄濃度が低いからである。

4.2.3 各速度論的パラメーターの検討

本系においても、個々の直流過電圧におけるインピー

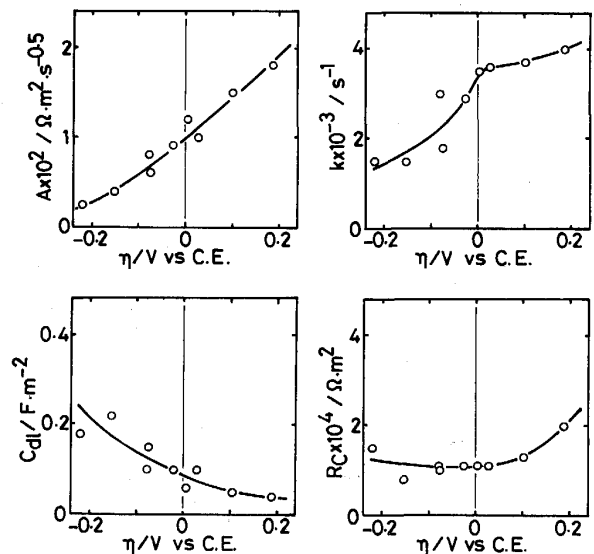


Fig. 12. Overvoltage dependence of factors A , k , double-layer capacitance and charge-transfer resistance in Fe-3.7 mass%C-0.1 mass%S/49 mass% CaO-51 mass%Al₂O₃ system at 1673 K.

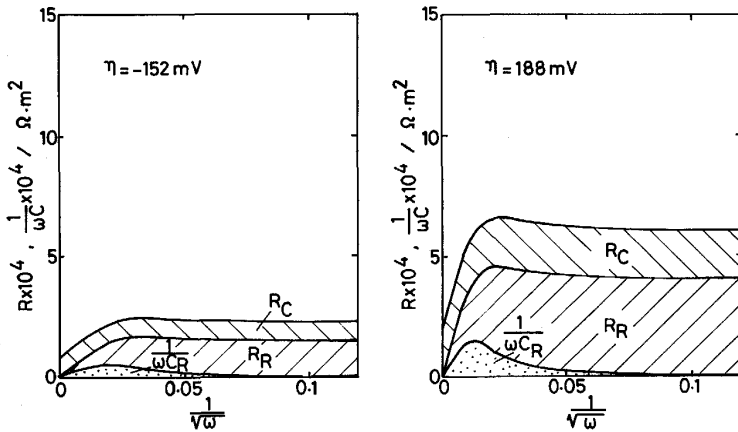


Fig. 13. Dependence of the components of the Faradaic impedance Z_F on $1/\sqrt{\omega}$ ($\omega/2\pi$ = frequency) for the cathodic and anodic reactions between Fe-3.7 mass%C-0.1 mass%S and 49 mass%CaO-51 mass%Al₂O₃ melts at 1673 K.

ダンス軌跡について、電極反応に関連する個々の速度論的因子を、パラメーターフィッティングにより分離して決定した。その各値の直流過電圧依存性を Fig. 12 に示した。因子 A の直流過電圧依存性は、過電圧の増加に伴い単調に、カソード側では減少し、アノード側では増加した。反応速度定数 k は、Cu-S 系での値と比較すると、カソード反応、アノード反応、いずれでもそれぞれ約 4 倍、8 倍の大きさであった。従って、同じ脱硫反応でも Cu から脱硫するよりも Fe から脱硫する速度の方が速く、Fe の酸化速度の方が Cu の酸化速度より速いことがわかる。電気二重層容量は同一スラグ/Cu-S 系での値より、カソード側、アノード側とも小さいので、本系での電気二重層の厚さは Cu-S 系での厚さより、厚いことになる。電荷移動抵抗はカソード、アノード電極反応とも、過電圧の増加と共にやや増加する傾向を示しており、その絶対値は Cu-S 系での値とほぼ同じであった。

このようにして求めたパラメーターから、上述の Cu-S/CaO-Al₂O₃ 系と同様に、電極反応の正味の反応に対するファラディインピーダンス Z_F について評価し、Fig. 13 にその一例を示した。Fig. 13 では、カソード側 -152 mV、アノード側 188 mV での測定結果を取り上げ、本系のカソード反応、アノード反応のファラディインピーダンスの各要素を角周波数に対して表したものである。本系でのファラディインピーダンスは Cu-S 系に比べると、カソード反応で約 $1/2$ – $1/3$ 、アノード反応で約 $1/2$ であった。また本系でもいずれの反応も、高周波数域では、 R_C が大きな割合を占めており電荷移動律速であることを示しているが、低周波数域では、拡散を伴う化学反応に関するインピーダンスの特に抵抗成分 R_R が R_C の約 2 倍と大きな割合を占めており、拡散を伴う化学反応過程が律速であることがわかる。

5. 結 言

鉄鋼製錬のスラグ-メタル間反応に電極インピーダンス法を適用すべく実験した結果、次のことが判明した。

(1) Cu-S/CaO-Al₂O₃ 系、Fe-C-S/CaO-Al₂O₃ 系に本法を適用した結果、スラグ-メタル間に想定した電気的等価回路を構成する各要素、液抵抗 R_{sol} 、電荷移動抵抗 R_C 、電気二重層容量 C_{dl} 、拡散に起因する項 A 、化学反応の速度定数 k をパラメーターフィッティングにより、分離して求めることができた。

(2) 求めたパラメーターを用いて電極反応のファラディインピーダンスの各成分を求めた結果、アノード、カソード反応共、電荷移動に起因する抵抗は拡散を伴う化学反応の抵抗の約 $1/2$ – $1/5$ であることが明らかとなった。

終わりに当たり、本実験遂行に御協力下さった友松和彦(現:藤倉電線)、植田孝太郎(現:ヤマハ発動機)、溝口拓(現:東工大大学院)各工学士に感謝致します。本研究費の一部は鉄鋼基礎共同研究会界面移動現象部会特別研究費(昭和 63 年度)によった。記して感謝致します。

文 献

- 1) 萬谷志郎, 日野光元: 日本金属学会誌, **48** (1984), p. 595
- 2) M. HINO and S. BAN-YA: Proc. 2nd Int. Sympos. on Metall. Slags & Fluxes, ed. by H. A. FINE and D. R. GASKELL, TMS of AIME, Lake Tahoe (1984), p. 669
- 3) M. HINO, T. NITTA, S. CHIDA and S. BAN-YA: Proc. 3rd Int. Conf. on Molten Slags & Fluxes, The Inst. of Metals, Glasgow (1988), p. 286
- 4) 日野光元, 新田智博, 千田 晋, 萬谷志郎: 界面移動現象部会中間報告書(鉄鋼基礎共同研究会界面移動現象部会編) (1989), p. 65
- 5) K. J. VETTERS: Electrochemical Kinetics (1967), Ch. 2, p. 104 [Academic Press]
- 6) S. RAMACHANDRAN, T. B. KING and N. J. GRANT: Trans. AIME, **206** (1956), p. 1549
- 7) 森 一美, 松下幸雄: 鉄と鋼, **38** (1952), p. 531