

# AC インピーダンス法による鉄・スラグ反応の電気化学的解析

上田 康\*

Electrochemical Analysis on Reaction between Iron and Slag by AC Impedance Method

Kou UEDA

**Synopsis** : In order to reveal the kinetic behavior of the anodic reaction between FeO–CaO–SiO<sub>2</sub>(–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) slags and solid iron, the interfacial impedance was measured by using AC impedance method, and factors on kinetics of the electrode reaction such as Warburg parameter and charge transfer resistance were determined.

The measurements were made in the frequency range from 0.01 Hz to 20 kHz at 1623K under an argon gas atmosphere by applying 60 mV DC potential between a working electrode and a counter electrode of iron crucible.

The Warburg parameter and the charge transfer resistance were of the order  $10^{-7} \Omega \text{ m}^2 \text{ s}^{-1/2}$  and  $10^{-7} \sim 10^{-8} \Omega \text{ m}^2$ , respectively. Both of them decreased with the increase of the CaO content in slag when the FeO content was constant and decreased with the addition of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to slag. This result shows that the mass transfer behaves as a rate-control step in the dissolution reaction of iron into FeO–CaO–SiO<sub>2</sub>(–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) slag, as the charge transfer resistance is rather small.

**Key words**: AC impedance method; electrode reaction; interfacial impedance; charge transfer resistance; Warburg impedance; slag metal reaction.

## 1. 緒言

スラグ・メタル界面での反応は、スラグがイオン性融体であるので、電気化学的に進行している。そしてこの反応(電極反応)は界面の物理的条件や物性によって支配され、この界面の挙動を特徴づけるものに界面インピーダンス<sup>1,2)</sup>がある。

界面インピーダンスの測定方法の一つであるACインピーダンス法のスラグ・メタル反応への適用は、反応に関する個々の速度論的パラメータを同時に決定するのに非常に有効であり、近年その手法が開発<sup>3)</sup>されてきた。筆者はこの方法を用いてFeO–CaO–SiO<sub>2</sub>系融体と固体鉄間のアノード反応における界面インピーダンスを測定し、ワールブルグ・パラメータや電荷移動抵抗などの電極反応の速度論的パラメータへのセルの直流電位と温度の影響を明らかにした<sup>4)</sup>。そこで本研究では、スラグ組成を変化させるとともにリンを添加して界面インピーダンスを測定し、速度論的パラメータへのスラグ組成とリンの影響について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 AC インピーダンス法

AC インピーダンス法は交流分極現象を利用した電極反

応の測定方法で、直流分極成分に微小交流成分を重畳し周波数を変化させて界面インピーダンスを測定することにより電極界面に関する情報と同時に、電極反応の速度論的パラメータを得られる特徴がある。

電荷移動に伴う先行・後続反応がなく、かつ反応に関与する物質の移動が拡散のみによって行われる電極反応を考えると、重畳した微小交流成分に対するセルのインピーダンスの等価回路はFig. 1(a)で示される。図に示すようにファラデー・インピーダンス  $Z_F$  は電荷移動過程の速度によって決まる電荷移動抵抗  $R_{ct}$  と物質移動に起因するワールブルグ・インピーダンス  $Z_W$  との直列結合で表わせる。ワールブルグ・インピーダンスは抵抗成分  $R_W$  と容量成分  $C_W$  からなり、 $\sigma$  をワールブルグ・パラメータとすると

$$R_W = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}, \quad \frac{1}{\omega C_W} = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \dots\dots\dots (1)$$

であるので、溶液の抵抗を  $R_{sol}$  とすれば、セルのインピーダンス  $Z$  は次式で与えられる。

$$Z = R_{sol} + \frac{1}{j\omega C_{dl} + \frac{1}{R_{ct} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}}} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $\omega$  は角周波数  $2\pi f$ 、 $j$  は虚数単位である。

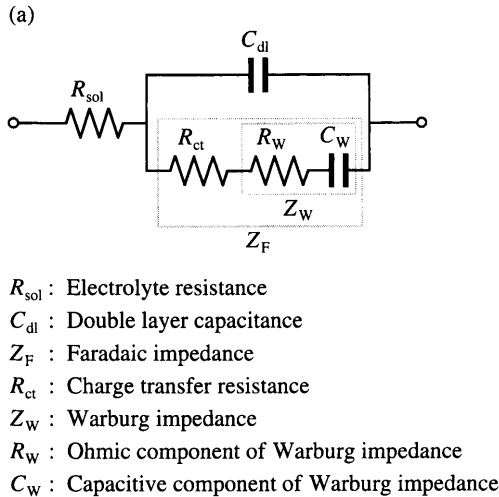


Fig. 1. Equivalent circuit diagram. (a) Cell impedance, (b) measurement.

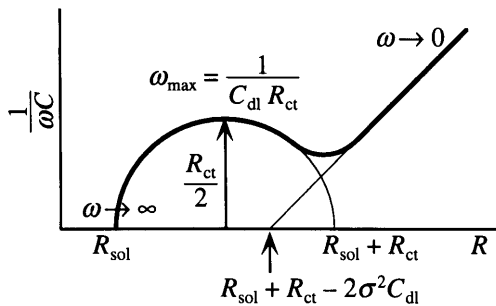


Fig. 2. Complex plane impedance diagram for electrode reaction.

測定されたセルのインピーダンスは Fig. 1(b) に示すように抵抗  $R$  と容量  $C$  の直列等価回路で表されるので、求めた抵抗  $R$  とリアクタンス  $1/\omega C$  を複素数平面にプロットして複素平面インピーダンス図を描くと、Fig. 2 に示すように低周波数域での傾き 1 をもつ直線部と高周波数域での  $R_{ct}/2$  を半径とする半円部によって形成される軌跡を示す。このプロットした図形から、 $R_{sol}$ 、 $R_{ct}$ 、 $C_{dl}$ 、 $\sigma$  の値を求めることができる。

### 2.2 実験装置

スラグ・メタル界面のインピーダンス測定に用いたセルの概略と測定装置を Fig. 3 に示す。スラグ容器には  $30 \times 10^{-6} \text{ m}^3$  の鉄るつぼを使用しこれに対極とした。作用極には直径  $1 \times 10^{-3} \text{ m}$  の鉄線 (Fe 電極) と 0.005 mass% のリンを含む直径  $3.2 \times 10^{-3} \text{ m}$  の鉄 (Fe-P 電極) を使用した。このときの作用極と対極の電極の面積比は約 1:200 以上となるので対極側の界面インピーダンスは無視できる。本実験では高温のため標準電極や参照電極を設置することができなかったため、対極を基準にした作用極の直流電位 (以下、

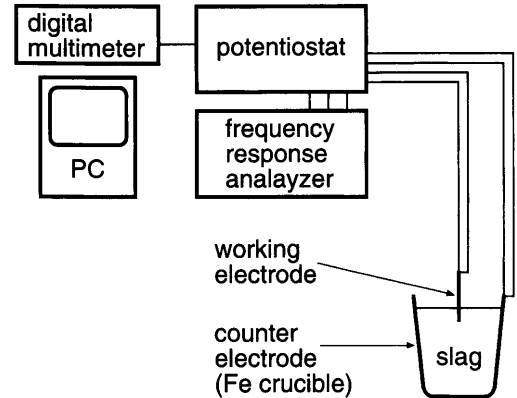


Fig. 3. Cell assembly and measurement circuit.

セルの直流電位とする) を定めて測定を行った。

本実験の測定回路は Hino ら<sup>5)</sup> を参考に作製したが、 $\text{FeO-CaO-SiO}_2$  系融体ではワールブルグ・インピーダンスが低くなり、1 Hz 以下での測定が必要となるので、インピーダンスアナライザに替えて周波数特性分析器 (エヌエフ回路設計ブロック 5020) を使用した。ポテンシostat (東方技研 2001) の電圧モニター出力 (作用極と対極間の電圧) と電流モニター出力 (セルに流れる電流) を周波数特性分析器で測定して、電流を基準とした電圧の大きさすなわちインピーダンスを求めた。また、リード線の抵抗がインピーダンスの測定値に含まれないように作用極と対極のリード線を電圧測定用と電流用に分離した点も異なる。周波数特性分析器はデジタル・フーリエ積分法<sup>6)</sup> を用いるので、各周波数での測定時間は測定周波数に反比例する。セルに流れる直流電流は周波数を変化させる間に発振器の出力を停止してデジタルマルチメーターにより測定を行った。これらの機器の制御とデータの読み取りはパーソナルコンピュータで行った。

セルの加熱にはシリコニット炉を使用した。加熱炉の炉心管は内径 0.07 m 長さ 1 m のアルミ管で、その上下端に水冷キャップを取り付け気密に保ちアルゴンガス雰囲気とした。炉心管の内側には雑音を防ぐためのシールドに厚さ  $0.3 \times 10^{-3} \text{ m}$  の鉄の筒を設置した。

スラグはシュウ酸第一鉄を鉄るつぼ中で分解して得た  $\text{FeO}$  と  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  および  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  を所定の割合に混合し 1673 K で溶解して作成した。測定後のスラグをアルカリ溶融後 ICP 発光分光法により Fe, Ca, Si, P を定量して酸化物に換算して求めた組成を Table 1 に示す。

### 2.3 実験操作

鉄るつぼに予め溶製したスラグ約 100 g を入れ、加熱炉内の均熱帯に置いて、アルゴンガス雰囲気中で加熱溶解をした。実験温度に到達後、カセットメーターにより作用極をスラグに浸漬して、セルの直流電位に重畳する 10 mV の正弦波の周波数を 20 kHz から 0.01 Hz そしてまた 20 kHz まで変化させてインピーダンスの測定を行った。セルの直流

Table 1. Chemical composition of slags.

slag	mass%			
	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
A	38.7	21.8	37.2	
B	40.1	25.7	32.5	
C	38.1	30.4	28.9	
D	28.8	28.4	38.9	2.9
E	29.6	32.5	33.8	3.5

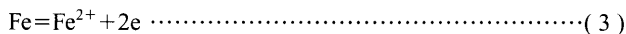
電位は60 mVで、測定温度は1623Kであった。

電極のリード線は電流用と電圧測定用とに分けて互いに接近させて配線をしているが、これらのリード線は自己インダクタンスを持つため、電流用リード線に交流を流すと電磁誘導により電圧測定用リード線に起電力が発生する。この起電力はセルのインピーダンスの測定値に直列に接続されたインダクタンス成分として現れるので、リアクタンス成分の測定値よりこのインダクタンスを求めて補正を行った。

実験に先立ち、室温でダミーセルを用いてインピーダンスの測定を行い、リード線の抵抗が測定値に含まれていないことと、2kHz以下ではダミーセルに対応した周波数特性応答であることを確認した。2kHz以上では、抵抗成分の増加とリアクタンス成分の減少が多少認められた。

### 3. 結果と考察

本実験でのアノード反応は、Hinoら<sup>5,7)</sup>や永田ら<sup>8)</sup>による酸化鉄の電極反応の研究やDicksonとDismukes<sup>9)</sup>の電流効率の測定結果と、作用極で鉄が溶解していることから、次式で示す反応であると考えられる。



Fe電極とスラグBのアノード反応のセルのインピーダンスの抵抗成分とリアクタンス成分をFig. 4に示す。Fig. 4(a)の矢印は周波数の変化の方向を示したもので、周波数を20kHzから0.01Hzまで下げたときの抵抗成分の値と0.01Hzから20kHzまで上げたときの値に差がある。これは、電極反応の進行に伴って抵抗成分が増加するためと、測定時間が周波数に反比例して長くなるためである。また、抵抗成分は10Hz付近から周波数が低くなると増加しているが、測定に時間がかかる低周波数域では、抵抗成分の周波数依存性が周波数を下げながら測定したときには大きくなり、周波数を上げながら測定したときには小さくなる。そこで、反応の進行に伴う抵抗成分の増加の影響を除くために、各周波数における平均値をとって測定値とした。一方、リアクタンス成分はFig. 4(b)に示すように周波数を下げたときも上げたときもほぼ同じ値を示し、10Hz付近から周波数が低くなると容量性のリアクタンスが増大してい

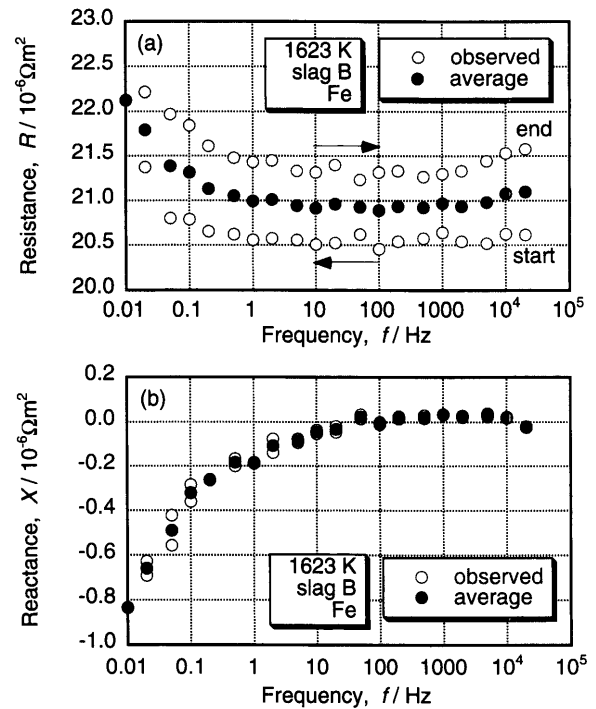


Fig. 4. Frequency response of cell impedance. (a) Resistance, (b) reactance.

る。

10Hz付近からの低周波数域での抵抗成分とリアクタンス成分の変化量を比較すると、0.05Hz付近まではほぼ同じ量であるが、0.05Hz以下では抵抗成分のほうが大きくなっている。測定に用いた周波数特性分析器はセルの直流電位に重畳する交流の最初の1周期で電圧を、次の1周期で電流を測定してインピーダンスを求めるので、前述のように抵抗成分が反応の進行に伴って増加をする場合、測定に時間がかかる低周波数域では、電圧を測定したときの電流が電流を測定したときの値より大きくなるので、抵抗成分は実際の値より大きくなる。そして、その差は0.01Hzと0.02Hzで顕著になる。また、抵抗成分とリアクタンス成分は20Hz以上では周波数によらずほぼ一定であるので、20Hzから0.05Hzの測定値を用いてパラメータフィッティングを行い電荷移動抵抗やワールブルグ・パラメータなどを求めた。

セルのインピーダンスの測定結果の一部をFig. 5に複素平面インピーダンス図を用いて示す。Fig. 5(a)はスラグBとFe電極、Fig. 5(b)はスラグEとFe電極で測定した結果である。図に示すように0.01Hzと0.02Hzを除いた測定値は計算値とほぼ一致し、10Hz以下の周波数では傾きが1に近い直線を示しアノード反応に関与する物質の移動に起因するワールブルグ・インピーダンスが認められる。一方電荷移動抵抗はかなり小さく半円の一部が計算値でわずかに認められる。このことは式(3)で示す鉄の溶解反応の律速段階が物質移動過程であることを示している。また、電気二重層容量はどの試料でも $10^4 \sim 10^5 \text{ F m}^{-2}$ オーダーの

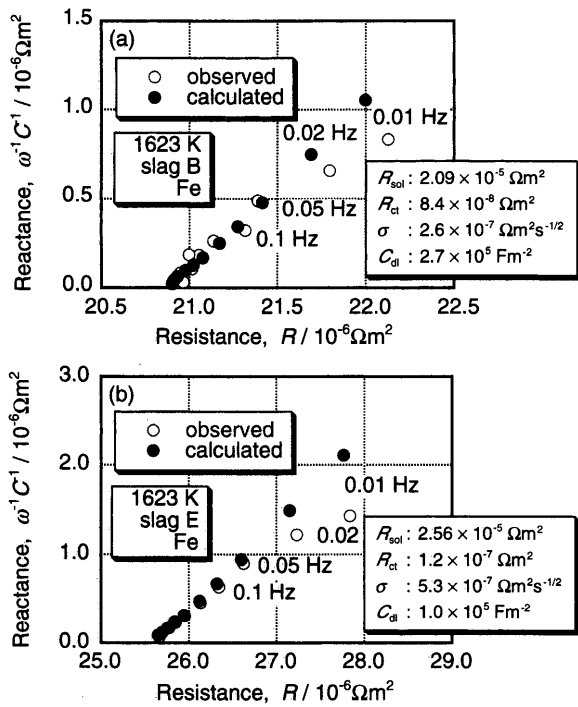


Fig. 5. Complex plane impedance diagram of cell impedance at various slag.

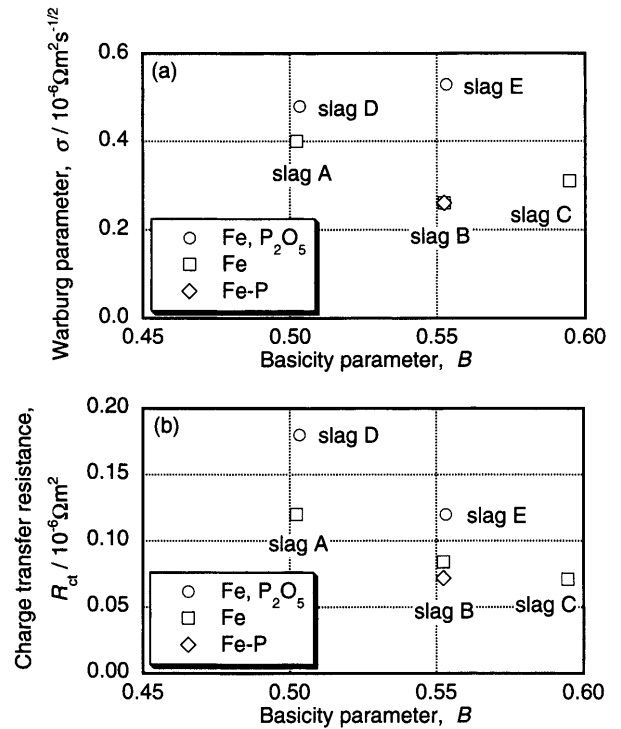


Fig. 7. Variation of (a) Warburg parameter and (b) charge transfer resistance with basicity parameter *B*.

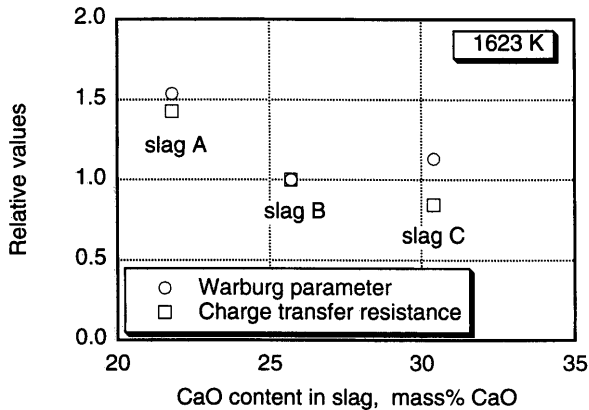


Fig. 6. Variation in relative values of Warburg parameter and charge transfer resistance with CaO content in slag.

極めて大きな値を示したが、これは FeO の添加の影響<sup>10)</sup>と拡散容量の寄与<sup>11)</sup>のためであると思われる。

Fe 電極を用いてスラグの FeO 濃度を 40 mass% 一定として CaO 濃度を変化させたときのワールブルグ・パラメータと電荷移動抵抗を スラグ B での値を基準にした相対値で Fig. 6 に示す。セルに流れる直流電流を用いて求めた作用極界面の分極による電位差が スラグ B では 11 mV とスラグ A の 10 mV や スラグ C の 9 mV より高いことや測定誤差を考慮すると、ワールブルグ・パラメータと電荷移動抵抗は CaO の増加により減少する傾向を示している。

Fe 電極と P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を添加した スラグ D, E および Fe-P 電極と スラグ B でのアノード反応のワールブルグ・パラメータと電荷移動抵抗をそれぞれ Fig. 7(a) と (b) に示す。スラ

グ D, E の FeO 濃度はスラグ A, B, C に比べて 10 mass% ほど低いので、CaO 濃度ではなくスラグの化学的な機能を評価する指標の *B* 値<sup>12)</sup>を用いた。*B* 値は次式で示され、

$$B = 0.72X_{\text{FeO}} + 1.00X_{\text{CaO}} - 0.10X_{\text{P}_2\text{O}_5} \dots\dots\dots(4)$$

スラグ成分のモル分率の係数は CaO を 1 に SiO<sub>2</sub> を 0 に正規化した相対的な酸素供与能力を示している。図に示すように、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を添加したスラグ D, E では、添加しないスラグに比べてワールブルグ・パラメータも電荷移動抵抗も大きくなっている。このことはスラグに P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を添加するとアノード反応の生成物である鉄イオンの反応界面からの離脱が遅くなることを示している。

また、スラグ B での Fe 電極と Fe-P 電極のワールブルグ・パラメータと電荷移動抵抗には明確な差が認められない。

#### 4. 結言

AC インピーダンス法を用いて固体鉄と FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> (-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 系融体間のアノード反応における界面インピーダンスの測定を行い、以下の結果を得た。

(1) ワールブルグ・インピーダンスに比べて電荷移動抵抗は小さく、鉄の溶解反応は物質移動過程が律速段階であることが明かとなった。

(2) CaO の増加によりワールブルグ・パラメータと電荷移動抵抗は減少した。

(3) スラグに $P_2O_5$ を添加するとワールブルグ・パラメータと電荷移動抵抗は増加した。

(4) 鉄電極への本実験程度のリンの添加では影響は認められない。

#### 文 献

- 1) M.Sluyters-Rehbach: *Pure Appl. Chem.*, **66** (1994), 1831.
- 2) 藤嶋 昭, 相澤益男, 井上 徹: 電気化学測定法 (上), 技報堂出版, 東京, (1984), 209.
- 3) S.Ban-ya and M.Hino: *J. Jpn. Inst. Met.*, **48** (1984), 595.
- 4) K.Ueda: *J. Jpn. Inst. Met.*, **66** (2002), 123.
- 5) M.Hino, Y.Hirayama, T.Nitta and S.Ban-ya: *ISIJ Int.*, **32** (1992), 43.
- 6) 逢坂哲彌, 小山 昇, 大坂武男: 電気化学法基礎測定マニュアル, 講談社サイエンティフィク, 東京, (1989), 157.
- 7) M.Hino, T.Nitta, S.Chida and S.Ban-ya: Proc. 3rd Int. Conf. on Molten Slags and Fluxes, Inst. Met., London, (1988), 286.
- 8) K.Nagata, T.Kawashima, K.S.Goto: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 2056.
- 9) W.R.Dickson and E.B.Dismukes: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **224** (1962), 505.
- 10) Y.Ohmori and N.Ohtani: *Denki Kagaku*, **27** (1959), 161.
- 11) K.Ogino and S.Hara: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **12** (1973), 711.
- 12) K.Morinaga: *Shigen-to-Sozai*, **111** (1995), 969.