

AC インピーダンス法による固体鉄のスラグへの溶解反応の電気化学的解析¹

Electrochemical Analysis on Dissolution of Solid Iron into Slag by AC Impedance Method

上田 康**

Kou UEDA**

In order to reveal the kinetic behavior of the anodic reaction between FeO-CaO-SiO₂ 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 1573, 1623 and 1673K under an argon gas atmosphere by applying 20 to 60 mV DC potential between a working electrode and a counter electrode of iron crucible.

The Warburg parameter decreased with the increase of the supplied DC potential, and the charge transfer resistance decreased with the increase of temperature. These results show that the mass transfer behaves as a rate-control step in the dissolution reaction of iron into FeO-CaO-SiO₂ slag, as the charge transfer resistance is rather small.

Key words : AC impedance method, electrode reaction, interfacial 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。そしてその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^[1]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^[2]されてきたが、FeO-CaO-SiO₂系融体と固体鉄間の反応については測定と解析がほとんど行われていない。本研究ではこの系のアノード反応における界面インピーダンスを AC インピーダンス法を用いて測定し、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を求めて、反応速度論的な挙動を明らかにした。

2. 実験

¹ 日本金属学会誌 第66巻 第3号(2002) 123-126 の内容に加筆・修正をした。

** 松山市文京町3番 愛媛大学大学院理工学研究科物質生命工学専攻機能材料工学コース

** Materials Science and Biotechnology, Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, Matsuyama, Japan.

平成 19 年 8 月 31 日 受付, 平成 19 年 10 月 31 日 受理

2.1 AC インピーダンス法

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 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、 σ をワールブルグ・パラメータとすると

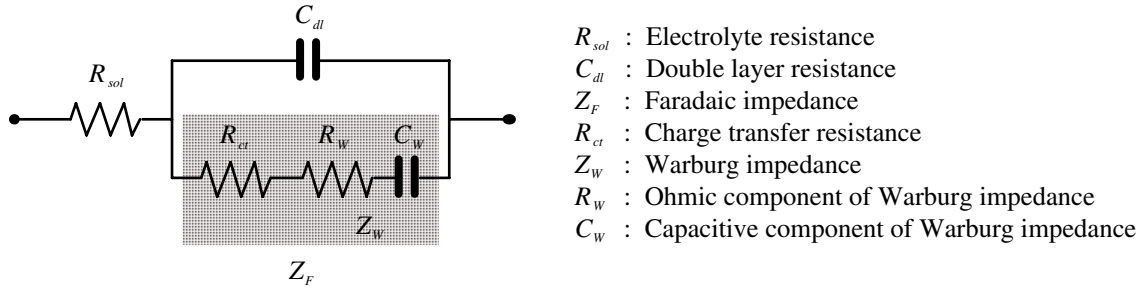


Fig. 1 Equivalent circuit diagram.

$$R = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}, \quad \frac{1}{\omega C_w} = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (1)$$

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。

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

ここで、 ω は角周波数 $2\pi f$ 、 j は虚数単位である。

測定されたセルのインピーダンスは抵抗 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

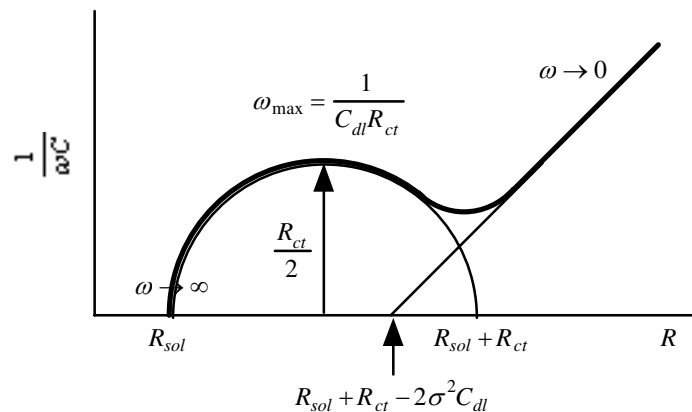


Fig. 2 Complex plane impedance diagram for electrode reaction.

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 $R_c/2$ 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} , σ の値を求めることができる。

2.2 実験装置

スラグ容器には 30cm^3 の鉄るつぼを使用しこれを対極とした。作用極には直径 1mm の鉄線を使用し浸漬深さは 5mm とした。このときの作用極と対極の電極の面積比は約 1:200 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、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 *et al.*^[3]を参考に作製したが、FeO-CaO-SiO₂系融体ではワールブルグ・インピーダンスが低くなり、1Hz 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。ポテンショスタット（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^[4]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、炉心管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 0.3mm 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 FeO と CaCO₃ および SiO₂ を所定の割合に混合し 1673K で溶解して作成した。測定後のスラグをアルカリ熔融後 ICP 発光分光法により Fe, Ca, Si を定量して酸化物に換算して求めた組成を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical composition of slags.

Slag	FeO / mass%	CaO / mass%	SiO ₂ / mass%
A	38.7	21.8	37.2
B	40.1	25.7	32.5
C	38.1	30.4	28.9

2.3 実験操作

鉄るつぼに予め溶製したスラグ約 100g 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表面から 5mm 浸漬して、セルの直流電位に重畳する 10mV の正弦波の周波数を 20kHz から 0.01Hz そしてまた 20kHz まで変化させてインピーダンスの測定を行った。セルの直流電位の範囲は 20mV から 100mV で、測定温度は 1573, 1623 および 1673K であった。

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 *et al.*^[3,5]や永田ら^[6]による酸化鉄の電極反応の研究や Dickson and

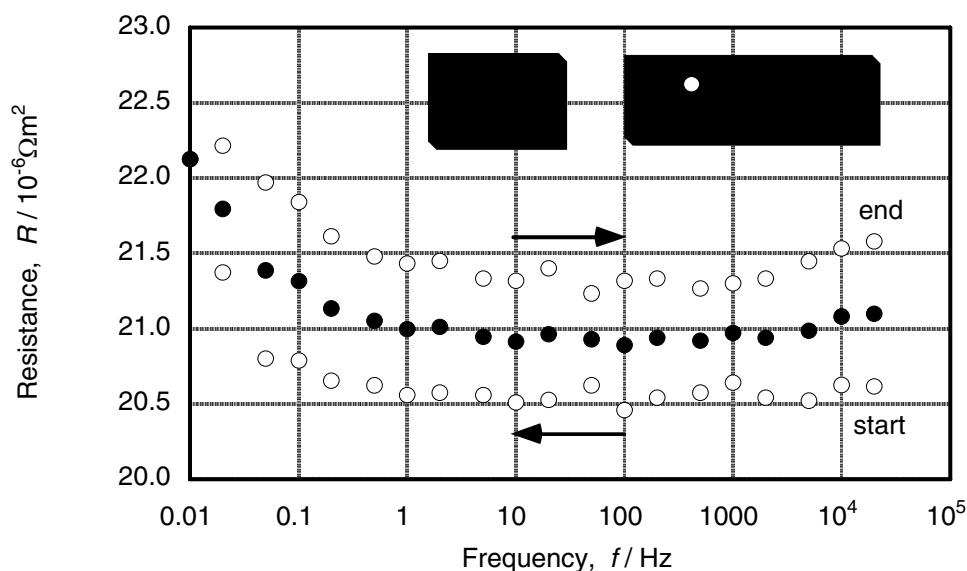


Fig. 3 Frequency response of resistance of cell impedance.

Dismukes^[7]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。



1623K でセルの直流電位が 60mV として測定したスラグ B のインピーダンスの抵抗成分を Fig. 3 に示す。図中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り、この差はセルの直流電位が高くなるほど大きくなっている。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をしているが、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増大して容量性のリアクタンスを示している。

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は、セルの直流電位が高くなるほど減少する傾向を示している。こ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 付近まではいずれのセルの直流電位でも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例を Fig. 4 に複素平面インピーダンス図を用いて示す。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

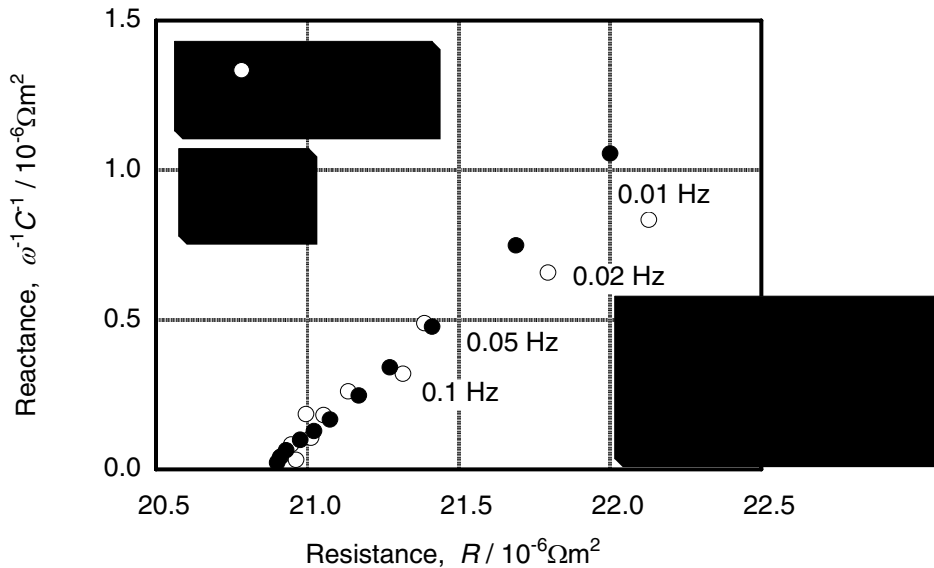


Fig. 4 Complex phase impedance diagram of cell impedance.

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。Hino *et al*^[41]のCaO-SiO₂-Al₂O₃系でのFeのアノード反応の測定値と比較すると、本実験のスラグの抵抗と界面インピーダンスは1桁ほど小さくなっている。これは本実験のスラグがFeOを含んでいるためと考えられる。また、電気二重層容量はどの試料でも10⁵Fm²オーダーの極めて大きな値を示したが、これはFeOの添加の影響^[8]と拡散容量の寄与^[9]のためであると思われる。

セルのインピーダンスの軌跡のx軸との切片から求めたスラグの1573K、1623Kおよび1673Kでの導電率はそれぞれ約53Sm⁻¹、60Sm⁻¹および70Sm⁻¹である。これらの値は足立と荻野^[10]の結果と比較して低い値を示している。

1623Kでのセルの直流電位がワールブルグ・パラメータと電荷移動抵抗への影響をスラグBについてFig. 5, 6に示す。インピーダンスと同時に測定したセルに流れる直流電流を用いてスラグの抵抗による電圧降下分を補正した作用極界面の分極による電位差は、セルの直流電位が20mVのとき7mV、

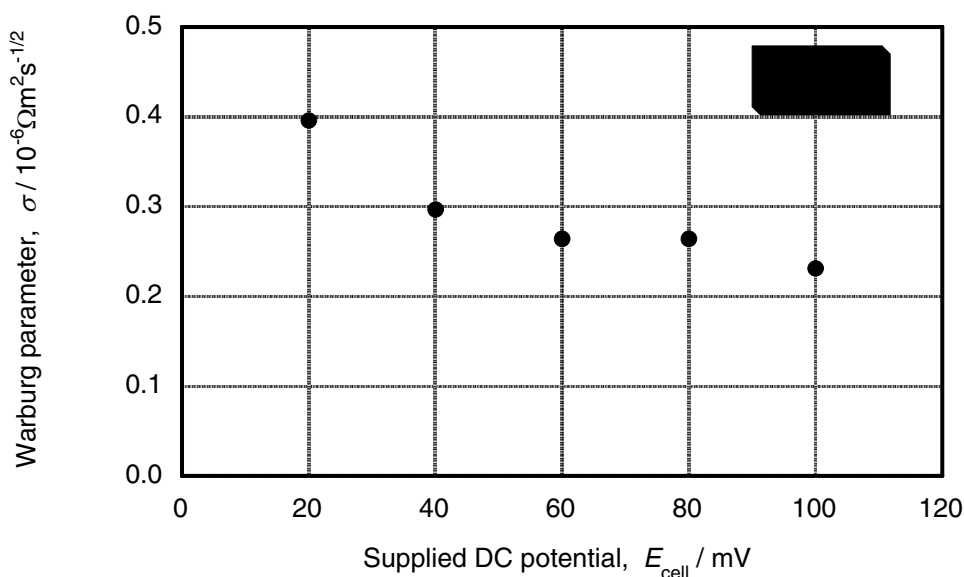


Fig. 5 Effect of supplied DC potential on Warburg parameter.

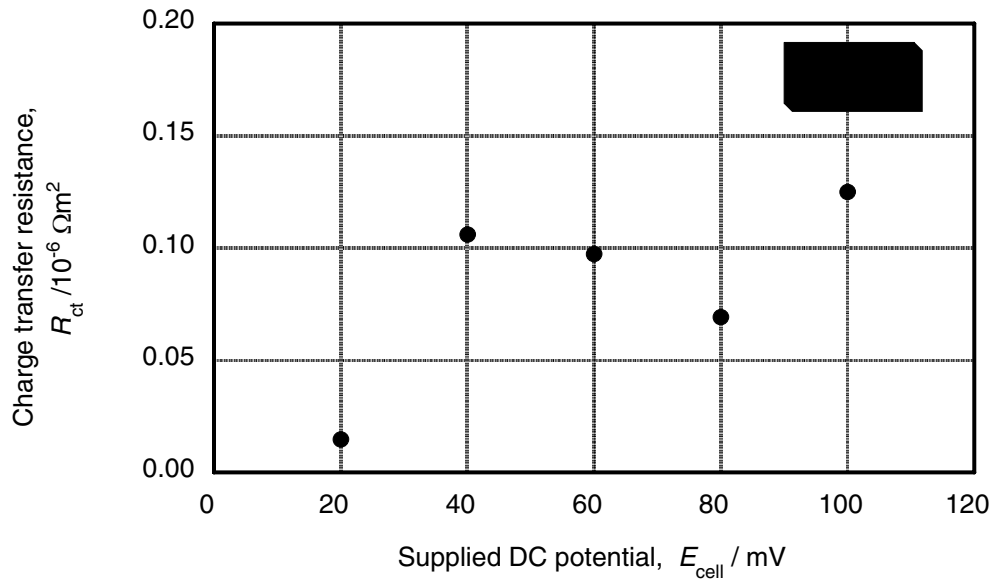


Fig. 6 Effect of supplied DC potential on charge transfer resistance.

100mV のとき 17mV 程度であった。ワールブルグ・パラメータはセルの直流電位が高くなると減少している。このことは、鉄の溶解反応の推進力であるセルの直流電位が増加することによって、反応の生成物である Fe^{2+} イオンの反応界面からの離脱が速くなったことを示している。また、電荷移動抵抗は、測定値がばらついていた 20mV の点を除けばセルの直流電位によらずほぼ一定値を示している。

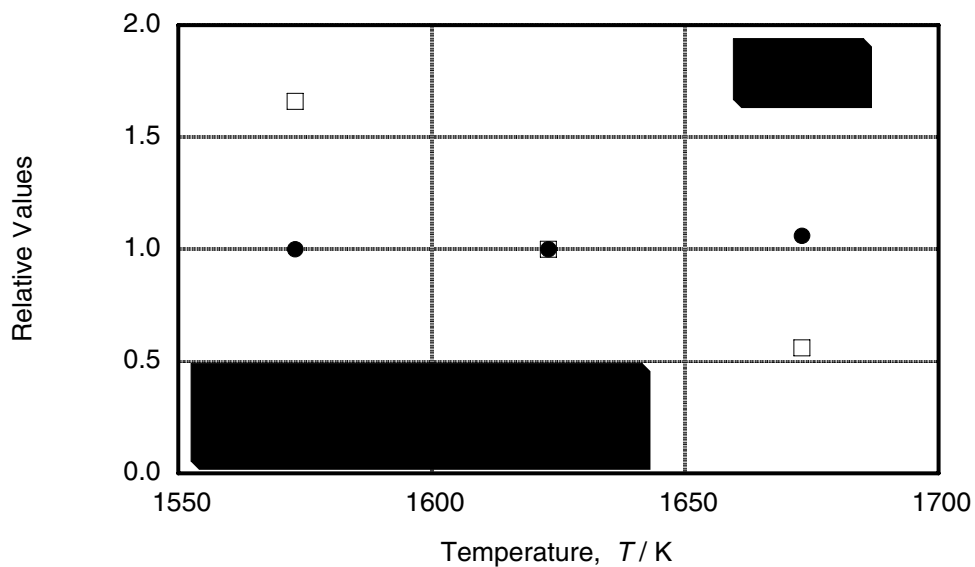


Fig. 7 Temperature dependence of Warburg parameter and charge transfer resistance.

スラグ B について温度を 1573, 1623, 1673K と変えたときのワールブルグ・パラメータと電荷移動抵抗の変化を 1623K での値を基準にした相対値で Fig. 7 に示す。ワールブルグ・パラメータはほぼ一定であるが、電荷移動抵抗は温度の上昇に伴って大きく減少をしている。

1623K でスラグの FeO 濃度を 40mass% 一定として CaO 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. 8 に示す。セルに流れる直流電流を用

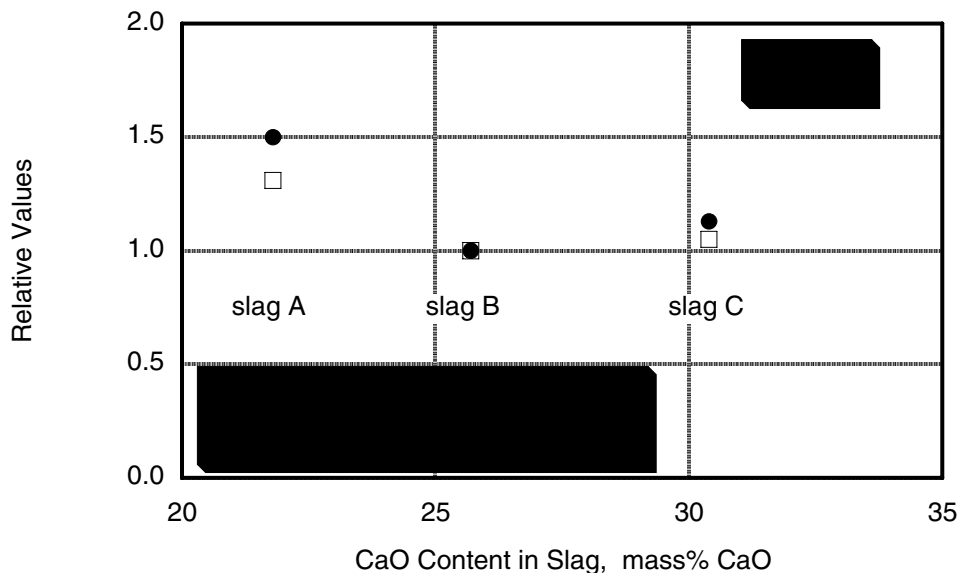


Fig. 9 Variation in relative values of Warburg parameter and charge transfer resistance with CaO content in slag.

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 12mV とスラグ A とスラグ C の 10mV 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。

3. まとめ

AC インピーダンス法を用いて固体鉄と FeO-CaO-SiO₂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らかとなった。
- (2) セルの直流電位の増加によりワールブルグ・パラメータは減少するが、電荷移動抵抗は一定であった。
- (3) 温度の上昇により電荷移動抵抗は減少した。
- (4) 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。

4. 引用文献

- [1] M. Sluyters-Rehbach: Pure & Appl. Chem., **66**(1994), pp.1831-1891.
- [2] 萬谷志郎, 日野光元: 日本金属学会誌, **48**(1984), pp.595-603.
- [3] M. Hino, Y. Hirayama, T. Nitta and S. Ban-ya: ISIJ International **32**(1992) pp.43-49.
- [4] 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), pp.157-173.
- [5] M. Hino, T. Nitta, S. Chida and S. Ban-ya: Ploc. 3rd Inter. Conf. on Molten Slags and Fluxes, (The Inst. of Met. 1988) pp.286-289.
- [6] 永田和宏・川島健・後藤和弘: 鉄と鋼, **72**(1986), pp.2056-2063.
- [7] W. R. Dickson and E. B. Dismukes: Trans. Metall. AIME, **224**(1962), pp.505-511.
- [8] 大森康男・大谷南海男: 電気化学, **27**(1959), pp.161-171.

- [9] 荻野和巳・原茂太: 日本金属学会報, **12**(1973), pp.711-719.
- [10] 足立彰・荻野和巳: 溶融塩, **4**(1961), pp.151-173.