日本金属学会誌 第49巻 第12号 (1985) 1088-1092

CaF₂-CaO-Fe_tOおよびCaCl₂-CaO-Fe_tO融体中のFe_tOの活量

Federico Chavez* 井 上 亮**

水 渡 英 昭** 大 谷 正 康**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 12 (1985), pp. 1088-1092

Activity of Iron Oxide in CaF₂-CaO-Fe_tO and CaCl₂-CaO-Fe_tO MeltsFederico Chavez*, Ryo Inoue**, Hideaki Suito**
and Masayasu Ohtani**

The EMF method by solid electrolyte (ZrO₂+9 mol%MgO) was used for the determination of the activity of Fe_tO in CaF₂-CaO-Fe_tO (1673-1733 K) and CaCl₂-CaO-Fe_tO (1623-1673 K) systems. No appreciable effect on the Fe_tO activity was found, when Fe_tO was replaced by CaF₂ or CaCl₂ at a constant CaO content. The Fe³⁺/Fe²⁺ ratio, on the other hand, was found to increase with increasing CaF₂ content and to decrease with increasing CaCl₂ content at a constant CaO content.

(Received July 30, 1985)

Keywords : solid electrolyte, CaF₂, CaCl₂, activity of Fe_tO, Fe³⁺/Fe²⁺ ratio

I. 緒 言

近年、鉄鋼製錬において、溶銑予備処理および取鍋精錬のフラックスとして、弗化物および塩化物を含むフラックスが使用されている。スラグ-メタル間のりんおよび硫黄の分配比に関してはCaF₂とCaCl₂の相違が報告⁽¹⁾⁻⁽³⁾されており、実操業で石灰系フラックスを用いた溶銑予備処理では、CaF₂とともにCaCl₂を添加することにより高い脱りん率、脱硫率が得られている⁽⁴⁾。CaF₂-CaO-Fe_tO系スラグ中のFe_tOの活量係数はCaF₂濃度の高い領域で著しく高くなる結果が従来報告されている⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾。Iwaseら⁽⁹⁾は固体電解質を用いた起電力法により、CaCl₂-CaO-Fe_tO系スラグ中のFe_tOの活量係数を1473 Kで求めている。

本研究の主な目的はCaF₂-CaO-Fe_tOおよびCaCl₂-CaO-Fe_tO系スラグの広い組成範囲内で、固体電解質(ZrO₂-9 mol%MgO)を用いた起電力法により、Fe_tOの活量係数を同一温度(1673 K)で測定し、従来、岩瀬ら⁽⁷⁾⁽⁹⁾が異なった温度で測定したFe_tOの活量に及ぼすCaF₂とCaCl₂の相違を同一温度について明らかにすることである。

II. 実験方法

本研究ではCaF₂-CaO-Fe_tOおよびCaCl₂-CaO-Fe_tO系スラグ中のFe_tOの活量をつぎの酸濃濃電池により測定した。

Mo/Mo, MoO₃|ZrO₂(MgO)|Fe(Ag), (FeO)/Fe (1)
固体電解質は日本化学陶業製のZrO₂(+9 mol%MgO)を

用い、その外径、長さはそれぞれ6 mm, 50 mmである。Fig.1に示すごとく、ZrO₂セメント(住友化学製sumi-ceram-S-301)を用いてMo棒(φ2 mm)とZrO₂とを固定した。標準極としては0.5 gのMo+MoO₃(重量比3:1)混合物を用いた。Fig.1に示すセルはIwaseらがさきに報告⁽⁷⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾したものと同様のものである。スラグ(15~20 g)、メタル(Ag, 純度99.96%, 25 g)を純鉄るつぼ中でSiC抵抗炉を用いて溶解した。温度制御は±2 Kで約4 cmの均熱帯が得られた。測温には純銅(m.p.: 1356 K)を用いて補正を行ったPt/Pt-13%Rh熱電対を用いた。実験温度はCaF₂-CaO-Fe_tO系では1673, 1733 K, CaCl₂-CaO-Fe_tO系

Fig.1 Experimental design for cell: Mo/Mo, MoO₃|ZrO₂+9 mol%MgO|Fe(Ag), (FeO)/Fe.

* ESIQIE, Metallurgy Division, National Polytechnic Institute of Mexico

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

では 1623, 1673 K である. Ar ガスを P₂O₅ により脱水後, Mg チップ (773 K) により脱酸し, 1.2×10^{-2} m/s で炉内に導入した. 測定起電力は内部抵抗 1 M Ω の電位計で自動記録させた. その精度は ± 0.5 mV である. 一定の起電力が得られるまでの時間は 10~30 s であった. しかし後述するが, Fe₂O 濃度の高いスラグでは ZrO₂ の溶解が認められたので, 純 Fe₂O 系では 1 回毎に新しいスラグ試料および ZrO₂ を使用した. その他のスラグ系では 2~3 回 (計 120~180 s) 使用した. スラグのサンプリングは石英管を用い, He ガスを吹き付け急冷した. 純 Fe₂O 系試料中に SiO₂ が認められなかったことから, スラグと石英管との反応はないことが確かめられた.

スラグ組成は以下の方法により化学分析で決定した.

Fe²⁺ は 3% 以上では重クロム酸カリウム滴定法 (JIS-M-8213), 3% 未満では 1, 10-フェナントロリン吸光光度法⁽¹¹⁾を用いて定量した. 全鉄濃度は 3% 以上では SnCl₂ 還元重クロム酸滴定法 (JIS-M-8212), 3% 未満では塩酸ヒドロキシルアミン還元 1, 10-フェナントロリン吸光光度法 (JIS-M-8850) により求めた. このさい, CaF₂ 濃度が 80% 以上の酸難溶性試料については, SiO₂ とともにアルカリ融解する方法も試みたが, 定量結果に差は認められなかった. Ca は EDTA 直接滴定法 (JIS-M-8221), F は La-アリザリンコンプレキソン吸光光度法 (JIS-K-0101), Cl は硝酸銀滴定法⁽¹²⁾, ZrO₂ は 1% 以上ではマンデル酸による重量法⁽¹³⁾, 1% 未満ではキシレノールオレンジ吸光光度法 (JIS-G-1232) により定量した. CaF₂ を含む試料に対しては SiO₂ とともにアルカリ融解する方法を併用した.

III. 結果および考察

スラグ中の液体基準の Fe₂O の活量, $a_{\text{Fe}_2\text{O}}$ は式 (2) より求められる.

$$RT \ln a_{\text{Fe}_2\text{O}(l)} = -2F(E - E_0) \quad (2)$$

ここで $E(V)$ は測定されるスラグの起電力, $E_0(V)$ は純粋な Fe₂O の起電力である. R, F はそれぞれ気体定数, ファラデー定数である.

Table 1 に Fe₂O, Fe₂O-CaO, CaF₂-CaO-Fe₂O および CaCl₂-CaO-Fe₂O 系スラグの EMF, スラグ組成および実験温度を与える.

1. 純 Fe₂O

Table 1 に与える純粋な Fe₂O における起電力値と温度から式 (3) の反応の標準生成エネルギー ΔG° が式 (4) の関係より求まる.

$$\Delta G^\circ = -2F(E_0 - E_t) + \Delta G_t^\circ \quad (4)$$

本研究では Mo/MoO₂ を標準極として用いているので, $1/2\text{Mo}(s) + 1/2\text{O}_2 = 1/2\text{MoO}_2(s)$ の反応の標準エネルギー, ΔG_t° として $\Delta G_t^\circ = -288.1 + 0.0846 T$ (kJ)⁽¹⁴⁾ の値を用いた. E_t は Fe-Mo 間の熱起電力である.

Table 1 Slag compositions and observed EMF.

No.	Temp. (K)	EMF (mV)	Slag composition (mass%)					
			FeO	Fe ₂ O ₃	CaF ₂	CaCl ₂	CaO	ZrO ₂
Fe ₂ O								
11	1660	61.2	90.64	8.41	—	—	—	0.95
12	1676	64.0	91.06	7.68	—	—	—	1.26
13	1701	71.1	91.32	7.38	—	—	—	1.30
14	1732	78.2	92.32	6.68	—	—	—	1.00
CaO-Fe ₂ O								
21	1673	83.9	71.72	9.91	—	—	12.85	5.52
22	1673	92.8	59.45	12.72	—	—	22.91	4.92
23	1673	102.4	58.38	13.72	—	—	27.70	0.20
24	1673	98.6	58.26	14.94	—	—	22.97	3.83
25	1673	97.9	56.50	16.15	—	—	27.03	0.32
26	1673	99.8	60.73	15.81	—	—	22.91	0.55
CaF ₂ -CaO-Fe ₂ O								
31	1673	103.2	49.53	13.40	8.37	—	27.41	1.29
32	1673	104.1	43.43	12.43	15.81	—	27.62	0.71
33	1673	105.6	34.12	11.57	26.36	—	26.86	1.08
34	1673	99.4	45.15	13.88	14.47	—	23.33	3.16
35	1673	104.0	35.80	12.87	27.01	—	21.60	2.72
36	1673	106.9	20.96	9.29	45.34	—	22.20	2.21
41	1673	92.3	4.24	2.27	84.44	—	7.20	1.84
42	1673	114.8	9.06	4.77	72.37	—	11.92	1.88
43	1673	114.4	13.57	6.88	61.12	—	16.49	1.94
46	1733	138.9	0.42	0.07	99.51	—	0	—
47	1733	188.0	0.64	0.42	94.03	—	4.90	—
48	1733	204.5	1.12	0.68	89.71	—	8.49	—
49	1733	246.8	1.54	0.68	81.51	—	16.27	—
CaCl ₂ -CaO-Fe ₂ O								
51	1673	104.9	49.11	11.44	—	13.42	26.03	—
52	1673	104.9	42.49	9.85	—	23.69	23.97	—
53	1673	106.7	38.84	9.09	—	29.36	22.61	0.10
54	1673	99.5	48.24	11.27	—	20.30	20.19	—
55	1673	100.4	36.89	8.48	—	39.15	15.48	—
56	1673	100.5	28.77	6.15	—	50.92	14.01	0.16
61	1623	158.1	3.35	0.96	—	93.53	2.16	—
62	1623	131.5	6.84	1.87	—	86.39	4.91	—
63	1623	105.9	10.18	2.52	—	79.55	7.75	—
64	1623	88.0	13.86	3.38	—	71.01	11.60	0.15

Fig. 2 に純 Fe₂O の EMF および E_t と温度との関係を示す. Fig. 2 に示した Iwase ら⁽¹⁰⁾ の値と比べて傾きがやや異なっているが, 全体的にはほぼ一致した値が得られた. ZrO₂ の溶解量は $N_{\text{ZrO}_2} = 0.008$ 以下であり無視できる. 純 Fe₂O での測定時間はさきに述べたように 30 s 以下であった. Iwase らの実験⁽⁷⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ では ZrO₂ の溶解量は無視できると述べているが, 本研究では 180~240 s 測定したあとの ZrO₂ 濃度は 2~3% 程度が認められた.

予備実験において, Fig. 1 に示す鉄るつばを 2 つに分けて, 一方にはスラグ-Ag, もう一方には Ag のみを置き, 両側の Ag はるつば底部で通じている方法⁽¹⁵⁾を試みた. この方法により ZrO₂ の溶解を防ぐことができたが安定な EMF は得られなかった.

式 (4) を用いて求めた式 (3) の ΔG° と温度との関係を **Fig. 3** に与える. 比較のために諸家のデータ^{(10)(16)~(18)}を与えるが, 温度依存性は萬谷と渡部⁽¹⁸⁾の値に近く Elliott ら⁽¹⁷⁾の値と等しいことがわかる.

Fig. 2 EMF as a function of temperature for pure Fe_2O_3 .

Fig. 3 Free energies of formation of liquid Fe_2O_3 .

2. $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系

本研究では $\text{wt}\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{wt}\% \text{FeO} + \text{wt}\% \text{Fe}_2\text{O}_3 \times (2 \times M_{\text{FeO}} / M_{\text{Fe}_2\text{O}_3})$ (M : 分子量) から N_{FeO} を求めた。他者のデータも本研究と同じ N_{FeO} に直して図示した。Fig. 4 に $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系の Fe_2O_3 の活量を示す。 ZrO_2 濃度が $N_{\text{ZrO}_2} < 0.003$ を ●印で、 $N_{\text{ZrO}_2} = 0.021 \sim 0.033$ を ○印で与える。図中に 1673 K における CaO の固溶限を示す⁽¹⁹⁾。本研究結果は Iwase ら⁽¹⁰⁾の結果とほぼ一致しているが、ガス-スラグ間平衡から求めた萬谷ら⁽²⁰⁾の結果よりやや高い値が得られている。その理由として Iwase ら⁽¹⁰⁾は ZrO_2 の Fe_2O_3 の活量への影響は無視できると述べているが、本研究では Table 1 に与えた溶解 ZrO_2 の Fe_2O_3 の活量への影響があったと考えられる。

$\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比の結果を従来の研究者の結果⁽¹⁰⁾⁽²⁰⁾とともに Fig. 5 に示す。 N_{CaO} の増加とともに

Fig. 4 Activity of $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{l})$ in $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ melts at 1673 K.

Fig. 5 Behavior of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio in $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ melts.

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比が増加しており、本研究結果は萬谷ら⁽²⁰⁾の結果とよく一致しているが、Iwase ら⁽¹⁰⁾の値とは低 CaO 濃度側 ($N_{\text{CaO}} < 0.2$) で異なった傾向を示している。

3. $\text{CaF}_2\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系

Fig. 6 に $\text{CaF}_2\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系の Fe_2O_3 の活量値を示す。図中には 1673 K の液相線⁽²¹⁾を示す。1673 K における本研究結果(○印)と Iwase ら⁽⁷⁾の値とはよく一致しており、また CaF_2 濃度の高い領域での 1733 K における本研究結果(●印)と Hawkins と Davies⁽⁶⁾の結果ともよく一致している。さきの $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系においては ZrO_2 濃度を無視することができなかったが、本系での ZrO_2 溶解量を Table 1 に与えるごとく、ほとんど無視できる。

Fig. 7 に CaF_2 濃度の高い領域における Fe_2O_3 の活量係数の対数値を示す。ここで N_{CaO} は Fe_2O_3 成分を除いて $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ 成分系に換算した CaO モル分率を表す。ガス-スラグ間平衡から求めた Kay ら⁽⁵⁾、起電力法による荒戸ら⁽²²⁾のデータと本研究結果はほぼ一致している。

Fig. 6 Activity of Fe₂O(l) × 10² in CaF₂-CaO-Fe₂O melts.

Fig. 7 Logarithm of activity coefficient of Fe₂O(l) in CaF₂-CaO-Fe₂O melts.

Suito と Inoue⁽⁸⁾が $P_{CO}=1 \times 10^5$ Pa 下, 1703, 1773 および 1823 K で炭素飽和溶鉄-スラグ間平衡実験から Fe₂O の活量係数を報告している。彼らの値を 1733 K に内挿した値と本研究結果は N_{CaO} 濃度が低いところでは大きく異なっている。この理由として、彼らのスラグ中の Fe₂O 濃度が極端に低いことが考えられる。

4. CaCl₂-CaO-Fe₂O 系

本系の結果を Fig. 8 に与える。図中に 1473 K の液相線⁽⁹⁾を示す。CaCl₂ 濃度の高い領域では 1623 K, その他は 1673 K で実験を行った。Table 1 に与えるごとく ZrO₂ 濃度は無視できる。Iwase ら⁽⁹⁾の 1473 K の値と本研究の 1673 K における値とを比べると、本研究の Fe₂O の活量値は低くなっている。この理由が Fe₂O の活量値の温度依存性にあるのかは明らかでない。

CaF₂-CaO-Fe₂O 系と CaCl₂-CaO-Fe₂O 系の Fe₂O 活量と Fe³⁺/Fe²⁺ 比の比較を以下に行う。

Fig. 9 に $N_{CaO}=0.32 \sim 0.34$ および $0.28 \sim 0.29$ のほぼ一定下で、Fe₂O を CaF₂ および CaCl₂ で置き換えた場合の Fe₂O の活量の変化を示す。図から N_{CaF_2} および N_{CaCl_2} の増加に伴って Fe₂O の活量は若干減少する傾向を示しているが、本研究のスラグ組成下で、CaF₂ と CaCl₂ の Fe₂O

Fig. 8 Activity of Fe₂O × 10² in CaCl₂-CaO-Fe₂O melts.

Fig. 9 Activity of Fe₂O(l) at 1673 K in CaF₂-CaO-Fe₂O and CaCl₂-CaO-Fe₂O melts at constant N_{CaO} ($=0.32-0.34, 0.28-0.29$).

Fig. 10 Fe³⁺/Fe²⁺ ratio at 1673 K in CaF₂-CaO-Fe₂O and CaCl₂-CaO-Fe₂O melts at constant N_{CaO} ($=0.32-0.34, 0.28-0.29$).

の活量への影響の違いはないことがわかった。図中に Iwase ら⁽⁷⁾の CaF₂-CaO-Fe₂O 系についての結果を□印で示す。本研究結果と彼らの値とはよく一致している。

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比に及ぼす CaF_2 および CaCl_2 の影響について、それぞれ $N_{\text{CaO}}=0.32\sim0.34$, $0.28\sim0.29$ のほぼ一定下で Fe_2O を CaF_2 , CaCl_2 で置換した場合の結果をそれぞれ○, ●印で Fig. 10 に示す。 CaF_2 - CaO - Fe_2O 系では Fe_2O を CaF_2 で置換することにより $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比は増加しているが、 CaCl_2 - CaO - Fe_2O 系では減少しており、この傾向はさきの Fe_2O の活量の結果とは異なっている。図中に Iwase らの 1673 K の CaF_2 - CaO - Fe_2O 系についての結果⁽⁷⁾を▲印で示すが本研究の○印とよく一致している。一方、彼らの 1473 K における CaCl_2 - CaO - Fe_2O 系の結果⁽⁹⁾を△印で示す。彼らの $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比の値は本研究の●印と比べて大きい、その傾向は本研究と同様に N_{CaCl_2} の増加とともに減少している。この CaF_2 と CaCl_2 の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比への影響が異なる理由については今後、検討すべき点であると思われる。

IV. ま と め

固体電解質 (ZrO_2 -9 mol% MgO) を用いた起電力測定法により、 CaF_2 - CaO - Fe_2O 系 (1673, 1733 K) および CaCl_2 - CaO - Fe_2O 系 (1623, 1673 K) スラッグの Fe_2O の活量および $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比のスラッグ組成依存性を求める実験を行った。その結果を要約すると以下のとおりである。

(1) Fe_2O の活量に及ぼす CaF_2 と CaCl_2 の影響の相違は認められなかった。

(2) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比に及ぼす CaF_2 と CaCl_2 の影響には違いが認められ、 N_{CaO} 一定下で Fe_2O を CaF_2 または CaCl_2 で置き換えると $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比は前者では増加し後者では減少した。

著者の一人 (F.C) に本研究の発表の機会を与えられた、国際協力事業団の集団研修コース “Mineral Processing and Metallurgy” に対し、深謝の意を表す。

文 献

- (1) 村木峰男, 福島裕法, 佐野信雄: 鉄と鋼, **71** (1985), 693.

- (2) 橋本雅裕, 井上博文, 大谷正康, 寺島清隆: 鉄と鋼, **68** (1982), S959.
- (3) M. Hashimoto, K. Terashima, H. Inoue and M. Ohtani: *Advances in Sulfide Smelting*, Vol. 1, Ed. by H. Y. Sohn, D. B. George and A. D. Zunkel, Met. Soc. of AIME, San Francisco, (1983), 231.
- (4) 梅沢一誠, 松永 久, 有馬良士, 殿村重彰, 古垣一成: 鉄と鋼, **69** (1983), 1810.
- (5) D. A. R. Kay, A. Mitchel and M. Ram: J. Iron Steel Inst., **208** (1970), 141.
- (6) R. Hawkins and H. W. Davies: J. Iron Steel Inst., **209** (1971), 226.
- (7) M. Iwase, E. Ichise, N. Yamada and K. Nishida: Trans. Iron and Steel Soc. AIME, **4** (1984), 47.
- (8) H. Suito and R. Inoue: *International Conference on Progress in Metallurgical Research*, Indian Institute of Technology, Kanpur, (1985), 34.
- (9) M. Iwase, N. Yamada, E. Ichise and H. Akizuki: Trans. Iron and Steel Soc. AIME, **5** (1984), 53.
- (10) M. Iwase, N. Yamada, K. Nishida and E. Ichise: Trans. Iron and Steel Soc. AIME, **4** (1984), 69.
- (11) I. M. Kolthoff, D. L. Leussing and T. S. Lee: J. Am. Chem. Soc., **72** (1950), 2173.
- (12) 中埜邦夫, 吉野諭吉: 新実験化学講座第 9 巻, 丸善, (1976), 243.
- (13) R. B. Hahn: Anal. Chem., **21** (1949), 1579.
- (14) M. Iwase, M. Yasuda and T. Mori: *Electrochimica Acta*, **24** (1979), 261.
- (15) Y. Wanibe, Y. Yamauchi, K. Kawai and H. Sakao: Arch. Eisenhüttenw., **44** (1973), 711.
- (16) E. T. Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press, (1980), 11.
- (17) J. F. Elliott, M. Gleiser and V. Ramakrishna: *Thermochemistry for Steelmaking*, Vol. 2, Addison Wesley Pub. Comp., Reading Mass., (1960), 620.
- (18) 萬谷志郎, 渡部忠男: 鉄と鋼, **63** (1977), 1809.
- (19) E. Schürmann and G. Kaume: Arch. Eisenhüttenw., **47** (1976), 327.
- (20) 萬谷志郎, 千葉 明, 彦坂明秀: 鉄と鋼, **66** (1980), 1484.
- (21) K. C. Mills and B. J. Keene: *International Metals Reviews*, (1981), 19.
- (22) 荒戸利昭, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, **66** (1980), S900.