Fe-FeO-TiO₂ 系に関する熱力学的研究*

小 野 勝 敏¹森 山 徐 一 郎²

1. 緒 言

チタニウム関連工業の原鉱としてはイルメナイト、ルチルが主なものである。イルメナイトは熱帯における風化の産物であるため鉱物学的に複雑であり、また多くの研究が行なわれている。当誌においても、田中¹⁾らはTiO₂-Fe₂O₃-FeO系の各種人工砂鉄についてX線回折、磁気分析、顕微鏡および化学分析により詳細な研究を行なっており、また藤木・今井²⁾はFe₃O₄-Fe₂O₃-FeTiO₃系について天然産の鉱物を対象にして顕微鏡およびEPMAによる研究を行ない、さらに含チタン砂鉄について考察を加えた。一方、世界的なルチル鉱の枯渇と公害問題のため、イルメナイト鉱のup-gradingの研究³⁾も多く行なわれている。up-grading技術としてはイルメナイト中の鉄分を還元ガスにより金属鉄に強還元してから酸浸出する方法と、2価の鉄に弱還元したのち、促進剤を加えて酸浸出する方法に大別せられる。このような場合の高温処理において基本的なものはFe-Ti-O系の酸素分圧、組成、温度の関係をj知ることであり、この研究の必要性については藤木・今井がすでに指摘している。

筆者らは上記の観点からFe-Ti-O系について研究中であるが、その一部について報告する。

第1図は従来の研究⁴⁾⁵⁾を基にして描いたFe-Ti-O 3元系平衡状態図のFe-Fe₂O₃-TiO₂領域である。FeO-TiO₂ 2元系上にはFe₂TiO₄ (Ulvospinel), FeTiO₃ (Ilmenite), FeTi₂O₅ (Pseudobrookite)の3つの酸化物が報告されており、このうちPseudobrookiteの安定温度範囲は判明していないが低温ではIlmeniteとTiO₂ (Rutile)に分解するとされている。状態図から明らかなおと、FeO-TiO₂系は全域はほぼ純粋なFeと平衡する。またWustiteの非化学量論性のためFeTi₂O₅, Fe₂TiO₄, FeTiO₃などもある程度の変動があると考えられるが正確にはわかっていない。

本研究は固体電解質を用いた電気化学的方法により、Fe-TiO₂-FeTiO₃, Fe-FeTiO₃-Fe₂TiO₄なる3相平衡領域の酸素ポテンシャルを温度の関数として求めようと

第1図 Fe-FeO-TiO₂系平衡状態図

するものであるが、固体電解質起電力法は各種熱力学的諸量が温度の関数として精度よく求まることがその特徴である。

2. 実験方法

Fe-Fe₂TiO₄-FeTiO₃, Fe-FeTi₃-TiO₂ 3相平衡領域ではそれぞれ

なる平衡反応が成り立つ。ただし各化合物の非化学量論性は無視してある。これら反応の標準自由エネルギー変化は

$$\Delta G^\circ = RT \ln P_{\text{O}_2}^{1/2} \quad \dots\dots\dots(3)$$

で表わされるから、平衡酸素ポテンシャルを測定することによつて ΔG° は求まる。平衡酸素ポテンシャルはFe/FeO, Ni/NiO平衡電極を標準として、他方の極を上記3相平衡電極とした酸素濃淡電池を構成し、その起電力値を測定して

$$E = \frac{RT}{nF} \ln(P_{\text{O}_2}^{\text{ref}}/P_{\text{O}_2}^x) \quad \dots\dots\dots(4)$$

なる関係式を用いて求めることができる。ここで $n=4$, R はガス定数, F はファラデー定数, $P_{\text{O}_2}^{\text{ref}}$ は標準極酸素ポテンシャル, $P_{\text{O}_2}^x$ は測定系の平衡酸素ポテンシャルで

* 1972年8月10日受理 昭和46年3月, 日本鉱業会春季大会において発表

1. 理博(パリ大) 京都大学助手 工学部冶金学科

2. 正会員 工博 京都大学教授 工学部冶金学科

ある。

また後述するように、標準自由エネルギー変化は狭い温度範囲で温度とほぼ直線関係にあるから、 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ なる関係を用いて2つの温度にたいする ΔG° の値から連立方程式を解いて各反応の標準エントロピー、エンタルピー変化が求まる。

本実験に用いた固体電解質酸素濃度電池の構成は次のとおりである。

- (i) Pt/Ni, NiO//ZrO₂·CaO//Fe, FeO/Pt
- (ii) Pt/Ni, NiO//ZrO₂·CaO//Fe, TiO₂, FeTiO₃/Pt
- (iii) Pt/Fe, FeO//ZrO₂·CaO//Fe, TiO₂, FeTiO₃/Pt
- (iv) Pt/Ni, NiO//ZrO₂·CaO//Fe, FeTiO₃, Fe₂TiO₄/Pt
- (v) Pt/Fe, FeO//ZrO₂·CaO//Fe, FeTiO₃, Fe₂TiO₄/Pt

3. 試料の作成

Wustite は Hematite を 900°C で CO-CO₂ 混合ガスにて還元し、最終的に wustite 組成で平衡させて作製した。

FeTiO₃, Fe₂TiO₄ は wustite および TiO₂ 粉末を所定の混合比に混合し、4t/cm² で10mmφ×5mmの円板状に成型後、シリカ管に真空封入して1,000°C で1週間加熱した。得られた試料はX線回折によつて相の同定を行なった。

Fe および Ni 粉末は Hematite および NiO を 800°C で水素還元したものを用いた。

Ni/NiO, Fe/FeO, Fe/TiO₂/FeTiO₃, Fe/FeTiO₃/Fe₂TiO₄ 電極はそれぞれの粉末をほぼ等重量に混合し4t/cm² の圧力で8mmφ×2mmの円板状に成型したものである。

4. 実験装置および操作

第2図に実験に用いた電池の構成を示した。ジルコニア固体電解質管底を内側および外側から試料電極ではさみつけ、さらに両極に白金電極を押しつけてそれぞれの白金電極より白金リード線を取り出してポテンショメーターに連結した。

電池部分は 10⁻³mmHg 程度の減圧、あるいはアルゴン1気圧を封入した状態で起電力測定を行なったが、両方の雰囲気条件が電池の起電力に与える影響の差はほとんど認められなかった。

起電力の測定温度は昇温、降温の一方方向のみとはせず、必ず昇温、降温を交互に繰り返して、起電力値の再現性を確認した。

5. 実験結果

第3図は電池の起電力値と温度の関係を描いたもので

第2図 実験装置

ある。図から明らかとなおり、起電力値は温度にたいしてほぼ直線的に変化する。Cell (iii) の起電力値が900°C 近辺を境にして直線が折れ曲つているのは、Fe/FeO極の Fe が 910°C で $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ の変態点を通ることによるものであると考えられる。

NiO の標準生成自由エネルギー値⁹⁾として

$$\Delta G^\circ_{\text{NiO}} = -57,000 + 21.00T \text{ (cal} \cdot \text{mole}^{-1}) \cdots (5)$$

を用い、さらに Cell (1) の起電力測定値にたいして

$$\Delta G^\circ_{\text{FeO}} = \Delta G^\circ_{\text{NiO}} = -2EF \cdots (6)$$

なる関係式を用いると、wustite の標準生成自由エネルギーは

$$\Delta G^\circ_{\text{FeO}} = -65,420 + 16.28T \text{ (cal} \cdot \text{mole}^{-1}) \cdots (7)$$

と計算される。

第3図 電池の温度と起電力の関係

第1表 平衡反応の熱力学的数値

反 応	ΔG° (cal·mole ⁻¹)	ΔS° (cal·deg ⁻¹ ·mole ⁻¹)	ΔH° (kcal·mole ⁻¹)
$\text{Fe} + \text{FeTiO}_3 + 1/2 \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{TiO}_4$	$-65,805 + 16.22T$	-16.22	-65.805
$\text{Fe} + \text{TiO}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{FeTiO}_3$	$-69,364 + 16.84T$	-16.84	-69.364

第4図 $\text{Fe} + \text{FeTiO}_3 + 1/2 \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ および $\text{Fe} + \text{TiO}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{FeTiO}_3$ なる反応の標準自由エネルギー変化

さらにこれらの数値を用いて (1)(2) なる反応の標準自由エネルギー，エンタルピー，エントロピー変化を求め第1表に示した。また標準自由エネルギー変化を第4図に示し，同時に他の研究結果と比較した。本実験による起電力測定誤差は $\pm 3\text{mV}$ であり， ΔG° 1 kcal の変化は起電力値に換算して 10.8 mV に相当するから，この測定法による標準自由エネルギー変化の誤差範囲は $\pm 0.3\text{kcal}$ である。

6. 考 察

$2\text{Fe} + \text{FeTi}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{O}_2 = 3\text{FeTiO}_3$ なる共析反応温度に関しては現在正確には判明していない。Webster⁸⁾ は 1,200°C で FeTiO_3 は FeTi_2O_5 と Fe になりうると報告している。また Taylor⁹⁾ によれば FeTiO_3 は約 1,000°C 以上で TiO_2 とは共存できないで FeTi_2O_5 の中間相をつくるとしている。本研究では電池 (iv) および (v) で共析温度を通過することによる起電力値の変化から，共析温度が決定できると期待されたが，明瞭な起電力値の変化はみることはできなかった。そこで $\text{FeTiO}_3 + \text{TiO}_2$ 組成の焼結体を純鉄容器で保護してシリ

カチューブに真空封入し，1,100～1,200°C の温度範囲内の 10°C 間隔で8時間定温保持し，焼入れ後試料をX線により相の同定を行なったところ 1,150°C を境にして高温で FeTi_2O_5 が認められた。しかしながらより低い温度でもさらに焼結時間を延長することにより FeTi_2O_5 が生成する可能性もあり，また FeTi_2O_5 が少量生成した場合は，X線のピークが不明瞭であつたりすることから，本実験によつても正確な共析温度を把握し得たとはいえない。

次に実験結果を利用して FeO-TiO₂ 系溶体の生成エントロピー，エンタルピー値の推定を行なった。いま多元系の多相平衡において， l 相中の成分を m で表わせば熱力学的関数の total 値 ϕ は partial 値 $\bar{\phi}$ と

$$\phi_l = \sum_m N_m^l \bar{\phi}_m \quad \dots\dots\dots (8)$$

なる関係にある。ここで N_m^l は l 相中の成分 m の原子分率である。さて 1, 2, 3 を成分とする 1-2-3 3元系において，A, B, C なる3相が平衡するとき，各相の熱力学的量の total 値 ϕ と partial 値 $\bar{\phi}$ の間には (8) 式に基づく連立方程式を解くことによって次の関係が成り立つ。

$$\bar{\phi} = (1/D) \begin{vmatrix} \phi_A & N_2^A & N_3^A \\ \phi_B & N_2^B & N_3^B \\ \phi_C & N_2^C & N_3^C \end{vmatrix} \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで

$$D = \begin{vmatrix} N_1^A & N_2^A & N_3^A \\ N_1^B & N_2^B & N_3^B \\ N_1^C & N_2^C & N_3^C \end{vmatrix}$$

いま成分 1 を酸素にとれば

$$\Delta \bar{G}_{\text{O}_2} = RT \ln P_{\text{O}_2} \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$(\partial \Delta \bar{G}_{\text{O}_2} / \partial T)_P = -\Delta \bar{S}_{\text{O}_2} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$[\partial (\Delta \bar{G}_{\text{O}_2} / T) / \partial (1/T)]_P = \Delta \bar{H}_{\text{O}_2} \quad \dots\dots\dots (12)$$

なる関係にあるから

$$(\partial \Delta \bar{G}_{\text{O}_2} / \partial T)_P = -(2/D) \begin{vmatrix} \Delta S_A & N_2^A & N_3^A \\ \Delta S_B & N_2^B & N_3^B \\ \Delta S_C & N_2^C & N_3^C \end{vmatrix} \quad \dots\dots\dots (13)$$

第5図 FeO-TiO₂ 系に関する Pourbaix-Ellingham プロット

$$\left[\frac{\partial(\Delta G^\circ/T)}{\partial(1/T)} \right]_P = (2/D) \begin{vmatrix} \Delta H_A & N_2^A & N_3^A \\ \Delta H_B & N_2^B & N_3^B \\ \Delta H_C & N_2^C & N_3^C \end{vmatrix} \quad \dots\dots\dots(14)$$

と書ける。ここで $\Delta S_A, \Delta H_A$ は A 相のそれぞれ混合エントロピー、エンタルピーの total 値である。

いま第1図のA点、すなわち $\text{Fe}_2\text{TiO}_4, \text{FeTiO}_3$ および Fe-Ti-O 液相の3相が平衡する点に着目する。第5図は FeO-TiO₂ 系に関する Pourbaix-Ellingham プロットであるが、 Fe_2TiO_4 と FeTiO_3 の共存線である A-A' のA点における接線は(13)式の左辺を与える。また(14)式の左辺は第1表の $\text{Fe} + \text{FeTiO}_3 + 1/2 \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ なる反応の ΔG° の式から容易に求まる。なお第5図で、本実験結果から求められた部分は実線で示し、他の部分は推定値であり破線で示した。さらに Fe_2TiO_4 および FeTiO_3 なる化合物の生成エントロピーおよび

エンタルピーは Kubaschewski の集録¹⁰⁾ による熱的データを用いて求めることができる。(13),(14)式において成分1,2,3をそれぞれO,Fe,Tiとし、A,B,C相をそれぞれ液相、 Fe_2TiO_4 相、 FeTiO_3 相とすれば、第1図の状態図より $N_1^A=0.600$, $N_2^A=0.199$, $N_3^A=0.201$ であり、(13),(14)式から、 ΔS_i , ΔH_i すなわち 1,363°Cにおける液体の生成エントロピー、エンタルピーが計算でき、

$$\Delta S_i = -11.4 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$\Delta H_i = -46.71 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$$

と求まった。なお上記の計算においては、Ulvospinel および Ilmenite の非化学量論性を無視してあるので、その点に関する誤差も伴っているものと考えられる。

7. 結 言

イルメナイト鉱の予備処理に関する基礎的データを得る目的で、FeO-TiO₂-Fe 系内の平衡酸素ポテンシャルを固体電解質起電力法により 800-1,300°C の温度範囲で測定し、FeO-TiO₂ および $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ の標準生成自由エネルギー、エントロピー、エンタルピーを求めた。また実験データを用いて 1,363°C における Fe-Ti-O 系溶体の生成エントロピー、エンタルピー値を推定した。

文 献

- 1) 田中・栗原・平社：日本鉱業会誌，75巻 817号，昭和34年1月，34~39頁
- 2) 藤木・今井：日本鉱業会誌，81巻 920号，昭和40年1月，2~9頁
- 3) S. Kataoka, S. Yamada: Joint Meeting MMIJ-AIME, 1972, Tokyo.
- 4) N. G. Schmahl, B. Frisch & E. Hargarter: Z. für anorg. allg. Chem., **305**, 1960, p. 40
- 5) J. B. MacChesney & A. Muan: Am. Mineralogist, **46**, 1961, p. 572
- 6) F. D. Richardson & J. H. E. Jeffes: J. Iron Steel Inst., **163**, 1949, p. 397
- 7) C. H. Shomate, B. F. Naylar, F. S. Boericke: U. S. Bur. Mines Rept., No. 3866, 1946, p. 19
- 8) A. H. Webster & N. F. H. Bright: J. Am. Ceram. Soc., **44**, 1961, p. 110
- 9) R. W. Taylor: Phase equilibria among oxides in Steelmaking, Am. Iron Steel Inst., 1965, p. 74
- 10) O. Kubaschewski and E. L. Evans: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, New York, (1958)

Thermodynamic Study on the Fe-FeO-TiO₂ System

by Katsutoshi ONO and Joichiro MORIYAMA

The chemical potentials of oxygen in the Fe-FeTiO₃-TiO₂ and the Fe-FeTiO₃-Fe₂TiO₄ systems were measured by means of the following galvanic cell using zirconia solid electrolyte in the temperature range 800~1,300°C

From the e.m.f. data, the following standard free energy changes were obtained: