

溶鉄-溶滓間の Si の移行について*

芦 塚 正 博**・徳 田 昌 則***・大 谷 正 康***

On the Silicon Transfer from Molten Slag to Molten Iron

Masahiro ASHIZUKA, Masanori TOKUDA and Masayasu OHTANI

Synopsis:

Some experiments on the rate of silica reduction by carbon saturated iron have been carried out in the range of 1550~1620°C and kinetics of silica reduction has been considered combining the present results with already published data by many investigators.

The results obtained are as follows:

1. The reduction of silica in a graphite crucible is promoted by the increase of slag-graphite interface area, Al addition to metal and application of external electric potential.
2. Present result and the results already published by many investigators on the silica reduction have been put in order by considering the ratio $\gamma = S_{S-G}/S_{S-M}$. In small value of γ , the rate of reaction is proportional to activity of silica in CaO-SiO₂ binary slag and apparent activation energy of silica reduction is about 90~100 kcal/mol. In this condition, silica reduction is controlled by chemical reaction in general but diffusion sometimes affect the rate according to the composition and transport properties such as viscosity of slag. On the contrary, in the range of $\gamma > 30$ up to the present experiment diffusion step of silicate ion in slag is considered to be the limiting step.

(Received July 3, 1968)

1. 緒 言

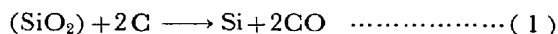
鉄鋼製錬の基礎的諸反応を解明するための研究はこれまで数多く行なわれており、それらは平衡論的研究と速度論的研究に大別される。後者すなわち反応の機構および速度などを取り扱う分野も近年漸次活発になり^{1)~7)}、貴重な研究が報告されるにいたつたが、これらの成果ならびに解析は必ずしも一致しないものがある。このことは反応にあずかる種々の物質の諸物性値の不足、あるいは高温における反応条件設定の困難さなどが原因と考えられる。

著者らはスラグ-メタル界面反応機構解明の一助として、界面における反応の進行を電気化学的に解析せんとしている。

本実験ではまず、従来諸研究者によつて行なわれたものと類似の方法で SiO₂ の還元反応に対する温度およびスラグ組成の影響を調べ、黒鉛るつぽを使用した実験について黒鉛壁がアノード反応として関与しうことを示した。さらに、溶鉄中に Al を添加した場合の SiO₂ の還元への影響を調べ、引き続き定電位電解法を応用して外部から電位を与えた場合、SiO₂ の還元速度への影響を検討した。

2. SiO₂ の還元速度に対するスラグ組成および温度の影響

鉄中の溶解炭素による還元反応は分子論的には(1)式のごとく表わされる。



還元時間が短い間は、スラグの組成変化は小さく無視することができ、また発生する CO ガスにより雰囲気中の p_{CO} はほぼ一定に保たれるので、SiO₂ の還元速度はメタル中の Si の変化を測定すれば求められる。

ここでは従来行なわれた実験と類似の方法で^{8,9)}、しかも溶鉄中の Si 濃度の低い所で実験するために、スラグと炭素飽和鉄を別々に実験温度まで上昇した後に両者を反応させ、SiO₂ の還元速度に対するスラグ組成および温度の影響を検討した。

2.1 実験方法

実験に用いた炭素飽和鉄は黒鉛るつぽ中で電解鉄と炭素粉末を混合して、所定温度で 1.5hr 加熱したもので、CaO-SiO₂ 系スラグは市販の特級 CaCO₃ を分解して作った CaO と、不透明石英管を微粉碎して得た SiO₂ を

* 昭和41年10月本会講演大会にて発表

昭和43年 7 月 3 日 受付

** 東北大学選鉱製錬研究所

*** 東北大学選鉱製錬研究所 工博

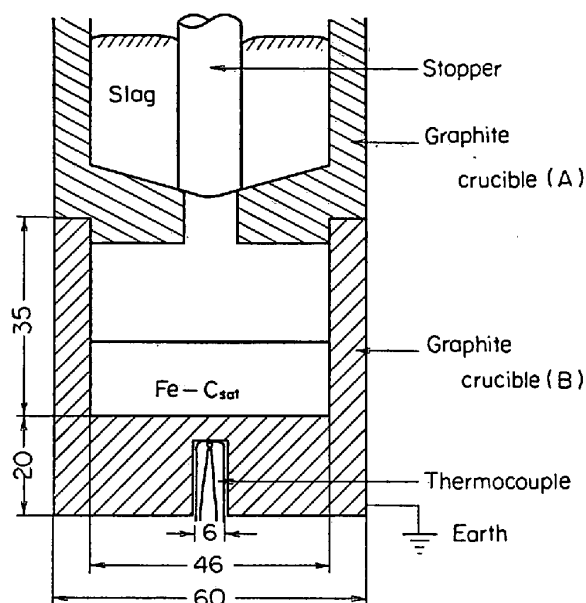


Fig. 1. Crucible arrangement.

Table 1. Slag composition.

Slag	A	B	C	D
SiO ₂ (wt%)	64	55	50	46
CaO(wt%)	36	45	50	54

混合溶解し、鉄板上に急冷後、粉碎、再溶解を繰返し均質化を行なったものである。使用するつぼの形状をFig. 1に示す。下部のつぼ(B)に150gの炭素飽和鉄を入れ、50gのスラグを上部のつぼ(A)に入れ、ストップで止め、400kC高周波炉で所定の温度まで上昇させたのち、スラグを下部のつぼに落とし、スラグ-メタルを反応させる。一定時間ごとに石英細管でメタルを採取し、Si分析に供する。Si分析は比色法によった。

なお、高周波による熱電対の誘導に伴う測温の誤差を除去するため黒鉛のつぼはアースした。

本実験に使用したスラグ組成はTable 1に示す4種類である。

表中の値は配合比であるが、分析値とさほどの差異はなかった。

2.2 実験結果

1550°, 1600°, 1620°Cにおける実験結果をFig. 2～4に示した。ストップを抜いて、スラグを下部のつぼに落とした直後に採取した溶解試料中のSi分析値にはかなりのばらつきがあったが、これは界面における乱れに起因するものと考えられる。界面が定常になったと考えられる部分からは、ほぼ直線的にSiO₂還元量は増加している。図よりSiO₂の還元速度をつぎのように表わす

ことができる。

$$d[\text{wt}\% \text{Si}]/dt = k' \dots\dots\dots (2)$$

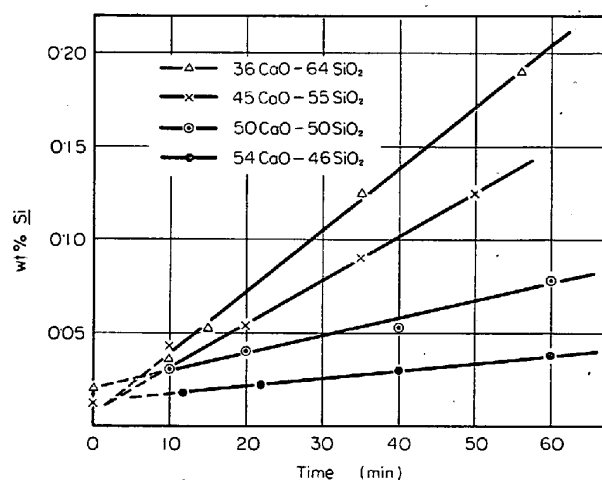


Fig. 2. Weight percent of silicon transferred from slag to carbon saturated iron at 1550°C.

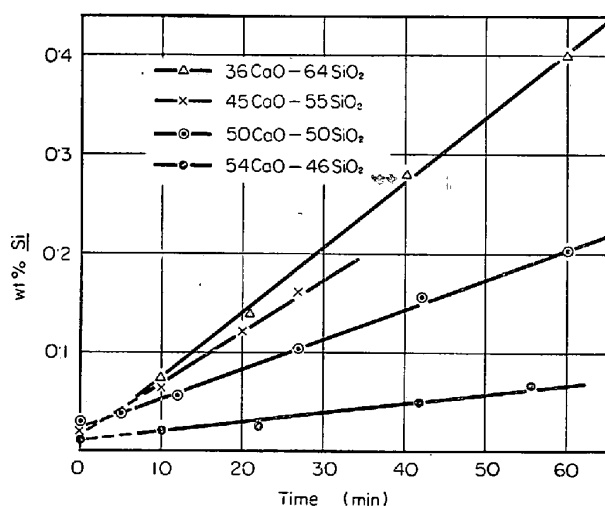


Fig. 3. Weight percent of silicon transferred from slag to carbon saturated iron at 1600°C.

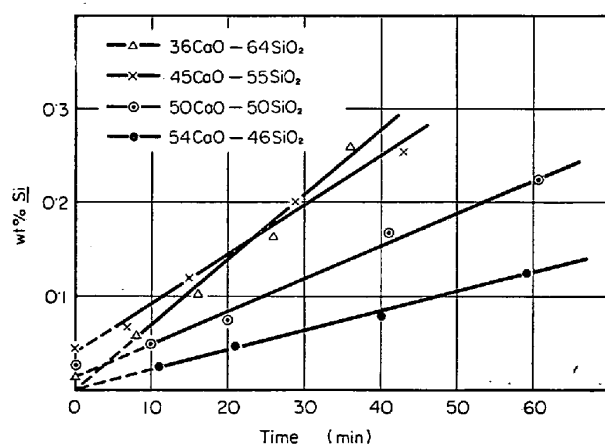


Fig. 4. Weight percent of silicon transferred from slag to carbon saturated iron at 1620°C.

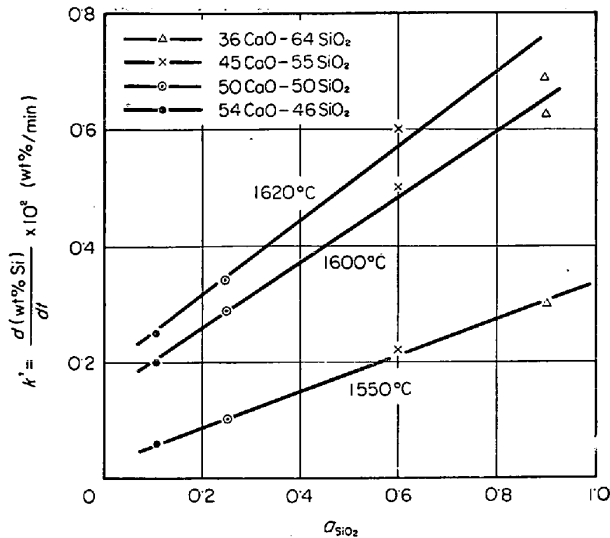


Fig. 5. Relation between silica reduction rate k' and activity of silica in slag.

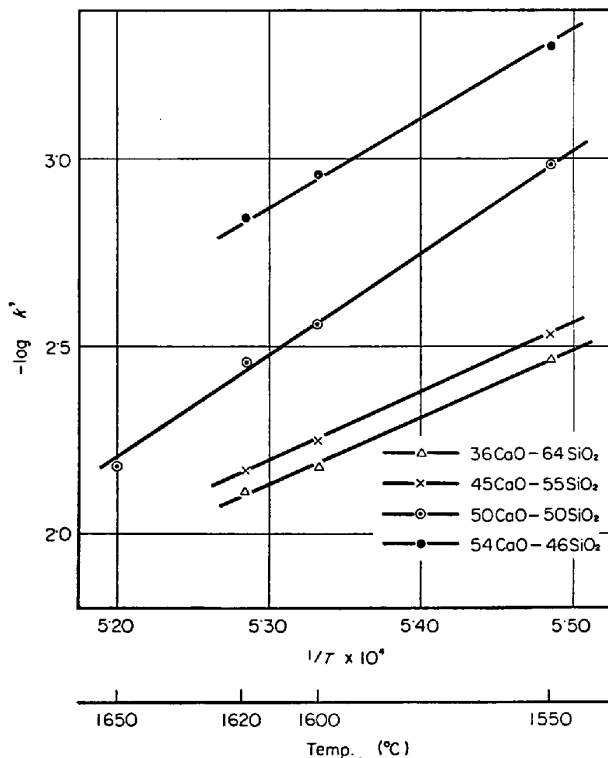


Fig. 6. Arrhenius plot for the reduction of silica in silicate slag by carbon saturated iron.

この k' の組成および温度による変化を Fig. 5 に、 $\log k'$ と $1/T$ の関係を Fig. 6 に示した。

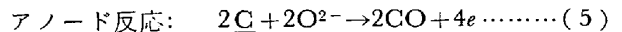
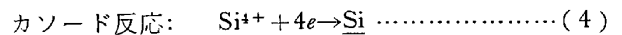
Fig. 5 より明らかなように SiO_2 の還元速度はスラグ中の SiO_2 の活量²⁾にほぼ比例しているので、(2)式は(3)式のように書きなおすことができる。

$$d[\text{wt}\% \text{Si}]/dt = k a_{\text{SiO}_2} \quad (3)$$

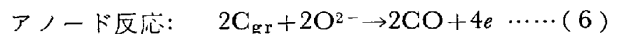
Fig. 6 に示す直線の勾配より活性化エネルギーを求めると、スラグ A、B に関しては約 92 kcal/mol、スラグ C、D に関しては約 100 kcal/mol の値が得られた。

3. 黒鉛るつぼ壁面の影響

スラグ中の SiO_2 の溶解炭素による還元反応は分子論的には(1)式のように表わされるが、スラグのイオンの構造が明確でなく、反応に関与するイオン種の形が不明であり、以下本論文では移行する元素と、それがスラグ内における荷電状態のみに着目し、反応式を構成することにする。したがってカソードにおける珪酸イオンの分解反応は原子状の Si が生ずる場合のみが考慮され、また酸素イオンについても、それが珪酸イオン中にあつて結合しているか、あるいは遊離しているかは考慮されない。また多価イオンの段階的な放電も反応機構の微細な部分を検討する場合以外には考慮せず、すべて over all として取り扱うことにする。かかる前提にたてば(1)式はつぎのように表示される。



さらに黒鉛るつぼが電子伝導体であることを考慮すると(6)式の反応もおこりうる。



(6)式の反応が起こるならば、スラグ-グラファイト界面積を変化させることにより、(1)式の反応速度に影響を及ぼすはずであり、実際に SiO_2 の還元におけるアノード反応に(5)、(6)で示される2種類があることは WARD ら³⁾により実証されている。

3.1 実験方法および結果

Fig. 1 に示するつぼ B の寸法を内径 40 mm ϕ にした

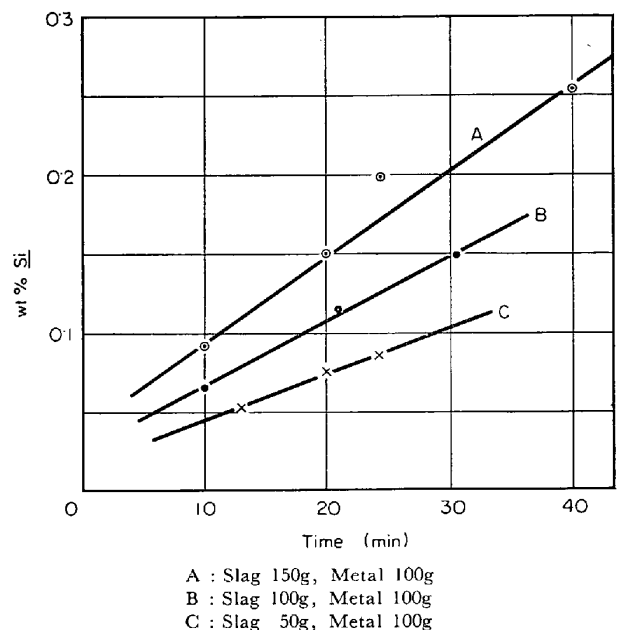


Fig. 7. Effect of slag/metal ratio on the silica reduction at 1600°C.

以外, 実験方法などはすべて前実験と同じであつた。

1600°Cにおける実験結果の一例²⁾を Fig. 7 に示す。これは炭素飽和鉄 100 g に $\text{CaO}/\text{SiO}_2=54/46$ (wt%) の組成をもつスラグの添加量をそれぞれ 50, 100, 150g と変えた場合の実験結果で, スラグ量の変化が SiO_2 の還元速度に影響していることが明らかである。

これらの結果はスラグ-メタルとスラグ-るつぽの界面比があまり大きくないところでは(7)式により整理される。

$$\dot{N}_T = \dot{n}_{S-G} \cdot S_{S-G} + \dot{n}_{S-M} \cdot S_{S-M} \cdots \cdots (7)$$

$$\dot{n}_T = \dot{N}_T / S_{S-M} = \dot{n}_{S-M} + \dot{n}_{S-G} \cdot S_{S-G} / S_{S-M} \cdots \cdots (8)$$

ここで S_{S-G} : スラグ-るつぽ界面積 (cm^2)

S_{S-M} : スラグ-メタル界面積 (cm^2)

$\dot{n}_T$: スラグ-メタル界面積あたりのスラグからメタルへの Si の移行速度。(4)式に対応

$\dot{n}_{S-G}$: スラグ-るつぽ界面積の寄与による Si の移行速度。(6)式に対応

$\dot{n}_{S-M}$: スラグ-メタル界面積の寄与による Si の移行速度。(5)式に対応

$\dot{N}_T$: 総括的移行速度

(8)式により整理した結果を Fig. 8 に示した。

これには 55CaO-45SiO₂ 系以外に 35CaO-50SiO₂-15MgO 系, 40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ 系に対して得られた実験結果も同時に図示した。

なおここで横軸はスラグ-るつぽ界面積とスラグ-メタル界面積の比 $S_{S-G}/S_{S-M}=r$ であり, たて軸は SiO_2 還元のさい, スラグ-メタル界面を通過する Si の移行速度

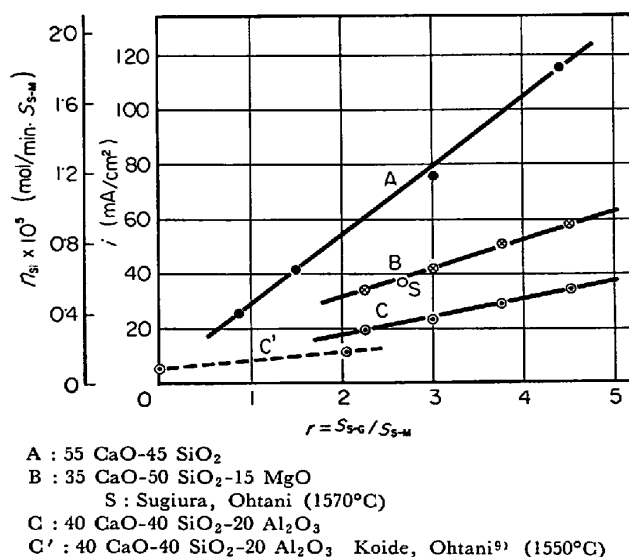


Fig. 8. Effect of interface area ratio on the silica reduction rate at 1600°C.

と, それを Faraday 則から電流密度に換算したものである。

C' は 40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ 系スラグ, 温度 1550°Cにおける小出-大谷⁹⁾の実験結果を再整理したもので実験温度の相違を考慮すると著者らの実験結果とよく一致している。

4. SiO_2 の還元速度に対するメタルへの Al 添加の影響

脱硫反応の研究において DERGE-PHILBROOK-GOLD-MAN¹⁰⁾らは炭素飽和鉄に単な金属である Al, Si, Mn などのメタルを添加した場合に脱硫反応が非常に促進される現象を見出した。この現象は界面で単な金属 Al, Si, Mn などが主要なアノード反応の役割を演ずることで説明できる。このような電気化学的立場に立つと, メタルへ Al を添加した場合には SiO_2 の還元反応も促進されると推定される。この見解はたとえば固体 SiO_2 の炭素飽和鉄による還元実験として, 川合-森-井口¹¹⁾およびソ連におけるアルミナるつぽを用いたデータ¹²⁾を比較することによつても裏付けられる。

溶鉄中の溶解炭素によるアルミナの浸食は平衡論的には丹羽-新明-工藤-宮村¹³⁾, 速度論的には荻輪-加藤-水田¹⁴⁾などによつて求められている。

本章ではメタル中へ Al を添加した場合に, SiO_2 の還元速度にどんな影響を及ぼすかについて検討した。

4.1 実験方法

実験方法および使用したるつぽの形状は 2.1 の場合と全く同じであるが, 下部るつぽとしては Fig. 9 に示す 2 種類のものを用いた。(a)では一定濃度の Al を含む炭素飽和鉄および銅へのスラグ中の SiO_2 の還元反応, (b)ではメタル中へ Al が常に供給される条件で炭素飽和鉄へのスラグ中の SiO_2 の還元反応について調べる。

4.2 実験結果

4.2.1 炭素飽和鉄中の Al とスラグ中の SiO_2 の反応
 Fig. 10 に Si および Al の時間的濃度変化を示した。

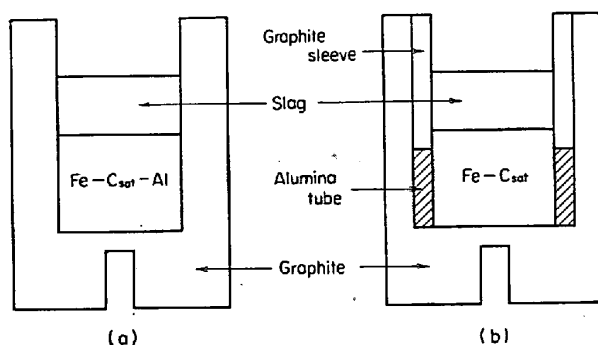


Fig. 9. Crucible arrangement.

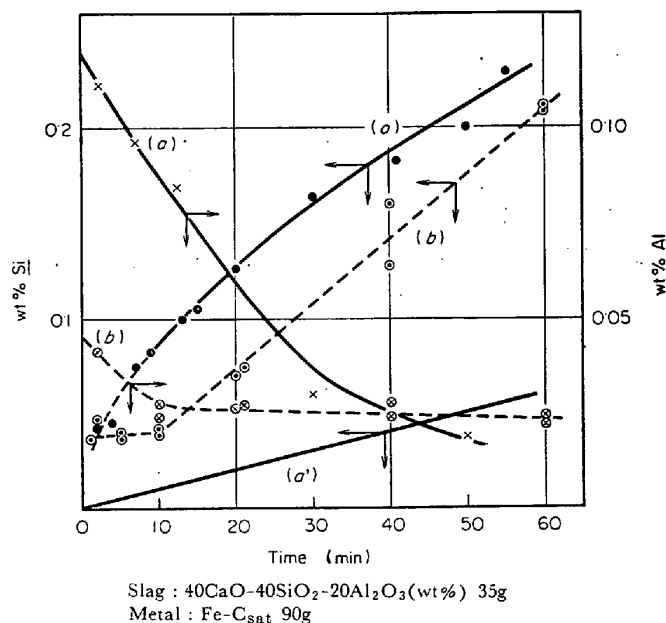


Fig. 10. Effect of aluminum addition to carbon saturated iron on silica reduction at 1600°C.

図中 a, a' および b は使用したるつばがおのおの Fig. 9 の a および b であることを示す。曲線 a は 0.12% 程度の Al をあらかじめ添加した場合、a' は Al を添加しない場合の結果である。a においては 10 min 以後は定常値に達しており、a' に比し明らかに SiO₂ の還元速度は著しく増加している。これを電流値に換算すると $i \approx 150 \text{ mA/cm}^2$ で第 2 報で詳細に考察するとおほぼろ限界電流値^{*}、すなわち拡散律速領域近傍まで還元速度が増大しているものと推定される。これに対応するメタル中の Al 量は 0.12% から 0.03% まで直線的に減少しているが、30 min 以後はメタル中の Al の減少速度はゆるやかになり、それに対応して SiO₂ の還元速度も遅くなっている。曲線 b においても定常状態に達した 10 min 以後の SiO₂ の還元速度は大きく、電流密度に換算すれば 130 mA/cm^2 となり、ほぼ拡散律速領域の値に近い。メタル中の Al はスラグを落として反応を開始させる直前までに溶鉄中の C に還元されて 0.05% 以上に達しているが、反応開始後は 0.025% 程度のほぼ一定値を保持している。

4.2.2 銅中の Al とスラグ中の SiO₂ の反応

4.2.1 でのアノード反応は (5), (9) 式の 2 つの反応が考えられるが、本節ではアノードとして鉄中の溶解炭素の寄与がない状態で、メタル中の Al の酸化反応が大きく関与する場合、SiO₂ の還元反応が拡散律速領域に

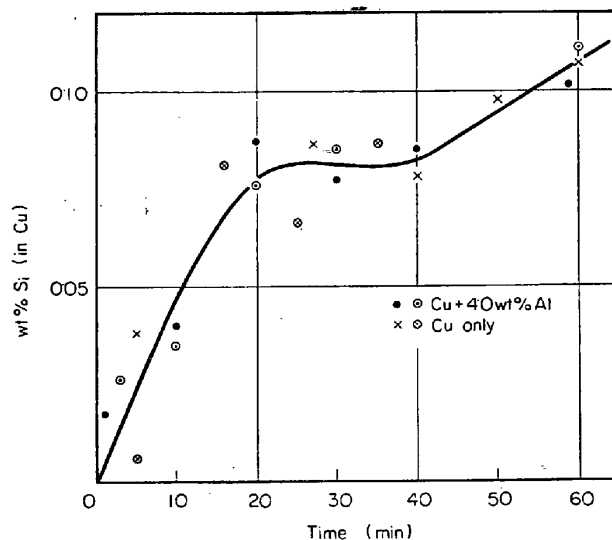


Fig. 11. Effect of aluminum addition in copper on silica reduction at 1600°C.

なるか否かを検討するため、Cu-Al 合金を用い SiO₂ の還元速度を調べた。

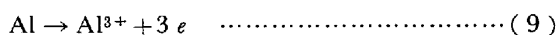
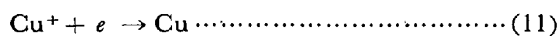
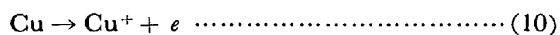


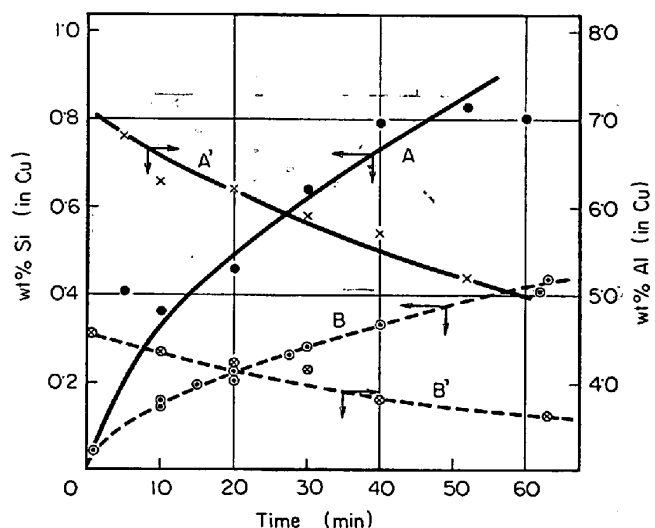
Fig. 11 はスラグとして 40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ (wt%) を用い、メタルとして銅および銅に 4% Al を添加した場合の実験結果を示したもので、両者はほぼ一致した走向をとり、Al 添加の影響はない。この結果で特徴的なことは、Si の移行量は初めは急速に増大し、20~25 min で極大値をとつた後 10 min 間程一定の値か、わずかに減少した後再び増加し始める。

これらの非定常な現象は銅イオンの動きと関連しているものと推定される。



すなわち黒鉛のつば中で溶解された金属銅中の酸素の活量は十分に下がっており、スラグと接触した初期の段階では (10) 式などのアノード反応が急速に起こるため、Si の還元が促進されるものと考えられる。一定時間経過後はスラグ中に蓄積された銅イオンの還元がカソード反応の主体をなすが、銅についての平衡が達成されると以後は SiO₂ の定常的な還元反応が界面における支配的な反応になる。40 min 以後がこれに相当し、大部分の反応はスラグ-グラファイト壁面の寄与により進行すると推定される。この時の還元速度を電流値に換算すると $i \approx 25 \text{ mA/cm}^2$ となる。なお、この場合のメタル中の Al の濃度変化は非常に小さいが、これは Cu 中の Al の活量がきわめて小さい¹⁵⁾ためである。

* 還元速度の促進の効果には限界があり、拡散律速になる。この最大速度に対応する電流値を限界電流という。



A, A' : 40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ Slag 50g, Cu-8%Al alloy, 150g
 B, B' : 30CaO-50SiO₂-20Al₂O₃ Slag 50g, Cu-4.6%Al alloy, 150g
 Fig. 12. Effect of aluminum in copper on silica reduction at 1600°C.

Fig. 12 は銅中の Al の活量を増加させた場合の結果である。還元速度はきわめて大きく定常状態になった所より還元速度を求め、それを Faraday 則より電流値に換算すると 180 mA/cm² が得られた。これはつぎに示す定電位電解より決められた限界電流 130 mA/cm² (1570 °C), 4.2.1 で行なった炭素飽和鉄に 0.12% Al を添加した場合の反応電流 150 mA/cm² (1600°C) よりやや高値である。銅中の初期 Al を 20% に増加した場合試料の Si, Al の偏析が著しく、再現性に乏しかったが SiO₂ の還元速度が上記の値を大きく上回ることにはなかった。

これらのことより Fig. 12 の A に示す SiO₂ の還元速度は拡散律速過程であると推定される。

Fig. 12 の B は初期 Al 濃度 4.6 wt% の銅, 30CaO-50SiO₂-20Al₂O₃ (wt%) の組成のスラグを用い、スラグ中の SiO₂ の活量を上げた場合の結果で 10 min 以後のデータより還元速度を求め、それを電流値に換算すると 150 mA/cm² が得られた。

5. 外部電圧印加の影響

SiO₂ の還元反応は電気化学的に進行しており、それぞれの素過程は(4), (5)式で示されることを明らかにした。また脱硫反応においても OHTANI-GOKCEN¹⁶⁾らの外部電圧印加の実験があり、カソード分極させることにより脱硫反応は大きく促進され、また同時に進行する SiO₂ の還元速度も増加している。これらのことからスラグ-メタル界面反応は電気化学的に進行していることが考えられる。したがってここでは定電位電解法を応用し、

て、外部電圧印加の場合、還元反応がどの程度促進されるかを検討した。

5.1 実験方法および結果

実験に使用した装置を Fig. 13 に示す。a にはセルの部分を示し、内径 10 mm φ のアルミナ管に入れた 10 g の炭素飽和鉄が作用極であり、対極としては黒鉛のつぼ、参照電極として黒鉛棒を用いた。使用した回路は b のようなもので、ポテンシオスタットを用い定電位に設定した。

Fig. 14 に実験結果を示す。この場合のスラグ組成は 40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃, メタルは炭素飽和鉄、温度は 1570°C, 加熱はシリコニット炉で行なった。図中曲線

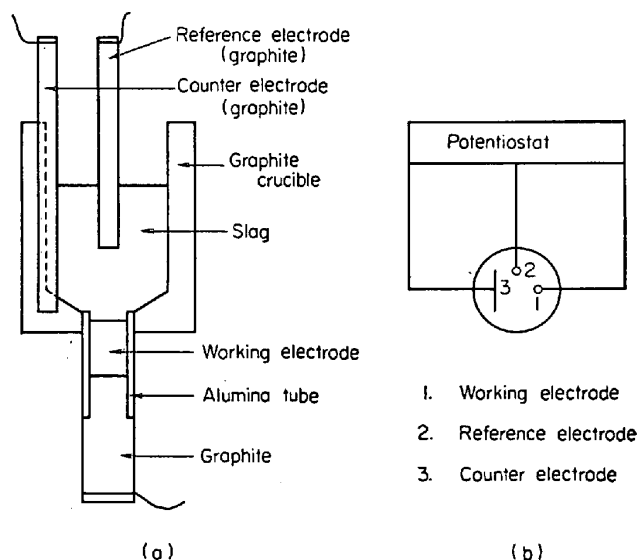
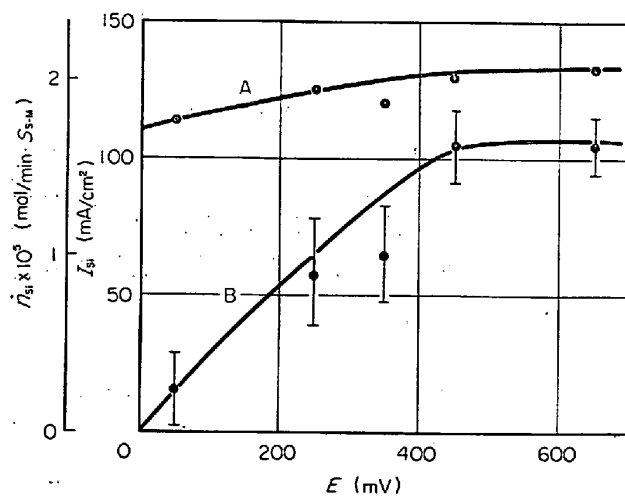


Fig. 13. Crucible arrangement (a) and circuit diagram (b) for the measurement of cathodic polarization.



A : Silica reduction rate from slag to metal
 B : Voltage-Current curve

Fig. 14. The effect of cathodic polarization on the rate of silica reduction.

Aは各設定電位に対して求められた SiO_2 の還元速度より Faraday 則に従って電流値に換算したもので、曲線 Bは外部回路中を流れる電流である。

Fig. 14 より明らかなように 400 mV 以上では SiO_2 の還元速度は一定値 130 mA/cm^2 を示しており、この値は 1570°C での限界電流密度と考えられる。

なお、印加電圧が零の所での SiO_2 の還元速度は 110 mA/cm^2 を示しており、Fig. 8 の結果より予想される値より非常に大きい、これは炭素飽和鉄の容器としてアルミナ管を使用したために、前節で述べたように Al の寄与が大きく影響しているためと考えられる。

6. 考 察

従来、鉄中の溶解炭素によるスラグ中の SiO_2 の還元反応は分子論的には(1)式のように表わされているが、これに対して著者らは SiO_2 の還元反応は電気化学的に進行し、(4)、(5)、(6)式で表わされることを明らかにした。(8)式を用い現在までに諸家により報告されている研究結果を、おのおの実験条件より換算の上図示したのが Fig. 15、なお、ここで横軸はスラグ-るつぽ界面積とスラグ-メタル界面積の比 r であり、たて軸は

SiO_2 還元のさいスラグ-メタル界面を通過する Si の移行速度と、それを Faraday 則から電流密度に換算したものである。

Fig. 15 に図示した実験結果は使用したるつぽの形状スラグ、メタルの重量比など、すべて異なっているにもかかわらず、一定の規則性をもった関係で統一的に示されている。これらに一貫していえることは、 SiO_2 の還元速度は r が増加するとともに初めは直線的に増加しているが $r \approx 10$ 付近で増加の速度はゆるやかになり、 $r \approx 30$ 近傍の値に達した後は界面比が増加しても還元速度はほとんど増加しないで、ほぼ一定値をとり $r \approx 100$ の TURKDOGAN ら⁴⁾の結果につながっている。

なお、ここで界面積はるつぽ径と密度より単純に計算した値を使用し(表面張力、界面張力の効果は無視)、スラグ-グラファイト界面積が変化した場合でも、るつぽ壁の面積の効果は一樣であるとし、また CO ガス発生に伴う界面積の変化、るつぽ壁面のラフネスファクター、るつぽ材の不均一性などは無視している。

反応の律速過程は一般に反応律速、拡散律速およびこの2つが混合した混合律速の3種類に分けられる。電気化学的立場に立つて考察すると反応律速にある反応が保

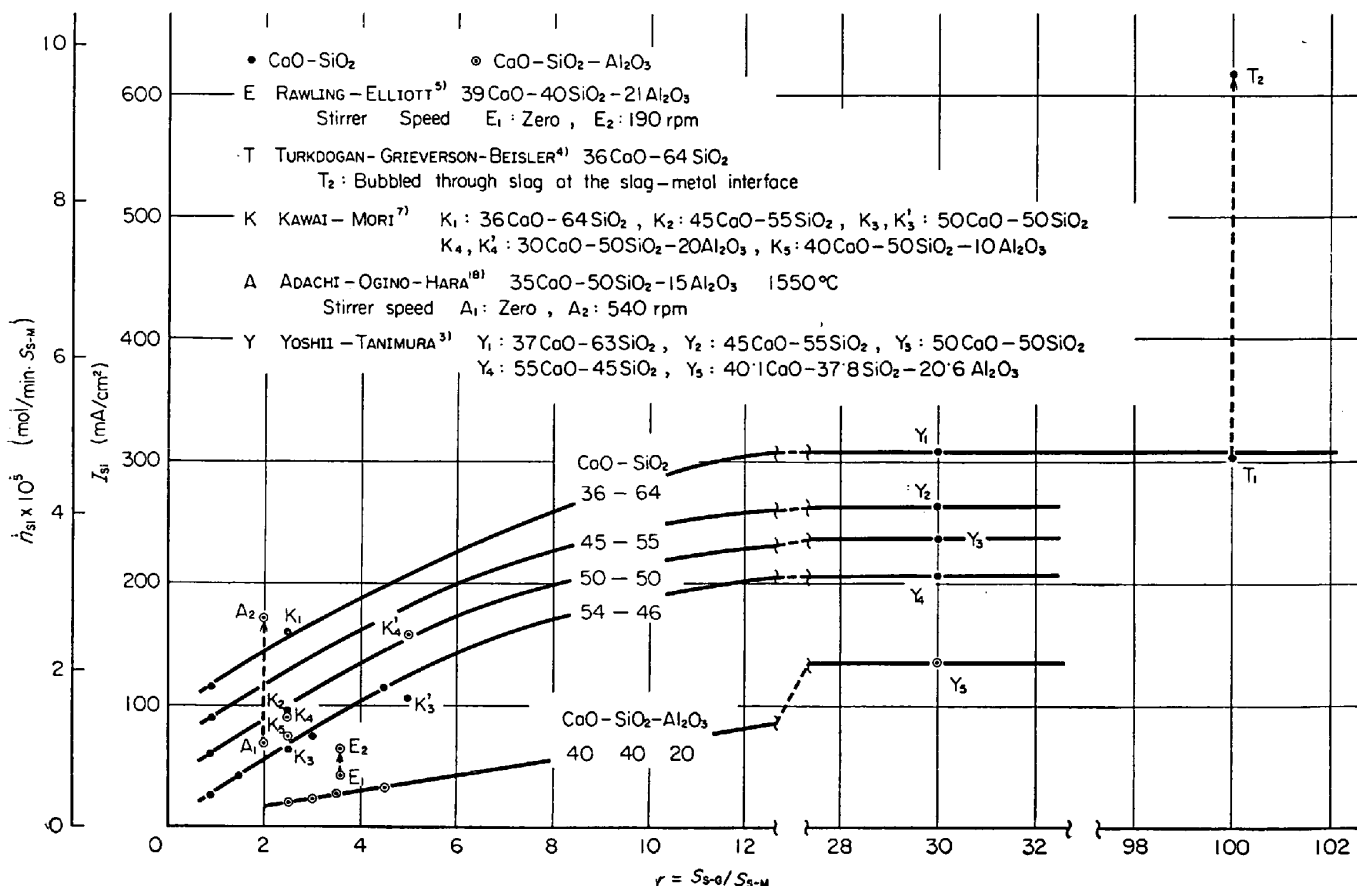


Fig. 15. Relation between silica reduction rate and the ratio of interface area at 1600°C .

持する性質にはつぎのようなものが考えられる。

(a) カソード方向に外部電位を印加すると還元反応は促進される。

(b) アノード反応を生起しうるような卑な金属をメタルに添加すると還元反応速度は増加する。

(c) 攪拌しても還元反応速度への影響は顕著には現われない。

(d) 反応速度はスラグ中の SiO_2 の活量に比例する。拡散律速過程にある反応に外部条件を変化させた場合に対応して起こるべき現象はつぎのようなものである。

(e) カソード方向に分極させても還元速度は増加しない。

(f) アノード反応を生起しうる卑な金属をメタルに添加しても還元速度は増加しない。

(g) 攪拌すると還元速度は非常に増大する。

上のような観点に立つて1~4の実験結果とTable 2, 3およびFig. 15に図示した現在までに諸家により報告されている研究結果をあわせて考察する。

(1) 界面比 r が小さい領域

(i) Fig. 5より明らかなように SiO_2 の還元反応は各温度について(3)式でまとめられ条件(d)を満足して

いる。また CaO-SiO_2 2元系に対して活性化エネルギーは90~100 kcal/molを得た。同様のスラグ系について川合-森⁷⁾は90~100 kcal/mol, FULTON-CHIPMAN¹⁷⁾は $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系について130 kcal/mol, RAWLING-ELLIOTT⁵⁾は110~200 kcal/molなる値を報告している。これらはSi-O bond切断の活性化エネルギーと推定される120~130 kcal/molに近く反応律速と推定される。

(ii) Fig. 15に示すように(6)式の反応の寄与を増加させると還元速度は増加する。すなわちアノード反応として(5)の反応以外に(6)の反応を起こさせると反応が促進されることは、(b)の条件を満足し、(6)の反応の寄与が小さい条件下では反応律速と推定される。

(iii) 界面比 r が小さい領域でもTable 2に示した、川合-森⁷⁾のスラグI, J, 足立-荻野-原¹⁸⁾のスラグKは65~80 kcal/molの活性化エネルギーを得ている。これらのスラグに共通した特徴は $\eta = 10\sim 16$ poiseの大きい粘性¹⁹⁾値をもっていることである。これらの系ではスラグ中のSiの拡散係数 $D_{\text{Si}^{4+20)}$ が小さく、限界電流も小さいと推定される。そのため他のスラグ組成に比べ限界電流値に比し反応電流の占める割合が高く、拡散の寄与

Table 2. Comparison of present results with those of other authors.

	CaO (wt%)	SiO ₂ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	$\bar{n}_{\text{Si}} \times 10^5$ (mol/cm ² ·min)	i (mA/cm ²)	E_a (kcal/mol)	$\eta^{19)}$ (poise)	E_η (kcal/mol)	Note	Author
A	36	64	—	1.80	115.8	92	7.3	46	$a_{\text{SiO}_2}^{8)}$ 0.91	Present work. (1600°C)
B	45	55	—	1.40	90.0	92	4.7	↑	0.60	
C	50	50	—	0.94	60.5	101	1.8	43	0.26	
D	54	46	—	0.38	24.1	101			0.12	
E	35~37	65~63	—	2.47	158.8	96	7.3	46	$a_{\text{SiO}_2}^{7)}$ 0.83	(7) (1600°C)
G	45	55	—	1.48	95.3		4.6	↑	0.58	
H	50	50	—	1.00	64.3	97	1.8	43	0.34	
I	30	50	20	1.40	90.0	67	15.8	42	0.45	
J	40	50	10	1.15	74.0	62	4.5	41	0.40	
K	35	50	15	1.06	68.1	76	10.1	41	0 rpm	(18) (1550°C)
L	35	50	15	2.68	171.1	125	10.1	41	540rpm	

Table 3. Comparison of activation energy of reaction processes (E_a) with that of transport processes (E_T).

Slag composition (wt%)	E_a (kcal/mol)	E_T (kcal/mol)
37~58CaO-63~42SiO ₂	45	43~46(Viscosity) ¹⁹⁾
40~49CaO-50~41SiO ₂ -10Al ₂ O ₃	55	40~50(Viscosity) ¹⁹⁾
40CaO-40SiO ₂ -20Al ₂ O ₃	70	70(Diffusion) ²⁰⁾ 51(Viscosity) ¹⁹⁾
34~47CaO-56~43SiO ₂ -10MgO	68	40~51(Viscosity) ²¹⁾

の割合も大きくなり、活性化エネルギーは減少したと考えられる。それゆえ、このスラグでは攪拌の効果もかなり認められている。また 540 rpm の攪拌により拡散の寄与が大部分除去されるため、かかる条件下での反応速度は大部分界面反応の寄与によるため、活性化エネルギーも 120 kcal/mol という化学反応の活性化エネルギーに近い値を示すものと考えられる。

(2) 界面比 r が大きい領域

(i) Fig. 15 に示した TURKDOGAN-GRIEVERSON-BEISLER⁴⁾の実験より明らかなように攪拌すると還元反応が非常に促進される。これは条件(g)を満足しており拡散律速と推定される。

(ii) Table 3 に示した吉井-谷村³⁾の結果より、この領域では反応の活性化エネルギーと拡散の活性化エネルギーがほぼ一致していることより拡散律速と推定される。

(iii) Fig. 15 より(6)の反応の寄与を増せば拡散律速過程へ移行することが明らかで、この反応を律速している拡散はメタル側でなく、スラグ側にあると推定される。

以上の考察より炭素飽和鉄による SiO_2 の還元反応の律速過程は界面比 r が小さい領域では界面反応律速であり、また活性化エネルギーが 90~130 kcal/mol を示すことより界面反応のうちでも Si と酸素の bond の切断が律速と推定される。

界面比 r が大きい領域では拡散律速であり、種々の構成イオンのうちでもスラグ中のシリケートイオンの拡散が律速過程になると推定される。

(3) FULTON-CHIPMAN¹⁷⁾の実験結果に対する SCHUMMANN²²⁾の解析以来、炭素飽和鉄による SiO_2 の還元反応の律速過程として、メタル中の酸素の拡散の立場をとる論文が数多く発表されている。たとえばスラグからの SiO_2 の還元に対しては TURKDOGAN-GRIEVERSON-BEISLER⁴⁾、および RAWLING-ELLIOTT⁵⁾らの考察があるが、本論文では TURKDOGAN らの実験結果は必ずしもメタル中の酸素の拡散律速という結論に到達する必要があることとふれておく。

多くの研究者によつて得られた実験結果をまとめた Fig. 15 の考察より、35CaO-64SiO₂ 系スラグと炭素飽和鉄の反応に関して、TURKDOGAN-GRIEVERSON-BEISLER が行なつた実験条件での律速過程は、スラグ中の Si の拡散であろうと著者らは推定したが、その妥当性を検討してみる。

Fig. 16 はスラグ-メタル系中の Si の濃度分布を図解的に示したものである。スラグからメタルへの SiO_2 の

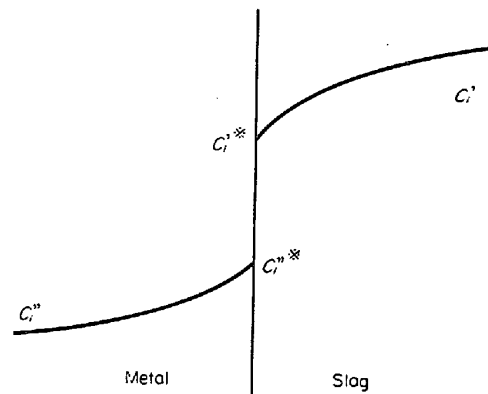


Fig. 16. Schematic silicon concentration profile at slag-metal interface.

還元が定常的に進行している場合、次式が成り立つと考えられる。

$$\dot{n}_i = A \frac{C_i' - C_i''^*}{\delta_i'} D_i' = A \frac{C_i''^* - C_i''}{\delta_i''} D_i'' \dots \dots (12)$$

ここで $C_i''^*$, C_i'' はそれぞれスラグ、メタル界面での Si の濃度であり、 C_i' , C_i'' はスラグ、メタルバルク中の Si の濃度、 A はスラグ-メタル界面積である。

またスラグ-メタル界面では平衡が成立していると考えると

$$\frac{C_i''^*}{C_i''} = K \dots \dots \dots (13)$$

(12), (13)式より

$$\dot{n}_i = A \frac{D_i' \cdot D_i''}{\delta_i' \cdot \delta_i''} \cdot \frac{C_i' K - C_i''}{(D_i'/\delta_i') + (D_i''/\delta_i'') K} \dots \dots \dots (14)$$

$$\therefore \frac{d C_i''}{dt} = \frac{A}{V} \cdot \frac{D_i' \cdot D_i''}{\delta_i' \cdot \delta_i''} \cdot \frac{C_i' K - C_i''}{(D_i'/\delta_i') + (D_i''/\delta_i'') K} \dots \dots \dots (15)$$

ここで C_i' は一定と考えることができるので、

$$-\ln(C_i' K - C_i'') = \frac{A}{V} \cdot \frac{D_i' \cdot D_i''}{\delta_i' \cdot \delta_i''} \cdot \frac{t}{(D_i'/\delta_i') + (D_i''/\delta_i'') K} + k \dots \dots \dots (16)$$

$t = 0$ で $C_i'' = 0$ であるから $k = -\ln C_i' K$

また一般に $D_i'/\delta_i' \ll D_i''/\delta_i''$ であるので、(16) 式はつぎのようになる。

$$-\ln(C_i' K - C_i'') = \frac{A}{V} \cdot \frac{D_i'}{\delta_i'} \cdot \frac{1}{K} t - \ln C_i' K \dots \dots \dots (17)$$

Fig. 17 は彼らが実験的に得たデータをもとにして、(17)式で整理したものを図示したものである。

A/V を彼らの実験条件より算出し、 K を 1.81²³⁾ とおいて、Fig. 17 の勾配より D_i'/δ_i' の値を求めると

$$D_i'/\delta_i' = 1.24 \times 10^{-5}$$

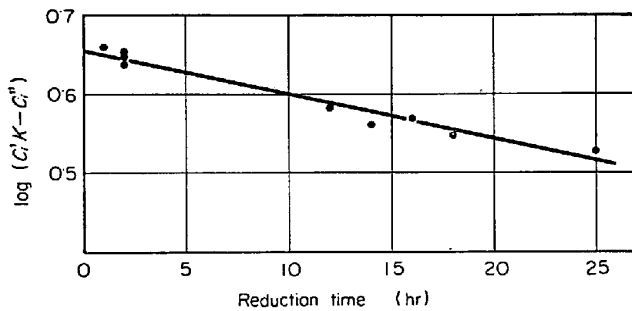


Fig. 17. $\log(C_i'K - C_i'')$ vs time plotted from the result of TURKDOGAN et al⁴⁾.

また、 $D_i' \approx 10^{-7}$ と仮定すると $\delta_i' \approx 8.06 \times 10^{-3} \text{ cm}$ となり妥当な値となる。

以上より明らかなように彼らが得た実験データから、必ずしもメタル中の酸素の拡散律速と断定する必要はなく、スラグ中の Si の拡散律速からも説明できる。

7. 結 言

炭素飽和鉄による SiO_2 の還元反応について $1500^\circ\text{C} \sim 1620^\circ\text{C}$ の温度範囲で種々の実験を行ない、かつこれまで諸家によつて報告されている結果を整理してつぎのような結論を得た。

1) 黒鉛るつぼ使用の場合、るつぼ壁面においてもアノード反応がocこりうるため、 SiO_2 の還元速度は $r = S_{S-G}/S_{S-M}$ によりいちじるしく左右される。

2) これまでの諸家の研究結果も含め、この r の値を用いてシリカの還元速度は統一的に整理することができた。 r が小さい領域では、一般に界面化学反応律速と考えられ、本実験の CaO-SiO_2 2 元系においては SiO_2 の還元反応速度はスラグ中の活量に比例し、そのときの活性化エネルギーは $90 \sim 100 \text{ kcal/mol}$ である。

3) r の増大につれ、拡散過程の寄与が大きくなり、少なくとも $r > 30$ の領域ではスラグ中のシリケートイオンによる拡散律速と考えられる。 r が小さい場合でも粘性が大きく拡散係数の小さい、したがつて限界電流値の低い系では拡散律速の寄与が大きくなる。

4) 溶鉄中に Al など卑な元素が共存する場合あるいは外部電圧印加により、 SiO_2 の還元反応は促進される。

終りに本研究を遂行するにあたり昭和 42 年度文部省科学研究費ならびに富士製鉄株式会社中央研究所より研究費の援助を受けたことを記し深謝の意を表す。なお実験遂行に多大の協力、有益な助言をうけた現大同製鋼株式会社中央研究所杉浦三朗君に感謝する。

文 献

- 1) 大谷正康, 徳田昌則, 杉浦三朗, 芦塚正博: 学振製鉄54委-1024, 製鋼19委-8231, 41. 7. 14
- 2) 芦塚正博: 東北大学修士論文, (1966)
芦塚正博, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 52 (1966) 11, p. 23
学振, 製鉄54委-高炉反応グループ提出資料, 昭和42年11月15日
- 3) 吉井周雄, 谷村享: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p.833 10, p. 1823
- 4) E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVERSON and J. F. BEISLER: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1963), p. 1265
- 5) J. R. RAWLING and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1539
- 6) M. GRIMBLE, R. G. WARD and D. J. WILLIAMS: J. Iron Steel Inst., 203 (1965), p. 264
- 7) 川合保治, 森克己, 井口光司: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 761
- 8) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and P. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, vol II p. 573
- 9) 小出登雄吉, 大谷正康: 選研彙報, 4 (1948) 1, p. 13
- 10) M. GOLDMAN, G. DERGE and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 200 (1954), p. 534
- 11) 川合保治, 森克己, 井口光司: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 261
- 12) P. M. SHURIGIN and G. S. KRYUK: Izv. Akad. Nauk. SSSR, (1964) 1, p. 36
E. A. NOBOHATSKI and G. S. ERYSHOV: Izv. Akad. Nauk. SSSR, (1966) 4, p. 31
- 13) 丹羽貴知蔵, 新明正和, 工藤武司, 宮村紘: 日本金属学会誌, 26 (1962), p. 769
- 14) 裴輪晋, 加藤誠, 水田雅徳: 名工試, 10(1961), p. 308
- 15) T. C. WILDER: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1202
- 16) M. OHTANI and N. V. GOKCEN: Physical chemistry of Process Metallurgy, vol 7-2, p. 1213
- 17) J. C. FULTON and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959), p. 888
- 18) 足立彰, 荻野和己, 原茂太: 日本金属学会, 昭和42年度春期講演大会
- 19) P. KOZAKEVITCH: Physical chemistry of Process Metallurgy, vol 7-1, p. 97
- 20) H. TOWERS and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 209 (1957), p. 769
- 21) I. I. GUL'TYAI: Izv. Akad. Nauk. SSSR, (1962) 5, p. 52
- 22) R. SCHUHMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 1130
- 23) J. C. FULTON and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 200 (1954), p. 1136