

炭素飽和溶鉄によるシリカ還元反応の電気化学的考察*

芦塚 正博**・徳田 昌則***・大谷 正康***

An Electrochemical Consideration on the Silica Reduction

Masahiro ASHIZUKA, Masanori TOKUDA and Masayasu OHTANI

Synopsis:

An electrochemical approach to the kinetics of multicomponent reactions occurring at the molten slag-metal interface has been proposed and applied to kinetic study of silica reduction.

1. Polarization curves of several elements dissolved in iron were evaluated from the formation free energy of oxides and available electrochemical data.

2. The limiting current density for the diffusion of SiO_2 in slag was estimated as nearly 150~200 mA/cm² from the experimental results.

3. The facts that the rate of silica reduction is accelerated with the increase of the slag-graphite interface area was clearly explained using the polarization curves.

4. The rate of silica reduction approaches to the maximum, that is, the limiting current, under the large cathodic polarization which could be realized by the increase of slag-graphite interface area, decrease of oxygen activity or applying the external electric potential.

In this condition, the rate of silica²⁺(Si^{2+}) diffusion in slag is the rate-limiting step.

Such an electrochemical approach as proposed here might be much useful for the treatments of the multicomponent reaction kinetics in iron-steelmaking processes.

(Received July 3, 1968)

1. 緒 言

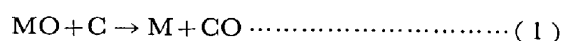
前報において著者らは炭素飽和溶鉄-溶滓間の Si の移行過程を電気化学的反應素過程に分解して解析することにより、一般の実験条件では反應機構は SiO_2 の還元速度が小さい領域で反應律速になることを示した。

本報では電極反應速度論の立場からとくに金属の腐食現象の解析に用いられる分極曲線重畳の概念を適用して、主として炭素飽和溶鉄-溶滓間の Si の移行に関する実験結果の総括的解析を試みた。

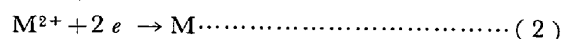
すなわち次章において内部分極曲線の推定に必要な各单位または半反應の単極電位、交換電流密度、限界電流密度などを従来の電気化学的研究を参考にして決定もしくは推定し、スラグ-メタル界面における各单位反應の分極状態を推定した。

ひき続いて前報において統一的解釈を行なつた SiO_2 還元に対する黒鉛のつぼ壁面の影響、Al 添加の影響などを得られた分極曲線を用いて解析し、同様の手法が一般のスラグ-メタル反應に対しても適用しうることを示した。

2. スラグ-メタル界面における内部分極曲線の推定



の反應を 2 つの單位反應



に分解して考える場合に、界面で反應が進行するということは、(2)および(3)のカソード極とアノード極の電位と系の混成電位との差の一部または全部が駆動力となり、電流が流れることに対応する。この駆動力となる過電圧に応答する電流の挙動はスラグ-メタル界面における電荷の移動速度や反應に關与する物質の拡散速度、新しい相の生成速度などによつて規制される。

いま(2)または(3)のカソードまたはアノード反應が進行しているときに、拡散過程が非常に速く、電荷移動律速の場合には反應電流密度 i_c または i_a と過電圧 η と

* 昭和43年4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

の関係は(4)', (4)''式のごとくあらわされる。

$$i_c = i_f - i_b = i_0 \exp \left\{ \frac{\alpha Z F}{R T} \eta \right\} - i_0 \exp \left\{ \frac{(1-\alpha) Z F}{R T} \eta \right\} \quad (4)'$$

$$i_a = i_0 \exp \left\{ \frac{(1-\alpha) Z F}{R T} \eta \right\} - i_0 \exp \left\{ \frac{-\alpha Z F}{R T} \eta \right\} \quad (4)''$$

$$\text{ただし } \eta = e - E_0 \quad (5)$$

ここに e : 反応している電極の電位

E_0 : 平衡電位

i_f, i_b : 正, 逆方向の反応電流密度

i_0 : 交換電流密度

α : 遷移係数, Z : 反応に与する電子数

F : ファラデー定数, R : 気体定数

T : 温度 ($^{\circ}\text{K}$)

いま, たとえばカソード分極が十分に大きい場合 ($\eta \ll 2.3RT/ZF$) は(4)'式で i_b は無視でき

$$i_c = i_0 \exp(-\alpha Z F / R T \cdot \eta) \quad (6)$$

$$\text{または } \eta = a + b \log i_c \quad (7)$$

(6)はターフェル式と呼ばれ, 1873°K では η が 180 mV 以上のときに適用することができる。

電荷移動過程が非常に速くて無視でき, 拡散律速の場合

$$i_l = -ZFD \frac{C^* - C}{\delta} \quad (8)$$

となる。

ここで i_l : 限界電流 D : 拡散係数

δ : 拡散境界膜の厚さ

C, C^* : それぞれバルク中およびスラグ-メタル界面での濃度

この場合は η が大きくなっても反応速度には無関係である。(6)式より明らかなように分極の程度が大きくなつていくと, 反応電流は指数関数的に増加するが, 反応に与する物質は拡散によつて運ばれるため, 反応速度の増加の程度にも限度があり, (8)式で示される限界電流値におちつく。

Fig. 1 はスラグ-メタル界面における Si の濃度分布を模式的に示したものである。

①は CO ガスの発生速度がわずかで, 分極の程度が小さく界面を流れる反応電流がわずかな場合で, 律速過程は界面反応であり $C-C^*$ に対応する化学ポテンシャルの駆動力が十分に活用される。②は CO ガスの発生速度が①より大きくなった場合で律速過程は $C-C'$ を駆動力とする拡散過程と $C'-C^*$ に対応する駆動力による界面反応が混合している。③は CO ガスの発生速度が非常に大

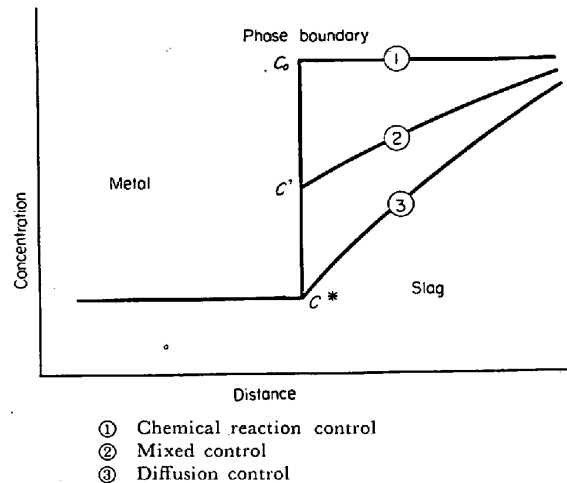


Fig. 1. Schematic concentration distribution of silicon near the slag-metal interface.

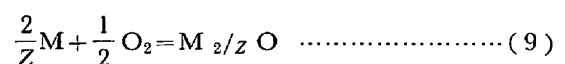
きい場合で C と C^* の間の拡散過程が律速になる。この場合の反応電流は限界電流と呼ばれスラグ中の Si^{4+} の拡散によつて運ばれるため定常状態ではこれ以上電流は増しえず, さらに電流値を高めるためには攪拌などの手段によらなければならない。

以上より明らかなように反応の律速過程が拡散であるか界面反応であるかは, 限界電流に対する反応電流の割合がどの程度を占めているかによつても論ずることができる。すなわち反応電流値が限界値とほぼ等しい場合は, 反応の律速過程は拡散であり, 反応電流値が限界電流値に比べて非常に小さい場合は界面反応律速である。その中間領域は界面反応と拡散過程の混合律速である。また反応の律速過程を形成しているのがアノード側か, カソード側かの問題はそれのおおの分極曲線の形状から推定することができる*。

以上の基礎的事項をもとに, SiO_2 の還元時におけるスラグ-溶鉄界面の内部分極状態を推定する。

2.1 単極電位

高温の製鉄反応系において信頼しうる適当な基準電極が得難いことが, この分野の電気化学的解析を困難にしている。ここでは, 酸化物の生成自由エネルギーと分解電圧の関係を基に, 酸素電極基準の単極電位を以下のごとく求めた。



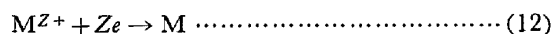
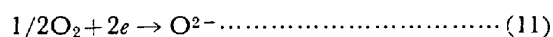
の酸化物の標準生成自由エネルギー ΔG° より分解電圧 V° は次式により求められる。

$$V^{\circ} = -\Delta G^{\circ} / ZF \quad (10)$$

(9)の反応は, 次の2つの単位反応が複合したものと考え

* 両側の反応が同程度に律速過程として寄与する場合には混合支配と称し, 上述の混合律速と区別することにする。

える.



これらの単極電位は

$$E_{\text{O}/\text{O}^{2-}} = E^\circ_{\text{O}/\text{O}^{2-}} + RT/2F \ln a_{\text{O}}/a_{\text{O}^{2-}} \dots\dots\dots (13)$$

$$E_{\text{M}} = E_{\text{M}^{Z+}/\text{M}} = E^\circ_{\text{M}^{Z+}/\text{M}} + RT/ZF \ln a_{\text{M}^{Z+}}/a_{\text{M}} \dots\dots\dots (14)$$

ここで a_{M} , c_{O} は実験的に決定可能な量である.

また $V^\circ = E^\circ_{\text{O}/\text{O}^{2-}} - E^\circ_{\text{M}^{Z+}/\text{M}}$ とおける場合には

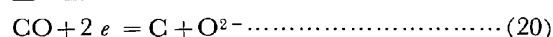
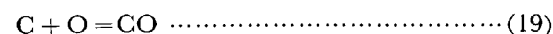
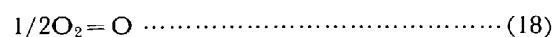
$$a_{\text{M}^{Z+}} a_{\text{O}^{2-}} = a_{\text{M}_2/\text{Z}_2\text{O}} \dots\dots\dots (15)$$

が成立する. $a_{\text{M}^{Z+}}$, $a_{\text{O}^{2-}}$ を単独に求めるための信頼しうる方法は現在ないが, 酸素電極を基準として $E^\circ_{\text{O}/\text{O}^{2-}} = 0$ とし, $a_{\text{O}^{2-}} = 1$ とおける場合には

$$E_{\text{O}/\text{O}^{2-}} = RT/ZF \ln a_{\text{O}} \dots\dots\dots (16)$$

$$E_{\text{M}} = E_{\text{M}^{Z+}/\text{M}} = \Delta G_f/ZF + RT/ZF \ln a_{\text{M}_2/\text{Z}_2\text{O}}/a_{\text{M}} \dots\dots\dots (17)$$

が得られる. なお酸素極として黒鉛極を使用することができる場合には(11)式と(18), (19)式より求めた(20)式に対して(16)式より



$$E_{\text{C}} = -\frac{RT}{2F} (\ln k_{\text{C}} + \ln a_{\text{C}} - \ln p_{\text{CO}}) \dots\dots\dots (21)$$

が得られる. ただし, k_{C} は(19)式の平衡定数である. 若干の系について(17)式を用いて 1600°C の値を計算した結果を Fig. 2 に示した. 図中右端の縦軸は(21)式で $a_{\text{C}} = 1$, $p_{\text{CO}} = 1$ とした場合の黒鉛電極基準に換算したものである.

2.2 交換電流密度

スラグ-メタル界面反応に関する分極曲線の測定は EsIN²⁾, 杉浦-大谷³⁾, T. B. KING⁴⁾ などによつていくつも行なわれており, それらのターフェルプロットの自然電極電位への外挿値より交換電流密度を求めると, 溶解炭素によるアノード反応(22)に対しては 1500°C で 15mA/cm²²⁾, 1550°C で 30 mA/cm²³⁾ 黒鉛によるアノード反応(23)に対しては約 20mA/cm²⁴⁾ または 2mA/

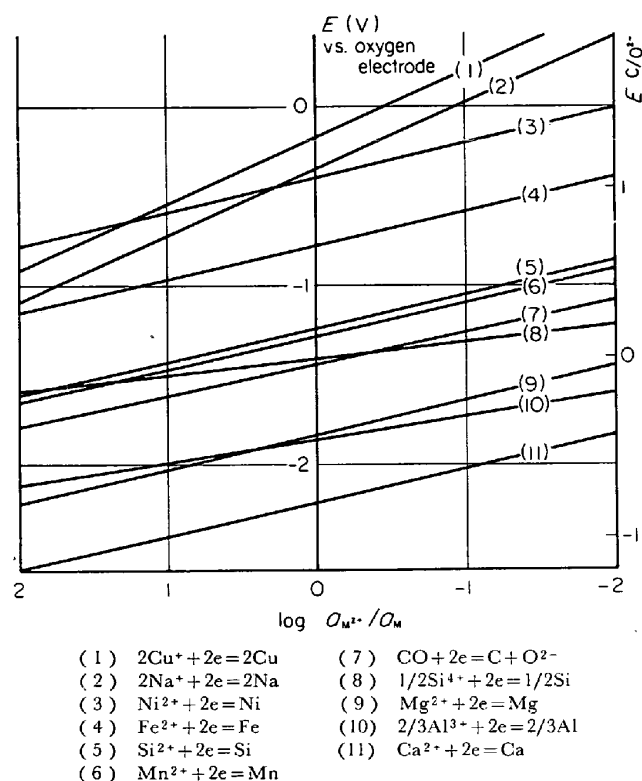
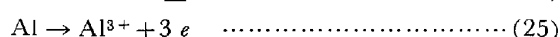
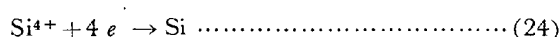
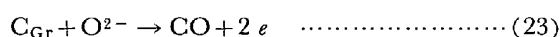
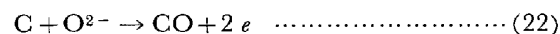


Fig. 2. Half-cell potential of various metal-metal oxide systems at 1600°C.

cm²²⁾, SiO₂ 還元のカソード反応 (24) に対しては 50 SiO₂-35CaO-15MgO のスラグに対して約 10mA/cm²³⁾ となる.



以上のデータをもとに, ここでは(22)~(25)式のおおのこの反応に対する 1873°K における交換電流密度を各 20, 5, 10, 10mA/cm² と見積つた. ただし(23)式に対しては黒鉛に関する値が用いる素材の影響を強く受けると考えられるので, 著者らの実験条件に近い杉浦-大谷の値を参考にした. また反応時の荷電数に関しては段階的放電 ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Si}^{2+} \rightarrow \text{Si}^{0}$, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^{-} \rightarrow \text{O}^0$) の可能性が指摘されているが, 現段階ではこのような各単位反応

Table 1. Evaluated values of several parameters in eq. (8).

Diffusing species	Phase	Z	wt(%)	D^* (cm ² /sec)	δ^{**} (cm)	C_{O} (mol/cm ³)	i_{L} (A/cm ²)
Si ⁴⁺	Slag	4	40(as SiO ₂)	10 ⁻⁷	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²
Si	Metal	4	0.1	10 ⁻⁵	>10 ⁻³	>10 ⁻⁴	>10 ⁻¹
O	Metal	2	0.01	10 ⁻⁵	>10 ⁻³	>10 ⁻⁵	10 ⁻²
Al	Metal	3	0.1	10 ⁻⁵	>10 ⁻³	>10 ⁻⁴	>10 ⁻¹

* Evaluated from reference (5)

** Evaluated from reference (6)

の素過程の解析のような詳細な問題にまで立入ることができるほどの実験結果はなく、また立入る必要もないものと考えられる。なお(1)式における遷移係数は $\alpha = 1/2$ と仮定する。

2.3 限界電流密度

SiO_2 の還元過程に関与するいくつかの拡散過程に対して(8)式より求めた限界電流密度の数値をTable 1に表示した。表中、メタル中の $\underline{\text{O}}$ の限界電流は $\text{O}^{2-} \rightarrow \underline{\text{O}} + 2e$ に対応するもので、メタル中の $\underline{\text{O}}$ 濃度を $p_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$ に対して 30ppm⁵⁾ と見積つた場合、スラグ-メタル界面における $\underline{\text{O}}$ のレベルが拡散の駆動力となりうるためには少なくとも 50~100 ppm 程度の値が必要と考えられる。実際に、ELLIOTT⁷⁾らの解析のごとくスラグ-メタル界面の酸素濃度を Si の脱酸平衡値から推定すれば $\underline{\text{O}}$ の限界電流値はほぼこのオーダーになる。また後の解析のごと

くメタル中への Al の添加あるいは p_{CO} 低下の影響がスラグ中の Si^{4+} の拡散を考慮することによりよく説明されることから、ここでは限界電流を $\text{Si}^{4+} + 4e \rightarrow \text{Si}$ のカソード反応にのみ考え、いくつかの実験条件において得られている還元速度の最高の値 150~200 mA/cm² を採用することにした。

2.4 内部分極状態の推定

酸素極として黒鉛極を用いた場合の酸素電極および Si, Al の単極電位は(16), (17)式より 1873°K に対してそれぞれ(26)~(28)式のごとく表わされる。

$$E_{\text{CO}} = -1.434 + 0.1858 \log p_{\text{CO}} \quad (26)$$

$$E_{\text{Si}} = -1.408 + 0.0929 \log a_{\text{SiO}_2}/a_{\text{Si}} \quad (27)$$

$$E_{\text{Al}} = -1.860 + 0.1239 \log a_{\text{Al}_2\text{O}_3}/a_{\text{Al}} \quad (28)$$

既存の熱力学数値を用いればメタルおよびスラグの組成に応じて各 species の活量が Table 2 のごとく求めら

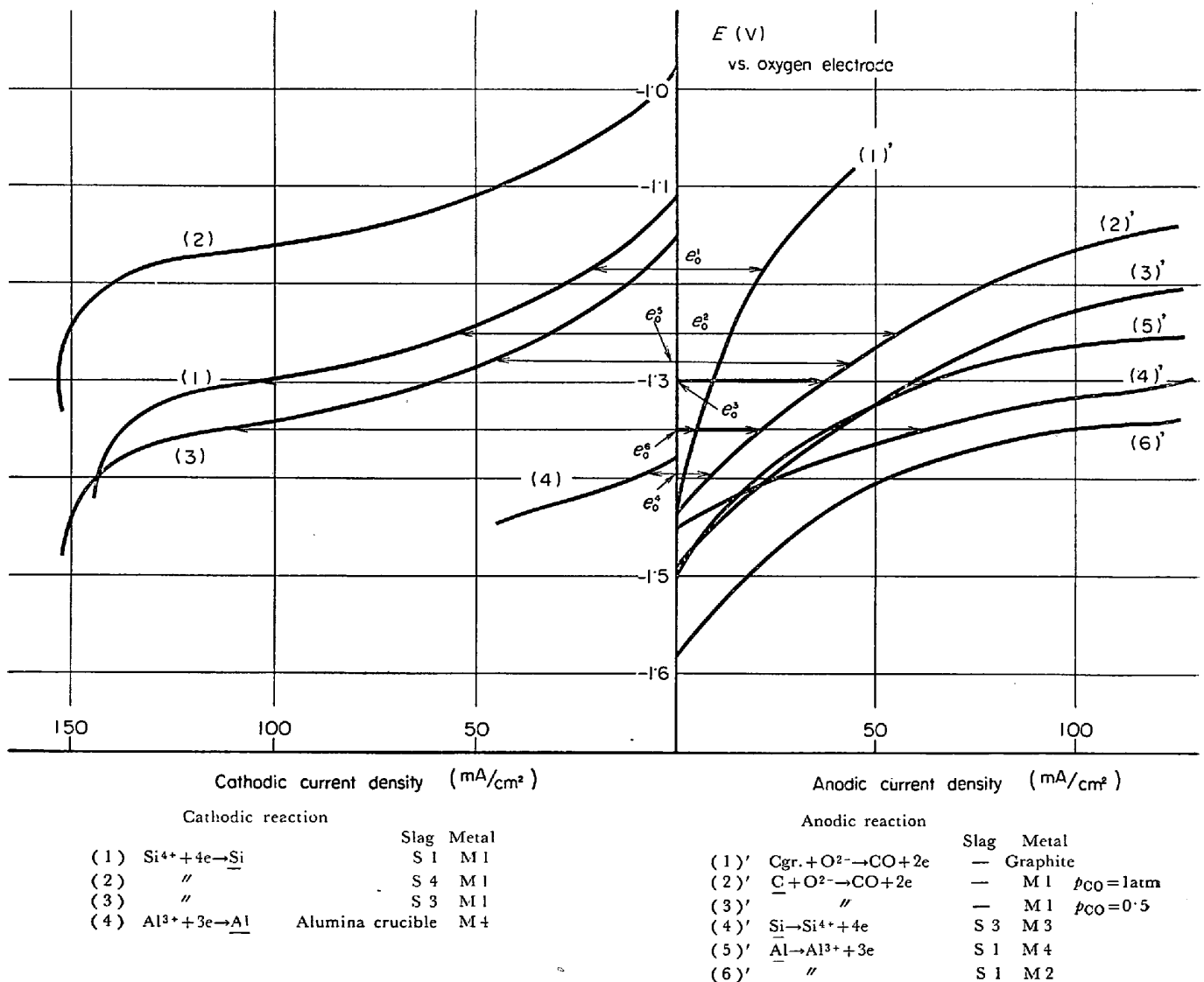


Fig. 3. Calculated polarization curves for several electrode reactions occurring at the slag-metal interface.

Table 2(A). Activity of several elements in the metal used.

No	C (%)	Si (%)	Al (%)	a_C	a_{Si}	a_{Al}
M1	5.4(sat)	0.2	—	1	1.3×10^{-5}	—
M2	"	0.2	0.12	1	5.0×10^{-5}	0.72×10^{-3}
M3	0.8(sat)	18.5	—	1	0.075	—
M4	5.4(sat)	0.2	0.025	1	5.0×10^{-5}	1.5×10^{-4}

Table 2(B). Activity of SiO_2 and Al_2O_3 in the slag used.

No	SiO_2 (%)	CaO (%)	Al_2O_3 (%)	a_{SiO_2}	$a_{Al_2O_3}$
S 1	40	40	20	0.08	0.12
S 2	50	30	20	0.45	0.10
S 3	30	45.5	24.5	0.026	—
S 4	55	45	—	0.58	—

れる。(22)~(25)などの各単位反応に対して求められた(26)~(28)の酸素電極基準の単極電位を起点にして、(4)'または(4)''式より i_0 , α などを上記のごとく仮定もしくは推定して i と η の関係を計算すれば、各単位反応系の分極曲線がFig. 3のごとく得られる。ただし抵抗過電圧を無視している。

図中(1)の $Si^{4+} + 4e \rightarrow Si$ のカソード分極曲線に例をとれば単側に電位を変化させるにつれ、すなわちカソード分極を大きくするにつれカソード電流、いかえれば反応速度は増加するが-1.3V付近より増加速度は次第にゆるやかになり、-1.4V付近ではそれ以上分極させても電流は増加せず反応は拡散律速となる。

つぎにアノード反応(1)'と(2)'を比較した場合に、等しいアノード電位に対しては(2)'のほうがアノード電流は大きい。すなわちCのほうが反応速度は大きいことになる。

電極反応が進行しているときには、全カソード電流値と全アノード電流値は等しい。したがって(1)と(1)', または(1)と(2)'の反応が自発的に定常的に起きているときには系の電位は各 e_0^1 または e_0^2 に設定されている。したがってこれらの電位を系の混成電位とよぶことにする。

系に外部から電流を加えた場合にはおのおのそのときの混成電位からカソード分極またはアノード分極されることになる。

これらの曲線は種々の仮定を含んでいるが、スラグ-メタル界面における多元系の物質移動について判断する場合にきわめて有効である。

以下、図をもとにして前報の実験結果を説明しあわせて従来の諸家による結果の総括的解析を試みる。

3. 実験結果に対する考察

3.1 黒鉛るつぼ壁面の影響

前報でスラグ-グラファイト/スラグ-溶鉄の界面比があまり大きくない段階では、スラグ-グラファイト界面における反応速度は界面比の増大に対してほぼ一定とみなされ(29)式が導入された。このような SiO_2 還元における黒鉛るつぼ壁面の影響を、たとえば川合ら⁸⁾は反応を分子論的進行と電気化学的進行にわけ、おのおのの活性化エネルギーの違いから説明している。しかし一般には後述のごとく、界面比の増大の効果には飽和現象がみられるので(29)式は(30)式のごとく表わすのが妥当である。

$$\dot{n}_T = \dot{n}_{S-M}^0 + \dot{n}_{S-G} \cdot S_{S-G} / S_{S-M} \quad \dots\dots\dots (29)$$

$$\dot{n}_T = \dot{n}_{S-M}^0 + k \left(\frac{S_{S-G}}{S_{S-M}} \right)^n \quad (0 \leq n \leq 1) \quad \dots\dots\dots (30)$$

$\dot{n}_T$: スラグ-メタル界面の単位面積あたりのSi還元速度

$\dot{n}_{S-M}$, $\dot{n}_{S-G}$: スラグ-メタル, スラグ-グラファイト単位界面面積あたりのCO発生速度

これを電流密度に換算すると、

$$i_T = i_C^0 + k r^n \quad (0 \leq n \leq 1) \quad \dots\dots\dots (31)$$

ただし i_T : スラグ-メタル界面におけるSi還元速度に対応する電流密度

i_C : スラグ-メタル界面でCによる還元に対応する電流密度 ($r=0$ のとき $i_C = i_C^0$)

$r = S_{S-G} / S_{S-M}$: スラグ-グラファイトとスラグ-メタルの界面比

i_{gr} : スラグ-グラファイト界面で C_{Gr} による還元に対応する電流密度

$$i_{gr} = \frac{I_{gr}}{S_{S-G}} = \frac{I_T - I_C}{S_{S-G}} = \frac{I_T - I_C}{S_{S-M}} \cdot \frac{S_{S-M}}{S_{S-G}} \quad \dots\dots\dots (32)$$

$$\therefore i_{gr} = \frac{i_T - i_C}{r} = \frac{i_C^0 - i_C}{r} + k r^{n-1} \quad \dots\dots\dots (33)$$

第2項に比し第1項を無視すれば

$$i_{gr} = k r^{n-1} \quad \dots\dots\dots (34)$$

Table 2よりS1のスラグを用いた場合の実験結果を参考にすれば、(34)式はFig. 4aの破線のごとく図示され*, 界面比 r の増大により黒鉛界面における電流密度が低下することがわかる。図には対応する I_T, I_{gr}, I_C の変化の様態も示されている。 i_{gr} の減少はCO極側の分極をそれだけ下げるために系の混成電位が卑側に移行し

*) r の増大により i_{gr} が減少する原因の1つとしては、たとえばスラグ中の O^{2-} の移動に基づく抵抗分極などが考えられる。

Si^{4+} のカソード反応が促進されることになる。Fig. 4bにこの関係が図示されており $r=1$ のとき、 -1.29V であつた系の混成電位が $r=7$ になると Fig. 4a より黒鉛壁の電流密度が $6\text{mA}/\text{cm}^2$ になり分極が小さくなるためさらにカソード側へずれて、カソード反応が促進される。

前報 Fig. 15 における著者らの実験条件がこの場合に相当する。界面比が十分に大きく (図中 $r>30$)、混成電位が卑側に大きく移行 ($r=1$ に比し -85mV) して

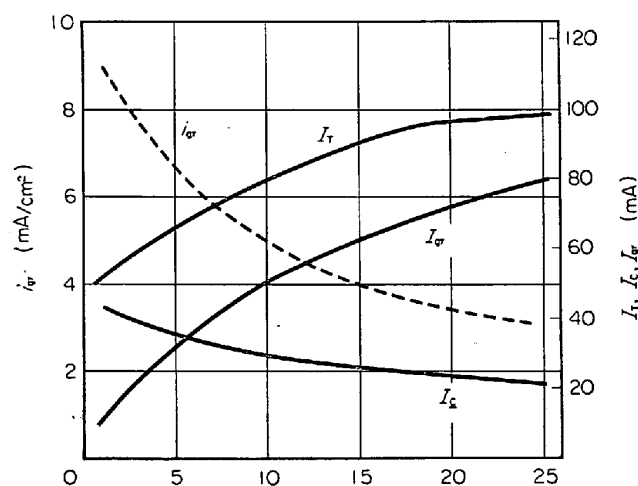


Fig. 4a. Effect of interface area ratio r on i_{gr} , I_T , I_{gr} and I_C evaluated from eq. (34) and experimental data.

カソード分極が著しくなると反応電流は限界電流に達し、もはや界面比増大の効果はあらわれなくなる。TURKDOGAN ら⁹⁾および吉井ら¹⁰⁾の実験条件がこの場合に対応し、 S_{S-G} を増加させても反応速度の増大にはほとんど効果がない。

一方この界面比の影響は主として $a_{\text{SiO}_2}/a_{\text{Si}}$ 比の値により大きく変動する。Fig. 4(b)の(3)のようにこの値が小さい場合にはほとんどの分極は活性化分極であり、反応律速とみなすことができる。

前報 Fig. 15 の r の小さい領域のデータがこの条件に対応する。限界電流値 (150mA) に比し反応電流が小さい (10mA) こと、攪拌の影響がないこと、および活性化エネルギーの高いことがその事実を裏書きするものである。

つぎに Fig. 4(b)の(1)のように $a_{\text{SiO}_2}/a_{\text{Si}}$ が大きい場合には r の小さい領域ですでに反応電流は十分に大きく限界電流に相当する。したがつてこの領域では反応と拡散の混合律速領域とみなすべきであり、活性化エネルギーも 100kcal/mol 以下と反応律速に比して、やや小さくなっている。攪拌の影響もたとえば足立ら¹¹⁾のデータに明らかに認められる。

また $a_{\text{SiO}_2}/a_{\text{Si}}$ がほぼ等しい場合でも、スラグの拡散係数や粘性などの相違により、限界電流が異なる場合には反応機構が変わってくる。Fig. 5はその典型的な場合

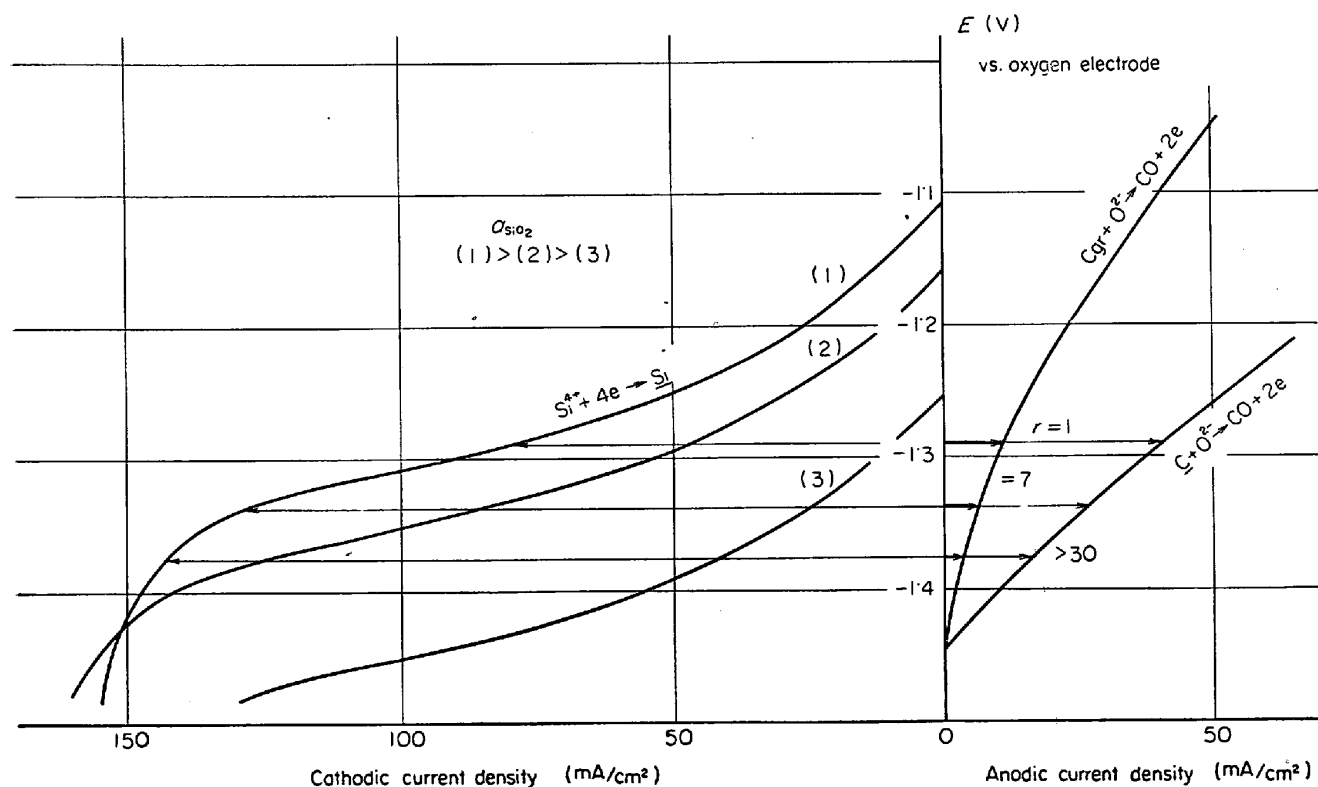


Fig. 4b. Effect of interface area ratio r on the mixed potential at the slag-metal interface.

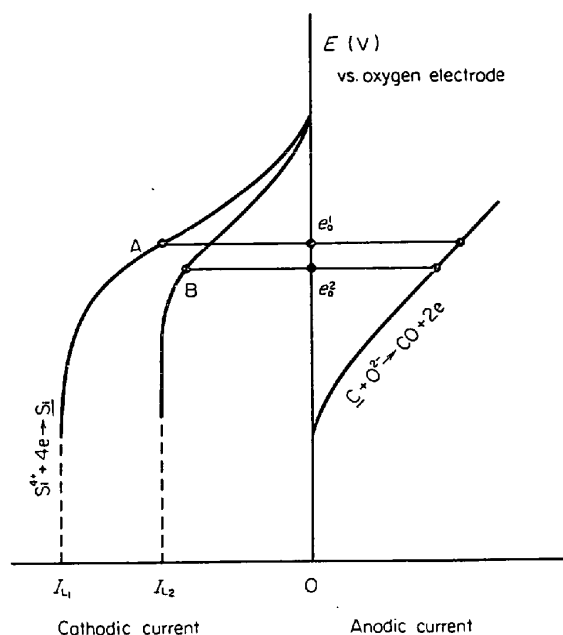


Fig. 5. Internal polarization curves at the interface between metal and slag A, B.

を仮想的に描いたものである。

図でスラグAの限界電流を I_{L1} 、スラグBの限界電流を I_{L2} とし、ある実験条件のもとで、スラグA、Bにおける反応電流が I_{L2} でほぼ等しかつたとすると、スラグBでは反応電流は限界電流領域に達しており、拡散律速過程であるのに対してスラグAでの反応電流は限界電流の半分程度で、律速過程は化学反応過程であると推定される。

川合・森¹²⁾の実験がこの条件に対応すると考えられる。Table 3 に両氏らの使用した2種類のスラグ組成とそのときの還元速度を電流値に換算した値ならびに SiO_2 の活量とスラグの粘性を文献より調べて一括表示した。

同表より活量はほぼ同程度であるが、粘性値の大きいスラグBでは SiO_2 の拡散係数がより小さいと考えられるので限界電流がより小さく、したがって拡散過程の律速段階としての寄与が高いため活性化エネルギーが低くなっているものと推定される。

3.2 メタル中への Al の添加の影響

40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ のスラグと接している炭素飽和溶鉄中に 0.12% Al が含まれるときには Table 2 に示すデータを用いれば(28)式より E_{Al} は -1.59V にな

り、Fig. 3 の(6)'に示すごとく系の混成電位は大きく卑側へ移行する。曲線(1)と組み合わせた場合、混成電位は -1.35V 付近に設定され、(1)にとっては限界電流値に到達しているので SiO_2 の還元は非常に速くスラグ中の SiO_2 成分の拡散律速となる。アノード反応の主体は(25)式に示す Al の酸化であるが(2)'の電位も卑側へ移行し、CO 発生反応もわずかではあるが進行する。メタル中の Al 濃度の低下につれて E_{Al} が高くなるので混成電位も貴側に移行し、還元速度は若干減少する。

Al が平衡値にまで消費されれば E_{Al} は E_{Co} の程度もしくはそれより高くなり系の電位は(2)'の反応により決まり還元速度は小さくなる。

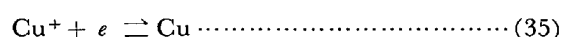
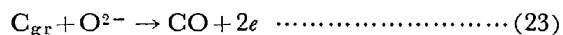
以上メタルに Al が添加されている場合には系の混成電位が Al によつて決められるために低下し SiO_2 の還元が促進されるものと考えられ前報の実験結果をよく説明できる。

つぎに前報で炭素飽和溶鉄を Al_2O_3 をつぼ中で溶解しスラグと接触させた場合に SiO_2 の定常的な還元速度が大きくなる結果を溶鉄中に還元された Al の効果として説明した。この現象も内部分極曲線の相対関係を考察することにより容易に理解される。

溶鉄中の Al を 0.025% (前報Fig. 10) とすればスラグ S1 に対して E_{Al} は -1.50V になり、スラグ-メタル界面における分極曲線は Fig. 3 の(5)'のごとく(2)'よりも若干卑側にあるため、その影響により(2)'および系の混成電位が e_2^0 のごとく卑側へずれて SiO_2 の還元速度が促進される。

一方、メタル-アルミナをつぼ界面では曲線(4) ($a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$)と(2)'により構成される局部電池(電位 e_1^0)で Al が C により還元され定常的にメタル中へ供給されている。

メタルとして Cu を用いた場合、以下の電極反応が関与する場合の内部分極状態は Fig. 6 のごとく推定され



る。Cu については単極電位は金属銅とスラグ界面で

Table 3. Some properties of slag used by MORI and KAWAI¹²⁾.

	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	$\dot{n}_{\text{Si}}$ (mol/cm ² ·min)	i (mA/cm ²)	E_a (kcal/mol)	η (poise)	$E\eta$ (kcal/mol)	a_{SiO_2}
A	45	55	—	0.148×10^{-4}	95.3	—	4.6	—	0.58
B	30	50	20	0.140×10^{-4}	90	67	15.8	42	0.45

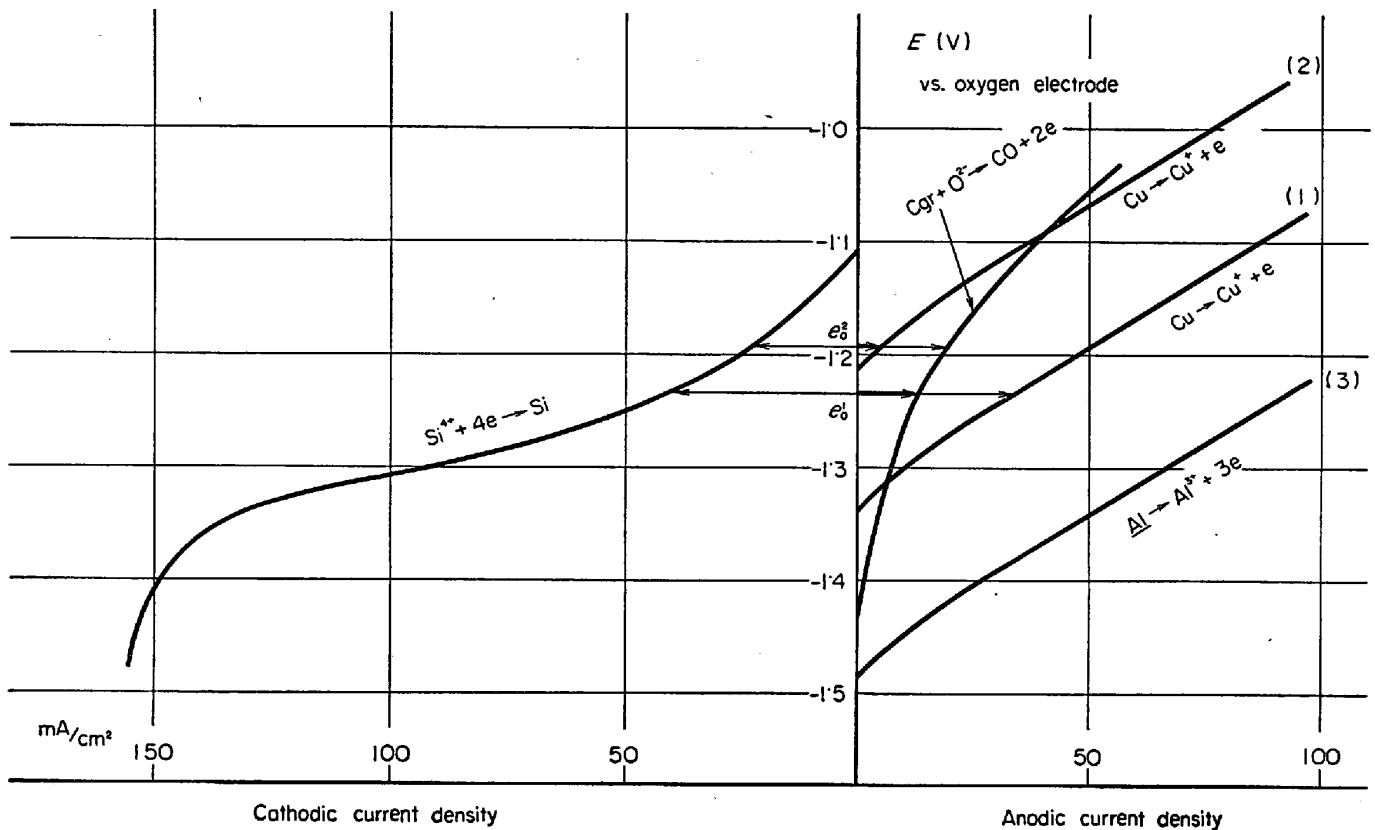


Fig. 6. Calculated polarization curves for several electrode reactions occurring at the slag-metal (Cu) interface.

(17)式により

$$E_{Cu} = E_{Cu^+/Cu} = -0.100 + 0.3716 \log a_{Cu_2O} \dots (36)$$

と与えられ、(35)の反応はきわめて速いと推定されるので²⁾¹³⁾、1873°Kにおいて交換電流密度 $i_0 = 40 \text{ mA/cm}^2$ とおき、 $a_{Cu_2O} = 5 \cdot 10^{-4}$ (1) および 10^{-2} (2) として求めた。

メタルは黒鉛るつぼを用い、中性雰囲気中で溶解されるためその中の溶解酸素の活量は(23)により支配され十分に低いと考えられる。スラグを接触させた初期の状態ではスラグ中の a_{Cu_2O} はきわめて低いため(35)の電位はFig. 6の(1)のごとく低く大きな電流が流れる。すなわち反応の初期には(35)はアノード反応として寄与し、これと(23)の和が(24)の反応電流と等しくなるように反応電位はFig. 6の e_1^0 に設定されるため SiO_2 の還元速度は大きい。しかしスラグ中の a_{Cu_2O} が高くなるにつれ E_{Cu} は貴側へ移行するため(図の(2) $a_{Cu_2O} = 10^{-2}$) 短期間で系の電位は e_2^0 へ移り、それに応じて還元速度は低下する。 SiO_2 の還元曲線は上述のごとき内部分極曲線の変化に対応している。

さらにスラグ中の a_{Cu_2O} が高くなれば(35)式の反応は局部的に平衡に達し系の混成電位は(23)と(24)式で支配される値に落ち着き、 SiO_2 の還元速度はほぼ一定の

値を保つ。

Cu中に8%以上Alを添加した場合はFig. 6の(3)のごとく、 E_{Al} はきわめて低く混成電位は卑側へ移行するために SiO_2 の還元は大きく促進され限界電流値に達している。Cu中へのAlの添加が微量である場合はCu-Al系における a_{Al} がきわめて小さい¹⁴⁾ため SiO_2 の還元には寄与しないと考えられる。

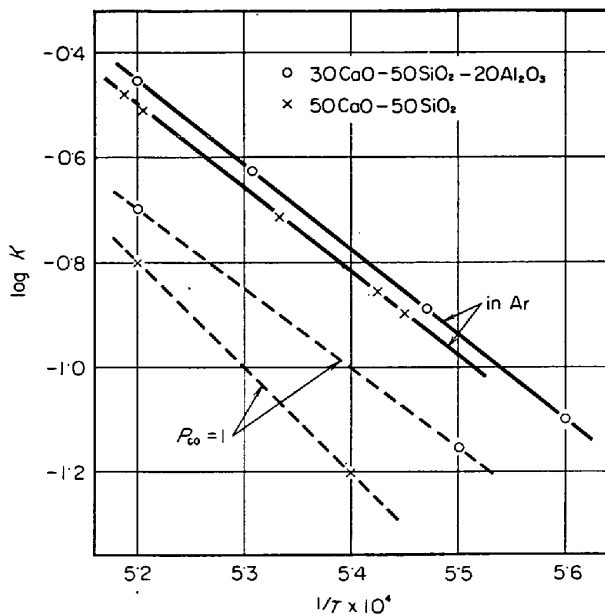
3.3 その他

3.3.1 CO分圧の影響

川合-森-井口¹⁵⁾は炭素飽和溶鉄-スラグ間のSiの移行速度に対するCO分圧の影響を検討しFig. 7のごとく雰囲気をArにしてCO分圧を低下させることにより還元速度が促進されることを報告している。

同様の結果は洪沢¹⁶⁾によつても見い出されている。

(21)式によれば p_{CO} の低下により E_{CO} は卑側へずれ、それに対応して系の混成電位もより卑側へ移行するため SiO_2 の還元が促進されることが予想される。Fig. 3の曲線(3)'が $p_{CO} = 0.5$ に対応し、川合らの用いたスラグ-メタル組成より推定した曲線(3)と組み合わせた場合に反応速度は $p_{CO} = 1$ に比べて1.3倍に増加している。同様に $p_{CO} = 0.1$ の場合には反応速度は2倍になり p_{CO} 分圧を低下させることは SiO_2 の還元速度増

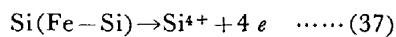
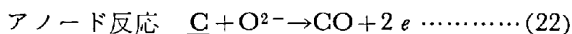
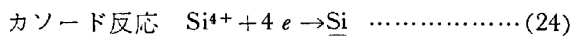
Fig. 7. Effect of p_{CO} on the SiO_2 reduction rate¹⁵⁾.

大に大きな効果をもつことが理解される。

3.3.2 RAWLING-ELLIOTT⁷⁾の実験結果に対する考察

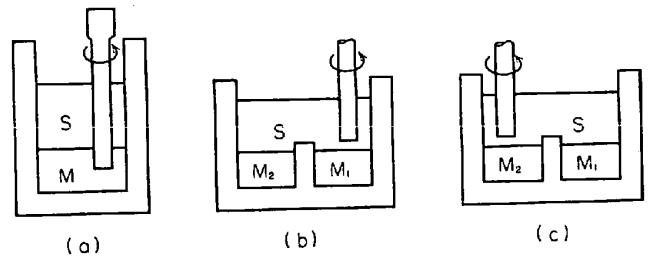
彼らは SiO_2 還元における律速過程はメタル中の酸素の拡散であるとしたが、その実験的根拠とした H type のセルでの濃淡電池の実験(るつぼとして Fig. 8 の (b) (c) を使用)について考察する。使用したスラグは Table 2b の S3 の組成で $1600^\circ C$ の温度で4種類の実験を行なっており結果を一括して Table 4 に示す。

この系における反応は



が考えられ、おのおのの反応の分極曲線を推定すれば Fig. 3 の (3), (2)', (4)' のごとくなる。ここに (37) に対する $i_0 = 20 \text{ mA/cm}^2$ と見積つた。

実験 I では (3) と (2)' で構成される e_s° で反応が起こり実験 II, IV に比較して分極の程度が小さいため SiO_2 の還元速度も小さく、また活性化エネルギーも 110~130 kcal と大きくほぼ界面反応律速と考えられる。実験 III, IV はアノード反応として (37) 式で示す反応を起こさせた場合で、メタル M_2 中の Si 濃度が 18.5 wt% と高いた

Fig. 8. Crucibles used by RAWLING-ELLIOTT⁷⁾

M, M_1 : Fe-C_{sat} M_2 : Fe-C_{sat}-18.5%Si
S: Slag

め (37) 式の反応の単極電位 E_{Si} は図のごとく非常に低く、その結果混成電位は卑側へ移行し e_s° になる。 SiO_2 の還元速度も大きくなり拡散の寄与も増してくる。一方 (22) 式の反応の寄与は非常に少なくなり大部分の電流は (37) 式の反応によつて供給される。このことは彼らが指摘している CO ガスの発生がほとんど認められなかつた事実と完全に対応している。

つぎに実験 III と実験 IV を比較すると実験 III で Fe-C_{sat} 部分の直上のスラグを攪拌したほうが実験 IV の Fe-C_{sat}-18.5% Si 部分の直上のスラグを攪拌させた場合より還元速度が大きくなることは混成電位 e_s° では (24) 式に示されるカソード反応のほうが (37) 式で示されるアノード反応に比し、限界電流領域近くまで分極されているためと考えられる。

また (37) 式のアノード反応はメタル中の Si 濃度が 18.5% と高いときには非常に容易に進行することを予想させる。このことは ESIN¹³⁾ らの電気化学的手法によるメタルからスラグへの Si のアノード的溶解に関する実験からも裏付けられる。以上より ELLIOTT らの実験結果に対しては SiO_2 還元の化学反応が容易であるとしてメタル中の酸素の拡散を律速とする必要はなく、むしろ攪拌の効果より考えて SiO_2 還元の化学反応は非常に遅い過程と断定したほうがよく、実験 I の場合の律速過程は Si-O の bond の切断の化学反応と推定される。

4. 結 言

溶融スラグ-溶融金属界面における多元系の物質移動機構を理解するための一手法として、電極反応速度論の

Table 4. Experimental results obtained by RAWLING, ELLIOTT.

	Crucible	Stirring	$\dot{n}_{Si} \times 10^4 \text{ (mol/cm}^2 \cdot \text{min)}$	$I \text{ (mA/cm}^2)$	Note
Experiment I	a	Without	0.045	28.9	} CO gas not observed.
II	a	Slag and metal	0.057	42.5	
III	b	Slag on the Fe-C side	0.13	83.6	
IV	c	Slag on the Fe-C-Si side	0.09	57.9	

立場から全反応をいくつかの単位反応に分け、それぞれの反応の分極曲線を推定することにより従来の SiO_2 還元に関する実験結果を整理して、以下の結果を得た。

(1) 黒鉛るつぼ壁面における CO 発生反応の分極は大きい、壁面の面積が大きくなるにつれて電流密度が下がり分極が小さくなつて系の混成電位が卑側へ移行するため SiO_2 の還元は促進される。

(2) Al や Si のアノード反応が寄与しうる条件下は単極電位の低下ならびにそれ自身の分極が小さいために混成電位が卑側へ移行し SiO_2 の還元が促進される。

(3) p_{CO} の低下も混成電位を卑側へ下げ SiO_2 の還元を促進する。

(4) 混成電位が十分に卑側へ移行すると、 SiO_2 の還元反応は限界電流に達しそれ以上の電位の変化は速度に影響しない。たとえば三元系スラグ中の Si^{4+} の拡散の限界電流は $150 \sim 200 \text{ mA/cm}^2$ と推定される。

(5) この臨界の混成電位と限界電流の相対的關係は SiO_2 の活量、スラグ中の拡散速度、攪拌の有無などに依存する。

以上用いた分極曲線の決定にはいくつかの仮定が含まれているが、従来の諸家の実験結果をほぼ矛盾なく説明でき、このような手法の妥当性を確かめることができたと考えられる。しかし脱磷、脱硫反応などに対しては、とくにスラグ塩基度に対応する aO^{2-} に関する知識が不可欠であり、さらに定量的な議論をほかの諸反応に対しても拡張するために交換電流値その他の諸データの蓄積が望まれる。

終わ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、深謝の意を表する。

さらに本論文に関し懇切丁寧な助言を賜わった東京大学助教授増子昇博士ならびに実験の遂行、討論に協力をいただいた現大同製鋼株式会社中央研究所杉浦三朗君に深謝いたします。

文 献

- 1) 外島忍: 基礎電気化学 (朝倉書店)
前田正雄: 電極の化学 (技報堂)
- 2) O. A. ESIN, A. I. SOTNIKOV and Yu. P. NIKITIN: Dok. Akad. Nauk SSSR, 152 (1963), p. 1173
- 3) 杉浦三朗, 大谷正康: 鉄と鋼, 52 (1966) 11, S. 24
- 4) T. B. KING: Steelmaking: The CHIPMAN Conference
- 5) J. F. ELLIOTT, M. GLEIVERTSON and V. RAMAKRISTINA: Thermochemistry for Steelmaking
- 6) R. G. WARD and K. A. SALMON: J. Iron Steel Inst., 196 (1960), p. 393
- 7) J. R. RAWLING and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1539
- 8) 川合保治, 森克己: 日本学術振興会製鋼第19委員会資料, 19委-8199
- 9) E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVERTSON and J. F. BEISLER: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1963) 12, p. 1265
- 10) 吉井周雄, 谷村享: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 833 10, p. 1823
- 11) 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
- 12) 川合保治, 森克己: 鉄と鋼, 53 (1967) 7, p. 761
- 13) G. A. TOPORISHER, O. A. ESIN and V. N. KALUGIN: Izv. Vuz. Cher. Met., (1964) 2, p. 19
- 14) T. C. WILDER: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1202
- 15) 川合保治, 森克己, 井口光司: 鉄と鋼, 54 (1968) 3, S. 40
- 16) 洪沢進一: 秋田大学修士論文, 昭和 43 年