

## 論 文

UDC 669.046.582.3 : 546.711-31 : 669.094.23 : 541.127

## 炭素飽和溶鉄による溶融スラグ中の MnO 還元反応について\*

芦塚 正博\*\*・守部 淳\*\*\*・沢村 企好\*\*

## Kinetics of Manganese Oxide Reduction from Molten Slag by Carbon Saturated Iron

Masahiro ASHIZUKA, Atushi MORIBE, and Kiyoshi SAWAMURA

## Synopsis:

The rates of MnO reduction from slag by carbon saturated iron and Cu-Si alloy have been measured in the temperature range from 1 500°C to 1 600°C and the rate controlling steps have been determined by an electrochemical consideration.

The results obtained are as follows:

1. Apparent activation energies of MnO reduction by carbon saturated iron are about 120, 80 and 73 kcal/mol for 40CaO50SiO<sub>2</sub>10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+4.03MnO (slag A), 50CaO40SiO<sub>2</sub>10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3.9MnO (slag B), and 50CaO50Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2.3MnO(wt%) (slag C), respectively.
2. The rate of MnO reduction is promoted by the addition of Si to carbon saturated iron or Cu but is not increased by the addition of Si beyond 5 wt%, and its rate coefficient is  $K_m = 180 \times 10^{-5}$  (g/cm<sup>2</sup>·min) for slag B at 1 510°C.
3. The rate controlling step of MnO reduction by carbon saturated iron containing small amounts of Si is an anodic reaction of CO evolution and that by carbon saturated iron or Cu-Si alloy containing Si above 5 wt% is Mn diffusion in slag.

(Received April 1, 1974)

## 1. 緒 言

炭素飽和鉄による溶融スラグからの MnO の還元反応は製鉄過程における基本反応の 1 つであるので、この分野に関する研究報告も種々みうけられるが、そ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。

1967 年, TARBY と PHILBROOK<sup>1)</sup> は反応の次数解析を行ない、みかけの反応次数が反応初期では 1 より大きく、後期では 1 に近い値を得ている。その結果をもとにして、炭素飽和鉄によるスラグ中の MnO の還元反応を反応初期と後期の 2 段階に分けて考察している。すなわち初期を反応により生じた CO によるスラグ相の強制対流による攪拌効果が生じている場合の MnO の還元過程とし、後期を CO 発生が少なくなるため強制対流が減じ、自然対流になった場合の MnO の還元過程に分けている。これらの過程を非定常浸透説を使つて説明し、スラグ中の MnO の拡散律速と結論づけている。

1968 年, DANIES と PEHLKE<sup>2)</sup> は Fe-Si 合金による溶融スラグ中の MnO の還元反応を研究し、メタル中の Mn の拡散を律速とした場合の式が、これらの実験結果を最もよく説明できるとしている。

1970 年, 八木と小野<sup>3)</sup> は炭素飽和鉄によるスラグ中の MnO の還元反応の測定を行なつた。そこで彼らはスラグ中の Mn の拡散が律速になるとして速度式をたて、実験結果を適用することにより得られた有効境界膜の厚さ  $\delta$  が妥当な値になることより、スラグ中の Mn の拡散律速と報告している。

1971 年, DANIES と PEHLKE<sup>4)</sup> は炭素飽和鉄によるスラグ中の MnO の還元反応を研究し、還元速度に対するスラグ相の攪拌の影響が認められないことより、律速段階として化学反応を推定し、なかでも  $O^{2-} = O + 2e$  の反応を律速段階と結論したほうが、種々の実験結果を満足すると述べている。

このように研究者および研究方法の相違により、実験

\* 昭和 47 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 4 月 1 日受付

\*\* 九州工業大学 工博 (The Kyushu Institute of Technology, Sensui-cho, Tobataku Kitakyushu 804)

\*\*\* 三井アルミニウム工業(株) (Mitsui Aluminium Co., Ltd.)

結果および律速段階について異なつた結論が得られている。この原因の1つは 1400~1600°C という高温での測定による実験条件設定の困難さに起因する物性定数、反応速度係数の不正確さにもあると考えられる。たとえば多くの研究者により律速段階を決める方法としてとられているように、ある仮定のもとに式をたて、それに実験結果を適用して得られた定数（例えば有効境界膜の厚さ  $\delta$ ）を、別の条件のもとで得られた物性定数などと比較することにより、その仮定した式の妥当性を検討する場合、使用する物性定数などが測定者により非常に差があるため、同一のデータから種々の異なつた結論を導き出すことができ、必ずしも十分な方法ではない。

本論文では以上のことを考慮に入れ、電気化学的立場に立ち、炭素飽和鉄によるスラグ中の MnO の還元反応の速度論的研究を行なつた。さらにメタルを炭素飽和鉄から銅に変えた場合、またそれらのメタルへ Si を添加した場合の反応速度におよぼす影響を検討した。

## 2. 実験装置および方法

実験装置および方法は、先に炭素飽和鉄による CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグからの Si 還元に関する研究<sup>5)</sup>に使用したものと全く同じである。装置を大別すると CO 発生炉、CO 洗浄装置、CO 溜、真空装置および反応装置よりなりたつている。反応装置は雰囲気調整ができるように密閉式になつており、その中に黒鉛るつぽがセットされている。加熱には水銀間隙式高周波炉を用いた。黒鉛るつぽは Fig. 1 に示すように、スラグとメタルを別々に溶解するために二段になつている。

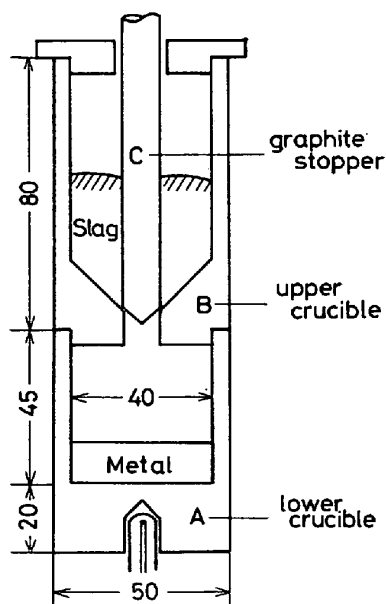


Fig. 1. Graphite crucible arrangement.

実験はまず下部るつぽAに 100 g の炭素飽和鉄を、上部るつぽBに 50 g のスラグを入れ、黒鉛製ストッパーCで止める。その後真空ポンプで反応装置内を減圧し、内部のガスを排気した後で CO を送入し、 $P_{CO}=1$  atm とする。高周波炉で所定の温度まで上昇させた後、ストッパーCを抜き、スラグ、メタルを反応させる。この時を反応開始点とし、一定時間ごとに石英細管でメタルを、銅線でスラグを採取し、Si, Mn の分析に供する。Si 分析には比色法と重量法を、Mn 分析には比色法と容量法を併用した。

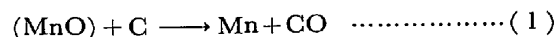
使用した炭素飽和鉄は黒鉛るつぽ中に電解鉄と炭素粉末を入れ、所定温度で加熱、溶解したものである。一定濃度の Si を含有した炭素飽和鉄および銅は、それぞれフェロシリコン、ケイ素銅を添加することにより得た。

スラグは市販の特級 CaCO<sub>3</sub>, MnCO<sub>3</sub> を熱分解し、それぞれ CaO, MnO としたものと、市販の特級 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を所定量混合し、黒鉛るつぽ中で溶解均質化したものを鉄板上に急冷して得た。なお使用したスラグ組成とその記号を Table 1 に示す。

## 3. 実験結果

### 3.1 炭素飽和溶鉄による熔融スラグからの MnO の還元

スラグ組成 A, B, C の 1600°, 1550°, 1500°C における実験結果を Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 に示す。炭素飽和鉄によるスラグ中の MnO の還元反応は分子論的には次のように示される。



この時の反応速度を次式で表示する。

$$-\frac{dC_{\text{MnO}}}{dt} \cdot \frac{W_s}{100A} = K_s C_{\text{MnO}}^n - K_m C_{\text{Mn}}^m \quad \dots\dots\dots (2)$$

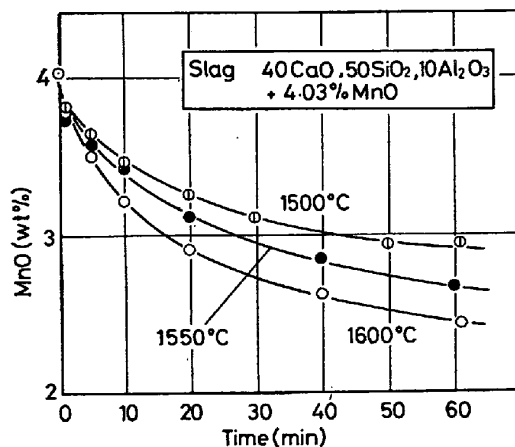


Fig. 2. MnO reduction from type A slag by Fe-C<sub>sat</sub>.

Table 1. Experimental results (present work).

|   | Slag composition (wt%) |                  |                                |      | Metal composition (wt%)    | Temp (°C) | $n$ | $K_s \times 10^5$ | $E$ (kcal/mol) |
|---|------------------------|------------------|--------------------------------|------|----------------------------|-----------|-----|-------------------|----------------|
|   | CaO                    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  |                            |           |     |                   |                |
| A | 40                     | 50               | 10                             | 4.03 | Fe-C <sub>sat</sub>        | 1 500     | 6.6 | 0.027             | 120            |
|   |                        |                  |                                |      |                            | 1 550     | 6.0 | 0.080             |                |
|   |                        |                  |                                |      |                            | 1 600     | 5.8 | 0.170             |                |
| B | 50                     | 40               | 10                             | 3.93 | Fe-C <sub>sat</sub>        | 1 450     | 4.8 | 0.68              | 80             |
|   |                        |                  |                                |      |                            | 1 500     | 4.8 | 1.29              |                |
|   |                        |                  |                                |      |                            | 1 550     | 4.8 | 2.29              |                |
|   |                        |                  |                                |      |                            | 1 600     | 4.8 | 4.54              |                |
| C | 50                     |                  | 50                             | 2.30 | Fe-C <sub>sat</sub>        | 1 500     | 5.3 | 6.28              | 73             |
|   |                        |                  |                                |      |                            | 1 550     | 4.7 | 11.7              |                |
|   |                        |                  |                                |      |                            | 1 600     | 4.5 | 19.9              |                |
| A | 40                     | 50               | 10                             | 4.03 | Fe-C <sub>sat</sub> -2.5Si | 1 510     | 4.5 | 0.95              |                |
|   |                        |                  |                                |      | Fe-C <sub>sat</sub> -5.0Si |           | 4.2 | 3.16              |                |
| B | 50                     | 40               | 10                             | 3.93 | Fe-C <sub>sat</sub> -2.5Si | 1 510     | 1.9 | 109               |                |
|   |                        |                  |                                |      | Fe-C <sub>sat</sub> -5.0Si |           | 1.7 | 186               |                |
|   |                        |                  |                                |      | Fe-C <sub>sat</sub> -8.0Si |           | 1.5 | 174               |                |
| C | 50                     |                  | 50                             | 2.30 | Fe-C <sub>sat</sub> -2.5Si | 1 510     | 4.0 | 54.5              |                |
|   |                        |                  |                                |      | Fe-C <sub>sat</sub> -5.0Si |           | 3.3 | 114               |                |
| B | 50                     | 40               | 10                             | 3.93 | Cu                         | 1 510     | 7.4 | 0.022             |                |
|   |                        |                  |                                |      | Cu-2.5Si                   |           | 1.6 | 138               |                |
|   |                        |                  |                                |      | Cu-5.0Si                   |           | 1.8 | 182               |                |
|   |                        |                  |                                |      | Cu-8.0Si                   |           | 1.3 | 199               |                |

Dimensions of  $K_s$  are g MnO/min·cm<sup>2</sup>·(wt%MnO)<sup>n</sup>

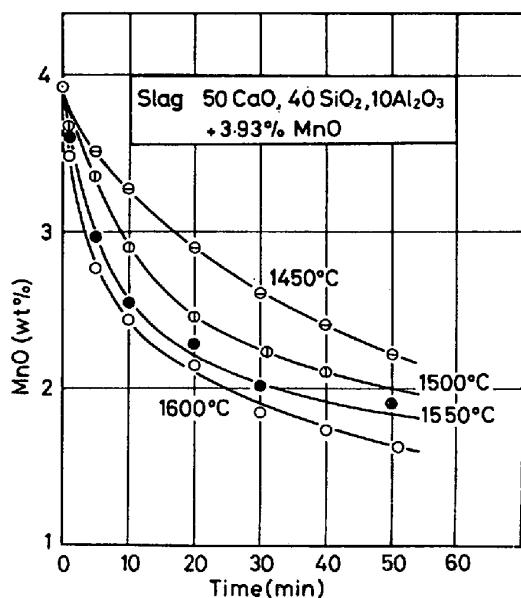


Fig. 3. MnO reduction from type B slag by Fe-C<sub>sat</sub>.

ただし、 $A$  : スラグ-メタル界面積 (cm<sup>2</sup>),  $W_s$  : スラグ重量 (g),  $K_s$ ,  $K_m$  : それぞれ正, 逆反応速度係数 (g/cm<sup>2</sup>·min·(wt%)<sup>n</sup>)  $C_{MnO}$ ,  $C_{Mn}$  : それぞれスラグ中の MnO, メタル中の Mn の濃度 (wt%),  $n$ ,  $m$  : みかけの反応次数

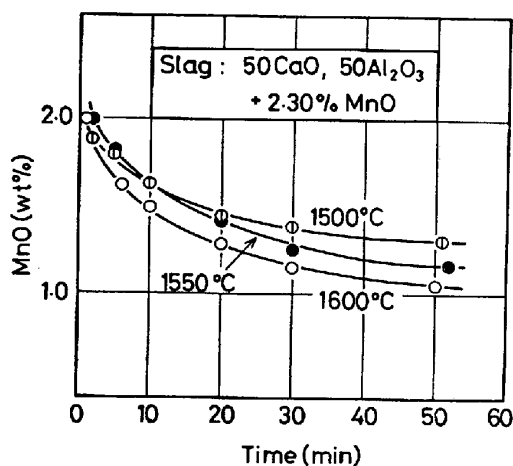


Fig. 4. MnO reduction from type C slag by Fe-C<sub>sat</sub>.

実験初期には逆反応がおそいと仮定すれば, (2) 式は次のようになる.

$$-\frac{dC_{MnO}}{dt} = \frac{100A}{W_s} \cdot K_s C_{MnO}^n = K' C_{MnO}^n \quad (3)$$

ここで,

$$K' = \frac{100A}{W_s} K_s \quad (4)$$

(3) 式の両辺の対数をとれば次のようになる.

$$\log\left(-\frac{dC_{MnO}}{dt}\right) = \log K' + n \log C_{MnO} \quad (5)$$

Fig. 2~Fig. 4 をもとにして種々の MnO 濃度での曲線の傾きを求め、 $\log(-dC_{\text{MnO}}/dt)$  と  $\log C_{\text{MnO}}$  の座標でプロットすれば、みかけの速度係数  $K_s$  およびみかけの反応次数  $n$  が求まる。その 1 例を Fig. 5 に示す。これには後述する Fe- $C_{\text{sat}}$ -Si 系, Cu-Si 系のデータも同時に示した。

図より明らかなように  $\log(-dC_{\text{MnO}}/dt)$  と  $\log C_{\text{MnO}}$  の関係はほぼ直線となり (5) 式が満足される。以上のグラフ解法により得られた  $K_s$  および  $n$  を Table 1 に示

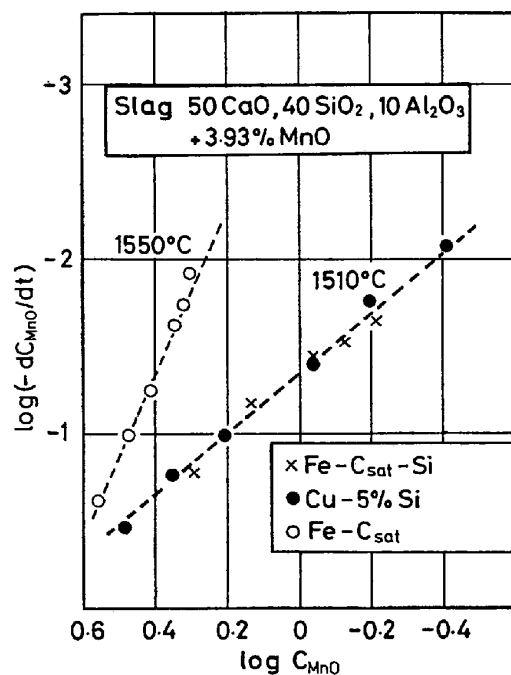


Fig. 5. Relation between  $\log(-dC_{\text{MnO}}/dt)$  and  $\log C_{\text{MnO}}$ .

した。

$n$  は 4~7 で、一般に酸性スラグより塩基性スラグの方が小さく、温度が高くなるといくぶん低下する傾向を示した。 $K_s$  は温度が高くなるほど、また塩基性スラグほど大きくなっている。

$K_s$  と温度の関係を示したのが Fig. 6 である。この勾配より得られたみかけの活性化エネルギー  $E$  を Table

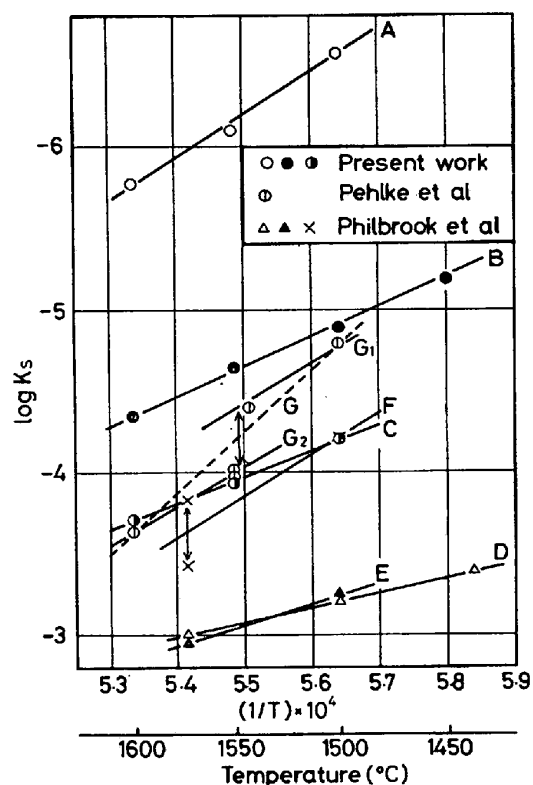


Fig. 6. Arrhenius plot for MnO reduction by Fe- $C_{\text{sat}}$ .

Table 2. Results having been calculated by using eq. (5) from other author's data.

|   | Slag composition (wt%) |                  |                                |     |      | Metal composition (wt%) | Temp. (°C) | $n$ | $K_s \times 10^5$ | $E$ (kcal/mol) | Ref. |
|---|------------------------|------------------|--------------------------------|-----|------|-------------------------|------------|-----|-------------------|----------------|------|
|   | CaO                    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | MnO  |                         |            |     |                   |                |      |
| D | 49                     |                  | 51                             |     |      | Fe- $C_{\text{sat}}$    | 1440       | 1.4 | 41                | 41             | 1)   |
|   |                        |                  |                                |     |      |                         | 1500       | 1.2 | 63                |                |      |
|   |                        |                  |                                |     |      |                         | 1575       | 0.9 | 100               |                |      |
| E | 50                     | 8                | 42                             |     |      | Fe- $C_{\text{sat}}$    | 1500       | 0.9 | 56                | 57             | 1)   |
|   |                        |                  |                                |     |      |                         | 1500       |     | 60                |                |      |
|   |                        |                  |                                |     |      |                         | 1575       |     | 112               |                |      |
| F | 51                     | 40               | 9                              |     |      | Fe- $C_{\text{sat}}$    | 1500       |     | 6                 | 114            | 1)   |
|   |                        |                  |                                |     |      |                         | 1575       |     | 15                |                |      |
|   |                        |                  |                                |     |      |                         | 1575       |     | 37                |                |      |
| G | 45                     | 35               | 10                             | 10  | 4.76 | Fe- $C_{\text{sat}}$    | 1500       | 4   | 1.66              | 110 (178)      | 4)   |
|   |                        |                  |                                |     |      |                         | 1544       | 3.4 | 4.10              |                |      |
|   |                        |                  |                                |     |      |                         | 1550       | 3.8 | 10.3              |                |      |
|   |                        |                  |                                |     |      |                         | 1550       | 3.5 | 10.8              |                |      |
|   |                        |                  |                                |     |      |                         | 1600       | 3.8 | 23.1              |                |      |

Dimensions of  $K_s$  are  $\text{gMnO}/\text{min} \cdot \text{cm}^2 \cdot (\text{wt}\% \text{MnO})^n$

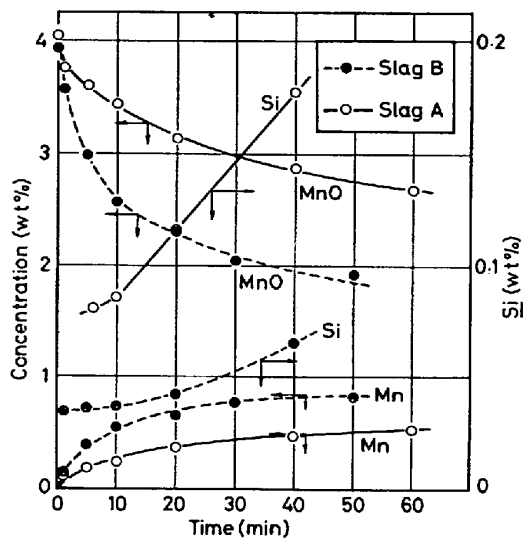


Fig. 7. Variation of Si and Mn in slag and metal with time at 1550°C.

1 に示した。酸性スラグ A で 120 kcal/mol, 塩基性スラグ B で 80 kcal/mol, スラグ C で 73 kcal/mol であつた。

全く同様の方法で他の研究者の結果を再整理したものを Fig. 6, Table 2 に示す。Fig. 6 中の PEHLKE ら<sup>4)</sup> の 1550°C 近傍の測定点に注目してみるとバラツキが非常に大きいことがわかる。Table 2 に示した活性化エネルギーの値は、これらのことを考慮して引いた平行な 2 本の直線  $G_1$ ,  $G_2$  より求めた。括弧内に示した活性化エネルギーは彼らのすべてのデータを最小二乗法で処理して得られた破線  $G$  の勾配より得られたものである。

Fig. 7 に 1550°C での炭素飽和鉄中の Si, Mn およびスラグ中の MnO 濃度の時間変化を示す。図より明らかなように酸性スラグの場合、メタル中の Si 濃度の時間変化は反応開始後 10 min 間は非常に小さく、10 min 以後に急激に増加している。この 10 min 以後の速度はスラグ中へ MnO を添加しない場合の  $\text{SiO}_2$  の還元速度とほぼ一致している。同時に進行するメタル中の Mn の変化は反応開始後 10 min 間は急激であるが、10 min 以後は非常に小さくなる。

一方塩基性スラグの場合、メタル中の Si 濃度の変化がほとんどないか、または非常に小さい時間範囲は酸性スラグの場合より長く約 20 min 程度であつた。20 min 以後は  $\text{SiO}_2$  の還元速度は急に増加し、スラグ中に MnO を添加しない場合の  $\text{SiO}_2$  の還元速度に近づいた。この場合もメタル中の Mn の変化は Si の濃度変化がほとんどない反応開始後 20 min 間が大きく、Si の濃度変化が急に大きくなる 20 min 以後、非常に小さくなっている。

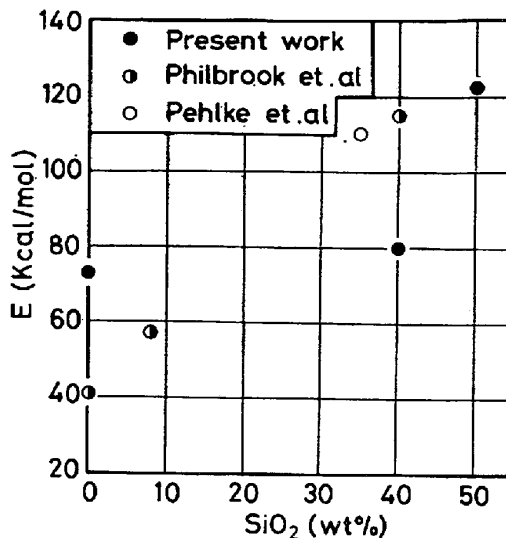
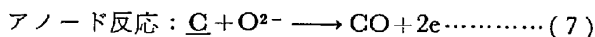
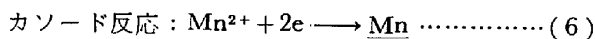


Fig. 8. Relation between activation energies and slag compositions.

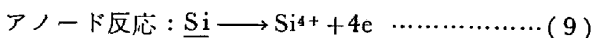
反応のみかけの活性化エネルギー  $E$  とスラグ組成の関係を示したのが Fig. 8 である。 $\text{SiO}_2$  の濃度が低くなるほど、すなわち塩基性スラグになるほど、活性化エネルギーは低下している。

### 3.2 溶融スラグからの Mn の還元速度に対する炭素飽和鉄への Si 添加の影響

炭素飽和鉄によるスラグ中の MnO の還元は分子論的には (I) 式で表示されるが、スラグがイオン融体であることより、(I) 式は次のような 3 組の反応に分離できる。



メタル中に Si を添加すれば次の反応が生じることが考えられる。



もしスラグ中の MnO の還元反応が TARBY, PHILBROOK<sup>1)</sup> および八木, 小野<sup>3)</sup> の主張のようにスラグ中の Mn の拡散律速なら、メタル中へ Si を添加しても還元反応は加速されない。反応律速であるなら (9) 式により放出された電子が (6) 式の反応に供給され、還元反応が加速されることが考えられる。

以上の考えをもとにして律速段階に対する知見をうるために、炭素飽和鉄へ Si を添加した場合のスラグからの Mn の還元速度に対する影響を調べた。その結果を Fig. 9, Fig. 10 に示す。図より明らかなように酸性スラグ、塩基性スラグともに、Si 添加の影響が顕著である。Fig. 11 にメタル中の Si, Mn 濃度の時間変化を示した。メタル中の Si 濃度は時間とともに減少しており、

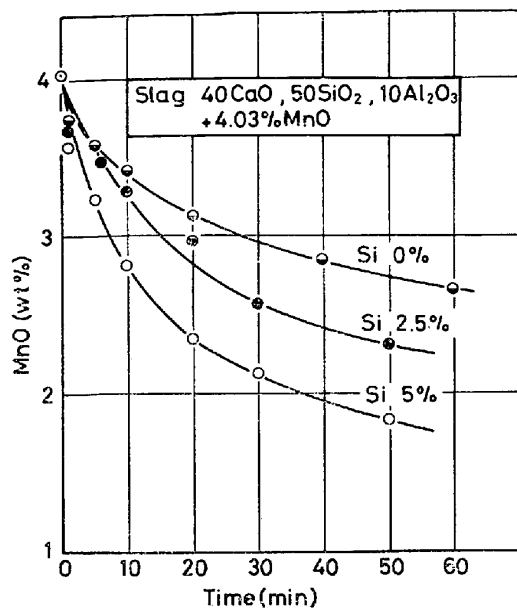


Fig. 9. MnO reduction from slag A by Fe-C<sub>sat</sub>-Si at 1510°C.

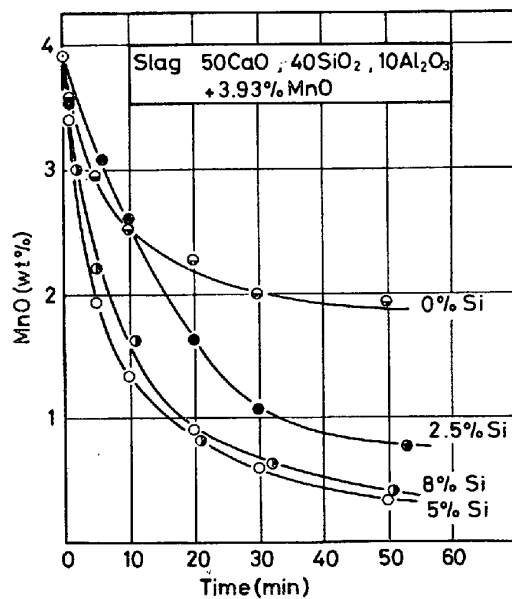


Fig. 10. MnO reduction from slag B by Fe-C<sub>sat</sub>-Si at 1510°C.

添加した Si が (9) 式で示されるようなアノード反応として働いていることがわかる。

Fig. 9, Fig. 10 のデータに (5) 式を適用し次数解析を行ない, みかけの速度係数  $K_s$  およびみかけの反応次数  $n$  を求めた. その結果を Table 1, Fig. 12, Fig. 13 に示す.

本研究で対象にしているスラグ中の MnO の還元反応のような場合, (2) 式からも明らかのように, 反応速度はスラグ中の MnO の濃度と関連しており, 反応速度に対する Si 添加量の影響を調べるには, スラグ中の

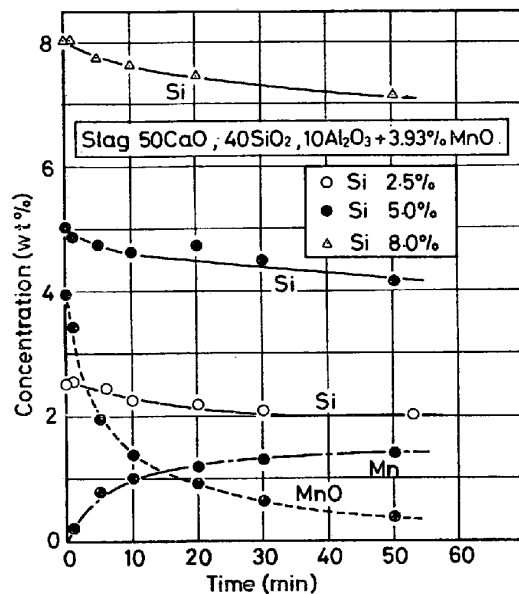


Fig. 11. Variation of Si and Mn in slag and metal with time at 1550°C.

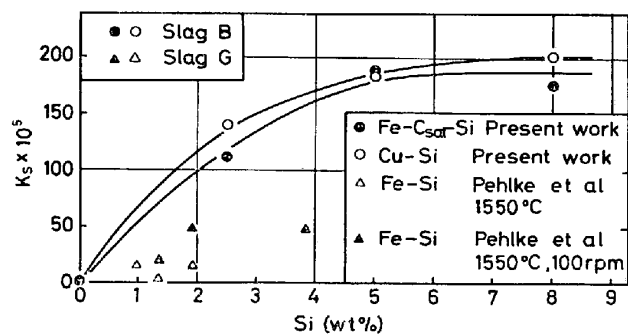


Fig. 12. Effect of alloyed Si on the rate of MnO reduction.

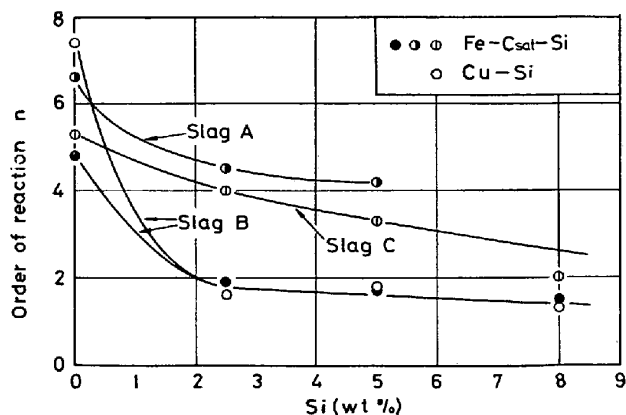


Fig. 13. Relation between order of reaction  $n$  and Si content in metals.

MnO の濃度を一定にした条件下で得られた反応速度の比較を行なわなければならない。

Fig. 12 は横軸に添加 Si 濃度を取り, 縦軸に  $K_s$  をとった. この時の  $K_s$  はスラグ中の MnO 濃度が 1 wt

%の時の反応速度に対応する。図より明らかなように、炭素飽和鉄中へ添加される Si 量が増すとともに反応速度は加速され、スラグ B, 1510°C の場合 5%Si 添加で  $K_S = 1.8 \times 10^{-3}$  を示した。しかし添加量がそれ以上増加しても  $K_S$  は増加せず一定の値を示した。Fig. 12 は 1 wt% MnO での反応速度の比較であるが、反応初期 ( $t=0$ ) すなわち  $C_{MnO} = 3.93$  wt% での反応速度 ( $dC_{MnO}/dt$ ) $_{t=0}$  に対する添加 Si 量の影響も Fig. 12 と類似した傾向を示した。

Fig. 13 は横軸に添加 Si 濃度、縦軸には  $n$  を示した。炭素飽和鉄中へ添加される Si 量が増すとともに  $n$  は減少した。スラグ B, 1510°C の場合、2.5%Si 添加までは Si の添加量が増すとともに急激に減少し、2.5% Si で  $n \approx 1.9$  を示したが、それ以上の Si 添加では  $n$  の減少はわずかで、8%Si 添加で  $n \approx 1.5$  を示した。

### 3.3 Cu-Si 合金によるスラグ中の MnO の還元

炭素飽和鉄によるスラグ中の MnO の還元反応には (7), (8) 式で示される CO 発生が伴う。本節では CO 発生の影響がない実験条件下での MnO の還元反応を調べるため、メタルとして Cu を用いる。その実験結果を Fig. 14 に示す。図より明らかなように、銅中へ Si が添加されると還元反応は非常に加速されている。Si の添加がない場合も MnO の還元反応はある程度進行しているが、その原因としては黒鉛るつぽを用いているので、アノード反応として (8) 式の反応、および黒鉛るつぽ中で溶解された Cu とスラグが反応して (10) 式の反応が起こることが考えられる。

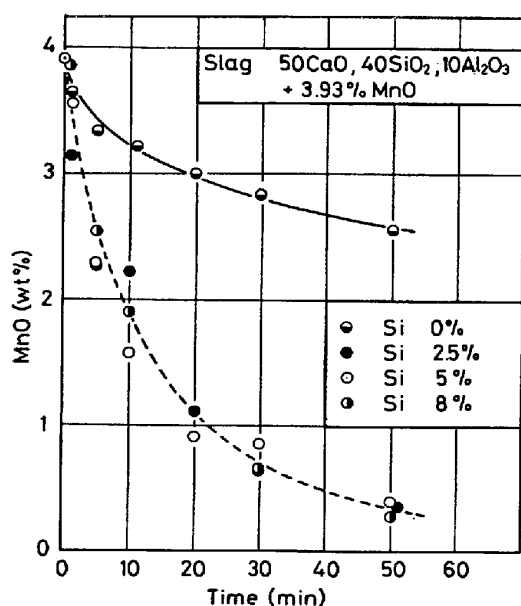


Fig. 14. MnO reduction from Type B slag by Cu-Si at 1550°C.



(10)式の反応が起こることは採取したスラグが着色していることからわかる。Cu 中へ Si が添加されると、スラグの着色が少なくなることで、主として (9) 式の反応によりスラグ中の MnO の還元が行なわれるものと推定される。

この場合も前節と同様に、(5) 式を用いて次数解析を行なった。その結果を Table 1, Fig. 12, Fig. 13 に示す。

Fig. 12 はみかけの速度係数  $K_S$  と Cu 中の Si 濃度の関係を示したものである。メタルとして炭素飽和鉄を用いた場合と同様、Cu 中に添加される Si 量が増加するとともに  $K_S$  も大きくなるが、その添加量が 5%以上になると  $K_S$  は  $190 \times 10^{-5}$  (g/cm<sup>2</sup>, min) の一定値を示した。しかも、この一定値はメタルとして炭素飽和鉄を用いた場合に得られた値と近似している。

Fig. 13 にはみかけの反応次数  $n$  と Cu 中の Si 量の関係を示したものである。Cu 中への Si 添加がない場合、 $n$  は 7.4 であつたものが、2.5%Si 添加により 1.6 まで急激に減少し、それ以上 Si が添加されてもほぼ一定の値を示している。

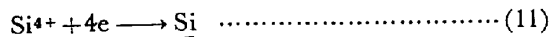
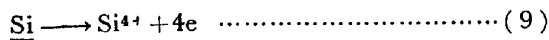
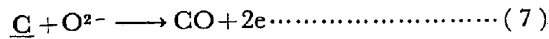
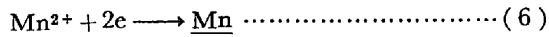
## 4. 考 察

緒言でも述べたように、炭素飽和鉄によるスラグ中の MnO の還元反応の律速段階は研究者により異なっている。本実験では、スラグ、メタルは別々に実験温度まで昇温した後、ストッパーを抜き、スラグを下部的るつぽに落下させてはじめてすべての反応が進行するのに対し、他の研究者の場合、スラグとメタルは接触したままで加熱されており、所定の温度に達した後スラグ中に MnO を添加し、還元反応を研究する方法がとられている。そのため昇温ときおよび所定の温度に保持して実験を開始するまでの間に、SiO<sub>2</sub> の還元反応が進行する可能性がある。

特に PEHLKE<sup>4)</sup> の実験ではシリコニット炉を使用しているため、昇温にかなりの時間がかかるものと推測される。しかも本研究で明らかなように、MnO の還元メタル中の Si が大きく影響をおよぼすことを考えると、PEHLKE らの実験方法は必ずしも十分なものではない。また彼らの実験データを本研究と同様に次数解析し、再整理して得られたみかけの速度係数  $K_S$  を Fig. 6 に示したが、先にも述べたように、測定点が多い 1550°C 近傍に注目すると明らかなように、かなりのばらつきがある。この原因の 1 つとしては、上に述べたことが考えられる。

以上の点を考慮して、他の研究者の結果の実験条件を再検討し、本研究結果とあわせて考察した。律速段階の推定には分極曲線を利用した。

本研究に關与している反応をイオン式で示すと次のようになる。



これらの反応の分極曲線を描くには、各反応の平衡電位、交換電流密度、限界電流密度の値が必要である。

平衡電位は、筆者の一人が先に報告した炭素飽和鉄による溶融スラグ中の  $\text{SiO}_2$  の還元<sup>6)7)</sup>の場合と同様の方法で推定した。(6)式の交換電流密度は交流分極法での測定結果である  $E_{\text{SiN}}$ らのデータをもとにして、スラグ中の  $\text{MnO}$  の濃度などを考慮し  $200 \text{ mA/cm}^2$ 、(7)式の反応についても  $E_{\text{SiN}}$ らの直流分極法<sup>9)</sup>、交流分極法<sup>10)</sup>による測定結果を参考にして  $30 \text{ mA/cm}^2$ 、(9)、(11)式の反応の交換電流密度は直流分極法による杉浦、大谷、徳田のデータ<sup>11)</sup>および交流分極法による芦塚、大谷のデータ<sup>12)</sup>をもとにして  $20 \text{ mA/cm}^2$  と仮定した。(11)式

の限界電流密度は筆者の一人が先に発表した<sup>6)7)</sup>、炭素飽和鉄によるスラグ中の  $\text{SiO}_2$  の還元反応の実験結果より  $200 \text{ mA/cm}^2$  と推定した。以上のことをもとにして推定される(6)、(7)、(9)、(11)式の反応の分極曲線を Fig. 15 に示す。

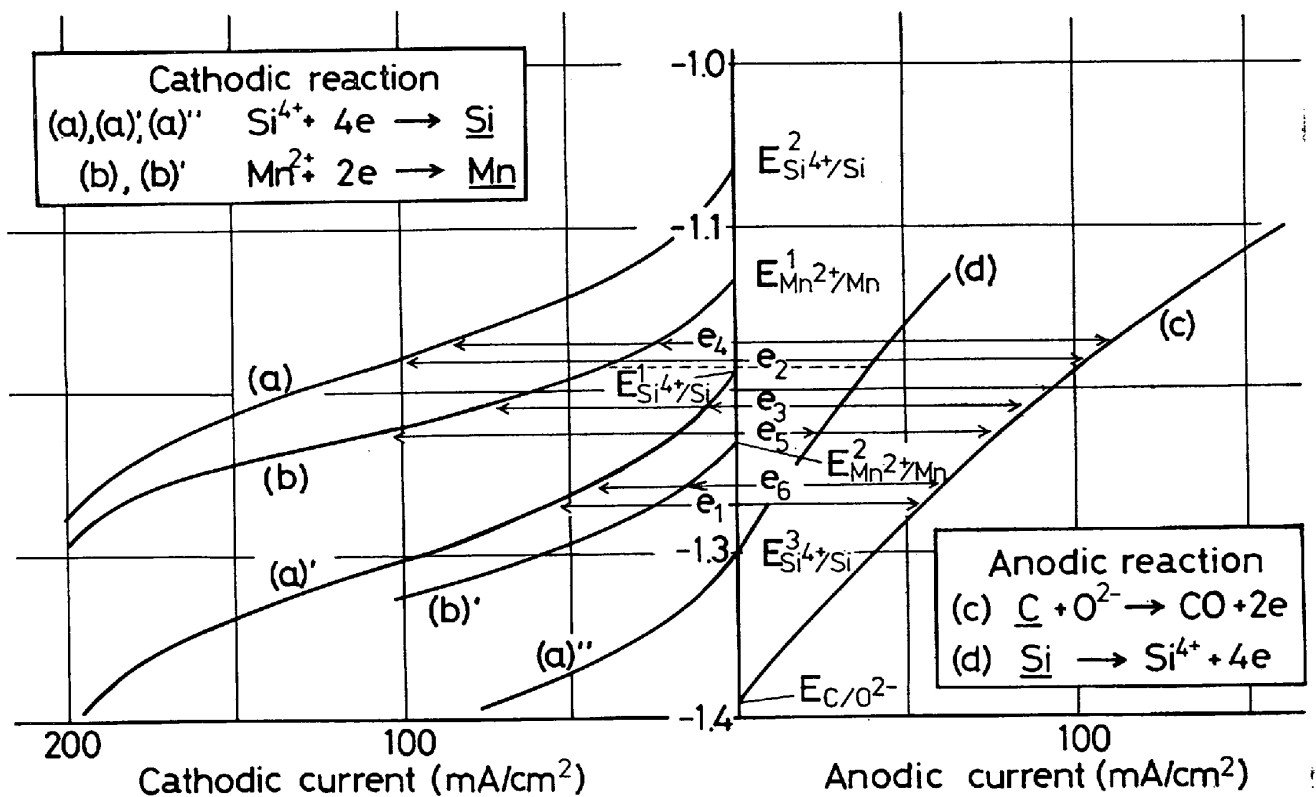
#### 4.1 溶融スラグ-溶融メタル間の諸元素の挙動

Fig. 2, Fig. 3 の比較より明らかなように、塩基性スラグからの  $\text{MnO}$  の還元速度の方が、酸性スラグからの場合より大きい。その理由を Fig. 15 の分極曲線を使つて考察する。

塩基性スラグ B での、 $\text{Si}$  の酸化還元に関する平衡電位は  $-1.19 \text{ V}$  の  $E_{\text{Si}^{4+}/\text{Si}}^1$  に設定されるため、混成電位は  $e_3$  になり、 $\text{Mn}$  の還元に関する反応電流は  $75 \text{ mA/cm}^2$  になる。

一方酸性スラグ A の場合、 $\text{Si}$  の酸化還元に関する平衡電位は  $E_{\text{Si}^{4+}/\text{Si}}^2$  に設定されるため、混成電位は  $e_4$  になり、 $\text{Mn}$  の還元に関する反応電流は  $25 \text{ mA/cm}^2$  となり、塩基性スラグの場合に比し非常におそくなつてゐる。

このとき同時に進行するスラグからの  $\text{Si}$  の還元反応に注目してみると、混成電位  $e_3$  の塩基性スラグでは  $\text{Si}$  の還元に関する反応電流は  $10 \text{ mA/cm}^2$  で非常におそい。



$E_{\text{Si}^{4+}/\text{Si}}^1$ : Slag B, 0.2% Si,  $E_{\text{Si}^{4+}/\text{Si}}^2$ : Slag A, 0.2% Si,  $E_{\text{Si}^{4+}/\text{Si}}^3$ : Slag B, 4% Si

$E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^1$ : Slag B, 4% MnO, 0.1% Mn,  $E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^2$ : Slag B, 1.5% MnO, 1% Mn

Fig. 15. Calculated polarization curves for several electrode reactions.

それに対し、混成電位が  $e_4$  に設定される酸性スラグ A の場合には、Si の還元に関する反応電流は  $90 \text{ mA/cm}^2$  となり、非常に速くなる。これらのことは、Mn 還元ときにおけるスラグからメタルへの Si の移行を示した、Fig. 7 の反応初期の現象とよく対応している。

つぎに塩基性スラグ B の場合、反応初期には Mn の酸化還元に関する平衡電位が  $E^{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}$ 、混成電位  $e_3$  であったものが、反応の進行とともにスラグ中の MnO が減少し、逆にメタル中の Mn が増加するため、Mn の酸化還元に関する平衡電位  $E^{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}$  はしだいに卑側へ移行していき、 $E^{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}$  に設定されると混成電位は  $e_6$  になる。この時には Mn の還元に関する反応電流は  $15 \text{ mA/cm}^2$  となり、非常におそくなる。一方 Si の還元に関する反応電流は  $45 \text{ mA/cm}^2$  で、反応初期の混成電位  $e_3$  の場合の  $10 \text{ mA/cm}^2$  に比し、かなり速くなり、Mn の還元反応が関与しない場合の Si の還元速度  $55 \text{ mA/cm}^2$  に近くなる。これは Fig. 7 に示した塩基性スラグ B では、反応初期に Si の還元反応がほとんどおこらず、反応後期になり Mn の還元反応速度がおそくなると同時に、Si の還元速度が加速される現象とよく対応している。

以上のように、溶融スラグからの Mn の還元ときにおける種々の挙動が、分極曲線を使うことにより矛盾なく説明できることがわかる。

#### 4.2 溶融スラグからの Mn の還元速度に対するメタル中への Si 添加の影響

Fig. 9, Fig. 10 および Fig. 12 より、メタル（炭素飽和鉄）へ Si を添加すると、スラグからの Mn の還元反応が促進されることが明らかになった。しかもその添加量が増すとともに反応速度もしだいに加速されるが、約 5~6% Si 以上の添加では、それ以上 Si の添加量が増しても反応速度は加速されず、 $K_5 = 180 \times 10^{-5} (\text{g/cm}^2 \cdot \text{min})$  という一定値を示すようになる。これらの現象を Fig. 15 の分極曲線を使つて考察する。

塩基性スラグ B で炭素飽和鉄へ 4% Si を添加した場合の Si の酸化還元反応に関する平衡電位は、 $-1.3 \text{ V}$  の  $E^{\text{Si}^{4+}/\text{Si}}$  に設定され、混成電位は  $e_6$  になる。この時の Mn の還元に関する反応電流は  $105 \text{ mA/cm}^2$  となり、混成電位  $e_3$  の場合の  $75 \text{ mA/cm}^2$  に比し、さらに大きくなっている。また Mn の分極曲線 (b) 上での混成電位  $e_6$  のしめる位置より明らかなように、この場合は限界電流に対する反応電流の割合が  $e_3$  の場合に比し大きくなるため、このような条件下では、スラグからの Mn の還元反応の律速過程の中で拡散の寄与が大きくなっていることがわかる。

さらに Si の添加量を増すと混成電位がさらに卑側へ移行するため、限界電流に対する反応電流の割合はさらに増加し、ついには反応電流が限界電流に等しくなり拡散律速に移行する。そのような状態になると、それ以上メタル中へ Si を添加しても反応速度は増さなくなる。これは Fig. 12 の傾向とよく対応している。またメタルとして炭素飽和鉄のかわりに Cu を用いた場合も、Mn の還元速度に対する Cu 中への Si 添加の影響は炭素飽和鉄の場合とほとんど同じである。また拡散律速になった場合のみかけの反応速度係数  $K_5$  が、メタルとして炭素飽和鉄を用いた場合と Cu を用いた場合ともにほぼ一致することは、メタルへ Si が 5% 以上添加された条件下での反応を律速する拡散は、スラグ側にあると推定される。また、このことより逆にメタル中への合金元素 Si の添加量が少ない領域、すなわち混成電位が  $e_3$  に設定されるような条件下では反応律速と推定される。

一方 PEHLKE らは純鉄に 1~4% Si を添加した合金によるスラグからの Mn の還元反応を測定し、律速段階として溶鉄中の Mn の拡散を推定している。

PEHLKE らの実験と本研究の実験条件を比較してみると、彼らの使用したスラグ組成は本研究のスラグ B に類似しているが、還元剤は本研究の場合、溶鉄中に溶解している Si および炭素であるのに対し、彼らの場合 Si のみである点が異なっている。

両者の相異を Fig. 15 の分極曲線を用いて考察する。PEHLKE らの実験で 4% Si を含んだ鉄による還元反応は、分極曲線 (b), (d) で形成されていると近似できる。その時の混成電位は図中破線で示した  $-1.19 \text{ V}$  に設定され、MnO の還元に関する反応電流は  $40 \text{ mA/cm}^2$  となり、反応律速と推定される。

他方、筆者らの実験条件では、先にも述べたように、アノード反応として CO 発生反応 (C) も関与するため、設定電位は PEHLKE らの場合より、さらに卑側の  $-1.23 \text{ V}$  の  $e_6$  に設定され、律速段階に対する拡散の寄与の割合も大きくなってくる。それゆえ還元剤として Si のみが添加された PEHLKE らの実験も、その添加量をさらに増すか、または炭素を添加して別のアノード反応が重畳して起こるような条件を作ると、還元速度はさらに加速されるものと推測される。このことより逆に PEHLKE らによつて行なわれた純鉄に 1~4% Si を添加した合金によるスラグ中の MnO の還元反応は、反応律速と推測される。

#### 4.3 炭素飽和鉄による溶融スラグからの Mn の還元反応の律速段階について

以上の考察より、炭素飽和溶鉄による溶融スラグから

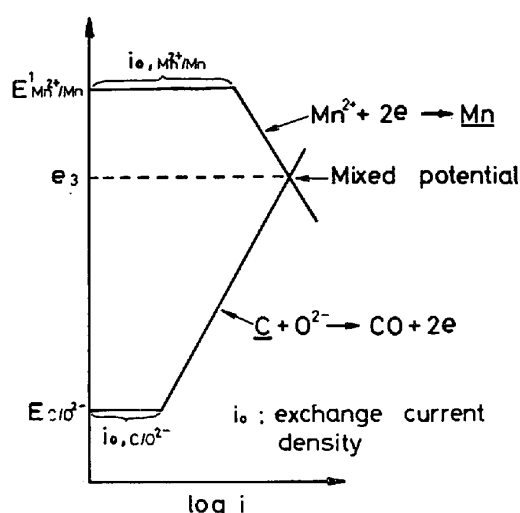


Fig. 16. Internal polarization curve for MnO reduction.

の Mn の還元反応の律速段階として、化学反応を推定したが、ここではその反応のうちでも、律速になるのは (6) 式で示されるカソード側か、(7) 式で示されるアノード側かを考察する<sup>13)</sup>。

先に (6), (7) 式の交換電流密度として、それぞれ 200 mA/cm<sup>2</sup>, 30 mA/cm<sup>2</sup> と推定した。これらをもとにし、(6), (7) 式の反応の分極曲線を図解的に示したのが Fig. 16 である。この場合、分極の程度の比較を容易にするために、Fig. 15 と異なりカソード電流、アノード電流を同軸方向にとつた。Fig. 16 より明らかなように、混成電位  $e_3$  は (6) の反応の平衡電位  $E_{Mn^{2+}/Mn}^{1}$  より、(7) の反応の平衡電位  $E_{C/O^{2-}}$  からの方が離れているゆえ、(6) の反応の交換電流密度より、(7) の反応の交換電流密度が小さいという仮定が誤っていない限りにおいて、律速段階は (7) 式で示されるアノード反応であると決論づけられる。

## 5. 結 言

炭素飽和鉄および Cu-Si 合金によるスラグ中の MnO の還元反応を 1500°C から 1600°C の温度範囲で測定し、次のような結論をえた。

1. 炭素飽和鉄による MnO の還元に関するみかけの活性化エネルギーは、40 CaO 50 SiO<sub>2</sub> 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4·03 MnO (スラグ A), 50 CaO 40 SiO<sub>2</sub> 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3·93

MnO (スラグ B) および 50 CaO 50 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2·30 MnO (wt%) (スラグ C) に対して、それぞれ 120, 80 および 73 kcal/mol になった。

2. 炭素飽和鉄による MnO の還元反応速度は、Si の添加によつて加速されるが、5 wt% 以上の Si を含む領域では、それ以上 Si が添加されても加速されない。その時の速度係数  $K_m$  はスラグ B, 1510°C の場合  $180 \times 10^{-5}$  (g/cm<sup>2</sup>·min) であった。

3. Cu-Si 合金によるスラグ B 中の MnO の還元反応は、炭素飽和鉄の場合に類似していた。

4. Si 含有量が少ない炭素飽和鉄による MnO の還元反応の律速段階は、CO 発生のアノード反応である。また 5 wt% 以上の Si を含んだ炭素飽和鉄および Cu-Si 合金による還元反応の律速段階は、スラグ中の Mn の拡散である。

## 文 献

- 1) S. K. TARBY and W. O. PHILBROOK: Trans. AIME, 239(1967), p. 1005
- 2) W. L. DAINES and R. D. PEHLKE: Trans. AIME, 242(1968), p. 565
- 3) T. YAGI and Y. ONO: Trans. ISIJ, 10(1970), p. 36
- 4) W. L. DAINES and R. D. PEHLKE: Met. Trans., 2(1971), p. 1203
- 5) 芦塚正博, 守部淳, 沢村企好: 九州工業大学研究報告(工学), 25(1972), p. 7
- 6) 芦塚正博, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 54(1968), p. 1437, p. 1447
- 7) M. ASHIZUKA, M. TOKUDA, and M. OHTANI: Trans. ISIJ, 12(1972), p. 383
- 8) Yu. P. NIKITIN and O. A. ESIN: Dok. Akad. Nauk. SSSR, 116(1957) 1, p. 63
- 9) A. I. SOTNIKOV, O. A. ESIN and Yu. P. NIKITIN: Dok. Akad. Nauk. SSSR, 152(1963), p. 1734
- 10) A. I. SOTNIKOV, O. A. ESIN, and Yu. P. NIKITIN: Izv. Akad. Nauk SSSR(Eng), (1965) 1, p. 17
- 11) 杉浦三朗, 大谷正康, 徳田昌則: 選研彙報, 27(1971), p. 101
- 12) 芦塚正博, 大谷正康: 未発表
- 13) 大谷南海男: 金属表面工学, (1967), p. 58 [日刊工業新聞社]