

技 術 資 料

UDC 669.046.582 : 541.127

溶鉄とスラグの相互反応 (分配平衡と反応速度)*

川 合 保 治**・森 克 巳***

Metal-Slag Reactions (Equilibrium and Kinetics)

Yasuji KAWAI and Katsumi MORI

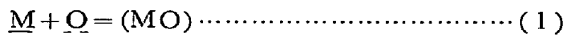
1. 結 言

鉄鋼中にはその製造過程において、種々の不純物が混入されることは避けがたいが、リン、イオウなどの不純物の大部分は溶鉄-スラグ間の反応を通して混入あるいは除去される。ところで、鋼材の機械的性質はこのような不純物元素の含有量によつて著しく変化するので、ある一定条件の下でこれらの元素がどの程度まで混入除去されうるかを知ることは重要である。また、その反応を工業的に利用する場合には、生産性の点からもその反応の進行速度が問題となる。これらの問題を解決するためには溶鉄-スラグ間の分配平衡値や反応速度、反応機構などの物理化学的基礎知識が必要であり、これらは新しい操業法の開発や改善に対する有益な指針となる。それゆえに、溶鉄-スラグ間の反応に関する研究は学問的にも、実際的にも多くの関心を集めたところであり、古くから数多くの研究が行なわれている。本稿では最近の研究を中心に従来の研究結果を概説した。

2. 溶鉄-スラグ間の分配平衡

2.1 基 礎

鉄鋼製錬におけるスラグの構成成分は大部分酸化物であるので、ある元素(M)の溶鉄-スラグ間の分配平衡は脱酸反応と同様に(1)式で表わされる。



溶鉄、スラグがともに理想溶液であると仮定すれば、(1)式の平衡定数 K_M は(2)式で表わされる。

$$K_M = (\% \text{MO}) / [\% \text{M}] [\% \text{O}] \quad \dots \dots \dots (2)$$

そこで、溶鉄-スラグ間の元素の分配値を $L_M (= (\% \text{MO}) / [\% \text{M}])$ で表わせば

$$L_M = K_M \cdot [\% \text{O}] \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここで $(\% \text{MO})$, $[\% \text{M}]$ はスラグ中および溶鉄中での重量パーセントである。上式では濃度を重量パーセントで表示したが、代わりにモル分率(N)を用いても、 K_M , L_M の絶対値が変わるのみである。

(3)式によれば、分配値は(1)式の平衡定数値および溶鉄中の酸素濃度で決定されることがわかる。 K_M は溶鉄中に溶解する元素Mの脱酸力の強さを表わす尺度でもあり、 K_M が大きいことはその元素の脱酸力が強いことを示す。したがって、溶鉄中の酸素濃度が一定であれば、脱酸力の強い元素ほど大きな分配値を示すことがわかる。また同じ物質でも、溶鉄中の酸素濃度が小さいほど分配値は増大する。

ところで、溶鉄、スラグともに理想溶液を形成することは稀であるので、平衡定数は活量項で表わされるべきである。

$$K_M = a_{\text{MO}} / a_{\text{M}} \cdot a_{\text{O}} \\ = f_{\text{MO}} \cdot (\% \text{MO}) / f_{\text{M}} \cdot f_{\text{O}} [\% \text{M}] [\% \text{O}] \quad \dots (4)$$

$$L_M = K_M [\% \text{O}] \cdot f_{\text{M}} \cdot f_{\text{O}} / f_{\text{MO}} \quad \dots \dots \dots (5)$$

K_M , $[\% \text{O}]$ のほかに、溶鉄やスラグ中の各成分の活量係数 f も分配値に影響を与えることになる。ゆえに、両相内での各成分の活量と濃度の関係を知ることが重要になる。この際、実際に問題となる系は多くの合金元素やその酸化物を含む多元系溶液であるので、活量係数におよぼすこれらの共存成分の影響も考慮しなければならない。

C. WAGNER⁸⁹⁾によれば、 $\text{Fe}-\text{M}-\text{X}_1-\text{X}_2 \dots$ 多元系稀薄溶液中でのMの活量係数 f_M は、(7)式で表わされる。

$$\log f_M = \log f_M' + \log f_M^{(\text{X}_1)} + \log f_M^{(\text{X}_2)} + \dots (6) \\ = e_M^{(\text{M})} [\% \text{M}] + e_M^{(\text{X}_1)} [\% \text{X}_1] \\ + e_M^{(\text{X}_2)} [\% \text{X}_2] + \dots \dots (7)$$

ここで f_M は多元系溶液中のMの活量係数、 f_M' は $\text{Fe}-\text{M}_2$ 二元系での活量係数、 $f_M^{(\text{X}_1)}$, $f_M^{(\text{X}_2)}$ はMの活量係数におよぼす X_1 , X_2 の影響を表わす相互作用係数、 $e_M^{(\text{X})} = (\partial \log f_M / \partial [\% \text{X}]) [\% \text{X}] [\% \text{M}] \rightarrow 0$ は相互作用助係数である。それゆえに、溶鉄のように共存元素の濃度が比較

* 昭和46年7月30日受付 (依頼技術資料)

** 九州大学工学部 工博

*** 九州大学工学部

的小さい場合には、各成分に対する相互作用助係数がわかれば、(7)式より、その合金中の任意の濃度での活量係数を知ることができる。

スラグは溶鉄に比べてかなり濃厚溶液であり、各成分の影響も複雑であるので、活量と濃度の関係を簡単な数式で表わすことが困難である。スラグの場合には各系における活量と濃度の関係を調べなければならない。

一方、スラグがイオン性液体であることを考慮すると、溶鉄—スラグ間の分配反応を電気化学的に

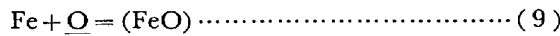


と表わすのが妥当であると考えられる。電気化学的立場から若干の解析結果³²⁾³³⁾も報告されているが、スラグの構造についての知識が不十分であり、スラグ中に存在するイオン種が不明確であること、および分子論的表示でスラグの活量を表わした場合にも、実際問題として、熱力学的関数の表示などにおいてあまり支障がないため、従来の大部分の研究では分子論的表現で活量や平衡定数の表示、決定がなされているのが現状である。

2.2 酸素の分配

(3)、(5)式に見られるように、溶鉄中の酸素は他の元素の分配平衡に関与するので、とくに重要であり、これまでに数多くの研究が行なわれている。

反応は(9)式で表わされる。



$$K_{Fe} = a_{FeO} / a_{Fe} \cdot a_O \dots\dots\dots (10)$$

スラグ中の FeO の活量基準に溶鉄と平衡している純ウスタイトをとれば、その場合の溶鉄中の酸素濃度(溶解度)から K_{Fe} の値が求められる。C. R. TAYLOR, J. CHILPMAN¹⁾ は回転するつば法により 1520~1700°C の温度範囲で測定を行ない、 K_{Fe} の温度依存式として(11)式を与えている。

$$\log K_{Fe} = \log 1 / [\% O]_{max} = 6.320 / T - 2.734 \dots (11)$$

1600°C での $[\% O]_{max} = 0.229\%$ と小さいことから $a_O = [\% O]$ と仮定したが、Fe—O系での酸素の活量はわずかに負に偏奇しており、(12)式の関係が推奨されている²⁾。

$$\log f_O = (-1750 / T + 0.76) [\% O] \dots\dots\dots (12)$$

(11)、(12)式より導かれた(13)式が K_{Fe} の推奨値として与えられている²⁾。

$$\log K_{Fe} = 6.150 / T - 2.604 \dots\dots\dots (13)$$

また、溶鉄中の酸素の活量係数におよぼす共存元素の影響を図 1³⁾ に示す。一般的に、酸素との親和力の強い元素は酸素の活量を低下させると言えるが、その絶対値については研究者によりかなりの差が認められる。

スラグ中の酸化鉄の活量はスラグの酸化力を表わす尺度ともみなされ、精錬反応にとって重要な因子の一つである。酸化鉄には少量の3価の鉄イオンが含まれているが、以後の取扱いでは、スラグ中の鉄分は全て FeO とみなして、組成の表示を行なう。FeO の活量は、着目し

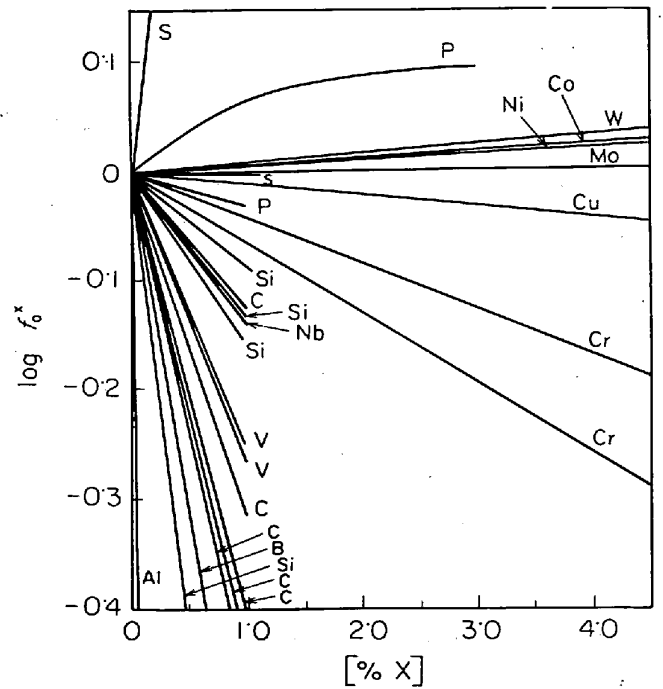


図 1 溶鉄中の酸素の活量係数におよぼす諸元素の影響

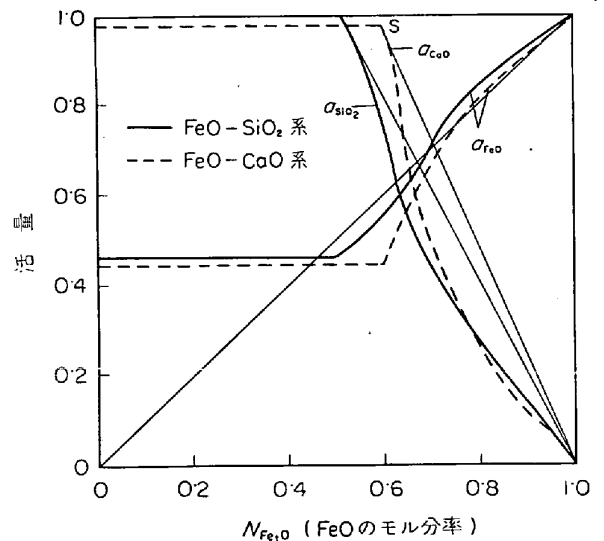


図 2 溶鉄と平衡している FeO-SiO₂, FeO-CaO スラグ中の FeO の活量 (1560°C)

ているスラグと平衡している溶鉄中の酸素濃度を [%O] とすれば、(14)式で表わされる。

$$a_{FeO} = [\% O] / [\% O]_{max} = K_{Fe} \cdot [\% O] \dots (14)$$

合金元素などが共存し、酸素の活量係数が著しく変化する場合には、濃度の代わりに活量を用いなければならない。

FeO の活量に関して、従来行なわれた研究の大部分は製鋼反応に関係したスラグであるが、活量と組成の関係は複雑であるので、以下において、個々の系について述

べる。

まず, FeO-MnO 2 元系スラグに関しては FeO-MnO⁴⁾, FeO-SiO₂⁵⁾, FeO-CaO⁶⁾, FeO-Al₂O₃^{8,9)} 系についての研究がある。FeO-MnO 系は全率固溶体を形成する系で, ほぼ理想溶液とみなされる。したがって $a_{FeO} = N_{FeO}$ と置ける。FeO-Al₂O₃ 系も, 1560°C での液相範囲は狭いが, FeO-MnO 系と同様に理想的挙動をするとみられる。FeO-SiO₂, FeO-CaO 系では事情は多少異なる。これらの系について, 丸橋, 入谷, 藤田^{5,6)} らによつて最近回転るつぽ法により測定された結果を図 2 に示す。FeO に SiO₂ や CaO を添加すると, 両系とも初めは a_{FeO} は Raoult の法則から正に偏倚し, さらに濃度が増大すると, 逆に負に偏倚する特異な挙動を示す。図には Gibbs-Duhem の関係式より求めた SiO₂, CaO の活量曲線も併記したが, SiO₂, CaO ともにその活量は, 飽和値 (S 点) と $N_{FeO} = 1.0$ の点を結ぶ線に対し負に偏倚した形である。

3 元系スラグに関する研究は FeO-CaO-SiO₂¹⁾, FeO-MnO-SiO₂^{4,7,8)} 系が大部分で, そのほかに FeO-CaO-P₂O₅⁹⁾, FeO-MnO-P₂O₅¹⁰⁾, FeO-MnO-Al₂O₃^{11,8,9)} 系などの研究が報告されている。

製鋼スラグの基本系である FeO-CaO-SiO₂ 3 元系スラグと溶鉄間の酸素の分配平衡に関しては, C. R. TAYLOR, J. CHIPMAN¹⁾ の研究がある。彼らは FeO-SiO₂ 2 元系スラグは理想溶液であると仮定し, 3 元系における等活量線図を求めているが, 前述のごとく, この系は理想溶液ではないので J. F. ELLIOTT¹²⁾ はこの点を考慮し, TAYLOR, CHIPMAN のデータを基として, 図 3 に示される FeO の等活量線図を得た。この系でとくに注目すべき点は FeO 濃度一定で, SiO₂ を CaO で置換していく場合, CaO 濃度の増大に伴い FeO の活量は増大し, $N_{SiO_2}/N_{CaO} = 1/2$ で極大値となり, さらに CaO 濃度が増大すると FeO の活量は低下することである。こ

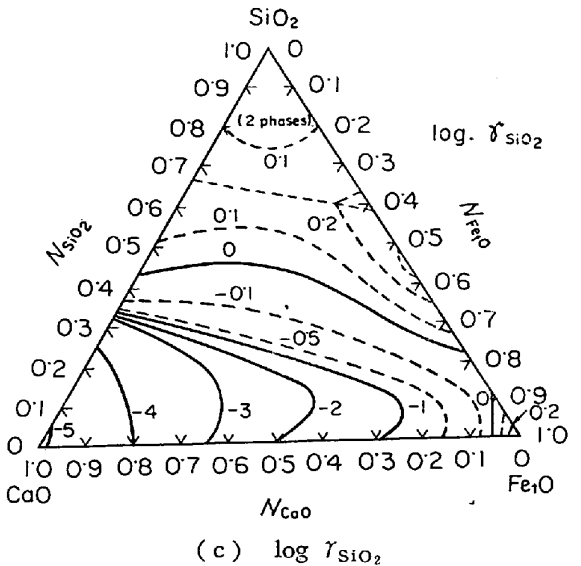
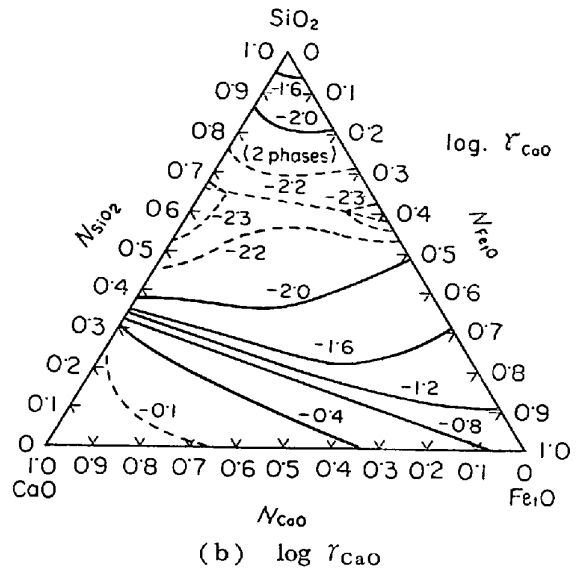
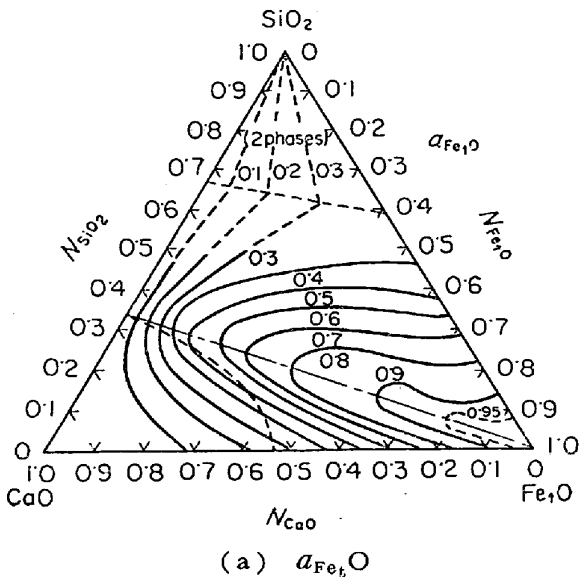


図 3 Fe_tO-CaO-SiO₂ スラグの FeO の等活量線図(a)および CaO, SiO₂ の等活量係数線図(b), (c) (1600°C)



のことは, CaO と SiO₂ の親和力が大きいので, $N_{SiO_2}/N_{CaO} > 1/2$ の領域では添加された CaO が SiO₂ と結びつき, FeO が遊離されるが, この比が 1/2 以下では過剰の CaO が FeO と結びつくためであると説明されている。さらに Gibbs-Duhem の関係から計算された CaO および SiO₂ の等活量係数線図を図 3 b, c に示す。

FeO-MnO-SiO₂ 系は Si-Mn の複合脱酸における脱酸生成物と関連して興味ある系であり, 若干の測定結果がある。H. B. BELL⁸⁾ の測定ではるつぽ材の MgO の溶解のため, 10% 近くの MgO の混入が認められたが, 同様に MgO るつぽを用いた丸橋, 藤田⁴⁾ は回転るつぽ法の採用により, MgO の混入をわずかにおさえることができた。図 4 は丸橋らの測定結果ならびに他の研究者

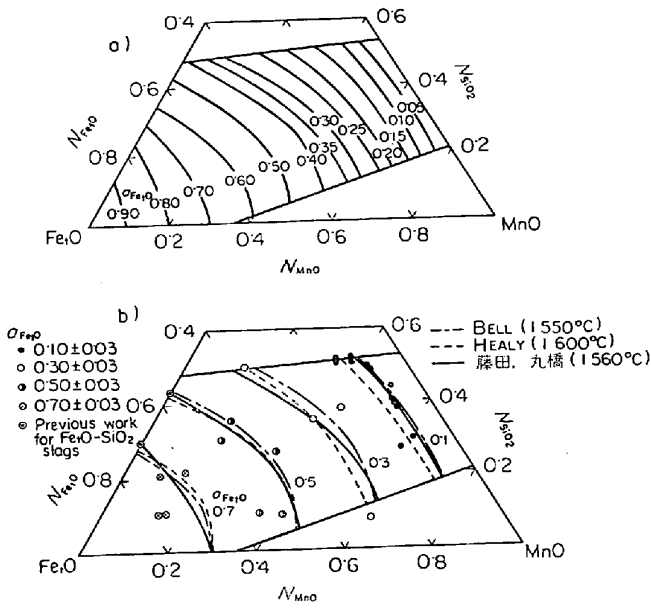


図4 Fe₂O-MnO-SiO₂ スラグ中での FeO の等活量線図 (a) と諸研究者の結果の比較 (b) (1560°C)

との比較を図示したものであるが、これは BELL の結果とよく一致している。

この系でも FeO の活量は FeO-CaO-SiO₂ 系と同様、全体的に Raoult の法則から正に偏倚しており、 $N_{SiO_2}/N_{MnO} \approx 1/2$ 付近で極大となるが、その大きさは FeO-CaO-SiO₂ 系に比べ小さいものである。

さらに、小島、佐野¹³⁾はシリカルつぼを用いて、SiO₂ 飽和の FeO-MO-SiO₂ スラグ (MO=MnO, CrO, CaO, Al₂O₃) と溶鉄の平衡実験より、SiO₂ 飽和スラグ中の a_{FeO} におよぼす金属酸化物の影響を調べ、 a_{FeO} とスラグ中の金属イオン分率 $N_{M^{2+}}$ との関係について次の実験式を与えている。

$$a_{FeO} = 0.388 - (1.30N_{M^{2+}} - 1.14N_{M^{2+}}) / \sqrt{I} \quad (15)$$

ここで I は金属イオンと酸素の結合の強さである。いずれの系でも a_{FeO} は Raoult の法則から負に偏倚している。

FeO-CaO-P₂O₅ 系については H. KNÜPPEL, F. OE-

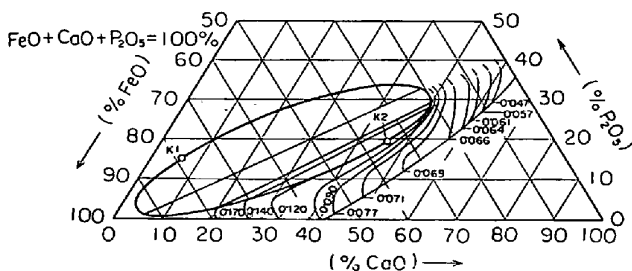


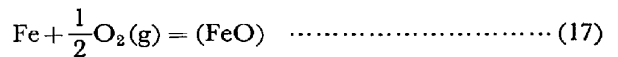
図5 FeO-CaO-P₂O₅ (4% SiO₂) スラグと平衡する溶鉄中の酸素の等濃度線図 (1600°C)

TERS⁹⁾ や H. RELLERMEYER, Th. KOOTZ¹⁴⁾ の測定結果がある。この系には広い範囲の miscibility gap が存在することが知られているが、4% SiO₂ を含むスラグと平衡する溶鉄中の酸素濃度は図5に示すように特異な挙動を示している。

W. A. FISCHER, H. J. FLEMMERS¹⁰⁾, W. A. FISCHER, P. W. BARDENHEURER¹¹⁾ はるつぼを用い FeO-MnO-Al₂O₃, FeO-MnO-P₂O₅ 系スラグと溶鉄の平衡測定を行なっている。この場合スラグは FeO-MnO 固溶体で飽和している。彼らの結果によれば、Al₂O₃ が添加された場合 FeO の活量係数は増大するが、その大きさは SiO₂ を添加した場合より小さかった。これに対し P₂O₅ の影響は大きく、(P₂O₅) < 15% の範囲では $\log \gamma_{FeO}(P_2O_5) = 1.6 N_{P_2O_5}$ で与えられている。

これまでは FeO 濃度の比較的高い領域のスラグについて述べたが、高炭素濃度の溶鉄と平衡するスラグ中の FeO 濃度は 1% 以下と小さい。このような場合、平衡する溶鉄中の酸素濃度は著しく小さく、酸素の定量分析が困難になるので、通常の分配平衡実験から FeO の活量を測定することが困難である。そこで、A. S. VENKATADRI, H. B. BELL¹⁵⁾ は溶鉄-スラグ間のイオウ分配がスラグの酸素ポテンシャルに関係していることに着目し、スラグの sulfide capacity C_S とイオウの分配値 L_S を用いて、 a_{FeO} を計算する方法を導いた。

$$\underline{S} = \frac{1}{2} S_2 \text{ (g)} \quad (16)$$



$$K_{16} \cdot K_{17} = p_{S_2}^{1/2} / a_S \cdot a_{FeO}^{1/2} p_{O_2} = L_S \cdot a_{FeO} / C_S \quad (18)$$

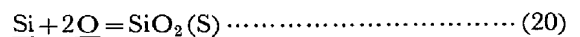
ただし、 $L_S = (\% S) / a_S$, $C_S = (\% S) p_{O_2}^{1/2} / p_{S_2}^{1/2}$

$$a_{FeO} = K_{16} \cdot K_{17} \cdot C_S / L_S \quad (19)$$

CaO-MgO-Al₂O₃ 3元系スラグについての計算結果によると、 $N_{FeO} < 0.03$ では、 $a_{FeO} \approx N_{FeO}$ であるが、濃度が增大すると Raoult の法則から正の方向に偏倚しはじめる。

2.3 珪素の分配

炭素を含まないか、低炭素の溶鋼とスラグ間の珪素の分配反応は製鋼プロセスにおけるシリコン脱酸の基本反応でもある。反応は(20)式で、その平衡定数の温度依存性は(22)式で与えられる²⁾。



$$K_{Si} = a_{SiO_2} / a_{Si} \cdot a_{O_2} \quad (21)$$

$$\log K_{Si} = 30720/T - 11.76 \quad (22)$$

ここで a_{Si} , a_O は無限希薄溶液を基準にとり重量パーセントで表わした活量である。酸素の活量については前節で述べた。溶鉄中の珪素の活量は溶鉄と溶銀間の分配平衡を利用して求められている¹⁶⁾¹⁸⁾。結果の一例として、図6に J. CHIPMAN, R. BASHONITZ¹⁶⁾ による純液体珪素基準での珪素の活量係数と珪素濃度の関係を示し

表 1 諸元素の相互作用助係数 ($\partial \log f_X / \partial [\%Y]$)_{X, Y →}

Y X	O	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	V	Al	C	Ni	W
O	$\frac{-1.750}{T} + 0.76^{23)}$	$-0.137^{23)}$	$-0.026^{11)}$	$0.014^{10)}$ $-0.141^{11)}$ $0.03^{20)}$	$-0.104^{10)}$ $-0.133^{11)}$	$-0.055^{23)}$ $-0.037^{25)}$ $-0.050^{22)}$	$-0.187^{17)}$ $-0.158^{21)}$	$\frac{-2.500}{T} + 1.01^{23)}$ $-0.11^{17)}$ $-0.140^{22)}$	$-1.10^{23)}$ $-4.6^{4)}$	$-0.465^{11)}$ $-0.65^{17)}$	$-0.006^{7)}$ $-0.0055^{5)}$	$0.0117^{5)}$ $0.009^{7)}$
Si	$-0.237^{23)}$	$\frac{3.910}{T} - 1.77^{23)}$	$0.281^{13)}$	$0.085^{16)}$	$-0.057^{18)}$					$0.20^{16)}$ $0.129^{17)}$	$0.005^{16)}$	
Mn	$0^{23)}$ $-0.080^{11)}$	$0.550^{13)}$ $0^{16)}$	$0^{23)}$		$-0.043^{16)}$					$0.009^{16)}$		
P	$-0.283^{11)}$ $0.05^{20)}$	$0.118^{9)}$ $0.094^{16)}$	$0^{9)}$	$0.122^{9)}$ $-0.04^{20)}$ $+0.01^{20)}$		$0.087^{9)}$				$0.242^{9)}$	$0^{9)}$	
S	$-0.270^{11)}$ $0^{23)}$	$0.063^{12)}$ $0.065^{28)}$	$-0.026^{12)}$ $-0.025^{16)}$	$0.029^{12)}$ $0.042^{28)}$	$-0.028^{12)}$ $-0.028^{27)}$	$-0.0107^{12)}$ $-0.019^{14)}$	$-0.072^{12)}$	$0.016^{12)}$	$0.035^{12)}$ $0.055^{26)}$	$0.114^{12)}$ $0.21^{24)}$ $0.22^{11)}$	$\sim 0^{12)}$	$0.00097^{12)}$
Cr	$-0.189^{23)}$ $-0.171^{22)}$				$-0.031^{14)}$	$0^{23)}$ $0.024^{6)}$				$-0.103^{12)}$		

$e_V^{(V)} = 0$, $e_V^{(O)} = -7.950/T + 3.200$, $e_{Ti}^{(Ti)} = 0.03419$ または 0.04621

- 1) 坂尾, 久保: 鉄と鋼, 54 (1969), p. 314
- 2) 村上, 万谷, 不沢: 鉄と鋼: 53 (1967), p. 779
- 3) 足立, 森田, 和田: 学報19第8134 (1967.5)
- 4) A. MELEAN AND H. B. BELL: JISI, 203 (1965), p. 123
- 5) 的場, 森名: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 163
- 6) 和田, 川合, 斎藤: 金属学会誌, 24 (1960), p. 684
- 7) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and P. CHANG-HEE: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969), p. 609
- 8) H. SCHENCK and E. STEINMETZ: Arch. Eisenhüttenw., 38 (1967), p. 871
- 9) H. SCHENCK and E. STEINMETZ: Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968), p. 109, 40 (1969), p. 597
- 10) W. A. FISCHER, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 959, 36 (1965), p. 695
- 11) H. SCHENCK and H. HINZE: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 545
- 12) S. BANYA and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 245 (1969), p. 133
- 13) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1122
- 14) M. R. GRIFFING, et al.: Trans. AIME, 218 (1960), p. 849
- 15) G. R. ZELLARS, et al.: Trans. AIME, 215 (1959), p. 181
- 16) J. CHIPMAN: JISI, 180 (1956), p. 97
- 17) H. SCHENCK and G. M. GERDOM: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), p. 451
- 18) T. P. FLORIDIS and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 212 (1958), p. 549
- 19) J. CHIPMAN: Trans. AIME, 218 (1960), p. 767
- 20) 荒谷, 大森, 三本木: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 143
- 21) 新木, 大森, 三本木: 選研集報, 23 (1967), p. 137
- 22) 大森, 三本木: 選研集報, 23 (1967), p. 129
- 23) 「製鋼反応の推定平衡値」日刊工業新聞社 (1968)
- 24) H. SCHENCK, E. Steinmetz, and R. GOHLKE: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 919
- 25) Z. BUZHEK et al.: Dokl. abo. Sobr. Ak. Nauk, 114 (1957), p. 97
- 26) C. W. SHERMAN and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 194 (1952), p. 597
- 27) 足立, 森田: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 637

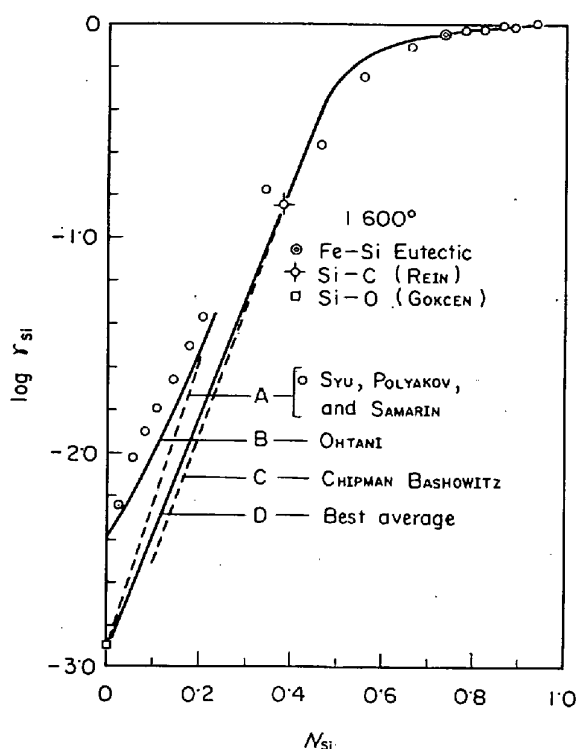


図 6 Fe-Si 合金中の Si の活量係数 (1600°C)

たが、珪素濃度が低い領域では Raoult の法則から著しく負に偏倚している。したがって低濃度領域では、溶鉄中の珪素濃度は著しく小さくなり、測定が困難であるので、報告されている結果にはかなりの差がみられる。溶鉄-溶銀間の分配平衡を利用する方法とは別に、 $\text{SiO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{Si} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の溶鉄-ガス反応を利用して求められた久保・坂尾¹⁷⁾の結果は Bashowitz らの結果と比較的よく一致している。

溶鉄中の珪素の活量係数におよぼす合金元素の影響についての報告は少ないが、相互作用助係数の形で表 1 に示す。

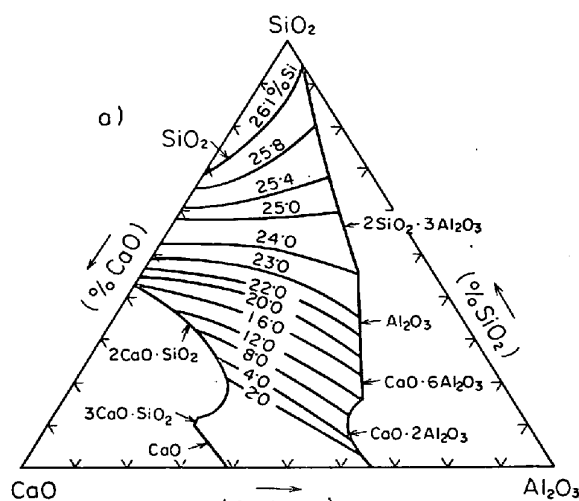
FeO を含むスラグ中の SiO_2 の活量についてはすでに述べているので、ここでは炭素濃度の高い溶鉄と高炉スラグ間の珪素の分配に関して述べる。

R. H. REIN, J. CHIPMAN¹⁹⁾ は黒鉛のつぼ中に $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 系スラグと溶鉄を入れて、CO 1 気圧の下で溶解し、種々の組成のスラグと平衡する溶鉄中の珪素濃度を調べた。高炉スラグの基本系である $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 3 元系スラグの場合の等珪素濃度線図を図 7 に示す。この場合、溶鉄中の酸素の活量は共存する炭素との平衡によつて決定される。

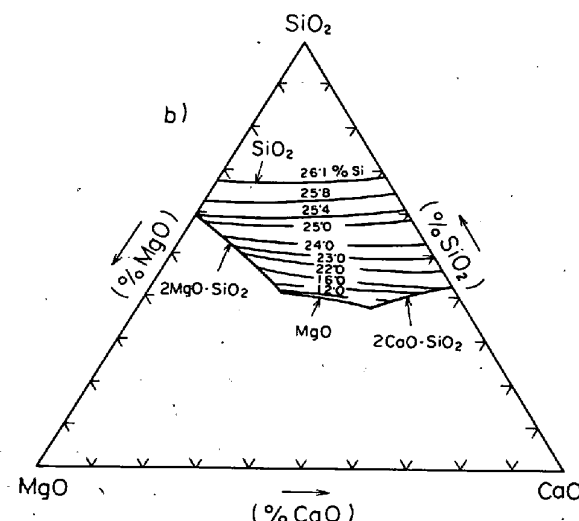


$a_{\text{C}}, a_{\text{O}}$ が(22)式と同様に無限希薄溶液を基準にとり、重量パーセントで表わした活量の場合、(23)式の平衡定数は次式で与えられる。

$$\log K_{\text{C}} = 1160/T + 2.003 \dots \dots \dots (24)$$



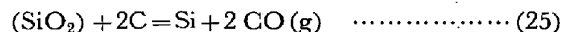
(a) $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系



(b) $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}$ 系

図 7 $P_{\text{CO}}=1 \text{ atm}$ の下でスラグと平衡する溶鉄中の珪素の等濃度線図 (1600°C)

高炭素濃度の溶鉄とスラグ間の珪素の分配反応は上式と(20), (22)式を組み合わせると、(25), (26)式で表わされる。

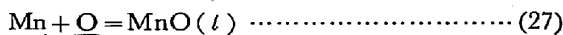


$$\log K_{\text{Si-C}} = -28400/T + 15.766 \dots \dots \dots (26)$$

$K_{\text{Si-C}} = a_{\text{Si}} \cdot p_{\text{CO}}^2 / a_{\text{SiO}_2} a_{\text{C}}^2$ の平衡関係を使えば図 7 の結果より、それぞれのスラグ組成での a_{SiO_2} を求めることができる。

2.4 マンガンの分配

溶鉄とスラグ間のマンガンの分配反応は基本的には(27)式で表わされる。

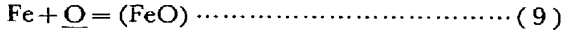


$$K_{\text{Mn}} = a_{\text{MnO}} / a_{\text{Mn}} a_{\text{O}} \dots \dots \dots (28)$$

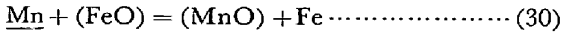
前節と同様の活量表示の場合、(27)式の反応の平衡定数は次式で与えられる。

$$K_{Mn} = 12760/T - 5.68 \dots (29)$$

スラグ中には 溶媒である鉄の 酸化物が 常に 存在するの
で、溶鉄中の 酸素の 活量は (9) 式の 反応の 平衡関係に 満
足する。



したがって、溶鉄とスラグ間のマンガン反応は (30) 式
で表わされる、溶鉄-スラグ間のマンガンと鉄の置換反
応とも考えられる。



$$K_{Mn-Fe} = a_{MnO} / a_{Mn} a_{FeO} \dots (31)$$

前述のように FeO-MnO 系は理想溶液とみなせるので、
FeO, MnO の活量をモル分率 (N_{FeO} , N_{MnO}) で、溶
鉄中のマンガン活量を重量パーセント [%Mn] で置き
かえた見かけの平衡定数 K'_{Mn-Fe} の温度依存性の測定
結果は (33) 式²⁾ で表わされている。

$$K'_{Mn-Fe} = N_{MnO} / [\%Mn] N_{FeO} \dots (32)$$

$$\log K'_{Mn-Fe} = 6440/T - 2.95 \dots (33)$$

SiO₂ が添加された FeO-MnO-SiO₂ 系スラグと平衡
する溶鉄中の珪素、マンガン、酸素濃度は 前述の 丸橋
ら⁴⁾の結果によれば 図 8 のようである。マンガンの 分配
値におよぼす SiO₂ の影響を K'_{Mn-Fe} におよぼす SiO₂
の影響として表わすと、(34) 式のように $\log K'_{Mn-Fe}$ は
 N_{SiO_2} の 1 次式として与えられている。これは SiO₂ 添
加によりスラグ中の MnO および FeO の

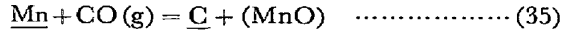
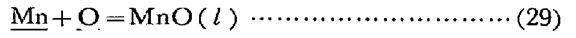
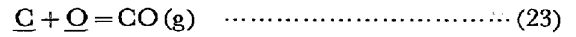
$$\log K'_{Mn-Fe} = 1.056 N_{SiO_2} + \log 4.45 \dots (34)$$

活量が理想性からずれるためと考えられる。

さらに前述の FeO-MnO-Al₂O₃, FeO-MnO-P₂O₅ ス
ラグに関する W. A. FISCHER ら¹⁰⁾¹¹⁾の測定結果によれ
ば、(Al₂O₃) < 20% の領域では K'_{Mn-Fe} の値は Al₂O₃
濃度によつてほとんど変化しないが、P₂O₅ が添加され
た場合、8% 以下では K'_{Mn-Fe} の値は増大するが (こ
れは $\gamma_{FeO}(P_2O_5)$ の増大で説明される)、さらに P₂O₅ が増
大すると K'_{Mn-Fe} は極大値を経て減少する。

炭素飽和溶鉄と高炉型のスラグの反応では、前述のよ
うに (23) 式の反応で溶鉄中の酸素の活量が決定される。

マンガンの分配反応は (35) 式で表わされ、その平衡定数
は (24) 式と (29) 式を組み合わせた (36) 式で示される。

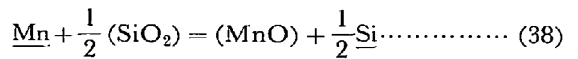


$$\log K_{Mn-C} = (a_C a_{MnO} / a_{Mn} p_{CO}) = 11600/T - 7.68 \dots (36)$$

溶鉄中のマンガンの活量係数は共存する炭素や同時に
進行する SiO₂ の還元で生じた珪素によつて強く影響を
受けるので、H. SCHENCK, M. G. FROBERG, T. EL.
GAMMAL²⁰⁾は分配値の尺度に N_{MnO} / a_{Mn} をとり、CaO
-SiO₂-MnO スラグと炭素飽和溶鉄間の分配値を塩基度
の関数として (37) 式で表わしている。

$$\log N_{MnO} / a_{Mn} = - (N_{CaO} / N_{SiO_2})^2 + 1.37 \dots (37)$$

一方、MnO, SiO₂ を同時に含むスラグと炭素飽和溶鉄
とが反応する場合、(26) 式と (35) 式の反応が同時に進行
するので、溶鉄中のマンガンと珪素の間には次式の関数
が成立つ。



$$K_{Mn-Si} = a_{MnO} a_{Si}^{1/2} / a_{Mn} a_{SiO_2}^{1/2} \dots (39)$$

したがって、マンガンの分配値は同時に進行する SiO₂
の還元反応によつても影響を受けることが知られる。
FeO を含まないスラグ中の MnO の活量に関しては
F. O. RICHARDSON ら⁸⁴⁾の研究があるが、一般にスラグ
中の各成分の活量を知ることは容易でない。そこで、種
々の組成の CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO スラグと炭素飽

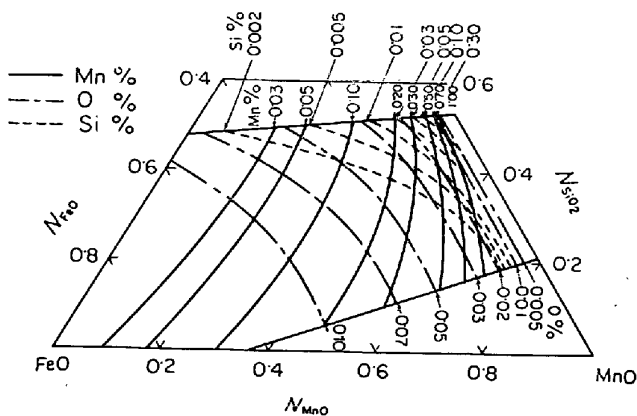


図 8 FeO-MnO-SiO₂ スラグと平衡する溶鉄の組成 (1560°C)

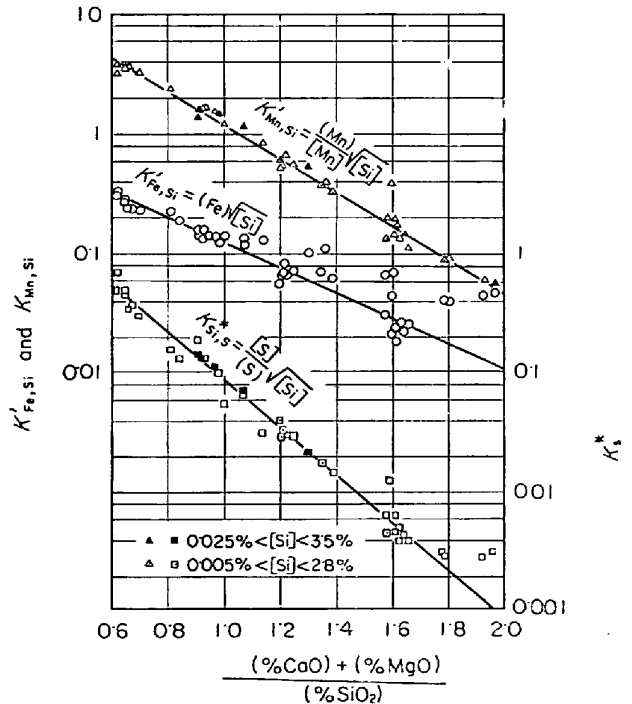


図 9 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO スラグと炭素飽和溶鉄間の平衡における諸元素の分配値と塩基度の関係 (1600°C)

和溶鉄間のマンガンやイオウの分配を調べた W. OELSEN, H. G. SCHUBERT, U. K. KLEIN²¹⁾ は (39) 式の平衡定数の代わりに $K'_{Mn-Si} = (\% Mn) [\% Si]^{1/2} / [\% Mn]$ を用いた。マンガンの分配についての結果を $\log K'_{Mn-Si}$ と塩基度の関係で図 9 に示す。図には、保持時間を 5 min~6 hr と種々変えた場合の結果と一緒にプロットされている。この間の溶鉄中の珪素濃度は 0.01~3.5% と大きく変化しているにもかかわらず、 K'_{Mn-Si} は塩基度の簡単な 1 次式として表わすことができた。

$$\log K'_{Mn-Si} = -1.41 \{ (\% CaO) + (\% MgO) \} / (\% SiO_2) + 1.48 \dots \dots \dots (40)$$

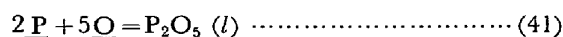
ゆえに、このような系では SiO_2 の還元反応の進行が非常に遅いので、溶鉄-スラグ間の真の平衡到達には長時間要するが、 MnO の還元反応は比較的速やかに進行し、その間、溶鉄-スラグ間ではマンガンに関して擬平衡が保たれているとみなされる。同様の現象は後述するイオウ、クロム、チタンの分配反応においてもみられる。

なお、W. OELSEN, O. OELSEN²¹⁾ は K'_{Mn-Si} を用いて整理したかれら自身の結果と H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, T. EL. GAMMAL²⁰⁾ の結果の比較を行ない、マンガンの活量係数におよぼす炭素、珪素の影響を考慮すれば、両者はほぼ一致すると述べている。

2.5 リンの分配

溶鉄-スラグ間のリンの分配平衡に関しても古くから研究が行なわれているにもかかわらず、スラグ中でのリンの挙動が複雑であるため不明確な点が多い。

スラグによる脱リン反応は最も簡単には (41) 式で表わされる。

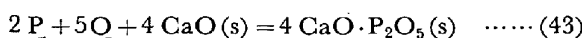


E. T. TURKDOGAN, J. PEARSON²²⁾ は熱力学的データより、この反応の平衡定数を計算し次式を与えている。ただし a_P, a_O は無限希薄溶液基準の重量パーセントで表わした活量である。

$$\log K_P (= a_{P_2O_5} / a_P^2 \cdot a_O^5) = 36850/T - 29.07 \dots (42)$$

ところが、スラグ中で P_2O_5 は CaO と結びつきやすい性質があり、Tri または Tetra-calcium phosphate ($3CaO \cdot P_2O_5$ または $4CaO \cdot P_2O_5$) として存在するとも考えられている。

三本木、荒谷²³⁾ は石灰るつぼ中で Fe-P 合金を溶解した場合、反応生成物は $4CaO \cdot P_2O_5$ であることを確かめ、そのときの溶鉄中のリンおよび酸素濃度の測定より、(43) 式の反応の平衡定数として (44) 式を与えている。



$$\log K_{P-CaO} = 96600/T - 42.9 \dots \dots \dots (44)$$

(42), (44) 式から明らかなように脱リン反応は発熱反応であるから (41), (43) 式の反応の平衡は低温の場合ほど右へ移行する。換言すれば、温度が低いほどリンの分配値は大きくなり、脱リンは有効となる。

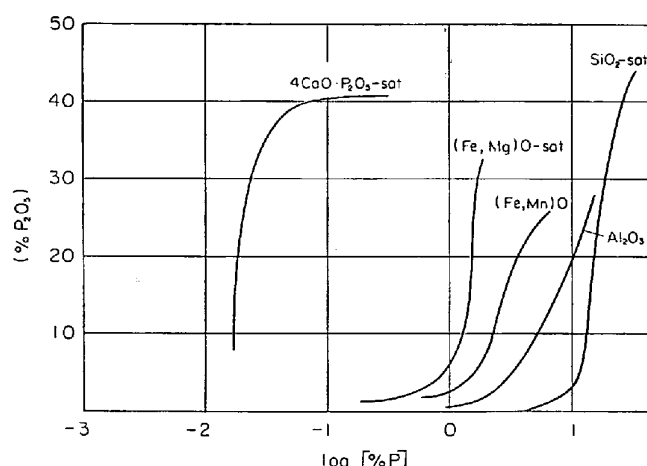


図 10 種々の酸化物の脱 P 能の比較 (1600°C)

溶鉄中のリンの活量におよぼすリン自体の影響について H. SCHENCK ら²⁴⁾ は高リン濃度での測定結果より $e_P^{(P)} \approx 0.12$ という値を報告しているが、荒谷らは (43) 式の平衡濃度積のリン濃度依存性より $e_P^{(P)} \approx 0$ と推定している。他の元素の影響については表 1 にまとめてある。

スラグ中の P_2O_5 の活量値を与えた研究としては固体電解質を利用した K. SCHWERTFEGER²⁵⁾ による $CaO-P_2O_5$ スラグに関する研究が見られる程度であり、2 元、3 元系スラグと溶鉄間のリンの分配値に関しても研究は少ない。G. TRÖMEL ら²⁶⁾ は石灰るつぼを用いて、 $CaO, 4CaO \cdot P_2O_5$ および $3CaO \cdot P_2O_5$ 飽和スラグと溶鉄の平衡を調べている。I. Yu. KOZHEVNIKOV²⁷⁾ は CaO と CaO -phosphate から成るるつぼを用いて、 $FeO-CaO-P_2O_5$ 系スラグの分配平衡を調べた結果、リンの分配値とスラグ中の CaO のモル分率との関数として次式を与えている。

$$\log N_{PO_4^{3-}} / N_P = 14000/T - 6.41 + 2.5N_{CaO} \dots \dots \dots (45)$$

この場合、当然のことながら測定中に CaO の溶解が起こると思われるので、この値が真の平衡値を表わしているか否かは多少疑問である。

図 10²⁶⁾ に CaO を含まない種々のスラグの脱リン能を示したが、実際操業で問題となるような低リン領域ではこれらのスラグのリンの分配値は 0.2~0.4 と著しく小さく、脱リン反応に対して CaO が不可欠なものであることがわかる。KOZHEVNIKOV²⁷⁾ は SrO, BaO などのアルカリ土類金属酸化物と FeO から成るスラグについても分配値を測定し、図 11 に示すように、 $CaO < SrO < BaO$ と金属イオンの原子半径が大きくなるにつれて、脱リン能も増大することを報告している。アルカリ金属やアルカリ土類金属の酸化物が大きな脱リン能を示すことは J. H. YOUNG, T. P. FLOIDIS²⁸⁾, W. OELSEN²⁹⁾ の研究からも推察される。

実際の製鋼スラグと溶鋼間のリンの分配に関してもい

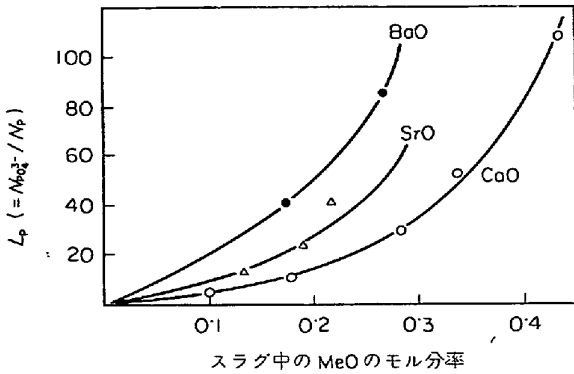
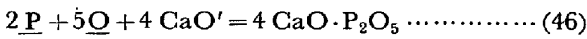


図 11 FeO-MeO 二元スラグの脱リン能の比較

くつかの研究が報告されている。T. B. WINKLER, J. CHIPMAN³⁰⁾ は free lime (CaO') の概念を用いて、脱リン反応式として (46) 式を得ている。



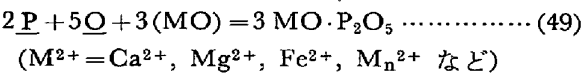
$$\log K_P'' (= N_{4CaO} \cdot P_2O_5 / [\% P]^2 [\% O]^5 N_{4CaO}') = 40067/T - 15.06 \dots\dots\dots (47)$$

一方 K. BALAJIVA, A. G. QUARREL, P. VAJRAGUPTA³¹⁾ は一連の研究結果を $\log K_P''' (= (\% P_2O_5) / [\% P]^2 (\% Fe_tO)^5)$ と $(\% CaO)$ の関係でまとめ次式を得ている。

$$\log K_P''' = 10.78 \log (\% CaO) - 20.41 (1585^\circ C) \dots\dots\dots (48)$$

これらに対し P. HERASYMENKO, G. E. SPEIGHT³²⁾, H. FLOOD, K. GROJOTHEIN³³⁾ はイオン説に基づいてデータ処理を行なっているが、他の研究者の結果を説明するには難点がある。

FLOODら³³⁾の考えによれば、溶鉄—スラグ間でのある物質の分配平衡値は、溶鉄中のその物質と個々のスラグ構成成分間の反応の平衡値で表わされる。リンの分配を例にとれば、



スラグの各成分濃度を $N_{M^{2+}}$ とし、(49)式の反応の平衡定数を $K_{M^{2+}}$ とすれば、溶鉄—スラグ間の総括的なリンの分配反応に対する平衡定数 K_P' は

$$\log K_P' (= N_{P_2O_5} / a_P^2 \cdot a_O^5) = \sum N_{M^{2+}} \log K_{M^{2+}} \dots\dots\dots (50)$$

で表わされる。(50)式と(42)式を組み合わせると

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -\log K_P' + \log K_P \dots\dots\dots (51)$$

となることより、E. T. TURKDOGAN, J. PEARSON²²⁾ はスラグ中の P₂O₅ の活量係数は次式で表わされると仮定し

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -\sum A_{MO} N_{MO} + b \dots\dots\dots (52)$$

従来の結果より試行錯誤法により各構成物に対する A の値を決定し、次式を与えている。

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1.12(22 N_{CaO} + 15 N_{MgO} + 13 N_{MnO} + 12 N_{FeO} - 2 N_{SiO_2}) - \frac{4200}{T} + 23.58 \dots\dots\dots (53)$$

計算結果と実測値の比較を図 12 に示しているが比較的

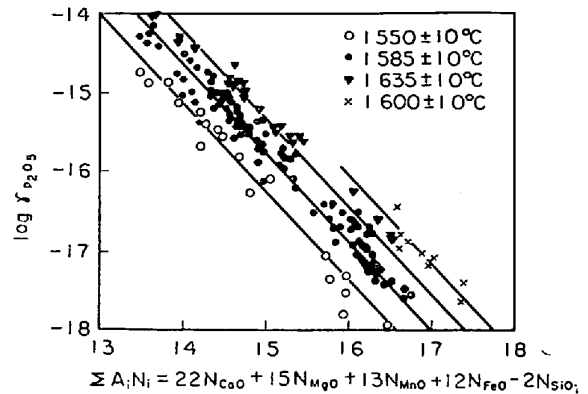


図 12 平炉滓中の P₂O₅ の活量係数におよぼすスラグ組成、温度の影響

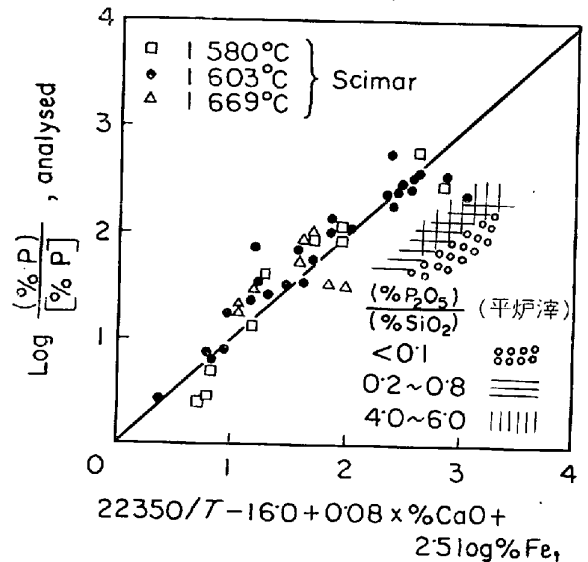


図 13 スラグ—メタル間の P の分配値に関する実測値と計算の比較

よく一致している。

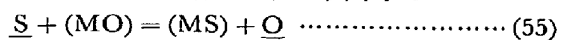
最近 G. W. HEALY³⁴⁾ は脱リン反応に関与する物質は CaO のみであると仮定し、イオン説に基づいて (41) 式の反応によるリンの分配値 L_P を求める式を R. SCIMAR³⁵⁾ の測定結果を用いて算出している。

$$\log L_P = 22350/T - 16.0 + 2.5 \log (\% Fe_t) + 0.08 (\% CaO) \dots\dots\dots (54)$$

ここで (% Fe_t) はスラグ中の全鉄量である。計算値と実測値の比較は図 13 に示されるように良好であるが、同時にプロットした平炉滓に対してはかなりの差が認められる。

2.6 イオウの分配

スラグによる溶鉄の脱硫において、脱硫剤はスラグ中の金属酸化物であるので、溶鉄—スラグ間のイオウの分配反応は一般的には (55) 式で表わされ、他の元素の分配反応同様に溶鉄中の酸素が反応に関与する。



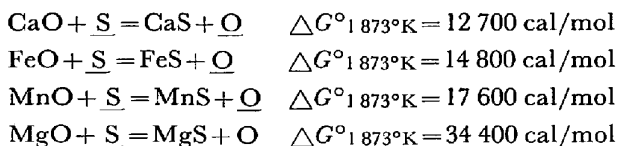
平衡定数は

$$K_S = a_{MS} \cdot a_O / a_{MO} \cdot a_S \dots\dots\dots (56)$$

分配係数は

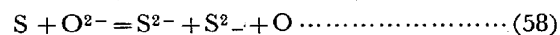
$$L_S = K_S \cdot a_{MO} \cdot f_S / f_{MS} \cdot a_O \dots\dots\dots (57)$$

鉄鋼製錬において脱硫に重要な酸化物(MO)としてCaO, MnO, MgO, FeOが挙げられる。これらの酸化物の脱硫能の強さを表わす尺度として1600°Cでの(55)式の反応の標準自由エネルギー変化(ΔG°)を比較してみると³⁾,



これより塩基性酸化物の脱硫能はCaO>FeO>MnO>MgOの順に小さくなるが、前3者はほぼ同じオーダーである。それらに比べMgOの脱硫能はとくに小さく、L_Sにおよぼす影響の小さいことが予想されるが、後述するように実際の結果とも一致している。

一方、スラグがイオン性液体であるので、イオン種で(55)式の反応を表わすと(58)式となる。



$$K_O^S = a_{S^{2-}} \cdot a_O / a_S \cdot a_{O^{2-}} \dots\dots\dots (59)$$

K. L. FETTERS, J. CHIPMAN³⁶⁾のCaO-SiO₂-FeO-MgO系の塩基性スラグと溶鉄間のイオウや酸素の分配実験結果に基づいて、M. G. FROHBERG³⁷⁾は次の反応にしたがってイオウおよび酸素の分配をイオン説の立場から解析し、N_{SiO₄⁴⁻}<0.7の領域ではf_{S²⁻}/f_{O²⁻}≒1が

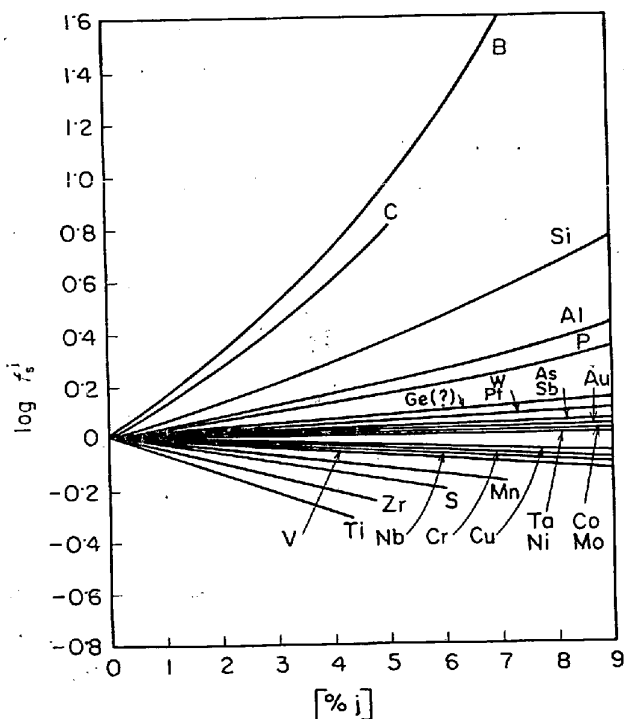
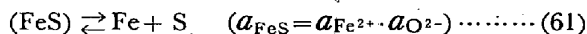
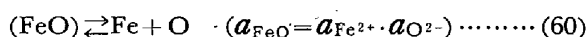


図 14 S の活量係数 f_S におよぼす合金元素の影響 (1550°C)



成立することを見出し、(59)式の平衡定数の温度依存性として次式を提出している。

$$\begin{aligned} \log K_O^S &= \log (N_{S^{2-}} \cdot [\% \text{O}] / N_{O^{2-}} \cdot [\% \text{S}]) \\ &= -6\,682/T + 1.8606 \dots\dots\dots (62) \end{aligned}$$

溶鉄中のイオウの活量係数におよぼすイオウ自身および合金元素の影響について最近S. BANYA, J. CHIPMAN³⁸⁾が広範囲の測定を行なっている。結果を図14に示す。図より炭素、珪素、アルミニウムなど脱酸剤元素は溶鉄中のイオウの活量係数を増大させることがわかる。これと同時に、これらの元素の添加によつて溶鉄中の酸素濃度も著しく低下するので、これらの元素が共存する溶鉄では大きな脱硫作用が期待される。このことから、製鉄過程の操業条件が脱硫に好都合であることがわかる。

スラグ中のイオウの活量に関する研究³⁹⁾は少ない。

FeOを多量に含む製鋼スラグと溶鉄間の反応では、溶鉄中の平衡酸素濃度が高いので、(57)式から推定されるようにイオウの分配値は小さい。製鋼スラグと溶鉄間のイオウの分配値に関する従来の結果をまとめ、(CaO+MgO+MnO)-FeO-(SiO₂+Al₂O₃)擬三元系状態図上等脱硫能曲線で示したのが図15³⁹⁾である。等脱硫能線にはほぼ平行した線で表わされる。図にはE. GÖRL, F. OETERS, R. SCHEEL⁴⁰⁾が求めたCaO飽和線上でのイオウの分配値も併示した。これらの結果によれば、塩基度(CaO/SiO₂)が増大すると、イオウの分配値も増大するが、3CaO·SiO₂およびCaOで飽和したスラグでは(%S)/[%S]の値はほとんど変わらない。

W. LÖSLICH⁷⁰⁾がFeO-CaO-P₂O₅スラグについて、2液共存領域でのイオウの分配値を測定した結果ではP₂O₅-richのスラグに比べ、FeO-richのスラグのイオウの分配値が大きい。彼は自らのデータと実際転炉データとからFROHBERG³⁷⁾と同様、イオン説に基づいて解析し、sulfide ion, oxide ionの活量係数が次式で表わされることを示した。

$$\begin{aligned} \log (f_{\text{Fe}^{2+}} \cdot f_{\text{S}^{2-}}) &= 0.253 + 2.41(1 - N_{\text{O}^{2-}})^2 \\ \log (f_{\text{Fe}^{2+}} \cdot f_{\text{O}^{2-}}) &= 0.044 + 2.51(1 - N_{\text{O}^{2-}})^2 \dots\dots (63) \end{aligned}$$

炭素飽和溶鉄と高炉スラグ間のイオウの分配の場合は

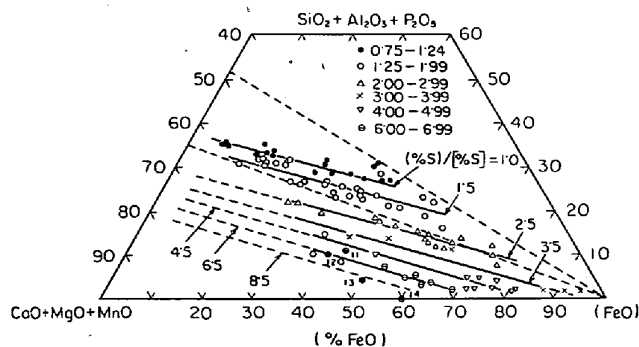
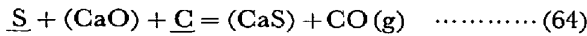
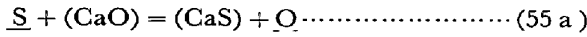
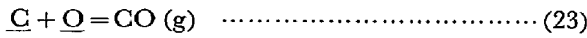


図 15 製鋼スラグの等脱S能線 (1600°C)

溶鉄中の酸素濃度は炭素によつて規定されるので、分配反応は(23)式と(55 a)式を組み合わせた(64)式で表わされる。



$$\log K = -5690/T + 6.022^{(1)} \dots\dots\dots (65)$$

スラグ中に SiO₂, MnO が存在する場合、これらの酸化物の還元が脱硫反応と同時に進行するので、溶鉄中には多量の炭素、珪素、マンガンが含まれており、図14から推定されるように、イオウの活量係数は大きく変化する。そこで、銑鉄のような炭素濃度の高い溶鉄との平衡ではイオウの分配値の尺度として (%S)/a_S を用いて結果が整理されている。高炉スラグの代表的3元系である CaO-SiO₂-Al₂O₃, CaO-SiO₂-MgO 系スラグの

等脱硫能曲線を図16⁽¹⁾に示す。図よりスラグの脱硫能は主に CaO/SiO₂ の比に依存し、Al₂O₃, MgO の影響は小さいことがわかる。

これらの結果は (%S)/a_S と塩基度の関係で簡単な数式によつても表わされているが、塩基度の表わし方は研究者により異なる。一例を示すと、H. SCHENCK, M. G. FROBERG, T. EL. GAMMAL⁽¹⁾ は CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 4元系スラグの場合、log (%S)/a_S と塩基度の関係を(66)式で示している。

$$\log (%S)/a_S = -0.65 + 1.06 B^{*2} \dots\dots\dots (66)$$

各スラグ成分の脱硫能が異なることを考慮して、塩基度として次式を採用している。

$$N_{\text{CaO}}/N_{\text{SiO}_2} < 1.39$$

$$1.06 B^{*2} = \beta \{ 0.6 N_{\text{Al}_2\text{O}_3}/N_{\text{SiO}_2} - (0.31 \beta / 1.06) (N_{\text{CaO}}/N_{\text{SiO}_2})^2 (N_{\text{Al}_2\text{O}_3}/\text{SiO}_2) + N_{\text{CaO}}/N_{\text{SiO}_2} \}^2$$

$$N_{\text{CaO}}/N_{\text{SiO}_2} > 1.39$$

$$1.06 B^{*2} = \beta N^2_{\text{CaO}} / \{ 0.8 N^2_{\text{Al}_2\text{O}_3} - (1.55 N_{\text{Al}_2\text{O}_3} / \beta) (N_{\text{SiO}_2}/N_{\text{CaO}})^2 + N_{\text{SiO}_2} \}^2$$

$$\beta = 19 N^2_{\text{MgO}} + 1.06$$

これに対して、V. GIEDROYC, A. N. MCPHAIL, J. G. MITCHELL⁽²⁾ は従来の研究結果を検討し、塩基度を簡単に {(CaO) + (MgO)} / {(SiO₂) + (Al₂O₃)} で表わした場合次の関係式が得られ、相関係数は 0.87 であることを報告している。

$$\log (%S)/a_S = 1.60 B - 0.38 \dots\dots\dots (67)$$

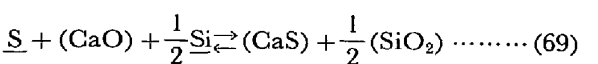
一方、(18)式にみられるようにスラグの sulfide capacity (C_S = (%S) p_{O₂}^{1/2} / p_{S₂}^{1/2}) とイオウの分配値 L_S とは

$$K_{16} \cdot K_{17} = L_S \cdot a_{\text{FeO}} / C_S \dots\dots\dots (18)$$

一定の関係を保つことから、BELL ら⁽³⁾は熱力学的計算よりイオウの分配値の温度依存性として次式を与えている。

$$\log (%S)/a_S = (5543/T - 1.43) + \log C_S + \log (a_{\text{Fe}}/a_{\text{FeO}}) \dots\dots (68)$$

さらに、溶鉄中に珪素が含まれる場合、次の反応の平衡も考えられる。



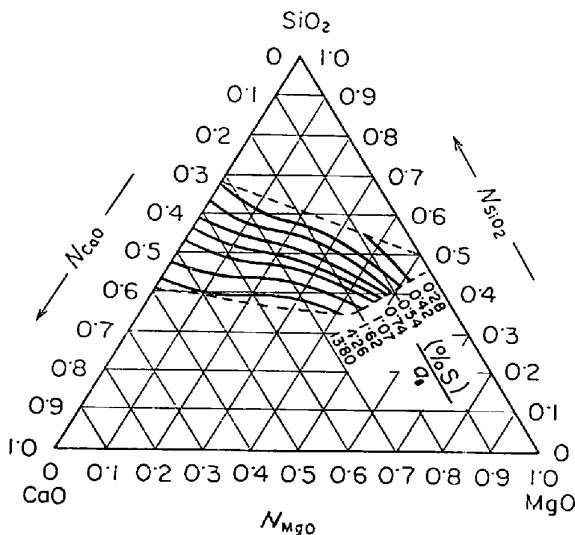
$$K'_{\text{S-Si}} = a_{\text{CaS}} \cdot a_{\text{SiO}_2}^{1/2} / [\% \text{S}] \cdot a_{\text{CaO}} [\% \text{Si}]^{1/2} \dots\dots\dots (70)$$

(70)式の平衡定数のうちで、[%S][%Si]^{1/2}/(%S) の濃度積を K_S^{*} で表わせば、残りはスラグ組成に依存する因子となる。

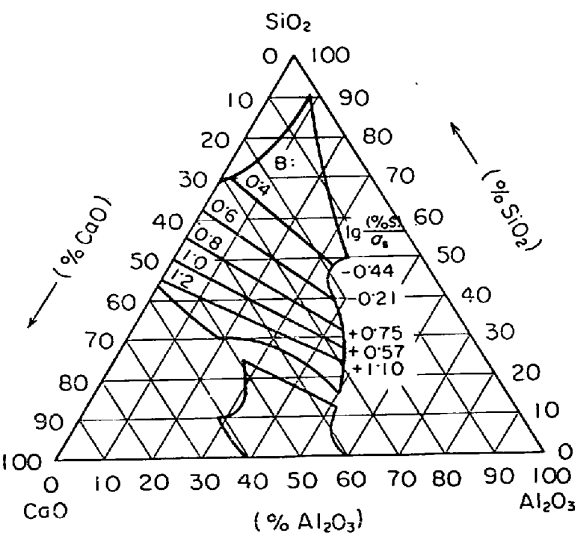
$$K'_{\text{S-Si}} = f(B) / K_S^* \dots\dots\dots (71)$$

したがつて K_S^{*} は塩基度 B によつて変化することになる。W. OELSEN, H. G. SCHUBERT, U. K. KLEIN⁽²⁾ は高炉スラグと炭素飽和溶鉄間の反応に関する一連の研究より、K_S^{*} と塩基度の関係として(72)式を提出した。

$$\log K_S^* = -2.00 \{ (\% \text{CaO}) + (\% \text{MgO}) \} / (\% \text{SiO}_2) + 0.92 \dots\dots\dots (72)$$



(a) SiO₂-CaO-MgO スラグの等脱硫能線



(b) SiO₂-CaO-Al₂O₃ スラグの等脱S能 [B = (%CaO)/(%SiO₂)]

図 16 製鉄スラグの等脱S能曲線 (1550°C)

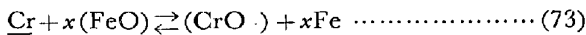
図9に示すように、この関係は珪素濃度が変化する場合にも成立す。ゆえに、このような系ではイオウの分配反応速度は比較的速く、(69)式の反応は擬平衡を保ちながら、SiO₂の還元状況に応じて変化すると言える。

2.7 その他の元素の分配

(1) クロム

溶鉄—スラグ間の反応の平衡定数を求めるためには、溶鉄と平衡するスラグ中でのクロムの酸化物の形態を知る必要がある。しかし、クロムは固体状態において種々の酸化物の形態をとり、Cr<3.0%でのFeCr₂O₄を除いて一致した見解は得られていない。スラグ中でクロムはCr²⁺またはCr³⁺として存在し、その割合は系の酸素ポテンシャル、温度、塩基度に依存することが知られている。

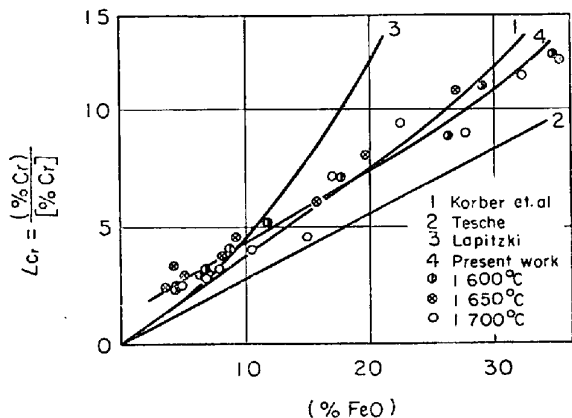
いま、酸化物をCrO_xで表わし、クロムの酸化還元反応が次式にしたがって進行すると考えると、



平衡濃度積は

$$K'_{Cr} = (\% Cr) / [\% Cr] (\% FeO)^x = L_{Cr} / (\% FeO)^x \dots\dots\dots (74)$$

となるので、L_{Cr}と(%FeO)の関係より求められるx



① KORBER, et al⁸⁷⁾ ③ W. J. LAPITZKI⁷⁴⁾
 ② K. TESCHKE⁷³⁾ ④ 小島・佐野⁷²⁾
 図17 製鋼スラグと溶鉄間のCrの分配値とスラグ中のFeO濃度の関係

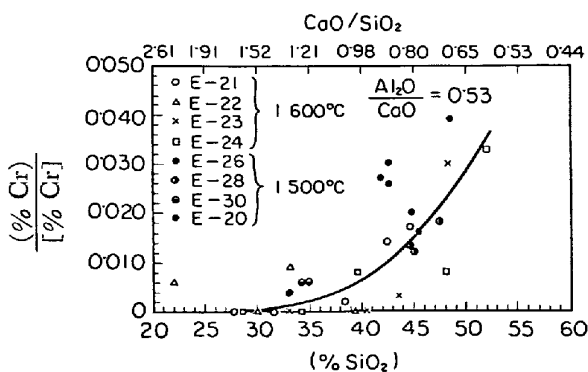


図18 低FeOスラグと炭素飽和溶鉄間のCrの分配値とスラグ組成の関係

の値より酸化物の推定ができる。図17は諸研究者によるL_{Cr}と(%FeO)の関係を示したものである。塩基性の電気炉スラグや平炉スラグを用いて測定したW. I. LAPITZKI⁷⁴⁾の結果(曲線③)では放物線となり、x=1.5を与えているが、同じ塩基性スラグに対して、K. TESCHKE⁷³⁾は曲線②のように、直線関係が成立することを示し、次式を与えている。

$$L_{Cr} = (\% Cr) / [\% Cr] = 0.275 (\% FeO) \dots\dots (75)$$

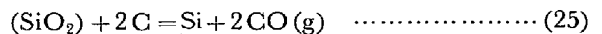
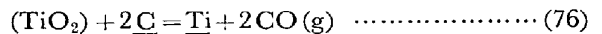
シリカをつばを用いた小島、佐野⁷²⁾がSiO₂-FeO-CaO-CrO系スラグについて測定した結果が曲線④である。(FeO)<17%では直線関係が成り立ち、Teschke同様x=1であつたが、(FeO)>17%ではx=1.33と増大した。これはクロムの酸化物の形態が変化することを示唆している。

炭素飽和溶鉄とスラグ間のクロムの分配については新美、松下、金森⁷⁵⁾、C. W. MCCOY, W. O. PHILBROOK⁷⁶⁾の研究がある。炭素飽和という条件下ではL_{Cr}は0.1以下と小さく、クロム酸化物は大部分還元されてしまうことを示している。クロムの分配値に対するスラグ組成の影響は強く、図18に示すようにスラグ中のSiO₂濃度が増大すると、クロムの分配値も急激に増大する。

(2) チタン

チタンもクロム同様多原子価を持つ元素であり、溶鉄中のチタン濃度に応じて酸化物の形が変わる⁷⁹⁾。

溶鉄—スラグ間のチタンの分配値については森⁷⁷⁾、F. D. DELVE, H. W. MEYER, H. N. LANDER⁷⁸⁾の研究がみられるにすぎない。これらの研究によれば、TiO₂の還元反応は共存するSiO₂の還元反応と擬平衡を保ちながら進行する。



そこで平衡値の尺度としてK'_{Si-Ti}=[%Ti](%Si)/[%Ti][%Si]をとると、K'_{Si-Ti}と塩基度の関係は図19⁷⁷⁾で示される。DELVEらの結果でも、還元反応中に

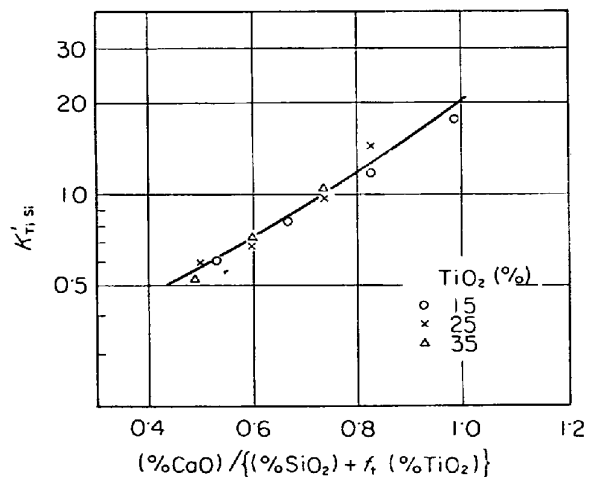


図19 スラグ溶鉄間のTiとSiの分配

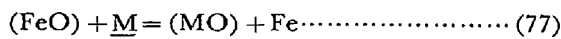
において、 $[\% \text{Ti}]/(\% \text{TiO}_2)$ と $[\% \text{Si}]/(\% \text{SiO}_2)$ は直線関係を示すが、その傾きはスラグ組成により異なることを示している。

3. 溶鉄—スラグ間の反応速度

3.1 基礎

(1) 物質移動速度と化学反応速度

前章で述べたような溶鉄—スラグ間の分配反応は異相間の反応であるので、その反応過程は界面での化学反応と物質移動過程に分けられる。たとえば(77)式で示されるような溶鉄中に溶解した元素Mがスラグ中の FeO で酸化除去される場合、



次のような過程で反応は進行する。

- i) 反応物質である FeO, $\underline{\text{M}}$ の溶鉄—スラグ界面への移動
- ii) 界面化学反応
- iii) 反応生成物である Fe, MO の界面からの移動

この場合、上記の諸過程の中で、最も遅い過程（いわゆる律速過程）でMの酸化速度は決定されるが、律速過程は反応に固有のものでなく、条件によつて変わりうるも

のである。したがつて、目的とする反応をコントロールしうするためには律速過程がいずれにあるかを知ることが重要になる。しかし、個々の素過程の速度を独立に測定することはほとんど不可能であり、律速過程を決定することはなかなか困難である。

実験室的に律速過程を決定するために使われる方法の一つは、律速過程を仮定して導いた速度式と実測結果とを比較する方法である。しかし、反応機構が明らかでない場合には化学反応それ自体の速度式を決定することはむずかしく、一般に高温における化学反応はエネルギー的に考えて早いと考えられるので、物質移動律速と考へて検討される場合が多い。

物質移動速度は物質移動の駆動力である濃度差と移動抵抗に相当する物質移動係数の積として与えられる。いま、(77)式の反応で溶鉄中のMの移動が律速過程であるとすれば、移動速度式は(78)式のように1次反応として表わされる。

$$j_M = k_M(C_M^i - C_M) \dots\dots\dots (78)$$

j は単位時間内に単位面積当たり移動する物質Mの量 (mol/cm²·sec), k_M は物質Mの物質移動係数 (cm/sec), C_M^i , C_M は溶鉄—スラグ界面および溶鉄バルク中での

表 2 溶鉄, スラグ中での各種元素の拡散係数⁸⁹⁾

(a) 溶鉄中の各種元素の拡散係数

拡散元素	拡散元素濃度 (%)	溶媒中の炭素量 (%)	実験温度 (°C)	D_0 (cm ² /sec)	E_D (kcal/mol)	$D_{1550^\circ\text{C}}$ (cm ² /sec)
Fe	R. 1	2.5	1340 ~ 1400	1.0×10^{-2}	15.7	13×10^{-5}
〃		4.6	1240 ~ 1360	4.3×10^{-3}	12.2	15×10^{-5}
C	R. 1	0.03 ~ 3.5	1350 ~ 1590	—	10	6×10^{-5}
〃	〃	4.3	1300 ~ 1400	1.27×10^{-3}	10.8	3.9×10^{-5} (1300°C)
〃	5	1.63	1410 ~ 1600	1.6×10^{-2}	14	33×10^{-5}
〃	〃	2.53	1340 ~ 1505	3.9×10^{-2}	16	47×10^{-5}
Si	2.6 ~ 2.8	pure Fe	1575 ~ 1680	5.0×10^{-4}	10	3.0×10^{-5}
〃	1.35 ~ 4.19	C sat	1400 ~ 1600	2.4×10^{-4}	8.2	2.5×10^{-5}
Mn	1.5	〃	1192 ~ 1400	1.0×10^{-3}	8.8	8.8×10^{-5}
〃	2.5	〃	1200 ~ 1610	1.93×10^{-3}	5.8	3.9×10^{-5}
P	1	pure Fe	1550 ~ 1625	4.3×10^{-4}	8	4.7×10^{-5}
〃	1.57	C sat	1256 ~ 1412	3.1×10^{-2}	11	15×10^{-5}
S	1.0	pure Fe	1560 ~ 1670	4.9×10^{-4}	8.6	4.5×10^{-5}
〃	0.9	〃	1550 ~ 1625	4.14×10^{-2}	21	13×10^{-5}
〃	0.64	C sat	1390 ~ 1560	2.8×10^{-4}	7.5	3.5×10^{-5}
〃	0.85	〃	1300 ~ 1431	7.4×10^{-3}	21	2.2×10^{-5}
Ni	1.4 ~ 1.5	〃	1280 ~ 1430	0.9×10^{-4}	3.9	3.1×10^{-5}
Co	R. 1	pure Fe	1568 ~ 1638	—	11	4.6×10^{-5}
〃	pure Co	C sat	1200 ~ 1400	2.0×10^{-3}	13	5.5×10^{-5}
Ti	0.63	〃	1216 ~ 1440	3.2×10^{-4}	6.4	5.5×10^{-5}
〃	0.1 ~ 0.4	〃	1300 ~ 1450	1.81×10^{-3}	11.4	7.8×10^{-5}
Cr	pure Cr	〃	1200 ~ 1400	1.85×10^{-3}	14.5	3.4×10^{-5}
V	0.1 ~ 0.4	〃	1250 ~ 1400	6.2×10^{-4}	7.2	8.5×10^{-5}
Nb	0.1 ~ 0.4	〃	1250 ~ 1400	4.5×10^{-4}	7.6	5.5×10^{-5}
Mo	pure Mo	〃	1200 ~ 1400	6.0×10^{-4}	21.5	1.3×10^{-5}
W	pure W	〃	1200 ~ 1400	1.25×10^{-1}	34.6	0.8×10^{-5}
O		pure Fe	1600			12×10^{-5}
*O		〃	1560 ~ 1660	5.59×10^{-3}	19.5	2.5×10^{-5}
N		〃	1560			1.8×10^{-5}
〃		〃	1600			2.3×10^{-5}
〃		〃	1600			11×10^{-5}
H		〃	1600			1.2×10^{-5}

* 鈴木・森; 学芸 19 委 9250 (昭和 46 年 1 月)

(b) スラグ中における各種元素の拡散係数

拡散元素	拡散系			拡散係数		測定温度範囲 (°C)	頻度係数 D_0 (cm ² /sec)	活性化エネルギー E_η (kcal/mol)
	CaO (wt %)	SiO ₂ (wt %)	Al ₂ O ₃ (wt %)	D_{1000° (cm ² /sec)	D_{1450° (cm ² /sec)			
Ca	55	45	0		6×10^{-7}	1455~1530	2×10	60
	49	0	51		5×10^{-7}	1420~1485	4×10^2	70
	32.5	57.5	10		7.5×10^{-6}	1450~1550	3.5×10^{-3}	21
	39	40	21		1.3×10^{-6}	1350~1450	1.0×10^3	70
	43	39	18		9.5×10^{-7}	1350~1450	1.6×10^2	30
	46	34	20		4.8×10^{-7}	1440~1575	7.9	57
	40-43	35-38	21		2.4×10^{-6}	1300~1500	7.6×10	59
Al	43.5	46.5	10		7.2×10^{-7}	1440~1520	4.3×10^4	85
	38.5	41.3	20.1		4.3×10^{-7}	1440~1485	5.4	60
Si	39	40	21		1.3×10^{-7}	1365~1460	1.0×10^2	70
Fe	40-43	35-38	21		2.6×10^{-6}	1300~1500	2.0×10	54
P	40-43	35-38	21		4.5×10^{-6}	1300~1500	2.4	45
S	50.3	39.3	10.4		0.9×10^{-6}	1445~1580	1.4	49
	40-43	35-39	21		1.5×10^{-6}	1300~1500	4.7×10	59
O	40	40	20		$7 \times 10^{-13*}$	1350~1550	4.7×10^{-5}	85
	40	40	20			765~845	5.2×10^{-1}	69
	Vitreous SiO ₂				9.5×10^{-15}	925~1225	1.5×10^{-2}	71
	Commercial soda-lime Silicate glass				2.1×10^{-14}	850~1250	2×10^{-9}	29
	Commercial Borosilicate glass				3.6×10^{-8}	1100~1300	4.2×10	53
H ₂ O	Fused silica				1.1×10^{-6}	1000~1300	3.2×10^{-1}	32
					9×10^{-10}	600~1250	1.30×10^{-6}	18.3

* 外挿値

溶質 M の濃度 (mol/cm³) である。さらに、物質移動係数 k は境界層理論によれば拡散係数 D 、有効境界層の厚さ δ と、 $k=D/\delta$ の関係にある。 δ は液体の流動状況に依存し、レイノルズ数 R_e 、シュミット数 S_c の関数として与えられる。F. OETERS⁴⁴⁾によれば、平板上の流れに対し、端から x の距離での境界層の厚さ δ_x は

$$\text{平行流} \quad \delta_x = \sqrt{\pi} \cdot x \cdot R_e^{-1/2} \cdot S_c^{-1/2} \dots\dots\dots (79)$$

$$\text{層流} \quad \delta_x = 3 \cdot x \cdot R_e^{-1/2} \cdot S_c^{-1/3} \dots\dots\dots (80)$$

$$\text{乱流} \quad \delta_x = 25 \cdot x \cdot R_e^{-9/10} \cdot S_c^{-1/3} \dots\dots\dots (81)$$

ここで $R_e = (xv/\nu)$ 、 $S_c = (\nu/D)$ 、 x は端からの距離、 v は流体の線速度、 $\nu (= \eta/\rho)$ は動粘性係数 (cm²/sec) である。

δ_x は場所により異なる量であるので、境界層の平均厚さ $\bar{\delta}$ は

$$\bar{\delta} = \frac{1}{l} \int_0^l \delta_x \cdot dx \dots\dots\dots (82)$$

となる。 l は流れ方向の物体の長さ (あるいはよどみ点間の距離) である。ゆえに、浴の流動条件が既知であれば、(79)~(82)式より k の値を推定できる。 k にもつとも影響する溶鉄中およびスラグ中での各物質の拡散係数

の値を表 2 に示す。溶鉄中での拡散係数はスラグ中でのその値に比べ 10~100 倍大きく、 k の値にも同様の傾向がある。

一方、物質移動係数 k に含まれる因子の中で温度の影響を受けるものは拡散係数と粘性係数である。これらとともに狭い温度範囲ではアレニウス型の温度依存性を示すので、 k のみかけの活性化エネルギー E_k は拡散物質の活性化エネルギー E_D および溶媒の粘性流の活性化エネルギー E_η より推定することができる。(80)式を例にとれば、

$$E_k = \frac{2}{3} E_D + \frac{1}{6} E_\eta \dots\dots\dots (83)$$

となる。したがって、反応が溶鉄中の物質移動律速である場合、表 2 より活性化エネルギーは 10 kcal/mol 前後であるが、スラグ中に律速過程がある場合、温度の影響は比較的に大きいことが予想される。

以上のように、物質移動過程が律速となる場合反応速度が攪拌によつて促進されると同時に、物質移動係数や反応の活性化エネルギーの推定がある程度可能となる。

次に、化学反応過程自体が律速過程となる場合を考え

表 3 Si による MnO の還元反応におけるモデルと実測結果の比較

変数	実験結果	モデルとの適用				化学反応
		拡散		散		
		溶鉄側	スラグ側	Mn	Si	
攪拌の影響	反応速度に対し著しい影響がある	可	可	可	可	不可
温度の影響	活性化エネルギーは小さい $E \approx 7 \text{ kcal/mol Mn}$	可	可	不可	不可	—
Melt geometry (Salg metal の重量変化)	メタル中の Mn の拡散律速モデルのみが一定の物質移動係数を与える	可	?	不可	不可	—
溶鉄中の Si 濃度変化	溶鉄中の Si 拡散律速モデルでは一定の物質移動係数が得られなかった。	可	不可	可	可	—

よう。(77)式の反応式によれば、正味のMの酸化速度は正反応と逆反応速度の差である。

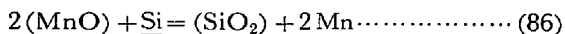
$$j_M = k_f a_{FeO} a_M - k_b a_{MO} a_{Fe} \dots\dots\dots (84)$$

$$= k_f \cdot (a_{FeO} a_M - a_{MO} a_{Fe} / K_{77}) \dots\dots\dots (85)$$

ここで k_f, k_b は正逆両反応の速度定数、 a は活量、 K_{77} は(77)式の平衡定数である。

この場合に一般的に言えることとしては反応速度定数 k_f, k_b は物質移動係数と異なり、流動条件によつて変わらず、温度のみの関数であることと、反応の活性化エネルギーが比較的大きいことである。

上述のような諸性質の相違が律速過程の決定に役立つが、その一例として溶鉄中に溶解した珪素による $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ スラグ中の MnO 還元速度について述べる。総括的な反応は次式で表わされる。



W. L. DANIES, R. D. PEHLKE⁴⁵⁾ は反応速度におよぼす攪拌の影響が大きいことと、みかけの活性化エネルギーが約 7 kcal/mol と小さいことから、まず反応が拡散支配であると推定した。

そこで、反応に関与したおのおのの物質(溶鉄中の珪素、マンガ、スラグ中の珪素、マンガ)の拡散が律速となる場合の溶鉄中のマンガ濃度と時間の関係を与える式を導き、攪拌、温度、melt geometry(スラグ相とメタル相の深さの比)、溶質濃度の影響について、理論式と実測結果との比較を行ない表3に示す結果を得た。

温度の影響が非常に小さいこと、およびスラグ中の珪素、マンガの拡散律速を仮定すると、スラグとメタルの重量比を変えた場合の物質移動係数が大きく変化することより、律速過程が溶鉄側に存在すると考えている。次に、溶鉄中の珪素の拡散律速を仮定した場合に比べ、マンガの拡散律速を仮定した場合の方が溶鉄中の初期珪素濃度の変化による物質移動係数の変化が小さいことから、溶鉄中のマンガの拡散過程が律速過程であると結論している。

これまで反応の律速過程は1つであるかのように説明してきたが、反応がただ1つの過程で支配されるとは限らない。たとえば、前記(77)式の反応において溶鉄中のMとスラグ中のMの移動抵抗 ($1/k_m, 1/k_s$) がともに大きく、さらに化学反応の抵抗 ($1/k_f$) も無視できないような場合には、全体の反応抵抗はこれらの抵抗が直列に並んだ形であるので個々の過程の抵抗の和として表わされる。

$$1/k = 1/k_m + 1/k_s + 1/k_f \dots\dots\dots (87)$$

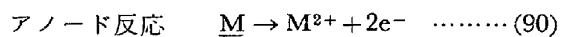
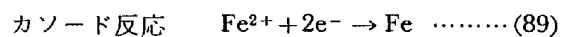
$$j_M = k \cdot \Delta C_M \dots\dots\dots (88)$$

ΔC_M は溶鉄とスラグ間のMの濃度差(化学ポテンシャル差)で反応の駆動力を表わす。

(2) 電気化学的反応の速度

スラグはイオン性液体であり、溶鉄が電子伝導体であることから、溶鉄—スラグ間の諸反応は電気化学的反応として進行すると考えられるので、その反応速度を電極反応速度論の立場から考察した研究もみられる。

前記(77)式の反応は電気化学的には次の2つの電極反応(半電池反応)の組み合わせで進行すると考えられる。



電極反応速度論によれば、反応速度に相当する電流 I は(89)式のカソード反応を例にとれば

$$I_c = zFA [k_f a_{Fe^{2+}} \exp(-\alpha zFE/RT) - k_b a_{Fe} \exp\{(1-\alpha)zFE/RT\}] = Ai_0 [\exp(-\alpha zF\eta/RT) - \exp\{(1-\alpha)zF\eta/RT\}] \dots\dots\dots (91)$$

$$i_0 = zFk_f a_{Fe^{2+}} \exp(-\alpha zFE^e/RT) = zFk_b a_{Fe} \exp\{(1-\alpha)zFE^e/RT\} \dots\dots\dots (92)$$

$$\eta = E - E^e \dots\dots\dots (93)$$

A は電極面積、 z は反応に関与する電子数、 F はファラデー定数、 k_f, k_b は正逆反応の速度定数、 $a_{Fe^{2+}}, a_{Fe}$ は $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}$ の活量、 E は反応している電極の電位、 α は通過係数で $0 < \alpha < 1$ の定数、 i_0 は交換電流密度、 η は

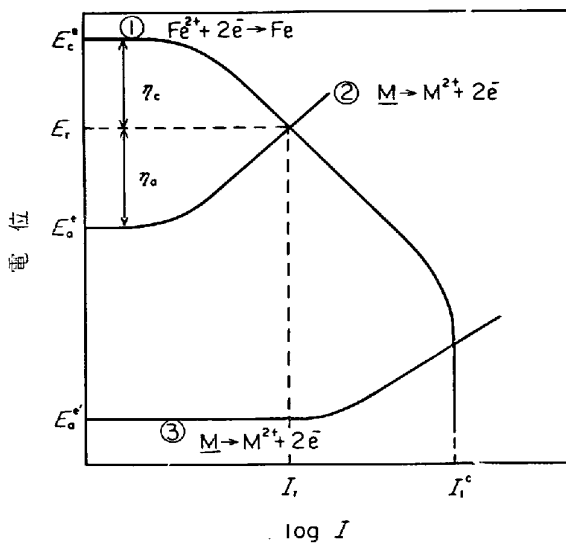


図 20 カソード・アノード反応の分極曲線の模式図
 E_c^0, E_a^0 : カソード, アノード反応の平衡電位
 E_r, I_r : 反応電位, 反応電流
 I_c^0 : カソード反応の限界電流

過電圧で反応している電極電位とネルンストの式で与えられる平衡電位 E^0 との差である。

$$E_{Fe}^e = E_{Fe}^0 + RT/zF \cdot \ln(a_{Fe^{2+}}/a_{Fe}) \dots (94)$$

(91)式において過電圧がある程度大きくなると、逆反応が無視でき、電流密度 $i (=I/A)$ と過電圧の関係は(95)式と簡単化される。

$$i = i_0 \exp(-\alpha z F \eta / RT) \dots (95)$$

これは TAFEL の式とも呼ばれ、 $\eta(E)$ と $\log i$ の関係は図 20 に示すように斜めの直線になる。過電圧がさらに増大しても反応に関与する物質の移動が化学反応に追いつけなくなるので、反応電流はある一定値以上には増大しなくなる。この値がいわゆる限界電流値で(96)式で表わされる。

$$i_e = zF(D/\delta) \cdot \Delta C \dots (96)$$

したがって分極曲線は図20の曲線①のように描かれる。

アノード反応については $\eta > 0$ になるので、その分極曲線は曲線②または③のように描かれる。

自然に進行する反応では外部への電流の流れはないので

$$I_C = I_a \dots (97)$$

また両電極反応の平衡電位差が全て反応に利用されると仮定すれば

$$\Delta E = E_c^0 - E_a^0 = |\eta_c| + |\eta_a| \dots (98)$$

すなわち、両電極反応の分極曲線の交点で反応電位、反応電流が決定される。ここで、反応の分極曲線が曲線①、②で表わされる場合には、反応は電荷移動過程(化学反応)律速であり、上記の(97)、(98)式の条件から反応電流は(99)式のように表わされる。

$$I = zFA k_c a_a / (a_c + a_a) k_a a_c / (a_c + a_a) \dots (99)$$

添字 C はカソード、a はアノードを示し、 k_c, k_a は $E=0$

での速度定数である。しかし、アノード反応の分極曲線が曲線③のように表わされる場合には、カソード反応は限界電流値に達しているため、反応はカソード側の物質移動過程で支配され、反応電流は(96)式で表わされる。

このような電気化学的取扱いをした研究として、たとえば G.A. TOPORISCHER, A. K. STRELYTSBV, O. A. ESIN⁸⁵⁾ はスラグ中の MnO の炭素による還元反応や溶鉄中のマンガンによる脱硫反応に対し、個々の電極反応の分極曲線を求め、(99)式に基づいて次のような結果を得ている。

$$\begin{aligned} &(\text{MnO}) + \underline{\text{C}} = \underline{\text{Mn}} + \text{CO}(\text{g}) \\ &j_{\text{Mn,C}} = 5.0 \times 10^5 \exp(-38750/T) (\% \text{Mn})^{0.44} \\ & \quad \quad \quad [\% \text{C}]^{0.56} (\text{g-atom Mn/cm}^2 \cdot \text{sec}) \\ &\underline{\text{S}} + \underline{\text{Mn}} = \text{S}^{2-} + \text{Mn}^{2+} \\ &j_{\text{S,Mn}} = 2.24 \times 10^5 \exp(-26500/T) [\% \text{Mn}]^{0.45} \\ & \quad \quad \quad [\% \text{S}]^{0.55} (\text{g-atom S/cm}^2 \cdot \text{sec}) \end{aligned}$$

溶鉄—スラグ間の反応において反応が電気化学的に進行することは印加電流によつて反応速度が影響されることなどから確認されており、このような電極反応速度論の応用は得られた結果の説明には有効であるが、反応が高温で進行するので各電極反応の分極曲線を正確に測定することが困難であり、定量的な反応速度式を得ることは現状ではまだ不可能に近いように思われる。

3.2 FeO, MnO の還元速度

溶鉄—スラグ間の物質移動過程に関する速度論的な研究も数多くあるが、それらの大部分は黒鉛のつぼを使用した炭素飽和溶鉄と高炉スラグ間の製鉄反応に関する研究であり、酸化鉄を含むスラグはるつぼに対する侵食が著しく実験が困難であるため製鋼反応に関する研究は少ない。

高炉スラグ中の FeO, MnO と炭素飽和溶鉄との反応に関しては S. K. TARBY, W. O. PHILBROOK⁴⁶⁾, 八木, 小野⁴⁷⁾の研究がある。彼らは黒鉛のつぼを使用し、炭素飽和溶鉄による CaO-Al₂O₃-SiO₂ スラグ中の FeO, MnO の還元速度を測定した結果、反応次数は 1.0~2.0 と 1 より大きいことを見出した。この場合の総括的反応は(100)式または(35)式で表わされる。

$$(\text{FeO}) + \underline{\text{C}} = \underline{\text{Fe}} + \text{CO}(\text{g}) \dots (100)$$

$$(\text{MnO}) + \underline{\text{C}} = \underline{\text{Mn}} + \text{CO}(\text{g}) \dots (35)$$

溶鉄中の炭素濃度に比べ、スラグ中の FeO, MnO 濃度が小さいので、スラグ中の FeO, あるいは MnO の拡散が律速過程であると仮定すると、それらの移動速度 dn/dt は(78)式より

$$dn_{\text{Mn}}/dt = A(D^{\text{S}_{\text{Mn}}}/\delta_{\text{S}})(C^{\text{I}_{\text{Mn,S}}} - C_{\text{Mn,S}}) \dots (101)$$

ところが、これらの反応では発生する CO ガスによつてスラグ相の攪拌があるので、 δ_{S} の値は一定でなく、むしろ、CO ガス発生速度、すなわち、FeO, MnO の還元速度に依存すると考えられる。そこで、C. WAGNER⁸¹⁾ が提案したように、 δ_{S} と dn_{Mn}/dt の関係を次のように

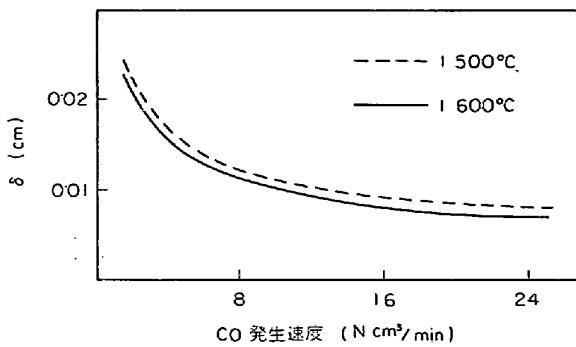


図 21 スラグ側境界層の有効厚さにおよぼす CO 発生速度の影響

表わす。

$$\delta_s = \alpha (dn_{Mn}/dt)^{-\beta} \dots\dots\dots (102)$$

ここで α , β は正の定数である。この関係を (101) 式に代入すると、

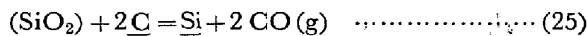
$$dn_{Mn}/dt = A^{1/1-\beta} (D_{Mn}^S/\alpha)^{1/1-\beta} (\Delta C_{Mn})^{1/1-\beta} \dots\dots\dots (103)$$

となる。今、 $\beta = 1/3 \sim 1/2$ と仮定すれば、(103) 式の数値式の反応次数はみかけ上 1.5-2.0 となり実測結果を説明することができる。β についての実測値は報告されていないが気泡の発生速度が浴の攪拌流の強さの尺度と考えると (79)~(81) 式よりが分数値をとることはうなずけるであろう。

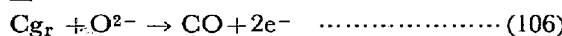
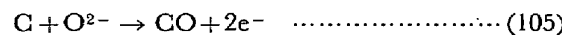
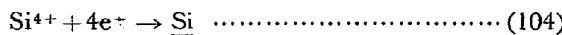
八木、小野は (103) 式に基づいて MnO の還元速度の測定結果から、図 21 に示すようなマンガンの移動速度 (CO ガスの発生速度) とスラグ側境界層の有効厚さ δ_s との関係を得ている。

3.3 SiO₂ の還元速度

スラグ中の SiO₂ が溶鉄中の炭素によつて還元されて溶鉄中の珪素となる反応は総括的には分配平衡反応と同様に (26) 式で表わされる。



M. GRIMBLE, R. G. WARD, J. WILLIAM⁵⁸⁾ は電気化学的な測定により、溶鉄中に移行した珪素量と流れた電気量の関係はファラデー則に従うことを示し、さらに黒鉛るつぼを用いた測定ではスラグー黒鉛るつぼ界面でも (106) 式の反応が起こり、アノード反応として反応に参与することを示している。したがつて、反応は次のような電気化学的反応として進行するのである。



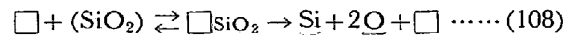
ここでは、スラグ中の珪酸イオンの形態が不明確であるので、単に荷電状態にのみ着目して反応式を表わした。SiO₂ の還元反応は高温においても反応速度が著しく遅いことから注目をひき、最近多くの研究者により研究されている^{59)~64)38)}。

研究はすべて黒鉛るつぼ中でスラグと溶鉄を静的に接触させる方法で行なわれたが、いずれの場合にも、測定時間内では溶鉄中への珪素の移動速度 (dn_{Si}/dt) は次式で与えられる。

$$dn_{Si}/dt = \text{const.} = R \dots\dots\dots (107)$$

みかけの移動速度係数 R は温度、スラグ組成、および、スラグー黒鉛界面積に依存することが知られた。

珪素の移動速度におよぼすスラグ組成の影響を定量的に明らかにするために E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVSON, J. F. BEISLER⁶¹⁾ はメタル量に比べスラグ量を十分に多くし、CO ガスを bubbling させながら 3 種類のスラグについて測定した。彼らは溶鉄ースラグ界面に吸着した SiO₂ が脱着分解する過程 ((108) 式) が律速過程であると仮定し、(109) 式の関係を得た。



$$dn_{Si}/dt = Ak_1 k_a a_{SiO_2} / (1 + K_a a_{SiO_2}) \dots\dots (109)$$

□, □SiO₂ は溶鉄ースラグ界面での空席および SiO₂ が吸着している席、 k_1 は脱着分解の速度定数、 K_a は SiO₂ の吸着平衡定数である。

これに対し、炭素飽和溶鉄中での酸素濃度が著しく小さいことから、酸化物の分解で生じた酸素が CO 生成場所へ移動する過程が律速過程となりうることが R. SCHUMMANN⁶⁵⁾ によつて指摘された。

J. R. RAWLING, J. F. ELLIOTT⁶⁰⁾ はこの考えに基づいて SiO₂ の還元速度式として次式を得た。

$$dn_{Si}/dt = \text{const.} (a_{SiO_2}/a_{Si})^b \dots\dots\dots (110)$$

理論的には $b = 1/2$ であるが、実測結果では b は 1550 °C での 2/3 から 1700 °C での 1/5 まで変化している。さらに吉井、谷村⁶²⁾、芦塚、徳田、大谷⁶³⁾、足立、荻野、原⁶⁰⁾、川合、森、坂口⁶⁴⁾ もスラグ組成の影響を調べてい

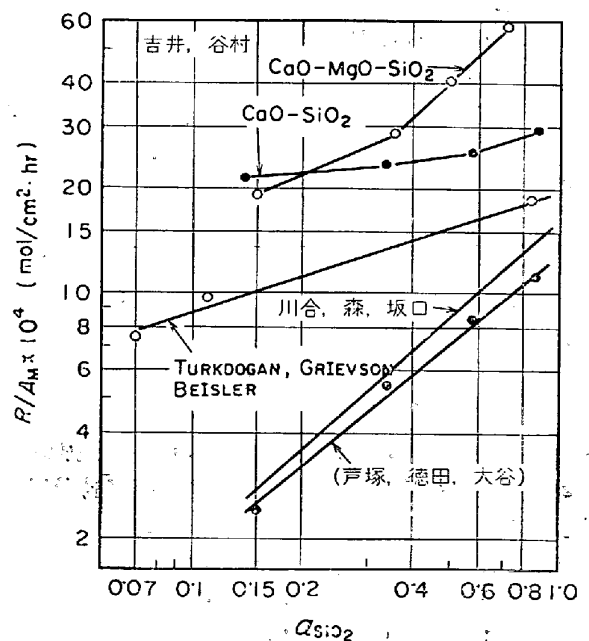


図 22 SiO₂ の還元速度と a_{SiO₂} の関係

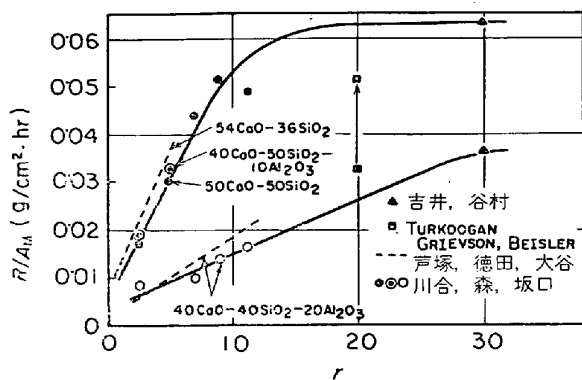


図 23 SiO₂ の還元速度におよぼす黒鉛のつぼ壁の影響

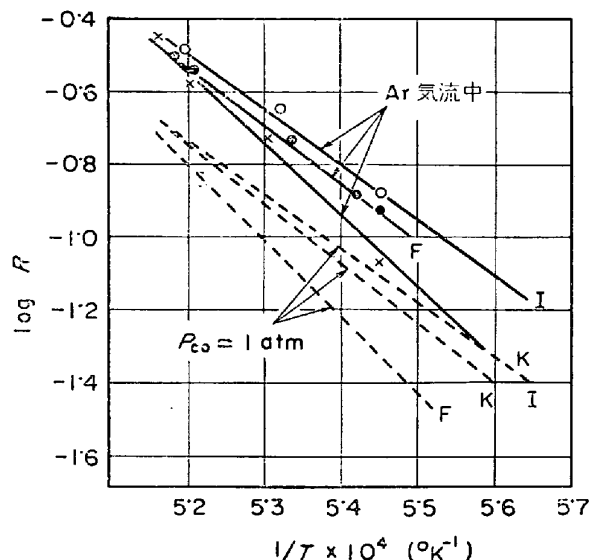


図 24 SiO₂ 還元速度におよぼす雰囲気の影響 (F) 50%SiO₂-50%CaO スラグ, (K) 50%SiO₂-40%CaO-10% Al₂O₃ スラグ (I) 50%SiO₂-30%CaO-20%Al₂O₃ スラグ

る。各研究者の用いたるつぼ径が異なるので、溶鉄—スラグ界面の単位面積当たりの珪素移動速度と SiO₂ の活量の関係で従来の研究結果を比較して示したのが図 22 である。図において、曲線の傾きは反応次数 m を表わす。芦塚、徳田、大谷⁶³⁾、川合、森、坂口⁶⁴⁾の結果では $m=1$ で反応は $a\text{SiO}_2$ の 1 次式として進行することを示すのに、吉井、谷村⁶²⁾、E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVSON, J. F. BEISLER⁶¹⁾らの結果では $m < 1$ と減少している。

反応次数が異なると同時に、吉井ら、TURKDOGAN らの結果では珪素の移行速度が大谷ら、川合らの値に比べてかなり大きい。これは次に述べるようにスラグ—黒鉛界面でおこる(106)式の反応の寄与で説明される。

スラグ—黒鉛界面積が増大すると、SiO₂ の還元速度が増大することは WARD ら⁵⁸⁾により指摘されたが、その定量的関係は大谷ら⁶³⁾、川合ら⁶⁴⁾により求められた。結果を単位面積当たりの珪素移行速度とスラグ—黒鉛と溶鉄—スラグ界面積の比 (r) の関係で図 23 に示す。界面積比が小さい領域では、珪素の移行速度は界面積比に比例して増大する。しかし、(104)式のカソード反応は溶鉄—スラグ界面でのみ進行するので、界面積比の増大によつて反応速度がある程度以上に増大すると、界面への珪酸イオンの供給に遅れを生じるようになる。さらに界面積比が増大すると、ついにはスラグ中の珪酸イオンの拡散速度で反応が支配されるようになる。この結果、 r が大きい領域では図にみられるように、還元速度に飽和現象がみられる。 $r > 20$ 以上で行なわれた吉井ら⁶²⁾、TURKDOGAN ら⁶¹⁾の測定結果はちょうどこの状態に相当すると考えられる。これに対し、 r の小さい領域で測定した大谷ら⁶³⁾、川合ら⁶⁴⁾の結果では化学反応律速であると考えられる。

このような考えは、反応のみかけの活性化エネルギーが r の小さい領域では約 100 kcal/mol と大きいのに、吉井ら⁶²⁾の結果では粘性流の活性化エネルギーに近い値が得られていることから支持される。

川合ら⁶⁴⁾は SiO₂ 還元速度におよぼすスラグ組成の影響とスラグ—黒鉛界面の影響から、 r の小さい領域での

還元速度を表わす実験式として(111)式を得ている。

$$dn_{\text{Si}}/dt = A_M (1 + Sr) a_{\text{SiO}_2} \dots \dots \dots (111)$$

ここで S はスラグ組成、黒鉛の表面粗さで定まる定数である。

大谷ら⁶³⁾は SiO₂ の還元速度におよぼすスラグ組成、スラグ—黒鉛界面の寄与を電極反応速度論に基づいて定性的に説明し、この考えによれば、従来の結果も統一的に説明できることを示している。

さらに川合ら⁶⁴⁾によれば SiO₂ の還元速度は雰囲気の違いによつても影響される。図 24 に示すように、アルゴンで 50cc/min の割合でスラグ浴面上に流した場合、CO 雰囲気中での測定に比べ、還元速度が約 2 倍に増大することが見出されたが、その原因については不明確である。

3.4 脱リン速度

スラグによる脱リン反応は製鋼過程における脱リンの基本であるにもかかわらず、その基礎的研究はほとんどみられない。最近、川合、森、中島⁶⁶⁾は高周波炉を用いて FeO-CaO スラグによる脱リン速度を CaO 含量を種々変えて測定した。実験にはマグネシアるつぼを用いたが、反応後スラグ中の MgO 含量は最大 3.4% であり、るつぼへのスラグの浸透は全くみられなかつた。結果を図 25 に示す。図よりスラグによる脱リン反応はかなり速い反応であり、ほぼ 5 min 程度で終了することがわかる。また、スラグ中の CaO 含量が増大すると脱リン速度も増大する。反応初期には $\log [\% P]$ と時間とが直線関係になることから、反応を $[\% P]$ の 1 次式として取り扱つた場合、移動速度係数 k_P とスラグ中の CaO のモル分率 N_{CaO} は次のように与えられることがわかつた。

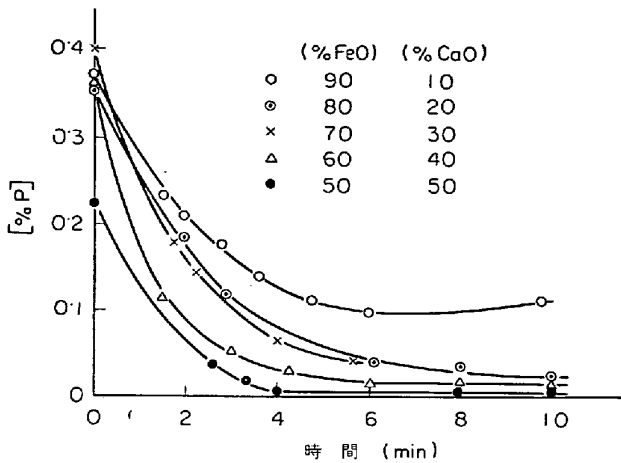


図 25 種々の組成の FeO-CaO スラグによる溶鉄の脱磷曲線 (1593°C)

$$\log k_p = a + bN_{CaO} \dots\dots\dots (112)$$

k_p の温度依存性からみかけの活性化エネルギーを求めるといずれの組成の場合にもそれは約 50 kcal/mol と一定であった。このようにスラグの組成によつて脱リン速度が増大すること、得られた移動速度係数と N_{CaO} の関係が(45)式に示すリンの分配値と N_{CaO} の関係と類似の

$$\log N_{PO_4^{3-}}/N_P = 14000/T - 6.41 + 2.5N_{CaO} \dots (45)$$

形をとること、および速度式がリンの 1 次式で表わされることより、律速過程はスラグ中のリンの移動過程であると推定し、反応初期の脱リン速度式を次式で表わしている。

$$d[\%P]/dt = -D_P/\delta_S \cdot \rho_S/\rho_m \cdot L_P[\%P] \dots\dots (113)$$

ここに D_P はリンの拡散係数、 δ_S は境界層の厚さ、 ρ_S, ρ_m はそれぞれスラグ、溶鉄の比重、 L_P はリンの分配値である。

三本木、荒谷⁶⁷⁾は抵抗炉で同様の実験を行ない、CaO 含量の増大で脱リン速度が増大することを報告している。さらに同じ条件の下で復リン速度を測定した場合に得られたスラグ中でのリンの物質移動係数の値が脱リンの場合に比べ約 4 倍程度大きいことから、彼らは脱リン反応の律速過程は化学反応であろうと推定している。

一方、スラグから溶鉄中への復リン現象は精錬末期の脱酸剤の添加後の炉内や、取鋼に溶鋼を保持している場合にみられる。川合、森、近藤⁶⁸⁾らは抵抗炉を用いて CaO-SiO₂-MgO-P₂O₅ スラグから溶鉄へのリンの移動速度を測定した。溶鉄中に珪素を添加した場合、溶鉄へのリンの移動速度が増大すること、反応速度におよぼす温度の影響が小さいことなどから溶鉄中のリンの拡散が律速過程であろうと推定した。

さらに、含リンの FeO-CaO-SiO₂ 系スラグからの復リン実験によれば⁹⁰⁾、復リン速度は塩基度の低下とともに増大する。そこで、溶鉄中のリンの拡散律速の場合の速度式を求めると

$$d[\%P]/dt = D_P^m/\delta_m \cdot A/V \cdot ([\%P]^{i-} - [\%P])$$

$$= \frac{D_P^m}{\delta_m} \frac{A}{V} \frac{W_m + L_P W_S}{L_P W_S} \left\{ \frac{W_S}{W_m + L_P W_S} (\%P)_0 - [\%P] \right\} \dots\dots (114)$$

ただし、 $(\%P) = (\%P)_0 - W_m/W_S[\%P]$ 、 W_S, W_m はスラグ、メタルの重量、 $(\%P)_0$ は初期スラグ中のリン濃度、 A は界面積、 V は溶鉄の体積である。

これに対し、スラグ中のリンの拡散が律速過程となる場合には、リンの移動速度式は次のように与えられる。

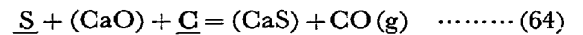
$$\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{D_P^S}{\delta_S} \frac{A}{V} \frac{\rho_S}{\rho_m} \frac{W_m + L_P W_S}{W_S} \left\{ \frac{W_S}{W_m + L_P W_S} (\%P)_0 - [\%P] \right\} \dots\dots (115)$$

(114) と (115) 式において速度係数の項が異なるのみである。 L_P と速度係数の関係をみると、 L_P が増大した場合 $(W_m + L_P W_S)/L_P W_S$ は減少するが、 $(W_m + L_P W_S)/W_S$ は増大する。塩基度が増大すると、定性的に L_P も増大するので、リンの移動速度は低下する。実験結果は(114)式から予想される結果と定性的に一致しており、律速過程は溶鉄中のリンの拡散であると考えられる。

3.5 脱硫速度

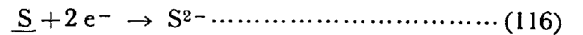
スラグによる炭素飽和溶鉄の脱硫反応は溶鋳炉における脱硫の基礎として多くの研究者の関心を惹いた問題である。

CaO を含むスラグによる炭素飽和溶鉄の脱硫反応は総括的には(64)式で表わされるが、その機構は複雑である。

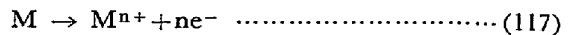
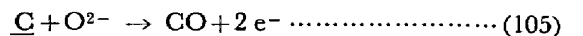


脱硫に伴う諸元素の挙動は G. DERGE, O. W. PHILBROOK, K. M. GOLDMAN⁴⁸⁾, S. RAMACHANDRAN, T. B. KING, N. J. GRANT⁴⁹⁾によつて詳細に調べられている。図 26 は RAMACHANDRAN らによる CaO-SiO₂-Al₂O₃ スラグと珪素を含む炭素飽和溶鉄間の脱硫状況を示したものである。溶鉄からスラグへのイオウの移動に伴い CO ガス発生や溶鉄中の珪素、鉄の酸化などが同時に起こっている。これらの反応を電気化学的に示すと次のようになる。

溶鉄中のイオウが電子を消費してスラグ中に移行するカソード反応として進行する場合、



消費される電子を補うために、CO ガスの発生や溶鉄中に共存する珪素、マンガン、アルミニウム、鉄などの金属元素の酸化反応が電子を供給するアノード反応として起こる。



(M = Al, Si, Mn, Fe など)

そこで、溶鉄からスラグへ移動する物質のモル量 (Δn) および CO ガス発生モル量を + 記号で表わすと、スラグの電気的中性を保つためにはスラグへのイオウの移動量と

CO ガス発生量, 珪素, 鉄などの金属元素の酸化量との間には次の関係が満たされる必要がある. 図 26 (a) の

$$2\Delta n_S = 2\Delta n_{Fe} + 4\Delta n_{Si} + 3\Delta n_{Al} + 2\Delta n_{CO} \dots (118)$$

測定結果から, 脱硫に伴う諸元素の移動量をイオウ当量に換算した値, およびそれらを合計した値とイオウの移動量を比較したのが図 26 (b) である. 計算結果と実測結果はよく一致しており, このことはスラグによる脱硫反応が電気化学的に進行することを示している.

以上のように, 炭素飽和溶鉄の脱硫反応はいくつかの

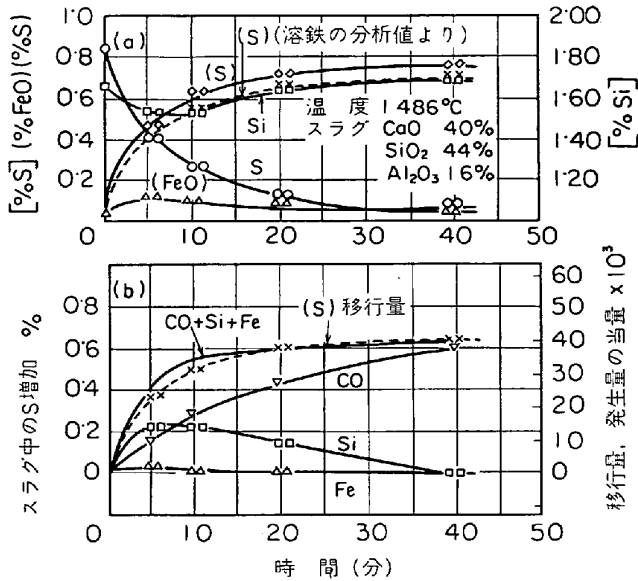


図 26 脱硫に伴う [S], (S), [Si], (FeO) 変化および CO 発生 (1486°C)

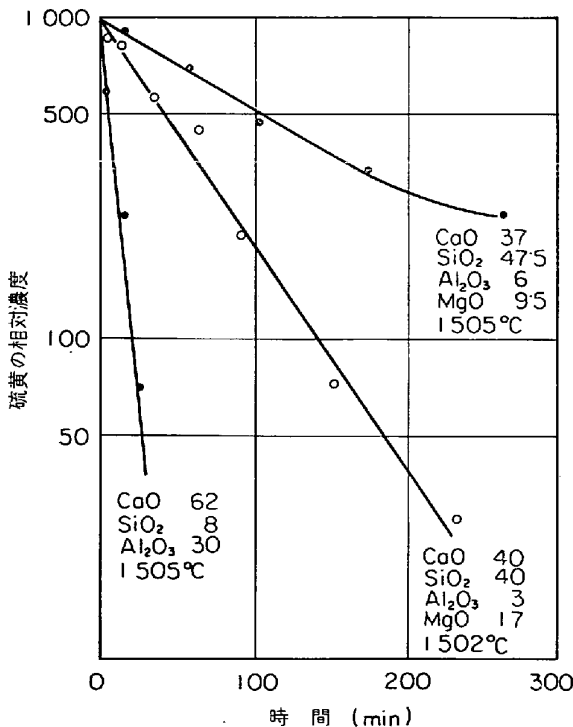


図 27 脱硫に伴う溶鉄中の硫黄温度変化

反応の組み合わせで進行する複雑な反応であるが, イオウの移動のみに注目して, その移動速度におよぼす各因子の影響および律速過程を調べることにする.

Lo-Ch. CHANG, K. M. GOLDMAN⁵⁰⁾, 齊藤, 川合⁵¹⁾, R. G. WARD, K. A. SALMON⁵²⁾ 足立, 荻野, 西脇, 長尾ら⁵³⁾はスラグ量に比べ溶鉄量を多くし, 脱硫に伴う溶鉄中のイオウ濃度の変化をなるべく小さくした場合, 脱硫初期には図27⁵²⁾に例示したように1次反応として表わされることより次式を適用し, 移動速度係数におよぼすスラグ組成, 温度の影響を調べている.

$$(W_S/100 A) d(\% S)/dt = k_m[\% S] - k_s(\% S) \dots (119)$$

反応初期において, スラグ中のイオウ濃度は小さく, 無視すると,

$$(W_S/100 A) d(\% S)/dt = k_m[\% S] = - (W_m/100 A) d[\% S]/dt \dots (120)$$

実測の脱硫速度は上式と一致する.

また図からスラグの塩基度が大きい程, 脱硫速度が増大することがわかる. k_m, k_s と CaO/SiO_2 の関係について CHANG ら, 齊藤らの結果を図 28 に示しているが, スラグの塩基度の増大によつて k_m は著しく増大するが, k_s はむしろ減少している. また, 温度依存性については k_s に比べ k_m の方が大きいことが報告されている⁵⁰⁾⁵¹⁾.

このように脱硫速度がスラグ組成の影響を受けることから WARD ら⁵²⁾はスラグ側境界層内のイオウの拡散が律速過程となりうることを指摘している. この場合, 逆反応を無視すると,

$$-d[\% S]/dt = (W_S/W_m)d(\% S)/dt = (\rho_s/\rho_m)(AD_S^S/\delta_S V_m)(\% S)^1 \dots (121)$$

界面では分配平衡が成立つので, $(\% S)^1/[\% S] = L_s$ より

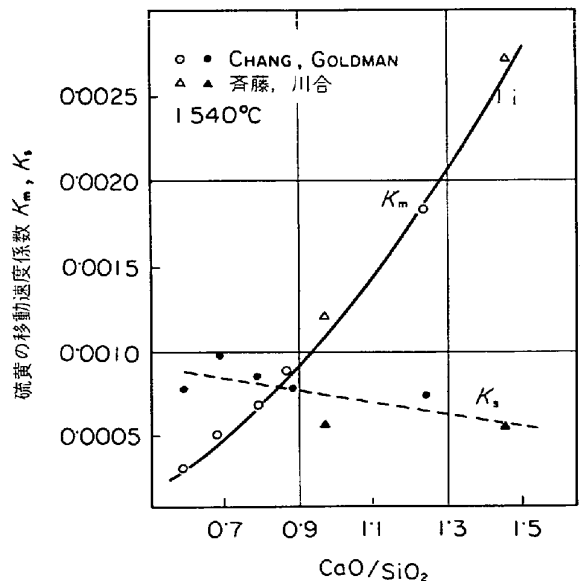


図 28 硫黄の移動速度係数と塩基度の関係

$$-d[\% S]/dt = (\rho_s/\rho_m) (AD_{SS}/\delta_s V_m) L_S [\% S] = k_m' [\% S] \dots\dots\dots (122)$$

と書き直され、(120)式と同じ形になる。(122)式においてはスラグ組成による速度係数の変化はイオウの分配値の変化で説明できる。

スラグ中のイオウの移動過程が遅いことは羽田野⁵⁴⁾、吉井⁵⁵⁾によつても支持されている。羽田野は放射性同位元素 ³⁵S を用い、冷却試料の溶鉄—スラグ界面付近のラジオグラフィを行ない、図29に示すイオウの濃度分布曲線を得ている。これによると界面のスラグ側に非常に厚いイオウの拡散層が存在していることがわかる。羽田野は粘性の異なる3種のスラグへのイオウの移動速度を測定し、脱硫初期において、高塩基性で高粘性スラグでは反応次数は1に近い値であったが、Na₂Oなどを加えた低粘性スラグでは反応次数は1.35~1.48であり、これは前述のFeO、MnOの還元速度の場合同様に、発生するCOガスの攪拌効果によるものと考えている。

一方、吉井⁵⁵⁾は黒鉛るつぼ中で高炉スラグを溶解し、その中に種々の大きさの溶銑粒を滴下させて脱硫速度を測定した場合、るつぼ内で静置した溶鉄—スラグ間での反応に比べて脱硫速度は30倍位大きな値であることを示している。これらの結果は脱硫反応の律速過程がスラグ側の物質移動にあることを暗示している。

これに対し、R. G. WARD, K. A. SALMON⁵²⁾ は脱硫

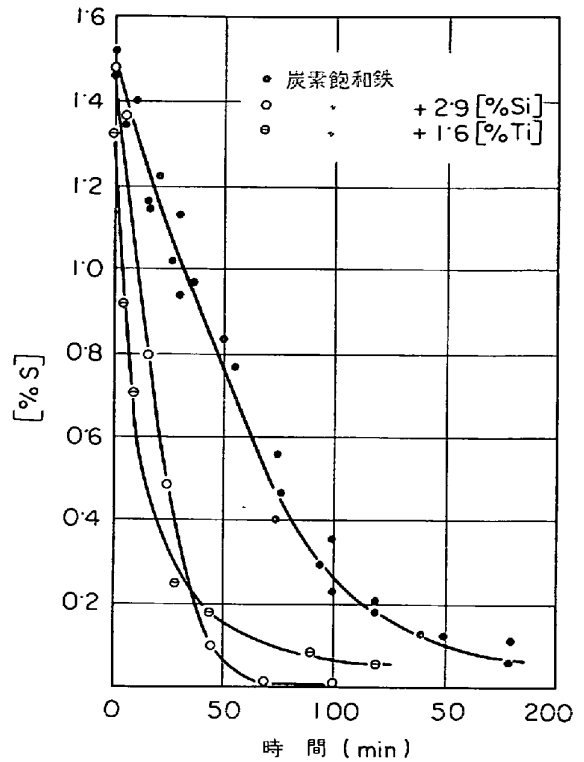


図 30 脱S速度におよぼす合金元素の影響(1600°C)

の際、同時に進行するSiO₂の還元反応のみかけの活性化エネルギーを測定し、表4に示すように、それが脱硫過程のみかけの活性化エネルギーに近い値であることを見出している。このことは酸性スラグの場合、SiO₂の還元反応が脱硫速度を支配しうることを暗示している。

溶鉄中に脱酸作用の大きい元素を添加した場合、図30⁵⁶⁾にみられるように、脱硫速度が増大し、脱酸剤元素の優先酸化が起こることが観察され、このような現象は単にスラグ中のイオウの拡散律速では説明できない。徳田、大谷⁵⁷⁾は電極反応速度論に基づいて従来の結果を整理し、塩基性スラグの場合にも界面反応律速として説明できることを示している。

4. む す び

溶鉄—スラグ間の反応は鉄鋼製錬過程の基本反応であるところから、実験室的にも数多くの研究が行なわれている。しかし、関連した反応はいずれも高温反応であるため、温度の測定、耐火物との反応など種々の実験技術上の制約を受けるとともに、珪酸塩スラグと炭素飽和溶鉄の反応や製鋼反応のように、いくつかの反応が同時に進行する場合が多く、反応機構は複雑である。このため分配平衡についても十分一致した見解が得られていない場合が多い。とくにスラグについて、その構造が十分に解明されていないので、スラグ中での元素の挙動について不明確な点が多い。

速度論的研究は最近かなり活発に行なわれているが、

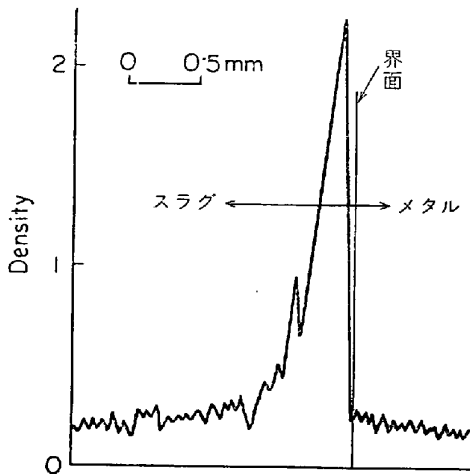


図 29 攪拌した場合の界面における³⁵Sの濃度曲線

表 4 脱硫反応と SiO₂還元反応の活性化エネルギーの比較

ス ラ グ				E _S (kcal/ mol)	E _{Si} (kcal/ mol)
CaO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)		
28	39	6	27	41	47
43.5	41	6	9.5	32	36
15	72	10	3	119	124

製鋼反応に関する研究は少ないようである。また、反応速度に関する実験で得られる結果は与えられた実験条件(反応装置の形状、流動状況)に依存するので、実際操業との比較ではこの点に十分留意する必要がある。

終わりに、最近注目されている ESR 用スラグに関する研究やソ連における研究については、本稿ではほとんどふれなかつたことをおことわりしておきます。

文 献

- 1) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 154(1943), p. 228
- 2) 製鋼反応の推奨平衡値, 日本学術振興会編(1968)「日刊工業新聞社」
- 3) "Physical Chemistry of Iron and Steel Manufacture" C. Bodworth (1963) p. 369 [Longmans]
- 4) 藤田, 丸橋: 鉄と鋼, **56** (1970), P. 830
- 5) 藤田, 丸橋: 鉄と鋼, **55** (1969), P. 249
- 6) 藤田, 入谷, 丸橋: 鉄と鋼, **54** (1968), P. 359
- 7) 小島, 佐野: 鉄と鋼, **51** (1965), P. 1122
- 8) H. B. BELL: JISI, **201** (1963), P. 116
- 9) H. KNÜPPEL and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenw., **32** (1961), P. 799
- 10) W. A. FISCHER and H. J. FLEISCHER: Arch. Eisenhüttenw., **36** (1965), P. 791
- 11) W. A. FISCHER and P. W. BARDENHEUER: Arch. Eisenhüttenw., **39** (1968), P. 637
- 12) J. F. ELLIOTT: Trans. AIME, **203** (1955), P. 485
- 13) 小島, 佐野: 鉄と鋼, **52** (1966), P. 1729
- 14) H. RELLERMEYER and Th. KOOTZ: Stahl u. Eisen., **76** (1956), P. 965
- 15) A. S. VENKATADRI and H. B. BELL: Trans. AIME, **245** (1969), P. 2319.
- 16) J. CHIPMAN and R. BASHOWITZ: Trans. AIME, **227** (1963), P. 473
- 17) 久保, 坂尾: 鉄と鋼, **54** (1968), P. 314
- 18) G. SMITH and J. TAYLOR: JISI, **202** (1964), P. 577
- 19) R. H. REIN and J. CHIPMAN: Trans. AIME, **233** (1965), P. 415
- 20) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG and T. EL. GAMMAL: Arch. Eisenhüttenw., **31** (1960), P. 567
- 21) W. OELSEN, H. G. SCHUBERT, and U. K. KLEIN: Arch. Eisenhüttenw., **38** (1967), P. 675
- 22) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, **175** (1953), P. 398
- 23) 三本木, 荒谷: 鉄と鋼, **54** (1968), P. 143
- 24) H. SCHENCK, et al.: Arch. Eisenhüttenw., **37** (1966), P. 775, P. 919; **39** (1968), P. 109, P. 587
- 25) K. SCHWERDTFEGER and H.-J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw., **34** (1963), P. 647
- 26) G. TRÖMEL, et al.: Arch. Eisenhüttenw., **41** (1970), P. 213; **34** (1963), P. 101
- 27) I. Yu. KOZHEVNIKOV: Stal', (1958) 12, P. 1078
- 28) J. H. YOUNG and T. P. FLORIDIS: Trans. AIME, **239** (1967), P. 1863
- 29) W. OELSEN: Arch. Eisenhüttenw., **36** (1965), P. 861
- 30) T. B. WINKLER and J. CHIPMAN: Trans. AIME, **167** (1946), P. 111
- 31) K. BALAJIVA, A. G. QUARRELL, and P. VAJRA-GUPTA: JISI, **153** (1946), P. 115
- 32) P. HERASYMENKO and G. E. SPEIGHT: JISI, **166** (1950), P. 169
- 33) H. FLOOD and K. GROJOTHEIN: JISI, **171** (1952) P. 64
- 34) G. W. HEALY: JISI, **208** (1970), p. 664
- 35) R. SCIMAR: Steel & Cool, **16** (1962), P. 505, p. 559
- 36) K. L. FETTERS and J. CHIPMAN: Trans. AIME, **145** (1941), P. 95
- 37) M. G. FROHBERG: Arch. Eisenhüttenw., **32** (1961), P. 597
- 38) S. BANYA and J. CHIPMAN: Trans. AIME, **245** (1969), P. 133
- 39) H. L. BISHOP, T. B. KING, and N. J. GRANT: Blast Furnace & Steel Plant, (1955), p. 1259.
- 40) E. GÖRL, F. OETERS, and R. SCHEEL: Arch. Eisenhüttenw., **37** (1966), P. 441
- 41) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, and T. EL. GAMMAL: Arch. Eisenhüttenw., **31** (1960), P. 11; **32** (1961), P. 63
- 42) V. GIEDROYC, A. N. MCPHAIL, and J. G. MITCHELL: JISI, **202** (1964), P. 11
- 43) A. S. VENKATADI and H. B. BELL: JISI, **207** (1969), P. 1110
- 44) F. OETERS: Arch. Eisenhüttenw., **37** (1966), P. 209
- 45) W. L. DAINES and R. D. PEHLKE: Trans. AIME, **242** (1968), P. 565
- 46) S. K. TARBY and W. O. PHILBROOK: Trans. AIME, **239** (1967), P. 1005
- 47) 八木, 小野: Trans. ISI, Japan 10(1970), p. 36
- 48) G. DERGE, W. O. PHILBROOK, and K. M. GOLDMAN: Trans. AIME, **180** (1950), P. 1111
- 49) S. RAMACHANDRAN, T. B. KING, and N. J. GRANT: "Physical Chemistry of Steel making" J. F. ELLIOTT ed, (1958), P. 125
- 50) Lo-Ch. CHANG and K. M. GOLDMAN: Trans. AIME, **176** (1948), P. 309
- 51) 齊藤, 川合: 日本金属学会誌, **19** (1955), P. 170
- 52) R. G. WARD and K. A. SALMON: JISI, **196** (1960), P. 393
- 53) 足立, 荻野, 西脇, 長尾: 日本金属学会講演概要第 57 回 (1965), P. 86
- 54) 羽田野: 鉄と鋼, **55** (1969), S 704
- 55) 吉井: 鉄と鋼, **55** (1969), S 701
- 56) M. G. FROHBERG, A. NILES, and U. B. SCHUH: Arch. Eisenhüttenw., **40** (1969), P. 191
- 57) 徳田, 大谷: 鉄と鋼, **55** (1969), S 708
- 58) M. GRIMBLE, R. G. WARD, and J. WILLAM:

- JISI, **203** (1965), P. 264
- 59) J. C. FULTON and J. CHIPMAN: Trans. AIME, **215** (1959), P. 888
- 60) J. R. RAWLING and J. F. ELLIOTT: Trans. AIME, **233** (1965), P. 1539
- 61) E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVSON, and J. F. BESLEN: Trans. AIME, **227** (1963), P. 1265
- 62) 吉井, 谷村: 鉄と鋼, **51** (1965), P. 833, P. 1823
- 63) 芦塚, 徳田, 大谷: 鉄と鋼, **54** (1968), P. 1437
- 64) 川合, 森, 坂口: 鉄と鋼, **56** (1970), P. 1447
- 65) R. SCHUHMAN: Trans. AIME., **218** (1960), P. 1130
- 66) 川合, 森, 中島: ICSTIS Conference Preprints (1970), P. 268
- 67) 三本木, 荒谷: 鉄と鋼, **54** (1968), P. 143
- 68) 川合, 森, 近藤: 鉄と鋼, **55** (1968), S 465
- 69) T. El. GAMMAL and H-W. HÖHLE: Arch. Eisenhüttenw., **41** (1970), P. 523
- 70) W. LÖSLICH: Arch. Eisenhüttenw., **36** (1965), P. 237
- 71) T. ROSENQUIST: Trans. AIME, **191** (1951), P. 539
- 72) 小島, 佐野: 鉄と鋼, **50** (1964), P. 23, p. 1418; **51** (1965), P. 1589; **52** (1966), P. 1729
- 73) K. TESCHE: Arch. Eisenhüttenw., **32** (1961), P. 437
- 74) W. I. LAPITZKI: Chem. Abstr., **32** (1938), P. 465
- 75) 新実, 松下, 金森: 鉄と鋼, **41** (1955), P. 1075
- 76) C. W. McCoy and W. O. PHILBOOK: Trans. AIME, **212** (1958), P. 226
- 77) 森: 鉄と鋼, **46** (1960), P. 548
- 78) F. D. DELVE, H. W. MEYER, and H. N. LANDER: "Physical chemistry of process metallurgy" part 2, G. R. St. Pierre ed. (1961), P. 1111, Interscience Pub. Co.
- 79) 千野, 中村, 常富, 瀬川: 鉄と鋼, **52** (1966), P. 959
- 80) D. C. HELTZ, W. D. FORGENG and R. L. FOLKMAN: Trans. AIME, **203** (1955), P. 253
- 81) C. WAGNER: "Physical chemistry of steelmaking" J. F. Elliott ed. (1958), P. 237 [John Wiley and sons], New York
- 82) 藤田, 丸橋: 鉄と鋼, **55** (1969), P. 77
- 83) 丸橋: 鉄と鋼, **57** (1971), P. 891
- 84) F. O. RICHARDSON, et al.: JISI, **196** (1960), P. 82; **203** (1965), P. 524
- 85) G. A. TOPORISCHEV, A. K. STRELYTSBV, and O. A. ESIN.: Izv VUZov, Cher. Met., (1970) 3, P. 13
- 86) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys, (1952), P. 51, Addison-Wesley Pub. Co.
- 87) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. Kais.-Wilh. Inst., **17** (1935), P. 231
- 88) 足立, 荻野, 原: Trans. ISIJ, **9** (1969), P. 153
- 89) 「溶鉄, 溶滓における拡散および界面現象」(昭和42年10月), P. 36, 鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会
- 90) 川合, 森: 金属学会, 鉄鋼協会九州支部, 第27回合同講演概要集
- 91) W. OELSEN and O. OELSEN: Arch. Eisenhüttenw., **35** (1964), P. 487