

炭素飽和溶鉄によるスラグ中の TiO₂ の還元速度

© 1988 ISIJ

論文

孫 海平*・篠崎 信也*²・森 克巳*²・川合 保治*³Reduction Rate of TiO₂ in Slag by Carbon Saturated Iron Melts

Haiping SUN, Nobuya SHINOZAKI, Katsumi MORI and Yasuji KAWAI

Synopsis :

The reduction rate of TiO₂ in CaO-Al₂O₃-TiO₂ slag by Fe-C or Fe-Si-C melts in a graphite crucible was measured at 1 420~1 600°C under argon atmosphere. The mechanism of transport of titanium from slag to metal was discussed.

The reduction rate of TiO₂ was strongly dependent upon temperature. It was concluded that the rate-determining step of the transport rate of titanium from slag to metal was chemical reaction at slag-metal interface.

It has been turned out that, when Fe-Si-C melt was used, TiO₂ in the slag was reduced by carbon and silicon in the metal phase simultaneously. With increasing initial content of silicon in the metal, the transport rate of titanium from slag to metal, as well as the ratio of amount of TiO₂ reduced by silicon to overall TiO₂ reduced, was increased greatly. The transport rate of titanium in this case, however, was controlled by chemical reaction rate at interface and mass transport rate in the diffusion boundary layer in the slag. The contribution of the latter would become more important at higher silicon content in the metal.

Key words : kinetics; reduction of TiO₂; CaO-Al₂O₃-TiO₂ slag; carbon saturated iron melt; Fe-Si-C melt; slag-metal reaction; ironmaking.

1. 緒 言

チタニアを含有する中国産鉄鉱石や砂鉄を使用する場合のチタンペアの防止あるいは鉄鉱石の被還元性の向上など、高炉の円滑な操業を目的として、スラグ中の TiO₂ の熱力学的性質¹⁾、チタンの炭化物、窒化物の生成²⁾³⁾及び TiO₂ を含む鉄鉱石の溶融還元速度⁴⁾などに関する研究が行われている。しかし、高炉内のスラグ-メタル界面あるいは取鍋、転炉内のスラグ-メタル界面のチタンの反応は十分に解明されておらず、特に TiO₂ の還元反応のメカニズム、精錬時の重要な反応に及ぼすチタンの影響に関する理解は不十分である。

スラグ中に TiO₂ と SiO₂ が共存する場合、炭素飽和溶鉄との反応により TiO₂ の還元と SiO₂ の還元が同時に進むことが知られている²⁾。本研究の目的は高炉炉内でのスラグ-メタル間のチタンの移行の動的挙動を解明することであるが、その第一段階として反応を単純化するために SiO₂ を含まない CaO-Al₂O₃-TiO₂ 系スラグ

を使用してスラグから溶鉄へのチタンの移行速度を測定し、反応機構の推定及び速度式の導出を行った。

2. 実験装置及び実験方法

実験はシリコニット電気抵抗炉で行った。使用した実験装置の概略を Fig. 1 に示す。約 0.2 kg の炭素飽和鉄を内径 0.03 m の黒鉛るつぼに入れ、反応管の均熱帯に設置する。Ar 気流中で実験温度まで昇温し、溶解したのち、あらかじめ溶製しておいたスラグ試料約 0.025 kg をメタル上に投入した。スラグが溶融した時を反応の開始時間とし、以後 30 min~1 h ごとに石英管吸上げ法により鉄試料を採取した。採取した試料は、Si は吸光光度法で、Ti は原子吸光光度法で分析した。

各実験の初期スラグ、メタルの組成と実験温度を Table 1 に示す。実験に使用したスラグは、市販の化学試薬級の CaCO₃、Al₂O₃、TiO₂ を目的組成に応じて秤量し、混合して、黒鉛るつぼ中で溶解したのち、急冷したものを使用した。すべてのスラグの CaO/Al₂O₃ 比はお

昭和 61 年 6 月本会九州支部講演会にて発表 昭和 62 年 6 月 8 日受付 (Received June 8, 1987)

* 九州大学 大学院 (Graduate School, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

*² 九州大学 工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University)

*³ 新日本製鉄(株) 第三技術研究所 工博 (R&D Laboratories-III, Nippon Steel Corp.)

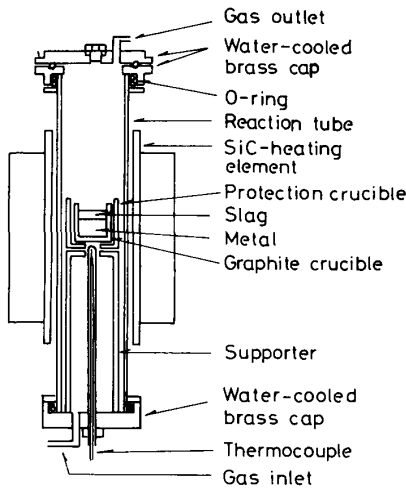


Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 1. Composition of initial slags and metals.

Run No.	Temperature (°C)	Slag (mass%)			Metal (mass%)	
		CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Ti	Si
I-1	1550	48.1	45.5	4.53	0.002	0.015
I-2	1550	45.0	45.0	10.0	0.001	0.015
I-3	1420	45.6	44.9	10.2	0.000	—
I-4	1450	45.6	44.9	9.38	0.013	—
I-5	1500	45.1	44.7	10.8	0.002	—
I-6	1600	45.6	44.9	10.2	0.002	—
I-7	1550	48.1	45.5	4.53	0.002	0.408
I-8	1550	49.1	44.3	4.75	0.002	0.963

よそ1で、約5%あるいは10%のTiO₂を含有している。また、一部の実験では1mass%以下のSiを添加した炭素飽和鉄を用いた。

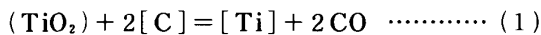
3. 実験結果及び解析

3.1 メタル中の炭素によるTiO₂の還元反応の実験結果

はじめに炭素飽和溶鉄を用いて炭素のみによるTiO₂の還元挙動を調べた。その結果をFig. 2にプロットした。図よりメタル中のTi濃度は時間に対してほぼ直線的に増大し、初期スラグ中のTiO₂含有量が二倍になるとTiO₂の還元速度もほぼ倍増することがわかる。

3.2 速度解析 (Fe-C系)

Tiはスラグ中では組成や酸素ポテンシャルに応じてTi³⁺、あるいはTi⁴⁺として存在するが、本研究ではメタルへのTiの総括的な移行速度に注目して、単純に(1)の反応を考えた。



反応は次の素過程を伴うと考えられる。

- a. TiO₂のスラグ側境界層中の物質移動
- b. 界面での化学反応(1)
- c. Tiのメタル側境界層中の物質移動

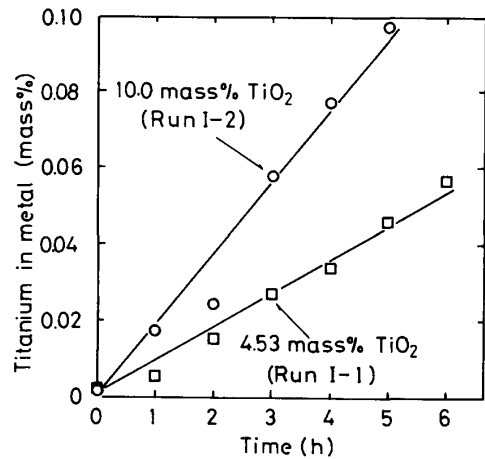


Fig. 2. Change of content of titanium in the metal with time at 1550°C.

メタル中に炭素は十分に存在するので、その濃度勾配は無視した。炭素の活量は黒鉛を基準にして、 $a_c=1$ であり、スラグの静圧が小さいので界面でのCOガスの分圧は炉内圧1atmに等しいとした。その際、界面での化学反応も考慮に入れた二重境膜説によるメタル中のチタン濃度の増加速度式は次のように書かれる。

$$\frac{d[Ti]}{dt} = \frac{A}{W_m} \frac{1}{\frac{1}{k_s \rho_s} + \frac{1}{k_m \rho_m K'_{Ti}} + \frac{1}{k_{Ti}}} \left\{ (Ti) - \frac{[Ti]}{K'_{Ti}} \right\} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで

- A: スラグ-メタルの界面積 (m²)
- W_m: メタルの重量 (kg)
- k_s: スラグ側の物質移動係数 (m/h)
- k_m: メタル側の物質移動係数 (m/h)
- ρ_m: メタルの密度 (kg/m³)
- ρ_s: スラグの密度 (kg/m³)
- k_{Ti}: 界面における化学反応(1)の速度係数(kg/m²h)
- K'_{Ti}: 反応(1)の平衡濃度比
- [Ti]: メタルのTi濃度 (mass%)
- (Ti): スラグのTi濃度 (mass%)

著者らは、予備実験として本研究と同じ(CaO)/(Al₂O₃)=1のスラグを用いて行つた場合の炭素飽和溶鉄-スラグ間のTiの分配平衡実験において、1550°Cで(Ti)_e/[Ti]_e=0.761を得た。スラグ-メタル界面で発生するCOガスの圧力を1atmと仮定すると、K'_{Ti}は(3)式で表せる。

$$K'_{Ti} = \frac{[Ti]_e}{(Ti)_e} = K_{Ti} \frac{\gamma_{TiO_2}}{f_{Ti} M_{Ti} \Sigma \left(\frac{(MO)_n}{M_{MO_n}} \right)} \quad \dots\dots\dots (3)$$

K_{Ti}: 反応(1)の平衡定数,

$$\ln K_{Ti} = -\frac{80720}{T} + 46.94^{5)}$$

(MO_n), M_{MO_n}: スラグ中の酸化物成分の濃度とその分子量

上記の 1550°C での K'_{Ti} より活量係数 γ_{TiO_2} を求め、正則溶液近似によつて 1550°C 以外の温度での γ_{TiO_2} および K'_{Ti} を決定した。その際、メタル中の Ti の活量係数 f_{Ti} を求めるために相互作用助係数 $e_{Ti}^{Ti} = 0.042$, $e_{Ti}^C = -0.077^{6)}$ を用いた。このようにして求められた K'_{Ti} を速度解析に使用した。

一方、反応界面積の評価については、使用したスラグ系が多少異なるが、38 mass% CaO-38 mass% SiO₂-19 mass% Al₂O₃-5 mass% TiO₂ スラグを用いて、スラグ重量を 0.025 kg と 0.075 kg に変化させた場合、TiO₂, SiO₂ の還元速度にほとんど変化がみられなかつた。その結果、スラグ-黒鉛のつば界面積の増大がスラグからメタルへの Ti および Si の移行速度に対してほとんど影響しないと考えられるので、反応界面としてスラグ-メタル界面のみを考え、 A はるつばの断面積とした。また、発生した CO ガスによるスラグとメタルとの接触の妨害や界面の乱れを無視した。メタル境界層中の Ti の物質移動係数には溶鉄-スラグ間の酸素の移動速度の研究⁷⁾ より求められた $k_{m\rho_m} = 0.130 \text{ g/cm}^2\text{s}$ ($= 4680 \text{ kg/m}^2\text{h}$, 1600°C) を用い、また一般的に溶鉄中物質の拡散の活性化エネルギーは小さい⁸⁾ ので、 $k_{m\rho_m}$ の温度変化を無視した。スラグ中の物質移動係数についても従来の研究⁹⁾ から得られた値 $k_s\rho_s = 0.001 \text{ g cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ($= 36 \text{ kg/m}^2\text{h}$) を用いた。

k_{Ti} をパラメーターとして計算を行い、実測結果をできるだけ再現するように k_{Ti} の値を決定した。簡単化のため、反応が進行しても k_{Ti} の値は変化しないと仮定した。求めた k_{Ti} と各素過程の移動抵抗を Table 2 に示す。1/ $k_s\rho_s$, 1/ $k_{m\rho_m}K'_{Ti}$, 1/ k_{Ti} はそれぞれスラグ中の物質移動、メタル中の物質移動および化学反応の抵抗に対応しており、表から明らかなように炭素による TiO₂ の還元反応の化学反応抵抗はスラグあるいはメタル中の物質移動に対する抵抗よりはるかに大きいので、炭素による TiO₂ の還元反応の律速段階は化学反応と考えられる。速度解析の際、計算によつて求められたメタル中の Ti 濃度の経時変化を Fig. 2 に実線で表す。

3.3 TiO₂ の還元反応におよぼす温度の影響

約 10% の TiO₂ を含有するスラグについて、1420°C ~ 1600°C の温度範囲で TiO₂ の還元反応速度の測定を行った。その実測結果および速度解析結果を Fig. 3 に示す。

図に見られるように、高温での測定値には多少ばらつ

Table 2. Rate constant, k_{Ti} , determined by calculation and resistance in each step.

Run No.	Temperature (°C)	k_{Ti} (kg/m ² h)	$\frac{1}{k_s\rho_s}$	$\frac{1}{k_{m\rho_m}K'_{Ti}}$ (m ² h/kg)	$\frac{1}{k_{Ti}}$
I-1	1550	0.88	0.028	$\sim 3 \times 10^{-4}$	1.1
I-2	1550	0.88	0.028	$\sim 3 \times 10^{-4}$	1.1
I-3	1420	0.33	0.028	$\sim 3 \times 10^{-4}$	3.0
I-4	1450	0.53	0.028	$\sim 3 \times 10^{-4}$	1.9
I-5	1500	0.64	0.028	$\sim 3 \times 10^{-4}$	1.6
I-6	1600	1.64	0.028	$\sim 3 \times 10^{-4}$	0.61

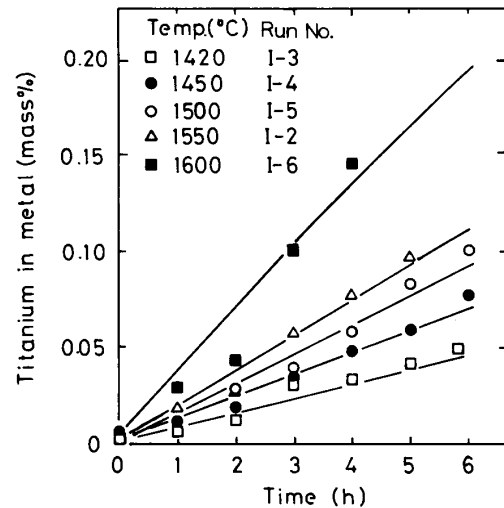


Fig. 3. Effect of temperature on the rate of titanium transfer from slag to metal.

きが見られるが、メタルへの Ti の移行量は時間に対してほぼ直線的に増大しており、高温ほど TiO₂ の還元反応が速かつた。

速度解析より求めた反応速度係数 k_{Ti} のアレニウスプロットを Fig. 4 に示す。ln k_{Ti} と 1/ T の間には直線関係が見られる。直線の傾きより求めた見かけの活性化エネルギーは $2.3 \times 10^5 \text{ J/mol}$ であつた。

3.4 メタル中の Si の影響

実際高炉操業データによればスラグ中の SiO₂, TiO₂ および溶鉄中の Si, Ti の濃度間には非常に良い相関性があることがよく知られている²⁾¹⁰⁾¹¹⁾。WENTRUP ら¹²⁾によれば溶鉄中の Ti 濃度はスラグ組成が同じでもかなり異なつており、この原因としては溶鉄中の Si 濃度が影響しているためと思われる。

そこで、異なる Si 濃度のメタルと約 5% の TiO₂ を含むスラグを用いた実験でのメタル中の Ti, Si 濃度の経時変化を Fig. 5 に示す。Si の添加量に応じて実験初期で TiO₂ の還元速度が増大することがわかる。

3.5 速度解析 (Fe-C-Si 系)

メタル中に C と Si が共存する場合、次の反応が同時に起こると考えられる。

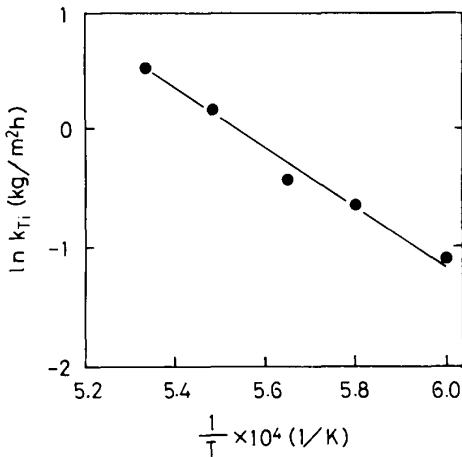


Fig. 4. Effect of temperature on rate constant k_{Ti} ($\text{kg}/\text{cm}^2\text{h}$).

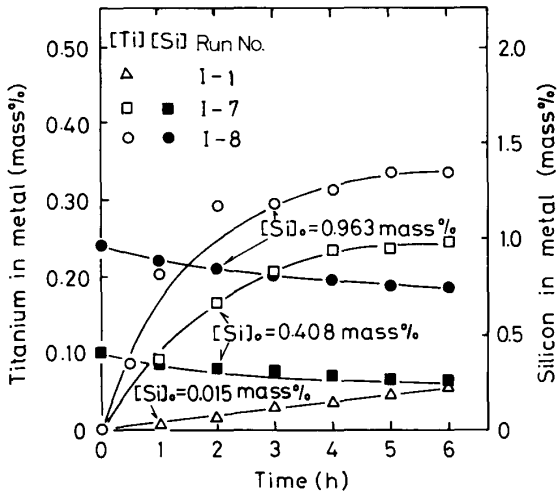
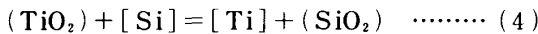
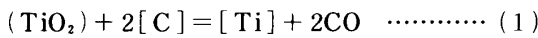


Fig. 5. Effect of initial silicon content in the metal on the rate of TiO_2 reduction.



3.2節でCのみによる TiO_2 の還元反応(1)は化学反応律速であることを明らかにしたが、反応(4)が同時に起こる場合、Tiの移動速度の増大が見られたので、各素過程の抵抗について検討した。ただし、3.2節と同様にメタル中のCの物質移動は十分大きいとして解析する。

総括反応抵抗に寄与する素過程として、次のものが考えられる。

- a. TiO_2 のスラグ側境界層中の物質移動
- b. Ti のメタル側境界層中の物質移動
- c. SiO_2 のスラグ側境界層中の物質移動
- d. Si のメタル側境界層中の物質移動

e. 界面での化学反応(1)

f. 界面での化学反応(4)

界面での化学反応(1)、(4)が同時に進行すると考えると、Tiに関しては(1)式、(4)式の界面での化学反応速度は(5)式で表される。Siのスラグへの移行速度は(6)式で表される。

$$\frac{W_m d[\text{Ti}]}{A dt} = k_{Ti} \left\{ (\text{Ti})_i - [\text{Ti}]_i / K'_{Ti} \right\} + k_{Si-Ti} \left\{ (\text{Ti})_i [\text{Si}]_i - \frac{(\text{Si})_i [\text{Ti}]_i}{K'_{Si-Ti}} \right\} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\frac{W_m d[\text{Si}]}{A dt} = - \frac{M_{Si}}{M_{Ti}} k_{Si-Ti} \left\{ (\text{Ti})_i [\text{Si}]_i - \frac{(\text{Si})_i [\text{Ti}]_i}{K'_{Si-Ti}} \right\} \quad \dots (6)$$

スラグおよびメタル両側の境界層におけるTiおよびSiの移動を考慮するとTiの総括移動速度式は(7)式のように表される。

$$\frac{W_m d[\text{Ti}]}{A dt} = \frac{k_{Ti} \left\{ (\text{Ti})_i - [\text{Ti}]_i / K'_{Ti} \right\} + k_{Si-Ti} \left\{ (\text{Ti})_i [\text{Si}]_i - \frac{(\text{Si})_i [\text{Ti}]_i}{K'_{Si-Ti}} \right\}}{1 + \frac{k_{Si-Ti} [\text{Si}]_i}{k_s \rho_s} + \frac{k_{Si-Ti} (\text{Si})_i}{k_m \rho_m K'_{Si-Ti}} + \frac{k_{Ti}}{k_s \rho_s} + \frac{k_{Ti}}{k_m \rho_m K'_{Ti}}} \quad \dots\dots\dots (7)$$

TiO_2 の還元速度に対するCによる寄与とSiによる寄与とを分けて書くと、(8)式が成り立つので、

$$\frac{d[\text{Ti}]}{dt} = \left(\frac{d[\text{Ti}]}{dt} \right)_c + \left(\frac{d[\text{Ti}]}{dt} \right)_{Si} \quad \dots\dots\dots (8)$$

(7)式から、それぞれの寄与を(9)式、(10)式で表すことができる。

$$\left(\frac{d[\text{Ti}]}{dt} \right)_c = \frac{A}{W_m} \times \frac{(\text{Ti})_i - [\text{Ti}]_i / K'_{Ti}}{\frac{1}{k_s \rho_s} \left(1 + \frac{k_{Si-Ti} [\text{Si}]_i}{k_{Ti}} \right) + \frac{1}{k_m \rho_m} \left(\frac{1}{K'_{Ti}} + \frac{k_{Si-Ti} (\text{Si})_i}{K'_{Si-Ti} k_{Ti}} \right) + \frac{1}{k_{Ti}}} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$\left(\frac{d[\text{Ti}]}{dt} \right)_{Si} = \frac{A}{W_m} \times \frac{(\text{Ti})_i [\text{Si}]_i - (\text{Si})_i [\text{Ti}]_i / K'_{Si-Ti}}{\frac{1}{k_s \rho_s} \left([\text{Si}]_i + \frac{k_{Ti}}{k_{Si-Ti}} \right) + \frac{1}{k_m \rho_m} \left(\frac{(\text{Si})_i}{K'_{Si-Ti}} + \frac{k_{Ti}}{K'_{Ti} k_{Si-Ti}} \right) + \frac{1}{k_{Si-Ti}}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

Siについての速度式は(11)式で示される。

$$\frac{d[\text{Si}]}{dt} = - \frac{M_{Si}}{M_{Ti}} \left(\frac{d[\text{Ti}]}{dt} \right)_{Si} \quad \dots\dots\dots (11)$$

以上の(5)~(11)式中、 A 、 W_m 、 k_s 、 k_m 、 ρ_s 、 ρ_m 、 k_{Ti} 、

Table 3. Parameters determined by calculation for experiments added with silicon to initial metal at 1550°C.

Run No.	[Si] ₀ (mass%)	k _{Ti} (kg/m ² h)	k _{Si-Ti}	K' _{Si-Ti}
I-1	0.015	0.880	—	—
I-7	0.408	0.880	35.8	6.78
I-8	0.963	0.880	35.8	6.78

[Ti]_i, (Ti) は前節で説明したが、(3)式で定義された反応(1)の平衡濃度比 K'_{Si-Ti} については f_{Ti} におよぼす Si の影響に関する信頼できるデータがないため、e^{Si}_{Ti} = 0 として K'_{Si-Ti} を求めた。また、メタル側境界層中の Ti と Si, スラグ側境界層中の TiO₂ と SiO₂ の物質移動係数をそれぞれ等しいと仮定した。他の符号の意味は以下のとおりである。

k_{Si-Ti}: 界面における化学反応(4)の速度係数 (kg/m²h)

K'_{Si-Ti}: 反応(4)の擬平衡濃度比

M_{Ti}, M_{Si}: Ti 及び Si の分子量

[Si]: メタルの Si 濃度 (mass%)

(Si): スラグの Si 濃度 (mass%)

[Si]_i: メタル界面の Si 濃度 (mass%)

(Si)_i: スラグ界面の Si 濃度 (mass%)

擬平衡濃度比 K'_{Si-Ti} は次のような意味を持つものである。

$$K'_{Si-Ti} = \frac{[Ti](Si)}{[Si](Ti)_{quasieq}}$$

スラグおよびメタル両側の境界層における Si の移動速度式(12), (13)を考慮することによつて、(10)式, (11)式よりスラグ界面およびメタル界面の Si 濃度が算出され、その値を使用して各速度式からメタルの Ti および Si 濃度の経時変化が計算できる。

$$\frac{d[Si]}{dt} = \frac{A}{W_m} k_{s\rho_s} ((Si) - (Si)_i) \dots\dots\dots (12)$$

$$\frac{d[Si]}{dt} = \frac{A}{W_m} k_{m\rho_m} ([Si]_i - [Si]) \dots\dots\dots (13)$$

カーブフィッティングにより求められたパラメーター k_{Ti}, K_{Si-Ti} および K'_{Si-Ti} の値を Table 3 に示す。Si の添加量の差にかかわらず、同じ値のパラメーターで実測結果を説明できることがわかる。計算結果を Fig. 5 に実線で示した。

4. 考 察

4.1 還元剤の影響

3.5節に提出したモデルによれば TiO₂ は C と Si により同時に還元されるので、還元された全 Ti 濃度 Σ[Ti] は次式で与えられる。

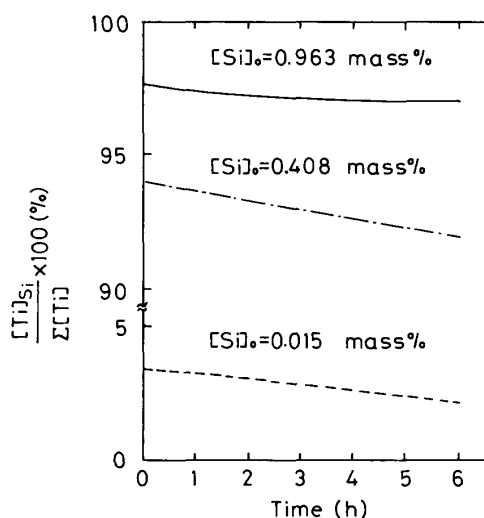


Fig. 6. Contribution of the reduction by silicon in the metal to the overall reduction of TiO₂.

$$\Sigma [Ti] = [Ti]_C + [Ti]_{Si}$$

[Ti]_C は C による, [Ti]_{Si} は Si による TiO₂ の還元濃度を表す。Si と C による TiO₂ の還元量の割合を調べるために、Fig. 6 に [Ti]_{Si}/Σ[Ti] と時間の関係を示すと、反応時間が長くなるほど、メタルの Si 濃度が減少することにより、Si による TiO₂ の還元に対する寄与が低下している。初期 Si 含有量が高い Run I-8 の場合、[Ti]_{Si}/Σ[Ti] が 90% 以上となり、溶鉄中の Si の存在で TiO₂ の還元は著しく促進されることを示している。この結果、反応量も増大し、スラグ中の TiO₂ 濃度の変化や逆反応の影響が無視できないため、Si が共存する場合の Ti 濃度曲線は Fig. 5 にみられるように曲線となる。これに対して、Fig. 2 に示された C のみによる還元実験では反応速度が遅く、同じ測定時間内では、反応量が少ないために、溶鉄中の Ti 濃度曲線は図にみられるように、直線的な増加を示したものと考えられる。

4.2 律速段階

3.2節で TiO₂ の炭素のみによる還元反応は界面での化学反応律速と述べたが、Si が共存する場合、(TiO₂) + [Si] = (SiO₂) + [Ti] の反応の寄与が大きいため、Ti の移動に関する再検討が必要であろう。

TiO₂ の還元反応が(1)式, (4)式の形で同時に起こる場合、その速度式は(8)式~(10)式で表されるので、速度式(9), (10)からわかるように各物質移動段階の抵抗はメタル界面の Si の濃度およびスラグ界面の (SiO₂) の濃度に依存する。すなわち、反応(1)と反応(4)が並行して起こる場合は、Ti の物質移動の抵抗の

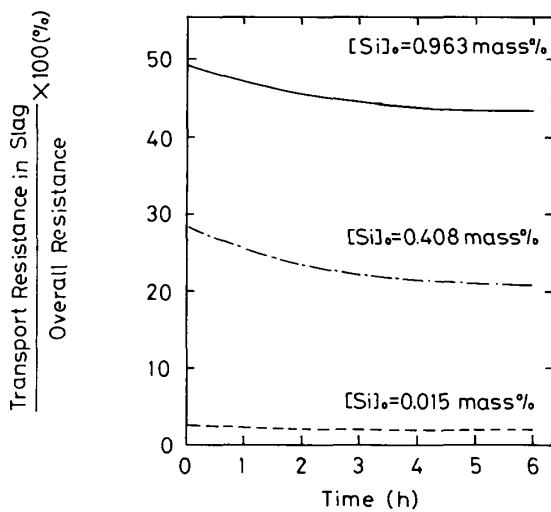


Fig. 7. Ratio of the resistance to the mass transport in the slag to the overall resistance of reaction during the experiment at 1550°C.

寄与は反応(1)あるいは反応(4)単独で起こる場合より増大する。たとえば、反応(1)のスラグ側境界層中の移動抵抗は $(1 + k_{\text{Si-Ti}}[\text{Si}]_i/k_{\text{Ti}})/k_s \rho_s$ であるので、反応(1)のみが起こっている場合のスラグ側境界層中の移動抵抗 $1/k_s \rho_s$ より大きいことになる。そこで、二つの反応が同時に進行する実験について、反応(1)の全抵抗に対するスラグ側境界層中の移動抵抗の割合を Fig. 7 に示す。

速度解析の結果、メタル側境界層中の Si の物質移動速度は十分大きく、メタル界面の Si 濃度はメタル中の Si 濃度とほぼ一致することがわかった。この場合、反応(1)のスラグ側境界層中の TiO_2 の移動抵抗は $(1 + k_{\text{Si-Ti}}[\text{Si}]/k_{\text{Ti}})/k_s \rho_s$ で表されることになり、Fig. 7 に見られるように反応が進行してメタル中の Si 濃度が減少するとともにその移動抵抗の割合は小さくなる。初期メタル中の Si 含有量が 0.963 mass% の Run I-8 においては、スラグ側の抵抗は初期で約 50% と高い割合を占める。反応(1)のメタル側境界層中の Ti の移動抵

抗の割合は 0.2% 以下であった。

5. 結 言

炭素飽和溶鉄による $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系スラグ中の TiO_2 の還元反応を調べ、以下の結果を得た。

(1)スラグ中の TiO_2 が炭素のみによつて還元される場合、溶鉄中の Ti 濃度は直線的に増加しており、速度解析の結果 TiO_2 の還元反応は化学反応律速であることがわかった。また、温度が高いほど TiO_2 の還元速度は大きくなった。

(2)溶鉄中にけい素を添加することによつて TiO_2 は炭素およびけい素両方によつて還元され、その速度は数十倍に増大した。このとき、 TiO_2 と炭素との反応についてはスラグ側の TiO_2 の物質移動の抵抗が無視できなくなり、界面での化学反応との混合律速であると推定される。同時に起こる TiO_2 とけい素との反応も界面の化学反応とスラグ側の TiO_2 の物質移動の混合律速であった。

文 献

- 1) 佐藤公久, 佐野信雄: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 2131
- 2) F. D. DELVE, H. W. METER and H. N. LANDER: Physical Chemistry of Process Metallurgy Part 2, ed. by R. PIEVA, New York (1961), p. 1111 [Interscience Pub.]
- 3) D. L. DOUGLASS and G. R. St. PIEISR: 同上, p. 705
- 4) 張 丙懷, 天辰正義, 相馬胤和: 鉄と鋼, **71** (1985), S140
- 5) 第三版鉄鋼便覧 I (日本鉄鋼協会編) (1979), p. 14, p. 15, p. 19
- 6) 製鋼反応の推奨平衡値 (学振製鋼19委員会編) (1984) p. 247, p. 264
- 7) 森 克己, 日和佐章一, 川合保治: 日本金属学会誌, **44** (1980), p. 139
- 8) 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (日本鉄鋼協会編) (1972), p. 86
- 9) 篠崎信也, 森 克己, 川合保治: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 70
- 10) E. FAUST: Arch. Eisenhüttenwes., **12** (1939), p. 361
- 11) W. HESS, S. MAYER and H.-P. SCHULZ: Stahl Eisen, **93** (1973), p. 107
- 12) H. WENTRUP, H. MAETZ and P. HELLER: Arch. Eisenhüttenwes., **20** (1949), p. 139