

# 溶融酸化鉄の還元速度

長 坂 徹 也\*・萬 谷 志 郎\*<sup>2</sup>

## Rate of Reduction of Liquid Iron Oxide

Tetsuya NAGASAKA and Shiro BAN-YA

### 1. 緒 言

溶融酸化鉄の還元速度は、最近国家プロジェクト規模で活発な開発研究が進められている溶融還元製鉄法<sup>1)</sup>を理解する上で重要な基礎的知見である。一方、現行の高炉製鉄法においては、最近高炉機能の拡大が指向される中で、低コークス比、低 Si 操業を目的とした羽口からの微粉炭、粉鉱石吹き込み<sup>2)</sup>が積極的に行なわれており、この際にも溶融酸化鉄の還元機構の解明が必須の課題であるとされている。しかしながら、溶融酸化鉄の還元速度に関する基礎研究は、実験的困難性及びその現象の複雑さのため極めて貧弱な状況にあり、現状ではまだ反応機構に関する定量的説明は困難である。

溶融酸化鉄の還元速度に関する実験室規模の基礎研究は 1951 年頃から行なわれ、その後特に我が国と旧ソ連を中心に、今日に至るまで約 45 件程度の研究例が報告されている。これら過去になされた基礎研究例の紹介については、森<sup>3)</sup>、中村ら<sup>4)</sup>、相馬<sup>5)</sup>、徳田<sup>6)</sup>、及び不破<sup>7)</sup>による優れた邦文の解説がある。

酸化鉄の溶融還元は、少なくとも三つ以上の相よりなる典型的な高温不均一反応系である。すなわち、高温で酸化鉄融体と炭材を接触させれば、酸化鉄は還元されて金属鉄相を生成する。この際、反応は激しいガス発生を伴い、スラグの泡立ちによる反応界面積の変化や生成ガスによる副次的反応等が生じ、現象は非常に複雑である。従って、還元の律速段階や反応機構を実験的に解明する事は容易ではない。特に、泡立った酸化物融体中における物質移動現象を定量的に論じる事は現状では極めて困難である。従って、従来の研究でも反応機構に関しては、一部を除けば定性的な説明しかなされていない。

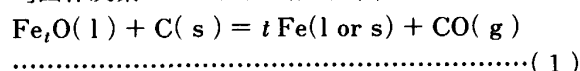
しかし、反応機構を解明する事は別にしても、既報の溶融還元速度の実測値を相互に比較検討し、何がどこまで明らかになっているかを明確にしておくことは、溶融還元プロセスの工業化が現実味を帯びつつある現時点では意味のある事と考えられる。そこで本稿では、溶融酸

化鉄の還元速度に関する実験室規模の基礎研究にのみ内容を絞り、諸家により実測された総括還元速度のデータをできる限り忠実に分類・比較し、可能な限り図示した。

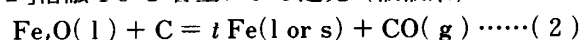
### 2. 溶融酸化鉄の還元方式

溶融酸化鉄の還元方式は、還元剤の種類により次の三つに大別され、各総括還元反応は(1)~(4)式で示される。

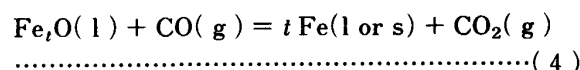
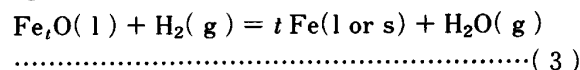
[1] 固体炭素による還元 (固液系)



[2] 溶融 Fe-C 合金による還元 (液液系)



[3] ガスによる還元 (気液系)



なお、研究者によっては酸化鉄試料として Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を用いている場合もある。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を初期試料として用いても、溶融還元が進行し、金属鉄を生成する段階では酸化鉄は Fe<sub>2</sub>O とみなせるものと考えられる。

[1] は最も基本的な還元剤である固体炭素を用いた研究で、過去の研究の約半数がこの範疇に属する。[2] は最近開発が進められつつある鉄浴式溶融還元法<sup>1)</sup>に対応した方式であり、実用上最も重要性が高い系であると考えられる。[3] は、[1]、[2] のいずれの系においても反応に伴って必ず CO ガスが発生する宿命上、溶融還元反応を理解する上で重要な位置を占めていると考えられる。本系では反応界面積が実験的に規定でき、[1]、[2] の系に比べてはるかに精度の高い測定が可能である。

(1)~(4) 式中で、Fe<sub>2</sub>O が純物質か溶融スラグ中に溶解しているかによって反応形態は更に分類される。

平成 4 年 3 月 31 日受付 平成 4 年 9 月 4 日受理 (Received on Mar. 31, 1992; Accepted on Sep. 4, 1992)(依頼解説)

\* 東北大学工学部助手 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980)

\*<sup>2</sup> 東北大学工学部教授 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University)

Key words : kinetics ; smelting reduction ; slag ; liquid iron oxide ; bath smelting ; ironmaking.

### 3. 還元速度の定義

本稿では、諸家による熔融還元速度の測定結果を(5)式で定義される単位時間、単位界面積当たりの酸素の除去速度  $r$  として再評価し、相互に比較検討した。

$$r = (dW_O/dt) / A \text{ (kg-oxygen/m}^2\text{s)} \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 $W_O$  は還元除去された酸素重量 (kg)、 $t$  は反応時間 (s)、 $A$  は反応界面積 ( $m^2$ ) である。 $r$  を計算するにあたっては、各文献中で還元速度の代表値として評価されている値をできる限り忠実に採用した。また、 $r$  を計算する際には反応界面積  $A$  の評価が重要である。各文献中で反応界面積が記載されている場合は必ずしも多くないが、不明の場合は実験装置の幾何形状から推定した。ただし後述するように、固液、液液系では真の反応界面積の評価は現状では極めて困難であり、これが還元速度の評価に大きな誤差を与えている。

### 4. 純粋な酸化鉄の熔融還元速度

熔融還元法を考える上で、熔融純酸化鉄の還元速度はその基準となる重要な値である。熔融純酸化鉄を還元した場合、その過程で酸化鉄の活量は常に一定で  $a_{Fe_2O_3} = 1$  であり、還元によって酸化鉄の量が減少するだけである。従って、温度が一定に保たれば、生成した金属鉄相により反応が物理的に阻害されない限り還元速度は一定の値を示すと考えられ、反応機構の検討にあたっては好都合である。しかし、熔融純酸化鉄の還元速度の研究報告は 17 件しか見当たらず、必ずしも十分検討されているとはいえない状態である。

#### 4.1 固体炭素による還元 (固液系)

本系に関する研究はこれまで 7 件<sup>8)~14)</sup>の報告があり、いずれも我が国と旧ソ連における研究である。これらの研究における実験条件を Table 1 にまとめて示す。

諸家によって測定された純熔融酸化鉄の固体炭素による還元速度と温度の関係を Fig. 1 に比較して示す。なお加藤<sup>10)</sup>は、 $Fe_2O_3$  と黒鉛の混合粉末を圧縮成型して還元実験に供しており、このような方法では反応界面積

の評価が困難であるため、比較対象から除外した。

本系における還元速度は、Ryzenkov<sup>8)</sup>、Kondakov<sup>9)</sup>が 1960 年に初めて測定した。彼らは、減圧下で黒鉛のつぼに少量の  $Fe_2O_3$  を落下させて還元実験を行ない、還元率が約 50% の時に得られる還元速度の最大値を代表値としている。還元速度は全圧に比例することから、ガス相が還元反応に寄与する可能性を指摘している。

その後、本系における熔融還元速度は我が国において精力的に研究された<sup>11)~13)</sup>。いずれも、所定温度に保持した黒鉛のつぼ中に酸化鉄を投入し、発生ガス量より還元速度を求めている。試料は投入後約 30 s 以内に完全に熔融し、激しいガス発生を伴いながら還元が進行し、還元率が 100% に近づくにつれて反応は鎮静化する。反応界面積は、熔融酸化鉄の泡立ち高さを測定して求めた融体と黒鉛の接触面積と等しいとされている。還元速度の代表値は、試料が完全に熔融し、還元率が約 50% の時に得られる一定の速度を取っている。また佐藤<sup>14)</sup>は、鉄または  $Al_2O_3$  のつぼで熔融させた  $Fe_2O_3$  に黒鉛

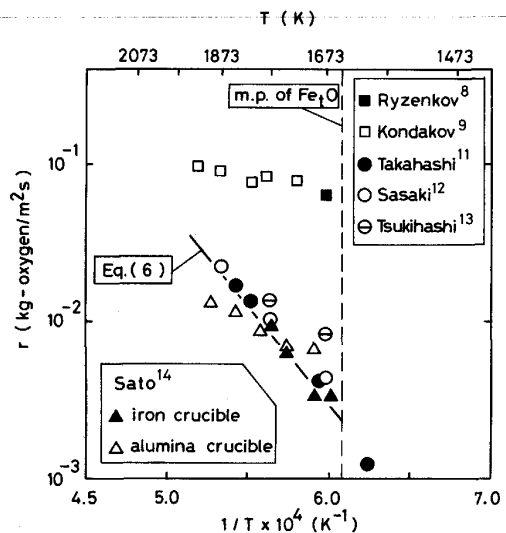


Fig. 1. Temperature dependence of the apparent reduction rate of pure liquid iron oxide with solid carbon.

Table 1. Experimental conditions and the method to determine the rate of reduction of pure liquid iron oxide with solid carbon.

Author	Ref.	Temp. (K)	Crucible	Reductant	Sample (g)	Method*	Area A (cm <sup>2</sup> )
Ryzenkov	8	1 673	Graphite	Crucible	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.3)	$\Delta P_{CO}$	1 <sup>5)</sup>
Kondakov	9	1 723~1 923	Graphite	Crucible	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.3)	$\Delta P_{CO}$	1 <sup>5)</sup>
Kato	10	1 385~1 876	Graphite	C powder <sup>#</sup>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2)	$\Delta P_{CO}$	?
Takahashi	11	1 603~1 843	Graphite	Crucible	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (12)	$\Sigma CO$	30
Sasaki	12	1 673~1 873	Graphite	Crucible	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10)	$\Sigma CO$	10.4
Tsukihashi	13	1 673~1 773	Graphite	Crucible	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10)	$\Sigma CO$	4.52
Sato	14	1 693~1 873	Iron, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C rod (3~10 mm $\phi$ )	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (900)	$\Sigma CO$	7

\* :  $\Delta P_{CO}$  = measurement of pressure change by CO evolution,  $\Sigma CO$  = measurement of gas volume of CO evolved.

# : Carbon powder was mixed with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder in the molar ratio of 1 : 4.

棒を浸漬して還元実験を行なっているが、還元速度に及ぼす黒鉛棒の回転数の影響は0から60 rpmの範囲では認められなかったと報告している。

高温で溶融 Fe<sub>2</sub>O と黒鉛を反応させると、前述の様に泡立ちによる固液反応界面積の変化等により、還元速度の厳密な評価には非常な困難が予想される。しかしながら、Fig. 1 によると、Ryzenkov らと Kondakov らの測定結果を除き、諸家の測定結果は非常によく一致している。Ryzenkov らと Kondakov らの文献中には反応界面積は明記されておらず、ここでは相馬<sup>5)</sup>による推定値、A = 1 cm<sup>2</sup> を用いて r を計算した。このような不確実性に加え、Fe<sub>2</sub>O 試料の量がわずか 0.3 g であるため、還元反応は約 10 s 程度で終了し、正確な測定が困難であったことからこのような差が生じたものと推測される。佐藤<sup>14)</sup>の研究を除くと、他はいずれも実験温度に加熱した黒鉛るつぼに固体酸化鉄を投下して還元させたものであるが、Fe<sub>2</sub>O を予め溶融させた上で実験に供した佐藤らの結果とよく一致している。佐藤らは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> るつぼを用いると、Fe<sub>2</sub>O 中に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が溶解するために還元速度はやや減少すると報告しているが、Fig. 1 に示すように顕著な差ではない。

前述の様に、Fig. 1 に示した諸家の結果における律速段階は不明だが、良い一致を示した高橋<sup>11)</sup>、佐々木<sup>12)</sup>、月橋<sup>13)</sup>、及び鉄るつぼを用いた佐藤<sup>14)</sup>の結果を統計処理すると、全圧 0.1 MPa、 $\alpha_{Fe_2O} = 1$  の条件下における還元速度の実験式として次式が得られる。

$$\ln r = -30\,000/T + 12.12 \dots\dots\dots (6)$$

見掛けの活性化エネルギー（以下  $\Delta E$  と略記する）は約 250 kJ/mol である。ただし、(6)式は本系における還元速度の代表値を与えるために、諸家の測定結果を単純平均したものであって、特定の反応機構に基づくものではない。

#### 4.2 溶融 Fe-C 合金による還元（液液系）

##### 4.2.1 還元速度の温度依存性

溶融純酸化鉄の溶融 Fe-C 合金による還元速度に関

する研究は過去 7 件<sup>13)~19)</sup>の報告がなされている。諸家の実験条件を Table 2 に示す。本系に関する還元速度の測定は 1951 年に Dancy<sup>15)</sup> によって初めてなされたが、彼の研究は、今日の溶融還元法を念頭に置いたものではない。Dancy に限らず 1970 年代前半までは、溶融酸化鉄の還元を高炉、平炉炉床部での反応や酸化鉄による溶鉄の脱炭反応に関する基礎研究と位置付けたものが多く、時代の変遷が感じられて興味深い。

本系における諸家の測定結果を Fig. 2 に比較して示す。なお、Fig. 2 中の結果は、溶鉄中の炭素濃度が 3 mass% から飽和の場合に得られたものである。また、いずれも得られた還元速度の最大値が代表値として評価されている。Fig. 2 に示したように、Fig. 1 に示した固液系の場合と異なり、測定者間の結果の相違が著しい。

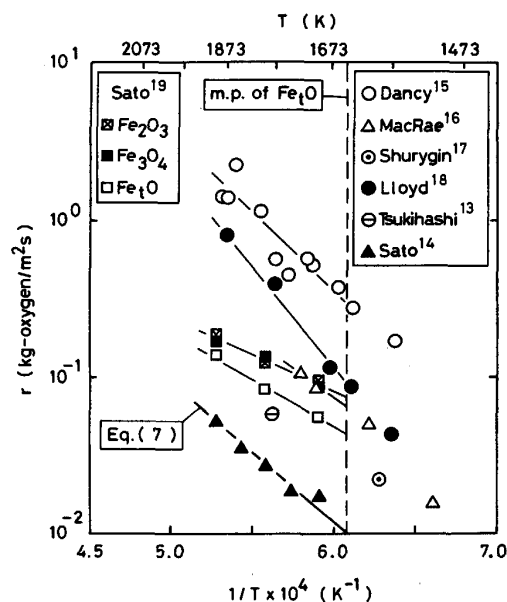


Fig. 2. Temperature dependence of the apparent reduction rate of pure liquid iron oxide with Fe-C melts. The carbon content in liquid iron is from 3 mass% to saturation.

Table 2. Experimental conditions and the method to determine the rate of reduction of pure liquid iron oxide with Fe-C melts.

Author	Ref.	Temp. (K)	Crucible	Wt. of Fe-C (g)	[mass% C] in Fe-C	Sample	Sample wt. (g)	Method*	Area A (cm <sup>2</sup> )
Dancy	15	1573~1883	MgO	50	4.3	Fe <sub>2</sub> O	0.5	$\Delta P_{CO}$	1
MacRae	16	1513~1723	Graphite	600	Sat.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	$\Delta P_{CO}$	3
Shurygin	17	1423~1593	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	?	?	Fe <sub>2</sub> O	?	$\Delta P_{CO}$	?
Lloyd	18	1573~1873	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	0.05~4.15	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	$\Delta P_{CO}$	0.44~0.54
Sato	19	1693~1893	Graphite Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1500	Sat. 0.3~sat.	Fe <sub>2</sub> O Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 30 15	$\Sigma CO$	7.7 8.6 7.3
Tsukihashi	13	1773	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	$\Sigma CO$	4.91
Sato	14	1693~1893	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1500	3.0~sat.	Fe <sub>2</sub> O	20~70	$\Sigma CO$	19.6

\* : Keys as in Table 1.

総括還元速度の絶対値は各測定者間で1桁以上の差が認められ、見掛けの活性化エネルギー  $\Delta E$  も 100 kJ/mol から 250 kJ/mol まで約 150 kJ/mol の違いがある。

Fig. 2 に示した結果のうち、佐藤ら<sup>14)</sup>、Shurygin ら<sup>17)</sup>の実験を除くといずれも Fe-C 合金浴上に室温の固体酸化鉄を投入して反応を起こさせている。Shurygin らは、固体  $Fe_2O_3$  の円板を溶融 Fe-C 合金中に浸漬して還元速度を求めているが、実験温度は全て  $Fe_2O_3$  の融点以下である。また、Dancy, MacRae<sup>16)</sup> 及び Lloyd ら<sup>18)</sup> も、一部  $Fe_2O_3$  の融点以下の温度で実験を行なっているが、いずれも  $\ln r$  と  $1/T$  の間にはほぼ直線関係が成立し、 $Fe_2O_3$  の融点における還元速度の不連続性は認められない。 $Fe_2O_3$  の融点以上の温度においても、溶鉄上に投入された固体酸化鉄は、反応末期を除いて固体状態のまま還元されているという報告<sup>16)19)</sup>がある。

Lloyd らは、酸化鉄試料を予め余熱しておく事により還元速度が低下すると報告している。また MacRae は、酸化鉄が溶融状態になると、還元速度は遅くなると述べている。これらに対して佐藤ら<sup>14)</sup>は、炭素飽和溶鉄の直上に保持された鉄製容器中で  $Fe_2O_3$  を予め溶融させた後に溶鉄上に添加した。Fig. 2 を見ると、唯一反応初期状態から  $Fe_2O_3$  が溶融状態に保たれている佐藤ら<sup>14)</sup>の結果が最も低値を示しており、先の Lloyd ら、MacRae の指摘と一致している。ただし、溶融  $Fe_2O_3$  の還元速度が固体  $Fe_2O_3$  のそれよりも遅いとする説にはなお疑問が残る。

以上のように、佐藤ら<sup>14)</sup>の実験を除けば還元途中の酸化鉄試料の状態は、固体か液体か必ずしも明確ではない。そこで本稿では、以後本系における還元速度として、佐藤ら<sup>14)</sup>による結果を代表値として検討する。彼らの結果、すなわち全圧 0.1 MPa,  $a_{Fe_2O_3} = a_{Fe} = a_C = 1$ , の条件における還元速度の実験式として(7)式が得られる。

$$\ln r = -20300/T + 7.79 \dots \dots \dots (7)$$

(7)式より、 $\Delta E$  は約 170 kJ/mol である。ただし、先の(6)式の場合と同様に、(7)式は特定の反応機構に基づくものではない。

#### 4.2.2 還元速度の溶鉄中炭素濃度依存性

純酸化鉄の還元速度と溶鉄中炭素濃度の関係を明らかにすることは、反応機構を考察する上で重要な手掛りを与えるものと考えられるが、これまで 2, 3 の測定例しか報告されていない。Fig. 3 に Lloyd ら<sup>18)</sup>による測定結果を示す。Lloyd らは、還元速度に及ぼす溶鉄中炭素濃度の影響は約 0.2 mass% 以上では顕著ではないが、それ以下では炭素濃度の減少と共に速度は減少すると述べている。佐藤ら<sup>19)</sup>も Lloyd らと同様の結果を得ている。またこの傾向は、本系の逆の反応である  $Fe_2O_3$  による溶鉄の脱炭反応においても認められている。しかし、Fig. 3 中に同時に示すように、後に佐藤らは文献 14)

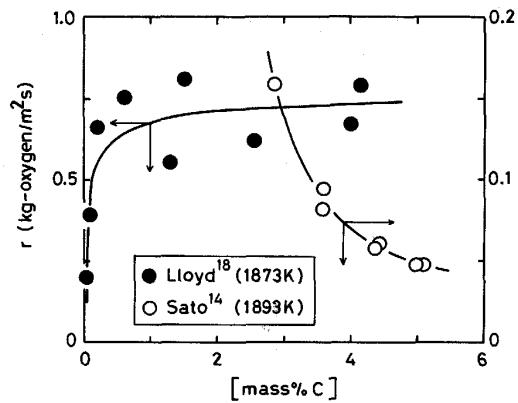


Fig. 3. Effect of carbon content in liquid iron on the apparent reduction rate of pure liquid iron oxide with Fe-C melts.

において逆に還元速度と炭素濃度は反比例関係にあると報告している。

(2)式に従えば、酸化鉄の活量は1で一定なので、一定温度下では還元速度は反応の駆動力である炭素活量に比例して増加すると思われる。佐藤ら<sup>14)</sup>は、還元速度が炭素活量に対して反比例関係になった理由については全く言及しておらず、詳細は不明である。

#### 4.3 ガスによる還元(気液系)

溶融酸化鉄のガスによる還元は、反応界面積の正確な評価が可能な事から、先の固液、液液系に比べて還元速度の評価や反応機構の解明がはるかに容易であるが、本系に関する研究例は非常に少ない。しかし、反応の律速段階に関しては、かなり厳密に検討されている。なお、本系における実験では、固液、液液系の実験の場合と異なり、試料の初期条件は全て溶融状態になっている。

本系は、 $H_2$  による還元と  $CO$  による還元で大別される。本系における諸家の実験条件を Table 3 に一括して示す。

##### 4.3.1 $H_2$ による還元

本系における還元速度は、唯一萬谷ら<sup>20)</sup>によって測定されている。萬谷らは、純  $Fe_2O_3$  試料を鉄るつぼ中で溶融させているが、鉄るつぼを用いることで試料の初期組成を鉄飽和の条件として規定でき、耐火物からの汚染も防止できる特徴がある。彼らは、還元速度  $r$  は全実験範囲で還元ガス中の  $H_2$  分圧の1次に比例し、(8)式の関係が成立する事を見出している。

$$r = k_a \cdot P_{H_2} \quad (k_a : \text{kg-oxygen/m}^2\text{s}\cdot\text{Pa}) \dots \dots \dots (8)$$

Fig. 4 は、萬谷らにより測定された(8)式で定義される見掛けの還元速度定数  $k_a$  のガス流量依存性である。彼らは、Fig. 4 中の領域 I のガス流量域では、 $k_a$  がガス流量  $V$  の  $2/3$  乗に比例する事、 $V$  が一定でも混合ガスの種類によって  $k_a$  が異なる事等を理由に、反応はガス側物質移動律速であると結論した。しかし、領域 II の高ガス流量域では化学反応とガス側物質移動の混合律

Table 3. Experimental conditions and the method to determine the rate of reduction of pure liquid iron oxide with H<sub>2</sub> or CO.

Author	Ref.	Temp. (K)	Crucible	Sample (g)	Reductant	Flow rate (l/min)	Gas composition (atm)	Method*	Area A (cm <sup>2</sup> )
Ban-ya	20	1673 1723	Iron	Fe <sub>2</sub> O (3.5)	H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> -Ar H <sub>2</sub> -He	0.4~28	P <sub>H<sub>2</sub></sub> = 0.002~0.1	Δ WS	2.45
Kato	21	1873	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O (?)	CO	0.9~16	P <sub>CO</sub> = 1	Σ CO	7.1
Tsukihashi	22	1723 1873	None <sup>#</sup>	Fe <sub>2</sub> O (1~3)	CO	0.7~3.7	P <sub>CO</sub> = 1	C.A.	2 × 10 <sup>-5</sup> §
Nagasaka	23	1673 1723	Iron	Fe <sub>2</sub> O (3.5)	CO-CO <sub>2</sub> -Ar	0.1~3.8	P <sub>CO</sub> = 0.02~0.84 CO <sub>2</sub> /CO = 0~0.24	Δ WS	2.45
Koch	24	1823	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O (?)	CO-CO <sub>2</sub>	0.1~1.7	?	G.A.	?

\* : Δ WS = measurement of weight change of the sample, C.A. = chemical analysis of the sample, G.A. = analysis of gas evolved, other keys as in Table 1.

# : Reduction was made in CO gas conveyed system.

§ : Estimated by the authors. Tsukihashi *et al.* determined the value of A more exactly.

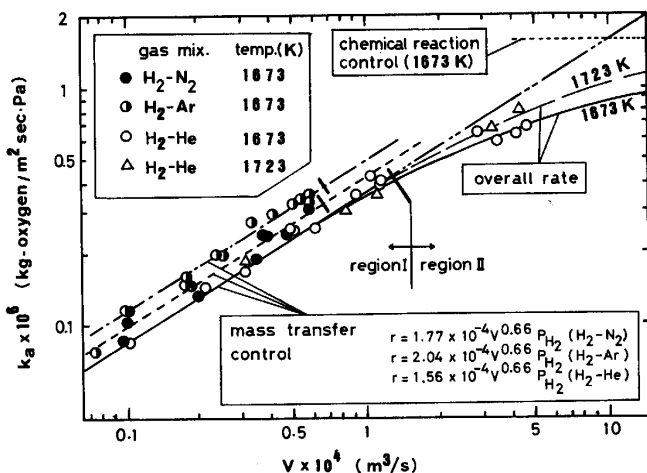


Fig. 4. Effect of gas flowrate on the apparent reduction rate of pure liquid iron oxide with H<sub>2</sub> (after Ban-ya *et al.*<sup>20)</sup>).

速であるとし、解析的に化学反応速度を推定している。Fig. 5 は、求められた化学反応速度とガス組成の関係である。この図より、還元速度は温度一定の条件ではガス組成の関数として次式の形式で表わされることがわかる。

$$r = k_a (P_{H_2} - P_{H_2O}/K_H') \dots \dots \dots (9)$$

ここで、K<sub>H</sub>' は溶融 Fe<sub>2</sub>O と平衡する気相中の H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> 比である。萬谷ら以外に本系の還元速度を直接測定した例はないが、Fig. 5 より 1673 K, P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0.1 MPa (1 atm) での還元速度は 1.6 × 10<sup>-1</sup> (kg-oxygen/m<sup>2</sup>s) と推定される。この値は還元速度としてはかなり速く、Fig. 4 に示したようにより精度の高い直接測定を行なうためにはガス側物質移動の影響を何らかの形で取除く努力が必要となる。

4.3.2 CO による還元

本系に関しては、過去 4 件<sup>21)~24)</sup>の報告がある。なお

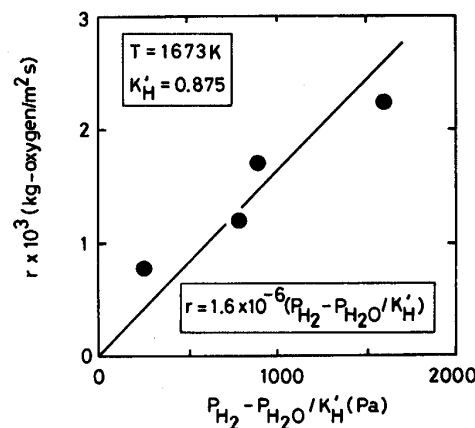


Fig. 5. Effect of the gas composition on the apparent reduction rate of pure liquid iron oxide with H<sub>2</sub> (after Ban-ya *et al.*<sup>20)</sup>).

Koch ら<sup>24)</sup>の文献は、実験データの記述が不十分であり、速度の比較は困難であった。諸家により測定された本系における還元速度の温度依存性を Fig. 6 に示す。これらはいずれも気液界面における化学反応速度として評価された値である。Fig. 6 より、Kato ら<sup>21)</sup>による推定値を除けば、いずれもよく一致していることがわかる。

Kato ら<sup>21)</sup>は、ガス流量 V = 0.9~16 l/min の全実験範囲内で還元速度が V に依存する事から、反応はガス側物質移動律速であり、化学反応速度は r = 2.6 × 10<sup>-1</sup> kg-oxygen/m<sup>2</sup>s 以上であると推定した。相馬<sup>5)</sup>は後に自らの結果に疑問を示し、r = 4.9 × 10<sup>-3</sup> という値を再提案しているが、真の値は両者の中間にあると予想している。

月橋ら<sup>22)</sup>は、Fe<sub>2</sub>O 微粉を CO を搬送ガスとして抵抗炉内へ吹き込んで液滴状態で還元し、試料の組成変化から還元速度を求めた。Ranz-Marshall の式に従えば、約 25 μm の微粒子を用いれば、ガス側物質移動抵抗を無視

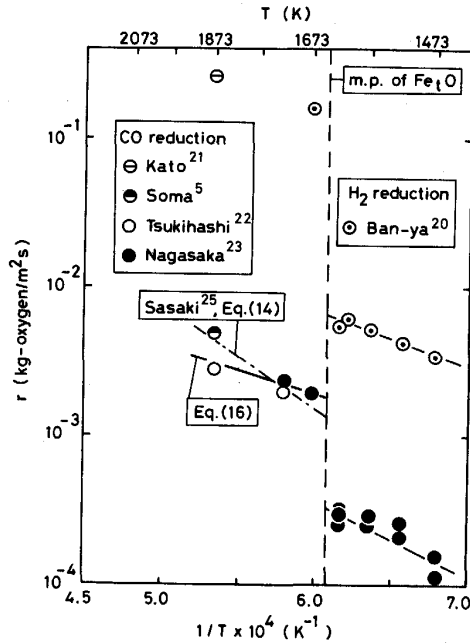


Fig. 6. Temperature dependence of the apparent reduction rate of pure liquid iron oxide with H<sub>2</sub> or CO at P<sub>H<sub>2</sub></sub>, P<sub>CO</sub> = 0.1MPa.

できるだけ小さくできるので、還元は化学反応によって律速されると考えられる。実験後の試料断面を観察したところ、生成した金属鉄は全て溶融 Fe<sub>2</sub>O 内部に球状の核のような形で存在していた。すなわちこの事は、生成した鉄はただちに溶融 Fe<sub>2</sub>O 内部に沈降し、試料表面は常に純 Fe<sub>2</sub>O に覆われている事を意味している。

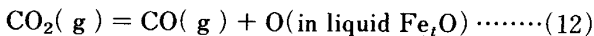
長坂ら<sup>23)</sup>は、鉄るつぼ中の純溶融 Fe<sub>2</sub>O 表面に CO-CO<sub>2</sub>-Ar 混合ガスを吹付けて還元し、ガス流量が 3l/min 以上で還元速度がガス流量に依存しないことなどから化学反応律速であるとした。Fig. 7 は彼らが測定した 1673 K における還元速度とガス組成の関係を示したものである。この結果より、還元反応速度は(9)式と同じ形式の(10)式で与えられることがわかる。

$$r = k_a (P_{CO} - P_{CO_2}/K'_C) \dots\dots\dots(10)$$

$$k_a = \exp(-7300/T - 13.49) \text{ (kg-oxygen/m}^2\text{s}\cdot\text{Pa)} \dots\dots\dots(11)$$

ここで K'<sub>C</sub> は、溶融 Fe<sub>2</sub>O と平衡する気相中の CO<sub>2</sub>/CO 比である。なお、彼らの研究においても還元初期に生成した金属鉄は Fe<sub>2</sub>O 中へ沈降している事が観察されている。

一方、Sasaki ら<sup>25)</sup>は同位体 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> を含む CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスを用いて、溶融純 Fe<sub>2</sub>O の CO<sub>2</sub> による酸化速度を測定した。彼らの用いた同位体交換法では、平衡条件下で測定が行なわれるため、界面における(12)式の化学反応速度を測定できる特徴がある。



(12)式の正反応速度定数  $\vec{k}_{12}$  は、気相中の CO<sub>2</sub>/CO の -1 乗に比例し、温度の上昇と共に増加する。これら

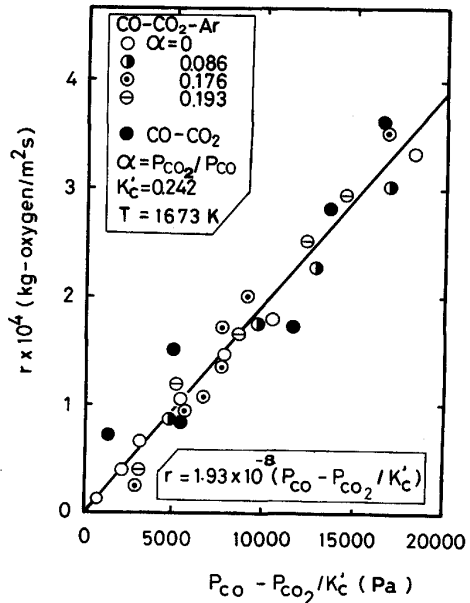


Fig. 7. Effect of the gas composition on the apparent reduction rate of pure liquid iron oxide with CO (after Nagasaka *et al.*<sup>23)</sup>).

の結果より、彼らは(12)式の数式を(13)式で与えた。

$$r = \vec{k}_{12} \{P_{CO_2}/(P_{CO_2}/P_{CO})_{eq} - P_{CO}\} \dots\dots\dots(13)$$

$$\vec{k}_{12} = \exp(-15900/T - 8.48) \text{ (kg-oxygen/m}^2\text{s}\cdot\text{Pa)} \dots\dots\dots(14)$$

(9)、(13)式より、両者は同一形式であることがわかる。平衡状態では(12)式の正、逆反応速度、すなわち酸化速度と還元速度は等しく、(15)式の関係がある<sup>25)</sup>。

$$\vec{k}_{12} = k'_C \cdot \vec{k}_{12} \dots\dots\dots(15)$$

ここで、 $\vec{k}_{12}$  は(12)式の逆反応速度定数である。(14)式と(15)式より求められる  $\vec{k}_{12}$ 、すなわち還元速度を Fig. 6 中に比較して示したが、相馬<sup>5)</sup>により修正された Kato ら<sup>21)</sup>の値、月橋ら<sup>22)</sup>、長坂ら<sup>23)</sup>の値と非常に良く一致している。この事は、溶融純 Fe<sub>2</sub>O の CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスによる酸化と還元反応の律速段階は同じであることを示唆している。後述するように、Fe<sub>2</sub>O に他の酸化物を添加した多元系においても、CO 還元速度と同位体交換法による酸化速度の結果は極めてよく一致しており、反応機構を解明する上で重要な手掛りを与えている。

Fig. 6 より、P<sub>CO</sub> = 0.1 MPa, a<sub>Fe<sub>2</sub>O</sub> = a<sub>Fe</sub> = 1 における溶融純 Fe<sub>2</sub>O の CO による還元速度は(16)式で与えられる。

$$\ln r = -7300/T - 1.89 \dots\dots\dots(16)$$

(16)式は、化学反応過程に基づく速度式であると考えられる。また(16)式より、ΔE として約 60 kJ/mol が得られるが、この値は、固液系や液液系の場合に比べて小さな値である。

なお Fig. 6 には前述の萬谷ら<sup>20)</sup>による溶融純 Fe<sub>2</sub>O の H<sub>2</sub> による還元速度の値を比較のために示したが、H<sub>2</sub> 還元速度は CO 還元速度より約 2 桁大きいことがわか

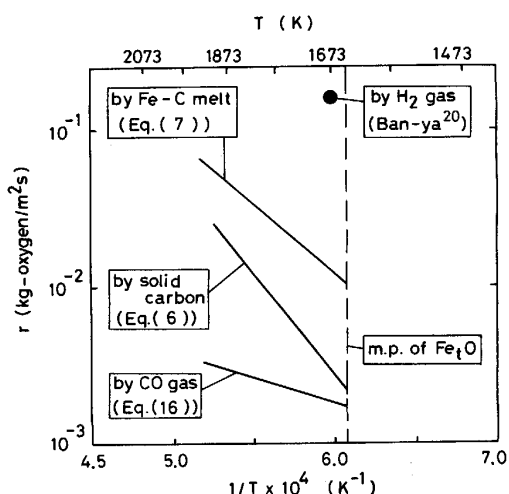


Fig. 8. Comparison of the apparent reduction rate of pure liquid iron oxide with solid carbon, Fe-C melts, H<sub>2</sub> and CO.

る。また、液体と固体の Fe<sub>2</sub>O の還元速度の違いを示す一例として、萬谷ら<sup>20)23)</sup>による固体 Fe<sub>2</sub>O の H<sub>2</sub> 及び CO 還元速度を Fig. 6 中に示した。萬谷らによれば、固体状態に比べて溶融状態では約 1 桁大きな還元速度が得られている。

#### 4.4 3 種類の還元方式における還元速度の比較

Fig. 8 は、Fig. 1, 2, 6 に示した溶融純酸化鉄の還元速度の温度依存性を三つの還元方式の間で比較したものである。図中の各系の結果は(6), (7), (16)式及び萬谷ら<sup>20)</sup>の実測値より与えられる値である。この結果を見ると、一定温度では H<sub>2</sub> 還元速度が最も速く、次いで溶融 Fe-C 合金による液液系、固体炭素による固液系、CO による気液系の順になっている。(3)式は吸熱反応である事が知られているが、Fig. 8 の結果より、熱的な余裕があれば H<sub>2</sub> による非常に速い還元速度は実用的に大きな魅力である。CO による還元速度は、固液系とオーダー的には近いが、4 者間では最も低い値である。

ところで、溶融 Fe-C 合金と固体炭素を用いた場合では、どちらが還元速度が速いかという疑問は、溶融 Fe-C 合金浴に鉄鉱石を吹き込むのと溶融 Fe<sub>2</sub>O 浴に炭材を吹き込むのとではどちらが速度的に有利か、という実用的観点からよく議論される。Fig. 8, あるいは Fig. 1 と Fig. 2 を比較すればわかるように、実験的には明らかに液液系の方が 1 桁から 2 桁速い還元速度が得られている。還元剤として固体炭素と炭素飽和溶鉄を用いた場合、(1)式と(2)式を比較するとわかるように、仮に界面積が等しいとすれば、生成する鉄の活量が低くてもよい分だけ溶融 Fe-C 合金による還元の方が有利であると予想される。しかし、これまでも液液系における還元が固液系における還元より速い理由については、様々な意見<sup>7)</sup>が述べられているが、真の理由は不明のままであり、今後明らかにしてゆく必要がある課題のひとつ

つと考えられる。

### 5. 溶融スラグ中 Fe<sub>2</sub>O の還元速度

溶融 Fe<sub>2</sub>O の還元速度に及ぼす共存酸化物の影響を明らかにすることは、還元反応機構を解明する上で不可欠である事はいうまでもない。また、実際の溶融還元プロセスにおいても、適切なスラグ組成を選択する事は、Fe<sub>2</sub>O の還元速度の制御と耐火物保護の上で重要である。

前述の純 Fe<sub>2</sub>O の場合には、還元途中でも Fe<sub>2</sub>O の活量は常に 1 であり、還元速度は一定値を示すと考えられた。しかし多元系スラグの場合は、還元の進行と共に Fe<sub>2</sub>O 濃度が減少し、Fe<sub>2</sub>O の活量は経時的に変化する。またこのため、スラグ中の物質移動の影響も関与する可能性がある。更にスラグの泡立ち挙動も組成に依存すると考えられるので、測定される総括還元速度のスラグ組成依存性を支配している要因を明確にする事は難しい。各研究者によって実験的工夫はなされているが、上記の要因が還元機構の解明を一層困難にしている。

#### 5.1 固体炭素による還元 (固液系)

本系に関する研究は比較的多く、過去 14 件<sup>12)17)26)~38)</sup>の報告例があるが、そのスラグ組成、実験温度は大きく異なっている。諸家の実験条件を Table 4 に示す。

##### 5.1.1 Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O-CaO 2 元系スラグ

本 2 元系スラグの固体炭素による還元速度は、過去 6 件の実測例<sup>28)30)33)34)36)38)</sup>が報告されている。諸家により測定された還元速度と SiO<sub>2</sub> 濃度の関係を Fig. 9 に示す。Fig. 9 中の SiO<sub>2</sub> 濃度が 0 における値は、(6)式で示した純 Fe<sub>2</sub>O における値である。また佐々木ら<sup>36)</sup>の結果は、還元とともに試料の組成変化を考慮して本研究で再計算した値である。

Davies ら<sup>34)</sup>は、還元速度は SiO<sub>2</sub> 濃度が 5 から 40 mass% までは SiO<sub>2</sub> 濃度に依存せず、一定であると報告している。彼らの結果は、前述した純 Fe<sub>2</sub>O の還元速度と非常によく一致している。これに対して Ershov ら<sup>28)</sup>、須賀田ら<sup>33)</sup>、佐々木ら<sup>36)</sup>、原ら<sup>38)</sup>は、いずれも SiO<sub>2</sub> 濃度の増加と共に還元速度が低下する結果を得ている。1673 K における須賀田らと佐々木らの結果はよく一致している。Krainer ら<sup>30)</sup>も還元速度は SiO<sub>2</sub> 濃度の増加と共に減少すると報告しているが、還元速度の導出過程が明記されておらず、結果の比較はできなかった。

Ershov ら、須賀田らは、スラグに黒鉛棒を浸漬して還元を行なっているが、Fig. 9 に示したスラグ組成範囲内では、還元速度は黒鉛棒の回転数に依存しない事から、化学反応律速であるとしている。これに対して Krainer らは、還元速度はスラグ中の Fe<sub>2</sub>O 濃度の 1 次に比例する事から、CO による Fe<sub>2</sub>O の還元反応 ((4)式) が律速であると結論した。また佐々木らは、SiO<sub>2</sub> 濃度が 20 mass% 以上では物質移動律速である可能性を示唆して

Table 4. Experimental conditions and the method to determine the rate of reduction of  $\text{Fe}_2\text{O}$  in liquid slags with solid carbon.

Author	Ref.	Temp. (K)	Crucible	Reductant	Slag system#	Slag wt. (g)	CaO/SiO <sub>2</sub> (in wt.)	Fe <sub>2</sub> O (mass%)	Method*	Area A (cm <sup>2</sup> )
Philbrook	26	1703, 1843	Graphite	Crucible	FCSA	65, 100	1.24	0.3~5	C.A.	13~56
Kondakov	27	?	ZrO <sub>2</sub>	C rod	FCSA	?	0.6~1.4	2~8	$\Delta$ WS	?
Ershov	28	1773~2073	ZrO <sub>2</sub>	C rod	FS, FCS, FCSA	?	0.3~1.7	10~60	$\Delta$ WG	?
Shavrin	29	1623~1753	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C sphere	FCSAM	?	0.9~1.1	5.3~19.6	$\Sigma$ CO	7.1
Shurygin	17	1423~1793	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C disk	FCSA	?	1.0	1.0~9.1	$\Delta$ P <sub>CO</sub>	?
Krainer	30	1373~1773	Graphite Coke	Crucible	FS, FCS, FCSA	?	0, 1.1	25~70	$\Delta$ WS	?
Tarby	31	1773, 1848	Graphite	Crucible	FCSA	100~300	6.3, 1.25	?	C.A.	57~83
Fun	32	1923 $\pm$ 35	MgO	C rod	FCSAM	1345~2310	1.2 $\pm$ 0.3	14~45	C.A.	8.2~14.9
Sugata	33	1623~1723	Iron	C rod	FS, FCS, FSA, FSM	200, 280	0.17~0.68	22.2~61.0	C.A.	22.4~38.1
Davies	34	1673~1773	Graphite Coke	Crucible	FS, FCS	10~120	0.11, 0.59	63~97	C.A.	6.8~55.7
Borgianni	35	1273~1723	Graphite	Fine coke	FC, FCS	100	0.2~2.2	80	$\Delta$ WS	?
Sasaki	12 36	1673~1873	Graphite	Crucible	FS, FC, FCS	11.1~14.7	0.5~2.0	70~90	$\Sigma$ CO	25~30
Sato	37	1693~1893	Graphite	Crucible	FCSA	40	0.37~1.81	2~30	$\Sigma$ CO	11.6
Hara	38	1573~1673	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C rod	FS, FCS	48~51	0.5, 1.0	70, 75	$\Sigma$ CO	?

# : F = Fe<sub>2</sub>O, C = CaO, S = SiO<sub>2</sub>, A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M = MgO.

\* :  $\Delta$ WG = Measurement of the weight change of graphite rod. Other keys as in Table 1 and Table 3.

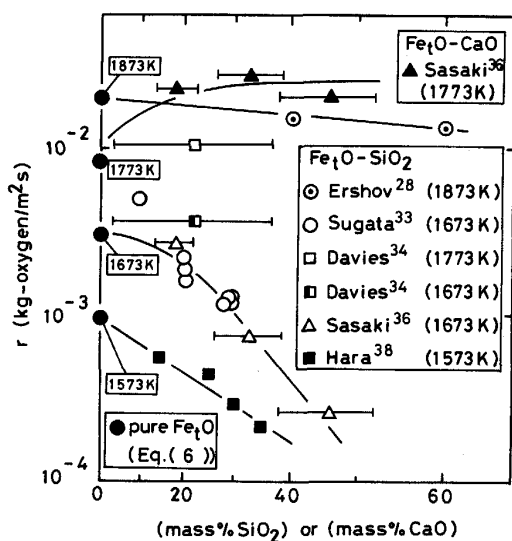


Fig. 9. Effect of SiO<sub>2</sub> or CaO on the apparent reduction rate of  $\text{Fe}_2\text{O}$  in liquid  $\text{Fe}_2\text{O}$ -SiO<sub>2</sub> or  $\text{Fe}_2\text{O}$ -CaO binary slags with solid carbon.

おり、反応機構に対する一致した見解は得られていない。

本2元系スラグの還元速度の温度依存性については、Daviesら、須賀田ら、Shalimovら<sup>6)</sup>が、純 $\text{Fe}_2\text{O}$ の場合に近い210から250 kJ/molの活性化エネルギー $\Delta E$ を得ている。Krainerらは、るつぼ材としてコークスと黒鉛を用いた場合で、それぞれ170, 125 kJ/mol、佐々木らは約100 kJ/molの $\Delta E$ を報告しているが、原らはこれらより小さな約55 kJ/molを得ている。

$\text{Fe}_2\text{O}$ -CaO 2元系スラグの固体炭素による還元速度は、Borgianni<sup>35)</sup>及び佐々木ら<sup>36)</sup>が測定しているのみである。ただし、Borgianniの実験では、反応界面積の評価が困難なため、結果の比較検討はできなかった。

佐々木らによって測定された還元速度のCaO濃度依存性を前出のFig. 9中に示す。なお、彼らは本系スラグの還元においては泡立ちは顕著ではなかったと述べているので、界面積を純 $\text{Fe}_2\text{O}$ の場合と同じ10 cm<sup>2</sup>とした。彼らの結果によれば、 $\text{Fe}_2\text{O}$ にCaOを添加するとFig. 9に示すように還元速度は増加するが、CaO濃度が10 mass%以上では、還元速度はほぼ一定値になっている。また、 $\Delta E$ は非常に小さく、約10 kJ/molの値が得られている。これに対しBorgianniは、約65 kJ/molの $\Delta E$ を報告している。

#### 5.1.2 多元系スラグ中の $\text{Fe}_2\text{O}$ の還元速度

##### (1) 還元速度の $\text{Fe}_2\text{O}$ 濃度依存性

本系に関しては、14件の報告例<sup>12)17)26)~35)37)38)</sup>がある。このうち $\text{Fe}_2\text{O}$ -SiO<sub>2</sub>-CaO 3元系スラグを対象としたのは7例であり、その他の実験ではこの3元系にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やMgO等を含んだ4元系以上のスラグを対象にしている。このように、スラグ組成が研究者によって異なるため、ここでは3元系以上のスラグ系をスラグ中塩基度(CaOとSiO<sub>2</sub>の重量比)、 $\text{Fe}_2\text{O}$ 濃度及び温度をパラメータとして一括比較することにした。

Fig. 10は、還元速度とスラグ中の $\text{Fe}_2\text{O}$ 濃度の関係について、比較検討が可能な諸家の実測結果を両対数で



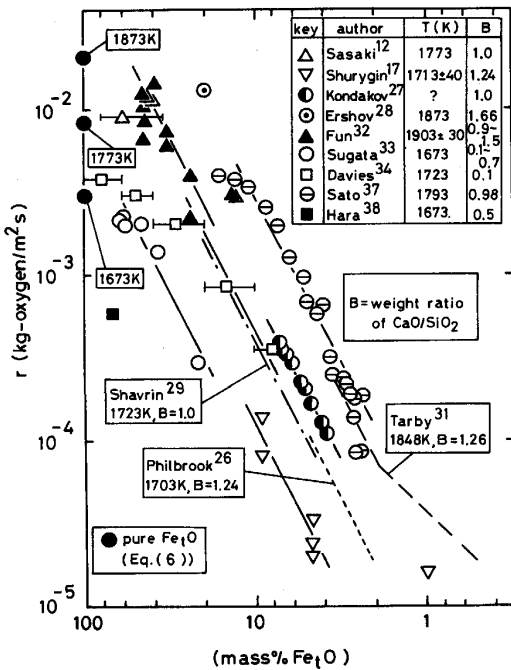


Fig. 10. Relation between the apparent reduction rate of Fe<sub>2</sub>O in liquid Fe<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> slags with solid carbon and mass%Fe<sub>2</sub>O in the slag. The slags of Shurygin, Kondakov, Fun, Sato, Philbrook, Shavrin and Tarby contain Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of 20, 10, 2, 10, 15, 9 and 8.8 mass%, respectively. The slag of Fun also contains maximum 18.3 mass% of MgO.

示したものである。測定者間で実験条件がかなり異なることもあり、還元速度そのものには大きな相違がある。しかし、いずれも還元速度は Fe<sub>2</sub>O 濃度の減少と共に低下する傾向が認められる。Fig. 10 中の各直線の勾配は、スラグ中の Fe<sub>2</sub>O 濃度に関する反応次数を表わす。Fe<sub>2</sub>O 濃度が 60 から 40 mass% と比較的高い領域では、Davies ら<sup>34</sup>、佐々木ら<sup>12</sup>が示しているように、還元速度の Fe<sub>2</sub>O 濃度依存性はあまり顕著ではない。しかし Davies らは、スラグ中の Fe<sub>2</sub>O 濃度が低下するにつれて、反応次数は 0 次から 1 次を経て 2 次へと変化することを認めている。Philbrook ら<sup>26</sup>、Kondakov ら<sup>27</sup>、Shabrin ら<sup>29</sup>、Shurygin ら<sup>17</sup>、佐藤ら<sup>37</sup>も Fe<sub>2</sub>O 濃度が 20 から 2 mass% の濃度領域では、還元速度は Fe<sub>2</sub>O 濃度の 2 次に比例すると報告している。これらに対し Krainer ら<sup>30</sup>は、塩基度約 1 の Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-CaO 系スラグを黒鉛で還元した結果、還元速度は Fe<sub>2</sub>O 濃度の 1 次に比例すると述べている。一方、Fe<sub>2</sub>O 濃度が 2 mass% 以下の低濃度領域になると、反応次数は再び 1 次へ推移する事が Tarby ら<sup>31</sup>により見出されている。

以上のように、還元の進行による Fe<sub>2</sub>O 濃度の減少に伴って、還元速度の Fe<sub>2</sub>O 濃度に関する反応次数は、0→1→2→1 次と変化するようである。この理由は、一般的には CO ガスの発生に伴うスラグの泡立ちによる系の攪拌状態と界面積の変化が密接に関係していると考え

えられているが、あくまで定性的な説明に留まっており、真の理由を明らかにする事は現状では困難である。

反応機構に関する解釈についても、一致した見解は得られておらず、いずれも定性的な議論にとどまっている。

Kondakov ら、Shabrin ら、Shurygin ら、Turby ら及び Fun<sup>32</sup> は、スラグ内における何らかの物質移動もしくは拡散過程が律速すると結論している。また Ershov らも、20 mass% 以下の Fe<sub>2</sub>O 濃度の時は、還元速度がスラグ中に浸漬した黒鉛棒の回転数の影響を受ける事から、スラグ中の酸素の拡散が律速すると述べている。これらに対し、須賀田らは還元速度がスラグ中の Fe<sub>2</sub>O の活量で整理できることから、Fe<sub>2</sub>O と黒鉛の直接還元反応((1)式)が律速であると主張し、佐々木らは後に(24)式で示す CO<sub>2</sub> による黒鉛の酸化反応が律速であると述べている。

(2)還元速度の塩基度依存性

Fig. 10 を概観すると、スラグ中の Fe<sub>2</sub>O 濃度が 60 から 5 mass% の範囲では、いずれの研究結果も還元速度と Fe<sub>2</sub>O 濃度の間にほぼ 2 次の比例関係が認められる。そこで、大略(17)式の関係が成立している実験値より見掛けの 2 次反応速度定数  $k^{2nd}$  (kg-oxygen/m<sup>2</sup>s (mass% Fe<sub>2</sub>O)<sup>2</sup>) を求め、 $k^{2nd}$  のスラグ塩基度依存性について検討した。

$$r = k^{2nd}(\text{mass\% Fe}_2\text{O})^2 \dots\dots\dots(17)$$

Fig. 11 は、 $k^{2nd}$  とスラグ塩基度との関係を比較して示したものである。なお、Ershov ら<sup>28</sup>の結果からは Fe<sub>2</sub>O 濃度に対する反応次数を確認することはできないが、ここでは(17)式の関係が成立すると仮定して、他者

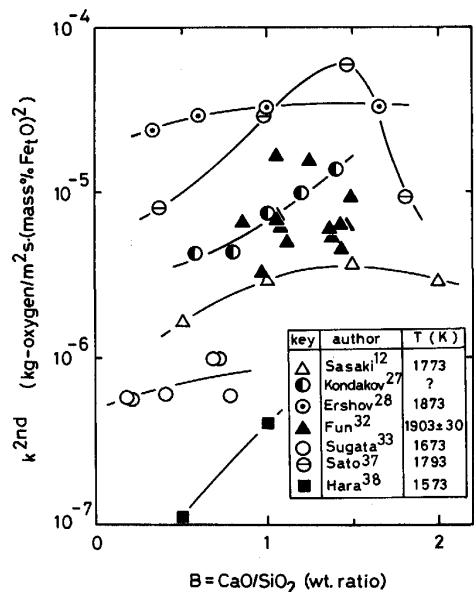


Fig. 11. Effect of the basicity B on the apparent reduction rate of Fe<sub>2</sub>O in liquid Fe<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> slags with solid carbon. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO contents in the slags are the same as in Fig. 10.

の結果との比較検討を行なった。

Fig. 11 より, ばらつきの大きな  $\text{Fun}^{32)}$  の結果を除けば, いずれも  $k^{2nd}$  は塩基度の増加と共に大きくなる傾向が認められる。しかし, 佐々木ら<sup>12)</sup>, 佐藤ら<sup>37)</sup>によれば,  $k^{2nd}$  は塩基度 1.5 以上では逆に塩基度の増加と共に減少し, 結果的に  $k^{2nd}$  は塩基度 1.5 付近で極大値を示す。佐藤らは, 塩基度が 2 以下の時には  $\text{Fe}_2\text{O}$  の活量は塩基度と共に増加する<sup>39)</sup>一方, スラッグの粘度は塩基度の増加と共に減少するが, 塩基度 1.2 以上では逆に塩基度の増加と共に粘度は大きくなり<sup>40)</sup>, その結果  $k^{2nd}$  は塩基度 1.5 付近で最大になると説明している。

### (3) 還元速度の温度依存性

スラッグ塩基度一定の条件で還元速度の温度依存性を調べた諸家<sup>12)28)29)37)</sup>のデータから求められた  $k^{2nd}$  と温度の関係を塩基度をパラメータとして Fig. 12 に示す。佐藤らは塩基度の増加と共に温度依存性は小さくなると報告しているが, 佐々木ら, Ershov らの結果では塩基度による  $k^{2nd}$  の温度依存性の違いは顕著ではない。前述

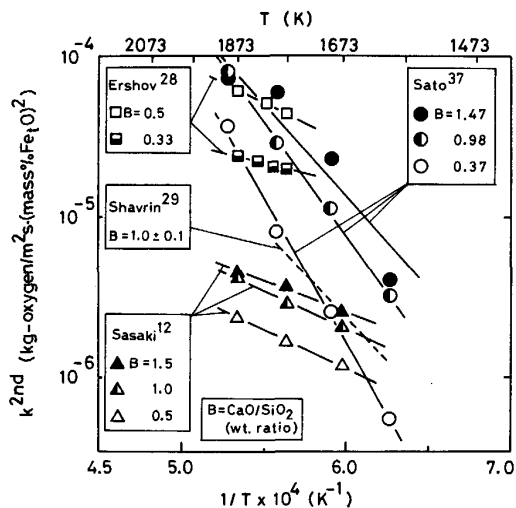


Fig. 12. Temperature dependence of the apparent reduction rate of  $\text{Fe}_2\text{O}$  in liquid  $\text{Fe}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$  slags with solid carbon.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content in the slags is the same as in Fig. 10.

の Borgianni<sup>35)</sup> も, 佐々木らと同じ結果を報告している。

見掛けの活性化エネルギー  $\Delta E$  は, 佐藤らが純  $\text{Fe}_2\text{O}$  の場合に近い 240 から 350 kJ/mol, Shavrin らが 200 kJ/mol を得ているのに対し, 佐々木らは 68~120 kJ/mol, Ershov らは 60~120 kJ/mol の小さな値を報告している。なお, Fig. 12 中には示していないが, Krainer<sup>30)</sup>と Borgianni は, 約 130 kJ/mol の  $\Delta E$  を得ている。このように, 測定者によって結果はかなり相違している。

## 5.2 熔融 Fe-C 合金による還元 (液液系)

### 5.2.1 還元速度の $\text{Fe}_2\text{O}$ 濃度依存性

熔融スラッグ中の  $\text{Fe}_2\text{O}$  の熔融 Fe-C 合金による還元速度は, 前述したように, 実用上最も重要な知見の一つと考えられるが, 本系に関する研究は, わずか 6 件<sup>26)31)37)41)~43)</sup>の報告例があるのみである。本系では, 系統的に還元速度のスラッグ組成依存性を調べた研究は見当たらず, その全てが  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(MgO)-(Fe}_2\text{O)}$  系を研究対象としている。諸家の実験条件を Table 5 に示す。

Fig. 13 は, 還元速度とスラッグ中の  $\text{Fe}_2\text{O}$  濃度の関係を示したものである。還元速度は  $\text{Fe}_2\text{O}$  濃度が低下するに伴って減少し,  $\text{Fe}_2\text{O}$  濃度が約 20 から 5 mass% の濃度領域では 2 次, それ以下の  $\text{Fe}_2\text{O}$  濃度では 1 次の比例関係が成立していることがわかる。本系の還元速度の測定例は極めて少ないが, 先の Fig. 10 と比較するとわかるように, 還元速度の  $\text{Fe}_2\text{O}$  濃度依存性は, 固液系も液液系も本質的には同じであると推測される。

### 5.2.2 還元速度の塩基度及び温度依存性

本系における還元速度の塩基度依存性は, Hacıoglu<sup>43)</sup>, 佐藤ら<sup>37)</sup>が  $\text{Fe}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系スラッグで測定しているのみである。Fig. 13 に示したように, 佐藤らは還元速度は  $\text{Fe}_2\text{O}$  濃度の 2 次に比例する結果を得ているので, (17)式を用いて  $k^{2nd}$  を求め, その塩基度依存性を Fig. 14 に示した。一方, Hacıoglu らの測定した還元速度は  $\text{Fe}_2\text{O}$  濃度の 1 次に比例しているので, (18)式を適用し, 見掛けの 1 次速度定数  $k^{1st}$  ( $\text{kg-oxygen/m}^2\text{s-(mass\% Fe}_2\text{O)}$ ) を求めてその塩基度依存性

Table 5. Experimental conditions and the method to determine the rate of reduction of  $\text{Fe}_2\text{O}$  in liquid slags with Fe-C melts.

Author	Ref.	Temp. (K)	Crucible	Wt. of Fe-C (g)	C [mass%]	Slag system #	Slag wt. (g)	CaO/SiO <sub>2</sub> (in wt.)	Fe <sub>2</sub> O (mass%)	Method*	Area A (cm <sup>2</sup> )
Philbrook	26	1 703, 1 843	Graphite	300	sat.	FCSA	65, 100	1.24	0.3~4.9	C.A.	18, 36
Tarby	31	1 773, 1 848	Graphite	400	sat.	FCSA	100	1.25	?	C.A.	30
Sommerville Upadaya	41 42	1 653, 1 673	Iron + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	2.5~sat.	FCSA	30	0.9	0.4~3.2	ΣCO	9.6
Hacıoglu	43	1 678, 1 768	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	?	2.3~4.2	FCSAM	?	0.50~1.16	1~8	ΣCO + C.A.	?
Sato	37	1 593~1 893	Graphite Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 500	sat.	FCSA	40	0.37~1.81	2~30	ΣCO	23.8

# : Keys as in Table 4. \* : Keys as in Table 1 and Table 3.

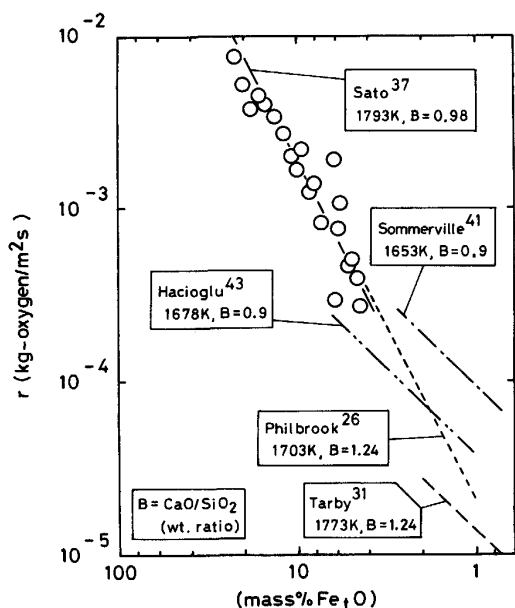


Fig. 13. Relation between the apparent reduction rate of  $Fe_2O$  in liquid  $Fe_2O$ - $CaO$ - $SiO_2$  slags with  $Fe$ - $C$  melts and  $mass\%Fe_2O$  in the slag. The slags of Philbrook, Tarby, Sato, Sommerville and Hacıoglu contain  $Al_2O_3$  of 15, 8.8, 10, 20 and 20  $mass\%$ , respectively.

を Fig. 14 中に同時に示した。

$$r = k^{1st}(mass\% Fe_2O) \dots\dots\dots(18)$$

Fig. 14 より、塩基度 1.5 以下の範囲では、 $k^{1st}$ 、 $k^{2nd}$  のいずれも塩基度の増加と共に大きくなっている事がわかる。しかし佐藤らによる  $k^{2nd}$  は、塩基度 1.5 付近で最大値を示し、現象としては Fig. 11 に示した固液系の場合と同じである。また同一塩基度で比較すると、 $Al_2O_3$  を 10  $mass\%$  含むスラグより、 $Al_2O_3$  飽和スラグの方が  $k^{2nd}$  は低くなっており、 $Al_2O_3$  は還元速度を遅くするといえる。なお、Fig. 14 中には比較のために、Fig. 10 中に示した佐藤らによる  $Fe_2O$ - $CaO$ - $SiO_2$ -10

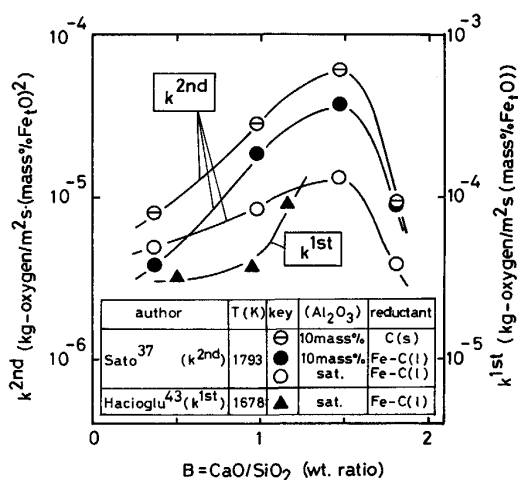


Fig. 14. Effect of the basicity  $B$  on the apparent reduction rate of  $Fe_2O$  in liquid  $Fe_2O$ - $CaO$ - $SiO_2$ - $Al_2O_3$  slags with  $Fe$ - $C$  melts.

$mass\% Al_2O_3$  スラグの固液系における  $k^{2nd}$  を示したが、固体炭素による  $k^{2nd}$  の方が炭素飽和溶鉄による  $k^{2nd}$  より大きくなっており、Fig. 8 に示した純  $Fe_2O$  の場合と逆になっている。

本系における還元速度の温度依存性は、Tarby ら<sup>31)</sup>、佐藤ら<sup>37)</sup>によって測定されているのみである。Tarby らによる  $k^{1st}$  と佐藤らによる  $k^{2nd}$  と温度との関係を Fig. 15 に示す。佐藤らの結果によれば、先の固液系の場合とは逆に、 $\Delta E$  は塩基度の増加と共に大きくなり、塩基度 0.5 では 165  $kJ/mol$ 、塩基度 1.5 では 250  $kJ/mol$  が得られている。Tarby らの実験温度範囲は狭いが、約 60  $kJ/mol$  の比較的小さな  $\Delta E$  が得られている。

### 5.3 ガスによる還元 (気液系)

本系に関する諸家<sup>44)~50)</sup>の実験条件を Table 6 に示す。

Table 6. Experimental conditions and the method to determine the rate of reduction of  $Fe_2O$  in liquid slags with  $H_2$  or  $CO$ .

Author	Ref.	Temp.	Crucible	Slag system #	Slag wt. (g)	CaO/SiO <sub>2</sub> (in wt.)	Fe <sub>2</sub> O (mass%)	Reductant	Gas composition (atm)	Method*	Area A (cm <sup>2</sup> )
Katayama	44	1723, 1833	MgO	FCSAM	3	1.17	4.45~13.4	H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-Ar	P <sub>H<sub>2</sub></sub> = 0.01~0.5 H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> < 0.0029	Δ WS	2.56
Hayashi	45	1273~1573	Iron	Fe-O-S	1		35~70	H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	P <sub>H<sub>2</sub></sub> = 0.02~0.3	Δ WS	2.42
Fine	46	1833, 1873	MgO	FCSM	1.5~2	1.15	67.7	CO	P <sub>CO</sub> = 1	G.A.	17.7~24.9
Nagasaka	47 48	1593~1723	Iron	FS, FC FCS <sup>§</sup>	3.5	0.23~1.87	33~96	CO-CO <sub>2</sub> -Ar	P <sub>CO</sub> = 0.003~0.5 CO <sub>2</sub> /CO = 0~0.24	Δ WS	2.45
Kim	49	1833, 1873	MgO	FCSM	1.5~2	0.34~1.12	5~90	CO-CO <sub>2</sub> - Ar-SO <sub>2</sub>	P <sub>CO</sub> = 0.006~1 CO <sub>2</sub> /CO = 0.03~0.2	G.A.	17.7~24.9
Sasabe	50	1623, 1723	Iron	FCSP	10	0.5, 1.0	20, 60	CO	P <sub>CO</sub> = 1	Δ WS	?

# : Keys as in Table 4. \* : Keys as in Table 3.

§ : Other slag systems investigated were  $Fe_2O$ - $M_xO_y$  ( $M$ : Na, Mg, Mn, Al, Ti, P) and  $Fe_2O$ - $FeS$  binaries,  $Fe_2O$ - $SiO_2$ - $M_xO_y$  ( $M$ : Na, Mg, Mn),  $Fe_2O$ - $CaO$ - $CaX_y$  ( $X$ : Cl, F) ternaries and  $Fe_2O$ - $CaO$ - $SiO_2$ - $P_2O_5$  quaternary.

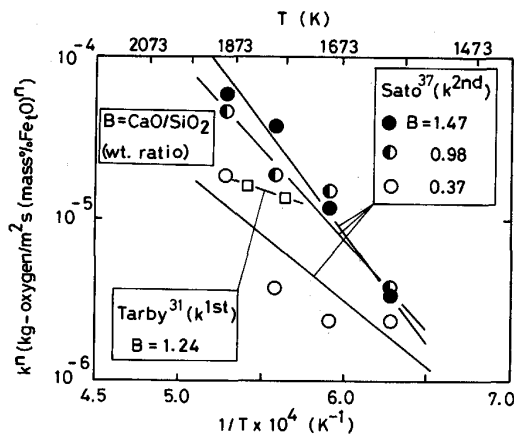


Fig. 15. Temperature dependence of the apparent reduction rate of  $\text{Fe}_2\text{O}$  in liquid  $\text{Fe}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  slags with  $\text{Fe}$ - $\text{C}$  melts.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents in the slags are the same as in Fig. 13.

### 5.3.1 $\text{H}_2$ による還元

溶融スラグ中  $\text{Fe}_2\text{O}$  の  $\text{H}_2$  による還元速度は、片山ら<sup>44)</sup>、林ら<sup>45)</sup>が測定している。林らは硫黄を 20 mol% 以上含む  $\text{Fe}$ - $\text{S}$ - $\text{O}$  系融体を対象としており、 $\text{H}_2$  による脱硫反応が同時に進行するため現象としてはかなり複雑である。一方、片山らは  $\text{MgO}$  飽和  $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  スラグ中 4.5 mass% 以下の  $\text{Fe}_2\text{O}$  の還元速度を測定しており、反応初期では化学反応律速であるとし、1723 K で次の速度式を得ている。

$$r = 1.45 \times 10^{-5} P_{\text{H}_2}^{1/2} (N_{\text{Fe}_2\text{O}} - 0.72 P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}) \quad (19)$$

ここで、 $N_{\text{Fe}_2\text{O}}$  はスラグ中の  $\text{Fe}_2\text{O}$  のモル分率である。

本系では片山らの結果と比較できる報告例は見当たらないが、最近 Glaws ら<sup>51)</sup>は重水を用いた同位体交換法を用いて、 $\text{SiO}_2$  飽和の溶融  $\text{Fe}_2\text{O}$  と  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  ガス間の反応速度の測定を試みており、今後注目される研究の一つである。

### 5.3.2 $\text{CO}$ による還元

本系に関しては、5 件の報告例<sup>46)~50)</sup>があるのみである。このうち、Fine ら<sup>46)</sup>、Kim ら<sup>49)</sup>は、 $\text{MgO}$  飽和  $\text{Fe}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$  4 元系スラグのみを研究対象にしている。また、雀部ら<sup>50)</sup>も  $\text{Fe}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  4 元系スラグで実験しているが、反応界面積が不明である。これらに対して長坂ら<sup>47)48)</sup>は、多くのスラグ系及び広いスラグ、ガス組成範囲で還元速度を測定している。なお、Fine ら、Kim ら、長坂らの結果は、いずれも還元が化学反応によって律速される条件での値である。

Fig. 16 は、長坂ら<sup>47)48)</sup>により測定された  $\text{Fe}_2\text{O}$ - $\text{M}_x\text{O}_y$  2 元系スラグの  $\text{CO}$  による還元速度と、スラグ中の  $\text{Fe}_2\text{O}$  濃度の関係を示したものである。Fig. 16 より、還元速度は酸性酸化物濃度の増加と共に減少し、塩基性酸化物の添加によって逆に増加していることがわかる。

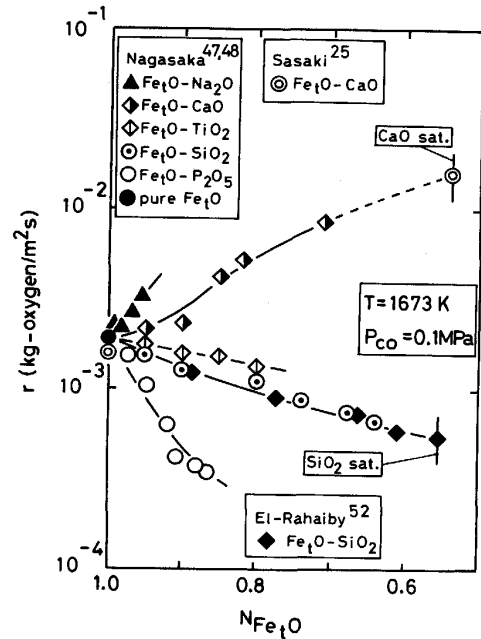


Fig. 16. Effect of additive oxides on the rate of reduction of liquid  $\text{Fe}_2\text{O}$  with  $\text{CO}$  at 1673 K and  $P_{\text{CO}} = 0.1$  MPa.

Sasaki ら<sup>25)</sup>、El-Rahaiby ら<sup>52)</sup>は、同位体交換法を用い、 $\text{Fe}_2\text{O}$  を含む多元系スラグ中の  $\text{Fe}_2\text{O}$  の  $\text{CO}$ - $\text{CO}_2$  による酸化速度を測定している。これらは還元速度の直接測定例ではないが、先に詳述したように、彼らの結果を  $\text{CO}$  による還元速度に換算し、比較検討する事が可能である。彼らの結果から計算した  $\text{Fe}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$  系における還元速度を比較のために Fig. 16 中に示す。 $\text{Fe}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$  系における長坂らと El-Rahaiby らの結果は極めてよく一致している。また、 $\text{Fe}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$  系における Sasaki ら<sup>25)</sup>の結果は長坂らの結果の延長線上にあり、これからも  $\text{CaO}$  による還元促進効果が確認される。

Fig. 17 は、長坂らによって測定された  $\text{Fe}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$  系における  $\text{CO}$  還元速度の塩基度依存性を示したものである。還元速度は塩基度の上昇とともに増加することがわかる。彼らは、 $\text{Fe}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$  系に  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{MgO}$  を添加した 3 元系スラグについても同様の傾向を見出している。El-Rahaiby らも、 $\text{Fe}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$  スラグの  $\text{CO}_2$  による酸化速度は、塩基度に比例して増加する事を報告している。また Fig. 17 において、塩基度が約 1 の場合、還元速度は  $\text{Fe}_2\text{O}$  濃度あまり依存せず、ほぼ一定値を示している事が特徴的である。El-Rahaiby ら<sup>52)</sup>も、塩基度 1、 $\text{Fe}_2\text{O}$  濃度が 80 から 5 mol% の条件では、スラグ中  $\text{Fe}_2\text{O}$  の  $\text{CO}_2$  による酸化速度は純  $\text{Fe}_2\text{O}$  の場合と同じであったと報告しており、Fig. 20 に示した気液系の傾向を裏付けている。

このように、還元速度がスラグの塩基度に強く依存する現象は、スラグ中の  $\text{Fe}_2\text{O}$  の濃度や活量の変化では説

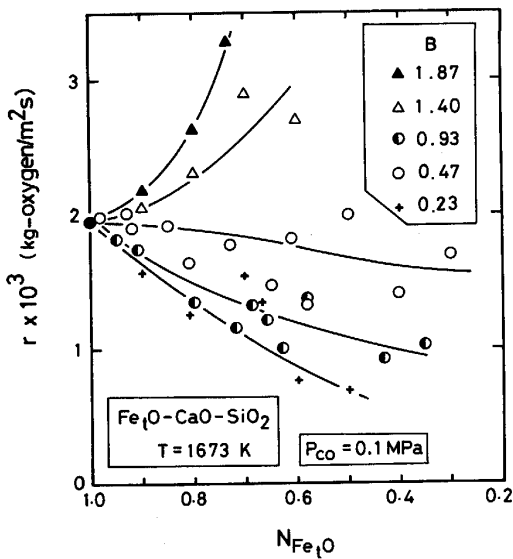


Fig. 17. Relation between the rate of reduction of  $Fe_2O_3$  in  $Fe_2O_3$ -CaO- $SiO_2$  slags with CO and  $Fe_2O_3$  content as the function of the basicity  $B = (\text{mass}\%CaO)/(\text{mass}\%SiO_2)$  at 1673 K and  $P_{CO} = 0.1 \text{ MPa}$  (after Nagasaka *et al.*<sup>47)48)</sup>).

明できない。長坂らは、スラグ中の  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  比が系の塩基度に対応して変化することに着目し、種々のスラグにおける還元速度をスラグ中の  $Fe^{3+}$  と  $Fe^{2+}$  の存在比で整理した。その結果 Fig. 18 に示すように、還元速度とスラグ中の  $Fe^{3+}$  と  $Fe^{2+}$  の存在比は、よい対応関係を示しており、唯一例外的であった  $P_2O_5$  を含む系を除いたすべてのスラグ系での実験結果より、長坂らは次の様な経験的速度式を提案している。

$$r = k'_r (N_{FeO_{1.5}}^2 / N_{FeO}^3)^{1/3} (P_{CO} - P_{CO_2} / K'_C) \quad (20)$$

なお  $P_2O_5$  は強い表面活性物質として作用するため(20)

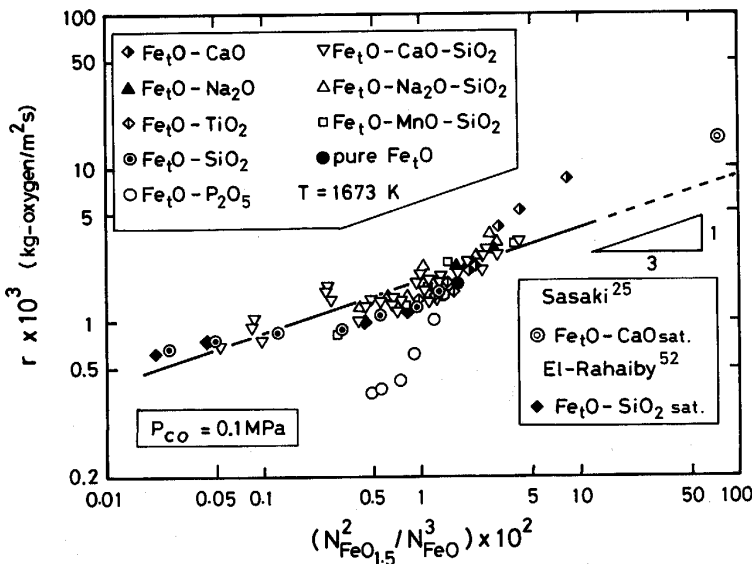


Fig. 18. Relation between the rate of reduction of  $Fe_2O_3$  in liquid slags with CO and ferrous-ferric ratio in the slag at 1673 K and  $P_{CO} = 0.1 \text{ MPa}$  (after Nagasaka *et al.*<sup>47)48)</sup>).

式は  $P_2O_5$  を含むスラグには適用できないとしている。

諸家の測定結果を(20)式を用いて再整理して得た  $k'_r$  と温度の関係を Fig. 19 に示す。諸家の実験結果はほぼ(21)式で表現されている。

$$k'_r = \exp(-16600/T - 6.37) (\text{kg-oxygen}/\text{m}^2\text{s}\cdot\text{Pa}) \quad (21)$$

$\Delta E$  は、スラグの塩基度によっても多少異なるが、約 140 kJ/mol の値が得られている。ただし、現状では(20)式中の  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  比がもつ物理化学的意味は不明であるが、スラグ表面でのイオン間の電子の授受反応が何らかの役割を演じているのではないかと推測している<sup>47)48)</sup>。

同位体交換法を用いた Belton 一派の研究<sup>25)52)53)</sup>でも、スラグ中  $Fe_2O_3$  の  $CO_2$  による酸化速度は、 $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  比に比例する現象を認めている。この事実を基に彼らは、 $CO_2^{2-}$  イオン等が反応に関与する可能性を示している。一方 Kim ら<sup>49)</sup>は、塩基度 1.12 以下の場合、還元速度のスラグ組成依存性が  $SiO_2$  の活量を用いて整理できる事示し、 $SiO_2$  の表面吸着が影響することを示唆している。

以上の様に、溶融  $Fe_2O_3$  の CO による還元速度は、比較的精度の高い測定が可能であり、還元速度の組成依存性もかなり明らかにされている。反応機構については、前述の固液、液液系に比べて、かなり踏み込んだ議論がなされるようになってきた。測定例はいまだ少なく、化学反応機構も十分解明されているとはいえないが、全体像はかなり明確にされつつあり、 $Fe_2O_3$  の溶融還元機構を解明する上で有益な情報になると考えられる。

ところで、固液、液液系における  $Fe_2O_3$  の還元機構については、これまで様々なモデルが提案されているが、このうち最も代表的なものは、Kondakov ら<sup>11)</sup>による概念である。すなわち、溶融  $Fe_2O_3$  相と黒鉛または溶融

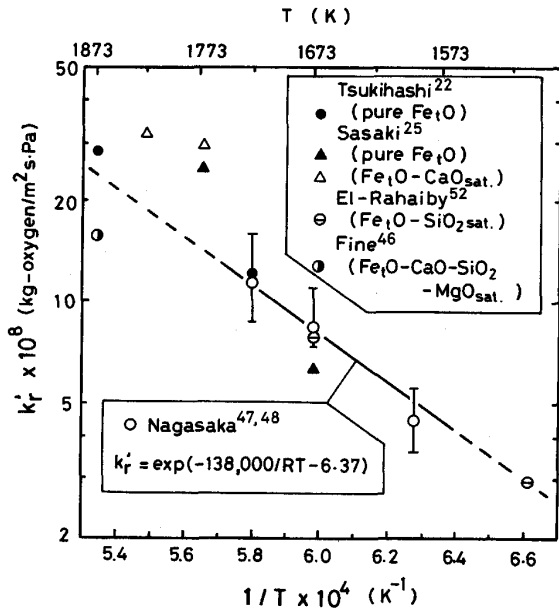
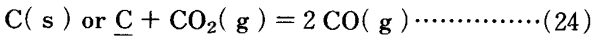
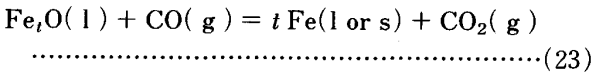
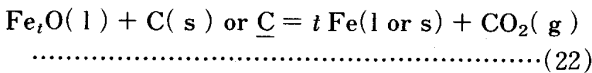


Fig. 19. Temperature dependence of the apparent reduction rate constant  $k_r'$  defined by Eq. (20) (after Nagasaka *et al.*<sup>47,48</sup>).

Fe-C 相は、還元反応によって生成したガス相により隔離され、総括還元反応である(22)式は、見掛け上(23)式と(24)式の組合せで進行するというものである。



このモデルは、固液、液液系における  $\text{Fe}_2\text{O}$  の還元速度が系の全圧に依存する事<sup>8)9)16)</sup>や、X線透視観察の結果、 $\text{Fe}_2\text{O}$ /黒鉛の界面に常に気泡が認められた事<sup>54)</sup>により支持されている。実際には(22)式の反応も絶えず起きているが、その寄与は小さいと考えられている。

その後多くの研究者がこのモデルに基づいて還元機構を考察し、1.(23)式の反応は速く、平衡状態にあると予想される事<sup>55)</sup>、2.総括還元速度の  $\Delta E$  が、(24)式の反応のそれに近い事、3.系はガス発生によって強い攪拌状態にあるため、物質移動の影響は無視できると予想される事等から、結局(24)式の反応が律速段階である可能性を指摘している<sup>9)-13)36)55)</sup>。しかしながら、Fig. 10, 13, 16, 17 よりわかるように、 $\text{Fe}_2\text{O}$ -CaO 2 元系を除けば、気液系の還元速度は約 10 mass% 以上では固液、液液系の場合より遅く、少なくとも(23)式の寄与が無視できるとはいえないようである<sup>30)41)42)</sup>。実際に佐藤ら<sup>14)</sup>は、炭素飽和溶鉄によるスラグ中からの  $\text{Fe}_2\text{O}$  の還元速度がスラグ相厚さに依存する事から、スラグ相を浮上する CO 気泡による(23)式の反応が無視できないことを指摘している。

最近柴田ら<sup>56)</sup>は、上記の概念に従って(23)式と(24)

式の既報の反応速度<sup>49)57)</sup>を用い、スラグ中の  $\text{Fe}_2\text{O}$  と炭素飽和溶鉄間の反応機構を考察している。彼らは、スラグ-メタル界面の気泡に作用する静的な力のバランスから気泡の形状と占有率を計算し、かなり厳密な解析を行なっているが、モデルによる計算値は固液、液液系における諸家の還元速度より低く、実測値を再現できなかった。徳田<sup>6)</sup>も同様の考察を行ない、全体としては還元速度を定性的に表現できるが、(23)、(24)式のいずれが支配的になるかは特定できないとしている。なお、柴田ら、徳田は、その他興味深い指摘を行なっているので、詳細は彼らの論文を参照されたい。

### 6. おわりに

これまで紹介してきた溶融  $\text{Fe}_2\text{O}$  の還元速度の研究例の中で、複数の研究者により確認されている共通解を探してみると以下の4点が挙げられよう。1.溶融純  $\text{Fe}_2\text{O}$  の還元速度は、溶融 Fe-C 合金による液液系が最も速く、次いで黒鉛による固液系、CO による気液系である。2. $\text{Fe}_2\text{O}$  への  $\text{SiO}_2$  の添加は、還元速度を低下させる。3.スラグ中の  $\text{Fe}_2\text{O}$  の還元速度は、塩基度 0.5 から 1.5 の範囲内では、スラグの塩基度の増加と共に大きくなる。4.固体炭素によるスラグ中の  $\text{Fe}_2\text{O}$  の還元速度は、60 から 5 mass%  $\text{Fe}_2\text{O}$  の組成範囲ではスラグ中の  $\text{Fe}_2\text{O}$  濃度の 2 次に比例する。逆説的に言うと、まだこの程度の知見しか得られていないといっても過言ではない状態である。これはひとえに研究例の貧困さが最大の原因であるが、溶融  $\text{Fe}_2\text{O}$  の還元が、実験的に反応機構を解明する事がいかに困難な現象であるかを象徴しているように思える。また、最近報告されている鉄浴式溶融還元製鉄法における試験操業条件<sup>1)</sup>に近い実験条件、すなわち塩基度 1 から 1.2 の高炉タイプスラグ (CaO- $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系) 中約 5 mass% の  $\text{Fe}_2\text{O}$  の溶融 Fe-C 合金 (4~5 mass% C) による還元速度を、1673 K から 1773 K の温度範囲で測定した例は、わずか 6 例<sup>26)31)37)41)~43)</sup>しかない。近い将来溶融還元法を完成させるためには、今回紹介したような基礎実験データが不可欠なものになると考えられ、今後の研究を期待したい。

緒言でも述べたように、溶融  $\text{Fe}_2\text{O}$  の還元反応は非常に複雑な現象を伴うため、単純に近づけるだけで溶融  $\text{Fe}_2\text{O}$  と還元剤を反応させるような実験手法だけでは真の反応機構を解明する事は困難であると思われる。従って、溶融還元反応に付随する融体中の気泡の挙動やスラグの泡立ち現象等を正しく把握し、反応工学的知見と組合せて全体を理解する事が重要であろう。なおスラグの泡立ちに関しては、Ito ら<sup>58)</sup>、Ogawa ら<sup>59)</sup>、原ら<sup>60)</sup>などによる優れた報告がある。また、1989 年の Steel Research 第 3, 4 巻は、溶融還元法に関する米-独セミナーの特集号であり、最後に Fine ら<sup>61)</sup>が、今後溶融還元に関する基礎研究が進むべき方向をコメントしているので参照さ

りたい。

本稿は、日本学術振興会製鉄第54委員会還元反応検討WGへの提出資料を基にしたものである。貴重な御意見、御批判を頂いた小野陽一九州大学教授を始めとするWG委員各位、及び有益な御助言を賜った不破祐東北大学名誉教授、館充千葉工業大学教授に感謝致します。

## 文 献

- 1) 例えば、松尾充高、斎藤 力、片山裕之、平田 浩、金本通隆、茨城哲治: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1871
- 2) 例えば、C. Yamagata, K. Kajiwara, S. Suyama and T. Miyake: ISIJ Int., **30** (1990), p. 740
- 3) 森 一美: 学振第54委-No. 1072 (昭和42年4月)
- 4) 中村正和、徳光直樹: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 480
- 5) 相馬胤和: 日本金属学会会報, **21** (1982), p. 620
- 6) 徳田昌則: 第116・117回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1987), p. 199
- 7) 不破 祐: 日本金属学会会報, **26** (1987), p. 365
- 8) D. I. Ryzenkov, D. M. Golenko and L. M. Chelyadunov: Izv. VUZ Chern. Met. (1960) 4, p. 19
- 9) V. V. Kondakov, D. I. Ryzenkov and D. M. Golenko: Izv. VUZ Chern. Met. (1960) 4, p. 23
- 10) 加藤栄一、桜谷和之、山縣千里: 早大鋳研報告, **28** (1973), p. 67
- 11) 高橋謙治、天辰正義、相馬胤和: 鉄と鋼, **61** (1975), p. 2525
- 12) 佐々木康、相馬胤和: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 376
- 13) 月橋文孝、天辰正義、相馬胤和: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 1880
- 14) 佐藤 彰、荒金吾郎、上平一茂、吉松史郎: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 812
- 15) T. E. Dancy: J. Iron Steel Inst., **169** (1951), p. 17
- 16) D. R. MacRae: J. Met., **17** (1965), p. 1391
- 17) P. M. Shurygin, V. N. Boronenkov, V. I. Kriuk and V. V. Revtsov: Izv. VUZ. Chern. Met. (1965) 2, p. 23
- 18) G. W. Lloyd, D. R. Young and L. A. Baker: Ironmaking Steelmaking, **2** (1975), p. 49
- 19) 佐藤 彰、中川龍一、吉松史郎、福沢 章、尾崎 太: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 303
- 20) 萬谷志郎、井口泰孝、長坂徹也: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 1689
- 21) K. Kato, Y. Sasaki and T. Soma: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **17** (1977), p. 532
- 22) 月橋文孝、加藤公雄、大塚研一、相馬胤和: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 750
- 23) 長坂徹也、井口泰孝、萬谷志郎: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 204
- 24) K. Koch, U. Härter and R. Bruckhaus: Steel Research, **60** (1989), p. 171
- 25) Y. Sasaki, S. Hara, D. R. Gaskell and G. R. Belton: Metall. Trans. B, **15B**, (1984), p. 563
- 26) W. O. Philbrook and L. D. Kirkbride: J. Met., **8** (1956), p. 351
- 27) V. V. Kondakov and D. I. Ryzenkov: Izv. VUZ. Chern. Met. (1963) 1, p. 17
- 28) G. S. Ershov and Y. A. Popova: Izv. Akad. Nauk. SSSR Met. Gorn. Delo (1964) 1, p. 32
- 29) S. V. Shavrin and I. I. Zakharov: Izv. VUZ. Chern. Met. (1964) 5, p. 7; Izv. Akad. Nauk. SSSR Met. Gorn. Delo (1964) 2, p. 31
- 30) H. Krainer, H. P. Beer and H. Brandl: Techn. Mitt. Krupp. Forsch.-Ber., **24** (1966), p. 139
- 31) S. K. Tarby and W. O. Philbrook: Trans. Metall. Soc. AIME, **239** (1967), p. 1005
- 32) F. Fun: Metall. Trans., **1** (1970), p. 2537
- 33) 須賀田正泰、杉山 喬、近藤真一: 鉄と鋼, **58** (1972), p. 1363
- 34) M. W. Daveis, P. N. Smith and G. S. F. Hazeldean: Physical Chemistry of Process Metallurgy, The Richardson Conference, ed. by H. E. Jeffes, BSC, Sheffield, U. K. (1973), p. 95
- 35) C. Borgianni: Ironmaking Steelmaking, **5** (1978), p. 61
- 36) 佐々木康、岡本恭典、相馬胤和: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 367
- 37) 佐藤 彰、荒金吾郎、広瀬文雄、中川龍一、吉松史郎: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 384
- 38) 原 茂太、荻野和巳: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 360
- 39) J. F. Elliott: Trans. Metall. Soc. AIME, **227** (1955), p. 485
- 40) 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (日本鉄鋼協会編) (1972), p. 22
- 41) I. D. Sommerville, P. Grieveson and J. Taylor: Ironmaking Steelmaking, **7** (1980), p. 25
- 42) K. Upadhy, I. D. Sommerville and P. Grieveson: Ironmaking Steelmaking, **7** (1980), p. 33
- 43) M. Hacıoglu and R. J. Pomfret: Proc. Intern. Symp. on Physical Chemistry of Iron and Steel Making, Toronto (1982), p. I. 27 [CIM]
- 44) 片山英司、田口整司、槌谷暢男: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 2279
- 45) 林 昭二、井口義章: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 636
- 46) H. A. Fine, D. Meyer, D. Janke and H.-J. Engell: Ironmaking Steelmaking, **12** (1985), p. 157
- 47) T. Nagasaka, Y. Iguchi and S. Ban-ya: Process Tech. Proc., ISS-AIME, **6** (1986), p. 169
- 48) 長坂徹也、井口泰孝、萬谷志郎: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 74
- 49) W. M. Kim, G. Gränzdröffer and H. A. Fine: Steel Research, **60** (1989), p. 166
- 50) M. Sasabe and M. Uehara: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **24** (1984), p. 34
- 51) P. C. Glaws and G. R. Belton: Metall. Trans. B, **21** (1990), p. 511
- 52) S. K. El-Rahaiby, Y. Sasaki, D. R. Gaskell and G. R. Belton: Metall. Trans. B, **17B** (1986), p. 307
- 53) S. Sun, Y. Sasaki and G. R. Belton: Metall. Trans. B, **19B** (1988), p. 959
- 54) S. V. Shavrin, I. I. Zakharov and G. S. Kulikov: Izv. Akad. Nauk. SSSR Met. Gorn. Delo (1964) 1, p. 26
- 55) Y. Sasaki and T. Soma: Metall. Trans. B, **8B** (1977), p. 189
- 56) 柴田 清、北村寿宏、徳光直樹: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 2011
- 57) D. R. Sain and G. R. Belton: Metall. Trans. B, **7B** (1976), p. 235
- 58) K. Ito and R. J. Fruehan: Metall. Trans. B, **20B** (1989), p. 509, 515
- 59) Y. Ogawa and N. Tokumitsu: Proc. 6th Iron Steel Congress, Nagoya, Vol. 1 (1990), p. 147 [ISIJ]
- 60) 原 茂太、荻野和巳: 鉄と鋼, **78** (1992), p. 200
- 61) H. A. Fine, R. J. Fruehan, D. Janke and R. Steffen: Steel Research, **60** (1989), p. 188