

第 3 会 場 (製鋼基礎・造塊)

(44) 炭素飽和溶鉄による $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系スラグの SiO_2 の還元

北海道大学工学部 工博 吉井 周 雄
 ○谷 村 亨

The Silica Reduction between $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and Carbon-Saturated Iron.

Dr. Chikao YOSHII and Tōru TANIMURA.

1. 緒 言

高炉操業において、メタルとスラグの間の Si の挙動についてはまだ十分ではない。先に私どもは、酸化鉄と共存する SiO_2 は、炭素によりまず酸化鉄が還元されて炭素飽和鉄となり、これによつて SiO_2 が、炭素により純 SiO_2 のみを還元するより容易に還元されること、また CaO-SiO_2 系のスラグにおいて、 $\text{CaO/SiO}_2=0.6\sim 1.4$ の範囲では、炭素飽和鉄による SiO_2 還元速度は、スラグの中の SiO_2 のモル分率に比例して速くなることを報告した。本報告はこれらに次いで CaO-SiO_2 系のスラグに Al_2O_3 を添加したときの SiO_2 の還元速度についての研究である。

2. 実験装置および方法

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系のスラグの SiO_2 が、炭素飽和溶鉄により還元される速度を調らべるため、炭素飽和鉄約 2.7g に対し約 4 倍量のスラグとを黒鉛ルツボで所定時間反応させ、溶鉄中の Si を定量した。装置、ルツボの形状、スラグ、炭素飽和鉄試料の作成法、ならびに実験方法などは前回の実験と全く同様である。実験温度は 1550, 1600, 1650, 1700°C であり、反応時間は 10, 25, 40, 60min 間とした。スラグに用いた Al_2O_3 は化学的最純の試薬で CaO および SiO_2 は前回と同様に最純の CaCO_3 と石英粉末を用いた。実験に使用した合成スラグの化学分析より得た組成は Table 1 に示した。

合成スラグの A, B, C は Al_2O_3 を 10% として CaO/SiO_2 の値を変えたものであり、D は C と CaO/SiO_2 の値は同一であるが Al_2O_3 が C の 10% に対し 20% としたものである。

3. 実験結果および考察

Fig. 1, 2, 3 はスラグ A, B, C について、各反応温度の SiO_2 の還元状態を時間とともに示したものであり、Fig. 4 はスラグ D についての結果である。これらについて反応初期の約 20min は、いずれの場合も SiO_2 の還元速度がおそく、それ以後は一定となつている。こ

Table 1. Composition of slags.

	A	B	C	D
SiO_2 wt%	38.4	41.8	47.1	37.8
Al_2O_3 wt%	11.0	11.4	10.7	20.6
CaO wt%	48.8	44.9	40.2	40.1
CaO/SiO_2	1.27	1.07	0.85	1.06
$\text{CaO/SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	0.98	0.84	0.69	0.68
$\text{N}(\text{SiO}_2)$	0.395	0.432	0.488	0.407

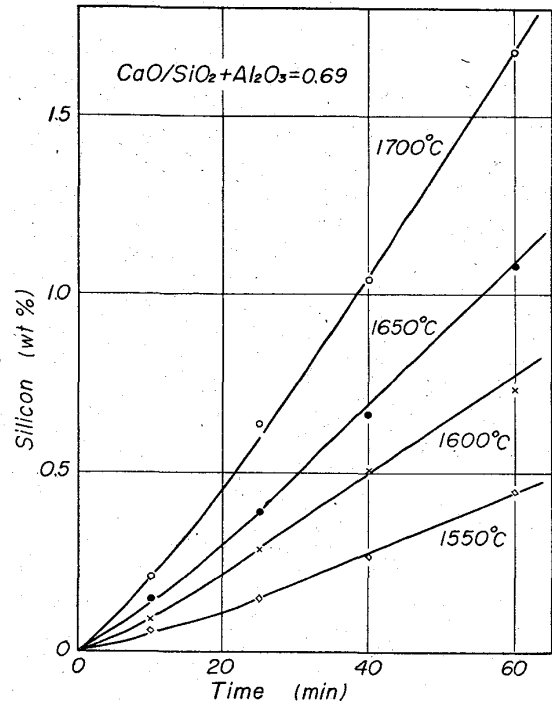


Fig. 1. Increase in silicon content of carbon saturated iron melts with time, when reacting with 40.2% $\text{CaO-10.7\% Al}_2\text{O}_3\text{-47.1\% SiO}_2$ melts.

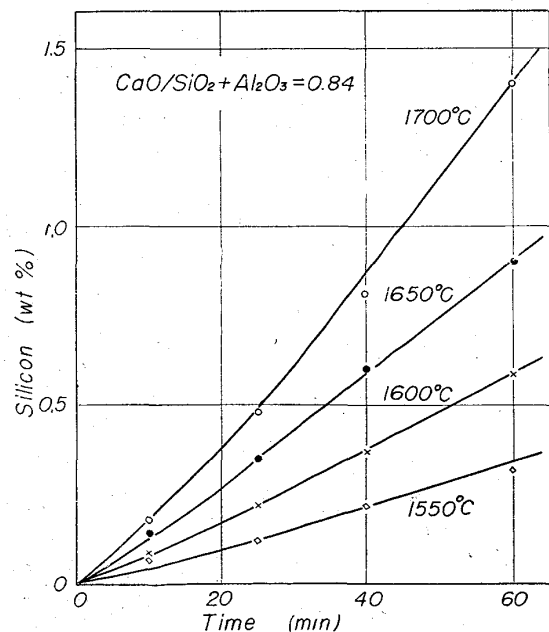


Fig. 2. Increase in silicon content of carbon saturated iron melts with time, when reacting with 44.9% $\text{CaO-11.4\% Al}_2\text{O}_3\text{-41.8\% SiO}_2$ melts.

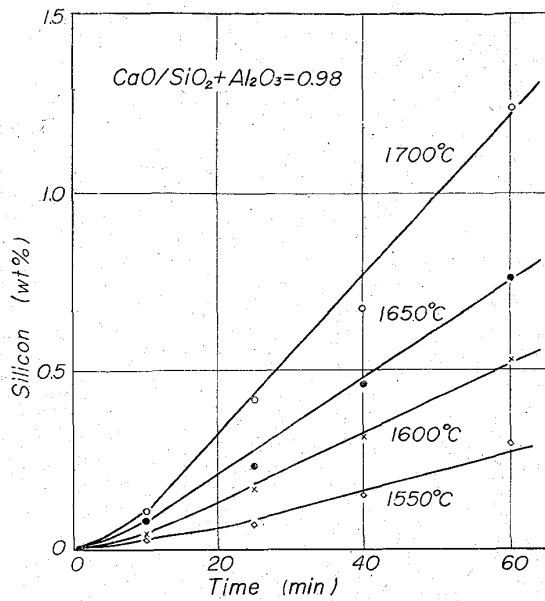


Fig. 3. Increase in silicon content of carbon-saturated iron melts with time, when reacting with 48.8% CaO-11.0% Al₂O₃-38.4 SiO₂ melts.

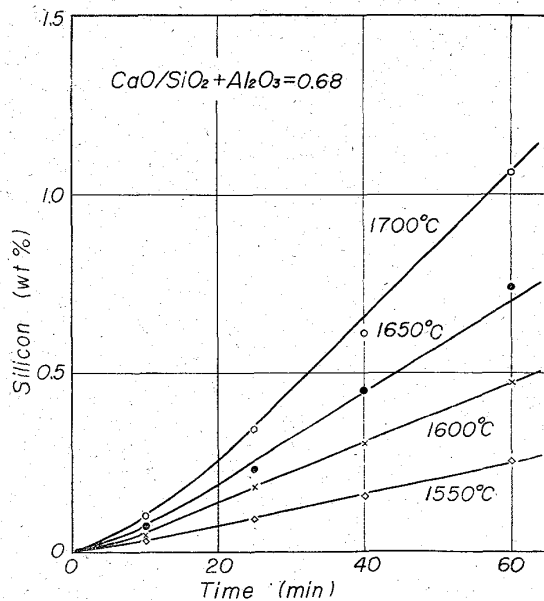


Fig. 4. Increase in silicon content of carbon-saturated iron melts with time, when reacting with 40.1% CaO-20.6% Al₂O₃-37.8% SiO₂ melts.

のことは前報の CaO-SiO₂ 系スラグのときにも表われたことで、スラグが投下されて後、スラグが所定温度に達するまでに時間を要するためであると考えられるが、本実験ではスラグの融点が前回より低く、また加熱を強くしてスラグの温度を短時間に所定のものに達せしめたので 20 min 以後には還元速度は一定となっている。Al₂O₃ 10% を含むスラグでは、スラグの SiO₂ の濃度が高くなるほど SiO₂ の還元速度は速くなっており、また同一の CaO/SiO₂ のスラグでは、Al₂O₃ が多く含ま

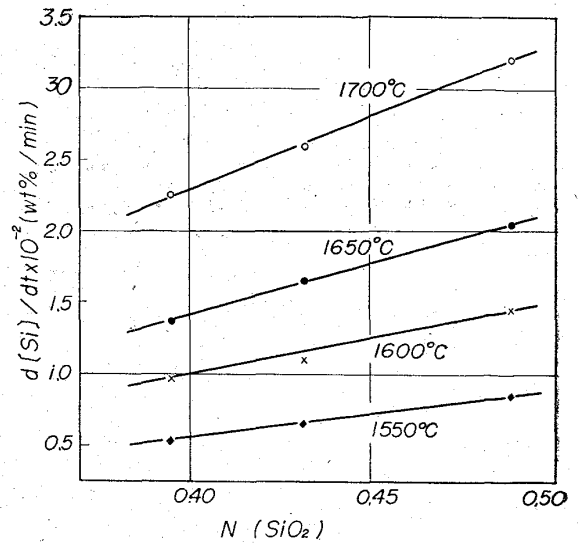


Fig. 5. The rate of increase of silicon in iron melts vs. mole fraction of silica in CaO-Al₂O₃-SiO₂ melts.

れるほど SiO₂ の濃度が低くなるので SiO₂ の還元速度はおそくなっている。20min 以後の一定となった還元速度とスラグの SiO₂ のモル分率 $N(\text{SiO}_2)$ との関係、各実験温度について図示すると Fig. 5 のように直線関係が見られる。それ故

$$d[\text{Si}]/dt = k(\text{SiO}_2)$$

より速度恒数 k をもとめ Arrhenius の関係から見かけの活性化エネルギーをもとめると約 55 kcal/mol となった。

次に CaO/SiO₂ が同一であるスラグ前回の CaO-SiO₂ 系スラグ、すなわち Al₂O₃ が 0%、それに本実験のスラグ B, D を比較すると、これら 3 つのスラグの炭素飽和溶鉄による SiO₂ の還元についての見かけの活性化エネルギーは、Al₂O₃ が 0, 10, 20% 含まれる場合におのおの 45, 55, 70 となっている。このように CaO/SiO₂ = 1.06 に対し、Al₂O₃ が添加されると活性化エネルギーが次第に大きくなるのは、Al₂O₃ が入ると SiO₂ から O を取除くのに次第に大きなエネルギーを要するようになったことを示し、Al₂O₃ が酸性として働いて SiO₂ の Si と O との結合を強固にせしめたものと考えられる。また Al₂O₃ が添加されるとこれらの成分では次第に粘度が高くなるので、スラグの SiO₂ の各イオンの動きは鈍くなると思われる。また J. CHIPMAN⁴⁾ は本実験のスラグ D とほとんど同組成のスラグについて、Si のトレーサーを用い Si の拡散を調べ、その活性化エネルギーは 70 kcal/mol を得ている。スラグ中の Si の拡散は Si と O の結合力に関係しているもので、したがってスラグの SiO₂ の還元機構にもこのことは類推できると考えられる。それ故私どもの還元から得た 70 kcal/mol は妥当と考えられる。そして Al₂O₃ 添加の作用は、スラグの酸性成分の増加として働かし、あたかも SiO₂ の多く含むスラグと同じように挙動し、Si-O 結合の切断を困難に行くように見られる。

4. 総括

1) 炭素飽和溶鉄による SiO₂ の還元実験を、Ar ガ

ス気流中で 1550°~1700°C の範囲で CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラグを用いた。

2) SiO₂ 還元による溶鉄中の Si の増加量は時間とともに直線的に増加する。

3) SiO₂ の還元速度は CaO-SiO₂ 系スラグの場合より低く Al₂O₃ の添加量が 0, 10, 20% のスラグについて SiO₂ 還元の活性化エネルギーはおのおの 45, 55, 70 kcal/mol であった。

文 献

- 1) 吉井, 谷村: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 370
- 2) 吉井, 谷村: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1345
- 3) 吉井, 谷村: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 833
- 4) J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 209 (1957), p. 769

(45) 起電力法による溶鋼の脱酸速度の測定について

(高温における酸素濃淡電池の研究—VII)

東京大学工学部 工博○後 藤 和 弘
工博 松 下 幸 雄

On Measurement of Deoxidation Rate of Liquid Steel by EMF Method.

(Study on oxygen concentration cells at high temperature—VII)

Ph., D. Kazuhiro, GOTŌ
and Dr. Yukio MATSUSHITA.

1. 緒言および測定原理

著者などは既報のごとく^{1)~6)}, 高温にて純粋なる酸素アニオン電導性を示す。固体電解質 ZrO₂·CaO を用いた種々の酸素濃淡電池に関して研究を行ない, 本誌に発表してきた。特に前報⁶⁾においては溶鉄中の酸素量を起電力より測定する方法について発表を行なった。この起電力法によると, 溶鉄中に原子状態で溶解している酸素量のみを決定することができ, 従来の酸素分析法のごとく, 溶鉄中に SiO₂, Al₂O₃, FeO, あるいは MnO として Suspending している各種酸化物中の酸素を含めた, いわゆる全酸素量の測定と根本的に異なっている。この起電力法による酸素量の測定における特性は, 溶鋼の脱酸反応の微細機構の解明に一つの有力なる情報を与えるのではないかと考えられる。

近年脱酸反応に関する速度論的研究は数多くなされていく。しかるに 2, 3 の研究⁷⁾⁸⁾を除いては, 脱酸速度というものの明確なる定義を与えることなく, 単に溶鋼中に Al, Si, Mn などの強制脱酸剤を添加し, その後随時急冷試料をとり, その試料の total oxygen analysis を行なつて, 酸素量と経過時間のカーブより, いわゆる脱酸反応の各段階の定量的考察を行なっている。このような研究は実際の鋼の生産においても, また脱酸反応の解析においても非常に重要な研究ではあるが, より厳密には溶鉄中における脱酸反応速度とは, 溶鉄中のある座表点 (x, y, z) における微小体積 $dx dy dz$ (cm³) の溶鉄中より原子状態で溶解している酸素が, 時間 dt (sec) の

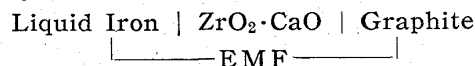
間に $d Mo$ モルだけ mass transfer があるいは化学反応により減少したとすると, この溶鉄中の座表点 (x, y, z) における脱酸反応速度 r_d は次のごとく定義される。

$$r_d = \frac{d Mo}{dt} \cdot \frac{1}{dx \cdot dy \cdot dz} \quad (\text{モル数} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3})$$

ゆえに, このような定義をすると熱力学的に別相として存在する脱酸生成物である SiO₂, MnO, あるいは Al₂O₃ などは, それらが単分子として存在していても, あくまで Chemical bonding であるかぎり, その溶鉄中の点における脱酸反応は終了したということになり得る。脱酸反応生成物である熱力学的には溶鉄と別相の酸化物の分離浮上は, 純粋な物理現象であつて, この化学反応と物理現象をはつきりと分離して脱酸反応を研究し, その結果を総合考察することが, 脱酸反応の微細機構の解明の1つの方法であると考えられる。

強制脱酸剤添加後の溶鉄中に存在する酸素 (free oxygen) 量の変化を測定した研究は, わずかに宮下芳雄⁹⁾による放射性同位元素を用いた研究があるにすぎない。

本実験における測定原理は下記のごとき酸素濃淡電池を用いる。



このような電池の起電力 E は下記のごとく示される。

$$E = \frac{RT}{nF} \log \frac{Po_2^{1/2}(\text{in Liquid Iron})}{Po_2^{1/2}(\text{at Graphite Electrode})}$$

ここで R はガス恒数, T は絶対温度, n は O⁻イオンの電価, F はファラデー恒数である。ところで Graphite Electrode の周囲における平衡酸素分圧は $C(\text{Graphite}) + 1/2 O_2 = CO$ なる化学反応の平衡恒数が精密に求められている。

ゆえに, 上記のごとき電池の起電力 E を測定すれば, 溶鉄中の酸素分圧がわかる。溶鉄中の酸素分圧と溶解酸素量に関する研究は非常に多くあるが, たとえば $1/2 O_2 (g) = O (\%) \log K = 6120/T + 0.15$ なるデータ⁹⁾ を用いれば, 溶鉄中の酸素分圧より溶解酸素量が計算されることになる。

ゆえに, 本実験のごとき酸素濃淡電池の起電力より求められる酸素量は, 溶鉄中に溶解している free oxygen の量のみを示し, 鉄中に酸化物として suspending している酸素量は関係がなくなる。この原理を脱酸過程に用いれば, 脱酸剤添加後の溶鉄中の free oxygen の量を測定することができる。

2. 実験装置および実験操作

本実験に用いた酸素濃淡電池と反応管の概略は, 前報⁶⁾で説明してあるが, 加熱炉は SiC スパイラル抵抗体の発熱体を有するもので, 反応管は管 HB であり, 外径 55mm 長さ 600mm であり上下に水冷つきの Brass Caps がついている。鉄の溶解にはシリカルツボ, 一部アルミナルツボを用いた。

温度の測定には Pt-13% Rh-Pt 熱電対を用い, アルミナ保護管に入れ溶鉄中に浸漬し, その温度を測定した。

一方固体電解質は, 外径 8mm 内径 5mm 長さ 100mm の ZrO₂·CaO 一端閉管を用いた。黒鉛棒を外径 5mm