

(97) 炭素飽和溶鉄による CaO-SiO₂ 系鉍滓の SiO₂ の還元

北海道大学工学部

工博 吉井 周雄・○谷村 亨

The Silica Reduction between CaO-SiO₂ and Carbon-Saturated Iron.

Dr. Chikao YOSHII and Tōru TANIMURA

1. 緒 言

高炉作業において近年石灰焼結鉍，ペレットの配合が次第に増しており，鉍滓の量も減少し，高炉内での鉍滓の生成状況も従来と異なつてきている。また銑鉄の性質

についての要求もきびしくなつている。したがつて銑鉄中に含まれる Si の量を調節するためには，Si の還元の挙動が明らかにされねばならない。従来この方面の研究は，最近では，J. TAYLOR¹⁾ らりや E. T. TURKDOGAN²⁾ により 2, 3 発表されているにすぎない。著者らは先に珪酸，ならびに酸化鉄中の珪酸の還元について報告した³⁾。さらに鉍滓中に存在する珪酸の挙動を明らかにするために，まず CaO-SiO₂ 系の溶滓中の SiO₂ の被還元性について研究した。

2. 実験装置および方法

CaO-SiO₂ 系鉍滓中の SiO₂ が炭素飽和溶鉄により還元される速度を研究するため，溶鉄に対し約 4 倍の鉍滓を反応させ銑鉄中の Si の変化量を測定し，この反応機構を調べた。装置は Fig. 1 に示すもので，黒鉛坩堝からの過熱を防ぐため，反応石英管は外部から水冷した。加熱は高周波誘導炉を用い，Ar ガスを 1min 間に 180 cc 流しつつ，黒鉛坩堝で炭素飽和鉄約 2.7 g を溶解し，鉄中に炭素が十分に飽和するために，所定温度に 30min 間保持した。次に CaO-SiO₂ 鉍滓約 11 g を上部のゴム栓を引きあげて溶鉄上に落下させる。そして落下した時を反応開始時とし，反応時間はおおの 8, 15, 30, 45 min 間とした。反応後の銑鉄試料は Si についてもモリブデン青を分光々度計で比色定量した。黒鉛坩堝は灰分の少ないことを要するので原子炉用のものを用い自製した。温度は黒鉛坩堝の底部のくぼみの温度を光高温計で測定し，光高温計は溶鉄の温度を Pt-PtRh 熱電対で測定し両者を対比して補正した。銑鉄試料は上述の黒鉛で作つた坩堝で電解鉄を Ar 気流中で約 30min 溶解し，これを直径 7mm 高さ 10mm の円筒状に成型したものを用いた。CaO-SiO₂ 鉍滓は，化学的最純の CaCO₃ 粉末を 1100°C で約 3 hr 熱分解せしめ CaO としたものと，化学的最純の無水珪酸粉を所定量混合し，黒鉛坩堝でよく溶解したものを -60~+100 メッシュにくだいて用いた。使用した鉍滓の成分は Table 1 に示した。なお CaO/SiO₂=1.4 のものは溶融後急冷しても風化したのでそのまま用いた。実験温度は 1550, 1605, 1660, 1710°C であつた。

3. 実験結果および考察

CaO/SiO₂=1.4 の塩基度の高いものは，この反応温度では完全に溶けないで 2CaO·SiO₂ と溶体からなるので溶融が困難であつたことが想像される。また 1550°C の実験温度ではおおの鉍滓に対して，融点より高い程度であるので鉍滓の溶融に時間を要していると考えられる。

Fig. 2 に反応温度ならびに各塩基度に対し溶鉄中の Si の時間的变化を示した。CaO/SiO₂=0.6, 0.8 では各温度とも Si 量は時間に対して直線的に増加している。しかるに CaO/SiO₂=1.0 では，1710°C で時間とも

Table 1. Properties of slags.

CaO/SiO ₂	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4
SiO ₂ wt%	63	55	50	45	42
N (SiO ₂)	0.61	0.53	0.48	0.43	0.40
Liquidus Temp. °C					1900
Solidus Temp. °C	1450	1525	1530	1440	1450

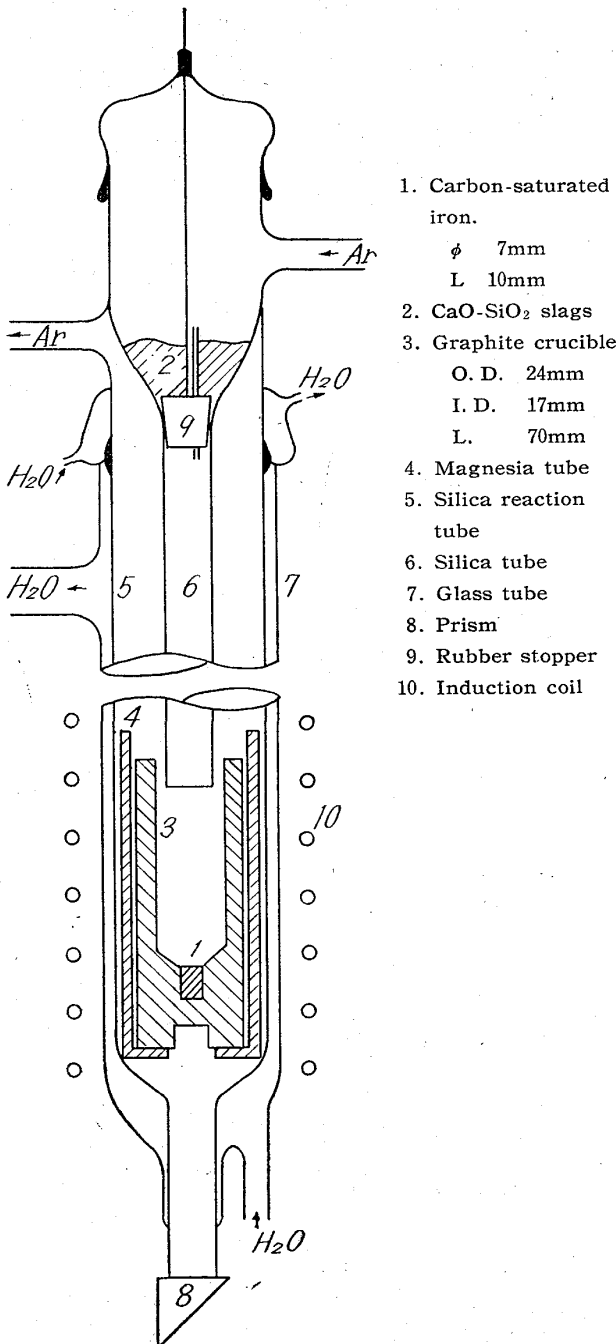


Fig. 1. Schematic drawing of experimental apparatus.

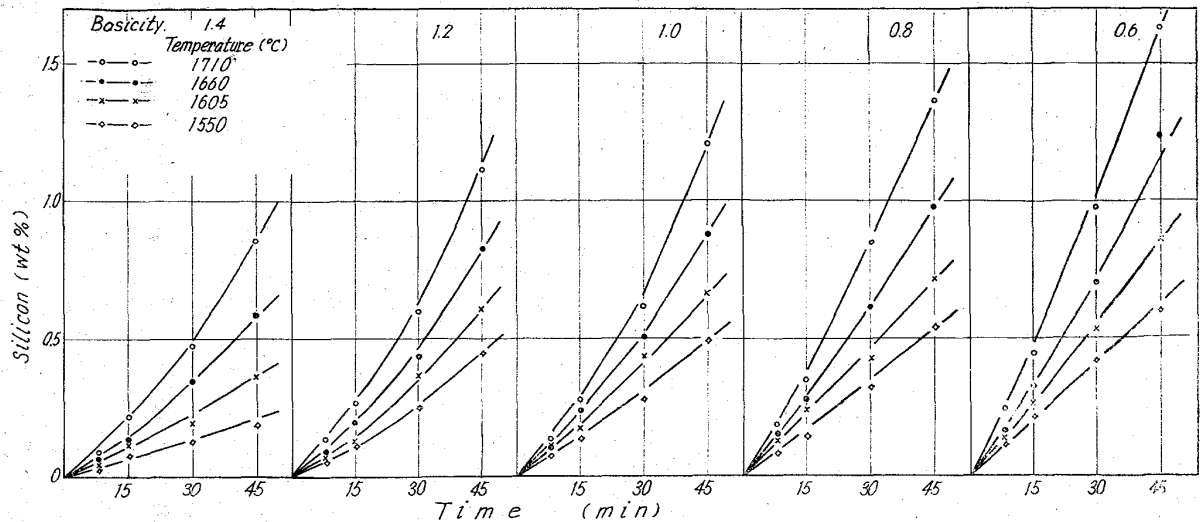
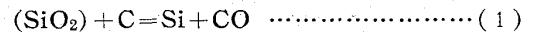


Fig. 2. Influence of reacting temperature and basicity (CaO/SiO₂) on rate of silica reduction by carbon-saturated iron.

に Si の増加量は大きくなっており、CaO/SiO₂=1.2 でも同様の傾向を示した。CaO/SiO₂=1.4 ではすべての温度が液相線以下であるので Si 量は低いが、Si は時間とともに増している。一般に反応は初期速度がもつとも速く、次第に遅くなるはずであるがこの場合、銑鉄に対しかなりの量の銑滓を投下するので坩堝の温度は低下するが、3 min 後には元の温度に回復している。しかし銑滓が溶融し反応温度に達するまでの時間は溶融点の低い程、また銑滓の熱伝導性、流動性の大きい程早い。そのような状態のものは時間とともに直線的に Si は増加するが、反応温度の高いものや CaO/SiO₂=1.4 のものは銑滓全体が反応温度に達するのに時間を要し、温度が上るにつれ次第に還元される Si 量も増加して行く。しかし銑滓が反応温度になったと思われる 15min あるいは 30min 以上経過した時はほとんど時間とともに直線的に Si 量が増加している。したがって反応速度は、直線の変化を示すものはその勾配を、曲線の変化のもの

は 15min あるいは 30min 以後の部分の勾配から計算された。各温度について反応速度と銑滓中の SiO₂ のモル分率(N_(SiO₂))との関係を Fig. 3 に示した。各温度とも反応速度と銑滓中の SiO₂ とは直線関係を示している。

上記の事実より、SiO₂ の還元反応について考察すると SiO₂ は溶鉄中の炭素により還元されることは先に報告³⁻⁵⁾したので



にて、実験中は Ar ガスを流しているのので、生成する CO は速かに系外へ追い出されておき、この反応は常に右方向へ進んでいる。ゆえにある温度では溶鉄中の Si の増加速度は

$$d[\text{Si}]/dt = k(\text{SiO}_2) \dots\dots\dots (2)$$

である。しかし本実験では銑滓の量は溶鉄に対し著しく多いので、この反応で SiO₂ はほとんど変化がないゆえ一定塩基度銑滓では (SiO₂) は一定とみなすことができるので

$$d[\text{Si}]/dt = k' \dots\dots\dots (3)$$

となる。Fig. 2 で直線の変化を示すもの、またある時間経過後直線の変化を示しているのので、この関係は成立している。そして銑滓の N_(SiO₂) と d[Si]/dt との関係を示す Fig. 3 でも直線の関係となるので、この範囲の塩基度では SiO₂ の還元反応速度は (2) 式が適用され、速度恒数は同じ値をとり反応機構は変わらないと考えられる。そして、各温度に対しその速度恒数を求めて Arrhenius の式を用い見掛けの活性化エネルギーを求めると 46 kcal/mole となった。著者は珪酸の炭素飽和溶鉄による還元の活性化エネルギーは 120 kcal/mole であることを先に報告した⁵⁾。また CaO-SiO₂-Al₂O₃ 銑滓中の SiO₂ の炭素飽和溶鉄による還元実験を J. CHIRMAN⁶⁾ ならびに R. G. Ward⁷⁾ が報告し、その活性化エネルギーはおおの 130 kcal/mole および約 40kcal/mole と述べている。なお J. O'M. BOCKRIS⁸⁾ は溶融珪酸、CaO-SiO₂ 系溶融体の粘性に関する研究において、活性化エネルギーを珪酸に対し 130 kcal/mole、CaO 30~60% の CaO-SiO₂ 系銑滓に対し 42~45kcal/mole と述べ、SiO₂ に CaO が入ると Si-O

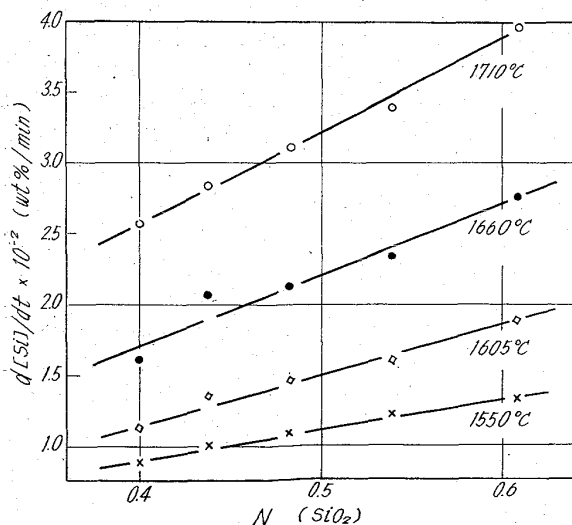


Fig. 3. The rate of increase of silicon in iron melt v. s. mole fraction of silica in CaO-SiO₂ melts.

の結合が弱くなり、CaO の量が増すと SiO₂ の網目構造は切断されて、CaO 30~60% では小型の discrete iron となつているため活性化エネルギーが小さいと説明している。SiO₂ の還元ということは、Si から O を引きはなすことゆえ、このような Bockris の考え方を引用すると、珪酸より CaO-SiO₂ 溶体は著しく還元しやすくなり、前記のような活性化エネルギーの低下を示すこと、および Fig. 3 のように還元速度がこの実験の範囲の塩基度の鉄滓では同じ値を示すことは妥当と考えられる。

4. 総括

1. 炭素飽和溶鉄による塩基度 0.6~1.4 の CaO-SiO₂ 系鉄滓の SiO₂ の還元実験を、Ar ガス気流中で、温度 1550~1710°C の範囲で行なつた。

2. CaO/SiO₂=0.6 および 0.8 では、SiO₂ 還元による鉄滓中の Si 増加量は時間とともに直線的に増加する。

3. 各温度について、反応速度と鉄滓中の SiO₂ のモル分率の間には、直線関係を示すので

$$(SiO_2) + C = Si + CO \dots\dots\dots(1)$$

なる反応においては

$$d[Si]/dt = k(SiO_2) \dots\dots\dots(2)$$

なる速度式が SiO₂ の還元に適用され、この速度恒数より見掛けの活性化エネルギーを求めると、46 kcal/mole となつた。

4. この値は Bockris などの CaO-SiO₂ 系鉄滓の粘性における活性化エネルギーの解釈を引用すると、この SiO₂ の還元の値は妥当なものと考えられる。

文 献

- 1) J. TAYLOR: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 201 (1963), p. 67.
J. TAYLOR: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 202 (1964), p. 420.
- 2) E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 1265.
- 3) 吉井, 谷村: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 370.
- 4) 吉井, 谷村: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1345.
- 5) 吉井, 勝藤: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 274.
- 6) J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959), p. 888
- 7) R. G. WARD: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 198 (1960), p. 393.
- 8) J. O'M. BOCKRIS: Trans. Faraday Soc., 51 (1955), p. 1734.

(98) CaO-Al₂O₃ 系スラグの還元精錬作用とその効果
(高級鋼溶製におけるスラグの役割について-I)
大同製鋼, 中央研究所

○加藤 剛志

Reducing Action of CaO-Al₂O₃ Slag Upon the Molten Steel and Its Effect on the Steel Quality.

(On the role of slags in melting of high grade steels-I)

Kōsī KATO

1. 緒言

非金属介在物の数, 大きさ, 種類などを調整することによって高級鋼の品質向上を図ることを目標とし, その溶製過程において慣用スラグよりも精錬効果の大きな特殊スラグを利用することについて検討を始めた。

本報告には CaO-Al₂O₃ (-CaF₂-Na₂CO₃)¹⁾ を基本配合とする 2, 3 の造滓剤を各種の坩堝の中の溶鋼に添加し, このような特殊スラグのいわゆる還元精錬的な作用, すなわち, 溶鋼に対する脱硫および脱酸作用について追跡し, また, それが鋼中非金属介在物の存在状態その他におよぼす影響について調べた実験の結果を述べる。

2. 実験方法

Table 1 に示すような溶解母材をそれぞれ, 約 4kg 用いて実験用高周波大気誘導炉 (500 kC, 10kW) により, 大気中で溶解し, 溶け落ちてから, それぞれ, 表に示すような組成をもつ特殊スラグを 300~500g ずつ溶鋼表面に添加し, 湯面を完全にカバーして約 20min 間保持してから切電してそのまま, 坩堝内凝固させた。その間, 適宜, 一端にスポイトを取り付けた内径約 6mm の不透明石英管でもつてその先端がスラグ層を通過して溶鋼表面から約 5cm の深さに達するまでスポイトを押えながら排気し, スラグを周囲に排除しつつ吸上試料を採取した。また, サンプルングの前後に白金熱電対により溶鋼温度を測定した。Table 1 に溶製した材料および

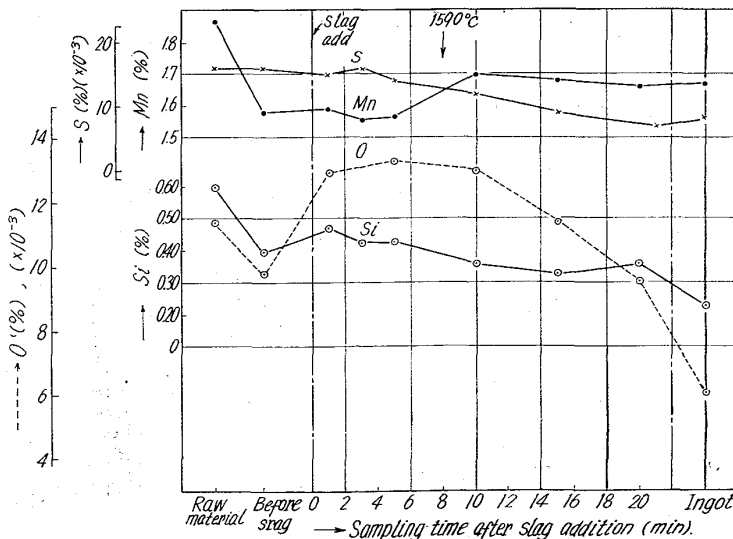


Fig. 1. Change of chemical composition during CaO-Al₂O₃ slag treatment in MgO crucible.