

(104) Pb-Cd 合金—溶融塩によるスラ  
グ—メタル間反応のモデル実験

名古屋大学, 工学部

工博 森 一美・畑中 恣

○大 野 勇 一

茂 木 徹 一

Model Studies of Slag-Metal Reactions by  
Pb-Cd Alloy-Salt Systems.

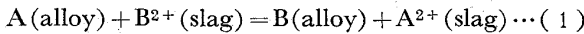
Dr. Kazumi MORI, Tsutomu HATANAKA,  
Yūichi ŌNO and Tetsuichi MOTEGI.

1. 緒 言

著者らは昨年春の本会講演大会において, スラグ—メタル間の反応速度を表わす数式モデルを報告したり。実際のスラグ—メタル系についてこの数式の詳細な検討を行なうことは現在のところほとんど不可能と考えたので, 今回スラグ—メタルのモデル系に Pb-Cd 合金—溶融塩を取りあげ, 平衡論的および速度論的実験を行なった。

2. 数式モデル

スラグ(溶融塩)—メタル間の反応は



のような置換反応である。メタルおよびスラグ中の各成分の濃度を  $C', C''$  [mole/cm<sup>3</sup>], 界面における濃度を  $C'_i, C''_i$  [mole/cm<sup>3</sup>], 物質移動係数を  $k', k''$  [cm/sec] で表わし, また平衡恒数を  $m = (C''_A/C'_A \cdot C''_B)$  とする。物質移動が律速であるとすれば, 単位界面積あたりの移動速度  $\dot{n}/A$  [mole/cm<sup>2</sup>·sec] は

1) A 移動律速

$$\dot{n}/A = k'_A(C'_A - C''_A/m C''_B) \dots (2)$$

2) A<sup>2+</sup> 移動律速

$$\dot{n}/A = k''_A(m C'_A C''_B - C''_A) \dots (3)$$

3) A, A<sup>2+</sup> 移動律速

$$\frac{\dot{n}}{A} = \frac{C'_A - C''_A/m C''_B}{1/k'_A + 1/m k''_A C''_B} \dots (4)$$

4) A, A<sup>2+</sup>, B<sup>2+</sup> 移動律速

$$\frac{\dot{n}}{A} = K''_A \left( \frac{\xi - \sqrt{\xi^2 + 4\eta}}{2} \right)$$

$$\left. \begin{aligned} \xi &= \frac{k'_A k''_B}{k''_A^2} \left( \frac{k''_A}{k''_B} C'_A + \frac{k''_A}{k'_A} C''_B + \frac{1}{m} \right) \\ \eta &= \frac{k'_A k''_B}{k''_A^2} \left( \frac{C''_A}{m} - C'_A C''_B \right) \end{aligned} \right\} \dots (5)$$

4) の場合, 界面の B<sup>2+</sup> 濃度  $C''_{B_i}$  を与える式は

$$\frac{1/k'_A}{C'_A/k''_B - C''_B/k'_A + 1/m k''_A} = C''_{B_i} + C''_B$$

$$\frac{(C''_A/k''_B + C''_B/k'_A)/m}{C'_A/k''_B - C''_B/k'_A + 1/m k''_A} = 0 \dots (6)$$

ここで

$$C'_A/k''_B \ll C''_B/k'_A \text{ または } C'_A/k''_B \ll 1/m k''_A \dots (7)$$

および

$$C''_A/k''_B \ll C''_B/k'_A \dots (8)$$

が満足されるときは

$$C''_{B_i} \approx C''_B$$

になり, これは 3) の A, A<sup>2+</sup> 移動律速のための条件である。

さらに (7), (8) のほかに

$$C''_B/C'_A \gg 1/m k''_A \dots (9)$$

が満足されるときは 1) の A 移動律速になり, 逆に

$$C''_B/C'_A \ll 1/m k''_A \dots (10)$$

が満足されるときは 2) の A<sup>2+</sup> 移動律速になる。

A, A<sup>2+</sup> 移動律速の条件 (7), (8) 式は  $C''_B$  が  $C'_A$ ,

$C''_A$  に比べて高いほどよい近似で満足されるが, この場合には, (1) のような置換反応でも一つの溶質の物質移動として問題を扱うことができる。

本研究のねらいは (1) の反応速度が (2)~(5) 式によりどのように表わされるかをみようとするものである。

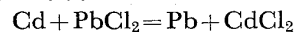
3. 実験方法および試料

メタルとして Cd < 10 mol% の Cd-Pb 合金を用い, 塩としては KCl+LiCl の共晶塩 (KCl 54.5%, LiCl 45.5%, m.p. 360°C) を溶剤とし, PbCl<sub>2</sub> CdCl<sub>2</sub> を反応物質とした。大部分の実験は KCl+LiCl 90%, PbCl<sub>2</sub> + CdCl<sub>2</sub> 10% で行なった。なおメタルは 100 g, 塩は 30 g を用いた。るつぼにはガラス質, うわぐすり付きのものはわずかではあるが溶融塩に浸食されるので, すべてシントームライト質のものを用いた。反応管内にはメタルの酸化を防ぐため 200 cc/min の割合で窒素ガスを流した。平衡実験, 速度実験とも浴は石英棒で攪拌し, この場合の攪拌棒の回転速度は周波数変換装置により一定に保った。なお本実験の条件下では Cd が比較的少なく, また塩には溶媒として KCl+LiCl を用いたため溶融塩中の metall nebel (金属霧) は無視できた。試料の分析は EDTA 滴定法によりキシレノールオレンジを指示薬として行なった。

4. 平衡実験

メタルと塩を溶かしたるつぼを反応管内の所定の位置におき, 250 rpm で浴を攪拌しつつ所定の温度に 30min 保って平衡させた。分析試料は偏析を防ぐためメタルは 3 mm 石英管で吸上げ, また塩はステンレス鋼棒に付着させて採取した。実験は 500, 550 および 600°C の各温度で行なった。

本系の平衡は



$$K' = C_{Pb} \cdot C_{CdCl_2} / C_{Cd} \cdot C_{PbCl_2} \dots (11)$$

$$\text{または } K'' = \gamma_{Pb} \cdot N_{Pb} \cdot C_{CdCl_2} / \gamma_{Cd} \cdot N_{Cd} \cdot C_{PbCl_2} \dots (12)$$

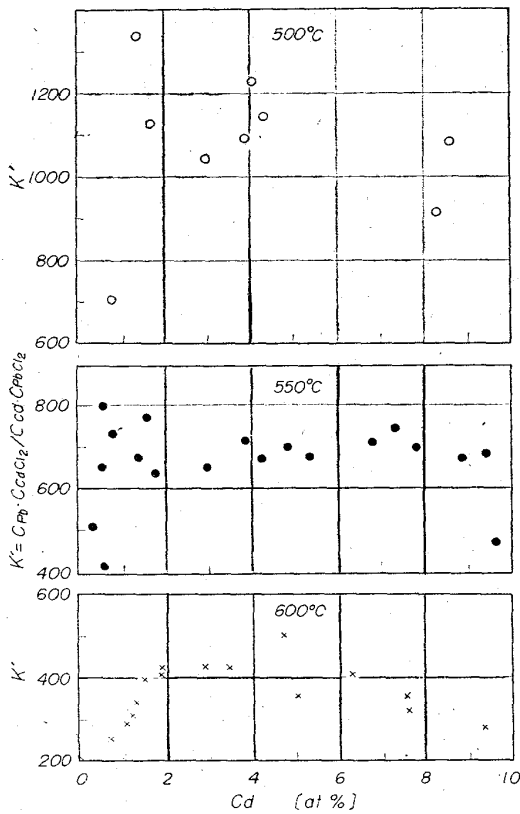


Fig. 1. Pb-Cd equilibrium under salts with KCl and LiCl as solvents.

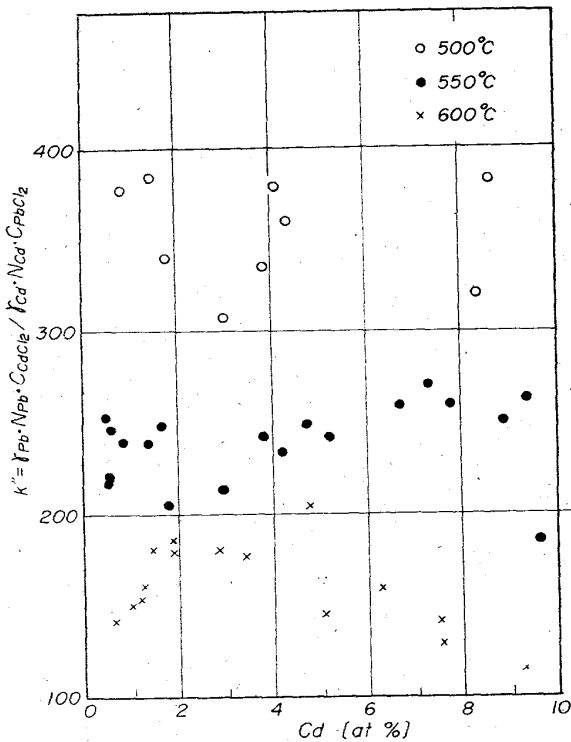


Fig. 2. Equilibrium index in consideration of the activities of Cd and Pb.

で示される。Fig. 1 に  $K'$ , Fig. 2 に  $K''$  を示した。Pb-Cd 系の  $a_{Pb}$ ,  $a_{Cd}$  は TAYLOR<sup>2)</sup>, ELLIOTT<sup>3)</sup>,

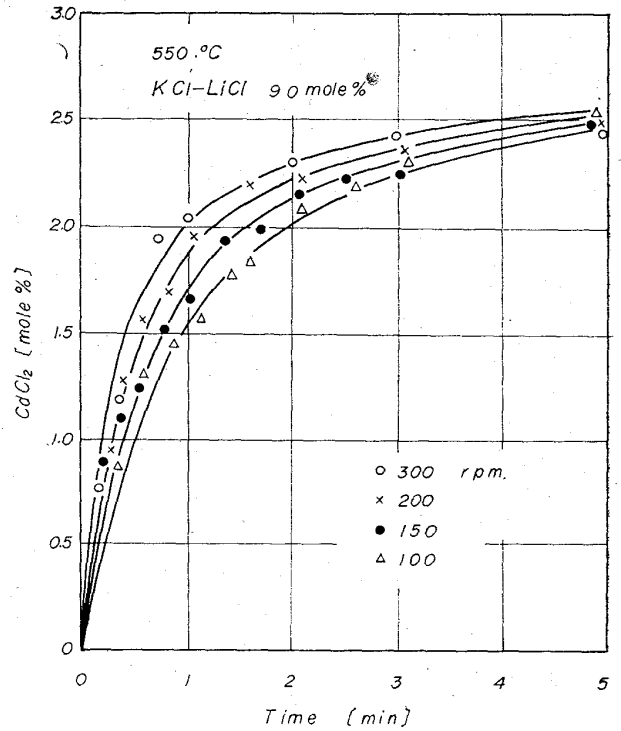


Fig. 3. Effect of stirring on the rate of cadmium oxidation.

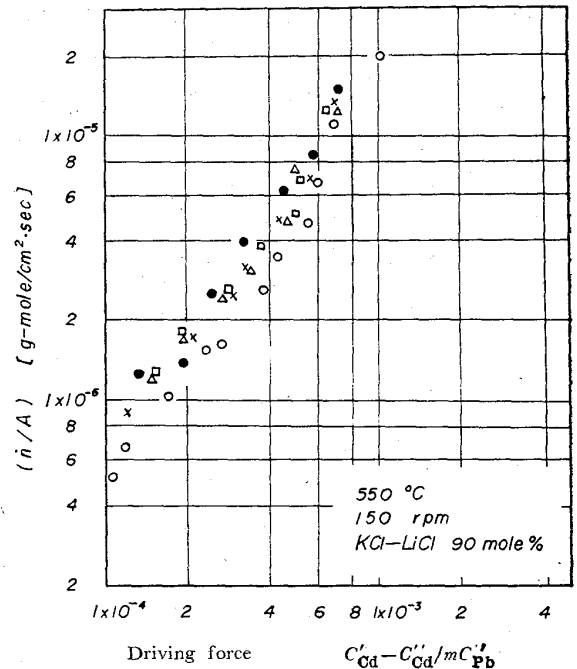


Fig. 4. Reaction rate plotted against the driving force. (I)

幸塚ら<sup>4)</sup>の測定値が一致しているが、ここでは広い温度範囲で測定している TAYLOR の値をとった。なお Fig. 2 で示される平衡指数を平均し、温度との関係を求めると  
 $\log(a_{Pb} N_{CdCl_2} / a_{Cd} N_{PbCl_2}) = 2,150/T - 0.205 \dots (13)$   
 となる。

### 5. 速度実験

Pb と KCl+LiCl+PbCl<sub>2</sub> 塩を溶かしたるつぼを反

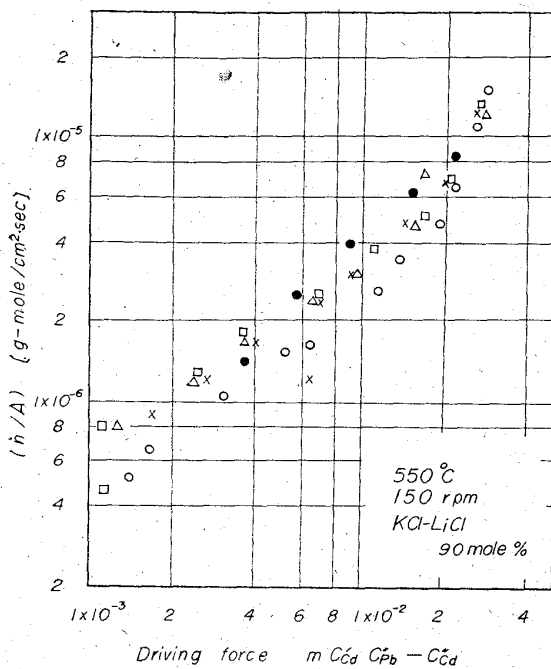


Fig. 5. Reaction rate plotted against the driving force. (II)

応管内に入れ、所定の温度になり次第浴の攪拌を始める。ついでメタル中 2 mol% に相当する量の Cd を投入して時間の原点とし以後約 30 sec ごとに塩の試料をとり約 10min 間実験する。温度は 550°C とした。

Fig. 3 は rpm 100, 150, 200, 300 で、反応速度におよぼす回転数の影響をみたものである。明らかに回転数の増加とともに反応速度は高くなっており、物質移動律速の一つの証拠を得た。

つぎに rpm 150 において実験をくり返した。反応の driving force として

$$(2) \text{式から } C'_{Cd} - C''_{Cd} / m C''_{Pb}$$

$$(3) \text{式から } m C'_{Cd} C''_{Pb} - C''_{Cd}$$

をとり、それと速度の関係を Fig. 4, 5 に示した。反応がもしも Cd または  $Cd^{2+}$  の一成分だけの律速であるとすれば(2)式または(3)式からみて Fig. 4 または Fig. 5 の関係が 45° の傾きをもつ一つの直線で表わされるはずである。両方の図を比較してみると、Fig. 5 がこの条件を満足しているようである。これから本系は  $Cd^{2+}$  の塩中の移動が律速であると考えられる。なお、driving force が小さくなるとメタル中 Cd の律速の影響がはいつてくるものと思われるがこれについては今後の検討が必要である。

## 6. 結 言

1) KCl+LiCl 90%, PbCl<sub>2</sub>+CdCl<sub>2</sub> 10% をふくむ溶解塩と Pb+Cd (<10 mol%) 合金の反応系につき 500, 550 および 600°C において平衡実験を行ない、その結果(13)式の平衡指数を得た。

2) つぎに、メタル中 Cd の酸化方向への速度実験を行ない、攪拌の強さが反応速度にかなりの影響をもち、物質移動律速が検証された。律速段階は  $Cd^{2+}$  の塩中の移動であることが推定された。

## 文 献

- 1) 森, 大野: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 796
- 2) N. W. TAYLOR: J. Amer. Chem. Soc., 45 (1923) 12, p. 2865
- 3) J. F. ELLIOTT and J. CHIPMAN: Trans. Faraday Soc., 47 (1951), p. 138
- 4) 幸塚, 森山: 日本鉱業会誌, 80 (1964) 9, p. 887

## (105) 脱酸速度におよぼすルツボ材の影響について

(脱酸速度の研究—VI)

日本鋼管, 技術研究所

○川和高穂・大久保益太・笹島保敏

金属材料技術研究所 工博 郡司 好喜

Effects of Crucibles Materials on the Rate of Deoxidation.

(Kinetic research on deoxidation of steel—VI)

Takaho KAWAWA, Masuta OKUBO,

Yasutoshi SASAJIMA and Dr. Yoshiki GUNJI.

## 1. 緒 言

前報<sup>1)~6)</sup>までに工学的に利用されている単独脱酸, および複合脱酸の脱酸剤の配合, および鋼浴温度による影響を研究してきたが, さらに1次介在物の浮上分離機構が明らかとなれば, 清浄な鋼の製造方法も自から示されるわけである。前報までの実験において1次介在物の組成が異なると, その浮上分離定数が異なり, しかも例えば Mn と Si による共同脱酸では脱酸 1min 以後の1次介在物が, 同じ時期の Si 脱酸に比較して小さいにもかかわらず速い浮上分離を示すこと, さらに W.A. FISCHER<sup>7)</sup>からも CaO-CaF<sub>2</sub> ルツボでは SiO<sub>2</sub> ルツボにおけるよりも Si 脱酸速度が速いことを述べていることを等を考慮すると, 1次介在物の浮上分離が単に物理的な浮上だけでは説明がつかないと考えられる。そこで本実験は特に1次介在物の浮上分離機構を明らかにする一端として, 従来使用してきた MgO ルツボの他に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO-CaF<sub>2</sub> の各ルツボを用いて, Si 単独脱酸, および Al 単独脱酸を行なつて脱酸過程を調べた。その結果1次介在物の浮上分離機構の一端を明らかにすることができた。

## 2. 実験方法

実験装置は前報で用いた 30 kC の高周波炉である。溶解ルツボとして, 従来の MgO ルツボの他に, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO-CaF<sub>2</sub> (20%) を撰んだ。ルツボの寸法はすべて一定で, 内径 85 mm φ で深さ 250 mm である。MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ルツボは市販のもので, おおの MgO >97%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >98% である。SiO<sub>2</sub> ルツボは不透明石英 (SiO<sub>2</sub> >98%) である。CaO-CaF<sub>2</sub> (20%) は試薬一級の焼石灰 CaO とホタル石 CaF<sub>2</sub> をおのおの 1 mm φ 以下に破碎し, CaO 80%, CaF<sub>2</sub> 20% を混合, 1600°C × 1hr 空焼成し, 少量のエチルシリケートをバインダーとしてルツボに成形後再び 1600°C × 1hr 焼成してルツボに成形した。各ルツボにおいて電解鉄を大気溶解