

Fig. 5. Comparison of the X-ray diffraction patterns  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe} + \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  with various temperature. (by Fe  $K\alpha$ )

には出なかつた。これらの試料を顕微鏡観察してみると還元により析出した  $\alpha$ -Quartz は Fe のように  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  から分離しにくく、大部分は  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  粒子の中心に包みこまれる状態で存在していた。以上の結果から推察すると  $\text{Fe}_2\text{-SiO}_4$  は還元により Fe と  $\text{SiO}_2$  とに分解されるが、 $\text{SiO}_2$  は  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  から分離しにくい。従つて  $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$  のような物質が還元過程の途中で存在し最終的には  $x=y=2$  に近づくものと考えられる。Fig. 1-(a) で還元が 80% 以上進まなかつたのはこの  $x, y$  が 2 に近づくと  $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$  の還元が起こりにくくなることによるものと考えられる。

Fig. 5 は  $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$  の 1 例と考えられる物質の X 線回折図である。  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加した試料については X 線回折および顕微鏡観察の結果、700°C の試料では  $\text{SiO}_2$  が存在せず、Mullite のような物質が生成していた。そして高温になると  $\alpha$ -Quartz がやはり  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  に包まれる形で存在していた。NiO については X 線回折の結果 NiO がほとんど未還元のまま残っていた。しかし回折線は還元前よりも純粋な NiO の回折線に近づいていた。飯田らは NiO は単独の場合約 200°C 以上で水素により還元されるが、添加物によつてこの還元開始温度は変化すると報告<sup>9)</sup>している。本実験の場合 NiO は固溶体を作っている<sup>1)</sup>と考えてよいので、この固溶体は 800°C では還元されにくいものと考えられる。

#### 4. 結 言

合成した  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  および  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  に各種酸化物を添加した試料について水素による還元実験を 700~850°C の温度範囲で行なつた。その結果次のことが明らかとなつた。

1) 水素による  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  の還元開始温度は各種添加物を加えることにより多少異なるが、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  単味の場合 600~650°C であると考えられる。

2)  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  は水素によりかなり速みやかに還元されるが、ある程度還元が進むと還元により生成した  $\text{SiO}_2$  によつて還元反応が妨げられる。

3)  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  の水素還元は初期段階においては McKEWAN の反応速度式によく適合した。

4) 還元の活性化エネルギーとしては  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  単味の場合は約 45 kcal/mol  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  と共存する場合は 23 kcal/mol または 30 kcal/mol という値が得られた。

5)  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  の還元機構としては水素による場合、まず Fe と  $\text{SiO}_2$  とに分解されるが、 $\text{SiO}_2$  は  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  から分離しにくいのために  $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$  なる物質を作り、完全に Fe と  $\text{SiO}_2$  とに分離されにくい。

#### 文 献

- 1) 藪輪, 山田, 鳥居: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 246
- 2) 藪輪, 山田, 加藤: 鉄と鋼, 51 (1965) 13, p. 2309
- 3) 足立, 岩本, 北村: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 542
- 4) 宮下, 西川: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 552
- 5) SMITHELLS: Metals Reference Book, p. 634
- 6) 芝: 物理定数表, p. 15, 岩波書店
- 7) 吉木: 鋳物工学, p. 663, 技報堂
- 8) W. M. McKEWAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 2
- 9) 飯田, 島田: 名工試報告, 9 (1960) 2, p. 74

### (102) 炭素飽和溶鉄による CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> 系鋳滓の SiO<sub>2</sub> の還元

北海道大学, 工学部

吉井周雄・〇谷村 亨

The Silica Reduction between CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> and Carbon-Saturated Iron.

Chikao YOSHII and Toru TANIMURA.

#### 1. 緒 言

メタルとスラグの反応の中で Si の挙動は興味ある問題の一つである。今までに反応の速度論的研究は、いくつかの段階が考えられ、論ぜられてきた<sup>1)2)</sup>しかし  $\text{SiO}_2$  の還元反応を適確に理解するには十分な結論に達し得ていない。筆者らは広範な基礎的研究の上でこの  $\text{SiO}_2$  の還元機構を考察することを目的として、今までに鉄鋳石中の  $\text{SiO}_2$  の還元から出発し、CaO-SiO<sub>2</sub>系およびCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系スラグについて  $\text{SiO}_2$  の還元反応を研究してきた<sup>3)~6)</sup>。その結果、研究されたスラグ組成域において、比較的  $\text{SiO}_2$  の濃度が低い範囲では、炭素飽和溶鉄による  $\text{SiO}_2$  の還元速度は、スラグ中の  $\text{SiO}_2$  のモル分率に比例して速くなるが、 $\text{SiO}_2$  の濃度の高い範囲では、その還元速度はとくに 1650°C 以上で著しく増大することが認められた。

本報は CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> 系スラグについて  $\text{SiO}_2$  の還元速度を研究したもので、これを既報のスラグ系における  $\text{SiO}_2$  の還元速度と比較検討して、MgO の  $\text{SiO}_2$

Table 1. Composition of slags.

Sample	A	B	C	D
SiO <sub>2</sub> wt %	54.8	51.3	47.0	43.0
MgO wt %	11.4	10.2	10.4	10.2
CaO wt %	33.8	38.5	42.6	46.8
CaO/SiO <sub>2</sub>	0.62	0.75	0.91	1.09
CaO+MgO/SiO <sub>2</sub>	0.83	0.95	1.13	1.33
N (SiO <sub>2</sub> )	0.508	0.474	0.435	0.397

還元におよぼす影響を調べようとしたものである。

2. 実験装置および方法

炭素飽和溶鉄によるCaO-MgO-SiO<sub>2</sub>系スラグのSiO<sub>2</sub>の還元速度を調べるため、あらかじめ所定温度で炭素を飽和させ鉄約 2.7g とその約 4 倍量のスラグとを黒鉛ルツボで反応させた。装置、ルツボの形状、スラグおよび炭素飽和鉄試料の作成法、ならびに実験方法などは既報<sup>4)</sup>のようである。ただ実験方法において、今までは所定反応温度に達している溶鉄上にスラグが投下されるため、溶鉄の温度が若干低下をきたし、その結果、SiO<sub>2</sub>の還元速度が反応開始初期におくれを生じていた。本報においてはスラグ投下直前の温度はいずれも所定温度より 50°C 高く保持して、実験開始時から所定温度に保たれるようにした。スラグに使用した MgO は、化学的最純の試薬を用いた。合成スラグの化学組成は Table 1 に示した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1, 2, 3 および 4 に 10% MgO における各反応温度の SiO<sub>2</sub> の還元状態を示した。本実験においては、上述のようにスラグ投下による反応初期の還元速度のおくれはほとんど観察されず、各反応温度でいずれのスラグ組成も還元速度の直線関係が得られた。10% MgO スラグでは、スラグの SiO<sub>2</sub> の濃度が高くなるほど SiO<sub>2</sub> の還元速度は速くなっている。著者らの炭素飽和溶鉄とスラグの一連の反応実験においては、溶鉄の量に比較してスラグの量が著しく多いので（反応時間内ではスラグ組成の変化は無視され、SiO<sub>2</sub> の還元速度は N<sub>(SiO<sub>2</sub>)</sub> に比例すると考えられた。

$$d[\text{Si}]/dt = k(\text{SiO}_2) \dots\dots\dots (1)$$

しかし、Fig. 5 に示すように、N<sub>(SiO<sub>2</sub>)</sub> の値が大きくなると SiO<sub>2</sub> の還元速度は直線的比例関係から著しく偏倚してくる。そこでこれをたとえば 1600°C について N<sub>(SiO<sub>2</sub>)</sub> のかわりに a<sub>(SiO<sub>2</sub>)</sub> を考慮すると、SiO<sub>2</sub> の還元速度は a<sub>(SiO<sub>2</sub>)</sub><sup>2)</sup> との間に直線関係が得られる。したがってこの偏倚は明らかに a<sub>(SiO<sub>2</sub>)</sub> の著しい増大のためである。

(1) 式の関係が成立する領域において、速度恒数 k をもとめ、見かけの活性化エネルギーをもとめると約 68 kcal/mol となり、この値は既報の CaO-SiO<sub>2</sub> 系および CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系スラグのおおの 45 および 55 kcal/mol と比較して大きい値である。

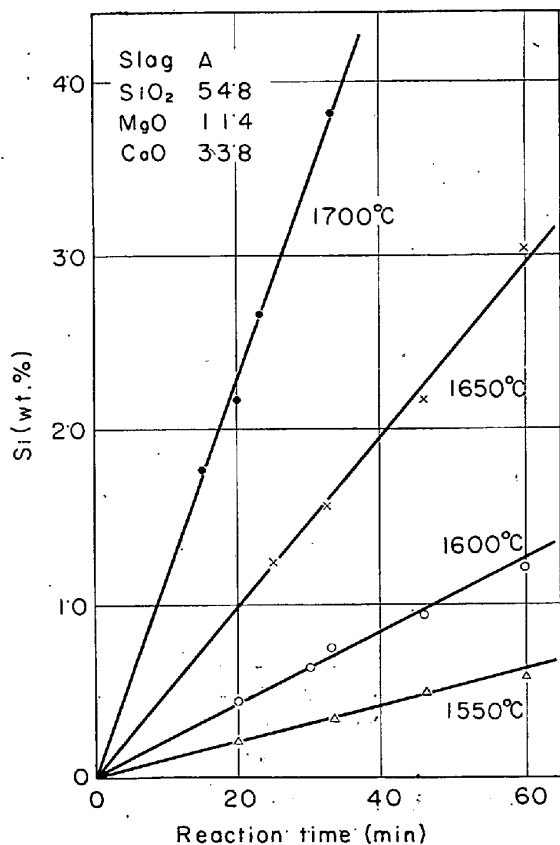


Fig. 1. Increase in silicon content of carbon-saturated iron melts with time, when reacting with CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> melts.

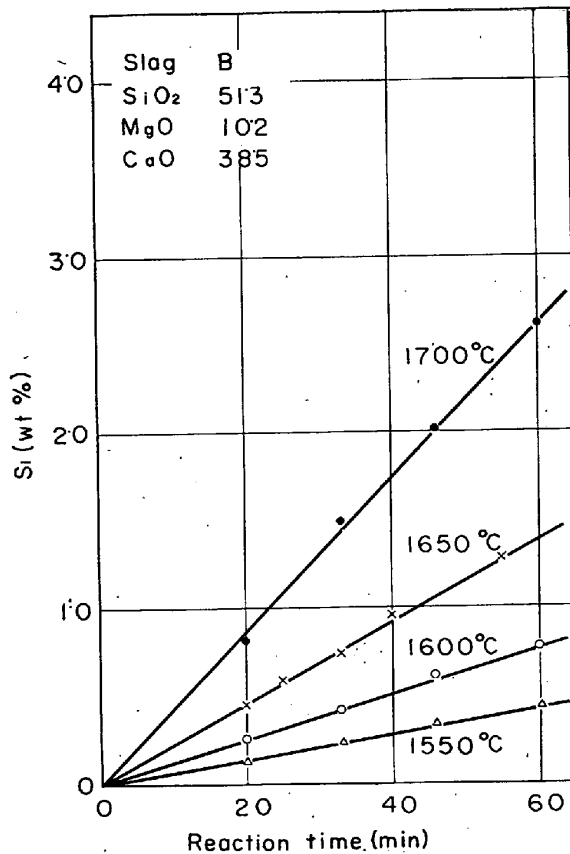


Fig. 2. Increase in silicon content of carbon-saturated iron melts with time, when reacting with CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> melts.

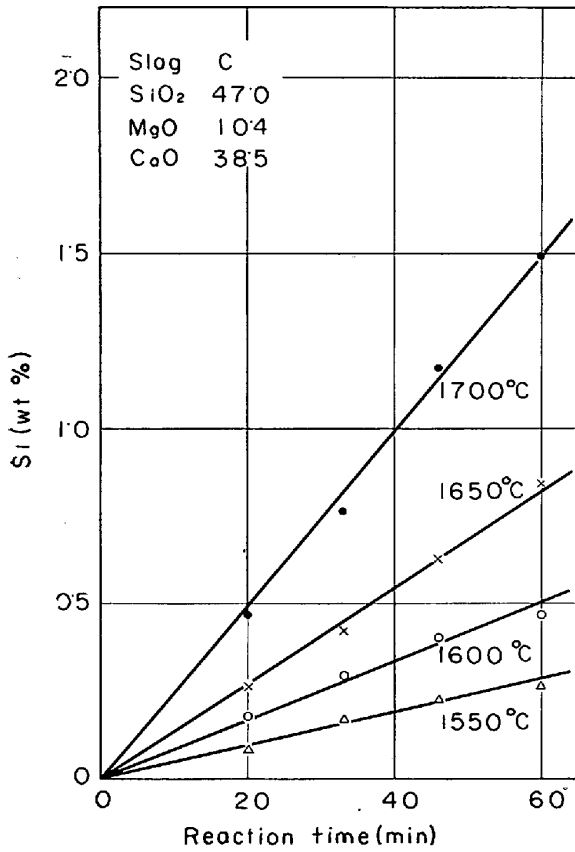


Fig. 3. Increase in silicon content of carbon-saturated iron melts with time, when reacting with CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> melts.

また、SiO<sub>2</sub> 約 50% スラグで SiO<sub>2</sub> の還元速度を比較すると CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグがもつともおそく、これに Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 10% 添加したスラグがもつとも速い。この傾向は SiO<sub>2</sub> 約 43% スラグについても観察されるがこの場合は MgO 10% 添加スラグがもつともおそい。しかし、いずれの場合も CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグとこれに MgO 10% 添加したスラグとでは SiO<sub>2</sub> の還元速度に著しい差は観察されないが、10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加スラグの速度は著しく速い。

これらの事実は、スラグの物理的性質が著しく SiO<sub>2</sub> 還元速度に影響をおよぼしていることが想像され、この点に関しては、スラグの粘性に関する文献<sup>8)</sup>は、著者らに多くの暗示を提示してくれる。

SiO<sub>2</sub> に CaO を添加することは、強固な正四面体の SiO<sub>2</sub> ネットワークが著しく切断あるいは弱められる。そしてこの二成分系にさらに Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が添加される時は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO の比が小さければ、正四面体の Al-O 配位は同じ正四面体の Si-O 配位と同形で、ネットワーク形成イオンは Si+Al と考えられ、とくに SiO<sub>2</sub> の濃度が高まると SiO<sub>2</sub> の還元は温度依存性を増してくる。また MgO の添加は MgO はスラグ中で CaO と類似の挙動を示すけれども SiO<sub>2</sub> のネットワークの切断力は CaO より塩基性が弱いので CaO ほど著しくないことが考えられる。これらのスラグの物性が影響して SiO<sub>2</sub> 還元の活性化エネルギーは CaO-SiO<sub>2</sub> 2成分系より、これに Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> あるいは MgO を添加したスラグのほうが高くな

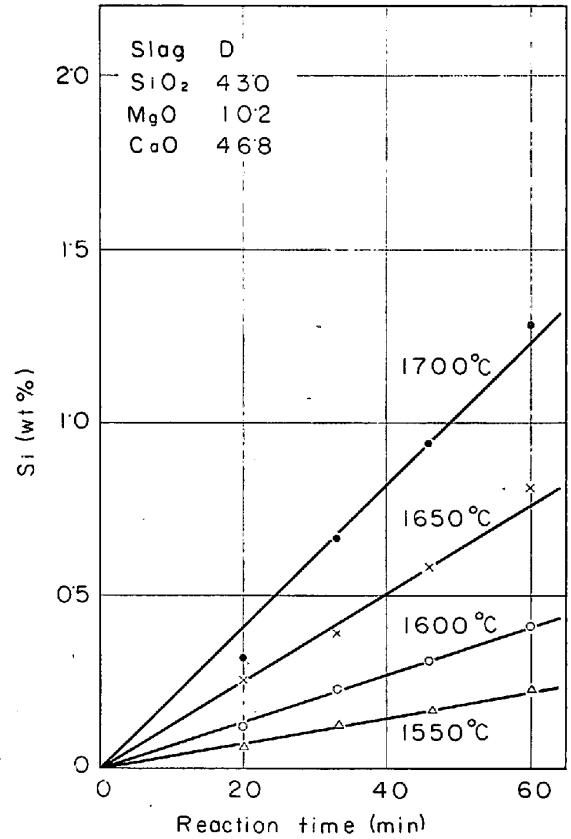


Fig. 4. Increase in silicon content of carbon-saturated iron melts with time, when reacting with CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> melts.

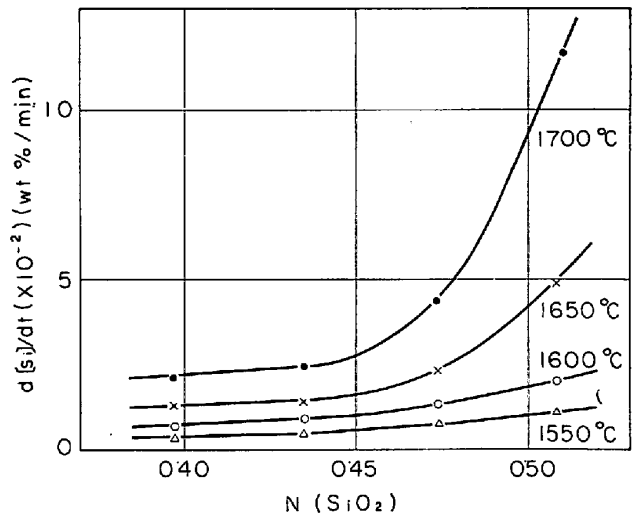


Fig. 5. The rate of increase of silicon in iron melts vs. mole fraction of silica in CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> melts.

ると考えられる。

#### 4. 結 言

- (1) 炭素飽和溶鉄による SiO<sub>2</sub> の還元実験を Ar ガス気流中で 1550°~1700°C の範囲で CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系スラグを使用して行なった。
- (2) SiO<sub>2</sub> 還元による溶鉄への Si の増加量は時間

とともに直線的に増加する。

(3) SiO<sub>2</sub> の還元速度は同一 SiO<sub>2</sub> 濃度のスラグでは CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグと比較的類似性を示すが、SiO<sub>2</sub> 還元の活性化エネルギーは CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグより大きい。

文 献

- 1) E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 1265
- 2) J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 233 (1965), p. 1539
- 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, 谷村: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 833
- 6) 吉井, 谷村: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1823
- 7) J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 233 (1965), p. 415
- 8) E. T. TURKDOGAN: Ceramic Bulletin, 39(1960) p. 682

(103) スラグ-溶鉄間の元素の置換反応について

日本鋼管, 技術研究所

○宮下 芳雄・西川 勝彦

Exchange Reaction of Elements between Slag and Molten Iron.

Yoshio MIYASHITA and Katsuhiko NISHIKAWA

1. 緒 言

スラグ-溶鉄間の物質移動の研究のために、放射性同位元素による置換反応を利用する方法が有用であることは C. WAGNER によつてすでに指摘されている<sup>1)</sup>が、これを実際に使った研究はいまだ数少ない。また放射性同位元素を用いて、スラグ-溶鉄間の置換反応を研究した例<sup>2)</sup>も少なく、スラグに安定な坩堝を得ることが容易でないため、置換反応そのものについての研究もあまり行なわれていない。

著者らは脱酸時における溶解酸素の挙動の研究において、溶鉄中の SiO<sub>2</sub> 介在物としての Si と金属状 Si は置換しないが、FeO-MnO 介在物の Mn と金属状 Mn は置換することをすでに明らかにした<sup>3)</sup>。今回はスラグを浸透させない高純度焼結マグネシヤ坩堝を用い、FeO-MnO スラグと溶鉄間の Fe, Mn の置換および CaO-SiO<sub>2</sub> スラグと溶鉄間の Si の置換について実験を行なった。

2. 実験の方法

2.1 FeO-MnO スラグと溶鉄間の Fe, Mn の置換

1.2 kg の電解鉄を内径 53 mm の高純度焼結マグネシヤ坩堝(西村工業製, MG-12)に入れ、その外側を黒鉛円筒で覆い、アルゴンガスを吹きつけながら出力 15kW 30 kC の高周波誘導炉で溶解して Mn 5.5g を溶鉄へ添加し、続いて FeO と MnO をそれぞれ 50 wt% 含んだ混合粉末 (slag[1])を上部へ添加して溶鉄温度を 1650

Table 1. Amount and specific activity of added slags.

Heat No.		1	
Slag[1] (inactive)	Amount (g)	50.0	
	Composition (wt%)	FeO	50
		MnO	50
Slag[2] (active)	Amount (g)	4.10	
	Specific activity (μc/mg)	Fe	1.54 × 10 <sup>-1</sup>
		Mn	1.97 × 10 <sup>-2</sup>

Table 2. Amount and specific activity of added slags.

Heat No.		2	3	4	
Slag[1] (inactive)	Amount (g)	25.2	31.2	28.7	
	Composition (wt %)	CaO	53	42	32
		SiO <sub>2</sub>	47	58	68
Slag[2] (active)	Amount (g)	4.47	3.39	3.11	
	Specific activity of Si (μc/mg)	3.95 × 10 <sup>-2</sup>	3.50 × 10 <sup>-2</sup>	3.46 × 10 <sup>-2</sup>	

±10°C に保った。さらに 15 min 後に、原子炉で照射した同一組成の少量の混合粉末 (slag[1]) をスラグに添加し、石英管にて約 10sec 間攪拌後、所定の時間ごとに鉄試料を採取し、その試料中の Fe および Mn の比放射能(単位重量あたりの放射能の量)の時間変化より、置換反応速度を求めた。FeO, MnO を原子炉で照射すると放射性同位元素 <sup>59</sup>Fe (半減期 45.1 day), <sup>55</sup>Fe (3.0 year) および <sup>56</sup>Mn (2.58 hr) を生ずるが、使用したこれらの量および比放射能を Table 1 に示す。採取した鉄試料をいつたん HNO<sub>3</sub> で溶解して Fe, Mn を Fe(OH)<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> の形でとりだし、その放射能と重量よりそれぞれの比放射能を決定した。Fe(OH)<sub>3</sub> の放射能測定のさい、GM管に検出されるのはほとんど <sup>59</sup>Fe の放射能だけであるため、Table 1 に示す Fe の比放射能は <sup>59</sup>Fe に関するものである。

2.2 CaO-SiO<sub>2</sub> スラグと溶鉄間の Si の置換

1.2 kg の電解鉄を FeO-MnO スラグの場合と同じ条件で溶解し、Si 6g を溶鉄へ添加後、あらかじめスラグ化してある一定組成の CaO-SiO<sub>2</sub> スラグ (slag[1]) を上面へ添加して溶鉄温度を 1600 ± 10°C に保った。さらに 2 min 後に放射性同位元素 <sup>31</sup>Si (半減期 2.62hr) を SiO<sub>2</sub> として含む少量の同一組成のスラグ (slag[2]) を添加し、約 10sec 間石英管にて攪拌後、前実験と同様に試料を採取し、その試料中の Si の比放射能の時間変化より置換反応速度を求めた。1600°C にて液体状態を保つ範囲内でスラグ組成を変化させた 3 回の溶解を行なったが、これらの条件を Table 2 に示す。

3. 実験結果と考察

3.1 FeO-MnO スラグと溶鉄間の Fe, Mn の置換