

とともに直線的に増加する。

(3) SiO₂ の還元速度は同一 SiO₂ 濃度のスラグでは CaO-SiO₂ 系スラグと比較的類似性を示すが、SiO₂ 還元の活性化エネルギーは CaO-SiO₂ 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¹⁾が、これを実際に使つ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²⁾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 SiO₂ 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³⁾。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-SiO₂ スラグと溶鉄間の Si の置換について実験を行なつた。

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 ⁻¹
		Mn	1.97 × 10 ⁻²

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 ₂	47	58	68
Slag[2] (active)	Amount (g)	4.47	3.39	3.11	
	Specific activity of Si (μc/mg)	3.95 × 10 ⁻²	3.50 × 10 ⁻²	3.46 × 10 ⁻²	

±10°C に保つた。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 ⁵⁹Fe (半減期 45.1 day), ⁵⁵Fe (3.0 year) および ⁵⁶Mn (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 HNO₃ で溶解して Fe, Mn を Fe(OH)₃, MnO₂ 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)₃ の放射能測定のため、GM管に検出されるのはほとんど ⁵⁹Fe の放射能だけであるため、Table 1 に示す Fe の比放射能は ⁵⁹Fe に関するものである。

2.2 CaO-SiO₂ 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-SiO₂ スラグ (slag[1]) を上面へ添加して溶鉄温度を 1600 ± 10°C に保つた。さらに 2 min 後に放射性同位元素 ³¹Si (半減期 2.62hr) を SiO₂ 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 回の溶解を行なつたが、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

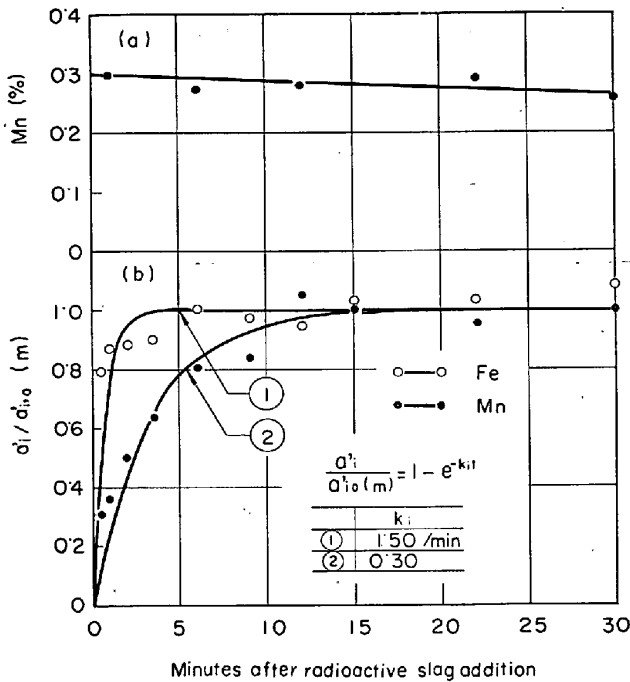
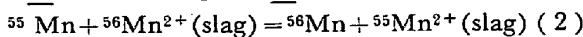
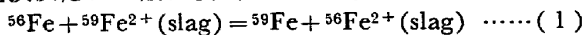


Fig. 1. Manganese content (a) and specific activity of iron and manganese (b) after radioactive slag addition.

放射性のスラグ添加後の Mn 濃度と比放射能の変化を Fig. 1 に示す. 溶鉄中の Fe および Mn の比放射能は時間とともに増加し, やがて一定の値 $a'_{Fe,0}(m)$, $a'_{Mn,0}(m)$ に達する. これらの値はそれぞれ 2.00×10^{-4} , $1.35 \times 10^{-3} \mu\text{c}/\text{mg}$ であつた. 実験に使用した放射性スラグの比放射能と重量およびスラグ溶鉄中にすでに存在する各成分の重量から, もしもスラグに添加されたこれら Fe および Mn が溶鉄中の Fe および Mn と 100% 置換した場合に期待できる比放射能を $a'_{Fe,0}(\text{cal})$, $a'_{Mn,0}(\text{cal})$ とすれば, これらの値は前述のデータを用いて計算した結果, それぞれ 2.22×10^{-4} , $1.29 \times 10^{-3} \mu\text{c}/\text{mg}$ となり, 実測値とほぼ一致した. このことは, Fe, Mn の比放射能が一定値に達したのは置換が 100% 行なわれたことを示すと同時に, 添加された放射性のスラグが坩堝壁に吸着, 吸収されることなく, そのほとんどが置換反応に寄与したことをも意味している. Fig. 1 には比放射能の値が $a'_{Fe,0}(m)$, $a'_{Mn,0}(\text{cal})$ に対する比として示されている. 使用したスラグは状態図からも本実験温度で液体であることがわかるが, 溶解時における流動性はかなりよかつた. 実験終了後に採取したスラグの分析値は FeO : 43.5, MnO : 42.1, MgO : 9.4, SiO₂ : 2.4 wt% であり, スラグラインに接する坩堝壁は 1 mm 程度溶損したが, 坩堝材中へのスラグの浸入は全く認められなかつた.

置換反応は一般に次式によつて表わされる.



ここで ^{56}Fe , ^{55}Mn は放射能をもたない通常の安定同位元素であり, ^{59}Fe , ^{56}Mn は放射性同位元素である.

スラグ-溶鉄界面においては, 同位元素間の置換平衡が

成立していると考えられるから, 界面におけるスラグと溶鉄の比放射能は等しい. したがつて, 単位時間にスラグから溶鉄へ移動する放射能の量 $\dot{n}_i(\text{tr})$ は次式によつて与えられる.

$$\begin{aligned} \dot{n}_i(\text{tr}) &= A(D''_i/\delta''_i)C''_i(a'_i - a_i^*) \\ &= A(D''_i/\delta''_i)C''_i(a_i^* - a_i) \dots\dots (3) \end{aligned}$$

ただし, A はスラグ-溶鉄の界面積, D''_i , D'_i は各成分のスラグ, 溶鉄中の拡散係数, δ''_i , δ'_i はスラグ, 溶鉄中の拡散境界層厚さ, C''_i , C'_i はスラグ, 溶鉄中の濃度 a'_i , a_i , a_i^* はそれぞれスラグ, 溶鉄中および界面の比放射能である. $t = 0$ において $a'_i = 0$ なる初期条件のもとに (3) 式をとくことにより次式を得る¹⁾.

$$(a'_i/a'_{i,0}(\text{cal})) = 1 - e^{-k_i t} \dots\dots (4)$$

ただし

$$k_i = A \frac{V''C'_i + V'C''_i}{V''C'_i V''C''_i} \frac{(D''_i/\delta''_i)C''_i(D'_i/\delta'_i)C'_i}{(D''_i/\delta''_i)C''_i + (D'_i/\delta'_i)C'_i} \dots\dots (5)$$

ここで V'' , V' はスラグ, 溶鉄の体積である.

Fig. 1 の実測値を (4) 式で近似すると $k_{Fe} = 0.025/\text{sec}$, $k_{Mn} = 0.0050/\text{sec}$ を得る.

3.1.1 Fe の置換

坩堝の内径が 5.3 cm であるため $A = 22.0 \text{ cm}^2$, 試料採取による鉄量の減少は約 100g, 溶鉄密度は $7.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ であるから $V' = (1100/7) = 157 \text{ cm}^3$, $C'_{Fe} = 7 \text{ g}/\text{cm}^3$, スラグの密度を $5.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ として $V'' = (50.0 + 4.10)/5.5 = 9.8 \text{ cm}^3$, $C''_{Fe} = (50.0 + 4.10)(1/2)(55.85/71.85)(1/9.8) = 2.1 \text{ g}/\text{cm}^3$ となる. (5) 式において,

$$V''C'_{Fe} \gg V''C''_{Fe} \dots\dots (6)$$

$$(D'_{Fe}/\delta'_{Fe})C'_{Fe} \gg (D''_{Fe}/\delta''_{Fe})C''_{Fe} \dots\dots (7)$$

とおいてもさしつかえないから, (5) 式は次のように変形される.

$$k_{Fe} = A(1/V'')(D'_{Fe}/\delta'_{Fe}) \dots\dots (8)$$

すなわち Fe の置換反応の律速段階はスラグ中の Fe^{2+} の移動であることがわかる. (8) 式より,

$$(D'_{Fe}/\delta'_{Fe}) = (k_{Fe}V'')/A = 1.1 \times 10^{-2} \text{ cm}/\text{sec}$$

を得る. $D'_{Fe} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ とすると $\delta'_{Fe} = 0.90 \times 10^{-3} \text{ cm}$ となる.

3.1.2 Mn の置換

Fig. 1 において Mn 濃度を 0.29% とすれば $C'_{Mn} = 0.0029 \times 7 = 0.020 \text{ g}/\text{cm}^3$, $C''_{Mn} = (50.0 + 4.10)(1/2)(54.94/70.94)(1/9.8) = 2.1 \text{ g}/\text{cm}^3$ となる.

ここで

$$(D''_{Mn}/\delta''_{Mn}) = (D'_{Fe}/\delta'_{Fe}) \dots\dots (9)$$

とおいて, Mn に関する数値を (5) 式に代入することにより,

$$(D'_{Mn}/\delta'_{Mn}) = 3.2 \times 10^{-2} \text{ cm}/\text{sec}$$

を得る. $D'_{Mn} = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ とすると $\delta'_{Mn} = 3.1 \times 10^{-3} \text{ cm}$ となる. この値は L. S. DARKEN⁴⁾ らが平炉の脱炭速度の解析のさいに, スラグと接する溶鉄中の境界層厚さとして用いた値 $3 \times 10^{-3} \text{ cm}$ にきわめて近い. ここに得られた数値を用いると $(D'_{Mn}/\delta'_{Mn})C'_{Mn} = 0.00064 \text{ g}/\text{cm}^2 \text{ sec}$, $(D''_{Mn}/\delta''_{Mn})C''_{Mn} = 0.023 \text{ g}/\text{cm}^2 \text{ sec}$ となり, 次式が成立する.

$$(D'_{Mn}/\delta'_{Mn})C'_{Mn} \ll (D''_{Mn}/\delta''_{Mn})C''_{Mn} \dots\dots (10)$$

すなわち Mn の置換反応の律速段階は溶鉄中の Mn の

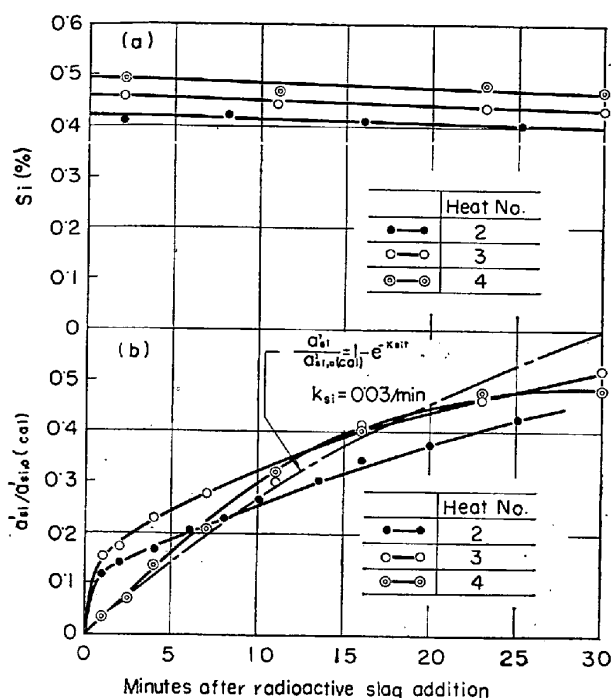


Fig. 2. Content (a) and specific activity (b) of silicon after radioactive slag addition.

Table 3. $a_{Si}^{31,0}$ (cal) and slag composition.

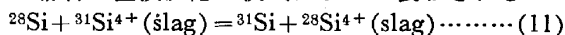
Heat No.		2	3	4
$a_{Si}^{31,0}$ (cal)	($\mu\text{c}/\text{mg}$)	3.07×10^{-3}	2.08×10^{-3}	2.12×10^{-3}
Slag composition (wt%)	CaO	44.6	32.4	23.8
	SiO ₂	41.3	46.4	53.1
	MgO	9.8	17.3	18.6
	FeO	1.2	1.1	2.2

移動であることがわかる。

3.2 CaO-SiO₂ スラグと溶鉄間の Si の置換

放射性スラグ添加後の Si 濃度と比放射能の変化を Fig. 2 に示す。溶鉄中の Si の比放射能は時間とともに増加し、30 min 後にもなお一定の値に達しない。添加された放射性スラグ中の Si が溶鉄中の Si と 100% 置換した場合に期待される比放射能 $a_{Si}^{31,0}$ (cal) を Fe, Mn の場合と同様に計算し、実験終了時に採取したスラグの組成とともに Table 3 に示す。Fig. 2 には比放射能の値が $a_{Si}^{31,0}$ (cal) に対する比として示されている。

Si の場合の置換反応は次式によって表わされる。



ここで ²⁸Si は安定同位元素、³¹Si は放射性同位元素である。Fig. 2 によると、Si の置換反応速度は実験の範囲内ではスラグ組成にあまりよらず、Fe, Mn などにくらべるとききわめておそいことがわかる。これは Mn の場合、スラグ中の Mn²⁺ の移動抵抗がほとんど無視できたのに反し、Si の場合にはスラグ中の抵抗が大きくなっているためと考えられる。事実、CaO-Al₂O₃-SiO₂ スラグ中の Si の拡散係数は $1 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ ときわめて小さい⁵⁾。

Si の場合にも、スラグ-溶鉄界面で置換平衡が成立し

ているとすれば、(4)式の k_{Si} の値は $0.0005/\text{sec}$ となるが、Fe, Mn の場合と異なり、実測値はこの式によってあまりよく近似されない。これはスラグ中のシリコンイオンの構造などとも関連し、置換反応速度に影響する各段階が(4)式を導いたときのように単純でないためにおきている可能性もある。

高炉スラグ中の SiO₂ の C による還元速度はきわめておそく、数時間たつても平衡に達しない^{6,7)}。このような結果にくらべると、スラグ中の SiO₂ の Si と溶鉄中の金属状 Si との置換反応速度は Fig. 2 にみるようになりかなり大きいということが出来る。SiO₂ の還元機構の研究において、Si 自体のこのような移動速度も考慮されるべきであろう。

4. 結 言

放射性同位元素を用いて、スラグ-溶鉄間の置換反応速度を測定した結果、次のことがわかった。

(1) FeO-MnO スラグと溶鉄間の Fe の置換反応速度は Mn のそれよりも大きい。Fe と Mn の移動について、律速段階をあらかじめ指定することなく、スラグ-溶鉄両層の物質移動係数の値として $(D'_i/\delta'_i) = 1.1 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{sec}$, $(D'_i/\delta'_i) = 3.2 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{sec}$ を得た。

(2) CaO-SiO₂ スラグと溶鉄間の Si の置換反応速度は Fe, Mn にくらべるとかなり小さく、スラグ中の Si⁴⁺ の移動が律速段階になっていると考えられる。またスラグ中の SiO₂ の還元反応速度にくらべると、Si の置換反応速度は大きい。

文 献

- 1) J. F. ELLIOTT ed: Physical Chemistry of Steel-making, (1958), p. 237, [John Wiley & Sons]
- 2) G. DERGE and C. E. BIRCHENALL: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 197 (1953), p. 1648
- 3) 宮下: 鉄と鋼, 52 (1966) 7, p. 1049.
- 4) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: Physical Chemistry of Metals, (1953), p. 485, [Mc Graw-Hill Book Co.]
- 5) H. TOWERS and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 209 (1957), p. 769
- 6) J. C. FULTON and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959), p. 888
- 7) J. R. RAWLING and J. E. ELLIOTT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 233 (1965), p. 1539