

酸化性ガスによる溶鉄中の珪素の酸化速度*

70563

川合保治**・森克巳***

Rate of Oxidation of Silicon in Liquid Iron by Oxidizing Gas

Yasuji KAWAI and Katsumi MORI

Synopsis:

For the purpose of investigating the transfer rate of silicon in steelmaking process, oxidation rate of silicon in liquid iron was measured by blowing oxidizing gas onto the surface of Fe-Si alloys melted in magnesia crucible, and relations among the rates of oxidation of silicon, carbon and manganese were examined.

It was found that oxidation rate of silicon in liquid iron was strongly influenced by the nature of slag formed on the surface of melt during run.

In the system containing carbon, preferential oxidation of carbon was observed because CO is thermodynamically more stable than SiO₂ under experimental conditions which are high temperature and low pressure of carbon monoxide.

In the system containing manganese, silicon and manganese were oxidized simultaneously and the rate of oxidation of silicon increased with increase of flow rate of oxidizing gas. In this case it was supposed that the rate of reaction was controlled by the diffusion of oxidizing gas in the gas phase.

(Received Nov. 10, 1969)

1. 緒 言

L D転炉法の発達により製鋼反応の主体はスラグ-メタル反応からガス-メタル反応へと移行してきたが、炭素以外の不純物元素、とくに Si, Mn のような元素の酸化性ガスによる酸化速度に関する研究は、これらの元素が転炉における吹錬初期に比較的容易に、かつ迅速に酸化除去されるためか、実験室的にも、現場的にもほとんどみられない。

現在、転炉操業には電子計算機利用による自動制御が行なわれているが、静的制御であるため満足すべき効果が挙げられていないようである。動的制御を実施するためには炉内における個々の反応についての速度論的説明が必要と思われる。

そこで、本研究では製鋼過程における Si の酸化挙動を知るために、脱炭速度の研究でしばしば用いられるるつぼ中で溶解した鉄合金浴面上に酸化性ガスを吹きつける方法で、Fe-Si 合金についての Si の酸化速度を測定し、さらに C, Mn を添加した 3 元、4 元合金での Si の酸化挙動を調べた。

酸化性ガスとしては、初めに酸素ポテンシャルの調整が比較的容易で、酸化力も弱い Ar-H₂-H₂O, Ar-H₂O 混合ガスを、つづいて送酸速度を増大させるために Ar-O₂ 混合ガスを用いて実験を行なった。

2. 実験方法

水蒸気を酸化性ガスとして使用する場合の実験装置の概略を Fig. 1 に示す。Ar-H₂-H₂O, Ar-H₂O 混合ガス中の水蒸気分圧の調整は所定の温度に保った水蒸気飽和装置に一定流量の H₂, Ar を流すことにより行なつた。Ar-O₂ 混合ガスの調整は一定流量の Ar, O₂ を混合する方法によつた。

反応管は内径 76 mm, 長さ 600 mm の不透明石英管で、上部には内径 5 mm のガス導入管、測温用窓、試料採取口をもつ水冷キャップを、下部にはガス排出口をもつ水冷キャップを取付け、炉内の雰囲気調節が可能である。混合ガスの熱分離とガスの予熱のためガス導入管には Pt-10%Rh 抵抗線を巻き、約 1000°C に加熱した。導入管の先端と浴面との距離は約 2cm にした。

試料の加熱溶解は高周波誘導炉 (15kW-200kC) で行ない、温度は鉄の凝固点の測定および熱電対との比較で補正した光高温計で測定した。

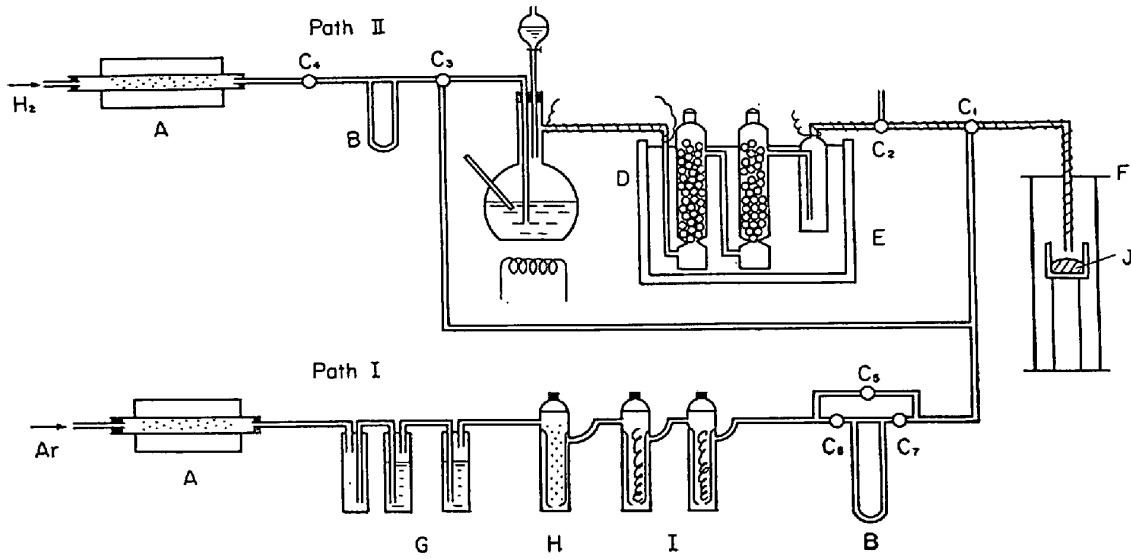
内径 38 mm, 深さ 100 mm の市販のマグネシアるつ

* 昭和43年9月44年4月, 44年10月本会講演大会にて発表

昭和44年11月10日受付

** 九州大学工学部 工博

*** 九州大学工学部



A : Mg furnace A : Flowmeter C : Cock D : Pre-saturater E : Thermostat F : Reaction furnace
G : Pyrogallol sol. H : Silica gel I : P₂O₅ J : Metal

Fig. 1. Experimental apparatus.

ぼにあらかじめ真空溶解炉で溶製した Fe-Si (0.5~1.0 %Si) 合金約 230g を入れ、必要に応じて所要量の C, Mn を添加する。炉内をアルゴンで置換したのち、500 cm³/min のアルゴン気流中で加熱溶解し、実験温度に達すると、ガスを所定の混合ガスに切換え、石英管吸上げ法で第 1 回目の試料採取を行ない、以後適当な時間間隔で数回試料採取を行なう。1 回の採取量は 5~10 g でこれを Si, 酸素および添加元素の分析試料とする。各元素の分析は、Si は重量法、C は燃焼法、Mn は吸光度法、酸素は真空溶融法によつた。

3. 予 備 実 験

Si 約 1% を含む鉄 230 g をマグネシア、アルミナるつぼ (内径 38 mm) に入れて、500 cm³/min のアルゴンを流しながら溶解した場合の溶酸中の珪素 (Si) の濃度変化を Fig. 2 に示す。マグネシアるつぼの場合には 1620°C では Si 濃度の減少はわずかであったが、1710°C ではかなりの Si の減少が起こっている。アルミナるつぼでの溶解でも、溶解初期にはマグネシアるつぼの場合と同程度の Si の減少が認められたが、溶解時間が長くなるにつれて、Si の減少速度は低下した。

このような Si の減少の原因としては、アルゴン中の酸素の除去不十分と、るつぼ材と Si との反応が考えられるが、るつぼによつて Si の減少曲線が異なること、および温度の影響が大きいことから主としてるつぼ材との反応によると考えられる。

この場合、マグネシアるつぼでは

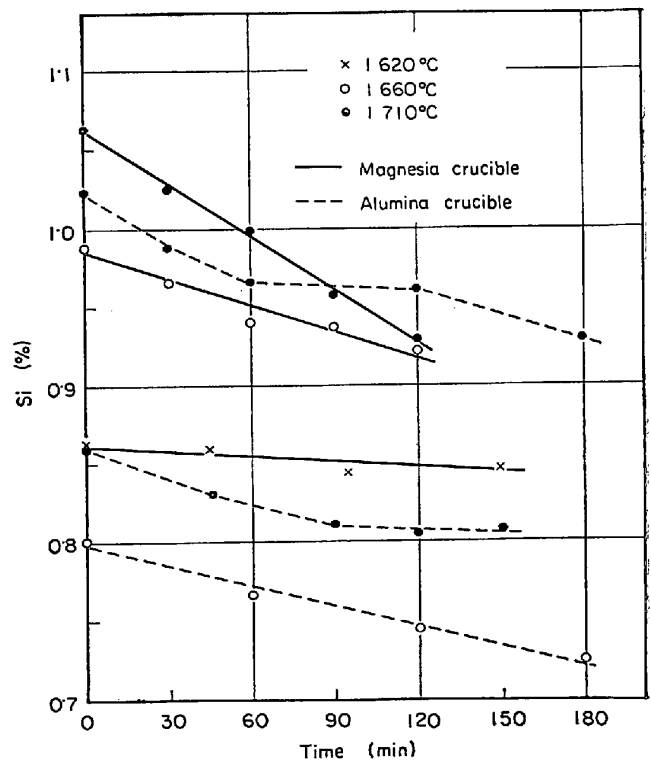
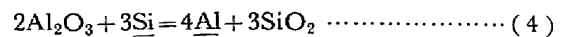


Fig. 2. Change of silicon content with time on melting in magnesia or alumina crucible in the stream of argon, 500 cc/min.



アルミナるつぼでは



上記の反応が考えられる。マグネシアるつぼでは生成されるガス状の Mg, SiO がアルゴンで除去されるので

反応は定常的に進行するのに反し、アルミナるつぼでは生成される Al が溶鉄中に溶解、蓄積されるため時間が長くなるにつれ、Si の減少速度が低下するのである。

以上の結果より、本実験ではマグネシアるつぼを使用し、以後の実験では各温度に相当する値をブランク値として差引くこととした。

4. 実験結果

4.1 Fe-Si 系

Ar 400 cm³/min, H₂ 200 cm³/min + H₂O 混合ガスを使用し、1620~1710°C の温度範囲で、水蒸気分圧 (p_{H₂O}) を 0.027, 0.046, および 0.067 atm と変えて測定を行なった。p_{H₂O}=0.046 atm で温度を変えた場合の Si の濃度変化を Fig. 3 に、1680°C で p_{H₂O} を変えた場合の結果を Fig. 4 に示す。図中破線で示す部分は溶鉄面上に液体スラグの生成が認められた部分である。これらの図より、Si 濃度は反応時間に対して直線的に減少し、温度 p_{H₂O} が増大すると、Si の酸化速度も増大することがわかる。酸化曲線の傾きから求めた Si の酸化速度を Table 1 に示した。

溶鉄面の肉眼観察によれば、気相と浴との酸素ポテンシャルの差が小さい場合や、その差が大きい場合でも、スラグの生成しはじめでは、生成するスラグ層は薄く、

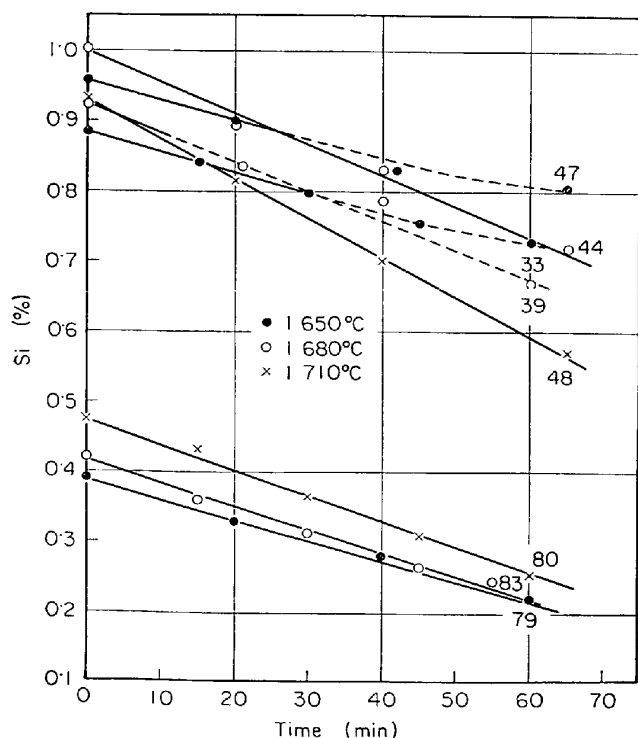


Fig. 3. Change of silicon content in liquid Fe-Si alloys with time (p_{H₂O}=0.046 atm).

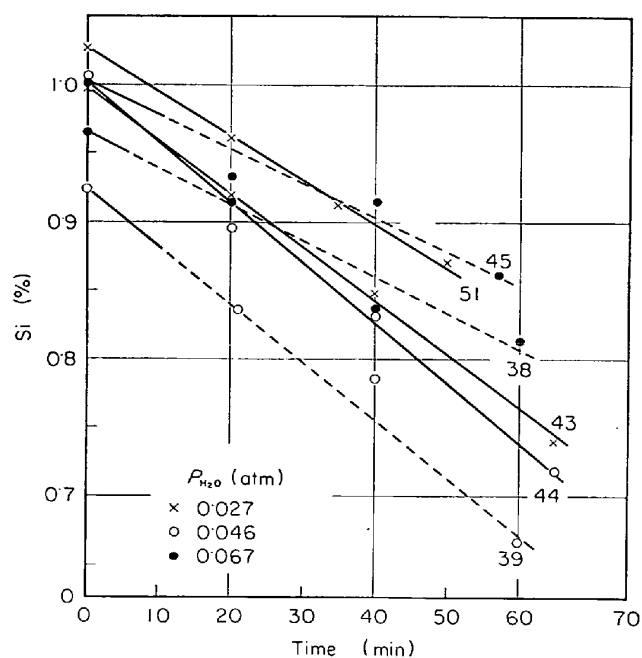


Fig. 4. Change of silicon content in liquid Fe-Si alloys with time at 1680°C.

小片状となつて溶鉄面上を漂い、るつぼ壁で消失する。これに対して、水蒸気分圧が高いか、温度が低くて気相と浴との酸素ポテンシャル差が大きくなると、生成するスラグはガス導入管直下で厚い円板状を呈し、浴面の大部分を覆うようになる。この種のスラグが生成すると、溶鉄とガスの自由な接触が妨害されるため、Fig. 4 にみられるように、水蒸気分圧が増大したにもかかわらず、Si の酸化速度は低下している。

試料採取用石英管に付着したスラグは黒色で、後述の Fe-C-Si 系での No 102 の実験において採取された板状スラグの化学分析結果では SiO₂ 45~50% を含み、

Table 1. Rate of oxidation of silicon in the system Fe-Si.

Heat No	p _{H₂O} (atm)	Temp. (°C)	[%Si] ₀	-dSi/dt (%/min)
43	0.027	1680	1.00	3.00 × 10 ⁻³
51	"	"	1.03	2.28 "
33	0.046	1650	0.88	1.70 "
47	"	"	0.96	2.28 "
79	"	"	0.39	2.85 "
39	"	1680	0.92	3.40 "
44	"	"	1.00	3.58 "
83	"	"	0.47	3.13 "
48	"	1710	0.93	4.70 "
80	"	"	0.18	3.40 "
38	0.067	1680	0.96	2.60 "
45	"	"	1.00	2.50 "

ほぼ SiO_2 飽和の液体 FeO-SiO_2 スラグと考えられる。

また Si の酸化がかなり進行すると、るつぼと溶鉄面との接触線上に固体の酸化物が生成するが、実験終了後の X 線回折図によれば主要なピークは Olivine, $2(\text{Mg, Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ であった。これは溶鉄面で生成した液体スラグがるつぼ壁に流れ、そこでるつぼ材と反応して固定されたものと考えられる。

実験終了後の反応管内壁をみると、上部の水冷部にかさばった付着物がある。予備実験に比べ溶解時間が短いにもかかわらず、その生成量は増大し、温度が高いほど多い。化学分析の結果では Si 36~39%, Fe ~28% が含まれている。付着物中の珪素の存在はガス-溶鉄間の反応の際、珪素の酸化物として SiO_2 以外に少量ではあるが SiO ガスの生成が起こることは示している。

反応時の溶鉄中の酸素濃度は Si-O-SiO_2 の平衡濃度以下であった。

4.2 Fe-C-Si 系

はじめに $\text{Ar } 500 \text{ cm}^3/\text{min}$ または $1500 \text{ cm}^3/\text{min}$ に一定分圧の水蒸気 (0.07, 0.12, 0.19 atm) を含ませた $\text{Ar-H}_2\text{O}$ 混合ガスを用い、1550, 1600, 1650°C の各温度で測定を行なった。吹錬中の C , Si の酸化状況の一例として、1650°C で $p_{\text{H}_2\text{O}}$ を変えた場合の結果を Fig. 5 に示す。溶鉄中に炭素が共存すると、本実験条件のもとではいずれの場合にも、炭素の優先酸化が起こり、炭素濃度は直線的に減少する。この間珪素濃度はほとんど変わらず、溶鉄面での気泡の発生、スラグの生成は認められなかった。脱炭反応が進み、炭素濃度がある値 (以後このときの炭素濃度を $[\% \text{C}]_{\text{Si}}$ で表わす) まで低下すると、浴面にスラグの生成が認められ、その頃から珪素濃度も減少しはじめるという実際の転炉などにおける反応順序とは逆の傾向がみられた。

C , Si の酸化が定常的に進行している部分より求めた C , Si の酸化速度および $[\% \text{C}]_{\text{Si}}$ の値を Table 2 に示す。

脱炭速度は水蒸気分圧、アルゴン流量の増大に比例し

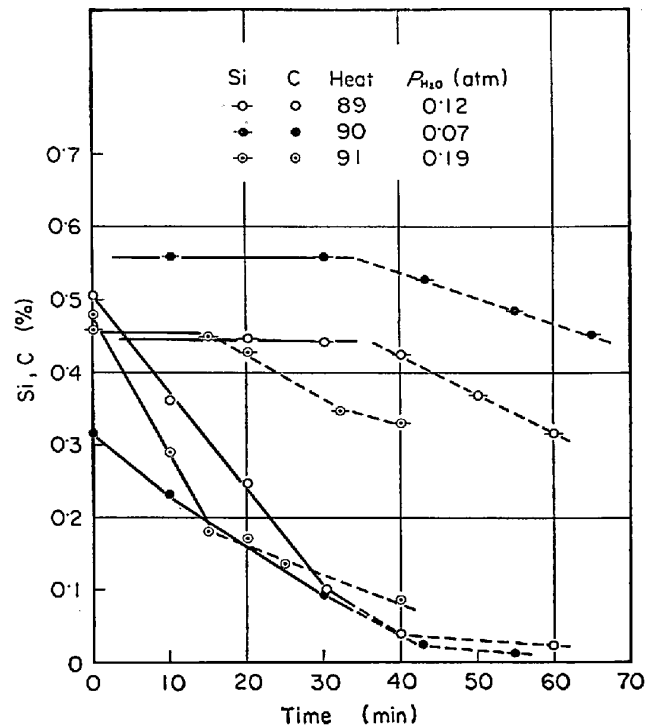


Fig. 5. Change of silicon and carbon content in liquid Fe-C-Si alloys with time at 1650°C.

て増大しているが、温度による影響はほとんどみられなかった。Fe-Si 系に比べ、混合ガス中の水蒸気分圧が高いためスラグが生成しはじめると、直ちにスラグは板状を呈し、浴面の大部分を覆う。このため Si の酸化速度は水蒸気の供給速度にはほとんど無関係に一定であった。

反応時における溶鉄中の酸素濃度の変化を、炭素濃度および珪素濃度との関係で Fig. 6 に示す。脱炭反応速度から推定される炉内の CO 分圧は約 0.1 atm であるので図には (5) 式における $p_{\text{CO}}=0.1 \text{ atm}$ での C-O の平衡曲線および (7) 式における $a_{\text{SiO}_2}=1$ での Si-O の平衡曲線を示し、さらに浴面にスラグが生成しはじめた点を矢印で示した。

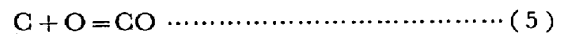


Table 2. Rate of silicon and carbon by $\text{Ar-H}_2\text{O}$ in the system Fe-C-Si.

Heat No	Temp. (°C)	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ (atm)	Argon (cm^3/min)	$-d\text{Si}/dt$ (%/min)	$d\text{C}/dt$ (%/min)	$[\% \text{C}]_{\text{Si}}$
89	1650	0.12	500	0.0056	0.0133	0.07
90	"	0.07	"	0.0037	0.0081	0.07
91	"	0.19	"	0.0062	0.0186	0.18
95	1600	0.12	"	0.0026	0.0124	0.09
96	1550	"	"	—	0.0141	0.20
102	1650	"	1500	0.0043	0.031	0.25
103	"	0.19	"	0.0066	0.052	0.57

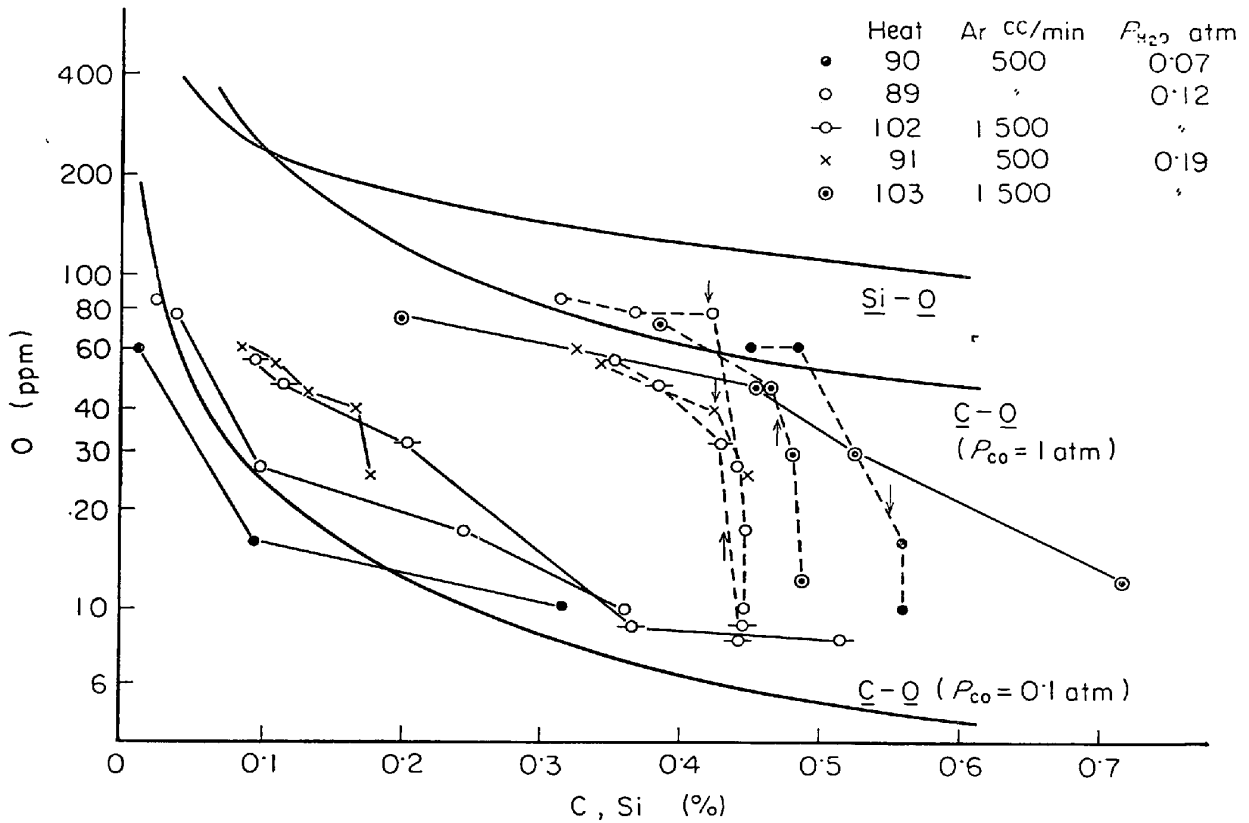


Fig. 6. Relation between oxygen and carbon or silicon contents in liquid Fe-C-Si during reaction at 1650°C. Solid line; $\underline{C-O}$, Broken line; $\underline{Si-O}$, arrow shows slag formation.

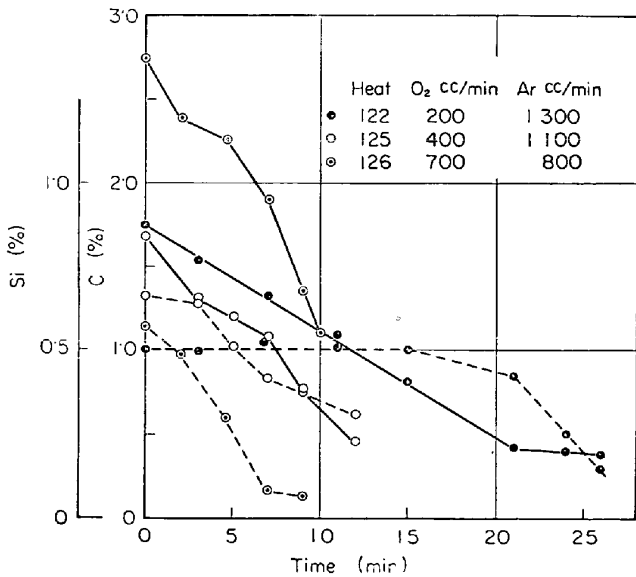


Fig. 7. Change of carbon and silicon in liquid Fe-C-Si alloys with time at 1600°C. Solid line; C, Broken line; \underline{Si}

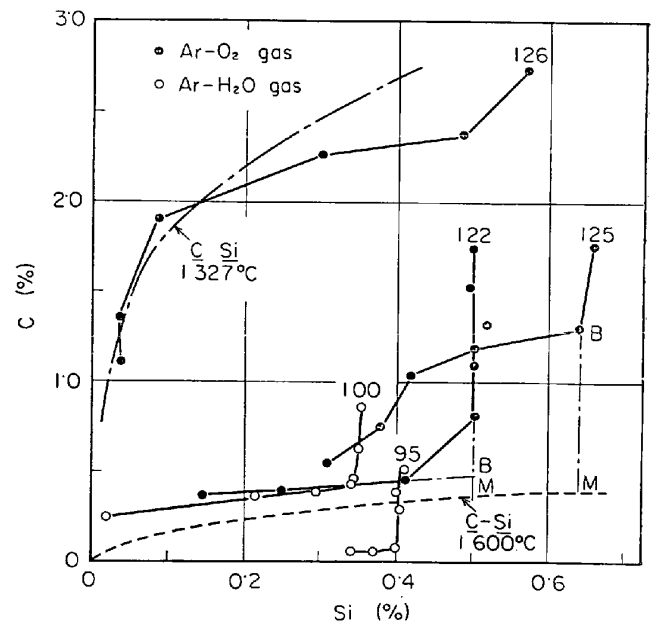
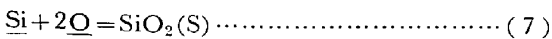


Fig. 8. Relation between carbon and silicon contents in liquid Fe-C-Si and Fe-C-Mn-Si alloys during reaction at 1600°C.

$\log K_5 = 1160/T + 2.003 \dots (6)$



$\log K_7 = 30720/T - 11.76 \dots (8)$

脱炭反応の支配的な時期では溶鉄中の酸素は炭素との

平衡に応じて増大し、炭素濃度が $[\%C]_{Si}$ に近づくと急激に酸素が増大し \underline{Si} の酸化が始まる。

Ar-O₂ ガスを用いて、送酸速度を増大させた場合の

Table 3. Rate of oxidation of carbon by Ar-O₂ in the system Fe-C-Si.

Heat No	Temp. (°C)	Argon (cc/min)	Oxygen (cc/min)	[%C] ₀	-dC/dt (%/min)	[%C] _{Si}
122	1 600	1 300	200	1.74	0.061	0.46
125	〃	1 100	400	1.68	0.125	1.30
126	〃	800	700	2.74	0.181	2.74

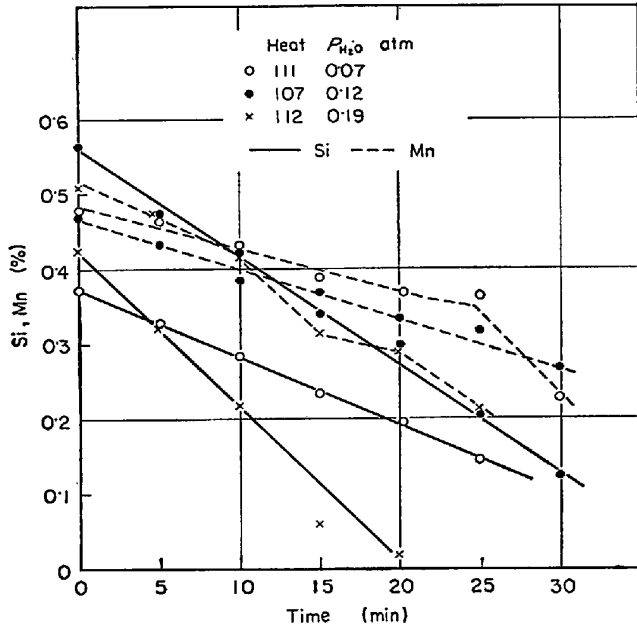


Fig. 9. Change of silicon and manganese content in liquid Fe-Mn-Si alloys with time at 1 650°C.

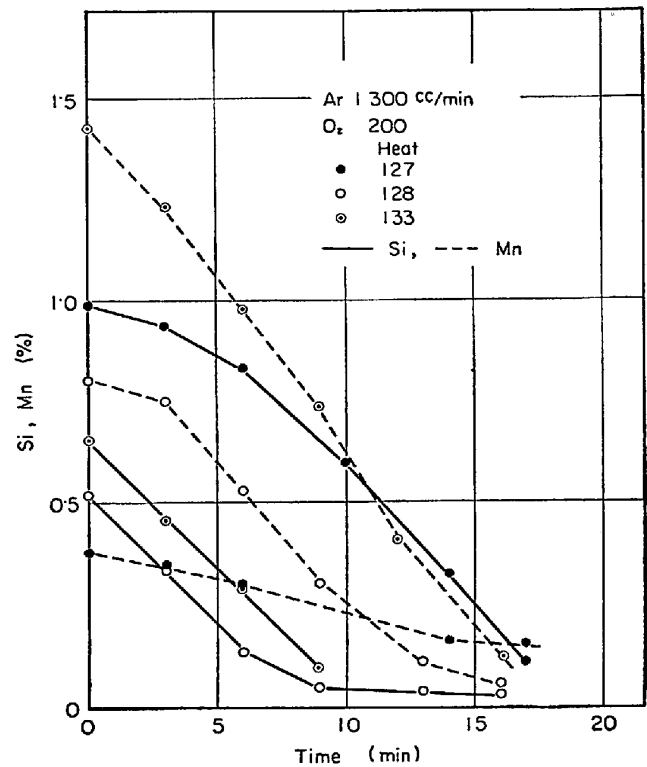


Fig. 10. Change of silicon and manganese content in liquid Fe-Mn-Si alloys with time at 1 600°C.

C, Si の濃度変化を Fig. 7 に示す。200cm³/min O₂ の No 122 の実験ではまだ送酸量が少ないため水蒸気を用いた場合と同様に炭素の優先酸化が明りように認められたが、700cm³/min の送酸速度の No 126 の実験では混合ガス送入開始時から Si の酸化が起こった。この場合 fume の発生が激しく浴面の観察が不可能であった。酸化速度を Table 3 に示す。

吹錬時の溶鉄バルクの炭素濃度と珪素濃度の関係を後述の Fe-C-Mn-Si 系の実験結果も含めて 2, 3 の実験について示すと Fig. 8 のようになる。C-Si-CO-SiO₂ の平衡関係は (5), (7) 式より (9) 式で表わされる。この場合の平衡恒数より, p_{CO} = 1 atm, a_{SiO₂} = 1 で 1 600 °C における平衡曲線を図の下方に破線で示した。図においてこの曲線より上の領域では珪素より炭素のほうが酸素との親和力が強い。換言すれば, SiO₂ より CO のほうが酸素との結合状態がより安定であり, 下の領域ではその逆であることを意味している。したがって本実験

での初期条件はすべて炭素のほうが酸素との親和力が大きい状態であるので、酸化性ガスを送入するとまず炭素の優先酸化が始まる。

4.3 Fe-Mn-Si 系

Fe-Mn-Si 合金の酸化状況の一例として 1 650°C, Ar 500cm³/min で水蒸気分圧を変えた場合の溶鉄中の Si, Mn の濃度変化を Fig. 9 に、Ar 1 300cm³/min, O₂ 200cm³/min, 1 600°C で溶鉄中の Si/Mn の濃度比を変えた場合を Fig. 10 に示す。Fe-C-Si 系では C, Si の酸化により生成される酸化物は気相 (CO) および液相 (FeO-SiO₂) と別相であるので、熱力学的により安定な酸化物をもつ合金元素の優先酸化が起こると考えられるが、Si, Mn の酸化物は均一な溶体を形成しうるので、Fig. 9, 10 にみられるように常に Si, Mn の同時酸化が起こる。

Table 4. Rate of oxidation of silicon and manganese in the system Fe-Mn-Si.

a) Ar-H₂O

Heat No	Temp. (°C)	p_{H_2O} (atm)	[Si] ₀	[%Mn] ₀	$-dSi/dt$ (%/min)	$-dMn/dt$ (%/min)
107	1 650	0.12	0.56	0.47	0.0142	0.0064
108	1 600	〃	0.57	0.50	0.0118	0.0086
109	1 700	〃	0.43	0.55	0.0195	0.0096
113	〃	〃	0.27	0.31	0.0174	0.0082
111	1 650	0.07	0.37	0.48	0.0084	0.0052
110	〃	0.19	0.26	0.45	0.0185	0.0090
112	〃	〃	0.42	0.51	0.0205	0.0111

b) Ar-O₂

Heat No	Temp. (°C)	Argon (cc/min)	Oxygen (cc/min)	[%Si] ₀	[%Mn] ₀	$-dSi/dt$ (%/min)	$-dMn/dt$ (%/min)
127	1 600	1 300	200	0.99	0.38	0.060	0.013
128	〃	〃	〃	0.52	0.80	0.062	0.074
129	〃	〃	〃	1.08	0.84	0.069	0.040
130	1 680	〃	〃	0.89	0.88	0.084	0.030
131	1 640	〃	〃	1.03	0.80	0.084	0.021
133	1 600	〃	〃	0.66	1.43	0.062	0.079
134	〃	1 200	300	0.99	1.13	0.096	0.068
136	〃	1 100	400	0.89	1.75	0.130	0.175
137	1 640	1 200	300	0.92	0.52	0.092	0.041

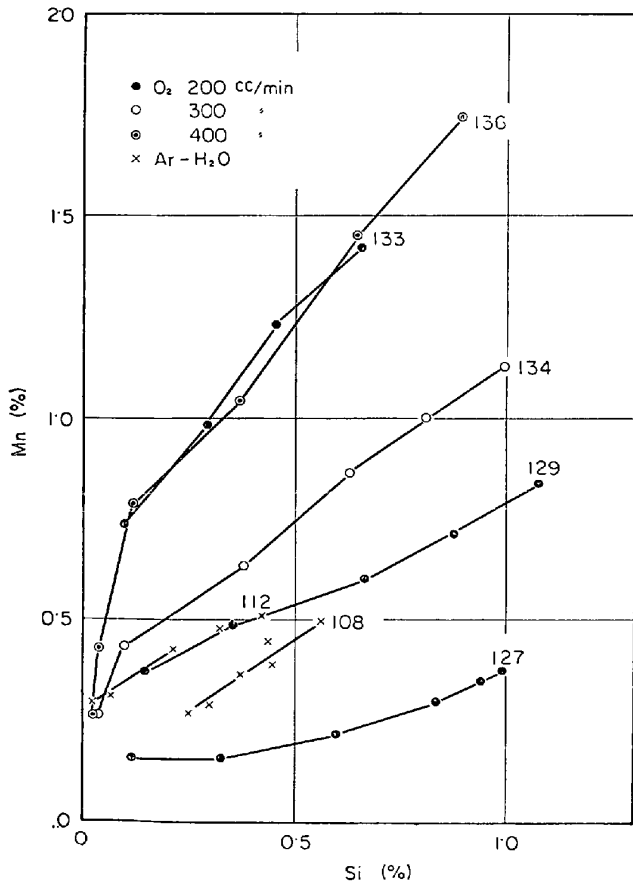


Fig. 11. Relation between manganese and silicon contents in liquid Fe-Mn-Si alloys during reaction at 1 600°C

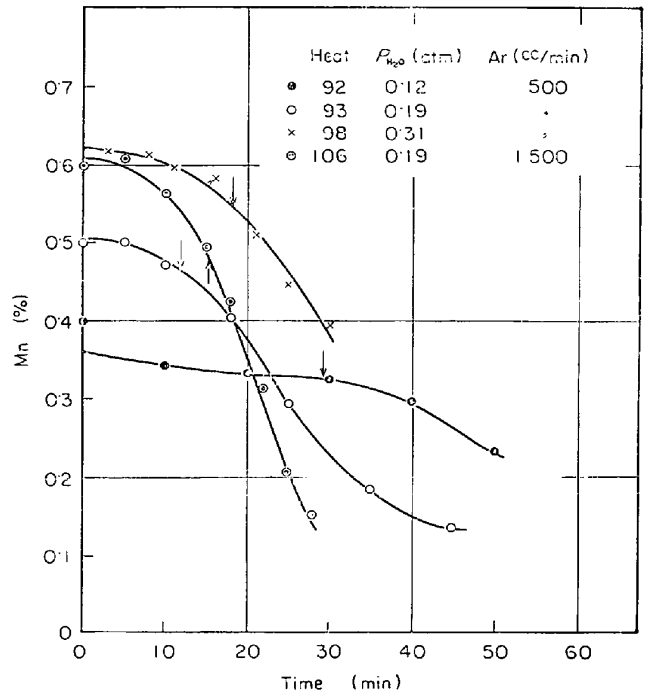


Fig. 12. Change of manganese content in Fe-C-Mn-Si alloys with time at 1 650°C. Arrow shows slag formation.

本実験の場合 H₂O, O₂ の分圧が高いので、混合ガス送入開始時から液体スラグが生成されるが、Mn を含まない系と異なり相対的にスラグの流動性がよく、溶鉄表面全面がスラグに覆われることがない。このためガス-溶鉄の接触もよく、脱炭反応の起こっている場合と同程

度の酸素の利用率を示した。しかし生成するスラグの性質は鋼浴組成によつて多少変化する。たとえば、Fig. 10 に示した No 127 の実験のように Si 濃度に比べ Mn 濃度がかかなり小さい場合には流動性が悪いスラグが生成し Si, Mn の酸化速度は低下しているが、Si/Mn の濃度比が1.0以下では流動性のよいスラグが生成し、Si, Mn の酸化速度は増大する。

流動性のよいスラグの生成する条件下では Si, Mn 濃度は反応時間に対して直線的に減少しているので、その傾きより求めたおのおのの元素の酸化速度を Table 4 に示す。

吹錬時における鋼浴組成の変化を Si, Mn 濃度の関係で示したのが Fig. 11 である。各曲線の傾きは Mn と Si の酸化速度比 ($\dot{n}_{Mn}/\dot{n}_{Si}$) に相当するが、Si と Mn の酸化速度比は溶鉄中の Si/Mn の濃度比に依存し、酸化性ガスの送入速度には無関係であることがわかる。

4.4 Fe-C-Mn-Si 系

Ar-H₂O ガスによる Fe-C-Mn-Si 合金の酸化の際の C, Si の挙動は Fe-C-Si 系の場合と同様に、炭素の優先酸化が起こり C 濃度がある程度減少するとスラグが生成しはじめ、Si の酸化が始まるようである。この系の Mn 濃度の変化を Fig. 12 に示す。脱炭反応の支配的な時期における Mn 濃度変化は小さく、ほぼアルゴン気流中における Mn の蒸発速度に相当する程度であつたがスラグが生成し、Si の酸化が始まると (図中に矢印で示した時期)、Mn は Si と同時に酸化されるために、Mn 濃度の減少も著しくなる。

5. 考 察

H₂O および O₂ による溶鉄中の合金元素 (X) の酸化反応は総括的には(11), (12)式で表わされる。

$$nH_2O + mX = X_mO_n + nH_2 \dots\dots\dots (11)$$

$$\frac{n}{2}O_2 + mX = X_mO_n \dots\dots\dots (12)$$

しかし、H₂O, O₂ 分子が直接反応に関与するのではなく、次に示すように、表面に吸着した酸素 (O_{ad}) および溶鉄中に溶解した酸素 (O) として酸化反応に利用されると考えられる。

$$H_2O \rightarrow H_2 + O_{ad} \dots\dots\dots (13)$$

$$\frac{1}{2}O_2 = 2O_{ad} \dots\dots\dots (14)$$

$$O_{ad} \rightarrow O \dots\dots\dots (15)$$

$$mX + nO_{ad} = X_mO_n \dots\dots\dots (16)$$

$$mX + nO = X_mO_n \dots\dots\dots (17)$$

この場合、プロセス全体としては次の素過程に分けられる。

- i) 酸化性ガスのガス-溶鉄界面への移動
- ii) 酸化性ガスの分解反応
- iii) O, Xの酸化反応場所への移動
- iv) 酸化反応
- v) 反応生成物の反応場所からの除去

これらの過程のいずれが律速段階であるかを知るため C, Si の酸化速度におよぼす送酸速度 (水蒸気供給速度を酸素の供給速度に換算した値) の影響を調べた結果を Fig. 13, 14 に示す。Fig. 13 は脱炭反応の場合であるが、図よりガスの全流量が一定であれば脱炭速度は送酸速度に従つて、水蒸気分圧に比例して増大しているが、

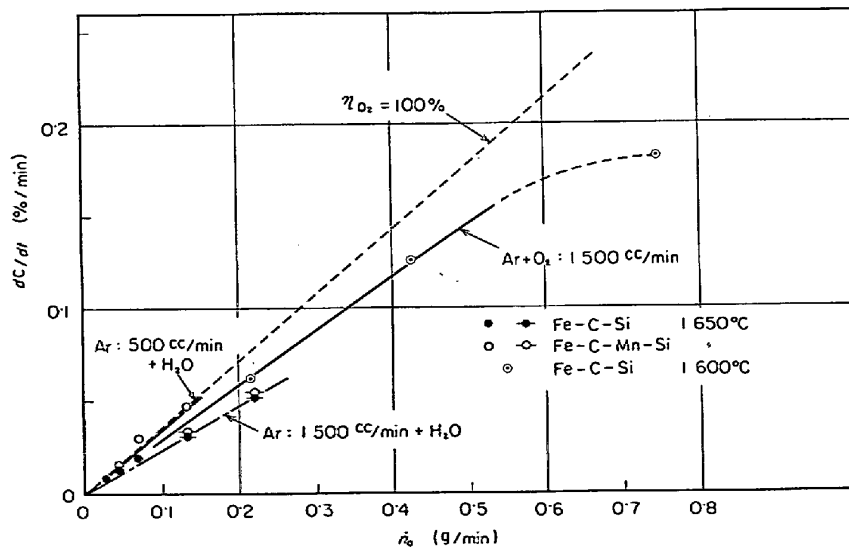


Fig. 13. Relation between rate of decarburization and flow rate of oxygen.

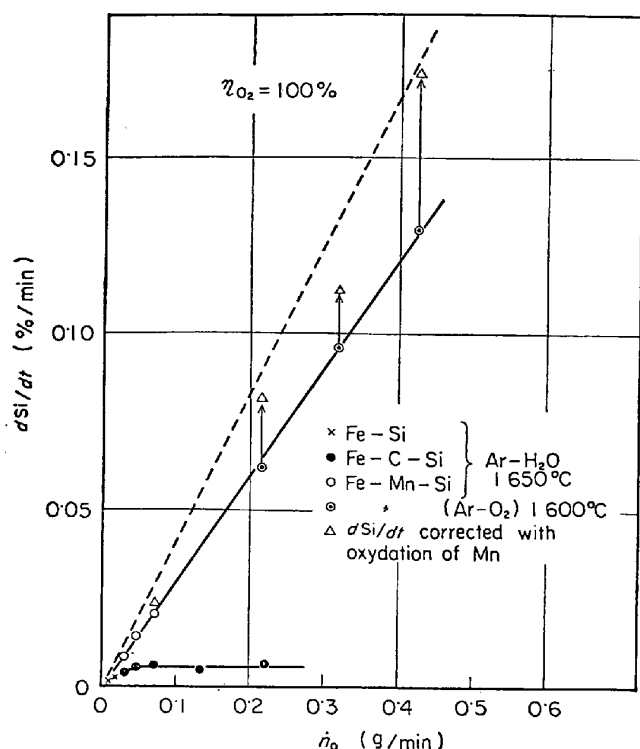


Fig. 14. Relation between rate of oxidation of silicon and flow rate of oxygen.

全ガス流量が増大すると H_2O の利用率は低下していることがわかる。このように脱炭速度がガス流量の影響を受けることは、反応が気相中の物質移動によって律速されることを示している。なお、No 126 の実験 ($\text{Ar}-\text{O}_2$ 送酸速度の大きい場合) では同じガス流量のものに比べ、 O_2 の利用率がかなり小さいが、これはガス送入開始時から Si の同時酸化が生じたからである。後述するように $[\% \text{C}]_{\text{Si}}$ の実測値が計算値よりかなり大きいことから、この条件のもとでは他の過程の抵抗が影響しているのではないとも考えられるが、この点については将来検討すべき問題である。

これに対し、 Si の酸化反応の場合には Fig. 14 にみられるように、脱炭反応の場合とは異なり鋼浴組成の影響が認められた。なお、 Mn を含む系では Si の酸化と同時に Mn の酸化が起こるので、これを Si の酸化速度に換算した値を図中矢印で示した。 Mn を含まない $\text{Fe}-\text{Si}$ 、 $\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}$ 系では送酸速度の小さい領域では、 Si の酸化速度と送酸速度は比例関係にあるが、 $n_0 > 0.04 \text{ g/min}$ では送酸速度を増大しても、 Si の酸化速度はほぼ一定値を示している。一方 Mn を含む系では $n_0 = 0.4 \text{ g/min}$ とかなり大きなところまで、脱炭反応に匹敵するくらいのガスの利用率を示しており Si の酸化速度と送酸速度は比例関係にある。このような差の生じる原因については、前述のように、 Mn を含まない系では送酸速度が

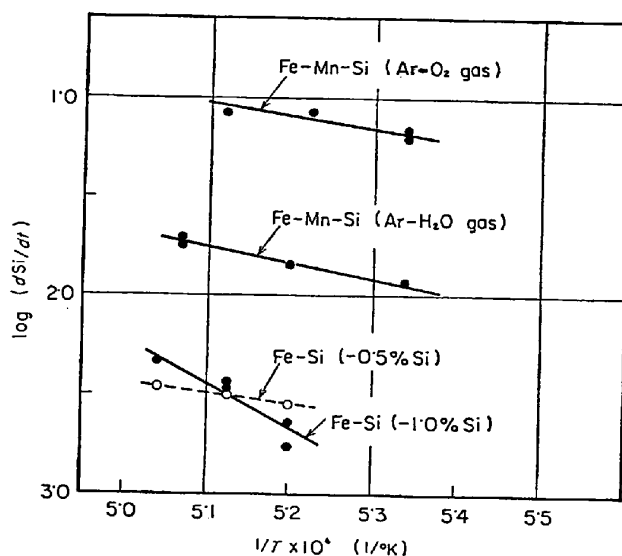


Fig. 15. Effect of temperature on rate of oxidation of silicon.

増大すると、 Si の酸化時に溶鉄面が板状の液体スラグで覆われ、溶鉄への酸素の供給がスラグ層を通して行なわれるため、 Si の酸化速度は送酸速度に無関係となるが、 Mn を含む系では Mn の同時酸化が起こり、生成するスラグの流動性はよく、浴面の中心部で生成したスラグは直ちに炉壁へ流れるので、ガスと溶鉄の接触が悪くならないためと考えられる。

5.1 酸化速度と温度の関係

酸化性ガスによる脱炭反応に対する活性化エネルギーの値として、伊藤ら¹⁾は 5.5 kcal 、郡司ら²⁾は 6.1 kcal と小さな値を得ており、気相中の酸化性ガスの移動が律速段階となることを報告している。

本実験においても Table 2 に示したように、脱炭反応におよぼす温度の影響はほとんど認められなかった。 Si の酸化反応の場合の結果を Fig. 15 に示す。温度の影響の目安としてアレニウスの式よりみかけの活性化エネルギー*を求めると、 $\text{Fe}-\text{Si}$ 2元系で約 $1\% \text{ Si}$ の場合には 94 kcal/mol と大きな値が得られたが、約 $0.5\% \text{ Si}$ の場合には 22 kcal/mol と珪素濃度による差が認められた。 $\text{Fe}-\text{Mn}-\text{Si}$ 系では $20 \sim 30 \text{ kcal/mol}$ であった。 Si の酸化の場合、量は少ないが SiO の生成が認められている。 $\text{Fe}-\text{Si}$ 系では送酸速度が小さいので、この SiO やスラグの生成状況が、みかけの活性化エネルギーに関係しているであろう。 SiO の生成は高温、珪素濃度の高いほど多く Si の酸化量を増大させる。酸素ポテンシャル差の大きいほど生成する液体スラグの層は厚くなり流動性も悪くなる。すなわち、低温、珪素含量の高いほ

* Si が酸化除去される速度の温度依存性の尺度として用いた。

どスラグの生成により Si の酸化は妨害される。したがって 1710°C の場合、1% Si では SiO の生成により、0.5% Si の場合に比べ Si の酸化速度は増大し、1650°C では厚い液体スラグが生成しやすくなるため逆に低下するので、みかけの活性化エネルギーが著しく大きくなつたのであろう。

このような温度の影響も Si の酸化速度が生成するスラグの性状に関係することを示しているが、Fig. 14 に示したように Mn を含む系では送酸速度を 0.4 g/min と増大させてもなお O₂ の利用率が 100% に近く、Ar-O₂ ガスによる酸化の場合、Mn の酸化をも考慮すると、みかけの活性化エネルギーは約 12 kcal/mol とかなり小さくなつた。以上のことより、Mn を含む系で流動性のよいスラグが生成される条件下では、なお気相中の酸化性ガスの移動が律速であると考えられる。

5.2 速度式、境膜の厚さ

上述の結果より本実験条件下では、ガス-溶鉄界面への酸化性ガスの移動が律速段階であると考えられる。多成分系での j 成分の移動速度は次式で表わされる。

$$N_j = -cD_j dx_j/dy + x_j \sum_i N_i \dots\dots\dots (18)$$

N_j : 単位面積当たりの j 成分の移動速度
(mol/sec·cm²)

c : モル濃度 (mol/cm³)

D_j : j 成分の拡散係数 (cm²/sec)

x_j : j 成分のモル分率

y : ガス-溶鉄界面から垂直方向の距離 (cm)

右辺第 1 項は分子拡散による項で、第 2 項が対流による項である。本実験ではガス流量が比較的小さいので第 2 項を無視しうる。後述するようにガス境膜の厚さは場所により異なるが、平均して δ_G であると仮定して、境膜理論を適用し、濃度単位として分圧を用いると、H₂O による酸化の場合には、

$$N_{H_2O} = D_m / \delta_G (p_{H_2O} - p_{H_2O}^i) \dots\dots\dots (19)$$

D_m : H₂O のモル拡散係数 (mol/cm·atm·sec)

p_{H_2O} , $p_{H_2O}^i$: 気相バルク中、溶鉄界面での H₂O の分圧 (atm)

溶鉄中の酸素濃度の増加量が小さいので、界面に達した H₂O, O₂ 分子がすべて合金元素の酸化に利用されると考えると、 $N_{H_2O} = -2N_{Si} = -N_C$ または $N_{O_2} = -N_{Si} = -1/2N_C$ となる。高温での D_m についての実測データが報告されていないので、気体分子運動論から導かれた式を用いて D_m を計算すると、1650°C で Ar-H₂O ガス中の H₂O の拡散係数は約 4.00×10^{-5} mol/cm·atm·sec, Ar-O₂ ガス中の酸素の拡散係数は約 2.84×10^{-5} mol/cm·atm·sec であつた。実測の C , Si の酸化速

Table 5. Effective thickness of the gas boundary layer.

a) Fe-Si (Ar 400 cc/min, H₂ 200 cc/min + H₂O)

Heat No	Temp. (°C)	Δp_{H_2O} (atm)	δ_G (cm)
47	1650	0.0395	3.9
79	〃	0.0360	2.3
44	1680	0.0385	1.7
83	〃	0.0340	2.1
48	1710	0.0374	1.4
80	〃	0.0320	1.7

b) Fe-C-Si (Ar 500cc/min + H₂O)

89	1650	0.12	1.2
90	〃	0.07	1.2
91	〃	0.19	1.4
95	1600	0.12	1.3
96	1550	〃	1.3

c) Fe-C-Si (Ar 1500cc/min + H₂O)

102	1650	0.12	0.59
103	〃	0.19	0.54

d) Fe-C-Si (Ar + O₂ 1500cc/min)

122	1600	(p_{O_2}) 2/15	0.50
125	〃	4/15	0.47
126	〃	7/15	0.48

e) Fe-Mn-Si (Ar + O₂ 1500cc/min)

133	1600	(p_{O_2}) 2/15	0.46
134	〃	3/15	0.45
136	〃	4/15	0.43
130	1680	2/15	0.44

度から各反応における境膜の厚さを求めた結果を Table 5 に示す。脱炭反応の際には Ar 500cm³/min + H₂O では δ_G の値は約 1.3cm で、温度、分圧の影響はなかつたがアルゴン流量を 1500 cm³/min + H₂O と 3 倍に増大させると、 δ_G は 0.5~0.6cm と約半分 に低下した。Ar-O₂ の場合にはガス流量は 1500cm³/min とほぼ同じであつたが、 δ_G は約 0.5cm と H₂O に比べやや小さな値であつた。同様な装置で脱炭速度を調べた伊藤ら¹⁾は、Ar 1700cm³/min + H₂O の条件で δ_G の値として 0.65cm を報告しており、本実験で得られたガス境膜の厚さは気相中の物質移動律速として妥当な数値と考えられる。

Si の酸化速度より Fe-Si 系における δ_G の値を計算した結果によれば、温度が低下すると δ_G が増大しているが、低温になるほど生成する液体スラグは厚く、流動性が悪くなり、ガス溶鉄間の接触が妨害される点を考慮にいれなかつたためと考えられる。しかし、Mn を含む系では、同時におこる Mn の酸化速度を考慮して δ_G を求めると Ar + O₂ 1500cm³/min では δ_G は約 0.45 cm

と脱炭反応の場合と同様の値が得られた。

ノズルを通して平面に垂直に吹きつけられたガスが、平面上に広がる流れは radial wall jet と呼ばれる。この場合、層流条件のもとでの固-液反応に対し SCHOLTZ ら³⁾は流動条件と物質移動係数の間に次の関係があることを報告している。

$$k_r = 0.532 D_G \cdot S_C^{1/3} \cdot [F/\nu^3]^{1/4} \cdot r^{-5/4} \dots\dots\dots (18)$$

S_C : シュミット数 ν : 動粘性係数

r : ガス吹込み点からの距離 $F : \bar{u}^3 d^4 / 128$

\bar{u} : ノズル先端での流速 d : ノズル口径

境界膜理論では $k = D_G / \delta$ であるから半径 R のるつぼ断面についての平均の境界膜の厚さ ($\bar{\delta}_G$) を求めると

$$\bar{\delta}_G = \frac{2\pi}{\pi R^2} \int_0^R \frac{D_G}{k_r} \cdot r dr = \frac{8}{13} \bar{\delta}_{GR} \dots\dots\dots (19)$$

実験条件としてノズル口径 0.5 cm, ノズル先端のガス温度 1600°C, ガス流量 600 cm³/min を代入すると $\bar{\delta}_G = 0.7$ cm を得る。(18) 式の関係は半無限面に対する解であるが、るつぼの場合には、伊藤ら⁴⁾や森ら⁵⁾が報告しているように、るつぼ周囲はほとんど反応に関与していないことを考慮すると計算値と実値はよく一致しているといえる。

さらに脱炭速度におよぼすガス流量の影響についても(19)式より(20)式が推定される。

$$\bar{\delta}_G \propto u^{-3/4} \dots\dots\dots (20)$$

これよりアルゴン流量が 500 cm³/min から 1500 cm³/min に増大すると、 $\bar{\delta}_G$ は約 1/2-3 に減少することになり、Table 5 に示した結果とよく一致している。

また酸化性ガスの種類による $\bar{\delta}_G$ の差についても(19)式によれば $\bar{\delta}_G$ は $D_G^{1/3}$ に比例することになるが、前述のように、H₂O の拡散係数に比べ O₂ の拡散係数が小さいため、 $\bar{\delta}_G$ も減少したものと考えられる。

5.3 合金元素間の反応挙動

5.3.1 Si と C の関係

Fe-C-Si 系の酸化反応において、前述のように炭素の優先酸化という転炉での実際操業結果とは逆の現象が観察された。伊藤・佐野らは Ar-H₂O¹⁾, Ar-CO₂⁶⁾ 混合ガスを用い、脱炭速度におよぼす Si の影響を調べた際に同様の現象を得ており、瀬川・石川・溝口ら⁷⁾も小型試験転炉とるつぼを用い、O₂ による Fe-C-Mn-Si 合金の酸化反応を調べ、るつぼ実験では同様に、炭素の優先酸化が起こることを報告している。

ここで、いかなる炭素濃度で珪素の酸化が始まるかを検討してみる。脱炭反応の支配的な時期では浴面にスラグ、気泡の発生は認められず、Fig. 6 に見られるように溶鉄中の酸素濃度は $p_{CO} = 0.1$ atm での C-O の平衡

曲線に沿って変化しているため、脱炭反応は気-液界面で進行し、反応速度は気相中の酸化性ガスの拡散によって支配されると考えられるので、次の仮定を行なう。

i) 炭素濃度が十分高い領域では、気-液界面に到達した H₂O, または O₂ 分子は炭素と直ちに反応し、界面では平衡が成立っている。

ii) 界面への酸素の供給速度に応じて、溶鉄側の境界膜内に炭素の濃度差を生じる。

$$\dot{n}_O / 16 = \dot{n}_C / 12 = A \cdot k_l \cdot \rho / 1200 \cdot ([\%C] - [\%C]^i) \dots\dots\dots (21)$$

ここで、 \dot{n}_O , \dot{n}_C は酸素、炭素の移動速度 (g/min), A は界面積, k_l は溶鉄中の炭素の物質移動係数, ρ は溶鉄の密度, $[\%C]$, $[\%C]^i$ は溶液バルク中および界面での炭素濃度である。

iii) 界面の炭素濃度が(9)式の反応に従って溶鉄中の珪素との平衡濃度まで低下すると、Si の酸化が始まる。

$$[\%C]_{Si}^i = p_{CO} / f_C \cdot \sqrt{f_{Si} [\%Si] / K_9} \dots\dots\dots (22)$$

f_C , f_{Si} は C, Si の活量係数である。

Si の酸化が始まる時の溶鉄バルクの炭素濃度を $[\%C]_{Si}$, そのときの界面での炭素濃度を $[\%C]_{Si}^i$ とし、(22)式を(21)式に代入すると、(23)式のように書き直される。

$$[\%C]_{Si} = 75 \dot{n}_O / A \cdot k_l \cdot \rho + (p_{CO} / f_C) \sqrt{f_{Si} [\%Si] / K_9} \dots\dots\dots (23)$$

Fig. 8 に示した No 125 の実験結果を例にして説明すると、 $[\%C]_{Si}$ が B 点であり、この点から横軸におろした垂線と C-Si の平衡曲線との交点、M での炭素濃度が $[\%C]_{Si}^i$ であり、B 点と M 点との炭素の濃度差が溶鉄バルクと界面の炭素の濃度差で、(21)式のカッコ内に相当する。

ガス境界膜を通して界面に到達する酸素の供給速度として、炭素の優先酸化時期での脱炭速度より求めた値をと

Table 6. Observed and calculated values of concentration of carbon when silicon begins to oxidize, $[\%C]_{Si}$.

Heat No	$[\%C]_{Si}^i$	$[\%C]$	$[\%C]_{Si}$ (calc.)	$[\%C]_{Si}$ (obs.)
89	0.03	0.06	0.09	0.07
90	0.02	0.04	0.06	0.07
91	0.06	0.09	0.15	0.18
95	0.04	0.06	0.10	0.09
96	0.05	0.07	0.12	0.20
103	0.05	0.23	0.28	0.56
122	0.08	0.37	0.45	0.46
125	0.16	0.75	0.91	1.30
126	0.22	1.30	1.52	2.74

Table 7. Estimation of activity of MnO in slag formed during run.

Heat No	a_{Mn}		a_{Si}		a_{MnO}^{calc}		$\frac{\dot{n}_{Mn}}{\dot{n}_{Si}}$	Slag composition		a_{MnO}^*
	1	2	1	2	1	2		N_{SiO_2}	N_{MnO}	
127	0.40	1.4	1.0	2.7	0.03	0.04	0.5	0.80	0.20	0.04
129	0.85	3.4	1.1	4.3	0.05	0.11	0.5	0.80	0.20	0.04
134	1.15	2.9	1.0	4.4	0.07	0.09	0.8	0.71	0.29	0.06
136	1.75	6.2	1.8	6.1	0.08	0.16	1.3	0.60	0.40	0.13

Case 1 : $e_{Si}^{(Mn)} = e_{Mn}^{(Si)} = 0$, Case 2 : $e_{Si}^{(Mn)} = 0.28$, $e_{Mn}^{(Si)} = 0.55^{(9)}$

り、脱炭速度より推定した p_{CO} の値、および $k_1 = 0.01$ cm/sec (1650°C)⁽⁹⁾ を (23) 式に代入すると、その実験条件下での $[\%C]_{Si}$ が知れる。 $[\%C]_{Si}$ の計算値と実測値を Table 6 に示す。

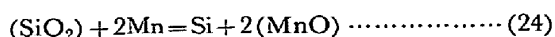
Ar-H₂O ガスを用い、酸素の供給速度が小さい場合には両者はよく一致している。しかし、Ar-O₂ ガスを用い、酸素の供給速度が増大すると、計算値は低目になり実測値との差も大きくなる。これは (23) 式の計算では反応面積として自由表面積を用いたが、伊藤ら⁽⁹⁾ が指摘しているように、るつぼ周囲は反応への寄与が小さいので気-液の有効接触面積が自由表面より小さいためである。

実際の転炉操業では酸素の供給速度の大きいことのほかに、初期の浴温が低い。Fig. 8 に 1327°C おける (9) 式の平衡関係を一点鎖線で示したが、温度が低下すると、 \underline{C} - \underline{Si} の平衡曲線の傾きは大きくなる。このことは界面での炭素濃度に相当する M 点が高炭素側に移行することを意味している。さらに低温では k_1 の値も低下するため、溶鉄バルクと界面での炭素の濃度差が大きくなるので、 \underline{Si} の酸化がより高炭素側で始まることが期待される。

5.3.1 \underline{Si} と \underline{Mn} との関係

Mn を含む系の場合には、Fig. 11 に示したように、いずれの場合にも \underline{Si} と \underline{Mn} の同時酸化が起こっているが、その酸素速度比 ($\dot{n}_{Si}/\dot{n}_{Mn}$) が溶鉄中の Si/Mn の濃度比に関係している。

Si, Mn を含む溶鉄とスラグ間の反応は (24) 式で表わされる。



$$\log K_{24} = -5180/T + 0.40 \dots\dots\dots (25)$$

Si の脱酸能は Mn に比べ 10~100 倍大きいので、今生成されるスラグは珪酸飽和であると仮定すると (25) 式より溶鉄と平衡するスラグ中の MnO の活量が計算で求められる。結果は Table 7 に a_{MnO}^{calc} として示した。一方小島ら⁽⁹⁾ は、Si, Mn を含む溶鉄と珪酸飽和スラグの平衡実験よりスラグ中の MnO のモル分率と活量の関係を

求めているので、今、仮りに鉄の酸化はないものとして Si, Mn の酸化速度から生成するスラグの組成を計算し小島らの結果より求めた MnO の活量値を a_{MnO}^* として同じく Table 7 に示した。酸化性ガスとの接触直後に生成されるスラグの性質について情報は不十分であるが Table 7 に示した a_{MnO}^{calc} と a_{MnO}^* とが比較的良好一致していることから、Si と Mn の同時酸化の場合には生成されるスラグは珪酸飽和で、溶鉄とスラグはほぼ平衡を保ちながら進行すると考えられる。

6. 結 言

溶鉄中の Si の酸化の状況を明らかにする目的で、初めに比較的酸化力の弱い Ar-H₂-H₂O, Ar-H₂O 混合ガスを用い、溶融 Fe-Si 中の Si の酸化速度ならびに、溶融 Fe-Si に \underline{C} , \underline{Mn} が共存する場合の Si の酸化速度を測定し、これらの合金元素の影響を調べ、次いで Ar-O₂ ガスを用い送酸速度を増大させた場合における \underline{Si} と \underline{C} , \underline{Si} と \underline{Mn} の酸化関係を調べ、次のような結果を得た。

1) 本実験における酸化性ガスの供給速度では \underline{Si} の酸化速度はガス-溶鉄界面への酸化性ガスの供給速度で支配されるが、酸化時に浴面に生ずるスラグの性質に強く依存しており、Mn を含まない系では酸素の供給速度が増大すると生成したスラグが板状をなして浴面上に停滞し、ガスと溶鉄の接触が悪くなり、Si の酸化速度は低下する。

2) 炭素が共存すると、炭素の優先酸化という実際の転炉操業結果とは逆の傾向がみられた。本実験条件は実際操業の吹錬開始時に比べ、温度が高く、また炉内の CO 分圧が低いことにより \underline{Si} より \underline{C} のほうが酸素との親和力が大きいこと、および、送酸速度が小さいことでのこの現象は説明できた。

3) Si の酸化が始まるときの炭素濃度 ($[\%C]_{Si}$) は送酸速度、温度、CO 分圧によつて影響され、次式で表わすことができた。

$$[\%C]_{Si} = (75\dot{n}_O / \rho \cdot A \cdot k_1) + (p_{CO}/f_C) \sqrt{f_{Si}[\%Si]/K_9}$$

4) Mn が共存すると, Si と Mn の酸化物が均一相をなすので, Si の酸化と同時に Mn の酸化が起こる. 生成するスラグの性質は溶鉄中の Si/Mn 濃度比と関係しており, Si/Mn の濃度比が 1.0 よりかなり大きいと粘性の高いスラグが生成し, Si の酸化速度は低下するが, Si/Mn 濃度比が 1.0 以下では流動性のよいスラグが生成し, Si, Mn の酸化速度は大きくなり, 酸素の利用率も 100% 近くに達する.

5) 同時に進行する Si, Mn の酸化速度比は, 溶鉄組成に関係し, 溶鉄中の Si/Mn 濃度比が高いと酸化速度比も大きくなる.

終わりに, 本研究の一部は昭和 43 年度文部省科学研

究費の援助で行なわれたことを付記するとともに, 実験遂行に協力された宮野滋, 浜之上真一および酸素分析を担当された前田直弘, 諸氏に感謝いたします.

文 献

- 1) 伊藤・佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 873
- 2) 郡司・片瀬・青木: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1828
- 3) M. T. SCHOLTZ and O. TRASS: A. I. Ch. E. Journal, 9 (1963), p. 548
- 4) 伊藤・佐野・有野: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 13
- 5) 森・坂田・保原: 鉄と鋼, 53 (1967), S 326
- 6) 二村・伊藤・佐野: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 437
- 7) 瀬川・石川・溝口: 鉄と鋼, 54 (1968), S 452
- 8) 川合・森: 九州大学工学集報, 40 (1962), p. 993
- 9) 小島・佐野: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1122