

論 文

UDC 669.046.582 : 536.421.1 : 546.284-31 : 546.41-31

固体石灰のスラグ中への溶解速度*

松 島 雅 章** · 矢動丸 成 行**

森 克 巳*** · 川 合 保 治***

Fundamental Study on the Dissolution Rate of CaO into Liquid Slag

Masaaki MATSUSHIMA, Shigeyuki YADOMARU,
Katsumi MORI, and Yasuji KAWAI

Synopsis:

The rate of dissolution of CaO into liquid slag was determined by measuring the decrease of diameter of rotating CaO cylinder dipped in CaO-SiO₂-Al₂O₃ or FeO-CaO-SiO₂ slag and the penetration of slag was examined. Also, the distribution of components in liquid slag adjacent to the solid-liquid interface was examined by the XMA technique.

The rate of dissolution increased with temperature and with rotating speed of the cylinder and was expressed by the rate equation derived from the assumption that the rate was controlled by mass transport in the boundary layer of liquid slag.

The dissolution rate into liquid slag containing FeO was several times greater than that into slag without FeO, because of the difference of physical properties of slag and, probably, of the difference of the mode of 2CaO·SiO₂ formation.

Slag components penetrated into solid CaO were mainly Al₂O₃ and FeO and the SiO₂ content was very little. This may be explained by the formation of Al₂O₃ or FeO rich slag layer between solid CaO and 2CaO·SiO₂ film.

1. 緒 言

転炉あるいは電気炉におけるスラグ-メタル間の反応が装入 CaO の滓化速度に大きく影響されることはよく知られており、また高炉内においても石灰の滓化速度が炉内状況、生産性に影響していることが推測される。このように CaO の滓化は鉄鋼製錬の実際作業にとつて重要であるので、スラグ中への CaO の溶解の機構、速度ならびに溶剤添加の効果などについて基礎的ならびに実際的な研究^{1)~11)}がかなり行なわれている。その結果によれば CaO が SiO₂ 含有スラグに溶解する際には CaO の周りに 2CaO·SiO₂ 皮膜 (さらには 3CaO·SiO₂ 皮膜) が生成し、以後の CaO の溶解を妨げる。しかしながら 2CaO·SiO₂ 皮膜の生成状況はスラグの組成に関係し、FeO 含量が 20% 以下のスラグの場合には厚い 2

CaO·SiO₂ 皮膜を生成して CaO の溶解が妨げられるが FeO 含量が 20% 以上の場合には 2CaO·SiO₂ 皮膜の生成は不連続的で、CaO の溶解に対する妨害作用は大きくない。また CaO の性状も関係し、いわゆる軟らかく焼いた気孔率の高い CaO の方がスラグ透過、それに伴つての崩解も容易であつて溶解が早いことなどが明らかにされている。

しかしながら従来の研究のほとんどが静止スラグ浴中への溶解に関するものであり、攪拌浴の場合には CaO の溶解に対する 2CaO·SiO₂ 皮膜の影響も変つてくるものと考えられるが、この点に関する研究は少なく、また溶解速度についても定性的な議論が多い。よつて本研究では攪拌浴の場合の CaO の溶解速度を測定し、スラグ組成、温度の影響を調べるとともに、CaO 中へのスラグの透過状況、2CaO·SiO₂ の生成状況について観察し

* 昭和 45 年 10 月本会講演大会、昭和 49 年 6 月本会九州支部講演会にて発表
昭和 50 年 6 月 3 日受付 (Received June 3, 1975)

** 九州大学工学部大学院 (現: 新日本製鉄(株)八幡製鉄所) (Kyūshū University)

*** 九州大学工学部 工博 (Kyushu University, 6-chome Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

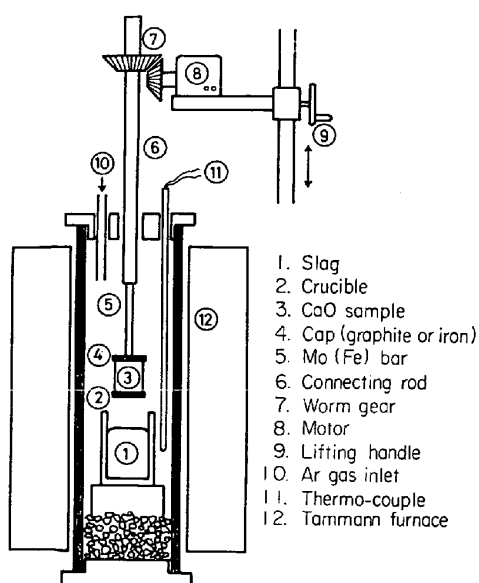


Fig. 1. Experimental apparatus.

た. その結果を報告する.

2. 実験方法

2.1 実験操作

使用した実験装置を Fig. 1 に示す. タンマン炉を使用し, Ar ガス雰囲気中でスラグ試料 400 g を内径 45 mm, 深さ 100 mm のるつぼ (製鉄組成スラグでは黒鉛るつぼ, 製鋼組成スラグでは鉄るつぼ) にいれて溶解する. 熔融スラグの高さの中心附近の位置でるつぼと発熱体の間に挿入した Pt-Pt-Rh 熱電対により測温するとともに自動温度調節器により $\pm 5^\circ\text{C}$ に保持する. 焼結 CaO 円柱状試料は, その上, 下端面をキャップ (黒鉛製あるいは鉄製) でカバーしてスラグに接触する部分の長さを 20 mm と一定になるようにし, 中心にあけた径 5 mm の孔に支持棒 (黒鉛製あるいは Mo 製) を通して連結棒を介してモーターの回転軸に連結される. CaO 試料を熔融スラグ直上まで下げて予熱したのち所定の回転を与えてスラグ中に浸漬する. 回転数の調整は電圧調整により行ない, タコメーターにより測定した. CaO 試料を所定時間スラグ中に浸漬したのち, スラグ直上に引きあげ 2~5 min 回転をつづけたのちにゆっくり引きあげ徐冷する. この操作により CaO 表面に付着したスラグはほぼ完全に剝離した. 冷却した CaO 円柱試料の直径を任意の位置でノギスにより数カ所測定し, その平均値より溶解量を求めた. また横断面の観察によりスラグの浸透状況を調べるとともに界面附近の XMA 分析, 化学分析を行なった.

2.2 CaO 円柱状試料

試薬用 CaO の 48 メッシュ以下の粉末 20 g にステ

Table 1. Composition of slags.

Slag	FeO (%)	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
A		40	40	20
B		44	36	20
C		30	50	20
D	20	40	40	
E	20	30	50	
F	30	35	35	
G	40	30	30	

アリン酸カルシウムを 0.2% 添加し, 油圧プレス (荷重 2 t) で径 20 mm, 高さ 20 mm の円柱に成型する. これをマグネシヤ台にのせ, シリコニット炉あるいはタンマン炉中で Ar ガスを流しながら最高加熱温度 1600°C で焼成した. 焼成の際, 1500°C 以上における保持時間を 90~100 min に揃えた. 焼成 CaO 試料の嵩密度は 1.9~2.0 g/cm³, 気孔率は約 45% であつた.

2.3 スラグ試料

Table 1 に示すように酸化鉄を含まない製鉄スラグ相当のもの 3 種類と, 酸化鉄含有スラグ 4 種類である.

製鉄組成スラグは試薬用 CaO, SiO₂, Al₂O₃ の混合粉末を黒鉛るつぼ中で溶解作製した. 酸化鉄含有スラグは, シュウ酸第 1 鉄を鉄るつぼを使用し, タンマン炉, Ar ガス気流中で加熱熔融したものを急冷後粉砕し, これと CaO, SiO₂ の粉末を混合し鉄るつぼ, Ar ガス気流中で溶解して作製した. 作製スラグは少量の 3 価の鉄を含んでおり, また配合組成とは若干相違していたが, 以下の記述では Table 1 の配合組成を使用した.

3. 実験結果

製鉄スラグの場合は, 回転速度および温度を変えて測定したが, 製鋼組成スラグの場合は溶解るつぼとして鉄るつぼを使用した関係上実験温度は 1400°C のみである.

製鉄組成スラグ A について 1500°C で回転数を 200~1000 rpm に変えた場合の実験結果を Fig. 2 に, 回転速度 600 rpm で温度を 1450, 1500, 1550, 1600°C と変えた場合の結果を Fig. 3 に, 1500°C, 600 rpm でスラグ組成を変えた場合の結果を Fig. 4 に示す. また製鋼組成スラグ D について 1400°C で回転数を 100~400 rpm に変えた場合の実験結果を Fig. 5 に, 1400°C でスラグ組成を変えた場合の結果を Fig. 6 に示す.

これらの図に見られるように, いずれの測定結果も半径減少量と時間とは直線関係にあつた. なお図示の測定値は CaO 円柱試料の任意の数カ所 (5 カ所以上) で測定した平均値であるが, 試料の侵食状況は比較的一様で

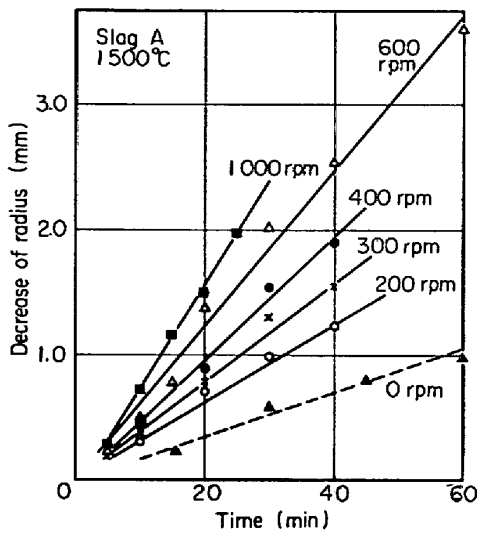


Fig. 2. Effect of revolution speed on the dissolution rate of CaO into slag A.

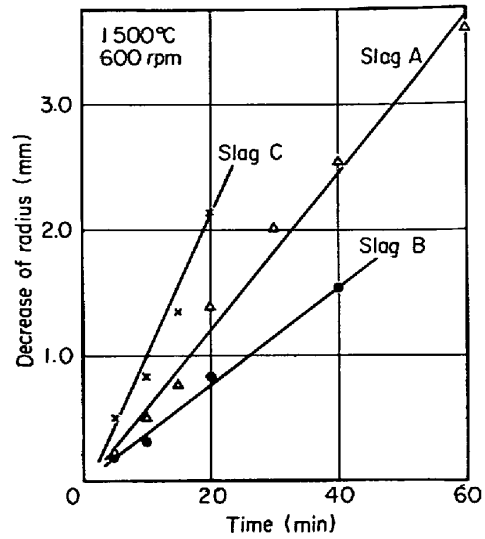


Fig. 4. Variation of the dissolution rate of CaO with slag composition.

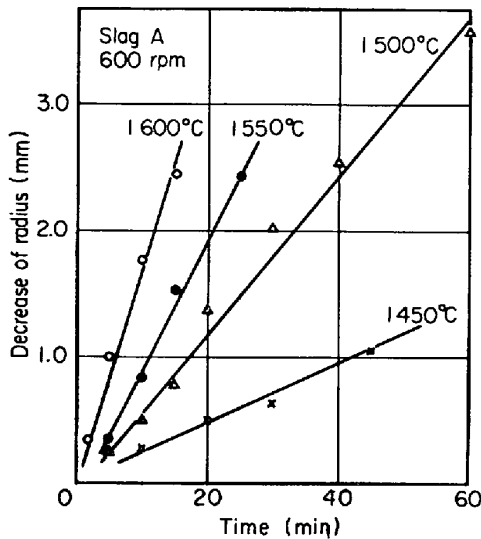


Fig. 3. Effect of temperature on the dissolution rate of CaO into slag A.

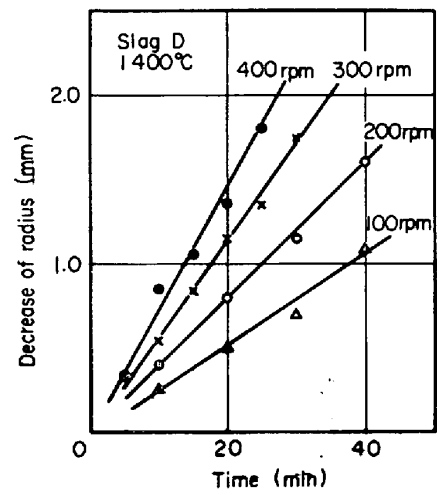


Fig. 5. Effect of revolution speed on the dissolution rate of CaO into slag D.

あり、測定個所の相違による半径の差は0.1 mm以内であつた。

直線が原点を通らないものもあるが、スラグ中へ浸漬する前のCaO円柱試料の予熱が不十分で、初期の溶解速度が遅かつたためであらう。

4. 溶解速度についての考察

回転固体CaO円柱よりFeO含有スラグ中へのCaOの溶解速度については、これまでにSCHEELおよびOETERS⁵⁾⁸⁾、梶井および山田¹⁰⁾の研究があるが、両研究ともCaO円柱の回転速度が本研究の場合よりもかなり遅い場合についてであり、溶解速度はスラグの組成変化あるいは試料の重量変化により測定されているが、その

結果はどちらかと言えば定性的であつて速度式は提出されていない。よつて本測定結果にもつづいて速度式などについて検討を加えてみた。

4.1 速度式、律速段階

固体が液体攪拌浴に溶解する場合の多くは物質移動律速であつて、その場合溶解速度は(攪拌速度)ⁿに比例し、nは2/3~4/5であることが知られている¹²⁾。攪拌速度がCaO-スラグの相対速度 $U (= \pi d n)$ 、d:CaO棒の平均直径、n:回転数)に比例するとして、溶解速度との関係を調べたのがFig. 7である。図の結果は

$$\text{製鉄組成スラグについて} \quad -\frac{dr}{dt} = A_0 U^{0.62} \dots (1)$$

$$\text{製鋼組成スラグ} \quad -\frac{dr}{dt} = A_0 U^{0.69} \dots (2)$$

Table 2. Values of mass transfer coefficient and thickness of boundary layer.

Slag	Temperature (°C)	Revolution (rpm)	k (cm/sec)	δ (cm)	
				Calculated from k	Calculated by Eq. (6)
A	1 500	200	2.9 ₂ × 10 ⁻⁴	1.8 ₈ × 10 ⁻²	2.3 ₉ × 10 ⁻²
	1 500	400	5.3 ₂ × 10 ⁻⁴	1.0 ₃ × 10 ⁻²	1.9 ₈ × 10 ⁻²
D	1 400	200	9.7 ₇ × 10 ⁻⁴	2.7 ₆ × 10 ⁻²	2.7 ₇ × 10 ⁻²
	1 400	400	17.1 × 10 ⁻⁴	1.5 ₈ × 10 ⁻²	1.8 ₁ × 10 ⁻²

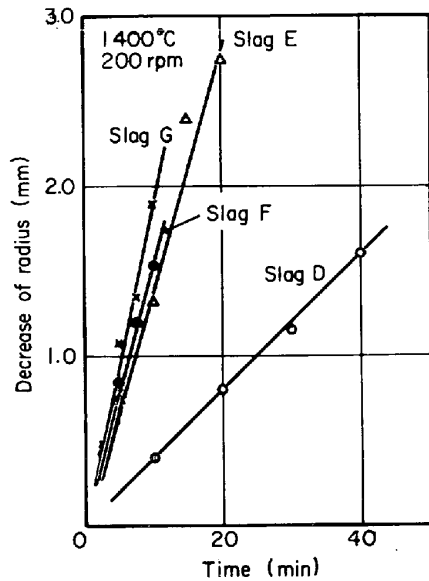


Fig. 6. Variation of the dissolution rate of CaO with slag composition.

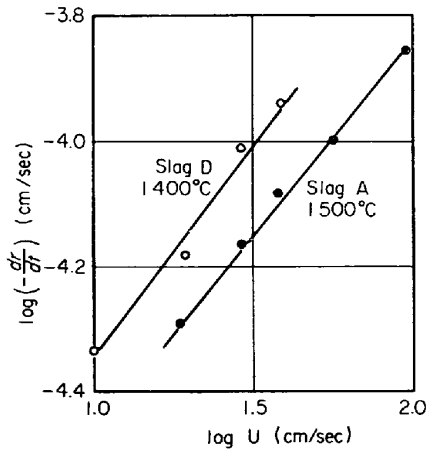


Fig. 7. Relation between the dissolution rate of CaO and the relative linear velocity.

であつた。ここに A_0 は定数である。

この結果を考慮し、CaO のスラグ中への溶解速度は固-液界面の液相側境界層中における物質移動に支配されているとして測定結果を検討した。

CaO の溶解速度 v (g/cm²·sec) は次式(3)で表わされる。

Table 3. Physical properties of slag.

Slag	Temp. (°C)	ρ _b (g/cm ³)	D _{Ca} (cm ² /sec)	η (poise)
A	1 500	2.79 ⁽¹³⁾	5.5 × 10 ⁻⁶ ⁽¹⁵⁾	9.2 ⁽¹⁷⁾
D	1 400	3.15 ⁽¹⁴⁾	2.7 × 10 ⁻⁵ ⁽¹⁶⁾	1.7 ⁽¹⁸⁾

$$v = k(n_s - n_b) \dots\dots\dots (3)$$

k は物質移動係数 (cm/sec), n_s , n_b はそれぞれ界面およびスラグ本体中の CaO 含量 (g/cm³) である。

一方 $v = -\rho \cdot dr/dt$ (ρ は CaO の密度) であるから

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{k}{100\rho} \{(\%CaO)_s \rho_s - (\%CaO)_b \rho_b\}$$

$$= \frac{k\rho_b}{100\rho} \Delta(\%CaO) \dots\dots\dots (4)$$

ρ_s , ρ_b はそれぞれ界面および本体中のスラグの密度。

製鉄組成スラグ A について 1 500°C, 200, 400rpm の場合の実験結果, および製鋼組成スラグ D について 1 400°C, 200, 400rpm の場合の実験結果より(4)式により求めた物質移動係数 k の値を Table 2 に示す。計算に際して駆動力である $\Delta(\%CaO)$ としては 3 元系状態図上で CaO 頂点とスラグ組成を結ぶ線上における液相線の示す値とスラグ本体中における値との差を、密度 ρ_b の値には文献値 (Table 3) を用いた。 $\Delta(\%CaO)$ としてこのような値を使用することには後述 6 節で述べるように問題があるが、CaO の溶解モデルによる解析として妥当と考えて使用した。

物質移動係数は CaO の回転速度が大きいほど大きく製鋼組成スラグの場合の方が温度が 100°C 低いにもかかわらず製鉄組成スラグより 3 倍程度大きい。

溶融スラグ中の Ca の相互拡散係数の値は不正確と思われるが、製鉄組成スラグ A については JOHNSTON ら¹⁵⁾ の測定した相互拡散係数 5.5 × 10⁻⁶ cm²/sec を、製鋼組成スラグ D については荻野ら¹⁶⁾ の CaO-FeO スラグ中における相互拡散係数 2.7 × 10⁻⁵ cm²/sec を用いて、境界層厚さ $\delta (=D/k)$ を計算した結果を Table 2 に示した。製鋼組成スラグの場合の δ の方が大きいという一見矛盾した結果であるが、これは使用した拡散係数に問題

があるためであろう。

液体中への固体の溶解が物質移動律速である場合、境界層厚さ δ は次に示すような無次元量との関係式より計算できることが、化学工学的な立場から研究されている。

安息香酸の回転円柱試料が水に溶解する場合¹⁹⁾には

$$\delta = 12.6d \cdot Re^{-0.7} \cdot Sc^{-0.356} \dots\dots\dots (5)$$

高温の場合の関係式としては、鋼の回転円柱が液体 Al あるいは Zn に溶解する場合²⁰⁾について

$$\delta = 4.76d^{1.5} \cdot Re^{-0.62} \cdot Sc^{-0.3} \dots\dots\dots (6)$$

ここに d は回転円柱の直径、 Re は Reynolds 数 ($= \rho d U / \eta$)、 Sc は Schmidt 数 ($= \eta / \rho D$) である。

(6)式を使用して計算した境界層厚さ δ を Table 2 に併記した。

製鉄組成スラグ A の場合には物質移動係数 k より求めた値との間には若干の差があるが、製鋼組成スラグ D の場合にはよく一致している。計算に使用したスラグの物性値の検討の余地はあるが、この結果は、固体 CaO のスラグへの溶解反応がスラグ側境界層における物質移動律速であることを支持するものと考えられる。

なお本実験で求めた物質移動係数 k の値と CaO の性状(粒度、気孔率など)との関係については、さらに今後研究すべき問題があるように思われる。

4.2 物質移動に関する J 因子

化学工学の分野では熱移動、物質移動現象について次元解析にもとづく取扱いが広く行なわれている。そして固体平板あるいは円柱より強制対流下の液体(気体)への物質移動に関する J 因子について次式の関係が得られている。

$$J \equiv St \cdot Sc^a = \text{const} \cdot Re^b \dots\dots\dots (7)$$

ここに St は Stanton 数 ($= k/U$) であり、 a 、 b は定数で $a=1/3 \sim 2/3$ といわれている。

食塩や安息香酸の平板あるいは円柱が常温の水あるいは有機溶媒に溶解する場合の実験結果より次式²¹⁾が

$$\text{層流: } J = 0.664 Re^{-0.5} \dots\dots\dots (8)$$

$$\text{乱流: } J = 0.037 Re^{-0.2} \dots\dots\dots (9)$$

また回転金属円柱から液体金属中への溶解速度の実験結果(鋼-Al, 鋼-Zn, Cu-Pb などの組合せでの実験結果)から次式が得られている²²⁾。

$$J = \frac{k}{U} \cdot Sc^{2/3} = 0.065 Re^{-0.25},$$

$$2 \times 10^2 < Re < 1 \times 10^4 \dots\dots\dots (10)$$

(7)式における Sc 数の指数 a の値の決定に問題があるが、従来の多くの研究におけると同じく $a=2/3$ とし、 J 因子を求めると、製鉄組成スラグ A についての

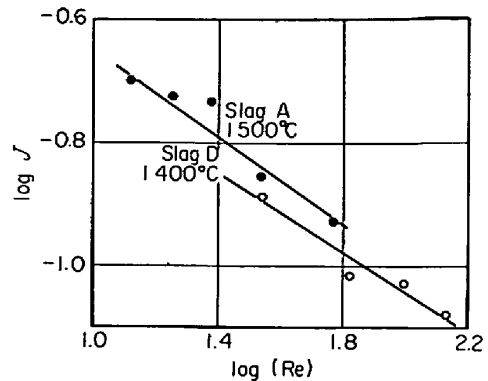


Fig. 8. Relation between J factor and Reynold's No.

1500°C の場合の結果より、

$$J = 0.495 Re^{-0.34} \dots\dots\dots (11)$$

製鋼組成スラグについての 1400°C における結果より

$$J = 0.384 Re^{-0.31} \dots\dots\dots (12)$$

の関係式が得られた。これらの関係を Fig. 8 に示したがスラグ組成の差の影響は小さい。なお本実験条件下では $Re < 300$ であるので(8)式あるいは(10)式と対比されるべき結果であつて、ほぼ妥当な結果と考えられる。

このことも固体 CaO のスラグ中への溶解が物質移動律速であることを支持する結果と言えよう。

4.3 溶解速度に対する温度の影響

製鋼組成スラグについては CaO の溶解速度に対する温度の影響を検討することができなかつたが、製鉄スラグ A について CaO 円柱の回転速度 600 rpm の場合の温度の影響を調べた結果が前出 Fig. 3 である。この結

Table 4. Mass transfer coefficient k in slag A (600 rpm).

Temp. (°C)	1 450	1 500	1 550	1 600
$k \times 10^4$ (cm/sec)	4.0 ₆	5.9 ₁	10.6	17.6

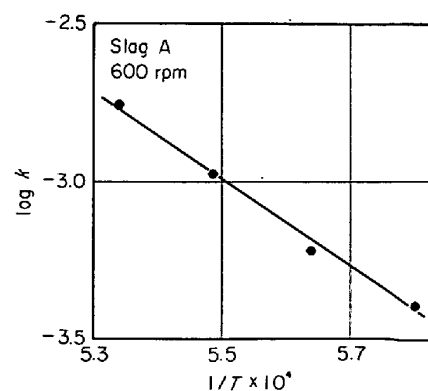


Fig. 9. Effect of temperature on the mass transfer coefficient in slag A.

果より算出した物質移動係数 k を Table 4 に示す。

$\log k$ を絶対温度の逆数に対して図示したのが Fig. 9 であり、測定温度範囲内では直線関係にある。これより活性化エネルギーを求めると 63.5 kcal/mol である。

物質移動に関する J 因子の (7) 式を書き直すと、

$$k = \text{const.} \times U \cdot \left(\frac{\eta}{\rho D}\right)^{-a} \left(\rho \frac{dU}{\eta}\right)^b \dots\dots\dots (13)$$

回転速度一定の場合には

$$k = \text{const.} \left(\frac{\eta}{\rho}\right)^{-(a+b)} D^b \dots\dots\dots (14)$$

熔融スラグの密度 ρ の温度依存性は小さいので無視することにし、両辺の対数をとると、

$$\log k = \text{const.} - (a+b) \log \eta + a \log D \dots\dots (15)$$

(15) 式の関係からわかるように物質移動係数の活性化エネルギーは粘性流および拡散の活性化エネルギーから求められる。製鉄組成スラグ A についての結果の (11) 式より $a=2/3$, $b=-0.34$ とし、粘性流および拡散の活性化エネルギーをそれぞれ約 50 kcal/mol¹⁵⁾ 約 70 kcal/mol¹⁵⁾ とすると、計算値は約 64 kcal/mol となり実測値とよく一致する。

製鋼組成スラグの場合、温度の影響を測定できなかったが、(15) 式の関係より推測すれば溶解速度の温度変化は製鉄組成スラグの場合より小さいであろう。

4.4 溶解速度に対するスラグ組成の影響

製鉄組成スラグの場合は Fig. 4 に示したように、スラグの塩基度 (%CaO)/(%SiO₂) の低いほど CaO の溶解速度が大きく、製鋼組成スラグの場合には Fig. 6 に示したように、スラグの塩基度が同じ ((%CaO)/(%SiO₂)=1) 場合には FeO 含量の高い方が溶解速度が大きく、FeO 含量が同じ場合には塩基度の低いほど溶解速度の大きいという傾向が見られる。しかしながら溶解速度の大小は前出 (4) 式に示されるように物質移動係数の値——言い換えるとスラグの粘性、拡散係数および攪拌の程度——と CaO の濃度差との関連で検討されるべきである。Fig. 4 および Fig. 6 の場合の溶解速度、物質

移動係数および CaO 濃度差を Table 5 に示す。

製鉄組成スラグでは物質移動係数はほぼ同程度でありスラグ C の場合に溶解速度が大きいのは、CaO 濃度差が大きいためである。一方製鋼組成スラグの場合には溶解速度の大小と物質移動係数の大小に対応が見られる。スラグ E では CaO 濃度差が他のスラグに比べて大きいのに溶解速度が小さいのは、この酸性スラグの粘性が大きく、境界層厚さが大きくなり、物質移動係数がかかなり小さくなったためである。

5. 固体 CaO 中へのスラグの浸透

スラグ中へ浸漬、溶解実験後の CaO 固体試料の横断面を観察したところ表面から内部に向つてスラグの浸透に起因すると思われる同心円状の変質層が見られた。変質層と未変質部との境界は、製鉄組成スラグの場合にはやや不明瞭であつたが、製鋼組成スラグの場合には褐色に着色しており明瞭に区別できた。またこの変質層中には顕微鏡観察でも不均質部分の存在が認められた。

X線回折による調査で、製鉄組成スラグ A の変質層中に 2CaO·SiO₂ の存在することが判明したが、その量は微量であつた。変質層における元素の存在割合を XMA 分析で測定したところ Al/Si の比は 0.9~3.6 (平均 1.6) の範囲にあり、また化学分析の結果では Al₂O₃ 4~6%、SiO₂ 2~3%、Al₂O₃/SiO₂=1.6~2.1 であり、スラグ本体中の値 Al₂O₃/SiO₂=0.5 に比べて大きかつた。これらの結果は固体 CaO 中への SiO₂ の浸透に比べて Al₂O₃ の浸透が多かつたことを示しているが、この現象は CaO のスラグへの溶解の機構に関連する問題であり次節で説明する。

製鋼組成スラグ D の場合の変質層部分の化学分析では FeO が 10% 程度含まれていたのに対し、SiO₂ はほとんど 0 であり、XMA 分析でも Fe に比べて Si はほとんど含まれていないことが知られた。このように製鋼組成スラグの場合にも、熔融スラグの単純な浸透が起るのではないことが知られた。この点について検討する前に浸透の程度について調べてみる。

固体 CaO 中に生じた変質層の境界が明瞭であつた製鋼スラグ D の場合について、スラグ成分の浸透深さ (変質層の厚さ) を測定した結果を Fig. 10 に示す。CaO の回転速度の大きいほど、すなわち溶解速度の大きいほど浸透深さが大きく、浸透深さは浸漬時間の 1~2 乗に比例しているようである。

SCHEEL および OETERS⁵⁾ は静止スラグ浴中に浸漬した多孔質 CaO 中へのスラグ成分の浸透現象について考察し、水平方向への浸透深さ x と浸漬時間 t は次式の関係

Table 5. Dissolution rate and mass transfer coefficient.

Slag	$-dr/dt$ (cm/sec)	k (cm/sec)	d (%CaO)	Remarks
A 1500°C	$9.7_3 \times 10^{-5}$	$5.9_1 \times 10^{-4}$	9.5	CaO 600 rpm
B 1500°C	$6.8_4 \times 10^{-5}$	$7.7_9 \times 10^{-4}$	6.5	
C 1500°C	$1.7_6 \times 10^{-4}$	$6.7_3 \times 10^{-4}$	20.5	
D 1400°C	$6.5_8 \times 10^{-5}$	$9.7_7 \times 10^{-4}$	4.0	CaO 200 rpm
E 1400°C	$2.3_6 \times 10^{-4}$	$1.0_7 \times 10^{-3}$	15.3	
F 1400°C	$2.4_3 \times 10^{-4}$	$3.0_6 \times 10^{-3}$	4.7	
G 1400°C	$3.0_3 \times 10^{-4}$	$4.0_3 \times 10^{-3}$	4.4	

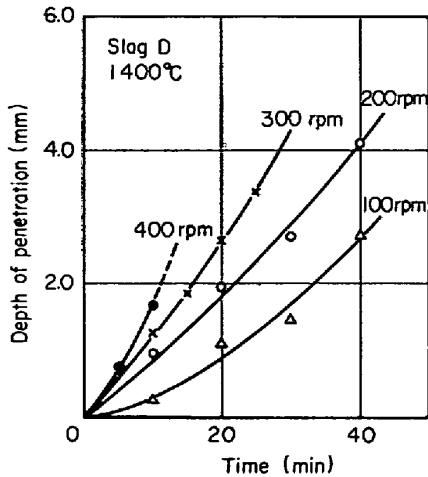


Fig. 10. Depth of penetration of slag into solid CaO.

にあると述べている。

$$x = \text{const.} \times \sqrt{t} \dots\dots\dots (16)$$

梶井および山田¹⁰⁾も上式の関係が認められたと報告しているが、本実験結果は(16)式の関係とかなり相違しており、これは攪拌浴であつたこと、(16)式的前提条件である多孔質 CaO の界面附近の気孔径一定の条件が満足されなかつたためと推定される。

6. CaO の溶解機構についての検討

固体 CaO のスラグ中への溶解の機構については Trörmel および Görl¹⁾の研究をはじめ、FeO 含有スラグの場合については Hachtel ら⁶⁾, Oeters および Sceil⁸⁾により、また Al₂O₃ 含有スラグの場合については木村ら¹¹⁾により研究されている。その結果によると、熔融スラグ中へ固体 CaO を浸漬した場合、CaO 表面に (Fe, Ca)O 固溶体および 2CaO·SiO₂ (または 3CaO·SiO₂) を生成する。多孔質 CaO の場合には同時に気孔中へのスラグの浸透も起こる。ひきつづいて CaO 表面よりスラグ中への Ca の拡散、スラグ本体中よりの Si の拡散により、CaO 表面より幾分離れた位置で 2CaO·SiO₂ 皮膜を生成する。この時のスラグ成分の濃度分布をモデル的に示せば Fig. 11 のようであろう。この 2CaO·SiO₂ 皮膜の生成、成長の様子が以後の CaO の溶解に大きく影響する。FeO 含量が高く SiO₂ 含量の低いスラグの場合には皮膜は不連続的で CaO の溶解に対する阻害作用は小さいが、FeO 含量が低く、SiO₂ 含量の高いスラグの場合には皮膜は厚く連続的に生成し、CaO の溶解を著しく阻害すると考えられている。このような溶解機構についての考えが本実験のスラグの場合にも妥当かどうかを検討した。多孔質の焼結 CaO では現象が複

雑になるので結晶 CaO を使用した。また結晶 CaO を使用した従来の研究⁶⁾¹¹⁾では反応時間が短い(3 min 以内)なので時間を長くした。

2 mm 角、長さ 5 mm 程度の結晶 CaO を静止スラグ浴中に浸漬したのち、凝固組織の生成を防ぐため急冷凝固させ、横断面の界面附近のスラグ成分の濃度分布を XMA により測定するとともに顕微鏡観察を行なつた。製鉄組成スラグ A、1500°C、20 min の場合の XMA 図を Fig. 12 に、製鋼組成スラグ G、1400°C、10 min の場合について Fig. 13 (a), (b) に例示した。CaO 界面に接するスラグは FeO あるいは Al₂O₃ 含量の高いスラグであり、わずかに離れた位置に 2CaO·SiO₂ あるいは 3CaO·SiO₂ の存在が見られるが、かなり離れた位置に 2CaO·SiO₂ が見られた場合もある(凝固時にスラグ中に発生するクラックの影響で 2CaO·SiO₂ の存在が明瞭でない場合が多かつた)。また生成した 2CaO·SiO₂ 皮膜は Photo. 1 に示すように不連続的であつた。このような観察結果は従来の報告とほぼ一致している。

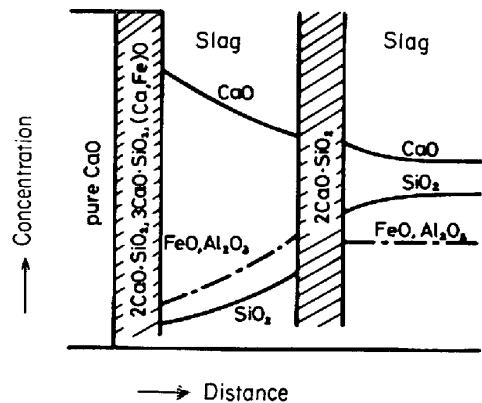


Fig. 11. Schematic diagram of distribution of slag components near the interface.

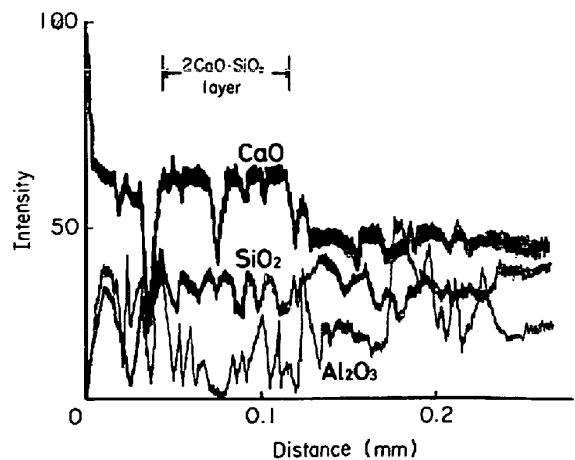


Fig. 12. Concentration profile of slag A components obtained by XMA. (1500°C, 20 min)

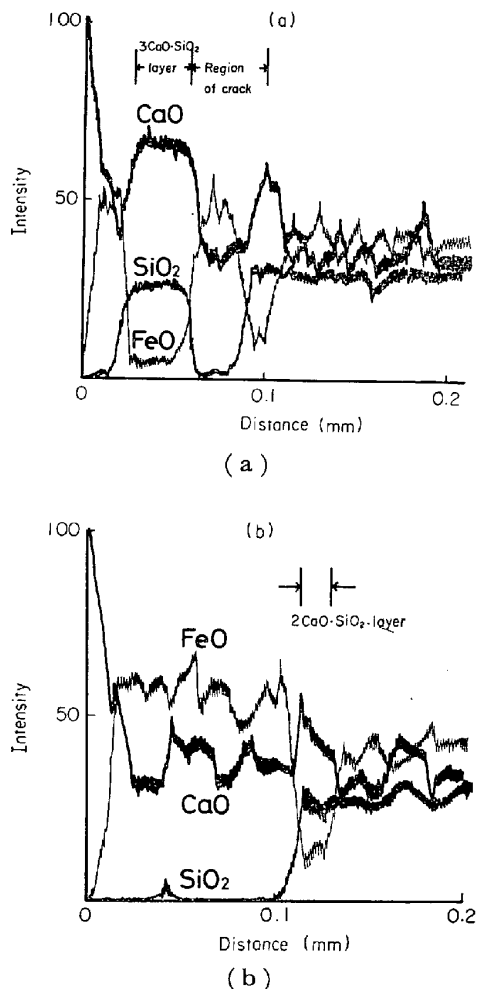


Fig. 13. Concentration profile of slag G components obtained by XMA. (1400°C, 10 min)

固体 CaO の界面近傍のスラグは SiO₂ 濃度が低く、Al₂O₃ あるいは FeO 濃度が高いのは、界面からやや離れた位置で 2CaO·SiO₂ を生成するため CaO 面に拡散してくる Si が少ないのに対して、Al あるいは Fe の拡散は 2CaO·SiO₂ の影響をあまりうけないことを示している。前節で述べたように固体 CaO 中に滲透したスラグ成分としては SiO₂ が少なく、Al₂O₃ あるいは FeO が多かつたのは、界面へ拡散してくる Si が少なかつたためであろう。

固体 CaO をスラグ中へ浸漬した直後には CaO 表面に、(Ca, Fe)O 固溶体、2CaO·SiO₂ さらには 3CaO·SiO₂ が微量とは言え生成することが予想されたが、本実験ではその同定は困難であつた。またスラグ中に一定厚さの拡散層の存在を確認することも困難であつたが、CaO の溶解は界面近傍および界面からやや離れた位置で生成する 2CaO·SiO₂、3CaO·SiO₂ 皮膜近傍の Al₂O₃ あるいは FeO の富化したスラグ層を通しての

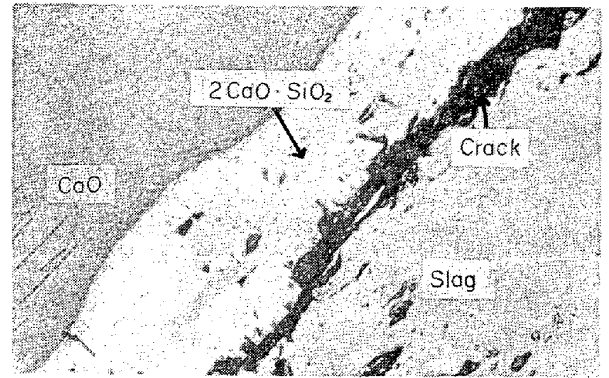


Photo. 1. 2CaO·SiO₂ film formed near CaO crystal after dipping in slag G for 10 min at 1400°C.

Ca の拡散によつて進行することがわかれた。この場合 CaO の溶解に対していずれが支配的であるかを明確にするのは、2CaO·SiO₂、3CaO·SiO₂ などの生成量、分布が明らかでない現状では困難であるので、前述 4 節における速度解析では溶解の駆動力に関する界面濃度を単純に 3 元系状態図上で CaO 頂点とスラグ組成を結ぶ線上における液相線濃度 (2CaO·SiO₂ 飽和) と見なして解析を進めた。固体 CaO 表面に生成するもの (Photo. 1 参照) は本実験のスラグ組成では主として 2CaO·SiO₂ であると考えられ、また 3CaO·SiO₂ 皮膜の場合もスラグ本体側の組成は 2CaO·SiO₂ に近いと考えられるので CaO の溶解速度を支配しているのは 2CaO·SiO₂ 面よりスラグ中への Ca の溶解拡散であるかとも考えられる。もしそうだとすれば、界面濃度を 3 元系状態図上で 2CaO·SiO₂ 組成の点とスラグ組成を結ぶ線上における液相線濃度として計算を行なわねばならないが、液相線の形からみて物質移動係数の値は本計算値とあまり差はないので、本研究の解析結果が大きく変ることはないと考える。

なお、攪拌スラグ浴の場合には、固体 CaO 表面からやや離れた位置に生成する 2CaO·SiO₂ 皮膜などは流動の影響でスラグ本体中へ分散溶解してゆくものもあるが新たに生成するものもあり、全体としては定常的な状態になっていたと思われる。

7. 結 言

熔融スラグ (CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系および FeO-CaO-SiO₂ 系) 中に浸漬した固体 CaO 回転円柱の直径の減少量の測定より CaO の溶解 (滓化) 速度を求めた。また固体 CaO 中へのスラグの滲透、静止浴の場合の結晶 CaO 表面附近のスラグ成分の濃度分布を調査し CaO の溶解過程について考察した。得られた結果を要約すると次の

とおりである。

(1) CaO のスラグ中への溶解速度は CaO の回転速度 (攪拌の程度) の増加, 温度の上昇とともに増大する。そして時間との関係は 1 次であつた。このような結果は, 溶解速度がスラグ側境界層中における物質移動に支配されているとした速度式で説明できた。

(2) 化学工学的手法で求められている境界層厚さや J 因子に関する無次元量の関係式にもとづいて検討した結果から, また溶解速度の温度変化についての検討結果からも物質移動律速の取扱いが妥当であることが知られた。

(3) FeO を含有するスラグ中への溶解速度は FeO を含有しないスラグの場合に比べて数倍大きい。これにはスラグの粘性, 拡散係数の相違以外に, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の生成状況の相違も関係しているであろう。

(4) 固体 CaO 中へはスラグ成分が同心円状に滲透していることが観察されたが, 滲透したスラグ成分は主として Al_2O_3 あるいは FeO であり, SiO_2 は微量であつた。

(5) 結晶 CaO を使用し, 界面附近のスラグ中における成分の濃度分布, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の生成状況を調べた結果は従来の研究結果と一致した。 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ は界面から離れた位置にも生成しており, CaO 界面近傍のスラグは Al_2O_3 あるいは FeO が富化している。このことから固体 CaO 中へのスラグの滲透に関する上述の現象も理解できる。

文 献

- 1) G. TRÖMEL and E. GÖRL: Stahl u. Eisen, 83 (1963), p. 1435
- 2) F. BARDENHEUER, H. von ENDE and P.-G. OBERHÄUSER: Stahl u. Eisen, 88(1968), p. 1285
- 3) E. SCHÜRMAN, K. NÜRNBERG, W. ULLRICH, and E. OVERKOTT: Archiv. Eisenhüttenw., 39 (1968), p. 815
- 4) K.-H. OBST and J. STRADTMANN: Archiv. Eisenhüttenw., 40(1969), p. 619
- 5) R. SCHEEL and F. OETERS: Archiv. Eisenhüttenw., 42(1971), p. 769
- 6) L. HACHTEL, W. FIX, and G. TRÖMEL: Archiv. Eisenhüttenw., 43(1972), p. 361
- 7) F. BARDENHEUER, G. KAUDER, and K. von WEDEL: Archiv. Eisenhüttenw., 44(1973), p. 111
- 8) F. OETERS and R. SCHEEL: Archiv. Eisenhüttenw., 45(1974), p. 575
- 9) 尾上, 石井, 植村, 成田: The 4th Japan-USSR Joint Symp. on Phys. Chem. of Metall. Proc. (1973), p. 100 [Iron Steel Inst. Japan]
- 10) 榎井, 山田: ibid, p. 113
- 11) 木村, 柳ヶ瀬, 野口, 植田: 金属誌, 38(1974), p. 226
- 12) たとえば, 広田: 反応速度, (1957), p. 150 [共立社]
- 13) L. R. BARRETT and A. G. THOMAS: J. Soc. Glass Technol., 43(1959), p. 179T
- 14) J. HENDERSON: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1964), p. 501
- 15) R. F. JOHNSTON, R. A. STARK and J. TAYLOR: Ironmaking and Steelmaking, (1974) 4, p. 220
- 16) 荻野, 原, 赤尾: 鉄と鋼, 59(1973), p. S118
- 17) P. KOZAKEVITCH: Rev. Met., 57(1960), p. 149
- 18) P. KOZAKEVITCH: Rev. Met., 46(1949), p. 505
- 19) M. EISENBERG, C. TOBIAS and C. WILKE: Chem. Eng. Progress, Symp. Ser. No. 16(1955) p. 1
- 20) 小坂, 養輪: 鉄と鋼, 51(1965), p. 218
- 21) 城塚, 平田, 村上: 移動速度論, (1966), p. 234 [オーム社]
- 22) 小坂, 養輪: 鉄と鋼, 52(1966), p. 1748