

論 文

溶鉄中の炭素による固体珪酸の還元速度に関する研究*

川合保治**・森 克巳***・井口光司***

Study on the Rate of Reduction of Solid Silica by Carbon in Liquid Iron

Yasuji KAWAI, Katsumi MORI and Mitsushi IGUCHI

Synopsis:

The reduction of solid silica by carbon (about 4 and 2%) in liquid iron was investigated at temperatures between 1360 and 1550°C under an atmospheric pressure of carbon monoxide.

In higher carbon melts, the silicon content of liquid iron increased linearly with time during the course of experiment, but not in lower carbon melts, and in the latter case a linear relation between $[\%Si]^{3/2}$ and $[Ft/v]$ was found.

In each series, apparent activation energies for the reaction were 90 and 128 kcal, respectively.

These results suggest that in higher carbon melt, the reaction may be controlled by the dissociation of silica and in lower carbon melt the oxygen diffusion may be the controlling step.

Furthermore, the amount of CO evolved during the reaction was measured and the relation to the increase of silicon content was examined.

(Received 15 Dec. 1967)

1. 緒 言

溶鉄中の基礎反応の1つである溶鉄中のCによるスラグ中の SiO_2 の還元速度については最近かなり研究¹⁾されているが、固体 SiO_2 の還元速度については研究が不十分である。吉井、勝藤²⁾らは石英るつぼ中に1, 2, 4% Cの鉄を入れて真空中あるいは窒素中で1350~1550°Cで溶解し還元速度を測定した結果、次のように結論している。溶鉄中のSiの増加速度とCの減少速度とは、 $SiO_2 + 2C = Si + 2CO$ 式で表わされる関係にある。還元速度は $d[\%Si]/dt = k'$ で与えられ、活性化エネルギーは120 kcal/molであり、 SiO_2 中のSi-O結合の切断を伴う反応が律速過程である。

SHURYGIN³⁾らは SiO_2 の回転円板試料を用いて種々の炭素含有溶鉄との反応を測定し次の結果を得ている。還元速度は円板試料の回転速度に依存せずC含有量の減少により低下する。その律速段階は移動過程ではなく、化学反応過程であり活性化エネルギーは98 kcal/molである。

また最近 WARD⁴⁾らは SiO_2 の還元が $SiO_2 + 2C \rightleftharpoons 2CO + Si$ の反応で進行することから発生するCO量を測定して、COの発生が時間と直線関係にないことから反応はCO生成場所への溶鉄中の酸素(O)の拡散律速

であると報告している。以上のように研究者により、かなり異なつた報告がなされているのが現状である。

著者らはこれまで行なっている SiO_2 還元の研究の一環として以下の実験を行ない、その反応機構の解明を試みた。

2. 実験装置および実験方法

使用した実験装置はスラグ中の SiO_2 の還元⁵⁾に用いたのと同じである。反応管の部分 Fig. 1 に示す。実験中炭素析出を起こすのを防ぐため、またメタル浴の温度の均一性をよくするために石英るつぼの上に黒鉛円筒をのせ、その円筒の最高温部が浴温より100~150°C程度高くなるようにした。石英るつぼは、内径29 mmの不透明石英管を深さ80 mmになるように一端を封じて作製したものである。測温は3線式熱電対(Pt-30-6-Rh)を浴に浸漬させて行ないこれを自動温度調節器に連結して一定温度に保持した。

実験方法は次のごとくである。試料 Fe-C 合金(C約2%および約4%) 150 g⁷⁾を石英るつぼに入れて真空中

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表
昭和42年12月15日受付

** 九州大学工学部 工博

*** 九州大学工学部

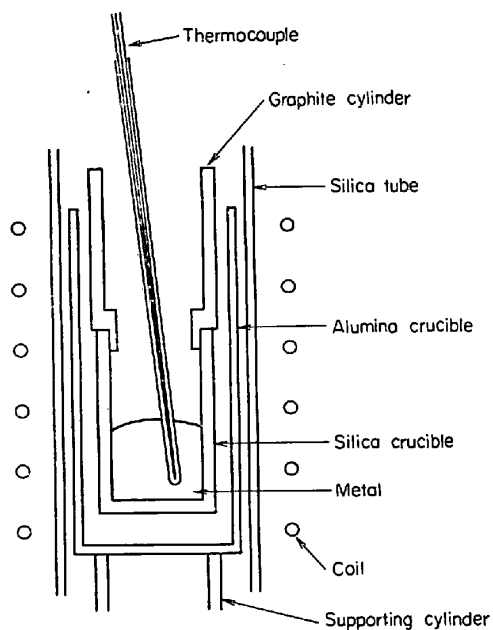


Fig. 1. Reaction furnace.

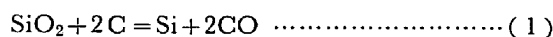
で加熱し、試料が溶解する直前に CO ガス 1 atm にし実験温度まで加熱して、そこで約 20 min 間保持したのち石英管吸上法により第 1 回目の試料採取 (約 4 g) を行ない、これを反応の出発点として以後 30 min~2hr ごとに数回試料採取した。同時に発生する CO ガス量を捕集器で測定した。採取試料中の Si は重量法、C は燃焼法により分析した。

実験は 1360~1550°C で行なった。

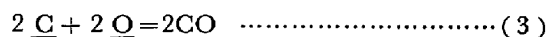
3. 実験結果および考察

3.1 反応速度式

SiO₂ の還元反応は全体的には (1) 式で表わされるが、



(1) の反応は (2) と (3) の反応とが連続的に起こるものと考えられる。



(2), (3) の反応はいずれも不均一反応であるから化学反応と物質移動の過程から成り立つが、WARD⁴⁾ らも指摘しているように、実験条件を考慮すると、反応が界面反応律速である場合には、反応の進行は反応時間と直線関係になることが想定される。いま (2) 式の界面反応が律速であると考え、また逆反応を無視すると、 $a_{\text{SiO}_2} = 1$ であるから、(4) 式が得られる。

$$\Delta \text{Si}(\text{g}) = K \cdot F t \quad (4)$$

ここで、 ΔSi は溶鉄へ移行した Si 量であり、 K は見かけの速度定数、 F は界面積、 t は時間である。この (4) 式は、溶鉄中の Si 濃度が炭素濃度に無関係に、時間と

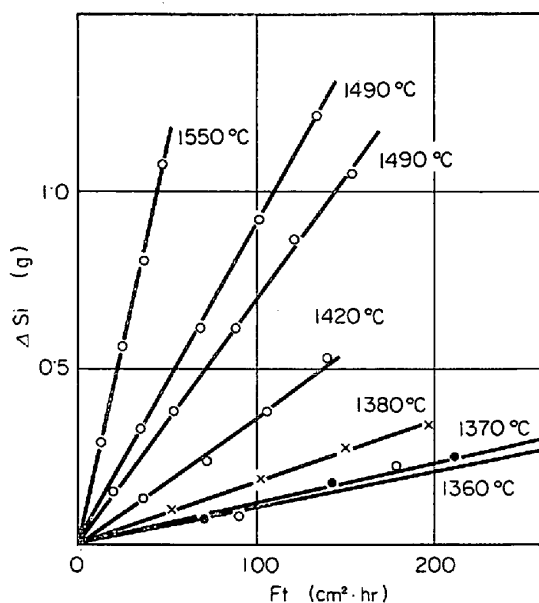


Fig. 2. Relation between Si transferred from silica to metal and reaction time (4%C).

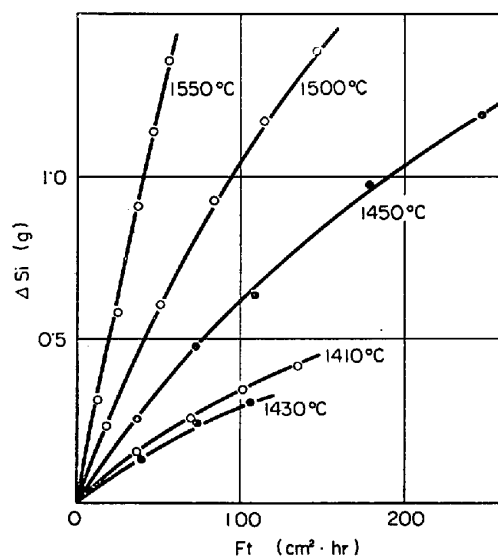


Fig. 3. Relation between Si transferred from silica to metal and reaction time (2%C).

ともに直線的に増加することを示している。本実験結果について $\Delta \text{Si}(\text{g})$ と $F t(\text{cm}^2 \cdot \text{hr})$ の関係を示したのが Fig. 2, 3 である。

Fig. 2 に示すように約 4% C の実験結果は (4) 式にはほぼ一致している。図の勾配より求めた K の値を Table 1 に示す。

Fig. 3 に示す約 2% C の実験結果は時間の経過につれ反応が次第に遅くなり、(4) 式との差も大きくなっている。界面の化学反応が律速とすると速度定数 K が時間とともに、すなわち炭素濃度の減少とともに低下することになるが、(2) 式からみて K は炭素濃度に依存しないは

Table 1. Experimental results in high carbon series.

Experiment No	Temperature (°C)	Si content (%)		C content (%)		K (g/cm ² hr)
		Initial	Final	Initial	Final	
109	1360	0.02	0.27	4.06	3.71	1.08
106	1370	0.01	0.28	4.20	3.95	1.17
105	1380	0.02	0.27	4.50	3.74	1.70
116	1420	0.01	0.39	4.79	4.40	3.73
110	1490	0.07	0.83	4.37	3.60	6.75
104	1490	0.07	0.98	4.13	3.41	8.93
117	1550	0.09	0.93	4.58	3.81	22.2

ずである。したがって約 2% C の場合には約 4% C の場合と律速過程が異なることが考えられる。次に(3)式で示される反応過程が律速段階であるとした場合、本実験条件下で問題となるのは溶鉄中の濃度の低い O の CO 気泡を発生する場所への移動速度である。溶鉄境界層中の O の拡散が律速とした場合の速度式は(5)式で示される。

$$\dot{n}_{Si} = M_{Si}/2M_O \cdot D_O/\delta_O \cdot F(C_O^* - C_O^C) \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで $\dot{n}_{Si}$ は Si の移動速度 (g/hr)

M_{Si}, M_O は Si, O の原子量

D_O は O の拡散係数

δ_O は境界層の厚さ

C_O^* は $a_{SiO_2} = 1$ のときの溶鉄中の Si 濃度と平衡する O 濃度

C_O^C は $P_{CO} = 1$ atm で C と平衡する O 濃度

ELLIOTT⁹⁾らが示しているように、 $C_O^* \cong 10C_O^C$ であるので C_O^C が無視できる。(2)式の平衡定数 K_{Si-O} を用い濃度を wt% で表わして(5)式を書き直すと(6)式のようになる。

$$d(\%Si)/dt = M_{Si}/2M_O \cdot D_O/\delta_O \cdot F/V \cdot$$

$$(K_{Si-O}/f_O^2 f_{Si})^{1/2} \cdot (\%Si)^{-1/2} \dots\dots\dots (6)$$

ここで f_O, f_{Si} は O, Si の活量係数

V はメタルの体積

一定温度、組成では $f_O f_{Si} \cong 1$ とみなせるので(6)式の右辺の定数項 $(M_{Si}/2M_O \cdot D_O/\delta_O \cdot (K_{Si-O}/f_O^2 f_{Si})^{1/2})$ を K' とおいて(6)式を積分すると(7)式が

Table 2. Experimental results in low carbon series.

Experiment No	Temperature (°C)	Si content (%)		C content (%)		$K' (\%)^{3/2}$ cm/hr	
		Initial	Final	Initial	Final	Observed	Calculated
115	1410	0.03	0.33	2.67	2.25	0.019	0.049
113	1430	0.09	0.30	1.98	1.62	0.020	0.063
112	1450	0.08	0.41	2.41	2.27	0.047	0.080
132	1450	0.05	0.87	2.48	1.81	0.047	0.080
131	1500	0.12	1.17	2.52	1.65	0.142	0.24
118	1550	0.10	1.08	2.57	1.65	0.297	0.38

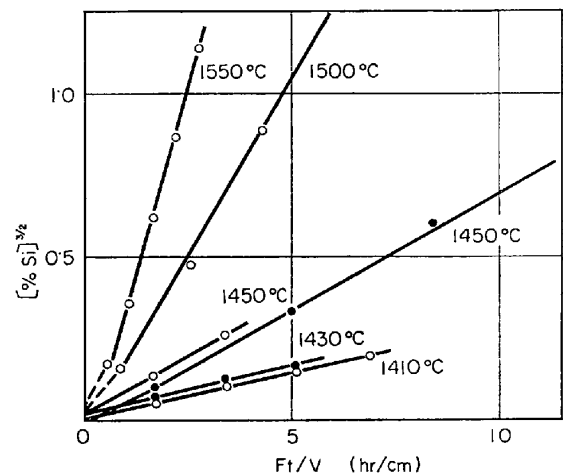


Fig. 4. Relation between Si content and reaction time (2% C).

得られる。

$$[\%Si]^{3/2} = [\%Si]^{3/2} + 3/2 \cdot K' \cdot F/V \cdot t \dots\dots\dots (7)$$

約 2% C の場合の実験結果が(7)式の関係で表わされるかどうかを調べたのが Fig. 4 である。この場合界面積 F の値が問題であるが、ここでは溶鉄-るつぼの接触面積を界面積とした。高温での実験初期を除いては直線関係が得られている。Fig. 4 の直線の勾配より求めた見かけの速度定数およびほかの研究者による D_O/δ_O ¹⁰⁾, K_{Si-O} ⁹⁾などの値を用いて計算した K' の値を Table 2 に示したが、両者はほぼ一致していると見なされる。

また、(7)式の関係をやく 4% C 系の結果に適用すると Fig. 5 に見られるように、高温側では直線からのずれが大きいが、低温側ではかなりよい直線関係が認められる。

以上の結果から、溶鉄中の C による SiO_2 の還元反応においては、高炭素、高温での化学反応律速から、低炭素、低温での O の拡散律速へと律速段階が移行するものと考えられる。この結果は、反応速度に関する通則に反するように思われるが、これは次のような理由で説明される。反応抵抗の面からは明らかに還元反応の抵抗のほうが拡散抵抗に比べずっと大きい、拡散の推進力である(5)式の酸素濃度差が小さいために、抵抗と推進力との積で表わされる還元速度には大きな差がない。溶鉄の

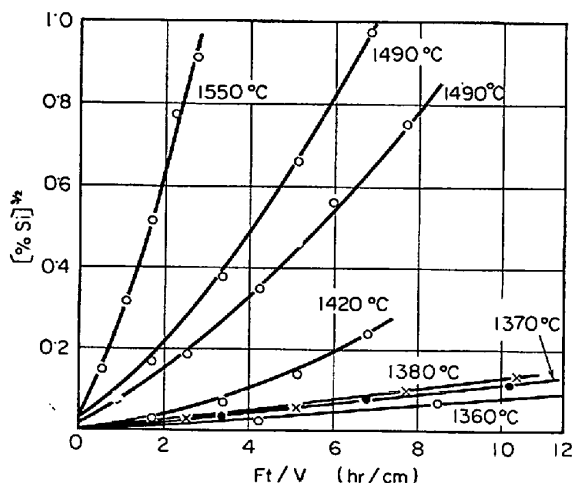


Fig. 5. Relation between Si content and reaction time (4%C).

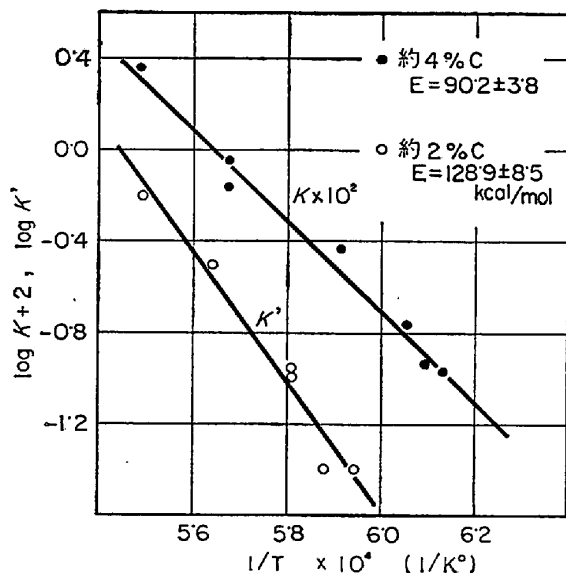


Fig. 6. Effect of temperature on the rate of silica reduction.

炭素濃度が減少すると C_0^* は小さいほうへ、 C_0 は大きいほうに変化する。また、温度が下がると(1)式の反応のエンタルピーが非常に大きいため C_0^* の減少が著しい。さらに低炭素、低温では還元もおそくなり CO 発生量が少なく溶鉄の攪拌が弱い。これらの総合の結果として上記のような律速段階の移行が生ずるのであろう。

3.2 還元速度におよぼす温度の影響

約 4% C の場合の速度定数 K を $1/T (1/^\circ K)$ に対してプロットすれば、Fig. 6 に見られるように、明らかに Arrhenius の式に従っており、それから活性化エネルギーを求めると約 90 kcal/mol となる。Si-O の結合エネルギーは、PAULING⁹⁾ によると 88 kcal, RICHARDSON¹⁰⁾ によると 105 kcal である。還元反応が SiO_2 中の Si-O 結合の切断を伴う点を考慮し、 SiO_2 の還元反応の活性化エネルギーとして吉井²⁾ らは 120 kcal, SHURYGIN³⁾

らは 98 kcal, KLINGER¹¹⁾ らは 117 kcal を得たことを、(2)式の化学反応律速の根拠の 1 つに挙げている。

Fig. 6 には、同時に約 2% C 系の速度定数 K' と $1/T$ の関係を示してあるが、これより活性化エネルギーを求めると 128 kcal である。 K' に含まれる因子の指数関数的温度依存性から、O 拡散律速の場合の活性化エネルギーについて、ELLIOTT⁶⁾ らは 110 kcal と推定し、WARD⁴⁾ らは f_0 の温度依存性 (すなわち O の溶解熱) を考慮しないで、77~84 kcal と推定している。

さらに、WARD らは低温においては $\log K'$ と $1/T$ との関係が上に凸な形を呈することから、低温では反応は化学反応律速へ移行すると述べているが、WARD らの低温のデータを検討してみると(7)式に従っており、後述の理由からも、この解析には検討の余地があると考えられる。

以上のように、(2)式の化学反応律速、および(3)式の反応における O の拡散律速とした場合の活性化エネルギーはほぼ同程度である。したがって活性化エネルギーの値から反応機構を推定することは、かなり困難である。

3.3 CO ガス発生量

約 4% C 系、2% C 系の還元反応進行時における CO ガス発生量の実測値および(1)式を用いて溶鉄中へ移行した Si 量から計算した CO ガス量を Fig. 7, 8 に示す。実測値より計算値のほうが低いが $\sim \pm 50$ ml CO の範囲内で一致している。しかしその誤差範囲は $\pm 0.02\%$ Si に相当し、分析誤差 $\pm 0.01\%$ を越えるものである。

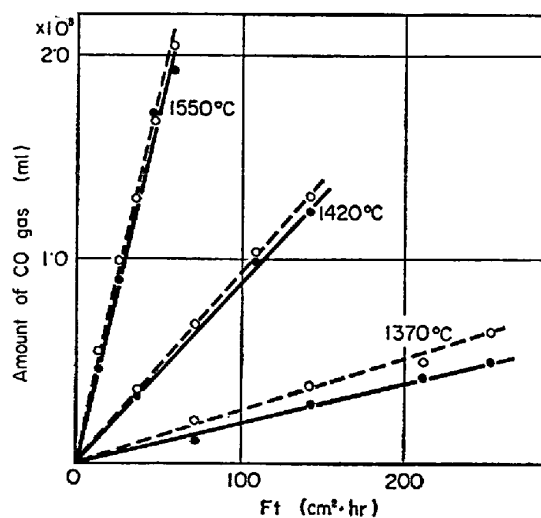


Fig. 7. Evolution of CO gas (4%C). The broken lines are values of CO evolved and the solid lines are values calculated from the increase of Si.

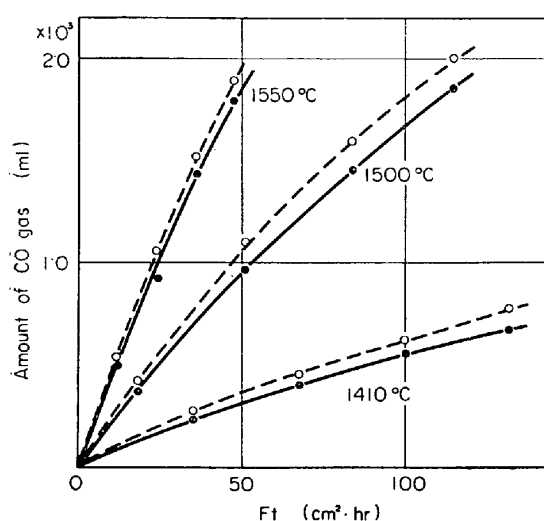


Fig. 8. Evolution of CO gas (2%C). The broken lines are values of CO evolved and the solid lines are values calculated from the increase of Si.

したがって CO ガス発生量の測定のみから還元反応を速度論的に研究するのはかなり危険であることがわかる。たとえば、WARD の報告においては CO ガス発生量から計算した Si 濃度が分析の Si 濃度よりも、ほぼ 0.05% 程度低い値を示している。著者ら⁹⁾や TURKDOGAN ら¹²⁾が認めているように、 SiO_2 の還元反応においては、副反応として $\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{C} \rightarrow \text{SiO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ なる反応が生ずるので CO 発生量は溶鉄中に移行した Si 量から換算された値より高めになるのが普通である。しかし $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ なる反応が生ずると CO 発生量はそれだけ低下することになる。WARD らは発生ガスのクロマトグラフィーでは CO_2 を検出できなかったこと、また前記の 0.05% Si の差を生じた原因が説明できないことを報告している。これらの点から見て、発生する CO ガスに注目して測定を行なう場合には、界面積が変わらない、空気の混入を避けうるなどの利点もあるが、副反応があ

り、その影響を解析的に除くことができないときには、正しい情報を得るのは困難であろう。

4. 結 言

溶鉄中の炭素による固体 SiO_2 の還元速度を測定した結果、約 4% C と約 2% C の場合とでは、律速段階が異なると考えられる実験結果が得られた。

約 4% C の場合は主に (2) 式の化学反応が律速であるが、溶鉄中の炭素濃度の減少につれ、O の拡散の推進力となる濃度差が減少すること、さらに CO ガス発生量が少なくて浴の攪拌が弱まるために、拡散律速へ律速段階が移行するものと考えられる。

還元に伴うガス発生量を測定した結果、SiO の生成反応によるとと思われる CO ガスが若干認められた。

文 献

- 1) たとえば J. C. FULTON and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 215 (1959), p. 888
大谷, 徳田, 杉浦, 芦塚: 学振19委報告, 8231
- 2) 吉井, 勝藤: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 274
- 3) P. M. SHURYGIN and V. I. KRYUK: Izv. Ak. Nauk SSSR. Metal. i Gor. Delo., (1964) 1, p. 36
- 4) S. H. SHARMA and R. G. WARD: J. Iron Steel Inst., 205 (1967), p. 196
- 5) 川合, 森, 井口: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 761
- 6) J. R. RAWLING and J. F. ELLIOTT: Trans. AIME., 233 (1965), p. 1539
- 7) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1652
- 8) 的場, 郡司, 桑名: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1328
- 9) L. PAULING: The Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. Pr. Ithaca, New York (1939)
- 10) F. D. RICHARDSON: Iron and Coal Trade Review., 183 (1961), p. 1105
- 11) N. KLINGER, E. L. STRAUSS and K. L. KAMAREK: J. Amer. Ceram. Soc., 49 (1966), p. 369
- 12) E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVESON and J. F. BEISLER: Trans. AIME, 227 (1963), p. 1265