

大幅に増加する。また(5)式より計算した δ の値は、流速の増加とともに、1.40cmから0.67cmまで減少する。

5. 表面での酸化反応は、場所によつて均一に起こつてはいない。

6. 1550°Cにおいて、吹き込んだCO₂ガスのうち、酸化反応に使われる割合は、ほぼ70%以上と、非常に高率であつた。

以上より、本実験のごとき実験条件では、律速機構を断定することはできなかった。

終りに実験遂行に協力した東京工業大学学生高田正和君に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 藤井: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1248;
同 46 (1960), p. 12; 同 46 (1960), p. 473
- 2) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 873
同 51 (1965), p. 1252
- 3) 佐野, 伊藤, 有野: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 777
- 4) 佐野, 伊藤, 有野, 竹之内: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1193

- 5) 郡司, 片瀬, 青木: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1828
同 53 (1967), p. 764
- 6) 的場, 不破: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 766
- 7) 坂上: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1738
- 8) 丹羽, 下地: 学振19委, 第3 5432 (1959)
- 9) 森, 坂田, 保原: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 326
- 10) L. A. BAKER, N. A. WARNER and A. E. JENKINS: Trans. AIME, 230 (1964), p. 1228
- 11) 鞭: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1079
- 12) J. H. SWISHER and E. T. TWRKDOGAN: Trans. AIME, 239 (1967), p. 602
- 13) A. RIST and J. CHIPMAN: The physical chemistry of steelmaking edited by J. F. ELLIOTT (1956), p. 9
- 14) I. LANGMUIR: J. Amer. Chem. Soc., 37 (1915), p. 1139
- 15) M. A. MAYERS: J. Amer. Chem. Soc., 56 (1934), p. 70
- 16) J. GADSBY et al.: Proc. Roy. Soc., London, 193 (1948), p. 357
- 17) R. BYRON BIRD et al.: Transport Phenomena, p. 511

スラグ-溶鉄間の元素の交換反応について*

宮 下 芳 雄**・西 川 勝 彦**

Exchange Reactions of Elements between Molten Slag and Alloy

Yoshio MIYASHITA and Katsuhiko NISHIKAWA

Synopsis:

Exchange reactions of iron, manganese and silicon between molten slag and alloy were studied using radioactive isotope of each element. Small amount of slag containing one or two radioactive elements was added to the previously equilibrated slag-metal system, and the exchange rate of the elements was determined from the change of the specific radioactivity in the metal phase. The results are summarized as follows:

(1) Amounts of elements which transfer from slag to alloy, or vice versa under equilibrium were determined as 2.3×10^{-2} , 6.2×10^{-4} and 7.3×10^{-5} g/cm² sec for iron, manganese and silicon, respectively. These values were also valid for non-equilibrium states.

(2) Mass transfer coefficients of iron or manganese in the system of FeO-MnO slag over Fe-O-Mn alloy were obtained as 1.1×10^{-2} cm/sec in the slag layer and 3.2×10^{-2} cm/sec in the alloy layer. This was enabled by the simultaneous employment of radioactive iron and manganese in one melting.

(3) Although the rate of the exchange reaction of silicon obtained in the system of CaO-SiO₂ slag over Fe-O-Si alloy is small compared with that of iron or manganese, it is still larger than the rate of the reduction of SiO₂ by carbon in blast-furnace-type slag. The small exchange rate of silicon can be attributed to the slow transfer of silicon ions in the slag phase.

(Received 22 Sept. 1967)

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同位体交換反応を利用する方法が有用である

ことは WAGNER¹⁾によつてすでに指摘されているが、こ

* 昭和41年10月本会講演大会にて発表
昭和42年9月22日受付

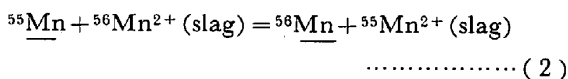
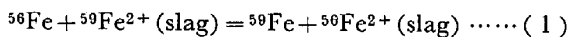
** 日本鋼管(株)技術研究所

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-溶鉄間の同位体交換反応そのものを研究した例²⁾も少なく、スラグに安定な増増を得ることが容易でないため、このような研究がほとんど行なわれていない。さらに、平衡状態におけるスラグ-溶鉄間の元素の移動量を知ることは、スラグ-溶鉄反応を基本的に理解するために非常に重要であるが、そのような測定例もこれまでにほとんど報告されていない。

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_2 介在物としての Si と金属状 Si は交換しないが、 FeO-MnO 介在物の Mn と金属状 Mn は交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ア増増を用い、 FeO-MnO スラグと溶鉄間の Fe , Mn の交換反応および CaO-SiO_2 スラグと溶鉄間の Si の交換反応について実験し、スラグ、溶鉄バルク間の元素の移動量、物質移動係数などを求めた。

2. スラグ-溶鉄間の元素移動量および物質移動係数の求め方

FeO-MnO スラグと溶鉄間における Fe および Mn の同位体交換反応は次の式であらわされる。



ここで ^{56}Fe , ^{55}Mn は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。

このような反応の進行は一般に次の3つの段階より成っている。

(1) バルクからスラグ-溶鉄界面への反応物質の移動

(2) スラグ-溶鉄界面における界面反応

(3) スラグ-溶鉄界面からバルクへの反応生成物質の移動

いま溶鉄中の化学成分と平衡状態にある組成のスラグに、この平衡を乱さないように放射能をもつた少量のスラグが添加され、かつ放射能がスラグ内で均一になるように混合されたとする。このような場合の同位体交換反応速度から、スラグ、溶鉄バルク間におけるそれぞれの元素の移動量ならびに物質移動係数を求める方法について記述する。

説明を簡単にするために次の略記号を使用する。

C_i , C_i' : 溶鉄およびスラグ中における i 元素の濃度 (g/cm^3)

S_i , S_i' : 溶鉄およびスラグ中における i 元素の比放

射能 (mCi/g)

$S_{i\infty}$: 無限時間後に達する i 元素の比放射能 (mCi/g)

δ_i , δ_i' : 溶鉄およびスラグ側の i 元素の境界層厚み (cm)

D_i , D_i' : 溶鉄およびスラグ中の i 元素の拡散係数 (cm^2/sec)

V , V' : 溶鉄およびスラグの体積 (cm^3)

A : スラグ-溶鉄の接触面積 (cm^2)

2.1 元素移動量の求め方

スラグ組成と溶鉄中の成分が平衡関係にあつても、実際には両者間を元素は移動している。スラグのバルクから溶鉄のバルクへ（または溶鉄のバルクからスラグのバルクへ）単位面積、単位時間あたり移動する Fe または Mn の量を m_i ($\text{g/cm}^2 \cdot \text{sec}$) とすると、次式が成立する。

$$\frac{d(V C_i' S_i')}{dt} = A m_i (S_i' - S_i) \quad \dots\dots (3)$$

V' は時間によつて変わらず、また考えている系が化学的に平衡状態にあるため C_i' も一定に保たれるから、(3)式は次のように変形される。

$$\frac{dS_i'}{dt} = (A m_i / V' C_i') (S_i' - S_i) \quad \dots\dots (4)$$

放射能の総量は時間とともに変わらないから、

$$V' C_i' S_i' + V'' C_i'' S_i'' = (V' C_i' + V'' C_i'') S_{i\infty} \quad \dots\dots (5)$$

(5)式を変形して次式を得る。

$$S_i' - S_i = \frac{V' C_i' + V'' C_i''}{V'' C_i''} (S_{i\infty} - S_i) \quad \dots\dots (6)$$

(6)式を(4)式に代入することにより、

$$\frac{dS_i'}{dt} = k_i (S_{i\infty} - S_i) \quad \dots\dots (7)$$

ただし、

$$k_i = \frac{A m_i (V' C_i' + V'' C_i'')}{V' C_i' V'' C_i''} \quad \dots\dots (8)$$

$t = 0$ において、 $S_i' = 0$ なる初期条件のもとに(7)式を解いて次式を得る。

$$(S_i' / S_{i\infty}) = 1 - e^{-k_i t} \quad \dots\dots (9)$$

同様にしてスラグ中の比放射能 S_i'' について次式を得ることができる。

$$(S_i'' / S_{i\infty}) = 1 + (V' C_i' / V'' C_i'') e^{-k_i t} \quad \dots\dots (10)$$

(9), (10)式の関係を図 1 に示す。すなわち S_i' は増加し、 S_i'' は減少していずれも最後には $S_{i\infty}$ に等しくなる。

交換反応の速さは k_i の値であらわすこともできるが交換開始後のある時刻における溶鉄中の元素の交換分率 $F_i (= S_i / S_{i\infty})$ の値、あるいは $F_i = 0.5$ になるまでの経過時間、すなわち半交換時間によつてあらわすことも可能

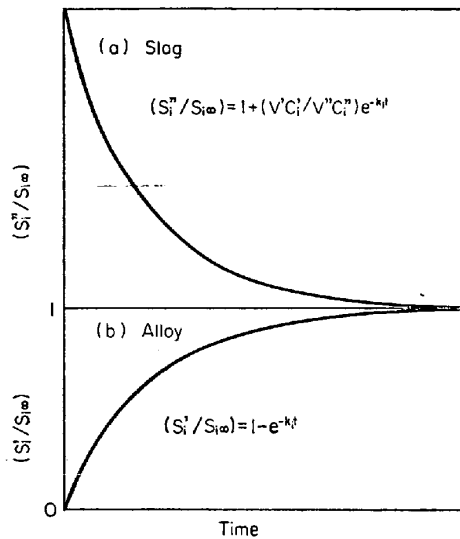


Fig. 1. Change of specific radioactivity of an element in slag (a) and that in alloy (b).

である。

時間を変えて $(S_i'/S_{i\infty})$ または $(S_i''/S_{i\infty})$ を求めることにより k_i を決定し、これより(8)式を用いて単位面積、単位時間あたりのスラグ、溶鉄バルク間での元素の移動量 m_i を決定することができる。スラグ-溶鉄界面における元素の移動量は、(1)、(2)式の反応の進行が界面反応により律速される場合には m_i に等しいが、物質移動により律速される場合には m_i より大きくなる。 m_i は放射性同位元素を用いることによつてはじめて求めることが可能になる量である。

2.2 物質移動係数の求め方

鉄鋼製錬反応における化学反応はいずれも1400~1700°Cの高温でおこるため、その反応に要する時間は特殊な場合を除きかなり短いと考えられる。スラグ-溶鉄界面における界面反応はきわめて急速に進行し、元素の交換反応速度がスラグまたは溶鉄中の物質移動に支配される場合、2重境界層理論によりこれを解析することが可能であることはすでにWAGNERにより指摘されている。

この場合、スラグ-溶鉄界面では同位体交換平衡が成立するから、界面におけるスラグと溶鉄中の比放射能は等しくなる。これを S_i^* (mC_i) とあらわし、スラグ、溶鉄中における元素の濃度、比放射能および放射能濃度のようすを Fig. 2 に示す。ただし(a), (b), (c)は放射性同位元素の移動がマクロ的におきている場合であり(d), (e), (f)は時間がたつことによりその移動が外見上おきなくなつた場合に相当している。

単位時間にスラグから溶鉄へ移動する i 元素の放射性同位元素の量は次のようにあらわされる。

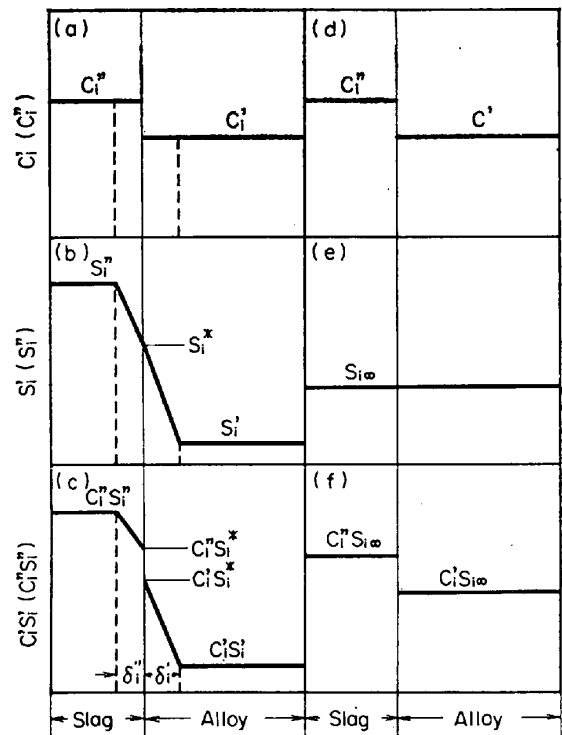


Fig. 2. Content and specific radioactivity of an element, and amount of a radioactive isotope.

$$\frac{d(V'C_i'S_i')}{dt} = A(D_i''/\delta_i'')C_i''(S_i' - S_i^*) \\ = A(D_i'/\delta_i')C_i'(S_i^* - S_i') \quad (11)$$

これより S_i^* を求めて、

$$S_i^* = \frac{(D_i'/\delta_i')C_i'S_i' + (D_i''/\delta_i'')C_i''S_i''}{(D_i'/\delta_i')C_i' + (D_i''/\delta_i'')C_i''} \quad (12)$$

(11)式は(12)式を用いて次のように変形される。

$$\frac{dS_i'}{dt} = \frac{A}{V'C_i'} \frac{(D_i'/\delta_i')C_i'(D_i''/\delta_i'')C_i''}{(D_i'/\delta_i')C_i' + (D_i''/\delta_i'')C_i''} (S_i' - S_i') \quad (13)$$

この場合にも放射能の総量に関して(5)、(6)式がそのまま成立するから、(6)式を(13)式に代入して次式を得る。

$$\frac{dS_i'}{dt} = k_i'(S_{i\infty} - S_i') \quad (14)$$

ただし

$$k_i' = A \frac{V'C_i' + V''C_i''}{V'C_i'V''C_i''} \frac{(D_i'/\delta_i')C_i'(D_i''/\delta_i'')C_i''}{(D_i'/\delta_i')C_i' + (D_i''/\delta_i'')C_i''} \quad (15)$$

もしも、(1)、(2)式の反応進行の律速段階が物質移動にあるときには、(7)式と(14)式を比較することにより $k_i' = k_i$ であることがわかる。 $t = 0$ において、 $S_i' = 0$ なる初期条件のもとに(14)式を解いて次式を得る。

$$(S_i'/S_{i\infty}) = 1 - e^{-k_i't} \quad (16)$$

同様にしてスラグ中の比放射能 S'_i について次式を得ることができる。

$$(S'_i/S_{i\infty}) = 1 + (V'C'_i/V''C''_i)e^{-k'_i t} \dots\dots\dots (17)$$

すなわち、時間を変えて $(S'_i/S_{i\infty})$ または $(S''_i/S_{i\infty})$ を求めることにより k'_i を決定し、これより元素の物質移動係数 (D'_i/δ'_i) , (D''_i/δ''_i) を求めることができる。実験に使用する放射性同位元素の濃度はごく低いが、境界層理論によると境界層の厚みは一般に濃度に依存しないので、放射性同位元素を用いて得られた交換反応速度から、スラグ-溶鉄界面における元素の移動を一般的に評価してもさしつかえないことがわかる。

また(1), (2)式の反応進行の律速段階が物質移動にあるときには、(8)式と(15)式を比較することにより次式を得る。

$$m_i = \frac{(D'_i/\delta'_i)C'_i(D''_i/\delta''_i)C''_i}{(D'_i/\delta'_i)C'_i + (D''_i/\delta''_i)C''_i} \dots\dots\dots (18)$$

これより、物質移動係数とスラグ、溶鉄バルク間の元素移動量の関係がわかる。

3. 実験の方法

3.1 FeO-MnO スラグと溶鉄間の Fe, Mn の同位体交換反応

1.2 kg の電解鉄を内径 5.3 cm 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 15 kW, 30 kC/sec の高周波炉で溶解して Mn 5.5 g 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 $1650 \pm 10^\circ\text{C}$ 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 [2]) をスラグへ添加し、石英管にて約 10 sec 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 の比放射能の時間変化より、交換反応速度を求めた。なお予備実験により、スラグ添加後約 15 min でスラグと溶鉄はほぼ平衡することを確認できた。FeO は修酸第 1

Table 1. Amount and specific radioactivity of used slags. (FeO-MnO)

Heat No.			1
Slag [1] (inactive)	Amount (g)		50.0
	Composition (wt%)	FeO	50
		MnO	50
Slag [2] (active)	Amount (g)		4.10
	Specific radioactivity (mCi/g)	Fe	1.54×10^{-1}
		Mn	1.97×10^{-2}

鉄 ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を 1000°C の炉中で加熱して $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガスを流すことにより作成し、MnO は炭酸マンガンを (MnCO_3) を 900°C で分解して作成した。これら試料中に不純物のないことは X 線回折により確認した。また両粉末をあらかじめスラグ化せずに、単に混合して使用した。

FeO, MnO を原子炉で照射すると放射性同位元素 ^{59}Fe (半減期 45.1 day), ^{55}Fe (3.0 year) および ^{56}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_3 で溶解後、 KClO_3 にて酸化してできる MnO_2 の沈殿およびその溶液にアンモニア水を加えてできる $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿をそれぞれろ過し、乾燥してそのまま GM 管にて放射能を測定し、その放射能と重量よりそれぞれの比放射能を決定した。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の放射能測定のさい、GM 管に検出されるのはほとんど ^{59}Fe の放射能だけであり、 ^{55}Fe の放射能は無視できるため、Table 1 に示す Fe の比放射能は ^{59}Fe に関するものである。

3.2 CaO-SiO₂ スラグと溶鉄間の Si の同位体交換反応

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 6 g 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])

Table 2. Amount and specific radioactivity of used slags. (CaO-SiO₂)

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 radioactivity of silicon (mCi/g)		3.95×10^{-2}	3.50×10^{-2}	3.46×10^{-2}

を上面へ添加して溶鉄温度を $1600 \pm 10^\circ\text{C}$ に保った。さらに 2 min 後に放射性同位元素 ^{31}Si (半減期 2.62hr) を SiO_2 として含む少量の同一組成のスラグ (slag[2]) を添加し、約 10 sec 間石英管にて攪拌後、前の実験と同様に鉄試料を採取し、その試料中の Si の比放射能の時間変化より交換反応速度を求めた。この場合には、 CaO 、 SiO_2 粉末を黒鉛坩堝内で加熱することによりあらかじめスラグ化しており、 1600°C にて液体状態を保つ範囲内で組成を変化させた 3 回の溶解を行なったが、これらの条件を Table 2 に示す。

4. 実験結果と考察

4.1 FeO-MnO スラグと溶鉄間の Fe, Mn の同位体交換反応

放射性スラグ添加後の Mn 濃度と比放射能の変化を Fig. 3 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 $S_{\text{Fe}\infty}$ 、 $S_{\text{Mn}\infty}$ に達する。これらの値はそれぞれ 2.00×10^{-4} 、 $1.35 \times 10^{-3} \text{ mCi/g}$ であった。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% 交換した場合に期待できる比放射能 $S_{\text{Fe}\infty}$ 、 $S_{\text{Mn}\infty}$ は前述のデータを用いて計算した結果、それぞれ 2.20×10^{-4} 、 $1.32 \times 10^{-3} \text{ mCi/g}$ となり実測値とほぼ一致した。この

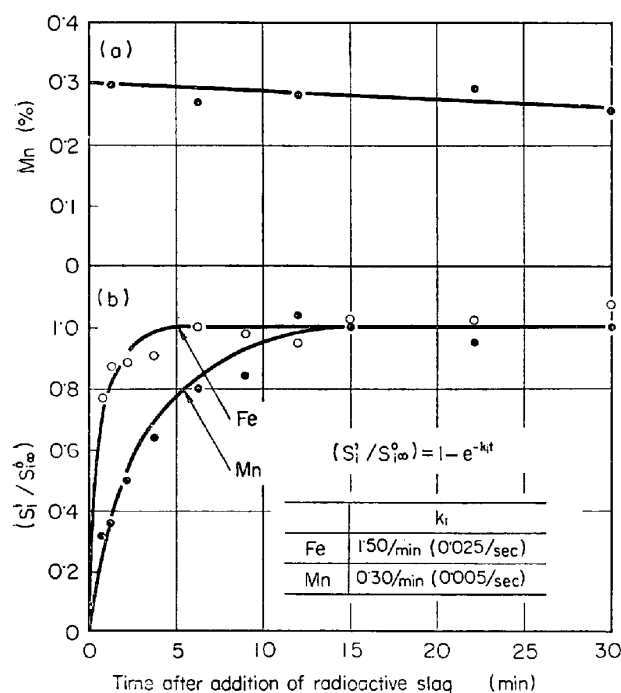


Fig. 3. Content of manganese (a) and specific radioactivities of iron and manganese (b) after addition of radioactive slag.

ことは、Fe, Mn の比放射能が一定値に達したのは同位体交換が 100% 行なわれたことを示すとともに、添加された放射性スラグが坩堝壁に吸着、吸収されることなく、ほとんどが交換反応に寄与したことをも意味している。Fig. 3 には比放射能の値が S_i^∞ に対する比として示されており、これより $(S_i/S_i^\infty) = 0.5$ になる時間、すなわち半交換時間を求めると Fe, Mn それぞれにつき 0.46, 2.3 min となり、かなり短いことがわかる。使用したスラグは状態図⁵⁾⁶⁾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 $\text{FeO} = 43.5$ 、 $\text{MnO} = 42.1$ 、 $\text{MgO} = 9.4$ 、 $\text{SiO}_2 = 2.4 \text{ wt\%}$ であり、スラグに接する坩堝壁は 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。

Fig. 3 の実測値を (9) 式で近似すると $k_{\text{Fe}} = 0.025$ 、 $k_{\text{Mn}} = 0.0050/\text{sec}$ となり、測定点がこの曲線にかなりよく載っていることがわかる。この結果を用い、Fe, Mn それぞれにつきスラグ、溶鉄バルク間の元素の移動量および物質移動係数を計算すると次のようになる。

4.1.1 Fe の交換反応

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 100 g、溶鉄密度は 7.0 g/cm^3 であるから $V' = (1100/7) = 157 \text{ cm}^3$ 、 $C'_{\text{Fe}} = 7 \text{ g/cm}^3$ 、スラグの密度を 5.5 g/cm^3 として $V'' = (50.0 + 4.10) (1/5.5) = 9.8 \text{ cm}^3$ 、 $C''_{\text{Fe}} = (50.0 + 4.10) (1/2) (55.85/71.85) (1/9.8) = 2.1 \text{ g/cm}^3$ となる。

これらの値を用いると (8) 式を変形してスラグ-溶鉄バルク間の Fe の移動量 m_{Fe} を次のように求めることができる。

$$m_{\text{Fe}} = \frac{k_{\text{Fe}} V' C'_{\text{Fe}} V'' C''_{\text{Fe}}}{A (V' C'_{\text{Fe}} + V'' C''_{\text{Fe}})} = 2.3 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2 \text{ sec}$$

スラグ-溶鉄全面積にわたつての単位時間当たりの移動量 $m_{\text{Fe}} A$ は 0.51 g/sec になる。スラグ、溶鉄中の Fe 量はそれぞれ $V'' C''_{\text{Fe}} = 21$ 、 $V' C'_{\text{Fe}} = 1100 \text{ g}$ であるから、1 sec 間にスラグ、溶鉄バルク間を移動する Fe 量はスラグ、溶鉄中の Fe 量のそれぞれ 2.4, 0.05% に相当する。このような値を知ることはスラグ-溶鉄間の反応を基本的に理解するために非常に重要であるが、これまでに測定された例はほとんどない。スラグ-溶鉄界面を単位時間に移動する Fe 量は、交換反応の律速段階が界面反応である場合にはこの値に等しいが、律速段階が物質移動である場合にはこれよりもさらに大きな値になる。

交換反応の律速段階が物質移動である場合、(15)式において、

$$V' C'_{\text{Fe}} \gg V'' C''_{\text{Fe}} \quad (19)$$

$$(D'_{Fe}/\delta'_{Fe})C'_{Fe} \gg (D''_{Fe}/\delta''_{Fe})C''_{Fe} \quad \dots\dots\dots (20)$$

においてもさしつかえないから、(15)式は次のように変形される。

$$k'_{Fe} = (A/V'')(D''_{Fe}/\delta''_{Fe}) \quad \dots\dots\dots (21)$$

すなわち Fe の交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。(21)式より Fe の物質移動係数として、

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

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。

4.1.2 Mn の交換反応

Fig. 3 において Mn 濃度は約 0.29% であるから、
 $C'_{Mn} = 0.0029 \times 7 = 0.020 \text{ g/cm}^3$, $C''_{Mn} = (50.0 + 4.10) (1/2) (54.94/70.94) (1/9.8) = 2.1 \text{ g/cm}^3$ となる。

m_{Mn} について、Fe の場合と同様に(8)式より次のように求めることができる。

$$m_{Mn} = \frac{k_{Mn}V'C'_{Mn}V''C''_{Mn}}{A(V'C'_{Mn} + V''C''_{Mn})} = 6.2 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \text{ sec}$$

スラグ-溶鉄全面積にわたつての単位時間当たりの移動量 $m_{Mn}A$ は $1.4 \times 10^{-2} \text{ g/sec}$ になる。スラグ、溶鉄中の Mn 量はそれぞれ $V''C''_{Mn} = 21$, $V'C'_{Mn} = 3.1 \text{ g}$ であるから、1 sec 間にスラグ、溶鉄バルク間を移動する Mn 量はスラグ、溶鉄中の Mn 量のそれぞれ 0.07, 0.5 % に相当する。

物質移動係数については、スラグ中における Mn と Fe の挙動は同じと考えられるから、

$$(D'_{Mn}/\delta'_{Mn}) = (D'_{Fe}/\delta'_{Fe}) \quad \dots\dots\dots (22)$$

において、Mn に関する数値を(15)式に代入することにより、

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

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 DARKEN²⁾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、

$$(D'_{Mn}/\delta'_{Mn})C'_{Mn} = 6.4 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \text{ sec}$$

$$(D''_{Mn}/\delta''_{Mn})C''_{Mn} = 2.3 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2 \text{ sec}$$

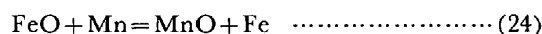
となり次式が成立する。

$$(D'_{Mn}/\delta'_{Mn})C'_{Mn} \ll (D''_{Mn}/\delta''_{Mn})C''_{Mn} \quad \dots\dots\dots (23)$$

すなわち Mn の交換反応の律速段階は溶鉄中の Mn の移動であることがわかる。本研究では、Fe と Mn の放射性同位元素を同時に使用しているため、Fe と Mn の移動について、律速段階をあらかじめ設定することなく、スラグ、溶鉄両層の物質移動係数を求めることができた。

Fe の放射性同位元素を用いて、スラグ-溶鉄間の Fe の交換反応速度を求めた DERGE²⁾らの研究で、スラグの放射能強度が一定の値に達するためには放射性スラグ添加後約 10 min を要しており、本研究ではこれに相当する時間が 3 min と短くなっている。DERGE らの研究については詳細な実験条件が不明であるため、このような差がどうしておきたか明らかでないが、彼らは回転炉を使用しているため、スラグ-溶鉄界面積が本研究の場合より小さくなっていることが大きな理由の1つと考えられる。本研究では高周波炉を使用しているが、坩堝を黒鉛円筒の内部に入れて溶解しているため、スラグと溶鉄の運動はタンマン炉の場合に似てかなり静かである。このような場合においてさえも、Fig. 3 にみられるように交換反応がかなり急速に進んでいることがわかる。

溶融 Fe-O-Mn 合金と平衡する FeO-MnO スラグについては FeO, MnO がほぼ理想溶液として挙動し、それぞれの活量 a_{FeO} , a_{MnO} はそのモル分率 N_{FeO} , N_{MnO} であらわすことができる。したがって反応式



の平衡定数を K_{Mn} とすると、これは

$$K_{Mn} = (a_{MnO}/a_{FeO} a_{Mn}) = (N_{MnO}/N_{FeO} a_{Mn}) \quad \dots\dots\dots (25)$$

とあらわされる。溶鉄と溶融 FeO 間の酸素の分配係数 L_0 について

$$L_0 = (a_O/a_{FeO}) = (a_O/N_{FeO}) \quad \dots\dots\dots (26)$$

となるため、 $N_{FeO} + N_{MnO} = 1$ なる関係を使うと(25)、(26)式より次式を得る。

$$a_O = \frac{L_0}{1 + K_{Mn} a_{Mn}} \quad \dots\dots\dots (27)$$

(25)、(27)式より、FeO-MnO スラグの組成が決まれば、それと平衡する溶鉄中の Mn および O の値はそれぞれ一義的に決定されることがわかる。この関係について CHIPMAN らによつて得られた結果を Fig. 4 に示す³⁾。点線は固体スラグの領域である。

Fig. 4 によると、さきの実験に使用したスラグ (FeO = 50, MnO = 50wt%) と平衡する溶鉄中の Mn 濃度は 1650°C において約 0.4% であることがわかる。スラグと溶鉄組成が平衡からずれた場合の Mn, O の濃度変化速度を知るために、Mn 濃度が 1.0% の溶鉄 (スラグはほとんどない) を 1650°C にたもち、この上へさきの実験に使用したスラグ 60 g を添加する溶解を行ない、Fig. 5 の結果を得た。これによると、スラグの添加により Mn, O は変化するが、これが一定の値に達するまでに 10~15 min 必要であることがわかり、この時間は Fig. 3

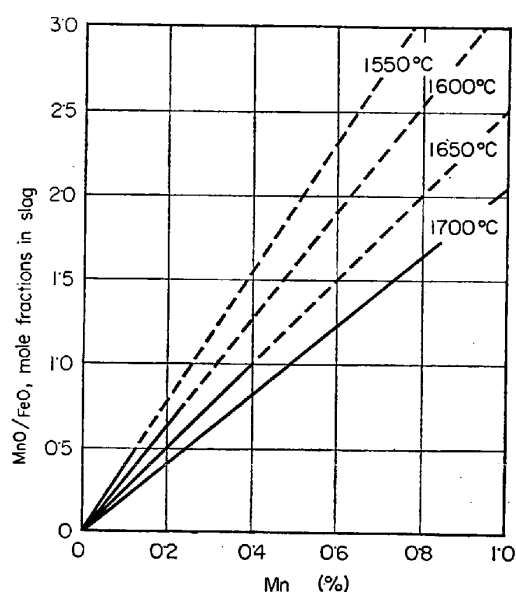


Fig. 4. Composition of FeO-MnO slags over Fe-O-Mn alloys.⁸⁾

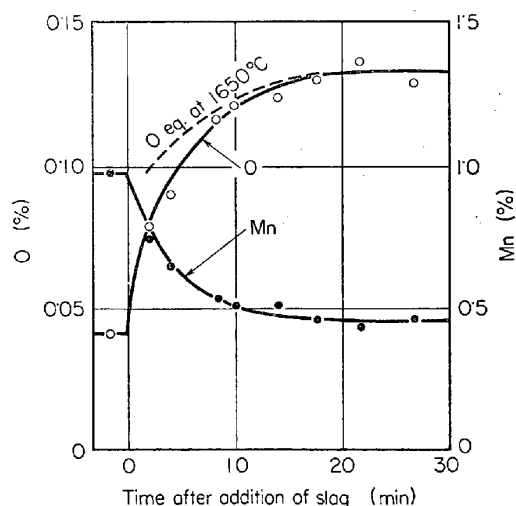


Fig. 5. Contents of manganese and oxygen after addition of slag. (FeO=50, MnO=50 wt.%)

において Mn の比放射能が一定値に達するのに要した時間とほぼ一致している。またこの溶解で Mn, O が変化している間に放射性 Mn を含む少量のスラグを添加し溶鉄中の Mn の比放射能の時間に対する変化を求めたが、これらは Fig. 3 に得られた結果とほとんど変わらなかった。これより、Fig. 3 に求められている交換反応速度はこの実験の範囲内において、Mn 量の大小およびスラグ、溶鉄間の平衡の有無にほとんど影響されないことがわかる。

Fig. 5 に関する溶解では、スラグ中の Mn 量が溶鉄中の Mn 量にくらべてかなり大きいため、時間の経過とともに溶鉄中の Mn, O の濃度変化によって、スラグ組

成はほとんど影響を受けないと考えてさしつかえない。溶鉄中の Mn 濃度は時間とともに減少し、やがて一定の値に達しているが、この値はスラグ組成と平衡する Mn 濃度 0.4% にかなり近い。Fig. 5 には Mn と平衡する O 濃度を CHIPMAN⁹⁾ のデータから求めて点線で示した。これより O は Mn とほぼ平衡関係を保ちながら増加していることがわかる。

4.2 CaO-SiO₂ スラグと溶鉄間の Si の同位体交換反応

放射性スラグ添加後の Si 濃度と比放射能の変化を Fig. 6 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% 交換した場合に期待される比放射能 $S_{Si\infty}$ 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

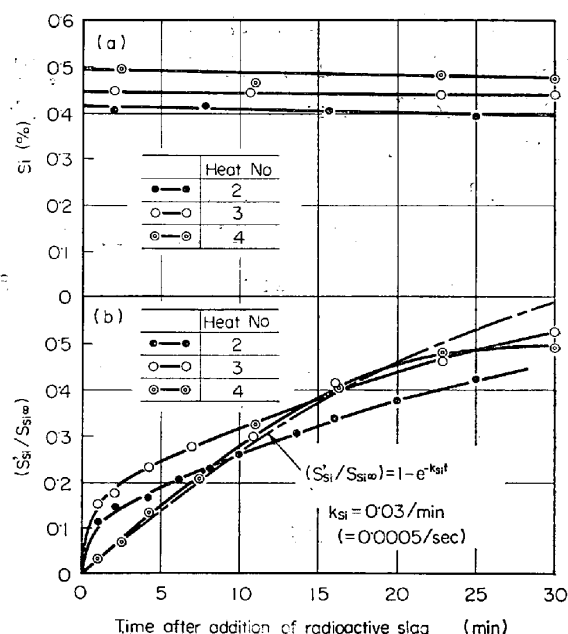


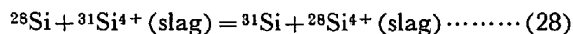
Fig. 6. Content (a) and specific radioactivity (b) of silicon after addition of radioactive slag.

Table 3. Calculated final specific radioactivity of silicon and final composition of slags. (CaO-SiO₂)

Heat No.		2	3	4
$S_{Si\infty}$ (mCi/g)		3.07×10^{-3}	2.08×10^{-3}	2.12×10^{-3}
Final Composition of slags (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

ともに Table 3 示す. Fig. 6 には比放射能の値が $S_{Si\infty}$ に対する比として示されている.

Si の場合の交換反応は次式によつてあらわされる.



ここで ^{28}Si は安定同位元素, ^{31}Si は放射性同位元素である. Fig. 6 によると, Si の交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, また Fe, Mn などにくらべると, 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 Mn^{2+} 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シリコンイオンの抵抗が大きくなっているためと考えられる. 事実, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 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¹⁰⁾.

Fig. 6 の実測値を(9)式で近似すると, $k_{Si} = 0.0005/\text{sec}$ となるが, 実測値はこの式によつて, Fe, Mn の場合ほどよくは近似されない. 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, 交換反応速度に影響する各要因が(9)式を導いたときのように単純でないことに基づく可能性もある.

Heat No. 3 について Fe, Mn の場合と同様に計算すると, $V' = (1100/7) = 157 \text{ cm}^3$, Fig. 7 において Si 濃度は約 0.45% であるから, $C'_{Si} = 0.0045 \times 7 = 0.031 \text{ g/cm}^3$, スラグの密度を 2.9 g/cm^3 として $V'' = (31.2 + 3.39)(1/2.9) = 12 \text{ cm}^3$, $C''_{Si} = (31.2 + 3.39) \times 0.58 \times (28/60)(1/12) = 0.78 \text{ g/cm}^3$ となる. これらの値を用いると(8)式より, スラグ, 溶鉄バルク間の Si の移動量 m_{Si} を求めることができる.

$$m_{Si} = \frac{k_{Si} V' C'_{Si} V'' C''_{Si}}{A(V' C'_{Si} + V'' C''_{Si})} \\ = 7.3 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2 \text{ sec}$$

スラグ-溶鉄全面積にわたつての単位時間当たりの移動量 $m_{Si}A$ は $1.6 \times 10^{-3} \text{ g/sec}$ になる. スラグ-溶鉄中の Si 量はそれぞれ $V'' C''_{Si} = 9.4 \text{ g}$, $V' C'_{Si} = 4.9 \text{ g}$ であるから, 1 sec 間にスラグ, 溶鉄バルク間を移動する Si 量はスラグ, 溶鉄中の Si 量のそれぞれ 1.7×10^{-2} , $3.3 \times 10^{-2}\%$ に相当する. これらの値は Fe, Mn の場合にくらべるとかなり小さい. もしも交換反応速度の律速段階がスラグ中のシリコンイオンの移動速度であるとすれば, スラグ-溶鉄界面を単位時間に移動する Si 量はここで計算された値よりも大きくなることはいうまでもない.

高炉スラグ中の SiO_2 の C による還元反応はきわめておそく, 数時間たつても平衡に達せず, この機構を解析するために多くの研究がなされている. FULTON¹¹⁾ らはこの反応は活性化エネルギーが大きく, 化学反応が律速段階になっていると結論し, 一方 RAWLING¹²⁾ らは 1600

°C 以下では溶鉄中の CO ガス発生面への O の拡散が律速段階になっていると報告している. さらに吉井¹³⁾ らおよび川合¹⁴⁾ らは還元速度と SiO_2 の活量の関係より, また WARD¹⁵⁾ らおよび大谷¹⁶⁾ らは電気化学的方法によりこの反応の律速段階を研究している. しかしこれら多くの研究にもかかわらず, いまだ一致した結論は得られていない. SiO_2 の還元速度にくらべると, スラグ中の SiO_2 の Si と溶鉄中の金属状 Si との交換反応速度は Fig. 6 にみるようになりに大きいといえることができる. SiO_2 の還元機構の解析にあたり, Si のこのような移動速度も考慮されるべきであろう.

またこの種の研究に, Si の放射性同位元素と一諸に, O の同位元素をも同時に使用すべきであるという白石¹⁷⁾ の考え方はスラグの構造や反応の律速段階の解明のために, 非常に有効であると考えられる.

5. 結 言

放射性同位元素を用いて, FeO-MnO スラグと溶鉄間における Fe, Mn の同位体交換反応, および CaO-SiO_2 スラグと溶鉄間における Si の同位体交換反応についてその速度を測定した結果, つぎのことがわかった.

(1) スラグ-溶鉄間において同位体交換反応は活発におきており, 溶鉄中の元素の交換分率 ($S_i/S_{i\infty}$) が 0.5 になる時間, すなわち半交換時間は Fe, Mn, Si それぞれにつき 0.46, 2.3, 23 min となつた. すなわち Fe の交換反応速度は一番大きく, ついで Mn, Si の順になっている.

(2) 平衡状態において, スラグ, 溶鉄バルク間を単位面積, 単位時間当たり移動する元素の量は, 交換反応速度から計算することにより, Fe, Mn, Si それぞれにつき, 2.3×10^{-2} , 6.2×10^{-4} , $7.3 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2 \text{ sec}$ となつた. これは放射性同位元素を使うことによりはじめて測定可能となる値である. またこの値はスラグ-溶鉄間の平衡の有無によつて影響を受けなかつた.

(3) Fe と Mn の放射性同位元素を同時に使用することにより, 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しに, スラグ-溶鉄両層の物質移動係数の値として, $(D''/\delta'') = 1.1 \times 10^{-2}$, $(D'/\delta') = 3.2 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$ を求めることができた.

(4) CaO-SiO_2 スラグと溶鉄間の Si の交換反応速度が Fe, Mn にくらべて小さいのは, スラグ中のシリコンイオンの移動がおそいためと考えられる. またスラグ中の SiO_2 の還元反応速度にくらべると Si の交換反応速度は大きい.

本研究を行なうにあたりご指導していただいた金属材

料技術研究所郡司好喜博士に深く感謝します。

文 献

- 1) J. F. ELLIOTT et al.: The Physical Chemistry of Steelmaking, (1958) p. 237, [John Wiley & Sons]
- 2) G. DERGE and C. E. BIRCHENALL: Trans. Met. Soc., AIME, 197 (1953), p. 1648
- 3) 宮下: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1049
- 4) R. B. BIRD, W. E. STEWART and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena, (1960) p. 607, [John Wiley & Sons]
- 5) R. HAY, D. D. HOWART and J. WHITE: J. West Scot. Iron & Steel Inst., 41 (1933~4), p. 97
- 6) H. SCHENCK, N. G. SCHMAHL and A. K. BISWAS: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 517
- 7) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: Physical Chemistry of Metals, (1953) p. 485 [McGraw-

- Hill]
- 8) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking 2, (1963), p. 553, [Addison-Wesley Publishing]
- 9) J. CHIPMAN, J. B. GERO and T. B. WINKLER: Trans. Met. Soc., AIME, 188 (1950), p. 341
- 10) H. TOWERS and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 209 (1957), p. 769
- 11) J. C. FULTON and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., AIME, 215 (1959), p. 888
- 12) J. R. RAWLING and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc., AIME, 233 (1965), p. 1539
- 13) 吉井, 谷村: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 833
- 14) 川合, 森: 学振19委 8199 (1966)
- 15) M. GRIMBLE, R. G. WARD and D. J. WILLIAMS: J. Iron Steel Inst., 203 (1965), p. 264
- 16) 大谷, 徳田, 杉浦, 芦塚: 学振19委 8231 (1966)
- 17) 白石: Private communication

FeO-CaO系スラグにおける活量の研究*

藤田春彦**・入谷喜雄***・丸橋茂昭***

Activities in the Iron-Oxide Lime Slags

Haruhiko FUJITA, Yoshio IRITANI and Shigeaki MARUHASHI

Synopsis:

The experimental procedure to reduce contamination of the slag by reaction with crucible in a rotating crucible furnace has been described.

The distribution of oxygen between molten iron and lime-iron oxide slags has been determined and used to calculated activities of Fe_tO , CaO in the system.

The solubility of oxygen in a molten iron at 1560°C under pure iron oxide slag or lime saturated iron oxide slag conforms to the results of other investigators.

When the lime content is less than 0.23 mole fraction, the activity of iron oxide, which is defined as the ratio of the observed oxygen content of the metal to that under pure iron oxide slag, deviates slightly positive from Raoult's law.

In the range of lime content more than 0.23 mole fraction, it reveals negative deviation, which is increased with lime content. Iron oxide activity in the lime saturated iron oxide slag is 0.45 at 1560°C .

It has been determined that α -function for Fe_tO defined as $\log \gamma_{\text{Fe}_t\text{O}} / (1 - N_{\text{Fe}_t\text{O}})^2$ is a linear function of lime content, that is, $\alpha_{\text{Fe}_t\text{O}} = 1.0 - 4.3 N_{\text{CaO}}$.

Taking the components of the system as Fe_tO , CaO , the activity of lime has been calculated from the Gibbs-Duhem equation.

(Received 16 Dec. 1967)

1. 緒 言

$\text{CaO}-\text{Fe}_t\text{O}$, または $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系における Fe_tO または FeO 活量の測定, あるいは平衡酸素ポテンシャルの測定についてこれまで行なわれた実験において石灰未飽和組成の範囲では LARSON and CHIPMAN などの研

究にみられるように主としてガス-スラグ間の平衡が, また飽和組成では石灰るつばを用いて, 溶鉄-スラグ間の

* 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

** 日新製鋼(株)呉製鉄所 工博

*** 日新製鋼(株)呉製鉄所