

(20) アーク溶解した $Cr_{23}C_6$ と Cr_2O_3 との反応の速度論的研究
 真空中における $Cr_{23}C_6$ と Cr_2O_3 との反応 (第2報)

京大工学部

倉増 幸雄 栗倉 泰弘
 丸 洋一 近藤 良夫

1. 緒言: 真空中における $Cr_{23}C_6$ と Cr_2O_3 との反応は低炭素フェロクロム製造法の一つである Simplex 法の基礎反応である。この反応は反応物が固体で、生成物として気体が発生する型の気固相反応の一つであり、その反応機構は十分に解明されたとはいえない。著者らはこの反応が CO による酸化還元と CO_2 による脱炭反応との連鎖反応によっておこり、 $Cr_{23}C_6$ 中の carbide/metal 界面での後者の反応が律速段階となることを報告した。¹⁾ これに用いた $Cr_{23}C_6$ は金属 Cr 粉末とグラフアイトとを混合、圧縮成型し Ar 気流中で加熱反応させたものゝ多孔隙と考えられるので、今回はこれとアーク溶解した試料について同様な解析を行ない比較検討することにした。

2. 実験方法: 前報で用いた $Cr_{23}C_6$ (焼結試料) とこれをアーク溶解した試料 (溶解試料) との BET 比表面積をいずれも 200~400 mesh について測定し、更に溶解試料を前報同様粉碎し、300~400, 200~250 および 150~190 mesh の各粒度に篩分けしたものとモル比 1:8 の Cr_2O_3 と混合、円板状に圧縮成型し、1050, 1075 および 1100 °C の各温度で反応率 x -時間 θ の関係と熱天秤により測定し、反応の進行に及ぼす $Cr_{23}C_6$ 粒子径、温度の影響を求め、これらと焼結試料と比較検討した。

3. 結果と考察:

(1) 比表面積の測定結果は表 1 に示すように、焼結試料の方が約 2 倍以上大きく多孔隙であり各粒子の有効径が小さいことになる。

(2) グリケットの等温実験の結果得られた x - θ 曲線から界面反応律速式、 $1-(1-x)^{1/3} = k_2\theta$ 、にもとづいてプロットした一例を図 1 に示す。他の例についても同様に、 x のある値 (< 0.5) まで直線関係にあり、その後はこの直線からずれてくる。焼結試料では x のさらに広い範囲で直線関係が得られた。 $Cr_{23}C_6$ 中の carbide/metal 界面での反応は $C + CO_2 = 2CO$ であるから k_2 は $Cr_{23}C_6$ の粒子径に反比例するはずであり、実験結果はこれを示している。また k_2 の温度依存性からみかけの活性化エネルギーは $E = 66.2 \text{ kcal/mole}$ (焼結試料では 45.3 kcal/mole) であり、グラフアイトの CO_2 によるガス化反応の活性化エネルギーは単一の値がなく約 30~60 kcal/mole であり、いずれも近い値と考えてよい。また k_2 の値は焼結試料の場合の約 1/2 であり比表面積の測定結果と略々一致している。

表 1. 比表面積の比較 (200~400 mesh)

| 試料 | 比表面積 (m ² /g) |
|------|--------------------------|
| 焼結試料 | 0.4 |
| 溶解試料 | < 0.16 |

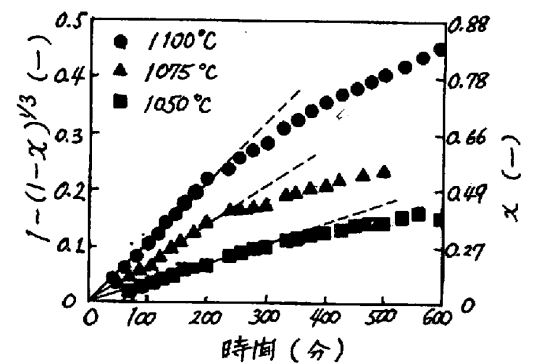


図 1 $[1-(1-x)^{1/3}] - \theta$ プロット

(3) 更に反応後期はみかけ上拡散律速式の形をとり、 $E = 90 \text{ kcal/mole}$ となるが、速度定数と粒子径との間の関係、 $k \propto 1/d_p^2$ は必ずしも成立しない。この現象は焼結試料と Cr_2O_3 層ではサンドイッチ型グリケットの場合にも表われ、後期は同様に $E = 90 \text{ kcal/mole}$ となることからグリケット内ガス圧の効果も考えらるべきかその詳細は不明である。

文献 1) 栗倉, 丸, 近藤, Proceedings of ICSTIS (1970), in press

2) 例えば, Menster, H and S. Engum, Carbon (Oxford), 5(4), (1967)