

(40) 酸化クロムの炭素還元速度におよぼす全圧の影響

室蘭工大 片山 博

1. 緒言

Cr_2O_3 の Ar 雰囲気中における炭素還元についてはすでに報告¹⁾したが、その結果によると反応速度は全圧 ($P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}$) により変化することが推測された。そのため今回は反応管内の全圧を 1 atm 以下の各圧に保持した条件下で Cr_2O_3 の炭素還元実験を行い、反応速度および生成炭化物の種類におよぼす全圧の影響を調査、検討した結果について報告する。

2. 実験方法

金属クロムを 1300°C にて酸化して得た Cr_2O_3 粉末 (-325 mesh) と高純度の電極棒を粉砕した黒鉛粉末 (250~325 mesh) をモル比 1:4.5 に混合し、その 0.5 g を内径 9 mm、深さ 9 mm の黒鉛るつぼに入れて還元した。還元装置は石英スプリングを用いた熱天秤であり、試料をつり下げたまま昇降できるようにしている。試料はまず反応管の上端につり下げ真空排気後 CO ガスを導入した。全圧が 1 atm の場合は CO ガスを流さず、反応により生成するガスがあふれ出る状態で還元した。1 atm より低い全圧の場合は再び真空ポンプを作動させ同時にリーク用ニードルバルブを徐々に開いて空気を吸いこませて排気速度を加減することにより目的の圧力に調節した。なお排気径路には CO ガスを 200 cc/min の流量で流し空気が反応管内に侵入するのを防止した。その後試料を下げ $800\sim 900^\circ\text{C}$ にて 3 min、実験温度で 2 min 予熱後石英スプリングの変位の読みとりを開始した。なお予熱中の還元による重量減は同一条件で別に測定し還元率の算出にさいして補正した。

3. 実験結果

図-1 は 1140°C において全圧を種々変えたときの還元速度曲線を示す。各曲線はいずれも S 字型を示し、反応の進行の順に誘導期、促進期および停滞期の 3 期に分けられる。これより誘導期は全圧 0.3 atm のときが最も短く、この圧より高低いずれの場合も長くなる。促進期の反応速度として還元率 25% 付近の dR/dt (R : 還元率) を求め、その全圧による変化をみると 0.2 atm の場合が最も大きく、この圧より高低いずれ側においても低下する。反応速度におよぼす全圧の影響は高温においては比較的小さく、低温ほど大きくなる。停滞期の反応速度も全圧により変化し促進期の場合とほぼ同様の傾向を示した。このように反応速度が全圧によって変化するものは Boudouard 平衡の圧力依存によるものと考えられ今後さらに詳細に検討する予定である。

クロムには Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 および Cr_{23}C_6 の 3 種の炭化物が存在するが、 Cr_{23}C_6 はいかなる場合にも生成しなかった。 Cr_3C_2 は低温、高圧において生成しやすく、 Cr_7C_3 は逆に高温、低圧において生成しやすい傾向が認められた。たとえば 1140°C においては全圧が 0.3 atm 以上では、 Cr_3C_2 が生成し、0.2 atm 以下では Cr_7C_3 が生成した。このことについて熱力学的に検討した結果、気相の $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ 比は Cr_2O_3 と平衡する $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ 比に近いことが推定された。

1) 片山・田中: 鉄と鋼, 61(4), S. 6 (1975).

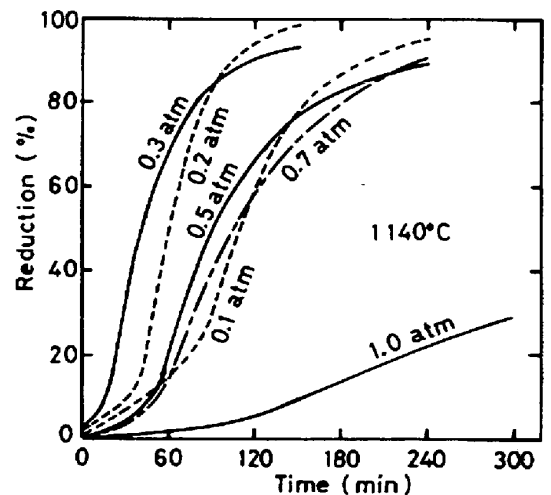


図-1 還元速度曲線