

論 文

UDC 669.14-404 : 669.25 : 669.24 : 669.26 : 669.046.55 :
669.046.564 : 661.939.3 : 541.127 : 669.094.1

溶鉄の C-O 反応に及ぼす合金元素の影響*

鈴木 鼎**・中林 興栄***・森 一美**

Effect of Alloying Elements on the Rate of CO Desorption from Liquid Iron

Kanae SUZUKI, Koh-ei NAKABAYASHI, and Kazumi MORI

Synopsis:

The effect of Co, Ni and Cr on the rate of CO removal from liquid iron has been studied at 1580°C in the composition range of oxygen transport controlling. The mass transfer coefficient of oxygen (k_O) is little affected by addition of Co or Ni. On the other hand, k_O decreases markedly with increase of Cr content. The results are interpreted reasonably in terms of thermodynamic interaction parameters in the alloy systems.

1. 結 言

溶鉄の C-O 反応は製鋼におけるもつとも重要な基礎反応の一つであり、律速機構の解明のため多くの研究が行なわれてきた。著者らは前報¹⁾において、溶鉄における C-O 反応の律速段階について理論的、実験的検討を行なった。その結果、 $p_{CO} \approx 0$ の場合律速段階は $[\%O]/[\%C] = (M_O/M_C)(k_C/k_O)(k_C, k_O : C, O \text{ の物質移動係数})$ を境にして C 移動あるいは O 移動に明確に分かれることが明らかになった。

一方、高合金鋼の精錬を対象にした AOD 法や VOD 法あるいは真空下の CO 脱酸においても C-O 反応は主要な反応であり、C-O 反応に及ぼす合金元素の影響を明らかにすることはきわめて重要と考えられる。従来この方面の研究はきわめて貧弱であり、表面活性元素 S の影響については二、三の研究²⁾³⁾が行なわれているが、それ以外の元素の影響については SCHENCK ら³⁾の Cr の影響についての研究のみである。

本研究では溶鉄に Co, Ni, Cr を添加した溶融鉄合金について、O 移動律速の組成範囲において、Ar 吹きつけによる脱炭脱酸反応の実験を行ない、C-O 反応速度を求め、合金元素の影響を明らかにした。

2. 実験装置および方法

実験装置および方法は前報で述べた研究¹⁾ と全く同じ

である。溶解用るつぼには内径 40 mm、高さ 100 mm のマグネシアるつぼを用い、試料の溶解には 15kW 20kC の高周波誘導炉を使用した。また溶鉄表面への反応ガスの吹きつけには内径 10 mm のアルミナ製ランスを用いた。

本研究に使用した合金元素は高純度コバルト (99.5% Co)、高純度ニッケル (Ni+Co>99.95%, Co<0.03%) および電解脱ガスクロム (99.79% Cr) である。Co 中に含まれている微量の Al, Si は空気吹き込みによる酸化精錬を行ない除去した。Fe-Co, Fe-Ni 系の実験においては、上記純金属と電解鉄を所定量配合し溶解試料とした。また Fe-Cr 系の実験では、電解脱ガスクロムと電解鉄を溶解し、十分脱酸を行ない 10~20%Cr の母合金を作製し、これを電解鉄と配合し溶解試料とした。

試料 400 g をるつぼに装入し Ar 雰囲気中で溶解する。Fe-Co, Fe-Ni 系の実験の場合には、所定温度に到達後 Ar-H₂ 混合ガスで脱酸し所定の初期 C 濃度に相当する黒鉛を添加する。その後所定分圧比を有する CO-CO₂ 混合ガスに切換え、混合ガスと溶鉄を平衡させ所定の初期 C, O 濃度を与える。また Fe-Cr 系の実験の場合には所定温度到達後少量の黒鉛を添加し、直ちに Ar-CO 混合ガスに切換え所定時間吹きつけて所定の初期 C, O 濃度を与える。

その後、ランス-溶鉄間距離を 10 mm とし、Ar ガスに切換え脱炭脱酸反応を進行させる。Ar ガス流量は、前

* 昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 11 月 16 日受付 (Received Nov. 16, 1976)

** 名古屋大学工学部 工博 (College of Engineering, Nagoya University, Furocho Chikusa-ku Nagoya 464)

*** 名古屋大学大学院 (現 大平洋金属(株)八戸工場) (Graduate School, Nagoya University)

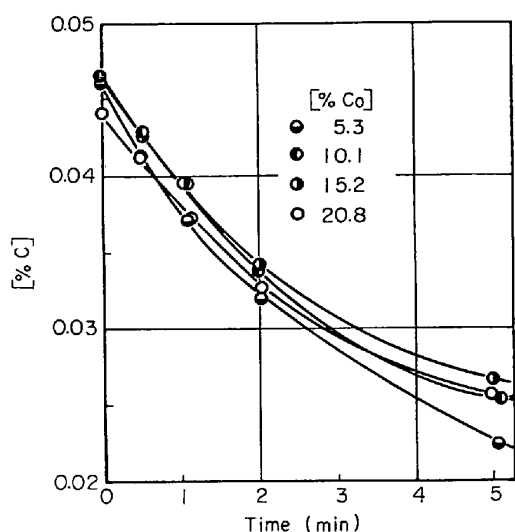


Fig. 1. Change of carbon concentration with time in iron-cobalt alloy at 1580°C.

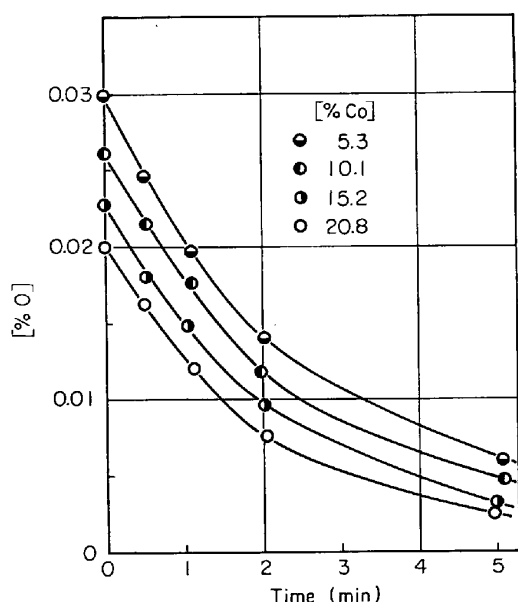


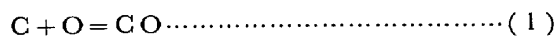
Fig. 2. Change of oxygen concentration with time in iron-cobalt alloy at 1580°C.

報で述べたようにガス流量が脱炭脱酸速度に影響しない 1500cc/min とした。所定時間ごとに試料を採取し水中に急冷した。試料は研磨後 C, O 分析に供した。C, O の定量はクーロン滴定法により行なつた。実験終了後の試料について合金元素の定量を行なつた。測温は純鉄の凝固点で補正した光高温計により行なつた。合金元素が添加された場合の有効放射率については、盛ら⁴⁾の結果を使用して光高温計の読みを補正した。実験は前報同様に 1530°C で行なつた。

3. 実験結果

Fig. 1, 2 に Fe-Co 系における C, O の経時変化

を示した。初期の脱炭脱酸速度は Co 濃度に変化してもあまり変化しないことがわかる。Fig. 3 には Fe-Co 系における反応進行中の C, O の関係を示した。図において、破線は C, O が等モル関係を保ちながら変化するとした場合を示している。反応初期において C, O はこの等モル関係を保ちながら変化しており



で示される等モル表面反応のみが生じていることがわかる。

Fig. 4, 5 には Fe-Ni 系における C, O の経時変化を示し、Fig. 6 には反応進行中の C, O の関係を示した。図より明らかなように Ni 濃度に変化しても初期の脱炭脱酸速度はあまり変化せず、また反応初期では

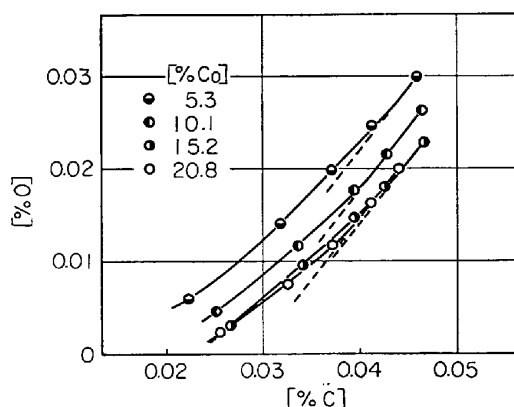


Fig. 3. Relation between oxygen and carbon concentrations during the process of CO removal from iron-cobalt alloy at 1580°C.

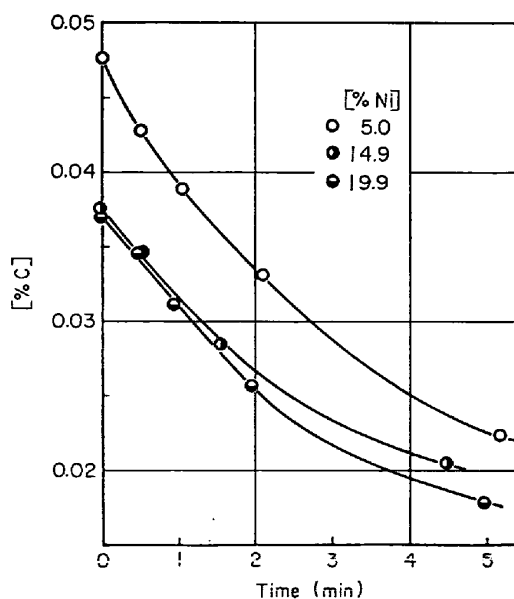


Fig. 4. Change of carbon concentration with time in iron-nickel alloy at 1580°C.

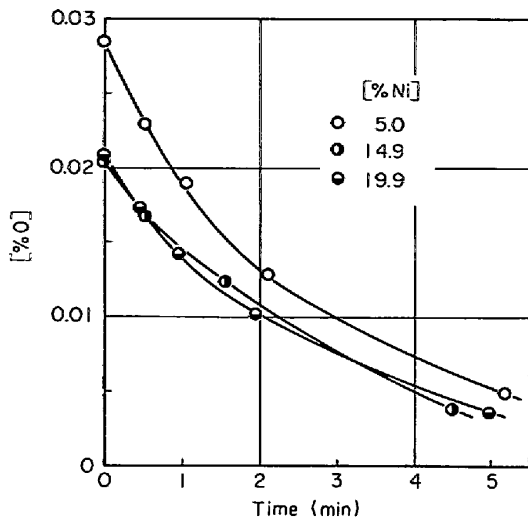


Fig. 5. Change of oxygen concentration with time in iron-nickel alloy at 1580°C.

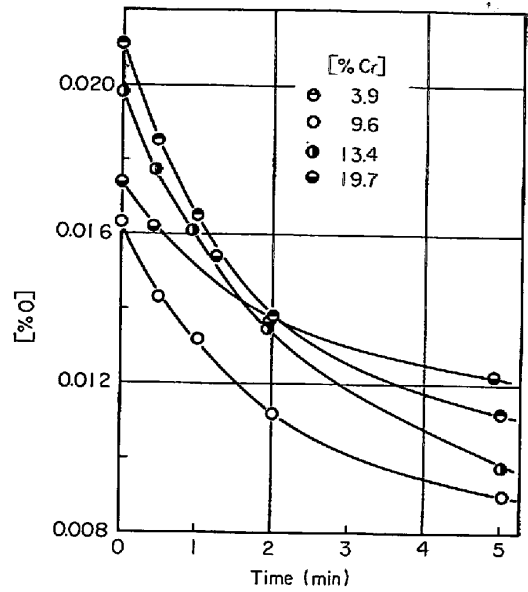


Fig. 8. Change of oxygen concentration with time in iron-chromium alloy at 1580°C.

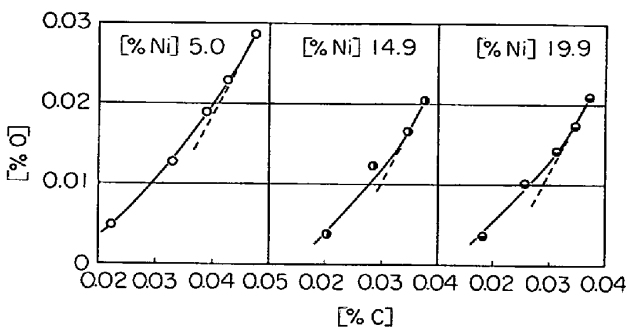


Fig. 6. Relation between oxygen and carbon concentrations during the process of CO removal from iron-nickel alloy at 1580°C.

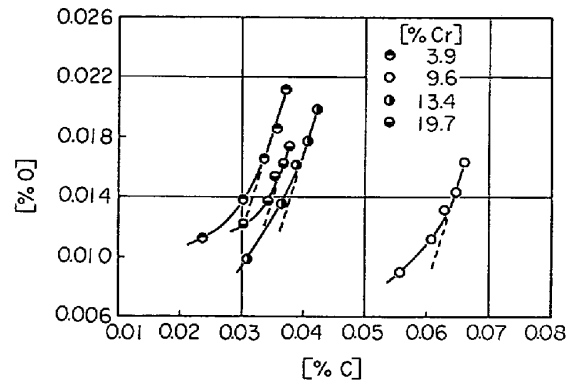


Fig. 9. Relation between oxygen and carbon concentrations during the process of CO removal from iron-chromium alloy at 1580°C.

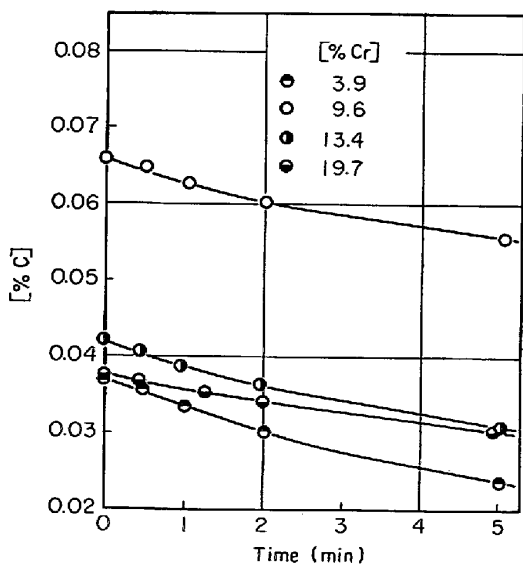


Fig. 7. Change of carbon concentration with time in iron-chromium alloy at 1580°C.

(1)式で示される等モル表面反応のみが生じていることがわかる。

Fig. 7, 8 には Fe-Cr 系における \underline{C} , \underline{O} の経時変化の一例を示した。Fe-Co, Fe-Ni 系の場合と比較し、Cr の添加により初期の脱炭脱酸速度は低下している。Fig. 9 には Fe-Cr 系における反応進行中の \underline{C} , \underline{O} の関係の一例を示した。反応初期では等モル反応のみが生じていることが明らかである。

以上のように、反応初期ではいずれの系においても (1)式で示される等モル表面反応のみが生じているが、反応の進行とともに等モル関係からのずれが生じてくる。これは前報¹⁾で述べたように、初期では無視できるつぼ反応が \underline{C} , \underline{O} 濃度の低下とともに相対的に大きく表われてくることによるものである。以後本研究で

は等モル反応のみが生じている反応初期において解析を行なった。

4. 考 察

4.1 物質移動係数の算出

本研究と同じ条件下で実験を行なった前報の研究において、 $p_{CO} \approx 0$ の場合律速段階は $[\%O]/[\%C] = [M_O/M_C](k_C/k_O)(M_C, M_O : C, O \text{ の原子量}; k_C, k_O : \underline{C}, \underline{O} \text{ の物質移動係数})$ を境にして \underline{C} あるいは \underline{O} の物質移動に分かれることを示した。本研究では前報の結果より \underline{O} 移動律速の範囲にあると推定される \underline{C} , \underline{O} 濃度を選び実験を行なっており、以下 \underline{O} 移動律速として解析する。

合金元素 X が添加された Fe-X 系における \underline{O} の物質移動係数を k_0^x (cm/sec) とすれば、本実験条件下で C-O 反応の速度式は

$$-d[\%O]/dt = (A/V)k_0^x[\%O] \quad (A : \text{ガス-溶鉄界面積 (cm}^2\text{); } V : \text{溶鉄体積 (cm}^3\text{)}) \dots\dots (2)$$

になる。(2)式を用い Fe-X 系における \underline{O} の物質移動係数 k_0^x を求め*, 合金濃度に対し示すと Fig. 10 の白丸となる。Fig. 10 には同時に前報で得られた純鉄中における \underline{O} の物質移動係数を黒丸で示した。図より Co,

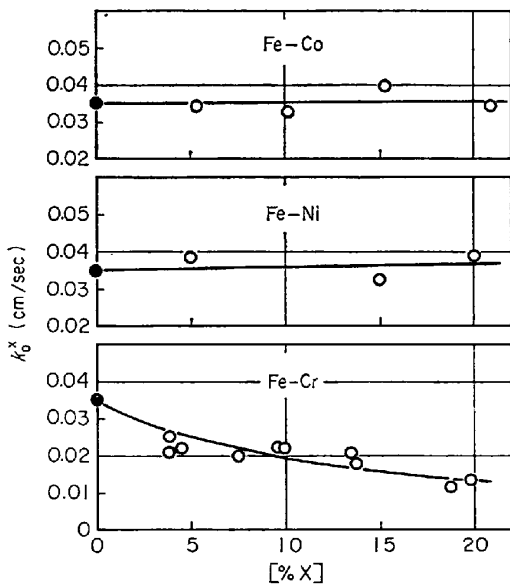


Fig. 10. Effect of X (X : Co, Ni, Cr) on the mass transfer coefficient of oxygen at 1580°C.

* 反応初期の等モル関係が成立する範囲で、(2)式の積分形を用いて \underline{O} の経時変化から求められる k_0^x と、(2)式から導びかれる

$$\frac{[\%O]_t}{[\%O]_i} \left(1 - e^{-\frac{A}{V}k_0^xt} \right) = \frac{M_O}{M_C} ([\%C]_i - [\%C])$$

[$\%O$]_t, [$\%C$]_i; \underline{O} , \underline{C} の初期濃度

を用いて \underline{C} の経時変化から求められる k_0^x の値の平均をとる。

Ni が添加されても \underline{O} の物質移動係数はあまり変化しないが、Cr の添加により \underline{O} の物質移動係数は著しく減少することが明らかとなった。なお、Fig. 10 の実線については後述する。

さて本実験条件下における \underline{C} - \underline{O} 反応の律速段階は溶鉄中の \underline{O} の物質移動過程であるが、溶鉄本体は高周波誘導により強く攪拌されているので、物質移動の主な抵抗はガス-溶鉄界面の溶鉄側境界層における \underline{O} の拡散過程と考えられる。すなわち本研究で得られた \underline{O} の物質移動係数の合金元素添加による変化は、 \underline{O} の拡散係数の変化に対応するものと考えられる。しかしながら従来、 \underline{O} の拡散に及ぼす合金元素の影響については全く研究が行なわれておらず、 \underline{O} の物質移動係数に及ぼす合金元素の影響を考察するには、 \underline{O} の拡散係数に及ぼす合金元素の影響を推定する必要がある。

4.2 物質移動係数に対する合金元素の影響

従来、溶融金属および合金中における各種元素の拡散係数について多くの測定が行なわれ、これらの測定をもとに拡散係数と種々の物理的、化学的性質との相関関係が提出されてきた。特に \underline{O} と同じガス成分である N, H の拡散については比較的多くの金属および合金系で研究が行なわれている。そのうちで、DEPUYDT ら⁵⁾は溶融鉄合金における H の拡散係数を、また BENNER ら⁶⁾は溶融鉄合金における N の拡散係数を測定し、いずれも拡散係数は、H あるいは N の平衡溶解度が増加するほど減少することを示した。一方 KUNZE⁷⁾⁸⁾は溶融鉄合金中の N の拡散係数を測定し、拡散係数と合金の熱力学的性質との関係を検討した。そして拡散係数と合金濃度の関係は、熱力学における相互作用係数と合金濃度との関係に類似した (3) 式により表わしうることを示した。

$$\log D_N^x = \log D_N + 0.5e_N^x[\%X] \dots\dots\dots (3)$$

ただし D_N, D_N^x : 純鉄および Fe-X 合金における N の拡散係数 (cm²/sec)
 $[\%X]$: 合金濃度 (%)
 e_N^x : 相互作用助係数

さらに KUNZE は相互作用係数と溶解度が逆比例の関係にあることから、拡散係数は溶解度と逆比例の関係にあることを示した。

もしも Fe-X 合金中におけるガス成分 i の平衡溶解度と拡散係数が逆比例の関係にあるならば次の関係が成立する。

$$\log D_i^x = \log D_i + e_i^x[\%X] \dots\dots\dots (4)$$

(3), (4) 式は形が少し異なるがいずれにしても成分 i については

$$\log D_i^x / D_i = e_i^x[\%X] \dots\dots\dots (5)$$

の形で表わせることがわかる。ここで α は常数である。

一方、本実験の攪拌浴における自由表面を通しての物質移動の場合、前報の結果から物質移動係数は拡散係数の $1/2$ 乗にほぼ比例することがわかっているの、物質移動係数と拡散係数の関係は i 成分について

$$\log k_i^x/k_i = m \log D_i^x/D_i, \quad m=1/2 \quad \dots\dots\dots (6)$$

で示される。(5), (6)式より

$$\log k_i^x/k_i = m\alpha e_i^{(x)} [\%X] \quad \dots\dots\dots (7)$$

が導びかれる。(7)式を \bigcirc について書きなおせば

$$\log k_0^x/k_0 = m\alpha e_i^{(x)} [\%X] \quad \dots\dots\dots (8)$$

が得られる。以下、(8)式の適用性について検討してみる。

(8)式を適用するにあたり、相互作用助係数の温度依存性は小さいので本研究では近似的に 1600°C における値を用いることにする。Co, Ni については従来の研究のほぼ平均的な値と考えられる的場ら⁹⁾の値 $e_0^{(Co)} = 0.008$, $e_0^{(Ni)} = 0.0053$ を用いる。またCrについては広い濃度範囲において測定を行なった坂尾ら¹⁰⁾の値 $\log f_0^{(Cr)} = -8.01 N_{Cr} + 5.82 N_{Cr}^2 = e_0^{(Cr)} [\%Cr]$ (N_{Cr} : Crのモル分率)を用いた。これらの値を用い、Fig. 10 より $\log k_0^x/k_0$ と $e_i^{(x)} [\%X]$ の関係を求めると Fig. 11 となる。図より明らかなように、いずれの系においても $\log k_0^x/k_0$ と $e_i^{(x)} [\%X]$ の間には直線関係が成立しているとみなすことができる。すなわち本系においては N, H の拡散の研究より予想

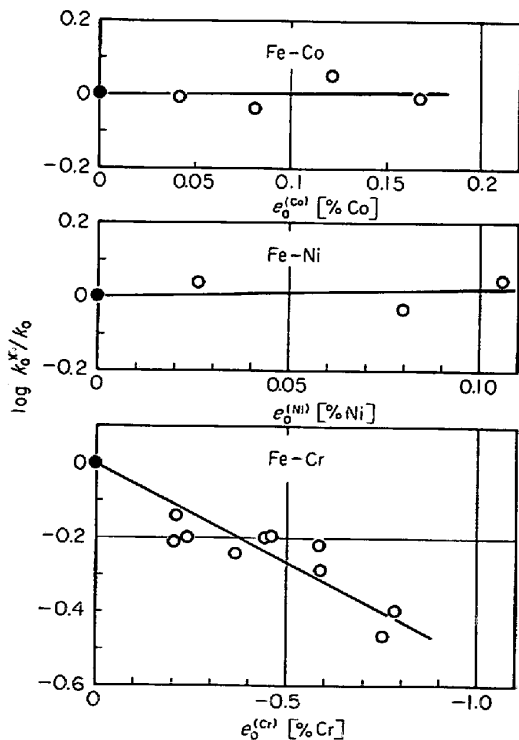


Fig. 11. Plots of $\log k_0^x/k_0$ vs. $e_0^{(Co)} [\%Co]$, $e_0^{(Ni)} [\%Ni]$ and $e_0^{(Cr)} [\%Cr]$.

された(8)式の関係が近似的に成立することが明らかとなった。この直線の勾配が $m\alpha$ である。Fe-Co, Fe-Ni 系においては実測値が少ないので、 $m\alpha$ の値を正確に求めることはできないが、図中の直線の勾配として一応 0.02 (Fe-Co), 0.22 (Fe-Ni) が得られる。また Fe-Cr においては $m\alpha = 0.53$ が得られる。Fig. 10 の実線はこのようなして得られた $m\alpha$ の値を用い、(8)式により k_0^x と $[\%X]$ の関係を計算したものである。

4.3 定性的説明

以上のように表わされた \bigcirc の物質移動係数と $e_i^{(x)} [\%X]$ の関係において問題となるのは、 $m\alpha$ の値である。Fe-Co, Fe-Ni 系では $m\alpha$ の値が正確に求められていないので、ここでは Fe-Cr 系に限って考察することにする。

前節で述べたように、本実験では $m=1/2$ であるので Fe-Cr 系についての $m \cdot \alpha$ の値より $\alpha=1.0$ を得る。Fig. 12 はこのようにして得られた α を、従来の N, H の拡散の研究で得られた α と比較しようとして(5)式の関係プロットしたものである。図には、溶融鉄合金における N の拡散係数を測定した KUNZE⁷⁾⁸⁾ および H の拡散係数を測定した DEPUYDT ら⁵⁾の 1600°C における結果を Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Cr の3つの系について示した。また本研究結果を実線で示した。図において、Hの場合実測値が原点付近に集まっているのは、N、O に比較し $e_i^{(X)}$ が一桁程度小さいためである。また N についてのプロットは、KUNZE⁹⁾の結果であるが、これは測定値そのものではなく Kunze がばらつきの大きいものと測定値⁷⁾からの平均値として求めたものを示した。本研究結果も含め Fig. 12 のすべての点を一つの直線で近似するとするならば、その直線は原点を通り、(5)式の関係が近似的に満足されることがわかる。これより、本研究で推定された α の値はかなり妥当なものと思われる。

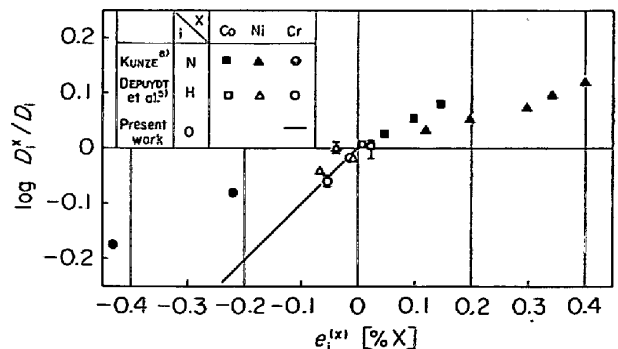


Fig. 12. Relation between $\log D_i^x/D_i$ and $e_i^{(X)} [\%X]$.

Fig. 12 において, $e_i^{(X)} < 0$ の範囲で $\log D_i^X/D_i$ は負の値を, $e_i^{(X)} > 0$ の範囲で $\log D_i^X/D_i$ は正の値を示しているが, これは $e_i^{(X)} < 0$ である合金元素が溶鉄に添加されると拡散係数は減少し, $e_i^{(X)} > 0$ である元素が添加されると拡散係数は増加することを意味する. これは次のように考えられる.

すなわち $e_i^{(X)} < 0$ の場合は, Fe-i 原子間の相互作用にくらべ, X-i 原子間の相互作用が強いため, このような元素 X が添加されると i 成分は移動しにくくなる. すなわち拡散係数が減少することになる. 一方 $e_i^{(X)} > 0$ の場合, Fe-i 原子間の相互作用にくらべ X-i 原子間の相互作用が弱いため i 成分は移動しやすくなる. すなわち拡散係数が増加することになる. さらに相互作用の大きさは $e_i^{(X)}$ の絶対値 $|e_i^{(X)}|$ の大きさによると考えられるので, $|e_i^{(X)}|$ が小さい合金元素ほど i 成分の拡散に及ぼす影響は小さくなる. Fig. 10 に示した結果はこれとよく対応している. すなわち Fig. 10 において, Co, Ni が添加されても物質移動係数がほとんど変化しないのは, $|e_i^{(Co)}|$, $|e_i^{(Ni)}|$ が小さいためである. 一方, Cr の場合は $|e_i^{(Cr)}|$ が大きいために物質移動係数も大きく変化している.

著者ら¹¹⁾は先に, 溶鉄中における各種元素の拡散係数と, その元素が溶鉄中へ溶解する場合の標準溶解自由エネルギー ΔF° の間には密接な関係があり, $-\Delta F^\circ$ が大きくなるほど拡散係数は小さくなることを示した. 前報では $-\Delta F^\circ$ が大きくなることは, 溶鉄中における元素の安定度の増加に対応し, 安定度の高い元素ほど拡散係数は小さくなることを意味していると解釈した. 本研究で得られた結果もこれと同一の内容を含み, 拡散係数と熱力学的性質との間には密接な関係があることが再び示されたことになる.

4.4 従来の研究との比較

ガス-メタル間反応に及ぼす合金元素の影響については, S, O のような表面活性元素の影響に関して多くの研究が行なわれているが, その他の元素の影響については研究も少なく, 定量的取扱いはほとんど行なわれていない. 溶鉄の C-O 反応に及ぼす表面活性元素以外の合金元素の影響については, Cr の影響を検討した SCHENCK ら³⁾の研究のみである. 彼らは実験結果の解析において, 反応の driving force として C, O の濃度の代りに活量をとり, Cr が添加された場合の O の物質移動係数は Cr が添加されない純鉄中の値と一致することを示

した. すなわち, 彼らは物質移動律速の場合, 合金元素は反応の driving force の項に影響を与えるが, 物質移動係数には影響を及ぼさないとして解析を行なった. しかしながら結果は大きくばらついており, また物質移動の速度式の driving force に活量をとることの理論的根拠が不明である. 一般に物質移動を理論的に取扱う場合, 物質移動係数あるいは拡散係数の定義から driving force としては本研究のように濃度そのものをとるべきであり, 合金元素添加による反応速度 (物質移動速度) の変化は物質移動係数の変化に帰せられるべきである.

5. 結 言

C, O を含む溶融 Fe-X (X: Co, Ni, Cr) 合金に Ar を吹きつけ脱炭脱酸反応を進行させる実験を行ない, O の物質移動律速の範囲で C-O 反応速度に及ぼす合金元素の影響を検討し, つぎの結果を得た.

- 1) O の物質移動係数は Co, Ni の添加によりわずかに増加し, Cr の添加により大きく減少した.
- 2) 物質移動係数のこのような変化は, 拡散係数と相互作用係数の関係で説明できることを示した.
- 3) 前項の関係より推定された O の拡散係数と合金濃度の関係は, 従来求められている N, H の拡散係数の関係と同じであることがわかった.

試料中合金元素の分析をお引き受けいただいた大同特殊鋼株式会社中央研究所に感謝いたします.

文 献

- 1) 鈴木鼎, 森一美, 北川融, 柴山卓真: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 354
- 2) T. B. KING, R. A. KARASEV and P. DASTUR: Heterogeneous Kinetics at Elevated Temperature, ed. by G. R. Belton and W. L. Worrel, (1970), p. 409 [Plenum Press]
- 3) H. SCHENCK, E. STEINMETZ and R. THIELMANN: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973), p. 27
- 4) 盛利貞, 藤村侯夫, 東敏宏, 吉本宏: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1198
- 5) P. J. DEPUYDT and N. A. D. PARLEE: Met. Trans., 3 (1972), p. 525
- 6) B. R. BENNER and N. A. D. PARLEE: Met. Trans., 4 (1973), p. 370
- 7) H. D. KUNZE: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973), p. 71
- 8) H. D. KUNZE: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973), p. 173
- 9) 的場幸雄, 桑名武: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1326
- 10) 坂尾弘, 佐野幸吉: 金属誌, 26 (1962), p. 236
- 11) 鈴木鼎, 森一美: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 2219