

論 文

UDC 669.046.564 : 669.046.582 : 669.15'24-196-404 : 661.97 : 661.939.3

溶融 Fe-Cr 合金の CO₂-CO-Ar 混合ガスおよびクロム酸化物による脱炭反応について*

天野 和男**・伊藤 公允***・坂尾 弘***

Kinetics of the Decarburization of Molten Fe-Cr Alloy with CO₂-CO-Ar Mixture or Chromic Oxide

Kazuo AMANO, Koin ITO, and Hiroshi SAKAO

Synopsis:

Measurements have been done on the decarburization rate of the levitated Fe-13%Cr droplets with CO₂-CO and CO₂-Ar mixtures. The decarburization with CO₂-CO mixture proceeded by keeping the value of %C×%O constant in the extent of no oxide appearance. The rate equation obtained from the analysis of the decarburization of molten iron was applied to the experimental results. It was confirmed that the reaction was determined by the mass transfer between the two phases. Also measurements have been done on the decarburization of the molten alloy in Ar atmosphere with chromic oxide, which is formed during the reaction with CO₂-Ar mixture. It was estimated from the consideration that the reduction rate of the chromic oxide with carbon dissolved in the molten alloy was determined by the dissolution rate of the chromic oxide at the high concentration of carbon and by the transfer of carbon to the interface of the reaction with oxygen dissolved from the oxide at the low concentration of carbon.

1. 緒 言

AOD 法は Ar-O₂ 混合ガスを炉底から吹き込み、VOD 法は減圧下で酸素ジェットをランスから吹き付けて溶鋼を酸化精錬する方法である。溶鋼の酸化精錬は脱炭反応とともに合金元素の酸化反応を伴う。しかし、生成した酸化物は、雰囲気中の CO 分圧が低くなると溶鋼中の炭素により還元される。そのため、これらの方法は溶鋼中のクロムの酸化損失を防止しながら低炭素濃度まで脱炭することが可能であり、ステンレス鋼の精錬に広く用いられている。

AOD 法、VOD 法などを用いた高クロム鋼の脱炭反応については、実操業データや実験炉の測定値を用いてその速度論的研究が多く報告されている^{1)~9)}。しかしながら、クロムの酸化損失を防止するためには、酸化性雰囲気との反応によつて生成した酸化物が溶鋼中の炭素により還元される反応の機構を明らかにする必要があるが、この研究はあまり行なわれていない^{10)~14)}。

ところで、著者らは前報¹⁵⁾において Fe-C 合金を浮揚溶解し、各種の CO₂-CO-Ar 混合ガスによる脱炭速度

を測定した。そして、 $p_{CO} + p_{CO_2} = \text{constant}$ の混合ガスによる脱炭反応は、ある一定の炭素-酸素平衡曲線に沿つて変化し、この場合の反応は溶鉄側・ガス側両境膜内の物質移動によつて律速されると考えて速度式を導出し、反応速度を解析した。その結果、脱炭反応は、高炭素濃度領域では酸素濃度の変化量が少ないため、ガス側境膜内の物質移動律速により近似的に解析することができ、反応が進行するにしたがつて、炭素濃度とともに酸素濃度の変化量が反応速度に影響を及ぼすことが明らかになった。また、溶鉄・ガス界面濃度は溶鉄内部濃度に先行するので、溶鉄内部の酸素濃度が低くても界面の酸素濃度は飽和濃度に達し、酸化物が生成する。その後は溶鉄・スラグ間反応になり、反応界面が溶鉄内部へ移行するため、boiling によると思われる試料の破裂現象が生ずることを述べた。

本研究では、浮揚溶解した Fe-13%Cr-C 合金を CO₂-CO および CO₂-Ar 混合ガスにより脱炭し、溶鋼表面に酸化物が生成するまでの溶鋼・ガス間反応を、前報で述べた Fe-C 合金の脱炭速度と比較検討した。さらに、CO₂-Ar 混合ガスと溶鋼との反応によつて溶鋼表面に酸

* 昭和52年4月本会講演大会にて発表 (Received Feb. 22, 1978)

** 名古屋大学大学院 (現:愛知県工業指導所) (Graduate School, Nagoya University, Now Industrial-Research Institute, Aichi Prefecture, 3-58 Hanada-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

*** 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University)

化物が生成した後、Ar 雰囲気における炭素濃度の変化を測定し、酸化物による溶鋼の脱炭速度について考察した。

2. 実験方法

装置——前報¹⁵⁾と同様出力 15kW, 周波数 400kHz の高周波発振機に接続した浮揚溶解装置を用いた。

操作——試料は次のように作成した。電解鉄をマグネシア坩堝内で溶解し、Ar-H₂ (1:1) 混合ガスにより還元した。そして、Ar 雰囲気中で電解クロムおよびグラファイトを添加し、所定の合金組成にした。この溶鋼を内径 6mm の石英管で吸い上げ、水中急冷した。表面を研磨した後切断し、重量を 1.00±0.01 g に調整した。

反応速度の測定は次のように行なつた。試料を Ar 雰囲気中で浮揚溶解し、所定温度に到達後 CO, CO₂-CO あるいは CO₂-Ar 混合ガスに切り換えた。所定時間反応を行なつた後、水冷銅鑄型を用いて試料を採取した。この操作は前報¹⁵⁾の Fe-C 合金の脱炭速度の測定の場合と同じである。次に、CO₂-Ar 混合ガスによる脱炭反応を一定時間行なつた後混合ガス中の CO₂ の供給を止め、Ar 雰囲気における溶鋼中の炭素濃度の変化を測定した。

反応時間の測定はストップウォッチおよび自作のタイマーにより行なつた。温度の測定には 2 色温度計を使用した。炭素濃度および酸素濃度の分析は自動電量滴定法により、クロム濃度の分析は過塩素酸酸化容量法により行なつた。

3. 実験結果

Fe-13%Cr-0.55%C 合金の CO₂-CO 混合ガスによる脱炭速度および Fe-13%Cr 合金の純 CO ガス吸収速度を測定した。その時の炭素濃度の時間変化を Fig. 1 に、酸素濃度の時間変化を Fig. 2 に示す。 $p_{CO_2}=0$ atm (純 CO ガス吸収反応) の場合は、炭素濃度と酸素濃度が反応初期に急激に増加した。その後炭素濃度は徐々に増加し、酸素濃度は減少した。 $p_{CO_2}=0.020$ atm (脱炭反応) の場合は、炭素濃度および酸素濃度が脱炭反応の進行とともに一定の値に達し、反応は終了した。しかし、 $p_{CO_2}=0.038$ atm の場合は、脱炭反応が進行すると浮揚溶鋼表面に酸化物が現われた。この酸化物は溶鋼下部に滞留し、ついで表面全体を覆つた。その時を図中に V の符号で示した。Ar 雰囲気中で 1800°C に浮揚溶解した溶鋼の表面温度は、反応ガスに切り換えると 5 sec から 10 sec 後に 1770~1790°C に降下し、その後一定になつた。酸化物が現われた場合の表面温度は、溶鋼表面が酸化物で完全に覆われる直前の短時間に (約 2 sec 以内) 1830°

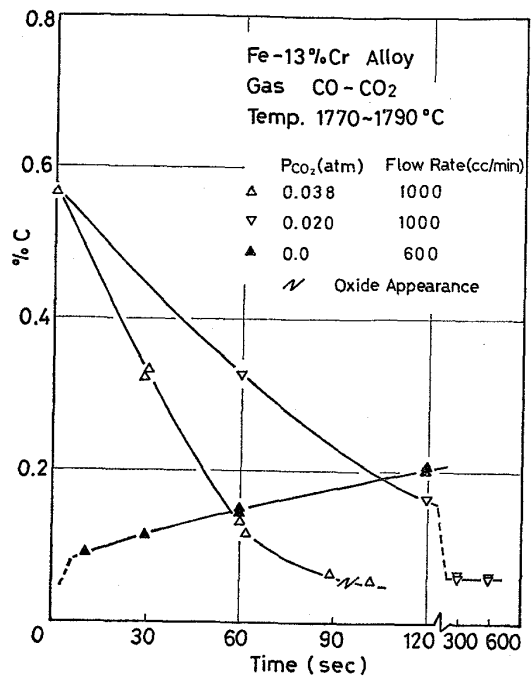


Fig. 1. Change of the concentration of carbon during the reaction of Fe-13%Cr alloys with various CO₂-CO mixtures.

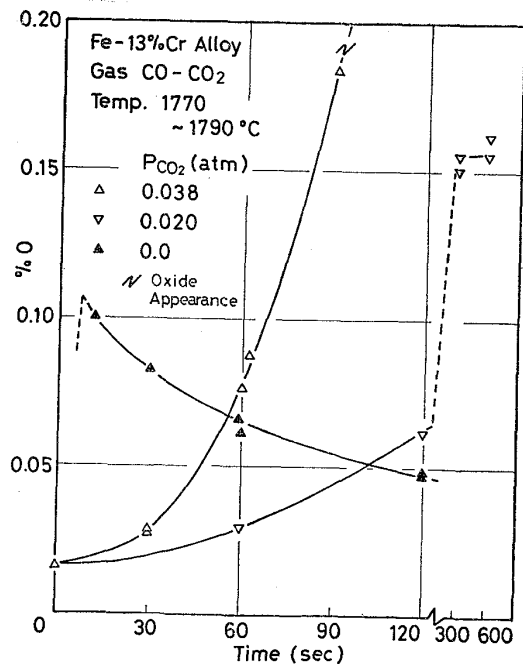


Fig. 2. Change of the concentration of oxygen at the same conditions as shown in Fig. 1.

C 前後まで上昇し、その後 1300~1500°C へ急激に降下した。これは、酸化物生成時の反応熱のために温度が上昇し、その後酸化物が試料表面を覆うと浮揚球表面の溶融金属の流動が妨げられ、内部の高温部との更新が十分でなく、そのため表面温度が低下したものと考えら

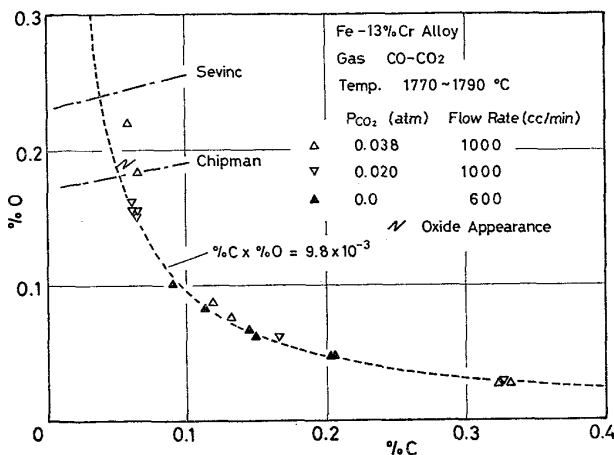


Fig. 3. Relations between the concentrations of carbon and oxygen during the reaction with various CO₂-CO mixtures.

れる。この時の採取試料は、水冷銅鑄型の中で浮揚球の形を保っていた。

Fig. 1 および Fig. 2 に示した測定結果から反応中の炭素濃度と酸素濃度の関係を求め、その結果を Fig. 3 に示す。図中の破線は、 $\%C \times \%O = 9.8 \times 10^{-3}$ の時の炭素濃度と酸素濃度の関係を示したものである。酸化物が溶鋼表面に生成しなかつた $p_{CO_2} = 0$ および 0.020 atm の場合の反応は、 $\%C \times \%O = \text{constant}$ の関係を保ちながら進行した。酸素濃度の分析値は、酸化物が生成した場合、表面に付着した酸化物も含めた全体の濃度であり、そのため $p_{CO_2} = 0.038$ atm の場合は、 $\%C \times \%O$ の値が低炭素濃度において大きくなった。一点鎖線は、1800°C における Fe-13%Cr-C 合金の酸素飽和溶解度を SEVINC¹⁰⁾ および CHIPMAN¹⁶⁾ のデータから計算したものである。本実験では、両者の計算値の間で酸化物が発生した。

次に、CO₂-Ar 混合ガスによる Fe-13%Cr-0.55%Cr 合金の脱炭速度を測定した。その時の炭素濃度および酸素濃度の時間変化を Fig. 4 と Fig. 5 にそれぞれ示す。炭素濃度の高い領域では、脱炭速度は炭素濃度によらず一定であり、CO₂ 分圧の増加とともに大きくなった。炭素濃度が減少すると脱炭速度は遅くなり、さらに反応が進行すると溶鋼表面に酸化物が生成した。酸化物は、混合ガス中の CO₂ 分圧が高くなる程短時間に、しかも高炭素濃度で生成した。酸化物が生成した後の表面温度は著しく低下し、そのため脱炭反応はほとんど進行しなかつた。 $p_{CO_2} \geq 0.098$ atm の場合は、混合ガスによる脱炭反応を開始する前に純 CO ガス吸収反応を行なつたので、酸素濃度が反応初期に減少し、その後増加する現象が見られた。 $p_{CO_2} \geq 0.13$ atm の場合は、Ar 雰囲気素材を溶解した後直ちに脱炭反応を開始したので、酸素

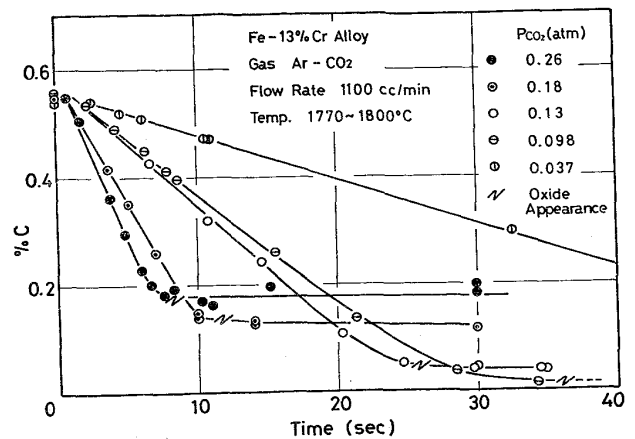


Fig. 4. Change of the concentration of carbon during the reaction of Fe-13%Cr alloys with various CO₂-Ar mixtures.

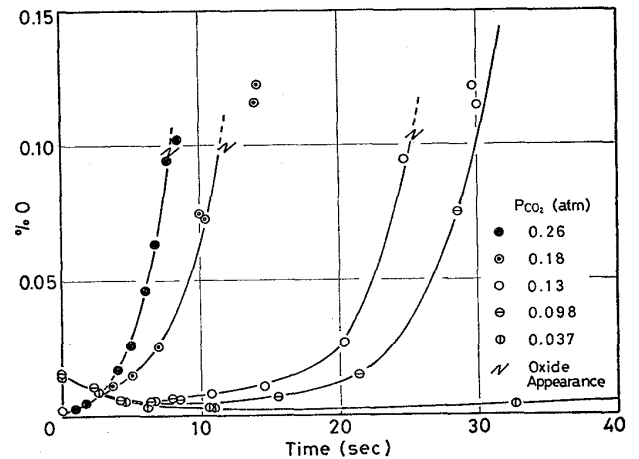


Fig. 5. Change of the concentration of oxygen at the same conditions as shown in Fig. 4.

濃度は反応初期から単調に増加した。酸化物が溶鋼表面を覆つた後の試料全体の酸素濃度は、表面に付着した酸化物の一部が試料採取時の冷却中に飛散したため、明確に求めることができなかつた。

Fig. 4 および Fig. 5 の測定結果から、CO₂-Ar 混合ガスによる脱炭反応中の炭素濃度と酸素濃度の関係を求め、その結果を Fig. 6 に示す。混合ガス中の CO₂ 分圧が高くなると、炭素濃度と酸素濃度の関係が図中の破線より大きくなった。この破線は $p_{CO} + p_{CO_2} = 1$ atm の場合の炭素濃度と酸素濃度の関係を示し、Fig. 3 の破線と一致する。CO₂-CO-Ar 混合ガスによる脱炭反応は、酸化物が生成しない範囲の p_{CO_2}/p_{CO} のガス組成の場合には、 $\%C \times \%O = \text{constant}$ の関係を保ちながら進行した¹⁵⁾。これに対し、CO₂-Ar 混合ガスによる脱炭反応は、反応が進行すると溶鋼表面に酸化物を生成する。酸素濃度の分析値には溶鋼表面に付着した酸化物も含まれてお

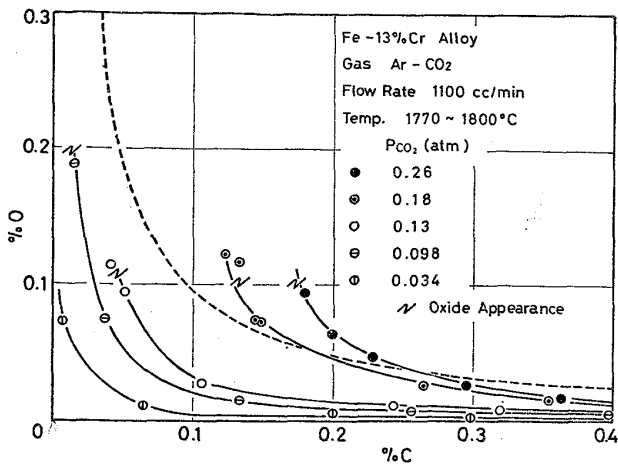


Fig. 6. Relations between the concentrations of carbon and oxygen during the reaction with various CO₂-Ar mixtures.

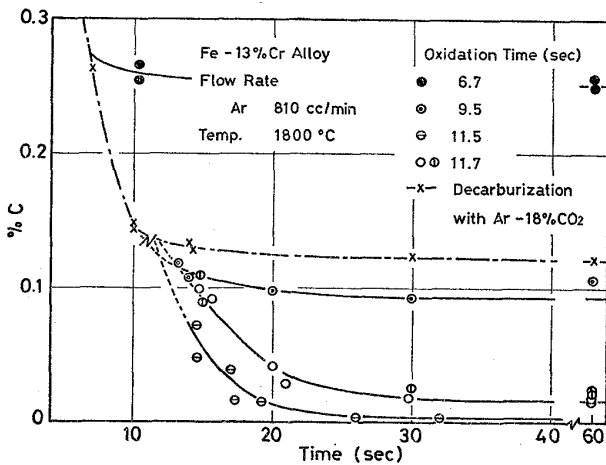


Fig. 7. Change of the concentration of carbon in the levitated Fe-13%Cr alloys after oxidizing by 18%CO₂-Ar.

り、Fig. 6 から溶鋼表面の一部には炭素濃度の高い領域においても、すでに酸化物が生成していたことが推定される。

Fig. 7 は、18%CO₂-Ar 混合ガス (CO₂; 180cc/min, Ar; 810cc/min) による脱炭反応中の所定の時間において CO₂ ガスの供給を止め、生成した酸化物による脱炭速度を Ar 雰囲気中で測定した結果である。図中の×印および一点鎖線は、CO₂-Ar 混合ガスによる脱炭反応における濃度変化を示したものがある。CO₂ ガスの供給を止めた後、Ar ガスが反応管内の CO₂-Ar 混合ガスを置換するまでに約 1.7 sec を要した。そこで、その時までを混合ガスによる脱炭反応時間とした。温度は脱炭反応開始時において 1800°C とした。CO₂-Ar 混合ガスによる脱炭反応を 6.7 sec で中止した時は、まだ酸化物が溶鋼表面に生成していなかつたので、炭素濃度の変化はほ

とんど見られなかつた。酸化物が溶鋼表面を覆う直前の 9.5 sec まで混合ガスによる脱炭反応を行なつた場合、Ar 雰囲気中に切り換えても炭素濃度はかなり減少し、溶鋼表面に酸化物が生成していたことを示している。酸化物が溶鋼表面を覆つた直後 (11.5~11.7 sec) にガスを切り換えた場合、炭素濃度は生成した酸化物の量によつて決まる濃度まで減少した。溶鋼表面の酸化物は約 15 sec で消失し、その後脱炭反応はほとんど停止した。その時の酸素濃度は 10~20ppm であつた。CO₂-Ar 混合ガスによる脱炭反応をこれ以上続けると、酸化物が試料表面を完全に覆い、表面温度が急激に下るため、Ar ガスに切り換えても反応は進行せず、酸化物による脱炭速度は測定できなかつた。

4. 考 察

4.1 CO₂-CO, CO₂-Ar 混合ガスによる脱炭反応

溶鋼中の炭素、酸素と CO₂-CO 混合ガスとの反応は、次の 3 つが挙げられる。



化学反応速度が非常に速ければ、界面では常にこれらの反応の平衡関係が成り立っている。

$$K_1 = p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2} f_{\text{C}} \% \text{C}^s \quad (4)$$

$$K_2 = f_{\text{O}} \% \text{O}^s p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2} \quad (5)$$

$$K_3 = p_{\text{CO}} / f_{\text{C}} f_{\text{O}} \% \text{C}^s \% \text{O}^s \quad (6)$$

ここで、 K_1 , K_2 , K_3 は反応 (1), (2), (3) の平衡定数、 f_{C} , f_{O} は活量係数、 s は溶鋼・ガス界面を表わす。溶鋼表面に酸化物が生成しない範囲の組成の CO₂-CO 混合ガスによる Fe-13%Cr-C 合金の脱炭反応の測定結果 ($p_{\text{CO}_2} = 0.020 \text{ atm}$) から、本実験 (1800°C) における各反応のみかけの平衡定数を求めると、

$$K_1' = f_{\text{C}} K_1 = 780$$

$$K_2' = K_2 / f_{\text{O}} = 7.9$$

$$K_3' = f_{\text{C}} f_{\text{O}} K_3 = 98$$

が得られた。Fe-C 合金の CO₂-CO 混合ガスによる脱炭反応の測定結果から得られた各反応の平衡定数を用い活量係数を求めると、 $f_{\text{C}} = 0.62$, $f_{\text{O}} = 0.38$ となつた。熱力学データから活量係数を求めると $f_{\text{C}} = 0.49^{(17)}$, $f_{\text{O}} = 0.30^{(18)}$ となる。本実験は 1800°C で行なつたので、以後の計算には本実験結果から得られた値を用いることにする。

前報¹⁵⁾において測定した Fe-C 合金の CO₂-CO 混合ガスによる脱炭反応は、溶鉄表面に酸化物が生成しない範囲のガス組成では、炭素濃度と酸素濃度が $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}$

=1 atm のガスに対する炭素-酸素平衡曲線に沿つて変化し、そのガス組成と平衡する濃度で終了した。そして、反応は全濃度範囲にわたり 溶鉄・ガス側 両境界膜内の物質移動により律速されると考えて、反応速度を解析してきた。その時の速度式として、 $n_c \times n_o = \text{constant}$ の近似ができる範囲において、

$$-\dot{n}_c = \frac{RT}{k_g} \left\{ 1 + \left(1 + \frac{p_{CO}^s}{K_{II}^s \gamma} \right) \left(\frac{p_{CO_2}^s}{K_{II}^s n_c^s} \right) \right\} \quad (7)$$

$$\gamma = k_m RT / k_g$$

を導出した。さらに、 $p_{CO}^s = p_{CO}^* = p_{CO}$ と近似して式(7)を積分することにより、次式を得た。

$p_{CO_2} \approx 0$ のとき

$$\left[\frac{n_c}{p_{CO_2}} + \frac{p_{CO}^s}{K_I^s p_{CO_2}^s} \ln n_c + \left(\frac{K_{II}^s}{p_{CO}} + \frac{1}{\gamma} + \frac{p_{CO}^s}{K_I^s p_{CO_2}^s} \right) \right]_{n_c=n_c^c}^{n_c=n_c} \times \ln \left(\frac{p_{CO_2} - p_{CO_2}^s}{K_I^s n_c} \right) \Big|_{n_c=n_c^c}^{n_c=n_c} = -(F/V) (k_g/RT) (t-t_o) \quad (8)$$

$p_{CO} = 0$ のとき

$$\left[-\frac{K_I^s}{2 p_{CO}^s} n_c^2 - \left(\frac{K_{II}^s}{p_{CO}} + \frac{1}{\gamma} \right) \ln n_c \right]_{n_c=n_c^c}^{n_c=n_c} = -(F/V) (k_g/RT) (t-t_o) \quad (9)$$

ここで、

\dot{n}_c : 脱炭速度 (mol/cm²sec)

n_c : 炭素濃度 (mol/cm³)

p_{CO} , p_{CO_2} : ガス分圧 (atm)

k_m , k_g : 溶鉄側, ガス側の物質移動係数 (cm/sec)

F : 面積 (cm²)

V : 体積 (cm³)

"*" 溶鋼中の濃度に相当するガス組成を示す。

"s" 溶鋼・ガス界面の組成を示す。

"I, II, III" 平衡定数をモル濃度で表示したことを示す。

ところで、Fe-Cr-C 合金と CO₂-CO 混合ガスとの反応も、溶鋼表面に酸化物が生成しない範囲のガス組成において、 $n_c \times n_o = \text{constant}$ の関係を保ちながら濃度変化しており、Fe-C 合金の場合と同じ考え方により解析することができる。式(8)および式(9)にしたがつて Fig. 1 に示した測定値を整理し、その結果を Fig. 8 に示す。各プロットの直線の勾配からガス側の物質移動係数が求まる。ガス流速 1000cc/min の場合で $k_g = 13.2$ cm/sec, 600cc/min の場合で $k_g = 9.8$ cm/sec が得られた。Fe-C 合金の脱炭反応から得られた値, $k_g = 11.7$ cm/sec (ガス流速 1000cc/min) の場合の関係を図中に一点鎖線で示した。測定精度を考えるとほぼ同じ値が

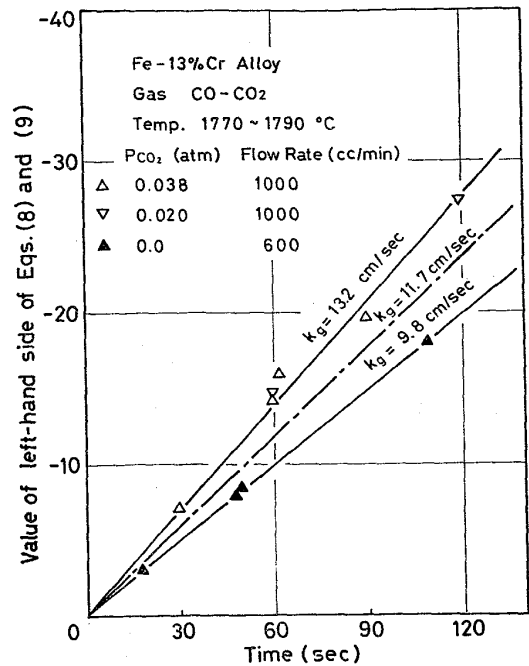


Fig. 8. Results of calculation of Eqs. (5) and (6) by using data shown in Fig. 1.

得られた。

CO₂-Ar 混合ガスによる Fe-Cr-C 合金の脱炭反応も高炭素濃度領域においては、溶鋼・ガス間反応である。高炭素濃度領域の脱炭反応は一般にガス側境界膜内の物質移動により律速されると考えられており、式(7)からも近似的に、

$$-\dot{n}_c = k_g p_{CO_2} / RT \quad (10)$$

が導出される。Fig. 4 の測定結果から、反応速度が炭素濃度によらず一定の範囲における脱炭速度と CO₂ 分圧の関係性を求め、その結果を Fig. 9 に示す。図中に $k_g =$

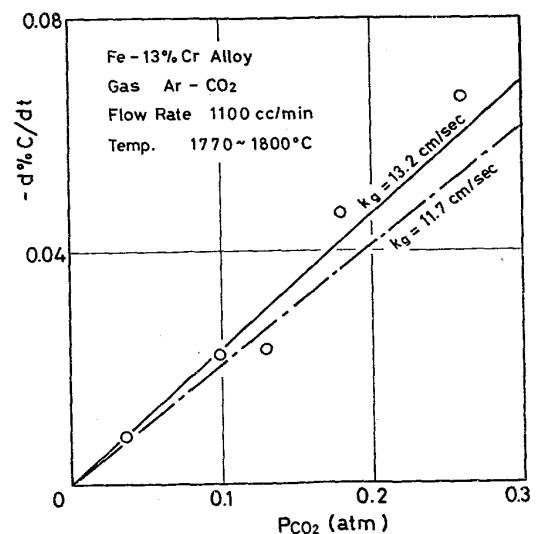


Fig. 9. Relation between $-d\%C/dt$ and p_{CO_2} .

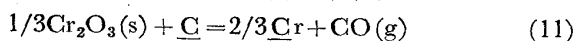
11.7 cm/sec および $k_g = 13.2$ cm/sec の場合の関係を実線と一点鎖線によりそれぞれ示す。測定値には少しバラツキがあるが、脱炭速度は CO_2 分圧に比例している。

以上のことから、Fe-Cr-C 合金の CO_2 -CO あるいは CO_2 -Ar 混合ガスによる脱炭反応は、溶鋼表面に酸化物が生成しない範囲において、Fe-C 合金の場合と全く同じ反応機構により解析できることが認められた。

4.2 酸化物による脱炭反応

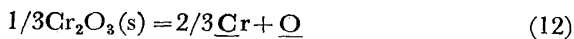
浮揚溶解された Fe-Cr-C 合金は、 CO_2 -Ar 混合ガスによる脱炭反応中に溶鋼表面に酸化物を生成した。この酸化物は、X線マイクロアナライザーにより同定したところ、およそ 40% Cr_2O_3 -60% FeO なる組成であつた。雰囲気ガスを Ar ガスに切り換えると、溶鋼は酸化物によってさらに脱炭された。

ステンレス鋼の精錬におけるクロムの損失は、酸化性雰囲気との反応によつて生成したクロム酸化物の一部が、溶鋼中の炭素で還元されずに溶鋼表面に浮上分離するために生ずる。したがつて、クロムの酸化損失を防止するためには、クロム酸化物の溶鋼中の炭素による還元反応の機構を知る必要がある。そこで、その時の反応として次式を考え、反応機構を考察する。



溶鋼の酸化物による脱炭反応は、その律速段階として炭素濃度により次の 2 つの場合が考えられる。

〔1〕 酸化物・溶鋼界面への炭素の移動速度が、クロム酸化物の溶解速度に比べて十分速くなるような炭素濃度の高い領域では、界面におけるクロム酸化物の溶解が律速段階になる。溶解反応は、



で示され、酸化物の溶解速度 $-\dot{n}_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ は、クロムと酸素の溶解度積の差、

$$-\dot{n}_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = k' (n_{\text{Cr}}^{2/3} n_{\text{O}} - n_{\text{Cr}}^{2/3} n_{\text{O}}) \quad (13)$$

で示すことができる。 k' は速度定数、 e は酸化物・溶鋼界面における平衡濃度を表わす。しかし、この場合界面で溶解した酸素は直ちに炭素と反応し CO ガスとなるので、溶鋼中の酸素濃度は非常に小さくなる。そこで、脱炭速度は、

$$-\dot{n}_{\text{C}} = -3\dot{n}_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 3k' n_{\text{Cr}}^{2/3} n_{\text{O}} \quad (14)$$

で与えられ、炭素濃度によらず一定になる。

R. J. FRUEHAN¹¹⁾ は溶融 Fe-C の板状 Cr_2O_3 による脱炭速度を 1550°C で測定し、脱炭速度は測定範囲において炭素濃度の 1 次式では示すことができなかつたと述べている。彼の測定結果 (原論文 Fig. 4) によれば、0.7~0.3% C において脱炭速度が炭素濃度によらず一定になることが認められる。また、G. W. LLOYD ら¹²⁾ は

Fe_2O_3 の溶融 Fe-C による還元速度を測定し、0.2% C 以上において反応速度が炭素濃度に依存しないと述べている。

〔2〕 炭素濃度が減少すると、炭素の酸化物・溶鋼界面への移動速度が、クロム酸化物の溶解速度に比べて相対的に遅くなり、酸化物から酸素が溶解するようになる。そこで、炭素の溶解酸素との反応 (3) の生ずる界面への移動が律速段階になる。その場合脱炭反応は、

$$-\dot{n}_{\text{C}} = k_m (n_{\text{C}} - n_{\text{C}}^0) \quad (15)$$

で与えられる。

Fig. 7 の測定結果を、式 (15) の $n_{\text{C}}^0 = 0$ として積分することによつて得られる $\ln n_{\text{C}}$ と時間 t との関係でプロットしたところ、 CO_2 -Ar 混合ガスとの反応中に生成した酸化物量が多く、Ar 雰囲気において 0.001% C 前後まで脱炭された場合のプロットは直線関係があつた。生成した酸化物量が少なく、0.02% C あるいはそれ以上の濃度で脱炭反応が停止した場合のプロットは反応後期に一定値になつた。これらのプロットの直線部分の勾配から k_m を求めたところ、0.020~0.035 cm/sec の値が得られた。この値は浮揚溶解法による純 CO ガス吸収反応の測定から得られた値 (0.10 cm/sec) に比べて小さいが、同じ order であり、溶鋼の流動状態が表面の酸化物のために変化することを考慮すれば、溶鋼中の物質移動係数として妥当な値であると思われる。したがつて、溶鋼のクロム酸化物による脱炭反応は、本実験条件では、%C < 0.1 において炭素の移動律速と考えることができる。FRUEHAN¹¹⁾ も、測定結果から求めた炭素の拡散係数の大きさから判断して、低炭素濃度領域における脱炭反応は炭素の移動律速になると考えている。

4.3 他の論文にみられるクロム酸化物の還元反応の検討

SEVING ら¹⁰⁾ は、溶融 Fe-Cr-C 合金とクロム酸化物との反応によつて生成した CO ガスの発生速度が棒状のクロム酸化物の回転速度に依存することから、酸化物の還元反応に物質移動律速を仮定し、炭素および酸素の移動に関する速度式をそれぞれ導出している。そして、速度式にしたがつて測定結果を解析し、物質移動係数の温度依存性に関するエネルギー項として、酸素の移動に関する速度式から求めた場合 13 kcal/mol、炭素の場合 128 kcal/mol を得ている。このことから、溶融 Fe-Cr-C 合金によるクロム酸化物の還元反応は、酸化物から溶解した酸素の酸化物・溶鋼界面からの移動および(あるいは) CO 反応の生ずる溶鋼・ガス界面への移動に律速されると結論している。

しかし、SEVING らの測定は 0.9~0.2% C の範囲で行

なわれていることから、この領域の反応はクロム酸化物の溶解が律速になると思われる。著者らの考え方によれば、その場合反応速度は式 (13) で示される。溶鋼中の酸素濃度は、彼らの測定が CO 雰囲気で行なわれており、本実験結果において、溶鋼と CO ガスとの反応は炭素濃度と酸素濃度がクロム濃度と温度によつて決まる $p_{CO} + p_{CO_2} = 1 \text{ atm}$ のガスに対する炭素-酸素平衡曲線に沿つて変化したこと、近似的に $n_C \times n_O = \text{constant}$ の関係を保ちながら変化していると推定される。また、反応中のクロム濃度は、濃度が高ければ一定とみなすことができる。そこで、式 (13) の右辺は $k' n_{Cr}^{2/3} (n_O^0 - n_O)$ で示され、 V_{CO} (CO ガス発生量) は反応の進行とともに減少する。反応速度が回転速度に依存したのは、クロム酸化物表面に生成した CO 気泡の分離が促進されたためであると思われる。

ところで、反応が $n_O^0 \times n_C^0 = n_C \times n_O (= p_{CO} / K_3 f_C f_O) = \text{constant}$ の関係を満足しながら進行するなら、

$$\frac{1}{n_C - n_C^0} = \frac{K_3 f_C f_O}{p_{CO}} (n_O^0)^2 \left(\frac{1}{n_O^0 - n_O} - \frac{1}{n_O^0} \right)$$

で示されることから、 $1/(n_O^0 - n_O) \gg 1/n_O^0$ の範囲では近似的に次式が得られる。

$$\frac{1}{n_C - n_C^0} = \frac{k_3 f_C f_O}{p_{CO}} \left(\frac{K_{12} a_{Cr_2O_3}^{1/3}}{a_{Cr}^{2/3}} \right)^2 \frac{1}{n_O^0 - n_O} \quad (16)$$

すなわち、SEVING らが提出した炭素の移動に関する速度式 (原論文式 (8)) は酸素の移動に関する速度式 (原論文式 (6)) で表わすことができ、2つの積分式 (原論文式 (11) と (12)) は同等である。しかし、式 (16) の右辺には反応 (3) および反応 (12) の平衡定数 K_3 、 K_{12} が含まれることから、速度定数の温度依存性に関するエネルギー項には、さらにこれらの反応熱が加わる。反応 (3)、(12) の反応熱はそれぞれ $-5 \text{ kcal}^{19)}$ 、 $69 \text{ kcal}^{10)}$ であり、式 (16) の右辺全体では 133 kcal になる。SEVING らの測定結果では 115 kcal がこれに相当する。したがって、彼らが求めた各元素の物質移動係数の温度依存性が著しく異なつて得られたのはこのためであると考えられる。

5. 結 言

溶融 Fe-13%Cr-C 合金の各種の CO₂-CO-Ar 混合ガスによる脱炭速度を浮揚溶解法で測定し、その反応速

度を解析した結果、次の知見を得た。

- 1) クロム濃度、温度によつて決まる溶鋼の酸素飽和溶解度と平衡する p_{CO_2}/p_{CO} 以下の組成の CO₂-CO 混合ガスによる溶融 Fe-Cr-C 合金の脱炭反応は、溶鋼表面に酸化物を生成せず、その反応速度を溶融 Fe-C 合金の脱炭速度の解析から得られた知見と比較検討した結果、異相間物質移動律速により解析することができた。
- 2) 酸素飽和溶解度と平衡する p_{CO_2}/p_{CO} 以上の組成の CO₂-CO 混合ガスおよび CO₂-Ar 混合ガスによる脱炭反応は、反応が進行すると溶鋼表面にクロム酸化物を生成した。この酸化物は、Ar 雰囲気において溶鋼をさらに脱炭した。その反応は、炭素濃度が高ければ、酸化物・溶鋼界面における酸化物の溶解が律速段階になり、炭素濃度が減少すると、溶鋼中の炭素の、酸化物から溶解した酸素との反応 (3) の生ずる界面への移動が律速段階になることが推定された。

文 献

- 1) 桑野知矩, 丸橋茂昭, 青山芳正: 鉄と鋼, 59(1973), p. 863
- 2) 渡辺哲弥, 峠竹弥: 鉄と鋼, 59(1973), p. 1224
- 3) 中西恭二, 大井浩, 住田則夫, 鈴木宰: 鉄と鋼, 59(1973), p. 1523
- 4) 大野剛正, 西田祚章: 鉄と鋼, 63(1977), p. 2094
- 5) 小林芳夫, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, 63(1977), p. 2100
- 6) E. SHÜRMAN and K. ROSENBACH: Arch. Eisenhüttenw., 44(1973), p. 761
- 7) R. J. FRUEHAN: Met. Trans., 6B(1975), p. 573
- 8) R. J. FRUEHAN: Ironmaking and Steelmaking, 2(1976), p. 153
- 9) S. K. DEY and D. N. GHOSH: Met. Trans., 7B(1976), p. 43
- 10) N. SEVING and J. F. ELLIOTT: Ironmaking and Steelmaking, 2(1976), p. 268
- 11) R. J. FRUEHAN: Met. Trans., 8B(1977), p. 429
- 12) G. W. LLOYD, D. R. YOUNG, and L. A. BAKER: Ironmaking and Steelmaking, 1(1975), p. 49
- 13) S. K. SHARMA and R. G. WARD: JISI, 205(1976), p. 196
- 14) D. R. MACRAE: J. Met., 17(1965), p. 1391
- 15) 天野和男, 伊藤公允, 坂尾弘: 鉄と鋼, 64(1978) p. 1124
- 16) J. CHIPMAN: JISI, 180(1955), p. 97
- 17) 不破祐, J. CHIPMAN: 鉄と鋼, 45(1959), p. 681
- 18) 鈴木鼎, 萬谷志郎, 不破祐: 鉄と鋼, 56(1970), p. 20
- 19) 学振製鋼19委員会: 製鋼反応の推奨平衡値(1968) [日刊工業新聞社]