

## 論 文

UDC 669.14-404 : 669.15'24'26-194-404 : 541.127 : 669.787

## 溶融 Fe-Cr および Fe-Cr-Ni 合金の酸素吸収速度について\*

長 隆郎\*\*・長縄 裕\*\*\*・井上道雄\*\*

## On the Rates of Oxygen Absorption of Liquid Fe-Cr and Fe-Cr-Ni Alloys

Takao CHOH, Yutaka NAGANAWA, and Michio INOUE

## Synopsis:

The rates of oxygen absorption of liquid Fe-18Cr, Fe-18Cr-8Ni and Fe-25Cr-20Ni alloys from O<sub>2</sub>-Ar and CO<sub>2</sub>-Ar gas mixtures have been measured. The initial rate of oxygen absorption is proportional to the partial pressure of oxygen or carbon dioxide, independently of alloy and gas mixture compositions. The results agree with those of liquid iron obtained in the stream of O<sub>2</sub>-Ar gas mixtures. The oxygen absorption of those alloys is simulated by the same model applied to the oxygen absorption of liquid iron, when the partial pressure of oxygen or carbon dioxide is higher than 0.003 atm. Accordingly, it is probable that most of gaseous oxygen dissolve into liquid phase through the oxide free interface, although some of them are transferred by the dissolution of oxide formed at the gas-metal interface. Furthermore, the amount of oxygen accumulated at the interface as oxide phase should be larger than that in liquid iron under the same oxygen potential.

When the initial carbon concentration in melts is somewhat high, the oxygen absorption accompanying decarburization is significant even under the condition that the rate of decarburization is controlled by the mass transfer of oxidizing gas.

## 1. 結 言

最近ステンレス鋼の製造過程における Cr の酸化損失の低減を目的として種々の方法たとえば VOD 法あるいは AOD 法などが盛んに行われているが、これらはいずれも炭素、酸素、クロム濃度および圧力の平衡関係を利用し、 $P_{CO}$  を低下して脱炭反応を進行させるという共通点を持っている。これらの製錬過程ではもちろん炭素およびクロムの挙動を知ることが最も重要な点であるが、低炭素領域における酸素の挙動も注目しなければならない。従来溶鉄の酸素吸収速度に関しては前報<sup>1)</sup>に示したようにかなり多く研究されているが、溶融 Fe-Cr 系および Fe-Cr-Ni 系合金を取り上げた研究は少ない。

そこで前報に引き続き Fe-18Cr, Fe-18Cr-8Ni, および Fe-25Cr-20Ni 合金を対象にして Ar-O<sub>2</sub> および Ar-CO<sub>2</sub> 混合ガスからの酸素吸収速度を測定し、さらに脱炭反応を伴うときの合金中酸素の挙動についても明らかにすることにした。

## 2. 実験装置および方法

本研究の実験装置および方法は前報<sup>1)</sup>の1気圧の下での溶鉄の酸素吸収に関する研究と同様であり、MgO るつばに所定の組成の合金になるように電解鉄、電解脱ガスクロム(99.29%Cr)、高純度ニッケル(99.95%Ni) および脱酸用 Fe-C 合金(約5% C)を総重量が400gになるように装入して溶解し、1600°C に保持した溶融合金表面に Ar-CO<sub>2</sub> (0.52~5.18%CO<sub>2</sub>) および Ar-O<sub>2</sub> (0.67~5%O<sub>2</sub>) 混合ガスを1 l/min の流速で送入了。その後適当時間間隔で試料採取し、酸素および炭素濃度はクーロメトリック法、クロムは容量法によつて定量した。

## 3. 測定結果および考察

## 3.1 脱炭を伴わない溶融 Fe-Cr および Fe-Cr-Ni 合金の酸素吸収

Fig. 1 (a)~(c) は O<sub>2</sub>-Ar また Fig. 2 (a)~(c) は

\* 昭和 53 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 1 月 19 日受付 (Received Jan. 19, 1979)

\*\* 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

\*\*\* 名古屋大学大学院 (現: 日本鋼管) (Graduate School, Nagoya University, Now Nippon Kokan K. K.)

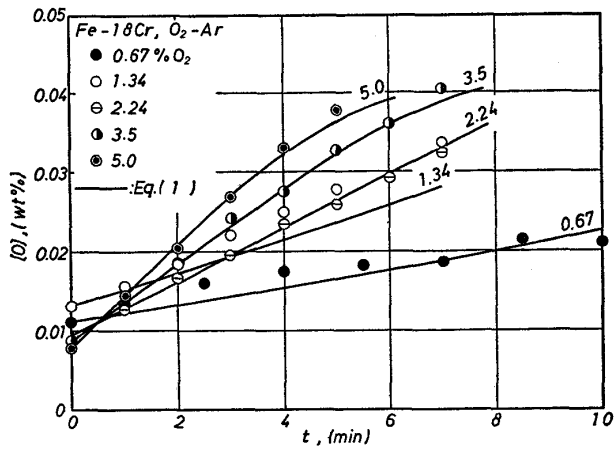


Fig. 1-a. Oxygen absorption of liquid Fe-18Cr alloy from  $O_2$ -Ar gas mixture. Curves are represented by Eq. (1).

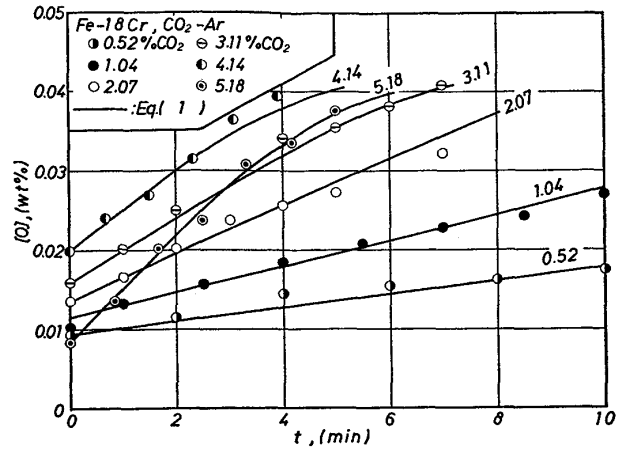


Fig. 2-a. Oxygen absorption of liquid Fe-18Cr alloy from  $CO_2$ -Ar gas mixture. Curves are represented by Eq. (1).

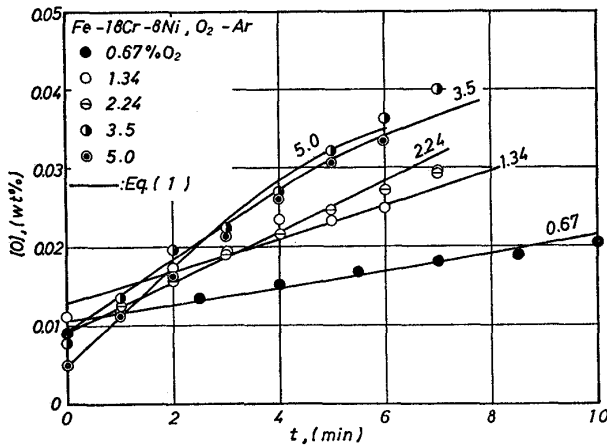


Fig. 1-b. Oxygen absorption of liquid Fe-18Cr-8Ni alloy from  $O_2$ -Ar gas mixture. Curves are represented by Eq. (1).

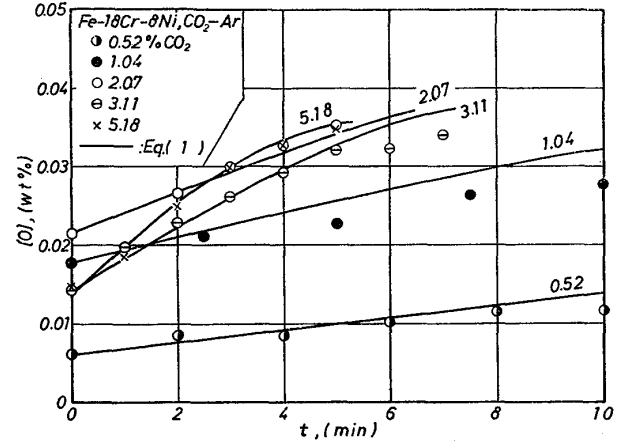


Fig. 2-b. Oxygen absorption of liquid Fe-18Cr-8Ni alloy from  $CO_2$ -Ar gas mixture. Curves are represented by Eq. (1).

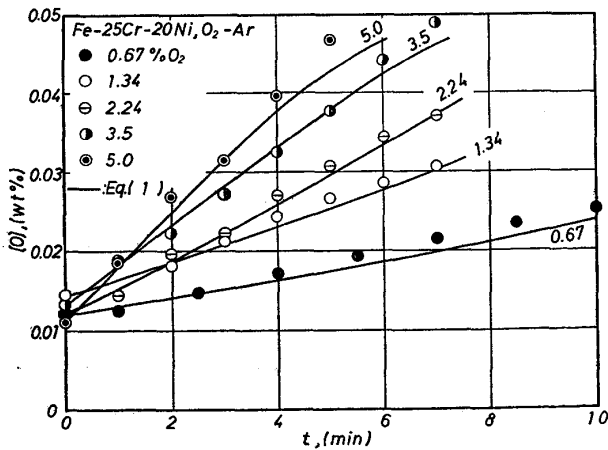


Fig. 1-c. Oxygen absorption of liquid Fe-25Cr-20Ni alloy from  $O_2$ -Ar gas mixture. Curves are represented by Eq. (1).

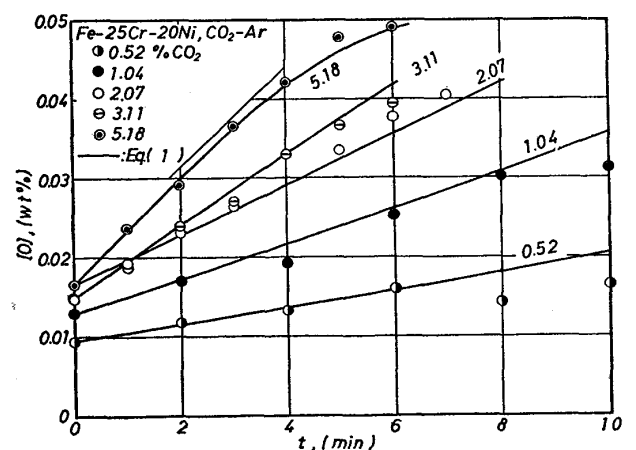


Fig. 2-c. Oxygen absorption of liquid Fe-25Cr-20Ni alloy from  $CO_2$ -Ar gas mixture. Curves are represented by Eq. (1).

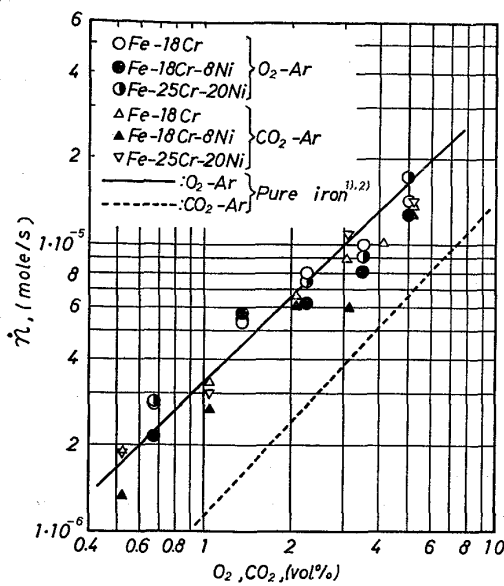


Fig. 3. Effect of the partial pressures of oxygen and carbon dioxide on the rates of oxygen absorption of liquid Fe-Cr and Fe-Cr-Ni alloys at 1600°C.

CO<sub>2</sub>-Ar 混合ガスからの各合金の酸素吸収過程を示すが、吸収速度は P<sub>O<sub>2</sub></sub> あるいは P<sub>CO<sub>2</sub></sub> の上昇とともに大きくなることが明らかである。なお図中の実線については後述する。これらの測定結果から初期吸収速度を求め各酸化性ガス濃度に対してプロットすると、Fig. 3 に示すように吸収速度は合金あるいは混合ガスの種類にほとんど依存せず、P<sub>O<sub>2</sub></sub> あるいは P<sub>CO<sub>2</sub></sub> に比例して大きくなり、また前報で示した O<sub>2</sub>-Ar 混合ガスからの溶鉄の酸素吸収速度とはほぼ一致している。さきに著者ら<sup>2)</sup> は溶鉄に関しては CO<sub>2</sub>-Ar 混合ガスからの酸素吸収速度 (Fig. 3 における破線) が O<sub>2</sub>-Ar 混合ガスにおける値の 1/2 に低下するという測定結果を得ているが、合金系に関してはこのような関係が成立しないとみなすことができる。

一方、Fe-18Cr-8Ni 合金を取り上げ、酸素吸収過程における Cr 濃度の変化を測定した結果、Cr 濃度は酸化性ガス濃度が約 3% 以下ではほとんど変化しないが、これ以上では酸素濃度が飽和濃度に接近するとともに低下することが明らかとなった。

### 3.2 脱炭を伴わないときの酸素吸収機構

#### 3.2.1 O<sub>2</sub>-Ar 混合ガス系

合金系の酸素吸収機構も本質的には溶鉄の場合と変わらないと考えて前報<sup>1)</sup> と同様に、(1)、(2) および (3) 式によつて取り扱つてみる。

$$\frac{dc}{dt} = \frac{F_1}{V} \left[ \frac{100M_{O_2}}{\rho} \cdot kg \cdot P_{O_2} \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) \right]$$

$$- \alpha \left\{ \frac{100M_{O_2}}{\rho} \cdot kr \left( \frac{P_{O_2}}{2} \right)^{1/2} - k_1(C_S - C) \right\} \dots \dots \dots (1)$$

$$\alpha = 725 \cdot kg \cdot P_{O_2} / (1.22 \cdot C_S - C) \dots \dots \dots (2)$$

$$V = V_0 - a \cdot t \dots \dots \dots (3)$$

すなわち (1) 式の右辺第 1 項は気相からの酸素の供給、第 2 項は気液界面における酸化物の生成、さらに第 3 項は酸化物の溶鉄への溶解を表す。また (2) 式は生成酸化物の気液界面占有割合、(3) 式は試料採取に伴う合金体積の低下を 1 次式で近似したことを示す。

さて溶鉄の場合と同様に測定結果に (1) 式を適用してみるが、まず各合金系について (1) 式の適用範囲を (1) 式の { } 内が正になるという条件から求めると次のようになる；

$$Fe-18Cr : P_{O_2} \geq 0.0019 \text{ atm}, Fe-18Cr-8Ni :$$

$$P_{O_2} \geq 0.0016 \text{ atm}, Fe-25Cr-20Ni :$$

$$P_{O_2} \geq 0.0027 \text{ atm}.$$

ただし、この計算に際しては以下の方法で定めた値を用いた。

(a) C<sub>S</sub> : 既往の種々の平衡実験データから概算した次の値；

$$Fe-18Cr : C_S = 0.0419\%, Fe-18Cr-8Ni :$$

$$C_S = 0.0384\%, Fe-25Cr-20Ni : C_S = 0.0498\%$$

(b) k<sub>r</sub> : 本合金系における k<sub>r</sub> の値は従来測定結果がない。また本合金系の酸化物は Cr 以外に Fe 酸化物も存在するといわれているので<sup>4)</sup>、ここでの化学反応も前報と同様に気液界面での解離酸素の化学吸着さらには Fe および Cr 原子との結合と考えるが、両種の原子との結合過程を区別できない。そこで本研究では結合後の酸化物の形態を問題にしない点も考慮し、溶鉄で示した k<sub>r</sub> の値で近似し、k<sub>r</sub> = 8.03 × 10<sup>-5</sup> mol / (cm<sup>2</sup> · s · atm<sup>1/2</sup>) とすることにした。

(c) k<sub>1</sub> : 溶融高クロム系合金中における酸素の物質移動係数についても従来報告されていない。一方溶鉄中の窒素<sup>6)</sup>、炭素<sup>6)</sup>、水素<sup>7)</sup>の拡散係数の値をみると、クロムの共存によつて若干低下するという報告もあるが、一部窒素については上昇するという結果<sup>8)</sup> もあり、これらの結果から本合金系における酸素の拡散係数を推測することも難しい。そこで本研究としてはクロムあるいはニッケルの影響を無視し、溶鉄での値 k<sub>1</sub> = 0.028 cm/s を用いることにした。

(d) ρ : 本合金系の密度については加成性が成立すると仮定し、L. N. SABUROV et. al.<sup>9)</sup> による Fe-Cr 系、および齊藤ら<sup>10)</sup> による Fe-Ni 系の値から推算した。

ところで気相側の条件に関しては合金系も溶鉄系の場合と同様であるとみてさしつかえないので、溶鉄に関して得られている  $kg=3.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$  (1 l/min) を適用し、(1)式から Runge Kutta 法によって酸素吸収過程を算出した結果、Fig. 1 (a)~(c)の実線が示すように、いずれも測定結果をほぼ満足するとみなすことができる。したがって本合金系における酸素吸収についても酸素溶解度  $C_s$  の値以外は溶鉄の場合と同一の  $k_r$  あるいは  $k_l$  の値を使用してもさしつかえなく、また同様のモデルを適用できることが明らかである。すなわち酸素吸収は酸化物の生成およびその溶解に基づく吸収と、酸化物の生成がない直接吸収とに区別できると考えられる。ただし図中の数値は気相内の酸素濃度を示す。

一方 Fe-18Cr 合金を取り上げ溶鉄の場合と同様に (1) 式の第 2 および第 3 項から界面蓄積酸素量  $\Delta O_{ox}$  を求め、これを飽和濃度  $C_s$  に対する液相内酸素濃度  $C$  の比  $C/C_s$  に関してプロットすると、Fig. 4 に示すように合金系の  $\Delta O_{ox}$  の値は同一  $P_{O_2}$  の下では溶鉄の場合の 2~3 倍に達し、また溶鉄では酸化物としての蓄積が認められない低酸素分圧から酸素の蓄積がみられることが明らかである。(溶鉄系では前報<sup>1)</sup>に示したように  $P_{O_2} \geq 0.057 \text{ atm}$  の範囲で界面蓄積酸素がある。) これは

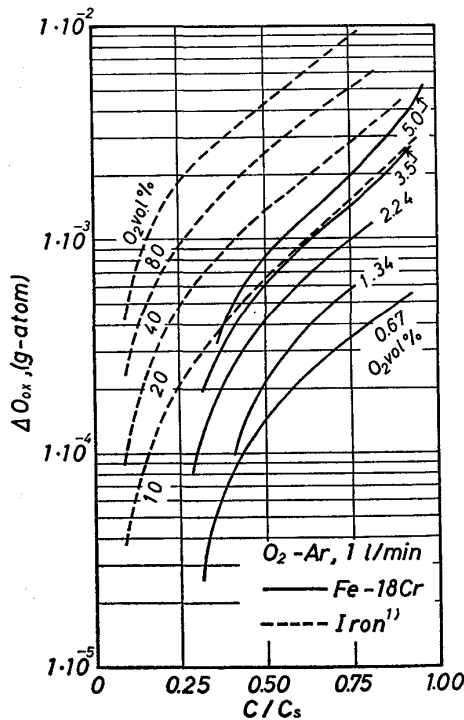


Fig. 4. Comparison of the oxygen accumulated at the gas-metal interface between liquid Fe-18Cr alloy and liquid iron in terms of  $C/C_s$ .

合金系における酸素飽和濃度が溶鉄に比較して低いことによると思われるが、 $\Delta O_{ox}$  の値を気相との接触時間に関して比較しても、Fig. 5 に示すように、例えば 5%  $O_2$  における合金系の  $\Delta O_{ox}$  は溶鉄での 20%  $O_2$  以上に相当するように合金系の  $\Delta O_{ox}$  は大きい。

また酸化物の溶解に伴う酸素吸収量  $Q_d$ 、酸化物の存在しない自由表面を通じた吸収量  $Q_f$  を算出し、 $\Delta O_{ox}$  の値と比較すると、Fig. 6 のように  $P_{O_2}$  が低い  $P_{O_2} = 0.0067 \text{ atm}$  の場合も、Fig. 7 に示すように分圧が高い  $P_{O_2} = 0.05 \text{ atm}$  においても酸化物の溶解による酸素吸収

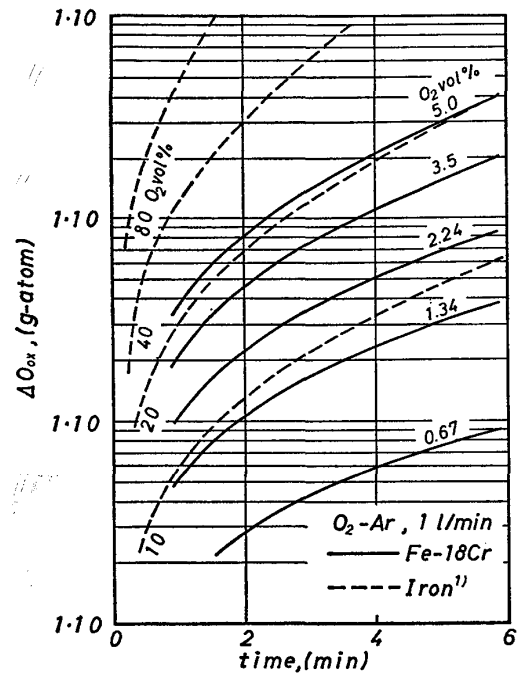


Fig. 5. Comparison of the oxygen accumulated at the gas-metal interface between liquid Fe-18Cr-alloy and liquid iron in terms of reaction time.

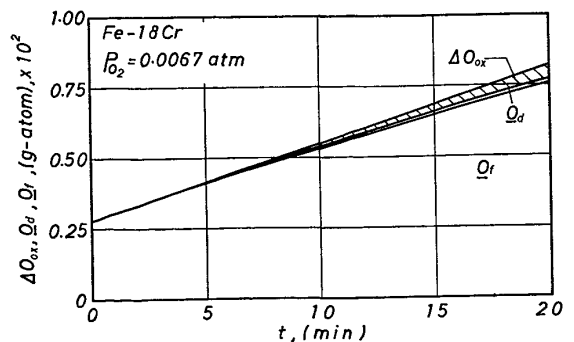


Fig. 6. Behaviours of oxygen accumulated at the gas-metal interface  $\Delta O_{ox}$ , oxygen absorbed by the dissolution of oxide  $Q_d$  and oxygen absorbed through the oxide free gas-metal interface  $Q_f$ . ( $P_{O_2} = 0.0067 \text{ atm}$ , Fe-18Cr)

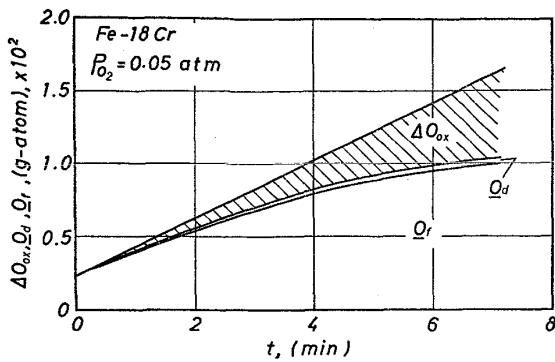


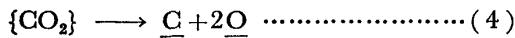
Fig. 7. Behaviours of oxygen accumulated at the gas-metal interface  $\Delta O_{Ox}$ , oxygen absorbed by the dissolution of oxide  $O_d$  and oxygen absorbed through the oxide free gas-metal interface  $O_f$ . ( $P_{O_2}=0.05$  atm, Fe-18Cr)

量  $O_d$  はいずれも小さく、自由表面を通じた酸素吸収量の全吸収量に占める割合は大きい。しかしながら  $P_{O_2}=0.05$  atm の場合には供給酸素に占める  $\Delta O_{Ox}$  の割合はかなり大きく、したがって本合金系においても酸化物生成速度は大きい、酸化物の合金中への溶解速度は小さいとみなしてよい。

なおこの立場に立つて酸素吸収速度について考えると、 $\Delta O_{Ox}$  の小さい初期の間は Fig. 3 に示すように合金系と溶鉄系の値はほぼ一致するが、合金系の  $\Delta O_{Ox}$  の値は時間の経過とともに溶鉄系の値を上まわるようになるため、それだけ合金系の酸素吸収速度は低下すると考えられる。

3.2.2 CO<sub>2</sub>-Ar 混合ガス系

前述のように合金系に関しては O<sub>2</sub>-Ar および CO<sub>2</sub>-Ar 混合ガスからの酸素吸収速度には差異がみられないが、これは吸収反応が



を通して進行していることによると推測される。すなわち Fig. 8 に示すように合金中の初期炭素濃度が低い場合には CO<sub>2</sub> からの吸炭がみられ、またこのときの吸炭速度は純鉄の場合<sup>2)</sup>(Fig. 8 の破線)より大きく約 10 min 後には 0.01% C に達する。一方比較のために同一気相条件下において初期炭素濃度を高濃度にした場合には、当然のことながら脱炭反応が生じ同様に約 0.01% C に近づく。しかしながら Fe-C 系についてみると 0.01% C においても脱炭反応が進行し、合金系の場合と異なつた挙動がみられる。これらの現象は本合金系における酸素および炭素の活量が溶鉄中におけるよりも低下していることに起因していると思われる。すなわち炭素および酸素に関する 既往の 相互作用係数の値<sup>11)</sup>を用いて、反応

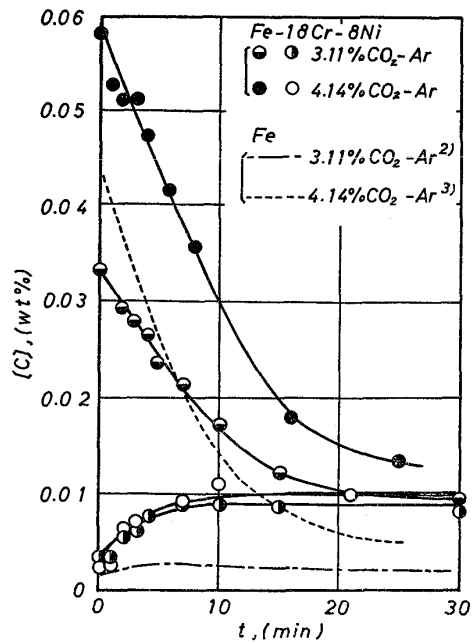


Fig. 8. Decarburization and absorption of carbon of liquid Fe-18Cr-8Ni alloy by CO<sub>2</sub>-Ar gas mixture at 1600°C.

$\underline{C} + O = \{CO\}$  について同一酸素濃度における平衡炭素濃度を求めると、合金系の炭素濃度は溶鉄の 10 倍以上に達することからも明らかである。

次に CO<sub>2</sub>-Ar 混合ガスからの酸素吸収過程についても前述の (1) 式を適用して解析してみよう。ただし、この混合ガス系の  $k_g$  の値は O<sub>2</sub>-Ar 系とは若干異なつた値をとると考えられるが、本研究で測定した O<sub>2</sub>-Ar および CO<sub>2</sub>-Ar 混合ガスからの酸素吸収速度にはほとんど差異が認められないので、O<sub>2</sub>-Ar 系の  $k_g$  の値を代用することにした。Fig. 2 (a)~(c) の実線は (1) 式において  $P_{O_2}$  を  $P_{CO_2}$  に置換し、同様の手法で得た酸素吸収過程を示すが、この場合にも測定結果をほぼ満足し、O<sub>2</sub>-Ar 混合ガスからの酸素吸収と同じ機構が成立するとみることができる。

3.3 脱炭反応を伴う酸素吸収およびその機構

Fig. 9 は少量の炭素を含む Fe-18Cr-8Ni 合金の O<sub>2</sub>-Ar 混合ガスによる脱炭および酸素吸収過程の代表的な測定結果を示す。すなわち、まず脱炭過程についてみると約 0.01% C 以上においては脱炭速度は合金中炭素濃度に依存しないことが明らかであり、この場合にもこの分野でしばしば述べられている酸化性ガスの供給律速の範囲にあるとみることができる<sup>12)</sup>。

一方、Fig. 9 において酸素の挙動をみると脱炭速度が前述の範囲にある条件下においても合金中酸素濃度は増加することが認められる。このような炭素および酸素の

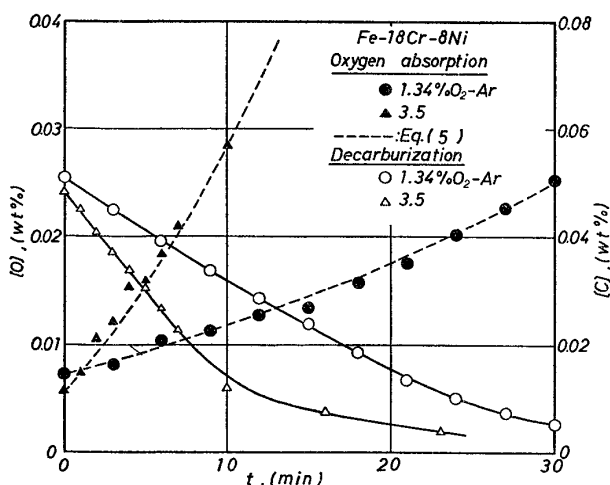


Fig. 9. Oxygen absorption of liquid Fe-18Cr-8Ni alloy accompanying the decarburization by O<sub>2</sub>-Ar gas mixture. Curves of oxygen absorption are represented by Eq. (5).

挙動もこれら両成分の活量が合金中で低下していることに起因している。

また Fig. 10 に示すように Fe-18Cr-8Ni 合金の CO<sub>2</sub>-Ar 混合ガスによる脱炭期間中においても脱炭反応が CO<sub>2</sub> の供給律速の範囲にある条件下にもかかわらず、酸素吸収速度は同様の理由によつて大きく、破線の Fe-C 系の場合と異なる。

なお脱炭速度が一定の範囲から脱炭速度を求め、CO<sub>2</sub> あるいは O<sub>2</sub> 濃度に対してプロットすると、Fig. 11 に示すように本合金系における脱炭速度は酸素吸収を伴うために Fe-C 系の値<sup>13)</sup>の 60~70% に低下することが明らかである。ただし脱炭速度が O<sub>2</sub> および CO<sub>2</sub> 濃度に

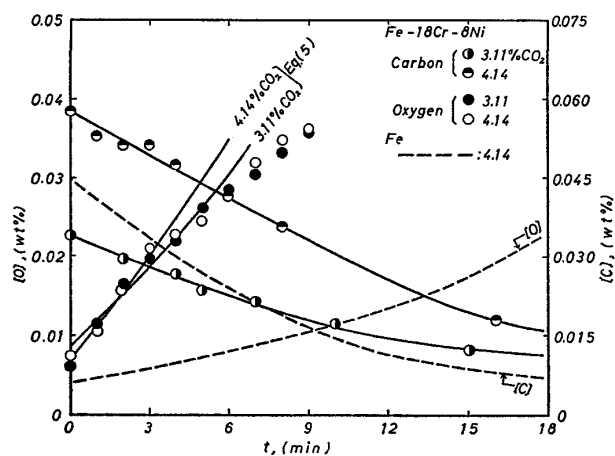


Fig. 10. Oxygen absorption of liquid Fe-18Cr-8Ni alloy accompanying the decarburization by CO<sub>2</sub>-Ar gas mixture, in comparison with those of liquid iron. Curves of oxygen absorption are represented by Eq. (5).

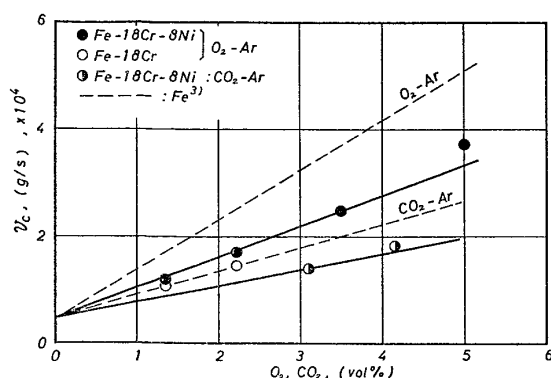


Fig. 11. Rates of decarburization of liquid Fe-Cr-Ni alloys by O<sub>2</sub>-Ar and CO<sub>2</sub>-Ar gas mixtures and those for liquid iron at 1600°C.

比例し、O<sub>2</sub> による脱炭速度が CO<sub>2</sub> の場合の約 2 倍になる点に関しては Fe-C 系と同様である。

次に脱炭反応を伴う酸素吸収の機構について述べる。相対的に炭素濃度が高い場合には同一酸素濃度とはいえず気液界面に酸化物の存在あるいは蓄積酸素を考慮する必要はなく、(1) 式において  $\alpha=0$  とみなしてよいであろう。したがつて、(1) 式から酸素吸収速度は (5) 式で示すように供給酸素量と脱炭に消費される量の差で表される。

$$\frac{dc}{dt} = \frac{F_1}{V} \left( \frac{100M_{O_2}}{\rho} \cdot k_g \cdot P_{O_2} \right) - (v_C - v_C^0) \frac{M_O}{M_C} \dots \dots \dots (5)$$

ただし (5) 式ではるつば材による脱炭速度  $v_C^0$  を考慮に入れた。いま (5) 式の  $v_C$  および  $v_C^0$  の値に Fig. 11 の測定結果を代入し、また脱炭反応に伴う CO ガスの発生量が 3.5%O<sub>2</sub>-Ar 混合ガスのときで約 30 cm<sup>3</sup>/min にすぎないので、脱炭反応を伴わないときの  $k_g$  の値を (5) 式に代入し、Runge Kutta 法によつて脱炭反応を伴う酸素吸収過程を求めると、Fig. 9 の破線が示すように、この場合も測定結果をかなりよく説明することができる。すなわち気相からの酸化性ガスは炭素が共存することによつて酸化物の形成あるいはこれによる妨害を受けずに脱炭および酸素吸収反応のいずれかに消費されるという単純なモデルが成立する。

また (5) 式において  $P_{O_2}$  を  $P_{CO_2}$  で置換した式で Ar-CO<sub>2</sub> 系における脱炭中の酸素吸収過程を計算すると、初期の約 5 min 間は測定結果をほぼ説明することができるが、これ以後は実測値が計算結果を下まわるようになる。この原因は脱炭が進行し、合金中炭素濃度が低下するとともに酸素濃度が増加し、これに伴つて界面蓄積酸

