

UDC 669.046.548 : 669.14.018.8 : 541.8 : 546.262.3-31 :  
669.15'26-194-404 : 661.876.1

論 文

CO 気泡の発生を伴う固体  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の溶融  
Fe-Cr-C 合金への溶解\*

鈴木 鼎\*\*・森 一美\*\*\*・伊藤 俊朗\*\*\*\*

Dissolution of Solid  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  into Liquid Fe-Cr-C Alloys with CO Evolution

Kanae SUZUKI, Kazumi MORI, and Toshiro ITO

## Synopsis:

A kinetic study has been carried out on the dissolution of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  into liquid iron by immersing a rotating solid  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  cylinder into Fe-10%Cr-C alloys at 1580°C. The initial carbon concentration is 0.3~1.4% and the rotational speed is 55~1800 rpm. At the initial carbon concentration of 0.3%, dissolution rate increases with increasing rotational speed. On the other hand, at higher carbon contents, the dissolution rate is determined substantially by the extent of CO evolution. It is shown that the dissolution rate is controlled by the rate of mass transfer of oxygen across the boundary layer in the metal at the solid-melt interface.

## 1. 緒 言

固体が液体に溶解する場合の物質移動に関しては、製鋼におけるスクラップの溶解と関連して鋼円柱の溶銑への溶解速度が研究され<sup>1)~3)</sup>、常温系における無次元相関式<sup>4)</sup>が適用できることが明らかにされた。鉄鋼精錬においてはこの他に、固液界面で気泡の発生を伴う溶解がある。このような気泡の発生を伴う固液間反応として、最近当研究室では酸素含有鉄の溶銑への溶解を研究し<sup>5)6)</sup>気泡発生が物質移動に及ぼす影響を検討した。本研究はこれと同じ手法を、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  円柱試料の溶融 Fe-Cr-C 合金への溶解に適用したものである。

近年ステンレス鋼の製造において、AOD 法や VOD 法が用いられるようになり、数式モデルによる実操業の解析<sup>7)</sup>や、これに関する基礎研究<sup>8)~12)</sup>も盛んに行われている。それによれば、ステンレス鋼の脱炭においてはランス直下あるいは羽口付近で生成した固体酸化クロムを介しての脱炭が重要であることが明らかになった。しかしながら反応の律速段階として C の移動過程が考えられてきたが、得られた物質移動の活性化エネルギーの大きさなどを考えると、この律速段階の仮定が必ずしも妥当な

ものとは言いがたい。このように反応機構の解析を困難にしているのは、酸化クロムと C との反応により反応界面で CO ガスを発生し、現象が複雑なためである。本研究ではステンレス鋼の精錬における脱炭反応機構解明の基礎資料を得ることを目的として、固体酸化クロム ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 円柱試料を溶融 Fe-Cr-C 合金に浸漬し、試料溶解速度を測定し、溶解に及ぼす CO 気泡発生の影響に注目しつつ反応機構の検討を行った。なお本研究途中において SEVING, ELLIOTT<sup>13)</sup> による同様な研究が発表されたが、これとの比較も行った。

## 2. 実験装置および方法

装置は反応炉およびガス精製装置よりなる。Fig. 1 に反応炉の概略を示した。試料の加熱、溶解には 15 kW 20 kHz の高周波誘導炉を用いた。不透明石英反応管の内側に内径 38 mm、高さ 100 mm のマグネシア製試料溶解用つぼと、それをうけるアルミナ製保護るつぼをセットした。溶解用つぼと保護るつぼの間には溶鉄の攪拌を抑制し\*、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  浸漬試料の予熱を行うために高さ

\*  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  試料の回転および CO 気泡発生がない場合でも完全な静止系ではない。

\* 昭和 53 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 10 月 31 日受付 (Received Oct, 31, 1978)

\*\* 名古屋大学工学部 (現: 茨城大学工学部) 工博 (Department of Iron &amp; Steel Engineering, Nagoya University, Now Ibaraki University)

\*\*\* 名古屋大学工学部 工博 (Department of Iron &amp; Steel Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chigusa-ku Nagoya 464)

\*\*\*\* 名古屋大学大学院 (Graduate School, Nagoya University)

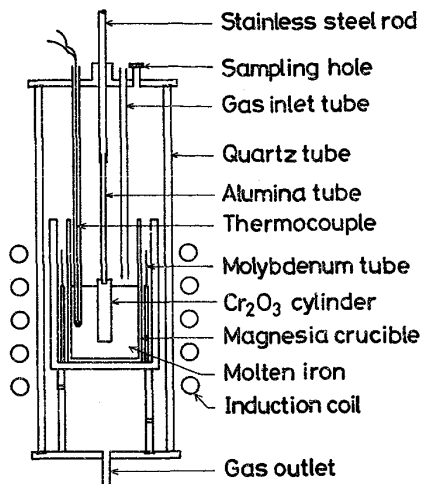


Fig. 1. Reaction furnace.

30 mm, 厚さ 1 mm の Mo 円筒を図のようにセットした。直径 12 mm, 高さ 40 mm の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  浸漬試料はアルミナセメントでアルミナ管と固定させた。これをステンレス棒を通して回転装置に連結させた。実験に使用したガスは  $\text{Ar}, \text{H}_2$  で、いずれもポンプよりとり、十分精製した後反応炉に導びいた。溶鉄表面へのガスの吹きつけには内径 5 mm のアルミナ管を用いた。ランスー溶鉄間距離は 10 mm とした。測温は溶鉄に浸漬した熱電対により行つた。

本研究で用いた Fe-Cr-C 合金は主として 10%Cr で、電解鉄と所定量の電解脱ガスクロム (99.79% Cr) を溶解し、 $\text{Ar}-\text{H}_2$  で脱酸後黒鉛を添加し  $\text{Ar}$  を吹きつけて CO 脱酸を行つたものである。残留 C 濃度は約 0.1% であつた。使用した  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  試料は純度 98%, 気孔率 27.4%, かさ比重 3.79 である。

実験操作はつぎのとおりである。Fe-Cr-C 合金 400g を溶解用つばに装入し、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  試料を反応管内上部におく。反応管内を真空に排気後精製した  $\text{Ar}, \text{H}_2$  ガスを導入し、 $\text{Ar}-\text{H}_2$  混合ガス中で加熱溶解する。所定温度に到達後  $\text{Ar}$  流量を 1500cc/min とし、約 30 分間脱炭、脱酸を行う。その間に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  試料を徐々に下げ予熱する。その後所定の初期 C 濃度に相当する黒鉛を添加した後分析試料を採取した。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  試料を約 35 mm 溶鉄に浸漬すると同時に回転を開始する。所定時間ごとに試料を採取する。所定時間後に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  試料を溶鉄より引き上げ炉冷した。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の溶解速度は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  試料の径の減少速度より求めた。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  試料の直径は浸漬前後において、長さ方向に 4~6 ヶ所、1 ヶ所において 45° 間隔で 4 点、合計 16~24 点で測定しその平均値より求めた。また浸漬後の一部の試料には溶鉄の付着がみとめられた。その場合には 1:1 HCl で溶解し、水洗後乾燥

させ測定した。なお  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は 1:1 HCl に溶解しないことを確認した。実験は 1580°C において、初期 C 濃度を 0.3~1.4% で変化させ、回転数は 55~1800 rpm で変化させた。一部の実験では 1550~1650°C で温度を変化させた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 試料径および C, O 濃度の変化

Fig. 2, 3 に 1580°C における結果の一例を示す。Fig. 2 は初期 C 濃度が低い 0.3% の場合の結果である。C 濃度は単調に、ほぼ直線的に減少し、O 濃度は最初速い速度で増加するが、以後漸次増加または減少の傾向を示している。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  試料径  $d$  の減少速度すなわち溶解速度は回転数 (rpm) が大きいほど大きいことがわかる。Fig. 3 は初期 C 濃度が高い 1.4% の場合の結果である。C 濃度は時間に対し単調に減少しているが、O 濃度は極大値\*を示している。56rpm と 949rpm の場合には  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の溶解速度にほとんど差はないことがわかる。Cr 濃度の変化については試料浸漬前の濃度は 9.6~9.8%、実験終了時の濃度は 9.9~10.5% であつたので、以後は全て 10%Cr として取り扱つた。

Fig. 4 は C 濃度, rpm を種々変化させて得られた結果

\* O 濃度が増加すると溶鉄表面からの CO 放出速度が増加し O 濃度は極大値を示すようになる。

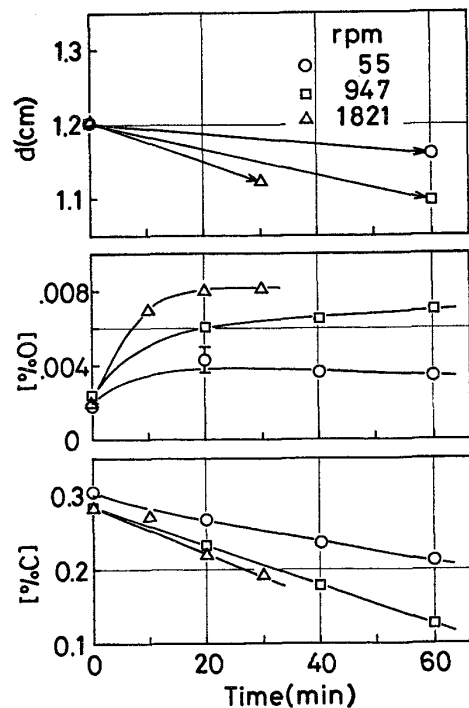


Fig. 2. Change of carbon and oxygen concentrations and sample diameter at 1580°C (10%Cr).

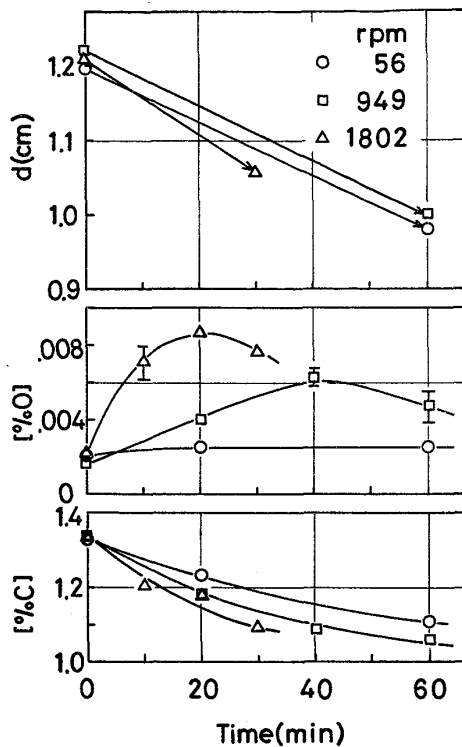


Fig. 3. Change of carbon and oxygen concentrations and sample diameter at 1580°C (10%Cr).

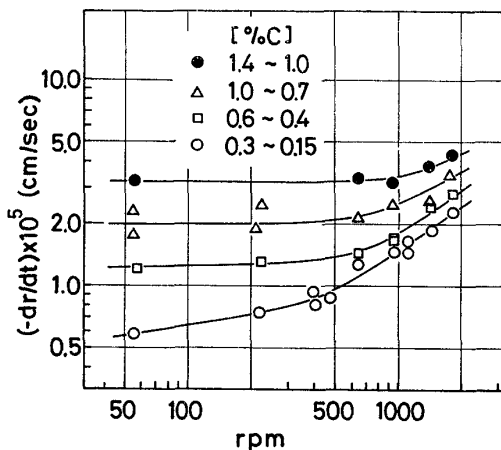


Fig. 4. Relation between dissolution rate of sample and rotational speed at various carbon concentrations.

を、 $C$ 濃度をパラメーターとして溶解速度 $(-dr/dt)$  ( $r$ : 試料半径) と rpm の関係で示したものである。ここで溶解速度は実験期間中の平均値として、次式を用いて計算した。

$$-dr/dt = (d_f - d_i) / 2t$$

ただし、 $d_i$ ,  $d_f$ : 浸漬前後の試料径 (cm)

$t$ : 浸漬時間 (s)

図中に示した [%C] は浸漬初めと終りの  $C$  濃度のおおよその値である。図より明らかなように、初期  $C$  濃度が

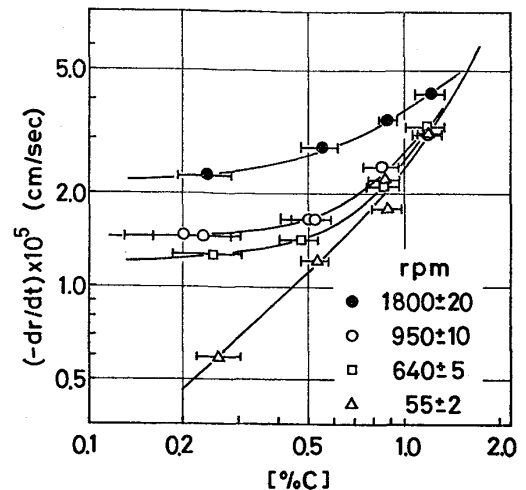


Fig. 5. Relation between dissolution rate of sample and carbon concentration at various rotational speeds.

低い 0.3% $C$  の場合には、溶解速度は低い rpm より回転の影響を受け rpm の増加と共に増加するが、400rpm よりその増加がやや急になる。一方初期  $C$  濃度が高い 1.4% $C$  の場合には、900rpm まで溶解速度はほぼ一定で、900 rpm を越えると次第に大きくなる。

Fig. 5 は  $-dr/dt$  と % $C$  の関係を 4 つの回転数について示したものである。図において  $|—|$  は実験中の  $C$  濃度の範囲を示し、その平均の濃度に対して溶解速度を示した。rpm が小さい場合  $-dr/dt$  は  $C$  濃度の増加と共に急激に増加するが、rpm が大きくなると  $C$  濃度の低いところでは  $-dr/dt$  はほぼ一定であるが、 $C$  濃度が増加すると次第に大きくなり、55rpm の関係に漸近するようになることがわかる。

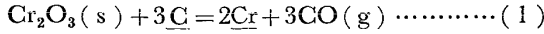
実験中の観察によれば、初期  $C$  濃度 0.3% の場合、rpm の大、小にかかわらず CO 気泡の発生はみとめられず、るつぼ壁への粒鉄の付着も全くみとめられなかった。一方  $C$  濃度が高くなると試料の浸漬直後より CO 気泡の発生がみられ、1.4% $C$  では激しい boiling が起こり、るつぼ壁への粒鉄の付着が多数みとめられた。

また実験終了後の浸漬試料を観察してみると、初期  $C$  濃度が低く rpm も小さい場合には、試料表面は滑らかであるが、溶鉄表面でガス相と接触する部分にくびれを生ずることがみとめられた\*。0.3% $C$  で rpm が高い場合には試料表面に小さな溝の生成がみとめられた。このような試料表面のくびれや溝の体積は試料全体の溶解体積に比べて小さく、これの生成による溶融合金中の炭素、酸素含有量の変化は無視できる。一方初期  $C$  濃度が高い場合には CO 気泡発生が激しいので表面は滑らか

\* Ar 雰囲気で行っているために、ガス相と接する部分の溶解が促進されるからである。

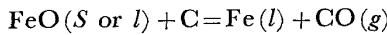
であつた。

以上のような溶解速度と C 濃度および回転数の関係は次のように考えることができる。本反応系では Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と溶鉄との反応界面近傍において、次に示す反応により



CO ガスが発生する。初期 C 濃度が低い場合、CO 発生は弱く、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶解に対する CO 発生の影響は小さいと考えられるので、低い回転数から回転の影響が明瞭にあらわれる。一方 C 濃度が高い場合、反応による CO 発生の影響が強いため、rpm が小さい場合には rpm に無関係に CO 気泡発生が強さのみによつて溶解速度が決定されるようになる。しかしながら rpm が更にな大きくなると、次第に回転の影響があらわれ溶解速度が増加するようになる。このように Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶鉄への溶解は、試料の回転および CO 気泡発生の影響を受けることより、溶鉄側における物質移動により律速されるものと推定される。

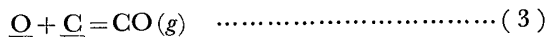
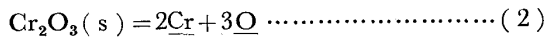
以上のように固液間の物質移動が気泡発生により促進される現象は、酸素含有鉄の溶鉄への溶解の場合にもみられている。桜谷ら<sup>5)6)</sup>は種々の濃度の O を FeO とし、含む固体鉄を C 飽和鉄に浸漬し、固体鉄の径の減少より物質移動係数 *k* を求めた。その結果 *k* は O 濃度の増加と共に増加し、約 1% O のときはアルミキルド鉄試料に比較し、10 倍以上の大きさになることを示した。これは固液界面で



なる反応によつて CO 気泡が発生し、O 濃度の増加と共に気泡発生速度が増加し物質移動過程を促進するためであり本研究の場合と全く同じ現象であると考えられる。

### 3.2 速度式の導入

本反応系における総括反応式(1)はつぎのように2つに分けられる。



そのため、溶鉄側の物質移動過程としてはつぎの2つの過程が考えられる。

- ① Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から溶鉄への Cr, O の移動
- ② 溶鉄から CO への C, O の移動

本実験においては Cr 濃度は 10% と高いため、①の過程中の Cr の移動過程は律速度段階にはならないと思われる。その他の過程については CO 気泡の発生が認められる場合と、認められない場合の2つに分けて考えることにする。

#### 3.2.1 固液界面で CO 気泡が発生しない場合

この場合には律速度段階として Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から溶鉄への O

の移動のみを考えればよい。浸漬試料の溶鉄への溶解反応が試料側面でのみおこり、浸漬深さは変化しない\* とすればつぎの関係が得られる。

$$\dot{n} = (A/W)(300M_{\text{O}}/M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) \rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3} (-dr/dt) \dots\dots\dots (4)$$

ここで

- $\dot{n}$  : Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料から溶鉄への O の移動速度 (%/s)
- A : Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料側面積 (cm<sup>2</sup>)
- W : 溶鉄重量 (g)
- M<sub>O</sub>, M<sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> : O の原子量および Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分子量 (g)
- $\rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$  : Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料の密度 (g/cm<sup>3</sup>)
- dr/dt : Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料の溶解速度 (cm/s)

(4)式に諸数値を代入し、試料の純度 98% を考慮すれば(5)式が得られる。

$$\dot{n} = 117.3(A/W)(-dr/dt) \dots\dots\dots (5)$$

一方 O の移動速度は

$$\dot{n} = (A/V)k_0([\%O]_s - [\%O]) \dots\dots\dots (6)$$

ここで

- V : 溶鉄体積 (cm<sup>3</sup>)
- k<sub>0</sub> : O の物質移動係数 (cm/s)
- [%O]<sub>s</sub> : 試料-溶鉄界面における平衡 O 濃度 (%)
- [%O] : 溶鉄中 O 濃度 (%)

で表わされるので、(5),(6)式より k<sub>0</sub> はつぎのようになる。

$$k_0 = \frac{117.3(-dr/dt)}{\rho([\%O]_s - [\%O])} \dots\dots\dots (7)$$

ここで ρ : 溶鉄密度 (g/cm<sup>3</sup>)

#### 3.2.2 固液界面で CO 気泡が発生する場合

この場合には①②の O 移動と、②の C 移動を考えなければならない。CO 気泡が発生する場合には、固液界面積、気液界面積、および物質移動係数が変化するが、ここでは界面積を A とした場合の物質移動係数を考える\*\*。

##### ① O 移動律速の場合

CO 気泡の発生が弱く、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料から溶解した O が溶鉄中に溶解すると考えられる場合には(5),(6)式が成立し、物質移動係数は(7)式で与えられる。

一方 CO 気泡の発生が強く、溶解した O が Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と溶鉄との界面近傍で CO 気泡になると考えられる場合には(8)式が成立する。

$$\dot{n} = (A/V)k'_0([\%O]_s - [\%O]_g) \dots\dots\dots (8)$$

\* 試料底面の溶解速度が小さいこと、および底面積が側面積に比較し十分小さいので、試料底面における溶解を無視し、浸漬深さは一定とした。

\*\* 気液界面積、固液界面積を区別してみてもこの値を正しく評価できないため、ここでは Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料側面積 A をとつた。したがつて物質移動係数は見かけの値である。

ここで

$k_0$  : 溶鉄から CO 気泡への O の物質移動係数  
(cm/sec)

$[\%O]_g$  : (3)式において,  $P_{CO}=1$  で溶鉄中の C 濃度と平衡すべき O 濃度 (%)

(5), (8)式より

$$k_0 = \frac{117.3(-dr/dt)}{\rho([\%O]_s - [\%O]_g)} \dots\dots\dots (9)$$

② C 移動律速の場合

$$\dot{n} = (A/V)(M_O/M_C)k_c([\%C] - [\%C]_g) \dots\dots\dots (10)$$

ここで  $[\%C]_g$  は (1)式において,  $P_{CO}=1$ ,  $a_{Cr_2O_3}=1$  で溶鉄中 Cr 濃度と平衡すべき C 濃度である。

(5), (10)式より

$$k_c = \frac{117.3(M_C/M_O)(-dr/dt)}{\rho([\%C] - [\%C]_g)} \dots\dots\dots (11)$$

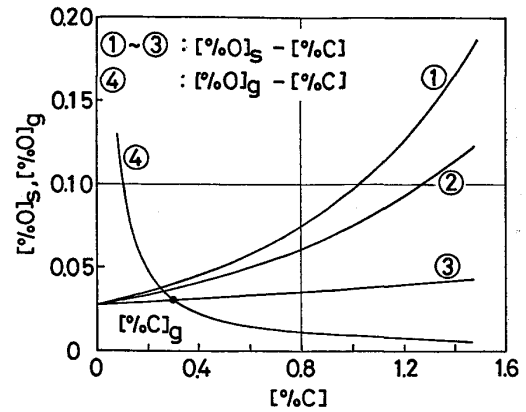
本実験で得られる試料の溶解速度 ( $-dr/dt$ ) は実験期間中の平均値であるので(7), (9), (11)式を用いて得られる物質移動係数も実験中の平均値である。本研究では, このようにして得られる物質移動係数を用いて律速段階を検討する。

### 3.3 熱力学的数値の検討

(7), (9), (11)式を用いて実際に物質移動係数を求める場合,  $[\%O]_s$ ,  $[\%O]_g$ ,  $[\%C]_g$  の値を知る必要がある。

まず  $[\%O]_s$  について, 従来 Fe-Cr-O 系における平衡関係については Cr 濃度と平衡酸化物の形および平衡 O 濃度について多くの研究が行われてきたがかならずしも一致した値が得られていない。そこでつぎのような実験を行った。1580°C において, 十分脱酸した Fe-Cr 合金へ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料を浸漬し, 940rpm で回転させながら溶鉄中の O 濃度の経時変化を調べた。Cr 濃度は 10% および 15% とし, 雰囲気は Ar である。その結果 10%Cr では試料浸漬後約 120min で, 15%Cr では約 150 min で O 濃度はほぼ一定値に達し, 10%Cr で 0.027 ± 0.001%, 15%Cr で 0.032 ± 0.002% の値が得られた。これを従来の結果と比較してみると, 平衡酸化物を Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> とする CHIPMAN の結果<sup>14)</sup> あるいは Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を仮定した場合の文献よりの計算値<sup>15)</sup> に最も近いことがわかった。本研究では浸漬試料が Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であるので, 酸化物の形を考慮して上記文献よりの計算値<sup>15)</sup> を用いることが妥当と思われ, 以後この値を用いることにした。

つぎに平衡 O 濃度  $[\%O]_s$  に及ぼす C の影響について, 1580°C, Fe-10%Cr の場合について計算した結果



①~③ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2Cr + 3O,  $K_1 = a_{Cr}^2 a_O^3$   
 $\log K_1 = -45210/T + 20.4615$ ,  $[\%O]_s = (K_1/a_{Cr}^2)^{1/3} (1/f_O)$   
 ④ C + O = CO,  $K_2 = 1/a_C a_O$   
 $\log K_2 = -1170/T + 2.0619$ ,  $[\%]_g = 1/a_C f_O K_2$

	①	②	③④
$e_O^{(C)}$	-0.4516)	-0.42117)	-0.1315)
$e_O^{(O)}$	-0.1817)	-0.2016)	-0.1215)
$e_{Cr}^{(O)}$	-0.1215)	0 <sup>18)</sup>	0 <sup>18)</sup>

$e_O^{(Cr)} = -0.04115$        $e_C^{(O)} = -0.1416$   
 $e_{Cr}^{(O)} = -0.1416$        $e_C^{(O)} = -0.3416$   
 $e_{Cr}^{(Cr)} = 0<sup>17)</sup>$        $e_C^{(Cr)} = -0.02416$

Fig. 6. Effects of carbon on oxygen concentration in equilibrium with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) or CO(g) in Fe-10%Cr alloy at 1580°C.

を Fig. 6 に示した。図において①~③は  $[\%O]_s$  と C 濃度の関係を示している。用いる相互作用係数の値によつて平衡 O 濃度は著しく異なり, C 濃度が高くなる程この相違は大きくなる。Fe-Cr-O 系の平衡 O 濃度に及ぼす C の影響について実測した中村ら<sup>18)</sup> の報告によれば, 0.6% C までは C の影響がみとめられないとしている。そこで本研究では, 一応 C の影響の最も小さい③の関係をを用いることにした。

$[\%O]_g$  については, (3)式の平衡恒数として不破, CHIPMAN<sup>19)</sup> の結果を用い Cr の影響を考慮すれば, Fig. 6 の④の曲線で示される。また  $[\%C]_g$  は曲線③と④の交点で与えられ, 1580°C, 10%Cr では 0.31% となるすなわち 0.31% 以下においては CO 気泡の発生は起こらないことになる。3.1 でのべたように初期 C 濃度 0.3% の場合には CO 気泡の生成がみとめられなかつたのはこのためである。

### 3.4 物質移動係数の算出および従来の研究との比較

以上のようにして熱力学的数値が決定されたので(7) (9), (11)式を用いて物質移動係数を求めた。

#### 3.4.1 CO 気泡が発生しない場合

初期 C 濃度 0.3% の場合がこれに相当し, (7)式を用いて  $k_0$  を求めた。計算に際し,  $[\%O]_s$  は実験初めと終

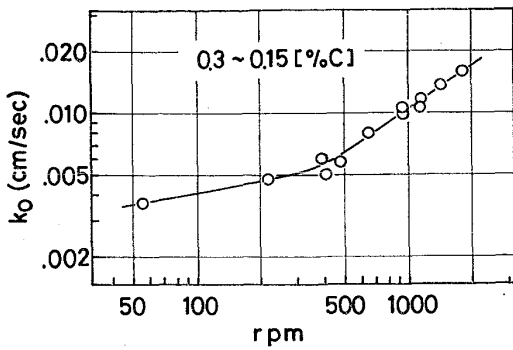


Fig. 7. Relation between  $k$  and rpm for the dissolution without CO evolution.

りの  $C$  濃度の平均値と平衡する  $O$  濃度をとり,  $[\%O]$  は実験初めと終りの  $O$  濃度の平均値を用いた. また  $\rho$  は SAITO ら<sup>20)</sup> の Fe-Cr 系における値を用いた. その結果を Fig. 7 に示した. 図において  $k_0$  は 400rpm までは rpm の増加と共にゆるやかに増加するが\*, 400rpm 以上では急激に大きくなり, つぎの関係が成立することがわかる.

$$k_0 = \text{const.} (\text{rpm})^{0.7} \dots\dots\dots (12)$$

従来回転円柱が気泡の発生を伴わずに液体に溶解する場合の物質移動過程について, 物質移動係数と物性値の間には, つぎのような無次元相関式が提出されている.

固体鉄の溶鉄への溶解:

$$Sh \cdot Sc^{-1/3} = 0.064 Re^{0.75}, \text{ 小坂} \cdot \text{蓑輪}^{2)}$$

固体鉄の溶鉄への溶解:

$$Sh \cdot Sc^{-0.356} = 0.112 Re^{0.67}, \text{ KIM} \cdot \text{PEHLKE}^3)$$

安息香酸の水への溶解:

$$Sh \cdot Sc^{0.356} = 0.079 Re^{0.70}, \text{ EISENBERG et al.}^4)$$

本研究においても Fig. 7 に示した結果を無次元相関式を用いて整理してみた. 計算に使用した物性値は  $\rho = 6.95 (\text{g}/\text{cm}^3)$ <sup>20)</sup>  $\mu = 4.7 (\text{C.P})$ <sup>21)</sup>,  $D = 2.8 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{s})$ <sup>22)</sup> である. また  $Re$  のべき数は (12) 式より 0.7,  $Sc$  のべき数は  $-1/3$  とした.

Fig. 8 はこのようにして得られた本研究結果と, 従来の結果を比較したものである.  $Re$  数の小さい方の 2 点を除き本研究結果は従来の結果とほぼ一致しており, 得られた物質移動係数が妥当なものであることがわかる. 本研究結果は次式で示される.

$$Sh \cdot Sc^{-1/3} = 0.104 Re^{0.7} \dots\dots\dots (13)$$

3.4.2 CO 気泡の発生を伴う場合

初期  $C$  濃度 0.3% 以上の場合には (7), (9), (11) 式を用いて, それぞれ物質移動係数を求めた. 計算に際

\* 試料を回転しない場合でも溶鉄は高周波誘導の影響が残っているの  
で完全な静止系ではない. 55rpm および 210rpm の場合には, この  
影響が回転の影響と比較し無視できないため  $k_0$  は大きくなった  
ものと思われる. rpm の増加と共にこの影響は小さくなり, 無視で  
きるようになる.

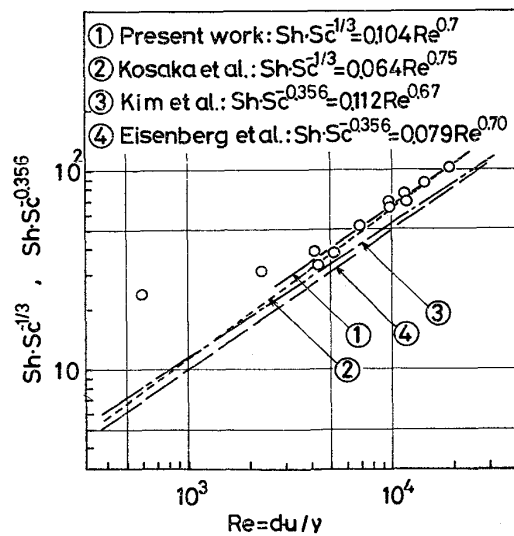
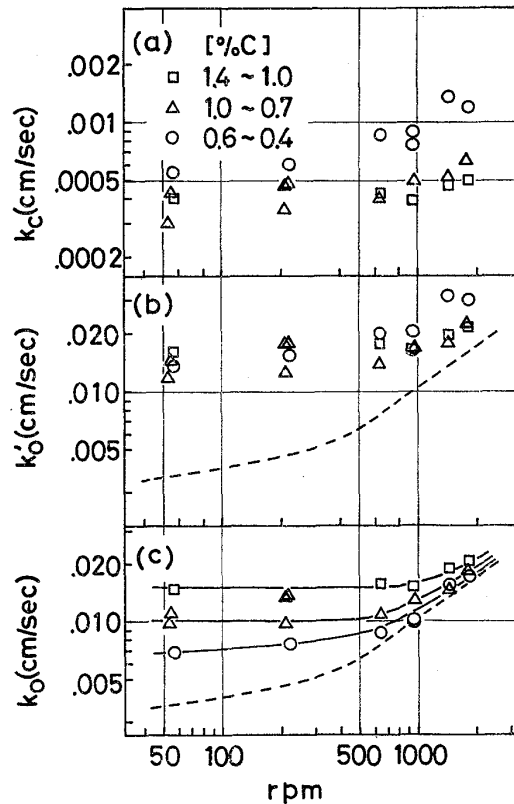


Fig. 8. Nondimensional correlation for dissolution of rotating cylinder into liquid phase.



---- dissolution without CO evolution

Fig. 9. Calculation of mass transfer coefficient for postulated rate controlling steps.

し  $[\%O]_g$  は実験初めと終りの  $C$  濃度の平均値と平衡すべき  $O$  濃度をとり,  $[\%C]$  は初めと終りの  $C$  濃度の平均値をとつた. その結果を Fig. 9 に示した. まず  $C$  移動律速を仮定した場合 (Fig. 9(a)) には,  $C$  濃度の増加と共に  $k_c$  は小さくなる傾向を示し,  $k_c$  の値もかなり小さいことがわかる. 一方  $O$  濃度移動律速を仮定した場

合、(7)式で整理した  $k_0$  の値 (Fig. 9(c)) は  $C$  濃度の増加と共に増加し、また rpm との関係も Fig. 4 とよく対応している。(9)式で整理した  $k'_0$  の値 (Fig. 9(b)) は、 $C$  濃度による差は明らかでないが、rpm の増加と共に増加する傾向を示している。なお図において破線は Fig. 7 の CO 気泡の発生しない場合の結果を示したもので、CO 気泡が発生すると、物質移動係数は大きくなることわかる。

このようにして求めた物質移動係数および律速段階の妥当性については次項でのべる。

### 3.5 温度の影響

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶解速度に及ぼす温度の影響を調べるためつぎの2つの場合について 1550~1650°C で温度を変化させた。1つは初期  $C$  濃度 0.3%、回転数 1420rpm で CO 気泡が発生せず試料回転の影響が明瞭に表われている場合。他は初期  $C$  濃度 1.0%、回転数 55rpm で CO 気泡発生の影響が顕著な場合である。

得られた溶解速度 ( $-dr/dt$ ) と  $1/T$  の関係を直線で近似し、見掛けの活性化エネルギー  $E_r$  を求めると、つぎのようになる。

$$0.3\% C, 1420rpm; E_r = 88.4 \text{ kcal/mol}$$

$$1.0\% C, 55rpm; E_r = 120.3 \text{ kcal/mol}$$

CO 気泡発生の影響が顕著な 1.0%  $C$  の場合は、CO 気泡が発生しない 0.3%  $C$  に比較し、見掛けの活性化エネルギーはかなり大きいことがわかる。溶解速度より 3.2 でのべたと同様の方法により物質移動係数を求め、 $1/T$  との関係で示すと Fig. 10 が得られる。図において、まず CO 気泡が発生しない場合には (Fig. 10(d)),  $k_0$  と  $1/T$  の間にはよい直線関係が成立し、次式で表わされる。

$$k_0 = 1.52 \exp(-17400/RT)$$

前述したように本研究においては、(13)式のような無次元相関式が得られたので、この場合の活性化エネルギーを評価してみる。

$$Sh \cdot Sc^{-a} = \text{const.} \cdot Re^b \dots \dots \dots (14)$$

ここで、

$$Sh = k \cdot d/D, Sc = \nu/D, Re = U \cdot d/\nu$$

(14)式よりつぎの関係が得られる。

$$k = \text{const.} (\pi/60)^b d^{2b-1} \nu^{a-b} D^{1-a} (\text{rpm})^b$$

ただし  $k$ : 物質移動係数

$d$ : 試料径

$\nu$ : 動粘性係数

$D$ : 拡散係数

rpm: 試料回転数

rpm,  $d$  が一定の場合

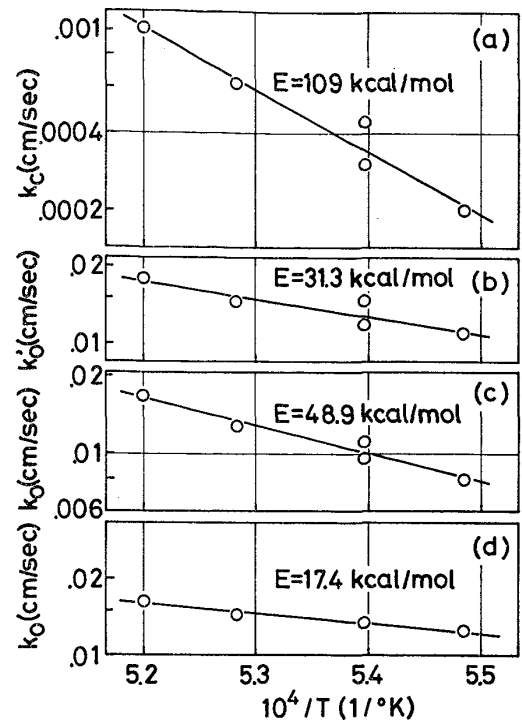


Fig. 10. Effect of temperature on mass transfer coefficient.

(a), (b), (c): 1.0~0.7 [%C], 55rpm dissolution with CO evolution  
(d): 0.3~0.15 [%C], 1420rpm dissolution without CO evolution

$$\frac{\partial \ln k}{\partial (1/T)} = (a-b) \frac{\partial \ln \nu}{\partial (1/T)} + (1-a) \frac{\partial \ln D}{\partial (1/T)}$$

これより

$$E = (b-a)E_\nu + (1-a)E_D$$

を得る。ここで  $a=1/3$ ,  $b=0.7$  であり、また  $E_\nu$ ,  $E_D$  は動粘性および拡散の活性化エネルギーである。文献値<sup>20) 22) 23)</sup>を用いれば最終的に

$$E = 16.3 \text{ kcal/mol}$$

が得られる。本研究で得られた 17.4 kcal/mol はこの値に近く妥当であることがわかる。

一方 CO 気泡の発生を伴う場合に、まず  $C$  移動律速を仮定した場合 (Fig. 10(a)) には 109 kcal/mol ときわめて大きな活性化エネルギーが得られた。これは  $C$  の物質移動の活性化エネルギーとしては著しく大きな値であり、また Fig. 9 に示した  $k_c$  の  $C$  濃度依存性をも考慮すると、 $C$  移動律速の仮定が妥当でないことが明らかとなった。

つぎに  $O$  移動律速を仮定した場合 (Fig. 10(b), (c)) には 31.3 または 48.9 kcal/mol の値が得られた。これは CO 気泡の発生を伴わない場合の値よりかなり大きい、つぎのように考えることができる。Fig. 9 より明らかなように初期  $C$  濃度 1.0% の場合  $k_0$ ,  $k'_0$  はほぼ 500

rpm まで rpm に依存せず一定である。すなわち、この範囲においては、物質移動係数は CO 気泡発生の強さのみに依存することを示している。温度の上昇に伴って、反応の driving force が大きくなると\*、溶解速度は増加するが、同時に CO 気泡の発生速度も増加する。そのため、物質移動係数にはこの影響が含まれ、活性化エネルギーが大きくなることが予想される。

以上のように、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶鉄への溶解は、溶鉄中における O の物質移動によって律速されることが明らかとなった。

従来 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を介してのステンレス鋼の脱炭反応機構に関しては FRUEHAN<sup>(7)12)</sup> による研究が報告されている。この研究では鋼浴中の C の CO 気泡への移動が律速であると仮定し、AOD 法によるステンレス鋼の脱炭反応モデルを組立てた。また本研究と同様な Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 円柱による Fe-Cr-C 合金の脱炭あるいは静止浴における Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 円板の溶解実験等より、C の物質移動律速をうらわずけることができたとのべている。しかしながら、結果のばらつきが大きく、また温度を変化させた実験を行っていないので、結論の妥当性は疑問である。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 回転円柱の溶融 Fe-Cr-C 合金への溶解に関する SEVINC<sup>(13)</sup> の研究では CO 発生速度を連続的に測定して、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から溶鉄あるいは溶鉄から CO 気泡への O 移動が律速であると結論している。SEVINC にも CO 気泡発生の影響のない範囲における k と rpm の関係を求めているが、彼らの結果を無次元相関式で整理し比較してみると、同一の Re 数に対し  $Sh \cdot Sc^{-1/3}$  の値は本研究の 2~2.5 倍も大きく、したがって従来の結果とも大きくずれる (Fig. 8)。この原因として、CO 発生速度の測定法、あるいは正味の CO 発生速度を求める際にブランク値を用いて補正しているその補正法に問題があるのではないかと思われるが、詳細は不明である。

### 3.6 ステンレス鋼精錬の脱炭反応との関連

本研究はステンレス鋼精錬における脱炭反応機構の検討、数式モデルの組立に参考となる事実を提供していると思われるが、ここでは渡辺<sup>(14)</sup> のホットモデルの研究と若干の比較を行つてみる。彼らは減圧下において、Ar-O<sub>2</sub> あるいは O<sub>2</sub> ガスを初期 C 濃度 0.2~0.3% の 18-8 ステンレス鋼浴に吹きつけあるいは吹き込んで、脱炭反応を行わせた。その際酸素ポテンシャルの高いガスを吹きつけて、鋼浴表面に酸化クロムが生成するような場合には、脱炭速度は C 濃度に依存せず一定で、脱炭反

応の見かけの活性化エネルギーとして 100~140kcal/mol の大きな値が得られることを示した\*\*。このように大きな脱炭反応の温度依存性はガス側の物質移動律速では説明できない。

しかしながら、本研究で明らかになつたように、脱炭反応が溶鋼中の O の物質移動によって律速されるものとすればつぎのように説明される。すなわち渡辺らの研究においては、溶鋼本体の攪拌はあまり強くなく、酸化物溶鋼界面において CO 気泡を発生することが予想されるので、本研究の 1.0% C, 55rpm におけるような状態に相当すると思われる。そこでいま、脱炭速度がつぎの式で表わされるものとする。

$$-\frac{d[\%C]}{dt} = \left(\frac{M_c}{M_0}\right) \left(\frac{d[\%O]}{dt}\right) \\ = \left(\frac{M_c}{M_0}\right) \left(\frac{\rho A}{W}\right) k_0 ([\%O]_s - [\%O])$$

脱炭反応の見かけの活性化エネルギー Q は、密度の温度依存性が小さいので無視すれば

$$Q = -R \frac{\partial \ln(-d[\%C]/dt)}{\partial(1/T)} = -R \frac{\partial \ln k_0}{\partial(1/T)} \\ - R \frac{\partial \ln([\%O]_s - [\%O])}{\partial(1/T)} \dots \dots \dots (15)$$

で表わされる\*\*。本研究より CO 気泡発生が活発な場合には

$$-R \partial \ln k_0 / \partial(1/T) = 48.9 \text{ kcal/mol} \dots \dots \dots (16)$$

が得られているので、実験条件が異なるけれどもこの値が適用できるものとする。また反応の driving force の温度依存性は

$$\frac{\partial \ln([\%O]_s - [\%O])}{\partial(1/T)} \approx \frac{\partial \ln[\%O]_s}{\partial(1/T)}$$

で近似できるものとする。酸化物を Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とすれば(2)式の平衡定数の温度依存性より

$$-R \frac{\partial \ln[\%O]_s}{\partial(1/T)} = \frac{1}{3} \times 206.826 = 69 \text{ kcal/mol} \\ \dots \dots \dots (17)$$

(15)~(17)式より

$$Q = 48.9 + 69 = 117.9 \text{ kcal/mol}$$

が得られ、渡辺らのホットモデルの研究においてステンレス鋼の脱炭反応で得られた値とはほぼ一致する。すなわち、ステンレス鋼の脱炭反応において酸化物が生成した場合の見かけの活性化エネルギーが非常に大きいのは、反応が溶鉄中の O の物質移動により律速されるためである。その内容は、反応の driving force の項の温度依存性すなわち酸化物-溶鋼界面における平衡 O 濃度の温度依存性が非常に大きいこと、および物質移動係数の温度依存性が CO 気泡を発生する場合には大きくなることによるものである。

\* (15), (17) 式に示されている。

\*\* ここでの活性化エネルギーは渡辺<sup>(14)</sup> の論文にあるように脱炭反応速度 V を  $\ln V = -(Q/RT) + \text{constant}$  で表わした場合の Q で見かけのものであり、本来の意味をもつ活性化エネルギーではない。



## 4. 結 論

固体の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 円柱試料を Ar 雰囲気中で、種々の C 濃度の溶融 Fe-10%Cr-C 合金へ浸漬し、溶解速度に及ぼす試料回転および CO 気泡発生の影響を調べ、つぎの結果を得た。

- 1) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶鉄への溶解速度は試料の回転および CO 気泡発生の影響をうける。
  - 2) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶鉄への溶解は溶鉄中における O の物質移動によつて律速されることが明らかになった。
  - 3) 1580°C で CO 気泡が発生しない初期 C 濃度 0.3 % の場合  

$$Sh \cdot Sc^{-1/3} = 0.104 Re^{0.7} \quad (3 \times 10^3 < Re < 3 \times 10^4)$$
 なる関係が得られた。また物質移動の活性化エネルギーとして  $E = 17.4 \text{ kcal/mol}$  が得られた。
  - 4) CO 気泡が発生すると、物質移動係数は増大し、また活性化エネルギーも大きくなることが明らかになった。
- Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸漬試料の作製をお引き受けいただいた黒崎窯業 (株) 技術研究所にお礼申し上げます。

## 文 献

- 1) R. G. OLSSON, V. KOUMP, and T. F. PERZAK: Trans. AIME, 233 (1965), p. 1654
- 2) 小坂岑雄, 袁輪 晋: 鉄と鋼, 53(1967), 8, p. 983
- 3) Y. U. KIM, R. D. PEHLKE: Met. Trans., 5 (1974), p. 2527
- 4) M. EISENBERG, C. W. TOBIAS, and C. R. WILKE: Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 51(1955), p. 1
- 5) 桜谷敏和, 森 一美: 鉄と鋼, 62 (1976), 11, S 568
- 6) 桜谷敏和, 森 一美: 鉄と鋼, 63 (1977), 4, S 115
- 7) R. J. FRUEHAN: Ironmaking Steelmaking 3(1976), p. 153
- 8) 丸橋茂昭, 桑野知矩, 青山芳正: 鉄と鋼, 58 (1972), 4, A13
- 9) 中村 泰, 大野剛正, 桑原正年, 鈴木 嵩: 鉄と鋼, 58 (1972), 4, A21
- 10) 中西恭二, 大井 浩, 住田則夫, 鈴木 宰: 鉄と鋼, 59 (1973), 12, p. 1523
- 11) 渡辺哲弥, 峠 竹弥: 鉄と鋼, 59 (1973), 9, p. 1224
- 12) R. J. FRUEHAN: Met. Trans., 88 (1977) p. 429
- 13) N. SEVING, J. F. ELLIOTT: Ironmaking Steelmaking 3 (1976), p. 268
- 14) J. CHIPMAN: JISI, 180 (1955), p. 97
- 15) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, (1963), Part II
- 16) G. K. SIGWORTH, J. F. ELLIOTT: Met. Sci., 8 (1974), p. 298
- 17) 学振19委編: 製鋼反応の推奨平衡値 (1968), [日刊工業新聞社]
- 18) Y. NAKAMURA, T. OHNO, and K. SEGAWA: Proceedings ICSTIS, Tokyo (1971), p. 456
- 19) T. FUWA, J. CHIPMAN: Trans. AIME, 218 (1960), p. 887
- 20) T. SAITO, Y. SHIRAIISHI, and Y. SAKUMA: Trans. ISIJ, 9 (1969), p. 118
- 21) L. D. LUCAS: Compt. Rend., 259 (1964), p. 3760
- 22) 鈴木 鼎, 森 一美: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 2219
- 23) R. N. BORFIELD, J. A. KITCHNER: JISI, 180 (1955), p. 234