

論 文

純酸素による溶融 Fe-Ni, Fe-Cr 合金の酸化速度

萬谷志郎*・井口泰孝*・沈 載東*²・布袋屋道則*³

Rate of Oxidation of Liquid Fe-Ni and Fe-Cr Alloys with Pure Oxygen

Shiro BAN-YA, Yasutaka IGUCHI, Jae-Dong SHIM, and Michinori HOTEIYA

Synopsis :

The oxidation rate of liquid Fe-Ni and Fe-Cr alloys with pure oxygen gas was studied by a constant-volume Sieverts' technique. The oxidation proceeded in two stages, namely, the first stage of instantaneous oxide formation and the second stage of slow oxidation followed. The present work was focused on the second stage in which three phases of gas, oxide, and liquid metal coexisted. The oxidation rate was greatly dependent on whether the oxide phase was solid or liquid.

The oxidation rate of Fe-Ni alloys ($[\%Ni]=0\sim 80$), in which the oxide phase was liquid, decreased with increasing nickel content in the alloys and was proportional to the square root of oxygen pressure in the gas phase. Therefore, it is suggested that the rate-determining step should be the mass-transfer through the liquid oxide phase at the gas-oxide interface. The same behavior was observed in Fe-Cr alloys ($[\%Cr]=0\sim 17$) of which the oxide phase was liquid or liquid+solid.

In pure Ni and Fe-Cr alloys ($[\%Cr]>17$), the oxide phase was solid and the experimental results could be fitted to the parabolic rate law. Therefore, diffusion through the solid oxide phase is suggested to be the rate-determining step.

1. 緒 言

著者ら¹⁾は先に、定容測圧法により、溶融純鉄の純酸素ガスによる酸化速度を測定した。これによると、ガス/溶融酸化鉄/メタルの3相共存下における酸化速度は、溶鉄中の酸素量に関係なく一定であり、ガス相中の $\sqrt{P_{O_2}}$ に比例して増大し、攪拌の影響を著しく受ける。したがって、その律速過程はガス/酸化物界面の酸化物側境界層における物質移動であると推論した。これは生成酸化物相が液体の場合であるが、金属や合金の種類によっては、生成酸化物が半溶融状態または固体である場合があり、律速過程もまた異なることが予想される。したがって、本研究では合金組成により生成酸化物相が液体より固体に変わる系として、溶融 Fe-Ni、純 Ni および Fe-Cr の純酸素による酸化速度を前報¹⁾と同一の方法により測定した。これらはまた実用的にはステンレス鋼精錬時における Cr 損失や空気酸化の問題と関連して興味を持たれる。

溶融鉄合金の酸化速度に関する研究として、川合、森²⁾は Ar-H₂-H₂O 混合ガスによる Fe-Si 合金の脱珪反応、伊藤、佐野³⁾は Ar-H₂O による Fe-Cr, Fe-Al,

Fe-Mn, Fe-Si 合金の酸化反応、長ら⁴⁾は Ar-CO₂, Ar-O₂ により Fe-Cr-Ni 合金の酸素吸収速度を測定している。更に T. EMI, R. D. PEHLKE⁵⁾, R. H. RADZILOWSKI, R. D. PEHLKE⁶⁾ の定容測圧法と小滴落下法を用いた純酸素による Fe-Al, Fe-Si, Fe-Ti, Fe-V 合金系の酸化速度の研究などがある。PEHLKE ら⁵⁾⁶⁾は合金組成がある濃度以上になると酸化速度が顕著な減少を示すことを見出し、その原因として表面の酸化物相の化学組成および粘性などの変化によるものと推論している。しかしながらその反応機構は十分には解明されていない状態である。

2. 実験方法

実験装置、方法は前報¹⁾と同様で、改良した Sieverts の装置による定容測圧法である。すなわち、容積既知の反応管内で合金試料をアルゴン気流中で溶融する。次いで反応管内アルゴンを真空に排気後、ガス貯蔵器中の一定量の純酸素ガスを反応管内に急速に送入する。反応系内の圧力変化をガス貯蔵器に設置した微小圧力測定用の歪みゲージで連続的に測定記録し、これより酸化速度を求めらる。

昭和 56 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 9 月 22 日受付 (Received Sep. 22, 1983)

* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

*² 東北大学大学院 (現: 韓国科学技術研究所) 工博 (Graduate School, Tohoku University, Now Korea Advanced Institute of Science and Technology)

*³ 東北大学大学院 (現: 住友金属工業(株)) (Graduate School, Tohoku University, Now Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

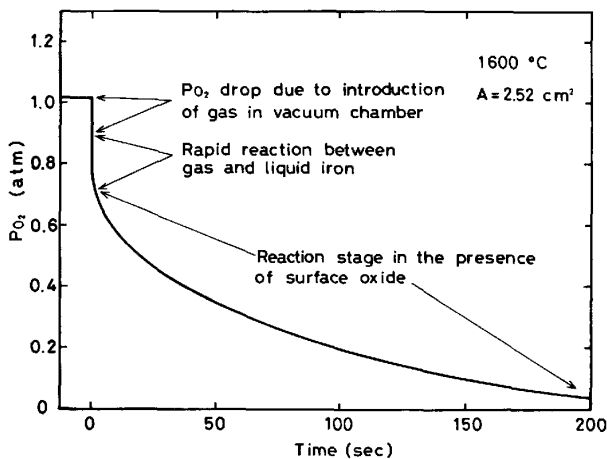


Fig. 1. An example of oxygen pressure-reaction time diagram in the oxidation process of liquid iron.

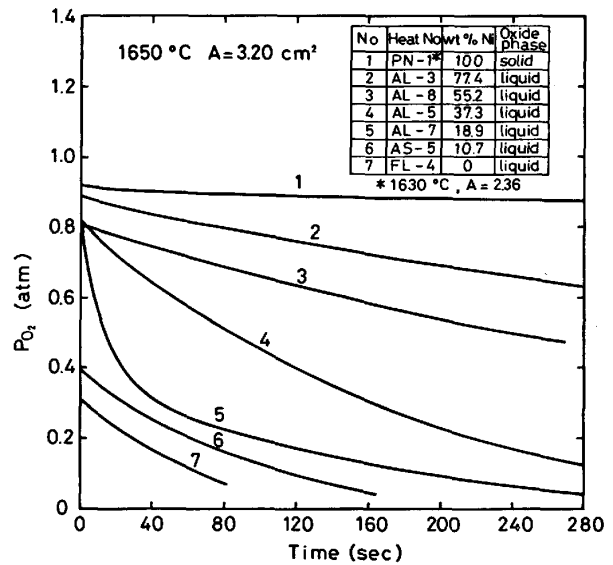
加熱炉は 10 kVA 高周波誘導炉 (周波数 305 kHz) であるが、発振管の容量は前報¹⁾ で用いたものに比較し 1 段階大きい。测温は純鉄および純ニッケルの融点で補正した二色高温計で行い、実験温度は 1600°~1650°C である。るつぼは内径 17~20 mm、高さ 45 mm の緻密なアルミナ製 (日本化学陶業 (株), SSA-S) である。溶解用試料は電解鉄を再溶融した丸棒 (C<0.003, Si<0.007, S<0.005, P<0.004, O<0.005%) に純ニッケル (純度 99.95% 以上) または高純度クロム (純度 99.99% 以上) を適宜配合し、総量約 35 g である。試料の化学組成は酸化開始前の溶融試料より石英管にて吸引採取した試料につきクロムは JIS 容量法、ニッケルは JIS 重量法で定量し求める。

3. 実験結果

3.1 酸化過程の酸素圧変化

溶融鉄および鉄合金の酸化過程における反応管内酸素圧の時間変化の記録例を Fig. 1 に示す。同図よりわかるように、反応管内の酸素圧変化は反応開始と同時に瞬間的に大きく低下する段階と、その後比較的ゆつくりと低下する 2 つの段階に明瞭に分かれた。

前報¹⁾ で詳細に述べたように、第 1 段階の圧力低下は、真空反応管内への酸素の充填による系内の圧力低下、酸素と溶鉄の直接接触により表面に酸化物を生成する激烈な酸化反応による圧力低下、酸素ガスの加熱による熱膨張などを含む変化量を総合したものと考えられる。この段階は極めて短時間に終了し、これより再現性のある測定を行うことは困難であった。その後、溶鉄表面は完全に酸化物で覆われ、以後の反応はガス/酸化物/メタルの 3 相共存下での不均一反応によって進行する。この第 2 段階の酸化過程は比較的ゆつくりした反応であ



Notation of heat number :
 First characters P ; Pure, A ; Iron-nickel alloy, F ;
 Pure iron, C ; Iron-chromium alloy
 Second characters N ; Nickel, S ; Small crucible, L ;
 Large crucible

Fig. 2. The variation of oxygen pressure in the oxidation process of liquid Fe-Ni alloys.

り、十分再現性のある測定が可能であった。本研究ではこの第 2 段階に明らかに入つたと考えられる時点と酸化反応開始とし、 $t=0$ を定義し取り扱うこととした。

3.2 溶融 Fe-Ni 合金および溶融 Ni の酸化過程

溶融 Fe-Ni および溶融 Ni の酸化過程 (第 2 段階) における反応系内の圧力変化の実測例を Fig. 2 に示す。酸化速度は初期では速く、時間の経過と共に低下した。また合金中 Ni 濃度により変化し、純 Ni では極めて遅い。この過程での試料表面の観察によれば、合金中 [%Ni]=0~80 の範囲では酸化物は流動しており液体であると考えられる。純 Ni では表面の動きは完全に停止し固体であった。文献⁷⁾によれば NiO の融点は 1955 °C であるが、Fe₂O-NiO 系の状態図は見当たらない。なお純 Ni の測定では、金属表面が完全に固体酸化物で覆われた後、測定中に酸化物表面にき裂が生じ、更にそれが拡がると同時に、酸化速度が急に増大することが度度あった。したがって、純 Ni の測定では初めに Ar-O₂ 気流中で溶融し、表面に酸化物を生成してから反応管を真空に排気し、再び純酸素ガスを送入して酸化速度を測定した。このように本研究では生成酸化物が液体でも固体でも、その表面が完全に酸化物層で覆われた状態の酸化速度を対象とした。

3.3 溶融 Fe-Cr 合金の酸化過程

Fig. 3 に溶融 Fe-Cr 合金の酸化過程 (第 2 段階) における反応系内の酸素圧の変化の例を示す。合金中の Cr 濃度が高くなるにつれて酸化速度はしだいに減少し、

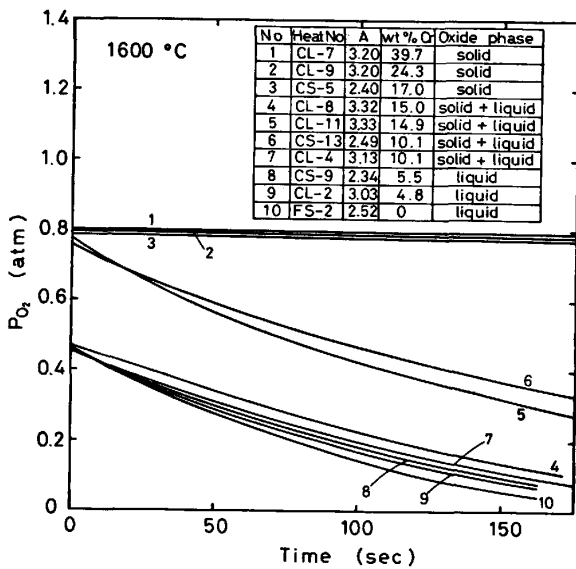


Fig. 3. The variation of oxygen pressure in the oxidation process of liquid Fe-Cr alloys.

Cr 濃度が 17% 以上になると酸化速度は著しく小さくなり、反応系内の酸素圧の変化は微少となつた。酸化過程の溶融鉄合金の表面を反応管上部ののぞき窓より観察すると、Cr 濃度 6% までは液状の酸化物、6% から 17% 以下では液相と固相が共存する不均一な酸化物、17% 以上では完全な固体酸化物が確認できた。

4. 考 察

4.1 律速段階

4.1.1 酸化過程の律速段階

金属表面が酸化物で覆われたガス/酸化物/メタル 3 相共存下での酸化反応は複雑な不均一反応であり、その反応の過程を素過程に分けると次のとおりである。

- A) ガス相中の反応ガスの拡散
- B) ガス/酸化物界面のガス側境界層での物質移動
- C) ガス/酸化物界面での界面反応
- D) ガス/酸化物界面の酸化物側境界層での物質移動
- E) 酸化物本体中の反応物質の拡散
- F) 酸化物/メタル界面の酸化物側境界層での物質移動
- G) 酸化物/メタル界面での界面反応
- H) 酸化物/メタル界面のメタル側境界層での物質移動
- I) メタル本体中の拡散

本研究のように自由膨張する純粋なガスを用いる場合、A) および B) の過程は律速段階とはなり得ないと考えられる。また高周波誘導炉による溶融では少量の試料は完全に攪拌され濃度均一の溶体と見なせる。その上、前報¹⁾で反応速度が溶鉄中の酸素含量に関係なく一定であつたことから F)~I) の過程は律速段階から除外

することができる。したがつて、ここでは C), D), E) いずれかの過程が律速段階と考えられる。

ところで、生成酸化物が液体の場合、前報¹⁾に示したように、酸化速度は $\sqrt{P_{O_2}}$ に比例して大きくなり、著しく攪拌の影響を受けた。したがつて、律速過程は D) のガス/酸化物界面の酸化物側境界層における酸素の物質移動であると考えられる。この状態は溶融鉄合金の酸化反応においても生成相が液体である限り保持される可能性がある。一方、生成酸化物が固体の場合、固相内では物質の流動はないので、素過程 E) の“酸化物本体中における反応物質の拡散”が最も大きい反応抵抗になることが予想できる。この場合には、多くの固体遷移金属の酸化現象に見られる放物線則 (parabolic rate law) の成立が期待できる。

D) および E) の素過程が律速過程である場合の速度式は、前報¹⁾で述べたように、次のように導出できる。

4.1.2 物質移動律速モデル

酸化速度が D) のガス/酸化物界面の酸化物側境界層における物質移動により律速されるとすれば次式を得る。

$$-dn_o/dt = Ak_L(C_o - C'_o) \dots\dots\dots (1)$$

n_o ; 酸素原子の mol 数 (mol)

A; 反応界面積 (cm²), k_L ; 物質移動係数 (cm/s)

C_o, C'_o ; 酸化物相の表面およびバルク中酸素濃度 (mol/cm³)

雀部、地曳⁸⁾は酸化鉄-CaO-SiO₂ 系溶融スラグを用い静止浴中での酸素の透過度を測定し、その機構を C. WAGNER⁹⁾ の高温酸化の理論を応用して検討するとともに見掛けの酸素の拡散係数を求めている。彼らは透過度に及ぼす酸化鉄含有量の影響や塩基度との関連、更に酸素分圧の依存性など興味ある結果を報告している。しかしながら、依然酸化鉄を含む溶融酸化物の物理化学的性質は複雑であり、かつ測定困難なためいまだ不明な点が多。例えば酸素ポテンシャルの異なる酸化鉄を含む溶融酸化物相内ではいかなるイオン種又は分子種が移動するのか、またその拡散係数などほとんど不明である。したがつて、(1)式で定義された物質移動係数の物理的意味は不明であるが、本研究では酸化物相中の中性酸素 (O) により移動すると仮定する。このような仮定の下で、酸素圧と (O) との間の平衡関係を示す平均的な見掛けの平衡定数を K' とすれば次式の関係がある。

$$1/2O_2(g) = (O) \dots\dots\dots (2)$$

$$K' = C_o / \sqrt{P_{O_2}} \dots\dots\dots (3)$$

(1), (3)式を組み合わせ、更に化学量論関係 $n_o = 2n_{O_2}$ を入れて式を整理すれば (4) 式を得る。ただし k_m を見掛けの速度定数とすれば k_L との間に (5)式で

示す関係がある。

$$-dn_{O_2}/dt = A \cdot k_L \cdot K' (1/2) (\sqrt{P_{O_2}} - \sqrt{P'_{O_2}}) = A \cdot k_m \cdot (\sqrt{P_{O_2}} - \sqrt{P'_{O_2}}) \dots (4)$$

$$k_m = (1/2) \cdot k_L \cdot K' \dots (5)$$

上式において P_{O_2} は実験中の酸素圧で $P_{O_2} = 10^0 \sim 10^{-2}$ (atm) であるのに対して、 P'_{O_2} は溶鉄と平衡する酸化鉄を含む溶融酸化物の酸素圧であり、最大でも $P'_{O_2} = 10^{-8}$ (atm) が予想され、 $P_{O_2} \gg P'_{O_2}$ である。また $P_{O_2}V = n_{O_2}RT$ より、次式を得る。

$$-dP_{O_2}/dt = k_m \cdot (ART/V) \sqrt{P_{O_2}} \dots (6)$$

(6)式を $t=0$ で $P_{O_2} = P_{O_2}^0$ として積分すれば次式を得る。

$$2(\sqrt{P_{O_2}^0} - \sqrt{P_{O_2}}) = k_m \cdot (ART/V)t \dots (7)$$

上式より、物質移動律速では、酸化速度は $\sqrt{P_{O_2}}$ に比例し、 $\sqrt{P_{O_2}}$ と時間 t の間には直線関係があると考えられる。

4.1.3 酸化物層の拡散律速モデル

酸化物層における反応物質の拡散が酸化反応を律速する場合は放物線則 (parabolic rate law) に従うことが予想される。Parabolic oxidation では酸化による試料の重量変化は次のように示される。

$$\Delta m^2 = k_p \cdot t \dots (8) \quad \Delta m; \text{重量変化 (g/cm}^2\text{)}$$

k_p ; 放物線定数 (parabolic rate constant) ($\text{g}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{s}$)

また、ガス相における酸素の mol 数の変化 Δn_{O_2} と Δm の間には $\Delta n_{O_2} \cdot M_o/A = \Delta m$ の関係があり、これに $\Delta P_{O_2} \cdot V = \Delta n_{O_2} \cdot RT$ の関係を代入して(9)式を得る。

$$\Delta m = (VM_o/ART) \cdot \Delta P_{O_2} \dots (9)$$

M_o は酸素の分子量であり、 ΔP_{O_2} は反応系内の酸素圧の変化である。(8), (9)式から(10)式が得られる。

$$\Delta P_{O_2} = (ART/V \cdot M_o) \cdot k_p \cdot \sqrt{t} \dots (10)$$

ただし、 $k_p = \sqrt{k_p}$ である。

(10)式によつて、酸化物層における拡散過程、すなわち、酸化物層の成長が律速段階の場合には、 ΔP_{O_2} と \sqrt{t} の間には直線関係が成立する。

4.2 測定結果の検討

4.2.1 Fe-Ni 合金

Fig. 2 に示した本系の測定結果において生成酸化物が液体であつた [%Ni]=0~80 の組成範囲の結果を、(7)式の物質移動律速モデルに基づいて整理した。その結果、Fig. 4 に示すように $\sqrt{P_{O_2}^0} - \sqrt{P_{O_2}}$ と $(ART/V)t$ の間に極めて良い直線関係が得られた。一方(10)式および前報¹⁾で検討した界面反応律速モデル式では全く直線関係は見出せなかつた。図中における勾配は見掛けの速度定数 k_m の 1/2 の値を示す。このようにして求めた k_m に対する合金濃度の影響を Fig. 5 に示す。 k_m

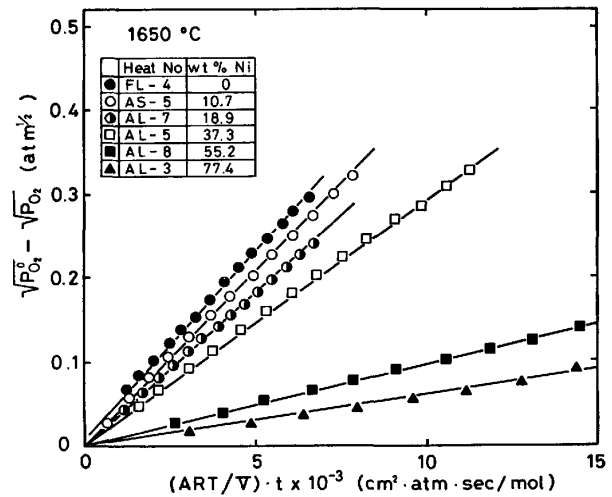


Fig. 4. Expression of experimental results by the mass transfer model, Eq. (7), in Fe-Ni alloys (oxide phase is liquid).

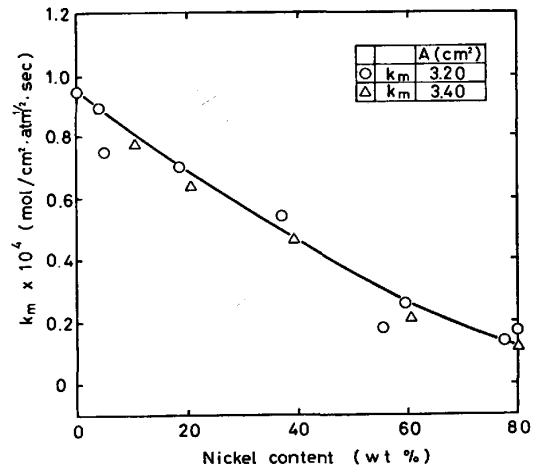


Fig. 5. Effect of nickel content in liquid Fe-Ni alloys on the apparent rate constant at 1650°C.

の値は合金中 Ni 濃度の増加により比較的単調に減少することがわかる。すなわち、酸化速度は合金中 Ni 濃度の増加によりしだいに減少する。なお Fig. 5 中にはるつぼ径を変えて反応界面積を変化させた結果も併記したが、両者は測定誤差の範囲で良く一致している。これより Fe-Ni 合金の酸化は、生成物が液体である範囲では、酸化速度は $\sqrt{P_{O_2}}$ に比例して増大し、溶融純鉄の酸化の場合の延長として、ガス-酸化物界面の酸化物側境界層の物質移動であると推測される。

一方生成酸化物が固体である溶融純 Ni の酸化速度は、Fig. 2 に示したように極めて遅いが、酸化速度は反応時間と共にしだいに減少する。純 Ni の結果を(10)式の酸化物相内拡散律速モデル (parabolic rate law) に従つて整理すれば Fig. 6 のように ΔP_{O_2} と $(ART/VM_o) \cdot \sqrt{t}$ との間には極めて良い直線関係が得られる

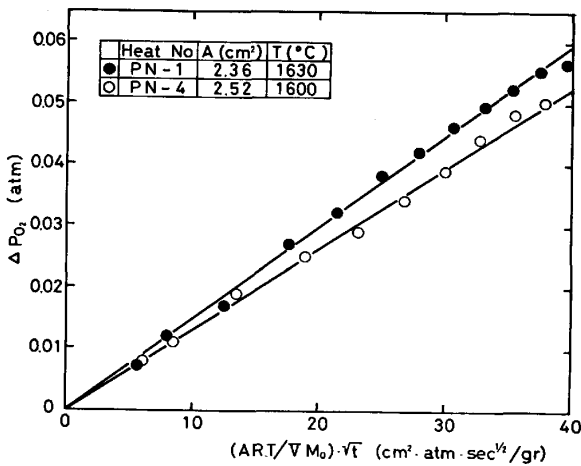


Fig. 6. Calculation of experimental results by the model of parabolic rate law, Eq. (10), in pure liquid nickel (oxide phase is solid).

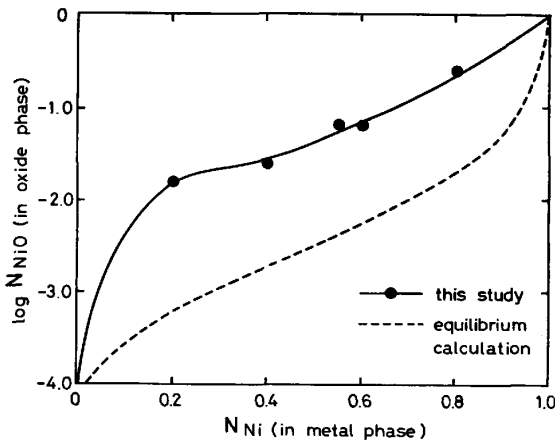
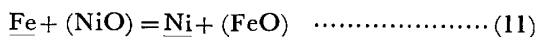


Fig. 7. Concentration of NiO in the oxide phase in contact with Fe-Ni alloys at 1650°C.

が、他のモデルでは直線関係は見出せなかつた。すなわち、酸化生成物が固体の場合は、一般の固体遷移金属の酸化速度に見られるように、放物線則が成立しているものと考えられる。

酸化過程における生成酸化物の状態と化学組成は速度論的解析はもちろん、平衡論的にも興味を持たれる。Fe-Ni合金の場合には、測定終了後試料を急冷すると、凝固状態で酸化物相とメタル相が比較的容易に剝離する。したがって、測定終了後の2、3の凝固試料について、生成酸化物相の組成分析を行った。Fig. 7は合金相中Ni量と酸化物相中NiO量の関係を示す。図中点線は最近の熱力学データ⁷⁾を基にし、FeO-NiOを理想溶液と仮定し、 a_{Ni} 、 a_{Fe} については、萬谷、丸山¹⁰⁾の値を用いて次式について計算した平衡値である。



平衡計算の結果は合金中最大値 Ni=80%程度で酸化物相中NiO量は最大2%程度であるが、酸化過程で析

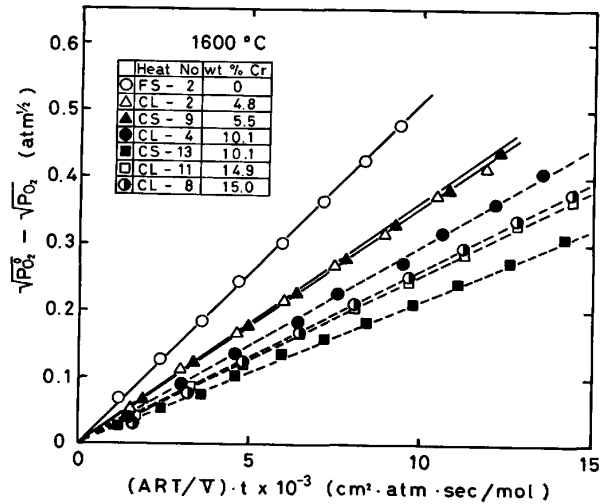


Fig. 8. Expression of experimental results by the mass transfer model, Eq. (7), in Fe-Cr alloys (oxide phase is liquid).

出した酸化物相中NiO量は24%でNiO量が高くなっている。すなわち、本研究においてFe-Ni合金で析出した酸化物相中のNiO量は最大24%で生成物は液体であつた。一方純Niの場合の生成固体酸化物相はX線回折によれば、当然のこととして純NiOであつた。

4.2.2 Fe-Cr合金

Fig. 3に示した本系の測定結果において生成酸化物が液体または半熔融状態であつた [%Cr]=0~17の範囲の測定値を(7)式の物質移動律速モデルに従つて整理した。その結果、Fig. 8に示すように、 $\sqrt{P_{O_2}} - \sqrt{P_{O_2}^0}$ と $(ART/V)t$ の間には極めて良い直線関係が得られた。酸化速度は $\sqrt{P_{O_2}}$ に比例して大きくなるのがわかる。また直線の勾配より見掛けの速度定数 k_m を求め、これを合金中Cr濃度について図示するとFig. 9のようになる。すなわち、 k_m の値は合金中Cr濃度の増加により比較的単調に減少する。また生成酸化物が均一液体の範囲 ([%Cr]=0~6)では見掛けの速度定数 k_m の再現性は極めて高いのに対して、生成物が半熔融状態の範囲 ([%Cr]=6~17)では合金中Cr濃度に対する k_m の再現性はかなり悪くなる。したがって、この範囲の結果はハッチで図示した。固体酸化物生成時における酸化速度は既述のように極めて遅い。したがって、固・液共存の半熔融酸化物生成時の酸化速度は、見掛け上液相を通しての酸化に支配され、各溶解ごとの固・液酸化物の生成割合が一定しないため、見掛け上(7)式を満足していても、 k_m の再現性が悪くなると考えられる。以上のことより熔融Fe-Cr合金の酸化過程は、生成酸化物が液体または半熔融状態の場合は、溶解純鉄の酸化の延長として、ガス/酸化物界面の酸化物側境界層における物質移動

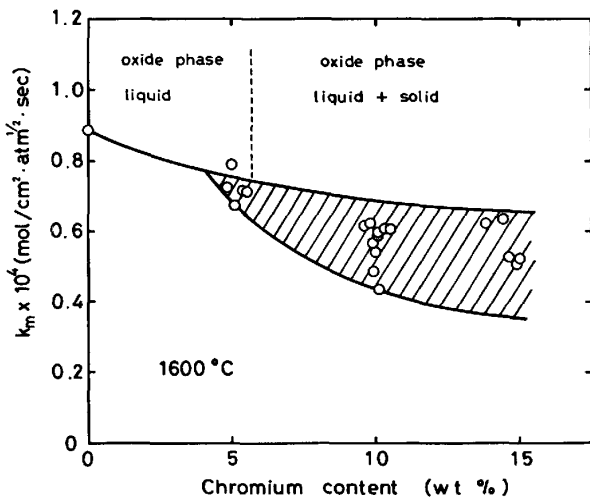


Fig. 9. Effect of chromium content in liquid Fe-Cr alloys on the apparent rate constant at 1600°C.

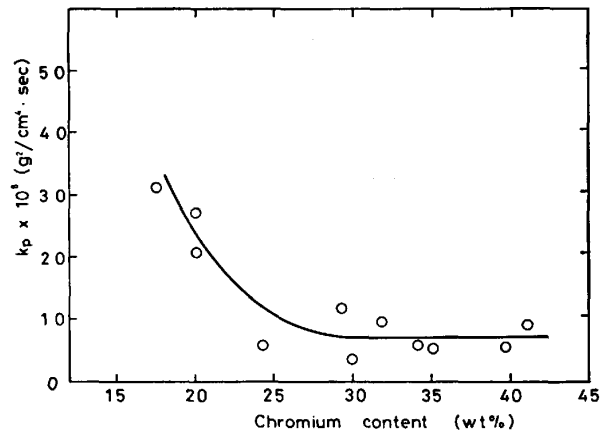


Fig. 11. Effect of chromium content in liquid Fe-Cr alloys on the parabolic rate constant at 1600°C.

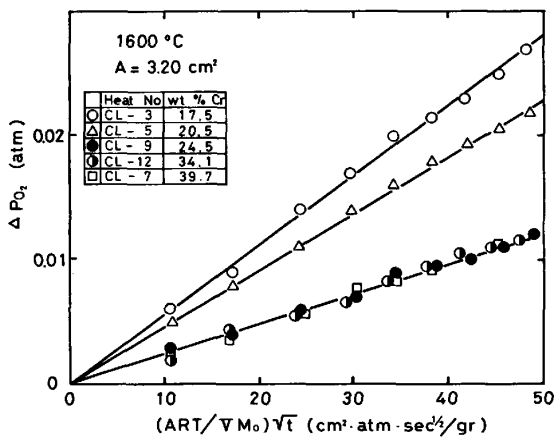


Fig. 10. Calculation of experimental results by the model of parabolic rate law, Eq. (10), in liquid Fe-Cr alloys (oxide phase is solid).

律速であると推論できる。

生成酸化物が固体である [%Cr]>17 の範囲における酸化速度を溶融純 Ni の場合と同様、(10)式の酸化物相内拡散律速モデル (parabolic rate law) に従い整理した。その結果、Fig. 10 に示すように極めて良い直線関係が得られたが、他のモデルを満足する結果は得られなかった。すなわち、溶融 Fe-Cr 合金の酸化速度は、表面が完全に固体酸化物に覆われている場合は parabolic rate law に従うことがわかる。直線の勾配より求めた parabolic rate constant, k_p を Fig. 11 に示す。 k_p は合金組成中 [%Cr]=17~25 までは Cr 濃度と共に減少、[%Cr]>25 では一定値を示す。

本系についても測定終了後の急冷凝固試料について、表面酸化物の組成分析と X線回折を試みた。Fe-Cr 合金では酸化物相とメタル相の剝離は極めて困難であるため、表面層を薄く切り出し、ヨウ素メタノール法にて金

属相を溶解し、不溶解残渣となつた酸化物相を分離し、残渣中の Cr 分析を行つた。結果にはかなりばらつきがあり、合金中 [%Cr]=6 までは残渣中 [%Cr]=16~17, [%Cr]=6~17 では残渣中 (%Cr)=24~34, [%Cr]>17 では残渣中 (%Cr)=30~50 程度であつた。参考までにクロム酸化物中の Cr の化学量論組成は FeO·Cr₂O₃ では 46.5%, Cr₂O₃ では 68.4%, Cr₃O₄ では 83% である。また表面酸化物をそのまま X 線回折した結果では合金中 [%Cr]<17 では FeO·Cr₂O₃, 合金中 [%Cr]>17 では Cr₂O₃ が同定された。その結果は極めて不十分なものであるが、これより本研究における生成酸化物は合金中 [%Cr]<6 では FeO-FeO·Cr₂O₃ 系均一液体, [%Cr]=6~17 では FeO-FeO·Cr₂O₃ (液体)+FeO·Cr₂O₃(固体), [%Cr]>17 では Cr₂O₃ (固体) ではないかと考えられる。また固体 Fe-Cr 合金 ([%Cr]=1~70) を 1000°C で酸化した例によると合金中 [%Cr]<13 では FeO·Cr₂O₃, [%Cr]>13 では Fe₂O₃ を少量含む Cr₂O₃ が生成したと A. U. SEYBOLT¹¹⁾ および G. C. WOOD, D. P. WHITTLE¹²⁾ により報告されている。一方 Fe-Cr-O 系の平衡測定によると、研究者により結果は必ずしも一致していないが、合金中 [%Cr]<3~9 では FeO·Cr₂O₃^{13)~19)} または distorted spinel²⁰⁾, [%Cr]>9 では Cr₂O₃¹³⁾¹⁵⁾²¹⁾ が安定相であるとする報告と Cr₃O₄¹⁷⁾²⁰⁾ が安定相であるとする報告がある。本研究では Cr₃O₄ は検出されなかつた。本研究結果では平衡組成より FeO の高い酸化物相が生成しているが、これは本研究のような酸化雰囲気では優先酸化されるべき金属より高い平衡酸素分圧を有する金属も同時に酸化されるためと考えられる。前述の Fe-Ni 系の場合も同様に酸化物相中の NiO 濃度が平衡組成より高くなる結果が得られている。

4.3 酸化速度に及ぼす生成酸化物の物性の影響

4.3.1 生成酸化物が液体の場合

純鉄, Fe-Ni および Fe-Cr 合金いずれの場合でも, 生成酸化物が液体の場合, 酸化速度は $\sqrt{P_{O_2}}$ に比例し, ガス/溶融酸化物界面の酸化物側境界層の物質移動律速の(7)式が測定結果と良く整合し, 見掛けの速度定数 k_m の値は Fig. 5 および Fig. 9 に示すように酸化物相中 NiO および Cr_2O_3 濃度の増加により減少する. 見掛けの速度定数 k_m は(5)式に示すように K' と k_L よりなっている. K' は(2)式によりわかるように O_2 (g)/酸化鉄を含む酸化物 (l) 間の見掛けの平衡定数で共存酸化物の種類により変化するが²²⁾, NiO および Cr_2O_3 添加の影響についての詳細な報告は見当たらない. しかし酸化物の塩基度より考えて中性酸化物に近い NiO や Cr_2O_3 はあまり大きい影響がないと考えられる. 一方 k_L は溶融酸化物層中酸素 (O) の物質移動係数である. 物質移動係数の物理的内容については, 境界膜説, 浸透説, 表面更新説などのモデルによる説明や, 次元解析による半定量的表示法が行われている. 系の幾何学的形状と攪拌の状態が同程度であれば, 物質移動係数は拡散係数 D , 動粘性係数 ν の関数であり, 次式のように表示される.

$$k_L = C \cdot D^m \cdot \nu^n \dots \dots \dots (12)$$

(C, m, n ; 系によつて決まる定数)

溶融酸化鉄-CaO-SiO₂ 系に関しては雀部, 地曳⁸⁾ により酸素の見掛けの拡散係数が求められている. 粘性係数についてはかなりのスラグ系について測定されている²³⁾. しかし, FeO-NiO 系および FeO-Cr₂O₃ 系のこれらの物性値に関する研究は皆無である. 従つて(12)式より k_L の変化を定量的には説明できない. しかしながら, FeO の融点が 1378°C であるのに対し, NiO は 1955°C, Cr₂O₃ は 2265°C²⁴⁾ であることを考えると, 溶融 FeO への NiO および Cr₂O₃ の添加は動粘性係数を高め, 拡散係数を著しく低下せしめることが予想され, これが k_m を減少せしめる原因であると考えられる.

4.3.2 生成酸化物が固体の場合

溶融 Ni および合金中 [%Cr]>17 の溶融 Fe-Cr 合金の酸化反応のように固体酸化物が生成する範囲では, parabolic rate law が成立し, 固体酸化物層内拡散律速モデル(10)式が測定値に良く整合する.

金属 Ni の酸化速度については固体範囲でこれまで多くの報告^{25)~32)} がある. これによると酸化生成物 NiO は金属イオン不足型 (P-type) 半導体であり, parabolic rate constant には酸素分圧 (P_{O_2}) 依存性があると言われているが, その実測値にはかなりのばらつきがあ

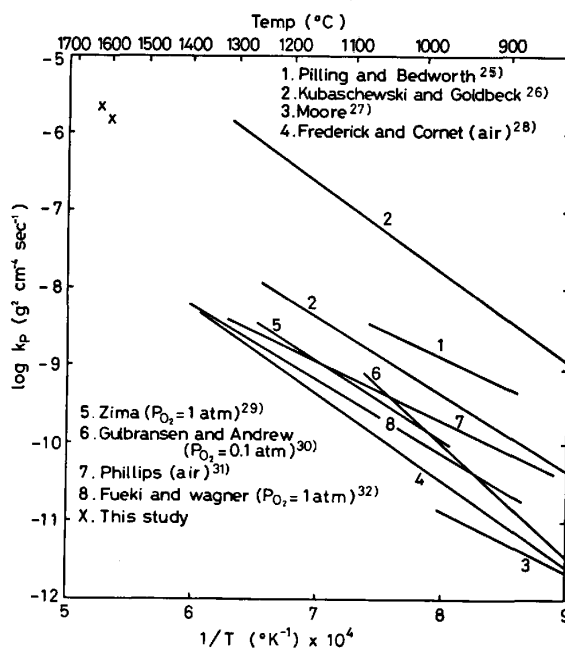


Fig. 12. Comparison of parabolic rate constants for oxidation of pure solid and liquid nickel.

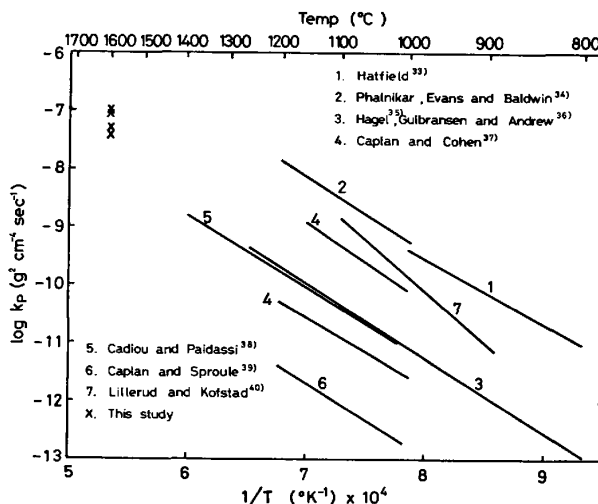


Fig. 13. Comparison of parabolic rate constants for oxidation of liquid Fe-Cr alloys with pure solid chromium.

る. Fig. 12 に parabolic rate constant と温度の関係について, 溶融 Ni に関する本研究の値と, $P_{O_2}=1\sim 0.1$ (atm) 付近で測定した固体 Ni に関する従来報告値を比較したが, 本研究の値はこれまでの測定値の大略延長上にある. 溶融 Fe-Cr 合金の酸化においては合金中 [%Cr]=17~45 の範囲で放物線則が成立し, 酸化生成物は固体 Cr₂O₃ であつた. この範囲における parabolic rate constant は, Fig. 11 に示すように, 合金中 [%Cr]=17~25 の範囲では Cr 濃度の増加によつて減少し, [%Cr]>25 で一定値を示す. これは A. U. SEYBOLT¹¹⁾ が指摘するように, Cr₂O₃ には少量の

FeO または Fe_2O_3 の固溶度があるため、 $[\%Cr] > 25$ ではほとんど純粋な Cr_2O_3 が析出するものと考えられる。parabolic rate constant k_p が一定になつた範囲における k_p の値を、固体純 Cr の酸化の場合の k_p と比較すると Fig. 13 のようで、本研究の値は従来の測定値の大略延長上にある。

5. 結 論

定容測圧法により、純酸素ガスによる溶融 Fe-Ni 合金および Fe-Cr 合金の酸化速度を測定した。酸化過程は反応初期における酸素ガスと溶鉄間の直接反応による非常に速い酸化過程と、溶鉄表面に酸化膜を生成後、ガス/酸化物/メタルの 3 相共存下で進行する比較的ゆつくりとした酸化過程よりなるが、後者の第 2 段階の酸化過程を対象として測定を行い、次の結果を得た。

(1) 溶融 Fe-Ni 合金の酸化速度は合金中 Ni 濃度の上昇により低下する。

(2) 溶融 Fe-Ni 合金の酸化では合金中 $[\%Ni] = 0 \sim 80$ の範囲では生成物は液体で、純 Ni では固体である。生成物が液体の範囲では、酸化速度は $\sqrt{P_{\text{O}_2}}$ に比例し、測定値はガス/酸化物界面の酸化物側境界層中の物質移動律速モデルに良く整合し、固体範囲では放物線則が成立する。

(3) 溶融 Fe-Cr 合金の酸化速度は合金中 Cr 濃度の増加により低下する。

(4) 溶融 Fe-Cr 合金の酸化生成物は合金中 $[\%Cr] = 0 \sim 17$ の範囲では液体または半溶融状態、 $[\%Cr] > 17$ では固体である。生成物が液体または半溶融状態では、測定値はガス/酸化物界面の酸化物側境界層中の物質移動律速モデルに従い、固体範囲では放物線則が成立する。

以上よりガス/酸化物/メタルの 3 相共存下での酸化速度は、酸化物が液体または半溶融状態ではガス/溶融酸化物界面の酸化物側境界層の物質移動律速、固体では酸化物層内の拡散律速であると推論できる。

終わりに当たり、本研究の遂行に御協力下さいました川瀬幸夫工学修士(現日本鋼管(株))、東北大学工学部金属工学科助手丸山信俊氏、同技官手嶋周吉氏、小倉勝広氏(現仙台通産局)、村上善悦氏に感謝致します。

文 献

- 1) 萬谷志郎, 沈載東: 鉄と鋼, 66 (1980), p.1631
- 2) 川合保治, 森克己: 鉄と鋼, 56 (1970), p.695
- 3) 伊藤公允, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 51 (1965), p.1252
- 4) 長 隆郎, 長縄 裕, 井上道雄: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1720
- 5) T. EMI and R. D. PEHLKE: Metall. Trans., 6B (1975), p. 95
- 6) R. H. RADZIŁOWSKI and R. D. PEHLKE: Metall. Trans., 10B (1979), p. 341
- 7) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry 5th Edition (1979) [Pergamon Press Ltd.]
- 8) 雀部 実, 地曳正美: 鉄と鋼, 68 (1982), p.767
- 9) C. WAGNER: Z. Phys. Chem. (B), 21(1933), p. 25
- 10) 萬谷志郎, 丸山信俊: 日本金属学会誌, 42(1978), p. 992
- 11) A. U. SEYBOLT: J. Electrochem. Soc., 107 (1960), p. 147
- 12) G. C. WOOD and D. P. WHITTLE: J. Electrochem. Soc., 115 (1968), p. 126
- 13) H. M. CHEN and J. CHIPMAN: Trans. ASM, 38 (1947), p. 70
- 14) B. V. LINCHEVSKII and A. M. SAMARIN: Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekhn. Nauk (1953) No. 5, p. 691
- 15) E. T. TURKDOGAN: JISI, 178 (1954), p. 278
- 16) J. CHIPMAN: JISI, 180 (1955), p. 97
- 17) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 26(1962), p. 236
- 18) R. J. FRUEHAN: Trans. AIME, 245 (1969), p. 1215
- 19) Z. BŮŽEK, M. MACOSZEK, and J. SZLAUER: Hutn. Listy, 27 (1972), p. 547
- 20) D. C. HILTY, W. O. FORGENG, and R. L. FOLKMAN: Trans. AIME, 203 (1955), p. 253
- 21) Y. NAKAMURA, T. OHNO, and K. SEGAWA: Suppl. to Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 456
- 22) 萬谷志郎, 千葉 明, 彦坂明秀: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1484
- 23) 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (1971) [日本鉄鋼協会]
- 24) E. M. LEVIN and H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists, 1975 Supplement, Am. Ceram. Soc. (1975)
- 25) N. B. PILLING and R. E. BEDWORTH: J. Inst. Metals., 29 (1923), p. 529
- 26) O. KUBASCHEWSKI and O. von GOLDBECK: Z. Metallkd., 39 (1948), p. 158
- 27) W. J. MOORE: J. Chem. Phys., 19 (1951), p. 255
- 28) S. F. FREDERICK and I. CORNET: J. Electrochem. Soc., 102 (1955), p. 285
- 29) G. E. ZIMA: Trans. ASM, 49 (1957), p. 924
- 30) E. A. GULBRANSEN and K. F. ANDREW: J. Electrochem. Soc., 104 (1957), p. 451
- 31) W. L. PHILLIPS: J. Electrochem. Soc., 110 (1963), p. 1014
- 32) K. FUEKI and J. B. WAGNER, Jr.: J. Electrochem. Soc., 112 (1965), p. 384
- 33) W. H. HATFIELD: JISI, 115 (1927), p. 483
- 34) C. A. PHALNIKAR, E. B. EVANS, and W. M. BALDWIN, Jr.: J. Electrochem. Soc., 103 (1956), p. 429
- 35) W. C. HAGEL: Trans ASM, 56 (1963), p. 583
- 36) E. A. GULBRANSEN and K. F. ANDREW: J. Electrochem. Soc., 99 (1952), p. 402; 104 (1957), p. 334
- 37) D. CAPLAN and M. COHEN: J. Electrochem. Soc., 112 (1964), p. 5
- 38) L. CADIOU and J. PAIDASSI: Mem. Sci. Rev. Metall., 66 (1969), p. 217
- 39) D. CAPLAN and G. I. SPROULE: Oxid. Met., 9 (1975), p. 5
- 40) K. P. LILLERUD and P. KOFSTAD: J. Electrochem. Soc., 127 (1980), p. 2397