溶融スラグ中酸化クロムの固体炭素による還元速度について

下 尾 聰 夫* 磯 部 勤**
安 藤 繁* 木 村 弘*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 2 (1986), pp. 168-175

Rate of Reduction of Chromium Oxide in Aluminate Slag by Solid Carbon

Toshio Shimoo*, Tsutomu Isobe**, Shigeru Ando*
and Hiroshi Kimura*

In the relation to the reduction of molten chromite ores with carbon, the rate of CrO reduction from aluminate slag melted in a graphite crucible has been studied by means of thermogravimetry under Ar atmosphere.

The reduction of CrO occurs at an interface between the slag and the carbon contained chromium melt which is formed on the crucible wall after contact of the molten slag with the graphite. The rate of CrO reduction is represented by the first-order-type rate equation. The reduction of CrO by solid carbon is a slow reaction, and the rate constant ranges from 10^{-4} to 10^{-3} kg/m²s at 1893 K. The constant increases with increasing CaO/Al₂O₃ ratio. In some slags, the temperature dependence of the rate constant at lower temperatures is larger than that at higher temperatures. The reduction rate of CrO is affected by the geometry of the graphite crucible as a reductant. It is considered that the area of the slag in contact with the graphite depends strongly on the foaming of the slag in the early stage of the reduction. At low concentrations of CrO, the reduction is controlled by chemical processes.

(Received March 8, 1985)

Keywords: CrO reduction, aluminate slag, solid carbon, thermogravimetry, reaction mechanism, rate-determining step

I. 緒 言

最近フェロクロム, Fe-Cr 合金あるいはステンレス鋼の新しい製造プロセスとして, クロム鉱石の溶融還元法が注目されている⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾. クロム鉱石の還元を促進するためには, 適当なフラックス添加による脈石成分の融体化とクロマイト中 Cr₂O₃ の溶融スラグ中への溶解を行なわせることが必要である.

クロム鉱石を炭材およびフラックスとともに溶融した場合, 鉱石のスラグ相への溶解, スラグ中酸化クロムの還元および生成したメタル粒の成長, 沈降が順次起ると考えられている⁽⁷⁾. スラグ中酸化クロムの還元はスラグ-メタル反応とスラグ-炭材反応の両者で進行する. しかし溶融還元では後者のスラグ-炭材間の反応の寄与が大きいとの指摘がある⁽⁴⁾⁽⁶⁾. このようにスラグ中酸化クロムの固体炭素による還元速度は興味ある対象であるが, 従来これについての研究はあまりなされていないようである.

本論文では基礎的な研究として, まず CaO-Al₂O₃-Cr₂O₃

スラグの固体炭素による還元反応について検討した. この場合還元剤としての黒鉛をつば中にスラグを溶融し, 熱天秤によって反応量を質量減少として測定する方法に基づいて, 酸化クロム還元速度を求めた. なお本系のスラグを用いた理由は酸化クロム還元以外の副次反応による質量減少が無視できて, 熱天秤測定値の処理が容易なことである.

II. 実験方法

供試材のスラグは黒鉛をつば中で試薬特級の CaCO₃, Al₂O₃ および Cr₂O₃ より溶製したものである. 還元性の条件下で溶製したので, 後述するようにスラグ中のクロム酸化物は CrO として存在していた. したがってクロム濃度は %CrO で示した. CrO 濃度の影響を調べるために一系列のスラグで 30% まで高めた以外は CrO 濃度が 4~6% である. なお CaO/Al₂O₃ 比は 0.7~1.3 の間で変化させた.

Fig. 1 は測定に使用した熱天秤の概略を示す. これはタ

* 大阪府立大学工学部 (College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai)

** 大阪府立大学大学院生 (Graduate Student, University of Osaka Prefecture, Sakai)

Fig.1 Experimental apparatus.

ンマン炉と自動電子天秤(秤量 100 g, 感量 0.1 mg)から構成されている。還元速度におよぼすつぼサイズの影響を調べるために用いた内径 16 mm, 深さ 95 mm のもの (Table 1) を除いて, 本実験で使用したるつぼの形状はすべて内径 26 mm, 深さ 50 mm である。原則として 10 g のスラグを装入した黒鉛のつぼを熱天秤に接続後, 炉上部の 1273 K の温度帯に吊し, 予熱するとともに吸着している水分・酸素等を除去する。質量減少がほぼ認められなくなった時点で所定の温度に調整された炉均熱部に降し, 反応を開始せしめ, 以後質量減少を連続測定した。なお毎回の測定に先立って, 空るつぼにより同一操作を行なってブランク値を測定したが, その値は無視しえた。また雰囲気は Ar とし, 炉底より $3.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ の流量で流通させた。測定終了後るつぼを炉外に取り出してスラグを急冷した。スラグとるつぼ壁との接触面積を測定するとともに, 場合によっては接触角も求めた。その後スラグに付着していた銀灰色の層(炭化物)を研削して除去し, JIS の容量法によってスラグの Cr 分析を行なった。

III. 実験結果

1. 質量減少曲線

系の質量減少の測定結果の代表例を Fig.2, 3 および 4 に示す。後述するように質量減少は専ら CrO 還元に基づくものであり, しかも還元速度は 1 次式で表わされる。したがって質量減少の割合は時間の経過とともに緩やかになっている。Fig.2 によると CrO 還元速度は 18.5% までは CrO 濃度の増加とともに大きくなっているが, 30.8% に達すると却って低下している。また Fig.3 は $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の増加によって CrO 還元が活発になることを示している。

Fig.2 Mass loss with slag-graphite reaction at 1893 K, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.93$. Fig.3 Mass loss with slag-graphite reaction at 1893 K, $(\text{CrO})=4-6\%$. Fig.4 Mass loss with slag (47%CaO-49% Al_2O_3 -4%CrO)-graphite reaction at various temperatures.

ところで Fig.4 によると, 1993 K では約 0.5 ks 以降の質量減少がほぼ直線となっている。これは零次速度式で表わされる⁽⁹⁾スラグへの炭素溶解に基づく質量減少が加算されているためである。すなわち 1943 K 以下では炭素溶解は無視しえたが, 1993 K では 0.12% (c) の増加があった。

2. 反応機構と速度式

本実験条件の如く, 固体炭素が存在する強還元性雰囲気

Fig.5 Optical micrographs of chromium carbide formed.

- (a) Slag-graphite interface, $(\%CrO)_i=8.9$.
 (b) Slag-graphite interface, $(\%CrO)_i=30.8$.
 (c) Internal region of slag, $(\%CrO)_i=30.8$.
 G: graphite, S: slag

下ではスラグ中 Cr 酸化物は CrO として存在している⁽¹⁰⁾
⁽¹¹⁾。ところで Fig.5 は測定終了後の凝固スラグとるつぼ
 壁との界面の顕微鏡写真である。黒鉛に密着して存在する
 銀灰色の層の X 線回折によると、 Cr_3C_2 と Cr_7C_3 の両回折
 線が認められた。この層については前田と佐野⁽¹⁰⁾は Cr_3C_2
 と、また McCoy と Philbrook⁽¹¹⁾は微量の Cr_3C_2 を伴う
 Cr_7C_3 と同定している。いずれにせよ還元生成物の一部は
 炭化物として存在することは明白である。

したがってスラグと黒鉛が反応すると、まず式(1)ある
 いは(2)によって界面に炭化物層が形成される。

以後の還元は炭化物と CrO との反応として進行すること
 になる。Fig.5(b)によると銀灰色の層はるつぼ壁を侵食す
 ると同時に、その一部がスラグ中へ剥離している。とくに
 Fig.5(c)はスラグ内部に球形の溶融生成物の存在を示して
 いる。これらの事実は還元生成物が溶融していたこと、も
 しくは溶融状態を一時的に経過したことを示唆している。
 Cr-C 系状態図⁽¹²⁾によると、低炭素濃度域においては低融
 点の固溶体が存在していて、本実験温度でも溶融しうる。
 これは炭化物と CrO との反応生成物が液体となりうるこ
 とを裏付けている。

以上のことから還元生成物層はるつぼ壁に近い領域にお
 いて固相の炭化物、一方スラグ側の反応界面近傍では Cr-
 C 系溶体となっていると推定した。るつぼ壁に還元生成物
 層が形成された後では、スラグと Cr-C 系溶体間での
 CrO の還元が進行する。

ここに $\underline{C}$ および $\underline{Cr}$ はそれぞれ Cr-C 系溶体中の炭素およ
 び Cr を表す。なお高 CrO スラグでは、Fig.5 から明ら
 かなようにスラグ内部でも式(3)の反応が起りうる。しか
 するつぼ壁からの炭素供給がないので、還元反応は一過性
 のものである。これは測定終了後のスラグの炭素分析値が
 低い値であったことより明らかである。

式(1)~(3)の反応のいずれからも、化学量論的關係に基
 づいて下記の諸式が求まる。

$$W_{cal} = W_{CrO} \cdot M_{CO} / M_{CrO} \quad (4)$$

$$(\%CrO)_f \times 10^{-2} = \{(\%CrO)_i \times 10^{-2} \cdot W_s - W_{CrO}\} / (W_s - W_{CrO}) \quad (5)$$

ここに、 W_{cal} : 系の質量減少の計算値, mg

W_{CrO} : スラグ中 CrO の減少量, mg

M_i : 成分 i の分子量

W_s : スラグの初期質量, mg

$(\%CrO)_i$: スラグ中初期 CrO 濃度, mass%

$(\%CrO)_f$: 測定終了後のスラグ中 CrO 濃度, mass%

式(5)より W_{CrO} を求めて式(4)に代入すると、次式を得
 る。

$$W_{cal} = \{[(\%CrO)_i - (\%CrO)_f] \times 10^{-2} \cdot W_s / \{1 - (\%CrO)_f \times 10^{-2}\}\} \cdot M_{CO} / M_{CrO} \quad (6)$$

すなわち測定前後のスラグ中 CrO の分析値より、系の質
 量減少量を計算することができる。このようにして求めた
 質量減少量 W_{cal} と熱天秤による測定値 W_{meas} との関係を
 Fig.6 に示す。8.9% 以下の低 CrO 濃度スラグのプロ
 ットは $W_{cal} \approx W_{meas}$ を満足している。これはスラグ中酸
 化クロムが CrO の形態であること、また式(1)~(3)の還
 元反応が進行すること、さらには還元生成物はすべてるつ
 ぼ壁に付着して存在することを示す。したがって Fig.5(a)

Fig.6 Comparison of calculated values with measured ones of mass loss caused by reaction, $(CrO) + C(s) = Cr + CO(g)$.

によっても明らかなように、スラグ内部には銀灰色の生成物が認められない。

一方 18.5% および 30.8%CrO のプロットでは $W_{\text{meas}} > W_{\text{cal}}$ が成立している。CrO 濃度が多くなると生成物層は厚くなり、その一部が反応壁から剥離し (Fig.5 (b))、スラグ内部へ移行する (Fig.5 (c))。このスラグ内部に存在している Cr あるいは炭化物は分析の際に全 Cr 濃度として $(\% \text{CrO})_f$ の値に含まれる。当然ながら、この $(\% \text{CrO})_f$ の値を用いた計算値 W_{cal} は本来の値より小さくなり、Fig.6 のように見掛け上 $W_{\text{cal}} < W_{\text{meas}}$ となったと考えられる。

以上のことから本実験で測定した質量減少は CrO の還元反応に基づくものと結論できる。それゆえ下記の関係式から CrO 濃度の経時変化を計算することができる。

$$W_{\text{CrO}}^t = W_{\text{meas}}^t \cdot M_{\text{CrO}} / M_{\text{CO}} \quad (7)$$

$$(\% \text{CrO})_t \times 10^{-2} = \{ (\% \text{CrO})_i \times 10^{-2} \cdot W_s - W_{\text{CrO}}^t \} / (W_s - W_{\text{CrO}}) \quad (8)$$

ここに添字の t は時間 t における値であることを示す。なお高温では前述の如くスラグは炭素を溶解するので、この反応による質量減少を補正した。

CrO 還元速度式として式 (9) の 1 次式を適用した。

$$-d(\% \text{CrO})/dt = (A/W) \cdot \rho_s k \cdot (\% \text{CrO}) \quad (9)$$

ここに、 A : 反応界面積, m^2

W : スラグ質量, kg

ρ_s : スラグ密度, kg/m^3

k : 見掛けの速度定数, m/s

なお A は反応の極く初期を除くとスラグ-還元生成物層間の界面積と考えられ、これを評価するのは困難である。

とくに高 CrO スラグではスラグ内部にも反応界面が形成されるので、一層その困難性は増す。そこで問題はあるが、便宜上、下記の計算値を用いた。

$$A = \pi r^2 + 2\pi r h \quad (10)$$

ここに、 r : りんぼの半径, m

h : 測定終了後の凝固スラグとるんぼ壁との接触高さ, m

式 (9) を積分して次式を得る。

Fig.7 Application of data shown in Fig.2 to first-order-type rate equation (11).

Fig.8 Application of data shown in Fig.3 to first-order-type rate equation (11).

Fig.9 Application of data shown in Fig.4 to first-order-type rate equation (11).

$$\log (\% \text{CrO})_t = \log (\% \text{CrO})_i - (A/2.30W) \cdot \rho_s k \cdot t \quad (11)$$

上式の関係を適用したのが Fig.7, 8 および 9 である。これらはそれぞれ Fig.2, 3 および 4 の測定結果に対応するものである。いずれもほぼ直線関係が成立し、1 次速度式が適用できることを示している。本研究では各直線の勾配より求められた $\rho_s k$ の値を用いて実験結果を評価し、考察を加えた。

IV. 考 察

1. スラグ組成の影響

Fig.10 は $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.93$ のスラグにおける速度定数と $(\% \text{CrO})_i$ との関係を示す。速度定数は約 20%CrO 以下では $\rho_s k \approx 3.4 \times 10^{-3} \text{ kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ とほぼ一定値を示しているが、30%CrO に達すると約 $1/4$ の大きさに低下している。 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグへの Cr_2O_3 添加によって粘性値は著しく上昇するが⁽¹³⁾、本実験結果によると約 20%CrO まではその影響が現れていない。したがって少なくとも、この組成域において CrO 還元はスラグ側物質移動律速ではないようである。後述するように低 CrO 濃度域では CrO 還

Fig.10 Relation between rate constant and initial content of CrO at 1893 K, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.93$.

Fig.11 Relation between rate constant and $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio at 1893 K, $(\text{CrO})=4-6\%$.

元の律速段階は界面反応過程であると推定した。ところで 30%CrO スラグにおける速度定数の顕著な減少は律速段階・反応機構が変化することを示唆している。本研究での考察は低 CrO スラグの還元反応を対象とし、高 CrO スラグについては今後の検討課題とする。

Fig.11 は速度定数と $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比との関係を示す。 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の増加とともに速度定数は大きくなっている。これは $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系フラックスを用いたクロム鉱石の溶融還元速度が CaO/SiO_2 比の増加によって大きくなるという結果⁽¹⁾と類似している。後述するように A の値における問題点を考慮しても Fig.11 に得られた傾向自体は変わらないと思われる。本実験結果を生じた一因は反応律速に立脚して、一応つぎのように説明できる。

化学反応速度を論ずる際には、本来、濃度ではなくて活量を用いる必要がある。すなわち本研究で求めた速度定数には活量係数が組み込まれていることになる。前田ら⁽¹⁰⁾によるとスラグ中 CrO の活量係数と MnO のそれとの間に正比例関係が成立する。ところで MnO 濃度一定では $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の増加にともなって MnO 活量係数が大きくなる⁽¹⁴⁾。したがって $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の増加はスラグ中の CrO の活量係数の増大をもたらす、ひいては Fig.11 の結果を生じたと考えられる。

2. 温度の影響

Fig.12 は速度定数の温度依存性を示す。スラグ-b では全測定温度域においてアレニウスの直線関係をほぼ満足して、見掛けの活性化エネルギー E として 232 kJ/mol が得られた。スラグ-a および c では高温域の E はそれぞれ 231 および 273 kJ/mol で、スラグ-b と同程度の大きさである。しかし低温域では温度依存性が大きくなり、 E の値で評価すると、それぞれ 561 および 493 kJ/mol と高温域での E の約 2 倍程度となっている。このような温度依存性の変化はクロム鉱石の溶融還元反応においても認められている⁽¹⁾。また 1893 K 以上の温度では Fig.11 に示した如く $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の増加とともに ρ_{sk} は大きくなっているが、1843 K の低温ではスラグ-b と c の間で逆転が生じている。つぎに論ずるように上述の結果を生じた一因は反応界面積の評価に帰せられる。

Fig.12 Arrhenius plots for rate constant of CrO reduction.

3. 反応界面積の検討

還元速度に対してはスラグとるつば壁との濡れ状態が大きく影響する。この濡れ状態を推測する 1 つの指標として凝固スラグとるつば壁との接触角 θ を測定した結果を Fig.13 に示す。本系のスラグは炭化物形成能の強い Cr を含有しているために黒鉛との濡れは良好で、すべて $\theta < 1.57 \text{ rad} (90^\circ)$ の浸漬濡れを呈している。また高温である程および $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の大きい程、濡れ状態は良好になっている。

Fig.14 は速度定数を求める際に用いた界面積 A と温度との関係を示す。Fig.13 との比較から明らかなように A と θ との対応関係は悪い。これは A が反応中の濡れ状態を単純に反映しているのではなくて、泡立ち現象の影響もうけていると考えられる。因みにクロム鉱石の溶融還元実験においても激しい泡立ち現象が観察されている⁽³⁾⁽⁸⁾。本実験においては溶け落ち時から還元速度の大きい反応初期にかけて泡立ちが認められ、極端な場合にはるつば外へ溢れ出ることがあった。

Fig.13 Relation between contact angle of slag on graphite crucible wall after cooling and $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio.

Fig.14 Relation between area of slag in contact with graphite after cooling and temperature.

泡立ちによって上昇したスラグはすべてるつぼ底に戻るのではなく、側壁で接触・反応した部分は取り残される。とくに側壁上方に残留する薄いスラグ層は以後の CrO 還元に関与しないと考えられる。この推定は測定終了後の観察結果と対応するようである。すなわちるつぼ壁に付着している還元生成物層の厚さは一様でない。るつぼ下部では厚く、一方側壁上方では極く薄い層を形成しているに過ぎないかあるいは生成物層が認められなかった。これは界面積 A の全体において均一に還元が進行しているのではないことを、とくにるつぼ上部では泡立ち現象に基づく接触によって一時的な還元が進行するに過ぎないことを示唆している。

泡立ちの影響は Table 1 に示す結果から一層明確となる。これはるつぼサイズが界面積および速度定数におよぼす影響を示す。ここで新たに測定に用いたるつぼ-2でのスラグ溶解量も 10 g と同量である。当然ながらこれまでの測定に用いたるつぼ-1より半径が小さいるつぼ-2の方が泡立ちによるスラグ上昇が大きい。とくにスラグ-cにおいて著しく、反応初期にスラグがるつぼ外へ流出した。したがって A の値はいずれもるつぼ-1よりもるつぼ-2

Table 1 Rate constants of CrO reduction determined by means of graphite crucible of different sizes at 1893 K. 10 g of slag is melted in both the graphite crucible, No.1 and No.2.

slag	$\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	crucible	$r/10^{-2} \text{ m}$	$h/10^{-2} \text{ m}$	$A/10^{-3} \text{ m}^2$	$\rho_s k/10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
a	0.75	1	1.3	1.91	2.09	2.24
		2	0.8	6.66	3.55	0.78
b	0.95	1	1.3	1.49	1.75	3.47
		2	0.8	4.31	2.37	1.28
c	1.23	1	1.3	2.15	2.29	3.75
		2	0.8	>9.5*	>4.98*	—

* Slag overflows from crucible.

の方が大きくなっている。この A に基づいて求めた速度定数も泡立ちの寄与が大きいつば-2の方が小さくなっている。

Fig.14 と Table 1 の結果はつぎのように説明できる。泡立ち現象についてはスラグの液相温度、粘性および表面張力が重要な要因と考えられている。状態図⁽¹⁵⁾によると、スラグ-bの基礎となる $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグの融点はスラグ-a, cのそれより約 150 K 程度低い。したがってスラグ-bは低粘性であり、泡立ち現象も比較的穏やかであると推定される。一方スラグ-a, cにおける泡成りは活発であり、 A の値に対する影響も大きい。これは高粘性の低温域において該当し、とくにスラグ-cにおいては A が高温域での値より大きくなっている (Fig.14)。

以上のことから Fig.11 においては $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 1$ 以外のスラグの $\rho_s k$ を相対的に低く見積っていることになるが、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の増加とともに $\rho_s k$ が大きくなるという傾向自体は変わらないと考えられる。またスラグ-aおよびcでは、とくに低温域の $\rho_s k$ を小さく評価し過ぎていることになり、Fig.12のごとくアレニウス直線に屈曲が生じたと推定される。

上述のように、 A は必ずしも反応中の界面積を代表するものではないが、本研究ではこの値を用いざるを得ず、これ以上の定量的検討を加えることができない。

4. 律速過程について

従来のスラグ中酸化クロム還元速度論的研究はメタル中炭素⁽¹¹⁾、メタル中 Si ⁽¹⁶⁾あるいはメタル共存下での炭材⁽⁷⁾による還元反応を対象としている。還元剤が異なるに拘らず、いずれも1次の速度式が成立している。しかし律速段階は界面反応過程⁽¹¹⁾およびスラグ側拡散過程⁽⁷⁾⁽¹⁶⁾と異なっている。

本研究では1次式が成立した点では従来の報告と一致するが、メタルが共存しないので反応機構が大きく相違する。前述の如く反応が開始すると、るつぼ壁が還元生成物層によって覆われる (Fig.5)。したがってスラグ中 CrO は還元生成物ととくにスラグとの界面に形成される $\text{Cr}-\text{C}$ 溶体

との反応によって還元されることになり、下記の諸過程が考えられる。

- (i) 還元生成物層中 C の界面への移動
- (ii) スラグ中 CrO の界面への移動
- (iii) 界面反応 $(\text{CrO}) + \text{C in Cr-C melt} = \text{Cr} + \text{CO (g)}$
- (iv) CO の気相への移動

以下に低 CrO 濃度スラグの還元速度について検討する。この場合、還元生成物層は薄いので、(i) の過程の抵抗の寄与は小さいであろう。また (i) あるいは (iv) の律速過程からは CrO 還元速度に対するスラグ組成の影響 (Fig. 2, Fig. 3) について説明することができない。

Table 2 は諸家の測定した速度定数 $\rho_s k$ の値を示す。とくに反応界面積の評価に問題があり、単純に比較できないとは言え、本実験結果の値は他の研究者の値と比較して一桁以下と著しく小さい。McCoy の値⁽¹¹⁾ は金属中 C による還元に基づくものであり、この還元反応は固体炭素によるそれより速やかに進行することを示唆している。これを確認するために本研究でもスラグ 10 g と炭素飽和鉄 10 g とを黒鉛のつば中に溶解し、金属共存下での還元実験を行なった。その結果を **Fig. 15** に示す。図より明らかなように金属が共存すると CrO 還元は著しく促進され、速度定数は金属が存在しない場合の約 8 倍に達している。しかも金属が共存する場合には、物質収支によると還元された Cr の約 72% は金属へ移行してスラグ-金属反応の寄与が大きい。ところで反応界面積が一定である

Table 2 Rate constants of reduction of chromium oxide from slag by various reductants.

$\rho_s k / 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	Reaction	T / K	
0.14~0.38	$(\text{CrO}) + \text{C(s)} = \text{Cr} + \text{CO(g)}$	1893	present work
0.4~4.8	$(\text{CrO}) + \text{C} = \text{Cr} + \text{CO(g)}$	1722~1929	McCoy <i>et al</i> ⁽¹¹⁾
13~19	$(\text{Cr}_2\text{O}_3) + \text{Si} = (\text{CrO}) + (\text{SiO}_2)$	1848	Robison <i>et al</i> ⁽¹⁸⁾
4.1	$(\text{CrO}) + \text{Si} = 2\text{Cr} + (\text{SiO}_2)$	1848	Robison <i>et al</i> ⁽¹⁸⁾

Fig. 15 Variation of (%CrO) with reaction time at 1893 K, 39%CaO-57%Al₂O₃-4%CrO slag.

限りにおいては金属の有無によっては (ii) の物質移動速度は影響されない筈である。冷却後の接触状態より反応界面積を評価したところ、金属が存在しない場合にはスラグ-黒鉛界面積は $1.53 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 、一方金属が共存する場合にはスラグ-黒鉛界面積が $9.62 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ 、そしてスラグ-金属界面積は $5.31 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ であった。このようにスラグ-金属界面を含めた接触面積の比較によると金属の有無によって大きな差はなかった。すなわち Fig. 15 の結果は反応界面積の差異に基づくものではなく、スラグ-黒鉛 (正確には還元生成物の Cr-C 溶体中の炭素) とスラグ-金属 (炭素飽和溶鉄中の炭素) 間における反応性の相違によるものである。

Table 2 の Robison ら⁽¹⁸⁾ の値は金属中 Si による Cr₂O₃ と CrO 還元に関するものであり、とくに前者の反応はスラグ中 Cr₂O₃ の拡散律速となっている。すなわち $\rho_s k = 1.3 \sim 1.9 \times 10^{-1} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ はスラグ中物質移動速度定数に相当するが、この値と比較して本実験値は極めて小さい。また榎戸⁽⁷⁾ は速度定数とスラグの粘性値との間に密接な相関性が認められたことを物質移動律速の有力な根拠としている。しかし本研究によると低 CrO スラグ域では、このような関係が成立しないようである (Fig. 10)。

以上より、固体炭素によるスラグ中 CrO の還元は界面反応律速であると推定される。すなわち本実験条件下では、るつば壁に形成された還元生成物層が CrO と黒鉛との直接的な接触を妨げることと式 (3) の反応自体が遅いことに基づくと思われる。榎戸⁽⁷⁾ は炭材-スラグ間の反応が物質移動過程によって律速されていると考えている。しかし金属 (炭素飽和溶鉄) が共存することとクロム鉱石中に鉄分が含有されていることが炭材表面における炭化物を含めた還元生成物層の形成に何らかの影響をおよぼして、本実験と律速過程が相違したと思われる。実際面から、この鉄分の影響は重要であり、今後の検討を要する。

V. 結 言

Ar 雰囲気下においてアルミニートスラグ中 CrO の固体炭素による還元速度を測定し、反応機構および律速過程について検討した。得られた結果は以下の通りである。

- (1) 反応の開始とともに、るつば壁に還元生成物層が形成され、以後生成物中炭素による CrO 還元反応が進行する。
- (2) 還元速度式は CrO 濃度の 1 次式である。
- (3) 固体炭素による CrO 還元は遅い反応であり、1893 K での速度定数は $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ の範囲であった。
- (4) CaO/Al₂O₃ = 0.93 のスラグでは約 20% CrO までは速度定数は初期 CrO 濃度に依存せず、ほぼ一定値を示す。また CaO/Al₂O₃ 比の増加とともに速度定数は大きくなる。
- (5) 1943 K 以上の温度域での活性化エネルギーは 230~270 kJ/mol であった。なお低温域と高温域における速度定数の温度依存性が著しく相違する場合もあった。

(6) 反応界面積として用いたスラグ-るつぼ壁の接触面積の値は反応初期におけるスラグの泡立ち現象の影響を強くうけている。

(7) 低 CrO スラグにおける還元反応の律速段階は界面反応過程であると推定される。

文 献

- (1) 角戸三男, 稲谷稔宏, 高田至康, 片山英司, 浜田尚夫, 槌谷暢男: 鉄と鋼, **69**(1983), S12, S13, S14.
- (2) 山名 寿, 片桐 望, 小山伸二, 成田貴一: 鉄と鋼, **69**(1983), S833.
- (3) 高田至康, 片山英司, 角戸三男, 稲谷稔宏, 浜田尚夫, 槌谷暢男: 鉄と鋼, **69**(1983), S837, S838.
- (4) 興梠昌平, 森田一樹, 佐野信雄: 鉄と鋼, **70**(1984), S114.
- (5) 伊藤公允, 川上正博, 小泉浩三, 大楠 洋: 鉄と鋼, **70**(1984), S115.
- (6) 桑原正年, 片山裕之, 石川英毅, 藤田正樹, 佐々木俊明: 鉄と鋼, **70**(1984), S116.
- (7) 榎戸恒夫, 片山裕之, 桑原正年, 藤田正樹, 佐々木俊明: 鉄と鋼, **70**(1984), S117.
- (8) 高田至康, 片山英司, 角戸三男, 稲谷稔宏, 浜田尚夫, 槌谷暢男: 鉄と鋼, **70**(1984), A25.
- (9) 下尾聰夫, 木村 弘: 日本金属学会誌, **42**(1978), 523.
- (10) 前田正史, 佐野信雄: 鉄と鋼, **68**(1982), 759.
- (11) C.W.McCoy and W.O.Philbrook: Trans. Met. Soc. AIME, **212**(1958), 226.
- (12) 日本金属学会編: 金属データブック, (1974), 421.
- (13) 足立 彰, 荻野和巳編: 鉄鋼基礎研究会溶鋼溶滓部会第4回シンポジウム資料, (1968), 33.
- (14) S.R.Mehta and F.D.Richardson: J.Iron Steel Inst., **203**(1965), 524.
- (15) A. Muan and E. F. Osborn: *Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking*, Addison Wesley, (1965).
- (16) J.W.Robison and R.D.Pehlke: Met. Trans., **5**(1974), 1041.