固相ならびに熔融状態での固体炭素による Fe_2O_3 - Cr_2O_3 混合物の還元

下 尾 聰 夫* 水 滝 房 吾**
安 藤 繁* 木 村 弘*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 7 (1988), pp. 654-662

Reduction of Fe_2O_3 - Cr_2O_3 Mixtures with Solid Carbon in Solid and Molten States

Toshio Shimoo*, Fusago Mizutaki**, Shigeru Ando*
and Hiroshi Kimura*

In relation to the smelting reduction as a new process of producing Fe-Cr alloys, the mechanism of reduction of Cr_2O_3 - Fe_2O_3 mixtures with solid carbon has been investigated by means of thermogravimetry and metallography. The rate of reduction was measured at high temperatures from 1673 to 1923 K under an argon atmosphere.

In the early stage of reduction, Fe_2O_3 was preferentially reduced to FeO, which immediately reacted with Cr_2O_3 to yield chromite. Subsequently, nearly simultaneous reduction of FeO and Cr_2O_3 in the chromite occurred.

The reduction of Cr_2O_3 - Fe_2O_3 mixture in a graphite crucible as a reductant was retarded at low temperatures, since the solid reduction product was formed at the oxide-graphite interface and the rate of reduction was controlled by the diffusion of carbon through the solid product. At high temperatures, the samples were reduced rapidly by forming a molten Fe-Cr-C alloy. The reduction was accelerated by decreasing the Cr/Fe ratio and by the addition of graphite powder. When Cr_2O_3 - Fe_2O_3 mixtures with a low Cr/Fe ratio were reduced by powdered graphite, the molten Fe-Cr-C alloy was finely dispersed apart from the graphite particle. It is considered that the reduction rate would be under a mixed control of the Boudouard reaction and the counter-current of CO and CO_2 between the oxide and the graphite particles. In the sample with a high Cr/Fe ratio, the graphite particle was surrounded by the Fe-Cr-C alloy having a high melting point.

(Received November 5, 1987)

Keywords: smelting reduction, Cr_2O_3 - Fe_2O_3 mixtures, solid carbon, thermogravimetry, reduction kinetics, rate-determining step

I. 緒 言

熔融還元法によってクロム鉱石等を製錬することによって、フェロクロムおよびクロム含有鋼を製造する試みが種々検討されている。この新しい方法を確立するためには熔融還元時に生起する諸反応の反応機構に関する知見が必要と思われる。著者らはその基礎反応の一つである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一連の研究を行ってきた⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。また前報では⁽⁵⁾、熔融還元の温度域において Cr_2O_3 の炭素還元の反応機構および律速段階について検討した。

ところでクロム鉱石はクロマイト FeCr_2O_4 を主成分とするので、かなりの比率で Fe 分を含有している。またクロム鉱石、鉄鉱石およびコークスを使用することによって、

ステンレス粗鋼を直接に製造することを目的とした研究がなされている⁽⁶⁾。したがって酸化鉄存在下での酸化クロムの熔融還元は興味ある研究対象である。実際の鉱石は脈石成分を含有していて、その還元挙動も複雑であると推定されるので、前報と同様に本研究でも単純な反応系を設定して、反応機構の解明を行なった。すなわち Ar 雰囲気中、1673 K~1923 K の温度域で Fe_2O_3 - Cr_2O_3 混合物の固体炭素による還元についての速度論的な研究を行なった。

II. 実 験 方 法

本実験に用いた試料は Fe_2O_3 - Cr_2O_3 混合物および Fe_2O_3 - Cr_2O_3 -黒鉛混合物である。試薬級の Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 粉末および灰分 0.1% 以下の人造黒鉛粉を所定量配合してメタノールでスラリー状にし、十分に攪拌混合した

* 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)

ものである。なお Fe_2O_3 , Cr_2O_3 および黒鉛粉末の平均粒径はそれぞれ $2 \times 10^{-6} \text{ m}$, $4 \times 10^{-7} \text{ m}$ および $9 \times 10^{-5} \text{ m}$ である。

還元速度の測定に用いた熱天秤は自動電子天秤とタンマン炉から構成されている。内径 26 mm, 深さ 50 mm の黒鉛るつぼ中に前記混合試料 5 g を装入し, 天秤に接続後, 所定の温度に調整した炉均熱部に吊し反応を行なわせる。毎回の測定に先立って空るつぼを用いてブランク値を測定したが, その値は無視しえた。測定雰囲気は Ar であり, 炉底より $2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ 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急冷し, 化学分析および顕微鏡観察に供した。

III. 実験結果および考察

1. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 混合物の還元

(1) 還元曲線

Fig.1 は $\text{Cr/Fe}=1/1$ の試料を黒鉛るつぼ中に装入し, 1673~1923 K の各温度で還元した結果を示す。還元率 $\%R$ は次式により求めた。

$$\%R = 100 \cdot W_m \cdot (M_{\text{Me}_2\text{O}_3} / 3M_{\text{CO}}) / W_i \quad (1)$$

ここに, W_m : 熱天秤で測定した質量減少量

$M_{\text{Me}_2\text{O}_3}$: $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 混合物の平均分子量

M_{CO} : CO の分子量

W_i : 初期試料の質量

1823 K 以下では還元の進行は反応初期に活発であるが, その後緩慢となり, $\%R=100$ へ到達するには非常に長時間を要する。これは後述するように反応機構が変化し, 固相拡散律速域へ移行するためである。一方 1873 K では $\%R=40\sim60$ 付近に停滞期が認められるものの, 以後急速に還元が進行して, 約 6 ks で $\%R=100$ に達している。さらに高温の 1923 K では僅か 1 ks の短時間で還元が終了している。

Fig.2 は測定終了後の試料断面を示す。1723 K での試

Fig.1 Reduction curves $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Cr/Fe}=1$) mixtures with carbon at various temperatures.

Fig.2 Cross sectional views of cooled samples ($\text{Cr/Fe}=1$). (A) 1723 K, (B) 1873 K.

料は焼結して収縮し, スポンジ状を呈していた(A)。黒鉛るつぼとの接触面に白色の薄い生成物層が認められた。なお試料はるつぼ底から容易に剥離した。1823 K 以下で還元した試料はすべて同様な状態であった。1873 K での試料は $\%R=100$ まで達して, 生成物は溶融し, るつぼ底に凝固付着していた(B)。この状態に至るまでの間, 収縮・焼結した酸化物相が溶融金属との接触面から還元・溶解されるのが観察された。以上のごとく, 1823 K~1873 K 付近を境にして還元の反応機構が異なっている。

(2) 1673 K~1823 K の温度域での還元

Fig.1 との類似結果は酸化鉄の炭素還元においても認められている。例えば Kohl と Marinček ら⁽⁷⁾によると, 黒鉛るつぼ中での FeO 粒の還元速度は遅くて, 1373 K において僅か 2% 還元で事実上反応が停止している。比較参考のため Fe_2O_3 粉末 5 g を黒鉛るつぼに入れて還元実験を行なった。その結果を Fig.3 に示す。還元の間中生成物である FeO が溶融する 1673 K 以上では, いわゆる溶融還元が進行し, 反応は極めて短時間で終了している。一方 FeO が固相となる 1643 K 以下の温度では還元が初めは速やかに進行するが, その後非常に遅くなっている。

Fig.4 は測定終了後の試料の黒鉛るつぼ底接触面近傍の顕微鏡写真である。(A)は $\text{Cr/Fe}=1/1$ の場合であり, 白色の還元生成物(金属相)は内部にも僅かに存在するが, 大

Fig.3 Reduction curves of Fe_2O_3 at various temperatures.

Fig.4 Micrographs of oxide-graphite interface.
(A) Fe_2O_3 - Cr_2O_3 mixtures ($\text{Cr}/\text{Fe}=1$), 1773 K,
(B) Fe_2O_3 , 1523 K, (C) FeCr_2O_4 , 1873 K.
O: oxide, C: carbide, R: resin(formerly graphite)

部分はるつば底との接触面で層を形成している。写真(B)および(C)はそれぞれ参考として還元実験を行なった Fe_2O_3 および合成クロマイト FeCr_2O_4 の場合である。同様に金属層が認められる。なおクロマイトの還元曲線は Fig.10 に示す。

Fig.5 は 1673 K, $\%R=17$ および 1823 K, $\%R=48$ (Fig.1)の酸化物相の X 線回折結果を示す。酸化物相は FeCr_2O_4 あるいは FeCr_2O_4 と Cr_2O_3 から成っていて, Fe_2O_3 および FeO は存在していない。なお α 鉄が同定されたが, これは酸化物内部に存在する白色生成物(Fig.4)に由来する。これらの結果から下記の反応機構が推定できる。

酸化物粒子と黒鉛との接触点で直接還元が進行する。一旦 CO が生成されると, 以後 CO ガス還元とブドワ反応の両者が気相を介して連続的に進行するようになる。熱力学的には Cr_2O_3 よりも Fe_2O_3 の方が還元され易いので酸化鉄の還元が先行する。

FeO は直ちに Cr_2O_3 と反応して中間生成物のクロマイト・スピネルを生成する。

クロマイトは広い非化学量論的組成範囲を有している⁽⁸⁾。因みに 1673 K では $3.17\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \sim 0.90\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ である。すなわち $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の組成比よりも著しく高 FeO 濃度域に広がっている。このため $\%R=17$ (1673 K)の低還元率でも Fe_2O_3 , FeO が同定できなかったと考えられる。なお以下では便宜上クロマイトは FeCr_2O_4 で表示する。ところで酸化物相に微量の α Fe が混在していたのは式(5)の反応が進行したことを示す。

Fig.5 X-ray diffraction patterns for oxide.
(A) $\text{Cr}/\text{Fe}=1$, 1623 K, $\%R=17$,
(B) $\text{Cr}/\text{Fe}=1$, 1823 K, $\%R=48$.
a: FeCr_2O_4 , b: α -Fe, c: Cr_2O_3

反応初期における還元率の急増(Fig.1)は上記諸反応の進行段階に対応すると推定される。

以後クロマイトの還元が進行する。クロマイト相は焼結して緻密化しているので、粒子間空隙の気体拡散は困難となる。主にクロマイトとるつば底との接触面で還元が起こるようになる。

Fig.5(B)において認められた Cr_2O_3 回折線は式(6)の反応の進行を裏付けている。反応生成物の Fe には C および Cr が固溶する。酸化物相と黒鉛間に金属相が介在するようになると、ブードワ反応に代って式(7)の反応が進行する。

C は金属相へ固溶した炭素である。 Fe_2O_3 単独の場合についても中間生成物 FeO を経て γ 鉄の生成と浸炭の経過をたどる類似の機構が考えられる。

Fe_2O_3 - Cr_2O_3 混合試料においては、1823 K, %R = 48 の金属相の組成は 34.8%Cr, 7.5%C である。 Cr_2O_3 の還元もかなり進行している。なおこの組成は液相線に近い固相域にある⁽⁹⁾。一方 Fe_2O_3 のみでは、1643 K, %R = 58 の金属相は 0.025%C と定量された。当然この Fe-C 合金は固体である。これらの温度より低い場合には金属相の生成量が少ないので分析に供しえなかった。

低温域では金属相が固相となる場合、還元が続行するためには金属相への炭素の固溶と拡散が必要となる。還元速度は後者の拡散過程によって支配されるようになり、放物線則が成立する。熱天秤で測定した系の質量減少量 W は還元量に比例するので、見掛けの速度定数を k' とすれば、次式が成立する。

$$W^2 = k't \quad (8)$$

前述のごとく、還元開始より時間 t_p 経過後に固相拡散律速となる。試行錯誤法によって、放物線則が最も良く成立するように t_p を決定した。

Fig.6 は放物線則の適用結果例を示す。図の横軸の時間目盛は $t - t_p$ である。 Fe_2O_3 および Fe_2O_3 - Cr_2O_3 の両者

Fig.6 Square of mass loss vs. reaction time.

の場合とも式(8)の関係を良く満足している。各直線の勾配より見掛けの速度定数 k' を求めた。

Fig.7 は k' のアレニウス・プロットを示す。プロットはかなりばらついてはいるが、最小自乗法を適用して見掛けの活性化エネルギーを求めた。 Fe_2O_3 および Fe_2O_3 - Cr_2O_3 の場合について、それぞれ 159 および 161 kJ/mol が得られた。これらの値は γ 鉄中炭素の拡散の活性化エネルギー 117~150 kJ/mol⁽¹⁰⁾ならびに Cr 炭化物中のそれ 167~188 kJ/mol⁽¹¹⁾と比較的近い大きさである。なお Fe_2O_3 - Cr_2O_3 における k' の値は Fe_2O_3 の場合と比較して 1/4~1/5 程度である。

Fig.7 Temperature dependence of rate constant in parabolic equation.

(3) 1873 K 以上での高温還元

1873 K, Cr/Fe=1/1 の試料において %R = 25, 50 および 75 で還元を中断した結果によると、金属あるいは炭化物の状態まで還元されたものは溶融滴下し、るつば底に存在していた。Fig.8 は溶融滴下した金属相中 Cr および C の分析結果を示す。%R = 100 に至らない還元率での Cr 濃度は配合濃度の 50% より 2 割程度低くなっている、酸

Fig.8 Contents of Cr, C in products reduced at 1873 K.

化鉄成分の還元がある程度先行している．ところで金属相中の炭素濃度は 6~7 mass% である．Fe-Cr-C 状態図⁽⁹⁾によれば，このような組成の金属相は 1873 K において溶融していることになり，観察結果と一致する．

Fig.9 は残留している未還元の酸化物相の X 線回折結果を示す．%R = 25 において酸化物相は FeCr_2O_4 から成っている．1873 K におけるクロマイトは $2.74\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \sim 0.84\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の非化学量論組成を有する⁽⁸⁾．Cr/Fe = 1/1 の試料であるので，%R = 25 の低還元率でもクロマイト単相になりうる．なお酸化物相に α 鉄が混在している．

前記の一連の反応 (2)~(5) が進行し，その後 FeCr_2O_4 の還元が始まる．

$\text{FeCr}_2\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{Fe}(\text{l}) + \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ (9)
クロマイトの酸化鉄成分の優先還元によって生成した Fe は浸炭溶融・滴下して，つば底で金属浴を形成する．酸化物-金属界面で下記の反応が進行するようになり，Fe-Cr-C 溶融合金を生じる．

この反応によって生成した CO は酸化物層内での式 (9) の還元反応に消費される．なお CO_2 は金属中炭素あるいは黒鉛のつば壁と反応して CO に再生される．結局，%R = 25 において金属相がすでに 39% もの Cr を含有しているのは式 (10) の反応が進行することに基づいている．%R = 25 では Cr_2O_3 が同定されなかった．これはクロマイトが前記の広い非化学量論組成を有するためである．すなわち FeO 成分が還元されてもクロマイト中 Cr_2O_3 の構成比が増加するに留まっている．%R = 75 の酸化物相は $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ と同定された．金属相中 Cr 濃度は 40% である (Fig.8) ので，%R = 75 でも酸化鉄の還元が先行している．すなわちクロマイト組成が高 Cr 側にずれて過

Fig.9 X-ray diffraction patterns for oxide.
(A) Cr/Fe=1, 1873 K, %R=25,
(B) Cr/Fe=1, 1873 K, %R=75.
a: FeCr_2O_4 , b: α -Fe, c: Cr_2O_3

剰となった Cr_2O_3 が分離析出したものと推定される．さらに還元が進行すると酸化物層は Cr_2O_3 となり，反応末期では Cr_2O_3 のみの還元が起ると思われる．ところで Fig.9 によれば %R = 25 で酸化物中に介在していた α -Fe が %R = 75 で消滅している．この間で酸化物中に介在していた Fe が溶融滴下したことになる．これは Fig.8 において %R = 48 で金属相中 Cr 濃度が低下する原因であるようである．

以上の検討をまとめると，CO 還元によって酸化物相は $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeCr}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$ へと変化する一方で，つば底部で酸化物-金属反応による Fe-Cr-C 溶融合金の生成も同時に進行していると考えられる．

従来 FeCr_2O_4 ⁽¹²⁾⁻⁽¹⁵⁾， $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 混合物⁽¹⁶⁾あるいは $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{C}$ 混合試料⁽⁶⁾について比較的低温域での固相還元の研究が行なわれている．いずれも酸化鉄の還元が終了した後に Cr_2O_3 が還元され，酸化鉄の還元段階では Cr_2O_3 の還元が起らない．したがって生成物も γ 鉄 $\rightarrow (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C} \rightarrow (\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ へと順を追って変化すると報告されている．しかし本実験で対象とした高温還元では上記に検討したように還元の進行状況は相違する．すなわち Fe_2O_3 成分の還元が先行するが， Cr_2O_3 成分の還元も早期より起っている．酸化物相が FeCr_2O_4 であっても生成金属相には高濃度の Cr が含有されていた．これはすべての FeCr_2O_4 が Cr_2O_3 へ変化した後に Cr_2O_3 成分が還元されるのではないことを意味する．低温域での還元と異なって金属相は溶融しているので，金属中炭素による還元が進行することが大きく寄与している．因みにクロム鉱石の溶銑への吹き込み法による溶融還元実験において酸化クロムは酸化鉄と同じ割合で還元されることが認められている⁽¹⁷⁾．

Fig.10 は還元速度におよぼす Cr/Fe 比の影響を示す．温度は 1873 K であり，すべて融体を形成しながら還元が進行している．Cr/Fe=2/1 を除くと，Cr/Fe 比の低下と

Fig.10 Reduction curves of Cr_2O_3 - Fe_2O_3 mixtures with various Cr/Fe ratios at 1873 K.

ともに還元は短時間で終了している。なお $\text{Cr/Fe}=2/1$ の還元挙動は他の場合と異なっていて、反応初期に僅かな停滞現象が存在する以外は $\%R=100$ まではほぼ直線的に還元が進行している。この理由については明らかでない。同図中に併示した合成クロマイト FeCr_2O_4 では $\text{Cr/Fe}=2/1$ に拘らず、ほとんど還元されていない。これは前述のごとく固相拡散律速となるためである。

1873 K では $2.74\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 当量比⁽⁸⁾以上に過剰配合された Fe_2O_3 は優先的に還元されて溶鉄として滴下すると推定される。これには $\text{Cr/Fe}=1/2$ および $1/4$ の試料が該当する。それぞれ $\%R=36$ および 62 まで専ら酸化鉄分が還元され、クロマイトと溶鉄を生成する。なお $\text{Cr/Fe}=1/1$ では前述のごとく $\%R=17$ 以下でクロマイトが生成されている。これらの還元率を越えるとクロマイトの還元域になり、還元速度もかなり低下しているようである。この速度自体は Cr/Fe 比が小さい程大きい。これはクロマイトの還元開始時での溶鉄量が增多することも一因していると考えられる。また生成された Fe-Cr-C 合金の融点が低いことと Cr 活量が小さいことも理由として挙げられる⁽⁶⁾。

2. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-C}$ 混合物の還元

黒鉛るつぼ中での $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 混合試料の還元では、還元消費される C の供給が重要である。そのため生成金属層が溶体となる高温を必要とした。さらに還元を促進するためには炭素粉の配合が効果的であると考えられる。

$\text{Cr/Fe}=1/1$, 20% C 配合試料を用いて、1723 K において粉末試料と圧粉体試料との還元性の比較を行なった。圧粉体試料は 98 MPa の圧力で成形した直径 20 mm のタブレットである。還元実験の結果を Fig. 11 に示す。圧粉体試料の還元速度は僅かに遅くなっている。しかし圧粉体試料より粉末試料の方が黒鉛るつぼとの接触点のはるかに多いに拘らず、還元速度にあまり差がなかったことは専ら配合した炭素粉末による還元が進行していることを意味する。

Fig. 11 Reduction curves of powder and tablet of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ mixtures ($\text{Cr/Fe}=1$, 20% C) at 1723 K.

以下の実験はすべて粉末試料を用いて行なった。

(1) 炭素配合率の影響

Fig. 12 は還元速度におよぼす炭素粒の配合率の影響を示す。 $\text{Cr/Fe}=1/1$, 1773 K における結果である。0% C の曲線はるつぼの黒鉛による還元に基づくものであり、前述のごとく放物線則が適用できた。炭素配合試料では後述するように、ソリューションロス反応と粒子間気体拡散の混合律速と推定した。この立場からすると、30% C までの配合炭素比の増加による還元の促進はソリューションロス反応の反応界面積すなわち炭素比表面積の増大によると推定される。40% C とさらに炭素配合比が増加すると却って還元速度が低下している。これと類似の結果は他の反応系でも得られている⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。その理由として考えられるのは過剰の炭素粒の存在が粒子相互の接触機会を多くして見掛け上の粒径の増大をもたらし、比表面積を減少させて還元速度を遅くする⁽¹⁹⁾ ことである。

10 および 20% C 配合試料の $\%R=100$ では生成物が完全に溶融して Fig. 2(B) と同様な状態であった。30 および 40% C 配合試料では $\%R=100$ においても炭素粒が残留して、還元生成物は Fig. 2(A) と類似の形態であり、スポンジ状を呈していた。

Fig. 13 は還元生成物の顕微鏡写真である。(A) は 20% C 試料の $\%R=50$ の還元途中であり、微細な白色の金属粒が分散して存在している。さらに還元が進行すると、これが次第に凝集し、るつぼ底に滴下する。(B) は 40% C 試料の $\%R=100$ の状態であり、金属粒は凝集粗大化して残留炭素粒と絡み合って存在している。この場合、試料外観はスポンジ状を呈していた。以上のごとく炭素配合率によって最終的な生成金属の状態は著しく相違している。

また 0% C 試料 (Fig. 4(A)) と比較して焼結・緻密化の度合は低く、粒子間空隙が大きい。したがって粒子間での気体拡散は容易である。このことと相俟って炭素粒が露出していることも原因して、炭素配合試料の還元速度が大きくなったと考えられる。

Fig. 12 Effect of carbon percentage in samples ($\text{Fe/Cr}=1$) on reduction rate at 1773 K.

Fig.13 Optical micrographs of reduced products.

(A) Cr/Fe=1/1, 20%C, 1773 K, %R=50, (B) Cr/Fe=1/1, 40%C, 1773 K, %R=100, (C) Cr/Fe=4/1, 20%C, 1723 K, %R=50, (D) Cr/Fe=8/1, 20%C, 1723 K, %R=50. white: carbide, gray: graphite, dark gray: oxide. Space between particles was filled with resin.

(2) 温度の影響

Fig.14 は 1673 K~1823 K の各温度における還元曲線を示す。Cr/Fe=1/1, 20%C 配合試料である。%R=100 において、各温度での生成物の金属相はすべてつば底で溶融していた。当然ながら高温である程、還元が速やかに進行するが、温度の影響は %R=100 達成に要する時間においてさらに大きく現れている。1673 K では 5.7 ks の長時間を要したが、1733 K, 1773 K へと高温になるとそ

れぞれ 3.0 ks, 0.9 ks と短縮され、さらに 1823 K においては僅かに 0.6 ks で還元が終了している。

(3) Cr/Fe 比の影響

Fig.15 は還元速度におよぼす Fe/Cr 配合比の影響を示す。温度は 1723 K であり、20%C 配合試料を用いた。図より明らかなように Cr/Fe 比が小さい程、速やかに %R=100 に達している。Fig.13 で示すように、%R=50 の還元途中での生成物の状態は Cr/Fe 比によって異なっ

Fig.14 Reduction curves of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ (Cr/Fe=1, 20%C) mixtures at various temperatures.

Fig.15 Reduction curves of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ mixtures (20%C) with various Cr/Fe ratios at 1723 K.

ている。Cr/Fe=1/1 では白色の金属粒が炭素粒から離れて微細に分散している(A)。一方 Cr/Fe=8/1 では金属もしくは炭化物が炭素粒の周囲を覆った形で存在している(D)。これは前報⁽⁵⁾で示した Cr_2O_3 の炭素還元の場合と同様である。Cr/Fe=4/1 の試料は中間の状態を示している(C)。前述のごとく、Cr/Fe 比が小さい場合に生成された金属相の融点が低く、また流動性が高い。それに加えて炭素で飽和した溶融金属は黒鉛と濡れ難い⁽²⁰⁾。これらが原因して Fig.13(A) の状態が得られたと推定される。

(4) 律速過程

還元の進行状況は基本的に炭素粒無配合の場合と同様である。すなわち Fe_2O_3 の優先還元による FeCr_2O_4 の生成過程とそれに引続くクロマイトの還元過程である。Cr/Fe=1/1 の試料において、それぞれの還元過程での速度を $\%R = 5 \sim 10$ および $40 \sim 45$ の還元率域での $d\%R/dt$ によって評価した。Fig.14 から求めた $d\%R/dt$ をアレニウス・プロットしたのが Fig.16 である。見掛けの活性化エネルギーとして、 $\%R = 5 \sim 10$ で 95 kJ/mol また $\%R = 40 \sim 45$ で 186 kJ/mol が得られた。

Cr/Fe=1/1 では黒鉛粒が終始露出しているので、ソリュージョンロス反応、ガス還元反応および両反応界面間における CO , CO_2 の向流相互拡散過程がある。気相拡散律速の場合には周知のように活性化エネルギー値が 10 kJ/mol 前後と非常に低い。これと比較して本実験値は著しく大きい。それゆえ気相拡散の単一律速はありえない。

つぎにソリュージョンロス反応律速の場合について検討する。種々の金属酸化物の炭素還元において、この反応律速として速度解析が行なわれている。速度式として式(11)が適用されている場合が多い。これは Turkdogan ら⁽²¹⁾が提案した CO_2 による炭素の酸化反応の速度式から誘導されたものである。

$$-\ln(1-x) = k't \quad (11)$$

ここに x は炭素の酸化率であり、 k' は見掛けの速度定数である。上式を級数展開して、式(12)を得る。

$$(x_2 - x_1) - \frac{1}{2} \cdot (x_2^2 - x_1^2) + \frac{1}{3} \cdot (x_2^3 - x_1^3) - \dots = k'(t_2 - t_1) \quad (12)$$

ここに、 x_1 および x_2 はそれぞれ時間 t_1 および t_2 における酸化率である。 $\Delta x = x_2 - x_1$ の値が小さい場合には高次の項が無視できて、次の近似式を得る。

$$\Delta x / \Delta t = k' \quad (13)$$

$d\%R/dt$ を求めた還元率域では上式が適用できる。しかも $d\%R/dt \propto \Delta x / \Delta t$ である。したがって Fig.16 で求めた活性化エネルギーはソリュージョンロス反応のそれと比較できることになる。

低温の固相域における酸化鉄、クロム酸化物の還元では $290 \sim 325 \text{ kJ/mol}$ ⁽⁷⁾⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾、また酸化鉄の溶融還元では 220 kJ/mol ⁽²⁵⁾ が得られている。反応系および実験条件の相違によって反応の推進力の温度依存性⁽¹⁵⁾が異なることに加えて、ブードワ反応に対する還元生成物の触媒作用の影響の差も考えられる。単純には比較できないとは言え、本実験値はかなり低い。とくに $\%R = 5 \sim 10$ における値が著しく小さい。これは単純なソリュージョンロス反応律速でなく、気体拡散の抵抗も無視しえないことを示唆する。粉末試料に比べて圧粉体の還元が遅い(Fig.11)ことは粒子間気体拡散の抵抗が存在することを裏付けている。

Cr/Fe 比が大きくなると、還元生成物の存在形態が異なり(Fig.13)、反応機構ひいては律速段階が変化すると考えられる。Cr/Fe=8/1 では炭素粒の周囲の大部分が炭化物によって覆われているので、ソリュージョンロス反応に代って CO_2 と炭化物との反応が重要となる。因みに純粋な Cr_2O_3 粉末の炭素還元においては炭素粒の周囲の緻密な生成物層での固相拡散律速と推定した⁽⁵⁾。

IV. 結 言

1673 K $\sim$ 1923 K の高温域、Ar 雰囲気下において Fe_2O_3 - Cr_2O_3 混合物の炭素還元速度を測定し、反応機構について検討した。

(1) Fe_2O_3 の FeO への優先還元が起り、直ちに Cr_2O_3 と反応してクロマイトを生成する。クロマイトの還元段階では FeO と Cr_2O_3 がほぼ同時に還元され、Fe-Cr-C 合金を生成する。

(2) 黒鉛をつば中での Fe_2O_3 - Cr_2O_3 の還元実験では 1823 K $\sim$ 1873 K を境にして反応機構が相違した。

1823 K 以下の温度では黒鉛をつばとの界面に固体の金属層が形成され、還元の進行は極めて緩慢となる。速度式として放物線則が適用できて、律速段階は固体金属層を通しての炭素の拡散過程であると推定される。1873 K 以上の高温では金属相が溶融し、還元は融体中炭素によるものとなり、迅速に進行する。

(3) 炭素粉末添加によって還元は著しく促進され、低温域でも停滞現象を示さない。Cr/Fe=1 の試料では還元生

Fig.16 Arrhenius plots for reduction rates of Fe_2O_3 - Cr_2O_3 mixtures (Cr/Fe=1, 20% C).

成物の金属相は炭素粒から離れて分散して存在していた。Cr/Fe比が大きくなると、生成物は炭素粒を被覆する形で存在していた。還元生成物の性状の差によって反応機構も相違するが、Cr/Fe比が小さい場合ソリューションロス反応と粒子間気体拡散の混合律速であると考えられる。

文 献

- (1) 下尾聰夫, 磯部 勤, 安藤 繁, 木村 弘: 日本金属学会誌, 50(1986), 168.
- (2) 下尾聰夫, 磯部 勤, 安藤 繁, 木村 弘: 日本金属学会誌, 50(1986), 646.
- (3) 下尾聰夫, 安藤 繁, 木村 弘: 日本金属学会誌, 50(1986), 811.
- (4) 下尾聰夫, 安藤 繁, 木村 弘: 日本金属学会誌, 51(1987), 439.
- (5) 下尾聰夫, 岡本龍幸, 安藤 繁, 木村 弘: 日本金属学会誌, 51(1987), 1145.
- (6) S.Kouroki and N.Sano: 9th Jpn. Jt. Symp. Phys. Chem. Metall. Process, (1983), 212.
- (7) H.K.Kohl und B.Marinček: Arch. für das Eisenhüttenwes., 36(1965), 851.
- (8) B.F.Belov, I.A.Novokhatskii, L.N.Rusukov, A.V.Gorokh and A.A.Savinskaya: Russ. J. Phys. Chem., 42(1968), 856.
- (9) N.R.Griffing, W.D.Forgeng and G.W.Healy: Trans. Met. Soc. AIME, 224(1962), 148.
- (10) C.Wells, W.Batz and R.F.Mehl: J. Metals, 188(1950), 553.
- (11) P.ギルダンク: 技術者の拡散入門, 平野賢一, 岡田健訳, 共立出版, (1984), 88.
- (12) 片山 博: 鉄と鋼, 63(1977), 207.
- (13) 片山 博, 徳田昌則: 鉄と鋼, 65(1979), 331.
- (14) 片山 博: 日本金属学会誌, 41(1977), 275.
- (15) 片山 博, 徳田昌則: 鉄と鋼, 71(1985), 1094.
- (16) 北田泉三, 宮下文彬, 宮谷義六, 三宅敏夫, 金子 豪, 松岡山彦: 日本金属学会誌, 42(1978), 240.
- (17) M.Kawakami, Y.Kitajima, K.Hashimoto and K.Ito: Trans. ISIJ, 27(1987), 176.
- (18) M.I.El.-Guindy and W.G.Davenport: Met. Trans., 1(1970), 1729.
- (19) Y.Maru, Y.Kuramasu, Y.Awakura and Y.Kondo: Met. Trans., 4(1973), 2591.
- (20) Yu.V.Naidich and G.A.Kolensnichenko: Surface Phenomena in Metallurgical Process, Constants Bureau, New York, (1965), 218.
- (21) E.T.Turkdogan, V.Koump, J.V.Vinters and T.F.Perzak: Carbon, 8(1970), 39.
- (22) R.J.Fruehan: Met. Trans., 8B(1977), 279.
- (23) 片山 博: 日本金属学会誌, 41(1977), 427.
- (24) 片山 博: 日本金属学会誌, 40(1976), 993.
- (25) 佐々木 康, 相馬胤和: 鉄と鋼, 64(1978), 376.