

固体鉄と共存する MnO , SiO_2 および Cr_2O_3 の還元性 雰囲気加熱における挙動*

岩井彦哉**・中川満義***・辻野文三**・伊佐重輝****

On the Behavior of MnO , SiO_2 or Cr_2O_3 Mixed with Solid Iron during Heating in Reducing Atmosphere

Hikoya IWAI, Mitsuyoshi NAKAGAWA, Bunzo TSUJINO and Shigeteru ISA

Synopsis:

In the previous studies concerning the behavior of oxide inclusions in steels in the hot-rolling process, the steel specimens were made by the method of powder metallurgy; that is, the iron powder was mixed uniformly with a certain amount of synthetic oxide inclusions, shaped by pressing, and sintered in H_2 atmosphere. It was found that a part of mixed oxide inclusions disappeared by reduction.

This phenomenon suggested that a part of the synthetic oxide inclusions was reduced by H_2 , and the metallic elements produced by the reduction were then dissolved in solid iron. Consequently, the activity of those elements was lowered, and the reducibility of oxides increased considerably.

The present investigation was carried out in order to make the behavior of oxides in steels clearer and know more about the reduction. The specimens made of the iron powder containing a certain amount of MnO , SiO_2 or Cr_2O_3 respectively were held at the constant temperature of 800°C to 1100°C and in the H_2 - H_2O gas under the constant $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ ratio. When the equilibrium state was attained, the change of weight of these specimens due to the reduction of oxides was measured by thermo-balance, and the reducibility of the oxides at each temperature was investigated.

Furthermore, the activity and the activity coefficient of the Mn, Si and Cr elements in solid Fe-base alloys were calculated by combining the experimental value of Mn, Si and Cr concentrations and the thermochemical data concerning the reduction of the oxides.

(Received 15 Dec. 1967)

1. 緒 言

著者らは前報¹⁾²⁾で述べたように、鋼中酸化物系介在物の熱間圧延過程における挙動に関する一連の研究において、熱間圧延に供した鋼試料や、介在物の電解抽出性検討に用いた鋼試料などは、すべて粉末冶金法を適用し、鉄粉に人工の酸化物系介在物を一定量、均一に混合して加圧成形後、 H_2 雰囲気中で焼結して作った。さて、この粉末試料焼結時に用いた H_2 の $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 比および焼結温度は、鉄粉中に挿入した各酸化物がそれぞれ単独で存在する場合には、容易に還元されないような条件であつたが、固体鉄が共存すると、酸化物の還元によつて生じた各金属元素がこの金属鉄中に固溶し、その活量が著しく低下するため、その還元性は大きく増大し、挿入した酸化物の一部が還元によつて消失するような現象が生じた。

この還元性については、酸化物の形態（すなわち低級酸化物であるか高級酸化物であるか、あるいは遊離の酸

化物か複合酸化物であるか）や、還元温度、雰囲気ガスの組成などもその離易を左右する重要な因子である。またこのような金属酸化物の還元性に関する諸問題は、還元性雰囲気加熱を行なう高炉あるいは電気炉の炉内反応に関連して、興味ある問題であるとも考えられる。

そこで著者らは、この還元反応に関する基礎的な知見を得るために、 MnO , SiO_2 および Cr_2O_3 の各一定量を鉄粉中に混合、圧縮成形したものを試料として、一定の $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 比に調整した H_2 - H_2O 混合気体中で、 $800\sim 1100^\circ\text{C}$ 範囲内の一定温度に加熱保持し、還元反応を平衡に達せしめるとともに、試料の重量変化を熱天秤法により測定し、平衡到達時における減量からそれぞれ酸化物の還元量を推定し、各温度における還元性を考察した。

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表
昭和42年12月15日受付

** 鉄鋼短期大学

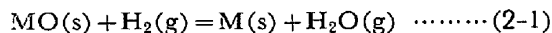
*** (株)神戸製鋼所中央研究所

**** 鉄鋼短期大学 工博

さらに、この平衡実験の結果から求めた金属鉄中に固溶した Mn 濃度、Si 濃度および Cr 濃度の各推定値、あるいは実験後の試料について X 線マイクロアナライザー法により測定した各濃度の分析値と、各酸化物の還元反応に関する熱力学数値とを組み合わせ、固体の鉄基 2 元合金の高温における各合金元素 (Mn, Si, Cr) の活量および活量係数についても考察を加えた。

2. 実験に対する理論的考察

金属酸化物を MO で表わし、これを H_2 で還元する場合の反応式を (2-1) 式に示す。



この反応の平衡恒数 K_M は (2-2) 式で示され、また反応の標準自由エネルギー変化 ΔG° は、熱力学数値を用いて求めることができるから、 K_M の値は (2-3) 式から計算できる。

$$K_M = a_M/a_{MO} \cdot (P_{H_2O}/P_{H_2}) \quad \dots\dots\dots (2-2)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_M,$$

$$\log K_M = -\Delta G^\circ/4 \cdot 575T \quad \dots\dots\dots (2-3)$$

いま (2-1) 式反応に関係する MO, M はともに純粋状態で存在する (純粋系) と仮定すると、 a_{MO} , a_M はともに 1 に等しくなるから、(2-3) 式は (2-4) 式のようにになる。

$$\log (P_{H_2O}/P_{H_2}) = -\Delta G^\circ/4 \cdot 575T \quad \dots\dots\dots (2-4)$$

つぎに (2-1) 式反応に関係する MO および M が、一般に高炉内反応において考えられるように、純粋状態でなく、他の酸化物または金属との固溶体あるいは合金の状態が存在するような場合 (不純系) の、MO の被還元性について考察してみる。

(2-1) 式反応が純粋系で起こる場合の気相平衡における平衡恒数 K_M° および不純系で起こる場合の平衡恒数 K'_M はそれぞれ (2-5) 式および (2-6) 式で示される。

$$K_M^\circ = P_M^\circ \cdot P_{H_2O}^\circ / P_{MO}^\circ \cdot P_{H_2}^\circ \quad \dots\dots\dots (2-5)$$

$$K'_M = P'_M \cdot P_{H_2O} / P'_{MO} \cdot P_{H_2} \quad \dots\dots\dots (2-6)$$

気相間に存在する平衡を考えると、両方の平衡恒数 K_M° , K'_M は相等しく、(2-5), (2-6) 両式から (2-7) 式が導き出せる。この式に (2-8) 式の関係を代入すると (2-9) 式が得られる。

$$P'_{H_2O}/P'_{H_2} = P_M^\circ \cdot P'_{MO} / P_{MO}^\circ \cdot P'_M (P_{H_2O}^\circ / P_{H_2}^\circ) \quad \dots\dots\dots (2-7)$$

$$P'_M / P_M^\circ = a_M, \quad P'_{MO} / P_{MO}^\circ = a_{MO} \quad \dots\dots\dots (2-8)$$

$$P'_{H_2O} / P'_{H_2} = a_{MO} / a_M (P_{H_2O}^\circ / P_{H_2}^\circ) \quad \dots\dots\dots (2-9)$$

(2-9) 式において、 P'_{H_2O}/P'_{H_2} の値が大きいほど、不純系における金属酸化物の被還元性は増大される。したがって、 $a_{MO} > a_M$ であるとき、すなわち MO は純粋に

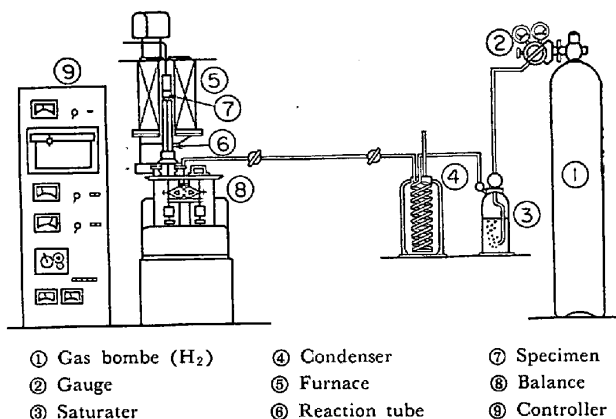


Fig. 1. Apparatus for the experiment.

近い状態 ($a_{MO} \div 1$) で存在し、M は他の金属 (鉄) と固溶体を形成して、 a_M が小さくなるほど、MO の被還元性は増大することがわかる。

3. 実験装置および実験方法

3.1 実験装置

Fig. 1 に実験装置の概略を示す。熱天秤⑧は理学電機製自動記録式示差熱天秤装置を用いたが、本実験においては重量変化の測定のみを行なった。水素ボンベ①から一定の流速 (300 ml/min) で導かれた H_2 ガスは、まずガラスフィルター付洗気びん③の中の水を通過させ、この間に常温における飽和水蒸気圧程度の水分を含ませる。この混合気体を内径 5 mm ϕ 、長さ 1.5 m の銅製管を螺旋状に捲いて、まほうびんに入れ、氷にて 0°C に冷却した凝縮装置④の中を通して、 H_2 ガス中の水分 (P_{H_2O}) を 0°C における飽和水蒸気圧まで凝縮除去した。このようにして P_{H_2O}/P_{H_2} 比を一定に調整した混合気体は、熱天秤装置に結合した内径 30 mm ϕ の石英製反応管⑥内に導いた。

調整した混合気体は、実験開始前にコックの間に設けたバイパスにおいて、その水蒸気圧 (P_{H_2O}) を露点計で、また流量は石けん膜流量計でそれぞれ測定した。

3.2 供試々料の調整準備と作成方法

本実験に用いた MnO , SiO_2 , Cr_2O_3 , 鉄粉および H_2 ガスは、それぞれつぎに述べるような方法で実験室的に調整準備した。

MnO : 市販特級試薬の $MnCO_3$ を真空中 (10^{-3} mm Hg), 600°C で約 25hr 加熱分解して作成した。X 線回折の結果、ほとんど純粋の MnO (Manganosite) であることを確認した。

SiO_2 : amorphous の SiO_2 を用いた。市販のクロマトグラフ用シリカゲル ($SiO_2 \cdot H_2O$) を大気中で 650~700°C に 4hr 加熱して得た。

Table 1. Chemical composition of the iron powder used.

Chemical composition (%)				
C	Si	Mn	S	P
0.019	0.004	0.001	0.001	0.004

Cr_2O_3 : 市販特級試薬 (Merck 製) を使用した。

以上の各酸化物は、いずれも粒度 44μ 以下に粉碎した。

鉄粉：市販の電解鉄粉 (福田金属箔粉製) をそのまま用いた。粒度は 53μ 以下で、その化学組成を Table 1 に示す。

H_2 ガス：ボンベの中の H_2 は市販の純度 99.99%，露点 -57°C のものを用いた。これを前述の方法で $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{P}_{\text{H}_2}=10^{-2.22}$ になるように調整して、還元平衡実験の雰囲気ガスとした。

つぎに還元実験に用いた試料の作成方法について述べる。上述のようにして準備した鉄粉中に各酸化物を一定の割合 (30mg/g. Fe , 60mg/g. Fe , 90mg/g. Fe) に添加し、メノウ乳鉢の中でよく混合した後、金型を用い 3t/cm^2 の圧力を加えて、 $40\times 10\times 1.5\text{mm}$ の大きさに圧縮成形する。なおこのままの状態では実験初期に成形試料の粉末が、一部剝離脱落するおそれがあるので、これを真空中 (10^{-3}mmHg)、 900°C で約 15 min 間加熱焼結して、少々の打撃を与えても破損したり、また粉末の脱落することのないように処理した。

3.3 還元平衡実験の方法

前述の方法で作成した試料を、熱天秤の試料支持台 (石英反応管内) の上に置く。この際試料と支持台の間に間隙ができるように白金線網をその間に挿入した。石英反応管内および天秤内部に存在する空気を調整された $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合気体で約 2hr にわたって置換した後、混合気体の流速と $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{P}_{\text{H}_2}$ 比をそれぞれ測定、検査し、この時の減圧弁の 2 次ゲージの値を記録して、全実験時間を通じて流速が変化しないように調節した。

以上の調整が終了した後、加熱を開始した。試料の加熱速度を一定にし、また一定時間所定温度に保持するための温度調節は、熱天秤に付属した program controller を用いて行なった。試料加熱と同時に加熱温度と重量変化を打点式自動記録計に記録させ、一定温度に保持して試料の重量変化が 1hr に 0.5mg 以下になつたときを、その温度における平衡到達時とみなして実験を終了し、試料は再酸化を防ぐためにできる限り急冷した。

各反応温度における試料重量の減少は、酸化物の還元

にもとづくものと推定し、この減量からそれぞれ酸化物の還元量を計算し、さらに還元によつて生じた金属 Mn, Si, Cr などが試料の全鉄中に均一に固溶するものと考えて、平衡到達時における Fe 中の各固溶元素濃度を求めた。

このような手順したがって実験を実施したが、まず酸化物を含まない鉄粉のみの試料について、Blank test を行なった。この結果、鉄粉中にごく少量含まれる鉄酸化物は、 630°C で一定時間保持すると、ほとんど還元されることがわかつたので、酸化物を含有する供試々料についても、始めに 630°C で恒量になるまで保持した後、所定の還元温度に昇温して還元反応を生ぜしめた。

実験初期には、反応速度および還元によつて生じた金属元素の固体鉄中への固溶拡散などに関連した諸条件を検討するために、 MnO を含有する試料について、その含有量を鉄粉 1g 当たり 30mg, 60mg, 90mg と順次増加して実験を繰り返した。

最後に、得られた実験結果の确实性を検討するために、実験終了後の試料の全 Mn, Si, Cr 量を化学分析法によつて、また残留酸化物量を推定するために、試料の酸素含有量を真空溶融法によつてそれぞれ求めた。さらに X 線マイクロアナライザー法によつて試料断面の固溶元素濃度を測定した。この測定値の補正は、各金属元素含有量既知の Fe 基 2 元合金、数種類を真空溶解によつて溶製し、これらの試料から検量線を作成して行なった。

以上の検討の後、前述のように H_2 による各酸化物の還元反応に関する熱力学数値と本実験結果を組み合わせ、Fe 中に固溶した各金属元素の高温における活量および活量係数を求めた。

4. 実験結果および考察

4.1 MnO の場合

Fig. 2 に Blank test の結果の大略を示す。図は還元温度、時間および試料の減量との間の関係を表わしたも

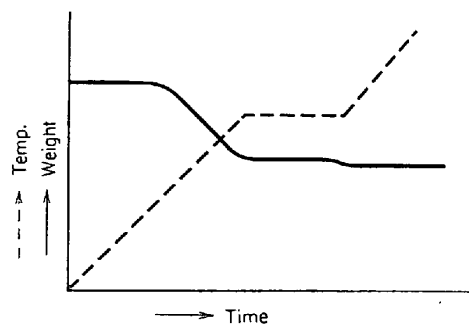


Fig. 2. Relation between temperature and weight loss of the specimen. (Blank)

Table 2. Data concerning the MnO mixed with iron powder as reduced by H₂ gas.

No. of specimens	3	4	5	6	7	8
Initial wt. of specimens (g)	3.4626	5.0495	4.1984	3.6500	3.6390	3.5491
MnO content of specimens (mg/g·Fe)	30	30	60	90	90	90
Weight loss by reduction of Fe oxide (mg)	29.0	39.0	23.0	21.0	18.8	18.0
Weight loss by reduction of MnO (mg)	15.0	18.5	14.0	9.0	17.5	6.0
Reduction temperature (°K)	1373	1358	1338	1338	1398	1311
ΔG° (cal)	27540.4	27599.5	27678.3	27678.3	27441.9	27784.7
$-\log K_{Mn}$	4.38437	4.44229	4.52156	4.52156	4.29055	4.63248
$a_{Mn} \times 10^3$	6.8085	5.9584	4.9643	4.9643	8.4520	3.8454
Weight of Mn produced by reduction of MnO (mg)	51.5	63.5	48.1	30.9	60.1	20.6
[%Mn] in Fe	1.4980	1.2665	1.1539	0.8526	1.6633	0.5846
$N_{Mn} \times 10^2$	1.523	1.289	1.174	0.868	1.693	0.595
γ_{Mn}	0.4470	0.4622	0.4229	0.5719	0.4991	0.6463

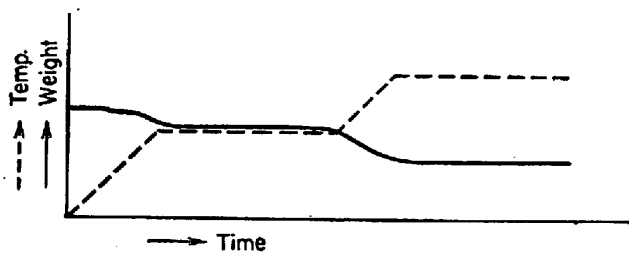
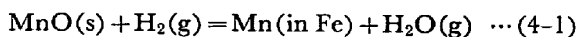


Fig. 3. Relation between temperature and weight loss of the specimen containing MnO. (No. 8)

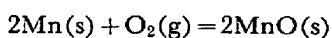
のである。図をみると、310°C 付近から減量が始まり、630°C で約 1hr 保持するとだいたい恒量になることがわかる。さてこの減量は鉄粉表面を覆っていると考えられる酸化皮膜の H₂ による還元にもとづくものと推定する。2 個の試料による実験結果から、上述の推定により鉄粉中に鉄酸化物として含まれる O₂ 含有量は、それぞれ 7.2mg/g·Fe, 7.0mg/g·Fe となり大きいバラツキは認められなかった。

Table 2 に MnO を含有する試料の還元実験に関する data をまとめて表わした。還元温度は 1038~1125°C の範囲に対して行なった。また Fig. 3 は Fig. 2 と同様に、この場合の減量曲線の大略図を示す。なお、Table 2 に示した各数値の求め方について若干の説明を加えておく。

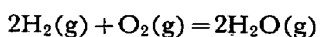
本実験に用いた試料中の MnO の還元反応は(4-1)式で示される。



この反応の標準自由エネルギー変化 ΔG° は、つぎのように熱力学数値³⁾を用いて求めることができる。



$$\Delta G_1^\circ = -183,900 + 34.64T (298 \sim 1500^\circ\text{K}) \quad \dots (4-2)$$



$$\Delta G_2^\circ = -118,000 + 26.75T (373 \sim 2500^\circ\text{K}) \quad \dots (4-3)$$

$$\Delta G^\circ = 1/2(\Delta G_2^\circ - \Delta G_1^\circ) = 32,950 - 3.94T$$

$$(373 \sim 1500^\circ\text{K}) \quad \dots (4-4)$$

したがって (4-5) 式から K_{Mn} 値を算出し、(4-1)式反応が平衡に到達したときの雰囲気中の $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ 比が既知であれば、Fe 中に固溶した Mn の平衡濃度に対する活量 a_{Mn} は (4-6) 式によつて知ることができる。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{Mn}, \quad \log K_{Mn} = -\Delta G^\circ / 4.575T \quad \dots (4-5)$$

$$K_{Mn} = a_{Mn} / a_{MnO} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}$$

$$a_{Mn} = K_{Mn} a_{MnO} (P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}})$$

ここで MnO は純粋状態で存在すると仮定すれば、 $a_{MnO} = 1$ となる。

$$a_{Mn} = K_{Mn} (P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}) \quad \dots (4-6)$$

前述のように本実験に用いた H₂-H₂O 混合気体の $P_{\text{H}_2\text{O}}$ は、0°C の飽和水蒸気圧に等しく、4.579 mmHg⁴⁾ であるから $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{2.22}$ となる。

一方還元によつて生じた金属 Mn が Fe 中に均一に固溶するものと考えて求めた Mn の平衡濃度¹⁾(wt%) を、モル分率 N_{Mn} に換算するのに (4-7) 式を用いた。

$$N_{Mn} = [\%Mn] M_{Fe} / \{M_{Mn} \cdot 100$$

$$+ (M_{Fe} - M_{Mn}) [\%Mn]\}$$

$$= [\%Mn] M_{Fe} / M_{Mn} \cdot 100$$

$$= [\%Mn] \cdot 1.018 \times 10^{-2} \quad \dots (4-7)$$

さて a_{Mn} と N_{Mn} と活量係数 γ_{Mn} の間には (4-8) 式の関係があるから、上述の方法で a_{Mn} と N_{Mn} をそれぞれ求めることができれば、 γ_{Mn} を算出することができる。

$$a_{Mn} = \gamma_{Mn} N_{Mn}, \quad \gamma_{Mn} = a_{Mn} / N_{Mn} \quad \dots (4-8)$$

さて前述のように、MnO を含む No. 3~No. 8 の試料は、いずれも 630°C で恒量になるまで保持し、時前に鉄粉中に含まれる鉄酸化物の還元処理を行なったが、このときの MnO の還元量はどの程度であつたかを調べてみた。(4-1) 式反応の 900°K における ΔG° を (4-4) 式より求めると 29,400 cal となる。

$$\log K_{Mn} = -29,400 / 4.575 \times 900 = -7.14$$

$$K_{Mn} = a_{Mn} / a_{MnO} (P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}) = 10^{-7.14} \quad \dots (4-9)$$

(4-9) 式において, $P_{H_2O}/P_{H_2}=10^{-2.22}$ であり, $a_{MnO}=1$ とすると, $a_{Mn}=10^{-4.92}$ となる. (4-7) 式と (4-8) 式から (4-10) 式の関係が導かれ, 仮りに $\gamma_{Mn}=1$ とすると, $[\%Mn]$ は約 10^{-3} となるが, Table 1 に示したように, 本実験に用いた鉄粉の Mn 含有量は 0.001% であるから, この際の MnO の還元反応は無視できる.

$$a_{Mn}=\gamma_{Mn}[\%Mn]\times 10^{-2}\dots\dots\dots(4-10)$$

Table 2 に示すように, 実験の初期に用いた試料(No. 3, No. 4) の MnO 含有量は, 還元される MnO 量の見当がつかなかったため, 加圧成形試料の成形性を考慮して 30mg/g.Fe としたが, 実際還元された MnO 量はそれぞれ 19.3mg/g.Fe, 16.4mg/g.Fe となり, 初めの含有量の約 2/3 にも達した. そこでこのような結果と, さらに MnO 粒子と鉄粒子との接触点を増加して, 還元によつて生じた Mn の Fe 中への拡散速度を促進し, またできるだけ均一な固溶濃度を得るために, 試料 No. 6 以後は MnO 含有量を 90mg/g.Fe に増加した. その結果, MnO の還元が開始してから恒量に達するまでの時間が 4~5hr になり, 約 2hr 短縮することができた.

さて前述の方法で得られた実験結果から γ_{Mn} を計算すると Table 2 に示すようにいずれも 1 以下になり, 1600°C における Fe-Mn 溶液は理想溶液と考えられるが, 固体 Fe-Mn2 元合金の 1000~1150°C, 0.5~2.0 %Mn の範囲における Mn の活量は, Raoult の法則より負に deviate することがわかった. しかし本実験の結果だけでは data 数が少なく明確な判断はできないけれども, γ_{Mn} の値には多少のバラツキがあるように考えられる. とくにほとんど同一条件にある試料 No. 5 と No. 6 を比較するとき明らかであり, 単なる実験誤差とは考えられない. つぎにこの原因についての考察を述べる.

第1は, 実験温度範囲において Fe は γ_{Fe} であるが, Y. JEANNIN, C. MANNERSKANTZ, F. D. RICHARDSON らが固体鉄中の Cr の活量に関する実験⁹⁾において述べているように, γ_{Fe} 中への他元素の拡散速度は非常に遅く, したがつて固溶した Mn の濃度が, 平衡状態に到達したとみなした時期に均一になつていくかどうかということである.

第2は, 加圧成形した試料を実験の前に, 真空中 900°C で 15 min 間の加熱処理をほどこしたが, その間に混入させた MnO の一部は鉄粉中に含まれる鉄酸化物と結合して, Manganowüstite のような複合酸化物に変化し, そのため平衡時に a_{MnO} が 1 より小さい Mn 酸化物が混在していなかったか, あるいは MnO 還元によ

る減量の中にこの複合酸化物の構成々分である酸化鉄の還元による減量も含まれているのではないかと, というような疑問が生じた. したがつてつぎに述べるように化学分析法, X線マイクロアナライザー法などによつて 2, 3 の検討を試みた.

まず試料還元中に試料中に含まれる Mn 成分が, 何らかの原因によつて消失するようなことがなかったかどうか, 実験終了後の試料の Mn 含有量を化学分析により求めた. また同時にこの試料の酸素含有量を真空溶融法により測定し, 還元されずに残留している MnO 量を求め, 還元実験結果にもとづく推定値と比較検討してみた. もちろんこの場合, 最初に含まれている鉄酸化物は完全に還元されたものと考えて行なつた. これらの結果を Table 3 に示す. この表から試料還元中に Mn 成分の消失はなかったものとする. また酸素分析値についても, 試料の酸素含有量が一般の鋼試料に比べると非常に高いため, 真空溶融法による場合, 試料採取量をごく少なくする (0.25 g) が必要であり, このため測定精度 (±0.1%) に問題はあるが, 表に示すように, 分析値と計算値とはだいたい一致しているものと判断する.

つぎに X線マイクロアナライザーにより検討した結果を述べる. Photo. 1 に実験終了後の試料断面の顕微鏡組織の 1 例 (試料 No. 8) を示した. (a) は表層部, (b) は中心部で表層部のほうが間隙が多い. これらの断面において, matrix と oxide を通じて適当な数個所を scanning して, Fe と Mn の分析を行ない, matrix の Mn の濃度分布と oxide 中の Fe 量を調べた. これらの pattern の 1 例 (試料 No. 8) を Fig. 4 に示した. これらの結果から Fe 中の Mn の濃度勾配は, 30 μ 以下のところではほとんどなく, 40 μ 以上になると若干の勾配が認められた. また MnO 中の Fe 量については, 精密な定量ができなかったが, 含有量はごく少量と考えられる. なお比較的高いところも不均一であり, Manganowüstite のような固溶体を形成しているものとは考えられない. したがつて初期には前述のように一部は MnO-FeO 固溶体として存在したかもしれないが, 最

Table 3. Comparison of the analysed and calculated values of Mn and O₂ contents in the specimens after the reduction.

No. of specimens	Mn content (%)		O ₂ content (%)	
	Anal. value	Cal. value	Anal. value	Cal. value
6	—	7.0	1.4	1.6
7	7.3	7.0	1.5	1.4
8	7.9	7.0	1.6	1.7



Photo. 1. Microstructure of specimen No. 8 after the reduction. ($\times 200$)

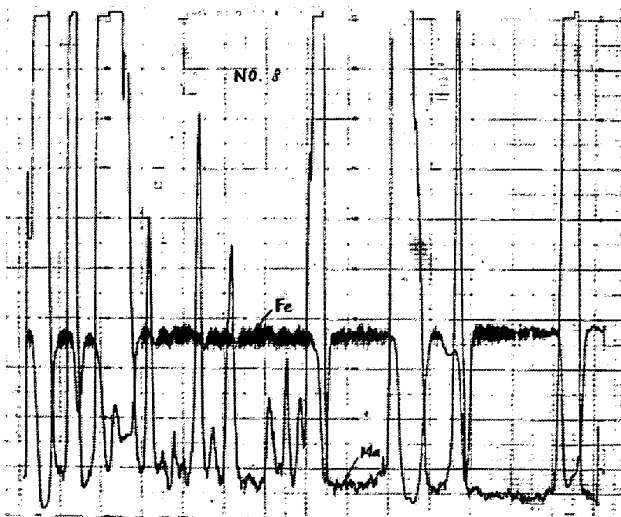


Fig. 4. X. M. A. analysis of specimen No. 8.

終期には純粋な MnO に戻り, Fe 中に固溶した Mn と平衡したものと考察する。

Fig. 4 にみられるように, Fe 中の Mn 濃度には若干の勾配が認められたので, Table 2 に示した各試料の $[\% \text{Mn}]$ あるいは r_{Mn} には, この濃度勾配にもとづく誤差が含まれることになる。そこで Fig. 4 に示した pattern から MnO に近接した部分 (ただし MnO の

Table 4. Data concerning the specimens analysed by means of X. M. A. compared with values shown in table 2.

No. of spec.	6		7		8	
	Anal. val.	Cal. val.	Anal. val.	Cal. val.	Anal. val.	Cal. val.
Reduction temp. ($^{\circ}\text{K}$)	1338		1398		1311	
$a_{\text{Mn}} \times 10^3$	4.9643		8.4502		3.8454	
$[\% \text{Mn}]$ in Fe	0.980	0.8526	1.510	1.6633	0.780	0.5846
$N_{\text{Mn}} \times 10^2$	0.997	0.868	1.537	1.693	0.794	0.595
r_{Mn}	0.498	0.5719	0.550	0.4991	0.485	0.6463

Mn による影響を除くために境界から約 3μ 隔つた部分) の Mn 濃度を, 近似的に平衡濃度と考え, この濃度をそれらの intensity と前述の方法で作った検量線とから求めて, 再び N_{Mn} および r_{Mn} 値について計算を試みた。ただし試料 No. 6, No. 7, No. 8 についてのみ行なつた。その結果を Table 4 に, Table 2 の結果(calculated value) と比較して示した。

試料 No. 6, No. 8 はいずれも X 線マイクロアナライザーによる Mn 濃度の方が推定値より高くなっているが, 濃度勾配に原因する結果が現われたものである。No. 7 は最も濃度勾配が少なかったが, X 線マイクロアナライザーの値のほうが低くなっているのは, 推定値に何らかの誤差が含まれたものと判断する。

Fe-Mn 2 元合金は融液においては理想溶液と考えられ, 1873°K における r_{Mn}° は 1 に等しい。したがってこの合金の固態においては, 温度が上昇するにしたがつて r_{Mn} は当然 1 に近づくものと考えられ, この点 Table 4 に示した X 線マイクロアナライザーにもとづく結果には (それぞれ試料の Mn 含有量が異なるため正確な判断はできないが), その傾向が認められるようである。 r_{Mn} は本実験の範囲内では約 0.5 になるものとする。

4.2 SiO_2 の場合

SiO_2 を含む試料 No. 9 の還元平衡実験においては, 1 個の試料でもつて還元温度を段階的に変化させた。すなわちある温度で平衡に達せしめた後, 一定温度だけ上昇あるいは下降させ再び平衡に達せしめる。この方法によると, 1 個の試料で 3~4 点の還元温度に対する data をとることができた。そこでまず 630°C で恒量にした後, 1000°C , 1055°C , 1106°C および 1050°C でそれぞれ data を求めた。またこの試料中に含まれる SiO_2 含有量も, MnO の場合と同様に 90mg/g. Fe とした。

Fig. 5 にこの試料の還元実験における減量曲線の大概を示す。 630°C で鉄酸化物を還元した後, 昇温すると 850°C 付近から約 25mg の急激な減量を示した。 1000°C

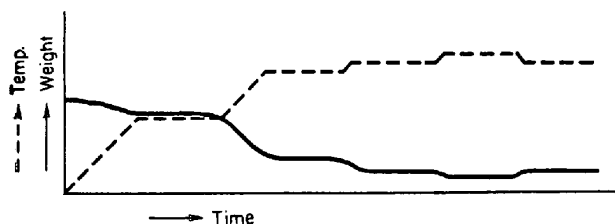
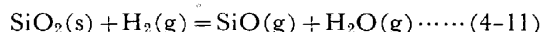


Fig. 5. Relation between temperature and weight loss of the specimen containing SiO_2 . (No. 9)

に保持して恒量になつてから 1055°C に昇温保持すると 1.2mg の減量, さらに 1106°C に保持すると 1.6mg の減量をそれぞれ示した. なお, この試料を 1050°C まで温度を下げ保持すると 1.6mg の重量増加が認められた.

この 850°C 付近からの急激な減量は, 前述の MnO あるいは後述の Cr_2O_3 に関する還元実験の結果から類推して, これらの酸化物より安定な SiO_2 の還元にもとづくものとは考えられない. そこでこの減量の原因に対してつぎに述べるような2つの場合を考えてみた.

その1つは, N. C. TOMBS と A. J. E. WELCH⁶⁾ によつて報告されているように, (4-11) 式に示す還元反応によつて, SiO_2 の一部は SiO に還元され, 気化消失したのではないかと仮定し,



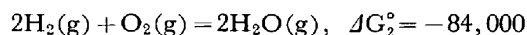
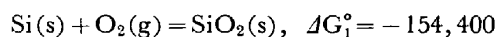
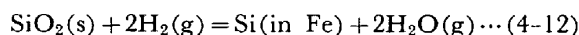
N. C. TOMBS らの実験結果と熱力学数値を用いて検討を試みたが, 本実験の条件では, SiO に還元される可能性はほとんどないことがわかつた.

第2の理由としてつぎのように考察した. 初期の鉄酸化物還元時における減量はわずかに 8mg であつたが, 試料の鉄粉重量は 3.72g であつたから, この中に含有される鉄酸化物が完全に還元されたとすれば, 前に示したように鉄粉中に含まれる酸素含有量は 7.1mg/g.Fe であるから, 約 26.4mg の減量が生じなければならない. したがつてこの試料の場合も実験前の予備加熱処理中に SiO_2 の一部は鉄酸化物と結合して, Fayalite ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) のような複合酸化物に変化したのではないかと考えた.

著者らの Fayalite の生成に関する実験結果⁷⁾ によると, この可能性は十分に考えられる. Fayalite のような Fe-silicate は酸化鉄に比べて還元されがたいから, 850°C 付近からの急激な減量は, この Fayalite 中の FeO の還元にもとづくものと考えられる. しかし 630°C 保持と 1000°C 保持の両方の減量の和は 33.0mg となるから, 上記のように鉄酸化物の還元にもとづく減量を 26.4mg と仮定すると, 850°C 付近からの減量中には, SiO_2 の還元にもとづく減量も含まれているのではないかと推察した.

つぎに試料の還元温度を 1000°C 保持から, 1055°C 保持および 1106°C 保持にそれぞれ上昇した場合の減量は, 上記のようにやや小さすぎるように考えられるから, この試料の最終還元温度である 1050°C において, この時の減量総和 34.2mg から鉄酸化物の還元にもとづく減量 26.4mg を差し引いた 7.8mg は, SiO_2 の還元によるものと考え, また還元によつて生じた Si は Fe 中に均一に固溶するものと仮定して求めた Si 濃度 (wt%) を, 1050°C における還元反応の平衡濃度として, 前述の MnO の場合と同様に, つぎに示すような計算を行なつた. ただし計算は 1300°K における熱力学数値⁸⁾ を用いて行なつた.

本実験に用いた試料中の SiO_2 の還元反応は (4-12) 式に示される. この反応の ΔG° , 平衡時における K_{Si} , a_{Si} を求めると, (4-13) 式, (4-14) 式, (4-15) 式のようになる.



$$\Delta G^\circ = \Delta G_2^\circ - \Delta G_1^\circ = 70,400 \dots (4-13)$$

$$\log K_{\text{Si}} = -\Delta G^\circ / RT = -70,400 / 4.575 \times 1300 = -11.82$$

$$K_{\text{Si}} = a_{\text{Si}} / a_{\text{SiO}_2} (\text{P}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{P}_{\text{H}_2})^2 = 10^{-11.82} \dots (4-14)$$

$$\text{P}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{P}_{\text{H}_2} = 10^{-2.22}, a_{\text{SiO}_2} = 1 (\text{SiO}_2 \text{ は純粋}) \text{ とすると}$$

$$a_{\text{Si}} = 10^{-7.38} = 4.17 \times 10^{-8} \dots (4-15)$$

前述の推定によつて, SiO_2 の還元にもとづく減量は 7.80mg であるから, この還元によつて生じた Si 量は 6.83mg となる. これが試料の Fe 中に均一に固溶すると, その濃度は 0.185% になつた. この値から (4-16) 式の近似式によつて N_{Si} を求め, γ_{Si} を計算すると, (4-18) 式に示すような値が得られた.

$$N_{\text{Si}} = [\% \text{Si}] M_{\text{Fe}} / M_{\text{Si}} \cdot 100 \dots (4-16)$$

$$N_{\text{Si}} = 0.185 \times 0.5585 / 28.09 = 3.68 \times 10^{-3} \dots (4-17)$$

$$\gamma_{\text{Si}} = a_{\text{Si}} / N_{\text{Si}} = 4.17 \times 10^{-8} / 3.68 \times 10^{-3} = 1.13 \times 10^{-5} \dots (4-18)$$

さてこの結果には, 前述のように Fayalite 生成にもとづく仮定が含まれているので, やはり X 線マイクロアナライザーによる検討を試みた. Photo. 2 に実験終了後の試料断面の顕微鏡組織を示す. この断面において matrix と oxide を通して適当な数個所を scanning して, matrix の Si 濃度分布と oxide 中の Fe 含有量を測定した. その pattern の1例を Fig. 6 に示した. この図にみられるように Si の濃度勾配はほとんど認められず, また oxide 中の Fe 含有量も非常に低い. 濃度勾配のないのは, 1度 1106°C に保持した後, 1050°C に還元温

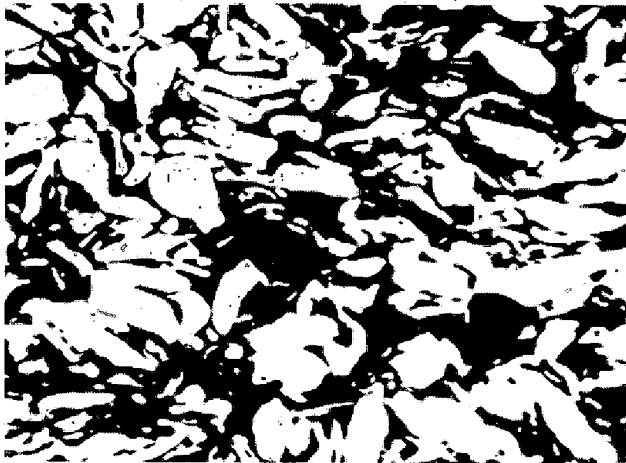


Photo. 2. Microstructure of specimen No. 9 after the reduction. ($\times 200$)

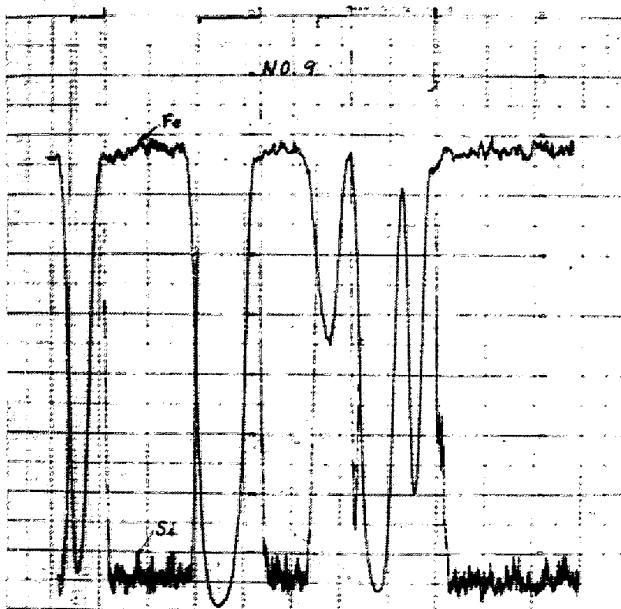


Fig. 6. X. M. A. analysis of specimen No. 9.

度を下げて平衡させたためと考えられる。Fayalite については、予備加熱中に生成されたかもしれないが、還元反応の末期には完全に還元され、最終期には純粋な SiO_2 と平衡したものと判断する。そこで X 線マイクロアナライザーによる分析結果から Si の平衡濃度を求めると 0.20% となり、上述の計算値にきわめて近い値が得られた。この値から N_{Si} を求めると、 3.98×10^{-3} となり、 γ_{Si} は 1.05×10^{-5} となつた。

つぎに実験終了後の試料の酸素含有量と Si 含有量をそれぞれ分析したが、酸素のほうは分析値が 4.1%、計算値が 4.2%、Si の方は分析値が 3.46%、計算値が 3.58% で、ともによく一致している。

以上の諸検討の結果と、Fe-Si 2 元合金の 1600°C における γ_{Si} が 1.1×10^{-3} ⁹⁾であることを参考にすると、 1050°C で Si 含有量が 0.2% 付近の γ_{Si} が、 $1.05 \times$

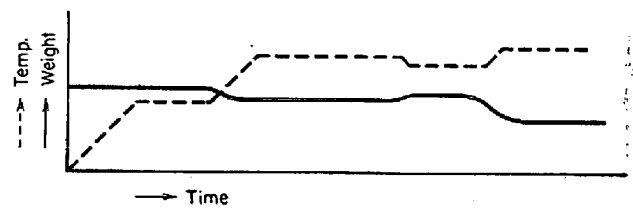


Fig. 7. Relation between temperature and weight loss of the specimen containing Cr_2O_3 . (No. 12)

10^{-5} であることはほぼ妥当な値であると考えられる。

4.3 Cr_2O_3 の場合

Cr_2O_3 を含む試料 No. 12 の還元平衡実験においても、 SiO_2 の場合と同様に、1 個の試料でもつて還元温度を段階的に変化させて実験を行なつた。この試料の場合も 630°C で恒量にした後、 1073°C 、 1024°C 、 1119°C でそれぞれ data を求めた。試料中に含まれる Cr_2O_3 量は、やはり 90mg/g.Fe とした。

Fig. 7 にこの試料の還元平衡実験における減量曲線の大概を示す。さてこの減量曲線には、 300°C 付近から始まるところの、鉄粉中に含まれている鉄酸化物の還元にもとづく減量がまったくみられない。 630°C に保持した後、 975°C に約 2hr 保持したが、ほとんど減量はなかつた。試料中に当然含まれている鉄酸化物は、何らかの原因によつて安定な酸化物に変化し、還元されなかつたものと推察する。

この原因として考えられるのは、やはり前の場合と同様に試料の予備加熱処理の間に、 Cr_2O_3 の一部が鉄酸化物と結合して、安定な複合酸化物に変わつたのではないかということである。そこで別に実験室的に FeO と Cr_2O_3 を、被検試料中に存在する割合と同一程度に配合し、加圧成形して作つた確認実験用試料を、予備加熱処理と同一条件で加熱し、X 線回折によつて調べたところ、Fig. 8 に示すように、 Cr_2O_3 、 FeO の peak の他に intensity が中程度で、 Fe_3O_4 にきわめて類似しているが peak の

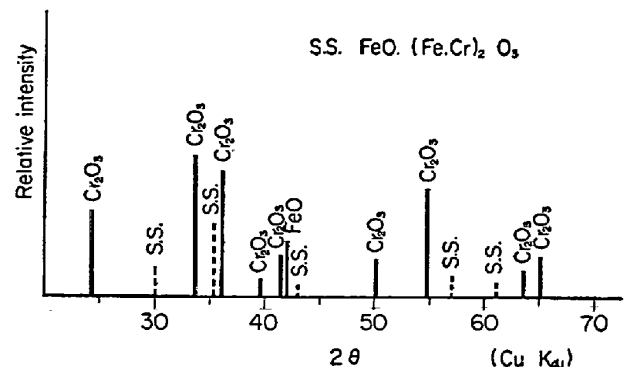


Fig. 8. X-ray diffraction pattern of the sintered mixture of Cr_2O_3 and FeO .

Table 5. Data concerning the Cr₂O₃ mixed with iron powder as reduced by H₂ gas.

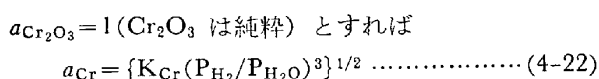
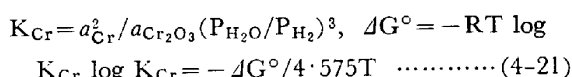
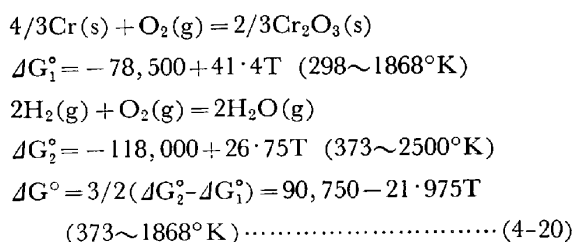
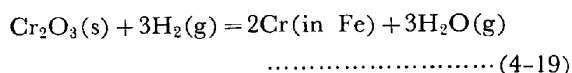
No. of specimens	12 (I)	12 (II)	12 (III)
Initial wt. of specimen (g)	3.3406	3.3406	3.3406
Cr ₂ O ₃ content of specimen (mg/g·Fe)	90	90	90
Weight loss by reduction of Cr ₂ O ₃ (mg)	5.5	3.6	19.8
Reduction temperature (°K)	1346	1297	1392
ΔG° (cal)	61171.6	62248.4	60160.8
-log K _{Cr}	9.93368	10.49048	9.44677
a _{Cr} × 10 ²	2.2871	1.2047	4.0063
Weight of Cr produced by reduction of Cr ₂ O ₃ (mg)	11.9	7.8	42.9
[%Cr] in Fe	0.387	0.254	1.380
N _{Cr} × 10 ²	0.4168	0.2735	1.486
γ _{Cr}	5.487	4.405	2.696

* Data obtained by means of X-ray micro-probe analyzer.

位置がやや FeO·Cr₂O₃ の方にずれているような peak を示す物質が生成されていることがわかった。この物質は以上の X 線回折結果から、Fe₃O₄ と Cr₂O₃ の固溶体で、FeO·(Fe, Cr)₂O₃ なる化学式で表わされる安定な spinel であろうと推察した。したがって被検試料の予備加熱処理においても、混入した Cr₂O₃ の一部が鉄粉中に含まれる鉄酸化物と結合し、上記の複合酸化物を生成することは十分考えられる。この酸化物は spinel 型で安定であるため容易に還元されない。後述の本実験結果から、最後まで還元されなかつたようである。これが初期の減量が現われなかつた理由であると考えた。

Table 5 に前述の MnO および SiO₂ の場合と同様の手順で求めた実験結果を示す。

本実験に用いた試料中の Cr₂O₃ の還元反応式は、(4-19) 式で示される。熱力学数値²⁾を用いてこの反応の ΔG°, 平衡時における K_{Cr}, a_{Cr} などの求め方を式で示せばつぎのようになる。



この還元実験においても、H₂-H₂O 混合気体の P_{H₂}/P_{H₂O} 比は前と同様に 10^{2.22} であつた。

また還元によつて生じた金属 Cr が、Fe 中に均一に固溶するものと考えて求めた Cr の平衡濃度 (wt%) を、

モル分率 N_{Cr} に換算するのに (4-23) 式を用いた。そして γ_{Cr} は (4-24) 式によつて求めた。

$$\begin{aligned} N_{\text{Cr}} &= [\% \text{Cr}] M_{\text{Fe}} / \{M_{\text{Cr}} \cdot 100 \\ &\quad + (M_{\text{Fe}} - M_{\text{Cr}}) [\% \text{Cr}]\} \quad (4-23) \end{aligned}$$

$$\gamma_{\text{Cr}} = a_{\text{Cr}} / N_{\text{Cr}} \quad (4-24)$$

上述の方法で計算し、得られた γ_{Cr} の値を Table 5 に示したが、還元温度 1392°K (1119°C) に対する値は、Y. JEANNIN らの実験結果³⁾ に比べるとよく一致している。彼らは Cr₂O₃, H₂, 固体 Fe-Cr 2 元合金中の Cr および H₂O との間の平衡実験において、平衡時における雰囲気中の P_{H₂} と P_{H₂O} の分析結果から、Fe-Cr 合金中の Cr の活量および活量係数について報告しているが、その結果によると、温度 1200°C, N_{Cr} が 2.1 × 10⁻² で γ_{Cr} は 2.33 となつている。また data の傾向は、温度が低くなる程、N_{Cr} は小さくなる程 γ_{Cr} は大きくなつていくから、この傾向を考えあわせると、本実験で得られた γ_{Cr} = 2.696 は、彼らの結果とよく一致した値であるとみることが出来る。しかし 1346°K および 1297°K に対する γ_{Cr} の値は、Y. JEANNIN らの実験結果を考慮しても大き過ぎるように考えられるので、前述の MnO および SiO₂ の場合と同様に、実験終了後の試料について、X 線マイクロアナライザーによる検討を試みた。

なお、試料 No. 12 (II) の data は、前述のように 1 度 1346°K で恒量にしてから 1297°K に温度を下げて求めたものであるが、期待した程の増量は得られなかつた。これについては、Fe 中に固溶した Cr の再酸化によつて生じた Cr₂O₃ 皮膜が、鉄粒子表面を覆つてその後の反応を妨げることと、Cr の鉄粒子表面への逆拡散は、濃度差が小さいため非常に遅くなることによつて、平衡への反応速度がきわめて遅くなつたためである。

Photo. 3 に実験終了後の試料断面の顕微鏡組織を示す。これらの断面において、matrix と oxide を通して

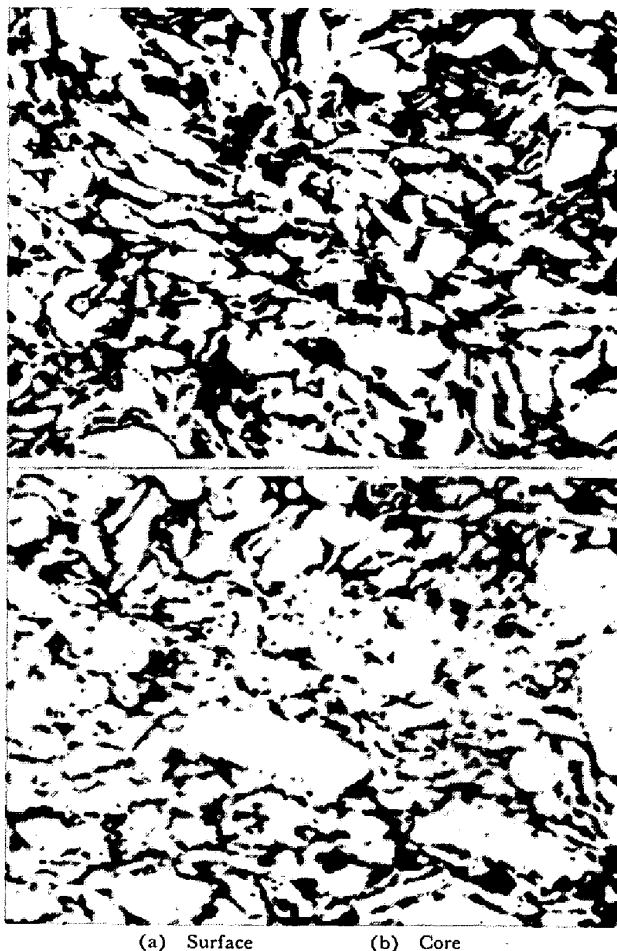


Photo. 3. Microstructure of specimen No. 12 after the reduction. ($\times 200$)

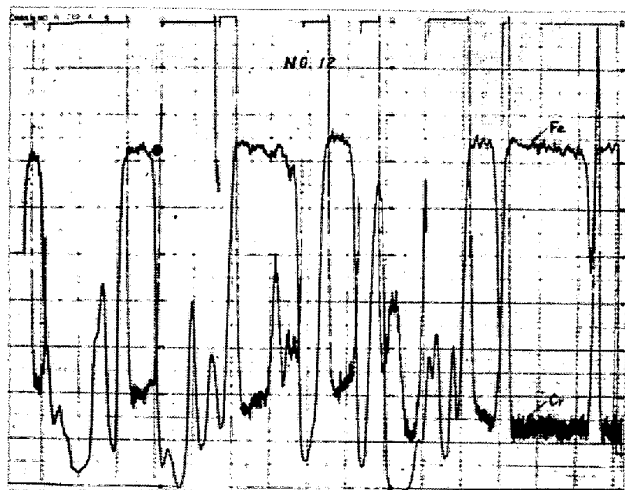


Fig. 9. X. M. A. analysis of specimen No. 12.

適当な数箇所を scanning して Fe と Cr の分析を行ない、matrix の Cr 固溶濃度の分布と oxide 中の Fe の含有量を調べた。この pattern の 1 例を Fig. 9 に示す。Fe 中の Cr の濃度分布は MnO の場合のように 30μ 以下ではほとんど均一であつたが、それ以上の部分ではやはり濃度勾配が認められた。そこで Cr_2O_3 と接し

ている付近の Cr 濃度を、Fe-Cr 2 元合金から作った検量線を用いて求めると 1.460% となつた。前記の計算値 (1.380%) より高くなつたのは Cr の濃度勾配に原因している。この濃度を近似的に平衡濃度と見なし、この実測値にもとづいたところの N_{Cr} , γ_{Cr} を計算すると、Table 5 の * 印を付した数値のようになった。

oxide 中の Fe 含有量については、定量的な分析ができなかつたが、Fig. 9 にもみられるようにほとんど含まないものとやや含有量の高いものが混在していた。含有量の高いところは前述の $\text{FeO} \cdot (\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ に相当するものと推察した。明確な判断はできないが、本実験結果から推察して還元実験の終りまで還元されなかつたようである。

なお、前述のように、この No. 12 試料は還元温度を変えて data を取つたため、No. 12(I), No. 12(II) に対しては X 線マイクロアナライザーによる検討ができなかつた。

つぎに実験終了後の試料の酸素含有量を真空溶融法によつて求めると 2.6% であつた。一方、試料中に初めに含まれている鉄酸化物は、前述のようにまったく還元されなかつたものとして、実験結果より推定される残留酸化物量から計算によつて求めた酸素含有量は 2.77% となり、分析誤差を考慮すると両者はだいたい一致する。

以上の諸検討の結果、固体 Fe-Cr 2 元合金中の Cr 活量は、Raoult の法則から正に deviate することが明らかになつた。

5. 結 言

熱天秤法によつて、固体鉄と共存する MnO , SiO_2 および Cr_2O_3 の H_2 ガスによる還元実験を行なつた結果つぎのようなことが明らかになつた。

(1) 本実験に用いた装置および方法によつて、固体鉄と共存する上記の各酸化物の被還元性について検討を試みるとともに、固体 Fe-Mn, Fe-Si, Fe-Cr 各 2 元合金の、 1100°C 付近における Mn, Si, Cr それぞれの活量を考察することができた。

(2) Mn 含有量が 1% 前後の Fe-Mn 2 元合金においては、 $1000\sim 1150^\circ\text{C}$ の温度範囲で、Mn の活量は Raoult の法則から負に deviate することが明らかになつた。

(3) 金属鉄が共存すると、 Cr_2O_3 も容易に還元される。固体鉄中に固溶した Cr の活量は Raoult の法則より正に deviate し、 1100°C , 1.5% Cr 付近の活量係数は Y. JEANNIN らの結果ときわめてよく一致した。

(4) 金属鉄が共存すると、 SiO_2 も比較的容易に還

元されることがわかった。また固体鉄中に固溶したSiの活量は、1050°C, 0.2%Si 付近では Raoult の法則より著しく負に deviate することがわかった。

しかし本実験だけでは data の数が少なく、今後、還元温度および H_2-H_2O 混合気体の P_{H_2O}/P_{H_2} 比について、さらに広範囲にわたる実験を行ない、詳細な検討を試みる予定である。

終りに、本実験の実施にあたって種々ご協力を賜った株式会社神戸製鋼所中央研究所、および同社浅田基礎研究所に、心から感謝申し上げます。

文 献

- 1) 伊佐, 岩井, 辻野: 鉄と鋼, 52 (1966) 10, p. 1610
- 2) 伊佐, 岩井, 辻野: 鉄と鋼, 53 (1967) 7, p. 870
- 3) A. K. BISWAS and G. Reginald BASHFORTH: The Physical Chemistry of Metallurgical Process, (1962), Chapman & Hall
- 4) 日本化学会編: 化学便覧(基礎編Ⅰ), (1966), 丸善, p. 559
- 5) Y. JEANNIN, C. MANNERSKANTZ and F. D. RICHARDSON: Trans. AIME, 227 (1963), p. 300
- 6) N. C. TOMBS and A. J. E. WELCH: J. Iron Steel Inst., (1952), p. 69
- 7) 岩井, 辻野, 伊佐, 青: 未発表
- 8) J. F. ELLIOTT and M. GLEISEN: Thermochemistry for Steelmaking, vol. 1, (1960), Addison-Wesley
- 9) Basic Open Hearth Steelmaking, 3rd edition, (1964), AIME, p. 678

酸素上吹転炉における酸化反応の考察*

玉本 茂**・池田隆果**・丸川雄浄**

Discussion of Oxidation Reaction in an Oxygen Top Blowing Converter

Shigeru TAMAMOTO, Takami IKEDA and Katukiyo MARUKAWA

Synopsis:

The authors investigated the mechanism of oxidizing reaction in the 160 t oxygen top blowing converter, and discussed on the difference of the mechanism of oxidizing reaction between open hearth furnace and oxygen converter. The conclusions obtained are summarized as follows;

1. The direct oxidizing reactions take place between oxygen gas and carbon, manganese and phosphorus in steel at the fire point where oxygen gas contacts directly with molten steel, and the oxidizing reactions do not take place between ferrous oxide in slag and carbon, manganese, phosphorus in steel at the interface of slag-metal.
2. The excess oxygen (ΔO) is determined by the composition of CO and CO_2 in evolution gas at fire point without by ferrous oxide in slag.
3. Phosphorus in steel is oxidized by blowing oxygen without by ferrous oxide, and ferrous oxide participates in the rephosphorization reaction which is the most important reaction at the dephosphorization.
4. The difference of desulfurization reaction between at the last blowing period of low carbon steel and at the first blowing period of high carbon steel was proved.

(Received 15 Dec., 1967)

1. 緒 言

転炉鋼の品質向上, 安定, さらには転炉吹錬の計算制御を可能にするためには, 転炉の炉内反応を詳細にわたって把握しなければならない。

従来から, 酸素上吹転炉における諸反応については, 多くの調査と実験がなされているが, まだまだ不明の事項が数多く残されている。

本報では主として, 吹錬中の溶鋼内の O , Mn , P , S およびスラグ中の (FeO) , 塩基度の挙動について示し, 炉内反応とくに酸化反応について解析し, 若干の考察を行なった。

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表
昭和42年12月15日受付

** 住友金属工業(株)和歌山製鉄所