

その鋼塊から圧延された鋼片あるいはピレットの縦疵の状況とから、縦疵の原因として問題になる表面気泡の位置や、気泡の深さと縦疵の深さとの関係およびスケールオフにともなう気泡の酸化状況などを明にして、縦疵防止のための脱酸度調節上の参考とした。結果を要約すれば、

(1) スケールオフによる表面気泡の露出のための気泡底の酸化は省略して考えても差支えない程度である。

(2) 熱塊で均熱炉に送付される一般の作業状況においては鋼片の縦疵の原因とならないためには、表面気泡は鋼塊の肌から 1mm 以内、せいぜい 2mm 以内に収るようにするか、あるいは肌から 4mm 以上、安全さを見込んで 5mm 以上奥にあるようにすべきである。

(3) 縦疵の深さは、気泡の深さ、スケールオフの厚さ、および圧延比から考えられるよりは若干深目になるようである。

(ただし鋼片の面と隅角とで、疵深さが異なるようにあることもこの一因として考えられるので、詳細は後報に

て検討の予定である。)

(4) 圧延が進めば縦疵はその深さが減少するはもちろん、その数も減少する。

本報の結果と第 I 報の結果とをあわせ考えれば、縦疵を調節すべき脱酸度が求められるわけであるが、この点については、さらに注入速度などの影響を明らかにしてから考察する予定である。

なお本研究は第 I 報で述べた諸氏の御指導、御協力による他、気泡の酸化実験は当所、製鋼研究課、森久君が担当した。(昭和 32 年 5 月寄稿)

文 献

- 1) 加藤 健: 鉄と鋼, 43 (1957) No. 10, 1104
- 2) 大黒竹司, 他: 鉄と鋼, 39 (1953) No. 9, 973
- 3) 守川喜久雄, 他: 鉄と鋼, 40 (1954) No. 3, 313
- 4) 大竹 正, 他: 製鉄研究, 211 (1955) 938
- 5) 茂木洗助: 鉄と鋼, 41 (1955) No. 3, 266
- 6) C. L. Mevette, V. E. Elliott: Trans. A.I.M.E. 176 (1948) 201

熔融鉄炭素合金の脱炭反応に関する研究 (IV)*

(水蒸気による脱炭反応について)

勝 藤 昌 伸**

STUDIES ON THE DECARBURIZATION REACTION OF MOLTEN Fe-C ALLOYS (IV)

(On the Decarburization Reaction with Water Vapour)

Yoshinobu Katsufuji

Synopsis:

The rates of carbon removal of molten Fe-C alloys containing 0.5~4% C with water vapour of H₂-H₂O, O₂-H₂O gas system were measured by flow method.

The results obtained were as follows.

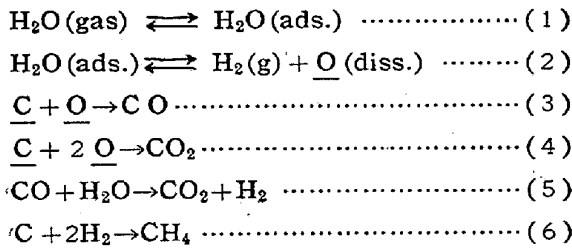
In the system of H₂-H₂O gas mixture, the rates of carbon removal were proportional to the partial pressure of water vapour between 7 and 32mmHg. The dissolved oxygen in the melt during the reaction was independent of the pressure of water vapour and in some degree higher than the equilibrium value. From these results the reaction was considered to take place on the interface. The specific rate constant was somewhat smaller than that with oxygen gas of the same pressure. The increased amounts of the carbon removal with water vapour in the addition of water vapour to oxygen gas were influenced by oxygen gas pressure. The oxidation of carbon monoxide formed to carbon dioxide in the carbon reaction with oxygen gas was remarkable, but in the presence of water vapour this oxidation almost did not take place.

* 昭和 28 年 6 月本会北海道支部講演会において一部発表, ** 北海道大学理学部無機化学教室

I. 緒 言

溶鉄に溶解する炭素の酸素ガスによる脱炭反応について、その反応機構を速度論的立場から検討した結果を既に報告した¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ 本報告では酸化性ガスとして水蒸気を用い、水素、水蒸気混合ガスおよび酸素、水蒸気混合ガスによる脱炭反応の反応速度を測定してえられた結果から、この系の脱炭反応の機構を酸素ガスの場合と比較検討した。

溶融鉄炭素合金に H₂-H₂O 混合ガスを反応せしめるときに起りうる諸反応として次式が考えられる、すなわち

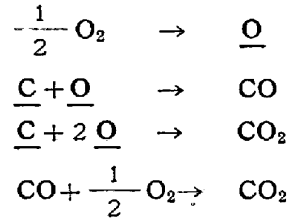


こゝで (1) 式は水蒸気の溶鉄上における吸着を表わし、(2) 式は吸着した水蒸気の溶鉄界面での溶解を表わす。(3) および (4) 式は (1), (2) 反応によつて生成する酸素原子と溶鉄に溶解する炭素との間の反応であり、(5) 式は (3) および (4) 式によつて生成した CO および CO₂ と H₂, H₂O ガス間の反応、(6) 式は溶解炭素と、共存する水素ガスとの反応を表わす、(3), (4), (6) 式の反応によつて生成するガスは H₂-H₂O 混合ガスで絶えず系外に取り出されるような条件におかれているので、いずれも正方向の反応のみを考慮すればよい。

β graphite と H₂, CH₄ 間の平衡は 2H₂ + C(β) = CH₄ であらわされるが、この反応の遊離エネルギー変化は ΔF⁰ = -21,550 + 26.16T であたえられているので、この式を用いて 1600°C における平衡恒数をもとめると K = 6.2 × 10⁻⁴ atm. となり、H₂ 1 気圧における CH₄ の平衡圧に相当する黒鉛が溶鉄に溶解すると、炭素濃度の低下とともにその活動量は減少するから⁵⁾⁶⁾、溶鉄中の炭素と平衡する CH₄ の平衡圧はさらに減少する。また E. T. Turkdogan 等⁷⁾の研究結果によると、1 気圧の H₂ と炭素濃度 2~4% の溶鉄との反応で 5~20 × 10⁻⁴ atm. CH₄ の平衡圧をうるのに 4~10 時間を要していることから CH₄ の生成速度は著しく小さい。

のとみなしてよい。したがつて (6) 式の反応速度は (3), (4), (5) 式の反応速度に比し無視し得るものと考え、CO および CO₂ の単位時間における生成量のみを測定して脱炭速度をもとめた。

O₂-H₂O 混合ガスによる反応では、酸素ガスについては次式であたえられる。



また水蒸気では前述の (1)~(6) 式が適用される。

II. 実験装置および実験方法

実験装置：実験装置の概略を Fig. 1 に示す。(A)は透明石英の反応管、(B)は高周波電気炉である。坩堝は高アルミナ質のタンマン管で、その内径は 20 mm、深さ 100 mm のもので、この中にあらかじめ熔製した所要炭素濃度の鉄炭素合金を入れ、図のごとく装置を連結する。(C)は恒温槽でこの中に 3 個の水蒸気飽和瓶が入れている。ガス溜から流した水素ガスを順次 H₂SO₄, KOH, 450°C に加熱した還元銅、CaCl₂, P₂O₅ を通して洗浄後恒温槽に入れ、所要温度の水蒸気圧に飽和せしめたものを反応管に導く、反応管と水蒸気飽和瓶の間はニクロム線で加熱して水蒸気の凝縮するのを防いだ。

実験方法：測定にあつては反応管内を十分に真空にし、H₂-H₂O 混合ガスを導入して試料を加熱溶解する。ガス流速は 150~200cc/mn に一定とした。反応によ

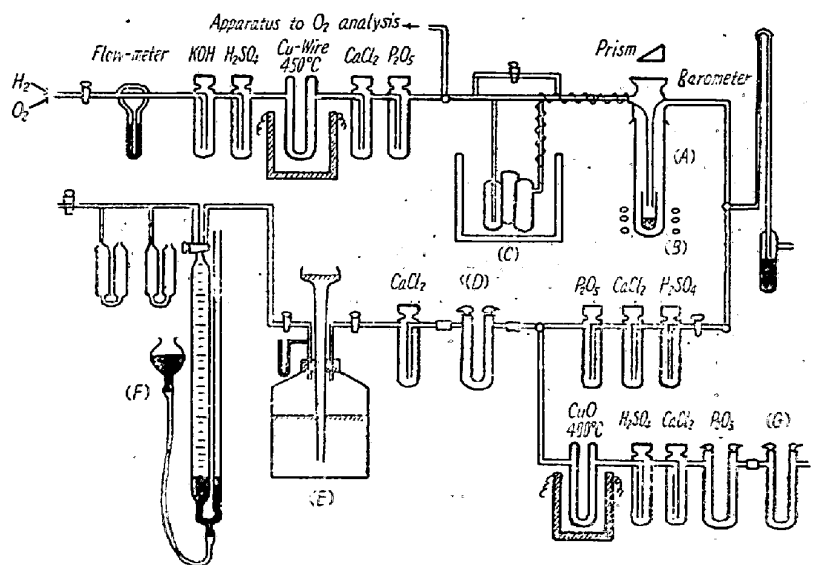


Fig. 1. Apparatus.

つて生成するガスは H_2SO_4 , $CaCl_2$, P_2O_5 を通して未反応の水蒸気を洗浄後、ソーダ石灰の入った吸収瓶 (D) で CO_2 を吸収し、さらに残余のガスを捕集瓶 (E) に捕集する。反応開始後 45 分経過したら熱源を断つて試料を急速に冷却せしめ、なお装置内に残存するガスを完全に (E) 中に捕集し、その全容量を正確に測つておく。

生成ガスの分析：捕集瓶の中のガスが均一に混合されるのをまつて、その約 100cc をガスビュレット (F) に採取しオルザット型ガス分析装置でまず O_2 をつきに CO を定量する。吸収液は O_2 はアルカリ性ピロガロール溶液を、また CO はアンモニア性塩化第一銅溶液を用いた。瓦斯ビュレットによる吸収量と捕集したガスの既知容量とから生成ガスの全容量をもとめた。 O_2 は全実験についてほとんど認められなかつた。 CO_2 は (D) に附したソーダ石灰入り U 字管を秤量してもとめた。

O_2 - H_2O 混合ガスによる反応の場合には前報¹⁾と同様の方法により、 O_2 と N_2 で所定の酸素分圧に調整したガスをガス溜にたくわえ、これを洗浄後 (C) の恒温槽を通して反応管に導く、生成ガスは H_2SO_4 , $CaCl_2$, P_2O_5 で脱水後、 CuO 触媒を通して、ソーダ石灰入り U 字管 (G) に吸収せしめ秤量し定量する。生成ガス中 CO と CO_2 を別々に定量する必要があるときには CuO の前と後にそれぞれソーダ石灰の入った U 字管をおいてまず CO_2 を CuO の前の U 字管で吸収せしめ、つぎに CuO で CO を CO_2 に酸化して同様に U 字管に吸収せしめる方法によつた。

測温にはあらかじめ純 Fe, Ni, Cu で補正した光高温計を用いた。用いた試料の重量は約 40 g である。

III. 実験結果

H_2 - H_2O 混合ガスについて：水蒸気圧 7~32 mmHg, 炭素初濃度 0.5~4% C, 反応温度 1580°C の条件下における水蒸気圧と脱炭速度との関係を Fig. 2 に示す。前述の方法によつて得られた CO と CO_2 から反応時間 45 分間に生成した CO ガスの全容量をもとめ、これを試料中の炭素濃度を表わす重量百分率に換算したものを脱炭量とし図中縦軸に示した。同図から明らかなように脱炭速度は一定炭素濃度の下では水蒸気圧にほぼ比例する。水蒸気圧をさらに高くすると、反応管上部のニクロム線で直接加熱出来ない部分に水蒸気がやや凝縮するのを認めたので実測値は図に示す水蒸気圧の範囲に限定した。

CO_2 の生成量は 0.001~0.002 g/45mn で炭素濃度

に換算して 0.0007~0.0014% C/45mn であり、炭素濃度、水蒸気圧に関係なくほぼ一定値を示す。すなわち CO_2 の生成量はきわめて少量で、生成する CO に比しほとんど無視し得る量である。このことは前述の可能な反応式中 (4) および (5) 式の反応速度は小さく、主反応は (3) 式の反応であることを示している。Fig. 2 の関係は (4) および (5) 式の副反応をほとんどともわずに (1)(2)(3) 式の反応が定量的に起つていて、気相と熔鉄界面で水蒸気の平衡が成立していることを示すものである。

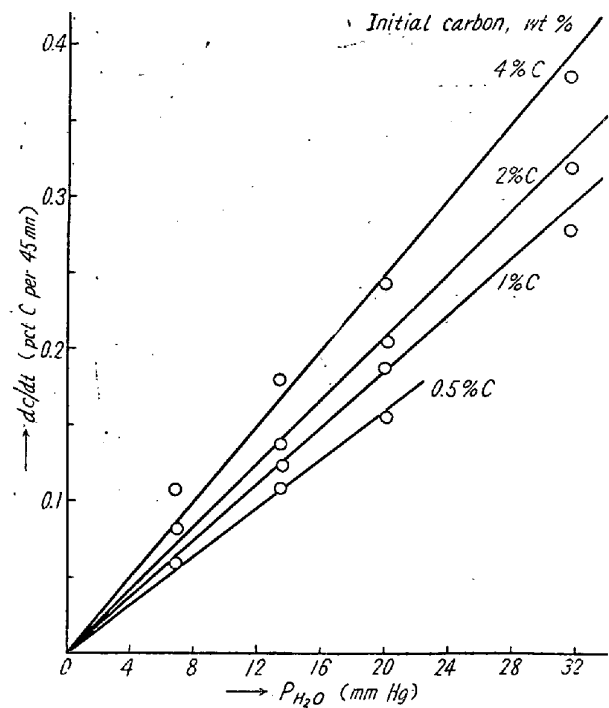


Fig. 2. Relation between rate of carbon removal and partial pressure of water vapour at 1580°C.

Fig. 2 の関係から、各炭素濃度、各水蒸気圧における速度恒数 k_0 をさきに得られた方法¹²⁾にしたがつて算出し、水蒸気圧との関係をもとめると、一定炭素濃度の下では k_0 は水蒸気圧に比例する関係が得られる。水蒸気圧 20 mmHg, 0.5, 1, 2, 4% C における k_0 をもとめると Fig. 3 に示す各点となり、炭素濃度の低下とともに k_0 は増大するが、この傾向は酸素ガスの場合とほぼ同一である。図中曲線は酸素圧 20 mmHg の酸素ガスによる k_0 の値を図示したもので、水蒸気による脱炭速度恒数は同圧の酸素による速度恒数に比してやや小さい値を示している。

脱炭過程の溶解酸素は反応管上部の側管にあらかじめ挿入してある純アルミニウム棒を磁石を用いて、反応終了と同時に熔鉄上に落下せしめ、急冷した試料中の

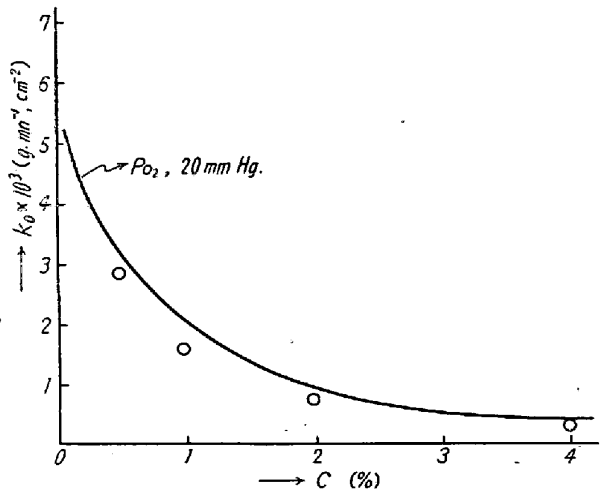


Fig. 3. Values of specific rate constant at various carbon contents under PH_2O , 20mmHg. Solid line represents specific rate constant by oxygen gas under Po_2 , 20mmHg.

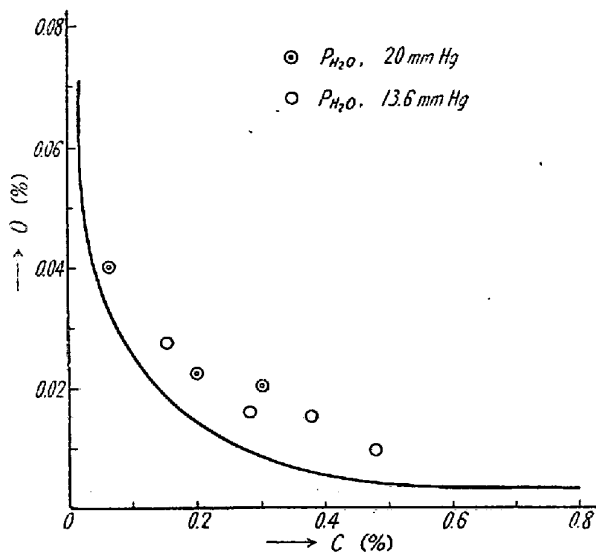


Fig. 4. Dissolved oxygen in the process of decarburization. Solid line represents Vacher-Hamilton's equilibrium values.

Al_2O_3 を定量してもとめた。Fig. 4 に示すごとく溶解酸素は水蒸気圧に無関係に Vacher-Hamilton の平衡値よりもやや大きな値である。酸素ガスの場合に溶解酸素が酸素圧に無関係に一定であることおよび両ガスとも溶解酸素量がほぼ同一の値を示すことから、水蒸気による脱炭反応の場合にも酸素ガスによる反応と同様に界面で起る反応が主反応で、熔鉄中に溶解する酸素は炭素と定常状態を保ちつゝ変化しているものと考えられる。

O_2 - H_2O 混合ガスについて：酸素圧 150mmHg の酸素ガスに所定の水蒸気を混合したガスによる脱炭速度は酸素ガスのみによる脱炭速度に比し増大する。したがつ

て水蒸気を酸素に添加したガスによる脱炭量から、同一条件で別に行つた酸素ガスのみによる脱炭量を差引いたものを水蒸気による脱炭増量とみなし、この脱炭増量を ΔC と置いてこれを縦軸にとり水蒸気圧との関係をもとめた結果が Fig. 5 である。図からわかるように脱炭速度は水蒸気の共存によつて増大するが、その増量は実測範囲の水蒸気圧では圧によつてあまり変化がなく、1% C では $0.06 \sim 0.09\% \text{C}/45\text{mn}$ 、2% C では $0.09 \sim 0.12\% \text{C}/45\text{mn}$ 、4% C では逆に減少して $0.06\% \text{C}/45\text{mn}$ 位である。

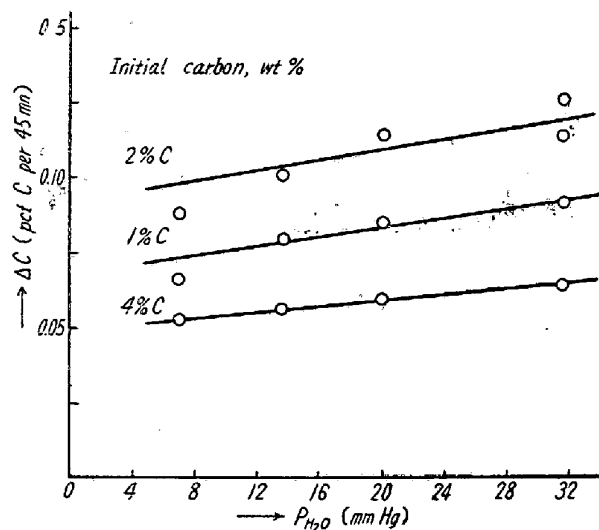


Fig. 5. The increased amounts of carbon removal with water vapour of various pressures in the addition of water vapour to oxygen gas of 150mmHg pressure.

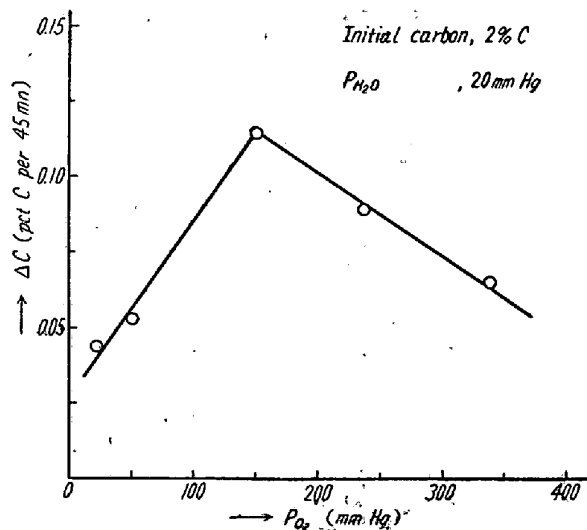


Fig. 6. The increased amounts of carbon removal with water vapour of 20mm pressure under the various oxygen pressures.

つぎに水蒸気圧を 20mmHg に一定とし、酸素圧を

20~340 mmHg に変化させたときの脱炭増量をもとめた結果が Fig. 6 である. 酸素圧が 150 mmHg から, 240 mmHg, 340 mmHg に増加するにしたがつて水蒸気圧は 20 mmHg に一定であるにかかわらず脱炭増量は減少する. また酸素圧を 20, 50 mmHg のごとく低くすると脱炭増量は 0.05% C / 45mn 位に減少する.

IV. 考 察

i) O₂-H₂O 混合ガスによる反応について: 酸素および水蒸気がそれぞれ単独に存在し反応する場合の脱炭速度式は実験結果から次式であたえられる.

酸素³⁾については

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_1 \cdot A \cdot P_{O_2}^{1/2} \cdot f[C] \dots\dots\dots (7)$$

水蒸気については

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_2 \cdot A \cdot P_{H_2O} \cdot f[C] \dots\dots\dots (8)$$

ここで k₁, k₂ はそれぞれの速度恒数, A は界面積, P_{O₂}, P_{H₂O} はそれぞれのガスの分圧, f は速度恒数の濃度依存の度合をあらわす係数で両者ほぼ等しい, 今酸素に水蒸気を添加したガスによる反応が両ガスについて独立に起るものとする, その反応速度は次式であたえられる.

$$-\frac{d[C]}{dt} = (k_1 P_{O_2} + k_2 P_{H_2O}) A f[C] \dots\dots (9)$$

しかるに Fig. 5 に示されるように O₂-H₂O 混合ガスによる脱炭増量は (9) 式が成立するものとすれば (8) 式の反応すなわち Fig. 2 に示した H₂-H₂O ガスによる脱炭量に相当すべきであるが, 実測値はこれよりも低い値を示し, かつ水蒸気圧に無関係にはほぼ一定値となつている. 両ガスを比較すると k₁ は k₂ に比し大きく, また酸素圧は水蒸気圧に比し大である. したがつて脱炭速度におよぼす酸素圧の影響が水蒸気圧に比し大

きくなるため, Fig. 5 に示すように水蒸気圧と脱炭増量の関係は H₂-H₂O 系の場合のような定量的な関係が認められなくなる. この傾向は Fig. 6 にみられるように酸素圧の増大とともにいちじるしくなる.

酸素圧が 50 mmHg の場合および 150 mmHg で 4% C の場合には前報¹⁾で示したように, 反応時間とともに速度恒数は減少する. この系に水蒸気を添加した場合に脱炭増量が少いのは, このような速度恒数の減少の影響によるものと考えられる.

ii) 生成する CO ガスの酸化について: 酸素による脱炭反応では, 生成ガス中の CO と CO₂ の割合は反応の条件に依存し, Table 1 に示すように, 酸素圧およびガス流量によつて変化する.

表中第 4 欄は 45 分間における脱炭量を示すが, ここで CO(g) は生成した CO₂ を吸収後残余の CO ガスを CuO で CO₂ に酸化し, これをソーダライムに吸収し秤量したものを CO に換算してもとめたものである. 第 5 欄は得られた CO₂ と CO の脱炭重量を試料中の C% に換算したもので, これから第 6 欄に示す CO₂ の生成率をもとめた.

Table 1 によると酸素圧 150 mmHg 以上, ガス流速 150cc/mn 以上の条件では CO₂ の生成率は約 90%, 残余は CO であるが, 酸素圧 20, 50 および 90 mmHg 流速 150cc/mn では CO₂ の生成率は酸素圧の減少とともに低下してゆく, 低圧側では CO₂ の生成率は酸素圧に比例する関係を示している. つぎに酸素圧を 150 mmHg に一定とし, 酸素ガスの流量を低くしてゆくと次第に CO₂ の生成率は減少するが, その減少の度合は生成する CO 量にほぼ比例する関係を示している. 以上の結果を満足せしめる CO₂ の生成速度, v は次式であたえられる.

$$v = k \frac{P_{O_2}}{P_{CO}}$$

Table 1. The oxidation of CO formed to CO₂ in the carbon reaction with oxygen under the several conditions.

Initial carbon content C (%)	P _{O₂} (mmHg)	Flow rate (cc/mn)	Decarburized amount (g/45mn)		Decarburized amount (%C/45mn)			Ratio of CO ₂ (%)
			CO ₂	CO	CO ₂	CO	Total	
4.2	150	150	1.469	0.096	0.999	0.103	1.102	90.65
4.2	150	50	0.673	0.328	0.464	0.356	0.821	56.51
4.2	150	30	0.228	0.288	0.154	0.307	0.461	33.50
1.0	150	150	1.044	0.104	0.712	0.112	0.824	86.41
1.0	90	150	0.633	0.157	0.433	0.169	0.602	71.92
1.0	52	150	0.301	0.176	0.205	0.188	0.393	52.11
1.0	20	150	0.086	0.223	0.059	0.239	0.298	19.79
1.0	20	150	0.065	0.283	0.044	0.303	0.347	12.68
4.2	240	150	2.005	0.153	1.353	0.162	1.515	89.30

こゝで P_{O_2} は気相における酸素の分圧, P_{CO} は一酸化炭素の分圧をあらわす。

また一方酸素による脱炭反応の速度恒数 k_0 については次式が成立する。

$$k_0 = a \sqrt{P_{O_2}}$$

以上の結果は溶解炭素と酸素ガスの反応過程として、まず最初に $\frac{1}{2}O_2 \rightarrow \underline{O}$, $\underline{C} + \underline{O} \rightarrow CO$ の反応が起り、つぎに主として CO ガスと気相の酸素との反応、すなわち $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$ の反応が気相、熔鉄界面、または反応管内の磁器などの器壁の界面で進行することを示すもので水蒸気の場合に (4) 式の反応がきわめて少いことからわかるように、 $\underline{C} + 2\underline{O} \rightarrow CO_2$ の反応は酸素の場合にも僅少であると考えられる。

これに対して水蒸気では、 H_2-H_2O 混合ガスの場合には、前述のごとく $H_2O \rightarrow H_2 + \underline{O}$, $\underline{C} + \underline{O} \rightarrow CO$ の反応が大部分で $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ の反応はほとんど無視し得る。また O_2-H_2O 混合ガスの場合には CO_2 の生成率は上述の酸素のみの場合とほとんどかわらない結果をえたが、これは水蒸気分圧が CO に比して低いことおよび主として (5) 式の平衡⁹⁾ が反応温度でいちじるしく CO 側に移行することによるものと考えられる。

V. 結 言

水蒸気による脱炭反応の速度を水素、水蒸気、および酸素、水蒸気混合ガスによつて測定し、水蒸気の反応に与る過程を明らかにしてつぎの結果をえた。

脱炭速度は水蒸気圧 7~32 mmHg 内で、その圧力に

比例する、

酸素ガスの場合と同様に、脱炭過程に溶解する酸素は水蒸気圧に無関係に平衡値よりもやや高い値を示す。

以上のことから水蒸気による脱炭反応は界面反応が主反応であるとみなされる。

水蒸気による脱炭速度恒数は同圧の酸素による速度恒数に比しやや小さいが、速度恒数の炭素濃度による変化の傾向は酸素の場合とほぼ同一である。

酸素ガスに水蒸気を添加した場合の水蒸気による脱炭増量は主として酸素圧によつて影響をうける。

酸素ガスによる脱炭反応では反応によつて生成する CO ガスの気相酸素による CO_2 への酸化がいちじるしいが、水蒸気ではこの酸化がほとんど起らない。

終りに臨みご指導ご鞭撻頂いた丹羽教授に感謝の意を表す。(昭和 32 年 4 月寄稿)

文 献

- 1) 勝藤, 丹羽: 鉄と鋼, **40** (1954) 973
- 2) 勝藤, 丹羽: 鉄と鋼, **41** (1955) 412
- 3) 勝藤, 丹羽: 鉄と鋼, **41** (1955) 500
- 4) 丹羽, 勝藤: 日本金属学会誌, **17** (1953) 271
- 5) F. D. Richardson: J. Iron Steel Inst., **175** (1953) 33
- 6) 三本木, 大谷: 鉄と鋼, **39** (1953) 483
- 7) F. D. Richardson and W. E. Dennis: Trans. Faraday Soc., **49** (1953) 171
- 8) E. T. Turkdogan, L. E. Leake and C. R. Masson: Acta Metallurgica, **4** (1956) No. 4
- 9) M. N. Dasteer and J. Chipman: Trans. A.I.M.E., **185** (1949) 444