

脱炭速度におよぼす熔鋼炭素濃度、気相酸素濃度の影響*

(脱炭反応の速度論的研究—III)

藤 井 毅 彦**

Effect of Carbon in Molten Steel and Gaseous Oxygen on the Rate of Decarbonization.

(Kinetics of decarbonization in molten steel—III)

Takehiko Fujii

Synopsis:

To study the kinetics of decarbonization in molten steel precisely, a high-frequency induction furnace in which atmosphere could be controlled during experiments was made in a laboratory, and the effect of carbon in molten steel and gaseous oxygen on the rate of decarbonization in molten steel was studied. In this experiments, 1.4 kg of electrolytic iron was melted in a pure MgO crucible under flow of 100% argon gas, and after adding appropriate amount of carbon to molten iron, the concentration of gaseous oxygen in flowing argon gas was appropriately controlled constantly at 0, 2, 5, 6, 8, 10, 13, 16 and 20%. Then the rate of decarbonization between 0~0.80%C was measured by sampling from molten steel every 15 minutes at 1600°C under flow of gas, oxygen concentration of which was constant. The following results were obtained.

(1) The constant rate of decarbonization was recognized, also when atmosphere was 100% argon. This reaction of decarbonization caused by reaction of the C in molten steel with the crucible wall (MgO).

(2) $\underline{C} > 0.15\%$; when the concentration of gaseous oxygen was constant, the rate of decarbonization (this rate was a difference between the total rate of decarbonization which was measured and the rate of decarbonization by the crucible wall (MgO). The following rates were the same.) was constant in spite of the concentration of carbon in molten steel.

(3) $\underline{C} < 0.15\%$; the rate of decarbonization dropped rapidly and approached zero. This tendency was similar to the case of open hearth furnaces.

(4) When the concentration of gaseous oxygen increased from 0% to 10%, the rate of decarbonization increased gradually. But since it was more than 10%, the rate became approximately constant, and the oxide-film was recognized on free surface of molten steel when concentration of C became under 0.15%.

(5) In this experiments, C—O relation was under the Vacher & Hamilton's curve, and concentration of O increased rapidly when the concentration of C became under 0.15%.

I. 緒 言

前報¹⁾において塩基性平炉の脱炭速度を測定し、脱炭速度は従来考えられていたように簡単には $\underline{C} \times \Delta \underline{O}$ により決定されないことを明らかにした。しかし現場の塩基性平炉では脱炭反応以外の種々の化学反応が同時に進行し、熔鋼温度も時間とともに変化し、CO 気泡発生に対する炉床の条件も精錬により異なるので、脱炭反応の機構を正確に究明することは不可能である。したがって実験室において種々の条件を一定にして実験を行なうため

に高周波熔解炉を組み立て、熔鋼炭素濃度、気相酸素濃度の脱炭速度におよぼす影響を検討した。その結果につき報告する。

ただし平炉の場合と異なり、本実験では鋼滓は存在しない。

II. 実 験 装 置

* 昭和32年4月本会講演大会にて発表

** 住友金属工業、和歌山製造所、研究試験課

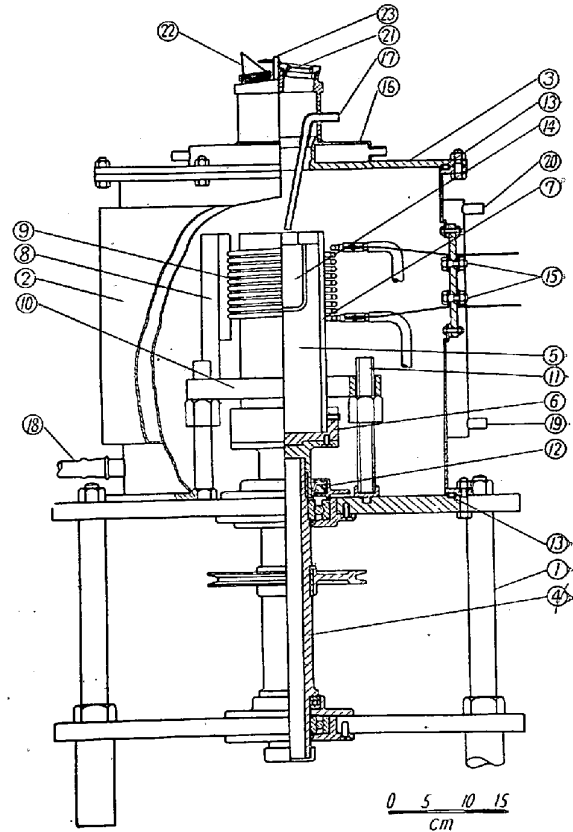
1. 高周波熔解炉

この高周波熔解炉は，熔解の際気相を調節するために要所にパッキングを使用した鉄製円筒（550mmφ×500mm）内で熔解を行なうものである。熔解重量は1.4kgであり，塩基性平炉と同じ炉床条件にするために，純マグネシア製の坩堝を使用した。熔鋼中の炭素濃度は電解鉄に炭素を加えることにより変え，酸素の供給量はアルゴン中の酸素濃度を変えることにより調節した。ただ脱炭速度を測定するためには，2～3時間にわたって連続して試料を採取しなければならないので，1550～1650°Cの高温で長時間の熔解に耐え得るように特別の工夫を加えた。また熔解中に 170, 340回/mn の回転*1をあたえて脱炭速度を測定し得るようになってい

る。炉の詳細は Fig. 1 に示す通りである。高周波発振装置（真空管式，10kW，誘導加熱式，国際電気製）よりの電力は，銅板によりマイカレックス板に取り付けられた銅製ターミナル（15）を通して，コイル（9）の両端に導かれている。コイル（外径 138mmφ，内径 120mmφ，10 turn）はマイカレックス板製コイル止め（8）で支持され，コイル止めはさらにベークライト板およびリング（10）で支持され，リングはベークライト製のネジで底部の鉄板に固定されている。

坩堝（14）は純マグネシア坩堝（外径 70mmφ，内径 60mmφ，高さ 100mm）で，それを不透明石英管（7）（外径 112mmφ，内径 95mmφ，高さ 310mm）の中に入れ，純マグネシア粉末でライニングする。その不透明石英管をベークライト製止め（6）に固定し，この止めをさらに鉄製の回転軸に固定する。回転軸は上下の支持鉄板にベアリングで固定され，さらに下の鉄板には上下方向のベアリングが取付けてある。そしてその鉄板の間にプーリーを置き，モーターよりの回転を伝える。

この炉は雰囲気調節しながら熔解することができるようになってい



No.	Part Names
23	Shutter
22	Prism for temp. measurement
21	Sight and sampling hole
20	Water outlet for shell cooling
19	Water inlet for shell cooling
18	Gas outlet
17	Gas inlet
16	Water jacket
15	Power joint
14	MgO crucible
13	"O" ring for gas tight
12	Oil seal for gas tight
11	Bakelite support
10	Bakelite ring
9	Induction coil
8	Coil supporter
7	Silica tube
6	Bakelite disc
5	Magnesia powder
4	Driving steel shaft
3	Steel canopy
2	Gas-tight steel shell
1	Steel frame

Fig. 1. 10 kW high-frequency induction furnace.

る。雰囲気調節用のアルゴンおよび酸素は上部の孔(17)から入り，下部の孔(18)から出る。炉の上部には試料採取および温度測定を行なうために(21)(22)の孔を設け，鉄製円筒の外部は冷却水(19)(20)で冷却され，上部もさらに冷却(16)されている。

2. 坩堝

使用した坩堝は外径 70mmφ×内径 60mmφ×高さ 100mm の純マグネシア坩堝であり，つぎのような分析値を有するものである。

*1 回転熔解炉はもともと鋼滓と熔鉄の間の反応を研究するために用いられたもので，回転をあてることにより鋼滓が中心に集り，耐火物と全然接触しないから，坩堝材の鋼滓中への混入を防ぎながら熔解を行うことができるものである。この方法は Barrett, Holbrook & Wood²⁾により始められ，Taylor と Chipman³⁾はこの装置で熔鉄と平衡する塩基性，酸性鋼滓の酸化鉄の activity を計算している。

SiO ₂	0.70~0.80%
MgO	97.5~98.5%
CaO	0.8~1.8%
Fe(I+II)	0.05~0.10%

なお坩堝内面の粗度により脱炭速度が異なるので、坩堝材の成分は同一にし、坩堝の焼成温度も一定にした。しかもこの実験に使用した坩堝は全部同一時期に製作したものである。

この純マグネシア坩堝を外径 112mmφ、内径87mmφ、高さ 132mm の鉄製円筒中に入れ、周囲を純マグネシア粉末 (40mesh のものと 7mesh のものを 7:3 の割合に混合、それに水硝子——水 100cc に対して約 20cc——を少量混入し、握つて砕けない程度にしたもの) でライニングし、鉄製円筒をつけたままで坩堝内に電熱線を入れ、あらかじめ乾燥する。つぎに鉄製円筒をはずして 850°C × 1h 加熱する。この加熱した坩堝を不透明石英管内に入れ、隙間を 40 mesh の純マグネシア粉末で軽くつめる。そして坩堝内で試料を溶解する。このような操作をほどこしたのは、この高周波発振装置は真空管式であるので周波数がきわめて高く、溶解前に試料間に高温の火花が発生して坩堝がこわれ易く、また一度坩堝が破損して熔鋼が流出すると、コイルとの間に高温の火花が発生するからである。また純マグネシアライニングと不透明石英管の間にゆるく純マグネシア粉末をつめるようにしたのは、試料を加熱する際 400~600°C 位に達すると内部の純マグネシアの膨脹のために不透明石英管がしばしば割れるのを防止するためである。

3. 温度の測定

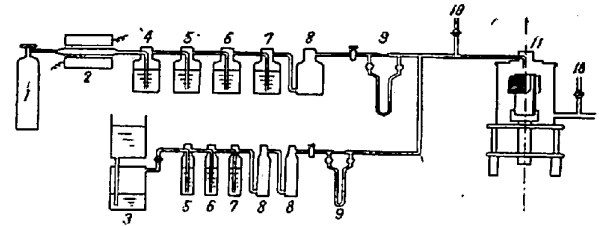
温度の測定は上部の孔(石英硝子)より光高温計(千野製)で行なつたが、しばしば熱電対温度記録計(光電管使用、大倉製)と比較して正確を期した。

4. 試料採取

試料の採取は下端を封じた内径 8mmφ の不透明石英管で行なつた。すなわち下端から 30mm 上に小孔を開け、その下部に Al の細線を入れ、石英管の先を熔鋼中につけ、孔から管の内部へ熔鋼が流入するようにした。なお試料採取に際しては鉄製円筒内へ石英管を入れねばならず、その間に空気が侵入する可能性があるため、石英管を入れる孔はできるだけ小さくし、また鉄製円筒内の気相の圧力は大気圧より少し高くして空気の侵入を防いだ。

5. 気相の調節

Fig. 2 に示すように工業用のアルゴンガスを酸化銅炉ピロガール、重クロム酸カリ、苛性カリ、濃硫酸、五酸



1. Argon gas.
2. CuO furnace.
3. Oxygen tank.
4. 60% KOH sol. + 20% C₆H₃(OH)₃ sol.
5. Conc. H₂SO₄ + K₂Cr₂O₇
6. 60% KOH solution.
7. Conc. H₂SO₄
8. P₂O₅ and CaCl₂.
9. Flow meter.
10. To Orsat gas analysis apparatus.
11. Reaction furnace.

Fig. 2. Apparatus of experiment.

化磷、塩化カルシウムを通して乾燥ならびに洗滌を行ない、流量計をへて反応炉へ吹き込む。また酸素は工業用酸素を酸素溜に貯蔵し、重クロム酸カリ、苛性カリ、濃硫酸、五酸化磷、塩化カルシウムを通して流量計をへてアルゴンガスと混合し、反応炉へ吹き込む。ガスの分析はオルザットガス分析装置を使用し、反応炉の前と後で行ない、気相の調節には正確を期した。

III. 実験方法

電解鉄 1.4 kg を酸化を防ぐためにアルゴンを通して加熱溶解し、それに適量の加炭を行なつた後、アルゴン気流中に酸素を所定の速度で混入して炉内を所定の気相に調節した。そして熔鋼温度を 1600°C に一定に保ち、15分毎に試料を採取し、約 3 時間の実験を行なつた。このようにして熔鋼の炭素濃度 0.80~0% の間の脱炭速度を酸素 0~20% の範囲の一定気相中で測定することより、熔鋼炭素濃度、気相酸素濃度の脱炭速度におよぼす影響をしらべた。

実験に使用した電解鉄の成分は Table 1 の通りである。

Table 1. Composition of electrolytic iron.

Elements	C%	Si%	Mn%	P%
Electrolytic iron	0.01	0.01	tr	tr
Elements	S%	Cu%	Cr%	O%
Electrolytic iron	0.005	0.01	tr	0.129

電解鉄自身の酸素濃度は高いが、溶解中に加炭を行なうので、第 1 回の試料採取時には C—O 平衡値にほぼ近い値を示している。

気相にはアルゴン + 酸素を用いたが、この混合ガスの

流速は常に 1l/mn に保持し、脱炭速度におよぼす流速の影響を一定にした。なお気相に窒素を使用すると、窒素は熔鋼に対して溶解度を有するので、試料採取時に気泡が生じ、酸素分析が不可能になるのでアルゴンを使用した。ただしアルゴン 100% の場合は高周波のために鉄製円筒内に放電を起し、溶解が不可能になるので 1~2% の窒素を混入した。

熔鋼温度は実験中 1600°C の一定温度に保つた。ただ気相の酸素濃度が 10% 以下の場合には熔鋼表面には酸化膜は現われず、光高温計の温度の測定は正確であるが、それ以上になると溶解中に表面に酸化膜が生ずる時期があるので、その時にはあらかじめ測定しておいた高周波出力と温度との関係曲線をもとにして、高周波の出力だけを目安にして温度を調節した。

なお採取した試料の炭素の分析は燃焼法で、酸素の分析は真空熔融法で行なつた。

IV. 実験結果

1. 実験結果

気相の酸素濃度がそれぞれ 0, 2, 5, 6, 8, 10, 13, 16, 20% の場合の実験 (熔鋼温度はいずれも 1600°C) の結果は Fig. 3~6 に示す通りである。気相の酸素濃度が一定の場合には、全炭素量は時間とともに直線的に減少し、しかもその直線の傾斜には再現性がある。これは脱炭反応は気相酸素濃度が

一定の場合には、熔鋼炭素濃度にかかわらず、一定速度で進行することを示している。この脱炭速度は気相酸素濃度とともに 10% (Fig. 3~Fig. 5) まで増加するが、Fig. 6 に示すように約 10% でほぼ一定値に達する。そしてこの場合には実験末期になり炭素濃度が減少すると熔鋼表面に酸化膜と思われるものが浮上するのが認められ

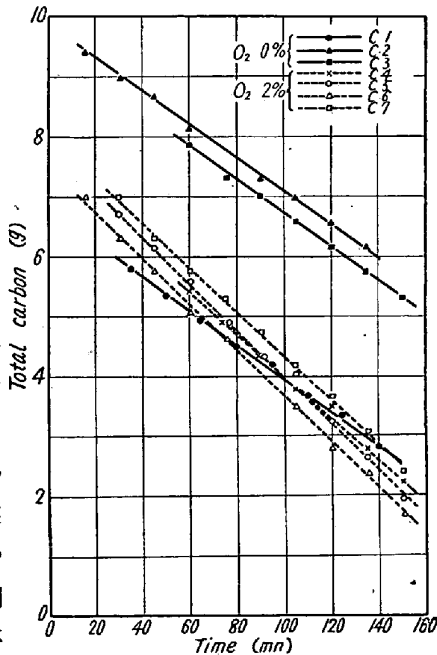


Fig. 3. Carbon removal vs. time in a high-frequency induction furnace.
1600°C Argon 100%, Oxygen 0%
" " 98%, " 2%

る。

以上の現象が認められるのはいずれの実験においても熔鋼中の炭素濃度が 0.15% 以上の場合であり、0.15% 以下に減少すると事情は異なる。すなわち Fig. 5, 6 に示すように、熔鋼炭素濃度が 0.15% 以下になると、急速に脱炭速度は落ちて零に近づく。

2. 脱炭速度の計算方法

脱炭速度は第 2 報において塩基性平炉の脱炭速度を計算したように、単位時間当りの炭素量の減少をパーセントであらわすのがふつうであるが、種々の反応容器中で行なわれ、また熔鋼の量が異なる場合の反応速度を比較する場合にはこれは不適當である。それに対して全炭素含有量 g の減少量で脱炭速度をあらわした方が絶対的な速度をあらわしうるわけである。よつて第 3 報以下の脱炭速度は全部、全炭素含有量 g の単位時間当りの減少量であらわした。ただ本実験の溶解重量は 1400 g に一定してあるので、これから $-dc/dt$ (%/mn) は

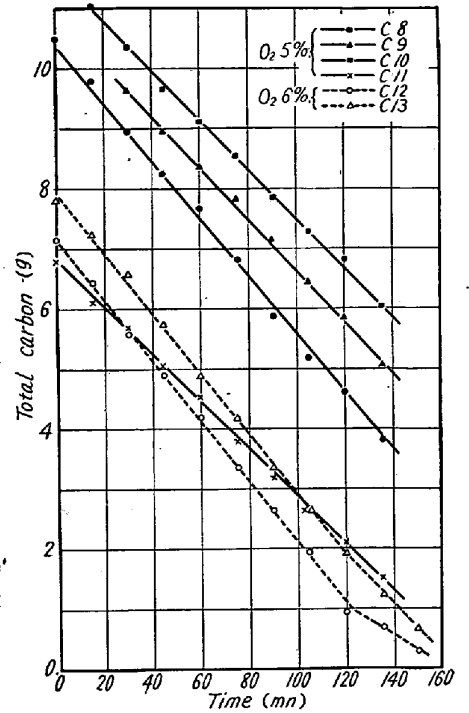


Fig. 4. Carbon removal vs. time in a high-frequency induction furnace.

1600°C Argon 95%, Oxygen 5%
" " 94%, " 6%

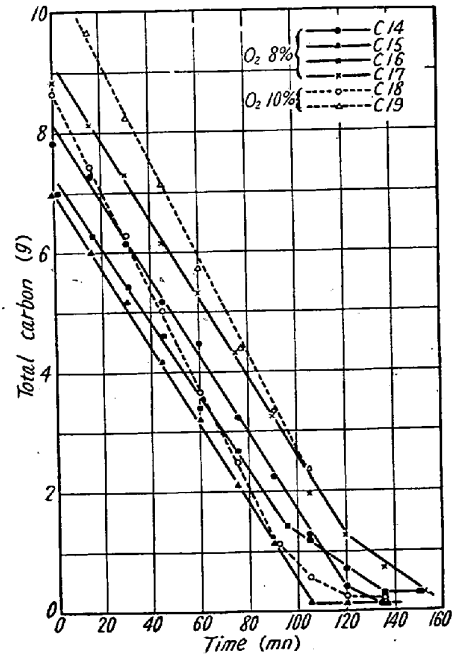


Fig. 5. Carbon removal vs. time in a high-frequency induction furnace.

1600°C Argon 92%, Oxygen 8%
" " 90%, " 10%

直ちに計算できる。

つぎに脱炭速度を計算するにあたり問題になるのは気相中に酸素が全然存在しない場合でも、Fig. 3のように一定速度で脱炭反応が進行することである。これは気相がアルゴンで、しかも実験中流れているためにつぎの計算に示すように P_{CO} が減少し、坩堝材の MgO が C により還元されるためと考えられる。(坩堝材の Al_2O_3 との反応に関しては Parlee Seagle と Schuhmann⁴⁾ の論文に述べられている。)

すなわち MgO と熔鋼中炭素との反応は次式で示される。

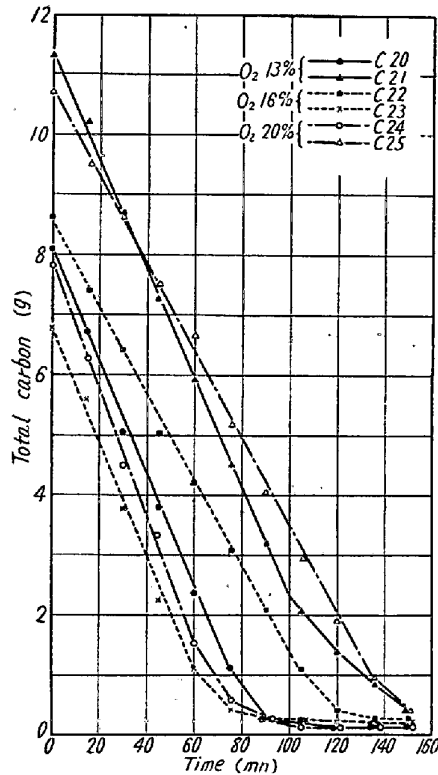
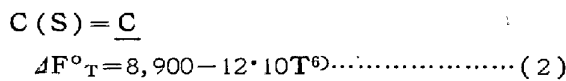
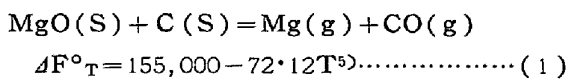


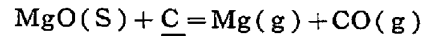
Fig. 6. Carbon removal vs. time in a high-frequency induction furnace.

1600°C Argon 87%, Oxygen 13%
 " " 84%, " 16%
 " " 80%, " 20%

Table 2. Total rate of decarbonization in a high-frequency induction furnace.

C%	-dc/dt g/mn. × 10 ⁻⁴																
	A 100%				A 98% O ₂ 2%					A 95% O ₂ 5%				A 94% O ₂ 6%			
	C1	C2	C3	average	C4	C5	C6	C7	average	C8	C9	C10	C11	average	C12	C13	average
0.80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	487	448	420	—	546	—	—	—
0.60	—	275	—	275	—	—	—	—	—	487	448	420	—	457	504	504	504
0.50	—	275	281	278	—	392	—	392	392	487	448	420	406	441	504	504	504
0.40	268	275	281	274	364	392	364	392	378	487	448	420	406	441	504	504	504
0.30	268	—	—	268	364	392	364	392	378	487	448	—	406	448	504	504	504
0.25	268	—	—	268	364	392	364	392	378	487	—	—	406	448	504	504	504
0.20	268	—	—	268	364	392	364	392	378	—	—	—	406	392	504	504	504
0.15	—	—	—	—	364	392	364	392	378	—	—	—	406	392	504	504	504
0.10	—	—	—	—	—	—	364	—	364	—	—	—	406	392	504	504	504
0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	252	364	308

したがって



$$\Delta F^\circ_T = 146,000 - 60 \cdot 15T \dots \dots \dots (3)$$

$$\log K = -31,927/T + 13 \cdot 14 \dots \dots \dots (4)$$

(4) 式より計算すると

$$C: 0.01\% \quad P_{Mg} \cdot P_{CO} = 0.000001 \text{ atm}$$

$$= 7.6 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$$

$$C: 0.10\% \quad P_{Mg} \cdot P_{CO} = 0.00001 \text{ atm.}$$

$$= 76.0 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$$

$$C: 0.50\% \quad P_{Mg} \cdot P_{CO} = 0.00005 \text{ atm.}$$

$$= 380.0 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$$

したがって気相中に酸素のある場合の実験結果より計算した脱炭速度 (Table 2) には、坩堝壁との反応による脱炭速度が加わっており、しかもこの脱炭速度は気相中の酸素の有無にかかわらず一定 (平均値: 0.0274 g/mn) であるから*2、この一定値を差引いて壁の影響のない脱炭速度を計算すると Table 3 の通りである。なお今後は実験結果より計算した脱炭速度を全脱炭速度 (total rate of decarbonization)、この全脱炭速度より坩堝壁との反応による脱炭速度を差引いたものを気相酸素との反応による脱炭速度 (rate of decarbonization by gaseous oxygen) と表わすことにする。

3. 脱炭速度と熔鋼炭素濃度、気相酸素濃度との関係。

以上のようにして計算した気相酸素との反応による脱炭速度の平均値と熔鋼炭素濃度との関係は Fig. 7 の通りである。脱炭速度のばらつきの範囲も図中に示してある。つぎに気相酸素の分圧 P_{O_2} との関係は Fig. 8 のよ

*2 後述の Fig. 10 でも明らかな通り、気相の酸素の濃度が零でも、また増加しても熔鋼中の酸素の濃度は $C > 0.15\%$ の場合には変化しないから、坩堝の MgO と C の反応量は同じであると考えた。

Table 3. Rate of decarbonization by gaseous oxygen in a high-frequency induction furnace.

Carbon %	Temp. °C	Atmosphere			-dc/dt g/mn. × 10 ⁻⁴
		Argon %	Oxygen %	P _{O₂} mmHg	
0.40	1600	100	0	0	0
0.40	1600	98	2	15.2	104
0.40	1600	95	5	38.0	132
0.40	1600	94	6	45.6	230
0.40	1600	92	8	60.8	367
0.40	1600	90	10	76.0	545
0.40	1600	87	13	98.8	568
0.40	1600	84	16	121.6	561
0.40	1600	80	20	152.0	608

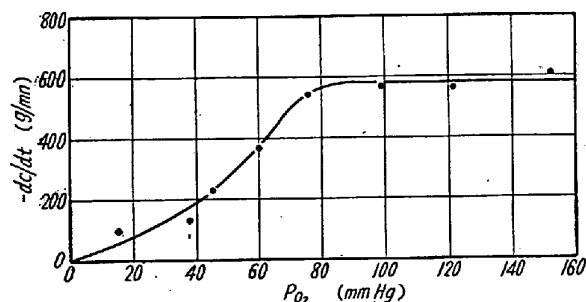


Fig. 8. Rate of decarbonization by gaseous oxygen vs. oxygen contents of gas in a high-frequency induction furnace. 1600°C, carbon: 0.40%.

うであり，さらに以上の結果をもとにして C-O --dc/dt の三元図に書くと Fig. 9 の通りである。すなわち気相酸素濃度が一定ならば，熔鋼炭素濃度が 0.15% 以上の場合は脱炭速度は一定である。しかし熔鋼炭素濃度が 0.15% 以下になると，脱炭速度は急速に落ちて零に近づく。つぎに気相酸素濃度が増加すると脱炭速度は増大する。しかし分圧 76 mmHg (酸素量 10%) 以上に増加しても脱炭速度は最早増大しない。そして実験が進行して熔鋼中の炭素濃度が減少すると，熔鋼表面に酸化膜と

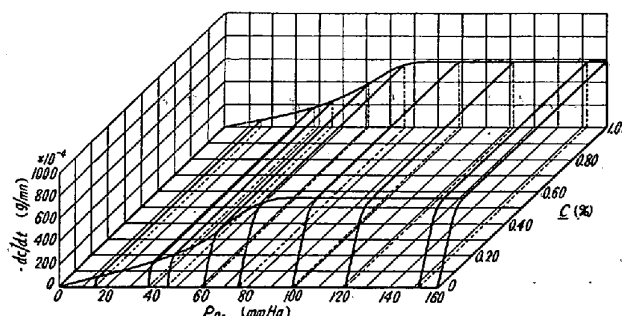


Fig. 9. C-O --dc/dt diagram. 1600°C.

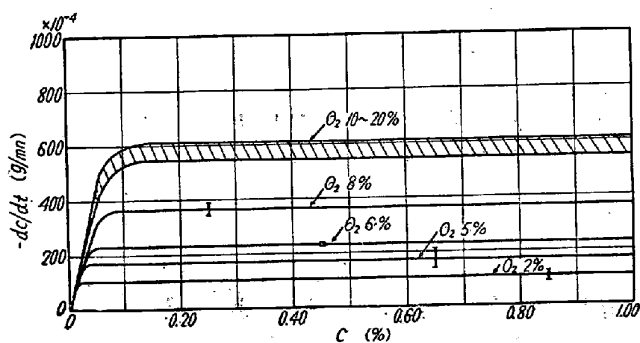


Fig. 7. Rate of decarbonization by gaseous oxygen vs. C in a high-frequency induction furnace. 1600°C oxygen 0~20%.

思われるものが浮び上るのが認められる。Fig. 10 は本実験の溶解中の C-O の関係である。 C-O 曲線はいずれも CO=1atm の平衡曲線より下にずれているが，これは雰囲気ガスが絶えず流れており，また熔鋼は高周波により充分攪拌されているから P_{CO} が 1 気圧よりも遙かに低いからである。

V. 結 言

脱炭反応の機構を正確に究明するために，実験室において組み立てた高周波熔解炉を用いて脱炭反応の実験を行なった。そして熔鋼炭素濃度，気相酸素濃度の脱炭速

1,600°C

A 92% O ₂ 8%					A 90% O ₂ 10%			A 87% O ₂ 13%			A 84% O ₂ 16%			A 80% O ₂ 20%		
C14	C15	C16	C17	average	C18	C19	average	C20	C21	average	C22	C23	average	C24	C25	average
—	—	—	—	—	—	—	—	—	775	—	—	—	—	—	728	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	775	—	—	—	—	—	728	—
—	—	—	658	—	798	840	819	—	775	842	—	—	—	—	728	—
644	644	616	658	641	798	840	819	910	775	842	714	966	835	1037	728	882
644	644	616	658	641	798	840	819	910	775	842	714	966	835	1037	728	882
644	644	616	658	641	798	840	819	910	775	842	714	966	835	1037	728	882
644	644	616	658	641	798	840	819	910	775	842	714	966	835	1037	728	882
644	644	616	658	641	798	840	819	910	775	842	714	966	835	1037	728	882
644	644	616	658	641	798	840	819	910	775	842	714	966	835	1037	728	882
644	644	616	658	641	798	840	819	910	775	842	714	966	835	1037	728	882
644	644	280	336	476	504	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

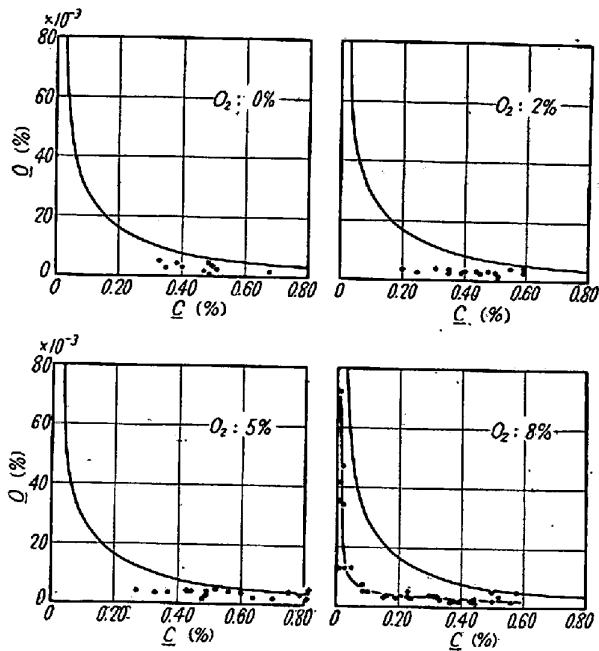


Fig. 10. $C-O$ relation in a high-frequency induction furnace. 1600°C .

度におよぼす影響をしらべた結果つぎのことが判明した。

1) 熔鋼炭素濃度が約 0.15% 以上の場合は、気相の酸素濃度が一定ならば、脱炭速度は炭素濃度にかかわらず一定である。

2) 熔鋼炭素濃度が約 0.15% 以下に減少すると、脱炭速度は急速に落ちて零に近づく、これは平炉の場合と傾向が似ている。

3) 気相の酸素濃度が増加すると、それにつれて脱炭速度は大きくなる。しかし 10% 以上になると最早増加せず、ほぼ一定になる。そして炭素濃度が約 0.15% 以下に減少すると、熔鋼表面に酸化膜と思われるものが認められる。

4) 脱炭反応が進行している場合の $C-O$ 曲線は、

CO 1 気圧下の $C-O$ 平衡曲線より下にずれているが、これは平炉と逆である。 $C > 0.15\%$ の場合の熔鋼酸素濃度は気相中の酸素濃度によつて変らない。また $C < 0.15\%$ になると熔鋼酸素濃度は上昇する。これは平炉と似ている。

なおこれら諸現象の総合的考察は最後の報告にまとめて行なうことにする。

本論文は著者が昭和 23 年 4 月住友金属工業株式会社に奉職して以来現在にいたるまで長きにわたり、賜つた恩師京都大学理学部教授理学博士佐々木申二先生の絶えざる御指導と御鞭撻によつて成つたものであります。ここに謹んで満腔の謝意を表する次第であります。

本実験の遂行にあたりましては住友金属工業株式会社和歌山製造所小田助男所長、高椋正雄技術部長、工学博士下川義雄研究試験課長の絶えざる御指導と御激励をいただきました厚く御礼を申し上げる次第であります。

最後に熱心に実験に従事された研究試験課浦知、淡路浩司両君に感謝の意を表する次第であります。

(昭和 34 年 7 月寄稿)

文 献

- 1) 藤井毅彦: 鉄と鋼, 45 (1959) 1135
- 2) Barrett, Holbrook & Wood: Trans. A.I.M.E. 135 (1937) 73
- 3) C. R. Taylor & Chipman: Trans. A.I.M.E. 154 (1943) 228
- 4) N. A. Parlee, S. R. Seagle & R. Schuhmann: Transactions of the Metallurgical Society of A.I.M.E. 212 (1958) 132
- 5) 日本金属学会, 新制金属講座, 製錬篇, 非鉄金属製錬 p. 80
- 6) Basic Open Hearth Steel Making, A.I.M.E (1951) 646