

論 文

H₂O-Ar ガスによる溶鉄の脱炭反応について*

(ガス溶鉄間反応の速度論的研究—III)

伊藤 公 允**・佐野 幸 吉***

On the Rate of Decarburization of Molten Iron with H₂O-Ar Atmosphere.

(Studies on the kinetics of gas-molten iron reactions—III)

Koin ITO and Kokichi SANO

Synopsis:

In the early paper of this series, the authors gave the rate equation for the dissolution of oxygen from H₂O-Ar atmosphere into molten iron, assuming that a gaseous diffusion layer exists above the gas-molten iron interface as well as metal phase-diffusion layer generally supposed. Here, as an example of gas-molten iron reactions, the authors measured the decarburization of molten Fe-C alloy with H₂O-Ar atmosphere and tried to apply the previous result under a similar assumption to this reaction. Modifying the rate equation in previous paper for the present reaction, we obtain

$$-d\%C/dt = 1200D_m F P_{H_2O} / V \rho \delta_G \dots \dots \dots (7)$$

which holds until an oxide film appears on the surface of molten iron.

In the same range, experimental data showed that the rate of decarburization is independent of the carbon concentration in liquid iron and that Eq. 7 is in good agreement with the results. Activation energy of this reaction was found to be 5.5 ± 3 kcal/mole. On the other hand, the activation energy of diffusion coefficient, D_m , is 1.8 kcal/mole and that of $1/\delta_G$ is supposed to be about 1 kcal/mole on the basis of the kinetic theory of gas molecules and hydrodynamics. Accordingly, the activation energy of this reaction calculated from Eq. 7 is expected to become only several kcal/mole, and this value agreed approximately with experimental results. Several investigators have found some larger values for the activation energy of decarburization reaction with atmospheres. However, if any suitable corrections for the rate of decarburization with crucibles were done, the values would become smaller ones of the same order as the present result.

(Received 5 Nov. 1963)

I. 緒 言

著者らはこれまでに H₂O-Ar ガスおよび H₂O-H₂-Ar ガスから溶鉄への酸素溶解反応を例としてガス・溶鉄間反応速度の解析を報告した¹⁾²⁾。その結果を要約すると、送入ガス組成が $P_{H_2O}/P_{H_2} < 0.7$ であるときには二重境界理論を応用することができ、溶解速度はガス中の水蒸気分圧 P_{H_2O} の1次式、および溶鉄中の酸素濃度の1次式のいずれによつても表すことができた。これに対して $P_{H_2O}/P_{H_2} > 0.7$ であるときには反応の全期間に一つの速度式を適用することができなくて、溶鉄表面に酸化膜ができるまでは溶解速度は P_{H_2O} に比例し、反応の律速段階は反応界面であるガス・溶鉄界面への水蒸気の供給であり、溶鉄表面に酸化膜ができてからは溶鉄表

面から溶鉄内部への溶解酸素の移動が律速段階となり、その速度が溶解速度を支配する。

本報告ではこの結果をガス・溶鉄間反応系のうち比較的良好に研究されているガスによる溶鉄の脱炭反応に適用し検討した。酸化性ガスによる脱炭反応は多くの研究者により研究されているが、報告されている活性化エネルギーの値は区々であつて 13~35 kcal/mole に散つており、その律速段階としてガス・溶鉄界面への酸素供給、酸素の気相拡散をあげていることは矛盾ではないかと考えられる。すなわち反応炉へのガス供給が律速段階であ

* 昭和37年5月本会東海支部講演大会にて発表
昭和38年11月5日受付

** 名古屋大学工学部

*** 名古屋大学工学部, 理博

るとすれば脱炭速度は温度に関係なく一定であるから見掛けの活性化エネルギーは零でなければならない。またガス・溶鉄界面への酸化性ガスの到達が律速段階であるとすれば、温度以外の反応条件は一定であると仮定して反応の活性化エネルギーとして得られるものはガス拡散速度のそれに等しくなければならない。ガスの拡散速度の活性化エネルギーは前報¹⁾において述べたように変数として濃度の代りに分圧を採った場合には見掛け上数 kcal/mole になる。反応生成物 CO がガス・溶鉄界面から脱着し拡散する段階についても同程度の活性化エネルギーが期待される。したがって前述の測定値は指摘された律速段階に対して大きすぎると思われる。

II. 実 験

反応装置は前報¹⁾に示したものをそのまま使用した。電解鉄 300 g を装入して高周波溶解し約 1600°C において 1.5 hr H₂-Ar 気流で還元して充分に O を除去してから精製 Ar ガスを数分通して H を追出し、これにグラファイト棒 3.1 g を投入溶解して約 1% C の溶鉄を得た。これを反応測定温度に保ち所定量の水蒸気を含む Ar ガスを一定流速、1700cc/min で通して脱炭反応を行なわせた。反応中の適当な時間ごとに溶鉄の一部を 3~4 mm 径の石英管で吸上げ水中急冷して分析試料とした。C 分析は燃焼法により、O 分析は真空溶融法により行なつた。

反応坩堝として MgO 坩堝を用いた場合、精製 Ar ガスを通して坩堝材による脱炭反応を調べたが 1600°C において毎分数個の気泡が溶鉄内部から出てくるのが認められた。脱炭速度は比較的大きく、しかも再現性が余りよくなかつた。これは坩堝内部の表面状態が一定していないために溶鉄・坩堝界面における CO 気泡の発生速度が変化することによるのではないかと思われる。これに対して ZrO₂ 坩堝を用いた同じ実験においては溶鉄内部からの気泡の発生はほとんど見られなかつた。ZrO₂ 坩堝は比較的割れやすいという欠点があつたが割れなければ坩堝材による脱炭速度は 1660°C においても極めて小さかつたから今回の実験はすべて ZrO₂ 坩堝を用いて行なつた。

溶鉄温度の測定は光高温計により、ときどき Pt/PtRh 熱電対と比較補正し、反応中の温度の変動は大体 ±5°C に抑えた。

III. 結 果

1560°C, 1600°C, および 1660°C の溶鉄にいろいろの水蒸気分圧の Ar ガスを送入して得られた脱炭曲線が

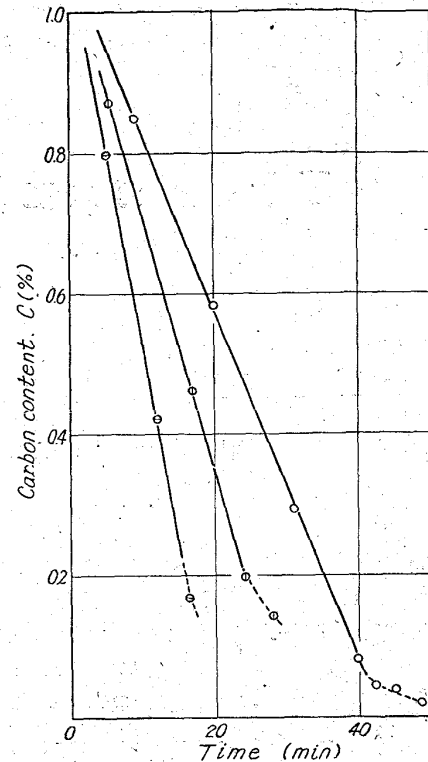


Fig. 1. Decarburization curves at 1560°C by argon gas with various P_{H_2O} , ○: 121 mmHg, ⊙: 202 mmHg, ⊖: 301 mmHg.

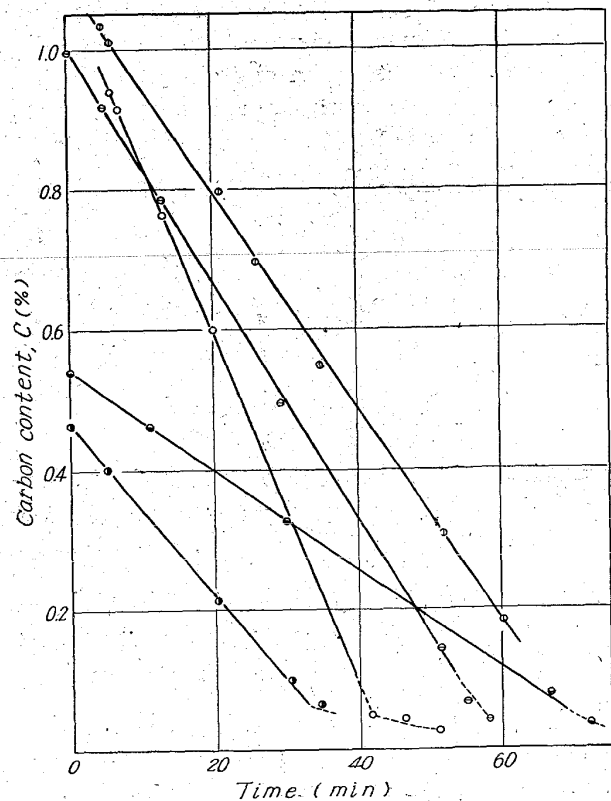


Fig. 2. Decarburization curves at 1600°C by argon gas with various P_{H_2O} , ●: 27.4 mmHg, ●: 55 mmHg, ⊙: 58 mmHg, ○: 121 mmHg.

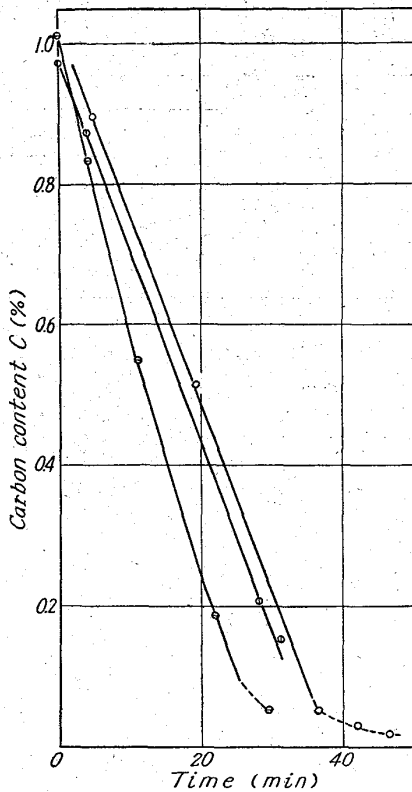


Fig. 3. Decarburization curves at 1660°C by argon gas with various P_{H_2O} , ○: 121 mmHg, ⊙: 124 mmHg, ⊗: 202 mmHg.

Fig. 1, 2 および 3 にそれぞれ示される。図から明かなようにいずれの場合にも溶鉄中の炭素濃度が0.1~0.2% Cになるまでは時間に対してほとんど直線的に減少しており、それぞれ一定の速度で脱炭反応が進行していることを示している。炭素濃度が0.1~0.2% Cになるまで溶鉄面には酸化膜は全く現れなかつたが、この頃から酸化膜が現れ始めて数秒後には全溶鉄面を覆い流動するのが観察された。酸化膜ができてから後の脱炭曲線はFig. 1~3 に点線で示す。どの場合にも脱炭速度が非常に小さくなっていることが図から明かである。

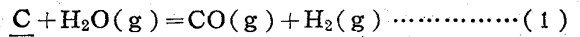
溶鉄面を酸化膜が覆ってしまうまでに脱炭反応を打ち切った場合には坩堝の上部および蓋にほとんど何も附着していなかつたが、酸化膜ができてからもしばらく反応を継続した場合には溶鉄面においてCO気泡が破れるときに飛沫として飛んだと思われる鉄の細粒が坩堝の上部および蓋に一面に附着していた。したがってCOが生成す

る場所は溶鉄表面に酸化膜ができるまではガス・溶鉄界面であり、酸化膜ができてからは溶鉄内部、特に溶鉄・坩堝界面の特異点においてCO気泡が生成するようになると思われる。

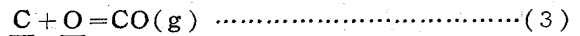
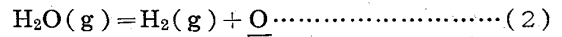
溶鉄中の炭素濃度 [C] と酸素濃度 [O] との関係について 1600°C における数例を Table 1 に示す。%C × %O は 5~9 × 10⁻⁴ になり、ガスによる脱炭反応に対して藤井³⁾ および丹羽⁴⁾ が得た結果と同じく、1 atm の P_{CO} に対応する Vacher-HAMILTON の値、25 × 10⁻⁴ より相当小さい。

IV. 考 察

水蒸気による脱炭反応において起ると考えられる化学反応は



あるいは



により表される。結果の項において述べた反応中および反応後の所見と測定結果とを総合すると水蒸気による脱炭反応の機構は次のように考えることができる。すなわち溶鉄中の [C] が大きい反応初期には溶鉄内部からガス・溶鉄界面へCが拡散層を通過する移動速度がガス中からガス・溶鉄界面へ水蒸気がガス側の拡散層を通つて移動する速度より充分に大きいから、ガス・溶鉄界面が反応界面になり反応は(1)式のみを考えればよいであろう。次に脱炭が進んで溶鉄内部の [C] が小さくなると液相側のCの拡散層の濃度勾配が減少するから反応界面へのCの移動速度はしだいに小さくなるが、ガス側の水蒸気の移動速度は変わらない。したがって前者が後者と同程度になると反応界面はガス・溶鉄界面から溶鉄部へ移動し、ガス・溶鉄界面におけるOの濃度はしだいに大きくなり酸化膜を生成するようになると思われる。酸化膜ができてからしばらくの間は酸化膜表面は平静であるように見えるからこの段階ではCとOとがそれぞれ反応界面の両側の拡散層を通つて反応界面に移動し、ここでCOになり溶鉄面からガス中へ去るとしても反応界面とガス・溶鉄界面との距離が小さいためにCOが大きな気泡に生長しないと思われる。さらに [C] が減少すると

Table 1. Relation between [C] and [O].

%C	0.322	0.261	0.151	0.141	0.042	0.038	0.026
%O	0.0016	0.0023	0.0032	0.0035	0.015	0.017	0.035
%C × %O × 10 ⁴	5	6	5	5	6	7	9

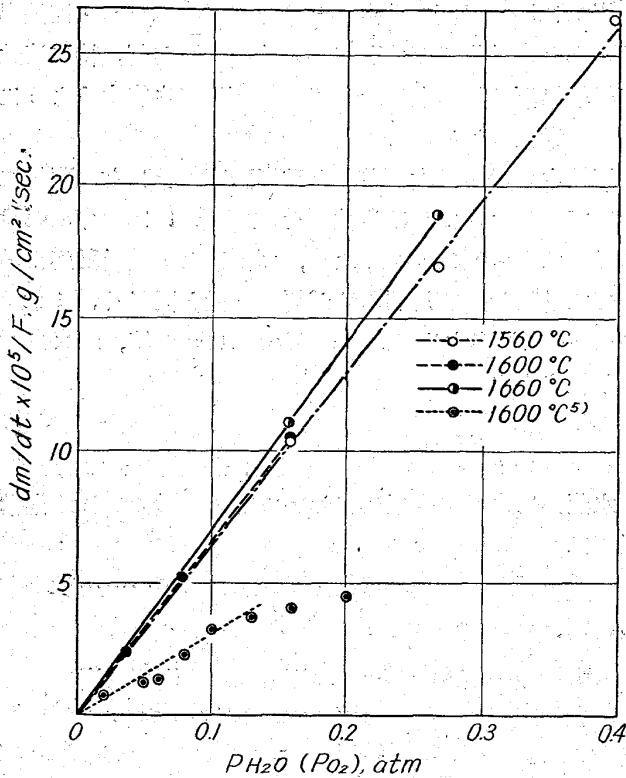


Fig. 4. Relations between the rates of decarburization and P_{H_2O} and P_{O_2} in argon at various temperatures.

反応界面へのCの移動速度が小さくなるから反応界面は消失し、溶鉄・坩堝界面の特異点においてCおよびOの拡散によりCO気泡が生成して脱炭反応が進行する。これによりできたCO気泡は充分大きくなってガス・溶鉄界面に達しガス中に去るから酸化膜表面が泡立って見えるようになり、その結果として溶鉄の飛沫が坩堝の蓋などに附着していた。したがって溶鉄面に酸化膜ができてから後の脱炭反応は(2)および(3)式の形で起つていると考えられる。

このような脱炭反応の機構を想定して反応速度を考察した。Fig. 1~3に示した脱炭曲線の直線部分の勾配から得られた脱炭速度と送入ガス中の水蒸気分圧との間にはFig. 4に示すように比例関係が認められる。そこで第1報¹⁾において得られたガス・溶鉄界面への水蒸気の拡散速度式

$$dn/dt = D_m F (P_{H_2O} - P_{H_2O_i}) / \delta_G \dots \dots \dots (4)$$

を適用して脱炭速度を求めてみた。ここで dn/dt は溶鉄面への水蒸気の到達速度 (mole/sec), D_m はガス中の水蒸気の拡散係数 (mole/cm² atm sec), F は溶鉄の自由表面積 (cm²), P_{H_2O} および $P_{H_2O_i}$ はそれぞれガス中およびガス・溶鉄界面における水蒸気分圧 (atm), δ_G はガス拡散層の厚さ (cm) である。ガス・溶鉄界面

Table 2. D_m/δ_G evaluated from the slopes of lines in Fig. 4 by Eq. 6.

Temperature	°C	1560	1600	1660
$D_m/\delta_G \times 10^5$	mole/cm ² atm sec	5.40	5.55	5.85
$D_m \times 10^5$	mole/cm atm sec	3.50	3.55	3.60
δ_G	cm	0.65	0.64	0.62

において(1)式の反応が常に平衡に達していると仮定すると、その平衡定数から計算して $P_{H_2O_i}$ がほとんど零に近いことがわかるからこれを無視すると(4)式は

$$dn/dt = D_m F P_{H_2O} / \delta_G \dots \dots \dots (5)$$

になる。これから脱炭速度 $-dm/dt$ (g/sec) を求めると

$$-dm/dt = 12 D_m F P_{H_2O} / \delta_G \dots \dots \dots (6)$$

が得られ、[C]の変化速度 $-d\%C/dt$ は

$$-d\%C/dt = 1200 D_m F P_{H_2O} / V \rho \delta_G \dots \dots \dots (7)$$

により与えられる。ここで V , ρ はそれぞれ溶鉄の容積および密度である。(7)式は溶鉄表面に酸化膜ができない間は[C]の減少速度が[C]に関係なく P_{H_2O} に比例する一定値を取ることを示しており、Fig. 1~3の脱炭曲線の0.1~0.2% C以上の部分を説明することができる。Fig. 4は(6)式の関係を示しておりその勾配から各温度の $12 D_m/\delta_G$ が求められるから、これにガス分子運動論から計算により求めた D_m を代入して Table 2に示す δ_G が得られた。 δ_G のこれらの値は第1報に報告した値、1.0cmに較べると大体あつていと云えるがやや小さい。この差異は H_2O-Ar ガスから溶鉄への酸素溶解反応においても界面反応が常に平衡に達していると仮定して界面の水蒸気と水素の分圧比、 $P_{H_2O_i}/P_{H_2}$ < 0.7 から $P_{H_2O_i}/P_{H_2O} < 0.4$ が得られたので $P_{H_2O_i}$ を P_{H_2O} に対して無視した近似の程度が今回の近似に較べると余りよくなかつたために生じた誤差であると考えられる。Fig. 4に O_2-Ar ガスによる脱炭速度に関する藤井の報告⁵⁾ から引用した 1600°Cにおける測定値を●で示した。この勾配から D_m/δ_G を求めて O_2 分子の D_m の計算値を代入すると $\delta_G \cong 1.2$ cm が得られた。同氏の測定ではガス導入管先端から浴面までの距離が相当大きいようであり、さらにガス流速が小さいために δ_G の値が大きくなったものと考えられる。

Fig. 4に示した各温度における脱炭速度から水蒸気濃度の代りに P_{H_2O} を変数とした場合の見掛けの活性化エネルギーを求めると 5.5 ± 3 kcal/mole が得られた。この値はガスによる脱炭反応において溶鉄面に酸化膜を生じない場合の活性化エネルギーの値としてこれまでに

報告されている数値に較べると相当に小さい。(6)式が成立するとしてこの式から考えられる反応の活性化エネルギーは D_m/δ_G のそれと同一である。ガス中の水蒸気の拡散係数 D_m の活性化エネルギーはガス分子運動論から求めると 1.84 kcal/mole である。 δ_G の温度による変化は正確には求められないが流体力学から大体粘性に比例し密度に反比例すると考えられる。ガスの粘性は温度の 1/2 乗に比例するから $1/\delta_G$ は温度の 1/2 乗に大体比例することになり、したがって $1/\delta_G$ の活性化エネルギーは約 1.8 kcal/mole と推定される。以上のことから (6) 式の活性化エネルギーは 3~4 kcal/mole になると考えられ前述の測定値によく合っている。

先に丹羽ら⁴⁾は空気による Fe-C 合金の脱炭反応の速度を 1550~1650°C において測定しその活性化エネルギーが約 15 kcal/mole であると報告しているがこれには同時に起つていると考えられる Al₂O₃ 質タンマン管による脱炭反応の速度の補正が加えられていない。別に同氏ら⁵⁾は Al₂O₃ 質坩堝による脱炭反応速度を 1300~1500°C において測定されているがその測定値からその活性化エネルギーを概算すると 60~80 kcal/mole になるからこれを外挿して差引くことが妥当であるとすれば上述の空気による脱炭反応の活性化エネルギーは約 8 kcal/mole になり今回の結果とかなりよく合うようになる。

藤井⁶⁾は 8% O₂-92% Ar 混合ガスによる脱炭反応の活性化エネルギーが 34.6 kcal/mole であると報告している。その際同氏は各温度における全脱炭速度から MgO 坩堝による脱炭速度として同一の値を差引いている。すなわち MgO 坩堝による脱炭反応の活性化エネルギーが零であると考えておられるが、SiO₂ あるいは Al₂O₃ 坩堝による脱炭反応の活性化エネルギーが相当に大きいことから類推して数 10 kcal/mole と考えるのが妥当ではないかと思われるから坩堝による脱炭反応速度の補正の方法に疑問があるのではなからうか。

V. 結 言

ガス・溶鉄間反応速度についてこれまでに得られた知見を比較的良好に研究されているガスによる脱炭反応に適用し検討してみた。この反応は反応界面すなわちガス・溶鉄界面への水蒸気および C の移動、界面における瞬間的化学反应、および生成 CO ガスの気相中への移動と分けて考えると二重境膜理論が成立しない場合であり、水蒸気あるいは C が反応界へ到達する速度のいずれか一方が反応速度を支配するはずである。すなわちもし水蒸気の到達速度がより大きければ溶鉄表面に O が蓄積しその結果として酸化膜を生ずるようになる。この現象は溶鉄内部の C 濃度が充分小さくなってから、すなわち 0.1~0.2% C 以下になつてから認められた。したがって溶鉄面に酸化膜を生じてからは反応速度は C の移動速度に支配される。

本報告では溶鉄面に酸化膜が生じない期間について主として考察した。ガス・溶鉄界面への水蒸気の到達速度が C の到達速度より小さい間、すなわち [C] が充分大きい間は溶鉄表面に O が蓄積されないから酸化膜は生じない。反応の律速段階は溶鉄面への水蒸気の供給であり速度は (7) 式で与えられる。測定された脱炭曲線がほとんど直線であるから脱炭速度が C 濃度に関係なく一定であり、さらに見掛けの活性化エネルギーが小さいことも (7) 式の適用が妥当であることを支持していると考えられる。

文 献

- 1) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 49(1963)11, p.1652~1658
- 2) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 50(1964)1, p.17~21
- 3) 藤井: 鉄と鋼, 46(1960)p.473~480
- 4) 丹羽, 渡辺, 伊藤, 前川, 中川: 学振19委4791(1957, Dec)
- 5) 藤井: 鉄と鋼, 45(1959)p.1248~1254
- 6) 丹羽, 山井, 新明: 学振19委5594(1959, Jul)
- 7) 藤井: 鉄と鋼, 46(1960)p.12~19