

## 脱炭反応の速度論的研究\*

坂 上 六 郎\*\*

## Kinetic Study of the Decarburization of Liquid Iron

Rokuro SAKAGAMI

## Synopsis:

Under various conditions the liquid iron-carbon alloys were oxidized by blowing A-O<sub>2</sub> gas onto the surface of the melt and the decarburization process was followed by sampling either the melt or the gas phase. The results obtained are summarized as follows:

1. In high carbon range the rate of decarburization is independent of the C content and increases in approximate proportion to the oxygen concentration in A-O<sub>2</sub> gas. The O content remains constant before the C content reaches the critical values which depend on the oxygen concentration in the gas.
2. In low carbon range the rate of carbon removal decreases as the C content decreases. The reaction was accompanied by the emission of iron oxide fume and an increase of the O content.
3. When the alumina tube is situated at a distance of 25 mm from the surface, the rate of carbon removal is independent of its area and, therefore, the reaction takes place merely on the small portion of the surface. Owing to the gaseous diffusion into the A-O<sub>2</sub> gas stream, about 10 minutes is necessary for the decarburization to reach steady state.
4. When the tube is located at a distance of 125 mm, the rate of decarburization is much lower than in the case of 25 mm within the range of oxygen concentration 0~40% and in this range the fume is evolved noticeably.
5. In high carbon range the oxygen in the gas burns the evolved CO and the reaction  $O_2 + 2CO = 2CO_2$  goes on to completion at the flame front.
6. The rate of decarburization increases as temperature lowers, especially in the case where the tube is located at a distance of 125 mm.
7. The mechanism of the formation of iron oxide fume is discussed in relation to the rate of vaporization of molten iron and the flux of CO<sub>2</sub> which diffuses through the vapor phase.
8. It is confirmed that in both ranges of C content the gaseous diffusion to the surface of the melt controls the decarburization in these experiments.

(Received 29 Mar. 1966)

## 1. 緒 言

脱炭反応の速度論的研究は、それが製鋼反応の総合的な進行にきわめて重要な役割を果していることから、従来多くの研究者によつてとりあげられ、次第にその挙動が明るみに出されてきた。現段階においては、種々の実験ないし操業データの定性的な解釈から、さらに定量的説明に進もうとする趨勢にある。

しかしながら脱炭反応はガス-メタル、ガス-スラグ-メタル間に起こる複雑な不均一反応であり、その動力学を定量的にとり扱うためには、まだ多くの現象を知りそれを正しく理解する必要がある、さらに単純化した実験によつて物質移動あるいは反応の本性を適確に把握してゆかなければならない。

本研究ではその第1歩として、A-O<sub>2</sub> 混合ガスによる脱炭反応の進行を種々の条件下で測定し、まず反応進行

上の問題点を明らかにしてみた。

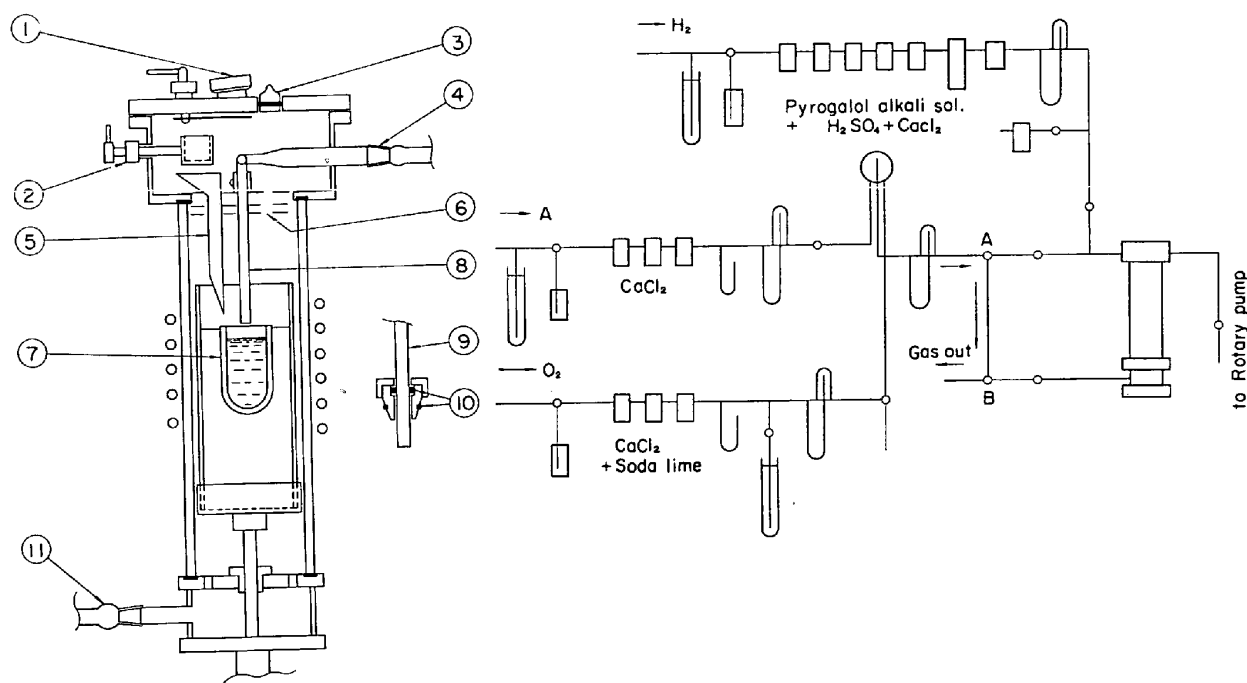
## 2. 実験装置および実験方法

400~850 g の電解鉄を装入したアルミナ坩堝を、Fig. 1 のように高周波炉 (10 kW, 400 kC) に設置し、炉内を真空に引いてから、ピロガロール・アルカリ溶液などを通して洗条した水素ガスを導入し、水素気流中で加熱を開始する。溶落後徐々に真空に引いて十分に脱ガスしつぎにAガスを導入してから、ポケットにおさめてある所定量の炭素粒をロートを通して少量ずつ溶鉄に添加し、A気流中で実験温度に保持する。温度の安定したところで、3方コックA、Bを切り換え、流量計の調節に

\* 昭和35年10月、昭和36年4月本会講演大会にて発表

昭和41年3月29日受付

\*\* 東北大学金属材料研究所 工博



① Sight window ② Bucket, holding carbon grains ③ Cap for sampling ④ To rotary pump, gas in  
 ⑤ Funnel for addition of carbon grain ⑥ Radiation shield ⑦ Crucible ⑧ Alumina tube  
 ⑨ Silica tube ⑩ O-ring ⑪ Gas out

Fig. 1. Experimental apparatus.

よつて混合した一定酸素圧の A-O<sub>2</sub> ガスを炉内を通さず  
 まず矢印の方向に流す. 配管内が一様な混合ガス気流に  
 なつたら, 再び A, B を切り換え, 坩堝のほぼ中心上に  
 位置する内径 4 mm のアルミナ管を通して, この混合ガ  
 スを溶鉄表面に吹きつけ, 脱炭を開始させる. この時点  
 より一定時間ごとに採取した試料の炭素, 酸素および廃  
 ガスの分析値から脱炭反応の挙動を検討した. 試料の採  
 取は浸漬直前まで少量の A ガスを流してある石英管によ  
 つて, 約 5 g を吸い上げ, 水中急冷したが, 管内のスト  
 ッパーに採取量の 0.2% に相当する Al 線を吊しておき  
 凝固時のボイリングを防止した. 測温には光高温計を用  
 いたが, 酸化鉄 fume の発生などによつて測定困難な場  
 合には, 適宜 Pt·Rh 熱電対を併用した. なお試料採取,  
 測温のさいの石英管挿入には, 図のようなキャップを用  
 いて気密に留意したので, 炉内への外気の侵入はないと  
 考えられる. 廃ガスの分析にはオルザット装置, 酸素分  
 析は真空溶融法, 炭素分析には容量法と凝縮気化法を併  
 用した.

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 脱炭反応の進行状況

まず溶鋼と坩堝材質との間に, 脱炭反応が起こつてい  
 るかどうかを確認するため, A 気流中で 1580°C, 1620°C  
 に保持した種々の C 組成の溶鋼から 10 min おきに数試  
 料を採取したが, いかなる条件でも C 濃度の変化を認め  
 ることができなかつたので, この脱炭は無視できると考  
 えて以後の実験考察を進めることにした. なお本実験で  
 対象とした溶鋼はすべて C < 1% である.

Fig. 2 a, b に 1580°C, 混合ガス流量 280cc/min,  
 酸素濃度 18%, アルミナ管と溶鉄表面の距離(以下距離  
 と略す) 25~30 mm\* の条件で, 脱炭が定常状態で進行  
 している場合の C, O の変化を示した

3 方コックを切り換えて, 脱炭を開始してから, 10~  
 20 min ほど, 脱炭速度のやや低い時期があるが, 以後は  
 一定の速度で反応が進行するようになる. 図 a から明ら

\* この場合アルミナ管の先端は, ほぼ坩堝の上端面  
 に位置している.

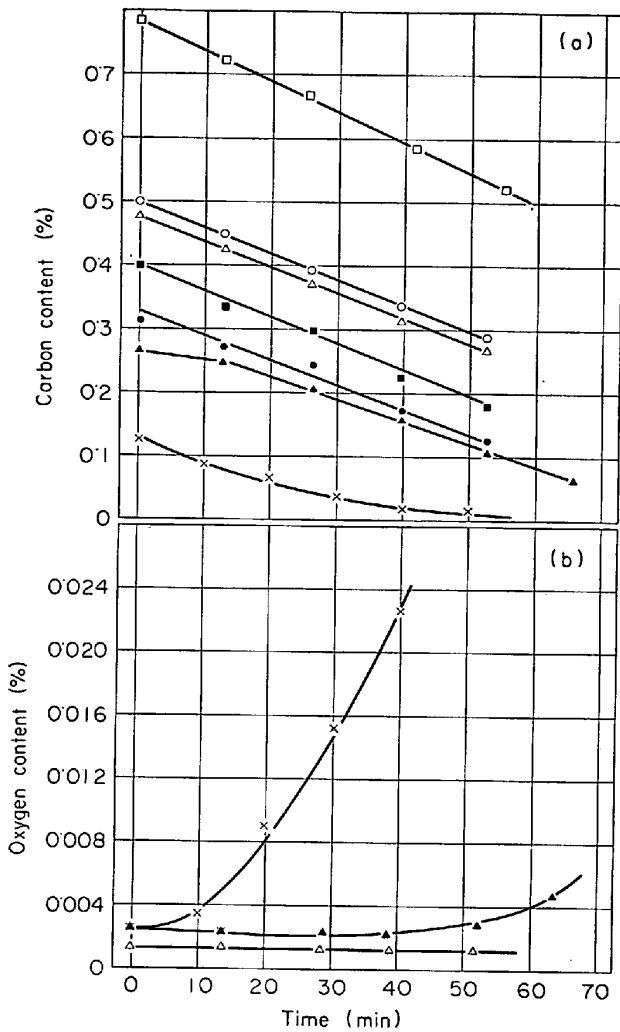


Fig. 2. Change of carbon and oxygen contents during decarburization at 1580°C, O<sub>2</sub> 18%.

かなように  $C > 0.1\%$  のとき、脱炭は時間とともに直線的に進行し、また各直線はほとんど平行で、脱炭速度は  $C$  濃度に無関係に一定とみなされる。これに対して  $C < 0.1\%$  になると、脱炭速度は  $C$  の低下につれて次第に減少する。図 b はこれに対応する  $O$  濃度の変化を 2, 3 示したものであるが、脱炭が直線的に進行する高炭素領域では  $O$  はほとんど変化せず、 $C$  が  $0.1\%$  以下に低下すると、次第に増大してくることが分る。

炉内観察によると、 $C > 0.1\%$  の場合はつねに溶鋼表面が露出しており、また酸化鉄 fume の発生も肉眼的に認めることができないが、 $0.1\%$  以下になると、途中から fume が発生し、また酸化皮膜がアルミナ管の直下を残して(直径~15 mm) 次第に全面を覆うようになる。この皮膜はさらに反応が進むと坩堝周辺に集まり、再び表面が露出してくるが、この時期から fume の発生が一段と活発になった。

Fig. 3 は Fig. 2 と同一条件で混合ガスの酸素濃度

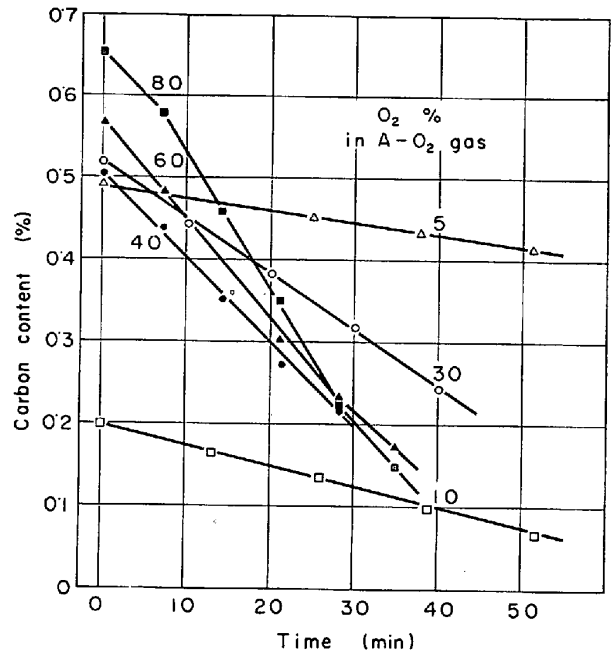


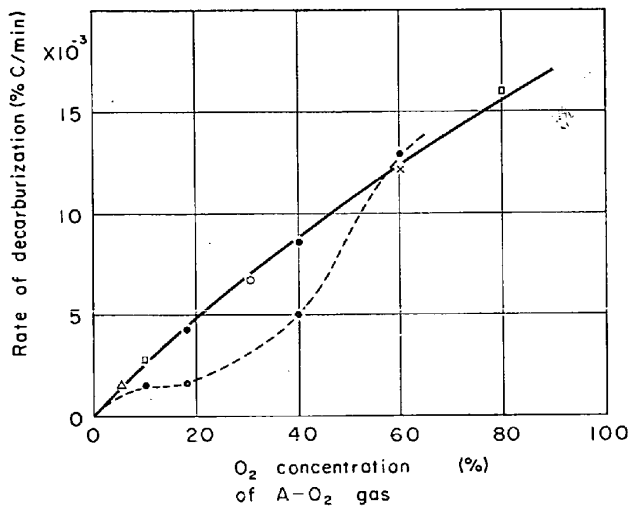
Fig. 3. Change of carbon content under various oxygen concentrations in A-O<sub>2</sub> gas at 1580°C.

を変化させたときの結果である。脱炭速度は酸素濃度とともに増大するが、高酸素濃度(60, 80%)の場合には  $C$  が  $0.2\%$  程度に低下すると、次第に減少してくる。この現象は前記 O<sub>2</sub> 18%,  $C < 0.1\%$  の場合と全く同様な性質のもので、炉内観察の結果からも途中から酸化皮膜の生成、fume の発生が認められ、また  $O$  もこの時期から顕著な増加を示すようになる。なお気相酸素濃度を変化させた場合にも定常状態に到達するのに 20 min 程度の時間を必要とした。

Fig. 3 の結果から気相酸素濃度と定常状態における脱炭速度をプロットすると(60, 80%の場合は  $C > 0.2\%$  の範囲での値をとる) Fig. 4 の実線のようなわずかに彎曲した曲線関係がえられた。

最初確認したように、坩堝材質と間の脱炭反応は無視できるので一応溶鋼表面を反応進行の場所と考えることができよう。また  $C$  が臨界濃度以上であれば脱炭速度は  $C$  濃度に無関係なこと、あるいは気相酸素濃度にほぼ比例して増大することなどから、本実験条件のもとでは溶鋼表面への気相酸素の到達が反応の律速段階となつていゝとしてよい。

さて以上の諸結果では 2, 3 の異常が認められた。すなわち反応開始後しばらくの間脱炭が非定常の状態で行なうこと、 $C$  が臨界濃度以下に低下した場合脱炭速度が次第に減少すること、および fume 発生などの事実である。



Solid line: The alumina tube is located at a distance of 25mm from the surface  
 Dotted line: The alumina tube is located at a distance of 124mm from the surface

Fig. 4. Effect of oxygen concentration in A-O<sub>2</sub> gas on the rate of decarburization.

これらはいずれも本実験における気相酸素の溶鋼表面への移動の状況と密接に関連した現象と考えられるので、つぎにこの問題についてふれてみたい。

3.2 反応界面積の大きさ

界面反応の速度を定量的に説明しようとするとき、まず反応界面積の大きさを知る必要があるが、従来の諸測定から考えると、本実験のような組立てでも溶鋼の全表面が反応界面となつているように思われる。しかしながらすでに炉内観察の結果から、酸化皮膜が生成するときアルミナ管の直下のみはつねに露出している事実や、皮膜が生成してもとくに脱炭速度は減少しないことなどから、溶鋼全表面が一様に到達した混合ガスと反応しているかどうか検討する必要があつた。

Fig. 5 は内径 33, 40, 52 mm の坩堝について、O<sub>2</sub> 18%, 流量 280cc/min, 1580°C, 距離 25 mm の条件で同様な実験を行ない、脱炭量と表面積の関係を求めたものである。図から明らかなように、この条件のもとでは脱炭量は表面積にほとんど無関係なことが分かつた。このことはアルミナ管の先端から噴出した混合ガスが溶鋼表面に衝突する場所で反応がほぼ完結することを意味していると考えてよい。廃ガス組成が表面積に無関係な事実も、溶鋼表面に沿つて流れ去るガスとメタル間で脱炭反応のおきないこと、すなわちこのガスには酸化性ガスが含まれず、反応が表面局部で完結していることを裏付けている。

つぎに反応界面積の評価であるが、流体の研究でノズル先端から距離 x の位置における噴流の太さを b とする

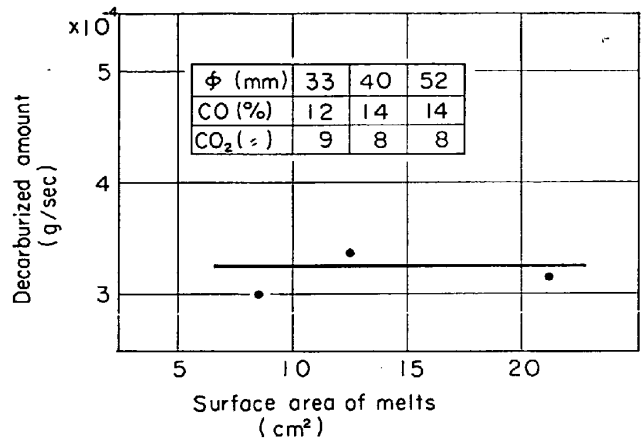


Fig. 5. Effect of surface area on the rate of decarburization and exit gas composition.

と、次のような近似関係の成立することが知られている<sup>1)</sup>

$$b \approx a x \dots\dots\dots (1)$$

a: ~0.43

この関係が、ただちに適用できるかどうかは種々の点で問題があるが、(1)式を用いて距離 25~30 mm の場合の界面積をアルミナ管の内径を考慮して推定してみると、直径~2 cm, 面積~3 cm<sup>2</sup> となり、アルミナ管直下のこの溶鋼表面で反応が進行していることになる。この値はさきの肉眼観察の結果とほぼ符合している。

3.3 非定常な脱炭の進行

反応を開始してから定常状態に到達するまで脱炭速度のやや小さい現象は、A-O<sub>2</sub> 混合気流への炉内雰囲気気の拡散によつて説明することができる。すなわち小孔より流れ出た気流は、周囲の気体と接する部分で混り合う現象を生じ、周辺部の組成は変化し、またその速度も減少する。そして小孔より十分遠ざかれば、気流全体が周囲の気体と混合するようになる。

すでに実験方法の項で述べたように、本実験では A 雰囲気となつている炉内の溶鋼表面へ、A-O<sub>2</sub> 混合ガスが吹きつけられるので、最初のこの混合ガス気流に拡散してくるものは、A ガスである。しかしながら反応の進行とともに生成した CO<sub>2</sub> ガスがこれに加わることになり定常状態においては、一定分圧を持つようになった CO<sub>2</sub> が拡散してくると考えられる。

Fig. 6 は 1580°C, 280cc/min, 25 mm, 酸素濃度 18, 30, 40% のさいの各時期における廃ガスの分析結果であるが、P<sub>CO<sub>2</sub></sub> は次第に増大してほぼ 20 min 後一定の値になる。

このような廃ガス組成の変化によつて炉内を代表できるとすれば、反応初期から定常状態に到るまで、雰囲気

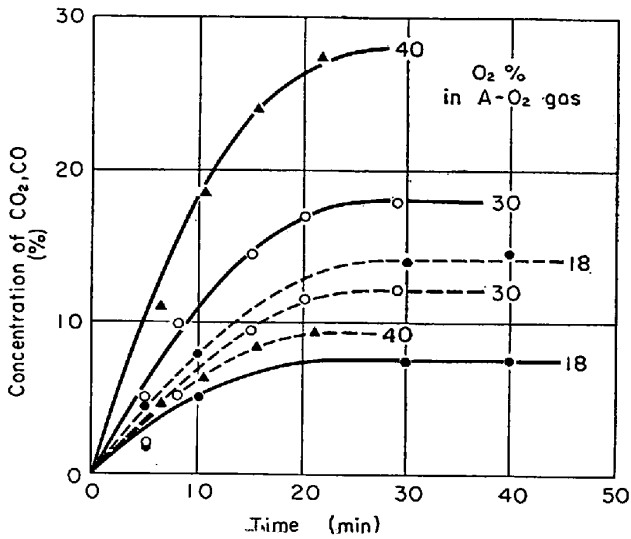


Fig. 6. Change of exit gas composition during decarburization.  
 Solid line : CO<sub>2</sub>  
 Dotted line : CO

からの CO<sub>2</sub> の拡散量は次第に増加すると考えられ、これに対応して脱炭速度も増大し、定常状態に到つてはじめて一定値を示すようになることが理解される。

なおモデル実験で、アルミナ管から 280cc/min で A ガスを流しているとき、距離 25 mm の位置においた平板の小孔（アルミナ管直下）からサンプリングしたガスには酸素が約 10% 含まれており、雰囲気からの拡散現象を確認することができた。

つぎに A-O<sub>2</sub> 混合ガスがそのまま溶鋼表面に到達するどうかを確かめるため、先端に ~1 mm の小孔をあけた細い石英管をアルミナ管直下の溶鋼面上におき、採取したガスを分析して Table 1 の結果を得た。

表から明らかなように、本実験条件のもとでは O<sub>2</sub> は溶鋼表面に到達する前に CO の counter flux と flame front で完全に反応して CO<sub>2</sub> になっていることが分つた。

### 3.4 酸化鉄 fume の発生

酸化鉄 fume は鉄蒸気の酸化を意味し、酸化性ガスが溶鋼面に到達する前にここで一部消費されることを物語っている。したがって fume の発生が脱炭反応の進行に重要な意味を持つことは想像にかたくない。

Table 1. Gas composition close to the surface of melt in case of 1580°C, O<sub>2</sub> 18%.

Component (%)	Distance (mm)	
	~ 3	~ 7
CO <sub>2</sub>	10.7	13.7
CO	15.1	5.2
O <sub>2</sub>	0	0.6

この間の事情をさらに検討するため、C 0.5% 程度の溶鋼について、距離 125 mm, 1580°C, 280cc/min の条件で実験を行ない、得られた結果から脱炭速度と気相酸素濃度の関係を求めて Fig. 4 の点線で示した。

25 mm の結果と比べるとこの場合には脱炭速度の著しく低い範囲がある。しかもこの範囲では酸素濃度が増加しても脱炭速度はほぼ一定で、30% を超えてから増大し始め、60% では 25 mm のときの値と一致するというきわめて特異な曲線関係が得られた。また脱炭速度が低値を示す範囲では、活発な fume の発生が観察された。fume の発生はすでに距離 25 mm, C 臨界濃度以下のさいにも認められているが、このときの状況とは異なつて、本実験では脱炭は直線的に進行し、また溶鋼酸素も増加していない。この事実は fume 発生機構上若干の相違点のあることを示している。

つぎに距離 25, 125 mm の両者について、温度の影響を検討した。その結果は Fig. 7 のように 1530°C の場合には、脱炭速度は 25 mm ではわずかに、125 mm では著しく増大することが明らかとなつた。とくに 125 mm の場合には、1580°C のさいに観察された fume の発生が認められなかつた。従来脱炭速度の温度変化から反応の活性化エネルギーを計算する試みがしばしば行なわれているが、本実験の結果では、見掛上負の活性化エネルギーを与えることになる。

### 3.5 酸化鉄 fume 発生機構

以上脱炭反応の進行と fume 発生関係を裏付ける実験結果を述べたが、これらの事実をもとに fume 発生

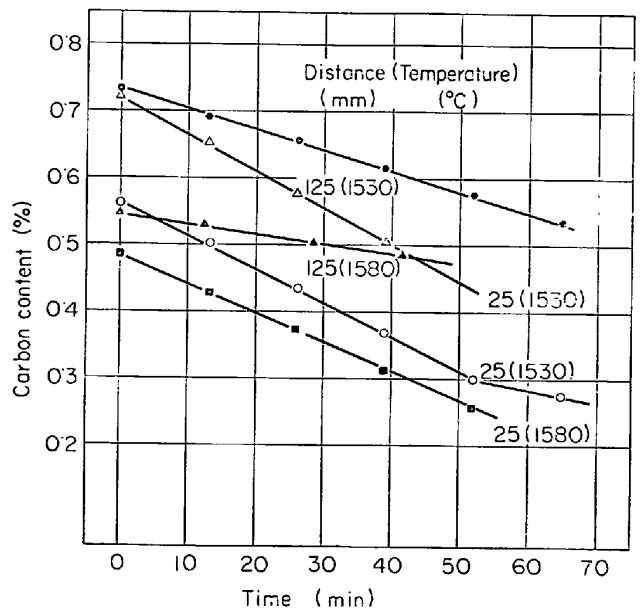
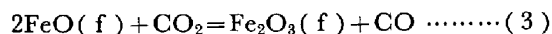
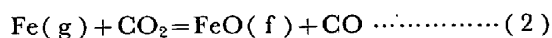


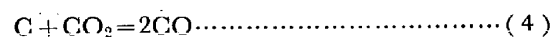
Fig. 7. Effect of temperature on the rate of decarburization.

機構を定性的に考察してみたい。

flame front で生成した CO<sub>2</sub> ガスは鉄蒸気相を通過する際に、つぎのような反応によつて酸化鉄を生成する。



一方この層を通過した CO<sub>2</sub> は溶鋼表面で脱炭反応により CO を発生するが、



鉄蒸気層は flame front よりもずつと溶鋼面に近く存在しているから、(2)、(3)式で生成した酸化鉄の一部はこの近傍で CO によつて再び還元されよう。

さて鉄蒸気が fume として取り除かれると、その温度に対応する蒸気圧を飽和すべく蒸発は連続的に進行する。このとき蒸発速度が無限に大きくなりうれば、到達した CO<sub>2</sub> 分子は、鉄原子と衝突せずに通り返けるものを除いて全部ここで消費されて了うはずである。しかしながら DARKEN<sup>2)</sup>らが指摘しているように、鉄の蒸発速度はいかなる条件においても、次式で与えられる真空中のそれよりも大きくはなり得ない。

$$J_{\text{Max}}^{\text{Fe}} = \frac{P}{\sqrt{2\pi RTM}} \text{ (molé/cm}^2\text{sec)} \dots\dots (5)$$

P: 鉄の蒸気圧 M: 鉄蒸気の分子量

1530, 1580°C の蒸気圧として 0.0226, 0.0443 mmHg を採用すると<sup>3)</sup>,  $J_{\text{Max}}^{\text{Fe}}$  はそれぞれ  $0.41 \times 10^{-5}$ ,  $0.80 \times 10^{-5}$  mol/cm<sup>2</sup>sec となる。

これに対して鉄蒸気層に到達する CO<sub>2</sub> flux を、距離 25 mm の場合反応面積 3cm<sup>2</sup> として概算してみると、酸素濃度 5% のときでも  $J_{\text{CO}_2} \sim 1.5 \times 10^{-5}$  mol/cm<sup>2</sup>·sec となり、 $J_{\text{CO}_2} > J_{\text{Max}}^{\text{Fe}}$  の関係がある。この場合には CO<sub>2</sub> が鉄蒸気を完全に酸化したとしても、なお未反応の CO<sub>2</sub> が溶鋼表面に到達するわけである。もし CO<sub>2</sub> の到達が十分であれば、(4)式による CO の発生も十分で、一旦酸化した鉄蒸気を再び還元することが可能である。距離 25 mm の場合、実験した気相酸素濃度の範囲で fume 発生を肉眼的に認めることができなかつたのは、このような理由によるものと考えられる。また  $\underline{C}$  が臨界濃度以下に低下したとき、fume が発生したのは、溶鋼表面に到達した CO<sub>2</sub> が脱炭反応のみではなく、溶鋼の酸化にも消費されるようになり、CO の発生量が少なく還元が十分に進行しなくなるためと解される。

さて 125 mm の場合には、溶鋼全表面が反応面となつていられるから、CO<sub>2</sub> はほぼ 13cm<sup>2</sup> (坩埚内径 40 mm) の面積に分散することになり、 $J_{\text{CO}_2}$  は単純に面積比をとつても、25 mm のときの  $\sim 1/4$ 、拡散距離の

長いことを考慮すれば、これよりもさらに小さくなる。従つて気相酸素濃度が低く、 $J_{\text{CO}_2} > J_{\text{Max}}^{\text{Fe}}$  の関係が満たされなくなれば、大部分の CO<sub>2</sub> が Fe の酸化に消費され、未反応のまま溶鋼表面に到達する CO<sub>2</sub> はきわめて少なくなると考えられる。従つてまた CO による還元も十分に行なわれず、酸化された鉄蒸気はそのまま fume として発生することになり、結果的には脱炭速度の著しい低下を伴う。もちろん酸素濃度が高くなつて  $J_{\text{CO}_2} > J_{\text{Max}}^{\text{Fe}}$  になれば、25 mm のときと同様 fume の発生はやみ、脱炭速度も向上することになる。

1530°C, 125 mm の場合に脱炭速度の著しい増大をみたのは、蒸発速度が約 1/2 に減少し、低酸素濃度でも十分量の未反応 CO<sub>2</sub> が溶鋼表面に到達するようになるからであり、また 25 mm の場合には、温度の影響が顕著でないことから、このさいの fume の発生は炉内観察からも裏付けられるように、僅少と結論してよからう。

以上、複雑な内容をもつ fume 発生の機構を、種々の実験結果から定性的に説明してみた。

なお、上吹き転炉操作の場合には、本実験の傾向とは逆に  $\underline{C}$  の低下とともに fume 発生の減少することが知られている<sup>4)</sup>が、この事実は多量の酸素が供給されているため、脱炭進行中すでに吹精の初期から、fire point で酸化鉄層ないし酸素過飽和の表面層<sup>5)</sup>が存在しはじめていることを暗示している。

### 3.6 脱炭反応の律速段階

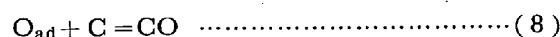
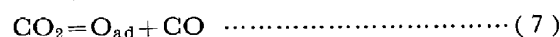
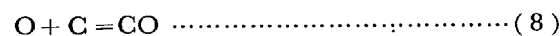
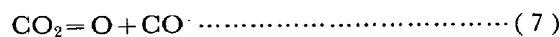
#### 3.6.1 高炭素領域における律速段階

脱炭反応の律速段階として一応考えられるのは、物質移動と化学反応の過程である。まず高炭素領域(臨界濃度以上)においては、脱炭速度が  $\underline{C}$  濃度に無関係なことから、 $\underline{C}$  の拡散支配と考えるのは妥当ではない。

化学反応律速とすると、(4)式から脱炭速度は

$$-dc/dt = k_a c P_{\text{CO}_2} \dots\dots\dots (6)$$

で与えられ、 $\underline{C}$  濃度への依存性がなければならぬ。また(4)式がつぎのような素反応から成立つとした場合



O<sub>ad</sub>: 溶鋼表面に吸着した酸素原子

(7)、(8)式は溶鋼内部で反応が進行することを意味する点で、実験事実と矛盾しており、(7)'、(8)'式ではそのいずれが律速段階になるとしても、同様に  $\underline{C}$  濃度の影響が認められるはずである\*。p. 1744 に脚中あり。

このようなことから、高炭素域においては、溶鋼表面

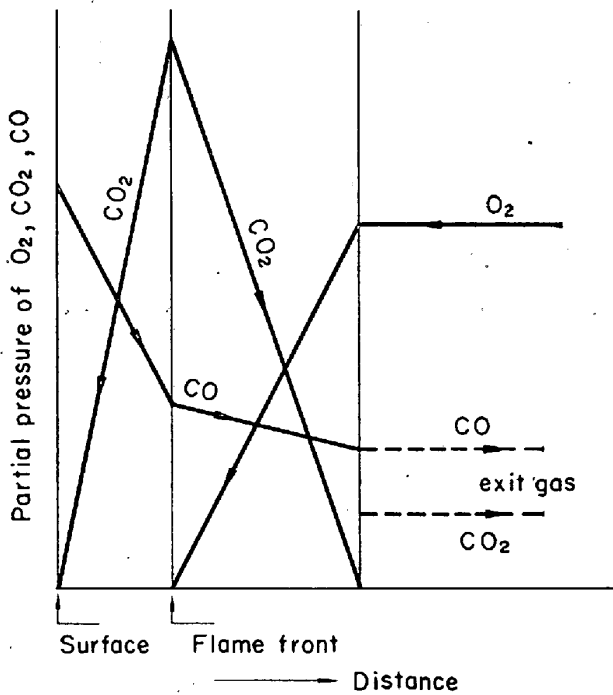
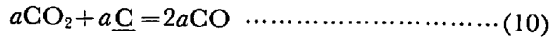
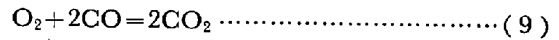


Fig. 8. Concentration gradients of O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CO.

への CO<sub>2</sub> の拡散が律速段階となっており、また到達した CO<sub>2</sub> は溶鋼表面でただちに脱炭反応に消費されることを結論してよい。

さてこの領域での反応進行に伴う物質バランスを、脱炭量、廃ガス組成などから近似的に計算することによつて、A-O<sub>2</sub> 混合ガスによる本実験の脱炭反応は、つぎのような経過をとつていることが明らかとなった。



(2a-2)CO, (2-a)CO<sub>2</sub> は廃ガスとして系外に脱出  
これに基づいて炉内の O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO の濃度分布を模式的に表わすと、Fig. 8 のようになる。

なお、気相酸素濃度と脱炭速度の関係として、わずかに彎曲した曲線がえられたが、これは本実験におけるガス拡散の特性に基づくものではなく<sup>6)</sup>、むしろ気相酸素濃度の増大に伴う flame front の位置の変動、散逸する CO<sub>2</sub> の増加、あるいは CO の発生、脱出におよぼす P<sub>CO</sub> 増大の効果などに起因するものと考えられる。

3.6.2 低炭素領域における律速段階

つぎに低炭領域における脱炭反応の律速段階であるが、Cが低下すれば脱炭反応の反応速度の減少することは明らかであり、また実験事実としてO<sub>2</sub>の増加することから、脱炭に消費されるCO<sub>2</sub> ないしO<sub>2</sub> 以外に見掛け上過剰のCO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> が溶鋼表面に到達しているわけであり、脱炭速度がC濃度の低下とともに減少してゆく事実と合せて、反応の律速段階が、化学反応あるいはCの溶鋼表面\*\*への拡散に移行する可能性が常識的に予想される。

そこでつぎにかかる領域で気相酸素濃度の影響を検討した。Fig. 9 a, bの結果から明らかなように、脱炭速度およびO<sub>2</sub>の溶解速度は気相酸素濃度の増加とともに増大する傾向を示している。また反応開始後の脱炭曲線は凸に彎曲しており、すでに3.3項で述べたように、A-O<sub>2</sub>ガス流へのCO<sub>2</sub> 拡散量の増加に伴つて脱炭

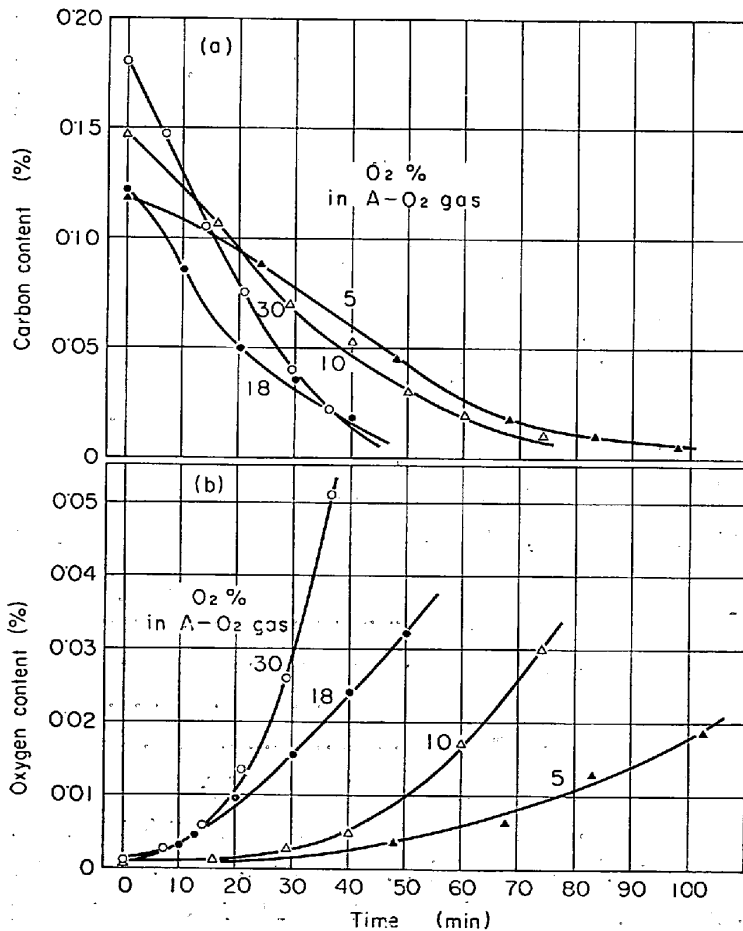


Fig. 9. Change of carbon and oxygen contents during decarburization at 1580°C.

\* (7)' 式の吸着過程が律速段階とすると、脱炭速度は  $-dc/dt = kP_{CO_2}(1-\theta)$  (ただし k: 常数,  $(1-\theta)$ : 裸の吸着点の割合) の形に表現されることになり、 $(1-\theta)$  が溶鋼の C 濃度に依存すると考えられる。

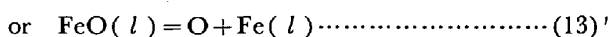
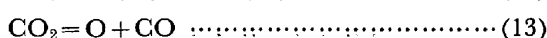
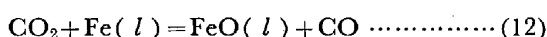
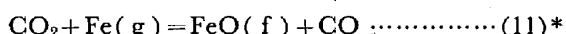
\*\* この領域でも、ボイリングの現象が認められないので、反応は溶鋼表面で行なわれていると考えられる。

速度の増大する様子がうかがわれる。

このような事実は、いぜんとして脱炭反応が  $\text{CO}_2, \text{O}_2$  の拡散によつて律速されていることを物語っている。

さて常識と矛盾するかに見える結果のえられた理由としては、まず同時反応の進行を考慮しなければならない。すなわち高炭素領域においては、溶鋼表面に到達した  $\text{CO}_2$  はほとんど脱炭反応に消費されるのに対して、低炭素領域では、その反応速度が低下するために、脱炭反応のみではなく、種々の反応が同時に進行するようになる。

一応予想できるものをあげると



これら(12), (13), (14)諸反応によつて、溶鋼面に到達した  $\text{CO}_2$  が同時に消費されるようになるわけである。

いま溶鉄中への酸素の溶解も含めて、高温におけるこれらの反応速度が、物質移動速度よりもはるかに大きいとする。

まずガス拡散律速とすると、到達した  $\text{O}_2, \text{CO}_2$  は溶鋼表面でただちに消費され、界面におけるこれらガス成分の分圧は、高炭素領域の場合と同様ほとんど0となり、

$$J_{\text{CO}_2, \text{O}_2} = J_{\text{CO}_2, \text{O}_2}^{(12)} + J_{\text{CO}_2, \text{O}_2}^{(13)} + J_{\text{CO}_2, \text{O}_2}^{(14)} \dots\dots\dots (15)$$

$J_{\text{CO}_2, \text{O}_2}^{(12)}, (13), (14)$  反応にそれぞれ消費される  $\text{CO}_2, \text{O}_2$  flux

の関係を保ちつつ反応は進行することになる。したがつて見掛け上  $J_{\text{CO}_2, \text{O}_2} > J_{\text{C}}$  (溶鋼表面への  $\text{C}$  flux) であつたとしても、脱炭反応について  $\text{CO}_2, \text{O}_2$  が過剰に到達していることにはならず、 $J_{\text{CO}_2, \text{O}_2}$  の増加に対応して脱炭速度は増大する。

つぎに  $\underline{\text{C}}$  の拡散律速であるが、これを仮定する場合には脱炭反応のみならず、(12), (13), (13)' 反応も同様に溶鋼側での物質移動によつて律速されることを前提としなければならない\*\*。しかしながらガスが溶鋼と直接

接触しているかぎり、(12)反応が反応面への  $\text{Fe}$  の拡散によつて律速されると考えるのは困難であり、また(13) (13)' 反応についても、これが脱炭反応の進行とは無関係に溶鋼表面に到達した  $\text{O}_2, \text{CO}_2$  の溶鋼内部への拡散によつて純粹に支配されるとすれば、 $\text{O}_2$  の溶解速度は  $\underline{\text{O}}$  の増大とともに減少するはずであるが、実験結果は Fig. 9 b に示したように、全く逆の傾向をとつている。いずれにしても、脱炭が単独では行なわれず、またこれらの同時反応が高速で進行しうるような事情にあれば、 $\underline{\text{C}}$  の拡散律速を想定することはできない。

また  $\underline{\text{C}}$  の拡散律速となれば、当然界面における  $\text{CO}_2, \text{O}_2$  の分圧は有限の値をもち、脱炭速度はまず気相酸素濃度もしくは酸素供給量に無関係とならなければならない。

さらに律速段階として、反応生成物の脱出もあげることができよう。たとえば脱炭反応については、反応界面の  $P_{\text{CO}}$  の増大によつて  $\text{CO}$  の発生、脱出が困難になることは当然予測される。しかしながらすでに高炭素域における結果で、脱炭速度が気相酸素濃度にほぼ比例して増大することから、 $\text{CO}$  の発生、脱出過程が律速段階になるほどの作用をおよぼすとは考えられない。また  $\text{Fe}$  の酸化にしても、 $\text{FeO}$  がつねに反応面から除去される状況にあれば、その影響を考慮する必要はなからう。

ここで問題になるのは、化学反応(素反応も含めて)の速度を、物質移動のそれよりもはるかに大きいとしてよいかどうかということである。

これら諸反応の機構は現在全く不明といつてよく、その反応速度を評価することは不可能であるが、もし化学反応律速とすると、このときも  $\underline{\text{C}}$  の拡散律速の場合と同様界面の  $P_{\text{CO}_2, \text{O}_2}$  は  $\sim 0$  ではなく、界面におけるガス成分が廃ガスとして系外に脱出するはずである。

さて低炭領域において溶鋼表面に到達する酸化性ガス成分を物質バランスから推定すると、脱炭量が少ないために、この場合には発生した  $\text{CO}$  を完全に酸化してもなお余分の  $\text{O}_2$  が、 $\text{CO}_2$  とともに表面に到達していることが明らかに予想される。しかしながら実験した気相酸素濃度では、Fig. 10 のようにいずれも廃ガス中に  $\text{O}_2$  が全然含まれていなかった。

この事実は、従来いわれてきたような化学反応ないし  $\underline{\text{C}}$  の拡散律速を否定するものと受けとつてよい。すなわち(12), (13), (14) 反応は物質移動よりも高速で進行するため、また  $\underline{\text{C}}$  の拡散はガス-メタル反応の同時進行によつて、いずれも脱炭反応の律速段階とはなつていないと考えられる。

以上の考察から、本実験では対象とした  $\underline{\text{C}}$  濃度の全域

\* (11)式は  $\text{CO}_2$  が溶鋼表面に到達する以前の反応であるが、 $\text{CO}_2$  flux におよぼすこの反応の寄与も考慮に入れなければならない。なお  $\text{CO}_2, \text{O}_2$  をここでは  $\text{CO}_2$  で代表した。

\*\* もし  $\text{Fe}$  の酸化がガス拡散律速とすると、到達した  $\text{O}_2, \text{CO}_2$  がこの反応に十分消費されることになるので、脱炭反応が  $\underline{\text{C}}$  の拡散によつて律速されるといふような事態はおこらない。



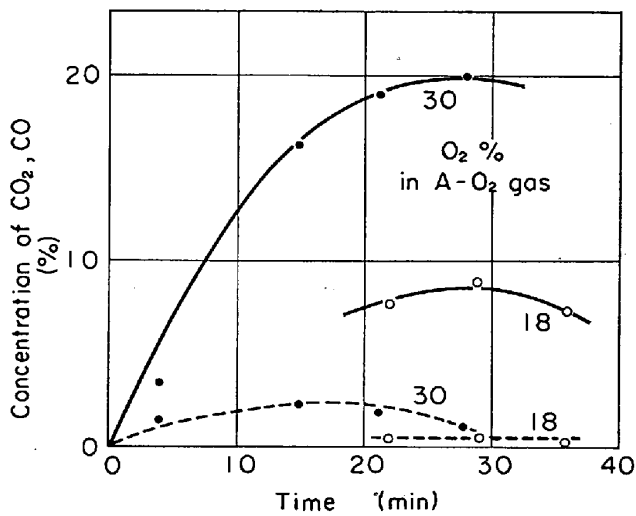


Fig. 10. Change of exit gas composition during decarburization.

Solid line :  $\text{CO}_2$

Dotted line :  $\text{CO}$

にわたって、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$  の溶鋼表面への拡散が脱炭反応の律速段階となつていることを結論することができる。

同時反応進行下の脱炭速度は、ガス拡散律速であつても、もはや単純にガス拡散の式によつて表わすことはできず、(15)式から明らかのように、 $J_{\text{CO}_2, \text{O}_2}$  が与えられたときには、 $J_{\text{CO}_2, \text{O}_2}^{(12)}$ 、 $J_{\text{CO}_2, \text{O}_2}^{(13)}$ 、 $J_{\text{CO}_2, \text{O}_2}^{(14)}$  の比率を考慮しなければならない。すなわちこの比率を支配する(12)、(13)、(14)反応の反応速度を考慮して議論する必要がある。もし何らかの理由によつて(14)の反応速度が低下するか、もしくは(12)、(13)の反応速度が増大すれば、 $J_{\text{CO}_2, \text{O}_2}^{(14)}$  は減少し、脱炭速度は低下することになる。

なお Fig. 10 の廃ガス成分の時間的変化からもわかるように、低炭素域では高炭素域の場合と異なり、反応が定常状態に達することはなく、たえず  $J_{\text{CO}_2, \text{O}_2}$ 、 $J_{\text{CO}_2, \text{O}_2}^{(14)}$  などが変化しつつ脱炭の行なわれることに留意する必要がある。

### 3-7 2, 3の問題点

以上脱炭反応の律速段階について考察した。C濃度の全域にわたってガス拡散律速という結論が、一般的に成立するかどうかは、それぞれの条件を詳細に検討してみなければならない。

しかしながらたとえば上吹き転炉操業の場合には、反応場所がきわめて高温にさらされることから、化学反応の速度は非常に大きいと予想され、またガス-メタルの直接接触という形で Fe の酸化が同時に進行するかぎり、Cの拡散律速を考えることも困難である。H. RELLERMEYER<sup>8)</sup>らは、上吹き転炉における酸素効率を物質バラ

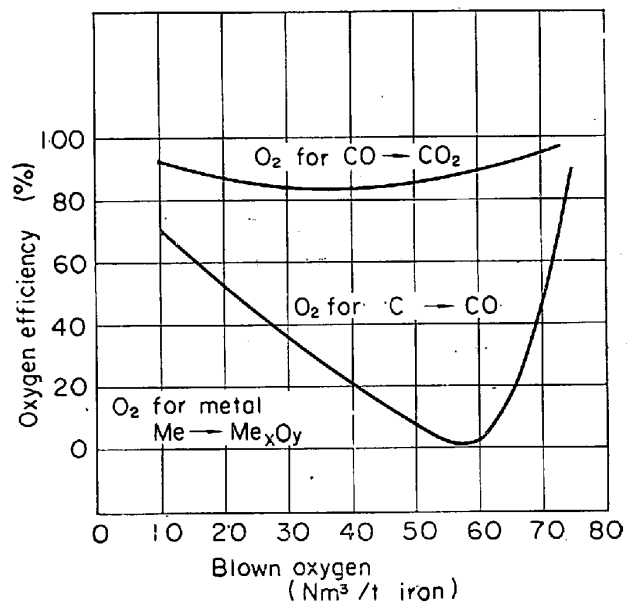


Fig. 11. Oxygen-balance for basic oxygen furnace. (H. RELLERMEYER and T. KOOTZ)

ンスから求めて Fig. 11 を与えているが、実際操業においてもほとんど 100% の効率でえられているのは、精錬末期まで主としてガス拡散律速で反応の進行している一つの決定的な証拠と考へてよい。

このようなことから、ガス-スラッグ-メタルの形態で反応が進行する場合は別として、製鋼温度における  $\text{O}_2$  ガス-メタル反応系では、脱炭反応にかぎらず諸反応がガス拡散律速で進行することを、一般的に認めてよからう。

つぎに同時反応の進行が見られるようになる時期であるが、本実験ではすでに流量一定の場合には、気相酸素濃度の低いときに、この臨界点が低炭素側に存在し、高酸素濃度では高炭素側にずれてくることを確認した。これは底吹き転炉と上吹き転炉における反応進行上の相異点とも関連して、興味ある現象と考へられる。

この問題は、ガス拡散律速の反応系において同時反応がどうして進行するようになるかという観点から考察すべきであり、またこの点は脱炭反応とその他の同時反応の反応速度の大小関係から論ずるのが妥当であろう。

すなわち同時反応の進行するケースとしては、脱炭反応の反応速度が低下して、同時反応のそれと同程度になるか、あるいは同時反応の反応速度が増大して、脱炭反応のそれと同程度になるか、二つの場合が想定される。

まず気相酸素濃度のいかにかわからず、Cが低下すると Fe の酸化が進行するようになるのは、単純に前者の理由によるものと解される。

従来Cの低下によつて、反応面へのCの到達量が減少し、脱炭反応についてはCの拡散律速となり、また脱炭に消費されなかつた過剰の酸素によつて Fe の酸化が起

ことと説明されがちであつたが\*, 過剰酸素を想定するような説明は, 反応の同時進行を考慮していない点で正当とはいえない。

またこのような立場から, 気相酸素濃度による臨界点の移動を推察すると, 酸素濃度が増加したときには, Feの酸化の反応速度が増大し, この反応が早期に進行するようになることが予想される。これに対し脱炭反応については, すでに述べたように気相酸素濃度が増加すると反応面近傍の  $P_{CO}$  が高くなり, COの発生, 脱出が相対的に困難になることから, 一面には反応速度を低下させる要因も付随し, 酸素濃度の増加がFeの酸化速度増大におよぼしたと全く同程度の効果を, 脱炭反応にもおよぼすとは考えられない。このような理由から, 気相酸素濃度の増加するほど, 臨界C濃度は上昇し, 同時反応の早期進行が行なわれることを期待してよい。

さて, 上吹き転炉精錬において吹精初期から同時反応(たとえば脱炭反応)の進行が可能なのは, 一つには反応部の高温のため, 同時反応の速度が脱炭反応のそれよりも著しく増大することによると解される。しかしながら底吹き転炉では, 脱炭末期まで同時反応が進行しない事実と対比してみると, この場合には空気中の  $N_2$  の稀釈によつて  $P_{CO}$  が低下し, これによる脱炭反応の反応速度増大が重要な役割を果していると考えられることから上吹き転炉の場合にも, 界面における  $P_{CO}$  の増大によるCO発生過程の困難さが, 脱炭速度低下におよぼす効果をつぎの理由の一つとしてあげる必要がある。

いずれにしても脱炭反応が単独で進行するのは, 特殊のケースであり, とくに実際操業の場合には, つねに種々の冶金反応が同時に進行している。このようなときには脱炭反応のみに着目して, その進行ないし速度を論ずることはできない。

脱炭反応の速度論をさらに発展させてゆくためには, 物質移動過程の適確な把握とあいまつて, 脱炭反応のみならず, 同時に進行する反応の反応機構, 反応速度についても, 実験とこれに立脚した理論の両面から基礎データを蓄積してゆくことが必要不可欠であり, またこれによつて(15)式の定量的な解析が可能となること, またさらに発展すれば, たとえば上吹き転炉操業における脱炭反応の早期進行(Vorverlegung)において実際に果したように, 種々の反応の進行を任意に制御できる可能性の生れてくることを強調したい。

\* このような説明の根底には, 低炭領域においても, Cの酸化がまず先行し, 供給酸素が過剰となるために始めてその他の酸化反応が進行するという誤った考え方があることを見落してはならない。

## 4. 結 言

A-O<sub>2</sub>混合ガスによる脱炭反応の進行を種々の条件下で測定し, つぎのような結果を得た。

1. 高炭素領域では脱炭速度はC濃度に関係なく気相酸素濃度にはほぼ比例して増大する。到達したO<sub>2</sub>はほとんど脱炭にのみ消費されると考えられる。
2. 低炭領域では, 脱炭速度はC濃度の低下とともに減少し, また溶鋼酸素の増加, 酸化鉄 fume の発生などの現象が付随した。
3. アルミナ管の位置の低いときには, 脱炭速度は溶鋼表面積に無関係であり管直下の局部で反応が進行すること, また雰囲気から噴流への拡散現象があり反応が定常状態で進行するまで, 10 min程度の時間を必要とすることを確認した。
4. アルミナ管の距離が離れると, 気相酸素濃度によつて脱炭速度は著しく減少し, またこの範囲では fume の発生がみられた。
5. 高炭素域では O<sub>2</sub> は flame front で完全に CO<sub>2</sub> になり, また溶鋼表面に到達した CO<sub>2</sub> はきわめてすみやかに脱炭に消費され, 界面での  $P_{CO_2} \sim 0$  と考えてよいことが分つた。
6. 脱炭速度は温度の低下によつて増大する。とくに距離 125 mm の場合に著しかった。
7. fume 発生機構を鉄の蒸発速度, CO<sub>2</sub> flux などを考慮して説明した。
8. 脱炭反応の律速段階を考察し, 本実験ではC濃度の全域にわたつて CO<sub>2</sub> ないし O<sub>2</sub> の拡散支配であることを結論し, さらに O<sub>2</sub> ガス-メタル反応系においては, 同時反応の進行するかぎり, ガス拡散律速で反応が行なわれることを推論した。

本研究の遂行にあつて, 種々ご指導ご援助を賜つた東北大学教授音谷登平博士および実験に協力された本田忠尉氏に深甚なる謝意を表す。またオルザット装置の借用を許可された東北大学齋藤恒三教授また貴重なご教示を頂いた東北大学大谷茂盛教授, 只木植力助教授に心から感謝する。

## 文 献

- 1) 藤本: 流体力学
- 2) E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVESON and L. S. DARKEN: J. Metals, 14 (1962), p. 521~526
- 3) G. R. ZELLARS, S. L. PAYNE, J. P. MORRIS and R. L. KIPP: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959), p. 181~185
- 4) E. T. TURKDOGAN and L. E. LEAKE: J. Iron

- & Steel Inst. (U. K.), 192 (1959), p. 162~170  
 K. KNAGGS and J. M. SLATER: J. Iron & Steel  
 Inst. (U. K.), 193 (1959), p. 211~216
- 5) W. HEISCHKEIL and T. KOOTZ: Stahl u. Eisen  
 79 (1959), p. 205~210
- 6) L. A. BAKER, N. A. WARNER and A. E. JENKINS  
 : Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. &  
 Pet. Eng., 230 (1964), p. 1228~1235
- 7) 森山昭, 鞭 巖: 日本金属学会誌, 29 (1965),  
 p. 1165~1171
- 8) H. RELLERMEYER and T. Kootz: Stahl u. Eisen,  
 74 (1954), p. 381~395

## 固体金属円柱から溶融金属中への物質移動\*

小坂 岑 雄\*\*・蓑 輪 晋\*\*\*

### Mass-Transfer from Solid Metal Cylinder into Liquid Metal

Mineo KOSAKA and Susumu MINOWA

#### Synopsis:

1) Mass-transfer coefficient,  $k$ , from rotated or static solid metal cylinder surface into liquid metal, was measured chemically or gravimetrically.

In this report, steel-Al, steel-Zn, Cu-Pb, Zn-Hg and Sn-Hg were employed as the combination of solid metal cylinder-liquid metal bath.

Correlation of mass-transfer coeff. to the physical properties of liquid metal, diffusion coeff., characteristic length of the cylinder and experimental conditions (temperature, speed of rotation, etc.) was analysed non-dimensionally.

Results obtained are as follows:

$$Jd = (k/U)(Sc)^{2/3} = 0.065 (Re)^{-0.25}; \text{ rotated cylinder}$$

$$(Sh) = 0.124 (Gr \cdot m \times Sc)^{1/3}; \text{ static cylinder}$$

2) These equations were rearranged to estimate the mass-transfer coeff. in the dissolution process of steel cylinder into liquid Fe-C alloy at about 1400°C.

$$k = 9.14 \times 10^{-4} (L)^{-0.25} (U)^{0.75} \quad : \text{ rotated cylinder}$$

$$k = 1.17 \times 10^{-2} (\Delta\rho)^{0.333} \quad : \text{ static cylinder}$$

Experimental results fairly agreed with the estimated values in the case of rotated cylinder but were about 30% lower than estimated values in the case of static cylinder, as averaged  $k$ .

3) It would be concluded that the non-dimensional correlation of mass-transfer, predicted in common fluid at lower temperature, holds fairly well even with high temperature liquid metal such as Fe-C alloy at 1400°C in spite of technical difficulties of experiment at high temperature (especially in free convection) and the lack of the fundamental data on physical properties, diffusion coeff. of liquid metals.

(Received 19 Apr. 1966)

## 1. 結 言

冶金反応を速度論的に考察する上で、物質移動に関する知識は平衡関係とともに主要な側面をなすものである。比較的高温度に達する製鋼反応においては、総括反応速度が物質移動に律速される例<sup>1)</sup>が少なくない。

化学工学の分野では、常温付近の流体について物質移動の研究<sup>2)</sup>が進展しており、熱移動とのアナロジーによつてえられる無次元相関が各種の化学反応装置の設計にも有効に利用されている。

他方、冶金反応の研究においては、溶融金属の高温

に起因する実験上の困難さに加えて、とり扱う系(溶融金属、スラグ、高温気体など)の基礎的物性定数、すなわち粘度、密度、表面張力、熱伝導度および拡散係数などの数値の集積の不足が原因となり、実験室的な研究においても単に反応速度定数を求め、その大きさを吟味するに止まる場合が多く、反応系の物性定数、幾何学的配置までも考慮して解析を行なった報告例<sup>3,4)</sup>は非常に

\* 昭和41年4月本会講演大会にて発表

昭和41年4月19日受付

\*\* 名古屋工業技術試験所

\*\*\* 名古屋工業技術試験所 工博