

のごとく粒径の逆数に比例する関係が得られる。

実測値より r^2 , $1/r$ と時間 t の関係を求めて図示したのが Fig. 4 である。金属 Si 脱酸の場合、反応開始後 20sec 位までは r^2 と t が直線関係にあり、ほぼ定常拡散によつて介在物が成長していることがわかる。20sec 以後は拡散による成長から大きく負に偏位し、 $1/r$ と t の間に一次関係が認められるがその勾配は非常に小さい。本実験のように溶鉄量が少なく(約10g)しかも浴の深さが 20 mm と小さいため、一定大きさになった介在物は成長速度よりも浮上速度の方が大きくなり、浮上途中における成長が観察されにくいものと考えられる。

Ca-Si 脱酸の場合、介在物の成長は約 10sec までしか認められず、測定点も少ないため明確なことは不明であるが、反応初期はほぼ拡散成長に近い形で成長しているものと考えられる。

測定値より定数 $2a$ の値を求めると 0.5% Si の場合 1.09~1.21, 1.0% Si で 1.34~1.79 であり、Ca-Si 脱酸では 0.5% 添加で 2.52, 1.0% 添加の場合 2.64 という値が得られた。

(1)式に本実験条件を代入して計算値を求めてみると Si 脱酸では 0.5% 添加で 2.01, 1.0% で 3.04 となり、いずれの場合も実験値より大きく、実際の介在物成長速度の方が遅いことを示している。これは脱酸剤の局部的な濃度の不均一によつて生じるものと考えられる。

一方、Ca の場合は拡散恒数が不明であるが、carrier として Si を考えてその値を用いると 1.84~2.46 となり、実験値の方が大きい値が得られた。その原因としては、拡散速度として Si の値を代入したこと、Ca のような反応の激しい元素が含まれている脱酸剤に対して定常拡散を仮定したことなどに無理があると思われるが、このような複合脱酸剤では、反応の瞬間に生成した微細な粒子が凝集などにより急速に成長し、以後ほとんど脱酸反応を起さず介在物の成長も少なくなるものと考えられる。

4. 結 言

複合脱酸剤 Ca-Si を用いて静止浴における生成介在物の成長について検討した。

1) Ca-Si で脱酸した場合、溶鉄中の酸素は急激に減少し、反応開始後 10~15sec で酸素量は約 1/2 になるが、それ以後ほとんど変化がない。これは溶鉄と反応した瞬間に Ca が消費されて以後の反応に関与しないためと思われる。

2) 介在物粒径の測定から、その成長速度は Si 単独脱酸に較べて Ca-Si 脱酸の場合の方が 2 倍位大きいことがわかった。

介在物の成長は Si 脱酸の場合は拡散による成長が主であることがわかったが、Ca-Si の場合には定常拡散による成長機構をあてはめるのは無理があると思われる。

文 献

- 1) 後藤, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1825
- 2) 小島, 三輪, 佐野: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1463
- 3) 川和, 大久保, 笹島: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1457
- 4) 宮下: 鉄と鋼, 52 (1966) 7, p. 1049
- 5) 渡辺, 草川: 鉄と鋼, 53 (1967) 7, p. 787

CO₂-Ar ガスによる溶鉄の脱炭について*

名古屋大学工学部

理博 佐野 幸吉・工博 伊藤 公允
有野 俊介・竹之内朋夫

Decarburization of Molten Iron with CO₂-Ar Gas Mixtures

Dr. Kōkichi SANO, Dr. Kōin ITO,

Shunsuke ARINO and Tomoo TAKENOUCI

1. 緒 言

本実験は転炉における製鋼反応を調べるための基礎実験として行なつた。CO₂ ガスは前回報告¹⁾した水蒸気—アルゴンの実験に較べて、より高い酸素解離圧が得られるから、水蒸気の場合と較べて表面における溶鉄中の各成分の酸化状況が変わるのではないかと思われる。

転炉内では酸素流速が速いため、溶鉄中の炭素は直接酸素で、または表面に生じた酸化物で脱炭されている。一方従来脱炭反応の速度および機構を調べるために、研究室で行なわれてきた酸素または酸素—アルゴン混合ガスによる脱炭速度の測定では、ガス流速が極端に遅いため溶鉄界面では発生した CO と O₂ とにより生成した CO₂ ガスによる脱炭が主として進行しているのではないかと思われる。

これらを検討するために CO₂ ガスで脱炭反応を測定した。

2. 実験方法

実験装置は前報²⁾の装置に CO₂ ガス精製系を付け加えたものを使用した。CO₂ ガスは市販ボンベから得た。

300 g の電解鉄を内径 38 mm の MgO ルツボにとり、高周波誘導炉で Ar 気流中で溶解させる。次に水素—Ar 混合ガスで約 30 min 間溶鉄の脱酸を行なう。脱酸後 Ar 気流中で溶鉄を約 1600°C に保ち、所定量の炭素珪素を投入し溶解する。次に所定の CO₂ 分圧をもつた CO₂-Ar 混合ガス(全量 1700cc/min)を吹き付け反応せしめる。反応温度は主として 1600°C で行なつた。反応中適当時間ごとに内径 3 mm の石英管で溶鉄を吸い上げ水中冷却し、炭素および珪素分析の試料とする。なお試料は炭素については燃焼法、珪素については重量法で分析しその濃度を求めた。

3. 実験結果

CO₂-Ar 混合ガスを(CO₂=100cc/min, Ar=1600cc/min)から(CO₂=1700cc/min, Ar=0cc/min)まで種々変化させた時の脱炭曲線を Fig. 1 に示す。図から直線部の勾配は CO₂ 分圧が増加するにともなつてきつくなつていく。なお図において実線部は溶鉄面に酸化物が生成していないとみられる範囲であり、破線部において溶鉄面に酸化物が発生して、徐々に増加して行く範囲を示している。

次に溶鉄中に約 1% のシリコンが存在する時の脱炭曲線を Fig. 2 に示す。CO₂-Ar 混合ガスは(CO₂=300cc/min, Ar=1400cc/min)から(CO₂=1700cc/min, Ar=0cc/min)まで種々変化させた。図において実線部、破線部は Fig. 1 と同じ意味である。溶鉄にシリコンを加えた場合、実線部の直線勾配は Fig. 1 のシリコ

* 第73回講演大会にて発表 講演番号66 昭和42年5月10日受付

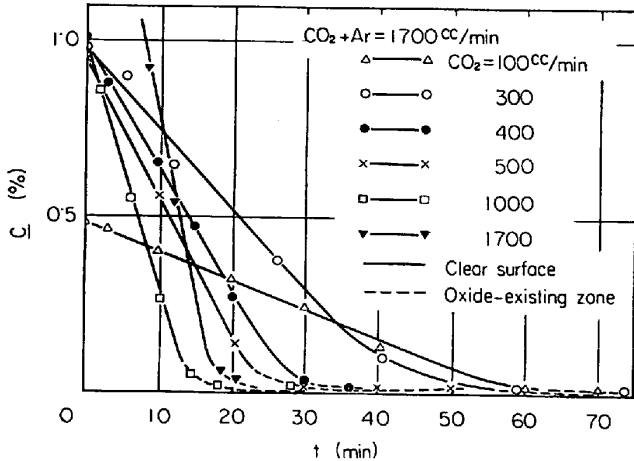


Fig. 1. Decarburization curves by various CO₂-Ar mixtures at 1600°C.

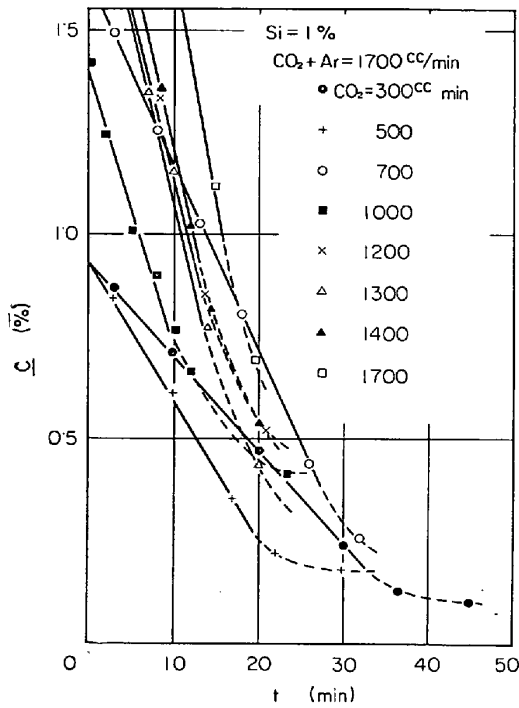


Fig. 2. Decarburization curves by various CO₂-Ar mixture at 1600°C. (1% Si)
 — clear surface
 ---- oxide-existing zone

ンを加えない時とほぼ同じであるが、酸化物が発生するのはシリコンを加えない時に較べて高い炭素濃度で生じた。酸化物が生じてからはいずれの場合でも、脱炭速度が減少する傾向がある。またその間、溶鉄中のシリコン濃度は酸化物発生前には変化なく、発生後徐々に減少する傾向を示すことがわかった。つまりシリコンが酸化物の生成に消費されていると言える。

また純 CO₂ ガスを 200cc/min から 1700cc/min まで変化させ種々の流速で溶鉄に吹き付けた時の脱炭反応は Fig. 1, Fig. 2 と同様の傾向を示し、CO₂ 流速が速くなるにしたがって脱炭速度も速くなった。酸化物発生後同様に脱炭速度の減少がみられる。

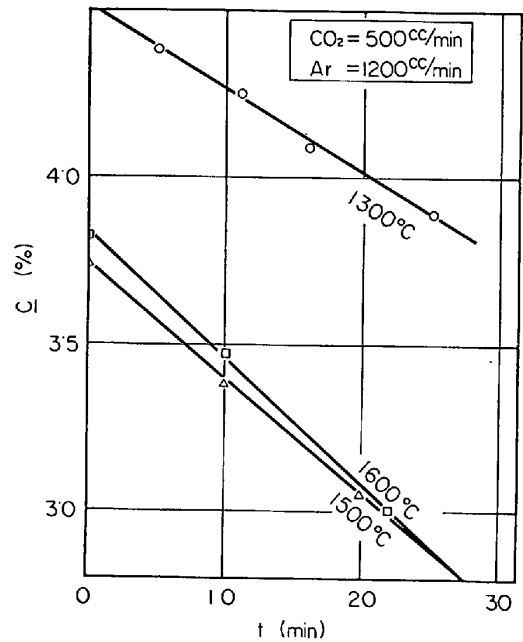


Fig. 3. Decarburization curves with CO₂-Ar mixture at various temperatures.

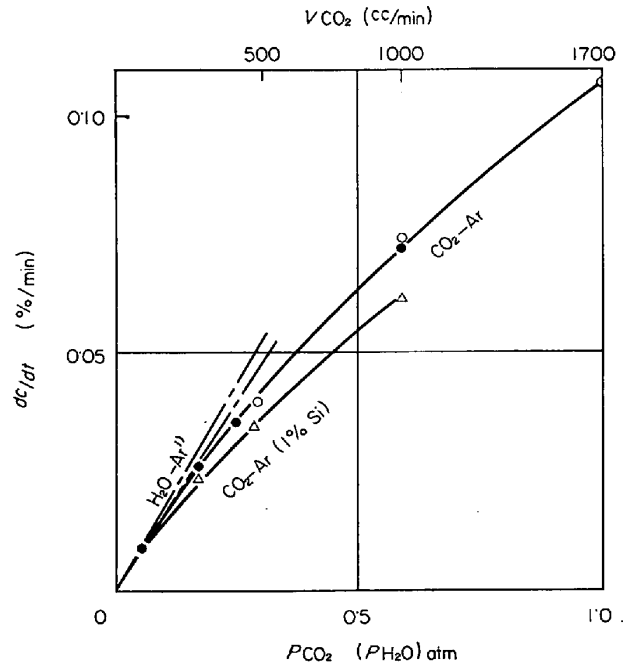


Fig. 4. Relationship between dc/dt and P_{CO_2} (V_{CO_2}).

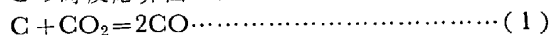
次に特に高炭素約4%前後における1600°Cの反応速度を調べた結果、炭素濃度の多少にかかわらず全く同じ脱炭速度を示すことがわかった。つまり気相側境膜中の律速段階であつて炭素濃度には無関係であるという今までの考え方で説明できる。同じ条件でCO₂=500cc/min Ar=1200cc/min一定に保ち、1500°C, 1300°Cでの脱炭線を求めたものがFig. 3である。これらの直線勾配から単位時間当たりの脱炭量 g/minの対数をとつたものと、温度の逆数1/Tとの関係を求め、その勾配より活性化エネルギーを計算すると6~8 kcal/molとなつた。この値は郡司ら³⁾のN₂-O₂による値6.1 kcal/mol、伊

藤, 佐野⁴⁾の H₂O-Ar による値 5.5±3 kcal/mol などと良く一致している。

4. 考 察

以上の諸結果より酸化物発生前の直線勾配すなわち脱炭速度 dc/dt (1 min間あたりの濃度減少の割合) と CO₂ 流速および, dc/dt と CO₂ 分圧との関係を示すと Fig. 4 である. 図から明らかなように, 脱炭速度は P_{CO_2} の増加にともなつて速くなる. また純 CO₂ の場合も CO₂ 流速の増加にともなつて同程度に速くなる. 一方前報¹⁾の水蒸気-Ar混合ガスによる脱炭反応の dc/dt と P_{H_2O} との関係と比較してみるとほぼ同様な結果を示している. 以上のことより, 酸化物発生前の脱炭反応は CO₂ ガスまたは水蒸気の気相側境界膜中の移動速度が脱炭反応速度の律速となつていることが明らかである. このことは Fig. 3 の結果ともよく一致している. また図において CO₂ ガスによる脱炭の場合は, 水蒸気の場合に較べてやや脱炭速度が低くなつてゐる. これは実験方法において水蒸気脱炭の場合 Ar=1700cc/min に所定量の水蒸気分圧を持たせているため, 一般に Ar 1700cc+水蒸気量の流速であるから, CO₂ の場合よりガス流速が多少速くなるためと考えられる.

Fig. 5 に溶鉄面に酸化物が発生した時の炭素濃度と P_{CO_2} との関係を P_{H_2O} との関係と比較して示す. 図から明らかなように, シリコンが存在すれば CO₂ 脱炭および水蒸気脱炭のいかなる場合においても, シリコンが存在しない時より高い炭素濃度の時に酸化物が発生している. この時反応界面では



の反応が起こつてゐると考えられる. 溶鉄内の炭素濃度が高い時は (1) の反応のみが起こり溶鉄内の炭素濃度の減少により (2) の反応が開始されるのである.

CO₂ 脱炭の場合 H₂O 脱炭に較べて低い炭素濃度の際酸化物が発生している. このことは CO₂ 脱炭の場合発生した CO ガスが供給される CO₂ ガスの界面への

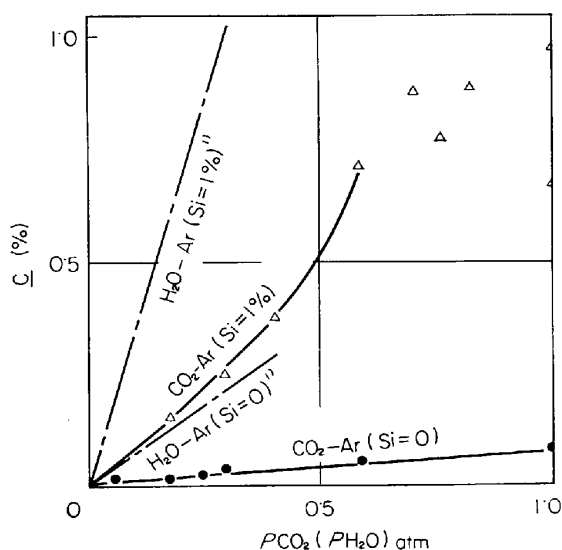


Fig. 5. Relationship between carbon content at oxide appearance and P_{CO_2} .

移動を妨害していると考えられる. 一方 H₂O 脱炭の場合では発生したガスは H₂ および CO₂ である. H₂ ガスは CO に較べてかなり速く界面より移動するため, 供給される H₂O ガスが容易に界面に到達できると考えられる. CO₂ 脱炭の場合は H₂O 脱炭に較べて界面の P_{CO} が高いことが考えられるので, これにより (2) の反応の進行が遅らされることも考えられる. 以上のことより CO₂ 脱炭の方が H₂O 脱炭に較べて酸素解離圧が高いにもかかわらず, 低い炭素濃度の時に酸化物が発生するものと考えている.

また Fig. 5 において P_{CO_2} の高い時に頭うちの現象を示しているが, CO₂ 分圧が高い時の実験はその性質上かなり不正確になりやすいので, 全体を直線関係とみなしてよいものか, あるいは定常状態を示すものか, 今後検討を要する.

5. 結 言

CO₂ ガスによる脱炭速度は, 表面に酸化物が生じない高い炭素濃度の間はガス容積の差を考慮すれば前報の H₂O ガスによる脱炭とよく一致している. すなわち脱炭速度は CO₂ ガスまたは H₂O ガスの気相側境界膜中の移動速度が律速となつており, 溶鉄中の炭素濃度には無関係である. 脱炭の活性化エネルギーは 6~8 kcal/mol であるが, 従来報告されている (O₂)-Ar, O₂-N₂ 混合ガスによる脱炭に関する多くの研究結果と比較して, ほぼ同じ値を示している. 酸化性ガスが酸素, 水蒸気, 炭酸ガスなどの差, あるいはガス流速その他実験方法による差などはあまり強く現われていない. 送入ガスの流体力学的な問題がより大きな部分を占めてゐると考えられる. つまり送入ガスの流速が非常におそいから溶鉄表面におけるガスの拡散層中の移動が律速になり, ガスの種類による差が小さくなる. 転炉における溶鉄面でのガス流速は非常に速く, 溶鉄面へ直接酸素分子が衝突する. このため溶鉄面では $\underline{C} + \frac{1}{2}O_2 = CO$ の他に $Fe + \frac{1}{2}O_2 = FeO$, $\underline{Si} + O_2 = SiO_2$ なる反応が同時に起こり, $FeO + \underline{C} = Fe + CO$, $SiO_2 + 2C = \underline{Si} + 2CO$ なる反応が続発する.

シリコンを加えた溶鉄を脱炭すると, 溶鉄中の炭素濃度が高い時は $\underline{C} + CO_2 = 2CO$ なる反応が起こり, 溶鉄中の炭素濃度が減少すると $\underline{Si} + 2CO = SiO_2 + 2CO$ の反応が始まり, シリコンが酸化物生成に消費される. シリコンの酸化が始まる時の炭素濃度が, H₂O 脱炭による時の炭素濃度に較べて低い. これは溶鉄界面の P_{CO} が高いので, シリコンの酸化反応の進行が遅らされることによると考えられる.

文 献

- 1) 佐野, 伊藤, 有野: 鉄と鋼, 52 (1966), S 41
- 2) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1652
- 3) 郡司, 片瀬, 青木: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1828
- 4) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 873