

(84) O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合ガスによる低炭素溶融鉄合金の脱炭速度

(溶融鉄合金酸化の動力学-I)

金属材料技術研究所

○片瀬嘉郎・工博 郡司好喜・青木愿樹

Decarburization Rate of Molten Low-Carbon Fe-C Alloy by O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> Gas Mixture

(Kinetics of the oxidation of molten iron alloys - I)

Yoshiro KATASE, Dr. Kōki GUNJI and Yoshiki AOKI

1. 緒言

従前より酸化性ガスによる溶鉄の脱炭に関する研究は数多くなされておられ、Cが0.2~0.3%以上の領域における脱炭の律速段階はガス-溶鉄界面への酸化性ガスの境膜拡散速度であると報告されている。また最近鞭らにより、諸家の実験データに基づいたガス-溶鉄界面における化学反応速度を考慮した解析結果が報告されている。

著者らは前報<sup>1)</sup>において高炭素溶融合金のO<sub>2</sub>-A混合ガスによる脱炭はガス-溶鉄界面へのO<sub>2</sub>の供給速度が律速因子であることを報告したが、今回は低炭素溶融鉄合金の脱炭について2, 3実験を行なったのでその結果を報告する。

2. 実験装置および方法

溶解炉は前報<sup>1)</sup>と全く同一のマグネシア粉末をスタンプリした高周波誘導炉(出力: 25kW, 周波数: 100kc)を使用した。この炉を用いまず約0.5% CのFe-C合金を3kg溶解し所定温度に保持しながら溶鉄面上50mmに固定した25mm I.D.の石英管よりあらかじめ脱水し所定酸素分圧, 所定流量に調整したO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合ガスを吹付け脱炭を行なった。その間一定時間ごとに5または7mm I.D.の石英管を用いて溶鉄を吸引採取し、CまたはOの時間変化を求めた。実験条件はガス流量は3000, 5000, および7000 cc/min, 酸素分圧は反応末期において初めて溶鉄面上にFe-oxideが生成するきわめて低い範囲で0.03, 0.07 および0.10 atm, 溶解温度1550, 1600 および1650°Cであつた。なお测温は熱電は対で補正した光高温計を使用した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1に実験結果の1例を示すが、脱炭曲線の傾向はすべての結果に共通していた。すなわち、C濃度が約0.1%以上の領域においてCは時間に比例し直線的に減少したが、C濃度が約0.1%以下の領域においては脱炭速度はC濃度の減少につれ次第に減少した。気相酸素分圧の増加により脱炭速度が増加していることはFig. 1から明らかであるが、また温度上昇, ガス流量の増加につれ脱炭速度は増加した。なお坩堝と反応して減少するC量は予備実験により求め、全脱炭量より差引いた。

3.1 高炭素領域における脱炭

高炭素領域(C>0.1%)における脱炭速度は、Fig. 1に示すようにC濃度に関係であり、Table 1に示す値を得た。すなわち、脱炭速度は気相酸素分圧にほぼ比例し、温度上昇およびガス流量の増加により増加しており

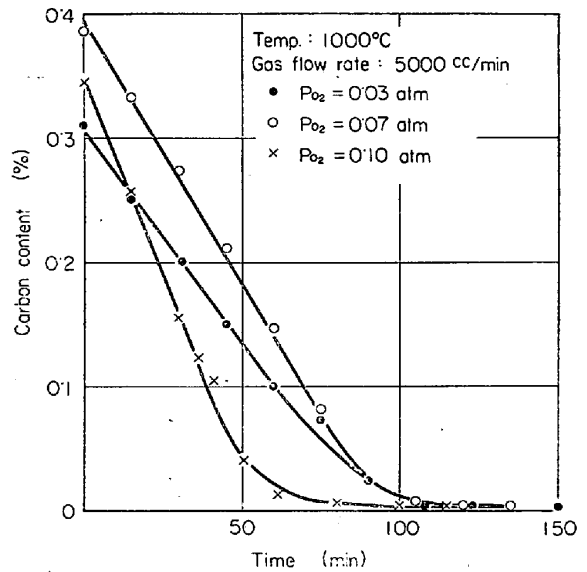


Fig. 1. Change of carbon content during decarburization.

Table 1. Decarburization rate and its activation energy (C>0.1%).

Gas flow rate (cm <sup>3</sup> /min)	P <sub>O<sub>2</sub></sub> (atm)	(-dn/dt) × 10 <sup>5</sup> (g/cm <sup>2</sup> ·min)			E <sub>A</sub> (kcal/mole)
		1550°C	1600°C	1650°C	
3000	0.07		202.9		
5000	0.03		230.1		6.0
	0.07	277.0	285.7	311.3	
	0.10		429.0		
7000	0.07		345.9		

またその活性化エネルギーはガス流量: 5000 cc/minの時6.0 kcal/moleと得られ、前報の10.1 kcal/moleとほぼ一致した。したがってこの領域における脱炭は前報で確認したガス-溶鉄界面へのO<sub>2</sub>の供給速度で律速されるものと考えられる。

3.2 低炭素領域における脱炭

C<~0.1%以下になると脱炭速度はC濃度に依存し、C濃度の減少につれ次第にその速度は減少したがさらに気相酸素分圧およびガス流量にも依存することからガス-溶鉄界面へのO<sub>2</sub>の供給速度も律速因子の一つであると考えられる。このように従来考えられていた低炭素領域ではCの移動速度のみが脱炭速度を律するという見解とは多少異なつた結果を得た。

脱炭進行途上における溶鉄内部のCとOの関係を測定した結果、試料採取方法としてはAl線を入れた7mm I. D.の石英管で溶鉄をすい上げただけに水冷する方法を用いたのでやや問題があるが、(C)×(O)の値は平衡値以下であつた。この事実だけでなく過剰酸素量およびCO気泡の生成の自由エネルギーからも溶鉄界面で脱炭反応が進行していると推測される。また肉眼観察においても溶鉄面上におけるFe-oxideの生成は使用した送込ガスのP<sub>O<sub>2</sub></sub>が比較的小さいため反応末期においてのみ

認められたし, boiling 現象は認められなかつた. したがって本実験における条件では反応界面はガス-溶鉄界面であろうと推測される.

反応界面がガス-溶鉄界面である時の脱炭機構を考える時, 界面における脱炭反応が平衡関係を維持しながら進行するか, 不可逆反応あるいは可逆反応により進行するかなどが考えられるが, 本報では次の2つの場合について考察してみる.

Model-I では, ガス-溶鉄界面への非定常拡散

$$\partial C_{O_2} / \partial t = D_{O_2} \partial^2 C_{O_2} / \partial Z^2 \quad (\delta_G > Z > 0) \quad \dots\dots (I-1)$$

$$\partial C_C / \partial t = D_C \partial^2 C_C / \partial Z^2 \quad (-\delta_L < Z < 0) \quad \dots\dots (I-2)$$

$$\partial C_{CO} / \partial t = D_{CO} \partial^2 C_{CO} / \partial Z^2 \quad (-\delta_L < Z < 0) \quad \dots\dots (I-3)$$

と界面 ( $Z=0$ ) における平衡関係

$$1/2 O_2(g) = \underline{O}; \quad K_1 = C_{\underline{O}} / C_{O_2}^{1/2} \quad \dots\dots (I-4)$$

$$\underline{C} + \underline{O} = CO(g); \quad K_2 = C_C \cdot C_{\underline{O}} \quad \dots\dots (I-5)$$

を考え, 界面における物質収支は

$$2D_{O_2} \partial C_{O_2} / \partial Z = -D_C \partial C_C / \partial Z + D_{CO} \partial C_{CO} / \partial Z + 1/a \partial C_{\underline{O}} / \partial t \quad \dots\dots (I-6)$$

で規定されるとする.

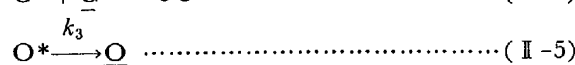
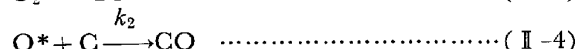
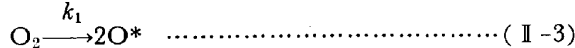
Model-II では, 物質移動式としてガス側の定常拡散

$$O = D_{O_2} \partial^2 C_{O_2} / \partial Z^2 \quad (\delta_G > Z > 0) \quad \dots\dots (II-1)$$

およびCの非定常拡散

$$\partial C_C / \partial t = D_C \partial^2 C_C / \partial Z^2 \quad (-\delta_L < Z < 0) \quad \dots\dots (II-2)$$

と界面における不可逆反応



を考え, 界面 ( $Z=0$ ) において

$$2k_1 C_{O_2} = k_2 C_C C_{O^*} + k_3 C_{O^*} \quad \dots\dots (II-6)$$

$$D_{O_2} \partial C_{O_2} / \partial Z = k_1 C_{O_2} \quad \dots\dots (II-7)$$

$$-D_C \partial C_C / \partial Z = k_2 C_C C_{O^*} \quad \dots\dots (II-8)$$

が成立つとする. と (II-7) の左辺: ( $D_{O_2} \partial C_{O_2} / \partial Z$ ) は高炭素領域の脱炭速度に相当する値となる.

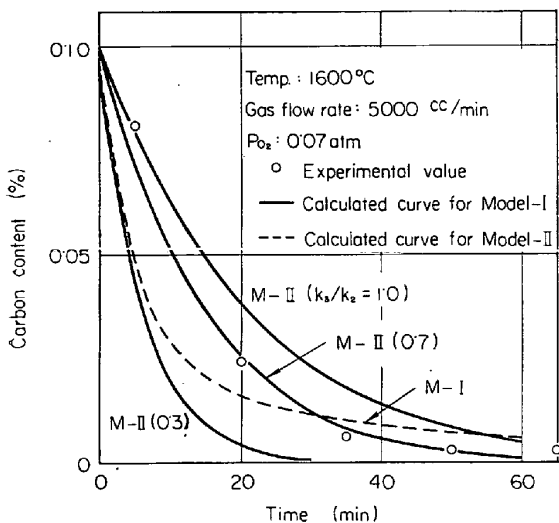


Fig. 2. Comparison of calculated decarburization curves for model-I and II with experimental value.

各々の model について電子計算機による数値計算により各実験条件におけるCの時間変化を求めると Fig. 2 および Fig. 3~5 に示す結果を得た. 計算に用いた数値は  $D_{O_2}$ ,  $D_C$ ,  $D_{CO}$  はそれぞれ気体分子運動論より求めた値, MORGAN and KITCHENER の測定値<sup>4)</sup>, DARKEN の推定値<sup>5)</sup>,  $K_1$  と  $K_2$  は DASTER and CHIPMAN<sup>6)</sup> と的場・萬谷<sup>7)</sup> の測定値を,  $\delta_L = 6 \times 10^{-3} \text{ cm}$ ,  $\delta_G = 0.82 \text{ cm}$ <sup>8)</sup>,  $D_{O_2} \partial C_{O_2} / \partial Z|_{Z=0}$  は Table 1 に示す脱炭速度に相当する  $O_2$  の供給速度を用い, また  $D_C$ ,  $\delta_L$  および  $k_3/k_2$  の温度依存性は無視した. Fig. 2 に示すように Model-I にしたがう脱炭曲線は実測値と異なつた傾向を示すが Model-II における脱炭曲線は実測値とほぼ同一の傾向を示し,  $k_3/k_2$  の値が 0.7 の時, 理論値と実測値とかなりよく一致している. ここで Model-II において  $k_3/k_2 = 0.7$  の時の  $P_{O_2}$ , ガス流量および温度の影響について理論値と実測値との比較を行なうと Fig. 3, 4 および 5

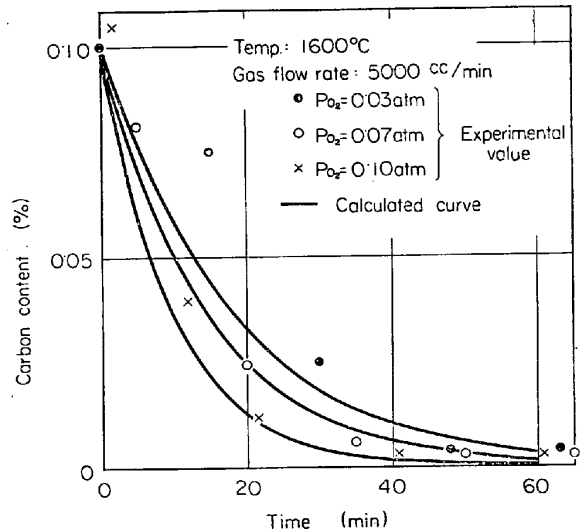


Fig. 3. Comparison of calculated decarburization curves for Model-II ( $k_3/k_2=0.7$ ) with experimental value.

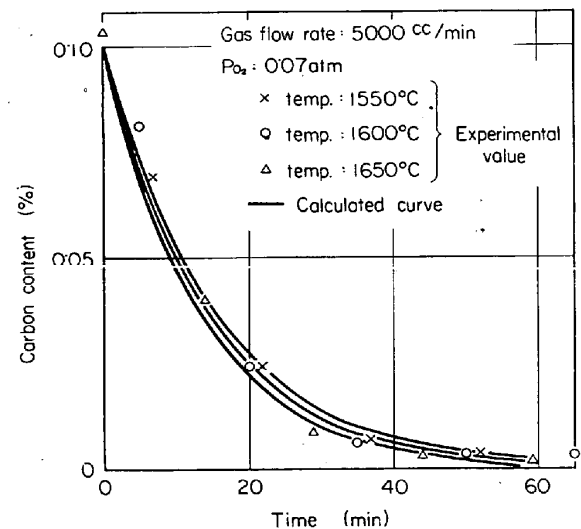


Fig. 4. Comparison of calculated decarburization curves for model-II ( $k_3/k_2=0.7$ ) with experimental value.

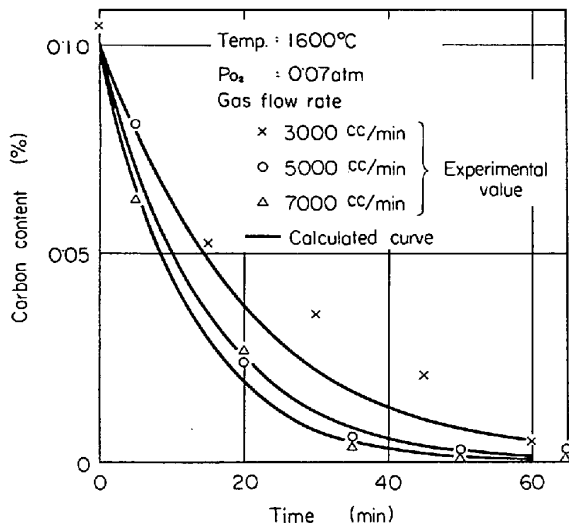


Fig. 5. Comparison of calculated decarburization curves for Model-I ( $k_3/k_2=0.7$ ) with experimental value.

に示すように、 $P_{O_2}=0.03$  atm およびガス流量=3000cc/minの時ややずれているが、相対的にかなりよい一致が得られる。したがってこの領域における脱炭はガス-溶鉄界面において平衡関係を維持しながら進行するというよりはむしろ不可逆反応により進行すると考えるのがより妥当ではないかと思われる。

#### 4. 結 言

比較的少量の炭素を含む攪拌溶鉄を酸化性ガスで酸化した結果

(1)  $C$ 濃度が0.1%以下の領域においてもその脱炭速度は $C$ 濃度のみならず $P_{O_2}$ およびガス流量にも依存することが実験的に確認された。

(2) 大たんな脱炭モデルを組立て数値計算した結果界面における不可逆反応を想定したModel-IIにより割合よく実験結果を説明することができた。しかしこのモデルは不備な点が多々あるのでよりよいモデルを組立てるよう新しい角度の測定を行ないたいと考えている。そのためにはいくつかの物性値、流体力学的知識、さらに従来は割合無関心であった高温における化学反応などについての正確な情報を必要とする。

#### 文 献

- 1) たとえば  
藤井: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1248, 46 (1960), p. 12  
L. A. BAKER, N. A. WANER and A. E. JENKINS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964), p. 1228
- 2) 森山, 鞭: 金属学会誌, 29 (1965), p. 741, p. 1167
- 3) 郡司, 片瀬, 青木: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1828
- 4) D. W. MORGAN and J. A. KITCHENER: Trans. Faraday Soc., 150 (1954), p. 51
- 5) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: Physical Chemistry of Metal, (1953)
- 6) M. N. DASTER and J. CHIPMAN: Trans. Met.

Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 185 (1949), p. 441

7) の場, 萬谷: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 925  
記 号

$a$ : 鋼浴単位体積当たりの気液接触界面積 ( $cm^2/cm^3$ )

$C_C$ :  $C$ 濃度 ( $mole/cm^3$ )

$C_{O_2}$ :  $O_2$ 濃度 ( $mole/cm^3$ )

$C_O$ :  $O$ 濃度 ( $mole/cm^3$ )

$D_{O_2}$ ,  $D_C$ ,  $D_O$ :  $O_2$ ,  $C$ ,  $O$ の拡散係数 ( $cm^2/min$ )

$K_1$ ,  $K_2$ : 平衡恒数 ( $mole/cm^3$ )

$k_1$ ,  $k_3$ : 反応速度定数 ( $cm/min$ )

$k_2$ : 反応速度定数 [ $(cm^3/mole)(cm/min)$ ]

$P_{O_2}$ :  $O_2$ 分圧 (atm)

$t$ : 時間 (min)

$Z$ : 溶鉄面上からの垂直距離 (ガス側を正) (cm)

$\delta_G$ : ガス側拡散膜厚さ (cm)

$\delta_L$ : 溶鉄側拡散膜厚さ (cm)

669.046.564:669.046.54

### (85) 酸素による溶鋼の脱炭反応機構について

富士製鉄 工博的場幸雄  
東北大学工学部 工博○不破祐

Decarburization from Molten Steel by Oxygen

Dr. Sachio MATOBA and Dr. Tasuku FUWA

#### 1. 緒 言

溶鋼の脱炭反応についての研究は間接製鋼法の歴史とともに古いが、近時平炉操業への酸素の利用、特に酸素上吹転炉製鋼法の出現によりふたたび新しい角度から多くの研究が報告されている。脱炭反応の実験的研究も数多く新しい問題ではないが、反応速度の研究は実験条件により制約をうけるので、反応機構に関する定説も見えないまま、製鋼現場では数々の試験と経験の蓄積の上に合理的作業の確立に毎日努力が続けられている。

この複雑な脱炭反応の機構<sup>1)</sup>を実験的に究明するには種々考え得る反応段階をできるだけ単純化した系につき、多くの異なる条件下で実験を行ない、反応速度におよぼす各段階の種々な条件の影響を明らかにすることが必要である。単純化した系としてはスラグのない溶鋼表面に酸素を反応させ脱炭速度を測定したり<sup>2)-5)</sup>、また脱炭生成物 $CO$ 気泡の核生成、生長が反応速度に大きく影響し、かつ複雑にするので、この段階を避けて $CO$ -溶鋼界面における $CO$ の吸収、放出速度を測定したり<sup>6)</sup>、あるいは溶鋼表面に酸素を送ってスラグを通しての溶鋼の脱炭速度を測定したり<sup>7)</sup>、減圧下で溶鋼と鉄鉱石の反応<sup>8)</sup>を測定するなど行なわれてきた。本報告もスラグのない溶鋼と酸素の反応を測定したものである。

#### 2. 実験装置および方法

実験装置を Fig. 1 に示す。図示するように、窒素の精製系 ( $M-L_5$ )、酸素精製系 ( $O-L_7$ )、水素精製系 ( $H-L_6$ )、ガス混合比の検定系 ( $E-M_6$ )、反応管、反応生成ガス酸化部 ( $Q-L_8$ )、 $CO_2$ 吸収測定部 ( $U_1-U_2$ ) からなっている。