

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>を実験室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。

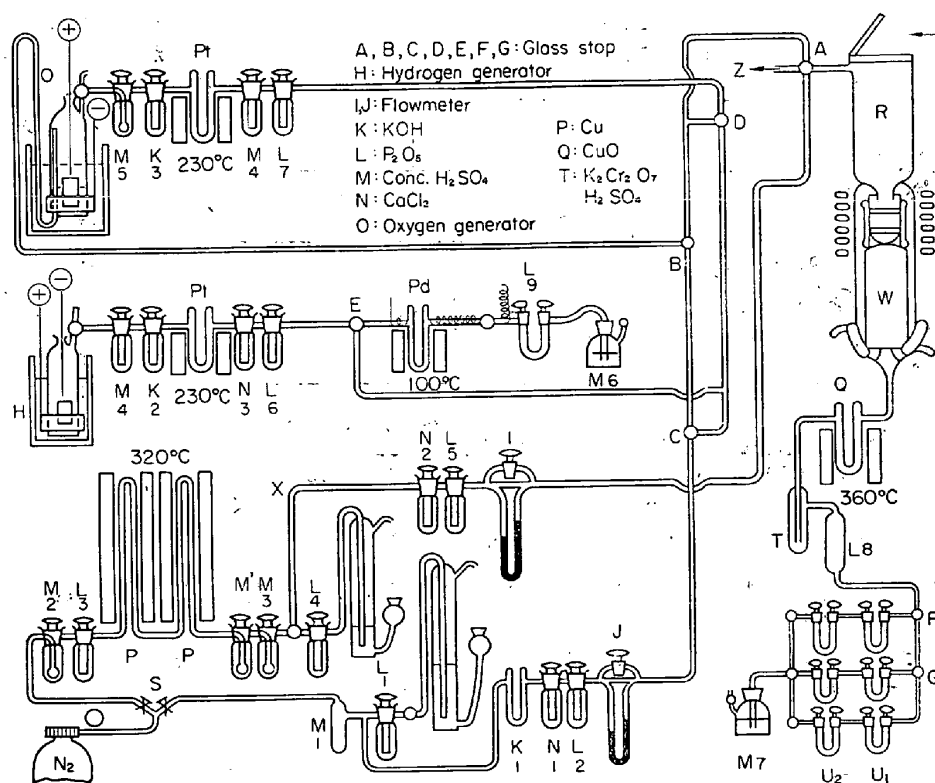


Fig. 1. Experimental apparatus.

本実験においては窒素中に種々な量 (0~50%) の酸素を加えて混合ガス流量を 30~80 cc/min に変化し、溶鋼表面に接する気相からの酸素の供給速度を変化し、溶鋼中の炭素を酸化させ、生成した CO を酸化銅で酸化して CO<sub>2</sub> となし、10 min ごとにソーダライムと P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を入れた吸収管に吸収させ、その重量増加から脱炭量を測定した。測定温度は 1440~1540°C の範囲で行なつた。したがつて流量と酸素分圧を一定に保つことは最も重要なことで、窒素の流量は流量計により保持したが、流量計の検定は実際に溶解実験を行なう場合とできるだけ同じ条件で行ない、コック下からガスを取り、U<sub>1</sub>U<sub>2</sub> を接続した場合と同じ抵抗を与えて検定した。

混合ガス中の酸素分圧は、一定流量の窒素に 33% KOH 水溶液を電解し、発生する酸素 (1A につき 3.48cc/min) を計算量の電流を通じて添加し、混合比を変える度に検定系に水素とともに送つて、Pd 上で酸化した水分を P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> で吸収、重量法で混合比を確認した。Pd の温度は検討の結果 100°C に加熱した場合に重要増加の最大値を得た。

溶解実験が長時間にわたるので、ガス精製系の試薬、酸化銅 Q の寿命もあらかじめ検討し、また U<sub>1</sub>U<sub>2</sub> には特別の薄肉ガラスを使用し、ソーダライムの炭酸ガス吸収能力についても検定し、2本の秤量管を列につなぎ、2本目の秤量管 U<sub>2</sub> が重量増加し始めた場合をもつて U<sub>1</sub> の吸収能力とした。ソーダライムは 1g あたり炭素 0.018~0.020 g に相当する CO<sub>2</sub> を吸収する能力を示した。

反応管は内径 35 mm の透明石英製で Fig. 1 に示すように中央部を加工し、混合ガスが溶鉄表面にできるだ

け同じ条件で接触するようにし、試料は内径 10 mm の封じこみの先端から、溶鉄表面が 10 mm の距離に位置するよう設置される。反応後のガスが定量部にできるだけ早く到達するために、支持台 W は反応管下部の内径に近い外径の石英管の両端を封じたもので、また反応ガスの炭素析出をさけるために種々試みられたが、結局完全には防止できないが、溶解前に反応管内部の蒸着金属を除くことが最も有効であつた。後述の方法で炭素析出による誤差は溶解ごとに検討された。

溶解試料は 0.1%、0.3%、0.7%、0.9%、1.2% C の丸棒から、径 15 mm、高さ 25 mm に削り出した約 35 g の円筒を使用した。

坩堝はすべて自製の MgO 製、内径 16.5 mm、高さ 50 mm の坩堝である。

実験方法：試料を反応管の定位置に設置し、反応管内を精製窒素に十分置換した後、3組の秤量管の空実験値を 10 min 間 0.2mg 以下にする。次に 3kVA 高周波誘導装置で加熱し、大体 15 min 後に熔融し、10 min 後に所定温度に昇温したら、一定に保持し、特殊四方コック A をきりかえ、あらかじめ用意した所定酸素分圧流量の混合ガスを反応管に送入し、同時に F, G により 10 min ごとに 2組の秤量管により脱炭量 (ΔCmg) を定量する。

精製窒素中で加熱、熔融し、混合ガスにきりかえるまでのガスはすべて吸収容量の大きな秤量管を通じ、この間の脱炭量 C<sub>0</sub> を定量する。所定の時間脱炭反応を測定したら混合ガスを再び精製窒素にきりかえ、反応管内に残留する反応ガスとともに凝固冷却過程に発生するガスを吸収させ、その脱炭量 C<sub>s</sub> を定量する。試料の目方を

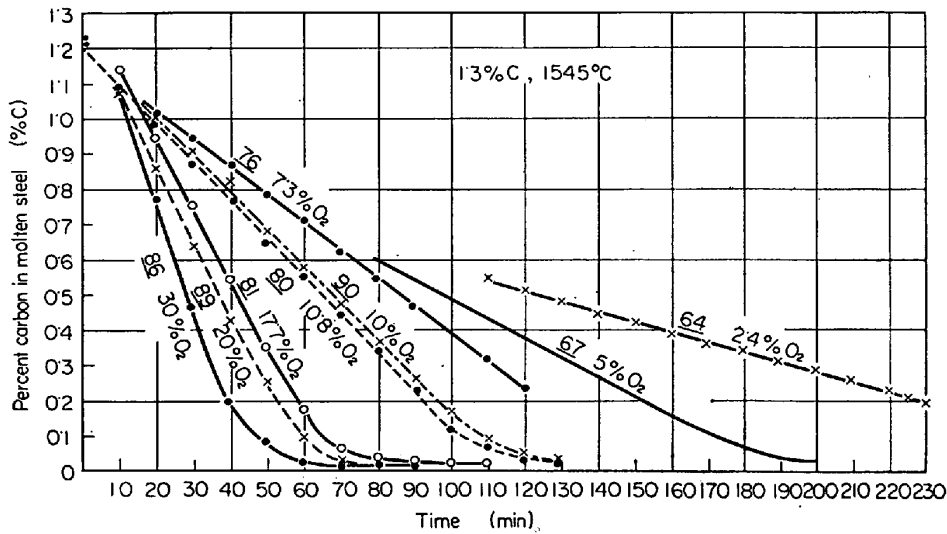


Fig. 2. Decarburization curve.

Mi, 炭素濃度を Ci, 凝固後の試料の目方を Mr, その炭素濃度を Cr とすれば炭素析出量は  $CiMi - (C_0 + \sum \Delta C + C_s + CrMr)$  となる. Mr は正確に測定できないので  $Mi = Mr$  と仮定して参考にしたが, 2, 3 例を除いた溶解例はすべて炭素析出を無視し得た.

3. 実験結果

窒素中で溶鋼中の炭素 (0.24~1.25%) と坩堝の MgO との反応による脱炭量は本実験条件範囲で大差なく, 炭素に換算して 0.14mg/min であった. この値をマグネシア坩堝との反応を含む溶解実験の空実験値とした.

測定結果の中, 代表的な溶解例の脱炭曲線 (溶鋼中の炭素濃度の変化を 10 min ごとに測定したもの) を Fig. 2 に示す. 多くの研究報告にあるように, 脱炭反応は酸素の供給量が多いほど速かに進行し, 溶鋼中の炭素量に比し, 酸素の供給量が少ない間は直線的に脱炭し, 酸素の供給量により異なるが, ある炭素濃度から脱炭速度は低下し, 0.028% C 以下ではすべて同一傾向を示す. 以上の関係は溶鋼中の炭素濃度と, その炭素濃度を初期濃

度とする一定の酸素供給量による脱炭量との関係を示す Fig. 3 からさらに明らかに認められる. すなわち溶鋼中の炭素濃度に比し, 酸素の供給量が少ない間は炭素濃度に無関係に同一脱炭量を示す状態がある. 以下この状態を脱炭条件 I と呼ぶ. しかし酸素の供給量の増加とともに同一脱炭量を示す炭素濃度領域は高炭素側に移行し, さらに供給量が増加すると同一脱炭量を示さなくなる. ここで脱炭条件 II に移行する. 脱炭条件 I では酸素分圧を高くしても, また混合ガスの流量を増加しても酸素の供給量に比例して脱炭量も直線的に増加する. この領域で

は溶鋼中の炭素濃度と無関係に酸素の供給速度が脱炭速度を律する.

つぎに Fig. 3 に示した溶解例から溶鋼の炭素濃度 0.9%, 0.6%, 0.4%, 0.25%, 0.20%, 0.10% における脱炭量と酸素供給量との関係を Fig. 4 に示す. すなわち脱炭条件 I では, 酸素の供給速度が増大するに伴い溶鋼中の炭素濃度が高炭素側に移行し, 溶解例 67 は 0.2% C 付近まで脱炭条件 I をみだしているが, 溶解例 86 は 1.0% C 付近ですでに脱炭条件 I を満足していない. Fig. 4 で直線関係から偏倚するのは脱炭条件 II に移行することで, 酸素の供給量に比し気液界面への溶鋼中の炭素の供給が十分でなく, 溶鉄表面に酸化鉄の皮膜ができ

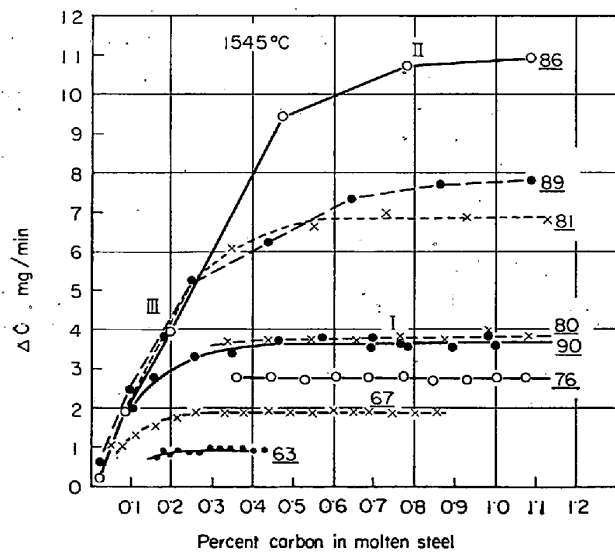


Fig. 3. Relation between carbon content in steel and rate of decarburization.

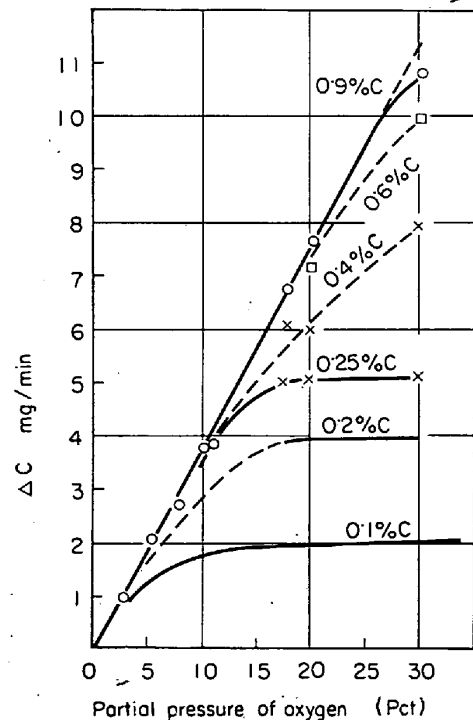


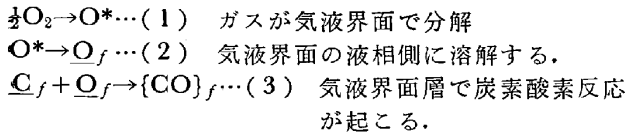
Fig. 4. Relation between partial pressure of oxygen in the gas mixture and rate of decarburization.

はじめることで、溶鋼表面がすべて酸化鉄でおおわれると脱炭条件Ⅱは脱炭条件Ⅲに移行し、Ⅲの領域ではFeOが溶鋼に接しているため酸素はFeOから供給されFig. 4に明らかなように酸素の供給量に影響をうけることは少なく、溶鋼中の炭素の界面への供給によつて脱炭速度が律せられる。ただし炭素濃度が0.2%以下になると平衡酸素濃度が急増するので酸素の供給量が少ないと脱炭速度にも影響する。脱炭条件Ⅲは約0.028%C以下になると脱炭条件Ⅳとなり、脱炭速度は著しくおそく、ほとんど停止する。

つぎに内径の異なる坩堝を用い同一量の試料について脱炭量を比較した。気液界面積は高周波誘導攪拌のため反応面積を示すものではないが、液面の坩堝の内面積と脱炭量の間には直線関係が認められた。

#### 4. 考察

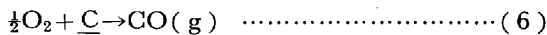
この系の脱炭反応は次のような諸反応が考えられる。



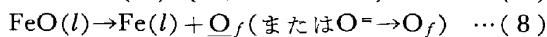
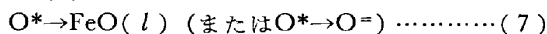
$\{CO\}_f \rightarrow \{CO\} \rightarrow CO(g) \dots (4)$  炭素酸素反応生成物は核生成しやすい場所で気泡に成長する。

$C \rightarrow C_f \dots (5)$  Bulkの溶鉄中の炭素が界面に供給される反応で溶鉄の流れ、炭素濃度、拡散層の厚さなどで支配される。

本実験において酸素による脱炭反応進行中マグネシアの小片や鉄片を投下しても脱炭速度には影響をおよぼさなかつた。この事実は(4)の反応、すなわちCOの核生成、成長が本実験に用いたマグネシア坩堝が気孔率が高いため十分速かに進行し、 $C_f + O_f \rightarrow CO(g) \dots (3')$ と考えると差しつかえないことを示している。脱炭条件Ⅰの領域では(5)により界面の炭素は十分補給され、(3')の反応が速かに進行し、供給した酸素もほとんど消費されているので(1)、(2)の反応も速かで、酸素の供給速度が律速段階になっている。したがって脱炭条件Ⅰの反応は次式で総括される。



酸素の供給速度に比し(5)による供給が十分でないと溶鉄の一部が酸化し、この酸化物も(9)のように脱炭反応に寄与する。



(7), (8), (3'), (5) より



本実験の条件では(9)の反応の素反応につき、どの段階が律速になるかを明らかにすることはできないが、反応(9)は(6)に比し反応速度は遅い。脱炭条件Ⅱは反応(6)に(9)が寄与する段階に始まり、酸素の供給速度が一定であれば脱炭が進むにつれて反応(6)から(9)による反応が主になつて、(6)の反応機構の消失で脱炭条件Ⅲに移行する。

脱炭条件Ⅲは反応(9)で脱炭が進行するが、(9)の速度は攪拌などで著しい影響をうける。本実験の高周波誘導攪拌程度でもFig. 4のように高炭素領域で相当の脱炭反応速度を示すことは注目すべきであり、低炭素領

域では溶鋼中の炭素の移動(5)によつて律せられる。0.2%C以下になると溶鋼中の平衡酸素濃度が急増するので、酸素の供給量が少いと脱炭速度にも影響する。このことはFeO(l)を介してこの溶鉄への溶解反応(10)、(11)が(5)+(9)の反応より速かなことを示している。



脱炭条件ⅣはFeOで飽和したMgOと溶鋼中の極低濃度の炭素との反応と考え、ほとんど平衡値に近い。

最後に絶えずご指導ご激励いただいた故俵国一先生に感謝し、中村宏、山本昭、松田省吾、萬谷志郎諸氏の学生時代の協力に対して感謝します。

#### 文 献

- 1) 的場, 不破: (集録) 鉄鋼技術共同研究19回 製鋼部会 No. 537 (1961)
- 2) 丹羽, 勝藤: 学振19委-2534 (1952)
- 3) 丹羽, 下地, 岸田, 伊藤: 学振19委-4520(1957) 鉄と鋼, 47 (1961), p. 111
- 4) 藤井: 学振19委-4682 (1955) 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1248 46 (1960), p. 12
- 5) 坂上: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1738
- 6) N. A. PARLEE, S. R. SEAGLE and R. SCHUHMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 212 (1958), p. 132
- 7) B. M. LARSEN and L. O. SORDAHL: International Symposium of the Physical Chemistry of Process Metallurgy A.I.M.E., (1959)
- 8) 的場, 不破: (未発表)

657.18.046.58:532.612.4

### (89) 溶鋼-スラグ間の界面張力への合金元素の影響

(鉄鋼製錬プロセスにおける界面現象に関する基礎的研究-Ⅳ)

大阪大学工学部 工博○荻野和巳  
 富士製鉄広畑製鉄所 末滝哲郎  
 光洋精工株式会社 新岡克夫  
 大阪大学工学部 工博 足立 彰

Effect of Alloying Elements on Interfacial Tension between Molten Steel and Slag (Fundamental study on interfacial phenomena in iron and steel-making processes-Ⅳ)

Dr. Kazumi OGINO, Tetsuro SUETAKI, Katsuo NIIOKA and Dr. Akira ADACHI

#### 1. 緒 言

鉄鋼製錬においてみられる多くの界面現象の基礎的研究として、すでに溶鉄-スラグ間<sup>1)2)</sup>、溶鋼-スラグ間<sup>3)</sup>における界面張力の測定をおこなつてきた。溶鋼-スラグ系に関しては、スラグ組成の影響について報告し、スラグ中にFeO, MnOが少量添加されると界面張力が急激に減少することを明らかにした。一方、溶鋼はその製錬の方法、鋼種によつて種々の合金元素を含有してい