論　文

UDC 669. 12. 014. 6 : 669. 784 : 541. 127

低炭素領域における溶鉄の脱炭反応機構*

野村宏之**・森　一美***

Kinetics of Decarburization of Liquid Iron at Low Concentrations of Carbon

Hiroyuki NOMURA and *Kazumi* MORI

Synopsis:

The present paper deals with a kinetic study of decarburization of liquid Fe–C alloy in CO–CO_2 atmospheres at 1 600°C. The study has been especially directed towards determining the rate–controlling steps at low carbon contents of the melt.

In the concentration range above 0·05%C, the rate of decarburization is influenced by the gas flow rate. It is shown that at carbon content higher than 0·1～0·15%, the decarburization is controlled by gaseous diffusion.

In the concentration range below 0·05%C, the rate of decarburization no longer depends on the gas flow rate, if it is higher than 1 300 cc/min. The views on the mechanism of decarburization under this condition are summarized as follows;

(1) The decarburization by blowing gas of the ratio p_{CO_2}/p_{CO} below1/4 is controlled by chemical reaction. The reactions conceived here are; $\underline{C}+CO_2 \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2CO$, $CO_2 \underset{k_2'}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} CO+\underline{O}$, $C+O \underset{k_3'}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} CO$. The results can be explained reasonably well by postulating appropriate values for k_2, k_3', k_1'/k_3'.

(2) At higher gas ratio ($p_{CO_2}/p_{CO} \geq 1/4$), the rate-determining factor changes gradually. It is shown that at $p_{CO_2}/p_{CO} \geq 7/3$, the decarburization is controlled by the mass transfer of carbon in liquid iron, themass transfer coefficient being 0·036 cm/sec.

(Received March 9, 1971)

1. 緒　　言

近年製鋼の発展に伴つて，鋼中成分のコントロールが重要な問題となりつつある．なかでももつとも重要な成分である炭素の挙動については，かなりの研究が行なわれてきたが，実際には既往の経験をもとにして考えられている場合が多い．しかしながら十分に精度がよいコントロールを期待するには，低炭素領域でのCの挙動を正確に把握する必要がある．

従来低炭素領域における溶鉄の脱炭反応についてはいくつかの実験室的基礎研究が行なわれてきているが，その反応機構についてはまだ十分に納得しうる見解が得られていない．その理由として，低炭素領域における脱炭反応が高炭素領域の場合に比し，せまい濃度範囲に限られることのほかに，酸化膜の生成あるいはヒューム，CO 気泡の発生があり，現象が非常に複雑であることがあげられる．

このような条件にあつて詳細な脱炭反応機構を論ずるためには，実験方法あるいは実験条件をよく検討し，できるだけ精度の高い実験を行なう必要がある．著者らはさきに CO-CO_2 混合ガスを用いて溶鉄の脱炭実験を行ない，高炭素領域における反応機構については報告した[1]．今回引続いて，CO-CO_2 混合ガスを用いて低炭素領域での脱炭実験を行ない，その反応機構を考察したので報告する．

2. 従来の研究と本研究の方針

2·1 従来の研究

従来行なわれた低炭素領域における脱炭反応の研究は，酸化性ガスとしておもに CO_2, O_2, H_2O あるいはそれらと不活性ガスとの混合ガスを用いたものである．これらの研究では，多くは低炭素領域の脱炭反応が液側のCの物質移動により律速されるとしているが，それと異なつた見解も若干みられる．ここで従来行なわれた研

* 昭和45年10月本会講演大会にて発表
昭和46年3月9日受付
** 名古屋大学工学部
*** 名古屋大学工学部　工博

究を反応機構により分類して概観してみる.

1) 溶鉄中炭素の移動律速

Dün, Filippov[2]は O_2-air および CO_2-air 混合ガスを用いて脱炭実験を行ない，脱炭速度が低下する[C]<[C]cr. の領域で次式

$$-\frac{d[C]}{dt}=\frac{S}{V_M}k_C[C] \qquad \cdots\cdots(1)$$

ここで，S : 溶鉄表面積

V_M : 溶鉄容積

k_C : Cの物質移動係数

が適用できるとし，実際に撹拌浴と静止浴に対してCの物質移動係数 k_C を求めている.

その後これと類似の考察が多くの研究者によつて行なわれた[3) 5),8)・12),23)]. しかし的場，不破[8]は低炭素領域の脱炭反応をCの移動律速としながらも，脱炭速度に対するガス供給速度の影響が存在していることを認めている. また Paderin, Filippov[11]は(1)式で求めたCの物質移動係数に対する温度，第三元素添加の影響を調べ，これらの影響がかなり大きいことをみいだしている. これらの結果はいずれも脱炭機構がCの物質移動律速のみによつては説明できないものであり，実験条件によつては他の反応機構をとる可能性があることを示している.

ここで，従来の研究結果について，物質移動律速を仮定し(1)式により見かけの物質移動係数を求め，Table 1に示した. このうち Dün ら[2]と Distin ら[10]の値はそれぞれの文献中に与えられているが，他の値については著者らが計算したものである.

物質移動係数の値そのものは溶鉄の撹拌条件に依存して異なるので，そのまま各値を比較検討することはできないが，Dün らと的場らによつて得られた値は撹拌溶鉄中の物質移動係数としては小さいと考えられる. したがつてその場合物質移動律速の仮定そのものが妥当であつたかどうか検討されるべきであろう.

2) ガス側物質移動律速

坂上[6]は，低炭素領域においても高炭素領域におけると同様に脱炭速度が気相中の酸素分圧により変化することをみいだした. 結論として，測定されたCの全範囲にわたつて脱炭反応が気相側の物質移動により律速されるとした. しかしながら低炭素領域での脱炭速度がガス側の物質移動だけにより支配されるかどうかは多分に疑問があり，さらに詳細な検討が必要である.

3) 混合律速

森山，鞭[18]はCの全濃度範囲についての統一的な脱炭反応モデルを与えた. このモデルには気相側の物質移動と界面反応がくみ入れられているが，界面反応における逆反応および液側のCの物質移動が考慮されていないので問題となる.

片瀬，郡司，青木[7]は N_2-O_2 混合ガスを用いて低炭素領域における脱炭実験を行ない，脱炭速度が気相中の酸素分圧とガス流量により変化することをみいだした. その結果をガス側定常拡散と気液界面における非可逆反応を考慮したモデルにより説明している. この実験においては，界面近傍のガス組成が，発生したCOガスにより複雑になつていると推定される. したがつて反応界面の酸素ポテンシャルが不明確であり，モデルがそのまま適用できるかどうか疑問である.

以上の諸研究のほかに，盛ら[19]はレビテーション溶解法により Ar-CO_2 あるいは Ar-O_2 による脱炭を行ない，次式を得た.

$$-\frac{d[C]}{dt}=B[C]^n \qquad \cdots\cdots(2)$$

ここで $n=0{\cdot}7\sim1{\cdot}2$ であり，低炭素領域の脱炭反応はC濃度についてほぼ一次反応であるとした. しかし定量的な反応機構の考察はなされていない.

2・2 本研究の方針

Table 1. Apparent mass transfer coefficient calculated by eq. (1).

Investigator	Oxidizing gas	Temp.	Experimental furnace	k_C (cm/sec)	ref.
Dün, Filippov	10～50% O_2 or 10～50% CO_2	1 530～1 590°C	Induction furnace	0·0088	(2)
			Resistance furnace	0·0030	(2)
Fujii, Ura	$N_2-O_2(P_{O2}=0{\cdot}05)$	1 600°C	Induction furnace	0·042	(4)
Matoba, Fuwa	N_2-O_2 $(P_{O2}=0\sim0{\cdot}5)$	1 440～1 540°C	Induction furnace	0·002	(8)
Distin, Hallet, Richardson	O_2, CO_2, O_2-H_2O, Ar-H_2O	1 700～1 850°C	levitation melting	0·032	(10)
Niiri, Ito, Sano	Ar-CO_2 $(P_{CO2}=0{\cdot}05\sim1)$	1 600°C	Induction furnace	0·01～0·02	(12)

以上のレビューでわかるように，低炭素領域における詳細な脱炭反応機構についてはまだ定説が得られていない．このことは，従来とられてきた実験の方法とも関連していると考えられるので，ここでつぎの2点を検討してみる．

（1） 反応の律速因子ができるだけ少なくなるように実験条件が設定されていたかどうか

（2） 用いられた酸化性ガスの種類

（1）に関しては，たとえば反応過程に2段階以上の律速因子がはいると，一般にそれらの因子の分離が困難になる．したがつてできるだけ律速因子を少なくして，実験系を単純化したほうがよい．本研究ではまずガス側の移動抵抗を除くような実験条件をみいだす．

（2）に関しては，前報[1]でも述べたように，O_2，CO_2，H_2O あるいはそれらと不活性ガスとの混合ガスを用いると，反応界面から発生したCOガスによつて気相側の組成が不明確になり，また酸化膜の生成やCOボイリングにより現象が複雑になる．それに対して CO-CO_2 混合ガスを用いれば，気相側の酸素ポテンシャルを規定でき，反応機構を定量的に考察することができる．したがつて本研究では前報に引き続いて酸化性ガスとして CO-CO_2 混合ガスを用いた．

3. 装置および実験方法

実験装置および方法は前報[1]で記したものとまつたく同一であり，ここでは要点のみを述べる．炉として 20 KC の高周波電気炉を用い，内径 40 mm，高さ100 mm のマグネシヤるつぼ中で約 400 g の電解鉄を溶解する．加熱および溶解はアルゴン雰囲気で行ない，溶落後 Ar-H_2 混合ガスにより脱酸する．ついで所定のC濃度に調整し，CO-CO_2 混合ガスを吹付けて脱炭する．初期C濃度はほぼ 0·5% とした．

混合ガスの p_{CO_2}/p_{CO} は 1/15，1/10，1/5，1/4，3/7，1/1，7/3，9/1 と変化させ，そのほか純 CO_2 ガスによる脱炭実験も行なつた．ガス流量は最高 1 700cc/min までの範囲で変化させた．ガスは溶鉄表面上 5 mm の位置から 10 mmϕ（1部 4 mmϕ）のランスで吹付け，適当な時間間隔でもつて内径 2～3 mm の石英管で試料採取をした．その際試料採取管にあらかじめアルミニウムの小片を入れておき，試料凝固時のCO生成をおさえた．

さらに脱炭速度に対する表面活性成分Sの影響も調査した．Sとして Fe-S 合金を添加したが，その場合のS濃度はほぼ 0·05%，0·09%，0·14%の3とおりである．

実験温度は 1 600°C であり，測温は光高温計により行なつた．浴温度の変動は ±5°C 以内におさえた．分析

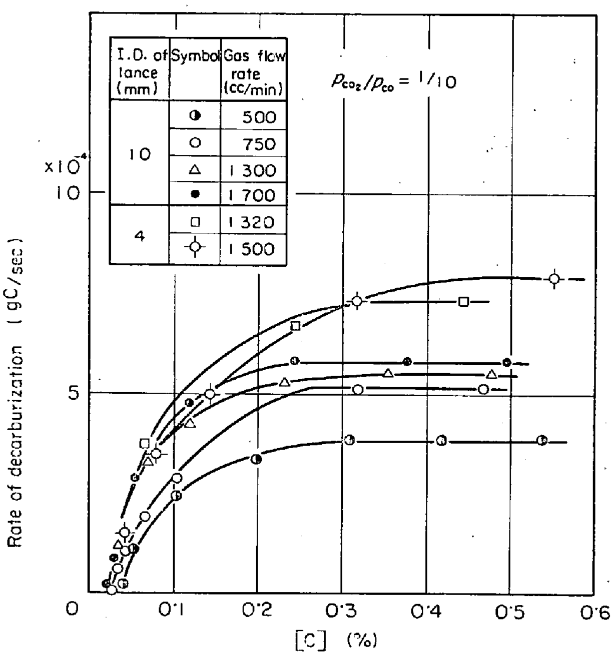

Fig. 1. Relation between the rate of decarburization and carbon content (Preliminary experiment).

は炭素はクーロン測定法（国際電気製クーロマチックC），酸素は真空溶融抽出法，イオウは電気伝導度測定法により行なつた．

4. 実 験 結 果

4·1 実験条件について

実験条件を検討するため，まず予備的な脱炭反応実験を行なつた．Fig. 1 は脱炭速度とC濃度の関係で，$p_{CO_2}/p_{CO}=1/10$ において，ガス吹付管径とガス流量をそれぞれ変えたものである．脱炭速度は明らかに高炭素領域から低炭素領域にいたる広い範囲でガス流量あるいは吹付管径の影響を受けている．しかしながらC≲0·05%の濃度範囲ではガス流量を 1 300cc/min 以上にすれば，脱炭速度はガス流量および吹付管径に無関係となつた．したがつてこの場合，脱炭速度はC濃度と p_{CO_2}/p_{CO} のみに依存する．

ここで実験条件と脱炭反応機構の関係について若干検討しておく．一般に脱炭反応のようにガス-溶鉄間不均一反応系では，反応はいくつかの素過程にわたつて進行する．そのうちで律速因子となる可能性がある素過程として，つぎの5つが考えられる．

（1） ガス-溶鉄界面への CO_2(g) の拡散

（2） ガス-溶鉄界面へのCの拡散

（3） ガス-溶鉄界面での化学反応（ガス分子の吸着，解離，表面反応および脱着過程を含む）

（4） ガス-溶鉄界面から溶鉄内部へのOの拡散

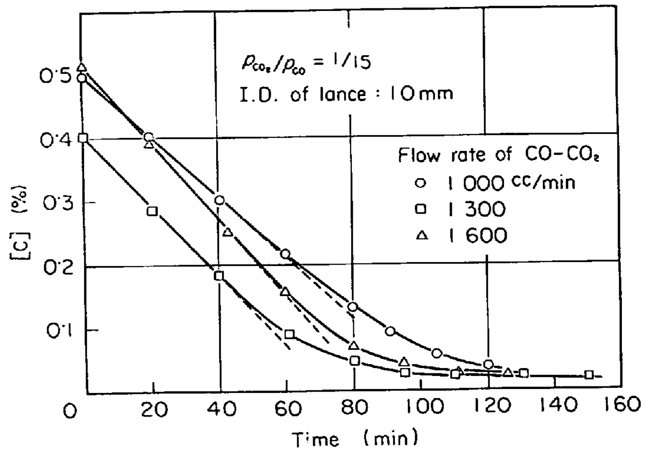

Fig. 2. Change of carbon concentration with time.

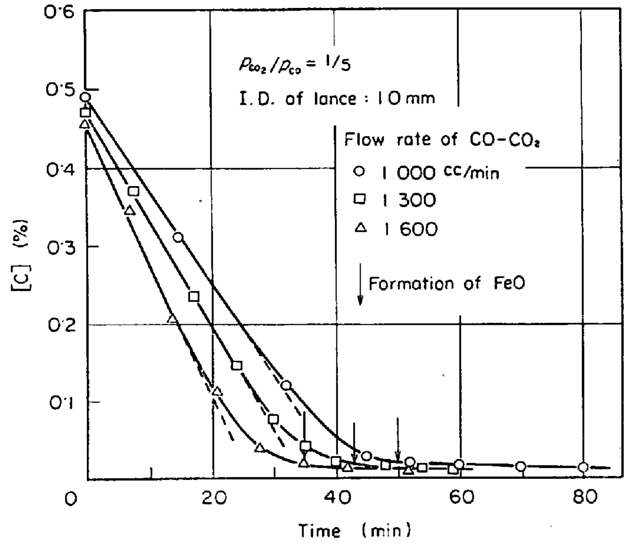

Fig. 3. Change of carbon concentration with time.

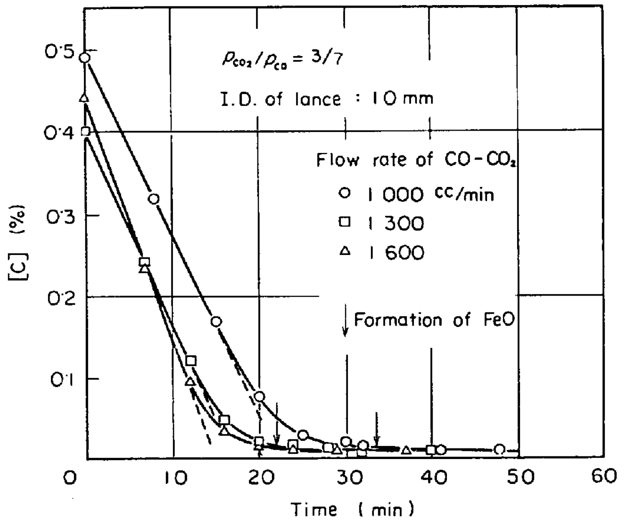

Fig. 4. Change of carbon concentration with time.

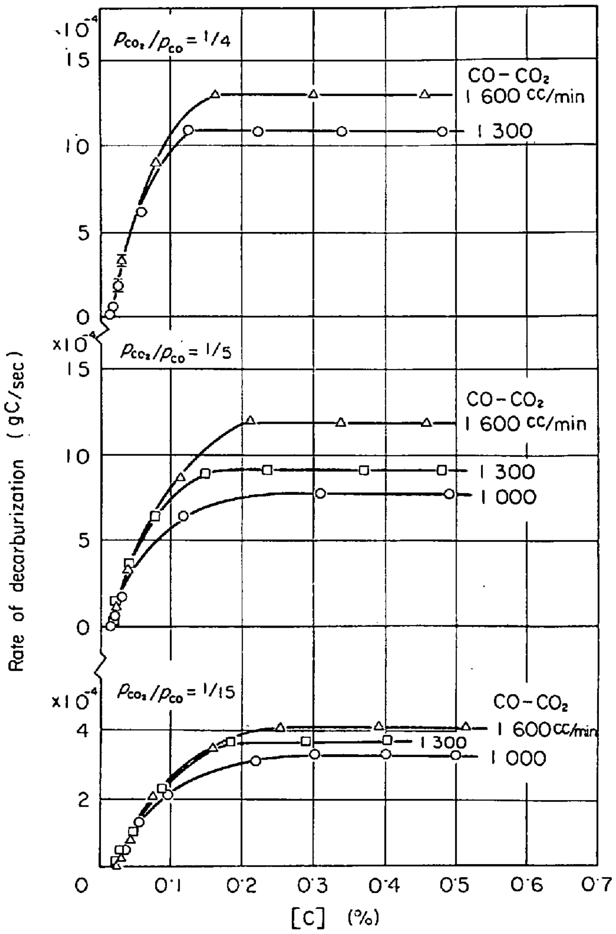

Fig. 5. Relation between the rate of decarburization and carbon content.

(5) ガス-溶鉄界面からガス相内部への CO(g) の拡散

以上のうちで(2), (3), (4)の過程は溶鉄側あるいは気液界面で行なわれるものであり，本実験におけるような溶解条件ではこれらを分離するような実験を行なうことはできない．一方(1)と(5)はガス側での移動過程である．これに関しては前述のように C≦0·05% の範囲でガス流量がほぼ 1 300cc/min 以上であればガス側の移動抵抗が除かれる結果が得られている．したがつてこの場合(1)と(5)は律速因子から除外され，反応は(2)〜(4)の段階のいずれかにより律速されるものと考えられる．

以上の検討結果にもとづき，以後本実験においては，10 mmϕ の吹付管を用い，主として 1 300cc/min 以上のガス流量で実験した．ただし一部は 1 000cc/min の流量についても実験した．

4·2 本実験結果

各ガス比で得られた脱炭曲線の一例を Fig. 2〜4 に示す．なお Fig. 3， 4 で矢印は FeO が生成しはじめ

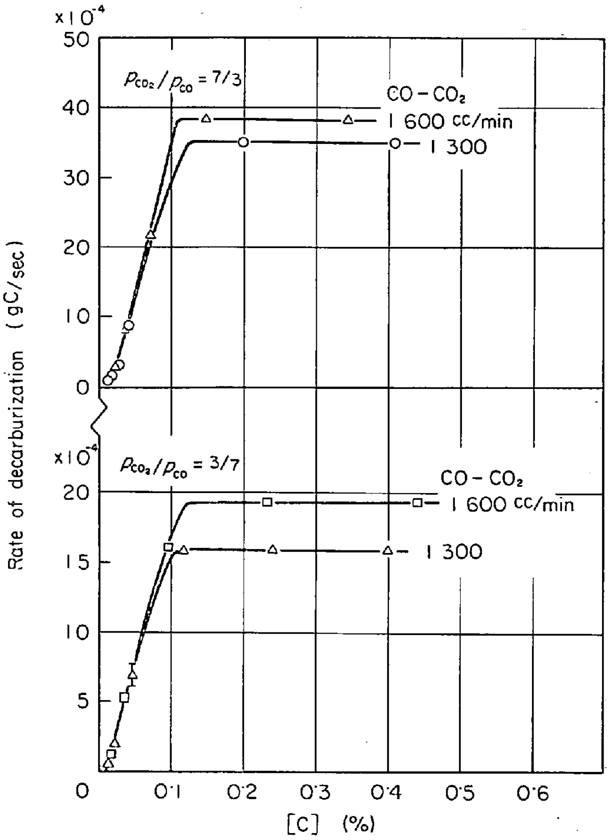

Fig. 6. Relation between the rate of decarburization and carbon content.

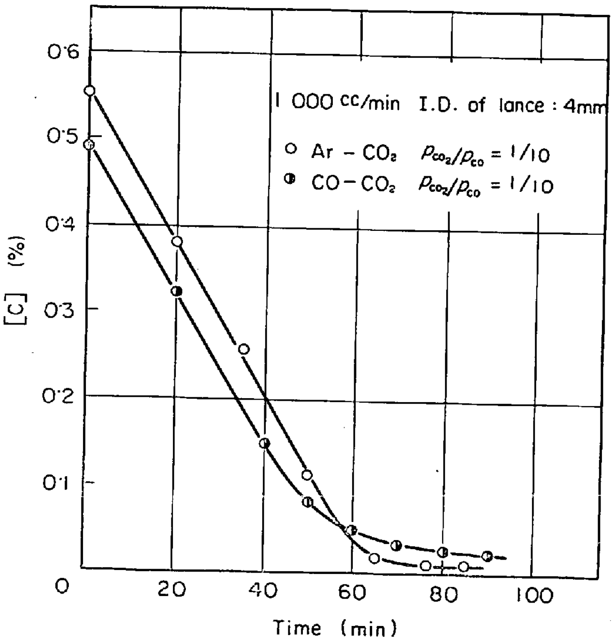

Fig. 7. Comparison between the decarburization by CO-CO_2 and Ar-CO_2 gas mixtures.

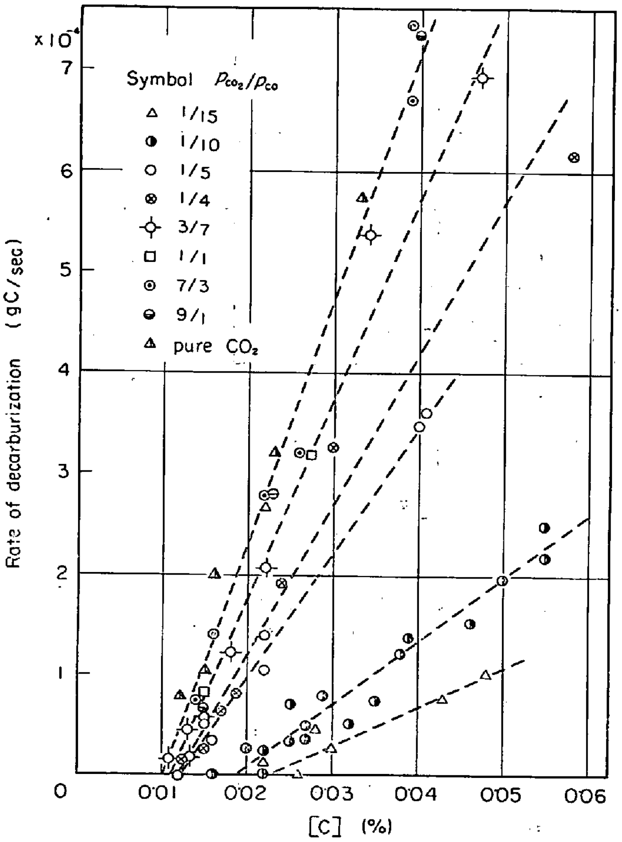

Fig. 8. Relation between the rate of decarburization and carbon content for various gas ratios.

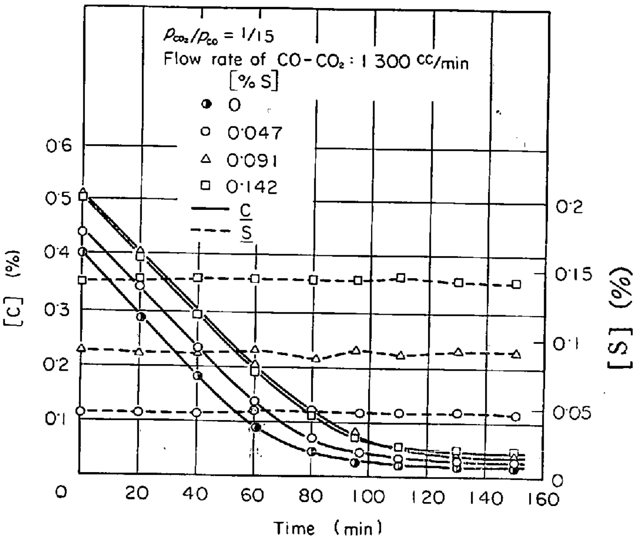

Fig. 9. Change of carbon and sulfur concentration with time (Fe-C-S alloy).

たことを示す．Fig. 5，6 に脱炭速度と $\underline{C}$ 濃度の関係を示した．4·1 でも述べたように，各ガス組成（p_{CO_2}/p_{CO}）について $\underline{C}$ が約 0·05% 以下になるとガス流量が 1 300 cc/ min 以上の場合にガス流量の影響がなくなることがわかる．また図からわかるように，p_{CO_2}/p_{CO} が小さい場合，脱炭速度が低下しはじめる炭素濃度は Ar–O_2 あるいは Ar–CO_2 による脱炭で知られている値（0·1～0·15%）[21)22)] よりも高い値となつている．たとえば p_{CO_2}/p_{CO}=1/5 ないし 1/15 では脱炭速度は $\underline{C}$=0·15 ない

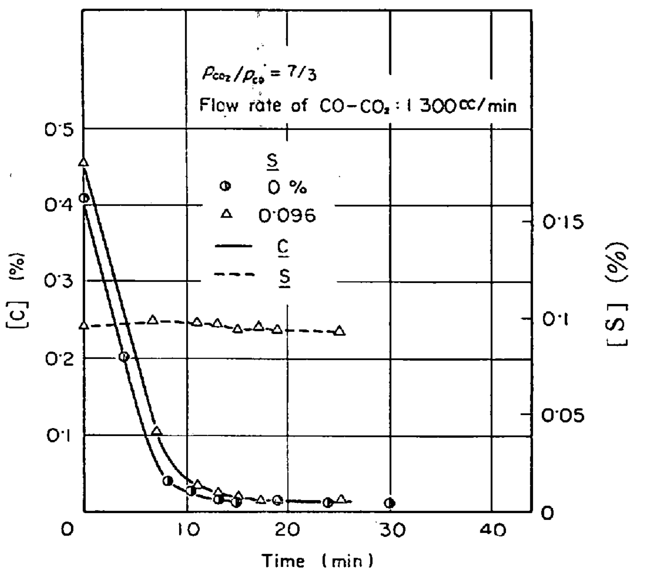

Fig. 10. Change of carbon and sulfur concentration with time (Fe-C-S alloy).

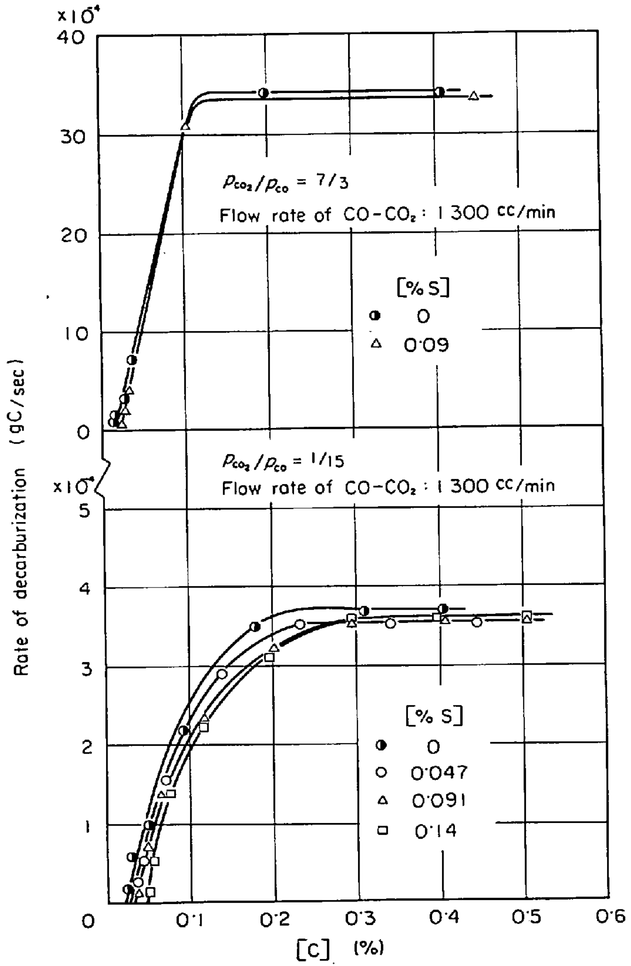

Fig. 11. Influence of sulfur on the rate of decarburization.

し 0·25% で低下しはじめる．しかしこの値はp_{CO_2}/p_{CO}が大きくなるにしたがいしだいに低炭素濃度側にずれる

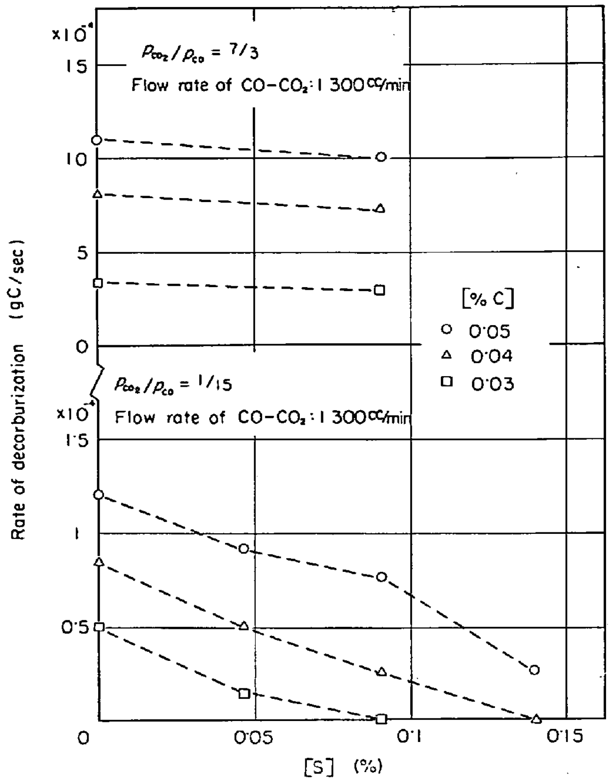

Fig. 12. Influence of sulfur on the rate of decarburization.

ことがわかつた．たとえば p_{CO_2}/p_{CO} を 3/7 よりも大きくすると，脱炭速度は C＝0·1～0·15% 付近で低下しはじめる．

Fig. 7 に CO-CO_2 と Ar-Co_2 による脱炭の比較を示した．図から p_{CO_2} がひとしい場合，高炭素領域での脱炭速度は両者ともほぼひとしいが，低炭素領域での脱炭挙動はかなり異なることがわかる．

以上の実験結果から，ガス側の移動抵抗が無視できる C≲0·05% の範囲について，脱炭速度と C% の関係をまとめて示したのが Fig. 8 である．図から明らかなように p_{CO_2}/p_{CO}≲7/3 の範囲では脱炭速度は C 濃度のほかにガス組成に大きく依存する．これに対してp_{CO_2}/p_{CO}≳7/3 では脱炭速度はガス組成に無関係で，C濃度のみに依存する．これから，CO-CO_2 混合ガスによる脱炭はガス組成により反応機構が大きく異なることが推定される．

つぎにそれらの反応機構を実験的に検討するため，表面活性成分 S の脱炭速度に対する影響を調べた．脱炭反応が p_{CO_2}/p_{CO} に依存する範囲と依存しない範囲について調べるため，p_{CO_2}/p_{CO}＝1/15 および 7/3 の 2 つのガス組成について実験した．その結果を Fig. 9, 10 に示す．いずれも S は脱炭末期まで一定濃度に保たれることがわかる．

この結果から脱炭速度と$\underline{C}$濃度の関係をとり，Fig. 11に示した．これによると，高炭素領域ではいずれのガス組成においてもSの影響は大きくない．しかしながら低炭素領域ではガス組成によりSの影響が異なることがわかつた．

Fig. 12は低炭素領域における脱炭速度とS濃度の関係を示したものである．これからSによる脱炭速度の減少の割合は $p_{CO_2}/p_{CO}=1/15$ の場合はかなり大きいが，$p_{CO_2}/p_{CO}=7/3$ の場合は小さいことがわかる．この脱炭速度の減少はSのCに対する活量の影響を考慮しても説明することはできない．

このような脱炭速度に対するSの影響は反応の律速段階を反映しているものであるが，これはつぎのような総括反応のモデルにより説明できる．すなわち物質移動係数を k_L とし，また化学反応速度は p_{CO_2} [C]/[S] に比例するものとし，その場合の速度定数を k_C とすれば，脱炭の総括反応速度は

$$V_C=\frac{1}{1/k_L+[S]/(k_C p_{CO_2})}[C]$$

で表わされる．これから溶鉄中Sが d[S] だけ増加した場合の脱炭速度の減少の割合は

$$\left|\frac{dV_C}{V_C}\right|=\frac{1}{1+k_C p_{CO_2}/(k_L[S])}\frac{d[S]}{[S]}$$

となる．上式で右辺分母の $k_C p_{CO_2}/(k_L[S])$ は物質移動律速から化学反応律速に近づくほど小さくなる．したがつて $|dV_C/V_C|$ は物質移律速では小さいが，化学反応律速になると大きくなることがわかる．これから，$p_{CO_2}/p_{CO}=7/3$ の場合は物質移動が，また $p_{CO_2}/p_{CO}=1/15$の場合は化学反応が支配的であると考えられる．

Sのような表面活性成分が反応速度に影響を与える例は，他のガス-メタル間反応でもみいだされている[15]．ただし，いまの場合考慮する必要があるのは，あとで述べるように(Fig. 14)，$\underline{C}\leq 0{\cdot}05\%$ では$\underline{O}$は 0·035% 以上であり，溶鉄表面にはS原子のほかにO原子も過剰に存在すると考えられることである．したがつて，Fig. 12に示した脱炭速度の減少は，表面活性元素SとOの影響が同時に現われていると考えるのが妥当であろう．

以上の諸結果から，脱炭速度が$\underline{C}$濃度のほかにガス組成に依存する $p_{CO_2}/p_{CO}\leq 7/3$ では化学反応が，脱炭速度が$\underline{C}$濃度のみによりきまる $p_{CO_2}/p_{CO}\geq 7/3$ では $\underline{C}$ の物質移動が律速因子としてはたらいていると推定された．

つぎに脱炭末期の FeO 生成について述べる．肉眼で観察しうる FeO は，p_{CO_2}/p_{CO} が 1/5 より大きい場合で，0·02～0·05% の $\underline{C}$ 濃度範囲で生成した．その場合るつぼ周辺部でCOボイリングの現象がみられた．

また FeO の生成あるいはCOボイリングの発生があつても脱炭速度は不連続的には変化せず，$\underline{C}$は時間とともに一様に低下していることが確かめられた．

FeO が生成しはじめる$\underline{C}$濃度は，p_{CO} /p_{CO} を大きくするとしだいに高くなる．しかし $p_{CO_2}/p_{CO}\geq 7/3$ の範囲では，もはやガス組成によらず，$\underline{C}$濃度が 0·05% 付近で FeO が生成するようになる．またいずれのガス組成においても，FeO は脱炭速度が低下しはじめる $\underline{C}$ 濃度より低い濃度で生成しはじめ，この点は従来の結果[5),6),21),22)]と異なつており，脱炭反応機構に関連してあとで考察する．

つぎに脱炭進行中における$\underline{O}$の時間変化の1例を示す

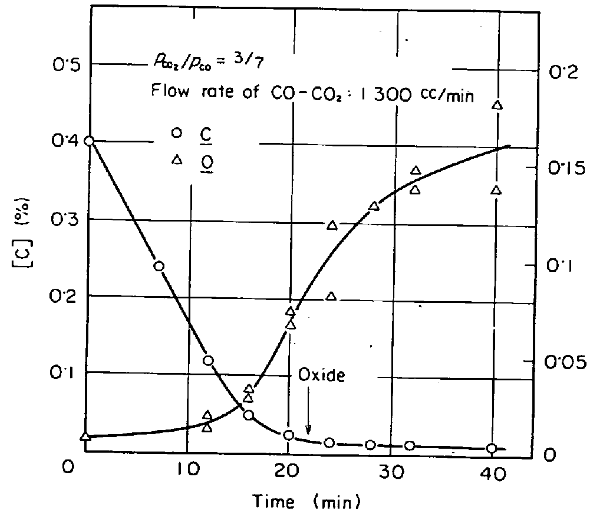

Fig. 13. Change of carbon and oxygen concentrations with time.

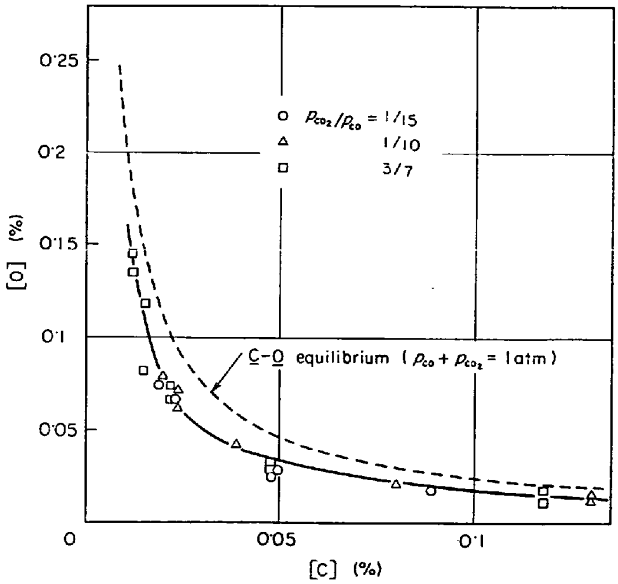

Fig. 14. Relation between carbon and oxygen in liquid iron.

と，Fig. 13 のようになる．Fig. 14 にCとOの関係をまとめた．図中の破線は学振推奨値[14]を C<0·1% の範囲まで適用して求めた平衡曲線 ($p_{CO}+p_{CO_2}=1$ atm) である．図から，実測値はいずれも平衡値よりも低い値となつていることがわかる．また前述のように，脱炭速度がガス流量の影響を受けないCの濃度範囲はほぼ0·05%以下であつたが，それに対応するO濃度は Fig. 14 から 0·03～0·04%以上であることがわかつた．

5. 考　　　察

以上のように CO-CO_2 混合ガス流量が 1 300cc/ min 以上である場合に，C≦0·05%の範囲ではガス側物質移動の抵抗が無視できた．さらにこのC濃度範囲で，$p_{CO_2}/p_{CO} \leq 7/3$ では化学反応が，また $p_{CO_2}/p_{CO} \geq 7/3$ ではCの物質移動が律速因子としてはたらいていると考えられた．一方 C≦0·05% の範囲では脱炭速度はガス流量により変化し，ガス側の物質移動抵抗が存在することがわかつた．

このように低炭素領域における脱炭反応機構はC濃度とガス分圧により大きく変わることがわかつたが，以下これらについて考察する．

5·1 ガス側物質移動律速

まずガス側物質移動抵抗が存在する C≧0·05% について検討する．ガス側物質移動律速の場合の CO-CO_2 ガスによる脱炭反応速度はつぎの式で表わすことができる*．

$$N_{CO_2}=Pk_g \ln \{(1+p_{CO_2})/(1+p_{CO_2 i})\} \cdots\cdots (3)$$

ここで，k_g：ガス側物質移動係数 (mol/cm²sec atm)

$p_{CO_2 i}$：溶鉄中C濃度と平衡するCO_2分圧(atm)

P：全圧(= 1 atm)

いま，CO-CO_2 ガス流量 1 300cc/ min において，各ガス組成について得られた脱炭速度を $\ln\{(1+p_{CO_2})/(1+P_{CO_2}i)\}$ で除したものを Fig. 15 に示した．これによると C≧0·1～0·15% においては，$V_C/\ln\{(1+p_{CO_2})/(1+P_{CO_2}i)\}$ はガス組成に無関係に一定であり，脱炭反応がガス側の物質移動律速で説明できることを示している．

一方，C≦0·1～0·15% では，$V_C/\ln\{(1+p_{CO_2})/(1+p_{CO_2 i})\}$ はしだいに小さくなり，これは反応機構がガス側物質移動律速からしだいに化学反応律速あるいはCの物質移動律速へと変化してゆくことを示している．

* 厳密には，脱炭反応のようにガス成分の flux が大きい場合，前報で示したようにるつぼ半径方向のガス濃度変化を考慮しなければならない．しかしいまの場合，吹付管径が 10mm であるので半径方向の濃度変化を近似的に省略して考えた．

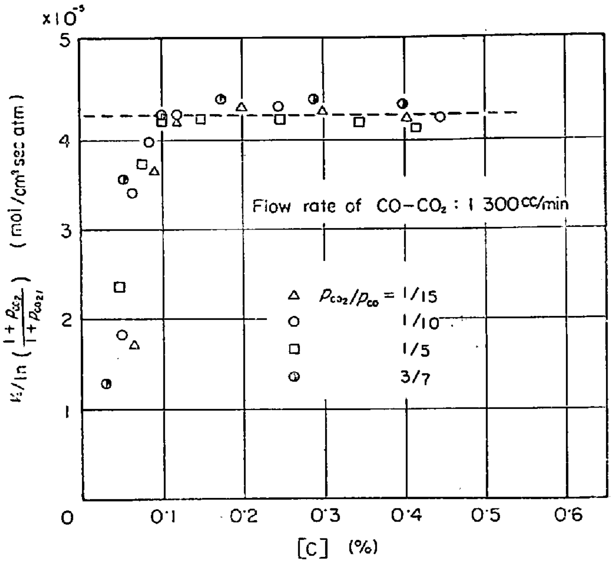

Fig. 15. Relation between $V_C/\ln\{(1+p_{CO})/(1+p_{CO_2 i})\}$ and carbon content.

前述したように，CO-CO_2 による脱炭では脱炭速度が一定速度からしだいに減少しはじめるC濃度は，p_{CO_2}/p_{CO} が小さい場合に，従来の Ar-O_2 あるいは Ar-CO_2 による脱炭で知られている値よりも高い．このことはいまの(3)式を用いた計算で説明できた．すなわちガス側における driving force ($\ln\{(1+p_{CO_2})/(1+p_{CC_2 i})\}$) が，$p_{CO_2}/p_{CO}$ が小さい場合に比較的高い C 濃度から減少しはじめることによるわけである．

なおここで，p_{CO_2}/p_{CO} が小さい場合に，脱炭速度が減少しはじめるC濃度は脱炭機構の変化を示すC濃度(0·1 0·15%) とは異なることが注目される．

5·2 C≦0·05%，$p_{CO_2}/p_{CO} \geq 7/3$ (脱炭速度がガス流量，ガス組成に無関係の範囲)

この領域では脱炭の律速因子としてCの物質移動が問題になると推定されたので，ここで定常状態における物質移動式を適用してみる．その場合(1)式に平衡C濃度を入れて修正した(4)式を用いる

$$-d[C]/dt=(S/V_M)k_C([C]-[C]_i) \cdots\cdots\cdots (4)$$

ここで　S：ガス溶鉄界面積 (cm²)

V_M：溶鉄容積 (cm³)

k_C：Cの物質移動係数 (cm/ sec)

(4)式を適用する場合に問題になるのは，平衡値 $[C]_i$ の値である．これについては Fig. 8 からわかるように，$p_{CO_2}/p_{CO} \geq 7/3$ では脱炭反応が C≒0·01% で終了していることから，平衡値 $[C]_i$ は近似的に 0·01% と考えた．(4)式を実験結果に適用して k_C を求めると，0·036 cm/ sec が得られた．この値は本実験におけるような高周波誘導攪拌された溶鉄中の物質移動係数として妥当な値と考えられる．Fig. 19 に(4)式による計算値を破線

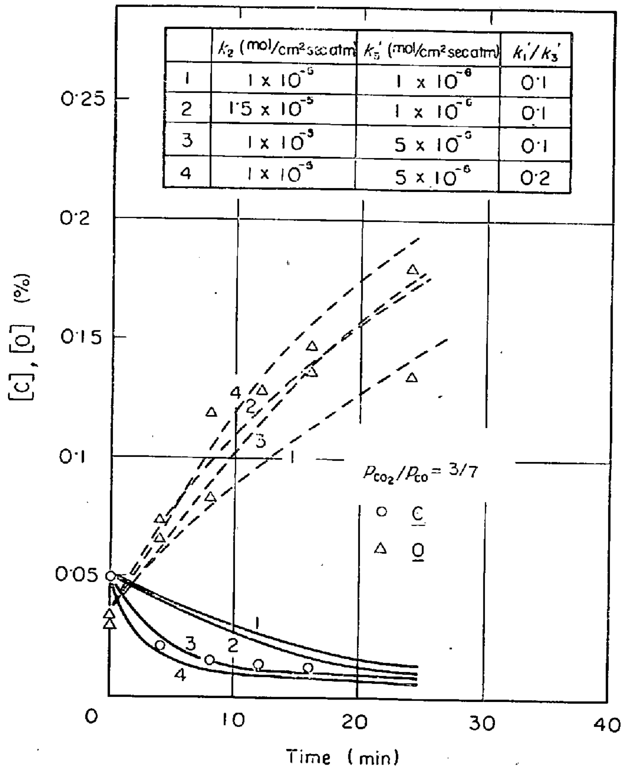

Fig. 16. Calculated curves of carbon and oxygen concentrations.

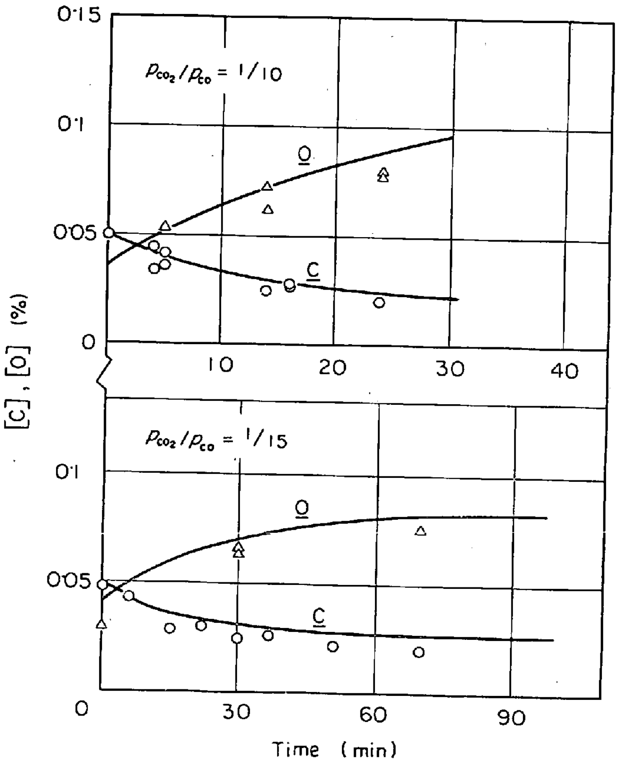

Fig. 17. Calculated curves of carbon and oxygen concentrations.

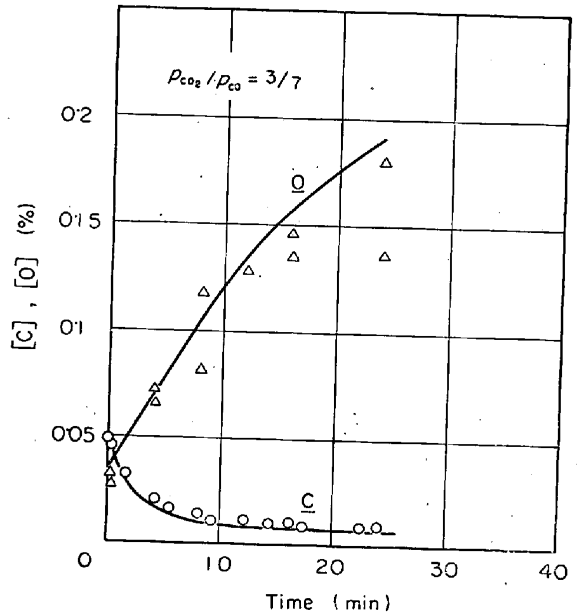

Fig. 18. Calculated curves of carbon and oxygen concentrations.

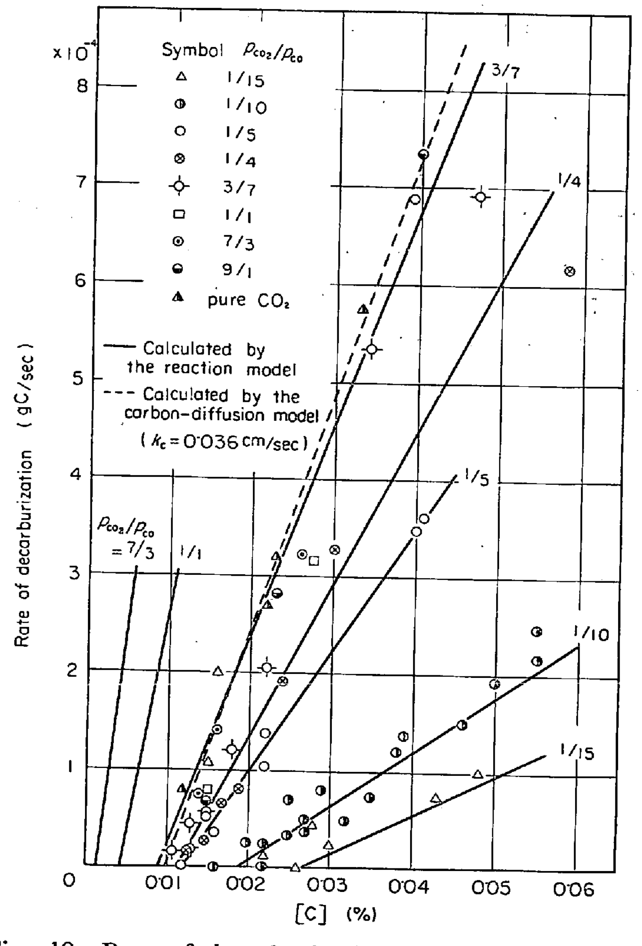

Fig. 19. Rate of decarburization obtained from the reaction model and carbon-diffusion model.

で示した.

なお前節で述べたように，p_{CO_2}/p_{CO} が大きい範囲では FeO が生成し，それに伴つて溶鉄-るつぼ界面でCOボイリングが起こつたが，CO 気泡の発生量からみて，それが全体の脱炭速度に占める割合はあまり大きくないことが推定された．したがつてこの場合も脱炭反応は主としてガス-メタル界面が行なわれると考えることができる.

5·3　$\underline{C}\leq 0{\cdot}05\%$，$p_{CO_2}/p_{CO}\leq 7/3$（脱炭速度がガス流量により変化せず，ガス組成に依存する範囲）

この領域では脱炭の律速因子として化学反応がはたらいていると考えられたので，具体的に反応速度式にもとづいて $\underline{C}$，$\underline{O}$ の濃度変化を検討する．本研究のように，CO-CO_2 混合ガスによる脱炭反応はつぎの3反応の同時反応過程として取扱うことが必要である.

$$CO_2+\underline{C}\ \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}}\ 2CO \qquad (5)$$

$$CO_2\ \underset{k_2'}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}}\ CO+\underline{O} \qquad (6)$$

$$\underline{C}+\underline{O}\ \underset{k_3'}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}}\ CO \qquad (7)$$

ここで k_1，k_1'，k_2，k_2'，k_3, k_3' は各反応における正，逆反応速度定数である．(5)～(7)で示される反応は微視的にみた素反応ではなく，むしろ素反応を含む総括的な反応式である．したがつて各反応速度定数は厳密には一定ではないが，ここでは第一近似として一定値として扱う.

(5)～(7)の反応による酸素および炭素の時間変化は次式で与えられる.

$$\frac{W}{1\,200}\frac{d[\%C]}{dt}=A(k_3'p_{CO}-k_3[\%C][\%O]+k_1'p_{CO}^2-k_1[\%C]p_{CO_2})$$
$$=Ak_3\,p_{CO}\left(1-\frac{k_3}{k_3'}\frac{[\%C][\%O]}{p_{CO}}\right)+Ak_1'\,p_{CO}^2\left(1-\frac{k_1}{k_1}\frac{[\%C]p_{CO_2}}{p_{CO}^2}\right)$$
$$=Ak_3'p_{CO}\left(1-K_3\frac{[\%C][\%O]}{p_{CO}}\right)+Ak_1'p_{CO}^2\left(1-K_1\frac{[\%C]p_{CO_2}}{p_{CO}^2}\right) \qquad (8)$$

$$\frac{W}{1\,600}\frac{d[\%O]}{dt}=A(k_2p_{CO_2}-k_2'p_{CO}[\%O]+k_3'p_{CO}-k_3[\%C][\%O])$$
$$=Ak_2p_{CO_2}\left(1-\frac{k_2'}{k_2}\frac{p_{CO}[\%O]}{p_{CO_2}}\right)+Ak_3'p_{CO}\left(1-\frac{k_3}{k_3'}\frac{[\%C][\%O]}{p_{CO}}\right)$$
$$=Ak_2p_{CO_2}\left(1-K_2\frac{p_{CO}[\%O]}{p_{CO_2}}\right)+Ak_3'\,p_{CO}\left(1-K_3\frac{[\%C][\%O]}{p_{CO}}\right) \qquad (9)$$

ここで，W：溶鉄重量（g）

A：気液界面積（るつぼ断面積）（cm^2）

K_1, K_2, K_3：(5)，(6)，(7)反応の平衡定数

上式においては，厳密には wt% のかわりに活量を用いるべきであるが，$\underline{C}\lesssim 0{\cdot}05\%$ では $\underline{C}$，$\underline{O}$ の活量係数はほぼ1にひとしい[14]．したがつてここでは濃度として wt% をとる.

(8)，(9)式において [%C]，[%O] の初期値，p_{CO_2}，p_{CO} および各反応速度定数を与えれば [%C]，[%O]の経時変化を計算することができる.

さて脱炭反応に関する反応速度定数の値は現在までまつたく未知であるが，著者らの研究室で CO-CO_2 混合ガスと溶鉄間反応の実験を行なつた結果から k_1'/k_3' として 0·1 程度の値が得られた[20]．ここではこの値を参考として k_2，k_3' および k_1'/k_3' をパラメータとして与えた.

つぎに各反応の平衡定数 K_1，K_2，K_3 については学振推奨値を採用し，次式で与える.

$$\log K_1\left(=\log\frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}a_C}\right)=-7\,558/T+6{\cdot}765 \qquad (10)$$

$$\log K_2\left(=\log\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}a_O}\right)=8\,718/T-4{\cdot}762 \qquad (11)$$

$$\log K_3\left(=\log\frac{p_{CO}}{a_Ca_O}\right)=1\,160/T+2{\cdot}003 \qquad (12)$$

1 600°C におけるこれらの値は $K_1=537$，$K_2=0{\cdot}782$ および $K_3=419$ である.

Fig. 16 は，$\underline{C}$ および $\underline{O}$ の初期値を 0·05% および 0·035% とし，パラメータとして反応速度定数の値を変化させて $\underline{C}$，$\underline{O}$ の経時変化を求めた例である．このような計算を系統的に行なつた結果，つぎの数値の組合わせが実験結果をほぼ満足に説明できることがわかつた.

$k_2=1\times10^{-5}$ mol/cm²sec atm

$k_3'=5\times10^{-6}$ mol/cm²sec atm

$k_1'/k_3'=0{\cdot}2$ /atm

実験値と計算値の比較を Fig. 17, 18 に示した．これらの結果をまとめて Fig. 19 に示す．図からわかるように $p_{CO_2}/p_{CO}\leq 1/4$ では脱炭速度の実測値と計算値がほぼ一致している．一方，p_{CO_2}/p_{CO} が 1/4 より大きくなると計算値が実測値を上まわるようになる．このこ

とは $p_{CO_2}/p_{CO} \geq 1/4$ で反応機構が化学反応律速からCの物質移動律速にしだいに変化してゆくことを示している.

以上の計算から $p_{CO_2}/p_{CO} \leq 1/4$ では脱炭反応は(5)～(7)式の同時反応により律速されており，$1/4 \leq p_{CO_2}/p_{CO} \leq 7/3$ では化学反応とCの物質移動の混合律速と考えられた.

5·4 総括および今後の展望

以上のように低炭素領域における溶鉄の脱炭反応は，ガス組成，C濃度あるいはガス流量により反応機構が複雑に変化することがわかつた.

ガス流量により脱炭速度が影響されない範囲で，脱炭速度と p_{CO_2} の関係を示すと Fig. 20, 21 のようになる. 図中に化学反応律速の場合 (8),(9)式)とCの物質移動律速の場合 ((4)式) の理論曲線を示しておいた. p_{CO_2} が高くなるにつれて，化学反応律速からCの物質移動律速に移つてゆく様子がよくわかる.

つぎに低炭素領域での脱炭反応機構が p_{CO_2} とC濃度によりいかに変化するかということをまとめて示したのが Fig. 22 である. これからわかるように混合律速をふくめていくとおりかの反応機構が示された. このように低炭素領域の脱炭反応機構が複雑に分かれるのは，脱炭の化学反応速度が物質移動速度に比べて必ずしも大きな値でなく，また反応生成物がCOというガス成分であり，脱炭速度がある程度以上になるとこれが CO_2 の界面への到達を妨げるようにはたらき，ガス側の物質移動抵抗となつて現われるためである.

また Fig. 22 には FeO が生成しはじめるC濃度を示した. 4·2 において p_{CO_2}/p_{CO} が大きくなると FeO が生成しはじめるC濃度はしだいに高くなることを述べたが，このことはFig. 22から，C の物質移動と関連していると推定される. すなわち本実験で物質移動律速の範囲においては，反応界面での平衡C濃度はほぼ0·01%と考えられたが，これに対応する平衡酸素は0·2% 以上であり，実際には FeO とも平衡する濃度にちかい (Fig. 14 参照). したがつて p_{CO_2} が大きく，C の物質移動が律速になる範囲ではすぐに FeO が生成しはじめると考えられる. 一方，p_{CO_2} が小さくなつて化学反応律速に近づくと，反応界面のC濃度は溶鉄内部の

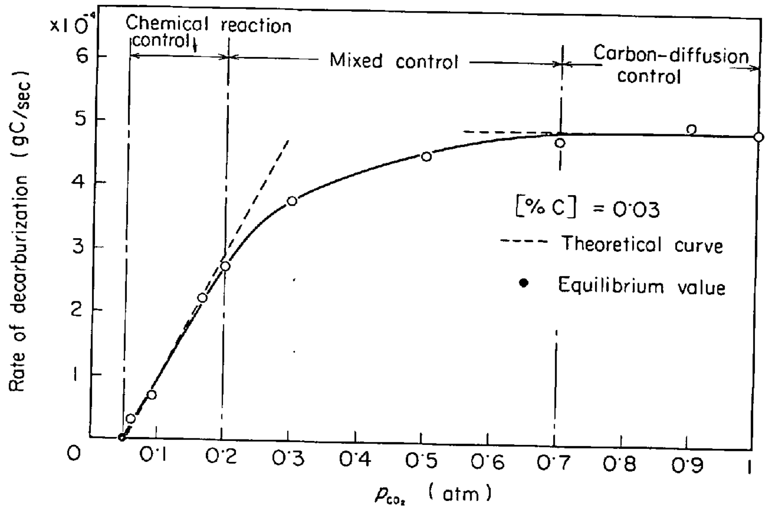

Fig. 20. Dependence of the rate of decarburization on p_{CO_2}.

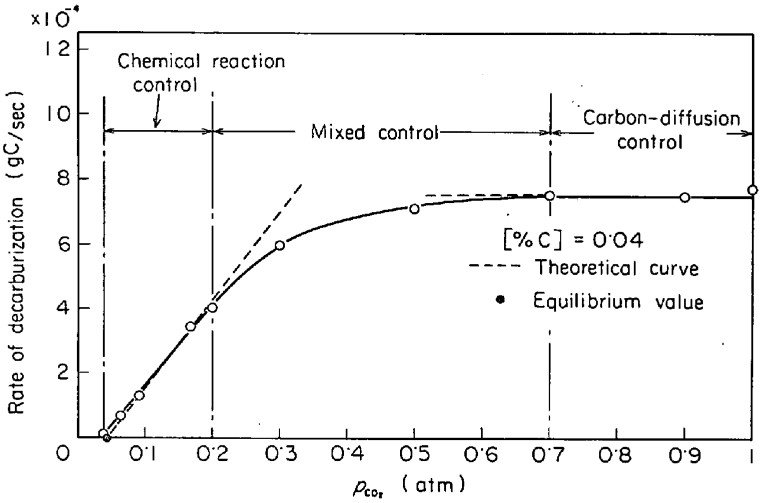

Fig. 21. Dependence of the rate of decarburization on p_{CO_2}

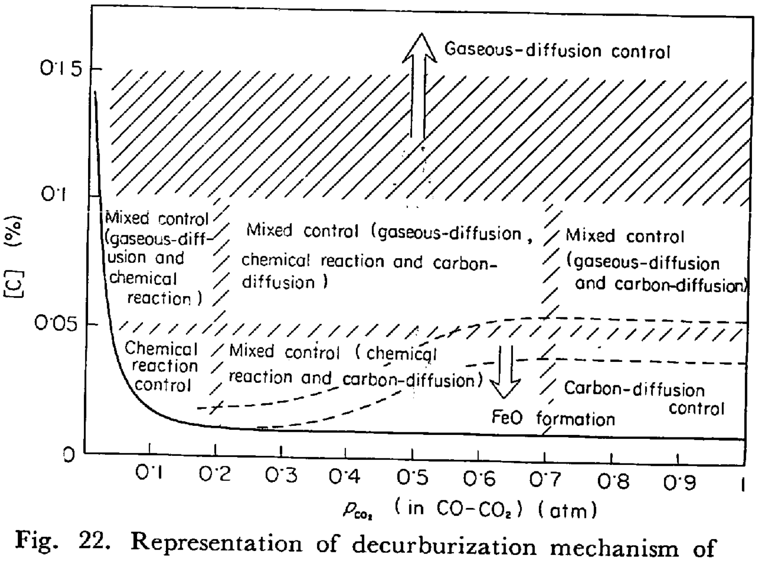

Fig. 22. Representation of decurburization mechanism of liquid iron.

濃度に近づき，これにつれて FeO の生成しはじめるC濃度も低くなつていく．この結果，化学反応律速の範囲では，事実上 FeO は生成しない．

このように FeO の生成が脱炭の律速機構と密接に関連していると考えられたことは非常に興味深い．

以上 CO-CO_2 混合ガスによる低炭素領域の脱炭反応について述べてきた．本研究は脱炭機構の定量的な考察への第一歩であるが，今後の展望を若干述べてみたい．

本研究で得られた脱炭の化学反応速度定数は，最近著者らの研究室で行なつた，CO-CO_2 混合ガスと溶鉄間反応の実験[20]で得られた速度定数とほぼひとしいことが確かめられた．このことは，この速度定数が他の反応系にも適用できることを示しており，たとえばC，Oの脱ガス反応あるいは従来よく研究されてきた Ar-CO_2 による脱炭反応などにも適用できると期待される．

以上の意味において CO-CO_2 混合ガスによる脱炭反応はもつとも基礎的であり，これにもとづいてさらに Ar-CO_2，Ar-O_2 など他の酸化性ガスによる脱炭の反応機構を考察していきたいと考える．

6. 結　論

CO-CO_2 混合ガスにより低炭素領域の脱炭反応実験を行ない，反応の律速機構についてつぎの結論を得た．

1）$\underline{C} \geq 0{\cdot}1 \sim 0{\cdot}15\%$ ではガス側物質移動律速

2）$0{\cdot}1 \sim 0{\cdot}15\% \geq \underline{C} \geq 0{\cdot}05\%$ ではガス側物質移動と化学反応あるいはCの物質移動の混合律速

3）$\underline{C} \leq 0{\cdot}05\%$ ではガス流量が 1300cc/min 以上のときガス側の物質移動抵抗が除かれ，さらに反応機構が，i）$p_{CO_2}/p_{CO} \leq 1/4$ では化学反応律速，ii）$1/4 \leq p_{CO_2}/p_{CO} \leq 7/3$ では化学反応とCの物質移動の混合律速，iii）$p_{CO_2}/p_{CO} \geq 7/3$ ではCの物質移動律速の3とおりに分かれる．

以上の 1)，2)，3) の反応機構を総括して Fig. 22 を与えた．さらに化学反応律速過程の領域に対して，同時反応の速度式を与え，反応速度定数の値を推定した．

Cの物質移動律速の領域に対して，定常の物質移動式を適用し，Cの物質移動係数として 0·036cm/sec を得た．

最後に本研究の遂行にご協力いただいた当研究室大学院生浅井斉氏，城田良康氏，文部技官平田勇夫氏に感謝する．

なお本研究における反応速度式の計算には，名古屋大学計算機 NEAC-2203 を使用した．

文　献

1）野村，森：鉄と鋼，57(1971) No 9，P.1468
2）DÜN and FILIPPOV: Izvestiya Vysshikh Uchevnykh Zavedenii Chernaya Metallurgiya, (1960) No 5, p. 28
3）藤井：鉄と鋼，46(1960)，p. 473
4）藤井，浦：鉄と鋼，48(1962)，p. 407
5）伊藤，佐野：鉄と鋼，50(1964)，p. 873
6）坂上：鉄と鋼，52(1966)，p. 1738
7）片瀬，郡司，青木：鉄と鋼，53(1967)，p. 764
8）的場，不破：鉄と鋼，53(1967)，p. 766
9）*L. A.* BAKER, *N. A.* WARNER and *A. E.* JENKINS: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 857
10）*P. A.* DISTIN, *G. D.* HALLET, and *F. D.* RICHARDSON: JISI, (1968), Aug. p. 821
11）*S. N.* PADERIN and *S. I.* FILIPPOV: Izvestiya Vysshikh Uchevnykh Chernaya Metallurgiya, (1968) 5, p. 10
12）二杁，伊藤，佐野：鉄と鋼，55(1969)，p. 437
13）*J. H.* SWISHER and *E. T.* TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 602
14）日本学術振興会第19委員会編：製鋼反応の推奨平衡値，(1968)，[日刊工業新聞社]
15）たとえば，長，井上：鉄と鋼，53(1967)，p.1393 同 54(1968)，p. 19
16）伊藤，佐野：鉄と鋼，49(1963)，p. 1652
17）*H. J.* GRABKE: Ber. Bunseng., 69(1965) No 1, p. 48
18）森山，鞭：日本金属学会誌，29(1965) No7，p. 741
19）盛，姉崎：日本学術振興会第19委資料 8782 (1968)
20）森，浅井，野村，鈴木：鉄と鋼，57(1971)，S 55
21）藤井：鉄と鋼，45(1959)，p. 1248
22）伊藤，佐野，有野：鉄と鋼，55(1969)，p. 13
23）*V. S.* RIMKEVICH, *V. S.* PAKTIONOV, and *S. I.* FILIPPOV: Izvestiya Vysshikh Uchevnykh Zavedenii Chernaya Metallurgiya, (1970) No 11, p. 10