

## 論 文

UDC 669.046.564 : 541.124

Ar-CO<sub>2</sub> 混合ガスによる溶鉄の脱炭反応機構\*

野村 宏之\*\*・森 一美\*\*\*

Kinetics of Decarburization of Liquid Iron by Ar-CO<sub>2</sub> Gas Mixture

Hiroyuki NOMURA and Kazumi MORI

## Synopsis:

A study has been made on the kinetics of the decarburization of liquid iron in Ar-CO<sub>2</sub> atmospheres at 1600°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 0.02 ~ 0.05% C (depending upon the partial pressure of CO<sub>2</sub>), the rate of decarburization is influenced by the gas flow rate. On the other hand, in the concentration range below 0.02 ~ 0.05% C (depending upon the partial pressure of CO<sub>2</sub>), the rate of decarburization no longer depends on the gas flow rate, if it is higher than 1300 cc/min.

The aspects on the mechanism of decarburization under the latter condition are summarized as follows;

(1) The decarburization by blowing gas of  $p_{CO_2}$  below ~0.1 is controlled by chemical reaction. The reactions conceived here are;  $C + CO_2 \xrightleftharpoons[k_1']{k_1} 2CO$ ,  $CO_2 \xrightleftharpoons[k_2']{k_2} CO + O$ ,  $C + O \xrightleftharpoons[k_3']{k_3} CO$ . The results can be explained reasonably by the model based on the simultaneous reactions except for the range where FeO is formed on the surface of melt. The rate constants obtained here are;  $k_1' = (1 \sim 2.5) \times 10^{-6}$  mol/cm<sup>2</sup>sec atm<sup>2</sup>,  $k_2' = (2 \sim 3) \times 10^{-5}$  mol/cm<sup>2</sup>sec atm,  $k_3' = (3 \sim 8.5) \times 10^{-6}$  mol/cm<sup>2</sup>sec atm.

(2) At  $p_{CO_2} \geq 0.1$ , the rate-determining factor changes gradually. It is shown that at  $p_{CO_2} \geq 0.2$ , the rate of decarburization is determined by the mass transfer of carbon in liquid iron, mass transfer coefficient  $k_C$  being 0.036 cm/sec.

(Received Dec. 14, 1971)

## 1. 緒 言

著者らはこれまで CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスによる溶鉄の脱炭反応機構を検討してきた<sup>1)6)</sup>。その結果、高炭素領域では脱炭はガス側の物質移動が支配的であり、低炭素濃度領域では CO<sub>2</sub> 分圧、C 濃度により反応機構が複雑に変化することがわかった。この CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスは反応進行中のガス組成を単純化し、また酸化ポテンシャルを幅広く変化させることができるので、脱炭反応機構を基礎的にかつ定量的に検討することができた。この意味において CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスによる脱炭は脱炭反応機構を研究する場合のもつとも基本的な反応系と考えられる。

これに対して実際操業においては CO を含まない O<sub>2</sub> あるいは Ar-O<sub>2</sub> などによる脱炭が問題になる。その基礎として、ここでは Ar-CO<sub>2</sub> による脱炭をとりあげ反応機構を考察した。この反応については従来いくつかの研究が行なわれているが、低炭素濃度においては FeO の生成、CO 気泡の発生などにより現象が複雑であり、ま

だ十分に反応機構の解明がなされているとはいえない。

本研究では低炭素濃度領域に主体をおいて脱炭実験を行ない、とくに反応機構を検討する際に重要と考えられる脱炭速度と CO<sub>2</sub> 分圧の関係を中心として調べた。また反応機構について前報の CO-CO<sub>2</sub> による脱炭反応の場合との比較検討を行なった。

## 2. 従来 の 研 究

従来なされてきた CO<sub>2</sub> による脱炭反応の研究を概観すると、高炭素濃度においては脱炭はガス側物質移動律速、また低炭素濃度においては C の物質移動律速と結論しているものが多い。しかしながら低炭素濃度における脱炭反応機構についてはこれまで十分に納得しうる見解が確立されていない。これらについてはすでに前報<sup>7)</sup>

\* 昭和 46 年 4 月 本会講演大会にて発表

昭和 46 年 12 月 14 日 受付

\*\* 名古屋大学工学部

\*\*\* 名古屋大学工学部 工博

でレビューしたので詳細は省き、ここでは  $\text{CO}_2$  分圧を系統的に変えて脱炭速度を測定した佐野ら<sup>2)~4)</sup>の研究について若干の検討をしてみた。なお最近盛ら<sup>5)</sup>も  $\text{Ar-CO}_2$  による脱炭を報告しているが、低炭素濃度領域での実験結果が少ないのでここでは検討しない。

佐野らは  $\text{Ar-CO}_2$  混合ガスを吹付けて脱炭し、反応表面に  $\text{FeO}$  が生成する炭素濃度領域において、脱炭は  $C$  の物質移動により律速されるものとし、液側境膜の厚みを求めている。今回著者らは彼らの得た脱炭曲線から脱炭速度と  $C$  濃度の関係を求めて検討した結果、低炭素濃度における脱炭速度は、 $p_{\text{CO}_2}$  がほぼ  $0.24$  より低い範囲では、 $p_{\text{CO}_2}$  が低くなるほど減少していることがわかった。

$C$  の物質移動律速が  $p_{\text{CO}_2}$  の全範囲について成立するならば、脱炭速度は  $C$  濃度だけに依存し、 $p_{\text{CO}_2}$  に無関係になるはずであり、この点に問題が残されている。実際に前報<sup>1)</sup>の  $\text{CO-CO}_2$  による脱炭反応機構から推定すると、 $\text{Ar-CO}_2$  による低炭素濃度領域における脱炭反応機構も  $C$  濃度および  $p_{\text{CO}_2}$  に依存して変化することが予想される。また脱炭反応の場合には一般にガス側物質移動抵抗はガス流量が少ないと、反応末期まで律速因子として働くことがわがっているので<sup>1)</sup>、本研究ではまずガス側移動抵抗を除くような実験条件をみだし、そのもとで律速段階を考察する。

### 3. 装置および実験方法

実験装置および方法は、著者ら<sup>1)6)</sup>が脱炭反応の一連の研究で用いてきたものとまったく同一であるので詳細は省く。炉としては  $15 \text{ kW}$ 、 $20 \text{ kC}$  の高周波電気炉を用い、内径  $40 \text{ mm}$  のマグネシヤるつぼに約  $400 \text{ g}$  の電解鉄を溶解する。初期  $C$  濃度をほぼ  $0.4 \sim 0.5\%$  ( $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{Ar}} = 1/40$  のときは  $0.2 \sim 0.3\%$ ) に調整した後、溶鉄面上  $5 \text{ mm}$  の位置から内径  $10 \text{ mm}$  のガス導入管により  $\text{Ar-CO}_2$  混合ガスを吹付けて脱炭した。

$\text{Ar-CO}_2$  混合ガス中の  $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{Ar}}$  は  $1/1$ 、 $1/4$ 、 $1/5$ 、 $1/10$ 、 $1/20$ 、 $1/40$  と変化させ、ガス流量は  $1600 \text{ cc/min}$  までの範囲で変化させた。実験温度は  $1600^\circ\text{C}$  とし、測温は光高温計により行なつた。

### 4. 実験結果

#### 4.1 脱炭速度に対するガス流量の影響

まず脱炭速度に対するガス流量の影響を検討するため、予備実験として  $\text{Ar-CO}_2$  流量を  $1000$ 、 $1300$  および  $1600 \text{ cc/min}$  の 3 とおりに変えた脱炭実験を行なつた。Fig. 1 はその一例として  $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{Ar}} = 1/20$  および

$1/5$  の場合について示したものである。

図をみると、脱炭速度は一般に流量の増加とともに大きくなっているが、 $C \leq 0.02\%$  では  $1300$  および  $1600 \text{ cc/min}$  の流量の脱炭速度は等しくなる。これから、流量が少ない  $1000 \text{ cc/min}$  では  $C$  濃度の全範囲にわたつ

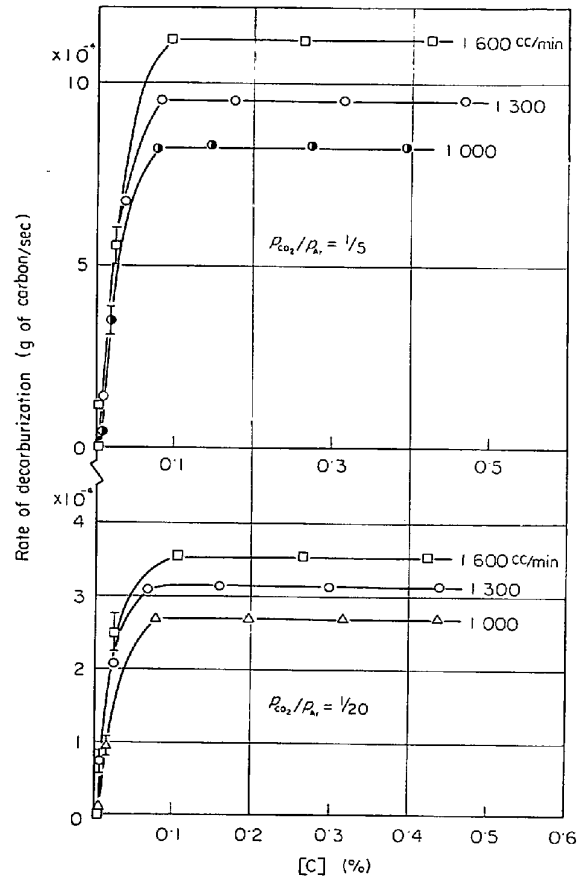


Fig. [1]. Rate of decarburization plotted as a function of carbon concentration.

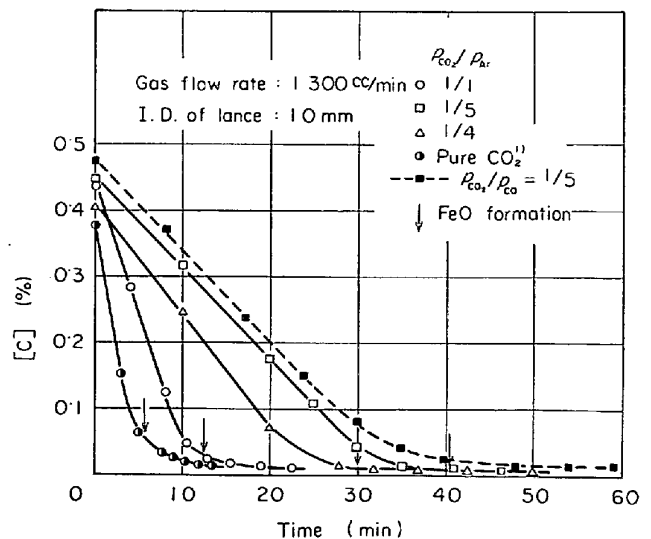


Fig. 2. Change of carbon concentration with time.

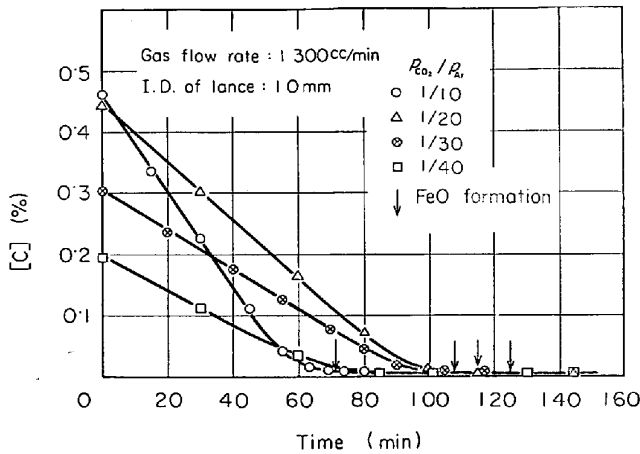


Fig. 3. Change of carbon concentration with time.

てガス側の移動抵抗が存在しているが、1300cc/min 以上になると、 $C \leq 0.02\%$  でガス側物質移動抵抗は無視できるものと考えられる。これにもとづき以下の本実験では主としてガス流量を 1300cc/min および 1600cc/min の 2 とおりにして脱炭速度を調べた。

4.2 C の経時変化について

Fig. 2 および 3 は 1300cc/min の場合の脱炭曲線を各分圧比について示したものである。これからわかるように高炭素濃度においては脱炭速度は C 濃度によらずに一定であり、気相中の CO<sub>2</sub> 濃度が高くなると大きくなる。また C 濃度が低くなつてある臨界濃度に到達すると、脱炭速度はしだいに低下する。これらの実験結果はいずれも従来の研究と一致した。

Fig. 2 には比較のために CO-CO<sub>2</sub> による脱炭で  $p_{CO_2}/p_{CO} = 1/5$  の場合も示した。これから高炭素濃度では  $p_{CO_2}$  が等しければ CO-CO<sub>2</sub> および Ar-CO<sub>2</sub> による脱炭速度はほぼ等しいことがわかる。しかしながら脱炭速度が低下する低炭素濃度領域においては、CO-CO<sub>2</sub> よりも Ar-CO<sub>2</sub> による脱炭速度のほうが大きい。これは、低炭素濃度において Ar-CO<sub>2</sub> と CO-CO<sub>2</sub> による脱炭反応機構が異なることによるものと考えられ、あとで考察する。

Fig. 2, 3 において矢印は FeO 生成のはじまりを示したものである。 $p_{CO_2}/p_{Ar}$  が 1/10 以上では、分圧比が大きくなるにしたがつて FeO が生成する場合の C 濃度はしだいに高くなる。一方  $p_{CO_2}/p_{Ar} = 1/20, 1/30$  および 1/40 のように  $p_{CO_2}$  が低い場合、FeO は脱炭末期でほとんど C 濃度が変化しないようになってから生じていることがわかった。

4.3 CO-CO<sub>2</sub> による脱炭との比較

以上の実験結果をみると、Ar-CO<sub>2</sub> 脱炭ではガス側物質移動抵抗の存在する領域、FeO の生成する時期お

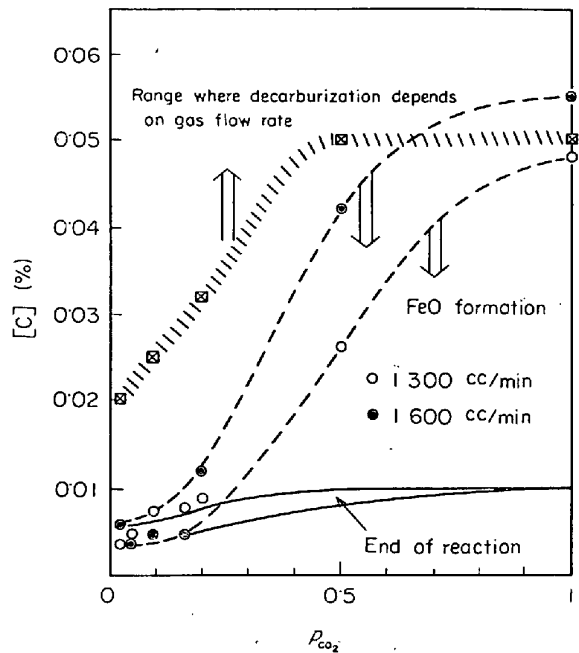


Fig. 4. Schematic diagram showing FeO formation, the end of reaction and the range where decarburization depends on gas flow rate.

び脱炭反応の停止する時期の C 濃度がガス組成によりかなり異なることがわかった。これらの関係をまとめて Fig. 4 に示した。

前報の CO-CO<sub>2</sub> 脱炭においては、 $p_{CO_2}$  とは無関係に  $C \leq 0.05\%$  でガス側物質移動抵抗が除かれている<sup>1)</sup>。これに対して Ar-CO<sub>2</sub> 脱炭では  $p_{CO_2} \leq 0.5$  の範囲で  $p_{CO_2}$  が低くなるほど低い C 濃度 ( $C = 0.05 \sim 0.02\%$ ) までガス側移動抵抗が存在することがわかった。この両者の相異は反応界面から発生する CO ガス量に関係していると考えられ、あとで考察する。

つぎに脱炭が停止する C 濃度は  $p_{CO_2}$  が低くなるとしだいに低下するが、これも CO-CO<sub>2</sub> 脱炭とは傾向が異なる。CO-CO<sub>2</sub> の場合では  $p_{CO_2}$  が低くなると、CO<sub>2</sub>/CO と平衡する C 濃度が高くなるため、脱炭停止時の C 濃度は高い。これに対して Ar-CO<sub>2</sub> の場合は  $p_{CO_2}$  が低くなると、反応界面における  $p_{CO} + p_{CO_2}$  が小さくなるため、平衡炭素濃度が低くなり、より低い C 濃度でいたるまで脱炭されるようになる。

FeO は、 $p_{CO_2}$  が高くなるとしだいに高い C 濃度で生成するようになったが、これは CO-CO<sub>2</sub> 脱炭の場合と同様な傾向である。

4.4 脱炭速度と C 濃度の関係

以上の実験結果から脱炭速度と C 濃度の関係を取り、Fig. 5, 6 に示した。これによれば高炭素濃度領域ではガス流量により脱炭速度が変化し、ガス側の物質移動が

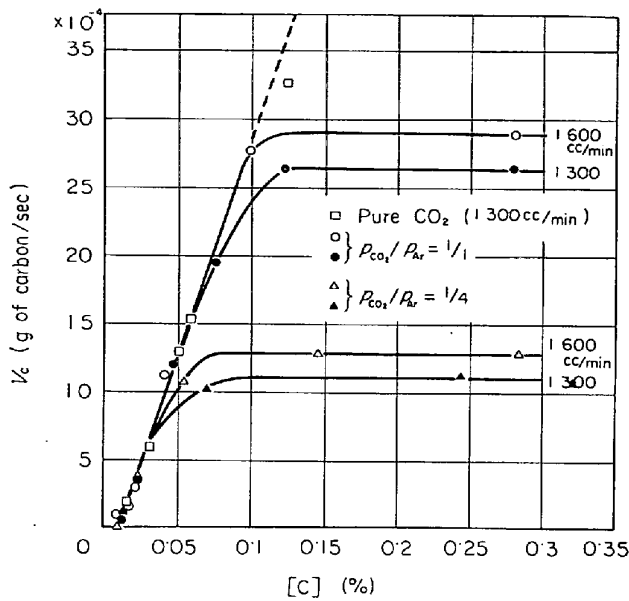


Fig. 5. Rate of decarburization plotted as a function of carbon concentration.

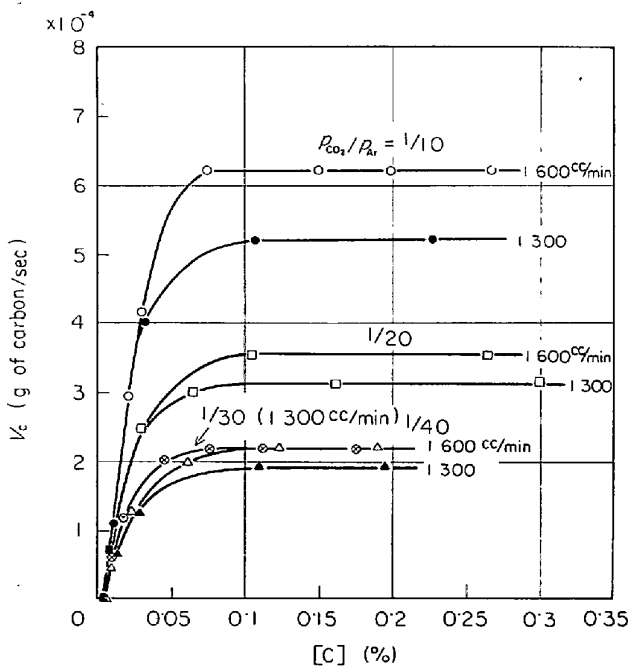


Fig. 6. Rate of decarburization plotted as a function of carbon concentration.

律速段階になっていることがわかる。一方低炭素濃度領域で脱炭速度に対するガス流量の影響が無視できる範囲についてみると、純 CO<sub>2</sub>,  $p_{CO_2}/p_{Ar}=1/1$  あるいは  $1/4$  のように CO<sub>2</sub> 分圧が高い場合には、脱炭速度はガス組成に無関係で、Fig. 5 において点線で示したように 1 つの直線で表わされる。一方  $p_{CO_2}/p_{Ar}$  が小さくなると、Fig. 6 からわかるように低炭素濃度領域においても脱炭速度は  $p_{CO_2}/p_{Ar}$  とともにしだいに小さくなり、脱炭速度と  $\underline{C}$  濃度の関係はもはや 1 つの直線では表わされな

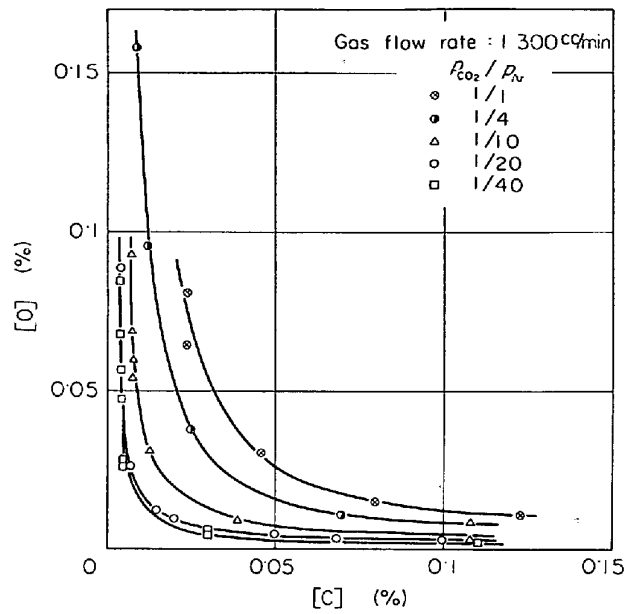


Fig. 7. Relation between carbon and oxygen in liquid iron.

い。また図において脱炭速度と  $\underline{C}$  濃度の関係も多少わん曲するようになる。

これらの事実は、CO<sub>2</sub> 分圧の高い範囲と低い範囲とでは脱炭反応機構が異なることを示すものである。前報<sup>1)</sup>の CO-CO<sub>2</sub> による脱炭反応機構から推定すると、 $p_{CO_2}/p_{Ar}$  がほぼ  $1/4$  より大きい範囲では溶鉄中の  $\underline{C}$  の物質移動律速、 $p_{CO_2}/p_{Ar}$  がそれ以下の範囲ではガス-溶鉄間界面における化学反応が律速因子として問題になると考えられる。

#### 4.5 溶鉄中の $\underline{C}$ と $\underline{O}$ の関係

つぎに脱炭進行中の  $\underline{C}$  と  $\underline{O}$  の関係を Fig. 7 に示した。 $p_{CO_2}/p_{Ar}$  が小さくなると  $\underline{O}$  濃度もしだいに低下していることがわかる。とくに  $p_{CO_2}/p_{Ar}=1/40$  および  $1/20$  の場合には、かなり低い  $\underline{C}$  濃度にいたるまで  $\underline{O}$  濃度は低く保たれており、 $\underline{C}$  が  $0.02\sim0.03\%$  以下になって  $\underline{O}$  は徐々に増加する。

### 5. 考 察

以上の実験結果で明らかにされたように、Ar-CO<sub>2</sub> ガス流量が  $1300\text{cc/min}$  以上の場合、Fig. 4 に示したように  $\underline{C} < 0.05\sim0.02\%$  ( $p_{CO_2}$  に依存する) では脱炭反応におけるガス側物質移動抵抗が無視できた。さらにこの  $\underline{C}$  濃度範囲で  $p_{CO_2}/p_{Ar} \geq 1/4$  ( $p_{CO_2} \geq 0.2$ ) においては  $\underline{C}$  の物質移動が、また  $p_{CO_2}/p_{Ar} \leq 1/4$  ( $p_{CO_2} \leq 0.2$ ) では化学反応が律速因子として働いていると推定された。

一方  $\underline{C} > 0.05\sim0.02\%$  ( $p_{CO_2}$  に依存する) において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った。

このように Ar-CO<sub>2</sub> による脱炭の反応機構は CO-CO<sub>2</sub> の場合と同様に  $\underline{C}$  濃度とガス組成により大きく変わることが推定されたが、以下これらについて考察してみる。

5.1 ガス側物質移動律速

Fig. 8 は脱炭速度が一定に進行する領域における脱炭速度と CO<sub>2</sub> 分圧の関係を 2 つのガス流量について示したものである。図にはガス流量 1300cc/min については本研究の結果のほかに、比較のため、CO-CO<sub>2</sub> 脱炭

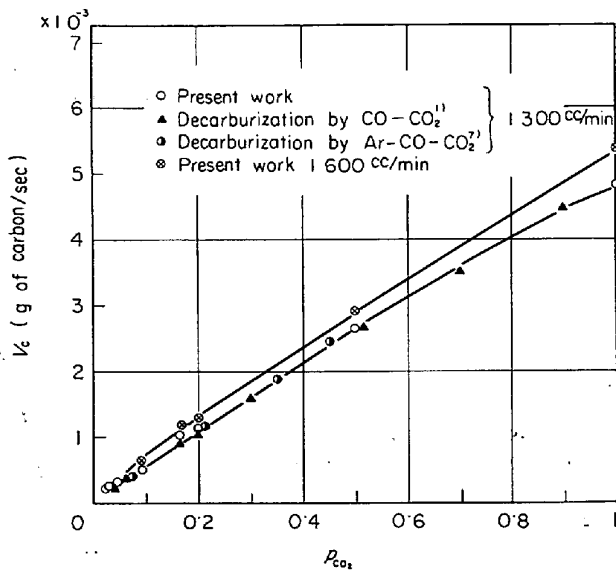


Fig. 8. Rate of decarburization plotted as a function of  $p_{CO_2}$ .

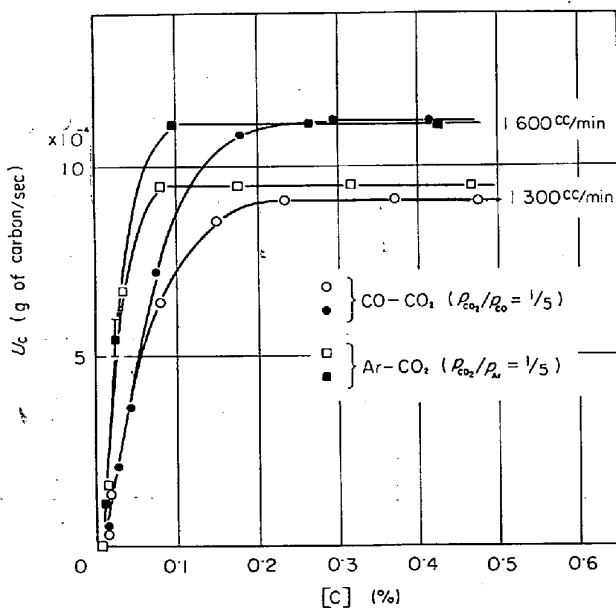


Fig. 9. Comparison of the rate of decarburization by Ar-CO<sub>2</sub> with that by CO-CO<sub>2</sub> gas mixture.

の場合<sup>1)</sup>および最近当研究室で得られた Ar-CO-CO<sub>2</sub> による脱炭の結果<sup>7)</sup>も示してあるが、これらはほぼ同一曲線上にのることがわかった。またガス流量 1300cc/min と 1600cc/min における脱炭速度を比較すると、 $p_{CO_2}$  の全範囲にわたって 1600cc/min の場合のほうが脱炭速度が大きい。

上記の事実はいずれも高炭素濃度領域の脱炭反応においては、ガス側物質移動が支配的であることを示すものである。とくに 3 種の混合ガスによる実験において、同一  $p_{CO_2}$  のもとで脱炭速度がほぼ等しいことは、ガス側の物質移動における CO<sub>2</sub> の濃度勾配が脱炭反応において支配的役割を果たしていることを示すものである。

なお佐野ら<sup>2)~4)</sup>、盛ら<sup>5)</sup>も Ar-CO<sub>2</sub> による脱炭で、高炭素濃度においては  $p_{CO_2}$  が大きくなるにしたがつて脱炭速度が大きくなることを示し、ガス側物質移動律速の立場から解析している。本研究においてもガス側の物質移動についての解析を試み、とくに脱炭が完全にガス側物質移動律速に移行する臨界の  $\underline{C}$  濃度を明らかにしようとしたが満足すべき結果に達しなかつた。

つぎに脱炭速度に対するガス流量の影響が低い  $\underline{C}$  濃度まで存在していることについて述べる。いま本研究における  $p_{CO_2}/p_{Ar}=1/5$  の場合と、前報<sup>1)</sup>の CO-CO<sub>2</sub> 脱炭で  $p_{CO_2}/p_{CO}=1/5$  の場合についての脱炭速度と  $\underline{C}$  濃度の関係を Fig. 9 に示した。これによると、Ar-CO<sub>2</sub> 脱炭では CO-CO<sub>2</sub> の場合より低い  $\underline{C}$  濃度まで一定の脱炭速度のレベルが続き、低炭素濃度においては Ar-CO<sub>2</sub> 脱炭のほうが全般に脱炭速度は大きい。また脱炭速度に対するガス流量の影響も Ar-CO<sub>2</sub> 脱炭のほうが低い  $\underline{C}$  濃度まで存在している。しかしながらガス流量の影響が除かれはじめる脱炭速度についてみれば、Ar-CO<sub>2</sub> および CO-CO<sub>2</sub> の場合の両者ともほぼ等しい(4

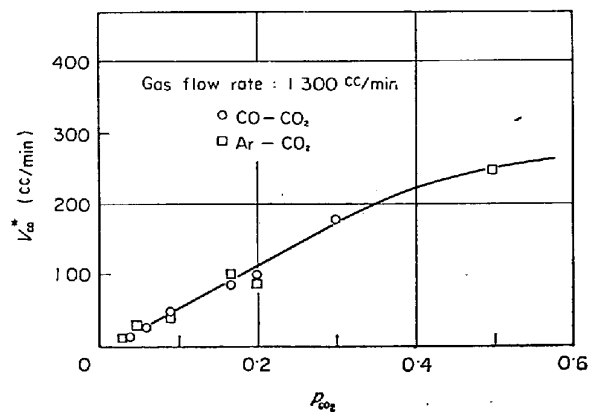


Fig. 10. The rate of CO evolution at the critical point for the participation of gaseous diffusion in the decarburization.

~5×10<sup>-4</sup> g of carbon/sec) ことがわかる。

この点をさらにはつきりさせるため、Ar-CO<sub>2</sub> 脱炭および CO-CO<sub>2</sub> 脱炭の場合についてガス側物質移動抵抗がなくなる臨界点における CO 発生速度を  $v_{CO}^*$  (Ncc/min) とし、 $v_{CO}^*$  と  $p_{CO_2}$  の関係を Fig. 10 に示した。なおこの  $v_{CO}^*$  は CO-CO<sub>2</sub> 脱炭および Ar-CO<sub>2</sub> 脱炭ともにガス流量を 1600cc/min まで流した範囲内で得られた値である。Fig. 10 からわかるように各 CO<sub>2</sub> 分圧において、Ar-CO<sub>2</sub> および CO-CO<sub>2</sub> の場合でほぼ等しい CO 発生速度においてガス側物質移動抵抗が除かれている。

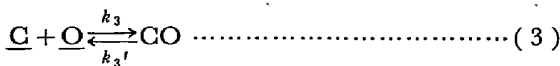
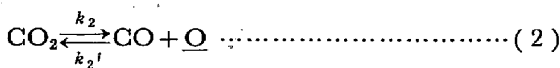
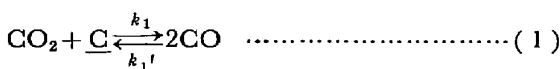
ガス側の物質移動抵抗が存在するという事はガス側にある大きさ以上の濃度勾配が生じていることを意味する。この濃度勾配は溶鉄界面へ供給される CO<sub>2</sub> flux とそれとは逆方向の界面からの CO flux すなわち  $v_{CO}$  との大きさの関係により生じてくると考えられる。このような濃度勾配を生ずる最小の  $v_{CO}$  は、ガス流量が一定の場合、供給される CO<sub>2</sub> の分圧により決まってくるものと考えられ、それが  $v_{CO}^*$  である。すなわち  $p_{CO_2}$  が低いほど発生する CO ガス量も少なくなるので、濃度勾配が生じはじめる CO の flux は小さく、したがって  $v_{CO}^*$  は小さい。これにより Fig. 10 の関係が説明できる。

Fig. 9 に示したように Ar-CO<sub>2</sub> 脱炭では CO-CO<sub>2</sub> 脱炭に比較して低い  $\underline{C}$  濃度領域における脱炭速度すなわち  $v_{CO}$  が大きい。したがって同一  $p_{CO_2}$  において、ガス側の物質移動抵抗を生ずる  $v_{CO}^*$  は Ar-CO<sub>2</sub> の場合のほうが低い  $\underline{C}$  濃度のところで現われる。Fig. 4 に示したように脱炭速度に対するガス流量の影響が低い  $\underline{C}$  濃度まで存在しているのは以上のことで理解できる。

Ar-CO<sub>2</sub> と CO-CO<sub>2</sub> で同一  $p_{CO_2}$  において低炭素濃度領域での脱炭速度がなぜ異なるかについては次項で述べるように両者の脱炭反応機構の相違から説明できる。

5.2  $p_{CO_2}/p_{Ar} \leq 1/4$  ( $p_{CO_2} \leq 0.2$ ) における脱炭反応機構

この範囲では化学反応が律速段階にはいつてくること が推定された。著者らは CO-CO<sub>2</sub> による脱炭反応において、化学反応律速の領域ではつぎの (1)~(3) の同時反応が進行することを示した<sup>1)</sup>。



本研究の場合でも上記の3反応が関係すると考えられるが、Ar-CO<sub>2</sub> のように吹付ガスに CO を含まない場合には反応界面での CO および CO<sub>2</sub> 分圧を明確に規定することが困難である。ここでは (1)~(3) の反応において生成および消滅する CO, CO<sub>2</sub> を考慮し、気相本体の組成に補正を加えて反応界面のガス組成とした。

(1)~(3)の反応式から  $\underline{C}$  および  $\underline{O}$  の時間変化は、

$$V \frac{dC_C}{dt} = A (-k_1 p_{CO_2} C_C + k_1' p_{CO}^2 - k_3 C_C C_O + k_3' p_{CO}) \dots\dots\dots (4)$$

$$V \frac{dC_O}{dt} = A (k_2 p_{CO_2} - k_2' p_{CO} C_O - k_3 C_C C_O + k_3' p_{CO}) \dots\dots\dots (5)$$

で表わされる。

ここで、 $V$  : 溶鉄容積 (cm<sup>3</sup>)

$A$  : ガス-溶鉄間界面積 (るつぼ断面積) (cm<sup>2</sup>)

$k_1, k_1', k_2, k_2', k_3, k_3'$  : 反応速度定数

また反応界面における CO の発生速度  $v_{CO}$  (Ncc/sec) および CO<sub>2</sub> の消滅速度  $v_{CO_2}$  (Ncc/sec) は、

$$v_{CO} = 22400 A (2k_1 p_{CO_2} C_C - 2k_1' p_{CO}^2 + k_2 p_{CO} - k_2' p_{CO} C_O + k_3 C_C C_O - k_3' p_{CO}) \dots\dots\dots (6)$$

$$v_{CO_2} = 22400 A (k_1 p_{CO_2} C_C - k_1' p_{CO}^2 + k_2 p_{CO} - k_2' p_{CO} C_O) \dots\dots\dots (7)$$

さらに反応界面におけるガス分圧として、本実験条件からみて近似的に排出ガスの成分をとることができるものと考え、つぎの (8) の関係を与える。

$$\left. \begin{aligned} p_{Ar} + p_{CO_2} + p_{CO} &= 1 \text{ atm} \\ p_{Ar} &= Q_{Ar} / (Q_{Ar} + Q_{CO_2} + v_{CO} - v_{CO_2}) \\ p_{CO_2} &= (Q_{CO_2} - v_{CO_2}) / (Q_{Ar} + Q_{CO_2} + v_{CO} - v_{CO_2}) \\ p_{CO} &= v_{CO} / (Q_{Ar} + Q_{CO_2} + v_{CO} - v_{CO_2}) \end{aligned} \right\} (8)$$

ここで  $Q_{Ar}, Q_{CO_2}$  : アルゴン, CO<sub>2</sub> の送入速度 (Ncc/sec)

(4)~(8) 式により  $\underline{C}$  および  $\underline{O}$  の時間変化を計算することができるが、いまの場合反応界面の  $p_{CO_2}, p_{CO}$  は発生する CO ガス量と消費される CO<sub>2</sub> ガス量にもなつて時間的に変化する量となる。

ここで反応速度定数の値は、CO-CO<sub>2</sub> による脱炭反応でつぎのような値が得られているので<sup>1)</sup>、これらの値を参考にして計算を行なつた。

$$k_1' = 1 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec atm}^2$$

$$k_2 = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec atm}$$

$$k_3' = 5 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec atm}$$

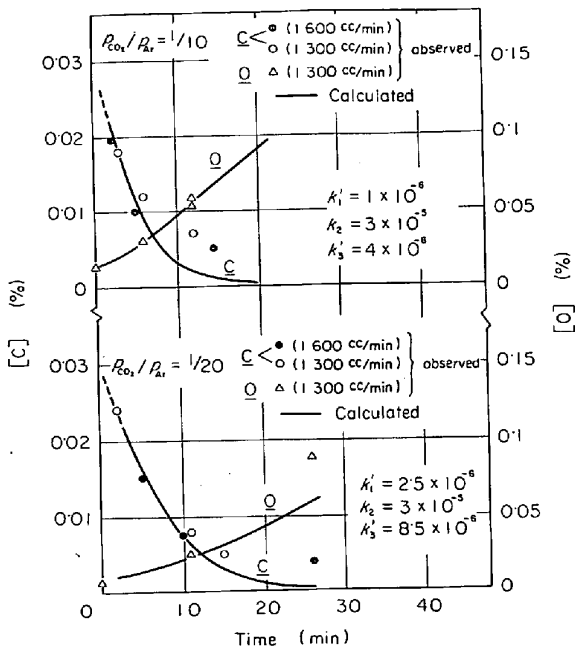


Fig. 11. Change of carbon and oxygen concentration.

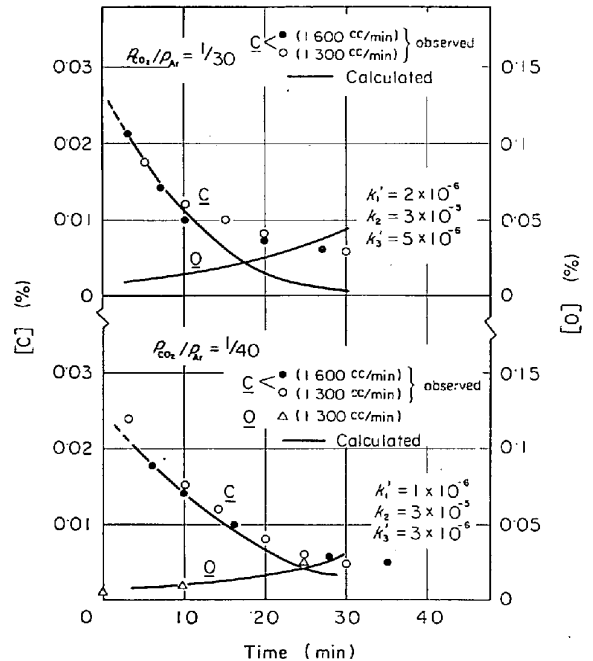


Fig. 12. Change of carbon and oxygen concentration with time.

ここで問題になるのは、Fig. 2, 3 に示されたように、 $C$  濃度が非常に低くなると  $FeO$  が生成することである。この場合鉄の酸化反応が脱炭反応に関係するようになるので、脱炭末期は (1)~(3) の反応のみでは説明できないと予想される。したがってここではこのような反応末期を除いて、主として  $C \geq 0.01\%$  の範囲で問題を扱う。計算においては実測の  $C$ ,  $O$  の経時変化および脱炭速度と分圧の関係をもつともよく説明できる速度定数  $k_1'$ ,  $k_2$ ,  $k_3'$  の組み合わせを得ようとした。

計算結果と実測値の比較をFig. 11, 12 に示す。これからわかるように  $C \geq 0.01\%$  では計算値は実測値をよく表わすことができる。しかしながら  $C \leq 0.01\%$  では計算値はしだいに実測値からはずれるようになった。

Fig. 13 は脱炭速度と  $p_{CO_2}$  の関係の実測値と計算値を、 $C = 0.02$  および  $0.015\%$  について比較したものである。図からわかるように  $p_{CO_2} \leq 0.1$  では実測値と計算値はほぼ一致しており、脱炭速度の  $CO_2$  分圧による変化を説明することができた。

この結果から  $p_{CO_2} \leq 0.1$  では Ar-CO<sub>2</sub> による脱炭反応は (1)~(3) の反応による化学反応律速と推定される。なお Fig. 13 においては  $p_{CO_2} = 0.167$  で脱炭速度に極大値がみられるが、これはつぎの理由による。すなわち Ar-CO<sub>2</sub> 脱炭では  $CO_2$  分圧を高くすると脱炭速度はしだいに大きくなるが、それと同時に脱炭が停止

する  $C$  濃度もしだいに高くなる。これは、 $p_{CO_2}$  が高くなると  $FeO$  が生成しやすくなり、供給酸素が  $FeO$  生成のみに使われてみかけ上脱炭反応が止まる  $C$  濃度がしだいに高くなるからと考えられる。そのため、たとえば  $C = 0.02\%$  における脱炭速度をみると、脱炭速度は最初  $p_{CO_2}$  とともに大きくなるが、しだいに脱炭停止炭素濃度が  $0.02\%$  に近づくので、ある程度以上の  $p_{CO_2}$  になると脱炭速度が逆に小さくなるのである。

以上の計算から反応速度定数はつぎのように与えられる。

$$k_1' = (1 \sim 2.5) \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec atm}^2$$

$$k_2 = (2 \sim 3) \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec atm}$$

$$k_3' = (3 \sim 8.5) \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec atm}$$

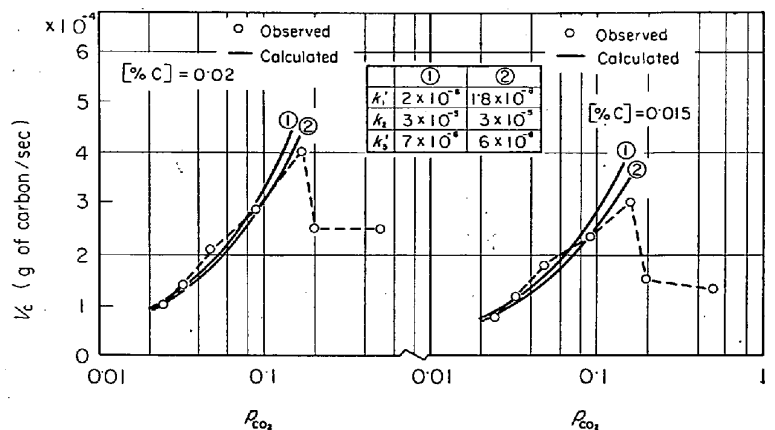


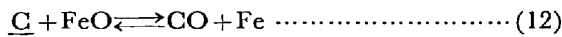
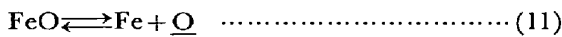
Fig. 13. Comparison of the rate of decarburization between the observed and the calculated results.

これを前述の CO-CO<sub>2</sub> 脱炭で得られた値と比較すると、両者の速度定数は同程度の値であることがわかる。しかし本実験で求めた Ar-CO<sub>2</sub> 脱炭の速度定数の値にはばらつきがあり、CO-CO<sub>2</sub> 脱炭の場合の速度定数と完全に等しいかどうかは明らかにできなかった。

$C \leq 0.01\%$  の脱炭末期では (1)~(3) の反応以外に FeO の生成が関与するが、これについてはつぎに述べる2つの要因を考慮する必要がある。

1) FeO が生成している溶鉄表面上では (1)~(3) の反応の速度定数がかなり小さくなることが考えられる。

2) (1)~(3) 式の反応以外につぎに示す(10)~(12) 式の反応も考慮する必要がある。



1) については G. J. BILLINGS ら<sup>8)</sup>は固体鉄を CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスで脱炭し、鉄表面上に酸化鉄が生成する以後は反応速度の実測値が計算結果よりかなり小さくなることを示しているが、これはいまの溶鉄の場合にもあてはめて考えることができる。

2) については、脱炭の進行にともなつて  $C$  濃度が低くなると、(10)~(12) の反応がしだいに支配的になつてくると考えられる。結局 (1)~(3) も含めて脱炭反応と鉄の酸化反応が競争反応として進行することになり、 $C \leq 0.01\%$  では脱炭速度がおそくなると考えられる。

溶鉄表面に FeO が生成した場合、以上2つの要因がかさなりあつて反応速度をおそくするが、定量的な詳細な検討は現段階では困難である。

5.3  $p_{CO_2}/p_{Ar} \geq 1/4 (p_{CO_2} \geq 0.2)$  における脱炭反応機構

脱炭反応がガス流量、CO<sub>2</sub> 分圧に依存しない範囲では、律速因子として  $C$  の物質移動が考えられたが、これについて CO-CO<sub>2</sub> 脱炭の場合と同様につぎの物質移動式により検討してみる。

$$-d[C]/dt = (A/V)k_c([C] - [C]_i) \dots\dots\dots (13)$$

ここで  $V$  : 溶鉄容積 (cm<sup>3</sup>)

$A$  : 反応界面積 (るつぼ断面積) (cm<sup>2</sup>)

$[C]_i$  : 反応界面における  $C$  濃度 (mol/cm<sup>3</sup>)

ここで反応界面における濃度  $[C]_i$  として (13) 式から脱炭速度が零になる  $C$  濃度をとることができ、本研究の場合は Fig. 5 から近似的に 0.01% とおく。

実験結果から各  $p_{CO_2}$  について  $-(V/A)(d[C]/dt)/([C] - [C]_i)$  を計算した。これは  $p_{CO_2}$  が高い場合は Fig. 5 に示した低炭素濃度領域のところの点線の勾配であるが、 $p_{CO_2}$  が低くなると、Fig. 6 からわかるように

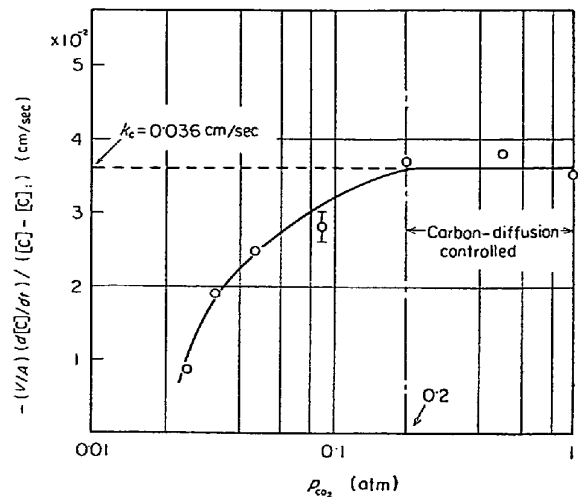


Fig. 14. Relation between  $-(V/A)(d[C]/dt)/([C] - [C]_i)$  and  $p_{CO_2}$ .

$v_c$  と [%C] の間が低炭素濃度領域において直線関係でなくなるので、この場合は脱炭速度が零の近傍における曲線の勾配をとつた。

Fig. 14 はこのような  $-(V/A)(d[C]/dt)/([C] - [C]_i)$  と  $p_{CO_2}$  の関係を示したものであるが、 $p_{CO_2} \geq 0.2$  では  $-(V/A)(d[C]/dt)/([C] - [C]_i)$  は  $p_{CO_2}$  によらずほぼ一定の値である。これから  $p_{CO_2} \geq 0.2$  では脱炭反応は  $C$  の物質移動律速で説明できることがわかり、 $C$  の物質移動係数としてはほぼ 0.036 cm/sec が得られた。この値は CO-CO<sub>2</sub> 脱炭で得られた値と一致することがわかつた。本研究で用いた炉は CO-CO<sub>2</sub> 脱炭で使用したものと同一であり、浴の流動条件も等しいと考えられ、両者の物質移動係数が一致したことは物質移動律速の有力な根拠となりうる。

なお  $C$  の物質移動律速の領域では  $C$  濃度の低下とともに FeO が生成するようになるが、この場合溶鉄—るつぼ界面で CO ボイリングが生ずる。しかしながら 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と推定され、この場合も脱炭反応は主としてガス—溶鉄界面で行なわれていると考えることができる。

5.4 総 括

以上の考察から Ar-CO<sub>2</sub> による脱炭は CO-CO<sub>2</sub> による脱炭と同様にガス組成、 $C$  濃度により反応機構が複雑に変化することがわかつた。Fig. 15 はこの Ar-CO<sub>2</sub> 脱炭の反応機構をまとめて示したものである。

これを CO-CO<sub>2</sub> による脱炭反応機構と比較すると、Ar-CO<sub>2</sub> の場合には化学反応律速の成立する  $p_{CO_2}$  の範囲がかなり狭いことがわかる。これについてはつぎのように考えられる。Ar-CO<sub>2</sub> 脱炭では、(1)~(3) の反応



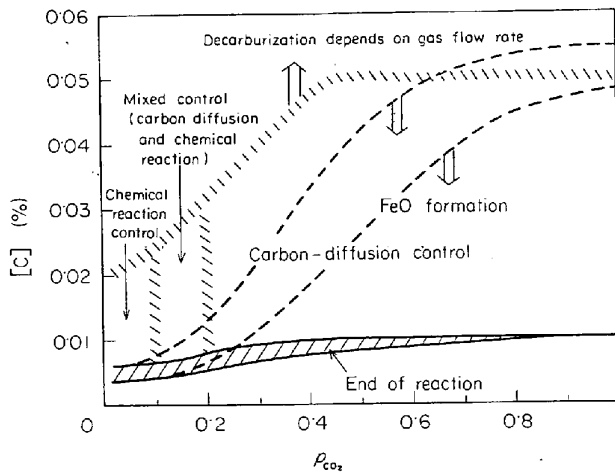


Fig. 15. Representation of the decarburization mechanism of liquid iron by Ar-CO<sub>2</sub> gas mixture.

の逆反応の速度が、同一の CO<sub>2</sub> 分圧をもつ CO-CO<sub>2</sub> 脱炭の場合に比べて小さく、それだけ正味の脱炭速度が CO-CO<sub>2</sub> の場合より大きい。そのため低い  $p_{CO_2}$  で容易に  $\underline{C}$  の物質移動律速に移行し、化学反応律速は  $p_{CO_2}$  のかなり狭い範囲に限られることになる。

## 6. 結 論

Ar-CO<sub>2</sub> 混合ガスにより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)  $\underline{C} > 0.05 \sim 0.02\%$  ( $p_{CO_2}$  に依存する) ではガス流量が脱炭速度に影響し、ガス側の物質移動が支配的である。
- 2)  $\underline{C} < 0.05 \sim 0.02\%$  ( $p_{CO_2}$  に依存する) ではガス流量が 1300cc/min 以上のときガス側物質移動抵抗が

除かれ、さらに反応機構が i)  $p_{CO_2} \leq 0.1$  では化学反応律速、 ii)  $0.1 \leq p_{CO_2} \leq 0.2$  では化学反応と  $\underline{C}$  の物質移動の混合律速および iii)  $p_{CO_2} \geq 0.2$  では  $\underline{C}$  の物質移動律速の 3 とおりに分かれる。以上の反応機構を総括して Fig. 15 を与えた。

3) 化学反応律速の領域に対しては (1)~(3) の同時反応の速度式を適用し、反応速度定数として  $k_1' = (1 \sim 2.5) \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec atm}^2$ ,  $k_2 = (2 \sim 3) \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec atm}$ ,  $k_3' = (3 \sim 8.5) \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec atm}$  が得られた。

4)  $\underline{C}$  の物質移動律速過程において  $\underline{C}$  の物質移動係数として  $k_C = 0.036 \text{ cm/sec}$  が得られた。これは CO-CO<sub>2</sub> 脱炭の場合とまったく等しい値である。

最後に本研究の遂行にご協力いただいた当研究室の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中型計算機 NEAC 2203 および大型計算機 FACOM 230-60 を用いた。

## 文 献

- 1) 野村, 森: 鉄と鋼, 58(1972)1, p. 29
- 2) 佐野, 伊藤, 有野, 竹之内: 鉄と鋼, 53(1967), p. 1193
- 3) 伊藤, 佐野, 有野: 鉄と鋼, 55(1969), p. 13
- 4) 二杵, 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 55(1969), p. 437
- 5) 姉崎, 清水, 盛: 鉄と鋼, 57(1971), p. 1109
- 6) 野村, 森: 鉄と鋼, 57(1971), p. 1468
- 7) 森, 城田, 野村: 第83回本会講演大会発表(1972年4月)
- 8) G. J. BILLINGS, W. W. SMELTZER, and J. S. KIRKALDY: J. Electrochem. Soc., Jan. (1970), p. 111