

論 文

UDC 541.123.28 : 669.1-404 : 546.17-13 : 546.21-13 : 545.26

N₂-CO₂ および Ar-CO₂ 混合ガスからの
溶鉄の窒素、酸素および炭素同時吸収*

長 隆郎**・久世 富士夫***・井上 道雄**

Simultaneous Absorption of Nitrogen, Oxygen and Carbon of Liquid
Iron from N₂-CO₂ and Ar-CO₂ Gas Mixtures

Takao CHOH, Fujio KUZE, and Michio INOUE

Synopsis:

The rates of simultaneous absorption of nitrogen and oxygen in liquid iron from argon-carbon dioxide and nitrogen-carbon dioxide gas mixtures were measured.

Carbon dioxide has little influence on the rate of absorption of nitrogen in liquid iron when the gas phase contains carbon dioxide lower than 7.2 vol pct. However, above 10 vol pct, the absorption rate of nitrogen decreases due to the oxygen concentrated layer at gas-metal interface.

The results show that the rate of absorption of oxygen from carbon dioxide increases with increasing partial pressure of carbon dioxide. On the other hand, it is also observed that the concentration of carbon in liquid iron increases at early period of reaction, and then decreases after several minutes for every gas mixture.

Considering the dissociation of CO₂ into CO and atomic oxygen, the rate limiting steps of oxygen absorption may be gaseous diffusion control below 3 vol pct carbon dioxide, chemical reaction control at the interface in the range between 3 and 15 vol pct, and diffusion control in liquid iron above 15 vol pct. There are practically no difference between the mechanism of absorption of oxygen by nitrogen-carbon dioxide and argon-carbon dioxide gas mixtures.

The behavior of carbon in liquid iron may be determined by combining the carbon absorption from carbon monoxide with the decarburization by gaseous oxygen atom.

(Received May 13, 1972)

1. 緒 言

溶鉄の窒素吸収に関する速度論的研究は、数年来各方面で活発に行なわれ多くの新しい知見が得られている^{1)~8)}。これらはほとんど気相としては純窒素を対象としているが、実際問題としてはむしろ酸素や水蒸気、あるいは炭酸ガス等酸化性ガスと共存した場合の影響を明らかにすることが重要であろう。この場合は窒素とともに酸素あるいは炭素も溶鉄中に吸収されるので、窒素と同時にこれら両者の同時吸収過程を解明することもまた重要である。著者らはさきに N₂-O₂、N₂-H₂O 混合ガスからの溶鉄の窒素および酸素の同時吸収に関する研究を試み、窒素吸収速度が酸素あるいは水蒸気と溶鉄との反応に伴う反応熱の影響をうけて、あるいは促進されあるいは低下することを明らかにした⁹⁾。本研究では酸化性ガス

として、さらに CO₂ の影響を明らかにするために、N₂-CO₂、Ar-CO₂ 混合ガスからの窒素、酸素、および炭素の吸収速度を測定し、これらの吸収機構について考察することにした。

2. 実験装置および方法

実験装置および方法は溶鉄の窒素吸収に関する一連の研究で用いたものと同様であるが⁶⁾、溶鉄は電解鉄に微量炭素を添加し真空脱酸したものをを用いた。電解鉄の組成は Table 1 に示す。また混合ガスは 5%CO₂ 以下では、N₂-5%CO₂ および Ar-5%CO₂ 混合ガスに純粋な

* 昭和46年4月本会講演大会にて発表

昭和47年5月13日受付

** 名古屋大学工学部工博

*** 川崎製鉄(株)

Table 1. Chemical composition of electrolytic iron.

Element	C	Si	Mn	P	S	Cu
wt%	0.004	0.004	0.004	0.004	0.003	0.007

窒素あるいはアルゴンを混合し、5% CO₂ 以上では純粋な炭酸ガスとそれらとを混合し、所定の組成とした。なお窒素は水蒸気蒸留法、酸素は真空抽出法、炭素は微量分析装置クーロマチック C によつて分析した。

3. 実験結果

3.1 Ar-CO 混合ガスからの溶鉄の酸素吸収速度および炭素濃度の経時変化

本研究の主目的である窒素吸収速度に及ぼす CO₂ の影響を解明するには、まず酸素吸収速度およびその律速段階を明らかにする必要がある。そこで、窒素吸収による影響のない Ar-CO₂ 混合ガスからの酸素吸収速度の測定を試みた。Fig. 1 は 1~40% CO₂ の範囲での酸素吸収過程を示すが、吸収速度は O₂ あるいは H₂O からの場合⁹⁾と同様に、CO₂ の分圧の上昇とともに速くなることが明らかである。ただし、図中の破線はその測定範囲で溶鉄表面に酸化物が出現していることを示す。いまこれらの測定結果を整理するにあつて従来の実験結果と同様に一応、1次反応式 Eq (1) および Eq (2) のようにならわすことができるものとする。

$$v_0 = dc_0/dt = k_0 \cdot \frac{F}{V} \cdot (c_{0S} - c_0) \dots\dots\dots (1)$$

t = 0 において c₀ = c_{0i} として積分すると

$$\ln \frac{c_{0S} - c_{0i}}{c_{0S} - c_0} = k_0 \cdot \frac{F}{V} \cdot t \dots\dots\dots (2)$$

となる。ただし、v₀ : 酸素吸収速度、k₀ : 酸素吸収の見かけの物質移動係数、F : 気液界面積、V : 溶鉄の体積、c_{0S} : 気相と平衡する酸素濃度、c₀ : 時間 t における酸素濃度、c_{0i} : 初期酸素濃度

Eq (2) の左辺と右辺の Ft/V とを両軸にプロットすると Fig. 2 に示すようにいずれの場合にも直線関係が成立し、Eq (2) をほぼ満足するとみなすことができる。ところで、CO₂ が溶鉄と接すると CO₂ = CO + O の反応によつて CO を生成するが、このとき、溶鉄の酸素濃度が低ければ CO → C + O あるいは 2CO → CO₂ + C によつて炭素が吸収される。そこで本実験でも酸素と同時に微量ながら炭素も吸収されると考えられるので、溶鉄内炭素濃度の経時変化を同時に求めた。この場合、炭素分析はクーロマチック C によつたが分析誤差は ±0.0002% であつた。Fig. 3 によれば、溶鉄試料中の酸素および炭素がきわめて低い場合、たとえば本研究での初期条件のように 0.01% O および 0.002% C 程度ならば、炭素濃度は吸収初期に急激に増加し、その後極大値を経て低下することが認められた。しかも、気相の CO₂ 分圧が増大するにつれ炭素濃度はより速やかに上昇し、か

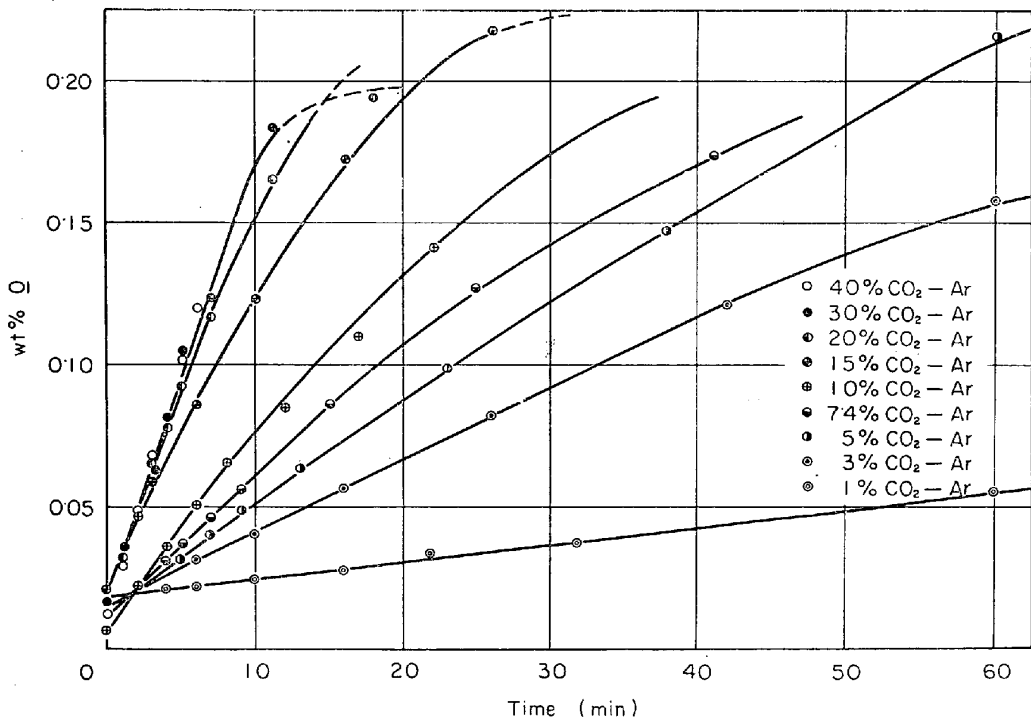


Fig. 1. Absorption of oxygen of liquid iron from Ar-CO₂ gas mixture.

つまたそのときの極大値も高くなる。他方、測定範囲内に関する限り、この極大値経過後 30 分の炭素濃度はガス組成に無関係にほぼ一定値 20 ppm を示すようになる。

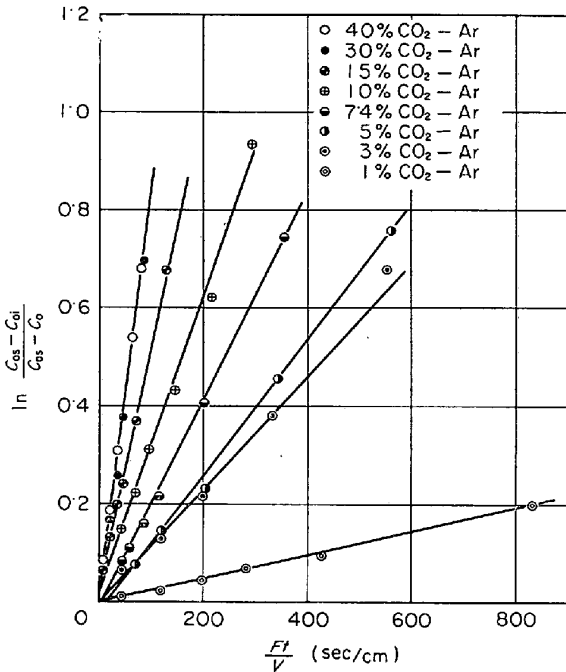


Fig. 2. Relationship between $\ln [(C_{Os} - C_{Oi}) / (C_{Os} - C_0)]$ and Ft/V for oxygen absorption from Ar- CO_2 gas mixture.

3-2 N_2-CO_2 混合ガスからの溶鉄の窒素および酸素同時吸収ならびに炭素濃度の経時変化

3-1 において Ar- CO_2 混合ガスからの溶鉄の酸素吸収速度ならびに炭素濃度の経時変化に関する基礎的な知見を得たので、続いて N_2-CO_2 からの窒素および酸素の同時吸収を測定した。いま CO_2 濃度 40% までのうち典型的な測定結果を示すと、Fig. 4 (a)~(e)のごとくなる。すなわち、酸素吸収速度 (○印) は Ar- O_2 混合ガスの場合と同様に CO_2 分圧の上昇とともに速くなり、また炭素濃度の経時変化についても同様な極大値を示すことが明らかである。この場合の吸収速度についても Eq(1) および Eq(2) の 1 次反応式で取り扱えば、Fig. 5 に示すように、やはりこの関係を満足する。一方 Fig. 4 (a)~4 (e) より明らかなように窒素吸収過程は 5% CO_2 以下ならば CO_2 によつて著しい影響を受けないが、10% CO_2 以上では、破線で示した本来の窒素平衡濃度よりはるかに低い濃度であったかも飽和濃度に達したかのごとく、窒素吸収速度が著しく低下する。これと同様な結果は 10% 以上の O_2 あるいは H_2O を含む N_2-O_2 あるいは N_2-H_2O 混合ガスからの窒素吸収過程においてすでにみられたところである⁹⁾。したがつて、 N_2-CO_2 混合ガスからの窒素および酸素同時吸収の機構を考える場合にも、酸素吸収過程の律速段階が同時に吸収される窒素の挙動と密接な関係にあり、両者を組合せることによつて前者を解析することができる。

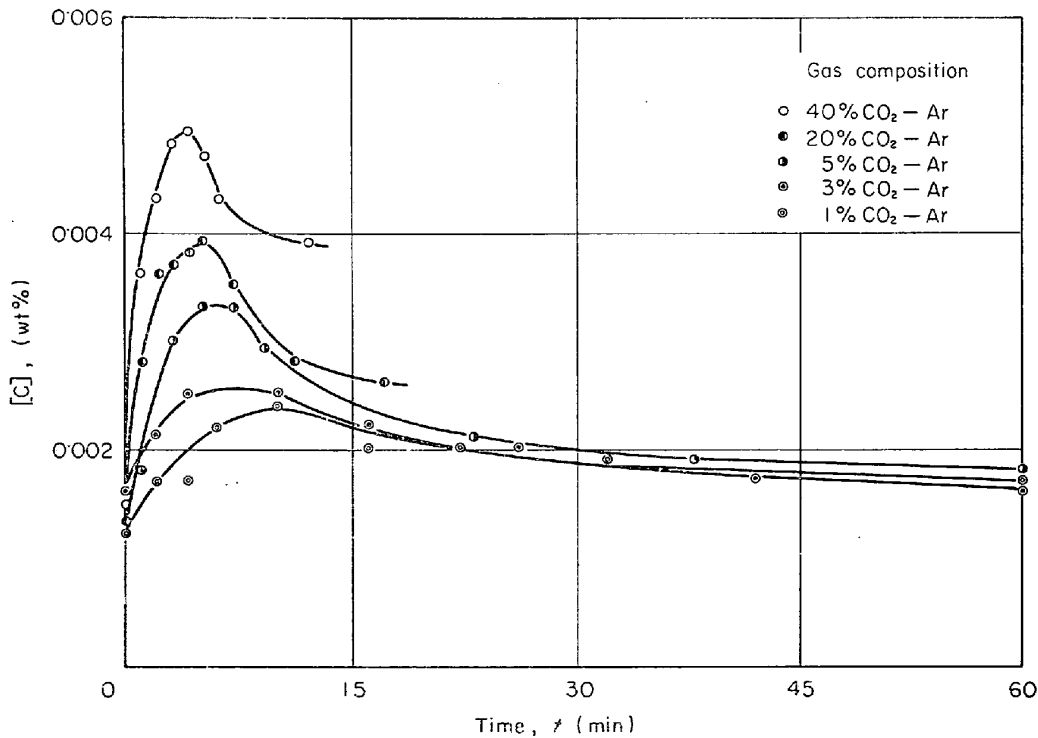


Fig. 3. Absorption of carbon of liquid iron from Ar- CO_2 gas mixture.

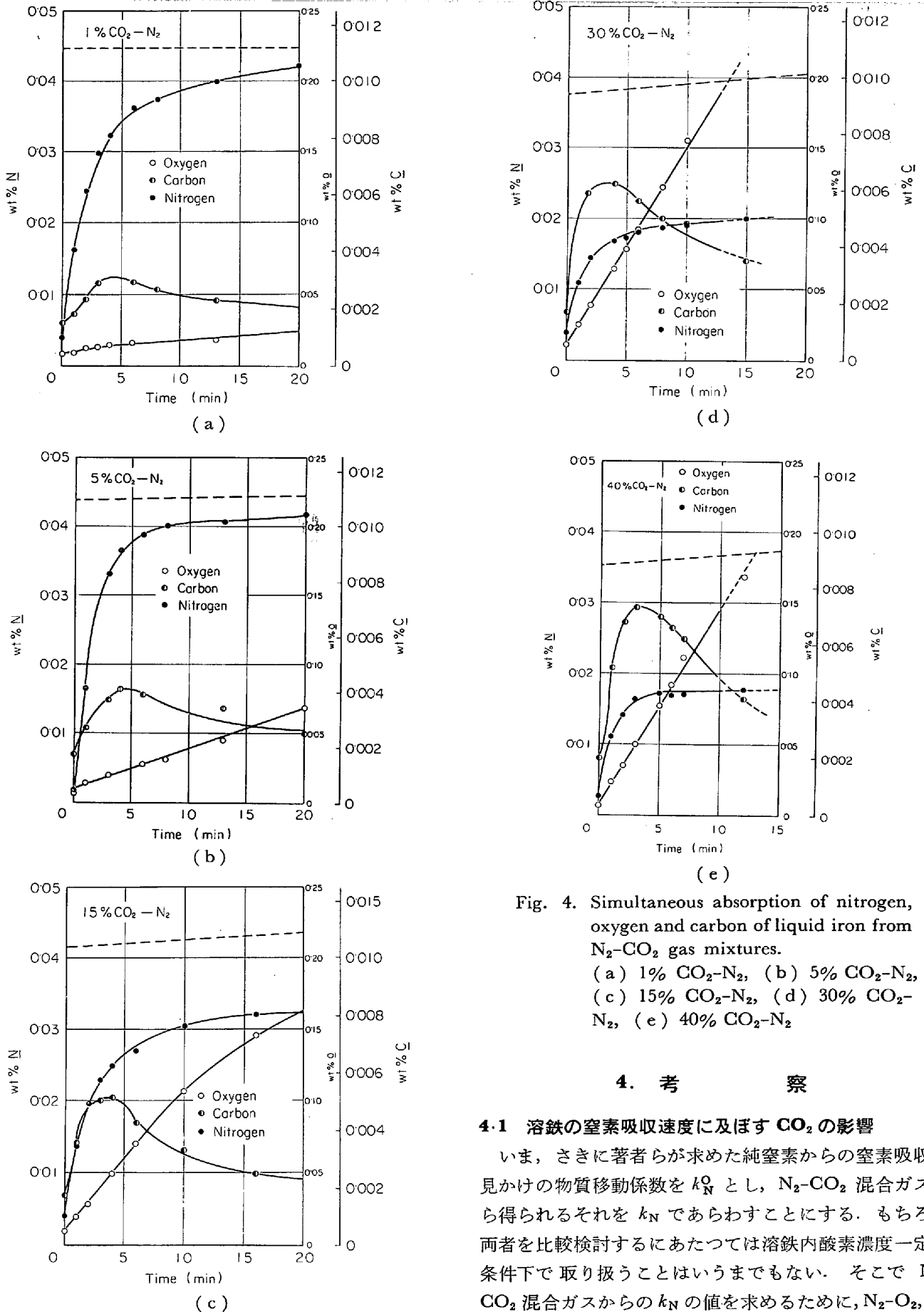


Fig. 4. Simultaneous absorption of nitrogen, oxygen and carbon of liquid iron from N₂-CO₂ gas mixtures. (a) 1% CO₂-N₂, (b) 5% CO₂-N₂, (c) 15% CO₂-N₂, (d) 30% CO₂-N₂, (e) 40% CO₂-N₂

4. 考 察

4.1 溶鉄の窒素吸収速度に及ぼす CO₂ の影響

いま、さきに著者らが求めた純窒素からの窒素吸収の見かけの物質移動係数を k_N^O とし、N₂-CO₂ 混合ガスから得られるそれを k_N であらわすことにする。もちろん両者を比較検討するにあたっては溶鉄内酸素濃度一定の条件下で取り扱うことはいうまでもない。そこで N₂-CO₂ 混合ガスからの k_N の値を求めるために、N₂-O₂, N₂

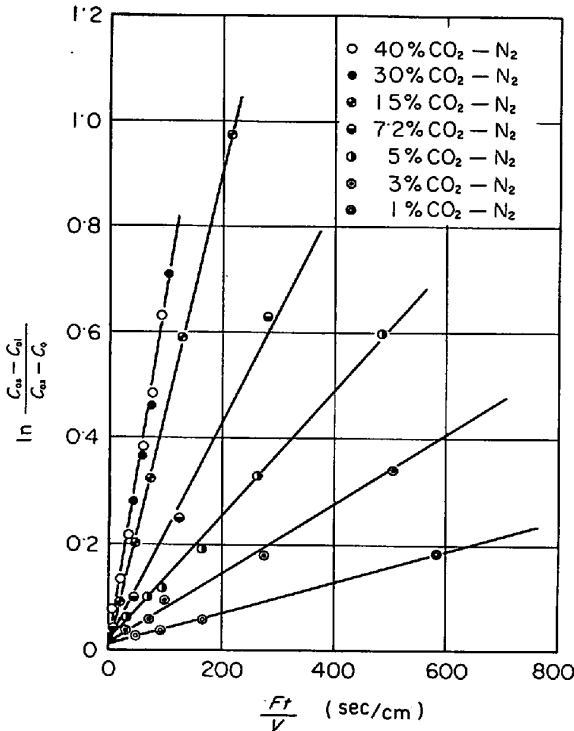


Fig. 5. Relationship between $\ln [(C_{O_s} - C_{O_i}) / (C_{O_s} - C_{O})]$ and $F \cdot t / V$ for oxygen absorption from N_2 - CO_2 gas mixture.

- H_2O 混合ガスに関する既報⁹⁾の方法と同様に取り扱うことにした。すなわち、窒素吸収反応それ自身は1次反応式を満足すると考えられるので^{1), ~8)} 気相内に酸化性ガスが共存する場合にも同様であるとみなし、吸収速度は Eq (3) および Eq (4) によつて表わされるものとみなした。

$$v_N = \frac{dc_N}{dt} = k_N \cdot \frac{F}{V} \cdot (c_{NS} - c_N) \dots\dots\dots (3)$$

$t = 0$ で $c_N = c_{Ni}$ によつて積分すると、

$$\ln \frac{c_{NS} - c_{Ni}}{c_{NS} - c_N} = k_N \cdot \frac{F}{V} \cdot t \dots\dots\dots (4)$$

となる。ここで、気相と平衡する窒素濃度 c_{NS} の値は、SIEVERTS の法則 $c_{NS} = 0.0448\sqrt{p_{N_2}}$ ¹⁰⁾、および窒素の活量係数に及ぼす酸素の影響の相互作用助係数 $e_N^O = -0.12$ ¹¹⁾ から算出し、この値を用いて、Eq (4) の関係をプロットした。しかしながら、 $\ln \frac{c_{NS} - c_{Ni}}{c_{NS} - c_N}$ と $F \cdot t / V$ の関係は Fig. 6 に示すように直線関係ではない。これは溶鉄内酸素濃度が同時に増加することに起因する。そこで Eq (4) を Eq (5) で近似する。

$$\ln \frac{c_{NS} - c_{Ni}}{c_{NS} - c_N} = a \left(\frac{F \cdot t}{V} \right)^m \dots\dots\dots (5)$$

ここで $\ln \frac{c_{NS} - c_{Ni}}{c_{NS} - c_N} = y$, $F \cdot t / V = x$ とすると Eq (5) は

$$y = a(x)^m \dots\dots\dots (6)$$

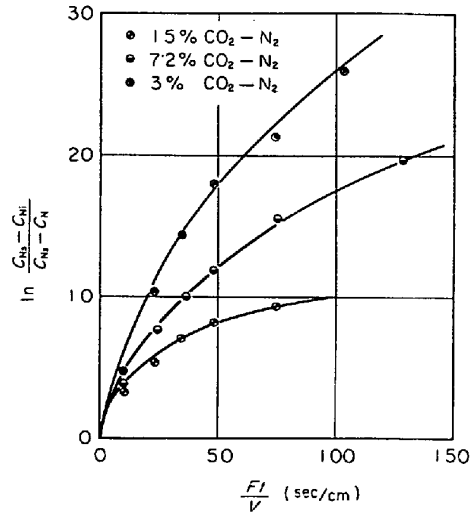


Fig. 6. Relationship between $\ln [(C_{NS} - C_{Ni}) / (C_{NS} - C_N)]$ and $F \cdot t / V$ for nitrogen absorption from N_2 - CO_2 gas mixture.

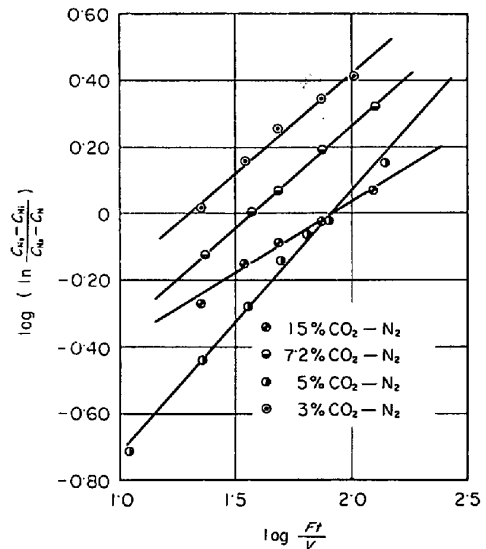


Fig. 7. Relationship between $\log \{ \ln [(C_{NS} - C_{Ni}) / (C_{NS} - C_N)] \}$ and $\log [Ft/V]$ for N_2 - CO_2 gas mixture.

となる。Eq (6) を x について微分すると

$$\left(\frac{dy}{dx} \right)^x = a \cdot m \cdot (x)^{m-1} \dots\dots\dots (7)$$

となり、 k_N の値は任意の時間に対応する Eq (8) で表わされる。

$$(k_N)_x = a \cdot m \cdot (x)^{m-1} \dots\dots\dots (8)$$

したがつて Fig. 7 に示すように $\ln \frac{c_{NS} - c_{Ni}}{c_{NS} - c_N}$ と $F \cdot t / V$ を対数軸にプロットすれば、その直線の勾配と、縦軸の切片よりそれぞれ m および a の値を得ることができる。

また、これらの値と Eq (8) より、任意の時間における k_N の値が求められる。このような k_N の値を溶鉄酸素濃度に対してプロットし、1気圧の純窒素による場合 (実

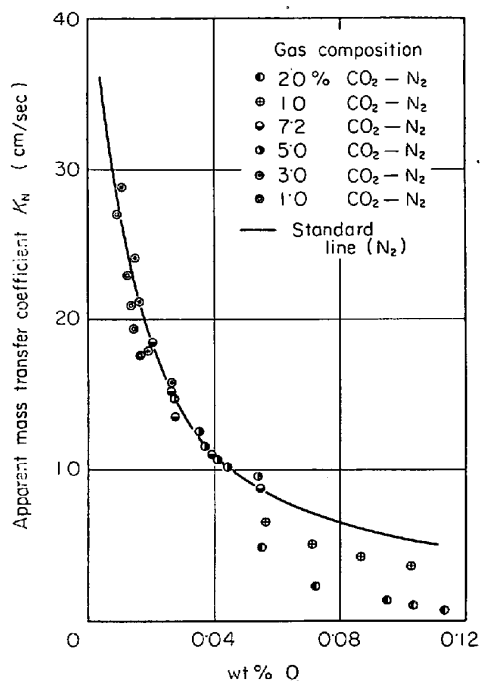


Fig. 8. Effect of oxygen on the value of apparent mass transfer coefficient of nitrogen absorption from N₂-CO₂ gas mixtures.

線)と比較すると Fig. 8のごとくなる。Fig. 8によれば、 k_N の値はCO₂濃度が7.2%CO₂以下ならば純窒素による場合とほとんど差異が認められないが、10%CO₂以上になるとかなり低い値となる。すなわち、10%CO₂以上ではN₂-O₂などの場合と同様に、かなり初期から溶鉄表面に酸素集積層が形成され、窒素吸収はこの集積層によつて著しく妨害され、一方酸素吸収過程についてはその律速段階が液相内の酸素の拡散過程になるとみなすことができる。

ところで、既報⁹⁾でも述べたように、N₂-O₂混合ガスからの窒素酸素同時吸収では窒素吸収が酸素の1/2 O₂ → Oの反応に伴う発熱エネルギーによつてむしろ促進され、 k_N の値は純窒素の場合に比べていくらか大きくなる事が認められた。またN₂-H₂O混合ガスからの同時吸収ではH₂O → H₂ + Oの反応に伴う吸熱エネルギーによつて k_N の値はたとえ低い水蒸気分圧でも低下することが認められた。このような結果から判断すればCO₂ → CO + OあるいはCO → C + Oの反応がいずれも吸熱反応であり、N₂-CO₂混合ガスから得られる k_N の値も低下するものと予想される。しかしながらFig. 7より明らかなように、 k_N の値は7.2%CO₂以下では純窒素線と一致し、10%CO₂以上でようやく酸素集積層による影響と思われる低下が現われるのみである。このことは酸素吸収反応のCO₂ → CO + Oでの吸熱エネルギー - ΔH = 39880 cal/mol¹⁰⁾が炭素吸収反応の2CO → CO₂

+ Cでの発熱エネルギーのΔH = -34580 cal/molによつてかなり相殺されることに起因するものと考えられる。たとえばN₂-5%CO₂の場合の初期酸素および炭素吸収速度より相殺したエネルギーの値を求めると、ΔH̄ = 0.21 cal/secとなり、N₂-6.2% H₂Oの場合のΔH̄ = 0.58 cal/secと比較してかなり小さい。また既報のN₂-H₂Oの場合には、前述の相殺効果はないが、その他に当然生じていると思われる水素吸収反応1/2 H₂ → Hも吸熱反応であり、 k_N の値が一層低下すると考えることができる。

4.2 CO₂からの溶鉄の酸素および炭素吸収

(1) 溶鉄の酸素吸収速度に及ぼすCO₂分圧の影響

溶鉄の酸素吸収速度に関する研究としては酸素供給源としてH₂Oを用いて測定し、その吸収速度に対して二重境膜説を適用した伊藤、佐野¹²⁾による報告がみられる。それによれば、酸素吸収速度は低いp_{H₂O}ならば気相内の水蒸気の拡散過程によつて、また高いp_{H₂O}では溶鉄内の酸素拡散過程によつて律速されるといわれている。そこで、本研究においても酸素吸収過程における律速段階を、同時に測定した炭素吸収過程の追跡により解析せんと試みた。

まず最初に律速段階を判断するにあつて、第一の手がかりと考えられる酸素吸収速度に及ぼすCO₂分圧の影響について検討しよう。すなわちFig. 2およびFig. 5の直線の勾配より得られる k_0 の値をEq(1)に代入して求めた初期酸素吸収速度 $(v_0)_{t=0}$ と、気相bulk内のCO₂分圧p_{CO₂b}とを両対数軸にとつてプロットするとFig. 9のごとくなる。Fig. 9から明らかなように酸素吸収速度、 $(v_0)_{t=0}$ はp_{CO₂b} < 0.3 atmにおいてはArあるいはN₂に無関係にp_{CO₂b}の上昇とともに直線的に増大し、その勾配はほとんど1に近い。しかしながら、厳密には1よりやや大きく、9/8となり、吸収速度は

$$(v_0)_{t=0} \propto (p_{CO_2b})^{9/8} \dots\dots\dots (9)$$

によつて表わされる。この事実からCO₂からの酸素吸収は単純に気相内のCO₂の拡散あるいは、溶鉄内の酸素の拡散速度により律速されるとは断定し難く、CO₂の界面における反応によつて律速される可能性が大きいものと考えざるを得ない。一方p_{CO₂b} > 0.3 atmにおいては、 $(v_0)_{t=0}$ はp_{CO₂b}に依存せず一定となるが、ここでの吸収速度は溶鉄内の酸素の拡散過程によつて律速されると思われる。またN₂-CO₂およびAr-CO₂混合ガスによる吸収速度の相違はほとんどみられず、共存するアルゴンまたは窒素の影響は無視して差支ない。いずれにしてもEq(9)の関係に対してそのまま妥当と思われる

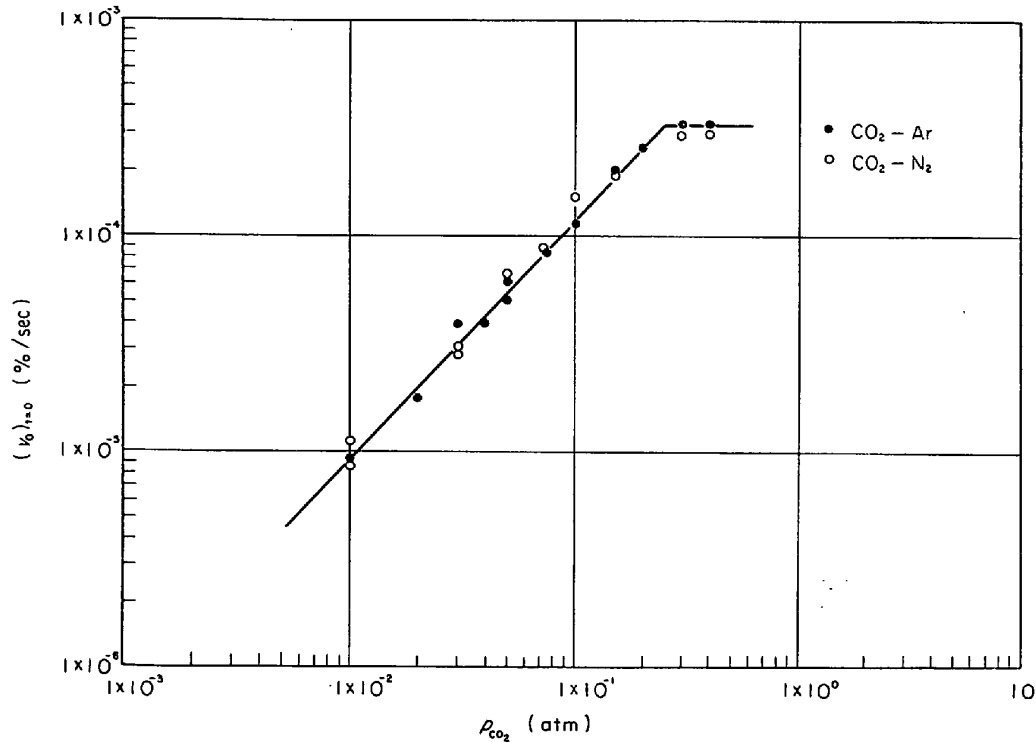


Fig. 9. Effect of the partial pressure of carbon dioxide on the rate of oxygen absorption of liquid iron.

説明を加えることはきわめてむずかしい。ただ Fig. 9 あるいは Eq(9) の関係は $(v_0)_{t=0}$ と気相 bulk 内の酸化性ガスの分圧との関係を示すもので、界面近傍のガス分圧を示すものではないことに注意しなければならない。

一般にガス吸収を論ずる場合、なかでも吸収速度が界面反応速度によつて律速される場合には、厳密には気液界面におけるガス分圧あるいは界面濃度をとり上げなければならない。特に、1600°C の高温においてガスの一部が分解し、異種ガスの発生を伴うようなガス吸収、たとえば本研究の CO_2 あるいは H_2O からの酸素吸収で、 CO あるいは H_2 が発生する場合には、界面近傍の分圧が bulk 中の分圧とは等しくない。したがつてこの場合の吸収速度を述べるには、少なくとも界面分圧の $p_{\text{CO}_2, i}$ あるいは $p_{\text{H}_2\text{O}, i}$ であらわされなければならない。Eq(9) の関係のままで考察を進めることは適当でない。この点 $\text{N}_2\text{-O}_2$ あるいは Ar-O_2 の場合には鉄蒸気と反応した酸素分圧の低下のみを考慮すればよいので、 CO_2 や H_2O に比較して取扱いが容易である。

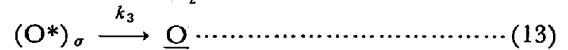
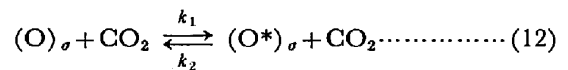
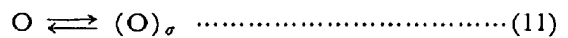
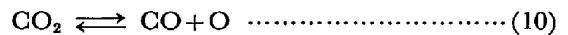
(2) CO_2 からの溶鉄の酸素および炭素吸収モデル

本節では溶鉄界面における CO_2 分圧を考慮し、 CO_2 からの酸素および炭素吸収過程についての吸収モデルを述べる。本研究範囲内に関する限り吸収速度は Eq(9) に示すように $(p_{\text{CO}_2, b})^{9/8}$ に比例し、単純な化学反応ある

いは拡散律速またはこれらの混合律速によつて説明できない。そこで $\text{N}_2\text{-O}_2$ 混合ガスの場合と同様に、本研究の場合についても LINDEMANN の機構¹³⁾ の考え方をういて考察することにした。

a) 酸素吸収

酸化性雰囲気下における界面の酸素吸着量は中性零囲気の場合よりもかなり初期から高いと考えられるので、吸着酸素を特に考慮し CO_2 からの酸素吸収反応を次のように考える。



ただし、 $(\text{O})_s$ は吸着状態の酸素であり、 $(\text{O}^*)_s$ は活性化状態で吸着している酸素を表わす。 k_1 , k_2 , k_3 は各過程の速度定数を示す。

Eq(10) は界面に達した CO_2 の一部が溶鉄界面で解離し、解離酸素を生成することを、また Eq(11) は解離酸素が気液界面に吸着することを表わす。一方、界面に強く吸着する酸素の溶鉄内への移行は Eq(12) に示すように CO_2 の衝突によつて酸素が活性化し、この活性酸素のみが Eq(13) によつて溶鉄内に溶解できる過程を経るものとした。

もちろん Eq(12) においては CO₂ 以外に窒素の衝突によつても吸着酸素が活性化し、一度は溶鉄内に移動することもできる。しかしながら、窒素の衝突は窒素吸収過程の一部にほかならず、以下に示すように酸素吸収過程が進行したことにはならない。すなわち窒素吸収過程では窒素がまず吸着酸素に気相側から衝突し、これを活性化してこの吸着 site から酸素を他の位置に移動せしめ、次にその site に窒素が吸着し溶鉄中に移行するとみなすことができる¹⁴⁾。一方、この過程を酸素吸収の立場からみたとき、これによる吸着酸素の活性化が酸素吸収の一部として有効に働くには窒素通過後の site に気相側から酸素が補給されなければならないということがわかる。もしもこの酸素の補給がないならば、結局は溶鉄内の酸素量が増加したことにならないので酸素吸収が進行したとはいえない。

そこでこのことを検討するために、まず窒素通過後の site に酸素あるいは窒素のいずれの成分が入るかをとり上げることとする。いま酸素というよりも窒素がその site に入るものとみなし考察してみよう。この場合には窒素吸収が生ずるたびに吸着酸素量がそれだけ低下するので、一定酸素濃度の溶鉄についてみるとき得られる k_N の値が時間とともに大きくならなければならないことになる。しかしながらそのような測定結果は全く見当たらない^{6)~8)}。したがって窒素吸収後の site には酸素が吸着するとみなすことが妥当であろう。

次にこの吸着酸素の補給が気相側ないしは液相側のいずれから行なわれるかを考える。本来窒素の界面通過にとつて必要な site というものは衝突を受けた吸着酸素がはるかに速く弾き飛ばされる必要はなく、その site から約 1 原子間距離だけ隣接した位置に移動すれば十分形成されうるものであり、またそのような確率が高いであろう。したがって、窒素通過に伴つて界面に生じた応力、あるいは界面の酸素同志の反発によつて、窒素通過後の site には隣接して存在する衝突された酸素もしくはほかの酸素が直ちに入ると考えることができる。ここで強いてその site に気相中の酸素が入るものと仮定しても、前述の機構によれば 1 原子の窒素吸収が 1 原子の酸素吸収を促すことになるので、初期の窒素吸収の急激な間にこれに対応して酸素吸収速度が一層速くならなければならないことになる。しかしながら、Fig. 4 (a)~(e) の酸素吸収過程から明らかでないようにいずれの酸素吸収過程をみても窒素吸収に無関係に直線的に増加し、そのような影響はない。したがって、この場合には気相側というよりもむしろ溶鉄側から吸着酸素が補給されるとみなすことができ、たとえ気相内の窒素によつて吸着酸素が活

性化されても、それによつて酸素吸収が生ずる確率は小さいと考えざるをえない。

また Ar の吸着酸素への衝突についても同様である。すなわち、Ar によつて吸着酸素が活性化し他に移動し、さらにその site に Ar が吸着してもその後再び Ar が気相にもどつた場合のその site には溶鉄内酸素が前述の理由によつて直ちに入ると考えられ、結局もとの状態にかえる。つまり酸素吸収への Ar の影響も同様に小さいとみなされる。これに対して、CO₂ が吸着酸素と衝突して吸着酸素の 1 個を活性化し、他の位置に移動せしめることができるならば、その site において CO₂ は解離酸素を放出し、なおかつその site を解離酸素が占めるので、この場合には気相側から吸着酸素が補給され、いわゆる酸素吸収が生じたとみることができる。つまり前述の衝突を受けた酸素、もしくはこれに代わる酸素 1 原子が衝突後窒素やアルゴンの場合と同様に溶鉄側から界面に吸着することができないので、結局溶鉄 bulk に 1 原子の酸素が移動したことになる。このような過程を繰返すことにより酸素吸収が進行すると考えられる。

ところで Eq(11) の反応は単分子膜形成後は一応平衡状態にあると考えられるので、Eq(10) とともに

$$K_1 = p_{O_1} \cdot p_{CO_1} / p_{CO_2} \quad \dots \dots \dots (14)$$

$$K'_1 = \Gamma_0 / p_{O_1} \quad \dots \dots \dots (15)$$

をうる。ただし、 Γ_0 は酸素吸着量を表わす。また、Eq(12) および Eq(13) とが定常状態を保つていと仮定すると、

$$\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{F}{V} \cdot \frac{k_1 k_3 \Gamma_0 p_{CO_2}}{k_3 + k_2 p_{CO_2}} \quad \dots \dots \dots (16)$$

となり、Eq(16) に Eq(14) および Eq(15) の関係を代入すると

$$\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{F}{V} \cdot \frac{K_1 K'_1 p_{CO_2}}{p_{CO_1}} \cdot \frac{k_1 p_{CO_2}}{1 + \frac{k_2 p_{CO_2}}{k_3}}$$

をうる。ここで Eq(9) によつて表わされる吸収速度について考察するために Eq(12) が律速すると仮定し、つまり $1 \gg k_2 p_{CO_2} / k_3$ とすれば

$$\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (k_1 K_1 K'_1) \cdot \frac{(p_{CO_2})^2}{p_{CO_1}} \quad \dots \dots \dots (18)$$

をうる。Eq(18) によれば酸素吸収速度は結局界面の CO₂ 分圧の 2 乗 $(p_{CO_2})^2$ に比例し、CO 分圧 p_{CO_1} に反比例することになり、また物質移動係数は Eq(12) の活性化のための反応の速度定数と Eq(10) および Eq(11) の平衡定数の積によつて表わされる。

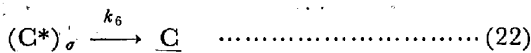
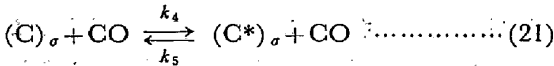
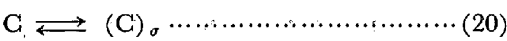
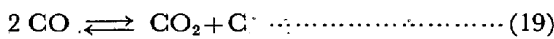
b) 炭素濃度の経時変化

CO₂ から吸収される溶鉄中炭素の濃度は Fig. 3 および Fig. 4 (a)~(e) に示すように量的にはきわめてわ

ずかであるが初め急に増大し、おそらく酸素の単分子層が界面に形成されると思われる時間後に極大値を経て次第に減少する。このことは炭素吸収と脱炭の同時反応の進行度の差によつて決まるものと考えられる。

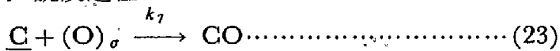
ところで既往の Fe-C 系溶鉄の表面張力データ^{15)~21)}をみると、炭素の表面活性的性質の有無がいまだ論議されている段階にすぎないが、本研究では炭素も表面活性元素であるとみなし酸素吸収の場合と同様にして考察をする。

本来 CO からの炭素吸収は低酸素のときにのみ生ずると考えられるので、炭素の吸収過程を次のように表わすことにする。



ただし、Eq(19) の CO は Eq(10) によつてもたらされ、(C)_o は吸着炭素を、(C*)_o は活性吸着炭素を表わす。

一方、脱炭過程は



によつて進行するものと仮定する。すなわち、Eq (19) および Eq (20) によつて CO の一部が溶鉄界面で解離吸着し、次にこの吸着炭素が前述の酸素吸収の場合の CO₂ のかわりに CO の衝突を受けて Eq(21) によつて活性吸着炭素となり、Eq(22) によつて溶鉄内に溶解する。一度溶鉄内に溶解した炭素の一部はある時間経過後に Eq(23) の反応によつて吸着酸素と反応し脱炭される。

なお Eq(21) においては吸着炭素が CO と衝突する反応を示したが、この場合にも N₂ や Ar の衝突による吸着炭素の活性化も考えられる。しかしながら、前述のように炭素も表面活性元素であるという立場からみれば、酸素吸収の項で示した吸着酸素を吸着炭素に置き換えることによつて同様に説明することができる。したがつて本研究では一応 Ar、および N₂ が吸着炭素を活性化しても炭素吸収への影響は小さいものとみなし、炭素吸収過程は吸着炭素に CO が衝突した後、その site で CO が解離し、あるときは炭素があるときは酸素がその site に吸着するとみなした。そこでまず Eq(19) はもちろんのこと酸素濃度の低いごく初期においては Eq(20) も一応平衡ないしは定常状態にあるものとみなし、これをそれぞれ Eq(24) および Eq(25) によつて表わす。

$$K_I = p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{C}} / (p_{\text{CO}})^2 \dots\dots\dots (24)$$

$$K'_I = \Gamma_{\text{C}} / p_{\text{C}} \dots\dots\dots (25)$$

厳密には Eq(25) の K'_I は時間とともに変化するが、

ここでは一定とみなし解析をすすめる。ただし Γ_C は吸着炭素量。

いま Eq(21) および Eq(22) が定常状態にあり、さらに Eq(23) を考慮すれば

$$\begin{aligned} \frac{d[\%C]}{dt} = & \frac{F_{\text{eff}\cdot\text{C}}}{V} \cdot \frac{k_4 k_6 p_{\text{CO}_i} \Gamma_{\text{C}}}{k_6 + k_5 p_{\text{CO}_i}} \\ & - \frac{F}{V} \cdot k_7 \Gamma_{\text{O}} [\%C] \dots\dots\dots (26) \end{aligned}$$

をうる。しかし、炭素吸収反応には有効界面積 F_{eff·c} を考慮するが、これは Eq(25) の K'_I の時間変化を補正することになる。すなわち、炭素吸収では溶鉄表面層の吸着酸素の影響を無視することができない。つまり、吸着炭素 (C)_o の一部は溶鉄界面において吸着酸素と衝突し、ただちに (O)_o + (C)_o → CO の反応によつて消費され炭素吸収に寄与しないと考えられるからである。したがつて F_{eff·c} の値は溶鉄表面のうち吸着酸素によつて占められない界面を意味することになり LANGMUIR の吸着式より Eq(27) をうる。

$$F_{\text{eff}\cdot\text{C}} = F / (1 + K_O [\%O]) \dots\dots\dots (27)$$

ここで、K_O は酸素の吸着係数を表わす。一方、溶鉄表面における脱炭反応を考える場合にも界面積として厳密には吸着酸素の占める site とそうでない site との区別をする必要があるが、本来酸素の占めていない site は初期から少ないと考えられるので、その区別をせず全体の気液界面を脱炭反応の界面とみなした。

さて、Eq(14)、Eq(15)、Eq(24)~Eq(27) から炭素吸収速度を求めると

$$\begin{aligned} \frac{d[\%C]}{dt} = & \frac{F}{V} \left[\frac{1}{1 + K_O [\%O]} \cdot \frac{k_4 k_6 p_{\text{CO}_i}}{k_6 + k_5 p_{\text{CO}_i}} \right. \\ & \left. \frac{K_I K'_I (p_{\text{CO}_i})^2}{p_{\text{CO}_i}} - (k_7 K_I K'_I) \cdot \frac{p_{\text{CO}_2 i} [\%C]}{p_{\text{CO}_i}} \right] \dots (28) \end{aligned}$$

となる。ここで Eq(21) が炭素吸収速度を律速する場合には 1 ≫ k₅ p_{CO_i} / k₆ なので、吸収速度は

$$\begin{aligned} \frac{d[\%C]}{dt} = & \frac{F}{V} \left[\frac{1}{1 + K_O [\%O]} \cdot (k_4 K_I K'_I) \cdot \frac{(p_{\text{CO}_i})^3}{p_{\text{CO}_2 i}} \right. \\ & \left. - (k_7 K_I K'_I) \frac{p_{\text{CO}_2 i} [\%C]}{p_{\text{CO}_i}} \right] \dots\dots\dots (29) \end{aligned}$$

となる。

c) 解離ガス分圧

ところで Fig. 3 および Fig. 4 (a)~(e) から明らかなように炭素吸収の進行に伴い炭素濃度は極大値を示すので、そのときの時間 t = t_m では差引き吸収速度が零になることになる。したがつて Eq(29) から

$$\begin{aligned} [\%C]_{t=t_m} \cdot [1 + K_O [\%O]_{t=t_m}] \\ = K_{II} (p_{\text{CO}_i} / p_{\text{CO}_2 i})^2 \cdot (p_{\text{CO}_i})^2 \dots\dots\dots (30) \end{aligned}$$

をうる。ただし

$$K_{II} = k_4 K_I K'_I / k_7 K_I K'_I \dots\dots\dots (31)$$

とする。ここで気相 bulk 中の CO₂ 分圧は溶鉄界面近傍では

$$p_{CO_2b} = p_{CO_2i} + p_{COi} \dots\dots\dots (32)$$

であらわされ、かつまた

$$\frac{p_{CO_2i}}{p_{CO_2b}} = X \dots\dots\dots (33)$$

とすると、X の値は

$$X = \frac{(2 + \sqrt{Y}) - \sqrt{(2 + \sqrt{Y})^2 - 4}}{2} \dots\dots\dots (34)$$

によつて与えられる。ただし Y は

$$Y = \frac{[\%C]_{t=t_m} \cdot (1 + K_O [\%O]_{t=t_m})}{(p_{CO_2b})^2 \cdot K_{II}} \dots\dots\dots (35)$$

によつて表わされる。

(3) 解析方法および結果

Eq(18) および Eq(29) によつて酸素および炭素吸収速度を求めるには、種々の定数について妥当と思われる値を与えなければならない。まず K_O の値としては盛、伊藤²²⁾が溶鉄の窒素吸収に関する考察で K_O=309 と求めているのでここでは近似的に K_O=300 とする。一方

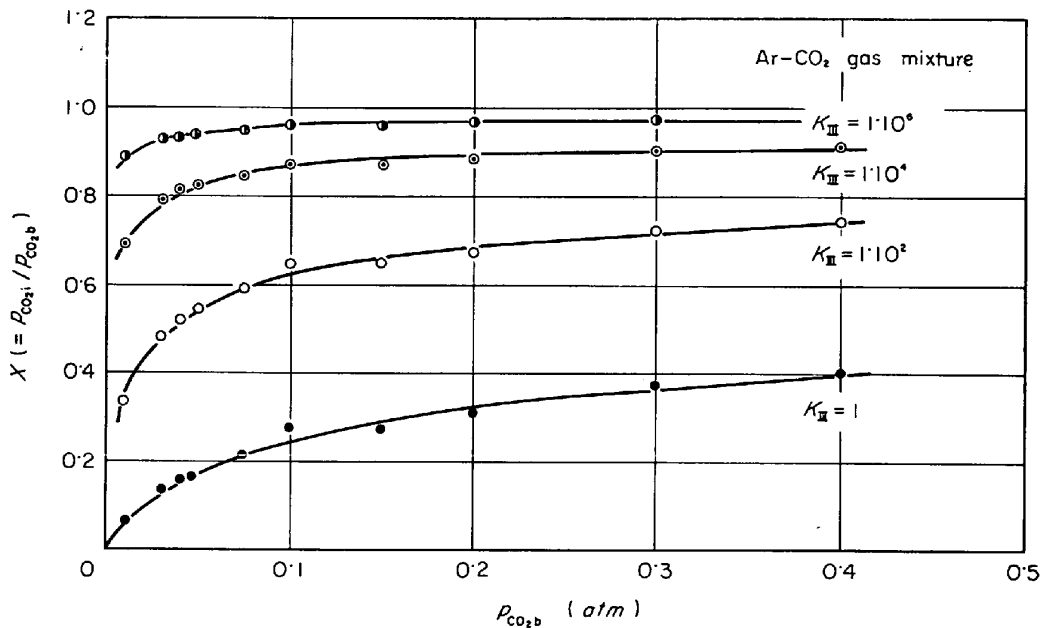


Fig. 10. Partial pressure of carbon dioxide at gas-metal interface for Ar-CO₂ gas mixture, calculated by Eq. (30).

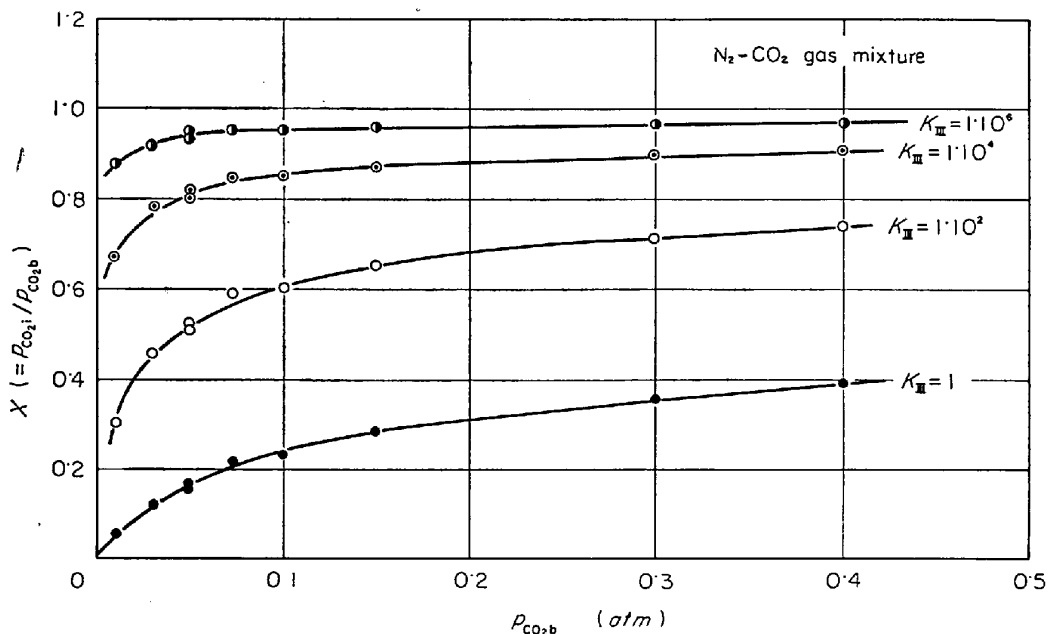


Fig. 11. Partial pressure of carbon dioxide at gas-metal interface for N₂-CO₂ gas mixture, calculated by Eq. (30).

K_{II} の値は明確でない。そこで K_{II} の値をパラメーターとして X の値を Eq(34) より求めると、Fig. 10 および Fig. 11 に示すように、 N_2-CO_2 および $Ar-CO_2$ 系

のいずれの場合にも、溶鉄界面における分圧、 $p_{CO_2,i}$ は K_{II} の値の増加とともに大きくなり、一方気相本体の分圧、 $p_{CO_2,b}$ の低下とともに低下する。

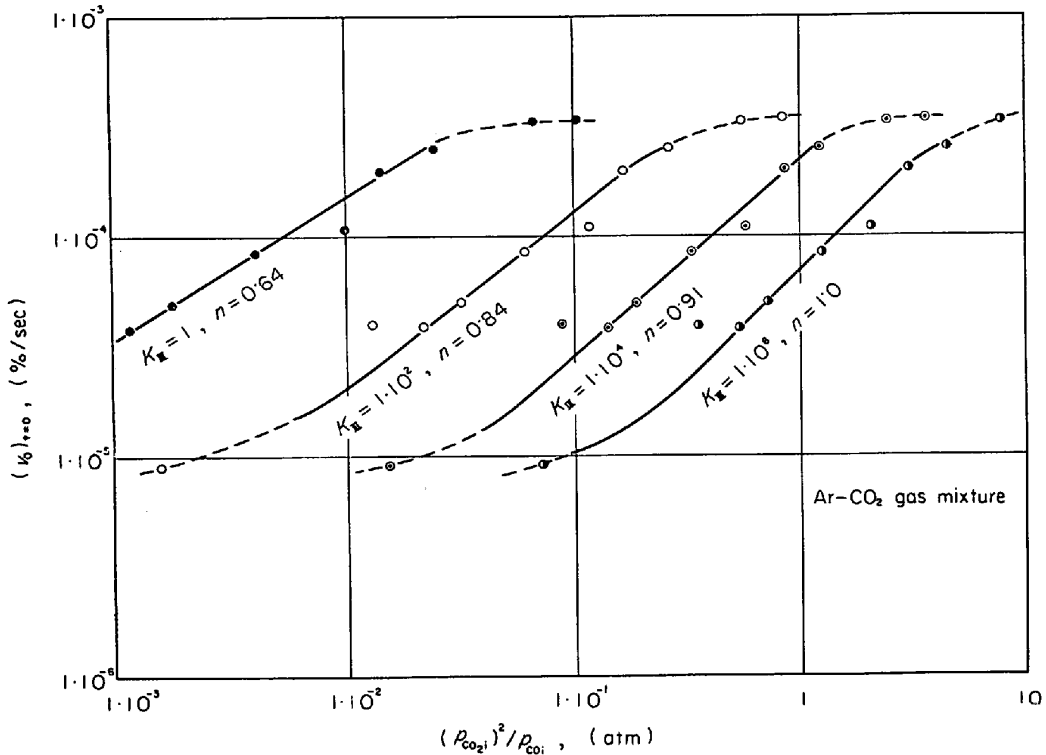


Fig. 12. Relationship between the rate of oxygen absorption and $(p_{CO_2,i})^2/p_{CO1}$ for $Ar-CO_2$ gas mixture.

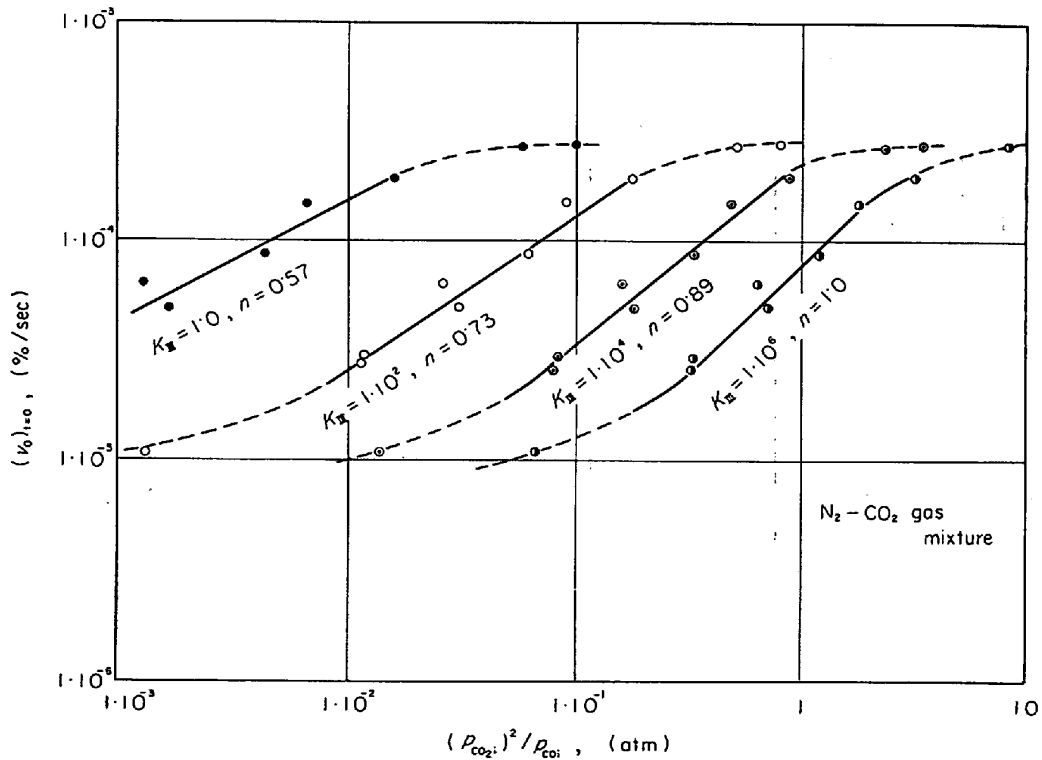


Fig. 13. Relationship between the rate of oxygen absorption and $(p_{CO_2,i})^2/p_{CO1}$ for N_2-CO_2 gas mixture.

次にこれら K_{III} のパラメーターの値のうち妥当な値を決定するためにひとまず Eq(18) の酸素吸収速度について考察をすすめることにする。すなわち、既報⁹⁾ に示すように N₂-O₂ あるいは Ar-O₂ 混合ガスからの酸素吸収においては、その速度が 0.3~10% O₂ において $(p_{O_2})^{3/2}$ に比例するという結果が得られた。この実験結果は LINDEMANN の機構の考え方を応用することによつて説明されたが、同様な反応機構のもとに誘導した CO₂ に関する Eq(18) の関係も K_{III} の値いかんによつては同様な酸素ポテンシャルにおいて、測定結果を満足すると考えられる。いいかえるならば各 K_{III} の値より求めた p_{CO_2i} と p_{COi} の値を Eq(18) にあてはめ、Eq(18) の関係を正しく表わす K_{III} の値を求めることになる。それらの結果を Fig. 12 および Fig. 13 に示すが、勾配 $n=1$ 、つまり酸素吸収速度が Eq(18) の $(v_0)_{t=0} \propto (p_{CO_2i})^2 / p_{COi}$ の関係を満足するのは $K_{III}=1 \times 10^6$ であり、しかも 3~15% CO₂ の範囲に限られる。ただし、酸素吸収は単分子層の形成に関係なく初期から直線的に増加するので初期の吸収速度を用いた。このような結果は既発表⁹⁾ の N₂-O₂ 混合ガスからの酸素吸収速度が $v_0 \propto (p_{O_2})^{3/2}$ となり化学反応律速とみなしたことと対応し、これより CO₂ からの酸素吸収速度の律速段階を予測することもできる。つまり、15% CO₂ 以上では溶鉄内の酸素の拡散律速、3~15% CO₂ では、Eq(12) に示す界面反応律速、3% CO₂ 以下では気相内の CO₂ の拡散律速となる。また $CO_2 \rightleftharpoons CO + O$ の反応からみて $p_0 = p_{CO}$ とすることができるので Eq(14) より K_I の値を求めることが

できる。その K_I の値は Fig. 14 に示すように、多くの仮定にもかかわらず既知の $CO_2 = CO + \frac{1}{2}O_2$ 平衡における $\Delta G = 67500 - 20.71T^{23)}$ より求めた $K_I'' = 4.35 \times 10^{-4}$ にかかなり近く、とくに p_{CO_2b} が増大するにつれ一層接近する。しかも、 K_I の値は $CO_2 = CO + O$ の反応に関するものであり、 $(p_{O_2})^{1/2}$ と p_0 との値は等しいとしてもよく、界面における CO₂ の解離はかなり平衡値に近いことがわかる。

次に酸素吸収過程の考察によつて得た $K_{III} = 1 \times 10^6$ を用いて、溶鉄中の炭素の吸収過程を数値計算により解析せんと試みた。まず $K_{III} = 1 \times 10^6$ の条件下で得た p_{CO_2i} および p_{COi} の値が吸収期間中一定に保持され、また吸収初期の酸素濃度は時間に対して直線的に増大し、 $[O\%] = a + bt$ によつて近似的に表わされるものと仮定する。この仮定の下では炭素吸収速度は Eq(29) から

$$d[\%C]/dt = A/(C + Dt) - B[\%C] \dots \dots \dots (36)$$

によつて表わされる。ただし、

$$\left. \begin{aligned} A &= (F/V) (k_4 K_I K_I') (p_{COi})^3 / p_{CO_2i} \\ B &= (F/V) (k_7 K_I K_I') (p_{CO_2i}) / p_{COi} \\ C &= 1 + 300 a \\ D &= 300 b \end{aligned} \right\} \dots (37)$$

とする。Eq(36) より炭素吸収過程を説明するには Eq(37) の各定数に値を与えればよいが、 $k_4 K_I K_I'$ および $k_7 K_I K_I'$ が明らかでない。しかしながら、実測した炭素吸収過程を最も適切に説明するような $k_4 K_I K_I'$ および $k_7 K_I K_I'$ の値を逆に $K_{III} = k_4 k_I K_I' / k_7 K_I K_I' = 1 \times 10^6$ という条件下で決定すればよい。Fig. 15 および Fig. 16

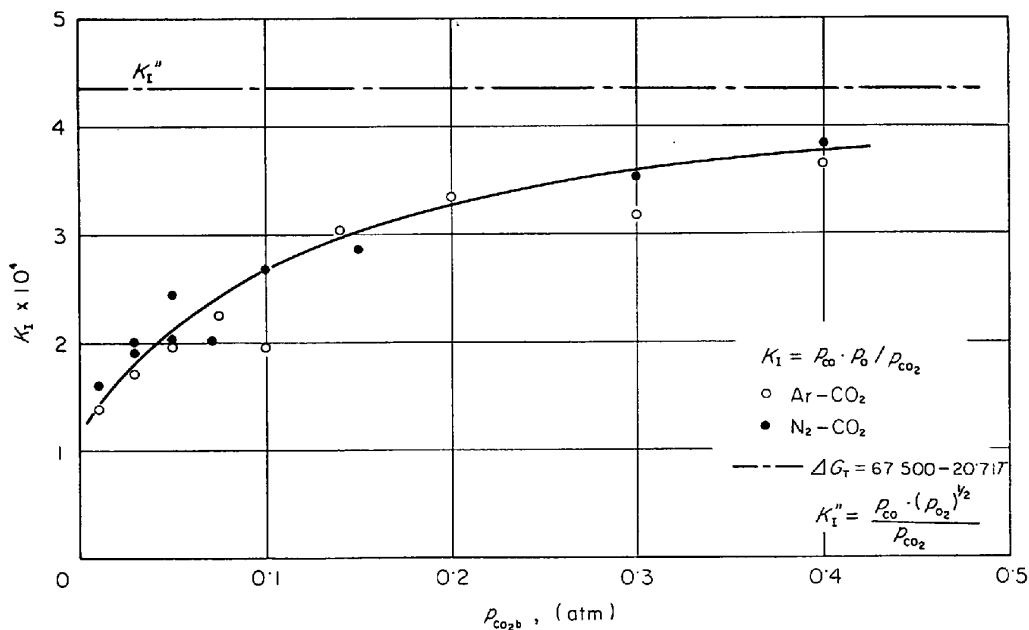


Fig. 14. Effect of the partial pressure of carbon dioxide on the value of equilibrium constant K_I .

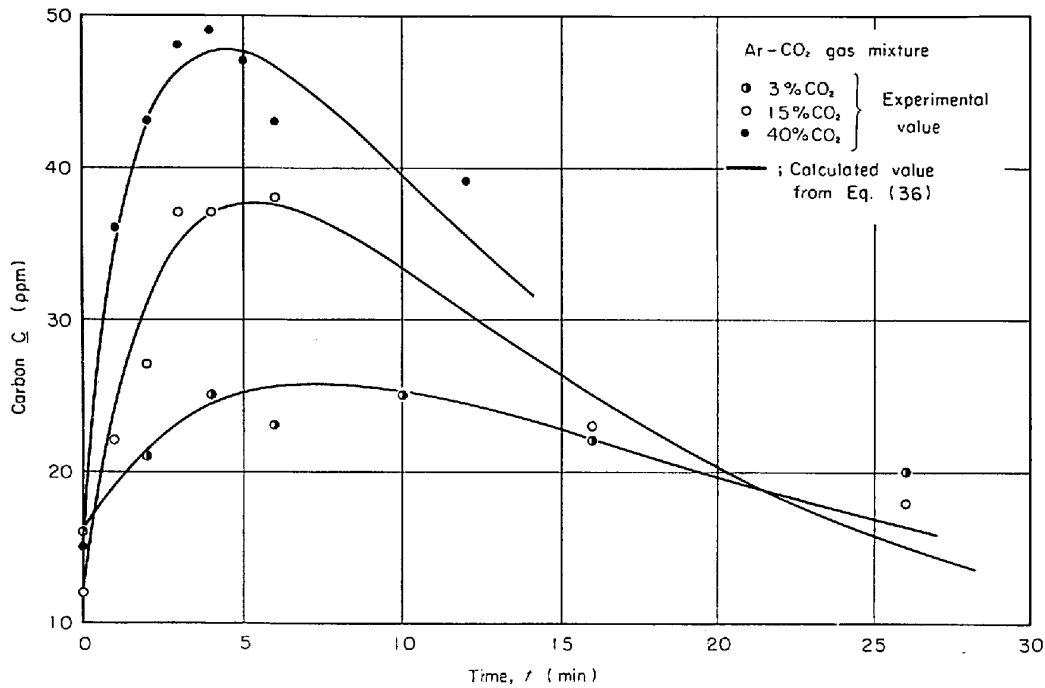


Fig. 15. Absorption of carbon of liquid iron from Ar-CO₂ gas mixture, calculated by Eq. (36).

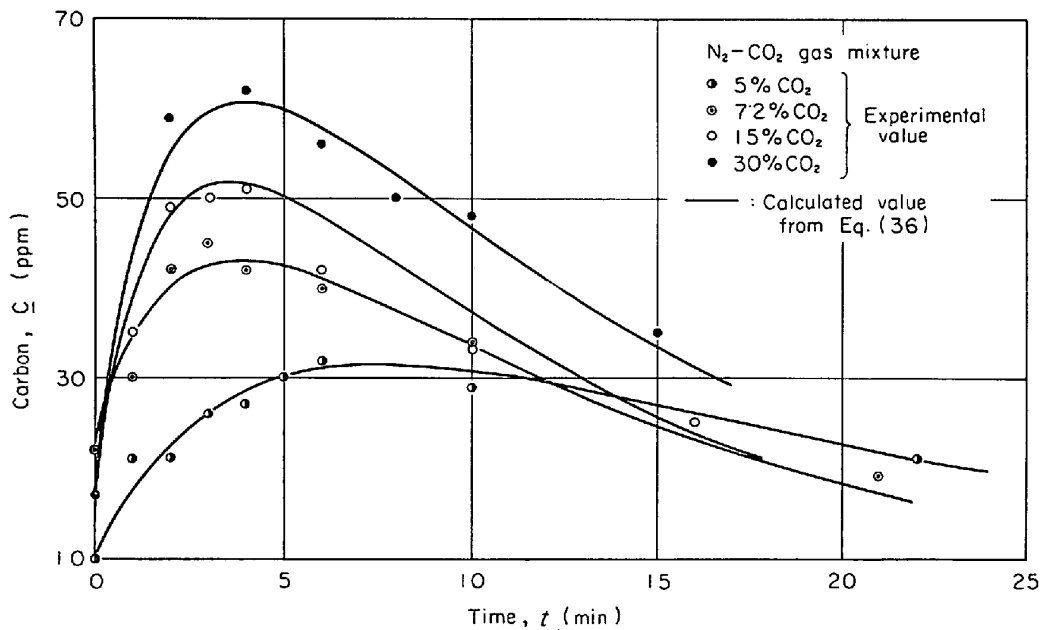


Fig. 16. Absorption of carbon of liquid iron from N₂-CO₂ gas mixture, calculated by Eq. (36).

はこれら定数 $A \sim D$ の値を Eq(36) に代入し, Runge Kutta 法によつて計算した理論線と実測値のプロットとを比較図示するが, 適切なる $k_4 K_I K'_I$ および $k_7 K_I K'_I$ の値を選択すれば両者がよい一致を示すことがわかる. このことは $K_I = 1 \times 10^6$ という条件下で考慮した炭素吸収速度に関する Eq (29), さらに酸素吸収に関する Eq(18) のモデルが適切なものであり, また Lindemann

の機構をガス吸収に応用できることを示すことになる.

ところで Fig. 15 および Fig. 16 の計算に用いた $k_4 K_I K'_I$ あるいは $k_7 K_I K'_I$ の値はいわゆる物質移動係数に相当するが, Fig. 17 はこれらの値を $p_{CO_2 b}$ に対して示す. 一方, 酸素吸収速度の Eq(18) より $k_1 K_I K'_I$ を求め同様に示す, これを Fig. 18 に示すが, $k_7 K_I K'_I$ は $2 \sim 8 \times 10^{-4}$ cm/sec であり, $k_1 K_I K'_I$ は $1 \sim 8 \times 10^{-4}$

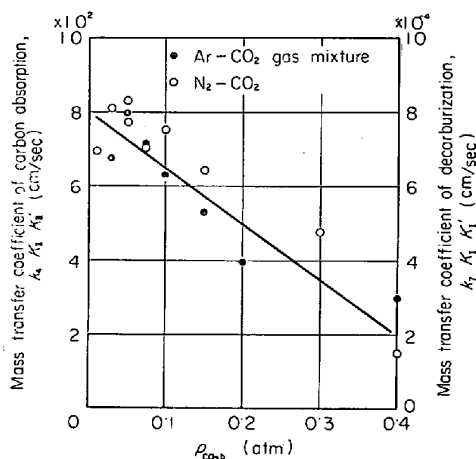


Fig. 17. Effect of the partial pressure of carbon dioxide on the mass transfer coefficients of carbon absorption and decarburization.

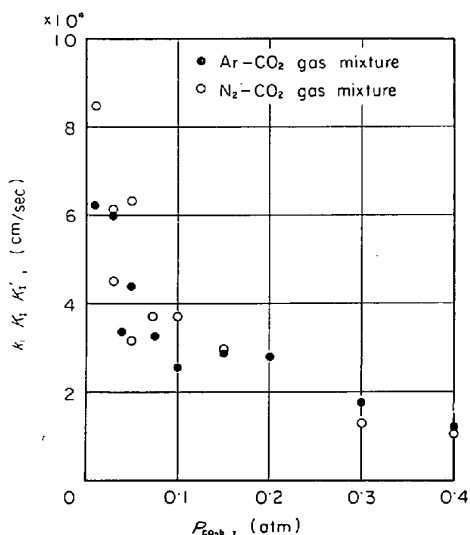


Fig. 18. Effect of the partial pressure of carbon dioxide on the value of mass transfer coefficient of $k_1 K_1 K_1'$.

cm/sec となり、ともに p_{CO_2} の上昇とともに低下するが、多くの仮定にもかかわらず、ほとんど同一の値を示すことは注目すべきことである。すなわち、このような事実を用いるならば溶鉄の酸素吸収速度を測定するのみで、低炭素領域、たとえば 0.1% C 以下における脱炭速度を予測できるからである。いずれにしても界面における各ガスの分圧を知ることが重要であることはいうまでもない。なお、Runge Kutta 法による炭素吸収過程の計算には名古屋大学大型電算機、FACOM 230-60 を使用した。

5. 結 言

Ar-CO₂ および N₂-CO₂ 混合ガスからの窒素, 酸素

同時吸収を測定し次の結論を得た。

1) 溶鉄の窒素吸収速度に及ぼす CO₂ の影響は N₂-O₂ あるいは N₂-H₂O の場合と異なり、7.2% CO₂ 以下ではほとんど影響は認められない。これは CO₂ → CO + O の吸熱エネルギーと 2 CO → CO₂ + C の発熱エネルギーが相殺し、CO₂ の反応自体が窒素吸収に対して熱的効果を持たないことに起因する。また 10% CO₂ 以上では気液界面に酸素の集積層が形成され、これにより窒素吸収速度がしだいに低下するが、これは酸素あるいは水蒸気添加の場合と同様に考えてよい。

2) CO₂ を添加した場合には CO₂ ⇌ CO + O, あるいは 2 CO ⇌ C + CO によつて炭素と酸素とが同時に吸収されるが、炭素濃度は初期に増大し、ある時間後に極大値に達し、その後しだいに低下する。

3) CO₂ からの酸素吸収速度については微量な炭素吸収過程を解析し、界面における CO₂ および CO 分圧を求め Lindemann の機構の立場から考察した。その結果、吸収速度は 15% CO₂ 以上では溶鉄内の酸素の拡散速度、3~15% CO₂ では CO₂ の界面反応速度、3% CO₂ 以下では気相内の CO₂ の移動速度によつて律速されることが明らかとなった。

4) 本実験結果から得られる CO₂ ⇌ CO + O の見かけの解離平衡定数 K_I は従来の熱力学データより求められる CO₂ ⇌ CO + 1/2 O₂ の値にほぼ等しく、界面での解離は比較的速いといえる。

5) CO₂ からの炭素吸収過程は炭素吸収反応と脱炭反応の進行度の差によつて決まるものと考え、界面の CO₂ と CO の分圧、さらには界面における酸素の吸着を考慮に入れて解析した結果、炭素吸収過程を適切に説明することができた。

6) 吸着酸素による脱炭反応 C + (O)_σ → CO の速度定数 k₇ は、吸着酸素の活性化反応 CO₂ + (O) → CO₂ + (O*)_σ の速度定数 k₁ にほぼ等しいことが明らかとなった。

文 献

- 1) L. von. BOGDANDY, G. SCHMOLKE and I. N. STRANSKI: Z. Elektrochem., 63 (1959), p. 758
- 2) W. A. FISCHER and A. HOFFMANN: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1960), p. 215, 35 (1962), p. 583
- 3) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG and H. HEINEMANN: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1960), p. 593
- 4) R. D. PEHLKE, J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 844
- 5) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Mem. Sci. Rev. Mét., 60 (1963), p. 143
- 6) 長, 井上: 鉄と鋼, 53(1967), p.1393, 54(1968), p. 19, 57 (1971), p. 213
- 7) M. INOUE and T. CHOH: Trans. ISIJ, 8(1968),

- p. 134
- 8) 長, 岡村, 井上: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1176
 - 9) T. CHOH, M. KURATA, and M. INOUE: Proceedings of International Conference on the Science and Technology of Iron and Steel, Iron Steel Inst. Japan, 1971, Part I, Vol 19, p. 548
 - 10) 製鋼反応の推奨平衡値, 学振 19 委, 日刊工業新聞社, 1968, p. 158, p. 26, p. 2
 - 11) 不破, 万谷, 石井: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1834
 - 12) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1652, 50 (1964), p. 17
 - 13) C. N. HINSHELWOOD: The Kinetics of Chemical Change, 1955, p. 75, [Oxford University Press] London
 - 14) 長, 井上: 鉄と鋼, 58 (1972), S 386
 - 15) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Mem. Sci. Rev. Mét., 58 (1961), p. 931
 - 16) F. A. HALDEN and W. D. KINGERY: J. Phys. Chem., 59 (1955), p. 557
 - 17) 八木, 小野, 村上: 鉄鋼基礎共同研究会, 溶鋼溶滓部会第 5 分科会資料, 昭和 45 年 5 月
 - 18) 門間, 須藤: 日本金属学会誌, 24 (1960), p. 167
 - 19) B. V. TSAREVSKY and S. I. ROPEL: Izv. VUZov, Cher. Met., (1960) 8, p. 15
 - 20) A. A. KUPRIYANOV and S. I. FILIPPOV: Izv. VUZov, Cher. Met., (1968) 11, p. 16
 - 21) 川合, 森, 石倉: 学振資料, 19 委, 9410 (1972)
 - 22) 盛, 伊藤: 鉄と鋼, 55 (1969), S 69
 - 23) J. P. COUGHLIN: Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy, Bureau of Mines Bulletin, 542, (1954)
-