

論 文

UDC 669.15.046.564 : 541.127

Ar-CO-CO₂ 混合ガスによる溶鉄の脱炭反応*

野村 宏之**・森 一美***・城田 良康****

Kinetics of Decarburization of Liquid Iron in Ar-CO-CO₂ Atmospheres

Hiroyuki NOMURA, Kazumi MORI, and Yoshiyasu SHIROTA

Synopsis:

The present paper deals with a kinetic study of decarburization of liquid iron in Ar-CO-CO₂ atmospheres at 1600°C. The study has been especially devoted to determining the rate-controlling step at low carbon contents of the melt.

At concentrations of carbon higher than 0.02~0.05%, the rate of decarburization is controlled primarily by gaseous mass transfer.

At concentrations of carbon lower than 0.02~0.05%, the rate of decarburization no longer depends on the gas flow rate, if it is higher than 1300 cc/min. The rate-controlling step of decarburization under this condition varies according to the composition of Ar-CO-CO₂.

Chemical reaction becomes important in rate-controlling mechanism as the partial pressure of Ar or CO in the gas mixture increases, while mass transfer of carbon becomes important as the partial pressure of CO₂ increases.

In the range of chemical reaction control, the experimental results are explained reasonably by the model based on the simultaneous reactions: $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$, $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{O}$, $\text{C} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO}$.

In the range of mass transfer control, the value of mass transfer coefficient of carbon is the same as that for the decarburization by CO-CO₂ and Ar-CO₂.

It is concluded that the mechanism of decarburization by CO-CO₂ and Ar-CO₂, previously studied, can be explained on the basis of the present study.

(Received May 7, 1973)

1. 緒 言

著者らはこれまで CO-CO₂ および Ar-CO₂ 混合ガスによる溶鉄脱炭反応の機構を検討してきた^{1)~3)}。その結果、高炭素濃度領域では脱炭はガス側物質移動律速であり、低炭素濃度領域では、脱炭の律速機構はガス組成および C 濃度により複雑に変化することがわかった。また CO-CO₂ 脱炭および Ar-CO₂ 脱炭の両者とも化学反応律速の領域では、脱炭は $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$, $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{O}$, $\text{C} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO}$ の同時反応により律速され、C の物質移動律速の領域では、物質移動係数としてガス組成に無関係な一定な値 $k_L = 0.036 \text{ cm/sec}$ が得られた。

このようにして CO-CO₂ 脱炭と Ar-CO₂ 脱炭の律速機構は共通の立場で説明できることがわかったが、これから推定すると、両者の反応の機構は Ar-CO-CO₂ の 3 元系混合ガスによる脱炭反応機構に含めて統一的に説

明できるのではないかと考えられる。

本研究は上述の観点から Ar-CO-CO₂ 混合ガスによる脱炭反応実験を行ない、反応の機構を解明しようとするものである。Ar-CO-CO₂ による脱炭反応では、混合ガスの Ar 分圧、CO₂/CO 比を系統的に変化させることにより豊富な実験条件が得られることが 1 つの特色としてあげられるが、従来このような研究はまったく行なわれていない。

さらに最近実際操業において、溶鋼の真空精錬、不活性ガスによる脱炭脱酸プロセス、あるいは Ar-O₂, Ar-CO₂ による酸化精錬が盛んにとりあげられ、反応の動力学的研究も活発になされているが^{4)~7)}、本研究はこれら

* 昭和47年4月本会講演大会にて発表

昭和48年5月7日受付

** 名古屋大学工学部

*** 名古屋大学工学部 工博

**** 名古屋大学大学院 (現在:住友金属鹿島製鉄所)

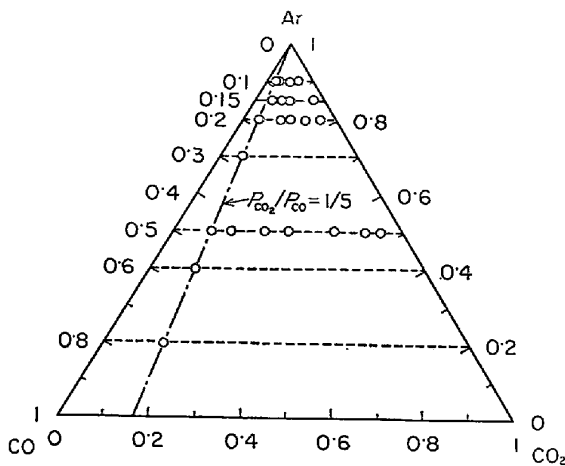


Fig. 1. Schematic representation of gas composition explored in the present experiment.

のプロセスの反応機構の解明に対しても有用な基礎的知見を与えることが考えられる。

本研究では、とくに低炭素濃度領域における脱炭反応機構の解明に重点をおき、脱炭速度とC濃度、ガス流量およびガス組成の関係について考察する。

2. 装置および実験方法

実験装置は、著者らが脱炭反応の一連の研究で用いてきたものと同一であるので詳細は省き、ここでは実験方法の要点のみを記す。

内径 40 mm のマグネシヤるつぼに約 400 g の電解鉄を入れ、15kW、20kC の高周波電気炉を用いて加熱、溶解する。初期C濃度を調整した後、溶鉄面上 5 mm の位置から内径 10 mm のガス導入管により Ar-CO-CO₂ 混合ガスを吹付けて脱炭した。

実験は Ar-CO-CO₂ 混合ガスの $(p_{CO_2} + p_{CO})/p_{Ar}$ および p_{CO_2}/p_{CO} を種々変化させて行なうが、その具体的な組成は Fig. 1 に示したとおりで、 $p_{CO_2}/p_{CO} = 1/5$ と一定に保ち、 $(p_{CO_2} + p_{CO})/p_{Ar}$ を変化させた実験 (Series 1)、また $(p_{CO_2} + p_{CO})/p_{Ar} = 1/9, 1.5/8.5, 2/8, 5/5$ において p_{CO_2}/p_{CO} を変化させた実験 (Series 2) を行なつた。

3. 実験結果

3.1 るつぼ-溶鉄間反応の検討

本研究ではとくに低炭素濃度領域の脱炭反応を主体として述べているが、C濃度が低くなると脱炭速度も小さくなり、その場合るつぼ-溶鉄間界面での脱炭反応が全体の脱炭速度にどの程度の影響を及ぼすのか検討しておく必要がある。

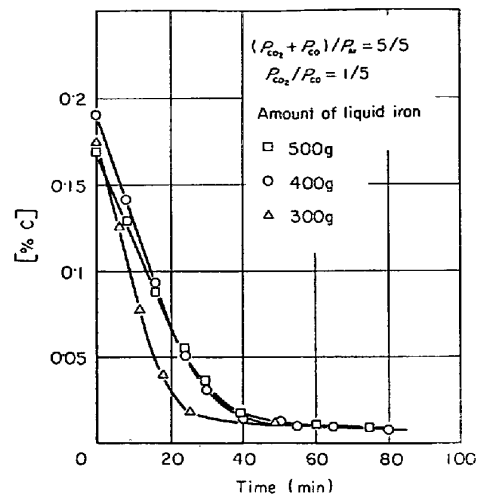


Fig. 2. Decarburization curves for various amounts of liquid iron (Flow rate of gas : 1 300 cc/min).

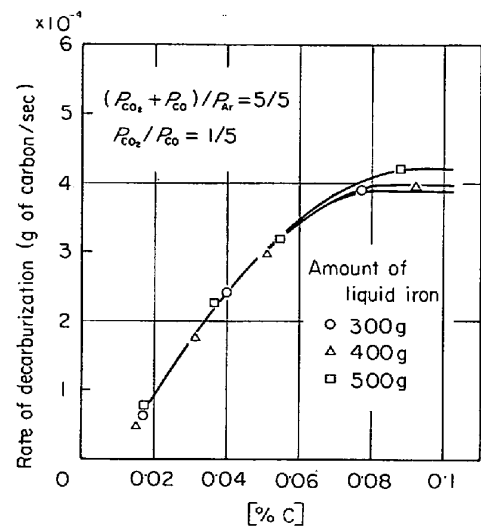


Fig. 3. Relation between the rate of decarburization and carbon concentration for various amounts of liquid iron.

ここではガス-溶鉄間界面積を変えずに、るつぼ-溶鉄間界面積を変化させて脱炭速度を測定し、C濃度が低い場合のるつぼ-溶鉄間の脱炭反応を検討する。具体的には、同一寸法のマグネシヤるつぼ (40 mm φ × 50 mm φ × 100 mm^h) を用い、溶鉄量を 300 g、400 g および 500 g の 3 とおりに変化させて実験を行なつた。

Fig. 2 は $(p_{CO_2} + p_{CO})/p_{Ar} = 5/5$ 、 $p_{CO_2}/p_{CO} = 1/5$ の場合に得られた脱炭曲線を示し、Fig. 3 は Fig. 2 から得られた脱炭速度とC濃度の関係を示したものである。これからわかるように $C \leq 0.05\%$ の範囲では、脱炭速度に対する溶鉄量の影響はみられない。すなわち、このC濃度範囲における脱炭反応については、るつぼ-溶鉄間反応による脱炭の寄与はほとんど無視できることがわかつ

た。したがってこの場合においては、脱炭反応の全反応量がほぼガス-溶鉄間界面で生ずる反応によるものと考えられることができる。

一方、0.05%以上のC濃度においては、Fig. 3からわかるように、溶鉄量が増加すると脱炭速度も大きくなる傾向がある。すなわちC濃度が高い範囲では、るつぼ-溶鉄間反応による脱炭の影響は無視できなくなる。

C濃度の高い範囲におけるるつぼ-溶鉄間反応については、すでにCO-CO₂混合ガスによる脱炭反応において検討し、脱炭速度のblank値として 5×10^{-6} g of carbon/sec (るつぼ-溶鉄間界面積 69 cm²) の値を得ている³⁾。今回も、一定の脱炭速度を示す高炭素濃度領域の脱炭速度を求める場合には、上記の値がblank値として適用できるものとし、正味の反応速度を求めた。

3.2 Series 1 の実験結果

Fig. 4 はC濃度の経時変化の代表例をガス流量 1300 cc/min について示したものである。これによると、一定の脱炭速度を示す高炭素濃度領域では、脱炭速度は気相中の $(p_{CO_2} + p_{CO})/p_{Ar}$ が大きくなるほど増加することがわかる。また脱炭反応終了時のC濃度は $(p_{CO_2} + p_{CO})/p_{Ar}$ が小さくなるほど低くなる傾向がみられるが、これはCO-CO₂と平衡するC濃度が $(p_{CO_2} + p_{CO})/p_{Ar}$ が減少するにつれて次第に低下することに対応している。

脱炭曲線から脱炭速度を求め、C濃度に対して図示したのが Fig. 5 である。図からわかるように、C濃度が高い範囲では脱炭速度は一定であるが、ある臨界C濃度以下になると、脱炭速度はC濃度の低下に伴い減少する。また各ガス比について 1300 および 1600 cc/min における脱炭速度を示したが、かなり広いC濃度範囲にわたって脱炭速度に対するガス流量の影響がみられる。これは、ガス側物質移動が脱炭反応の律速因子として重

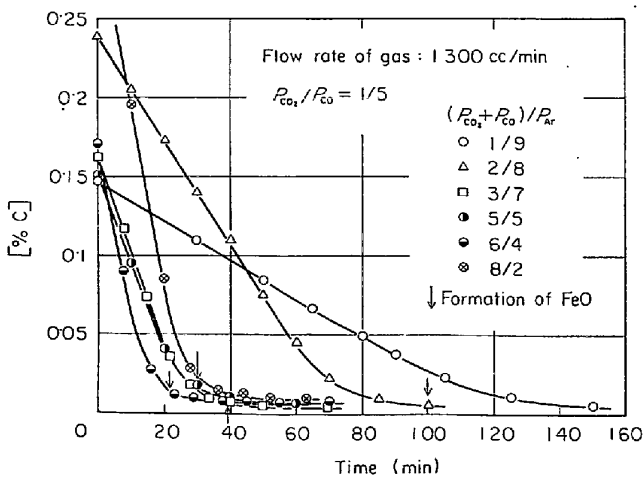


Fig. 4. Change of carbon concentration with time (Series 1).

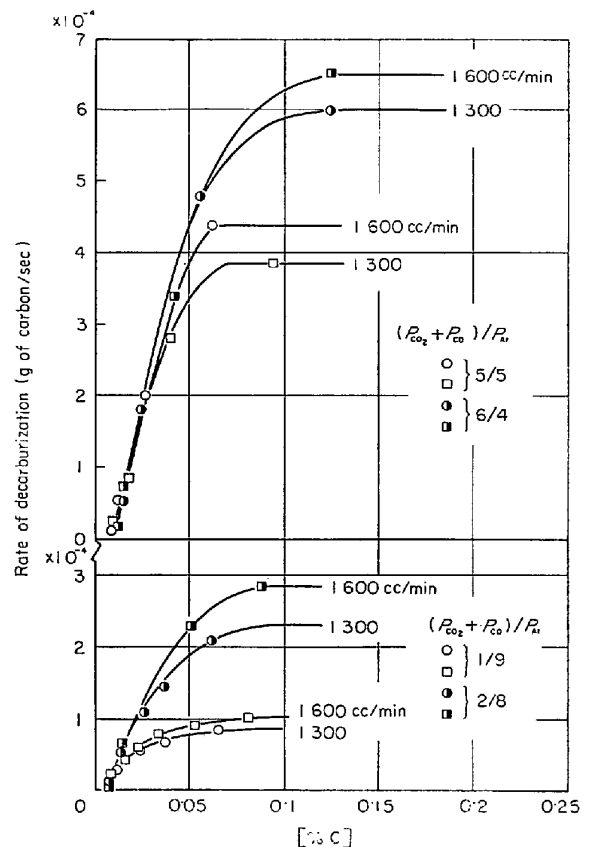


Fig. 5. Rate of decarburization plotted as a function of carbon concentration ($p_{CO_2}/p_{CO}=1/5$).

要な役割を果していることを示すものである。

一方、Fig. 5 から、 $(p_{CO_2} + p_{CO})/p_{Ar}=1/9$ の場合 $C \leq 0.02\%$ 、 $(p_{CO_2} + p_{CO})/p_{Ar}=6/4$ の場合 $C \leq 0.05\%$ で脱炭速度に対するガス流量の影響が無視できることがわかる。このC濃度範囲は、CO-CO₂混合ガスによる脱炭では近似的に0.05%以下と考えられたが、これと本研究結果を合わせて考えると、脱炭速度に対するガス流量の影響が無視できるようになるC濃度は $(p_{CO_2} + p_{CO})/p_{Ar}$ が小さくなると低くなることがわかる。

Fig. 5 からわかるように、ガス側移動抵抗が無視できる範囲における脱炭速度はC濃度とガス組成の両方に依存して変化する。これは律速因子として少なくとも化学反応がはたらいっていることを示すものである。

3.3 Series 2 の実験結果

Fig. 6 および Fig. 7 は $(p_{CO_2} + p_{CO})/p_{Ar}=1/9$ および 5/5 の場合のC濃度の経時変化を、各 p_{CO_2}/p_{CO} について示したものである。これから脱炭速度とC濃度の関係を取り、Fig. 8 および Fig. 9 に示す。なお Fig. 8 および Fig. 9 には、比較のため Ar-CO₂ による脱炭反応の結果²⁾も示した。図からわかるように、Series 1 の実験結果と同様に、高炭素濃度領域では脱炭は一定速

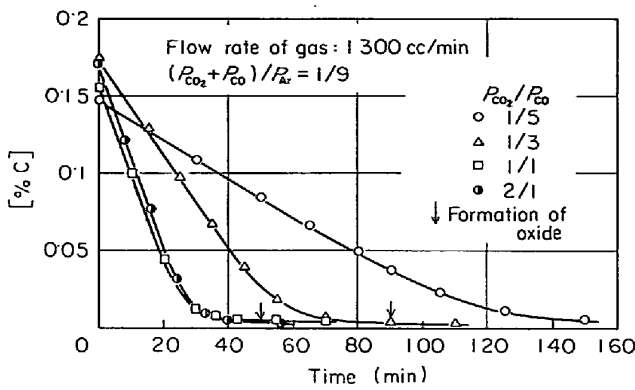


Fig. 6. Change of carbon concentration with time (Series 2).

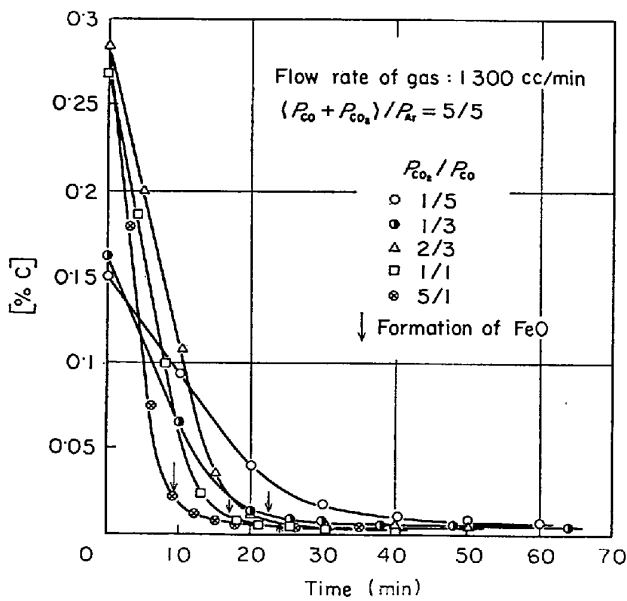


Fig. 7. Change of carbon concentration with time (Series 2).

度で進行するが、低炭素濃度領域ではC濃度の低下に伴い脱炭速度は減少する。また脱炭速度に対するガス流量の影響がかなり広いC濃度範囲にわたって存在しており、ガス側物質移動が脱炭の律速因子としてはたらいっていることがわかる。しかしながら $(p_{CO_2} + p_{CO})/p_{Ar} = 1/9$ の場合には $C \leq 0.02 \sim 0.03\%$ で、また $(p_{CO_2} + p_{CO})/p_{Ar} = 5/5$ の場合には $C \leq 0.03 \sim 0.04\%$ の範囲で脱炭速度に対するガス流量の影響が無視できる。

脱炭速度がガス流量の影響を受けない範囲での脱炭速度は、 $(p_{CO_2} + p_{CO})/p_{Ar} = 1/9$ の場合 (Fig. 8) においては、C濃度による変化のほかにもガス組成によっても大きく変化しており、この場合少なくとも化学反応が律速因子としてはたらいっていると考えられる。また $(p_{CO_2} + p_{CO})/p_{Ar} = 5/5$ の場合 (Fig. 9) においては、脱炭速度は $p_{CO_2}/p_{CO} < 5/5$ の範囲でC濃度およびガス組成によって変化するが、 $p_{CO_2}/p_{CO} = 5/1$ および $9/1$ ではガス組成

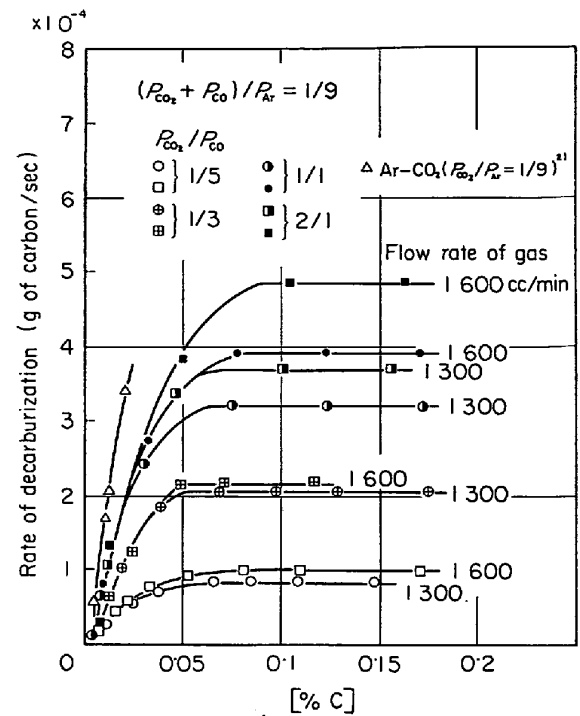


Fig. 8. Rate of decarburization plotted as a function of carbon concentration.

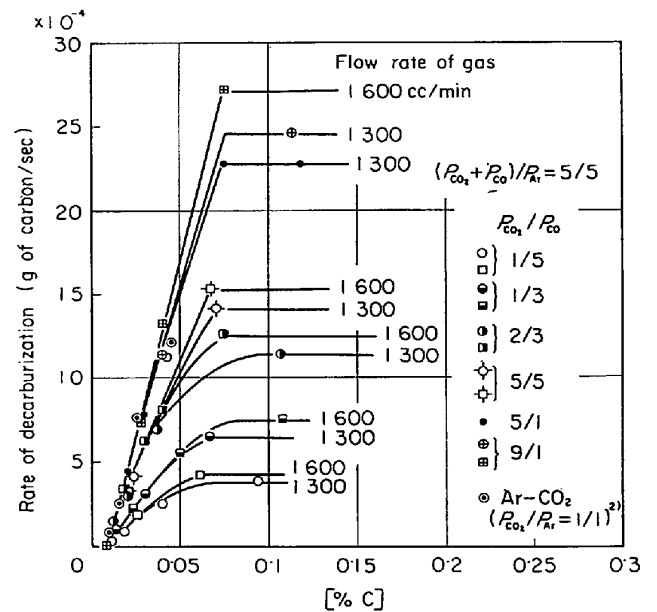


Fig. 9. Rate of decarburization plotted as a function of carbon concentration.

に依存せず、脱炭速度とC濃度の関係はほぼ一直線により表わされる。このことは、 p_{CO_2}/p_{CO} が大きくなにしたがって反応の律速因子が化学反応からCの物質移動へと変化することを示唆するものである。

以上の実験のほかにも $(p_{CO_2} + p_{CO})/p_{Ar} = 1.5/8.5$ および $2/8$ の場合についても p_{CO_2}/p_{CO} を変化させて実験したが、脱炭に対するガス流量の影響が無視できる範囲

については、脱炭速度はC濃度およびガス組成の両方に依存することがわかった。

なお Series 1 および Series 2 の実験において酸化膜は脱炭末期に生成したが、Fig. 4, 6, 7 においてその生成時期を矢印で示した。酸化膜の生成時期はガス組成によりかなり異なり、 $p_{CO_2}/p_{CO}=1/5$ とした Series 1 の実験においては、るつぼ周辺部の溶鉄面上で少量の酸化物が浮遊するのが観察された。一方 Series 2 の実験では、 p_{CO_2}/p_{CO} が大きくなると生成する FeO の量がしだいに多くなり、かつランス直下の溶鉄表面上で発生する FeO がしだいに増加することが観察された。

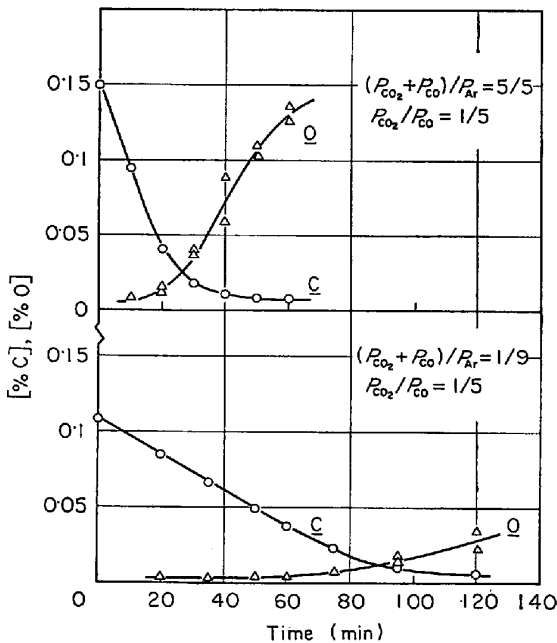


Fig. 10. Change of oxygen concentration with time during the decarburization (Flow rate of gas : 1300 cc/min).

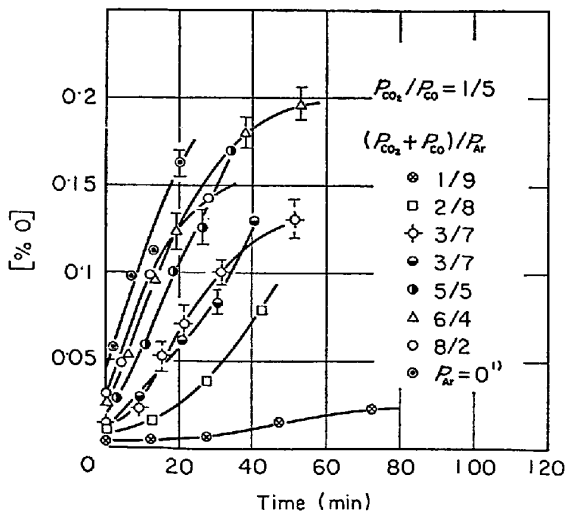


Fig. 11. Oxygen concentration plotted as a function of time (in the range of $C < 0.05\%$).

3.4 溶鉄中のCとOの関係

脱炭反応に伴う溶鉄中O濃度の変化の1例を Fig. 10 に示した。図からわかるようにO濃度は、脱炭が進行し、反応末期になつて増加する。Fig. 11 に $p_{CO_2}/p_{CO}=1/5$ の場合の溶鉄中O濃度の経時変化と $(p_{CO_2} + p_{CO})/p_{Ar}$ の関係を、C濃度が0.05%以下の範囲についてプロットした。 $(p_{CO_2} + p_{CO})/p_{Ar}$ が減少すると酸素吸収速度は減少するが、これは、 $(p_{CO_2} + p_{CO})/p_{Ar}$ が減少するのに伴い同一C濃度で平衡するO濃度が低くなるからである。

Fig. 12 に、 $(p_{CO_2} + p_{CO})/p_{Ar}=1/9$ および 5/5 の場合の溶鉄中CとO濃度の関係および学振推奨値⁹⁾にもとづいて計算したC-Oの平衡曲線を示した。なお破線は後で述べるように、化学反応律速の範囲におけるCおよびO濃度の関係の計算値を示したものである。図から、実測のO濃度はCとの平衡値にほぼひとしいか、またはそれより若干低いところにあることがわかる。同様なことは他の $(p_{CO_2} + p_{CO})/p_{Ar}$ の場合についても示された。

4. 考 察

4.1 ガス側物質移動律速

脱炭速度がC濃度によらずに一定値を示す高炭素濃度領域では、ガス側物質移動が律速因子として考えられたが、いまこの領域における脱炭速度と気相中CO₂分圧

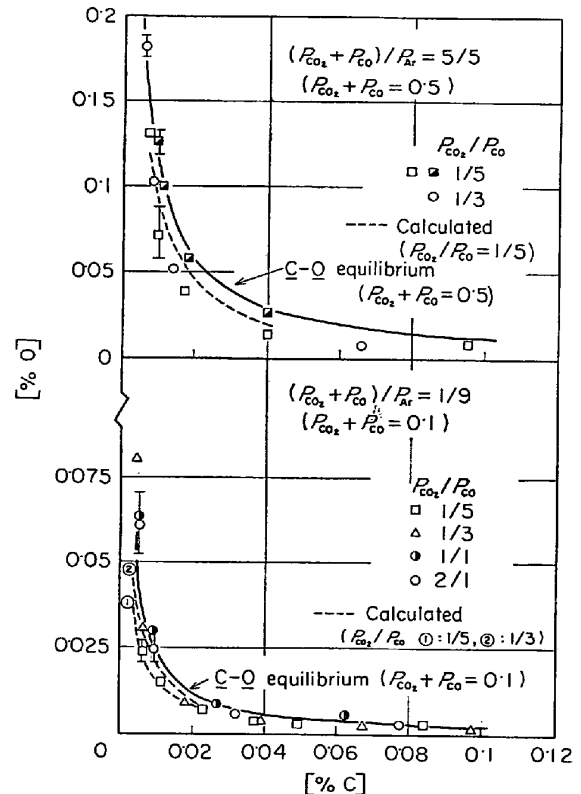


Fig. 12. Relation between \bar{C} and $[O]$.

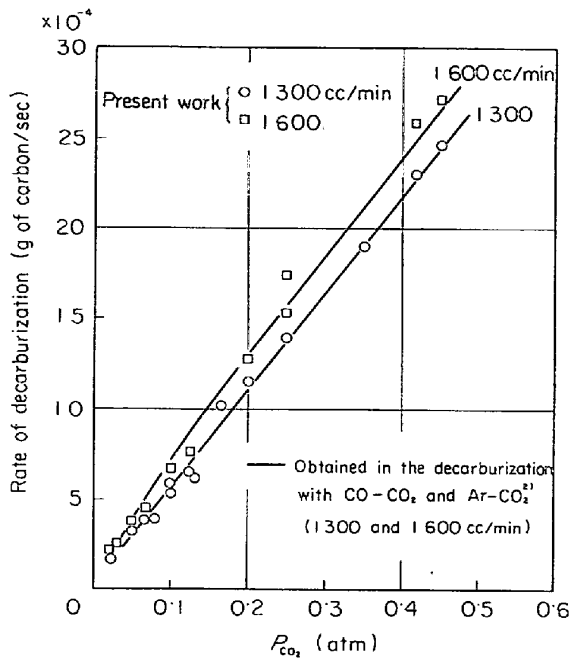


Fig. 13. Rate of decarburization plotted as a function of p_{CO_2} .

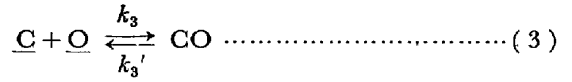
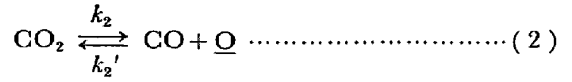
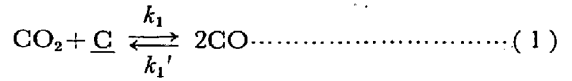
との関係を2つのガス流量について Fig. 13 に示した。図には本研究の結果のほかに、比較のため、CO-CO₂脱炭および Ar-CO₂ 脱炭の結果²⁾を実線で示した。本研究結果は2つのガス流量について、CO-CO₂ 脱炭および Ar-CO₂ 脱炭の結果とほぼ一致している。また1300cc/minの場合より1600cc/minの場合の方が、全体的に脱炭速度が大きいことがわかる。

上記の事実から、高炭素濃度領域における脱炭の律速段階はガス側の物質移動が支配的であることがわかる。とくに、CO-CO₂、Ar-CO₂ および Ar-CO-CO₂ の3種の混合ガスによる脱炭反応で、同一のCO₂分圧に対する脱炭速度がひとしい事実が注目されるが、この現象は脱炭反応の律速過程としてのガス側物質移動において、CO₂の濃度勾配がdriving forceになっていることを表わすものである。なお定量的な解析については、CO-CO₂の場合と異なってAr-CO-CO₂の場合には正確な解を得ることが困難であり、満足すべき結論には達しなかつたので、詳しい考察については述べない。

4.2 化学反応律速

脱炭速度がガス流量により影響されず、ガス組成により系統的に変化するC濃度範囲では、反応の律速因子として化学反応が考えられた。ここで具体的な反応モデルに基づいて脱炭の律速機構を検討してみる。

CO-CO₂ 混合ガスおよび Ar-CO₂ 混合ガスによる脱炭反応において、化学反応律速が成立する範囲では、次の(1)~(3)の同時反応が進行すると考えられた¹⁾²⁾。



本研究の Ar-CO-CO₂ による脱炭反応も上記(1)~(3)の同時反応により律速されることが考えられる。この場合CおよびO濃度の時間変化は、

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

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

で表わされる。

- ここで V : 溶鉄容積 (cm³)
- A : ガス-溶鉄間界面積 (cm²)
- k₁, k₁', k₂, k₂', k₃, k₃' : 反応速度定数

反応速度定数については、著者らは以前に行なつた脱炭反応実験¹⁾²⁾からつぎの値を得ている。

- CO-CO₂ 混合ガスによる脱炭反応¹⁾
- k₁' = 1 × 10⁻⁶ mol/cm² sec atm²
- k₂ = 1 × 10⁻⁵ mol/cm² sec atm
- k₃' = 5 × 10⁻⁶ mol/cm² sec atm

- Ar-CO₂ 混合ガスによる脱炭反応²⁾
- k₁' = (1~2.5) × 10⁻⁶ mol/cm² sec atm²
- k₂ = (2~3) × 10⁻⁵ mol/cm² sec atm
- k₃' = (3~8.5) × 10⁻⁶ mol/cm² sec atm

CO-CO₂ 脱炭および Ar-CO₂ 脱炭で得られた値を比較すると、各速度定数の値はほぼひとしいことがわかる。このことから本研究では上記の値を参考にして、速度定数をパラメータとして与え、(4)、(5)式の計算を系統的に行なつた。この計算により、実験で得られたC、O濃度の変化をもつともよく表わすことができる速度定数の組み合わせを求める。

なお以下の考察においては、実験結果において述べた Series 1 と Series 2 に分けて考察するのが好都合であり、まず最初に p_{CO2}/p_{CO}=1/5 とした Series 1 の実験結果について考察する。Fig. 14 は C、O濃度の経時変化についての実測値と計算値の比較を示す。さらにこの計算により (p_{CO2}+p_{CO})/p_{Ar}=1/9 および 5/5 の場合について C と O濃度の関係を求め、プロットすると Fig. 12 に示すようになる。なおこの場合の計算の初濃度は実測値に一致させて計算を行なつた。Fig. 12 およ

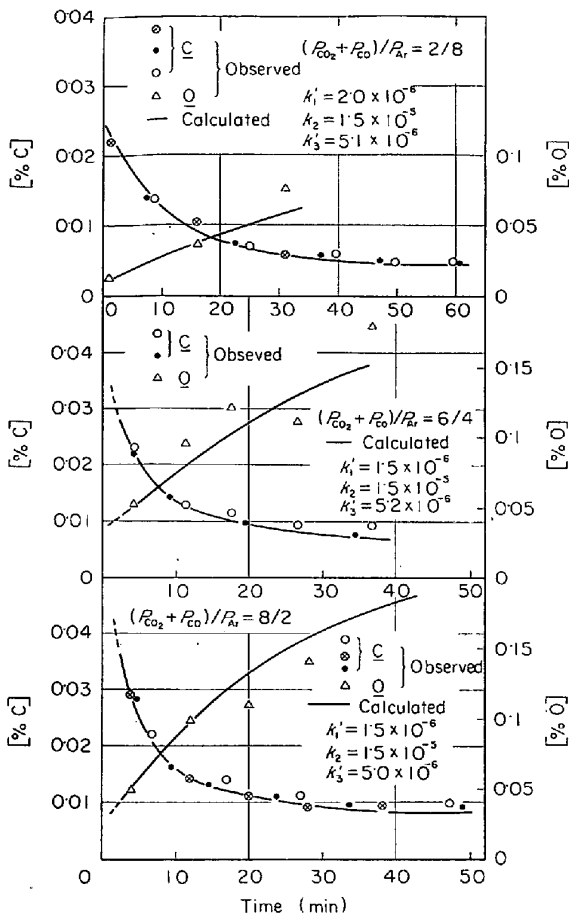


Fig. 14. Change of carbon and oxygen concentration with time ($p_{CO_2}/p_{CO}=1/5$).

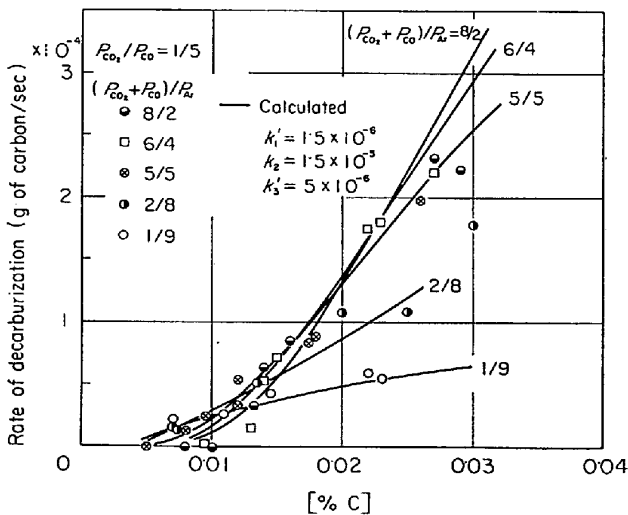


Fig. 15. Rate of decarburization plotted as a function of carbon concentration.

び 14 をみると、 O については実験値にばらつきがあり厳密な比較はできないが、 C 濃度と O 濃度の変化を一緒にしてみると、計算値は実測値をかなりよく表わしているといえる。

つぎに脱炭速度と C 濃度の関係を計算し、実測値とと

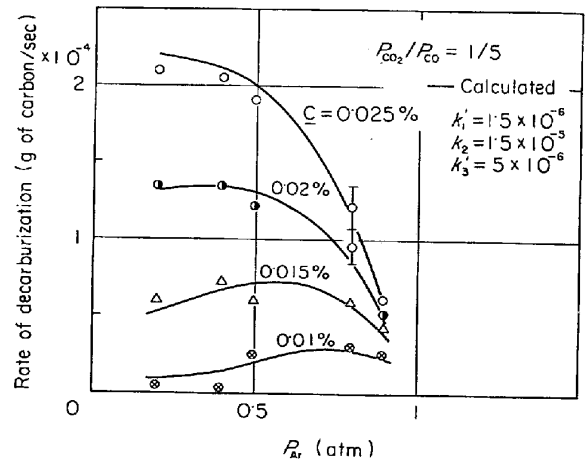


Fig. 16. Rate of decarburization plotted as a function of partial pressure of argon.

もに Fig. 15 に示した。また脱炭速度を Ar 分圧に対してプロットしたのが Fig. 16 である。Fig. 15, 16 から計算値は実測値の傾向をよく表わしていることがわかる。ここで注目されるのは、 C 濃度が高い範囲では、 Ar 分圧が小さいほど脱炭速度は大きい、 C 濃度が低くなるにつれて、最高の脱炭速度を与える Ar 分圧はしだいに高くなることである。この理由についてはつぎのように考えられる。すなわち Ar 分圧が低く、 C 濃度が高い場合には、脱炭の全反応量に占める割合においては CO_2 による脱炭反応 ($CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$: (1)式) が支配的であるが、 Ar 分圧が高く、 C 濃度が低い場合には、 Ar による脱炭反応 ($C + O \rightleftharpoons CO$: (3)式) が支配的になってくる。 CO_2 による脱炭反応および Ar による脱炭反応のいずれの場合も、反応速度は C 濃度の低下に伴って減少するが、前者の場合は C 濃度に比例して減少するが、後者の場合には $[C] \times [O]$ に比例するからなるため、 C が減少しても O が増加し、必ずしも C 濃度に比例して減少しない。そのため CO_2 による脱炭の方が Ar 脱炭よりも C 濃度低下による減少の割合が大きいので、結局 Fig. 16 に示すように、ある Ar 分圧のところ脱炭速度に極大値が現われるものと考えられる。このことは、 C 濃度が低下するに従って気相中の Ar 分圧を増加してゆけば、脱炭反応を短時間で完了できることを示している。またその場合溶鉄中の O 濃度は脱炭終了時まで低く保たれる。これは実際の精錬反応にも応用できる興味ある知見と考えられる。

以上の考察から、Series 1 の実験結果は (4) および (5) の速度式でよく説明でき、脱炭は (1)~(3) の同時反応により律速されることが確かめられた。

つぎに Series 2 の実験結果について考察する。Fig.

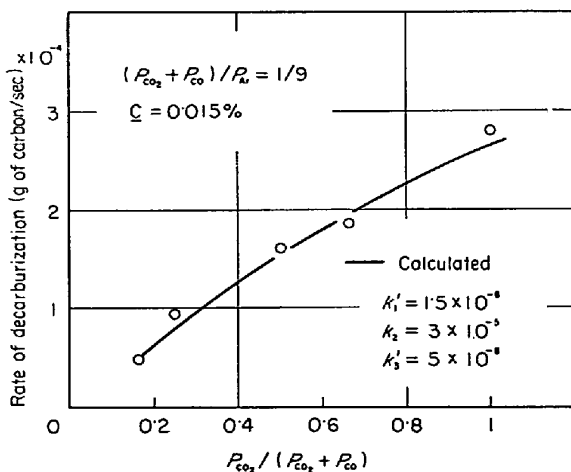


Fig. 17. Relation between the rate of decarburization and $p_{CO_2}/(p_{CO_2}+p_{CO})$.

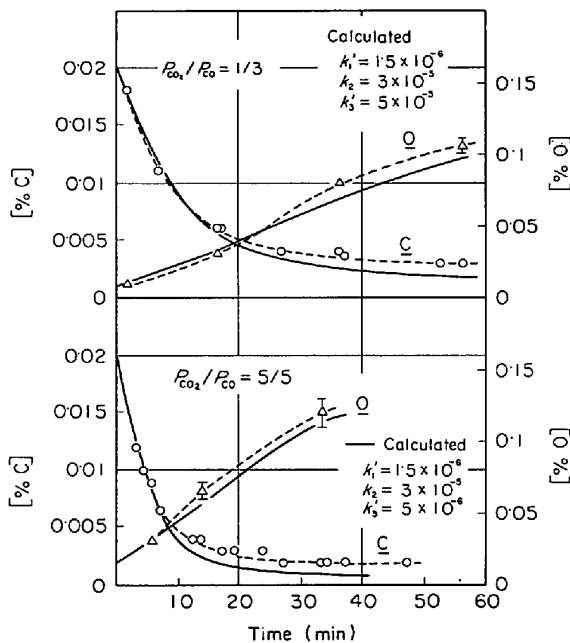


Fig. 18. Change of carbon and oxygen concentration with time ($(p_{CO_2}+p_{CO})/p_{Ar}=1/9$).

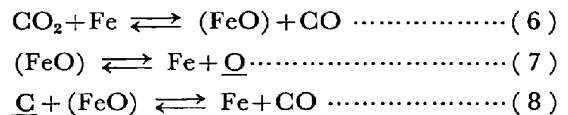
17 は $(p_{CO_2}+p_{CO})/p_{Ar}=1/9$ の場合における脱炭速度と $p_{CO_2}/(p_{CO_2}+p_{CO})$ の関係を $C=0.015\%$ について示したものである。図において実線は前記の反応モデルにより計算したものであるが、図中に記したパラメータの値を用いて計算した値は、 $p_{CO_2}/(p_{CO_2}+p_{CO})$ の全範囲にわたって実測値とかなりよく一致する。このことから $(p_{CO_2}+p_{CO})/p_{Ar}=1/9$ の場合の脱炭反応は化学反応律速であると考えられる。

つきにこのガス組成の範囲で C および O 濃度の経時変化を計算し、Fig. 18 に示した。なおこの場合も、計算の初濃度は実測値に一致させて計算を行なった。さらにこの計算値より C と O 濃度の関係を $(p_{CO_2}+p_{CO})/p_{Ar}=$

$1/9$, $p_{CO_2}/p_{CO}=1/3$ について Fig. 12 にプロットした。これによると Fig. 18 では $C \geq 0.008\%$ で計算値は実測値と一致し、また Fig. 12 では C と O 濃度の関係は計算によりよく説明できる。しかしながら $C \leq 0.008\%$ の反応末期では、 p_{CO_2}/p_{CO} が大きくなるに従って計算値がしだいに実測値からずれるようになった。

このように脱炭の反応末期では(4)、(5)式による計算値は実測値と満足な一致を示さない。この理由は、FeO の生成と関連して考えることができる。すなわち、3.2 で述べたように、 $(p_{CO_2}+p_{CO})/p_{Ar}$ 一定の場合 p_{CO_2}/p_{CO} が大きくなるにつれて、脱炭反応末期に生成する FeO 量が増加し、これが脱炭反応速度に影響を及ぼすと考えられる。これについては前報²⁾で考察したように、次の2つの因子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)の反応の速度定数はかなり小さくなる可能性があること
- 2) (1)~(3)の反応以外につき示す(6)~(8)の反応も考慮する必要があること



溶鉄表面に FeO が生成した場合、上記の2つの要因がかさなりあつて脱炭速度をおそくするため、計算値は実測値からずれるようになると考えられる。しかし 1)、2) の因子を組み入れた反応速度式の確立は现阶段では非常に困難であるので、ここでは(4)、(5)の速度式で説明できる範囲について考察している。

Fig. 19~21 に $(p_{CO_2}+p_{CO})/p_{Ar}=1.5/8.5$, $2/8$, $5/5$ における脱炭速度の計算値と実測値の比較を示す。図からわかるように、

$$\left. \begin{aligned} (p_{CO_2}+p_{CO})/p_{Ar} &= 1.5/8.5 \dots\dots\dots \\ p_{CO_2} &\leq 0.075 \quad ((p_{CO_2}+p_{CO})/p_{Ar} \leq 0.5) \\ (p_{CO_2}+p_{CO})/p_{Ar} &= 2/8 \dots\dots\dots \\ p_{CO_2} &\leq 0.05 \quad ((p_{CO_2}+p_{CO})/p_{Ar} \leq 0.25) \\ (p_{CO_2}+p_{CO})/p_{Ar} &= 5/5 \dots\dots\dots \\ p_{CO_2} &\leq 0.125 \quad ((p_{CO_2}+p_{CO})/p_{Ar} \leq 0.25) \end{aligned} \right\} \dots (9)$$

のガス組成の範囲では、実測値と計算値は一致している。したがつてこの場合の脱炭反応は(1)~(3)の同時反応による律速されると考えられる。

$p_{CO_2}/(p_{CO_2}+p_{CO})$ が(9)に示した範囲を越えると、(1)~(3)の同時反応モデルにより計算される脱炭速度は実測値よりも大きくなり、もはや(1)~(3)の反応律速では説明できない。この領域では脱炭反応の機構において液側の物質移動の役割がしだいに重要になってくるものと考えられる。

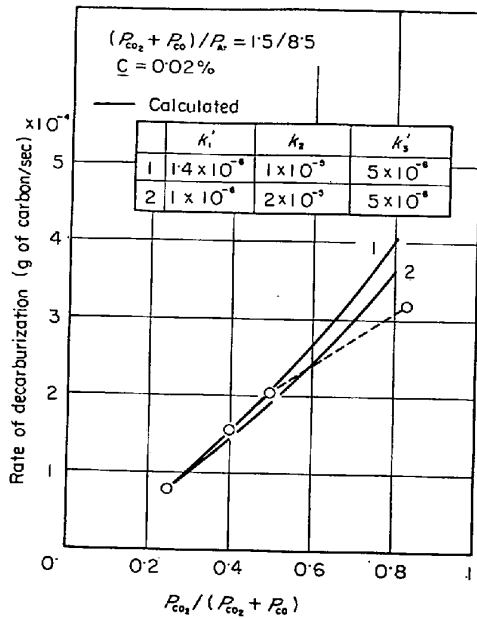


Fig. 19. Relation between the rate of decarburization and $p_{CO_2} / (p_{CO_2} + p_{CO})$.

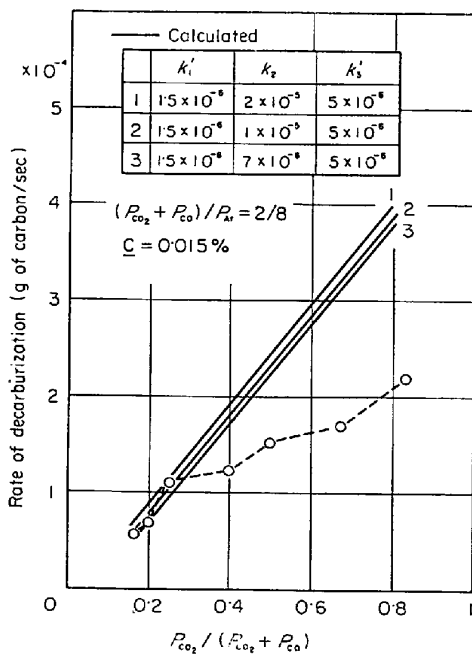


Fig. 20. Relation between the rate of decarburization and $p_{CO_2} / (p_{CO_2} + p_{CO})$.

4.3 C の物質移動律速

脱炭速度がガス流量、ガス組成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、これについてつぎの物質移動式により検討してみる。

$$-V \frac{dC_C}{dt} = A k_L (C_C - C_{Ci}) \dots\dots\dots (10)$$

- ここで A : ガス-溶鉄界面積 (cm²)
- V : 溶鉄容積 (cm³)
- k_L : C の物質移動係数 (cm/sec)

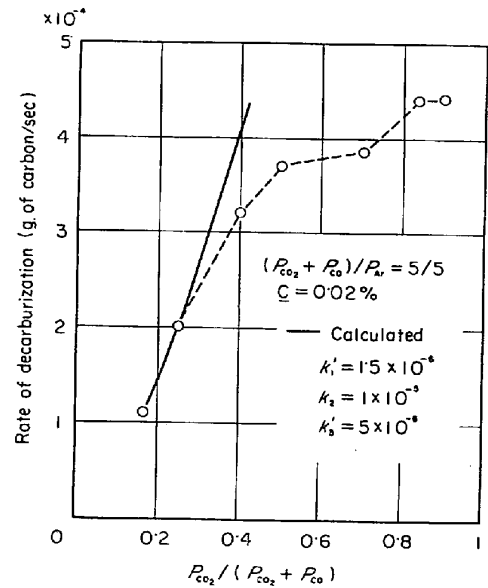


Fig. 21. Relation between the rate of decarburization and $p_{CO_2} / (p_{CO_2} + p_{CO})$.

ここで反応界面における濃度 C_{Ci} は、脱炭反応末期に生成する FeO の影響のため、実際には CO₂/CO と平衡するC濃度とは異なったものになる。このことを考慮して、(10)式の C_{Ci} には脱炭速度が零になるC濃度、すなわち脱炭終了時のC濃度を適用した。

(10)式によれば、物質移動係数 k_L は $-V \frac{dC_C}{dt} / A (C_C - C_{Ci})$ として表わされる。したがつてもし物質移動律速が成立すれば、 $-V \frac{dC_C}{dt} / A (C_C - C_{Ci})$ の値はガス組成に無関係な一定値をとり、その一定値が物質移動係数として表わされるはずである。

Fig. 22 は $-V \frac{dC_C}{dt} / A (C_C - C_{Ci})$ と p_{CO_2} の関係を示したものである。 $-V \frac{dC_C}{dt} / A (C_C - C_{Ci})$ の値は p_{CO_2} の増加とともに大きくなってゆくが、 $(p_{CO_2} + p_{CO}) / p_{Ar} =$

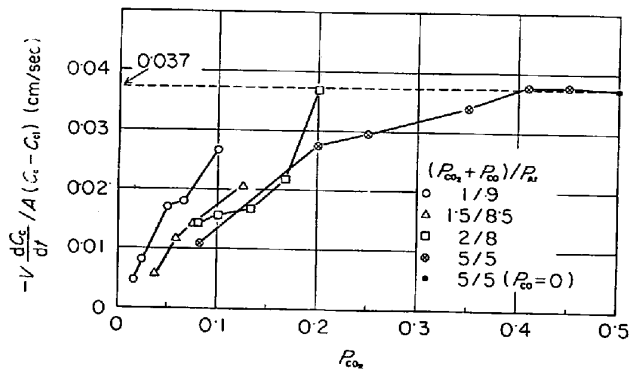


Fig. 22. Relation between $-V \frac{dC_C}{dt} / A (C_C - C_{Ci})$ and p_{CO_2} .

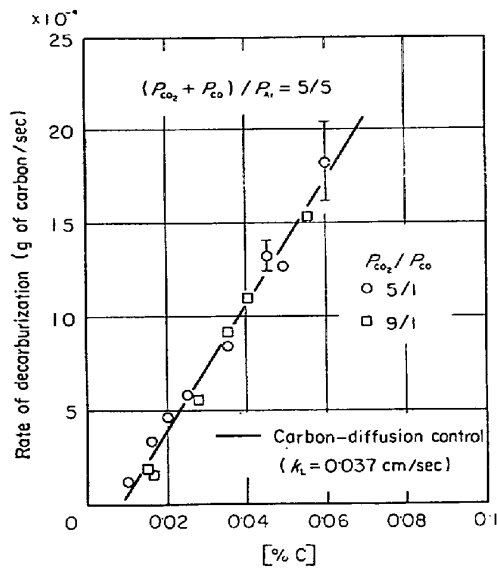


Fig. 23. Rate of decarburization plotted as a function of carbon concentration.

5/5 では $p_{CO_2} \geq 0.4$, $(p_{CO_2} + p_{CO})/p_{Ar} = 2/8$ では $p_{CO_2} = 0.2$ においてほぼ一定値 0.037 cm/sec となり, それ以上には大きくなることがわかる. したがって前述のことからこれらのガス組成においては C の物質移動律速が成立していると考えられ, 0.037 cm/sec がこの場合の物質移動係数 k_L である.

Fig. 23 は $(p_{CO_2} + p_{CO})/p_{Ar} = 5/5$ で $p_{CO_2}/p_{CO} = 5/1$ および $9/1$ の場合について, 脱炭速度と C 濃度の関係を示したものである. この2つのガス組成については, Fig. 9 から, 脱炭反応終了時の C 濃度はほぼひとしいと考えられたので, その濃度を C_{Ci} として (10) 式から計算した脱炭速度を実線で示した.

本研究で得られた k_L の値は, 同一の反応炉を用いて実験した $CO-CO_2$ による脱炭¹⁾および $Ar-CO_2$ による脱炭²⁾ で得られた物質移動係数 0.036 cm/sec とほぼ一致する. このように相異なる3種類の混合ガスによる脱炭反応で得られた物質移動係数が互いに一致することは, 律速段階として C の物質移動を結論する根拠をより強くするものである.

4.4 律速機構に関するまとめ

以上, $Ar-CO-CO_2$ 混合ガスによる脱炭反応の機構を考察し, 高炭素濃度領域では脱炭速度は一定で, 反応の律速段階はガス側物質移動であるが, 低炭素濃度領域では, ガス組成, C 濃度, ガス流量により律速機構が複雑に変化することがわかった.

低炭素濃度領域では, $Ar-CO-CO_2$ 流量が 1300 cc/min 以上であればガス側移動抵抗が除かれるが, この条

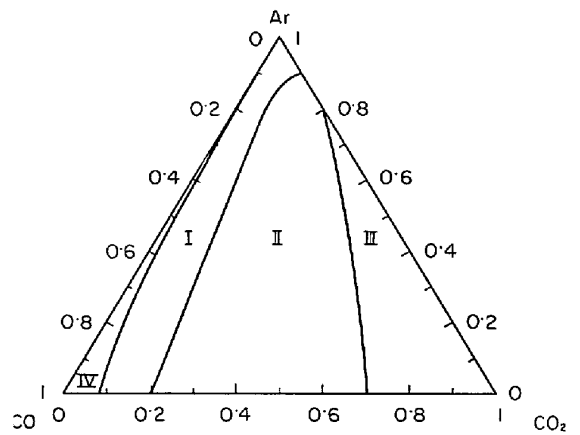


Fig. 24. Ternary diagram illustrating the rate-controlling step of the decarburization in $Ar-CO-CO_2$ atmospheres ($C = 0.02 \%$).

- I Chemical reaction control
- II Mixed control by chemical reaction and carbon diffusion
- III Carbon-diffusion control
- IV Range where decarburization does not occur

件下の $C = 0.02\%$ での脱炭反応の律速機構を $Ar-CO-CO_2$ 三元系ダイアグラム上に示すと, Fig. 24 のようになる. 図においては 4.2 で得られた化学反応律速の範囲を I で表わし, 4.3 で得られた C の物質移動律速の範囲を III で表わした. これから化学反応と C の物質移動の混合律速の領域は II で表わされ, かなり広いガス組成の範囲にわたって存在することがわかる. なおすでに報告した $CO-CO_2$ による脱炭反応¹⁾および $Ar-CO_2$ による脱炭反応²⁾の律速機構は下記のようにまとめられるが, Fig. 24 ではこの両者の脱炭反応機構も含めて表わしてある.

$CO-CO_2$ による脱炭反応

$p_{CO_2}/p_{CO} \leq 1/4$ 化学反応律速

$1/4 \leq p_{CO_2}/p_{CO} \leq 7/3$ 化学反応と C の物質移動の混合律速

$7/3 \leq p_{CO_2}/p_{CO}$ C の物質移動律速

$Ar-CO_2$ による脱炭反応

$p_{CO_2} \leq 0.1$ 化学反応律速

$0.1 \leq p_{CO_2} \leq 0.2$ 化学反応と C の物質移動の混合律速

$0.2 \leq p_{CO_2}$ C の物質移動律速

なおまた Fig. 24 では領域 IV が示されているが, これはこの領域のガス組成では酸化ポテンシャルが低く, $C = 0.02\%$ で脱炭反応が進行しないことを表わしている.

Fig. 24 において, $CO-CO_2$ および $Ar-CO_2$ の脱炭反応における化学反応律速および C の物質移動律速の領域は, 本研究の $Ar-CO-CO_2$ 脱炭における律速機構を

表わす各領域となめらかな線で結ばれることがわかる。

このことは、CO-CO₂ および Ar-CO₂ による脱炭の律速機構はいずれも Ar-CO-CO₂ による脱炭反応の機構から統一的に説明できることを示すものである。なおこの結果から CO₂ および CO 分圧を零に外挿した場合の純 Ar ガスによる脱炭反応 ($\underline{C} + \underline{O} \rightleftharpoons \underline{CO}$) の機構も推定できるが、これは図から化学反応律速と考えられた。

本研究において化学反応律速が成立する範囲で推定された反応(1)~(3)の速度定数はガス組成に依存しないとみなされ、つぎのようにまとめることができる。

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

$$k_2 = (0.7 \sim 3) \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec atm}$$

$$k_3' = (5 \sim 5.2) \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec atm}$$

これらの値は、CO-CO₂ 脱炭および Ar-CO₂ 脱炭で得られた速度定数と比較して同程度の値であり、速度定数の値として妥当なものと考えることができる。

さて Fig. 24 に示された脱炭反応の機構について考えると、Ar の分圧が高くなると、CO₂/CO に無関係に化学反応律速となること、また混合ガス中の CO が少なくなつて Ar-CO₂ の二元系に近づくと、CO₂ 分圧が低くても \underline{C} の物質移動が反応の律速段階になることが重要な点として注目される。

Ar 分圧が高い範囲で化学反応律速が支配的になることは、反応の主体が Ar 分圧の増加にともなつて CO₂ による脱炭から Ar による脱炭脱酸反応 ($\underline{C} + \underline{O} \rightleftharpoons \underline{CO}$) に移行することによると考えられる。また Ar-CO₂ 二元系に近づくと、CO₂ 分圧が低い場合でも \underline{C} の物質移動律速となることはつぎのように考えられる。すなわち混合ガス中の CO が少なくなると、反応(1)~(3)における逆反応速度が小さく、それだけ正味の脱炭速度が大きくなる。したがつて Ar-CO₂ 二元系に近づくと、低い p_{CO_2} で容易に \underline{C} の物質移動律速に移行することになる。一方 CO-CO₂ 二元系に近づくと、反応(1)~(3)における逆反応速度が大きくなるため、正味の脱炭速度が小さくなる。したがつて p_{CO_2} がある程度以上に大きくなると、 \underline{C} の物質移動律速とはならないと考えられる。

5. 結 論

Ar-CO-CO₂ 混合ガスによる溶鉄の脱炭反応の速度論的研究を 1600°C において行ない、つぎのような結果を得た。

(1) $\underline{C} > 0.02 \sim 0.05\%$ (ガス組成に依存する) においては、脱炭速度に対するガス流量の影響がみられ、反応の律速段階はガス側物質移動である。

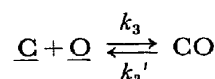
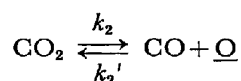
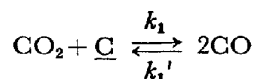
(2) $\underline{C} < 0.02 \sim 0.05\%$ (ガス組成に依存する) においては、ガス流量を 1300 cc/min 以上とすれば脱炭反応におけるガス側物質移動抵抗が除かれ、Fig. 24 に示すように、律速機構に関して 3 つの領域が生ずる。すなわち

領域 I …… 化学反応律速

領域 II …… 化学反応と \underline{C} の物質移動による混合律速

領域 III …… \underline{C} の物質移動律速

(3) 化学反応律速が成立する範囲で考慮すべき化学反応は、



の同時反応であり、速度定数の値はつぎのように推定された。

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

$$k_2 = (0.7 \sim 3) \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec atm}$$

$$k_3' = (5 \sim 5.2) \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec atm}$$

これらは CO-CO₂ 脱炭および Ar-CO₂ 脱炭で得られた値と同程度のものである。

(4) \underline{C} の物質移動律速が成立する範囲では、物質移動係数として 0.037 cm/sec が得られた。この値は CO-CO₂ 脱炭および Ar-CO₂ 脱炭で得られた物質移動係数の値と一致する。

(5) Ar-CO₂ 脱炭および CO-CO₂ 脱炭の律速機構は、本研究で明らかにされた Ar-CO-CO₂ による脱炭反応機構から統一的に説明できる。また Ar による溶鉄の脱炭脱酸反応 ($\underline{C} + \underline{O} \rightleftharpoons \underline{CO}$) は化学反応律速と推定された。

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および磯田誠氏に感謝する。

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) 野村, 森: 鉄と鋼, 58 (1972) 12, p. 1603
- 3) 野村, 森: 鉄と鋼, 57 (1971) 9, p. 1468
- 4) 山田, 藤井, 福井: 鉄と鋼, 57 (1971), S 414
- 5) 中村, 大野, 桑原, 鈴木: 鉄と鋼, 58 (1972), A 21
- 6) 小山, 川口, 岡村, 森谷: 鉄と鋼, 58 (1972), S 134
- 7) 横田, 深瀬, 渡辺, 峠: 鉄と鋼, 58 (1972), S 135
- 8) 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]