

## 論 文

UDC 669.046.55 : 669.046.564 : 661.939.3 : 541.127

## 溶鉄の C-O 反応速度\*

鈴木 鼎\*\*・森 一美\*\*・北川 融\*\*\*・柴山卓真\*\*\*\*

## Rate of Removal of Carbon and Oxygen from Liquid Iron

Kanae SUZUKI, Kazumi MORI,

Tohru KITAGAWA, and Takuma SHIBAYAMA

## Synopsis:

A model has been proposed to describe the rate controlling mechanism of CO removal from liquid iron and tested experimentally by blowing Ar gas onto the inductively stirred iron at 1580°C. The apparent rate constant  $k'$  [cm/%-sec] calculated from the equation  $-d[\%C]/dt = k'(A/V)[\%C][\%O]$  varies markedly with  $[\%C]/[\%O]$ . On the other hand, linear relationship is obtained between  $1/k'$  and  $[\%C]$  in the concentration range  $[\%C] > \sim 0.03$  and between  $1/k'$  and  $[\%O]$  in the concentration range  $[\%O] > \sim 0.06$ . It is shown that the reaction rate is controlled by mass transfer rate of carbon in the melt in the range of higher oxygen and lower carbon concentration or by mass transfer rate of oxygen in the range of higher carbon and lower oxygen concentration. The transition composition of melts between the two steps is expressed by  $C_C/C_O = k_O/k_C$ . The results are explained fairly well by the proposed reaction model.

## 1. 結 言

溶鉄の C-O 反応は、脱炭反応、減圧下における脱酸反応、凝固時のリミングアクションなどに関する製鋼におけるもつとも重要な基礎反応である。とくにこの反応の律速機構の解明については理論的、実際の重要性から従来多大の関心が払われてきた。従来行なわれた研究として、減圧下あるいは Ar 雰囲気下の CO 放出に関する PARLEE ら<sup>1)</sup>、KNÜPPEL ら<sup>2)</sup>、KING ら<sup>3)</sup>の研究、および最近行なわれた SCHENCK ら<sup>4)5)</sup>、天野ら<sup>6)</sup>の研究があるが、結果の速度論的解析に問題が残されており、一致した見解がまだ得られていない。

著者らは前に<sup>7)</sup> Ar 雰囲気中での C-O 反応実験を行ない、反応の driving force を C、O の濃度積とした反応律速の式と、るつぼ反応の式を仮定して実験結果を整理することを試みた。しかしその後の研究で、このような取扱いは C、O 濃度の広い範囲に適用できないことが明らかとなった。

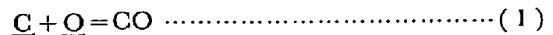
以上のような従来の研究が行なわれたことを背景とし

て、本研究ではまず溶鉄の C-O 反応のモデルを組立てこのモデルより総括反応速度式を導き、律速段階を検討した。つぎに C、O を含む溶鉄に Ar を吹きつけて、C + O = CO 反応による溶鉄の脱炭脱酸反応の実験を行ない、C-O 反応速度を求め、モデルと比較し反応の律速機構を明らかにした。

## 2. 反 応 モ デ ル

## 2.1 総括反応速度式の導入

溶鉄中の C、O がつぎの反応



により減少する場合について、1) 溶鉄側における C、O の物質移動、2) 界面反応、3) ガス側における物質移動の3段階の過程が定常的に進行するものとするれば、つぎの関係が得られる。

$$V_{CO} = -(V/A)(dC_C/dt) = -(V/A)(dC_O/dt) \\ = k_C(C_C - C_{Ci}) = k_O(C_O - C_{Oi}) \dots\dots\dots (2)$$

$$= k^0(C_{Ci} \cdot C_{Oi} - p_{COi}/m) \dots\dots\dots (3)$$

$$= (k_g/RT_f)(p_{COi} - p_{CO}) \dots\dots\dots (4)$$

\* 昭和 50 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 50 年 7 月 10 日受付 (Received July 10, 1975)

\*\* 名古屋大学工学部 工博 (Nagoya University, Furo-cho Chigusa-ku Nagoya 464)

\*\*\* 名古屋大学大学院 (現在: 日本鋼管(株)技術研究所)

\*\*\*\* 名古屋大学大学院 (現在: 川崎製鉄(株)水島製鉄所)

ただし,  $V_{CO}$ : CO ガス発生速度 [ mol/cm<sup>2</sup>·sec ]

$C_C, C_O$ : C, O 濃度 [ mol/cm<sup>3</sup> ]

$k_C, k_O, k_g$ : C, O およびガス側の物質移動係数 [ cm/sec ]

$k_r^0$ : (1) 反応の化学反応速度定数 [ cm<sup>4</sup>/mol·sec ]

$V$ : 溶鉄体積 [ cm<sup>3</sup> ]

$A$ : ガス-溶鉄界面積 [ cm<sup>2</sup> ]

$R$ : ガス定数 [ cm<sup>3</sup>·atm/mol·°K ]

$T_f$ : ガス側境膜温度 [ °K ]

$t$ : 時間 [ sec ]

$p_{CO}$ : CO ガス分圧 [ atm ]

$m = p_{CO}/C_{Ce} \cdot C_{Oe}$ : モル濃度で表わした (1) 反応の平衡定数 [ cm<sup>6</sup>·atm/mol<sup>2</sup> ]

ここで化学反応速度定数とガス側の物質移動係数は,

$$1/k_r = 1/k_r^0 + RT_f/mk_g \dots\dots\dots (5)$$

のようにまとめられ, (3), (4) 式は

$$V_{CO} = k_r(C_{Ci} \cdot C_{Oi} - C_{Ce} \cdot C_{Oe}) \dots\dots\dots (6)$$

となる. (2), (6) 式より界面濃度  $C_{Ci}, C_{Oi}$  を消去すれば総括反応速度式として次式を得る.

$$V_{CO} = \frac{k_C k_O}{2} \left( \frac{1}{k_r} + \frac{C_C}{k_O} + \frac{C_O}{k_C} \right) \left\{ 1 - \sqrt{1 - \frac{4(C_C C_O / k_C k_O)(1 - C_{Ce} C_{Oe} / C_C C_O)}{(1/k_r + C_C/k_O + C_O/k_C)^2}} \right\} \dots\dots\dots (7)$$

$p_{CO} \approx 0$  の場合には  $C_{Ce} C_{Oe} / C_C C_O \ll 1$  とおくことができ (7) 式は (8) 式となる. これは C, O を含む溶鉄に Ar を吹きつけて脱炭脱酸反応を進行させる場合に相当する.

$$V_{CO} = \frac{k_C k_O}{2} \left( \frac{1}{k_r} + \frac{C_C}{k_O} + \frac{C_C}{k_C} \right) \left\{ 1 - \sqrt{1 - \frac{4C_C C_O / k_C k_O}{(1/k_r + C_C/k_O + C_O/k_C)^2}} \right\} \dots\dots\dots (8)$$

(8) 式は (1) 反応で  $p_{CO} \approx 0$  の場合について, 液側, ガス側の物質移動および化学反応を含むもつとも一般的な総括反応速度式である. しかし実際には, それらの移動係数や速度定数の大きさ, および C, O 濃度いかにより反応の進行を支配する律速段階が単純なものになる. このような反応の律速段階や速度式が特殊な形をとる場合を以下検討する.

**2.2 律速段階の検討**

$p_{CO} \approx 0$  の場合の (8) 式は,  $(1/k_r + C_C/k_O + C_O/k_C)^2 \gg 4C_C C_O / k_C k_O$  の条件下で平方根の項を展開し, 第2項までで近似すれば,

$$V_{CO} = \frac{C_C C_O}{1/k_r + C_C/k_O + C_O/k_C} \dots\dots\dots (9)$$

と非常に簡単な形になる. そこで以下においては

A)  $(1/k_r + C_C/k_O + C_O/k_C)^2 \gg 4C_C C_O / k_C k_O$   
 B)  $(1/k_r + C_C/k_O + C_O/k_C)^2 \approx 4C_C C_O / k_C k_O$   
 の2つの場合に分けて条件によつて律速段階がどのよう  
 に変わってくるかを検討する.

A)  $(1/k_r + C_C/k_O + C_O/k_C)^2 \gg 4C_C C_O / k_C k_O$   
 ①  $1/k_r \gg C_C/k_O, 1/k_r \gg C_O/k_C$   
 $V_{CO} = k_r C_C C_O$  反応律速\*

この場合条件Aは  
 $(1/k_r + C_C/k_O + C_O/k_C)^2 \approx (1/k_r)^2 \gg C_C C_O / k_C k_O \approx 4C_C C_O / k_C k_O$   
 でわかるように自動的に満足されている. したがつて,  
 この場合の反応律速となるための条件は  $1/k_r \gg C_C/k_O,$   
 $1/k_r \gg C_O/k_C$  のみでよい.

②  $1/k_r \approx C_O/k_C, C_O/k_C \gg C_C/k_O$   
 $V_{CO} = \frac{C_C C_O}{1/k_r + C_O/k_C}$  反応と O 移動の混合律速  
 $(1/k_r + C_C/k_O + C_O/k_C)^2 \approx 4(C_O/k_C)^2 \gg 4C_C C_O / k_C k_O$

条件Aは自動的に満足されている.

③  $1/k_r \approx C_C/k_O, C_C/k_O \gg C_O/k_C$   
 $V_{CO} = \frac{C_C C_O}{1/k_r + C_C/k_O}$  反応と C 移動の混合律速

条件Aが満足されていることは ② の場合から明かである.

④  $C_C/k_O \gg C_O/k_C, C_C/k_O \gg 1/k_r$   
 $V_{CO} = k_O C_O$  O 移動律速

条件Aから  
 $(1/k_r + C_C/k_O + C_O/k_C)^2 \approx (C_C/k_O)^2 \gg 4C_C C_O / k_C k_O$   
 すなわち,  $C_C/k_O \gg 4C_O/k_C \dots\dots\dots (10)$

したがつて, この場合の O 移動律速が成立する条件は,  
 $C_C/k_O \gg 4C_O/k_C$  および  $C_C/k_O \gg 1/k_r$  である.

⑤  $C_O/k_C \gg C_C/k_O, C_O/k_C \gg 1/k_r$   
 $V_{CO} = k_C C_C$  C 移動律速

④の場合と同じように, 第3の条件として(11)が導びかれる.

$$C_O/k_C \gg 4C_C/k_O \dots\dots\dots (11)$$

したがつて条件は  $C_O/k_C \gg 4C_C/k_O$  および  $C_O/k_C \gg 1/k_r$  である.

⑥  $C_C/k_O \approx C_O/k_C \gg 1/k_r$   
 この場合速度式は C 移動と O 移動の混合律速の式になるが, 上記条件は

$$(1/k_r + C_C/k_O + C_O/k_C)^2 = (C_C/k_O + C_O/k_C)^2 = (C_C/k_O - C_O/k_C)^2 + 4C_C C_O / k_C k_O$$

\* この場合速度式は見掛上2次反応の形で表わされるので, 本研究ではこれを反応律速とよぶ. しかし実際には(5)式で示されるように  $k_r$  には化学反応速度定数とガス側の物質移動係数が含まれている.

でわかるように条件Aと矛盾している。したがって、条件AのもとではC移動とO移動の混合律速の場合は存在しない。

$$B) (1/k_r + C_c/k_o + C_o/k_c)^2 \approx 4C_c C_o / k_c k_o$$

A) の場合と同じように種々の条件が考えられるが、このうちつぎの各条件は明らかに条件Bと矛盾する。

- ①  $1/k_r \gg C_c/k_o, 1/k_r \gg C_o/k_c$
- ②  $1/k_r \approx C_o/k_c, C_o/k_c \gg C_c/k_o$
- ③  $1/k_r \approx C_c/k_o, C_c/k_o \gg C_o/k_c$
- ④  $C_c/k_o \gg C_o/k_c, C_c/k_o \gg 1/k_r$
- ⑤  $C_o/k_c \gg C_c/k_o, C_o/k_c \gg 1/k_r$

すなわち、条件Bのもとでは①～⑤の条件の場合は存在しないことがわかる。

$$\textcircled{6} C_c/k_o + C_o/k_c \gg 1/k_r$$

この場合条件Bは

$$\begin{aligned} (1/k_r + C_c/k_o + C_o/k_c)^2 &\approx (C_c/k_o + C_o/k_c)^2 \\ &= (C_c/k_o - C_o/k_c)^2 + 4C_c C_o / k_c k_o \\ &\approx 4C_c C_o / k_c k_o \end{aligned}$$

のようになり、これから

$$C_c/k_o = C_o/k_c$$

が導かれる。

このように、条件Bのもとで考えられるのは⑥の場合のみであるが、この場合の律速段階および速度式は条件Aにおける④および⑤と一緒にして以下のようにまとめることができる。

これらはいずれも  $1/k_r$  が非常に小さく、メタル側移動律速になる場合であるが、この場合の速度式は一般式(8)からつぎのようになる。

$$\begin{aligned} V_{CO} &= \frac{k_c k_o}{2} \left( \frac{C_c}{k_o} + \frac{C_o}{k_c} \right) \\ &\left\{ 1 - \sqrt{1 - \frac{4C_c C_o / k_c k_o}{(C_c/k_o + C_o/k_c)^2}} \right\} \\ &= \frac{k_c k_o}{2} \left\{ \left( \frac{C_c}{k_o} + \frac{C_o}{k_c} \right) - \left| \frac{C_c}{k_o} - \frac{C_o}{k_c} \right| \right\} \end{aligned} \dots\dots\dots (12)$$

(12)式は  $C_c/k_o$  と  $C_o/k_c$  の大小関係によりつぎのようになる。

$$\begin{aligned} C_o/k_c > C_c/k_o & \quad V_{CO} = k_c C_c & \text{C移動律速} \\ C_c/k_o > C_o/k_c & \quad V_{CO} = k_o C_o & \text{O移動律速} \end{aligned}$$

すなわち、C移動律速あるいはO移動律速は  $C_c/k_o + C_o/k_c \gg 1/k_r$  の条件のほか、 $C_c/k_o$  と  $C_o/k_c$  の大小関係だけによつてきまることが示された。前出の条件Aの④、⑤および条件Bの⑥はすべて  $C_c/k_o + C_o/k_c \gg 1/k_r$ 、 $C_o/k_c > C_c/k_o$  あるいは  $C_c/k_o + C_o/k_c \gg 1/k_r$ 、 $C_c/k_o > C_o/k_c$  のいずれかの場合に含まれてしまうこと

Table 1. Rate controlling mechanism. ( $P_{CO} \approx 0$ )

Rate determining step	Condition	Rate equation
Reaction control*	$1/k_r \gg C_c/k_o, 1/k_r \gg C_o/k_c$	$k_r C_c C_o$
Mixed control (reaction and oxygen diffusion)	$1/k_r \approx C_c/k_o \gg C_o/k_c$	$\frac{C_c C_o}{1/k_r + C_c/k_o}$
Mixed control (reaction and carbon diffusion)	$1/k_r \approx C_o/k_c \gg C_c/k_o$	$\frac{C_c C_o}{1/k_r + C_o/k_c}$
Oxygen diffusion control	$C_c/k_o + C_o/k_c \gg 1/k_r, C_c/k_o > C_o/k_c$	$k_o C_o$
Carbon diffusion control	$C_c/k_o + C_o/k_c \gg 1/k_r, C_o/k_c > C_c/k_o$	$k_c C_c$

\* The term "reaction control" is defined here to mean that the rate is controlled by chemical reaction and/or gaseous diffusion.

がわかる。条件Bの⑥は  $C_c/k_o + C_o/k_c \gg 1/k_r$  で一見C移動とO移動の混合律速のように思われるが、実際は  $C_c/k_o = C_o/k_c$  を境にして、C移動律速、O移動律速のいずれかになるわけである。

以上の考察から、 $p_{CO} \approx 0$  において(1)式で示される反応の律速段階はTable 1のように分けて考えられる。これよりつぎのことが結論できる。

- 1) C, O濃度が極端に低い場合を除いて、律速段階はC移動律速とO移動律速に分けられる。
- 2) その境界は  $[\%O] = (M_o/M_c)(k_c/k_o)[\%C]$  で示される。
- 3) C移動とO移動の混合律速になることはない。
- 4) C, O濃度が極端に低いところでは、反応律速の可能性はある。

以下の実験においてはC, Oを含む溶鉄にArを吹きつけ、 $p_{CO} \approx 0$  におけるC, Oの経時変化を求め、上述のモデルと比較しつつ反応の律速機構について検討を行なった。

### 3. 実験装置および方法

装置は反応炉およびガス精製装置よりなる。Fig. 1に反応炉の概略を示した。不透明石英製反応管の内側に内径40mm、高さ100mmのマグネシア製試料溶解用つぼと、それをうけるアルミナ保護つぼをセットした。試料の溶解には15kW、20kCの高周波誘導炉を用いた。実験に使用したガスのうち、CO<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub>はボンベからとり、またCOは濃硫酸にギ酸を滴下させて発生したもので、いずれも十分精製した後、毛管流量計をへて反応炉に導びいた。溶鉄表面へのガスの吹きつけには内径10mmのアルミナ製ランスを用いた。

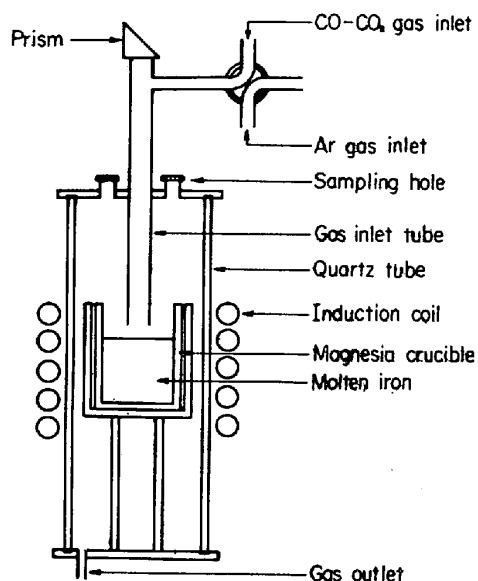


Fig. 1. Reaction furnace.

電解鉄 400 g を溶解用つばに装入し、Ar 雰囲気中で溶解する。所定温度に到達後、C 濃度が高い実験の場合には、Ar-H<sub>2</sub> 混合ガスで脱酸し、所定の初期 C 濃度に相当する黒鉛を添加する。その後、所定の分圧比を有する CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスに切換え、約 3hr 流して溶鉄と CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスを平衡させて所定の初期 C、O 濃度を与える。また O 濃度が高い実験の場合には所定の温度に到達後、直ちに CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスに切換え約 3 hr 流して溶鉄と平衡させる。

平衡到達後、ランス-溶鉄間距離を 10 mm とし、Ar ガスに切換え、脱炭脱酸反応を進行させる。所定時間ごとに試料を採取し、水中急冷した。試料は研磨後 C、O 分析に供した。C、O の定量はクーロン滴定法により行なつた。測温は純鉄の凝固点で補正した光高温計により行なつた。実験は主に 1580°C で行ない、一部温度の影響を見るため 1550~1677°C でも行なつた。

#### 4. 実験結果および考察

##### 4.1 C、O 濃度の経時変化

本反応系は 2.1 で述べたように 3 つの過程にわたって行なわれるが、このうちガス側の物質移動の抵抗はできるだけ小さくなるような条件下で実験することが、結果の解釈をする上で好都合である。

そこで 1580°C において、初期 C、O 濃度を 0.09% C、0.02% O 程度にし、Ar 流量を 700, 1300, 1500 cc/min と変化させた実験を行なつた。その結果 700 cc/min の場合は 1300, 1500 cc/min に比較し脱炭脱酸速度は明らかに遅いが、1300 と 1500 cc/min ではほとんど差異はみとめられず、見掛上ガス流量の影響がないこ

とがわかつた。以後本研究では、このガス流量の影響のない 1500 cc/min の流量で実験を行なつた。

つぎに温度を 1580°C と一定にし、初期濃度を 0.01~0.1% C、0.01~0.09% O の範囲で大幅に変化させた実験を行なつた。結果の一例を Fig. 2~5 に示す。Fig. 2, 3 には C 濃度が高く、O 濃度が低い場合の C、O の経時変化を、Fig. 4, 5 には O 濃度が高く、C 濃度が低い場合の C、O の経時変化を示した。初期の脱炭脱酸速度に注目すれば、反応速度は、初期 C 濃度の低下（初期 O 濃度の増加）とともに次第に増加するが、初期 C 濃度がさらに低下（初期 O 濃度がさらに増加）すると再び減少することがわかる。しかしながら反応進行中の C、O 濃度

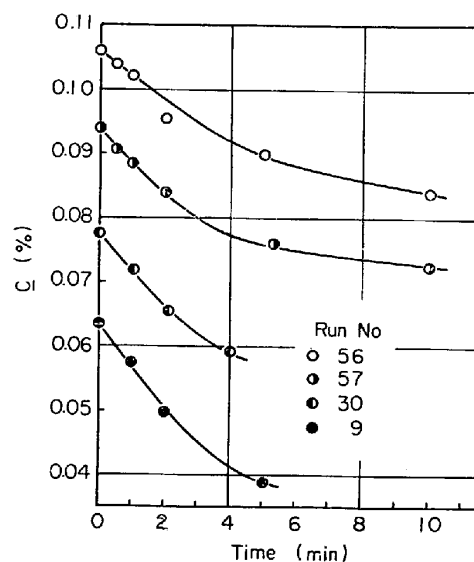


Fig. 2. Change of carbon concentration with time at 1580°C.

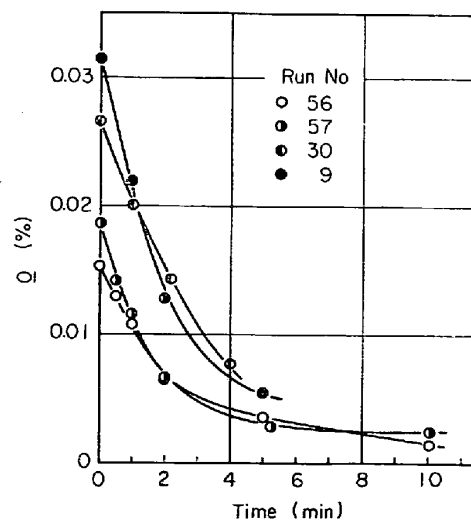


Fig. 3. Change of oxygen concentration with time at 1580°C.

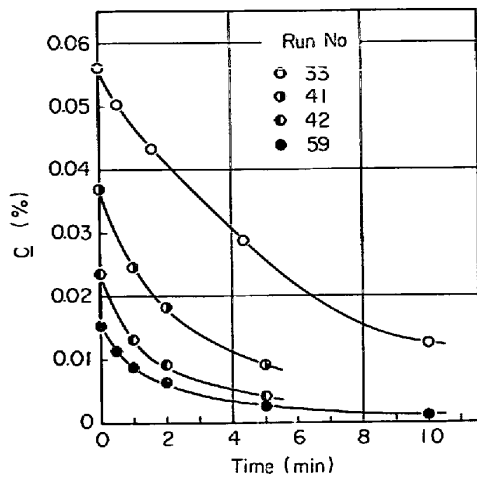


Fig. 4. Change of carbon concentration with time at 1580°C.

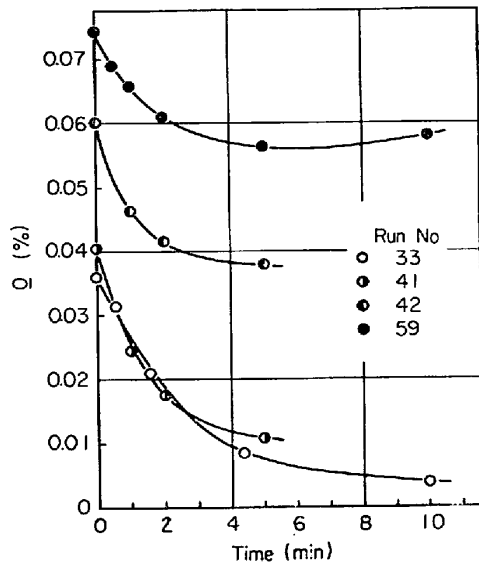


Fig. 5. Change of oxygen concentration with time at 1580°C.

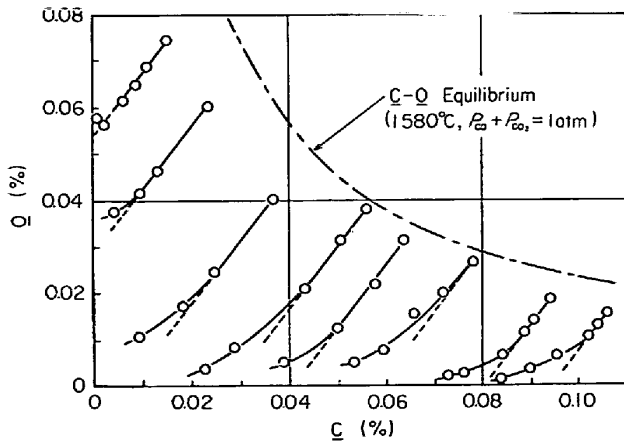


Fig. 6. Relation between oxygen and carbon concentrations during the process of CO removal from liquid iron.

の経時変化には、たとえば Fig. 5 の RUN 59 でわかるように、るつぼ反応の影響が時間とともに大きく現われてくることが推定される。

Fig. 6 は反応進行中の  $C$ 、 $O$  の関係を示したものである。図において、破線は  $C$ 、 $O$  が等モル関係を保ちながら変化するとした場合を示している。反応初期においては、 $C$ 、 $O$  はこの等モル関係を保ちながら変化しており (1) 式で示される等モル表面反応のみが生じていることがわかる。一方、反応の進行とともに溶鉄とるつぼとの間のいわゆる、るつぼ反応によるこの等モル関係からのずれがおこっている。このように反応の進行とともにるつぼ反応の影響が表われるのはつぎのように考えられる。すなわち、反応初期においては  $C$ 、 $O$  濃度が高いため、等モル表面反応速度がるつぼ反応速度に比較し十分大きく、るつぼ反応は等モル表面反応に比較し無視できる。しかしながら反応の進行とともに  $C$ 、 $O$  濃度が低下すると、等モル表面反応速度が次第に低下し、逆に  $O$  濃度低下による  $MgO$  からの  $O$  の供給が大となつて、るつぼ反応の速度が相対的に大きく表われるようになる。以後本研究では、等モル反応の範囲において解析を行なつた。

4.2 律速段階の検討

Table 1 より、反応の driving force を  $C_c \cdot C_o$  とした場合の見掛けの速度定数が  $C_c$ 、 $C_o$  に依存せず一定の場合には反応律速、見掛けの速度定数の逆数と  $C_c$  あるいは  $C_o$  が直線関係を示す場合には反応と  $O$  移動あるいは反応と  $C$  移動の混合律速となることが予想され、さらにこの直線が原点を通る場合には  $O$  移動あるいは  $C$  移動律速となることが予想される。

そこで本研究では Table 1 に示した “reaction control” の速度式について濃度を % になおした次の式を用い見掛けの速度定数  $k^*$  [cm/%·sec] を求め、これと [%C] および [%O] との関係調べた。

$$-d[\%C]/dt = -(d[\%O]/dt) (M_c/M_o) = k^* (A/V) [\%C][\%O] \dots\dots\dots (13)$$

いま濃度として [%C]/[%O] をとり  $k'$  とこの [%C]/[%O] の関係を示したのが Fig. 7 である。図において、 $k'$  は [%C]/[%O] = 0.4~0.7 付近で極大を示し、[%C]/[%O] の増加および減少により大きく変化している。この現象は反応律速 (化学反応とガス側の物質移動律速) では説明困難である。

つぎに  $1/k'$  と [%C] の関係を Fig. 8 に示した。約 0.03% $C$  以上で両者は原点を通る直線関係を示してお

\* 実際には、反応初期における脱炭と脱酸の2つの速度から求められる  $k'$  の値の平均をとった。

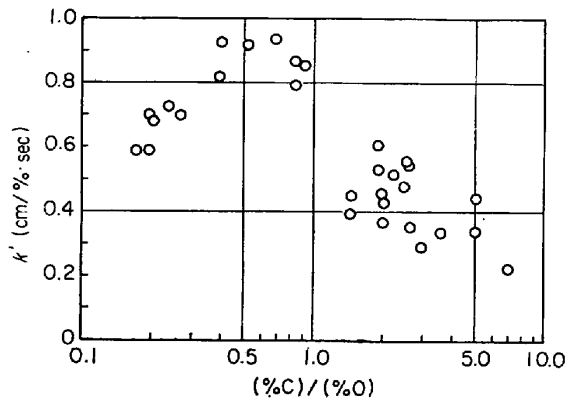


Fig. 7. Relation between  $k'$  and  $[\%C]/[\%O]$ .

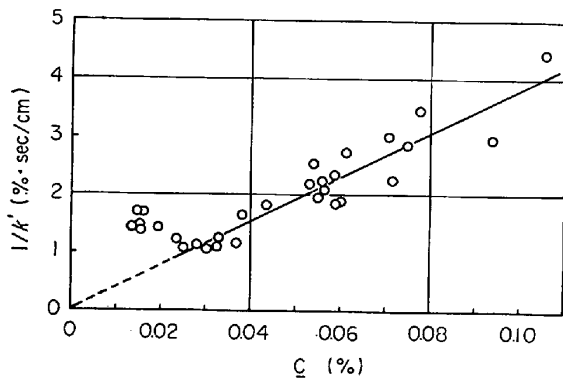


Fig. 8. Relation between  $1/k'$  and carbon concentration.

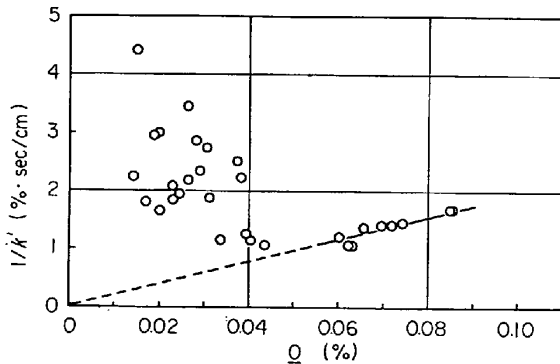


Fig. 9. Relation between  $1/k'$  and oxygen concentration.

り、前述のことからこの濃度範囲ではOの物質移動律速であることが明らかとなった。また Fig. 9 には  $1/k'$  と  $[\%O]$  の関係を示した。この場合も約 0.06%O 以上で両者は原点を通るよい直線関係を示しており、この濃度範囲ではCの物質移動律速であることが明らかとなった。このように  $1/k'$  と  $[\%C]$  あるいは  $[\%O]$  の関係が原点を通る直線関係を示すことは、本実験の濃度範囲では  $1/k_r$  が  $C_c/k_o$  あるいは  $C_o/k_c$  に比較し十分小

さいこと、すなわち反応抵抗やガス側の物質移動抵抗が溶鉄中のCあるいはOの物質移動抵抗に比較し無視できることを意味している。

さてO移動律速あるいはC移動律速の場合、速度式は本実験条件において

$$-d[\%O]/dt = k_o(A/V)[\%O]$$

あるいは、

$$-d[\%C]/dt = k_c(A/V)[\%C]$$

になる。これを(13)式と比較し、 $k_o = (M_o/M_c)k'[\%C]$ 、 $k_c = k'[\%O]$  なる関係が得られる。この関係を用いて、 $[\%C] > \sim 0.03$  の範囲において計算した  $k_o$  はOの物質移動係数に相当することになり、個々の実験点からの平均値として  $k_o = 0.035 \pm 0.005$  [cm/sec] が得られた。また  $[\%O] > \sim 0.06$  の範囲において計算した  $k_c$  はCの物質移動係数に相当することになり、その値として  $k_c = 0.051 \pm 0.004$  [cm/sec] が得られた。さらに反応モデルによれば、C移動律速とO移動律速の境界は  $C_c/C_o = k_o/k_c$  で与えられることが予想されているので、本実験で得られた物質移動係数よりこの値を計算すると  $C_c/C_o = 0.69 \pm 0.11$  となる。

Fig. 10 は、反応モデルと実験結果を比較するために、 $k'$  より得られたすべての  $k_o$ 、 $k_c$  の値と  $C_c/C_o = 1.33$   $[\%C]/[\%O]$  の関係を示したものである。図において、実線は本実験で得られたOおよびCの物質移動係数を示し、一点鎖線は物質移動係数の比として計算されたC移動律速とO移動律速の境界となる濃度比  $C_c/C_o$  を示した。

Fig. 10 において、1) 本実験の濃度範囲では、ある値のC、O濃度比を境にして  $k_c$  が一定値を示すC移動律速と  $k_o$  が一定値を示すO移動律速の領域に明確に分か

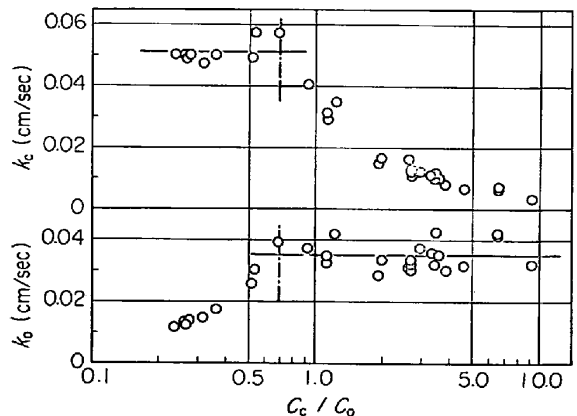


Fig. 10. Plots of  $k_o$  and  $k_c$  vs.  $C_c/C_o$ .  $C_o, C_c$ : Concentration of carbon and oxygen in iron [mol/cm<sup>3</sup>].

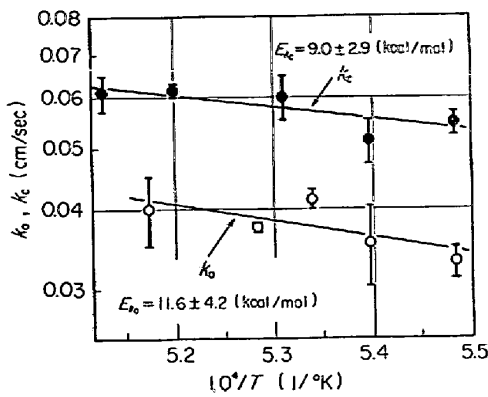


Fig. 11. Effect of temperature on the mass transfer coefficient of oxygen and carbon in liquid iron.

れること、2) その境界の濃度比  $C_C/C_O$  は実際に物質移動係数の比  $k_O/k_C$  に一致すること、さらに 3)  $\underline{C}$  移動と  $\underline{O}$  移動の混合律速の範囲は存在しないことが明らかになった。これらはいずれも反応モデルからの予想とよく一致している。

4.3 温度の影響

$\underline{C}$  移動律速と  $\underline{O}$  移動律速の範囲において温度を変化させ、物質移動係数の温度依存性を調べた。その結果から、反応初期の等モル関係を保っている範囲において、 $\underline{O}$ 、 $\underline{C}$  の物質移動係数  $k_O$ 、 $k_C$  を求め  $1/T$  に対し図示すると Fig. 11 の丸印となる。図には同時に測定値のばらつきを示した。  $k_O$  および  $k_C$  と  $1/T$  の間に直線関係が成立するものとして次式

$$k_O = 0.850 \exp(-11600/RT)$$

$$k_C = 0.636 \exp(-9000/RT)$$

が得られ、物質移動の活性化エネルギーとして  $E_{k_O} = 11.6 \pm 4.2$ 、 $E_{k_C} = 9.0 \pm 2.9$  [kcal/mol] が求められた。これらの値は物質移動係数の温度依存性としては妥当な値と思われる。浸透説によれば物質移動係数と拡散係数の間には次式が成立する。

$$k_C/k_O = (D_C/D_O)^{1/2}$$

拡散係数  $D_C$ 、 $D_O$  については文献値<sup>8)</sup>を用い  $1580^\circ\text{C}$  における値を求めると  $(D_C/D_O)^{1/2} = 1.7_0$  となる。一方本実験より  $k_C/k_O = 1.44 \pm 0.24$  なる値が得られ、両者はかなり近い値であることがわかる。

また活性化エネルギーを比較すれば、

$$E_{k_O} = 11.6 \pm 4.2, 1/2E_{D_O} = 9.8 \text{ [kcal/mol]}$$

$$E_{k_C} = 9.0 \pm 2.9, 1/2E_{D_C} = 5.7 \text{ [kcal/mol]}$$

となり、本実験で得られた物質移動の活性化エネルギーは、拡散の活性化エネルギーの  $1/2$  に近いことがわかる。このように物質移動の活性化エネルギーも、浸透説

からの予想に近い値が得られたが、実際には溶鉄の流動速度の変化の影響があり、また実験値のばらつきもあるので、現状では物質移動機構についての詳細な定量的検討は困難である。

4.4 総合的考察

本研究では Ar 吹きつけによる溶鉄の脱炭脱酸反応の実験と反応モデルとを比較しつつ、 $p_{CO} \approx 0$  の場合の律速段階を明らかにすることができた。このように反応モデルを組立て、これを実験結果と比較して反応の律速機構を明らかにしたのは本研究が初めてである。

従来行なわれた PARLEE ら<sup>1)</sup>、KNÜPPEL ら<sup>2)</sup>、および KING ら<sup>3)</sup>の研究をみると、PARLEE ら、KNÜPPEL らは溶鉄中の  $\underline{O}$  移動律速を仮定し、物質移動係数を求めているが、得られた値は  $\underline{C}$ 、 $\underline{O}$  濃度により大きく変化している。また KING らは  $0.2\% \underline{C}$  以上では  $\underline{O}$  移動律速、それ以下の  $\underline{C}$  濃度では界面反応律速であると述べている。しかしながら KING らの行なつた反応律速の場合の解析法には疑問があり、反応律速の仮定が妥当であるとはいえない。

これら従来の研究においては、雰囲気圧力変化より反応速度を測定しており、 $p_{CO} \approx 0$  の場合に相当する。この場合の  $\underline{C}$ - $\underline{O}$  反応の速度を表わす一般式は (7) 式であるが、本研究により  $\underline{C}$ 、 $\underline{O}$  濃度が極端に低い場合を除いて、 $1/k_r$  は  $C_O/k_O$  や  $C_O/k_C$  に比較し無視できることが明らかになったので (7) 式は

$$V_{CO} = \frac{k_O k_C}{2} \left( \frac{C_C}{k_O} + \frac{C_O}{k_C} \right) \left\{ 1 - \sqrt{1 - \frac{4(C_C C_O / k_O k_C) (1 - C_{Ce} C_{Oe} / C_C C_O)}{(C_C / k_O + C_O / k_C)^2}} \right\} \dots (14)$$

のようになる。この式はさらに

$$(C_C / k_O + C_O / k_C)^2 \gg 4(C_C C_O / k_O k_C) (1 - C_{Ce} C_{Oe} / C_C C_O) \dots (15)$$

の場合

$$V_{CO} = \frac{C_C C_O - C_{Ce} C_{Oe}}{C_C / k_O + C_O / k_C} \dots (16)$$

と非常に簡単な形になる。(14)、(16) 式のいずれの場合においても、 $p_{CO} \approx 0$  の場合には、一般に  $\underline{C}$  移動と  $\underline{O}$  移動の両方を考慮しなければならないことがわかる。

これらの点を考慮すると前述した PARLEE ら、KNÜPPEL らの結果を説明することができる。すなわち、PARLEE ら、KNÜPPEL らの求めた物質移動係数は実際には  $\underline{O}$  単独のものではなく、 $\underline{C}$  移動の影響も含まれているため  $\underline{C}$ 、 $\underline{O}$  濃度により変化していると考えられる。事実 SCHENCK ら<sup>4)</sup>は本研究と同じように各過程の抵抗を考慮

した(16)式を導入し、この式を用いて実験結果を整理し、さらに KNÜPPEL らの結果もよく説明している。しかしながら SCHENCK らの行なつた(16)式の導入は厳密なものではない。本研究によれば(16)式が成立するのは(15)式の条件の場合のみで、この条件が満たされなければ、一般式(14)を用いなければならない。

さて著者らは先に<sup>9)</sup>本実験と同じ Ar 吹きつけ法により溶鉄の脱窒反応速度の研究を行ない、脱窒反応が界面反応により律速されることを明らかにした。一方本研究の Ar 吹きつけによる溶鉄の脱炭脱酸反応の場合には、 $\underline{C}$ あるいは $\underline{O}$ の物質移動律速であることが明らかにされた。この2つの反応の律速段階の相異は、化学反応速度定数の大きさの相異によるものであると考えられる。すなわち、本研究の(1)反応の化学反応速度定数は、脱窒反応速度定数よりかなり大きいと考えられる。そのため脱窒反応は反応律速であつても、脱炭脱酸反応は物質移動律速となる。しかしながら脱炭脱酸反応の場合でも、 $\underline{C}$ 、 $\underline{O}$ 濃度が極端に低下すると、次第に化学反応(化学反応とガス側の物質移動)の影響が現われることが予想されるが、その場合の具体的な $\underline{C}$ 、 $\underline{O}$ 濃度については本研究では明らかにすることはできなかった。

## 5. 結 言

溶鉄の  $\underline{C}$ - $\underline{O}$  反応について、反応モデルより総括反応速度式を導びき、律速段階を検討した。つぎに  $\underline{C}$ 、 $\underline{O}$  を含む溶鉄に Ar ガスを吹きつけて脱炭脱酸反応を進行させる実験を行ない、反応モデルと比較しつぎの結果を得た。

1)  $\underline{C}$ 濃度が高く、 $\underline{O}$ 濃度が低い場合には $\underline{O}$ 移動律速に、逆に $\underline{O}$ 濃度が高く、 $\underline{C}$ 濃度が低い場合には $\underline{C}$ 移動律速となる。

2) その境界の $\underline{C}$ 、 $\underline{O}$ のモル濃度比は $\underline{O}$ 、 $\underline{C}$ の物質移動係数の比に等しい。

3)  $\underline{C}$ 移動と $\underline{O}$ 移動の混合律速になる濃度領域は存在しない。

4) これらの実験結果は反応モデルからの予想とよく一致した。

5)  $\underline{C}$ 、 $\underline{O}$ 濃度が極端に低い場合には反応律速(化学反応とガス側の物質移動)の可能性のあることがモデルから予想される。

6)  $\underline{C}$ 移動および $\underline{O}$ 移動律速の範囲において、1550°~1677°Cの温度範囲の実験から、物質移動の活性化エネルギーとして  $E_{k_c}=9.0\pm 2.9$ 、 $E_{k_o}=11.6\pm 4.2$ [kcal/mol]を得た。

## 文 献

- 1) N. A. PARLEE, S. R. SEAGLE, and R. SCHUH-MANN: Trans. AIME, (1958), p. 132
- 2) H. KNÜPPEL and F. ÖETERS: Arch. Eisenhüttenw., 23(1962), p. 736
- 3) T. B. KING, R. A. KARASEV, and P. DASTUR: Heterogeneous Kinetics at Elevated Temperature, ed. by G. R. Belton and W. L. Worrel (1970), p. 409 [Plenum Press]
- 4) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and R. THIELMANN: Arch. Eisenhüttenw., 42(1971), p. 79
- 5) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and R. THIELMANN: ibid, 44(1973), p. 27
- 6) 天野和男, 伊藤公允, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 59 (1973), S 409
- 7) 鈴木 鼎, 森 一美, 北川 融: 鉄と鋼, 60 (1974), S 55
- 8) 日本鉄鋼協会: 溶鉄溶滓の物性値便覧, (1972), p. 87, 91
- 9) 鈴木 鼎, 森 一美, 伊藤洋平: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 877