

減圧下における低炭素濃度溶鉄の脱炭速度

論 文

原島 和海*・溝口 庄三*²・梶岡 博幸*

Kinetics of Decarburization of Low Carbon Liquid Iron under Reduced Pressures

Kazuumi HARASHIMA, Shozo MIZOGUCHI and Hiroyuki KAJIOKA

Synopsis:

The kinetics of decarburization of liquid iron by blowing Ar-CO-CO₂ gas mixtures under reduced pressure have been studied using a vacuum induction furnace containing 12 kg metal at 1 600°C.

The results obtained are as follows:

1) In low carbon concentration range, the behavior of decarburization reaction was divided into three types.

(a) In the range of carbon content higher than about 200 ppm, the rate of decarburization was described as the zeroth order reaction with respect to [C]. "Region-0".

It was concluded that the rate-determining step was decomposition of CO₂ chemisorped at liquid iron surface. Then, the apparent rate constant of the reaction was equal to 2.5×10^{-3} [mol/cm² · s] = 0.43 [cm · %/s · atm].

(b) In the range of carbon content between 10 ppm and 200 ppm, the rate of decarburization was described as the first order reaction with respect to [C]. "Region-I".

As the rate constant decreased with increase in [S] content, it was concluded that the rate of decarburization was controlled by mass transfer of carbon in diffusion boundary layer in the metal and the chemical reaction of CO gas formation at the metal surface.

(c) In the case of carbon content less than 10 ppm, the rate of decarburization was less than that in "Region-I". "Region-II".

2) In each region, the adsorption coefficients of sulfur at 1 600°C were given as follows,

"Range-0": $\alpha_s = 65$, "Range-I": $\alpha_s = 50 \sim 63$

Key words: secondary steelmaking; low carbon iron melt; gas/metal reaction; kinetics of decarburization of iron melt; adsorption coefficient; reduced pressure; oxygen; sulfur; carbon.

1. 緒 言

薄板鋼板の加工性向上と時効防止のために、鋼板に含まれる炭素濃度は極力低減する必要がある。最近では[C]が20 ppm以下であることが要求されており、RH、DHなどの二次精錬脱ガス処理工程における溶鋼の脱炭限界向上対策が検討されつつある。

これまでに、炭素濃度がおおよそ0.1%以下の低炭素濃度領域の脱炭反応の律速過程については諸説があり、大別すると、①[C]の物質移動律速^{1)~8)}、②ガス側の物質移動律速⁹⁾、③ガス側の物質移動と化学反応との混合律速¹⁰⁾、の三つに分類される。さらに、CO₂分圧とガス吹付け流量によつて律速過程を区分した報告¹¹⁾も

ある。ガス-メタル間反応の律速過程は実験条件によつて大きく異なる可能性があることを前報¹²⁾で言及した。したがつて、[C]濃度によつて異なる脱炭速度が、何によつて律速された時の値であるのかを明確にすることは、脱炭処理の効率化を進める上で重要である。

ただし、これまでの報告は溶鉄の炭素濃度が比較的高濃度の領域での研究結果であり、炭素濃度が0.01%以下の、極低炭素濃度領域の脱炭反応についての検討は非常に少ない¹¹⁾¹³⁾。また、この領域での界面活性元素である[S]の阻害作用を記述した報告も少なく、不明な点が多い。そこで、[C]が0.06~0.001%の範囲における、減圧下でのCO/CO₂-Arガス吹付けによる脱炭速度と脱炭速度におよぼす[S]の影響について検討し

昭和62年4月14日受付 (Received Apr. 14, 1987)

* 新日本製鉄(株)製鋼研究センター 工博 (Steelmaking Technology Lab., Nippon Steel Corp., 1 Kimitsu Kimitsu 299-11)

*² 新日本製鉄(株)製鋼研究センター 日吉研究分室 Ph. D. (Steelmaking Technology Lab. stationed at Hi-yoshi, Nippon Steel Corp.)

た。

2. 実験装置および実験方法

実験には鉄溶解量が 12 kg の真空誘導溶解炉を用いた。実験装置の概要を Fig. 1 に示す。本実験炉は、脱窒実験¹²⁾に用いたものと全く同じ溶解炉である。したがって、ここではその詳細な説明は省略する。

実験は以下の手順で実施した。すなわち、マグネシアるつぼ内に装入した市販の極低硫黄電解鉄 ($[S] < 5$ ppm) を真空下で溶解し、 1600°C に保持する。その後、所定量の黒鉛を添加して溶鉄を脱炭する。続いて、溶鉄に黒鉛と硫黄を添加して初期の $[C]$ と $[S]$ 濃度を調整する。次いで、タンク内の全圧力 P_t が 10 mmHg になるまで、吹付けガスと同じ組成の CO/CO_2 -Ar 混合ガスを真空タンク内に導入する。その後、直ちに石英管で溶鉄を採取し、その時点を実験開始時間とした。実験中はランスから CO/CO_2 -Ar 混合ガスを 20 (l/min) の割合で溶鉄表面に吹き付けて、ガス相の物質移動抵抗を極力小さくするようにした。吹付けガス中の CO/CO_2 混合ガス流量は 5 (l/min) である。吹付けガスの酸素ポテンシャルは CO と CO_2 ガスの混合割合を変更することによって調整した。 P_t は 10 mmHg になるように制御したが、9~12 mmHg の範囲で変動した。なお、 P_t はダイヤフラム型の真空計で測定した。溶鉄温度は Pt-Rh 6% -Pt-Rh 30% 熱電対を溶鉄に浸漬して測定し、 1600°C 一定に保持した。50 ppm 以下の炭素の分析は

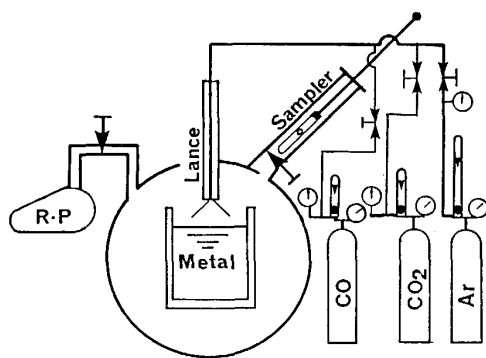


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Experimental conditions.

Metal: 12 kg, 1600°C
Total gas flow rate: 20 l/min
CO/CO_2 flow rate: 5 l/min
Ar flow rate: 15 l/min
Total pressure: 10~12 mmHg
Nozzle: 7.5 mm ϕ , Lance height: ≈ 150 mm
Crucible: MgO , 120 mm ϕ \times 250 mm

燃焼赤外線吸収法 (高感度型: 装置最小読み取り感度 0.01 ppm) によつた。実験条件をまとめて Table 1 に示す。

3. 実験結果

本実験条件の範囲においては、溶鉄内部および溶鉄とるつぼ壁の接触部からガス気泡の発生は観測されず、脱炭反応の進行によつて溶鉄表面が物理的に乱されることはなかつた。以下、極低硫黄溶鉄と硫黄含有溶鉄に分けて脱炭挙動を説明する。

3.1 極低硫黄溶鉄の脱炭挙動

まず、極低硫黄溶鉄 ($[S] < 5$ ppm) に CO/CO_2 -Ar 混合ガスを吹き付けた時の $[C]$ の経時変化を Fig. 2 に示す。 $[C]$ がおよそ 200 ppm までの領域では、 $[C]$ の経時変化が時間 t に対して直線で示され、この領域では CO/CO_2 比が小さくなると見掛けの脱炭速度が大きくなる。しかし、 $[C]$ がおよそ 200 ppm 以下の領域では脱炭速度が極端に小さくなり、脱炭反応の律速過程の変化を示唆している。そこで、 $[C]$ の経時変化のうちの代表例を片対数グラフを用いて整理した結果を Fig. 3 に示す。 $[C]$ が約 10~200 ppm の範囲では、 $\ln[C]$ は t に対して直線で近似できる。さらに、 $[C]$ が 10 ppm 以下の濃度範囲では見掛けの脱炭速度がさらに小さくなる傾向がみられる。すなわち、見掛け上、脱炭挙動は大きく区分して、0 領域、I 領域および II 領域の三つの領域に区分できる。

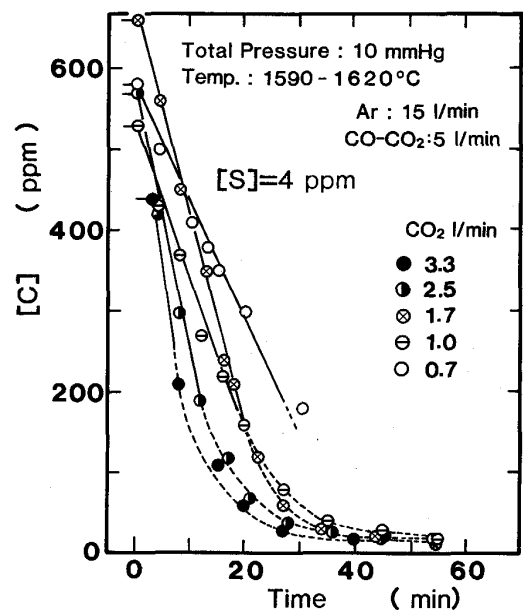


Fig. 2. Influence of CO_2 blowing rate on change in $[C]$ during CO/CO_2 -Ar gas mixture blowing under reduced pressures.

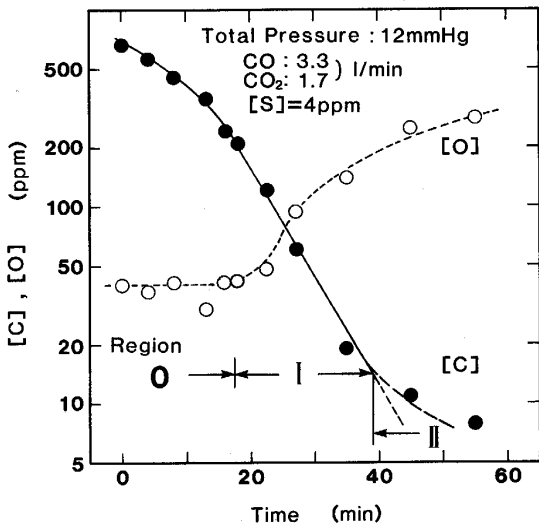


Fig. 3. Change in [C] and [O] in iron melt containing 4 ppm [S].

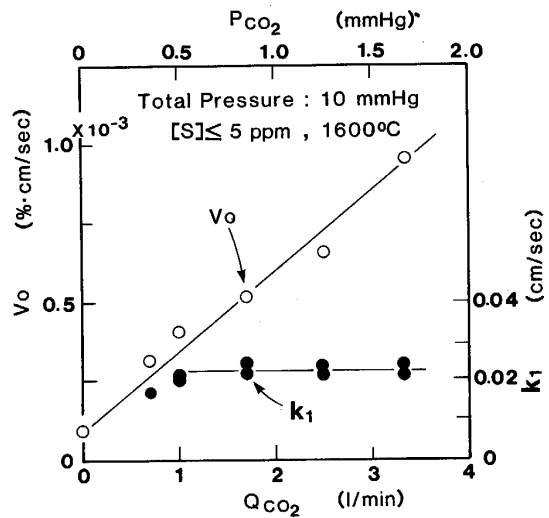


Fig. 4. Relation between Q_{CO_2} or P_{CO_2} and V_0 , and k_1 .

0領域は Fig. 2 において, [C] の経時変化が直線で示される領域であり, 脱炭速度は [C] によらない, いわゆるゼロ次の反応速度式(1)式で近似される.

$$-d[C]/dt = (A/V) \cdot V_0 \dots\dots\dots (1)$$

A: 気液界面積 $138[\text{cm}^2]^{12}$, V: 溶鉄体積 $1714[\text{cm}^3]$

V_0 : ゼロ次の見掛けの反応速度定数 $[\% \cdot \text{cm}/\text{s}]$

Fig. 2 で示した実験の V_0 と CO_2 供給速度 Q_{CO_2} (l/min) との関係を図 4 に示す. さらに, Ar だけを吹き付けた時に測定した V_0 もプロットした. 吹き付けガス組成から計算される CO_2 分圧 P_{CO_2} も併記した. V_0 は Q_{CO_2} あるいは P_{CO_2} の増加と共に大きくなり, 酸化性ガスの供給律速のようにも見られる. ただし, この時の [O] は, いずれの実験においても 30~40 ppm の範囲であった.

I領域は, Fig. 3 において $\ln[C]$ が t に対して直線で近似される領域であり, 脱炭速度は [C] についての一次反応速度式(2)式で記述される.

$$-d[C]/dt = (A/V) \cdot k_1 \cdot [C] \dots\dots\dots (2)$$

k_1 : I領域の見掛けの脱炭速度定数 $[\text{cm}/\text{s}]$

k_1 と Q_{CO_2} との関係を図 4 に示す. Q_{CO_2} が 0.7 (l/min) の時に, k_1 が若干小さな値になったが, Q_{CO_2} が 1.0(l/min) 以上では, k_1 は $0.022[\text{cm}/\text{s}]$ とほぼ一定値を示す. ただし, I領域においては [O] がおよそ 40 ppm から 100 ppm に増加していた.

II領域は [C] が約 10 ppm 以下の領域であり, 見掛けの脱炭速度が I領域の脱炭速度よりも若干小さい傾向があった. しかし, 分析点の数が少ないことと, 分析精度上の問題もあり, 定量的な議論と解析はできないので, 以後の考察からは除くことにする.

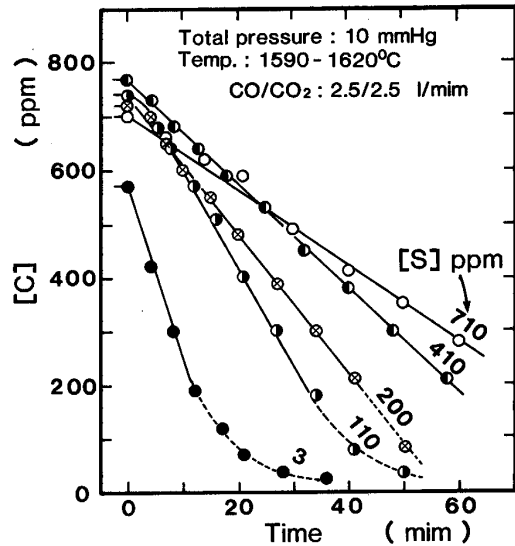


Fig. 5. Influence of [S] content in iron melt on change in [C] during CO/CO_2 -Ar gas mixture blowing under reduced pressures.

3.2 脱炭挙動におよぼす [S] の影響

次に, $Q_{CO_2}=2.5(\text{l}/\text{min})$ と, $CO/CO_2=1$ を一定とし, [S] 濃度を変化させて脱炭実験を実施した. この時の [C] の経時変化を図 5 に示す. [C] がおよそ 200 ppm 以上の領域の脱炭速度は(1)式で示される. しかし, その勾配は Q_{CO_2} と CO/CO_2 が一定であるにもかかわらず, [S] の増加と共に小さくなる. この場合も [C] がおよそ 200 ppm 以下では脱炭速度が極端に小さくなり, 脱炭反応の律速過程の変化が予測される. ただし, 0領域における [O] はいずれの場合も 30~40 ppm の範囲であった.

[S] 濃度を変更した実験の V_0 と [S] との関係を図 6 に○印で示した. V_0 は [S] の増加と共に著し

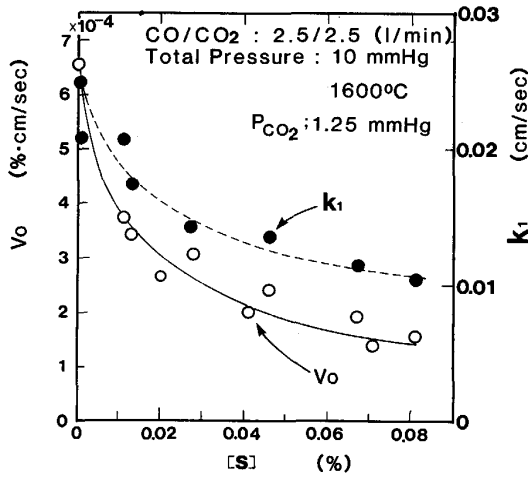


Fig. 6. Relation between [S] and V_0 , and k_1 .

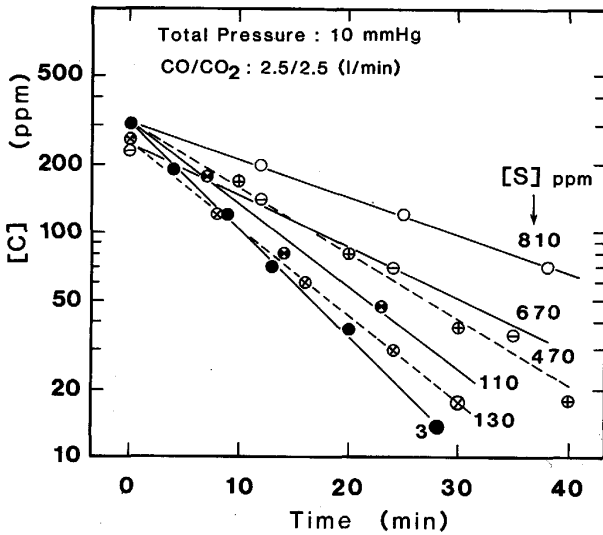


Fig. 7. Change in [C] in iron melt of "Region-I".

く減少する。

[C] が 200 ppm 以下の領域の [C] の経時変化を片対数グラフで整理した結果を Fig. 7 に示す。ln[C] と t は直線で近似され、脱炭速度式は(2)式で記述される。ただし、[O] は約 40 ppm から 100 ppm 程度に増加していた。Fig. 7 の直線の勾配から計算される k_1 と [S] との関係を図. 6 に ● 印で併記した。 k_1 は [S] の増加と共に、 V_0 よりも緩やかではあるが減少する。

4. 考 察

ここでは、二重境界層モデルを適用し、本実験条件下における脱炭反応の律速過程を考察すると共に、表面活性元素である [S] の脱炭速度に対する阻害作用をもとに [S] の吸着平衡定数を求める。

4.1 0 領域の脱炭機構の検討

不活性ガスと CO/CO₂ の混合ガスを用いて脱炭を行

った場合、ガス側境界層における CO₂ ガスの物質移動が律速する時には脱炭速度は次式で示される¹⁰⁾¹⁴⁾。

$$-dn_c/dt = A \cdot (P_t \cdot D_m / \delta_c) \cdot \ln \{(P_t + P_{CO_2}) / (P_t + P_{CO_2}^*)\} [\text{mol/s}] \dots\dots\dots (3)$$

D_m : モル拡散定数 [mol/cm²·s·atm]

δ_c : ガス側境界層の厚さ [cm]

P_t : 全圧力 [atm], n_c : 炭素のモル数 [mol]

P_{CO_2} : ガス本体の CO₂ 分圧 [atm]

$P_{CO_2}^*$: 溶鉄表面の [C] と平衡する CO₂ 分圧 [atm]

ここで、全圧力が 1 気圧で $P_{CO_2}^*$ が無視できる場合には、(3)式は(4)式のような単純な式で示される。

$$-dn_c/dt = A \cdot (D_m / \delta_c) \cdot P_{CO_2} \dots\dots\dots (4)$$

一方、本実験条件において、[C] が 200 ppm 以上の濃度範囲では $P_{CO_2}^*$ の値は 7.4×10^{-7} atm 以下¹⁵⁾ であり、 $P_t = 1.3 \times 10^{-2}$ atm に対して十分小さく、無視できる。したがって、脱炭速度は(5)式で示される。

$$-dn_c/dt = A \cdot (P_t \cdot D_m / \delta_c) \cdot \ln \{(P_t + P_{CO_2}) / (P_t)\} = A \cdot k_g \cdot P_t \cdot \ln \{(P_t + P_{CO_2}) / (P_t)\} \dots\dots (5)$$

k_g : ガス側境界層の物質移動係数 [mol/cm²·s·atm]

さらに、 $dn_c/dt = (\rho \cdot V / 100 \cdot M_C) \cdot (d[C] / dt)$ であるから、(5)式は(6)式のように変形できる。

$$-d[C] / dt = (A / V) \cdot (100 \cdot M_C / \rho) \cdot k_g \cdot P_t \cdot \ln \{(P_t + P_{CO_2}) / (P_t)\} = (A / V) \cdot V_0 \dots\dots\dots (6)$$

したがって、0 領域の脱炭速度定数は(7)式で示される。

$$V_0 = K \cdot k_g \cdot \ln \{(P_t + P_{CO_2}) / (P_t)\} \dots\dots\dots (7)$$

ただし、 $K = (100 \cdot M_C / \rho) \cdot P_t$ であり定数である。

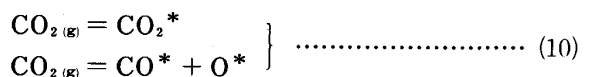
すなわち、1 気圧下あるいは減圧下の実験でも、脱炭反応がガス側境界層の物質移動律速の場合には、測定される脱炭速度はゼロ次の反応速度式に従う。一方、SAIN と BELTON¹⁶⁾ は 1 気圧下の CO-CO₂ ガス吹付けによる脱炭速度を測定し、脱炭速度と化学反応速度定数が(8)式と(9)式で記述されることを示している。

$$dn_c/dt = -A \cdot k_f \cdot P_{CO_2} \dots\dots\dots (8)$$

$$\ln(k_f) = -11700/T - 0.48 \dots\dots\dots (9)$$

k_f : 界面化学反応速度定数 [mol/cm²·s·atm]

(8)式は、ガス側の物質移動律速の(4)式と同じ形である。しかし、吹付けガスの流体力学的検討に基づき、ガス側の物質移動係数は十分に大きいと結論して、 k_f を界面化学反応速度定数であるととした。ただし、この時の律速過程は次式で示される CO_{2(g)} の溶鉄表面における分解吸着反応であると推定している。



ただし、 i^* は成分 i の溶鉄表面への吸着を表す。

既に、Fig. 4 に示したように、 V_0 は P_{CO_2} にほぼ比

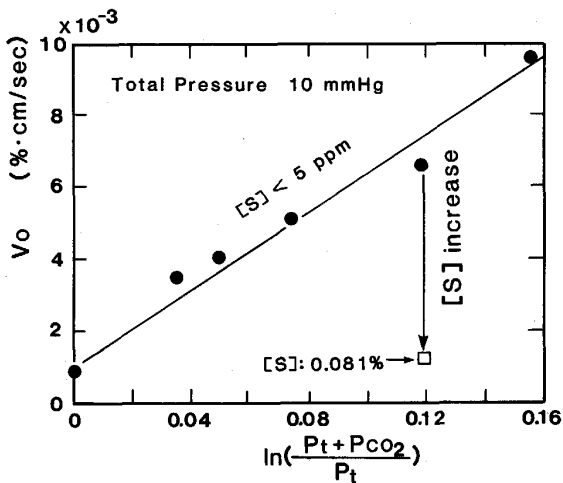


Fig. 8. Relation between V_0 and $\ln\{(P_t + P_{CO_2})/P_t\}$.

例して大きくなり、(8)式の関係は満足している。したがって、本実験条件下では界面化学反応律速と考えることもできる。そこで、次に V_0 を(7)式の関係で整理して比較してみる。

Fig. 8 に V_0 と $\ln\{(P_t + P_{CO_2})/(P_t)\}$ との関係を示す。この場合にも、 V_0 と $\ln\{(P_t + P_{CO_2})/(P_t)\}$ とは直線関係にあり、ガス側の物質移動律速であるともいえる。従つて、0 領域の脱炭反応が化学反応律速であるのか、ガス側の物質移動律速であるのかを区別することはできない。ここで両者を区別するための有力な手掛かりは V_0 の $[S]$ 依存性である。Fig. 8 に $[S]$ 濃度を変更した時の V_0 を□印で併記した。 $\ln\{(P_t + P_{CO_2})/(P_t)\}$ が一定であるにもかかわらず、 V_0 は $[S]$ の増加と共に減少する。従つて、0 領域の脱炭反応がガス側境界層の CO_2 の物質移動によつて律速されていると考えるには無理がある。もちろん、ガス側境界層の物質移動抵抗が全く関与していないと断定することはできないが、これまでの検討結果と以下に挙げる理由から、本実験条件の範囲では、Fig. 4 と Fig. 6 に示した V_0 の値は CO/CO_2 -Ar 混合ガス吹付けによる脱炭反応の見掛けの界面化学反応速度定数であると近似する。この律速過程は SAIN と BELTON¹⁶⁾ が提出した(10)式で示される反応であると考えた。

1) 森山ら¹⁰⁾ は、脱炭速度が $[C]$ 濃度に依存しない領域での化学反応抵抗の割合とるつば径との関係を、ガス吹付け流量をパラメーターとして示している。その結果によれば、本実験に用いたるつばの半径は 6 cm であり、ガス吹付け流量が 20(l/min) であることから、化学反応抵抗の割合は 80% 程度と推定される。

2) 野村と森⁶⁾、後藤ら¹⁷⁾ はガス側境界層の物質移動

律速の場合、脱炭速度におよぼす $[S]$ の阻害効果は非常に小さいことを示している。

従つて、 V_0 と P_{CO_2} の関係が(11)式が表されることから、Fig. 4 の直線の勾配をもとに硫黄濃度が無視できる場合の、見掛けの化学反応速度定数 k_f' が求まる。ただし、 k_f' の値は $[O]$ が約 40 ppm の時の値である。

$$V_0 = k_f' \cdot P_{CO_2} + C \dots\dots\dots (11)$$

$$k_f' = 0.431[\text{cm}\cdot\%/s\cdot\text{atm}] = 0.0025[\text{mol}/\text{cm}^2\cdot s\cdot\text{atm}]$$

ここで、 C は Ar ガス単独吹付けによる脱炭速度であり、

① Ar ガス中の酸化性不純物との反応 (H_2O : 約 50 ppm, 酸素: 約 20 ppm),

② 鈴木ら¹³⁾ が指摘している、溶鉄-るつば間の反応、によつてもたらされるものと考えられる。

(9)式から計算される 1600°C での k_f の値は、0.0012[mol/cm²·s·atm] である。CRAMB と BELTON¹⁸⁾ は ¹⁴CO₂-CO を用いた同位元素交換反応速度の研究をもとに、溶鉄表面における CO₂ の分解吸着速度を測定して、SAIN と BELTON¹⁵⁾ が示した k_f の値とほぼ同じ値を報告している。しかし、本実験での k_f' の測定値は彼らが示した値よりも約 2 倍程度大きい。この差が何に起因しているのかは現在のところ明確ではないが、本実験条件下での k_g がより大きかつたことによると考えることもできる。

次に、 k_f' におよぼす $[S]$ の影響について検討し、硫黄の吸着平衡定数を求めてみる。

本実験条件下では気泡の発生は認められなかつたことから、脱炭反応は溶鉄の表面で進行したと考えられる。硫黄は強い表面活性元素であり溶鉄表面に吸着することが知られている。したがつて、(10)式で示される反応は溶鉄表面のうち、硫黄で吸着されていない反応サイトで進行すると考えられる。この時、 $[O]$ も吸着成分であることを考慮すると、溶鉄表面の空いている吸着サイトは次式で示される。

$$1 - \sum \theta_i = 1/(1 + x_o \cdot a_o + x_s \cdot a_s) \dots\dots\dots (12)$$

x_o, x_s : $[O]$ および $[S]$ の吸着平衡定数

a_o, a_s : $[O]$ および $[S]$ の活量

θ_i : 溶鉄中の成分 i の表面吸着率

本実験条件では $a_o = [\%O]$, $a_s = [\%S]$ と置ける。したがつて、脱炭速度は次式で示される。

$$-d[C]/dt = (A/V) \cdot k_f' \cdot [1/(1 + x_o \cdot [\%O] + x_s \cdot [\%S]) \cdot P_{CO_2} \dots\dots\dots (13)$$

k_f' : $[\%O] = 0, [\%S] = 0$ における仮想的な脱炭速度定数 [cm·%/s·atm]

そこで、まず、 $P_{CO_2} = 1.25$ mmHg での $[S]$ と $[O]$ に依存しない仮想的な脱炭速度定数 V_0' の値を求める。

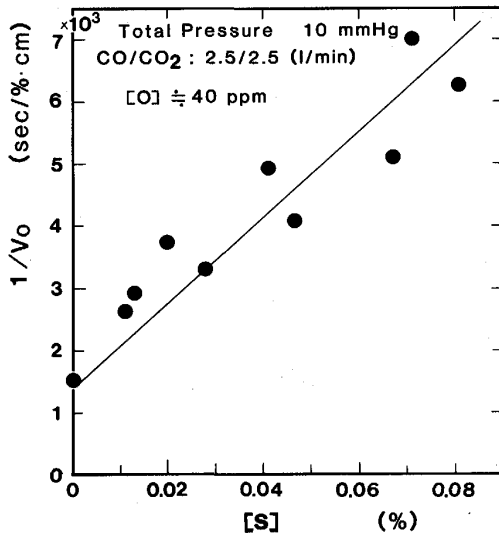


Fig. 9. Relation between $1/V_0$ and $[S]$.

$[S]$ を含まない溶鉄の脱炭速度定数 V_0 は(14)式で記述できる。

$$V_0 = V_0' \cdot 1 / (1 + x_0 \cdot [\%O]) [\text{cm} \cdot \% / \text{s}] \quad \dots\dots (14)$$

$$V_0' = k_r \cdot P_{\text{CO}_2}$$

$P_{\text{CO}_2} = 1.25 \text{ mmHg}$ の時の V_0 の値を Fig. 4 から読み取る。その値は $V_0 = 7.0 \times 10^{-4} [\text{cm} \cdot \% / \text{s}]$ である。本実験においては $[O]$ が約 40 ppm であった。一方、脱窒実験の結果¹²⁾ から、 $x_0 = 161$ の値を得た。そこで、 $x_0 = 161$, $[O] = 40 \text{ ppm}$ の値を用い、 $x_S \cdot [\%S] \ll x_0 \cdot [\%O]$ とすると、 V_0' の値は $9.8 \times 10^{-4} [\text{cm} \cdot \% / \text{s}]$ と計算される。したがって、 $[S]$ を含有する溶鉄の脱炭速度定数は(15)式で示される。

$$V_0 = 9.8 \times 10^{-4} 1 / (1 + x_S \cdot [\%S] + x_0 \cdot [\%O]) \quad \dots (15)$$

両辺の逆数を取ると、(16)式が得られる。

$$1/V_0 = 1020 \cdot (1 + x_S \cdot [\%S] + x_0 \cdot [\%O]) \quad \dots\dots (16)$$

Fig. 9 に $1/V_0$ と $[S]$ との関係を示した。ここで、 $x_0 = 161$, $[O] = 40 \text{ ppm}$ の値を(16)式に代入し、Fig. 9 の直線の勾配と切片から x_S の平均的な値を求めると、 x_S は以下の値となる。

$$x_S = 65 \quad \dots\dots (17)$$

すなわち、脱窒実験¹²⁾ から求めた x_S の値は 63.4 であり、0 領域の脱炭速度から求めた値とよく一致する。

以上、Ar と CO/CO₂ の混合ガスを用いた 0 領域の脱炭反応は、溶鉄表面における酸素と硫黄の未吸着サイトでの、CO₂ の分解吸着反応が律速していると仮定すると実験結果をよく説明することができる。

4.2 I 領域の脱炭機構の検討

$[C]$ がおよそ 10 ppm から 200 ppm の濃度範囲における脱炭速度は $[C]$ についての一次反応速度式で近似できる。この I 領域においても、 k_1 は $[S]$ の影響を受

けることが明らかになった。さらに、I 領域においては $[O]$ 濃度が増加しており、 $[O]$ の拡散律速あるいは溶鉄表面での CO₂ の分解吸着反応律速とは考えにくい。したがって、ここでは、I 領域の脱炭反応が溶鉄表面における CO 生成による化学反応と、 $[C]$ の物質移動との混合律速によって進行するものと仮定し、その依存程度を定量化する。

脱炭反応の各過程の依存度合いを定量化するためには、 $[O]$ と $[S]$ によらない $[C]$ の物質移動係数 $k_1^{[C]}$ を知る必要がある。そこでまず、本実験炉における $k_1^{[C]}$ の値を推定する。

脱窒実験¹²⁾ において、溶鉄側境界層の窒素原子の物質移動係数 $k_1^{[N]}$ として $0.05 [\text{cm}/\text{s}]$ の値を採用した。溶鉄側の速度境界層の厚み δ_V は反応の種類が異なっても攪拌力が一定ならば一定値と考えてもよい[†]。本実験では 1600°C に保持した時の高周波印加電力は脱窒実験の時とほぼ同じとみなせた。したがって、 δ_V の値は脱窒実験での値と同じであると考えてもよいであろう。これらの前提から、 $k_1^{[C]}$ を計算によって推定する。計算にあたり、物性値として以下に示す値を用いる¹⁹⁾²⁰⁾。

$$[N] \text{ の拡散定数: } D_{N-Fe} = 9.0 \times 10^{-5} [\text{cm}^2/\text{s}]$$

$$[C] \text{ の拡散定数: } D_{C-Fe} = 8.5 \times 10^{-5} [\text{cm}^2/\text{s}]$$

$$D_{C-Fe} = 3.0 \times 10^{-4} [\text{cm}^2/\text{s}]$$

D_{C-Fe} の値については、測定者によつてかなりのひらきがあるので、比較のために上記の二つの値を選定した。ここで、各記号は次のように記す。

δ_c^i : 溶鉄中の i 原子の濃度境界層の厚み [cm]

δ_V : 溶鉄側の速度境界層の厚み [cm]

$\nu_{Fe} = \mu/\rho$: 溶鉄の動粘性係数 [cm²/s]

境界層の物質移動方程式から、 δ_c^i と δ_V との間には次に示す関係が導かれている²¹⁾。

$$\delta_c^i / \delta_V = Sc^{-1/3} \quad \dots\dots (18)$$

ただし、 Sc (Schmidt 数) = ν_{Fe} / D_{i-Fe}

したがって、 $k_1^{[C]}$ は以下の値となる。

$$k_1^{[C]} = 0.115, 0.048 [\text{cm}/\text{s}] \quad \dots\dots (19)$$

ここで、Fig. 6 に示した k_1 を化学反応と $[C]$ の物質移動の混合律速によつてもたらされた総括反応速度定数とする。すなわち、I 領域の脱炭反応は次式にしたがつて進行していると考えられる。



このとき、脱炭速度式は以下のように示される。

† ただし、ここでは Marangoni 効果による物質移動は無視した。上記効果の影響度合いについては今後の検討課題である。

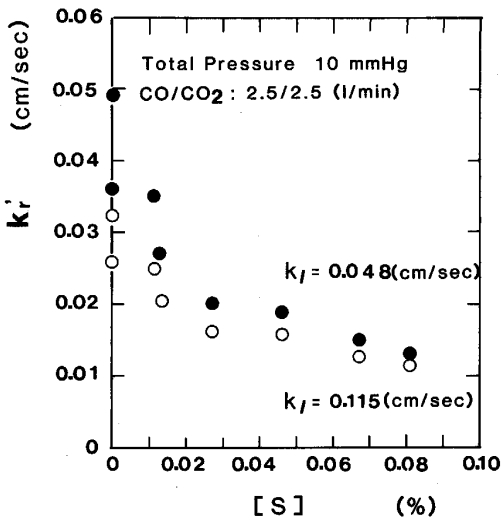


Fig. 10. Relation between k_r' and $[S]$.

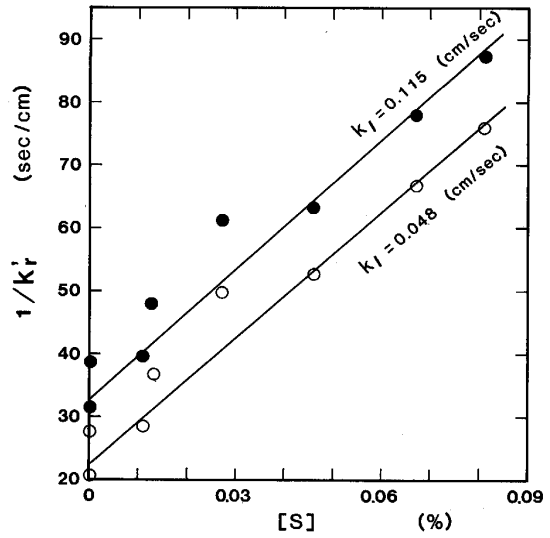


Fig. 11. Relation between $1/k_r'$ and $[S]$.

$$-d[C]/dt = (A/V) \cdot k_1^{[C]} \cdot ([C] - [C]_i) \quad \text{物質移動の速度式} \quad (21)$$

$$= (A/V) \cdot k_r \cdot ([C]_i \cdot [O]_i - P_{CO}/K_{20}) \quad \text{化学反応の速度式} \quad (22)$$

$[C]_i, [O]_i$: 溶鉄界面の $[C]$ と $[O]$ 濃度 [%]

P_{CO} : 雰囲気中の CO 分圧 [atm]

$K_{20} = P_{CO}/[C]_e \cdot [O]_e$ [atm/%²], (20)式で示される反応の平衡定数

k_r : (20)式の化学反応速度定数 [cm/s·%]

本実験条件下では、 P_{CO}/K_{20} の値 ($3.9 \times 10^{-6}\%$)¹⁵⁾ は小さいので無視し、(21)と(22)式から $[C]_i$ を消去すると(23)式が得られる。

$$-d[C]/dt = (A/V) \cdot k_1 \cdot [C] \quad (23)$$

$$1/k_1 = (1/k_1^{[C]}) + [1/(k_r \cdot [O]_i)] \quad (24)$$

Fig. 6 に示した k_1 と $k_1^{[C]} = 0.115, 0.048$ [cm/s] の値を(24)式に代入することによつて、 $k_r' = k_r \cdot [O]_i$ の値が計算できる。Fig. 10 に k_r' と $[S]$ の関係を示した。 k_r' (●印: $D_{C-Fe} = 8.5 \times 10^{-5}$ [cm²/s], ○印: $D_{C-Fe} = 3.0 \times 10^{-4}$ [cm²/s]) は $[S]$ の増加と共に減少する。

そこで、(20)式で示される化学反応が、硫黄で吸着されていない空いている吸着サイトで進行するとし、 k_r' に対する $[S]$ の影響をもとに x_S を求める。

k_r' は次式で示される。ただし、ここでは近似的に $[O]$ についても吸着平衡が成立しているものとみなす。

$$k_r' = (k_r^0) \cdot \{ \%O / (1 + x_S \cdot \%S + x_0 \cdot \%O) \} \quad (25)$$

$$1/k_r' = \{ 1 / (k_r^0 \cdot \%O) \} (1 + x_S \cdot \%S + x_0 \cdot \%O) \quad (26)$$

k_r^0 : $[S]$ と $[O]$ に依存しない仮想的な化学反応速度定数 [cm/s·%]

$1/k_r'$ と $[S]$ 濃度との関係を Fig. 11 に示す。●印は

$k_1^{[C]} = 0.115$ [cm/s], ○印は $k_1^{[C]} = 0.048$ [cm/s] とした時の値である。ばらつきはあるが、 $1/k_r'$ と $[S]$ とが直線関係にあるとみなすことができる。

I 領域においては $[O]$ がおよそ 40 ppm から 100 ppm 程度に増加している。したがつて、 x_S と k_r^0 の値を正確に計算することはできない。そこで、便宜的に、I 領域の酸素濃度の平均値 75 ppm を $[O]$ の代表値として x_S と k_r^0 を求める。

○印の場合、 $[O] = 75$ ppm, $x_0 = 161$ とし、(26)式に代入すると、Fig. 11 の切片と勾配から、 x_S の平均的な値として $x_S = 63$ が得られ、0 領域で求めた $x_S = 65$ の値とよく一致し、脱炭実験から決定した x_S ともよく一致する。●印の場合には、 $x_S = 50$ の値が得られる。 x_S の算定に対して物質移動係数 $k_1^{[C]}$ の変化の影響はこの範囲では比較的小さい。

さらに、 k_r^0 を求めると、○印: 12.7 [cm/s·%], ●印: 9.0 [cm/s·%] となり、脱炭反応における界面化学反応速度定数の値 $k_r = 15$ [cm/s·%] と比較的近い値であることは興味深い。

以上のように、 $[C]$ がおよそ 10~200 ppm の範囲の脱炭反応が、 $[C]$ の物質移動と溶鉄表面の空いている吸着サイトにおける $[O]$ と $[C]$ による CO ガス生成反応によつて律速されると仮定すると、脱炭速度におよぼす $[S]$ の影響を比較的良好に説明することができ、 $[S]$ の吸着平衡定数は、脱炭実験の解析から求めた値と良く一致した。しかし、現時点で $[C]$ 濃度が 200 ppm を境として、化学反応の素過程が変化し得る必然性を説明することはできない。今後の検討が必要である。しかし脱炭速度を大きくするためには、 $[S]$ を極力低減し、かつ、気・液両相の攪拌を強化することが重要で

ある。

[C] ≤ 10 ppm の脱炭速度については、実験精度と [C] の分析精度向上も含めて、今後も検討が必要である。

5. 結 論

減圧下における低炭素濃度溶鉄の脱炭速度を 12 kg の真空誘導溶解炉を用い、CO/CO₂-Ar 混合ガスを溶鉄表面に吹きつけることによつて測定した。その結果は以下のようにまとめられる。

(1) 低炭素濃度溶鉄の脱炭挙動は、三つの領域に区分される。このうち、

(イ) 脱炭速度がゼロ次の脱炭速度式で示される [C] の下限値は 200 ppm 程度であつた。— 0 領域—

(ロ) [C] がおよそ 10 ppm から 200 ppm の間の領域は、脱炭速度は 1 次反応速度式で近似できる。— I 領域—

(ハ) [C] がおよそ 10 ppm 以下の領域の脱炭速度は I 領域の脱炭速度よりも小さい。— II 領域—

(2) 0 領域の脱炭速度が [S] の増加によつて低下し、CO₂ 分圧の増加と共に増加することから、CO₂ ガスの溶鉄表面での分解吸着反応が律速すると判断した。その時の見掛けの化学反応速度定数として以下の値が得られた。

$$2.5 \times 10^{-3} [\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}] = 0.43 [\text{cm} \cdot \% / \text{s} \cdot \text{atm}]$$

(3) I 領域の脱炭速度が [S] の増加によつて低下することから、[C] の物質移動と CO ガス生成反応の混合律速と想定した。[S] が 5 ppm 以下の時の CO₂ 分圧に依存しない脱炭速度定数として 0.022 [cm/s] の値を得た。

(4) 本実験結果の解析から硫黄の吸着平衡定数 κ_S を求めた結果、各領域での κ_S は以下のような値となり、

脱窒実験から求まる $\kappa_S = 63.4$ の値と良く一致した。

0 領域: $\kappa = 65$, I 領域: $\kappa_S = 50 \sim 63$

(5) [C] が 200 ppm 以下の極低炭素溶鋼の溶製のためには [S] は極力低減する必要がある。

文 献

- 1) L. A. BAKER, N. A. WARNER and A. E. JENKINS: *Trans. Met. Soc. AIME*, **230** (1964), p. 1228, **239** (1967), p. 857
- 2) 不破 祐, 的場幸雄: *鉄と鋼*, **53** (1967), p. 766
- 3) P. A. DISTIN, G. D. HALET and F. D. RICHARDSON: *J. Iron Steel Inst.* (1968), p. 821
- 4) 藤井毅彦: *鉄と鋼*, **46** (1960), p. 473
- 5) 藤井毅彦, 浦 智: *鉄と鋼*, **48** (1962), p. 407
- 6) 片瀬嘉郎, 郡司好喜, 青木 樹: *鉄と鋼*, **56** (1967), p. 764
- 7) 二杖幸夫, 伊藤公允, 佐野幸吉: *鉄と鋼*, **55** (1969), p. 437
- 8) 野村宏之, 森 一美: *鉄と鋼*, **58** (1972), p. 29
- 9) 坂上六郎: *鉄と鋼*, **52** (1966), p. 1738
- 10) 森山 昭, 鞭 巖: *金属学会誌*, **29** (1965), p. 741, p. 1165, 伊藤公允, 佐野幸吉, 有野俊介: *鉄と鋼*, **55** (1969), p. 13
- 11) 野村宏之, 森 一美: *鉄と鋼*, **58** (1972), p. 1603
- 12) 原島和海, 溝口庄三, 梶岡 幸, 坂倉勝利: *鉄と鋼*, **73** (1987), p. 1559
- 13) 鈴木 鼎, 森 一美, 北川 融, 柴山卓真: *鉄と鋼*, **62** (1986), p. 354
- 14) 川合保治: *製鉄研究* (1970) 263, p. 8270
- 15) 製鋼反応の推奨平衡値 (日本学術振興会, 製鋼第 19 委員会編) (昭和 59 年 11 月)
- 16) D. R. SAIN and G. R. BELTON: *Metall. Trans. B*, **7** (1976), p. 235
- 17) 後藤和弘, 雀部 実, 川上正博, 染野 檀, 松下幸雄: *鉄と鋼*, **55** (1969), p. 1007
- 18) A. W. CRAMB and G. R. BELTON: *Metall. Trans. B*, **12** (1981), p. 699
- 19) 第 3 版鉄鋼便覧 (日本鉄鋼協会編) (1984) [丸善]
- 20) 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (日本鉄鋼協会編) (1972)
- 21) 松下幸雄, 盛 利貞, 不破 祐, 館 充, 森 一美, 瀬川 清: *冶金物理化学* (1970) [丸善]