

© 1992 ISIJ

論 文

固体酸化物による溶鉄の低炭素濃度域における脱炭反応

韓業韜*・澤田 義*²・加藤将和*・佐野正道*³

Decarburization Reaction of Molten Iron of Low Carbon Concentration with Solid Oxides

HAN Yetao, Tadashi SAWADA, Masakazu KATO and Masamichi SANO

Synopsis:

A kinetic study has been made on decarburization of molten iron of low carbon and oxygen concentrations with solid oxides. Electrolytic iron was melted in a MgO, Al₂O₃ or CaO crucible. The mass of iron and the initial carbon concentration were varied between 137 and 627 g and between 30 and 480 ppm. The initial oxygen concentration was below 50 ppm, and oxygen for the decarburization was supplied by the crucible oxide. Experiments were made with blowing argon gas (1 000 Ncm³/min) onto the melt surface at 1 580°C.

The rate of decarburization decreases in the order of MgO, Al₂O₃ and CaO and is almost independent of the stirring condition of the bath. For carbon concentration >100 ppm, the rate of decarburization does not change with the initial carbon concentration. From these results, it is considered that the rate is controlled by the dissociation reaction of oxide. For carbon concentration <100 ppm, the rate decreases with decreasing carbon concentration. In this case, the rate is presumed to be controlled by the dissociation reaction of oxide, formation reaction of CO at crucible-melt interface and CO mass transfer. A mathematical model is proposed to explain the rate of decarburization.

Key words: molten iron; decarburization; solid oxide; crucible; dissociation reaction; low carbon steel.

1. 緒 言

非酸化性雰囲気下における実験室規模の溶鉄の脱炭反応は、低炭素濃度域ではるつぼ反応の影響を強く受けることが知られている^{1)~3)}。前報⁴⁾において低炭素分圧の Ar-O₂ 混合ガス吹付けによる低炭素濃度溶鉄の脱炭反応を検討し、酸素分圧 $P_{O_2} < 10^{-4}$ atm においては脱炭反応はるつぼ材 (MgO) との反応によって進行することを示した。

酸化物による溶鉄の脱炭は眞目ら⁵⁾によって試みられ、酸化鉄粉体を溶鉄中に吹き込むことにより炭素濃度を低濃度まで迅速に低下させることが明らかにされている。一方、るつぼ材のような安定な酸化物との反応により、溶鉄中の酸素濃度を低く保ちつつ、極低炭素濃度まで脱炭を進行させることができれば、いろいろな点でメリットが大きいと考えられる。しかし、安定な酸化物を溶鉄の脱炭に積極的に利用する試みはこれまでに行わ

れていない。

本報においては、固体酸化物を溶鉄の脱炭に利用するための基礎研究として、低炭素、低酸素濃度域において溶鉄の脱炭反応の速度論的実験を行った。溶解用るつぼには MgO, Al₂O₃, CaO を用い、るつぼ反応により溶鉄の脱炭を進行させた。脱炭反応速度に及ぼするるつぼ材質、炭素濃度、るつぼ-溶鉄界面積、浴の攪拌条件などの影響を調べ、固体酸化物による溶鉄の脱炭反応機構を検討した。

2. 実 験

溶解炉には、前報⁴⁾で使用した 15 kW, 100 kHz の高周波誘導溶解炉と浴の攪拌条件の影響を調べるため、一部 25 kW のタンマン炉を用いた。タンマン炉の概略を Fig. 1 に示す。反応管は内径 60 mm, 外径 70 mm, 高さ 700 mm のアルミナ管である。溶解るつぼは MgO, Al₂O₃, CaO 製で、その寸法、気孔率を Table 1 に示す。

平成 2 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 3 月 13 日受付 (Received Mar. 13, 1991)

* 名古屋大学大学院 (Graduate School, Nagoya University)

*² 名古屋大学大学院 (現:愛知製鋼(株)) (Graduate School, Nagoya University, Now Aichi Steel Works, Ltd.)

*³ 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464-01)

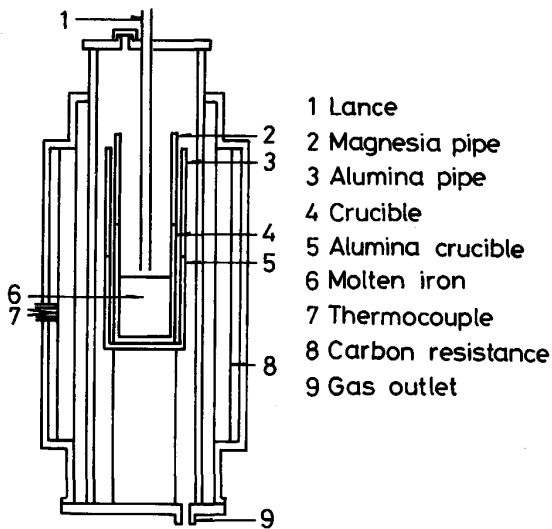


Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 1. Dimension and porosity of crucible.

Crucible	Inner diameter (mm)	Outer diameter (mm)	Porosity
MgO	38	50	20%
Al ₂ O ₃	40	47	~0
CaO	40	50	Porous

溶鉄表面上は Ar 雰囲気とした。Ar 吹付け用ランスは、高周波誘導溶解炉の場合には内径 10 mm, 外径 14 mm, タンマン炉の場合には内径 6 mm, 外径 10 mm のアルミナ管を使用し、浴表面とランス間の距離は 10 mm とした。吹付け Ar ガスは $P_{O_2} < 10^{-13}$ atm まで脱酸、精製したものをを用いた。なお Ar ガスの酸素分圧は送気配管系の途中で酸素センサーにより実験中常時測定した。

実験では、電解鉄を溶解し、Ar-H₂ 混合ガス吹付けにより脱酸後、溶鉄温度を 1853 K に調整し、溶鉄中の初期炭素濃度が所定の濃度になるように黒鉛を添加した。その後、Ar ガスをランスより浴表面に吹き付け、脱炭実験を開始した。適当な時間間隔で内径 2 mm の不透明石英管を用いてメタル試料を採取し、炭素、酸素分析に供した。分析は自動電量滴定法により行った。

実験条件としては、溶解する鉄質量は 137~627 g, 溶鉄中の初期炭素濃度は 30~480 ppm の間で変化させ、初期酸素濃度は 50 ppm 以下であった。Ar ガス吹付け流量は 1000 Ncm³/min, 実験温度は 1853 K とした。

3. 実験結果および考察

3.1 溶鉄中の炭素、酸素濃度の経時変化

Fig. 2 には、MgO るつぼを用いた場合の実験結果を示す。溶鉄中の炭素濃度は、60 min で 110 ppm から 40

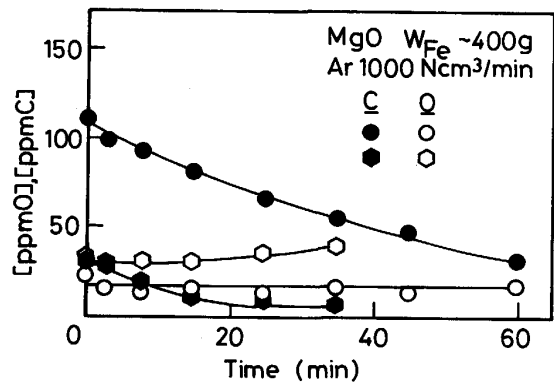


Fig. 2. Change in carbon and oxygen concentrations with time.

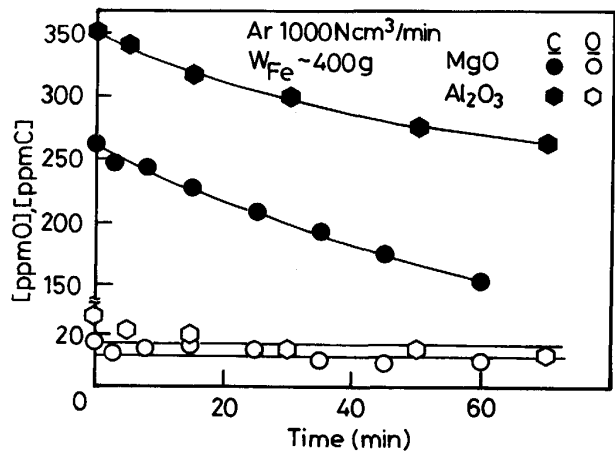


Fig. 3. Comparison of decarburization rates using MgO and Al₂O₃ crucibles.

ppm, 35 min で 30 ppm から 6 ppm まで減少した。一方、酸素濃度はほぼ一定か、若干増加している。したがって、溶鉄中の炭素と反応する酸素はるつぼ材の MgO より供給されることがわかる。また、脱炭速度ははやくないが、比較的安定な酸化物である MgO との反応により、溶鉄中の炭素濃度を 10 ppm 以下の極低濃度まで減少させることが明らかである。

Fig. 3 には、MgO, Al₂O₃ るつぼを用いた場合の溶鉄中の炭素、酸素の各濃度の経時変化の比較を示す。図より、炭素濃度の経時変化は Al₂O₃ るつぼより MgO るつぼの方が若干はやいことがわかる。なお、酸素濃度はいずれの実験においてもほぼ一定に保たれている。

3.2 脱炭速度に及ぼす浴の攪拌の影響

固体酸化物による溶鉄の脱炭反応の律速機構を調べるため、浴の攪拌条件を変化させて脱炭実験を行った。溶鉄中の初期炭素濃度は約 100 ppm とし、MgO るつぼを使用した場合の高周波誘導溶解炉とタンマン炉の実験結果より脱炭速度を求め、Fig. 4 に示す。図より、本実験

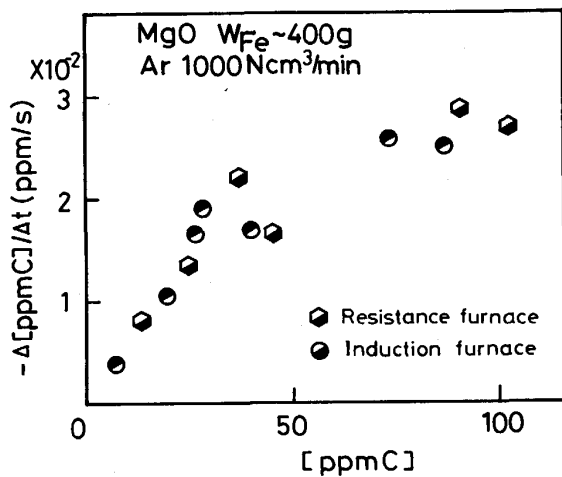


Fig. 4. Effect of stirring condition on decarburization rate.

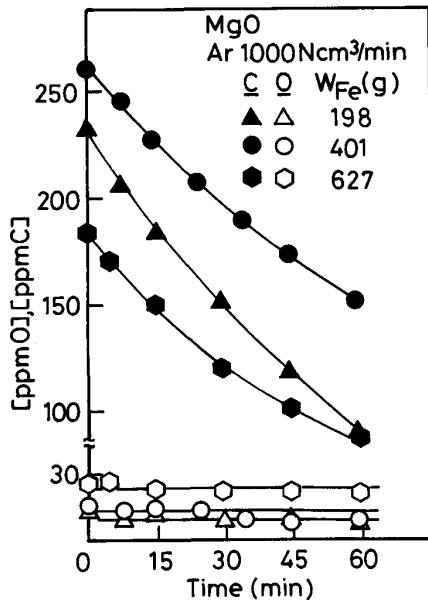


Fig. 5. Effect of mass of iron on decarburization rate.

条件では、浴の攪拌が脱炭速度に及ぼす影響はほぼ無視できると考えられる。

3.3 脱炭速度とるつぼ-溶鉄界面積の関係

脱炭速度に及ぼするつぼ-溶鉄界面積の影響を調べるため、MgO りつぼを用いて溶鉄質量 W_{Fe} を変化させた実験を行った。なお、初期炭素濃度は 180~260 ppm とした。その結果の代表例を Fig. 5 に示す。脱炭反応が溶鉄の自由表面のみで起こっているものとするれば、溶鉄中の炭素濃度の経時変化は、 $W_{Fe}=198$ g の方が 401 g より約 2 倍はやくなるはずであるが、実際にはそれほど大きな差はない。これは、るつぼ-溶鉄界面においても脱炭反応が起こることを示している。

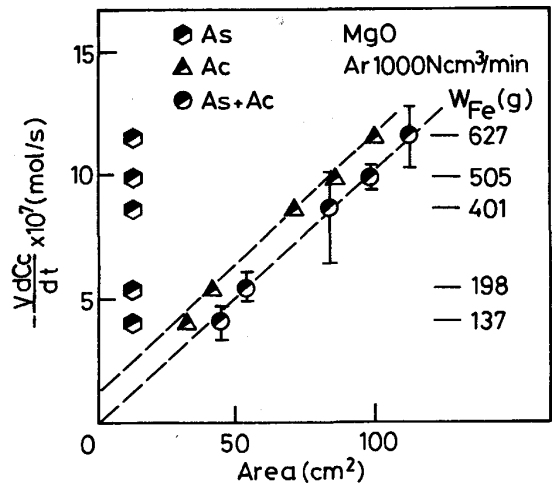


Fig. 6. Relation between decarburization rate and interfacial reaction area.

脱炭反応に及ぼするつぼ-溶鉄界面の寄与を明確にするため、溶鉄中の炭素濃度の経時変化より単位時間あたりの脱炭量を求め、Fig. 6 に示す。横軸は界面積で、溶鉄自由表面積（るつぼ断面積） A_S 、るつぼ-溶鉄界面積 A_C および A_S+A_C の 3 種類の界面積をとった。縦軸の V は溶鉄体積、 C_C は炭素のモル濃度、 t は時間である。各実験における脱炭速度の変化範囲を横軸が A_S+A_C の場合についてのみ縦の実線で表す。図において、反応界面が溶自由表面のみとした場合には、溶鉄質量による脱炭速度の変化を説明できない。また、脱炭速度はるつぼ-溶鉄界面積に比例するが、原点を通らない。一方、反応界面積を溶鉄自由表面積とるつぼ-溶鉄界面積の和とした場合には、ほぼ原点を通る直線関係が得られる。これより、脱炭反応に対する溶自由表面とるつぼ-溶鉄界面の単位界面積あたりの寄与にはあまり大きな差がないと考えられる。

さらに、以上の結果を確認するため、浴表面にるつぼと同じ材質の MgO ディスクを置き、自由表面積を約 88% 減少させた脱炭実験を行った。その結果を Fig. 7 に示す。図には、比較のため、MgO ディスクを自由表面に置かない実験結果を示した。図より、MgO ディスクの有無に無関係に、溶鉄中の炭素濃度の経時変化は大略等しく、したがって本実験条件下では溶鉄自由表面における脱炭速度はるつぼ-溶鉄界面における脱炭速度にほぼ等しいことが確認できた。

3.4 脱炭速度に及ぼするつぼ-溶鉄界面性状の影響

脱炭反応によりるつぼ-溶鉄界面の性状が変化すれば、脱炭速度が経時的に変化する可能性が考えられる。Fig. 5, 7 に示したように、初期炭素濃度 $[ppmC]_i$ が 180 以上の各実験の初期では脱炭速度がはやく、その後徐々に

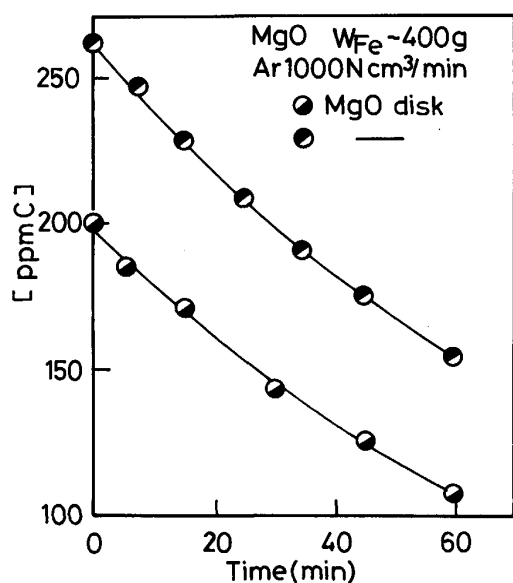


Fig. 7. Comparison of decarburization rates with and without MgO disk on the melt surface.

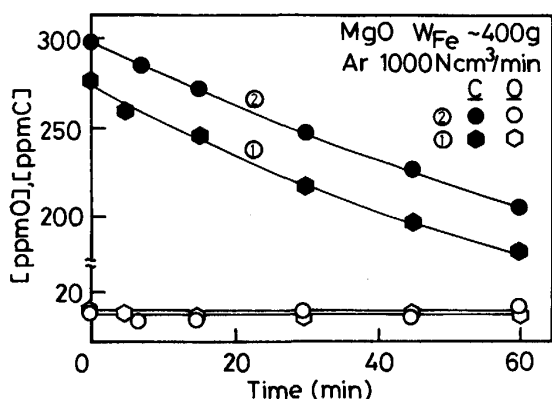


Fig. 8. Effect of repetition of experiment using the same crucible on decarburization rate.

に遅くなり、約 30 min 以後では炭素濃度がほぼ直線的に減少し、脱炭速度が一定になる傾向がある。この点を検討するため、MgO りつぼを用いて、一回目の脱炭実験が終了した後、再度黒鉛を添加し、二回目の脱炭実験を行った。その結果を Fig. 8 に示す。二回目の脱炭実験においては、炭素濃度は時間とともにほぼ直線的に変化し、その勾配は一回目の実験の 30 min 以降における勾配にかなり近く、脱炭速度に対するるつぼ-溶鉄界面性状の経時変化は無視できると考えられる。なお、実験開始から 30 min の間において脱炭速度が変化することについては 3・8 で検討する。

3・5 りつぼ-溶鉄界面で生成した CO ガスの除去機構

実験中の浴表面の目視観察では気泡の離脱は確認できなかったが、脱炭反応によつてるつぼ-溶鉄界面で生成

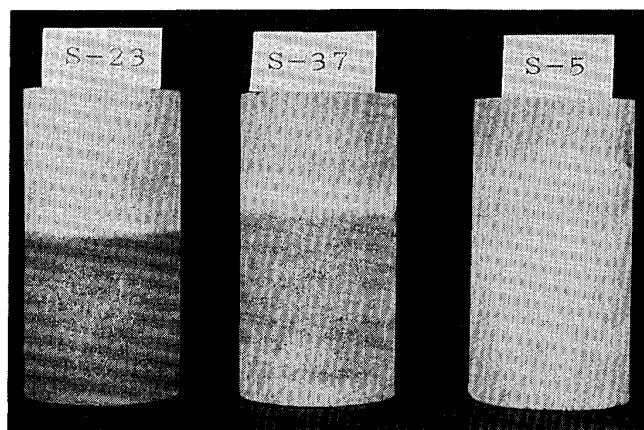


Photo. 1. Photograph of MgO crucibles after decarburization experiment.

Table 2. Experimental conditions of S-5, S-23 and S-37.

Run	W_{Fe} (g)	[ppm C]	[ppm O]	P_{O_2} (atm)
S-5	424	105→8	28~121	4.3×10^{-3}
S-23	404	277→179	~20	0
S-37	505	209→133	~20	0

した CO ガス気泡がるつぼ壁面に沿って上昇し、溶鉄表面から除去されることが考えられる。また、多孔質るつぼの場合、生成した CO ガスがるつぼ壁を透過して除去されることも考えられる。

Photo. 1 は、実験に使用した MgO りつぼの外表面の写真である。Table 2 はその実験条件である。S-5 は前報⁴⁾の Ar-O₂ 混合ガスを吹き付けた実験で、るつぼの外表面はほぼ白色に近い。一方、Ar のみを吹き付けた本実験の S-23, S-37 の場合、溶鉄と接触していた部分のるつぼの外表面(るつぼの底面も含む)には多数の黒点が存在する。初期炭素濃度が高いほど外表面は黒くなる。このるつぼを粉碎し、定性的に分析した結果、黒色は炭素に起因することが明らかになった。これより、多孔質るつぼの場合、るつぼ-溶鉄界面で生成した CO ガスは、るつぼの細孔を通過し、温度低下により炭素析出反応が起こり、るつぼの炭素が増加したと推定される。

3・6 脱炭速度と炭素濃度の関係

本反応系の律速機構を検討するため、MgO りつぼを用いて溶鉄中の初期炭素濃度を種々変化させた場合の炭素濃度の経時変化より脱炭速度を求め、Fig. 9 にまとめて示す。同一の実験より求めた脱炭速度は同じ記号で表した。各実験において、脱炭速度は実験初期で大きく、しだいに減少し、炭素濃度が 100 ppm 以上では一定値に近づく傾向がある。この一定値は、ばらつきはあるが、初期炭素濃度にはほとんど依存しないことが注目される。

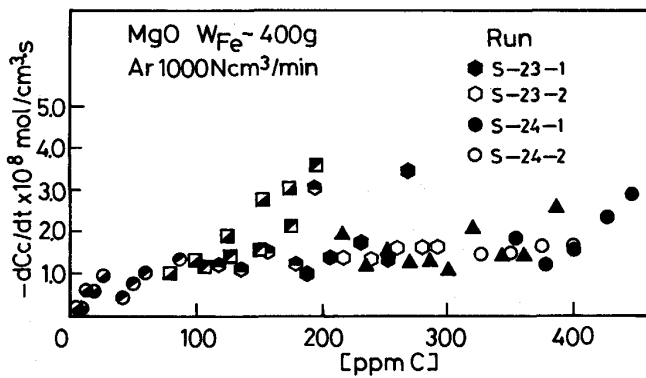


Fig. 9. Relation between decarburization rate and carbon concentration (MgO crucible).

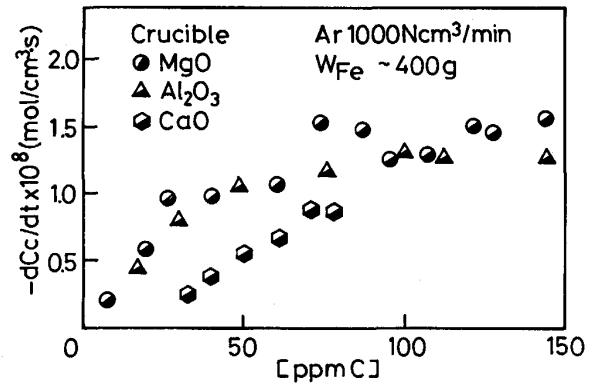


Fig. 11. Comparison of decarburization rates using MgO, Al₂O₃ and CaO crucibles.

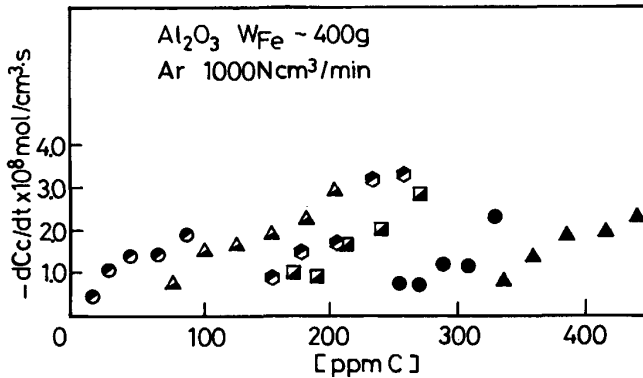


Fig. 10. Relation between decarburization rate and carbon concentration (Al₂O₃ crucible).

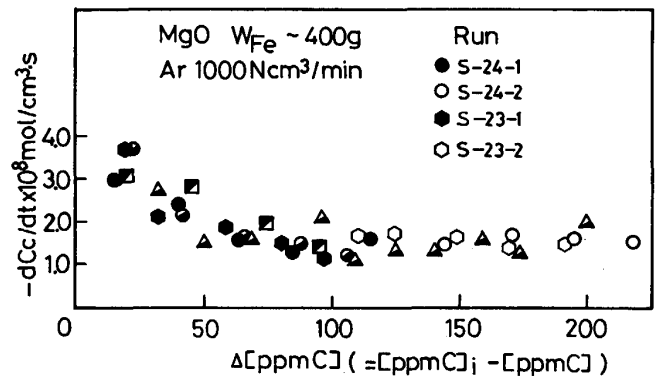


Fig. 12. Relation between decarburization rate and decarburized amount (MgO crucible).

また、同一るつぼを用い、繰り返して実験を行った S-23, S-24 についてのみ 1 回目と 2 回目の実験を区別するため、異なる記号を用い、図中に示した。2 回目の実験結果である S-23-②, S-24-②においては全実験時間範囲ではほぼ一定値を示している。一方、炭素濃度が 100 ppm 以下においては、炭素濃度の減少とともに脱炭速度が小さくなる。

Fig. 10 には、Al₂O₃ るつぼを用いた場合の脱炭速度と炭素濃度の関係を示す。Al₂O₃ るつぼの場合にはばらつきが大きい、脱炭速度は実験初期に大きく、反応の進行とともにしだいに減少する。炭素濃度が 100 ppm 以上の実験における脱炭速度の変化の範囲は初期炭素濃度にはほぼ無関係である。また、初期炭素濃度が 100 ppm 以下では脱炭速度は初期においても小さく、炭素濃度の減少とともにかなり小さくなる。

Fig. 11 では、MgO, Al₂O₃, CaO るつぼを用いた場合の脱炭速度を比較した。脱炭速度は MgO, Al₂O₃, CaO の順に、したがって、安定な酸化物ほど小さくなっている。

3.7 脱炭速度と脱炭量の関係

Fig. 12 には、MgO るつぼを用い、溶鉄中の初期炭素濃度 [ppm C]_i を種々変化させた場合の脱炭速度と脱炭量 $\Delta[\text{ppm C}] (= [\text{ppm C}]_i - [\text{ppm C}])$ の関係を示す。ただし、図中の脱炭速度は炭素濃度が 100 ppm 以上における実験結果より求めた。また、同一るつぼを用い、繰り返して実験を行った S-23, S-24 の場合、2 回目の実験の脱炭量は 1 回目の実験の脱炭量を加算した。図から明らかなように、脱炭速度は、 $\Delta[\text{ppm C}]$ のみに依存し、 $\Delta[\text{ppm C}] \geq 70 \text{ ppm}$ においては一定値をとる。

Al₂O₃ るつぼの場合の脱炭速度と脱炭量の関係を Fig. 13 に示す。ただし、Fig. 12 と同様に、図中の脱炭速度は炭素濃度が 100 ppm 以上における実験結果より求めた。図において脱炭速度のばらつきがかなり大きく、明確ではないが、脱炭速度は [ppm C]_i に依存せず、 $\Delta[\text{ppm C}]$ の増加とともに減少した。

以上の実験結果は、るつぼ材である酸化物の解離反応が溶鉄の脱炭速度に対して大きな影響を及ぼしていることを示している。

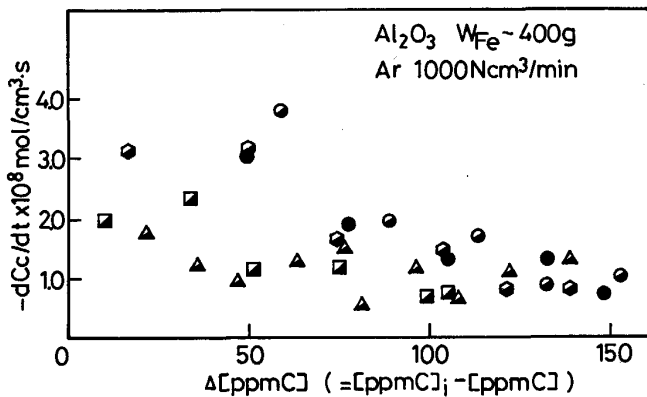
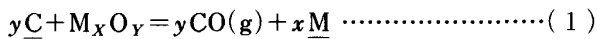


Fig. 13. Relation between decarburization rate and decarburized amount (Al₂O₃ crucible).

3.8 固体酸化物による溶鉄の脱炭反応の律速機構

固体酸化物 (M_xO_y) による溶鉄の脱炭の総括反応は次式で表される。



(1)式の総括反応は、つぎの素過程よりなる。

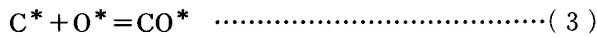
(a) るつぼ-溶鉄界面における酸化物の解離反応



(b) 解離反応生成物 (M*, O*) の溶鉄中への物質移動

(c) 溶鉄中炭素のるつぼ-溶鉄界面への物質移動

(d) るつぼ-溶鉄界面における CO 反応



(e) 生成した CO のるつぼ-溶鉄界面からの物質移動

ここで、記号 “*” はるつぼ-溶鉄界面を表す。

最初に、(a)の酸化物の解離反応について考える。鰐部ら⁶⁾は、本実験と同じ多孔質 MgO るつぼと炭素を含まない溶鉄間の反応について検討している。その結果によると、溶鉄中の酸素濃度が 125 ppm 以下の場合には MgO の解離反応が起こり、酸素濃度が増加する。しかし、その増加は 60 min で数 10 ppm 程度で、それ以後は 8 h まで酸素濃度はほぼ一定であり、反応速度は非常に遅い。

一方、Fig. 2 などに示したように、溶鉄の脱炭を伴う場合にはるつぼ反応速度は比較的にやく、しかも酸素濃度はほぼ一定に保たれている。このことは、るつぼ-溶鉄界面で(3)式の反応が起こることによって、酸素が消費され、(2)式の解離反応が促進されることを示している。また、Fig. 12, 13 において、脱炭量 Δ[ppm C] が小さいときに脱炭速度がはやく、Δ[ppm C] の増加とともにしだいに減少するのは、脱炭反応によって溶鉄中の Mg, Al 濃度が増加し[†]、(2)式の逆反応の寄与が大

きくなることによると推定される。さらに、MgO るつぼの場合、脱炭速度が反応の進行とともに一定値に漸近するのは、溶鉄中の Mg 濃度が一定となることによると考えられる。したがって、脱炭速度が減少する炭素濃度が約 100 ppm 以下の範囲を除けば、溶鉄の脱炭速度は(2)式の解離反応によって律速されと考えられる^{†2)}。なお、MgO るつぼの場合に Mg 濃度が一定となるのは溶鉄中への Mg の溶解速度と溶鉄からの蒸発速度がバランスすることによる。一方、Al₂O₃ るつぼの場合には、脱炭速度のばらつきが大きいので、定量的な検討が困難である。

つぎに、溶鉄中の M, O, C の物質移動について考える。一般に、高周波誘導溶解炉においては溶鉄は強く攪拌されているため、物質移動係数はかなり大きい。したがって、本実験におけるような脱炭速度では溶鉄中の物質移動は律速段階とはならないと考えられる。これは、Fig. 4 に示したように、高周波誘導溶解炉とタンマン炉を用いた場合の脱炭速度がほぼ一致することからも明らかである。

(3)式で表されるるつぼ-溶鉄界面における CO 生成反応(d)の機構の詳細は不明であるが、炭素濃度が 100 ppm 以下においては脱炭速度が炭素濃度の低下とともに減少することから、CO 生成反応は律速段階の一つと考えられる。また、生成した CO の物質移動(e)も律速段階として一応考慮する。

3.9 固体酸化物による溶鉄の脱炭反応モデル

本実験の溶鉄の脱炭反応の場合、CO 生成はるつぼ-溶鉄界面と溶鉄自由表面において起こるため、個々の反応界面について反応モデルを組み立てる必要がある。しかし、両反応界面についての反応モデルに含まれる未知のパラメーターが多く、それらの値を個々に決定することが困難である。したがって、以下においては、るつぼ-溶鉄界面のみを反応界面とし、その総界面積には溶鉄自由表面積を含めることにする。その根拠としては、①総反応界面積 A (=るつぼ-溶鉄界面積 A_C + 溶鉄自由表面積 A_S) に占める溶鉄自由表面積の割合は 14% (MgO るつぼ、溶鉄質量 400 g の場合) と小さい、② 3.3 に示したようにるつぼ-溶鉄界面と溶鉄自由表面の単位面積当たりの反応速度はほぼ等しい、ことが挙げられる。

脱炭反応モデルは、次の本実験結果および仮定のもと

^{†2)} 次報⁷⁾で示すように、るつぼ-溶鉄界面で生成した CO の物質移動を促進させ、さらに界面の圧力を減少させることにより、界面における酸素濃度が低下し、酸化物の解離反応が促進され、脱炭速度が増加する。したがって、実際には生成した CO の物質移動も律速段階として考慮する必要がある。

[†] 溶鉄中の Mg 濃度の経時変化は分析により検証することができなかった。

づいて組み立てる。

(1) 溶鉄中の酸素濃度は時間的に変化せず、一定とする。

(2) 固体酸化物 (M_xO_y) は純物質で、脱炭反応によって、固体酸化物-溶鉄界面性状は変化しない。

(3) 脱炭実験開始時における溶鉄中の M 濃度は零とする。溶鉄中で増加した M のモル数の (y/x) 倍は減少した C のモル数に等しい。ただし、臨界脱炭量¹³以上では M 濃度は一定とする。

(4) 固体酸化物-溶鉄間の全界面で CO 生成反応が均一に起こる。

最初に一般的な反応モデルを組み立てるため、各反応成分の物質移動過程も律速段階として考慮する。各反応成分のモル流束およびモル流束間の関係は次式で表される。なお、反応成分が溶鉄側から反応界面へ移動する方向の流束を正とする。

$$J_C = k_{LC}(C_C - C_C^*) \dots\dots\dots (4)$$

$$J_O = k_{LO}(C_O - C_O^*) \dots\dots\dots (5)$$

$$J_M = k_{LM}(C_M - C_M^*) = -x(k_1 - k_2 C_M^* C_O^{*Y}) \dots\dots\dots (6)$$

$$J_C - J_O = y(k_1 - k_2 C_M^* C_O^{*Y}) \dots\dots\dots (7)$$

さらに

$$J_C = k_R(C_C^* C_O^* - P_{CO}^*/m_{CO}) \dots\dots\dots (8)$$

$$= (k_{GCO}/RT)(P_{CO}^* - P_{CO}) \dots\dots\dots (9)$$

また、

$$J_C = -(V/A)(dC_C/dt) \dots\dots\dots (10)$$

ここで、 J はモル流束、 k_L は液側物質移動係数、 C はモル濃度、 k_1 、 k_2 は(2)式のみかけの正逆反応速度定数、 x 、 y は(2)式の化学量論数、 k_R は(3)式の反応速度定数、 P_{CO} は CO 分圧、 m_{CO} はみかけの平衡定数、 k_G はみかけの気側物質移動係数¹⁴、 R は気体定数、 T は温度、 A は反応界面積、添え字 C, O, M, CO はおのおの炭素、酸素、M、一酸化炭素である。

(8)、(9)式の k_R 、 k_{GCO} は未知数であり、その数を減らすため、(8)、(9)式はまとめて次式で表す。

$$J_C = k'_R(C_C^* C_O^* - P_{CO}/m_{CO}) \dots\dots\dots (11)$$

ここで、 k'_R は次式で与えられる。

$$1/k'_R = 1/k_R + RT/m_{CO} k_{GCO} \dots\dots\dots (12)$$

つぎに、MgO るつばを用いた場合の脱炭反応について反応モデルの単純化を検討する。前述したように、MgO るつばの場合、溶鉄中の炭素濃度が 100 ppm 以上では、るつば-溶鉄界面における脱炭速度は(2)式の解

離反応によって律速される。したがって、溶鉄中の溶質成分の物質移動は律速段階とならない場合、

$$J_C = (k_1 - k_2 C_{Mg} C_O) \dots\dots\dots (13)$$

なお、溶鉄中の酸素濃度 C_O はほとんど変化しないため、 $J_O = 0$ とした。また、(13)式において k_1 は $C_{Mg} = 0$ における J_C に等しい。したがって(3)の仮定より、Fig. 12 を用いて $k_1 = 2.8 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s}$ が得られる。また、 C_{Mg} は次式で与えられる¹⁵。

$$C_{Mg} = C_{C,i} - C_C \dots\dots\dots (14)$$

ここで、 $C_{C,i}$ は初期炭素濃度である。

さらに、 $\Delta[\text{ppm C}] (= [\text{ppm C}]_i - [\text{ppm C}]) \geq 70$ においては、一定の脱炭速度 $-dC_C/dt = 1.5 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s}$ が得られる。したがって、臨界脱炭量 $\Delta[\text{ppm C}]_c$ における Mg 濃度 $C_{Mg} = 4.1 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ 、 $C_O = 8.8 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ ($[\text{ppm O}] = 20$) として、Fig. 12 より、 $k_2 = 40 \text{ cm}^4/\text{mol} \cdot \text{s}$ が得られる。

一方、炭素濃度が約 100 ppm 以下の場合、Fig. 9 において炭素濃度の低下にたがって脱炭速度が減少することから、酸素の界面濃度 C_O^* は溶鉄中の濃度と異なることが考えられる。また、るつばの解離反応以外にも律速段階が存在すると推定される。すなわち、脱炭速度は界面での化学反応によっても律速される可能性がある。さらに、ここでは CO の物質移動も律速段階の一つとして考慮し、脱炭速度を近似的に次のように表す。

$$J_C = k_1 - k_2 C_{Mg} C_O^* \dots\dots\dots (15)$$

$$= k'_R(C_C C_O^* - P_{CO}/m_{CO}) \dots\dots\dots (16)$$

ここで、 k'_R は(12)式で与えられる。また、 $P_{CO} = 0$ とした。なお、 C_O^* は溶鉄本体の濃度 C_O より大きい、溶鉄中の酸素濃度はほぼ一定に保たれるため、ここでは溶鉄中への酸素の物質移動は無視し、近似的に $J_O = 0$ とする。

なお、 Al_2O_3 るつばの場合、Fig. 13 において脱炭速度のばらつきが大きい、 k_1 の値を決定できない。これは、脱炭反応開始時の溶鉄中 Al 濃度が各実験で異なることによると考えられる。したがって、 Al_2O_3 による溶鉄の脱炭反応のモデル化は今後の研究課題である。

3.10 脱炭反応モデルによる計算結果と実験結果の比較

Fig. 14 には、炭素濃度が 100 ppm 以上における脱炭反応モデルによる計算結果と実験結果の比較を示す。各初期炭素濃度における実験結果は計算結果とよく一致し、脱炭速度は本反応モデルによりよく説明できること

¹³ Fig. 12 より、MgO るつばの場合臨界脱炭量 $\Delta[\text{ppm C}]_c \approx 70$ である。

¹⁴ k_{GCO} はるつば内壁面に沿った CO の移動あるいは多孔質るつばの細孔内の移動などに関するみかけの物質移動係数である。

¹⁵ 実際には、前述したように、Mg の蒸発が起こるため、(14)式の関係は満足されないが、Fig. 12 より C_{Mg} は $C_{C,i} - C_C$ に比例すると推定される。

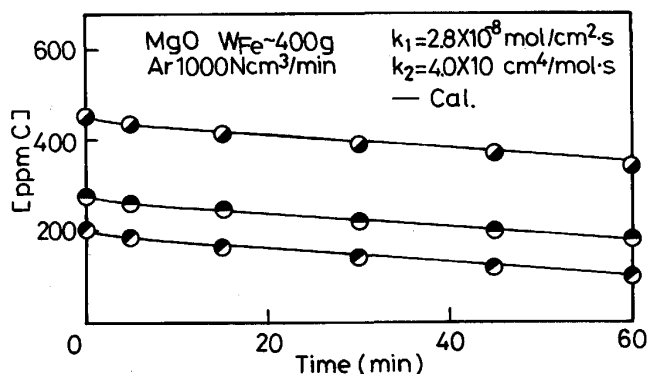


Fig. 14. Comparison of decarburization rates by calculation with experimental results in the range of [ppm C] > 100.

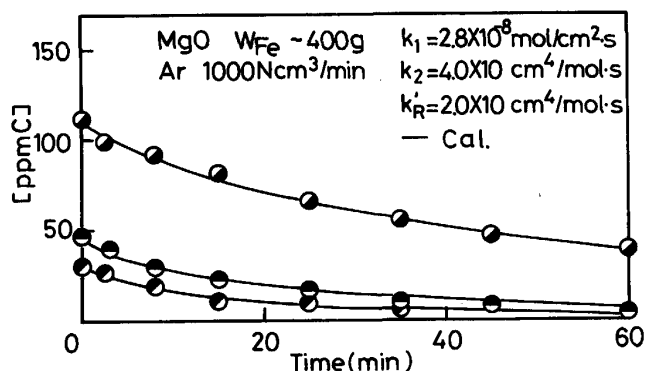


Fig. 15. Comparison of decarburization rates by calculation with experimental results in the range of [ppm C] ≤ 100.

がわかる。

Fig. 15 においては、炭素濃度が 100 ppm 以下の場合の計算結果と実験結果を比較する。計算では、 k_1 と k_2 は炭素濃度が 100 ppm 以上の場合と同じ値を使用した。また、みかけの速度定数 k'_R は $20 \text{ cm}^4/\text{mol}\cdot\text{s}$ とした。Fig. 15 より、初期炭素濃度を変化させた各実験結果は計算結果によく一致することがわかる。

本脱炭反応モデルにおいては、溶鉄中の Mg のモル濃度の増加速度は炭素のモル濃度の減少速度に等しいと仮定した。しかし、実際には溶鉄からの Mg の蒸発があり、Mg 濃度はかなり低いと考えられる。したがって、Mg 濃度は溶鉄表面積、浴の攪拌などに依存するため、

計算で用いた(15)式の反応速度定数 k_2 は本実験に対してのみ適用可能である。

4. 結 論

固体酸化物による溶鉄の低炭素濃度域の脱炭反応に関する速度論的実験を行い、実験結果と反応モデルによる計算結果を比較検討し、以下の結論を得た。

(1) 溶鉄中の炭素とるつぼ材の固体酸化物 (MgO, Al₂O₃, CaO) との反応により 10 ppm 以下の炭素濃度まで脱炭反応が進行する。

(2) るつぼ-溶鉄界面で生成した CO ガスは、多孔質るつぼにおいてはるつぼを透過して除去される。

(3) 溶鉄中の炭素濃度が 100 ppm 以上においては、脱炭速度は、初期炭素濃度に依存せず、臨界脱炭量以下では脱炭量に比例して減少し、臨界脱炭量以上では一定となる。したがって、脱炭速度は酸化物の解離反応によって律速されると考えられる。

(4) 溶鉄中の炭素濃度が 100 ppm 以下の場合、脱炭速度は炭素濃度の減少とともに低下する。したがって、脱炭速度は酸化物の解離反応、酸化物-溶鉄界面における CO 生成反応および CO の物質移動によって律速されると推定される。

(5) 固体酸化物による溶鉄の脱炭反応モデルを作成し、実験結果をよく説明することができた。

本研究費の一部は、文部省科学研究費一般研究 B (No. 02453057) の援助を受けた。

文 献

- 1) N. A. PARLEE, S. R. SEAGLE and R. SCHUHMAN, Jr.: Trans. Metall. Soc. AIME., 212 (1958), p. 132
- 2) W. D. JAMIESON and C. R. MASSON: J. Am. Chem. Soc., 84 (1962), p. 4084
- 3) 鈴木 鼎, 森 一美, 北川 融, 柴山卓真: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 354
- 4) 韓 業 韜, 澤田 義, 加藤将和, 佐野正道: 鉄と鋼, 77 (1991), p. 377
- 5) 眞目 薫, 松尾 亨: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 313
- 6) 鰐部吉基, 下田達也, 伊藤公允, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1280
- 7) 韓 業 韜, 加藤将和, 坂本 滋, 佐野正道: 鉄と鋼, 78 (1992), p. 90