

福井: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 202
 3) P. S. SCHAFFER: Theoretical and practical aspect of vacuum induction melting of high

strength steel, (1960), p. 7~8
 (United state department of commerce)

固体グラファイトの酸化速度と溶鉄の脱炭反応速度について*

川上正博**・後藤和弘***・染野 檀****

On Oxidation Rate of Solid Graphite and Decarburization Rate of Liquid Iron

Masahiro KAWAKAMI, Kazuhiro GOTO and Mayumi SOMENO

Synopsis:

A critical experiment was carried out on the gaseous diffusion mechanism in the decarburization from liquid iron in a crucible by oxidizing gas. The solid graphite or the liquid iron-carbon alloy both in a crucible with the same size was oxidized by the gas mixture of carbon monoxide and dioxide.

The results are as follows;

- (1) The apparent rates of oxidation of carbon were same both for the cases of graphite and a high carbon content iron alloy.
- (2) The apparent rate of graphite oxidation increased with the temperature.
- (3) The rate increased with the increase of carbon dioxide content in the reactant gas mixture.
- (4) The rate increased with the increase of the flow rate of the gas mixture.
- (5) From the observation of the surface after the reaction, it was found that the reaction does not take place uniformly all over the surface.
- (6) The fraction of carbon dioxide reacted is more than 70% at 1550°C.

From the close checks of the above experimental results, it seems that the reaction hardly takes place in steady state with the rate-determining step of gaseous diffusion in the present experimental conditions.

(Received 15 Dec. 1967)

1. 緒 言

製鋼反応は、溶鉄中の諸元素 (C, Si, S, P など) を酸化除去する複雑な同時反応である。本研究では、そのうちの1つの反応である脱炭反応、とくにガス-ナタル間反応による脱炭反応の機構を、速度論的な立場から調べようとするものである。脱炭反応の速度論的な研究は数多く行なわれてはいるが^{1)~12)}、十分解明されているとは考えられない。従来の取り扱いでは、反応は定常状態で進行し、その律速段階としては、①ガス側境界層中の拡散、② melt 表面における化学反応、③ melt 内の炭素または酸素の拡散を考えている。さらに、高炭素域での溶鉄の脱炭速度は、①のガス側境界層中の拡散によって支配されていると考えているものが多い。しかしながら、溶融鉄-炭素2元合金に酸化性ガスを吹きつけた場合、i) 反応が定常状態で進行するか、ii) もし定常状態で進行するとしても、高炭素域について従来いわれてい

るように、ガス側境界層内の拡散律速であるかについては疑問がある。以上の疑問点を解明するためには、広い範囲にわたつての i) 温度、ii) ガス組成、iii) 流速の影響を調べる必要がある。また、もしガス拡散律速を仮定すれば、溶融鉄-炭素合金中の炭素、およびグラファイトの酸化速度は、形状、反応条件が同一であれば等しいと考えられる。本研究では、主にグラファイトの CO-CO₂ 混合ガスによる酸化速度を測定し、上記の2つの疑問点について検討を行なった。

2. 実験方法

実験装置の概略は、Fig. 1 のとおりである。また反応

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表
 昭和42年12月15日受付

** 東京工業大学

*** 東京工業大学 工博 Ph.D.

**** 東京工業大学 工博

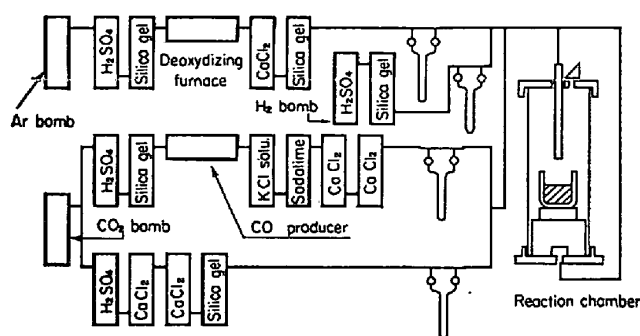


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

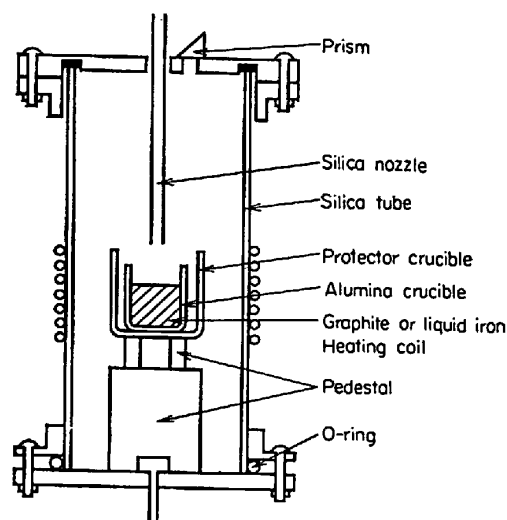


Fig. 2. Schematic diagram of reaction chamber.

管内の詳細は、Fig. 2 に示す。ここで試料の表面とノズルの間隔はほぼ 2.0cm である。

用いた試料は、灰分のごく少ない電極用グラファイトブロックで、それを外径 32 mm ϕ 、高さ 18 mm に削り出して用いた。これを、使用した内径 32 mm ϕ のアルミナルツボにはめ込むと、試料のまわりの幾何学的条件は、同じ寸法のルツボに 100 g の鉄を溶かしたときと、ほぼ同等になる。またグラファイトブロックとルツボ壁との間隔は十分狭く、その場所での酸化量は、無視できる程度であつた。

実験の手順は、次のとおりである。削り出したグラファイトブロックおよび用いたルツボを秤量し、それらを反応管内にセットする。反応管内には、Ar+10% H_2 混合ガスを 400cc/min の流速で流す。混合ガスを流し始めて、ほぼ 5 min 後から加熱を始め、20 min 間で所定温度に安定させる。この加熱時間は、各測定を通じて常に一定になるよう注意した。その後、不活性ガスを CO-CO₂ 混合ガスに切換えて所定時間酸化を行ない、再び雰囲気ガスを Ar+10% H_2 に切換えて、冷却する。冷却後、グラファイトおよびルツボの秤量を行ない、グラファイ

トの重量減少量から酸化速度を求めた。ルツボの重量変化は、すべての測定を通じて、無視できる程度であつた。また、真空中でのルツボおよびグラファイトの加熱冷却による重量減少は非常に少ないので、ignition loss は無視できる。なお、加熱には高周波誘導炉を用いた。温度は光高温計で測定し、手動で調節して、その変動は $\pm 10^\circ C$ 以内に押さえた。

溶鉄の脱炭実験では、試料はあらかじめグラファイトルツボで溶製した炭素飽和の鉄を用い、実験手順はほぼ上記のとおりである。ただし、脱炭速度は反応前後で試料を燃焼法により炭素分析をして求めた。

3. 実験結果

酸化速度に影響をおよぼす因子として、温度、CO₂ 分圧、流量を考え、それぞれをパラメータとした酸化速度の測定結果を Fig. 3~5 に示す。Fig. 3 は種々の温度で、純粋の CO₂ ガスを 200cc/min の流量で吹きつけたときの酸化量を時間に対してプロットしたものである。Fig. 4 は、1100°C と 1550°C において、CO-CO₂ 混合ガス中の CO₂ の分圧を変えて行なつた測定結果である。全流量は 200cc/min で一定とした。Fig. 5 は、1550°C で純粋な CO₂ ガスを、種々の流量で吹きつけて行なつた測定結果である。これら 3 つのグラフは、いずれも直線にのつており、その傾きより酸化速度を求めて表にまとめたのが Table 1 である。ここに示された酸化速度の単位は mg/cm²·min である。なお、Fig. 3 ~ Fig. 5 の中で、点線で示したのは、1550°C で pure

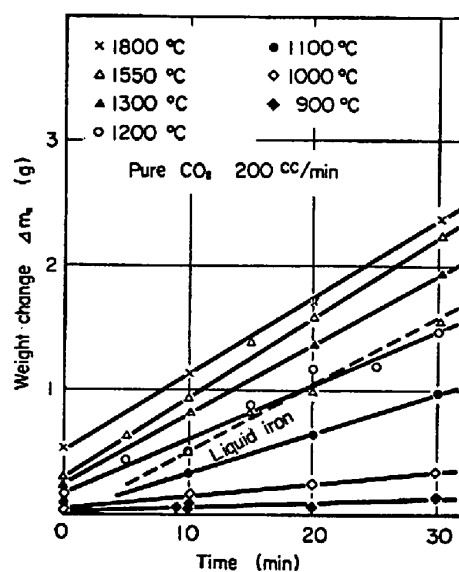


Fig. 3. Relation between weight change and time. A broken line represents the result for the case of decarburization of high carbon liquid iron at 1550°C by pure CO₂ 200 cc/min.

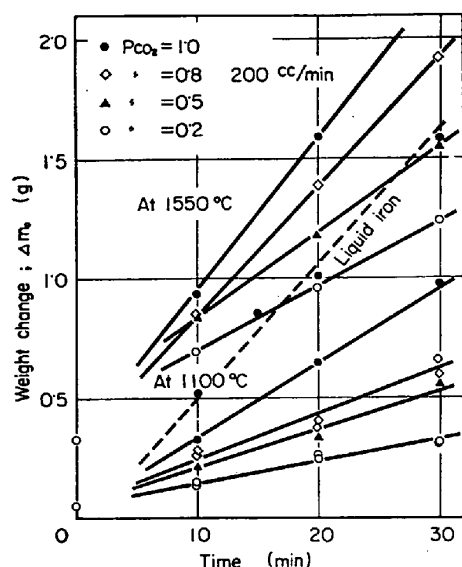


Fig. 4. Relation between weight change and time. A broken line represents the result for the case of decarburization of high carbon liquid iron at 1550°C by pure CO₂ 200 cc/min.

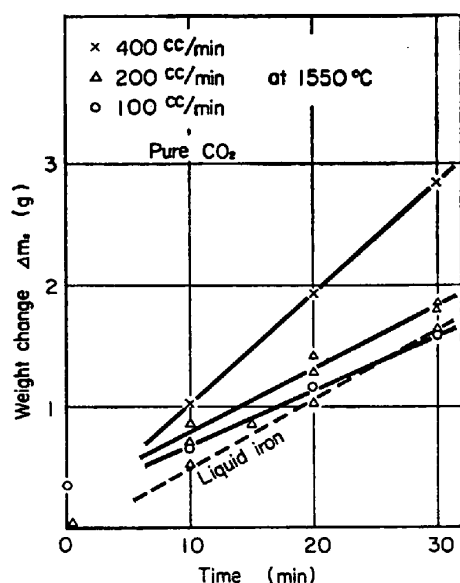


Fig. 5. Relation between weight change and time. A broken line represents the result for the case of decarburization of high carbon liquid iron at 1550°C by pure CO₂ 200 cc/min.

CO₂ を 200cc/min で吹きつけて行なった溶鉄の脱炭実験結果である。これを同一条件のグラファイトの酸化の場合と比較すると両方の速度はほぼ等しいことがわかる。Photo. 1 は各温度で純粋の CO₂ ガスを 200cc/min の流量で吹きつけ 30 min 酸化した後の、グラファイトの表面の写真である。酸化後のグラファイト表面は、1550°C までは、温度が高くなるほど粗くなるが、1800°C になると、その粗れたギザギザな部分は、写真のまわりのほうに見える黒い部分のように、痕跡だけとなり

Table 1. Apparent reaction rate. (mg/cm²·min)

Temp. (°C)	P _{CO₂} 0.2	P _{CO₂} 0.5	P _{CO₂} 0.8	P _{CO₂} 1.0 atm		
	200 cc/min	200	200	100	200	400
900					0.50	
1000					1.12	
1100					3.60	
1200					5.47	
1300					7.09	
1550	3.36	4.48	6.84	8.22	9.87	17.5
1800					7.83	

大部分は平らなグラファイト表面になつている。これは酸化反応が 1800°C では、マクロには均一に進行したためと思われる。また、Photo. 2 は、流速の表面酸化状態に対する影響をみるために、1100°C において種々のガス流速で 10 min 間酸化させた後の表面の写真である。この写真で中央部の暗い部分は、表面が粗れている部分で反応がよりはげしかつたことを示している。吹きつけた総ガス量がちがうので、この写真からすぐに、流速と中央の暗い部分の広さの関係を問題にすることはできないが、酸化反応はグラファイト表面で、決して均一に起こつてはいないことは明らかである。この写真は 1100°C のものであるが、より高温でも、状態は同じであろう。

4. 考 察

従来、高炭素域での溶鉄の脱炭反応の機構解明には、化学工学的な、定常状態解析法が用いられてきた。そしてこの反応の律速段階としては、①ガス側境界層中のガス拡散、② melt 表面での化学反応、③ melt 内の炭素または酸素の拡散の 3 つが考えられてきた。今回のグラファイトの酸化機構についても、従来のような手法を用いるとすれば、①および②といった律速段階を考えることができる。ただし、その律速機構は、たとえ定常状態の仮定が正しいとしても、これらのどちらか一方だけ、というのではなく、種々の形の混合律速も考えるべきであろう。しかし、ここではごく単純に、従来高炭素域の脱炭についていわれているように④の単一律速のときの速度式を作り、それについて検討を行なった。

4.1 ガス側境界層中のガス拡散律速の場合

反応が定常状態で進行していると、CO-CO₂混合ガス相中の境界層内では、CO₂ の flux に対して、次の式が成り立つ。

$$N_{CO_2} = -D \frac{\partial c}{\partial x} + n_{CO_2} (N_{CO_2} + N_{CO}) \quad \dots (1)$$

ここに、 N_{CO_2} , N_{CO} は CO₂ および CO の flux (g-mol/

$\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$) c は CO_2 の濃度 ($\text{g} \cdot \text{mol} / \text{cm}^3$), x は表面からの距離 (cm), D は $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガス内の拡散係数 (cm^2 / sec), n_{CO_2} は CO_2 のモル分率である.

ここで, 界面における反応を考えれば, $N_{\text{CO}} = -2N_{\text{CO}_2}$ さらに $c = p_{\text{CO}_2} / RT$, $n_{\text{CO}_2} = p_{\text{CO}_2} / P$, p_{CO_2} : CO_2 の分圧 (atm), P : 全圧 (atm), これらを (1) 式に代入して整理すれば,

$$\left(1 + \frac{p_{\text{CO}_2}}{P}\right) N_{\text{CO}_2} = -\frac{D}{RT} \frac{\partial p_{\text{CO}_2}}{\partial x} \dots\dots\dots (2)$$

定常状態では, $(\partial N_{\text{CO}_2} / \partial x) = 0$ であるから, (2) 式を $x = 0 \sim \delta$ の範囲で積分して次式を得る.

$$N_{\text{CO}_2} = -\frac{DP}{RT\delta} \ln \frac{1 + (p_{\text{CO}_2} / P)}{1 + (p_{\text{CO}_2}^e / P)} \dots\dots\dots (3)$$

ここに, δ は境界層の厚さ (cm) で, $p_{\text{CO}_2}^e$ は表面における平衡の CO_2 分圧 (atm), p_{CO_2} は bulk 中の CO_2 分圧 (atm) を示す. $p_{\text{CO}_2}^e$ については, 次の式¹³⁾を用いて

$$\log \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2}^e} = -\frac{8,460}{T} + 8.85$$

$P = 1 \text{ atm}$ として計算すると, 1000°C では, $p_{\text{CO}_2}^e = 6.1 \times 10^{-3} \text{ atm}$, 1550°C では $p_{\text{CO}_2}^e = 6.17 \times 10^{-5} \text{ atm}$ となり, bulk 中の p_{CO_2} に対して十分小さいので無視すると, (3) 式は

$$N_{\text{CO}_2} = -\frac{DP}{RT\delta} \ln(1 + p_{\text{CO}_2}) \dots\dots\dots (4)$$

となる. ただし $P = 1 \text{ atm}$ とした.

これをグラファイトの重量減少速度に換算すると,

$$\frac{dmc}{dt} = \frac{12AD}{RT\delta} \ln(1 + p_{\text{CO}_2}) \quad (\text{g/sec}) \dots\dots\dots (5)$$

ここに, dmc/dt はグラファイトの重量減少速度, 12 は炭素の原子量, A は界面積である. この (5) 式と実測結果を比較して, ガス側の拡散が律速になっているかを検討するのであるが, (5) 式中には δ という未知の定数を含んでいる. しかし, δ の絶対値がわからなくても, 本実験結果が (5) 式を満足するか, 否かは検討できる.

i) 温度依存性: Fig. 6 は酸化速度の温度による変化をプロットしたものであるが, このうち (a) のグラフは縦軸に dmc/dt を, 横軸に $T^{1/2}$ をとつたものである. (5) 式の中で, D は $T^{3/2}$ に正比例しているのも, もし δ の値をグラフに示した温度範囲内で一定と仮定できれば, dmc/dt と $T^{1/2}$ は正比例の関係にあるはずである. ところが, グラフより, dmc/dt と $T^{1/2}$ はある温度範囲で直線関係にはあるが, 正比例はしていない. このことは, δ の温度変化によると考えることもできるが, 少なくとも, このグラフから (5) 式の成立, すなわち, ガス側の拡散律速を正しいと断定することはできない.

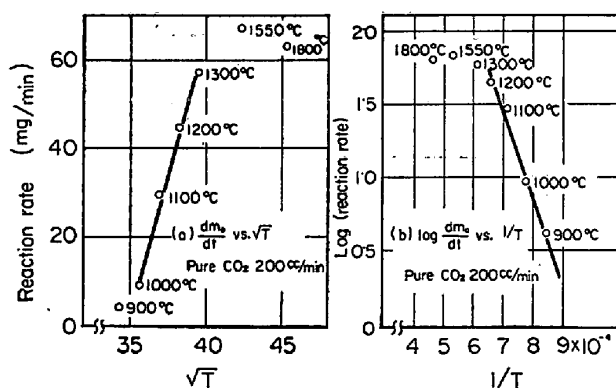


Fig. 6. Relation between reaction rate and temperature.

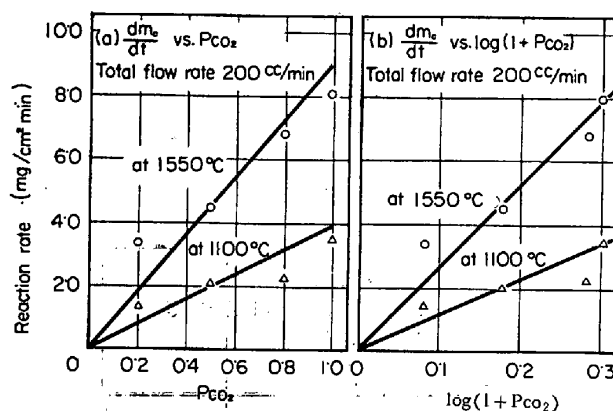


Fig. 7. Relation between reaction rate and partial pressure of carbon dioxide.

ii) p_{CO_2} 依存性: (5) 式によれば, dmc/dt と $\log(1 + p_{\text{CO}_2})$ は正比例するはずである. Fig. 7 は, 酸化速度の CO_2 分圧による変化を示すものであるが, その (b) のグラフによれば dmc/dt と $\log(1 + p_{\text{CO}_2})$ は, ほぼ正比例していることがわかる. ただし, $y = \log(1 + x)$ のグラフと, $y = ax$ のグラフは, x が 0 と 1 の間ではほとんど区別がつかず, したがって, dmc/dt が $\log(1 + p_{\text{CO}_2})$ に正比例するか, p_{CO_2} に正比例するかといった論議はあまり意味がないようにも思われる.

iii) δ の評価: (5) 式が成り立つものとして, 実測値より逆に δ の値を計算により求めると Table 2 のようになる. これらは 1550°C で純粋な CO_2 の流量を変えて行なつた測定結果より求めたもので, 2 段目には各流量に対応するガスの線速度も併記してある. この Table

Table 2. Thickness of gaseous boundary layer and linear velocity (pure CO_2 at 1550°C).

Flow rate cc/min	100	200	400
linear velocity cm/sec	3.3	6.7	13.7
δ cm	1.40	1.16	0.67

によれば、境界層の厚さ δ は流速の増加とともに減少する傾向にあり、これは定性的には正しいように思われる。ただし、ノズルの高さ 20 cm がであることや、線速度を δ の値と比較すると幾分大きすぎるように思われる。すなわち、(1)式が使えるような静止したあるいはガスの拡散する方向への速度成分を持たない層流の層が 6 mm 以上の厚さで存在するということはおかしいように思われる。

以上(5)式について調べ、ガス側境界層中の拡散律速について検討してきたが、今回のグラファイトの酸化速度の測定からはこの律速を証明する強い証拠は得られなかった。

次に、表面での化学反応による単一律速機構についての検討を行えば次のとおりである。

4.2 表面での化学反応が律速の場合

グラファイトの酸化速度に関する研究は、水成ガス反応に関連して行なわれている^{14)~16)}。しかしそれらは粒状グラファイトを用いた充填層内での反応を取り扱ったもので、その反応速度式は、もちろん物質移動律速とならないよう十分配慮がなされているにもかかわらず、まちまちである。すなわち、 p_{CO_2} に対して、1次であるとか、分数次であるとか、諸説に分かれている。ここでは一応 p_{CO_2} に対して1次であり、逆反応は無視するとすれば

$$\frac{dmc}{dt} = 12A k p_{CO_2} \dots\dots\dots (6)$$

ここに、 k は反応速度定数 ($g \cdot mol/atm \cdot cm^2 \cdot sec$) である。

(6)式と実験結果を比較するにあたっては、 k が δ と同様に未知の定数であるから、①の場合と同じような方法により(6)式を検討した。

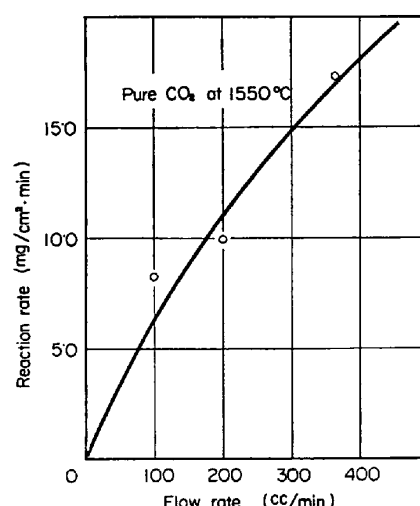


Fig. 8. Relation between reaction rate and flow rate.

i) 温度依存性: (6)式の中で k は $k = k_0 \exp(-E/RT)$ なる形をしているので、 $\log(dmc/dt)$ と $1/T$ は直線関係にある。Fig. 6の(b)のグラフは、縦軸に $\log(dmc/dt)$ 、横軸に $1/T$ をとって、実測値をプロットしたものである。グラフは(a)とほぼ等しい温度範囲で、直線になっている。

ii) p_{CO_2} 依存性: (6)式によれば、 dmc/dt と p_{CO_2} は正比例している。Fig. 7の(a)のグラフは、実測値がこの関係を満足していることを示しているが、前にも述べたようにこのことはあまり大きな意味を持たない。

iii) 流速依存性: 化学反応が律速であれば、酸化速度は流速によつて変化しないはずである。ところが、1550°C では、Fig. 8に示すように、酸化速度は流速増加とともに大きく増加している。しかしながら、(6)式内の実効界面積 A が流速によつて変化するようなモデルを考えれば、上の矛盾を説明することもできる。いずれにし

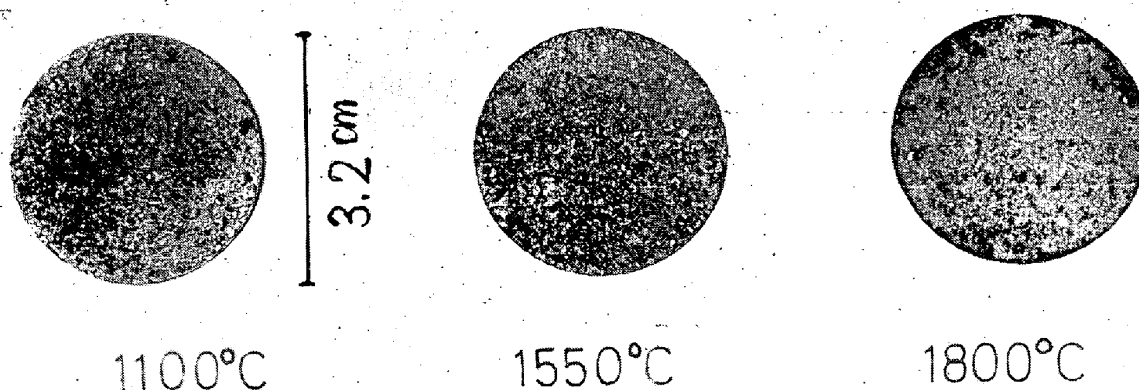


Photo. 1. Photographs of graphite surfaces after reaction for 30 min by pure CO_2 (200 cc/min).

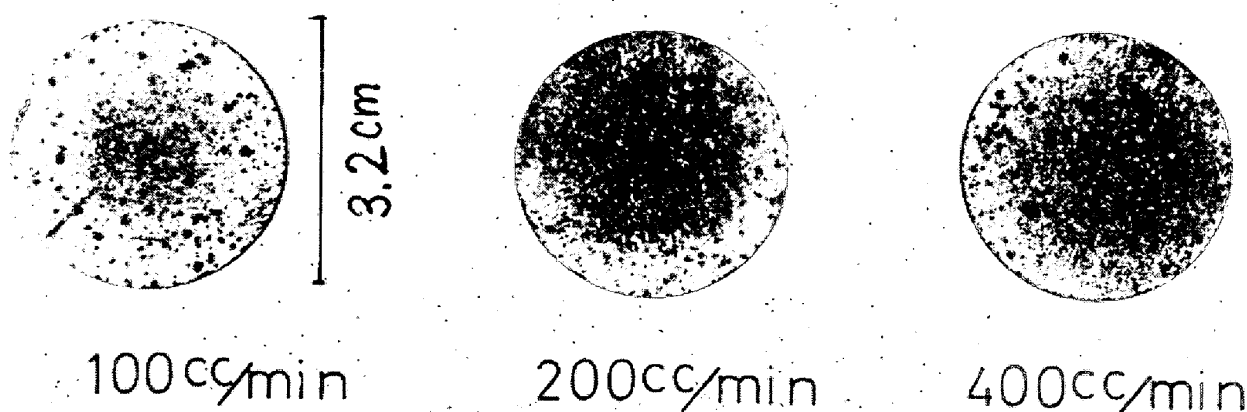


Photo. 2. Photographs of graphite surfaces after 10 min reaction by pure CO_2 at 1100°C .

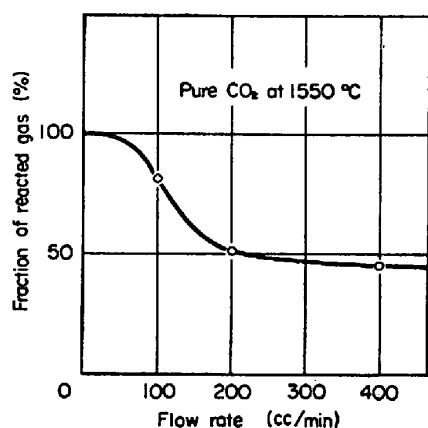


Fig. 9. Fraction of reacted CO_2 gas vs. flow rate of pure CO_2

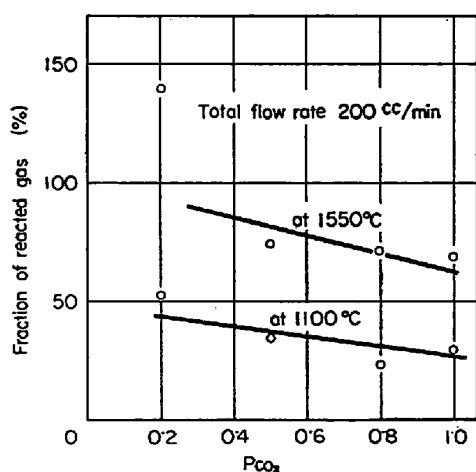


Fig. 10. Fraction of reacted CO_2 gas vs. partial pressure of CO_2 .

ても、この流速に対する依存性から、化学反応律速を強く支持することはできない。以上、反応速度に対する (1) 温度、(2) ガス流速、(3) CO_2 分圧の影響につい

て調べた実験結果は、どちらの律速機構をも強く支持するものではない。また、Photo. 2 に示すように、反応は場所によつて均一には起こっていないので、この写真の暗い部分では化学反応律速、そのまわりの部分ではガス拡散律速といった、並列律速機構を考えてもよいようであるが、この律速機構を強く支持する実験事実は何もなく、推測の域を出ない。

次に、吹き込んだ CO_2 ガスの何パーセントが酸化に使用されたかを調べてみた。Fig. 9 および Fig. 10 がその結果を示している。これからわかることは、 1550°C では、流速が小さいほど、また p_{CO_2} が低いほど、酸化反応に使われるガスの割合は高く、ほぼ 70% 以上である。このように非常に高い割合で、吹き込んだガスが使われるという状態では、実験的に律速段階を分離決定できないのかもしれない。

5. 結 言

高炭素域での溶鉄の脱炭反応が、従来提唱されているように、ガス側境界層中の拡散によつて律速されているかを調べるため、主にグラファイトの酸化速度を測定した。その結果を総括すれば次のとおりである。

1. 高炭素域での溶鉄の脱炭速度とグラファイトの酸化速度は同一条件ではほぼ等しかった。
2. グラファイトの酸化速度の温度による変化： dmc/dt と $T^{1/2}$ はある温度範囲で直線関係にあるが $\log(dmc/dt)$ と $1/T$ をとつてもほぼ同一の温度範囲で直線となる。
3. CO_2 分圧による酸化速度の変化について： dmc/dt は $\log(1+p_{\text{CO}_2})$ 、 p_{CO_2} いずれとも正比例している。
4. 流速による影響について： dmc/dt は流速により

大幅に増加する。また(5)式より計算した δ の値は、流速の増加とともに、1.40cmから0.67cmまで減少する。

5. 表面での酸化反応は、場所によつて均一に起こつてはいない。

6. 1550°Cにおいて、吹き込んだCO₂ガスのうち、酸化反応に使われる割合は、ほぼ70%以上と、非常に高率であつた。

以上より、本実験のごとき実験条件では、律速機構を断定することはできなかった。

終りに実験遂行に協力した東京工業大学学生高田正和君に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 藤井: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1248;
同 46 (1960), p. 12; 同 46 (1960), p. 473
- 2) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 873
同 51 (1965), p. 1252
- 3) 佐野, 伊藤, 有野: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 777
- 4) 佐野, 伊藤, 有野, 竹之内: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1193

- 5) 郡司, 片瀬, 青木: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1828
同 53 (1967), p. 764
- 6) 的場, 不破: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 766
- 7) 坂上: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1738
- 8) 丹羽, 下地: 学振19委, 第3 5432 (1959)
- 9) 森, 坂田, 保原: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 326
- 10) L. A. BAKER, N. A. WARNER and A. E. JENKINS: Trans. AIME, 230 (1964), p. 1228
- 11) 鞭: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1079
- 12) J. H. SWISHER and E. T. TWRKDOGAN: Trans. AIME, 239 (1967), p. 602
- 13) A. RIST and J. CHIPMAN: The physical chemistry of steelmaking edited by J. F. ELLIOTT (1956), p. 9
- 14) I. LANGMUIR: J. Amer. Chem. Soc., 37 (1915), p. 1139
- 15) M. A. MAYERS: J. Amer. Chem. Soc., 56 (1934), p. 70
- 16) J. GADSBY et al.: Proc. Roy. Soc., London, 193 (1948), p. 357
- 17) R. BYRON BIRD et al.: Transport Phenomena, p. 511

スラグ-溶鉄間の元素の交換反応について*

宮 下 芳 雄**・西 川 勝 彦**

Exchange Reactions of Elements between Molten Slag and Alloy

Yoshio MIYASHITA and Katsuhiko NISHIKAWA

Synopsis:

Exchange reactions of iron, manganese and silicon between molten slag and alloy were studied using radioactive isotope of each element. Small amount of slag containing one or two radioactive elements was added to the previously equilibrated slag-metal system, and the exchange rate of the elements was determined from the change of the specific radioactivity in the metal phase. The results are summarized as follows:

(1) Amounts of elements which transfer from slag to alloy, or vice versa under equilibrium were determined as 2.3×10^{-2} , 6.2×10^{-4} and 7.3×10^{-5} g/cm² sec for iron, manganese and silicon, respectively. These values were also valid for non-equilibrium states.

(2) Mass transfer coefficients of iron or manganese in the system of FeO-MnO slag over Fe-O-Mn alloy were obtained as 1.1×10^{-2} cm/sec in the slag layer and 3.2×10^{-2} cm/sec in the alloy layer. This was enabled by the simultaneous employment of radioactive iron and manganese in one melting.

(3) Although the rate of the exchange reaction of silicon obtained in the system of CaO-SiO₂ slag over Fe-O-Si alloy is small compared with that of iron or manganese, it is still larger than the rate of the reduction of SiO₂ by carbon in blast-furnace-type slag. The small exchange rate of silicon can be attributed to the slow transfer of silicon ions in the slag phase.

(Received 22 Sept. 1967)

1. 緒 言

スラグ-溶鉄間の物質移動の研究のために、放射性同位元素による同位体交換反応を利用する方法が有用である

ことは WAGNER¹⁾によつてすでに指摘されているが、こ

* 昭和41年10月本会講演大会にて発表
昭和42年9月22日受付

** 日本鋼管(株)技術研究所