

669.046.564 : 669.046.54

CO<sub>2</sub>-Ar 混合ガスによる溶鉄の脱炭と共存元素の酸化について\*

二杵幸夫\*\*・伊藤公允\*\*\*・佐野幸吉\*\*\*\*

On the Rates of Decarburization and Oxidation of Molten Iron Alloys with CO<sub>2</sub>-Ar Atmosphere

Yukio NIIRI, Koin ITO and Kokichi SANO

## Synopsis:

The rates of decarburization of molten iron, containing Si, Cr and Mn, with CO<sub>2</sub>-Ar mixtures at 1600°C were measured, and the oxidations of the above-mentioned elements were also investigated. It was observed that the carbon concentration decreases linearly with time down to the critical value,  $C_f$ , where the oxide film appears on the surface of melt, and that the value of  $C_f$  increases with the amount of added elements and the partial pressure of CO<sub>2</sub>. The critical value  $C_f$  depends on the deoxidizing force of added elements. Carbon concentration on the reaction interface,  $C_i$ , corresponding to  $C_f$ , calculated from the equilibria,  $\text{Me} + \text{O} = (\text{MeO})$  and  $\text{C} + \text{O} = \text{CO}$ , was used to estimate the thickness of diffusion layer in metal surface. Before the oxide film appears on the surface of melt, the rates of decarburization was proportional to the partial pressure of CO<sub>2</sub> and independent of the amount and the kinds of added elements.

(Received Nov. 22, 1968)

## 1. 緒 言

溶鉄の脱炭反応に関する研究の歴史は古く、これまでも多くのすぐれた研究がなされている。すなわち、平炉製鋼法に代表されるようなスラグを介しての脱炭反応の研究に始まり、LD 転炉製鋼法の発展に伴ってガス-メタル間反応の速度論的研究が多く報告されてきた。また最近では、転炉の計算機制御という見地から脱炭反応機構の解析をしたり<sup>1)~3)</sup>、スプレイ製鋼法の開発により再びこの種の研究が活発になっている<sup>4)~6)</sup>。このような従来の研究の多くは酸化性ガスとして酸素を Ar, N<sub>2</sub>, その他の不活性ガスにより希釈して使用しているが、実験室的な研究ではその流速が極端に遅いため界面到達以前に CO<sub>2</sub> になっていることが考えられる。著者らは先に非常に弱い酸化性ガスとして水蒸気を利用して反応機構を観察、解析したり<sup>7)</sup>、本研究では CO<sub>2</sub>-Ar 混合ガスを溶鉄に吹き付け、溶鉄の脱炭と共存元素の酸化除去の様子を調べると同時に、先の H<sub>2</sub>O-Ar 混合ガスによる解析結果の妥当性を確認した。

## 2. 実験装置および方法

実験装置はほぼ前報<sup>8)</sup>と同じものを使用した。実験方法についてもこれまでのガス・溶鉄間反応の研究と同様で、十分に還元した溶鉄約 300 g に所定量のグラファイトおよび合金元素を添加する。合金元素としては Si, Mn, Cr を選び、それぞれ金属シリコン、電解マンガン、

電解クロムを用いた。しかるのち 1600°C に保持した溶鉄面上約 7 mm の位置より内径約 9 mm のアルミナ管を通して所定の酸化性ガスを吹き付けた。反応中、適当な時間ごとに 4~5 g の溶鉄を石英管吸上法によりルツボ底部より吸引採取し、水中急冷して分析に供した。なお Mn または Cr 共存の場合にはあらかじめ吸上管の中に少量の(約 0.1 g) アルミニウム線を入れておき、CO 気泡発生により採取試料が不健全になるのを防いだ。酸化性ガスの流速は主として Ar+CO<sub>2</sub>=1700cc/min とし、一部の測定では 500cc/min を用いた。また、各成分の分析はそれぞれ JIS 規定の分析方法で行ない、酸素分析については真空溶融定容測圧法で行なった。溶鉄温度の測定は、あらかじめ Pt5Rh/Pt20Rh の熱電対と各共存元素を添加した溶鉄について比較補正した光高温計により行なった。

## 3. 実験 結 果

Fe-C に Si, Mn あるいは Cr を添加した溶融鉄合金を種々の CO<sub>2</sub>-Ar 混合ガスにより脱炭した。まず、Fe-C-Si の場合で CO<sub>2</sub> 分圧を一定に保ち、Si 濃度を変化させた場合における各成分の濃度変化を Fig. 1 と

\* 昭和43年4月本会講演大会にて発表  
昭和43年11月22日受付

\*\* 富士製鉄(株)

\*\*\* 名古屋大学工学部 工博

\*\*\*\* 名古屋大学工学部 理博

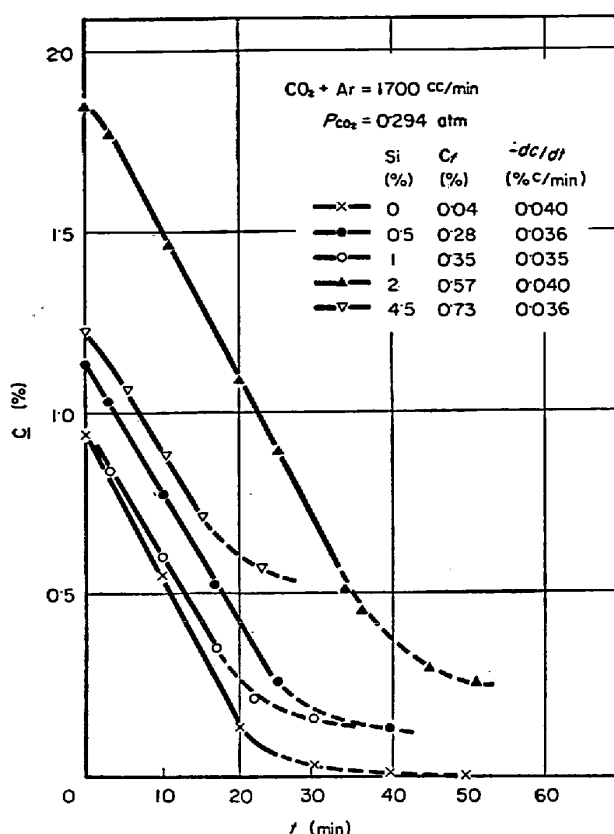


Fig. 1. Decarburization curves of Fe-C-Si alloys with various silicon contents at 1600°C.

2に示す。これらの図で、実線部分は溶鉄面に何の変化もなくほぼ一定速度で脱炭反応が進行した範囲であり、点線は溶鉄表面上に酸化物が認められた範囲である。酸化物が現われる、それぞれある一定の炭素濃度になるまでは炭素濃度が直線的に減少し、この間は共存元素濃度（この場合は Si 濃度）および酸素濃度はほとんど変化しなかった。また、この範囲における脱炭速度、 $-dc/dt$  は共存元素濃度が増しても変化しなかった。酸化物が発生してからあとは脱炭速度および共存元素濃度は減少し、酸素濃度は上昇した。酸化物が溶鉄表面に現われるときの炭素濃度を  $C_f$  とすると、 $C_f$  は共存元素濃度が増すにつれて高くなった。Fe-C-Si 合金では、 $C_f$  は Fe-C 合金にくらべてはるかに高く、発生した酸化物は液体状態で溶鉄表面上を流動する様子が観察された。上述のような成分濃度の変化の様子は以下に述べる実験においても同様であり、図の表わし方も同じである。

Fe-C-Cr, Fe-C-Mn の場合の同様な実験における結果が Fig. 3, 4, 5 である。Fe-C-Cr 合金では、Fig. 3 に示すように  $C_f$  は Fe-C 合金にくらべてやや高くなった程度である。発生した酸化物は固体であつたが、 $\text{CO}_2$  の供給を停止するとこの酸化物は減少し、ついには消失した。このように酸化物発生後  $\text{CO}_2$  の供給を停止し、

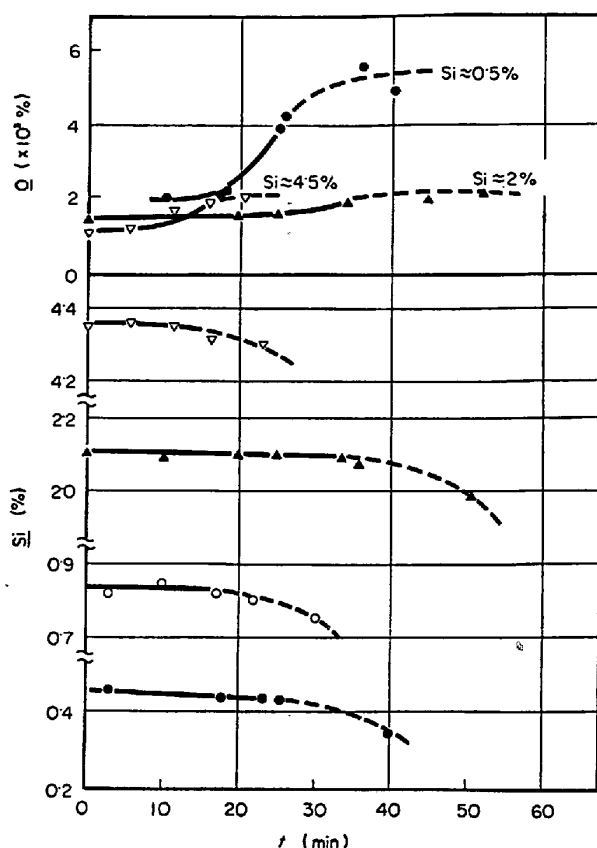


Fig. 2. Changes of silicon and oxygen contents in the case of Fig. 1.

Ar に切り替えた場合は、Fig. 3 の酸素濃度変化の図における○と●のようにいつたん上昇した酸素濃度が再び減少した。また、この操作により Cr 濃度もいつたん減少して再び最初の値に復帰するが、Fig. 5 の▼と●にその様子を示した。酸化物発生後もそのまま  $\text{CO}_2$  を供給しつづけた場合は前述の Fe-C-Si の場合と同様に、酸素濃度は上昇し、Cr 濃度は減少した。この場合は酸化物発生後溶鉄表面に多くの小気泡が発生し、これにより生じた溶鉄の飛沫がガス吹付管およびルツボ壁に多数付着していた。

Fe-C-Mn 合金の場合は、Fig. 4 に示すように  $\text{CO}_2$  分圧を 0.176 atm と、これまでの実験より低い  $\text{CO}_2$  分圧の混合ガスを使用した。これは Mn の蒸気圧が高いので  $\text{CO}_2$  分圧を高くすると溶鉄表面から出た Mn 蒸気の気相酸化による濃い煙のため溶鉄表面の観察が困難になるからで、1.5% Mn 以上ではこの分圧でもかなりの煙が発生するのが認められた。このように濃い煙が認められた 1.5% Mn 以上の Fe-C-Mn 合金の場合は  $C_f$  が急に高くなった。またこの Fe-C-Mn 合金の場合も前述の Fe-C-Cr の場合と同様に酸化物発生後溶鉄表面に小気泡が発生し、溶鉄の飛沫が飛ぶのを観察した。

以上の結果からわかるように、 $C_f$  の値は共存元素の

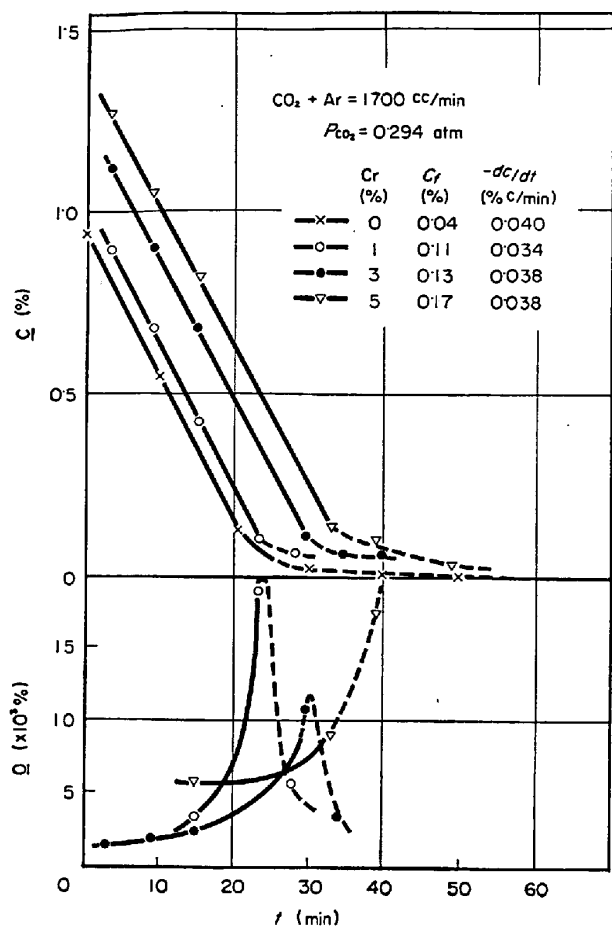


Fig. 3. Decarburization curve of Fe-C-Cr alloys with various chromium contents at 1600 °C and changes of oxygen contents.

種類および量によつて明らかに変化している。しかし、この  $C_f$  以上の炭素濃度での脱炭速度は共存元素の種類および濃度に関係なく、CO<sub>2</sub>分圧により変化している様子がうかがわれる。この点をさらに検討するため、次に共存元素の濃度を一定に保ち、CO<sub>2</sub>分圧を種々に変化させてみた。Fig. 6 は Fe-C-Cr 合金で Cr 濃度を約 3 %と一定にした場合の炭素および酸素濃度の変化、Fig. 7 は Fe-C-Mn 合金で Mn 濃度を約 1%とした場合の図で、Fig. 8 はこれらの場合の Cr および Mn の濃度変化である。Fig. 6 で酸素濃度がいったん上昇してから再び減少しているのは、前の実験の場合と同様に CO<sub>2</sub>の供給を停止したためであり、これに対応して Fig. 8 では Cr 濃度がいったん減少して最初の値に復帰していく様子を示した。これらの図からもわかるように、 $C_f$  の値は CO<sub>2</sub> 分圧によつても変化し、脱炭曲線の直線部分から求めた脱炭速度は CO<sub>2</sub> 分圧に比例している。なお Fe-C-Mn 合金の場合には Fig. 7 に示したように▽と▼はいずれも CO<sub>2</sub> 分圧が 0.588 atm の場合であるにもかかわらず  $C_f$  の値は異なっている。この場合はむしろ

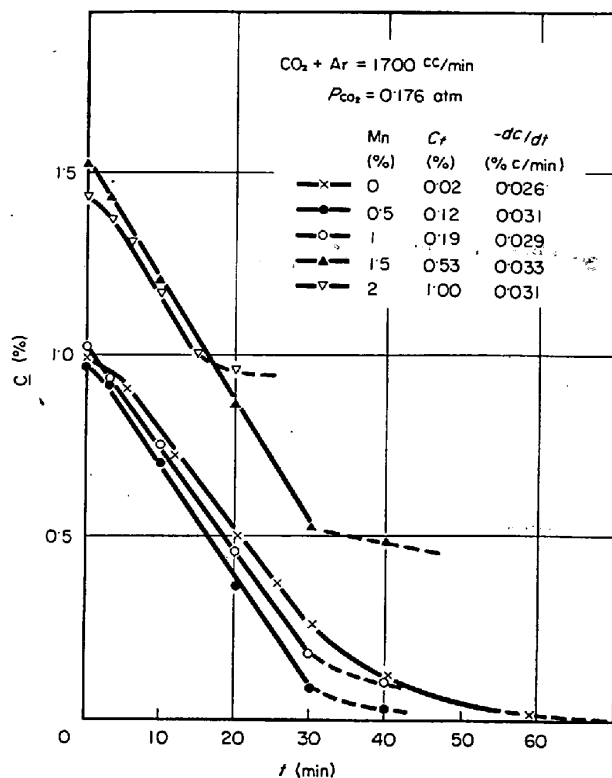


Fig. 4. Decarburization curves of Fe-C-Mn alloys with various manganese contents at 1600°C.

る脱炭開始からの経過時間の影響が大きく、いずれも脱炭開始後 6 min で酸化物の発生を認めた。これは前述したように気相酸化により生じた Mn 酸化物が溶鉄表面に落下し、酸化物が発生したようにみえるためである。前出の Mn 濃度を変化させた場合にも

(1) 1.5% Mn 以上で黒い煙が多量に観察され、酸化物発生以前にも気相酸化されたと思われる酸化物粒子が溶鉄表面に落下し、溶解する様子が見られた。

(2) 2% Mn での酸化物発生時サンプルの酸素分析値は 0.00348% であり、1.4% Mn に対する平衡酸素濃度の 0.036% から考えると 1 桁も低い値が得られた。などと、Fe-C-Mn 合金では Mn 蒸気の影響が大きく見かけ上の  $C_f$  が高くなった。

以上のごとく、脱炭速度が共存元素の種類や量および酸化性ガスの種類に関係なく、酸化性ガスの分圧に比例し、その流速によつても変化することを示すのが Fig. 9 である。図中の H<sub>2</sub>O-Ar の場合は前報の結果<sup>7)</sup>であるが、この場合は脱炭速度がやや大きくなっている。これは H<sub>2</sub>O-Ar では Ar=1700 cc/min に H<sub>2</sub>O を添加したことにより全体としてのガス流量が増したためであると思われる。今回の結果では CO<sub>2</sub> 分圧が 0.588 atm の場合にややバラツキが大きい、ほぼ実験誤差の範囲内で直線上にのっている。これらのことはこの段階での脱

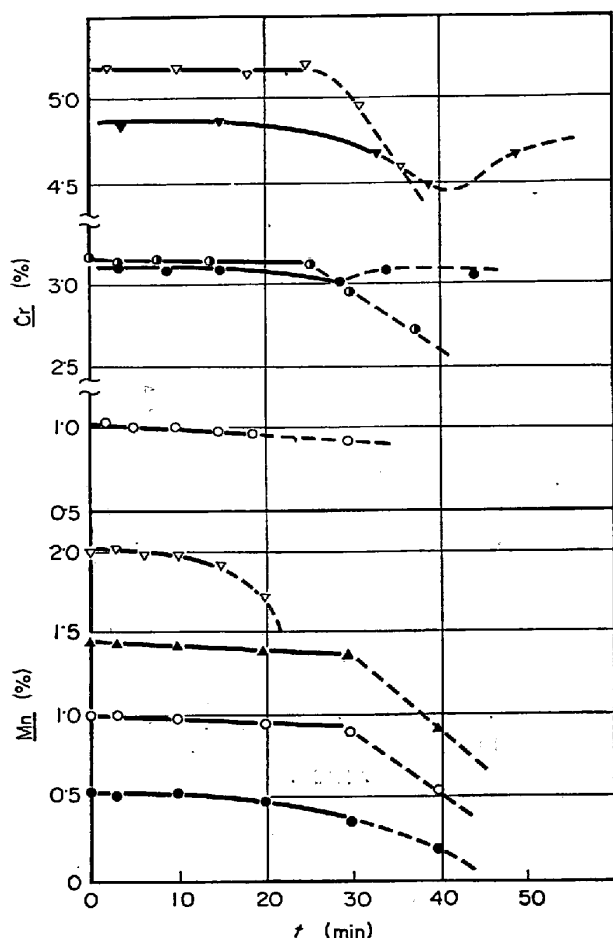


Fig. 5. Changes of chromium and manganese contents in cases of Fig. 3 and 4 respectively.

炭速度が、従来からいわれているように気相側境膜中のガス成分分子の移動が律速過程であることを示唆するものであろう。Fig. 10 にはこの場合の  $C_f$  の変化を示したが、 $C_f$  も  $\text{CO}_2$  分圧に比例して変化することがわかる。

#### 4. 考 察

著者らはこれまでの  $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}^{7)9)}$ 、および  $\text{CO}_2-\text{Ar}^{10)}$  混合ガスによる脱炭反応の研究において、酸化物の発生する以前の高い炭素濃度では脱炭速度が酸化性ガスの気相側境膜中の移動により律速され、酸化物が生じ始めたときには溶鉄内部からの  $\underline{C}$  の移動速度が支配的であると述べた。この律速段階の決定については最近になって再び多くの人によって論議されている。たとえば、坂上<sup>11)</sup>は低炭素濃度領域での同時反応の進行を考えて炭素濃度全域にわたつてのガス拡散律速を結論し、J. H. SWISHER<sup>12)</sup>は溶鉄表面に化学的吸着した  $\text{CO}_2$  が活性化段階を誘って  $\underline{C}$  と解離反応を起こす、この表面反応が律速段階であり、低炭素濃度領域で脱炭速度が遅くなるのは表面に

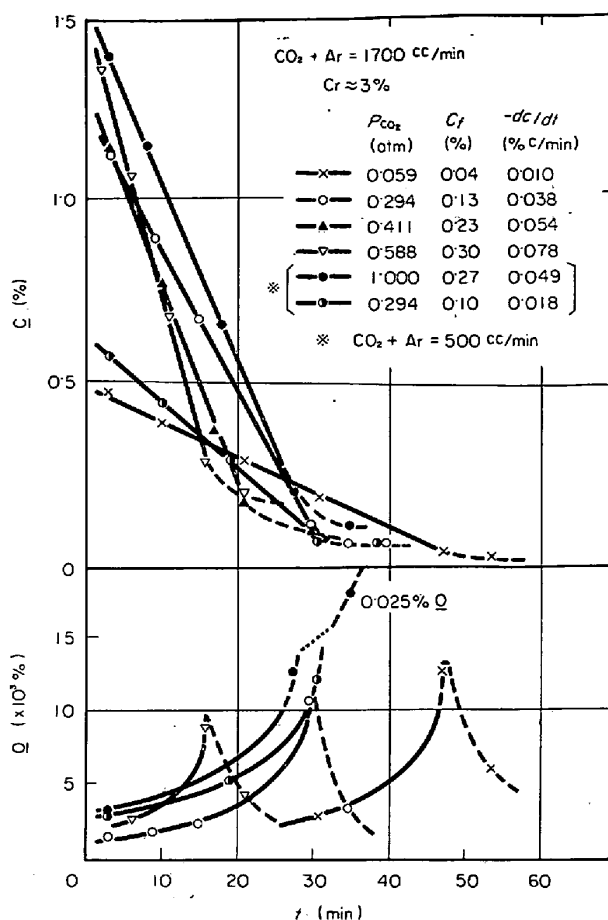


Fig. 6. Decarburization curves of Fe-C-Cr alloys with various  $\text{CO}_2$ -Ar mixtures and changes of oxygen contents.

吸着した酸素によりこの解離反応が抑制されるためであるとしている。さらに染野、後藤、川上<sup>13)14)</sup>は固体グラフファイトを用いての酸化実験より脱炭反応の機構について詳細に検討している。いつぼう、L. A. BAKER<sup>15)</sup>らは levitation 溶解法を用いての実験から著者らと同様の律速段階を導いている。本研究では、既報のごとく水蒸気による脱炭反応の活性化エネルギーが  $5.5 \pm 3 \text{ kcal/mol}^{7)}$ 、 $\text{CO}_2$  による実験から求められたそれが  $6 \pm 2 \text{ kcal/mol}^{10)}$  と値が小さいこと、および反応界面を変化させて行なった実験の結果<sup>15)</sup>などから、従来どおりの反応機構に従って以下のごとく考察する。すなわち、溶鉄中の炭素濃度が高いあいだは溶鉄内部から反応界面への  $\underline{C}$  の拡散速度が、ガス中から反応界面への  $\text{CO}_2$  分子の移動速度より大きい、ガス・溶鉄界面が反応界面となり次のような反応のみを考えればよいであろう。

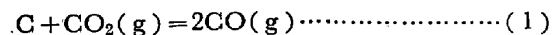


Fig. 6, 7 において脱炭速度が炭素濃度によらず、 $\text{CO}_2$  分圧に影響されていることもこのことを示唆するものと考えられる。次に、溶鉄内部の炭素濃度が小さくな

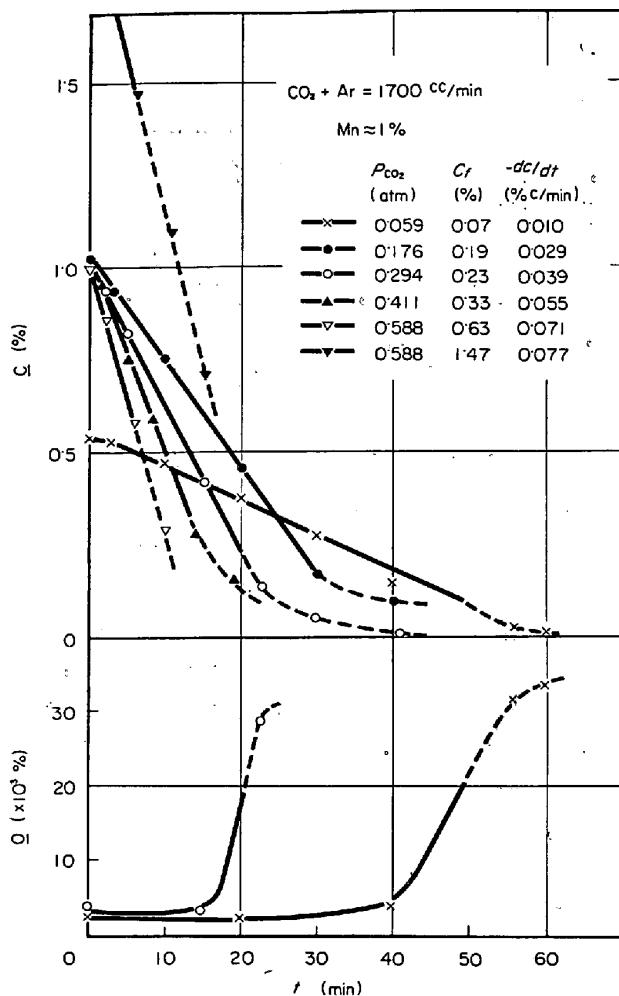


Fig. 7. Decarburization curves of Fe-C-Mn alloys with various CO<sub>2</sub>-Ar mixtures and changes of oxygen contents.

ると液相側の拡散層における  $C$  の濃度勾配が減少し  $C$  の移動速度は小さくなる。しかし CO<sub>2</sub> の供給速度は変化しないため、反応界面はガス・溶鉄界面から内部に移動し界面の酸素濃度は次第に大きくなる。そして共存元素の持つ脱炭能以上になれば酸化物を発生することとなる。さらに炭素濃度が小さくなり溶鉄内部まで  $O$  が侵入するようになると、反応界面は消失し溶鉄・坩堝界面の特異点で CO 気泡が生成する。こうして発生した CO 気泡が溶鉄表面に達してガス中に行くため溶鉄表面が泡立って見え、溶鉄の飛沫が認められるようになるものと考えられる。脱炭能の大きい Si が共存する Fe-C-Si 合金の脱炭では  $C_f$  も高く、したがってまだ反応界面と相界面との距離が小さいため生成した CO は大きな気泡に成長せず溶鉄表面は静かである。ところが Fe-C-Mn, Fe-C-Cr の場合は  $C_f$  も低くなり、反応界面はかなり相界面から離れるので溶鉄の飛沫が見られるわけである。また、Fig. 2, 5, 8 の比較からわかるように、酸

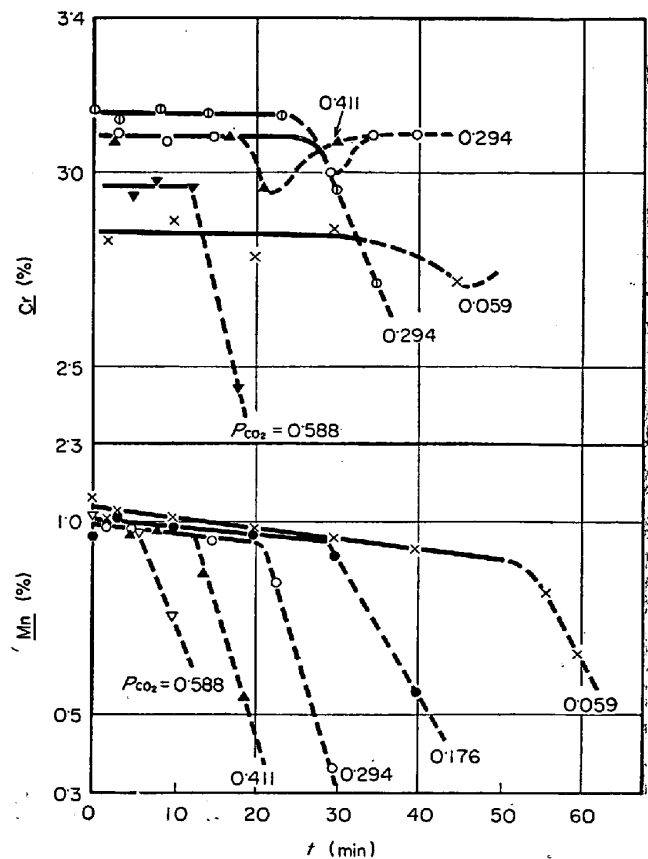


Fig. 8. Changes of chromium and manganese contents in cases of Fig. 6 and 7 respectively.

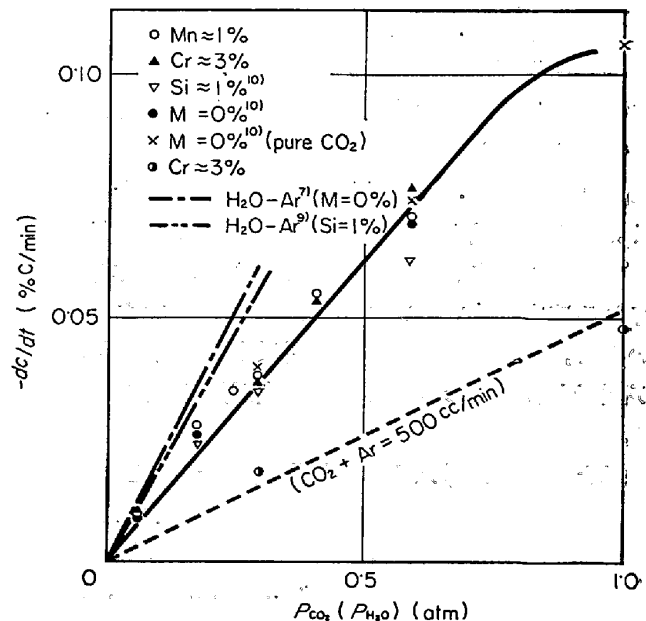


Fig. 9. Relationship between the rates of decarburization and the partial pressure of CO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O) at 1600°C.

化物発生後の共存元素濃度の減少速度についても Fe-C-Si の場合は Fe-C-Mn, Fe-C-Cr の場合より遅い。こ

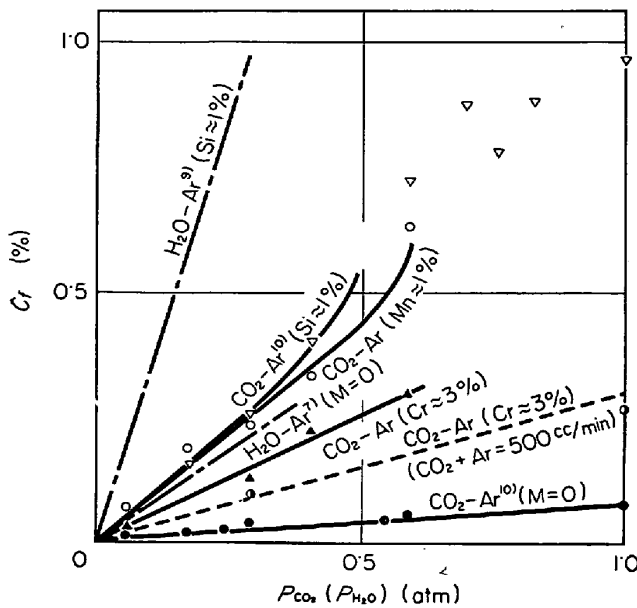
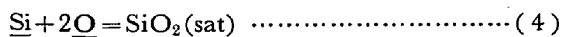
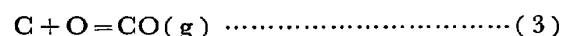


Fig. 10. Relationship between  $C_f$  and the partial pressure of  $\text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})$  at  $1600^\circ\text{C}$ .

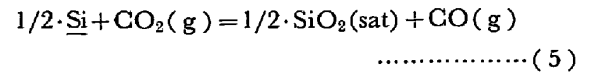
れも Si の場合は  $C_f$  が高いため、表面に蓄積した酸素は酸化物（この場合は液体膜であつた）を通過し、 $\text{C}$  と反応する。したがって Si の消費に使われる割合が少なく、Si 濃度の減少速度も遅い。いつぼう Mn, Cr の場合は  $C_f$  も低いので表面に蓄積した酸素はその大部分が Mn, Cr の酸化に消費され、これらの濃度の減少が速いものと思われる。また、酸化物発生後は発生した酸化物による脱炭反応の進行も考えられる。Fig. 3, 5 で示したように酸化物発生後  $\text{CO}_2$  の供給を停止した場合に、いったん減少した Cr 濃度が再び増加するのはこのことを意味している。ただ Mn, Cr の場合は  $C_f$  の値が低く、 $\text{CO}_2$  の供給を続けた場合は酸化物による脱炭反応も遅いので供給される  $\text{CO}_2$  により Mn, Cr が酸化消費される速度が速い。いつぼう、Si の場合は  $C_f$  の値が高いので、この酸化物による脱炭反応の進行も早く酸化物が還元されるため Si の消費速度が遅くなるのであろう。

以上のように考えると酸化物が発生するときに反応界面で起こっている反応は次のようなものであろう (Fe-C-Si の場合を例にとる)。

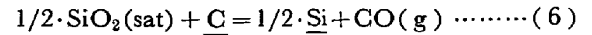


炭素濃度の減少に伴い (3) 式の反応が遅くなるが (2) 式の反応はほとんど一定の速さで進行している。こうして溶鉄表面に酸素が蓄積され、(4) 式により酸化物が発生する。したがって酸化物の発生するときには (2) 式と

(4) 式を合成した次の式で Si が消費されるものと思われる。

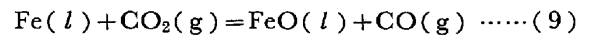
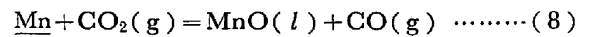
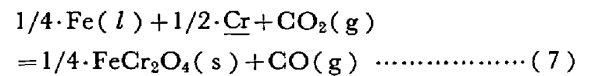


また、前述のように Fe-C-Si の場合は  $C_f$  も高いため酸化物発生後も



の形で脱炭反応が進行し、 $\text{SiO}_2$  が還元される。

Cr, Mn, さらに共存元素の存在しない場合は、それぞれ次のような反応で酸化物が発生するものと思われる。



各共存元素の脱炭能の比較からもわかるように、おのおの場合の  $C_f$  は Si 共存の場合が一番高く、Cr, Mn と低くなり共存元素の存在しない場合が最も低くなることが容易に推察される。また (5), (7)~(9) 式の標準自由エネルギー、 $\Delta G^\circ$ 、はそれぞれ下記のごとくであり<sup>16)~20)</sup>、 $1600^\circ\text{C}$  でのこれらの値を比較することによつても説明ができる。

$$\Delta G_{(5)}^\circ = -30390 + 5 \cdot 11T \quad \text{..... (10)}$$

$$\Delta G_{1600}^\circ = -20810 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G_{(7)}^\circ = -21220 + 4 \cdot 44T \quad \text{..... (11)}$$

$$\Delta G_{1600}^\circ = -12913 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G_{(8)}^\circ = -18520 + 4 \cdot 22T \quad \text{..... (12)}$$

$$\Delta G_{1600}^\circ = -10616 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G_{(9)}^\circ = 11750 - 9 \cdot 87T \quad \text{..... (13)}$$

$$\Delta G_{1600}^\circ = -6737 \text{ cal/mol}$$

これまで述べてきたような反応機構を考えると、 $C_f$  以上の炭素濃度では脱炭速度はガス拡散速度の式に従うこととなり

$$-\frac{d(\% \text{C})}{dt} = \frac{D_G}{\delta_G} \cdot \frac{1200F}{\rho V} (P_{\text{CO}_2} - P_{\text{CO}_2}^i) \quad \text{..... (14)}$$

で表わされる。ここで  $D_G$  は  $\text{CO}_2$  の拡散係数、 $\delta_G$  はガス側拡散層の厚み、 $\rho$  は溶鉄密度、 $V$  は溶鉄の体積、 $F$  はガス・溶鉄界面積であり、 $P_{\text{CO}_2}$  および  $P_{\text{CO}_2}^i$  はそれぞれ吹付けガス中および界面での  $\text{CO}_2$  分圧である。この段階では後述のように  $P_{\text{CO}_2}^i$  は非常に小さく、 $\text{CO}_2$  はほとんど脱炭反応に消費されていると考えられるので

$$-\frac{d(\% \text{C})}{dt} = \frac{D_G}{\delta_G} \cdot \frac{1200F}{\rho V} P_{\text{CO}_2} \quad \text{..... (15)}$$

となり、Fig. 9 の関係と一致する。

次に Fig. 11 では各共存元素濃度と  $C_f$  の関係を示

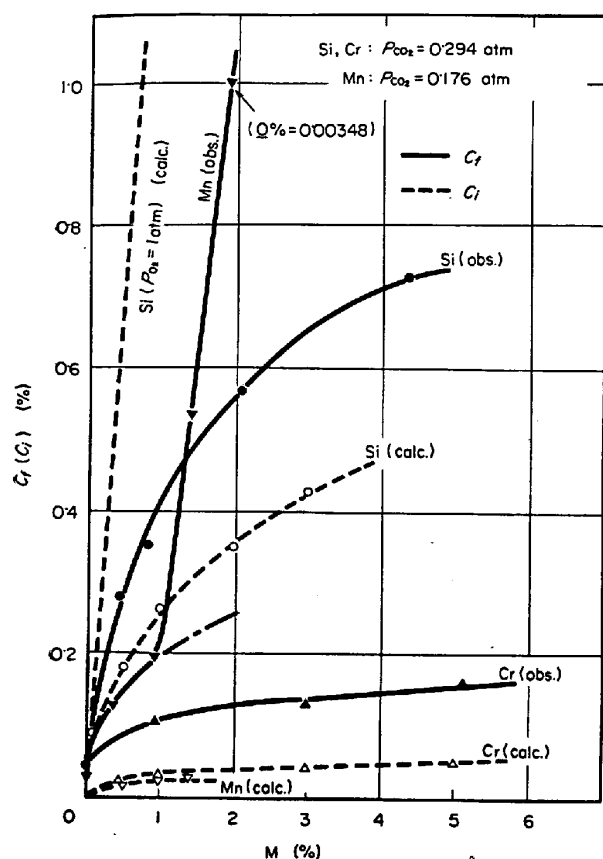


Fig. 11. Relationship between  $C_f$  and the amount of added elements.

しているが、図において Mn 共存の場合の  $C_f$  のほうが Fe-C-Cr の場合より大きく、上述の考えと一致しない。さらに 1.5%Mn 以上で急に高くなっているが、これは前述の観察結果から、Mn の蒸気圧が高いことによる気相での酸化が影響しているためで、実際の(真の)  $C_f$  はすべての Mn 濃度についてもっと低くなるものと考えられる。Fig. 11 における各成分濃度の値は他の場合と同じく溶鉄内部の値であり境界面での値ではない。次に界面における関係を考察する。

溶鉄内部の炭素濃度が十分に高く、反応(1)のみが溶鉄表面で起こっているとすると

$$K_1 = \frac{(P_{CO}^i)^2}{P_{CO_2}^i \cdot a_C^i} = 537 \text{ (at } 1600^\circ\text{C)} \quad \dots\dots\dots (16)$$

となる<sup>16)</sup>。  $i$  は界面での値を意味する。いま、 $a_C^i \approx 0.1$ 、 $P_{CO_2} = 0.294 \text{ atm}$  とすると  $P_{CO}^i / P_{CO_2}^i$  は約 98 となり溶鉄表面に炭素があるあいだは  $P_{CO_2}^i$  は非常に小さく、ほとんど完全に脱炭反応に消費されていると考えられる。溶鉄内部の炭素濃度が低下し、反応(2)のみが進行し次いで酸化物が発生するときは、Fe-C 合金では  $O_i \approx 0.23\%$  に達しているであろう。このときの  $a_O^i \approx 0$  とすれば反応(2)の平衡定数は次のようになり<sup>16)</sup>

Table 1. Conditions at the reaction interface when the oxide appears on the surface of melt in Fe-C-M alloys.

| M (%) | O <sub>i</sub> (%) | $\frac{P_{CO}^i}{P_{CO_2}^i}$ | C <sub>i</sub> (%) | C <sub>f</sub> (%) | C <sub>f</sub> -C <sub>i</sub> |
|-------|--------------------|-------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------|
| 0     | 0.229              | 6.12                          | 0.00               | 0.03               | 0.03                           |
| Si    | 0.1                | 0.0150                        | 85.8               | 0.087              | —                              |
|       | 0.5                | 0.0066                        | 194                | 0.18               | 0.280                          |
|       | 1.0                | 0.0045                        | 285                | 0.26               | 0.350                          |
|       | 2.0                | 0.0031                        | 414                | 0.35               | 0.570                          |
|       | 3.0                | 0.0024                        | 533                | 0.43               | —                              |
| Cr    | 0.1                | 0.139                         | 9.69               | 0.0087             | —                              |
|       | 0.5                | 0.0626                        | 21.0               | 0.021              | —                              |
|       | 1.0                | 0.0466                        | 28.0               | 0.028              | 0.109                          |
|       | 3.0                | 0.0346                        | 37.5               | 0.038              | 0.130                          |
| Mn    | 0.1                | 0.171                         | 7.99               | 0.0042             | —                              |
|       | 0.5                | 0.079                         | 16.7               | 0.0097             | 0.122                          |
|       | 1.0                | 0.047                         | 27.7               | 0.017              | 0.190                          |
|       | 1.4                | 0.036                         | 36.0               | 0.022              | —                              |

Si, Cr :  $P_{CO_2} = 0.294 \text{ atm}$

Mn :  $P_{CO_2} = 0.176 \text{ atm}$

$$K_2 = \frac{P_{CO}^i \cdot a_O^i}{P_{CO_2}^i} = 1.279 \text{ (at } 1600^\circ\text{C)} \quad \dots\dots\dots (17)$$

$P_{CO}^i / P_{CO_2}^i$  は 6.12 で前の 98 にくらべてはるかに小さく、界面での CO<sub>2</sub> 消費速度が遅くなり  $P_{CO_2}^i$  が増してくるのである。共存元素が存在する場合について同様な考察を行なうと、たとえば Fe-C-Si の場合、溶鉄内部と界面で Si 濃度が変わらないとすれば、0.5%Si では  $a_O^i = 0.0066\%$  になるはずである。このときの  $P_{CO}^i / P_{CO_2}^i$  は 194 に達する。Table 1 に他の合金元素が添加された場合のこれらの関係を示し、酸化物発生時の界面における炭素濃度、 $C_i$ 、も計算して示した。さらに CO<sub>2</sub> 分圧による  $C_f$  の変化についてはすでに第 5 報<sup>20)</sup>で詳しく考察したように

$$\frac{D_C / \delta C \cdot 1200 / \rho}{D_C / l_2} \cdot \frac{1}{1 + k_f} P_{CO_2} = C_f (\%) \quad \dots\dots\dots (18)$$

ただし、

$$\frac{P_{CO_2}^i}{P_{CO}^i} = \frac{[O]_{\text{sat}}}{K_2} = k_f$$

となる。ここで  $D_C$  は C の拡散係数であり、 $l_2$  は液側拡散層と溶鉄 bulk との界面から反応界面までの距離を示し、 $K_2$  は(2)式の平衡定数である。上式の左辺の 2 つの分数は一定温度で定数であるとみなせるので  $k P_{CO_2} = C_f (\%)$  となり、Fig. 10 でこの傾向が示されている。ここでは Table 1 と同様な計算により  $C_i$  を求めて Table 2 に示す。

Table 1 の結果を Fig. 11 に点線で示す。この図の一部はすでに報告した<sup>22)</sup>が、この  $C_f$  と  $C_i$  の差は溶鉄内

Table 2. Comparison the carbon contents at the reaction interface,  $C_i$ , and  $C_f$  in the case of decarburization with various  $\text{CO}_2$ -Ar mixtures.

| $P_{\text{CO}_2}$<br>(atm)     | Fe-C                          |           |           | Fe-C-Mn (Mn $\approx$ 1%)     |           |           | Fe-C-Cr (Cr $\approx$ 3%)     |           |           |
|--------------------------------|-------------------------------|-----------|-----------|-------------------------------|-----------|-----------|-------------------------------|-----------|-----------|
|                                | $C_i$ (%)                     | $C_f$ (%) | $C_f-C_i$ | $C_i$ (%)                     | $C_f$ (%) | $C_f-C_i$ | $C_i$ (%)                     | $C_f$ (%) | $C_f-C_i$ |
| 0.059                          | 0.001                         | 0.008     | 0.007     | 0.006                         | 0.072     | 0.066     | 0.0078                        | 0.040     | 0.0322    |
| 0.176                          | 0.003                         | 0.006     | 0.003     | 0.017                         | 0.190     | 0.173     | 0.023                         | —         | —         |
| 0.294                          | 0.005                         | 0.019     | 0.014     | 0.028                         | 0.232     | 0.204     | 0.038                         | 0.130     | 0.092     |
| 0.411                          | 0.007                         | —         | —         | 0.039                         | 0.330     | 0.291     | 0.053                         | 0.230     | 0.177     |
| 0.588                          | 0.010                         | 0.025     | 0.015     | 0.055                         | 0.630     | 0.575     | 0.074                         | 0.298     | 0.224     |
| $(a_{\text{C}}^i \approx C_i)$ | $C_i = 0.017 P_{\text{CO}_2}$ |           |           | $C_i = 0.096 P_{\text{CO}_2}$ |           |           | $C_i = 0.133 P_{\text{CO}_2}$ |           |           |

部と界面との炭素濃度の差を示し、共存元素濃度が低くなるにつれてこの濃度差が小さくなる。すなわち炭素濃度が低い時点で酸化物が発生することと一致する。また、酸化物が発生した時点での脱炭速度が次式で表われると仮定する。

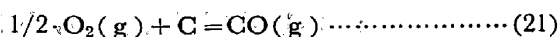
$$-\frac{dC}{dt} = \frac{D_C F}{\delta_L V} (C_f - C_i) \quad (19)$$

ここで、 $\delta_L$  は液側拡散層の厚みである。Fig. 11 で一定の値に近づいた  $C_f - C_i$  の値、および  $D_C = 6 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}^{23)}$  を用いれば、この式から今回の実験に対する  $\delta_L$  を計算できる。こうして Si の場合には  $6 \times 10^{-3} \text{cm}$ 、Cr の場合で  $3 \times 10^{-3} \text{cm}$  を得た。  $f_{\text{C}}^{\text{Si}}$ ,  $f_{\text{C}}^{\text{Cr}}$ ,  $f_{\text{C}}^{\text{Mn}}$  などをまったく考慮していないので、とくに  $C_f$  の大きな Si の場合はさらに小さな値になることが考えられ、ほぼ妥当な値ではないかと思われる。

最後に、本研究の結果と転炉での実際操業との違いについて論じてみる。実際操業では脱炭反応に優先して Si の酸化が起こるが、本研究ではそれとは逆に脱炭反応が優先している。これは酸化性ガスの分圧、酸化力が桁違いに異なるためである。実際操業では純酸素が高压で吹き付けられているのであるが、ここでは便宜上、酸素分圧を 1 atm として  $C_i$  を計算してみよう。前述の考察に従えば、この場合は次のような反応が考えられる。すなわち、



反応(20)を反応(3)と組み合わせて



が起こる。このように考えれば、この平衡定数

$$K = \frac{P_{\text{CO}}}{(P_{\text{O}_2})^{1/2} \cdot a_{\text{C}}} \quad (22)$$

を用いて前と同様に計算する<sup>16)24)</sup>ことにより、0.5% Si に対して  $C_i = 0.72\%$  が得られた。この結果を Fig. 11 に併記した。本研究の実験条件で、酸素効率を 40% としてこのときの  $C_f$  を(16)式より計算すれば、 $C_f = 1.04\%$  となる。酸素圧が高く、酸素効率が高ければ  $C_f$  はも

つと高くなることが考えられ、実際操業の結果が説明できる。

## 5. 結 言

$\text{CO}_2$ -Ar 混合ガスの吹き付けによる脱炭反応とそれに伴う共存元素の酸化除去の様子を観察し、次のような結果を得た。

(1) 共存元素濃度の増加、および  $\text{CO}_2$  分圧の上昇につれ酸化物発生時の炭素濃度 ( $C_f$ ) が高くなった。

(2) この  $C_f$  は共存元素の脱炭能に応じて変化し、Mn 共存の場合は Mn 蒸気の影響で見かけ上の  $C_f$  が上昇した。

(3) 脱炭曲線の直線部分から求めた脱炭速度は、 $\text{CO}_2$  分圧が増加するとともに大きくなるが共存元素の濃度や種類により変化することはなかった。

(4) これらのことを既報の  $\text{H}_2\text{O}$ -Ar による脱炭反応の解析結果<sup>21)</sup>をもとにして、酸化物発生時の反応界面の炭素濃度 ( $C_i$ ) を計算した。また、この  $C_i$  と  $C_f$  の差から液側拡散層の厚み、 $\delta_L$  を試算し、 $3 \sim 6 \times 10^{-3} \text{cm}$  の値を得た。

(5) 転炉において脱炭反応に優先して Si の酸化が起こることについても、今回の解析結果を用いて解析したろうまく説明できた。

## 文 献

- 1) 藤井, 荒木, 丸川: 鉄と鋼, 53(1967) 8, p. 973~982
- 2) 太宰: 学振19委—8533, May 1967
- 3) K. BOROWSKI, J. MAATSCH and H. RÖHM: Arch. Eisenhüttenw., 38(1967) 7, S. 501~507
- 4) L. A. BAKER, N. A. WARNER and A. E. JENKINS: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964) Oct. p. 1228~1235; 239 (1967) June, p. 857~864
- 5) L. A. BAKER and R. G. WARD: J. Iron Steel Inst., 205 (1967) 7, p. 714~717
- 6) R. BAKER: ibid., 205 (1967) 6, p. 637~641
- 7) 佐野, 伊藤: 鉄と鋼, 50 (1964) 6, p. 873~877
- 8) 佐野, 伊藤: 鉄と鋼, 49 (1963) 11, p. 1652~

- 1658
- 9) 佐野, 伊藤, 有野: 鉄と鋼, 53(1967) 7, p. 777  
779
- 10) 佐野, 伊藤, 有野, 竹之内: 鉄と鋼, 53 (1967)  
11, p. 1193~1195
- 11) 坂上: 鉄と鋼, 52 (1966) 12, p. 1738~1748
- 12) J. H. SWISHER and E. T. TURKDOGAN: Trans.  
Met. Soc. AIME, 239 (1967) May, p.602~610
- 13) 染野, 後藤, 川上: 学振19委-8586 Oct. 1967
- 14) 染野, 後藤, 川上: 鉄と鋼, 54 (1968) 4,  
p. 345~351
- 15) 佐野, 伊藤, 有野: 鉄と鋼, 55(1969)1, p. 13~19
- 16) 推奨値 学振19委-5864, Apr. 1960
- 17) 推奨値 学振19委-7400, Dec. 1963
- 18) 推奨値 学振19委-8547, Nov. 1967
- 19) 推奨値 学振19委-8021, Dec. 1965
- 20) 推奨値 学振19委-8548, Nov. 1967
- 21) 佐野, 伊藤: 鉄と鋼, 51(1965)7, p. 1252~1259
- 22) K. ITO and K. SANO: Trans. ISIJ, 8 (1968) 3,  
p. 165~171
- 23) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and D. RAMAKRI-  
SHNA: Thermochemistry for Steelmaking, (1963),  
p. 702 [Pergamon]
- 24) Physical Chemistry of Steelmaking Committee  
AIME, Electric Furnace Steelmaking Vol. 2,  
(1963), p. 133 [John Wiley & Sons]

669.046.546.2:669.046.517-982:669.15:543.51  
真空溶融による鉄合金脱硫機構の質量分析的研究\*

加 藤 栄 一\*\*・福 部 義 人\*\*\*

Mass Spectrometric Study of Desulfurization of Iron  
Alloys by Vacuum Melting

Eiichi KATO and Yoshito FUKUBE

Synopsis:

To determine the sulfide species evaporated from iron alloys during vacuum melting, mass spectrometry was used. A small furnace was wound with tungsten wire and was coated with alumina. Specimens of materials to be investigated were placed in the furnace located close to the ion source of the mass spectrometer. The alloys investigated were Fe-C-S alloy (2.70%C, 1.32%S), Fe-Si-S alloy (3.40%Si, 0.5%S), Fe-C-Si-S alloy (3.42%C, 2.73%Si, 0.51%S), Fe-Al-S alloy (2.42%Al, 0.49%S) and Fe-S alloy (0.20%S). Temperature was measured by means of an optical pyrometer, and the range was 1000—1400°C.

In the Mass spectra of Fe-C-S alloy the ions  $S^+$ ,  $S_2^+$ ,  $CS^+$  and  $CS_2^+$  were found and the proportion of  $S^+$  ion was greatest.  $SiS^+$ ,  $S^+$  and  $S_2^+$  ions were found in the mass spectra of Fe-Si-S alloy. In the mass spectra of Fe-C-Si-S alloy,  $SiS^+$ ,  $CS^+$ ,  $CS_2^+$ ,  $S_2^+$ ,  $S^+$  ions were found and of these ions the proportion of  $SiS^+$  is large compared with the others; and, in addition to the ions mentioned above,  $SiS_2^+$  was also found at the high temperatures (above 1300°C). The ions  $S^+$  and  $S_2^+$  were found in the mass spectra of Fe-Al-S and Fe-S alloys.

(Received Dec. 28, 1968)

1. 緒 言

近年、鉄合金の真空溶解の際、高温で安定であり、蒸気圧の高い亜酸化物の生成による脱酸反応、あるいはいおう化合物の生成による脱硫反応が起こることが推定されている。しかし従来行なわれている研究方法は、溶解時の真空炉内の圧力変化、試料中の各成分濃度の変化などを測定し、その結果を熱力学的、速度論的に考察する方法で、それにより上記のような推定も行なわれている。しかしながらこれらの方法のみでは真空溶解の精錬機構

の解明には不十分であり、溶解時に蒸発する分子種がどのような形態であるかを直接的な方法で確認することが望ましいと考えられる。著者らはこの目的のために質量分析を用いることを試みた。特に熔融金属から蒸発する分子種を蒸発直後の形態において直接捕捉するために、質量分析計のイオン源にきわめて近接して小型の炉を設

\* 昭和41年10月本会講演大会にて発表  
昭和43年12月28日受付

\*\* 早稲田大学理工学部 工博

\*\*\* 日本真空技術(株)