

論 文

UDC 669.14-404 : 669.046.564 : 661.939.3 : 661.993 : 541.127

Ar-CO-CO₂ ガスによる溶鉄の脱炭速度について*

天野 和男**・伊藤 公允***・坂尾 弘***

On the Kinetics of Decarburization of Liquid Iron with Ar-CO-CO₂ Mixtures

Kazuo AMANO, Koin ITO, and Hiroshi SAKAO

Synopsis:

The decarburization rates of liquid iron have been measured in the various Ar-CO-CO₂ mixtures by using the levitation technique. The concentrations of carbon and oxygen change mostly along the carbon-oxygen line in equilibrium with Ar-CO-CO₂ mixture under the condition that the oxide film is not formed on the surface of liquid iron. The reaction finishes at a concentration determined by P_{CO_2}/P_{CO} . The rate has been analyzed by assuming that the mass transfers between the two phases determine the overall reaction rate. The following rate equation has been obtained under the condition of $n_C \cdot n_O = \text{constant}$;

$$-\dot{n}_C = \frac{P_{CO_2} - \frac{P_{CO}^* P_{CO}^S}{K_{II} n_C}}{\frac{RT}{k_g} \left\{ 1 + \left(1 + \frac{P_{CO}^S}{K_{III} \gamma} \right) \left(\frac{P_{CO}^*}{K_{III} n_C^2} \right) \right\}}$$

At the high concentration of carbon the decarburization rate is regarded to be controlled by the mass transfer in the gas boundary layer. The rate is gradually reduced, because the resistance of the mass transfer in the metal boundary layer increases and the driving force of the reaction decreases as the concentration of carbon becomes lower. The iron droplet exploded due to the formation of the oxide film on the surface at the high partial pressure of CO₂. For a short period at the beginning, the rapid reaction occurs to reduce both the concentrations toward the equilibrium line of $P_{CO} + P_{CO_2}$ in Ar-CO-CO₂ mixture. The reaction can be satisfactorily explained by the mechanism that C-O degassing and decarburization take place at the same time during this stage.

1. 結 言

脱炭反応は転炉製鋼から特殊精錬に及ぶさまざまな鉄鋼精錬の重要な反応であり、その反応機構について多くの研究がなされてきた。しかし、脱炭反応はその反応機構が炭素濃度により複雑に変化し、全濃度範囲にわたる系統的な説明はなされていない。炭素濃度が高い領域では全体の反応速度がガス側の物質移動により支配されることが知られているが、化学反応律速により反応速度の解析を試みた論文もある^{1)~3)}。炭素濃度が低くなるにしたがって反応速度がガス側の物質移動律速だけでは説明できなくなり、溶鉄側の物質移動抵抗^{4)~7)}あるいは化学反応速度⁸⁾⁹⁾が律速段階として考えられている。さらに脱炭反応が進行すれば溶鉄は酸化物を生成し、反応機構が溶鉄-ガス間反応から溶鉄-スラグ間反応へと移行する。

ところで、著者らはこれまで幾つかの溶鉄-ガス間の

反応速度を測定してきた。そして、そのすべてについて化学反応速度は非常に速く律速段階になり得ないという立場から、異相間物質移動律速により反応速度を解析し満足できる結果を得てきた¹⁰⁾¹¹⁾。

今回、浮揚溶解法を用い、CO-CO₂、Ar-CO-CO₂、Ar-CO₂ 混合ガスによる溶鉄の脱炭速度を測定した。そして、脱炭反応についても全濃度範囲にわたり異相物質移動律速で反応速度を解析することを試みた。

2. 実 験 方 法

装置—前報¹⁰⁾と同じ浮揚溶解装置を用いた。ガス供給系統は三種類のガス (Ar, CO, CO₂) を混合できるようにした。

操作—浮揚溶解用試料は次のように作成した。電解鉄をマグネシア坩堝内で溶解し、Ar-H₂ (1:1) で還元した。目的に応じた初期炭素濃度になるようにグラファイトを添加した溶鉄を、内径 6 mm の石英管で吹い上げ水

* 昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 8 月 29 日受付 (Received Aug. 29, 1977)

** 名古屋大学 (現在: 愛知県工業指導所) (Nagoya University, now Industrial-Research Institute, Aichi Prefecture, 3-58 Hanada-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

*** 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University)

中急冷した。これを表面研磨後切断し、その重量を1.000 ± 0.001 g に調整した。

測定は次の操作で行なった。まず、反応管内に Ar を供給し、その中で試料を加熱溶解した。所定の温度 (1800°C) に到達後、ガスを Ar から CO に切り換えた。一定時間 CO 吸収反応を行なった後、目的組成の Ar-CO-CO₂ 混合ガスを供給し脱炭反応を行なった。少量の Al 線を入れた水冷銅鑄型を反応管下部から挿入し、反応中の浮揚溶鉄を採取した。試料は完全に冷却するまで反応管内に保持した後取り出した。以上の操作を反応時間を変えて繰り返した。

温度の測定は二色温度計で行なった。反応時間の測定には、短時間の場合 0.01 s まで測定できる自作のタイマーを、長時間の場合ストップウォッチをそれぞれ用いた。試料の炭素濃度および酸素濃度の分析は自動電量滴定法で行なった。

3. 実験結果

全ガス流速を 1000 cc/min に保つた種々の CO₂ 分圧の CO-CO₂ で溶鉄の脱炭速度を測定した。測定温度は 1800°C とした。その時の炭素濃度の時間変化を Fig. 1 に、酸素濃度の時間変化を Fig. 2 に示す。溶鉄の 1800°C における酸素飽和溶解度は学振推奨値をこの温度まで外挿すれば 0.48% O となり、この濃度で平衡する

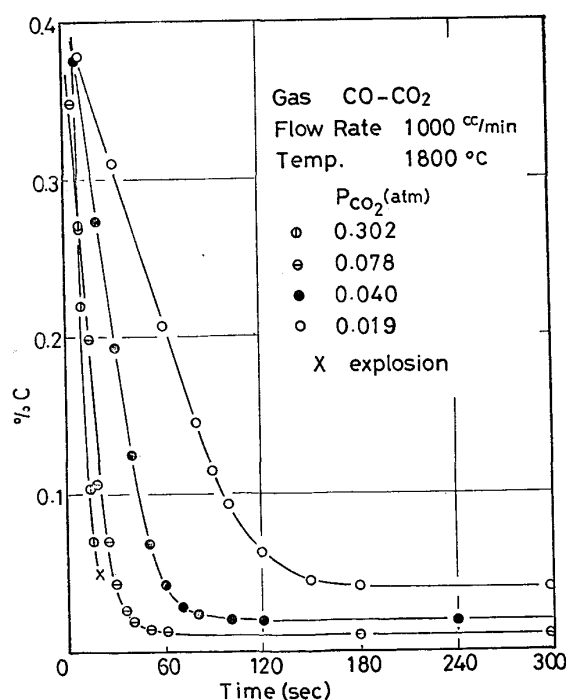


Fig. 1. Change of the concentration of carbon during the reaction with various CO-CO₂ mixtures.

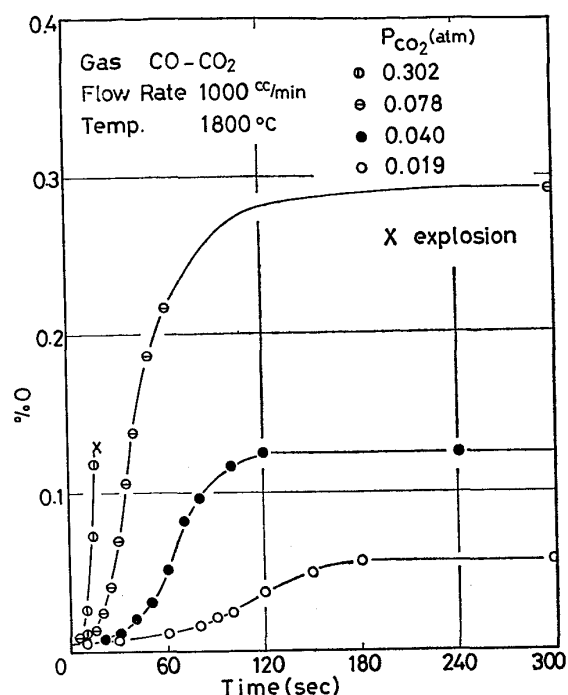


Fig. 2. Change of the concentration of oxygen during the reaction shown in Fig. 1.

CO₂ 分圧と CO 分圧の比は $P_{CO_2}/P_{CO}=0.121$ になると推定される。したがって、 $P_{CO_2}/P_{CO}<0.121$ では、脱炭反応はそのガスと平衡する濃度まで溶鉄-ガス間反応で進行する。しかし、 $P_{CO_2}/P_{CO}\geq 0.121$ では、脱炭反応が進行すると、溶鉄-ガス界面に酸化物が生成し界面全体を覆うようになるので、それ以後は溶鉄-スラグ間反応となる。そこで、両者を区別して反応速度を解析しなければならない。測定結果によれば、脱炭速度は炭素濃度の高い領域では炭素濃度によらず一定であり、CO₂ 分圧の増加とともに大きくなった。そして、炭素濃度が減少してくると脱炭速度は徐々に遅くなり、 $P_{CO_2}\leq 0.078$ atm ($P_{CO_2}/P_{CO}\leq 0.085$) では炭素濃度と酸素濃度が CO₂ 分圧によって異なる一定の濃度に達し、反応は終了した。しかし、 $P_{CO_2}=0.302$ atm ($P_{CO_2}/P_{CO}=0.433$) では脱炭反応が進行すると試料が破裂し、それ以後の測定は不可能になった。図中の×印は試料が破裂した時の時間から推定した濃度を示す。

溶鉄表面に酸化物が生成しない範囲の P_{CO_2}/P_{CO} の Ar-CO-CO₂ で脱炭速度を測定した。その時の炭素濃度と酸素濃度の時間変化を Fig. 3 に示す。参考のため CO-CO₂ による脱炭反応の測定結果の一例も示した。炭素濃度の高い領域では、ガス中の $P_{CO}+P_{CO_2}$ が異なっても P_{CO_2} が等しければ脱炭速度は同じであった。しかし、脱炭速度が炭素濃度によらず一定の領域は、ガス中の P_{CO_2} が同じでも $P_{CO}+P_{CO_2}$ が小さい程低い炭素

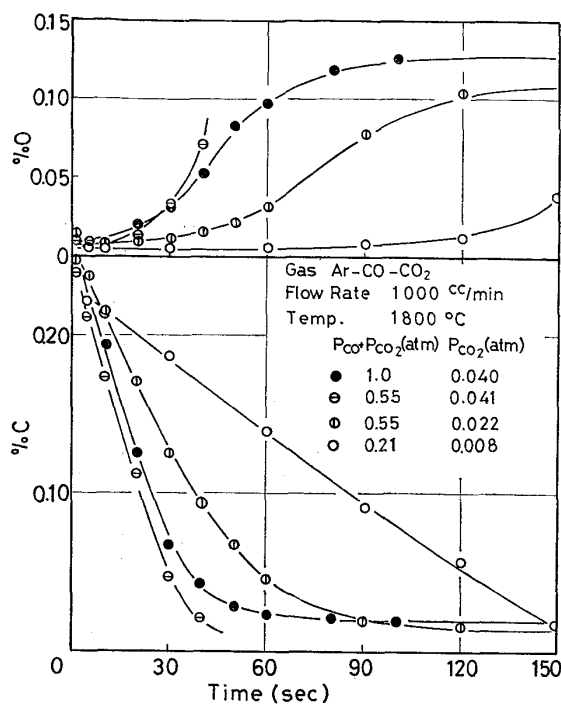


Fig. 3. Change of the concentrations of carbon and oxygen during the reaction with various Ar-CO-CO₂ mixtures.

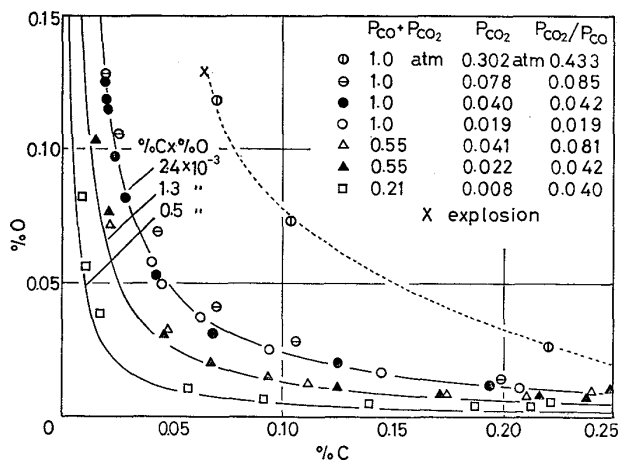


Fig. 4. Relations between the concentrations of carbon and oxygen during the reaction shown in Fig. 1, 2 and 3.

濃度まで保たれた。

Fig. 1~Fig. 3 の測定結果から求めた炭素濃度と酸素濃度の関係を Fig. 4 に示す。 $P_{CO} + P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$, $P_{CO_2} \leq 0.078 \text{ atm}$ の場合、測定値は $\%C \times \%O = 2.4 \times 10^{-3}$ とした時の炭素濃度と酸素濃度の関係を示した曲線に分布した。この曲線は反応 $C + O = CO$ の平衡関係を満足する曲線とみなすことができる。 $P_{CO} + P_{CO_2} = 0.55 \text{ atm}$ および 0.21 atm の場合もそれぞれ $\%C \times \%O = 1.3 \times 10^{-3}$ および 0.5×10^{-3} とした時の炭素濃度と酸素濃度の関係を図中に示した。これらの値は $\%C \times \%O = 2.4 \times 10^{-3}$ を基準にして計算したものである。反応初期 ($0.24 \sim 0.20\% C$) を除き、測定値はそれぞれの曲線に分布した。したがって、脱炭反応は $P_{CO} + P_{CO_2} = (1 - P_{Ar}) = \text{const.}$ のガスと平衡する炭素-酸素曲線に沿って移行すると考えられる。

$P_{CO} + P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$, $P_{CO_2} = 0.302 \text{ atm}$ の場合の濃度変化を図中の点線で示したが、炭素濃度と酸素濃度の関係は $P_{CO} + P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$ の炭素-酸素曲線より大きな値となった。これは、本実験の測定値が浮揚溶解した試料の表面も含んだ全体を 4 つに分割したもの分析値であり、酸素濃度の分析値に反応途中で生成した酸化物も含まれるためである。

Ar-CO-CO₂ による脱炭では、脱炭反応を開始する以前に純 CO 吸収反応を行なったので、炭素濃度と酸素濃度は $P_{CO} + P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$ の炭素-酸素曲線上にあった。脱炭反応が始まると、炭素濃度と酸素濃度はガス中の $P_{CO} + P_{CO_2} (= 1 - P_{Ar})$ と平衡する炭素-酸素曲線へ移行し、以後その曲線に沿って変化した。この過程を明確にするため、 $P_{CO} + P_{CO_2} = 0.5 \text{ atm}$ 、全ガス流速 2000 cc/min の Ar-CO-CO₂ で反応初期の短時間の濃度変化を詳しく測定した。初期炭素濃度は $0.10\% C$ とした。その時の炭素濃度と酸素濃度の関係を Fig. 5 に示す。 $P_{CO} + P_{CO_2} = 0.5 \text{ atm}$ の炭素-酸素曲線へ移行する時、酸素濃度は一度減少しその後増加した。酸素濃度が減少する割合は P_{CO_2} が高い程小さくなった。

種々の CO₂ 分圧の Ar-CO₂ で脱炭した時の炭素濃度と酸素濃度の時間変化を Fig. 6 および Fig. 7 にそれぞれ示す。Ar-CO₂ による脱炭反応では反応の途中で溶鉄表面に酸化物が生成される。 $P_{CO_2} \geq 0.36 \text{ atm}$ では脱炭反応の途中で試料が破裂した。図中の×印は試料が

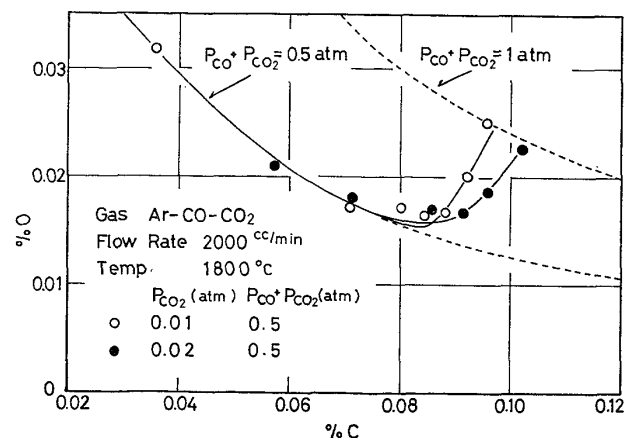


Fig. 5. Relations between the concentrations of carbon and oxygen at the initial period of the reaction with Ar-CO-CO₂ mixtures.

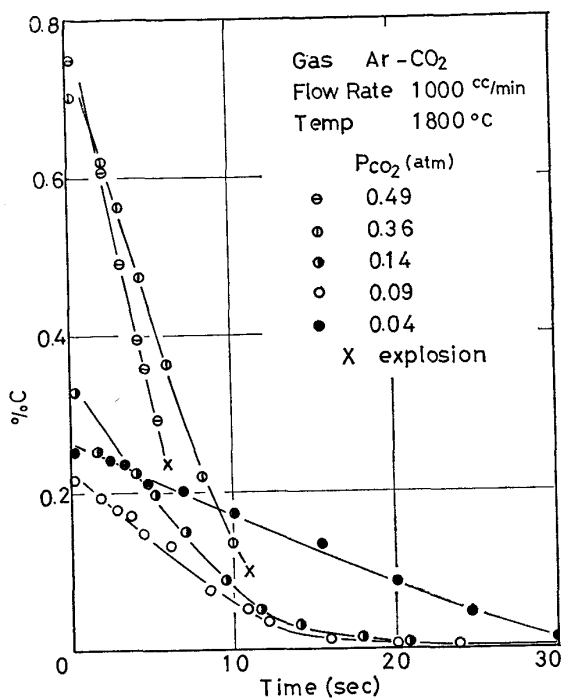


Fig. 6. Change of the concentration of carbon during the reaction with various Ar-CO₂ mixtures.

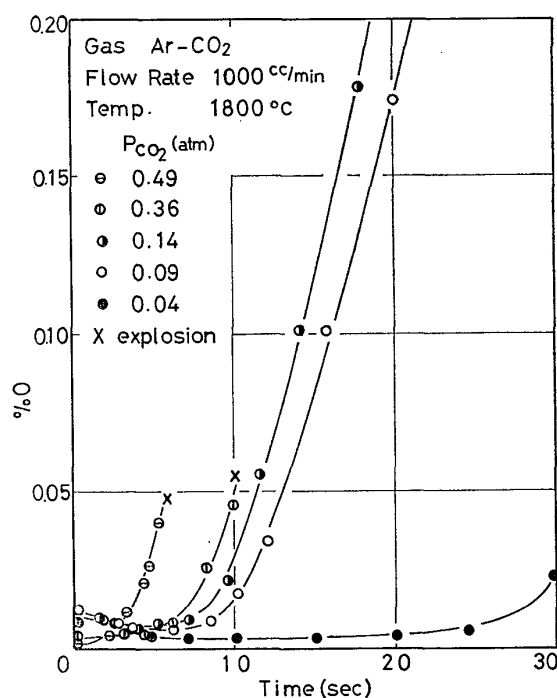


Fig. 7. Change of the concentration of oxygen at the same condition as shown in Fig. 6.

破裂した時の時間から推定した濃度を示したものであり、その時の炭素濃度は CO₂ 分圧が高い程高くなった。P_{CO2} ≤ 0.14 atm では試料は破裂することなく低炭素濃度まで脱炭されたが、そのまま反応を続けると試料は酸化物で覆われた。酸素濃度は Ar-CO-CO₂ の場合と同

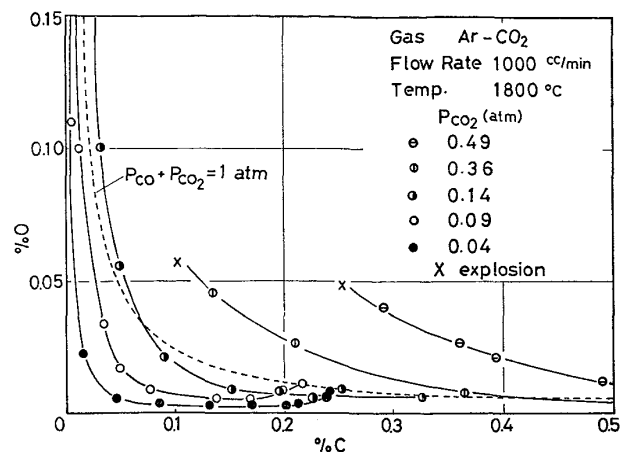


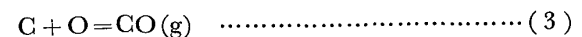
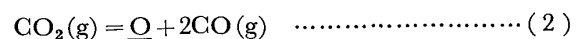
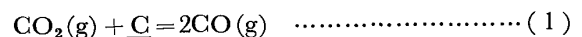
Fig. 8. Relations between the concentrations of carbon and oxygen during the reaction with various Ar-CO₂ mixtures.

様反応初期に一度減少し、その後酸素濃度まで単調に増加した。ただし、P_{CO2} = 0.36 atm と 0.49 atm の場合は純 CO 吸収反応を行わなかったため、酸素濃度は反応初期から単調に増加した。

Fig. 6 と Fig. 7 から求めた炭素濃度と酸素濃度の関係を Fig. 8 に示す。図中の点線は P_{CO} + P_{CO2} = 1 atm の炭素-酸素曲線である。CO₂ 分圧が低い場合、炭素濃度と酸素濃度の関係は反応開始直後 P_{CO} + P_{CO2} < 1 atm の炭素-酸素曲線へ移行し、その後炭素濃度が減少すると酸素濃度は増加した。溶鉄が破裂するような CO₂ 分圧の場合、炭素濃度と酸素濃度の関係はかなり高い炭素濃度から、試料表面に付着した酸化物のため、P_{CO} + P_{CO2} = 1 atm の炭素-酸素曲線より大きな値となった。

4. 考 察

溶鉄中の炭素、酸素と CO-CO₂ との反応として次の 3 つの反応が挙げられる。



前報¹⁰⁾で CO-CO₂ による溶鉄の吸炭速度を測定し、溶鉄-ガス間反応の反応速度を次のように考えて解析してきた。化学反応速度が非常に速ければ、溶鉄-ガス界面ではそれぞれの反応の平衡関係が保たれるはずである。

$$K_1 = P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2} f_{\text{C}} \% \text{C}^S \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$K_2 = P_{\text{CO}} f_{\text{O}} \% \text{O}^S / P_{\text{CO}_2} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$K_3 = P_{\text{CO}} / f_{\text{C}} f_{\text{O}} \% \text{C}^S \% \text{O}^S \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで、K₁, K₂, K₃ は反応 (1), (2), (3) の平衡定数、添字 “S” は界面を示す。反応は、界面とガス本体

Table 1. The experimental values of the equilibrium constants obtained by the reaction of the levitated iron droplet with CO-CO₂ at 1800°C.

P_{CO_2} (atm)	$\frac{C}{e}$ (%)	$\frac{O}{e}$ (%)	K_1	K_2	K_3
0.019	0.0403	0.0570	1290	3.02	427
0.040	0.0194	0.1240	1190	2.98	400
0.078	0.0100	0.2915	1093	3.46	316
		av.	1260	3.0	420

および界面と溶鉄本体との間に生じた境膜内の濃度勾配によつて決まる速度で進行する。そして、溶鉄中の炭素濃度が与えられた CO-CO₂ と平衡する濃度より低ければ吸炭反応となり、反対に高ければ脱炭反応になる。

そこで、本報告も溶鉄表面に酸化物が生成しない範囲について律速段階を同じように考えて、以下速度を解析する。

Fig. 4 で示されたように、溶鉄表面に酸化物が生成しない範囲では、脱炭反応は与えられた $P_{CO}+P_{CO_2}=(1-P_{Ar})=const.$ のガスと平衡する炭素-酸素曲線に沿つて変化し、ガス本体の組成と平衡する濃度で反応が終了した。Fig. 1 と Fig. 2 の反応終了時の濃度から反応 (1), (2), (3) の平衡定数を求め、Table 1 に示す。(ただし、 $f_c=1$, $f_o=1$ とした。) $P_{CO_2}=0.078$ atm の場合平衡酸素濃度が高いので、表面活性元素である酸素は表面に吸着し、酸化物を生成する可能性がある。そこで、 $P_{CO_2}=0.040$ atm と 0.019 atm の場合の平均値を本実験条件における平衡定数とした。以上のことから、溶鉄中の炭素、酸素と CO-CO₂ との反応は、反応 (1) による脱炭と反応 (2) による酸素吸収とで進行すると考えることが可能である。

その場合、CO₂ の移動速度 $\dot{n}_{CO_2}$ (mol/cm²s) と脱炭速度 $\dot{n}_C$ と酸素吸収速度 $\dot{n}_O$ の間には反応 (1), (2) より次の関係が成立つ。

$$\dot{n}_{CO_2} = -\dot{n}_C + \dot{n}_O \quad (7)$$

ガス側境膜内の物質移動速度は、CO₂ に関して次式で示すことができる。

$$\dot{n}_{CO_2} = k_g(P_{CO_2} - P_{CO_2}^s)/RT \quad (8)$$

溶鉄側境膜内の物質移動速度は、炭素および酸素に関してそれぞれ、

$$-\dot{n}_C = k_m^C(n_C - n_C^s) \quad (9)$$

$$\dot{n}_O = k_m^O(n_O^s - n_O) \quad (10)$$

で示される。ここで、 n_C , n_O は濃度 (mol), k_g , k_m^C , k_m^O は物質移動係数 (cm/s) を表す。二重境膜説の考え方にしたがえば、式 (8)~式 (10) は式 (7) で関係づけられる。しかし、式 (8)~式 (10) を式 (7) に直接代入し、界

Table 2. Partial pressure of CO₂ in equilibrium with carbon dissolved in liquid iron.

Temp. (°C)	1800		1600	
$P_{CO}+P_{CO_2}$ (atm)	1.0	0.5	1.0	0.5
%C	$P_{CO_2}^*$ (atm) $\times 10^2$			
0.01	6.82	1.82	13.72	3.29
0.02	3.63	0.94	7.80	2.10
0.04	1.86	0.47	4.16	1.08
0.06	1.24	0.31	2.81	0.72
0.08	0.92	0.23	2.11	0.54
0.10	0.73	0.18	1.68	0.43
0.20	0.34	0.09	0.80	0.20
0.40	0.15	0.04	0.35	0.09
0.06	0.09	0.02	0.20	0.05
0.80	0.06	0.01	0.13	0.03
1.00	0.04	0.01	0.09	0.02

面濃度を求める方法は非常に複雑である。そこで、式 (7) を次のように書き直して考える。

$$\begin{aligned} \dot{n}_{CO_2} &= -\dot{n}_C + \dot{n}_O \\ &= \dot{n}_O(1 - \dot{n}_C/\dot{n}_O) \quad (7') \end{aligned}$$

脱炭反応が $P_{CO}+P_{CO_2}=const.$ のガスと平衡する炭素-酸素曲線に沿つて進行するなら、炭素濃度と酸素濃度の間には式 (6) と同じ関係が成り立つ。モル濃度で示せば、

$$n_C \times n_O = P_{CO}^*/K_{III} \quad (11)$$

ここで、 P_{CO}^* は溶鉄内の炭素濃度と酸素濃度に相当する CO 分圧を表わす。 K_{III} はモル濃度で表示した反応 (3) の平衡定数である。

$P_{CO}+P_{CO_2}=const.$ のガスと平衡する炭素-酸素曲線上の炭素濃度と $P_{CO_2}^*$ の関係を Table 2 に示す。1800°C の場合は本実験結果から、1600°C の場合は学振推奨式から計算した値である。Table 2 によれば $P_{CO}+P_{CO_2}=1$ atm の場合、1800°C では $\%C \geq 0.02$, 1600°C では $\%C \geq 0.03$ の範囲において 5% 以内の誤差で $P_{CO}^*+P_{CO_2}^* = P_{CO}^* = 1$ atm とみなすことができる。すなわち、炭素濃度と酸素濃度の関係は $n_C \times n_O = const.$ で近似することができる。測定結果からもこのように近似することが可能である。

そのとき、式 (7') は次式で示すことができる。

$$\dot{n}_{CO_2} = \dot{n}_O(1 + n_C/n_O) \quad (12)$$

式 (8), 式 (10), 式 (12) から脱炭速度に関して次式が導かれる。

$$-\dot{n}_C = \frac{\left(P_{CO_2} - \frac{P_{CO}^* P_{CO_2}^s}{K_{III} n_C}\right)}{\frac{RT}{k_g} \left\{1 + \left(1 + \frac{P_{CO_2}^s}{K_{III} \gamma} \right) \left(\frac{P_{CO_2}^*}{K_{III} n_C^s}\right)\right\}} \quad (13)$$

ここで、 $\gamma = k_m^O RT/k_g$ である。反応が式 (6) および式

(11)を満足しながら進行するなら、 $\dot{n}_C$ と $\dot{n}_O$ は相互に関係を持つ。溶鉄側の速度式は(12)の右辺で示されるように、炭素あるいは酸素のいずれかで表示することができる。そこで、式(13)に含まれる k_m^O は溶鉄側の物質移動速度を酸素濃度に関して展開したことを表わすにとどまり、酸素の移動律速を示すものではない。

式(13)は $n_C \times n_O = \text{const.}$ の条件で導出された。 $P_{CO}^* + P_{CO_2}^* = P_{CO}^*$ と近似できる範囲では $P_{CO}^* = P_{CO_2}^* = P_{CO}$ とみなすことができる。その場合、式(13)は次のように積分できる。 $P_{CO_2} \approx 0$ のとき、

$$\left[\frac{n_C}{P_{CO_2}} + \frac{P_{CO}^*}{K_I P_{CO_2}^*} \ln(n_C) + \left(\frac{K_{III}}{P_{CO}} + \frac{1}{\gamma} + \frac{P_{CO}^*}{K_I P_{CO_2}^*} \right) \ln \left(P_{CO_2} - \frac{P_{CO}^*}{K_I n_C} \right) \right]_{n_C=n_C}^{n_C=n_O} = - \frac{F k_g}{V R T} (t - t_0) \quad (14)$$

ここで、 F は溶鉄表面積 (cm²)、 V は溶鉄体積 (cm³)、 n_O は $t = t_0$ の時の濃度を表わす。

酸素に関する速度式も式(13)と同様に導かれる。

$$\dot{n}_O = \frac{RT}{k_g} \left(1 + \frac{P_{CO}^*}{K_{III} n_O^*} + \frac{P_{CO}^*}{K_{II} \gamma} \right) \left(P_{CO_2} - \frac{P_{CO}^* n_O}{K_{II}} \right) \quad (15)$$

式(15)を式(14)と同じ条件で積分すれば、 $P_{CO_2} \approx 0$ のとき、

$$\left[\frac{P_{CO}}{K_{III} P_{CO_2} n_O} - \frac{P_{CO}^*}{K_I P_{CO_2}^*} \ln(n_O) + \left(\frac{K_{II}}{P_{CO}} + \frac{1}{\gamma} + \frac{P_{CO}^*}{K_I P_{CO_2}^*} \right) \ln \left(P_{CO_2} - \frac{P_{CO} n_O}{K_{II}} \right) \right]_{n_O=n_O}^{n_O=n_0} = - \frac{F k_g}{V R T} (t - t_0) \quad (16)$$

となる、

高炭素濃度領域における脱炭速度は、炭素濃度によらず一定であり、ガス流速の影響を受け、しかも混合ガス中の分圧に比例することなどの実験事実から、2, 3 の例外を除き^{1)~3)}ガス側境膜内の物質移動律速であることが明らかにされている。ところで、式(13)の分子第2項は $(P_{CO}^*/P_{CO}^*) P_{CO_2}^*$ で書き直すことができる。Table 2からも明らかなように、炭素濃度が高くなると $P_{CO_2}^*$ は小さくなる。たとえば、1800°C、 $P_{CO} + P_{CO_2} = 1$ atm の場合、 $\%C > 0.2$ では $P_{CO_2}^* < 3.4 \times 10^{-3}$ atm である。 $P_{CO} + P_{CO_2} < 1$ atm では $P_{CO_2}^*$ はさらに小さくなる。 $P_{CO}^*/P_{CO}^* \approx 1$ であるから、炭素濃度が高い領域では分子第2項は無視でき得る状態となる。そのような領域では反応(2)による酸素の吸収速度も小さい。そこで、式(13)は次式で近似できる。

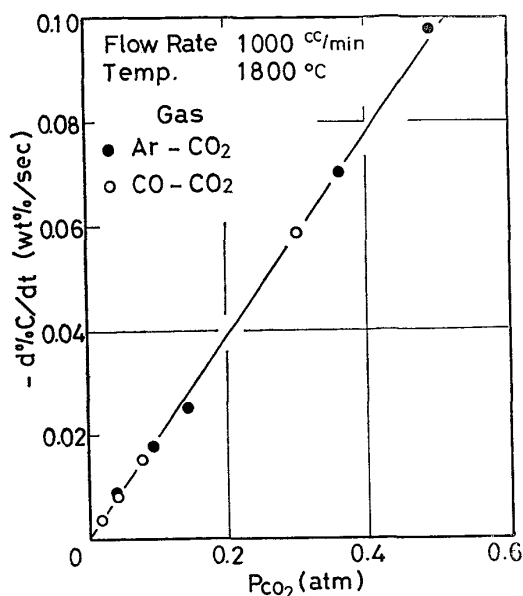


Fig. 9. Relations between $-d\%C/dt$ and P_{CO_2} .

$$-\dot{n}_C = k_g P_{CO_2} / RT \quad (17)$$

つまり、炭素濃度の高い領域の脱炭反応は、式(13)からも従来言われているようなガス側境膜内の物質移動律速とみなすことができる。

脱炭速度が炭素濃度によらず一定で、しかも酸素濃度の変化量の少ない領域（本実験の場合 0.7~0.2% C の範囲）の測定値から求めた $d\%C/dt$ と P_{CO_2} の関係を Fig. 10 に示す。脱炭速度は測定範囲内で CO₂ 分圧に比例した。式(17)によれば Fig. 10 の直線の勾配から k_g が求まり、本実験条件（温度 1800°C、ガス流速 1000 cc/min）では $k_g = 11.7 \pm 0.3$ cm/s が得られた。この値はガス側境膜内の物質移動係数として妥当な値である。CO-CO₂、Ar-CO₂ 両混合ガスの場合とも同じ勾配の直線になったのは、 k_g が CO-CO₂ の相互物質移動係数であり、また CO-CO₂ と Ar-CO₂ とで相互拡散係数がほとんど同じ値 ($D_{CO-CO_2} = 1.66$ cm²/s, $D_{Ar-CO_2} = 1.56$ cm²/s) になるためである¹²⁾。

式(13)の分母第2項 $(1 + P_{CO}^*/K_{II} \gamma) (P_{CO}^*/K_{III} n_O^*)$ は溶鉄側境膜内の物質移動抵抗の割合を表わし、炭素濃度の減少とともにその割合が増すことを示している。たとえば、溶鉄側、ガス側の物質移動係数をそれぞれ 0.108 cm/s, 11.7 cm/s とし、Table 1 の平衡定数を用いれば、1800°C、 $P_{CO} + P_{CO_2} = 1$ atm の場合、分母第2項は 0.2% C の時 0.05 であるが、0.06% C の時 0.52 となる。炭素濃度が減少してくると脱炭速度が徐々に遅くなるのはこのためである。また、反応速度は式(13)の分子で表わされる濃度勾配によつても決まる。分子第2項は炭素濃度の減少とともに大きくなる。たとえば、Ta-

ble 2 で示されるように, 1800°C , $P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2}=1 \text{ atm}$ の場合, $0.2\%\text{C}$ の時 $P_{\text{CO}_2}^*=3.4\times 10^{-3} \text{ atm}$ であるが, $0.06\%\text{C}$ の時 $P_{\text{CO}_2}^*=1.2\times 10^{-2} \text{ atm}$ になる. したがって, ガス本体の P_{CO_2} が小さい場合には分子第 2 項は無視できなくなり, 反応速度は遅くなる.

Fig. 3 で示されたように, 炭素濃度が高い領域では, CO-CO_2 と Ar-CO-CO_2 とで CO_2 分圧が同じであれば, 同じ脱炭速度であつた. しかし, 反応速度が炭素濃度に依存しはじめる時の炭素濃度は, Ar-CO-CO_2 の Ar 分圧を増す程低くなつた. これは式 (13) の分母第 2 項および分子第 2 項が $P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2}<1 \text{ atm}$ になる程小さくなるので, 反応速度が P_{CO_2} に比例する状態が低い炭素濃度まで保持されるためである.

本実験条件における平衡定数を用い, 測定値と式 (14) および式 (16) の関係を調べた. Fig. 10 は式 (14) の左辺に含まれるモル濃度をパーセント濃度に換算した式にしたがつて Fig. 1, Fig. 3 の測定値を計算した結果である. Fig. 11 は同様に式 (16) を濃度変換した式にしたがつて Fig. 2, Fig. 3 の測定値を計算した結果である. 図中の M_{C} , M_{O} はそれぞれ炭素と酸素の原子量である. Ar-CO-CO_2 による脱炭は反応初期に $P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2}$ の異なつた炭素-酸素曲線間を移行する段階が存在したので, この反応初期を除いた測定値に対し計算した. 実線は高炭素濃度領域の脱炭反応の測定結果から得られた値 $k_g=$

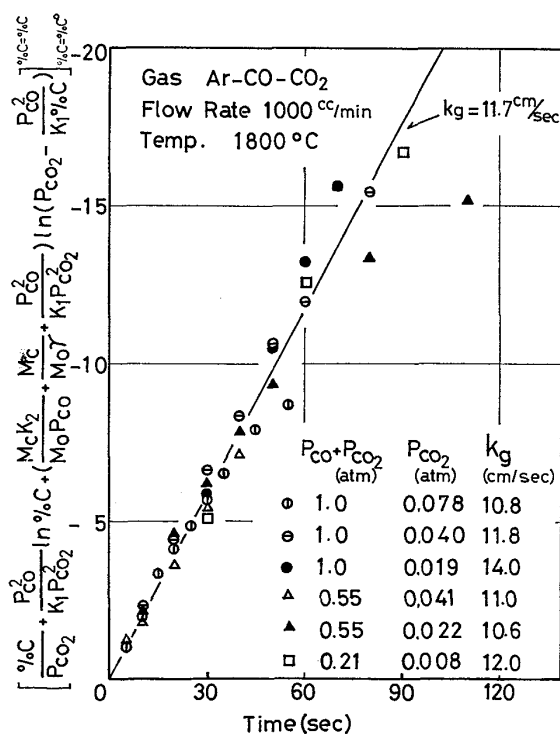


Fig. 10. Results of calculation of Eq. (14) by using data shown in Figs. (1) and (3).

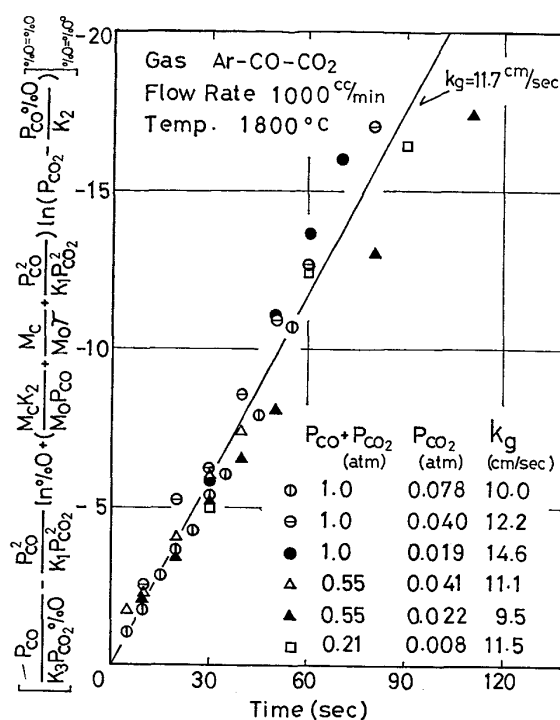


Fig. 11. Results of calculation of Eq. (16) by using data shown in Figs. (2) and (3).

11.7 cm/s の場合の関係を示したものである. 測定値は反応終了濃度付近を除き直線関係を保持している. 各シリーズの直線の勾配から得られた k_g の値も図中に示した. その平均値は Fig. 10 で $k_g=11.7\pm 1 \text{ cm/s}$, Fig. 11 で $k_g=11.4\pm 2 \text{ cm/s}$ となつた. 式 (14) および式 (16) は溶鉄側, ガス側両境膜内の物質移動速度式を $n_{\text{C}}\times n_{\text{O}}=\text{const.}$ の条件で導出したものであり, 測定値がその条件を満たしていることから, 炭素濃度と酸素濃度に関する各プロットは一致した. $P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2}=\text{const.}$ の炭素-酸素曲線に沿つて濃度変化する溶鉄の脱炭反応は, 異相間物質移動律速により導出した式 (14) および (16) 式で解析できることが示された.

Fig. 5 で示されたように, Ar-CO-CO_2 による脱炭の反応初期に $P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2}=1 \text{ atm}$ の炭素-酸素曲線から与えられた $P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2}(=1-P_{\text{Ar}})$ のガスと平衡する炭素-酸素曲線へ移行する段階が存在した. CO_2 , O_2 あるいは Ar-O_2 を減圧下の溶鋼に吹き込んだ場合も, 一度酸素濃度が減少した後増加する現象が報告されている¹³⁾. ところで, 純 Ar 雰囲気における溶鉄中の炭素と酸素の反応は, 反応 (3) による $\text{C}\cdot\text{O}$ 脱ガス反応として解析した¹¹⁾. 一方, Ar-CO-CO_2 雰囲気における炭素-酸素曲線に沿つて変化する反応は, 反応 (1), (2) による脱炭反応と酸素吸収反応で進行するとみなした. したがつて脱炭初期の反応機構もこれら 2 つに分けて解釈すると容易である. つまり, 反応初期の全体の濃度変化は反応

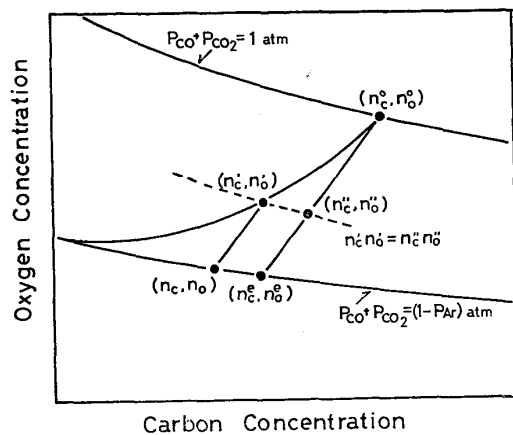


Fig. 12. Schematic diagram of the relation between the concentrations of carbon and oxygen at the initial period of the reaction with Ar-CO-CO₂ mixture.

(1), (2) による脱炭速度 $-\dot{n}_C^{(1)}$ および酸素吸収速度 $\dot{n}_O^{(2)}$ と反応 (3) による脱炭速度 $-\dot{n}_C^{(3)}$ および脱酸素速度 $-\dot{n}_O^{(3)}$ の和で示される。

$$\dot{n}_C = -\dot{n}_C^{(3)} - \dot{n}_C^{(1)} \dots \dots \dots (18)$$

$$\dot{n}_O = -\dot{n}_O^{(3)} + \dot{n}_O^{(2)} \dots \dots \dots (19)$$

Fig. 12 に反応初期の炭素濃度と酸素濃度の関係を模式図で示す。任意の時間の濃度 (n'_C, n'_O) における $-\dot{n}_C^{(3)}$, $-\dot{n}_O^{(3)}$ は初期濃度 (n_C^0, n_O^0) を通る直線 $n'_O - n_O^0 = n'_C - n_C^0$ 上で、任意の時間の濃度に相当する CO 分圧と等しい分圧になるような濃度 (n''_C, n''_O) , つまり $n'_C \times n'_O = n''_C \times n''_O$ における速度に置き換えて考えることができる。そこで、純 Ar による C・O 脱ガス反応の解析から得られた式を適用すると¹¹⁾,

$$\begin{aligned} -\dot{n}_C^{(3)} = -\dot{n}_O^{(3)} &= k_m \{ n'_C + \alpha \\ &- \sqrt{\alpha^2 + \beta n'_C + n'_C \cdot n'_O} \} \dots \dots \dots (20) \end{aligned}$$

ここで、 $\alpha = (\beta + n_O^0 - n_O^0)$

$$\beta = k_m RT / k_g K_{III}$$

“e” 反応 (3) の終点を表わす。

が導かれる。式 (20) によれば、C・O 脱ガス反応では溶鉄側境膜内の物質移動抵抗の割合がガス側の抵抗に比べて大きく、界面濃度が反応 (3) の終点濃度に近い。そこで、 $-\dot{n}_C^{(1)}$, $\dot{n}_O^{(2)}$ は与えられた $P_{CO} + P_{CO_2} = \text{const.}$ のガスと平衡する炭素-酸素曲線上で、濃度 (n'_C, n'_O) を通る直線 $n_O - n'_O = n_C - n'_C$ と交わる点の濃度 (n_C, n_O) における速度に置き換えて考えることができる。つまり、 $-\dot{n}_C^{(1)}$ は式 (13) で、 $\dot{n}_O^{(2)}$ は式 (15) で示される。そして、反応開始時の濃度は初期濃度を通る直線 $n'_O - n_O^0 = n'_C - n_C^0$ と与えられたガスの炭素-酸素曲線との交わる点の濃度 (n_C^0, n_O^0) である。

本実験条件 (温度 1800°C, ガス流速 2000cc/min)

における両境膜中の物質移動係数 $k_g = 14 \text{ cm/s}$, $k_m = 0.108 \text{ cm/s}$ を用い、式 (13)~式 (20) より溶鉄中の炭素濃度と酸素濃度の関係を計算し、その結果を Fig. 5 の実線で示す。 $P_{CO} + P_{CO_2}$ が同じでも P_{CO_2} が大きい程酸素濃度の減少する割合が小さいのは、炭素-酸素曲線に沿って移動する反応速度 $-\dot{n}_C^{(1)}$, $\dot{n}_O^{(2)}$ が P_{CO_2} に依存して大きくなるためである。

混合ガス中の P_{CO_2}/P_{CO} の値が溶鉄の酸素飽和溶解度と平衡する値以下の組成の CO-CO₂ あるいは Ar-CO-CO₂ による脱炭反応は、溶鉄側、ガス側両境膜内の物質移動律速で進行し、炭素濃度の減少とともに両境膜内の物質移動抵抗の割合が変化することが示された。混合ガス中の P_{CO_2}/P_{CO} の値が溶鉄の飽和酸素溶解度と平衡する値以上の組成の CO-CO₂, Ar-CO-CO₂ あるいは Ar-CO₂ による脱炭反応でも、溶鉄表面に酸化物を生成するまでは同じ反応機構で考えることができる。つまり、ガス側境膜内の物質移動抵抗が支配的である高炭素濃度領域では、界面濃度はほとんど溶鉄内部濃度に等しい。炭素が減少してくると溶鉄側境膜内の物質移動抵抗の割合が増加してくるので、界面濃度は溶鉄内部濃度に先行するようになる。しかし、混合ガス中の P_{CO_2}/P_{CO} が酸素飽和溶解度と平衡する値より大きければ、界面濃度は酸素飽和溶解度に到達し酸化物を生成する。この酸化物が溶鉄表面全体に広がりガス側境膜が消失すると、反応機構が溶鉄-スラグ間反応へ移行する。そして、溶鉄側境膜内の物質移動抵抗が全反応速度を支配するようになり、反応界面が溶鉄-ガス界面から溶鉄内部へ移行する。この時の炭素濃度が高ければ、溶鉄内部で CO 気泡を発生し boiling 現象が生ずる。炭素濃度が低ければ、溶鉄は boiling することなく酸化される。CO₂ 分圧が高い程界面濃度は酸素飽和濃度に速く到達するので、より高い炭素濃度で boiling 現象が生ずる。O₂ 雰囲気中を自由落下する溶鉄の脱炭反応でも高炭素濃度で boiling 現象を生じ^{14)~16)}, RODDIS は¹⁵⁾ O₂-N₂ の N₂ 分圧によってその時の炭素濃度が著しく変化することを観察している。BAKER らは¹⁴⁾ 溶鉄内部の攪拌強度の違いにより boiling 現象を生ずる時の炭素濃度が変化することから、全濃度範囲にわたり溶鉄側にも律速段階が存在すると考えている。

Ar-0.49 atm CO₂ による脱炭反応は、Fig. 6 では 0.5% C において反応速度が炭素濃度によらず一定であった。しかし、Fig. 8 では炭素濃度と酸素濃度の関係が $P_{CO} + P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$ の炭素-酸素曲線より大きな値となり、すでに溶鉄表面の一部に酸化物が生成されていることを示している。その状態は完全な溶鉄-ガス間反応で

はないが、溶鉄表面が完全に酸化物で覆われるまではガス側に境界膜が存在する。Ar-0.49 atm CO₂ の場合、酸素飽和溶解度と平衡する CO₂ 分圧は 0.054 atm と推定され、ガス本体の 10% にすぎない。そこで、炭素濃度の高い領域では、脱炭速度が速ければみかけの速度は炭素濃度によらず一定で、CO₂ 分圧に比例するように観察された。

5. 結 言

CO-CO₂, Ar-CO-CO₂, Ar-CO₂ 混合ガスを用い浮揚溶解法で溶鉄の脱炭速度を測定し、その反応速度を異相間物質移動律速により解析し次の結果を得た。

1) 酸化物が溶鉄表面に生成しない条件では、反応は混合ガス中の $P_{CO} + P_{CO_2}$ と平衡する炭素-酸素曲線に沿って進行し、混合ガス中の P_{CO_2}/P_{CO} によって決まる濃度で終了した。

2) その場合の脱炭速度として、 $n_C \times n_O = \text{const.}$ という条件で次式が得られた。

$$-\dot{n}_C = \frac{RT}{k_g} \left\{ 1 + \left(1 + \frac{P_{CO}^s}{K_{II} \gamma} \right) \left(\frac{P_{CO}^s}{K_{III} n_C^2} \right) \right\} \left(P_{CO_2} - \frac{P_{CO}^s P_{CO}^s}{K_I n_C} \right)$$

3) この速度式により脱炭反応を全濃度範囲にわたり説明できた。炭素濃度の高い領域では溶鉄中の炭素濃度に相当する CO₂ 分圧が小さいので、反応速度はガス側境界膜内の物質移動律速とみなし得る。炭素濃度が減少すると溶鉄側境界膜内の物質移動抵抗の割合および溶鉄中の炭素濃度に相当する CO₂ 分圧が増加するので、脱炭速度は徐々に遅くなる。

4) Ar で希釈したガスで脱炭反応を行なった場合、反応初期に $P_{CO} + P_{CO_2}$ の異なる炭素-酸素曲線間を移行する段階が存在した。これは、C・O 脱ガス反応と脱炭

反応が同時に進行していると考えて説明することができた。

5) 酸化物が溶鉄表面に生成する条件の脱炭反応も高炭素濃度領域では溶鉄-ガス間反応で進行し、溶鉄内部濃度に先行した界面濃度が酸素飽和濃度に到達すると酸化物を生成する。以後反応機構が溶鉄-スラグ間反応へ移行し、その時の炭素濃度が高ければ boiling 現象を生ずる。

文 献

- 1) J. H. SWISHER and E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 602
- 2) D. N. GHOSH: Ironmaking and Steelmaking, 2(1975), p. 36
- 3) D. R. SAIN and G. R. BELTON: Met. Trans., 7B(1976), p. 235
- 4) 伊藤公允, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 51(1965), p. 1253
- 5) 二杵幸夫, 伊藤公允, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 55(1969), p. 437
- 6) P. A. DISTIN, G. D. HALLETT, and F. D. RICHARDSON: JISI, 206(1968), p. 821
- 7) D. N. GHOSH: Ironmaking and Steelmaking, 2(1975), p. 45
- 8) 野村宏之, 森 一美: 鉄と鋼, 58(1972), p. 29
- 9) 野村宏之, 森 一美: 鉄と鋼, 58(1972), p. 49
- 10) 伊藤公允, 天野和男, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 61(1975), p. 312
- 11) 天野和男, 伊藤公允, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 62(1976), p. 344
- 12) B. STAWART and LIGHTFOOT: Transport Phenomena, (1960), John Willy and Sons
- 13) 渡辺哲弥, 峠 竹弥: 鉄と鋼, 59(1973), p. 1224
- 14) L. A. BAKER and R. G. WARD: JISI, 205(1967), p. 714
- 15) P. G. RODDIS: JISI, 211(1973), p. 53
- 16) J. B. SEE and A. N. WARNER: JISI, 211(1973), p. 44