

低酸素分圧の Ar-O₂ 混合ガス吹付けによる
低炭素濃度溶鉄の脱炭および酸素吸収韓 業韜*・澤田 義*²・加藤将和*・佐野正道*³Decarburization and Oxygen Absorption of Molten Iron of Low Carbon
Concentration with Blowing Ar-O₂ Mixture of Low Oxygen Pressure

Han YETAO, Tadashi SAWADA, Masakazu KATO and Masamichi SANO

Synopsis:

Kinetics of decarburization and oxygen absorption of molten iron of low carbon and oxygen concentrations has been studied. The decarburization and oxygen absorption experiments were performed by blowing Ar-O₂ mixture (oxygen partial pressure $1.0 \times 10^{-5} < P_{O_2}$ (atm) $< 5.5 \times 10^{-2}$ and gas-flow rate 1000 (and 1900) Ncm³/min) onto the melt surface. The rates of decarburization and oxygen absorption increase with increasing oxygen partial pressure ($P_{O_2} > 1.0 \times 10^{-2}$ atm). At oxygen partial pressures of $P_{O_2} < 1.0 \times 10^{-4}$ atm, the oxygen concentration is kept almost constant. The total reaction rate of oxygen with the melt (= decarburization rate + oxygen absorption rate) is larger than the rate of oxygen absorption without decarburization and smaller than the rate calculated from a reaction model of oxygen diffusion in the gas phase. It is presumed that formation of oxide film on the melt surface has influence on the decarburization and oxygen absorption rates. A mathematical model is proposed to explain the rates of decarburization and oxygen absorption.

Key words: kinetics; molten iron; Ar-O₂ blowing; decarburization; oxygen absorption; low oxygen concentration; low carbon concentration; low carbon steel.

1. 緒 言

鋼中炭素の低濃度化は、鋼の靱性、溶接性の改善に著しい効果があることが知られている。また、急熱、短時間焼鈍を行う連続焼鈍プロセスの発展に伴い、優れた耐時効性、加工性を得るためには鋼の極低炭素濃度化が必須となっている。従来溶鉄の脱炭反応に関する研究は数多くなされており、比較的初期の研究のレビューは郡司により行われている¹⁾。それ以後においても、野村、森ら²⁾³⁾、GHOSH⁴⁾⁵⁾、SAIN, BELTON⁶⁾⁷⁾、LEE, RAO⁸⁾⁹⁾、原島、溝口、梶岡¹⁰⁾の研究がある。

しかし、比較的低炭素濃度域での酸化性ガス吹付けによる溶鉄の脱炭反応においては、酸化膜が生成し¹¹⁾¹²⁾、酸素吸収反応も同時に起こるため、反応機構は非常に複雑であり、必ずしも明確になっていない。

本研究においては、浴表面への低酸素分圧の Ar-O₂

混合ガス吹付けによる溶鉄の低炭素、低酸素濃度域での脱炭反応について速度論的実験を行った。さらに、低酸素分圧の Ar-O₂ 混合ガス吹付け時の溶鉄の酸素吸収速度を測定し、酸素吸収のみの場合と脱炭反応を伴う場合の全酸素反応速度 (= 酸素吸収速度 + 脱炭速度) を比較することにより、低炭素、低酸素濃度域における溶鉄の脱炭及び酸素吸収の反応機構を検討した。

2. 実 験

2.1 実験装置

Fig. 1 に実験装置の概略を示した。鉄の溶解には 15 kW, 100 kHz の高周波誘導溶解炉を用いた。るつぼは内径 38 mm, 高さ 100 mm で、マグネシア製である。Ar-O₂ 混合ガスは内径 10 mm のアルミナ製ランスより浴表面に吹き付けた。ランス先端と浴表面の距離は 10 mm とした。Ar, O₂ ガス流量の測定は質量流量計また

平成元年 10 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 7 月 12 日受付 (Received July 12, 1990)

* 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)

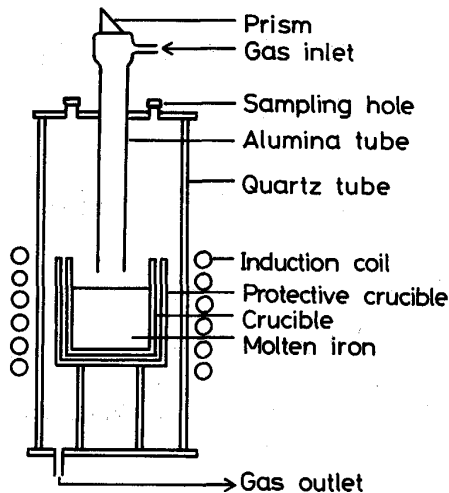
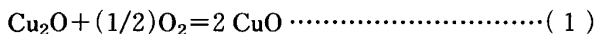


Fig. 1. Experimental apparatus.

は毛細管流量計を用いて行った。Ar-O₂ 混合ガスの酸素分圧 P_{O_2} 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。なお、 P_{O_2} の調節は、 $P_{O_2} > 5.0 \times 10^{-3}$ atm の場合には、一定流量の Ar と O₂ を混合することにより行った。また、 $P_{O_2} < 5.0 \times 10^{-3}$ atm の低い酸素分圧の場合には、Cu₂O と CuO の酸化銅混合物を充填した加熱炉の温度を調整した後 Ar を流し、(1) 式の酸化銅-酸素間の反応平衡を利用して P_{O_2} を調節した。



2.2 実験方法

電解鉄 400 g をマグネシアるつば中で溶解し、Ar-H₂ 混合ガス吹付けにより脱炭後、溶鉄温度を 1580°C に調整し、脱炭実験の場合には、所定の初期炭素濃度に相当する量の黒鉛を添加した。その後、Ar-O₂ 混合ガスをランスより浴表面に吹き付け、脱炭または酸素吸収の実験を開始した。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、脱炭実験の場合には初期炭素濃度は 240~50 ppm とした。Ar-O₂ 混合ガス中の酸素分圧 P_{O_2} は $5.5 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ atm の間で変化させた。吹付けガス流量は主に 1000 Ncm³/min であり、一部の実験においては 1900 Ncm³/min とした。実験温度は 1580°C である。

3. 実験結果

3.1 脱炭反応

Fig. 2 には、吹付けガス中の酸素分圧 P_{O_2} は一定として、ガス流量を変化させた場合の溶鉄中の炭素、酸素

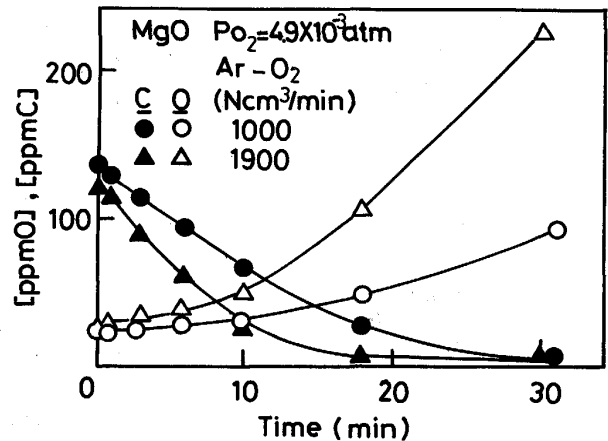


Fig. 2. Effect of gas-flow rate on decarburization and oxygen absorption.

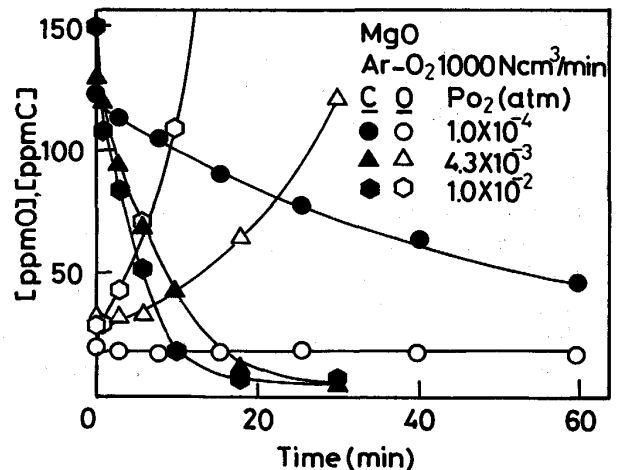


Fig. 3. Effect of oxygen partial pressure on decarburization and oxygen absorption.

濃度の経時変化を示す。なお、溶鉄質量 W_{Fe} は 400 g である。図において、反応初期には炭素濃度はほぼ直線的に減少する。一方、酸素濃度の増加はわずかである。また、脱炭速度は、ガス流量の増加により大きくなる。しかし、炭素濃度の減少とともに、脱炭速度が小さくなり、酸素濃度はかなり増加する。

Fig. 3 は、吹付けガス流量を一定にして、吹付けガス中の酸素分圧 P_{O_2} を変化させた場合の実験結果である。図より、 P_{O_2} が増加すると、脱炭速度は大きくなることがわかる。しかし、酸素濃度は反応初期から増加し、炭素濃度の減少とともに酸素濃度の増加が著しい。一方、酸素分圧が低い $P_{O_2} = 10^{-4}$ atm の場合にも炭素濃度は減少し、脱炭反応は進行するが、その速度はかなり小さい。また、酸素濃度はほぼ一定に保たれていることが注目される。

低炭素濃度域において各酸素分圧 P_{O_2} 下での脱炭速

度と炭素濃度の関係を Fig. 4 に示す。炭素濃度が約 50 ppm までは P_{O_2} が高いほど脱炭速度は大きく、また炭素濃度の低下による脱炭速度の減少はわずかである。しかし、炭素濃度が約 50 ppm 以下になると、脱炭速度は急激に減少し、 P_{O_2} に対する依存性は小さくなる。

3.2 酸素吸収反応

Fig. 5 には、吹付けガス中の酸素分圧が $P_{O_2} > 1.0 \times 10^{-2}$ atm と比較的高い場合における溶鉄中の酸素濃度の経時変化を示す。図より、酸素濃度は時間とともにほぼ直線的に増加し、また酸素吸収速度は P_{O_2} の増加によって大きくなる。なお、 $P_{O_2} = 5.5 \times 10^{-2}$ atm の場合に 20 min を過ぎると、酸素濃度は 1600 ppm 以上と非常に高くなり、酸素吸収速度が急激に減少し、直線からずれる。

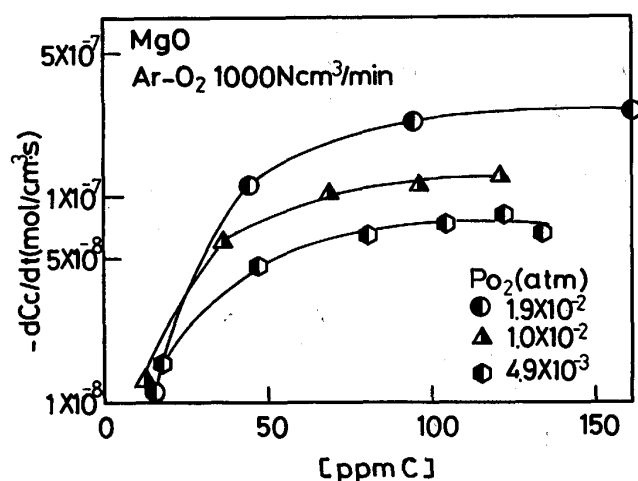


Fig. 4. Relation between decarburization rate and carbon concentration.

Fig. 6 は、酸素分圧 P_{O_2} が比較的低い場合 ($P_{O_2} < 5.0 \times 10^{-3}$ atm) の実験結果である。Fig. 5 に示した実験結果と同様に、 P_{O_2} が高くなると、酸素吸収速度が増加する。また、④の $P_{O_2} = 1.0 \times 10^{-4}$ atm の場合を除いて、10 min 前後で酸素吸収速度がかなり遅くなる傾向がみられる。また、④の場合には、酸素濃度はほぼ一定であり、酸素濃度の増加はほとんどない。

Fig. 7 には、酸素吸収速度と吹付けガス中の酸素分圧 P_{O_2} の関係を示す。 $P_{O_2} > 1.0 \times 10^{-2}$ atm においては、酸素吸収速度は P_{O_2} に比例して増加する。しかし、 $P_{O_2} = 4.2 \times 10^{-3}$ atm では、酸素吸収速度はかなり小さくなる。

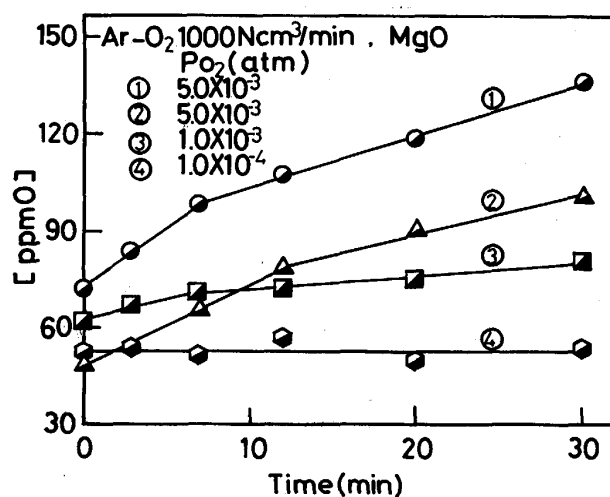


Fig. 6. Effect of low oxygen partial pressure on oxygen absorption.

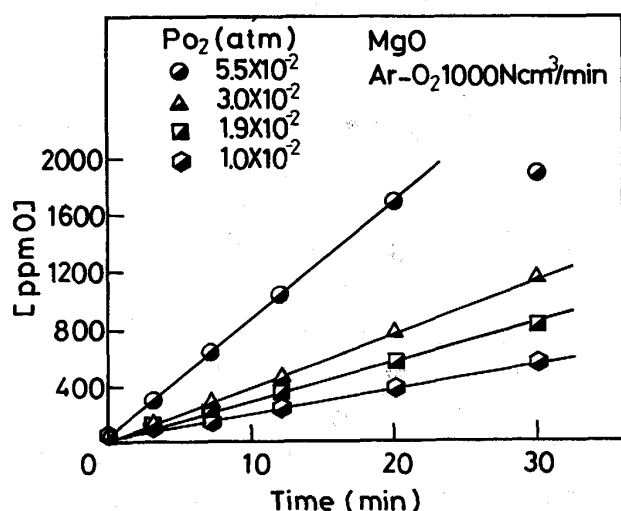


Fig. 5. Effect of oxygen partial pressure on oxygen absorption.

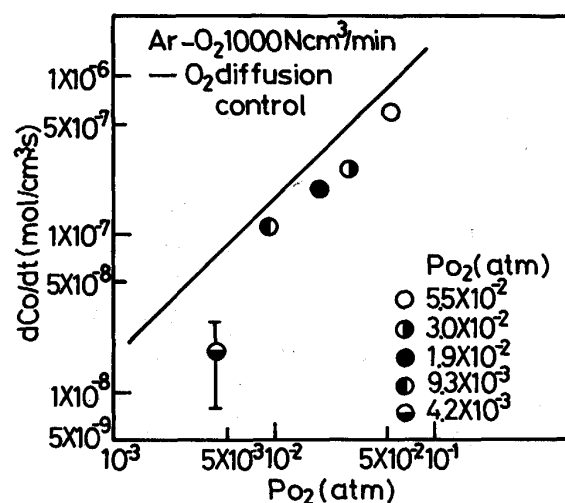


Fig. 7. Relation between oxygen absorption rate and oxygen partial pressure.

4. 考 察

4.1 低炭素濃度域における溶鉄の脱炭反応の律速機構

低炭素濃度域における溶鉄の脱炭速度は、吹付けガスの酸素分圧、流量および溶鉄中炭素濃度などに依存し、反応の律速段階として、酸化性ガスの気側物質移動、界面化学反応、炭素の液側物質移動および生成した CO の気側物質移動が考えられる。

最初に、溶鉄の脱炭速度が、酸素の気側物質移動あるいは炭素の液側物質移動のみによって律速されるものとして、脱炭速度を(2)、(3)式により計算する。

$$-dC_C/dt = 2(k_{G,O_2}/RT)(A/V)(P_{O_2} - P_{O_2,i}) \quad (2)$$

$$-dC_C/dt = k_{L,C}(A/V)([\%C] - [\%C]_i)(\rho_L/100 M_C) \quad (3)$$

ここで、 C は溶鉄中の溶質のモル濃度 (mol/cm^3)、 t は時間 (s)、 k は物質移動係数 (cm/s)、 R は気体定数 ($\text{cm}^3 \cdot \text{atm}/\text{K} \cdot \text{mol}$)、 T は温度 (K)、 A は溶鉄表面積 (cm^2)、 V は溶鉄体積 (cm^3)、 P は圧力 (atm)、 M は分子量 (g/mol)、添え字 C は炭素、 O_2 は酸素、 G, L はおのおの気体、液体、 i は反応界面を表す。なお、計算においては $P_{O_2,i} = 0$ 、 $[\%C]_i = 0$ とし、気側物質移動係数 k_G は、菊池らの式を用いた¹³⁾。また、液側物質移動

係数 k_L は本実験の高周波誘導加熱炉を用いて行った窒素吸収の実験結果より混合律速モデル¹⁴⁾に基づいて求めた値に炭素と窒素の拡散係数の比の平方根を乗じた値を使用した。

Fig. 8 には、実験結果と計算結果の比較を示す。図において、 $P_{O_2} = 1.9 \times 10^{-2}$ 、 4.9×10^{-3} atm の場合、炭素濃度が比較的高い反応初期の脱炭速度は酸素の気側物質移動律速の計算値に近いが、反応の進行にしたがって、計算値より離れる。また、いずれの P_{O_2} の場合も実験値は炭素の液側物質移動律速の計算値よりかなり小さい。さらに、 $P_{O_2} = 1.0 \times 10^{-4}$ atm の場合、脱炭速度は酸素の気側物質移動律速の計算値より約 1 桁大きい。

Fig. 8 より、低炭素、低酸素濃度域における Ar- O_2 混合ガス吹付けによる溶鉄の脱炭反応の律速段階として酸素の気側物質移動および炭素の液側物質移動の他にも律速段階が存在することがわかる。また、 $P_{O_2} < 1.0 \times 10^{-4}$ atm の Ar- O_2 混合ガス吹付けの場合、上述した脱炭速度が酸素の気側物質移動律速の計算値よりかなり大きいことおよび Fig. 3 に示したように溶鉄中の酸素濃度が一定に保たれていることを考慮すると、溶鉄の脱炭が主として溶鉄中の炭素と珪材 (MgO) との反応により進行することが明らかである。

4.2 低酸素分圧の Ar- O_2 混合ガス吹付けによる溶鉄の酸素吸収反応の律速機構

従来、純酸素吹付けによる溶鉄の酸素吸収においては、溶鉄表面に酸化膜が生成した後、酸素吸収速度は著しく遅くなり、 $P_{O_2}^{1/2}$ に比例することが示されている¹⁵⁾¹⁶⁾。一方、 $P_{O_2} < 5.7 \times 10^{-2}$ atm の低酸素分圧の Ar- O_2 混合ガス吹付けの場合、酸素吸収速度は酸素の気側物質移動律速とされている¹⁷⁾。

そこで、溶鉄の酸素吸収速度が、酸素の気側物質移動により律速されるものとし、(4)式を用いて計算する。

$$dC_O/dt = 2(k_{G,O_2}/RT)(A/V)(P_{O_2} - P_{O_2,i}) \quad (4)$$

ここで、 C_O は溶鉄中の酸素原子のモル濃度 (mol/cm^3) である。なお、計算においては、 $P_{O_2,i} = 0$ とする。

計算結果を Fig. 7 に実線により示す。図より明らかなように、酸素吸収速度の実測値は計算値より小さいことがわかる。したがって、低酸素分圧の Ar- O_2 混合ガス吹付けによる溶鉄の酸素吸収の場合にも、酸素の気側物質移動以外に律速段階が存在すると推定される。

実験中の溶鉄表面の観察によると、 $10^{-2} < P_{O_2} (\text{atm}) < 5.5 \times 10^{-2}$ において、実験開始から 1~3 min の間に、表面で小さな酸化物が動き回り、まもなく表面は酸化物により覆われた。一方、 $P_{O_2} \leq 5.0 \times 10^{-3}$ atm の場合、肉眼では溶鉄表面に酸化物は観察されなかった。しかし、

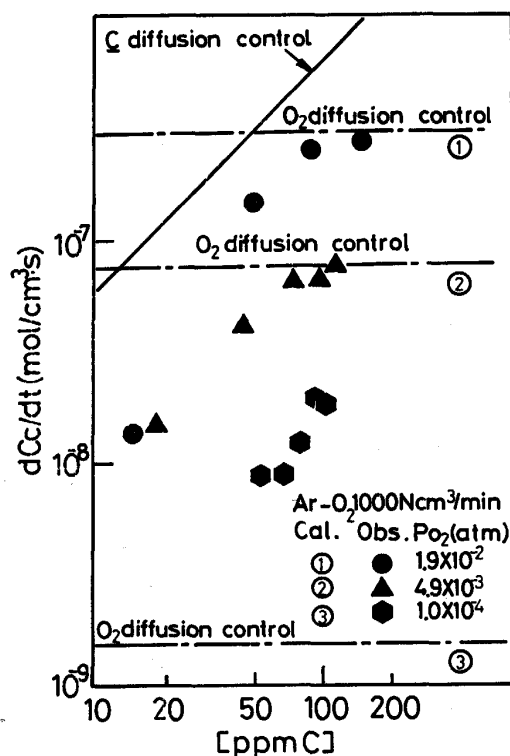


Fig. 8. Comparison of decarburization rate between experiment and calculation from diffusion control model.

Fig. 6 に示したように、実験開始後 10 min 前後で酸素吸収速度が小さくなっていることから、肉眼では識別できない酸化膜が存在していた可能性も考えられる。

以上より、浴表面に酸化膜が存在することに起因する律速段階として、酸化膜を通しての物質移動あるいは表面での吸着、化学反応などの過程を考える必要があることがわかる。

4.3 溶鉄の脱炭反応と酸素吸収反応における全酸素反応速度の比較

Ar-O₂ 混合ガス吹付けによる溶鉄の脱炭反応の場合浴表面に供給される酸素は溶鉄中に吸収されるとともに炭素とも同時に反応するため、酸素吸収のみの場合に比較して、表面での酸化膜の形成などの表面状態が異なることが考えられる。この点を検討するため、脱炭反応を伴う場合と酸素吸収反応のみの場合における全酸素反応速度を実験結果より求める。ここで、全酸素反応速度 V_0 は、前者の場合、吹付けガス中の酸素が溶鉄中の炭素と反応する速度と溶鉄中に吸収される速度の和であり、後者の場合には、酸素吸収速度である。

Fig. 9 には、吹付けガス中の酸素分圧 $P_{O_2} = 1.9 \times 10^{-2}$, 1.0×10^{-2} atm における脱炭実験と酸素吸収実験から得られた全酸素反応速度 V_0 の経時変化を示し、酸素の気側物質移動律速を仮定した全酸素反応速度の計算値 $V_{0,cal}$ と比較した。図において、脱炭反応を伴う場合の全酸素反応速度は、反応初期には計算値にかなり近いが、時間とともに減少する。一方、酸素吸収反応のみの場合の全酸素反応速度は実験中ほぼ一定であり、計算値よりかなり小さい。また、脱炭反応を伴う場合の全酸

素反応速度は時間の経過とともに酸素吸収のみの場合に近づく傾向がみられる。

Fig. 9 に示した全酸素反応速度の経時変化はつぎのように説明される。 $P_{O_2} \geq 1.0 \times 10^{-2}$ atm の Ar-O₂ 混合ガス吹付けによる酸素吸収反応の場合、反応の比較的初期から浴表面に酸化膜が形成され、ほぼ定常状態を保ちつつ反応が進行すると考えられる。一方、脱炭反応を伴う場合には浴表面に供給された酸素は脱炭に使われるため、酸化膜の形成が遅れ、溶鉄中の炭素濃度が低下するとともに脱炭速度が小さくなり、酸化膜が形成され、全酸素反応速度は酸素吸収反応のみの場合のそれに近づくと考えられる。

Fig. 10 には、全酸素反応速度を酸素分圧 P_{O_2} で割った値 V_0/P_{O_2} と P_{O_2} の関係を示した。図において、脱炭反応を伴う場合には V_0/P_{O_2} が P_{O_2} の減少とともに増加するのに対し、酸素吸収のみの場合の V_0/P_{O_2} は減少している。前者の場合に V_0/P_{O_2} が P_{O_2} の減少とともに増加するのは、 P_{O_2} が低くなると、るつぼ反応による脱炭の寄与が無視できなくなることによる。後者の場合には、低酸素分圧下では、浴表面より蒸発した鉄原子との気相反応¹⁷⁾ あるいは酸化膜の形成により消費される酸素の割合が大きくなるため、 V_0/P_{O_2} が減少する。

4.4 反応モデル

4.1~4.3 における脱炭反応と酸素吸収反応の実験結果に関する考察に基づいて反応モデルを組み立てる。

4.4.1 酸素吸収反応モデル

酸素吸収反応の律速段階として、酸素の気側物質移動、浴表面の酸化膜における速度過程（物質移動、吸着、化学反応など）および酸素の液側物質移動を考える。なお、

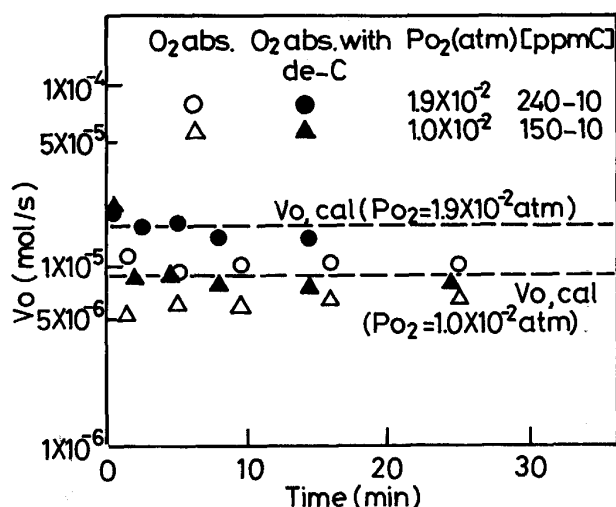


Fig. 9. Comparison between total reaction rates of oxygen with melt with and without decarburization.

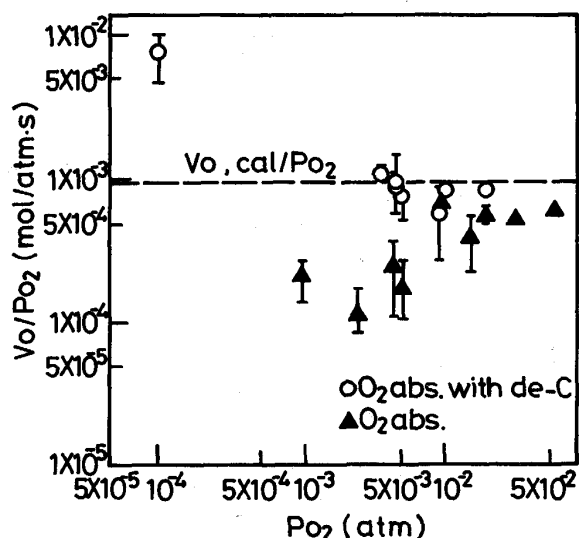


Fig. 10. Relation between V_0/P_{O_2} and P_{O_2} .

酸化膜における速度過程に関する詳細は不明なため、ここでは一括して推進力にはガス-酸化膜界面と酸化膜-溶鉄界面の酸素分圧の差をとることにする[†]。

したがって、各律速過程の流束はつぎのように表される。

$$J_{O_2} = (K_{G,O_2}/RT)(P_{O_2} - P_{O_2,Oi}) \dots\dots\dots (5)$$

$$= k_{m,O_2}(P_{O_2,Oi} - P_{O_2,mi}) \dots\dots\dots (6)$$

$$J_O = k_{L,O}(C_{O,mi} - C_O) \dots\dots\dots (7)$$

$$J_O = 2J_{O_2} \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 J_{O_2} は気体酸素のモル流束 ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)、 J_O は溶解酸素のモル流束 ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)、 k_m は酸化膜におけるみかけの速度定数 ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}$)、添え字 O_2 は気体酸素、 O は溶解酸素、 Oi はガス-酸化膜界面、 mi は酸化膜-溶鉄界面を表す。

(5)~(8)式において、 k_{G,O_2} および $k_{L,O}$ は前述した方法により与えられるため、 k_{m,O_2} を与えれば各成分の界面濃度を決定することができる。なお、実際の計算においては $P_{O_2,mi} = 0$ とし、 J_O を(8)式より計算し、つぎの(9)式に代入することにより、溶鉄中の酸素濃度の経時変化を計算する。

$$d[\%O]/dt = J_O(A/V)(100 M_O/\rho_L) \dots\dots\dots (9)$$

ただし、 M_O は酸素の原子量 (g/mol) である。

4.4.2 脱炭反応モデル

Ar- O_2 混合ガス吹付けによる溶鉄の脱炭の場合、脱炭反応と同時に酸素吸収反応も同時に起こる。したがって、各反応成分のモル流束はつぎの各式で表される。

$$J_{O_2} = (k_{G,O_2}/RT)(P_{O_2} - P_{O_2,Oi}) \dots\dots\dots (10)$$

$$= k_{m,O_2}(P_{O_2,Oi} - P_{O_2,mi}) \dots\dots\dots (11)$$

$$J_O = k_{L,O}(C_{O,mi} - C_O) \dots\dots\dots (12)$$

$$J_C = k_{L,C}(C_C - C_{C,mi}) \dots\dots\dots (13)$$

$$= k_r(C_{C,mi} \cdot C_{O,mi} - P_{CO,mi}/m_{CO}) \dots\dots\dots (14)$$

$$= k_{m,CO}(P_{CO,mi} - P_{CO,Oi}) \dots\dots\dots (15)$$

$$= k'_r(C_{C,mi} \cdot C_{O,mi} - P_{CO,Oi}/m_{CO}) \dots\dots\dots (16)$$

$$= (k_{G,CO}/RT)(P_{CO,Oi} - P_{CO}) \dots\dots\dots (17)$$

$$J_O = 2J_{O_2} - J_C \dots\dots\dots (18)$$

ここで、 k_r は反応速度定数 ($\text{cm}^4/\text{mol} \cdot \text{s}$)、 m_{CO} はみかけの平衡定数 ($\text{cm}^6 \cdot \text{atm}/\text{mol}^2$)、添え字 CO は CO ガスを表す。 CO ガスについても酸化膜の速度抵抗を考えなければならないが、パラメーターが2個になり、各値を決定できないためここでは(16)式の k'_r によりまとめて評価する。また、実際の計算においては、 $P_{O_2,mi} = 0$ として計算した。

溶鉄中の酸素濃度の経時変化は(9)式により、炭素濃度の経時変化は(19)式により計算した。

$$-d[\%C]/dt = J_C(A/V)(100 M_C/\rho_L) \dots\dots\dots (19)$$

ただし、 M_C は炭素の原子量 (g/mol) である。

4.5 反応モデルによる計算結果と実験結果の比較

Fig. 11 には、吹付けガス中の酸素分圧 $P_{O_2} > 1.0 \times 10^{-2} \text{ atm}$ における酸素吸収反応の場合の反応モデルによる計算値と実験値の比較を示す。計算においては、 $k_{m,O_2} = 7 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{s}$ を用いた。図より、計算値と実験値はよく一致しており、本反応モデルにより、酸素吸収反応をよく説明できることがわかる。なお、実際には気相中の酸素分圧によって酸化膜の生成速度、厚さなどが異なり、 k_{m,O_2} も厳密には変化すると考えられるが、 $1.0 \times 10^{-2} < P_{O_2}(\text{atm}) < 5.5 \times 10^{-2}$ の範囲においては、一定の k_{m,O_2} で実験結果を説明することができた。なお、 $P_{O_2} \leq 5.0 \times 10^{-3} \text{ atm}$ においては、前述したように気相中で蒸発鉄原子との反応あるいは酸化膜の形成による酸素の消費が無視できないため、計算値と実験値の比較は行わなかった。

Fig. 12 には、脱炭反応モデルによる計算値と実験値の比較を示す。図に示した実験条件においては、 $k_{m,O_2} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{s}$ 、 $k'_r = 5 \times 10^2 \text{ cm}^4/\text{mol} \cdot \text{s}$ を

[†] 推進力として酸素分圧の平方根の差をとった場合も計算したが、実験結果を説明できなかった。

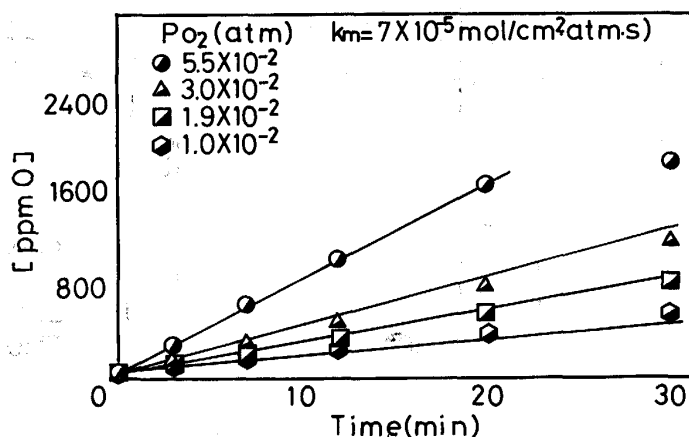


Fig. 11. Comparison between experiment and calculation for oxygen absorption.

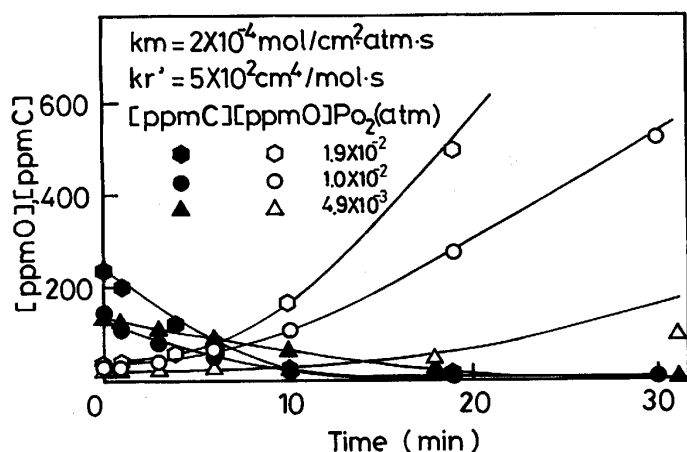


Fig. 12. Comparison between experiment and calculation for decarburization and oxygen absorption.

用いることにより、溶鉄中の炭素、酸素濃度の経時変化を本反応モデルにより説明できる。Fig. 11 から明らかなように、脱炭反応実験においては、酸素吸収反応が同時に起こり、溶鉄中の酸素濃度が大幅に変化し、それに応じて界面状態が変化すると考えられるため、本計算で用いた k_{m,O_2} , k_r' の値はその平均的な値と解釈する必要がある。なお、 k_{m,O_2} の値は酸素吸収反応のみの場合に比較して大きな値であるが、これは酸化膜の生成状態が異なることによると推定される。また、 $P_{O_2} \leq 5.0 \times 10^{-3}$ atm においては、気相中での酸素と蒸発鉄原子の間の反応¹⁷⁾ およびるつば反応の寄与があり、反応機構は非常に複雑である。とくに、るつば材の酸化物との反応による溶鉄の脱炭については次報で詳細に検討する。

5. 結 言

Ar-O₂ 混合ガス吹付けにより低炭素、低酸素濃度域における溶鉄の脱炭反応および酸素吸収反応実験を行った。実験結果に基づいて脱炭反応および酸素吸収反応の機構を検討した。これより、反応モデルを作成し、その計算値と実験値の比較検討を行い、つぎの結論を得た。

(1) 脱炭速度は、酸素分圧 $P_{O_2} > 1.0 \times 10^{-2}$ atm においては、 P_{O_2} とともに増加し、さらに酸素吸収反応も同時に起こり、酸素濃度が増加する。また、 $P_{O_2} \leq 1.0 \times 10^{-4}$ atm では脱炭反応は進行するが酸素濃度はほとんど一定に推移する。

(2) 酸素吸収速度は、 $1.0 \times 10^{-2} \leq P_{O_2} (\text{atm}) < 5.5 \times 10^{-2}$ において P_{O_2} の増加とともに大きくなる。 $P_{O_2} < 1.0 \times 10^{-4}$ atm では、酸素吸収速度はほぼ零に近い。

(3) 低酸素分圧 ($P_{O_2} \leq 10^{-4}$ atm) の Ar-O₂ 混合ガ

ス吹付けによる溶鉄の脱炭反応はるつば材の酸化物との反応によって進行する。

(4) 全酸素反応速度 (= 脱炭速度 + 酸素吸収速度) は脱炭反応を伴う場合には酸素吸収反応のみの場合より大きい。

(5) 溶鉄表面の酸化膜における速度過程を考慮した脱炭および酸素吸収の反応モデルにより実験結果を説明することができた。

文 献

- 1) K. GUNJI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **10** (1970), p. 1
- 2) H. NOMURA and K. MORI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **13** (1973), p. 265
- 3) H. NOMURA and K. MORI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **13** (1973), p. 325
- 4) D. N. GHOSH: Ironmaking Steelmaking, **2** (1975), p. 36
- 5) D. N. GHOSH: Ironmaking Steelmaking, **2** (1975), p. 45
- 6) D. R. SAIN and G. R. BELTON: Metall. Trans. B, **7** (1976), p. 235
- 7) D. R. SAIN and G. R. BELTON: Metall. Trans. B, **9** (1978), p. 403
- 8) H. G. LEE and Y. K. RAO: Metall. Trans. B, **13** (1982), p. 403
- 9) H. G. LEE and Y. K. RAO: Metall. Trans. B, **13** (1982), p. 411
- 10) 原島和海, 溝口庄三, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 499
- 11) 的場幸雄, 不破 祐: 鉄と鋼, **53** (1967), p. 766
- 12) 坂上六郎: 鉄と鋼, **52** (1966), p. 1738
- 13) 谷口尚司, 菊池 淳, 前田四郎: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 191
- 14) 門口維人, 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 70
- 15) T. EMI and R. D. PEHLKE: Metall. Trans. B, **6** (1975), p. 95
- 16) 萬谷志郎, 沈 載東: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1631
- 17) 長 隆郎, 井上道雄: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 1712