寄 書

溶融鉄炭素合金の脱炭反応速度

(Decarburization Rate of Liquid Iron-Carbon Alloy)

森 山 昭* 鞭 巖*
(Akira Moriyama and Iwao Muchi)

脱炭反応は境界拡散律速であるとして取扱われた場合⁽¹⁾がほとんどであるため化学反応速度に着目した解析はまず見当たらない。また反応操作条件の変化が律速段階におよぼす影響の問題については、ガスの流速変化、全圧および温度の効果に関する実験的検討が少ないため解明されていない。鋳鋼と酸化性気体が直接々触する場合に、脱炭反応はガス境界内拡散過程と化学反応過程によつて進行するものと考えることができるが、著者らは両過程を考慮して従来発表された実験データに基づいて解析を行なつた結果、脱炭反応の実測値をよく説明することができた。

化学反応過程の機構を(i)～(v)のように仮定する。

酸化性気体 O_2 は (i) で気相から鋼浴表面へ解離吸着する⁽²⁾。賦活原子 O^* は浴面上で (ii), (iv) によつて $\underline{\text{C}}$ および $\underline{\text{Fe}}$ を酸化し、同時に (iii) で鋼浴中に浸入する。(v)

は浴中の $\underline{\text{O}}$ と $\underline{\text{C}}$ との均一系反応であるが、浴中に気泡などの界面が存在しない場合は進行しにくいことが知られており⁽³⁾、また、藤井⁽⁴⁾によればルツボ壁面でこの反応が進行する証拠がないので、ここでは $k_5=0$ として、これを無視する。(iv)で生じる FeO は浴面上にとどまるが、反応の終期をのぞけば他の反応の進行に影響する程度には生成しない⁽⁴⁾。 $\underline{\text{C}}$, $\underline{\text{O}}$ の物質収支から (ii), (iii) 式によつて(記号

Fig.1 Determination of the numerical value of r by use of the observed relation between the concentration of $\underline{\text{C}}$ and $\underline{\text{O}}$ ⁽⁴⁾⁽⁷⁾.

* 名古屋大学工学部鉄鋼工学教室 (Department of Iron & Steel Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University Nagoya)

(1) たとえば 郡司, 片瀬, 青木: 鉄と鋼, **50** (1964), 1828; L.A. Baker, N.A. Warner and A.E. Jenkins: Trans. AIME, **230** (1964), 1228.
(2) たとえば W.O. Philbrook: J. Metals, (1961), 613.

(3) 丹羽, 下地: 鉄と鋼, **46** (1959), 19; F. Körber u W. Oelsen: Mitt. K. W. Inst. Eisenforsch., **17** (1935), 36.
(4) 藤井: 鉄と鋼, **45** (1959), 1248; **46** (1960), 12.

脚注)

$$-\frac{dC_c}{dt} = k_2 a C_c \frac{n_*}{V} \quad (1)$$

$$-\frac{dC_o}{dt} = k_3 a \frac{n_*}{V} \quad (2)$$

Fig. 2 Comparison of the calculated decarburization curves with observed decarburization^{(1)(4)~(6)}.

O^* の生成 (反応(i)) および消失速度 (反応(ii)~(iv)) をそれぞれ r_* , r'_* [kg-mole/hr] で表わすと

$$\frac{r_*}{A} = 2 k_1 C_i \quad (3)$$

$$\frac{r'_*}{A} = k_2 C_c \frac{n_*}{V} + k_3 \frac{n_*}{V} + k_4 \bar{C}_{Fe} \frac{n_*}{V} \quad (4)$$

定常条件下では $r_* = r'_*$

$$\frac{n_*}{V} = \frac{2 k_1 C_i}{k_2 C_c + k_3 + k_4 \bar{C}_{Fe}} \quad (5)$$

一方, ガス境膜拡散速度 [kg-mole/hr] は

$$J = k_f A (C - C_i) \quad (6)$$

また, O_2 が消失する反応速度は

$$r_{O_2} = k_1 A C_i \quad (7)$$

(1), (2) および (5)~(7) 式より

$$1 - X = \frac{\beta}{C_{c,0}} \ln X + \frac{\lambda}{C_{c,0}} t \quad (8)$$

$$Y = -\gamma \ln X \quad (9)$$

ここで $C_c/C_{c,0} = X$, $C_o - C_{o,0} = Y$, $K a c = \lambda$, $(k_3 + k_4 \bar{C}_{Fe})/k = \beta$, $k_3/k_2 = \gamma (\gamma < \beta)$

$$\text{また} \quad \frac{2}{K} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_f} \quad (10)$$

酸化性ガスが CO_2 および H_2O の場合は (3) 式の $(2k_1)$ の代りに k_1 を, また (10) 式の $(2/K)$ の代りに $(1/K)$ を使う。(8) 式より

$$\frac{dX}{dt} = \frac{-\lambda/C_{c,0}}{1 + \beta/C_c} \quad (11)$$

一般にみとめられるように (1)(4)~(6), 鋼浴の炭素濃度が

0.15~0.3% 程度以上で脱炭が直線的に進行するものとすれば, β/C_c が無視できる程度に小さく, $0.08 \leq \beta \leq 0.18$ 程

Fig. 3 Comparison of the calculated O concentration-time curves with observed value⁽⁷⁾.

度でなければならないことがわかる。また, 実験値⁽⁷⁾に基づいて C_o と X をえがくと Fig. 1 となり, この結果 $\gamma = 0.01 \sim 0.05$ となる。これら β および γ の値を使つて, 鋼浴中の炭素および酸素濃度の時間的变化を (8), (9) 式から計算した結果が Fig. 2 および 3 の各曲線である。計算値と実験値との間により一致が得られた。

この場合, (11) 式の β の値から Fig. 2 のような脱炭曲線の直線部の傾きは近似的に $(-\lambda/C_{c,0})$ に等しいことがわかり, λ の数値が求められる。 λ の数値から総括反応速度定数 K が得られる。 K , k_1 , k_f は反応操作条件によつて変化するが, k_1 と k_f を操作条件の関数として表わすことが出来 (別報で詳細に報告する), (10) 式から k_1 , k_f をそれぞれ決定できる。

この方法によつて従来発表された多くの研究者の脱炭反応の実験結果が統一的な立場から合理的に説明出来た。

(1965年3月16日受理)

(7) 松下, 坂上: 鉄と鋼, 49(1963), 68.

[記号]

A : 気液接触界面積 [m²]

a : 鋼浴単位容積あたりの接触界面積 [m²/m³]

$C_c, C_{c,0}$: 浴中炭素の濃度および初濃度 [kg-mole/m³]

$C_o, C_{o,0}$: 浴中酸素の濃度および初濃度 [kg-mole/m³]

C, C_i : ガス本体内部と界面の酸化性気体濃度 [kg-mole/m³]

$\bar{C}_{Fe}$: 鋼浴中の鉄の平均濃度 [kg-mole/m³]

K : 総括反応速度定数 [m/hr]

k_1, k_3 および k_2, k_4 : 反応速度定数 [m/hr] および

$\left[\frac{m^3}{kg-mole} \cdot \frac{m}{hr} \right]$

k_f : 境膜物質移動係数 [m/hr]

n_* : 界面における O^* の量 [kg-mole]

t : 反応時間 [hr]

(5) 伊藤: 名古屋大学学位論文, (1965).

(6) 坂上: 鉄と鋼, 46(1960), 1232.