

熔融鉄炭素合金の脱炭反応に関する研究 (III)*

(脱炭速度恒数の濃度依存について)

勝 藤 昌 伸**・丹 羽 貴知蔵***

STUDIES ON THE DECARBURIZING REACTION OF MOLTEN Fe-C ALLOYS (III)

(On the Concentration Dependence of the Specific Rate
Constant of the Decarburizing Reaction)

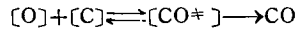
Yoshinobu Katsufuji and Kichizo Niwa, Dr. Sci.

Synopsis:

For studying the relation of the specific rate constant and the concentrations of carbon and oxygen in reactants, the rate of the carbon removal in molten Fe-C alloys containing about 4~0.2% carbon was measured by oxygen gas stream which had previously been prepared to have constant partial pressures of 20, 150, 300 mm Hg respectively by mixing pure oxygen (or nitrogen) into air.

Then the specific rate constant K_0 was estimated at a given concentration of carbon according to the process used in the preceeding reports.

If the reactants combined together to form the activated complex according to the following equation,



the specific rate constant K_0 might be given by the expression.

$$k_0 = k_0^1 \frac{\gamma_{O\ddagger} \gamma_C}{\gamma_{CO^\ddagger}}$$

where different γ terms represented the activity coefficients of the reactants and the activated complex respectively. If the activity coefficient was defined with respect to the infinitely dilute solution as the standard state, k_0^1 was the specific rate constant at the infinite dilute solution of the reactants.

From the ratio of k_0 to k_0^1 , which was obtained by extrapolating at the zero concentration of carbon, $\gamma_{O\ddagger} \gamma_C / \gamma_{CO^\ddagger} = f$ term in the above equation was estimated.

Although the rate of the carbon removal increased with the carbon concentration at a given oxygen pressure, k_0 increased with the diminution of carbon, in consequence of which it was found that f term was independent of the oxygen pressure at a given carbon concentration and increased with the diminution of the carbon concentration at the partial pressure between 20~300 mmHg.

These results might be considered to indicate that the activity coefficient of the reactants at the interface varied with the carbon concentrations on the existence of oxygen.

Nitrogen gas which existed together with oxygen gas had no influence on these terms.

I. 緒 言

熔融した鉄炭素合金の酸素ガスによる脱炭反応に於いて、炭素濃度一定の条件下では脱炭速度は気相の酸素圧に依存することを既に示した¹⁾。気相酸素による脱炭反応の速度式は次式で与えられる²⁾。

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_1[O][C] \dots \dots \dots (1)$$

ここで $[O]$ は気相と平衡する酸素で熔融中脱炭反応に与る酸素の濃度を表わすものとする。前出のごとく、 $[O]$ は気相の酸素分圧 p_{O_2} に依存する量で p_{O_2} を一定と置くと、炭素濃度一定の条件下では $[O] = \text{constant}$ と置くことが出来る。従つて (1) 式は

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_0[C] \dots \dots \dots (2)$$

ただし $k_0 = k_1[O]$

* 昭和 27 年 4 月日本鉄鋼協会講演大会に於いて講演

** 北海道大学理学部無機化学教室 理

*** 北海道大学教授 理博

のごとく与えられる。

(1) 式に示されるごとく脱炭速度は熔鉄中の酸素濃度及び炭素濃度に依存すべきものと考えられる。従つて本報告では気相の酸素圧を一定として熔鉄中各炭素濃度の下に於ける脱炭速度を測定して、これより各成分元素間の活動濃度と速度恒数との関係を求めて該系の脱炭反応の機構について考察を行った。

II. 実験方法

試料: 用いた試料は鉄炭素合金に電解鉄を加えて所要の炭素濃度にしたもので約 4%C より 0.2%C の範囲に亘つて実験した。試料の重量は特別の場合以外は総て 40 g をとり一定にした。

実験装置: 前報と同様のものである。

実験方法: 炭素濃度 1% C 以下では酸素圧 300 mmHg 以上で脱炭速度は一定値になる¹⁾。従つて各炭素濃度に亘つて k_0 の値を比較するために酸素圧を 300 mmHg 以下とし、各々 300 mm, 150 mm, 20 mmHg の酸素分圧の下で炭素速度を測定した。各炭素濃度に亘つて脱炭速度の絶対値を求めるために、気相酸素の流速の影響のなくなる点、すなわち 100 cc/min 以上の流速で酸素ガスを流して反応を行わしめた。反応時間は気相の酸素分圧と熔鉄中の炭素濃度に応じて 30~90 mn とした。一定酸素分圧の下で速度恒数 k_0 が反応時間と共に減少するような条件下では¹⁾(例えば p_{O_2} , 150 mmHg, 4% C 及び p_{O_2} , 20 mmHg, 4~1% C) 反応時間を短くして初期に於ける k_0 の値をとつたが、 k_0 が時間と共に増大する範囲では炭素濃度に応じて適宜上記反応時間に於ける値を求めた。又酸素分圧 300 mmHg のときに炭素濃度 0.2~0.1% C 以下で炭素速度は少々急激に減少し、しかも酸素分圧 150 mmHg 以上 300 mmHg までの場合と 15. mmHg の場合とに於ける脱炭速度はほぼ同値となるので測定は 0.2% C までとした。

III. 結果

各炭素濃度に於ける酸素分圧と脱炭速度との関係を求めた結果は Fig. 1 のごとくである。但し用いた試料の重量は 40 g 界面積(気相と熔鉄との接する表面積) 3.14 cm^2 である。図中縦軸は単位時間の脱炭量を、横軸には酸素圧をとつて示した。

図より明らかなように反応温度一定の時、脱炭速度は酸素圧の平方根に比例して増大する。この結果は前出¹⁾の k_0 と p_{O_2} との関係に対応するものであり (1) 及び (2) 式から予期されることである。今酸素分圧 150 mmHg

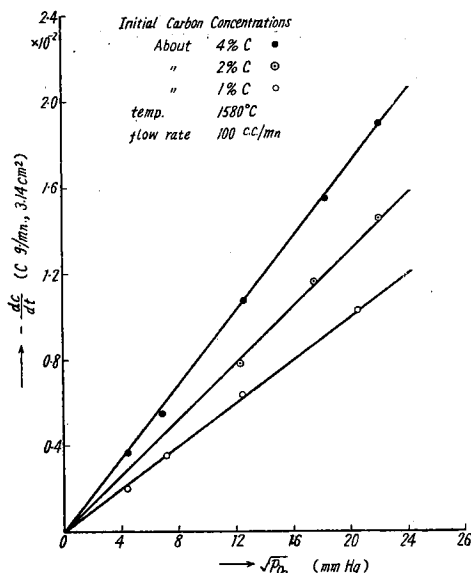


Fig. 1. Relation between the decarburized amounts and the partial pressures of oxygen at various carbon concentrations.

の時の脱炭速度を比較すると炭素濃度の増大と共に脱炭速度は大きくなっている。すなわち脱炭速度の濃度依存は定性的に (1) 式で説明される。次に炭素濃度と反応時間との関係を求めると Fig. 2 のごとくなり (一例として p_{O_2} , 150 mmHg の場合を図示した) 一定の炭素濃度範囲内で $\log C(\%)$ と t

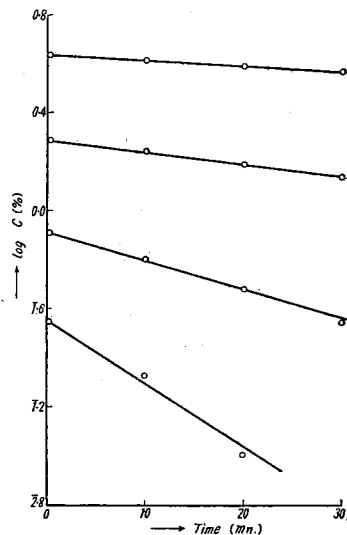


Fig. 2. Relation between the carbon concentrations and the treating times, at p_{O_2} , 150 mmHg 1580°C

とは直線関係が成立するが、炭素濃度の変化によつて直線の傾斜が異つてくる。このことは k_0 が炭素濃度に依存することを示している。

従つて前報に示した方法によつて (2) 式より k_0 を

求めて、これと炭素濃度との関係を各酸素圧について求めた結果を示すと Fig. 3 のごとくなる。

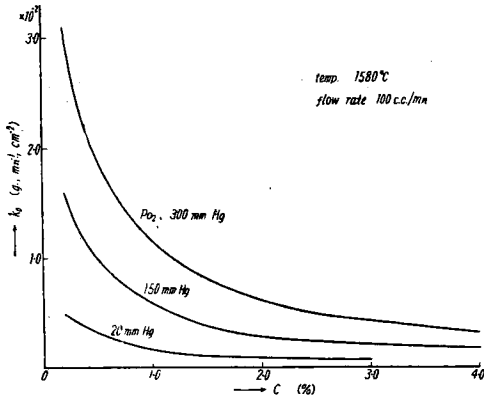
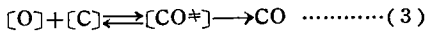


Fig. 3. Values of the specific rate constant k_0 at various carbon concentrations.

すなわち k_0 の値は炭素濃度の低下と共に漸増し 1% C 附近から特に増加の傾向は著しくなる。ただしここで k_0 は単位表面積あたりの値をとつて示した。

k_0 が p_{O_2} の平方根に比例すること、従つて脱炭反応に与る酸素濃度は気相酸素と平衡状態に在ること、及び 4% C の高炭素濃度範囲に於いても酸素分圧 760 mm Hg まで脱炭速度は増大すること、又各炭素濃度に於ける脱炭速度の温度変化から求めた活性化熱 E の値がほぼ同一で酸素圧にのみ依存して変化すること (E の酸素圧による変化は主として Δe 項の変化に対応するものと考えられる) から、熔鉄上に占める酸素の割合 θ は炭素濃度に無関係に酸素圧に依存するものと見做すことが出来る。

該系の反応が界面反応であることを考慮すると (1) 式に於ける速度恒数 k_1 は該系の界面に於ける反応相の次式のごとき反応の速度恒数として与えられる。すなわち



ここで $[O]$ 及び $[C]$ は界面で反応に関与する酸素及び炭素の濃度を表わし $[CO^*]$ は賦活状態に於ける活性複合物の濃度を表わすものとする。しかして反応物質と活性複合物の間には平衡が成立することが必要であり、従つて k_1 は次式のごとく与えられる³⁾

$$k_1 = \left(\kappa \frac{kT}{h} \right) \frac{[CO^*]}{[O][C]} \dots\dots(4)$$

ここに κ は透過係数、 k はボルツマン恒数、 h はプランク恒数、 T は絶対温度を表わすものとする。(4)式に於ける濃度の部分は既述の条件から平衡恒数を以て代え

ることが出来る。すなわち濃度に依存しない真の平衡恒数は

$$K_0^* = \frac{a_{CO^*}}{a_O a_C} = \frac{[CO^*]}{[O][C]} \frac{\gamma_{CO^*}}{\gamma_O \gamma_C} \dots(5)$$

ここで a は夫々の成分の活動濃度を表わし、 γ は夫々の活動濃度係数を表わすものとする。

(5) 式を (4) 式に代入すると

$$k_1 = \left(\kappa \frac{kT}{h} K_0^* \right) \frac{\gamma_O \gamma_C}{\gamma_{CO^*}} \dots\dots(6)$$

又は $k_1 = k_2 \frac{\gamma_O \gamma_C}{\gamma_{CO^*}}$,

$$\left(\text{ただし } k_2 = \kappa \frac{kT}{h} K_0^* \right) \dots\dots(7)$$

しかして両成分の濃度が小さいときには活動濃度係数 γ は夫々 1 となるから k_2 そのものが速度恒数となる。炭素濃度及び酸素濃度が大きい場合には速度恒数は (6) 又は (7) 式で与えられる。

今実測の速度恒数 k_0 に対して (7) 式を適用すると

$$k_0 = k_0^1 \frac{\gamma_O \gamma_C}{\gamma_{CO^*}} \quad (\text{ただし } k_0^1 = k_2 [O]) \dots\dots(8)$$

(8) 式で k_0^1 は恒数であるから k_0 の変化は $\gamma_O \gamma_C / \gamma_{CO^*}$ 項の変化に対応する。そこで今

$$\frac{\gamma_O \gamma_C}{\gamma_{CO^*}} = f \dots\dots(9)$$

と置く、 k_0 と $p_{O_2}^{1/2}$ とが直線関係にあることから炭素濃度が一定のときは酸素濃度の変化によつて f の値が変らないことが明らかで、各成分の活動濃度係数は炭素濃度一定の場合には酸素圧に無関係に一定であるとみなすことが出来る。次に炭素濃度零に於ける無限稀釈を標準状態にとると k_0^1 はこの点に於ける速度恒数を表わすから Fig. 3 の各曲線を外挿して k_0^1 を求めて、各酸素圧に於ける k_0/k_0^1 の比をとると (8) 及び (9) 式より各炭素濃度について f の値が求められる。その結果を図示すると Fig. 4 のごとくなる。Fig. 3 の各酸素圧に於

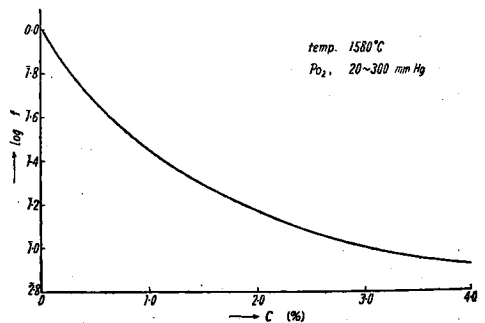


Fig. 4. Relation between $\log f$ and the carbon concentration

ける k_0 から求めた f の値は同一炭素濃度でほぼ等しく Fig. 4 に示すごとき一つの曲線と与えられる。

すなわち f は炭素濃度一定の下では炭素反応に与る酸素濃度によつて変化しないが、炭素濃度に著しく依存することを示している。

IV. 考 察

i) f の濃度依存について、熔鉄中に溶解した炭素は濃度の増大と共にラウールの法則から偏倚し、その活動濃度が増大することが既に知られている⁴⁾。しかして酸素の共存する場合には両成分間の相互作用により炭素の活動濃度は酸素濃度の増大と共に減少し、又酸素の活動濃度も炭素の存在によつて著しく減少する。しかるに Fig. 5 に示すごとく炭素と共存する酸素の活動濃度変化は酸素の共存による炭素の活動濃度変化の極めて小なるに比して可成り著しい⁵⁾。

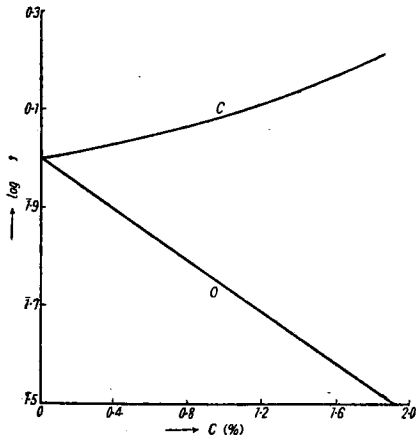


Fig. 5. Activity coefficients of carbon and oxygen in Fe-C-O solutions at 1540°C (by J. Chipman)

本実験の気相酸素による脱炭反応に於いては既に示したごとく酸素圧と脱炭速度との関係、界面積と脱炭速度との関係、及び各酸素圧の下に於ける脱炭過程の熔鉄中に溶解した酸素量等の結果から、界面反応であることが結論された。従つて脱炭反応に与る酸素濃度は気相酸素圧と平衡に在る界面の酸素濃度を表わすものであり前述の熔鉄中炭素と平衡する酸素濃度とは異つた値を持つものである。従つて実測の速度恒数 k_0 から求められた f は該系の界面に於ける酸素と炭素の濃度依存の度合を示すものである。同一炭素濃度に於いては k_0 と $po_2^{1/2}$ とが直線関係にあることから (8) 式によつて f 項は炭素濃度一定で酸素濃度に依存しないものと見做すことが

出来る。Fig. 4 に示すごとく各酸素圧に於ける f は同一炭素濃度で等しい値をとり、炭素濃度によつて変化している。すなわち f は酸素濃度によつて影響を受けずに炭素濃度に依存する量であつて、該成分間の活動濃度が酸素の存在に於いて (炭素濃度の変化と共に) 著しく変化することを示すものである。従つて脱炭速度が界面に於ける該成分間の活動濃度に依存するものと見做すことが出来る。

ii) 気相中酸素と共存する窒素の影響について：脱炭反応に用いた気相酸素は酸素ガスと窒素ガスを混合して 1 気圧とし所要の酸素分圧にしたものであるから、気相には一定の酸素分圧に対応して種々の組成の窒素ガスが共存する。第 2 報 Fig. 1 及び Fig. 2 に示すごとく k_0 と $po_2^{1/2}$ とが直線関係にあること、従つて酸素圧 760 mmHg の点、すなわち窒素ガスの共存しない場合の値がこの直線上にあること、760 mmHg 以下の各酸素圧に於ける k_0 の値が酸素圧のみに依存していること、及び本報告の k_0 から求めた f の値が各酸素圧とも同一炭素濃度で一定の値をとることから酸素と共存する窒素ガスは両成分間の活動濃度の変化には影響を及ぼしていないものと見做すことが出来る。

すなわち脱炭速度は酸素圧に依存し酸素と共存する窒素はこの反応に関与していないものと考えられる。

脱炭過程に於いて熔鉄中に溶解する窒素量は Table 1 のごとく気相の窒素分圧と共に稍々増加の傾向を示している。これは熔鉄中に溶解する酸素と同様に脱炭速度に直接には関係を持たないものである。

Table 1

Sample No.	P _{O₂} (mmHg)	p _{N₂} (mmHg)	C (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)
1	470.4	299.6	0.033	0.044	0.021
2	440.4	319.1	0.345	0.034	0.017
11	155.4	610.6	0.055	0.028	0.029
12	159.6	602.4	0.181	0.020	0.026
21	20.3	752.7	0.351	0.018	0.047
22	20.3	745.7	0.475	0.026	0.045

iii) 炭素と酸素の拡散について：脱炭速度が気相の酸素圧の平方根に比例すること、反応過程に於いて熔鉄中酸素の濃度勾配が存在しないこと及び反応の項数が一次であることなどから両元素の拡散を一応考慮外に置くことが出来るものとして考察を進めて来たが、界面の反応相の微視的な層 (例えば数分子層) に於ける拡散が果してどのようなものであろうか又この反応に如何なる影響

を及ぼしているかなどについては更に検討すべき点があるものと考えられる。

V. 結 言

炭素濃度 4~0.2% C を含む熔融鉄炭素合金を夫々 20, 150, 300 mmHg の酸素分圧を有する酸素ガスで反応せしめて脱炭速度を測定し、反応物質である熔鉄中炭素と酸素の濃度と脱炭速度恒数との関係を求めて次の結果を得た。

- i) 一定の酸素分圧の下では脱炭速度は炭素濃度の増加と共に増大するか脱炭速度恒数 k_0 は炭素濃度の低下と共に増大する。
- ii) これより酸素と炭素の活動濃度係数を含む f 項を求めると f 項は一定炭素濃度では酸素分圧に無関係となり 20~300 mmHg の酸素分圧の下で炭素濃度の低下と共に増大する。
- iii) これらの結果は熔鉄の界面に於ける反応物質の活

動濃度が酸素の存在に於いて炭素濃度と共に変化することを示すものと考えられる。

iv) 気相中酸素ガスと共存する窒素ガスは脱炭速度を支配するこれらの因子には直接には影響を及ぼさない。

本研究は理学士柳田節郎氏の御協力により成立つたものでありここに謝意を表す。本研究に際し多大の御援助を受けた日本学術振興会第 19 委員会に深謝し、終始御懇篤なる御激励を賜つた前委員長俄国一博士に厚く御礼申し上げる。(昭和 29 年 10 月寄稿)

- 1) 勝藤, 丹羽: “鉄と鋼”, 40 (1954) No. 10
- 2) 丹羽, 勝藤: 日本金属学会誌, 17 (1953) 271
- 3) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring: The Theory of Rate Processes (1941)
- 4) 三本木, 大谷: “鉄と鋼”, 39 (1953) 483
- 5) J. Chipman and S. Marshall: Trans. A. S.M. 30 (1942) 695

熔鋼中の水素に関する研究 (I)*

(電気製鋼過程に於ける熔鋼中の水素の挙動に就て)

澤 繁 樹**

HYDROGEN IN MOLTEN STEEL (I)

(Behavior of Hydrogen in Molten Steel in Electric Furnace Steel Making Process)

Shigeki Sawa

Synopsis:

Variations of hydrogen in liquid steel on steelmaking process of hundreds of heat molten by basic electric arc furnace or acid high-frequency furnace during 1952 fiscal year were statistically studied. The amount of hydrogen as well as oxygen in steel were determined by a rapid method, by means of vacuum fusion of the specimen and subsequent measurement of the extracted gas by thermoconductivity method. The following conclusions were obtained.

1. Hydrogen in molten steel seemed to have a tendency of reaching some steady values with a given damp pressure in atmosphere. Those values varied with working conditions, especially the state of slag, such as, acid, basic, oxidizing or reducing, and they became highest when steel was molten under basic reducing slag. $[H]$ and $\sqrt{P_{H_2O}}$ had linear relations when they were statistically observed, where $[H]$ was hydrogen content in molten steel, and P_{H_2O} was damp pressure in the atmosphere.

2. $[H]$ was partially removed by boiling the steel bath in oxidizing condition of basic electric arc furnace. $\Delta[H]$ had linear relation to $\Delta[C] \times [\bar{H}]^2$, where $\Delta[H]$ was amount of hydrogen removed, $\Delta[C]$ was amount of carbon removed and $[\bar{H}]$ was mean value of hydrogen in steel at the beginning and at the end of oxidation.

3. Rapid increase of hydrogen in steel during earlier stage of reduction in basic electric

* 昭和 29 年 4 月本会講演会に於いて講演 ** 日本特殊鋼株式会社研究所