

製鋼作業上に於ける熔銑の酸化に 關する理論的考察

向 山 幹 夫

ABSTRACT

A THEORETICAL CONSIDERATION OF THE OXIDATION OF THE PIG IRON DURING THE REFINING IT TO STEEL.

This essay consists of 6 chapters and explained the mechanism of the oxidation of the pig iron in converting it to steel.

During the steel refining process, we must at first oxidize and eliminate the impurities from the molten metal.

Explaining the mechanism and the place where the reactions would take place in the process, certified the theory with the aid of the microscopic examinations.

Later, writer has proposed the theoretical difference of the electric furnace and open hearth furnace as to the reactions, and concluded the metal bath of the electric furnace is allowed to deeper dimension than that of openhearth furnace for the same mass or weight of the molten pig iron.

第 1 章 概 要

製鋼作業ではいかなる場合でも、原料の銑鐵又は鐵屑中に含まれてゐる不純分を先づ酸化し序で除去するを通則とする。

ベツセマー法を除く他の方法では、皆この酸化作用をば、熔融金屬槽内で鐵鑛石又は鐵鑄を以て營ましめるもので、今日最も廣く採用されて居る平爐法及び電氣爐法ではすべてこの酸化作用をこの方式で行はしめて居る。この酸化作用を一般に初期酸化作用 (primary oxidation) と稱し、これに對して種々なる研究が行はれ、物理化學的解説を行ひ、又化學反應及これに附隨する現象に就ても注目されるに至つた。然し此の酸化作用が「鑛石銑鐵法では如何なる場所に如何様にして行はれるか」と云ふ主要な點については、未だ明瞭に議論が一致して居ない。

又平爐法と電氣爐法とではその酸化其他の作用が果して相違するものであるか、相違するものとせば其の程度如何と云ふ事に就ても、大體の解説しか與へられて居ない。

元來この種の研究は非常なる高溫度で實驗を進めて行かなければならぬので、常に操作上に大なる困難を伴ふが製鋼作業にとつては重大にして緊要なる問題である。

茲には酸化鐵鑛を以て熔銑の酸化を行ふ即ち所謂脫炭作業を行ふに、その反應が鐵滓と熔銑との界面で行はれるか或は熔銑の内部に及ぶべきものであるか否か、又其の反應速度は如何様にして計算すべきか等に就て實驗的に求めた結果から、この反應に對して理論的考察を行ひ、併せて製鋼爐の設計に當つて熔槽を如何様に設計すべきかに就て、その基本方針を求めたものである。

第2章 緒言

一般に熔銑を酸化するには、酸化鐵礦を以て酸化劑とする。所謂初期鐵滓中には一酸化鐵の多量を含むのである。(1) この酸化鐵礦の作用期間を酸化期とし主として鑛石中に含有せられる酸素に依て酸化を行はしめるが、製鋼作業の工程上必要にして缺く可らざる操作である。

熔銑中の硅素、滿俺、磷等の酸化される割合(反應速度)に就ては、ベツセマー法では或程度迄明かになり(2) その速度は可也大きい。

平爐の場合には、之れと稍趣きを異にし(3, 18) その状態は前者程は迅速に變化しない。

ベツセマー法では、熔銑中に其の爐底から壓力のある空氣を吹き込んで、熔銑を湧き立たしめ、空中の酸素に依て直接不純分を酸化させ、この際に自ら發生する熱に依て熔融金屬の溫度をも上昇せしめる。

平爐では既に述べた通りに、投入した鑛石の含む酸素に依て酸化するが、鐵礦の還元を伴ふを以て却て吸熱現象を引起し一層熔融金屬の溫度を上昇せしめるために、適當なる加熱装置を必要とする。この點は電氣爐に於ても同様である。

これら2種の酸化の行はれる實狀を検するに、前者に於ては、或瞬間に於ける化學平衡は、壓力のある風のためにすぐに破壊されるので、その化學平衡を正確に求める事は甚だ困難である。

後者はこれに比すれば反應の状況も異なり、反應の進行が遅いので(18, 19) その反應の化學的變化及び化學平衡の推定に稍便利な點がある。

それで、この化學變化に關係して、これを物理化學的に(physico-chemically)解説し、以て定量的に化學反應及び其の平衡に就て説明しやうとするものが多い。(8, 9)。

ヘルチイ(4)は磷、滿俺及び炭素に質量作用の定律を應用し酸化による高溫度の平衡恒數を求めて居る。これは不安定なる酸化鐵(FeO)の分布に就て假定を設け、鑛滓中の一酸化鐵及び一酸化滿俺とは熔銑中に存在する夫等の量と相互に關係を有するものとし、この熔鋼中に熔解する事に關して平衡恒數を求めた。

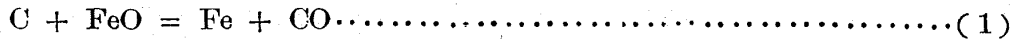
而して鑛滓から熔鋼中に移行する一酸化鐵の量を定量的に測定し(5) 溫度と浸透熔解する割合との關係を求めた。大石教授は(6) マンガンに就て同様な關係を求められた。

酸化作用は從來、鑛滓と熔銑との界面で行はれるものとされてゐる。これは熔銑の酸化進行に就ては、非常に重要な事項である。シエンク(10) オーバホツヘル(14)等の物理化學的研究がそれである。

キンゼール及イーガン(7)は $1,550^{\circ}\text{C}$ に於ける一酸化鐵と炭素との平衡恒數を測定し、その結果ヘルチイ(前出)の得たものは、可也異つた價を示して居る。之はこの種の研究測定が $1,500^{\circ}\text{C}$ 内外の高溫度を要するがために、實驗に非常な困難を感ずる事と、その反應の取扱い方法に、尙大いに議

論の餘地がある事を示して居るものである。

此の熔銑内に於ける反應に就てはフィールド (8) は、酸化作用を次の如くし。



之と同様に他の元素例へば硅素、磷等にも作用するものとし、熔銑内での酸化による化學變化を理論的に解説しようとした。小平氏 (19, 20) も略々これに依つた計算と平爐の實際作業とから、脱炭速度と平衡恒數を求めてゐるが反應の行はれる機構に就ては餘り論及されてゐない。フィールドは、この場合特に分配恒數 (distribution constant) なるものを假定して界面に於ける化學變化の機構を補ひ之に依て、炭素、硅素、磷等の酸化と一酸化鐵との關係を求めた。而して更に進んでヘルチイ (12, 24) 其他と同じく、熔鋼内の炭素と一酸化鐵との溶解積を一定だと、假定して、この酸化の關係を數式的に展開して居る。然しこの炭素と一酸化鐵との溶解積が、一定だと云ふ事に就ては、ヘルチー、キンゼール等の結果を可成に補正して居るが、又この關係は正當であり且つ熔鋼中に一酸化鐵の溶解する量は鑛滓中の一酸化鐵の含量に關係するものとして居る。

此の關係は、シエンク (10) ハシュフォース (11) ケエスト (12) オーベルホツヘル (14) 大石教授 (6) 等の一酸化滿俺の場合にも適用されるものとした。而してフィールドは (9) 之等の關係を更に誘導して、鋼の過酸化 (over oxidation) の現状は鹽基性平爐では免れ難いものである。只炭素の酸化を徐々に行ひ、且つ鑛滓内の一酸化鐵を出来るだけ減少すれば、之に應じて過酸化を避ける事が出来ると唱へて居る。然し、この一酸化鐵の状態及び炭素等に作用する機構に就ては何等述るところがないが、この過酸化の現象を認むる事は、一酸化鐵が熔銑の内部へ漸次浸透溶解して行く事をブツペ (15) 等と共に、暗黙に認めて居る譯である。シスコ (1) は 1,400°C 以上の高温度では、炭素量を 0.7% 以下に落すと過酸化の現象が起り、若し一酸化鐵が過剰にある場合には、硅素、ヴァナジウムは完全に酸化除去され、磷は 0.01% 以下に、炭素及滿俺は 0.1% 以下に容易に減少されるとしてゐる。

この過酸化の現象は、試料全體に涉らない事もあるが一酸化鐵の溶解する現象と相俟て (5, 17) 明かにされるのである。

ロアヂー (13) は熔鋼内の炭素が、熔銑内部から、鑛滓との界面に向つて擴散するものと考え、その反應は界面で行はれるものとした。その反應速度其他から、この考を基として、平爐其他の設計に關する指示をして居る。

斯の如くにして、製鋼作業に於ける各種の現象中、酸化鐵に依る酸化作用に就ては、理論的説明が明かにされ様として居る。

茲には、この酸化作用が如何なる状態で進行するかを検し、その化學變化の進行は如何に取扱ふべきかに就て、實驗を行ひ、その結果よりして、完全なる製鋼作業を營むためには、爐の設計を如何にすべきか、又同時に電氣爐と平爐とでは、その初期酸化作用に如何なる相違を認むべきかに就て、理

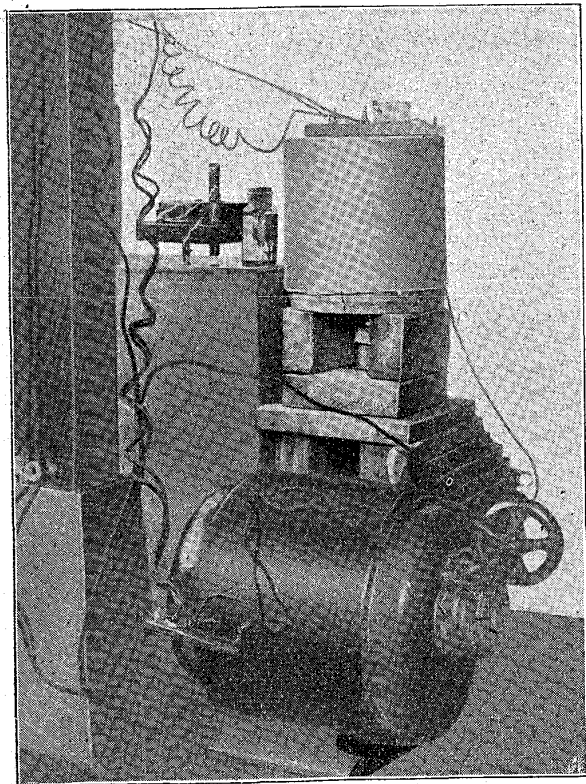
論的考案を試みたものである。

第 3 章 實 驗

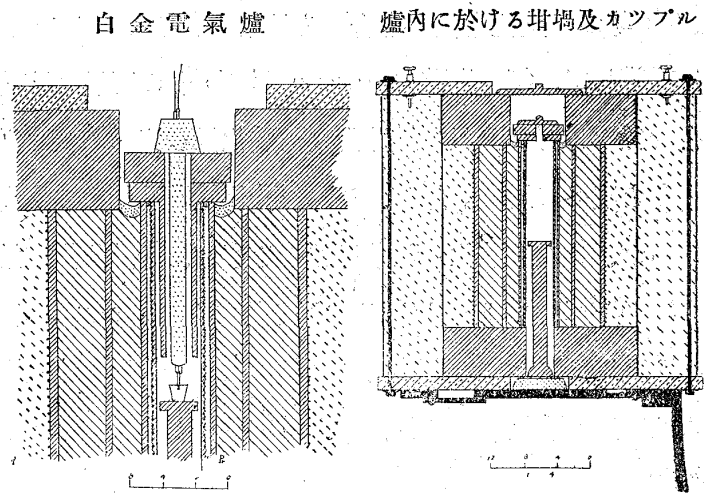
(イ) 實驗の方法、實驗に電氣爐を使用する場合には、爐の構造如何に依て爐内に磁場を生ぜしめ熔融體に特別なる作用を呈せしむる事 (21, 22, 23) は公知の事實であるから、この熔銑の酸化試験に於ても、又同様の現象を免れない。それで實驗を行ふために、特にこの作用を應用したものと、應用し得ないものとの、2 種の爐を採り、その明確なる差異を利用した。

則ち前者に對しては、管型白金電氣爐を用ひ第 1 圖に示す装置に依つた。後者に應ずるために 150 アンペア迄の電流を通し得る抵抗爐を用ひ、抵抗體として炭素粒 (クリプトル) を使用した、第 3 圖はこの外觀を示す者であるが、この場合爐の容量は取扱ふた設計に比して、著しく大となし、熔解後電流を數アンペアに激減し、或は電流を遮斷するも、尙爐の溫度を所要の點に止めらる様にした。

第 1 圖 白金抵抗爐外觀



第 2 圖 同 斷 面 圖



第 1 圖の爐の構造の大要は第 2 圖の如くで、白金線及ニクロム線を、螺絲狀に同一方向に捲き、その線輪に依つて磁場を二重に張らせた。

熔銑は電導體であるから、この磁場の磁束が交流電

源の周波數に應じて、變化するものとすれば、その内に渦電流 (Eddy current) を生ずる事は説明する迄もない。従つて熔銑自身この電流のために攪拌作用を惹き起されるのである。

後者は單純に電流が通過し、線輪を作らないから、その熔解體に及ぼす作用は、前者の様に複雑にならないのみならず、その影響は微弱である。

殊に鑛滓を装入し、之が熔解しはじめれば、電流を激減し、又は遮斷して靜止せしめたので、この

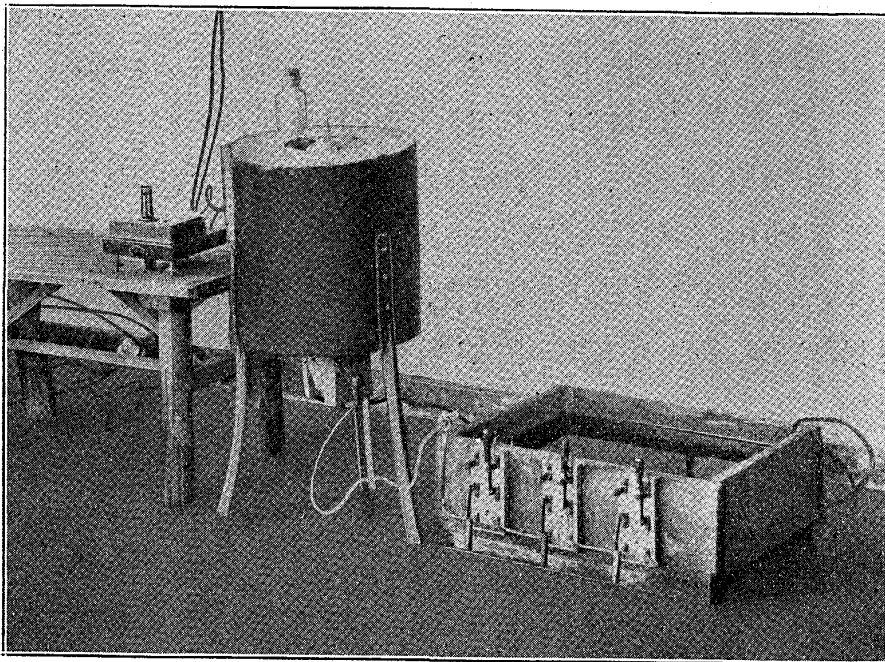
作用は考慮する必要がなく、瓦斯其他による通常の加熱爐と同様に取扱ふ事が出来る。

第4圖はこの断面及構造を示すものである。

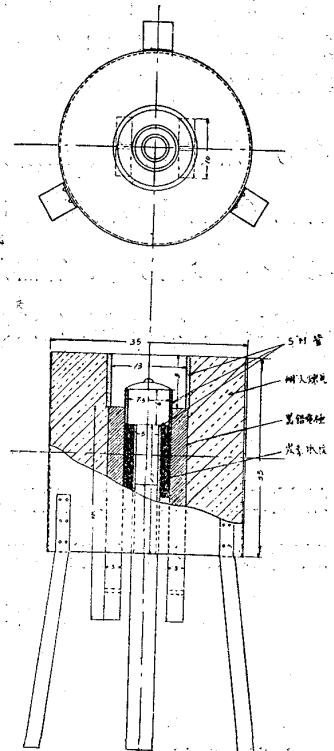
實驗に使用した炭素坩堝は、特に内側をマグネシヤクリンカー粉を主成分とし、普通なる裏付けを施したもので、その大さ及び形状は第5圖に示す通りである。

このマグネシヤ裏付けは、マグネシヤクリンカー粉末に15%の酸化鐵鑛粉と、適量のコールタールとを加へて、加熱攪拌し型に入れて壓縮乾燥したものである。

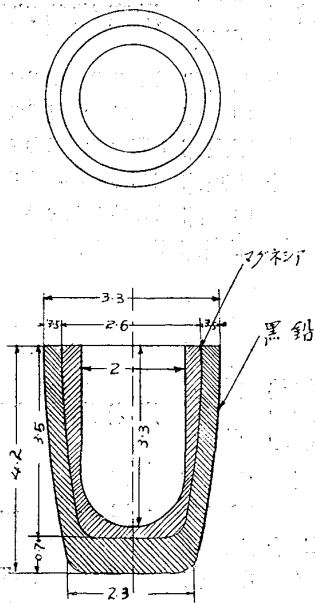
第3圖 抵抗爐外觀



第4圖 抵抗爐構造
抵抗爐



第5圖 使用坩堝圖
坩堝



装入鉄鐵は一分目以下に碎き坩堝内に入れて、之を先づ熔融し、之に鑛滓生成物のよく攪拌したものを、添加して熔融させ、つねに FeO の減少を徐々に補ふた。

爐の溫度は豫め、略必要な程度に高めて、おくので比較的速かに熔解し熔銑は左程迄酸化されない。

熔融後所定の時間、之を爐から極めて靜かに、注意して取出し、其儘空中で冷却させた。

爐の溫度はいづれも 1,550°C 内外迄、有効に使用する事が出来る様にし、溫度の測定はシヤテリーパイロメーターに依つた。

試料は冷却後坩堝を破壊して、内容物を取出し、鑛滓と分離せしめた。

電氣爐に於ける電流效果 (current effect) を検出するには、第1圖に示した爐を用ゐ、酸化進行の状態を検出するには第3圖の爐に依つた。

(ロ) 試料、原料銑鐵は兼二浦製鐵所の鼠銑及び、砂鐵製鍊によつて得たる白銑を使用した。其の酸化進行の状態を検出するには多く前者を採用した。

熔劑としての桃沖鐵山の赤鐵礦、石灰石は市場より、螢石はメルク製の弗化石灰粉を採用した。

これらの分析は第1表の如くである。

(1) 銑鐵成分表

種別	硅素	滿俺	磷	硫黃	炭素
兼二浦鼠銑	2.592	0.400	0.204	0.072	3.481
砂鐵白銑	0.988	0.230	0.110	0.023	3.546

(2) 鑛石其他の成分表

種別	鐵	硅酸	礬土	磷酸	硫黃	石灰	苦土
鐵鑛石	56.27	1.42	15.37	0.08	0.08	1.52	0.21
石灰石	0.35	0.18	0.70	0.02	0.01	54.95	0.04

(ハ) 熔解の状態、熔解完了すれば鑛滓生成劑のために、熔銑は盛に湧き立つので、つねに熔劑の混合物 (鑛石 15.0、石灰石 3.0、螢石 1.0) を添加して、鑛滓内に於ける酸化鐵の減少を補充した。爐から外へとり出すと、容器が小さいために急速に冷却した。實驗中は銑鐵は 40 瓦をとり、鑛滓はこれに對して、常に 50% 内外を保たしめる豫定で、最初に装入し前記の補足を行ふたのである。

第2章 實驗の結果

熔銑は鐵鑛石を以て酸化するに、その酸化進行の狀況を検出するために、先づ第3圖による電氣爐で試験した。その結果 1,450°C, 1,500°C, 1,550°C では第2表の様になつた。

第2表 抵抗爐による銑鐵成分の變化 (平爐對應式)

(a) 1,450°C (兼二浦銑鐵を用ふ)

番號	加熱時間 (分)	試料位置	炭素	滿俺	硅素	番號	加熱時間 (分)	試料位置	炭素	滿俺	硅素	番號	加熱時間 (分)	試料位置	炭素	滿俺	硅素
ワ-1	5分	上頂部	2.985	0.502	0.176	カ-1	12分	上頂部	2.713	0.111	0.176	ハ-1	20分	上頂部	2.720	0.200	0.105
"	"	中部	3.252	0.518	0.208	"	"	中部	2.954	0.141	0.208	"	"	中部	2.891	0.207	0.135
"	"	下底部	3.368	0.525	0.222	"	"	下底部	3.141	0.122	0.204	"	"	下底部	3.096	0.205	0.134
イ-1	"	上頂部	2.882	0.451	0.185	ロ-1	12分	上頂部	2.456	0.124	0.175	ニ-1	20分	上頂部	2.733	—	0.093
"	"	中部	3.087	0.482	0.200	"	"	中部	2.793	0.133	0.196	"	"	中部	2.834	0.209	0.099
"	"	下底部	3.204	0.474	0.220	"	"	下底部	2.068	0.144	0.196	"	"	下底部	3.083	0.210	—

(b) 1,500°C の場合 (兼二浦銑鐵)

番號	加熱時間 (分)	試料位置	炭素	滿俺	硅素	番號	加熱時間 (分)	試料位置	炭素	滿俺	硅素	番號	加熱時間 (分)	試料位置	炭素	滿俺	硅素
ホ-1	5分	上頂部	2.503	0.104	0.074	"	"	下底部	2.869	—	—	"	"	中部	2.097	—	—
"	"	中部	2.707	0.104	0.078	ヘ-1	12分	上頂部	1.854	0.051	0.063	"	"	下底部	2.243	—	—
"	"	下底部	2.807	0.096	0.090	"	"	中部	2.063	0.074	0.078	ニ-1	20分	上頂部	0.999	0.069	0.060
ト-1	5分	上頂部	2.633	—	—	"	"	下底部	2.241	0.021	0.096	"	"	中部	1.050	0.096	0.078
"	"	中部	2.800	—	—	チ-1	12分	上頂部	2.009	—	—	"	"	下底部	1.155	0.099	0.078

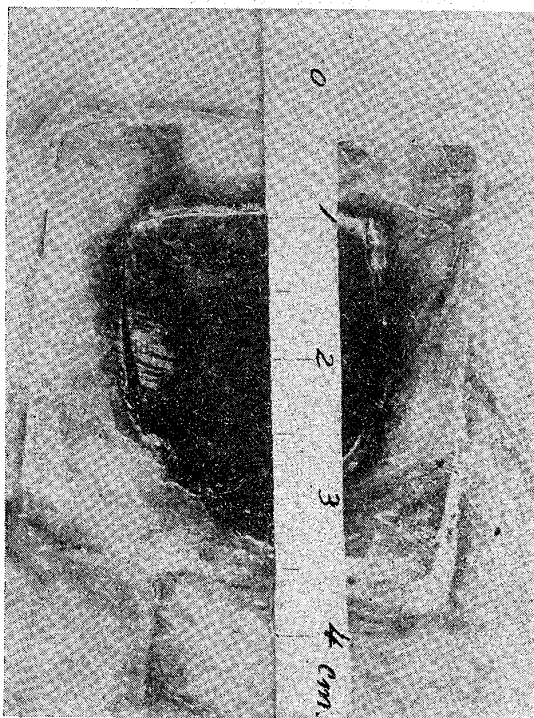
(c) 1,550°C の場合 (同前)

加熱 番號	時間 (分)	試料 位置	炭素	滿 儼	硅素	加熱 番號	時間 (分)	試料 位置	炭素	滿 儼	硅素	加熱 番號	時間 (分)	試料 位置	炭素	滿 儼	硅素
ソ-1	5分	上頂部	1.969	0.200	0.110	ネ-1	12分	上頂部	1.058	0.196	0.102	ラ-1	20分	上頂部	0.512	0.153	0.099
"	"	中部	2.090	0.203	0.110	"	"	中部	1.260	0.196	0.110	"	"	中部	0.632	0.168	0.100
"	"	下底部	2.185	0.220	0.120	"	"	下底部	1.406	0.235	0.126	"	"	下底部	0.699	0.168	0.096
ツ-1	5分	上頂部	1.999	—	—	ナ-1	12分	上頂部	1.169	—	—	ム-1	20分	上頂部	0.702	0.134	0.098
"	"	中部	2.113	—	—	"	"	中部	1.330	—	—	"	"	中部	0.898	0.119	0.100
"	"	下底部	2.204	—	—	"	"	下底部	1.436	0.189	0.110	"	"	下底部	0.920	0.097	0.065

この実験では坩堝から、取出した試料の第6圖の如きものを、第7圖に示す様に、先づ中央から2分し、その一方を更に3等分し、その内部の平均成分を検出すると共に第7圖の如き位置で、顯微鏡組織を検出し、其の成分の變化を實證した。

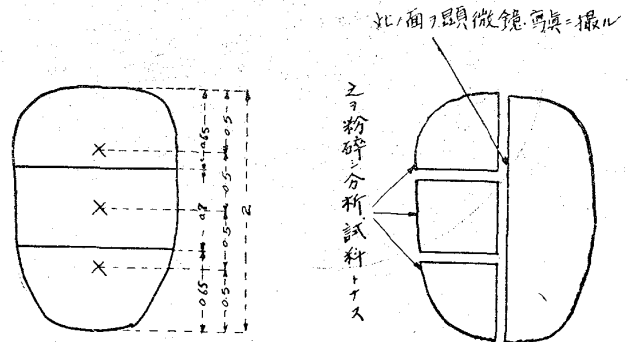
この表によると酸化は最初の5分間位に極めて、迅速に進行し、硅素、滿儼の大部分を酸化してしまふ。その後には多量に炭素が残留し、この酸化減少は漸次的に其の速度を減少する。

第6圖 試料寫真圖



第7圖 試料採取位置

(a) 寫真材料採取場所及分析試料採取模様



(ロ) 酸化の行はるゝ場所及び其種類、實驗に於ては鑛滓へは一酸化鐵を無制限に供給するので、鑛滓内に於ける一酸化鐵の濃度並に、鑛滓の成分は殆んど變化をおこさない。

従てこれに準して一酸化鐵は、鑛滓から熔銑内に、浸透擴散しやうとする傾向を少しも減少せず、漸次下底部に向つて進行するのである。

この際主として、炭素 (其他の元來にも依る) に依て還元されるが第2表の如く各部分に依て漸次的に炭素量を變化し、従てこれに對應する結晶組織の變化を示すわけである。シュライヘル (26) による平爐試験の結果も明かに之を示して居る。これらの事實からロアジー (13) の説の様に、熔銑の酸化は鑛滓との界面のみで行はれずして、熔銑内部に擴散して來る一酸化鐵による方が、寧ろ主要なる部分となるべきである。

それで熔銑の酸化作用——殊に炭素の酸化——は一酸化鐵の浸透擴散する速度に關係し、これによ

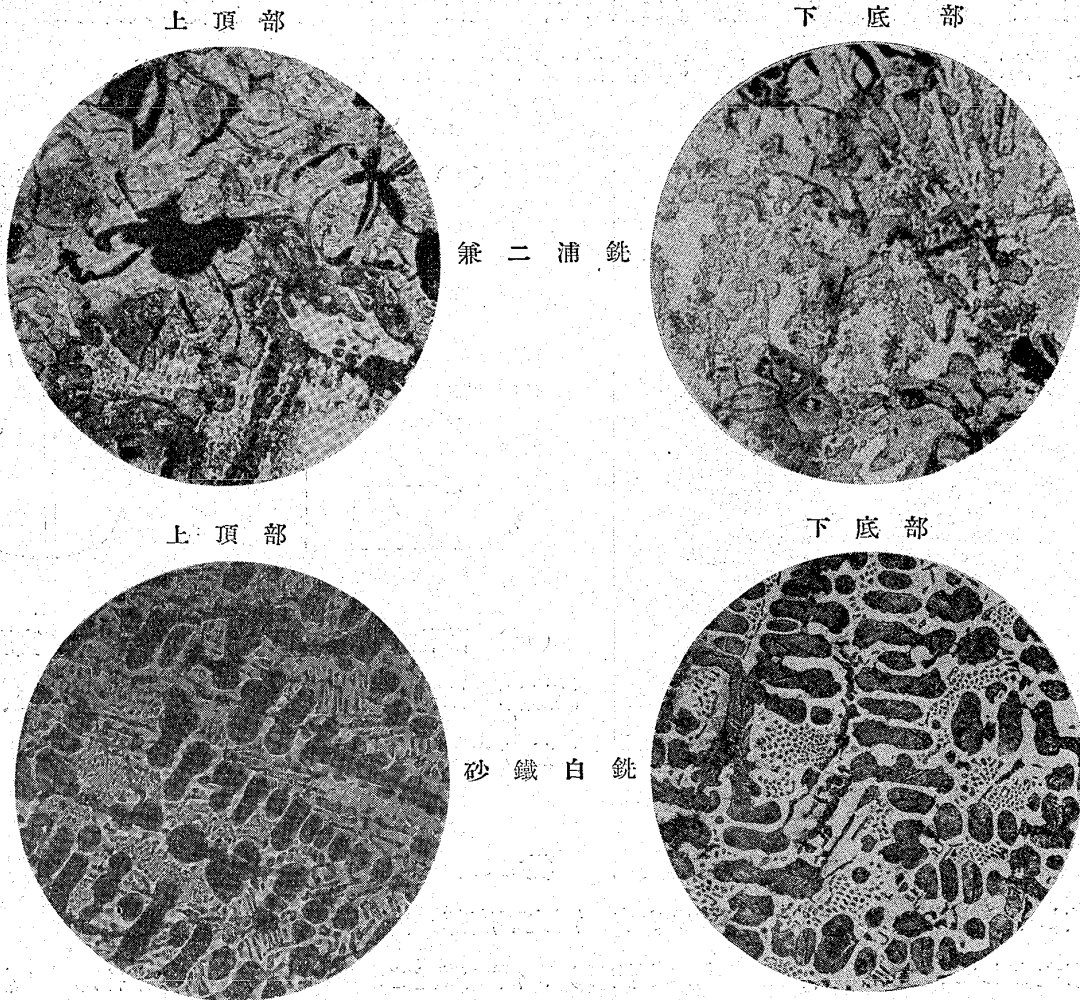
る機構を考ふべきである。

不均等な混合し得ぬ2液相のあつた場合（茲では熔銑と鑛滓）一方の濃度が變化せず反應が界面丈で行はれるのものとすれば、他の液相内の之に預る成分例へば、この酸化作用で炭素の擴散速度によつてのみ反應速度が支配されるから、ロアジの説の様にも考へられるが、熔銑には熔鋼中には、一定量のその溫度に應じて熔解する事は（前出論文）明かであるので、更らに進んでこの一酸化鐵の浸透する速度で、酸化の速度を測る事が出来る。

今實驗によるに炭素の濃度は、下底部に行く程増加するので一層この事實が確かにされる。

第8圖は鑛滓成分中に酸化鐵を加へず、單に熔解した儘の銑鐵の組成圖でこれを第9圖の試料と比較すると瞭然たるものがある。

第8圖 熔解せる儘の銑鐵組織の圖



(ハ) 電氣爐と平爐との反應の相違、平爐では熔銑が靜止し易いと考へられるが、かゝる場合には(ロ)に於て述べた事實から、一酸化鐵の酸化平衡は其の反應の行はれる溫度でも、從來考へられた様に(4, 8, 9, 19, 20) 簡單に求める事は出来ない譯であつて寧ろ反應速度は一酸化鐵の浸透擴散速度から推論しなくては行けない事になる。

若し、この酸化平衡を従来方式で求めるとしたならば、それは電気爐（電弧爐式は高周波爐）で熔銑又は鋼に電磁的に迅速なる攪拌作用を行ふか、或はロツキング爐で熔融體に不斷の振動を與へる時でなければならない。

電気爐では通常電磁場の作用又は、電流自體の作用で (16, 21, 22, 23) 自然に高速度の攪拌を行ひ以て酸化の反應をして平衡に近い状態に至らしめやうとするのである。

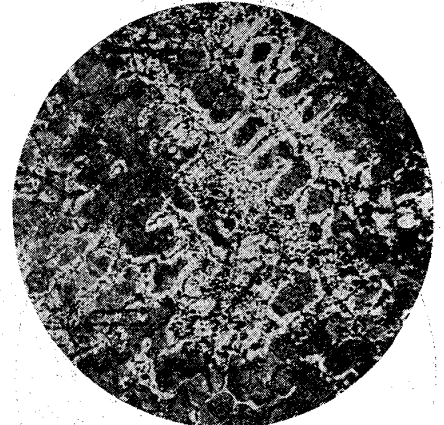
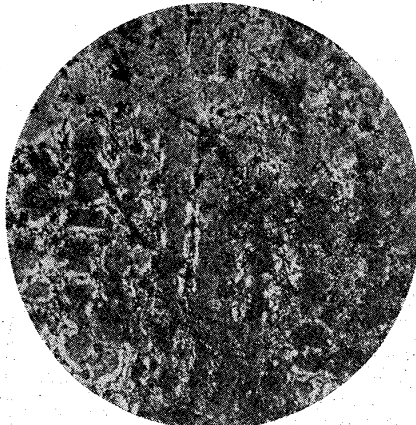
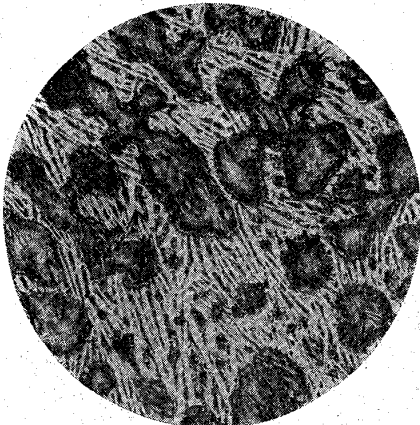
第 9 圖 抵抗爐よりの試料組織圖 $\times=120$ ピクリン酸腐蝕

(1) 1,450°C

番號 (ワ) 上 頂 部

(〃) 中 央 部

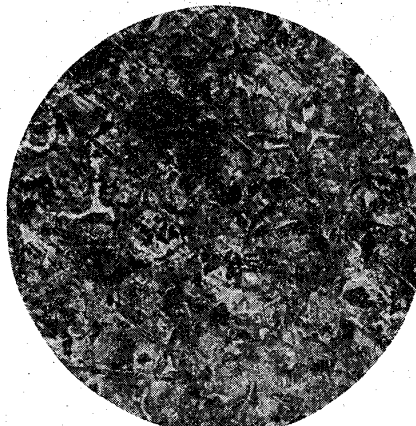
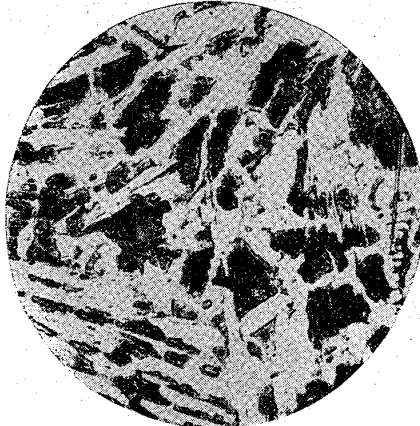
(〃) 下 底 部



番號 (カ) 上 頂 部

(〃) 中 央 部

(〃) 下 底 部

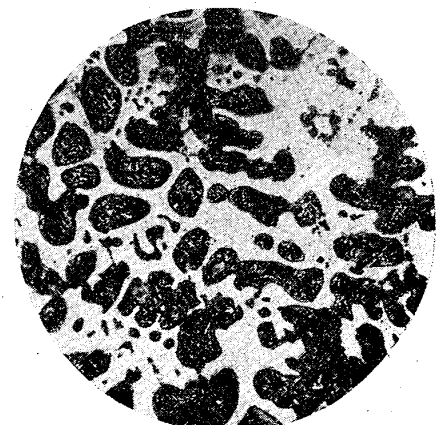
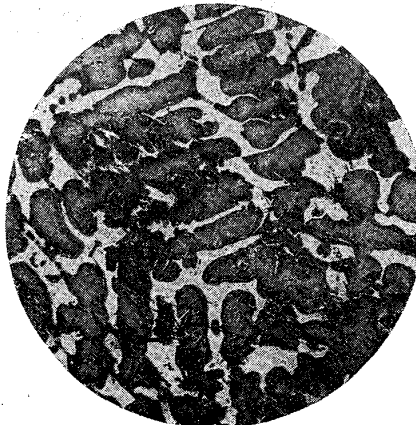
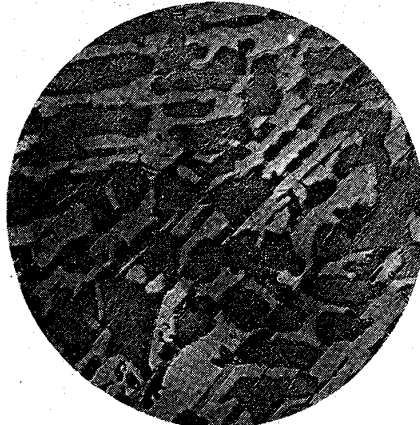


(2) 1,500°C

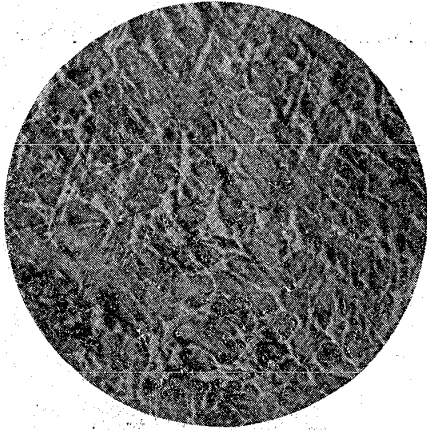
番號 (ホ) 上 頂 部

(〃) 中 央 部

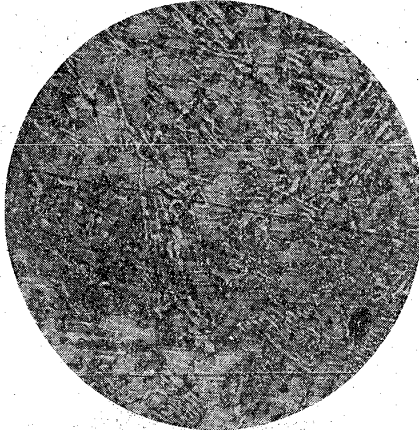
(〃) 下 底 部



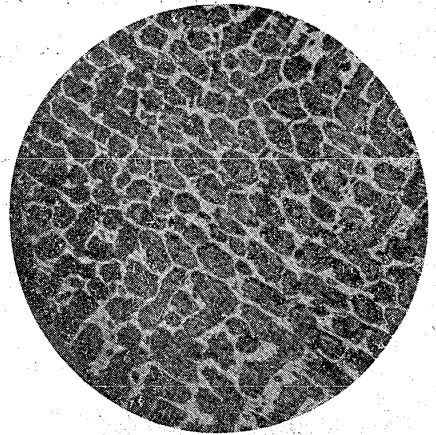
番號 (マ) 上 頂 部



(メ) 中 央 部



(モ) 下 底 部

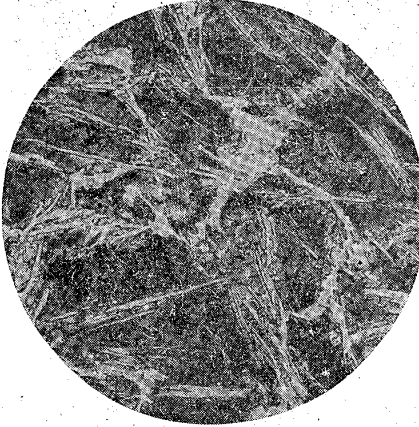


(3) 1,550°C

番號 (ソ) 上 頂 部



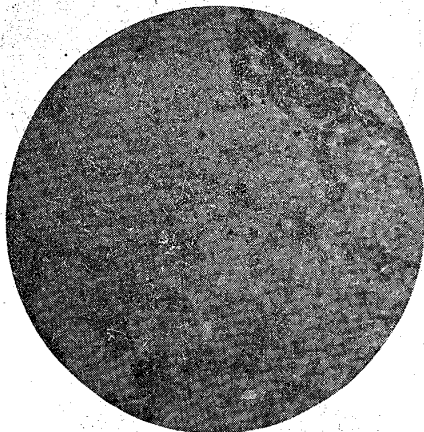
(セ) 中 央 部



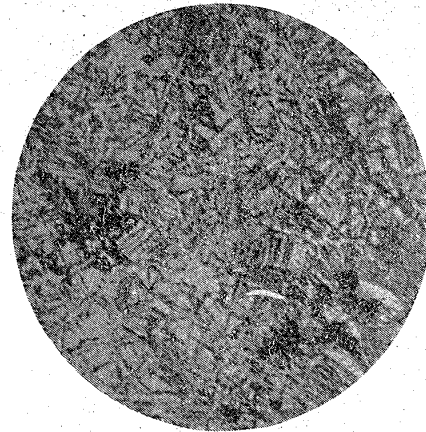
(ゼ) 下 底 部



番號 (ネ) 上 頂 部



(ノ) 中 央 部



(ド) 下 底 部



平爐では通例は大塊（電氣爐に比して）の鐵鑛を裝入するも、この様な攪拌作用は、發生する瓦斯によるバツブリングの外餘りない。

この點で電氣爐と平爐とが本質的に差別せらるべきである。

第 10 圖は電氣爐方式による試料の平均状態を示したものであるが、これはいづれの場合も、上下で（鑛滓層と爐底）殆んど組織的にも、成分でも差異がなかつた。

而してこの均一化の傾向は、作用させる時間が長い程著しく明瞭となり、電磁作用が如何に重要な

るかを示すのである。第3表は電気爐方式による試料の成分の代表例である。

第3表 管式白金電気爐に依る銑鐵成分の變化(電気爐式)

番號	加熱時間	溫度	炭素	硅素	滿俺	番號	加熱時間	溫度	炭素	硅素	滿俺	番號	加熱時間	溫度	炭素	硅素	滿俺
		°C	%	〃	〃			°C	%	〃	〃			°C	%	〃	〃
K-1	5分	1,450	2.836	0.231	0.326	M-1	5分	1,500	2.430	0.130	0.314	N-1	5分	1,550	1.445	0.140	0.207
K-2	12分	〃	2.509	0.144	0.170	M-2	12分	〃	1.773	0.066	0.185	N-2	12分	〃	0.910	0.102	0.164
K-3	20分	〃	1.636	0.088	0.086	M-3	20分	〃	0.527	0.088	0.107	N-3	20分	〃	0.238	0.078	0.148
												N-4	30分	〃	0.038	0.078	0.088

電気爐では前述の通り、其の固有の性質に基いて、熔銑又は鋼の成分を常によく均一ならしめ、而も之を迅速に行ふものであるから電気鋼は、原料其他の條件を同一だとすれば平爐よりも迅速に優れた鋼材を作る事が出来る事になる。

電気爐に於ける一酸化鐵の酸化作用も又其の浸透擴散する速度に依つて反應速度を支配さるべきであるが、同一時間に於ける酸化の進行(反應速度)は固有の攪拌作用のために、平爐の夫よりも、當然促進されて、迅速に見ゆる筈である。而してこの電気爐と平爐とに於ける、其の見掛速度の差が、兩者の特異性をもつと大きく表現すべき性質の者であると考察する。

第10圖 電気爐による試料組織圖

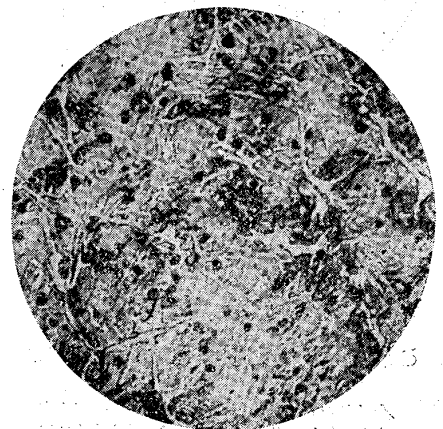
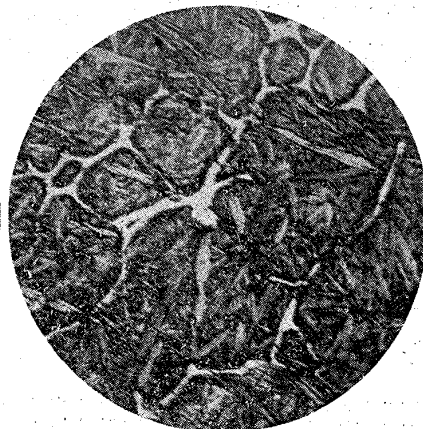
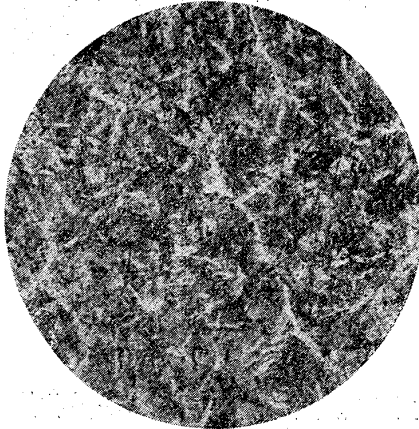
x=120 ヒクリン酸腐蝕

(A) 1,450°C

5分

12分

20分

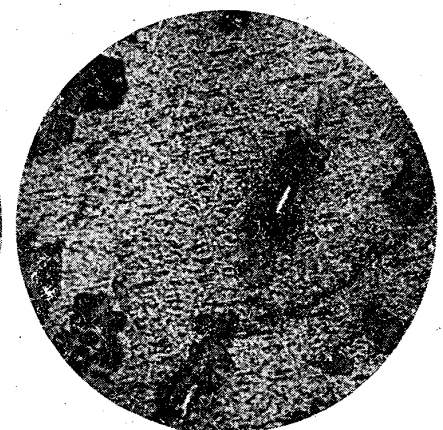
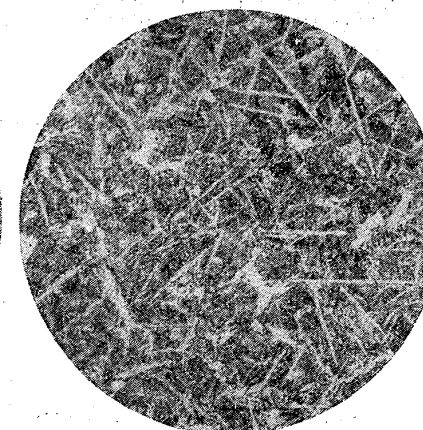
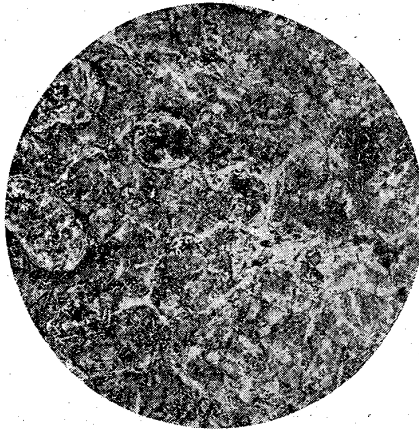


(B) 1,500°C

5分

12分

20分

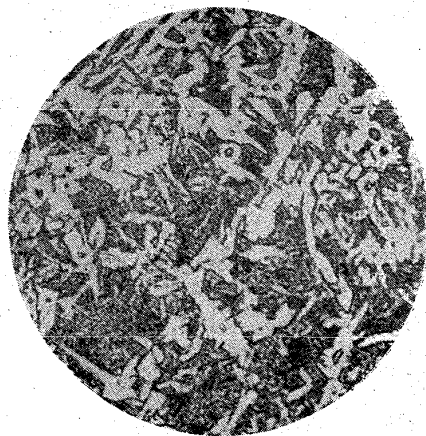
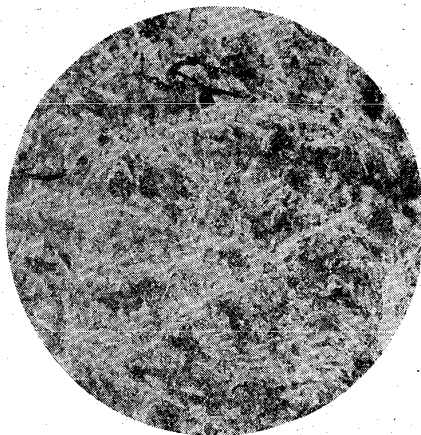
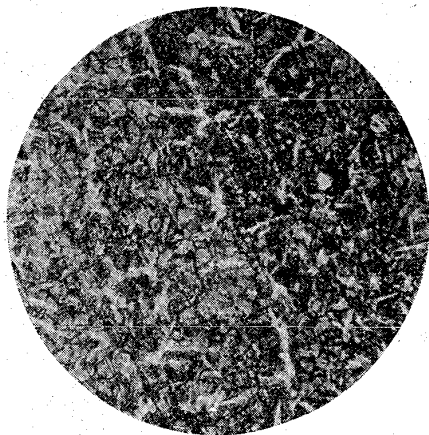


(C) 1,550°C

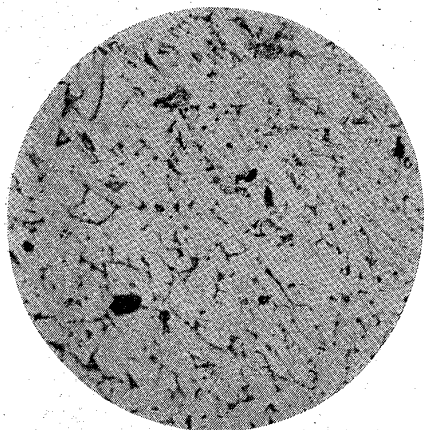
5分

12分

20分



30分



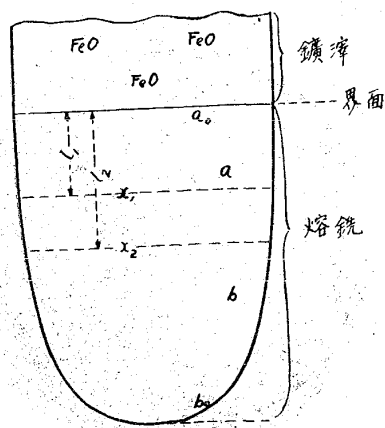
(2) 酸化の反應速度 扱而熔銑の酸化作用が、略一酸化鐵の浸透擴散速度に支配されるものとすれば、酸化の反應速度は、次の様に考へられる。

鑛滓及び熔鋼は不均一系のものと思ふべきである。なんとすれば、鑛滓及び熔銑は、互ひに一區劃をなし、區劃の界面の兩側は全く異つた性質をもつて居る。而して、この兩者の區劃は實際的には劃然と分れて居るから、斯かる不均一系に於ては一般に平衡が成立し得る。

フィックの定律に依れば、單位面積を通じて擴散の起る速度は、其の點に於ける濃度の勾配に比例する。それで一酸化鐵の鑛滓から、熔鋼中に移行する擴散速度は、熔解の當初に於て最大で漸次減少する。熔鋼全體が飽和に達すれば遂に零となる譯である。この擴散速度の減少は反應速度で表はされこれが漸次少くなる事はすでに述べた通りである。

今爐内に於ける鑛滓及び熔鋼の狀況を示すと第 11 圖の如く想像される。圖に於て界面の一酸化鐵

第 11 圖 反應進行の圖
反應進行圖



及炭素の濃度を夫々 a, b , とすれば、 a は常に 略一定で (5, 25) その飽和濃度 a_0 に等しく b は試料の成分より決定される。

この場合は 3.481% である。

l_1 及 l_2 なる 2 點に於ける一酸化鐵の濃度と夫々 x_1, x_2 とすれば x_1 は常に x_2 より大であつて、この 2 點間の平均勾配は (2) 式で表はされる。

$$\frac{x_1 - x_2}{l_1 - l_2} \dots \dots \dots (2)$$

この勾配が、若し一樣であるならば、平均勾配の價は則ち各點の勾配に等しく、實驗に依ると、濃度及び溫度に依つて差異があるが、各溫度では略一定で第 4 表の通りになつた。

第 4 表 熔銑内に於ける炭素の勾配表

番號	溫度	時間	x_1-x_2	m/cm	m/cm/sec	番號	溫度	時間	x_1-x_2	m/cm	m/cm/sec
ワ-1	1,450°C	5分	0.272	0.544	18.13×10^{-4}	チ-1	"	12"	0.088	0.176	2.44 "
"	"	5"	0.111	0.222	7.4×10^{-4}	"	"	12"	0.146	0.292	4.06 "
イ-1	"	5"	0.205	0.410	$13.5 \times "$	平均	1,500°C	12"	0.1303	0.2606	3.62 "
"	"	5"	0.117	0.234	$7.8 \times "$	マ-1	"	20"	0.160	0.320	2.67 "
平均	1,450°C	5"	0.1712	0.3424	11.43×10^{-4}	"	"	20"	0.105	0.210	1.75 "
カ-1	"	12"	0.131	0.262	6.42 "	平均	1,500°C	20"	0.1325	0.265	3.21 "
"	"	12"	0.187	0.374	3.82 "	ソ-1	1,550°C	5"	0.121	0.241	8.03 "
ロ-1	"	12"	0.237	0.474	6.58 "	"	"	5"	0.095	0.190	6.33 "
"	"	12"	0.095	0.190	2.64 "	ツ-1	"	5"	0.114	0.228	7.60 "
平均	1,450°C	12"	0.1625	0.325	4.25 "	"	"	5"	0.104	0.208	6.80 "
ハ-1	"	20"	0.171	0.342	2.85 "	平均	1,550°C	5"	0.1085	0.217	7.23 "
"	"	20"	0.172	0.344	2.85 "	ネ-1	"	12"	0.102	0.204	2.63 "
ヨ-1	"	20"	0.101	0.202	1.69 "	"	"	12"	0.124	0.248	3.31 "
"	"	20"	0.205	0.410	3.42 "	ナ-1	"	12"	0.161	0.322	4.30 "
平均	1,450°C	20"	0.1623	0.3246	2.71 "	"	"	12"	0.106	0.212	3.00 "
ホ-1	1,500°C	5"	0.204	0.408	13.60 "	平均	1,550°C	12"	0.1233	0.2466	3.40 "
"	"	5"	0.100	0.200	6.67 "	ラ-1	"	20"	0.090	0.180	1.50 "
ト-1	"	5"	0.167	0.334	11.13 "	"	"	20"	0.067	0.134	1.12 "
"	"	5"	0.069	0.138	4.43 "	ム-1	"	20"	0.106	0.212	1.67 "
平均	1,500°C	5"	0.1325	0.265	8.63 "	ム-1	"	20"	0.112	0.224	1.87 "
ヘ-1	"	12"	0.109	0.218	3.03 "	平均	1,550°C	20"	0.0938	0.1876	1.56 "
"	"	12"	0.178	0.356	4.98 "						

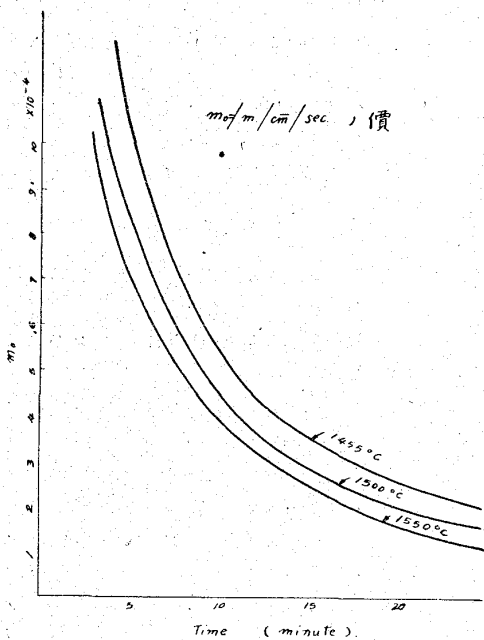
今單位時間に單位面積を横斷して、單位時間に熔銑の方へ移動して行く一酸化鐵の質量を m とすれば、之は直ちに擴散の速度で、又同時に酸化反應の速度を表はす指數となる。従てフィックの定律は、 $m \propto \frac{x_1-x_2}{l_1-l_2} = -D \frac{x_1-x_2}{l_1-l_2} \dots\dots\dots (3)$ (3) 式中 D は擴散恒數で、是れが定まれば、平爐の如く靜止に近いと假想し得る場合には、その反應の實際速度に比例する價を表はす事となり、一次反應であるからこれを曲線圖で表はすとパラボリック 曲線又は相似の形をとる可きである。第 12 圖はこれを現はして居る。

この擴散恒數 D は、熔銑が靜止したものと假定すると熔銑の含有する炭素、硅素、滿俺等の不純分と、これらの内の一酸化鐵と結合するものゝ割合及熔銑の溫度に關係するもので、熔銑の變る度に實驗的に求むべきものである。

次に従來の考へに従ふと熔銑内の酸化反應は下式の様考へられる。それでこの式から考察するに $FeO + C = Fe + CO \dots\dots\dots (4)$ (4) に於て一酸化鐵と炭素とは各一分子量づゝ反應する。鐵はこの式に依つて生成されて熔鋼に加はつても其濃度は殆んど變化しない。熔鋼中には一酸化炭素はある溫度で略一定量しか熔解しない (25) ので、(4) 式によつて發生する瓦斯は、常に其溫度に於ける飽和の價をとり、これ以上に生成されると、どんどん空中に逃れ去る。所謂バツブリングの現象は、これがために生ずるのである。従つてこの反應は可逆反應であるが、實際は左から右へのみ進行する不可逆反應の様に見えるのである。

而してその反應速度は擴散する一酸化鐵及び炭素の濃度にのみ關係する。

第 12 圖 炭素の變化圖



今一酸化鐵の初濃度を a 炭素の初濃度を b とすれば t 時間後に於ける濃度が x に減少した場合、その時刻の現在濃度は、 $(a-x)$ 及 $(b-x)$ で、その反應速度は $\frac{dx}{dt}$ で表はされる。

依つて多くの學者假令ば、シエンク・フィールド、などは質量作用の定律から次の式を應用してゐる。

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-x) \dots \dots \dots (5)$$

この式で K を求めて一酸化鐵による酸化機構の反應恒數として居る。

この式から進むと K を求めるために次の如くする。

先づ右邊の逆數を求めると

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{(a-b)} \cdot \left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{(a-b)} \left\{ \frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right\}$$

or $K \cdot dt = \frac{1}{a-b} \left\{ \frac{dx}{b-x} - \frac{dx}{a-x} \right\} \quad \therefore \int_0^t K \cdot dt = K \int_0^t dt = \frac{1}{(a-b)} \int_0^t \frac{dx}{b-x} - \frac{1}{(a-b)} \int_0^t \frac{dx}{a-x}$

$$Kt + C = -\frac{1}{a-b} \left\{ \log_e (b-x) - \log_e (a-x) \right\}$$

となり C なる積分恒數は $t=0$ の時 $x=0$ と

なるから $C = -\frac{1}{a-b} \left\{ \log_e b - \log_e a \right\}$ となるので $K = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a-b} \log_e \frac{(a-x)b}{(b-x)a} \dots \dots \dots (6)$

で表はされる。此化學方程式の性質から x を以て炭素の減量を表はしめると、これから K の價が求められるが嚴密に考察すると、製鋼作業の如く、鑛滓から一酸化鐵が熔鋼内に擴散して來る場合には當嵌まらない。この時は一酸化鐵の濃度の變化は x 分子量でなくて y で示される事になる。

この y は一酸化鐵の擴散速度と、炭素の減量 x とに關係した函數で、反應しない時の擴散量を M とすれば、一酸化鐵に関する最後の濃度の變化は $(a+M-x)$ で表はされる。然し M は t 及 x の函數であるから酸化に関する反應速度は $\frac{d^2x}{dt^2}$ で示され非常に複雑となる。

今一次式に就てみるに $\frac{dx}{dt} = K' \left\{ a+M-x \right\} (b-x) = K' \left\{ a+f(xt)-x \right\} (b-x)$

or $K' = \frac{dx}{dt} \cdot \left\{ \frac{1}{(a+M-x)(b-x)} \right\} \dots \dots \dots (7)$ で示さるべきで、この反應恒數 K が平爐に於ける、平衡恒數とせらるべきものである。

實際には、銑鐵鑛石法では、生成鑛滓が多量であり、且つ酸化鐵の含量が多く、精鍊中にも適宜に鑛石が添加されるから、脱炭反應に消費せられる一酸化鐵は、どんどん熔銑中に擴散し、研究に於ける假定と同様な現象を呈するのみならず一酸化炭素の發生による激しき攪拌を伴ふ。故にこの一酸化鐵の擴散の速度及び一酸化炭素 (CO) の發生攪拌の狀況が、明確にさるれば、 K なる平衡恒數が決

定し、反應速度が正確に求められる筈である。

然し、 M なる函数を求めその關係を闡明にする事は實際には非常に困難で、殆んど不可能とも云ふべきであるので、熔銑又は鋼内の炭素の濃度の變化から、その近似値を求めて満足する外ない。

たゞこの炭素濃度の價を本研究及シュライヘル (26) の如く熔融金屬層の上方と下方との平均値をとらなければいけない。この場合の炭素の濃度の變化は、前述の各種の事實の綜合であるから一層この事が必要である。

従つて恆數 K' の溫度による變化は正確に物理化學の公式、例へばアウレニウス (Arrhenius) の公式 $\log_e \frac{K_1}{K_2} = a \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ を満足する事が困難になる譯であつて、實驗的近似値を求める外ないのである。

又この場合一酸化鐵の不斷の擴散に依つて、その濃度が變化しないとすれば (6) 式を應用して簡単に K' の近似値を求める事が出来る。則ち $\frac{dx}{dt} = K'(b-x) \quad \therefore K' = \frac{1}{t} \log_e \frac{b}{b-x}$

or $K' = \frac{1}{t_1 - t_2} \log_e \frac{b - x_1}{b - x_2} \dots\dots\dots (8)$ (8) 式を應用して第 2 表から K' を計算すると第 5 表の如くなる。

次に電氣爐に於ける場合を見るに、電磁場又は電流自身のために、熔銑は平爐よりも著しく激しく攪拌されるので、一酸化炭素による攪拌作用と相俟て、常に熔銑は略一様となり、一酸化鐵の擴散も熔銑全體に涉つて速かに行はれ、その濃度をその溫度に於ける、飽和濃度 a に近づけしむるものと考へる事が出来る。

従つてこの場合には炭素の濃度の變化のみで、反應速度を表はしても、より正確なる近似値が得られる譯である。故にこの場合は (8) 式を應用して一寸も差支へない理となるのである。

この式から得た平衡恆數を K'' とすると第 3 表から第 6 表の如き結果を得られる。

この K' と K'' との相違が、電氣爐と平爐との反應速度の差異を示すもので、同時に、各種の爐の固有な性質に起因する價を現はすのである。

第 5 表 平爐法にとるべき見掛反應恆數 K'

溫度	時間 ($t_1 - t_2$)	b	x_1	x_2	$b - x_1$	$b - x_2$	$\frac{b - x_1}{b - x_2}$	K'
1,450°C	-7 分	3.481	3.110	2.936	0.371	0.545	0.681	0.0549
1,450°C	-7 "	3.481	3.057	2.709	0.424	0.772	0.600	0.0647
平均	—	—	—	—	—	—	—	0.0598
1,500°C	-7 "	3.481	2.606	2.053	0.875	1.428	0.6125	0.0700
1,500°C	-8 "	3.481	2.053	1.133	1.428	2.348	0.6100	0.0620
平均	—	—	—	—	—	—	—	0.0660

第 6 表 電氣爐法にとるべき見掛反應恆數 K''

溫度	($t_1 - t_2$)	b	x_1	x_2	$b - x_1$	$b - x_2$	$\frac{b - x_1}{b - x_2}$	K''
1450°C	-7 分	3.481	2.836	2.509	0.645	0.972	0.6645	0.0578

"	-8 分	3.481	2.509	1.639	0.972	1.742	0.5320	0.0792
平均	—	3.481	—	—	—	—	—	0.0685
1,500°C	-7 "	3.481	2.430	1.773	1.051	1.708	0.6150	0.0696
1,500°C	-8 "	3.481	1.773	0.527	1.708	2.854	0.5995	0.6425
平均	—	3.481	—	—	—	—	—	0.6693

この K'' と K との比を f で表はしめる。 $\frac{K''}{K'} = f$ or $K'' = fK' \dots\dots\dots(9)$

となり K', K'' の價は第5表及第6表より、その平均價をとると夫々 0.0629 及び 0.0677 となるから、(9) 式で f の價は 1 よりも大きな數字になる。

これによつて前述の諸事項から f は爐の種類によつて、必然來るべき反應の遲速を表はし、同時に爐の特性を示す事になる。依つてこの f を爐の相違率 (furnace factor) と名付ける。

以上の結果を通覽して、爐内に於ける熔銑の動搖は、製鍊作業には元より、爐の設計にあつて、もつとも深く念頭に置くべき、極めて重要な因子となる事が分明した。

従つて平爐で同容積の熔銑を取扱ふ場合を假想すると、 M の價から熔槽の深さをなるべく浅くしなくてはならぬ。電氣爐では平爐よりも尙熔槽の深さを増加する事が出来るわけである。

第 5 章 結 論

1. 爐内に於ける酸化作用には一酸化鐵の擴散を考慮しなければならない。依て反應速度の算式を變更して實際に近いものを表示させる事が出来る。
2. 爐内に於ける反應の遲速は爐に固有なもので、爐の種類に應じて爐の構造に一定の方式が出来る。
3. 爐の特性を示す爐の相違率なるものを定めた。

以上

附 記

本研究は三菱鐵業研究所内製鐵研究室で之を行ふた。種々有力なる御助言を賜はつた東京工業大學教授理學博士加藤與五郎氏、三菱製鐵株式會社取締役工學博士河村驥氏及び實驗に従事せる三菱鐵業研究所堀内義雄、谷内敏夫兩氏に深く謝意を表する次第である。

Reference:

- (1) F. T. Sisco. The manufacture of the electric steel. p. 140.
- (2) W. Fraenkel. Leitfaden der Metallurgie. P. 205.
- (3) W. Fraenkel. Leitfaden der Metallurgie p. 210.
- (4) C. H. Herty. Chemical equilibrium of Manganese, Carbon, and Phosphorous in the basic open hearth process. T. A. I. M. M. Eng. Buln. no. 1,566-C 1,926.
- (5) C. H. Herty. Diffusion of iron oxide from slag to metal in the open hearth process. T. A. I. M. M. Eng. Buln. no. 36 class C. 1,929.
- (6) 大石源治 熔鋼と鐵滓 鐵と鋼 第 15 年 第 6 號 453 頁
- (7) A. B. Kinzel and J. J. Egan. Experimental

data on the equilibrium system iron-oxide-carbon in molten iron. T. A. I. M. M. Eng. buln. no. 37 class-C 1,927.

- (8) R. L. A. Field. Rate of carbon elimination and degree of oxidation of the metal bath in the basic open hearth process. T. A. I. M. M. Eng. buln. no. 37 class-C 1,928.
- (9) R. L. A. Field. Rate of carbon elimination and rate of oxidation of the metal bath in the basic open hearth process. T. A. I. M. M. Eng. buln. no. 45 class-C 1,930.
- (10) H. Schenk. Über die Verwendung der theoretische Chemie auf einige für die stählerzeugung wichtige Vorgänge. Stahl. U. Eisen s. 199 1,928.

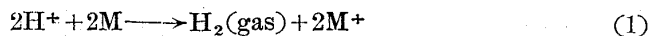
- (11) G. R. Bashforth. Elimination of the impurities from the basic openhearth bath. foundry trade journal. p. 559. Dec. 31. 1,925.
- (12) J. L. Keots. and C. H. Herty. Elimination of the metalloid from the basic openhearth process. T. A. I. M. M. Eng. Feb. meeting. 1,926.
- (13) E. De Loisy. Rev. de metallurgie. Vol. 23 p. 567. 1,926.
- (14) Von. P. Oberhoffer. Theoretische und experimentelle Untersuchung über die Deoxidations des Eisen mit Mangan. Stahl u. Eisen. B. 47. s. 1,526 I, 927.
- (15) J. Puppe. Walzwerkswesen. s. 371.
- (16) O. Dorrenberg und N. Broglis. Die Erzeugung der Edelmetall in kernlosen Induktionsofen Stahl. u. Eisen. s. 617 mai. 1,930.
- (17) Editor. Control of quality and composition in making steel. Iron Age p. 1,669. 1,930.
- (18) A. Mathesius. Physikalische chemische Grundlagen der Eisenhuttenwesen. s. 323
- (19) 小平、前田、鹽基性平爐製鋼業に於ける滿俺の諸性質 製鐵研究 昭和3年 110頁
- (20) 小平、平爐に於ける脱炭反應速度 製鐵研究 昭和4年 180頁
- (21) A. Stansfield. The electric furnaces for iron and steel. p. 422.
- (22) C. Hering. Revision of some electro magnetic laws. J. Franklin Inst. vol. CXCII p. 599. 1,921.
- (23) C. Hering. The working limit in the electric furnace due to the pinch effect. T. A. E. C. Soc. Vol. XV p. 25 1,909.
- (24) C. H. Herty and J.M. Gains. A new method for determining iron oxide in liquid steel. T. A. I. M. M. Eng. Buln. No. 311. class-C No. 52. 1,930.
- (25) N. A. Ziegler. Gas extracted from iron carbon alloys by vacuum melting. T. A. I. M. M. Eng. tech buln. No. 168 class-C 1,929.
- (26) S. Schleicher. Untersuchung über die Badzusammensetzung von Siemens-mart in-Schmelzungen in verschiedenen Badhohen. Stahl. u.Eisen. B. 50. s. 1,049. 1,930.

金屬マグネシウムと鹽類水溶液との
化學反應に就て (定量的研究の部、第2報)

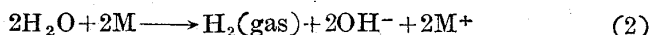
飯 高 一 郎

CHEMICAL REACTION BETWEEN METALLIC MAGNESIUM AND AQUEOUS SALT SOLUTIONS. (QUANTITATIVE PART, 11) BY ICHIRO IITAKA, KOGAKUHAKUSHI

Metals of the alkali and alkaline earth groups react with dilute acids according to the following equation



Below 10^{-3} normal, this reaction does not proceed and the reaction of the second kind alone takes place as follows:



This means that metal atom reacts directly with water molecule (Molecular reaction). In the case of magnesium, this molecular reaction was not decisively proved, but it seems very probable that equation (2) does also exist, because magnesium behaves, in many properties, quite similarly to alkaline earth elements. These were the conclusions of the previous paper.

Thus, the view that chemical reaction between magnesium and aqueous salt solutions is due to the interaction between Mg atom, H_2O molecule and Cl^- ion was proved not unreasonable, yet, it was not quite clear whether H^+ ion does participate in the reaction mechanism or not. The present paper deals with this important question. The reaction mechanism itself is moreover discussed in some details. The experiments were carried out on solutions with various $[H^+]$, keeping $[Cl^-]$ always constant and equal to 10^{-2} normal. The reaction velocity diminishes with diminution of $[H^+]$, but does not vanish when $[H^+]$ becomes zero, leaving very large velocity. The velocity remains constant between $[H^+] = 10^{-4}$ and 10^{-11} , being perfectly independent of H^+ ion. Therefore, we can conclude that some reaction other than (1) is taking place. While the (1) reaction accelerates considerably when the solution is stirred, as may be expected, the reaction