



Fig. 4. Relationship between (MnS)% in slag and Mn% in metal.

(3) さきに述べたごとく Mn-S 平衡を表わす近似的な見掛けの平衡恒数 K'' は 1500°C においては (Mn) 2% 以上で脱硫生成物が純 MnS ではないけれども, $a_{MnS} = \text{const}$ となるからそのまま適用出来るが, それ以下では a_{MnS} の変化を考慮に入れなければならない. このことは既報の 1500°C における実験値において, [Mn] 2% 以下で K'' が低下している事実をよく物語っているということが出来る.

IV. 結 言

1500°C において脱硫生成物としてのスラッグを作製し熔鉄中の [Mn]% とスラッグ組成との関係を明らかにした. 熔鉄中の [Mn]% が 2% 以上ではほぼ脱硫生成物は MnS に近いと見做すことができるが, それ以下では急に MnS としての活量が低下するので見掛けの平衡恒数を用いて本平衡をあらわすことはできない.

(5) 製鋼反応の速度論的研究

(熔鋼中の CO 気泡の成長過程について)

Studies on Kinetics of Steel-Making Reaction

(On the process of growth of CO bubbles in liquid iron)

K. Niwa, et alius.

北海道大学理学部化学教室

理博○丹羽貴知蔵・理博下地 光雄

熔鋼中の脱炭反応速度を支配する因子が, 主としてその反応物質の移動という段階にあり, いわゆる純粋なる化学反応は非常に迅速であるということが, 最近の定説となつてきた. こうした見解にもとづいた研究はすでに相当行われてきているが, ここでは丹羽, 下地が 1953

年に提出した基本式を用いて Darken²⁾の理論との比較を具体的に行い, さらに CO 気泡成長の問題に関する考察を述べる.

丹羽, 下地の理論式の仮定は次の通りで, いわゆる拡散膜説にもとづいている.

(i) CO 気泡表面上に炭素および酸素が同じ原子数だけ拡散によつて到達する.

(ii) 定常状態では, slag より熔鋼中に入ってくる酸素と, CO 気泡表面上に移動し反応の結果失われる酸素とはその数が釣合っている.

この仮定の上に, 次の式を導いた.

$$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{3}{4} D_o \frac{[O] - [O]_{\Omega.e}}{l \Delta l} \frac{S_g}{S_m} \dots\dots (1)$$

および

$$-\frac{d[C]}{dt} = D_c \frac{[C] - [C]_{\Omega.e}}{l \Delta l} \frac{S_g}{S_m} \dots\dots (2)$$

ここで [O], [C] は熔鋼中の酸素および炭素の濃度 (重量%), D_o, D_c はそれぞれ酸素および炭素の拡散係数, S_g は gas と metal との接触面積, S_m は slag と metal の界面積, l は熔鋼の深さ, Δl は拡散膜理論において現われる特有な常数で, 拡散膜の厚さに相当する. $[O]_{\Omega.e}$ および $[C]_{\Omega.e}$ は気泡表面で平衡にある [O] および [C] を示す. これが Darken の理論と一番異なる点で, 彼は (1) 式において $[O]_{\Omega.e}$ を $[O]_c$ すなわちそのときの [C] と平衡にあるべき [O] で表わした (1D) 式を出している.

$$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{3}{4} D_o \frac{[O] - [O]_c}{l \Delta l} \frac{S_g}{S_m} \dots\dots (1D)$$

丹羽, 下地の理論における $[O]_{\Omega.e}$ および $[C]_{\Omega.e}$ については, (1), (2) 式より,

$$\frac{[C] - [C]_{\Omega.e}}{[O] - [O]_{\Omega.e}} = \frac{3}{4} \frac{D_o}{D_c} = \frac{1}{p} \dots\dots (3)$$

が成立し, さらに気泡表面で平衡に達しているから,

$$[C]_{\Omega.e} [O]_{\Omega.e} = 0.0022 \dots\dots (4)$$

が満足されている筈で, 結局 (3) および (4) 式を解くことによつて $[O]_{\Omega.e}$ および $[C]_{\Omega.e}$ がえられる. そこで [O] および [C] をパラメーターとして $[O]_{\Omega.e}$ の値を求めると,

$$[O]_{\Omega.e} = \frac{1}{2} ([O] - p[C]) \left\{ 1 \pm \left(1 + \frac{0.0088 p}{([O] - p[C])^2} \right)^{1/2} \right\} \dots\dots (5)$$

を得る. 特に $[O] \ll [C]$ のときは $p > 1$ に注意すると

$$[O]_{\Omega.e} = \frac{0.0022 p}{p[C] - [O]} \dots\dots (6)$$

となるが, $[O] \rightarrow 0$ の場合, すなわち分母で [O] の項

を無視できるとき、

$$\lim_{[C] \rightarrow 0} [C]_{\Omega, \epsilon} = \frac{0.0022}{[C]} = [O]_c \quad \dots\dots (7)$$

となり、これは Darken の与えた仮定に一致する。一方 $[C] \ll [O]$ となれば、

$$[O]_{\Omega} = [O] - p[C] - \frac{0.0022 p}{[O] - p[C]} \quad \dots\dots (8)$$

さらに、

$$\lim_{[C] \rightarrow 0} [O]_{\Omega} = [O] - \frac{0.0022 p}{[O]} \quad \dots\dots (N. S.) (9)$$

を得る。

(6) 式より、

$$([O] - [O]_{\Omega, \epsilon}) \approx ([O] - [O]_c) - \frac{0.0022 [O]}{[C]^2 p} \quad \dots\dots (10)$$

をうるが、右辺第一項は Darken の式における濃度差を示し、第二項は丹羽、下地の理論とそれとの差を示す項である。 $[C]$ が $[O]$ に比し大なる場合この差を示す項はほとんど無視できる。 $p \approx 2$ とおけば、 $[C] = 1.0$ のとき $0.001 [O]$ 、 $[C] = 0.1$ のとき $0.11 [O]$ となり、 $[C]$ が減少するにつれて (1) 式における $[O] - [O]_{\Omega, \epsilon}$ の値が Darken の式において相当する因子 $[O] - [O]_c$ より小となつてくるのがわかる。すなわち炭素濃度の減少と共に、脱炭反応速度 $-d[C]/dt$ が減少し、これは観測事実と一致する。なお具体的数値を入れて反応速度を求めることは、パラメーター $[O]$ 、 Δl 、 l 、 S_m 、 S_g の値によつて、多少変動するから細かい数についての比較はあまり意味がない。(1) 式の計算が order として妥当な結果を示すことは前に発表した通りである。

これらの理論式において、パラメーター Δl および S_g の内容に関しては、理論的には不明であるが、それは気泡の成長と密接な関係がある。この成長に関する議論は、丹羽、下地、伊藤³⁾によつて atomistic な立場から行われたが、これをもつと改善した議論について述べる。熔鋼内で気泡は炉床空隙部で発生し、浮力が表面張力による拘束力および静鉄圧と大気圧に打ち克つたとき浮上して系外に去つて行く。その過程中、CO 気泡は炭素および酸素の拡散を通じて漸次大きくなつて行くのである。今この気泡表面上に流れてくる酸素原子の流れ j は単位面積について、

$$j = \frac{[O]}{1600} \rho N_0 \sqrt{\frac{D_0}{\pi t}} \quad \dots\dots (11)$$

の如く表わせる。ここに ρ は熔鋼の密度、 N_0 は Avogadro 数、 t は時間である。この式を用いて気泡半径が r_0 から r 迄成長する際の関係式を求めると、

$$4\sigma \ln \frac{r}{r_0} + 3p(r - r_0) = \frac{3kT[O]\rho N_0}{3200} \sqrt{\frac{D_0 t}{\pi}} \quad \dots\dots (12)$$

を得る。従前のわれわれの議論では Δl が入つていたが、ここでは拡散層の時間的変化を考慮に入れており、 Δl は explicit には入っていないことに注意すべきである。(12) 式に於て σ は表面張力、 p は大気圧と静鉄圧との和を示す。なお (12) 式を導く際、気泡は常に球形を保ちつつ成長し、かつ気泡内部では理想気体の法則が成立していると仮定している。

また熔鋼内における気泡の運動に関し、前の議論では Stokes の法則を用いたが、これは厳密ではない。すなわち Stokes の法則は粘性力が大で、Reynolds 数の小なる液体に対して成立するものであるのに反し、熔鋼の Reynolds 数はかなり大で、さらに乱流を示していると考えられるから、別途の考察を必要とする。しかしながら Reynolds 数の大なるときの抵抗法則の理論的計算は、流体力学においても満足に行われていない。

さて、熔鋼内に気泡が滞在する時間は前記 (12) 式を用いて、前の議論と同じく評価することができる。すなわち気泡の径は大体 cm の程度であると考えられるので、

$$t \approx \frac{\pi}{D_0} \left(\frac{3200 p}{kT[O]\rho N_0} \right)^2 \quad \dots\dots (13)$$

と近似的に表わされ、具体的数値を求めると order として 1 mn 程度気泡は熔鋼内に滞在することになる。この滞在期間中、CO 気泡はその表面上に熔鋼内部から拡散によつて到達する炭素および酸素の化学平衡によつて成長すると考えてよい。

文 献

- 1) 丹羽、下地；学振 19 委 3167.
- 2) Darken, L. S.; B. O. H. S. (1951), A. I. M. E. 刊.
- 3) 丹羽、下地、伊藤；学振 19 委 4668.

(6) 上吹転炉内のガス流れ

Gas Flow in the Top-Blowing Converter

H. A. Hasimoto.

住友金属工業・小倉製鉄所 工橋本英文

I. 緒 言

酸素上吹転炉において炉内の溶鋼・溶滓およびガスの流れのいかに製鋼反応および炉体損傷の重要因子となることは論をまたないところである。そして、これらの