

H₂O-Ar 雰囲気から溶鉄への酸素溶解速度*

(雰囲気・溶鉄間反応の速度論的研究—I)

伊藤 公允**・佐野 幸吉***

Dissolution Velocity of Oxygen from H₂O-Ar Atmosphere into Molten Iron.

(On the kinetics of gas/molten iron reactions—I)

Koin ITO and Kōkichi SANO

Synopsis:

In order to study the kinetics of reaction between atmosphere and molten iron, we investigated the rate and mechanism of oxygen dissolution from H₂O-Ar atmospheres into molten iron. Results are as follows:

The mechanism of reaction is supposed to occur in three steps. At first, H₂O molecules from the atmosphere diffuse on the gas/molten iron interface, and the diffusion rate equation may be expected to be $dm/dt = D_m FM(P_{H_2O} - P_{H_2O_i})/\delta_G$ (1). At the gas/molten iron interface, the chemical equilibrium, $H_2O(g) = H_2(g) + \underline{O}$, is always attained. At the last step, \underline{O} diffuses from the surface of molten iron into the core, and the corresponding equation may be $dm/dt = D_L F \rho ([O]_i - [O])/V \delta_L$ (3). When Eq. (1) is larger than Eq. (3), \underline{O} is accumulated on the surface of molten iron and an oxide layer forms.

On the basis of the kinetic theory of gas molecules, it was confirmed that the chemical reaction between H₂O and Fe hardly proceeded in a gaseous phase of the lack of Fe vapor, and it was supposed that the chemical reaction took place only at the gas/molten iron interface.

Experimental data seem to show that the rate determining step of the reaction is the diffusion of H₂O through the diffusion layer in the gaseous phase at the gas/molten iron interface in cases where no oxide layers appear at the surface of molten iron. In these cases, the rate of reaction is approximately proportional to the partial pressure of H₂O in atmosphere. When an oxide layer appears on the surface of molten iron, the reaction becomes one of gas/slag/molten iron and the rate determining step is the transport of \underline{O} from the surface of molten iron into the core.

(Received 22 Mar. 1963)

I. 緒 言

製鋼過程における化学反応の平衡に関する研究はこれまで数多く報告されてきているが反応速度論的研究は比較的少なく、それらはほとんど溶滓・溶鋼反応に関するものであり、雰囲気・溶鋼間の反応速度、溶解速度に関しては若干の報告があるにすぎない。雰囲気・溶鋼間反応速度は溶滓が介在しない反応において問題になる。したがって真空冶金における真空脱ガス、あるいは雰囲気から溶鋼への気体の再溶解に関連して重要な因子になると思われる。

本研究は雰囲気・溶鋼反応の基礎的研究として、酸化力の弱い水蒸気を含むアルゴン雰囲気から溶鉄への酸素溶解速度を測定することにより、その反応機構および反応速度の律速段階を明らかにする目的で行われた。

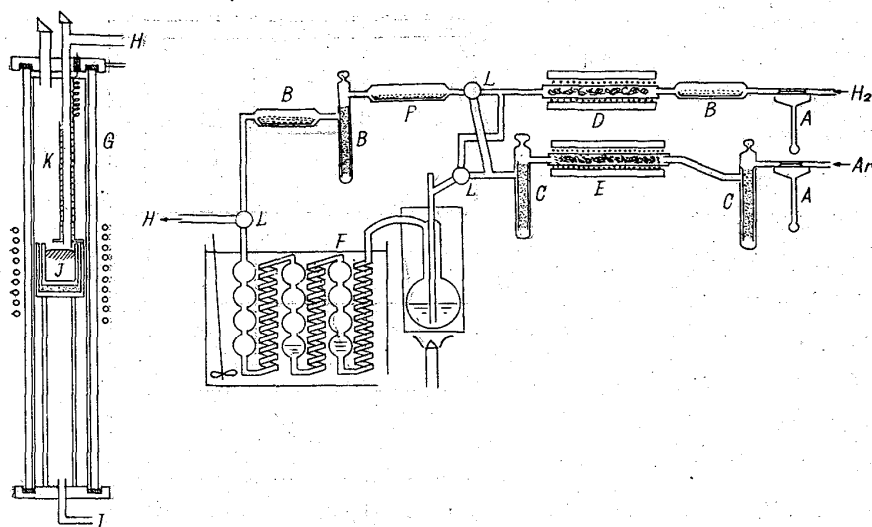
II. 実 験

実験装置の概略はFig. 1に示すように Ar ガスおよび H₂ ガスの精製装置、水蒸気飽和装置および反応炉から成る。Ar ガスおよび H₂ ガスは市販ボンベガスを使つた。H₂O・Ar ガスは所定の水蒸気圧に対応する温度に調節した恒温槽に浸した水蒸気飽和装置に精製 Ar ガスを通じて水蒸気を飽和させて作られ、全圧は約一気圧である。反応管は内径 80mm、高さ 600mm の石英管に高アルミナ製内筒をはめ予備還元中に石英から溶鉄へ Si が入ることを防いだ。高アルミナ製保護坩堝に入れた内

* 昭和36年5月本会講演大会にて発表
昭和38年3月22日受付

** 名古屋大学工学部

*** 名古屋大学工学部 理博



A: Flowmeter, B: P₂O₅, C: Soda asbestos, D: Pt-asbestos furnace, E: Mg furnace, F: Steam saturater, G: Reaction tube, H: Gas inlet, I: Gas outlet, J: Molten iron, K: Preheater tube, L: 3-way cock.

Fig. 1. Apparatus for reaction between molten iron and atmosphere.

径約 40mm, 深さ 50mm の MgO, あるいは ZrO₂ 坩堝を高アルミナ製支持台にのせて反応管のほぼ中央に置き所定量の電解鉄を入れる。ガスは反応管の上蓋の下に固定された予熱管(約 1200°C)を通つて坩堝内に達する。予熱管の下端は坩堝の口の約半分を覆っている高アルミナ板の孔に通つているから、送入ガスを切換えるとき反応管内のガスが完全に置換するには長い時間を要するが直接反応に関与する坩堝内の溶鉄に接する部分の雰囲気は急速に置換される。

反応管内をArガスにより充分置換してから出力15kW 430 kC の真空管式高周波誘導炉により加熱溶解し、約 1600°C において Ar · H₂ 混合ガスによつて約 2h 還元し電解鉄がもつていた酸素を除去して 0.003~0.004% O₂ まで酸素濃度を下げたから溶鉄を測定温度に保ち、雰囲気 H₂O · Ar ガスに切換えた。

溶鉄中の酸素濃度変化は反応の開始から適当な時間毎に注射器につけた 3~4mm φ の石英管により 10~20 g の溶鉄を吸上げ水中で急冷して得た試料を充分研磨して真空溶融法により酸素分析して求めた。

溶鉄の温度は溶鉄について Pt-PtRh 熱電対と比較補正した光高温計を用いて測定したが、溶鉄表面に酸化物ができて光高温計による測温が不正確になる場合には熱電対により測定した。

III. 結 果

1600~1610°C において 100, 200 および 300 g の溶鉄に 58.0mmHg の水蒸気を含む Ar ガスを 850cc/mn の流速で送入した場合の結果を Fig. 2 に示す。同図か

の測定結果と比較すると酸素溶解速度は約 1/2 になつており、雰囲気・溶鉄界面の面積に大体比例することが認められる。Fig. 2 および 3 に示す測定結果から反応時間 t に対する溶鉄中の全酸素量の関係を探ると Fig. 4 が得られる。この図においてガス流速が同一であれば溶鉄量の多少には全く無関係に酸素溶解速度が同じであり、

ガス流速が増すにしたがつて酸素溶解速度が増していること、および反応開始から反応の進行が定常になるまでの時間、すなわち約 3mn を除いて酸素溶解速度がそれぞれの実験についてほとんど一定であることからこの実験条件においては反応の律速段階は雰囲気から溶鉄表面への水蒸気供給の過程であることが考えられる。以上の実験において送入ガス中の水蒸気量に対して反応した水蒸気の割合は 10~12% でガス流速が大きくなるにした

ら溶鉄量が少ないほど溶鉄の酸素濃度の増加は速くなることが明らかである。同じ温度において 300 g の溶鉄に 58.0mmHg の水蒸気を含む Ar ガスを種々の流速で送入した場合の結果を Fig. 3 に示す。Ar ガス流速 1700cc/mn の場合破線で示される部分は溶鉄面に明らかな酸化膜を認めた範囲である。同図からガス流速が増すに従つて溶鉄への酸素溶解速度が大きくなることがわかる。300 g の溶鉄の表面に MgO 板を浮かせて雰囲気との接触面積を 1/2 にして同じ H₂O · Ar ガスを 1700cc/mn で送入した場合の結果が Fig. 3 に点線で示される。これを MgO 板を浮かせない同じ反応条件

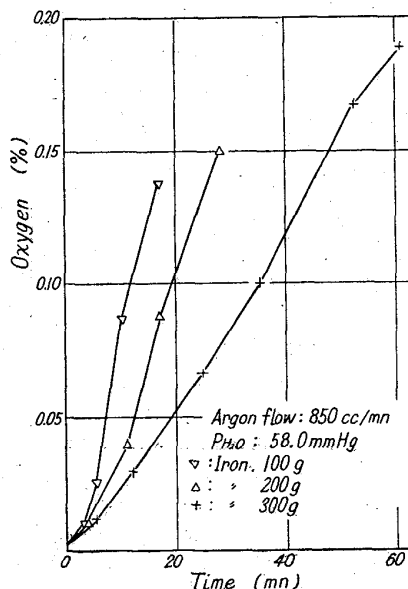


Fig. 2. Effects of initially charged amounts of iron on the rates of oxygen dissolution into molten iron, at 1610°C.

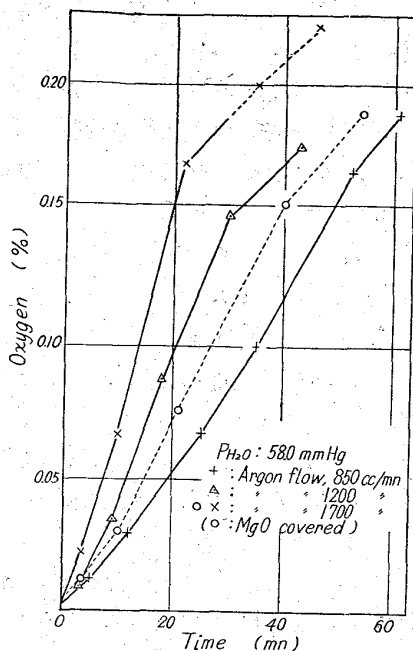


Fig. 3. Effects of supplying velocity of atmosphere on the rate of oxygen dissolution, at 1610°C.

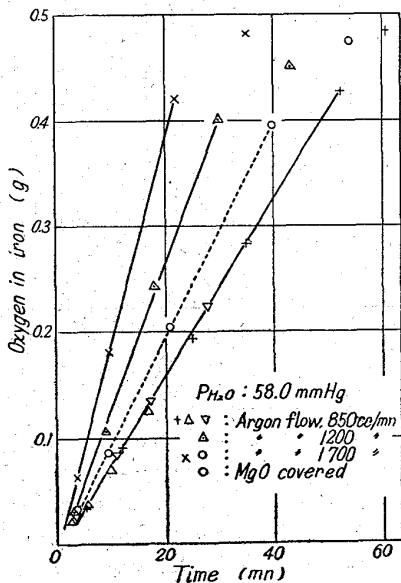


Fig. 4. Relation between the amounts of dissolved oxygen and the duration of reaction.

の時には反応開始後それぞれ約3および2mn以後送入ガスが強く当たる部分の溶鉄表面に酸化膜が生成するのが認められた。この酸化膜は最初は溶鉄・雰囲気界面の約1/3を覆い反応時間の経過と共に次第に全表面に拡つてゆくがH₂O・Arガスの送入を中止すると間もなく消失した。この温度では煙の発生は時々認められたが光高

がつて小さくなった。

つぎに1745°C、1610°Cおよび1565°Cにおいて300gの溶鉄に種々の分圧の水蒸気を含むArガスを1700cc/mnで送入しそれぞれの温度における酸素溶解速度に対する水蒸気分圧の影響をしらべた。1745°CにおいてはFig. 5に示すようにArガス中の水蒸気分圧が増すにしたがつて酸素溶解速度はほとんど比例して増している。測定した範囲では溶鉄面に酸化物が生成するのは認められなかった。またこの温度では溶鉄からの煙の発生が多くなり光高温計による測温は不正確になった。1610°Cにおいても同様にFig. 6に示すように雰囲気の水蒸気分圧が増すと共に酸素溶解速度が増大するが、水蒸気分圧202、および301mmHg

および301mmHg

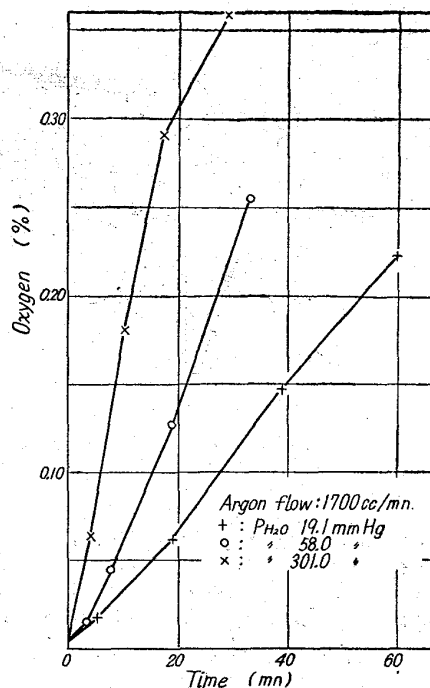


Fig. 5. Effect of the partial pressure of H₂O in atmosphere on the rate of oxygen dissolution, at 1745°C.

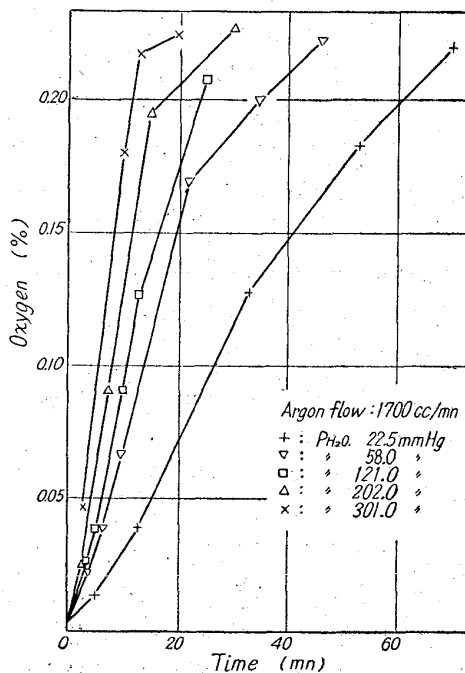


Fig. 6. Effect of the partial pressure of H₂O in atmosphere on the rate of oxygen dissolution, at 1610°C.

温計による測温に影響するほどではなかった。Fig. 5とFig. 6とを比較してみると同じ水蒸気分圧では酸素溶解速度はほとんど同一で反応温度による変化は余り認められないようである。1565°Cにおける結果をFig. 7に

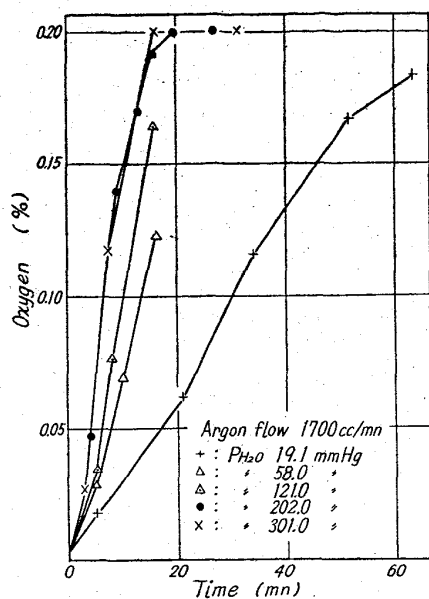


Fig. 7. Effect of the partial pressure of H₂O in atmosphere on the rate of oxygen dissolution, at 1565°C.

示す。Fig. 5 および 6 と比較して水蒸気分圧が 121mm Hg 以下の時には反応温度による酸素溶解速度の変化はほとんどなく速度は水蒸気分圧に比例している。これに対して水蒸気分圧が 121 mmHg 以上になると酸素溶解速度はほとんど一定になり水蒸気分圧に比例しなくなる。これらの場合にはいずれも反応開始から間もなく溶鉄の全表面に酸化膜が拡がるのが見られ、酸素分析試料採取の際に石英管の外側に付着してくる酸化物の層が反応時間の経過と共に厚くなることから溶鉄面の酸化膜が次第に厚くなるのが推定された。したがってこれらの場合には溶鉄への酸素溶解速度は溶滓・溶鉄界面における溶解酸素の移動に支配されていると考えられる。水蒸気分圧 58 および 19mmHg の時には溶鉄中の酸素濃度が 0.17~0.18% になるまで溶鉄表面に酸化膜は現われなかつた。

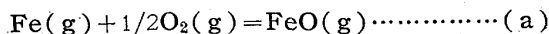
IV. 考 察

雰囲気中の水蒸気から溶鉄中へ酸素が溶解する過程はいくつかの段階に分けることができる。最も簡単に考えると、(1) 雰囲気から反応界面への水蒸気の供給、(2) 反応界面における水蒸気と鉄との化学反応、(3) 反応により生じた FeO の酸素原子が溶解酸素として反応界面から溶鉄内部へ移動する段階に分けられる。

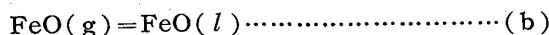
第 2 段階の化学反応が進行する反応界面としては雰囲気・溶鉄界面が考えられるが、この他に溶鉄も蒸気圧をもっており高温になると煙の発生が多くなることから、

水蒸気と Fe 蒸気との気相反応についても一応の考察をして次の結果を得た。

藤井¹⁾は酸素による溶鉄の脱炭速度の研究に対する考察において、鉄の蒸気圧を約 1mmHg とすると Ar・O₂ の雰囲気 (全圧一気圧) において酸素分子の平均自由行程が 10⁻²mm 程度であるから酸素分子の一部は溶鉄面に到達する以前に気相において Fe 蒸気と衝突して次の反応式にしたがつて消費され



生成した FeO 蒸気は



により FeO 液滴となり、雰囲気中の酸素分子の一部だけが溶鉄面にそのまま到達して反応するから溶鉄面における酸素分圧が雰囲気中より低下すると考えた。

これに対して丹羽²⁾は平衡論の立場から熱力学的計算により反論している。すなわち反応 (a) の平衡恒数を求め溶鉄の蒸気圧を約 10⁻⁴ atm とすると FeO(g) の分圧 P_{FeO} と酸素分圧 P_{O₂} との間に次の関係が得られ

$$P_{\text{FeO}} \cong 10^{-2} P_{\text{O}_2}^{1/2} \dots\dots\dots (c)$$

これにより大気圧付近の O₂ と平衡し得る FeO(g) の量は非常に少ないから反応 (a) によつて酸素分圧が大幅に変化する可能性は少ないとしている。しかし(c)式により求められる反応 (a) の FeO(g) の平衡分圧がその飽和蒸気圧 (1600°C において 10⁻⁶ atm³⁾) より高い間は生成する FeO(g) は直ちに液滴となつて平衡から除かれるから (c) 式は P_{O₂} ≅ 10⁻⁸ atm になるまで反応 (a) が進む可能性があることを示している。したがって溶鉄の蒸発速度、および FeO(g) の凝縮速度を考慮しなければならないから反論として充分ではない。

著者らによれば O₂ 分子の消費が主として気相反応で行われるという根拠とした O₂ 分子の平均自由行程についての考え方に誤りがあると思われる。簡略のため反応に関与しない Ar ガスを省略し、1600°C において 60 mmHg の O₂ と 1mmHg の Fe 蒸気とが均一に混合している場合について考えよう。この場合、それぞれの平均自由行程 *l* は気体分子運動論から次式により与えられる。

$$l_{\text{O}_2} = 1 / \left\{ \sqrt{2} \pi n_{\text{O}_2} \sigma_{\text{O}_2}^2 + \pi n_{\text{Fe}} \sigma_{\text{O}_2, \text{Fe}}^2 (1 + m_{\text{O}_2} / m_{\text{Fe}})^{1/2} \right\}$$

$$l_{\text{Fe}} = 1 / \left\{ \sqrt{2} \pi n_{\text{Fe}} \sigma_{\text{Fe}}^2 + \pi n_{\text{O}_2} \sigma_{\text{O}_2, \text{Fe}}^2 (1 + m_{\text{Fe}} / m_{\text{O}_2})^{1/2} \right\}$$

ここで *n* は 1cm³ 中の分子数、*σ* は衝突直径、*m* は分子量である。この式によつて計算すると *l*_{O₂}, *l*_{Fe} ≅ 10⁻³cm が得られるがこれらは上の式から明らかのようにいずれ

も同種分子間の衝突を含んでいる。同種分子間の衝突は反応には関与しないから反応速度を扱う場合にはこれは除かれなければならない。したがって異種分子間の衝突だけを考慮して平均行程を求めると

$$l'_{O_2} = 1 / \pi n_{Fe} \sigma_{O_2, Fe}^2 (1 + m_{O_2} / m_{Fe})^{1/2}$$

$$l'_{Fe} = 1 / \pi n_{O_2} \sigma_{O_2, Fe}^2 (1 + m_{Fe} / m_{O_2})^{1/2}$$

となつて、 $l'_{O_2} \cong 10^{-1} \text{cm}$ 、 $l'_{Fe} \cong 10^{-3} \text{cm}$ が得られた。もちろんこれは二衝突間の距離を示すものではなく、その間の分子の飛程である。次にこれらの値に基いて考えると溶鉄に接している Ar · O₂ ガスにおいては溶鉄から蒸発する Fe 蒸気は溶鉄表面から出ると大部分は直ちに O₂ 分子と衝突し酸化され、溶鉄表面から離れるにしたがつて Fe 蒸気分圧は大幅に低下する。溶鉄表面上に Fe 蒸気飽和の厚さ 10⁻³ cm の気相が存在すると仮定すると O₂ 分子の平均行程はこの気相の厚さに較べて充分に大きいから雰囲気中の O₂ 分子の大部分は Fe 蒸気と衝突することなくこの気相を通過し溶鉄面に衝突することができる。したがって化学反応は溶鉄表面だけで起り、Fe 蒸気存在は溶鉄表面における酸素分圧の変化にほとんど影響しないと考える方が妥当であろう。本研究の H₂O · Ar ガスと溶鉄との反応についても同じことが考えられる。実験条件における水蒸気と Fe 蒸気とについて計算した結果の一例を Table 1 に示す。溶鉄の蒸気圧は次式により求めた。

$$\log P_{Fe} (\text{mmHg}) = -19710/T + 13 \cdot 27 - 1 \cdot 27 \log T^{(4)}$$

Table 1 において P_{Fe} が増すと l'_{H₂O} が減少しているが、1745°C においても l'_{H₂O}/l'_{Fe} は充分に大きいから気相反応は溶鉄表面反応に比べて無視することができよう。以上の考察から Fe 蒸気存在は本研究の反応の進行に全く影響しないとして、第 2 段階の反応界面はガス · 溶鉄界面のみを考えた。

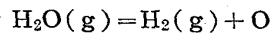
次に各段階における酸素原子の移動速度について考察した。酸素原子は雰囲気から反応界面すなわちガス · 溶鉄界面へ水蒸気として移動する。水蒸気の移動速度はガ

ス中の水蒸気の拡散速度および反応炉へのガス送入速度に関係する。Fig. 4 に示したようにガス流速を増すに従つて酸素溶解速度は増している。これは溶鉄表面上に攪拌、対流などによつて乱されないガス層すなわち拡散層を仮定するとガス流速を増すに従つてガスの攪拌が激しくなり拡散層の厚さが減少することによると考えられる。したがって Ar ガスの流速を一定にして水蒸気分圧を変えると当然送入ガスの流速は変化するが、これによる酸素溶解速度への影響は無視することにした。送入ガスは予熱管から約 2cm 下の溶鉄面に垂直に吹付けられる (管内の流速は 2m/s 以下) からガス拡散層の厚さは所によつて異なるかもしれないが平均して δ_G cm とすると、H₂O · Ar ガスからガス · 溶鉄界面への酸素原子の移動速度 dm/dt g/s は次式により与えられる。

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D_m F M}{\delta_G} (P_{H_2O} - P_{H_2O_i}) \dots \dots \dots (1)$$

ここで P_{H₂O} は送入ガスの水蒸気分圧 (atm)、P_{H₂O_i} はガス溶鉄界面における水蒸気分圧 (atm)、M は水蒸気 1 モル中の酸素量 (g/mole)、F はガス · 溶鉄界面の面積 (cm²)、D_m は Ar ガス中の H₂O のモル拡散係数 (mole/cm atm s) であり拡散係数 D_G (cm²/s) から D_G/RT = D_m により求める。

ガス · 溶鉄界面における化学反応



の速度は高温であるから物質移動速度に比べて非常に速く界面では常に平衡が成立つていと考えられる。すなわち反応の平衡恒数を K、界面の溶解酸素濃度を [O]_i (溶鉄 1 g 中の O g 数) とすると次の関係が成立する。

$$K = P_{H_2i} \cdot f_0 [O]_i / P_{H_2O} \dots \dots \dots (2)$$

ここで P_{H_{2i}} は反応界面における水素分圧、f₀ は溶解酸素の活動度係数である。

ガス · 溶鉄界面から溶鉄内部 (酸素濃度 [O]) への溶解酸素の移動速度 dm'/dt g/s は酸素の拡散速度式によつて与えられ拡散層の厚さ δ_L cm、溶鉄中の酸素の拡散係数を D_L cm²/s とすると

$$\frac{dm'}{dt} = \frac{D_L \cdot F \rho}{\delta_L} ([O]_i - [O]) \dots (3)$$

であり、変形すると一般的な次式になる。

$$\frac{d[O]}{dt} = \frac{D_L \cdot F}{\delta_L V} ([O]_i - [O]) \dots (3')$$

ここで V、ρ はそれぞれ溶鉄の容積および密度である。

測定されたガスから溶鉄への酸素溶解速度は 2 段階の速度式 (1) および (3) のうちより遅い方の式に従いその段階が律速段階

Table 1. Mean paths of iron and water vapor at tested conditions.

Temp.	°C	1565	1600	1745
P _{Fe}	mmHg	0.025	0.039	0.202
l' _{Fe} (P _{H₂O} = 19.1 mmHg)	cm	1.2 × 10 ⁻³	1.2 × 10 ⁻³	1.2 × 10 ⁻³
l' _{Fe} (P _{H₂O} = 121 mmHg)	cm	2.0 × 10 ⁻⁴	2.0 × 10 ⁻⁴	2.0 × 10 ⁻⁴
l' _{H₂O}	cm	1.7	1.0	0.2

になるはずである。(1)および(3)式において P_{H₂O} および [O] は測定により求められるが反応界面における値, P_{H₂O*i*} および [O]_i は一般に測定不可能であり反応時間とともに変化するから両式をそのまま比較検討することはできない。しかし溶鉄面に酸化膜ができている場合には [O]_i は明らかに酸素の飽和溶解度 [O]_{sat} になり測定あるいは計算により求めることができる。Fig. 7 の P_{H₂O} > 120 mmHg における速度曲線がこれに相当するがこの場合には反応はガス・溶鉄間反応ではなくガス・FeO 溶滓・溶鉄間反応になる。

Fig. 5 および 6 の速度曲線は反応開始から相当の間直線的に上昇しその部分の勾配は P_{H₂O} の増大に伴って大きくなっている。Fig. 5~7 に示した各反応の初期の酸素溶解速度と P_{H₂O} との関係を探ると Fig. 8 に示すように反応の初期から酸化膜が溶鉄上に現われた場合を除いて直線関係が得られ、さらにその勾配は反応温度によつてほとんど変化しないことがわかる。溶鉄面において酸化膜が観察されない場合には酸化物の薄膜が実際にも存在しないと仮定すると、すなわち [O]_i が飽和溶解度以下であるとすると(2)式から

$$P_{H_2O_i}/P_{H_2} < 0.7$$

したがつて

$$P_{H_2O_i}/P_{H_2O} < 0.4$$

でなければならない。反応初期には P_{H₂O*i*} はより小さいと考えられるから(1)式において P_{H₂O} に対して P_{H₂O*i*} を無視し得ると仮定すると近似式

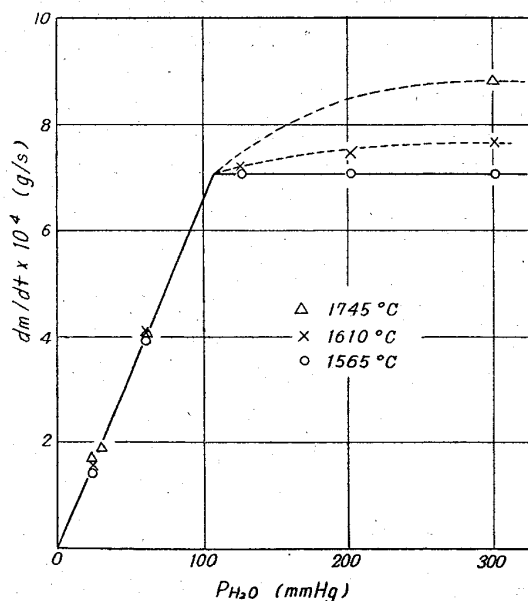


Fig. 8. Relation between the rates of reactions and the partial pressure of water in atmospheres.

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D_m}{\delta_G} FMP_{H_2O} \dots\dots\dots (4)$$

が得られ、これにより P_{H₂O} < 120 mmHg における初期反応速度と P_{H₂O} との関係を説明することができる。すなわち P_{H₂O} < 120 mmHg の場合には反応初期においては O の液相拡散速度に比して H₂O の気相拡散速度が小さいため反応により溶鉄面に生成する O は速かに溶液内部へ拡散し溶鉄面に酸化膜は生成しない。したがつてこの時は酸素溶解速度は(4)式により与えられ P_{H₂O} に大体比例する。溶解反応が進行して溶鉄内部の [O] が大きくなるにしたがつて [O]_i も大きくなるが [O]_i が飽和溶解度に達するとその後は(3)式により与えられる O の液相拡散速度が H₂O の気相拡散速度より小さくなるから溶鉄面に O が蓄積され酸化膜を生成するようになり、酸素溶解速度は P_{H₂O} に関係なく、O の液相拡散が律速段階になるから

$$\frac{d[O]}{dt} = \frac{D_L F}{\delta_L V} ([O]_{sat} - [O]) \dots\dots\dots (5)$$

により与えられる。

これに対して P_{H₂O} が約 120 mmHg より大きくなると反応のほとんど最初から H₂O の気相拡散速度が O の液相拡散速度より大きくなるため [O]_i は反応開始後間もなく [O]_{sat} に達するから溶鉄面に酸化膜がすぐできる。したがつてこの場合には最初から律速段階は O の液相拡散であり(5)式により 1565°C において D_L/δ_L ≒ 10⁻² cm が得られた。

Fig. 8 において、溶鉄面に酸化膜を生じない場合には一定の P_{H₂O} に対する酸素溶解速度は温度により余り変化しない。これから反応の見掛けの活性化エネルギーを求めると数 kcal/mole になる。一方これまでに測定されている溶鉄中の諸元素の拡散係数の温度変化⁵⁾ から類推して(3)式に対しては+数 kcal/mole 以上の活性化エネルギーが期待される。これに対してガスの拡散係数 D_G は同程度に温度変化するが、定圧ではガスの熱膨脹による濃度低下があるためモル拡散係数 D_m の温度変化は Table 2 に示すように極めて小さく、δ_G が温度に無関係と仮定すると(4)式に対して見掛けの活性化エネルギーは約 2 kcal/mole である。したがつて反応速度の温度変化がきわめて小さいことも H₂O の気相拡散が律速段階であることの根拠になると考えられる。

Fig. 8 の直線の勾配に Table 2 の D_m を入れると δ_G は約 1.0 cm になる。

V. 結 言

H₂O-Ar ガスを溶鉄上に送入して溶鉄への酸素溶解

速度を測定し、反応機構と律速段階とを調べ、つぎの結果を得た。

1) 反応の機構は3段階に分けて考えられる。i) まづ $H_2O \cdot Ar$ ガスからガス・溶鉄界面へ H_2O が拡散し、その速度は(1)式で与えられる。ii) ガス・溶鉄界面では化学反応、 $H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + O$ が常に平衡であり、(2)式が成立している。iii) 溶鉄面から溶鉄内部へ O が拡散し速度は(3)式で与えられる。(1)式が(3)式より大きいと溶鉄面に O が蓄積されるから酸化膜ができる。

2) したがって溶鉄面に酸化膜が生成しない時にはガスから溶鉄面への H_2O の拡散が律速段階であり、酸素溶解速度は(4)式により与えられ、 P_{H_2O} に比例する一定値である。この場合の反応速度の温度変化はきわめて小さく、一定 P_{H_2O} での見掛けの活性化エネルギーは数 kcal/mole 以下である。これは気相拡散が律速段階であることを示していると考えられる。

送入ガスは溶鉄面に吹付けられるため溶鉄上のガスの状態は所により異なるからガス拡散層の厚さも一定しないと思われるが $\delta_G \cong 1.0 \text{ cm}$ を得た。

3) 溶鉄面に酸化膜が生成した時には溶鉄表面から内

Table 2. Diffusion coefficients of H_2O in argon at various temperatures (calculated).

Temp. °C	1500	1600	1700	1745
$D_G^{a)}$ cm ² /s	5.01	5.44	5.89	6.10
D_m mole/cm.atm.s	3.44×10^{-5}	3.54×10^{-5}	3.63×10^{-5}	3.68×10^{-5}

a) Calculated by means of Stefan-Maxwell Eq.

部への O の拡散が律速段階になり、溶解速度は(3)式により与えられるが、この時には $[O]_i$ は飽和溶解度であるから(3)式は FeO 溶滓から溶鉄への酸素の移動速度式(5)になる。 D_L/δ_L として約 10^{-2} cm/s が得られた。これは高周波溶解による諸種の溶滓・溶鉄間反応において得られている D/δ と比べて妥当な値と思われる。

終わりに当り実験に協力した鈴木清右、高橋正道の両君に感謝する。

文 献

- 1) 藤井: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 475
- 2) 丹羽, 他: 学振報告, 19 委 5866 (1960)
- 3) L. S. DARKEN & R. W. GURRY, J.A.C.S. 68 (1946), p. 798
- 4) 金属学会: 金属便覧, (1961), p. 27
- 5) 斎藤, 他: 学振報告, 19 委 6083 (1960)

取鍋内鋼浴の迅速浸漬测温法の検討*

(溶鋼温度の連続測定について—III)

小野寺真作**・荒木田 豊**・平岡 昇***

Application of the Quick Immersion Technique for Temperature Measurement of Steel Bath in Ladle.

(On the continuous immersion pyrometry of molten steel—III)

Shinsaku ONODERA, Yutaka ARAKIDA and Noboru HIRAOKA

Synopsis:

Much data of measurements by the continuous immersion pyrometry in the steel making process are treated by the statistical method. It is shown that a considerable scattering exists in the values of temperature drop from tapping to pouring. So it would be difficult to predict the bath temperature at certain time from the tapping temperature only. This scattering is produced mainly by the tapping operation. The quick immersion technique in ladle is developed as a supplementary method to the continuous immersion pyrometry. The results obtained by this technique support our previous conclusions. (Received 11 Apr. 1963)

* 昭和37年4月本会講演大会にて発表 昭和38年4月11日受付

** 株式会社日本製鋼所室蘭製作所, 工博 *** 株式会社日本製鋼所室蘭製作所