

ごく最近 SCHENCK²⁾ は transitional contacting method によつて溶鉄中の Cu を溶鉛中に移行させて除く実験を行ない、 α の平均の値として 0.68 を得ている。これを (21) 式に代入すれば $k/K_t = 0.47$ になり、 $k = 2 \cdot 2^2$ をとれば $K_t = 4.7$ が求められる。

Fig. 2 で明らかなように、理想的に反応が進行した場合は transitional contacting method, counterflow contacting method はきわめて効率のよいものであるが、反応が平衡から離れて行なわれる場合には、その接触状態にしたがつて反応の効率がおちることは、実際への応用にあつて十分な考慮を払う必要がある。

IV. 結 言

以上、本研究ではスラゲーメタル系、ガスメタル系のような二流体異相系において SCHENCK らの提案した transitional contacting method, reverse-transitional contacting method, counterflow contacting method の3種の異相接触方式をとる場合に、反応の進行度がどのように変わるかを物質収支式と速度式を結びつけて理論的表現することを試みた。その結果 (8), (14), (19) のような物理的意味の明確な式を導くことができた。なおこれらの式の K_t , K_r , K_c なる常数については、理論ならびに実験の両面からさらに詳細な検討をすすめてゆくつもりである。

文 献

- 1) H. SCHENCK, E. STEINMETZ and M. G. FROHBERG: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 659~672
- 2) H. SCHENCK: Stahl u. Eisen, 84 (1964), p. 311~326

669.15-154, 669.046, 564, 541, 124
546.293, 546.21

(111) A-O₂ 混合ガスによる高炭素溶融鉄合金の脱炭速度

(溶融鉄合金の酸化の動力学—I)

金属材料技術研究所

工博 郡司好喜・〇片瀬嘉郎・青木愿樹

Decarburizing Rate of the Molten High-Carbon Fe-C Alloys by A-O₂ Gas Mixtures.

(Kinetics of the oxidation of molten iron alloys—I)

Dr. Kōki GUNJI, Yoshirō KATASE, and Yoshiki AOKI.

I. 結 言

製鋼炉内における化学反応は酸化還元元の繰返しによつて進行するが、各成分の自由エネルギー変化を考えると酸化反応がその大部分である。酸化機構は製鋼炉によつて異なり、平炉、電気炉では鋼滓を媒体とした空気中の O₂、転炉などの酸素吹製炉では高圧の O₂ が直接溶鉄成分を酸化する。酸化反応の終点は溶鉄成分の平衡関係から決定できるが、酸化の反応過程は反応が起る諸条件によつて著しく異なつて来る。本研究は溶融鉄合金の酸化機構の中で特に基本的な C の O₂ ガスによる酸化について 2, 3 の実験を行なつたものである。

溶鉄の脱炭速度に関する研究は従来相当行なわれており、酸化機構についての見解も大体統一されつつあるが、これらの結果を要約すると次のようになる。

- (1) C + O = CO なる化学反応は極めて速く、脱炭反応の律速段階とはならない。
- (2) C と O₂ の反応界面は、C と O₂ の移動速度の差によつて、ガス-溶鉄、溶滓-溶鉄、溶鉄-気泡など多方面に移動する。
- (3) 反応界面の両側に2つの拡散層が存在する。
- (4) 脱炭速度を律するのは、C の反応界面への移動が十分速いときには O₂ の反応界面への移動速度であり、O または O₂ の反応界面への移動が速いときには C の移動速度である。

本研究は C の移動が十分大きい高炭素鉄合金の O₂ ガスによる脱炭速度を測定したものであり、上記の結論を検討するための測定は行なわれなかつた。

II. 実験装置および方法

本研究に使用した誘導溶解炉の概略は Fig. 1 に示すが、粉末マグネシヤでスタンプし十分高温で焼結した溶解炉本体(断面積 37.92cm²)およびガス吹付けノズルと测温および試料採取に用いるアルミナ管を取付けた上蓋からなつている。

あらかじめ電解鉄に黒鉛を添加して造つた鉄鉄 (C ≈ 4%) 3kg を溶解した後、上蓋をセットし希望組成の A-O₂ 混合ガスを送つて所定温度に1~3時間溶解する。测温は溶鉄へアルミナ管を約 20mm 挿入してその湯面を熱電対で補正した光高温計で測定して行なつた。溶解中 10~15 分間隔で、测温用のアルミナ管中から 5mm φ の石英管で試料を採取した。

実験は 5mm φ および 25mm φ の2種類のガスノズ

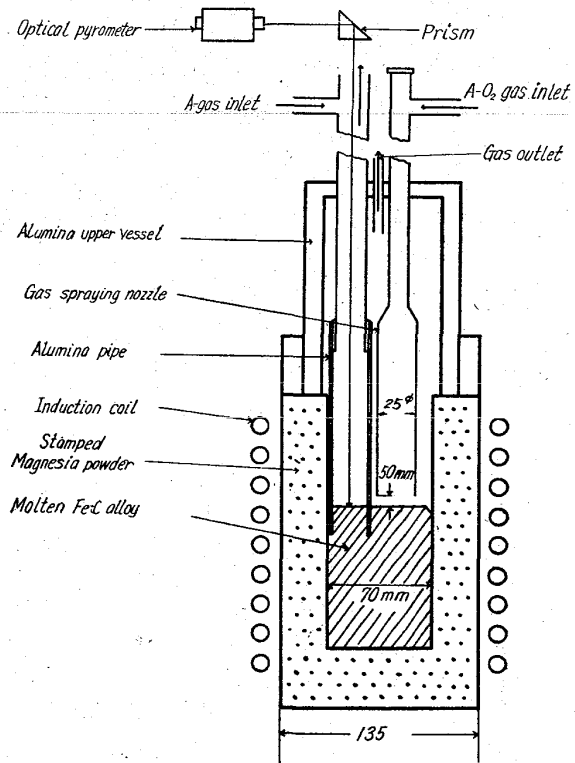
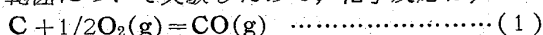


Fig. 1. Arrangement of melting furnace.

ルを用いて行なつたが、溶鉄面と先端との距離は 5mm φ の場合には約 20mm, 25mm φ の場合は 50mm とした。混合ガスの流速は 500~8400cc/min, 酸素分圧 0.05~0.8atm, 溶解温度は 1500°C, 1575°C および 1650°C で行なつた。

III. 実験結果および考察

A-O₂ 混合ガスによる溶鉄の脱炭反応を要約すると、溶鉄中の C が多い間は反応界面が溶鉄-ガス界面にあつて、脱炭速度を律するのは O₂ の界面への供給速度になる。C が 0.15~0.3%¹²⁾ 以下になると C の移動速度が減少して律速段階は C の移動速度となり、さらに C が減少すれば反応界面は溶鉄の内部に移つて気泡の生成によつて脱炭が起るようになる。この研究では C 量が大であり、脱炭速度を律するのは O₂ の反応界面への移動速度である範囲について実験したので、化学反応は、



で表わされる。溶鉄-ガス界面への O₂ の拡散速度式は、

$$\frac{dn}{dt} = \frac{D_G \cdot S \cdot (P_{O_2} - P_{O_2}^i)}{\delta_G} \dots\dots\dots(2)$$

と表わされる。ここで dn/dt は O₂ の界面への拡散速度 (mole/sec), D_G は O₂ の拡散係数 (mole/cm²·atm·sec), S は溶鉄の自由表面積 (cm²), P_{O₂} および P_{O₂}ⁱ はそれぞれガス中および溶鉄-ガス界面における O₂ 分圧 (atm), δ_G はガスの拡散層の厚さ (cm) である。(1) の反応が常に平衡に達しているとすれば P_{O₂}ⁱ は無視できる位に小さいので、

$$\frac{dn}{dt} = \frac{D_G \cdot S \cdot P_{O_2}}{\delta_G} \dots\dots\dots(3)$$

になる。溶鉄中の C の移動速度は非常に大きいので脱炭速度 -dc/dt (g/sec) は、

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{12D_G \cdot S \cdot P_{O_2}}{\delta_G} \dots\dots\dots(4)$$

と表わされる。すなわち脱炭速度は S が一定の場合に D_G/δ_G および P_{O₂} に比例することが分る。

測定上問題となるのは溶鉄と坩堝の反応であるが、この実験で用いたマグネシヤスタンプの場合の脱炭速度の 1 例は Fig. 2 に示すごとくである。予想としては温度によつて脱炭速度が変化するはずであつたが、この実験ではその傾向は認められなかつた。理由は明白でないが、MgO の本質的なものによるか、繰返し使用するために

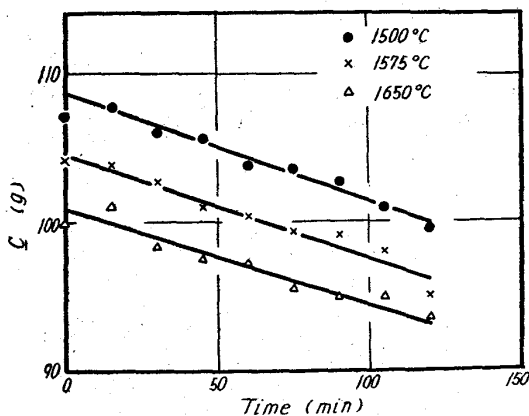


Fig. 2. Decarburization by the crucible at each temperatures.

表面の反応性が低下したかのいずれかによるものと推定される。なお坩堝による脱炭速度は繰返し使用することにより多少変化する危険があるので、坩堝による脱炭速度は適宜測定し、実験の速度から差引いて真の脱炭速度を求めた。

Fig. 3 は実際に測定した溶鉄中の C の減少と時間の関係の 1 例を示すものであるが、C は時間と直線関係で減少しており、前述の見解を裏書きしている。

(4) から脱炭速度 -dc/dt は若し D_G/δ_G を一定とすればガス中の酸素分圧 P_{O₂} に比例するはずである。Fig. 4 は径の異なる 2 本のノズルを用い、温度およびガス流速を一定にし D_G/δ_G を一定に保つた場合の脱炭速度と P_{O₂} の関係を示す。図から -dc/dt と P_{O₂} は直線関係にあり、(4) の正当性を立証している。

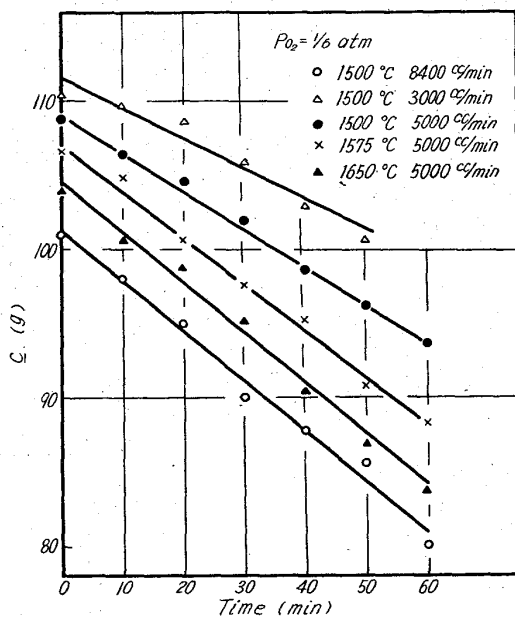


Fig. 3. Change of carbon weight in molten iron versus time of melt.

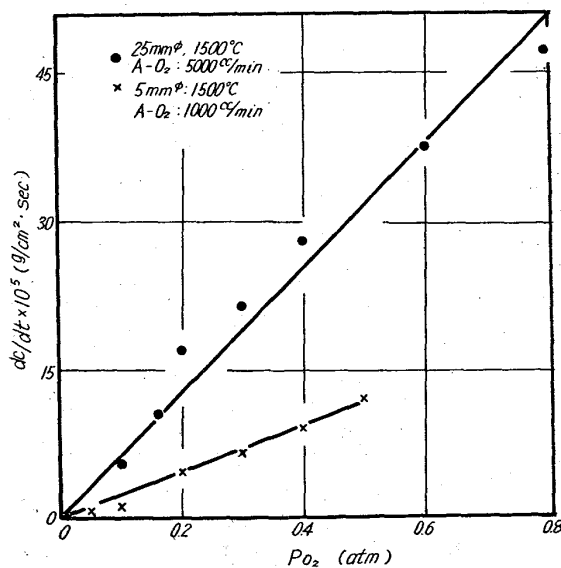


Fig. 4. Change of decarburization rate versus partial pressure of oxygen in gas.

Table 1. δ_G and the activation energy of decarburization.

	δ_G (cm)				Activation energy (kcal/mole)
	Gas velocity (cc/min)	1500°C	1575°C	1650°C	
25mm ϕ nozzle, $P_{O_2}=1/6$ atm	8,400	0.35	0.33	0.32	6.1
	5,000	0.47	0.41	0.36	10.1
	3,000	0.59	0.61	0.54	13.4
	1,500	1.94	1.13	1.16	25.2
5 mm ϕ nozzle, $P_{O_2}=1/10$	5,000	0.68			29.4
	3,000	1.47			
	1,000	4.26			

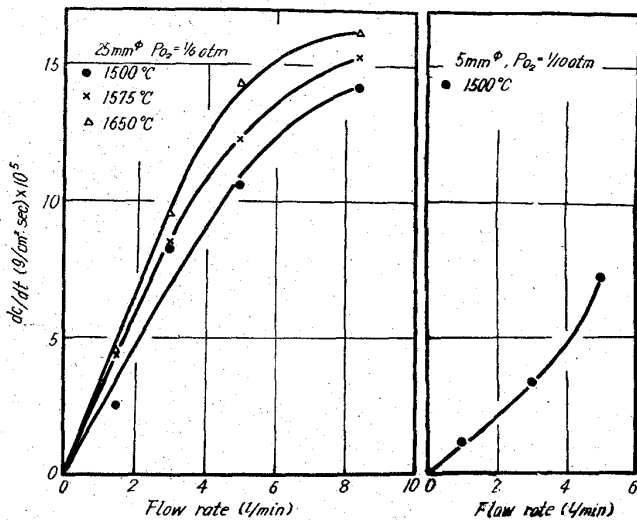


Fig. 5. Change of decarburization rate versus gas velocity.

次に P_{O_2} を一定にすれば $-dc/dt$ は D_G/δ_G に比例するはずであるが、ここで最も問題となるのは溶鉄-ガス界面におけるガス側の拡散層の厚さ δ_G である。これは運動する流体が接している壁際に生ずる一種のよどみであり、その厚さは流体のレイノルズ数 (R) の平方根に逆比例するものである。 R は流体の速度に比例するものであるから、拡散層の厚さは流体の速度 v での平方根に逆比例する値であるといえる。したがって脱炭速度は P_{O_2} , D_G を一定にすればガスの流速 v の平方根に比例して変化するはずである。 Fig. 5 は 2 本のノズルにより、 P_{O_2} を一定としてガスの流速を変化したときの脱炭速度の変化を示したのであるが、 25mm ϕ のノズルによる $-dc/dt$ と流量との関係と 5mm ϕ ノズルの場合の曲線の傾向が逆になつてゐる。 $-dc/dt$ が \sqrt{v} に比例するとすれば Fig. 5 (a) の方が正しい関係であり、 (b) の細いノズルの関係は正しくないことになる。これは自由表面に対してあまり小さい径のノズルを用いるとガスの運動が不規則となつて (4) の関係が満足されないことを示しているものだろう。

次に A- O_2 混合ガス中の O_2 の拡散係数 $D_G \times 10^5$ (mole/cm \cdot atm \cdot sec) を分子運動論から計算した結果 1500°C, 1575°C および 1650°C でそれぞれ 2.46, 2.51 および 2.56 と得られたので、この値から P_{O_2} 一定の場合

合の δ_G を計算すると Table 1 のようになる。

Table 1 から拡散層の厚さ δ_G はガスの流速の増加、温度上昇とともに減少して行くことが分る。層の厚さは 5000cc/min および 8400cc/min の流速で得られた値が佐野ら²⁾ の値に近く、藤井¹⁾ の 1.2cm よりは遙かに小さい。また Table 1 にはそれぞれの脱炭速度の見かけの活性化エネルギーを示してあるが、脱炭速度がガスの供給速度に律せられる場合にはその活性化エネルギーは D_G/δ_G の活性化エネルギーに等しいはずである。 D_G の活性化エネルギーを分子運動論から計算すると 1.81kcal であり、佐野ら²⁾ の推定では δ_G のそれは 1.8kcal であるから本研究のそれは約 3~4kcal と推定される。流量 8400cc/min で得た 6.1kcal/mole はほぼそれに近くこの条件の測定が正しいことを示している。脱炭速度の活性化エネルギーとして佐野ら²⁾ は 5.5 ± 3 kcal/mole、丹羽ら³⁾ は 8kcal/mole を提出しており、本研究の値はそれに近い。しかし藤井¹⁾ の 34.6kcal/mole は非常に高いが、これは本研究からも分るようにノズルの相対的直径、ノズルの位置および流速によつて δ_G が変化し、溶鉄界面との温度傾斜が大きく変わるために正しい測定ができなかつたものと推定される。

IV. 結 言

C 量 4% 以上の溶鉄 3kg を溶解し、A- O_2 混合ガスによる脱炭速度を測定した結果、25mm ϕ のノズルを用い、混合ガスの流量 8400cc/min の場合の脱炭反応の活性エネルギーとして 6.1kcal/mole を得た。また拡散層の厚さ δ_G は 1500°C, 1575°C および 1650°C においてそれぞれ 0.35, 0.33 および 0.32cm であつた。

文 献

- 1) 藤井毅彦: 鉄と鋼, 46 (1960) 477
- 2) 佐野幸吉, 伊藤公允: 学振 19 委 7399 (1963)
- 3) 丹羽貴知蔵, 他: 学振 19 委 4791 (1957)