

4) 回転をあたえた場合の脱炭速度は *paraboloid of revolution* の表面積に対して直線的に増加する。しかし回転の場合の脱炭速度は、静止の場合のその自由表面積に相当する脱炭速度より小さいが、これは回転により高周波による攪拌の様相が異なるためと考えられる。

なおこれら諸現象の総合的な考察は最後の報告にまとめて行なうことにする。

本論文は著者が昭和 23 年 4 月住友金属工業株式会社に奉職して以来現在に到るまで長きにわたり、賜った恩師京都大学理学部教授理学博士佐々木申二先生の絶えざる御指導と御鞭撻によつて成つたものであります。ここに謹んで満腔の謝意を表する次第であります。

本実験の遂行にあたりましては住友金属工業株式会社和歌山製造所小田助男所長、高椋正雄技術部長、工学博

士下川義雄研究試験課長の絶えざる御指導と御激励をいただきました。厚く御礼を申し上げる次第であります。

最後に熱心に実験に従事された研究試験課浦知、淡路浩司両君に感謝の意を表する次第であります。

(昭和 34 年 11 月寄稿)

文 献

- 1) P. Vallet: *Iron & Steel* (1955) 463
- 2) 丹羽, 渡辺, 伊藤, 前川, 中川: 学振19委, 4791
- 3) N. A. Parlee, S. R. Seagle & R. Schuhmann: *Transactions of the Metallurgical Society of A.I.M.E.* 212 (1958) 132
- 4) Fornander: *Discussion of the Faraday Society* No.4 (1948) 302

製鋼反応の速度論的研究*

(熔鋼中の CO 気泡の生成と成長について)

丹羽貴知蔵**・下地 光雄***

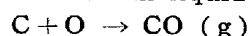
Kinetic Studies on the Steel-Making Reaction.

(On the nucleation and growth of CO bubbles in liquid steel)

Kichizo Niwa and Mitsuo Shimoji

Synopsis:

The reaction of carbon oxidation in liquid iron,



should be rapid in true terms of homogeneous chemical reaction. This can be confirmed by the theoretical reason of the absolute reaction rate theory. The most reasonable view for the rate determining step of the above reaction may be obtained from "diffusion film theory".

1) The thickness of the diffusion layer is briefly discussed in terms of Reynolds' number of liquid iron. The nucleation and growth of CO gaseous bubbles are explained from the point of view of the "theory of heterogeneous phase transformation" and the "theory of diffusion film."

2) If the rate of carbon-oxygen reaction in liquid iron were controlled by the process of "homogeneous one", the rate of this reaction energetically leads to too very large value compared to observed one.

3) The most reasonable process determining CO formation would be a transport of the dissolved carbon (C) and oxygen (O) to the existing surface of CO bubbles.

4) The favorable place of nucleation for CO bubble formation would be in the solid-metal interfaces such as the hearth-metal interfaes.

5) The rate of carbon oxidation in the open hearth has a weak tendency to diminish with decrease of carbon concentration.

* 昭和33年4月本会講演大会にて発表

** 北海道大学理学部教授, 理博

*** 北海道大学理学部助教授, 理博

I. 緒 言

ある化学反応において、反応物質と生成物質との量的な関係をたがいになんらの変化も生じなくなつた状態で研究するのが化学平衡論である、一方この何の変化もおきなくなる状態にどのような筋道をたどりどのような速さで変化していくのかを研究するのが反応速度論である。いろいろの反応をしらべた結果では、反応の速度は必ずしも化学平衡の方程式の量的な関係を示す式にしたがつて変化するとは限らないことがわかつてきた。これは反応の変化がいろいろ複雑な筋道を通ることを示す。

製鋼反応の速度論的研究でも根本的にはこのような考えで臨まなければならない。脱炭反応



では、この速度式を

$$-(d[\underline{C}]/dt) = \bar{K}[\underline{O}][\underline{C}] - \bar{K}P_{\text{CO}} \dots\dots (1.2)$$

のように書いても、実測値は必ずしも (1.2) 式にしたがつて変化しない。

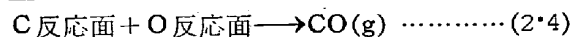
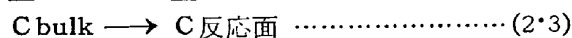
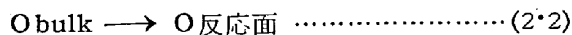
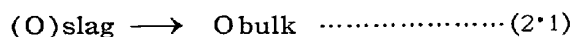
固体金属の酸化反応においては、生成した酸化物層を通つて酸素ガスの吸着表面に達する金属イオンの拡散速度が全反応を律する場合が非常に多い¹⁾²⁾。液体金属の場合の酸化反応も同様の機構にしたがつることが期待される。しかし液体と固体とでは、性質が異なり、固体の mass motion はあるにしても非常に小さいのに反し、液体の mass motion はきわめて大きい。したがつて物質の移動現象の model も少し変えなければならぬ。CO 気泡が液体鉄の中ではどのようにしてできるかについて以下考えて行こう。

II. 拡 散 膜 説

液体の特質はいうまでもなく、固体のようなきまつた形をもたないことにある。力学的にいうと剛性率をもっていないのである。それで液体中の分子あるいは原子は固体に比べて相互に自由な動きをしている。気体におけるほどの自由さはないが、液体は気体と同様流体としての性質をもっていることに変わりはない。もちろん X 線回折の結果からもわかるように、融点近傍の液体は固体に類似していることが知られているが、それはあくまで注目している原子のごく近くだけのことで、固体のような広い範囲の規則性はない。液体のなかでのいろいろの運動を考えるには、この流体としての性質を無視することができない。

ところで液体のなかでおきる化学反応を簡単に分解して考えてみよう。(1.1) のような脱炭反応では CO ガス

という気相表面で反応が進行するとして



のような process に一応わけられる。このうち (2.1) の process は平衡にないことが知られている。もちろんこれは酸素分析のやり方で $[\underline{O}]_{\text{bulk}}$ が違ってくるので多少問題はあるが一応 slag で酸化する場合は大体許される仮定である。ところが (2.4) の process は Darken³⁾が絶対反応速度論を使つて計算した結果では充分平衡に達している。したがつて反応速度には影響がない。均一反応の場合について筆者らが計算⁴⁾したが、結果は全く同じようなものであつた。残つた (2.2) と (2.3) は筆者らが (2.1) とともに定常的脱炭反応の速度をきめる因子としてとりあげたものである。Darken と Larsen は (2.1) と (2.2) の 2 つを採っている⁵⁾。

これらの process はいずれも化学反応の process ではなくて、 $\underline{C}$ や $\underline{O}$ が液体の中を移動する過程である。ここで前に述べた液体が流体としてもつている性質が非常に重要になつてくる。移動する driving force はこの際大ざつぱにいつて 2 つある。1 つは mass motion であり、1 つは厳密な意味での拡散である。このうち前者の mass motion は主として温度差による密度変動に基く対流効果、気泡その他による攪拌効果、高周波誘導炉のようなものを使つたときは電磁的な攪拌効果などによつて生ずる¹⁴⁾。これらの効果は拡散係数が何であろうとそれには無関係な機械的なものである。液体中の物質移動は大部分この mass motion で行なわれている。ところが後者の拡散効果は全くこれと性質を異にしたもので、mass motion がはげしくなつても液体界面の反応にこの効果は無視することはできないと考えられる。これが拡散膜説の根拠である。

流体の性質を規定する constant として Reynolds 数というものがある。R という Reynolds 数をもつた流体が、長さ r の程度の境界壁に沿つて移動するときは

$$\Delta l \approx r / \sqrt{R} \dots\dots\dots (2.5)$$

なる程度の長さだけ壁面から離れた所まで粘性の影響があり、それ以上は mass motion によつて粘性とは無関係に流体が移動する。(2.5) において、 $R \rightarrow \infty$ のときは $\Delta l \rightarrow 0$ となり粘性の影響は全くない。一方 $R \rightarrow 0$ のときは $\Delta l \rightarrow \infty$ となり粘性の影響がほとんど全てを決定し、mass motion の効果は全くない。この R は密度 ρ 粘性係数 η の流体が速度 V で移動するとき

$$R = \rho V r / \eta \quad \dots\dots\dots (2.6)$$

で定義されるから粘性の犬なるほどは R は小となり Δl は大となる。反対に粘性が小なるほど R は大となり Δl は小となる。例えば liquid slag では η が liquid metal より大だから Δl が大となるわけである。liquid iron では $\rho = 7$, $\eta = 10^{-2}$ c.g.s. だから, $V \approx 1$ cm/s, $r \approx 1$ cm の程度では, (2.6) より $R \approx 10^3$, したがって (2.5) より $\Delta l \approx 3 \times 10^{-2}$ cm となる。この粘性のきいてある範囲では mass motion によつて何のみだれも生じないわけであるから, 純粹な意味での拡散も, この範囲に限られてくる。そしてこの液体の異相界面に生ずるきわめて薄い境界層が液体中物質移動の律速段階となるのである⁶⁾。この薄い層を拡散膜と名づける。

ソ連の Samarin⁷⁾ らは熔鋼の脱炭反応速度の実験的研究から $\underline{C}$ が大気との接触面に到る拡散の過程を律速と考えて拡散膜の厚さを $\Delta l \approx 0.01$ cm 程度であると結論したが, これは今, 理論的に考察した Δl と大体一致している。

このような拡散膜が CO 気泡の表面にできていたとすると, 脱炭反応の場合はエネルギー的に高い状態の Bulk 鉄の中にとけている $\underline{C}$ や $\underline{O}$ がその膜を通つて気泡表面にむかつて流れることになる。この $\underline{C}$ や $\underline{O}$ の単位面積当りの原子の流れ J_c と J_o はそれぞれ

$$J_c = D_c N_0 \rho ([C] - [C]_a) / 1200 \cdot \Delta l \quad \dots\dots (2.7)$$

および

$$J_o = D_o N_0 \rho ([O] - [O]_a) / 1600 \cdot \Delta l \quad \dots\dots (2.7')$$

で与えられる。 D_c , D_o はそれぞれ $\underline{C}$ および $\underline{O}$ の拡散係数, N_0 はアボガドロ数, ρ は界面における量を示す添字で, 何もついていないのは bulk の量で, $[]$ は重量%を示している。(1.1) の反応が進行するためには当然 $J_c = J_o = J \quad \dots\dots\dots (2.8)$

が成りたつていなければならない。この関係は Parlee, Seagle および Schuhmann の研究⁸⁾でも用いられている。

III. CO 気泡の生成

熔鋼中で, CO 気泡ができることは液体→気体という一種の相転移と考えられるので, いわゆる Volmer-Becker-Döring⁹⁾理論を使つて論じてみる。

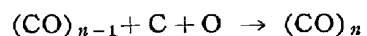
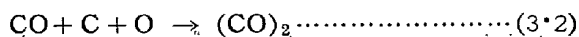
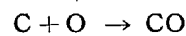
反応 (1.1) の CO 分子一個当りの自由エネルギー変化 ΔG_{co} は, その平衡恒数を K_{co} , CO 分圧を P_{co} , 気体恒数を R とすれば, 温度 T において

$$\Delta G_{co} = \frac{RT}{N_0} \ln \frac{P_{co} \cdot K_{co}}{[C][O]} \quad \dots\dots\dots (3.1)$$

となるが, 反応 (1.1) が右側に向つて進行する, つまり

脱炭反応が進行するためには ΔG_{co} が負の値を示さなければならない。もちろん平衡のときには零となる。化学平衡論的立場ではこれで充分であるが, 生成過程を論ずるには不充分である。それは (3.1) では CO の小さい気泡をつくることによる表面エネルギーの効果を考えていないからである。

この効果を CO 気泡がつぎのような段階のつみかさねで大きくなつて行くとして詳細してみる。



ここで n は気泡の中にある CO 分子の数である。(3.2) の最終段階における CO 気泡の生成に伴う自由エネルギー変化 ΔG_n は

$$\Delta G_n = n \Delta G_{co} + \sigma S_n \quad \dots\dots\dots (3.3)$$

のように書ける。ここで σ は液体の鉄の単位面積当りの表面エネルギー, S_n はこの気泡の表面積である。上にも述べたように (3.3) の第一項は負の値をもっているが, 反対に第二項は正の値をもっている。したがつて ΔG_n は n のある値に対して極大値をもっている。すなわち CO 気泡が安定に生長して行くためにはこの極大点を通過しなければならない。この極大点の気泡の分子数を n^* , 気泡の大きさを r^* で表わして気泡の臨界核と考える。

気泡の大きさ r および圧 P と, 気泡内の分子の数 n と

$$\text{は} \quad \left(P + \frac{2\sigma}{r} \right) \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{nRT}{N_0} \quad \dots\dots\dots (3.4)$$

で関係づけられるとしてよいであろう。すなわち気泡は球形で, しかも理想気体の法則が成立つと考える。圧力 P は大気圧 (外圧) と静鉄圧の和である。気泡表面積は球形であれば $S_n = 4\pi r^2$ だから, (3.3) および (3.4) さらに

$$(\partial \Delta G_n / \partial r)_{r=r^*} = 0 \quad \dots\dots\dots (3.5)$$

を使つて, 前に述べた臨界核の大きさを求めると

$$r^* = \left(-\frac{2RT}{N_0 \Delta G_{co}} - \frac{4}{3} \right) \frac{\sigma}{P} \quad \dots\dots\dots (3.6)$$

となる。ここで (3.1) の ΔG_{co} が零となつたとき, すなわち, 平衡状態で $[C]$ と平衡に存在する $[O]$ を $[O]_{ce}$ と書くと

$$[O]_{ce} = P_{co} \cdot K_{co} / [C] \quad \dots\dots\dots (3.7)$$

であるが, これと (3.1) を用いて (3.6) は

$$r^* = \left[\frac{2}{\ln([O]/[O]_{ce}) - \frac{4}{3}} \right] \frac{\sigma}{P} \quad \dots\dots\dots (3.8)$$

となる。 P_{co} が一気圧の場合の $[O]_{ce}$ と $[O]$ との差から定義される $\Delta[O]$, すなわち

$$\Delta[O] = [O] - [O]_{ce} \quad \dots\dots\dots (3.9)$$

は“過剰酸素量”(excess oxygen)と呼ばれ、非常に重要な量である³⁾。

一方 Vallet¹⁰⁾はこの $\Delta[\text{O}]$ と“平衡にあるべき気泡”の大きさとして

$$R=2K_{\text{co}}\sigma/[\text{C}]\Delta[\text{O}] \dots\dots\dots (3\cdot10)$$

を与えた。一見この式は(3・8)と異つてのようにみえるし、また導き方も全く違つているが、 $\Delta[\text{O}]\rightarrow 0$ では結論は全く同じとなる。 $\Delta[\text{O}]\ll[\text{O}]_{\text{ce}}$ とすると(3・8)の展開式は(3・10)と一致することがわかる。いずれの式を用いても $[\text{C}]$ および $\Delta[\text{O}]$ が大であれば、気泡の半径が小となる傾向をもっていることになる。

(3・6)あるいは(3・8)の r^* を用いて実際に(3・3)の自由エネルギー ΔG_{n^*} を評価することができるが、一般的な相転移理論同様、この ΔG_{n^*} は非常に大きな値となり、事実上熔鋼中では気泡の生成は困難である。それでもつとエネルギー的に容易な所で気泡ができてくると考えられる。小さい孔のあいている固体と液体の界面、すなわち炉床面、投入鉍石、スクラップなどの表面がこれら気泡発生の出発点となるものと推定される。

IV. 炉床界面での気泡の成長

前節で述べたように気泡が熔鋼内部で生成することはあまり可能性がなく、もつとエネルギー的に容易な場所(炉床部など)に存在する空隙で生ずる。この空隙には熔解前空気などが入っており、熔解後も熔鋼の有する表面張力のために、熔鋼が空隙内部に侵入することがない。もちろんこの空隙があまり大きすぎる場合は、この表面張力の効果は減少してしまい、気体は空隙部に存在しなくなる。

炉床部などにこのような空隙部が存在すれば、それはCO気泡成長の効果的な出発点となる。今この空隙を半径 d の円筒と考えると、前節で述べたように、 r^* なる半径を持つ気泡の生成の自由エネルギーはきわめて大となるゆえ、 $d < r^*$ なる空隙における気泡生成の可能性はきわめて小である。したがつて実際上は $d > r^*$ なる空隙部でCO気泡の生成が起ると考えてよい。そこで今この制限の下にある空隙部における気泡の生長と、それが充分大きくなつて空隙部を離脱するまでの過程を論じよう。

簡単のために半径 d なる断面をもつ空隙上の気泡は、はじめ d なる半径を有する球から出発して球形を保ちつつ成長して行くものと仮定すると、成長速度は

$$dn/dt=4\pi r^2 J \dots\dots\dots (4\cdot1)$$

となる。(3・4)を用いるとこれは

$$\frac{4\pi r}{3kT} (4\sigma+3Pr) \frac{dr}{dt} = 4\pi r^2 J \dots\dots\dots (4\cdot2)$$

のようになる。(4・2)は近似的表現であつて、正確には空隙部の体積および気泡の正しい表面積を考慮に入れなければならない。しかしながら、大体的変化の模様を知るための近似的な表現として(4・2)を用いてもよいであろう。(4・2)を積分して

$$4\sigma \ln(r/d) + 3P(r-d) = 3kTJt \dots\dots\dots (4\cdot3)$$

を得る。

つぎに気泡が空隙部より離脱する際の力を求めてみよう。これも毛細管から液滴が落下する際の関係式を用いて

$$4\pi r^3 \rho g/3 = 2\pi d \sigma f \dots\dots\dots (4\cdot4)$$

としてよいであろう¹¹⁾。 f は毛細管の大きさに依存する無次元量であつて、通常実験的にきめられ $0\cdot6\sim 2\cdot0$ 位の値である。簡単のために、 $f \approx 1$ としてみると、空隙部を離脱する気泡の大きさ r_0 は

$$r_0 = (3\sigma d/2g\rho)^{1/3} \dots\dots\dots (4\cdot5)$$

の程度となる。 $d \approx 10^{-3}\text{cm}$ としたときの r_0 の大きさは、大体 $4 \times 10^{-2}\text{cm}$ 位である。

ここで以上の条件下で1個の気泡が d なる半径から出発して r_0 なる半径に成長し浮上して行くまでの時間、すなわち空隙部における滞在期間を(4・3)により評価すると、 $t \approx 1\text{s}$ の程度となるから、少くとも1秒程度で気泡は離脱して行けることになり、その後空隙部に残存した気体をもとにして同様の過程を繰返すわけである。

V. 熔鋼内での気泡の運動

熔鋼中を気泡がどのように動くかという問題は Stokes-Navier の式によつて記述されるであろう。もし液体の鉄の粘性、 η 、が十分大で、かつ Reynolds 数、 R 、の小さいときには、Stokes-Navier 式の特別の場合として、Stokes の式

$$F_S = 6\pi\eta r v \dots\dots\dots (5\cdot1)$$

によつて、 r なる半径の気泡が速度 v で移動するときの摩擦力をあらわすことができる。ところが前にも述べたように液体鉄中での Reynolds 数は必ずしも小さくはない。このような場合は(5・1)式の代りに Newton の式

$$F_N = \pi r^2 \rho v^2 \dots\dots\dots (5\cdot2)$$

を用うべきである。拡散膜説の通用する状態では、Stokes の式(5・1)は不適当であることに注意しなければならぬ。気泡は流体の中で(5・2)のような力を受ける外に、比重差に基づく浮力を当然受ける。この浮力 F_B は

$$F_B = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho g \dots\dots\dots (5\cdot3)$$

で表わされる。ここで g は重力の加速度である。(5・2)と(5・3)は互いに釣合つてゐるはずであるから

$$v = \left(\frac{4}{3} r g \right)^{1/2} \dots\dots\dots (5.4)$$

を得る。これは気泡の半径 r と速度 v との関係を示す式であつて、 $r \approx 1\text{cm}$ 程度では $v \leq 40\text{cm/s}$ 位で妥当な数値である。一方 Darken が行つたように Stokes の式に基づいて評価すると、(5.1)と(5.3)を等値することにより

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{g}{\eta} \cdot \rho r^2 \dots\dots\dots (5.5)$$

となる。(5.5)は $r \approx 1\text{cm}$ に対して $v \approx 700\text{m/s}$ 位となり、あまりにも大きすぎる値である。これは Stokes-Navier の式を Reynolds 数の小なる場合の解で問題を扱つたために出てきた結論であつて、液体の鉄の中を macroscopic な大きさの気泡が移動するときは、(5.4)式の方が正しい結果を与えることになる。

前節で述べたように、炉床部等の空隙に発生した気泡は半径が大体 $1 \sim 0.1\text{mm}$ 位の大きさになれば、浮力が表面張力の効果に打勝つて離脱浮上できる。この浮上の途中にも漸次気泡の大きさは(4.1)式に示されるような速さで大きくなって行き、熔鋼中には大小さまざまな気泡が存在することになる。その平均の大きさは Darken および Larsen によつて注意されたように、平炉における観察から、沸騰しているときは、静かなときに比べ、金属浴の深さは約2倍、すなわち体積は2倍になっている。このことより気泡の半径として 1cm の大きさ程度の値が出てくる。気泡が r_0 から 1cm 位までに成長する時間は(4.3)と同じように評価でき、大体1分程度の値を得る。換言すると、実測の程度に気泡が成長するためには気泡は1分位熔鋼中に滞在しなければならないことになる。ところが(5.4)式の評価で、垂直に浮力だけで上昇するとすれば、たかだか2~3秒程度しか滞在できない。このことより垂直の運動以外に水平方向の運動をも考へて、対流などによる気泡の旋回運動のために、気泡の滞在期間が長くなると考えるべきである。相当はげしい不規則な流れが熔鋼中にあると考へなければならぬ。

VI. 平炉における反応速度

平炉における脱炭反応速度は Darken³⁾によつて詳しく研究されているが、ここでは少し異つた立場からものと一般的な考察を加えてみる。以下展開する議論は Darken の考察を特別の場合として包含する一般論である。(2.8)に示されるように、bulk の液体中から事実上化学平衡にある界面に達する炭素および酸素の流れはそれぞれ同数の原子でなければならない。したがつて脱

炭速度を重量%の減少する割合であらわすならば(2.7)および(2.7')より

$$-\frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{3}{4} D_0 \frac{[\text{O}] - [\text{O}]_{ae}}{l \cdot \Delta l} \frac{S_g}{S_m}, \dots\dots\dots (6.1)$$

および

$$-\frac{d[\text{C}]}{dt} = D_c \cdot \frac{[\text{C}] - [\text{C}]_{ae}}{l \cdot \Delta l} \frac{S_g}{S_m} \dots\dots\dots (6.2)$$

を得るであらう。ここで l は溶鋼の深さ、 S_g は気体と液体との界面積、 S_m は slag と metal の界面積を表わす。 $[\text{O}]_{ae}$ と $[\text{C}]_{ae}$ は化学平衡にあるから

$$[\text{C}]_{ae} \cdot [\text{O}]_{ae} = K_{\text{CoO}} \dots\dots\dots (6.3)$$

を満足する。この平衡定数は勿論気泡の圧に依存する。(6.1)、(6.2)および(6.3)を用いると、bulk の濃度 $[\text{C}]$ および $[\text{O}]$ が分れば、気泡表面における平衡濃度 $[\text{C}]_{ae}$ および $[\text{O}]_{ae}$ がそれぞれ独立に決定されることになる。(6.1)と(6.2)から得られる

$$\frac{[\text{C}] - [\text{C}]_{ae}}{[\text{O}] - [\text{O}]_{ae}} = \frac{3}{4} \cdot \frac{D_0}{D_c} \equiv \frac{1}{A} \dots\dots\dots (6.4)$$

を(6.3)に代入し、 $[\text{O}]_{ae}$ に関する二次方程式を解けば

$$[\text{O}]_{ae} = \frac{1}{2} ([\text{O}] - A[\text{C}]) \times \left[1 \pm \left(1 + \frac{4 K_{\text{CoO}} A}{([\text{O}] - A[\text{C}])^2} \right)^{1/2} \right] \dots\dots\dots (6.5)$$

となる。これをもつと分り易くするために $[\text{O}] \ll [\text{C}]$ の条件で(6.5)の展開式を求めると

$$[\text{O}]_{ae} = K_{\text{CoO}} / ([\text{C}] - [\text{O}]/A) \dots\dots\dots (6.6)$$

となる。これをもつと特殊化して $[\text{O}] \rightarrow 0$ かつ $K_{\text{CoO}} \approx K_{\text{Co}}$ の場合は

$$\lim_{[\text{O}] \rightarrow 0} [\text{O}]_{ae} = \frac{K_{\text{CoO}}}{[\text{C}]} \approx \frac{K_{\text{Co}}}{[\text{C}]} = [\text{O}]_c \dots\dots\dots (6.7)$$

となる。 $[\text{O}]_c$ は一気圧の CO 圧力下で bulk の炭素濃度 $[\text{C}]$ と平衡している酸素濃度を示す。この $[\text{O}]_c$ を(6.1)に用いると Darken の得た脱炭速度式

$$-\frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{4}{3} D_0 \frac{[\text{O}] - [\text{O}]_c}{l \cdot \Delta l} \frac{S_g}{S_m} \dots\dots\dots (6.8)$$

を得る³⁾。ここで(6.8)はその導きからわかるように $[\text{C}] \gg [\text{O}]$ の場合、すなわち炭素濃度が酸素濃度にくらべて十分大であるときにのみ成立つ式である。一方(6.1)にはかかる制限は何もなく、(6.8)を特別の場合として包含する一般式であることがわかる。(6.6)を用いてこのことをもう少し明瞭に記してみると、(6.1)は

$$-\frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{4 D_0}{3 l \cdot \Delta l} \left\{ ([\text{O}] - [\text{O}]_c) - \frac{K_{\text{CoO}} [\text{O}]}{[\text{C}]^2 A} \right\} \frac{S_g}{S_m} \dots\dots\dots (6.9)$$

のようになる。左辺の $\{ \}$ の中の第一項は Darken の式の濃度に一致するが、第二項は新しい補正項である。分母に $[C]^2$ があるので、 $[C]$ が十分大であれば第二項は無視できるが、 $[C]$ が小さくなれば、第二項がきいてくる。換言すれば脱炭反応の初期には $[C]$ が大であるからほとんど第一項のみで速度がきまり、後期になつて $[C]$ が小になれば、漸次第二項の影響があらわれ、その効果は (6・9) の符号からわかるように、脱炭速度を減少させる働きをもつ。

この理論的予言は藤井氏¹²⁾により観測された事実“高酸素濃度領域における脱炭速度の減少”とよく一致する。また (6・1) あるいは (6・9) の数値が、実際の操業 data と定性的に一致することは、Darken が (6・8) 式に対して行つたこととほとんど同じであるから、ここでは省略する。われわれの式 (6・1) は $[C]$ のいかなる濃度に対しても成立するが、Darken の式 (6・8) は $[C]$ が大である場合にしか成立しない。

気泡表面に到達しようとする酸素（または炭素）の流れの外に、slag と metal 間に存在する拡散膜を通じて移動する酸素の流れもまた、bulk の $[O]$ に影響を与える点において、脱炭速度の議論には重要である。これはすでに Darken³⁾ および Ward-Birks¹³⁾ などによつて強調されていることなので、ここでは省略するが、平炉における脱炭反応が定常的に進行することは slag より熔鋼中へ、酸素が一定の割合で供給されていることを示すものであることを注意しておこう。

なお Ward および Birks¹³⁾ は平炉の鋼浴中の酸素と炭素が約 2 気圧位の圧力をもつた CO 気泡と平衡していることを主張しているが、これはすでに述べたように、平炉中の CO 気泡の大きさは推定 1cm 位の程度であるから、彼等の主張は正しくない。2 気圧程度の圧力は 0.1~0.01 mm 程度の小気泡に相当するに過ぎない。（これは気泡核生成の臨界核の大きさの程度である）。

VII. 結 言

熔鋼中での脱炭反応、特に CO 気泡の生成と成長の間

題を中心に、拡散膜説を基として説明を行つた。(1) 脱炭反応速度の律速段階は反応物質の移動にある。(2) 物質の移動が熔鋼中で遅いことは、液体鉄の Reynolds 数がかかなり大きい状態を示し、拡散膜が存在する。(3) 気泡核の生成は、エネルギー的に考えて、均一液相中にはきわめて起りにくい。(4) 炉床面などの空隙で気泡の生成、成長が起り易い。(5) 平炉脱炭反応速度の一般的議論を展開し、炭素濃度の減少とともにその速度の減少する傾向を明らかにした。(昭和 34 年 8 月寄稿)

文 献

- 1) N. F. Mott and R. W. Gurney: "Electronic Processes in Ionic Crystals" (1940)
- 2) W. E. Garner: "Chemistry of Solid States" (1955)
- 3) L. S. Darken: "Basic Open Hearth Steel Making" (1951)
- 4) 丹羽, 下地, 伊藤: 学振報告, 19委 No.4668 (1957)
- 5) B. M. Larsen: "A New Look at the Nature of the Open Hearth Process" (1956)
- 6) 丹羽, 下地: 学振報告, 19委 No.4897 (1958)
- 7) A. M. Samarin and L. A. Schwartzmann: J. Phys. Chem. U.S.S.R. 22 565 (1948)
- 8) N. A. Parlee, S. R. Seagle and R. Schumann Jr.: J. Metals, February (1958) 132
- 9) R. Becker and W. Döring: Ann. Phys. 24 (1953) 732
- 10) P. Vallet: Iron and Steel (1955) 463
- 11) J. J. Bikermann: Surface Chemistry, Academic Press. (1958)
- 12) 藤井: 学振報告, 19委 No.4682 (1957)
- 13) R. G. Ward and N. Birks: A Paper in the International Symposium on Physical Chemistry of Metallic Solutions and Inter-metallic Compounds. N.P.L. England (1958)
- 14) 丹羽, 下地: 学振報告, 19委 No.5163 (1958)