

CaO-SiO₂系を基本とした場合に第3成分としての両性酸化物を加えても塩基度が変化しないところを等電点(B_i)と定義した。これによつて両性酸化物の挙動を定量的に取り扱うことができた。このB_iは陽イオン-酸素イオン間の引力が増大するほど低くなることが示された。

終りに本研究は当時学生だつた茂木邦男君、久野繁二郎君および三浦陽君の熱心な助力に負うところが大きく同君らに感謝する。また結果について大変有益な御討議をいただいた東京大学松下幸雄先生に厚くお礼を申し上げる。なお本研究の一部は文部省科学研究費交付金によつてなされたことを付記して感謝の意を表する。

(昭和34年11月寄稿)

文 献

- 1) 一戸: 鉄と鋼, 34 (1948) 4~6, 4.
- 2) W. L. Kerlie: J. Iron Steel Inst., 167 (1951) 9
- 3) N. J. Grant, J. Chipman: Trans. AIME, 167 (1943) 134
- 4) P. Herasymenko, G. E. Speight: J. Iron Steel Inst., 166 (1950) 289

- 5) 早川, 牧島: 酸塩基と酸化還元 (岩波講座, 現代化学, 3-2)
- 6) Kuan-Han Sun, A. Silverman: J. Amer. Ceram. Soc., 28 (1945) 8
- 7) Kuan-Han Sun: Glass Ind., 29 (1948) 73
- 8) J. Chipman, Lo-Ching Chang: Trans. AIME, 185 (1949) 191
- 9) Kuan-Han Sun: J. Amer. Ceram. Soc., 30 (1947) 277
- 10) 広瀬: 東芝研究時報, 18 (1943) 497
- 11) R. Ditschenko, E. G. Rochow: J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 3291
- 12) 松下: 鉄と鋼, 37 (1951) 561
- 13) H. Lux: Z. Elektrochem., 45 (1939) 303
- 14) J. White: J. Iron Steel Inst., Carnegie Scholarship Memoirs, 27 (1938) 1
- 15) K. L. Feters, J. Chipman: Trans. AIME, 145 (1941) 95
- 16) H. Larson, J. Chipman: J. Metals, 5 (1953) 1089
- 17) E. T. Turkdogan: J. Iron Steel Inst., 179 (1955) 147
- 18) 石川: 酸塩基の理論, (1950) 38~44

脱炭反応の総合的考察*

(脱炭反応の速度論的研究—V)

藤 井 毅 彦**

The Mechanism of Decarbonization.

(Kinetics of decarbonization in molten steel—V)

Takehiko Fujii

Synopsis:

From the many results of reports, (I)~(IV), the mechanism of decarbonization was considered, firstly in a high-frequency induction furnace in which slag did not exist and secondly in an open hearth furnace in which slag existed. The following results were obtained:

(1) In a high-frequency induction furnace in which slag did not exist, the inclination of moving velocity of molten steel by stir under free surface was small, and the boundary layer could be neglected. But there existed thin layer in which $\bar{C}$ was gradually decreased by reaction of oxygen during a flow along a free surface.

(2) Above the free surface, there existed Fe-O reaction phase. This phase was a thin layer in which existed (a) vapour of iron (this vapour pressure (1 mmHg, 1600°C) decreased gradually as becoming more distant from the free surface.), (b) FeO molecules and FeO drops formed by

* 昭和34年11月本会講演大会にて発表 ** 住友金属工業株式会社和歌山製造所・技術部研究試験課・理博

association of FeO molecules, (c) oxygen molecules, partial pressure of which was lower than above, and (d) CO and CO₂ molecules which were reaction products of $\underline{C}$ and gaseous oxygen; and this phase showed resistance to encroachment of oxygen to molten steel.

(3) In a high-frequency induction furnace in which slag did not exist, the decarbonization occurred mainly at the above-stated free surface, through which oxygen from gas phase and $\underline{C}$ in molten steel reacted, and reaction product, CO escaped immediately to gas phase. And so, the rate of decarbonization was controlled by arriving velocity of gaseous oxygen when arriving velocity of $\underline{C}$ was higher and by arriving velocity of $\underline{C}$ when arriving velocity of $\underline{C}$ was lower.

(4) The concentration of gaseous oxygen being more than 10%, the rate of decarbonization became approximately constant, the velocity of oxygen supplied through oxide film at the free surface to molten steel was constant.

(5) In an open hearth furnace, oxygen was supplied through slag, and decarbonization proceeded only by formation and escape of CO bubbles. Accordingly, in a high-frequency induction furnace, $\underline{C}$ - $\underline{O}$ relation was along Vacher & Hamilton's curve, but on the contrary, $\underline{C}$ - $\underline{O}$ relation was upper than Vacher & Hamilton's curve in the open hearth furnace.

(6) In the open hearth furnace, the rate determined steps were (a) movement of oxygen through the boundary layer between slag and molten steel, and (b) diffusion and escape of CO through the boundary layer between molten steel and gas phase of CO bubbles or crevices in the hearth.

I. 緒 言

われわれは第1報¹⁾において、まず平炉の測定値を解析するにあたり、従来熔鉄中の過剰酸素のみを考慮したのに対し、さらに鋼滓から熔鉄への酸素の移動速度を考えに入れ、脱炭反応に対する鋼滓の役割を指摘した。そして第2報²⁾においては塩基性平炉の脱炭速度を測定し、脱炭速度は従来考えられていたように簡単に $\underline{C} \times 4\underline{O}$ により決定されないことを指摘した。

つぎにわれわれは実際の平炉では脱炭反応の機構を明らかに解析することができないので、種々の条件を一定にして脱炭反応の実験を行なうために、第3報³⁾において実験用高周波炉を組み立て、この高周波炉を用いて鋼滓が存在しない条件の下に脱炭速度におよぼす熔鋼炭素濃度、気相酸素濃度の影響を測定し、 $\underline{C} > 0.15\%$ の範囲では脱炭速度は気相の酸素濃度が一定ならば熔鋼炭素濃度が減つても一定であるが、 $\underline{C} < 0.15\%$ の範囲になると急速に0に近づき、一方熔鋼酸素は $\underline{C} > 0.15\%$ の範囲では一定であるが、 $\underline{C} < 0.15\%$ の範囲になると増加すること、およびこの一定脱炭速度の値は、気相酸素濃度が大きくなると増大することを述べた。さらに第4報⁴⁾においてはまず脱炭速度におよぼす温度の影響を測定して活性化エネルギーを計算し、その値が 34.6 kcal/mol であること、および脱炭速度におよぼす坩堝壁との接触面積、自由表面積、回転の影響を測定し、本実験においては気相酸素との反応による脱炭反応は主として自由表面で進行していることを明らかにした。本報は以上の測

定結果よりまず実験用高周波炉の鋼滓が存在しない条件の下における脱炭反応の機構を明らかにし、それを基にして塩基性平炉の脱炭反応を解析して、総合的考察を加え、脱炭反応の律速段階を明らかにすることを目的とする。

II. 脱炭反応の機構

1. 鋼滓が存在しない高周波炉の脱炭反応の進行する場所。

アルゴン+酸素の混合ガスを流しつつ、純マグネシア坩堝中で 1.4 kg の熔鋼を一定温度 1600°C に保ちながら行なう高周波炉の実験においては、第4報にも述べたように、脱炭反応をその起る場所によつて区別するとつぎの4種類が考えられる。

(a) 自由表面における脱炭反応

熔鋼の広い自由表面と気相との界面を通して、反応物質および生成物が拡散移動して起る脱炭反応である。

(b) 熔鋼相内の脱炭反応。

熔鋼相内は常に1気圧+静圧の圧力を受けており、しかも鋼滓が存在しない高周波炉の実験においては $\underline{C}$ - $\underline{O}$ の関係は、 P_{CO} 1気圧の Vacher-Hamilton の平衡曲線よりも常に下方にずれている (第3報, Fig. 10)。したがつて熔鋼相内においてはCO気泡は発生せず、脱炭反応は進行しないものと考えられる。ただ熔鋼の攪拌による渦流の中心などがCO気泡核の発生源にはならないものとした。

(c) 坩堝壁 MgO と熔鋼炭素との反応による脱炭

反応

アルゴン 100% の気相の下においても平均 0.0274 g/mn の脱炭速度が認められ、また熔鋼炭素濃度はこの間減少しない (第3報, Fig. 3, Table 2) ことにより, $\text{MgO} + \text{C}$ の反応により生成する CO の分圧は小さいにもかかわらずこの脱炭反応が絶えず進行していることがわかる。これは気相が純アルゴンで、しかも実験中絶えず流れているために気相中の CO の分圧 P_{CO} が減少するためである。(第3報 IV, 2) この反応速度は熔鋼内の他の元素の存在により一応異なるはずである。本実験においては Fe と O が共存する。しかし Fe は一定濃度と見做してもよく、また O は実測によれば $\text{C} > 0.15\%$ の場合は気相酸素濃度にかかわらずほぼ一定である。(第3報, Fig. 10) したがって本実験ではこの脱炭反応は気相酸素濃度にかかわらず一定であると考えることができる。しかし坩堝壁の場所により、それに触れて流れる熔鋼の速さと圧力は異なるから、この反応の速度も異なるはずであるが、 1600°C の一定温度で、高周波電力も一定の本実験においては、坩堝の形による攪拌状況の差異や坩堝壁の場所による速度の差は無視することにした。

(d) 坩堝壁空孔の気相と熔鋼の界面における脱炭反応。

熔鋼は表面張力を持つているから、坩堝と接する場合にはその粗面との間に空孔が生ずる。この空孔内の気相と熔鋼の界面を通して C と O が拡散して、 CO を生成し、脱炭反応が進行する。逆にまた酸素が気相中から熔鋼中へ入ることもある。

すなわち4種類の脱炭反応のうち (b) の反応は0と考えてもよく、また (c) の反応速度は気相酸素濃度にかかわらず一定値を示す。したがって自由表面の単位面積あたりの脱炭量を $x \text{ g/cm}^2 \cdot \text{mn}$ とし、坩堝壁の単位面積あたりの空孔における脱炭量を $y \text{ g/cm}^2 \cdot \text{mn}$ とし、自由表面積を一定にし、坩堝壁との接触面積を変えて行なつた実験の測定値 (第4報, Fig. 4, 5, Table 2, 3) から聯立方程式をたて計算した結果 (第4報, II, 1) 鋼滓が存在しない高周波炉の実験においては坩堝壁空孔における脱炭反応はあるとしてもごく僅かであり、自由表面における脱炭反応が大部分であることがわかった。

また脱炭速度が自由表面積に対して直線的に増加する現象 (第4報, Fig. 8) も脱炭反応の大部分が自由表面で進行することの一証拠となり得る。

2. 自由表面における脱炭反応の機構。

自由表面における脱炭反応の段階はつぎのようにわけて考えられる。

- (a) 気相内における酸素の自由表面近くへの拡散。
- (b) 自由表面を通して熔鋼内への酸素の拡散。
- (c) 熔鋼相内における炭素の自由表面への移動。
- (d) 化学反応 $\text{C} + \text{O} \rightarrow \text{CO} \uparrow$
- (e) 生成した CO の脱出。

このうち (a) 気相内における酸素の拡散は、この実験においてはアルゴン中を酸素が拡散する。しかし例えば窒素中を酸素が拡散するときの拡散定数は $0.203 \text{ cm}^2/\text{s}^{50}$ ($756 \text{ mmHg } 12.5^\circ\text{C}$) であり、熔鉄中の炭素の拡散定数は $7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}^{51}$ (1550°C) であるので、気相内の酸素の拡散は脱炭速度を決定する因子になりえない。

つぎに (c) 熔鋼相内における炭素の移動は、この炉は高周波炉であり、熔鋼は充分電磁的に攪拌されているから、拡散よりも mass motion によるものであり、炭素の反応面への移動はきわめて速く、熔鋼炭素濃度が極小でない限り脱炭反応を決定するとは考えられない。また熔鋼内の移動拡散が速度を決定するとすると、 $\text{C} > 0.15\%$ の場合脱炭速度が炭素濃度に無関係に一定である実験事実 (第3報, Fig. 7, 9) を説明することができない。さらに (d) $\text{C} + \text{O} \rightarrow \text{CO} \uparrow$ なる化学反応の速度は実測値はないが、Darken⁶⁾ が絶対反応速度論から計算した平炉の脱炭反応は $10\%/h$ となり、実測値 $1\%/h$ よりきわめて大きい。したがって脱炭速度は、この化学反応そのものの速度によつては決定されないと考えられる。

さてこの高周波炉の実験における自由表面はつぎのように考えられる。

まず自由表面の直下においては

(b)①熔鋼は高周波により電磁的に攪拌されており、自由表面近くでも速度勾配 (面に直角な方向の) は小さく、境界層の厚さは無視できると考えられる。

(b)②しかし熔鋼内部から自由表面に現われる熔鋼は、表面に沿つて流れているうちに、その C は酸素と結合して気相中へ CO となつて脱出するから、炭素濃度は次第に減少する。

つぎに自由表面直上の気相を考える。

(b)③純鉄の 1600°C における蒸気圧は約 1 mmHg であるから、その中へ拡散して入ってくる酸素分子の平均自由行程 (mean free pass) を計算すると、約 $1 \times 10^{-2} \text{ mm}$ 程度である。したがってアルゴン約1気圧の条件の下においても、酸素分子が鉄の自由表面へ到達するまでには数多く鉄の分子と衝突しなければならず、そ

の結果酸素分子のほとんど大部分は結合して FeO になると考えられる。そして自由表面直上の遊離酸素分子の分圧は、さらにその上の mass motion を行なっている気相中のそれよりもいじりく減少するであろう。

(b)④ FeO の m.P は 1420°C であるから、生成した FeO はお互に衝突して FeO の滴をつくり、ために鉄の分子の運動は非常におそくなる。この状態では、分圧の非常に下つた酸素分子が、またはブラウン運動により非常に速度の落ちた FeO 滴が、鉄の自由表面へ到達することになり、自由表面上に鉄の蒸気を考えないときに比較して、到達する酸素の量はいじりく減少する。

(b)⑤ 気相の酸素と熔鋼炭素とが反応して生成した CO は直ちに気相中に脱出するが、自由表面直上では CO 分子が濃化して存在し、その一部は上述の遊離酸素分子、生成した FeO と反応して CO_2 を生成するであろう。

今かりに自由表面上に、一定の蒸気圧を持つた鉄の分子、液滴になつた FeO 、分圧の下つた酸素分子、生成した CO ならびに CO_2 分子、の共存する薄い層を考慮することができ、この層は熔鋼への酸素の侵入に対して一つの障壁となるから、気相の Fe-O 反応相と称することができる。

したがつてこのような気相の Fe-O 反応相を通して自由表面に到達した酸素分子が、反射されずに自由表面に侵入(熔解)する確率も、 FeO の液滴が自由表面に熔け込む確率もともに 1 よりも小さいと考えられる。かくして (e) 熔鋼中より自由表面に近づいた $\underline{C}$ と気相より到達した酸素は、速やかに結合してほとんど大部分が、揮発性の CO になり、自由表面より脱出して、熔鋼中へ mass motion により運び込まれるものはほとんどないとする。また熔鋼中で $\underline{C} + \text{O} \rightarrow \text{CO} \uparrow$ なる反応により存在する CO (これはきわめて小さいものかもしれない) が液面から脱出することも考えてよからう。そして自由表面に到達した酸素のうち直ちに $\underline{C}$ と反応して CO を生成し、気相中に脱出しなかつたものは熔鋼中に熔解して運び込まれるものとする。

さて第 3 報において脱炭速度におよぼす炭素濃度、酸素濃度の影響を測定して、つぎのことが判明した。(第 3 報, Fig. 7, 8, 9)

(1) 気相酸素濃度 20% のときでは、脱炭速度は $\underline{C}$ が大なる間は炭素濃度にかかわらず一定であるが、 $\underline{C} = 0.14\%$ にまで下ると、脱炭速度は下りかけ、その後急速に落ちて 0 に近づく。

(2) 気相の酸素濃度が 0% から 10% に増加すると、 $\underline{C} > 0.15\%$ の領域では脱炭速度は大きくなる。しかし 10% 以上になるとほぼ一定になる。そして酸素濃度が 10% 以上の場合炭素濃度が約 0.15% 以下に減少すると、熔鋼表面に酸化膜と思われるものが浮動しているのが認められる。

以上の実験的事実を上記の (a)~(e) の機構で説明してみる。

まず (1) なる現象はつぎのように考えられる: (b) ③④ により酸素が気相の Fe-O 反応相を通して自由表面へ到達する速度は比較のおそいと考えられ、それに対して炭素は熔鋼中に存在し、mass motion による移動により供給されるので、自由表面へ到達する速度はいじりく速い。したがつても (e) により、このようにして相近づいた炭素と酸素が CO として大部分自由表面から気相へ脱出するものとすれば、脱炭速度は酸素の熔鋼中への到達速度により決まる。そして $\underline{C} > 0.15\%$ になると炭素の自由表面へ達する速度はおそくなり、そのために脱炭速度は小さくなり、 $\underline{C} < 0.15\%$ の領域では、相対的な自由表面への到達量は酸素の方が大きく、脱炭速度は $\underline{C}$ によつて決まるようになり、0 に近づく。そしてこれにともなう熔鋼酸素の増減、すなわち $\underline{C} > 0.15\%$ の領域では熔鋼酸素濃度がほぼ一定であるという実験的事実(第 3 報, Fig. 10, 第 5 報, Fig. 1) は、自由表面への到達速度が気相よりの酸素の方が $\underline{C}$ にくらべておそいために、酸素は全部 $\underline{C}$ と反応して CO になり、気相中に脱出して熔鋼中に運び込まれないと考えることにより説明され、また $\underline{C} < 0.15\%$ の領域で熔鋼酸素濃度が増加する(第 3 報, Fig. 10, 第 5 報, Fig. 1) 事実は、自由表面への到達速度が気相よりの酸素の方が $\underline{C}$ にくらべて速く、 $\underline{C}$ と反応しなかつた残りの酸素が熔鋼中へ運び込まれるために起るものである。

つぎに (2) なる現象はつぎのように考えられる。 $\underline{C} > 0.15\%$ の領域では反応にあずかる酸素量が不足しているから、気相酸素濃度が増加すると脱炭速度が増加するのは当然である。しかし 10% 以上になるとほぼ一定になるのは、自由表面に FeO で飽和した膜ができ、熔鋼への酸素の供給速度が一定になるからと考えられる。このことは $\underline{C} < 0.15\%$ で、自由表面に酸化膜と思われるものが認められることによつても領かれる。

以上高周波炉の鋼滓が存在しない条件の下における実験結果を解析した結果、脱炭反応は主として熔鋼の自由表面において、気相から侵入してきた酸素が熔鋼中の炭素と反応して、直ちに CO としてふたたび気相に帰るこ

とにある。そして熔鋼炭素の到達速度が大なるときは、脱炭速度は気相酸素の到達速度で決まり、熔鋼炭素の到達速度が小なるときは、脱炭速度は熔鋼炭素の到達速度によりきまる。

3. 鋼滓が存在しない高周波炉と平炉の脱炭反応機構の相違点。

鋼滓が存在しない高周波炉の実験と、鋼滓の存在する平炉の脱炭反応機構の本質的な相違点は、前者は自由表面において脱炭反応として熔鋼炭素と気相から到達した酸素が反応して直ちに CO を生成し、気相中に脱出するという反応が起りうるが、後者では熔鋼は鋼滓におおわれているから、この反応は起り得ないことである。その結果として高周波炉においては気相を洗い流すことによつて P_{CO} を下げると、 $C-O$ 関係は静圧を加えて補正した Vacher-Hamilton の曲線以下にも下り得る。それに対して平炉においては、CO 気泡の生成脱出によつてのみ脱炭反応が進行するから、 $C-O$ 関係は 1 気圧 + 静圧の Vacher-Hamilton の曲線を下限としてその上に留まらざるを得ない。その状態は Fig. 1 の通りである。

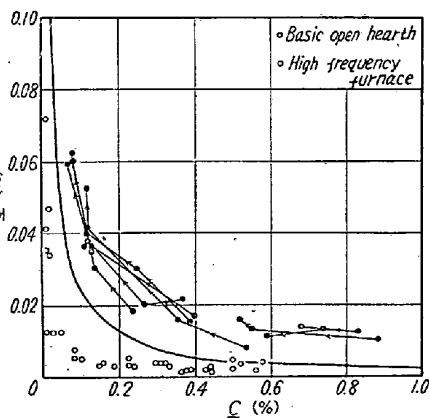


Fig. 1. $C-O$ relation of basic open hearth and high-frequency furnaces.

炭反応が進行するから、 $C-O$ 関係は 1 気圧 + 静圧の Vacher-Hamilton の曲線を下限としてその上に留まらざるを得ない。その状態は Fig. 1 の通りである。

つぎに 100 t 塩基性平炉の実測脱炭量と鋼滓が存在しない高周波炉の実測脱炭量を比較した。Table 1 のようにまず高周波炉の坩堝壁 MgO の単位面積よりの脱炭量に平炉の炉床面積を掛けて、平炉の炉床と熔鋼炭素との反応による脱炭量 (B) を計算し、それを全脱炭量 (A) から差し引いて、鋼滓との反応による平炉の脱炭量 (C_1) を計算した。つぎに高周波炉の気相酸素濃度 20% の場合の自由表面よりの脱炭量に平炉の鋼滓と熔鋼の接触面積と高周波炉の自由表面積との比を掛けて、平炉において鋼滓がなく、熔鋼が酸素 20% の気相と直接接していると仮定した場合の脱炭量 (C_2) を計算した。そしてこの C_1 , C_2 をそれぞれの熔鋼酸素濃度 (熔鋼炭素濃度は 0.40% に一定) で割ると大体同じ値が得られる。これは熔鋼の上に鋼滓が存在するときも、気相酸素濃度が 20% で、自由表面に FeO で飽和した膜が存在すると考えられるときも、脱炭速度の速度恒数がほぼ等しい

Table 1. Rate of decarbonization from free surface of basic open hearth and high-frequency induction furnaces.

100 t basic open hearth furnace	
Contact area of slag to bath (F_1)	480,000cm ²
Area of hearth	1,080,000cm ²
Mean rate of decarbonization ($C=0.40\%$)	0.0062g/mn
Total rate of decarbonization ($C=0.40\%$) (A)	6,200 g/mn
Rate of decarbonization by reaction of hearth (B)	216.04 g/mn
$A-B=C_1$	5,983.96 g/mn
Oxygen content of bath ($C=0.40\%$)	0.0163%
$C_1/O_2\% \times 10^4$	36.71 g/mn
High-frequency induction furnace	
Area of free surface (F_2)	28.26cm ²
Rate of decarbonization from free surface ($O_2=20\%$) (D)	0.0608 g/mn
$D \times F_1/F_2=C_2$	1,032.68 g/mn
Oxygen content of bath ($C=0.40\%$)	0.0030%
$C_2/O_2\% \times 10^4$	34.42 g/mn

値であることを示すものである。

なお平炉においては後述するように、熔鋼内では主として炉床において CO 気泡が発生し、それが生長して浮上、上昇するが、この CO 気泡の生長の速度は、鋼滓の存在しない高周波炉の熔鋼単位面積当りの脱炭量の測定値 (第 3 報, Table 3) からつぎのように計算することができる。

$$\text{気泡の容積 } V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$\text{したがって } \frac{dV}{dt} = 4\pi r^2 \frac{dr}{dt}$$

$$\text{しかるに } \frac{dV}{dt} = Aa$$

A: 気泡の表面積

a: 1cm² の表面から生成する CO の量 cc/s·cm²

(ただし境界面近くでの濃度傾斜は無視する)

$$\text{したがって } \frac{dr}{dt} = a \quad \dots\dots\dots (1)$$

いま a を気相酸素 20% の場合の高周波炉の脱炭量 (第 3 報, Table 3) 0.002 g/mn·cm² (脱炭量を自由表面積 28.26cm² で除したもの) より計算して dr/dt を出すと約 1 mm/s となる。したがっていまかりに炉床で発生した CO 気泡が 10 s 熔鋼内にあつたとすると 2cm の気泡になるわけである。しかし実際には境界面における濃度傾斜が存在し、気泡の合併も考えられ、また浮上の際の静圧の減少による膨脹も考えられるので、さらに

大きい気泡に生長するものと考えられる。

4. 平炉の脱炭反応の機構

平炉においてガス—鋼滓間の反応を別にすると脱炭反応はつぎのように分けて考えられる。

- (a) 鋼滓内における酸素の鋼滓—熔鋼界面への移動
- (b) 鋼滓—熔鋼界面を通しての酸素の移動
- (c) 熔鋼相内における酸素、炭素の気相（炉床の空隙，上昇しつつある CO 気泡）への移動
- (d) 化学反応 $\underline{C} + \underline{O} \rightarrow \underline{CO}$
- (e) 熔鋼相内における CO 気泡核の生成
- (f) CO 気泡および炉床などの固体空隙との接触部における気相—熔鋼界面を通しての CO の拡散脱出

鋼滓の攪拌は CO 沸騰により充分であるから酸素の移動速度は速く，(a)は脱炭速度を律するとは考えられない。また(c)も熔鋼は CO 沸騰により充分攪拌されているから問題にならず，(d)なる化学反応もきわめて迅速であることは前述の通りである。つぎに熔鋼相内における CO 気泡核の生成に関しては，Turkdogan, Davis, Leake & Stevens⁷⁾は平炉においては，熔鋼中の 0.001mm の直径の気泡はその周囲より 61atm の圧力を受けているので，CO 気泡は到底熔鋼中で発生することは不可能であり，主として荒い固体と熔鋼の接触面で発生すると考えている。また Vallet⁸⁾は同様の考えの下に熔鋼中で生成する気泡の径の計算式を提出し，炉床の空隙の大きさとの関係を論じ，さらに最近丹羽，下地，伊藤⁹⁾は理論的に考察し，熔鋼の単位体積中の CO の臨界核の数 N^* を計算するとほとんど 0 となり，したがって CO 気泡は熔鋼と炉床との粗界面でしか発生することができなくなると結論している。すなわち平炉内の脱炭反応の速度を論ずる場合には (b) 鋼滓—熔鋼の界面を通しての酸素の移動，(f) CO 気泡および炉床などの固体空隙との接触部における気相—熔鋼界面を通しての CO の拡散，脱出の 2 項が問題になる。

平炉の脱炭反応におけるこの考え方は古くは大中¹⁰⁾，近くは Darken¹¹⁾¹²⁾により提出され，後者は両界面における酸素の拡散が脱炭速度を律するが，精錬中の熔鋼酸素濃度はほぼ一定であるから（第 1 報，Fig. 3）平炉の実測脱炭速度は次式であらわされると考えている。

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{12}{16} \frac{D_0}{L\delta_0} S_{sm} ([O]_{se} - [O]) \dots\dots (2)$$

S_{sm} : 鋼滓と熔鋼の接触面積 cm^2

L : 熔鋼の深さ cm

δ_0 : 鋼滓と熔鋼の界面における境界層の厚さ cm

D_0 : 熔鋼中の酸素の拡散常数 cm^2/s

$[O]_{se}$: 鋼滓と平衡する熔鉄酸素濃度 g/cm^3

$[O]$: 熔鋼酸素濃度 g/cm^3

（なお $[O]_{se} - [O]$ は第 1 報の $\Delta O'$ に等しい。）

しかし境界膜拡散の式に熔鋼の深さ L を入れることは不合理であり，100 t 塩基性平炉の実測値（第 1 報，Table 1）を入れて $L = 60\text{cm}$ ， $\delta_0 = 0.01\text{cm}$ ¹³⁾， $D_0 = 6 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ ¹⁴⁾¹⁵⁾として S_{sm} を計算すると実際の熔鋼の表面積の 240～432 倍になる。それに対して $L = 1$ として計算すると Table 2 のように 4.0～7.2 倍となり推定値とよく一致する。ただ第 2 報において塩基性平炉の脱炭速度を測定した結果， $\underline{C} > 0.30\%$ では脱炭速度が炭素濃度に無関係に一定である相当に広い炭素濃度の領域が存在するが， $\underline{C} < 0.30\%$ になると，脱炭速度の減少は炭素濃度と直線関係にあることが判明した。また熔鋼酸素濃度も $\underline{C}; 0.30\%$ までは余り変化しないが $\underline{C} < 0.30\%$ の領域では急激に高くなる。これは前述の高周波炉の場合と同様に， $\underline{C} > 0.30\%$ の領域では反応面への到達速度が，熔鋼炭素の方が酸素よりも大きく，脱炭速度は酸素の到達速度で決まり， $\underline{C} < 0.30\%$ の領域では，熔鋼炭素の到達速度が小さくなり，脱炭速度は熔鋼炭素の到達速度によつて決まるからである。ただこの限界が高周波炉の場合約 $\underline{C}; 0.15\%$ であるのに対し，平炉の場合は約 $\underline{C}; 0.30\%$ であるのは，両者の容量，攪拌状況の

Table 2. Calculated contact area of slag to metal in a basic open hearth furnace.

Charge No.	Sample No.	Time (mn)	C %	$-dc/dt$		$\Delta O'$		D_0/δ_0	S_{sm} calculated (L=60) cm^2	S_{sm} calculated (L=1) cm^2	S area of bath surface cm^2	S_{sm} (L=60) /s	S_{sm} (L=1) /s
				%/mn	g/s	%	g/cm ³						
N 6	1 2	0 30	0.54 0.36	0.006	100	0.0506	0.00354	6×10^{-3}	187.8×10^6	3.13×10^6	4.8×10^5	390.0	6.5
N 7	1 2	0 20	0.37 0.27	0.005	83.3	0.0672	0.00470	6×10^{-3}	117.6×10^6	1.96×10^6	4.8×10^5	240.0	4.0
N 8	1 2	0 30	0.39 0.24	0.005	83.3	0.0380	0.00266	6×10^{-3}	208.2×10^6	3.47×10^6	4.8×10^5	432.0	7.2

差によるものと考えられる。また平炉においては $C > 0.30\%$ の領域で、脱炭速度が炭素濃度に無関係である相当に広い炭素濃度の領域が存在するが、この一定値は精錬により、また精錬中も異なる。これは実際操業における鉱石、造滓剤などの添加剤の投入、酸素の吹込、炉床状況の変化などに原因するものと思われる。

III. 結 言

第1報より第4報までの測定結果をもとにして、まず鋼滓の存在しない実験用高周波炉の脱炭反応の機構を明らかにし、それを基にして塩基性平炉の脱炭反応を解析して、総合的考察を加えた。本第5報はそれに関する報告である。

1) 鋼滓が存在しない高周波炉の実験における熔鋼の自由表面直下についてはつぎのようなことを考察した。自由表面近くの熔鋼内の速度勾配は小さく、境界層は無視されるが、熔鋼内部から自由表面に現われた C は、表面に沿って流れているうちに、気相酸素と結合して次第に減少する。

2) 自由表面直上についてはつぎのようなことを考察した。自由表面直上に気相の $Fe-O$ 反応相なるものを考えた。この相は (a) 鉄の蒸気、この蒸気圧 (1 mm Hg; $1600^\circ C$) は自由表面から遠ざかるにつれて漸次減少している。(b) FeO 分子ならびにその大きさの異つた FeO 滴、(c) 分圧の下つた酸素分子、(d) 生成した CO ならびに CO_2 分子が共存する薄い層で、熔鋼への酸素の侵入に対して一つの障壁となるものである。

3) 鋼滓が存在しない高周波炉の脱炭反応は主として上に考察した自由表面において、気相から侵入した酸素が C と反応して、直ちに CO としてふたたび気相に帰ることにある。そして C の到達速度が大なるときは、脱炭速度は気相酸素の到達速度で決まり、 C の到達速度が小なるときは、速度は C の到達速度で決まる。

4) 気相酸素濃度が増加すると脱炭速度は増加する。しかし 10% 以上になるとほぼ一定になるのは、自由表面に FeO で飽和した膜ができ、熔鋼への酸素の供給速度が一定になるからである。このことは $C < 0.15\%$ で自由表面に酸化膜と思われるものが認められることによつても認められる。

5) 鋼滓が存在しない高周波炉と鋼滓の存在する平炉の脱炭反応機構の本質的な相違点は、前者は自由表面において C と気相からの酸素とが反応して直ちに CO を生成し、気相に脱出して脱炭反応が進行するが、後者は鋼滓が存在するために、酸素は鋼滓を通してのみ熔鋼に供

給され、 CO 気泡の脱出によつてのみ脱炭反応が進行することである。したがつて鋼滓のない高周波炉の $C-O$ 関係は、静圧を加えて補正した Vacher-Hamilton の曲線以下にも下り得るが、鋼滓の存在する平炉では、 $C-O$ 関係は減少しても静圧を加えて補正した Vacher-Hamilton の曲線以下に下ることはできず、多くはその上方に留まつている。

すなわち脱炭反応においては熔鋼中の炭素 C と酸素 O と一酸化炭素 CO 間の平衡反応 $C + O \rightarrow CO \uparrow$ は非常に速く、むしろ鋼滓—熔鋼の界面と気相—熔鉄の界面とを通して反応物質および生成物が移動する速度ならびに界面付近の拡散速度が重要であり、観察された特殊な現象はその相対値の大小によつて起るものであることが判明した。

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、賜つ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、高橋正雄技術部長、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。

最後に熱心に実験を従来された研究試験課川口善行、浦和、淡路浩司の三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) 藤井毅彦: 鉄と鋼, 45 (1959) 788
- 2) " " 45 (1959) 1135
- 3) " " 45 (1959) 1248
- 4) " " 46 (1960) 12
- 5) 日本化学会: 化学便覧, p. 466
- 6) L. S. Darken & Gurry: Physical Chemistry of Metals (1953) 481
- 7) E. T. Turkdogan, L. S. Davis, L. E. Leake and C. G. Stevens: Journal of Iron and Steel Institute 181 (1955) 123
- 8) P. Vallet: Iron & Steel (1955) 463
- 9) 丹羽, 下地, 伊藤: 学振 19 委, 4668
- 10) 大中都四郎: 鉄と鋼, 35 (1949) 69, 94, 125, 159, 197, 235, 291, 329
- 11) L. S. Darken: Electric F'c. Proceeding A.I.M.E. 6 (1948) 55
- 12) L. S. Darken: Basic Open Hearth Steel-making A.I.M.E. (1951) 592

- 13) Samarin & Schwartzman: J. phys. chem. U.S.S.R. 22 (1948) 565
 14) B. M. Larsen: A.I.M.E. National open hearth steel committee, Iron and Steel

- Division 1956
 15) D. W. Morgan & J. A. Kitchener: Trans, Faraday Society 50 (1954) 51

副噴流による平炉内燃焼の促進*

橋 本 英 文**

Accelerating Combustion in the Open Hearth Furnace by Auxiliary Jets.

Hidefumi Hasimoto

Synopsis:

Formerly¹⁾, the author pointed out that the burner jet is an important constituent of the open-hearth furnace and the combustion is controlled by changing the quantity of the atomizing agent.

The present paper deals essentially with changing flow patterns in furnaces by auxiliary jets. Flow patterns are changed, reinforced and corrected by a jet from the roof or the side walls.

An eddy spot appears behind the jet, the jet makes a temporary wall which is invisible (aerodynamic), flexible (controllable) and free from wear.

It is not the jet quantity but the jet momentum that makes the jet effective. The auxiliary jet with smaller quantity and higher velocity is preferable, and either the kind of jet gas (air, oxygen or steam) or the temperature of it is of no significance.

I. 緒 言

主噴流（バーナゼット）が平炉内の燃焼に大きい役割を演じ、この強さ—実は霧化用気体の量—を調節することによつて火焰の制御ができることは模型実験および重油焚平炉の実操業試験の結果を示してすでに明らかにしたりしておりであるが、これは噴流のいかんが炉内における流れの配置を左右し混合の機構を調節するからである。

バーナ焚平炉内の燃料流と空気流との混合の機構は炉の型が何であつても Fig. 1 に示すように、炉腔内の A B C というような渦のために空気流が燃料噴流の周りに包み込まれ強制混合されることである。すなわち

バーナ噴流は円錐状に拡がつていくがその周りは渦が囲んでいるため燃焼用の空気流は噴流とこの渦との間にま

き込まれて速かに噴流と接触し混合をするものである。そしてこの渦の配置や強さが適当に調節できれば燃焼が調節されることになる。

もしもこれらの渦が存在しなかつたならば、あるいはこれらの渦の生成・発達が不充分もしくは偏つていたならば、空気と燃料とが接触する時と所とはずつと遅れあるいは偏ることになり、その結果として燃焼は不良になる。したがつて副噴流を使用する目的の第一の意義は、炉腔内の流れの偏り・空間の不均衡を償つて、主噴流と相いまつて炉腔内に理想的な流れを形成し燃焼機構を確立し燃焼を強化することにある。そして第二に燃焼の制御に役立てることである。

このことは、空気や酸素を噴射によつて直接に燃料噴流中に混合して燃焼を促進しようとするものと違ふので、副噴流中には酸素を含む必要はなくその流量が少くて目的を達することが望ましいので小さい噴口から強く噴射することが重要である。

ここには、一本の天井副噴流による C 渦の形成促進 -

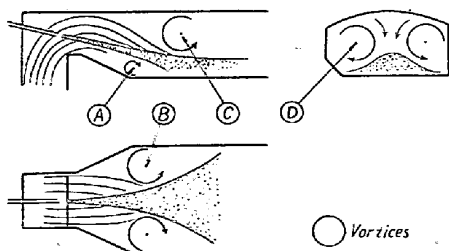


Fig. 1. Mechanism of Air/Fuel Mixing.

* 昭和 32 年 10 月本会講演大会にて発表

** 住友金属工業株式会社, 小倉製鉄所