

論文

© 1983 ISIJ

CO気泡の発生を伴う固体鉄の Fe-C 融液中への溶解

桜谷 敏和*・森 一美*2

Dissolution of Solid Iron in Fe-C Melts with Evolution of CO

Toshikazu SAKURAYA and Kazumi MORI

Synopsis :

Studies have been made on the rates of dissolution of stationary or rotated cylindrical iron specimens containing various amounts of oxygen into molten carbon-saturated iron alloys. The explored temperature range was from 1200 to 1450°C. The highest oxygen concentration of the specimen was 1.14%. The dissolution rate was determined from the rate of decrease in diameter of the cylinder.

In the case of stationary dissolution, oxygen in the iron specimen, that is, the evolution of CO was found to have a marked effect on the dissolution rate. This phenomenon is shown to be analogous to the mass transfer at a gas evolving electrode. At high oxygen contents of the specimen, a phenomenon analogous to nucleate-film boiling of liquid over a hot solid surface was observed. The highest dissolution rate which was observed at 1400°C for iron containing 0.96% oxygen was 590 times as large as the lowest rate observed at 1200°C for aluminum-killed iron.

In the case of rotational dissolution of oxygen containing iron specimens, at lower rpm the rate was controlled mainly by the extent of CO evolution. At higher rpm, the effect of rotation became predominant.

1. 緒 言

固体鉄の Fe-C 合金融液への溶解は固液界面液側における物質移動により律速される。この問題は製鋼におけるスラップの溶解速度についての基礎をなすものとしてかなりの研究が行われ、物質移動係数について常温系における無次元相関式が適用できることが明かにされている¹⁾。

一方、鉄鋼製錬においては、固液界面で気泡発生を伴いつつ溶解する現象がある。海绵鉄を電気炉に装入溶解する場合、未還元 FeO の還元による CO 気泡の発生を伴う。今後重要なプロセスとして取りあげられようとしている鉄鉱石その他の熔融還元や AOD における固体 Cr_2O_3 の溶鋼中 C による還元でも CO 気泡が発生する。このような現象において、気泡発生が物質移動過程に与える効果が不明なため、速度論的研究は不十分のまま残されている。

本研究は、鉄鋼製錬プロセスを対象とし、気泡発生を伴う固体の液中への溶解における物質移動速度について基礎的知見を得るため、種々の濃度の酸素を含む固体鉄試料を Fe-C 融液に浸漬し、試料の溶解速度を測定し、固体鉄からの O と液中 C との反応による CO 気泡発生が溶解時の物質移動にどのような影響を及ぼすかを検討

したものである。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置

実験には Fig. 1 に示したように内径 80 mm の SiC 螺旋管を発熱体とする抵抗炉を用いた。内径 52 mm、

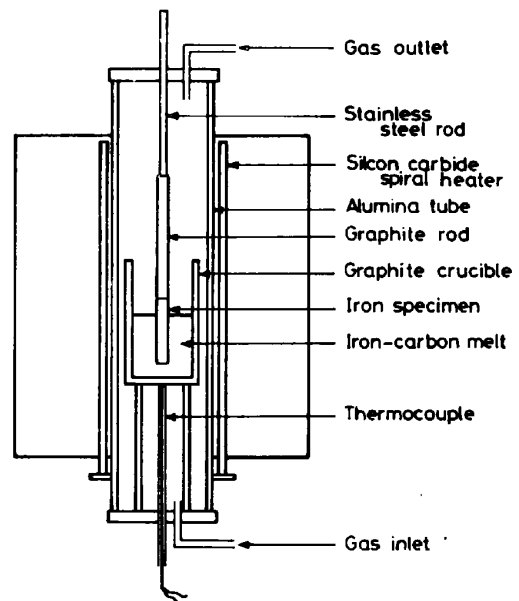


Fig. 1. Schematic drawing of experimental apparatus.

昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 1 月 18 日受付 (Received Jan. 18, 1982)
Trans. ISIJ Vol. 22 (1982) No. 12 に掲載

* 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

*2 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

長さ 800 mm のアルミナ反応管内に内径 40 mm、高さ 125 mm の黒鉛るつぼをおく。円柱状の固体鉄試料は黒鉛棒で保持し、これをステンレス棒を通して炉上部の試料回転装置に連結させた。試料と黒鉛棒は、アルミナペーストを介在させることにより直接接触しないようにした。

実験温度のコントロールは、炉心管外壁およびるつぼ下部の 2 本の熱電対により行つた。反応管内には炉の加熱から実験終了時まで Ar を 700 cm³/min の流量で流した。

2.2 固体鉄試料

種々の O 濃度をもつ純鉄インゴットを丸棒に圧延し、直径 12 mm、長さ 70 mm の円柱状に旋盤加工したものを固体鉄試料とした。その組成範囲を Table 1 (Al-killed, Fe-O(I)) に示した。アルミキルド鉄では、溶解時における Al₂O₃ 粒子と液中 C との反応は速度がおそく、溶解速度への影響は無視できる。なお、実験にはこのほか、Table 1 で Fe-O(II) として示した 0.65, 0.96 および 1.14% の 3 種の O 含有量をもつ上記と同一寸法の鉄試料も使用した。これは電解鉄粉を予備酸化し、焼結・鍛造・施盤加工したものである。

Photo. 1 は円柱状試料鉄の横断面についてとつた顕微鏡写真で、エッチングは行つていない。試料鉄中の O

Table 1. Chemical composition of iron specimens.

	Composition (%)						
	C	Si	Mn	P	S	Al	O
Al-killed	0.002	0.001	0.001	0.003	0.002	0.013	0.0025*
Fe-O (I)	0.005	0.005	0.003	0.004	0.005	0	0.005
						0.001	0.17
Fe-O (II)**							0.65, 0.96 1.14

* Concentration of oxygen combined with aluminum.

** Prepared from pure iron powder.

は Fe₂O 介在物として含有されており、その量も O 濃度とともに増加していることがわかる。

2.3 実験方法

実験は、試料鉄を回転せずそのまま液中に浸漬した“静止溶解”および試料鉄を回転させた“回転溶解”の 2 系列について行つた。また液は C 飽和の Fe-C 合金融液である。

実験操作はつぎのとおりである。Fe-C 合金 550 g を黒鉛るつぼ中に装入し、鉄円柱試料を反応管内上部におく。反応管内に Ar を流し、Fe-C 合金を加熱溶解する。所定温度に到達後、試料を液表面上 5 mm の位置まで下げ約 10 min 間予熱する。その後試料を 55 mm 液中に浸漬する。回転溶解の場合は試料の浸漬と同時に

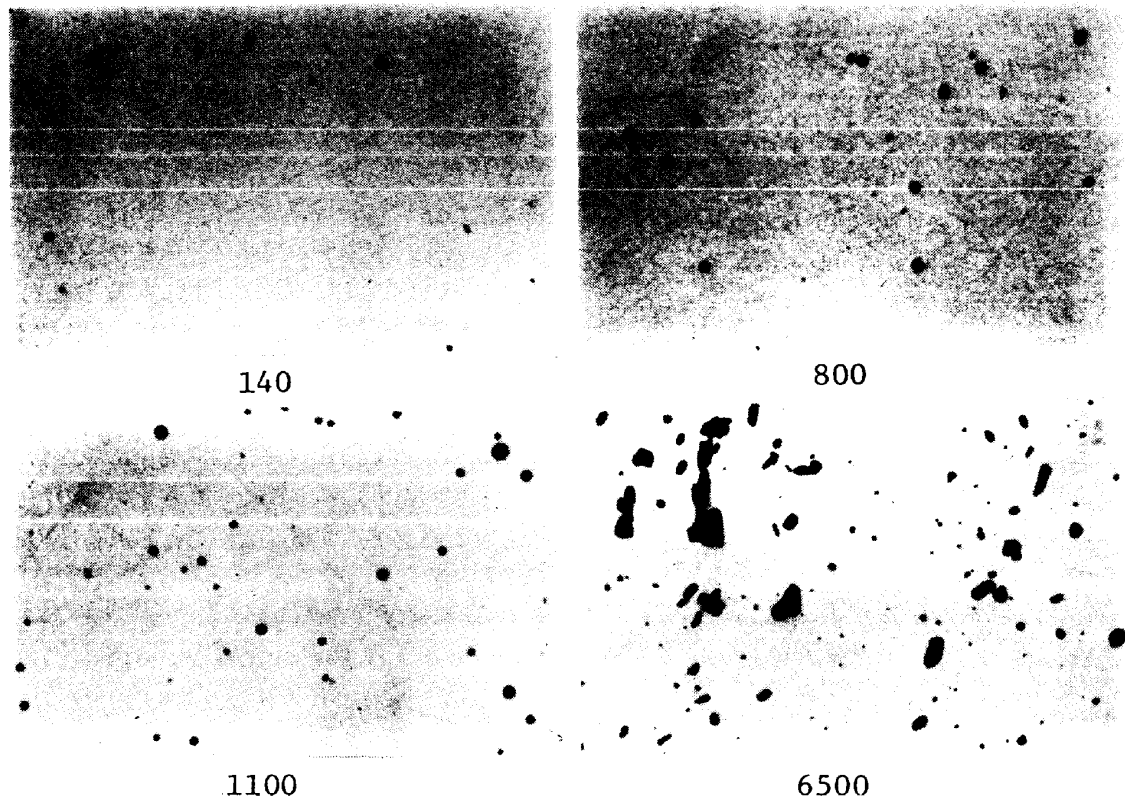


Photo. 1. Distribution of FeO inclusions at transverse sections of iron specimens. Numbers indicate oxygen concentration in ppm. ($\times 450 \times 12/13$)

回転を開始する。所定時間の溶解を行わせた後試料を溶鉄より引きあげ水中急冷する。

鉄円柱試料の溶解速度は円柱直径の減少速度より求めた。直径は試料の長さ方向の5箇所、1箇所2~4点で測定しその平均値より求めた。

静止溶解に用いた鉄試料中のOは11通りに変化させ、また温度は1200~1450°Cの間で50°Cおきに変化させた。これに対して回転溶解の実験ではあまり大幅には変化させなかつた。

3. 固体溶解における物質移動

固体鉄をFe-C合金融液中に浸漬し、固体、液体とも温度が等しく液側に対流がある条件下で溶解させる場合を考える。溶鉄中のCは液本体から固体鉄面に移動しその面の融点を下げ溶解が進行してゆく。この場合、固液界面ではC濃度について平衡が成りたち、溶解は液側のCの物質移動で律速される¹⁾。

溶解速度 v は固液界面の移動速度 $(-dr/dt)$ で表される。ここで r は試料円柱の半径である。 C_s のC濃度をもつ鉄円柱が C_L のC濃度のFe-C合金融液に溶解する場合の溶解速度 v についてLOMMEL, CHALMERS²⁾の理論からつぎの式が与えられる。

$$v = k \ln \left(1 + \frac{C_L - C_s^*}{C_s^* - C_s} \right) \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 C_s^* は固液界面液側のC濃度、 k は物質移動係数を表す。以下静止溶解、回転溶解とも(1)式により実験データを処理し物質移動係数 k を求める。

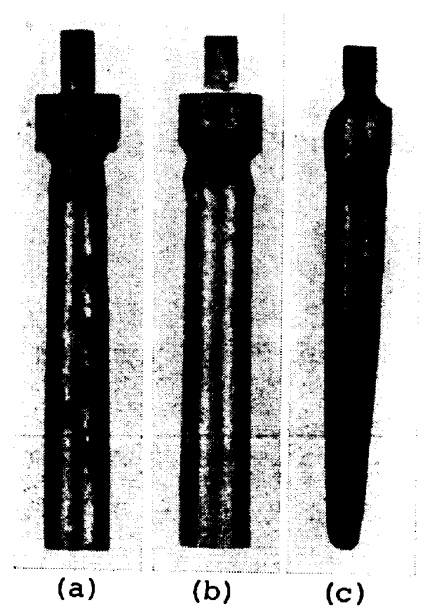
Oを含む試料が溶解する場合、Oが液中に与えられるが、液本体および界面液側ともC濃度はO濃度と比べ非常に高く、CとOの反応によるCO気泡発生は界面に接する液中で行われ、これが界面近傍の液の動きに大きく影響すると考えることができる。これから本研究において、溶解速度に対するCO気泡発生の影響は物質移動係数への影響として問題を取り扱うことができる。

4. 静止円柱試料の溶解

4.1 試料外観

Photo. 2は静止溶解の試料の外観形状の代表例で1400°Cで実験したものである。写真で明らかなように試料形状は3つに大別できる。

Photo. 2(a)は試料がアルミキルド鉄で溶解時にガス発生がない場合であり、切頭円錐体の形状になっている。この試料形状は、すでにKIMおよびPEHLKE¹⁾が考察しているように試料軸方向の溶解速度の変化を表している。固液界面に接した液は本体の液と比べ密度が大



	(a)	(b)	(c)
O (ppm)	Al-killed	50	1700
Immersion time (s)	65	25	9

Photo. 2. Appearance of iron specimens after stationary dissolution into molten carbon-saturated iron at 1400°C. ($\times 5/6 \times 9/10$)

きいため下方への自然対流がおこっており、境界層理論[†]から明らかなように下方ほど境界層が厚く溶解速度は小さくなり、試料はPhoto. 2(a)のような形状になる。

試料中にOが含まれると溶解時のCO生成により試料形状は大きく変化する。固液界面近傍の液は、CO気泡を含むためガスリフト(gas lift)効果により上方へ流動する。そのため境界層の厚さは下流にあたる試料上方で厚くなり、したがって上方ほど溶解速度が小さくなる。Photo. 2(c)の試料形状はこのような場合で、試料中のO濃度が高く溶解時境界層中でCO気泡が活発に発生した結果である。

溶解時のCO気泡の発生速度が小さい場合には、気泡発生による上向きの流れは試料中にOを含まない場合のPhoto. 2(a)におけるような下方への流れの傾向とちよほどバランスすることが考えられる。Photo. 2(b)はこの場合に相当する。

4.2 溶解速度

Fig. 2およびFig. 3に無次元の形で表した試料直径 d/d_0 の時間変化の代表例を試料O濃度をパラメータにとり示した。ここで d_0 は試料の初期直径を表す。Fig. 2の11400ppm Oの場合を除き、直径は時間とともに

[†] 固液界面に接する液が流れている場合、下流ほど境界層厚さは増加する³⁾。

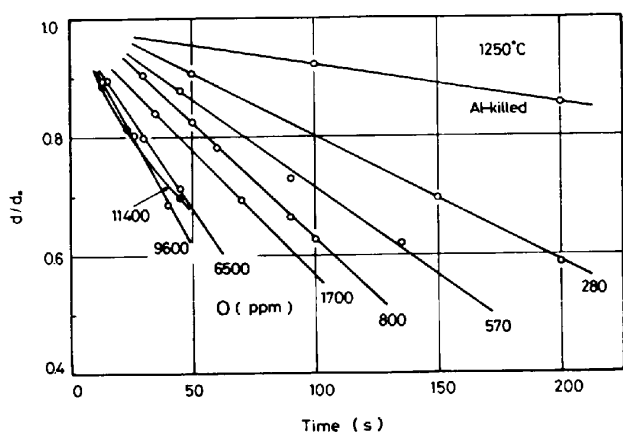


Fig. 2. Stationary dissolution of iron of various oxygen contents into molten carbon saturated iron at 1250°C.

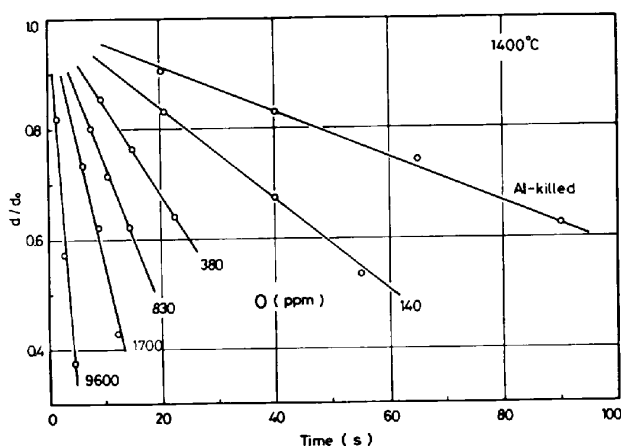


Fig. 3. Stationary dissolution of iron of various oxygen contents into molten carbon-saturated iron at 1400°C.

直線的に変化し、 $-dr/dt$ で表した溶解速度は各O濃度について一定であることがわかる¹²。Fig. 2 および 3 から、試料鉄中の O すなわち CO 気泡生成が物質移動速度を増加させるうえできわめて大きな影響をおよぼすことがわかる。

4.3 物質移動係数と CO 生成速度の関係

試料鉄のO濃度および温度を変化させた実験から(1)式により物質移動係数 k を求めた。Fig. 4 はその結果をまとめたものである¹³。約 1% の O を含む鉄の溶解の物質移動係数はアルミキルド鉄の場合に比べて 1桁大きい値になっている。試料のO濃度増加による物質移動係数の増加は高温ではより急激であることが示されている。実験で測定された物質移動係数の最低値はアルミ

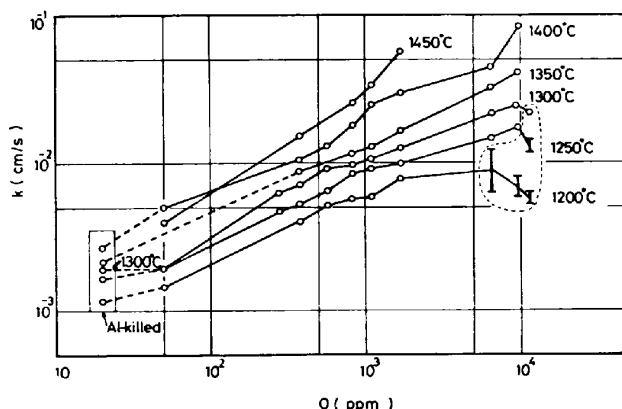


Fig. 4. Mass transfer coefficient vs. oxygen concentration for stationary dissolution at various temperatures.

キルド鉄の 1200°C における 1.15×10^{-3} cm/s である。最高値は 0.96%O の 1400°C における 8.4×10^{-2} cm/s で、この値は 1200°C の前者の値の 73 倍である。溶解速度そのものをとると、この 1400°C の場合は前者の場合の 590 倍であると計算される。

物質移動係数の値は固液界面近傍の液中の発生気泡を含む気液混相の流れできまる。この流れは気泡の離脱、上昇および合体が複雑に組み合わさって引き起こされたものであるが、これらの気泡の挙動をきめる要因は溶解時の CO 生成速度と液の物性である。

溶解時に発生する CO 気泡と平衡するO濃度は試料のO濃度に比べ非常に小さくまた CO 気泡発生は界面のごく近傍でおこると考えられることから試料単位表面積あたりの CO の生成速度 \dot{V}_{CO} (cm³/cm²·s) は(2)式で示されるように溶解速度 ($-dr/dt$) と試料中のO濃度 (ppmO) から計算できる。

$$\dot{V}_{CO} = \rho_{\text{iron}} \times (\text{ppm O}) \times 10^{-6} \times \left(-\frac{dr}{dt} \right) \times \frac{1}{16} \times 2.24 \times 10^4 \times \left(\frac{T+273}{273} \right) \dots\dots\dots (2)$$

ρ_{iron} : 試料鉄の密度 (g/cm³)

T : 固液相の温度 (°C)

Fig. 5 に物質移動係数 k と \dot{V}_{CO} の間の関係を示した¹⁴。 $\dot{V}_{CO} < 10^{-2}$ cm³/cm²·s についてはデータの点の数が少なく両者の間にどのような関係があるのか不明である。 $\dot{V}_{CO} > 10^{-2}$ cm³/cm²·s においては、1350°C 以下で \dot{V}_{CO} のかなり広い範囲にわたり物質移動係数 k は \dot{V}_{CO} の 0.3 乗に比例して増加することが示された。1400°C および 1450°C においては \dot{V}_{CO} による k の増加はより大きく、 $\dot{V}_{CO} < 10$ cm³/cm²·s について大略 k の $\dot{V}_{CO}^{0.45}$ の関係が与えられる。

¹⁴ Fig. 5 には Fig. 4 の点線で囲まれたデータは含まれていない。

¹² 11400 ppm O の場合の結果は 3つの測定点を単に滑らかな曲線で結んだものであり、測定点が少ないためこの曲線のみから溶解速度が時間とともに減少するとみなすことはできない。

¹³ 50 ppm O の鉄試料についての実験では 4-1 で Photo 2(b) に関連して述べたことからわかるように液の流れ方が不安定でこれが溶解速度に影響したためばらつきのあるデータになったと思われる。

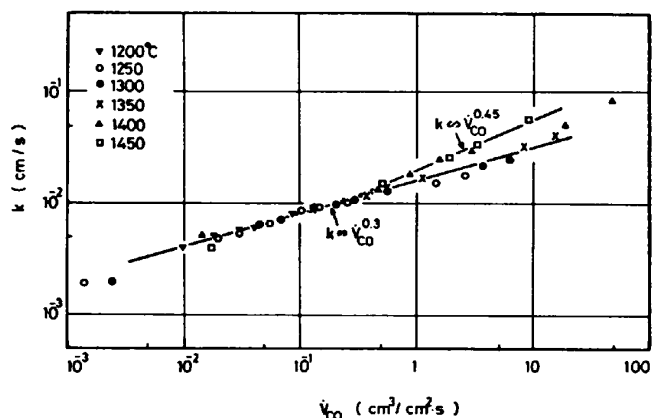


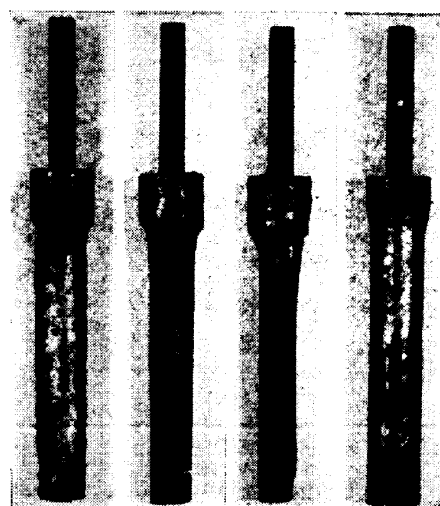
Fig. 5. Mass transfer coefficient vs. CO evolution rate for stationary dissolution at various temperatures.

本研究の気泡発生を伴う固体溶解はガス発生電極における物質移動と類似の現象であると考えられる。後者の問題については電気化学の立場からかなりの研究が行われている^{4)~6)}。SIGRIST, DOSSENBACH および IBL⁶⁾ は種々の方式の通気電解セルにおける物質移動について研究し、その結果からガス発生電極における物質移動係数は電流密度の 1/3 乗に比例することを推定している。また JANSSEN⁵⁾ はやはりガス発生電極の物質移動を研究し境界層厚さ δ とガス発生速度 (体積/時間) \dot{v} の間の関係を求めた。それによると、 $|\log \delta / \log \dot{v}|$ の勾配は気泡の合体がおこらないときは小さく 0.3 であり、また気泡合体が頻度高くおこるときは大きく約 0.9 になるという結果を得ている。

本研究の結果についても同じような説明を与えることができよう。実験において、温度が低いときには気泡の発生は肉眼では認められなかつた。これは気泡が小さいためと考えられる。しかし、1400°C および 1450°C では大きな気泡が試料表面近くで発生するのが観察された。このような、温度による CO 気泡の挙動の差が前述のようにべき数が低温において 0.3、より高温において 0.45 であつたことに現れたと考えられる。なお、CO 気泡発生に影響された物質移動係数が以上のように説明できたことは、本研究の固体鉄の溶解が固液界面液側の物質移動で律速されるとした前提の妥当性を示すものと考えられる。

Fig. 4 で点線で囲まれたデータについて述べる。温度が低い場合、物質移動係数は鉄試料の O 濃度が高いところではかえって減少することが示されている。O 濃度が高い鉄が溶解する場合多数の気泡が生成する。この場合試料表面近傍からの気泡の離脱があまり速くない場合はそこで気泡の合体がおこり^{†5)}、これから試料表面上に

^{†5)} 低温における気泡離脱は液の高い粘性のため高温よりもおそいことが考えられる。



	(a)	(b)	(c)	(d)
O (ppm)	Al-killed	380	830	1100
rpm	900	250	500	900
Immersion time (s)	45	120	80	25

Photo. 3. Appearance of iron specimens after rotational dissolution into molten carbon-saturated iron at 1250°C. ($\times 5/6 \times 2/3$)

膜状の気泡が形成され、これが物質移動係数の減少をもたらすと考える^{†6)}。この現象は加熱固体表面上の液体の核-膜沸とう現象と類似のものである。

5. 回転試料の溶解

回転溶解の実験はアルミキルド鉄については 1200, 1250, 1350°C において、また酸素含有鉄については 1250°C で行つた。回転速度は 95, 250, 500, 900 rpm の 4 通りに変化させた。

Photo. 3 に溶解実験後の試料の外観の代表例を示す。回転溶解の場合の試料形状はガス発生がある場合もない場合も一般には円柱状になつている。ガス発生を伴わないアルミキルド鉄で回転数が高い場合試料円柱表面に溝の生成が認められた^{†7)}。これに対してガス発生のある場合溶解後の試料表面はかなり滑らかであるが、小さい溝はなお若干認められた。

Fig. 6 には試料の無次元直径 (d/d_0) の時間変化をガス発生のある場合について rpm をパラメータとして示してある。500, 900 rpm 以外では直線関係になつている。後述のようにガス発生がある場合でも試料回転が溶解速度に大きく影響するような高い回転数の場合、溶解の進行とともに境界層の厚さをきめる円周速度は小さ

^{†6)} Fig. 4 で点線で囲まれた O 濃度の高い場合のデータにあるばらつきは気泡膜生成で影響される溶解過程の不安定性によるものと思われる。

^{†7)} 試料直径はこの溝の部分は可及的に避けて測定した。

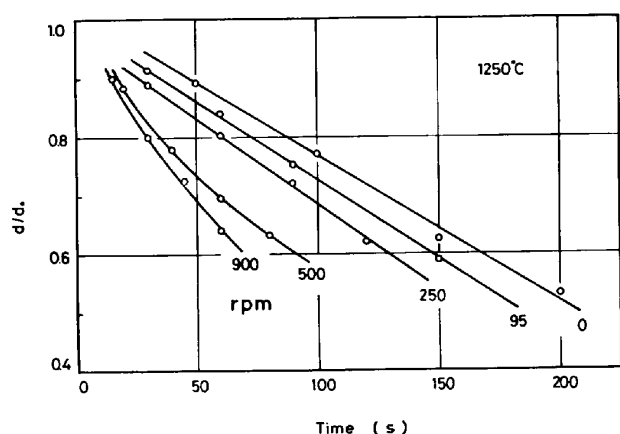


Fig. 6. Rotational dissolution of iron cylinder containing 380 ppm oxygen into molten carbon-saturated iron at 1250°C.

くなり溶解速度が減少してゆく。このような場合については、初期のデータから物質移動係数を求めた。

ガス発生のない回転溶解の本研究の結果を他の研究¹⁾と比較するため物質移動の無次元相関をとり Fig. 7 に示した。ここで物質移動の J -因子

$$J_d = (k/u) Sc^{0.664} \dots\dots\dots (3)$$

u : 円周速度

Sc : 液のシュミット数

をレイノルズ数 Re に対してプロットした。無次元項を求めるのに必要な Fe-C 融液の物性値は文献⁸⁾⁹⁾よりとった。

Fig. 7 に示したように本研究結果は Kim, PEHLKE²⁾の結果と一致している。しかしデータが少なく、新しい関係式を求めることはできなかった。

Fig. 8 は種々の O 濃度の試料についての 1250°C における物質移動係数を rpm に対してプロットしたものである。アルミキルド鉄の物質移動係数は rpm の増加とともに著しく増加する。O 濃度の高い試料では物質移動係数は、rpm が低い (rpm < 250) 範囲ではほぼ一定であるが、rpm の高いところでは rpm の増加とともに大きくなり、アルミキルド鉄の場合の関係に漸近して試料 O 濃度に関係になる。

Fig. 8 に示したような関係は固体溶解において物質移動係数、ガス発生速度および回転速度相互の間に一般に成り立つことが考えられる。実際に、類似の関係が SEVING, ELLIOTT¹⁰⁾ および鈴木、森¹¹⁾による回転固体 Cr_2O_3 の Fe-Cr-C 合金の融液における還元の研究で観察されている。

いまの場合、試料中の O 濃度が低く CO 発生が弱い場合気泡生成に伴う対流攪拌が弱く、そのため物質移動係数は試料の回転の影響を大きく受ける。O 濃度が高い

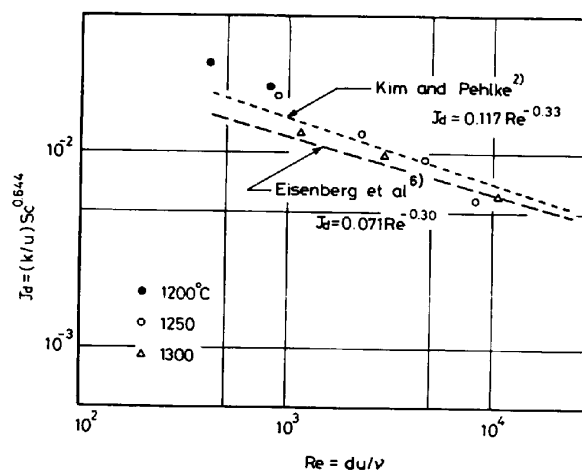


Fig. 7. Relation between mass transfer J -factor and Reynolds number for rotational dissolution of Al-killed iron cylinder into molten carbon-saturated iron at three temperatures.

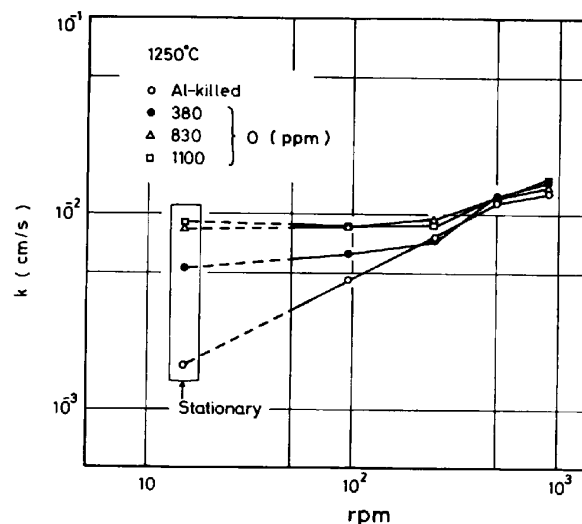


Fig. 8. Mass transfer coefficient vs. rpm for rotational dissolution of iron cylinders of various oxygen contents at 1250°C.

場合、CO 発生速度は大きく気泡生成に伴う攪拌も強い。したがって、回転速度が小さい場合、物質移動係数は主に CO 発生に支配される。しかし、試料の回転速度が大きくなると回転の影響が優勢になる。

6. 結 論

O 濃度を広範囲に変化させた鉄円柱試料を C 飽和鉄融液中に浸して溶解速度を測定した。溶解は固液界面液側の物質移動で律速されることが推定された。試料に回転を与えない場合、試料の O 濃度、したがって CO 発生は溶解速度を非常に大きくすることがわかった。低い温度では物質移動係数 k は CO の体積生成速度 \dot{V}_{CO} の 0.3 乗に比例し、1400, 1450°C の高い温度では k は $\dot{V}_{CO}^{0.45}$ に比例する。 k の測定値の最小は 1200°C のア

ルミキルド鉄の 1.15×10^{-3} cm/s であり, 最高値は 1400°C , 0.96%O の場合の 8.4×10^{-2} cm/s である. $1200, 1250, 1300^{\circ}\text{C}$ では物質移動係数は試料の O 濃度の高いところにかえつて減少することがみいだされた. 回転試料の溶解では, rpm が小さい場合 CO 発生の影響が大きく, rpm が高い rpm > 250 では試料回転の影響が優勢になる.

本研究は著者の一人(桜谷)が昭和 50 年, 51 年度に名古屋大学工学部に受託研究員として滞在中に行われたものである. 本研究の実験に用いた多数の鉄試料は川崎製鉄株式会社技術研究所において作製されたものであり, 同所関係者にお礼を申し上げる. また研究を遂行するにあたり鈴木鼎氏(現在茨城大学助教授)の助力を得, また論文の作成につき名古屋大学佐野正道助教授の助言を得た. 記して謝意を表す.

文 献

- 1) たとえば Y. U. KIM, and R. D. PEHLKE: *Metal. Trans*, 5 (1974), p. 2527
- 2) J. M. LOMMEL, and B. CHALMERS: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 215 (1959), p. 499
- 3) E. R. G. ECKERT: *Heat and Mass Transfer* (1959), p. 144 [McGraw-Hill]
- 4) L. J. J. JANSSEN, and J. G. HOOGLAND: *Electrochem. Acta*, 18 (1973), p. 543
- 5) L. J. J. JANSSEN: *Electrochem. Acta*, 23 (1978), p. 81
- 6) L. SIGRIST, O. DOSSENBACH, and N. IBL: *J. Heat Mass Transfer*, 22 (1979), p. 1393
- 7) M. EISENBERG, C. W. TOBIAS, and C. R. WILKE: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 55 (1955), p. 1
- 8) B. P. BURYLEV: *Russ. J. Phys. Chem.*, 41 (1967), p. 53
- 9) 野村宏之, 森 一美: *鉄と鋼*, 55 (1969), p. 1134
- 10) N. SEVINC and J. F. ELLIOTT: *Ironmaking Steelmaking*, 3 (1976), p. 268
- 11) K. SUZUKI and K. MORI: *Trans. ISIJ*, 20 (1980), p. 607