

溶鋼の雰囲気からの酸素吸収速度の研究

Absorption Velocity of Oxygen from Atmosphere into Molten Steel

大 井 浩*

Hiroshi Ooi

森 下 勝**

Masaru Morishita

Synopsis :

The rates of oxygen absorption in molten pure iron, and steel containing Al, Ti or Si were investigated in the atmosphere of Ar-O₂ by the modified Sieverts' method.

Under the oxygen partial pressure of 0.2 atm, absorption velocities for Fe-0.2% Al and Fe-0.2% Ti alloy steels were 11.3 and 15.1 Nm³/100g steel/min, respectively.

Diffusion boundary layer thickness of gaseous phase at the gas molten iron interface obtained from this experiment agrees well with the theoretical calculation.

1. 緒 言

清浄なキルド鋼の造塊の際に避け難い問題の一つに溶鋼の大気酸化がある。たとえば十分に脱酸して取鍋内のO含有量がきわめて低くなった溶鋼を铸込んだにもかかわらず、鋼塊中に大型酸化物系介在物が多数発見されたり、O含有量が取鍋より鋼塊の方が高くなっていることはしばしば経験するところである。このような現象は注入中における溶鋼の大気酸化および湯道レンガやノズルなどの造塊用耐火物による汚染が原因と考えられる。

溶鋼の大気酸化は主としてノズルから落下の際および湯溜りにおける大気の巻込みによって行なわれ、この結果生成した酸化物の大部分は集合してscumになって浮上するが、一部は溶鋼中に残留して非金属介在物となり鋼材の表面や内部欠陥

の原因になる。

大気酸化防止策としては注流および铸型を不活性ガスでシールする方法、铸型内に合成スラグまたは還元性ガスを発生する物質を添加または塗布する方法および長いノズルを使用して、注流や湯溜りにおける大気との接触を避ける方法などがあり、高級キルド鋼およびステンレス鋼はとくに大気酸化に敏感なために上記の方法が広く採用されている。

溶鋼の酸化速度に関する研究は酸素製鋼に関連して脱炭については多く見られるが、^{1,2)} 溶鋼中のAl, TiおよびSiなどの脱酸剤の酸化速度の定量的研究は僅かにすぎない。また測定法は溶鋼中のOまたは合金元素含有量の変化より計算する間接的方法がとられているが、脱酸剤酸化の場合は溶鋼中のO含有量に脱酸生成物の浮上分離が影響することが考えられるので、本研究には吸収O₂量を測定する直接法を採用した。

* 技術研究所製鋼研究室室長・工博

** 知多工場管理課

2. 従来の研究の展望

溶鋼を O_2 を含むガスに接触させると O の溶解が始まるとともに表面に酸化膜を生成する。この酸化膜の生成は、鋼液中への O の拡散に比べてガスからの O_2 の供給の方が大のために表面に O が富化されて起こる。表面に生成した酸化物は当初は不安定で再溶解、再生成が繰り返されるが、鋼液の O 濃度が飽和溶解度に近くなるにつれて安定な酸化膜になる。

ガス吸収理論には、まず Higbie⁴⁾ による滲透説があり、これは(1)式で示されるもので酸化膜が生成しない範囲で適用される。

$$N = \sqrt{D/\pi \cdot t} (C^* - C_0) \dots \dots \dots (1)$$

N : 吸収速度 (mol/cm²/sec)

D : 溶鉄中の O の拡散係数 (cm²/sec)

t : 時間 (sec)

C^* : 雰囲気と平衡する溶鉄の O 濃度
(mol/cm³)

C_0 : 溶鉄の初期 O 濃度 (mol/cm³)

(1)式によれば吸収速度は時間の平方根に反比例して減少し、吸収量は時間に対して放物線状になる。

これに対して溶鉄側またはガス側の界面に濃度勾配を有する拡散境界層を考え、これが律速段階になるとする境界膜説がある。

伊藤、佐野⁵⁾は $Ar-H_2O$ 混合ガス雰囲気における溶鉄の O 含有量の増加速度を測定し、酸化膜ができるまでの溶解速度は(2)式で表わされるとした。

$$\begin{aligned} d[O]/dt &= \frac{D_m \cdot F \cdot M}{\delta_G \cdot V \cdot \rho} (P_{H_2O} - P_{H_2O_i}) \\ &= \frac{D_0 F}{\delta_L V} ([O]_i - [O]) \dots \dots \dots (2) \end{aligned}$$

D_m : ガス中の H_2O の拡散係数
(mol/cm²・atm・sec)

F : 反応界面積 (cm²)

M : H_2O 1 モル中の O 量 (g/mol)

δ_G : ガス側拡散層の厚さ (cm)

V : 溶鉄の容積 (cm³)

ρ : 溶鉄の密度 (g/cm³)

P_{H_2O} , $P_{H_2O_i}$: ガス中およびガス・溶鉄界面における H_2O 分圧 (atm)

D_0 : 溶鉄中の O の拡散係数 (cm²/sec)

δ_L : 溶鉄側拡散層の厚さ (cm)

$[O]_i$, $[O]$: ガス・溶鉄界面および溶鉄の O 濃度 (%)

製鋼温度においては界面反応速度はきわめて大であるから、上記の過程の中のどれかが律速であることが予想されるが、脱炭剤を含む溶鋼中の O の溶解度は小さいために、溶鋼中の O 含有量の測定のみから O の吸収速度を決定することは危険であると思われる。

そのほか Dankwert⁶⁾ はエレメントの年令分布関数を導入して表面更新説を提出しているが、実際に適用するには基礎データが不足している。

反応を伴う溶鉄のガス吸収で比較的良好に研究されているのは O_2 による溶鋼の脱炭反応である。

藤井⁶⁾ は $Fe-C$ 合金を MgO ルツボで溶解し、 $Ar+O_2$ の混合ガスにより脱炭実験を行なった結果を次のように報告している。

- 1) 0.15% C 以上では P_{O_2} が一定であれば最初の C 濃度にかかわらず脱炭速度は一定である。
- 2) 0.15% C 以下では C 濃度の減少とともに脱炭速度は減少し、表面に酸化膜が生成する。
- 3) P_{O_2} が増加すると脱炭速度も増加するが、 O_2 が10%以上になるとはや増大しなくなる。

坂上⁷⁾ は $Ar+O_2$ 混合ガスを溶鉄表面へ吹きつけて脱炭を行なわせた結果では前者と異なり P_{O_2} の増加とともに脱炭速度は増大し、一定になることはなかったと報告している。

Bakerら⁸⁾ は levitation 溶解装置を用いて $Fe-C$ 合金を CO_2 , $CO+CO_2$, CO_2+He などのガス中で酸化した結果、 C 含有量の高い範囲では反応はガス側の拡散律速であるとして(3)式を導いている。

$$N_{CO_2} = \frac{D_{CO_2} \cdot P}{RTZ} \ln \frac{(1 + P_{CO_2}/P)}{(1 + P_{CO_2}^*/P)} \dots \dots (3)$$

N_{CO_2} : CO_2 ガスの拡散 flux (mol/cm²/sec)

D_{CO-CO_2} : $CO-CO_2$ 混合ガス系の拡散係数
(cm²/sec)

P : 全圧 (atm)

P_{CO_2} , $P_{CO_2}^*$: 雰囲気およびガス側界面における

CO_2 分圧 (atm)

Z : ガス側境界膜の厚さ (cm)

このように脱炭反応については研究が行なわれているが、溶鋼の大気酸化を解析するための脱酸剤の酸化速度の定量的研究はほとんどなく、また酸化生成物が脱炭反応においてはガスであるのに対して、脱酸剤の酸化では液体または固体であるなどの相違があるので、別途に研究する必要が認められた。

3. 実験装置および方法

3.1 実験装置

実験には Sieverts 式のガス吸収量測定装置を改造したものを使用した。装置の全系統図を Fig. 1

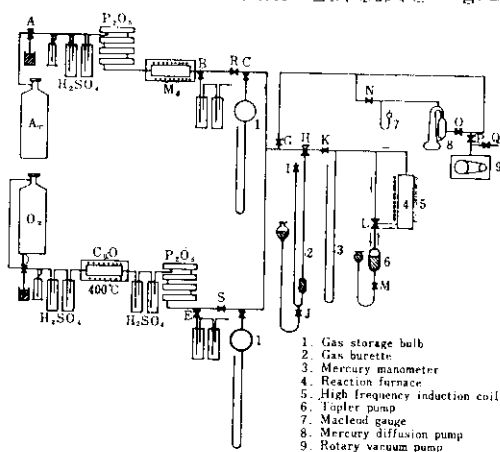


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for oxygen absorption

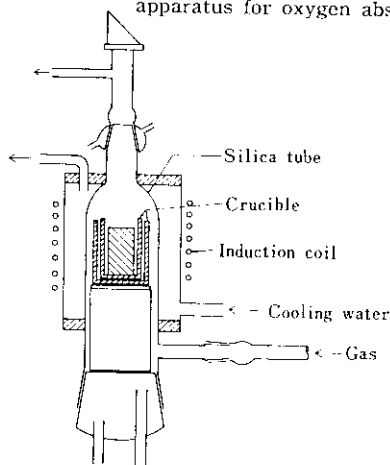


Fig. 2 Reaction furnace assembly for oxygen absorption

に、吸収炉の詳細を Fig. 2 に、外観を Photo. 1 に示した。

装置は Ar および O_2 ガスの精製装置、ガス貯槽、圧力計、ビュレット、系全体を排気する真空ポンプおよび炉の内容積を大にした透明石英製の吸収炉などからなり、これに吸収炉内のガスを循環させるテブラーポンプを新たに設置した。

溶解材料としては電解鉄を真空溶解した純鉄を使用した。その化学成分を Table 1 に示した。合金元素としては高純度の金属 Al, 金属 Si, および金属 Ti を使用し、0.2, 1.0wt % 添加した。

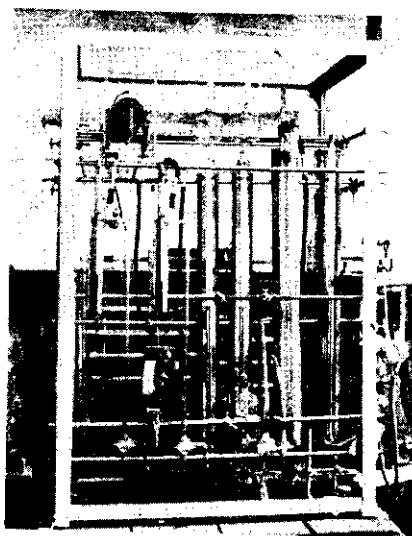


Photo. 1 Experimental apparatus for oxygen absorption

ルツボは焼結アルミナ製、内径 26mm、高さ 50mm であり、内径 33mm の外ルツボに入れて使用した。

ルツボの化学成分を Table 2 に示した。

Table 1 Chemical composition of pure iron (%)

C	Si	Mn	P	S	Al	O	N
0.014	0.005	0.001	0.001	0.002	0.001	0.0020	0.0020

Table 2 Chemical composition of alumina crucibles (%)

Crucible	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO
A	98.8	0.4	0.10	tr	tr
B	99.2	0.3	0.05	tr	tr

3.2 実験方法

実験は次の順序に従って行なう。まず 130g の研磨した溶解試料を装入したルツボを吸収炉に設置し、真空ポンプ 8, 9 を作動させて系内を 10^{-3} Torr の圧力にする。一方ガス精製装置の Mg および CuO 炉を所定の温度に上げた後、Ar および O_2 を精製装置を通して B および E から放出しておき実験開始前にガス貯槽 1 にガスをそれぞれ満たしておく。

コック N を閉じて排気を停止してから系内の圧力が 760 Torr になるように Ar を導入する。導入した Ar 量はビュレットで正確に測定しておく。次に高周波を発振させて試料を誘導加熱溶解し、あらかじめ校正した光高温計を用いて $1,600^{\circ}\text{C}$ に保持する。

加熱によるガス膨脹で系の圧力が上昇するのでビュレット内に Ar を引きこみ圧力を 760 Torr に保持し、引込んだ Ar 量を測定した後、系外に排気する。

このようにした後、系の圧力が一定に落着くのに約 20 min を要した。この後実験条件の O_2 分圧にするために、系内の Ar のたとえば 20% をビュレットで測定して排気してから O_2 をビュレットで測定して系に導入する。操作としてはコック H, ついで J を開き、水準びんを持ち上げてビュレット内の O_2 を系内に押し込む。装置内の圧力が 760 Torr になったら H を閉じ、この時刻を反応開始時刻とする。ビュレット内に残留した O_2 量を測定し系に導入した O_2 量を正確に算出する。この量はさきに排出した Ar 量と実験誤差範囲内で等しい。

つぎに系内のガスをテプラーポンプ 6 を用いて循環する。三方コック L により Fig. 1 の矢印の方向に上部から M を開いて水銀溜に混合ガスを導入し、所定の目標線に達したら M を閉じ L を回転して炉の下部に連結し、M を開いて水準びんを持ち上げ、6 に目盛った上部の目標線まで Hg のレベルを上げて M を閉じ、L は三方全開にしておく。

この操作を 2 min 間に 3 回行なう。このときのガス循環速度は 52.2 ml/min である。

溶鋼の O_2 吸収に伴い炉内ガス圧は低下するので 1 ~ 2 min ごとにコック H, ついで J を開き水準びんを上げ、ビュレット中の O_2 を系内に 760 Torr になるまで補給する。導入した O_2 量をビュレットから読みとりその時間における吸収 O_2 量とする。

実験は 30 または 60 min 行ない、終了後は高周波を切り炉冷した。反応管は水冷されているので冷却速度は大である。実験後の鋼試料は、主として表面の酸化膜の状況を顕微鏡、X 線マイクロアナライザー、および X 線回折で調査した。

4. 実験結果

4.1 吸収速度

純鉄および Al, Si, Ti 脱酸鋼の O_2 吸収量を標準状態に換算して、 O_2 分圧 0.2 atm のときの 1% 合金の場合を Fig. 3 に、0.2% 合金の場合を Fig. 4 に示した。

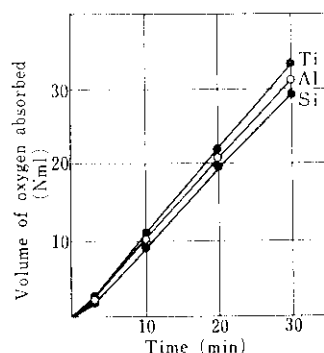


Fig. 3 Plots of absorbed oxygen volumes against time for 1.0% alloy steels (0.2 atm O_2 , $1,600^{\circ}\text{C}$)

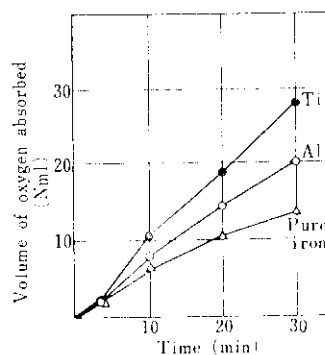


Fig. 4 Plots of absorbed oxygen volumes against time for 0.2% alloy steels (0.2 atm O_2 , $1,600^{\circ}\text{C}$)

1%合金のときは合金元素による差がわずかで時間に対して、ほぼ直線的に吸収量は増加している。

0.2%合金ではTiの場合は1%合金とあまり大きな差はないが、Alの場合の吸収速度は小さくなっている。

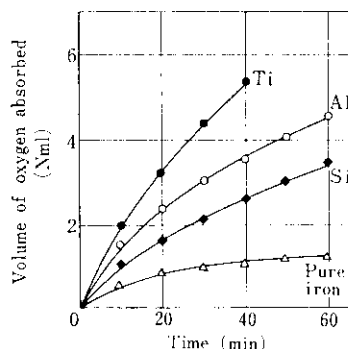


Fig. 5 Plots of absorbed oxygen volumes against time for 1.0% alloy steels (0.05 atm O_2 , 1,600°C)

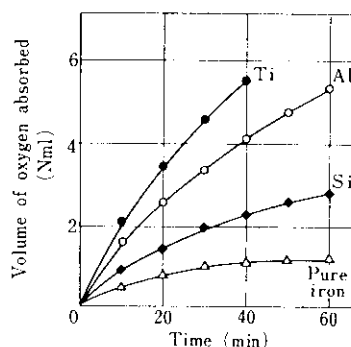


Fig. 6 Plots of absorbed oxygen volumes against time for 0.2% alloy steels (0.05 atm O_2 , 1,600°C)

O_2 分圧が0.05atmのときの1%合金の吸収曲線をFig. 5に、0.2%合金の吸収曲線をFig. 6に示した。図より明らかなように吸収速度は O_2 分圧によって著しく変化しており、これに対して合金元素含有量の影響はあまり大きくないことが認められた。吸収速度はTiが常に最も大でAl, Si, 純鉄の順に小さくなる。

0~10(20, 30)minの平均吸収速度(mol/cm²/sec)をまとめてTable 3に示した。2, 3例を除いて実験時間が長くなるにつれて吸収速度は減少する傾向にある。

実用的な数値として時間(min)当りの O_2 の吸収量を重量%および容積で示したのがTable 4であ

Table 3 Average absorption rate of oxygen

Alloy (%)	P_{O_2} (atm)	Absorption rate(mol/cm ² /sec)		
		$J^*_{10} \times 10^7$	$J^*_{20} \times 10^7$	$J^*_{30} \times 10^7$
1.0 Ti	0.2	8.10	8.15	8.72
1.0 Al	0.2	7.81	7.70	8.10
1.0 Si	0.2	7.05	7.64	7.60
pure Fe	0.2	4.75	3.91	3.40
0.2 Ti	0.2	7.81	7.18	6.92
0.2 Al	0.2	5.86	5.44	5.03
1.0 Ti	0.05	1.40	1.17	1.06
1.0 Al	0.05	1.10	0.87	0.73
1.0 Si	0.05	0.73	0.59	0.52
pure Fe	0.05	0.42	0.31	0.23
0.2 Ti	0.05	1.51	1.26	1.11
0.2 Al	0.05	1.18	0.93	0.82
0.2 Si	0.05	0.64	0.53	0.47

$J^*_{10}, J^*_{20}, J^*_{30}$: average absorption rate
0~10 (20, 30) min

Table 4 Average absorption rate of oxygen (0~10min)

Alloy (%)	P_{O_2} (atm)	Absorption rate	
		wt%/min	Nml/100g/min
0.2 Ti	0.2	0.081	15.1
0.2 Al	0.2	0.061	11.3
0.2 Ti	0.05	0.016	2.93
0.2 Al	0.05	0.012	2.27
0.2 Si	0.05	0.0067	1.24

る。

0.2%Ti, P_{O_2} 0.2 atmで毎分0.081%のOを吸収するが、0.05 atmでは0.016%に減少する。同様に0.2%Al, P_{O_2} 0.2 atmでは0.061%/minが、0.05 atmでは0.012%/minに減少する。

O_2 の容積でいえば溶鋼100g当り2~15Nml/minの吸収速度になりかなり大きな数値であることがわかる。

4.2 酸化物の生成状況

溶鋼表面が O_2 の吸収によってどのように変化するかは、実験中にプリズムを通しての観察と実験終了後の凝固した表面の調査によってだいたいの推測が可能である。

4.2.1 Fe-Al系の酸化

Alを含む溶鋼は O_2 の吸収によって直ちに灰白色の薄膜でおおわれる。この膜は溶鋼表面を完全におおっているのではなく、2~20 μ の小粒よりなっていることがPhoto. 2によって明らかにな

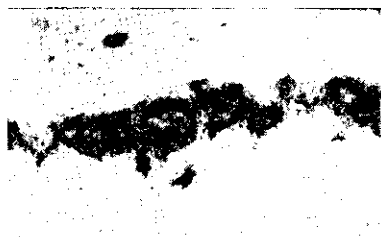


Photo. 2 Microscopic appearance of the surface oxides distribution after 5min oxidation (Fe-0.2%Al, 0.05 atm O_2) $\times 300$

った。写真の下部は地鉄であり酸化膜の上部の白色層はAl または Sn 箔である。さらに 3~10min 経過すると黒色の酸化物が現われ、時間の経過とともに生長して表面をおおう比率が大になる。この酸化膜は完全に溶解することはなく固体に近い状態を保っている。 O_2 添加後 5, 20, 60 min 後の表面状況を **Photo. 3** に示した。

5min 後の表面酸化物の顕微鏡写真を **Photo. 4, A** に示した。酸化物は針状に発達した結晶で構成されている。20min 後には **Photo. 4 B, C** のように針状結晶が肥大して層状になり、さらに横方向に成長している。

0.2 atm O_2 の場合を **Photo. 5 A, B** に示した。前図よりさらに発達し金属と酸化物の混合物が層状をなしており Al 含有量の大きな B の方が酸化物が多い。この層は写真にみられるように鋼浴に密着してなく若干の空隙を有している。

このように Al を含む場合に限って 酸化物層が 酸化物と地鉄との混合物によって異常に厚く生長するのは興味深い現象である。

Photo. 4 C の酸化膜の厚みは $10\sim 20\mu$ で X 線回折を実施するには量が不足である。そこで厚い酸化膜を得るために Fe-10% Al 合金について 0.2 atm O_2 で O 吸収実験を行なった。酸化膜は厚いものが得られたが顕微鏡により **Photo. 4** の酸化膜と同一の物質と認められた。この酸化膜の XMA 分析を **Photo. 6** に示した。主成分は Fe, Al および O であることが明らかになった。

酸化物の結晶型を知るために Fe-10% Al 系の O 吸収を行なった際の酸化物の X 線回折の結果を **Photo. 7** に示した。酸化膜の構成物質は hercynite



A after 5min



B after 20min



C after 60min (0.2 atm O_2)

Photo. 3 Macroscopic appearance of the ingots surfaces after oxidation $\times 3$ (Fe-0.2%Al, 0.05 atm O_2)

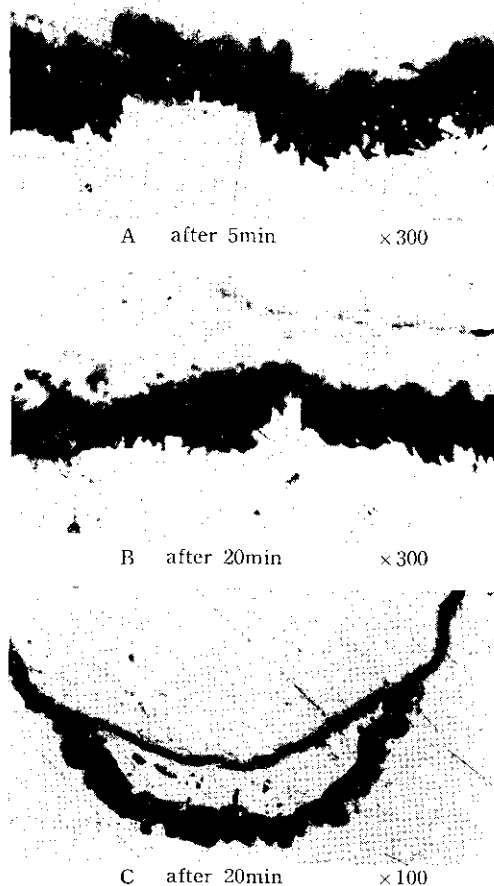


Photo. 4 Microstructure of surface oxide films (0.2%Al, 0.05atm O₂)

(FeO·Al₂O₃) でありその他の化合物は検出されなかった。酸化膜はhercynite よりなる場合が一般的であるが、ときにはPhoto. 8に示したようなより色のうすい溶融した酸化膜の中に hercynite が生成している混在型の皮膜がAまたはBのように生成することがある。XMAで分析すると溶融部はFeOであることが確かめられた。

このような2相が出るのは溶鋼のAl含有量が表面付近で低くなった場合であると推測され、O₂の吸収速度は減少する傾向が認められた。

4.2.2 Fe-Ti系の酸化

Fe-Ti系においてはFe-Al系と異なり生成する酸化物は溶融状態にあり、実験中はルツボの周辺に寄っており中央は溶鋼が露出している。実験終

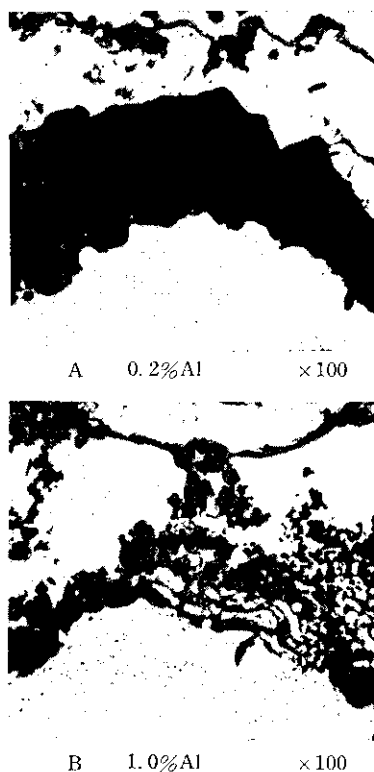


Photo. 5 Microstructure of surface oxide films (0.2 atm O₂, 30min)

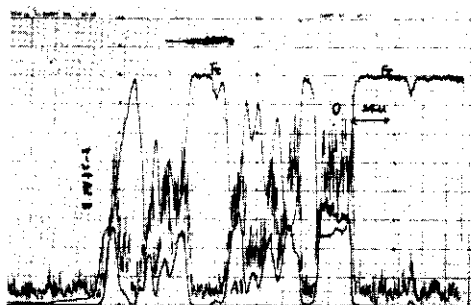


Photo. 6 XMA line-analysis of surface oxide film (10%Al, 0.2 atm O₂, 60min)

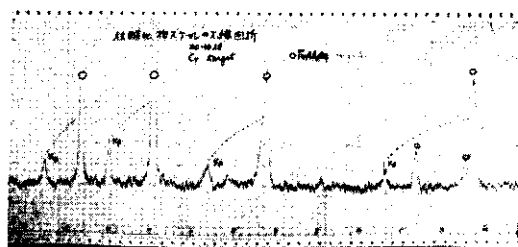


Photo. 7 X-ray diffraction pattern of surface oxide film (10%Al, 0.2atm O₂, 60min)

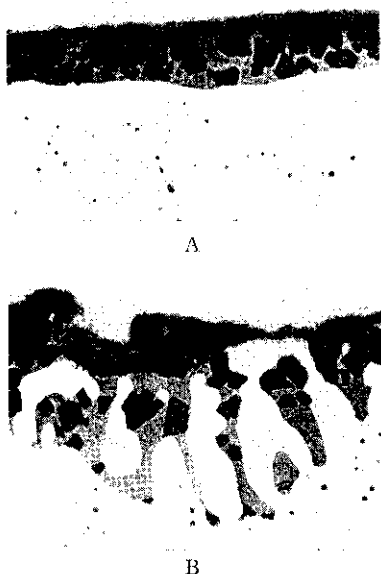


Photo. 8 Microstructure of surface oxide film
(0.2%Al, 0.05atm O₂, 60min ×300)

了後のルツボをみると比較的均一な数 10μ の厚さの酸化膜がほぼ連続的に表面をおおっており、この酸化物の融点は製鋼温度より低かったことが推測された。Fe-1%Tiの0.05 atm O₂にて、60min経過後の表面酸化物の組織は、Photo. 9に示すようである。XMAによるラインアナリシスをPhoto. 10に示した。これによると酸化物の主成分はTiとOでありFeはわずかにすぎなかった。酸化膜のX線回折をPhoto. 11に示した。主成分はTi₃O₅とTiO₂であり、化学分析によれば total Tiが56.2%，total Feが0.7%，検出された。Feを含む化合物は含有量が少なく不明確であった。

4・2・3 Fe-Si系および純鉄の酸化

Fe-Si系の酸化物はFe-Ti系と類似して熔融状態でルツボの周辺に存在したが、その量はわずかで中央表面は実験後も皮膜が認められない程度であった。周辺の酸化物は青黒色で、ガラス状を呈していた。

中央表面のXMAラインアナリシスの結果をPhoto. 12に示したが、酸化膜の厚みは約 10μ にす



Photo. 9 Microstructure of surface oxide film
(1.0%Ti, 0.05 atm O₂, 60min ×300)

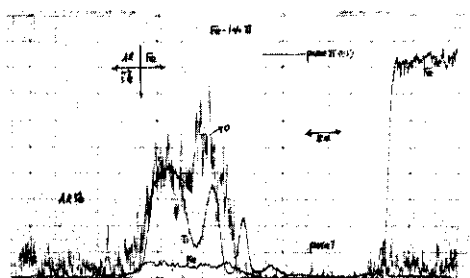


Photo. 10 XMA line-analysis of specimen surface
(1.0%Ti, 0.05 atm O₂, 60min)

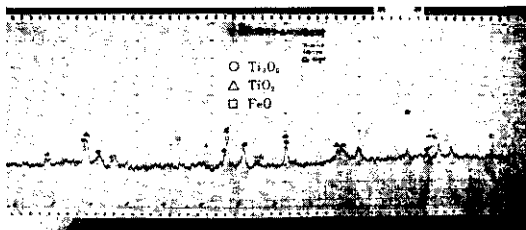


Photo. 11 X-ray diffraction pattern of surface oxide film (10%Ti, 0.2 atm O₂, 60min)

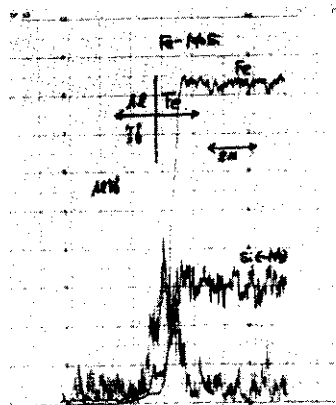


Photo. 12 XMA line-analysis of specimen surface
(1.0%Si, 0.05 atm O₂, 60min)

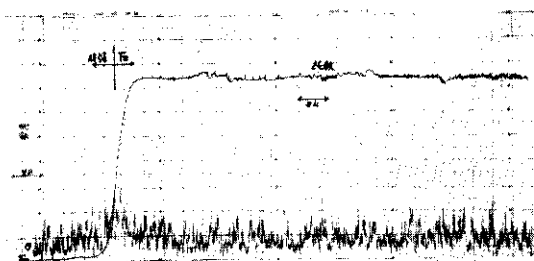


Photo. 13 XMA line-analysis of specimen surface (pure iron, 0.05 atm O_2 , 60min)

ぎない。実験終了後反応管に金属状の膜が生成したのでこれを分析すると total Fe 93.28%, SiO_2 4.43% で、主成分は金属鉄で Si の蒸発はわずかであった。

純鉄の場合は、表面に酸化膜が検出されなかった。XMA ラインアナリシスの結果を Photo. 13 に示したが、表面の O がわずかに高い程度であった。一方ルツボ側には少量の酸化鉄が付着していた。

5. 考 察

5.1 鋼浴の運動と溶鋼表面積

高周波溶解を行なうと鋼浴は誘導攪拌を受け、Fig. 7 のような運動をする。すなわち浴の中心部が盛り上って同心円状に広がって流れ、盛り上り高さ h は(4)式で計算できる。⁹⁾

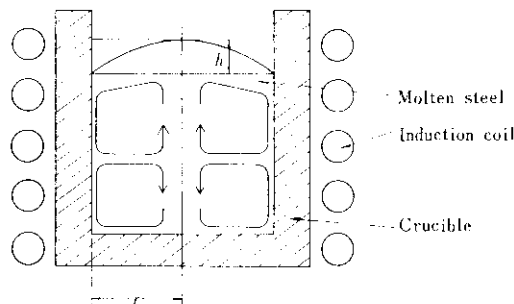


Fig. 7 Schematic representation for the flow direction of induction melt

$$h = 31.6 \sqrt{m/\rho \cdot f \cdot Ni \cdot S/\gamma} \dots \dots \dots (4)$$

m : 透磁率 = 1

ρ : 抵抗 = $10^{-4} \Omega \text{cm}$

f : 周波数 = $3 \times 10^4 \text{ Hz}$

Ni : 高周波出力 = 8.75 kW

S : 鋼浴の側面積 = 28.6 cm^2

γ : 1600°C における溶鋼の密度 = 7.0 g/cm^3

を代入すると、 $h = 0.751 \text{ cm}$ を得る。盛り上り高さ h の鋼浴表面の中心から周辺に向っての溶鋼の流れの平均速度 u は(5)式で得られる。⁹⁾

$$u = \frac{1}{2} \sqrt{2gh} \dots \dots \dots (5)$$

$h = 0.751$ のとき平均速度 u は 19.2 cm/sec になる。

つぎに鋼浴の表面積は盛り上りにより増大しており、この形状を矢球で近似して計算すると 7.07 cm^2 になり、盛り上りのない場合の表面積 5.31 cm^2 に対して約 1.3 倍に増加している。

5.2 浸透による吸収

前述したように溶鉄が層流状に表面付近で運動しているので、純鉄の場合のように酸化膜を生成しない状態における浸透によるガス吸収速度をまず計算してみた。

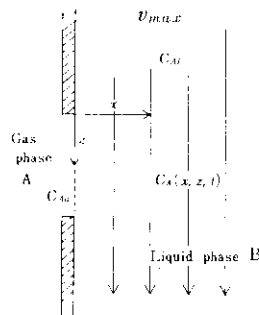


Fig. 8 Penetration of gas to a liquid

いま最大流速 v_{max} で層流をなして流れる流体 B を考え、この表面の一部を Fig. 8 のように流体に小さな溶解度を持つ気体 A に接触させる。図の斜線部は遮蔽壁を表わし、この壁と流体の摩擦力は無視できるものとする。したがって流体は最大速度 v_{max} で流れることになる。

ガスの流体への飽和溶解度を Co とし、初期濃度を Ci とする。ガス相に触れている長方形部分の縦、横の長さをそれぞれ L , W とし、流体要素 Δx , Δz , W についてガス成分の物質収支は、A

成分の mol flux を N_A とすれば,

$$\begin{aligned} N_{Az} W dx - N_{Az+z} W dx + N_{Az} W dz \\ - N_{Az, x+dx} W dz = 0 \\ \therefore \partial N_{Az} / \partial z + \partial N_{Az} / \partial x = 0 \quad \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

z 方向の A の拡散 flux N_{Az} (mol/cm²/sec) は

$$N_{Az} = -D_{AB} \partial C_A / \partial z + x_A (N_{Az} + N_{Bz})$$

D_{AB} : A-B 2 成分系の相互拡散係数
(cm²/sec)

C_A : A の濃度 (mol/cm³)

x_A : A の mol fraction

いま z 方向は拡散よりも bulk flow による移動の方が圧倒的に大であると考えれば

$$N_{Az} \doteq x_A (N_{Az} + N_{Bz}) = C_A \cdot v_{max} \quad \dots\dots\dots (7)$$

同様に x 方向の拡散 flux N_{Ax} は,

$$N_{Ax} = -D_{AB} \partial C_A / \partial x + x_A (N_{Ax} + N_{Bx})$$

x 方向については bulk flow よりも濃度勾配に従った拡散が支配的であると仮定すれば

$$N_{Ax} \doteq -D_{AB} \partial C_A / \partial x \quad \dots\dots\dots (8)$$

(7), (8) 式を (6) 式に代入すれば

$$v_{max} = \partial C_A / \partial z = D_{AB} \cdot \partial^2 C_A / \partial z^2 \quad \dots\dots\dots (9)$$

(9) 式を次の境界条件の下に解くと (10) 式を得る。

$$\begin{aligned} z=0 \quad C_A &= C_{Ai} \\ x=0 \quad C_A &= C_{Ao} \\ x=\infty \quad C_A &= C_{Ai} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_A - C_{Ai} / C_{Ao} - C_{Ai} &= 1 - 2 / \sqrt{\pi} \\ &\int_0^x \sqrt{4 D_{AB} z / v_{max}} e^{-\xi^2} d\xi \\ &= \operatorname{erfc}(x / \sqrt{4 D_{AB} z / v_{max}}) \quad \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

$x=0$ における flux $N_{Ax}(z)|_{x=0}$ は

$$\begin{aligned} N_{Ax}(z)|_{x=0} &= -D_{AB} \partial C_A / \partial x|_{x=0} \\ &= (C_{Ao} - C_{Ai}) \sqrt{D_{AB} v_{max} / \pi z} \quad \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

これを本実験に適用してみる。

溶鉄表面の O₂ 分圧と平衡する溶鉄中の Q を C_o , 溶鉄中の初期 O 濃度を C_{Ai} として吸収開始 t sec 後の溶全体の拡散 flux (mol/sec) は

$$\begin{aligned} W(t) &= \int_0^r 2\pi r N_{Ax(z)}|_{x=0} dr \\ &= 2\pi \int_0^r (C_{Ao} - C_{Ai}) \sqrt{D_{AB} v / \pi y} dy \\ v(y) &= r \cdot v / y \quad \therefore v_y / y = r v / y^2 \\ W(t) &= 2\pi \int_0^r y (C_{Ao} - C_{Ai}) \sqrt{D_{AB} r v / \pi y^2} dy \end{aligned}$$

$$= \pi r^2 (C_{Ao} - C_{Ai}) \sqrt{4 D_{AB} v / \pi r} \quad \dots\dots\dots (12)$$

時刻 0~ t の間の吸収量 (moles) は

$$\begin{aligned} \int_0^t W(t) dt &= \pi r^2 (C_{Ao} - C_{Ai}) \sqrt{4 D_{AB} v / \pi r} \\ &\quad \cdot 1 / \sqrt{4 D_{AB} v / \pi r} \\ &\quad \times \{1 - \exp(-\sqrt{4 D_{AB} v / \pi r} \cdot t)\} \\ &= \pi r^2 l (C_{Ao} - C_{Ai}) \{1 - \exp \\ &\quad (-\sqrt{4 D_{AB} v / \pi r} \cdot t)\} \quad \dots\dots\dots (13) \end{aligned}$$

時刻 t における平均濃度は

$$\begin{aligned} \bar{C}_A(t) &= C_{Ai} + 1 / \pi r^2 l \int_0^t W(t) dt \\ &= C_{Ai} + (C_{Ao} - C_{Ai}) \{1 - \exp(-\sqrt{4 D_{AB} v / \pi r} \cdot t)\} \quad \dots\dots\dots (14) \end{aligned}$$

純鉄の O 吸収について計算してみる。溶鉄表面は酸化鉄と平衡していると考えて本実験条件の諸数値を代入する。

$$r = 1.3 \text{ cm}$$

$$v = 19.2 \text{ cm/sec}$$

$$l = 3.5 \text{ cm}$$

$$C_{Ao} = 1.0 \times 10^{-3} (0.23\%)$$

$$C_{Ai} = 0.04 \times 10^{-3} (0.01\%)$$

として

$$\begin{aligned} \int_0^t W(t) dt &= 1.78 \times 10^{-2} \{1 - \exp \\ &\quad (-\sqrt{1.536 D_o} \cdot t)\} \quad (\text{mol O}) \\ &= 200 \{1 - \exp(-\sqrt{1.536 D_o} \cdot t)\} \\ &\quad (\text{Nml O}_2) \quad \dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

1,600°C における溶鉄中の O の拡散係数 D_o は, Turkdogan ら^{10) 11)} は 5.6×10^{-5} cm²/sec, 一方 Schwerdtfeger¹²⁾ は 12×10^{-5} cm²/sec を提出しており, いずれが妥当であるかは現在では明らかでないので 1.2×10^{-4} および 1.0×10^{-5} cm²/sec の 2 つの数値について計算し, 実測値と比較した結果を Table 5 に示した。実測値に比べて計算値はか

Table 5 Comparison of absorbed oxygen volumes calculated from penetration theory and experimental observation (Nml/min)

Absorption time (min)	Calculated		Observed	
	* 1.2×10^{-4}	* 1.0×10^{-5}	** 0.05 atm	** 0.2 atm
5	198	138	3.25	28.7
10	200	181	4.38	48.9
15	200	194	6.37	79.7

* Diffusion coefficient of oxygen in molten iron

** Partial pressure of oxygen

なり大であり一致しているとはいえない。

この原因は、計算では溶鉄表面が酸化鉄と平衡しているとしたが実際には **Photo. 13** のように表面は酸化鉄でおおわれていなかったためと考えられる。

表面は実際には $\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4$ との平衡 O 分圧になっているのであろうが定量的な推測は困難である。したがってこのモデルは限定された条件でのみしか適用できないと考えられた。

5.3 溶鉄側境膜における拡散

O_2 が溶鉄に吸収されるときに、溶鉄側の界面に濃度勾配を有する定常的な拡散層が生成し、この境膜内の O の拡散速度が O 吸収の律速段階になることが考えられる。このときの吸収速度は(16)式で表される。

$$dQ/dt = D_0 F / \delta V \cdot (C_s - C_i) \quad \text{.....(16)}$$

D_0 : 溶鉄中の O の拡散係数 (cm^2/sec)

F : 反応界面積 (cm^2)

δ : 溶鉄側境膜の厚さ (cm)

V : 溶鉄の容積 (cm^3)

C_i, C_s : 溶鉄中の O 濃度および飽和 O 濃度 (wt%)

(16)式を積分すれば

$$\ln(C_s - C_i) / (C_s - C) = DF / \delta V \cdot t \quad \text{.....(17)}$$

この式は溶鉄中の O の増加の形で表わされているので、O の吸収された量がすべて溶鉄の重量増加になると仮定して純鉄の O 吸収速度を計算してみる。

本実験の条件から、 $C_i = 0.01\%$ 、 $C_s = 0.23\%$

$F/V = 1/l = 1/3.5$ 、ガス量は重量に換算した。

D/δ は実験者によって変動があり攪拌浴では 10^{-2} から $10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec}$ とされているので 2×10^{-2} および $2 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{sec}$ の 2 種について計算し、結果を **Table 6** に示した。表より 2×10^{-3} と 0.2 atm の値は比較的近い数値を示しており、前節の浸透の場合よりは実際に近いようである。しかし O 分圧の影響などは、本実験結果を通じて(17)式で説明できないので、溶鉄側の境膜における拡散は脱酸剤濃度の低い場合などの限定された条件における律速過程によるものと思われる。

Table 6 Comparison of absorbed oxygen weights calculated from diffusion boundary layer theory and experimental observation (wt%O)

Absorption time (min)	$DF/\delta V t$ (cal)		$\ln(C_s - C_i)/(C_s - C)$ (obs)	
	2×10^{-2}	2×10^{-3}	** 0.05 atm	** 0.2 atm
5	1.71	0.171	0.0138	0.152
10	3.43	0.343	0.0238	0.282
15	6.85	0.685	0.0322	0.507

* D/δ

** Partial pressure of oxygen

5.4 ガス側境膜における拡散

つぎに溶鉄側の境膜における O の移動速度および界面における反応速度が大である場合を考える。と気相からの O_2 の拡散速度が問題になる。ガス側の境膜における O の移動速度 (dn_o/dt) は(18)式で表わすことができる。

$$dn_o/dt = D_m S_G / \delta_G \cdot (P_{O_2} - P_{O_2}^*) \quad \text{.....(18)}$$

D_m : 雰囲気ガス中の O_2 の拡散係数

($\text{mol}/\text{cm}/\text{atm}/\text{sec}$)

S_G : 有効拡散断面積 (cm^2)

δ_G : ガス側境膜の厚さ (cm)

$P_{O_2}, P_{O_2}^*$: 雰囲気および溶鉄-ガス界面における O 分圧 (atm)

S_G は溶鉄の自由表面積に等しいと考えた。

ここで $\text{Ar} + \text{O}_2$ 2 成分系ガスの分子拡散係数を求める必要がある。Chapman-Enskog⁽¹³⁾ の理論によれば、A-B 2 成分系のガス拡散係数 (D_{AB}) は(19)式で与えられる。

$$D_{AB} = 0.0018583 \sqrt{T^3 (1/M_A + 1/M_B)} / P \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB} \quad \text{.....(19)}$$

T : 絶対温度 ($^\circ\text{K}$)

M_A, M_B : 成分 A, B の分子量

P : 全圧 (atm)

σ_{AB} : 衝突半径 ($\text{\AA}$)

Ω_{AB} : 温度と分子間ポテンシャルで決まる無次元関数

Ar および O_2 の分子量や Lennard-Jones parameter⁽¹³⁾ を **Table 7** に示した。これを用いて境膜の温度を 150°C と仮定して拡散係数を求める。 150°C はガスの膨脹量より計算した平均温度である。

Table 7 Lennard-Jones parameters of argon and oxygen

Gas	M	(Å)	$\varepsilon/K(^{\circ}K)$
Ar	39.944	3.418	124
O	32.0	3.433	113

$$\sigma_{Ar-O_2} = 3426(\text{Å}) \quad (\text{相加平均})$$

$$\varepsilon_{Ar-O_2}/K = 118.5(^{\circ}K) \quad (\text{相乗平均}) \quad (\varepsilon \text{ は分子間相互作用エネルギー})$$

$$KT/\varepsilon_{Ar-O_2} = 150 + 273.2/118.5 = 3.57$$

この数値に対応する無次元関数 Ω を求めると、

KT/ε	Ω
3.50	0.9999
3.60	0.9932

直線近似により $\Omega = 0.9951$ を得る。これらの数値を(19)式に代入して D_{Ar-O_2} から D_m が求められる。

$$D_m = D_{Ar-O_2}/RT = 9.5 \times 10^{-6} (\text{mol/cm}^2/\text{atm/sec})$$

$P_{O_2} = 0.2 \text{ atm}$ の場合に $P_{O_2}^* \ll P_{O_2}$ と考えて、

$$J = D_m/\delta \cdot P_{O_2} \text{ から } \delta \text{ が計算できる。}$$

$$J_{max} = 8.10 \times 10^{-7} (\text{mol/cm}^2/\text{sec}) \text{ より}$$

$$\delta = 2.38 (\text{cm}) \text{ が得られた。}$$

5.5 ガス側境界膜の理論計算

ガス相の流動条件の変化に伴う境界膜の厚さの変化を計算するには Ranz-Marshall により提出された後に Griffith によって改良された¹³⁾ 次の半理論式が用いられる。

$$N_{uAB} = 2.0 + 0.60(Re)^{1/2}(Sc)^{1/3} \quad \dots\dots\dots (20)$$

$$N_{uAB} = K_m d / C \cdot D_{AB} \equiv d / \delta_G \quad \dots\dots\dots (21)$$

N_{uAB} : A, B 2 成分系の Nusselt 数

Re : Reynolds 数 $Re = d v \rho / \mu$

Sc : Schmidt 数 $Sc = \mu / \rho \cdot D_{AB}$

K_m : A-B 2 成分系の平均物質移動係数
($\text{mol/cm}^2/\text{sec}$)

d : 流体中の粒子の直径 (cm)

C : 全モル濃度 (mol/cm^3)

D_{AB} : 相互拡散係数 (cm^2/sec)

v : 流体の速度 (cm/sec)

ρ : 流体の密度 (g/cm^3)

μ : 流体の粘度 (g/cm/sec)

ガス側境界膜の温度を 150°C とし, $\text{Ar}-0.2 \text{ atmO}_2$

混合ガスを考えれば、

$$\rho_{Ar} = 1.683 \times 10^{-3} (\text{at } 16^{\circ}\text{C}), \rho_{O_2} = 1.429 \times 10^{-3} (\text{at } 0^{\circ}\text{C}) \text{ より } \rho_{Ar-O_2} = 1.10 \times 10^{-3} (\text{at } 150^{\circ}\text{C}) \text{ を得る。}$$

ガスの粘度は Sutherland¹⁴⁾ の式によって計算した。

$$\mu = \mu_0 \sqrt{T/T_0} (1 + C/T_0) / (1 + C/T) \quad \dots (22)$$

μ_0 : $T_0 K$ における粘度 (poise)

C : Sutherland 定数 ($^{\circ}K$)

$$\text{O}_2, \mu_0 = 192.0 \times 10^{-6} (\text{at } 0^{\circ}\text{C}, C = 138^{\circ}\text{K})$$

$$\text{Ar}, \mu_0 = 220.4 \times 10^{-6} (\text{at } 16^{\circ}\text{C}, C = 142^{\circ}\text{K})$$

$$\mu_{O_2} = 2.71 \times 10^{-4} (\text{at } 150^{\circ}\text{C})$$

$$\mu_{Ar} = 2.98 \times 10^{-4} (\text{at } 150^{\circ}\text{C})$$

混合気体の粘度は Welk の式を用いて計算した。

$$\begin{aligned} \mu_m = & \mu_1 / 1 + (y_2/y_1)\phi_{12} + (y_3/y_1)\phi_{13} + \dots \\ & + \mu_2 / 1 + (y_1/y_2)\phi_{21} + (y_3/y_2)\phi_{23} + \dots \\ & + \mu_3 / 1 + (y_1/y_3)\phi_{31} + (y_2/y_3)\phi_{32} + \dots\dots\dots (23) \end{aligned}$$

μ_m : 混合ガスの粘度 (g/cm/sec)

μ_1, μ_2 : 純成分 1, 2 のガスの粘度 (g/cm/sec)

y_1, y_2 : 混合ガス中の成分 1, 2 のモル分率

ϕ_{ij} : 成分 i, j のモル分率, y_i, y_j および分子量

M_i, M_j で表されるパラメータ

$$\phi_{O_2-Ar} = 1.1, \phi_{Ar-O_2} = 1.0$$

$$\mu = 2.89 \times 10^{-4} (\text{poise})$$

反応管中の流速は 53 ml/min , 管の内径は 5.0 cm であるから, Reynolds 数を求めると

$$Re = 1.22, Re^{1/2} = 1.105 \text{ を得る。}$$

つぎに Schmidt 数を計算する。 150°C における $\text{Ar}-\text{O}_2$ 混合ガスの相互拡散係数は Chapman-Enskog の理論より、

$$D_{Ar-O_2} = 0.329 (\text{cm}^2/\text{sec}), \text{ これを用いて}$$

$$Sc = \mu / \rho \cdot D_{Ar-O_2} = 0.7986$$

$$Sc^{1/3} = 0.9856$$

Nusselt 数を(20)式から求める。

$$Nu = 2.0 + 0.60(1.105)(0.9856) = 2.653$$

$$Nu = \alpha / \delta_G \text{ より}$$

$$\delta_G = 1.88 \text{ cm} \text{ を得た。}$$

一方実験結果から求めた δ_G は 2.38 cm であり、理論的な計算によるものと良好な一致を示したとみてよいであろう。

このような結果と吸収速度におよぼす O_2 分圧の影響が大きな点からみて、本実験の吸収速度を

支配するプロセスはガス側境膜における O_2 の拡散であると結論することができであろう。

吸収速度におよぼす合金元素含有量の影響が小さいことも上記の結論に合致するものである。

ただ個々の合金元素別には若干の差があり、Ti と Al では Al の方が Ti より O との親和力は大であるにもかかわらず、Ti 脱酸鋼の方が Al 脱酸鋼よりも吸収速度が大であったのは予想外であったが律速過程が O_2 の供給であること、および表面に生成する酸化膜が Ti 脱酸鋼では液体で周辺に流動するのに対し、Al 脱酸鋼では Al_2O_3 、および hercynite と地鉄との混合物よりなる固体に近い物質よりなり、溶鋼表面をおおって O_2 の供給速度を制限したためと推測される。

6. 総 括

大気に近い O 分圧における溶鋼の O 吸収速度を測定し、つぎの結果が得られた。

(1) 20% O_2 を含む雰囲気において、0.2% Al を含む溶鋼は毎分 0.061% O (11.3Nm/100g steel/

min) の増加に相当する O_2 を吸収した。0.2% Ti を含む場合は毎分 0.081% O (15.1Nm/100g steel/min) と Al の場合より大であった。

(2) Al 脱酸鋼は O を吸収するとただちに 2~20 μ の Al_2O_3 粒子からなる皮膜を生じ、さらに時間がたつと黒色の $FeO \cdot Al_2O_3$ と金属鉄の混在した皮膜が次第に発達して表面をおおうようになる。

Ti 脱酸の場合は TiO_2 および Ti_3O_5 を主成分とし、少量の酸化鉄よりなる酸化物を生成するがこれは液体であるためにルツボ周辺に凝集する傾向があった。

Si 脱酸では少量の鉄を含むガラス状の酸化物を生成し、これは Ti 脱酸に類似して液体である。

(3) O の吸収速度を支配する過程を明らかにするために、浸透理論、溶鉄側およびガス側の境膜における拡散について検討した結果、吸収速度が O_2 分圧に比例すること、およびガス側境膜の厚さが実験と理論より求めたものが良い一致を示したことから、ガス側境膜における O_2 の拡散律速であることが明らかになった。

参 考 文 献

- 1) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, **49** (1963), 1652
- 2) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, **50** (1964), 17
- 3) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, **51** (1965), 1252
- 4) R. Higbie : Trans. A. I. Ch. E., **31** (1935), 365
- 5) P. V. Dankwert : Ind. Eng. Chem., **43** (1951), 1460
- 6) 藤井: 鉄と鋼, **45** (1959), 1248, **46** (1960), 12
- 7) 坂上: 鉄と鋼, **46** (1960), 1232, **52** (1966), 1738
- 8) L. A. Baker, N. A. Warner, A. E. Jenkins : Trans. Met. Soc. AIME, **230** (1960), 1228
- 9) H. Knüppel, F. Oeters : Arch. Eisenhüttenw., **33** (1962), 729
- 10) M. T. Hepworth, R. P. Smith, E. T. Turkdogan : Trans. Met. Soc. AIME, **236** (1966), 1278
- 11) P. Grieveson, E. T. Turkdogan : ibid, **230** (1964), 1609
- 12) K. Schwerdtfeger : ibid, **239** (1967), 134
- 13) R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot : Transport Phenomena [John Wiley & Sons]
- 14) 化学工学便覧〔丸善〕