

よい 1 次介在物を生ぜしめ、T[O]の大巾な減少を生ぜしめる点にある。

文 献

- 1) 川和, 他: 鉄と鋼, 53 (1966), p. 531
- 2) 内山, 他: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1956
- 3) 川和, 他: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 783
- 4) 川和, 他: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1460

(106) 攪拌鋼浴および静止鋼浴における 1 次脱酸生成物の浮上分離機構について

(脱酸速度の研究—Ⅸ)

日本鋼管, 技術研究所

○川和高穂・大久保益太・笹島保敏

On the Separation Mechanism of Inclusion in Stirred and Tranquil Steel Bath.

(Kinetic research on deoxidation of steel—Ⅸ)

Takaho KAWAWA, Masuta OKUBO and Yasutoshi SASAJIMA.

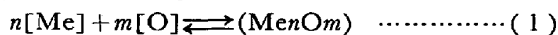
1. 緒 言

これまでの脱酸速度に関する報告<sup>1)~8)</sup>のまとめとして高周波攪拌鋼浴, およびタンマン炉による静止鋼浴における 1 次脱酸生成物の浮上分離機構を明らかにした。

2. 高周波攪拌浴における脱酸の律速段階について

2.1 脱酸反応における核の生成と成長

脱酸剤が酸素を含む鋼浴に添加され, 1 次介在物が生成する過程を考察して見ると, まず安定な核が生成し, 次いでこれが顕微鏡的な大きさまで成長すると考えられる。この生成と成長はきわめて短時間に進行することは前報<sup>1)</sup>でも述べたが理論的にも証明できることを以下で明らかにした。溶鋼中の酸素と脱酸元素は一般的に(1)式で表わすことができる。



脱酸生成物が純粋な場合は  $a_{\text{MenOm}} = 1$  であるから,

$$K_T = (\% \text{Me})^n (\% \text{O})^m \quad (2)$$

核の大きさについて L. V. BOGDANDY<sup>9)</sup> は Gibbs-Thomson の式を適用し (3) 式を導いた。

$$\gamma_K = 2\sigma_{\text{SL}} \cdot M / \delta \cdot RT \ln (C_T / C_\infty) \quad (3)$$

ここで  $\gamma_K$ : 核の臨界半径 (cm),  $\sigma_{\text{SL}}$ : 核と溶鋼間に働く界面張力 (erg/cm<sup>2</sup>),  $M$ : 核物質の分子量 (g/mol),  $\delta$ : 核物質の密度 (g/cm<sup>3</sup>),  $C_T / C_\infty$ : 過飽和度である。ただし,  $C_T / C_\infty = K_T / a = (\% \text{Me})_u (\% \text{O})^m / K_T$

$$\quad (4)$$

ここで  $K_T / a$ : 脱酸後ある時点の溶解度積である。(3)式によつて計算した結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 から核の大きさがオングストロン程度であることがわかる。

これらの核は實際上顕微鏡の大きさまで成長している。そこで以下 3 種の成長モデルを考えて見た。

2.1.1 拡散による成長

Fick の第 2 法則を極座標でとき, 半径  $r_t$  の球面に拡散する原子数は 1 sec 当り,

$$dn/dt = 4\pi D \gamma_t (n_D - n_{\text{eq}}) \quad (5)$$

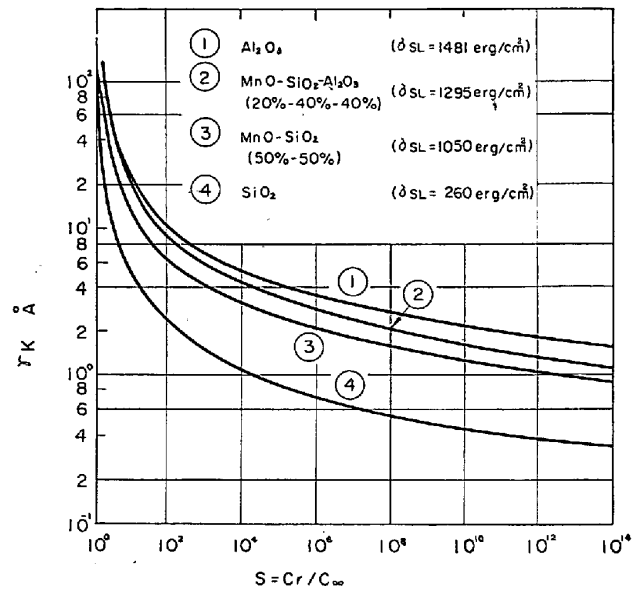


Fig. 1. Relation between nucleus' radius and degree of supersaturation.

単位当りの体積成長は,

$$d(4/3\pi \gamma_t^3) dt = 4\pi D \gamma_t (V/N_0) (n_0 - n_{\text{eq}}) \quad (6)$$

ただし,  $N_0$ : Avogadro number,  $V$ : molar volume (cm<sup>3</sup>/Mol)

$$\text{よつて, } \gamma_t^2 = \gamma_0^2 + 2DV(C_0 - C_{\text{eq}})t \quad (7)$$

$\gamma_0$ : Radius at  $t=0$ ,  $C$ : 介在物構成物質の濃度

2.1.2 核同志の衝突による成長

核はその大きさから Colloid 粒子と見なせるから, SMOLUCHOWSKI<sup>10)</sup> の Colloid の凝集に関する理論を適用する。同一大きさの核の衝突回数は,

$$Z = 4KTn^2 / 3\eta \equiv An^2 \quad \text{ただし } A \equiv 4KT / 3\eta \quad (8)$$

ここで  $n$ : 核の数/cm<sup>3</sup>,  $\eta$ : 溶鋼の粘性,  $K$ : Boltzmann const. この衝突は拡散のみによるから, 物理的な攪拌が存在する時は, 攪拌効果を  $\alpha \geq 1$  とし,

$$Z = \alpha An^2 \quad (\alpha \geq 1) \quad (9)$$

$$-dn_t/dt = \alpha An_t^2 \quad (10)$$

$$\text{よつて } n_t = n_0 / (1 + \alpha An_0 t) \quad (11)$$

$$\text{よつて } \gamma_t^2 = \gamma_0^2 (1 + \alpha An_0 t) \quad (12)$$

2.1.3 粒子半径が 10<sup>-4</sup>cm 以上では Stokes law による浮上を行なうと考えられる。とくに大きく成長した粒子については, 他の粒子が静止しているとみなし, 浮上途中における凝集を考慮する。

$$4\pi \gamma_t^2 d\gamma = \pi \gamma_t^2 v_t \alpha dt \quad (13)$$

$\alpha$ : Volume of inclusion / 1 cm<sup>3</sup> Metall,

$$v_t = 2g\gamma_t^2 (\rho_2 - \rho_1) / 9\eta$$

$$\text{よつて, } \gamma_t = \gamma_0 / [1 - g(\rho_2 - \rho_1)\gamma_0 dt / 18\eta] \quad (14)$$

以上 3 種のモデルを  $C_0 - C_{\text{eq}} = 0.1\% \text{O}$  とし, Si 脱酸について計算した結果を Fig. 2 に示した。実際にどのようなモデルによつて成長するかは, 確証はないが, ほぼ実験結果<sup>1)~8)</sup>と一致していることがわかる。

2.2.1 1 次介在物の浮上分離機構

高周波炉においては鋼浴は衆知のとおり誘導攪拌されている。H. KNÜPPEL<sup>11)</sup>らは鋼浴中央におけるもり上りの高さ  $h$  (cm) は下式に従うことを確認している。

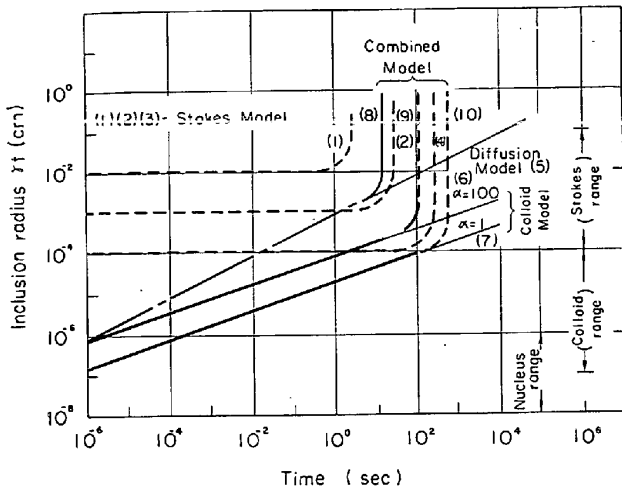


Fig. 2. Growth of inclusions according to three typical models.

$$P_s = \rho_{Fe} \cdot h = 31 \cdot 6 (u/Rf)^{1/2} \cdot Ni/F \dots\dots\dots (15)$$

$P_s$ : 中央の圧力 (kg/cm<sup>2</sup>),  $f$ : 周波数 (c/sec),  
 $\rho_{Fe}$ : 鉄の密度 (kg/cm<sup>3</sup>),  $Ni$ : 誘導電力 (kW),  
 $u$ : 透磁率,  $F$ : 鋼浴の外周面積 (cm<sup>2</sup>),  $R$ : 鉄の比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm} \times 10^{-4}$ )

したがって中央から外周へ向かつての平均流速  $\bar{u}$  (cm/sec) は,

$$\bar{u} = (1/2) (2gh)^{1/2} \dots\dots\dots (16)$$

本実験では  $f = 30 \times 10^3$  (c/sec),  $2\gamma = 8.5$  cm,  $Ni \approx 4$  kW である。よつて,  $\bar{u} = 11.9$  (cm/sec)

16 mm カメラによつて 1600°C での  $\bar{u}$  を測定した所  $\bar{u}_{ob} = 8.7$  (cm/sec) であつた。以上の通り本実験の鋼浴の攪拌度はかなり大きいことがわかる。実験的にも鋼浴内部では 1 次介在物の分布は均一であつた。ところでこのような攪拌浴で Stokes law による物理的浮上が予想されるとすれば、鋼浴内部から表面への浮上ではなく、鋼流に乗つて表面に達した表面流れからの浮上であろう。

そこでこの表面流れから、Stokes law による浮上を仮定した場合の理論的浮上速度を導いてみた。E. S. MACHLIN<sup>12)</sup>によれば高周波攪拌浴は、その表面で摩擦のない層流をしている。この層流の表面から  $\Delta l$  の深さに存在する介在物が、中央から外周へ流れる間に Stokes law による浮上をするとする。介在物濃度を  $C$  とすれば、

$$-dC/dt = (dM/dA) \cdot (dA/dt) / \rho V \dots\dots\dots (17)$$

ここで  $(dM/dA)$ ; 単位表面からの浮上量,  $(dA/dt)$ ; 表面の湧き出し速度であり,  $dA/dt = 2\pi R V_R$  ( $R$ : ルツボ半径,  $V_R$ : 流速) である。流体が中心から外周に至るまでの時間  $t'$  は、

連続の条件  $2\pi \xi V_\xi = 2\pi R V_R$  を考慮すると、

$$t' = \int_0^R d\xi / V_\xi = \int_0^R (\xi / V_R R) d\xi = R / 2V_R \quad (18)$$

$$\text{よつて } dM/dt = \Delta l \rho C = v_T t' C = v_T (R/2V_R) C \rho \dots\dots\dots (19)$$

$$(19) \text{ 式を (17) 式に代入すると } -dC/dt = (V_T/h) \cdot C \dots\dots\dots (20)$$

ここで  $V_T$ : Stokes law による浮上速度,  $h$ : 鋼浴深

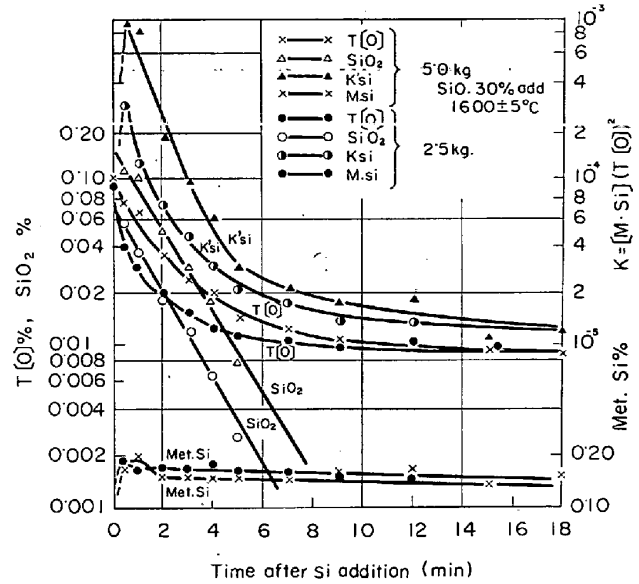


Fig. 3. Runs of deoxidation with 0.3% silicon in 5 kg and 2.5 kg steel bath respectively.

さである。1600°C の場合、 $\text{SiO}_2$  粒子については、

$$-dC/dt = 1.82 \times 10^{-5} \gamma^2 C = kC \dots\dots\dots (21)$$

(21) 式の結果は、Si 脱酸の浮上分離定数の 1/5~1/10 である。また (20) 式より鋼浴深さが  $h/2$  となれば浮上分離定数は 2 倍となるはずである。そこで同一ルツボで、5 kg と 2.5 kg の鋼浴をおのおの Si 0.3% で脱酸してみた。Fig. 3 に示すとおり浮上分離定数は同一である。以上の結果高周波攪拌浴では、Stokes law、もしくは物理的な浮上によつて 1 次介在物が浮上するのではないことが明らかであろう。さらに前報<sup>1)~5)</sup>までの結論を列挙して見ると、

- (1) 浮上形式は  $C = C_0 \exp(-kt)$  に従う。
- (2)  $k$  は鋼浴温度に関し Arrhenius の式  $k = A \exp(-Q/RT)$  を満足する。
- (3)  $k$  は脱酸剤の量によつて異なる。
- (4)  $k$  はルツボによつて異なり、 $\text{SiO}_2$  については  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO-CaF}_2$  の各ルツボ順に大きくなり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  については、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO-CaF}_2$  の各ルツボの順に大きくなる。

以上の点を総合してみると、攪拌浴における 1 次介在物の浮上分離の律速段階は、同一攪拌度の場合は 1 次介在物とルツボ材、もしくは表面スラッグ材との反応速度であり、同一ルツボでは攪拌度、すなわち 1 次介在物の反応界面への移動であると推定される。攪拌度による浮上速度の例としては、Fig. 3 の 5 kg の場合  $k = 0.60$  ( $\text{min}^{-1}$ ) であり、前報の場合は  $k = 0.43$  ( $\text{min}^{-1}$ ) であり、唯一の相異点は、異なつた高周波コイルである。また Fig. 3 の例について、攪拌度の指標として  $P_s$  を考え、電磁流体力学的な計算を行なつた結果、 $P_s(5 \text{ kg}) = P_s(2.5 \text{ kg})$  であることがわかつた。詳細については紙面の都合上省略する。以上の観点から Table 1 に示した各種の脱酸に関する浮上分離定数を考察してみると、すべての場合について納得のゆく説明が得られるであろう。

Table 1. Separation rate constant ( $\text{min}^{-1}$ ) obtained at different deoxidations of steel bath stirred by high-frequency-induction.

Deoxidation	Added amount Temp.	0.3%			0.15%	0.30%	0.60%
		1550°C	1600°C	1650°C	1600%		
Si		0.30	0.43	0.71	0.8	0.43	0.35
Al		0.33	0.42	0.94	0.63	0.42	0.75
Mn+Si (1600°C)		Mn 0.5%+Si 0.3%			Mn 1%+Si 0.3%		
		0.63			0.64		
Mn+Al (1600°C)		Mn 0.5%+Al 0.3%			Mn 1%+Al 0.3%		
		0.52			0.63		
	Temp.	1550°C	1600°C	1650°C	1600°C		
Mn+Si+Al		0.62 (Mn 0.5%+Si 0.3%+Al 0.3%) <sup>15</sup>			0.62 (Mn 0.5%+ Si {0.15%×0.15% 0.30%—0.30% } Al {0.50%×0.60%})		
Crucible	Deoxidation.	Si 0.3% (1600°C)			Al 0.3% (1600°C)		
SiO <sub>2</sub>		0.45			0.52		
MgO		0.43			0.43		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.59			0.41		
CaO-CaF <sub>2</sub>		>0.93			> 1.2		

3. 静止浴における脱酸の律速段階

すでに前報で明らかにした通り、静止浴における1次介在物の理論的浮上速度は下記のとおりである。

まず1次介在物の粒度分布は、

$$n = n_0 \exp(-A\gamma) \dots\dots\dots (22)$$

ここで  $n$ : 個数,  $\gamma$ : 半径 (cm) である。

(22) 式を基準化すれば  $n_0 = A$  であり、体積分布は、

$$V(\gamma)d\delta = (A^3/6)\gamma^3 e^{-A\gamma} d\gamma \dots\dots\dots (23)$$

(23) 式より,  $C/C_0 = 1 - \int_r^\infty V(\gamma)d\gamma$

$$= 1 - (e^{-A\gamma}/6) [(A\gamma)^3 + 3(A\gamma)^2 + 6(A\gamma) + 6] \dots\dots\dots (24)$$

Stokes law より,  $\gamma = (h/kt)^{1/2} \dots\dots\dots (25)$

ただし,  $k = 60(2/9)(\rho_1 - \rho_2)g/\eta \dots\dots\dots (26)$

よつて,  $C/C_0 = 1 - 1/6[e^{-(h/kt)^{1/2}}$

$$[A^3(h/kt)^{3/2} + 3A^2(h/kt) + 6A(h/kt)^{1/2} + 6] \dots\dots\dots (27)$$

(27) 式から、ルツボ内での試料採取高さ  $h$  (cm) における1次介在物の浮上過程は、 $t = 0$  minにルツボ内で均一に生成した1次介在物の粒度分布定数  $A$  が与えられれば、計算できることがわかる。前報<sup>23)</sup>ですでに明らかのとおり、Mn, Si, Al による単独、および共同脱酸は(27)式によつて説明できることを明らかにした。これら

Table 2. Comparison of the distribution of inclusion size among the different kind of deoxidation.

Deoxidation	Bath temp.(°C)	A*	A**
Si	1550	$\approx 5.0 \times 10^3$	$5.0 \times 10^3$
	1600	$\approx 4.0 \times 10^3$	$3.9 \times 10^3$
	1650	$\approx 4.0 \times 10^3$	$3.9 \times 10^3$
Al	1550	$\approx 3.0 \times 10^3$	$2.8 \times 10^3$
	1600	$\approx 2.7 \times 10^3$	
	1650	$\approx 3.6 \times 10^3$	
Mn+Si	1600	$\approx 4.1 \times 10^3$	$3.9 \times 10^3$
Mn+Al	1600	$\approx 5.0 \times 10^3$	$5.4 \times 10^3$
Mn+Si+Al	1600	$\approx 3.5 \times 10^3$	$3.6 \times 10^3$
	1650	$\approx 4.5 \times 10^3$	$4.5 \times 10^3$

A\* determined by comparison to inclusion.

A\*\* determined by measuring of inclusion size.

の結果を Table 2 にまとめて示した。Table 2 で A\* は実験で得られた1次介在物の浮上過程から推論される粒度分布で、A\*\*は脱酸直後の1次介在物の粒度分布を

抽出残査によつて測定した結果であり、よく一致していることはすでに述べたとおりである。注目されることは Si と Al の各単独脱酸において、 $\text{SiO}_2$  よりも  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のほうが浮上しやすい分布になつている。Mn との共同脱酸で、単独脱酸よりも A が大きくなつているが、脱酸直後 (2 min まで) の 1 次介在物が単独脱酸より凝集性がよく、また生成初期でかなり大きいため、浮上途中において加速的に大きくなり (Fig. 3), 脱酸 2 min までに浮上してしまう。したがつてこの時点までに浮上しなかつた粒子は比較的小さく、浮上途中における凝集確率も少ない。すでに述べたとおり (27) 式は浮上途中における凝集を仮定していないから、共同脱酸については、脱酸後 2 min からの浮上速度は (27) 式によつて説明できるわけである。

### 文 献

- 1) 川和, 他: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1859
- 2) 川和, 他: " 51 (1965), p. 774
- 3) 川和, 他: " " , p. 777
- 4) 川和, 他: " " , p. 780
- 5) 川和, 他: " " , p. 783
- 6) 川和, 他: " 52 (1966), p. 528
- 7) 川和, 他: " " , p. 531
- 8) 川和, 他: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1457
- 9) Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 451
- 10) Physical Chemistry, Moelwyn Hughes, (1961) p. 1213, Pergamon Press
- 11) Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 729
- 12) Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng. 218 (1960), p. 314

## (108) 複合脱酸による介在物の組成について

名古屋大学, 工学部

○小島 康・三輪光司・理博 佐野幸吉

On the Composition of the Inclusion Formed on Codeoxidation.

Yasushi KOJIMA, Kōji MIWA  
and Dr. Kōkichi SANO.

### 1. 緒 言

単一の脱酸剤により脱酸した場合に、介在物の生成状況については、その脱酸剤の溶解過程とともにすでに報告<sup>1)</sup>した、前報では、また脱酸剤の過飽和度と介在物の生成場所の関係についても考察した。単一の脱酸剤を添加した場合にはほとんど固体の介在物が生成し、このような介在物を生成するためには、非常に大きな過飽和度を必要とした。溶鋼中で homogeneous nucleation をできるだけ容易にするためには、過飽和度が小さくても核の生成が行ないうる介在物を作ることが重要である。このように核生成の観点からすれば、生成される介在物の界面エネルギーが小さければ過飽和度が 5~10 ですでに核が生成し得る。一般的に固体の介在物より液体の介在物のほうが界面エネルギーも低く、核生成は容易である。

また、成長速度も大きく、浮上分離も容易であるので溶鋼外へすばやく除去されることは古くからよく知られてきた現象である。

本研究では、このような観点から脱酸剤の組合せと生成される介在物の関係を明らかにせんとした。

### 2. 実験方法

実験装置および方法については、前報告と同様であるのでここでは省略する。

脱酸剤の添加順序および溶解継続時間を一括して、Table 1 に示した。

実際操作で用いられる複合脱酸剤を添加した場合の実験条件を Table 2 に示した。実験はいずれの場合も、1600°C で溶鉄 200 g を用いた。

### 3. 実験結果および考察

Al, Si あるいは Al, Mn の組み合わせによる脱酸の場合は状態図からも推定されるように、生成する介在物が相互に反応して複合酸化物を容易に生成しないので、先の単一脱酸剤の場合に非常によく似た傾向を示した。しかし、Si, Mn の場合は、それらの酸化物が相互に反応し融点を下げ実験温度範囲では液体となる。ここでは紙面が限られているので生成した介在物が FeO-MnO-SiO<sub>2</sub> 系にかぎり記すことにする。

Mn, Si の順に脱酸した場合 Mn により先に溶鉄中の酸素は脱酸される。Mn と酸素が完全に平衡に達していたものとする、後から Si 添加によつて生ずる最大の過飽和度は約 10 である。(Mn 濃度が均一とすると約 2.2%) このような低い過飽和度で SiO<sub>2</sub> の核は homogeneous nucleation によつては生じない。しかし Mn によつて MnO が生成しているの、これらの酸化物を核として MnO-SiO<sub>2</sub> を生成するならば過飽和度は 10 以下<sup>2)</sup>でも可能である。

介在物の生成場所を X 線マイクロアナライザーにより分析した結果、Mn 濃度 10%, Si 濃度は 1% 以下であつた。このことは Mn 投入後溶解時間が短いので溶鋼中の Mn 濃度は均一でないことを示している。

また介在物の内部は完全に均一でなく、比較的 MnO 濃度の高い部分と低い部分が不規則に現われた。川和<sup>3)</sup>が先に報告したような SiO<sub>2</sub> と MnO 濃度が交互に高い規則的な濃度分布をした介在物は認められなかつた。

Fe-Si 投入後 Fe-Mn で脱酸したがこの場合 Fe-Mn は完全に溶落せず未溶解の Fe-Mn が溶鉄表面に残つてしまつた。しかし溶落した部分の Fe-Mn は溶鉄内部に Mn 濃度を低下しながら溶解していた。

この Fe-Mn の種々な Mn 濃度の場所で FeO-MnO-SiO<sub>2</sub> 系介在物が観察された。また Mn 濃度零の場所ではもちろん SiO<sub>2</sub> 介在物が観察された。

Mn 濃度が低くなるのに対応して介在物中の MnO 濃度が低下した。このことは先に生成していた SiO<sub>2</sub> 介在物の周辺に Mn が到達し SiO<sub>2</sub> と反応して FeO-MnO-SiO<sub>2</sub> 系介在物に変化したのか、あるいは溶鋼中に存在した単分子の SiO<sub>2</sub> が MnO と反応してこの場所で FeO-MnO-SiO<sub>2</sub> 系介在物に成長したのかいずれとも決めがたい。たずねにせよ、溶鋼組成に介在物の組成がすばやく対応するものと考えられる。