

Fig. 5. Comparison of calculated and observed rate of reaction.

かであるから、近似的には (7) 式を用いてもよい。

つぎに、各 Cd 初濃度について、(8) 式による計算値と実測値の比較を示したのが Fig. 5 である。Fig. 4 から予想されるように初期の速度の大きいところでは実測値の方が高いが、初濃度に関係せず速度が約 5×10^{-6} [mole/cm²·sec] 以下 ($C_{Cd}^0 < 1$ at%) のところでは計算値は実測値とよく一致しており、われわれの与えた数式モデルがそのまま適用できることがわかる。なお速度の高いところで計算値が実測値より低い理由については明らかでなく、前に¹⁾ Cd 初濃度 2 at% の測定から Cd²⁺ 移動律速と考えたことも疑問として残され、今後の検討に待つことにする。

3.3 実際問題へのモデル式の適用について

さきに²⁾ 製鋼における Mn 反応について、物質移動律速段階のとり方により、 \dot{n}/A がどのように異なってくるかを比較したが、Fig. 4 と同じように 2 成分律速と 3 成分律速の場合の差はわずかであった。したがって、実際の反応を取り扱う場合、溶質濃度の低いところでは、2 成分律速の式で十分である。この際、見かけの物質移動係数から、メタル側、スラグ側の各物質移動係数を知りたいわけであるが、実際問題で直接これを求めることはきわめて困難である。

それについて、F. D. RICHARDSON⁷⁾、F. OETERS⁸⁾ は系の代表長さ、流速はスラグ、メタル両相に共通なものとし、 $D^m \cdot \nu^{-n}$ により両相の物質移動係数の相対的な大きさを比較する方法を述べている。しかし、その実験的裏付けになるものは示していない。

前報で塩 (スラグ) の物質移動係数 k''_{Cd} をつぎの式で表わし、

$$k''_{Cd} = 0.62 \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \dots (9)$$

また、前報と本報の (4) 式から、メタルの物質移動係数は

$$\left. \begin{aligned} k'_{Cd} &= 0.69 \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} && \text{ 攪拌棒 (a) } \\ k'_{Cd} &= 0.96 \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} && \text{ 攪拌棒 (f) } \end{aligned} \right\} \dots (10)$$

(9) および (10) 式中の係数は同じ程度の大きさであり、系の代表長さおよび流速を両相に共通なものとした RICHARDSON, OETERS の方法がかなり合理的なものであることがわかる。これから

$$k'/k'' \approx (D'/D'')^m \cdot (\nu'/\nu'')^{-n} \dots (11)$$

において、浴搅拌の流体力学的状態により m, n がどのような値をとるかを推定できれば k'/k'' が求められる。一方反応速度の実測値から見かけの物質移動係数 \bar{k} が得られるから

$$1/\bar{k} = 1/k'_A + 1/m \cdot k''_A \cdot C''_{Pb} \dots (12)$$

により、 k'_A, k''_A が別々に求められ、また律速段階がいずれの相にあるかも推定できる。

4. 結 言

1) Pb-Cd 合金—熔融塩反応系について、メタル中 Cd 初濃度 0.5 at%、温度 500~600°C で速度論的実験を行ない、物質移動律速が実証された。

2) つぎに、温度 550°C、Cd 初濃度 1~3 at% について実験し、著者らの与えた数式モデルは約 5×10^{-6} [mole/cm²·sec] 以下の速度のところではあてはまることを示した。

3) 実際問題へのモデル式の適用を検討し、スラグ、メタル両相の拡散係数、動粘性係数から律速段階を推定する方法を示した。

文 献

- 1) 森, 畑中, 大野, 茂木: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 526
- 2) 森, 大野, 畑中: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1424
- 3) 森, 大野: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 796
- 4) K. NIWA, et al.: J. Metals, 9 (1957) 1, p. 96
- 5) T. W. CHAPMAN: A. I. Ch. E. Journal, 12 (1966) 2, p. 395
- 6) J. F. ELLIOTT, et al. (ed.): Thermochemistry for Steelmaking, 2 (1963), p. 626, [Addison-Wesley]
- 7) F. D. RICHARDSON: Iron and Coal Trades Rev., (1961) Nov., p. 1105
- 8) F. OETERS: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966) 3, p. 209

(97) 静止鉄浴中における Al₂O₃ 粒子の浮上速度と凝集性について

(脱酸の研究—Ⅲ)

大阪府立大学, 工学部

工博 河合正雄・○小林三郎・米沢広務

On the Rising Velocity and the Coagulability of Al₂O₃ Particles in Static Iron Bath

(Study of deoxidation—Ⅲ)

Dr. Masao KAWAI, Saburo KCBAYASHI and Hiromu YONEZAWA

1. 緒 言

前報で静止鉄浴中における脱酸生成物の浮上分離がいかなる法則にしたがうかを調査研究するために、方法論的に 2 種類の調査方法、すなわち脱酸生成物の bulk 濃度

の時間的変化を対象とする方法および浴の特定の level における生成物濃度の時間的変化を対象とする方法、を考え、それぞれの場合に Stokes' law を適用したときの脱酸生成物の浮上速度式を導いたり、ついで第 1 の方法によつて Al 脱酸の場合の Al_2O_3 粒子の浮上性を調査した結果²⁾、粗粒子の浮上速度は Stokes' law にしたがうが微粒子ほど Stokes' law から負に若干偏倚することが認められた。この点をさらに究明するために第 2 の方法によつて調査するとともに、凝集性生成物が存在する場合の Al_2O_3 粒子の浮上途上での凝集性を明らかにすることを試みた。

2. 実験方法

今回の目的は脱酸生成 Al_2O_3 粒子の浮上速度そのものを前報²⁾とは異なる方法、つまり浴の特定の level における Al_2O_3 濃度の時間的変化を対象とする方法により再調査することと、脱酸によつて生ずる FeO あるいは $FeO \cdot Al_2O_3$ などの鉄浴温度より低い融点をもつ生成物による Al_2O_3 粒子の静止鉄浴中での浮上途上における凝集効果を調査することである。

脱酸生成物の浮上途上での凝集の可能性を否定できない場合、第 1 の目的を達するには sampling level を 2 点以上とらなければならない。もし sampling level を 1 点にした場合は凝集効果を探知することができず、結局浮上性と凝集性と共同作用の結果から浮上性を論ずる危険性を残す。したがつてこの場合はあくまで見かけ上の浮上性を知ることになつて凝集性の程度、あるいは sampling level の選び方などによつてその見かけの浮上性が変わる可能性を否定できない。逆に sampling level を 2 点以上とれば、凝集効果があれば両者の見かけの浮上性に一定の差異が認められるはずである。したがつて浮上性と凝集性とを混同することはない。また第 2 の凝集性を調査しようとする場合、たとえ粒子の浮上法則が明らかになつていても凝集性の粒子群の粒度分布におよぼす影響、したがつてまたそれを考慮に入れた粒子群全体の浮上分離性が厳密に定式化されていない現在、sampling level を 1 点しか取らない測定で、粒度分布が固定化された絶対的な理論浮上分離性と測定のそれとの差から直接凝集性を論ずることはあまり意味がないと考えられる。しかし sampling level を 2 点以上とれば、たとえば浮上の法則をあてはめてそれから逆にそれぞれの level における浮上性の法則を満たす粒度分布を決定し、それらの間の相対的な関係を見ることにより凝集性を推測することができる。以上の諸点を考慮した結果実験方法を以下のようにした。

加熱装置は前報の場合とほとんど同じであるが、今実験では発熱体として内径 96 mm の黒鉛スパイラル管を使用して溶解能力と均熱帯の改善をはかつた。ルツボは内径 50 mm、高さ 150 mm の平底型 MgO を使用して電解鉄約 2.7 kg を溶解して浴の深さを 130 mm としたが、浴表面下約 10 mm の範囲を除く浴部分はすべて 1600°C において $\pm 5^\circ C$ の均熱性が保障された。

溶解方法および処理法は以下の通りである。まず 1580°C に保たれた鉄浴中へ鉄合金の形にした脱酸剤 (70%Al) をルツボの底部まで迅速に挿入し、羽根付き石英管で 10 sec 間激しく攪拌し浴の均一化をはかり、

その直後 10 sec 以内にルツボ底面から 40 mm および 90 mm の level から同時に starting point としての initial sample を吸い上げる。このときすでに脱酸反応熱のために鉄浴温度は 1600°C 付近に上昇しているがその後もこの温度に保ちつつ時間とともにルツボ底面から 40 mm および 90 mm の level から石英管によつて試料 10 g 程度を同時に吸上げる。sampling に伴つて浴を乱さないように吸い上げ石英管は外径 4φ のものを使用した。initial sample は粒度分布測定および FeO 測定の必要からヨードアルコール法によつて脱酸生成物を 10mg 程度抽出し、その他の試料については温硫酸法によつて Al_2O_3 だけを抽出した。initial sample からの抽出物中の (FeO) 成分は O-フェナンスロリン法によつて分析した。その他の処理法はすべて前報の場合と同じであることはもちろん粒度分布測定も従来通り光透過法によつた。

3. 実験結果

実験結果を %Al 0.4% (No. 1) および 0.15% (No. 2) の場合をそれぞれ Fig. 1 および Fig. 2 に図示した。溶解実験においては starting point において脱酸生成物が浴中に均一に分散していることが必要であるが両溶解とも図からわかるように、 $t=0$ のとき 2 つの level における Al_2O_3 濃度はよく一致しているのこの条件は満足されていると見なせる。initial sample 中の脱酸生成物の粒度分布は 0 から始まり、最大頻度は溶解ともほぼ 10 μ (dia.)、最大粒径は溶解 No. 1 および No. 2 についてそれぞれ 120 μ および 100 μ (dia.) であつた。本実験においては 1 次脱酸生成物の挙動を知ろうとするのであるから、2 次生成物あるいは Al による MgO ルツボ材の還元によつて生ずるであろう Al_2O_3 量を全抽出量から差し引かねばならない。そこで一次生成物以外のものの量を決定するために、Al 添加後 1600°C に 2.5 hr 保持したときの両 level からの sample 中の Al_2O_3 濃度を測定したところ、両者ともその量は 0.0002% と一致していた。各 sample 中の Al_2O_3 濃度に対してはこの 0.0002% を差し引いたものを data とした。なお

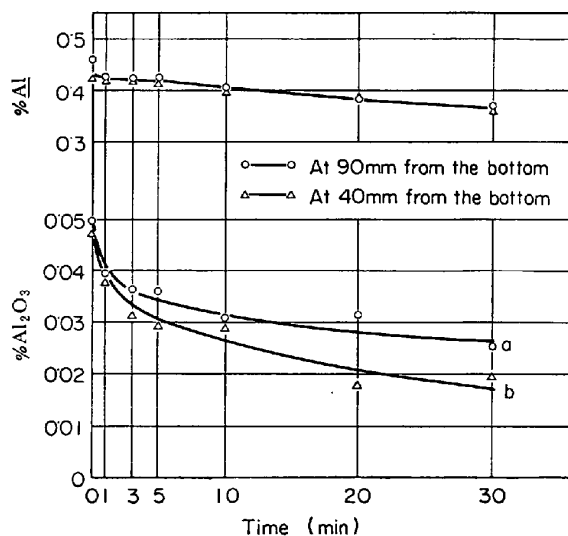


Fig. 1. Runs of deoxidation with 0.4% Al addition charge No. 1.

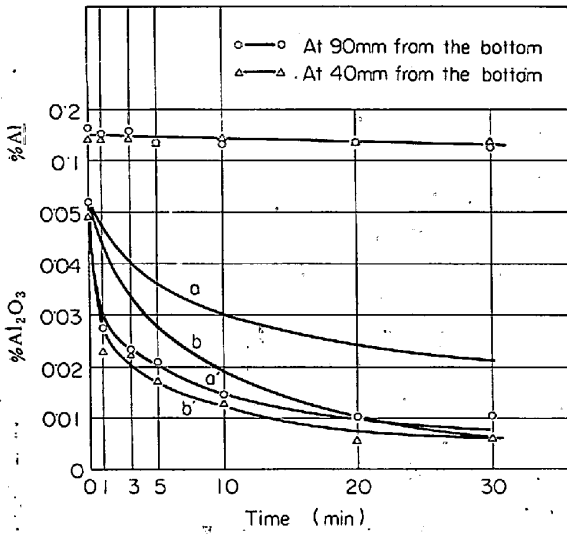


Fig. 2. Runs of deoxidation with 0.15% Al addition charge No. 2.

溶解 No. 1 と No. 2 における initial sample からの抽出物中の (FeO) 成分はそれぞれ 1.5% および 7.3% であった。

Fig. 1 および Fig. 2 に示してある曲線 a および b はそれぞれルツボ底面から高さ 90 mm および 40 mm の level における浴中残留 Al₂O₃ 量を initial sample 中の生成物の粒度分布を基に Stokes' law を用いて算出したものである。この計算は

$$M_h(\%) = \int_0^x \frac{100}{V\rho_b} \cdot \delta m =$$

$$M^0(\%) \int_0^x f(x) dx = M^0(\%) D(x); \quad x = \sqrt{\frac{h}{At}}$$

$$A = (\rho_b - \rho_p)g / 18\eta$$

によつた。ここで

- $M_h(\%)$ ルツボ底面から高さ h における吸いとり試料中の Al₂O₃%
- δm 直径が x と $x+dx$ との間にある粒子の重量
- V 浴の容積
- ρ_b, ρ_p 浴および Al₂O₃ の密度
- η 浴の密度
- $M^0(\%)$ $t=0$ における浴中の Al₂O₃%
- $f(x)$ 生成物の重量頻度

$$D(x) = \int_0^x f(x) dx \quad \text{cumulative undersize fraction}$$

計算には $\eta = 6.16 \times 10^{-2}$ poise, $\rho_p = 3.99$ g/cm³, ρ_b は溶解 No. 1 および No. 2 の場合それぞれ 7.12 g/cm³, および 7.14 g/cm³ を使用した³⁾。

4. 考 察

溶解 No. 1 (%Al: ~0.4%, (FeO): 1.5%) については, Fig. 1 から明らかなように測定点は多少のばらつきはあるとはいえ両 level に関して両者とも Stokes' law によつて計算した曲線 a および b にそれぞれほぼ一致している。これから第 1 に (FeO) 1.5% 程度では Al₂O₃ 粒子の浮上途上での凝集は認められないこと, したがつて第 2 にこれは浮上性のみを示すもので Al₂O₃ 粒子の浮上速度は全粒子範囲にわたつて Stokes' law にしたが

うことが理解される。前報²⁾においては純 Al₂O₃ 粒子の浮上速度は微粒になるにしたがい多少 Stokes' law から負に偏倚することが認められたが今回の方法ではそれが認められない。よつて本実験結果だけからすれば Al₂O₃ 粒子の浮上速度は Stokes' law にしたがうと見なさざるを得ない。この両者の相違の決定的原因は現在のところ不明であるが, 以下においては一応本実験結果の立場に立つて考察を試みる。

つぎに溶解 No. 2 (%Al: ~0.15%, (FeO): 7.3%) については, Fig. 2 の曲線 a' および b' から明かなように浴中残留 Al₂O₃ 量は時間とともに初期において急激に低下している。Al₂O₃ 粒子の浮上速度が Stokes' law にしたがうという立場からすれば, この急激な低下は FeO あるいは FeO·Al₂O₃ などの binding 作用による Al₂O₃ 粒子の clustering による浮上速度の増大に帰因されよう。さてこの Al₂O₃ 粒子の浮上途上での, すなわちこの場合静止鉄浴中を両 level 間 5cm 浮上する間の凝集性を知るために, Stokes' law を原則として以下のようにしてみる。つまり曲線 a' および b' の経過に対応する cumulative undersize fraction を Stokes' law に基づいて曲線 a' および b' から逆に計算した結果を Fig. 3 にそれぞれ曲線 a および b で示した。比較のために溶解 No. 2 の initial sample からの抽出物のそれをも曲線 c で示しておいた。曲線 a および b は, それ自身としては全く仮想的なものでここに示されたような粒子が実際に存在すると云うことを意味するものではない。ただこの両者を比較すること, 換言すれば両者の相対的關係だけが意味をもつものと考えられる。

Fig. 3 から曲線の形は両者ともほぼ相似しており, しかも曲線 a が曲線 b に対して水平方向に右方向にずれた位置関係にあることがわかる。このことは frequency $f(x) = dD(x)/dx$ で定義されるので曲線 a の方が曲線 b より粗粒子部分が多く, かつ微粒子部分は少ないということの意味している。つまり 40 mm の level から 90 mm の level までの 5cm の距離を浮上する間に Al₂O₃ 粒子が凝集を続け Stokes 径が増大することの反映であると考えられる。さらにここで興味のあることは粒径の中央部に曲線がほとんど一致し, D の勾配がほとんど一致する部分が存在し, その両端部で D の勾配に互い逆の差が表われていることである。このことは粗大粒子が主

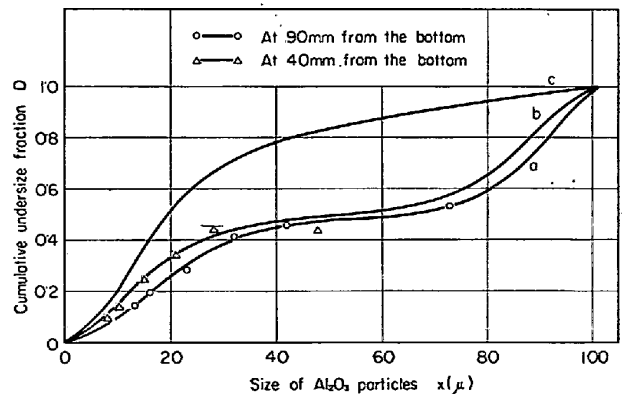


Fig. 3. Relations between D and x of Al₂O₃ particles.

として微粒子を食ってさらに粗大化するのであり、その中間にある中程度の粒子は凝集にあまり関与しないことを意味しているのではないだろうか。このことは速度差が大きい粒子同志ほど遭遇する機会が多い、したがって凝集の程度も大きいと考えられることから一般的に肯ずけることである。ひるがえって Fig. 2 における脱酸初期での Al_2O_3 濃度の急激な低下は、上記の事情から、大粒子が微粒子を食って急速にその Stokes 径を増し急速に浮上分離していく過程を示し、その後の比較的緩慢な減少は大部分の中粒子と大粒子に凝集しなかつた残りの微粒子とが浮上分離していく過程を示しているものと推測される。

E. PLÖCKINGER⁴⁾ は一般に Al 脱酸の方が Si 脱酸より脱酸生成物の浮上分離性が優れていることの理由として、 Al_2O_3 が SiO_2 より鋼浴との濡れ効果が小さくそのために鋼浴中を滑り抜けやすいことを挙げているが、一般に液体が粒子表面を slip する場合と stick する場合の浮上速度の比は両極端の場合においてすら 3:2 にすぎない⁵⁾ ことから判断すると、むしろ Al 脱酸の方が Si 脱酸よりも浮上分離に適した粒度分布をもつことと同時に、非常に凝集性がよいこと⁶⁾ が主要な理由ではないかと考えられる。

5. 結 言

1. Al 脱酸の場合静止鉄浴中での 2 点 sampling 法によつて少なくとも $0\sim 120\mu$ (dia.) の Al_2O_3 粒子の浮上速度は Stokes' law にしたがうことが認められた。

2. この結果は前報の結果²⁾ と一致しないが、その決定的理由は現在のところ明らかでない。

3. FeO あるいは FeO- Al_2O_3 などの凝集性物質がある程度 (本実験では (FeO) 7.3%) 存在する場合、 Al_2O_3 粒子は急速に凝集してその浮上速度を止める。

4. Al_2O_3 粒子の凝集の際、大粒子は主として速度差の大きい微粒子を主として凝集して粗大化し、中程度の Al_2O_3 粒子の凝集の程度は前 2 者ほどではないと推定される。

文 献

- 1) 河合, 小林: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 546
- 2) 河合, 小林, 他: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 549
- 3) J. F. ELLIOTT, et al.: Thermochemistry for Steelmaking, 2 (1963)
- 4) E. PLÖCKINGER: Clean Steel, (1963)
- 5) R. B. BIRD, et al.: Transport Phenomena, (Reprint 版)
- 6) 内山, 斎藤: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1956

(98) 炭素鋼成分の分配係数

八幡製鉄所東京研究所

○中村泰・常富栄一・瀬川 清

Distribution Coefficient of Solute Elements in Carbon Steel

Yasushi NAKAMURA, Eiichi TSUNETOMI
and Kiyoshi SEGAWA

1. 緒 言

溶鋼の凝固速度と液-固相間での溶質の分配係数との関係は、凝固現象を論ずる際の一つの重要な関係である。しかし、分配係数を測定した報告は、おもに単純系について研究したもので、実用鋼の成分に近い多成分系、高濃度の場合についての測定例は少ない¹⁾²⁾。一方、ゾーン・メルテング法による分配係数の測定は簡単で、他の方法に較べて優れている面があるが、純化を目的とした研究が多く、鋼塊の凝固速度 (1 mm/min 以上) に近い値での測定はあまり行なわれていない²⁾³⁾。そこで本報告は、広い範囲に凝固速度を変化させた時 (0.2~3 mm/min)、溶鋼成分の濃度、共存元素が分配係数に与える影響を知る目的で、基本成分として Fe-C-Si-Mn 系をとり、炭素量を系統的に変化させて、C, Si, Mn, P, S, B の分配係数をゾーン・メルテング法によつて測定した。

2. 実 験

2.1 実験装置

装置は Fig. 1 に示したように横型のるつぽを使用したゾーン・メルテング装置である。電源 (10kVA, 4Mc 高周波発振器) およびアルゴン・ガス精製装置は大岡ら⁴⁾が使用したものと同一である。加熱コイルは外径 3 mm の銅管を内径 25 mm で 3 巻きしたもので、固定した架台にとりつけてある。試料は下部の移動装置で移動できるようになっており、移動速度は 0.2, 0.33, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 mm/min の 6 段階である。使用したるつぽは多孔質で、材質は高純度アルミナである。

2.2 試 料

真空溶解で作った鋼塊 (10 kg) を熱延し、 $10\times 10\times 130$ mm 角材に切り出したものを試料として使用した。成分は Fe-C-Si-Mn で、Si は 0.3%, Mn は 0.5% にほぼ固定し、C は 0.1 から 0.5% に変化させた。そのほかに、上記成分に S (0.061%), P (0.039%), B (0.002%) をおのおの単独に添加した試料を作った。酸素量は 0.003% 以下であつた。

2.3 実験方法

るつぽに入れた試料をバイコイル管内に挿入し、位置を調整する。ついで、管内は精製したアルゴン気流に切りかえる。コイル電流を一定にして、約 10 mm 巾の溶融域を作り、すぐに試料を移動させる。移動方向は、凝固面が Fig. 1 に示した傾斜の低い側になるような方向である。移動中の溶融域の巾はほとんど一定であつたが、異常のあつた試料は棄却した。60 mm 程度溶融域を移動した後、電源を切り試料を冷却した。得られた試料は、溶融域の小さなブロー・ホールを除いて健全で、凝固面はほぼ平坦であつた。また、使用したるつぽは侵食や汚染は認められなかつた。なお、移動速度は凝固