

## アルゴン-カルシウム気泡による溶鉄の脱酸について\*

70579

小林三郎\*\*・大森康男\*\*\*・三本木貢治\*\*\*

## On the Deoxidation of Liquid Iron with Argon-Calcium Bubbles

Saburo KOBAYASHI, Yasuo OMORI, and Koji SANBONGI

## Synopsis:

In order to pursue a possibility of application of metallic gas bubble to the cleaning of iron and steel melt, a study was made of the deoxidation characteristics of Ar-Ca gas bubble floating up in iron melt. The results of this study will also give some fundamental information on the behavior of complex deoxidizer containing calcium. The results obtained are as follows;

1) At 1550°C,  $e_{\text{O}}^{\text{Ca}} = -535$ ,  $e_{\text{Ca}}^{\text{O}} = -1330$  for interaction parameter,  $\log K_{\text{Ca}} = \log a_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{O}} = -9.82$  for equilibrium constant  $K_{\text{Ca}}$  of a reaction  $[\text{Ca}] + [\text{O}] = \text{CaO}$ , and  $\log [\% \text{Ca}] [\% \text{O}] / P_{\text{Ca}} (\text{atm}) = -3.86$  for the equilibrium relation between the melt and Ca vapour pressure.

2)  $[\text{O}]$  decreased with increase of the amount of Ca added in a form of straight line in the range of high oxygen content ( $[\text{O}] > 150$  ppm) and in a form exponential line in the range of the low content ( $[\text{O}] < 100$  ppm). It could be interpreted that the reaction Ca-O was controlled by the supply of calcium from the bubble to reaction place in the former and by the supply of oxygen from the bulk of the melt to the place in the latter.

3) The melt deoxidized with Ar-Ca gas bubble was free from the product CaO, probably owing to removal of it with the bubble, and it was easy to attain to high efficiency of calcium utilization by increasing of floating distance of the bubble.

(Received Nov. 10, 1969)

## 1. 緒 言

Li, Na, Mg, K, Ca, Se などの金属は化学的に反応性がきわめて強く、かつ通常(常圧)の鉄鋼製錬温度においてはガスである (Table 1) という基本的特性をもつ元素である。中でも Mg, Ca の鉄鋼製錬における利用の可能性は非常に大きいと考えられる。実際ソ連邦などにおいてはすでに溶鉄の脱硫に Mg ガスが利用されており<sup>1)</sup>、また溶鋼の脱酸に Ca を利用することは広く普及している。しかしいずれの場合においてもこれら金属または金属ガスの諸特性が潜在的可能性のまま十分に利用されていないことが反省されよう。つまり前者においては溶鉄の自由表面を介しての Mg ガスの作用であるという点でまだ改善の余地を残している。後者に至つては固体 Ca の投入添加法をとつているので気化という物理的性質がむしろ否定的に作用する。すなわち Ca 添加時、温度上昇のために溶鋼に接触して十分作用する前に溶鋼外に沸騰飛散する部分がきわめて大きいわけである。たとえば W. Koch<sup>2)</sup> の行なった Ca-Si 合金投入脱酸実験においては Ca 添加量の 50~90% が無効になつているが、これは脱酸剤添加時の Ca の沸騰飛散に主因すると考えられる。

Ca の溶鋼の脱酸に関する研究は近年においては、E. Plöckinger, M. Wahlster<sup>1)</sup>, W. Koch<sup>2)</sup>, 渡辺, 草川<sup>3)</sup>, R. K. Lyenger, G. C. Duderstadt<sup>4)</sup>, P. H. Lindon, J. C. Billington<sup>5)</sup> により行なわれているが、これら一連の研究における共通点は Ca を Al, Si などとの複合脱酸剤とし、投入添加法を採用していることである。この場合、まず脱酸剤をある一定量以上添加したとき Ca の脱酸効果が認められているが、添加方法が投入法のために Ca の作用はかなり偶然に支配され、また各研究者間にも投入方法に差異があるので Ca の効果に関して統一的な知見を得にくく、そのため定量的把握をきわめて困難にしている。第2に複合脱酸剤として Ca を添加する関係上、得られた結果は Ca 以外の脱酸成分の作用あるいはこれら成分と Ca との共同作用を含んでいるので、Ca 独自の作用を抽出することが困難である。

このように最近の研究においては、Ca の脱酸性の研究を目的とする場合研究方法論上問題があると考えられ

\* 昭和44年10月本会講演大会にて発表  
昭和44年12月9日受付

\*\* 東北大学選鉱製錬研究所

\*\*\* 東北大学選鉱製錬研究所 工博

Table 1. Boiling point of the elements<sup>3)</sup>.

Element	BP (1atm) (°C)
Li	1 370
Na	882
Mg	1 105
K	779
Ca	1 483
Se	695

る。

他方いわゆる脱酸調整快削鋼に関連して、Ca 複合脱酸が注目され<sup>3)</sup>、最近この方面の研究が精力的に進められている<sup>3)</sup>がそれだけにまた Ca の脱酸作用特性を適確に把握することが望まれる。

以上のような検討から、Mg, Ca などの金属ガスの鉄鋼製錬、とくに脱酸、脱りん、脱硫などにおける清浄剤としての応用の可能性を追求する基本的観点に立ち、気

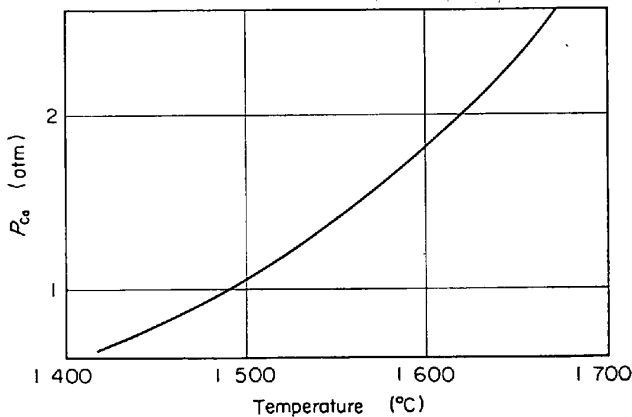
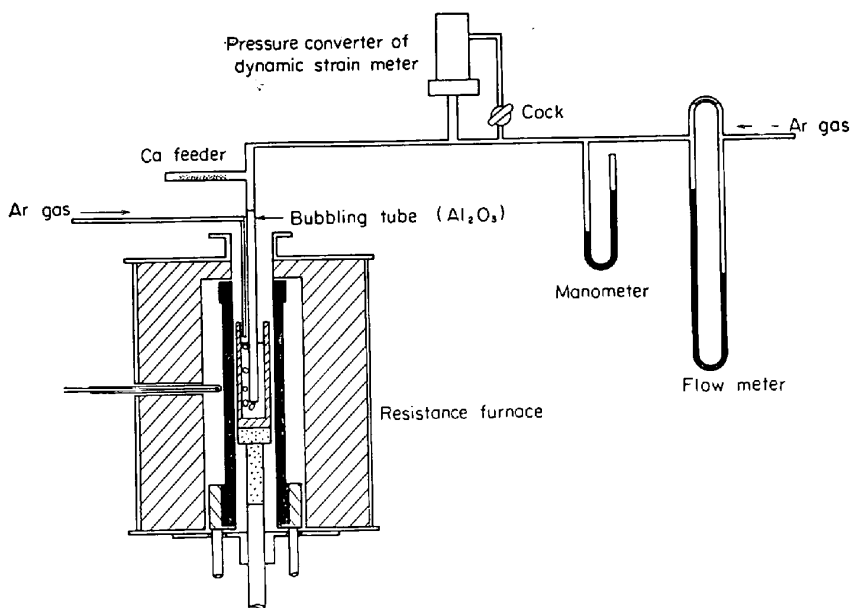
Fig. 1. Vapour pressure of metallic calcium<sup>3)</sup>.

Fig. 2. Schematic diagram of experimental equipment.

液反応においては最も効果的と考えられる金属ガスの気泡化とその利用性の問題を取り上げた。気泡の形で金属ガスを用いる場合の主たる利点としてはおおよそ、

- 1) 浴の攪拌 (均質性) の促進
  - 2) 気-液反応界面の増大
  - 3) 気泡の上昇運動による気泡中、浴中の反応物質の反応面への移動の迅速化と、気-液界面の更新の改善
  - 4) 反応生成物の気泡による除去の可能性
  - 5) 反応物質の表面吸着による反応面における濃縮の可能性
  - 6) 制御が容易
- などがあげられよう。

Fig. 1 に示したように製鋼温度において適度の蒸気圧をもち、かつ溶鉄への溶解度がきわめて低い<sup>10)</sup> Ca に注目し、まず Ca ガスの脱酸への適用性を検討し、合わせて Ca の脱酸作用に関する基礎的知見を得ることを目的として以下のような実験を行なった。

## 2. 実 験

### 2.1 実験装置

Fig. 2 に示したような実験装置を用いて含酸素溶鉄の Ca ガスによる脱酸を行なった。溶解炉は黒鉛発熱部が 60 mm  $\phi$   $\times$  80 mm  $\times$  230 mm のタンマン炉で、炉腹部中央に発熱体温度自動制御用熱電対が水平に挿入されている。るつぼ中の溶鉄温度と発熱体温度との対応関係から発熱体温度の制御により溶鉄温度を自動制御することができる。

溶鉄中浸漬ノズルにはキャリアガスとして Ar を送気するが、Ar 気泡発生は微小ながら背圧変動を伴う。またノズルにおける Ca の気化と Ar-Ca 気泡発生は大きな背圧変動を伴う。この背圧変動を動歪計で探知することにより、ノズルにおける Ar 気泡発生状況、Ca の気化 Ar-Ca 気泡発生状況などを知ることができる。動歪計の圧力変換器は Fig. 2 に示したように Ar キャリアガス送気系に並列に組みこみ、測定時はコックを閉じ Ar 送気系圧を基準圧に選ぶ。圧力変換器の基準圧を Ar 送気系圧にとると、capacity の小さな変換器を用いることができ、したがって感度も高まり、微小な圧力変動をも探知できるとともに Ar 気泡発生と Ar-Ca 気泡発生とを識別することができる。

用いた圧力変換器の capacity は  $50\text{g}/\text{cm}^2$  であった。

用いたるつぼの寸法は  $40\text{mm}\phi \times 50\text{mm}\phi \times 150\text{mm}$  で材質はアルミナ, マグネシアである。また必要に応じてマグネシアるつぼに肉厚約  $1.5\text{mm}$  の  $\text{CaO}$  ライニングを施したのもを使用した。ノズルの寸法は内径  $4\text{mm}$ , 外径  $6\text{mm}$  と内径  $6\text{mm}$ , 外径  $10\text{mm}$  の 2 種類で材質はアルミナである。

## 2.2 実験方法

炉下方から  $2\text{l}/\text{min}$  流入する Ar ガスにより中性雰囲気中に保たれた炉中で電解鉄を溶解し所定の温度に保つ。本実験の溶鉄温度はすべて  $1550^\circ\text{C}$  である。Ca 添加用アルミナ管を上方より, ノズルがるつぼ底面から  $1.5\text{cm}$  の位置に到達するまで溶鉄中に浸漬する。ノズル-るつぼ底面間距離は各溶解とも  $1.5\text{cm}$  と一定にし, ノズルの浸漬深さは溶鉄量により変化させる。ノズル浸漬後市販の粒状金属 Ca (純度  $99\%$ ) をさらになるべく均一に細分したものを, すでに Ar ガスで置換されている Ca フィーダーに封入する。Ca 粒子の細分化, Ca フィーダーへの封入は迅速に行なわなければならない。フィーダーに封入するまでの空気中での操作において Ca 粒子の表面はわずかに酸化するが, この酸化量は無視した。Ca 脱酸の初期酸素濃度を低くする必要があるときは, アルミナ管を浸漬する前に予備脱酸しておく。脱酸剤には Al, Si または  $\text{H}_2$  (1 溶解のみ) を用いた。この場合脱酸剤添加と同時に溶鉄を攪拌棒で十分攪拌する。予備脱酸しない場合は所定温度到達後, 予備脱酸した場合は脱酸剤添加後, いずれも  $1.5\text{hr}$  浸漬したノズルから Ar ガスを吹きこみながらそのまま放置する。この操作は溶鉄中酸素濃度を安定させ, あるいは一次脱酸生成物の溶鉄からの除去のために行なつた。また Ca 脱酸を開始する前に溶鉄自由表面上約  $1\text{cm}$  の位置から約  $1\text{l}/\text{min}$  の Ar ガス吹きつけを開始する。

以上のような準備操作をしたのち, Ar キャリヤーガスの気泡発生頻度を適当に設定し, Ca フィーダーから磁石を用いて Ca 粒子を 1 個 1 個アルミナ管中に落していく。Ca 粒子の添加は動歪計のチャートを見ながら行なうが, その添加頻度は Ar 気泡 1~3 個に対して 1 個程度とした。Ca 粒子 ( $0.001\sim 0.005\text{g}/\text{個}$ ) はアルミナ管中を落下して溶鉄と接して急速に気化する。Ca ガスは Ar キャリヤーガスとともに Ar-Ca 気泡となつてノズルを離れ, 溶鉄中を浮上しながら気-液界面を通して溶鉄を脱酸していくものと考えられる。Ar-Ca 気泡が浮上を終わつたとき未反応 Ca ガスが残つていても上記の溶鉄表面に吹きつけている Ar ガスにより排除されるのでこれによる脱酸作用はない。封入された Ca 粒子は

いくつかに分割して分割ごとに溶鉄試料を採取する。溶鉄の均一性を完全にするために Ca 添加中断後  $1\text{min}$  経過したのち, 溶鉄深さの約  $1/2$  のところから不透明石英管で溶鉄を約  $5\text{g}$  吸い上げ, ただちに水中で急冷する。試料採取による溶鉄量およびノズルの浸漬深さの変化は試料重量から補正する。

得られた試料の酸素分析は Ar ガスキャリヤークーロン滴定ガス分析法により, 他の金属元素の分析は発光分光分析により行なつた。

Ca ガスによる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の還元によつてノズルは徐々に消耗するが, 溶鉄中の Al 濃度増加量から  $\text{Al}_2\text{O}_3$  還元消費された Ca 量を求め, 投入 Ca 量からこれを差し引いた残量を Ca の有効添加量とした。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 ノズルからの気泡発生

Ar キャリヤーガスの溶鉄中における気泡発生状況を知るために, Ca 脱酸時と同じ装置条件で Ar 流量と気泡発生を頻度との関係を動歪計を用いて測定した結果を Fig. 3 に示す。 $v$  ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ) は室温 ( $27.5^\circ\text{C}$ ) における Ar 流量,  $D_i$  ( $\text{cm}$ ) はノズルの内径である。ノズルにおけるレイノルズ数  $Re$  は  $Re = (1/15\pi) (\rho/\eta) (v/D_i) \cdot f$  である。ここで  $\rho$ ,  $\eta$  は溶鉄の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) および粘性係数 (poise),  $f$  は温度上昇による Ar ガスの膨

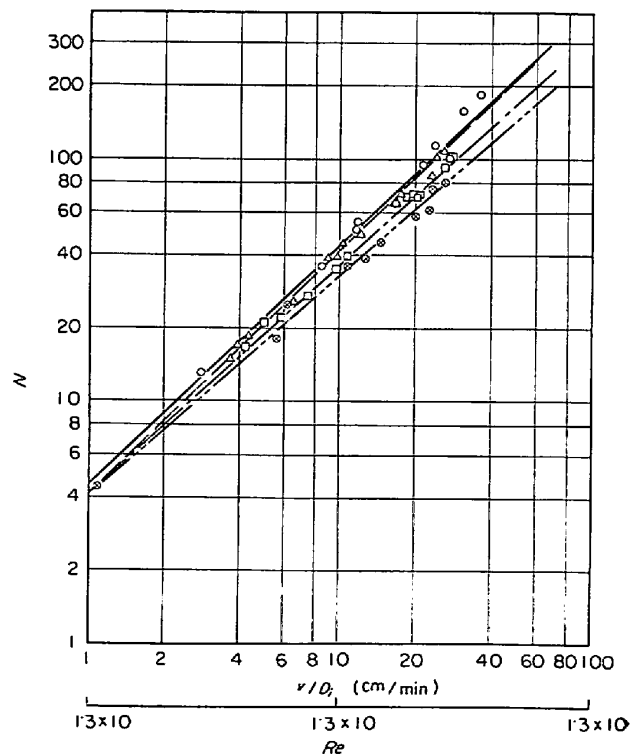


Fig. 3. Relation between bubble number per min,  $N$  and  $v/D_i$  ( $Re$ ) in liquid iron at  $1550^\circ\text{C}$ .

張率である。Fig. 3の  $Re$  は Ar ガス温度を溶鉄温度に等しいとして計算したものである。

Ar 気泡発生頻度 (/min),  $N$  の対数は  $\log v/D_i$  または  $\log Re$  に比例することがわかる。この測定範囲においては実験式

$$\log N = (2.08 \times 10^{-2} h + 0.820) \log (v/D_i) + \log (1.33D_i + 3.58) \dots \dots \dots (1)$$

を得る。この式から Ar 気泡の容積, 相当径などを求めることができるが, 本実験条件下では直線の勾配が1ないし1に近いので,  $v$  による気泡容積の変化は大きくない。気泡容積  $V_b$  および相当径  $D_b$  は

$$D_i = 0.39 \text{ cm の場合 } D_b \approx 1.0 \text{ cm}, V_b \approx 0.5 \text{ cm}^3$$

$$D_i = 0.69 \text{ cm の場合 } D_b \approx 1.3 \text{ cm}, V_b \approx 1.2 \text{ cm}^3$$

程度である。測定範囲は  $10 < Re < 400$  である。上向きノズルの場合,  $Re < 200$  においては気泡容積は  $Re$  に無関係にほぼ一定であるといわれている<sup>1)</sup>が, 本実験の下向きノズルの場合も大体あてはまる。

球形気泡が発生するときの気泡内圧力  $P$  は  $P = P_0 + 4\sigma/r$  で与えられる。 $P_0$  はノズル位置における全静圧,  $\sigma$  は溶鉄の表面張力,  $r$  はノズルに付着している気泡の曲率半径である。最大気泡圧  $P_m$  はノズルが溶鉄に濡れない場合は  $P_m = P_0 + 4\sigma/D_0$  で近似できる。ここに  $D_0$  はノズルの外直径である。 $P$  が  $P_m$  に達したのちも気泡が付着していると気泡容積の増大により気泡内圧と蓄気室圧とに差が生ずるため蓄気室から気泡中にガスが流れこみ両圧とも低下する。この過程<sup>2)</sup>は気泡がノズルを離れるまで続くが, 蓄気室容積が大きく, 下向きノズルの場合の気泡は大きくなると考えられる。

実際に Ca 粒子を添加したときの動歪計のチャートの一例 (Ch. No 21) を Fig. 4 に示した。この場合の蓄気室は Ar 流量計からノズルまでのパスと考えられるので, チャートに現われたパルスは蓄気室の圧力変動を反映している。小さいパルスと大きいパルスが区別できるが, 前者は Ar 気泡発生を, 後者は Ca の急速な気化に

よる気泡発生を記録している。Ar 気泡の場合パルスの振幅は最大気泡圧からノズルを離れるまでの圧力減少を示している。Ca ガスによる  $Al_2O_3$  の還元によりノズル内径が拡大されナイフエッジ状になるので, Ca 添加とともに Ar 気泡発生状況は実験式 (1) から偏倚していく。Fig. 4 に示した例の場合,  $D_i = D_0 = 1 \text{ cm}$ , ノズル浸漬深さ  $h = 10 \text{ cm}$ ,  $v = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$  であるが, (1) 式を用いると  $N = 26$  となる。他方チャートのパルス頻度からは  $N = 21$  を得る。 $N = 21$  を用いると,  $V_b = 1.43 \text{ cm}^3$  ( $1550^\circ\text{C}$ ) である。気泡が最大気泡圧をもつときの気泡容積は  $V_{bm} = (4/3)(\pi D_0^3/16) = 0.26 \text{ cm}^3$  であるから  $V_b - V_{bm} = 1.17 \text{ cm}^3$  がパルスの振幅に対応する。Ca 気化時のパルスは蓄気室における Ca 気化による昇圧状態から気泡がノズルを離れる瞬間までの圧力変化に対応している。チャートから Ar-Ca 気泡のパルス振幅の平均値は  $16.7 \text{ g/cm}^2$ , Ar 気泡のそれは  $3.19 \text{ g/cm}^2$  と計算されるから, Ar-Ca 気泡の容積はおおよそ  $(16.7/3.19) \times 1.17 = 6.13 \text{ cm}^3$  となる。Ca 粒子 1 個 ( $0.00466 \text{ g}$ ) が蓄気室圧下で完全に気化する場合の Ca ガス容積は約  $16.2 \text{ cm}^3$  である。この場合の  $Al_2O_3$  還元消費される Ca 量は投入量の約 1/10 であつたが, これを考慮しても依然両者の開きは大きい。これは溶鉄面に落下した Ca 粒子と溶鉄との間に, 発生した Ca ガス膜が介在するために Ca 粒子の気化が遅れ, 完全に気化しないまま気泡とともにノズルを離れるものと考えられる。

Fig. 4 に示した Ch. No 21 の場合の Ca 粒子は他に比してかなり大きいほうに属するが, 粒子が大きいと未気化 Ca を内包した Ar-Ca 気泡が発生する場合もありうるがわかる。

### 3.2 Ca-O 平衡

Ca-O 平衡に関する熱力学的データがまだ得られていないので, Ca 脱酸能を知ることができない現状である。そこでマグネシアるつぽに  $CaCO_3$  (特級試薬) から得た CaO をライニングしたものをういて Ca 添加を

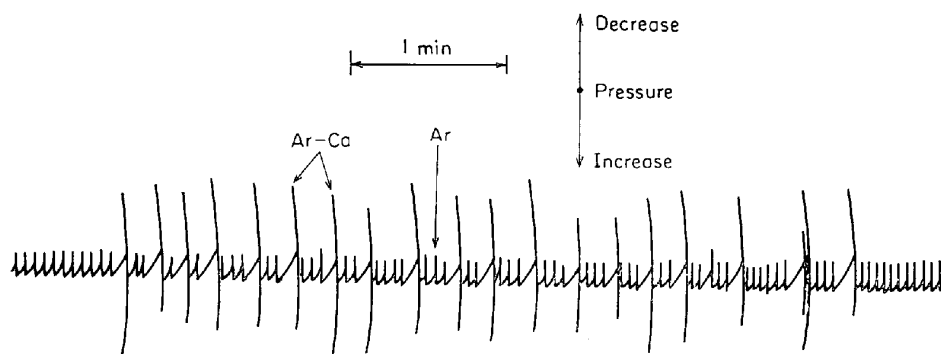


Fig. 4. Record of pressure in inlet pipe.

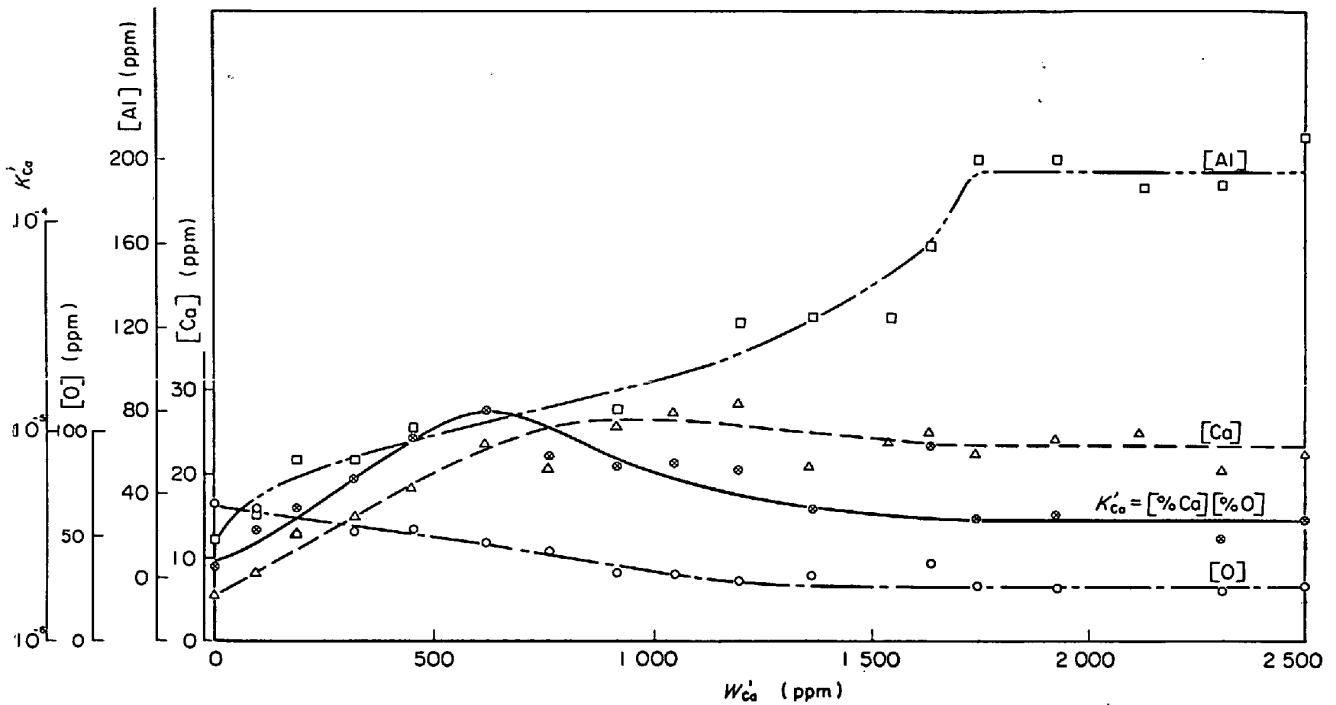
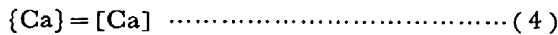
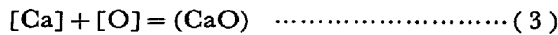
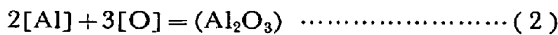


Fig. 5. Runs of deoxidation with Ca in limelining crucible.

行ない、Al-O 平衡を利用して間接的に Ca-O 平衡値を求める方法を採用したその結果 (Ch. No 24) を Fig. 5 に示した。

Fig. 5 において、溶鉄量に対する Ca 有効添加量の割合  $W'_{Ca}$  (ppm) の増大とともにノズルの  $Al_2O_3$  還元により [Al] は増大し、Ca による脱酸のために [O] も低下していく。成分分析はすべて全分析であるが、溶鉄中に溶解した形で存在するとみなしてよいことは後に述べる。 $W'_{Ca} > 1750$  においては [Al], [Ca], [O] とも一定値に落ち着く。この状態は反応、



がそれぞれ平衡状態に達したことを意味する。 $Al_2O_3$ -CaO 溶体の組成により  $(Al_2O_3)$ ,  $(CaO)$  の活量は変わるはずであるが、溶解実験後取り出した  $Al_2O_3$  管の溶鉄と接した部分は数カ所の灰色の小さな斑点を除いて  $Al_2O_3$  の生地が露出しており、 $Al_2O_3$ -CaO 溶体化はほとんど進行していないと思われる。よつて  $(Al_2O_3)$ ,  $(CaO)$  の活量を 1 とおいて大きな誤差はないであろう。

$W'_{Ca} > 1750$  においては、 $[\%Al] = 0.020$ ,  $[\%Ca] = 0.0023$ ,  $[\%O] = 0.0025$ , であつた。反応 (2) の平衡定数  $K_{Al}$  は

$$\log K_{Al} = \log [\%Al]^2 [\%O]^3 + 2 \log f_{Al} + 3 \log f_O \dots\dots\dots (5)$$

で表わされる。ここで

$$\log f_{Al} = e_{Al}^{(A1)} [\%Al] + e_{Al}^{(O)} [\%O] + e_{Al}^{(Ca)} [\%Ca] \dots\dots\dots (6)$$

$$\log f_O = e_O^{(A1)} [\%Al] + e_O^{(O)} [\%O] + e_O^{(Ca)} [\%Ca] \dots\dots\dots (7)$$

$f_i$  は成分  $i$  の活量係数、 $e_i^{(j)}$  は成分  $i$  に対する成分  $j$  の相互作用助係数である。

学振推奨値<sup>13)</sup>により

$$e_{Al}^{(A1)} = 0.044, \quad e_{Al}^{(O)} = -1.91, \\ e_O^{(O)} = -0.20, \quad e_O^{(A1)} = -1.13 \dots\dots\dots (8)$$

他方 D. L. SPONSELLER, R. A. FLINN<sup>10)</sup> は Ar ガスで炉内をゲージ圧 13.6 atm として Ca の沸騰を防止して 1607°C において液体 Ca の溶鉄中への溶解度および第 3 元素の溶解度におよぼす影響を研究したが、その結果によれば

$$\omega_{Ca}^{(A1)} = (\partial \ln \gamma_{Ca} / \partial N_{Al}) a_{Ca} = -7.5 \dots\dots\dots (9)$$

である。H. SCHENCK ら<sup>14)</sup>の与えている換算式を用いると (9) 式から

$$e_{Ca}^{(A1)} = -0.0718, \quad e_{Al}^{(Ca)} = -0.0515 \dots\dots\dots (10)$$

を得る。

式 (8), (10) の数値および学振推奨値<sup>13)</sup>,  $\log K_{Al} = -14.97$  (1550°C) を式 (5), (6), (7) に代入すれば、

$$e_O^{(Ca)} = -535 \dots\dots\dots (11)$$

を得る。これから

$$e_{Ca}^{(O)} = -1330 \dots\dots\dots (12)$$

を得る。

Al-O 反応平衡を利用して求めた  $e_{\text{O}}^{\text{Ca}}$ ,  $e_{\text{Ca}}^{\text{O}}$  の絶対値はきわめて大きい値となるが, Ca-O 相互作用が著しく, [Ca], [O] は互いの活量を著しく低め合うことを意味している。

つぎに反応(3)の平衡定数  $K_{\text{Ca}}$  は

$$\log K_{\text{Ca}} = \log [\% \text{Ca}] [\% \text{O}] + \log f_{\text{Ca}} + \log f_{\text{O}} \quad \dots \dots \dots (13)$$

で表わされ,

$$\log f_{\text{Ca}} = e_{\text{Ca}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}] + e_{\text{Ca}}^{\text{O}} [\% \text{O}] + e_{\text{Ca}}^{\text{Ca}} [\% \text{Ca}] \quad \dots \dots \dots (14)$$

である。

$$e_{\text{Ca}}^{\text{Ca}} [\% \text{Ca}] = 0 \quad \dots \dots \dots (15)$$

と仮定して, (7), (13), (14)に必要な数値を代入すれば,

$$\log K_{\text{Ca}} = \log a_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{O}} = -9.82 (1550^\circ \text{C}) \quad \dots \dots (16)$$

を得る。

Fe-Ca-O 系における(16)式による [Ca] と [O] との関係, [Ca], [O]  $\geq 1$  ppm の範囲において図示したものが Fig. 6 の曲線である。曲線は [Ca], [O] 両方向に凸の形をしているが, 反応(3)の平衡が成立している限り, [O] は 28ppm を, [Ca] は 70ppm を越えないことを示している。[Ca] または [O] に対応する [O] または [Ca] は 2点あるが, そのいずれになるかは初期条件により異なるであろう。20 < [ppm Ca] < 70 においては, [O] は [Ca] の変化に鋭敏であるが, [ppm Ca] < 20 においては鈍感である。

$e_{\text{O}}^{\text{Ca}}$ ,  $e_{\text{Ca}}^{\text{O}}$  以外のパラメータの絶対値はこれらの絶対値に比して著しく小さいので, 本実験のような濃度範囲においては Fe-Al-Ca-O, Fe-Si-Ca-O 系に関しても Fig. 6 が適用できよう。

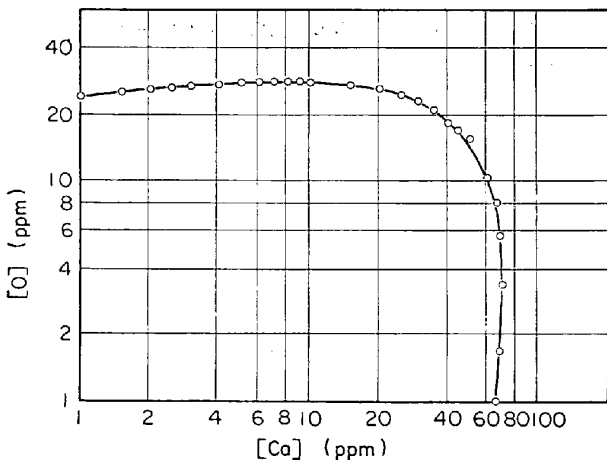
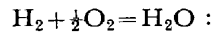
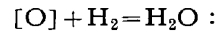


Fig. 6. Equilibrium relation between [O] and [Ca] at 1550°C.

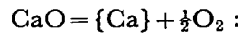
さて得られた(16)式と比較するために, 本実験とは無関係なデータを用いて {Ca}-[O] 平衡に関する以下の様な計算を行なった。



$$\Delta G_1^\circ = -57250 + 4.48T \log T - 2.21T^{3/2} \dots (17)$$

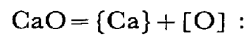


$$\Delta G_2^\circ = -32210 + 14.75T^{1/2} \dots \dots \dots (18)$$



$$\Delta G_3^\circ = 190100 - 46.62T^{3/2} \dots \dots \dots (19)$$

から



$$\Delta G_4^\circ = 165060 + 4.48T \log T - 63.58T \dots (20)$$

を得る。(20)式から

$$\log P_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{O}} = -36070/T - 0.979 \log T + 13.89 \dots \dots \dots (21)$$

を得る。1550°C においては

$$\log P_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{O}} = -9.10 \dots \dots \dots (22)$$

となる。

成田<sup>15)</sup>は

$$\log P_{\text{Ca}} [\% \text{O}] = -9.03 (1550^\circ \text{C}) \dots \dots \dots (23)$$

を与えているが, Ca-O 相互作用がきわめて強いことを考慮すると [%O] を用いるのは適切でないであろう。

[Ca] は容易に蒸発するから, 反応(3)の平衡は反応(4)の平衡を前提とする。そこで 1550°C における [Ca]-[O]-{Ca} 間の平衡関係が求まる:

$$\text{CaO} = \{\text{Ca}\} + [\text{O}] : \Delta G_{1550}^\circ = 81920 \text{ cal/mol} \dots \dots \dots (24)$$

$$\text{CaO} = \{\text{Ca}\} + [\text{O}] : \Delta G_{1550}^\circ = 75780 \text{ cal/mol} \dots \dots \dots (25)$$

から

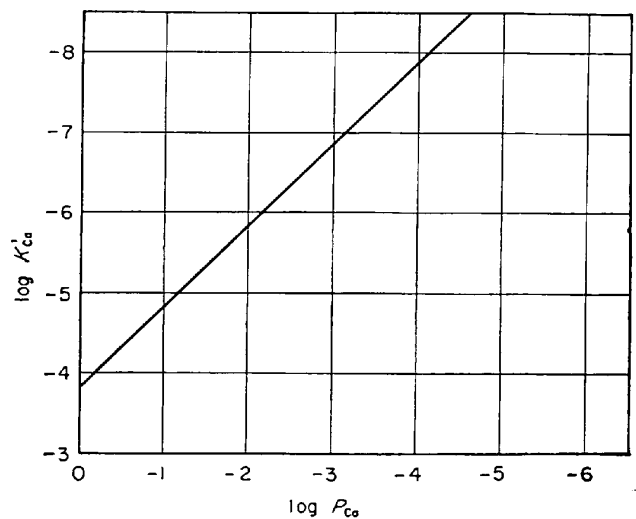


Fig. 7. Relation between  $K'_{\text{Ca}} = [\% \text{Ca}] [\% \text{O}]$  and  $P_{\text{Ca}}$  (atm).

$$\begin{aligned} \{Ca\} &= [Ca] : \\ \Delta G^\circ_{1550} &= -RT \ln a_{Ca}/P_{Ca}(\text{atm}) \\ &= -RT \ln f_{Ca}[\%Ca]/P_{Ca}(\text{atm}) \\ &= 6140 \text{ cal/mol} \dots\dots\dots (26) \end{aligned}$$

仮定式(15)を用いると、 $\log f_{Ca} = e_{Ca}^O[\%O]$  であるから(26)式より

$$\begin{aligned} \log [\%Ca][\%O]/P_{Ca}(\text{atm}) \\ = \log K'_{Ca}/P_{Ca}(\text{atm}) = -3.86 \dots\dots\dots (27) \end{aligned}$$

を得る。(27)式の関係を図示したのが Fig. 7 である。Ch. No 24 の場合、対応する平衡 Ca 圧は  $4.2 \times 10^{-2}$  atm である。

**3.3 成分元素の存在形態と脱酸生成物の挙動**

Fig. 8 (Ch. No 27) における酸素量の直線変化部分  
は Ca-O 反応の量論関係  $O/Ca=0.4$  を満足している  
ので、有効添加 Ca は全部溶鉄中の酸素と結合し、かつ  
生成した CaO は分析精度の範囲内で完全に溶鉄中から  
除去されていると考えねばならず、したがって溶鉄中酸素  
は [O] と考えざるを得ない。Ca 含有量は図からわかる  
ように微量でかつ全量なので、微量の溶鉄中残留  
CaO の Ca を意味する可能性も一応考えられる。この  
場合は Ca 含有量は CaO 生成状況に密接に関係するで  
あろう。しかし [O] の減少、換言すれば CaO 生成の  
挙動に Ca 含有量が全く対応せず一定値に落ち着く事実  
また Fig. 5 からわかるように Ca 脱酸が進行していな

い、換言すれば CaO が生成していない  $W'_{Ca} > 1750$  ppm においても引き続き Ca 含有量が一定値を保っている事実などを考慮すると、上記の可能性は否定せざるを得ない。とすれば二者択一的に溶鉄中での Ca の存在形態は少なくとも大部分は [Ca] であろう。

$[Ca] + [O] \rightarrow CaO$  が均質的かつ十分迅速であるならば、脱酸中平衡値以上の Ca の溶解は不可能で、[O] に応じて [Ca] が変化するはずである。しかし実際は脱酸初期においてすでに [Ca] が [O] との平衡値以上に増大している。これは  $[Ca] + [O] \rightarrow CaO$  均質反応が非常に困難であることを意味している。溶鉄 bulk 中で Ca-O 反応が困難であるとすれば、Ar-Ca 気泡-溶鉄界面か、または気泡近傍に生ずる拡散境界膜において進行するであろう。前者においては Ca ガスと [O] との不均質反応、後者においては極度に高い Ca-O 過飽和条件下で [Ca] と [O] の均質反応が進行するであろう。

Fig. 8 において [O] の減少量が  $W'_{Ca}$  に量論的に対応している直線部分が存在していること、Ar-Ca 気泡の浴中滞留時間が 1 sec 以下の短時間であること、からこれらの反応速度は非常に速いものと思われる。

反応速度が速いとしても相対的なものであつて Ca の溶鉄中への溶解を不可能たらしめるものではない。微量ながら [Ca] が存在するが、その濃度は何により規定されるのであろうか。Ca が実験温度においては非常に揮発性で、かつ溶鉄中溶解度がきわめて小さい<sup>1)</sup>のことを考慮すると、Ca の溶鉄への供給と溶鉄からの放出とのバランスによつて規定されると考えられる。つまり  $W'_{Ca}$  の増大とともに [Ca] は増大していくが、供給と放出とがバランスした時点で [Ca] は一定値に落ち着くわけである。Fig. 5 において  $W'_{Ca} = 1000$  ppm 付近における [Ca] の若干の減少は Ca 供給速度の遅れのためである。結局各溶解間で、Ca の添加速度、Ar キャリヤーガス流量、溶鉄量など操作条件が異なれば、[Ca] の値も変わるわけである。

溶鉄中酸素が [O] であるという事実、試料の検鏡により CaO が認められなかつた事実は、生成した CaO が Ar-Ca 気泡表面に付着した状態で気泡とともに溶鉄中から除去され溶鉄中に残留しないことにより説明されよう。

他の溶解の場合も原理的には Ch. No 27 と全く同様なので上記のことは他の溶解の場合にも敷衍することができる。

**3.4 Ca 脱酸における諸元素の挙動**

**3.4.1 予備脱酸しない場合**

内径 4 mm, 外径 6 mm のノズルを用いた場合 (実

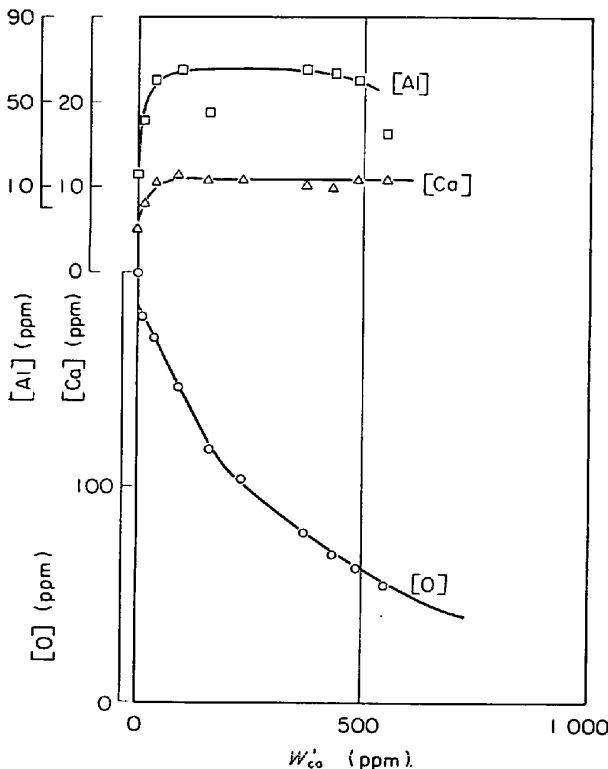


Fig. 8. Run of deoxidation with Ca.

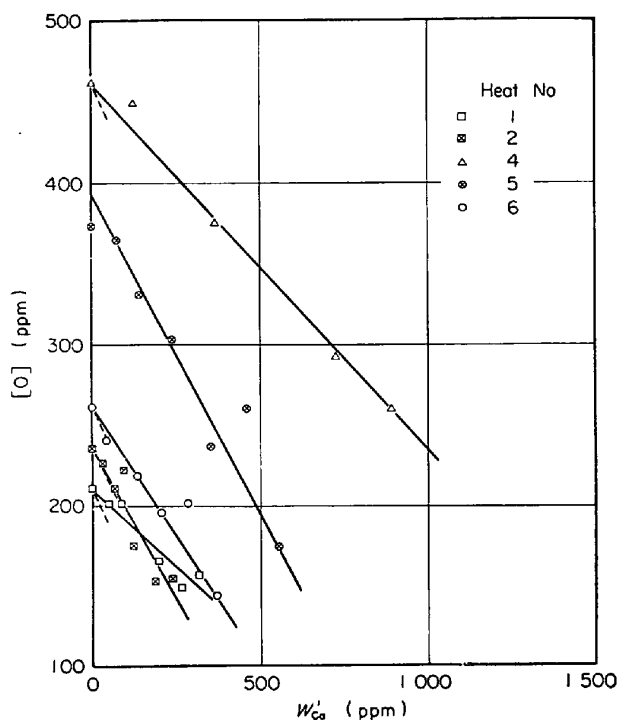


Fig. 9. Runs of deoxidation with Ca in case of nozzle dia. 4.0 mm.

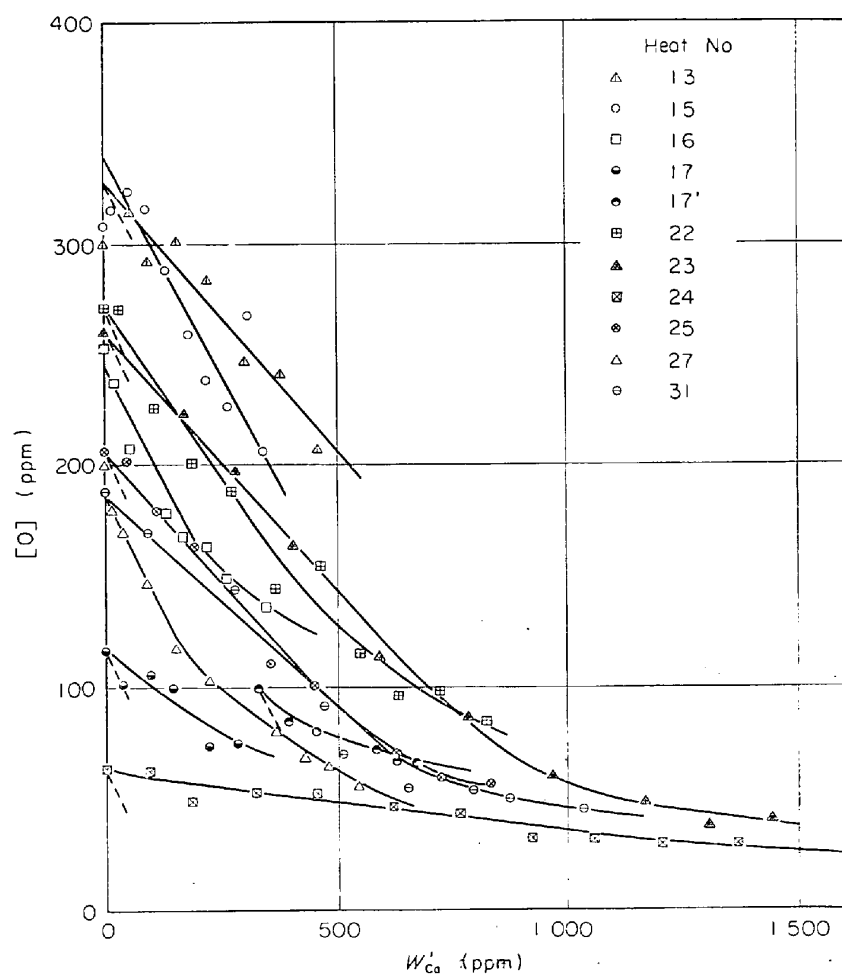


Fig. 10. Runs of deoxidation with Ca in case of nozzle dia. 6.0 mm.

験4)の[O]の挙動をFig. 9に示す。ノズル内径が小さいとき、大きいCa粒子を添加するのが困難であること、ノズルの肉厚がうすいため $\text{Al}_2\text{O}_3$ 還元によるノズルの肉厚がうすいため $\text{Al}_2\text{O}_3$ 還元によるノズル位置の変化が生ずることなどの理由でCaを大量に添加することが困難で、脱酸は150 ppm程度までにとどまつた。この範囲においては[O]はCa有効添加量 $W'_{\text{Ca}}$ に対して直線的に減少することがわかる。

内径6 mm、外径10 mmのノズルを用いた場合(実験B)の[O]の挙動をFig. 10に示す。この場合はノズル内径も大きく肉厚も厚いのでCaを大量に添加するのは比較的容易であつた。この場合も[O]は100~150 ppmまでは $W'_{\text{Ca}}$ に対して直線的に減少している。100~150 ppm以下においては[O]の減少は曲線的となる。

[Ca]、[Al]の濃度変化の傾向はFig. 8に図示したとき[Ca]、[Al]の変化で代表できる。実験AとBの間には本質的相違はなく、 $W'_{\text{Ca}}$ に対する変化係数が異なるだけである。実験条件と若干の結果をTable 2に示す。

#### 3.4.2 予備脱酸した場合(実験C)

AlあるいはSiで予備脱酸した場合の[O]の変化をFig. 11に示す。この場合は内径6 mm、外径10 mmのノズルを用いている。[O]は一旦増大したのち減少する傾向が認められる。[Ca]の増大による[O]の活量低下のためにつぼなど耐火物表面に付着していた脱酸生成物が逆反応を起こし、酸素の溶出量がCaによる脱酸量を上回つた結果、[O]が一時的に増大するものと考えられる。この場合当然脱酸剤も同時に溶出するはずである。Al脱酸の場合は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 還元によるAl溶出が大きいために対応する[Al]の変化を識別することはできないが、Siの場合はFig. 12に示したように実際[Si]の若干の増大が認められる。Ch. No 29の場合、初期における[O]の減少が緩慢であるのは、酸素の溶出が同時に進行しているためと解釈できる。

さてCa脱酸開始前における酸素濃度 $[\text{O}]_0$ は十分低いので、Ca脱酸の限界と[Ca]-[O]平衡との関連について



Table 2. Experimental condition and some results of the deoxidation.

Ch. No	Ca particle (g)	Nozzle (mm $\phi$ )	Crucible	h (cm)			[Ca] (ppm)	[O] <sub>0</sub> (ppm)	[O] <sub>tr</sub> (ppm)
				Straight line part of [O]	Exponential line part of [O]	After the end of Ca addition			
1	0.00140	4×6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.8-3.3	—	—	8.5	210	—
2	0.00142	4×6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.8-8.2	—	—	10.0	235	—
4	0.00522	4×6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.6-3.9	—	—	8.0	460	—
5	0.00547	4×6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.3-8.9	—	—	9.5	372	—
6	0.00153	4×6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.5-4.1	—	—	18.0	260	—
13	0.00124	6×10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.2-3.2	—	3.2-2.9	18.0	300	—
15	0.00127	6×10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.6-8.7	—	8.7-8.4	9.0	308	—
16	0.00120	6×10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.8-9.3	9.3-8.9	8.9-8.7	9.0	253	170
17	0.00389	6×10	MgO	—	9.9-9.3	—	15.0	116	—
17'	0.00389	6×10	MgO	—	9.3-8.7	8.7-8.5	17.0	100	—
22	0.00176	6×10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.1-6.8	6.8-6.4	6.4-6.2	12.5	270	150
23	0.00346	6×10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.1-3.8	3.8-3.3	3.3-3.1	18.5	260	100
24	0.00485	6×10	CaO	—	11.4-10.8	10.8-10.4	23.0	64	—
25	0.00286	6×10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.4-10.0	10.0-9.7	9.7-9.5	15.0	206	100
27	0.00191	6×10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.5-9.3	9.3-8.9	8.9-8.7	11.0	200	115
31	0.00429	6×10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.3-5.0	5.0-4.8	—	17.0	188	60
18(Si)	0.00425	6×10	MgO	—	9.4-8.6	8.6-8.5	15.0	30	—
19(Si)	0.00359	6×10	MgO	—	9.5-8.5	8.5-8.3	13.0	46	—
21(Si)	0.00466	6×10	CaO	—	11.2-10.0	10.0-9.7	19.0	17	—
30(Si)	0.00361	6×10	MgO	—	9.1-8.4	8.4-8.2	23.0	40	—
28(Al)	0.00223	6×10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	9.4-8.9	8.9-8.6	15.5	24	—
29(Al)	0.00266	6×10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	10.0-9.4	9.4-9.1	15.0	123	—

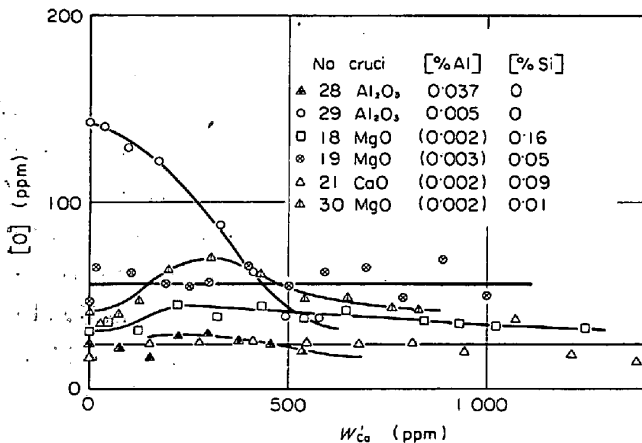


Fig. 11. Runs of deoxidation of preliminarily Al or Si deoxidized iron with Ca in case of nozzle dia. 6.0 mm.

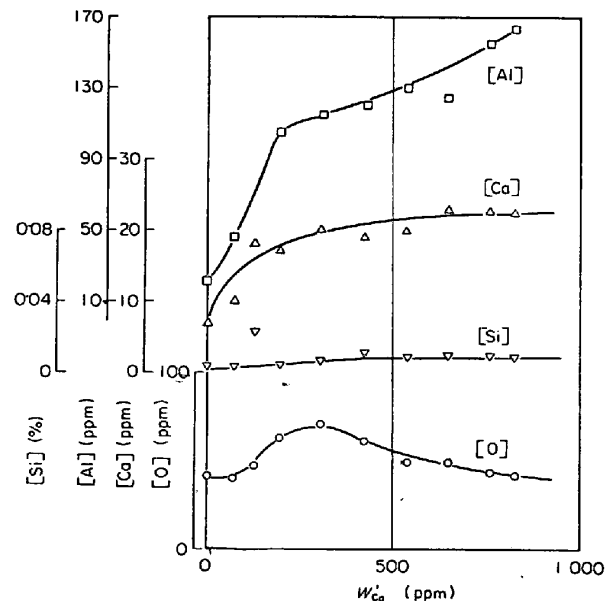


Fig. 12. Run of deoxidation with Ca after Si preliminary deoxidation.

て検討できる。Table 3 に脱酸限界値  $[O]_f$  (ppm) を示した。 $[O]_f$  (ppm) は  $[O]$  の減少傾向から推定したものである。 $[O]_e$  (ppm) は  $[Ca]$  (ppm) と式(16)を用いて算出したものである。CaO ライニングをつぼを用いた Ch. No 21 の場合は  $[O]_f$  (ppm) と  $[O]_e$  (ppm) がよく一致している。つまり脱酸限界は  $[Ca]$ - $[O]$  平衡そのものであると考えられるが、他の場合は両者が一致しているもの (Ch. No 29, 18, 30) もあるが、一致しているとはいいがたいもの (Ch. No 28, (9)) もあり、アルミナまたはマグネシアをつぼを用いた場合、脱酸限界は  $[Ca]$ - $[O]$  平衡に規制されるか、あるいはつぼ材

によつて規制されるか、いずれとも断定しがたい。

### 3.5 Ca 脱酸後の挙動

実験 B, C において Ca 添加を終了したのもそのまま Ar キャリヤガスのみを bubbling したが、その場合の溶鉄中の成分変化をそれぞれ Fig. 13, 14 に示した。 $\log [Ca]$  は時間  $t$  に対してほぼ直線的に減少している。Ca-O 反応の量論関係  $O/Ca=0.4$  であり、かつ放置時間 1hr における  $[Ca]$  減少量が 20 ppm 以下の

Table 3. Limit of the oxygen drop of preliminarily deoxidized iron with Al or Si.

Ch. No	Crucible	Pre. deox.	[%Al] <sub>0</sub>	[%Si] <sub>0</sub>	[O] <sub>0</sub> (ppm)	[Ca] (ppm)	[O] <sub>f</sub> (ppm)	[O] <sub>e</sub> (ppm)
28	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	0.037	0	23	15.5	20	27
29	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	0.0050	0	143	15.0	30	27
18	MgO	Si	(0.0020)	0.16	30	15.0	30	27
19	MgO	Si	(0.0030)	0.05	57	13.0	57	28
21	CaO	Si	(0.0020)	0.09	24	19.0	24	26
30	MgO	Si	(0.0020)	0.01	40	23.0	30	26
24	CaO	—	—	—	64	23.0	25	25

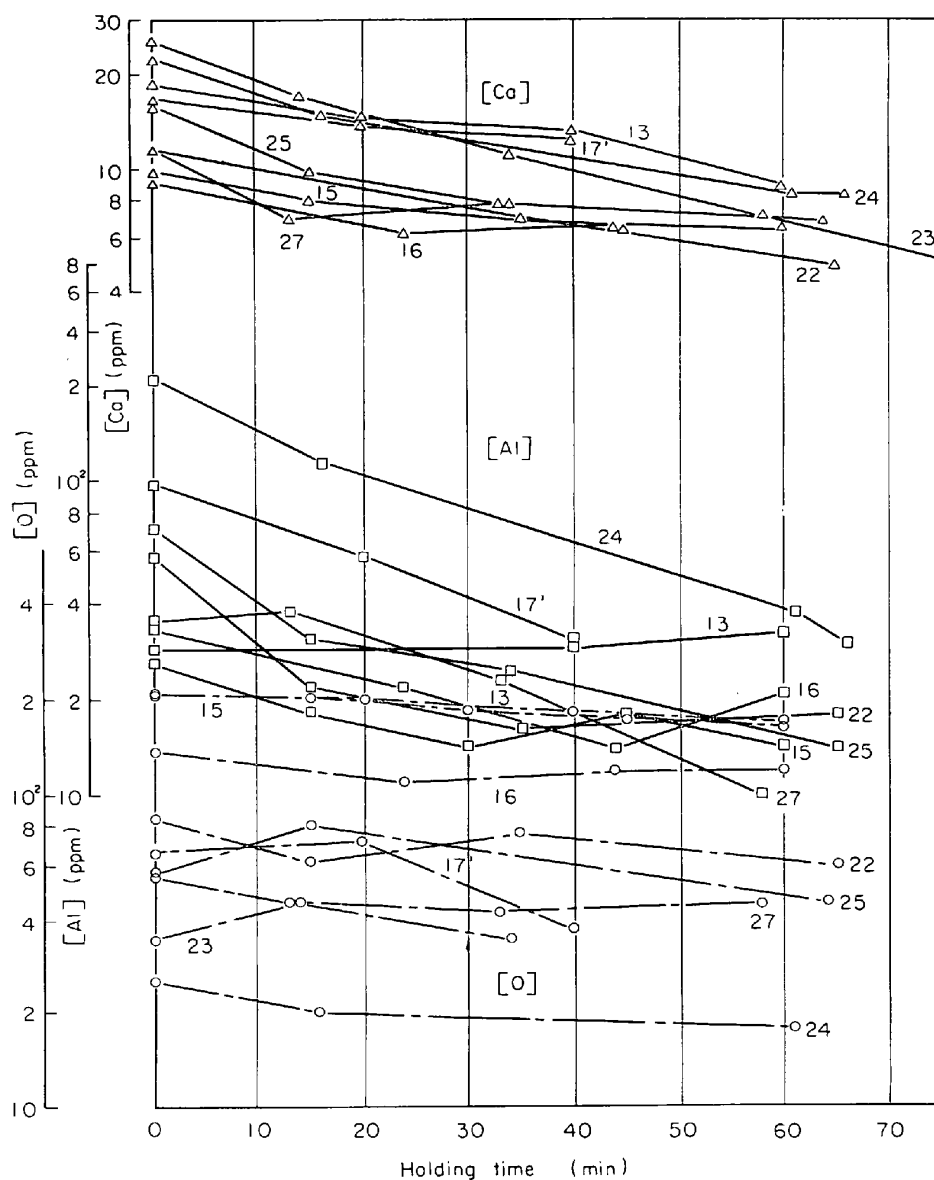


Fig. 13. Change of contents of elements in liquid iron after the end of Ca addition with no preliminary deoxidation.

微量であるため、 $t > 0$ における [Ca] 減少が、かりに  $[Ca] + [O] \rightarrow CaO$  によるものであつても [O] は実際上影響は受けない。したがつてこの限りにおいては  $[Ca] + [O] \rightarrow CaO$  により [Ca] が減少するとみなすことも

可能である。しかし 3.3 で述べたように相対的な意味であるが均質反応  $[Ca] + [O] \rightarrow CaO$  は遅いと考えられること、 $t = 0$ において Ca-O 平衡が成立している Ch. No 21, 24 の場合においても [Ca] が他の場合と同様に

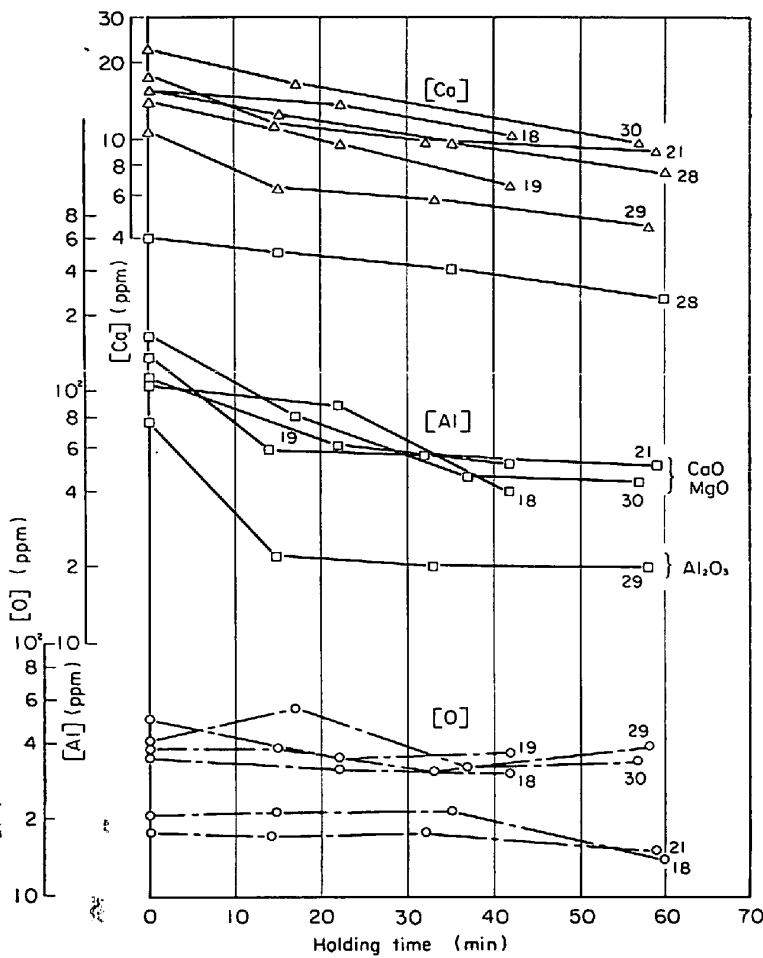


Fig. 14. Change of contents of elements in liquid iron after the end of Ca addition with Al or Si preliminary deoxidation.

Table 4. Composition of iron melt at the end of Ca addition ( $t=0$ ).

Ch. No	[Al] (ppm)	[O] (ppm)	[Ca] (ppm)	$\log a^2_{Al}a^3_{O}/K_{Al}$
13	29	208	18.2	2.01
15	26.5	206	9.9	3.07
16	33	135	9.1	2.99
17'	99	66	16.6	1.70
22	57.5	84.5	11.1	2.45
24	200	25	23.0	0
25	71	55.5	15.3	1.40
27	35	55	11.1	1.46
18	108	34	15.6	1.16
19	108	50	13.9	1.85
21	134	17.5	17.1	0.16
30	163	41.5	22.6	0.55
28	395	21	15.6	1.50
29	745	38	10.6	1.72

変化していることなどにより、この見方は否定される。やはり [Ca] の減少は蒸発によるものと見なすほうが自然である。

[Al] は  $t$  とともに顕著に減少している。[O] は不変あるいはわずかに減少する傾向が認められるが、Al-O 反応の量論関係  $O/Al=0.89$  から [O] は [Al] の変化に対して無関係に一定とみなして差しつかえないであろう。

$Al_2O_3$  均質の核生成に要する過飽和度を、L. BOGDANDY ら<sup>15)</sup>は  $10^9 \sim 10^{14}$ 、E. FÖRSTER ら<sup>17)</sup>は  $2.5 \times 10^8$ 、H. U. HOPP<sup>18)</sup>は  $10^4 \sim 10^7$  としているが Table 4 に示したように  $t=0$  においては平衡溶解 No 24 を除き Al-O 反応は  $10^3$  以下の過飽和状態にある。よって Al-O 反応は均質的には起こりえないことになる。したがって [Al] だけが減少することから Al-O 反応は [Al] とるつぼなどの耐火物壁中に存在する酸素との不均質反応により進行していると考えざるを得ない。そして [Ca] の減少による [Al] および [O] の活量の回復はこの過程を促進する。

Ch. No 21, 30 の場合、 $t=0$  における過飽和度がきわめて小さいので近似的に Al-O 平衡が成立しているとみなして、Ch. No 24 と同様に扱ってよいであろう。これら 3 つの場合が他の場合と異なるのは [Ca] の減少が [Al] の減少を誘起することである。つまり [Ca] の減少による [Al] および [O] の活量の回復が Al-O 反応の過飽和を誘起し、[Al] が反応消費されるわけである。したがって [Ca] と [Al] の挙動は密接な関係があるはずで、[Ca] の減少と Al-O 反応過飽和の関係を吟味する。

$$\begin{aligned}
 t=0 \text{ においては Al-O 平衡が成立しているので} \\
 \log K_{Al} = 2 \log [\%Al] + 3 \log [\%O] + 2 e_{Al}^{(Al)} \\
 [\%Al] + 2 e_{Al}^{(O)} [\%O] + 2 e_{Al}^{(Ca)} [\%Ca] \\
 + 2 e_O^{(O)} [\%O] + 3 e_O^{(Al)} [\%Al] + 3 e_O^{(Ca)} [\%Ca] \dots (28)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (28) \text{ 式を } t \text{ で微分すると} \\
 \{2 + (2 e_{Al}^{(Al)} + 3 e_O^{(Al)}) \times 2.30 [\%Al]\} \\
 d \log [\%Al] / dt + \{3 + (2 e_{Al}^{(O)} + 3 e_O^{(O)}) \\
 \times 2.30 [\%O]\} d \log [\%O] / dt \\
 + (2 e_{Al}^{(Ca)} + 3 e_O^{(Ca)}) \times 2.30 [\%Ca] d \log [\%Ca] / \\
 dt = 0 \dots (29)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\%Al] \leq 0.02, [\%O] \leq 0.005 \text{ であるから} \\
 |(2 e_{Al}^{(Al)} + 3 e_O^{(Al)}) \times 2.30 [\%Al]| \leq 0.154 \ll 2 \\
 |(2 e_{Al}^{(O)} + 3 e_O^{(O)}) \times 2.30 [\%O]| \leq 0.0508 \ll 3 \\
 \text{かつ } 2 |e_{Al}^{(Ca)}| \ll 3 |e_O^{(Ca)}| \text{ であるから (29) 式は} \\
 2 d \log [\%Al] / dt + 3 d \log [\%O] / dt
 \end{aligned}$$

$$+ 3 \times 2 \cdot 30 \epsilon_0^{Ca} [\%Ca] \frac{d \log [\%Ca]}{dt} = 0 \quad \dots\dots\dots (30)$$

としてよい。いまの場合  $d \log [\%O]/dt = 0$  としてよいから(30)式は

$$\begin{aligned} 2 \frac{d \log [\%Al]}{dt} + 3 \times 2 \cdot 30 [\%Ca] \\ \frac{d \log [\%Ca]}{dt} = 0 \quad \dots\dots\dots (31) \end{aligned}$$

他方  $\log [Ca]$  は時間  $t$  に対してほぼ直線的に減少しているから

$$\left. \begin{aligned} \frac{d \log [\%Ca]}{dt} = -k \quad (k > 0), \\ [\%Ca] = [\%Ca]_0 \times 10^{-kt} \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (32)$$

式(32)を(31)に代入して積分すると

$$\left. \begin{aligned} \log [\%Al]/[\%Al]_0 = k''(10^{-kt} - 1), \\ k'' = 802[Ca]_0 \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (33)$$

を得る。Ch. No 21, 24, 30 の場合、(33) 式より算出した [Al] の変化を Fig. 15 における破線で示した。実線は実測値を結ぶ線である。破線は Al-O 平衡状態を示すので両曲線の差が [Al] の過飽和濃度を表わす。一般に両曲線の開きは時間とともに増すが、これは耐火物壁における Al-O 反応の速度が [Ca] の放出速度より遅いことを意味している。

3.6 Ca の脱酸利用効率

3.6.1 [O] 減少のパターン

Ca-O 反応における量論係数は  $O/Ca = 0.4$  であるから

$$(-d[O]/dW'_{Ca})/0.4 = f \quad \dots\dots\dots (34)$$

を Ca ガスの脱酸利用効率と定義する。Fig. 9, 10, 11 に見るように一般的に [O] の  $W'_{Ca}$  に対する変化は [O] の高濃度領域においては直線的であり、低濃度領域においては曲線的である。初期酸素濃度 [O]<sub>0</sub> が高い場合は直線の変化から曲線の変化への遷移濃度 [O]<sub>tr</sub> が存在することがわかる。曲線部分は Fig. 16 からわかるように  $\log [O] - W'_{Ca}$  関係において直線性を示す。したがって Fig. 9, 10, 11 における [O] の直線部分は  $d[O]/dW'_{Ca} = -m$  で表わされるから

$$f = m/0.4 \quad \dots\dots\dots (35)$$

曲線部分は  $d \log [O]/dW'_{Ca} = -m'$  で表わされるから

$$f = m'[O]/0.4 \quad \dots\dots\dots (36)$$

$f$  とノズル没漬深さ  $h$  (cm) との関係を図. 17,  $f$  と [O] との関係を図. 18,  $f$  と [O]<sub>0</sub> との関係を図. 19,  $m'/0.4$  と  $h$  との関係を図. 20,  $m'/0.4$  と [O]<sub>tr</sub> との関係を図. 21 に示した。これらの図から [O] の  $W'_{Ca}$  に対する変化には 3 種の型があるように思われる。ただし溶解数が少ないために明確にしえない点もある。

(I)型 (○, ⊗) :

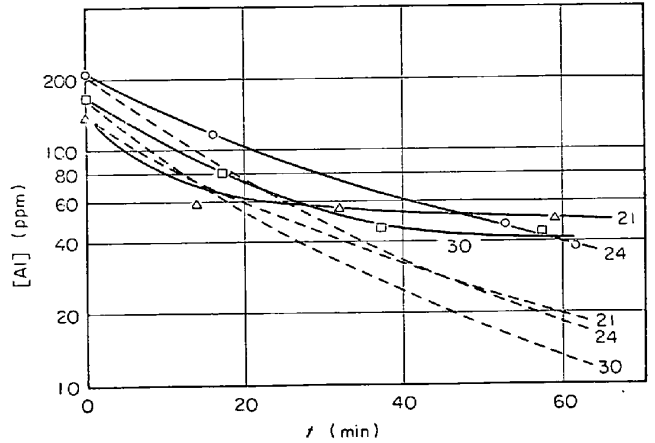


Fig. 15. Change of [Al] with holding time. Broken line; equilibrium state, solid line; super-saturated state.

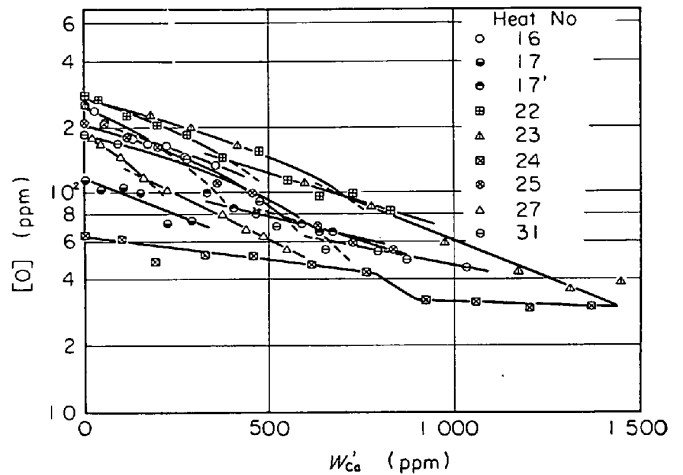


Fig. 16. Runs of deoxidation with Ca in case of nozzle dia. 6.0 mm.

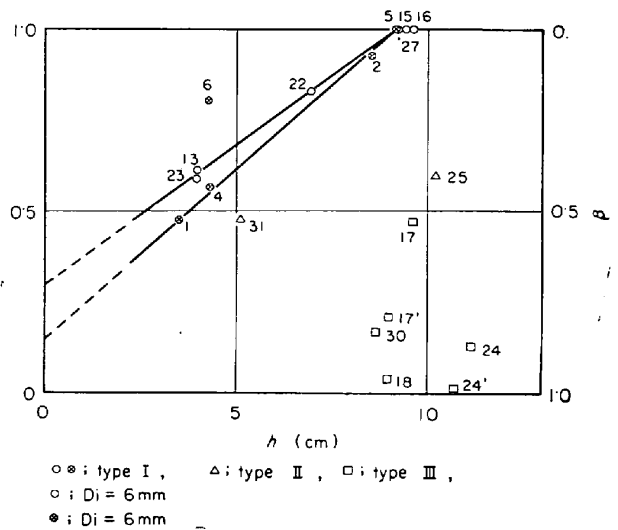


Fig. 17. Relation efficiency of Ca utilization,  $f$  and immersion depth of nozzle,  $h$ .

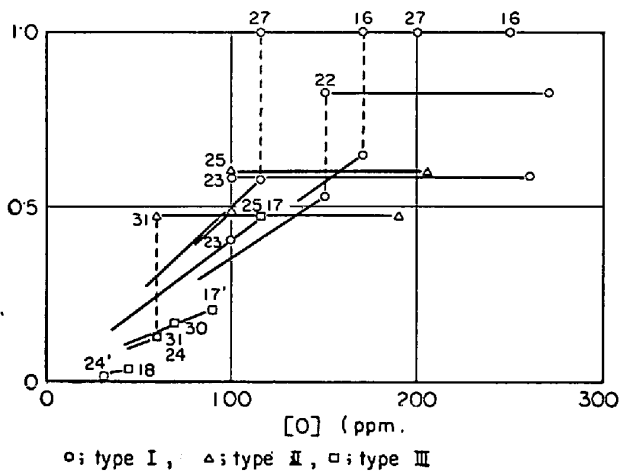


Fig. 18. Relation between efficiency of Ca utilization,  $f$  and  $[O]$ .

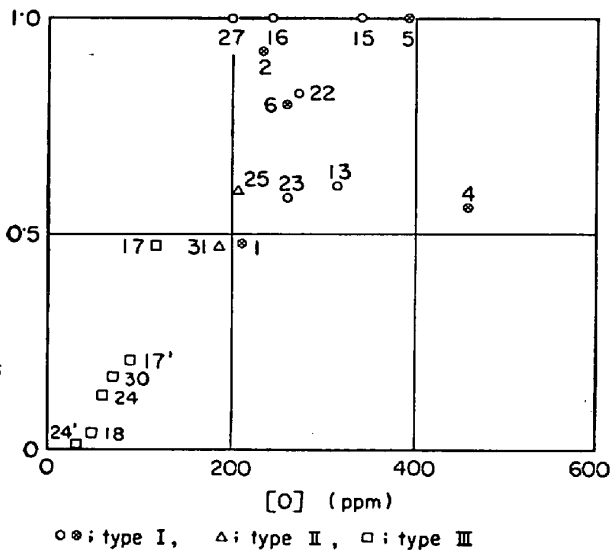


Fig. 19. Relation between efficiency of Ca utilization,  $f$  and initial content of oxygen,  $[ppm O]_0$ .

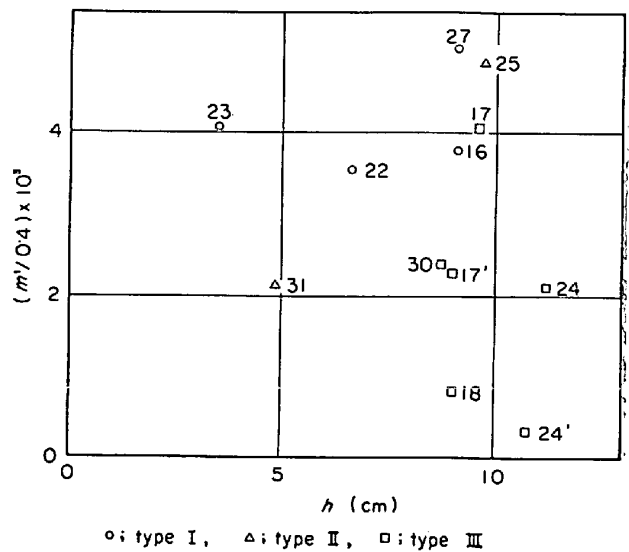


Fig. 20. Relation between coefficient,  $m'/0.4$  and immersion depth of nozzle,  $h$ .  $f = m' [ppm O]/0.4$ .

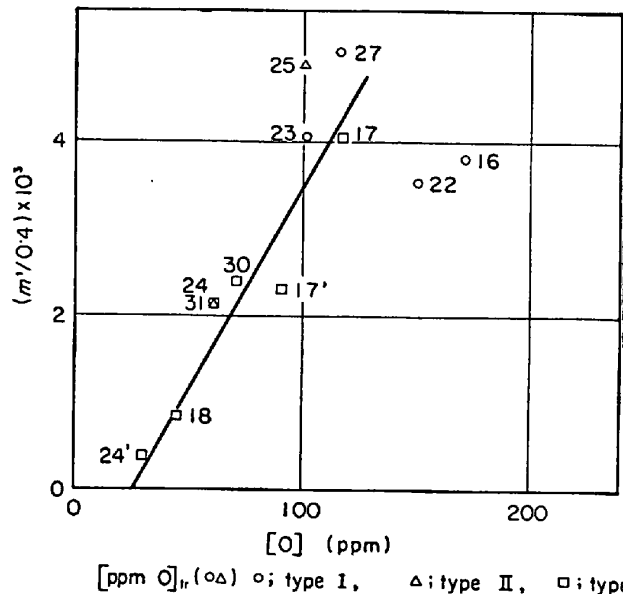


Fig. 21. Relation between coefficient,  $m'/0.4$  and initial content of oxygen,  $[ppm O]_0$  or transition point.

$[O]_0 > \sim 200$  ppm の場合で、最初  $W'_{Ca}$  に対して  $[O]$  が直線的に変化する部分が現われ、遷移濃度  $[O]_{tr} = 100 \sim 150$  ppm において曲線変化に移行する (Fig. 18). 直線変化部分の  $f$  はほとんど  $h$  にも依存する (Fig. 17). 曲線部分における  $m'/0.4$  は  $h$  にも  $[O]_{tr}$  にも無関係に大体同じ値をとる (Fig. 20, 21). Fig. 17 において  $H_2$  で前処理した Ch. No 6 を除けばすべての実測点は

$$D_i = 0.4 \text{ cm}, 0.6 \text{ cm} : f = 1$$

$$h \geq 9.1 \text{ cm} \dots \dots \dots (37)$$

$$\begin{aligned} D_i = 0.4 \text{ cm} & : f = 0.0934 h + 0.15 \\ D_i = 0.6 \text{ cm} & : f = 0.0769 h + 0.30 \end{aligned}$$

$$h \leq 9.1 \text{ cm} \dots \dots \dots (38)$$

でまとめることができる。  $h = 0$  , つまり溶鉄表面に 1 気泡分の表面積を通して瞬間的に Ca ガスが溶鉄と接触する場合の  $f$  は 0.15 または 0.30 である。このことから投入法による添加の場合の Ca 利用効率はかなり悪いものと推定される。  $W. Koch^2)$  が得た投入添加法における Ca 利用効率 10~50% と比較するのは興味あることである。

(II) 型 ( $\Delta$ ) :  
 $[O]_0 < 100$  ppm の場合で、最初から  $W'_{Ca}$  に対して  $[O]$  は曲線的に減少し、  $m'/0.4$  は (I) 型におけるより

も小さい値をとり、 $h$  には無関係で (Fig. 20), かつ  $[O]_0$  の減少とともに減少する (Fig. 21). Fig. 21 から  $m'/0.4$  は  $[O]_{tr}$  または  $[O]_0$  に関係することがわかる.

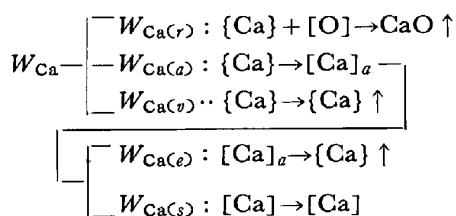
(II)型 (□):

100 ppm <  $[O]_0$  < 200 ppm の場合で, 最初  $[O] > 100$  ppm においては  $[O]$  は直線変化をするが (Fig. 18), (I)型におけるような規則性からは偏倚している (Fig. 17).  $[O]_{tr}$  が存在することは (I)型と同じであるが,  $m'/0.4$  は  $[O]_{tr} < 100$  ppm ならば(II)型に,  $[O]_{tr} > 100$  ppm ならば(I)型に属する (Fig. 21). 結局  $[O]$  の直線変化部分の存在は (I)型に類似し, 曲線部分は  $[O]_{tr} > 100$  ppm ならば(I)型,  $[O]_{tr} < 100$  ppm ならば(III)と, 両者の中間的挙動を示す. したがってこの型は (I)型より(III)型への遷移的タイプのように思われる.

$[O]$ の変化のパラメータは種々の因子の複雑な組み合わせにより決まるのであろうが, 以上のような3種の型を貫く法則性, なかなく  $[O]_0$  がなぜ重要な因子になるかなど不明な点が多い. また(I)(II)(III)型とも Ca 粒子の大きさには直接関係がないように思われる (Table 2).

### 3.7 脱酸過程の解析

Ca 有効添加量を  $W_{Ca}(g)$  とすれば, Caの挙動の概念図は以下ようになる:



すなわち  $[O]$  と結合して CaO となり気泡とともに溶鉄から除去される量を  $W_{Ca(r)}$  で, 溶鉄中に Ca のまま吸収される量を  $W_{Ca(a)}$  で, 一旦吸収された Ca は溶解したまま残留するものと溶鉄自由表面および Ar 気泡を通じて溶鉄から放出されるものに分かれるが, 前者を  $W_{Ca(s)}$  で, 後者を  $W_{Ca(v)}$  で表わすとこれらの量の間には

$$\begin{aligned} dW_{Ca} &= dW_{Ca(r)} + dW_{Ca(a)} + dW_{Ca(v)} \\ &= dW_{Ca(r)} + dW_{Ca(s)} + dW_{Ca(e)} + dW_{Ca(v)} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (39)$$

が成り立つ. ここで

$$\left. \begin{aligned} dW_{Ca(r)} &= -2.5 dW_o = -2.5 \times 10^{-6} W_{Fe} d[O] \\ dW_{Ca(s)} &= 10^{-6} W_{Fe} d[Ca] \\ dW_{Ca(e)} &= 10^{-6} \alpha \gamma [Ca] dt \\ dW_{Ca(v)} &= \beta dW_{Ca} \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (40)$$

で与えられる.  $W_{Fe}$  は溶鉄量 (g) で, 濃度単位はすべて ppm である.  $\alpha$  は Ca ガスの放出に関係する係数,  $\beta$  は Ca 有効添加量に対する無効 Ca 量の割合を示す係数である. 溶鉄中に吸収された Ca は主として Ar 気泡によつてのみ放出されると仮定する. したがって全気泡数を  $N$ , Ar-Ca 気泡数を  $N_{Ca}$  とすると,  $\gamma = (N - N_{Ca}) / N$  である. さらに

$$\left. \begin{aligned} dW'_{Ca} &= (10^6 / W_{Fe}) dW_{Ca} \\ dW'_{Ca} / dt &= v \quad (t \text{ は min}) \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots (41)$$

とおき(40)を(39)に代入すると

$$\begin{aligned} dW'_{Ca} &= -2.5 d[O] + (\alpha \gamma [Ca] / W_{Fe}) \\ & \quad (dt / dW'_{Ca}) dW'_{Ca} + d[Ca] + \beta dW'_{Ca} \\ &= -2.5 d[O] + \alpha \gamma [Ca] / v W_{Fe} dW'_{Ca} \\ & \quad + d[Ca] + \beta dW'_{Ca} \quad \dots\dots\dots (42) \end{aligned}$$

を得る. よつて

$$\begin{aligned} -2.5 d[O] &= -d[Ca] / dW'_{Ca} \\ & \quad + (1 - \alpha \gamma [Ca] / v W_{Fe} - \beta) \quad \dots\dots\dots (43) \end{aligned}$$

または

$$\begin{aligned} 2.5([O]_0 - [O]) &= ([Ca]_0 - [Ca]) \\ & \quad + \int_0^{W'_{Ca}} (1 - \alpha \gamma [Ca] / v W_{Fe} - \beta) dW'_{Ca} \quad \dots\dots (44) \end{aligned}$$

定義より(43)式は

$$f = -d[Ca] / dW'_{Ca} + (1 - \alpha \gamma [Ca] / v W_{Fe} - \beta) \quad \dots\dots\dots (45)$$

と書ける.

Ar 気泡のみを発生するとき ( $\gamma = 1$ ) は  $W_{Fe} = \text{const.}$  とみなすと(40)の第3式から

$$d \log [Ca] / dt = -\alpha / 2.30 W_{Fe} = -k \quad \dots\dots\dots (46)$$

を得る.  $v, \gamma$  は各溶解ごとのパラメータであり, Fig. 13, 14 における  $\log [Ca]$  の時間変化から  $\alpha / W_{Fe}$  は求まる. ただし Fig. 13, 14 に示した時間変化においては試料採取量が少ないので,  $W_{Fe} = \text{const.}$  とみなしてよい.  $[Ca]$  をその溶解における定常値  $[Ca]_c$  にとつたときの  $\alpha \gamma [Ca]_c / v W_{Fe}$  を Table 5 に示した. Ca 添加

Table 5. Value of  $\alpha \gamma [Ca]_c / v W_{Fe}$ .

Ch. No	$\alpha \gamma [Ca]_c / v W_{Fe}$
13	$1.14 \times 10^{-2}$
15	$1.71 \times 10^{-2}$
16	$1.37 \times 10^{-2}$
17, 17'	$1.51 \times 10^{-2}$
18	$0.86 \times 10^{-2}$
22	$1.03 \times 10^{-2}$
23	$1.20 \times 10^{-2}$
24, 24'	$1.30 \times 10^{-2}$
25	$1.88 \times 10^{-2}$
27	$1.60 \times 10^{-2}$
30	$1.58 \times 10^{-2}$

中においては  $[Ca] \leq [Ca]_c$ ,  $W_{Fe}$  は Ca 添加終了後より大きいので, Ca 添加中における  $\alpha\gamma[Ca]/\nu W_{Fe}$  の値は Table 5 に掲げた値よりも小さい. Table 5 からわかるように  $\alpha\gamma[Ca]_c/\nu W_{Fe} < 2 \times 10^{-2} \ll 1$  である. したがって (45) 式は

$$f = -d[Ca]/dW'_{Ca} + (1 - \beta) \dots\dots\dots (47)$$

と書ける. したがって

$$\beta = -d[Ca]/dW'_{Ca} + (1 - f) \dots\dots\dots (48)$$

### 3.8 反応無効係数 $\beta$ について

定義により,  $f$  は Ca と O との反応度合を示す化学的パラメーターであるが,  $\beta$  は気泡内にとどまり無効になる Ca 量の割合を示す物理的パラメーターである. かかる意味において  $\beta$  を反応無効係数と名づける.  $-d[Ca]/dW'_{Ca}$  は Ca 添加初期においては零ではないが, Fig. 5, 8, 12 からわかるようになりに小さい値で,  $W'_{Ca}$  の増大とともに零に近づく. よってこれを無視すると  $\beta$  と  $f$  は共役関係

$$\beta = 1 - f \dots\dots\dots (49)$$

になる.

$W'_{Ca}$  に対する  $[O]$  の挙動は一般に高酸素濃度領域 ( $[O] > 150$  ppm) においては直線的であり, 低濃度領域 ( $[O] < 100$  ppm) においては指数関数的であるので, (49) 式から

$$\beta = 1 - m/0.4 \quad (\text{直線部分}) \dots\dots\dots (50)$$

$$\beta = 1 - m'[O]/0.4 \quad (\text{指数曲線部分}) \dots\dots\dots (51)$$

である.  $m, m'$  は  $[O]$  には依存しない.

高酸素濃度領域とくに  $[O]_0 > 200$  ppm の場合, (I 型) 式 (38) と (50) から  $\beta$  が  $h$  の関数で表わされることは, Ar-Ca 気泡表面またはその近傍における反応場所に供給される  $[O]$  がつねに十分で, Ca-O 反応は Ar-Ca 気泡と溶鉄との接触時間, つまり Ca の反応場所への供給に依存すると解釈できる. すなわち Ca の気泡側から反応場所への移動が Ca-O 反応を律しているといえる. また気泡表面積の増大は  $\beta$  を小さくし,  $f$  を大にすると考えられるが, 実際 Fig. 17 からわかるように  $\beta (D_i = 0.6 \text{ cm}) < \beta (D_i = 0.4 \text{ cm})$  である.

他方低酸素濃度領域とくに  $[O]_0 < 100$  ppm の場合 (III 型),  $\beta$  が  $[O]$  の一次関数で表わされることは溶鉄 bulk から反応場所への  $[O]$  の供給が Ca-O 反応を律していると解釈できよう.

最後に, 3.3 で述べた Ca-O 反応機構の詳細, 3.6.1 で述べた  $[O]$  減少におけるパラメーターや型の問題, およびここで述べた気-液の律速性の詳細など未説明の問題が残されているが, 今後解明していく必要がある.

## 4. 総 括

1) 金属ガスの鉄鋼製錬への応用の可能性を追求する観点から Ar-Ca ガス気泡による溶鉄の脱酸特性を研究し, 同時に Ca 複合脱酸に関する若干の基礎的知見を得た.

2) 1550°C において, 相互作用助係数  $e_{Ca}^{[O]} = -535$ ,  $e_{[O]}^{Ca} = -1330$ ,  $[Ca] + [O] = CaO$  の平衡定数  $K_{Ca}$ ,  $\log K_{Ca} = \log a_{Ca} \cdot a_O = -9.82$ , および  $\log [\%Ca][\%O]/P_{Ca}(\text{atm}) = -3.86$  を得た.

3) Ar-Ca 気泡表面またはその近傍で生成する脱酸生成物 CaO は気泡表面に付着して気泡とともに溶鉄から除去され, 溶鉄の清浄性はきわめて良好である.

4) 溶鉄中への Ca の溶解量は Ca の供給と放出とのバランスで決まるが, 本実験においては 30 ppm を越えることはなかつた.

5) CaO 反応はきわめて迅速であると考えられるが, 3), 4) を考慮すると Ca ガス気泡の利用は少なくとも脱酸においては非常に効果的である.

6) Ca 添加量に対する  $[O]$  の減少挙動は, 高酸素濃度領域 (少なくとも 150 ppm 以上) においては直線的であり, 低濃度領域 (少なくとも 100 ppm 以下) においては指数関数的である.

7)  $[O]_0 > 200$  ppm の場合, Ca 利用効率は Ar-Ca 気泡上昇距離に比例して改善される.

8) 6) における前者の場合は気泡から反応場所への Ca の供給が, 後者の場合は溶鉄 bulk から反応場所への  $[O]$  の供給が Ca-O 反応を律するものと解釈できる.

9) Ca 添加量に対する  $[O]$  の減少挙動に関するパラメーターは種々の因子の組み合わせにより決定されると思われるが, その中でも初期酸素濃度が重要な役割を果たすように思われる.

10) Ca-O 反応機構の詳細,  $[O]$  減少に関するパラメーター, あるいは気-液反応の律速性の詳細など, 今後解明する必要がある.

最後に分析について種々便宜を賜わった日本鋼管技術研究所井樋田睦博士, 宮下芳雄博士, また金属元素の発光分光分析をお願いした東北大学選鉱製錬研究所鶴谷セツ技官に厚く御礼を申し上げる.

## 文 献

- 1) Доменный процесс по новейшим исследованиям (1963), металлургиздат, p. 235
- 2) W. Koch: Stahl u. Eisen, 81 (1961), p. 1592
- 3) O. KUBASCHEWSKI, E. LL. EVANS, and C. B.

- ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, (1967)  
1, Pergamon
- 4) E. PLÖKINGER and M. WAHLSTER: Stahl u.  
Eisen, 80 (1960), p. 659
- 5) 渡辺, 草川: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 787,  
54 (1968), S 447
- 6) R. K. LYENGER and G. C. DUDERSTADT:  
Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 807
- 7) P. H. LINDON and J. C. BILLINGTON: J. Iron  
Steel Inst., 207 (1969), p. 340
- 8) 荒木: 金属, 39 (1969) 10
- 9) 鉄と鋼, 55 (1969) 3, p. 10
- 10) D. L. SPONSELLER and R. A. FLINN: Trans.  
Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 876
- 11) F.H.H. VALENTIN: Absorption in gas-liquid  
dispersion. (1967), Spon, London
- 12) 前田: 化学工学, 31 (1967), p. 438
- 13) 学振第 19 委員会編: 製鋼反応の推奨平衡値  
(1968), 日刊工業新聞
- 14) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, and E. STEIN-  
METZ: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 671
- 15) 成田: 溶鋼の脱酸 (第 1 回西山記念技術講座)  
(1968), 日本鉄鋼協会
- 16) L. BOGDANDY, W. MEYER, and I. STRANSKI:  
Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 235
- 17) E. FÖRSTER and H. RICHTER: Arch. Eisenhüt-  
tenw., 39 (1968), p. 595
- 18) H. U. HOPP: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969),  
p. 265