

## 論 文

UDC 669.15'782-404 : 669.15'71-404 : 669.15'295-404 : 541.127

## 溶鉄の酸素吸収速度\*

長 隆 郎\*\*・井 上 道 雄\*\*

## The Rate of Oxygen Absorption of Liquid Iron

Takao CHOH and Michio INOUE

## Synopsis:

The process of oxygen absorption of liquid iron has been studied by taking the formation of iron oxide at the gas-metal interface into account. The rates of oxygen absorption have been measured by blowing Ar-O<sub>2</sub> gas mixtures onto inductively stirred liquid iron.

It was confirmed that oxygen absorption from gas phase is represented by a model that most of gaseous oxygen dissolves into liquid iron through oxide free interface, although some of them forms iron oxide at the interface and then dissolves into liquid iron. The results show that this model is valid for the process of oxygen absorption in the range above 0.057 atm  $p_{O_2}$ . When the partial pressure of oxygen is lower than 0.057 atm  $p_{O_2}$ , however, the formation of oxide could be practically ignored, so that the rate of oxygen absorption is controlled simply by the mass transfer in gas phase.

## 1. 結 言

酸化性ガスを含む気相と溶鉄の間の反応については工業的にもまた学問的にも古くから注目されている重要な課題である。その代表的な反応は溶鉄の脱炭反応をはじめ合金の酸化反応あるいは酸素吸収であり、実操業ではこれらの反応は相互に影響して進行している。たとえば最近めざましい発展を遂げている VOD 法, AOD 法あるいは ASEA-SKF 法などのステンレス製鋼法は脱炭反応とクロムの酸化反応の相互関係を適切に捉えて行われているものである。しかしながら酸化性ガス雰囲気下における溶鉄あるいは溶融鉄合金の酸化あるいは酸素吸収速度に関する研究は従来多くみられるが<sup>1)~15)</sup>, 反応の律速過程は必ずしも一致しているとはいえない。

そこで本研究では従来の著者らの研究結果に再検討を加え、まず基本系の溶鉄を対象にして酸素吸収速度を測定し律速過程を考察することにした。

## 2. 従 来 の 研 究

酸素吸収反応に関する従来の研究結果をみると反応速度は気相の酸素ポテンシャルの値および溶鉄に含まれる合金成分の種類と濃度によつて以下のように大別される。

## 2.1 酸化物の生成を考慮した酸素吸収

気相内の酸素ポテンシャルが高いとき、あるいは溶鉄中に脱炭成分が高濃度含まれている条件下では酸素吸収の開始直後に溶鉄表面に酸化物層が現れる。このような条件下の酸素吸収は溶鉄あるいは合金成分の酸化反応および酸化物の溶解過程を経る。

溶融純鉄の純酸素による酸化速度に関する研究は D. G. C. ROBERTSON ら<sup>1)</sup>, W. LANGE<sup>2)</sup> および T. EMI ら<sup>3)</sup> によつて測定されている。T. EMI らは Sieverts 型の定容反応器内の酸素圧力変化を測定し、溶鉄の酸化は反応開始 0.6 s 前後に現れた酸化皮膜の成長速度に律速され、 $(p_{O_2})^{1/2}$  に比例することを明らかにした。一方、鉄合金の酸化速度に関する研究は多くみられ、D. G. C. ROBERTSON ら<sup>1)</sup> や R. BAKER<sup>4)</sup> は酸素雰囲気下における Fe-Si 合金の酸化膜生成を観察し、S. KAPLAN ら<sup>5)</sup> はそのときの温度変化を He-O<sub>2</sub> (5~10%O<sub>2</sub>) 混合ガス下で測定した。また大井ら<sup>6)</sup> は Sieverts 型反応器を使用して Ar-O<sub>2</sub> 混合ガスによる Fe-Si, Fe-Al, Fe-Ti 系合金の酸化速度を測定し、速度は気相内酸素の物質移動で制御されるとみなした。一方、伊藤ら<sup>7)</sup> は Ar-H<sub>2</sub>O 混合ガスによる Fe-Cr, Fe-Al, Fe-Mn, Fe-Si 合金の酸化反応を測定し、反応開始後の酸化膜出現に要する時間は脱炭力の強い成分を含むほど短縮されると報告し

\* 昭和 53 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 1 月 19 日受付 (Received Jan. 19, 1979)

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

た。このほか Fe-Si 合金の酸化反応を脱けい速度の観点から研究した報告もみられ、川合ら<sup>8)</sup>は Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (0.027~0.067 atm p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) 混合ガスによる Fe-Si(0.5~1%Si) 合金の脱けい反応を測定し、速度は溶鉄内の Si 濃度に依存しないので気相内水蒸気の供給に支配されると考えた。また N. SANO ら<sup>9)</sup>も浮遊溶解法による 0.7~1.4 g の Fe-Si 合金(1.22~1.64%Si) の脱けい速度を測定し、CO-CO<sub>2</sub> 雰囲気下の脱けい速度は p<sub>CO<sub>2</sub></sub> 分圧が低く、SiO<sub>2</sub> が生成する条件下では気相内物質移動に支配されるが、低温でなおかつ p<sub>CO<sub>2</sub></sub> が高い条件下では生成した酸化層内の酸素イオンの物質移動で制御されると報告している。

2.2 酸化物の生成を考慮しない酸素吸収

気相内の酸素ポテンシャルが低いとき、あるいは溶鉄中の脱酸成分濃度が低いときには反応開始後に肉眼的に観察できる酸化物は直ちには現われない。この条件下の反応は酸化物を経ない酸素吸収反応であり、以下の研究報告がある。

伊藤ら<sup>10)</sup>は 100~300 g の溶鉄を MgO あるいは ZrO<sub>2</sub> るつぼ内で溶解し、H<sub>2</sub>O-Ar あるいは H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>-Ar 混合ガスからの酸素吸収速度を測定した。その結果 p<sub>H<sub>2</sub>O</sub> < 120 mmHg での酸素吸収速度は気相内物質移動、p<sub>H<sub>2</sub>O</sub> > 120 mmHg においては液相内物質移動過程によつて支配されることを明らかにした。また、大井ら<sup>6)</sup>は Sieverts 型反応器を用い Ar-O<sub>2</sub>(20%O<sub>2</sub>) 混合ガスからの溶鉄の酸素吸収反応を測定し、気相内物質移動律速とみなした。一方、S. K. VIG ら<sup>11)</sup>は浮遊溶解した溶鉄の N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> あるいは Ar-O<sub>2</sub> 混合ガスからの酸素吸収速度を測定し、10%O<sub>2</sub> 以下においては気相内物質移動、10%O<sub>2</sub> 以上では液相内物質移動ないしは化学反応によつて支配されると報告し、高温では鉄原子の蒸発が激しくなるために吸収速度はむしろ低下することを示した。このほか L. GREENBERG ら<sup>12)</sup>は VIG らと同様に浮遊溶解法により酸素吸収速度を測定し、He-10 ppmO<sub>2</sub> 雰囲気中で浮遊状態に保持した場合および大気中を溶鉄が落下する場合も酸素吸収反応は気相内物質移動律速であることを示した。またさきに著者らも O<sub>2</sub>-Ar, O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>-Ar, CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub> 混合ガスからの溶鉄の酸素吸収速度を測定したが<sup>13)~15)</sup> 律速過程は以上の結果とは必ずしも一致していない。

3. 実験装置および方法

本研究に使用した実験装置は既報<sup>13)14)</sup>と同様であり、高周波真空溶解炉(35 kVA)にて行つた。まず MgO るつぼ(MgO 98%, CaO 1%, 内径 38 mm)に電解鉄

(0.005%C, 0.04%O, 0.005%S, 0.004%P) および脱酸用 Fe-C 合金(約 5%C) 10 g を全重量 400 g になるように装入し、Ar 雰囲気下にて溶解した。その後減圧下に保持して酸素濃度の低下をはかり、再び系内を Ar 雰囲気にした後、温度 1600°C, 溶鉄-ノズル間距離 15 mm にして O<sub>2</sub>-Ar(0.1~100%O<sub>2</sub>) 混合ガスを 1~5 l/min の流速で送入した。送入開始後適当時間間隔で試料を採取し、酸素および炭素濃度をクロマトリック法によつて定量した。

4. 溶鉄の酸素吸収速度

4.1 溶鉄の酸素吸収速度に及ぼす酸素分圧およびガス流速の影響

代表的な測定結果として酸素濃度が 3, 40, 60 および 80% における O<sub>2</sub>-Ar 混合ガスからの溶鉄の酸素吸収過程を Fig. 1~Fig. 4 に示すが吸収速度は p<sub>O<sub>2</sub></sub> およ

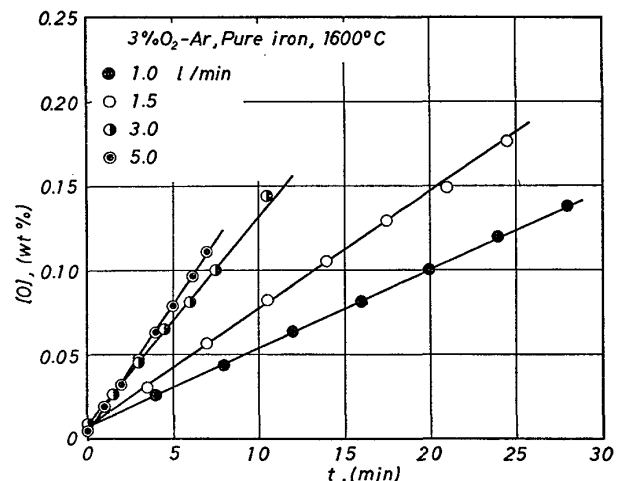


Fig. 1. Effect of gas flow rate on the rate of oxygen absorption of liquid iron at 1600°C. (3%O<sub>2</sub>-Ar)

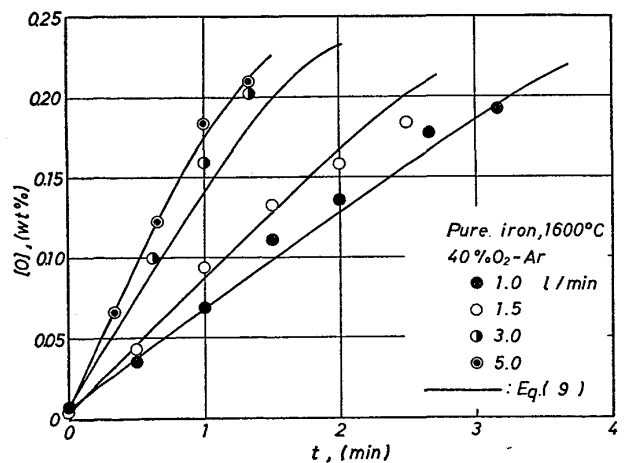


Fig. 2. Effect of gas flow rate on the rate of oxygen absorption of liquid iron at 1600°C. Curves are represented by Eq. (9). (40%O<sub>2</sub>-Ar)

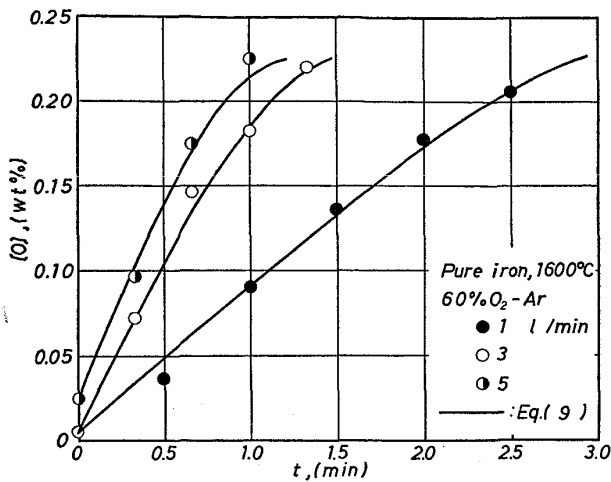


Fig. 3. Effect of gas flow rate on the rate of oxygen absorption of liquid iron at 1600 °C. Curves are represented by Eq. (9). (60%O<sub>2</sub>-Ar)

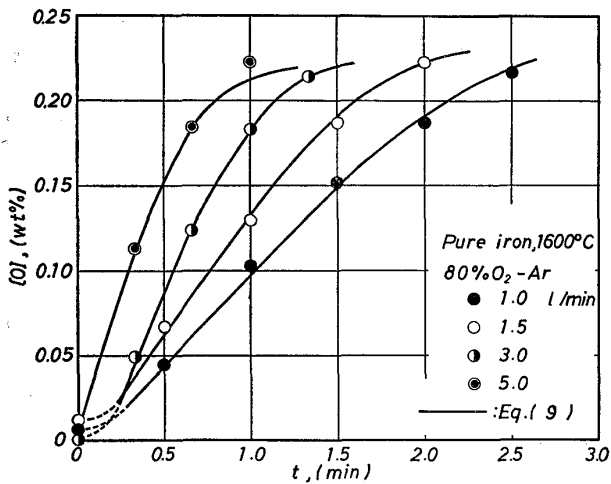


Fig. 4. Effect of gas flow rate on the rate of oxygen absorption of liquid iron at 1600 °C. Curves are represented by Eq. (9). (80%O<sub>2</sub>-Ar)

びガス流速の上昇とともに大きくなることが明らかである。また Fig. 1 によれば 3%O<sub>2</sub>-Ar 混合ガスからの吸収速度は溶鉄内酸素濃度に依存しないが、40%O<sub>2</sub> 以上の Fig. 2~Fig. 4 においては溶鉄内酸素濃度に依存して下がるに低下することが認められる。一方高濃度の 80%O<sub>2</sub>-Ar (Fig. 4) の結果をみるとガス流速が小さい場合には初期の約 15 s 間は吸収速度がその後と比較して小さい。これはるつぼ内の気相雰囲気と反応開始と同時に送入混合ガスによつて十分置換されていないことによると思われる。なお Fig. 2~4 における実線については後述する。

次に初期の雰囲気置換が不十分な場合には、反応開始約 15 s 後において、またこのほかの場合には初期の直線部分から吸収速度を求め、酸素分圧  $p_{O_2}$  との関係を求

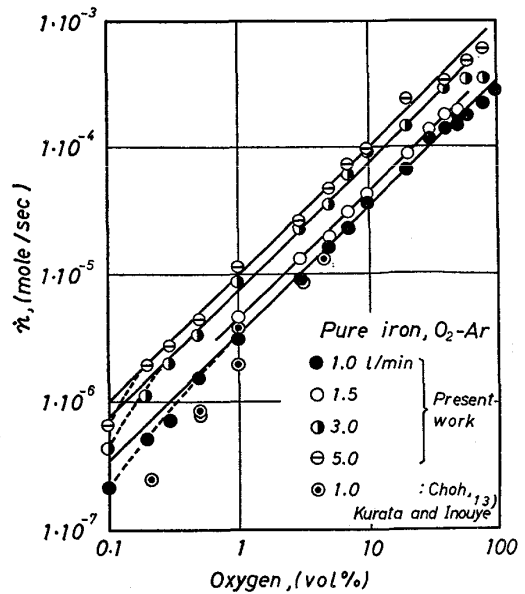


Fig. 5. Effects of gas flow rate and oxygen partial pressure on the rate of oxygen absorption of liquid iron at 1600 °C.

めると、Fig. 5 に示すように大部分の範囲で吸収速度は  $p_{O_2}$  に比例し、またガス流速の増大とともに上昇することが明らかである。一方高い  $p_{O_2}$  ではこの比例関係は成立せず、従来著者ら<sup>13)</sup>はこのような偏倚を酸素吸収反応が気相内物質移動から液相内物質移動律速に変化したことによるとみなした。しかしながら Fig. 5 に示すように流速の増大によつて吸収速度が大きくなることはそのような単純なモデルでは十分説明できない。すなわちこの条件下では高い  $p_{O_2}$  とはいえ吸収速度が気相条件に依存しなくなる酸化物の存在領域はノズル直下近傍に限られ、気相側の影響を受ける自由界面がなお残されていると考えられる。したがって全吸収速度は酸化物の占める割合に応じてしだいに気相側の条件の変化に鈍感になり、前述の比例関係から偏倚して低下するようになると思われる。

一方 1%O<sub>2</sub> 以下において、しかも低ガス流速の場合にも吸収速度は前述の比例関係から偏倚してかなり大きく低下し、既報<sup>13)</sup>で示したように見かけのうえでは吸収速度  $dc/dt$  と  $p_{O_2}$  の間に  $dc/dt \propto p_{O_2}^{3/2}$  の関係が成立するよう見受けられる。しかしながらこの範囲においても同様にガス流速を増大させた結果、吸収速度は上昇して高流速の場合には大部分が  $dc/dt \propto p_{O_2}$  の関係で表わされるので、化学反応によつて支配されるとみなすことは適当でないと思われる。ここでたとえば送入される酸素の一部は蒸発鉄原子に捕えられて系外に去る機構を考えるならば、そのような確率はガス境膜の厚さの増大、つまりガス流速の低下によつて大きくなり、その結果低ガ

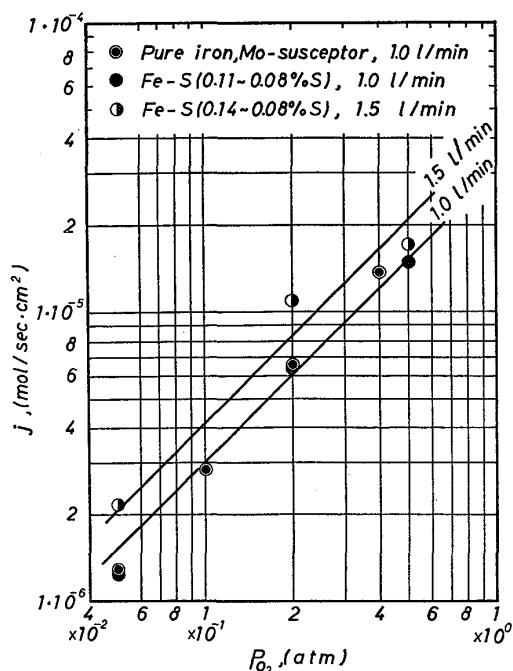


Fig. 6. Effect of sulphur addition and molybdenum susceptor on the rate of oxygen absorption of liquid iron at 1600°C.

ス流速の条件下では吸収速度が低下して  $p_{O_2}$  に比例しなくなると思なすことができる。すなわち 1550°C ではあるが著者<sup>16)</sup>らが測定した溶鉄の蒸発速度に及ぼす雰囲気圧力 (Ar) の影響に関する測定結果によれば、1 atm  $p_{Ar}$  に外挿したときの蒸発速度は 0.0065 mg/(cm<sup>2</sup>·s) であり、これを内径 38 mm の本研究のつぼの条件に適用すると  $7.9 \times 10^{-5}$  mol/min となる。一方 0.1% O<sub>2</sub>-Ar, 流速 1 l/min の条件下における供給酸素量は  $8.9 \times 10^{-5}$  g-atom/min となり、酸化物を仮に FeO と考えると最大約 90% の供給酸素が Fe 原子によつて捕えられ系外に去りうることになり、低酸素分圧における酸素吸収では溶鉄の蒸発の影響が無視しえないものになると思われる。しかしながら、0.2% O<sub>2</sub>-Ar, 流速 5 l/min になれば、供給酸素量は  $8.9 \times 10^{-4}$  g-atom/min となり蒸発の影響は緩和され吸収速度は  $p_{O_2}$  に比例するようになる。

#### 4.2 溶鉄の酸素吸収速度に及ぼす硫黄およびモリブデンシールの影響

Fig. 6 は 1.0 あるいは 1.5 l/min の流速下で 0.08 ~ 0.14% S の硫黄を含む溶鉄の酸素吸収速度を示すが、いずれも実線の硫黄を含まない場合と測定誤差の範囲内で一致し、硫黄の影響はみられない。また約 18 min の測定時間内では硫黄濃度の変化は認められなかつた。

一方厚さ 0.2 mm のモリブデン板 1 ないし 2 枚をるつぼと保護のつぼの間に挿入し、誘導攪拌に伴う溶鉄の流動速度を低下して酸素吸収速度を測定し、同様にモリブデンシールのない溶鉄の結果 (実線) と比較した結果、

モリブデンシールの効果は現われなかつた。第 1 の理由は R. G. BARTON ら<sup>17)</sup> が溶融銅の酸素吸収速度の測定に関連して述べているように、モリブデンシールによつて電磁攪拌は抑制されるが酸素吸収に伴つて Marangoni 効果が生じ、新たな流動が現われることによると思われる。実際に溶鉄表面を肉眼観察したところ、酸素送入前はモリブデンシールの効果によつて溶鉄表面の流動速度は小さいが、酸素送入とともに急激な流動が生ずることを認めた。第 2 の理由は本研究条件下の酸素吸収速度に対して液相内物質移動抵抗の寄与が本来小さいことを挙げることができる。この点については次節で述べる。

#### 4.3 溶鉄の酸素吸収機構

Fig. 5 の測定結果から律速段階を判断すると初期酸素吸収速度は主に気相内物質移動過程によつて支配されると考えられる。しかしながら Fig. 2~Fig. 4 に示すように一部の酸素吸収速度は溶鉄内酸素濃度に依存するので一応 (1) 式の 1 次反応式の適用を試みたが、

$$\ln[(C_S - C_0)/(C_S - C)] = (F_1/V) \cdot k_1 \cdot t \dots \dots (1)$$

結果はいずれも (1) 式を満足しないことが明らかとなつた。

ところで溶鉄表面の観察によれば溶鉄中酸素濃度が平衡濃度に達する以前からノズル直下に酸化物が現れ、その後ろつぼ側壁に向かつて流動して大部分は側壁に達する前に溶鉄内に溶解消滅する現象がしばしばみられる。平衡論的にはもちろん 1600°C では  $8 \times 10^{-9}$  atm  $p_{O_2}$ <sup>18)</sup> 以上ならば酸化物が現れることになるが、ここでまず本研究条件下における気液界面酸素分圧に注目してみよう。

すなわち酸素送入管の中心軸直下の界面酸素分圧は送入酸素分圧にほぼ等しいと思なしてよいと思われるが、ガスがるつぼ周囲に向かつて界面上を流動するにつれて気相内酸素は酸化物を界面で形成して消費される。したがつて酸化物のみられなくなる位置における界面酸素分圧は平衡論的には  $8 \times 10^{-9}$  atm  $p_{O_2}$  以下に低下しているはずであり、位置の関数となる。しかもノズル直下で酸化物の存在する界面積は溶鉄内酸素濃度に依存することを考えると、気液界面酸素分圧はこのほか時間の関数にもなる。

一方、一部の界面に酸化物が存在するような条件下における酸素吸収反応は次のような 2 つの並進過程を通して進行すると思われる。すなわち酸化物の存在する界面では気相内の酸素は一度酸化物となり、酸化物の溶鉄内への溶解過程を経て吸収されるが、界面酸素分圧が低いために酸化物の生成のない界面では直接酸素吸収反応が生ずる。酸素吸収反応を厳密に取り扱うにはもちろん以上の点をすべて考慮して解析すべきであるが、本研究

では界面分圧を簡単化して近似値によつて扱つてみる。

まず気相内物質移動速度  $\dot{n}_g$  は(2)式によつて表す。

$$\dot{n}_g = F_1 k_g [p_{O_2} - (\overline{p_{O_2}})_I] \dots\dots\dots (2)$$

ただし  $(\overline{p_{O_2}})_I$  は酸化物の存在とは無関係に気液界面全域にわたる平均界面分圧を示す。一方、酸化物を経ない酸素吸収過程において液相内物質移動速度は(3)式で表わされるものとみなす。

$$\dot{n}_l = F_2 \cdot k_o \cdot (\overline{n_o} - n) \dots\dots\dots (3)$$

また酸化物生成反応は解離酸素の化学吸着ないしは Fe 原子との結合とみなすと、反応速度が  $(p_{O_2})^{1/2}$  に比例する(4)式が成立する。もちろんこのような関係はすでに T. EMI ら<sup>3)</sup> が純粋な化学反応律速の条件下で溶鉄の酸化反応を測定し、示したものと同様である。

$$\dot{n}_r = (F_1 - F_2) \cdot k_r \cdot (\overline{p_{O_2}})_{II}^{1/2} \dots\dots\dots (4)$$

ただし  $(\overline{p_{O_2}})_{II}$  は酸化物の存在する部分においてのみの酸化鉄-気相界面平均酸素分圧を示す。また界面分圧と平衡する酸素濃度も位置の関数となるが、この場合にも平均値  $\overline{n_o}$  を用いた。ここで(2)~(4)式については(5)式の関係が成立する。

$$2\dot{n}_g = \dot{n}_l + 2\dot{n}_r \dots\dots\dots (5)$$

一方本研究で測定した溶鉄バルクにおける酸素濃度変化あるいは吸収速度は

$$\frac{dc}{dt} = \frac{F_2}{V} k_o (\overline{C_o} - C) + \frac{F_1 - F_2}{V} k_1 (C_S - C) \dots\dots\dots (6)$$

となり、右辺第1項は酸化物のない界面を通じた酸素吸収、また第2項は酸化物の溶解に伴う酸素吸収速度を表す。ところで(6)式の第1項は(2)~(5)式を展開することによつて(7)式の第1項および第2項で表され、(6)式は結局(7)式となるが、(7)式の右辺第2および第3項からは気液界面で酸化物として蓄積される酸素量を求めることができる。

$$\frac{dc}{dt} = \frac{F_1}{V} \left[ \frac{100 \cdot M_{O_2}}{\rho} \cdot k_g \{ p_{O_2} - (\overline{p_{O_2}})_I \} - \alpha \frac{100 \cdot M_{O_2}}{\rho} \cdot k_r (\overline{p_{O_2}})_{II}^{1/2} + \alpha k_1 (C_S - C) \right] \dots\dots\dots (7)$$

$$\alpha = (F_1 - F_2) / F_1 \dots\dots\dots (8)$$

ただし  $\alpha$  は酸化物の存在する界面積比を表し(8)式で示される。

ところで(7)式によつて酸素吸収過程を取り扱うには平均界面分圧  $(\overline{p_{O_2}})_I$  あるいは  $(\overline{p_{O_2}})_{II}$  をいかに近似するかが重要である。本研究としては第2項の  $(\overline{p_{O_2}})_{II}$  は酸化物が存在する範囲を対象とすることを考え、吹付管中心軸上の  $p_{O_2}$  は送入ガス酸素分圧に等しく、また酸化物先端では近似的に零になると仮定して  $(\overline{p_{O_2}})_{II} =$

$(1/2)(p_{O_2})$  とする。一方全界面を対象とする第1項の  $(\overline{p_{O_2}})_I$  についても同様に扱いたいから、 $p_{O_2}$  が小さく気液界面に酸化物が存在しない条件下では  $(\overline{p_{O_2}})_I = 0$  となるようにするために  $\alpha$  を乗じて  $(\overline{p_{O_2}})_I = (1/2)\alpha p_{O_2}$  とした。すなわちこの関係を(7)式に代入し、 $\alpha = 0$  とすると  $(dc/dt) \propto p_{O_2}$  となり、低酸素分圧あるいは Fig. 5 の初期酸素吸収速度の測定結果を説明できるようになる。以上の近似によつて(7)式は(9)式に変換される。

$$\frac{dc}{dt} = \frac{F_1}{V} \left[ \frac{100 \cdot M_{O_2}}{\rho} k_g p_{O_2} \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) - \alpha \left\{ \frac{100 \cdot M_{O_2}}{\rho} k_r \left(\frac{p_{O_2}}{2}\right)^{1/2} - k_1 (C_S - C) \right\} \right] \dots\dots (9)$$

ただし(9)式は後述する物性値を用いたときに{ }内が正になる  $p_{O_2} \geq 0.057 \text{ atm}$  でのみ成立し、これ以下では  $\alpha = 0$  として扱わなければならない。

いま  $\alpha$  の値を気相内物質移動過程および溶鉄内酸素濃度に関して表すために、ここで  $\alpha$  を一定と仮定し、 $t=0$  で  $c=c_0$  の条件下で(9)式を積分すると(10)式をうる。

$$\frac{1}{\beta} \ln \frac{\gamma + \beta (C_S - C_0)}{\gamma + \beta (C_S - C)} = \frac{F_1}{V} t \dots\dots\dots (10)$$

ただし、 $\beta$  および  $\gamma$  は(11)および(12)式によつて表す。

$$\beta = \alpha k_1 \dots\dots\dots (11)$$

$$\gamma = \frac{100 M_{O_2}}{\rho} \left\{ k_g p_{O_2} \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) - \alpha k_r \left(\frac{p_{O_2}}{2}\right)^{1/2} \right\} \dots\dots\dots (12)$$

次に(10)式の右辺を満足するような  $\alpha$  の値を試行錯誤法によつて求めてみる。そのためにまず必要な物性値を以下の方法で決定した。

(a)  $k_g$  :  $0.01 \leq p_{O_2} \leq 0.3$  における初期酸素吸収速度は各流速で酸素分圧に比例するので気相内物質移動律速と仮定し、Fig. 5 の直線の勾配から次のように求めた。

1.0 l/min ;  $3.00 \times 10^{-5}$ , 1.5 l/min ;  $4.14 \times 10^{-5}$ , 3.0 l/min ;  $7.32 \times 10^{-5}$ , 5.0 l/min ;  $9.08 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$

(b)  $k_1$  ;  $k_1$  は浸透説を満足するものと仮定し、 $k_1 = k_N (D_O / D_N)^{1/2}$  の関係に  $k_N = 0.05 \text{ cm}^2/\text{s}^{1/2}$ 、 $D_O = 2.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}^{1/2}$  および  $D_N = 9.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}^{1/2}$  を代入すると、 $k_1 = 0.028 \text{ cm/s}$  となる。

(c)  $k_r$  ;  $p_{O_2} = 1$  で得られている  $k_r = 1.8 \text{ STPcm}^3 / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}^{1/2})$ <sup>3)</sup> から  $k_r = 8.03 \times 10^{-5} \text{ mol} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}^{1/2})$  とする。

(d)  $\rho$  ; 文献値の平均値として  $\rho = 7 \text{ g/cm}^3$  (1600 °C) を採用した。

ここで 30% O<sub>2</sub>-Ar, 1 l/min の場合を例にとり、これ

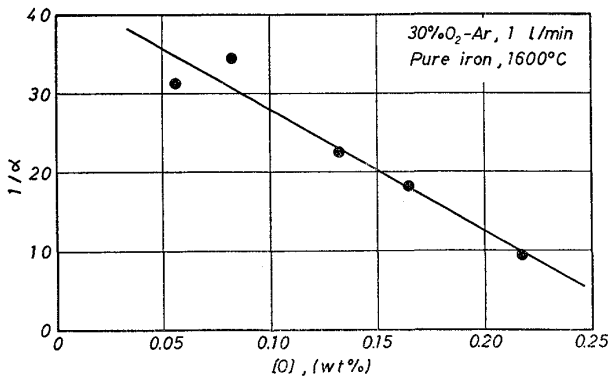


Fig. 7. Relationship between oxygen concentration and  $1/\alpha$ .

ら諸物性質および(10)式から  $1/\alpha$  を求め、溶鉄内酸素濃度に対してプロットすると、Fig. 7 に示すようによい直線関係が成立し、実験式として

$$\alpha = 0.00653 / (0.281 - C) \dots\dots\dots (13)$$

をうる。

(13)式によれば  $\alpha$  の値は溶鉄内酸素濃度がある特定の値 (ここでは 0.281) に接近する接近度に反比例する形をとるので、本研究ではまず 0.281 を溶鉄の酸素飽和濃度  $C_s = 0.23\%$  (1600°C) と関係づけ、 $0.281 = 1.22C_s$  とする。一方酸化物の占める割合  $\alpha$  は同一液相内酸素濃度においては界面への酸素供給量の増大とともに大きくなると思われるので、 $\alpha$  の値は簡単化のために逆方向を無視した気相側物質移動速度  $\dot{n}_g$  に比例するとみなし、 $0.00653 = kF_1 k_g p_{O_2}$  とする。いま Fig. 7 の算出に用いた  $k_g$ 、および  $p_{O_2}$  の値をこの関係に代入すると  $kF_1 = 725$  となり、結局  $0.00653 = 725 k_g p_{O_2}$  が得られる。以上の関係を(13)式に代入すると

$$\alpha = 725 k_g p_{O_2} / (1.22C_s - C) \dots\dots\dots (14)$$

となり、次報の高クロム系合金の酸素吸収過程にも同一モデルを適用できるようになる。ただし  $\alpha \leq 1$  とする。

また本研究は Sampling 法を採用したために溶鉄体積がしだいに低下するので、溶鉄体積を(15)式で表す。

$$V = V_0 - at \dots\dots\dots (15)$$

ここで  $a$  の値は全採取試料重量の時間平均から求めた。

さて(9)式に(14)および(15)式を代入し、Runge Kutta 法によつて酸素吸収過程を求めると、Fig. 2~Fig. 4 の実線で示すように実測値とよい一致を示すことが明らかである。すなわち気相内酸素の一部は界面で酸化物となり、その後溶解して溶鉄内に移行するが、このほかに気相から直接吸収される酸素も存在するとみなすことができる。

次に時間  $t$  において界面で酸化物として蓄積される酸素量  $\Delta O_{ox}$  を求めてみよう。すなわち(9)式において

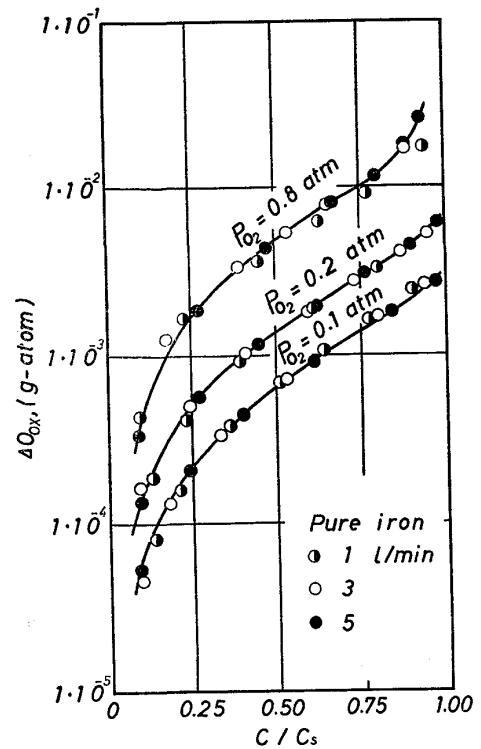


Fig. 8. Relationship between the amount of oxygen accumulated at the gas-metal interface as oxide phase and  $C/C_s$ .

微小時間  $\Delta t$  間は溶鉄内酸素濃度  $C$  は一定であると仮定し、第2および第3項を積分して  $\Delta O_{ox}$  を逐次算出する方法をとつた。この値を酸素飽和濃度  $C_s$  に対する酸素濃度の比、 $C/C_s$  に対してプロットした結果、Fig. 8 に示すように  $\Delta O_{ox}$  の値は酸素分圧および溶鉄内酸素濃度の上昇によつて大きくなることが明らかである。なお  $\Delta O_{ox}$  のガス流速への依存は小さいように見受けられるが、実際には流速の増大によつて酸素吸収度および酸化物生成速度 (あるいは同一反応時間における  $C/C_s$  および  $\Delta O_{ox}$ ) はともに大きくなるので、Fig. 8 では差異がみられないことによるもので、時間に関して  $\Delta O_{ox}$  を比較すれば高流速の場合の値が大きくなることはいうまでもない。

ここでさらに本研究条件下における酸化物および溶鉄内酸素の挙動を検討してみよう。すなわち  $\Delta O_{ox}$  の算出の場合と同様に微小時間  $\Delta t$  間は溶鉄内酸素濃度  $C$  は一定であると仮定し、まず(9)式の第1項を用いて気相からの供給酸素量、第3項から酸化物の溶解に伴う酸素吸収量  $O_d$  を算出し、さらに先に得た  $\Delta O_{ox}$  の値を用いて酸化物の存在しない自由表面を通した酸素吸収量  $O_f$  を求めた。

Fig. 9 および Fig. 10 は以上の方法で得たガス流速 5 l/min,  $p_{O_2} = 0.1$  および  $p_{O_2} = 0.8$  atm の条件下におけ

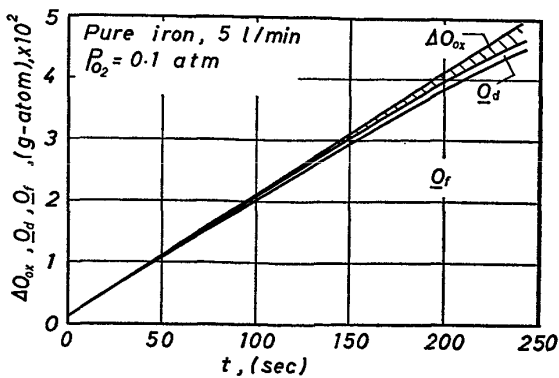


Fig. 9. Behaviours of oxygen accumulated at the gas-metal interface  $\Delta O_{Ox}$ , oxygen absorbed by the dissolution of oxide  $Q_d$  and oxygen absorbed through the oxide free gas-metal interface  $Q_r$ . (5 l/min,  $P_{O_2} = 0.1 \text{ atm}$ )

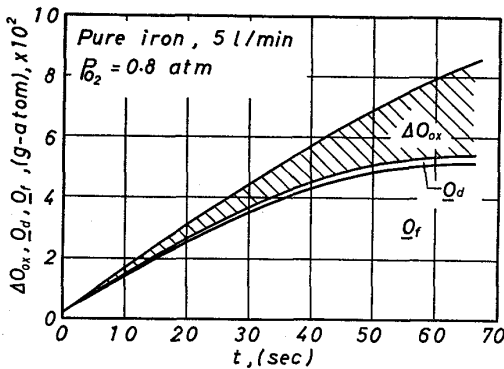


Fig. 10. Behaviours of oxygen accumulated at the gas-metal interface  $\Delta O_{Ox}$ , oxygen absorbed by the dissolution of oxide  $Q_d$  and oxygen absorbed through the oxide free gas-metal interface  $Q_r$ . (5 l/min,  $P_{O_2} = 0.8 \text{ atm}$ )

る酸化物および溶鉄内酸素の挙動を示すものである。すなわち Fig. 9 のように  $p_{O_2}$  が小さく  $p_{O_2} = 0.1 \text{ atm}$  の場合には蓄積酸素量  $\Delta O_{Ox}$  および酸化物の溶解に伴う吸収量  $Q_d$  は小さく、大部分の酸素は酸化物の存在しない界面を通して溶鉄内に移行するものとみなすことができる。さらに酸素分圧が高くなり  $p_{O_2} = 0.8 \text{ atm}$  の場合をとると、 $p_{O_2} = 0.1 \text{ atm}$  の場合と同様にやはり酸化物の存在しない界面を通過した酸素が大部分であるが、 $\Delta O_{Ox}$  の値は  $p_{O_2} = 0.1 \text{ atm}$  の場合の約 10 倍になり、しかも蓄積量を含めた全酸素吸収量は時間とともに若干低下し、酸素の吸収効率が低下することが明らかである。しかしながら酸素分圧が高くなると酸化物の存在しない領域をせまくするように蓄積酸素量は増大するが、自由表面を通じた酸素移行量をも増大させる効果がある。

いずれにしても酸化物の溶解に伴う酸素吸収量  $Q_d$  は自由表面を通じた酸素吸収量  $Q_r$  に比較して小さいので、酸素の一部が界面で酸化物として滞留することは、気相-溶鉄の直接反応を妨害して吸収速度を低下させる働きを示すと考えることはできる。

一方、気相内物質移動および酸化物生成速度の最大値から簡便的に両者の速度比  $r_v = k_g p_{O_2} / (k_r (p_{O_2})^{1/2})$  を求めると 1 l/min の場合に  $r_v \approx 0.4$ 、5 l/min で  $r_v \approx 1.1$  (ただしいずれも  $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$  の条件下で求めた。) となり、酸化物生成速度自身もかなり大きく、気液界面のかなりの部分が酸化物によつて被覆される条件下においても気相内物質移動過程が重要な因子になっていると考えられる。したがつて本研究条件下における酸素吸収過程においてはいかなる酸素分圧においても気相内物質移動速度が支配的因子であるとみるのが妥当に思われる。

### 5. 結 言

1 気圧の条件下において溶鉄の酸素吸収速度を測定し次のような結果を得た。

(1) 溶鉄内酸素濃度が低いとき初期酸素吸収速度はガス流速の増大あるいは酸素分圧に比例して大きくなり、おもに気相内物質移動過程によつて律速されているとみなすことができる。また  $p_{O_2} < 0.057 \text{ atm}$  の範囲では溶鉄内酸素濃度が高い領域においても気相内物質移動律速と考えられる。

(2)  $p_{O_2} \geq 0.057 \text{ atm}$  の領域における酸素吸収反応は気相内酸素が酸化物となり次いで溶鉄内に溶解する過程と、気相から直接吸収される部分からなると考えると、測定結果をかなり適切に説明することができる。この場合、時間  $t$  において酸化物として界面に蓄積されている酸素量はガス流速、酸素分圧および溶鉄内酸素濃度の増加とともに増大することが明らかである。

(3) 気相側から供給される酸素、界面で酸化物として蓄積されている酸素、酸化物の存在しない自由表面を通じた酸素吸収および酸化物の溶解に伴う酸素吸収を比較した結果、吸収される酸素の大部分は自由表面を通じたもので、酸化物の溶解速度は小さいことが明らかである。

終わりに本研究の遂行にあたり一部を担当された岩田勝吉君に感謝の意を表します。

### 記 号

- $a$ : 単位時間当りの試料採取量 (cm<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>)
- $C, C_0$ : 酸素濃度および初期酸素濃度 (wt%)
- $C_s, \bar{C}_e$ : 酸化物との平衡酸素濃度および気相との平均平衡酸素濃度 (wt%)

- $D_N, D_0$ : 溶鉄中空素および酸素の拡散係数 (cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)
- $F_1, F_2$ : 全気液界面積および酸化物の存在しない気液界面積 (cm<sup>2</sup>)
- $j$ : 酸素吸収速度 (mol·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)
- $k$ : 比例定数 (%·s·mol<sup>-1</sup>)
- $k_0$ : 酸化物の存在しない界面を通した酸素吸収の総括物質移動係数 (cm·s<sup>-1</sup>)
- $k_g$ : 気相内物質移動係数 (mol·s<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>·atm<sup>-1</sup>)
- $k_l$ : 液相内物質移動係数 (cm·s<sup>-1</sup>)
- $k_N$ : 窒素吸収の物質移動係数 (cm·s<sup>-1</sup>)
- $k_r$ : 界面反応速度定数 (mol·s<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>·atm<sup>-1/2</sup>)
- $M_{O_2}$ : 酸素分子量 (g·mol<sup>-1</sup>)
- $n, \bar{n}_e$ : 酸素濃度および気相との平均平衡酸素濃度 (g·atm·cm<sup>-3</sup>)
- $\dot{n}$ : 酸素吸収速度 (mol·s<sup>-1</sup>)
- $\dot{n}_g, \dot{n}_r$ : 気相内物質移動速度および酸化物生成速度 (mol·s<sup>-1</sup>)
- $\dot{n}_l$ : 液相内物質移動速度 (g·atm·s<sup>-1</sup>)
- $O_f, O_d$ : 酸化物の存在しない界面および存在する界面を通した酸素吸収量 (g·atom)
- $\Delta O_{ox}$ : 酸化物として界面に蓄積されている酸素量 (g·atom)
- $p_{O_2}$ : 酸素分圧 (atm)
- $\bar{p}_{O_2 I}, (\bar{p}_{O_2 I})_I, (\bar{p}_{O_2 I})_{II}$ : 界面酸素分圧, 全界面平均界面酸素分圧, 酸化物生成位置の平均界面酸素分圧 (atm)
- $r_v$ : 気相内物質移動速度と界面反応速度の最大値の比 (-)
- $t$ : 時間 (s)
- $V, V_0$ : 溶鉄の体積, 初期体積 (cm<sup>3</sup>)
- $\alpha$ : 酸化物の占める界面積比, (8)式 (-)
- $\beta, \gamma$ : (11)式 (cm·s<sup>-1</sup>), (12)式 (%·cm·s<sup>-1</sup>)
- $\rho$ : 溶鉄の密度 (g·cm<sup>-3</sup>)

文 献

1) D. G. C. ROBERTSON and A. E. JENKINS:

Heterogeneous Kinetics at Elevated Temperatures.  
p. 393/408, (1970), [Plenum, Press]

2) W. LANGE: Z. Metallk., 30(1938), p. 274

3) T. EMI, W. M. BOORSTEIN, and R.D. PEHLKE  
Met. Trans., 5(1974), p. 1959

4) R. BAKER, JISI, 205(1967), p. 637

5) R. S. KAPLAN and W. O. PHILBROOK, Trans.  
AIME, 245(1969), p. 2195

6) 大井 浩, 森下 勝, 川崎製鉄技報, 2(1970)1,  
p. 14

7) 伊藤公允, 佐野幸吉, 鉄と鋼, 51(1965), p.1252

8) 川合保治, 森 克己, 鉄と鋼, 56(1970), p. 695

9) N. SANO and Y. MATSUSHITA, Trans. ISIJ,  
11(1971), p. 232

10) 伊藤公允, 佐野幸吉, 鉄と鋼, 49(1963), p.1652  
50(1964), p. 17

11) S.K. VIG and W-K. LU: JISI, 209(1971),  
p. 630

12) L. A. GREENBERG and A. MCLEAN: Trans.  
ISIJ, 14(1974), p. 395

13) T. CHOH, M. KURATA, and M. INOUE,  
Proceedings ICSTIS, Trans. ISIJ, 11(1971),  
Part I, p. 548

14) 長 隆郎, 久世富士夫, 井上道雄, 鉄と鋼,  
59(1973), p. 373

15) 長 隆郎, 井上道雄, 鉄と鋼, 59(1973), p. 387

16) 家田幸治, 長 隆郎, 井上道雄, 鉄と鋼,  
61(1975), S84

17) R.G. BARTON and J.K. BRIMACOMBE: Met.  
Trans., 8B(1977), p. 417

18) Basic Open Hearth Steelmaking: (1951),  
p. 573

19) 長 隆郎, 井上道雄, 鉄と鋼, 53(1967), p.1393

20) 鈴木 鼎, 森 一美, 鉄と鋼, 57(1971), p.2219

21) 井上道雄, 小島 康, 長 隆郎, 上川清太, 山田  
幸永, 鉄と鋼, 59(1973), p. 205