

論 文

UDC 669.046.582 : 669.162.263.4

シリカ還元反応による CO 気泡の生成状況の観察*

荻野和巳**・西脇 醇***

Visualization of CO Bubbles Evolution Accompanying the Silica Reduction Reaction by X-ray Fluoroscopy

Kazumi OGINO and Atsushi NISHIWAKI

Synopsis:

The X-ray fluoroscopy technique has been successfully applied in studying the CO bubble evolution accompanied with the reduction of silica in blast furnace type slag by carbon-saturated iron in graphite crucible. Visual images have been obtained of the residence and behaviour of the bubbles at slag/metal and slag/graphite interface.

The main results obtained are as follows:

- (1) The rate of bubble evolution at each interface varies with temperature and slag composition.
- (2) The bubble evolution at slag/graphite interface proceeds more slowly than that at slag/metal interface and is accelerated when slag wets the interface. The shapes of detaching bubbles from the interface are spherical and their diameters are not more than 3 mm.
- (3) The aspect of bubble evolution at slag/metal interface differs greatly with a period of the reaction. In the initial stage, numerous small bubbles evolve vigorously all over the interface, while in the later stage, large bubbles of dome shape are formed periodically at certain sites of the interface.
- (4) The volume of detaching bubble from the interface in stationary state is nearly equal to that calculated from the balance between buoyancy and interfacial tension force.

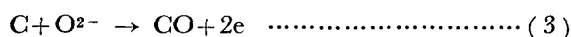
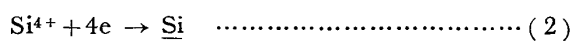
1. 緒 言

製鉄反応の基礎反応の一つであるシリカ還元反応については、高温における実験の困難さと相まって、反応が複雑で、実験室規模の研究においても、実験方法や実験規模の差異によつて反応の進行状況が異なるために、反応機構に関する統一した見解が得られていない。今後、反応過程を正しく解析し、研究結果を実際操業に適用するためには、これまでの研究手法である反応量の定量的な測定とあわせて、測定の間につぼ内に生ずる現象を正確に把握することが要求される。

本研究においては、シリカ還元反応の進行過程に生ずる現象を視覚的に把握するために、実験室的規模ではあるが、X線透過法によつて直接観察を試みた。

総括反応式(1)で表わされるシリカ還元反応は、
 $(\text{SiO}_2) + \text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO} \dots\dots\dots (1)$

二つの単位反応に分解して考えられる。



この場合、反応(2)のカソード反応は、スラグ-溶鉄界面で進行し、反応(3)のアノード反応は、スラグ-溶鉄およびスラグ-黒鉛るつぼ壁界面で進行する。

芦塚らの研究¹⁾によると、界面比(スラグ-黒鉛るつぼ界面積/スラグ-溶鉄界面積)が30以上の大きな領域では、反応(2)における輸送過程が律速段階となり、小さい領域では界面化学反応律速となることが報告されている。本研究は、主として、反応(3)の過程が律速段階となると推定される界面比が小さい領域に関して、スラグ-溶鉄およびスラグ-黒鉛壁界面におけるCO気泡の生成状況を、写真撮影あるいはX線TVによつて観察した。また、反応の間に生ずるスラグの泡立ちや濡れ現象についての観察も行った。

スラグ-メタル反応において、ガス生成反応が共存する場合は、気泡の生成や浮上に伴つて生ずる融体の運動が、二相間の物質移行速度に大きな影響をおよぼすことが予想される。したがつて、浴内部での気泡の生成状況や運動を明らかにすることは、今後のスラグ-メタル反応の解析に、多くの知見を与えるものと考えられる。

* 昭和50年10月本会講演大会にて発表 昭和53年10月9日受付 (Received Oct. 9, 1978)

** 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University)

*** 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University, Yamadakami Suita 565)

2. 実験方法

2.1 実験装置および実験方法

使用した装置の概観ならびに構成を、Fig. 1 に示す。装置の試作にあたっては、発熱体や遮蔽物によるX線の吸収が、できるだけ小さくなるように留意した。

炉は、スリットによつて二分割された黒鉛管（外径68 mm、内径 60 mm、長さ 340 mm）を発熱体とするタンマン炉である。炉体には、X線観察を行うための窓を、均熱部に相当する部分に水平方向に設けた。窓の断面の形状は、一辺が 60 mm のほぼ正方形である。炉内雰囲気気を気密に保つために、窓の両端面は、0.3mm 厚のAl箔でマスクした。発熱体の外側に、熱遮蔽用のアルミナ管（内径 100 mm）を配置し、さらに断熱性をよくするために、窓の部分を除いてアルミナ管の外側に、カーボンクリプトを充填した。炉体の大きさをできるだけ小型化することによつて、観察物体からフィルムあるいはイメージアンプリファイアまでの距離が、短くなるようにした。本実験における、管球から観察物体までの距離は 590 mm、観察物体からフィルムまでの距離は 150 mm であつた。

温度測定は、W-5%Re-W-26%Re 熱電対を、るつぼ底部に挿入することによつて行い、浴との温度差はあらかじめ補正した。測定時の炉内雰囲気は、浄化したAr気流を用いた。スラグと溶鉄の接触は、石英管を用いて、溶鉄上に固体スラグを投入する方法によつて行つた。

X線源には、瞬間撮影が可能な市販の医療用X線装置（島津製作所製山城号C型）を用いた。写真の撮影条件は、管球焦点 1.5 mm、管電圧 100~125 kV、管電流 200 mA、露出時間 0.2~0.5 s、フィルム Fuji, Ix100 増感紙 0.03 mmPb であつた。

連続観察は、イメージアンプリファイア（島津製作所製 IA-9-3N 型）にX線 TV 装置（三菱電機製 XT-

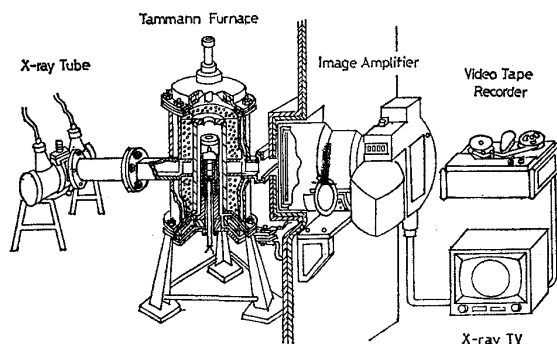


Fig. 1. Schematic view of experimental apparatus.

Table 1. Composition of slag (wt.%).

Slag No.	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Activity at 1550°C ⁽¹²⁾	
				SiO ₂	CaO
A	35	50	15	0.40	0.004
B	50	35	15	0.04	0.035

802) を組合せて行つた。モニター TV の像を観察すると同時に、ビデオテープレコーダに記録した。録画像は、必要に応じて 16 mm 映画にして、解析した。

2.2 試料

スラグ試料は、市販の特級試薬(SiO₂, CaCO₃, Al₂O₃)を原料として合成した。均一な組成にするために、原料粉末をボールミルによつて十分混合し、黒鉛るつぼ中で溶解、水冷銅板上への急冷、粉碎の手順によつて作成した。試料の配合組成を Table 1 に示す。炭素飽和鉄試料は、電解鉄に黒鉛粉末を加え、黒鉛るつぼ中で 1430°C で溶解して作成した。

3. 実験結果

3.1 CO ガス発生状況の X 線写真による観察

Fig. 2 に示す二つ孔の黒鉛るつぼを用いて、条件の異なる現象を対比させながら観察した。

3.1.1 温度およびスラグ層の深さの違いによるガス発生状況の変化

Photo. 1 に、16 g と 8 g の A スラグを、それぞれ、溶鉄 (50 g) と接触させて観察した結果を示す。

気泡が発生すると、その部分はX線が透過しやすいので、写真には気泡の像が黒く記録される。気泡の成長

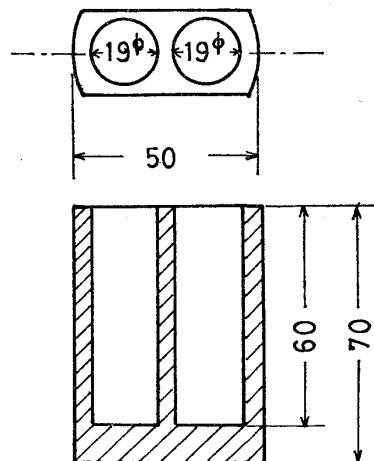


Fig. 2. Shape and size of graphite crucible with two bores. (mm)

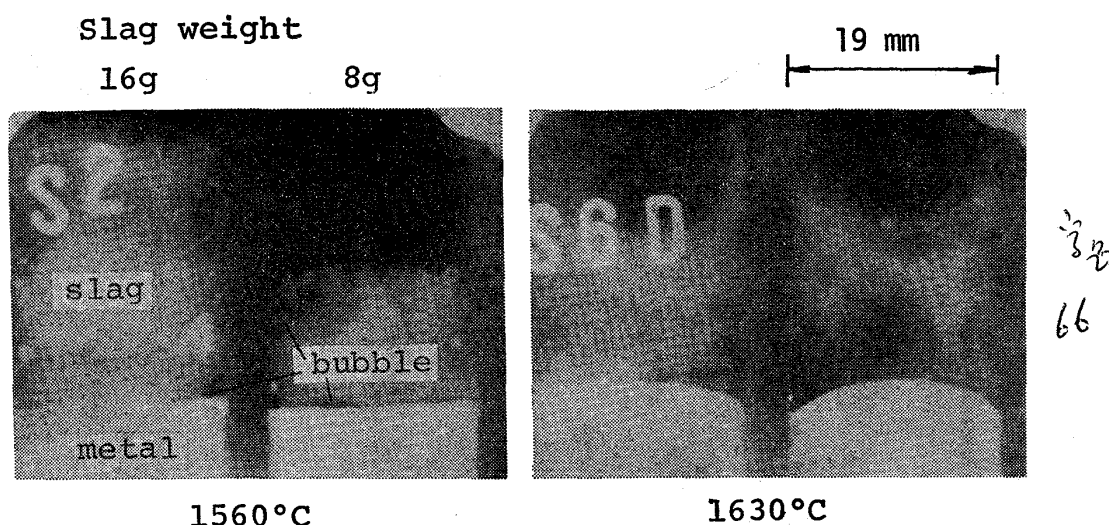


Photo. 1. CO bubbles evolution by different slag volume in graphite crucible at 1625°C.

は、後述の TV 観察によつて明らかなように、緩慢であるので、露出の間に生ずる現象の変化はごく僅かであると考えられる。

Photo. 1 の観察結果から、次の現象が認められた。

(1) 気泡の発生は、スラグ-黒鉛界面およびスラグ-溶鉄界面（あるいは、スラグ-溶鉄-黒鉛三相界面）において認められ、温度が上昇すると盛んになる。

(2) 気泡の発生によつて、スラグ層の見かけの容積は増す。

(3) 温度が上昇すると、スラグのるつぼ壁への濡れ性がよくなり、スラグ浴表面の曲率が変わる。

(4) スラグ-溶鉄（あるいは、スラグ-溶鉄-黒鉛）界面で発生する気泡は、ドーム状に成長し、スラグ-黒鉛で発生する気泡より離脱時の体積は大きい。

(5) 気泡の成長速度は比較的小さく、スラグ-溶鉄界面に見られる大きな気泡は、かなり長時間滞在する。滞在時間は温度が高くなると短くなる。

(6) スラグ層の深い場合は、層の上部が主に泡立つ。また、高温度においては、スラグがるつぼ壁に沿つて這い上り、場合によつては溢れ出るので、スラグ層が深い場合には時間の経過と共に容積が減少することが観察された。

3.1.2 スラグ組成によるガス発生状況の変化

Photo. 2 に、AスラグとBスラグ、それぞれ 10 g を溶鉄上に投入して観察した結果を示す。酸性スラグと塩基性スラグを対比した結果、次の現象が認められた。

(1) 塩基性スラグは、酸性スラグと比較すると、ガス発生が緩慢で、スラグ浴面が上に凸となり、黒鉛との濡れ性が悪い。

(2) 塩基性スラグにおける気泡の発生は、主に、ス

ラグ-溶鉄（あるいは、スラグ-溶鉄-黒鉛）界面で観察され、スラグ-黒鉛界面における気泡の発生は、酸性スラグに較べると非常に少ない。

なお、内径 30 mm の黒鉛るつぼに、スラグ 35 g と溶鉄 200 g を入れ、通常のスラグ-溶鉄反応の研究が行われる規模で観察を行つたが、るつぼ径が大きくなつても、上述の観察とまったく同じ現象が認められた。

3.1.3 段付るつぼによる観察

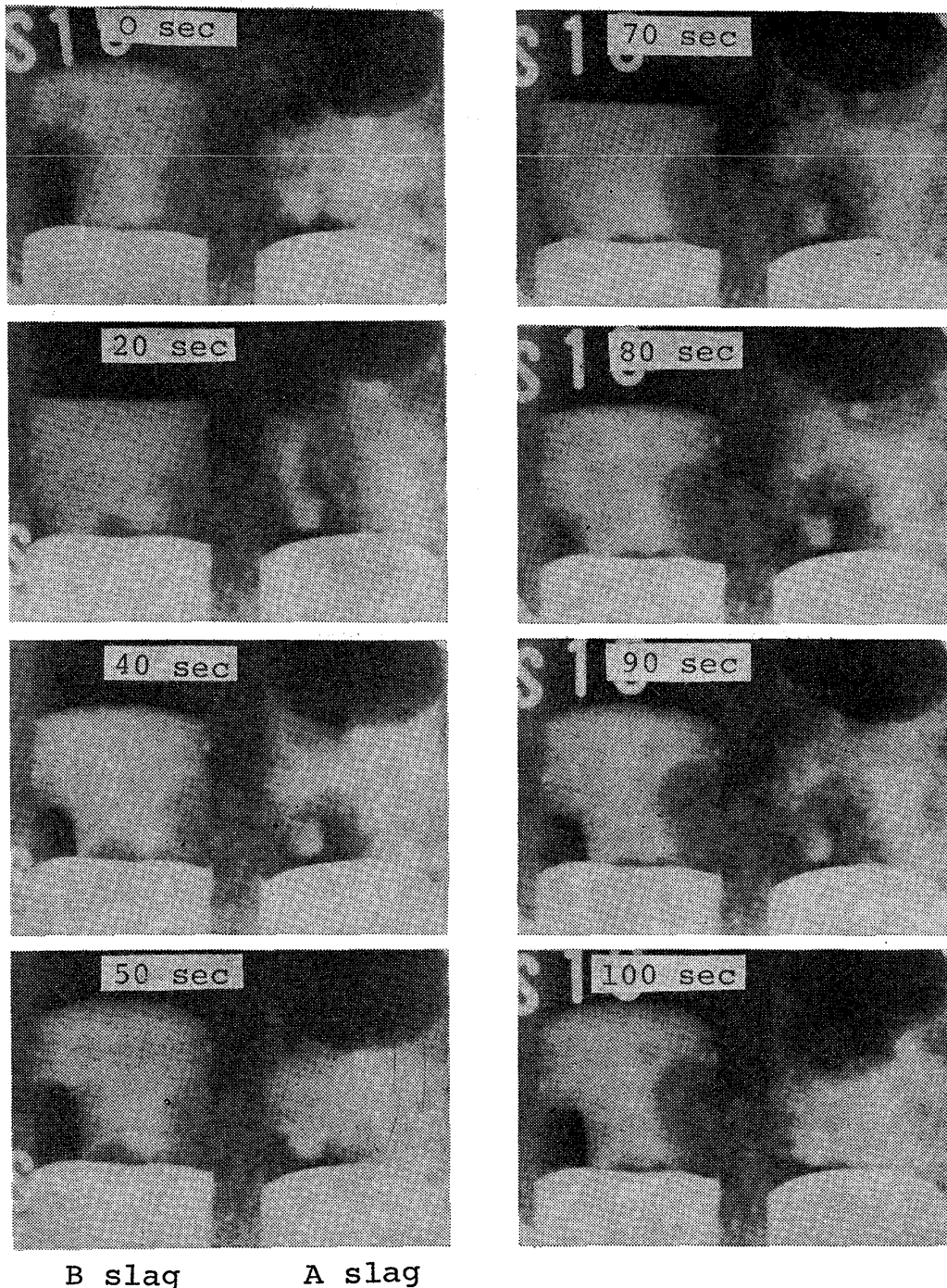
スラグ-溶鉄界面で発生する気泡とスラグ-黒鉛界面で発生する気泡とを、分離して観察する試みとして、スラグ浴の径 (35 mm) が溶鉄浴の径 (26 mm) より大きい段付るつぼを使用して観察を行つた。Photo. 3 に観察結果を示す。

(1) スラグが黒鉛壁に濡れるAスラグの場合は、スラグ-黒鉛界面全域で、非常に小さな気泡が発生するのが観察される。この気泡はほぼ球状を呈し、直径 1 mm 以下のものが多い。

3.1.4 スラグ中の溶鉄滴の反応の観察

溶鉄滴は体積の割に表面積が大きいので、反応の進行が速いことが予測される。本実験では、反応開始時間を明瞭にするために、スラグ浴中央部にあらかじめ黒鉛管を挿入し、鉄試料は管中で溶解し、所定の温度で管を引き上げて、溶鉄滴とスラグを接触させた。観察結果を Photo. 4 に示す。この観察では、特に、スラグ-溶鉄界面とスラグ-黒鉛界面における気泡生成の差異が、明瞭に区別できた。

(1) スラグ-溶鉄界面で生成する気泡は、溶鉄滴表面を経線に沿つて頂上部に移動し、頂上部においてドーム状に成長し離脱する。スラグ-黒鉛界面にみられる気泡は、上述の観察と同様に非常に小さく、球状を呈し、最



B slag A slag

Photo. 2. Effect of slag composition on CO bubbles evolution at 1610°C.

も大きいものでも直径 3 mm 程度である。

3.2 CO ガス発生状況の X 線 TV による連続観察

Photo. 5 に、ビデオテープレコーダに記録された映像を示す。TV 像を写真にすると不鮮明になるが、所定の時間間隔で、連続的に瞬間撮影した X 線写真の一例は、Photo. 2 に示す。

TV 観察によつて、瞬間撮影による観察結果が一層明白に確認されるとともに、次の現象が明らかになった。

(1) スラグ-溶鉄界面におけるドーム状の気泡の生

成-成長-離脱の過程は、多くの場合、特定の場所で繰返される。

(2) 気泡は離脱に際して、その体積の一部を残す。この残された部分を核として、次の気泡が成長する。

(3) 気泡の生成頻度は、温度の上昇によつて大きくなる。

3.2.2 スラグ中の溶鉄滴の反応

TV 観察により、次の現象が明らかになった。

(1) 溶鉄滴とスラグを接触させると同時に、スラ

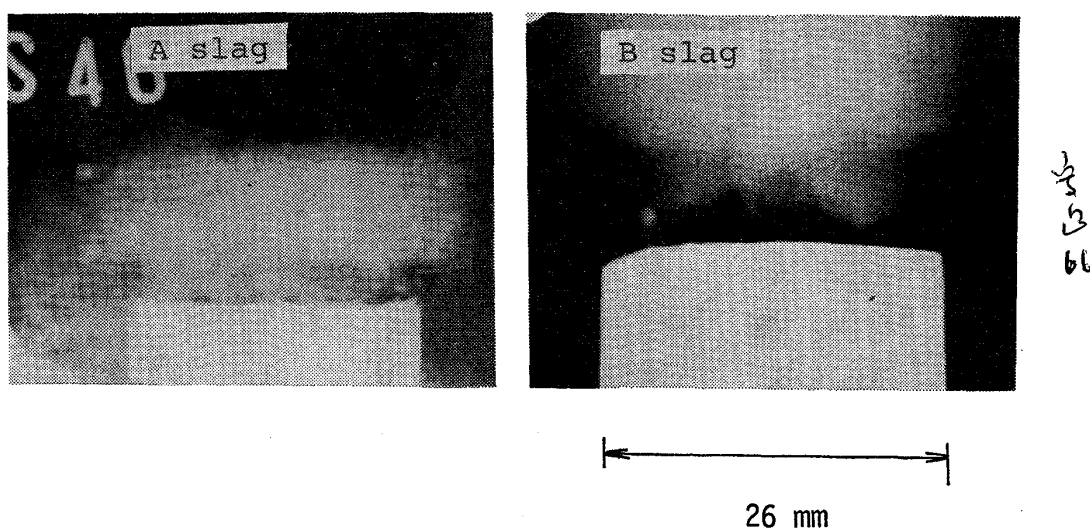


Photo. 3. CO bubbles evolution in graphite crucible with step-formed bore at 1590°C.

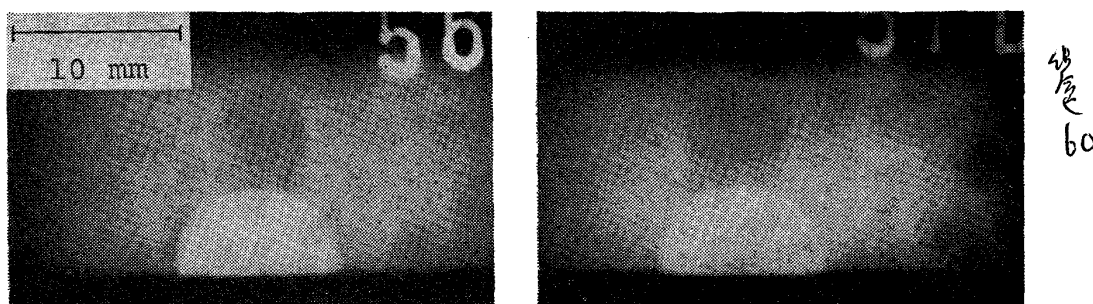


Photo. 4. CO bubbles evolved with the reaction between B slag and metal drop at 1550°C.

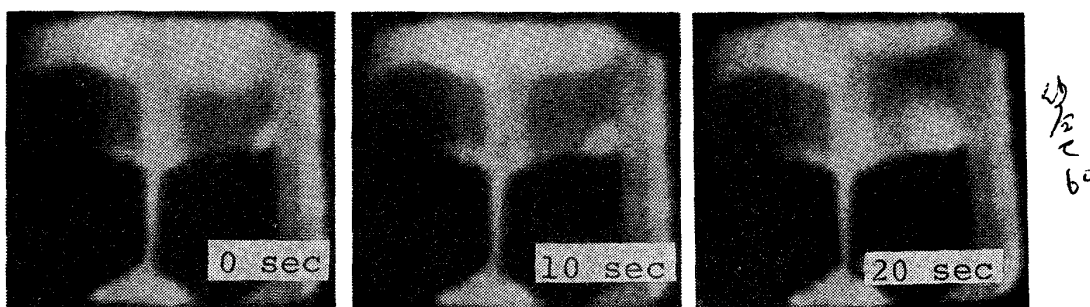


Photo. 5. TV images of CO bubbles evolution at 1550°C.
Left : B slag Right : A slag

グ-溶鉄界面全域から、非常に小さな気泡が盛んに発生し、溶鉄滴は小気泡群の層で包まれ、滴の頂上部から小気泡群が立上るように浮上する。Photo. 6に反応初期のVTR像を示す。

(2) 初期の小気泡の発生が、数分～十数分間続いた後、反応は定常状態となり、気泡は滴の頂上部付近で、ドーム状に成長し離脱する。このドーム状気泡の離脱頻度は、1600°Cにおいて、Aスラグで10～25回/min、Bスラグで2～5回/minである。

(3) ドーム状気泡が離脱後、スラグ中を上昇する時の形状は、水平方向が長軸である回転楕円体で、体積は

0.2～0.3 ccである。

(4) 黒鉛るつぼ壁面においては、温度が高くなるにつれて、小気泡が多数付着し、散発的に離脱する。

TV観察された、定常状態における典型的な気泡の生成状況を Fig. 3 に示す。

4. 考 察

4.1 気泡の生成機構について

本研究で観察された現象については、反応量の定量的な測定結果とあわせて検討することによつて、反応機構をより明確にすることができると考えられるが、定量的

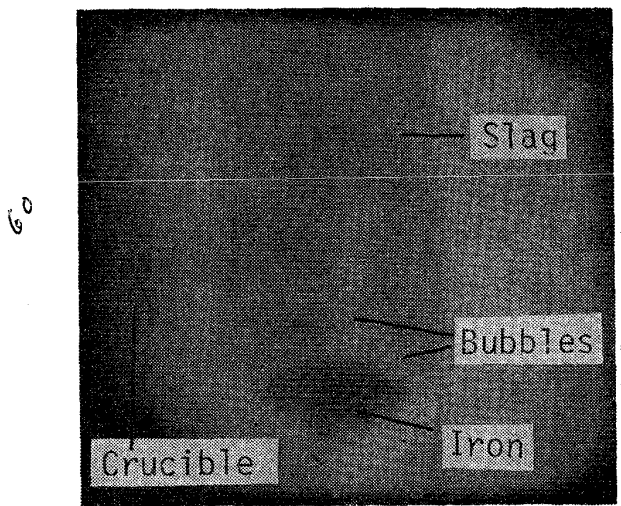


Photo. 6. TV image of gas halos around iron drop in initial stage.

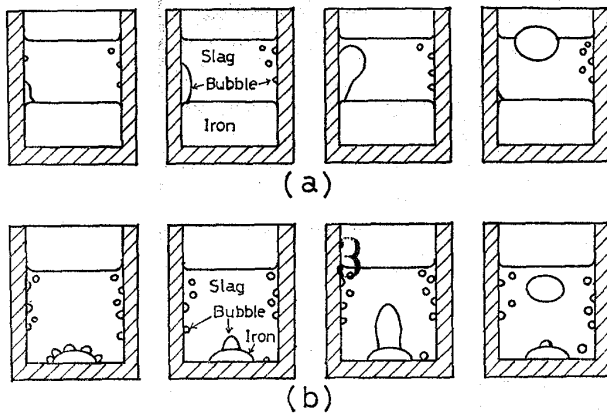


Fig. 3. Growth of CO bubble at slag-iron interface. (a) flat interface, (b) drop interface

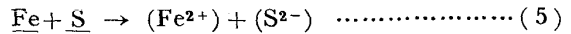
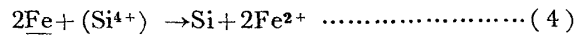
な反応量に関しては、次報²⁾で述べるので、ここでは、観察された現象面から、CO 生成反応を検討する。

4.1.1 スラグ-溶鉄反応

スラグ-溶鉄界面での気泡の発生は、反応初期と定常状態とで、発生状況に著しい違いが認められる。反応初期に、スラグ-溶鉄界面全域から小気泡が発生する同様な現象は、溶鉄滴の脱流反応³⁾や、酸化鉄を含むスラグと溶鉄滴の反応⁴⁾に関する研究において報告されている。著者らが、酸化鉄を 0.5~3% 添加したAスラグを用いて、アルミナるつぼ中で、溶鉄滴との反応状況を観察した結果⁵⁾によると、反応初期の小気泡の発生は、酸化鉄量の増加とともに激しくなり、発生時間が長くなることが認められた。これらの結果から、小気泡の発生は、接触直後のスラグ-溶鉄間の化学ポテンシャルの差が大きい程、顕著であるといえることができる。

高炉系スラグと炭素飽和鉄を接触した直後には、シリ

カ還元反応の速度が遅いため、界面電位に対応して、反応(4)や(5)の鉄の交換反応が迅速に進行し、界面平衡が暫定的に保たれることが報告⁶⁾⁷⁾されている。



小気泡は、この接触直後に形成された酸化鉄に富んだ界面層から、Fe が再びCによつて還元される間に発生するとみなされ、形状が小気泡となる原因としては、次の事項が考えられる。

- (i) 過飽和度が大きいために、核生成頻度の増加
- (ii) 急激な気泡発生による反応界面の攪乱
- (iii) 酸化鉄に富む界面層の形成による界面張力の低下⁸⁾ および界面濃度の不均一による界面攪乱 (マラゴニー効果)
- (iv) 急速な物質移行にともなる界面張力の低下⁹⁾

これらの事項は、相互に関連性を持ち、いずれが最も支配的な因子であるかは特定できないが、一般的には、二相間の化学ポテンシャルの差が大きく、界面張力の低下、界面動揺が生じる場合に、小気泡が発生するということができる。

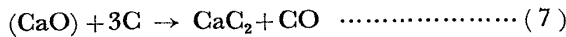
一方、大きなドーム状気泡が、緩やかに成長する現象は、大井ら³⁾および KOZAKEVITCH⁹⁾の溶鉄滴の脱流に関する直接観察においても報告され、反応後期のCO ガスが主としてシリカ還元反応によつて生成すると推定される段階で認められている。これらの研究で報告されている気泡の大きさは、本研究の結果とほぼ等しい。したがつて、シリカ還元反応によつて CO 気泡が定常的に生成される場合には、界面がほぼ静止状態にあり、気泡は浮力と界面張力の静的な力の釣合を保ちつつドーム状に成長すると考えられる。

4.1.2 黒鉛-スラグ反応

ここで、黒鉛のつば壁における反応として、反応(2)と(3)で構成される電気化学反応以外の反応が、生ずる可能性を検討する。

固体黒鉛と高炉系スラグとの反応に関する研究は、きわめて少なく、反応過程やスラグ中の炭素の存在形態については、ほとんど明らかにされていない。J. SWISHER¹⁰⁾によると、Cはスラグ中では C²⁻ イオンの形で存在し、溶解量は SiO₂ の含有量が増加すると大きくなり、雰囲気中の CO 分圧に逆比例すると報告されている。一方、柳ヶ瀬ら¹¹⁾の研究によると、反応は総括反応式(7)で表わされ、反応速度は CaO の活量の高いスラグほど大きくなるとともに、炭素の種類によつて異なることが報告されている。

カーバイド生成反応(6)、(7)の標準自由エネルギー変



化は、それぞれ、(8)、(9)式で与えられる¹²⁾。Table 1 の活量値を用いて、1550°C および1600°C における

$$\Delta G_0 = 142700 - 78.94T \quad (8)$$

$$\Delta G_0 = 111650 - 52.67T \quad (9)$$

SiC 相と平衡する CO 分圧を求めると、Aスラグでは、0.75 atm, 1.26 atm となる。本研究の雰囲気中の CO 分圧を正確に評価することは難しいが、スラグが酸性で高温であるほど、反応(6)は、容易に右側に進むことが推測される。反応(7)について、同様に CaC₂ 相と平衡する CO 分圧を求めると、本実験で使用したスラグの CaO の活量が小さいので、1600°C におけるAおよびBスラグについて、それぞれ、 1.17×10^{-4} atm, 1.02×10^{-3} atm となる。したがって、カーバイド相としては、CaC₂ より SiC が容易に生成すると考えられる。

本実験に用いたるつぼ材から、黒鉛板を作成し、スラグを板上に滴下して、アルゴン気流中、所定の温度で反応状況および濡れ性の経時変化を観察した。その結果を Fig. 4 に示す。CO 生成反応が生ずると、スラグ滴内に気泡が生成し、滴は膨張-収縮を周期的に繰り返す。接触後の 10~30 min 間は、ほとんど気泡の発生が認められず、接触角の減少が始まるとともにガスの発生が盛んになる。Bスラグによるガスの発生は、Aスラグに較べると緩慢である。また、黒鉛をつぼで作成した試料は、白金をつぼで作成した試料よりガスの発生が盛んで、接触角の減少が始まる時間が短い。このことは、試料作成過程で何らかの形で溶解したCが、反応開始時間を早めることを示している。

Photo. 7 に、黒鉛板、SiC 板および炭素飽和溶鉄上におけるスラグ滴の形状を示す。SiC 板上ではスラグは濡れやすく、黒鉛板の場合より反応が激しくなり、小気泡

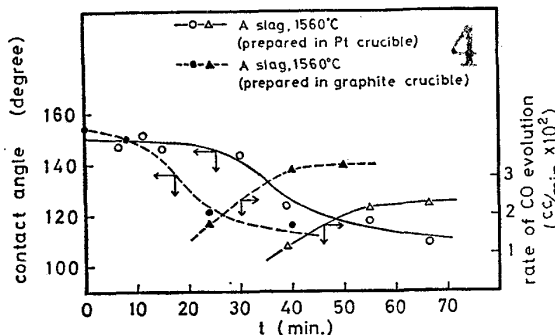


Fig. 4. Correlation between rate of CO evolution and contact angle in slag drop-graphite reaction.

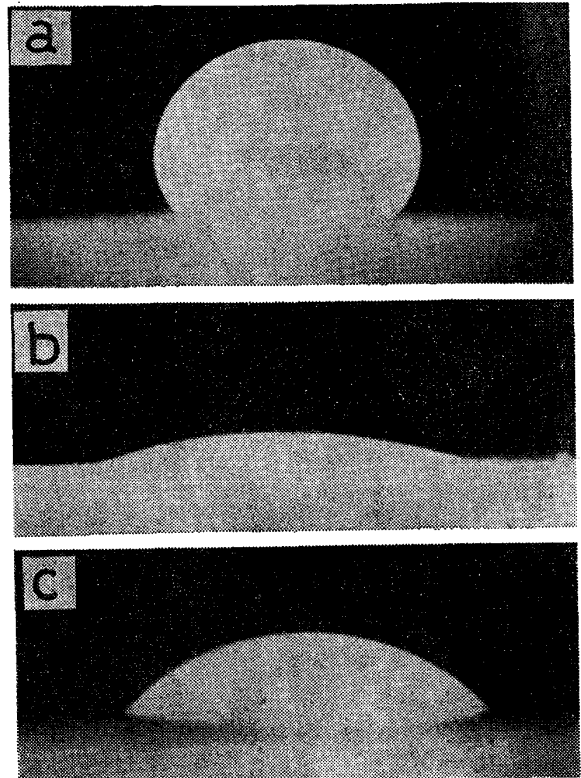


Photo. 7. Shape of A slag drop on
a) graphite board
b) SiC board
c) molten C-saturated iron

が多数発生することが観察された。

以上のスラグ滴の挙動の観察結果から、スラグと固体黒鉛の反応においては、まず、Cが何らかの形でスラグ中に溶解し、界面中のC濃度がある濃度に達すると、SiC生成反応が活発になること、また、SiC相に対しては、スラグは濡れやすく、反応しやすいことが明らかとなった。

X線観察によつて、SiCが生成しやすい高温のAスラグは、黒鉛をつぼ壁をよく濡らすことが観察されたことより、つぼ壁では、アノード反応(3)の他に、SiC生成反応が一部生じていると考えられる。ここで、COのモル生成量(N_{CO})と溶鉄中へのSiのモル移行量(N_{Si})の間には、N_{CO}=2N_{Si}の関係がほぼ成立することが報告²⁾¹³⁾¹⁴⁾されているが、雰囲気中のCO分圧が低い場合には、生成されたSiCがスラグと反応(10)し、見かけ上

$$\text{SiC} + 3\text{O}^{2-} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO} + 6e \dots\dots\dots (10)$$

総括反応式(1)の量的関係が満足されると考えられる。雰囲気中のCO分圧の影響については、川合ら¹⁴⁾によると、Ar気流中では、スラグが黒鉛壁に濡れやすく、CO雰囲気中での測定に較べると、シリカ還元速度が約2倍に増大することが報告されている。

4.2 気泡の離脱体積および形状について

融体中での気泡の発生、あるいは生成される気泡の形状や寸法については、沸騰現象や送気管先端部における気泡生成に関する研究において、多くの検討がなされているが、実際の精錬現象を対象とする研究は少ない。

気泡の発生過程においては、まず、核生成の難易が問題となる。本研究における気泡の核生成の頻度については、次報で検討するが、スラグ-るつぼ壁界面に較べて滑らかなスラグ-溶鉄界面における核生成は、非常に困難であることが予想される。実際に、スラグ-溶鉄界面における気泡の生成は、界面の特定の場所で行われ、気泡は離脱する際に体積の一部を残し、それを核として次の気泡が成長することが観察された。

気泡の離脱時の体積は、気泡が緩やかに成長し、界面が静止状態に保たれる場合には、気泡に働く浮力と着座点における界面張力の釣合から求められるが、気泡の生成速度が大きい場合には、気泡の成長の慣性力や界面近傍の融体の攪乱の効果を考慮する必要がある。

静止した界面における気泡の形状は、融体の表面張力と重力の釣合で定まり、懸垂する滴あるいは平面上におかれた液滴の形状を表わす式と同一の式が適用できる。

$$\frac{1}{R} + \frac{\sin \phi}{x} = \frac{2}{b} + \frac{g(\rho_1 - \rho_2)}{\gamma} \cdot z \dots\dots\dots (11)$$

- ここで、 R : 経線における主曲率断面の半径
- z , x : 回転軸方向および半径方向の座標
- ϕ : 経線の曲線上の垂線と回転軸とが作る角
- b : 頂点Oでの曲率半径
- γ : 融体の表面張力
- ρ_1, ρ_2 : 気体および融体の密度
- g : 重力の加速度

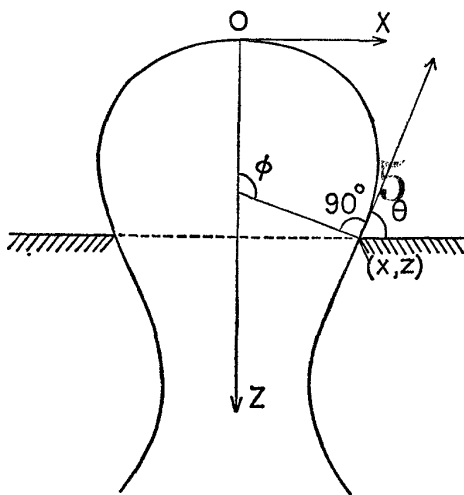


Fig. 5. Equation to the surface of a stationary bubble.

Fig. 5 に図示された気泡の頂上から、座標 (x, z) までの体積は(12)式で与えられる。

$$V = \frac{\pi x^2 b^2}{\beta} \left(\frac{1}{R} - \frac{\sin \phi}{x} \right) \dots\dots\dots (12)$$

ここで、 $\beta = g(\rho_1 - \rho_2)(b^2/\gamma)$

(12)式の近似解は、BOSHFORTH と ADAMS¹⁵⁾によつて表わされている。FRITZ¹⁶⁾は BOSHFORTH らの表をもとに、水平面上に着座して成長する気泡のとり得る最大体積 V_{max} を接触角 $\theta (=1-\phi)$ の関数として求めた。彼は、変数 b を消去するために、ラプラス定数 a を導入

$$a = \sqrt{\frac{2\gamma}{g(\rho_2 - \rho_1)}} \dots\dots\dots (13)$$

して、接触角 θ と $(V_{max}/a^3)^{1/3}$ との関係を表わし、数種の融体における気泡の離脱体積の実測値が、この関係をよく満足することを確かめた。

FRITZ の取扱いにしたがつて、滑らかな界面に着座して成長する高炉スラグ中の気泡の最大体積と接触角の関係を計算し、図示すると Fig. 6 となる。この場合のラプラス定数 a の値は、 $\gamma = 470 \text{ dyn/cm}$, $\rho_2 = 2.55 \text{ g/cm}^3$ として計算した。

本研究で観察された定常状態における気泡の離脱体積は、スラグ-溶鉄界面では $0.2 \sim 0.4 \text{ cm}^3$ であり、スラグ-黒鉛界面では 0.15 cm^3 以下であつた。溶鉄面上のスラグの接触角 θ は $70 \sim 80^\circ$ であるので、Fig. 6 から推定される値と観察値は、ほぼ等しい。スラグ-黒鉛間の接触角は、約 150° (Photo. 6) であるので、大きな気泡

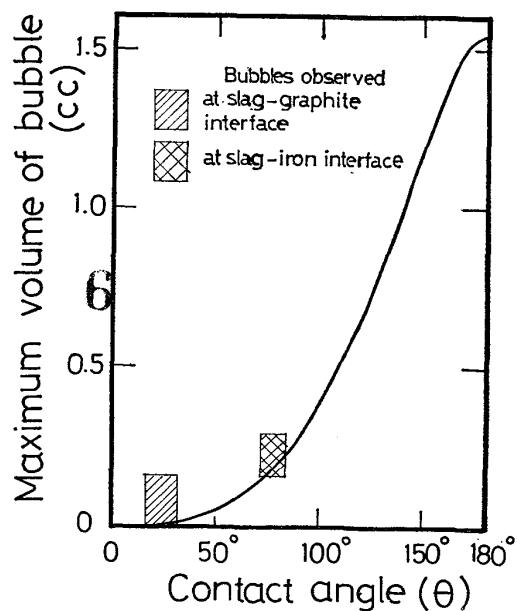


Fig. 6. Relation between maximum volume of bubble and contact angle at the interface of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag.

の発生が予想されるが、実際には、スラグが黒鉛壁を濡らす場合に気泡が発生し、その大きさは非常に小さい。これは、黒鉛壁にカーバイト層が形成されて、SiC 板上のスラグ滴の形状から推定されるように、接触角が非常に小さくなつた結果と考えられる。

上述の離脱体積に関する取扱いは、着座点における接触面積が、自由に拡げられる場合について求められている。本研究では、スラグ-溶鉄界面の気泡は、接触面積を拡げて成長することが観察されたが、スラグ-黒鉛界面の気泡は、形状が小さいために着座点の界面状態を明りよりに観察できなかつた。しかし、スラグ-黒鉛界面の気泡は、大きさが一定でないことにより、スラグが黒鉛壁を濡らす場合には、壁面の凹凸によつて、着座面積が制約されていることが考えられる。

ZUBER¹⁷⁾は、接触円周が成長中一定である場合の離脱気泡の径 d_0 を、次式で与えている。

$$d_0 = \left[\frac{6\gamma d_c}{g(\rho_2 - \rho_1)} \right]^{1/3} \dots\dots\dots (14)$$

ここで、 d_c は接触円の直径である。(14)式に、Fig. 6 の計算に用いた物性値を代入すると、

$$d_0 = 1.04 \times (d_c)^{1/3}$$

となる。したがつて、黒鉛壁面上のキャビティの径が、 10^{-3} cm であると、気泡径は約 10^{-1} cm となる。

スラグ層を上昇する気泡の形状は、スラグ-溶鉄界面より生成したものは、回転楕円体を呈し、6~8 mm の球相当径を持つ。スラグ-黒鉛界面で生成したものは、ほぼ球状で直径 3 mm 以下であることが観察された。

静止融体中を上昇する気泡の形状は、只木ら¹⁸⁾によると、融体の種類に無関係に、レイノルズ数 (Re) と融体の物性のみによつて定まる無次元数 (M) とによつて定まり、次のようになると報告されている。

$$\text{きのこ笠状} : 16.5 < ReM^{0.23}$$

$$\text{回転楕円体} : 2 < ReM^{0.23} < 16.5$$

$$\text{球状} : ReM^{0.23} < 2$$

ここで、 $M = g\eta^4 / \rho\gamma^3$ (η : 粘性)

1600°C の A スラグにおける気泡の上昇速度は、TV 観察によると、球相当径 8 mm の気泡で約 25 cm/s、直径 3 mm の気泡は 15 cm/s 以下と推定される。スラグの粘度を 10 P¹⁹⁾ とみなして、 $ReM^{0.23}$ の値を、それぞれの気泡について計算すると、径 8 mm の楕円体気泡については、2.4、3 mm の球状気泡については、 < 0.54 となり、只木らの結果をほぼ満足すると考えられる。したがつて、常温近傍の融体に見出されているこれらの関係が、高温のスラグ融体においても、ほぼ成立するものと考えられる。

5. 結 言

高炉系スラグ中のシリカの還元反応について、CO 気泡の生成状況を X 線透過法により直接観察した。得られた主な結果は、以下の通りである。

1. 気泡の生成状況は、スラグ-溶鉄界面とスラグ-黒鉛界面とで著しく異なり、スラグ-溶鉄界面における気泡は、スラグ-黒鉛界面における場合より、形状が大きく、生成速度も大きい。
2. 総括的な気泡生成速度に対する、スラグ-溶鉄界面における反応と、スラグ-黒鉛界面における反応の寄与の割合は、スラグ組成や温度によつて変化する。
3. スラグ-黒鉛界面においては、直径 3 mm 以下の球状気泡が生成し、スラグの壁面への濡れが生じるとともに、気泡生成が活発になる。スラグ-黒鉛反応においては、カーバイト生成反応が一部関与しているものとみなされる。
4. スラグ-溶鉄界面における気泡の生成は、反応開始直後と、後期とで著しく異なり、反応初期には界面全域から小気泡が激しく発生する。一方、後期の段階では、界面の特定の場所で、大きなドーム状の気泡が定常的に生成される。このドーム状気泡の離脱体積は、浮力と界面張力の静的な釣合から得られる体積とほぼ等しい。
5. 気泡の生成場所は、スラグ-黒鉛界面においては特定できないが、定常状態におけるスラグ-溶鉄界面では、特定の場所で気泡生成が繰返され、気泡は離脱の際にその体積の一部を残し、次の気泡生成の核となる。

文 献

- 1) 芦塚正博, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 54 (1968) 14, p. 1437
- 2) 荻野和巳, 西脇 醇, 鈴木孝久, 生島 暹: 鉄と鋼, 65 (1979), 14, p. 1995
- 3) 大井 浩, 野崎 努, 吉井 裕: 鉄と鋼, 58 (1972) 7, p. 830
- 4) E. W. MULHOLLAND, G. S. F. HAZAELDEAN, and M. W. DAVIES: JISI, (1973) 9, p. 632
- 5) 荻野和巳, 西脇 醇, 八木隆義: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 565
- 6) 荻野和巳, 原 茂太, 桑田 寛: 鉄と鋼, 59 (1973) 1, p. 28
- 7) Yu. P. NIKITIN, O. A. ESIN, and B. G. KOBARENKO: Izv. VUZov, Cher. Met., (1967) 8, p. 5
- 8) 向井楠宏, 古河洋文, 土川 孝: 鉄と鋼, 64 (1978) 2, p. 215
- 9) P. KOZAKEVITCH: Physical Chemistry of Steel-making, A Symposium, (1957), p. 134 [MIT Press]

- 10) *J. H. SWISHER*: *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**(1968), p. 2033
- 11) *T. YANAGASE, Y. UEDA, and G. DERGE*: *Proceedings ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ*, **11** (1971), p. 516
- 12) *R. H. REIN and J. CHIPMAN*: *Trans. Met. Soc. AIME*, **233** (1965), p. 415
- 13) *S. K. SHARMA and R. G. WARD*: *JISI*, **205** (1967), p. 196
- 14) 川合保治, 森 克巳, 坂口光司: 鉄と鋼, **56** (1970) 12, p. 1447
- 15) *F. BASHFORTH and J. C. ADAMS*: *An Attempt to Test the Theories of Capillary Action*, (1883) [Cambridge Univ. Press]
- 16) *W. FRITZ*: *Z. Physik.*, **36** (1935), p. 379
- 17) *N. ZUBER*: *AEC Report AECU 4439*, (1959)
- 18) 只木楨力, 前田四郎: 化学工学, **25** (1961) 4, p. 254
- 19) *P. KOZAKEVITCH*: *Rev. Met.*, **57** (1960), p. 149