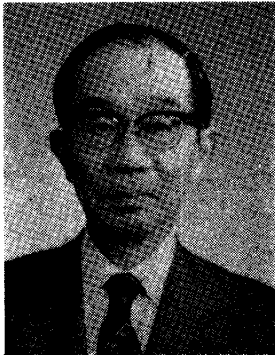


© 1984 ISIJ



溶鋼のガス吸収に関する二、三の展望



井上道雄*

Some Aspects on the Gas Absorption of Liquid Steel

Michio INOUE

1. 溶鉄の窒素吸収・脱窒の動力学

純酸素転炉製鋼法が製鋼の主流となつてきた 1960 年ごろから、真空脱ガス法の導入とあいまつて、溶鋼・ガス間反応の重要性が、あらためて注目されるようになったといえる。殊に、本製鋼法の特徴を生かして低窒素鋼の開発が要望され、基礎研究の面でも、溶鉄の窒素吸収、および脱窒に関する速度論的研究が活発に行われはじめた^{1)~9)}。いま、溶鉄・窒素間反応についてみれば、最も注目すべきことは、第一に窒素の移行に対する表面活性成分である溶鉄内の溶解酸素、あるいは硫黄の影響であり、第二に一般に窒素吸収反応が一次反応で示されるのに対し、脱窒反応が二次反応で示されるというように、あたかも両反応は反応機構が互いに異なるかのような結果が得られていることである¹⁰⁾。正逆反応で反応次数が異なるという例は、佐野・森ら¹¹⁾によつて溶融銀-酸素系についても認められている。彼らも指摘しているように、ガス・メタル間反応の一般論として考えるとき、反応機構そのものが、正逆で全く異なるとは考え難く、溶鉄・窒素系反応も、気・液界面における反応を含む混合律速として解釈するのが妥当であろう。最近、BELTON¹²⁾や FRUPHAN¹³⁾らもこの問題の解析を試みているが、さきに著者らが試みた一連の研究結果を中心に、要点をまとめてみよう。

1.1 窒素吸収速度と界面現象

溶鉄内溶解酸素、あるいは硫黄が、表面活性元素であり、気・液界面に強く吸着されて窒素の移行に大きな抵抗となることは、多くの研究者によつて認められており、今日では周知の事実である。しかし、ここにみられるような表面活性元素による窒素の移行に対する界面抵抗が、これほど著しい例は他にみられない現象である。

いま、酸素あるいは硫黄のきわめて低い溶鉄を考えると、1 気圧窒素のもとでの窒素吸収過程は、典型的な液体のガス吸収モデルで表され、その速度は液側の物質移動律速であり、(1.1)式で表される⁶⁾。

$$\frac{d[\%N]}{dt} = \frac{A}{V} \cdot k_N(C_s - C) \dots \dots \dots (1.1)$$

ここで、 A は気・液界面積、 V は溶鉄の体積、 k_N は窒素吸収反応の速度常数であるが、この場合は物質移動係数というべきものである。 C_s 、 C はそれぞれ、溶鉄内 N の飽和濃度、時間 t における濃度を示す。一般に溶鉄バルクは何らかの流動を伴うことが多く、実験室的研究では主として高周波誘導攪拌のもとで行われているので、このような条件下でのガス吸収は、いわゆる浸透モデル、あるいは表面更新モデルで表され、 k_N は N の溶鉄中の拡散係数 D_N の平方根に比例する。著者らの実験結果⁶⁾によれば、低酸素領域 (0.005~0.013%O) では、1600°C で k_N の値は、約 3.5×10^{-2} cm/s である。もちろんこの値は高周波誘導攪拌の強弱によつて変わるものであるが、Sieverts 法によつて測定した PEHLKE, ELLIOTT の値⁴⁾、 3.2×10^{-2} cm/s とかなり近いことは興味深い。

さて、この物質移動係数 k_N に及ぼす、溶鉄内溶解酸素、あるいは硫黄の影響は、前述のごとききわめて大きい。著者らの研究結果⁷⁾⁸⁾をまとめると Fig. 1 のようになる。図から明らかなように、酸素も硫黄も、その濃度が 0.03% 附近から、 k_N の値は急激に低下しはじめ、酸素はさらに増加して飽和に近づくにつれさらに低下し、酸化皮膜の生成とともに 0 に近づくものと考えられ

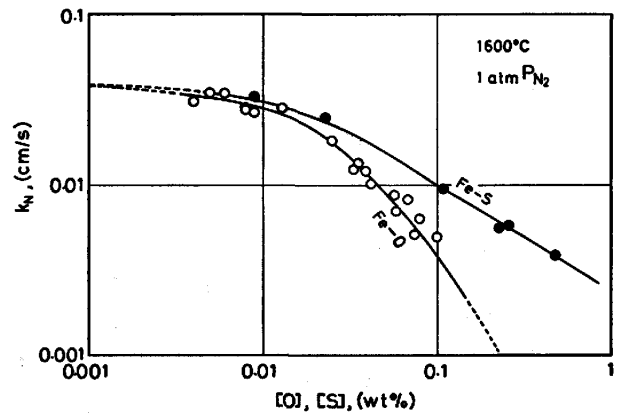


Fig. 1. Effects of oxygen and sulfur on the overall mass transfer coefficient of nitrogen absorption at 1600°C. data of CHOH, INOUE^{7)~9)}.

昭和 58 年 4 月 2 日 本会講演大会における西山賞受賞記念特別講演

* 名古屋大学名誉教授 工博 (33 Umezono Hiroji-cho Showa-ku Nagoya 466)

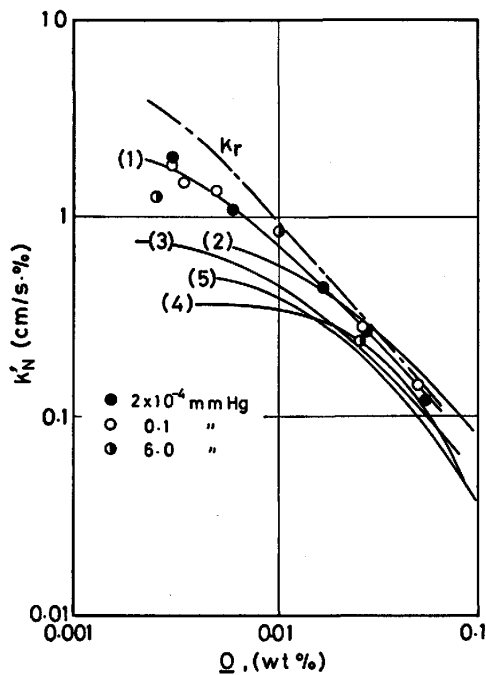


Fig. 2. Effect of oxygen on the overall mass transfer coefficient of nitrogen desorption at 1600°C.

1) CHOH, INOUE 2) BAN-YA et al. 3) SUZUKI et al. 4) NARITA et al. 5) SHINMYO et al. k_r represents the chemical reaction rate constant of nitrogen desorption.

る。一方、硫黄の影響は比較的高濃度までほぼ直線的であるが、さらに高濃度領域までは明らかでない。逆に、酸素、硫黄とも 0 に近づくにつれ、 k_N の値は $4.0 \sim 5.0 \times 10^{-2}$ cm/s に近づく。つまり、本実験に用いた高周波誘導攪拌のもとでの、1600°C における純鉄の窒素吸収の物質移動係数を意味し、この場合、窒素の吸収は 100% 液側物質移動律速であることを示すものである。酸素が、あるいは硫黄が高くなるにつれ、界面反応と液側物質移動との混合律速となるが、このことは、逆反応、つまり溶鉄からの脱窒過程と関連するので、次に脱窒について述べる。

1.2 溶鉄の脱窒速度の解析

溶鉄の脱窒速度に関する基礎的研究は、特にわが国においてさかんに行われたが^{(10)(14)~(17)}、多くは高周波誘導攪拌下の溶鉄にアルゴンを吹きつける方法で、溶鉄中の窒素濃度の経時変化を求めることにより試みられた。著者らは高周波真空溶解炉を用い、減圧下で種々の酸素レベルで脱窒速度を求めた⁽¹⁰⁾⁽¹⁹⁾。Fig. 2 はこれらの結果をまとめたもので、脱窒速度定数 k'_N は明らかに吸収の場合と同じように、溶鉄中の酸素濃度とともにいちじるしく低下する。この事実は、多くの研究者によつて認められているが、ここで注目すべきことは、各測定者によつて高酸素領域では比較的良好に一致しているものの、低酸素領域、つまり純鉄に近づくにつれ不一致が目立つことである。実験結果は、いずれの測定者によつても、

(1.2)式であらわされるような二次反応式で整理できる。

$$-\frac{d[\%N]}{dt} = \frac{A}{V} \cdot k'_N \cdot [\%N]^2 \dots\dots\dots (1.2)$$

この点から考えて、脱窒速度を界面反応律速として解析した例が多い⁽¹⁰⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾が、著者らは前述のように、低酸素領域での測定者間の不一致の原因は、液側物質移動の寄与を無視したためであると考え、次のような混合律速モデルを適用した。すなわち①液相バルクから気液界面への窒素原子の移行、②界面における窒素分子の生成と離脱、③窒素分子の界面から気相バルクへの移行を(1.3)、(1.4)、(1.5)式で表す。

$$-\dot{n}_1 = A \cdot k_1 (C_b - C_i) \dots\dots\dots (1.3)$$

$$-\dot{n}_r = A \cdot k_r (C_i^2 - C_b^2) \dots\dots\dots (1.4)$$

$$-\dot{n}_g = A \cdot k_g (p_{N_{2l}} - p_{N_{2b}}) / RT \dots\dots\dots (1.5)$$

$$= A \cdot k'_g (p_{N_{2l}} - p_{N_{2b}}) \dots\dots\dots (1.5')$$

ここで、 \dot{n}_1 、 \dot{n}_r 、 \dot{n}_g はそれぞれ、液相内移行速度、界面反応速度、気相内移行速度を mol/s であらわし、また k_1 は液相内物質移動係数 (cm/s)、 k_r は界面反応速度定数 ($\text{cm}^4/\text{mol} \cdot \text{s}$)、 k_g は気相内物質移動係数 (cm/s) をあらわす。バルク濃度 C_b 、界面濃度 C_i は mol/cm³ で、また気相分圧 $p_{N_{2b}}$ は atm 単位であらわす。総括反応速度 \dot{n}_{ov} は(1.6)式であらわす。

$$-\dot{n}_{ov} = A \cdot k_{ov} (C_b^2 - C_i^2) \dots\dots\dots (1.6)$$

いま定常状態、 $\dot{n}_1 = \dot{n}_r = 2\dot{n}_g = \dot{n}_{ov}$ を考えると、(1.7)式の関係式が得られる。 $p_{N_{2b}} = 0$ とすると

$$k_{ov} = k_1 \left(\frac{2C_b + \phi - \sqrt{\phi^2 + 4\phi C_b}}{2C_b^2} \right) \dots\dots\dots (1.7)$$

ただし、 $\phi = k_1/k_r$ とする。このように取り扱うと、脱窒速度は(1.8)式であらわすことができる。

$$-\frac{d[\%N]}{dt} = \frac{A}{2V} \cdot k_1 (2C_b + \phi - \sqrt{\phi^2 + 4\phi C_b}) \dots\dots\dots (1.8)$$

いま、窒素吸収に関する前述の結果から、酸素を含まない純鉄の物質移動係数 k_N を 5.0×10^{-2} cm/s と見積もつたが、この値は本実験に用いた高周波真空溶解炉の条件(周波数 $f = 3$ kHz) に補正すると、 $k_1 = 6.3 \times 10^{-2}$ cm/s になる。ここで、溶鉄のバルク濃度： $C_b = 0.01\%$ N を例にとれば、Fig. 2 の実測値 k'_N を k_{ov} とみなすと、(1.7)式から ϕ が求まり、さらに k_r 、すなわち物質移動抵抗を含まない純化学反応速度定数が得られる。Fig. 2 の鎖線はこのようにして求めた k_r と溶鉄内酸素濃度の関係を示すものである。すなわち、この値は低酸素領域までほぼ酸素濃度に逆比例していることが明らかである。従来の測定者による k'_N の値が低酸素領域でかなり相違していることは、酸素濃度が低くなるほど溶鉄内物質移動抵抗の割合が大きくなることによるもので、個々の測定条件、特に溶鉄の流動速度の違いを考慮すれば理解できる。すなわち、ここで示した k_r の値をもとに、 k_1 をパラメータとして ϕ の値をきめ、さらに

(1.7)式から任意の条件下の k_{ov} を算出することができる。

1.3 鉄-クロム合金の窒素吸収と脱窒

クロムは溶鉄の窒素溶解度をいちじるしく増大することはよく知られているが、窒素吸収の速度定数にはほとんど影響を及ぼさない。Fig. 3 は、Sieverts 法によつて測定した二、三の鉄-クロム合金についての速度定数 k_N と酸素濃度との関係²⁰⁾を示したもので、本質的にはクロムを含まない溶鉄のそれとほとんど差異は認められない。しかしながら、ステンレス鋼のような高クロム鋼の脱窒による窒素含量の低下は困難であるといわれている。事実上、著者らの高周波真空溶解炉を用いた、鉄-クロム合金の脱窒実験においても、クロム濃度が高いほど脱窒しにくく、Fig. 4 は 1600°C、 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ mmHg における実験結果²¹⁾をまとめて示したものである。この結果は、さきに述べたように、窒素吸収に比し、脱窒反応は界面反応の寄与が大きいため、クロムによる窒素の

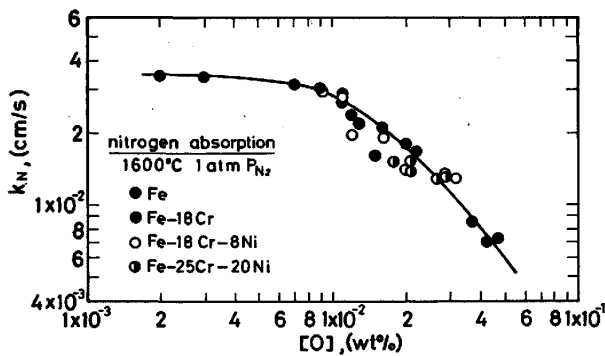


Fig. 3. Effect of oxygen on the overall mass transfer coefficient of nitrogen absorption in liquid iron-chromium alloys. CHOH, YAMADA, INOUE²⁰⁾.

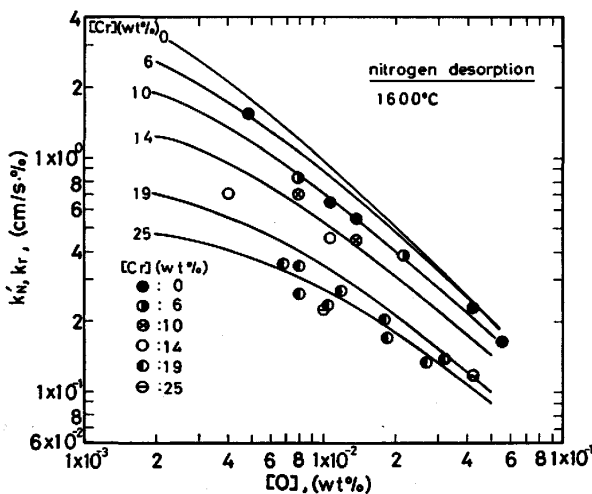


Fig. 4. Effect of oxygen on the overall mass transfer coefficient of nitrogen desorption of liquid iron-chromium alloys. data of CHOH, TAKEBE, INOUE²¹⁾. Solid lines represent the chemical reaction rate constant calculated by Eq. 1.14.

活量の低下が直接脱窒速度に影響を及ぼすものと解釈することができる。脱窒反応を支配する界面反応そのものの機構については、必ずしも明らかにされているとはいえず、鉄-クロム系を対象とする本実験結果は、これまでに報告された関係式¹⁵⁾を満足しない。いま界面では(1.9)式で示される吸着平衡が成り立ち、窒素は吸着 site, θ_N を通して移行すると考える。

$$\theta_N = K_N a_N / (1 + K_O a_O + K_N a_N) \dots\dots\dots (1.9)$$

ここで、 a_N および a_O は窒素および酸素の活量、 K_N および K_O はそれぞれの吸着平衡定数である。このとき、界面を窒素が移行する速度は、未吸着 N の界面での移動律速で N_2 分子の生成、離脱は速いと考えると、窒素の移行速度は、(1.10)式のように有効界面積 θ_N および界面濃度 C_1 の関数で表される。

$$-n_r = K'_r \theta_N C_1 \dots\dots\dots (1.10)$$

ここで C_1 は物質移動過程を考えるので濃度で表すことができ、また酸素は窒素よりも強く吸着するとみれば、 $K_O a_O \gg K_N a_N$ とみなすことができる。それゆえ、脱窒速度は結局(1.11)式のようになる。

$$-n_r = [k'_r K_N f_N / (1 + K_O a_O)] C_1^2 \dots\dots\dots (1.11)$$

ここで

$$k_r = k'_r K_N f_N / (1 + K_O a_O) \dots\dots\dots (1.12)$$

とおけば、(1.4)式と同じ形となり、脱窒速度は見掛け上 2 次式で表される。また、Fe-O 系溶鉄の脱窒速度の測定結果を用いると(1.12)式は(1.13)式のようになる。

$$k_r = 10 f_N / (1 + 953 a_O) \dots\dots\dots (1.13)$$

Fig. 4 の実線は $C_b = 0.01\%N$ の条件下で(1.13)式から計算した k_r を示すもので液相内の物質移動抵抗が無視できる条件のもとで達せられる脱窒速度の限界を意味する²¹⁾。

1.4 窒素吸収・脱窒についてのまとめ

以上述べてきたように、溶鉄の窒素吸収ならびに脱窒に関する基礎的研究から、気・液界面を通しての窒素の移行に、溶鉄中の酸素、あるいは硫黄の影響がいちじるしいことが明らかである。従つて一般の溶鋼では、大なり小なり、窒素の吸収にも脱窒にも、一種の界面抵抗が存在すると考えなければならない。さきに 1.2 で試みた混合律速モデルによる脱窒反応の解析手法を、あらためて窒素吸収に適用すると、気相内物質移動抵抗を無視すれば、このときの総括物質移動係数は(1.14)式で表される。

$$k_{ov} = k_1 \left\{ \frac{\sqrt{4C_b \phi + \phi^2 + 4C_e^2} - (2C_b + \phi)}{2(C_e - C_b)} \right\} \dots\dots\dots (1.14)$$

ここで ϕ は前述のとおり k_1/k_r を意味する。いま $k_1 = 5.0 \times 10^{-2}$ cm/s をとり、 $C_e = 0.0448\%N$ 、 $C_b = 0.01\%N$ とすると、(1.14)式から k_{ov} に実測値を代入して、 k_r と酸素濃度の関係を求めることができる。Fig. 5 は、このようにして求めた窒素吸収のときの界面反応速度定数

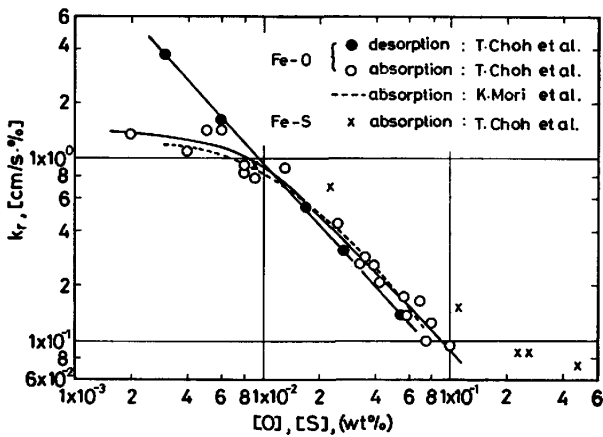


Fig. 5. Effects of oxygen and sulfur on the chemical reaction rate constant of nitrogen absorption and desorption.

を图示したものであるが、興味あることは、最近、森・佐野ら²²⁾によつて試みられた、吹き込み気泡からの窒素吸収速度に関する実験結果から求められた値ときわめてよい一致を示すことである。また一方、Fig. 5 には、さきに示した脱窒のさいの k_r と酸素濃度との関係も图示してあるが、これともおおむねよく一致しており、気-液界面を通して移行する窒素の界面反応は、正、逆ともほとんど同じ速度定数で表されることは興味深い。

ここで、気相内物質移動抵抗を無視し、液相内物質移動抵抗および界面反応抵抗の割合を、それぞれ r_1 、および r_2 として、吸収ならびに脱窒の場合を比較すると、Fig. 6 および Fig. 7 のようになる。この場合、一応バルク N 濃度を 0.01% とした。図には、液相内流動の強さに応じ、 k_1 をパラメータとして、それぞれの抵抗が、溶鉄内酸素濃度に応じて変化することを示している。図から明らかなように、吸収の場合は脱窒に比べると、全体として界面反応抵抗の割合が小さいが、高酸素領域で、強い攪拌のもとでは、界面反応抵抗の割合がきわめて大きい。反対に、脱窒の場合は全体として界面反応抵抗が大きい。

1.5 高温度における窒素吸収と界面現象

一般に溶液が表面活性成分を含むとき、その表面張力は温度上昇とともにかえつて大きくなることが知られている²³⁾。溶鉄-酸素系についてもこのことは十分考えられる。そこで高温度領域における窒素吸収速度に及ぼす溶鉄内酸素の影響を調べてみよう。

いま、窒素吸収の物質移動係数と温度との関係は、(1.15)式であらわされるものとする。

$$k_N = C_1 \exp\left(-\frac{E + \Pi \Delta A}{kT}\right) \dots\dots\dots (1.15)$$

ここで、 ΔA : 気液界面で N 原子の占めるサイト、 k : Boltzmann const., C_1 : 常数、 Π : 表面圧 ($\sigma - \sigma_0$)、 E : 純鉄の窒素吸収の活性化エネルギー、 T : 絶対温度である。(1.15)式から、表面圧 Π として KOZAKEVITCH らの

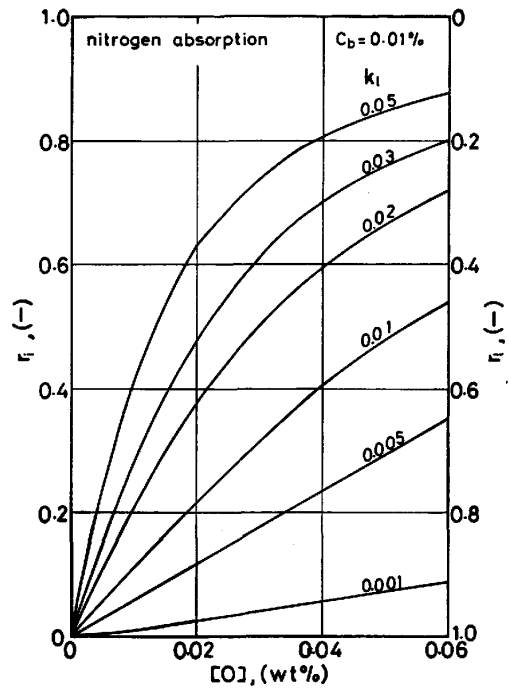


Fig. 6. Estimation of the ratio of masstransfer in liquid iron and chemical reaction at gas-metal interface. (nitrogen absorption)

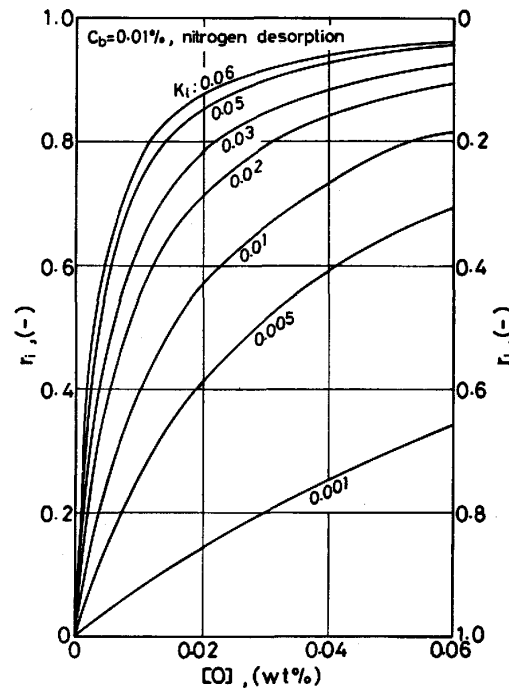


Fig. 7. Estimation of the ratio of masstransfer in liquid iron and chemical reaction at gas-metal interface. (nitrogen desorption)

Fe-O 系溶鉄の表面張力の測定値²⁴⁾をとり、著者らの k_N の実験値から $\Pi \Delta A$ の値が求められる。 $\Pi \Delta A$ の物理的意味は、表面活性成分の窒素の移行に対する界面抵抗の大きさを示すものとみなすことができる。いま、測定温

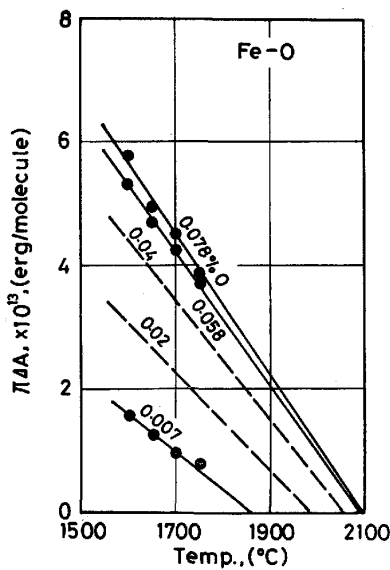


Fig. 8. Temperature dependence of $\Pi\Delta A$ of liquid iron containing oxygen. CHOH, INOUE²⁵⁾.

度 T^0 のときの実測値 k_N^0 およびこのときの界面抵抗を $(\Pi\Delta A)^0$ とすると、任意の温度 T における $\Pi\Delta A$ は (1.16) 式から求めることができる。

$$\ln k_N^0 + \frac{(E + \Pi\Delta A)^0}{kT^0} - \ln k_N - \frac{E}{kT} = \frac{\Pi\Delta A}{kT} \quad \dots\dots\dots (1.16)$$

ここで 1550°~1750°C における二、三の酸素レベルでの k_N の実験値を入れて $\Pi\Delta A$ と温度との関係を求めると、それぞれの酸素レベルでよい直線関係が得られ、これを基にして任意の酸素レベル、より高温領域にまで外挿すると Fig. 8 のようになる²⁵⁾。すなわち、2000°C 以上の高温になると、窒素吸収に対する界面抵抗は、酸素濃度が高くてほとんど零に近づき、事実上酸素はもはや表面活性ではなくなると考えてよい。このことは硫黄についても全く同じである。

2. 溶鉄の酸素吸収

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、もしくは酸素吸収を扱った研究はこれまでも少なくない。これらを大別すると、気液界面に酸化物が生成した状態での酸化速度を測定した場合^{26)~30)}と、肉眼的には酸化皮膜の存在しない条件下での酸素吸収速度を測定した研究^{31)~33)}とに分けることができる。前者の場合は、比較的高濃度の酸化性ガスのもとの酸化現象を対象としたものであるが、ここではこの問題にはふれない。後者の場合は、酸化性ガスの分圧がきわめて低い範囲のもので、 H_2-H_2O-Ar 混合ガス、あるいは $Ar-O_2$ 、 N_2-O_2 、 $Ar-CO_2$ などの混合ガスからの酸素吸収を扱ったものが報告されている³¹⁾³²⁾。いずれもこれらのガスからの酸素吸収は、気相側の物質移動律速であることを裏付けている。すなわち、酸素吸収速度を \dot{n}_{O_2} (mol/s) で

あらわすと、それは (2.1) 式であらわされる。

$$\dot{n}_{O_2} = k_G \cdot A \cdot (p_{O_2}^0 - p_{O_2}^i) / RT_f \quad \dots\dots\dots (2.1)$$

ここで、 k_G は気相内物質移動係数 (mol/s)、 A は界面積 (cm^2)、 $p_{O_2}^0$ および $p_{O_2}^i$ はそれぞれ気相バルクおよび界面の酸素分圧 (atm)、 R はガス定数、 T_f は界面に接するガス温度 (K) である。(2.1) 式は自由落下滴やレビテーション溶解溶鉄の酸素吸収に MCGLEAN ら³³⁾ が適用できることを確かめている。

酸素吸収についての著者らの実験結果³⁴⁾も、(2.1) 式で整理することができ、吸収速度は一定ガス流速のもとで気相の酸素分圧に比例する。このような条件下でも、溶鉄表面には、溶鉄バルクの酸素濃度が飽和値に達する以前から、酸化物皮膜の小片が観察されるが、いま気・液界面に到達した酸素は、まず微小な酸化膜をつくり、残りが溶鉄中に溶解すると考え、(2.2) 式で酸素吸収速度をあらわした³⁴⁾³⁵⁾。

$$\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{F_2}{V} k_o (\bar{C}_e - C) + \frac{F_1 - F_2}{V} k_1 (C_s - C) \quad \dots\dots\dots (2.2)$$

ここで、 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^2)、 \bar{C}_e 、 C_s : 気相との平均平衡酸素濃度および飽和酸素濃度 (wt%) を、また k_o 、 k_1 は酸化物の存在しない界面を通じた酸素移行の総括物質移動係数および液相内物質移動係数 (cm/s) である。また α を酸化物の存在する界面積比とし、二、三の仮定のもとに (2.2) 式を展開すると、(2.3) 式が得られる。ここで M_{O_2} は酸素分子量、 ρ は溶鉄の密度、 k_r は界面反応速度定数 ($mol/s \cdot cm^2 \cdot atm^{1/2}$) をあらわす。

$$\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{F_1}{V} \left[\frac{100 \cdot M_{O_2}}{\rho} k_g p_{O_2} \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right) - \alpha \left\{ \frac{100 \cdot M_{O_2}}{\rho} k_r \left(\frac{p_{O_2}}{2} \right)^{1/2} - k_1 (C_s - C) \right\} \right] \quad \dots\dots\dots (2.3)$$

(2.3) 式に実験値および既知の物性値を代入して、任意の条件下における酸素吸収曲線を求めることができる。一例として p_{O_2} ; 0.1 atm における純鉄の酸素吸収速度は Fig. 9 で示され、同時に (2.3) 式の右辺各項から、時間 t における界面に酸化物として蓄積される酸素量 ΔO_{ox} 、自由表面を通じた酸素吸収量 Q_f および酸化物の溶解による酸素吸収量 Q_d を求めることができ、Fig. 9 にその結果を示した。図から明らかのように、大部分の酸素吸収は酸化物を経ずに直接自由表面を通して進むものとみなすことができる。クロムなどの合金元素を含むときは、当然 ΔO_{ox} の割合が大きくなるが³⁶⁾、やはり大部分の酸素吸収は自由表面を通して進むことに変わりはない。

3. 液柱流のガス巻き込みとガス吸収

3.1 モデル実験によるガス巻き込みの測定

液体の注入流のガス巻き込み現象は複雑で、これを正

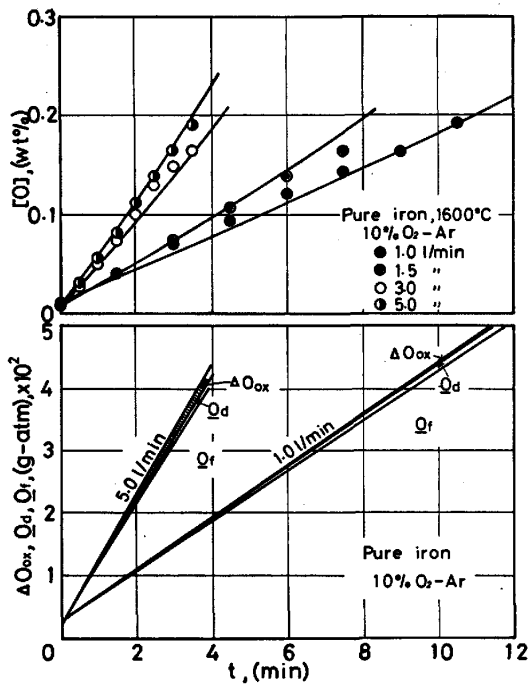


Fig. 9. Rate of oxygen absorption in liquid iron from Ar-O₂ gas mixtures. CHOH, INO-UYE³⁴⁾35).

確に把握することは非常にむずかしいが、著者らは溶鋼注入時のガス巻き込みによる溶鋼の酸素ならびに窒素吸収量を知る目的で、二、三のモデル実験を試みた³⁷⁾³⁸⁾。実験内容の詳細は省略するが、実験結果から、液柱の乱れ部分の持つ運動エネルギーがガス巻き込みを支配する要因であるとみなし、これが液面に衝突するとき形成されるキャビティの最大半径を求め、(3.1)式によつてガス巻き込み速度をあらわすことができることを確かめた。

$$V_g = 0.02V_1 \{ (R_c - a) / a_0 \}^3 \dots\dots\dots (3.1)$$

ここで、 V_g : ガス巻き込み速度 (cm³/s), V_1 : 液注入速度 (cm³/s), R_c : キャビティ半径 (cm), a : 液柱半径 (cm), a_0 : ノズル出口での液柱半径 (cm) を示す。キャビティ半径 R_c は、SANDE ら³⁹⁾による溶滴の衝突から求めた微分方程式から、(3.2)式によつて求められる。

$$R_c = \{ (1.14 + 0.00089E_1)^{1/2} - 1.067 \}^{1/2} \dots\dots (3.2)$$

また、 E_1 は液柱乱れ部分の質量 m の衝突時の運動エネルギーで、(3.3), (3.4)式から計算される。

$$E_1 = 1/2mu^2 \dots\dots\dots (3.3)$$

$$m = \pi \rho \lambda (2a\epsilon - \epsilon^2/2) \dots\dots\dots (3.4)$$

ここで、 u : 液速度 (cm/s), ρ : 液密度 (g/cm³), λ : 乱れの波長 (cm), ϵ : 液の乱れ (cm) であり、また液柱の安定理論から (3.5), (3.6)式によつて、距離 Z における液柱半径 a が求められる。 u_0 はノズル出口の液流速を示す。

$$a = a_0 \xi^{-2} \dots\dots\dots (3.5)$$

$$\xi = (2gZ/u_0^2 + 1)^{1/8} \dots\dots\dots (3.6)$$

また連続の条件を用いると、 Z での速度 u は

$$u = u_0 \xi^4 \dots\dots\dots (3.7)$$

となる。液柱の乱れに関する実験結果から、液柱乱れ ϵ , および初期乱れ ϵ_0 は、実験式(3.8), および(3.9)で与えられ、これらを用いると前述の(3.1)式からガス巻き込み速度 V_g が得られる。

$$\epsilon = \epsilon_0 \exp \{ 2/7 \cdot W_e^{-0.35} \cdot F_r (\xi^7 - 1) \} \dots\dots\dots (3.8)$$

$$\ln (a_0/\epsilon_0) = 44.3 (l_0/D_0)^{-0.75} \cdot R_e^{-0.1} \dots\dots\dots (3.9)$$

ここで、 W_e は Weber 数, F_r は Froude 数, R_e は Reynolds 数である。これらの詳細は別報を参照されたい³⁷⁾³⁸⁾。なお液柱流に関する類似の研究が LANGE ら⁴⁰⁾によつて発表されているが、ガス巻き込みについての本実験結果は彼らのモデルを満足しなかつた。

3.2 溶鋼注入流による酸素吸収

いま溶鋼注入時の巻き込み気泡内の酸素は、すべて溶鋼に吸収されると仮定すると、(3.1)式から得られる V_g から、注入全期間の累積巻き込みガス量 G を求め、注入溶鋼量を M とすると、平均吸収酸素量 $[\Delta O]_E\%$ は

$$[\Delta O]_E = 4.373 \times 10^{-3} (G/M) \dots\dots\dots (3.10)$$

となる。あるいは、ノズル半径 a_0 , ノズル出口線速度 u_0 を用いると、(3.11)式で求められる。

$$[\Delta O]_E = 4.373 \times 10^{-3} V_g / (\pi a_0^2 u_0 \rho) \dots\dots\dots (3.11)$$

一方、注入流の側面からの酸素吸収は、注入流が極端に乱れない限り、溶鉄自由表面を通しての酸素吸収と同じで、(3.12)式および(3.13)式で表すことができる。

$$\dot{n} = k_g (p_{O_2} - p_{O_2 i}) / RT \dots\dots\dots (3.12)$$

$$k_g \cdot L / D_{N_2-O_2} = 0.664 R_e^{1/2} S_o^{1/3} \dots\dots\dots (3.13)$$

L は代表長さ、ここでは注入高さ Z (cm), N_2-O_2 混合ガス中の酸素の拡散係数 $D_{N_2-O_2}$ をガス温度平均800°Cとして 2.5 cm²/s とし、シュミット数 S_o を 0.819 とすると(3.13)式は(3.14)式のように簡単化される。

$$k_g = 1.162 (u_0/Z)^{1/2} \dots\dots\dots (3.14)$$

また、注入流側面積は、液柱の乱れを無視すれば、液柱半径 a および流速 u_0 から計算され、したがつて側面からの酸素吸収量 $[\Delta O]_{st}\%$ は(3.15)式で求めることができる。

$$[\Delta O]_{st} = 100 F_1 \dot{n} M_{O_2} / (\pi a_0^2 u_0 \rho) \\ = 1.722 \times 10^{-6} (u_0/Z)^{1/2} \\ \{ (2gZ/u_0^2 + 1)^{3/4} - 1 \} (u_0/a_0) \dots\dots\dots (3.15)$$

3.3 溶鋼注入時の酸素吸収量の推算

一般の溶鋼注入時の酸素吸収量は、前節(3.10)式および(3.15)式から計算することができるが、いま、任意の条件下における取鍋溶鋼量 M , 取鍋半径 R_1 , 注入高さ Z のときの酸素吸収量は、次のように図から近似的に求めることができる⁴¹⁾。Fig. 10(a) は、ノズル直径 $D_0 = 5$ cm のときの M , R_1 および u_0 の関係を、Fig. 10(b) は (a) で得られた u_0 および Z において、前述の方法で計算した等 $[\Delta O]_E$ 線 (実線) および等 $[O]_{st}$ 線 (破線) をあらわす。いま一例として初期溶鋼量 $M_1 =$

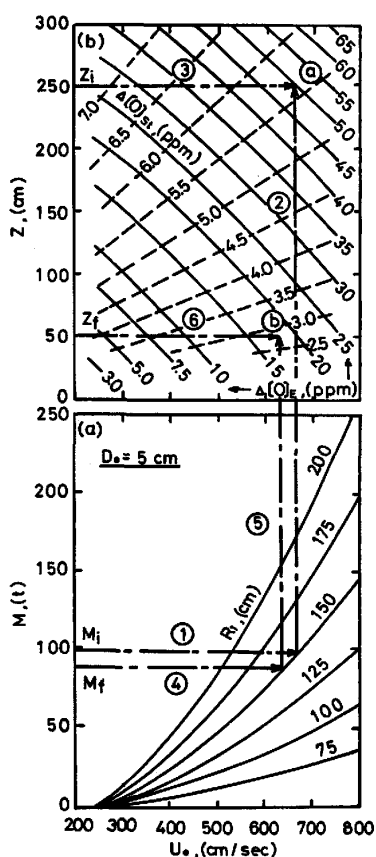


Fig. 10. A nomograph for estimation of oxygen amount absorbed by gas entrainment $\Delta[O]_E$ and through stream surface $\Delta[O]_{st}$. CHOY, IWATA, INOUE⁴¹⁾.

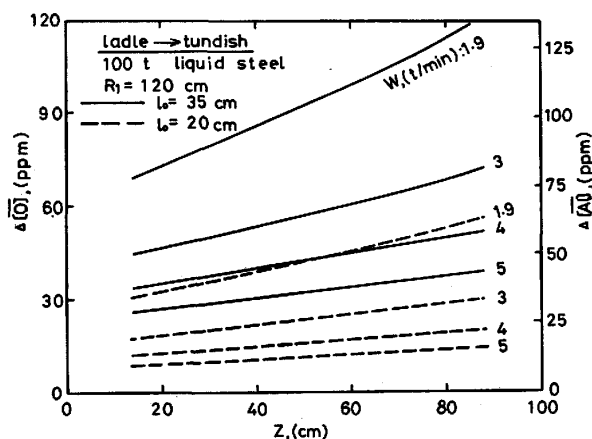


Fig. 11. Estimation of average oxygen absorption of liquid steel during teeming from ladle to tundish at several casting rates. CHOY, IWATA, INOUE⁴¹⁾.

99 t, 末期溶鋼量 $M_f=88$ t, 取鍋半径 150 cm, 初期注入高さ $Z_i=250$ cm, 末期高さ $Z_f=50$ cm の場合は, 図の②点および⑥点における $\Delta[O]_E$ および $\Delta[O]_{st}$ の平均値であり, それぞれ 34.1 ppm および 4.2 ppm となる。

連続鋳造時の取鍋-タンディッシュ間の空気酸化は, アルゴンシールなどによつて防止されているが, いま空气中で注入されるとして, この間の酸素吸収量を見積もつてみる. いま, 鋳造速度 W t/min のもとで, 100 t の溶鋼が注入されたとすると, 同様の計算方法でガス巻き込み速度 V_g , 累積ガス巻き込み量 G を求めて $\Delta[O]_E$ を算出し, これに側面吸収量を加えた全酸素吸収量 $\Delta[O]$ は, Fig. 11 に示すように, 当然のことながら, 注入長さが大きいほど大きく, 鋳造速度が大きいほど小さくなる. 図の右側縦軸には, 吸収酸素がすべて Al を酸化したときの sol. Al の減少量を示した. これらの結果は, 巻き込まれた空气中的酸素が全部溶鋼に吸収されたとし

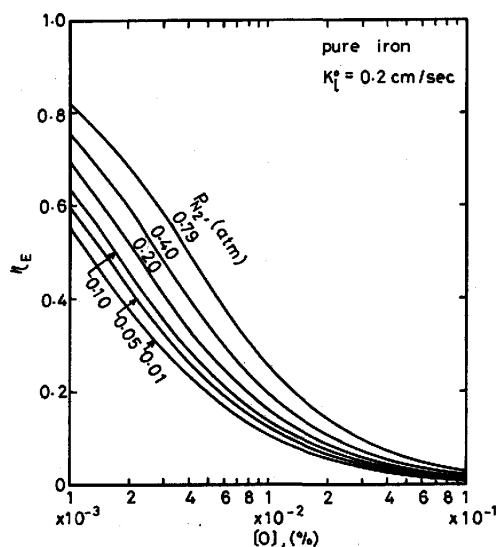


Fig. 12. Nitrogen absorption efficiency η_E from gas entrainment defined by Eq. 3.16 at 1600°C. INOUE, CHOY, IWATA⁴⁹⁾.

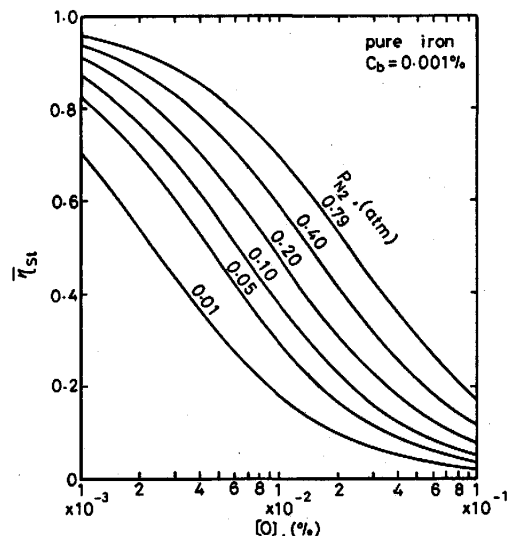


Fig. 13. Nitrogen absorption efficiency η_{st} from stream surface at 1600°C. INOUE, CHOY, IWATA⁴⁹⁾.

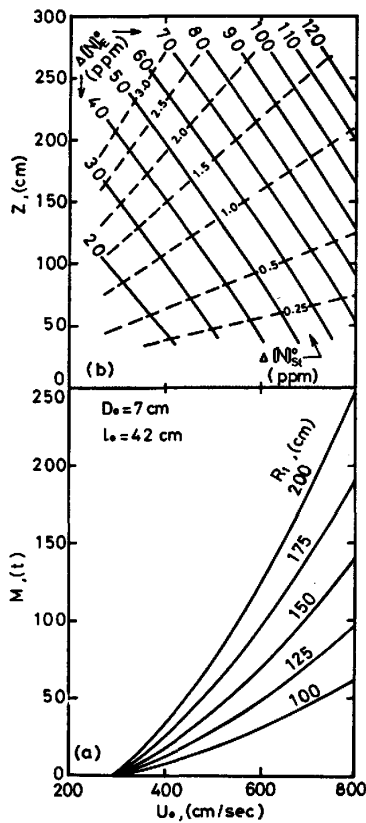


Fig. 14. A nomograph for estimation of nitrogen amount absorbed by gas entrainment η_{st} and through stream surface at 1600°C. INOUE, CHOH, IWATA⁴⁹.

て求められたものであるが、ほぼ同じ条件下での実測値、例えば上注造塊の WILSON⁴²)や、連続鋳造における垣生ら⁴³)、あるいは栗田ら⁴⁴)の値とかなりよく一致している。

溶鋼注入流の酸素吸収については、SZEKELY⁴⁵)も同様の立場から解析を試みているが、ガス巻き込みの取り扱いが著者らと異なる。また、極端に注入流が分解した状態を想定した SCHWERDTFEGER ら⁴⁶)の研究もあるが、このような条件下での酸素吸収は、ここでは取り上げなかつた。

3.4 溶鋼の注入流による窒素吸収

窒素については、さきに(1.14)式によつて吸収速度があらわされることを述べた。すなわち、窒素の吸収は、溶鉄中の酸素の影響を大きくうけるので、一般に巻き込み気泡中の窒素がすべて吸収されるとは限らない。そこで溶鉄中の酸素濃度が零の場合の総括物質移動係数を k_{ov}^0 で表し、任意の酸素濃度のときの値を k_{ov} として吸収効率 η_E を(3.16)式で定義した。

$$\eta_E = k_{ov} / k_{ov}^0 \dots\dots\dots (3.16)$$

巻き込み気泡からの吸収効率 η_E は石黒らによる転炉出鋼時の窒素吸収の実測結果⁴⁷)を利用し見積もることができる。ここで、溶鋼中酸素零のとき100%窒素が吸収されると仮定して前述のモデルから計算すると、このとき

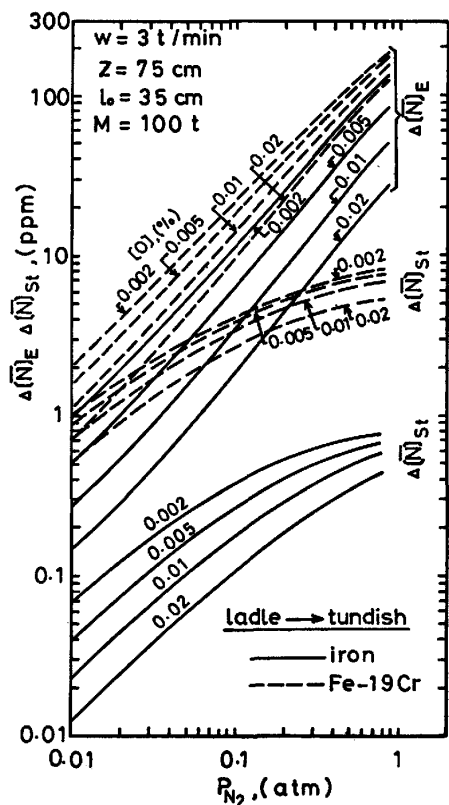


Fig. 15. Effect of Nitrogen partial pressure on nitrogen absorption in Liquid iron and Fe-19Cr melt during teeming from ladle to tundish. at 1600°C. INOUE, CHOH, IWATA⁴⁹.

の値 $\Delta[N]_E^0$ は約 40 ppm となり、石黒らの低酸素レベルの実測値とほぼ一致するので⁴⁸)、これを酸素零のときの吸収量とみなす。また、(1.14)式から種々の酸素濃度において k_1 をパラメータとして k_{ov} を求め、 η_E がきまると窒素吸収量 $\Delta[N]_E = \eta_E \Delta[N]_E^0$ が得られる。以下の計算には、実測値に最もよく合う k_1 の値を、0.1~0.2 cm/s として用いた。一方、注入流側面からの窒素吸収は(3.17)式から求められる。

$$\Delta[N]_{st} = F_1 \cdot k_{ov} \cdot C_o / (\pi a_0^2 u_o) \dots\dots\dots (3.17)$$

ただしこのときの k_{ov} は、高周波溶解の自由表面からの窒素吸収の物質移動係数(酸素零で 5.0×10^{-2} cm/s)をとる。このようにして側面からの吸収効率 $\eta_{st} = k_{ov} / k_{ov}^0 = \Delta[N]_{st} / \Delta[N]_{st}^0$ を求めることができる。これらの吸収効率、 η_E および η_{st} は Fig. 12 および Fig. 13 に示すように、もちろん酸素濃度が高くなるにつれ低下するが、 η_E の方がその影響が大きく、また減圧下では、 p_{N_2} の低下とともに小さくなる。

3.5 溶鋼注入時の窒素吸収量の推算

前述の酸素吸収の場合と同じ手法で、任意の条件下における一定量の溶鋼注入時の窒素吸収量を求めることができる⁴⁹)。Fig. 14 はノズル直径 7 cm の例であるが、このとき図から求められるものは、大気中で溶鋼酸素濃

度零のときの吸収量 $4[N]_0^0$ および $4[N]_t^0$ であり、一般にはそのときの条件に応じて吸収効率 η_B 、あるいは η_{st} をかけなければならない。

また、連続鋳造の場合の一例をあげると、Fig. 15 のようになる。アルゴンシールによつて p_{N_2} を 0.01 atm 程度にすれば窒素吸収はほとんど無視できる。しかし、空気中での注入時の実測値、垣生ら⁴²⁾の 16.5 ppm や窒素シールしたときの成田ら⁶⁰⁾の 20 ppm という値は本モデルによる試算結果よりかなり小さく、本モデルは窒素吸収を高目に見積もっているものの、なおガス巻き込み時の吸収速度の見積りに問題がある。

4. む す び

溶鋼へのガス吸収の例として、窒素および酸素の挙動に関する最近までの研究結果をまとめて概説したが、個々の解析手法は別として、大筋においては、製鋼過程における窒素のコントロール、あるいは酸化防止を考える上でもはや常識となつておりといつてもよいかも知れない。事实现場においても、これらの結果をもとに有効な手段がとられている例もみられる⁶¹⁾。しかしながら、今少し掘り下げてみると、個々の反応機構や界面、あるいはその近傍の明確な理解はまだ得られていない。また新しい観点からの研究を期待したい。

文 献

- 1) L. V. BOGDANDY, G. SCHMOLKE and I. N. STRANSKI: *Zeit. Elektrochem*, **63** (1959), p. 758
- 2) W. A. FISCHER and A. HOFFMANN: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **31** (1960), p. 215; **33** (1962), p. 583
- 3) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG and H. HEINEMANN: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **33** (1962), p. 593
- 4) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **277** (1963), p. 844
- 5) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: *Mém. Scient., Rev. Mét.*, **60** (1963), p. 143
- 6) 長 隆郎, 井上道雄: *鉄と鋼*, **53** (1967), p. 1393
- 7) 長 隆郎, 井上道雄: *鉄と鋼*, **54** (1968), p. 19
- 8) M. INOUE and T. CHOH: *Trans. ISIJ*, **8** (1968), p. 134; **12** (1972), p. 189
- 9) 長 隆郎, 岡村正義, 井上道雄: *鉄と鋼*, **55** (1969), p. 1176
- 10) 例えば, 鈴木 鼎, 森 一美, 伊藤洋平: *鉄と鋼*, **55** (1969), p. 877
- 11) 佐野正道, 森 一美, 松島美継, 鈴木 鼎: *鉄と鋼*, **58** (1972), p. 254
- 12) G. R. BELTON: *The Darken Conference*
- 13) R. J. FRUEHAN and L. J. MARTONIK: *Metall. Trans.*, **11B** (1980), p. 615
- 14) 成田貴一, 小山伸二, 牧野武久, 岡村正義: *鉄と鋼*, **57** (1971), p. 2207
- 15) 萬谷志郎, 篠原忠広, 戸崎秀男, 不破 祐: *鉄と鋼*, **60** (1974), p. 1443
- 16) K. SHINMYO and T. TAKAMI: *Proceed. ICSTIS* (1971) Part 1, p. 543
- 17) H. KNÜPPEL and OETERS: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **33** (1962), p. 729
- 18) 長 隆郎, 森谷 徹, 井上道雄: *鉄と鋼*, **64** (1978), p. 701
- 19) T. CHOH, T. MORITANI and M. INOUE: *Trans. ISIJ*, **19** (1979), p. 221
- 20) 長 隆郎, 山田哲夫, 井上道雄: *鉄と鋼*, **62** (1976), p. 334
- 21) 長 隆郎, 竹部 隆, 井上道雄: *鉄と鋼*, **67** (1981), p. 2665
- 22) 森 一美, 佐野正道, 門口維人, 村瀬文夫: *鉄と鋼*, **67** (1981), S860
- 23) P. KOZAKEVITCH: *Surface Phenomena of Metals* (1968), p. 223 [Soc. of Chem. Ind.]
- 24) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: *Mém. Sci. Rev. Mét.*, **58** (1961), p. 401
- 25) T. CHOH and M. INOUE: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **45** (1974), p. 657
- 26) D. G. C. ROBERTSON and A. E. JENKINS: *Heterogeneous Kinetics at Elevated Temperatures* (1970), p. 393 [Plenum Press]
- 27) T. EMI, W. A. BOOSTEIN and R. D. PEHLKE: *Metall. Trans.*, **5** (1974), p. 1959
- 28) R. BAKER: *JISI*, **205** (1967), p. 637
- 29) 大井 浩, 森下 勝: *川崎製鉄技報*, **2** (1970), p. 14
- 30) 伊藤公允, 佐野幸吉: *鉄と鋼*, **51** (1965), p. 1252
- 31) 伊藤公允, 佐野幸吉: *鉄と鋼*, **49** (1963), p. 1652; 同上, **50** (1964), p. 17
- 32) S. K. VIG and W-K. LU: *ISIJ*, **209** (1971), p. 630
- 33) L. A. GREENBERG and A. MCLEAN: *Trans. ISIJ*, **14** (1974), p. 395
- 34) 長 隆郎, 井上道雄: *鉄と鋼*, **65** (1979), p. 52; **65** (1979), p. 1720
- 35) T. CHOH and M. INOUE: *Trans. ISIJ*, **20** (1980), p. 768
- 36) T. CHOH, Y. NAGANAWA and M. INOUE: *Trans. ISIJ*, **20** (1980), p. 776
- 37) 岩田勝吉, 長 隆郎, 井上道雄: *鉄と鋼*, **68** (1982), p. 1922
- 38) K. IWATA, T. CHOH and M. INOUE: *Trans. ISIJ*, **23** (1983), p. 218
- 39) E. van de SANDE, J. M. SMITH and J. J. J. van OORD: *J. Appl. Phys.*, **45** (1974), p. 748
- 40) P. MASSARD and K. LANGE: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **48** (1977), p. 521
- 41) 長 隆郎, 岩田勝吉, 井上道雄: *鉄と鋼*, **68** (1982), p. 2461
- 42) W. WILSON: *Metal Progress*, **79** (1961) 5, p. 71
- 43) 垣生泰弘, 北岡英就, 吉井 裕, 江見俊彦, 飯田義治, 上田典弘: *鉄と鋼*, **62** (1976), p. 1803
- 44) 栗田満信, 池田隆果, 丸川雄浄: *鉄と鋼*, **56** (1970), S56
- 45) J. SZEKELY: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **245** (1969), p. 341
- 46) K. SCHWERDTFEGER and W. WEPNER: *Metall.*

Trans., 8B (1977), p. 287

- 47) 石黒守幸, 大久保益太: 鉄と鋼, 55 (1969),
p. 492
48) 長 隆郎, 岩田勝吉, 井上道雄: 鉄と鋼, 69
(1983), p. 767
49) 井上道雄, 長 隆郎, 岩田勝吉: 学振 19 委-No.

10374 (昭和 56 年 10 月)

- 50) 成田貴一, 富田昭津, 広岡康雄, 松本 洋, 沢村
信幸, 進 貴志, 若杉 勇, 喜多幸雄: 鉄と鋼,
62 (1976), S476
51) 例えば, 阿部泰久, 西村光彦, 片山裕之, 高橋利
徳: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1955