

# タンディッシュ内溶鋼の酸化速度に及ぼす 攪拌の影響の基礎的検討

笹井 勝浩\*・水上 義正\*<sup>2</sup>

Fundamental Study on Effect of Stirring on Oxidation Rate of Molten Steel in Tundish

Katsuhiko SASAI and Yoshimasa MIZUKAMI

**Synopsis :** As basic research to quantify the oxidation rate of molten steel in tundish, oxidation experiments were performed on nonkilled molten steel and aluminum-killed molten steel, and the effect of stirring on the oxidation rate was studied. The oxidation rate of the nonkilled molten steel by air is not affected by stirring and is controlled by diffusion of oxygen gas in the gas phase. Stirring changes the effect of the oxide film in the oxidation process of the aluminum-killed molten steel by air. The oxidation rate of the aluminum-killed molten steel in the still state is controlled by the diffusion of solute oxygen in the oxide film, while the oxidation rate of the aluminum-killed molten steel in the stirred state is controlled by the diffusion of oxygen gas in the gas phase.

**Key words :** air oxidation ; stirring ; tundish ; oxidation rate ; oxygen ; diffusion.

## 1. 緒言

鋼の連続鋳造において、タンディッシュは取鍋と鋳型間に位置し、鋳型内への溶鋼分配と介在物除去を目的として使用されている。しかし、二次精錬技術の発展に伴い、溶鋼の清浄性が格段に向上したため、タンディッシュ内での溶鋼汚染が顕在化し、その防止対策は極めて重要な課題となってきた。タンディッシュ内における溶鋼汚染の原因として、取鍋スラグの巻き込み、保温材との反応、耐火物の溶損等も挙げられるが、空気による溶鋼酸化の影響が最も大きく、溶鋼汚染の主原因と考えられている<sup>1)</sup>。また、タンディッシュ内では部位により溶鋼の攪拌状況が大きく異なり、これにより溶鋼の酸化速度も変化する可能性がある。したがって、高品質鋼を製造するためには、空気による溶鋼酸化の挙動をタンディッシュ部位別に定量的に把握し、それに応じて適切な酸化防止対策を講じる必要がある。

そこで、本研究では、実機タンディッシュにおける部位別の酸化速度を定量化するための基礎研究として、溶鋼の酸化速度に及ぼす攪拌の影響について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 静止状態の酸化実験

静止状態における溶鋼の酸化実験にはタンマン炉を使用

Table 1. Chemical composition of electrolytic iron used in the experiments (ppm).

C	Si	Mn	P	S	O
25	14	5	31	32	135

し、内径40mm、高さ150mmのアルミナるつぼに電解鉄500gを入れ、Arガス雰囲気中で溶解した。電解鉄の標準的な組成は、Table 1に示す通りである。溶鋼温度を1600°C一定にした後、Al脱酸溶鋼(Fe-Al melt)ではAlを0.1mass%の目標で添加し溶鋼成分の調整を行ったが<sup>2)</sup>、未脱酸溶鋼(Fe melt)では成分添加せず電解鉄そのままの成分とした。一部、未脱酸溶鋼およびAl脱酸溶鋼にSを0.1mass%添加する実験も行った。タンマン炉内にAr-O<sub>2</sub>混合ガスを5000Ncm<sup>3</sup>・min<sup>-1</sup>の流速で炉底部から2分間流入させ、気相側を所定のO<sub>2</sub>分圧に調整した。その後、Ar-O<sub>2</sub>混合ガスの流量を2000Ncm<sup>3</sup>・min<sup>-1</sup>まで低下させ、溶鋼の酸化実験を開始した。なお、実験条件として気相側のO<sub>2</sub>分圧は5~50kPaの範囲で変化させた。所定の時間間隔で内径6mmの石英管により溶鋼試料を採取し、未脱酸溶鋼については溶鋼中O濃度の分析に、Al脱酸溶鋼については溶鋼中Al濃度の分析に供した。また、酸化速度に及ぼす酸化膜の影響を調査するため、溶鋼を電磁攪拌(20kW、500Hz)する実験も一部実施した。

### 2.2 攪拌状態の酸化実験

攪拌状態における溶鋼の酸化実験には高周波真空溶解炉

平成7年6月26日受付 平成7年9月25日受理 (Received on June 26, 1995; Accepted on Sep. 25, 1995)

\* 新日本製鐵(株)名古屋技術研究部 (Nagoya R & D Laboratories, Nippon Steel Corporation, 5-3 Tokaimachi Tokai 476)

\*<sup>2</sup> 新日本製鐵(株)名古屋技術研究部 (現: 金属系材料研究開発センター) (Nagoya R & D Laboratories, Nippon Steel Corporation, now Japan R&D Center for Metals)

(50kW, 2.7kHz)を使用し、内径220mm、高さ400mmのマグネシアるつばに電解鉄70~80kgを入れ、全圧40kPaのArガス雰囲気中で溶解した。溶鋼温度および溶鋼成分はタンマン炉での酸化実験に合わせた。真空溶解炉内にArガスとO<sub>2</sub>ガスを流入させ、全圧80kPaで気相側のO<sub>2</sub>分圧を所定の値に調整し、溶鋼の酸化実験を開始した。なお、実験条件として気相側のO<sub>2</sub>分圧は4~20kPaの範囲で変化させた。所定の時間間隔で溶鋼試料を採取し、未脱酸溶鋼についてはO濃度の、Al脱酸溶鋼についてはAl濃度の分析に供した。

### 2・3 酸化物の急冷実験

酸化過程で溶鋼表面に生成する酸化物を調査するため、タンマン炉を用いて内径11mm、高さ100mmのアルミナるつばに電解鉄25gを入れ、Arガス雰囲気中で溶解した。未脱酸溶鋼については電解鉄そのまゝの成分としたが、Al脱酸溶鋼については酸化物の観察を容易にする目的から前述の酸化実験よりAl添加量を増し0.2mass%とした。静止状態の酸化実験と同様の方法で気相側のO<sub>2</sub>分圧を20kPaに調整し、溶鋼の酸化実験を行った。実験時間は0~20minの範囲で変化させ、実験後に溶鋼をるつばごと急冷した。この溶鋼サンプルを縦断面で2分割し、溶鋼表面に生成した酸化物の状態を光学顕微鏡で観察した。さらに、特徴的な部分についてはEPMAを用いて分析した。

## 3. 実験結果

酸化実験時には、溶鋼表面の目視観察を行った。未脱酸溶鋼の酸化実験では、静止状態および攪拌状態のいずれにおいても、小さな球状の液体酸化物が生成、消滅を繰り返す、溶鋼表面全体を覆うことはなかった。これに対し、Al脱酸溶鋼の酸化実験では、攪拌により酸化膜の状態が変化した。静止状態では酸化膜が溶鋼表面全体を均一に覆っていたが、攪拌状態では固体粒子からなる酸化膜に無数の亀裂が生じていた。溶鋼表面の写真観察から判断できる比較的大きな亀裂によって生じた溶鋼露出面積はるつば断面積

の約50%であり、さらに無数の微小亀裂まで含めると溶鋼露出面積は非常に大きくなっているものと考えられる。

急冷実験で得られた気相-溶鋼界面の顕微鏡写真をFig. 1に、表面酸化物のEPMA線分析結果をFig. 2に示す。未脱酸溶鋼の表面には、酸化過程で部分的に薄いFeO酸化物(EPMA分析結果からFeとOのモル比は約1.0対1.1)が生成している。この酸化物が表面全体に占める割合は非常に小さく、時間が経過してもその状況は変化しなかった。また、FeOの融点は1370~1390°C<sup>2)</sup>であり、本実験温度では液体状態であったことが分かる。Al脱酸溶鋼の表面にはFeO(EPMA分析結果からFeとOのモル比は約1.0対1.1)中に粒状のFeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(EPMA分析結果からFe, AlおよびOのモル比は約1.0対1.6対3.8)が混在した状態の厚い酸化膜が全体的に生成していた。本実験温度ではFeOは液体状態、融点が2135°C<sup>2)</sup>のFeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は固体状態であったものと考えられる。この酸化膜の平均厚みを画像解析装置により測定した結果、実験開始直後には220μm、5min後には225μm、20min後には262μmであった。このことから、Al脱酸溶鋼では初期の酸化反応は急激に進行するが、一旦厚い酸化膜が生成すると酸化

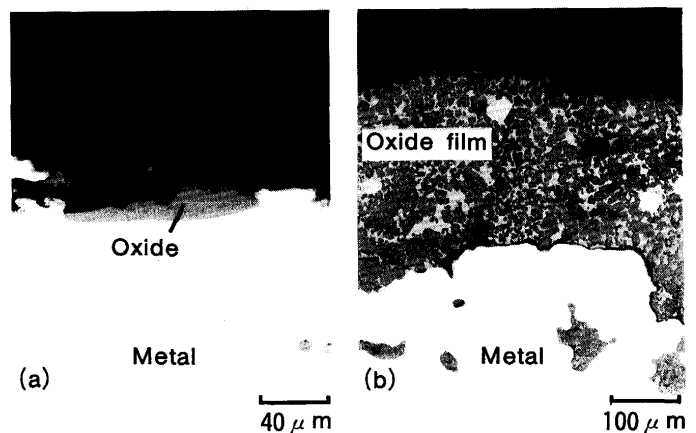


Fig. 1. Microstructures of gas-metal interface obtained in rapid quenching experiments. (a) Fe melt,  $P_{O_2}=20\text{kPa}$ , after 5 min (b) Fe-Al melt,  $P_{O_2}=20\text{kPa}$ , after 5 min

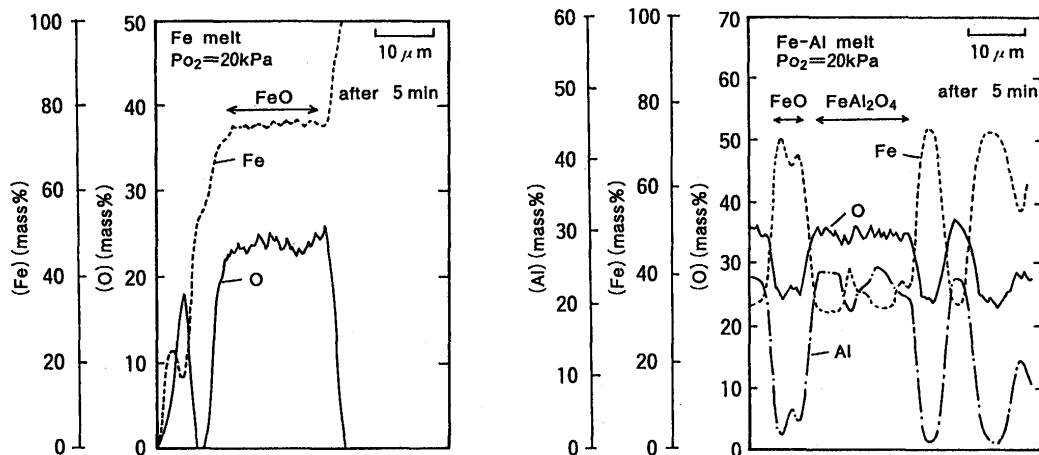


Fig. 2. EPMA line analysis results of oxides on molten steel surface.

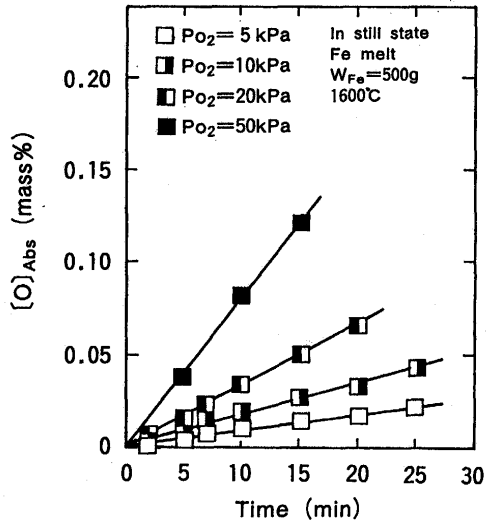


Fig. 3. Change with time in oxygen absorption  $[O]_{Abs}$  of nonkilled molten steel in still state.

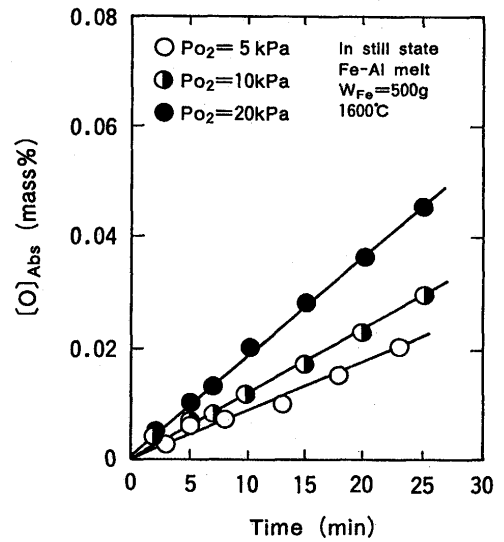


Fig. 5. Change with time in oxygen absorption  $[O]_{Abs}$  of aluminum-killed molten steel in still state.

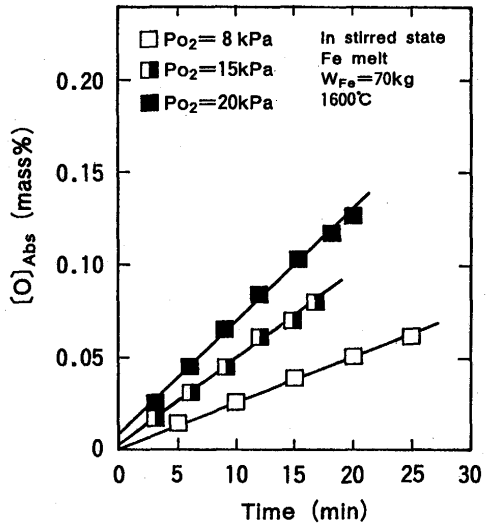


Fig. 4. Change with time in oxygen absorption  $[O]_{Abs}$  of nonkilled molten steel in stirred state.

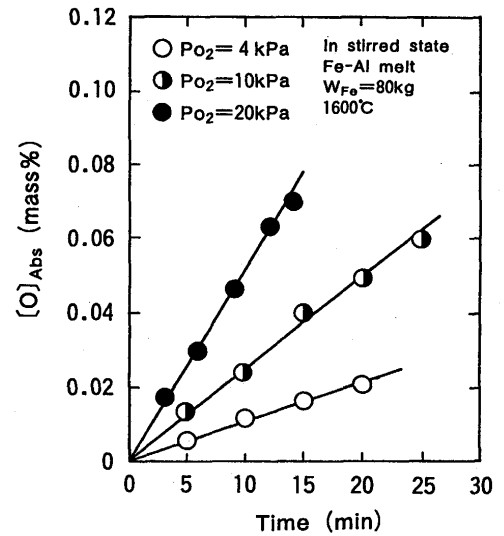


Fig. 6. Change with time in oxygen absorption  $[O]_{Abs}$  of aluminum-killed molten steel in stirred state.

速度は低下し、それと共に酸化膜の成長速度も遅くなるものと考えられる。

実験では、未脱酸溶鋼の酸化速度はO濃度の時間変化として、Al脱酸溶鋼の酸化速度はAl濃度の時間変化として得られるため、両者の酸化速度を直接比較することができない。このため、本論文では溶鋼のO吸収量 $[O]_{Abs}$ を指標として、未脱酸溶鋼およびAl脱酸溶鋼の酸化速度を議論する。

未脱酸溶鋼およびAl脱酸溶鋼の酸化過程におけるO吸収量 $[O]_{Abs}$ の経時変化をFig. 3からFig. 6に示す。なお、 $W_{Fe}$ は溶鋼量を表し、Al脱酸溶鋼のO吸収量は溶鋼中に吸収されたOが全てAlと反応し $Al_2O_3$ になるものとして算出した。全ての条件において、O吸収量は時間の経過に伴い直線的に増加し、O吸収量の増加速度は気相側の $O_2$ 分圧 $P_{O_2}$ が大きくなるにつれて速くなっている。

Fig. 7に静止状態における溶鋼の酸化速度 $d[O]_{Abs}/dt$ と気相側 $O_2$ 分圧の関係を、Fig. 8に攪拌状態における溶鋼の酸化速度と気相側 $O_2$ 分圧の関係を示す。未脱酸溶鋼の酸化速度は、攪拌の有無に関係なく、 $O_2$ 分圧の1乗に比例して増加する。また、Al脱酸溶鋼の酸化速度は攪拌の影響を受け、静止状態では $O_2$ 分圧の0.5乗に、攪拌状態では $O_2$ 分圧の1乗に比例して速くなる。

#### 4. 考察

未脱酸溶鋼の酸化反応はa)~e)、Al脱酸溶鋼の酸化反応はa)~g)の素過程に分けて考えることができる。

a) 気相側における $O_2$ ガスの物質移動

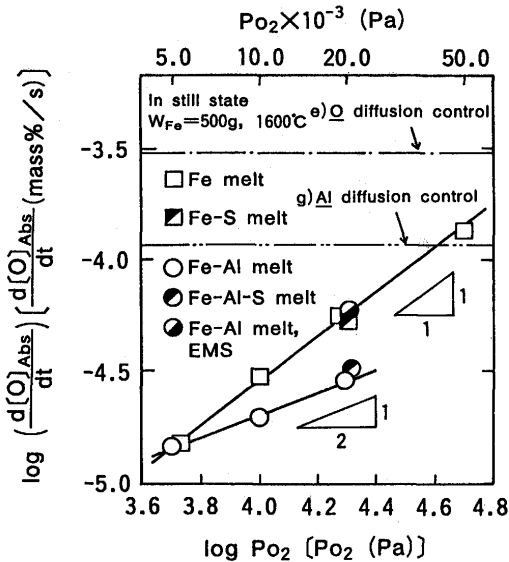


Fig. 7. Relationship between oxidation rate  $d[O]_{Abs}/dt$  of molten steel in still state and partial pressure of oxygen  $P_{O_2}$  in gas phase.

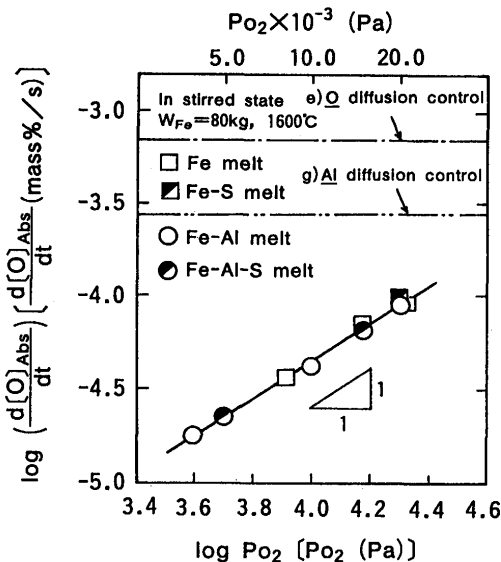


Fig. 8. Relationship between oxidation rate  $d[O]_{Abs}/dt$  of molten steel in stirred state and partial pressure of oxygen  $P_{O_2}$  in gas phase.

- b) 気相-酸化膜界面における化学反応
- c) 酸化膜内における酸素の物質移動
- d) 酸化膜-溶鋼界面における化学反応
- e) 溶鋼側におけるOの物質移動
- f) 溶鋼側におけるOとAlの化学反応
- g) 溶鋼側におけるAlの物質移動

上記素過程の内、最も遅い過程が溶鋼の酸化反応における律速過程となる。一般に、高温における化学反応は速やかに進行すること、本研究における溶鋼の酸化速度は、 $O_2$ 分圧が比較的低い条件の下で測定されており、気相-酸化膜界面での化学反応律速が報告されている純酸素による溶

鋼の酸化速度<sup>3)</sup>に比べて遅いことを考え併せれば、b)およびd)の界面化学反応が律速過程になる可能性は小さい。また、脱酸元素とOの化学反応は極めて速いことが報告されており<sup>4)</sup>、さらにO吸収量が時間に比例して直線的に増加していることを考えれば、Al脱酸溶鋼ではf)についても律速過程から除外できる。そこで、未脱酸溶鋼ではa), c)およびe), Al脱酸溶鋼ではa), c), e)およびg)の物質移動について律速過程の検討を行う。

#### 4・1 律速過程別の反応速度モデル

##### 4・1・1 気相側における $O_2$ ガスの物質移動律速モデル

溶鋼の酸化速度が気相側における $O_2$ ガスの物質移動に律速されると仮定すれば、(1)式が成立する。

$$dn_o/dt = 2A \cdot k_G \cdot (C_{O_2} - C_{O_2(G-F)}) \dots \dots \dots (1)$$

$n_o$ は溶鋼中に吸収されたOのモル数(mol),  $t$ は時間(s),  $A$ は溶鋼表面積( $cm^2$ ),  $k_G$ は気相側における $O_2$ ガスの物質移動係数( $cm \cdot s^{-1}$ ),  $C_{O_2}$ は気相側の $O_2$ モル濃度( $mol \cdot cm^{-3}$ ), 添字(G-F)は気相-酸化膜界面を表す。(1)式に気体の状態方程式を適用すると、溶鋼中に吸収されたOの濃度変化で表した酸化速度 $d[O]_{Abs}/dt$ は(2)式のようなになる。

$$d[O]_{Abs}/dt = 200M_o \cdot A \cdot k_G (P_{O_2} - P_{O_2(G-F)}) / (\rho \cdot V \cdot R \cdot T) \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 $[O]_{Abs}$ は溶鋼中に吸収されたOの濃度(mass%),  $M_o$ はOの分子量( $g \cdot mol^{-1}$ ),  $P_{O_2}$ は気相側の $O_2$ 分圧(Pa),  $\rho$ は溶鋼密度( $g \cdot cm^{-3}$ ),  $V$ は溶鋼の体積( $cm^3$ ),  $R$ は気体定数( $Pa \cdot cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ),  $T$ は絶対温度(K)である。未脱酸溶鋼およびAl脱酸溶鋼では気相-酸化膜界面の $O_2$ 分圧は低下しており、 $1600^\circ C$ で溶鋼と平衡する溶融FeOの $O_2$ 分圧 $8.1 \times 10^{-4} Pa$ <sup>5)</sup>以下であると推定される。よって、本実験における $P_{O_2}$ は4 kPa以上であるため、 $P_{O_2(G-F)}$ は無視できるものと考えられる。

以上の結果から、溶鋼の酸化速度が気相側における $O_2$ ガスの物質移動に律速されるならば、 $[O]_{Abs}$ と $t$ の間には直線関係が成立し、 $d[O]_{Abs}/dt$ は $P_{O_2}$ に比例して増加する。

##### 4・1・2 酸化膜内における酸素の物質移動律速モデル

溶鋼の酸化反応が進行している時、酸化膜内を拡散する酸素種として、単純に酸化膜内の酸素(O)を仮定すると、 $O_2$ ガスの酸化膜内への溶解反応は(3)式、見掛けの平衡定数 $K'$ は(4)式となる<sup>6)</sup>。

$$1/2O_2(g) = (O) \dots \dots \dots (3)$$

$$K' = C_{(O)} / P_{O_2}^{0.5} \dots \dots \dots (4)$$

$C_{(O)}$ は酸化膜内における(O)のモル濃度( $mol \cdot cm^{-3}$ )である。酸化膜の成長が無視できる条件の下で、溶鋼の酸化速度が酸化膜内における(O)の物質移動によって律速されるとすれば、(5)式が成り立つ。

$$dn_o/dt = A \cdot k_F' \cdot (C_{(O)(G-F)} - C_{(O)(F-M)}) \dots\dots\dots (5)$$

$k_F'$ は酸化膜内における(O)の物質移動係数( $cm \cdot s^{-1}$ ),添字(F-M)は酸化膜—溶鋼界面を表す。(5)式に(4)式を適用すると,溶鋼の酸化速度は(6)式によって表される。

$$d[O]_{Abs}/dt = 100M_o \cdot A \cdot k_F' \cdot (P_{O_2(G-F)}^{0.5} - P_{O_2(F-M)}^{0.5}) / (\rho \cdot V) \dots\dots\dots (6)$$

ただし, $k_F'$ は速度定数で $k_F' \cdot K'$ ( $mol \cdot Pa^{-0.5} \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ )である。気相—酸化膜界面における $O_2$ 分圧 $P_{O_2(G-F)}$ は気相側の $O_2$ 分圧 $P_{O_2}$ と等しい。さらに,酸化膜—溶鋼界面における $O_2$ 分圧 $P_{O_2(F-M)}$ は溶鋼と平衡する溶融FeOの $O_2$ 分圧以下であり,極めて小さな値である。よって, $[O]_{Abs}$ が $t$ に対して直線的に増加し,且つ $d[O]_{Abs}/dt$ が $P_{O_2}^{0.5}$ に比例すれば,溶鋼の酸化速度は酸化膜内における酸素の物質移動律速となる。

4.1.3 溶鋼側におけるQの物質移動律速モデル

溶鋼の酸化速度が溶鋼側におけるQの物質移動に律速されるとすれば,酸化速度は(7)式で与えられる。

$$dn_o/dt = A \cdot k_{M,O} \cdot (C_{(O)(F-M)} - C_o) \dots\dots\dots (7)$$

$k_{M,O}$ は溶鋼中Qの物質移動係数( $cm \cdot s^{-1}$ ), $C_o$ は溶鋼中Qのモル濃度( $mol \cdot cm^{-3}$ )である。(7)式のモル濃度を質量濃度に変換して整理すると,溶鋼の酸化速度は(8)式となる。

$$d[O]_{Abs}/dt = A \cdot k_{M,O} \cdot ([O]_{(F-M)} - [O]) / V \dots\dots\dots (8)$$

ここで, $[O]$ は溶鋼中のQ濃度(mass%)である。酸化膜—溶鋼界面のQ濃度が溶融FeOと平衡しているとすれば,1600°Cで $[O]_{(F-M)}$ は0.23mass%となる<sup>5)</sup>。また,Al脱酸溶鋼では溶鋼中のQ濃度は極めて低く,未脱酸溶鋼でも実験初期にはQ濃度が低い条件にあるため, $[O]$ は $[O]_{(F-M)}$ に比較して小さい。したがって,溶鋼の酸化速度が溶鋼側におけるQの物質移動により律速されるならば, $[O]_{Abs}$ は $t$ に対して直線的に変化し, $d[O]_{Abs}/dt$ は $P_{O_2}$ とは無関係に一定となる。

4.1.4 溶鋼側におけるAlの物質移動律速モデル

Al脱酸溶鋼の酸化速度が溶鋼側におけるAlの物質移動に律速されるとすれば,(9)式が成立する。

$$dn_{Al}/dt = A \cdot k_{M,Al} \cdot (C_{Al} - C_{Al(F-M)}) \dots\dots\dots (9)$$

$n_{Al}$ は溶鋼中に吸収されたOと反応したAlのモル数(mol), $k_{M,Al}$ は溶鋼側Alの物質移動係数( $cm \cdot s^{-1}$ ), $C_{Al}$ は溶鋼中Alのモル濃度( $mol \cdot cm^{-3}$ )である。(9)式のモル濃度を質量濃度に変換し,酸化速度を求めると(10)式が得られる。

$$d[O]_{Abs}/dt = 3M_o \cdot A \cdot k_{M,Al} \cdot ([Al] - [Al]_{(F-M)}) / (2M_{Al} \cdot V) \dots\dots\dots (10)$$

$[Al]$ は溶鋼中のAl濃度(mass%)を表す。Al脱酸溶鋼の酸化時には,酸化膜—溶鋼界面に溶融FeOが生成していることから,酸化膜—溶鋼界面のAl濃度 $[Al]_{(F-M)}$ は極めて小さいも

のと見なせる。したがって,Al脱酸溶鋼の酸化速度が溶鋼側におけるAlの物質移動によって律速されるならば, $d[O]_{Abs}/dt$ は $[Al]$ に比例し, $P_{O_2}$ には依存しない。

4.2 酸化速度に及ぼす溶鋼中Sの影響

溶鋼のガス吸収反応が気相—溶鋼界面におけるガスの吸着や脱着等の化学反応過程に律速される場合,溶鋼中のSは反応速度を低下させることが報告されている<sup>7)</sup>。本研究では,未脱酸溶鋼中およびAl脱酸溶鋼中に0.1mass%Sを添加し,酸化速度に及ぼす溶鋼中Sの影響を調べた。その結果をFig. 7およびFig. 8に示す。未脱酸溶鋼およびAl脱酸溶鋼では共に,攪拌の有無に関わらず,溶鋼中Sによる酸化速度の低下は見られなかった。このことは,未脱酸溶鋼とAl脱酸溶鋼の酸化速度が界面化学反応過程ではなく,物質移動過程に律速されていることを支持するものであり,先に述べたようにb)およびd)の過程を酸化速度の律速過程から除外して検討することは妥当であると考えられる。

4.3 未脱酸溶鋼の酸化速度に及ぼす攪拌の影響

未脱酸溶鋼の酸化反応における律速過程として,a),c)およびe)の物質移動過程が考えられる。以下では,実験結果および反応速度モデルを用いて,未脱酸溶鋼の酸化速度がどの過程に律速されているかを検討する。

未脱酸溶鋼の酸化過程では,攪拌の有無によらず,溶鋼表面は目視観察で確認できるような酸化物によって覆われることがない。また,溶鋼の酸化速度がc)の過程に律速される場合には,酸化速度は $O_2$ 分圧の0.5乗に比例するが,未脱酸溶鋼の酸化過程では,静止状態および攪拌状態のいずれにおいても,このような酸化速度の $O_2$ 分圧依存性は見られない。一方,溶鋼の酸化速度がe)の過程に律速される場合には,酸化速度は $O_2$ 分圧に依存せず一定となる。しかし,未脱酸溶鋼の酸化速度は,静止状態と攪拌状態の両方において, $O_2$ 分圧の影響を受けており,e)の過程が律速する場合の条件を満たしていない。さらに, Fig. 7とFig. 8に示すように,未脱酸溶鋼の酸化速度は(8)式から計算されるe)の過程が律速する場合の酸化速度に比べて小さくなっている。したがって,c)およびe)の過程は,未脱酸溶鋼の酸化反応における律速過程から除外できるものと判断される。

ここで,(8)式における溶鋼側の物質移動係数には,100% $N_2$ 雰囲気にて $N_2$ 吸収実験を行い,その結果に界面化学反応(化学反応の速度定数はK.Harashimaら<sup>8)</sup>の値とした。)と溶鋼側物質移動の混合律速モデルを適用して求めた値を使用した。

未脱酸溶鋼の酸化速度がa)の過程に律速される場合には,O吸収量は時間に対して直線的に増加すると共に,酸化速度は $O_2$ 分圧の1乗に比例して速くなる。このような関係は,静止状態および攪拌状態における未脱酸溶鋼の酸化挙動と完全に一致しており,さらに上述したc)およびe)の過程が律速過程にならないことを考慮すれば,未脱酸溶鋼の酸化速度は,攪拌の影響を受けず,a)気相側における $O_2$ ガスの物質移動律速であると考えられる。

#### 4・4 Al脱酸溶鋼の酸化速度に及ぼす攪拌の影響

Al脱酸溶鋼の酸化速度は、a), c), e)およびg)のいずれかの過程に律速されている。以下では、実験結果および反応速度モデルを用いて、Al脱酸溶鋼の律速過程について検討する。

溶鋼の酸化速度がe)の過程に律速される場合には、酸化速度は $O_2$ 分圧に依存せず一定となるが、Al脱酸溶鋼の酸化速度は静止状態および攪拌状態のいずれにおいても $O_2$ 分圧によって変化している。さらに、Fig. 7とFig. 8から分かるように、Al脱酸溶鋼の酸化速度は(8)式から計算されるe)の過程が律速する場合の酸化速度に比べて小さくなっている。一方、溶鋼の酸化速度がg)の過程に律速される場合には、酸化速度は溶鋼中Al濃度の影響を受ける。しかし、Al脱酸溶鋼では攪拌の有無に関わらず、O吸収量は時間に対して直線的に増加し、酸化速度のAl濃度依存性は見られない。また、g)の過程に律速される場合の酸化速度を(10)式から計算しFig. 7とFig. 8に示したが、Al脱酸溶鋼の酸化速度は計算値よりも小さくなっていることが分かる。ここで、溶鋼中Al濃度は0.1mass%とした。したがって、Al脱酸溶鋼の酸化速度はe)およびg)以外の過程に律速されているものと考えられる。

静止状態では、Al脱酸溶鋼の表面はFeOと $FeAl_2O_4$ からなる酸化膜によって完全に覆われており、Oはこの酸化膜を通して吸収される。さらに言えば、Oの酸化膜内における物質移動は $FeAl_2O_4$ 相ではなく、拡散係数が大きいと報告されているFeO相<sup>9)</sup>で主に起こっているものと思われる。また、静止状態におけるAl脱酸溶鋼の酸化速度は $O_2$ 分圧の0.5乗に比例し、c)の過程が律速する場合の条件を満たしている。そこで、酸化速度に及ぼす酸化膜の影響をより明確にするため、タンマン炉の電磁攪拌装置を用いて溶鋼表面に波立ちを生じさせ、酸化膜を破断させながら酸化実験を行った。その結果、Fig. 7に示すように酸化膜の破断によりAl脱酸溶鋼の酸化速度は速くなり、気相側物質移動律速である未脱酸溶鋼の酸化速度と一致した。

攪拌状態では、Al脱酸溶鋼の酸化膜に無数の亀裂が生じ

ており、Oはこの亀裂によって生じた溶鋼露出部から主に吸収される。攪拌状態におけるAl脱酸溶鋼の酸化速度は $O_2$ 分圧の1乗に比例し、a)の過程に律速される場合の条件を満足する。さらに、Fig. 8に示すように、攪拌状態において、Al脱酸溶鋼の酸化速度は気相側物質移動律速である未脱酸溶鋼の酸化速度と一致している。

以上の結果から、Al脱酸溶鋼の酸化過程では攪拌により酸化膜の抵抗が異なり、静止状態では酸化膜内における酸素の物質移動律速であるが、攪拌状態では気相側における $O_2$ ガスの物質移動律速に移行することが明らかになった。

## 5. 結言

タンディッシュにおける溶鋼の酸化速度を定量化するための基礎研究として、未脱酸溶鋼とAl脱酸溶鋼の酸化実験を行い、酸化速度に及ぼす攪拌の影響について検討した結果、以下の結論を得た。

(1) 空気による未脱酸溶鋼の酸化速度は、攪拌の影響を受けず、気相側における $O_2$ の物質移動律速である。

(2) 空気によるAl脱酸溶鋼の酸化過程では、攪拌により酸化膜の抵抗が異なり、静止状態では酸化膜内における酸素の物質移動律速であるが、攪拌状態では気相側における $O_2$ の物質移動律速に移行する。

## 文 献

- 1) 田中宏幸, 西原良治, 北川逸朗, 辻野良二: 鉄と鋼, 79 (1993), p.1254
- 2) 第3版鉄鋼便覧 I 基礎(日本鉄鋼協会編), (1981), p.446, 447〔丸善〕
- 3) T.Emi, W.M.Boorstein and R.D.Pehlke: Met.Trans., 5 (1974), p.1959
- 4) 宮下芳雄: 鉄と鋼, 52 (1966), p.1049
- 5) 長 隆郎, 井上道雄: 鉄と鋼, 65 (1979), p.1712
- 6) 萬谷志郎, 沈 載東: 鉄と鋼, 66 (1980), p.1631
- 7) 長 隆郎, 井上道雄: 鉄と鋼, 54 (1968), p.19
- 8) K.Harashima, S.Mizoguchi, M.Matsuo and A.Kiyose: ISI International, 32 (1992), p.111
- 9) 森 一美, 鈴木 鼎: 鉄と鋼, 54 (1968), p.1199