

発展を促している。

### 3.7.2 移動速度論

製鋼反応は一般に不均一反応で、その総括反応には化学プロセスである界面反応と物理プロセスである物質移動の二つのプロセスが含まれる。現状では化学プロセスの速度を理論的に予測することはできず、個々の反応系について速度データを集積する仕事がなされている。一方、後者の物理プロセスには物質移動とともに流体の流動や熱移動も含まれ、いずれも支配方程式は明確になっている。したがって製鋼反応が物理プロセスで決定(律速)されている場合や、容器内の流動そのものを知りたい場合には、支配方程式を適当な初期、境界条件のもとで解くことにより製鋼反応速度や流速分布を机上で予測できることになる。近年の電子計算機の能力向上は、この計算機シミュレーションの進展を強力に援護した。しかし、ガス吹き込み攪拌のように複雑な2相流では、モデルを介することなく流動現象を予測することはできない。そのような分野では現象を正確に把握することと的確なモデルを模索することに精力が傾けられてきた。

#### (1) 反応速度と攪拌

製鋼反応にはガス-メタル間反応、スラグ-メタル間反応、固体-メタル間反応などがある。なかでもガス-メタル間反応に関する速度論的研究は1960年代より現在まで活発に行われており、最近の10年間でかなり充実した結果が得られている。紙面の都合で、本節では二、三のガス-メタル間反応に焦点を絞って解説する。

RHプロセスでは減圧脱炭によって極低炭素鋼の溶製が行われている。しかし溶鋼中炭素濃度が数10 ppm以下になると脱炭が停滞し始め、目的の炭素濃度に至るまで長い吹錬時間が必要になる。この原因の一つとして、取鍋の下部に浴が更新しない死空間があることが推測されていた。しかし溶鋼流動の計算機シミュレーション結果によれば、取鍋内の溶鋼は十分混合されており、死空間は存在しないことが示されている。減圧下での脱炭機構の解明を目的として、低炭素溶鋼表面に酸化性ガスを吹き付けたり、あらかじめ常圧下で炭素および酸素濃度を調整した溶鋼を減圧脱炭させるなどの基礎実験が行われている。これらの実験によれば、 $[C] < 10$  ppmの極低炭素領域になると脱炭は溶鋼自由表面への炭素の物質移動あるいは化学反応と物質移動とで律速され、溶鋼内部でCO気泡の生成を伴うような激しい脱炭は起こらない。これより極低炭素領域で脱炭速度を向上させるには、溶鋼循環流量を増加して液側物質移動係数を大きくし、真空槽を大型化して反応界面積を増加するなどの対策が有効であることが示された。

ところで、一般に溶鋼中の酸素濃度が極めて低い場合には、るつぼ材などの安定な酸化物も酸素の供給源となり、固-液界面で脱炭が進行する。この反応を積極的に利用して極低炭素まで効率よく脱炭できる真空吸引脱ガス法が提案さ

れている。

溶鋼の窒素吸収速度は溶鋼中窒素濃度に対して1次反応速度式で、脱窒速度は2次反応速度式でそれぞれよく整理でき、溶鋼中の微量の $Q$ や $S$ などの界面活性元素の存在で著しく低減することは従来から広く知られている。これらの現象に関する速度論的解釈は以下のようになされていた。脱窒については界面活性元素の含まれない条件では液側物質移動律速、界面活性元素の濃度が増えると溶鋼表面の空吸着座が減少して化学反応速度が低減する結果、化学反応律速となる。一方、脱窒では界面活性元素の有無によらず化学反応律速となる。しかし吸収と放出とで機構が異なることに疑問が投げかけられ、従来の溶鋼表面へのAr吹き付けの条件のみでなく溶鋼中へAr気泡を吹き込む条件でも相次いで実験的研究が行われた。またByrneらによって溶鋼表面の窒素の同位体交換反応実験が行われ、物質移動の影響のない化学反応速度が直接調べられた。それらの結果に基づく考察によって、窒素吸収および脱窒のいずれも界面反応と物質移動との混合律速機構で統一的に説明されるようになった。すなわち、ガス側および液側での窒素の物質移動抵抗と界面化学反応抵抗とを直列として得られる総括速度式に、適当な物質移動係数を代入して実測の速度に当てはめると界面化学反応の速度定数が求められる。その結果、脱窒速度定数は脱窒速度定数から平衡定数を使って算出した速度定数とよく一致し、さらに前述のByrneらのデータとも極めてよく一致した。ここに至り、溶鉄-窒素間の反応は速度論的に解明されたように思われた。しかし、減圧下でのAr吹き付けによる脱窒の速度定数が、 $Q, S$ 濃度の低い領域で常圧で得られている速度定数より数倍も大きいことが示されるなど、未解決の点も残されている。

その他、溶鋼中のSn, Sb, Znなどのトランブエメントの不活性ガス気流中への蒸発除去速度が測定され、その結果が速度論的に考察されている。

以上、ガス-メタル間反応速度を例としたが、一般に製鋼反応速度を増大させるには、(a)各相の強攪拌、(b)界面活性元素の低減、および(c)反応界面積の増加が有効である。減圧下の溶鋼への還元ガスの吹き付けや固体酸化剤の吹き込みによって脱窒が促進することが報告されているが、これらは(b)および(c)に起因する効果である。

#### (2) ガス吹き込み下の流動

ガス吹き込みによる溶鋼の攪拌は各種の精錬プロセスで広く行われ、攪拌による反応の促進、固体精錬剤のインジェクション、合金成分の均一化、介在物除去の促進など多岐の機能が実現されている。これに伴って、基礎研究の分野でも最近の10年間で非常に多くの実験・解析が行われ、有用な結果が蓄積されている。

液中への吹き込みガスの挙動は主に底吹き条件で水や低融点金属を用いて実験的に調べられている。ノズル出口のガス流速が音速以上ではノズル出口近傍にコアまたはキャビ

ティと呼ばれるガス単相の領域が生成し、その不安定化によって吹き込んだガスが吹き戻されるバックアタック（または底たたき）現象が起こる。これを解消するには、扁平ノズルや螺旋状ノズルを用いたり、高圧でガスを吹き込むことなどが推奨されている。ガス流速が小さく、吹き込みガスがノズル出口で直ちに気泡になるような領域では、ガスホールドアップ分布、気泡頻度、気泡径、気泡上昇速度などが電気探針法によって測定されている。その結果より等温系については水-ガス系はもちろん、液体金属-ガス系でも精度よく適用できる実験式が導かれている。また気泡分散の機構として乱流拡散に着目し、ガスホールドアップ分布から乱流拡散係数を求めた研究もある。

次に液の流動状態については、水モデル槽内の流速分布がレーザードップラー流速計や熱線流速計などを用いて測定されている。また、トレーサー粒子の運動から空間流速分布を求める画像計測法も考案されている。これらによって得たデータより、時間平均の流速分布のみでなく、変動流速や渦スケールなどの乱流特性値も求められている。また円筒容器底部中心からガスを吹き込むと、気泡噴流が槽内の液とともに円周方向に旋回する現象が発生することがあるが、この現象も詳しく調べられている。この旋回現象により均一混合時間が減少することが見いだされている。

ガス吹き込み下の移動現象についても研究が進展している。ガス-金属間物質移動は、気泡分散領域の気泡-金属間および液自由表面の2領域で進行するが、これら2領域の容量係数がCO<sub>2</sub>-水系の実験によって分離され、それぞれの物質移動特性が検討されている。また同じ手法が溶鋼-窒素系にも適用されている。ガス吹き込み下のスラグ-金属間物質移動に関しては溶鋼中Siのスラグ中FeOによる酸化反応速度が求められ、その結果から金属側物質移動係数の推算式が導出されている。また、気泡噴流中の固-液間熱伝達率が水球の溶解速度から求められている。その結果は既往の実験式に乱流強度を付加した新しい実験式にまとめられている。

近年の計算機の飛躍的発展に伴い、浴の流動状態をナビエ・ストークスの式を基礎とする計算機シミュレーションによって求めることが、比較的容易にできるようになった。シミュレーションにおける乱流モデルとしては、乱流粘性を一定と仮定する0方程式モデルと $k-\epsilon$ モデルとの2種がよく用いられている。また気泡流の取り扱いとしては、気泡を含む液を気泡率に応じて密度の変化する連続体と仮定する単相流モデル、ガスおよび液をそれぞれ連続相とみなし、相間の運動量の授受を考慮する2相流モデル、および個々の気泡の乱流中での軌道を求めるJohansenのモデルなどが適用されている。最近では2相流モデルの適用例が多く、気泡流による乱流生成や液自由表面の変形も考慮した計算が行われ、実測値と一致するガスホールドアップや時間平均液流速分布が得られている。しかし乱流変動などの乱流特性を実測値と一

致させるには、ガスホールドアップに実測値を用いるなどの操作が必要のようである。これらの研究は外国で多く行われているが、我が国でも0方程式モデルによる流動および気-液間物質移動の解析や2相流モデルによる流動解析などが行われている。

### (3) 電磁気力と流動

溶融金属に電磁気力を作用させることにより、電磁攪拌、電磁制動、溶湯表面保持など各種の材料電磁プロセッシングが可能となる。この分野の最近10年間における研究の進展および新技術の開発は実に目覚ましい。その概要は後で述べられるので、本節では電磁気力による金属の流動に焦点を絞り解説する。

電磁攪拌法を大別すれば固定磁界方式と移動磁界方式とに分けられる。前者に属する高周波誘導炉は迅速な加熱溶解力と電磁攪拌による混合作用を有するため、実験室から実操業規模まで広く利用されている。実験室規模の誘導炉内の溶融金属の流れについては種々の周波数とコイル電流についてナビエ・ストークスの式の数値解が得られている。また、炉内に種々の抵抗をもつシールドを設置することにより、溶融金属の温度を一定に保ちながら攪拌を広範囲に変化させ得ることも確認されている。後で詳しく述べられるが、るつぽからの汚染のないコールドクルーシブル溶解法についても湯流れをシミュレートした研究がある。

移動磁界方式による攪拌は、ASEA-SKFプロセスにおける取鍋内溶鋼攪拌や連続鋳造における電磁攪拌などに適用されている。鋼の連続鋳造においては、鋳片の等軸晶率を高め中心偏析を防止する目的で以前から2次冷却帯の電磁攪拌が行われてきたが、近年ではモールド内でも電磁攪拌が行われている。それぞれについて流動解析が行われているとともに、低融点金属を用いたモデル実験も行われている。また、強力な回転磁界攪拌の下で溶鋼の脱酸実験が行われ、遠心力による介在物の中心方向への集積と凝集の促進効果によって極めて速い脱酸速度が実現されている。

### 3.7.3 非線形現象

ある現象を記述する未知数、未知関数あるいは未知関数の導関数を含む方程式が、一次の形で表されるものを線形といい、そうでないものは非線形と呼ばれる。製鋼プロセスにおいても、流動に対するナビエ・ストークスの方程式、2次以上の化学反応速度式、あるいは化学反応と拡散の連結（連成）、電磁気冶金におけるジュール発熱と熱伝導の連結など、各種連結現象は、本質的にはほとんどが非線形の問題である。このような非線形現象を積極的にとりあげ、解析を試みる気運が近年高まり、室温系における各種現象の理解、あるいは、生命現象の理解へと発展してきており、新しい学問分野が開かれつつある。

製鋼プロセスにおいては、非線形現象の一つであるマランゴニ効果の異相流体間反応に果たす役割の重要性がF. D.