



Fowkes方法による溶鉄中Al₂O₃/Al₂O₃, Al₂O₃/気泡のHamaker定数の推算

林 焯*・眞目 薫*²

Estimation of Hamaker Constants of Al₂O₃/Al₂O₃, Al₂O₃/Bubble in Molten Iron Using Fowkes's Method
Wei LIN and Kaoru SHIMME

Synopsis : The Hamaker constants of molten iron and Al₂O₃/Al₂O₃ and Al₂O₃/bubble in molten iron at 1600°C (A_{Fe}, A_{AFA}, A_{AFB}) were estimated using Fowkes's method from the wettabilities and the Hamaker constant of Al₂O₃ at room temperature and the values obtained were as follows respectively :

$$A_{Fe} = 10.5 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$A_{AFA} = 3.98 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$A_{AFB} = 6.47 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Then, coagulation coefficient of Al₂O₃ inclusions in turbulent molten steel and the separation rate of inclusions caused by the interaction with bubbles were estimated through using the Hamaker constants obtained to the theories reported by other researchers.

Key words : Hamaker constant ; van der Waals force ; alumina inclusion ; bubble ; molten iron ; wettability ; coagulation coefficient ; separation rate.

1. 緒言

近年、溶鋼中介在物間(あるいは介在物と気泡間)の凝集・分離の現象を定量的に把握すべく、これに関連する数値シミュレーションの研究¹⁾が、さかんに進められている。しかしながら、解析に必要な溶鋼流れ場での介在物の凝集係数は、まだ不明であるのが現状であり、その解明が重要となっている。

一方、流体中の粒子間の凝集係数は、2つの粒子が接近した際の粒子間力にかかわることが判明している²⁾。また、溶鉄中酸化物の粒子間力としては、van der Waals力のみを考えてもよいとする報告³⁻⁵⁾が従来からいくつかなされており、van der Waals力がわかれば、凝集係数を推定することが可能と考えられる。このvan der Waals力を求めるには、溶鉄中酸化物のHamaker定数が必要である。さらにこのHamaker定数を得るため、溶鉄および酸化物のHamaker定数が必要である。しかし、これらの値の実測が現在では難しい。

谷口ら⁵⁾は、従来から報告されている常温での固体鉄および酸化物のHamaker定数を用いて、鉄を媒質とする種々の酸化物間および酸化物と気泡間のHamaker定数を推定した

が、この推定値が高温の溶鉄の場合に適用し得るかどうかは不明であると述べている。

一方、Hamaker定数を得る方法の1つとして、表面張力から求める方法⁶⁾が、Fowkesより提案されている^{6,7)}。

本研究では、Fowkesの方法を用いて、常温でのAl₂O₃のHamaker定数および1600°Cでの溶鉄とAl₂O₃の付着仕事より、溶鉄のHamaker定数および溶鉄中のAl₂O₃同士間(以下、Al₂O₃/Al₂O₃)とAl₂O₃と気泡間(以下、Al₂O₃/気泡)のそれを推算した。また、得られた値を溶鋼の場合に適用し、溶鋼中Al₂O₃介在物の凝集係数および微細な気泡の捕捉による介在物の除去速度について検討した。

2. Fowkesの方法⁷⁾の概要

表面張力(あるいは表面エネルギー)σが分子間力によって次のように加法的に展開できると仮定する。

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^m + \sigma^i + \sigma^h + \dots \dots \dots (1)$$

σ^dは表面張力のvan der Waals力成分、σ^mは金属結合力成分、σⁱはイオン結合力成分、σ^hは水素結合力成分などを示す。その中でvan der Waals力成分はつねに存在してい

平成9年2月27日受付 平成9年7月3日受理 (Received on Feb. 27, 1997; Accepted on July 3, 1997)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (現:品川1煉瓦(株)技術研究所) (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., now Research Center, Shinagawa Refractories, Co., Ltd., 707 Inbe Bizen 705)

* 2 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

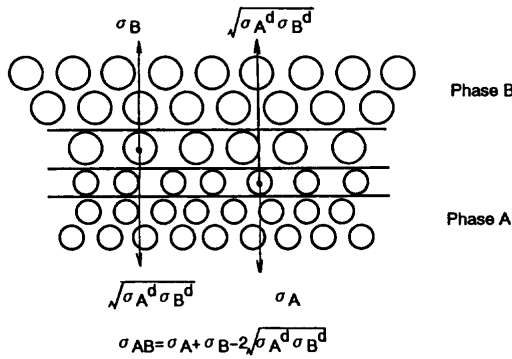


Fig. 1. Model for van der Waals forces operating across interface between phase A and B⁷⁾.

る成分である。例えば、水銀、水の表面張力はそれぞれ次のように展開される。

$$\sigma_{Hg} = \sigma_{Hg}^d + \sigma_{Hg}^m$$

$$\sigma_{H_2O} = \sigma_{H_2O}^d + \sigma_{H_2O}^h$$

σ^d がわかれば、Hamaker定数は(2)式により求められる。

$$A = 6 \pi d^2 \sigma^d \dots \dots \dots (2)$$

ただし、 d は原子あるいは分子間の距離である。
 σ^d については、次のように求められる。

Fig. 1 に示すように、相Aと相Bの界面において、相Aの表面層の分子は、表面張力 σ_A を持っているが、界面層では、一方において相Aの分子から引力を受け、他方においては相Bの分子からも引力を受ける。したがって、相Aの界面層の自由エネルギーは、相A、相Bの分子間力のある種の平均だけ表面層の自由エネルギーより減少している。もっとも理論的に妥当と考えられる平均は相乗平均である。

もし界面にはAとBに共通の分子間力である van der Waals力しか作用しなければ、相Bが存在するためにおこる相Aの界面層の自由エネルギー減少高は、 $\sqrt{\sigma_A^d \sigma_B^d}$ となる。それゆえ、この層の内部に対する余分の自由エネルギーは $\sigma_A - \sqrt{\sigma_A^d \sigma_B^d}$ で、相Bの界面層では同じようにして $\sigma_B - \sqrt{\sigma_A^d \sigma_B^d}$ となる。したがって、相Aと相Bの界面張力としては次の式が得られる。

$$\sigma_{AB} = \sigma_A + \sigma_B - 2\sqrt{\sigma_A^d \sigma_B^d} \dots \dots \dots (3)$$

もし相Bを飽和炭化水素溶液とすれば、このような溶液中の分子間力は van der Waals力のみで、 σ_B^d は表面張力 σ_B と相等しくなり、 σ_A 、 σ_B と σ_{AB} がわかれば、(3)式にて相Aの σ_A^d が求められる。

Fowkes⁷⁾は、水銀あるいは水と種々の炭化水素溶液の系を考えて、水銀または水の σ^d の値を算出した結果、異なる炭化水素から求めた水銀あるいは水の σ^d の値はかなりよく一致しており、このような扱いが少なくとも近似的には妥当なことがわかる。

Table 1. Hamaker constant of Al₂O₃ at room temperature reported by other investigators.

Investigator	Ref.	A, × 10 ⁻¹⁹ J
H. Buttner et al.	9	1.48
G. Bohme et al.	8	1.55
D. B. Houg et al.	10	1.56
L. Bergstrom et al.	11	1.60

3. Hamaker定数の計算

3.1 用いる関係式

Fowkesの方法⁷⁾の適用できる条件としては、2つの相の界面において van der Waals力のみが作用し、また化学的反応が起こらないことであると考えられる。後述するように、溶鉄中の酸素濃度がある範囲であれば、溶鉄とAl₂O₃の場合には、この2つの条件が満足されると考えられる。

(2)と(3)式より、1つの相のHamaker定数、2つの相の表面張力およびその間の界面張力がわかっているならば、もう1つの相のHamaker定数は求められることがわかる。

以下、常温から1600°CまでAl₂O₃のHamaker定数の変化が小さいと仮定し、1600°CでのAl₂O₃のHamaker定数として、常温でのその値を用いる。この仮定の妥当性についての検討は、後述する4.2節で行う。

常温でのAl₂O₃のHamaker定数は、従来からいくつか報告されており、各報告値⁸⁻¹¹⁾をTable 1に示す。Table 1から、これらの報告値はよく一致していることがわかる。本研究では、Al₂O₃のHamaker定数としてその中間値の1.55 × 10⁻¹⁹Jを用いる。

このようにすると、(2)と(3)式から(4)式が得られる。

$$A_{Fe} = 6 \pi d_{Fe}^2 \sigma_{Fe}^d$$

$$= 9 \pi^2 d_{Fe}^2 d_{Al_2O_3}^2 [\sigma_{Fe} + \sigma_{Al_2O_3} - \sigma_{Fe/Al_2O_3}]^2 / A_{Al_2O_3} \dots \dots \dots (4)$$

Youngの式を上式に適用すると、

$$A_{Fe} = 9 \pi^2 d_{Fe}^2 d_{Al_2O_3}^2 [\sigma_{Fe} (1 + \cos \theta)]^2 / A_{Al_2O_3}$$

$$= 9 \pi^2 d_{Fe}^2 d_{Al_2O_3}^2 (W_{ad})^2 / A_{Al_2O_3} \dots \dots \dots (5)$$

(4)、(5)式において、 A_{Fe} 、 $A_{Al_2O_3}$ はそれぞれ溶鉄およびAl₂O₃のHamaker定数、 σ_{Fe} 、 $\sigma_{Al_2O_3}$ はそれぞれ溶鉄およびAl₂O₃の表面張力、 σ_{Fe/Al_2O_3} はその間の界面張力、 σ_{Fe}^d は溶鉄の表面張力中の van der Waals力成分、 θ と W_{ad} はそれぞれ溶鉄とAl₂O₃の接触角および付着仕事である。また、 d_{Fe} と $d_{Al_2O_3}$ はそれぞれ溶鉄の原子間距離およびAl₂O₃の分子間距離である。

3.2 溶鉄とAl₂O₃間の相互作用力および付着仕事

荻野¹²⁾は、1600°Cでの溶鉄とAl₂O₃の間の付着仕事 W_{ad} を測定し、0.84J/m²の値が得られた。さらに、彼らは、 W_{ad}

を1モルの物質が原子(1分子)の厚さに広がるときの表面エネルギーの変化 $W_{a,mol}$ に換算し、 $W_{a,mol}$ は15.8kcal/molであることを示した。また、この付着仕事は、固相-液相界面での結合の強さをあらわすものであり、通常、分散力(van der Waals力)による結合エネルギーが5~10kcal/mol、化学的な結合エネルギーが $\sim 10^2$ kcal/molであることから、この場合の溶鉄とAl₂O₃の界面においては分散力による結合が支配的であると述べている。

また、森ら¹³⁾は、1600°Cでの溶鉄とAl₂O₃の付着仕事に及ぼす溶鉄中の酸素濃度の影響について調べ、溶鉄中の酸素濃度が50~60ppmを境にして、低酸素領域では、酸素濃度の減少にともない付着仕事が増加するが、高酸素領域では、酸素濃度の増加にともない付着仕事が増えるやかに上昇する実験結果を示した。さらに彼らは、これは、溶鉄中酸素濃度が50~60ppm以下ではAl₂O₃の解離反応が起こり、50~60ppm以上では溶鉄からFeOがAl₂O₃に浸透する反応が起こり、ハーシナイト(FeO·Al₂O₃)が生じるためと説明した。

これによると、Al₂O₃が安定に存在し得る溶鉄中の酸素濃度は、50~60ppmであると思われる。このときの溶鉄とAl₂O₃の付着仕事は、森ら¹³⁾の実験結果から0.6J/m²であることがわかる。荻野ら¹²⁾と同様の方法で W_{ad} を $W_{ad,mol}$ に換算すると、約10kcal/molとなる。これは、この際の溶鉄とAl₂O₃間にはほぼvan der Waals力のみが存在することを示していると思われる。従って、この場合には(5)式が適用できると考えられる。それゆえ、以下の計算において W_{ad} として0.6J/m²を用いる。

3・3 計算結果

1600°Cにおける d_{Fe} について、早稲田ら¹⁴⁾によると、 2.58×10^{-10} mであり、 $d_{Al_2O_3}$ については、Fowkes⁷⁾によると、 2.76×10^{-10} mの値である。

$$A_{Al_2O_3} = 1.55 \times 10^{-19} \text{J}, W_{ad} = 0.6 \text{J/m}^2, d_{Fe} = 2.58 \times 10^{-10} \text{m}$$

$d_{Al_2O_3} = 2.76 \times 10^{-10}$ mとして、(5)式より求めた A_{Fe} は、 10.5×10^{-19} Jとなる。

また、従来の(6)、(7)式¹⁵⁾を用いて、溶鉄中のAl₂O₃/Al₂O₃およびAl₂O₃/気泡のHamaker定数 A_{AFA} 、 A_{AFB} を算出し、それぞれ 3.98×10^{-19} Jと 6.47×10^{-19} Jの値が得られた。

$$A_{AFA} = (\sqrt{A_{Fe}} - \sqrt{A_{Al_2O_3}})^2 \dots\dots\dots (6)$$

$$A_{AFB} = -\sqrt{A_{Fe}}(\sqrt{A_{Al_2O_3}} - \sqrt{A_{Fe}}) \dots\dots\dots (7)$$

4. 考察

4・1 本研究で得られた A_{Fe} 、 A_{AFA} 、 A_{AFB} の値の妥当性および従来の値との比較

Hamaker定数の定義は、Hamaker¹⁶⁾によって次のように与えられている。

$$A = (3/4) \pi^2 q^2 \alpha^2 I \dots\dots\dots (8)$$

ただし、 q は単位体積中の原子数、 α 、 I はそれぞれ原子または分子の分極率およびイオン化ポテンシャルである。

Al₂O₃の融点は2050°Cであり、1600°Cにおいても常温と同様に固相であるため、常温から1600°CまでAl₂O₃の q の値の変化は極めて小さいと考えられる。

α 、 I については、その温度依存性が明確にされていない。しかし、この2つのパラメーターはいずれも原子または分子の運動にかかわり、固相を保つ温度範囲では、原子または分子の運動があまり変わらないと考えれば、常温から1600°CまでAl₂O₃の α 、 I の値の変化も小さいと推定される。

以上の検討によって、本研究で $A_{Al_2O_3}$ として常温での値を用いることに起因して生じた誤差が小さいと推定される。

一方、(4)式から、 A_{Fe} は d_{Fe} および σ_{Fe}^d により決まることがわかる。 d_{Fe} としては早稲田ら¹⁴⁾の測定値を用いたため、 σ_{Fe}^d の計算値が妥当であれば、得られた A_{Fe} の値も妥当であると思われる。以下、種々の溶融金属の σ^d を求め、各溶融金属の σ^d/σ (表面張力に占めるvan der Waals力成分の比率)の値を比較することによって σ_{Fe}^d の値の妥当性について検討する。

σ^d と q 、 α 、 I との関係について、次の式がLondon¹⁷⁾によって与えられている。

$$\sigma^d = (\pi/8) (q^2 \alpha^2 I/d^2) \dots\dots\dots (9)$$

(2)式は、(9)式を(8)式に代入して得られたものである。

他方、(4)、(5)式より(10)式が得られる。

$$\sigma_{Fe}^d = (3/2) \pi d_{Al_2O_3}^2 (W_{ad})^2 / A_{Al_2O_3} \dots\dots\dots (10)$$

上式より求めた1600°Cにおける溶鉄($Q=50\sim 60$ ppm)の σ_{Fe}^d が、0.83N/mとなる。また、この条件での σ_{Fe} は、森ら¹³⁾の測定によると、1.72N/mであり、そこで、このときの $\sigma_{Fe}^d/\sigma_{Fe}$ の値は0.48となる。

また、溶鉄の場合と同様の方法で、元素周期表でFeの位置と近い同じ溶融金属であるCu、Ni、Crの σ^d/σ の値を計算してみる。

O'Brienら¹⁸⁾によると、1200°Cでの溶融Cu中の酸素濃度が1ppm程度であれば、CuとAl₂O₃の界面において解離反応あるいは複合酸化物の生成反応が起こらず、この際の付着仕事は0.55J/m²、 σ_{Cu} は1.45N/mである。これより求めた σ_{Cu}^d は0.70N/m、 $\sigma_{Cu}^d/\sigma_{Cu}$ は0.48となる。

溶融Niの場合については、荻野ら¹⁹⁾によると、1600°Cにおいて、Ni中の酸素濃度が30~50ppmのとき、NiとAl₂O₃の界面で反応が起こらず、この際の付着仕事は0.61J/m²、 σ_{Ni}^d が1.65N/mである。これより、 σ_{Ni}^d は0.86N/m、 $\sigma_{Ni}^d/\sigma_{Ni}$ は0.52と求められる。

溶融Crの場合については、McDonaldら²⁰⁾によると、van

der Waals力に基づくCrとAl₂O₃の付着仕事は0.59J/m²であり、これより得られたσ_{Cr}^dは0.81N/mとなる。1600°Cでのσ_{Cr}を1.78N/m⁶⁾とすれば、σ_{Cr}^d/σ_{Cr}が0.45となる。

以上求めたσ^d/σをFig. 2に図示する。Fig. 2から、これらの溶融金属のσ^d/σの値がおおよそ一致しており、大体0.40~0.50程度であることがわかる。これによって、本研究で得られたσ_{Fe}^dの値は、近似的には妥当であると推定される。

一方、本研究で得られたA_{Fe}, A_{AFA}, A_{AFB}の値を固体鉄のHamaker定数についての従来の報告値²¹⁾およびこれより推定したA_{AFA}, A_{AFB}の値⁵⁾とともにTable 2にまとめる。

Table 2から、本研究で得られた1600°Cでの溶鉄(Q=50~60ppm)のHamaker定数は、固体鉄の報告値(2.12×10⁻¹⁹J)に較べて約5倍大きいことがわかる。しかし、これは、鉄の融解に伴って鉄のHamaker定数が大きく変わることを意味しているかどうかは、現段階では不明である。

固体鉄のHamaker定数の報告値は、Visser²¹⁾がFowkes²²⁾の報告した固体鉄のσ^d(0.098N/m)から求めたものであるが、そのσ^dの測定方法および測定に用いた鉄の組成についての詳細が不明である。したがって、その報告値の妥当性および本研究結果との差異の原因について論ずることはできない。

また、Hamaker定数は、(8)式によって定義されているが、鉄の融解に伴ってqの変化が密度の変化から推定できるものの、α、Iの変化は明らかではないので、推定することが困難である。

一方、Table 2より、本研究で求めた溶鉄のHamaker定数が固体鉄のそれより約5倍大きいものに対して、それぞれ

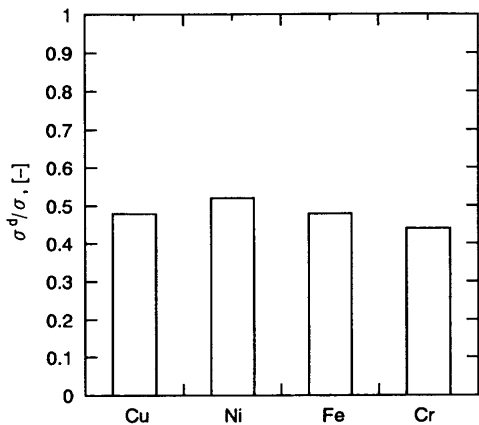


Fig. 2. Comparison of σ^d/σ of molten Cu, Ni, Fe, Cr.

Table 2. Comparison of results obtained with two methods.

A _{Fe} /10 ⁻¹⁹ J	A _{AFA} /10 ⁻¹⁹ J	A _{AFB} /10 ⁻¹⁹ J	Methods
10.5	3.98	6.47	Eq.(5),(6),(7)
2.12(Solid iron)	0.045	0.0307	Ref.5

から求めた溶鉄中のAl₂O₃/Al₂O₃およびAl₂O₃/気泡のHamaker定数にはいずれも約2桁もの差が出ていることがわかる。これは、Fig. 3に示しているように、A_{AFA}やA_{AFB}はA_{Fe}の見積りの精度によって大きく変化するためと考えられる。

4.2 Alキルド溶鋼中のHamaker定数の推算

Alキルド鋼は最も大量に製造されている鋼種の1つで、その代表的な化学組成をTable 3に示す。この鋼種の介在物は、脱酸生成物のAl₂O₃が主体である。

S以外の元素は濃度が低く、Hamaker定数に対する影響が無視できると仮定し、前節と同様の方法で1600°Cでの溶鋼および溶鋼中Al₂O₃/Al₂O₃, Al₂O₃/気泡のHamaker定数(A_{Steel}, A_{ASA}, A_{ASB})を求め、その結果をFig. 4に示す。異

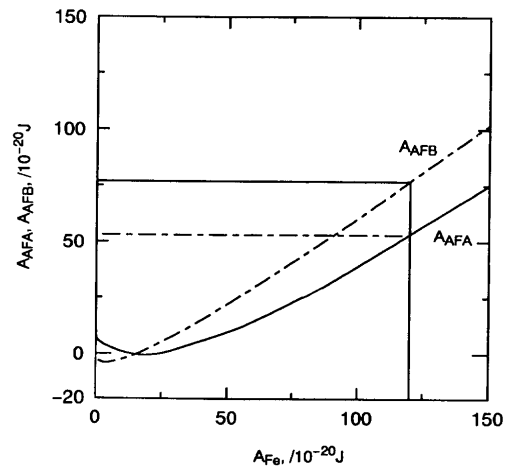


Fig. 3. Relationship between Hamaker constant of molten iron and that of Al₂O₃/Al₂O₃, Al₂O₃/bubble in molten iron at 1600°C.

Table 3. Typical composition of Al killed steel.

C	Si	Mn	P	S	N	sol.Al	sol.O
0.003-0.2	0.02	0.1-0.3	0.02	0.005-0.03	0.003	0.05	5-10ppm

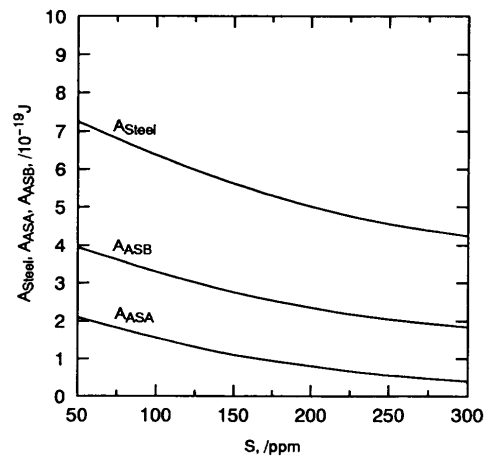


Fig. 4. Relationship between sulfur concentration and A_{Steel}, A_{ASA}, A_{ASB} in molten steel at 1600°C.

なるS濃度での溶鉄とAl₂O₃の付着仕事として、荻野ら²³⁾の測定値を用いた。

Fig. 4より、S濃度が50ppmから300ppmまで高くなると、 A_{Steel} は7.20から 4.35×10^{-19} Jまで、 A_{ASA} は2.0から 0.7×10^{-19} Jまで、 A_{ASB} は3.86から 1.75×10^{-19} Jまで小さくなることかわかる。S濃度が通常の100ppm程度である場合、 A_{Steel} は 6.53×10^{-19} J、 A_{ASA} は 1.70×10^{-19} J、 A_{ASB} は 3.35×10^{-19} Jとなる。

4・3 溶鋼乱流場でのAl₂O₃介在物の凝集係数

流体中の粒子間力として、van der Waals力のみが作用する場合の凝集係数 α_T と1つの無次元因子である N_T [= $(6\pi\mu a_{ij}^3/A)(4\epsilon/15\pi\nu)^{1/2}$]との関係は、Higashitaniら²⁾によって定量的に求められている。ここで、 μ は流体の粘度、 ν は動粘度、 ϵ は消散エネルギー、 $a_{ij} = (a_i + a_j)/2$ 、 a_i 、 a_j は粒子の半径、 A は流体中の粒子間のHamaker定数である(本研究の A_{AFA} または A_{ASA} に相当する)。

溶鋼中の介在物間力としてvan der Waals力のみを考え、また溶鋼の μ が 6×10^{-3} N・s/m²、 ν が 8×10^{-7} m²/s²⁴⁾なので、Higashitaniらの結果より求めた ϵ が0.01J/kg・sでの凝集係数と溶鋼中介在物のHamaker定数との関係をFig. 5に示す。Fig. 5より、介在物間のHamaker定数が大きいほど、凝集係数も大きくなることかわかる。

S濃度が100ppmのAlキルド鋼では、 A_{ASA} を 1.70×10^{-19} Jとして、Fig. 5から、このとき半径が2 μ mのAl₂O₃介在物の凝集係数は約0.4となることかわかる。

一方、Nakanishiら²⁵⁾は、各種の攪拌条件($\epsilon = 0.008 \sim 0.012$ J/kg・s)での溶鋼中のAl₂O₃の除去速度を実験的に調べ、凝集係数を求めた。脱酸速度の実験値から求めた消散エネルギーと流体力学の式から求めたそれとの比の1/2乗と定義して、求めた凝集係数は、0.3~0.6となっている。また鋼中介在物の平均半径が1~3 μ m程度であることを示した。

本研究によるHamaker定数を用いてHigashitaniらの求め

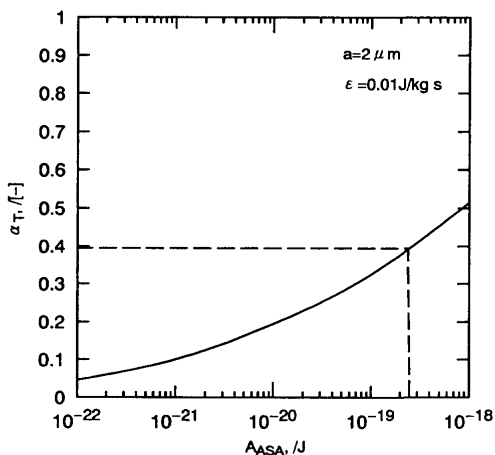


Fig. 5. Relationship between coagulation coefficient and Hamaker constants of inclusion in molten steel at 1600°C.

た関係から算出した凝集係数は、Nakanishiらと比較すると大略一致しているが、詳細は今後検討することが必要である。

4・4 介在物の除去に有利な気泡の大きさの見積り

溶鋼中Al₂O₃と気泡間のHamaker定数 A_{ASB} の値が正の値であるので、その間のvan der Waals力は引力として働き、すなわち、気泡の捕捉による介在物除去の可能性があると考えられる。

ガスを取鍋の底から吹込み、生成した気泡が浮上中に介在物と衝突付着が生じて、介在物が除去されるモデルを考える。浮遊選鉱理論によれば、溶鋼中介在物個数濃度 N の変化率は次の式で表せる²⁶⁾。

$$dN/dt = -(3/2)(V_g/d_b)P_cP_aN \quad \dots\dots\dots(11)$$

t は時間、 d_b は気泡の直径、 $V_g = QH/V_1$ 、 V_1 は溶鋼の体積、 H は溶鋼の高さ、 Q はガス流量、 P_c 、 P_a はそれぞれ介在物と気泡の衝突確率と付着確率である。

Sutherland²⁷⁾の解析によると、介在物の直径を d_p とすれば、 $P_c = 3(d_p/d_b)$ となる。

P_a については、Yoonら²⁸⁾は、 P_a と気泡に接近した粒子(介在物)の気泡に付着する誘導時間(Inductin time) t_i との関係式を導いた。 t_i は付着の駆動力となるvan der Waals力の増加につれて減少し、水溶液の場合は t_i は通常0.1~10msの範囲にある。水溶液中の粒子と気泡のHamaker定数は大体 $10^{-20} \sim 10^{-21}$ J程度で、本研究で求めた A_{ASB} の値はそれらより顕著に大きいので、 t_i を0.1msとしYoonら²⁸⁾の式によると、10 μ m以下の介在物に対して、気泡の直径が10mm以下ならば、 P_a は0.1~1の間にあると推定される。

取鍋直径を3m、ガスの全流量を 10^{-2} m³/sとすると、 $V_g = 10^{-3}$ m/s(現場のガスバブリング条件に近い)となる。15分間の処理前後における直径10 μ mの介在物の変化率と気泡直径との関係を(11)式から求め、Fig. 6に示す。Fig. 6から、15分間以内で10 μ mの介在物を80%以上除去するためには、気

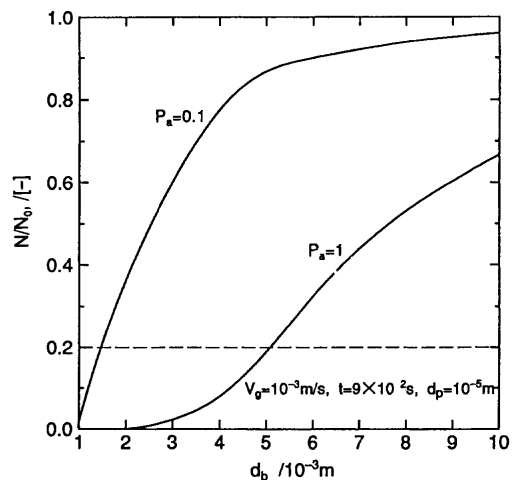


Fig. 6. Relationship between change rate of inclusion number and diameter of bubbles.

泡の直径を5mm以下に制御することが必要であり、最も有利な気泡の直径は1.5mm以下であると推定される。

5. 結言

1) Fowkesの方法を用いて、常温でのAl₂O₃のHamaker定数、溶鉄(Q=50~60ppm)とAl₂O₃の付着仕事より1600°Cでの溶鉄のHamaker定数A_{Fe}、溶鉄中のAl₂O₃/Al₂O₃およびAl₂O₃/気泡のHamaker定数A_{AFA}、A_{AFB}を推算した結果、以下の値が得られた。

$$A_{Fe} = 10.5 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$A_{AFA} = 3.98 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$A_{AFB} = 6.47 \times 10^{-19} \text{ J}$$

2) 同様な方法で推定したS濃度が100ppmでのAlキルド溶鋼場合の値は次のようになった。

$$A_{steel} = 6.53 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$A_{ASA} = 1.70 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$A_{ASB} = 3.35 \times 10^{-19} \text{ J}$$

3) 本研究で求めたHamaker定数よりAlキルド溶鋼中Al₂O₃介在物の凝集係数を求めた結果、εが0.01J/kgで、半径が2μmの介在物の凝集係数は約0.4であることがわかった。

4) 気泡の捕捉による介在物の除去速度について検討した結果、現場と近い条件では、直径10μmのAl₂O₃介在物を効率的に除去するためには、気泡の直径を5mm以下に制御することが必要であり、最も有利な気泡の直径は1.5mm以下であると推定された。

記号

A	: Hamaker定数(J)
A _{Fe}	: 溶鉄のHamaker定数(J)
A _{steel}	: 溶鋼のHamaker定数(J)
A _{Al₂O₃}	: Al ₂ O ₃ のHamaker定数(J)
A _{AFA}	: 溶鉄中Al ₂ O ₃ 同士間のHamaker定数(J)
A _{ASA}	: 溶鋼中Al ₂ O ₃ 同士間のHamaker定数(J)
A _{AFB}	: 溶鉄中Al ₂ O ₃ と気泡間のHamaker定数(J)
A _{ASB}	: 溶鋼中Al ₂ O ₃ と気泡間のHamaker定数(J)
a _i , a _j	: 介在物の半径(m)
a _{ij}	: (a _i + a _j) / 2 (m)
d	: 分子間距離(m)
d _b	: 気泡の直径(m)
d _p	: 介在物の直径(m)
I	: 原子のイオン化ポテンシャル(J)

N	: 溶鋼中介在物の個数濃度(/m ³)
N _T	: (6πμa _{ij} ³ /A)(4ε/15πν) ^{1/2}
P _a , P _c	: 介在物と気泡の衝突確率, 付着確率
q	: 単位体積の原子数(/m ³)
W _{ad}	: 付着仕事(J/m ²)
W _{ad,mol}	: 1モルの物質を原子(1分子)の厚みに広げるときの表面エネルギーの変化(kcal/mol)
α	: 原子の分極率
α _T	: 凝集係数(-)
ε	: 乱流消散エネルギー(J/kg·s)
μ	: 粘度(N·s/m ²)
ν	: 動粘度(m ² /s)
σ _{Fe} , σ _{Al₂O₃}	: それぞれ溶鉄, Al ₂ O ₃ の表面張力(N/m)
σ _{Fe} /Al ₂ O ₃	: 溶鉄とAl ₂ O ₃ の界面張力(N/m)
σ ^d	: 表面張力のvan der Waals成分(N/m)

文 献

- 1) 例えば, 山田 亘, 沢田郁夫, 田中宏幸: 材料とプロセス, **9** (1996), 767.
- 2) K.Higashitani, K.Yamauchi, Y.Matsuno, and G.Hosokawa: J.Chem. Eng. Japan, **16** (1983), 299.
- 3) C.E.Sims: Trans. Metall. Soc. AIME, **215** (1959), 367.
- 4) 佐々木弘: ガス・気泡小委員会資料(7-5), 日本学術振興会製鋼19委員会, (1993).
- 5) 谷口尚司, 菊池 淳: 鉄と鋼, **78** (1992), 527.
- 6) 第4版 化学便覧・基礎II, 日本化学会編, 丸善, 東京, (1993), 100.
- 7) F.M.Fowkes: Ind. Eng. Chem., **56** (1964), 40.
- 8) G.Bohme, H.Krupp, and W.Schnabel: Molecular Processes at Solid Surfaces, McGraw-Hill Book Co., New York, (1969), 611.
- 9) H.Buttner, E.Gerlach: Chem. Phys. Lett., **5** (1970), 91.
- 10) D.B.Houng and L.R.White: Adv. Colloid Interface Sci., **14** (1980), 3.
- 11) L.Bergstrom, A.Meurk, H.Arwin, and D.J.Rowcliffe: J.Am. Ceram. Soc., **79** (1996), 339.
- 12) 荻野和巳, 足立 彰, 野城 清: 鉄と鋼, **59** (1973), 1237.
- 13) 森 克也, 中島邦人, 滝平憲治: 介在物小委員会資料, 日本学術振興会製鋼19委員会, (1991), 11; 20.
- 14) 早稲田嘉夫, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, **61** (1975), 54.
- 15) 分散・凝集の解明と応用技術, 北原文雄監修, テクノシステム, 東京, (1992).
- 16) H.C.Hamaker: Physica, **4** (1937), 1058.
- 17) F.London: Trans.Faraday Soc., **33** (1937), 8.
- 18) T.E.O'brien and A.C.D. Chaklader: J.Am. Ceram. Soc., **57** (1974), 329.
- 19) 荻野和巳, 泰松 齊: 日本金属会誌, **43** (1979), 871.
- 20) J.E.McDonald and J.G.Eberhart: Trans. Metall. Soc. AIME, **233** (1965), 512.
- 21) J.Visser: Adv. Colloid Interface Sci., **3** (1972), 73.
- 22) F.M.Fowkes: Surfaces and Interfaces, **1** (1967), 199.
- 23) 荻野和巳, 野城 清, 山瀬 治: 鉄と鋼, **59** (1980), 179.
- 24) 溶鉄・溶滓の物性値便覧, 日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会編, 東京, (1972), 32.
- 25) K.Nakanishi and J.Szekely: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **15** (1975), 522.
- 26) G.J.Jameson, S.Nam and M.Young: Miner. Sci. Eng., **9** (1977), 103.
- 27) K.L.Sutherland: J.Phys. Chem., **52** (1984), 394.
- 28) R.H.Yoon: Miner. Process. Extr. Metall. Rev., **5** (1989), 101.