

リ ム ド 鋼 の ガ ス 発 生 機 構*

浅 野 鋼 一**・佐 伯 毅**

Mechanism of Gas Evolution of Rimmed Steel

Koichi ASANO and Tsuyoshi SAEKI

Synopsis:

During solidification of rimmed steel, solutes are rejected at solid-liquid interface, causing deoxidation reactions to form CO, MnO, FeO and SiO₂. Mechanism of the reactions is expressed by a mathematical formula, which could be applied to the C and Mn segregations in a rim zone and compositions of non-metallic inclusions respectively.

The amount of gas generated during solidification and that of oxygen absorbed from air are calculated by mass balance of solutes in several ingots. The amount of oxygen absorption reaches to 0.02 kg/t. min, which gives a strong effect on CO generation. Therefore gas generation from a capped steel is far less than that of a rimmed steel. The gas generation is considered to be caused by two different sources (the one from the inside of diffusion boundary layer and the other from the outside of it), and the ratio of the former to the latter would be 1:2—2.

In a more accurate study on a mechanism of bubble growth during the solidification of rimmed steel, much more attention should be paid to the gas generation from the outside of the boundary layer rather than from the inside.

(Received June 28, 1969)

1. 緒 言

リムド鋼はその製造の歴史も古く、鋼塊の凝固時に鋳型内において惹起される種々の現象、特にリミングアクションと呼ばれる沸騰現象はリムド鋼特有のものであるため、多くの人達によつて種々の解析が試みられている^{1)~3)}。この沸騰現象は、凝固時に発生するガスによるものであり、この発生ガス量におよぼす諸要因の影響が考察されているが、それらは、ほとんど反応平衡論に基づくものである²⁾⁴⁾⁵⁾。また、特殊な条件下におけるリミングアクションの諸現象についても多くの研究が行なわれている^{6)~8)}。著者らは、このガス発生現象を別の立場から取扱うことを試み、この考え方によつて、凝固時におけるガス発生現象のみならず非金属介在物の生成現象を考察し、さらにこれらの現象におよぼす空気からの酸素吸収の影響も考察した。ガス発生現象は、気泡の生成成長の過程を微視的に考察することによつて、その本質に触れることができると思われるがそのような取扱いは観察からも測定からもきわめて困難である。本報告はその点に対して便宜的な考え方にしたがって解析を行なったものである。

2. 凝固時の溶質濃度分布

2.1 基礎式

一般に炭素、酸素、硫黄、マンガンの溶質を含有する溶鋼が凝固する場合には、液相と固相でこれらの溶質の溶解度が異なるため溶質は固相から液相に排出されかつ、その拡散速度が有限であるため凝固前面において溶質成分の濃化が起こり、Fig. 1 に示すような溶質の濃度分布となる⁹⁾。これらの溶質の濃度分布を示す拡散の方程式は

$$\frac{\partial A(x)}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 A(x)}{\partial x^2} + f \frac{\partial A(x)}{\partial x} \dots\dots\dots (1)$$

$A(x)$: 固液界面から x だけ離れた位置における溶質の濃度 (%)

D_A : 溶質 A 成分の拡散係数 (cm²/sec)

f : 凝固面の x 方向への進行速度 (cm/sec)

t : 時間 (sec)

で与えられる。J. A. BURTON¹⁰⁾ は定常状態においては

* 昭和44年3月本会講演大会にて発表

** 富士製鉄(株)広畑製鉄所研究所

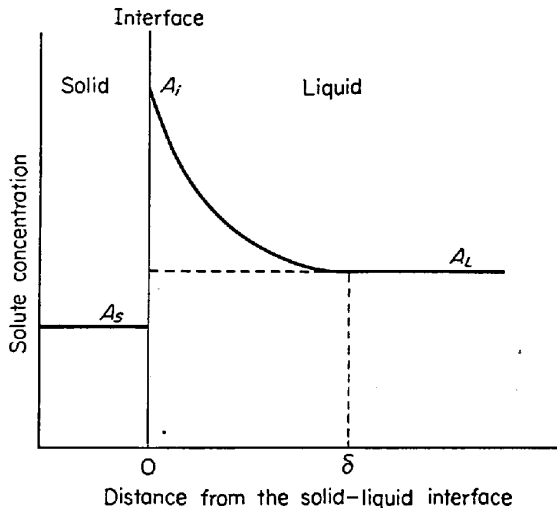


Fig. 2. Solute concentration near the solid-liquid interface.

$\partial A(x)/\partial t = 0$ であるとし上式を簡単にして一般解を与えている。

すなわち

$$D_A \frac{d^2 A(x)}{dx^2} + f \frac{dA(x)}{dx} = 0 \quad (2)$$

ただし, $x = \delta$ で $A(\delta) = A_L$

$x = 0$ で $A(0) = A_i$

であるからこれを解けば

$$\frac{f(A_i - A_L)}{1 - \exp(-f\delta/D_A)} = -D_A \left(\frac{dA(x)}{dx} \right)_{x=0} = a \quad (3)$$

となる。a は凝固面における境界条件によつて決定されるが、溶質の濃化に伴つて当然固液界面において反応する元素があるので、反応を伴う元素と伴わない元素とに分けて検討しなければならない。

2.1.1 反応を伴わない場合

いま拡散が定常的に進行していると仮定すると単位時間に排出される溶質量は $f(A_i - A_s)$ である。一方 $x = 0$ における溶質の拡散量は、 $-D_A(dA(x)/dx)_{x=0}$ であるからこの両者が相等しいことより

$$D_A \left(\frac{dA(x)}{dx} \right)_{x=0} + f(A_i - A_s) = 0 \quad (4)$$

(3), (4)式から

$$a = (A_i - A_s) \cdot f \quad (5)$$

となる。したがつて(3), (5)式から

$$A_i = \frac{A_L}{K_A + (1 - K_A) \exp(-f\delta/D_A)} \quad (6)$$

$$A_s = K_A A_i \quad (7)$$

が得られる。

2.1.2 化学反応を伴う場合

リムド鋼は凝固時に諸反応を伴うのでリミングアクシンの強さにおよぼすマンガンの影響^{20)~19)}やけい素の影響¹⁴⁾についても多くの研究があり、また酸素の影響についても研究されている^{15)~19)}。

さて、化学反応が起こる場合においても(2)式が成立し元素の拡散が起こる。 $x = 0$ においてAなる成分が酸素と反応してAOになるとすると、



であり、また固液界面における成分Aおよび酸素の濃度を A_i , O_i で表わし、(8)式の化学反応量が

$$k_{AO}(A_i \cdot O_i - K_{Aeq} \cdot a_{AO})$$

で表わされるものと仮定する。

ただし k_{AO} : (8)式の反応速度定数 (cm/sec%)

k_{Aeq} : (8)式の平衡定数

a_{AO} : 反応生成物AOの活量

凝固に際し、固液界面に排出される溶質量は $f(A_i - A_s)$ であり、このうち化学反応により消費されたものを差引いた残りが固液界面における溶質の拡散量になる。すなわち

$$\begin{aligned} -D_A \left(\frac{dA(x)}{dx} \right)_{x=0} \\ = f(A_i - A_s) - k_{AO}(A_i \cdot O_i - K_{Aeq} \cdot a_{AO}) \quad (9) \end{aligned}$$

さらに(8)式が $A + 2O \rightarrow AO_2$ なる二次反応の場合には、化学反応量が $k_{AO_2}(A_i \cdot O_i^2 - K_{Aeq} \cdot a_{AO_2})$ なる形で表されるものとし右辺第2項をこのように改めるものとする。(3)式と(9)式から

$$\begin{aligned} f(A_i - A_s) - k_{AO}(A_i \cdot O_i - K_{Aeq} \cdot a_{AO}) \\ = - \frac{f(A_L - A_i)}{1 - \exp(-f\delta/D_A)} \quad (10) \end{aligned}$$

(10)式から

$$\begin{aligned} -D_A \left(\frac{dA(x)}{dx} \right)_{x=\delta} \\ = f(A_L - A_s) - k_{AO}(A_i \cdot O_i - K_{Aeq} \cdot a_{AO}) \quad (11) \end{aligned}$$

を得る。(11)式の意味するところを模式的に図示すると Fig. 2-a, b に示すとおりである。すなわち、Fig. 2-a においては、固液界面において起こる化学反応量が多くないため、界面において濃化した溶質の一部が化学反応により消費され、残部はバルクの溶鋼に拡散することを意味しており、一方 Fig. 2-b は化学反応量が多いため固液界面において濃化した溶質が全部化学反応によつて消費され、なおバルクのほうから溶質元素が固液界面に拡散してきて反応する場合に相当する。これらの現象を何らかの簡略化を行ないながら理論解析を行なつた報告がいくつかあるが^{20)~32)} 本報告においてはさらに詳細な考察を加えようとするものである。

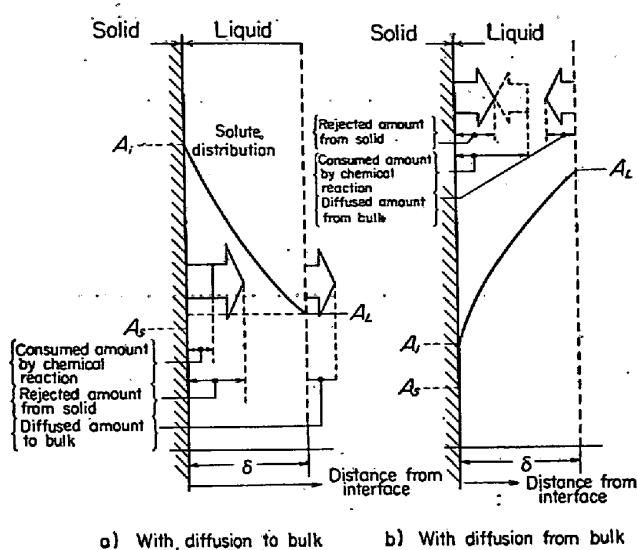
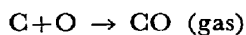


Fig. 2. Solute distributions at the solid-liquid interface when accompanied by chemical reactions.

このようにして、溶鋼の凝固の場合には固液界面においては溶質成分の濃化、化学反応、拡散の諸現象が複雑にからみあつて逐次内部まで凝固が進行してゆく。さてリムド鋼の凝固開始後、任意の時間たつたときに(10)式を固液界面に適用して、炭素について物質収支を求めると(12)式のようになる。一例として炭素に対する場合を示したがマンガン、ケイ素に対しても同じように表わされる。



$$\frac{f(C_L - D_i) \exp(-f\delta/D_c)}{1 - \exp(-f\delta/D_c)} = f(C_L - C_S) - k_{CO}(C_i \cdot O_i - K_{Ce} \cdot P_{CO}) \quad (12)$$

さらにこれらの反応と平行して固液界面において



などの生成反応も同時に進行する。この反応によつても凝固界面における濃化した酸素は消費されるから、酸素に対して物質収支を考える場合には(13)式の反応量を考慮しなければならない。(13)式の反応量は

$$k_{FeO}(O_i - K_{Fe} \cdot a_{FeO})$$

で表わされると仮定すると、酸素についての物質収支は

$$\begin{aligned} & - \frac{f(O_L - O_i) \exp(-f\delta/D_o)}{1 - \exp(-f\delta/D_o)} \\ & = f(O_L - O_S) - \frac{16}{12} k_{CO}(C_i \cdot O_i - K_{Ce} \cdot P_{CO}) \\ & - \frac{16}{55} k_{MnO}(Mn_i \cdot O_i - K_{Mneq} \cdot a_{MnO}) \\ & - \frac{32}{28} k_{SiO_2}(Si_i \cdot O_i^2 - K_{Sieq} \cdot a_{SiO_2}) \\ & - \frac{16}{56} k_{FeO}(O_i - K_{Fe} \cdot a_{FeO}) \quad \dots \dots \dots (14) \end{aligned}$$

となる。

これらの物質収支の式から種々の計算を行なうにあつて、まず炭素、マンガン、ケイ素、酸素の拡散係数、平衡分配係数、平衡定数を知らなければならない。またさらに後において述べるように拡散境界膜 δ の値を計算する際に硫黄の拡散係数、平衡分配係数も必要である。Table 1に計算に必要な諸定数の一覧表を示す。

2.2 生成酸化物の活量

実用鋼塊から介在物を抽出した結果からみると単一成分の酸化物はほとんど存在していない。それゆゑ生成酸化物の活量は1ではなく、 a_{MnO} , a_{SiO_2} , a_{FeO} の値をできる限り計算可能な形で表現しなければならない。これらの活量はすでに発表されている熱力学の諸数値を組み合わせることも可能であるが膨大な計算を行なわなければならない。本報告ではG. W. HEALY³⁰⁾の求めた SiO_2 系の構成成分の等活量線図を利用した。Fig. 3に

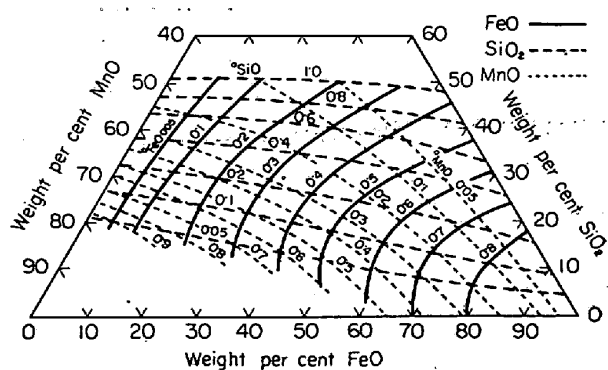


Fig. 3. Metal oxide activities in the FeO-MnO-SiO₂ system at 1600°C.

Table 1. Some constants.

Element [—]	Distribution const. [—]	Diffusion const. ($\times 10^{-5}$) [cm/sec]	Equilibrium const. (at 1800°K)
C	0.20 ⁽²⁴⁾	7.0 ⁽²⁴⁾	$[C\%][O\%]/P_{CO} = 2.25 \times 10^{-3(26)}$ $[Mn\%][O\%]/a_{MnO} = 0.0389(27)$ $[Si\%][O\%]^2/a_{SiO_2} = 4.89 \times 10^{-5(23)}$ $[O\%]/a_{FeO} = 0.167(28) $
Mn	0.90 ⁽²⁴⁾	3.9 ⁽²⁵⁾	
Si	0.83 ⁽²⁴⁾	11.0 ⁽²⁴⁾	
Fe	—	—	
O	0.02 ⁽²⁴⁾	5.0 ⁽²⁴⁾	
S	0.05 ⁽²⁵⁾	5.0 ⁽²⁴⁾	—

G. W. HEALY の与えた等活量図を示す。FeO, MnO, SiO₂ の反応生成量がわかればこの図から a_{FeO} , a_{MnO} , a_{SiO_2} を知ることができる。電子計算機に組み込むためにこの図の各活量を数式化すると近似的に次のように表わされる。

$$a_{\text{FeO}} = X \dots\dots\dots (15)$$

$$a_{\text{MnO}} = 1.96 Y^3 (1 + 5.76 X) \dots\dots\dots (16)$$

$$a_{\text{SiO}_2} = 7.15 Z^3 (1 + 0.60 X) \dots\dots\dots (17)$$

ただし, X, Y, Z : 全酸化物中の FeO, MnO, SiO₂ の重量比率。この式から a_{FeO} , a_{MnO} , a_{SiO_2} の計算値が 1 より大きくなった場合には 1 とおく。

2.3 凝固速度式

N. H. LIGHTFOOT³¹⁾ が最も簡単な形として凝固速度が時間の平方根に逆比例するという式を提唱して以来、数多くの研究者が実用鋼塊で実験を行なつてその比例定数の値を求めている。これらのうちいずれの凝固速度式を採用するかによつて基礎式を解いたときに得られる結果が多少異なるが、分析誤差などを考慮するといずれの研究者の結果を採用しても得られる結論には大きな影響をおよぼさないと推定される。したがつて本論文では比較的最近にリムド鋼を対象として研究した E. SCHÜRMANN³²⁾ の結果

$$d = 24\sqrt{t} - 5 \dots\dots\dots (18)$$

ただし, d : 凝固厚み (mm)

t : 時間 (min)

を適用することとし、後の計算においてはすべてこの式を用いた。

2.4 拡散境界の厚み

(6), (7) 式から溶鋼を注入後任意の時間における溶鋼中の硫黄濃度と凝固鋼中の硫黄濃度とを測定すれば, $f\delta$ の値が計算でき、さらに (18) 式から任意の時間における f の値が求まるので、拡散境界の厚み δ が求められる。このようにして拡散境界の厚みを求めるために、リムド鋼溶製時に注入後任意の時間に溶鋼から試料を採取し硫黄を分析した値と、同鋼塊を冷却後リム層における

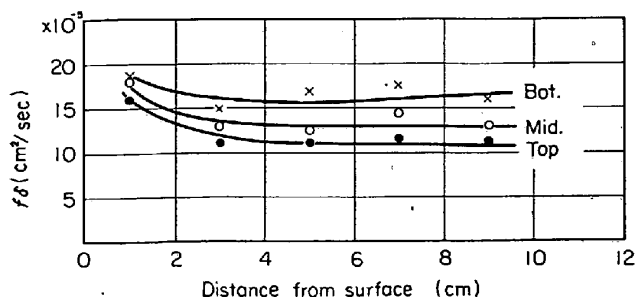


Fig. 4. Relation between values of $f\delta$ and distance from surface.

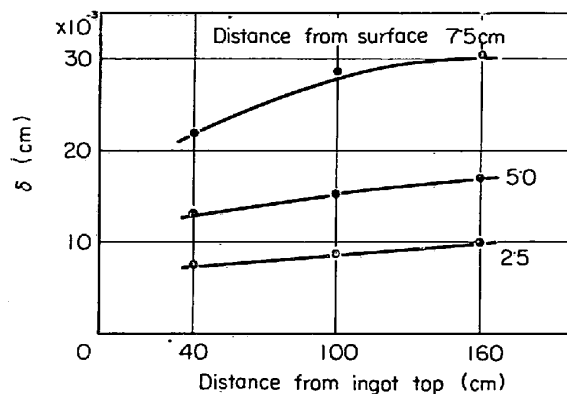


Fig. 5. Relation between values of δ and distance from ingot top.

硫黄の分析を行なつた結果から $f\delta$ を計算し、その一例について $f\delta$ の計算値と鋼塊表面からの距離の関係を Fig. 4 に示す。この $f\delta$ から δ を計算し鋼塊各位置について示したのが Fig. 5 である。この図から拡散境界の厚みは鋼塊各位置において異なっており、鋼塊頭部ほど小さくまた鋼塊の内部に入るほど厚くなることがわかる。以下の各章においてはこの図から δ の値を読み取り計算を進めた。

3. 反応速度定数

まず各反応の反応速度定数を決定し基礎式に与えてやらなければならない。各反応速度定数は、溶鋼成分および鋼塊位置に依存しない独立な値として取り扱っている。これらの反応速度定数 k_{CO} , k_{MnO} , k_{FeO} , k_{SiO_2} の任意の組み合わせを考えて基礎式を解き、バルクの成分、凝固鋼成分、酸化物組成を求めて、これらが実用鋼塊を製造しているときのバルク成分の変化あるいは凝固鋼成分、酸化物組成と一致する一組の反応速度定数を決定するという方法をとつた。反応速度定数の組み合わせとしては k_{CO} を 10^{-3} , 5×10^{-3} , 10^{-2} , 5×10^{-2} , 10^{-1} , 5×10^{-1} , 10^0 の 7 水準, k_{MnO} を 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} , 10^0 , 10 の 5 水準とし, k_{FeO} , k_{SiO_2} については Table 2 に示すこの場合について計 245 組の組み合わせ

Table 2. Ration of k_{MnO} , k_{FeO} , k_{SiO_2} used for calculation.

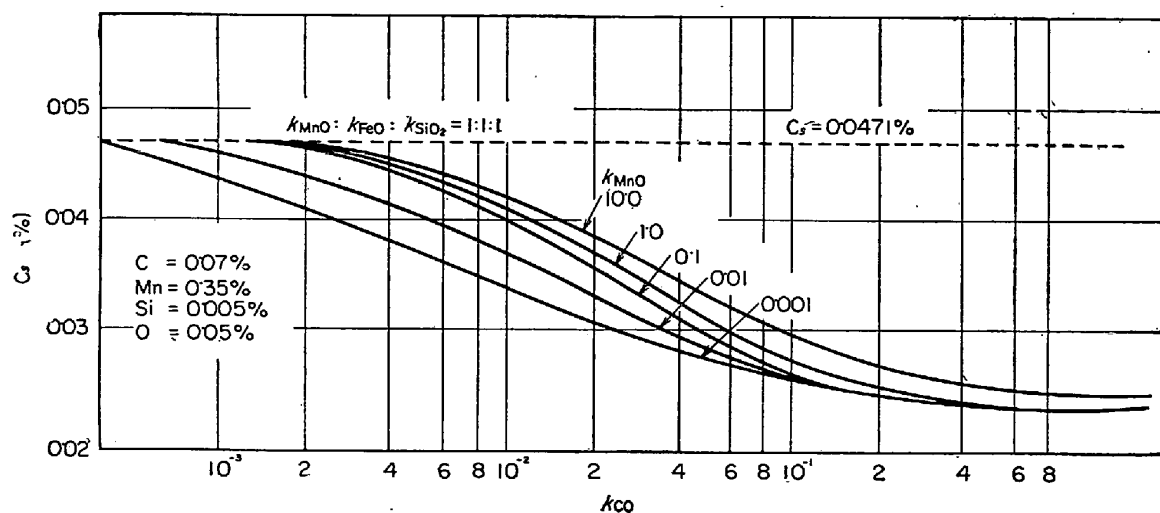
	k_{MnO}	k_{FeO}	k_{SiO_2}
1	1	1	1
2	1	1	10
3	1	10	1
4	1	10	10
5	10	1	1
6	10	1	10
7	10	10	1

Table 3. Measured composition of liquid and solid of ingots.

Test No	C_L (%)	Mn_L (%)	O_L (%)	Si_L (%)	C_S (%)	Mn_S (%)
1	0.072	0.385	0.046	0.006	0.040	0.365
2	0.067	0.300	0.049	0.004	0.032	0.290
3	0.069	0.350	0.055	0.007	0.037	0.335
4	0.074	0.295	0.052	0.006	0.040	0.275

Table 4. Measured composition of oxide inclusion.

Test No	FeO (%)	MnO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	$\frac{MnO}{FeO}$ (%)	$\frac{SiO_2}{MnO}$ (%)
1	18.8	51.8	8.1	18.7	2.76	0.16
2	25.0	60.0	8.6	5.6	2.40	0.15
3	34.5	30.9	11.3	16.7	1.12	0.34
4	29.5	37.4	11.2	18.2	1.27	0.30
av =					1.89	0.24

Fig. 6. Relation between k_{CO} and C_S .

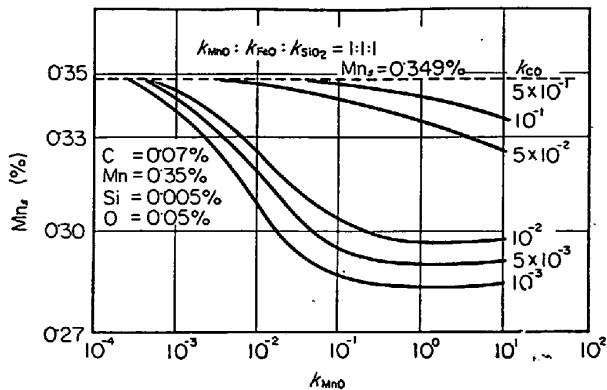
について計算を行なった。なお計算は非常に複雑であるので電子計算機により行なった。使用した電子計算機はIBM 1130である。

3.1 k_{CO} , k_{MnO} の決定

すでに述べたように反応速度定数は溶鋼成分ならびに鋼塊の位置によらない独立な値と仮定しているが、これらの推定にあつての諸実験や測定の代表溶鋼組成として、C : 0.07%, Mn : 0.35%, O : 0.05%, Si : 0.005%, を選定した。なお凝固鋼の成分ならびに酸化物の調査に供した位置は鋼塊頭部から 100cm, 鋼塊表面から 2.5cm の位置である。これらの調査結果を Table 3 ならびに Table 4 に示す。Fig. 6 は一例として $k_{MnO} : k_{FeO} : k_{SiO_2} = 1:1:1$ の条件下で k_{MnO} を 10^{-3} から 10

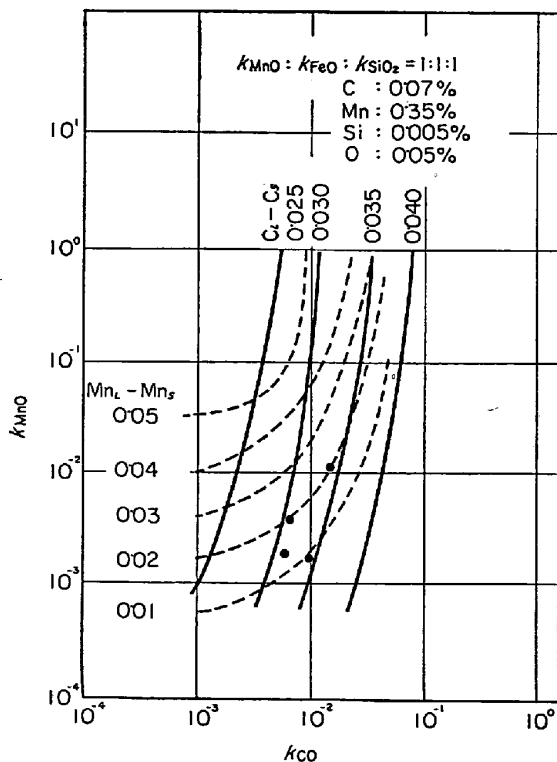
まで変化させたときの k_{CO} と凝固鋼の炭素 (C_S) との関係を示したものである。この図から k_{MnO} が一定のときには k_{CO} の値が大きくなるにつれて C_S の値は小さくなるが、 k_{CO} が 10^{-1} 以上では C_S の値はほぼ一定値となる。また k_{MnO} が小さくなるほど C_S の値は小さくなっていることがわかる。

Fig. 7 には上記の条件における凝固鋼の Mn (Mn_S) と k_{MnO} との関係を示す。 k_{CO} は 10^{-3} から 5×10^{-1} の範囲で変化させてある。この図から k_{MnO} が小さければ Mn_S の値は溶鋼の Mn 含有量にほぼ等しくなり、 k_{MnO} が大になるにつれて Mn_S は次第に小さくなる。さらに k_{MnO} が大になつて 0.1 以上になると Mn_S の値はほぼ一定値を示すようになることがわかる。この傾向は k_{CO}

Fig. 7. Relation between k_{MnO} and Mn_s .

の値によって変化し、 k_{CO} が小さくなるにしたがつて Mn_s が一定になるときの k_{MnO} の値が小さくなる。この Fig. 6, 7 はともに $k_{MnO} : k_{FeO} : k_{SiO_2} = 1:1:1$ の場合におけるものであるが同様な図が Table 2 の他の比率の場合についても得られる。

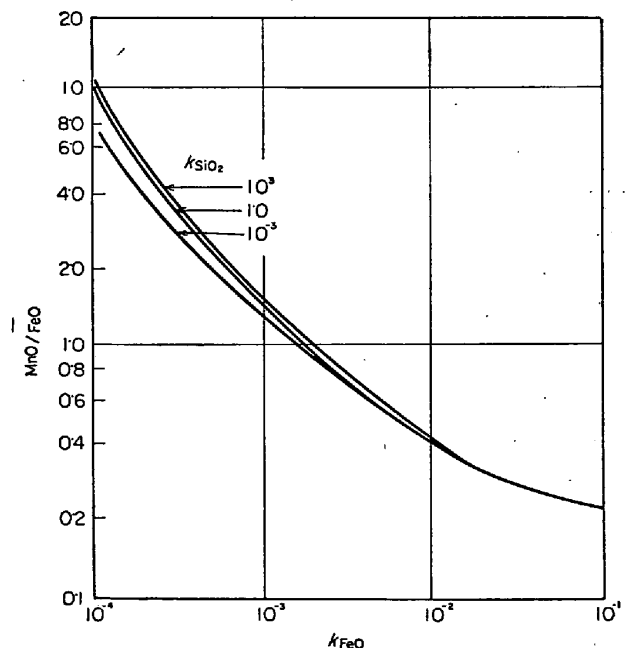
さて Fig. 6 を書き換え溶鋼の炭素 (C_L) と凝固鋼の炭素 (C_s) との差 $C_L - C_s$ をパラメーターにし、これが k_{CO} , k_{MnO} によつてどのように変化するかを示す図と、Fig. 7 を書き換え、溶鋼のマンガン (Mn_L) と凝固鋼のマンガン (Mn_s) との差 $Mn_L - Mn_s$ をパラメーターにして、これが k_{CO} , k_{MnO} によつてどのように変化するかを示す図とを同一図上に示すと Fig. 8 のようになる。

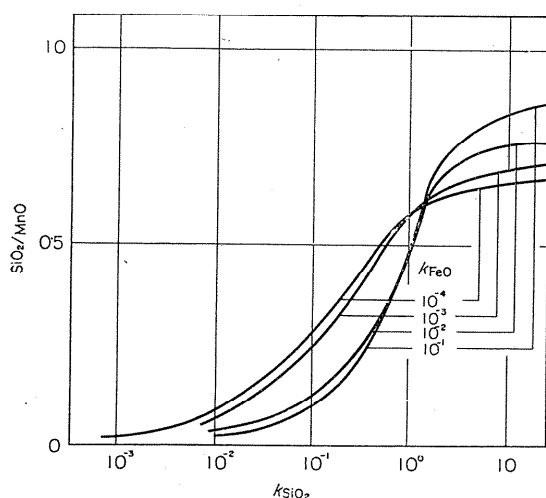
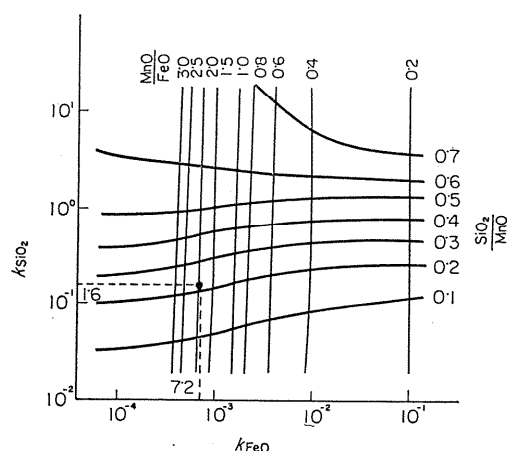
Fig. 8. Relation between k_{CO} and k_{MnO} with the parameters of $(C_L - C_s)$ and $(Mn_L - Mn_s)$.

この図に実測結果を点綴すると図のようになり、この図のたて軸、よこ軸の値から k_{CO} , k_{MnO} の値が決定できる。この図は $k_{MnO} : k_{FeO} : k_{SiO_2} = 1:1:1$ の場合の図であるが同様な図が他の比率の場合についても得られる。これらをすべて考慮すれば k_{CO} の値として大体 $0.005 \sim 0.016$ であり、 k_{MnO} はややばらつきが大きく $0.0016 \sim 0.0100$ である。したがって、平均値として $k_{CO} = 0.0083$, $k_{MnO} = 0.0040$ を採用し以下の考察を進めることとする。

3.2 k_{FeO} , k_{SiO_2} の決定

リミングアクションが活発に行なわれているときに固液界面で生成した各酸化物は、その比重、あるいは溶鋼との界面張力に差があつても、溶鋼の機械的な攪拌のほうがかはるかにこれらの酸化物の浮上性に大きな影響をおよぼすものと考えられるので、生成する各酸化物の浮上性はほとんど同じであるものと推定される。したがって鋼塊の任意の位置における介在物分析値から SiO_2 / MnO の値を計算し、 k_{FeO} , k_{SiO_2} の一組の値から基礎式を利用して計算した SiO_2 / MnO , MnO / FeO の値とを比較することにより k_{FeO} , k_{SiO_2} を決定することが可能である。Fig. 9 に k_{SiO_2} をパラメーターにして k_{FeO} と MnO / FeO との関係を示す。Fig. 10 は k_{FeO} をパラメーターにし k_{SiO_2} と SiO_2 / MnO との関係を示したものである。この図によれば k_{SiO_2} が大になるにしたがつて SiO_2 / MnO の値は大になることがわかる。また、 k_{FeO} の値によつて SiO_2 / MnO の値の変化する様相は k_{SiO_2} の大小によつて異なっており、 $k_{SiO_2} = 1$ 付近を境にしてそれよりも大きい場合には k_{FeO} が大になるにした

Fig. 9. Relation between k_{FeO} and MnO / FeO .

Fig. 10. Relation between k_{SiO_2} and SiO_2/MnO .Fig. 11. Relation between k_{FeO} and k_{SiO_2} with the parameters of MnO/FeO and SiO_2/MnO .

が SiO_2/MnO は大になるが, $k_{SiO_2} < 1$ では k_{FeO} が大になるにしたがつて SiO_2/MnO は小になる。

以上の Fig. 9 および Fig. 10 から k_{FeO} , k_{SiO_2} を変数にして MnO/FeO , SiO_2/MnO の変化を示したのが Fig. 11 である。この図に Table 4 に示した実験結果をプロットすることにより k_{FeO} , k_{SiO_2} を決定する。なお介在物分析値はいまだ誤差を多く伴っているため、調査結果の個々の値をプロットせず平均値をプロットした。以上の結果から k_{FeO} , k_{SiO_2} の値として

$$k_{FeO} = 0.00072$$

$$k_{SiO_2} = 0.16$$

が得られる。

3.3 実測値と計算値の比較

これらの値を (8) 以下の諸式に与え、この式に含まれている未知数を連立させてとくことにより解が求まる。

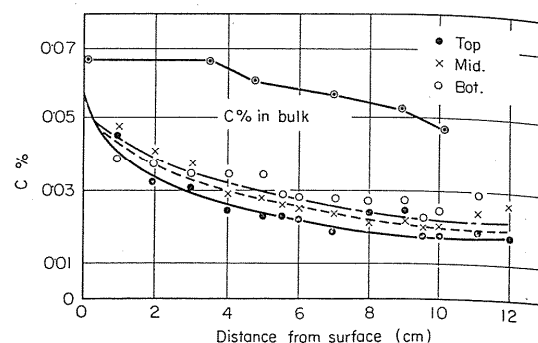


Fig. 12. Comparison of calculated and measured values of carbon concentration of the solid.

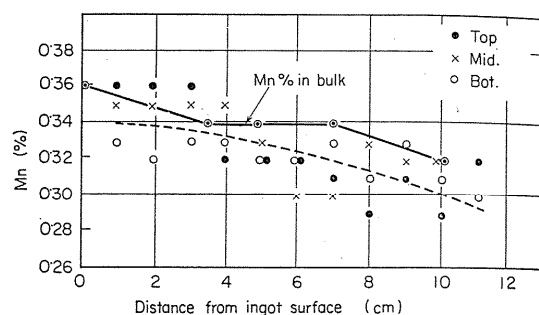


Fig. 13. Comparison of calculated and measured values of manganese concentration of the solid.

一例としてリム層内における C, Mn の鋼塊表面から内部にかけての変化について実測値と計算値を比較した。比較の対象に用いた溶鋼の組成は注入直後において $C=0.069\%$, $Mn=0.358\%$, $Si=0.01\%$, $O=0.050\%$ であった。

Fig. 12 に鋼塊表面からの距離と凝固鋼の炭素の関係を示す。同図にはバルク成分の時間的な変化を鋼塊表面からの距離に換算して示してある。また各位置での実測値もあわせて示してある。これらの図から計算値と実測値が非常によく一致することがわかる。

同様にリム層のマンガンの変化について行なつた計算結果を Fig. 13 に示す。炭素の場合にくらべると計算値と実値の間にはややばらつきがあるが、ほぼ一致していることがわかる。

本章で求めた値は実験結果のバラツキが原因で正確なものではないが、これらの反応速度定数を用いて、さらに介在物量などの計算を行なつた結果は少なくとも現在の測定精度内で十分に問題の解明に役立つものと思われる。このように考えて本章で得られた反応速度定数を用い以下の論述を進めた。

4. COガス発生とそれに伴う諸現象

4.1 ガス発生機構

気泡が固液界面において不均質核生成し、その径が拡散境膜の厚みよりも小さい間は前記の反応速度定数のみを考慮して諸現象を解析できるが、拡散境膜の厚みはただか 0.3 mm 程度であり、実用鋼塊の切断結果を詳細に観察すると、鋼塊内に残留している気泡は大半この拡散境膜の厚みよりもはるかに大きく中には数 mm にもおよぶものがある。それゆえ、固液界面における CO 反応のみで気泡の成長を論ずることは不十分であり、気泡径が拡散境膜の厚みよりも大きく成長した時点からは、固液界面における CO 反応以外に別の機構によって反応が行なわれ気泡が成長することを考慮しなければならない。

すなわちまだ気泡径が小さく拡散境膜の厚さ以下の場合には、固液界面における CO 反応のみが気泡の成長に関与しているだけであるが、時間の経過とともに気泡径は逐次大となつて拡散境膜の厚みよりも大きくなつた時点からは、固液界面における CO ガスの生成のみならずバルクから直接気泡-溶鋼の界面へ炭素と酸素が移動して CO ガスが形成される。さらに気泡径が大きくなり、ある臨界径をこえると気泡は固液界面から離脱して浮上する。

本報告ではこのように C-O 反応の機構を大きく 2 つにわけ、おのおのについて反応速度定数を求めることを目的とした。この C-O 反応の機構のうち固液界面で行なわれる C-O 反応を仮りに I の機構とし、バルクの炭素あるいは酸素の拡散によって惹起される C-O 反応を仮りに II の機構と呼んで、ガス発生量を I + II の機構で解明しようと考えた。

さて、すでに前章までにおいて I の機構によつて CO ガスとなる炭素の量は次式で表わされることを示した。

$$G_I = k_{CO}(C_i O_i - k_{Ceq} \cdot P_{CO}) \dots (19)$$

ここで G_I = I の機構により CO ガスになつた炭素の量 (%・cm³/cm²・sec)

C_i : 固液界面の炭素濃度 (%)

O_i : 固液界面の酸素濃度 (%)

K_{Ceq} : C+O CO 反応の平衡定数

P_{CO} : CO 気泡の圧力 (atm)

k_{CO} : I の機構による CO 反応の反応速度定数 (cm³/cm²・sec・%)

k_{CO} の値としては実測値から 8.3×10^{-3} (cm³/cm²・sec・%) が得られた。

次に拡散境膜外において生成する CO ガス量は、炭素

もしくは酸素の拡散による移動が律速と考えているので凝固界面 1 cm² 当たり CO ガスとなる炭素量は

$$G_{II} = k_{CO'}(C_L - C_i') \dots (20)$$

ここで G_{II} : II の機構により CO ガスとなつた炭素量 (%・cm³/cm²・sec)

C_L : バルクの炭素濃度 (%)

C_i' : 溶鋼-気泡界面の炭素濃度 (%)

$k_{CO'}$: II の機構による C-O 反応の反応速度定数 (cm³/cm²・sec)

で表わされる。 $k_{CO'}$ は炭素の拡散係数に比例する量であるから、酸素濃度に着目すれば

$$G_{II'} = \frac{D_O}{D_C} k_{CO'}(O_L - O_i') \dots (21)$$

ここで $G_{II'}$: II の機構により CO ガスとなつた酸素量 (%・cm³/cm²・sec)

O_L : バルクの酸素濃度 (%)

O_i' : 溶鋼-気泡界面の酸素濃度 (%)

D_C, D_O : 溶鋼中における炭素および酸素の拡散係数 (cm²/sec)

と表わすことができる。 G_{II} と $G_{II'}$ はそれぞれ CO ガスとなる炭素および酸素の量であるから次の関係が成立する。

$$G_{II}/12 = G_{II'}/16 \dots (22)$$

したがつて (20) および (21) より

$$(C_L - C_i) = \frac{3}{4} \frac{D_O}{D_C} (O_L - O_i') \dots (23)$$

が得られる。溶鋼と気泡の界面においては平衡関係が成立していると考えているから

$$C_i' \times O_i' = K_{Ceq} \cdot P_{CO} \dots (24)$$

なる関係が成立する。(23) と (24) とから

$$C_i' = \frac{1}{2} \left\{ (C_L - \alpha O_L) + \sqrt{(C_L - \alpha O_L)^2 + 4\alpha K_{Ceq} \cdot P_{CO}} \right\} \dots (25)$$

$$\alpha = \frac{3}{4} \frac{D_O}{D_C} = 0.536$$

を得る。

さて (20) 式からわかるように、CO ガスになる炭素量は C_i' に依存し、したがつて P_{CO} に依存する。すなわち溶鋼の静圧によつて CO ガスになる炭素量が異なる。それゆえ溶鋼の高さ方向での CO ガスになる炭素量の平均値を求めると、(25) 式を (20) 式に代入し溶鋼の高さ Z にて平均すれば、

$$\bar{G}_{II} = \frac{k_{CO'}}{Z} \int_0^H \left[C_L - \frac{1}{2} \left\{ (C_L - \alpha O_L) \right. \right.$$

$$\left. + \sqrt{(C_L - \alpha O_L)^2 + 4\alpha K_{\text{ceq}}(1 + h/145)} \right\} dh \quad (26)$$

ここで $C_L O_L \geq C_i O_i$ なる条件をみたす場合にのみ, (20) または (21) で示される CO 反応を行なうものと仮定すると, 積分範囲 H は $C_L \cdot O_L - K_{\text{Pco}} = 0$ となる点の溶鋼上面からの距離になる. この $\bar{C}_I$ を鋼塊 1 本当たりのガス発生量に換算すると,

$$G_B = \frac{22 \cdot 4}{12 \times 100} \cdot \rho_L \cdot (ZX + ZY) \cdot Z \cdot t \cdot \bar{C}_I \quad (27)$$

ここで G_B : 鋼塊 1 本当たり t sec までに II の機構により発生した CO ガス量 (Nl/ingot)

$X \cdot Y \cdot Z$: 鋼塊の幅, 厚み, 高さ (cm)

ρ : 溶鋼の密度 (g/cm³)

が得られる. このようにして求めた C_I , $\bar{C}_I$ の和がガス発生に消費された全炭素量であり, いずれも凝固前面 1 cm² 当たりについての値である. 気泡発生点の数については現在のところ実用鋼塊について全く確かめる手段がないので, k_{co} あるいは k'_{co} を気泡 1 個あたりに換算することができない. したがって以下の論述を進める場合この点を十分考慮しておく必要がある. これから k'_{co} を決定するわけであるがその前段階として実用鋼塊が凝固する際に発生する全ガス量を決定する必要がある.

ガス発生量を求めるには直接測定する方法があるが正確さの点では鋼塊中の炭素の物質収支から推定するほうがより正確である. すなわち, リムド鋼の凝固時に数分間隔で鋼塊中心部から溶鋼試料を汲み取り, 溶鋼の炭素含有量を分析する. 他方同鋼塊を完全凝固させた後切断することにより, 鋼塊表面からの距離と炭素含有量の関係を正確に把握する. 注入後の経過時間と凝固厚みの関係については, (18) 式の関係があるから, これを適用すれば時間の経過につれて凝固中の炭素含有量と残溶鋼中の炭素含有量とを追跡することができる. Fig. 12 にこのようにして測定した実用鋼塊 (142.5 cm × 87.0 cm × 190 cm, 17 t) における炭素含有量の変化を示した.

さて溶鋼を鑄型に注入後, t sec までに発生する CO ガス量は, 物質収支から

$$G_T(t) = \left[\rho_L V(0) C_L(0) - \left\{ \rho_L V(t) C_L(t) + \int_0^t \rho_S C_S(t) \left(\frac{dV_S(t)}{dt} \right) dt \right\} \right] \times \frac{22 \cdot 4}{12 \times 100} \quad (28)$$

ここで $G_T(t)$: 注入後 t sec までに発生した全 CO ガス量 (Nl)

$C_L(0)$, $C_L(t)$: 注入後 0 sec および t sec にお

ける溶鋼の炭素含有量 (%)

$C_S(t)$: 注入後 t sec において凝固した鋼中の炭素含有量 (%)

$V(0)$, $V(t)$: 注入後 0 sec および t sec における溶鋼体積 (cm³)

$dV_S(t)/dt$: 体積凝固速度 (cm³/sec)

ρ_L , ρ_S : 溶鋼および凝固鋼の密度 (g/cm³)

で表わされる. この式から各測定値を用いてガス発生量を計算することができる. この結果を図示したのが Fig. 14 である. すでに述べた (19) 式の C_I をガス量に換算すると, この値は固液界面で濃化した炭素によつて生成した CO ガス量に相当する. したがって, 全ガス量からこの量を差し引けば, これはバルクからの炭素あるいは酸素の拡散により反応して, 気液界面において CO となるガス量を考える. Fig. 14 において G_T は全ガス発生量であり, G_D は固液界面において発生するガス量である. この差 $G_B = G_T - G_D$ が, 拡散境界外において, 機構 II により発生したガス量を与える. Fig. 14 から計算した

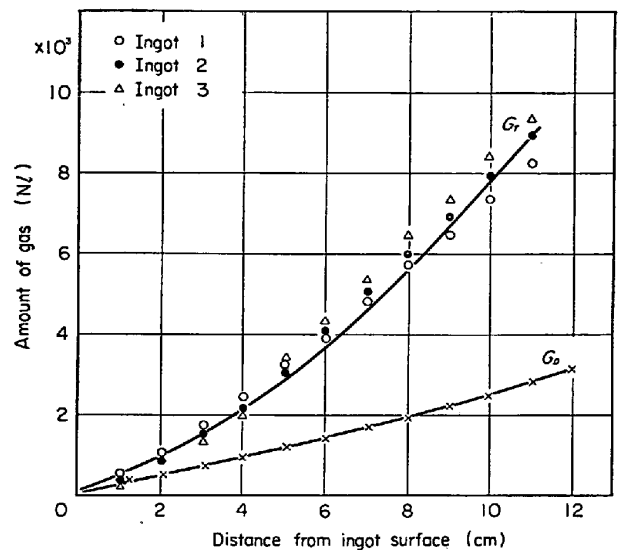


Fig. 14. Calculation of gas generation.

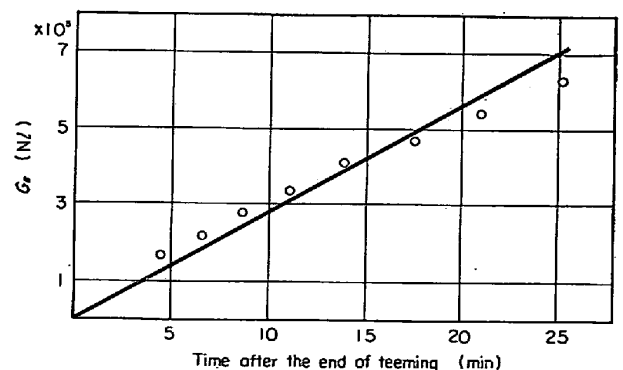


Fig. 15. Change of CO gas generated at the outside of boundary layer.

G_B の時間的变化を Fig. 15 に示す。この図から G_B はほぼ時間に比例して増加する様子がわかり、また平均発生速度は

$$\bar{C}_B = 278 \text{ Nl/min}$$

となる。また Fig. 15 によれば、 $t=1500 \text{ sec}$ (25 min) までに発生した CO ガスの合計は、 $G_B=6950 \text{ Nl/ingot}$ であり、その結果、機構Ⅱによる反応速度定数の値として

$$k_{CO}' = 2.56 \times 10^{-1} \text{ (cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec)} \dots\dots\dots (29)$$

が得られる。

4.2 ガス発生時における大気から酸素の供給

リムド鋼が凝固する際に生ずるガス発生、すなわち、リミングアクションには、大気中の酸素が大きな役割を持っていることは、多くの人によつて認められている⁶⁾ (14)(16)(18)(19)。とくに M. WARD⁶⁾ は、リムド鋼の頭部に蓋をかぶせて実験を行ない、リム層の凝固組織、あるいは気泡の分布などが大きく変化すると述べており、また津田¹⁸⁾ は頭部をシールしたリムド鋼の凝固中の成分変化を調査して、リミングアクション中の溶鋼の炭素、マンガンの減少に大気による酸化が大きく関与していると述べている。さらに H. J. LANGHAMMER¹⁶⁾ は、酸素の物質収支から出鋼ならびに凝固時に、大気中から鋼中へ 0.7 kg/t 以上の酸素の移動が行なわれると結論している。

通常リムド鋼の場合には、鋼塊頭部は大気に十分接触しており大気による酸化を受けながら凝固が進行するがキャップド鋼の場合には同一成分の溶鋼を頭部がくびれて壘状になつた鑄型に注入する。この場合には頭部がくびれて断面が小さくなつてゐるため、大気による酸化はほとんど行なわれずに凝固が進む。したがつて溶鋼組成は同一でも、生成するガス量、あるいは酸化物の量や組成が両者の間で異なることは十分推定されるところで、たとえば Fig. 16 にリムド鋼とキャップド鋼の注入直後と蓋置き直前の溶鋼中の炭素および酸素含有量の変化を示したが、リムド鋼が下川³³⁾ や K. C. McCUTCHEON³⁴⁾ によつて発表された場合とほぼ同一の挙動を示しているのに対して、キャップド鋼の場合にはリムド鋼にくらべて酸素が著しく低下している。

まず、リムド鋼とキャップド鋼におけるガス発生量、酸化物の生成量、組成の相違を解明するために、大気からの酸素の吸収がどの程度行なわれているかを諸成分の物質収支から推定した。

一般にリムド鋼の凝固に際して、リミングアクションが行なわれている間には溶鋼から CO ガスとなつて系外に去る酸素のほかに、スカムとして鋼塊上面に浮上す

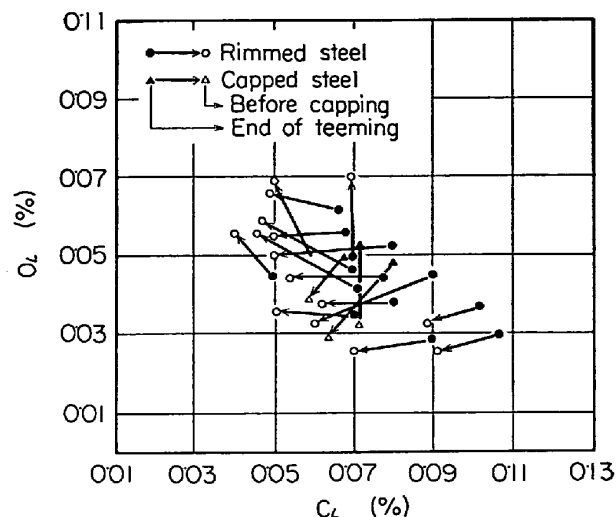


Fig. 16. Relation of oxygen and carbon contents in liquid steel at the end of teeming and before capping.

る。マンガ、鉄、ケイ素の酸化物がある。これらを考慮すると、酸素に関して次の物質収支の式を得る。

$$O_{\text{tot}} = O' + O_C + O_{\text{Mn}} + O_{\text{Fe}} + O_{\text{Si}} \dots\dots\dots (30)$$

ここで O_{tot} : 全酸素量 (g/ingot)

O' : 注入後 $t \text{ sec}$ において溶鋼および凝固鋼に含まれる酸素量 (g/ingot)

O_C : CO ガスとなつた酸素量 (g/ingot)

O_{Mn} : マンガンと反応してスカムとなつた酸素量 (g/ingot)

O_{Fe} : 鉄と反応してスカムとなつた酸素量 (g/ingot)

O_{Si} : ケイ素と反応してスカムとなつた酸素量 (g/ingot)

一方注入時において溶鋼に含有されている酸素の量は、 O'' で表わされる。したがつて O_{tot} と O'' の差は、大気中の酸素が溶鋼に吸収された量を表わす。

$$O_{\text{air}} = O_{\text{tot}} - O'' \dots\dots\dots (31)$$

実測は 17 t の実用鋼塊 ($142.5 \text{ cm} \times 87.0 \text{ cm} \times 190 \text{ cm}$) において溶鋼中の C, Mn, Si, O の変化およびスカムの MnO , FeO , SiO_2 組成の変化を測定し、凝固後この鋼塊のリム層内の C, Mn, Si, O を測定し物質収支により (30) 式および (31) 式の各項を推定した。その結果の一例を Fig. 17 に示した。図には注入後の経過時間に対して O_{tot} を示してある。それゆゑ (31) 式から時間 0 sec における酸素の値を差引けば大気からの酸素の吸収量 O_{air} が得られる。Fig. 18 はこのようにして計算した 10 回の測定結果を、まとめて示したものである。この図から酸素の吸収量はほぼ注入後の経過時間に比例して増大しているようすがわかる。測定値にややばらつき

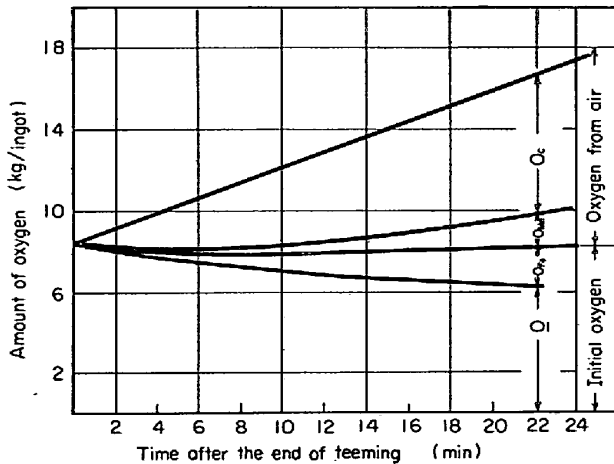


Fig. 17. Behavior of oxygen after teeming.

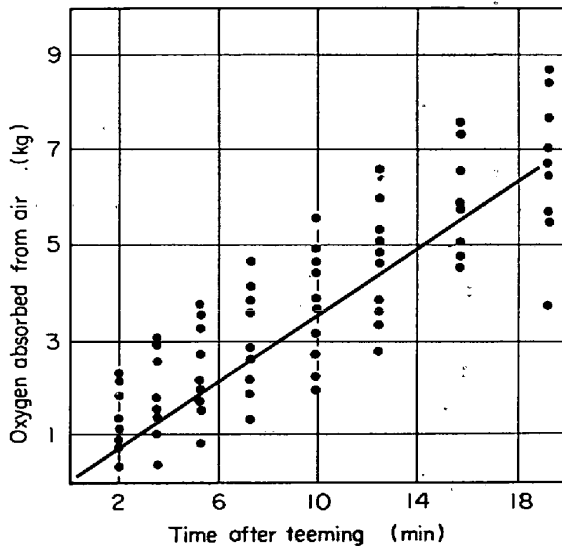


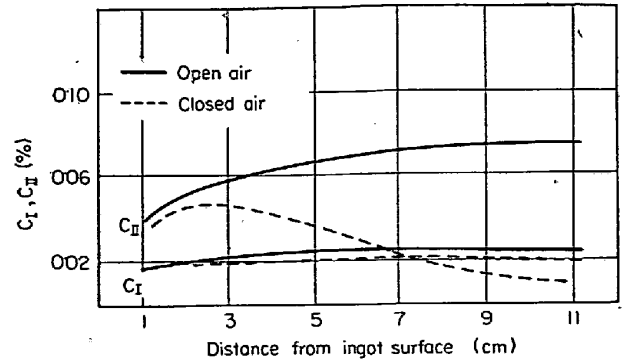
Fig. 18. Oxygen absorbed from air.

はあるが平均の酸素吸収量として、同図の勾配から17 t 鋼塊1本当たり 0.35 kg/min が得られる。この値は主としてリミングアクションによる溶鋼の攪拌状況、鋼塊の断面積などによって変化する値と考えられ、Fig. 18に示した測定値のばらつきの原因として、厳密には各試験鋼塊ごとにリミングアクションの状況が異なっていたことも考えられる。しかしながら以後の論述を進めてゆく上では主として17 t 鋼塊を対象とし、この値を17 t 鋼塊1本当たりの酸素吸収量として用いることとした。

4.3 ガス発生におよぼす大気の影響

以上の諸数式ならびに諸数値を利用すれば、ガス発生量におよぼす大気の影響を解析することができる。まずリムド鋼の代表的な成分と考えられるC: 0.007% , Mn: 0.35% の場合について計算を行なった。

Fig. 19 に固液界面においてCOガスになる炭素量(C_I)と直接溶鋼から気液界面に拡散してCOガスにな

Fig. 19. Changes of C_I and C_{II} .

る炭素量(C_{II})が鋼塊表面からの距離に応じてどのように変化するかを示した。この図によると、固液界面においてCOガスになる炭素量(C_I)は、ほとんど大気からの酸素の供給の影響を受けず、また凝固が鋼塊内部に進行してもほとんど 0.02% 程度で変わらない。しかしながら、バルクから直接気液界面に拡散してCOガスになる炭素量(C_{II})は、大気からの酸素の供給の影響を大きく受けて、大気下において凝固させた場合には、凝固が鋼塊内部に進行するにつれて漸次増大するのに対して、大気から酸素の供給を受けずに凝固させた場合には、鋼塊表面から3 cm程度までは凝固の進行とともに増大するが、それ以後は次第に低下し、鋼塊表面から7 cm後において極端に低くなる。

この C_I と C_{II} の値をガス量に換算し加算すると、単位時間当たりが発生するCOガス量が計算できる。Fig. 20にこのCOガス量の注入後の経過時間に対する変化を示した。この図によると、大気からの酸素が供給される場合とされない場合、いずれも注入後1 min程度においてガス発生量は最大となり、以後時間の経過とともに

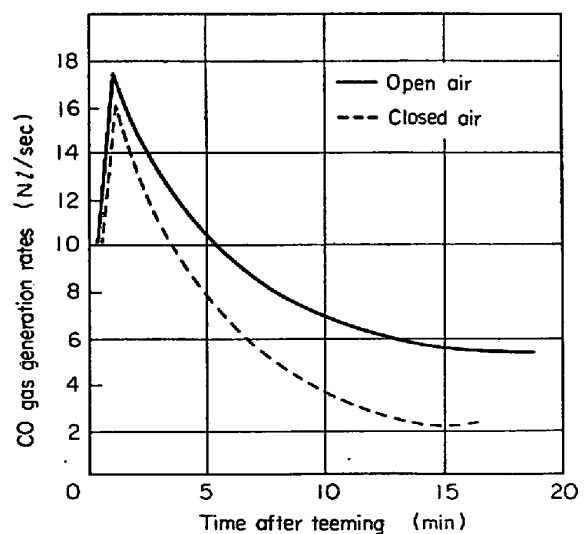


Fig. 20. Changes of CO gas generation rates.

減少する。しかしながら大気から酸素の供給がない場合には、酸素の供給のある場合にくらべて急激に減少し、注入後 10 min 以後においては酸素の供給のある場合の半分以下に低下する。この現象は生産現場においてしばしば経験するところであり、リムド鋼に比較してキャップド鋼では CO ガスの発生速度が少なく、したがってリミングアクションが極端に悪くなる。それも注入後凝固が鋼塊内部に進行するほどリミングアクションが悪化しガスが鋼塊内部に捕捉されて膨張鋼塊になる。

このように大気からの酸素の供給の有無は、CO ガス発生速度に大きな影響をおよぼし、リミングアクションの様相が異なる。このため鋼塊内部に残留する酸化物系介在物の粒度、量に大きく影響をおよぼすことは当然考えられるところである。なお参考までに、Fig. 21 に大気からの酸素の供給の有無による残溶鋼の炭素含有量および凝固鋼の炭素含有量の変化を示した。これによると通常よくいわれているように、リム層において炭素などの溶質成分の偏析はリムド鋼よりもキャップド鋼のほうが少ないという現象が十分説明できる。さらに Fig. 22 に大気からの酸素の供給の有無によって、固液界面にお

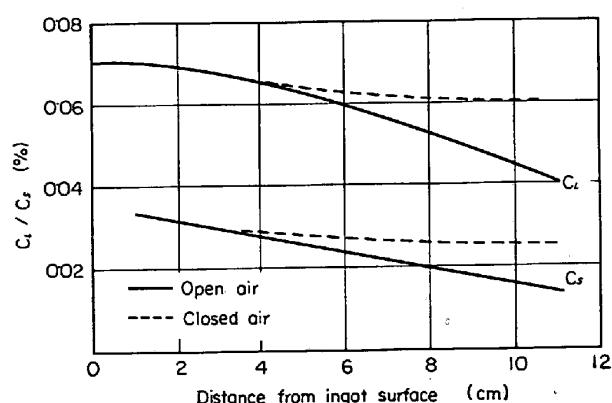


Fig. 21. Changes of carbon content of liquid and solid metal.

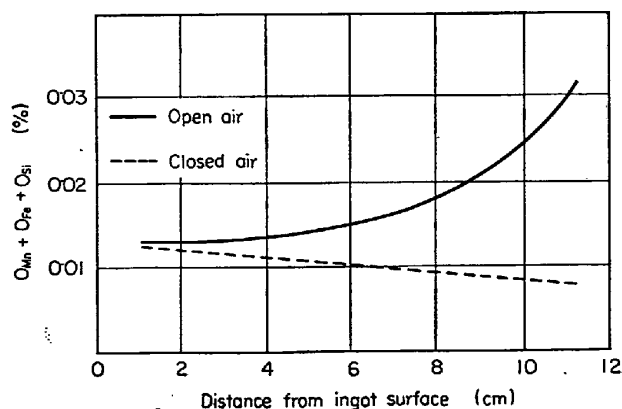


Fig. 22. Changes of oxides generation.

いて生成する酸化物の量に対応する。マンガン、鉄、ケイ素と反応する酸素量の和の変化を示す。凝固初期においては生成酸化物の量は両者においてほとんど変わらないが、凝固の後期になつて大きく異なり、大気から酸素の供給が行なわれる場合には、凝固の遂行とともに生成酸化物量は次第に増加してゆくが、酸素の供給がない場合には生成酸化物量は凝固の進行とともにわずかながら減少している。しかしながら鋼塊内部に残留する酸化物系介在物はガス発生量による洗滌力と酸化物の生成量とのバランスで決まってくるものと推定されるから、鋼塊内の残留介在物量を直接示すものではない。

4.4 ガス発生量におよぼす溶鋼成分の影響

溶鋼中の酸素含有量は、これまでに多くの人によつて発表されている¹¹⁾¹⁵⁾¹⁶⁾²⁴⁾³²⁾ように脱酸剤を添加しない場合には炭素含有量によつて規定されており、実際操作においては炭素含有量のみならず取鍋に添加するアルミニウム量によつて左右される。

Fig. 23 には、100 t 転炉における取鍋内の炭素含有量と酸素含有量の関係の実測値を示す。得られた実測値はばらつきが大きく正確に炭素含有量と酸素含有量の関係を表わすことはやや困難であるが、以後の計算は近似値として炭素含有量と酸素含有量の間に図に示した関係があるとして進めた。この実測値はすべて取鍋に添加したアルミニウム添加量に当量の酸素量を加算して、取鍋添加アルミニウム量が 0 g/t の場合の基準線を得た。さらにアルミニウム添加量を 50 g/t, 100 g/t, 150 g/t の場合の酸素量を化学当量だけ補正して、同図に示した。このようにして得られた炭素含有量と酸素含有量の関係を以後の計算においてはつねに考慮しながら進めた。

Fig. 24 に 17 t 鋼塊 (142.5 cm × 87.0 cm × 190 cm) の高さ方向の中央部で鋼塊表面から 2.5 cm 凝固した位置における CO ガス発生量に相当する炭素と反応する酸素 O_c (%) におよぼす溶鋼の炭素 C_L (%), マンガン Mn_L (%)

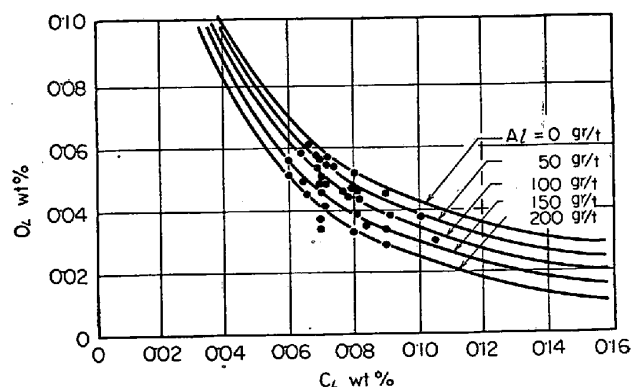


Fig. 23. Relation between carbon and oxygen in the ladle.

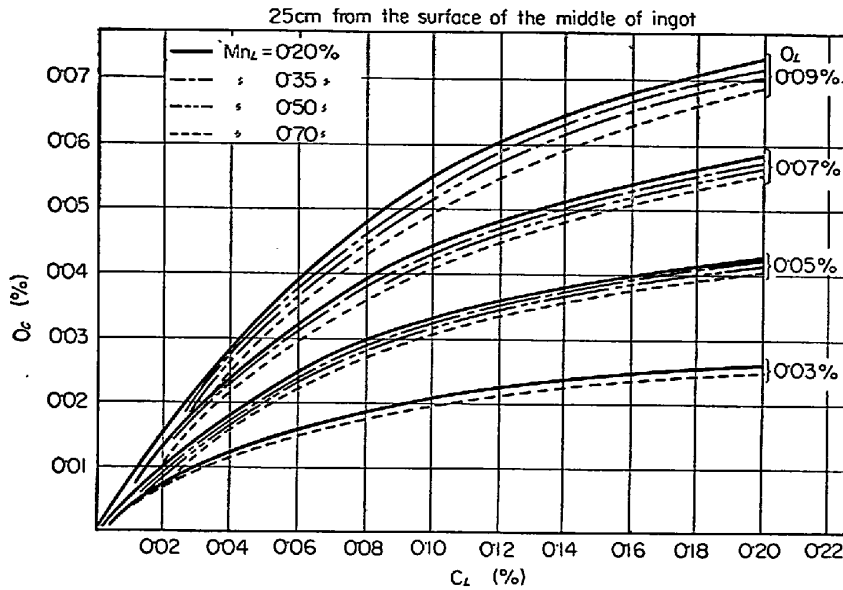


Fig. 24. Effect of metal composition on CO gas generated by the mechanism I.

酸素 O_L (%) の影響を示す。この図から O_C (%) におよぼす影響は炭素、酸素がともに大きく、これらの含有量の増大に伴って O_C (%) の値は大きくなっているが Fig. 23 に示す C-O 関係がマンガンに影響を受けないとすれば O_C におよぼすマンガン影響はほとんど認められない。この図と同様な結果を鋼塊のいかなる位置においても得られるが、ほとんど同じような結果である。P. NILLES²¹⁾あるいは大久保ら²³⁾も同じような図を得ているが本結果とやや異なっている。とくに大久保らの結果は、一定の酸素濃度で炭素濃度を増してゆくと、CO 発生量が増加する領域とあまり増加しない領域とが明りようにわかれている。これはマンガンによる脱酸の強さに起因すると説明している。しかし実際のリムド鋼を観察すると、本図のように CO ガスとなる酸素量は、連続的に増加すると考えたほうがより正しいものと推定される。

以上の結果は溶鋼の炭素含有量、酸素含有量、マンガン含有量をそれぞれ独立に変化させた場合の結果である。しかしながらすでに Fig. 23 に示したように、溶鋼中の炭素含有量と酸素含有量の間には一定の関係が存在し、両者を独立に変化させることはできない。この点を考慮して CO ガスとなる酸素 O_C (%) を求めると、Fig. 25 のごとき結果が得られる。炭素濃度の増大によつて CO ガス発生量は単純に増大せず、ある炭素濃度において最大値をとるような変化をし炭素濃度で 0.05~0.07 % のところに最大値が存在している。

次にⅡの機構により、生成する CO ガス量におよぼす溶鋼成分の影響について考察する。

取鍋内における炭素と酸素の関係を考慮した場合の溶鋼中の炭素含有量とⅡの機構による CO ガスとなるべき酸素の関係を、アルミニウム添加量をパラメータにして Fig. 26 に示した。同図によれば、炭素含有量の増加によつて CO ガスとなるべき酸素の値は、ある炭素濃度で最大値を取るような変化をし、その最大値を示す炭素濃度は、アルミニウム添加量の増加によつて、低炭素側に移行して行く。

以上Ⅱの機構により CO ガスとなる酸素量、およびⅠの機構により CO ガスとなる酸素量が別々に求まり、これらを加え合わせれば全体として CO ガスになる酸素量におよぼす溶鋼成分の影響を知ることができる。その結果を Fig. 27 に示す。

この図によれば、CO ガスとなる全酸素量は炭素濃度およびアルミニウム添加量によつて大きく影響を受け CO ガスとなる全酸素量は炭素濃度に対して最大値を取るような変化をする。

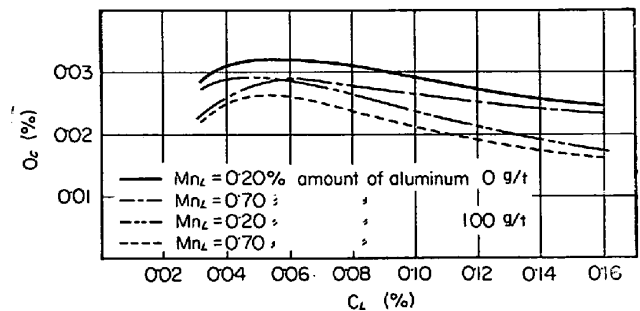


Fig. 26. Effect of metal composition on CO gas generated by the mechanism I. (under the condition of C-O relation.)

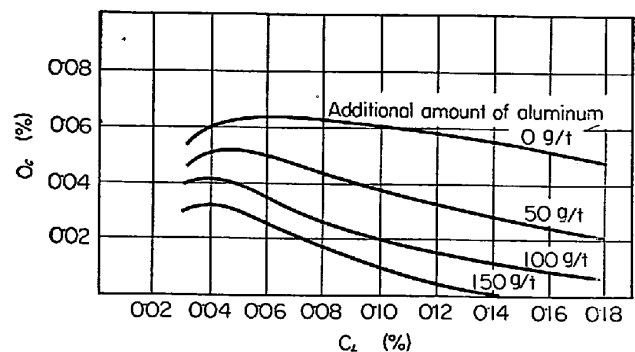


Fig. 26. Effect of metal composition on CO gas generated by the mechanism I. (under the condition of C-O relation.)

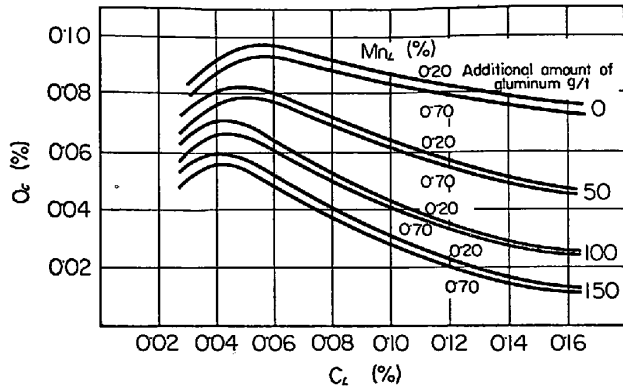


Fig. 27. Effect of metal composition on the amount of oxygen reacted with carbon.

5. 考 察

気泡の生成を固液面において生成するCOガスによるものと、バルクから気泡へ溶質元素が拡散して生成するCOガスによるものとに大きくわけ、固液界面におけるCO生成反応の速度定数を利用して気泡へ溶質元素が拡散してガスを生成する反応速度定数を求めた。

ここで第一に問題になるのは、いずれの反応速度定数も単位凝固面積当たりで求めている点である。これは本来ならば1個の気泡における反応速度定数で表示しなければならない値であるが、単位凝固面積当たりの気泡の数が不明であるためやむを得ずこのような方法をとった。これらの点について以下気泡の成長過程をもう少し微視的に考慮しながら、単位凝固面積当たりの反応速度定数と、1個の気泡についての反応速度定数の関係を考察する。考察を容易にするために Fig. 28 に示すような気泡生長のモデルを考える。

さてこの気泡が固液界面を離脱するときの気泡半径 R は、拡散境界の厚み δ にくらべてはるかに大きいと考えられ、したがって離脱直前に δ 内に存在する気泡の表面積 S は

$$S_1 = 2\pi R\delta \quad (2R \geq \delta) \quad (32)$$

ただし $2R < \delta$ のときには、

$$S_1 = 4\pi R^2 \quad (33)$$

を得る。したがって拡散境界厚み外にある気泡の表面積 S_2 は

$$S_2 = 4\pi R^2 - S_1 \quad (34)$$

で表わされる。さて固液界面におけるガス発生速度は

$$dn_1/dt = k_1 S_1 \Delta C_1 \quad (35)$$

$$\Delta C_1 = [C]_i [O]_i K_{Ce q} \cdot P_{CO} \quad (36)$$

固液界面以外で発生するガスの発生速度は、

$$dn_2/dt = k_2 S_2 \Delta C_2 \quad (37)$$

$$\Delta C_2 = C_L - C'_i \quad (38)$$

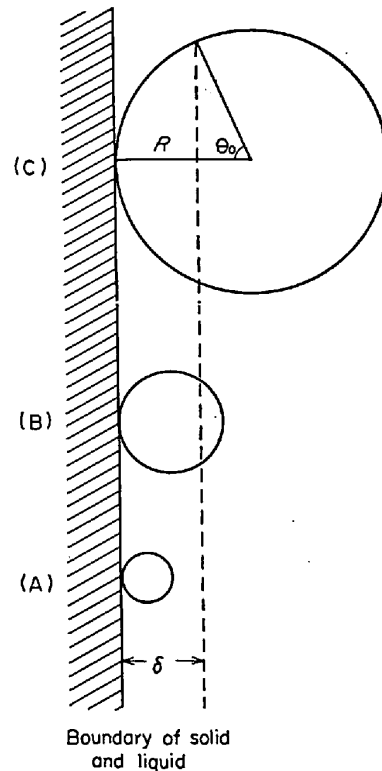


Fig. 28. Schematic expression of bubble growth.

で表わされ、したがって気泡の成長速度 dn/dt は、

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn_1}{dt} + \frac{dn_2}{dt} \quad (39)$$

ここで k_1 : 単一気泡について拡散境界膜内における物質移動係数 (mol/sec cm²(%)²)

k_2 : 単一気泡について拡散境界膜外における物質移動係数 (mol/sec cm²(%)²)

となる。発生したCOガスについて理想気体の状態方程式が適用できるとすると、

$$\frac{dn}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{PV}{R_G T} \right) = \frac{4\pi P}{R_G T} R^2 \frac{dR}{dt} \quad (40)$$

ここで T : ガスの温度 (°K)

P : 気泡内圧力 (atm)

R_G : ガス定数 (atm·cm³/mol·°K)

V : 気泡体積 (cm³)

(35), (37), (39), (40)式から

$$\frac{dR}{dt} = m_2 + \frac{\delta(m_1 - m_2)}{2R} \quad (2R \geq \delta) \quad (41)$$

$$\frac{dR}{dt} m_1 \quad (2R < \delta) \quad (42)$$

ここで

$$m_1 = \frac{R_G \cdot T \cdot k_1 \Delta C_1}{P} \quad (43)$$

$$m_2 = \frac{R_G \cdot T \cdot k_2 \Delta C_2}{P} \quad (44)$$

である。

さて気泡の成長、浮上、捕捉は凝固速度と密度な関係を有し、次に示すような条件で決定される。

$$2 \cdot \frac{dR}{dt} 2m_1 \leq f \quad \text{気泡核発生せず} \dots (45)$$

$$2 \left(\frac{dR}{dt} \right)_{R_u} = 2m_2 + \frac{\delta (m_1 - m_2)}{R_u} > f$$

気泡は離脱する \dots (46)

R_u : 気泡が離脱するときの半径

また

$$2m_2 + \frac{\delta (m_1 - m_2)}{R_u} \leq f < 2m_1 \dots (47)$$

なる条件が満足される時は気泡は鋼塊内に捕捉される。そのときの気泡半径 R_0 は R_u よりわずかに小さく、次の条件を満足しなければならない。

$$R_0 = \frac{\delta (m_1 - m_2)}{f - 2m_2} \dots (48)$$

気泡が離脱するまでに発生するガスのうち n_1 は(35)式を積分して

$$n_1 = \frac{\pi P \delta^3}{6 R_G T} + \frac{2 \pi k_1 \delta \Delta C_1}{m_2}$$

$$\left\{ \frac{R_u^2}{2} - \frac{\delta^2}{8} - m_3 (R_u - \delta/2) + m_3^2 \ln \frac{R_u + m_3}{\delta/2 + m_3} \right\}$$

\dots (49)

ここに

$$m_3 = \frac{\delta (m_1 - m_2)}{2m_2}$$

で与えられる。また n_2 については、

$$n_2 = \frac{P}{R_G T} \left(\frac{4}{3} \pi R_u^3 \right) - n_1 \dots (50)$$

から容易に求めることができる。さて全ガス発生量 n モル中の n_1 の比率は、(49)、(50)式から求められ m_1/m_2 を変えたとき $n_1/(n_1 + n_2)$ または n_2/n_1 がどのような変化をするかを求めることができる。

本報告においては δ の値として $8.2 \times 10^{-3} \text{ cm}$ を採用し、 R_u の値として実用鋼塊の切断結果から 0.3 cm を採用して、 m_2/m_1 と n_2/n_1 の関係を求めた。Fig. 29 はこのようにして求めた m_2/m_1 と n_2/n_1 の関係である。この図から n_2/n_1 は m_2/m_1 にほぼ比例することがわかる。また $m_2/m_1 = -0.014$ において $n_2/n_1 = -1.0$ となり、これは固液界面において生じたガスによつて気泡が拡散境界膜厚み以上に大きくなつても溶鋼に吸収され、その結果気泡は拡大も収縮もしない状態を表わしている。 n_2/n_1 と m_2/m_1 とが比例することから、

$$\frac{n_2}{n_1} \propto \frac{m_2}{m_1} = \frac{k_2 \Delta C_2}{k_1 \Delta C_1} \dots (51)$$

となる。 n_2/n_1 は容易に計算でき、Fig. 29 を参照する

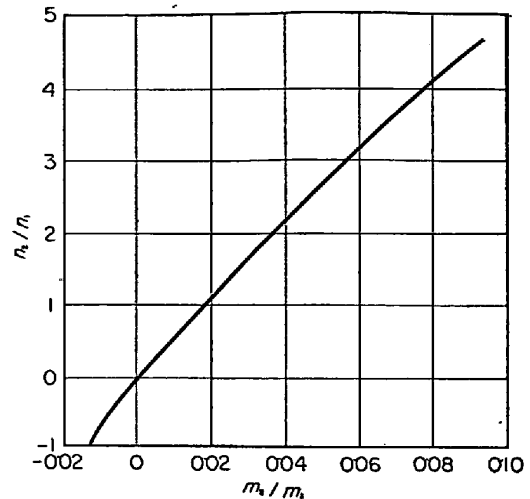


Fig. 29. Relation between m_2/m_1 and n_2/n_1 .

ことにより m_2/m_1 が求まる。一方 C_i , O_i , C_i' は容易に求まり、この値から ΔC_1 , ΔC_2 を求め、(51) に示す関係から k_2/k_1 が計算できる。その結果

$$k_2/k_1 = 0.354 \dots (52)$$

が得られた。また気泡が発生する場所の数を単位表面積当たり N (個/ cm^2)、気泡が離脱するまでの時間を t_u (sec) とすると、鋼塊の単位凝固面から生ずるガスの発生速度 dG_T/dt は、

$$\frac{dG_T}{dt} = \frac{V_0 N}{t_u} \quad (\text{Nl/sec}) \dots (53)$$

ここで

$$V_0 = \frac{4}{3} \pi R_u^3 \times \frac{273 P}{T} \times 10^{-3}$$

で表われる。したがつて、

$$\frac{dG_T}{dt} = \frac{4}{3} \pi R_u^3 \times \frac{273 P}{T} \times \frac{N}{t_u} \times 10^{-3}$$

\dots (54)

いま一例として、 $C_L = 0.07\%$, $Mn_L = 0.35\%$, $O_L = 0.059\%$, $\delta = 0.0082 \text{ cm}$, $f = 0.0159 \text{ cm/sec}$, $\rho_s = 7.8 \text{ g/cm}^3$, $R_u = 0.3 \text{ cm}$ なる条件においては

$$\frac{dG_T}{dt} = 2.00 \times 10^{-4} \quad (\text{Nl/sec} \cdot \text{cm}^2) \dots (55)$$

を得る。したがつて

$$N k_1 = 0.00661 \dots (56)$$

となる。この値から気泡発生が行なわれている場所の数 N (個/ cm^2) がわかれば、 k_1 の推定ができる。

実用のリムド鋼塊においてリミングアクションが行なわれている際の気泡を発生している場所の数については現在のところ測定する方法が全くなく、またそれに関する研究報告も見当たらない。しかしながら、もし凝固後の鋼塊に残留している気泡の数が、気泡を発生している

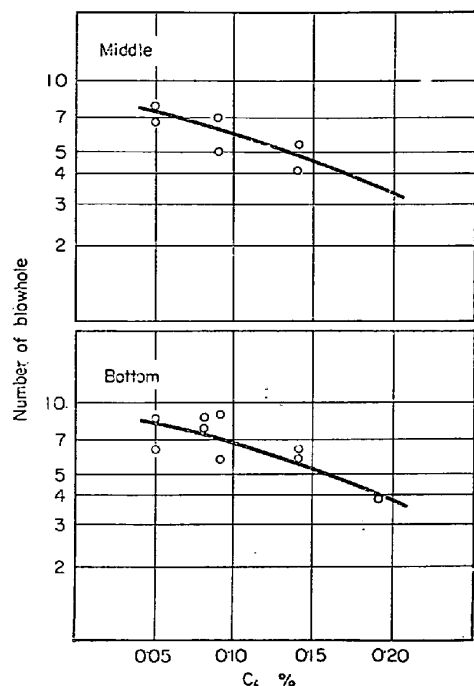


Fig. 30. Number of blowholes in ingot.

ときの発生場所の数に比例すると考えるならば、凝固鋼の残留気泡数をしらべるることによつて k_1 の値を推定することができる。凝固鋼の気泡の分布に関しては、大久保ら³⁵⁾が報告しているが、本研究においても、鋼塊の中央部と底部のリム層で鋼塊表面から 2.5 cm の位置における 100 μ 以上の残存気泡の個数を測定し、Fig. 30 に示すような結果を得た。これらの図によれば、底部における残存気泡の数は中央部におけるそれよりもやや多いが、ほとんど大きな差は見られず、炭素濃度が 0.07% において底部の残存気泡数は平均 7.8 個/cm² である。したがつて (56) 式から、

$$k_1 = 8.48 \times 10^{-4} \quad (\text{Nl/sec cm}^2 (\%)^2)$$

となる。また (52) 式から、

$$k_2 = 3.00 \times 10^{-4} \quad (\text{Nl/sec cm}^2 \%)$$

が得られる。他方

$$S_2/S_1 = 4\pi R^2/2\pi R\delta = 2R/\delta = 73.2$$

であるから、

$$k_2 S_2/k_1 S_1 = 25.9$$

となり $k'_{CO}/k_{CO} = 30.9$ と比較すると、

$$k_2 S_2/k_1 S_1 = k'_{CO}/k_{CO}$$

が得られる。

ガス発生量を種々の溶鋼組成に対して両モデルから計算した。その結果を Fig. 13 に示す。以上のことから 0.05%~0.14% の炭素濃度の場合には、凝固単位面積当たりの反応速度定数を用いて単純な凝固モデルにより計算を行なつても、単一気泡モデルのような複雑な計算

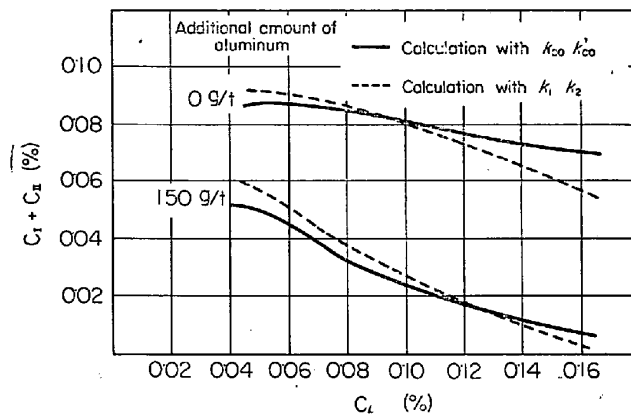


Fig. 31. Comparison between calculations by the two methods.

結果と大差がないので、単純なモデルにより解析できるが極低炭素あるいは高炭素のリムド鋼の場合には、本来の単一気泡の反応速度定数を用いて計算しなければならないという結論が得られる。

6. 結 論

リムド鋼の凝固時に発生するガスの量や、リミングアクション時に空気から吸収する酸素の量の測定を行なつた。またその結果を用いて凝固時の反応現象に関する考え方を整理した。その結果は次のようである。

1) 凝固時に排出される溶質は界面において化学反応を起こし、CO, MnO, FeO, SiO₂ が生成する。この生成量はこれらの反応によるものという数式モデルを仮定することによつて、実用鋼塊内のリム層の C, Mn 含有量や非金属介在物の組成を説明することができることがわかつた。

2) 鋼塊の諸溶質に関する物質収支により空気からの酸素吸収量を推算したところ、リムド鋼が大から吸収する酸素量は約 0.02 kg/min·t にも達する。CO ガス発生におよぼすこの酸素吸収の影響は大きく、したがつてキャップド鋼の場合にはリムド鋼の場合よりもガス発生量がかなり少なくなる。

3) リムド鋼のガス発生現象を拡散境界膜内におけるものと境界膜外におけるものに分ければ前者：後者は 1:1~2 になる。すなわち、境界膜外におけるガス発生量はきわめて多い。このことは気泡の成長の過程をより詳細に考察する場合に重要である。

文 献

- 1) C. A. MÜLLER, A. STETTER, and E. ZIMMERMANN: Arch. Eisenhüttenw., 37(1966), p. 27
- 2) A. HULTGREN and G. PHRAGMÉN: Trans. AIME, 135(1939), p. 133
- 3) 小平: 縁付鋼塊の研究, (1937)

- 4) A. HAYES and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 135(1939), p. 85
- 5) H. KASMIDER, H. NEUHAUS, H. J. KIRSCHNING, and W. MÜNSTERMANN: Stahl u. Eisen, 77 (1957), p. 133
- 6) M. WARD and R. WIDDAWSON: J. Iron Steel Inst., 203(1965), p. 486
- 7) A. HULTGREN, G. PHRAGMÉN, and S. WOHLFAHRT, J. E. OSTBERG: Trans. AIME, 191(1951) p. 101
- 8) 渡辺, 渡辺, 浅野, 中山: 鉄と鋼, 50(1964), p. 2325
- 9) F. R. MOLLARD and M. C. FLEMING: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 1526
- 10) J. A. BURTON, R. C. PRIM, and W. P. SLICHTER: J. Chem. Phys., 21(1953), p. 1987
- 11) K. KUPZOG, R. HAMMER, and H. RELLERMEYER: Stahl u. Eisen, 82(1962), p. 394
- 12) E. SCHÜRMANN, P. HADJISAROSO, and O. PETER: Arch. Eisenhüttenw., 35(1964), p. 739
- 13) E. SCHÜRMANN, P. HADJISAROSO, and O. PETER: Stahl u. Eisen, 85 (1965), p. 61
- 14) 加藤, 今井: 製鉄研究, (1952) 200, p. 127
- 15) P. L. JACKSON: J. Metals, 18(1966), p. 725
- 16) H. J. LANGHAMMER, H. G. GECK, A. F. YOUNIS, and H. SCHENK: Stahl u. Eisen, 87 (1967), p. 718
- 17) P. M. MACNAIR: J. Iron Steel Inst., 160 (1948), p. p. 151
- 18) 津田, 池田, 丸川: 住友金属, 19(1967), p. 287
- 19) T. E. BROWER, J. W. BAIN, and B. M. LARSEN: Trans. AIME, 188(1950), p. 851
- 20) 石原: 鉄と鋼, 40(1954), p. 403
- 21) P. NILLES: J. Iron Steel Inst., 202(1964), p. 601
- 22) 松野, 岡野: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1522
- 23) 大久保, 榊井, 佐藤, 三好: 学振19委, 8352 凝固 8 (1966)
- 24) J. CHIPMAN: Basic Open Hearth Steelmaking, (1951)
- 25) W. A. FISCHER, H. SPITZER, and M. HISHINUMA: Arch. Eisenhüttenw., 31(1960), p. 365
- 26) 日本学術振興会 製鋼第19委員会:

$$\begin{array}{l} \underline{\text{O}} + \text{CO} = \text{CO}_2 \\ \underline{\text{C}} + \text{CO}_2 = 2\text{CO} \\ \underline{\text{C}} + \underline{\text{O}} = \text{CO} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{反応の平衡に関する推奨値,} \\ (1961) \end{array} \right.$$
- 27) 日本学術振興会, 製鋼第19委員会:

$$\begin{array}{l} \text{FeO} + \text{Mn} = \text{MnO} + \text{Fe} \\ \underline{\text{Mn}} + \underline{\text{O}} = \text{MnO} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{反応の平衡に関する推} \\ \text{奨値, (1965)} \end{array} \right.$$
- 28) 日本学術振興会, 製鋼第19委員会:

$$\text{SiO}_2(\text{s}) = \text{Si} + 2\underline{\text{O}} \quad \text{反応の平衡に関する推奨値, (1964)}$$
- 29) 日本学術振興会, 製鋼第19委員会:

$$\text{FeO}(\text{l}) = \text{Fe}(\text{l}) + \underline{\text{O}} \quad \text{反応の平衡に関する推奨値 (1967)}$$
- 30) G. W. HEALY: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 207
- 31) N.H.M. LIGHTFOOT: J. Iron Steel Inst., 119 (1929), p. 364
- 32) E. SCHÜRMANN, W. GROETSCHER, and O. PETER: Arch. Eisenhüttenw., 36(1965), p. 619
- 33) 下川, 田上: 鉄と鋼, 37 (1951), p. 551
- 34) K. C. McCUTCHEON and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 131(1938), p. 206
- 35) 大久保, 榊井, 佐藤, 三好: 鉄と鋼, 54(1968), S 76

討 論

【質問】 杉谷泰夫 (住友金属中研)

Fig. 26 によれば bulk でのガス発生量がかなり多いが bulk が CO 平衡にあれば bulk での CO ガスの成長は全くないことにはならないか。

【回答】 bulk においては C-O 関係は Fig. 23 に示すようになっており, CO 平衡は成立していない。注入後時間の経過につれてしだいに平衡状態に近づくが, この間のガス発生を考慮したものである。

【質問】 杉谷泰夫

凝固界面で CO ガス生成と介在物生成反応が同時に起こっているとした場合, bulk の $\underline{\text{O}}$ が低下することの説明はどのようになるか。bulk ではなく凝固界面で介在物生成が起こるには界面の $\underline{\text{O}}$ が bulk の $\underline{\text{O}}$ より高いと考えねばならない。

【回答】 拡散境膜外において CO ガスが発生することを考えれば, この反応により bulk 中の酸素は消費される。また, 凝固界面には酸素以外に炭素やマンガンやシリコンも濃化してくるので, これらの間で反応が生じれば, 酸素の消費が激しい場合もあり, 必ずしも界面の酸素濃度が bulk よりも大きいとはいえないであろう。

【質問】 佐藤秀樹 (日本鋼管)

境膜外での CO 反応の driving force は

【回答】 境膜外での CO 反応の driving force は (20) 式に示すように $C_L - C_i'$ であるとした。ここに C_L は bulk 中の炭素濃度であり C_i' は気泡の内圧に平衡する炭素濃度である。