

669,046,558.5:669.71:666,78
アルミナ-シリカ複合ルツボによるAl脱酸の速度論的研究*

中 西 恭 二**・大 井 浩***

Kinetic Study for Deoxidation of Molten Iron with Aluminum
in the Combined Alumina-Silica Crucibles

Kyozi NAKANISHI and Hiroshi OOI

Synopsis:

The deoxidation of molten iron with aluminum was investigated by using an alumina crucible, the inner wall of which was partially covered with silica.

The deoxidation rate is analyzed on the basis of the kinetic theory with the following assumptions; (a) The deoxidation products (Al_2O_3) are nucleated homogeneously in the bulk of molten iron. Their agglomeration and growth are completed within about one minute after the aluminum addition. (b) Molten iron in the crucible follows the well-known flow pattern in the high frequency induction furnace. (c) The rising-out of the deoxidation products obeyed by the Stokes law takes place only in a thin layer close to the free surface of molten iron. (d) The deoxidation products are also separated through adsorption by the silica wall. This process is considered to take place through the bulk flow and the Brownian motion in a thin layer close to the side surface of molten iron.

These assumptions lead to the rate equation given as $[\%O] = [\%O]^0 \exp -kt/(1 + \beta t/\xi)^2$, which is quantitatively in good agreement with the experiments.

Here, t is the time after the completion of the agglomeration and growth, $[\%O]^0$ and $[\%O]$ the oxygen concentration at $t=0$ and $t=t$ respectively, ξ the constant determined by the size distributions of the deoxidation products at $t=0$, β the constant associated with the Stokes law, and k represents the constant concerning to the adsorption process.

(Received Sept. 14, 1968)

1. 結 言

前報****では溶鉄を Al および Si で脱酸し、到達酸素量とルツボ材の関係を調査した。その結果ルツボ材質の果たす役割の大なることを確認するとともにルツボ内壁に付着した脱酸生成物の存在をX線マイクロアナライザーにより立証した。これらの結果は溶鉄中の脱酸生成物がルツボ内壁で吸着される脱酸機構の可能性を示すものである。

そこで本報では Al_2O_3 - SiO_2 複合ルツボを用いて溶鉄の Al 脱酸を実施し、得られた酸素濃度推移から上述の脱酸機構の妥当性を速度論的に検討した。

2. 実 験

2.1 実験方法

本実験に使用したルツボは純 Al_2O_3 ルツボ (内径 98 mm, 純度 97%), 半透明石英ルツボ (内径 87 mm) および 2 種類の複合ルツボの計 4 種類である。複合ルツボは Fig. 1 に示すように上記 Al_2O_3 ルツボの内円周の 1/2 および 1/4 にわたって半透明石英管 (外径 97 mm, 肉厚

5 mm) を軸方向に縦切りしてアルミナセメントで接着したものである。

溶鉄原料, 脱酸剤の添加および試料採取法は前報と全く同様なので省略する。ただ脱酸生成物の粒度分布の測

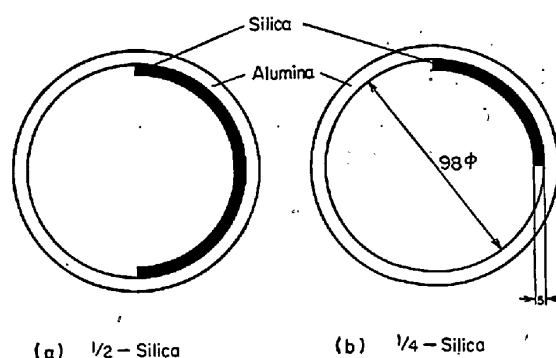


Fig. 1. Cross sections of the combined crucibles.

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表
昭和43年9月14日受付

** 川崎製鉄(株)技術研究所

*** 川崎製鉄(株)技術研究所 工博

**** 鉄と鋼, 55(1969)6, p. 454

定は試料をヨウソ・メタノール法で溶解して Al_2O_3 を抽出し、顕微鏡写真を撮影して実施した。

2.2 実験結果

Fig. 2 に各ルツボを使用して得られた脱酸曲線を一括して示した。また Fig. 3 に $1/2 \text{ Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 複合ルツボを用いたときの Al 添加後 1 min 経過時点の Al_2O_3 粒度分布を示した。図の縦軸は溶鉄 1cm^3 当たりの Al_2O_3 の粒子数である。

得られた結果を要約すれば以下のとおりである。

(i) Al_2O_3 ルツボ壁が SiO_2 で置き換えられた率に反

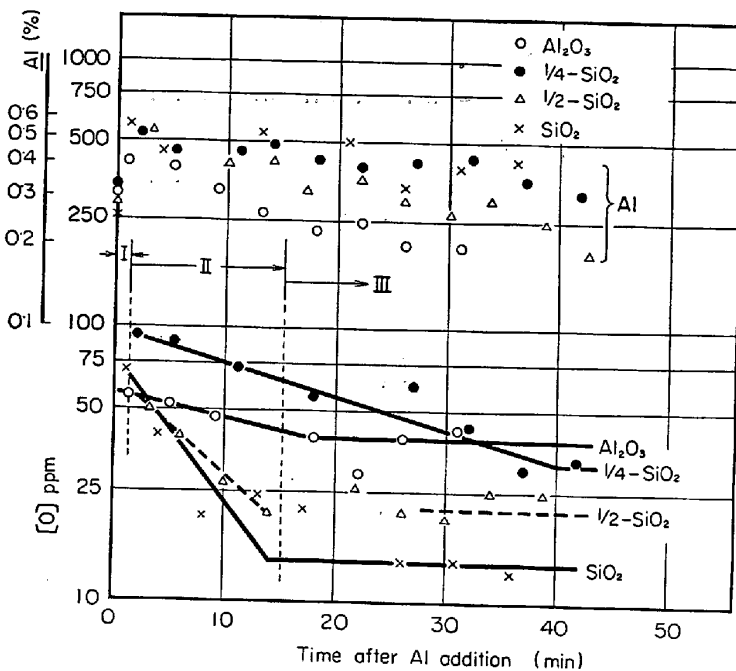


Fig. 2. Decrease in oxygen and aluminum contents of molten iron after aluminum addition at 1600°C .

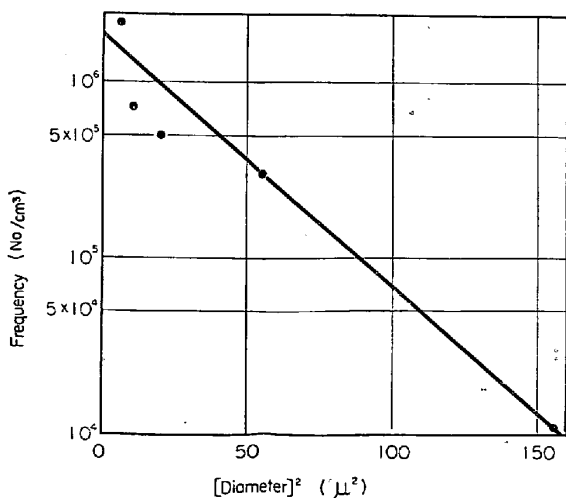


Fig. 3. Size distributions of alumina in molten iron at one minute after aluminum addition ($1/2$ silica crucible).

比例して到達酸素量が低い。

(ii) SiO_2 壁が $1/2$ と $1/4$ の場合の到達酸素量に差が認められることから本実験は平衡状態に到達しておらず定常状態と考えるべきである。

(iii) 実験を通じて Al の減少があるにもかかわらず、到達酸素量がほぼ一定値を示していることから、溶鉄表面またはルツボ界面での Al の酸化が進行しているものと考えられる。

(iv) Al が高いほど到達酸素量が低い、これは Al の減少に伴って表面ないし界面からの酸素が溶鉄バルク内へ侵入することを示している。

(v) Al 添加前の Al_2O_3 ルツボ内壁は表面から $1\sim 2\text{mm}$ の深さにわたって黒色を呈し、肉眼的に酸化鉄の吸収が認められたが SiO_2 壁では酸化鉄の吸収は認められなかった。

(vi) 実験を通じて Al 濃度は高く溶鉄中の溶解酸素は全酸素に対して無視できる。

(vii) 実験終了後の Al_2O_3 内壁は白色を呈し脱酸前に吸収していた酸化鉄の還元が認められた。

3. 理 論

3.1 脱酸モデル

第2章で得られた実験結果から以下の条件を満足する脱酸モデルを仮定する。

(i) Al 添加直後に溶鉄バルク内で脱酸生成物 (Al_2O_3) が生成し凝集成長は非常に短時間に完了する。

(ii) ルツボの Al_2O_3 内壁は本実験の溶解過程で吸収した酸化鉄を、Al 添加に伴い酸素活量の低下した溶鉄中へ放出し Al を減少させる。Al 濃度の高い間は溶鉄バルクの汚染はなくルツボ界面で Al が消失して Al_2O_3 が生成する。これらはルツボ界面で生成するので溶鉄内へ巻き込まれることはないが、溶鉄の Al 濃度が低下するにつれてルツボ界面で酸素を食い止められず拡散により溶鉄バルク内へ酸素の拡散が始まり、ルツボ界面から比較的離れた場所で Al_2O_3 が生成する。これらは溶鉄中へ巻き込まれ溶鉄の全酸素量は増加する。

(iii) 溶鉄自由表面と接触する雰囲気中の酸素も(ii)と同様にふるまう。

(iv) SiO_2 壁は酸化鉄の吸収がほとんどなく Al 添加直後から Al_2O_3 を吸着する。

(v) Al_2O_3 壁の Al_2O_3 吸着能は SiO_2 のそれに比べて無視される。

(vi) 溶鉄自由表面への脱酸生成物の浮上分離は、高周

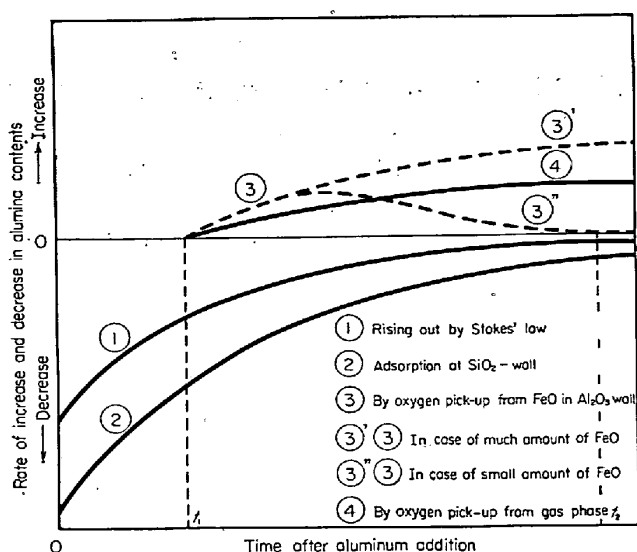


Fig. 4. Schematic representation of rate of increase or decrease in alumina contents in molten iron through various mechanism.

波誘導加熱炉の浴流を考慮したストークス則にしたがつて進行する。

(ハ) 高周波攪拌効果により脱酸生成物 (Al_2O_3) は浴中に均一に分散しているが、浴流とブラウン運動の共同効果によりルツボ内壁とある頻度で衝突する。

以上のモデルから Fig. 4 のような Al_2O_3 粒子の生成離脱速度曲線が考えられる。Fig. 4 において時刻 t_1 は浴中の Al 濃度の低下のために溶鉄界面から浴中へ酸素の拡散が開始する時刻である。この時刻は酸素供給源の酸素濃度によつて異なるはずであり気相と Al_2O_3 壁についてそれぞれ違う時刻をとらなければならないがこれを同時刻と仮定して Fig. 4 に示し、また計算においてもその仮定を踏襲した。また t_2 は Al_2O_3 壁に吸収された酸化鉄の還元終了時刻である。

3.2 計算方法

Fig. 4 より速度論的取り扱いはずの 3 つの時間区間に分けて考えなければならない。すなわち $0 < t \leq t_1$, $t_1 < t \leq t_2$, $t_2 < t$ である。以下それぞれの時間区に分けて計算式の導出を試みた。

3.2.1 $0 < t \leq t_1$ の場合

進行している機構は Fig. 4 の①および②による Al_2O_3 の分離および界面における溶鉄汚染なしでの Al の燃焼である。脱酸剤添加後 t 時刻経過したとき粒径が $x \sim x + dx$ の範囲にある Al_2O_3 粒子の総数をつぎの(1)式で定義する。

$$f(x)dx \dots\dots\dots (1)$$

また Al 添加直後のそれを(2)式で定義する。

$$f^0(x)dx \dots\dots\dots (2)$$

(イ) 浮上分離 溶鉄のルツボ側壁での流速を v とすれば浴自由表面での平均流速 $\bar{v}$ は(3)式で与えられる。ただし自由表面で連続の方程式が成立するものと仮定した。

$$\bar{v} = vr^2 / \int_0^r \xi d\xi = 2v \dots\dots\dots (3)$$

ここに r はルツボ内径である。

したがって新しい浴自由表面素片が現われ再び消滅するまでの所要時間 τ はつぎの(4)式となる。

$$\tau = r/2v \dots\dots\dots (4)$$

この τ 時間に浮上を完了する介在物の粒径 x は浴表面下 h の深さからは、ストークス則によりつぎの(5), (6)式で与えられる。

$$h = Ax^2\tau \dots\dots\dots (5)$$

$$A = (\rho_{\text{Fe}} - \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3})g/18\eta = 4350(\text{cm}^{-1}\text{sec}^{-1}) \dots\dots\dots (6)$$

ここに ρ_{Fe} , $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ は溶鉄および Al_2O_3 の密度でそれぞれ 7.2 g cm^{-3} および 4.0 g cm^{-3} である η は溶鉄の粘度で、 1600°C における著者らの測定値³⁾ および ROMANOV らの測定値⁴⁾ を平均して、本実験の平均 Al 濃度 0.4% に対して与えられる 0.04 poise を用いる、また g は重力加速度である。

さて $t \sim t + \delta t$ 時刻に生成した浴表面の表面積 δS は

$$\delta S = 2\pi r v \delta t \dots\dots\dots (7)$$

であるから

$$\delta V = h \delta S \dots\dots\dots (8)$$

なる体積素片中に含まれる粒径 $x \sim x + dx$ の Al_2O_3 はすべてこの面が消滅するまでに浮上を完了する。この Al_2O_3 粒子数は浴の体積を V とすれば(9)式で与えられる。

$$f(x)dx \delta V/V = \frac{\pi Ar^2}{V} x^2 f(x) dx \delta t \dots\dots\dots (9)$$

ゆえに浮上分離機構による $f(x)$ の変動はつぎの微分方程式で記述される。

$$-\delta[f(x)dx] = \pi Ar^2 x^2 f(x) dx \delta t/V \dots\dots\dots (10)$$

(ロ) シリカ壁での吸着分離 吸着機構を考えるためにつぎの物理量を定義する。

σ : ルツボ表面の吸着能でルツボ表面に 1 回衝突した Al_2O_3 粒子が吸着される確率。

λ : ルツボ高さを h として $h/2v$ の時間の間に Al_2O_3 粒子がブラウン運動で 1 次元方向に移動する距離。

さてルツボ内溶鉄の流れ状況は高周波加熱浴においては Fig. 5 のようになる。したがって新しい溶鉄—ルツボ界面素片が生成して消滅するまでの時間は側壁のみに注目すれば $h/2v$ で与えられる。また浴表面の線速度 v はよく知られた(11)式より計算できる⁵⁾。

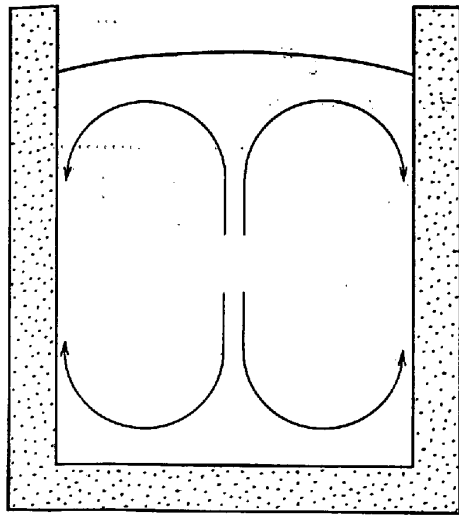


Fig. 5. Flow pattern of molten iron in the high frequency induction furnace.

$$v = \frac{1}{2} \left[73.2 g \sqrt{\frac{\mu}{\rho f}} \frac{Ni}{F} \frac{1}{r} \right]^{1/2} \dots (11)$$

ここで Ni は誘導入力 [kW], ρ は溶鉄の比抵抗 [$\Omega \text{cm} \times 10^{-4}$], F は浴表面積 [cm^2], r は溶鉄の密度 [gcm^{-3}] μ は比透磁率, f は周波数 [Hz] である. (これらの記号の定義は(11)式についてのみの約束とする.)

さて $t \sim t + \delta t$ 時間に新たに生成する SiO_2 側壁-溶鉄界面素片は

$$2 \times 2\pi r v \delta t \times \alpha \dots (12)$$

で与えられる. ここに α は側壁の SiO_2 占有率である. (12)式で与えられる界面素片が消滅するまでにルツボ側壁にブラウン運動で到達可能な径 x の Al_2O_3 粒子はルツボ壁から $\lambda + x$ の深さまでに存在するものだけである. すなわち $x \sim x + dx$ の粒径を有するものについてはその数を $g(x)dx$ と書けば

$$g(x)dx = 2\alpha f(x)dx \times 2\pi r v \delta t \times \frac{\lambda + x}{V} \dots (13)$$

となる. (13)式で与えられる粒子のうち実際に吸着される可能性のあるのはシリカ壁と衝突するときだけであるのでシリカ壁の吸着能を σ として(14)式が得られる.

$$-\delta[f(x)dx] = 2\alpha \sigma f(x)dx \times 2\pi r v (\lambda + x) \delta t / V \dots (14)$$

またブラウン運動距離 λ はブラウン運動に関する SMOLUCHOWSKI の解析⁶⁾を用いて(15)式で与えられる.

$$\lambda = \sqrt{\frac{2kT}{6\pi\eta x} \frac{h}{2v}} \dots (15)$$

ここで k はボルツマン定数, T は絶対温度である.

結局 $0 < t \leq t_1$ における溶鉄中の Al_2O_3 粒子の変動は(10), (15)式の合成から(16)式で与えられる.

$$\delta[f(x)] = \frac{\pi A r^2}{V} x^2 f(x) \delta t$$

$$+ \frac{4\pi r \alpha \bar{\sigma} (\bar{\lambda} + \bar{x})}{V} \cdot f(x) \delta t \dots (16)$$

ただし σ , $\lambda + x$ に関しては両者とも x の関数であるが, Al_2O_3 粒子の粒度分布から後に計算される平均粒径 $\bar{x}$ を用いて平均化した $\bar{\sigma}$ および $\bar{\lambda} + \bar{x}$ を用いて以下の計算を簡単化した.

(16)式を積分して(17)式を得る.

$$f(x)dx = f^0(x)dx \exp \left\{ - \left[\frac{\pi A r^2 x^2}{V} + \frac{4\pi r \alpha \bar{\sigma} v \lambda'}{V} \right] t \right\} \dots (17)$$

$$\text{ここで } \lambda' = \bar{\lambda} + \bar{x} \dots (18)$$

さてつぎの変数を定義する.

$$\beta = \pi A r^2 / V \dots (19)$$

$$\phi = 4\pi r \alpha v \bar{\sigma} \lambda' / V \dots (20)$$

(19), (20)式を(17)式に代入して $0 < t \leq t_1$ のとき

$$f(x)dx = f^0(x) \cdot \exp - (\phi + \beta x^2) t \cdot dx \dots (21)$$

となる. (21)式を溶鉄中の酸素量 (wt%) に換算すれば(22)式となる.

$$[\%O] = \frac{4800 \pi}{612W} \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} \int_0^\infty x^3 f^0(x) \times \exp - (\phi + \beta x^2) t dx \dots (22)$$

ここで W は溶鉄重量である.

さて $f^0(x)$ についてつぎの(23)式を仮定する.

$$f^0(x) = B \exp - \xi x^2 (\xi > 0) \dots (23)$$

(23)式の妥当性は後述するが, B および ξ は定数であり初期酸素量 $[\%O]^0$ が知られていれば B と ξ の間につき(24)式が成り立つ.

$$[\%O]^0 = \frac{4800}{612} \frac{B \pi \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{W} \int_0^\infty x^3 \exp - \xi x^2 dx \dots (24)$$

(24)式の積分を実行し(25)式の変数を導入すれば(26)式を得る.

$$\phi = \frac{4800}{612} \frac{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot \pi}{W} \dots (25)$$

$$[\%O]^0 = B \phi / 2\xi^2 \dots (26)$$

(23), (25)式を(22)式に代入して積分を実行すれば(27)式が得られる.

$$[\%O] = \phi B \int_0^\infty x^3 \exp - \xi x^2 \cdot \exp - (\phi + \beta x^2) t \cdot dx \\ = \phi B \exp - \phi t \cdot \frac{1}{2(\xi + \beta t)^2} \dots (27)$$

(27)式を導くに際して導入された仮定を再度確認すれば, (i) Al_2O_3 粒子は SiO_2 壁で吸着されるが Al_2O_3 壁では吸着されない, (ii) SiO_2 壁の Al_2O_3 粒子吸着能 σ およびブラウン運動を考慮した変数 $\lambda + x$ などは x の平均値におけるそれらの値で置き換えられる, (iii) Al_2O_3

粒子の初期粒度分布は(23)式にしたがう、などである。

(27)式を書き換えて(28)式を得る。

$$[\%O] = [\%O]^0 \frac{1}{(1 + \beta t/\xi)^2} \exp - \frac{4\pi r \alpha \bar{\sigma} v \lambda'}{V} t \quad (28)$$

すなわちルツボ側壁の SiO_2 占有率 α と $\log[\%O]$ が比例関係にあることおよび時間の経過とともに $\log[\%O]$ の時間 t に対する勾配が鈍化することが(28)式から直ちに理解される。

3.2.2 $t_1 < t \leq t_2$ の場合

この時間区間においても前と同様に浮上および吸着分離が進行する。しかしこれらの分離に加えて溶鉄中のAl濃度が低下したために Al_2O_3 ルツボ壁および気相から酸素が溶鉄バルク内へ侵入し始める。

溶鉄中への酸素の侵入深さは Al 濃度で決まりこの侵入層中の濃度積 $[Al]^2[O]^3$ がどの程度平衡濃度積から偏倚しているかによつて生成する Al_2O_3 粒子の粒径が決まるものと考えられる。しかし数学的取り扱いを簡単にするために、このような外来酸素によつて浴中に生成する Al_2O_3 の粒径は過飽和度によらずすべて一定であるものとする。

すなわち $t \sim t + \delta t$ の間に生成する Al_2O_3 は径が一定値幅 $x_k \sim x_k + dx_k$ の範囲にあり、その総数は

$$\delta[g(x_k)dx_k] \quad (29)$$

で与えられるものとする。

溶鉄内の酸素の拡散が律速因子であるものとして酸素の供給速度を考えれば浴表面については(30)式が成り立つ。

$$N_o' = \pi r^2 C_o' \sqrt{\frac{8D_o v}{\pi r}} \quad (30)$$

ここに N_o' は気相から溶鉄への酸素の供給速度 [mol/sec], C_o' は溶鉄-気相界面酸素分圧と平衡する溶鉄酸素濃度 [mol/cm³], D_o は酸素の溶鉄内拡散係数である。

つぎに Al_2O_3 ルツボ壁について側、底部合わせて考えると(31)式が得られる。

$$N_o = C_o [\pi r^2 + 2\pi r(1 - \alpha)h] \sqrt{\frac{4D_o v}{\pi(h + r/2)}} \quad (31)$$

ここに N_o は Al_2O_3 ルツボ壁に吸収された酸化鉄からの酸素供給速度 [mol/sec], C_o は Al_2O_3 ルツボ壁酸素ポテンシャルと平衡する溶鉄酸素濃度 [mol/cm³] である。

さて酸素分子量を M_o として(32)式により F を定義すれば(33)式が容易に導き出される。

$$F = M_o(N_o + N_o') \quad (32)$$

$$\frac{\delta[g(x_k)dx_k]}{\delta t} = \frac{F}{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{x_k}{2}\right)^3 \cdot 4 \cdot \frac{48}{102}} \quad (33)$$

(33)式の右边を Q と定義すれば

$$\delta[g(x_k)dx_k] = Q \delta t \quad (34)$$

となる。先に求めた $f(x)$ に関する微分方程式 (16) は x_k についてのみ変形を受けるので(35)式が成り立ち、

$$-\delta[g(x_k)] = \beta x_k^2 g(x_k) \delta t + \phi g(x_k) \delta t - Q \delta t \quad (35)$$

これを $t = t_1$ で $g(x_k) = 0$ なる条件の下に解けば(36)式が得られる。

$$g(x_k)dx_k = \frac{Q}{\phi + \beta x_k^2} \times [1 - \exp - (\phi + \beta x_k^2)(t - t_1)] \cdot dx_k \quad (36)$$

結局 $t_1 < t \leq t_2$ では

$$x \approx x_k \text{ で } f(x)dx = f^0(x) \exp - (\phi + \beta x^2)t \cdot dx \quad (37)$$

$$x = x_k \text{ で } f(x_k)dx_k = f^0(x_k) \exp - (\phi + \beta x_k^2)t \cdot dx_k$$

$$+ \frac{Q}{\phi + \beta x_k^2} [1 - \exp - (\phi + \beta x_k^2)(t - t_1)] dx_k \quad (38)$$

となる。ゆえに $[\%O]$ は(39)式で与えられる。

$$[\%O] = [\%O]^0 \frac{1}{(1 + \beta t/\xi)^2} \exp - \phi t + \frac{100M_o(N_o + N_o')}{W(\phi + \beta x_k^2)} [1 - \exp - (\phi + \beta x_k^2)(t - t_1)] \quad (39)$$

(39)式を導く際に新たに仮定されたことは、(i)外来酸素により溶鉄バルク内に生成する Al_2O_3 の粒径は一定値 x_k である。(ii)外来酸素の侵入は溶鉄内での酸素の拡散に律速される、の2点である。

(39)式右辺第2項は時間の経過とともに $[\%O]$ を増加させる方向へ働き、これが第1項とつりあつたとき定常状態が実現する。

3.2.3 $t_2 \leq t$ の場合

この時間区では Al_2O_3 壁の酸化鉄は消失しているので第2項で定義した N_o を 0 として同じ手順を踏めばよい。すなわち

$$F^* = \pi r^2 C_o' \sqrt{\frac{8D_o v}{\pi r}} M_o = N_o' M_o \quad (40)$$

$$Q^* = F^* / \left[\frac{4}{3}\pi\left(\frac{x_k}{2}\right)^3 \cdot 4 \cdot \frac{48}{102} \right] \quad (41)$$

とおけば $f(x)$, $g(x_k)$ に対応する $f^*(x)$, $g^*(x_k)$ は、
 $x \approx x_k$ では $-\delta[f^*(x)] = (\phi + \beta x^2) f^*(x) \delta t \quad (42)$

$$x = x_k \text{ では } -\delta[g^*(x_k)] = (\phi + \beta x_k^2) g^*(x_k) \delta t - Q^* \delta t \quad (43)$$

となり、 $t = t_2$ において(37), (38)式を満足するように解けばよい。これを実行すれば(44), (45)式が得られる。

$$x \approx x_k \text{ で } f^*(x) = f^0(x) \exp - (\phi + \beta x^2)t \dots (44)$$

$$x = x_k \text{ で } f^*(x_k) = f^0(x_k) \exp - (\phi + \beta x_k^2)t$$

$$+ \frac{Q}{\phi + \beta x_k^2} \{ \exp - [(\phi + \beta x_k^2)(t - t_2)] \\ - \exp - [(\phi + \beta x_k^2)(t - t_1)] \} \\ + \frac{Q^*}{\phi + \beta x_k^2} \{ 1 - \exp - [(\phi + \beta x_k^2)(t - t_2)] \} \dots (45)$$

(44), (45) 式より [%O] は次式で与えられる.

$$[\%O] = \frac{[\%O]^0}{(1 + \beta t/\xi)^2} \exp - \phi t + \frac{100}{W} M_0 (N_0 + N_0') \\ \frac{1}{\phi + \beta x_k^2} [1 - \exp - (\phi + \beta x_k^2)(t_2 - t_1)] \\ + \frac{100}{W} M_0 N_0' \frac{1}{\phi + \beta x_k^2} [1 - \exp - (\phi + \beta x_k^2) \\ \times (t - t_2)] \dots (46)$$

3.3 計算結果の主傾向

第2節において3つの時間区間について脱酸速度式を導いた. これらの式と実験結果とを比較する際に以下の点に注意しなければならない.

(イ) Al 脱酸により生成した Al_2O_3 粒子は凝集しないものとして計算を進めたが, 実際には脱酸剤添加直後においては急速に凝集が進むはずである. しかし脱酸剤の添加から $\sim 10 \text{ sec}$ を経れば脱酸生成物の凝集はほとんど完了すると主張する報告が理論, 実験両面から提出されているので^{9,10}, $0 < t \leq t_1$ で得られた (28) 式は凝集が終了したのちに適用すればよい.

(ロ) $t \leq t_1$ ですでに Al_2O_3 ルツボ中の酸化鉄が完全に放出されつくしてしまった可能性があるが, この場合は (39) 式で $N_0 = 0$ とすればよい.

さて溶鉄の酸素減少とその律速段階の対応は脱酸剤添加直後から以下のごとくである.

① $0 < t \leq t_0 (\sim 0.5 \text{ min})$: 急速凝集下での浮上, および吸着分離

② $t_0 < t \leq t_1$: Al 濃度が十分に高いため溶鉄バルクの汚染なしでの浮上, 吸着分離

③ $t_1 < t \leq t_2$: Al 濃度が不十分となり溶鉄バルクの汚染がある一方での浮上, 吸着分離

④ $t_2 < t$: ③と同様

これらの結果と前節で求めた計算式との対応は以下のとおりである. すなわち①についての理論式はない, ②については (28) 式が対応, ③については (39) 式が対応, そして④については (46) 式がそれぞれ対応する. そこで以下に (28), (39) および (46) 式の概略傾向を示した.

(イ) (28) 式の主傾向

(28) 式を時間 t で微分して次式を得る.

$$-\frac{d \ln [\%O]}{dt} = \frac{2\beta/\xi}{1 + \beta t/\xi} + \frac{4\pi r \alpha \bar{\sigma} \lambda' v}{V} \dots (47)$$

ここで $\beta \cong 400$, また $\xi > 10^6$ と推定されるので $t = 10 \text{ min}$ において

$$\beta t/\xi < 0.25 \dots (48)$$

と評価される. したがって,

$$-\frac{d \ln [\%O]}{dt} \cong \frac{2\beta}{\xi} + \frac{4\pi r \alpha \bar{\sigma} \lambda' v}{V} \dots (49)$$

となる. これより (28) 式にしたがう限り $\log [\%O]$ と時間 t の間には, ほぼ直線関係があり, その勾配は SiO_2 占有率 α に比例していることがわかる.

(ロ) (39) 式の主傾向

(39) 式で $t \rightarrow \infty$ の極限値を求めれば (50) 式となる.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} [\%O] = 100 M_0 (N_0 + N_0') / W (\phi + \beta x_k^2) \dots (50)$$

また (39) 式を時間 t で微分して (51) 式となる.

$$\frac{d [\%O]}{dt} = -[\%O]^0 \frac{2\beta/\xi}{(1 + \beta t/\xi)^3} \exp - \phi t \\ - [\%O]^0 \frac{\phi}{(1 + \beta t/\xi)^2} \exp - \phi t \\ + \frac{100 M_0 (N_0 + N_0')}{W} \exp - (\phi + \beta x_k^2)(t - t_1) \dots (51)$$

これらの関係から時間とともに溶鉄の酸素濃度は, 外来酸素流とつりあうある一定値におちつくことがわかる.

(ハ) (46) 式の概略傾向

(ロ) と同様に時間の経過につれて

$$\lim_{t \rightarrow \infty} [\%O] = 100 M_0 N_0' / W (\phi + \beta x_k^2) \dots (52)$$

なる一定値におちつく.

4. 実験と理論の比較

Fig. 2 の実験結果は溶鉄酸素濃度推移に注目すれば図に示した3領域Ⅰ, ⅡおよびⅢに分割できる. これらの各領域はそれぞれ別の機構により脱酸が進行していると考えべきであり, 前章で導出した理論式との対応づけを行なえばつぎのごとくなる. 領域Ⅰは凝集分離機構と対応し理論式はない. 領域Ⅱは溶鉄バルク汚染なしでの浮上および吸着分離機構と考えられ (28) 式と対応する. 領域Ⅲは溶鉄バルクの外来酸素による汚染と浮上および吸着分離機構が競合していると考えられ (39) または (46) 式に対応する.

そこで領域ⅠおよびⅢについて別々に実験と理論の比較を行なう.

4.1 領域Ⅱについて

Fig. 2 について領域Ⅱにおける時間勾配を求めて, 速

Table 1. Observed rate constants
 $m (= \Delta \ln[\%O]/\Delta t)$.

Crucible	alumina	1/4 silica	1/2 silica	silica
Area fraction of silica (α)	0	0.25	0.50	1.2
$m (\times 10^{-4})$	-3.40	-4.93	-10.5	-21.4

度定数 $m = \Delta \ln[\%O]/\Delta t$ (sec) に換算すれば Table 1 が得られる。

ところで純 SiO_2 ルツボにおいてはルツボ底部も Al_2O_3 粒子の吸着に寄与しており、したがって他の 3 つのルツボよりも速度定数 m が底部の影響分だけ大きいはずである。ゆえに本計算の思想に沿ってこれを補正しなければならない。この補正を簡単に行なうにはシリカ側壁占有率 α にルツボ底部面積を含めればよい。すなわち $\alpha = 1 + \pi r^2 / 2\pi rh = 1.242$ なる値のときの m が実測されたのであり $\alpha = 1$ のときの純 SiO_2 ルツボの速度定数 m は $21.4 \times 10^{-4} / 1.242 = 17.2 \times 10^{-4}$ となり、この m が他の 3 ルツボで実測された m と同等の意味をもつ値となる。Fig. 6 は純 SiO_2 ルツボに対しては補正值を用いて、実測値 m と α の関係を示したもので (49) 式から推定される直線関係がほぼ満足されている。

Fig. 6 と (49) 式より (53), (54) 式が成り立つ。

$$(2\beta/\xi)_{\text{observed}} = 2.30 \times 10^{-4} \dots\dots\dots (53)$$

$$(4\pi r \bar{\sigma} \lambda' v / V)_{\text{observed}} = 15.2 \times 10^{-4} \dots\dots\dots (54)$$

さて初期 Al_2O_3 粒度分布 $f^\circ(x)dx$ は領域 II の出発点すなわち凝集分離終了時点での値をとらなければならないが、先に述べたように脱酸剤添加後 1 min でその条件はほぼ満たされるであろう。したがって Fig. 3 から

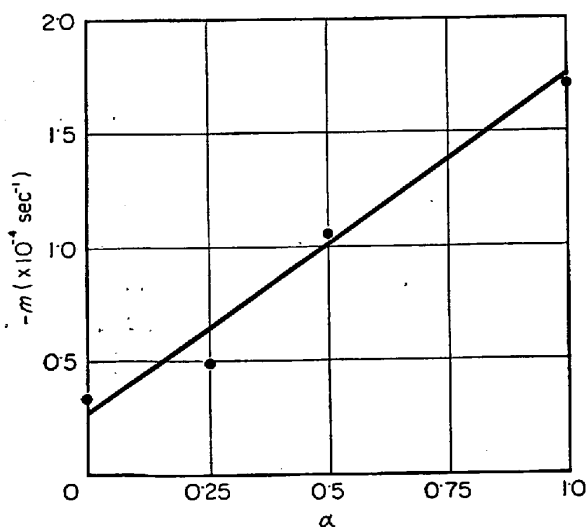


Fig. 6. Relation between deoxidation rate constant and area fraction of silica in the side wall of the combined crucible.

$f^\circ(x)$ の粒度依存性を知ることができるが、これは当初仮定した (23) 式をほぼ満足しており ξ はつぎの (55) 式で与えられる。

$$\xi = 3.20 \times 10^6 (\text{cm}^{-2}) \dots\dots\dots (55)$$

また β はストークスの浮上則に関係したパラメーターで β の定義式 (19) に (6) 式を代入して理論的に計算することができるがそれは (56) 式となる。

$$\beta = \pi A r^2 / V = A / h = 431 (\text{cm}^2) \dots\dots\dots (56)$$

ここで (49) 式を導く際に仮定した (48) 式を正しく評価することが可能となつた。すなわち $t = 10 \text{ min}$ に対して $\beta t / \xi = 431 \times 10 \times 60 / 3.2 \times 10^6 \approx 0.08$ となり凝集完了後 10 min 間は高々 1 割の誤差範囲で m と α は直線関係にあり、(48), (49) 式は妥当である。

さて (53) 式に対応する理論値は (55), (56) 式より (57) 式で与えられる。

$$(2\beta/\xi)_{\text{calc.}} = 2.70 \times 10^{-4} \dots\dots\dots (57)$$

つぎに (55) 式の ξ を用いて Al_2O_3 粒子の平均径 $\bar{x}$ を求めれば、

$$\bar{x} = \frac{\int_0^\infty x \exp -\xi x^2 \cdot dx}{\int_0^\infty \exp -\xi x^2 dx} = 1/\sqrt{\pi \xi} \dots\dots\dots (58)$$

から

$$\bar{x} = 3.15 \mu \dots\dots\dots (59)$$

となる。

さてシリカ壁の Al_2O_3 粒子吸着能を 100% すなわち $\bar{\sigma} = 1$ と仮定する。また $\bar{\lambda}$ は (59) 式を (15) 式に代入して

$$\bar{\lambda} \approx 0.13 \mu \dots\dots\dots (60)$$

となる。ゆえに (18) 式より λ' は (61) 式となる。

$$\lambda' = \bar{\lambda} + \bar{x} = 3.28 \mu \dots\dots\dots (61)$$

また (11) 式に本実験に用いた高周波炉の固有定数を代入して v を求めれば

$$v = 34 \text{ cm/sec} \dots\dots\dots (62)$$

と与えられる。ゆえに (54) 式に対応する理論値は (61), (62) 式より (63) 式で与えられる。

$$(4\pi r \bar{\sigma} \lambda' v / V)_{\text{calc.}} = \frac{4 \times 3.28 \times 10^{-4} \times 34}{4.9 \times 10^{-1}} = 8.8 \times 10^{-4} \dots\dots\dots (63)$$

(57), (63) 式で与えられる理論値はそれぞれ実測値を与える (53), (54) 式と非常によく合っている。この事實は、 Al_2O_3 ルツボにおいてはルツボ壁への Al_2O_3 粒子の吸着はなく、高周波炉の flow pattern にしたがう溶鉄表面層からの浮力分離のみがストークス則に律されつつ進行するのに対して、 SiO_2 ルツボにおいてはこれに加えて SiO_2 壁へ衝突する Al_2O_3 粒子を吸着分離する機構が同時に進行することを示しており、計算における最

も重要な仮定が妥当であることを意味している。

4.2 領域Ⅲについて

この領域では Fig. 2 に見られるごとく $\log[\%O]$ と時間 t の勾配についてはバラツキが大きく議論できないので、到達酸素レベルについてのみ議論し理論と実験の比較を行なう。

領域Ⅲが(39)式に支配されているとすれば(50)式より最終到達酸素 C_2 は(64)式で与えられる。

$$C_2 = \lim_{t \rightarrow \infty} [\%O] = 100M_0(N_0 + N_0')/W(\phi + \beta x_k^2) \quad (64)$$

一方(46)式に支配されているとすれば最終到達酸素 C_2' は(52)式より(65)式となる。

$$C_2' = \lim_{t \rightarrow \infty} [\%O] = 100M_0N_0'/W(\phi + \beta x_k^2) \quad (65)$$

(64), (65)式に(20), (30)および(31)式を代入すればそれぞれ

$$C_2 = \frac{10^2 M_0}{W(4\pi r \alpha \bar{\sigma} \lambda' v / \pi r^2 h + \beta x_k^2)} \left\{ \pi r^2 C_0' \sqrt{\frac{8D_0 v}{\pi r}} + [2\pi r(1-\alpha)h + \pi r^2] C_0 \sqrt{\frac{4D_0 v}{\pi(h+r/2)}} \right\} \quad (66)$$

$$C_2' = \frac{10^2 M_0}{W(4\pi r \alpha \bar{\sigma} \lambda' v / \pi r^2 h + \beta x_k^2)} \left\{ \pi r^2 C_0' \sqrt{\frac{8D_0 v}{\pi r}} \right\} \quad (67)$$

となる。これらの式を α に注目して整理すればつぎのごとくなる。

$$C_2 = \frac{S_2}{S_1 + \alpha} - S_3 \quad (68)$$

$$C_2' = \frac{S_2'}{S_1 + \alpha} \quad (69)$$

ただし

$$S_1 = r\beta x_k^2 h / 4\bar{\sigma} \lambda' v \quad (70)$$

$$S_2 = \frac{10^2 M_0 r h}{4W\bar{\sigma} \lambda' v} \left\{ \pi r^2 C_0' \sqrt{\frac{8D_0 v}{\pi r}} + (2\pi r h + \pi r^2) C_0 \sqrt{\frac{4D_0 v}{\pi(h+r/2)}} \right\} \quad (71)$$

$$S_2' = \frac{10^2 M_0 r h}{4W\bar{\sigma} \lambda' v} \left\{ 2\pi r^2 C_0' \sqrt{\frac{2D_0 v}{\pi r}} \right\} \quad (72)$$

$$S_3 = \frac{10^2 M_0 r h}{4W\bar{\sigma} \lambda' v} \left\{ 2\pi r h C_0 \sqrt{\frac{4D_0 v}{\pi(h+r/2)}} \right\} \quad (73)$$

である。

(69)式は(68)式の特別な場合として(68)式に含まれるので実験との比較は(68)式について行なえば十分である。

Fig. 2 から各ルツボに対する領域Ⅲの到達酸素濃度 $C_2 \times 10^4$ (ppm) を読みとれば Table 2 が得られる。

これらの実測値の中で 1/4-SiO₂ ルツボについては Fig. 2 にみるごとくバラツキが大きいので、他の3ルツ

Table 2. Final oxygen concentration of the molten iron.

Crucible	Alumina	1/4· silica	1/2· silica	Silica
α	0	0.25	0.50	1.24*
$C_2 \times 10^4$ (ppm)	40	33	32	14

* corrected by considering the bottom effect of the crucible.

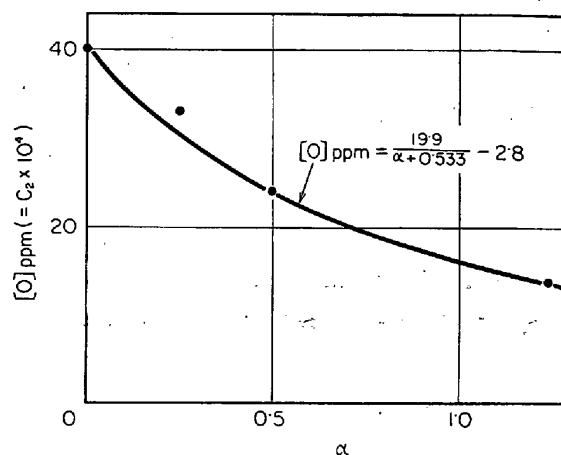


Fig. 7. Relation between final oxygen contents of molten iron and area fraction of silica in the side wall of the combined crucible.

ボについての実測値から(68)式に含まれるパラメータ S_1 , S_2 および S_3 を決定した。すなわち

$$S_1 = 0.533 \quad (74)$$

$$S_2 = 19.9 \times 10^{-4} \quad (75)$$

$$S_3 = 2.8 \times 10^{-4} \quad (76)$$

となる。これらの値を用いて(68)式を実測値とともに Fig. 7 に示した。

さて(30), (31)式および(70)~(73)式から明らかであるが、気相からの酸素流量 N_0' と Al₂O₃ ルツボ壁からの酸素流量 N_0 との比は(77)式で与えられる。

$$N_0/N_0' = S_2 - S_2'/S_2' = 1.24S_3/S_2 - 1.24S_3 \quad (77)$$

これに(76)式の S_3 を代入して(78)式を得る。

$$N_0/N_0' \cong 0.21 \quad (78)$$

すなわち気相からの酸素流量の約2割がルツボ壁からの酸素流量に対応しており、酸素源としてのルツボ壁の影響は気相の影響に対して大略無視できる。

つぎに(70)式と(74)式より(79)式が成立する。

$$r\beta h x_k^2 / 4\bar{\sigma} \lambda' v = 0.533 \quad (79)$$

(56), (61), (62)式より β , λ' , v を、また仮定により $\bar{\sigma} = 1$ などを(79)式に代入すれば x_k が評価できる。すなわち、

$$x_k \cong 10^{-3} \text{ cm} = 10 \mu \quad (80)$$

となり、外来酸素により浴中に生成する Al₂O₃ 粒子の平

均粒径が 10μ であれば(74)式右辺の実測値が理論的にも導き出されることになる。

(78)式の直下で述べたごとく Al_2O_3 ルツボ壁から溶鉄中へ入る酸素流は無視しても大過ないので以下気相からの酸素流についてのみ議論する。

(72)式を実測値より計算すれば

$$S_2' = S_2 - 1.24S_3 = 16.4 \times 10^{-4} \dots\dots\dots (81)$$

となる。(61), (62)式より v , λ' をまた $\bar{\sigma}=1$, $W=5.5\text{ kg}$, $M_0=16$, $D_0=8 \times 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ sec}^{-1}$ などを(72)式右辺に代入して気相界面における溶鉄酸素濃度 C_0' を求めれば(82)式となる。

$$C_0' = 1.5 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 = 3.3 \text{ ppm} \dots\dots\dots (82)$$

(30)式に(82)式を代入すれば気相から溶鉄へ侵入する酸素流量 N_0' が求まり(83)式で与えられる。

$$N_0' = 4.5 \times 10^{-6} \text{ mol/sec} \\ \cong 0.7 \times 10^{-4} \text{ g/sec} \cong 0.05 \text{ cm}^3/\text{sec} \dots\dots\dots (83)$$

一方 Ar ガス流量は 5 cc/sec であるので体積濃度 4 %の酸素に対応する。

理論式から推定される到達酸素と α の関係は、実験結果と Fig. 7 に見られるごとく α に対する関数形で一致している。このことは浮上および吸着分離による Al_2O_3 の消滅と外来酸素による Al_2O_3 の生成とがバランスして到達酸素が与えられるとした本計算の仮定と矛盾しない。

外来酸素により浴中に生成する Al_2O_3 の粒径はモデルと実験との一致をみるためには(80)式より 10μ でなければならぬ。これは Al 添加後 1 min 経過時の平均粒径が先に見たごとく $\sim 3\mu$ であること、および Al 添加により浴中に生起する Al と O の過飽和度に比べて空気酸化の場合の過飽和度は著しく低いと考えられるので生成核はかなり大きく、したがって 3μ よりも大きな Al_2O_3 粒子の生成が期待されることなどの理由からほぼ妥当な値であろう。

(76)式から酸素源としてのアルミナルツボの役割は小さいという結果が得られたが、これは実験終了後のルツボ壁の肉眼観察結果と矛盾しない。

5. 考 察

前章までにおいて脱酸生成物の溶鉄からの分離が従来のストークスの浮上分離機構に加えてルツボ壁への衝突—吸着機構によつて進行するという新しいモデルにしたがい、 SiO_2 壁に対して 100%, Al_2O_3 壁に対して 0 % の吸着能を仮定して Al_2O_3 - SiO_2 複合ルツボによる Al 脱酸の実験結果を矛盾なく、また非常によく説明することができた。

しかし Al_2O_3 粒子に対して SiO_2 壁と Al_2O_3 壁に仮定したこれらの吸着能の値についてその妥当性を考察してみる必要がある。

ルツボ壁の SiO_2 と Al_2O_3 が Al_2O_3 粒子に対して互に両極端の性質を持ちこれが吸着能に十分反映されると考えられる性質に Al_2O_3 との標準生成自由エネルギーがある。すなわち Al_2O_3 と SiO_2 各 1 mol が反応するときの標準生成自由エネルギー ΔF° は 1600°C において -35 kcal/mol と与えられ、通常使用される他の耐火材 CaO , MgO などに比べて著しく大きい。一方 Al_2O_3 間のそれはもちろん 0 である。したがって SiO_2 壁に対して Al_2O_3 粒子は容易に吸着される一方 Al_2O_3 壁においては界面エネルギーの変化分しか吸着を引き起こす駆動力がない。したがって SiO_2 壁に対しては $\sigma=1$ また Al_2O_3 壁に対しては $\sigma=0$ とおいて大過ないであろう。さらに SiO_2 壁に対する吸着能を 1 とおける根拠として SiO_2 が 1600°C においては半溶融状態にあり Al_2O_3 粒子との接触面積が大きくしたがって吸着に参加する表面分子数が同一径の Al_2O_3 粒子に対しては Al_2O_3 壁におけるよりも多い可能性が存在する。これらの理由から本計算における吸着能 σ の仮定は妥当であろう。

つぎに本モデルすなわち粒子としての Al_2O_3 の衝突—吸着機構が妥当であることを裏付けるために、仮りに溶鉄中に溶解した酸素のルツボ壁への拡散が脱酸反応を律速しているものとして領域 II の速度定数 m を導出してみよう。

この場合つぎの(84)式が成り立つ。

$$-\delta C/\delta t = 2\pi r h \alpha \sqrt{\frac{8D_0 v}{\pi h}} \cdot C/V \dots\dots\dots (84)$$

ここに C は酸素濃度を与え他の記号は先に定義されたと同じ意味をもつ。(84)式を積分して(85)式を得る。

$$\ln C/C_0 = -\frac{2\pi r h \alpha}{V} \sqrt{\frac{8D_0 v}{\pi h}} \cdot t \dots\dots\dots (85)$$

ゆえに脱酸速度定数 m と α の比は(86)式で与えられる。

$$m/\alpha = -\frac{2}{r} \sqrt{\frac{8D_0 v}{\pi h}} \dots\dots\dots (86)$$

さて $D_0=8 \times 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ sec}^{-1}$, $r=4.9\text{ cm}$, $h=10.1\text{ cm}$, $v=34\text{ cm sec}^{-1}$ などを代入して(86)式を評価すれば(87)式となる。

$$m/\alpha = -110 \times 10^{-4} (\text{sec}^{-1}) \dots\dots\dots (87)$$

これは(54)式から得られる実測値 $-15.2 \times 10^{-4} (\text{sec}^{-1})$ に比較して約 7 倍の差がある。一方介在物粒子の吸着モデルにしたがつて計算された(63)式の理論値は $-8.8 \times 10^{-4} (\text{sec}^{-1})$ で実測値との不一致は約 1.7 倍にすぎない。すなわち(87)式は実験結果より考えて不合理であり

著者の考えたモデルの方がはるかによい一致を示す。また実測値に比較して本計算値が若干小さかった原因としてはルツボ表面の roughness にもとづく有効吸着界面積の増加を無視したことが考えられる。

本モデルの妥当性から取鍋内溶鋼を鋳型に注入する前に十分清浄にするための新しい処理法が示唆される。いま取鍋耐火物あるいは取鍋添加スラグに適当なものを使用することにより本モデルと同じ脱酸機構を現場的に実現しえたものとする。このとき脱酸速度に対する温度、介在物粒径、脱酸剤投入方法などの影響は本モデルにしたがつて以下のごとく推定される。ただし脱酸剤としては Al を例にとつた。

(イ) 温度の影響 脱酸速度定数 m は (47) 式より (88) 式で示される。

$$m = d \ln [\%O] / dt = -2\beta/\xi - 4\pi\bar{\sigma}\lambda'v\alpha/V \dots (88)$$

(6), (19) 式より

$$\beta = \pi r^2 g (\rho_{Fe} - \rho_{Al_2O_3}) / 18\eta V \dots (89)$$

である。温度増加に伴い粘性係数 η は小となるので β は増加する。一方 ξ は同じ脱酸剤投入法にしたがう限り高温ほど溶解速度が早く、また酸素との溶解度積も大となるため Al と O の過飽和度は小さくなりしたがって核生成理論より介在物の平均粒径が大となる。ゆえに (58) 式より ξ は小となり (88) 式の右辺第 1 項は β , ξ が競合して大きな負側へずれる。一方 (88) 式の右辺第 2 項において $\bar{\sigma}$ は本実験条件と同じ $\bar{\sigma}=1$ とおける場合には、右辺第 2 項の温度依存は λ' によつて決められる。(15), (18) 式より

$$\lambda' = \bar{x} + \sqrt{\frac{2kT}{6\pi\eta\bar{x}} \frac{h}{2v}} \dots (90)$$

であるから明らかに $T \rightarrow$ 大とともに $\lambda' \rightarrow$ 大となる。したがつて (88) 式右辺第 2 項は温度の増加に伴つて大きな負側へずれる。結局脱酸速度定数 m は温度の上昇とともに負側へずれ脱酸速度は増加する。

(ロ) Al_2O_3 粒子の粒径の影響 平均粒径 $\bar{x}$ が大きくなれば前述のごとく ξ は小さくなるので (88) 式右辺第 1 項は負に大きくなる。一方第 2 項の $\bar{x}$ 依存性は (90) 式から決まるが $T=2000^\circ K$, $h=300cm$, $v=10cm/sec$, $\eta=0.05$ poise などを代入すれば (91) 式となる。ただし $\bar{x}$ は μ を単位とする。

$$\lambda' = \bar{x} + \frac{2.2}{\sqrt{\bar{x}}} \dots (91)$$

したがつて $\bar{x} > 1\mu$ であれば $\bar{x} \rightarrow$ 大につれて $\lambda' \rightarrow$ 大となる。ところで本実験のごとく Al 添加量が多く過飽和度大なる場合においても $\bar{x}=3\mu$ であつたことを考えれば、現場的に $\bar{x} > 1\mu$ の条件は満足されるであろう。ゆ

えに (88) 式の右辺第 2 項も $\bar{x} \rightarrow$ 大につれて大きな負側へずれ、脱酸速度定数 m は $\bar{x} \rightarrow$ 大とともに負に大きくなり脱酸速度は増加する。

(ハ) 攪拌の影響 (88), (90) 式より浴の流速 v が増加すれば脱酸速度が増大することは明らかである。

(ニ) 脱酸剤の投入方法 多量の脱酸剤を一度に投入すれば Al と O の過飽和度が増し生成する Al_2O_3 の粒径は小さくなる。したがつて (ロ) の結論より脱酸速度は低下するものと考えられ分割投入のほうが好ましい。

(ホ) これらの結論が脱酸後期においても成立するためには、外来酸素たとえば酸化性スラグ、空気酸化などについて十分配慮が払われねばならない。もし外来酸素の影響がある場合には脱酸後期の酸素量は (69) 式より A' , B' を定数として (92) 式で与えられる。

$$[\%O] = \frac{1}{A'} \left(1 - \frac{B'}{\sqrt{v} + B'} \right) \dots (92)$$

したがつて浴の流速 v が大きくなれば鋼中酸素濃度は高くなる。すなわちある条件のもとでは脱酸の進行に伴つて鋼浴の流速を大から小へと変えていくことも必要である。

6. 総 括

高周波誘導溶解炉において $Al_2O_3-SiO_2$ 複合ルツボ内溶鉄を Al 脱酸して得られた脱酸曲線を、脱酸生成物 Al_2O_3 粒子がストークスの浮上分離に加えて浴の流れとブラウン運動の下でルツボ壁と衝突し、ルツボ材の物性に依つて吸着分離されるものと仮定したモデルにしたがつて矛盾なく説明することができた。得られた結果を列挙すれば以下のとおりである。

1) 脱酸生成物凝集分離完了直後の Al_2O_3 粒子粒度分布は粒径を x , n_0 , ξ を定数として (93) 式に従う。

$$n = n_0 \exp - \xi x^2 \dots (93)$$

2) 高周波炉のフロー・パターンに従う薄い浴表面層ではストークスの浮上分離則が成立する。

3) 脱酸生成物の凝集分離完了直後の溶鉄の酸素量を $[\%O]^0$, その時刻を 0 として任意時刻 t の酸素量を $[\%O]$ とすれば次式が Al 濃度の十分高い時期に成り立つ。

$$[\%O] = [\%O]^0 \exp - \phi t / (1 + \beta t / \xi)^2 \dots (94)$$

ただし β はストークス則に帰因する定数, ϕ は Al_2O_3 粒子のルツボ壁への衝突頻度とルツボ壁の吸着能の積を含む定数である。シリカ壁の吸着能を 1 とし Al_2O_3 壁のそれを 0 とすれば上式は実験結果とよく一致した。

4) 吸着と浮上分離の、脱酸速度定数 $m (= d \ln [\%O] / dt)$ への寄与は純 SiO_2 ルツボで 5.7:1 の比率で

あり Al_2O_3 ルツボの場合 0:1 の比率であつた。

5) 外来酸素による溶鉄の汚染がある場合には浴中の Al 濃度が高い間は(94)式に従うが、 Al 濃度の低下につれて外部からの酸素流量と吸着および浮上とがつりあつて定常酸素量が実現される。このときの到達酸素[%O]は

$$[\%O] = 1600(N_0 + N_0') / W(\phi + \beta x_k^2) \dots (95)$$

と書け、ここに W は溶鉄重量、 x_k は外来酸素により浴中に生成する Al_2O_3 の粒径、 N_0' は気相からの酸素流量また N_0 はルツボ壁からのそれである。

6) 本実験結果を溶解酸素のルツボ壁への拡散律速として説明することはできない。

7) 本実験と同一条件が取鍋内溶鋼に実現されれば高温下で Al を分割投入し外来酸素を防止しつつ十分活発に攪拌することにより清浄な溶鋼を得ることができる。

本実験の遂行に際しては川崎製鉄株式会社技術研究所横山栄一技師のご協力を得たことを厚くお礼申し上げます。また 1・2 報を通じて本研究の発表を許可された同

社常務取締役技術研究所長今井光雄博士に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) J. CHIPMAN: Basic Open Hearth Steelmaking, (1951), p. 622, AIME.
- 2) 日本化学会編: 化学便覧, (1958), p. 109, 丸善
- 3) 中西, 斎藤, 白石: 日本金属学会誌, 31(1967) 7, p. 881~887
- 4) A. A. ROMANOV and V. G. KOCHEGAROV: Fiz. Akad. Nauk SSSR, Met i Gorn. Delo., (1964) 4, p. 41
- 5) H. KNÜPPEL et al al.: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962) 11, p. 729~743
- 6) M. von SMOLUCHOWSKI: Ann. Physik, 21(1906) 4, p. 756~780
- 7) R. BYRON et al.: Transport Phenomena, (1960), p. 537, John Wiley and Sons, Inc.
- 8) 佐野, ほか: 鉄と鋼, 51 (1965) 1, p. 19~38
- 9) 川和, ほか: 鉄と鋼, 52(1966) 10, p. 1460~1462

536.77:546.882-31:541.136.24 ニオブ酸化物標準生成自由エネルギーの 電気化学的測定*

平岡照祥**・佐野信雄***・松下幸雄***

The Electrochemical Measurement of the Standard Free Energy of Formation of Niobium Oxides

Teruyoshi HIRAOKA, Nobuo SANO and Yukio MATSUSHITA

Synopsis:

A modified cell arrangement has been used particularly for the purpose of measuring the standard free energy of formation of low oxygen potential oxides of niobium.

The cell used were as follows;

- I. Nb, NbO | $\text{ThO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ | Cr, Cr_2O_3
- II. NbO, NbO₂ | $\text{ThO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ | Cr, Cr_2O_3
- III. NbO₂, Nb₂O₅ | $\text{ThO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ | Cr, Cr_2O_3

The results may be expressed by the following relations;

$$\Delta G_{\text{NbO}}^\circ = -99500 + 20.7T (\pm 500) \text{ cal/mol (1177~1388}^\circ\text{K)}$$

$$\Delta G_{\text{NbO}_2}^\circ = -184500 + 38.7T (\pm 500) \text{ cal/mol (1117~1361}^\circ\text{K)}$$

$$\Delta G_{\text{Nb}_2\text{O}_5}^\circ = -440200 + 94.1T (\pm 500) \text{ cal/mol (1050~1300}^\circ\text{K)}$$

(Received Oct. 30, 1968)

* 昭和43年4月, 9月本会講演大会にて発表 昭和43年10月30日受付

** 富士製鉄(株) *** 東京大学工学部 工博