

不活性ガス吹込みによる溶融金属の脱ガス速度*

森 一美**・佐野 正道**・星野 秀夫***

Rate of Degassing from Molten Metal by Inert Gas Flushing

Kazumi MORI, Masamichi SANO, and Hideo HOSHINO

Synopsis:

A study was made of the rate of oxygen removal from molten silver by inert gas flushing. Argon was blown into the melt through an immersed nozzle of 0.15cm in I.D. and 0.30cm in O.D. The gas flow rate was 0.75~3.33 Ncc/sec. The immersion depth of the nozzle was 1.5~6.5cm. From the rate data, the degassing efficiency of argon was calculated. The efficiency f was very high: $f > 0.6$ at $[O] = 0.298\%$ and $f > 0.95$ at $[O] = 0.149\%$.

Based on the assumption that the rate was controlled by one or two of the three rate-controlling steps of gas- and liquid-phase mass transfers and chemical reactions at the bubble-metal interface, various reaction models were developed. The rate data were consistent with the model describing the liquid-phase mass transfer during the bubble formation at the nozzle and the bubble ascent in the melt. From the comparison of the measured and calculated times of bubble formation, it was shown that the mass transfer during bubble formation had a large contribution to the degassing process; especially in the range of low oxygen concentration of the melt an equilibrium between the bubble gas and the melt was closely approached before the bubble detached from the nozzle.

(Received May 22, 1974)

1. 緒 言

最近製鋼においては、不活性ガス吹込みによる脱ガス、Q-BOP法あるいはAOD法など、溶鋼中にガス吹込みを行なう反応操作が多く注目を集めている。しかし、それらのプロセスにおいて起こっている現象の理論的解明はあまり進んでおらず、将来の技術的発展のためには気泡-溶鉄間反応の基礎研究がきわめて重要になってきている。

当研究室ではこの方面の一連の基礎的研究を開始しており、さきに¹⁾溶融銀中への吹込み酸素気泡の吸収反応の速度論的研究について報告したのに続き、前報では²⁾溶融金属中で単一ノズルから生成する気泡の大きさを定量的に推算する式を求め、今後の気泡-溶鉄間反応の研究についての一つの基礎資料とした。

本研究では、気泡-溶鉄間反応のモデル実験として、単一ノズルより吹込んだアルゴン気泡による溶融銀の脱酸反応について速度論的研究を行い、その結果につき、種々の律速段階を考慮した反応モデルに基づく理論との

比較検討を行い、反応機構を考察した。本研究ではとくに、気泡生成時間を実測し、気泡生成時における反応量が非常に多いことを実験的および理論的に明らかにすることができた。

なお、この方面の基礎的研究は従来溶鉄や溶融銀については皆無であり、わずかに溶融アルミニウムへのアルゴン吹込みによる脱水素反応³⁾、溶銅へのCO吹込みによる脱酸反応⁴⁾⁵⁾があげられるのみであるが、これらの研究においても詳細な理論的考察はほとんど行われていない。

2. 実 験

2.1 実験装置

実験装置をFig. 1に示す。溶解炉としてカンタル線抵抗炉を用いた。反応管は内径60mm、高さ450mmのアルミナ管である。使用したるつぼは内径40mm、高さ150mmのアルミナるつぼ(SAI: 戸田超耐火物(株)製)である。気泡吹込み用ノズルは、Fig. 2に示したようなもので、内径1.5mm、外径3.0mm、長さ380

* 昭和47年10月本会講演大会にて発表 昭和49年5月22日受付

** 名古屋大学 工博 (Dept. Metallurgy and Materials, Nagoya University, Furō-cho, chikusaku Nagoya 464)

*** 名古屋大学大学院 現在 日本精工(株) (Nippon Seiko K.K.)

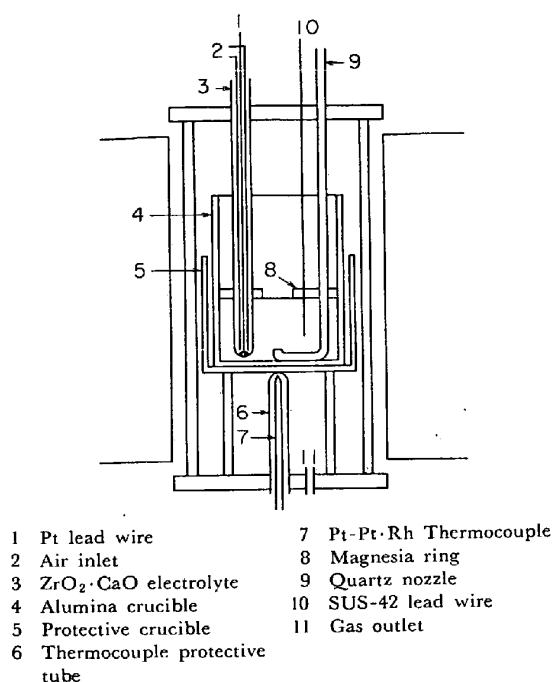


Fig. 1. Experimental apparatus.

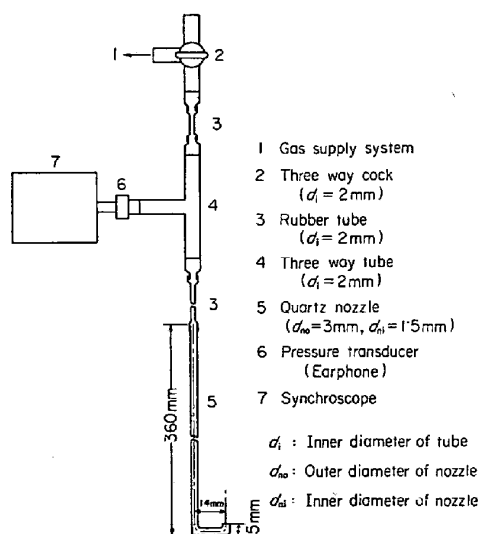


Fig. 2. Schematic illustration of gas train.

mm の透明石英製で、ノズル先端は垂直上方を向いており、実験に際してはつぼ底面とノズル先端の距離は 5 mm とした。なお、銀浴の自由表面を通しての反応をできるだけ防ぐため、マグネシアのリングを表面上に浮かべた。

浴中の酸素濃度は $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 固体電解質を用いた起電力法により起電力を自動記録して測定した。浴温度は Pt-Pt-Rh 熱電対により、またアルゴン流量は毛細管流量計により測定した。

本研究では、ノズル先端において気泡が生成するときの物質移動やノズルを脱脱する気泡の大きさが問題にな

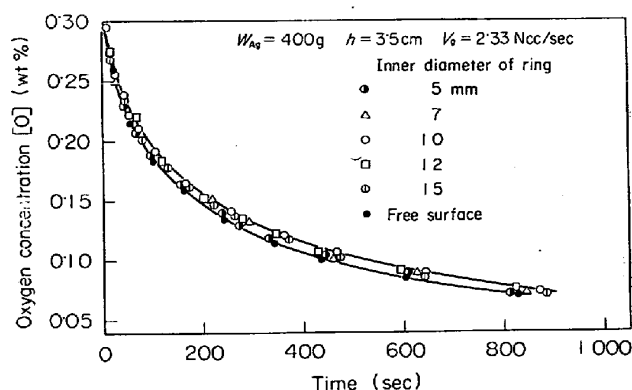


Fig. 3. Effect of inner diameter of ring on the change of oxygen concentration with time.

るが、これについては気泡発生頻度を知る必要がある。この気泡発生頻度は、気泡発生に伴う配管内の圧力変化により測定した。圧力変化は、ラジオ用のクリスタル型のイヤホーンを用いて起電力に変換し、シンクロスコープのブラウン管上に波形として現わし、写真撮影した。

2.2 実験方法

所定量の銀を溶解後、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 管および測定極のリード線 (SUS 42) を浸漬する。空気標準極および測定極のリード線と記録計を結線後、測定極のリード線を上下に動かし、浴深さを測定する。吹込み深さ h はつぼ底面からノズル先端までの距離 5 mm を浴深さより引いて求める。

温度が 1000°C に安定した後、酸素を吹込んで、浴内酸素濃度 $[\text{O}]$ が飽和濃度 $[\text{O}]_s (=0.298\%)$ になるまで酸素を吸収させる。つぎに、既知流量のアルゴンを吹込み、脱酸にともなう酸素濃度の経時変化を起電力の自動記録により求める。なお、この脱酸は $[\text{O}]$ が 0.01% 程度になるまで行う。起電力と酸素濃度の関係については前報¹⁾で詳細に述べたので、ここでは省略する。

2.3 実験条件

実験条件としては、アルゴン流量を 4 点 ($0.75, 1.38, 2.33, 3.33$ Ncc/sec), 銀重量を 6 点 (200, 300, 400, 500, 600, 700 g) 変化させた。実験温度は 1000°C とした。

3. 実験結果

3.1 脱酸による浴内酸素濃度の経時変化

本研究では脱酸は気泡と銀浴の界面においてのみ行なわれるような条件を選ぶ必要があり、これについて銀浴の自由表面を通しての脱酸の寄与を検討するため、銀浴表面にリングを浮かべ、その内径を変化させて脱酸を行った。その実験結果を Fig. 3 に示した。脱酸速度は、自由表面積の大きさにより多少異なり、リングを浮かべ

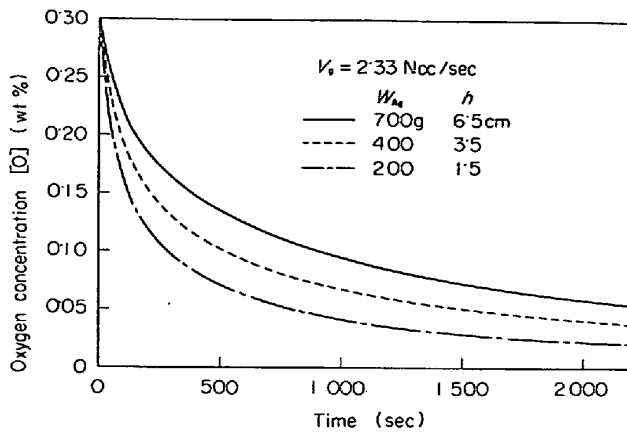


Fig. 4. Oxygen desorption curves.

ない場合が最も速く、内径 10mm のリングを浮かべた場合が最も遅い。これより溶融銀の自由表面からの脱酸が無視できないことがわかる。リング内径が 10mm より大きくなると、自由表面積が増加するため脱酸速度は速くなり、一方内径が 10mm より小さくなると、気泡が孔より正常に離脱できず、リング下部に留まるようになるため脱酸速度が速くなるものと考えられる。以上の結果から、内径 10mm のリングを浮かべたときには自由表面を通しての脱酸は無視できるものと考え*、以後の実験はすべて内径 10mm のリングを浮かべて行つた。

Fig. 4 には酸素濃度の経時変化の代表例として、アルゴン流量が 2.33 Ncc/sec で、銀重量が 200, 400, 700 g における実験結果を示した。図より、当然のことであるが、銀重量が増加するとともに、酸素濃度の減少速度が遅くなっていることがわかる。

3.2 脱酸効率

本研究ではあとで実験結果を脱酸効率 f により検討するが、これは次式により定義する。

$$f = \frac{P_{O_2}}{P_{O_2,e}} = \frac{P_{O_2}}{[O]^2/K^2} \quad (1)$$

ここで、 P_{O_2} は浴表面を離脱する気泡中の酸素分圧、 $P_{O_2,e}$ は浴内酸素濃度に平衡する酸素分圧、 K は平衡定数で、1000°C では $K=0.298(\%/atm^{1/2})^{6)}$ である。

P_{O_2} は、実際には実測した浴内酸素濃度の経時変化より次式のように表わすことができる。

$$P_{O_2} = \frac{\left(\begin{array}{c} \text{単位時間あたりに脱酸} \\ \text{された酸素のモル数} \end{array} \right)}{\left(\begin{array}{c} \text{単位時間あたり} \\ \text{に供給されたア} \\ \text{ルゴンのモル数} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{単位時間あたり} \\ \text{に脱酸された酸} \\ \text{素のモル数} \end{array} \right)} \times P_0 \quad (2)$$

ここで、 P_0 は大気圧(atm)である。(2)式より P_{O_2} は

* 考察で述べるように、これには銀浴から離脱する気泡のため、銀浴とその表面上の雰囲気はかなり平衡に近くなっていることが与かっている。

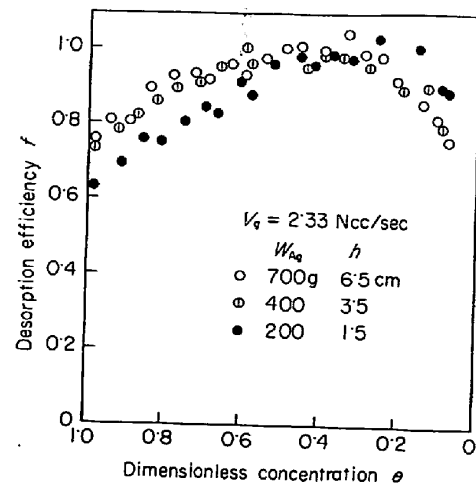


Fig. 5. Relation between desorption efficiency and dimensionless concentration for various immersion depths of nozzle.

$$P_{O_2} = \frac{\frac{W_{Ag}}{100 M_{O_2}} \cdot \frac{d[O]}{dt}}{\frac{V_g}{22400} - \frac{W_{Ag}}{100 M_{O_2}} \cdot \frac{d[O]}{dt}} \times P_0 \quad (3)$$

となる。ここで、 W_{Ag} は銀重量(g)、 M_{O_2} は酸素の分子量(g/mol)、 V_g はアルゴン流量(Ncc/sec)である。

(3)式を変形すれば、次式になる。

$$-\frac{d[O]}{dt} = \frac{V_g}{22400} \cdot \frac{100 M_{O_2}}{W_{Ag}} \cdot \frac{P_{O_2}/P_0}{1 - P_{O_2}/P_0} \quad (4)$$

(1)式を(4)式に代入すると、次式が得られる。

$$-\frac{d[O]}{dt} = \frac{V_g}{22400} \cdot \frac{100 M_{O_2}}{W_{Ag}} \cdot \frac{f[O]^2/(K^2 P_0)}{1 - f[O]^2/(K^2 P_0)} \quad (5)$$

(5)式を区間 $t_1 \sim t_2$, $[O]_1 \sim [O]_2$ で積分すれば、脱酸効率 f は次式のように表わされる。

$$f = \frac{K^2 P_0}{\frac{V_g}{22400} \cdot \frac{100 M_{O_2}}{W_{Ag}} (t_2 - t_1) \frac{[O]_1 [O]_2}{[O]_1 - [O]_2} + [O]_1 [O]_2} \quad (6)$$

ここで(5)式を積分する際に f は一定であると仮定した。実際には f は酸素濃度によって変化するので、(6)式から計算される f は区間 $[O]_1 \sim [O]_2$ における平均値ということになる。以下の実験の計算では $d[O] (= [O]_1 - [O]_2)$ は 0.02% 以下とした。

Fig. 4 に示した実験結果について、(6)式によって脱酸効率を計算し、無次元酸素濃度 $\theta (= [O]/[O]_s; [O]_s = 0.298\%)$ についてプロットしたのが Fig. 5 である。

図より、酸素濃度が低い $\theta < 0.2$ を除き、 θ が小さくなるほどまた吹込み深さ h が大きくなるほど脱酸効率が高

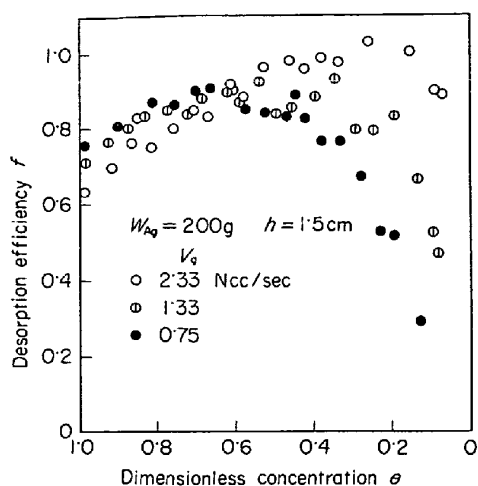


Fig. 6. Effect of argon flow rate on desorption efficiency.

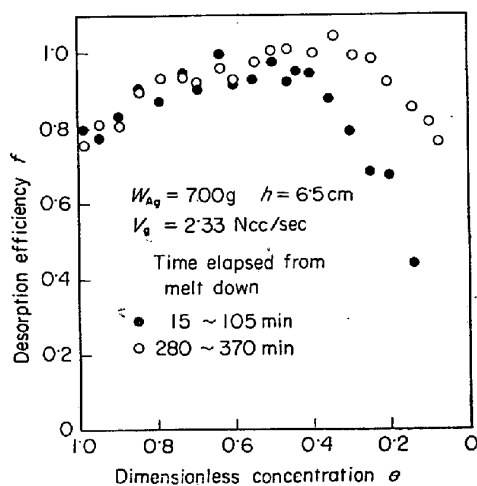


Fig. 7. Effect of time elapsed from melt down on desorption efficiency.

くなることがわかる。とくに、 $W_{Ag}=200\text{ g}$ の場合のように $h=1.5\text{ cm}$ で吹込み深さが非常に浅い場合にも、脱酸効率がほぼ 1.0 に達していることが注目される。酸素濃度が低く $\theta < 0.2$ になると脱酸効率が若干減少するが、 h が小さいほどその減少は弱くなっている。

Fig. 6 に、 $W_{Ag}=200\text{ g}$ においてアルゴン流量を変化させた場合の脱酸効率と θ の関係を示した。 θ が大きい場合には流量が低いほど脱酸効率は大きい。しかし θ が小さくなると、Fig. 5 の場合と同様に脱酸効率は減少するが、とくに流量が低いところではその減少は急激である。

Fig. 7 には、銀溶解後の経過時間の脱酸効率に与える影響を $W_{Ag}=700\text{ g}$ について示した。実験は酸素吸収、脱酸を交互に繰返し行なつたが、図には 1 回目の脱酸実験（銀溶解後 15~105 min）と 3 回目の脱酸実験（銀溶解後 280~370 min）で得られた脱酸効率を比較した。図

からわかるように、 θ が 0.5 程度までは経過時間の脱酸効率に対する影響はほとんどみられないが、 θ がそれよりも小さいところでは経過時間が短かいと脱酸効率は θ の減少とともに急激に低下する。溶解後 5~6 時間経過すると、脱酸効率が低下する酸素濃度は低濃度側に移行する。このような経過時間の脱酸効率に対する影響は、銀重量 W_{Ag} が小さいほど短時間でなくなつた。本報告で採用したデータは脱酸効率の低下ができるだけ低濃度側に移つたときのものである*。なお、このように経過時間によって脱酸効率に変化する理由については考察 (4.4) で述べる。

4. 考 察

得られた結果につき反応モデルに基づく理論との比較検討を行い、反応機構を考察する。

4.1 気泡上昇時のみを考慮した反応モデルによる 律速段階の検討

4.1.1 反応モデル

まず気泡上昇時における脱酸のみを考えるが、律速段階として液側拡散、化学反応（気泡界面における吸着、脱着を含む）、気側（気泡内）拡散の 3 つが考えられる。ここでは、これらの段階の 1 つあるいは 2 つの律速を仮定し、溶融銀中を上昇する 1 個の気泡に着目し、つぎの仮定のもとに反応モデルを作成する。

- (1) 気泡は上昇中に合体、分裂しない。
- (2) 気泡内の温度は浴温度に等しい。
- (3) 気泡は球形で、その上昇速度は気泡がノズルを離れた瞬間に自由上昇速度になる。

(4) 浴内酸素濃度は均一で、1 個の気泡の上昇中には一定に保たれる。

種々の律速段階についての反応モデル式を、気泡中の酸素のモル数の気泡上昇距離による変化の形で表わし、Table 1 にまとめて示した。なお、モデルを作成するのに必要な数値、関係式を付録 1 に、およびモデル式の導出は付録 2 にまとめた。

Table 1 の各微分方程式より気泡内の酸素のモル数 $n_{O_2}(\text{mol})$ と気泡上昇距離 $x(\text{cm})$ の関係を求める。ここでは気泡生成時における脱酸量は無視しているの、初期条件は、 $x=0$ で $n_{O_2}=0$ とする。なお、解は解析的には得られないので、Runge-Kutta-Gill 法による数値計算を行つた。 x の区分 ($=\Delta x$) はノズル先端から浴表面までの距離 h を 100 等分したものである。また浴本体の酸

* さらに長時間実験を続けると低酸素濃度においても脱酸効率はほとんど低下しないようになるが、この場合にはスプラッシュの累積により若干銀重量が減り、効率の最高値が 100% 以上になつた。ここでは、スプラッシュによる銀重量の減少が無視できる範囲内で実験を続けた場合のデータをとつた。

Table 1. Degassing models

Rate-controlling step	Equation
Liquid phase diffusion	$\frac{dn_{O_2}}{dx} = \frac{2(D_L\pi)^{1/2}}{(0.5\text{ g})^{1/4}} \cdot \frac{\rho_L}{100M_{O_2}} \cdot d_B^{5/4}([O] - [O]_e)$ (7)
Chemical reaction	$\frac{dn_{O_2}}{dx} = k_R \frac{\pi}{(0.5\text{ g})^{1/2}} \cdot \frac{\rho_L}{100M_{O_2}} \cdot d_B^{3/2}([O]^2 - [O]_e^2)$ (8)
Gas phase diffusion	$\frac{dn_{O_2}}{dx} = \frac{2(D_G\pi)^{1/2}}{(0.5\text{ g})^{1/4}} \cdot \frac{1}{RT} \cdot d_B^{5/4} \left(\frac{[O]^2}{K^2} - P_{O_2} \right)$ (9)
Chemical reaction + Liquid phase diffusion	$\frac{dn_{O_2}}{dx} = \frac{2(D_L\pi)^{1/2}}{(0.5\text{ g})^{1/4}} \cdot \frac{\rho_L}{100M_{O_2}} \cdot d_B^{5/4}([O] - [O]_i)$ (10) where $[O]_i = \frac{-(k_L/k_R) + \sqrt{(k_L/k_R)^2 + 4\{[O]_e^2 + (k_L/k_R)[O]\}}}{2}$ (11)
Gas phase diffusion + Liquid phase diffusion	$\frac{dn_{O_2}}{dx} = \frac{2(D_G\pi)^{1/2}}{(0.5\text{ g})^{1/4}} \cdot \frac{1}{RT} \cdot d_B^{5/4} \left(\frac{[O]_i^2}{K^2} - P_{O_2} \right)$ (12) where $\frac{[O]_i}{K} = \frac{-(k_L/\alpha k_G) + \sqrt{(k_L/\alpha k_G)^2 + 4\{(k_L/\alpha k_G)[O]/K + P_{O_2}\}}}{2}$ (13) $\alpha = 3200/K\rho_L RT$ (14)

素濃度 $[O]$ はパラメータとして与えた。

以上の計算をもとにして脱酸効率 f をつぎのようにして求める。浴表面に到達したときに気泡中に含まれる酸素のモル数の計算値を n_{O_2} 、アルゴンのモル数を n_{Ar} とすれば、脱酸効率の計算値は次式で与えられる。

$$f = \frac{\frac{n_{O_2}}{n_{Ar} + n_{O_2}} \times P_0}{\frac{[O]^2/K^2}{P_{O_2,e}}} \dots\dots\dots (15)$$

このような脱酸効率の計算値を酸素濃度の経時変化より(6)式を用いて求めた実験値と比較、検討する。ただし、実験値は $[O]_1$ と $[O]_2$ の範囲における平均値であるので、その平均酸素濃度 $[O]_{av} = ([O]_1 + [O]_2)/2$ において(15)式で求めた f と比較する。

4.1.2 律速段階の検討

各反応モデルによる計算値と実験値の比較を脱酸効率について Fig. 8, 9, 10 に示した。これらの図から、気側拡散、液側拡散、気-液両側拡散、化学反応、化学反応-液側拡散の順に脱酸効率の計算値は小さくなっていること、また各モデルによる差は吹込み深さ h が大きいほど小さくなっていることがわかる*。なお、化学反応速度定数 k_R としては、溶融銀表面にアルゴン-酸素混合ガスを吹付けた場合に得られた値 $k_R = 0.055 \text{ cm}^2/\% \cdot \text{sec}^{7)}$ を使用した。

気側拡散モデルによる計算値は実験値より大きいことから、気泡内の拡散は単独では脱酸反応の律速段階にな

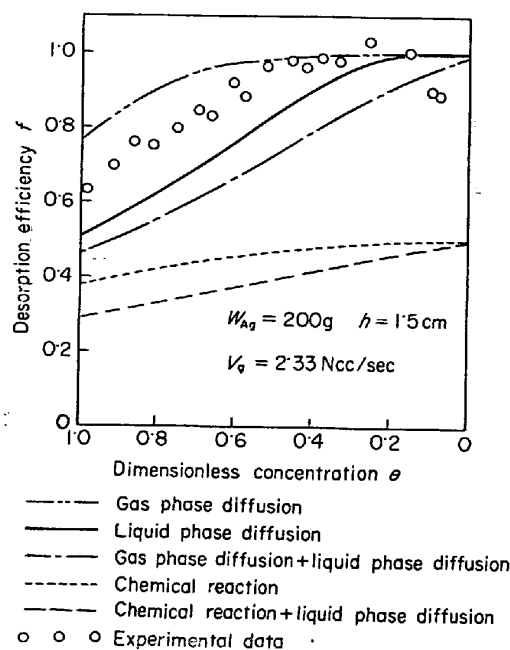


Fig. 8. Comparison of theoretical desorption efficiency with experimental data.

りえない。液側拡散モデルより気-液両側拡散モデルの方が脱酸効率が多少低くなっていることから、計算では気泡内の拡散抵抗が無視できないことがわかる。しかし、吹込み深さが浅いことから、ガス吹込み時における気泡内のガスの混合の影響により、実際には気泡内の拡散抵抗は Higbie のモデルによる値より小さくなっていることが十分考えられる。なお、常温における気泡塔の場合、気泡内の拡散抵抗は無視できることが実験的に確

* モデルとしてはこのほか化学反応-気側拡散が考えられるが、気側拡散は液側拡散よりも抵抗がかなり小さいのでここでは考慮しない。

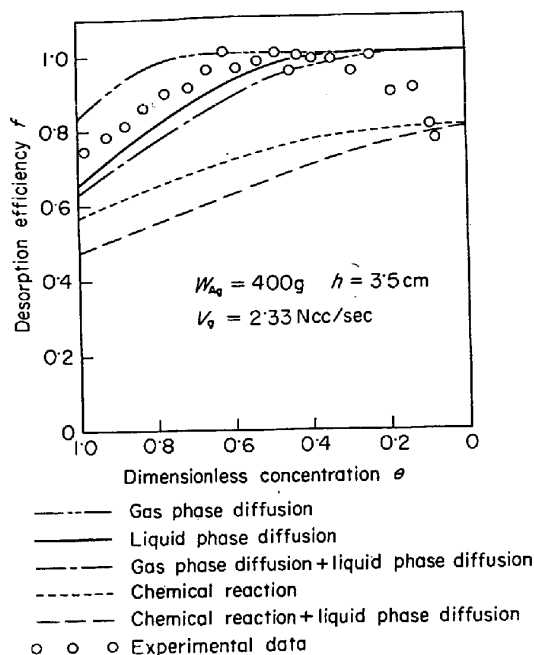


Fig. 9. Comparison of theoretical desorption efficiency with experimental data.

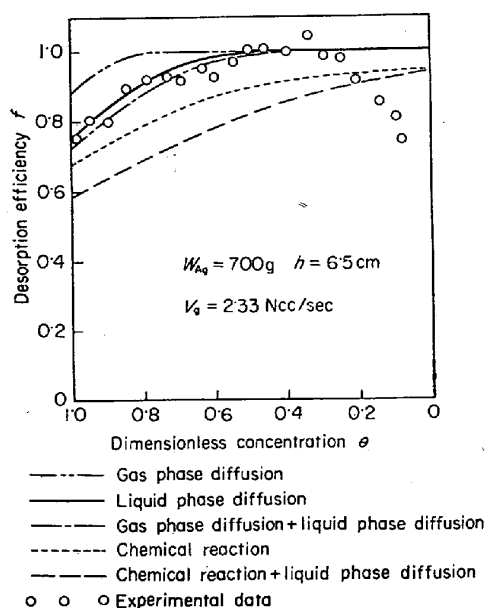


Fig. 10. Comparison of theoretical desorption efficiency with experimental data.

かめられている⁸⁾。

液側拡散モデルによる計算値は実験値に最も近いが、それよりも小さいこと、しかも計算値と実験値の差は吹込み深さが浅くなるほど大きくなることが注目される。溶融銀中の酸素の拡散係数はかなり信頼度の高い値が得られており⁹⁾、液側拡散モデルによる計算値は実際の液側拡散の現象をかなり正確に表わしていると考えられる¹⁰⁾¹¹⁾。したがって、上記の液側拡散モデルによる計算値が実験値よりも小さいことは総括反応速度が液側拡散速

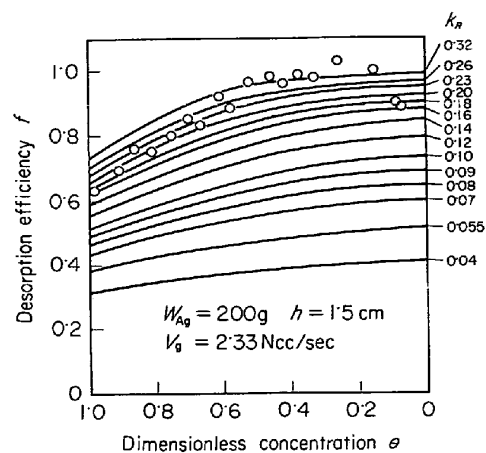


Fig. 11. Comparison of theoretical desorption efficiency calculated from chemical reaction model with experimental data.

度より大きいことを意味し、これは実際にはあり得ないことである。これから気泡上昇時以外における脱酸、すなわち気泡生成時、消滅時における脱酸が無視できないことがわかる。

化学反応モデルおよび化学反応-液側拡散モデルによる計算値は、Fig. 8, 9, 10 で示されているように実験値よりかなり小さい。この計算で速度定数は前述のように平界面における測定値を用いたが、図の結果はこの速度定数がいまの気泡界面の場合には適用できないことを示している。ここで k_R をパラメータにとり化学反応モデルによる計算を行ってみた。一例として $W_{Ag}=200$ g, $V_g=2.33$ Ncc/sec についての計算値と実験値の比較を Fig. 11 に示した。図より、酸素濃度による脱酸効率の変化の様子が実験値と計算値では明らかに異なっていることがわかる。以上より、気泡界面における化学反応速度定数は平界面における値よりもかなり大きく^{*}、化学反応は律速段階にはなっていないことが推定される。

以上の考察より、本実験のアルゴン気泡による溶融銀の脱酸は液側拡散律速であることが推定された。しかし、脱酸は気泡上昇時以外のものも無視できないことが考えられたので、つぎに液側拡散モデルを用い、気泡上昇時以外における脱酸の寄与も考慮した計算値を求め、実験値との比較検討を行う。

4.2 脱酸に対する気泡生成時の寄与

本実験ではリングを溶融銀表面上に浮かべ、自由表面からの脱酸をできるだけ防いだ。また、本実験のように脱酸効率の大きい場合、気泡消滅時には拡散の推進力 ($=[O]-[O]_e$) が小さくなるため脱酸速度が遅くなり、

* メタル中を上昇する気泡の界面は非常に短い時間で更新されるため、平界面の場合より SiO_2 などの微量不純物の吸着が少なく、これが化学反応速度定数を大きくしているものと考えられる。

全脱酸量に対する気泡消滅時の寄与は小さいと考えられる。したがって、気泡上昇時以外の脱酸に対する寄与としては気泡生成時のみを考える。

4.2.1 気泡生成時の液側拡散モデル

気泡あるいは液滴の生成時における物質移動速度はきわめて速いことが常温における数多くの実験で確かめられている¹²⁾。POPOVICH ら¹³⁾は、気泡、液滴生成時における液側拡散について多くの研究者の提出したモデル^{14)~18)}を整理し、つぎの式でまとめた。

$$\dot{V} = a(C_{\infty} - C_i) \sqrt{D_L \pi} d_{Bf}^2 t_f^{-2/3} t^{1/6} \dots \dots \dots (16)$$

ここで、 $\dot{V}$ は単位時間当たりの物質移動量 (mol/sec), d_{Bf} はノズルを離脱するときの気泡の直径 (cm), t_f はそのときの気泡の生成時間 (sec) である。各モデルによって定数 a の値は異なり、0.857~3.43 が得られている。

(16)式は $(C_{\infty} - C_i)$ が一定のときに導かれたもので、脱酸の場合のようにこれが変化するときには(16)式をそのまま使用することはできない。ここでは、POPOVICH らの実験結果と比較的よく一致している GROOTHUIS らのモデル¹⁶⁾を用い、その基礎式を数値積分することにより気泡生成時における脱酸量を見積る。

GROOTHUIS らのモデルにおいては、生成時におけるノズル先端の気泡は常に球形を保っており、気泡の成長に伴って表面積が増加することにより絶えず新しい表面エレメントが形成されるものと考え、さらに各表面エレメント間の混合はないと仮定した。時間 t' において表面エレメント dA が形成されれば、時間 t_1 におけるその表面エレメントを通しての脱酸速度 $d\dot{n}_{O_2}$ (mol/sec) は

$$d\dot{n}_{O_2} = \frac{\rho_L}{100M_{O_2}} \left(\frac{D_L}{\pi} \right)^{1/2} ([O] - [O]_e) \frac{dA(t')}{(t_1 - t')^{1/2}} \dots \dots \dots (17)$$

時間 0 から t_f までの脱酸量すなわち気泡内に移動した酸素のモル数 n_{O_2} は

$$n_{O_2} = \frac{\rho_L}{100M_{O_2}} \left(\frac{D_L}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^{t_f} dt_1 \int_0^{A(t_1)} ([O] - [O]_e) \frac{dA(t')}{(t_1 - t')^{1/2}} \dots \dots \dots (18)$$

で与えられる。ここで、 $[O]_e$ は気泡内の酸素分圧に平衡する浴内酸素濃度である。

溶融銀の酸素の溶解度は非常に大きいので、(18)式より計算される気泡生成時における脱酸量 n_{O_2} はノズルから供給されるアルゴンのモル数 n_{Ar} に比べて無視できない大きさである。そのため気泡は物質移動のない場合より早く成長、離脱し、気泡生成時間 t_f はそれだけ短くなる。ここでは、気泡がノズルを離脱するときの大きさは、同じアルゴン流量 V_g においての物質移動のな

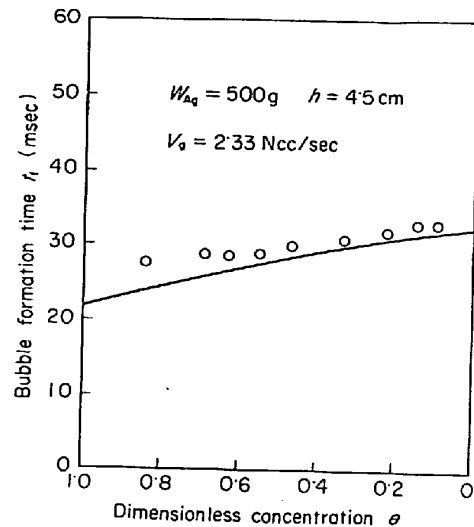


Fig. 12. Effect of oxygen concentration on bubble formation time.

い場合の (A-2) 式により計算される気泡の大きさ d_{Bf} に等しいものと仮定する。この大きさ d_{Bf} の気泡と物質の関係は (A-1) 式で n_{Ar} の代りに $n_{Ar} + n_{O_2}$ とした式で与えられ、これが成立つようになるまで生成時において気泡が成長するのに要する時間 t_f が気泡の生成時間あるいは気泡離脱の時間である。 n_{O_2} を (18) 式で計算するときの時間の上限はこの時間 t_f をとることになる。なお、 n_{O_2} ないしは t_f の数値計算の詳細については付録 3 で述べる。

4.2.2 気泡生成時間の実験値と計算値の比較

前項で述べた気泡生成時間 t_f の計算値を実験値と比較する。この実験値は、気泡離脱に伴うノズル内の圧力変化の測定から気泡の発生頻度を求め、その逆数をとったものである。比較の一例を Fig. 12 に示した。図より実験値、計算値とも θ で表わした酸素濃度が小さくなるとともに気泡生成時間は長くなっていることがわかる。これはつぎのように説明される。浴内酸素濃度が高い場合、気泡生成時における脱酸量が多く、気泡が離脱するのに必要な大きさに到達する時間は短い。浴内酸素濃度が減少するとともに、気泡生成時における脱酸量が少なくなるため、気泡生成時間は長くなる。Fig. 12 より、実験値と計算値の θ による変化はよく一致しており、気泡生成時における脱酸量は GROOTHUIS らのモデルにより見積ることができると推定される。

4.2.3 気泡生成時と上昇時における脱酸量の比較

Fig. 13 には、気泡生成時と上昇時における全脱酸量に対する生成時の脱酸量の割合について計算結果の一例を示した。気泡生成時における脱酸量はかなり多いことがわかる。すなわち全脱酸量に対して生成時の占める割

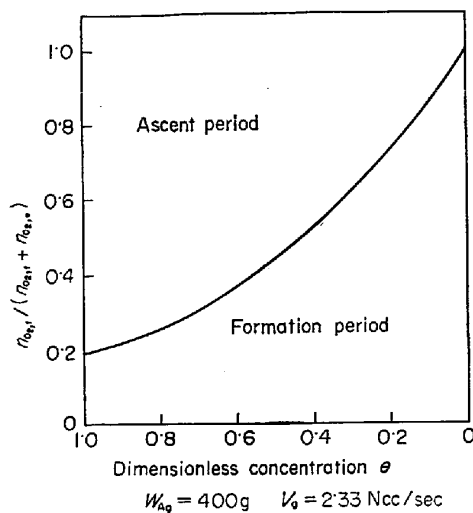


Fig. 13. Proportion of amount of oxygen transferred during bubble formation.

合は $\theta=1$ で 0.18, $\theta=0.5$ で 0.44, $\theta=0.05$ では 0.92 にも達する. とくに低酸素濃度においては脱酸は気泡生成時でほとんど完了し, 上昇時にはほとんど進行しないことが注目される. これは, 浴中の濃度が低い場合, 酸素がわずかに気泡中にはいつただけで, すでに平衡に近くなるからである.

Fig. 13 のアルゴン流量 2.33 Ncc/sec, 銀重量 400 g の場合, 気泡生成時間 t_f は $\theta=1$ で 0.021 sec, $\theta=0.5$ で 0.028 sec, $\theta=0.05$ で 0.032 sec であるのに対し, ノズル先端から表面までの上昇時間は約 0.155 sec である. 気泡生成時間が気泡上昇時間に比べてこのように短かいにもかかわらず, 気泡生成時における脱酸量の割合がかなり大きいことはきわめて興味深い.

4.3 気泡生成時, 上昇時を考慮した液側拡散モデルによる検討

4.3.1 脱酸効率

4.1 では反応モデルより導かれた微分方程式の初期条件は $x=0$ で $n_{O_2}=0$ として, 気泡上昇時のみの脱酸を考慮した. ここでは気泡生成時における脱酸量も考慮するため, $x=0$ における初期条件として, 4.2.1 で述べたように (18) 式を t_f まで積分して得られた n_{O_2} の値をとる. この初期条件のもとに液側拡散モデル (7) 式 (Table 1) を数値計算し, 気泡生成時および上昇時の両者を考慮した場合の液側拡散モデルによる脱酸効率を求める.

Fig. 14 には, 以上のようにして求めた脱酸効率の計算値と実験値の比較を示した. 気泡上昇時のみを考慮した液側拡散モデルの場合, Fig. 8, 9 に示したように $W_{Ag}=200$ g, 400 g における脱酸効率の計算値は実験値より

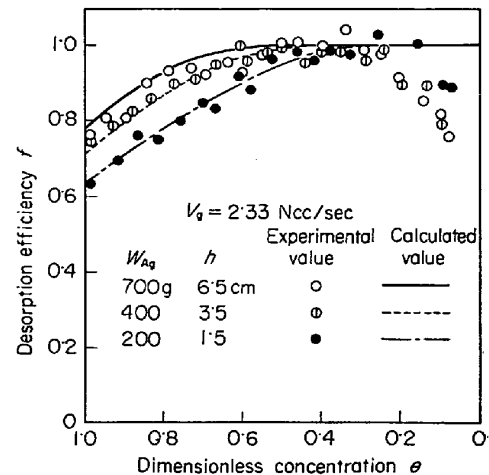


Fig. 14. Comparison of desorption efficiency between experimental data and the values calculated from the model describing the mass transfer during bubble formation and bubble ascent.

かなり小さかったが, 今回のモデルでは両者はよく一致している. これからも気泡生成時における脱酸量が脱酸効率に大きな影響を及ぼしていることがわかる. $W_{Ag}=700$ g の場合, 気泡生成時における脱酸を考慮した場合と考慮しない場合の計算値の差はわずかであり, 近似的にみれば両方とも実験値に一致しているといえるが, これは, $W_{Ag}=200, 400$ g の場合に比べて気泡上昇時の脱酸の割合が相対的に大きいことによる.

4.3.2 酸素濃度の経時変化

各モデルにより計算された脱酸効率 f を用いて浴内酸素濃度の経時変化をつぎのように計算する.

(6) 式を変形すれば,

$$t_2 = t_1 + \frac{22400}{V_g} \cdot \frac{W_{Ag}}{100 M_{O_2}} \cdot \frac{(K^2 P_0 - f [O]_1 [O]_2) ([O]_1 - [O]_2)}{f [O]_1 [O]_2} \dots (19)$$

この式より初期条件 $t_1=0$ で $[O]_1=0.298\%$ とし, $[O]_2$ を与えると t_2 が求まる. この計算を順次繰返すことにより酸素濃度の経時変化が求まる. なお, (19) 式に代入する f の値は, $[O] = ([O]_1 + [O]_2)/2$ において求めた計算値を用い, $[O]$ の区分 $\Delta[O] (= [O]_1 - [O]_2)$ は 0.02 % とした.

Fig. 15, 16, 17 には, 各々 $W_{Ag}=200, 400, 700$ g で, $V_g=2.33$ Ncc/sec における実験値と本報で考慮したすべての反応モデルによる計算値との比較を示した. 気泡上昇時のみを考慮した反応モデルによる経時変化の計算値はいずれも実験値に一致しない. これに対して気泡生成時, 上昇時を考慮した液側拡散モデルによる計算値と

* 気泡生成時間は銀重量 (吹込み深さ) によつてほとんど変化しないので, Fig. 12 の計算結果がこの場合に適用できる.

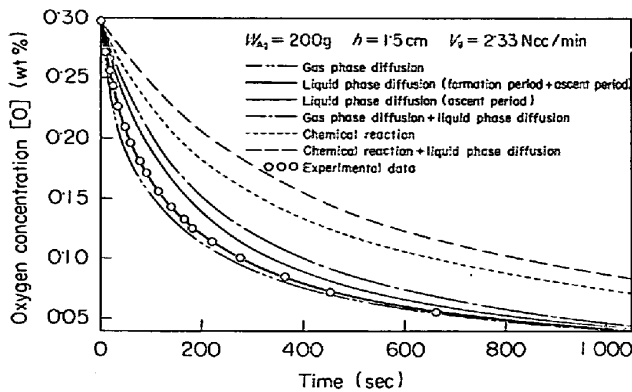


Fig. 15. Comparison of theoretical desorption curves with experimental data (1).

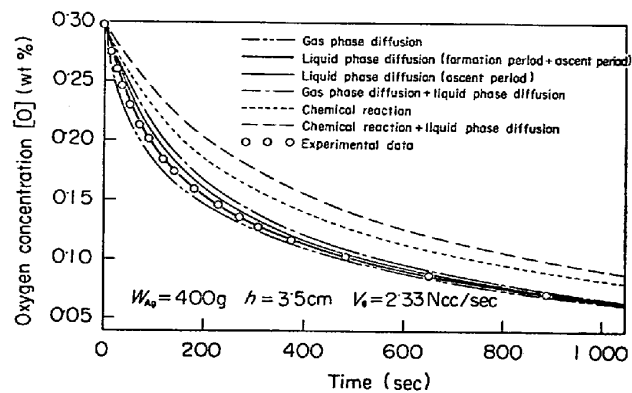


Fig. 16. Comparison of theoretical desorption curves with experimental data (2).

実験値はよく一致している。

4.3.3 脱酸効率と吹込み深さの関係

Fig. 18 では、気泡の生成時および上昇時の両者における脱酸を考慮して計算した脱酸効率 f と吹込み深さ h との関係を示し、実験値と比較した。図で $h=0$ での f は気泡生成時における脱酸効率である。図より h の全範囲で計算値は実験値によく一致していることがわかる。また、気泡生成時の脱酸効率は高く、吹込み深さによる脱酸効率の変化はあまり大きくないことがわかる。

4.4 低酸素濃度域における脱酸効率の低下

Fig. 5, 6, 7 に示したように酸素濃度が低くなるとともに脱酸効率は最初は増加してゆくが、ある程度酸素濃度が低くなると逆に脱酸効率は減少する。4.1, 4.3 で述べたように、反応モデルより計算した脱酸効率は酸素濃度の低下とともに増加する。したがって、実験で観察されたような脱酸効率の低下は本報の反応モデルでは説明できない。

脱酸効率を低下させる原因としては、気泡界面に吸着された SiO_2 の薄膜が界面抵抗として働いていることが考えられる。本実験で使った銀の純度は 99.996% で

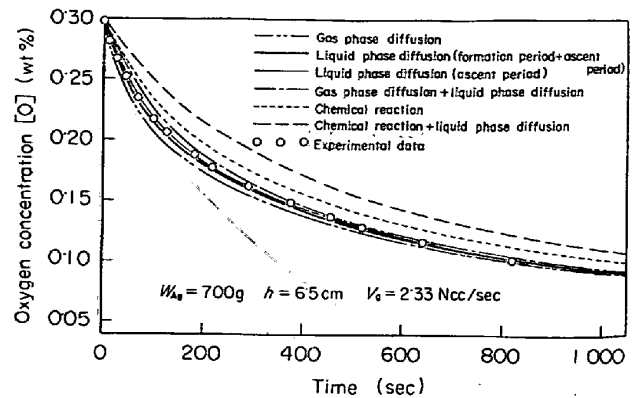


Fig. 17. Comparison of theoretical desorption curves with experimental data (3).

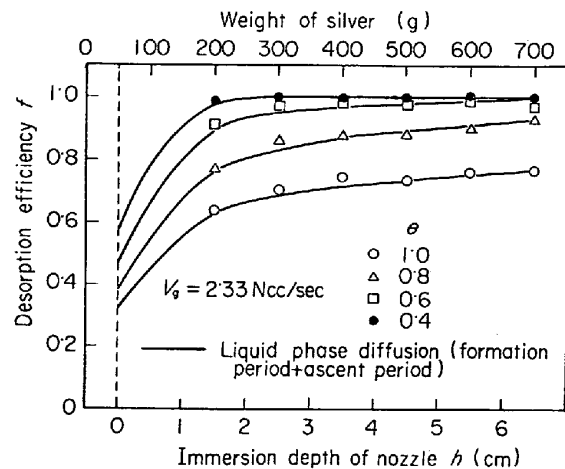


Fig. 18. Effect of immersion depth of nozzle on desorption efficiency.

あるが、 Si が 0.5 ppm 含まれており、また石英ノズルを使用しているためノズルからも SiO_2 がわずかであるが溶解する。このような SiO_2 は気泡界面に吸着され、気泡とともに上昇し、浴表面に薄い膜を作る。浴表面にはマグネシア製のリングを浮かべたので、そこで SiO_2 は MgO と反応し、除去されることも可能である。このように考えると、Fig. 7 に示した経過時間とともに脱酸効率の低下が小さくなるのが定性的には説明できる。また、Fig. 6 においてガス流量の減少とともに脱酸効率の低下が大きくなるのは、気泡発生頻度の減少により SiO_2 の除去速度が遅くなるためであると考えられる。しかし、Fig. 7 からわかるように、高い酸素濃度における脱酸は SiO_2 の影響をほとんど受けない。したがって、本実験結果を説明するためには、酸素濃度によって界面抵抗が変化すると仮定しなければならない。しかし、この仮定には若干無理があり、界面抵抗によってすべては説明できない。

低濃度域で効率したがって反応速度が小さくなる現象

は、CO 吹込みによる溶銅の脱酸⁹⁾にもみられる。また常温においても低濃度における物質移動速度は高濃度における物質移動係数より予想される速度より小さいことが指摘されている¹⁹⁾。このように低濃度において反応速度の低下する現象は現時点では明確に説明できず、今後さらに検討を要する問題である。

5. 結 論

気泡-溶鉄間反応のモデル実験として、溶融銀中へ単一ノズルよりアルゴン気泡を吹込み、脱酸実験を行い、つぎの結論を得た。

1) 脱酸効率は非常に高く、アルゴン流量 0.75~3.33 Ncc/sec, 吹込み深さ 1.5~6.5 cm において、無次元酸素濃度 $\theta=1.0$ で $f>0.60$, $\theta=0.5$ では $f>0.95$ に達した。

2) 律速段階を種々に仮定した反応モデルにより、脱酸効率および酸素濃度の経時変化を検討した。その結果気泡生成時および上昇時の両者における反応を考慮した液側拡散モデルによる計算値は実験値によく一致することがわかった。

3) これよりアルゴン気泡による溶融銀の脱酸は液側拡散律速であると推定された。

4) 気泡生成時間の実測値と反応モデルとの比較から気泡生成時における反応量が非常に大きく、とくに酸素濃度が低い場合は気泡生成時の反応が大部分を占めることを明らかにした。

なお、以上のような現象は溶鉄の場合にも起こるものと考えられるが、これについては現在アルゴン吹込みによる脱酸反応について検討中である。

本研究費の一部は日本鉄鋼協会昭和47年度石原・浅田研究助成金の交付を受けたもので、記して感謝の意を表します。

付録 1 反応モデルに必要な数値および関係式

溶融銀中に吹込んだ気泡中のアルゴンのモル数 n_{Ar} は、気泡生成時において酸素の出入がない場合つぎのように表わされる。

$$n_{Ar} = \left(\frac{\pi d_{Bf}^3}{6} \right) \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{P_0 + \rho_L g h / (1.013 \times 10^6)}{22400} \quad \text{..... (A-1)}$$

d_{Bf} はノズルを離脱するときの気泡径で、次式で与えられる。

$$d_{Bf} = \left\{ \frac{3\sigma d_{nO}}{\Delta \rho g} + \left(\frac{9\sigma^2 d_{nO}^2}{\Delta \rho^2 g^2} + K_f \frac{V_g^{1/2} d_{nO}}{g} \right)^{1/2} \right\}^{1/3} \quad \text{..... (A-2)}$$

ここで、 σ は表面張力 (dyne/cm), d_{nO} はノズル外径

(cm), $\Delta \rho$ は液体と気体の密度差, K_f は定数, V_g は実験温度である 1000°C に換算したときのアルゴン流量 (cc/sec) である。別報²⁾において、溶融金属中で単一ノズルより生成する気泡の大きさは、(A-2)式によつて $K_f=10$ として計算できることを実験的に確かめた。溶融銀の表面張力 σ は、BERNARD と LUPIS²⁰⁾によつて 980°C において得られた値から作成した実験式

$$\sigma = -113.9 \log [O] + 542.4 \quad \text{..... (A-3)}$$

を用いて計算する。また溶融銀の密度 ρ_L は 1000°C で 9.26 (g/cm³) である。

ノズル先端から x の距離にある気泡中のアルゴン、酸素のモル数をそれぞれ n_{Ar} , n_{O_2} とすると、気泡と平衡する酸素濃度 $[O]_e$ は、浴の静水圧を考慮すると、1000°C についてつぎのように書ける。

$$[O]_e = 0.298 \left[\left\{ P_0 + \frac{\rho_L g (h-x)}{1.013 \times 10^6} \right\} \frac{n_{O_2}}{n_{Ar} + n_{O_2}} \right]^{1/2} \quad \text{..... (A-4)}$$

また、気泡径 d_B は、球形を仮定すると、つぎのようになる。

$$d_B = \left\{ \frac{6}{\pi} (n_{Ar} + n_{O_2}) \frac{RT}{P_0 + \rho_L g (h-x) / (1.013 \times 10^6)} \right\}^{1/3} \quad \text{..... (A-5)}$$

気泡上昇速度 v_B (cm/sec) の計算には、連続した気泡の自由上昇速度について van KREVELEN ら²¹⁾が得た次式

$$v_B = \sqrt{0.5 d_B g} \quad (Re_B > 10) \quad \text{..... (A-6)}$$

を用いる。実際には気泡がノズル先端に付着しているときは $v_B=0$ であるが、van KREVELEN らによると気泡上昇速度はノズルから 0.1 mm 以下で自由上昇速度になる。なお、(A-6) 式は常温で水溶液などについて得られた式であるが、溶融金属に対しても適用できることが DAVENPORT ら¹⁰⁾, GUTHRIE ら¹¹⁾によつて確かめられている。

溶融銀中の酸素の拡散係数 D_L (cm²/sec) は佐野ら⁹⁾の値を用いる。

$$D_L = 3.0 \times 10^{-3} \exp(-8700/RT) \quad \text{..... (A-7)}$$

1000°C においては、 $D_L = 0.96 \times 10^{-4}$ cm²/sec である。

アルゴン中における酸素の拡散係数 D_G (cm²/sec) は FULLER ら²²⁾の式を用いて推算する。

$$D_G = \frac{1.00 \times 10^{-3} T^{1.75} (1/M_{Ar} + 1/M_{O_2})^{1/2}}{P (v_{Ar}^{1/3} + v_{O_2}^{1/3})^2} \quad \text{..... (A-8)}$$

1000°C においては、 $D_G = 2.86$ cm²/sec となる。

付録 2 気泡上昇時における反応モデル

(1) 液側拡散モデル

律速段階は 溶融銀本体から気泡界面への酸素の移動で、気泡界面における酸素濃度 $[O]_i$ は (A-4) 式で与えられる濃度 $[O]_e$ に等しいものとする。この場合、脱酸速度はつぎのように表わされる。

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = k_L (\pi d_B^2) \frac{\rho_L}{100M_{O_2}} ([O] - [O]_e) \dots (A-9)$$

ここで、物質移動係数 k_L (cm/sec) にはつぎの HIGBIE の式を用いる。

$$k_L = 2\sqrt{D_L v_B / \pi d_B} \dots (A-10)$$

さらに

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = \frac{dn_{O_2}}{dx} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{dn_{O_2}}{dx} v_B \dots (A-11)$$

の関係があるから、(A-6)、(A-9)、(A-10)、(A-11) 式より次式を得る。

$$\frac{dn_{O_2}}{dx} = \frac{2(D_L \pi)^{1/2}}{(0.5 \text{ g})^{1/4}} \cdot \frac{\rho_L}{100M_{O_2}} \cdot d_B^{5/4} ([O] - [O]_e) \dots (7)$$

(2) 化学反応モデル

律速段階は気泡界面における化学反応 ($[O]$ に関して 2 次反応) であるとする、速度式はつぎのように表わされる。

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = k_R (\pi d_B^2) \frac{\rho_L}{100M_{O_2}} ([O]^2 - [O]_e^2) \dots (A-12)$$

したがって、(A-6)、(A-11)、(A-12) 式より次式を得る。

$$\frac{dn_{O_2}}{dx} = k_R \frac{\pi}{(0.5 \text{ g})^{1/2}} \cdot \frac{\rho_L}{100M_{O_2}} d_B^{3/2} ([O]^2 - [O]_e^2) \dots (8)$$

(3) 気側拡散モデル

律速段階は気泡界面から気泡内部への酸素の拡散で、気泡界面濃度 $[O]_i$ は液本体の濃度 $[O]$ に等しいとする。

この場合の脱酸速度は

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = \frac{k_G}{RT} \cdot (\pi d_B^2) \cdot \left(\frac{[O]^2}{K^2} - P_{O_2} \right) \dots (A-13)$$

となる。

気、液両側の表面エレメントの寿命は等しいと考えられるから、HIGBIE のモデルを気側の物質移動に適用すると、気側の物質移動係数 k_G (cm/sec) は次式で与えられる。

$$k_G = 2\sqrt{D_G v_B / \pi d_B} \dots (A-14)$$

したがって、(A-6)、(A-13)、(A-14) 式より次式を得る。

$$\frac{dn_{O_2}}{dx} = \frac{2(D_G \pi)^{1/2}}{(0.5 \text{ g})^{1/4}} \cdot \frac{1}{RT} \cdot d_B^{5/4} \left(\frac{[O]^2}{K^2} - P_{O_2} \right) \dots (9)$$

(4) 化学反応-液側拡散モデル

この場合、気泡-メタル界面液側の酸素の物質移動速度は界面における化学反応速度に等しく、速度式は次式で表わされる。

$$\begin{aligned} \frac{dn_{O_2}}{dt} &= k_L (\pi d_B^2) \frac{\rho_L}{100M_{O_2}} ([O] - [O]_i) \\ &= k_R (\pi d_B^2) \frac{\rho_L}{100M_{O_2}} ([O]_i^2 - [O]_e^2) \end{aligned} \dots (A-15)$$

ここで、 $[O]_i$ は界面濃度で

$$[O]_i = \frac{-(k_L/k_R) + \sqrt{(k_L/k_R)^2 + 4\{([O]_e^2 + (k_L/k_R)[O])\}}}{2} \dots (11)$$

で与えられる。

(A-6)、(A-10)、(A-15) 式より次式を得る。

$$\frac{dn_{O_2}}{dx} = \frac{2(D_L \pi)^{1/2}}{(0.5 \text{ g})^{1/4}} \cdot \frac{\rho_L}{100M_{O_2}} \cdot d_B^{5/4} ([O] - [O]_i) \dots (10)$$

(5) 気-液両側拡散モデル

脱酸速度は気側、液側の拡散によつて律速されるものとする。気側と液側の酸素の移動速度は等しく、脱酸速度は

$$\begin{aligned} \frac{dn_{O_2}}{dt} &= k_L (\pi d_B^2) \frac{\rho_L}{100M_{O_2}} ([O] - [O]_i) \\ &= \frac{k_G}{RT} (\pi d_B^2) (P_{O_2,i} - P_{O_2}) \end{aligned} \dots (A-16)$$

となる。ここで、 $P_{O_2,i}$ は界面濃度 $[O]_i$ に平衡する酸素分圧で、次式で与えられる。

$$P_{O_2,i} = [O]_i^2 / K^2 \dots (A-17)$$

(A-17) 式を用いて (A-16) 式を変形すると、次式になる。

$$\begin{aligned} \frac{dn_{O_2}}{dt} &= k_L (\pi d_B^2) \frac{\rho_L K}{100M_{O_2}} \left(\frac{[O]}{K} - \frac{[O]_i}{K} \right) \\ &= \frac{k_G}{RT} (\pi d_B^2) \left(\frac{[O]_i^2}{K^2} - P_{O_2} \right) \end{aligned} \dots (A-18)$$

$[O]_i/K$ は (A-18) 式より次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \frac{[O]_i}{K} &= \\ &= \frac{-(k_L/\alpha k_G) + \sqrt{(k_L/\alpha k_G)^2 + 4\{(k_L/\alpha k_G)([O]/K) + P_{O_2}\}}}{2} \end{aligned} \dots (13)$$

ここで、 α は次式で与えられる。

$$\alpha = 3200/(K \rho_L RT) \dots (14)$$

(A-6)、(A-18) 式より次式を得る。

$$\frac{dn_{O_2}}{dx} = \frac{2(D_G \pi)^{1/2}}{(0.5 \text{ g})^{1/4}} \cdot \frac{1}{RT} d_B^{5/4} \left(\frac{[O]_i^2}{K^2} - P_{O_2} \right) \quad \dots\dots\dots (12)$$

付録3 気泡生成時の物質移動に関する数値計算

数値計算における時間区分 Δt はつぎのようにとる。物質移動がない場合には、気泡生成時間 t_f は(A-2)式で計算される離脱気泡の体積 $V_{Bf} = \pi d_{Bf}^3/6$ とアルゴン流量 V_g' の比として与えられるが、ここでは便宜的にその t_f を100等分したものを物質移動がある場合について n_{O_2} を数値計算するときの時間区分とする。

j 番目の時間区分 $\Delta t(j)$ における物質移動量 $\Delta n_{O_2}(j)$ (mol)は、(18)式を書き直した次式

$$\Delta n_{O_2}(j) = ([O] - [O]_e(j)) \sqrt{\frac{D_L}{\pi}} \left(\sum_{i=1}^j \frac{\Delta A(i)}{\sqrt{(j-i+0.5)\Delta t}} - \frac{\Delta A(j/2)}{\sqrt{0.5\Delta t}} \right) \frac{\rho_L}{3 \cdot 200} \Delta t \quad \dots\dots\dots (A-19)$$

より計算される。ここで、 $[O]_e(j)$ は j 番目の時間区分において気泡内の酸素分圧に平衡するメタルの酸素濃度、 $\Delta A(i)$ は i 番目 ($i \leq j$) の時間区分において形成された表面エレメントの面積である。 $[O]_e(j)$ 、 $\Delta A(j)$ は未知数であるので、 $(j-1)$ 番目の値を出発値とするが、 $j=1$ の場合は各々 0、 $\pi(6V_g'\Delta t/\pi)^{2/3}$ を出発値とする。

任意の時間区分 j についての $\Delta A(j)$ は

$$\Delta A(j) = \pi(6V_B(j)/\pi)^{2/3} - \pi(6V_B(j-1)/\pi)^{2/3} \quad \dots\dots\dots (A-20)$$

で与えられる。この式中の $V_B(j)$ は(A-19)式による $\Delta n_{O_2}(j)$ の計算値を用いて、次式

$$V_B(j) = V_g' j \Delta t + \sum_{k=1}^j \Delta n_{O_2}(k) RT/P \quad \dots\dots\dots (A-21)$$

で与えられる。また $[O]_e(j)$ はつぎの式により与えられる。

$$[O]_e(j) = K \sqrt{P_{O_2}(j)} \quad \dots\dots\dots (A-22)$$

$$P_{O_2} = \frac{(RT/P) \sum_{k=1}^j \Delta n_{O_2}(k)}{V_g' j \Delta t + (RT/P) \sum_{k=1}^j \Delta n_{O_2}(k)} \times P \quad \dots\dots\dots (A-23)$$

このようにして(A-20)、(A-22)式より計算された $\Delta A(j)$ 、 $[O]_e(j)$ を新たに(A-19)式に代入し、繰り返し計算を収束するまで行う。

以上の計算を各時間区分について行い、次式

$$V_B(j) \geq (\pi d_{Bf}^3/6) \quad \dots\dots\dots (A-24)$$

を満足したとき計算を打ち切り、そのときの経過時間 ($=j\Delta t$) を気泡生成時間とする。

記号

A : 気泡-メタル界面積 (cm²)

a : (16)式における定数 (—)

C_i : 界面濃度 (mol/cm³)

C_∞ : 液本体濃度 (mol/cm³)

D_G : 気相拡散係数 (cm²/sec)

D_L : 液相拡散係数 (cm²/sec)

$dA(t)$: 時間 t において生成した表面エレメント (cm²)

d_B : 気泡径 (cm)

d_{Bf} : ノズル離脱時の気泡径 (cm)

d_{n0} : ノズル外径 (cm)

f : (15)式で定義される脱酸効率 (—)

g : 重力加速度 (cm/sec²)

h : 吹込み深さ (cm)

K : 溶融銀-酸素間反応の平衡定数 (%/atm^{1/2})

K_f : (A-2)式における定数 (=10) (—10)

k_G : 気相物質移動係数 (cm/sec)

k_L : 液相物質移動係数 (cm/sec)

k_R : 化学反応速度定数 (cm/%·sec)

M_{Ar} : アルゴンの分子量 (g/mol)

M_{O_2} : 酸素の分子量 (g/mol)

$\dot{n}$: 物質移動速度 (mol/sec)

n_{Ar} : 気泡中のアルゴンのモル数 (mol)

n_{O_2} : 気泡中の酸素のモル数 (mol)

$n_{O_2,a}$: 気泡上昇時における脱酸量 (mol)

$n_{O_2,f}$: 気泡生成時における脱酸量 (mol)

$[O]$: 溶融銀中の酸素濃度 (wt %)

$[O]_e$: 気泡中の酸素分圧に平衡する酸素濃度 (wt %)

$[O]_i$: 気泡界面の酸素分圧 $P_{O_2,i}$ に平衡する界面酸素濃度 (wt %)

$[O]_s$: 1 atm の酸素分圧に平衡する酸素濃度 (wt %)

P : 圧力 ($P_0 + \rho_L g(h-x)/1.013 \times 10^6$) (atm)

P_0 : 大気圧 (atm)

P_{O_2} : 気泡中の酸素分圧 (atm)

$P_{O_2,e}$: 酸素濃度 $[O]$ に平衡する酸素分圧 (atm)

$P_{O_2,i}$: 界面酸素濃度 $[O]_i$ に平衡する界面酸素分圧 (atm)

R : 気体定数 (cm³·atm/g·mol·°K)

Re_B : 気泡に関するレイノルズ数 ($=\rho_L d_B v_B/\mu_L$) (—)

T : 気泡温度 (°K)

t : 時間 (sec)

t_f : 気泡生成時間 (sec)

V_g : アルゴン流量 (Ncc/sec)

V_g' : 浴温度(1000°C)に換算したアルゴン流量

(cc/sec)

 v_B : 気泡上昇速度 (cm/sec) v_i : i 成分の拡散分子容 (cm^3/mol) W_{Ag} : 銀重量 (g) x : ノズル先端から気泡の上昇した距離 (cm) α : (14)式で定義される定数 ($\text{atm}^{1/2}$) μ_L : 溶融銀の粘度 ($\text{g}/\text{cm}\cdot\text{sec}$) ρ_L : 溶融銀の密度 (g/cm^3) $\Delta\rho$: 溶融銀とガスの密度差 (g/cm^3) θ : 無次元酸素濃度 ($= [\text{O}]/[\text{O}]_s$) (-) σ : 溶融銀の表面張力 (dyne/cm)

文 献

- 1) 森一美, 佐野正道, 菱田護, 鈴木鼎: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1142
- 2) 佐野正道, 森一美: 鉄と鋼, 60(1974), p. 348
- 3) R. D. PEHLKE and A. L. BEMENT, Jr.: Trans. Met. Soc. AIME, 224(1962), p. 1237
- 4) N. J. THEMELIS and P. R. SCHMIDT: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 1313
- 5) C. R. NANDA and G. H. GEIGER: Met. Trans., 2(1971), p. 1101
- 6) N. A. D. PARLEE and E. M. SACRIS: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p. 1918
- 7) 佐野正道, 森一美, 松島美継, 鈴木鼎: 鉄と鋼, 58(1972), p. 254
- 8) 加藤康夫: 化学工学, 27(1963), p. 887
- 9) N. SANO, S. HOMMA and Y. MATSUSHITA: Met. Trans., 1(1970), p. 301
- 10) W. G. DAVENPORT, A. V. BRADSHAW, and F. D. RICHARDSON: JISI, 25(1967), p. 1034
- 11) R. I. I. GUTHRIE and A. V. BRADSHAW: Trans. Met. Soc. AIME, 245(1969), p. 2285
- 12) 後藤典弘, 朱宏典: 化学工学, 28(1964), p. 779
- 13) A. T. POPOVICH, R. E. JERVIS, and O. TRASS: Chem. Eng. Sci., 19 (1964), p. 357
- 14) W. LIGHT and W. F. PANSING: Indust. Eng. Chem., 45(1953), p. 1885
- 15) D. ILKOVIC: Coll. Czech. Chem. Commun., 6 (1934), p. 498
- 16) H. GROOTHUIS and H. KRAMERS: Chem. Eng. Sci., 4(1955), p. 17
- 17) H. H. MICHELS: Ph. D. Thesis, University of Wisconsin, (1960)
- 18) P. M. HEERTJES, W. A. HOLVE, and H. TALSMA: Chem. Eng. Sci., 3(1954), p. 122
- 19) 化学工学: 36(1972), p. 56 (資料)
- 20) G. BERNARD and C. H. P. LUPIS: Met. Trans., 2(1971), p. 2991
- 21) D. W. van KREVELLEN and P. J. HOFIJZER: Chem. Eng. Prog., 46(1950), p. 29
- 22) E. N. FULLER, P. D. SCHETTLER, and J. C. GIDDINGS: Indust. Eng. Chem., 58 (1966), p. 19