

ISIJ International 掲載記事概要

ISIJ International, Vol. 32 (1992), No. 1
掲載記事概要

Special Issue on Interfacial Phenomena in Refining and Casting Processes of Iron and Steel

Properties and Kinetics Parameters at Interface

Current Views on the Structural Study of Interface of Liquids and Surface Layer of Solids (Review)

By Y. WASEDA *et al.*

製鉄の各種プロセスは、気体/液体あるいは液体/固体の界面を媒介して生ずる場合が多いことが、よく知られている。したがって、液体の界面あるいは固体のごく表面の構造の情報は、これらの界面現象の理解に必要である。しかし、実験上の制約からこれらの構造の情報は、極めて限られている。このような現状を踏まえ、本解説では X 線反射率測定法および、すれすれ入射 X 線回折法による気体/液体あるいは液体/固体界面の構造解析、ならびに固体のごく表面の構造の情報を得ることを目的とした、X 線異常散乱法による直径 10 nm 以下のサイズの超微粒子の構造解析に関する最近の研究結果をまとめたものである。また、気体/液体あるいは液体/固体の界面に関連する 2, 3 の理論的アプローチについても紹介している。

Interfacial Properties of Liquid Iron Alloys and Liquid Slags Relating to Iron- and Steel-making Processes (Review)

By K. MORI *et al.*

界面の性質や吸着現象が不均一反応の進行に大きな役割を演じているため、これらの性質に関する正確なデータは、鉄鋼プロセスにおける界面現象を調べる上での基礎的な情報である。

本報告では、最近報告されている論文に基づき、溶鉄および溶融スラグの表面張力、溶鉄および溶融スラグと固体の接触角、溶鉄および溶融スラグ間の界面張力について概説した。

Wetting and Marangoni Effect in Iron and Steelmaking Processes (Review)

By K. MUKAI

本レビューは、鉄鋼製錬過程でぬれとマランゴニ効果が関与するあるいはその可能性があると考えられる現象を、クリティカルに拾い上げてみたものである。

ぬれについては、従来、気-液-固の三相から成る系に対して定義されている概念を、液 1-液 2-固、液-固 1-固 2、気-液 1-液 2 の各系におよび拡張して適用した。これらの系において、ガス-スラグおよびメタル-スラグ界面で生じる耐火物の局部溶損、スラグフォーミング、メタル相への気泡の分散、メタルの凝固前面との介在物の相互作用等の各種現象をぬれとマランゴニ効果との関係において論じた。マランゴニ効果が関与する可能性のある現象例として、ガス-メタルおよびメタル-ガス反応の速度についても簡単に紹介した。

今後の課題として、実用系を含むぬれ、表面張力等の界面性質を、各種現象の生起時と同一の条件下で測定する必要があること、マランゴニ効果発現状態の実験的検証の重要性等を指摘した。

Computer Aided Interfacial Measurements

By I. JIMBO *et al.*

透過 X 線による静滴法を用いて、高温におけるさまざまな雰囲気下での溶融金属、スラグの表面・界面張力および関連する接触角を、従来より正確に測定する方法を開発した。X 線写真像から実験点を得る方式として、非常に精度の高いイメージ・デジタル化プロセスを開発し適用した。この方式によって得られた実験点を用いてラプラスの方程式の数値解を求めたが、実験者の主観の入る余地が制限された。

測定の例として、水銀の表面張力、CO₂/CO 雰囲気下 1550°C における溶鉄の表面張力、炭素含有鉄の表面張力、CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグと溶鉄との界面張力を示し、従来の研究成果と比較、議論した。

Current Efficiency and Mechanisms of Redox Reaction of Iron at the Interface between Solid Iron and Molten Slags

By K. NAGATA *et al.*

固体鉄と 0.55-10 mass% の酸化鉄を含む 40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ (mass%) 溶融スラグからなる作用電極の電流効率および電流密度-過電圧の関係を Ar ガス中 1573 K で測定した。参照電極には Pt-空気/ZrO₂-9mol% MgO 電極を用いた。Fe=Fe²⁺+2e⁻ に対する電流効率は過電圧が 200 mV 以内のアノード分極に対して 1.0 で、しだいに減少して 600 mV では 0.67 になった。また、カソード分極に対して 0.0 であった。電流効率からアノード反応は 200 mV までは Fe→Fe²⁺+2e⁻ で、それ以上では Fe²⁺→Fe³⁺+e⁻ が重畳していることが分かった。いっぽう、カソード反応は電流密度-過電圧の解析よりスラグに溶解した酸素の還元反応であると推定した。

A. C. Impedance Analysis of the Kinetics Reactions between Molten Cu or Fe and CaO-Al₂O₃ SlagBy M. HINO *et al.*

スラグはイオン性融体であるので、スラグ-メタル間反応は電気化学的に進行する。従って、この反応過程を電極反応として捕らえ、種々の電気化学的測定法を用いて解析することができると考えられる。

本研究ではこの測定法の一つである電極インピーダンス法を、鉄鋼製錬のスラグ-メタル間反応に応用すべく、Cu-S/CaO-Al₂O₃ 系、Fe-C-S/CaO-Al₂O₃ 系に本法を適用した。

その結果、スラグ-メタル間電極反応の速度論的パラメーターである、液抵抗 R_{sol} 、電荷移動抵抗 R_C 、電気二重層容量 C_{dl} 、拡散に起因する項 A 、化学反応の速度定数 k などを分離して求めることができた。

Bubbles

Observation of Physical Phenomena Occurring during Passage of Bubbles through Liquid/Liquid Interfaces

By G. REITER *et al.*

The physical phenomena occurring during passage of bubbles through liquid/liquid interfaces have been investigated with high-speed photography. Several combinations of liquid/liquid systems were used which can be divided into those with large and with small interfacial energy and density difference. Several examples of photo series are given. A summary of the various events can be documented by history diagrams. In all the systems material of the lower phase is carried into the upper phase. The photo series can be used to obtain quantitative data for residence time, film thickness, length of jet, interfacial area, droplet number, deoplet size and others.

Characteristics of Entrainment at Liquid/Liquid Interfaces due to Rising Bubbles

By G. REITER *et al.*

The entrainment phenomena occurring at liquid/liquid interfaces during passage of single bubbles have been investigated using the systems water/cyclohexane, mercury/water, and mercury/silicon oil. Measurements were performed on the increase of the continuous interfacial area, the residence time of the bubble at the interfaces, the length of the liquid jet of the lower phase drawn upwards, the number and size of droplets of the lower phase in the upper phase, the residence

time of the droplets and their velocity of fall. Dimensionless correlations were derived for some of those quantities, and some consideration is given of the application of the data in mass transfer models.

Behaviour of Bubbles at Gas Blowing into Liquid Wood's Metal

By Yongkun XIE *et al.*

Experimental studies on the bubble behaviour in submerged gas blowing were carried out with liquid Wood's metal. About 440 kg of Wood's metal at 100°C was contained in a ladle-shaped glass vessel with an inner diameter of 40 cm. The liquid metal was stirred by nitrogen, argon, or helium respectively through a centric or eccentric nozzle at the bottom. The bubble plumes were investigated under different gas flow rates and nozzle diameters by determination of local gas fraction, bubble frequency, size distribution, and rising velocity of bubbles.

The measurements show that the radial distribution of gas fraction and bubble frequency can be described by a Gaussian function and the bubble size distribution obeys a log-normal function. Except for the region near the nozzle the mean rising velocity of bubbles is nearly constant over the radius. The influence of blowing conditions on these variables was estimated. The slip velocity between gas bubbles and liquid metal was determined by the measured flow velocity of liquid metal.

Swelling Phenomenon of Molten Pig Iron Containing Titanium

By M. MIYAMOTO *et al.*

高濃度のチタンを含有した銑鉄のレベテーション溶解において、加熱時に溶鉄が急激に膨れ、垂れ下がる現象が認められた。これらの現象を解明するために、チタンおよび窒素含有量を変えた炭素飽和鉄をアルゴンあるいは窒素雰囲気中で溶解し、現象の観察ならびに熱力学的に検討した。さらに、高炉操業への影響についても言及した。

その結果、膨れ現象は溶鉄中の存在するチタン化合物の分解に伴い発生する窒素ガスによるものであり、垂れ下がり現象は急激な窒素吸収による表面張力の低下に起因するものである。これらの含チタン溶鉄に特異な現象は、高炉に多量に含チタン銑石を装入した時に生ずる種々の操業トラブルにつながると考えられると考えられる。

Foaming

Slag-foaming Phenomena in Pyrometallurgical Processes (Review)

By S. HARA *et al.*

スラグのフォーミング現象は酸素製鋼、溶銑予備処理、鉄銑石、クロム銑石の溶融還元など多くの乾式冶金プロセスで観察される。この現象の理解の現状を展望すると共にこの表面化学的視点に注目している。

Slag Foaming in Smelting Reduction and Its Control with Carbonaceous Materials

By Y. OGAWA *et al.*

多量スラグ型の溶融還元プロセスにおいては、異常スラグフォーミングが起こらないよう、スラグレベルを安定な位置に保つことが重要となる。本研究においては、1 t 規模の溶融還元実験および小型の黒鉛るつぽ内現象の X 線透視観察により、炭材によるスラグフォーミングの制御機構を調べた。炭材がスラグと濡れにくいことにより、泡沫を形成する微細気泡は炭材表面で合体することが明らかになった。合体により大きくなった気泡は泡立ったスラグ層内を微細気泡と比較して大きい速度で上昇するため、スラグ中の気泡の平均滞留時間が短くなりフォーミングが抑制されると考えられる。炭材の粒度が小さくなるほどフォーミ

ング抑制効果は大きくなること、微細気泡の合体を促進するためには炭材とスラグとのある程度の相対運動が必要であることもわかった。すなわち、炭材と微細気泡との接触界面積や頻度が増大するほど合体効果は大きくなると言える。100 t 規模の溶融還元試験を行った結果、十分な炭材がスラグ中に存在する条件下で、安定操業が可能であることが確認された。

Mechanism of Iron Oxide Reaction and Heat Transfer in the Smelting Reduction Process with a Thick Layer of Slag

By H. KATAYAMA *et al.*

炭材でスラグフォーミングを抑制すると、鉄溶融還元を多量スラグ存在状態で安定して行うことができる。5 t および 100 t 規模の試験結果にもとづいて、このプロセスでの還元反応と伝熱の機構を検討した。

【還元反応】還元反応はスラグ-メタル浴、スラグ-粒鉄、スラグ-炭材間でおこる。小型炉では、スラグ-メタル浴界面反応が主体であるが、大型炉でスラグ量が多くなると、三つのサイトでの反応量は同程度になる。

【伝熱】輻射およびガス対流による伝熱量を数学モデルによって計算し、その結果を実際の伝熱結果と比較すると、着熱効率が高く（ガス温度が 1700-1750°C）実用的な場合には輻射とガス対流の伝熱の寄与は 20-30% にすぎないことがわかった。その場合の伝熱の主体は、過熱された炭材の循環によって起こっているものと推定された。

このように、多量スラグを利用した溶融還元操業は、多量の炭材が共存していると、適度の攪拌、比較的低い温度で反応、伝熱を効率的に進めることができる。

Post Combustion Behavior in In-bath Type Smelting Reduction Furnace

By X. TAKAHASHI *et al.*

NKK・福山の溶融還元炉 (SRF) と予備還元炉 (PRF) 直結の一貫試験設備において、SRF 内二次燃焼挙動について記述。

SRF 内二次燃焼の基本条件は、スラグを伝熱媒体として、スラグ中燃焼であり、伝熱促進のための底吹きガスによる強攪拌である。また、加圧により石炭の飛散が抑制され、精度の高い物質/熱収支により、高二次燃焼率を得るための装入物制御が可能となっている。

この条件下で、HV 炭使用時においても、スラグ高さに応じた送酸ランス高さ制御で、高二次燃焼率（≒ 50%）、高着熱効率（≧ 85%）が安定して得られた。コークス、HV 炭について、上記設備におけるその消費量（原単位）と、炭素バランスを示した。HV 炭においては、VM 中の炭素および水素を効率的に燃焼させて二次燃焼率を高めることが、石炭原単位の低減につながる。

装置のスケールアップ時の二次燃焼の推定および適正な送酸条件の設定のため、二次燃焼モデルの検討についても言及した。

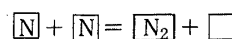
Degasification

Rates of Nitrogen and Carbon Removal from Liquid Iron in Low Content Region under Reduced Pressures

By K. HARASHIMA *et al.*

低窒素、低炭素濃度領域での減圧下における溶鉄表面からの脱窒速度と脱炭速度を、同じ真空誘導炉を用い Ar 混合ガスを吹き付けることにより、1600°C において測定した。その結果は以下のようにまとめられる。

(1) 脱窒反応の速度は、[N] 濃度についての二次反応速度式で近似できる。この時の総括反応速度定数 k_{ov}^N は、全圧の増加と、[O] および [S] 濃度の増加と共に低下する。混合律速と、吸着窒素同士の化学反応で脱窒反応が進行すると想定すると、脱窒の化学反応速度定数 k_r^N および [O] と [S] の吸着定数 x_0 と x_s として以下の値が得られた。

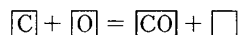


$$k_r^N (\equiv k_{[N]} / f_{N_2}) \text{ cm/mass\%/s} = 15 / (1 + x_0 \cdot a_O + x_s \cdot a_S)^2$$

$x_O=161$, $x_S=63.4$

Fe-20 mass% Cr-0.2 mass% C-S 系の k_r^N の値も、同じ値で示され、巨視的には、脱窒機構は Cr 含有の有無に関わらず同一であると結論した。

(2) [C] 濃度が 200 ppm 以下の領域での総括の脱炭反応速度定数 k_{OV}^C は、[O] 濃度に対して最大値を示し、かつ、[S] 濃度の増加と共に減少する。脱炭の化学反応が吸着炭素と吸着酸素の反応によって進行すると想定すると、脱炭の化学反応の速度定数の [O] 濃度と [S] 濃度依存性は、 x_O と x_S の値で説明できる。



この時、 x_O と x_S の値は、おおよそ 160-200, 40-65 である。これらの値は、脱窒反応で決定した吸着平衡定数とほぼ等しい。

Acceleration of Decarburization in RH Vacuum Degasing Process

By S. INOUE *et al.*

極低炭素鋼の迅速溶製を行うために、最初に小型炉実験 (150 kg VIF) により、極低炭素濃度領域 ($[C] \leq 30$ ppm) での脱炭反応速度の向上方法を検討した。その結果、溶鋼中への Ar インジェクションが有効であり、複数ノズルによる反応界面積の増大がさらに効果的であった。次に RH 型の水モデル装置を用いて脱 CO_2 速度により脱炭速度のシミュレーションを行った。その結果を適用して、実機 RH 真空槽内の Ar ガスを側壁最下段より 8 孔のノズルを用いて吹き込んだ。NKK 福山 No. 2 RH で行った実機テストでは、脱炭時間を従来の 18 min から 12-15 min に短縮可能となり、200 ppm から 10 ppm まで 10 min で到達させることも可能性のあることを示した。真空槽内の脱炭速度定数の内容を解析し、ガス吹込みの効果はカーボンの物質移動の増大よりも反応界面積の増大であることを明らかにした。

Effect of Refining Conditions for Ultra Low Carbon Steel on Decarburization Reaction in RH Degasser

By K. YAMAGUCHI *et al.*

RH 脱ガス装置での脱炭反応における炭素と酸素の物質移動を考慮した反応モデルにより、脱炭速度に及ぼす鋼中酸素濃度の影響を推算すると共に、RH における炭素移動律速と酸素移動律速の境界について考察した。実測された脱炭速度は炭素濃度が約 200 ppm 以上の領域ではほぼ炭素濃度への依存性が強いが、炭素濃度 200 ppm 以下ではほぼ炭素濃度に比例し、反応モデルの計算結果と定量的に一致した傾向を示す。しかし実績値は計算値よりも大きい値となる傾向にあり、これはスラグなどからの不明酸素供給の影響と考えられる。また、脱ガス槽内で酸素ガスを上吹きする KTB 法の場合にも、反応モデルから推算される脱炭挙動は実績とよく一致している。KTB 法では脱ガス槽内圧力および炭素濃度が比較的高い脱炭初期においてその脱炭促進効果が高い。

さらに炭素濃度 50 ppm 以下の極低炭素濃度領域での脱炭反応挙動についても解析を行い、脱ガス槽内の炭素の脱炭反応界面への物質移動容量係数は、炭素濃度および溶鋼環流速度への依存性が強いことを示した。

Denitrogenization Mechanism from Molten Steel by Flux Treatment

By R. YAMANAKA *et al.*

フラックス精錬による溶鋼脱窒反応実験を行い、脱窒反応速度について検討した。CaO-Al₂O₃-CaF₂-BaF₂-SiO₂-MgO 系フラックスは、溶鋼脱窒に有効であることを確認した。本フラックスでは溶鋼からスラグへの脱窒速度よりも、溶鋼から気相側への脱窒速度の方がはるかに速い。これは、界面活性元素である溶鋼中の酸素、硫黄の濃度がフラックスにより低下し、気相側への窒素移動速度が増加したためである。

気相への脱窒反応においては、鋼中酸素、硫黄の濃度が減少するにつれて、化学反応律速から溶鋼側の物質移動律速に変化する。

Behavior of Inclusions

Mechanism for Separating Inclusions from Molten Steel Stirred with Rotating Electro-magnetic Field

By M. MIKI *et al.*

溶鋼を回転磁界発生装置により水平回転させながら凝固させるモデル実験を行い、回転攪拌浴の介在物分離機構を考察した。溶鋼に水平回転流を与えることにより回転軸心部に酸素量のピークが認められた。この現象は、溶鋼と介在物の比重差によって生じる求心力の結果と考えられるが、求心力による介在物の移動のみではこの現象は説明されない。

介在物の形態を詳しく調査した結果、凝集途中と考えられる介在物が多数観察された。さらに、これらの介在物の合体前の半径は 10-50 μ m の範囲に集中していた。この現象は、SAFFMAN らの二つの粒子間の衝突確率を示すモデルを用いることで説明できた。

この介在物同士との合体による粗大化によって、回転磁界攪拌浴で大きい脱酸能力が得られると推察される。

Filtration Mechanism of Non-metallic Inclusions in Steel by Ceramic Loop Filter

By K. UEMURA *et al.*

セラミックループフィルターによる鋼中介在物の除去特性を実験室規模の実験により調査し、介在物除去効率および溶鋼通過抵抗におよぼすフィルター糸径、材質、鋼中介在物初期濃度等の影響を明らかにした。この結果にもとづき、フィルターによる介在物濾過機構について考察した。鋼中介在物はさえぎり効果によりフィルター表面に衝突し、溶鋼表面張力に起因する付着力によってフィルター表面に止まり、つづいて焼結により最終的に固着除去されるという過程をたどるものと推定した。

Removal of Inclusion from Molten Steel in Continuous Casting Tundish

By N. BESSHO *et al.*

連続铸造用タンディッシュ内での溶鋼の清浄化に関して、溶鋼湯面被覆用フラックス組成の最適化および溶鋼内の酸素挙動の解析を行い以下の知見を得た。

(1) 塩基度 (CaO/SiO₂) 11 以上のフラックス種を選択することにより、タンディッシュスラグ中 (SiO₂) の鋼中 Al による還元反応を抑制し、溶鋼および鋳片の清浄化を図ることができた。

(2) 混合拡散理論に基づく脱酸反応モデルを提案し、タンディッシュ内溶鋼の脱酸反応速度定数 k 値および低塩基度フラックス使用時の溶鋼の汚染速度を評価した。

(3) 定常および非定常铸造時のタンディッシュの溶鋼脱酸能に及ぼす、タンディッシュ長さ (L)、脱酸速度定数 (k)、溶鋼流速 (v)、混合拡散係数 (E) の効果を上記脱酸反応モデルを用いて評価することができた。

Mechanism Alumina Deposition on Alumina Graphite Immersion Nozzle in Continuous Caster

By Y. FUKUDA *et al.*

連铸浸漬ノズルの閉塞機構の解明を目的として、溶鉄へのアルミナグラファイトの浸漬実験を行った。溶鉄中に Al を含まない場合でも、溶鉄と接した耐火物表面にアルミナが生成付着することから、耐火物中のアルミナがグラファイトにより亜酸化ガスに還元され、これが溶鋼との接触界面へ拡散し、ここで再酸化してアルミナとなること、さらに、耐火物中のシリカがこの反応を促進する事が明らかになった。

Analysis Oxides Dispersion during Solidification in Ti, Zr-deoxidized Steels

By T. SAWAI *et al.*

酸化物分散制御は、凝固後の析出サイトとして微細酸化物を利用する新しい考え方である“オキサイドメタラジー”において、最も重要な因子である。酸化物分布は凝固中の固/液界面との相互作用により大きく依存すると考えられ