
リムド鋼塊凝固時の CO 反応に関する考察

On CO-reaction in Solidifying Rimming Steel Ingots

松野 淳一(Junichi Matsuno) 岡野 忍(Shinobu Okano)

要旨：

6本のリムド鋼塊について、凝固中のCO反応の調査をおこなった。溶鋼表面における雰囲気による酸化の程度をCとOの物質収支から評価した。大気から供給されるO₂の量は鋼塊トンあたり0.16から0.32kgであり、その過半は表面におけるCの直接酸化に消費される。CがO₂と直接反応する量は、鋼塊内部の凝固面近傍で起る反応の量にくらべてむしろ多い。凝固面近傍で起るCO反応の量を計算するための、定常一次元拡散方程式にもとづく速度論的モデルを提出した。このモデルによって計算した結果は観察された結果と良く対応する。またCO反応に対して、C、OのみならずMnも著しい影響を及ぼすことがわかった。数人の研究者らによって提出されている同様のモデルの間の差異について論じた。一次元モデルは、非定常三次元方程式を気泡発生の一周期にわたって平均した形で良い近似になっていることが確認された。

Synopsis：

The reaction between carbon and oxygen during solidification of six rimming steel ingots was investigated. The oxidation by atmosphere on the free surface of molten metal was estimated through mass balances of carbon and oxygen. The amount of oxygen supplied from air ranged from 0.16 to 0.32kg/t·ingot and the greater part of it was consumed in the direct oxidation of carbon on the surface. That direct reaction of carbon with gaseous oxygen rather exceeded the reaction within an ingot which took place mainly in the neighborhood of the solidification front. A dynamic model is presented whereby the amount of CO-reaction near the solidification front is calculated on the basis of one-dimensional stationary equations of diffusion. Results of the calculation correspond with observed facts. It is also shown that manganese, besides carbon and oxygen, has a considerable effect on the amount of CO-reaction. Differences among similar models of several authors are discussed. The one-dimensional model is verified to be a proper approximation of the three-dimensional non-stationary equations when averaged over one period of bubble formation.

本文は次のページから閲覧できます。

リムド鋼塊凝固時のCO反応に関する考察

On CO-reaction in Solidifying Rimming Steel Ingots

松 野 淳 一*

Junichi Matsuno

岡 野 忍**

Shinobu Okano

Synopsis:

The reaction between carbon and oxygen during solidification of six rimming steel ingots was investigated. The oxidation by atmosphere on the free surface of molten metal was estimated through mass balances of carbon and oxygen. The amount of oxygen supplied from air ranged from 0.16 to 0.32 kg/t-ingot and the greater part of it was consumed in the direct oxidation of carbon on the surface. That direct reaction of carbon with gaseous oxygen rather exceeded the reaction within an ingot which took place mainly in the neighbourhood of the solidification front. A dynamic model is presented whereby the amount of CO-reaction near the solidification front is calculated on the basis of one-dimensional stationary equations of diffusion. Results of the calculation correspond with observed facts. It is also shown that manganese, besides carbon and oxygen, has a considerable effect on the amount of CO-reaction. Differences among similar models of several authors are discussed. The one-dimensional model is verified to be a proper approximation of the three-dimensional non-stationary equations when averaged over one period of bubble formation.

1. 緒 言

リムド鋼はその経済性と表面の良好さのために最も大量に生産される鋼種であり、それ故にその凝固にともなう諸現象については古くから数多くの研究がなされている。特にリムド鋼塊凝固時に特有の現象であるリミングアクションは、その現象としてのはなばなしさもさることながら、それが鋼塊の表面および内部の性状を決定する重要な要因であるとの認識から、多くの研究者達の興味の対象になっている。

周知のように、リミングアクションの原動力は凝固面近くにおける気泡の浮上であり、気泡は主としてCとOの反応の結果生成するCOガスによ

って形成される。したがって、リミングアクションの強弱は、凝固面近傍におけるCO反応の強弱と直接に関係する。リムド鋼凝固の研究はおもにこの点に集中しているのであるが、古くは Chipman¹⁾, Hultgren²⁾, 小平³⁾らの平衡論的な研究から、近年の Nilles⁴⁾ によって提案され種々の改良が試みられている速度論的な研究にいたるまで、この凝固面近傍におけるCO反応の詳細な機構を明らかにしているとは必ずしもいい難い。

著者らは先に実用鋼塊に対する Nillesの理論の不適合性を見出し、これを修正してCO反応量を計算する理論を提案した⁵⁾。その後榊井ら⁶⁾ および浅野ら⁷⁾ がそれぞれ異なった立場から同様にCO反応量を計算する理論を提出しているが、これらはいずれも凝固面近傍での溶質の濃化を一次元

* 技術研究所製鋼研究室主任研究員

** 技術研究所水島研究室主任研究員

の定常拡散の式により計算する点で基本的には共通している。しかしながら凝固面近傍においては気泡の発生、成長、離脱浮上という現象がくり返されており、その周囲における物質移動をこのように単純化したモデルで記述できるかどうかについて十分な検討がなされていない。またこれらの理論の相違点は拡散の方程式を解く際にどのような境界条件を与えるかという点で、ここに反応の機構をどのように考えるかがある程度反映されているといえる。

そこで本報告では著者らの理論の説明を中心にこれらのモデルの相違点を取り出して比較検討を加えるとともに、このようなモデルがどの程度まで現象を描えているかについて考察した。

またリミング中の成分変化から溶鋼表面において雰囲気による酸化が起っていると考えられるのであるが、その雰囲気による酸化の機構についても研究者の見解はまちまちである。この点についても検討を加え、溶鋼表面における脱炭量、酸素吸収量を計算する式を導いた。

2. 凝固中の成分変化と物質収支

リムド鋼は凝固時に多量のガスを放出し、かつスカムを浮上させる。これらはいずれも鋼塊内部または溶鋼の表面における酸化反応の結果生成したもので、ガスはCOガス、スカムはFeO、MnOが主成分である。それゆえ鋼塊中に含まれるCおよびMnの全量は凝固中に減少する。

Fig. 1に凝固時の溶鋼内C、Mn濃度の時間的な変化を示す。両成分の挙動は雰囲気によって異なり、大気中ではCは著しく低下、Mnは若干低下しているのに対して、アルゴンガスでシールした場合にはC、Mnとも増加する傾向が認められる。この雰囲気による差は大気中のO₂による酸化の影響が大きいことを示すものである。大気中O₂による酸化の機構については、溶鋼表面における直接酸化と、Qの形で吸収された後の溶鋼内反応の二つが考えられ、浅野ら⁷⁾および島崎ら⁸⁾は後者の反応が主体であるとの見解をとっている。しかしながら溶鋼中にOが吸収されるためにはその駆動力を保つために表面でのQが高いこと

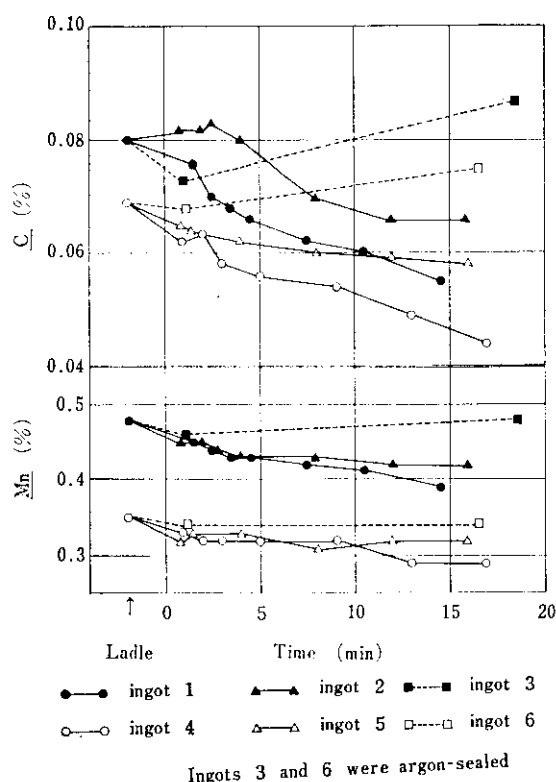


Fig. 1 Behaviours of C and Mn during rimming period

が必要であり、そのためには表面のCおよびMnが低くなければならない。したがってOが吸収される場合には同時に表面へのCおよびMnの移動も起こらざるを得ず、表面における直接酸化も無視できない。いずれが主体となるかは被酸化成分の濃度により定まり、C、Mnが高い場合は直接酸化、低い場合には間接酸化が主体になるであろう。

Fig. 2にリミング中のC、MnとOの関係の推移を示す。注入直後はOはCとの平衡値以上に含まれているが、しだいに減少して平衡値以下になる。Cが0.06%以上ではさらに減少を続けるが、0.05%以下になるとほぼ平衡線に沿って増加する。これは上述の溶鋼表面におけるOの吸収によるものである。一方Mnとの関係で見れば、注入直後およびC 0.05%以下の場合を除いてOは平衡値以下である。アルゴンシールの場合は前述のようにCの増加が認められるが、これは偏析による

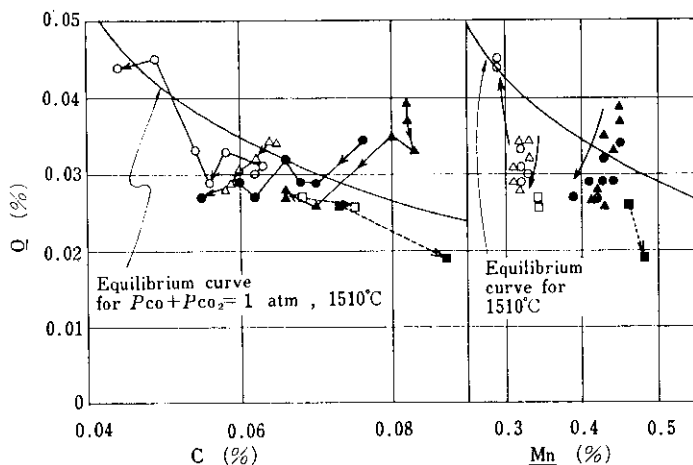


Fig. 2 Change of $\bar{Q}$ during rimming period as related to $\bar{C}$ and $\bar{Mn}$
(Each mark represents the same ingot as in Fig. 1)

濃化を示すものであって、溶鋼表面における酸化がなければ $\bar{C}$ はこのように増加するものであることがわかる。

一方 $\bar{C}$ が高い場合に $\bar{Q}$ が減少するのは、表面での吸収量にくらべて内部での消費量が多いということであるが、平衡値以下になってもなお減少を続けるのは鋼塊内に局所的に $\bar{C}$ あるいは $\bar{Q}$ の濃度が高い所があってそこで反応が進行しているからである。しかも $\bar{C}$ は表面反応がなければ増加し、 $\bar{Q}$ は表面からの吸収があるにもかかわらず減少しているのであるから、反応域では bulk にくらべて $\bar{C}$ が高く $\bar{Q}$ が低い状態にあることになる。このような反応域は鋼塊の内部では凝固面近傍以外にない。吸収された $\bar{Q}$ の反応場所として島崎ら⁶⁾は bulk 溶鋼内 (濃化層の外)、浅野ら⁷⁾は凝固面近傍で発生し成長した気泡表面を考えているが、著者らの得たデータにおいては注入の直後を除いてそのような可能性が否定される。したがって凝固中に反応が起り C, Mn, O が消費される場所としては溶鋼表面近傍の二つを考えれば良い。

そこでこの二つの反応域で消費される C の量を評価してみる。注入直後と蓋置き直前の間の C の物質収支をとれば、

$$C_{L0}W_T = C_{Lf}W_L + \bar{C}_S W_S + (G_{C1} + G_{C2}) \times 100 \quad (1)$$

ただし C_{L0} : 注入直後溶鋼中 C (%)

C_{Lf} : 蓋置き直前残存溶鋼中 $\bar{C}$ (%)

$\bar{C}_S$: " 凝固相平均 $\bar{C}$ (%)

W_T : 鋼塊重量 (kg)

W_L : 蓋置き直前残存溶鋼重量 (kg)

W_S : " 凝固相重量 (kg)

G_{C1} : 溶鋼表面における脱炭量 (kg)

G_{C2} : 凝固面近傍 " (kg)

同じく O に関する物質収支は

$$O_{L0}W_T = O_{Lf}W_L + \bar{O}_S W_S + (G_{O2} - G_{O1}) \times 100 \quad (2)$$

O_{L0} : 注入直後溶鋼中 O (%)

O_{Lf} : 蓋置き直前残存溶鋼中 O (%)

$\bar{O}_S$: " 凝固相中平均 O (%)

G_{O1} : 溶鋼表面で吸収される酸素量 (kg)

G_{O2} : 凝固面近傍で C と反応する " (kg)

である。O は C の外に、Mn, Fe などとも反応するがこの反応は大部分凝固面近傍で起り、その反応生成物はごく一部がスカムとなって浮上する以外凝固相内に捕えられるので、その反応分は $\bar{O}_S$ の中に含まれる。

G_{C2} と G_{O2} の間には当量関係 $G_{C2}/12 = G_{O2}/16$ が成り立つので、(1), (2) 式から

$$G_{C1} + \frac{3}{4}G_{O1} = \left[C_{L0} - C_{Lf} - \frac{3}{4}(O_{L0} - O_{Lf}) \right] W_T + \left[C_{Lf} - \bar{C}_S - \frac{3}{4}(O_{Lf} - \bar{O}_S) \right] W_S \quad (3)$$

である。溶鋼表面において CO 以外の酸化物が形成されない場合、これは雰囲気から供給される O の全量 (C に換算) に等しい。

次に G_{C1} と G_{O1} の割合、すなわち雰囲気から供給される O が溶鋼表面における脱炭反応と Q の形の吸収反応にどのように分配されるかを知らねばならない。二つの反応とも溶鋼表面近傍の C あるいは O の移動が律速になると考えられるので、反応の駆動力は溶鋼表面と bulk 溶鋼間の C あるいは O の濃度差であり、速度係数は溶鋼側の物質移動係数である。溶鋼表面は激しい流動によって乱流状態にあるので物質移動は流れの状態に支配され移動係数は物質の種類によらずほぼ一定であると考えられる。したがって bulk 溶鋼から表面に出て雰囲気により酸化される C の量と、表面で吸収され bulk 溶鋼中へ入る O の量の比は、それぞれの bulk と表面における濃度差の比に等しいとみなせる。すなわち

$$dG_{O1}/dG_{C1} = (O_i - O_L)/(C_L - C_i) \dots\dots\dots (4)$$

C_L, C_i : bulk 溶鋼および表面における C (%)

O_L, O_i : " " Q (%)

溶鋼表面においては、C が 0 に近くなって Q が飽和溶解度に等しくなった場合を際いて、C と Q は平衡関係にあると考えられる。

$$C_i \cdot O_i = K_{CO} \cdot P_{CO} \dots\dots\dots (5)$$

液側の物質移動係数を h_L とすると

$$\left. \begin{aligned} \frac{dG_{C1}}{dt} &\equiv \dot{G}_{C1} = \rho_{Fe} A h_L (C_L - C_i)/100 \\ \frac{dG_{O1}}{dt} &\equiv \dot{G}_{O1} = \rho_{Fe} A h_L (O_i - O_L)/100 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (6)$$

A : 溶鋼表面積 (cm²)

h_L : 液側物質移動係数 (cm·sec⁻¹)

ρ_{Fe} : 溶鋼密度 = 7.2×10^{-3} (kg·cm⁻³)

(5), (6) 式から C_i, O_i を求めると

$$C_i = \frac{1}{2} \left[\sqrt{(C_L - C_e - \frac{3}{4} O_L)^2 + 3 K_{CO} P_{CO}} + (C_L - C_e - \frac{3}{4} O_L) \right] \dots\dots\dots (7)$$

$$O_i = \frac{2}{3} \left[\sqrt{(C_L - C_e - \frac{3}{4} O_L)^2 + 3 K_{CO} P_{CO}} - (C_L - C_e - \frac{3}{4} O_L) \right] \dots\dots\dots (8)$$

ただし C_e は

$$C_e \equiv \frac{400}{3 \rho_{Fe} A h_L} \left(\frac{dG_{C1}}{dt} + \frac{3}{4} \frac{dG_{O1}}{dt} \right) \dots\dots\dots (9)$$

で定義される量である。この右辺括弧内は、表面に CO 以外の酸化物が形成されない場合の、雰囲気からの O₂ 供給速度 (C に換算) である。したがって雰囲気の O₂ 分圧が等しく、表面における溶鋼の流動状態が似ているならば C_e はほぼ等しい値をとる。藤井ら⁹⁾が高周波炉で行なった Ar-O₂ 雰囲気による脱炭実験はリムド鋼の溶鋼表面における脱炭と条件が類似しているので、そのデータから C_e を推定することができる。(7) 式から

$$C_L \gg C_e \text{ の場合 } C_L - C_i \approx C_e + \frac{3}{4} O_L$$

$$C_L \ll C_e \text{ " } C_L - C_i \approx C_L$$

すなわち、脱炭速度は C_L が大きい時一定 ($O_L \approx 0$) で、 C_L が小さい時 C_L に比例する。

$$\left(\frac{dG_C}{dt} \right)_I \approx \rho_{Fe} A h_L C_e / 100 \approx \text{const} (C_L \gg C_e)$$

$$\left(\frac{dG_C}{dt} \right)_{II} \approx 4 \rho_{Fe} A h_L C_L / 300 (C_L \ll C_e)$$

これから

$$C_e = \left(\frac{dG_C}{dt} \right)_I \cdot C_L / \left(\frac{dG_C}{dt} \right)_{II}$$

すなわち横軸に C_L 、たて軸に脱炭速度をとった脱炭速度曲線を描き、その低炭域および高炭域における漸近線を引けばその交点が C_e を与える。藤井らのデータからこのようにして C_e を求めた所

$$C_e = 0.075 \text{ (\%)} \quad \text{が得られた。}$$

また P_{CO} は溶鋼表面における気相側の O₂ と CO の相互拡散の関係から求められる (Appendix 参照)。溶鋼表面で直接酸化される C の量と吸収される O の量の割合が C_L によってどのように変化するかを見るために、 $C_L \times O_L = 0.0020$ である場合の計算結果を Fig. 3 に示す。 C_L が 0.05% よりも高ければ直接酸化される C の量が吸収される O の量よりも多いことがわかる。

リミング中に C_L, O_L ともに変化するので、 (dG_{O1}/dG_{C1}) は一定ではないが、近似的には C_L, O_L の平均値を用いて求めた (dG_{O1}/dG_{C1}) を G_{O1}/G_{C1} に等しいとすることができよう。Fig. 1, 2

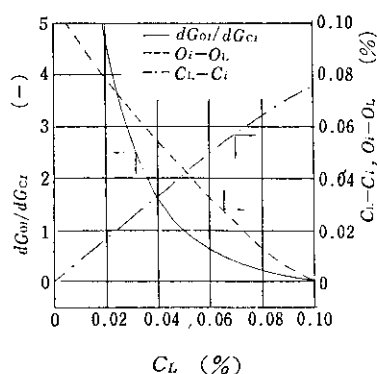


Fig. 3 Relation between $\frac{dG_{O1}}{dG_{C1}} = \frac{O_i - O_L}{C_L - C_i}$ and C_L

に示された6鋼塊についてこのような方法で物質収支をとった結果は **Table 1** のようである。表中の $(G_{C1} + 3/4 \cdot G_{O1})/W_T$ は浅野らおよび島崎らが侵入酸素量と呼んでいるものに相当するが、これをOに換算しなおせば大気雰囲気の場合16~18 minのリミング時間で0.16~0.32 kg/tのO₂吸収があったことになり、浅野らの0.02 kg/min・t、島崎らの0.10~0.24 Nm³/t (リミング時間30~40 min) の中間の値である。先に述べたように浅野らおよび島崎らはこれだけの量のO₂がすべてOの形で吸収され、鋼塊の内部でCと反応すると考えているが、著者らの計算では $4/3 G_{C1} : G_{O1} =$

Table 1 Mass balance of C and O in six ingots for rimming period

Heat	A			B		
C in ladle (%)	0.080			0.069		
Mn in ladle (%)	0.48			0.35		
Al addition in ladle (g/t)	80			100		
Ingot	1	2	3	4	5	6
Atmosphere	air	air	argon	air	air	argon
Al addition in mould (g/t)	10	50	10	20	40	20
Rimming time (min)	15.8	16.5	19.5	17.6	16.8	17.8
W_S/W_T (%)	56.1	56.3	61.5	58.7	57.5	59.0
C_{L0} (%)	0.076	0.082	0.073	0.062	0.065	0.068
C_{Lf} (%)	0.055	0.066	0.087	0.044	0.058	0.075
C_S (%)	0.042	0.052	0.063	0.037	0.037	0.055
$(G_{C1} + G_{C2})/W_T$ (%)	0.028	0.024	0.001	0.022	0.020	0.005
O_{L0} (%)	0.034	0.039	0.020	0.030	0.034	0.027
O_{Lf} (%)	0.027	0.027	0.019	0.044	0.028	0.026
O_S (%)	0.026	0.021	0.015	0.023	0.024	0.021
$(-G_{O1} + G_{O2})/W_T$ (%)	0.008	0.015	0.004	0.002	0.008	0.004
$(G_{C1} + 3/4 G_{O1})/W_T$ (%)	0.022	0.012	0.002	0.024	0.014	0.002
G_{O1}/G_{C1} (—)	0.48	0.31	0	0.85	0.57	0
G_{C1}/W_T (%)	0.016	0.010	0	0.015	0.010	0.002
G_{O1}/W_T (%)	0.008	0.003	0.003	0.012	0.005	0
G_{C2}/W_T (%)	0.012	0.014	0.001	0.007	0.010	0.003
$G_{C2}/(G_{C1} + G_{C2})$ (%)	42.9	58.4	100.0	31.8	50.0	60.0

4:1~5:3 でCの直接酸化に消費される割合が大きい。また全脱炭量のうち、鋼塊の内部（すなわち主として凝固面近傍）における反応で消費される割合 $G_{C2}/(G_{C1}+G_{C2})$ は32~58%で表面における直接酸化の方がむしろ大きな比重を持っている。これに対して Ar シールを行なった鋼塊では C バランス、O バランスのいずれで見ても反応量が少なく、リミングアクションがほとんど認められなかった造塊時の観察結果と対応し、リミングアクションの持続のためには大気からのOの供給が不可欠であることを示している。

ところでこの物質収支によれば、大気雰囲気のもとでは G_{C2} 、すなわち凝固面近傍におけるCの反応量は、鋼塊全重量に対して約0.01%、凝固分に対して見れば0.02%程度である。その結果体積にして凝固鋼 1 cm^3 あたり約 10 cm^3 (1500°C , 1.5 atm) のCOガスが発生し激しいリミングアクションの原動力となっているのであるが、その大小は鋼塊の性状に著しい影響をおよぼすと考えられリムド鋼塊の凝固において最も重要な問題である。以下この凝固面近傍におけるCO反応の量を計算するための理論について説明と考察を進める。

3. 凝固面近傍における溶質の濃化

凝固後リム層内の諸成分の濃度は、もとの溶鋼中の濃度よりも低くなっている。熱力学的には同一の温度で共存する液相と固相の溶質濃度の間には一定の平衡関係があり、融点を下げる成分の場合には固相の濃度が低いガリム層における低濃度は単にこの平衡関係のみからは説明できない。キルド鋼の場合にこのような現象が起らないことを考えただけでこのことは理解されよう。すなわち凝固が進行している鋼塊は全体として非平衡状態にあるので bulk の液相と固相の間には平衡関係が成立しないのである。固相と平衡状態にあるのは固相と接している部分の液相のみであり、その濃度 X_0 と固相濃度 X_s の間のみ

$$X_s = K_X X_0 \quad (10)$$

なる平衡関係が成立している。 K_X は平衡分配係数と呼ばれる。凝固が進行している時、凝固面で

は濃度 X_0 の液相が失われ X_s の固相が生成するので差引き $X_0 - X_s = (1 - K_X)X_0$ だけの溶質が排出されており、凝固面において溶質の濃化が起っている。濃化の程度は排出された溶質が bulk の液相へ移動する速さによってきまり、溶質が拡散のみによって移動すると考えられるキルド鋼の場合には濃化が著しく、攪拌の効果が大いリムド鋼の場合には濃化があまり起らない。その結果キルド鋼では X_s は bulk 液相の濃度 X_L にほぼ等しくなりリム層内では $X_s < X_L$ となる。

攪拌がある場合の X_s と X_L の関係は Burton の式

$$X_s = \frac{K_X X_L}{K_X + (1 - K_X) \exp(-f\delta/D_X)} \quad (11)$$

f : 凝固速度 (cm/sec)

δ : 濃度境界層厚み (cm)

D_X : 成分 X の拡散係数 (cm^2/sec)

で与えられる。この式は凝固面より δ の範囲内では溶質が拡散で移動し、その外では攪拌により濃度が均一で bulk 濃度 X_L に等しいとして導かれたものである。

実際のリムド鋼塊について凝固時の溶鋼中 S 濃度 ($=S_L$) と凝固後リム層中 S 濃度 ($=S_s$) の関係を調べて見ると Fig. 4 のようであって $f\delta$ は大体 $1.0 \sim 1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。したがって凝固面における液相側 S ($=S_0$) は S_L の 6~13 倍になっていると推察される。凝固面においてはこのように溶質が著しく濃化するから、たとえ bulk の溶鋼内において O が C, Mn などとの平衡値より低

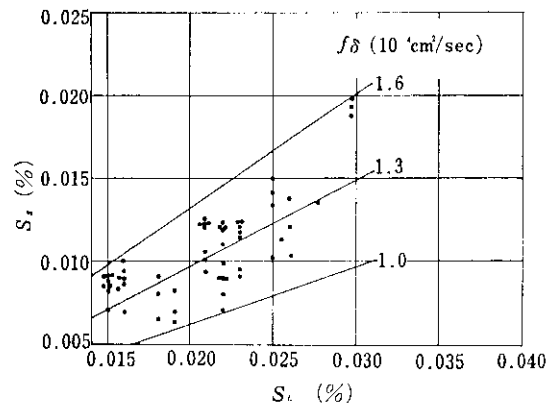


Fig. 4 Relation between S_L and S_s

くても C-O, Mn-O などの反応が容易に起り得る。反応が起らないと仮定した場合凝固面で $\underline{C}$, $\underline{Mn}$, $\underline{O}$ がどのように濃化するかを Table 2 に示す。

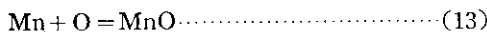
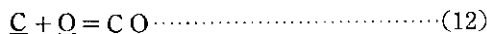
Table 2 Enrichment of $\underline{C}$, $\underline{Mn}$ and $\underline{O}$ on the solidification front (when no reaction occurs)

Element X	X_0/X_L	
	$f\delta = 1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$	$f\delta = 1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$
C	2.6	3.7
Mn	1.03	1.10
O	6.2	16.7

4. 凝固面近傍における $\underline{C}$, $\underline{Mn}$, $\underline{O}$ の濃度分布と反応量の関係

Table 2 に示された数字は反応が起らない場合の濃化の程度を表わすものであり、実際の鋼塊凝固の場合には C-O, Mn-O の間に反応が起っているため凝固面における各成分の濃度はこれとは異なる。逆に凝固面における各成分の濃度がわかれば反応の量が推定できることになる。これまでに提出されている諸モデルの相違点はこの凝固面における濃度を規定する条件にあるのだが、著者らはこれを各成分間の平衡関係に求めた。すなわちどの反応も化学反応の速度自体は十分速やかで、反応が起っている場所では各成分の間に平衡が成立しているとした。ただしこの場合反応がどこで起っているかを明確にしなければならない。

最も単純に考えて凝固面そのもので、C-O, Mn-O の両反応が起っていると仮定してみよう。



の平衡関係は次のように与えられる。

$$[\underline{C}] \cdot [\underline{O}] = \frac{k_c P}{1 + k_{co}[\underline{O}]} \quad (14)$$

$$[\underline{O}] = \frac{L_o}{1 + k_{Mn}[\underline{Mn}]} \quad (15)$$

ただし

$$\log k_c = \log \left(\frac{a_c a_o}{P_{co}} \right) = -\frac{1160}{T} - 2.003$$

$$\log k_{co} = \log \left(\frac{P_{co_2}}{P_{co} a_o} \right) = \frac{8710}{T} - 4.762$$

$$\log L_o = \log \left(\frac{a_o}{a_{FeO}} \right) = -\frac{6320}{T} + 2.69$$

$$\log k_{Mn} = \log \left(\frac{a_{MnO}}{a_{FeO} a_{Mn}} \right) = \frac{6990}{T} - 3.03$$

$$P = P_{co} + P_{co_2}$$

である。凝固中の鋳型内溶鋼温度は実測によれば 1522~1527°C であったが、凝固面近くでは溶質の濃化による凝固温度の低下のため 1510°C 程度と考えられる。1510°C における各平衡定数の値を用いて

$$[\underline{C}][\underline{O}] = \frac{0.00222 P}{1 + 1.34[\underline{O}]} \\ \approx 0.00222 P (1 - 1.34[\underline{O}]) \quad (14')$$

$$[\underline{O}] = \frac{0.141}{1 + 7.76[\underline{Mn}]} \quad (15')$$

凝固面において C-O, Mn-O の反応が同時に起っているならば (14'), (15') の関係が同時に成立しているはずであるから

$$Mn_o = \frac{8.17}{P} C_o - 0.105 \quad (16)$$

これと C, Mn の分配関係

$$C_s = K_c C_o = 0.20 C_o \quad (17)$$

$$Mn_s = K_{Mn} Mn_o = 0.90 Mn_o \quad (18)$$

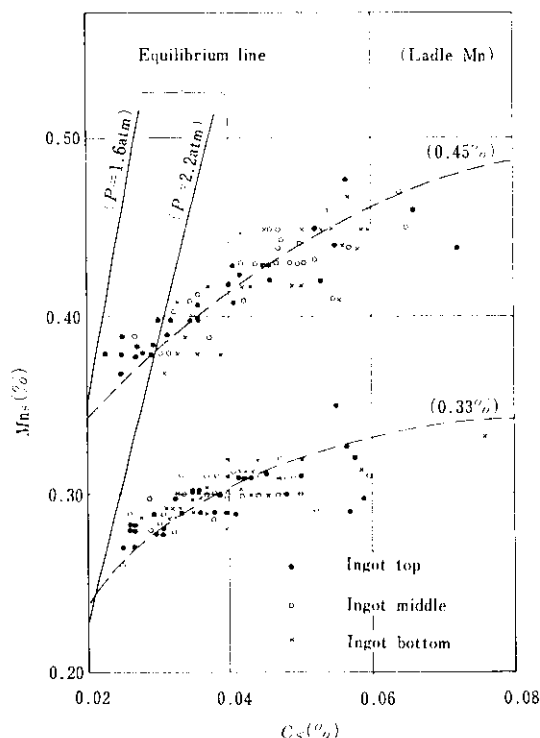
から、凝固後の C と Mn の濃度の間には

$$Mn_s = \frac{36.6}{P} C_s - 0.095 \quad (19)$$

なる関係がなければならない。

ところが実際の鋼塊のリム層内の分析値で C と Mn の関係を見ると Fig. 5 のようであって、(19) 式で与えられる平衡関係よりも Mn が低く C が高くなっている。この Mn の分析値には酸化物としての Mn も含まれているから Mn_s よりも高い値が得られているはずであるが、それでも平衡関係よりも低いのであるから Mn_s は当然 (19) の関係よりも低い値である。

すなわち凝固面上では C-O, Mn-O の二つの反応が同時に起っているのではなく、いずれか一方のみの反応しか起っていないことになる。もし C-O の反応が起っているとすれば C_o は O_o と平衡しており、 Mn_o は O_o との平衡値以下であり、Mn-O の反応は起り得ない。しかしスカム中に MnO が大きな割合を占めることとリム層中にかなり多

Fig. 5 Relation between C_S and Mns

量の MnO 系介在物が見出されることから凝固面で $Mn-O$ の反応が起っていることは否定できない。したがって凝固面における Mn と O すなわち Mn_0 と O_0 は平衡関係にあると考えられる。とすれば C_0 は O_0 との平衡値よりも高いことになるが、 $C-O$ 反応の場合は気相の存在が反応の進行に必要であることを考えれば C_0 が O_0 との平衡値より高くても凝固面上で反応が起らないことはあり得よう。

しかしいずれにしても凝固面近傍では $C-O$ の反応が起っている。そして反応の結果 CO ガスが生じて気泡の生成、成長、離脱浮上が行なわれている。 $C-O$ の反応が起るのはその気泡の表面である。実際の現象は3次的に、しかもきわめて不規則な非定常現象として起っているのであるが、これを最も簡単に1次元の定常現象としてモデル化する。その際 $C-O$ 反応の起る場所として凝固面からある距離 δ_i ($\delta_i \leq \delta$) に $C-O$ 反応界面を考える。そしてこの反応界面において C 、 O (こ

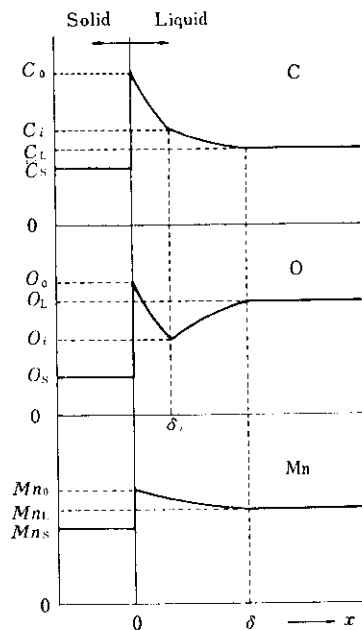


Fig. 6 Solute distribution near the solidification front (schematic)

れを C_i , O_i とする) は平衡関係にあるとする。

Table 1 の物質収支から明らかのように、凝固面から排出される O の量 $(O_L - \bar{O}_S) \cdot W_S / W_T$ は凝固面近傍で C との反応に消費される量 $(G_{C2} / W_T) \times 4/3$ よりも一般に少ない。すなわち bulk から反応界面へ O の供給がなければならない。このことは O_i が O_L よりも小さいことを意味する。このような事情を考慮して凝固面近くでの C 、 Mn 、 O の濃度分布を模式的に描けば **Fig. 6** のようになる。この濃度分布を定量的に定めることによって $C-O$ の反応量が求められるのである。

モデルとして最も簡単な1次元の定常問題を選んだので計算の基礎式は次の拡散方程式である。

$$D_X \frac{d^2 X}{dx^2} + f \frac{dX}{dx} = 0 \quad (20)$$

X : X 成分の濃度 (%)

x : 凝固面からの距離 (cm)

この一般解は

$$X(x) = A + B \exp(-fx/D_X) \quad (20)$$

である。積分定数 A , B を定める境界条件は凝固

面, および境界層の外側で夫々2個ずつ与えられるが, いずれも未知数を含んだものである。

$$\left. \begin{aligned} D_X \frac{dX}{dx} &= -f(X_0 - X_S - X_r) \\ X &= X_0 \end{aligned} \right\} x=0 \cdots (21)$$

$$\left. \begin{aligned} D_X \frac{dX}{dx} &= -f(X_L - X_S - X_r - X_r') \\ \lambda &= X_L \end{aligned} \right\} x=\delta \cdots (22)$$

ただし

X_r : 凝固面での反応量 (濃度換算) (%)

X_r' : 境界層内反応界面での反応量 (濃度換算) (%)

境界条件(21)を用いた場合の解は

$$X(x) = X_S + X_r + (X_0 - X_S - X_r) \times \exp(-f\delta/D_X) \cdots (23)$$

(22)を用いた場合の解は

$$X(x) = X_S + X_r + X_r' + (X_L - X_S - X_r - X_r') \times \exp\{f(\delta - x)/D_X\} \cdots (24)$$

であって, Cは境界層内の反応界面でのみ, Mnは凝固面でのみ反応するとして次の関係が得られる。

$$C_i = C_S + (C_0 - C_S) \exp(-f\delta_i/D_C) \cdots (25)$$

$$C_i = C_S + C_r' + (C_L - C_S - C_r') \times \exp\{f(\delta - \delta_i)/D_C\} \cdots (26)$$

$$O_i = O_S + O_r + (O_0 - O_S - O_r) \exp(-f\delta_i/D_O) \cdots (27)$$

$$O_i = O_S + O_r + O_r' + (O_L - O_S - O_r - O_r') \times \exp\{f(\delta - \delta_i)/D_O\} \cdots (28)$$

$$Mn_L = Mn_S + Mn_r + (Mn_0 - Mn_S - Mn_r) \times \exp(-f\delta D_{Mn}) \cdots (29)$$

C-O, Mn-Oの平衡関係から

$$C_i \cdot O_i = 0.00222 P (1 - 1.34 O_i) \cdots (30)$$

$$O_0 = 0.141 / (1 + 7.76 Mn_0) \cdots (31)$$

さらに C, Mn と O の反応量の間の当量関係

$$C_r' / 12 = O_r' / 16 \cdots (32)$$

$$\frac{O_r}{16} = \frac{0.141 Mn_r}{55 \times 7.76 Mn_0 O_0} \cdots (33)$$

と凝固面における分配関係(17), (18)および

$$O_S = K_O O_0 = 0.02 O_0 \cdots (34)$$

によって $C_0, C_S, C_i, C_r', O_0, O_S, O_i, O_r, O_r', Mn_0, Mn_S, Mn_r$ の12個の量が規定される。

5. CO 反応量の計算

(17), (18) および (25) ~ (34) 式を用いれば C_L, Mn_L, O_L および $f\delta, f\delta_i$ を与えることによって濃度分布と同時に反応量を計算することができるのであるが $f\delta, f\delta_i$ のかわりに C_S, Mn_S, O_S 中の二つを与えても他のすべての値が求められる。そしてその際得られる δ の値を S の分配関係から求めた $\bar{\delta}$ の値と比較することによってモデルの妥当性を検討することができる。

ただ C_S として分析値をそのまま用いることはさしつかえないが Mn_S, O_S については分析値は凝固の際捕捉された酸化物中の Mn, O をも含むのでこれを採用することができない。かわりに $Mn_0 = Mn_L$ という仮定を用いる。この仮定は Fig. 1 で, Ar シールをおこなった場合でも Mn の増加があまり大きくないことおよび Table 2 で反応が起らない場合でさえも Mn の濃化の程度はあまり大きなものではないことにもとづいたものであり, 凝固にともなって排出された Mn がすべて酸化されて凝固面での Mn の濃化は起こらないことを意味する。凝固の初期において凝固速度が速いために Mn の濃化が無視できない場合, および C_L が低くて凝固面での Mn の酸化が著しく, $Mn_0 < Mn_L$ となり得る場合を除けばこの仮定はほぼ成り立っているとみなせる。

計算に用いた諸定数の値を Table 3 に示す。また凝固速度はリム層の厚みと蓋打ち時間の関係から求めた

Table 3 List of constants

Element	Distribution coefficient K_X	Diffusion constant D_X (cm ² /sec)	Equilibrium constants at 1510°C
X			
C	0.20	7.0×10^{-5}	$k_C = 0.00222$
Mn	0.90	3.9×10^{-5}	$k_{CO} = 1.34$
O	0.02	5.0×10^{-5}	$k_{Mn} = 7.76$
S	0.05	4.7×10^{-5}	$L_O = 0.141$

$$d = 25.5\sqrt{t} \quad (35)$$

d : 凝固厚み (mm)

t : 凝固時間 (min)

から計算した。

この計算で得られた δ の値 (δ_o) と S の分配関係から得られた δ の値 (δ_s) は Fig. 7 に示すよう

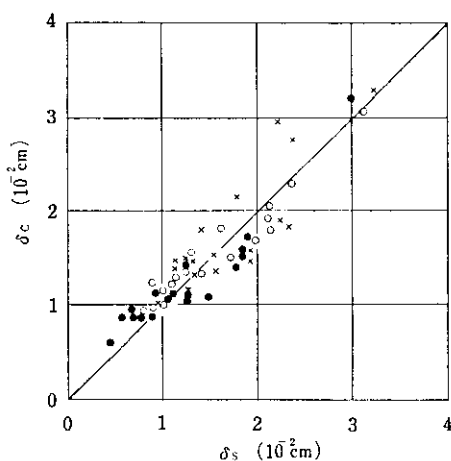


Fig. 7 Comparison of δ_o with δ_s

に両者良く一致しておりこのモデルが一応妥当なものと考えて良いことがわかる。

また計算の結果得られた C_r の値から求めた CO ガス発生量の時間的な推移を Fig. 8 に示す。凝固の初期に発生量が多いこと、凝固開始後 10 min 以降はほとんど発生量に変化がないことが知られる。鋼塊内の位置では頭部から底部へ移るにしたがって発生量が少なくなっており、その差が凝固の初期ほど大きいことは鋼塊内の管状気泡の発生状況に対応している。さらにリング状況の観察によれば鋼塊 2, 5 は 1, 4 にくらべてリングが良好であったが計算結果も鋼塊 2, 5 の CO ガス発生量が 1, 4 にくらべて多くなっている。これはリング期間全体を通しての物質収支から見た凝固面近傍での C 反応量 G_{C2} の大小関係とも一致した傾向である。

最後にこの計算で得られた δ および δ_i の値を用いて、凝固開始から 5 min 後の C_r の値を C_L , Mn_L , O_L を与えて計算した結果を Fig. 9 に示す。これによれば、凝固面近傍における CO 反応量は O_L が一定の場合 C_L が Mn_L によって定まる

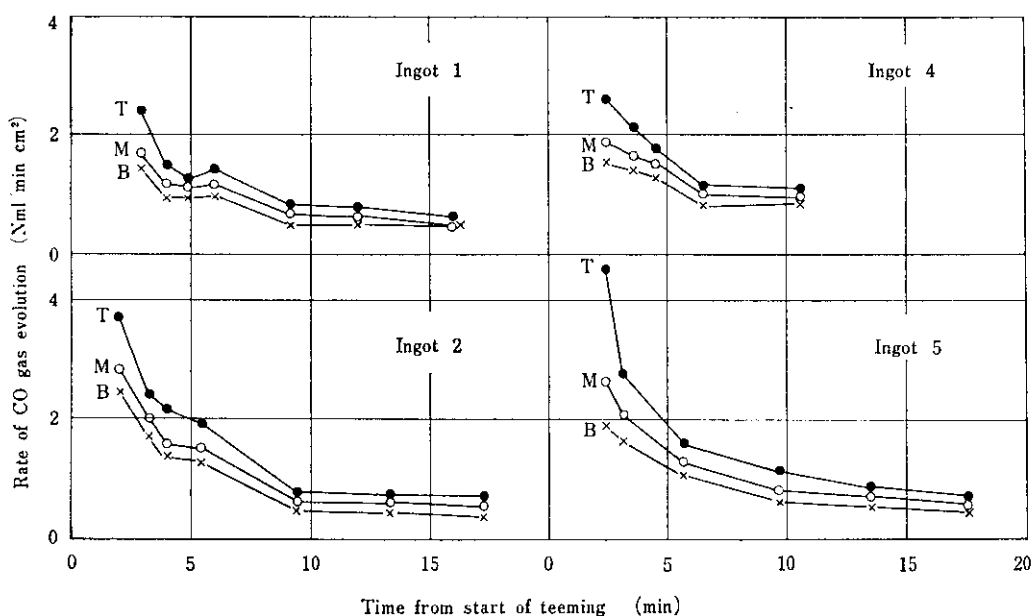


Fig. 8 Change of CO gas evolution in four ingots

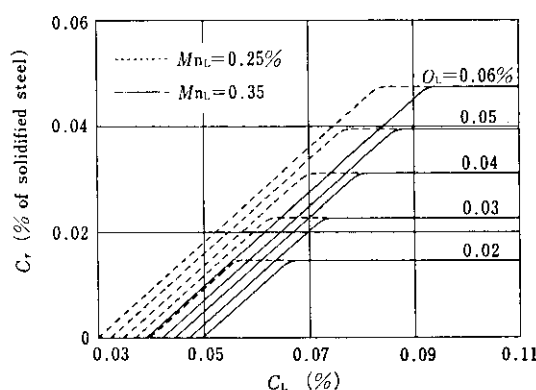


Fig. 9 Calculated amount of carbon oxidized (C_r) at the middle height of ingot

ある値以上ならば C_L に無関係にほとんど一定であり、 C_L が低いときには C_L に関して大体直線的に変化する。この C_L が低いときの反応量の変化は Mn の影響によるもので C_L が低いほど Mn の酸化に消費される O の割合が大きいことを示している。したがって C_L が低いときには Mn_L が低いほど同一 C_L , O_L でも C-O 反応量が多くなっている。

6. モデルの検討と考察

以上著者らの考えた、リムド鋼塊凝固時の凝固面近傍における C-O 反応量を計算するモデルについて説明した。ここで他の研究者によるモデルと比較しながら検討と考察を加えてみたい。

先にも述べたように著者らのモデルをはじめその後の速度論的取扱いはすべて Nilles⁴⁾ の理論を基礎としている。リムド鋼の凝固現象の解明にこの新しい手法をはじめ取り入れた Nilles の功績は大きくその価値は十分評価されねばならないが、そのモデルには致命的な欠陥があった。すなわち凝固中に O_L がほとんど変化しないことから凝固面近傍のみで O の収支はバランスしており、凝固にともなって排出された O がすべて C あるいは Mn との反応に消費されると仮定したことである。既に述べたように雰囲気による溶鋼の酸化は非常に大きく特に C_L が低い場合に溶鋼中へ O の形で侵入する O の量はかなりのものである。したがって仮に O_L が一定に保たれたとしてもそれが

すなわち凝固面近傍における O の収支がつりあっていることにはならない。さらに Nilles は C-O の反応の律速段階が凝固面上における気泡の核生成の過程であるとしてその駆動力を C_0 に対する Q の平衡値からのずれにとり、速度定数を平炉における脱炭速度から得た値を用いている。律速段階についての考え方はともかく、速度定数の与え方は多分に安易であり、あまり合理的なものとはいえない。著者らはこのような無理な仮定を排除してモデルを組立て、最後に実測値を用いて未知パラメータを決定する方法をとったのである。

梶井⁶⁾ は著者らが凝固面以外に C-O 反応の界面なるものの存在を仮定したことを不自然であるとして凝固面における C-O 関係の過飽和度なる概念を導入した。これは凝固面における C と O の濃度積が平衡の C · O 乗積の何倍かを示すパラメータであって、Nilles が O の濃度差を用いている点で形は変っているが考え方としては両者は共通している。すなわち梶井らは凝固面上で C-O の反応の起りやすい場所と起りにくい場所があり全体として C-O の関係は過飽和に保たれるとしたのである。梶井らのモデルは反応の起る場所を凝固面に集中させるべきであるとの考えにもとづいているが、気泡の成長の過程をも含めて考えるならば、反応の起る場所を無理に凝固面に集中させることの方がむしろ不自然であるように思われる。しかし反応量の計算過程の中に C-O 反応が凝固面上で起るという条件は凝固面上で C および O が失なわれるという形でしか入っていないので、反応場所への移動と bulk への移動が別の経路で行なわれると考えるならばモデル自体としては反応の起る場所には何ら制約をつけていない形になっている。そのように考えれば著者らが導入した $\bar{m}$ なるパラメータのかわりに、梶井らは過飽和度なるパラメータを用いただけでモデルとしてはあまり変っていないと見ることができる。ただ著者らが $\bar{m}$ を定める条件を見出し得なかったのに対して、梶井らは過飽和度が凝固速度によって一義的に定まることを見出した。これはいろいろな条件の鋼塊に対して広く理論を適用できるという点で実用的に優れた業績である。

実用的という点でさらに一步を進めたのは浅野

ら⁷⁾のモデルであろう。浅野らはすべての平衡関係の仮定を排して C, Mn, Si, Fe の酸化反応の速度定数をパラメータとして導入した。そして凝固前後の各成分の分析値と介在物の組成から速度定数を決定し、これを用いていろいろの条件の場合の反応量を計算している。このモデルの特異性は、凝固面上において C-O のみならず Mn-O などの関係についても過飽和状態にあるとした点にある。

いいかえれば他のモデルで Mn-O の平衡を仮定したのは、浅野らのモデルで Mn-O の反応速度定数を無限大にとったことに相当する。そのため浅野らの得た結果は著者らおよび梶井らの得た結果と異なり CO 反応量に対する Mn の影響が著しく小さくなっている。いずれがより実際に近いかは凝固面における Mn-O の関係が平衡にどれだけ近づいているかにかかっているが、平衡状態の仮定に特に根拠がないと同様に、浅野らが速度定数を計算するにあたって Mn_s として分析値そのものを用いているのもやはり一つの弱点である。すなわち Mn-O の反応速度定数の決定に際して Mn_s のわずかな変動により、得られる結果が著しく異なるのであるが、もし分析値の中に 0.01% の O に相当する MnO の Mn が含まれていたとすれば速度定数は C-O の反応速度定数にくらべてほとんど無限大に近い値になってしまうのである。むしろ凝固後の O 分析値が 0.02% 程度あることを考えれば、その大部分は酸化物の形で存在しているはずなので Mn の影響があまり大きくないというのは不自然に思われる。

浅野らも反応がすべて凝固面上で起ると考えているが、梶井らの場合と同じ考え方をすれば反応の起る位置については任意とみなし得る。梶井らの場合は凝固面上での $\underline{C}$, $\underline{Q}$ の関係が凝固速度で定まるある過飽和度によって規定されたとしたのに対して、浅野らのモデルでは凝固面上での C・O 乗積の平衡値からのずれに比例して反応が起るとしている点の違いはあるが、両者とも凝固面上での $\underline{C}$, $\underline{Q}$ 濃度の間に一つの条件を課している点では共通している。そしてその条件に含まれているパラメータの値を実際の鋼塊から得られたデータから定めているが、そのパラメータの値がどれ

だけ一般性を有するかがそのモデルの適用範囲を決定する。その意味では梶井の方が、用いたデータの変動の幅が大きいので、広く適用できるパラメータを見出しているといえよう。

最後にこれらすべてのモデルに共通している、定常一次元の拡散問題としての取扱いがどの程度まで現象を忠実に記述しているかについて考えて見る。凝固面近傍で CO 反応が起っているならばそこでは気泡の成長が行なわれている。したがってその周囲の溶鋼は気泡によって排除されただけ移動しなければならない。気泡の成長は凝固の進行にくらべてかなり速いはずであるから気泡の周囲だけに限れば定常現象とみなすことは無理のように思われる。しかし気泡の成長は凝固面上のすべての点で一様に行なわれているのではなく、一つの瞬間を取って見れば気泡が成長しつつあるのは凝固面の一部だけである。時間的に平均したときにはじめて凝固面全面にわたって一様に反応が起るとみなせるのであって、一次元問題として取扱うことの中にすでに時間平均をとる意味が含まれている。問題はそのような平均化された量に関して拡散の方程式を適用することが正しいかどうかである。すなわち三次元の拡散方程式

$$\frac{\partial(\rho X)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_x X)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y X)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho v_z X)}{\partial z} = \rho D_X \left(\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 X}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \right) \quad (36)$$

を時間的に平均化された量

$$\bar{X} = \int_t^{t+\tau} X dt / \tau, \quad \bar{v}_x = \int_t^{t+\tau} v_x dt / \tau \quad (37)$$

などに関する

$$\bar{v}_x \frac{\partial \bar{X}}{\partial x} = D_X \frac{\partial^2 \bar{X}}{\partial x^2} \quad (38)$$

のような定常一次元の方程式に置き換えることの妥当性を検討しなければならない。

位置を固定して考えれば、現象は気泡の発生～浮上分離のくり返しにともなって周期的に起っていると見て良いが、周期内の時間はその位置がガスで占められている時期と溶鋼で占められている時期に分かれる。(37)式の時間平均はその中の溶鋼で占められている時間範囲についてとるべきものである。(36)式を1周期の時間にわたって積分する。気泡が浮上した瞬間の時刻を t_0 , 気泡発生

の周期を τ_0 とすれば、 ρ は溶鋼またはガスの密度であるから、ガスの密度を0として

$$\rho = \begin{cases} \rho_{Fe} & (t_0 < t < t_0 + \tau) \\ 0 & (t_0 + \tau < t < t_0 + \tau_0) \end{cases}$$

である。左辺は積分の範囲が位置によらないので位置に関する微分と時間に関する積分の順序を入れ換えることができ

$$\begin{aligned} & \int_{t_0}^{t_0+\tau_0} \left(\frac{\partial(\rho X)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_x X)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y X)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho v_z X)}{\partial z} \right) dt \\ &= \rho_{Fe} \left(\int_{t_0}^{t_0+\tau} \frac{\partial X}{\partial t} dt + \frac{\partial}{\partial x} \left(\int_{t_0}^{t_0+\tau} v_x X dt \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\int_{t_0}^{t_0+\tau} v_y X dt \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\int_{t_0}^{t_0+\tau} v_z X dt \right) \right) \end{aligned}$$

となり、さらに時間平均をとることにより凝固面に平行な方向、すなわち y, z 方向については一様になると考えているので最後の2項は消えて

$$= \rho_{Fe} \left(\int_{t_0}^{t_0+\tau} \frac{\partial X}{\partial t} dt + \frac{\partial}{\partial x} (\tau \overline{v_x X}) \right)$$

これに対して右辺は ρ が微分の外に出ており、最初から積分の範囲が位置の関数として与えられるので積分と微分の順序を単に入れかえることはできない。 t_0 は y と z の関数、 τ は x の関数と考えられるので積分の結果は次のようになる。

$$\begin{aligned} & \rho_{Fe} D_X \int_{t_0}^{t_0+\tau} \left(\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 X}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \right) dt \\ &= \rho_{Fe} D_X \left\{ \tau \frac{\partial^2 \bar{X}}{\partial x^2} + \frac{\partial \tau}{\partial x} \left\{ 2 \frac{\partial \bar{X}}{\partial x} - \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_{t_0+\tau} - \frac{\partial X_{t_0+\tau}}{\partial x} \right\} + \frac{\partial^2 \tau}{\partial x^2} (\bar{X} - X_{t_0+\tau}) \right. \\ & \quad - \left(\frac{\partial^2 t_0}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t_0}{\partial z^2} \right) (X_{t_0+\tau} - X_{t_0}) \\ & \quad - \frac{\partial t_0}{\partial y} \left\{ \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_{t_0+\tau} - \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_{t_0} \right\} \\ & \quad \left. - \frac{\partial t_0}{\partial z} \left\{ \left(\frac{\partial X}{\partial z} \right)_{t_0+\tau} - \left(\frac{\partial X}{\partial z} \right)_{t_0} \right\} \right\} \end{aligned}$$

ただし左辺と同じく、時間平均した値は y および z によらないとしている。この中、 $(\partial t_0 / \partial y)$ などは気泡発生サイクルが凝固面上の位置によってどのようにずれているかを示す量であって十分広い面積について平均的に考えている今の場合は無視して良い。結局(36)式を時間 $t_0 \sim t_0 + \tau_0$ について積分した結果は

$$\begin{aligned} & \int_{t_0}^{t_0+\tau} \frac{\partial X}{\partial t} dt + \frac{\partial}{\partial x} (\tau \overline{v_x X}) \\ &= D_X \left\{ \tau \frac{\partial^2 \bar{X}}{\partial x^2} + \frac{\partial \tau}{\partial x} \left\{ 2 \frac{\partial \bar{X}}{\partial x} - \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_{t_0+\tau} - \frac{\partial X_{t_0+\tau}}{\partial x} \right\} + \frac{\partial^2 \tau}{\partial x^2} (\bar{X} - X_{t_0+\tau}) \right\} \dots\dots\dots (39) \end{aligned}$$

$X_{t_0+\tau}$ は気泡の表面が通過する際の濃度である。したがって気泡の表面で反応を起すC, O以外の元素については平均の濃度 $\bar{X}$ とほとんど差がないと見て良く、右辺の第2項以下は消える。これに対してC, Oは気泡表面で反応を行なうので $C_{t_0+\tau}$, $O_{t_0+\tau}$ は $\bar{C}$, $\bar{O}$ に対して特異性を有しておりこのような省略には問題がある。

次に左辺第1項は時間積分を凝固面に平行な方向の面積積分におきかえる。Fig. 10に示すよう

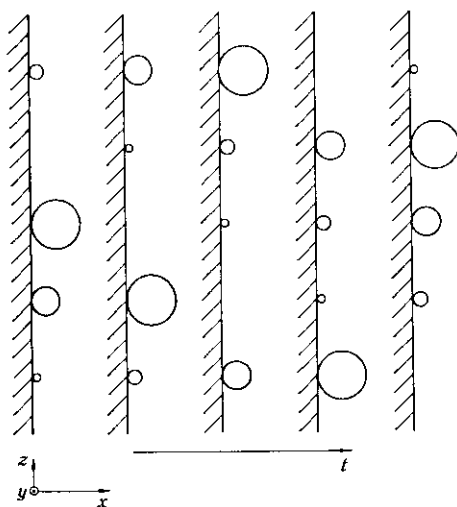


Fig. 10 Periodicity of bubble formation both on the y - z plane and along the time axis

に任意時間に凝固面に平行な面上で起っている現象はその上の任意の部分に起る現象の時間的な経過を再現していると考えられるから時間平均は面積平均で置き換え得る。すなわち

$$\frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} \frac{\partial X}{\partial t} dt = \frac{1}{s} \iint_s \frac{\partial X}{\partial t} dy dz$$

ただし s は y - z 面内の溶鋼で占められている部分の面積であって x のみの関数と考えて良い。したがって左辺第1項は

$$\int_{t_0}^{t_0+\tau} \frac{\partial X}{\partial t} dt = \tau \frac{\partial \bar{X}}{\partial t} \dots\dots\dots (40)$$

最後に左辺第2項は

$$\int_{t_0}^{t_0+\tau} v_x X dt = \int_{t_0}^{t_0+\tau} (v_x - \bar{v}_x)(X - \bar{X}) dt + \tau \bar{v}_x \cdot \bar{X}$$

であるが凝固面近傍で考えた場合 v_x の変動はあまり大きくないので近似的に

$$\frac{\partial}{\partial x} (\tau \bar{v}_x \bar{X}) = \frac{\partial}{\partial x} (\tau \bar{v}_x \bar{X}) = \tau \bar{v}_x \frac{\partial \bar{X}}{\partial x} \quad \dots\dots\dots(41)$$

とおける。最後の関係が出てくるのは溶鋼とガスに関する物質収支式

$$\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad \dots\dots(42)$$

を1周期にわたって積分することにより

$$\rho_{Fe} \frac{\partial}{\partial x} \left(\int_{t_0}^{t_0+\tau} v_x dx \right) = \rho_{Fe} \frac{\partial}{\partial x} (\tau \bar{v}_x) = 0 \quad \dots\dots(43)$$

となるからである。

結局まとめて

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{X}}{\partial t} + \bar{v}_x \frac{\partial \bar{X}}{\partial x} = D_X \frac{\partial^2 \bar{X}}{\partial x^2} + \frac{D_X}{\tau} \left\{ \frac{\partial \tau}{\partial x} \left\{ 2 \frac{\partial \bar{X}}{\partial x} \right. \right. \\ \left. \left. - \left(\frac{\partial \bar{X}}{\partial x} \right)_{t_0+\tau} - \frac{\partial \bar{X}_{t_0+\tau}}{\partial x} \right\} + \frac{\partial^2 \tau}{\partial x^2} (\bar{X} - \bar{X}_{t_0+\tau}) \right\} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(44)$$

となり、気泡表面上で濃度的な特異現象が起らないならば(38)式と一致して一次元的な取扱いに問題はない。すなわち Mn あるいは S などの成分に関しては一次元の拡散方程式が適用できる。一方 C, O については右辺第2項以下も考慮しなければならないが、これらの成分が境界層内で反応を起すので平均値によって物質収支をとる場合(38)式にさらに反応項をつけ加えねばならない。したがって(44)式の右辺第2項以下を反応によって失われる分とみなせば C, O についても平均化された濃度について一次元の拡散方程式を適用して大きな誤りはないであろう。これまでの諸モデルでは近似をさらに進めて反応が凝固面上、あるいは境界層内の一点で起るとして境界条件で反応を考慮し基礎式中には反応項を入れていないが、これはそれらの点で集中的に反応が起る結果その他の点では $\bar{X}$ が $\bar{X}_{t_0+\tau}$ に近くなり(44)式右辺第2項以下が省略できるとみなしたことを意味し、十分根拠のある仮定といえる。

さらにこの(44)式で、非定常項を平均化された量の時間変化は非常に緩慢に起るとして省略し、

v_x として凝固面に向かう一様流の速度 $-f$ をとればモデルの基礎式である(20)式と全く同じ形になる。すなわち(20)式は、 X を気泡発生周期にあわせて時間的に平均化した濃度であるとみなすならば、凝固面近傍における溶質の移動現象を記述する近似式として十分満足できるものであるといえよう。

7. 結 言

リムド鋼塊の凝固時に起る CO 反応について、リミングの全期間にわたってとった物質収支と、局所的な凝固前後の濃度変化とから考察を加えた。結果として次のようなことが明らかになった。

- (1) 大気雰囲気のもとでは溶鋼表面における酸化が著しい。大気からの O_2 供給量は $0.16 \sim 0.32 \text{ kg/t} \cdot \text{ingot}$ である。
- (2) 溶鋼中 C が 0.05% 以上では、大気から供給された O_2 は主に溶鋼表面での直接脱炭に消費され Q として溶鋼中に侵入する量は比較的小さい。
- (3) 全脱炭量のうち、溶鋼表面における直接脱炭の量の占める割合の方がむしろ大きい。鋼塊内部の、おもに凝固面近傍で行なわれる脱炭反応の量が全脱炭量に対して占める割合は $32 \sim 58\%$ にすぎない。
- (4) 凝固面近傍における CO 反応量は時間的に大きく変化し、凝固の初期ほど単位時間あたりのガス発生量が多い。しかし 10 min 以上経過するとほとんど変化しなくなる。
- (5) 一次元定常拡散モデルで計算した凝固面近傍における CO 反応量は、鋼塊内の高さ位置による差、目視によるリミング観察、リミングの全期間にわたる物質収支と対応した結果を示している。
- (6) 凝固面近傍における CO 反応量に対する溶鋼成分の影響を調べたところ C, O のほかに Mn の影響が著しく大きいことがわかった。
- (7) 凝固面近傍における溶質の物質移動を記述する式として用いた一次元定常拡散の方程式の妥当性を検討した。濃度を気泡発生1周

期にわたって時間平均した値であるとみなせば、この式が三次元非定常の式の良い近似となっていることが確かめられた。

[Appendix]

Cを含む溶鋼に接している酸化性雰囲気内では溶鋼による O_2 の吸収と CO の放出にともなう物質移動が起っている。その場合の溶鋼表面における CO の分圧を評価してみる。

O_2 , CO のモル分率およびモル流量をそれぞれ x_1 , x_2 および N_1 , N_2 として次の関係が成り立つ。

$$N_1 = x_1(N_1 + N_2) - cD_1 \frac{dx_1}{dz} \quad (A-1)$$

$$N_2 = x_2(N_1 + N_2) - cD_2 \frac{dx_2}{dz} \quad (A-2)$$

ただし c は雰囲気中のモル濃度、 D_1 と D_2 は O_2 と CO の拡散係数である。

N_1 , N_2 は z によらず一定である。溶鋼表面に吸収される O_2 の中、直接脱炭に消費される割合を α とすれば

$$N_2 = -2\alpha N_1 \quad (A-3)$$

であるから

$$\begin{aligned} \frac{N_1}{c} &= \frac{D_1}{1 - (1 - 2\alpha)x_1} \frac{dx_1}{dz} \\ &= \frac{-D_2}{2\alpha + (1 - 2\alpha)x_2} \frac{dx_2}{dz} \quad (A-4) \end{aligned}$$

積分して (ただし $D_1 = D_2$ とする)

$$\{2\alpha + (1 - 2\alpha)x_2\} / \{1 - (1 - 2\alpha)x_1\} = \text{const} \quad (A-5)$$

O_2 のモル分率は溶鋼表面で 0, また CO のモル分率は bulk で 0 であるから、雰囲気中の O_2 分率を $x_{1\infty}$ として溶鋼表面の CO 分率 x_{2i} は

$$x_{2i} = \frac{2\alpha x_{1\infty}}{1 - (1 - 2\alpha)x_{1\infty}} \quad (A-6)$$

モル分率を分圧でおきかえて

$$P_{COi} = \frac{2\alpha P_{O_{2\infty}}}{1 - (1 - 2\alpha)P_{O_{2\infty}}} \quad (A-7)$$

α は

$$\alpha = G_{C1} / \left(G_{C1} + \frac{3}{4} G_{O1} \right) \quad (A-8)$$

から求められる。Table 1 より $\alpha = 0.6 \sim 0.8$ であるから、 $P_{O_{2\infty}} = 0.2$ として $P_{COi} = 0.23 \sim 0.29$ である。

参考文献

- 1) A. Hayes and J. Chipman: AIME Technical Publication, (1938) 988
- 2) A. Hultgren and Phragmen: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 135 (1939), 133
- 3) 小平: 縁付鋼塊の研究, (1937)
- 4) P. Nilles: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), (1964), 601
- 5) 松野, 岡野: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, 1522
- 6) 榎井, 佐藤, 大久保: 鉄と鋼, 53 (1967) 3, 382
- 7) 浅井, 佐伯: 鉄と鋼, 55 (1969) 14, 1312
- 8) 島崎, 竹村, 福田: 鉄と鋼, 56 (1970) 9, 1194
- 9) 藤井: 鉄と鋼, 45 (1959) 11, 1248