

討4

669.15'24'26'-194: 669.14.018.8: 669.046.564-982
減圧下におけるステンレス溶鋼の脱炭反応日新製鋼(株) 周南製鋼所 研究部 丸橋茂昭 ○桑野知矩
本社 青山芳正

1. 緒 言

ステンレス鋼の製造は、従来アーク炉で溶解、精錬を行なってきたが、最近脱炭過程におけるクロム酸化ロスの減少およびそれに伴う還元時間省略を目的として、減圧下で酸素上吹き法により脱炭を行なうWitten法や、Ar-O₂混合ガスを底から吹き込むU.C.C法等が注目されるようになった。これら新製鋼法の考え方が、いずれも炭素、クロム、温度、圧力の平衡関係を利用して吹錬中のCO分圧を下げることににより低炭素領域までクロムを酸化させることなく脱炭を行なう方法であることは良く知られているが、脱炭過程の現象についてはまだ余り知られてないようである。我々はWitten法による操業で重要な終点炭素制御および吹錬能率向上などを目的として、その基礎となる脱炭中の炉内現象を検討してきた。ここではFe-C系、Fe-C-Cr系溶鋼を脱炭した場合の実験結果を中心に脱炭中の成分、排ガス挙動について報告し、さらにそれらの結果をもとにして、高炭素領域での脱炭反応について検討した。

2. 実験方法

装置は100kg真空溶解炉を使用した。実験方法は溶鋼100kgをAr雰囲気中で溶解し、所定温度(1600℃, 1700℃)に達した後炉内を約20 Torrまで排気し、排気しながらアルミナランスによる酸素上吹きを行なつた。吹錬条件はランス内径10%, ランス高さ10cm, 酸素流量4~9.3 l/min, 圧力10~20 Torrであり、吹錬中は約4分間隔で連続サンプリングを行なつた。ルツボはマグネシア製で、寸法は内径約270%, 溶鋼深さ約245%である。また排ガス挙動を調査するため、ロータリーポンプの排気口側にガスサンプリング装置を設け、全排ガス流量を測定した後赤外線式CO₂分析計、低濃度磁気式O₂分析計を使用して、排ガスの連続成分分析を行なつた。CO₂, O₂以外のガス組成については若干問題があつたが、ここでは一応COガスとして取り扱つた。なお実験値として使用したガス流量は圧力、比重補正を行なつた。

3. 実験結果および考察

3-1. 溶鋼表面観察結果

(1) Fe-C-Cr系: 吹錬開始とともに溶鋼表面に激しい沸騰が起こる。高炭素領域でも火点周囲に直径5~10cmの範囲で液状の酸化膜が生成し(たとえば表1.4695の場合)、その周辺には数多くの気泡が発生する。C含有量が約0.40%の時の火点周囲のようすを写真1に示す。この気泡は酸化膜周辺では小さく、かつ数が多いがルツボ周辺に向かうに従って大きくなり数は減少する。火点で生成した酸化膜はこの気泡部分まで移動し、反応しながら消滅してゆく。溶鋼中のC濃度が減少してくると酸化膜の範囲は広ろがり、それに伴って気泡発生位置はルツボ周辺に移動する。変曲点(脱炭速度が低下し、溶鋼中のメタルが酸化を開始する臨界炭素濃度附近を示す)近くなると酸化膜の中に今までとは異なる白い網状酸化物の生成が観察され、ついには全表面が酸化膜で覆われる。

この時点では気泡はルツボ周辺部の酸化膜の下から発生し、沸騰はしだいに間けつ的になつてゆく。

(2) Fe-C系: 前記とほぼ同様な現象が観察されたが、高炭素領域では火点直下の酸化物生成状況が見えにくい。しかし火点周辺に多数の気泡が存在することおよびCの低下に伴って気泡発生範囲が、火点部分から広ろがっていくこと、スプラッシュが発生することなどから判断して酸化膜の生成、消滅が行なわれているものと思われた。

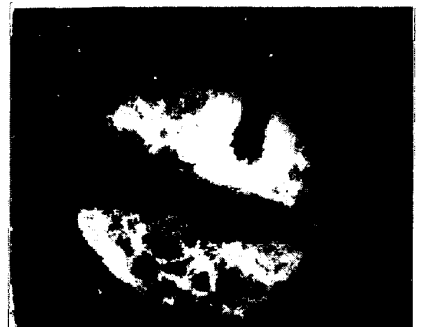


写真1. 吹錬中の溶鋼表面

3-2. 脱炭中の成分および排ガス変化

図1に示すように、 \underline{C} は約0.10%前後まではほぼ一定の速度で減少し、この間 \underline{Cr} , \underline{O} , 排ガス流量, および排ガス成分はあまり変化しない。一般に吹錬初期数分間は, 成分, 炉況によつて各チャージ毎の脱炭の進行が不安定であるが, \underline{Si} を約0.40%含んだ場合でも極端な \underline{Si} 吹きという現象は起こらず低炭素領域まで \underline{C} , \underline{Si} の同時酸化が進む。一方 \underline{C} 含有量が約0.10%前後に達すると脱炭速度は急激に小さくなり \underline{Cr} の酸化が増加する。 \underline{O} も500 ppm以上になり \underline{Cr} との平衡酸素量に近づく。脱炭速度の低下に伴い排ガス流量, 脱炭酸素効率が減少し, CO_2 含有量は増加してくる。 \underline{Cr} 酸化に伴い溶鋼温度の上昇率が大きくなる。

3-3. $\underline{C}-\underline{Cr}$, $\underline{C}-\underline{O}$ の関係

$\underline{C}-\underline{Cr}$ の関係はHilty, Chipmanなど数多く研究されているが, 高クロム領域での酸化物形態に定説がないこと, 活量係数の数値が異なるため平衡計算値に若干の差がある。ここでは酸化物形態として Cr_3O_4 ¹⁾を使用し, $a_{\text{Cr}_3\text{O}_4}$ は1として, 下記の相互作用助係数を用いて平衡計算を行ない図2に示した。

$$\begin{aligned} \underline{C} + \underline{O} &= \text{CO} & \log K_1 (= P_{\text{CO}}/a_{\underline{C}} \cdot a_{\underline{O}}) &= 1,160/T + 2.00 \dots (1)^2) \\ \text{Cr}_3\text{O}_4 &= 3\underline{Cr} + 4\underline{O} & \log K_2 (= [\% \underline{Cr}]^3 \cdot a_{\underline{O}}^4) &= -53,520/T + 23,96 \dots (2)^3) \\ (1) (2) \text{式より} & & & \\ 4\underline{C} + \text{Cr}_3\text{O}_4 &= 4\text{CO} + 3\underline{Cr} & \log K_3 (= [\% \underline{Cr}]^3 \cdot P_{\text{CO}}^4/a_{\underline{C}}^4) &= -48,880/T + 3,196 \dots (3) \\ e_{\underline{C}}^{\text{O}} &= -0.36 \quad 4) & e_{\underline{C}}^{\underline{Cr}} &= 0.298 \quad 2) & e_{\underline{O}}^{\underline{Cr}} &= -0.024 \quad 5) \\ e_{\underline{O}}^{\text{O}} &= -1,750/T + 0.76 \quad 6) & e_{\underline{O}}^{\underline{Cr}} &= -0.421 \quad 2) & e_{\underline{O}}^{\text{CO}} &= -0.040 \quad 7) \end{aligned}$$

実験値を図2に実線で示す。矢印で表示した変曲点までは \underline{Cr} は余り酸化されず, \underline{O} も100 ppm前後で急変変わらないが, 変曲点を過ぎると \underline{O} が急激に増加し \underline{Cr} の酸化量が大きくなる。高炭素領域では溶鋼中の \underline{O} が \underline{Cr} との平衡酸素値より低いにもかかわらず, 3-1.で述べた様に火点に酸化膜が生成されておりこのことは, 火点で局部的に \underline{O} 濃度が飽和に達していることおよびこの酸化膜が火点周囲の CO 分圧の低い部分に移動し \underline{C} と反応して脱炭が進むものと思われる。変曲点以下では \underline{O} が増加し, バルク中の \underline{C} , \underline{Cr} が見掛け上平衡に達していると考えられるから, この領域での $\underline{Cr}/\underline{C}$ と温度の関係を計算し図3に示した。各値はかなりばらついているが, 雰囲気圧力 $2 \times 10^{-2} \text{atm}$ に対し実験値は約 $1 \times 10^{-1} \text{atm}$ の平衡計算線に近い。すなわち脱炭は雰囲気圧力より高い CO 分圧と平衡しながら進むことがわかる。しかし同じ図に示す大気炉データに比べると同一温度に対応する $\underline{Cr}/\underline{C}$ 比は約10倍大きく, 減圧効果は顕著である。

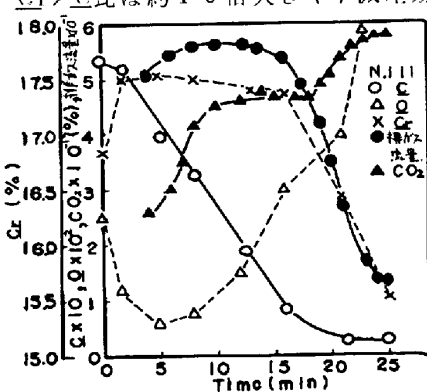


図1. 吹錬中の成分, 排ガス変化
3-4. 脱炭速度と炭素濃度

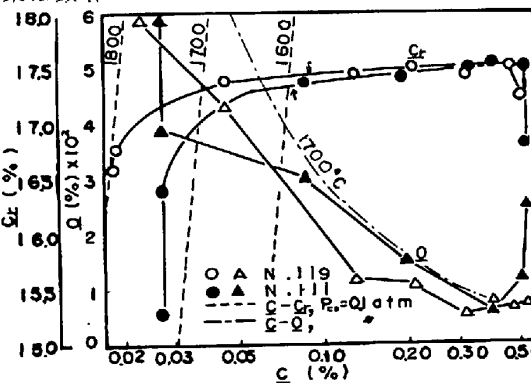


図2. 吹錬中の $\underline{Cr}-\underline{Cr}$, $\underline{Cr}-\underline{O}$ の関係

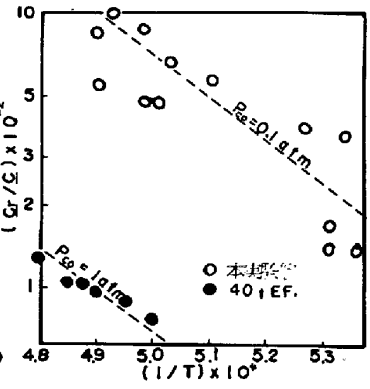


図3. 変曲点以下の $(\underline{Cr}/\underline{O}) - (1/T)$

脱炭速度曲線は藤井⁸⁾などの実験結果と同様に, 変曲点を境にして脱炭が炭素濃度に支配されずに定常的に進行する部分と, 炭素濃度に依存して脱炭速度が低下してくる部分に分けられた。定常脱炭部分の脱炭速度は酸素流量が増加すると大きくなった。変曲点炭素値を検討するため図4に $\log \underline{C}$ -時間の関係をプロットしてみた。このグラフからは \underline{C} 濃度約0.03%以下の脱炭が高炭素領域のそれとは異なり \underline{C} 濃度の一次反応に近い現象を示

すと思われたが、脱炭曲線から判断した変曲点(約0.10% C前後)を明瞭につかむことはできなかつた。これは吹錬中温度が上昇したためだとも思われるが、ここではこの問題にはふれず高炭素領域の脱炭のみを検討する。

3-5 吹錬条件と脱炭速度、排ガス挙動の関係

表1は成分および吹錬条件を変えた場合の、高炭素領域の脱炭速度、排ガス測定値、酸素物質収支の一例であり、図5、図6はそのうち脱炭速度と酸素流量及び脱炭速度と温度の関係を示す。その結果を要約すると、(1)脱炭速度は酸素流量の増加と共に大きくなるが、脱炭酸素効率(η_{O_2})はガス量の増加と共に低下し、排ガス中のCO₂濃度は増加する(図5)。(2)Fe-C系はFe-C-Cr系(以下Cr系と略す)に比べ同一吹錬条件でも脱炭速度、排ガス流量共に大きくCO₂濃度は小さい(表1)。(3)Cr系では温度を高くすると脱炭速度が大きくなり、排ガス流量も増加するがCO₂濃度は小さくなる。Fe-C系では温度の影響は余り認められない(表1)。(1)項はガス吹きつけ圧力が弱い場合の従来の研究結果と一致し、その原因としてガスの溶鉄表面に対する接触状況の変化などが考えられている。⁹⁾しかし(2)(3)項のように吹錬条件が等しい場合でも脱炭速度が変化することから考えて、脱炭速度には火点に生成する酸化物の炭素による還元速度の難易及びそれに関連した火点酸化膜の物理的な抵抗が影響しているように思われる。(4)脱炭速度の温度依存性として、図6より見かけの活性化エネルギーの値を求めた。Fe-C系は温度依存性が小さく、0~4Kcal/moleの値となつたが、Cr系は20~40Kcal/moleと大きくなつた。Fe-C系では火点生成酸化物は還元性の良いと思われるFe酸化物のみであるがCr系ではCr酸化物も生成される。すなわち、このように酸化物の組成が変わることによる還元速度の難易が脱炭速度に影響する一因として考えられる。

(注) Cr系は吹錬中の温度上昇が大きいため図6の温度は定常脱炭部平均温度使用)。(5)表1の酸素物質収支では、Fe-C系は脱炭に消費された酸素とCO燃焼に消費された酸素の合計で約90~100%の酸素利用率が得られたが、Cr系ではその合計が70~80%と小さい。この差は実験誤差およびCr酸化に消費されたと思われる。(Cr酸化量は小さく定量的につかみにくい、Siの同時酸化¹⁰⁾から考えてCrも一部酸化されると推定した)

表1. 吹錬条件と脱炭速度、排ガス挙動の関係

CH-No	平均温度 ℃	出力 KW	d _c /dt %/min	排ガス流量 ℓ/min	CO ₂ %	O ₂ (入)			O ₂ (出)			(注1) η_{O_2} %	(注2) η_{O_2} %	(注3) η_{O_2} %	E Kcal/mole
						O ₂ 流量 ℓ/min	メタル中O ℓ/min	脱炭 ℓ/min	CO燃焼 ℓ/min	その他 ℓ/min					
Fe-C系	107	1610	50	0.018	39	19	21	0.7	16.8	3.7	1.2	80	83	94	—
	108	1710	50	0.0175	39	25	"	0.9	16.3	4.9	0.7	78	80	97	
	105	1630	40	0.044	(78.5)	(12)	55	0.7	41.0	(4.7)	(10.0)	75	(67)	(82)	4.0
	106	1715	50	0.046	75	21	"	0.9	42.8	7.9	5.2	78	62	91	
Fe-C-Cr系	95	1610	57	0.0063	15	(35)	10	0.7	5.9	(2.6)	(2.2)	58	(62)	(78)	19.5
	96	1670	60	0.0075	17	(17)	"	0.9	7.0	(1.5)	(2.4)	68	(78)	(76)	
	119	1630	50	0.022	48	71	55	0.7	20.5	17.0	18.2	37	28	67	43.5
	111	1710	50	0.035	56	47	"	0.9	32.6	13.2	10.1	59	39	82	

(注1), (注2), (注3)はそれぞれ(脱炭速度), (排ガス測定値), (脱炭速度+CO燃焼)から計算, ()は吹錬条件は等しいが異なつたチャージのデータを加えて記入している。

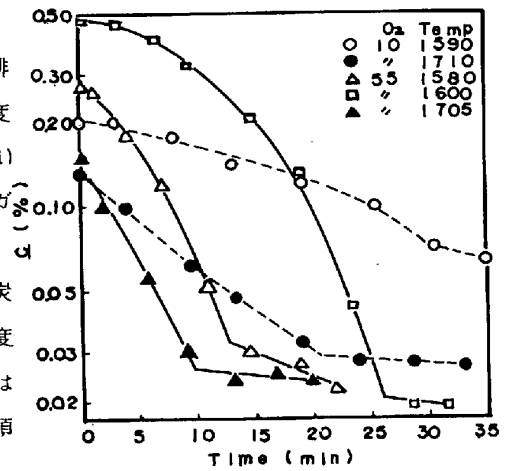


図4 吹錬中の炭素濃度変化

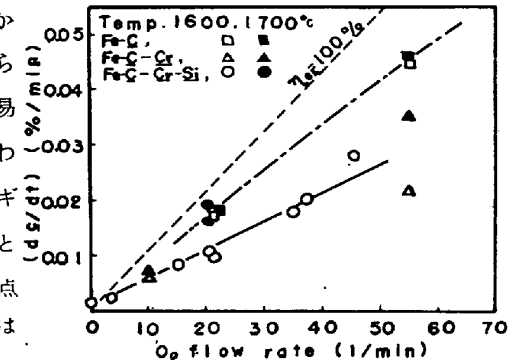


図5 脱炭速度と酸素流量

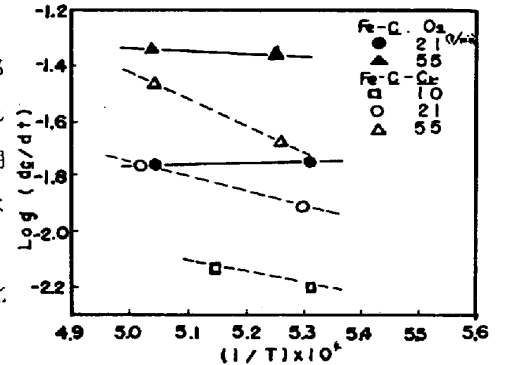
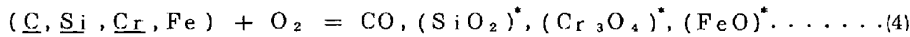


図6 脱炭速度と温度の関係

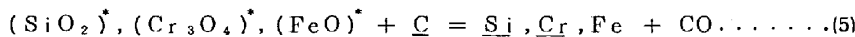
3-6 高炭素領域の脱炭反応に関する検討

脱炭反応の機構に関しては数多くの基礎的研究が行なわれており、ガス側物質移動律速、化学反応律速、あるいはそれらの混合律速など異なつた見解があるが、ガス側物質移動律速とする意見が多い。

その実験的事実としては①脱炭速度が炭素濃度に依存せず一定である。②ガス流量、気液界面積増加により脱炭速度は増大する。③見かけの活性化エネルギーが小さい、などである。我々は従来とはやや異なつた方法で脱炭実験を行ないその現象を説明してきたが、その結果脱炭反応がガス側物質移動律速のみでは説明できないいくつかの現象を得た。ここでは従来説明されている反応機構の一部を使用し、 \underline{Si} を含む \underline{Cr} 系溶鋼を脱炭した場合の現象について定性的に説明する。まず火点に到達した酸素の多くは反応式(4)に従つて \underline{C} , \underline{Si} , メタルの同時酸化に使用され、一部は火点に生成する酸化膜の物理的な抵抗のために無効酸素となり \underline{CO} 燃焼に消費される。火点での元素の酸化速度は存在する原子数にも支配され、かつ酸化反応速度は非常に大きい。また生成した酸化物は一時酸化物相¹¹⁾として存在すると仮定する。



(4)式のうち火点で直接酸化した \underline{CO} はガス体として系外に出るが、 \underline{Si} , \underline{Cr} , \underline{Fe} の一時的酸化物は火点又は火点周辺に移動する間に(5)式によつて \underline{C} で還元され間接的な脱炭反応が進行する。酸化物の還元は各酸化物の \underline{C} による還元反応の自由エネルギー変化の大ききで決まり、 \underline{C} の活量によつて変化する。



その他 \underline{Si} による $(\underline{Cr}_3O_4)^*$, $(\underline{FeO})^*$ の還元反応などが起る。脱炭速度は定性的に(6)式で表わされる。

$$[d\underline{c}/dt] = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 \dots \dots (6)$$

ここで V_1 : 火点での直接酸化による脱炭速度

V_2, V_3, V_4 : $(\underline{SiO}_2)^*$, $(\underline{Cr}_3O_4)^*$, $(\underline{FeO})^*$ による \underline{C} の酸化速度

この様な仮定で脱炭反応が進行する場合、脱炭速度は④火点での酸化物生成量すなわち酸素供給速度、⑤一時的酸化物の還元速度、⑥火点での酸化膜による物理的抵抗に支配されると思われる。これを実験事実と対応させた場合、3-5(1)は従来の実験にも認められ η_{O_2} は吹錬圧力が弱い場合 \underline{CO} の向流抵抗が大きくなることおよび溶鋼表面へのガスの接触状況が変化するため低下すると説明されているがガス供給量が等しい場合でも、3-5(2)(3), (4)の様な現象が認められており、これは⑤および⑥の原因が考えられる。すなわち温度または成分によつて酸化物の還元速度が変化すること、あるいはそれに関連して酸化膜の抵抗が変わるためだと思われる。3-5(5)で一部ふれているように \underline{Si} が同時酸化されるにもかかわらず脱炭速度が \underline{C} 濃度に支配されずほぼ一定となるのは、(6)式において \underline{C} の供給量が十分大きくかつ V_4 が非常に大きいと仮定した場合、火点で生成した $(\underline{FeO})^*$ は、 \underline{C} 濃度の影響を受けずほぼ完全に還元されるが、 $(\underline{SiO}_2)^*$ は $(\underline{FeO})^*$ に比べ還元しにくいと考えられるから、同じ \underline{C} 領域でも V_2 は \underline{C} 濃度の影響を受ける。しかし $(\underline{SiO}_2)^*$ の生成量は $(\underline{FeO})^*$ に比べて小さいため、 V_2 の \underline{C} 濃度依存性が全体の脱炭速度にみかけ上影響してこないためだと思われる。

4. 結 言

ステンレス溶鋼を減圧下で気体酸素により脱炭した場合の炉内現象について検討し、脱炭は大気中での実験と良く似た現象が見られること、脱炭反応が雰囲気気圧より高い \underline{CO} 分圧と平衡しながら進行すること、0.03%以下の炭素含有量の製品を得る場合クロムをほとんど酸化させることなく脱炭できることなどを示した。また脱炭反応に関し従来とやや異なる実験結果から、脱炭速度がガス供給量のはか酸化物の還元速度およびそれに関連して溶鋼成分、吹錬条件で変化する酸化膜の物理的な抵抗も影響することを推定した。

文 献

1) D. C. Hilty, J. I. S. I. June. (1955) P118
 2)~7) 省 略
 8) 藤井, 鉄と鋼 45(1959) P1248
 9) 伊藤, 佐野, 有野 鉄と鋼 55(1969)P13
 10) 丸橋, 桑野, 鉄と鋼 57(1971) S413
 11) 山口, 渡辺, 一戸, 学振19委 469291 (S46年5月)