

討5 酸化性ガス上吹きによる熔融ステンレス鋼の真空脱炭速度について

川崎製鉄技術研究所

・中西恭二 大井浩

住田則夫

1 緒言

最近熔融ステンレス鋼の真空脱炭が工業化されつつあり、実験室的研究報告^{1),2)}もあるが脱炭反応の律速過程の考察などまだ十分とは云えない。著者らはまずガスジェットのスラグへおよぼす影響が大気圧から真空に移行するとどのように変化するかを理論的解析とモデル実験を試みた。ついで減圧下で17% Cr鋼浴へ酸化性ガスを上吹きする実験を行ない、真空脱炭反応の律速過程について考察した。

2 減圧下におけるガスジェットの挙動

ガスジェットが鋼浴面と衝突した際に生ずる鋼浴面のくぼみ深さと脱炭反応速度との間に密接な関係のあることは、すでによく知られている。そこでこのくぼみ深さと雰囲気圧力との関係を理論的に導出してみる。用いた仮定はつぎのようである。(a)ノズル径は一定の平行ノズルである。(b)ノズル内におけるガス流体の圧力損失はノズル内壁によるガス流体の摩擦エネルギー損失と比例する。(c)ノズル内におけるガス流体の平均圧力と平均密度とは理想気体則が成立する。(d)ノズル出口でガス流体は断熱膨張する。(e)ノズル出口を通過した後運動量保存則が適用される。(f)くぼみ点ではベルヌーイ則が成立する。(g)ノズル出口を通過した後のガス流体において、ノズル軸と直角な面内におけるガス流体の最大線速度は、この面内におけるガス流体の平均速度の4倍で与えられる。以上の仮定の下で目的とした理論式を求めれば(1)式が得られる。

$$\pi g \rho_l L (h+L)^2 \tan^2 \theta / 8 = \left[\left(\sqrt{P^2 + (64 f R T \ell Q^2 / \pi^2 g_c^2 M d^5)} + P \right) / 2 P \right]^{1/2} \times \left[\left(\sqrt{P^2 + (64 f R T \ell Q^2 / \pi^2 g_c^2 M d^5)} - P \right) / (8 f \ell / \pi g_c d^3) \right] \quad (1)$$

ここに g は重量加速度 ($m \text{ sec}^{-2}$)、 ρ_l は液体密度 ($Kg m^{-3}$)、 θ はノズル出口後のガス広がり角度で噴流の場合 $\tan \theta = 0.214$ とおける、 L は浴のくぼみ深さ (m)、 h はランス高さ (m)、 Q はガス流量 ($Kg \text{ sec}^{-1}$)、 f はノズル壁での摩擦係数、 ℓ はノズル平行部長さ (m)、 R は気体定数、 T は絶対温度、 g_c は重力換算係数 ($= 9.8 Kg m \text{ sec}^{-2} Kg^{-1}$)、 P は雰囲気圧力 ($Kg m^{-2}$)、 M はガス分子量 ($Kg Kg\text{-mol}^{-1}$)、 d はノズル径 (m) および r は等温圧縮係数で O_2 ガスでは 1.4 とおける。

(1)式の妥当性を評価するため、ノズル径が1mmで平行部長さが15mmのランスにより1.5Nℓ/minの流量で O_2 ガスを水面に吹きつけた場合について、モデル実験により得られたくぼみ深さと雰囲気圧力との関係を(1)式による計算値と比較して図1に示す。実測されたくぼみ深さは計算値のその約1/2の値になつているが両者の傾向はよく一致している。これよりランス条件とガス流量が同一の場合には、雰囲気圧力が低いほど液面のくぼみ深さは大きくなることが明瞭である。そこで(1)式を用いて今回の脱炭実験のランス条件における鋼浴面のくぼみ深さを計算し図2に示した。この場合も実際の

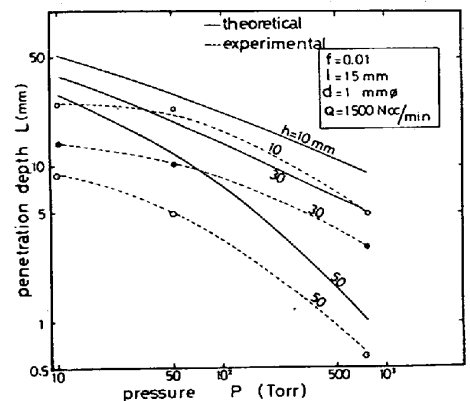


図1 水モデル実験および理論計算によるくぼみ深さの比較

値は計算値の約1/2と考えられるので、たとえば10および760 Torrの圧力について2 Nℓ/minのO₂ガスを吹きつけた時の推定くぼみ深さを比較すれば、それぞれ約3および0 mmと与えられる。これよりガスジェットと鋼浴との反応は、大気圧より減圧の方が反応界面の物理的的条件に関する限り有利である。

3 0.1%を超える高炭素濃度領域における脱炭速度

3.1 実験方法

30 kVA高周波真空溶解炉内に市販のマグネシヤるつぼ(内径145 mm)をセットしてCr鋼20Kgを溶解する。ランスは石英製でノズル部の内径と平行部長さは、それぞれ2.5および60 mmであり、ランス高さは30 mmで一定とした。Ar気流中で溶解した後0.3から0.4% Cになるよう加炭し、その後炉内を所定真空度に保持した。脱炭速度におよぼす圧力の影響は10 ± 1および50 ± 3 Torrについて、温度の影響は1600, 1700, および1800℃について、またガス流量の影響は0.5から6 Nℓ/minの範囲についてそれぞれしらべた。実験は主として17% Cr-0.30% Mn鋼を対象として行なつた。以下特にことわらない限り17% Cr鋼のデータを示す。

3.2 実験結果および考察

温度と圧力をそれぞれ1600℃および10 Torrにして、O₂流量を変えた場合の脱炭曲線を図3に示す。これより高炭素領域の脱炭速度はC濃度によらず一定とみなせるので、これらの直線の傾きから脱炭速度を求めることができる。脱炭速度とO₂流量の関係を1600℃について図4に示す。図4の脱炭速度は、O₂吹精を実施しなくてもるつぼとの反応で進行する自然脱炭速度(0.5 × 10⁻³ %/min)を、全脱炭速度から一律に除いて得た値であるのでO₂ガスによる正味の脱炭速度を示している。送入O₂量の中で脱炭反応に消費されたO₂量すなわちO₂効率をO₂流量に対してみれば1600℃について図5となる。これより低O₂流量でのO₂効率はほぼ100%近いが、O₂流量の増加とともに減少する。しかしその減少率はO₂流量の増加につれて鈍化し一定値におちつくか、あるいはわずかながら増加のきざしさえみせる。

さて、O₂吹精中の鋼浴面をのぞき窓を通して観察すればO₂流量に応じて3種類の酸化膜模様をみる事ができる。たとえば0.40% Cについて約0.7 Nℓ/minでは火点を中心とした菊型模様がみられる。この酸化膜は1.5 Nℓ/minでは島模様となりるつぼ壁に移動しても消滅しない。O₂流量が3 Nℓ/minに増すと島状酸化膜はその面積と厚さを増し、O₂ガスはこれをつき破ることができず酸化膜の上に吹きつ

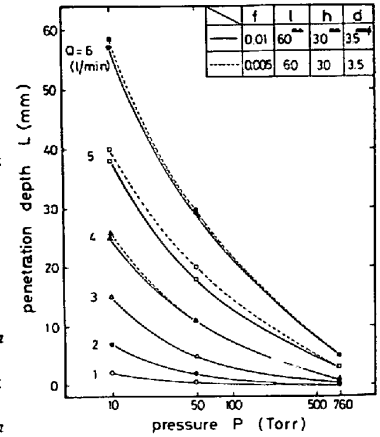


図2 酸素ジェットによる鋼浴のくぼみ深さ

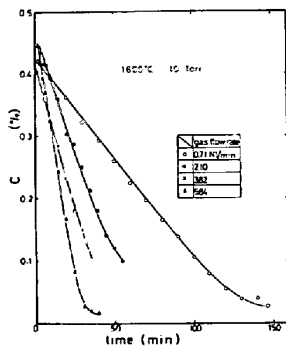


図3 酸素吹精時のC濃度の変化と酸素流量の関係

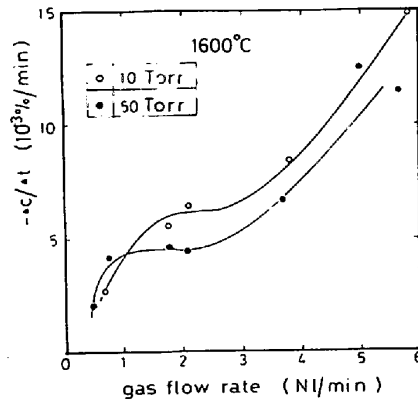


図4 脱炭速度と酸素流量の関係

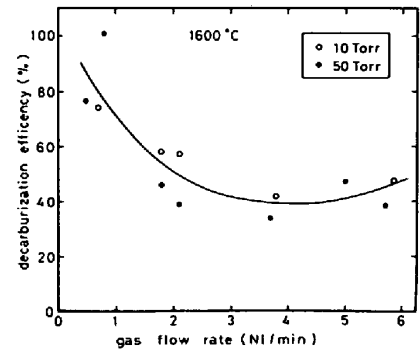


図5 酸素効率と酸素流量の関係

けられる。しかしさらに4~5NL/minとなるとO₂ジェットがこの酸化膜をつき破りポイリングが活発となる。これらの現象から高炭素領域の脱炭反応とO₂流量の関係はつぎのように考えられる。O₂流量が少ない間はO₂ガスのほとんど全量が反応界面に到達して脱炭反応に寄与する。しかしO₂流量を徐々に増すと比較的厚い酸化膜が形成され、O₂ガスの一部に対してスクリーンとなる。その結果O₂流量をある範囲で増しても脱炭速度は変化せず、O₂効率は低下する。しかしさらにO₂流量を増して酸化膜をつき破るに十分な運動量のO₂ガスを送り込めば、脱炭速度は再び増加し同時にO₂効率の減少もとまる。以上の考察は図5および6の傾向とよく一致する。また図4によれば圧力が10と50 torrでは、前者の脱炭速度の方がわずかではあるが大きい、これは減圧下におけるガスジェットの挙動から容易に理解される。表1はCr濃度と圧力を変えてO₂流量が2NL/minについて実験から求めた脱炭反応の活性化エネルギーを示している。Cr濃度と圧力の影響は実験誤差にかくれて明瞭でない。これらの値を平均すれば7.5 ± 3.9 KCal/mol となりO₂ガスの供給律速で脱炭反応が進行するものとしてほぼ妥当な値となる。この場合の脱炭速度は近似的に(2)式で与えられる。

ここに、Aは溶鋼自由表面積 (cm²)、Wは溶鋼重量 (g)、Pは雰囲気圧力 (atm)、DはO₂-COの相互拡散係数 (cm² sec⁻¹)、δはガス側境界膜の厚み (cm) およびx_{O₂}はO₂のモル分率である。(2)式の左辺に実測値として1600℃で2NL/minのO₂ガス流量の場合の値として6.0 × 10⁻³ (%/min)を代入し、気体運動論から所定温度に対して求まるDなどを右辺に代入すれば、本実験におけるδが求まり、ガス温度が473および1873 Kについて、それぞれ、0.9 および 2.3 mmが得られる。一方、Scholtz は wall jet に対する δ として(3)式を提案している³⁾。ここに、Scはシュミット数、rはジェット軸からの動径距離、νは動粘度

表1 高炭素領域の脱炭反応の活性化エネルギー - (Kcal/mol)

圧力 (Torr)	8%Cr	13%Cr	17%Cr
10	9.8	12.7	6.2
50	2.1	4.6	9.5

$$-\frac{d[\%C]}{dt} = \frac{2400APD}{WR T \delta} \ln(1+x_{O_2}) \quad (2)$$

$$\delta = r^{5/4} / 0.532 Sc^{1/3} [F/\nu^3]^{1/4} \quad (3)$$

およびFはノズル径をd、ガスの線速度をuとしてF = u³ d³ / 128で与えられる。Scholtzの式を用いて実測値から求めた先のδと対応する計算値δを鋼浴面で平均して求めると、ガス温度が473および1873 Kについて、それぞれ0.2 および 0.4 mmと与えられる。この値は先の対応する実測値のそれぞれ約1/5の値であるが、これは先の湯面観察から明らかのように、るつぼ径方向のO₂分圧を一定とみなせないこと、あるいは反応界面におけるO₂分圧を無視できないことなどによつているものと考えられる。森らはこのような反応の数学的表現を与えている⁴⁾。本系にこれを適用すれば物質移動係数k_{gav} および吸着解離速度定数k₁として、それぞれ2.2 × 10⁻³ mol/cm² sec および 1.0 × 10⁻² mol/cm² sec atmを得る。したがってこれよりガス側境界膜厚みを計算すれば0.14 mmとなりScholtzの式から求めた値に近くなる。図6には計算結果の一例としてるつぼ径方向のO₂モル分率の変化を示した。以上の考察から高炭素領域の脱炭反応の律速段階は、ガス側境界膜にその主体があるが、界面における反応にも若干依存しているものとして矛盾なく説明される。

4. 0.1%以下の低炭素濃度領域における脱炭速度

4.1 実験方法

O₂ガスのかわりにCO-CO₂混合ガスを用い初期C濃度が約0.1%の鋼浴について酸化膜のない条件での脱炭実験を行なった。その他の実験条件は

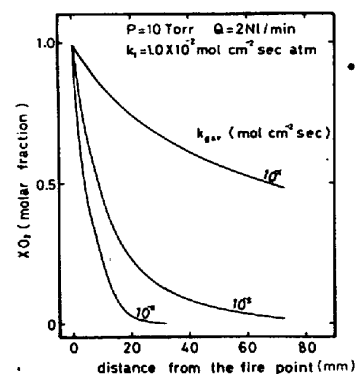


図6 るつぼ径方向のO₂モル分率の変化

高炭素領域の場合と全く同じである。

4.2 実験結果と考察

図7は38% CO₂ガスによる脱炭曲線を示している。低炭素濃度領域における脱炭も二つの領域に分けられる。すなわち酸化膜のない条件での脱炭と、酸化膜が生成した後の脱炭である。酸化膜が生成した後の脱炭速度が著しく低下することは図7より明らかである。自然脱炭速度も見掛上C濃度に依存しており一次反応として扱うことができる。図8は自然脱炭速度をC濃度の一次反応として、全脱炭速度からこれを除外し、これらの脱炭速度を求めたC濃度に対して示したものである。図には全脱炭速度をC濃度によらず一定と近似した方が妥当な実験値を'直線'とまた一次反応とした方が妥当な実験値を'指数'として区別して示してある。これによれば直線型から指数型への移行は妥当である。すなわちガス流量の少ない場合にはガス境界に反応の律速段階があるため脱炭速度は直線型となる。しかしガス流量を増すにつれて脱炭速度は増大すると同時に反応の律速段階は鋼浴側へ移行するため指数型となる。そして指数関数型へ移行して後は、脱炭速度はガス流量に依存しなくなる。このようにガス流量に依存しない指数型脱炭領域において次式を与えられる脱炭速度係数k

$$k = -d(\%C) / dt$$

とガスのCO₂濃度との関係を実験より求め図9に示した。これより自然脱炭を除いた脱炭速度は鋼中C濃度と気相のCO₂分圧の積に比例し、したがって反応律速と結論される。kの活性化エネルギーを実験から求めたところ、CO₂濃度が10から30%の範囲で圧力が10 Torrの場合について $32.0 \pm 15.2 \text{ kcal/mol}$ なる値を得た。

以上の結果から低炭素領域における脱炭反応は $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ の右向き反応が主体となつて進行するものと推定される。すなわち右向きの反応速度定数を k_1 と書けば、1600℃、10 Torrにおける k_1 は実験より $5.07 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec atm}$ となり、かつ k_1 の活性化エネルギーが上の値と一致することになる。以上の結論は真の脱炭速度におよぼす自然脱炭の影響を容易に除くため上記反応式の左向き反応を無視したので、上記反応式の総括速度定数は、先の k_1 よりいくぶん小さくなるであろう。

5 結論

高炭素領域の脱炭速度はガス側の拡散律速過程と界面反応の律速過程の混合律速として説明され、温度が高いほど、また圧力が低いほど脱炭速度は大となる。また低炭素領域の脱炭速度は、CO-CO₂混合ガスの流量を十分に増せば反応自体が律速となつて進行する。

参考文献

- (1) F. Oeters and K. Heyer ; Archiv für das Eisenhüttenw., 40 (1969), 381.
- (2) 大岡 他 ; 鉄と鋼, 56 (1970), s 48.
- (3) M. T. Scholtz and O. Trass ; A I Ch E Journal, 9 (1963) 548.
- (4) 野村, 森 ; 鉄と鋼, 57 (1971) 30.

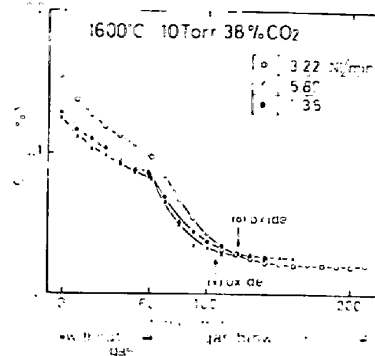


図7 低炭素領域の脱炭曲線

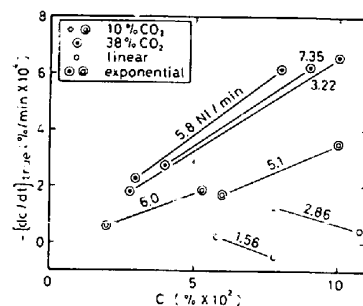


図8 真の脱炭速度とC濃度の関係

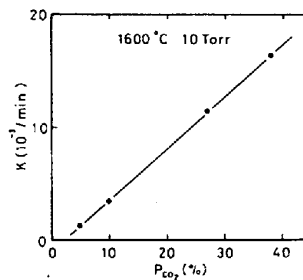


図9 kとCO₂濃度の関係