

討6 Ar-O<sub>2</sub> 混合ガス気泡による脱炭反応

新日本製鉄・基礎研究所 ○中村 泰 大野剛正

桑原正年, 鈴木 嵩

1. 緒 言

0.2~0.002% C範囲における“O<sub>2</sub>上吹+Ar底吹法”および“Ar+O<sub>2</sub>混合ガス底吹法”による溶融高Cr鋼の酸化反応について著者らは種々の観点から研究してきた。ここでは、Ar+O<sub>2</sub>混合ガス気泡による脱炭反応について若干の結果を得たので、討議資料として提出したい。

2. 実 験

通常の高真空周波誘導溶解炉を使用した。溶解量は約10kgで、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ルツボを使用した。図1に示すようにルツボ底部にクロマグ系のポーラスプラグが設置してある。ガス導入管とプラグ間の接着は真空中でもリークがないように工夫してある。炉内の雰囲気はあらかじめN<sub>2</sub>ガスにしてある。可変な操作量は(1)全ガス流量(3Nl/min以下)、(2)Ar/O<sub>2</sub>比(0.5~4)、(3)真空度(0.05~1atm)、(4)温度(大部は1,600℃、一部1,700℃、1,550℃)、(5)Cr濃度(大部分18%Cr、一部25%、13%)である。このほかは溶鋼深さ、気泡径が重要になるが、意識的に変化させた実験は行っていない。

3. 結 果

3.1 CとCrとの関係

図2に常圧、1,600℃におけるCrとCの関係を示した。Ar/O<sub>2</sub>比が大きき、ガス流量が低いほど、Cr酸化量が小さいことが分る。18%Crでは、Ar/O<sub>2</sub>=1であればCrの酸化を抑制して超極低炭域まで脱炭できる。Cr濃度が高くなると、同一条件ならばCrの酸化量は増加する。25%Crの場合、Crの酸化量を抑制して超極低炭域まで脱炭するにはAr/O<sub>2</sub>比を4程度にする必要がある。しかし、温度を高くすれば、図2に示すように25%Crの場合、Ar/O<sub>2</sub>=1で十分である。これらの結果は、上吹法(常圧)では実現困難なもので、Ar+O<sub>2</sub>気泡による特徴的な脱炭反応が進行していることを示している。

図3にCとCr酸化量との関係におよぼす真空度の効果を示した。真空度が高くなれば、Cr酸化が容易に抑制できることが分る。なお、Arガスのみを吹込んだ時のCrの蒸発量は0.1%以下であった。

3.2 溶解酸素の挙動

Oの挙動は、真空度にも依存するが、初期を除いて概略一定で、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(またはCr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)の溶解度と一致する。

3.3 脱炭反応

図4にC濃度と脱炭効率(η<sub>c</sub>=単位時間当りの脱炭量のCOガス換算体積/2×酸素流量)の関係の一例を示した。ごく初期を除いて近似的に2時期に分けられる。第1期は脱炭速度一定の領域である。第2期はC濃度に比例する時期である。両時期の区別は明確なものではないが、本実験条件下では約0.05% Cの低炭域に存在する。

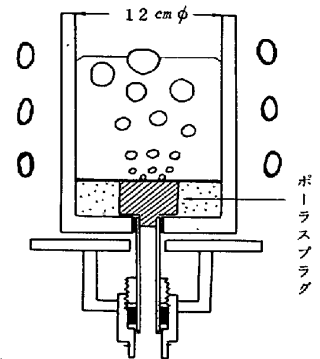


図1 実験装置

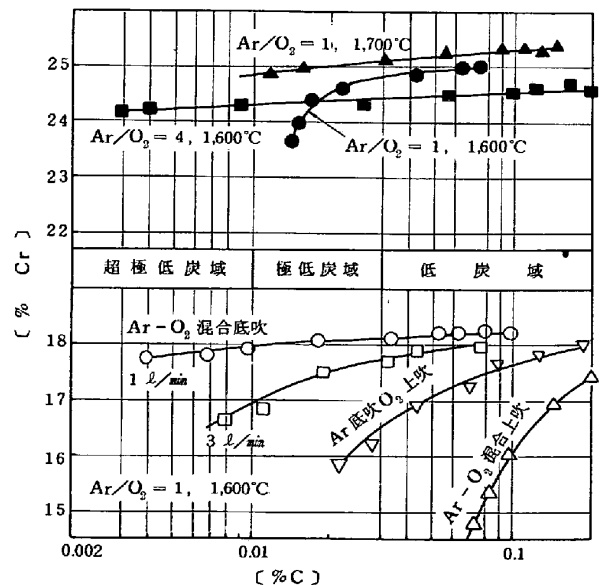


図2 CとCrの関係

4. 考 察

(1) 酸素ガスがCとCrの酸化のみに消費される割合は、ごく初期を除いて80~100%になる。Feの酸化も考慮すれば、多分O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>ガスのまま系外に出る量は小さいとみられる。

(2) 図5にCOガス圧(P<sub>co</sub>)とC濃度の関係を示した。P<sub>co</sub>の値はArとCOのみが気泡中に存在するとして求めた。したがって、実際より高い値を計算することになるが、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と平衡する関係より数倍高いP<sub>co</sub>値になっている。むしろFeO・Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の平衡値に近い。この事実は、反応に関与する酸化物はCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>でなく、多量のFeを含むCr系酸化物と推定される。溶鋼表面に浮上した酸化物を分析した結果もこれを裏付けている。

(3) 表面に浮上した酸化物が、脱炭反応に寄与する割合は小さいと考えられる。常圧で鉄鉱石を添加しながらArガスのみを底吹きしても脱炭はほとんど進行しない。したがって、気泡が溶鋼内を浮上する過程で脱炭が決定されているとみられる。

(4) 温度の影響は大きく、第1期の脱炭反応のみかけの活性化エネルギーは-40Kcal/molになる。(高周波攪拌の増加分も含めての結果)

(5) 第2期の脱炭反応速度は、図6に示した結果にしたがい近似的に次のように表示される。

$$-d(\%C)/dt = k(\%C)\alpha\beta^{2/3}(\%C)$$

ここで、 $\beta = (V_{Ar} + V_{O_2})/P$ , ( $V_{Ar}$ ,  $V_{O_2}$ はAr, O<sub>2</sub>ガスの流量NI/min, Pはタンク内圧力atm)で、0℃換算でのP圧力下の毎時の体積、すなわち気泡体積に相当する。

(6) 図7は、第1期の脱炭反応速度が次のような実験式で表示されることを示す。

$$+d(\%C)/dt \propto \beta^{1/2} \cdot V_{O_2}^{1/2}$$

すなわち、酸素流量に概略比例し、気泡の状態に関する。

5. 反応過程 (結論)

以上の解析や考察を基にして、脱炭反応過程は以下に示す粗いモデルにしたがって進行しているとみられる。

混合ガス中の酸素ガスの大部分は溶鋼に侵入するとともに溶鋼を酸化してFe-Cr系酸化物を生成する。酸化物の一部は気泡に付着して浮上し、Cと反応する。生成酸化物は平衡酸化物に変化するために分解し、酸化物周辺で溶解酸素濃度を増加させる。第1期は、この反応過程が遅いことと、反応時間(浴深に相当)が短いためC濃度に無関係で $\eta_c < 1$ となる。第2期ではCが気泡表面へ移動する過程が律速になっているとみられる。(同時に平衡P<sub>co</sub>が低下し、反応推進力が脱炭の進行とともに小さくなることも原因している)

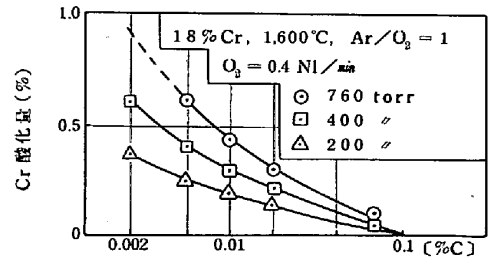


図3 Cr 酸化量と真空度の関係

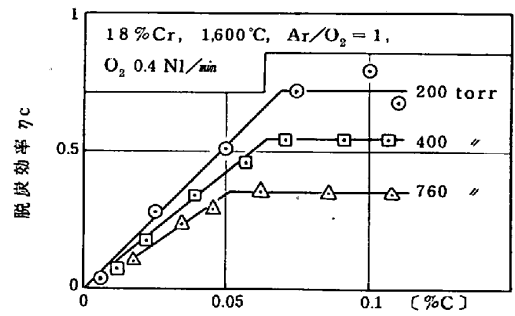


図4 脱炭反応速度

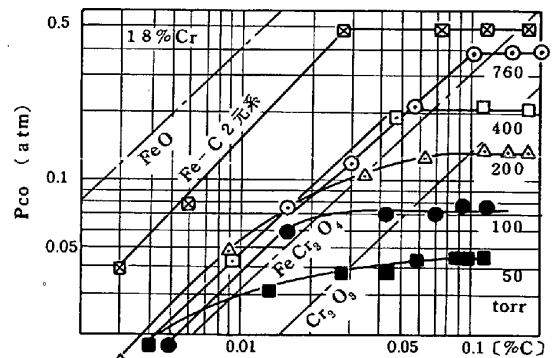


図5 Pco と (%C) の関係

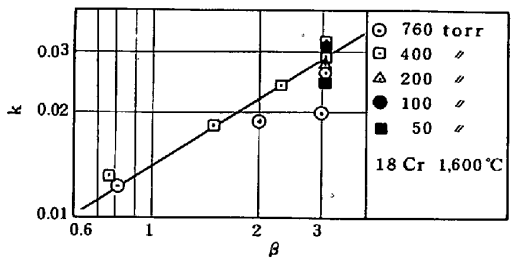


図6 k と β の関係

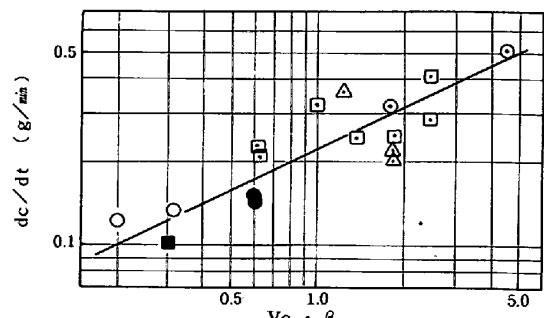


図7 dc/dt と V<sub>O<sub>2</sub></sub> · β の関係