

論 文

UDC 669.046.564-982 : 541.127 : 669.15'24'26-194 : 669.14.018.8 : 669.184.144.26

純酸素ガス上吹きによる溶融ステンレス鋼の
真空脱炭速度について*

中西恭二**・大井 浩**・住田則夫***・鈴木 宰***

On the Decarburization Rate of Molten Stainless by Top-blown
Oxygen Gas under Reduced Pressure

Kyoji NAKANISHI, Hiroshi OOI, Norio SUMIDA, and Tsukasa SUZUKI

Synopsis:

Penetration depth of gas into liquid has been investigated for top-blown lance under reduced pressure. Both theoretical and experimental results show that the depth increases with decrease of pressure, so that a reaction between gas and metal bath is expected to be accelerated by decreasing pressure in gas phase.

Decarburization rate has been investigated for 20 kg H.F. furnace with top-blown oxygen gas.

The rate in the high carbon range is independent on carbon content, but increases with gas flow rate. The activation energy for decarburization rate is determined as 10.9 ± 4.6 kcal/mol at 10 Torr with 1.8 Nl O₂/min, which is independent on chromium content from 8 to 17%. The rate controlling step is concluded to be in gas boundary layer.

Decarburization rate in low carbon range obeys first order reaction of carbon content, and the activation energy is determined as 10.1 and 47.0 kcal/mol at 10 and 50 Torr, respectively. The former is explained through carbon diffusion in the bath, but the latter is not explained without considering oxide effect on the bath surface.

(Received April 10, 1973)

1. 結 言

従来からよく知られているように、雰囲気中の CO 分圧を十分低く保持して溶鋼を酸化精錬すれば、他の合金元素の酸化損失を伴わずに溶鋼の脱炭が可能である。ステンレス鋼などの高合金鋼を低炭素濃度領域まで脱炭精錬する場合には、この原理の応用価値はきわめて大きい。

溶鋼と接する気相中の CO 分圧を十分小さくするには、たとえば Ar のような不活性ガスで希釈するのも一方法であるし、また気相を減圧とするのも一方法である。近年、前者は AOD 法 (U.C.C.)¹⁾ に、また後者は VOD 法 (Witten)²⁾³⁾ においてそれぞれ実用化され、従来の電気炉精錬の一部を肩代わりしてステンレス鋼の実際の生産に寄与しつつある。

VOD 法と AOD 法を比較すれば、前者は酸化精錬における脱炭反応に加えて、還元精錬における脱酸および脱窒反応が期待できるなど後者にない特徴を有し、反応

装置としては後者より興味深いものがある。

最近、VOD 法に関連して、減圧下の鋼浴に酸化性ガスを上吹きしたときの脱炭反応を、速度論的に研究した報告が、とくに国内において、いくつか見られるようになってきたが^{4)~8)}、それらは実験事実が必ずしも一致しておらず、また反応機構の解析も十分とはいえない。

そこで著者らは、まず上吹きガス・ジェットの挙動におよぼす雰囲気圧力の影響について理論的解析を試みモデル実験との比較を行なった。これは従来の研究では全くかえりみられていないが、本研究の目的から重要な問題の一つと考えられる。

ひき続いて、純 O₂ ガスを鋼浴面に吹きつけて、主として溶融 17% Cr 鋼の減圧下における脱炭速度を調べた。以上の実験結果をもとに、脱炭反応の速度論的機構

* 昭和47年4月本会講演大会にて発表
昭和48年4月10日受付

** 川崎製鉄(株)技術研究所 工博

*** 川崎製鉄(株)技術研究所

を議論した.

2. 減圧下におけるガス・ジェットの挙動

LD 転炉では, ガス・ジェットが鋼浴面につくるくぼみ深さと脱炭速度との間に密接な関係のあることがよく知られている⁹⁾. これは減圧下においても同様と考えられ, 減圧に伴うくぼみ深さの変化を知ることは脱炭反応の観点から重要であろう. そこでくぼみ深さにのみ注目して以下に真空度の影響を解析した.

2.1 理論式の導出

今 Fig. 1 に示すような形状のランスを考える. 減圧下のランス条件とくぼみ深さの関係を求めるために, 以下の記号を定義する.

- p_0 : ランスノズル部入口圧 (kgw m^{-2})
- p : ランスノズル部出口圧 (kgw m^{-2})
- Q : ガス供給速度 (kg sec^{-1})
- U : ノズル内ガス平均速度 (m sec^{-1})
- V_0 : ノズル出口ガス速度 (m sec^{-1})
- V_m : くぼみ部中心でのガス速度 (m sec^{-1})

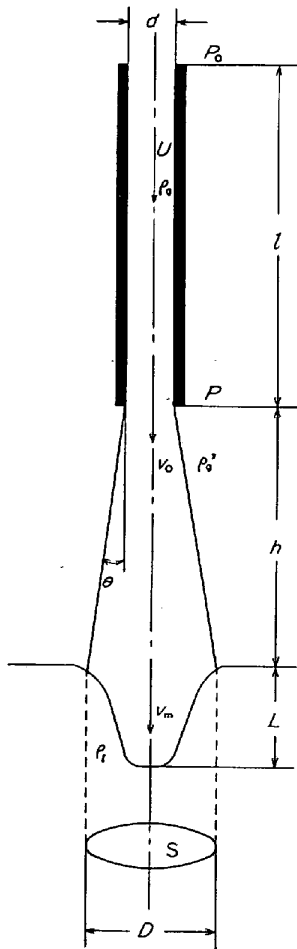


Fig. 1. Schematic representation of impinging gas jet.

- \bar{V} : くぼみ部平均ガス速度 (m sec^{-1})
- ρ_g : ノズル内平均ガス密度 (kgm^{-3})
- $\rho_{g'}$: ノズル出口直後ガス密度 (kgm^{-3})
- ρ_l : 液密度 (kgm^{-3})
- d : ノズル径 (m)
- l : ノズル長 (m)
- D : くぼみ径 (m)
- L : くぼみ深さ (m)
- θ : ノズルを出た後のガス・ジェットの広がり角度 ($^\circ$)
- f : ノズル内摩擦係数 (-)
- γ : 等温圧縮係数 (-)
- g_c : 重力換算係数 ($=9.8 \text{ kg m sec}^{-2} \text{ kgw}^{-1}$)
- g : 重力加速度 (m sec^{-2})
- M : ガス分子量 (kg/kg-mol)
- R : 気体定数 ($\text{kgm}^2 \text{ sec}^{-2} \text{ kg-mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$)
- T : ガス温度 ($^\circ\text{K}$)

さて, ノズル内での圧力損失はノズル内壁との摩擦によるエネルギー損失と等しいので (1) 式が成り立つ.

$$p_0 - p = 2fl\rho_g U^2 / g_c d \quad (1)$$

ノズル内での平均圧力および平均密度には, 理想気体の法則が近似的に成り立つものとすれば, (2) 式が書ける.

$$(p_0 + p) / 2 = \rho_g RT / g_c M \quad (2)$$

ランス出口ではガスの線速度は大きく, 断熱膨張すると思われるので, つぎの (3) 式が成り立つ.

$$\{(p_0 + p) / 2\} (\pi d^2 U / 4) \gamma = p (\pi d^2 V_0 / 4) \gamma \quad (3)$$

ランス内部と出口外での物質収支より, (4) 式が成り立つ.

$$Q = \pi d^2 \rho_g U / 4 = \pi d^2 \rho_{g'} V_0 / 4 \quad (4)$$

ノズル出口を通過した後は運動量保存則が成り立つので (5) 式を得る.

$$dV_0 = D\bar{V} \quad (5)$$

くぼみ点ではベルヌーイ則より

$$\rho_{g'} V_m^2 / 2 = L\rho_l g \quad (6)$$

が成り立つ.

噴流に関する信頼される実験式として, V_m と \bar{V} 間には (7) 式の関係が知られている⁹⁾.

$$V_m = 4\bar{V} \quad (7)$$

ランスの幾何学条件より近似的に (8) 式が成り立つ.

$$D = 2(h + L) \tan \theta \quad (8)$$

以上が基礎式であるが, これらの関係式から変数 p_0 , U , V_m , \bar{V} , V_0 , ρ_g および $\rho_{g'}$ を消去して, くぼみ深さ L とガス流量 Q , 雰囲気圧力 p およびランスの幾何学的条件などとの関係を求めれば最終的に (9) 式を得

る。

$$\rho_l g \pi \tan^2 \theta L(L+h)^2/8$$

$$= Q \left[\frac{\sqrt{p^2 + (64fRTlQ^2/\pi^2 g_c^2 M d^5)} + p}{2p} \right]^{1/r}$$

$$\left[\frac{\sqrt{p^2 + (64fRTlQ^2/\pi^2 g_c^2 M d^5)} - p}{(8flQ/g_c \pi d^5)} \right] \dots \dots (9)$$

結局、実験条件が決まれば、(9)式から推定くぼみ深さ L を算出できる。しかし(9)式の導出に際し、いささか安易すぎる仮定を設けたきらいがあるので、適当なモデル実験により(9)式の妥当性を吟味する必要がある。

2.2 水モデルによる実験との比較

実験装置の概略を Fig. 2 に示す。内径 60 mm、厚み 2 mm および高さ 500 mm の底付ガラス容器の上端にラ

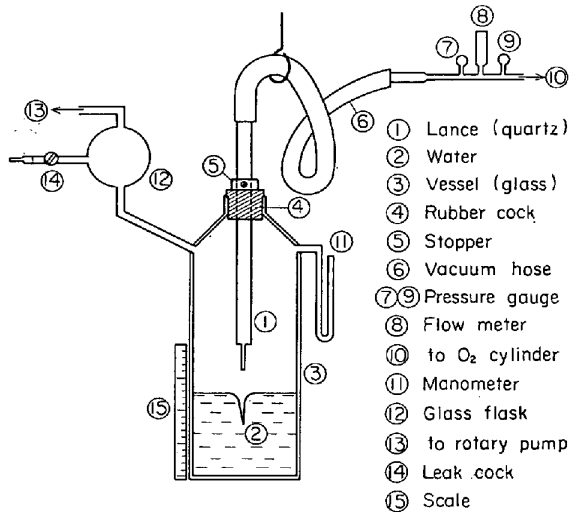


Fig. 2. Experimental apparatus for measuring the penetration depth of gas jet.

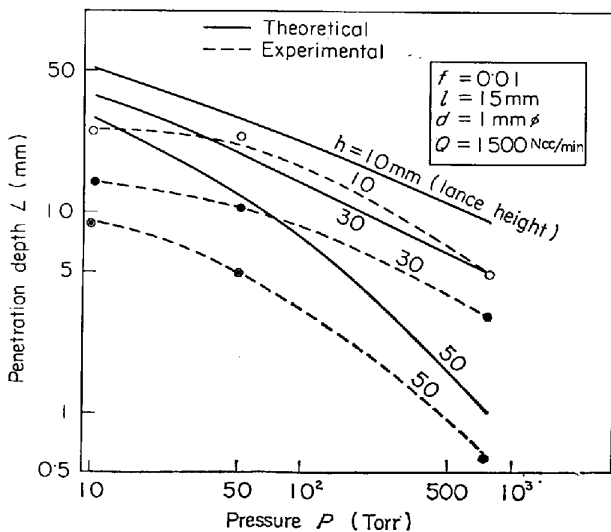


Fig. 3. The comparisons of the observed penetration depth of oxygen jet into water with the calculated one under reduced pressure.

ンス挿入口と排気口を設けた。これに深さ約 100 mm まで水を満たし、所定真空度で O_2 ガスを吹き込んで、くぼみ深さを測定した。 O_2 ガスを吹き込んだ状態で容器内を所定真空度とするには、リーク・コックを通して適当量の空気を供給することによつた。なおくぼみ深さは静止浴面を基準として測定した。

実験結果の 1 例として、ノズル径 1 mm、平行部長さ 15 mm のランスを使用し、 O_2 ガス流量が 1.5 Nl/min における、くぼみ深さと真空度の関係をランス高さをパラメータとして、Fig. 3 に示した。図には比較のために(9)式による推定曲線を示した。計算に際しては、自由噴流に関する実験値から $\tan \theta$ の値を 0.214⁹⁾、2 原子分子ガスの断熱膨張係数から γ を 1.4、また管内流動が乱流域にあるものとして管内摩擦係数 f を 0.01¹⁰⁾ などとおいた。

Fig. 3 より、実測くぼみ深さは計算値の約 1/2 の値となつているが、両者の真空度依存性は比較的良好一致している。これよりランス条件とガス流量が同一の場合には、雰囲気真空度が高くなるほど液面のくぼみ深さは大きくなることが明りようである。

そこで鋼浴面から 30 mm の高さで、ノズル内径 3.5 mm、平行部長さ 60 mm のランスにより O_2 ガスを吹き込む際の浴面くぼみ深さと真空度との関係を(9)式より求め Fig. 4 に示した。この場合も実際の値は計算値の約 1/2 と考えられるので、たとえば 2 Nl/min の O_2 ガスを吹きつけたときのくぼみ深さを、真空度が 10 お

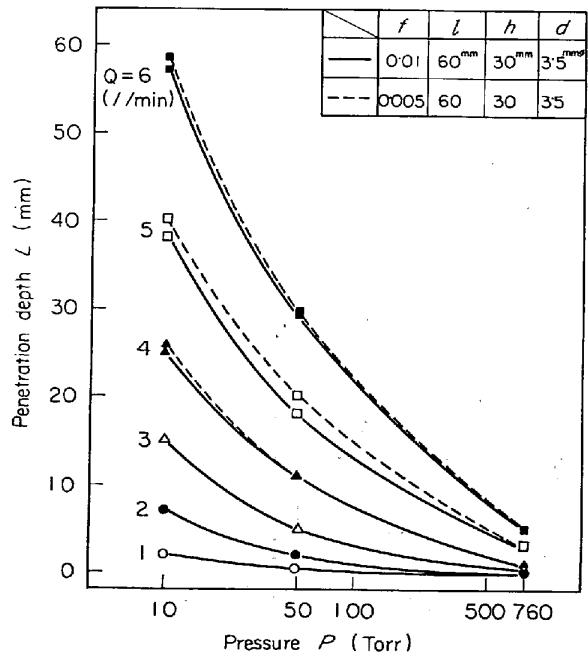


Fig. 4. Calculated penetration depth of O_2 jet into liquid iron.

よび 760 Torr について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、反応界面の物理的条件に関する限り有利といえる。

3. 純 O₂ ガスによる脱炭反応

3.1 実験装置

実験には、3 600 Hz, 30 kVA の MG 式高周波真空溶解炉を用いた。装置の概略を Fig. 5 に示す。加熱コイル内に内径 145 mm の市販のマグネシヤ管つぼ (MgO > 97%) を装入し、コイルとの間隙をマグネシヤ粉でスタンプする。溶解重量は 20 kg であり、これはあらかじめ真空溶解で作製した 130 mm 径の電解鉄丸棒と所定の Cr 濃度に相当する電解 Cr から成っている。

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 80 mm、また鋼浴面からノズル先端までの距離 (ランス高さ) は 50 mm である。ランス条件をこのように設定したのは以下の理由による。50 t 相当の実際の VOD 式精錬炉に本実験装置の形状を相似させるには、内径 2 mm のノズルを高さ 30 mm にセットして吹錬を行なうべきである。しかし、この条件で実施した予備実験の結果によれば、ノズル先端の地金付きが激しく、ひどいときにはノズルが閉塞され、一定条件での脱炭実験はきわめて困難であった。

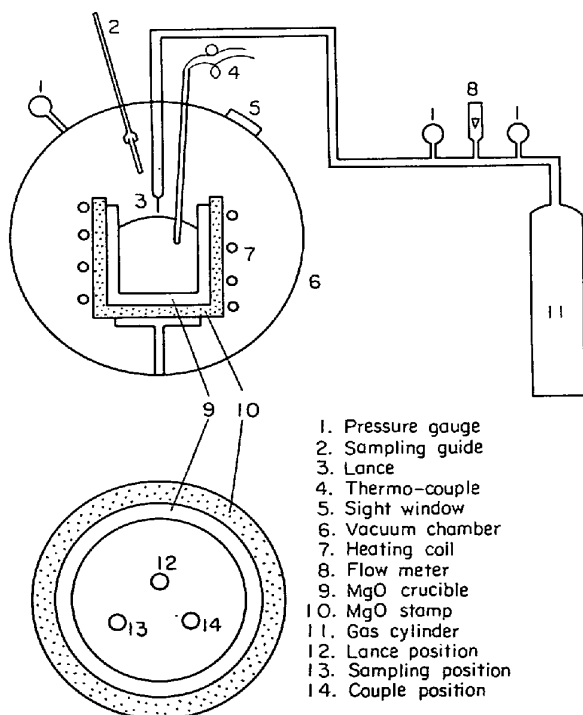


Fig. 5. The experimental apparatus for decarburization of the molten steel under reduced pressure.

ガス流量の測定は、あらかじめ減圧下で検定された浮子式フローメータの読みと小型ポンペ (内容積 6.7 l) に直結した圧力計の読みを併用して行なわれる。鋼浴温度はアルミナ・セメントで被覆したアルミナ保護管を通して、浴面から約 50 mm 深さに浸漬した Pt-6Rh/Pt-30Rh 熱電対により連続測温される。

炉内の排気は油回転式ポンプにより行なわれる。炉内真空度は低真空側では水銀マンオメータで検定されたブルドン型真空計を、また高真空側ではピラニ真空計を用いて測定される。炉内真空度は排気バルブの開閉度を調節して実験中一定に保持される。

実験中の試料採取は、炉内真空度を破ることなく、炉頂から挿入される石英製汲み上げサンプラー (試料重量 20 g) による。実験中の溶鋼湯面はのぞき窓を通して観察される。

3.2 実験方法

実験はつぎのようにして行なつた。溶解原料を装入した炉内を Ar ガスで置換し、5 Nl/min の Ar 気流中で溶解を始める。所定の溶鋼温度となつてから、0.3~0.5 %C 濃度となるように粒状黒鉛を添加した後、Ar 気流を断つて炉内を所定真空度に排気する。溶鋼のボイリングが十分おさまつた後、ランスを下げて脱炭実験を開始する。

吹錬時間はガス流量、真空度あるいは温度に依存して一定でないが、短いもので 25 min、長いもので 150 min であつた。脱炭速度におよぼす温度の影響は 1 600, 1 700 および 1 800°C について調べた。このとき反応に伴う浴温の上昇は、連続測温値により加熱入力を修正して打ち消した。こうして実際の鋼浴温度は、設定値の $\pm 10^\circ\text{C}$ の範囲に保持された。

脱炭速度におよぼす真空度の影響は 10 ± 1 および 50 ± 3 Torr について、またガス流量の影響は $0.5 \sim 6$ Nl/min の範囲についてそれぞれ調べた。Cr 濃度の影響は 8, 13 および 17%Cr 鋼について調べたが、実験は 17% Cr 鋼を主体に行なつた。

実験は 26 ヒートについて行なつたが、それら個々の実験条件を Table 1 に一括して示した。ここにヒート 1~8 は 17%Cr 鋼の脱炭速度におよぼすガス流量および真空度の影響を 1 600°C について調べたシリーズである。同様にヒート 9~14 はガス流量をほぼ 1.8 Nl/min で一定とし、真空度が 10 および 50 Torr について、それぞれ温度の影響を調べたシリーズである。ヒート 15~20 および 21~26 は、それぞれ 13% および 8%Cr 鋼について、脱炭速度におよぼす温度と真空度の影響を調べたシリーズであり、ガス流量はほぼ 1.8 Nl/min と

Table 1. Experimental conditions for the decarburization by pure O₂ blowing.

Heat No.	Starting chemical analysis (wt%)		Temp. (°C)	Pressure (Torr)	Gas flow rate (Nl/min)	Blowing time (min)
	C	Cr				
1	0.491	16.28	1600	50	2.12	60
2	0.543	17.06	1600	50	{0.78 0.50 0.67	{0~60 60~100 100~150
3	0.461	16.73	1600	10	0.71	146
4	0.478	16.93	1600	50	{3.72 4.98	{0~23 23~50
5	0.440	16.84	1600	50	5.66	40
6	0.466	17.36	1600	10	2.10	55
7	0.423	16.75	1600	10	3.82	35
8	0.486	17.06	1600	10	5.84	40
9	0.31	16.67	1700	50	2.37	110
10	0.30	16.06	1600	50	1.80	100
11	0.30	16.84	1700	10	{2.06 2.53	{0~60 60~70
12	0.308	16.80	1600	10	1.79	65
13	0.246	16.60	1800	50	1.89	55
14	0.261	16.60	1800	10	1.60	60
15	0.234	12.72	1600	10	1.66	60
16	0.209	12.64	1700	10	1.58	57
17	0.294	12.52	1800	10	2.40	65
18	0.318	12.72	1600	50	1.60	70
19	0.284	12.98	1700	50	1.96	80
20	0.279	12.98	1800	50	1.83	76
21	0.317	7.91	1600	10	1.64	65
22	0.262	7.88	1700	10	1.83	80
23	0.415	8.03	1800	10	1.64	65
24	0.280	7.96	1600	50	1.55	56
25	0.269	7.80	1700	50	1.67	60
26	0.237	7.90	1800	50	1.89	60

一定である。

3.3 実験結果

3.3.1 吹錬中の C および Cr 濃度の変化

吹錬に伴う C と O 濃度の変化の数例を Fig. 6 および 7 に示した。Fig. 6 は 17%Cr 鋼の 1600°C, 10

Torr の場合を, また Fig. 7 は 50 Torr の場合をそれぞれ示している。これらの図には, 熱力学的に求めた C と O 濃度の平衡曲線 (1600°C, CO 分圧 50 Torr, 17% Cr) および Cr₃O₄ の析出曲線 (1600°C, 17%Cr) などを併記した。計算に際しては M. SCHMIDT ら³⁾ に従つ

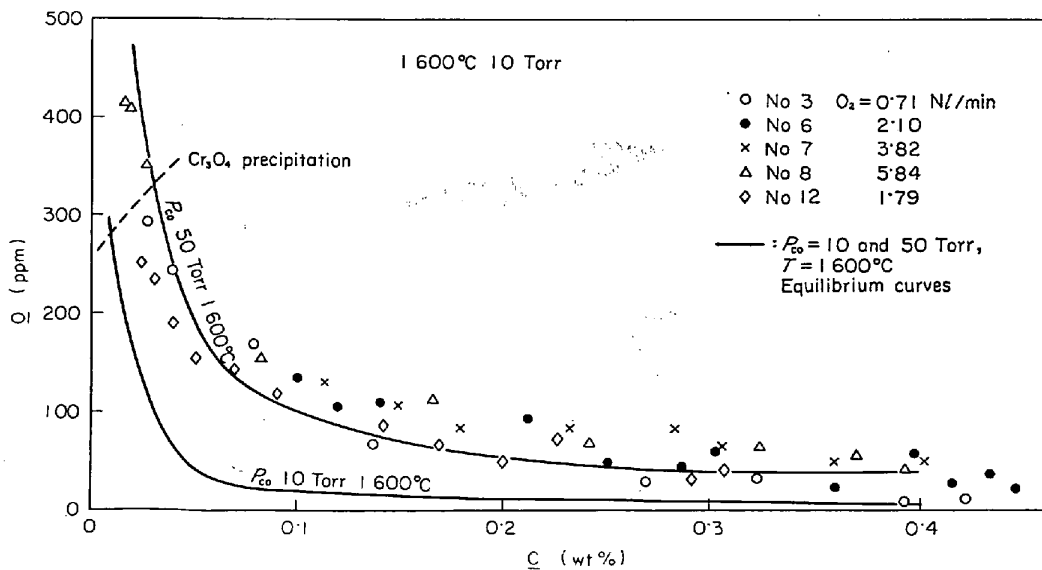


Fig. 6. Typical examples of the change of C-O relation during oxygen blowing (1600°C, 10 Torr)

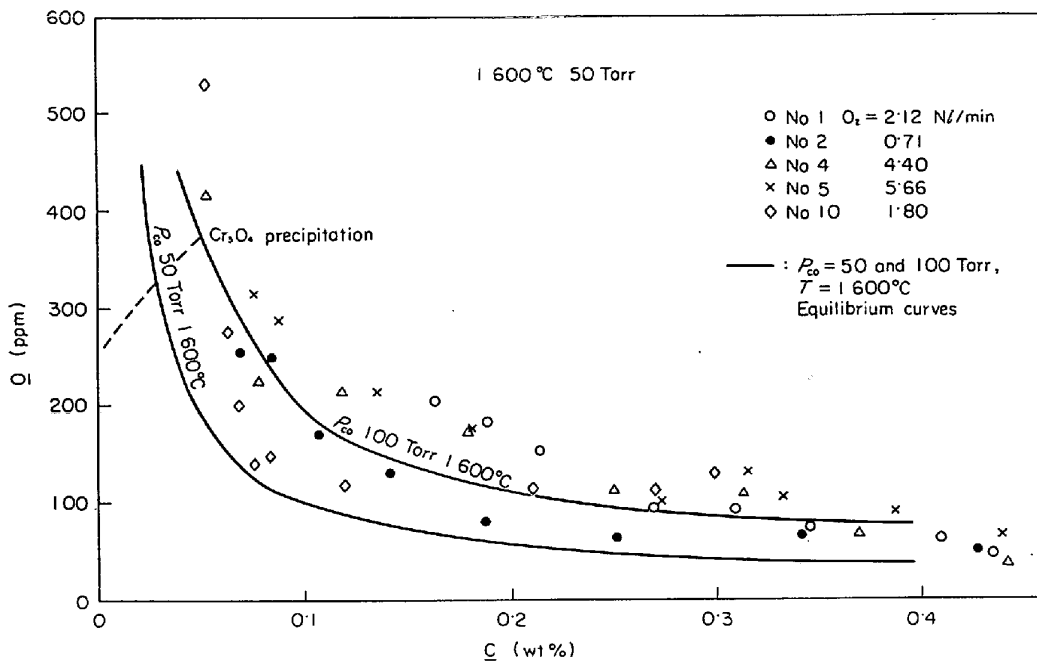


Fig. 7. Typical examples of the change of \underline{C} - \underline{O} relation during oxygen blowing (1600°C, 50 Torr).

て以下の平衡式および熱力学数値を用いた.

$$\underline{C} + \underline{O} = \text{CO}(\text{g})$$

$$\log K_1 = \log (p_{\text{CO}}/a_{\text{C}}a_{\text{O}}) = 1.168/T + 2.07 \dots (10)$$

$$\underline{C} + 1/4 \text{Cr}_2\text{O}_3 = 3/4 \underline{\text{Cr}} + \text{CO}(\text{g})$$

$$\log K_2 = \log (a_{\text{Cr}}^{3/4} \cdot p_{\text{CO}}/a_{\text{C}}) = -12.200/T + 8.05$$

$$\dots \dots \dots (11)$$

ここに p_{CO} は気相の CO 分圧 (atm), a_i は溶鋼中の成分 i の活量であり. これは以下の相互作用助係数から求められた.

$$e_{\text{C}}^{\text{O}} = 358/T, \quad e_{\text{Cr}}^{\text{C}} = -0.018, \quad e_{\text{O}}^{\text{C}} = -0.31, \quad e_{\text{O}}^{\text{O}} = 0,$$

$$e_{\text{O}}^{\text{Cr}} = -0.031 (T < 1973^\circ\text{K}), \quad e_{\text{O}}^{\text{Cr}} = -0.027 (T \geq 1973^\circ\text{K}),$$

$$e_{\text{C}}^{\text{O}} = -0.60, \quad e_{\text{Cr}}^{\text{O}} = 0, \quad e_{\text{Cr}}^{\text{Cr}} = -0.018,$$

$$e_{\text{Cr}}^{\text{O}} = 0.$$

Fig. 6, 7 より明らかなように鋼中の C と O 濃度は熱力学的平衡値より正に偏倚しており, 10 Torr での吹錬が熱力学的には, ほぼ 50 Torr の CO 分圧に, また 50 Torr での吹錬がほぼ 100 Torr の CO 分圧にそれぞれ対応している. 図において O₂ ガス流量の最大および最小ヒート間で比較すれば, 雰囲気圧力が同一の場合でも, ガス流量が大きいほど平衡値からの正偏倚は著しいようである. Fig. 8 は吹錬に伴う C と Cr 濃度の変化を 17%Cr 鋼について見たものであり, Cr が酸化されやすい 1600°C, 50 Torr のヒートと, 逆に酸化されにくい 1800°C, 10 Torr および 50 Torr のヒートを比較して示してある. これより, 熱力学的平衡 C 濃度の 2 ないし 3 倍の C 濃度値以下となると Cr は著しく酸化さ

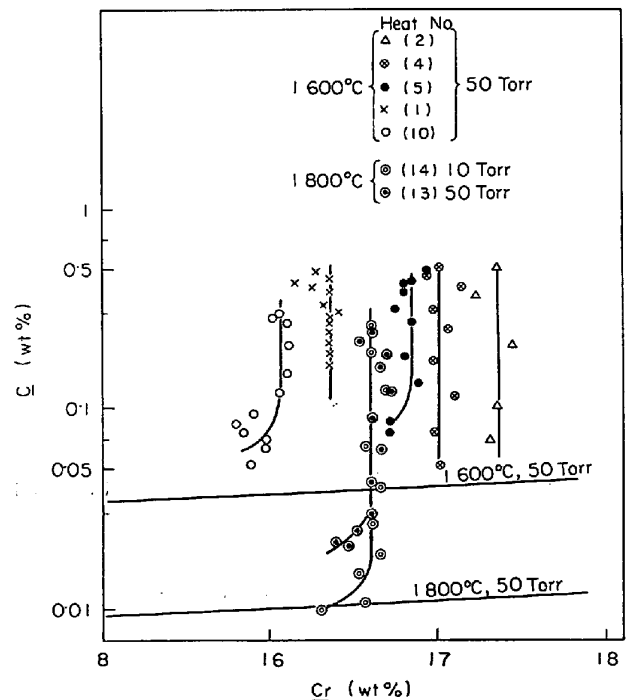


Fig. 8. Behavior of \underline{C} - $\underline{\text{Cr}}$ relation during oxygen blowing under reduced pressure.

れやすいようである.

いま吹錬前後における Cr 濃度変化量と初期 Cr 濃度の比で, Cr の酸化損失量を定義しこれと吹き止め C 濃度との関係をみれば Fig. 9 のようである. 図には全実験ヒートを示してあるが, 本実験条件下では, C 濃度が 0.02% 以下になると $\underline{\text{Cr}}$ の酸化が著しくなる傾向にある.

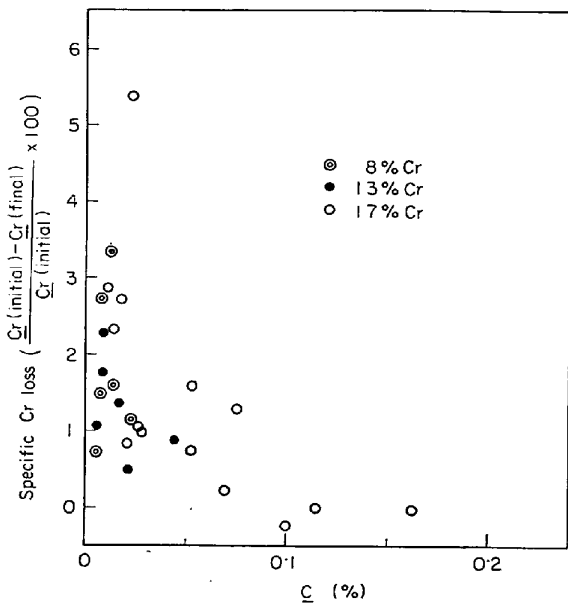


Fig. 9. Influence of final C concentration on the specific intensity of oxidized Cr loss.

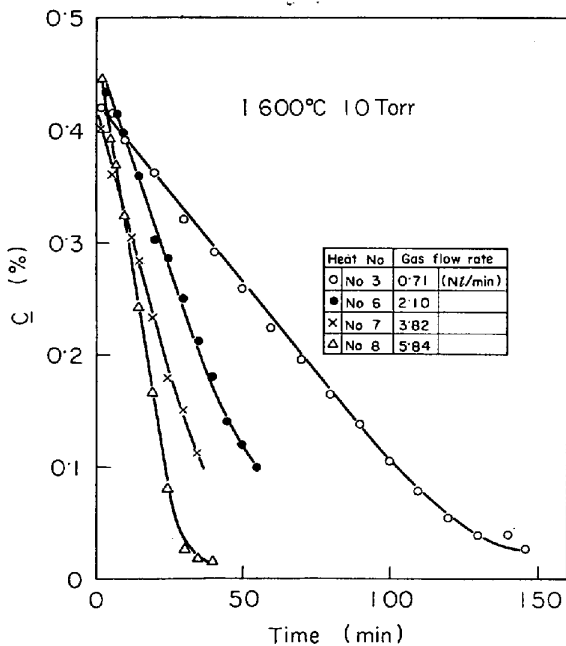


Fig. 10. Influence of gas flow rate on C-time relation during oxygen blowing (17% Cr, 1600°C, 10 Torr).

3.3.2 吹錬中のC濃度の変化

Fig. 10 および 11 は 1600°C における 17%Cr 鋼の脱炭曲線におよぼすガス流量の影響を、それぞれ 10 および 50 Torr の真空度について示している。これらより明らかなように、ガス流量の増加に伴って脱炭速度も増加する。

Fig. 12 は 17%Cr 鋼の脱炭曲線におよぼす温度の影響を示している。これらのヒートは真空度が 10 Torr と一定で、ガス流量も 1.6~2.5 NL/min と大略等しい

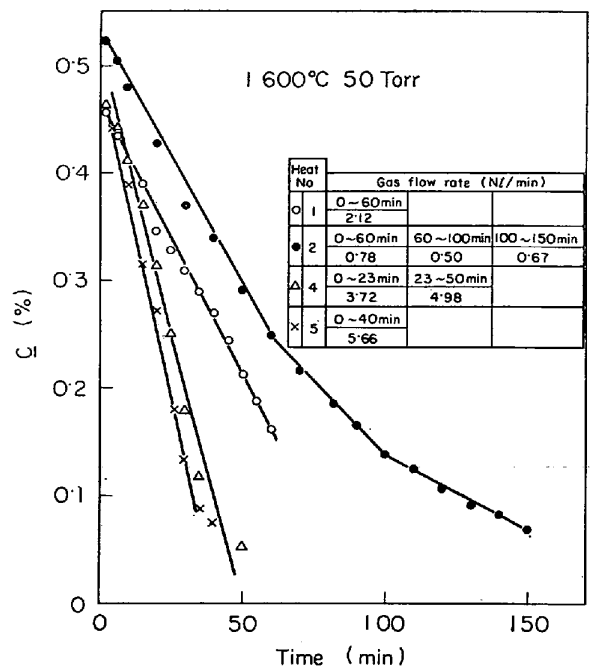


Fig. 11. Influence of gas flow rate on C-time relation during oxygen blowing (17% Cr, 1600°C, 50 Torr).

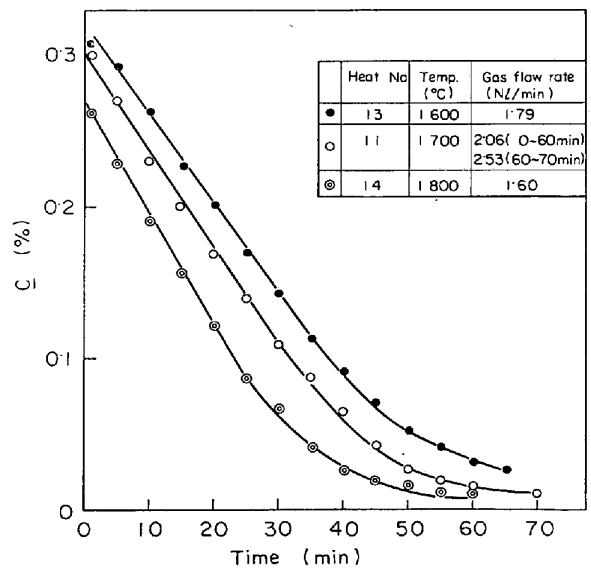


Fig. 12. Influence of temperature on C-time relation during oxygen blowing (17% Cr, 10 Torr).

条件にある。図より温度の増加と共に脱炭速度も増加の傾向にあるが、その程度は非常に小さい。

脱炭曲線におよぼす Cr 濃度の影響を Fig. 13 および 14 に示した。Fig. 13 は 1600°C, 50 Torr と本実験範囲内で Cr が最も酸化されやすい条件下でガス流量を平均 1.7 NL/min とほぼ等しくしたときの結果であり Cr 濃度の増加に伴い脱炭速度は減少している。一方、Fig. 14 は 1800°C, 10 Torr と逆に Cr が最も酸化されに

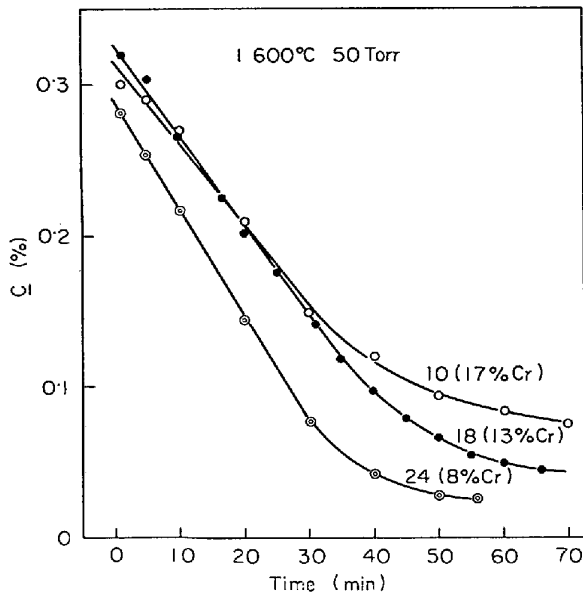


Fig. 13. Influence of Cr content on C -time relation during oxygen blowing (1600°C , 50 Torr).

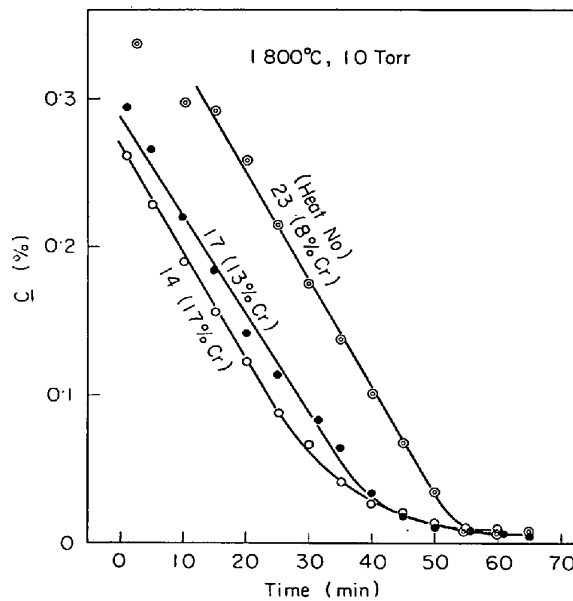


Fig. 14. Influence of Cr content on C -time relation during oxygen blowing (1800°C , 10 Torr).

くい条件下でガス流量を平均 1.9Nl/min とほぼ等しくしたときの結果であるが、この場合、脱炭速度は Cr 濃度の影響をあまり受けないようである。

3.3.3 高炭素濃度領域における脱炭速度

(1) ガス流量および真空度の影響

本実験ヒートのいくつかについては O_2 ガスを吹き込む前に、所定の温度、真空度に鋼浴を保持し、るつぼとの反応などによつて進行する自然脱炭速度を約 30~60 min にわたり調べた。その結果、温度、真空度などの影

響はあまり受けず、自然脱炭速度として平均 $0.5 \times 10^{-3} \% \text{C/min}$ なる値が得られた。そこで以下高炭素領域における脱炭速度を求める際には、全脱炭速度から一律にこれを差し引き、 O_2 ガスによる正味の脱炭速度とした。

Fig. 10~14 から明らかなように、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。脱炭速度とガス流量および真空度の影響をしらべたヒート 1~8 (17%Cr, 1600°C) について、このようにして求めた脱炭速度とガス流量の関係を Fig. 15 に示した。同様にヒート 1~8 について、脱炭速度が C 濃度によらず一定とみなせる領域で吹き込んだ全 O_2 量の中で脱炭反応に消費された O_2 量、すなわち脱炭 O_2 効率を O_2 ガス流量に対してみれば、Fig. 16 のようである。

Fig. 15 から明らかなように、 O_2 ガス流量が 0 から 1Nl/min の範囲では、ガス流量の増加につれて脱炭速度

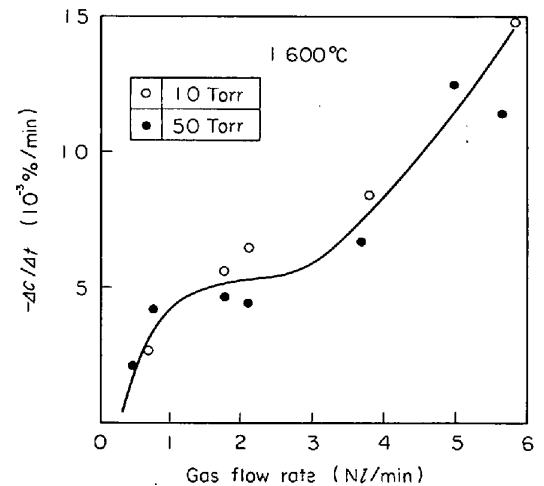


Fig. 15. Influence of gas flow rate on the decarburization rate at high carbon range.

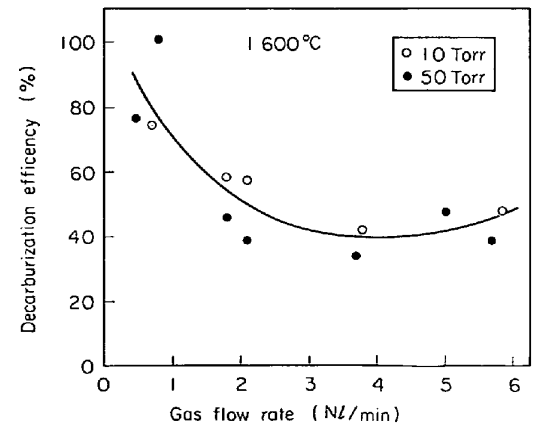


Fig. 16. Influence of gas flow rate on the fraction of oxygen gas utilized for decarburization at high carbon range (1600°C).

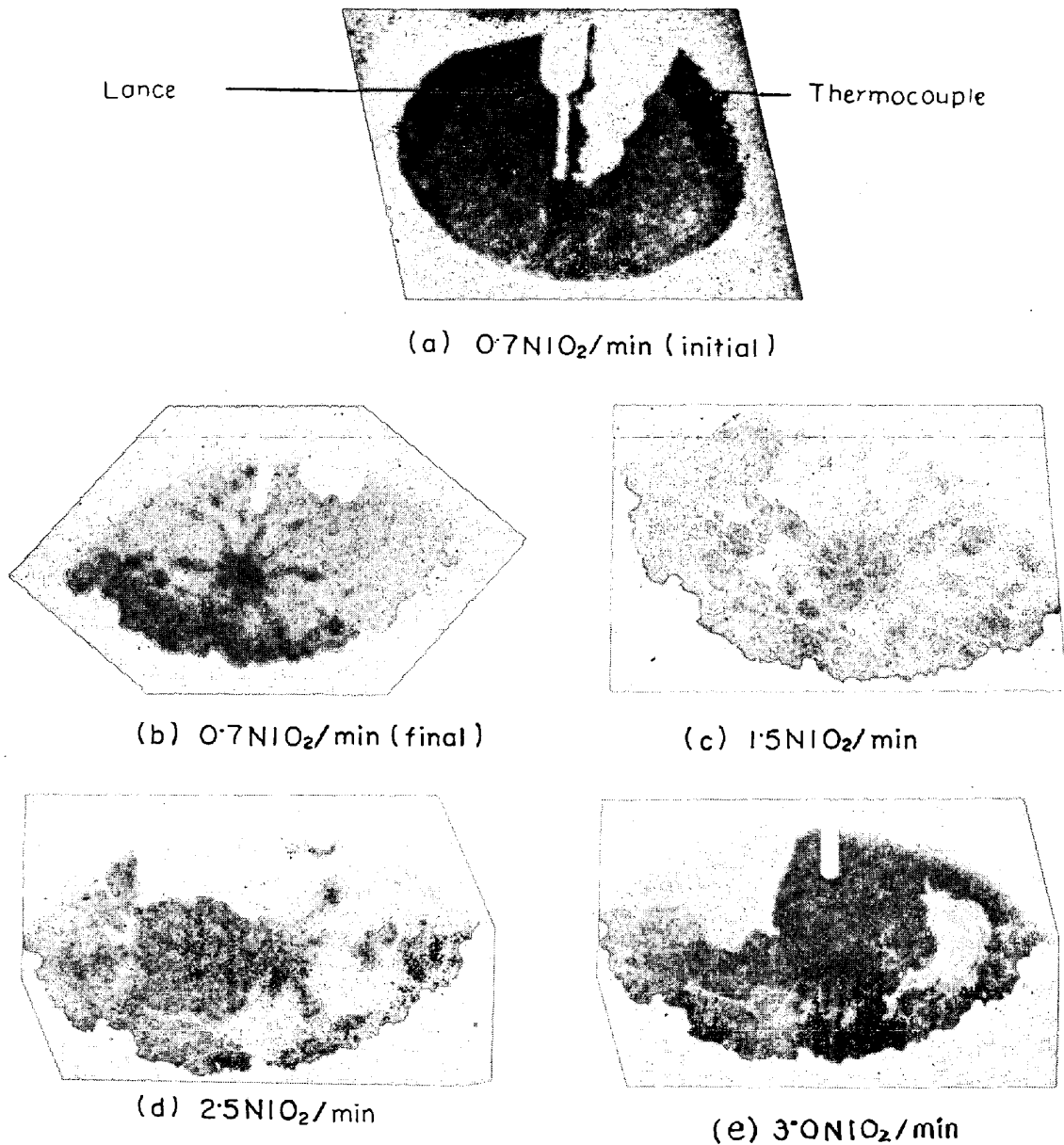


Photo. 1. Influence of gas flow rate on the oxide film formed at the bath surface (1600°C, 50 Torr).

は急激に増加している。さらにガス流量が1から2.5ないし3 Nl/minに増加しても、真空度により若干異なるが、脱炭速度はあまり変わらずにほぼ一定値を保つ。しかし、さらに2.5ないし3 Nl/minを越えてガス流量が増加すれば、それにつれて脱炭速度も再び急激に増加する。一方、これに対応して Fig. 16 に示すように、低ガス流量での脱炭 O_2 効率はほぼ100%に近いが、 O_2 ガス流量の増加とともに減少する。しかしその減少率は O_2 ガス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。

(2) 吹錬中の鋼浴面の観察

吹錬中の鋼浴面をのぞき窓を通して観察すれば、主と

して3種類の酸化膜模様をみることができる。これらを8ミリフィルムに撮影し、そのまま引き伸ばし焼付けたものを Photo. 1 (a)~(e) に示す。各写真で灰および黒色部から成った楕円形の部位が溶鋼湯面である。また各写真の中央からやや右側で上部から溶鋼湯面にはいり込んだ、太さの異なる白線が見えるが、これらは細いほうがランス、太い方が熱電対用保護管である。

Photo. 1 はヒート2 について、つぎのような条件で撮影された。すなわち鋼中C濃度が0.44%の時点で O_2 ガス吹きつけを瞬間的に中断した。すると湯面上の酸化膜は完全に消滅する。それから約0.7 Nl/minのガスを吹きつけ始めると、火点近傍にスポット状の酸化膜が形

成される (写真 (a)). この状態でガスの流れが定常化すると、火点部にできたスポット状の酸化膜を花芯として菊型の酸化膜模様が現われる (写真 (b)). この放射状の酸化膜は浴面と衝突した O₂ ガスが、浴面に沿って放射状に流れる際に、その痕跡を残したものと考えられ、その生成速度は非常にはやく、絶えず生成と消滅を繰り返す。さらにガス流量を 1.5 Nl/min まで増すと、この菊型模様は崩れて島模様となる (写真 (e)). この酸化膜は、るつぼ壁まで移動する間に消滅せず、るつぼ壁周囲に三日月状、あるいはリング状に集まって、溶鋼の脱炭に寄与する。ガス流量を 2.5~3 Nl/min に増していくと、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けられる (写真 (d), (e)). しかしガス流量をさらに増して 4~5 Nl/min とすると、O₂ ガスはこの酸化膜をつき破りボイリングが活発となる。この状態での写真は明りようでなかつたので示していない。以上の観察は 2~3 min で行なわれた。

(3) Cr 濃度と温度の影響

Fig. 17 に脱炭速度におよぼす Cr 濃度の影響を、また Fig. 18 に温度の影響を、真空度がそれぞれ 10 および 50 Torr の場合について示した。これらはヒート 9 から 26 までに対応しており、O₂ ガス流量は、3 ヒートを除いて、ほぼ 1.8±0.2 Nl/min の範囲にある。したがって、前項に述べたように鋼浴面には島状酸化膜が一部存在している。

真空度が 10 Torr と高いヒートの脱炭速度は、Fig. 1-

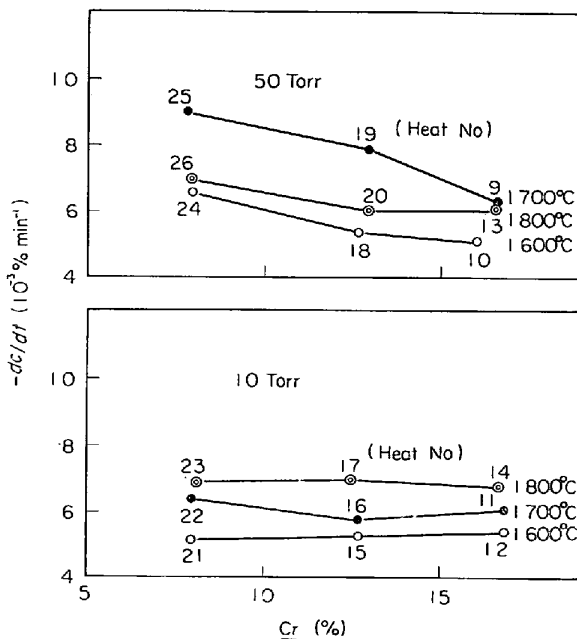


Fig. 17. Influence of Cr content on the decarburization rate at high carbon range.

にみるように Cr 濃度の影響をほとんど受けない。この場合、脱炭速度におよぼす温度の影響も単純であり、高温になるほど脱炭速度は大きくなる。これより 10 Torr における脱炭速度の活性化エネルギーは 10.9±4.6 kcal/mol と求まる。

(4) 臨界 C 濃度

脱炭速度が C 濃度によらず一定とみなせる臨界 C 濃度 C* を実験より求め、これと吹錬条件の関係を見れば、Fig. 18 のようである。すなわち Cr 濃度が高いほど、また温度、真空度が低いほど C* は高くなる。このように脱炭速度が一定値から減少し始める時点は、鋼浴面の約 50% 以上が酸化膜でおおわれる時点に対応していた。

3.3.4 低炭素濃度領域における脱炭速度

鋼中の C 濃度が臨界値 C* より小さくなると、脱炭速度は C 濃度にはほぼ比例して減少する。この場合、Fig. 19 に数例を示すように、近似的に、(12)式が成り立つ。

$$-d[\%C]/dt = k[\%C] \dots\dots\dots (12)$$

ここに、t は時間 (min) および k は脱炭速度係数 (min⁻¹) である。

ヒート 9 から 26 について、臨界 C 濃度 C* 以下の範囲に (12) 式を適用すれば、Fig. 20 に示す k 値が得られる。これより低炭素濃度領域における脱炭速度係数 k と温度の関係は、17% Cr 鋼を除いて明りようではない。

4. 考 察

4.1 高炭素濃度領域における脱炭速度

本実験結果によれば、この領域の脱炭速度は C 濃度によらず一定であり、従来からいわれているように、その律速段階が酸素供給側にあることを示唆している。Fig. 15, 16 などを鋼浴面の酸化膜形態の変化 (Photo. 1) と関連づけて考えれば、脱炭速度と O₂ ガス流量の関係は、定性的にはつぎのように解釈される。ガス流量が少ない間は 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有効に寄与する。しかしガス流量を徐々に増していくと、やがては火点近傍に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して働く。その結果、ガス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ガスを吹きつければ、脱炭速度は再び増加し、同時に脱炭 O₂ 効率の減少もとまる。

本実験では、ガス流量をほぼ 1.8±0.2 Nl/min と一定にして、脱炭速度におよぼす温度、真空度および Cr 濃度の影響を調査した。このとき鋼浴面の一部は島状酸化膜と接し、残りの部分が気相と接していた。したがつ

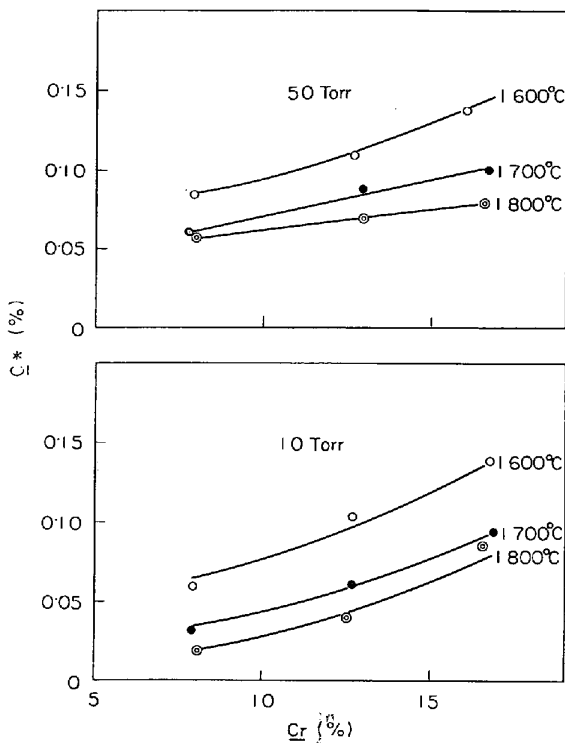


Fig. 18. Influence of Cr content on the transitional C concentration (C^*) below which the decarburization rate depends on C concentrations.

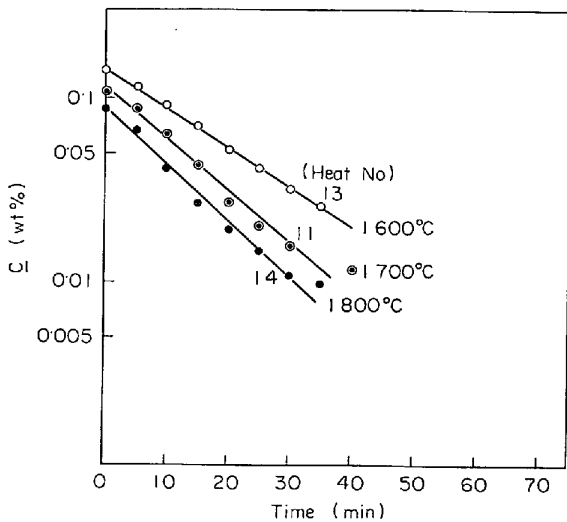


Fig. 19. Typical examples of $\log C$ -time relation observed at low carbon range (17% Cr, 10 Torr).

て、たとえ律速段階が酸素供給側にあるとしても、それを単一の素過程とみることは厳密には許されない。しかし、考える種々の素過程の中で、どれが最も支配的であるかを明らかにすることは重要であるので、以下2, 3の素過程を取りあげて議論を進める。

4.1.1 ガス側境膜層内の O_2 ガスの拡散律速

脱炭速度は近似的につぎの(13)式で与えられる¹¹⁾。

$$-d[\%C]/dt = \frac{2400PDA}{WRT\delta} \ln(1+X_{O_2}) \dots\dots (13)$$

ここに、 A は溶鋼自由表面積 (cm^2)、 W は溶鋼重量 (g)、 P は雰囲気圧力 (atm)、 D は O_2 - CO ガスの相互拡散係数 ($cm^2 sec^{-1}$)、 δ はガス側境膜層の厚み (cm) および X_{O_2} はガス側境膜層の上境界面における気相中の O_2 濃度のモル分率である。

(13)式において、右辺の D はガス温度が決まれば気体分子運動論により求められる¹¹⁾。また X_{O_2} は純 O_2 ガスを用いているので1とおける。したがって脱炭速度として実測値を代入すれば、ガス温度をパラメータとして、境膜厚み δ を推定できる。

いま 17%Cr 鋼の 1600°C, 10 Torr, 1.8 $Nl O_2/min$ における実測値、 $-5.4 \times 10^{-3} \%C/min$ を用いれば、ガス温度が 473 および 1873°K について、ガス側境膜厚みは、それぞれ 0.9 および 2.3 mm と推定される。ここに、 A はるつぼ断面積 165.0 cm^2 を、また W は $2 \times 10^{-4} g$ を用いた。

SCHOLTZ ら¹²⁾ は、wall-jet におけるガス側境膜厚み δ を与える実験式として、次式を提案している。

$$\delta = 1.88r^{5/4}\nu^{3/4}/Sc^{1/3}F^{1/4} \dots\dots\dots (14)$$

ここに、 Sc はシュミット数でガスの動粘性係数を ν 、拡散係数を D として、 ν/D で与えられる。 r はジェット軸からの動径距離、 F はノズル径を d 、ガスの線速度を U として $F = U^2 d^4 / 128$ で与えられる。

(14)式をるつぼ断面にわたって平均して、ガス側境膜厚みの平均値 $\bar{\delta}$ を求めれば、

$$\bar{\delta} (cm) = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R \delta \cdot 2\pi r dr = 13.8\nu^{3/4}/Sc^{1/3}F^{1/4} \dots\dots\dots (15)$$

となる。ここに R はるつぼ半径で 7.25 cm である。

(15)式をガス流量 1.8 Nl/min で行なつた本実験に適用すれば、ガス温度が 473 および 1873°K について、ガス側境膜厚みはそれぞれ 0.2 および 0.4 mm と与えられる。先に実測脱炭速度から推定したガス側境膜厚みは、これらの値に比較してオーダ的には一致するが、約 5 倍大きい。これは火点に酸化膜が生成することを考慮すれば当然の結果であり、ガス側の抵抗は単純な wall-jet の場合よりも大きく、(15)式が厳密には適用できないのであろう。しかしガス側境膜厚みがオーダ的にせよ一致をみたことは注目すべきであり、脱炭反応の律速段階としてガス側境膜層がかなり重要な役割を果たしていることは疑いない。

脱炭速度が(13)式に従う場合、脱炭速度の見かけの活性化エネルギーは(13)式右辺の D/T と δ の温度依存

性から決められる。したがって wall-jet の近似下で脱炭速度の見かけの活性化エネルギーを求めれば、約 2.0 kcal/mol といった小さな値が得られる。一方、実測値は、10 Torr において 10.9 ± 4.6 kcal/mol (50 Torr における値は信頼性に乏しい) であり、上の理論値よりかなり大きい。この不一致も火点に酸化膜が生成することを考慮すれば当然である。すなわち、wall-jet の近似では高温ほど境界膜厚み δ が大きくなるのに対して、火点の酸化膜厚みは高温ほど薄くなる。したがって、酸化膜の存在がガス側の抵抗を増している場合、脱炭反応の見かけの活性化エネルギーは wall-jet の近似下におけるそれよりも、当然大きくなるはずである。

従来、1 気圧下の熔融 Fe-C 系に関しては、本実験と類似のランス条件で脱炭速度が多数報告されている。これらの中から、高炭素領域での脱炭反応が主としてガス側境界膜層に律速されていると結論し、なおかつ見かけの活性化エネルギーを求めている報告を拾い出せば、以下のようである。

野村, 森 ¹³⁾	5 kcal/mol
佐野ら ¹⁴⁾	5.5 ± 3 kcal/mol
丹羽ら ¹⁵⁾	8 kcal/mol
郡司ら ¹⁶⁾	$6.1 \sim 29.4$ kcal/mol
藤井ら ¹⁷⁾	34.6 kcal/mol

これより、活性化エネルギーは 5~35 kcal/mol の範囲にばらついており、著者らの実測値もこの範囲に含まれる。

(13)式によれば脱炭速度は、ガス側境界膜厚み δ を介してのみ真空度に依存する。なぜなら、 D と P の積は真空度によらないからである。詳細は後に述べるが、wall-jet における δ の表示式(15)による限り δ は圧力に依存しない。しかし、2章に述べたように、水モデルの実験結果によれば、ガス流量が同一の場合には真空度が高いほど、ガス・ジェットによる液面のくぼみは深くなる。その結果、脱炭反応の律速段階が酸素供給側にある限り、脱炭速度は高真空ほど大きくなるはずである。

Fig. 15 および 17 に示す実験結果は、上述の傾向を示さないが、これは真空度の変化幅が比較的小さかつたこと、および酸化膜の存在下におけるガス流量 1.8 Nl/min が比較的小さかつたことなどによつていのであろう。この点については、実験条件が大幅に異なる他研究者らの報告値も引用して後に詳しく論じることにする。

以上の考察に加えて、脱炭速度はガス流量の増加に伴つて増加するが、鋼中 C 濃度にはよらない事実などから、本実験で得られた脱炭速度の主たる律速段階は、ガス側境界膜層にあると考えて大きな矛盾はない。

4.1.2 酸化膜による律速段階

吹錬中の酸化膜組成を知るため、2, 3 の試料採取法を試みたが、どれも成功しなかつた。そこで実験終了後、鋼塊に付着した酸化物を採取して化学分析したところ、17%Cr 鋼で大略 50%Cr₂O₃-50%FeO なる組成にあつた。この組成の融点は状態図より 2100°C と推定される¹⁸⁾。熔融スラグ中の諸元素の拡散係数の測定値はいくつか見られるが、たとえば CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系での O, S などで 50 から 85 kcal/mol といった高い値が得られている¹⁹⁾。上述のように本実験で生成した酸化膜は高融点の固体酸化物から成つており、この酸化物中での O の拡散の活性化エネルギーは少なくとも 50 kcal/mol 以上の値と考えられる。本実験で得られた脱炭速度の見かけの活性化エネルギーは、約 11 kcal/mol であつた。したがつてかりに酸化膜が脱炭反応の主たる律速段階に関係するとしても、それが酸化物中での O の拡散過程であつたとは考えられない。

残された可能性は酸化物の還元反応自身が脱炭反応の律速段階になつたか否かということである。この場合、もしも鋼浴中の C による直接還元が進行するものとしたら、脱炭速度は C 濃度に依存するはずであるが、実験事実はその傾向を示さない。酸化物が鋼中 C により直接還元されるためには、両者は常に化学的に密着していなければならないが、反応が進めば両者の間には CO ガスが介在し、長期にわたつて密着状態を維持するのは、はなはだ困難のように思える。したがつて鋼浴面には、事実、酸化膜が存在するが、肉眼観察される占有面積よりも、はるかに小さな領域で酸化物による直接脱炭が起こつているものと考えられる。

結局、本実験においては、酸化膜は脱炭反応の律速段階に副次的役割しか果たしてないとして大過なからう。

4.1.3 O₂ ガスの反応界面への化学吸着律速

脱炭反応の律速段階が酸素供給側にあるとして、残された問題は O₂ ガスの反応界面への化学吸着律速の可能性である。これは、熔融 Fe-C 系を CO₂-CO 混合ガスで脱炭した際の高炭素濃度域での脱炭反応について、すでに、SCHWISCHER ら²⁰⁾ によつて主張された律速過程である。しかし、このように断定するには、少なくとも CO₂ 分圧が一定のとき脱炭速度がガス流量に依存しないことを確認すべきであるが、彼らはそれを確かめていないので直ちに CO₂ の吸着反応を導入する必然性は乏しいように思える。

本実験結果によれば圧力が一定のとき、脱炭速度はガス流量の増加に伴つて増大することから、脱炭速度の主たる律速段階が O₂ の吸着反応にあつたとは考えがた

い. 吸着反応の活性化エネルギーは従来の研究においても明らかにされていない. しかし吸着反応の性質および溶鋼中の Cr と O の親和力から考えて, 吸着反応の活性化エネルギーは Cr 濃度に依存するはずである. また吸着反応が脱炭反応の律速段階となる可能性は, 50 Torr より 10 Torr において強いはずである. ところが Fig. 18 によれば, 10 Torr での脱炭速度に Cr 濃度依存性はなく, 逆に 50 Torr での脱炭速度にその影響が強く現われている. これは脱炭反応の副次的律速段階が, ガスの吸着反応よりむしろ酸化物の還元反応もしくは酸化物中での O の拡散過程などにあることを示唆しているであろう.

4.1.4 ガス側境界膜の律速過程と直列に競合する律速過程

酸化膜の存在しない鋼浴面では, ガス側境界膜層を通しての O_2 ガス供給速度と, 吸着反応による O_2 ガス消費速度がバランスして脱炭反応が進む可能性がある. 野村, 森¹³⁾ は, このようなモデルを彼らの実験結果に適用し, ガス側境界膜層の物質移動係数 k_{gav} および CO_2 ガスの吸着解離速度定数 k を求めている. そして, 実測された脱炭速度の見かけの活性化エネルギー 5 kcal/mol が, k_{gav} , k_1 により説明できること, および決定した k_1 の値は, 固体鉄表面上での CO_2 分子の吸着解離速度定数の実測値を 1600°C まで外挿した値とほぼ同等であることなどから, モデルの妥当性を主張している.

本実験結果についても, 鋼浴面上の酸化膜の存在を無視して, 彼らと全く同じ方法を踏襲すれば, 17% Cr 鋼の 1600°C, 10 Torr, 1.8 NlO₂/min の場合について, パラメータ k_{gav} として 2.2×10^{-3} mol/cm² sec atm を, また k_1 として, 1.0×10^{-3} mol/cm² sec atm などを得る. その結果, ガス側境界膜厚みはガス温度が 473 および 1873°K について, それぞれ 0.14 および 0.36 mm と与えられ SCHOLTZ らの(15)式から求まる値に近づく.

以上のように, 本系においても形式的には野村, 森のモデルの適用性が十分にある. しかし, ここでこのモデルが成り立つ場合, 脱炭速度の圧力依存性がどのようになるか見ておくことは重要である.

単位反応界面積当たりの脱炭速度 $-J$ (mol C/cm² sec) は, 野村, 森に従ってつぎのように書かれる.

$$J = k_{gav} \ln(2/1+x) = k_1 P x \dots \dots \dots (16)$$

ここに, x は反応界面における気相の O_2 モル分率, P は圧力 (atm) である.

(16)式を P で微分し $\partial x/\partial P$ を消去すれば,

$$dJ/dP = k_1 \cdot k_{gav} \cdot x / \{k_{gav} + k_1 P(1+x)\} \dots \dots (17)$$

となり, 圧力の増加に伴って脱炭速度も増加する. 本実

験結果では, 脱炭速度の圧力依存性は明りようでなかった. しかし後述するように, 実験条件が大幅に異なる他研究者らの結果を勘案すれば, 脱炭速度は圧力の低下に伴って明らかに増大することから, 野村, 森のモデルを本系に適用することはあきらめねばならない.

4.1.5 脱炭速度の他報告値との比較

緒言でも述べたように, 減圧下のステンレス鋼浴に酸化性ガスを上吹きしたときの脱炭速度は, 他研究者らによつても報告がなされている. そこで今回得られた脱炭速度を, これら既往値と比較すれば Table 2 のようである.

Table 2 より明らかなように, 脱炭速度の見かけの活性化エネルギーは研究者間で大幅に異なる. 渡辺らの得た 148.5 kcal/mol は測定温度幅がせまく信頼性に欠けるが, 真空度が 160 Torr と低いこと, および加熱条件 (周波数 15 kHz) より鋼浴流動が十分でなかったことなどから酸化物の影響が強く現われたものと推論される.

丸橋らの測定も温度幅がせまい難点はあるが, ガス流量が 10 Nl/min における値 19 kcal/mol は比較的本実験に近い値となつている. 両者について, るつぽ単位断面積当たりのガス供給速度を比較すれば, 本実験の方が約 1/2 小さく, その結果脱炭速度におよぼす酸化物の影響も本実験の方が小さかつたのであろう.

ガス流量が 55 Nl/min において丸橋らの得た値, 43.5 kcal/mol はかなり大きい, 酸化物の影響によるものであろう. るつぽ単位断面積当たりのガス供給速度を等

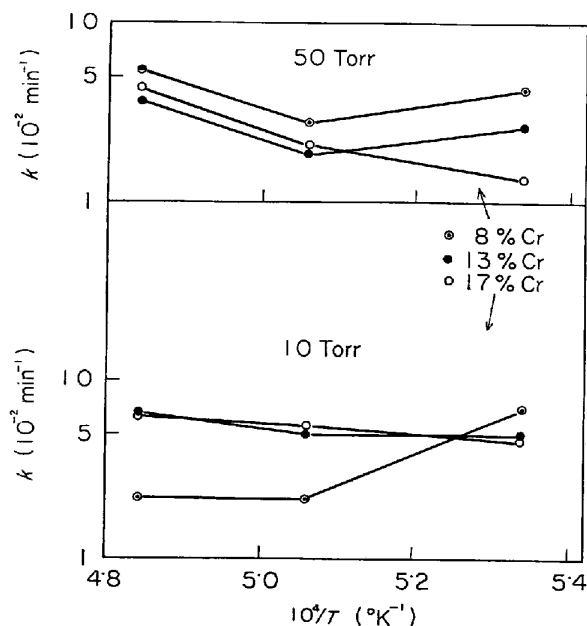


Fig. 20. Temperature and pressure dependencies of the rate coefficient (K) for decarburization at low carbon range.

Table 2. Comparisons of decarburization rate between investigators.

Investigators	Present work			MARUBASHI, et al. ⁶⁾		WATANABE, et al. ⁷⁾			OETERS, et al. ⁴⁾	
Heat size (kg)	20			100		4.5			7~8	
Main component (%)	17Cr-0.3C			17Cr-0.5C		18Cr-8Ni-0.35C			10Cr-0.35C	
Crucible I. D. (mm)	MgO 145			MgO 270		MgO ?			MgO 94	
Furnace	I.F. (30 KW-3.6 KC)			I.F. (50 KW)		I.F. (25 KW-15 KC)			I.F.	
Lance height (mm)	50			100		30			?	
Lance diameter (mm)	2.5			10		5			8	
Pressure (Torr)	10			10~20		160			20~30	
Gas species	pure O ₂			pure O ₂		pure O ₂			pure CO ₂	
Gas rate (NI/min)	0.7	1.8	5.8	10	55	0.45	1.8	3.6	2	4
Temp. (°C)	1600	1600	1600	1610	1630	1620	1620	1620	1600	1600
Decarburization rate (gc/min)	0.625	1.08	3.0	6.3	22	0.038	0.098	0.075	0.52	0.56
Decarburization efficiency (%)	76	60	47	58	37	8	5	2	49	26
Activation energy (kcal/mol)		10.9± 4.6		19.5	43.5		148.5			
Temp. range (°C)		1600 } 1800		1610 } 1670	1630 } 1710		1550 } 1600			

しくする条件で、このガス流量を本実験装置に換算すれば、16 NI/min に相当し、本実験条件と比較して著しく過酸化状態の吹錬であつたといえる。

さて、これら各研究者らによつて得られた脱炭速度を統一的に説明しうる適切なパラメータについて、以下に考察してみる。

ガス側境膜層に脱炭反応の主たる律速段階があるとし、先の(13)式と wall-jet の近似式(15)式が適用できるものと仮定すればつぎの(18)式が近似的に成り立つ。

$$-dc/dt \propto 1/\delta \propto F^{1/4} \nu^{-3/4} \dots \dots \dots (18)$$

ここに、 F は O₂ ガス流量を V_{O_2} (NI/min) とすれば(19)式で与えられる。

$$F = U^3 d^4 / 128 \propto \frac{1}{d^2} \left(\frac{V_{O_2}}{P} \right)^3 \dots \dots \dots (19)$$

ここに d はノズル径、 P は圧力である。

また、ガスの動粘性係数 ν は $\nu \propto P^{-1}$ と与えられるので、(18)式は(20)式のようになる。

$$-dc/dt \propto (V_{O_2})^{3/4} / \sqrt{d} \dots \dots \dots (20)$$

(20)式によれば、脱炭速度は圧力には依存しないことになる。これは wall-jet の近似を用いたための当然の結果である。しかし、2章で述べたようにガス・ジェットによる液面のくぼみは、ほかの条件が同じ場合には、

圧力が低いほど深くなる。この効果が脱炭速度に何らかの形で寄与していることは容易に推定される。2章で導いたように、ガス・ジェットによる液面のくぼみ深さは(9)式で与えられる。(9)式を粗い近似で簡略化すれば、つぎの(21)式となる。

$$L \propto (Q/Pdh)^2 \dots \dots \dots (21)$$

ここでは Q を NI/min、 P を atm、 d および h を cm で計ることとする。

(20)と(21)式を勘案すれば、ガス側に律速された脱炭速度は、近似的につぎのように書けるであろう。

$$-dc/dt \propto (V_{O_2})^{3/4} / \sqrt{d} (Q/Pdh)^n \dots \dots \dots (22)$$

ここに n は正の定数である。また V_{O_2} は CO₂ ガスを使用した場合 $Q/2$ 、純 O₂ ガスの場合 Q と等置される。

Fig. 21 はランス条件を無視し、最も単純なパラメータとして V_{O_2}/P を選び、各研究者による脱炭速度との関係を見たものである。これより脱炭速度は V_{O_2}/P により非常によく整理されており、圧力が低いほど脱炭速度は明らかに大きくなると結論される。

4.1.6 脱炭反応の総括律速段階

以上の考察から明らかであるが、本実験で得られた脱炭速度は、主としてガス側境膜層に律速され、副次的に鋼浴面に生成した酸化物にも影響されていると結論され

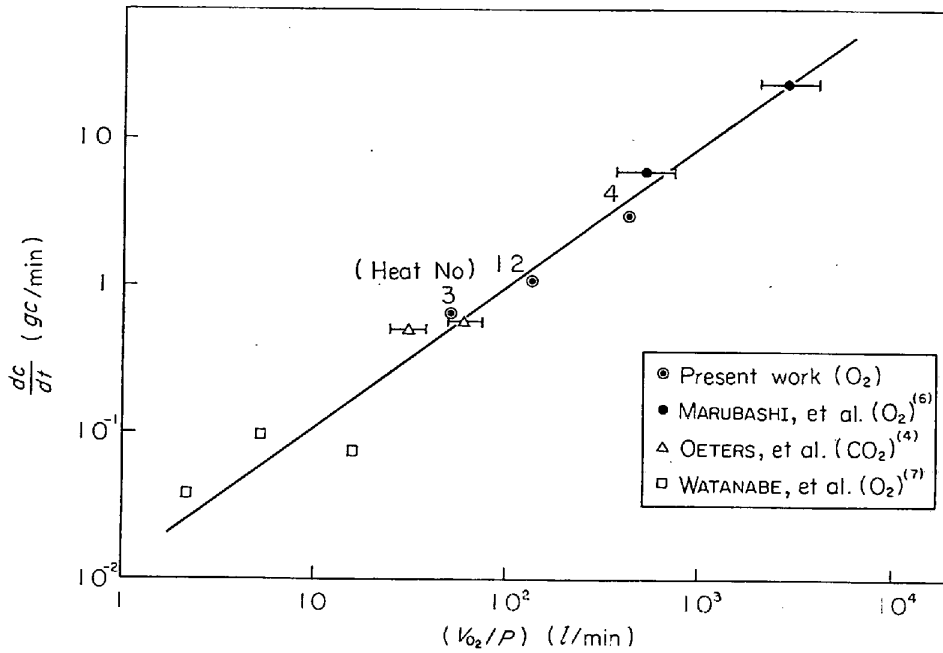


Fig. 21. The comparisons of the decarburization rates by several investigators as a function of V_{O_2}/P , where V_{O_2} is oxygen flow rate in l/min , and P is pressure in atm.

る。そして酸化物の関与の仕方は、酸化物による直接脱炭としてではなく、むしろガス側境界膜層の見かけの抵抗増加あるいはガス-メタル間の反応界面積の縮少といった間接的な役割を果たしているようである。

4.2 低炭素濃度領域における脱炭速度

実験結果で述べたように、この領域での脱炭速度は C 濃度にほぼ比例して減少する。このとき(12)式で与えられる脱炭速度定数 k は、Fig. 20 に見るように圧力あるいは Cr 濃度とあまり明りような相関を示さない。これらの事実は、低炭素域の脱炭反応が、溶鋼中の C の拡散に支配されていることを示唆する。17%Cr 鋼については k の見かけの活性化エネルギーを求めることができたので、以下 17%Cr 鋼に限って、脱炭反応の律速段階を考察する。

4.2.1 鋼中 C の拡散律速

かりに脱炭反応が溶鋼中の C の拡散過程に支配されるものとすれば、高周波加熱浴の流れを考慮して、脱炭速度定数 k は次式で与えられる²²⁾。

$$k = \sqrt{4D_C V_S / \pi R} / H \dots\dots\dots (23)$$

ここに、 H は鋼浴深さ、 D_C は溶鋼中の C の拡散係数、 R は半径、 V_S は鋼浴面での溶鋼の線速度である。

V_S は加熱条件が与えられれば、(24)式から求められる²²⁾。

$$V_S (\text{cm sec}^{-1}) = \frac{1}{2} [63 \cdot 2 g \sqrt{\mu / \rho f} W_p / F \gamma]^{1/2} \dots (24)$$

ここに g は重力加速度で $980 (\text{cm sec}^{-2})$ 、 μ は鋼の比

透磁率で 1、 ρ は比抵抗で $1 \cdot 4 (\Omega \text{cm} \times 10^{-4})$ 、 W_p は加熱電力で実測値より 1600°C で $12 \cdot 5 (\text{kW})$ 、 1700°C で $14 \cdot 7 (\text{kW})$ 、 1800°C で $17 \cdot 1 (\text{kW})$ などであり、 F は溶鋼側面積で $118 (\text{cm}^2)$ 、および γ は溶鋼密度で $0 \cdot 007 (\text{kg/cm}^3)$ などにおける。

(24)式を 1600°C について評価すれば V_S として 22 cm sec^{-1} を得る。(23)式にこれを代入し、 H を 16 cm 、 D_C を 1600°C で $7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ ¹⁹⁾、 R を $7 \cdot 25 \text{ cm}$ などとおけば、脱炭速度定数 k として $6 \cdot 0 \times 10^{-2} / \text{min}$ を得る。これに対応する実測値は Fig. 20 より $4 \cdot 8 \times 10^{-2} / \text{min}$ である。実際に溶鋼に印加される電力は $12 \cdot 5 \text{ kW}$ より小さいので、脱炭速度定数 k の計算値は $6 \cdot 0 \times 10^{-2} / \text{min}$ より、いくぶん小さくなるであろう。したがって実測値と計算値は比較的良好一致するといえる。

(23)式より脱炭速度定数 k の見かけの活性化エネルギーは $\sqrt{D_C V_S}$ の温度依存性から決められる。 D_C の活性化エネルギー Q_C は、2, 3 の報告値¹⁹⁾ から平均を求めて $13 \cdot 4 \pm 3 \cdot 0 \text{ kcal/mol}$ と与えられる。一方、浴の流速 V_S の見かけの活性化エネルギー Q_V は、先に示した加熱電力と保持温度の関係から $6 \cdot 0 \text{ kcal/mol}$ となる。結局、溶鋼中の C の拡散に支配された脱炭速度定数 k の見かけの活性化エネルギー Q_k は $8 \cdot 7 \pm 1 \cdot 5 \text{ kcal/mol}$ と推定される。一方、実測値は 10 Torr で $10 \cdot 1$ および 50 Torr で $47 \cdot 0 \text{ kcal/mol}$ であり、前者は比較的计算値に近い。したがって 17%Cr 鋼の 10 Torr における脱炭速度定数 k はその絶対値と温度依存性がともに計算

値とほぼ一致することから、脱炭反応の律速段階は溶鋼中Cの拡散過程にあるとしてよからう。しかし、50 Torrにおける k の見かけの活性化エネルギーの実測値は、鋼中Cの拡散律速とするには異常に大きい。これは脱炭反応に酸化物が影響することを示していると思われるが、実測されたすべての k 値は、Fig. 20に示すように、Cの拡散律速として求まる計算値とオーダー的に一致するので、脱炭速度の律速段階として、鋼中Cの拡散過程が関係することは間違いないからう。

4.2.2 臨界C濃度の意味

Fig. 18に示すように、臨界C濃度 C^* の温度、圧力およびCr濃度依存性は、熱力学的に予想される傾向と定性的に一致している。これは本実験で得られた脱炭速度の温度、圧力あるいはCr濃度依存性が少なからずばらついたことを考えると注目し値する。そこで C^* の物理的意味を検討することにより、低炭素域での脱炭反応に関する知見が得られないものか、以下に検討してみよう。

Fig. 8と18を比較すれば明らかのように、Crの酸化が顕著となるのは、鋼中C濃度が C^* よりさらに低下してからである。したがって、鋼中C濃度が C^* となつてしばらくの間は、脱炭が酸化膜との反応によつて進行するものと推定される。この場合の脱炭反応も一次反応と考えられるので、(25)、(26)式が成り立つであろう。

$$C=C^*+A(t-t^*), \quad 0 < t < t^* \quad \dots\dots\dots (25)$$

$$C=C^* \exp\{-k'(t-t^*)\}, \quad t > t^* \quad \dots\dots\dots (26)$$

ここに、 t^* は C^* に対応する時刻、 A は高炭素域での脱炭速度、 k' は酸化物による脱炭速度定数であり、(26)式は t が t^* に近い時間でのみ成り立つ。

時刻 t^* において、両式の時間微分は等しくなるので、 A は $k'C^*$ と等しくおける。今、 A 、 k' および C^* の見かけの活性化エネルギーを Q_A 、 $Q_{k'}$ および Q_{C^*} と書けば(27)式が成り立つ。

$$Q_A = Q_{k'} + Q_{C^*} \quad \dots\dots\dots (27)$$

17%Cr鋼について、 C^* の温度依存性より Q_{C^*} は圧力によらず -23.4 kcal/molと与えられる。一方 Q_A は最も信頼度の高い実測値として、10 Torrで得られた値 10.9 ± 4.6 kcal/molとおける。これらを(27)式に代入すれば、 $Q_{k'}$ は 34.3 ± 4.6 kcal/molと推定される。この値が固体酸化物の鋼中Cによる還元反応の活性化エネルギーとして妥当か否かは明らかでないが、値自身はかなり信頼されるものと考えられる。

5. 結 言

減圧下におけるガス・ジェットの手動を理論とモデル

実験から検討した。引きつづいて溶融ステンレス鋼の減圧下における脱炭速度を、純 O_2 ガスを上吹きして調べ、主として脱炭反応を速度論的に考察した。得られた結論は以下のとおりである。

(1) ガス・ジェットによる浴面のくぼみ深さ

(a) 理論解析により、ガス吹きつけ条件が同じなら、真空度が高くなるほど浴面のくぼみ深さは大となることを明らかにした。

(b) 水を用いたモデル実験によれば、くぼみ深さは理論値のほぼ1/2となるが、真空度依存性は理論値の傾向とよく一致する。

(c) 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、反応界面積増大の観点から有利といえる。

(2) 吹錬中のC、OおよびCr濃度変化

(d) 吹錬中のCとO濃度の関係は熱力学的平衡値より正に偏倚し、10および50 Torrでの実験が、熱力学的にはそれぞれ50および100 TorrのCO分圧に対応した。ガス流量の増大は正偏倚の程度を強める。

(e) 吹錬中のCr濃度変化は比較的小さく、0.02%Cまで脱炭した場合でも、初期Cr濃度の約3%程度であった。Crの酸化が著しくなる時期は、鋼中C濃度がCr濃度と熱力的に平衡する値の2ないし3倍となつた時点に対応する。

(3) 高炭素濃度域の脱炭反応

(f) 脱炭速度はC濃度によらないが、ガス流量の増加とともに増大する。

(g) 10 Torrにおける脱炭速度はCr濃度の影響を受けないが、50 TorrではCr濃度が低いほど速くなる。

(h) 脱炭速度の見かけの活性化エネルギーは10 Torrにおいて 10.9 ± 4.6 kcal/molと求まり、Cr濃度に依存しない。

(i) 脱炭反応の律速段階は、主としてガス側境界膜層にあるが、酸化膜の影響も無視できないものと結論した。

(j) 各研究者らによる脱炭速度値は、ガス側に主たる律速段階があるとして統一的に説明される。

(4) 低炭素濃度域の脱炭反応

(k) 脱炭速度はCr濃度、真空度などの影響をあまり受けないが、鋼中C濃度と共に直線的に低下する。

(1) 脱炭速度が鋼中C濃度に依存して減少を始めるとく初期の脱炭反応は、酸化膜による直接脱炭とみなされ、見かけの活性化エネルギーは 34.3 ± 4.6 kcal/molと推定された。

(m) その後の脱炭反応の律速段階は溶鋼中のCの拡散過程が主体となるが、圧力が高いと酸化物の影響が

無視できなくなる。脱炭速度の見かけの活性化エネルギーは、17%Cr 鋼の 10 Torr について 10.1 kcal/mol , 50 Torr について 47.0 kcal/mol である。

文 献

- 1) たとえば, C. W. KOONTZ and D. E. MORITZ: Iron Steel Eng., December (1971), p. 65
- 2) H. BAUER, O. ETTERICH, H. J. FLEISCHER, and J. OTTO: Stahl u. Eisen, 90 (1970), p. 51
- 3) M. SCHMIDT, O. ETTERICH, H. BAUER, and H. J. FLEISCHER: Stahl u. Eisen, 88 (1968), p. 153, p. 160
- 4) F. OETERS and K. HEYER: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969), p. 381
- 5) 大岡, 福山, 向井: 鉄と鋼, 56 (1970), S 382
- 6) 丸橋, 桑野, 青山: 鉄と鋼 第83回講演大会討論会講演概要 1972-A13
- 7) 渡辺, 峠: 真空冶金シンポジウム, 日本鉄鋼協会, 日本金属学会共催, 1972年11月14日
- 8) P. BILLGREN and L. AMÉEN: Scand. J. Met., 1 (1972), p. 295
- 9) たとえば, 瀬川: 鉄冶金反応工学, (1969), p. 110
- 10) R. B. BIRD, W. E. STEWART, and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena, (1960), p. 186 [John Wiley & Sons, Inc.]
- 11) 同上: 同上, p. 520, p. 505
- 12) M. T. SCHOLTZ and O. TRASS: AIChE Journal, 9 (1963), p. 548
- 13) 野村, 森: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1468
- 14) 佐野: 学振19委, 7399 (1963)
- 15) 丹羽: 学振19委, 4791 (1957)
- 16) 郡司, 片瀬, 青木: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1828
- 17) 藤井: 鉄と鋼46 (1960), p. 477
- 18) A. MUAN and E. F. OSBORNE: Phase Equilibria Among Oxides in Steel Making, (1965), p. 74 [Pergamon Press]
- 19) 溶鉄溶滓の物性値便覧: 溶鋼・溶滓部会報告, (1971), p. 107 [日本鉄鋼協会編]
- 20) J. H. SWISCHER and E. T. TURKDOGAN: Trans. AIME, 239 (1967), p. 602.
- 22) H. KNÜPPEL and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 41