

## 論 文

UDC 669.187.25 : 669.046.564 : 669.14.018.8 : 669.046.548.4 : 669.26

## 減圧下における溶融高クロム鋼の脱炭反応\*

桑野 知矩\*\*・丸橋 茂昭\*\*\*・青山 芳正\*\*\*\*

## Decarburization of Molten High Chromium Steel under Reduced Pressure

Tomonori KUWANO, Shigeaki MARUHASHI, and Yoshimasa AOYAMA

## Synopsis:

Decarburization of molten Fe-C-Cr steels by oxygen top blowing under reduced pressure has been studied in a 100 kg capacity vacuum induction furnace. The results are summarized as follows:

(1) Decarburization process could be divided into three stages; the first stage in which decarburization reaction proceeds by the preferential oxidation of carbon, the second stage in which carbon and chromium in the bath are oxidized simultaneously, and the third stage in which the reaction proceeds by the preferential oxidation of chromium. The relationship between carbon and chromium in the last stage was approximated by the following equation.

$$\log([\%Cr]/[\%C]) = -12\,500/T + 9.04$$

(2) The oxygen efficiency for the decarburization reaction in the first stage was found between 74% and 78% for the Fe-C heats and between 37% and 64% for the Fe-C-Cr heats. The efficiency for the Fe-C heats was hardly effected by the bath temperature and blowing condition, but that for the Fe-C-Cr heats increased with increasing in bath temperature and in the size of oxygen lance diameter and with decreasing in oxygen flow rate.

(3) Experimental data concerning oxygen balance and activation energy suggested that the decarburization reaction resulted from the reduction of iron and chromium oxides which were formed by oxygen jet at the surface of molten metal cavity. It could be stated that the rate of decarburization was affected not only by the oxygen flow rate but also by physical and chemical properties of oxide and metal splashing behavior resulted from CO boiling.

(Received June 3, 1972)

## 1. 緒 言

ステンレス鋼は従来アーク炉で溶解，精錬を行なってきたが，最近酸化期におけるクロムの酸化損失の減少およびそれに伴う還元時間の省略などを目的として，減圧下で酸素上吹きによる脱炭を行なう Witten 法<sup>1)</sup>やあるいは炉底部の羽口を通して Ar-O<sub>2</sub> 混合ガスを吹き込む U.C.C 法<sup>2)</sup>などが注目されている。これら新製鋼法の考え方が，いずれも脱炭反応により生成する CO の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よく知られているが，脱炭過程の現象に関する詳しい報告は少ない。本研究では Witten 法による操業で重要な終点炭素制御，吹錬能率の向上および品質の安定などの基礎となる脱炭中の炉内現象を検討するため 100 kg 高周波真空溶解炉を

使用して実験を行なつた。ここでは Fe-C-Cr 系，Fe-C-Cr-Si 系，および比較のために溶解した Fe-C 系溶鋼に純酸素あるいは Ar-O<sub>2</sub> 混合ガスを上吹きして脱炭した場合の溶鋼組成，排ガス流量および組成の変化について報告し，さらに脱炭速度および到達炭素値におよぼす溶鋼成分，温度，吹錬条件の影響などについて検討した。またこれらの結果をもとにして火点に酸化膜が生じかつボイリングが激しい状態での脱炭現象について考察した。

\* 昭和46年10月，昭和47年4月本会講演大会にて発表

昭和47年6月3日受付

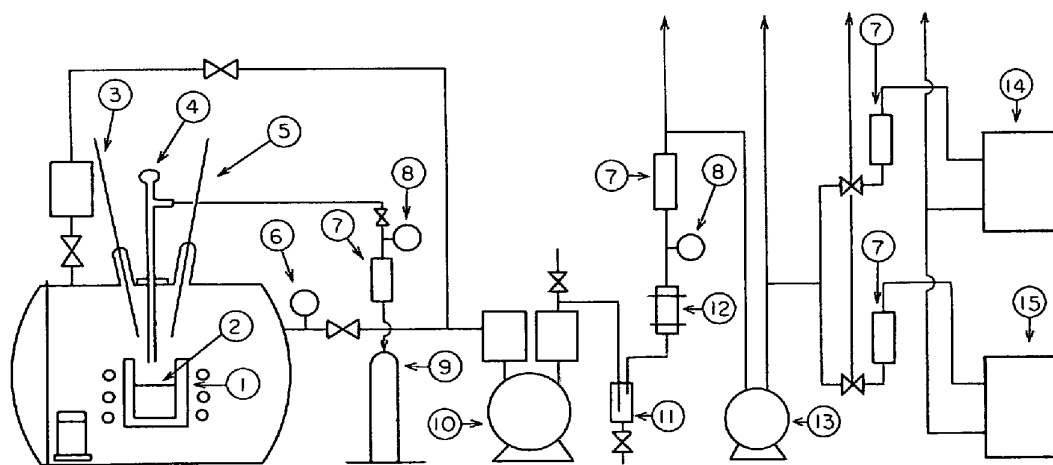
\*\* 日新製鋼(株)周南製鋼所 研究部

\*\*\* 日新製鋼(株)周南製鋼所 研究部 工博

\*\*\*\* 日新製鋼(株)本社

Table 1. Experimental results.

	Heat No	Lance		O <sub>2</sub> flow rate (l/min)	Temp.		C		Cr		Si		dc/dt (%/min)
		diameter (mm)	height (cm)		before O <sub>2</sub> blow (°C)	after O <sub>2</sub> blow (°C)	before O <sub>2</sub> blow (%)	after O <sub>2</sub> blow (%)	before O <sub>2</sub> blow (%)	after O <sub>2</sub> blow (%)	before O <sub>2</sub> blow (%)	after O <sub>2</sub> blow (%)	
Fe-C	107	10	10	21	1 610	1 640	0·29	0·012	—	—	—	—	0·0180
	108	10	10	21	1 700	1 725	0·51	0·260	—	—	—	—	0·0175
	105	10	10	55	1 615	1 640	0·51	0·011	—	—	—	—	0·0440
	106	10	10	55	1 713	1 720	0·43	0·010	—	—	—	—	0·0460
Fe-C-Cr-0·4Si	20	5	5	4	1 600	1 590	0·21	0·030	17·41	17·31	0·45	0·36	0·0027
	43	5	10	19	1 590	1 630	0·50	0·060	17·44	16·90	0·35	0·18	0·0127
	45	10	10	93	1 585	1 700	0·54	0·022	17·27	15·68	0·30	0·10	0·0450
	47	5	10	19	1 670	—	0·38	0·015	17·83	16·54	0·39	0·10	0·0165
	53	10	10	O <sub>2</sub> Ar 14·5~33·5	1 610	1 640	0·54	0·050	17·19	16·71	0·38	0·16	0·0048
	60	10	10		29~19	1 630	—	0·42	0·040	17·19	15·80	0·34	0·13
	67	5	10	19	1 710	1 735	0·45	0·019	16·56	16·64	0·45	0·25	0·0170
Fe-C-Cr	95	10	10	10	1 580	1 610	0·47	0·100	17·41	17·37	(0·17)	0·16	0·0063
	116	10	10	10	1 590	1 630	0·20	0·042	16·99	16·69	(0·17)	0·15	—
	96	10	10	10	1 660	1 670	0·43	0·120	17·37	17·45	(0·17)	0·15	0·0075
	117	10	10	10	1 713	1 715	0·13	0·026	17·31	16·77	(0·17)	0·16	—
	119	10	10	55	1 600	1 780	0·52	0·018	17·26	16·59	(0·17)	0·07	0·0220
	118	10	10	55	1 580	1 705	0·28	0·022	17·62	16·52	(0·17)	0·10	—
	111	10	10	55	1 690	1 770	0·54	0·028	16·81	15·28	(0·17)	—	0·0305
	120	10	10	55	1 705	1 770	0·15	0·023	17·35	15·85	(0·17)	0·09	—
	140	20	20	55	1 575	1 715	0·49	0·027	17·16	15·83	(0·14)	0·10	0·0190
	131	20	10	55	1 570	1 690	0·50	0·031	17·57	16·55	(0·16)	0·10	0·0233
	135	20	3	55	1 565	1 705	0·50	0·030	17·44	16·78	(0·10)	—	0·0254
	128	10	20	55	1 580	1 730	0·57	0·038	17·16	15·36	(0·12)	0·11	0·0195
	119	10	10	55	1 600	1 780	0·52	0·018	17·26	16·59	(0·17)	0·07	0·0220
	130	10	3	55	1 580	1 675	0·57	0·040	17·86	17·07	(0·12)	0·11	0·0284
	139	5	20	55	1 580	1 695	0·53	0·028	17·42	16·94	(0·17)	0·08	0·0180
138	5	10	55	1 575	—	0·61	0·025	17·86	17·41	(0·13)	—	0·0176	
141	5	3	55	1 560	1 690	0·59	0·022	18·07	17·23	(0·11)	0·11	0·0200	



① Magnesia crucible ② Molten metal ③ Assembly of temperature measurement ④ Oxygen blowing lance  
 ⑤ Sampling apparatus ⑥ Vacuum gauge ⑦ Flow meter ⑧ Pressure gauge ⑨ Oxygen bomb ⑩ Rotary pump  
 ⑪ Drain pipe ⑫ Dust filter ⑬ Diaphragm pump ⑭ Infrared carbon dioxide gas analyzer ⑮ Magneto oxygen gas analyzer

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

## 2. 実験方法

実験に使用した 100 kg, 3KC 高周波真空溶解炉およびその付属装置の概略を Fig. 1 に示す。坩堝はマグネシア製（内径約 270 mm, 溶鋼深さ約 245 mm）で、坩堝 1 個につき約 10 回の溶解を行なった。まず市販の電解鉄、低炭素フェロクロム、黒鉛屑などを目標化学成分になるように配合し、Ar 雰囲気中で溶解した溶鋼 100 kg を所定温度（大部分は約 1600°C, 一部は約 1700°C）まで昇温後、スラグのある場合はほぼ完全に除滓したのち炉内を約 20Torr まで排気し、排気しながらアルミナ製ランスを用いて酸素上吹きを行なった。吹錬中は約 4 min 間隔で酸洗した軟鋼製吸み上げ式サンプラーにより半連続的にサンプリングを行ない、溶鋼温度は Pt-30% Rh-Pt-6%Rh 熱電対を用いて半連続的に測定した。真空度は水銀マンオメータで測定したが、その値は吹錬条件 (Table 1 に示す) によつて 10~35Torr まで変化した。なお各溶解とも高炭素領域では出力を約 50kW に保ち、高周波出力による攪拌の影響をできるだけ少なくした。しかし低炭素領域では反応に伴う発熱が著しいため出力を若干下げた。

排ガス流量は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、フロート式流量計を用いて測定した。このガスの一部を赤外線 CO<sub>2</sub> 分析計、低濃度磁気 O<sub>2</sub> 分析計に導き排ガス組成を連続分析した。CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 以外のガス組成は炉内に N<sub>2</sub> を導入しながら排気した場合に、排ガス中に O<sub>2</sub> が認められなかつたため、リークガスを無視しすべて CO として取り扱った。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 吹錬中の溶鋼組成と排ガス流量および組成変化

本報告での検討に用いた各溶解の実験条件および結果を Table 1 に示す。表の中に示す脱炭速度は高炭素領域での平均値である。また Si 分析値のうちで ( ) で示す部分は配合計算値をそのまま記入している。以下各実験結果について検討する。

#### 3.1.1 溶解組成と排気ガス流量およびその組成変化

酸素吹錬時間経過に伴う [%C], [%Cr], [%O] および真空度, 排ガス流量, 排ガス中の O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 濃度変化の一例を Fig. 2 に示す。(b) 図に示す Fe-C-Cr 系 (以後 Cr 系と略す) における挙動を一例として説明すれば、吹錬開始初期は概して脱炭速度が小さくスラグまたは坩堝に付着したクロム酸化物が一部還元されて [%Cr] が高くなる。[%O] は酸素供給前の脱ガス時間の差によつても異なるが、温度、圧力および [%C] などに

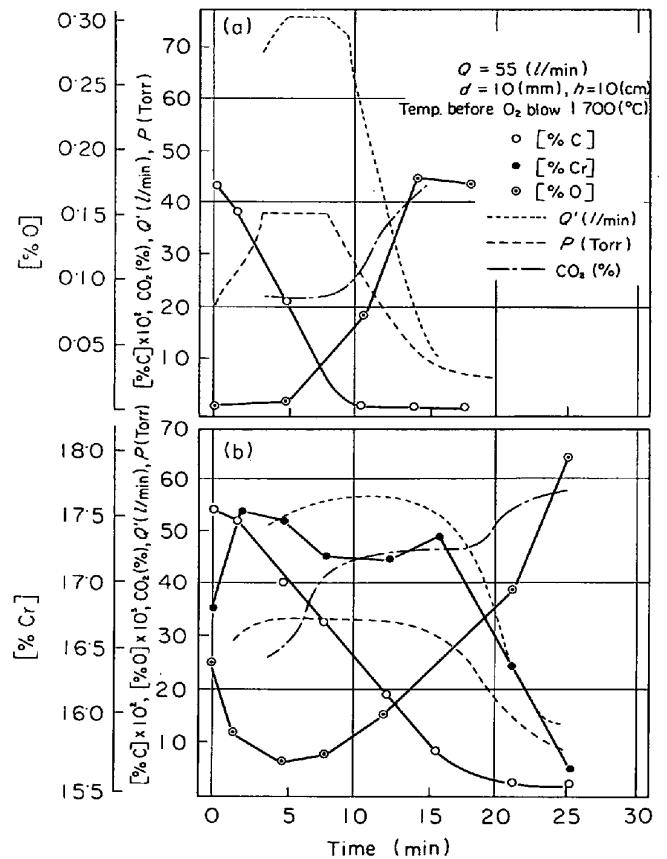
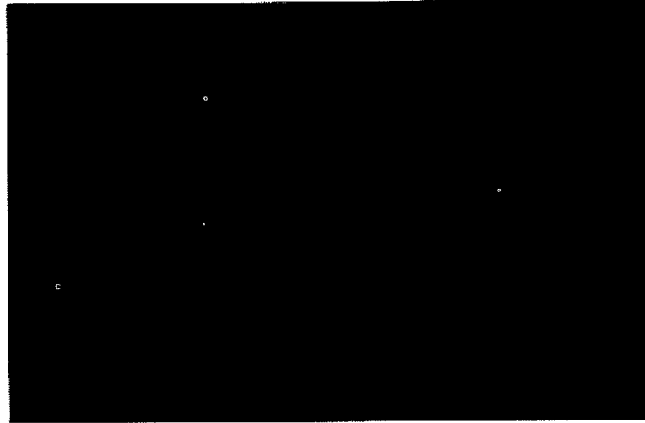


Fig. 2. Variation of carbon, chromium and oxygen contents in the melt, together with exhaust gas flow rate and its composition during oxygen lancing.

よつて定まるところのある値まで減少する。この初期の非定常な現象を除けば以後 [%C] はほぼ一定の速度で減少し、[%O] は徐々に増加するが [%Cr] はほとんど変化しない。

この間浴面では激しいボイリングと炎が認められスプラッシュが飛散する。火点周辺には高炭素領域でも直径 5~15 cm の範囲 (大きさは吹錬条件で異なる) で酸化膜が生成し、その周辺には数多くの気泡が発生する。一例として酸素流量 10 l/min, [%C] ≈ 0.40% での火点周囲でのようすを Photo. 1 (a) に示す。この気泡は酸化膜ごく近傍では小さくかつ数が多いが坩堝周辺では大きくなり数が減少する。一方酸化膜はこの気泡部分まで移動し、そこでまき込まれながら消滅してゆく。

脱炭が進み [%C] ≈ 0.10% 付近を過ぎると、脱炭速度が急激に減少し [%O] が増加し Cr が酸化されはじめる。この時期になると火点付近の酸化膜の量は増加し、かつ酸化膜の中に白く光る点または片状の固体酸化膜が生成しはじめるが、さらに脱炭が進むとついでには浴表面がクロム酸化物を主体にしたこれら固体状の酸化膜



(a) (b)  
Photo. 1. Photographs showing the molten steel surface.

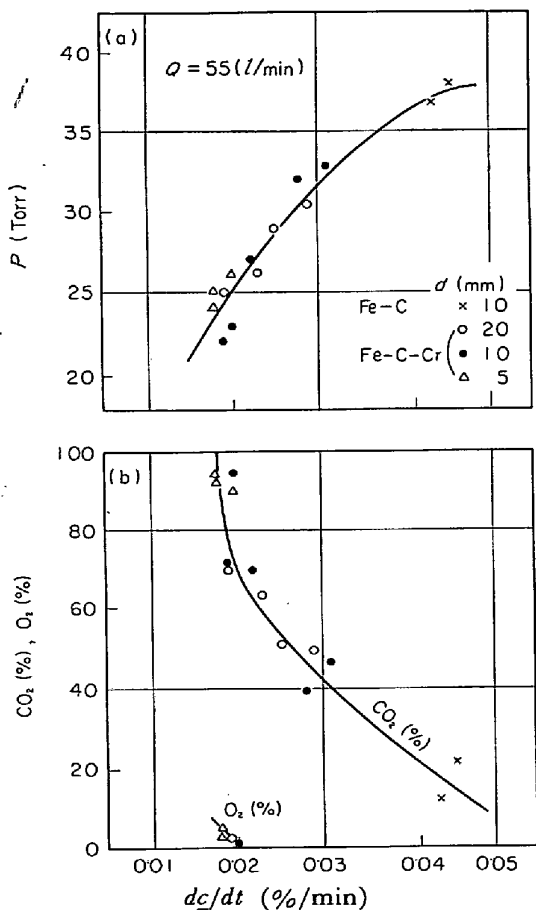


Fig. 3. Decarburization rate vs the pressure in the chamber and decarburization rate vs  $CO_2$  content in exhaust gas.

(一例を Photo. 1 (b) に示す) で覆われる。気泡は溶鋼内部から発生しボイリングも間欠的になり炎もほとんど収まる。この領域では脱炭反応はほとんど進まず Cr が優先的に酸化される。

一方真空度、排ガス流量、排ガス中の  $CO_2$  濃度は吹

錬開始とともに徐々に増加し、ある一定値に達するとほとんど変化しなくなる (Fig. 2 では測定開始時期が吹錬開始時期と一致していないが傾向は同じである)。脱炭が進み [%C]  $\approx 0.10\%$  付近に達すると脱炭速度の低下とともに排ガス流量は減少し真空度も高真空側へ移り、 $CO_2$  濃度は増加する。なお図に示した排ガス分析値は脱炭曲線に対して約 70 sec の遅れを示している。Fig. 3 に酸素流量を一定に保ち溶鋼成分、温度、吹錬条件を変えた場合の定常脱炭部分の脱炭速度と真空度、脱炭速度と排ガス成分の関係を示すが、排ガスの挙動は炉内の状況をかなり正確に表わしていると思われ、脱炭速度が大きくなれば炉内の圧力は高くなりかつ  $CO_2$  濃度は低くなった。 $O_2$  濃度は吹錬条件によつて 2~5% 程度あらわれる場合もあつたが、大部分の溶解ではほとんど認められなかつた。

Fig. 2 (a) の Fe-C 系 (以後 Fe 系と略す) でも Cr 系とはほぼ同様な傾向が見られたが、酸素流量 10 l/min の場合には高炭素領域における火点直下の酸化膜の生成は Cr 系に比べれば明りようではなかつた。しかし火点および周辺に多数の小さな気泡が発生し多くの火花が飛散した。また [%C] が [%C]  $\approx 0.02\%$  前後に低下すると、ボイリングはほとんど停止し流動性のよい液状酸化膜が急激に生成し浴表面を移動した。

Fig. 4 には酸素流量を一定にして成分、温度などを変えた場合の脱炭曲線の例を示すが、吹錬初期を除けば、(i) C がほぼ一定の速度で減少する領域 (ii) 脱炭速度が低下しはじめる領域 (iii) 脱炭反応がほとんど進まなくなる領域、に分けられる。いま各領域をそれぞれ脱炭第 I 期、第 II 期、第 III 期と分け、各領域の境界となる [%C] を脱炭曲線から読み取り [%C]<sub>I</sub>, [%C]<sub>II</sub> とすると Table 2 に示すように [%C]<sub>I</sub> = 0.04~0.08%, [%C]<sub>II</sub> = 0.02~0.04% の値が得られた。一方 Fig. 2 で説

Table 2. Experimental data of critical carbon contents ( $C_{I_0}$ ,  $C_I$ ,  $C_{II}$ ) and coefficient of decarburization rate. ( $K_{aI}$ ,  $K_{aII}$ )

	Heat No	[%C]				[%Cr]/[%C] after O <sub>2</sub> blow	$K_{aI}$ ** (min <sup>-1</sup> )	$K_{aII}$ ** (min <sup>-1</sup> )
		[%C] <sub>I<sub>0</sub></sub> *	[%C] <sub>I</sub> *	[%C] <sub>II</sub> *	after O <sub>2</sub> blow			
Fe-C	105	0.070	—	0.017	0.011	—	0.393	0.044
	106	0.065	—	0.013	0.010	—	0.539	(0.048)
Fe-C-Cr	119	0.130	0.080	0.019	0.018	921	0.247	0.012
	118	—	0.063	0.030	0.022	752	—	0.042
	111	0.140	0.090	0.028	0.028	546	0.231	—
	120	—	0.040	0.025	0.023	688	—	0.015
Fe-C-Cr	140	0.070	0.050	0.038	0.027	587	0.360	0.071
	131	0.120	0.060	0.035	0.031	534	0.287	0.049
	135	0.145	0.065	0.040	0.030	559	0.207	0.050
	128	0.115	0.060	0.055	0.038	404	0.336	0.056
	119	0.130	0.080	0.019	0.018	921	0.247	0.012
	130	0.135	0.075	0.045	0.040	427	0.250	0.071
	139	0.115	0.075	0.037	0.028	606	0.283	0.047
	138	0.095	0.045	0.029	0.025	697	0.248	0.053
	141	0.150	0.060	0.029	0.022	783	0.216	0.050

\* [%C]<sub>I<sub>0</sub></sub> ; Critical carbon contents between 1st period and 2nd period measured from depression of vacuum vessel pressure.

[%C]<sub>I</sub> ; Critical carbon contents between 1st period and 2nd period measured from decarburization curves.

[%C]<sub>II</sub> ; Critical carbon contents between 2nd period and 3rd period measured from decarburization curves.

\*\*  $K_{aI}$  ; Coefficient of decarburization rate at 2nd period.

$K_{aII}$  ; Coefficient of decarburization rate at 3rd period.

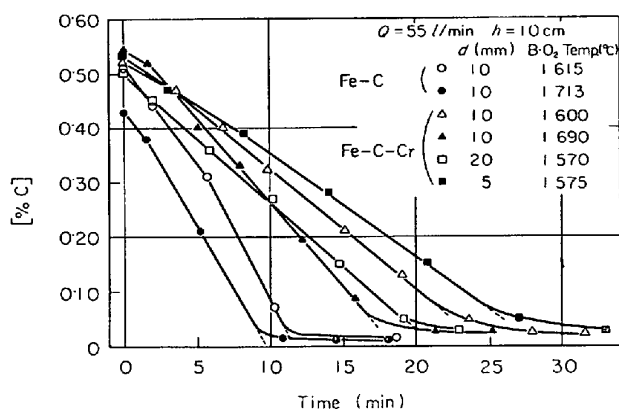


Fig. 4. Decarburization curves under various oxygen blowing conditions.

明したように高炭素領域では排ガス発生量と排気量がバランスする時点で真空度がほぼ一定となる時期があるが [%C] ≒ 0.10% 以下になると脱炭速度の低下とともに真空度は高真空側へ移行する。この変化はかなり明りように現われるため真空度が変化し始める時点の [%C] を脱炭曲線から読み取つて [%C]<sub>I<sub>0</sub></sub> とすると、Table 2 に示すように [%C]<sub>I<sub>0</sub></sub> = 0.10~0.14% の値が得られた。[%C]<sub>I<sub>0</sub></sub> は [%C]<sub>I</sub> に比べて大きくなつたがこれは [%C]<sub>I</sub> を求める場合脱炭曲線の描き方、読み取り方によつてかなりの測定誤差を生じ、かつ脱炭速度の微妙な変化

をとらえないのに対し、連続測定している真空度変化は脱炭速度の減少を的確にとらえることができるためと思われる。このように本実験条件では第Ⅰ期と第Ⅱ期の境界 [%C] を 1 点で定めることはできないが、以後の検討においては [%C]<sub>I</sub>, [%C]<sub>I<sub>0</sub></sub> の中間的な値である [%C] を臨界炭素濃度とよび [%C]<sub>cri</sub> で示す。なお真空度変化から第Ⅱ期と第Ⅲ期の境界を把むことはできなかった。また Fe 系では [%C]<sub>I</sub>, [%C]<sub>II</sub> を区別することができず、脱炭速度が低下する [%C] は約 0.01~0.02% であつたが [%C]<sub>I<sub>0</sub></sub> は 0.06~0.07% と高かつた。低炭素領域の脱炭速度は温度上昇も含めてみかけ上 [%C] の一次反応で近似されたため第Ⅱ期、第Ⅲ期の脱炭反応をそれぞれ [%C] の 1 次反応と仮定して脱炭係数  $k_{aI}$ ,  $k_{aII}$  の値を求め Table 2 に示した。しかし高炭素領域から脱炭した場合には低炭素領域での実験条件はかなり変動し実験誤差が大きくなると思われる。

以上の結果は、大気中で溶鋼を実験室的に脱炭した場合の現象<sup>3)</sup>とほぼ同様であるが、減圧下の反応であるため [%C]<sub>cri</sub> が Cr 系で約 0.10%, Fe 系で約 0.03% と低いこと、定常脱炭部分でも火点に酸化膜が見られること、脱炭速度が酸素流量のほかに溶鋼組成<sup>4)</sup>や温度などの影響を受けて変わることなどやや異なる現象もみられた。

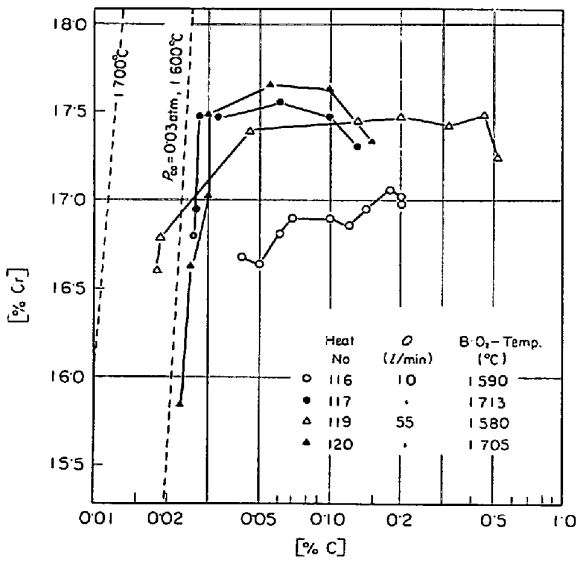
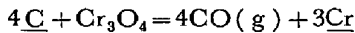


Fig. 5. Relation between carbon and chromium contents in the melt during oxygen lancing under various blowing conditions.

3.1.2 C-Cr, C-Si, C-O の関係

(1) C-Cr の関係

Fig. 5 に吹錬過程における C-Cr の関係の一例を示す. 図に示す点線はクロム酸化物を Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>4)5)</sup>, p<sub>CO</sub> を実験圧力の約 0.03atm とし, C-O 平衡式<sup>6)</sup>およびCr-O 平衡式<sup>5)</sup>を組みあわせた(1)式とつぎの相互作用助係数を使用して求めた平衡計算値である.



$$\log K' (= [\%Cr]^3 \cdot p_{CO}^4 / a_{C^4}) = -48880/T + 31.96 \dots\dots\dots (1)$$

$$\begin{aligned} e_C^O &= -0.364^{7)} & e_O^O &= -1750/T + 0.76^9) \\ e_C^C &= 0.298^6) & e_C^Cr &= -0.421^6) \\ e_C^{Cr} &= -0.024^8) & e_O^{Cr} &= -0.040^{10)} \end{aligned}$$

[%Cr] が一時的に増加する吹錬初期を除けば以後 C が優先的に酸化されてゆすが, 脱炭が進むと実験圧力に相当する C-Cr の平衡値より高い [%C] で Cr の酸化が著しくなる. これを前項で説明した脱炭過程の分類と対応させて検討する. まず第 I 期 ([%C] ≥ 0.10%) では Cr はあまり酸化されず Cr の酸化速度は高々 0.01 %/min 程度であったが, 第 II 期 (0.10% ≥ [%C] ≥ 0.03%) になると脱炭速度が低下し Cr の酸化速度が増す. Fig. 6 に [%C] 約 0.10% から 0.03% まで脱炭した場合の Cr の酸化量を示すが, 酸化量は吹錬前の温度が低いほど, 酸素流量が多いほど大きくなる傾向を示した. とくに Ar-O<sub>2</sub> 混合ガスを吹きつけた場合の酸化量が大きくこれは火点温度に影響された結果と考えられた. 第 III 期になると C, Cr は圧力, 温度などで決まる

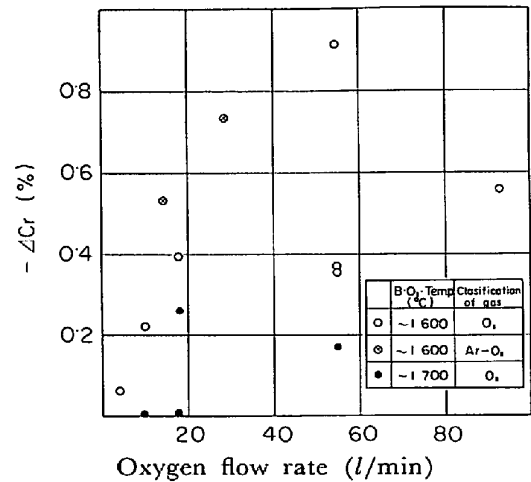


Fig. 6. Chromium contents oxidized in the course of decarburization from 0.10% C to 0.03% C.

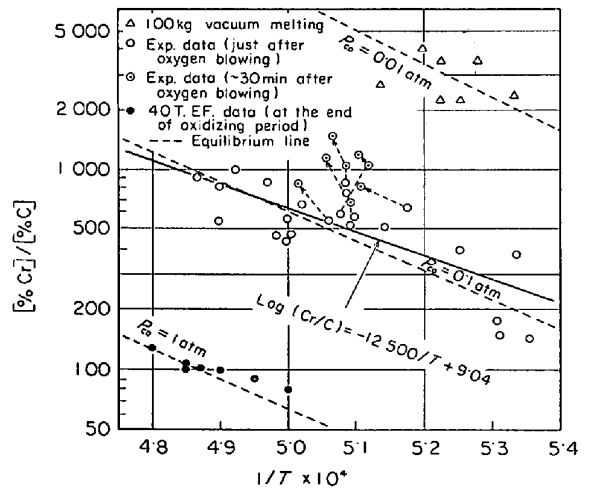


Fig. 7. Effect of temperature on the ratio; [%Cr]/[%C] (≡ K).

みかけ上の平衡関係を保ちながら変化する. いま吹き止め時および吹き止め後脱ガス処理した場合の [%Cr]/[%C] と 1/T の関係を Fig. 7 に示す. ここで [%Cr] と [%C] の比を 1:1 にしたのは数値の取り扱いを簡単にするためである. 図には比較のため真空溶解時の値 40 t 電気炉での吹錬後の値を示した. その結果, 本実験条件での吹き止め時の [%Cr]/[%C] は近似的に(2)式が得られ HILTY<sup>11)</sup>の示す平衡式の約 0.1 atm での計算値に相当した. このように吹錬中の C-Cr の関係は実験圧力より高い圧力でみかけ上平衡したが, 酸素の供給を停止すると Fig. 7 の点線で示すように平衡関係は低 p<sub>CO</sub> 側へ移行し実験圧力に近づいた.

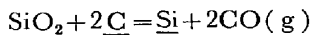
$$\log ([\%Cr]/[\%C]) = -12500/T + 9.04 \dots\dots (2)$$

以上の結果に基づき各脱炭過程の C, Cr の酸化過程

を検討するとつぎのように考えられる。まず  $\text{Cr}$  の酸化は火点でクロム酸化物が生成する速度とその酸化物が  $\text{C}$  によつて還元される速度の差で生じると考えると、第 I 期では  $[\% \text{C}]$  が高く、かつ  $\text{C}$  の  $\text{O}$  に対する親和力が  $\text{Cr}$  のそれに比べて大きいから、クロム酸化物が生成してもそれらは反応界面で還元され  $\text{Cr}$  の酸化はほとんど起こらない。第 II 期では  $\text{C}$  の  $\text{O}$  に対する親和力は  $\text{Cr}$  より大きい、 $[\% \text{C}]$  が減少するためクロム酸化物の生成速度に対して  $\text{C}$  の供給が十分でなく還元が遅れ  $\text{Cr}$  が一部酸化されはじめる。第 III 期は  $\text{C}$  と  $\text{Cr}$  の  $\text{O}$  に対する親和力が等しい領域であり、 $\text{C}$ 、 $\text{Cr}$  がみかけ上の平衡関係を保ちながら酸化されてゆくため濃度の高い  $\text{Cr}$  が多く酸化され、脱炭はあまり進まなくなる。

(2)  $\text{C-Si}$  の関係

Fig. 8 に  $\text{C-Si}$  の関係を示す。図中に示す平衡計算値は  $p_{\text{CO}}=0.03$  および  $0.1 \text{ atm}$  とおいて (3) 式より求めた。



$$\log K (a_{\text{Si}} \cdot p_{\text{CO}}^2 / a_{\text{C}}^2) = -28400/T + 15.77 \dots (3)^{6)}$$

$$e_{\text{C}}^{\text{Si}} = 0.088^{5)} \quad e_{\text{Si}}^{\text{C}} = 0.20^{5)}$$

$$e_{\text{Si}}^{\text{C}} = (3910/T - 1.77)^{6)}$$

ただし、 $e_{\text{Si}}^{\text{C}}$  は 0 と仮定した。

Fig. 8 より吹錬前の温度が高い場合 (No 47, 67) では、 $[\% \text{Si}] \approx 0.40\%$  でも  $\text{Si}$  はほとんど酸化されずに  $\text{C}$  の優先酸化が進み、 $[\% \text{C}] \approx 0.02\%$  に達したのち  $\text{Si}$  が急速に酸化されたが、吹錬前の温度が低い場合 (No 43, 45) では、吹錬初期  $\text{Si}$  が優先的に酸化され  $[\% \text{Si}] \approx 0.20\%$  に達したのち  $\text{C}$  の優先酸化に変わった。そして

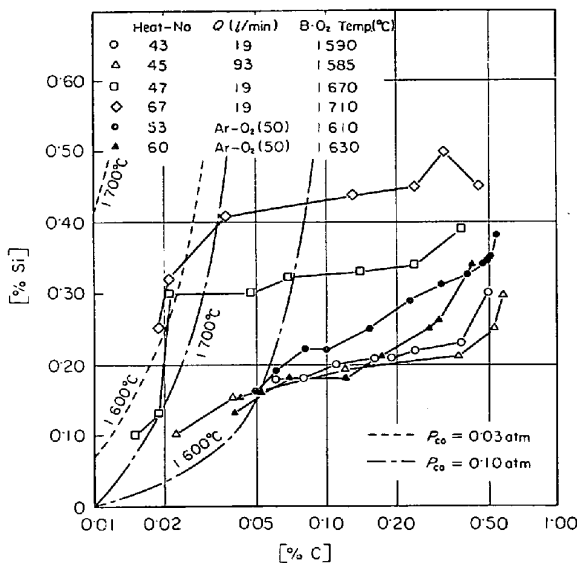


Fig. 8. Relation between carbon and silicon contents in the melt during oxygen lancing under various blowing conditions.

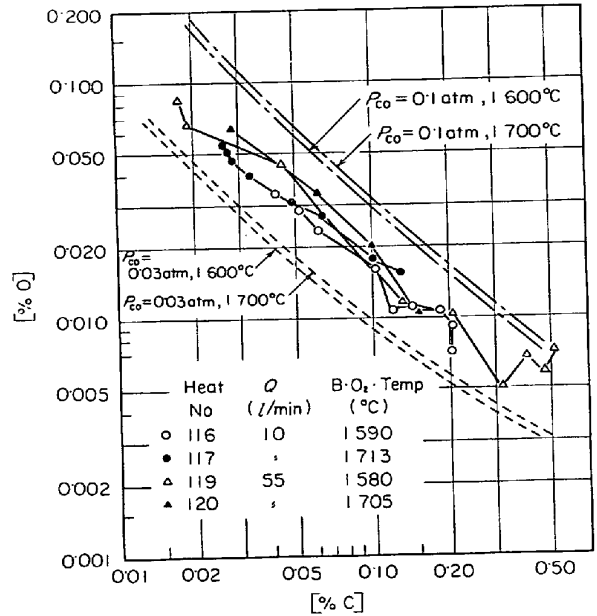


Fig. 9. Relation between carbon and oxygen contents in the melt during oxygen lancing under various blowing conditions.

$[\% \text{C}] \approx 0.02\%$  では  $1700^\circ\text{C}$  の場合とほぼ同様な  $\text{C}$ 、 $\text{Si}$  の値に取れんした。また  $\text{Ar-O}_2$  混合ガスを吹きつけた場合 (No 53, 60) には吹錬初期より  $\text{C}$ 、 $\text{Si}$  の同時酸化が進んだ。この場合  $[\% \text{C}] \approx 0.04\%$  で脱炭速度が遅くなつたがこれは  $\text{Cr}$  の酸化が進むためであろう。平衡計算値との対応は  $\text{C-Cr}$  の場合と同様に、実験圧力と平衡する  $\text{C-Si}$  の関係より高い  $[\% \text{C}]$  で  $\text{Si}$  が酸化され、たとえば  $1700^\circ\text{C}$  の場合では  $p_{\text{CO}} \approx 0.1 \text{ atm}$  の計算値に達すると  $\text{Si}$  が急速に酸化されはじめた。

(3)  $\text{C-O}$  の関係

Fig. 9 には Fig. 5 と同一溶解条件での  $\text{C-O}$  の関係を示す。吹錬開始前の脱ガス時間によつても差があるが、酸素供給開始時には  $\text{C-O}$  はある定常関係に達しており脱炭中はそのときの定常関係をほぼ保ちながら変化する。 $\text{C-O}$  の関係からは脱炭第 I 期、第 II 期の区別は明りようではないが、第 III 期になると  $\text{O}$  は  $\text{C}$  および  $\text{Cr}$  との平衡濃度に達すると思われ、以後  $\text{Cr}$  が酸化除去され同時に  $\text{O}$  が増加していき脱炭はあまり進まなくなる。また  $\text{C-O}$  の関係は、炉内圧力約  $0.03 \text{ atm}$  での平衡計算値<sup>6)</sup>よりも高い圧力でみかけ上平衡しており、温度が高い場合や酸素流量が多い場合などには  $p_{\text{CO}}$  の高くなる方へ移行し、逆の場合には  $p_{\text{CO}}$  の低くなる方へ移行した。

3.2 脱炭速度におよぼす吹錬条件の影響

3.2.1 酸素流量とランス径および高さの影響

Fig. 10 には第 I 期の脱炭速度におよぼす酸素流量の

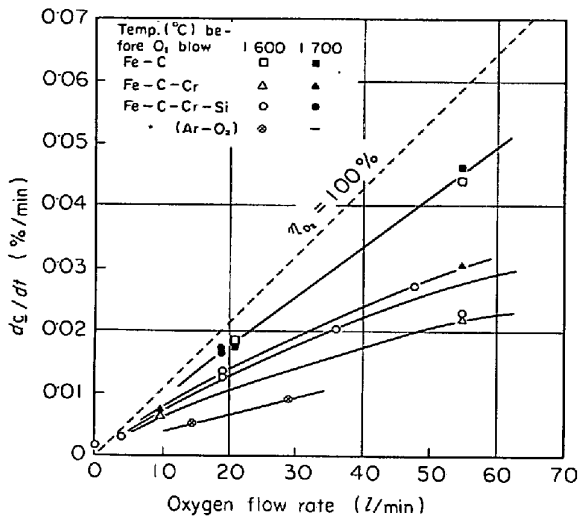


Fig. 10. Relation between the rate of decarburization and oxygen flow rate.

影響を示すが、図より (i) Cr 系の脱炭速度は酸素流量が増加するとともに大きくなるが脱炭酸素利用率は小さくなる。しかし Fe 系では流量を変えてもあまり変わらない。(ii) 同一酸素流量の場合、Cr 系では温度を高くすると脱炭速度が大きくなったが Fe 系では温度の影響はほとんど認められない。また Cr-Si 系に Ar-O<sub>2</sub> 混合ガスを吹きつけた場合には、酸素流量が少ないにもかかわらず脱炭酸素利用率は小さくなる。などの結果が得られた。

一方ランス径、高さの影響を検討するため酸素流量 55 l/min、吹錬前の温度約 1600°C と一定にして実験を行なった。ただしランス高さは吹錬前に設定したため脱炭中は溶鋼の盛り上がりにより若干変化した。結果は Fig. 11 に示すとおりで (i) ランス径 5 mm の場合は 20 mm の場合に比べ脱炭速度、脱炭酸素利用率が小さく排ガス中に 2~5% の末反応酸素が認められた。(ii) ランス高さの低い方が脱炭速度は大きく、その傾向はとくにランス径の大きい場合に顕著であった。

一方第Ⅱ期の脱炭係数と吹錬条件の関係は Table 2 に示すようにランス高さが高く、径が大きいほど  $k_{aI}$  が大きい傾向にあり、ランス高さの影響は第Ⅰ期の脱炭速度におよぼす傾向とは逆になった。しかしながら低炭素領域においては温度上昇が著しいこと、溶鋼重量が減少することおよびランスへのスプラッシュ付着量が多くなることなど実験条件の変動が大きいことなどを考えあわせれば、ここで求めた  $k_{aI}$  が吹錬条件と脱炭速度の関係の本質を示すか否かは明らかでない。第Ⅲ期の  $k_{aII}$  におよぼす吹錬条件の影響は明らかでなかった。

第Ⅰ期の結果は脱炭速度に対する酸素流量依存性およ

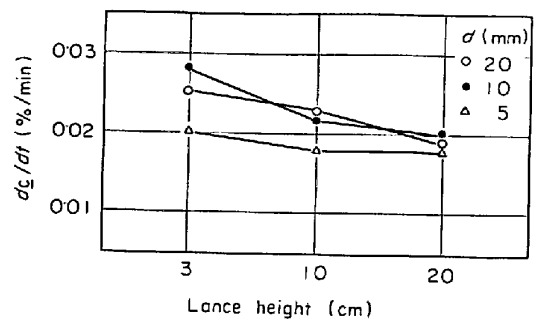


Fig. 11. Comparison of decarburization rates for various heats with different oxygen blowing conditions.

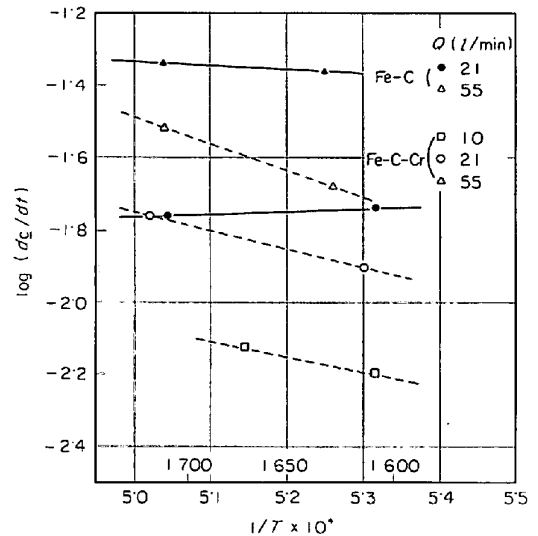


Fig. 12. Effect of temperature on the rate of decarburization.

び吹錬条件の影響など従来から報告されている結果を裏付けたが、そのほかに溶鋼成分、温度などの影響も大きいことが確認された。すなわち脱炭反応に対しては火点に生成する酸化物の種類、量、およびそれによつて異なる酸化物の還元されやすさ、流動性などが大きく影響しそれに関連して酸素の供給方法が影響するものと推測される。

### 3.2.2 温度の影響

脱炭反応に対する活性化エネルギーの測定値としては負から最高 43.5 kcal/mol<sup>12)</sup>まで報告されている。本研究でも吹錬条件を一定に保ち酸素流量別に温度を変えて脱炭速度を測定した。各溶解の平均脱炭速度の対数と平均温度の逆数の関係を Fig. 12 に示す。この結果より見かけの活性化エネルギー ( $E$ ) は、Table 3 の P 項に示すように Fe 系では 0~4 kcal/mol、Cr 系では 20~30 kcal/mol が得られ Cr では酸素流量が多くなるほど  $E$  は大きくなった。第Ⅱ期、第Ⅲ期では吹錬中の温度上昇が大きいので脱炭速度におよぼす温度の影響は明らかでなかつ



Table 3. Effect of temperature and metal composition on oxygen balance in high carbon range.

	Heat No	A	B	C	D	E	F	G
		C range (%)	Mean. temp (°C)	$dc/dt$ (%/min)	Exhaust gas flow rate (l/min)	CO in exhaust gas (%)	Metal* weight (kg)	$dCr/dt$ (%/min)
Fe-C	107	0.24~0.05	1 610	0.0180	39	19	91	—
	108	0.50~0.22	1 710	0.0175	39	25	91	—
	105	0.50~0.07	1 630	0.0440	(78.5)	(12)	90	—
	106	0.40~0.06	1 715	0.0460	75	21	95	—
Fe-C-Cr	95	0.41~0.12	1 610	0.0063	15	(35)	86	~0
	96	0.42~0.12	1 670	0.0075	17	(17)	90	~0
	119	0.50~0.13	1 630	0.0220	48	71	88	~0.008
	111	0.50~0.08	1 710	0.0305	56	47	88	~0.014

H	I	J	K	L	M	N	O	P
O <sub>2</sub> input		O <sub>2</sub> output			$\eta_{O_2}^{(1)}$ (%)	$\eta_{O_2}^{(2)}$ (%)	$\eta_{O_2}^{(3)}$ (%)	E (kcal/mol)
O <sub>2</sub> flow rate (l/min)	O <sub>2</sub> in metal (l/min)	O <sub>2</sub> for C (l/min)	O <sub>2</sub> for CO (l/min)	other (l/min)				
21	0.7	16.8	3.7	1.2	78	107	94	—
21	0.9	16.3	4.9	0.7	75	111	97	—
55	0.7	41.0	(4.7)	(10.0)	74	79	82	4.0
55	0.9	42.8	7.9	5.2	77	81	91	4.0
10	0.7	5.9	(2.6)	(2.2)	55	95	80	19.5
10	0.9	7.0	(1.5)	(2.4)	64	91	78	19.5
55	0.7	20.5	17.0	18.2	37	74	67	29.5
55	0.9	28.5	13.2	14.2	51	73	75	29.5

\* Estimated metal weight at the end of steady decarburization period.

\*\* Data in the brackets show that of different heat but having the identical oxygen blowing condition.

た。このように Fe 系に比べ Cr 系の  $E$  が大きくなった原因を  $E$  の内訳から検討すると以下の (i)~(v) が考えられる。

- (i) 酸素ガスのガス境膜拡散速度の  $E_i$
- (ii) 反応界面への  $\underline{C}$ ,  $\underline{O}$  の液側境膜内拡散の  $E_{ii}$
- (iii) MgO 坩堝と  $\underline{C}$  との脱炭反応の  $E_{iii}$
- (iv) 火点での  $\underline{C}$ ,  $\underline{Fe}$ ,  $\underline{Cr}$  の酸化反応速度の  $E_{iv}$
- (v) 火点に生成した酸化物の  $\underline{C}$  による還元反応速度の  $E_v$

$E_i$  は 3~4 kcal/mol<sup>13)</sup> と見積もられている。 $E_{ii}$  は  $\underline{C}$  の拡散速度の  $E$  (14~16 kcal/mol<sup>14)</sup>) または  $\underline{O}$  の拡散速度の  $E$  (19.5 kcal/mol<sup>15)</sup>) に近いと思われる。 $E_{iii}$  は MgO 坩堝と  $\underline{C}$  による脱炭速度が本実験では 0.0007~0.0009%/min であり、酸素吹錬による脱炭速度に比べて小さいことから考えて全体の  $E$  におよぼす影響は少ないであろう。 $E_{iv}$  については酸化反応速度の詳細が不明なため明らかでない。また  $E_v$  は FeO を  $\underline{C}$  で還元した場合の  $E$  として 32 kcal/mol<sup>16)</sup> があり、クロム酸化物を還元する場合の  $E$  はさらに大きいと考えられること

からかなり大きい値だと思われる。以上 (i)~(v) のうち Cr 系の  $E$  は  $E_{ii}$ ,  $E_v$ , または  $E_{iv}$  などに近く、Fe 系は  $E_i$  に近いように思われる。

### 3.3 酸素バランス

脱炭速度および排ガスの測定値を利用して酸素バランスを計算した結果を Table 3 に示す。B~E 項の数値は A 項に示す [%C] 範囲内での平均的な値であり、F 項は [%C]<sub>ori</sub> に達したときの溶鋼重量を酸素吹錬後の重量から推定した値である。I 項はとくに酸素を用いず単に脱ガスした場合に坩堝などと反応して減少する  $\underline{C}$  に当量の酸素量を単位時間当たりの酸素ガス量に換算して示したものである (以下坩堝から供給される酸素量と記す)。J 項は脱炭された  $\underline{C}$  が全量 CO になると仮定した場合の当量酸素量を示し、K 項は排ガス流量と CO<sub>2</sub> 濃度から CO<sub>2</sub> 量を求め、この CO<sub>2</sub> は CO が燃焼したと仮定して燃焼に必要な O<sub>2</sub> 量を逆算したものである。M 項は (4) 式より計算した脱炭酸素利用率を示し、N, O 項は吹き込まれた O<sub>2</sub> のうち排ガスとして出た全 O<sub>2</sub> 量を (5), (6) 式の異なる方法によつて求めたものである、

$$\eta_{O_2}^{(1)} = (11\ 200/12) \Delta C \cdot W_M / Q \dots\dots\dots (4)$$

$$\eta_{O_2}^{(2)} = Q' ([\%CO] / 2 + [\%CO_2]) / Q \dots\dots (5)$$

$$\eta_{O_2}^{(3)} = \{ (11\ 200/12) \Delta C \cdot W_M + Q' [\%CO_2] / 2 \} / Q \dots\dots\dots (6)$$

ここに,  $\Delta C$ : 定常脱炭部分の脱炭量 (%)

$Q$ : (定常脱炭部分の酸素積算量) + (定常脱炭時に坩堝から供給される酸素量) (l)

$Q'$ : 定常脱炭部分の排ガス積算流量 (l)

$W_M$ : 溶鋼重量 (kg)

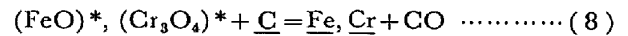
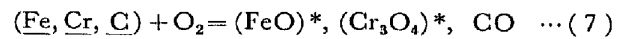
$[\%CO]$ ,  $[\%CO_2]$ : 排ガス中の CO,  $CO_2$  組成 (%)

まず  $\eta_{O_2}^{(1)}$  を比較してみると, Fe 系では 74~78%, Cr 系では 37~64% となり Fe 系の方が大きくなった. また Fe 系では吹錬条件の影響をあまり受けなかつたが Cr 系では温度が低いほど, 酸素流量が多いほど  $\eta_{O_2}^{(1)}$  が小さくなった. 一方 CO 燃焼に利用された無効酸素を含む酸素効率  $\eta_{O_2}^{(3)}$  は Fe 系で 82~97%, Cr 系で 67~80% となつたが, いずれも 100% には達せず測定値にあらわれない不明な  $O_2$  が 3~33% 認められた. その量は Cr 系に多く, かつ酸素流量が多い場合, 温度が低い場合などに大きくなった. 排ガスの測定値のみから計算した  $\eta_{O_2}^{(2)}$  で比較した場合もほぼ同様な傾向が認められた.  $\eta_{O_2}^{(3)}$  または  $\eta_{O_2}^{(2)}$  が小さくなる原因として溶鋼中の酸素の増加または Cr の酸化などが考えられるが, 高炭素領域での  $[\%O]$  の増加は Cr 系では約 0.001% / min, Fe 系ではほとんど無視できる量であり主原因とはなりえない. また Cr の酸化量も高々 0.01% / min でありその当量酸素量も 3 l / min 程度にしか相当しない. したがつて不明な酸素が多く生じる原因については明らかでないが, 前述した要因のほか若干の実験誤差を除けば残りは吸着された酸素がスプラッシュに付着して飛散したり, 坩堝壁に吸収されたと考えざるをえなかつた.

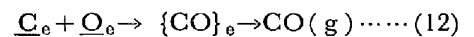
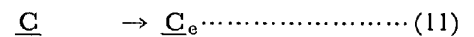
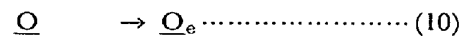
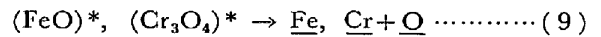
### 3.4 考 察

以上 3 項に述べた実験事実に基づけば, 本実験条件のもとにおける脱炭反応の機構あるいはその律速段階についてはつぎのように考えることができる. まず火点に到達した酸素は溶鋼表面に吸着, 解離し溶鋼中に溶解し表面近傍に  $O$  の拡散層を形成する. 本実験条件における Cr 系の場合, この表面層の酸素ポテンシャルは常に Cr との平衡値を越えているため定常脱炭部分といえども表面に酸化物が存在しているものと考えられる. さらにこの酸化物は金属元素と  $O$  に解離し, この  $O$  は酸化物と平衡する  $[\%O]$  とバルク  $[\%O]$  が形成する酸素の濃度勾配により脱炭反応の界面に向かつて拡散してゆく. この界面の位置, あるいは脱炭反応の不均一核生成の位置

については本実験の結果からは確かなことはいえないが, 定常脱炭の場合には溶鋼中の  $C$  が十分に供給される条件にあることを考えると, 表面酸化物のごく近傍であると推測される. すなわち表面酸化物に接したところでは, 酸素ポテンシャル (以下  $p_{O_2}$  で示す), 温度およびバルク成分によつて決まる酸素濃度が存在し, 脱炭速度はその表面酸素濃度と脱炭界面の酸素濃度 ( $[\%O]_e$ ) との濃度勾配によつて決まる  $O$  の拡散速度の影響を受けると考えられ, この場合の反応式は (7), (8) 式が想定される.



さらに (8) 式の素過程を考えると (9)~(11) 式となる.



ただし,  $(FeO)^*$ ,  $(Cr_3O_4)^*$  は吸着酸素の形態を表わし  $p_{O_2}$  が火点に酸化物を生成する酸素ポテンシャル (以下  $p_{O_2}'$  で示す) より高い場合は  $(FeO)^*$ ,  $(Cr_3O_4)^*$  は酸化物とみなされ, それより低い場合は吸着酸素 ( $O^*$ ) と考えられる.  $\underline{C}_e$ ,  $\underline{O}_e$  および  $\{CO\}_e$  は脱炭界面での酸素, 炭素および CO を示す.

まず脱炭速度に  $[\%C]$  依存性がないことから判断して (11), (12) 式の過程が律速段階にはなりにくく脱炭界面への  $\underline{C}$  の供給は十分あると考えられる. 一方 Cr 系の活性化エネルギーの値は 20~30 kcal / mol と大きく, その値は液側境膜内の  $O$  拡散の  $E$  の値に近い. しかし Cr 系の場合でも  $p_{O_2}$  が小さいような実験条件では浴面に酸化膜が観察されず  $E$  の値がガス境膜拡散の  $E$  に近いこと<sup>17)</sup>, また本実験結果から酸素流量が増加するとともに  $E$  が大きくなる現象が見られることなどを考えあわせれば, (10) 式の  $\underline{O}$  の拡散過程が律速段階であるとは断定できないように思われる. このように Cr 系において  $E$  が大きくなる現象は (9) 式の反応の  $E$  が明らかでないため推定の域を出ないが, 液側境膜内の  $O$  の拡散過程のほか  $O^*$  または Fe 系の酸化物に比べ Cr 系酸化物の解離速度が遅いことによる影響, および流量増加とともに  $p_{O_2}'$  より高い酸化ポテンシャルの範囲が増加し酸化膜生成範囲が広がるため, 酸素吸着に対する酸化膜抵抗の温度依存性が大きくなり見かけ上  $E$  が大きくなる現象もあるものと考えられる. 脱炭速度が酸素流量とともに大きくなるのは, 火点面積が広がり吸着酸素量が多くなることによるものであろうが,  $p_{O_2}$  が大きくなるにつれて酸化膜の物理的な抵抗も大きくなるため脱炭酸素効率は

減少してくるものと思われる。このように Cr 系で表面に酸化物が生成するような反応では、C の直接酸化による脱炭は少なく大部分は酸化膜を通じての脱炭になるものと思われ、反応の律速過程としては(9)または(10)式の過程が考えられる。またそれに関連して酸化膜の物理的な抵抗が脱炭速度に影響するものと推察される。

一方 Fe 系では酸素の溶解度が大きいため表面酸素濃度は飽和値に達しにくく酸化物は生成しにくい、また生成した場合でも(9)式の反応速度が速いことおよび表面近傍での O の濃度勾配が大きく O の拡散速度が速いことなどのため(9)、(10)式の過程が抵抗とはなりにくく、脱炭反応はごく表面層で起こり、活性化エネルギーの値がガス境膜内拡散の  $E$  に近づくものと思われる。この場合には脱炭反応は見かけ上 C の直接酸化と同様にみなされ、火点での酸化膜の抵抗が少なく酸素ガスの吸着が順調に行なわれるため脱炭酸素効率が高く、かつ本実験条件内では流量の影響も少ないのであろう。

酸素バランスの結果から Cr 系で不明な酸素が多く認められたが、これは Cr 系では酸化物が生成しやすいため溶鋼表面に酸化物を含む層が残りやすく、そのためにスプラッシュ中に酸化物が捕捉される確率が高くなり脱炭に寄与しない部分が多く生じたものと推測される。

#### 4. 総 括

Fe-C-Cr 系溶鋼に減圧下で酸素上吹きした場合の脱炭反応について検討しつぎの結果を得た。

(1) 脱炭過程は 3 つの領域に分けられた。第 I 期 ( $[\%C] \geq 0.10\%$ ) では炭素の優先酸化が進み脱炭は定常的に進んだ。第 II 期 ( $0.10\% \geq [\%C] \geq 0.03\%$ ) では炭素、クロムが同時酸化され脱炭速度は低下した。そして第 III 期 ( $[\%C] \leq 0.03\%$ ) ではクロムが優先的に酸化され脱炭はあまり進まなかつた。この時期での炭素とクロムの関係は次式で近似され  $p_{CO} \approx 0.1 \text{ atm}$  の平衡計算値に近い関係が得られた。

$$\log([\%Cr]/[\%C]) = -12500/T + 9.04$$

この関係は酸素供給を停止したのちさらに脱ガスを続けると  $p_{CO}$  の低くなる方へ移行した。

(2) 脱炭第 I 期での脱炭酸素効率は Fe-C 系では 74~78% と大きく、酸素流量および温度などによつてあまり変わらなかつたが、Fe-C-Cr 系では 37~64% とな

り、酸素流量の少ない場合、温度の高い場合、ランス径の大きい場合などに大きくなつた。脱炭反応の活性化エネルギーは Fe-C 系で 0~4 kcal/mol に対し Fe-C-Cr 系で 20~30 kcal/mol と大きくなりその値は酸素流量の増加とともに大きくなつた。

(3) 定常脱炭部分でも火点に酸化膜が認められたこと、酸素バランス結果および活性化エネルギーの値などを考慮した結果、酸素ポテンシャルの高い本実験条件での脱炭反応は吹きつけられた酸素が火点に吸着して酸化物を生成し、それが還元されて反応が進むものと考えられた。その場合脱炭速度は酸素供給量のほかに火点に生成する酸化物の解離または O の拡散速度、それによつて異なる火点酸化膜の酸素吸収に対する抵抗およびスプラッシュ飛散量の大小などによつても影響されるように思われる。

#### 文 献

- 1) たとえば, F. OETERS and K. HEYER: Arch. Eisenhüttenw., 5(1969), p. 381
- 2) たとえば, J. M. SACCOMANO, R. J. CHOLET and J. D. ELLIS: J. Metals, 21 (1969), p. 59
- 3) たとえば, 藤井: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1248
- 4) D. C. HILTY, H. P. RASSBACH. and W. CRAFTS: JISI, 180 (1955), p. 116
- 5) J. CHIPMAN: JISI, 180 (1955), p. 97
- 6) 日本学術振興会第 19 委員会編: “製鋼反応の推奨平衡値”, (1968), 日刊工業新聞社
- 7) E. T. TURKDOGAN: Acta Met., 4 (1956), p. 396
- 8) 不破, J. CHIPMAN: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 681
- 9) 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 23 (1959), p. 671
- 10) 鈴木, 万谷, 不破: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 20
- 11) D. C. HILTY: Trans. AIME, 185 (1949), p. 91
- 12) Yu. G. MEDVEDEVCKIKH, S. K. CHUCHMAPEV, and O. A. ESIN: Izv. VUZov, Cher. Met., (1968) 1, p. 15  
(cf. K. GUNJI: Trans. ISIJ, 10 (1970), p. 1)
- 13) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 873
- 14) R. E. GRACE and G. DERGE: Trans. AIME, 212 (1958), p. 331
- 15) 鈴木, 森: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 2219
- 16) A. I. SOTONIKOV, O. A. ESIN, Yu. P. NIKITIN: Izv. VUZov, Cher. Met., (1963) 8
- 17) 小山, 川口, 岡村, 森谷: 学振 19 委, 反応 G-11, (昭和 47 年 5 月)