

.....
論 文

UDC 669.187.25.046.542-982 : 669.14.018.8-404

ステンレス鋼浴の減圧下における脱炭反応挙動に関する研究*

渡 辺 哲 弥**・峠 竹 弥***

The Study on the Mechanism of Decarburization for Liquid Stainless Steel under Reduced Pressure

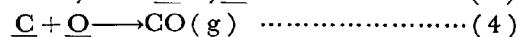
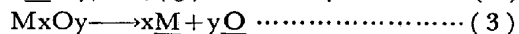
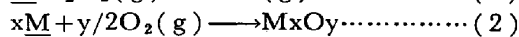
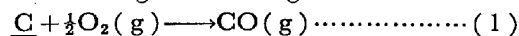
Tetsuya WATANABE and Takeya TOHGE

Synopsis:

This study has been undertaken to clarify the decarburization phenomena of liquid stainless steel under reduced pressure. The study has been especially directed towards determining the rate-controlling steps of decarburizing reaction. A series of stainless melts containing 0.20-0.30% carbon has been made in a laboratory-scale vacuum induction furnace and decarburized by blowing or bubbling the different oxygen potential gases such as CO₂, Ar-O₂ mixture gas and pure O₂ gas or by adding iron oxide on the surface of the melt at 1 550°C-1 620°C under 30-400 Torr and the change in C, Cr and O contents was observed.

The aspects of the mechanism of decarburization of molten stainless iron under the reduced atmosphere are summarized as follows;

- (1) The decarburization by CO₂ blowing that is low oxygen potential, is controlled by the mass transfer in gas site.
- (2) On the other hand, the decarburization by blowing or bubbling Ar-O₂ mixture gas and O₂ is conceived to be carried on according to following reaction model.



The oxygen for decarburization is considered to be transferred into the melt as metallic oxide following equations (2) and (3). This reaction model could well explain the decarburization phenomena which were observed when direct addition of iron oxide was made into the melt.

From the above-mentioned results, it can be concluded that the increase in the reaction interface area by forming gas bubbles and promoting the stirring of the melt are beneficial in achieving the vacuum decarburization for stainless steel efficiently.

(Received Dec. 12, 1972)

1. 結 言

ステンレス鋼の溶製において従来は、アーク炉中で、溶解、酸素吹精による脱炭、脱酸精錬が一貫して行なわれてきた。しかしながら近年電気炉の稼働率の向上、製鋼原料原単位の削減などを目的として合理的な製鋼プロセスの開発研究がきわめて活発に行なわれ、種々のプロセスが提案され一部は工業的に実用の段階に入っている。その代表的なプロセスとしては Elo-Vac 法 (Witten 法)¹⁾、AOD 法 (U. C. C. 法)²⁾、ASEA-SKF 法³⁾などがあげられる。いずれのプロセスも共通しているのは、酸化精錬工程を電気炉以外の反応容器中で行ない、電気炉

は単に原材料の溶解と若干の予備精錬に使用することにより電気炉の生産性を向上させること、および P_{CO} が低ければ C-Cr 平衡値も低くなることを利用して、減圧下で O₂ ガスを鋼浴面に吹きつけるか、あるいは、アルゴン・酸素混合ガスを鋼浴中に吹き込んで脱炭を行ない、脱炭時の Cr の酸化を防止し、安価な高炭素フェロクロムを合金組成の限界まで使用することにより製鋼原

* 昭和47年3月、10月本会講演大会にて発表
 昭和47年11月真空冶金シンポジウムにて総括発表
 昭和47年12月12日受付

** 日本冶金工業(株)川崎製造所 工博

*** 日本冶金工業(株)川崎製造所

Table 1. Characteristics of various decarburizing processes of molten stainless-steel.

Process	Pressure (Torr)	Agitation of molten steel	Supplying method of oxidizing gas	Aproximate Cr loss after decarburization (C 0.02~0.04%, Cr 18%)
Elo-Vac (Witten)	10~1	Ar-stirring	Pure O ₂ blowing	1.0
ASEA-SKF	10~1	Induction-stirring	Pure O ₂ bubbling	1.0~1.5
AOD (U.C.C.)	760	Gas Stirring	Ar/O ₂ mixture gas inject from bottom	2.0~2.5

Table 2. Experimental condition.

Melt composition (%)	C	Si	Cr	Ni
	0.20~0.30	<0.20 (>0.70)	18	8
Temperature (°C)	1 530~1 650			
Pressure (Torr)	30~400			
Melting weight and crucible dimension	4.5 kg 70 ^{1D} × 210 l (mm)			
Oxidizing material	Gas			Fe ₂ O ₃ About 0.7~1.2% Addition
	O ₂	Ar/O=4/1	CO ₂	
	Supplying rate		0~7.2 l/min	
	Supplying method		a) Blowing b) Bubbling	

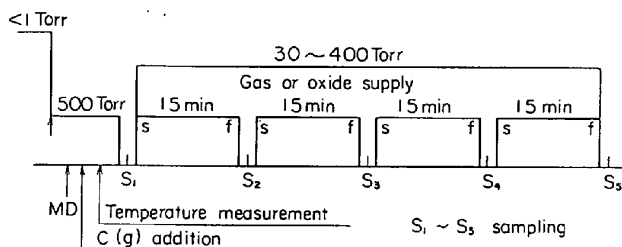


Fig. 1. Schematic drawing of experimental process.

材料費の削減を意図している。公表された技術資料¹⁾²⁾³⁾から各プロセスの操業上の特徴を Table 1 に示すが、酸化ガスの供給方式、溶鋼の攪拌方法など多様である。これらの技術は各プロセスにおける脱炭反応機構を十分に解明して生まれたものでないから、今後、この方面の研究が進展するにつれ、これらのプロセスを含むステンレス鋼の精錬プロセスについてさらに新たな開発が行なわれるであろうと予想される。そして、最近ではこれらに関し、実験室的研究もかなり多く行なわれてきている^{4)~9)}。このような情勢にかんがみ筆者らは、ステンレス鋼の減圧下での脱炭反応過程を基礎的に把握し、これらの技術を正確に評価し、さらに発展、改良する緒をうるため、減圧下における脱炭反応に関し、実験を行なった。

2. 実験方法

実験に使用した溶解炉は、出力 25 kW, 15 kc の実験用真空誘導炉である。Fig. 1 に実験手順の大略を示す。溶解原料として市販純度の電解鉄、電解ニッケル、電解クロムを、ステンレス鋼の基本成分の 18 Cr-8 Ni の成分組成に設定して、4.5 kg の配合量で溶解した。溶落までは圧力を 1 Torr 以下に維持し、炭素脱酸を行なった。その後さらに黒鉛を 0.35% 添加して炭素量を調整し、所定温度に達してから Table 2 に示す実験条件に従つ

て酸化性ガスを供給または試薬用酸化第二鉄 (Fe₂O₃) を添加した。この時点を実験開始点とした。反応時間を 60 min とし 15 min 間隔で試料を採取し、溶鋼中の C, Si, Cr, O の変化を調べた。

なお実験に使用したるつぼは MgO > 98% の電融マグネシヤるつぼであり、酸化性ガス供給用のランスは吹きつけ、バブリングの場合とも内径 5 mmφ のアルミナ管である。ガスを鋼浴に吹きつける場合は鋼浴表面より 30 mm 直上から、バブリングの場合は鋼浴表面下約 20 mm くらいから供給した。溶鋼温度の測定は PR 13 熱電対を用い、溶鋼中に実験期間中浸漬し ±5°C でほぼ一定に保持した。熱電対の補正は溶解数 4~5 回ごとに Pd 点, Au 点, Ni 点で補正を行なった。さらなるつぼ-メタル反応をみるため、酸化剤を与えないで、Table 2 の各実験条件でメタルを 60 min 保持し、このときの脱炭量を測定し、実験値より差引いて、真の脱炭速度とした。

3. 実験結果

3.1 予備実験

予備実験として、酸化鉄を添加して、減圧下で脱炭実験を行なった。これは、減圧脱炭反応過程と、脱炭反応の限界を知りたく、炉内圧 10~30 Torr 下で、メタル重量を 3.5 kg と少なくし、かつ、るつぼを傾けて反応界面積を大きくして (S/V=0.186), 反応時間も 80 min とした。なお、本実験では、るつぼは正立させ、メタル

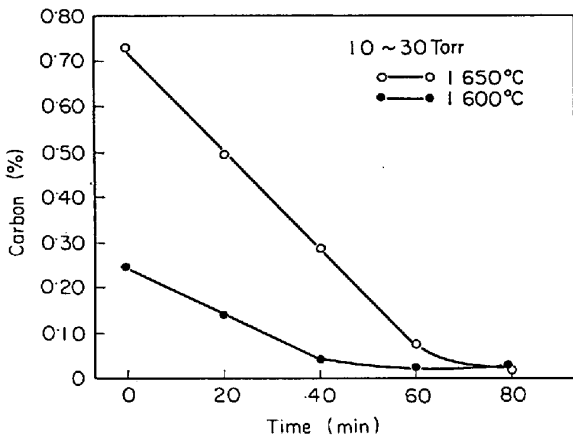


Fig. 2. Change of bath carbon concentration with time during decarburization under reduced pressure for Fe₂O₃ addition:

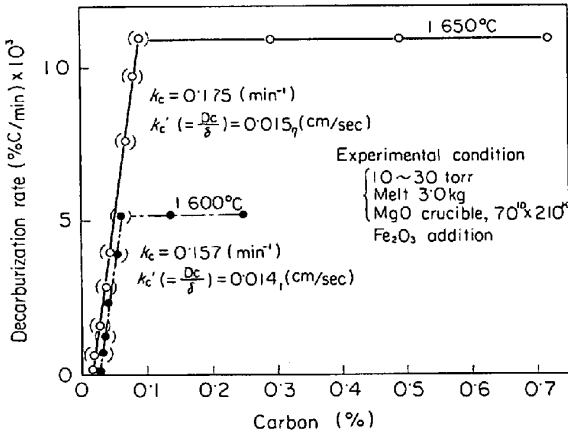


Fig. 3. Rate of decarburization plotted as a function of carbon concentration.

重量は 4.5 kg としたので $S/V=0.09$ である。

Fig. 2 に脱炭過程の、鋼浴中の経時変化を示す。[C] > 0.05 ~ 0.08% では、C 濃度は直線的と減少している。

Fig. 3 には、鋼浴中の C 濃度と脱炭速度の関係を示すが、[C] = 0.05 ~ 0.08% で、脱炭反応の律速段階が変化することがわかる。C 濃度がこの領域よりも高い濃度範囲では脱炭速度は一定で、酸素の供給が律速と考えられ、これより低い C 濃度ではメタル側の C の物質移動律速と考えられる。後者について考察する。メタル側の C の拡散が、脱炭反応の律速段階とするときの脱炭速度は、次式で与えられる。

$$d(\%C)/dt = -S/V \cdot D/\delta \cdot (\%C - \%C_e) \dots (1)$$

S : 反応界面積 (cm²)

V : メタルの体積 (cm³)

D : メタル中の C の拡散係数 (cm²/sec)

δ : メタル側の拡散層の厚さ (cm)

%C_e は C の平衡濃度

Fig. 3 の勾配から速度係数 K_c を求めると

$$1650^\circ\text{C} : K_c = 0.175 \text{ (min}^{-1}\text{)} = S/V \cdot (D/\delta) \cdot 60 \text{ (min}^{-1}\text{)}$$

$$1600^\circ\text{C} : K_c = 0.157 \text{ (min}^{-1}\text{)} = S/V \cdot (D/\delta) \cdot 60 \text{ (min}^{-1}\text{)}$$

$S/V=0.186$ を代入して $(D/\delta)_{1650} = 0.0157 \text{ (cm/sec)}$, $(D/\delta)_{1600} = 0.0141 \text{ (cm/sec)}$ を得る。 $\delta = 0.003 \text{ cm}^{(10)(11)}$ を入れれば $D_{1650} = 4.7 \times 10^{-5} \text{ (cm}^2\text{/sec)}$, $D_{1600} = 4.22 \times 10^{-5} \text{ (cm}^2\text{/sec)}$ となり、拡散係数として妥当な値であるう¹²⁾。また D のみ温度に依存するとすれば

$$\log(D/\delta) = -6650/RT - 0.062 \dots \dots \dots (2)$$

これから活性化エネルギーは 15.3 kcal/mol が得られ、これは、metal 中の C の拡散の活性化エネルギーの範囲 (10 ~ 17 kcal/mol)¹²⁾ に入る。したがって [C] < 0.06 ~ 0.08% では脱炭反応は C の拡散律速であり、求めた D/δ はおおむね妥当なものと考えられる。[C] > 0.06 ~ 0.08% での脱炭速度の温度依存性を求めると

$$\log V = -45300/RT + 9.91 \dots \dots \dots (3)$$

および活性化エネルギー 104.3 kcal/mol を得た。

3.2 酸化性ガスを吹きつけた場合の脱炭反応過程

3.2.1 反応過程の C 濃度の変化

鋼浴表面に O₂, Ar-O (4/1) 混合ガスおよび CO₂ を吹きつけて脱炭したときの C 濃度の変化を Fig. 4, 5, 6 に示す。O₂, Ar-O₂ 吹きつけ (以下 blowing という) の場合は C 濃度は時間に対し直線的に減少している。これらのガス流量を増していくと、0.9 l/min 以上では blowing 開始後すぐ酸化物が生成し、鋼浴表面をおおってしまう、O₂ の反応界面への移動が妨げられ、流量増加による脱炭速度の変化は明りようでなかった。これに対し、CO₂ blowing の場合は、流量が少ないときには、

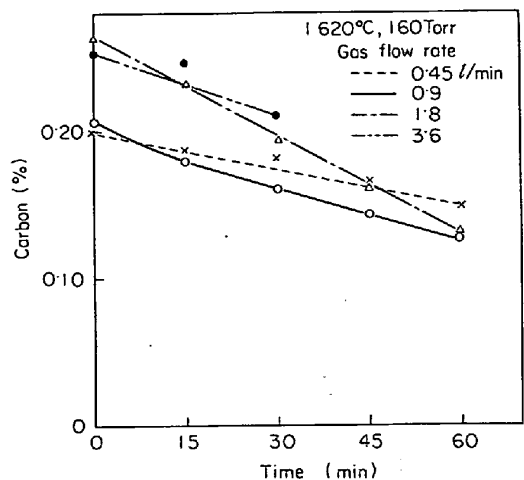


Fig. 4. Change of bath carbon concentration with time during decarburization by pure O₂ gas blowing.

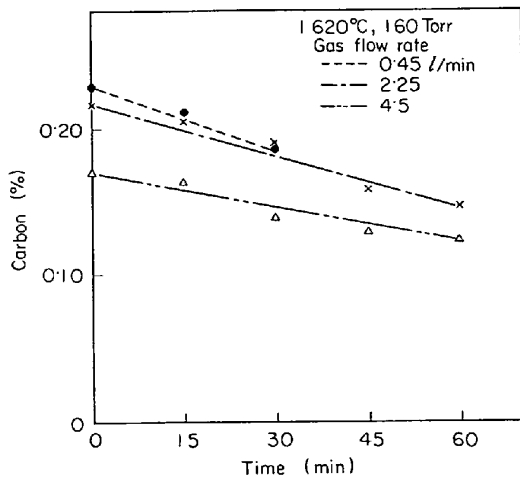


Fig. 5. Change of bath carbon concentration with time during decarburization by Ar-O₂ mixture gas blowing.

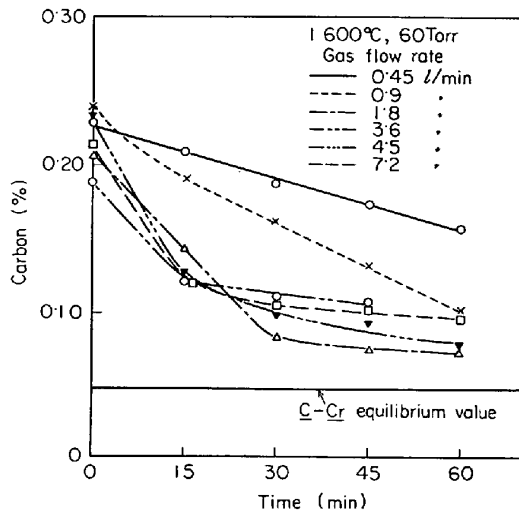


Fig. 6. Change of carbon concentration with time during decarburization by CO₂ gas blowing.

C濃度は、最後まで直線的に減少する。CO₂流量を増すと [C] > 0.12% ではC濃度は直線的に減少した脱炭速度も増加する。が [C] < 0.12% では脱炭速度は減少する。すなわち CO₂流量が 3.6 l/min 以上では [C] = 0.12% 付近でうすい酸化物膜が生成するようになる。この酸化物膜は流量が 3.6 l/min では生成消滅をくり返しているが 4.5 l/min 以上では CO₂の供給を止めても、消滅しなくなる。こうなると急激に脱炭速度は減少する。酸化物膜が生成する前の脱炭速度と CO₂流量の関係を Fig. 7 に示す。CO₂流量が 2 l/min 付近までは脱炭速度はガス流量に対し、直線的に増加するが、4.5 l/min 以上ではほぼ一定となる。

3.2.2 脱炭反応過程の C-Cr の挙動

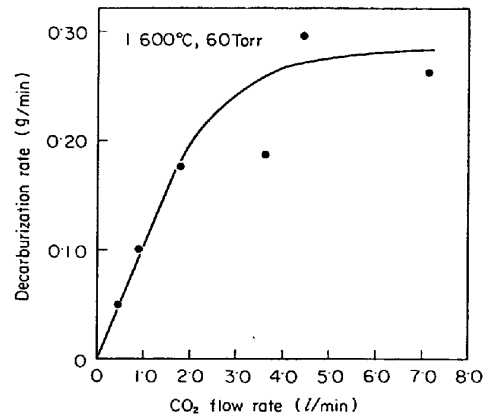


Fig. 7. The effect of CO₂ flow rate on the rate of decarburization under the reduced pressure.

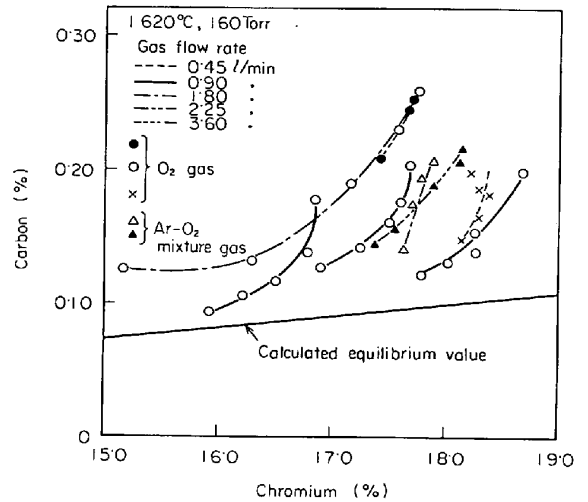


Fig. 8. C-Cr relation during decarburization by pure O₂ and Ar-O₂ mixture gas blowing under the reduced pressure.

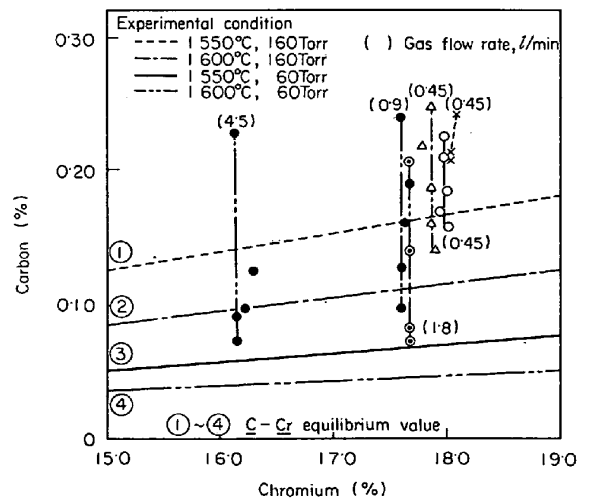


Fig. 9. C-Cr relation during decarburization by CO₂ gas blowing under the reduced pressure.

Table 3. Data of thermochemistry.

$$1/4 Cr_3O_4 + \underline{C} = 3/4 \underline{Cr} + CO(g) \quad \dots (4)$$

$$\log K (a_{Cr}^{3/4} \cdot P_{CO} / a_{Cr_3O_4}^{1/4} \cdot a_C) = -12\,220/T + 7.993^{(13,14)} \quad \dots (5)$$

$$\underline{C} + \underline{O} = CO(g) \quad \dots (6)$$

$$\log K (= P_{CO} / a_C \cdot a_O) = 1\,160/T + 2.003^{(13)} \quad \dots (7)$$

$$SiO_2(s) + 2\underline{C} = \underline{Si} + 2 CO(g) \quad \dots (8)$$

$$\log K (= P_{CO}^2 \cdot a_{Si} / a_C^2 \cdot a_{SiO_2}) = -28\,440/T + 15.776^{(13)} \quad \dots (9)$$

$$e_{C}^{Si} = 0.1^{(14)}$$

$$e_{C}^{Ni} = 0.012^{(14)}$$

$$e_{Cr}^{Cr} = -0.024^{(14)}$$

$$e_{Cr}^{Cr} = -0.10^{(14)}$$

$$e_{Cr}^{O} = -0.13^{(14)}$$

$$e_{C}^{C} = 0.298^{(13)}$$

$$e_{Ni}^{C} = -0.421^{(13)}$$

$$e_{O}^{O} = -1\,750/T + 0.76^{(13)}$$

$$e_{O}^{Si} = -0.137^{(13)}$$

$$e_{O}^{Ni} = 0.005^{(15)}$$

$$e_{Si}^{C} = 0.24^{(14)}$$

$$e_{Si}^{O} = -0.25^{(14)}$$

$$e_{Si}^{Si} = 3\,910/T - 1.77^{(13)}$$

$$e_{Cr}^{Cr} = -0.040^{(15)}$$

$$e_{Cr}^{Cr} = 0^{(15)}$$

$$e_{C}^{O} = -0.097^{(14)}$$

$$e_{Si}^{Ni} = 0.005^{(14)}$$

O₂, Ar-O₂ を blowing したときの C-Cr の挙動を Fig. 8 に, CO₂ blowing したときのそれを Fig. 9 に示す. 図中にはそれぞれの実験条件に対応する平衡値を計算して併記した. なお, 平衡計算に使用した熱力学データは Table 3 に一括して示す. Fig. 8 から O₂, Ar-O₂ のような酸素ポテンシャルの高いガスを blowing した場合は, 実験条件より求めた C-Cr 平衡値よりはるかに高い C 濃度で Cr の酸化が開始され, 鋼浴表面は酸化物でおおわれる. この傾向はガス流量が増すほど著しい. 鋼浴表面に生成した酸化物を X 線回折した結果 Cr₂O₃·3Fe₂O₃, Fe₃O₄ が同定された. 化学分析結果では 53.7% Cr₂O₃, 44.6% FeO_(t), 2.3% SiO₂ であつた. 一方, CO₂ blowing の場合は, 脱炭過程中 Cr の酸化はほとんどともなわず, 平衡値まで脱炭が進行する様子が Fig. 9 よりわかる.

3.2.3 脱炭過程の C-O の挙動

O₂, Ar-O₂(4/1) blowing による脱炭過程の C-O の変化を Fig. 10 に示す. 実験条件に対応する C-O 平衡値および Cr₃O₄ の生成点を計算し, 同図に示す. 脱炭反応が進行するにつれ, C-O 平衡値にそつた変化を示すが, 酸素濃度は平衡値よりやや高い. この図で, ガス

流量が 0.9 l/min 以上のヒートは, いずれも鋼浴表面に厚い酸化物層ができていて, Fig. 11 には CO₂ blowing による脱炭過程の C-O の変化を示す. 全体的にはおおよそ平衡値に等しい. これらのヒートは, 鋼浴表面に酸化物層は生成しなくて, ただわずかに酸化物膜が CO₂ 流量が 3.6 l/min 以上のときに, 脱炭末期に生成するだけである. 酸化物膜が生成するようになると平衡値より酸素濃度が高めになるようである.

3.3 酸性性ガスを bubbling した場合の脱炭反応過程

3.3.1 反応過程の C 濃度の変化

O₂, Ar-O₂(4/1) ガスを鋼浴表面下 20 mm の深さに, 吹き込んだ (以下 bubbling という) ときの C 濃度の変化を Fig. 12, 13 に示す. どちらの場合も, C 濃度は時間とともにほぼ直線的に減少している. O₂ bubbling の場合は, 低温 (1550°C) では流量を増加させると, ランスの先端に酸化物が生成付着してガス供給を困難ならしめた. また Ar-O₂ の場合は流量が 1.35 l/min 以上ではスプラッシュが激しくなりランスが折れたりして実験続

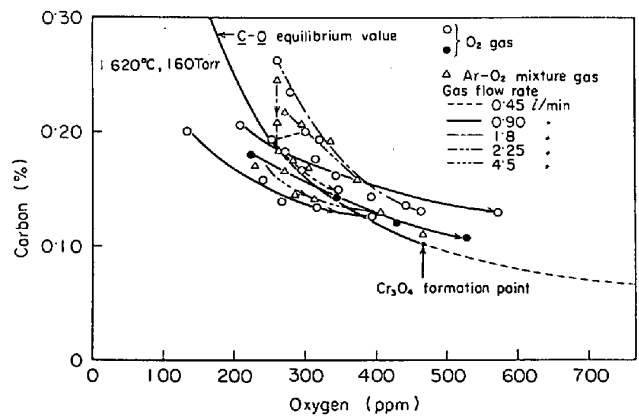


Fig. 10. C-O relation during decarburization by pure O₂ and Ar-O₂ mixture gas blowing under the reduced pressure.

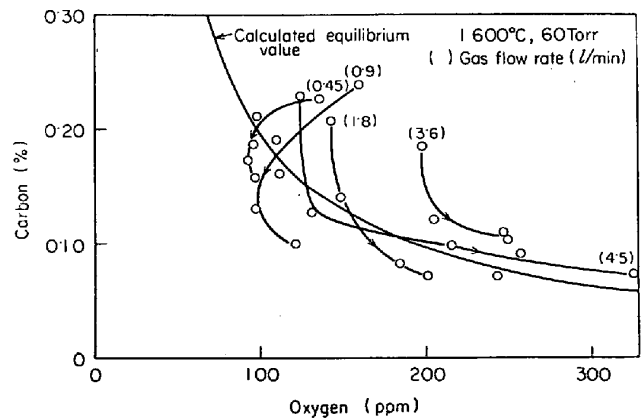


Fig. 11. C-O relation by CO₂ gas blowing under the reduced pressure.

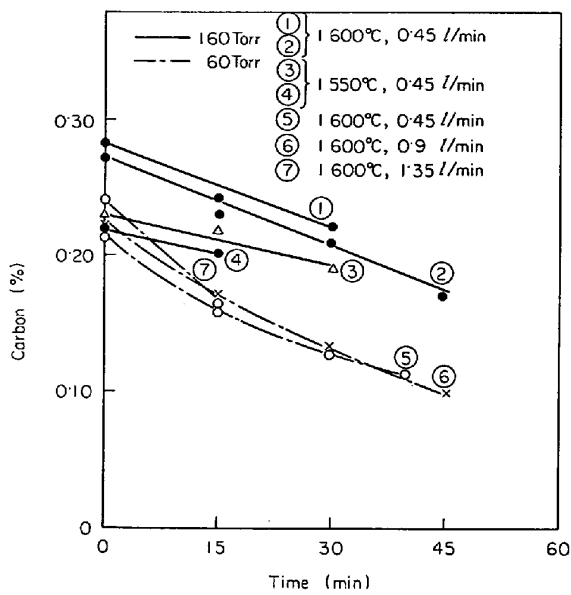


Fig. 12. Change of bath carbon concentration with time during decarburization by O_2 gas bubbling.

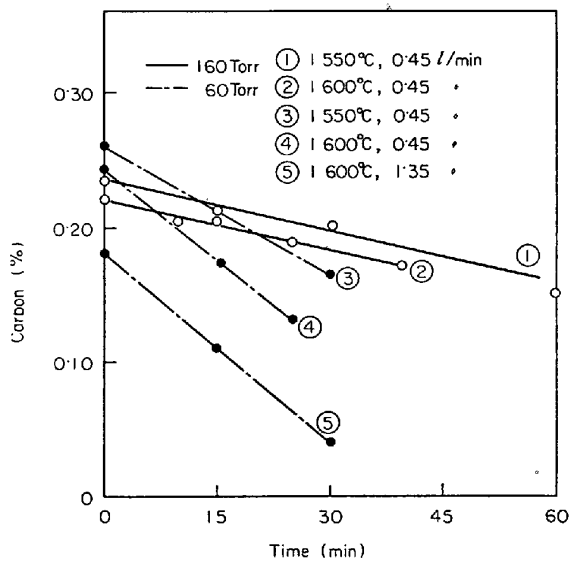


Fig. 13. Change of bath concentration with time during decarburization by $Ar-O_2$ mixture gas bubbling.

行がむずかしいので、bubbling した場合に、ガス流量を変えたときの脱炭速度の変化をみることはできなかった。しかし、鋼浴表面には O_2 の流量を多くした場合でも、blowing のときとは違って、わずかに酸化物の小塊が 2, 3 あるのみであり、 $Ar-O_2$ bubbling の場合には、全くなかった。

3.3.2 脱炭過程の $C-Cr$ の挙動

Fig. 14 に O_2 , $Ar-O_2$ を bubbling して脱炭したときの $C-Cr$ の変化を示す。鋼浴表面へ吹きつけたときとは違って、ほとんど Cr の酸化なしに脱炭が進行してい

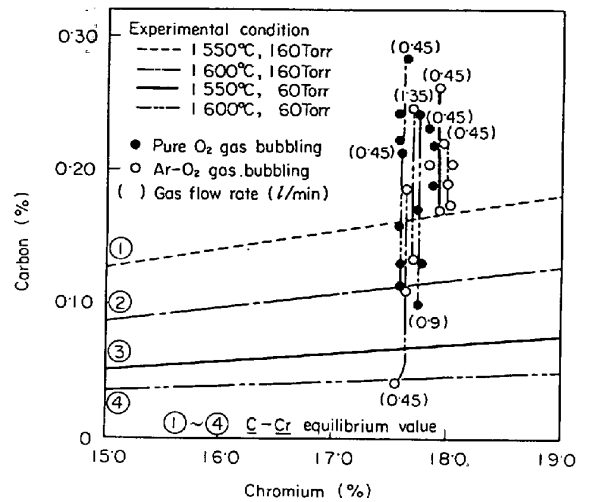


Fig. 14. $C-Cr$ relation during decarburization by O_2 and $Ar-O_2$ mixture gas bubbling under the reduced pressure.

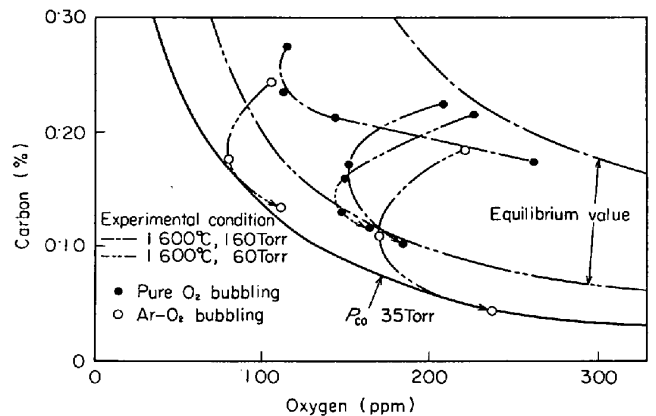


Fig. 15. $C-O$ relation during decarburization by pure O_2 and $Ar-O_2$ mixture gas bubbling under the reduced pressure.

る。 CO_2 blowing の場合と類似した挙動を示している。

3.3.3 脱炭過程の $C-O$ の挙動

Fig. 15 には、鋼浴中に O_2 , $Ar-O_2$ (4/1) を bubbling したときの $C-O$ の変化を示す。この図では、どのヒートも、酸化物は生成していない。 O_2 bubbling の場合は脱炭が進行するにつれ、実験条件に対応する $C-O$ 平衡値に達し、鋼中酸素濃度は、それにそつて変化する。一方 $Ar-O_2$ bubbling の場合はこのときの炉内圧 60 Torr よりも低い CO 分圧と平衡する値にそつて $C-O$ は変化する。このときの P_{CO} を逆算すると約 35 Torr である。これは吹き込んだ Ar により気泡中の CO の分圧が炉内圧より低くなつて効率のよい脱炭が行なわれたことを示している。

3.4 酸化鉄を添加した場合の脱炭反応過程

前項までに、酸化性ガスによる脱炭現象を述べた。そ

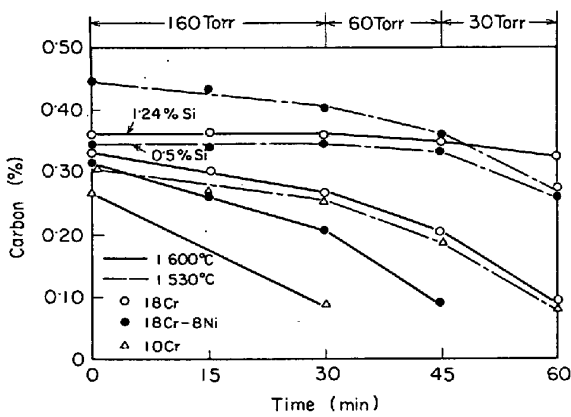


Fig. 16-a. Change of bath carbon concentration with time during decarburization by Fe₂O₃ (160-30 Torr).

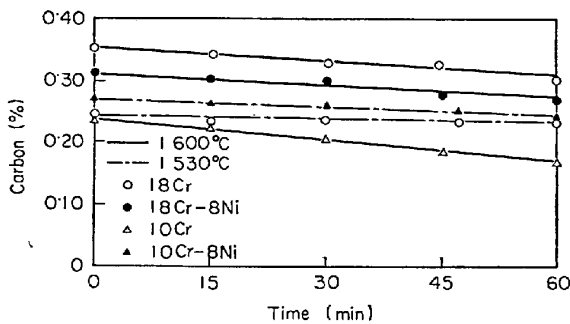


Fig. 16-b. Change of bath carbon concentration with time during decarburization by Fe₂O₃ (400 Torr).

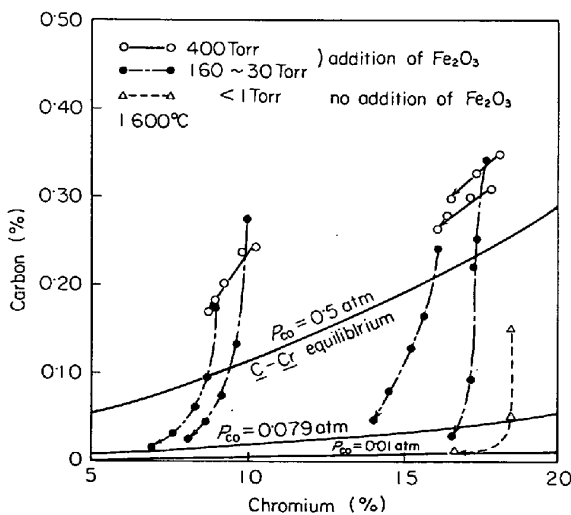


Fig. 17. Relation between carbon and chromium content during decarburization under reduced pressure.

生成されると、供給されたガスは酸化物層のため反応界面への移動が妨害され、一部は未反応のまま系外に排出され酸素の使用効率も悪化した。それで上記の問題点を比較する意味で、直接酸化鉄を添加して脱炭実験を行なった。

3.4.1 脱炭過程の C 濃度の変化

Fig. 16 に、酸化鉄を添加して脱炭したときの C 濃度の変化を示す。炉内圧 160 Torr, 400 Torr では、C 濃度は直線的に減少している。

3.4.2 脱炭過程の C-Cr の挙動

Fig. 17 に、脱炭過程の C-Cr の変化を示す。O₂, Ar-O₂ を blowing したときと同じように、平衡値に達する以前から、若干の Cr の酸化をともなつて脱炭が進行している。Cr の酸化の程度は、炉内圧が高いほど顕著である。

3.4.3 脱炭過程の Si の挙動

真空脱炭操業においては、鋼浴中の Si 含有量が、脱炭効率上から問題になっている。そこで、このシリーズの実験では、とくに Si を添加した場合の脱炭過程についても検討した。Fig. 18 に、脱炭過程の C-Si の挙動を示す。それぞれの図中に $a_{SiO_2} = 1$ としたときの C-Si 平衡値を図示したが、炉内圧が低いとき (160~30 Torr)、これとは無関係に変化している。すなわち、平衡関係からは脱炭反応がまず進行し、C-Si 平衡値に到達してからは、脱珪素しつつ、脱炭するものと予想したが、実際は Si 濃度が 0.3% 位まで減少しないと脱炭は全く進行しない。400 Torr の場合でも同様、Si 濃度が 0.2% 以上では、脱炭反応はおこらず脱珪素のみ進行する。

$a_{SiO_2} = 1$ とした C-Si の平衡に全く無関係に C-Si が変化しているのは、 $a_{SiO_2} = 1$ の仮定が誤りと思われ、MgO るつぽを使用しているので、 a_{SiO_2} は実際には 1 よりずっと低いのであろう。仮りに $a_{SiO_2} = 0.2$ とすれば、炉内圧が 60 Torr でも、Fig. 18-a の③の位置付近に C-Si 平衡値が移動する。とすれば Si 濃度が高いとき、脱炭より脱珪素が優先するのも肯ける。

3.4.4 脱炭末期の C-O 関係

Fig. 19 に、脱炭後の C-O 関係を示す。同図には、C-O 平衡値および Cr₃O₄ 生成点も示した。鋼浴中の酸素濃度は、ほぼ平衡値に近く Cr₃O₄ 生成点よりも低い。にもかかわらず、若干の Cr の酸化がみられたのはスラグ-メタル界面では Cr-O の局部平衡が達成されているためであろう。

3.5 脱炭速度に及ぼす温度の影響

酸化性ガスを blowing あるいは bubbling したとき、および酸化鉄を添加して脱炭したときの、脱炭速度の温

の際、酸素ポテンシャルの高いガスを鋼浴表面に blowing したとき、酸化物が生成され、これが脱炭反応に大きな影響を与えることが予想された。また、酸化物層が

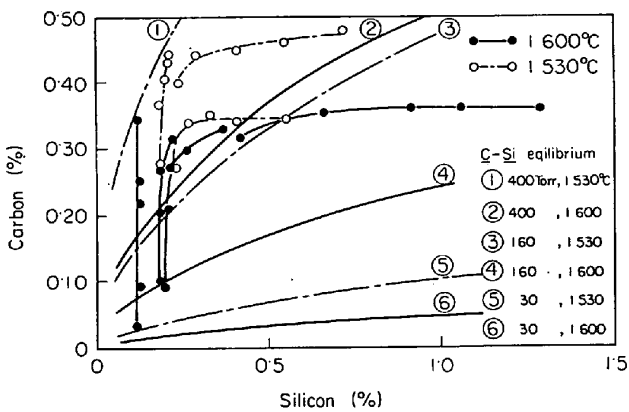


Fig. 18-a. Relation between carbon and silicon content during decarburization by Fe_2O_3 under reduced pressure. (160~30 Torr)

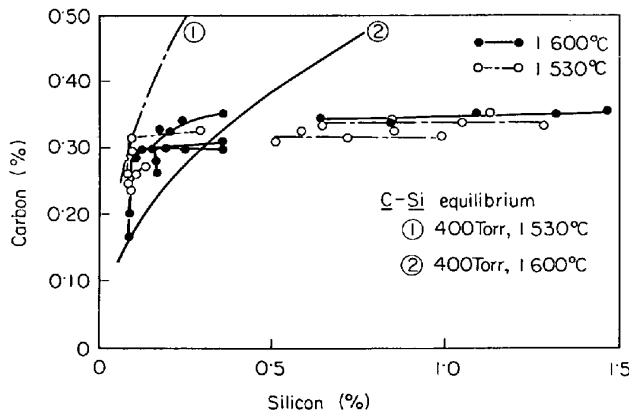


Fig. 18-b. Relation between carbon and silicon content during decarburization by Fe_2O_3 under reduced pressure. (400 Torr)

度依存性を各実験条件について求め、Table 4 に一括して示す。脱炭速度の活性化エネルギーも、Table 4 に併記した。酸化物が生成した条件のものは温度依存性が大きく、ほとんど 100 kcal/mol 以上である。O₂ bubbling したものは、鋼浴表面には、酸化物は生成しなかつたが低温側ではランス先端に酸化物が生成し付着する傾向があり、これも同じ範ちゆうに入るものである。これに対し、CO₂ blowing の場合は非常に小さく、Ar-O₂ bubbling したものは 15~27 kcal/mol である。

3.6 酸素使用効率

酸化性ガスを blowing または bubbling したときおよび酸化鉄を添加して脱炭したときの酸素使用効率を一括して Table 5 に示す。表中で、脱炭効率とは \underline{C} の酸化 ($C \rightarrow CO$) に使用された酸素効率、全酸素効率とは \underline{C} 、 \underline{Si} 、 \underline{Cr} の酸化 ($C \rightarrow CO$, $Si \rightarrow SiO_2$, $Cr \rightarrow Cr_3O_4$) に使用された酸素効率を便宜上、このように定義した。脱

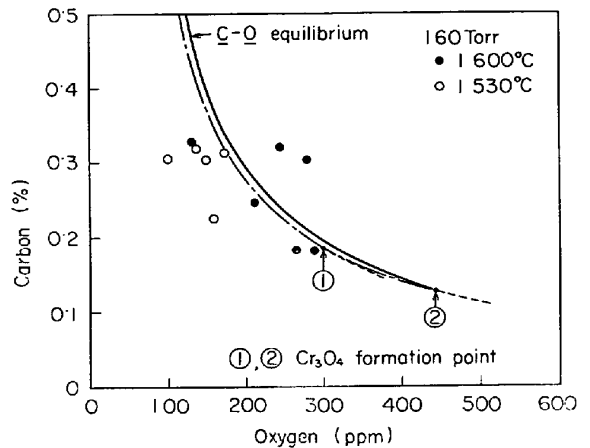


Fig. 19. Relation between carbon and oxygen content after decarburization by Fe_2O_3 under reduced pressure.

炭効率は O₂ blowing が最も悪い。bubbling の場合は \underline{Cr} の酸化をとまわらないで脱炭が進行するので、全酸素効率は低い、脱炭効率は blowing の場合よりよくなる。とくに Ar-O₂(4/1) 混合ガスがよい。酸化鉄添加の場合は意外に良好な結果であった。

4. 考 察

4.1 脱炭過程に \underline{Cr} の酸化損失が伴う理由

O₂, Ar-O₂(4/1) のような酸素ポテンシャルの高いガスを blowing した場合、および酸化鉄を添加した場合には、脱炭過程で、平衡論的には脱炭が優先し、Cr は酸化しないはずのところ、実際には Cr の酸化がかなりあった。この理由は次のように考えられる。18 Cr-8 Ni の組成の鋼浴表面に Cr₃O₄ が生成するときの P_{O₂} は 1550°C では 6.2×10^{-12} atm, 1600°C では 2.11×10^{-11} atm, また、Cr₃O₄ が生成するときの \underline{C} 、 \underline{O} 濃度はそれぞれ、1530°C では 0.167%, 330 ppm, 1600°C では 0.116%, 440 ppm であり、反応界面では、容易にこの値に達しうと思われるし、上述した酸化剤は \underline{Cr} を酸化するのに十分に足るほど高いうえに、Cr 濃度も C 濃度に比べ非常に高い。それで脱炭反応と、Fe, Cr の酸化反応が競争反応として進行する。生成した酸化物は、それ以上の酸素の供給がなければ、溶鋼中の \underline{C} によつて還元されるが、本実験の場合酸化性ガスを供給しつづけるし、またはスラグ中には添加した酸化鉄が多量に存在して酸素の供給源となつていたので、酸化物とくに Cr 酸化物は還元されないでそのまま残存し、結果として平衡論的には、生成しないはずの Cr の酸化が生ずるわけである。鋼浴表面に自由表面がなくなり、酸化物層が厚くなるほどこの傾向は強い。

Table 4. Temperature dependence of the rate of decarburization under the reduced pressure.

		160 Torr	60 Torr
Gas blowing (0.45 l/min)	O ₂	$\log V = 15.563 - \frac{64\,590}{RT}$ $Q = 148.5 \text{ kcal/mol}$	
	Ar-O ₂	$\log V = 4.750 - \frac{23\,090}{RT}$ * $Q = 53.2 \text{ kcal/mol}$	
	CO ₂		$\log V = -1.282 - \frac{92.8}{RT}$ * $Q = 0.21 \text{ kcal/mol}$
Gas bubbling (0.45 l/min)	O ₂	$\log V = 11.302 - \frac{46\,020}{RT}$ $Q = 106.0 \text{ kcal/mol}$	$\log V = 10.494 - \frac{42\,930}{RT}$ $Q = 98.9 \text{ kcal/mol}$
	Ar-O ₂ (4/1)	$\log V = 0.398 - \frac{6\,910}{RT}$ * $Q = 15.9 \text{ kcal/mol}$	$\log V = 2.369 - \frac{11\,800}{RT}$ * $Q = 27.4 \text{ kcal/mol}$
Fe ₂ O ₃ addition		$\log V = 11.66 - \frac{52\,710}{RT}$ $Q = 121.6 \text{ kcal/mol}$	30 Torr
			$\log V = 9.91 - \frac{45\,300}{RT}$ $Q = 104.3 \text{ kcal/mol}$

* Heats which oxide was not observed.

Table 5. Oxygen efficiency (gas flow rate 0.45 l/min).

	Pressure	Temperature of bath	Oxygen efficiency of decarburization	Total oxygen efficiency
O ₂ gas blow	160 Torr	1 620°C	6.8%	19.5%
Ar-O ₂ (4/1) mixture gas blow	160	1 620	53.1	76.6
CO ₂ gas blow	60	1 600	20.8	20.8
O ₂ gas bubbling into the melt	160	1 600	18.2	44.0
	160	1 550	11.8	11.8
Ar-O ₂ (4/1) mixture gas bubbling into the melt	160	1 600	49.8	49.8
	160	1 550	44.4	44.4
Fe ₂ O ₃ addition	160	1 600	50.0	84.5

4.2 脱炭過程の Si の優先酸化について

SiO₂ の酸素ポテンシャル P_{O_2} は Cr₂O₃ の P_{O_2} よりも、もつと低く、[Si]=1% で $P_{O_2}=1.3 \times 10^{-12}$ atm (1 600°C), $P_{O_2}=4.5 \times 10^{-13}$ atm (1 530°C) である。この値は $a_{SiO_2} < 1$ になれば、もつと低くなる。実際 MgO 層を使用しているため a_{SiO_2} は 1 より小さく、C-Si 平衡値も、たとえば Fig. 18-a で 160 Torr 下で a_{SiO_2}

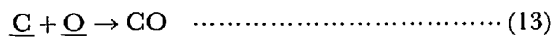
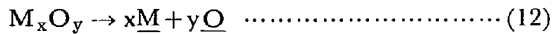
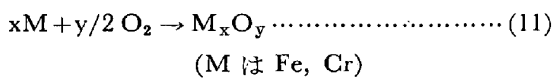
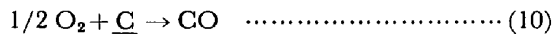
=0.2 とすると ④→② の位置に移動し、平衡論的にも Si が優先強化されうる条件になる。

4.3 脱炭反応機構について

酸素ポテンシャルの非常に低い CO₂ ガスを鋼浴面に吹きつけて脱炭を行なわせた場合、流量が少ない場合または流量が多くとも [C]>0.12% では、鋼浴表面に酸化物の生成はなかつた。この場合、1) 脱炭速度は C 濃

度に依存しない。2) 脱炭速度はガス流量に比例する。
 3) 脱炭の温度依存性は非常に小さい (0.21 kcal/mol) などから、気相側境界膜中の CO₂ 分子の移動が律速過程と考えられる。一方中西ら⁹⁾ はさらに酸素ポテンシャルの低い CO-CO₂ ガスを初期 C 濃度が約 0.1% の鋼浴に吹きつけ、酸化膜のない条件で脱炭を行ない、活性化エネルギーとして 32.0±15.2 kcal/mol を得、また脱炭速度が鋼中 C 濃度と気相中の CO₂ 分圧の積に比例することから、CO₂+C→2CO の化学反応律速と結論している。

O₂, Ar-O₂ のように酸素ポテンシャルの高いガスを吹きつけた場合は CO₂ の場合よりずっと少ない流量で (0.9 l/min), 鋼浴表面に酸化物が生成し、ほとんど鋼浴全面をおつた。Cr の酸化に関する項で考察したごとく Cr₃O₄ の酸素ポテンシャルは非常に低く、C に対し、Cr 含有量が圧倒的に多いため反応界面では Cr-O の局部平衡が成立し、Cr 酸化物が生成する。また、このとき Fe も酸化する。そこで、脱炭反応モデルとして次のような反応が反応界面で行なわれているものとして考察をすすめる。



脱炭反応は (10), (11) 式の競争反応として起こり、ガス流量が多いほど、酸素ポテンシャルの高いほど、温度が低いほど、また、炉内圧が高いほど (11) 式の反応が速い。鋼浴表面に酸化物層ができ鋼浴の自由表面がなくなると、減圧効果が悪化し、さらに Cr の酸化が優先する。つぎに酸化物層ができからの脱炭反応速度の律速過程について検討する。反応界面への C の物質移動速度が遅いため、Cr の酸化が生じるのであり、C の物質移動が律速であると仮定すると、脱炭速度は (1) 式で表わされる。(1) 式を積分したつぎの式

$$\ln \left[\frac{\%C_t - \%C_e}{\%C_0 - \%C_e} \right] = -\frac{S}{V} \cdot \left(\frac{D}{\delta} \right) \cdot t \quad \dots\dots\dots (14)$$

で (D/δ) がわかれば C の物質移動律速としたときの理論脱炭曲線がかかる。ここで %C_t は時間 t における C 濃度、%C₀ は C の初期濃度を示す。予備実験で得た (D/δ)₁₆₀₀ = 0.0141 cm/sec を使用して、初濃度 0.2% C の場合の脱炭曲線を計算し、Fig. 20 に示す。これと実測の脱炭過程の C 濃度の変化 (Fig. 4, 5) と比較すると、実測の C 濃度変化は直線的に減少しており全く異つた挙動を示している。また活性化エネルギーも C の拡散の

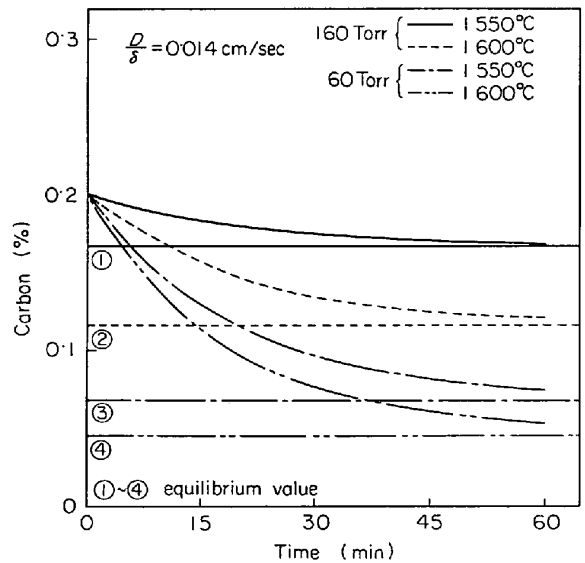


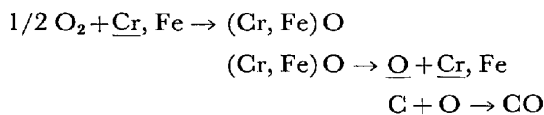
Fig. 20. Change of bath carbon concentration with time calculated assuming that decarburization is controlled by carbon diffusion in the 18 Cr-8 Ni melt.
 (C₀ = 0.2%, D/δ = 0.014 cm/sec)

活性化エネルギーは 10~17 kcal/mol¹²⁾ であり、酸化物層の生成した O₂ blowing の場合、Table 4 から 148.5 kcal/mol と非常に高く、この点からも C の拡散が律速とは言えない。一方液体スラグでの O の拡散の活性化エネルギーは 50~95 kcal/mol¹²⁾ で、実測値は、これより高くなっているが、本実験の場合スラグ(酸化物層)は鋼浴よりも温度が低く、流動性も悪いので、このような高い値となつたのであろうが、この点ははつきりしないが、酸素のスラグからメタルへの供給速度が脱炭速度を支配しているものとするのが、この場合最も妥当と思われる。酸化鉄を添加して脱炭したときの脱炭反応過程は、Fig. 16, Table 4 から上述した O₂ 吹きつけの場合と全く同じような挙動を示すことがわかる。以上のことから、酸素ポテンシャルの高いガスを使用した場合は一たん酸化物が生成し、この酸化物が媒体となつて酸素が、鋼浴中に供給されて脱炭が行なわれる。律速段階は O のスラグ→メタルへの物質移動が律速となるものと推察される。

O₂, Ar-O₂ を鋼浴中に bubbling した場合、鋼浴の分析値上では Cr の酸化はほとんどないが、低温で O₂ ガスを bubbling した場合、または高温でも流量を増加した場合はランス先端に酸化物の生成付着が認められたことから、やはり Fe, Cr の酸化物が一たん生成し、それが C によつて還元される形で脱炭反応が進行するものと考えられる。このとき、Cr, Fe の酸化反応と酸化物と C の反応の間には鋼浴中に吹き込まれた気泡が密接

に關係している。すなわち、イ) bubbling により鋼浴の攪拌が強化され、拡散層の厚さがうすくなる。ロ) 気泡-鋼浴の反応界面の形成により、単に吹きつける場合よりも反応界面は増大する。ハ) 気泡の上昇過程で新しい鋼浴面と接触し、新しい反応界面をつくる。ニ) 気泡とそれに付着した酸化物は(Oの補給に関して言えば)一つの閉鎖系となるので、新しい反応界面と接触していくうち、酸化物は還元されてしまう。結局、ガスの供給方法によつてCrの酸化の程度が大きく異なるのは、気泡-鋼浴、すなわち酸化物-鋼浴の界面積の大小と、その反応界面へのOの供給量の差によるもので、脱炭反応機構としては同じものと考えられる。以上の酸化物がOの供給の媒介物になるという考えについては桑野ら⁶⁾、中村ら⁹⁾も指摘している。

以上、まとめると、含クロム鋼浴の脱炭反応機構は、blowing, bubbling どちらでも



のように酸化物が、とくに酸化鉄が酸素供給の媒介物となるものと考えられ、見かけ上Crの酸化損失なしに、脱炭反応を進行させるには、イ) 高温操業、ロ) 低い炉内圧、ハ) 鋼浴の攪拌の強化、ニ) 反応界面積の増大、などが重要な因子となり、bubbling による供給、とくに Ar-O₂(4/1) bubbling が効果的である。また酸素効率の面から言えば、酸化鉄の添加による脱炭が有効であることがわかった。

5. 結 論

含クロム鋼浴の減圧下における脱炭反応機構について基礎的に検討を行なうために、真空誘導炉で各種方法による脱炭反応実験を行なつた。その結果を総括すると

1) Cの初濃度 0.2~0.3% のステンレス鋼を O₂, Ar-O₂(4/1) のような酸素ポテンシャルの高いガスで脱炭する場合には、一たん Fe, Cr の酸化物が生成し、これら酸化物(とくに鉄酸化物)が酸素供給の媒体となつて脱炭が進行する。blowing により鋼浴表面に酸化物層が形成されてからは、これら酸化物から鋼浴への酸素の供給速度が脱炭反応を律速する。これは酸化鉄添加による脱炭実験によつても確認された。

2) 脱炭過程で、見かけ上Crの酸化を少なくするには、使用する酸化性ガスの酸素ポテンシャルを低く、鋼浴温度はできるだけ高く、また炉内圧を低く、かつ攪拌を強化するのがよいが、酸化性ガスの供給方法も重要な因子であり、一定の条件のもとでは blowing よりも

bubbling の方法が、はるかに有効である。とくに Ar-O(4/1) 混合ガスの bubbling が効果的である。

3) 酸化鉄添加による脱炭は、酸素使用効率が意外によく、使い方がいいによつては、効果的な脱炭方法になると思われる。

終わりに臨み、有益なるご教示をいただきました東北大学教授不破祐博士、東工大助教授後藤和弘博士に、深く感謝の意を表します。

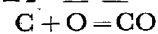
文 献

- 1) M. SCHMIDT, et al.: Stahl u. Eisen, 88 (1968), p. 153
- 2) J. M. SACCOMANO, et al.: J. Metals, 21 (1969), p. 59
- 3) R. F. CARLSON and R. B. SHAW: Iron Steel Eng., 49 (1972), p. 53
- 4) F. OETERS, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969), p. 381
- 5) 西田, 福山, 大岡, 漆山: 鉄と鋼, 56 (1970) 4, S 48
- 6) 丸橋, 桑野: 学振 19 委 9360 (昭和 46 年 11 月)
- 7) 田上, 山田, 藤井: 学振 19 委 9362 (昭和 46 年 11 月)
- 8) 中西, 大井, 住田: 鉄と鋼, 58 (1972), A-17
- 9) 中村, 大野, 桑原, 鈴木: 鉄と鋼, 58 (1972), A-21
- 10) DARKEN: The Physical Chemistry of Steel making, Technology Press and Wiley, (1958)
- 11) 二杵, 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 55 (1969) 6, p. 437
- 12) 溶鋼・溶滓部会 42 年度シンポジウム資料: “溶鉄溶滓における拡散および界面現象”, (昭和 42 年 10 月)
- 13) 学振 19 委編: “製鋼反応の推奨平衡値”, 日刊工業新聞社 (1968)
- 14) ELLIOTT, et al.: Thermochemistry for Steel-making (I), AIME (1963)
- 15) 鈴木, 万谷, 不破: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 20

討 論

【質問】 名大工 坂尾 弘
C-O の平衡値を求める場合、計算の条件はどのようにとられたか?

【回答】 C-O の平衡値 (18-8-0.25 Si*)



$$\log K (= P_{CO}/a_C \cdot a_O) = 1160/T + 2.003 \dots (1)$$

使用した熱力学データ ©印使用(つぎ頁)

Cr% が高いので $\log f_C^{\text{Cr}}$ の値によつて C-O 関係がかなり違う(とくに 1600°C から上下にずれるほど)ので、おのこの値を代入して計算した結果を次頁に図示する。

計算は(1)式に上記の表中の熱力学データを使用し、次式のように整理、これをコンピューターで計算。

$$\begin{aligned} \log [\%O] + (-1750/T + 0.663) [\%O] \\ = \log P_{CO} + 0.123 [\%C] - \log [\%C] \\ - 1160/T - 0.9778 \end{aligned}$$

* melt 中 Si が約 0.25% 残存

	Thermochemistry for steel-making (I) AIME より	学振推奨値	その他
e_{C}^{Si}	◎ 0.1		
e_{C}^{Ni}	◎ 0.012		
e_{C}^{Cr}	◎ -0.024		
e_{C}^{C}	0.22	◎ 0.298	
e_{C}^{O}	◎ -0.097		
e_{O}^{O}	-0.2	◎ $-1750/T + 0.76$	
e_{O}^{Cr}	◎ **		① *** ② -0.040 <20%Cr (不破・万谷)
e_{O}^{Si}	-0.14	◎ -0.137	
e_{O}^{Ni}	0.006		◎ 0.005 <16%Ni (不破・万谷)
e_{O}^{C}	-0.13	◎ -0.421	
e_{O}^{Cr}	◎ -0.10		
e_{O}^{Cr}	◎ -0.13		

** $1620^{\circ}\text{C } 18\text{Cr} \rightarrow \log f_{\text{O}}^{\text{Cr}} = -0.635$

$1600 \text{ } 18\text{Cr} \rightarrow = -0.684$

$1550 \text{ } 18\text{Cr} \rightarrow = -0.744$

*** $\log f_{\text{O}}^{\text{Cr}} = -(369/T - 0.137)[\% \text{Cr}] + 0.0024[\% \text{Cr}]^{1.75}$
(小島・佐野)

(これは $e_{\text{O}}^{\text{Cr}} = -0.040$ を使用した例)

P_{CO} はそのときの雰囲気気圧をとった。

なお講演大会発表のときは、CHIPMAN らのデータを使用。

【質問】 新日鉄基礎研 大野剛正

1. ガスの上吹きの場合と吹き込みの場合で酸素利用率がどのようにかわっているか。
2. 上吹きの場合流量が多くなつたとき酸化物がふえてくることか、酸化+Cの反応が律速になることは考えられないか。

【回答】

1. 酸素効率について

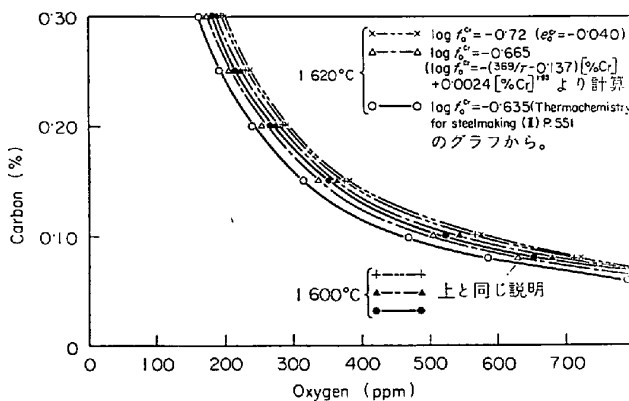


Fig. 1. 18-8-0.25Si組成でのC-O平衡 (160 Torr)

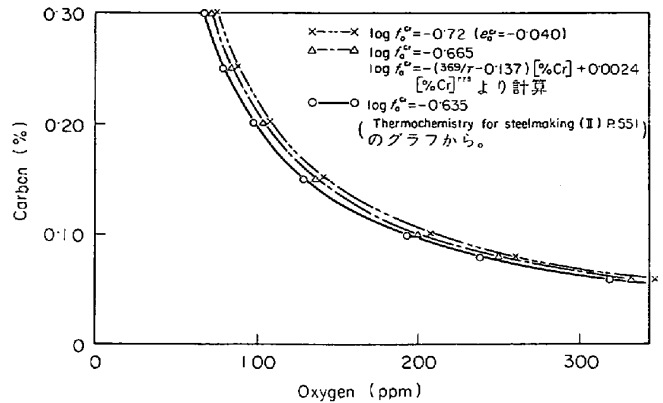


Fig. 2. 18-8-0.25Si 組成のC-O平衡 (60 Torr, 1600°C)

1.1. 酸素効率と流量の関係

Fig. 3, 4 は Pure O_2 , Ar- O_2 混合ガスを吹きつけた場合の酸素効率とガス流量の関係を図示したものである。脱炭に使用される酸素の効率はガス流速とともに減少する。また全酸素効率 (C, Si, Cr の酸化に要した O_2 量を供給酸素量で除したものは) は最大値があり、Pure O_2 吹きつけの場合 35% (0.9~1.8 l/min), Ar- O_2 吹きつけの場合 96% (0.9 l/min) である。ガス流量がそれ以上になると、急激に全酸素効率は減少する。湯面表面に酸化物層が形成し、湯面を厚くおおうためである。

Fig. 5 は CO_2 ガス吹きつけの場合の CO_2 ガス効率と CO_2 ガス流量の関係を図示したものである。 CO_2 吹きつけの場合には Cr, Si の loss が全くなく、脱炭のみ進行するので、脱炭の CO_2 効率=全 CO_2 効率である。

1.2. 酸素効率と供給方法 (Table 1)

これらの関係について、Table 1 に一括して示す。吹き込みの場合は、 O_2 ガスは、ほとんど脱炭のみに使用され Cr, Si の酸化がない。

Table 1. ガス供給量 0.45 l/min

ガス供給方法	雰囲気気圧	浴温度	脱炭の酸素効率	全酸素効率
	Torr	$^{\circ}\text{C}$	(%)	(%)
Pure O_2 吹きつけ	160	1620	6.8	19.48
Ar- O_2 (4/1) 吹きつけ	160	1620	53.1	76.66
CO_2 ガス 吹きつけ	60	1600	20.8	20.8
Pure O_2 吹き込み	160	1600	18.26	44.0
	160	1550	11.8	11.8
Ar- O_2 (4/1) 吹き込み	160	1600	49.86	49.86
	160	1550	44.4	44.4

2. 流量が多くなり湯面上が酸化物でおおわれてきた場合の反応について

純酸素吹きつけて、表面に酸化物層ができたときの脱炭速度の対数と $1/T (^{\circ}\text{K}^{-1})$ の関係は

$$\log v = 15.563 - 64590/RT \quad (160 \text{ Torr})$$

これから見かけの活性化エネルギー Q は 148.5 kcal/mol また、 O_2 ガスの代わりに Fe_2O_3 試薬を添加して減圧

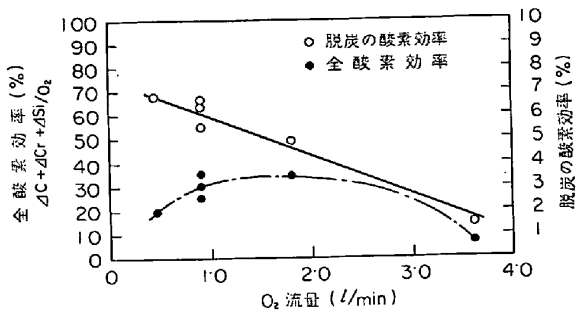


Fig. 3. Pure O₂ ガス吹きつけの場合の酸素効率と流量の関係 (160Torr, 1620°C)
(湯面表面 70 mm φ, 浴深さ 170 mm, 浴重さ 4.5 kg)

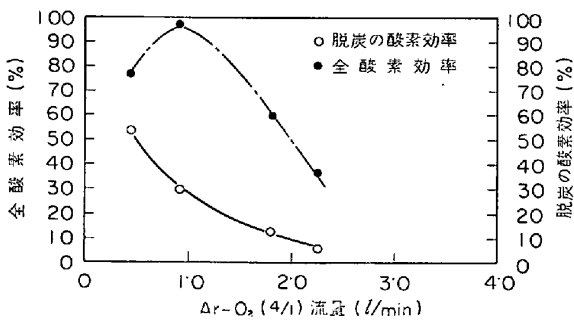


Fig. 4. Ar-O₂ ガス吹きつけの場合の酸素効率と Ar-O₂ ガス流量の関係 (160Torr, 1620°C)

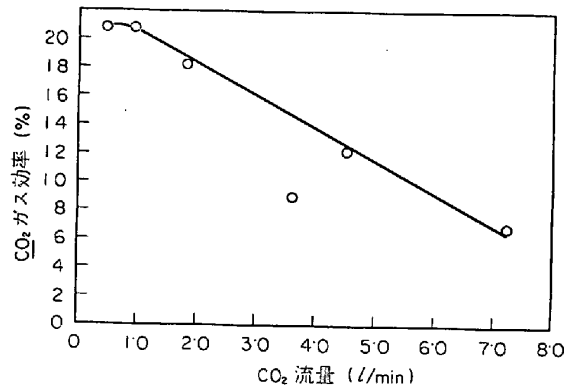


Fig. 5. CO₂ ガスを吹きつけた場合のガス効率と流量の関係 (60Torr, 1600°C), $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ として

脱炭を行なわせた場合は,

$$\log v = 11.66 - 52710/RT$$

見かけの活性化エネルギーは 121.6 kcal/mol である.

これからみると、表面が oxide でおおわれた場合、酸素ガスは、もはや、有効には使われなくて、生成した oxide (とくに、Fe-酸化物*) が脱炭に関与してくる部分が大きくなるものと思われる。

* 生成した酸化物層の分析値

Cr₂O₃ 53.7% FeO 44.6% MgO tr. SiO₂ 2.3%

これを X 線回折した結果

Fe₃O₄, Cr₂O₃·3Fe₂O₃ が認められた。