

技術報告

UDC 669.18.046.517 : 669.14-982 : 669.18.046.554

出 鋼 脱 ガ ス 法 の 応 用*

岡村 正義**・永田 弘之**・三浦 正淑**
新実 高保**・鈴木 章***

Some Applications of Tap Degassing Process

Masayoshi OKAMURA, Hiroyuki NAGATA, Masatoshi MIURA,
Takayasu NIIMI, and Akira SUZUKI

Synopsis:

Behaviour of hydrogen, oxygen, and nitrogen in tap degassing process is studied and the efficiency of the process is found equivalent to the other processes. The degassing steps are divided into two parts. That is, the first is the birth and fall of droplets and the second is the degassing through the free surface of molten bath. The violent motion of the droplet at the first stage is very important. The applications to the de-sulphurization treatment, Al addition technique and the production of low carbon stainless steel are also discussed.

1. 緒 言

近年の特殊精錬法の発達によつて従来の高級鋼の製鋼体系であつた転炉または電弧炉と真空脱ガス処理の組み合わせから転炉または電弧炉と特殊精錬法の製鋼体系に逐次変化しているのが現状であろう。これら特殊精錬炉は精錬について脱ガス(脱酸, 脱水素)に加えて脱硫が可能であり, さらに一層の脱酸, 脱水素の強化を目指すものである。しかもこれらを達成するためには溶鋼の加熱保温が必要であり, 特殊精錬炉は加熱装置を付帯しているのが通常である。

当高砂事業所では発電機, 化学プラント, 製鉄機械, 船用部品などの大形化に対処するため 1975 年新大形鑄鍛鋼工場を完成し 500 t の超大形鋼塊の製造が可能である。この新工場には超大形鋼塊の製造上欠くことのできない保持炉を有しており, この保持炉は特殊精錬の範ちゆうに入り脱酸, 脱硫に対し有効な設備である。しかし合湯にて超大形塊鋼を製造するためには最終ヒートは保持炉を経由しないため, いわゆる電弧炉と出鋼脱ガス装置にて溶製している。したがつてこの最終ヒートの溶鋼は保持炉を経由する溶鋼に比較して脱酸, 脱硫に対し若干劣る懸念がある。そこでこの出鋼脱ガス装置の特性を十分に理解しさらにこの適用範囲を拡大し特殊精錬法に

匹敵する精錬効果を持たせることは健全な超大形鋼塊の製造に対して重要な意味を持つてくると考えられる。そこで本報告では出鋼脱ガス法の基本的な考え方を整理するとともに, この応用について 2, 3 の検討を行なつた。

2. 出鋼脱ガス装置の脱ガス挙動と脱ガス機構

2.1 出鋼脱ガス法の概要

出鋼脱ガス法は Fig. 1 に示すようにストッパーをとり付けた中間取鍋を気密な注入用取鍋の上部にとり付け取鍋を排気したのち溶鋼を中間取鍋に出鋼し, ストッパーを開いて溶鋼を流滴脱ガスしながら真空取鍋内に注入する方法である。

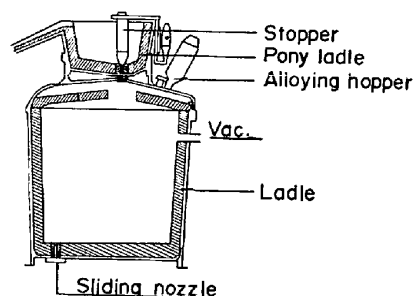


Fig. 1. Schematic drawing of tap degassing apparatus.

* 昭和51年4月本会講演大会にて発表 昭和52年5月26日受付 (Received May. 26, 1977)

** (株)神戸製鋼所 (Kobe Steel, Ltd., 2-3-1 Niihama Arai-cho Takasago 676)

*** (株)神戸製鋼所 工博 (Kobe Steel, Ltd.)

Table 1. Main specification of 100t T. D unit.

Classification	Item	Specification
Ladle	Inside diameter	2 932mm
	Height	3 386mm
	Refractory	Zircon or High Alumina
Vacuum pump system	Steam ejector	6-stage steam ejectors
	Capacity	500 kg/h at 0.5Torr
	Attainable pressure	0.05Torr
Degassing	Time	5~10 min

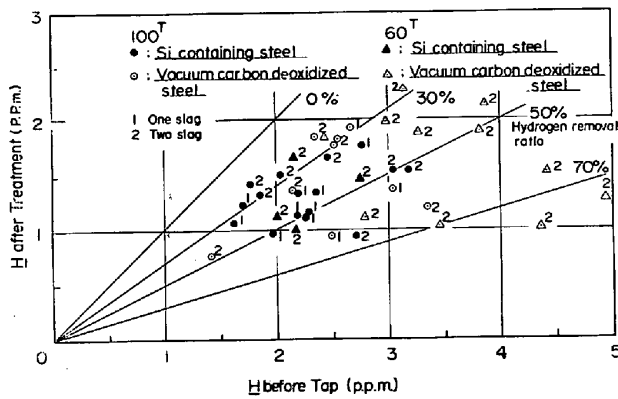


Fig. 2. Hydrogen behaviour in the tap degassing treatment.

したがってこの装置は機構上他の脱ガス法に比較して
 1) 温度降下が少なく出鋼温度をことさら高くする必要がほとんどなく、
 2) 真空処理時間が非常に短かい
 3) 真空処理中あるいは処理後に合金元素や結晶粒度調整剤または仕上脱酸剤を加えることができるという特徴がある。

なお 100 t 出鋼脱ガス設備の諸元を Table 1 に示す。

2.2 出鋼脱ガス装置の脱ガス挙動

2.2.1 水素

Fig. 2 に出鋼脱ガス処理前後のHの挙動を示す。Fig. 2 における出鋼前の溶鋼の温度は 1650~1710°C の範囲で、温度降下は 60 t 炉の場合平均 70°C、100 t 炉の場合 60°C である。Fig. 2 に示すように脱水素率は 30% 以上で 50% 以上の脱水素率を得ることもできる。処理後のHは 2ppm 以下を達成しており、水素に起因する欠陥はない。図中含 Si 鋼と真空炭素脱酸鋼とを比較しているが、とくに大きな差は認められない。なお、出鋼前の Si は約 0.1% 以下で、含 Si 鋼の場合は出鋼脱ガス中にホッパーより FeSi を添加し約 0.25% に調整している。

また、Fig. 2 で One slag 法と Two slag 法との比較を示している。後述するように One slag 法の場合には出鋼前のOが Two slag 法に比較して高いため、出鋼直前に Al を使用しているが、処理後のHは同レベルである。さらに 60 t 炉と 100 t 炉の比較については、60 t 炉と 100 t 炉の単位時間当りの溶鋼の処理量の比は 1 : 1.7 であるが、脱水素率に大きな差は認められない。

なお脱水素率におよぼす出鋼前のO、出鋼脱ガス過程の脱酸量の影響について調査したが、相関は認められなかった。

2.2.2 酸素

Fig. 3 に One slag 法、Two slag 法の出鋼前のCとOの関係を示す。このように Two slag 法の場合には平均的には $P_{CO}=1\text{atm}$ に見掛上平衡している。一方 One slag 法の場合にはなお過剰酸素を含んでおり、 $P_{CO}=1\text{atm}$ 以上の酸素を有している。Fig. 4 に One slag 法、

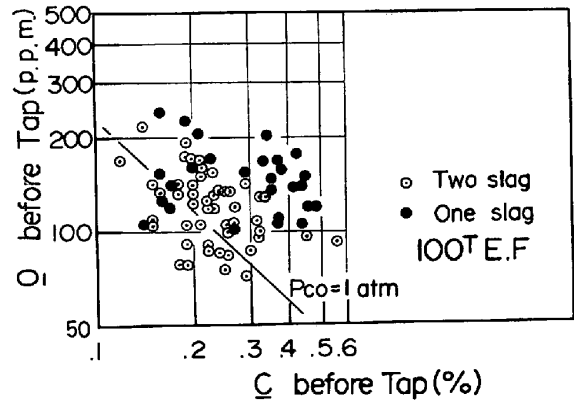


Fig. 3. Relation between C and O before tapping in electric arc furnace.

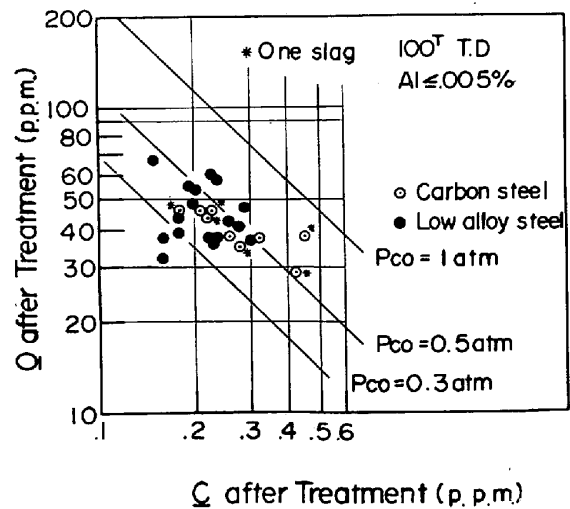


Fig. 4. Relation between C and O in the tap degassing treatment.

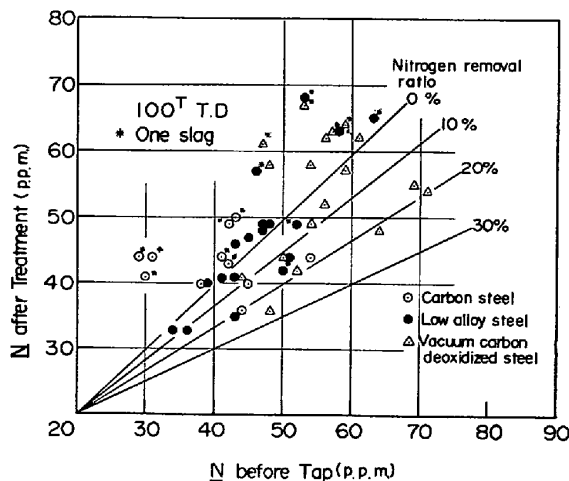


Fig. 5. Nitrogen behaviour in the tap degassing treatment.

Two slag 法の出鋼脱ガス後の \underline{C} と \underline{O} の関係を示す。この図より \underline{O} は平均値として 40ppm を示し、 $P_{CO}=0.3\sim 0.5$ atm に見掛上平衡している。図中 Fig. 3 で示したような One slag 法、Two slag 法の差は認められない。従来 DH²⁾、RH 脱ガス装置の \underline{O} は低炭素レベルで P_{CO} が 0.1~0.2atm に相当し、 \underline{C} が増加すると 0.5atm 程度に相当すると報告されており、このように出鋼脱ガス時の \underline{O} も他の脱ガス装置の脱酸能とほぼ同様と考えてよい。

2.2.3 窒素

Fig. 5 に One slag 法、Two slag 法の出鋼前と出鋼脱ガス処理後の \underline{N} の関係を示す。One slag 法と Two slag 法を比較した場合には明らかに One slag 法の方が処理後の \underline{N} が高い。One slag 法の場合には前述したように出鋼前に過剰酸素を含んでいるので、この過剰酸素を除くことを目的として、処理後の鋼中に Al が残留しない程度 (0.005% 以下) に出鋼前に Al を添加している。したがって One slag 法の場合には出鋼時における電弧炉から中間取鍋間の \underline{N} の吸収が Two slag 法に比較して多いと考えられる。すなわち Two slag 法の場合には電弧炉から中間取鍋までに \underline{O} はあまり変化しないのに対し、One slag 法の場合にはこの過程で脱酸が一部進行しており、 \underline{O} 値は低くなつていと考えられる。従来 \underline{N} の吸収速度は \underline{O} に強く影響されると報告されており³⁾ One slag 法の場合この出鋼過程における \underline{N} の吸収が無視しえず結果的に処理後の \underline{N} が高くなつていと考えられる。

一方 Two slag 法の場合には出鋼脱ガスによつて脱窒反応が進行している。すなわち最大 30% 程度の脱窒が生じている。Two slag 法の場合にも出鋼過程で \underline{N} は吸

収されるため実際にはこれ以上の脱窒反応が進行しているものと考えられる。参考までに Two slag 法で大気出鋼した場合の \underline{N} の増加量は平均 13 ppm である。従来 DH での脱窒反応は 60ppm 以下では進行しないという報告があり⁴⁾、この点からも出鋼脱ガスは効果的な脱ガス法であるといえる。

2.3 出鋼脱ガス装置の脱ガス機構

以上述べたように出鋼脱ガス装置の脱ガス効果は DH、RH などの他の脱ガス装置と比較しても全く遜色のないものである。そこでこの出鋼脱ガス時の脱ガス機構について脱水素の面から若干の検討を行なう。

出鋼脱ガス過程における液滴の飛散状況は設備の関係上直接観察することはできない。しかし真空鑄造過程においてはノズルから真空中に溶鋼が入る瞬間の液滴の状況を直接観察することはできないが、ノズル先端から約 500mm 以降の状況は観察できる。Photo. 1 に液滴の飛散状況の 1 例を示す。ノズル先端から 500mm 程度の

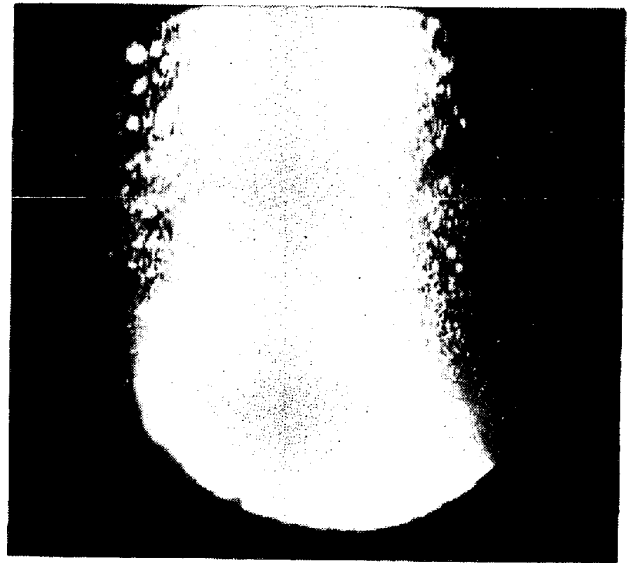


Photo. 1. Droplet during vacuum casting.

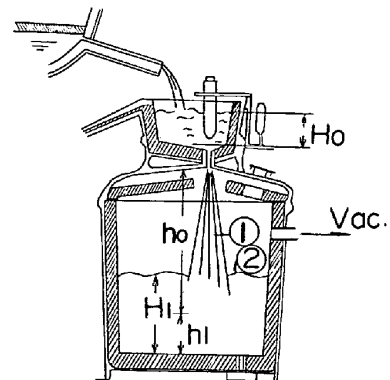


Fig. 6. Degassing step and the notation.

所ではほぼ最終の液滴の状況を示しており、とくにそれ以降で液滴がさらに激しく飛散を続けるようではない。このような状況は出鋼脱ガス過程でも生じていると推定され、溶鋼が真空中に入った瞬間に液滴化されているものと考えられる。

脱水素反応に関する研究は H. KNÜPPEL and F. OETTERS⁵⁾, Yu. V. TARAKANOV and B. V. LINCHEVSKII⁶⁾, M. BOORSTEIN and R. D. PEHLKE⁷⁾, 鈴木, 谷口⁸⁾らの研究があり、この反応は溶鋼中の物質移動律速と報告されている。一方流滴脱ガスに関する研究は前川, 中川, 福本, 谷口⁹⁾ および大井¹⁰⁾の報告があり、とくに大井らは液滴内部に溶鋼の流動がない場合および流動がある場合についてその脱ガス効果におよぼす影響について論じている。

出鋼脱ガス過程におけるHの放出は Fig. 6 に示すように2段階で行なわれる。すなわち 1) 液滴の生成および落下時, 2) 落下後の溶鋼の表面からの放出である。

Hの放出反応は溶鋼中の物質移動律速であり、1次反応に従う。

$$-dH/dt = k_H \cdot A/V \cdot (H - H^*) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、

- k_H : Hの物質移動係数 (cm/sec)
- A : ガス-メタル界面積 (cm²)
- V : 溶鋼および液滴の体積 (cm³)
- H : 時間 t におけるH (ppm)
- H* : 平衡H (ppm)

(1)式を積分しH* ≈ 0とすると次式が得られる。

$$\ln H/H_0 = -k_H \cdot (A/V) \cdot t \quad \dots\dots\dots (2)$$

そこでまず溶鋼表面からのHの放出について検討する。この場合(2)式は(3)式に変換される。(ここで $h_1 = 1/2H_1$ と仮定する。H₁: 出鋼脱ガス終了時の溶鋼深さ, (cm))

$$\ln H/H_0 = -k_H \cdot 1/h_1 \cdot t \quad \dots\dots\dots (3)$$

(3)式を計算するにあたり k_H の値が必要となる。そこで k_H の値はHigbieの浸透説を用いる。

$$k_H = 2(D/\pi\theta)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、

- D : 水素の拡散係数 (cm²/sec)
- θ : 表面更新時間 (sec)

そこでDの値を前川, 中川, 福本, 谷口らの 1×10^{-3} (cm²/sec)⁹⁾を用いて(3), (4)式より求めた $k_H, 1 - H/H_0$ と θの結果を Fig. 7 に示す。最近鈴木らは小型試験の結果, k_H の値として 1550°C, 1580°Cでそれぞれ $0.98 \times 10^{-2}, 1.04 \times 10^{-2}$ cm/sec の値を報告している⁸⁾。Fig. 7 においてθが1secの場合でも脱水素

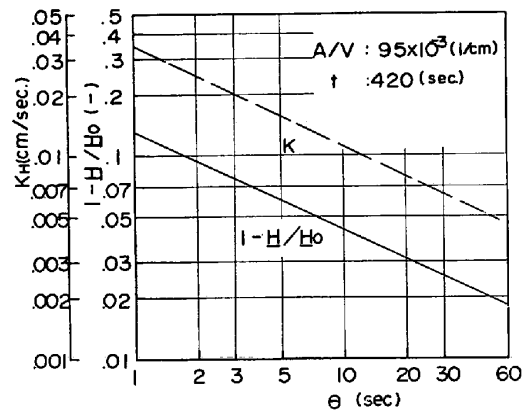


Fig. 7. Relation between hydrogen removal ratio, mass transfer coefficient and surface renewal time.

率は10%程度であり、溶鋼表面からの水素の放出は比較的少ない。

次に液滴の生成および落下時における水素の放出について検討する。この場合液滴の落下時間を次式¹¹⁾から推定する。

$$t_0 = [(H_0 + h_0)^{1/2} - H_0^{1/2}] \cdot (2/g)^{1/2} \quad \dots\dots (5)$$

ここで、

- t_0 : 液滴の滞留時間 (sec)
- H_0 : 中間取鍋内の溶鋼高さ (cm)
- h_0 : 液滴の落下距離 (cm)
- g : 重力速度 (cm/sec²)

(5)式に諸元を代入すると約0.3secとなる。そこで仮りにθを0.3secとし(4)式より k_H を計算すると 6.5×10^{-2} cm/secとなる。そこで液滴の生成, 落下時の水素の放出に対しては(2)式は(6)式に変換される。

$$\ln H/H_0 = k_H \cdot 3/r \cdot t \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで、r : 液滴の半径 (cm)

そこで(6)式に上記 k_H 値, t_0 の値をそれぞれ代入して $1 - H/H_0$ と r の関係を Fig. 8 に示す。この結果より脱水素率50%を得るためには液滴の半径は平均1mmでなければならない。しかし前川ら⁹⁾も流滴脱ガスの研究で指摘しているように、実際にはこのような小滴になつていないとは考えられない。すなわち液滴の生成から落下終了までの反応を単に滞留時間, 液滴の大きさ, ならびに若干の液滴の運動を考慮した程度では説明できない。

化学工学の分野では液滴生成時の物質移動速度がきわめて大きいことは実験的に確かめられており¹²⁾, また気泡生成時の物質移動が大きいことも確かめられている¹³⁾とくに前者については接触面積の変化更新, ノズル噴出による液滴内流動, 界面の不安定さなどの現象の複雑さ

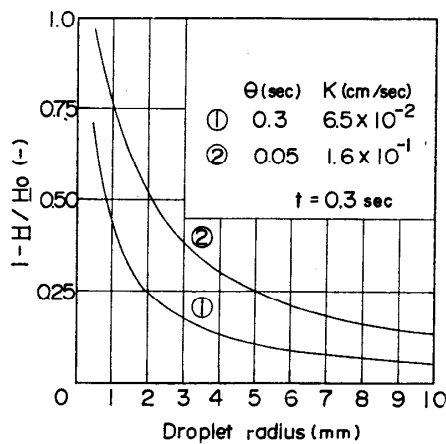


Fig. 8. Relation between hydrogen removal ratio and droplet radius.

のために十分に解明されていない。そこで仮に θ を 0.05 sec とすると k_H は $1.6 \times 10^{-1} \text{ cm/sec}$ となり、そこで同様の計算で $1-H/H_0$ と r の関係を求めた結果を Fig. 8 に示す。この結果より脱水素率 50% を得るためには液滴半径は約 2 mm となる。前川ら⁹⁾は液滴脱ガス時の脱水素機構に関する報告で、CO 気泡中への水素の放出による脱水素効果が無視しえない因子であると述べているが、それとともに本試算結果からもわかるように液滴生成時の運動の激しさも水素の放出に対して無視しえないものと考えられる。

以上のように出鋼脱ガス装置の脱ガスは溶鋼が中間取鍋から真空中に入った瞬間から落下時に生じていると考えられ、他の脱ガス装置と比較して全く遜色のない脱ガス効果が得られる。

3. 出鋼脱ガス法の応用

以上のように出鋼脱ガス装置は他の脱ガス法に比較して短時間 ($5 \sim 10 \text{ min}$) で同等の脱ガス効果が得られるため種々の応用が可能である。

3.1 脱硫

出鋼脱ガス時には前述したように溶鋼は流動化され界面積は非常に増加し、脱ガスはこの落下時にほぼ完了すると思われる。脱硫は一般的に溶鋼成分はもちろんのこと塩基度、(FeO)、(MnO)、O、温度に依存しており出鋼脱ガス装置で適当な処理をすればこの特徴を生かして効果的な脱硫処理を行なうことができる¹⁴⁾。そこで出鋼脱ガス装置の鍋底にあらかじめ乾燥した焼石灰と螢石の混合物を入れ置き、出鋼脱ガス処理と同時に脱硫を行なう方法を検討した。その結果平均脱硫率として 45% が得られ、 0.005% 以下の極低硫鋼の製造も可能である。またこの処理によつて H の増加、温度降下の増加も

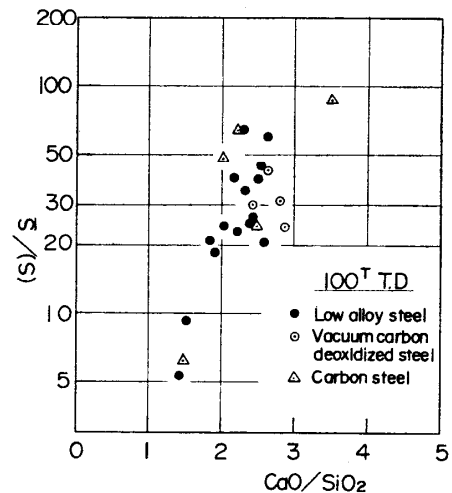


Fig. 9. Relation between CaO/SiO_2 and $(S)/S_0$ at desulphurization treatment in tap degassing apparatus.

認められず、非常に良好な結果を得ている。Fig. 9 にこの処理による $(S)/S_0$ と CaO/SiO_2 の関係を示すが、塩基度が 2.5 程度で分配比として 20~60 程度が得られる。この値は保持炉の結果¹⁾と遜色のないものであり、この処理による脱硫効果が顕著であることを示している。

3.2 Al の制御

Al は非常に活性な元素であるためこれを制御することは困難とされ、これまで種々の方法が検討されてきた。出鋼脱ガス装置の前述した特性を利用すれば、Al を歩留りよく鋼中へ添加することができる。すなわち出鋼脱ガス処理を行ない十分脱酸、脱水素を行なった後、鋼中に Ar を送り込みながら Al を添加することによつて鋼中へ Al を安定して添加することができる。この方式によつて Al 添加を行なった結果を Fig. 10 に示す。この場合の Al の狙いは 0.023% であり、 $\pm 0.005\%$ の範囲内に十分制御することができる。またこの場合の Al の歩留りは 70% であり、本方式を採用することに

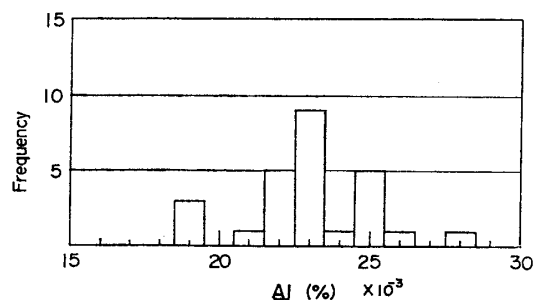


Fig. 10. Al frequency by Al addition after tap degassing treatment.

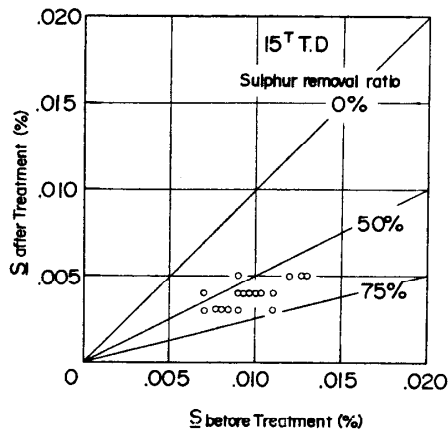


Fig. 11. Sulphur behaviour in tap degassing treatment.

より介在物の浮上も促進されるため、鋼下の O も20ppmが達成され、非常に清浄な鋼の製造が可能である。

3.3 低炭素鋼の製造

最近の特殊精錬法の発達によつてステンレス鋼をはじめ極低炭素鋼の製造が容易になつたが、出鋼脱ガス装置によつても低炭素ステンレス鋼の製造が可能である。すなわち出鋼脱ガス処理前に未脱酸状態で出鋼しこの装置内で激しい流滴化による CO 反応によつて 0.020% C以下の低炭素ステンレス鋼の製造も可能であり、この方式と前述した脱硫法の組み合わせによつて 0.005% S以下の低硫ステンレス鋼の製造も可能である¹⁵⁾。この脱硫法をステンレス鋼に適用した結果をFig. 11に示す。

4. 結 言

出鋼脱ガス装置の脱ガス機構およびその応用について

述べたが、出鋼脱ガス装置は適当な処理を行なうことによつて他の脱ガス装置と同等あるいはそれ以上の効果を発揮させることができる。当高砂事業所においては出鋼脱ガス装置の特性を十分に発揮させ、保持炉と組み合わせることにより健全なる超大形鋼塊の製造を行なうとともに清浄鋼の製造に努めている。

文 献

- 1) 新実高保, 岡村正義: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1691
- 2) 第 27, 第 28 回西山記念講座
- 3) 長降郎, 井上道雄: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1393
- 4) 住友金属: 第 47 回特殊鋼部会資料, 1973 年
- 5) H. KNÜPPEL and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 729
- 6) Yu. V. TORAKANOV and B. V. LINCHEVSKII: Steel in English, (1972), p. 367
- 7) W. M. BOORSTEIN and R. D. PEHLKE: Trans. AIME, 245 (1969), p. 1843
- 8) 鈴木是明, 谷口晃造: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 605
- 9) 前川静称, 中川義隆, 福本 勝, 谷口晃造: 鉄と鋼, 55 (1969), S 329
- 10) 第 12 回西山記念講座
- 11) A. E. HOKANSEN: "Vacuum metallurgy conference 1963", p. 238, 1964, Boston, Amer. Vac. Soc.
- 12) B. D. MARSH and W. L. HEIDEGER: Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 4 (1965), p. 129
- 13) 森一美, 佐野正道, 星野秀夫: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 182
- 14) 神戸製鋼, (高砂): 第 51 回特殊鋼部会資料, 1975 年
- 15) 神戸製鋼, (高砂): 第 10 回電気炉部会第 2 分科会資料