

## 論 文

UDC 669.18.046.564 : 669.046.22 : 669.14.018.8

Ar-O<sub>2</sub> 混合ガス気泡によるステンレス鋼浴の  
脱炭反応挙動に関する研究\*

小林 芳 夫\*\*・丸 橋 茂 昭\*\*\*

The Decarburization Mechanism for Stainless Steel Melt by Ar-O<sub>2</sub>  
Ascending Gas Bubble

Yoshio KOBAYASHI and Shigeaki MARUHASHI

## Synopsis:

The decarburization mechanism for stainless steel melt by Ar-O<sub>2</sub> ascending gas bubbles was studied under atmospheric and reduced pressures in a laboratory-scale induction furnace. Experimental results are summarized as follows:

(1) The rate of decarburization is divided into two stages. In the first stage the rate is constant, being independent of the carbon content, and in the second stage it gradually decreases with the lowering of the carbon content in the bath.

(2) In this experiment, the critical carbon content at 1 600°C is higher than the  $\underline{C}-\underline{Cr}$  equilibrium point that is determined by the  $P_{Co}$ , and the critical carbon content at 1 700°C is slightly higher than the carbon content at which the rate controlling step varies from the gas phase control into the carbon diffusion control at the gas bubble-metal interface.

(3) Regarding chromium yield the submersion depth is a very important factor for reduction of chromium oxide which is formed by Ar-O<sub>2</sub> gas bubbling. The temperature of the melt and Ar/O<sub>2</sub> ratio are also important operational factors for effective decarburizing without an excessive chromium loss.

(4) Ar-O<sub>2</sub> gas bubbling under reduced pressure is a very effective method for decarburizing to extra low carbon content ( $\underline{C} < 0.004\%$ ) without an excessive chromium loss.

## 1. 緒 言

溶鋼 (Fe-C 系) の脱炭反応に関しては、数多くのすぐれた研究<sup>1)</sup>がある、一応、従来の諸成果をみると、脱炭反応機構は  $\underline{C}$  濃度によつて大きく変化し、高炭素側では気相側拡散律速、低炭素側では溶鋼中の  $\underline{C}$  拡散律速という見解が一般的である。

一方、近年ステンレス鋼の新らしい精錬技術として、VOD<sup>2)</sup>、AOD<sup>3)</sup>法などが導入され、ステンレス鋼の脱炭反応に関する研究もかなり多く行なわれてきている。その結果、前者のような上吹き法に関しては速度論的に研究した報告<sup>4)~6)</sup>がいくつか見られるようになってきた。

しかし、後者のような底吹き法に関しては、いくつかの報告<sup>7)8)</sup>がみられるものの、気泡の挙動と脱炭反応との関係について、速度論的な検討を行なつた報告は少ない。とりわけ、かかる脱炭反応を溶鋼への酸素吸収とい

う観点から考察した報告は従来皆無に近い。そこで、著者らはまず、大気圧下で Ar-O<sub>2</sub> 混合ガスをステンレス溶鋼中に吹き込み、その脱炭反応挙動を調査し、さらに従来の一般的な見解にもとづき気相側拡散律速、および溶鋼側  $\underline{C}$  拡散律速を考慮した酸素吸収モデルを設定し、かかるモデルによる理論値と実際の現象を比較検討することにより、Ar-O<sub>2</sub> 混合ガス気泡によるステンレス溶鋼の脱炭反応を速度論的に考察することを試みた。ついで大気圧下で得られた知見をもとに、極低炭素域まで有効に脱炭する方法について検討するために、減圧下でほぼ同様な実験を行なつた。

## 2. 実験方法

## 2.1 大気圧下での実験方法

Fig. 1 (A) に実験装置を、Table 1 (A) に実験条件の概要を示す。(なお、ここで記述する実験方法は定

\* 昭和 51 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 2 月 28 日受付 (Received Feb. 28, 1977)

\*\* 日新製鋼(株)周南製鋼所 (Syunan Works, Nisshin Steel Co., Ltd.)

\*\*\* 日新製鋼(株)周南製鋼所 工博 (Syunan Works, Nisshin Steel Co., Ltd.)

Table 1. Experimental conditions.

	(A) Under atmospheric pressure	(B) Under reduced pressure				
Starting chemical analysis (wt%)	C 0.2~1.0	Cr 5, 18	Ni 0	C 0.01	Cr 18, 30	Ni 0
Melting weight	10 kg			100 kg		
Bath depth	155 mm			250 mm		
Temperature (°C)	1 600, 1 700			1 700		
Oxidizing conditions	4.0 NI/ min			0.9 NI/ min		
(1) Gas flow rate	7/3, 1/1, 3/7			7/2~7/1		
(2) Ar/O <sub>2</sub> ratio	Bubbling from top (Submersion depth 8.0 cm)			Bubbling from top (Submersion depth 10.0 cm) or from bottom		
(3) Gas supplying method	ID 6 mm, OD 16 mm			ID 6 mm, OD 16 mm		
(4) Nozzle diameter						

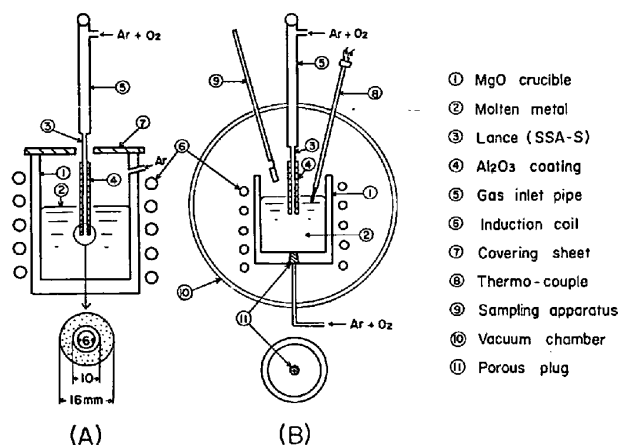


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

常的な方法であり、特殊な実験方法を採用した場合は文中にただし書きをする。) 実験は 10 kg, 3 KC 高周波誘導大気溶解炉内に設置した①のマグネシアルツボ (内径 112 mm, 高さ 250 mm, 溶鋼深さ 155 mm) で、市販の電解鉄、低炭素フェロクロム、黒鉛屑を目標化学成分となるように配合した溶鋼 10 kg を Ar 雰囲気中で溶解、所定の温度 (約 1600°C, および 1700°C) まで昇温する。しかる後、十分予熱された③のアルミナコーティングランス (SSA-S アルミナ管に比較的多孔質なアルミナをコーティングしてあるランスで、内径 6 mm, 外径 16 mm) を上方から鋼浴レベル以下 8.0 cm の位置まで浸漬し、Ar-O<sub>2</sub> 混合ガス (全流量 4.0 NI/ min) 吹精を開始し、同時に、雰囲気置換用 Ar ガスの供給を停止した。なお、Ar, および O<sub>2</sub> 流量は、フロート式流量計で測定し、また、吹精中は約 7 min 間隔でシリカチューブにより半連続的にサンプリングを行ない、同時に溶鋼温度を Pt 30%Rh-Pt 6%Rh 熱電対を用いて半連続的に

測定した。なお、各溶解とも、吹精中は高周波出力を調整し、溶鋼温度を目標温度 ±20°C に調整するとともに、ルツボ上に⑦のアスベストシートを置き、溶鋼と大気との接触を極力防止した。実験での可変な操作量は、1. Ar/O<sub>2</sub> 混合比 (7/3, 1/1, 3/7) 2. 溶鋼温度 (1600°C, 1700°C) 3. Cr 濃度 (大部分 18%Cr, 一部 5%Cr) である。また、C は LECO-IR12 により、Cr は過硫酸アンモニウム酸化容量法、O はクーロマチック法で、それぞれ定量した。

## 2.2 減圧下での実験方法

Fig. 1 (B) に実験装置を、Table 1 (B) に実験条件の概要を示す。実験は 100 kg, 3KC 高周波誘導真空溶解炉内に設置した①のマグネシアルツボ (内径 280 mm, 高さ 440 mm, 溶鋼深さ 250 mm) で、市販の電解鉄、電解クロムを目標化学成分となるように配合した溶鋼 100 kg を Ar 雰囲気中、ないしは真空中で溶解、所定の温度 (約 1700°C) まで昇温する。しかる後、真空溶解の場合にはただちに、また、Ar 雰囲気溶解の場合には、雰囲気置換用 Ar ガスの供給を停止した後、ロータリーポンプにより炉内圧力を約 5 Torr に減圧し、Ar-O<sub>2</sub> 混合ガス (全流量 0.9 NI/ min) 吹精を開始した。また、Ar-O<sub>2</sub> 混合ガスは、先述した③のアルミナコーティングランス (浸漬深さ 10.0 cm) ないしは、ルツボ底部に取りつけた⑪のポーラスプラグ (30φ mm のマグネシア質) により供給した。また、吹精中は約 10 min 間隔で⑧の軟鋼製汲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った。

実験での可変な操作量は 1. Ar/O<sub>2</sub> 混合比 (7/2~7/1) 2. Cr 濃度 (18%Cr, 30%Cr) である。なお、その他の条件については、大気圧下の場合とほぼ同様である。

### 3. 実験結果

#### 3.1 大気圧下での脱炭挙動

##### 3.1.1 脱炭挙動におよぼす Ar/O<sub>2</sub> 混合比, および温度の影響

一例として, Fig. 2 に 18%Cr 鋼の 1600°C における溶鋼中の C 濃度の時間変化を示す. 図より明らかに, C 濃度が時間とともに直線的に減少する領域と, しだいに脱炭速度が低下する領域の二つの領域に区分される. Fig. 3 は, 脱炭速度  $dC/dt$  (%/min) と C 濃度の関係を示す. これらの結果より, 脱炭反応は, 明らかに二つの

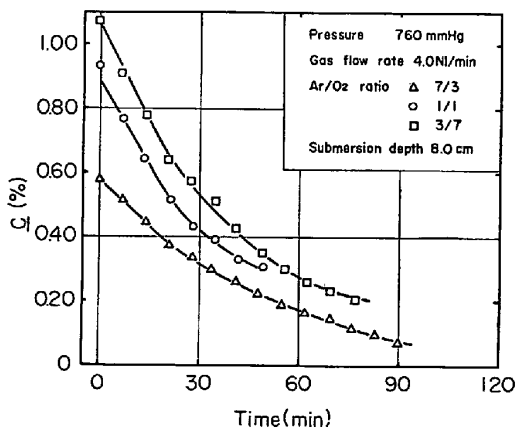


Fig. 2. Change of carbon content with time during decarburization at 1600°C 18%Cr.

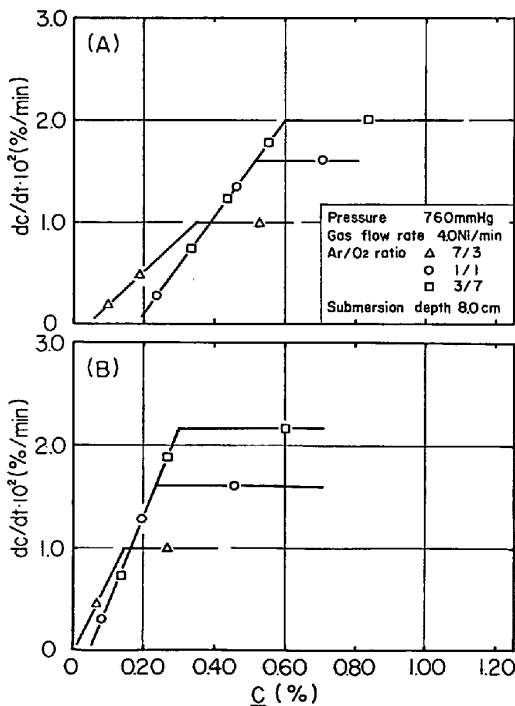


Fig. 3. Rate of decarburization plotted as a function of carbon content (A) at 1600°C (B) at 1700°C (18%Cr).

領域で異なつた挙動を示すことがわかる. すなわち, 脱炭速度が C 濃度に依存せず一定である領域 (以下, 第一期という.) と; 脱炭速度が C 濃度の低下とともに減少する領域 (以下, 第二期という.) である, 以下, この第一期から第二期に変化する C 濃度を変曲点とよぶが, 変曲点の生ずる C (%) は, Ar/O<sub>2</sub> 混合比の大なるほど, あるいは, 溶鋼温度が高いほど低くなる. また, 第一期における脱炭速度は, Ar-O<sub>2</sub> 混合ガス中の酸素分圧の増加とともに大きくなる.

##### 3.1.2 吹精中の C-Cr, C-O の関係

Fig. 4, 5 に吹精中の C-Cr の関係を, Fig. 6 に吹精中の C-O の関係を示す. 図中一点鎖線で示す各 P<sub>CO</sub> における平衡値は次の関係式を使用して計算した.

$$\underline{C} + \underline{O} = \text{CO},$$

$$\log K (= P_{\text{CO}}/a_{\underline{C}} \cdot a_{\underline{O}}) = 1160/T + 2.00 \dots (1)^9)$$

$$1/4 \text{Cr}_2\text{O}_3 = 3/4 \underline{\text{Cr}} + \underline{\text{O}},$$

$$\log K (= [\% \underline{\text{Cr}}]^{3/4} \cdot a_{\underline{\text{O}}}) = -13380/T + 5.99$$

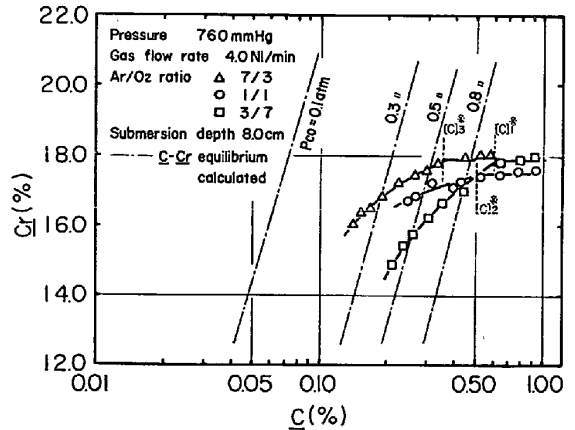


Fig. 4. C-Cr relation during decarburization at 1600°C.

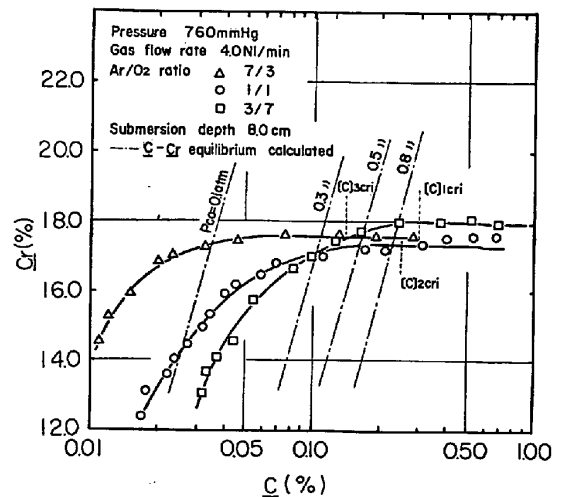


Fig. 5. C-Cr relation during decarburization at 1700°C.

..... (2)<sup>10</sup>

$$e_{\text{C}}^{\text{O}} = 0.298^{9)}, e_{\text{O}}^{\text{C}} = -0.429), e_{\text{C}}^{\text{Cr}} = -0.024^{11)}$$

$$e_{\text{O}}^{\text{Cr}} = -0.040^{14)}, e_{\text{O}}^{\text{Cr}} = -0.364^{12)},$$

$$e_{\text{O}}^{\text{C}} = -1750/T + 0.76^{13)}$$

また, Fig. 4, 5 に示す [C]<sub>1</sub><sup>\*</sup>, [C]<sub>2</sub><sup>\*</sup>, [C]<sub>3</sub><sup>\*</sup>, および [C]<sub>1Cr1</sub>, [C]<sub>2Cr1</sub>, [C]<sub>3Cr1</sub> は, おおの 1600°C, および 1700°C における変曲点の C (%) である. また, 添字 1, 2, 3 は, おおの Ar/O<sub>2</sub> 混合比が 3/7, 1/1, 7/3 に対応する.

Fig. 4 の 1600°C における C-Cr の関係を見ると, 各 Ar/O<sub>2</sub> 混合比において, 変曲点までは Cr はほとんど酸化されず C の優先酸化が進行し, また, 変曲点は Ar/O<sub>2</sub> 混合比が 3/7, 1/1, 7/3 について, みかけ上, 約 1.0 atm, 0.8 atm, 0.6 atm の P<sub>CO</sub> に対応する C-Cr 平衡点に相当している. また, 変曲点以後は Cr の酸化量は増大し, 1600°C では Ar 稀釈率を大きくしても, 通常のスチレンス鋼の C 濃度 (C < 0.05%) まで脱炭すればかなりの Cr の酸化損失が生ずる. 一方, Fig. 5 に示す 1700°C の場合には, Fig. 4 に示す 1600°C の場合と異なり, Cr の酸化が顕著となる C 濃度は Ar/O<sub>2</sub> 混合比が 3/7, 1/1, 7/3 について, それぞれ約 0.8 atm, 0.5 atm, 0.3 atm の P<sub>CO</sub> に対応する C-Cr 平衡点に相当し, 1600°C における P<sub>CO</sub> = 1.0 atm, 0.8 atm, 0.6 atm に比べ低 P<sub>CO</sub> 側に移行する. また, Cr の挙動におよぼす Ar/O<sub>2</sub> 混合比の影響は, Fig. 5 に示すように, Ar/O<sub>2</sub> 混合比が 3/7, 1/1 の場合には, かなりの Cr が酸化する現象が認められ, Cr の酸化損失を防止するためには 7/3 程度の Ar 稀釈率を必要とする. 次に, 吹精中の C-O の関係は, Fig. 6 に示すように第一期では O は Ar-O<sub>2</sub> 混合ガス中の酸素分圧の影響を

Pressure, Temp (°C), Ar/O <sub>2</sub> ratio, --- C-Cr equilibrium calculated			
Gas supplying method	Nozzle diameter (mm)	Submersion depth (cm)	Gas flow rate (Nl/min)
○ Ar/O <sub>2</sub> bubbling	6 x 16	8.0	4.0
● " "	" "	1.0~2.0	" "
▲ " (orifice)	1 x 16	" "	12.0
△ Ar bubbling - O <sub>2</sub> blowing	(6 x 16) + 4 x 6	8.0 + Lance height 4.0	6.0

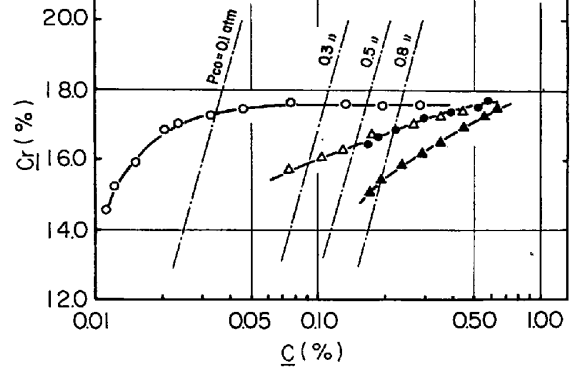


Fig. 7. C-Cr relation during decarburization under various oxidizing conditions.

受けながら脱炭の進行とともに増加し, 第二期からは, Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 析出曲線にそつてほぼ一定の O を示すようになる. なお, 1700°C の場合も上述した 1600°C の場合とほぼ同様である.

### 3.1.3 浸漬深さの影響

Fig. 7 に, Ar/O<sub>2</sub> = 7/3 の場合の, 種々の吹精方法の影響を示す. 図より, 浸漬深さが 8.0 cm での Ar-O<sub>2</sub> 吹き込み (以下, bubbling という.) 以外の吹精方法は高炭素領域においても C と Cr の同時酸化が認められとくに, ノズル先端の内径を極端に小さくしたランス (以下, オリフィスという.) による吹精の場合, Cr の酸化損失が大きい. なお, オリフィスによる吹精条件はガス流量を大きくしガス乱流条件 (N<sub>Re</sub> = 5000) を作り, 気泡のまきこみが起こる条件で実験を行なつたが, オリフィス詰りなどの実験操作上の困難があり参考程度の意味しかもたない. いずれにせよ, Fig. 7 の結果より O<sub>2</sub> が溶鋼表面近傍に当る吹精方法では, 高炭素領域においてもすべて C と Cr の同時酸化が認められる.

## 3.2 減圧下での脱炭挙動

### 3.2.1 吹精中の C 濃度変化

一例として Fig. 8 に, 18%Cr 鋼および 30%Cr 鋼の 1700°C における溶鋼中の C 濃度の時間変化を示す. 図より明らかなように, log [%C] と時間との間には, ほぼ直線関係が成立する. また, 18%Cr 鋼, および 30%Cr 鋼で脱炭速度の差異はほとんど認められない.

### 3.2.2 到達 C 濃度におよぼす Ar/O<sub>2</sub> 混合比の影響

Fig. 9 に, 吹精前 C 濃度と吹精後 C 濃度, すなわち到達 C 濃度の関係を示す. その結果, Ar/O<sub>2</sub> 混合比が 3.5

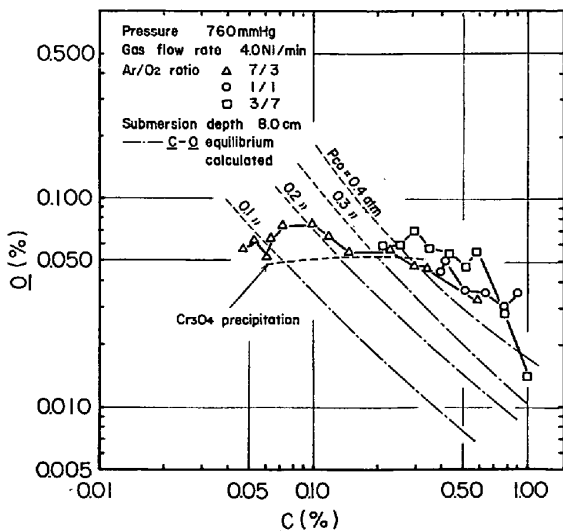


Fig. 6. C-O relation during decarburization at 1600°C (18%Cr).

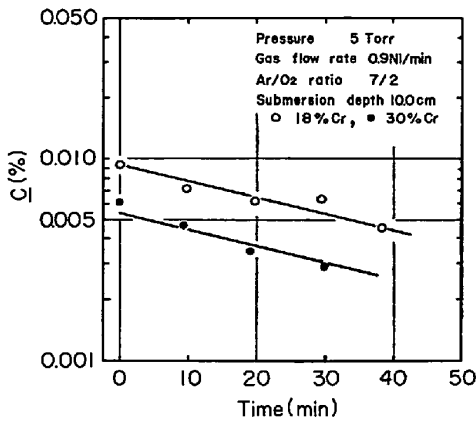


Fig. 8. Change of carbon content with time during decarburization by Ar-O<sub>2</sub> gas bubbling from top at 1700°C.

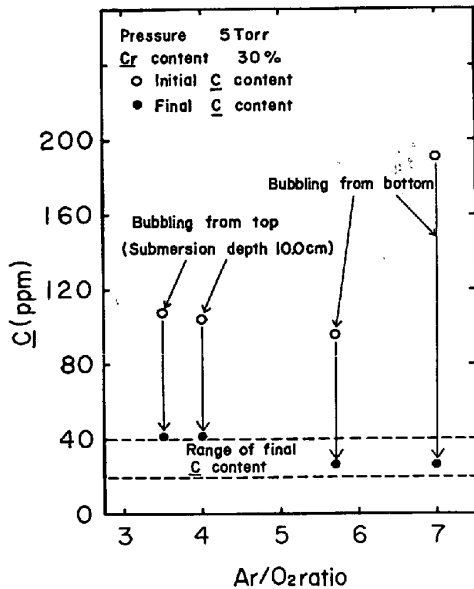


Fig. 9. Relation between final carbon content and Ar/O<sub>2</sub> ratio at 1700°C.

以上では、コーティングランスによる上方からの bubbling, およびポーラスプラグによる底からの bubbling のいずれの場合においても、 $C$ 濃度が 20~40ppm まで効率のよい脱炭が行なわれていることがわかる。

#### 4. 考 察

##### 4.1 大気圧下での脱炭挙動について

###### 4.1.1 変曲点について

3.1.2 で述べたように、18%Cr 鋼において、1600°C では変曲点以後 Cr の酸化量が增大する。しかし、1700°C の場合は、変曲点で Cr が酸化する現象は認められず、変曲点よりもわずかではあるが、小さい  $C$  (%) から Cr の酸化量が增大する。このことから、1700°C における変曲点は、1600°C における変曲点と、冶金的意

味を異にするものと考えられる。

まず、1700°C における変曲点について、従来の脱炭反応の一般的な見解にもとづき、気相側拡散律速、および液相側  $C$  拡散律速を考慮した反応モデルにより検討を行なった。BRIMACOMBE<sup>15)</sup>らは、サイドノズルからの気泡と液体間の物質移動を考慮し、液相側の物質移動速度と、気相側の物質移動速度の比 ( $N^\circ$ )、および無次元物質移動パラメーター ( $K$ ) を使って、律速段階と気泡中の反応性ガスの吸収効率との関係式を導出している。しかし、導かれた関係式は、気泡中の反応性ガス比率が非常に小さい場合、および反応自体が等モル反応などの仮定を包含しており、本実験のように、酸素分圧がかなり大きく、また、O<sub>2</sub> 1モルより2モルのCOガスを発生する系には、直接適用できない。

本実験方法の大部分は、上方からの bubbling であるが、気泡の合体はなく、また、発生するCOガスは気泡に捕捉されるとすると、各律速段階において Appendix に示したごとき関係式が成立する。かかる関係を、一例として、1700°C, Ar/O<sub>2</sub>=3/7 の場合について図式化したのが、Fig. 10 である。Fig. 10 の関係から、1700°C における変曲点が、かりに、高炭素側の気相側拡散律速から液相側  $C$  拡散律速に変化する  $[C]_{Cri}$  に相当するものとする、(A・13) 式より得られる気相側拡散律速から Consecutive control<sup>15)</sup> に変化する  $C$  濃度と、Consecutive control から液相側拡散律速に変化する  $C$  濃度の中間値にほぼ一致する必要があるが各 Ar/O<sub>2</sub> 混合比について、これらの濃度を求め実測値と比較したのが Table 2 である。その結果、1700°C において実測された変曲点は、気相側拡散律速から Consecutive control に変化する  $C$  濃度に近く、中間値よりも若干大きい。また、Fig. 10 より明らかのように、実測される脱炭酸素

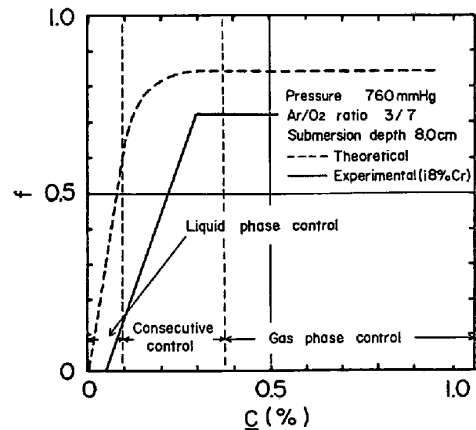
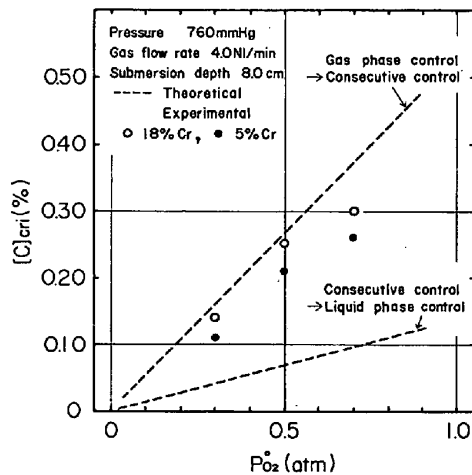


Fig. 10. Relation between fraction of absorbed oxygen ( $f$ ) and carbon content at 1700°C.

Table 2. The comparisons of the observed  $[C]_{cri}$  with the calculated one at 1700°C. (wt%)

Ar/O <sub>2</sub> ratio	Calculated value		Observed $[C]_{cri}$ at 18% Cr
	Gas phase control → Consecutive control	Consecutive control → Liquid phase control	
7/3	0.159	0.045	0.14
1/1	0.265	0.072	0.25
3/7	0.372	0.095	0.30

Fig. 11. Relation between  $[C]_{cri}$  and partial pressure of oxygen in Ar-O<sub>2</sub> gas mixtures at 1700°C.

効率は、気相側拡散律速、および液相側  $\underline{C}$  拡散律速を前提として求めた酸素吸収効率よりも小さい。この原因の定量的解析はむずかしいが、本モデルは  $\underline{C}$  と  $O_2$  の直接酸化を前提としており、後述するように、第一期においても、一部(3)式に示す Cr 酸化物による脱炭が進行しました、とくに第二期においては、(3)式における反応速度定数  $k$  が小さいことにより(3)式の反応自体が律速段階に影響するため、実測される  $[C]_{cri}$  は先述したモデルより求まる  $\underline{C}$  濃度よりも高濃度側に移行したものと考えられる。

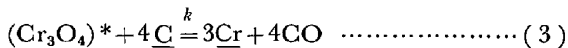


Fig. 11 は、5%Cr 鋼について変曲点を実測し、先の 18% Cr 鋼で実測された変曲点と比較したものである。(なお、図中破線は Table 2 の計算値である。) その結果、5%Cr 鋼の変曲点は 18%Cr 鋼の変曲点よりも小さく、かつその値は気相側拡散律速から Consecutive control に変化する  $\underline{C}$  濃度と、Consecutive control から液相側  $\underline{C}$  拡散律速に変化する  $\underline{C}$  濃度の中間値に近い。このことより、5%Cr 鋼の脱炭における Cr 酸化物の寄与は 18%Cr 鋼に比して小さいことが推察される。

1600°C では変曲点以後  $\underline{Cr}$  の酸化量が增大すること

から、変曲点は第一期の脱炭酸素効率、および Ar/O<sub>2</sub> 混合比により決定される  $P_{CO}$  に対応する  $\underline{C}$ - $\underline{Cr}$  平衡点  $[C]^*$  に相当することが考えられる。しかし、この平衡点は熱力学的平衡点 ( $O_2$  が完全に脱炭に利用された場合でも、Ar/O<sub>2</sub> 混合比が 3/7, 1/1, 7/3 について、 $P_{CO}$  はそれぞれ、0.82 atm, 0.67 atm, 0.46 atm しかない。) よりも高い  $P_{CO}$  を示す、これらの現象は、上吹き法において渡辺<sup>6)</sup>からも確認しており、先の 1700°C の場合と同様に Cr 酸化物による脱炭を考慮しないと説明されないものと考えられる。なお、1600°C の場合にも、先述した 1700°C の場合と同様な取り扱いをし変曲点を計算すると、1700°C の場合のそれとほぼ同一の値となるが、1600°C において実測される変曲点の  $\underline{C}$  濃度はそれらの値よりもはるかに大きく、1700°C における変曲点と冶金的意味が異なることは明らかである。

一方、 $\underline{Cr}$  の酸化が顕著になる  $\underline{C}$  濃度は、1600°C の場合には先に述べたごとく、Ar/O<sub>2</sub> 混合比が 3/7, 1/1, 7/3 について、みかけ上、約 1.0 atm, 0.8 atm, 0.6 atm の  $P_{CO}$  に対応する  $\underline{C}$ - $\underline{Cr}$  平衡点に相当しているが、1700°C の場合には、各混合比において、約 0.8 atm, 0.5 atm, 0.3 atm の  $P_{CO}$  に対応する  $\underline{C}$ - $\underline{Cr}$  平衡点に相当し 1600°C に比べ低  $P_{CO}$  側に移行している。このことは、1700°C の場合、先に述べたごとく  $[C]_{1cri}$ ,  $[C]_{2cri}$ ,  $[C]_{3cri}$  で律速段階が変化するため、かかる  $\underline{C}$  濃度から、脱炭酸素効率が低下しはじめたことを意味するものであり、その結果、1700°C での  $\underline{Cr}$  の酸化が顕著となる  $P_{CO}$  は、1600°C に比べ低  $P_{CO}$  側に移行したものと考えられる。

#### 4.1.2 浸漬深さの影響について

3.1.3 で述べたように、 $O_2$  が溶鋼表面近傍に当る吹精方法では、高炭素領域においてもすべて  $\underline{C}$  と  $\underline{Cr}$  の同時酸化が認められることから、 $O_2$  が溶鋼に当たった初期段階には、Cr 酸化物が生成することは否定できない。しかし、一方では浸漬深さが 8.0 cm での Ar-O<sub>2</sub> bubbling では、溶鋼表面に Cr 酸化物が浮上してくるような現象は認められないことから、気泡浮上過程の反応機

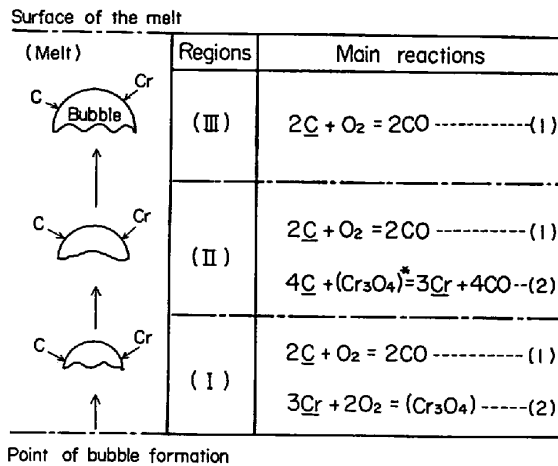


Fig. 12. Schematic representation of decarburization mechanism by Ar-O<sub>2</sub> ascending gas bubble.

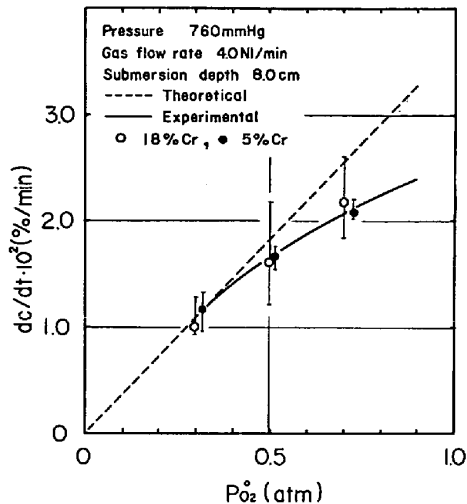


Fig. 13. Effects of the partial pressure of oxygen in Ar-O<sub>2</sub> gas mixtures on the rate of decarburization at first stage (1700°C).

構として定性的に、Fig. 12 に示すような機構が考えられる。すなわち、Ar-O<sub>2</sub> 混合ガスが溶鋼に当たった初期段階では、酸素ポテンシャルが高いため、 $\underline{C}$ と $\underline{Cr}$ の同時酸化が起こる。(以下、同時酸化期(I)という。)しかし、気泡が浮上するにつれ気泡中の酸素ポテンシャルは低下し、同時に、酸化期で生成したCr酸化物による脱炭、ないしは $\underline{C}$ のO<sub>2</sub>による直接脱炭の領域(以下、遷移期(II)という。)に移行し、遷移期(II)ではほぼすべてのCr酸化物が還元され、ついには、 $\underline{C}$ のO<sub>2</sub>による直接脱炭のみの領域(以下、優先酸化期(III)という。)に移行するという機構である。このような反応機構を考えることにより、Ar-O<sub>2</sub> 混合ガス気泡により脱炭を行なう場合、優先酸化期(III)に移行する条件として、浸漬深さという要因の重要性が認識される。Fig. 13 は、気相

側拡散律速を前提とした(A·7)式をRunge-Kutta法で解き、(A·8)式より理論酸素吸収効率を求め、吸収されたすべてのO<sub>2</sub>が $\underline{C}$ と結合するとして理論脱炭速度を求め、実測された第一期脱炭速度と比較したものである。その結果、酸素分圧の小さい、Ar/O<sub>2</sub>=7/3の場合にはよく一致するが、1/1, 3/7と酸素分圧の増加につれて、実測される第一期脱炭速度は理論脱炭速度より小さくなる傾向が認められる。このことより、Fig. 5に見られるように、高炭素領域では、みかけ上 $\underline{Cr}$ 損失はほとんどないが、厳密には理論脱炭速度と実測される第一期脱炭速度の差異分に当量なCr酸化物は還元されずに残留していると考えた方がよいであろう。

なお、Fig. 13でAr/O<sub>2</sub>混合比が1/1, 3/7と酸素分圧の増加につれ、実測される第一期脱炭速度が理論脱炭速度よりも小さくなる傾向は、かかる混合比では酸素分圧が高いため、初期段階で生成するCr酸化物の量が増加し、Cr酸化物が完全には還元されないまま、Fig. 12の遷移期(II)の状態では気泡が浮上してしまうためであるとの説明がされよう。しかし、Fig. 13の結果より酸素分圧の最も小さいAr/O<sub>2</sub>=7/3の場合には、Cr酸化物の還元反応はほぼ完結する条件にあると言える。このように、酸素分圧の大小によりCr酸化物の還元反応を完結させるに必要な浸漬深さは異なるが、浸漬深さが8.0cmの場合のように、Cr酸化物の還元反応が進行するある一定の浸漬深さのもとでは、Fig. 4, 5に示すように、溶鋼温度、およびAr/O<sub>2</sub>混合比が $\underline{Cr}$ 歩留に大きく影響し、高温(1700°C)、かつ高Ar稀釈率(Ar/O<sub>2</sub>=7/3)で脱炭すれば、さほどの $\underline{Cr}$ の酸化損失を伴わず、低炭素域( $\underline{C}$ <0.05%)まで脱炭可能である。

#### 4.2 減圧下での脱炭挙動について

大気圧下での実験結果によれば、Ar-O<sub>2</sub>混合ガスが溶鋼に当たった初期段階に生成するCr酸化物の還元反応を完結させるためには、Ar/O<sub>2</sub>混合比に応じた十分な浸漬深さを確保する必要があること、また、溶鋼温度、および、Ar/O<sub>2</sub>混合比も $\underline{Cr}$ 歩留に大きく影響する要因であることが判明した。そこで、これらの結果にもとづき十分な浸漬深さと溶鋼温度を保持し、ArのCO分圧稀釈効果と、減圧下を利用した極めて低いP<sub>CO</sub>雰囲気下での脱炭挙動について検討した。その場合の吹精中の $\underline{C}$ 濃度の時間変化は、Fig. 8に示すごとく、log[% $\underline{C}$ ]と時間との間にほぼ直線関係が成立する。そこで、4.1.1で考察を行なったごとく、かかる条件下での液相側 $\underline{C}$ 拡散が律速しはじめる $\underline{C}$ 濃度、すなわち気相側拡散律速からConsecutive controlに変化する $\underline{C}$ 濃度を(A·13)式により算出した結果、0.03[% $\underline{C}$ ]という値が得られた。

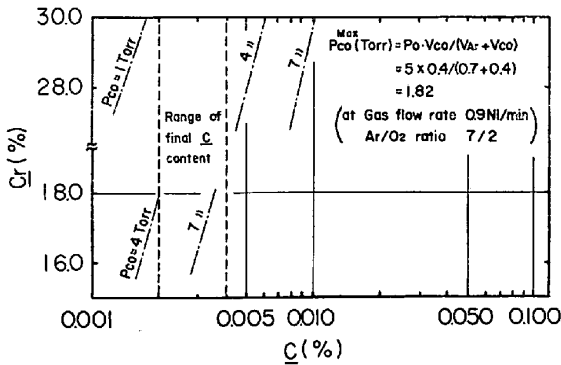


Fig. 14. Relation between final carbon content and  $C-Cr$  equilibrium value at extra low carbon range (1700°C).

また、本実験のように極めて低い  $P_{CO}$  雰囲気下では、Fig. 9 に示したごとく、 $C$  濃度が 20~40ppm まで効果的な脱炭が行なわれており、 $Cr$  の酸化損失は、分析値にあらわれないほどの微量である。次に、Fig. 14 に  $C-Cr$  平衡計算値と到達  $C$  濃度範囲の関係を示す。図中に示したごとく、かりに雰囲気圧力が 5 Torr の場合でも  $Ar/O_2$  混合比 7/2 で吹精すれば、脱炭酸素効率 が 100% のとき、すなわち、 $P_{CO}$  が最大値を示すときでも 2 Torr 前後の極めて低い  $P_{CO}$  を得ることができる。その場合、先に算出したように、0.03[%C] で律速段階が変化しはじめるため、 $C < 0.03\%$  の  $C$  濃度範囲では脱炭速度が  $C$  濃度の低下とともに徐々に減少するが、脱炭速度が減少するだけで、18%Cr、30%Cr 鋼のいずれの場合も、 $Cr$  の酸化損失を伴わず、 $C$  濃度が 20~40ppm まで効果的な脱炭を行ない得ることが Fig. 14 の結果から予測され、実験事実とも一致している。このように、減圧下と  $Ar-O_2$  混合ガス中の  $Ar$  の  $CO$  分圧稀釈効果の相乗効果は、 $P_{CO}$  の低下にきわめて有効に作用し、極低炭素域 ( $C < 0.004\%$ ) まで脱炭精錬することを可能ならしめる。

### 5. 結 言

ステンレス溶鋼を、大気圧下、および減圧下で  $Ar-O_2$  混合ガスにより bubbling を行ない脱炭した場合の現象について調査した。また、かかる脱炭反応を溶鋼への酸素吸収という観点から考察した。

まず、大気圧下での結果を要約すると次のようになる。

(1) 脱炭速度は、変曲点を境にして  $C$  濃度に依存せず一定である第一期と、 $C$  濃度の低下とともに減少する第二期に区分される。また、第一期の脱炭速度は溶鋼温度にほとんど影響されず、また、 $Ar-O_2$  混合ガス中の酸

素分圧の増加とともに大きくなるが、比例的には増加しない。

(2) 本実験における 1600°C での変曲点は、 $P_{CO}$  により決定される熱力学的平衡点よりも高い  $C$  濃度に相当する。また、1700°C での変曲点は、高炭素側の気相側拡散律速から液相側  $C$  拡散律速に変化する  $C$  濃度よりも若干高い  $C$  濃度に相当する。これらは、いずれも  $Cr$  酸化物による脱炭を考慮しないと説明されない現象のように思える。

(3) 浸漬深さ、すなわち気泡の浮上距離は、 $Ar-O_2$  混合ガスが溶鋼に当たった初期段階に生成する  $Cr$  酸化物の還元反応を、気泡浮上過程で完結させるとの見地から極力大きくすることが望ましいと考えられるが、 $Ar/O_2$  混合比が大きい ( $Ar/O_2 > 7/3$ ) 場合には、必要最小限の深さとして 8.0cm 程度あればよい。

(4)  $Cr$  酸化物の還元反応が進行しうるある一定の浸漬深さのもとでは、溶鋼温度、および  $CO$  分圧、すなわち  $Ar/O_2$  混合比が  $Cr$  歩留に大きく影響し、高温 (1700°C)、かつ高  $Ar$  稀釈率 ( $Ar/O_2 = 7/3$ ) で脱炭すれば、さほどの  $Cr$  の酸化損失を伴わず、低炭素域 ( $C < 0.05\%$ ) まで脱炭可能である。

以上の知見をもとに、極低炭素域まで有効に脱炭する方法について検討するため、減圧下での脱炭挙動を調査した結果、次のような結論が得られた。

(5) 減圧下と、 $Ar-O_2$  混合ガス中の  $Ar$  の  $CO$  分圧稀釈効果の相乗効果は、 $P_{CO}$  の低下にきわめて有効に作用し、軽微な  $Cr$  の酸化損失にて、極低炭素域 ( $C < 0.004\%$ ) まで脱炭精錬することを可能ならしめる。

### Appendix 気泡上昇時における反応モデル

#### (1) 気相側拡散律速

この場合、速度式として (A.1) 式が成立する。

$$-\frac{dn_{O_2}}{dt} = \frac{k_{O_2}}{RT} (\pi d_b^2) \cdot P_{O_2} \dots\dots\dots (A.1)$$

また、 $-\frac{dn_{O_2}}{dt} = -\frac{dn_{O_2}}{dx} \cdot \frac{dx}{dt} = -\frac{dn_{O_2}}{dx} \cdot v_B \dots\dots\dots (A.2)$

また、気相側物質移動係数  $k_{O_2}$  については、BAIRD<sup>16)</sup> らが、ポテンシャル流れを仮定して、キノコ状気泡に対する理論式を導出しているが、その値は HIGBIE のモデルとほぼ同じ値を与えるので、ここでは HIGBIE のモデルを気相の物質移動に適用し、さらに、気泡上昇速度の計算では、高周波攪拌の影響は、その上昇流と下降流が気泡の上昇に対して相殺する方向に働くため考慮せず、キノコ状気泡の自由上昇速度について、DAVIES<sup>17)</sup> らが得た式を用いると、(A.1) 式は (A.3) 式のようなになる。



$$-\frac{dn_{O_2}}{dx} = \frac{2}{RT} \cdot \frac{(D_{O_2} \cdot \pi)^{1/2}}{(0.5g)^{1/4}} \cdot d_B^{5/4} \cdot P_{O_2} \dots (A.3)$$

また、(A.3)式における  $d_B$ ,  $P_{O_2}$ ,  $D_{O_2}$  は、それぞれ (A.4) (A.5) (A.6) 式で与えられる。

$$d_B = \left\{ \frac{6RT(n_{Ar}^0 + 2n_{O_2}^0 - n_{O_2})}{\pi \left( P_{O_2} + \frac{\rho g(h-x)}{1.013 \times 10^6} \right)} \right\}^{1/3} \dots (A.4)$$

$$P_{O_2} = \left\{ P_{O_2} + \frac{\rho g(h-x)}{1.013 \times 10^6} \right\} \cdot \frac{n_{O_2}}{n_{Ar}^0 + 2n_{O_2}^0 - n_{O_2}} \dots (A.5)$$

$$D_{O_2} = \frac{D'}{\left\{ P_{O_2} + \frac{\rho g(h-x)}{1.013 \times 10^6} \right\}} \dots (A.6)$$

(A.4) (A.5), および (A.6) 式を用いれば、(A.3)式は最終的に (A.7) 式となる。

$$-\frac{dn_{O_2}}{dx} = \frac{2}{RT} \cdot \frac{(\pi D')^{1/2}}{(0.5g)^{1/4}} \cdot \left( \frac{6RT}{\pi} \right)^{5/12} \cdot \left\{ P_{O_2} + \frac{\rho g(h-x)}{1.013 \times 10^6} \right\}^{1/12} \cdot (n_{Ar}^0 + 2n_{O_2}^0 - n_{O_2})^{-7/12} \cdot n_{O_2} \dots (A.7)$$

ゆえに、(A.7)式において、 $x=h$  での  $n_{O_2}$  を求めると気相側拡散律速での酸素吸収効率  $f$  は (A.8) 式で与えられる。

$$f = (n_{O_2}^0 - n_{O_2}) / n_{O_2}^0 \dots (A.8)$$

(2) 液相側  $C$  拡散律速

この場合、速度式として (A.9) 式が成立する。

$$-\frac{dn_{O_2}}{dt} = \frac{1}{2} \cdot k_C (\pi d_B^3) \cdot C_C \dots (A.9)$$

また、(A.9)式は (1) と同様な取り扱いをすると (A.10) 式となる。

$$-\frac{dn_{O_2}}{dx} = \frac{(D_C \pi)^{1/2}}{(0.5g)^{1/4}} \left\{ \frac{6RT(n_{Ar}^0 + 2n_{O_2}^0 - n_{O_2})}{\pi \left( P_{O_2} + \frac{\rho g(h-x)}{1.013 \times 10^6} \right)} \right\}^{5/12} \cdot C_C \dots (A.10)$$

(A.10) 式の微分方程式を  $x=0$ ,  $n_{O_2}=n_{O_2}^0$  の初期条件で解くと、任意の点  $x$  での  $n_{O_2}$  は (A.11) 式で与えられる。

$$n_{O_2} = n_{Ar}^0 + 2n_{O_2}^0 - \left\{ \frac{1.013 \times 10^6 \cdot C_C (\pi D_C)^{1/2}}{\rho g (0.5g)^{1/4}} \cdot \left( \frac{6RT}{\pi} \right)^{5/12} \cdot \left( P_{O_2} + \frac{\rho gh}{1.013 \times 10^6} \right)^{7/12} + (n_{Ar}^0 + n_{O_2}^0)^{7/12} - \frac{1.013 \times 10^6 C_C (\pi D_C)^{1/2}}{\rho g (0.5g)^{1/4}} \cdot \left( \frac{6RT}{\pi} \right)^{5/12} \cdot \left( P_{O_2} + \frac{\rho g(h-x)}{1.013 \times 10^6} \right)^{7/12} \right\}^{12/7} \dots (A.11)$$

ゆえに、(A.11) 式において、 $x=h$  での  $n_{O_2}$  を求めると液相側  $C$  拡散律速の場合の酸素吸収効率  $f$  は、気相

側拡散律速の場合と同様に、(A.8)式より与えられる。

(3) Consecutive control<sup>15)</sup>

(1)(2)のような、気相側と液相側の物質移動を考慮したモデルでは、気相側拡散律速と液相側拡散律速の中間過程として、Consecutive control の領域が存在する。Consecutive control とは、ある  $C$  濃度において気泡が浮上する過程で、律速段階が液相側拡散律速から気相側拡散律速に連続的に変化する状態を意味する。すなわち、気泡浮上初期は酸素分圧の高い状態にあるため、気相側拡散の方が速く液相側拡散律速となるが、気泡が浮上するにつれ、気泡中の酸素分圧はしだいに小さくなり、浮上中のある点において気相側拡散律速に変化する状態である。なお、その逆の律速段階の変化は論理的にありえない。

一方、Consecutive control の  $C$  濃度範囲は、液相側の物質移動速度と気相側の物質移動速度の相対的な速度差で決定されるため、Ar/O<sub>2</sub> 混合比、すなわち酸素分圧によつて異なり、酸素分圧が小さいほど低炭素側に存在する。このように、酸素分圧の大小により Consecutive control の  $C$  濃度範囲は異なるが、任意の酸素分圧において Consecutive control が成立する  $C$  濃度範囲では先にのべたように、液相側の物質移動速度と気相側の物質移動速度が等しくなる点が、溶鋼中の気泡浮上径路に存在することよりかかる  $C$  濃度範囲は以下のように求められる。

気相側の物質移動速度は (A.1) 式により与えられ、また、液相側の物質移動速度は (A.9) 式により与えられる。従つて、気泡浮上中のある点において (A.1) 式と (A.9) 式が等しいこと、すなわち、(A.7) 式と (A.10) 式が等しいことから、液相側拡散律速から気相側拡散律速に変化するときの  $n_{O_2}$  は (A.12) 式で与えられる。

$$n_{O_2} = \frac{(D_C^{1/2} n_{Ar}^0 + 2D_C^{1/2} n_{O_2}^0) RT C_C}{D_C^{1/2} RT C_C + 2D^{1/2} \left\{ P_{O_2} + \frac{\rho g(h-x)}{1.013 \times 10^6} \right\}^{1/2}} \dots (A.12)$$

一方、先にのべたように、Consecutive control の領域では気泡浮上初期は液相側拡散律速となるため (A.11) 式が成立し (A.13) 式を得る。

$$n_{O_2} = \frac{(D_C^{1/2} n_{Ar}^0 + 2D_C^{1/2} n_{O_2}^0) RT C_C}{D_C^{1/2} RT C_C + 2D^{1/2} \left\{ P_{O_2} + \frac{\rho g(h-x)}{1.013 \times 10^6} \right\}^{1/2}} = n_{Ar}^0 + 2n_{O_2}^0 - \left\{ \frac{1.013 \times 10^6 C_C (D_C \pi)^{1/2} (6RT)^{5/12}}{\rho g (0.5g)^{1/4}} \cdot \left( P_{O_2} + \frac{\rho gh}{1.013 \times 10^6} \right)^{7/12} + (n_{Ar}^0 + n_{O_2}^0)^{7/12} \right\}^{12/7}$$

$$\frac{1.013 \times 10^6 C_C (D_C \pi)^{1/2} (6RT)^{5/12}}{\rho g (0.5g)^{1/4} \left( \frac{6RT}{\pi} \right)^{5/12}} \cdot \left( P_0 + \frac{\rho g (h-x)}{1.013 \times 10^6} \right)^{1/12} \dots\dots\dots (A \cdot 13)$$

(A・13) 式において  $x=0$ , すなわち気泡生成点で液相側拡散律速から気相側拡散律速に変化する条件が成立する場合の  $C_C$  では, 気泡浮上中は気相側拡散律速のみとなるため, かかる  $C_C$  が気相側拡散律速から Consecutive control に変化する濃度に相当する. また,  $x=h$ , すなわち気泡浮上終了点で液相側拡散律速から気相側拡散律速に変化する条件が成立する場合の  $C_C$  では気泡浮上中は液相側拡散律速のみとなるため, かかる  $C_C$  が Consecutive control から液相側拡散律速に変化する濃度に相当する. なお,  $n_{Ar}^0, n_{O_2}^0$  は(A・14)式より求められるノズルを離脱するときの気泡径  $d_{Bf}$  より換算される.

$$d_{Bf} = \left\{ \frac{3\sigma d_{n0}}{\Delta\rho g} + \left( \frac{9\sigma^2 d_{n0}^3}{\Delta\rho^2 g^2} + K_R \frac{Q'^2 d_{n0}}{g} \right)^{1/2} \right\}^{1/3} \dots\dots\dots (A \cdot 14)^{18)}$$

いま, ノズル出口の Ar-O<sub>2</sub> 混合ガスの温度が 1700°C になっているものとする,  $Q'=482\text{cc/sec}$  で気泡径  $d_{Bf}$  は 3.97cm と推算される.

以上の種々の計算に際し,  $\rho, \Delta\rho, \sigma$  については溶鋼組成, および温度に対応するデータがなく, かつその物性値の影響はきわめて小さいため, 川合ら<sup>19)</sup>の測定値を参考に, 1600°C, 1700°C のいずれの場合にも  $\rho=7.0\text{g/cm}^3$ ,  $\Delta\rho$  については気泡の密度は溶鋼の密度に比べて桁違いに小さいため  $\Delta\rho=\rho=7.0\text{g/cm}^3$ , また, 同様に  $\sigma=1550\text{dyn/cm}$  として計算した. なお,  $D_C$  は 1600°C で  $7 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{sec}$ , 1700°C で  $8 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{sec}$ <sup>20)</sup>である. また,  $D'$  は BIRD ら<sup>21)</sup>の式を用いて推算すると, 1600°C で  $4.37\text{cm}^2/\text{sec}$ , 1700°C で  $4.77\text{cm}^2/\text{sec}$  である.

記号

- $C_C$ : 溶鋼中Cのモル濃度 (mol/cm<sup>3</sup>)
- $d_{n0}$ : ノズル外径 (cm)
- $d_B, d_{Bf}$ : 気泡径, およびノズル離脱時の気泡径 (cm)
- $D_C$ : 溶鋼中Cの拡散係数 (cm<sup>2</sup>/sec)
- $D_{O_2}$ : Ar-O<sub>2</sub> 混合ガスにおける相互拡散係数 (cm<sup>2</sup>/sec)
- $D'$ : 雰囲気気圧力 1 atm における  $D_{O_2}$  (cm<sup>2</sup>/sec)
- $f$ : 酸素吸収効率 (-)
- $g$ : 重力加速度 (cm/sec<sup>2</sup>)
- $h$ : 浸漬深さ (cm)
- $k_C$ : 溶鋼中Cの物質移動係数 (cm/sec)
- $k_{O_2}$ : 気相側の物質移動係数 (cm/sec)
- $K_R$ : (A・14)式における定数 (=10) (-)
- $n_{O_2}$ : 気泡中の O<sub>2</sub> のモル数 (mol)
- $n_{Ar}^0, n_{O_2}^0$ : ノズル出口で生成する気泡中の Ar, O<sub>2</sub>

- のモル数 (mol)
- $N_{Re}$ : レイノルズ数 (-)
- $P\rho_0$ : 雰囲気気圧力 (atm)
- $P_{O_2}, P_{O_2}^0$ : 酸素分圧, およびノズル出口での酸素分圧 (atm)
- $Q'$ : 溶鋼温度に換算したガス流量 (cm<sup>3</sup>/sec)
- $R$ : 気体定数 (cm<sup>3</sup>·atm/mol·K)
- $T$ : 温度 (K)
- $v_B$ : 気泡上昇速度 (cm/sec)
- $x$ : 気泡浮上方向の距離 (cm)
- $\rho$ : 溶鋼密度 (g/cm<sup>3</sup>)
- $\Delta\rho$ : 溶鋼と気泡の密度差 (g/cm<sup>3</sup>)
- $\sigma$ : 表面張力 (dyn/cm)

文 献

- 1) たとえば, L. A. BAKER, N. A. WARNER, and A. E. JENKINS: Trans. AIME, 230 (1964), p. 1228
- 2) F. OETERS and K. HEYER: Arch. Eisenhüttenw., 40(1969), p. 381
- 3) C. W. KOONTZ and D. E. MORITZ: Iron Steel Eng., December (1971), p. 65
- 4) 桑野知矩, 丸橋茂昭, 青山芳正: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 863
- 5) 中西恭二, 大井 浩, 住田則夫, 鈴木 幸: 鉄と鋼, 59(1973), p. 1523
- 6) 渡辺哲弥, 峠 竹弥: 鉄と鋼, 59(1973), p.1224
- 7) 中村 泰, 大野剛正, 桑原正年, 鈴木 嵩: 鉄と鋼, 58(1972), A21
- 8) 吉井正孝, 山本里見, 島田道彦, 大野剛正: 鉄と鋼, 61(1975), S112
- 9) 学振製鋼19委員会: 製鋼反応の推奨平衡値, p. 2 [日刊工業新聞社]
- 10) J. CHIPMAN: JISI, 180(1955), p. 97
- 11) 不破 祐, J. CHIPMAN: 鉄と鋼, 45(1959), p. 681
- 12) E. T. TURKDOGAN, L. E. LEAKE and C. R. MASSON: Acta Met, 4(1956), p. 396
- 13) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 23 (1959) 11, p. 671
- 14) 鈴木 鼎, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 20
- 15) J. K. BRIMACOMBE, E. S. STRATIGAKOS and P. TARASSOFF: Met. Trans., 5(1974), p. 763
- 16) M. H. BAIRD and J. F. DAVIDSON: Chem. Eng. Sci., 17(1962), p. 87
- 17) R. M. DAVIES and G. I. TAYLOR: Proc. Roy. Soc., A 200 (1950), p. 375
- 18) 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, 60(1974), p. 348
- 19) 川合保治, 森 克巳, 下瀬敏憲: 鉄と鋼, 59 (1973), S363
- 20) 溶鋼, 溶滓部会報告: 溶鉄・溶滓の物性値便覧, 特別報告書 No. 12, p. 94 [日本鉄鋼協会]
- 21) R. B. BIRD, W. E. STEWART, and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena, (1960), p. 551 [John Wiley and Sons, Inc]