

論 文

UDC 669.187.26 : 621.356.3 : 669.787.669.788

ESR 処理中の水素ピックアップおよび酸化の
主要因子について梶 井 明**・笹 島 保 敏**
坂 田 直 起***・山 村 稔****Some Important Factors Affecting Hydrogen Pick-up and
Oxidation during ESR TreatmentAkira MASUI, Yasutoshi SASAJIMA,
Naoki SAKATA, and Minoru YAMAMURA

Synopsis:

ESR experiment was made by a test furnace (600kVA) in order to investigate the hydrogen pick-up and oxidation of Al, Si, and Mn during ESR treatment.

From the studies on the behaviour of hydrogen during ESR treatment, it has been found that the partial pressure of water vapor in the atmosphere, gas/slag interface area, slag composition, electrode hydrogen content, remelting rate, and slag quantity are the factors that control the hydrogen content in ESR ingot. Based on these test results, and on the assumption that the transfer rate of (OH⁻) through the gas/slag interface controls the hydrogen pick-up velocity, a mathematical model was made for the behaviour of hydrogen during ESR treatment. The physical and chemical constants used in this model were discussed.

From the experiments on oxidation of metal, it was found that SiO₂ content in slag played a very important role for the oxidation of metal and that Si, Al and Mn contents in metal were in an apparent equilibrium with slag compositions. By using these test results, a mathematical model for the oxidation of metal during ESR treatment was made and discussed.

1. 結 言

ESR 法は表面性状、凝固組織、偏析および介在物などに優れた鋼を製造する有効な方法であり、これらの特色をいかした利用方法が数多く報告されている¹⁾。しかし ESR 鋼塊は歩留の向上²⁾、製品製造工程の省略³⁾、偏析や介在物などの極めて少ない高級材の製造⁴⁾などを目的として使用されるため、冶金的特性としては非常に厳しい要求を満さねばならない。このような苛酷な条件を満すためには ESR 法といえども技術的問題がないわけではない。

特に高張力鋼、極厚鋼板用鋼などでは水素割れ感受性が高く、できる限り水素濃度を低く保たねばならない。ESR 処理中の水素の挙動についての研究は何件^{5)~14)}かすでに報告されているが、普遍的に最適条件を設定する

にはデータが不十分である。他方、Al, Si, Mn などの酸素と親和力の強い元素が ESR 処理中に変動し、ESR 鋼塊の高さ方向で偏析を作ることが知られているが、この現象^{1)15)~23)}を定量的に扱った論文も非常に少ない。

上記の 2 つの問題はともに ESR 処理中のガス/スラグ/メタルの 3 相で起きる物質移動および化学反応を考慮して検討すべきである。本研究では種々の雰囲気、スラグおよび溶解条件で、600 kVA の実験用 ESR 装置を用いて実験し、水素の移動機構および Al, Si, Mn の酸化還元機構について検討した。

2. 実 験 方 法

実験条件の概要については Table 1 に示した。水素の挙動を調べる実験と Al などの酸化還元についての実験は別々に行なわれたので若干の相異がある。

* 昭和 49 年 9 月特殊精錬部会第 1 回シンポジウムにて発表 昭和 52 年 3 月 4 日受付 (Received Mar. 4, 1977)

** 日本鋼管(株)技術研究所 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K., 1-1 Minamiwataridacho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

*** 日本鋼管(株)技術部 (Technology Department, Nippon Kokan K. K.)

**** 日本鋼管(株)福山製鉄所 (Fukuyama Works, Nippon Kokan K. K.)

Table 1. Experimental conditions.

1. Mold size : 180 mm dia. × 1 400 mm height for round ingot, 130 mm × 310 mm × 1 400 mm for slab ingot
2. Electrode size : 80 mm dia, 100 mm dia. for round ingot 70 mm × 250 mm for slab ingot
3. Remelting voltage : 30V ~ 50V AC
4. Remelting current : 2kA ~ 6kA
5. Remelting rate : 70 kg/h ~ 170 kg/h
6. Slag type : CaF₂-Al₂O₃-CaO type
7. Slag amount : 5 kg ~ 12 kg
8. P_{H₂O} of atmosphere : 0 ~ 25 mmHg
9. Chemical analysis of electrode (%)

C	Si	Mn	P	S	Al	H
0.37 ~0.43	0.15 ~0.35	0.60 ~0.90	0.030	0.035	0.010 ~0.100	tr.

2.1 水素に関する実験

モールドは主として固定式 180 mm φ × 1 400 mm 高さを使用し、一部で 130 × 310 の扁平モールドを使用して行ない、溶解電圧は特に変化させず主として 40 ~ 50V を中心に実験した。溶解速度は電流値を変えて変化させ、フィルレーションを変えるには電極径を変えて実験した。スラグは主として 60CaF₂-25Al₂O₃-15CaO を用いたが、スラグの影響を調べる実験については、この他に 70CaF₂-30Al₂O₃ および 20CaF₂-40Al₂O₃-40CaO を用いて実験した。スラグは使用前に 800 ~ 900°C で 5 h 以上加熱乾燥し、添加方法としては全量の 40% を溶解前に鑄型内に添加し、残りの 60% は溶解開始後約 10 min で分割投入した。溶解雰囲気の水蒸気分圧の影響は四季で変化する水蒸気分圧の変化を利用した実験と、特に低水蒸気分圧の実験には積極的に Ar, Ar + O₂ シールを行なつて水蒸気分圧を低下させた実験とがある。電極中の水素濃度の影響を調べるため、水素濃度を高めた実験や、スラグの持込む水分の影響を調べるため、リターンフラックス（溶解に使用したスラグをすばやく次の溶解用のスラグとする）を用いた実験を行なつた。水素分析試料は ESR 鋼塊軸心部より水冷しながら約 7 mm φ × 15 mm の試料に鋸切断され、分析まで液体窒素中で保存した。他方、一部の試験で ESR 処理中に溶融プールから 5 mm φ 石英管で吸上採取した試料の水素分析をし、その時点で凝固したと考えられる鋼塊軸心部の分析値とを対比したところ、両者の差は高々 ±0.5 ppm の差（相対誤差として 15% 以内）であつた。このことから、ESR 鋼塊軸心部の分析値は採取位置が凝固した時点の溶鋼プールの水素濃度をほぼ正確に表わしているも

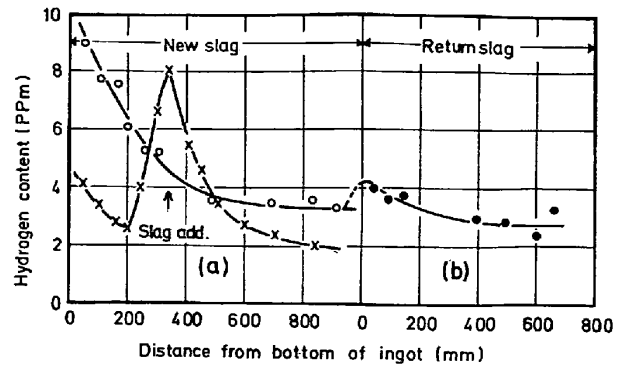


Fig. 1. Effect of water content in ESR flux on hydrogen pick-up during ESR treatment.

のと考えた。

2.2 Al, Si, Mn に関する実験

当実験では主として 180 mm φ の鑄型を使用し、一部 130 × 310 mm の扁平鑄型を使用した。溶解速度の変化は溶解電流のみによつて行ない、ララグは 60CaF₂-25Al₂O₃-15CaO だけに限つた。メタル分析は電極と鋼塊軸心部でおこない、スラグの成分変化は処理中に鉄製のサンプラーでスラグを採取し分析して調べた。

3. 実験結果

3.1 ESR 処理中の水素濃度変化に及ぼす諸要因

3.1.1 スラグの持込み水分の影響

当影響を調べるため次のような実験をした。加熱乾燥した新しいスラグを初期に添加する実験（○印）と、そのあとのヒートに前ヒートで使用したスラグをすばやく粉砕して使用する実験（●印）と、新スラグを溶解中期に添加する実験（×印）を行なつた。この結果を Fig. 1 に示した。新スラグを使用すると初期の水素ピックアップが非常に大きくなるのに対し、リターンスラグを使用した場合は前回の溶解の延長とみなせる水素濃度から始まつており、初期の水素ピックアップはほとんど起きていない。また、溶解中期に新スラグを添加した実験でも添加に対応して水素のピックアップが起きており、これらの事実から初期の水素ピックアップの大部分はスラグから持込まれる水分であるといえる。また後述するように溶解初期にピックアップする水素量は、スラグ中の CaO 濃度が高くなるにつれ多くなり、CaO に吸着している水分が大きな要因であると考えられる。

3.1.2 雰囲気中の水蒸気分圧の影響

Fig. 1 に示したように初期にスラグで持込まれた水分による水素のピックアップが消えると、ESR 鋼塊の水素濃度は定常状態となる。この定常値に達した時の水素濃度を水蒸気分圧と対比させ Fig. 2 に示した。図に示

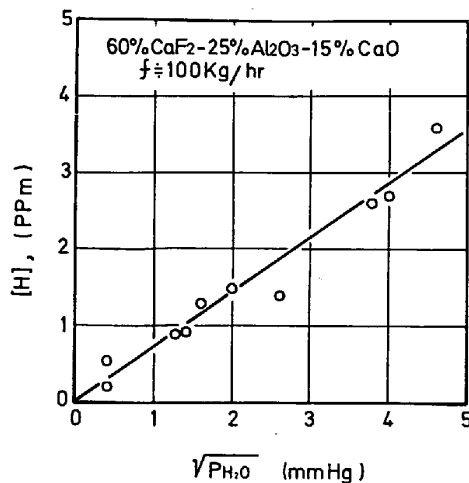


Fig. 2. Effect of water vapor pressure on hydrogen content of steel in steady state during ESR treatment (other conditions are constant).

すように他の条件が一定であれば、鋼塊の水素濃度は $\sqrt{P_{H_2O}}$ に比例する。

3.1.3 電極中の水素濃度の影響

60CaF₂-25Al₂O₃-15CaO スラグを用い、溶解速度 100 kg/h で電極の水素濃度の異なる実験を行なった。雰囲気は Ar でシールし、水蒸気分圧はほぼ 0.10 mmHg にコントロールした。電極濃度が無視できる実験 (3 ヒート) では ESR 鋼塊の定常時の水素濃度は 0~0.5 ppm であつたに対し、電極水素濃度が 3.1 ppm の実験 (2 ヒート) では鋼塊の水素濃度は 1.9~2 ppm となつた。このように電極の水素濃度についても ESR に鋼塊の水素濃度は影響を受けることがわかつた。

水素を含む電極を使用する実験では、電極内の水素分布を実験の前と後 (残存電極を使用) で分析し、ESR 処理中に電極から雰囲気へどの程度の水素の除去があつたかを調べたが、その量はほとんど無視できる程度のものであつた²⁴⁾。また、電極内の水素分布は均一でないので、電極水素濃度は水素分布曲線から体積積分して求めた。

3.1.4 水素濃度に及ぼすスラグ組成の影響

3 種類のスラグを用いて水蒸気分圧、溶解速度など他の溶解条件を一定にして水素の挙動を調査した。その結果を Fig. 3 に示す。初期の水素濃度が異なるのは前記したとおりであるが、定常状態になつてからの水素濃度に対してもスラグ組成が影響しており、CaO 含有量の少ないものほど低い値となつている。

3.1.5 水素濃度に及ぼす操業因子の影響

操業因子としては、溶解速度、ガス/スラグ界面積およびスラグ量の 3 者が考えられる。これらの要因を変化させて多くの実験で調べたところ、スラグ量は非定常時

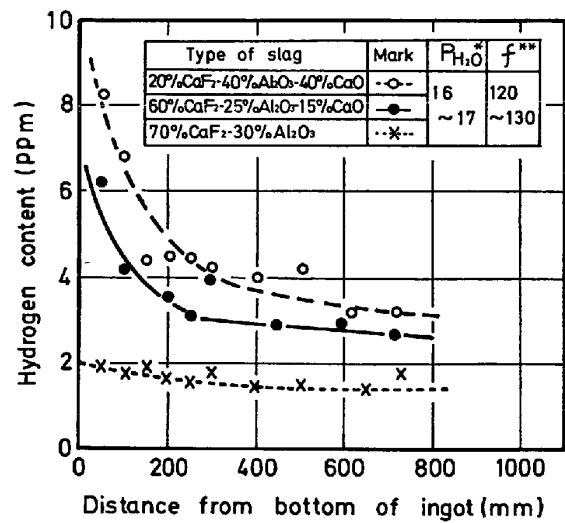


Fig. 3. Effect of slag composition on hydrogen content in steel. (*mmHg, **kg/h)

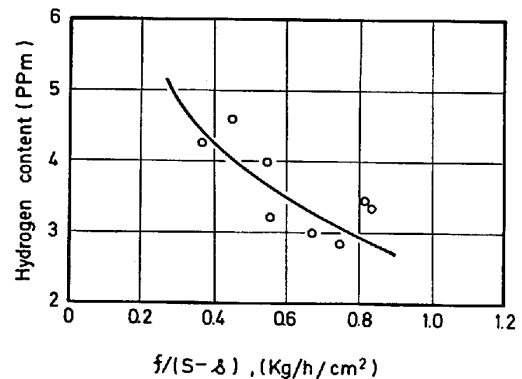


Fig. 4. Effect of remelting rate (f) and gas/slag interfacial area ($S-s$) on hydrogen content of steel in steady state during ESR treatment. (*mmHg, **kg/h)

の水素濃度のみに影響し、定常時の水素濃度には影響しない。溶解速度とガス/スラグ界面積の影響は両者の比が一定であれば、水素濃度への影響は一定であつた。ここで単位ガス/スラグ界面積当りの溶解速度を比溶解速度 (γ) と定義する。Fig. 4 には 60CaF₂-25Al₂O₃-15CaO スラグで、 $[H]_0 = \text{tr}$ の電極を用い、 $P_{H_2O} = 20 \sim 22$ mm Hg で実験した時の定常時の水素濃度と比溶解速度との関係を示した。

3.2 ESR 処理中の酸化還元及ぼす諸要因

3.2.1 電極の酸化²⁵⁾

鋼の酸化速度は 800~900°C より高い温度で漸次増加しはじめ、スケールの溶融点温度近傍では急激な増加をするといわれている²⁶⁾。したがって ESR の電極も温度の上昇とともに空気酸化を受ける。電極表面に熱電対をつけ、ESR スラグに近づくにつれてどのような温度上昇があるかを実験で調べた。その結果を Fig. 5 に示し

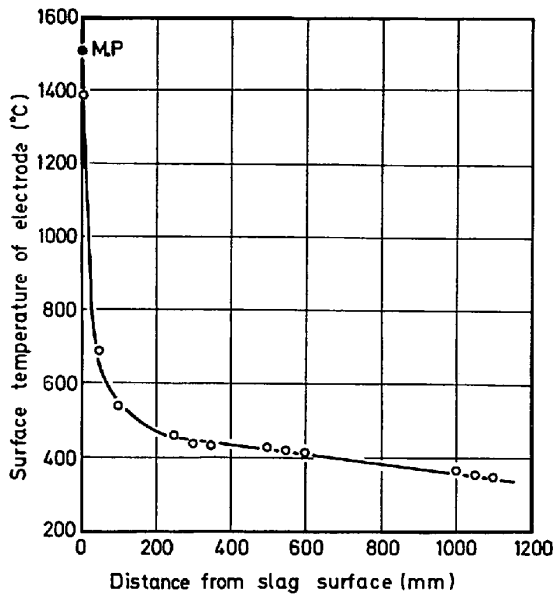


Fig. 5. Surface temperature distribution of electrode in longitudinal direction.

た. この図から電極の酸化が主に起きている領域はスラグ上方約 20 mm 程度の所からと推定できる. しかしその領域には ESR スラグが盛り上り, 電極表面が直接空気と接することを防いでいた. これはスケールが熔融する温度の領域では ESR スラグと電極の濡れ性が向上し, 表面張力により熔融スラグが電極周辺で盛り上ってくるものと考えられる. したがって電極の空気酸化はあまり大きなものではないと考えられる. 仮りに約 20 mm の間で 1350°C におけるスケール生成速度 (0.2 g/cm²/10 min)²⁶⁾ でスケールが生成するものとして計算しても, 酸化量は高々約 0.012% で, 当実験で実際に起きている酸化量のわずか 10% 程度である.

さらにスラグ中で溶解を開始している電極先端を急冷して調べたところ, 外周部から中心部へ移るに従って酸化度は進行しており, 電極の酸化が進む外周部はかならずしも酸化の主要部分とは考えられない. したがって ESR の酸化機構は大気がスラグを酸化し, スラグが溶解中のメタルを酸化する工程で進められると推定される.

3.2.2 ESR 処理中の成分変化の一例

Fig. 6 には, Al, Si, Mn 濃度がそれぞれ, 0.010%, 0.28%, 0.79% である電極を, 60CaF₂-25Al₂O₃-15CaO を用い溶解速度 100 kg/h で処理した際の ESR 鋼塊中の Al, Si, Mn 濃度を鋼塊高さに対してプロットして示した. さらに鋼塊位置と対応する溶解時間に対しスラグ中の SiO₂, MnO および溶鋼の全酸化濃度 ΣO (電極-鋼塊間に变化した ΔAl, ΔSi, ΔMn からこれらと関

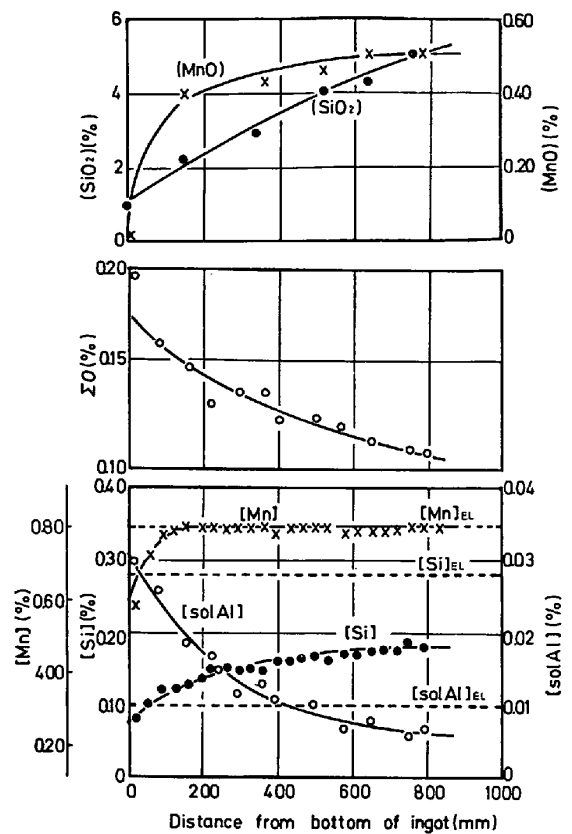


Fig. 6. Changes of metal and slag compositions during ESR treatment.

与した酸素を計算して総和を求めた) を同時に示した. なお図中に示した [Mn]_{EL}, [Si]_{EL}, [Al]_{EL} は, それぞれ電極の Mn, Si, Al 濃度を示したものである. ESR 処理の初期にはスラグ中の MnO, SiO₂ が少ないため, Mn, Si の脱酸能力が強く, これらにより Al₂O₃ が還元され, 鋼塊濃度が電極濃度よりも高くなっている. ESR 処理が進むにつれ, スラグ中の MnO, SiO₂ の濃度が増加し, Mn, Si の脱酸能力が低下し, まず Mn ロスが急激に少なくなり, Si のロスも漸次減少する. 鋼塊高さ約 50 cm の所ではすでに Al₂O₃ の還元量も零となり, その後は Al のロスが起ころはじめている.

3.2.3 ΣO に及ぼす溶解速度およびスラグ自由表面積の影響

電極成分など他の条件が一定であるときの ΣO は比溶解速度と一定の関係があり, その関係を Fig. 7 に示した. この回帰曲線は次式で示される.

$$\gamma \Sigma O = 0.054 \dots \dots \dots (1)$$

この式は, 他の条件が一定であれば, スラグ単位面積当りに単位時間吸収する酸素量は一定であることを意味し, Fig. 7 の実験条件では 5.4 × 10⁻⁴ kg/h/cm² の吸収があることになり, スラグ全面で吸収される酸素量は容積で 1.1 NI/min である.

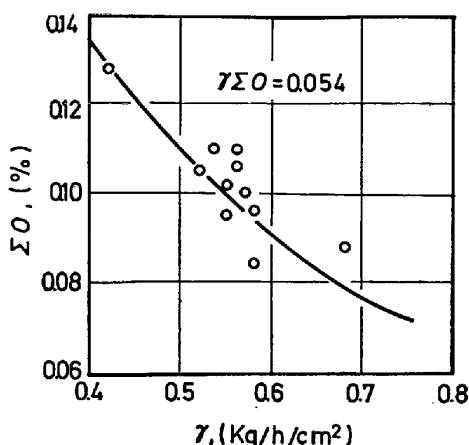


Fig. 7. Effect of specific remelting rate (γ) on oxidation of metal during ESR treatment.

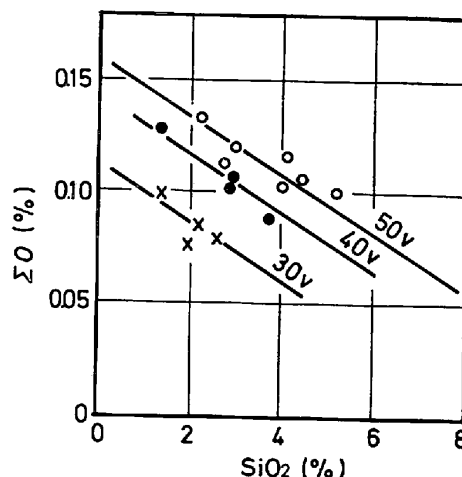


Fig. 9. Effect of melting voltage on oxidation of metal.

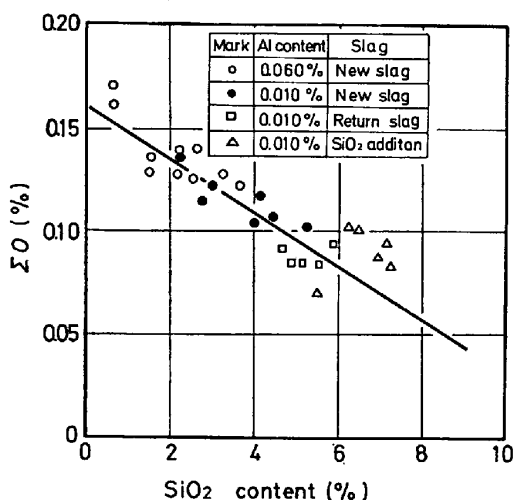


Fig. 8. Effect of SiO₂ content in slag on oxidation of metal ($V=50V$).

3.2.4 ΣO に及ぼす電極成分およびスラグ組成の影響

上記の酸化量 ($\gamma\Sigma O$) が電極成分およびスラグ組成によつてどのような影響を受けるかを調べるため、比溶解速度を一定 ($\gamma=0.568$) にしておき、電極成分濃度を变化させ、さらにスラグ ($60CaF_2-25Al_2O_3-15CaO$) 中の MnO , SiO_2 の濃度を变化させて実験をした。

スラグ組成の変化は、新スラグを用いる場合とリターンスラグを用いる場合と、新スラグに SiO_2 を添加する場合との三種類の実験を行なつた。新スラグの場合には MnO , SiO_2 をほとんど含んでおらず、リターンスラグは $MnO=0.4\%$, $SiO_2=4\%$ を含んでいる。これらの実験結果を Fig. 8 に示した。 ΣO は電極成分濃度にかかわらず、スラグ中の SiO_2 濃度のみによつて整理できた。 Al の高い電極を用いた場合には吸収される酸素濃度 ΣO は大きい、スラグ中の SiO_2 濃度も低く、結

局、吸収酸素濃度は SiO_2 だけの関数として示される。

Fig. 8 を数式化すると、

$$\gamma \Sigma O / 100 = 9.09 \times 10^{-4} - 7.39 \times 10^{-5} (SiO_2) \dots\dots\dots (2)$$

3.2.5 ΣO に及ぼす電圧の影響

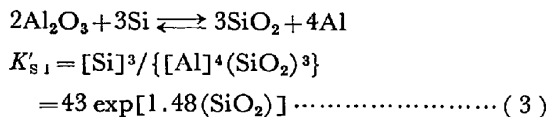
溶解電圧はスラグの温度を強く支配し、高い電圧ではスラグ温度は高く、低い電圧では温度は低くなる。当実験の場合、電圧を 40V 以下にするとスラグ中に浸漬された電極表面で未溶解部分が存在するようになる。したがつて、40V でスラグ表面温度は電極の融点 ($1490^\circ C$) 近傍であると考えられる。

溶解電圧を低くするとスラグ表面温度が低下するため、スラグ表面から吸収する酸素量も少なくなる。 Fig. 9 には 30V, 40V, 50V の実験で SiO_2 濃度に対して ΣO を示した。

3.2.6 Al, Si, Mn の酸化

吸収する酸素濃度 ΣO は (2) 式で示されることがわかつたが、次にこの ΣO を Al, Si, Mn がどのような分配で消費するかについて調べた。

データを整理するに当り、溶鋼プールの Al, Si, Mn は次の反応でスラグと擬平衡にある可能性が強いと考えて、見掛けの平衡恒数を支配する因子を調べてみた。その結果、見掛けの平衡恒数と最も強い関係を持つ因子は (SiO_2) であることがわかつた。これらの関係は Fig. 10, Fig. 11 に示す関係であり、この回帰曲線は (3) 式、(4) 式のように表わされる。



ただし (Al_2O_3) は大きく、変化量を無視して K_{s1} に組み入れた。

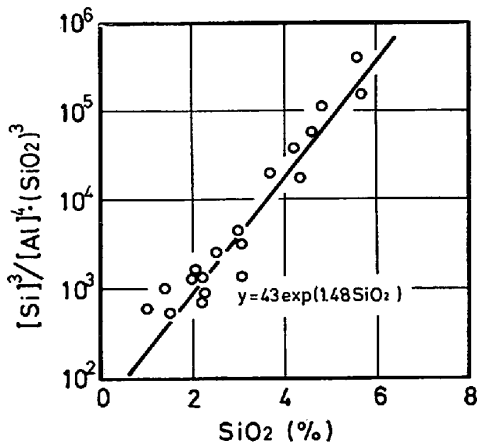


Fig. 10. Relation between [Al], [Si] in metal pool and (SiO₂) in slag for 60CaF₂-25Al₂O₃-15CaO.

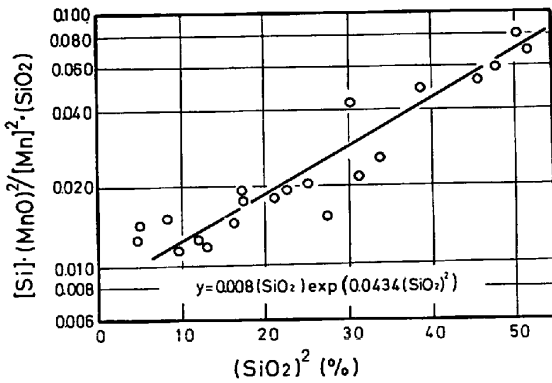


Fig. 11. Relation between [Si], [Mn] in metal pool and (SiO₂) in slag for 60CaF₂-25Al₂O₃-15CaO.

$$\text{SiO}_2 + 2\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Si} + 2\text{MnO}$$

$$K'_{\text{Mn}} = \frac{[\text{Si}](\text{MnO})^2}{[\text{Mn}]^2(\text{SiO}_2)}$$

$$= 0.008(\text{SiO}_2) \exp[0.0434(\text{SiO}_2)^2] \dots\dots (4)$$

4. 考 察

4.1 ESR 処理中の水素の数式モデル

4.1.1 数式モデルの仮定と誘導

水素濃度にガス/スラグ界面積が影響していたことから、水素濃度の変化の速度を律速しているのはガス/スラグ界面にできた拡散層を(OH⁻)が通過する速度であり、また熔融金属とスラグとは電極界面および粒滴などの非常に大きい比表面積から考えて平衡状態に近いものと考えられる。したがって、モデル式を作るに当つて、次のような仮定を立てた。

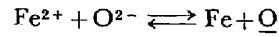
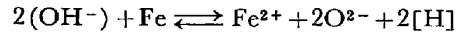
仮定 1. ESR 鋼塊中の水素濃度の変化の律速はガス/スラグ界面にできた境界層を通過する(OH⁻)の移動速度である。

仮定 2. スラグ表面では $\{\text{H}_2\text{O}\} + \text{O}^{2-} \rightleftharpoons 2(\text{OH}^-)$;

が起こり、次の平衡式が成立しているものとする。

$$a(\text{OH}^-) = \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{O}^{2-}} / K_1} \dots\dots (5)$$

仮定 3. バルクスラグと熔融金属との間には次の平衡式が成立しているものとする。



$$a(\text{OH}^-) = K_2 \cdot a_{\text{H}} \cdot a_{\text{O}^{2-}} \cdot \sqrt{a_{\text{Fe}^{2+}}} \dots\dots (6)$$

$$K_0 \cdot a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{O}^{2-}} = a_0 \dots\dots (7)$$

仮定 4. スラグ表面での(OH⁻)以外のイオン活量はバルクスラグ中の値と一致するものとする。

仮定 5. 処理時間中に a_{Fe²⁺}, a_{O²⁻} は変化しないとする。

以上の仮定にもとづき、ガス/スラグ界面での(OH⁻)の移動速度は次のように表わされる。

$$\dot{n}(\text{kg/h}) = k\beta(S-S)(a(\text{OH}^-) - a_0) \dots\dots (8)$$

ここで、 $\beta = (\text{OH}^-) / a(\text{OH}^-)$,

k = 速度恒数 (kg/h/cm²)

他方、スラグ中の(OH⁻)の物質収支は次式で示される。

$$\dot{n} - \beta_0([\text{H}] - [\text{H}]_0) \cdot f = \beta \cdot W_s \cdot da(\text{OH}^-) / dt \dots\dots (9)$$

ここで、fは溶解速度(kg/h)を、W_sはスラグ重量(kg)を表わし、β₀は[H](ppm)を(OH⁻)に換算するための定数(1.7×10⁻⁵)である。

(9)式に(5)、(6)、(7)、(8)式を代入し、さらに仮定5を用いて時間で積分すると、ESR 処理中の水素濃度[H](ppm)は下式のように計算される。

$$[\text{H}] = \left[\frac{k\eta A \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}} + \gamma[\text{H}]_0}{k\eta + \gamma} \right] + \left[[\text{H}]_s - \frac{k\eta A \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}} + \gamma[\text{H}]_0}{k\eta + \gamma} \right] \times \exp\left\{ -\frac{(k\eta + \gamma)(S-S)}{\eta W_s} \cdot t \right\} \equiv [\text{H}]_\infty + ([\text{H}]_s - [\text{H}]_\infty) \exp(-\theta t) \dots\dots (10)$$

ここで、

$$A = \sqrt{K_2 / K_0 \cdot K_1 \cdot a_0}, \quad \eta = (\text{H}) / [\text{H}]$$

$$\gamma = f / (S-s) \quad (\text{kg/h/cm}^2)$$

[H] = 処理中の水素濃度あるいは鋼塊水素濃度 (ppm)

[H]_s = 鋼塊初期水素濃度 (ppm)

[H]₀ = 電極水素濃度 (ppm)

$$\theta = (k\eta + \gamma)(S-s) / \eta W_s \quad (1/\text{h})$$

[H]_∞ = 定常状態 (t = ∞) に達してからの水素濃度 (ppm)

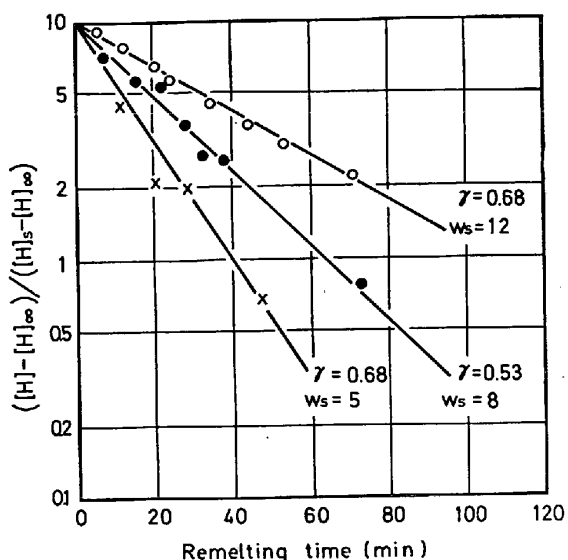


Fig. 12. Hydrogen removal rate in unsteady state during ESR treatment.

$$= (k\eta A\sqrt{P_{H_2O}} + \gamma[H]_0) / (k\eta + \gamma) \dots\dots\dots (10')$$

(10)式の $k\eta$ および A について、60CaF₂-25%Al₂O₃-15%CaO を用いた多くの実験データから定常状態の水素濃度 $[H]_{\infty}$ とその時点の P_{H_2O} , $[H]_0$, γ の値を用い最小二乗法で求めると、 $k\eta=0.46$, $A=1.73$ が得られた。

さらに非定常状態での $([H]-[H]_{\infty}) / ([H]_s-[H]_{\infty})$ を時間に対しプロットすると Fig. 12 に示すように t の指数関数として表わされる。この勾配から θ を求め、 η を求めると、 $\eta=12.25$ が得られる。

初期水素濃度 $[H]_s$ については前章で述べたとおり、スラグの持込み水分に支配されるので、持込み水分と η を用いて計算できる²⁴⁾が、近似的には持込み水分を測定せずとも

$$[H]_s = A\sqrt{P_{H_2O}} \dots\dots\dots (11)$$

で求めても当実験のスラグ加熱乾燥程度であればあまり大きな誤差は生じなかつた。この理由は、乾燥後にまだ残存する水分の量が比較的大気と平衡する水素濃度に近かつたことと、多少過飽和に存在する水分は比較的早い時期に分離してしまつたためであろうと考えられる。

4.1.2 スラグ組成の影響

モデル式の中で使用している物性値としては k , η , A である。これらの値についての報告は少なく、最近になつて 1, 2 の報告¹⁰⁾²⁷⁾があるのみである。

k は前項で求めた $k\eta=0.46$, および $\eta=12.25$ を用いて、 0.0375 (kg/h/cm²) となる。ここでスラグの比重²⁸⁾を 3 g/cm³ と仮定すると、 3.5×10^{-3} (cm/sec) と換算され、30 t 電気炉でスラグ中を (OH⁻) が移動す

Table 2. Estimated values for A and η .

Slag composition	A	η
70%CaF ₂ -30%Al ₂ O ₃	1.44	6.47
60%CaF ₂ -25%Al ₂ O ₃ -15% CaO	1.73	12.25
20%CaF ₂ -40%Al ₂ O ₃ -40% CaO	1.86	13.27

る速度として EPSTEIN³⁰⁾ らが求めた値 (4.2×10^{-3} cm/sec) とよい一致をする。

A は (10) 式で示すとおり $\sqrt{\gamma_{FeO}(FeO)}$ に反比例する値である。最近、ESR スラグの γ_{FeO} の研究¹⁷⁾²²⁾ がなされるようになったが、いまだ広範囲のスラグについてはデータ不足である。ここでは当研究に用いた 70CaF₂-30Al₂O₃, 20CaF₂-40Al₂O₃-40CaO, 60CaF₂-25Al₂O₃-15CaO の 3 種類のスラグについて A および η について考察する。

前項で検討した 60CaF₂-25Al₂O₃-15CaO のスラグについては $A=1.73$ が得られ、しかも $A=const/\sqrt{\gamma_{FeO}(FeO)}$ であることがわかつた。さらに、このスラグの γ_{FeO} を M. WAHLSTER らの報告²²⁾ から推定すると約 7 であり、しかも当実験の (FeO) は約 0.5% で一定であつたので、 $A=3.23\sqrt{\gamma_{FeO}(FeO)}$ として書き表わすことができる。他方 70CaF₂-30Al₂O₃, 20CaF₂-40Al₂O₃-40CaO については、(FeO) は約 0.5% であり、 γ_{FeO} を M. WAHLSTER らの報告²²⁾ から推定するとそれぞれ 10 と 6 であるので、それぞれの A を計算すると Table 2 のとおりとなる。

η については、熱力学的データがないので、(10') 式を用い実験データから求めてみた。実験はそれぞれのスラグで比溶解速度をほぼ一定 (0.6~0.7 kg/h/cm²) に保ち、 P_{H_2O} を変化させて行い、 $[H]_{\infty}$ を実測した。この実験結果を Fig. 13 に示した。ここでスラグ組成によつて k は変わらないものとして、Fig. 13 の回帰直線と式

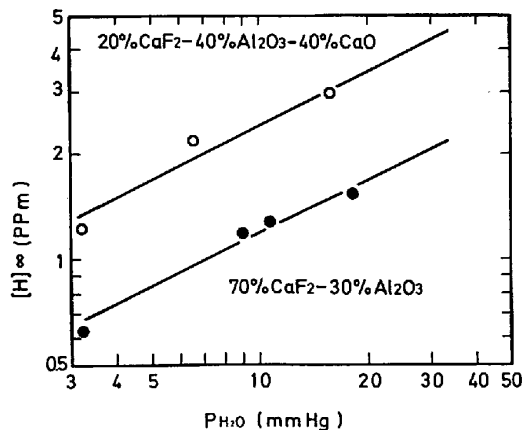


Fig. 13. Relation between hydrogen content and water vapor pressure for 20CaF₂-40Al₂O₃-40CaO and 70CaF₂-30Al₂O₃.

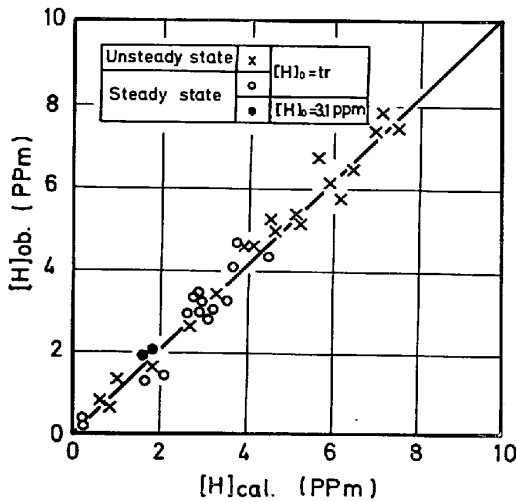


Fig. 14. Comparison of observed and calculated values for hydrogen content.

(10') および Table 2 の A を用いて η を計算で求めた。結果を Table 2 に示した。

M. WAHLSTER ら³⁰⁾ は一般の精錬炉におけるスラグと溶鋼の水素分配比を求め、LD 転炉で 9.3, Thomas 転で 8.6, 平炉で 6.5 の値を報告している。これらの値と比較して、当実験で求めた値は妥当な値といえるであろう。

中村ら¹⁰⁾ は最近スラグ中の水素を分析し、スラグ/メタル間の水素分配比を求めている。報告の図から読みとると $75\text{CaF}_2\text{-}25\text{CaO}$ および $43\text{CaF}_2\text{-}30\text{CaO}\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}21\text{SiO}_2$ のスラグに対し、それぞれ約 10 および 3 となる。Table 2 の当実験値と比べると若干低いが、スラグ組成の相違などを考えると比較的近い値であるといえよう。

4.1.3 数式モデルの精度

モデルの精度を調べるため、実験条件から計算された水素濃度 (式(10)) と実測された分析値とを対比させて Fig. 14 に示した。○印と●印はいずれも定常状態の水素濃度を示し、×印は非定常状態の水素濃度を示している。さらに○印と×印はともに電極水素濃度が無視できる濃度であるのに対し、●印は電極水素濃度が約 3.1 ppm で、ESR 処理により約 1 ppm の脱水素が起きた例である。

また、Fig. 3, Fig. 4 の中に示した曲線はすべてモデル式より計算で求めたものである。

以上の点から判断し数式モデルの精度は低水素対策の最適操業条件を設定するに十分である²⁴⁾。

4.2 ESR 処理中の酸化に関する数式モデル

4.2.1 SiO₂ の増加速度

スラグとメタルで Si について物質収支をとると、実

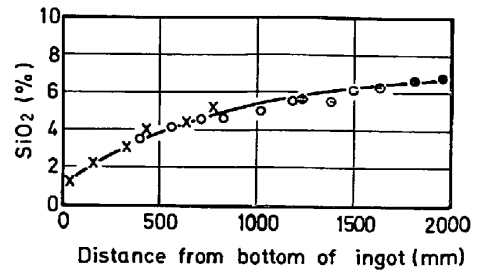


Fig. 15. Change of SiO₂ content in ESR slag during ESR treatment.

測の SiO₂ 含有量の方が Si ロスから計算した値より低い。その差は処理の経過時間とともに大きくなり、また SiO₂ 濃度が大きいほど大となる。

この現象から SiO₂ は処理時間の経過とともに系外に除去されていると考えられる。他方、スラグ中の下の濃度も時間とともに減少しており、しかも ESR 炉の排ガス分析でも検出されている。これらのことより、SiO₂ の系外除去は $2\text{CaF}_2 + \text{SiO}_2 = 2\text{CaO} + \text{SiF}_4 \uparrow$ の反応によつて SiF₄ として除去されていると考えられる。当除去速度は本実験の場合 CaF₂ が SiO₂ に比較して十分に存在するので SiO₂ 濃度に比例するものと仮定しても良いと考えられる。この仮定が正しいものとする、スラグ中の SiO₂ 濃度はメタルからの生成と SiF₄ としての消費を考えて次式のように計算できる。

$$\frac{d(\text{SiO}_2)}{dt} = \frac{60}{28} \cdot \frac{\Delta\text{Si} \cdot f}{W_s} - \frac{100(S-s)k_{\text{SiF}_4} \cdot (\text{SiO}_2)}{W_s} \dots\dots\dots (13)$$

ここで、 k_{SiF_4} は速度恒数を、 ΔSi は電極/鋼塊間の Si ロス (%) を示す。

この式から長時間処理でスラグ中の SiO₂ 濃度は一定値に収束することが予想され、その定常値 (SiO₂)_{St} は次のように示される。

$$(\text{SiO}_2)_{\text{St}} = (60/28) \cdot (\gamma/k_{\text{SiF}_4}) \cdot (\Delta\text{Si}/100) \dots\dots\dots (14)$$

(14) 式の妥当性および k_{SiF_4} を求めるため、Si, Mn, Al 濃度をそれぞれ 0.28%, 0.80%, 0.010% の電極を使用して実験した。その結果を Fig. 15 に示した。この図から SiO₂ は定常値に達することがわかり、その値は約 7% であつた。定常値に達したときの実験条件値 ($\Delta\text{Si} = 0.06\%$, $\gamma = 0.57$) を (14) 式に代入して k_{SiF_4} を求めると、 1.04×10^{-4} (kg/h/cm²%) が得られる。これより (SiO₂) = 7% の時の SiF₄ の発生量を計算すると約 0.8 NI/min となり、他方 (2) 式で酸素ガススラグに吸収される量を計算すると約 0.8 NI/min となり、両者のモル数は等量となる。

4.2.3 MnO の変化量

MnO の変化量はメタル/スラグの Mn の物質収支から次式で示すことができる。

$$(MnO) = (MnO)_0 + (71/55) \cdot (1/W_s) \int_0^t \Delta Mn dt \quad (15)$$

ただし, $(MnO)_0$: 初期濃度 (%)

ΔMn : (電極濃度) - (鋼塊濃度) (%)

W_s : スラグ重量 (kg)

4.2.3 数式モデルおよび精度

以上の諸式 ((2), (3), (4), (13), (15)式) を用いることにより, 溶解電圧=50V で 60CaF₂-25Al₂O₃-15CaO のスラグを使用するときの ESR 処理中の時々刻々の Al, Si, Mn の挙動が電極成分および溶解条件から計算で求めることができる。この計算例の一例を Fig. 6 の曲線で示した。すべての成分の実測値と計算値とは良い一致を示している。

数式モデルを作るに当り, 電圧の効果を考慮に入れなかつたのは 30V 以下のデータが不足していたからである。またこのモデル式に用いられた定数は 60CaF₂-25Al₂O₃-15CaO 用のものであり, 他のスラグについては Al₂O₃ の活量および SiO₂, MnO の活量係数をそれぞれ求めねばならない。

5. 結 言

ESR 処理中の水中の挙動および酸素と親和力の強い元素 (Al, Si, Mn) の酸化還元について 600 kVA の実験用 ESR 炉を用いて調査した。

3 種類のスラグを用いて水素の挙動を調べた実験からは次の点が明らかとなった。

(1) ESR 鋼塊の水素濃度の支配因子は雰囲気の水蒸気分圧, 電極の水素濃度, スラグの持込み水分, スラグの物理・化学定数, ガス/スラグ界面積, スラグ量, 溶解速度である。

(2) ESR 処理中の水素の挙動を示す数式モデルをガス/スラグ界面を通過する (OH⁻) の移動速度が律速であると仮定した。この数式モデルは実際の現象を精度よく説明することができる。

(3) 実験から数式モデルを用いて求められたスラグの物性は従来の研究結果と比較し妥当なものであった。

60CaF₂-25Al₂O₃-15CaO のスラグを用い種々の溶解条件で ESR 処理を行ない, Al, Si, Mn などの挙動を調べた実験から次の点が判明した。

(1) 電極が大気と直接反応する量は少なく, 大部分はスラグを通して酸素が入ってくる。

(2) スラグを通して入る酸素は溶解速度, 溶解電圧, ガス/スラグ界面積, スラグ量およびスラグ中の SiO₂ 濃度によつて支配されている。

(3) Al, Si, Mn はスラグ成分と擬平衡の状態に存在し, 見掛けの平衡を示す実験式を求めた。

(4) スラグを通して入る酸素量の計算式および見掛けの平衡を示す実験式を使つて, Al, Si, Mn の ESR 処理中における酸化還元を表わす数式モデルを作り, その式の精度の高いことを示した。

文 献

- 1) 例えば, 草道英武, 福原義治: 鉄と鋼, 52(1966)13, p. 70
- 2) 例えば, M. WAHLSTER: Neue Hütte, 16(1971) p. 611
- 3) 例えば, 湯浅悟郎, 矢島忠正: 日特技報, 9(1973)2, p. 19
- 4) 例えば, K. SUZUKI: Proc. 4th Intern. Sym. ESR (1973), p. 188
- 5) T. BAGSHAW: Proc. 3rd Intern. Symp. ESR, Part II, p. 183
- 6) T. NIIMI, M. MIURA, S. MATUMOTO and A. SUZUKI: Proc. 4th Intern. Symp. ESR (1973), p. 322
- 7) H. JAEGER, G. KUEHNELT and H. STRAUBE: Proc. 5th Intern. Symp. ESR (1974), Part I, p. 306
- 8) R. SCHUMANN and C. ELLEBRECHT: Proc. 5th Intern. Symp. ESR (1974), Part I, p. 180
- 9) R. JAUCH, A. CHOUDHURY, H. LÖWENKAMP and F. REGNITTER: Stahl u. Eisen, 95(1975)9, p. 408
- 10) 中村 泰, 原島和海: 鉄と鋼, 62(1976), S499
- 11) M. WAHLSTER, H. J. KLINGELHÖFER and A. CHOUDHURY: Radex-Rundschau, (1970)2, p. 99
- 12) D. N. POCKLINGTON: JISI, 211(1973)6, p. 149
- 13) W. HOLZGRUBER, A. SCHNEIDHOFER and H. JAEGER: Reprct Intern. on Special Electromet., Kiev, (1972), Part 2, p. 161
- 14) A. E. J. FORNO, M. E. PROVER and J. S. POWELL: JISI, 209(1971), p. 966
- 15) I. CHMELAR: Sbornik V.S.B. Ostrava, 14(1968)3, p. 167
- 16) W. HOLZGRUBER and E. PLÖCKINGER: Stahl u. Eisen, 88 (1968)12, p. 638
- 17) D. A. R. KAY, A. MITCHEL and M. RAM: JISI (1970), p. 141
- 18) H. J. KLINGELHÖFER, P. MATHIS and A. CHOUDHURY: Arch. Eisenhüttenw., 42(1971)5, p. 299
- 19) M. I. KRICEVEC, D. J. POVOLOCKIJ, N. A. TULIN, and N. KEJS: Neue Hütte, 16(1971), p. 614
- 20) G. PATEISKY, H. BIELE and H. J. FLEISCHER: J. Vac. Sci. Technol., 9(1972)6, p. 1318
- 21) B. M. PATCHETT and D. R. MILNER: Welding Research Supplement, (1972)10, p. 591
- 22) H. MISKA and M. WAHLSTER: Arch.

- Eisenhüttenw., 44(1973)1, p. 19
- 23) H. KAJIOKA and K. YAMAGUCHI: Proc. 4th Intern. Symp. ESR, (1973), p. 102
- 24) A. MASUI: Proc. 5th Intern. Symp. ESR, (1974), Part I, p. 284
- 25) 梶井 明, 特殊精錬部会第1分科会資料 1-3-2 (1975)
- 26) 相山正考: 金属材料の加熱と酸化, (1958) [誠文堂新光社]
- 27) 有馬慶治, 井口泰孝, 不破 祐: 鉄と鋼, 59(1973). S 51
- 28) 例えば, 特殊精錬部会第4分科会資料 (第1回)
- 29) B. O. H. S. (1964), p. 627
- 30) M. WAHLSTER and A. HILPERT: Stahl u. Eisen, 89(1969), p. 710
-