

論 文

UDC 669.14.018.8 : 669.15'26-194.57 : 669.187.26 :
669.046.546.2 : 661.939.3 : 661.96 : 669.891Ca 化合物粉末を併用した H₂-Ar プラズマ・ジェットによる
フェライト系ステンレス鋼(25%Cr)の脱硫*

金子恭二郎**・佐野 信雄***・松下 幸雄***

Desulphurization of Ferritic Stainless Steel by Hydrogen-Argon
Plasma Jet Using Calcium Bearing Fluxes

Kyojiro KANEKO, Nobuo SANNO, and Yukio MATSUSHITA

Synopsis:

Desulphurization of molten ferritic stainless steel (25%Cr-Fe alloy) was studied by using plasma jet of hydrogen-argon gas mixture to which powders of various calcium bearing fluxes were supplied. The fluxes used were (6~17)wt%CaC₂-CaF₂, 20wt%CaO-CaF₂ and 12wt%CaC₂-(18~35)wt%CaO-CaF₂, the diameters of powder particles were smaller than 149μm, and the powder feeding rates were 0.1 to 0.9 g/min. The results were summarized as follows: 1) the desulphurization efficiency of CaC₂ in CaC₂-CaF₂ was 30~40%, and the minimum sulphur concentrations attained were as low as 0.0007% by CaO-CaF₂ and 0.0013% by CaC₂-CaF₂, 2) hydrogen in the plasma, which reacted with CaC₂ to form hydro-carbon gases, effectively enhanced desulphurization, preventing the carburization from CaC₂, but retarded the desulphurization above p_{H₂}=0.5 atm by forming gaseous calcium, 3) the present results together with those in the previous work indicated the possibility of the refining of ferritic stainless steel with very low levels of carbon, nitrogen and sulphur by hydrogen-argon plasma jet using CaC₂-CaF₂ or CaO-CaF₂ flux.

1. 緒 言

著者らはプラズマ・ジェットを金属精錬に応用するための基礎的な研究として、前報¹⁾では水素-アルゴン・プラズマを利用すれば、高クロム鋼の脱炭および脱窒が非常に低濃度 (C+N<110 ppm) まで可能であることを報告した。今回は、研究をさらに拡張する目的で脱硫の可能性を検討し、Ca化合物を併用して 25%Cr-Fe 合金の脱硫を行なった。CaC₂ および CaO による鋼の脱硫について、すでに吉井ら²⁾は研究室の実験で成果を得ており、また、FÖRSTER ら³⁾は溶鋼中に侵入したランスから CaC₂ あるいは CaSi を不活性ガスによつて吹込み、良好な脱硫効率と極低 S を達成する技術を開発した。さらに、中村ら⁴⁾は CaF₂ 溶媒中に金属 Ca を溶解する MSR 法によつて極低 P と S の 18-8 ステンレス鋼を得ることに成功している。

金属カルシウムは利用する脱硫剤のなかでもつとも効

果的な元素であるが、高温での揮発性および経済的な理由によつて、金属 Ca としてよりも CaC₂ あるいは CaSi として使用するのが望ましいが、CaC₂ による脱硫は吸炭を伴うために溶銑を対象にすることが多く、CaSi も Si の増加を免れない。

本報告では後述の効果を念頭におき、H₂-Ar 混合ガス流に CaC₂ および CaO を含む Ca 化合物フラックス ((6~17)wt%CaC₂-CaF₂, 20wt%CaO-CaF₂ および 12wt%CaC₂-(18~35)wt%CaO-CaF₂) の粉末を供給し、このガス流をプラズマ・ジェットにして溶融 25%Cr-Fe 合金に吹きつけて脱硫を行なった。すなわち、H₂-Ar プラズマの水素は CaC₂ の炭素と反応して吸炭を防止する効果があり、また、CaC₂ を CaF₂ に溶解した液体フラックスは固体 CaC₂ (融点 2300°C) をそのまま使うよりもスラグ-メタル反応に有利であり、さらにプラズマ・ジェット直下部の高温とジェットの溶液の攪拌力は反応を加速すると期待される。

* 昭和 51 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 10 月 15 日受付 (Received Oct. 15, 1976)

** 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, Tokyo University, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113)

*** 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo University)

2. 実験装置および実験方法

実験装置および実験方法は前報¹⁾の場合と同様であるが, Ca 化合物粉末をガス流に供給するために, 粉末供給容器を新たに取付けた (Fig. 1). Ca 化合物フラックスは市販の CaC₂ (82%CaC₂, 13%CaO, 0.44% S), CaF₂ および CaCO₃ から焼成した CaO を所定の組成になるように混合し, Ar 雰囲気下のグラファイトるつぼ中で溶製し-100 メッシュ (直径 149 μm 以下) に砕いて用いた. 2 kg の 25%Cr-Fe の試料を 100 mm φ の水冷銅モールドに入れ, プラズマ・ジェットによつて約 1.0 kg の熔融プールが生成した. プラズマ・ジェット柱の長さは 5 cm とし, ジェット直下部の熔融試料面にはジェットの運動エネルギーによつてくぼみが生じる. くぼみはガス流量および入力電力が大きくなるほど深くなり, 本実験の 20 l/min, 70~100V, 320~380A の条件下では径約 8 mm, 深さ約 10~12 mm の円筒状になり, 浴面は激しく振動した. 分析試料は所定時間ごとに 10~20 g を石英管 (内径 5 mm) で吸引採取し, 炭素および 0.005% 以上の硫黄は電量滴定法, 0.005% 以下の硫黄はりん酸白煙分解硫化水素発生吸光光度法によつて分析した. 分析精度は $C \pm 0.004\%$, $S \pm 0.0001\%$ であつた.

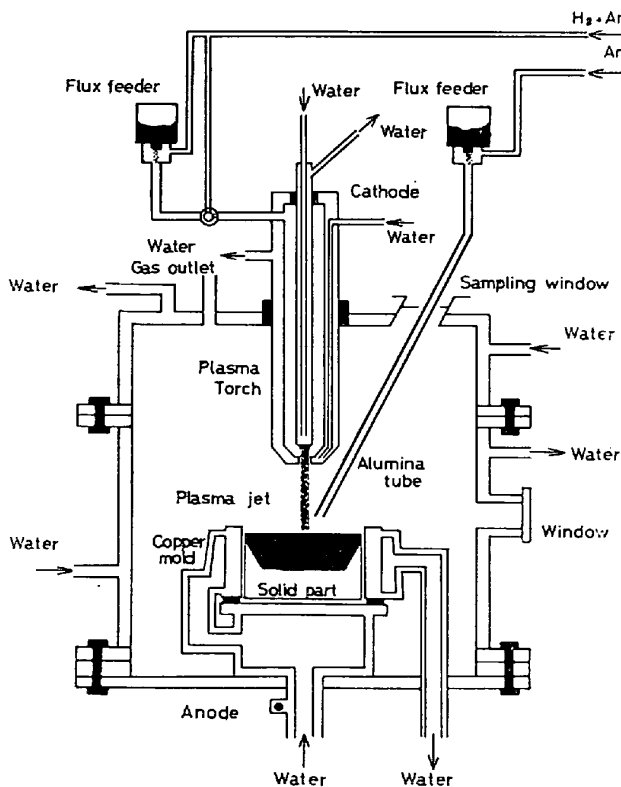


Fig. 1. Experimental apparatus for plasma jet refining.

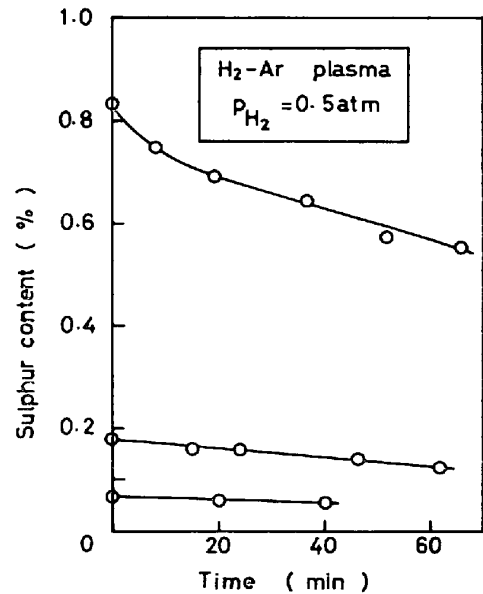


Fig. 2. Desulphurization of iron by hydrogen-argon plasma jet with different sulphur concentrations.

3. 実験結果

3.1 H₂-Ar プラズマによる Fe の脱硫

予備実験として Ca 化合物粉末を供給しない場合の H₂-Ar 混合ガスによる Fe の脱硫を行なつた結果が Fig. 2 である. この場合は 2 kg の Fe を銅モールドに入れ, H₂+Ar=8 l/min, P_{H₂}=0.5 atm, 80V, 300A の条件下で約 1 kg が熔融した. 0.05% S 以上では, ほぼ S 濃度に比例して脱硫したが, 0.03% 以下では脱硫しなかつた.

3.2 6~17 wt% CaC₂-CaF₂ を供給した H₂-Ar プラズマによる脱硫

Fig. 3 は 12wt% CaC₂-CaF₂ の粉末を 0.3 g/min H₂-Ar 混合ガス中に供給し, このガスをプラズマ・ジェットにして 25%Cr 鋼 (以下同じ組成の鋼を対象にした) に吹きつけた結果である. プラズマ・ジェットのガスが Ar のみの場合は CaC₂ の 50% の炭素が吸炭し, 脱硫速度は Ar-H₂ 混合ガスを使用した場合と比べて遅かつた. 一方, Ar-H₂ 混合ガスのプラズマ・ジェットでは, P_{H₂}=0.1 および 0.25 atm で CaC₂ 中の Ca の利用率*が 40% になり, 水素分圧間の相違は現れなかつた. 炭素量については漸次増加したものの, $C =$

* Ca の利用率は試料溶解量を 1000g, 脱硫反応を後述の (12) 式として次式によつて計算した.

$$\text{利用率 (\%)} = \frac{\text{脱硫速度 (\%/min)} \times 1000 \times 2 \times 100}{\text{粉末供給速度 (g/min)} \times (\text{CaC}_2 \text{ wt\%})}$$

なお, 上式中の係数 2 は $M_{\text{CaC}_2}/M_S (=64/32)$ である.

フラックス作製中に空气中湿分と反応して CaC₂ 濃度が計算値よりもかなり低くなつていたので, CaC₂ の利用率は, 実数は, 表示した値よりも相当に高いと考えられる.

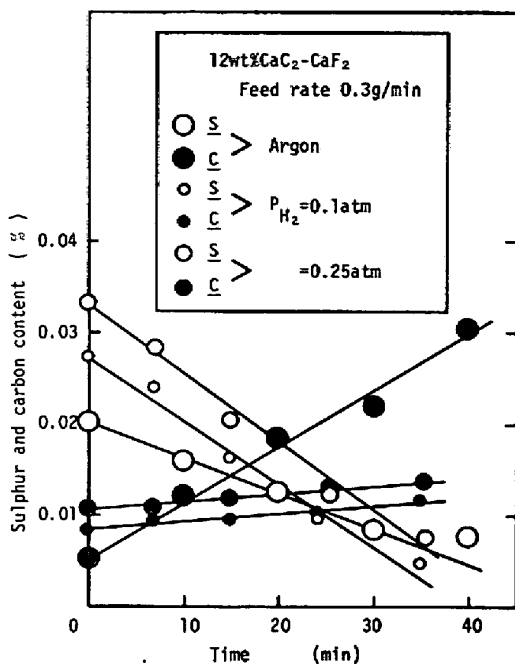


Fig. 3. Desulphurization of 25%Cr-Fe alloy by hydrogen-argon plasma jet using 12wt% CaC₂-CaF₂ powder with different hydrogen partial pressures.

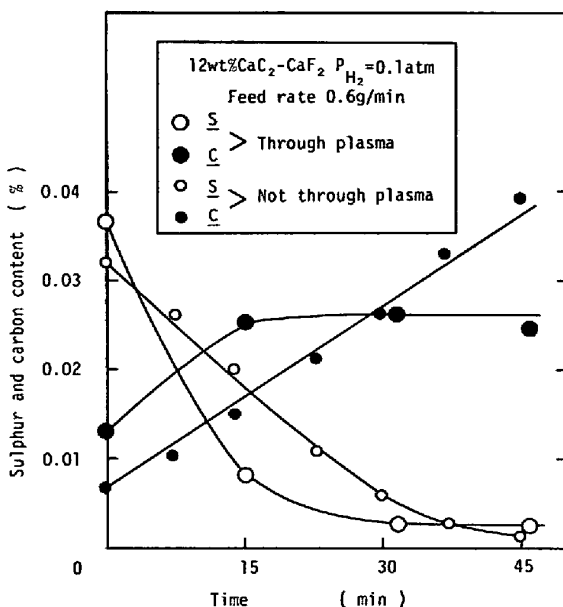


Fig. 4. Comparison of desulphurizations of 25% Cr-Fe alloy by 12wt% CaC₂-CaF₂ powders blown through plasma jet and blown externally.

0.011~0.013% で一定になり、CaC₂ の 7% が吸炭した。

Fig. 4は 12wt%CaC₂-CaF₂ を供給した H₂-Ar 混合ガスによるプラズマ・ジェットの場合と、粉末を含まない H₂-Ar のプラズマ・ジェットによって試料を溶解し

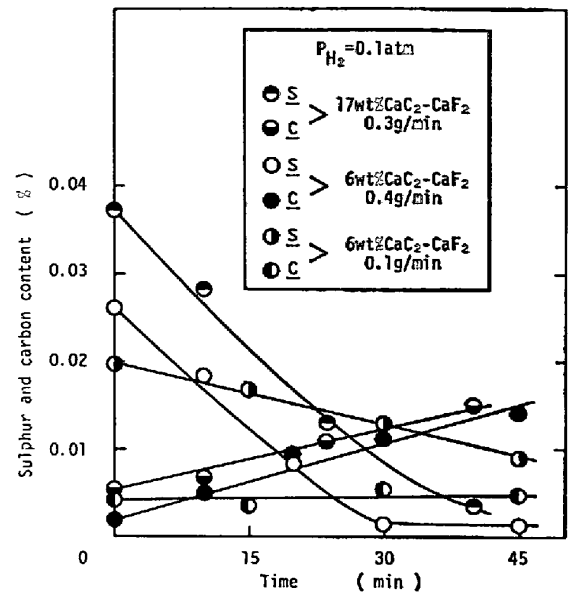


Fig. 5. Desulphurization of 25%Cr-Fe alloy by hydrogen-argon plasma jet using 17wt% CaC₂ and 6wt%CaC₂-CaF₂ powders.

た状態で粉末をアルゴンのキャリアー・ガスによって外部から溶液面に吹きつけた場合の脱硫の結果を比較したものである (Fig. 1 参照)。前者は後者よりも 2 倍の脱硫効率と吸炭を防止する効果があった。しかし S の最終濃度については、後者は 0.0013% になって前者よりも低下した。後者の吸炭量は CaC₂ の炭素の 25% であった。

Fig. 5 は 17wt%CaC₂-CaF₂ および 6wt%CaC₂-CaF₂ による脱硫挙動を示している。両者の脱硫速度にはほとんど差がなく、前者の CaC₂ の利用率は 35%、後者は 75% である。後者の場合、粉末供給速度 0.4 g/min では最終 S = 0.0013% になり、また、0.1 g/min では 0.4 g/min の場合と比較して脱硫速度が相当小さくなるが、それに伴い吸炭しなかつた。

3.3 20wt%CaO-CaF₂ を供給した H₂-Ar プラズマによる脱硫

Fig. 6 に 20wt%CaO-CaF₂ を供給した Ar のみおよび P_{H₂} = 0.1, 0.25 atm の結果を示した。Ar のみの場合でも多少脱硫は進行したが、CaO の Ca は 3% しか利用されていない。一方、H₂-Ar 混合ガスでは利用率は 15% になり、P_{H₂} = 0.1 と 0.25atm の間に大きな相違は現れなかつた。また、P_{H₂} = 0.1atm、供給速度 0.2 g/min の脱硫は 0.0007% まで進行した。なお CaO を利用したときは、当然ながら吸炭は起こらなかつた。

3.4 (18~35)wt%CaO-12wt%CaC₂-CaF₂ を供給した H₂-Ar プラズマによる脱硫

18wt%CaO-12wt%CaC₂-CaF₂ および 35wt%CaO-

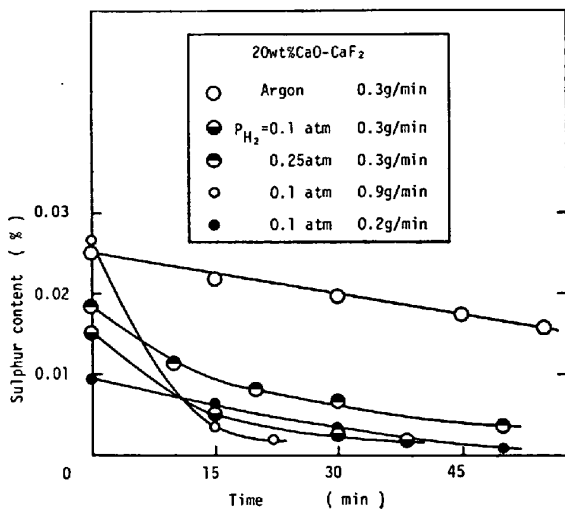


Fig. 6. Desulphurization of 25%Cr-Fe alloy by hydrogen-argon plasma jet using 20wt% CaO-CaF₂ powder with different hydrogen partial pressures.

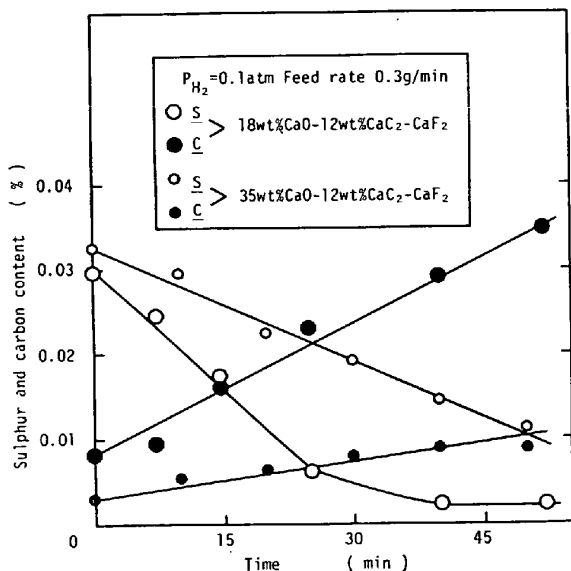


Fig. 7. Desulphurization of 25%Cr-Fe alloy by hydrogen-argon plasma jet using 18wt% CaO-12wt%CaC₂-CaF₂ and 35wt%CaO-12wt%CaC₂ powders.

12wt%CaC₂-CaF₂ の粉末供給による結果を Fig. 7 に示した. 前者は後者よりも脱硫速度およびその効率と吸炭量が大きくなった.

4. 考 察

4.1 Ar プラズマ・ジェットの電磁流体的性質とジェット中の粉体の温度上昇の推定

移送式プラズマ・ジェットは熱損失の起こる表面積を小さくするように熱ピンチ効果が生じて電流が中心部に閉じこめられ, さらにこの電流によつて中心方向の磁場を発生して磁気ピンチ効果を生じる. プラズマ・ジェッ

トはこうして中心方向に収縮した高温の流体になる.

プラズマ・ジェットの基本的な性質, 温度, 粒子密度および粒子速度を推定するために, 磁気ピンチ効果を生じている電流中の荷電粒子の運動の式⁵⁾⁶⁾を適用する. すなわち, 円筒座標で x 軸をジェットの方向, r を x 軸に垂直な平面の半径方向にとり, x 方向および r 方向の電子速度およびイオン速度の式, x 方向の電流による磁場の式, および粒子の保存の式からつぎの r をパラメータにした粒子密度および磁場の式が導かれる.

$$\begin{aligned} & \frac{\lambda}{T_e} \left(\frac{T_p}{D_p} + \frac{T_e}{D_e} (1+h^2) \right) \\ &= -\frac{1}{n} \frac{d^2n}{dr^2} + \frac{1}{n} \frac{dn}{dr} \left[h\xi - \frac{1}{r} + \frac{2hA}{1+A(1+h^2)} \frac{dh}{dr} \right] \\ &+ \frac{\xi h}{r} + \frac{\xi}{1+h^2} \frac{dh}{dr} \left[1-h^2 + \frac{2h^2}{1+A(1+h^2)} \right] \dots (1) \\ \frac{1}{r} \frac{dh}{dr} &= -\frac{1}{r} \frac{h}{r} + \frac{\xi n}{1+h^2} + \frac{\xi nh^2}{(1+h^2)[1+A(1+h^2)]} \\ &+ \frac{Ah}{1+A(1+h^2)} \frac{dn}{dr} \dots \dots \dots (2) \end{aligned}$$

ここに, n は粒子密度で電気的中性の条件から $n=n_e=n_p$ であり, n_e および n_p は電子およびイオンの粒子密度, $h=(3D_e e H / \sqrt{C_e^2 m c})$ で D_e および D_p は電子およびイオンの拡散係数, e は電荷, H は磁場, C_e は電子の平均速度, m は電子の質量, c は光速, T_e および T_p は電子およびイオンの粒子温度である. Ar プラズマは $T > 10\,000\text{K}$ で $n_e > 10^{16}/\text{cm}^3$ なので⁷⁾ $T_e=T_p$ ⁸⁾, $\xi=(e/kT_e)(\partial V/\partial x)$ で k はボルツマン定数, V はプラズマ・ジェットに掛けられた電圧, $A=(T_e D_p / T_p D_e)$, $\gamma=(-12\pi^2 e^2 D_e^2 / m c^2 C_e^2)$, λ は衝突によつて起こる粒子数の増減のパラメータであるが, ここでは各温度の平衡状態を仮定して $\lambda=0$ である. x 方向の電子速度 $(u_x)_e$ は

$$-\frac{(u_x)_e}{D_e} = \alpha \xi + \beta \left(\frac{\partial \eta}{\partial r} + \frac{1}{n_e} \frac{\partial n_e}{\partial r} \right) \dots \dots \dots (3)$$

を用いて求められる. ここに, $\eta=(eV/kT_e)$, $\alpha=\gamma_a/(1+h^2)$, $\beta=\gamma_b h/(1+h^2)$ で $\gamma_a=\gamma_b=1$ を近似として用いてよい. なお, 上式の導出では r 方向に電流が流れないこと, すなわち $(u_r)_e=(u_r)_p$ が用いてある.

上記の三式に $11\,000\text{K}$ の各物性値⁷⁾を代入すると, 中心の電子密度 n_0 と半径方向の電子密度 n の比 (n/n_0) , 磁界の強さは H , および x 方向の電子速度 $(u_x)_e$ は Fig. 8 のように求まる. n_0 は 1atm 下の平衡状態の値 $3.7 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, 拡散係数は Debye 長を考慮した第二近似⁹⁾, $(\partial V/\partial x)$ は実測値 8V/cm を用いた. Fig. 8 によれば, 電子密度は半径方向に広がっている. しかし, 上記の式では考慮されていない熱ピンチ効果, すなわち水冷ノズルおよび大気によるプラズマ柱表面の冷却によ

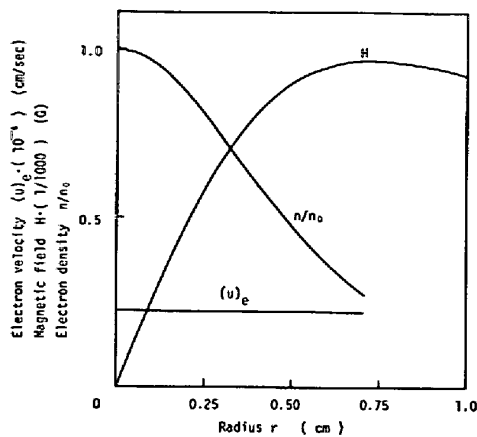


Fig. 8. The magnetic field H , the electron density n/n_0 and the electron velocity $(u)_e$ as a function of radius r . $T=11\ 000\text{K}$, $n_0=3.7 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$.

る半径方向の収縮を考慮すれば、ある半径値よりも遠い距離では電流は実際には流れない。この半径の大きさはノズル内ではノズル半径の 0.3 cm、ノズルから噴射したプラズマ・ジェット部では約 0.4 cm と観察から推定される。こうして求めた電子密度、電子速度、およびプラズマ柱の径から電流を計算すれば、 $r=0.3\text{cm}$ で 340 A になり、実測値の ~350 A と一致し、温度 11 000 K の仮定も本実験と同一条件のスペクトル線観測による Ar プラズマ温度 11 200 K⁸⁾ と一致する。また、ノズルから噴射したジェット部の半径 0.4 cm では 470 A になるが、プラズマ温度を 10 500 K とし同様の計算をすれば 350 A になり、ノズルから噴射したプラズマ温度は 10 500 K 程度と推定される。

つぎに上記によつて求めた電子速度とジェット中の他の粒子速度を比較するために、松島および森¹⁰⁾が紹介しているジェットの衝突による浴面の円筒状のくぼみ深さの式を応用する。ジェット軸上の流速の減衰がなく、ジェットが円筒状に浴面に衝突したときのくぼみ深さは次式によつて与えられる。

$$L/d = \sqrt{Ar} : Ar = \rho U_0^2 / (\rho_m - \rho)gd \dots\dots\dots (4)$$

ここに、 L はくぼみ深さ、 d はノズル径でここではプラズマ・ジェット径、 ρ および ρ_m はガスおよびメタル密度、 U_0 はガス流速、 g は重力加速度である。まず、プラズマ中の電子流については、ジェットの径 = 0.8 cm、温度 10 500 K とし $\rho_e = 2.5 \times 10^{-12}\text{g}/\text{cm}^3$ 、および $(u_x)_e = 2.2 \times 10^5\text{cm}/\text{sec}$ の各値を用いて計算すると、実測値よりも非常に小さな $L = 4 \times 10^{-3}\text{cm}$ が得られるところから、電子流はくぼみ深さにほとんど寄与していない。実際の Ar 原子およびイオン流によるくぼみ深さを説明するために、ガスの温度上昇 (300 → 10 500 K) によ

る体積増加を考慮して、20 l/min (300K) から $U_0 = 2.3 \times 10^4\text{cm}/\text{sec}$ および $\rho = 3.5 \times 10^{-3}\text{g}/\text{cm}^3$ を (4) 式に適用すれば $L = 1.5\text{cm}$ が得られる。ジェットが浴面に衝突するときのガス側の温度降下による流速の減少があるとして、観察深さ $L = 1\text{cm}$ と一致するようなガス温度を逆算すると、5 000 K になり、これは $U_0 = \sim 10^4\text{cm}/\text{sec}$ に相当する。なお、ここで得られた 5 000 K はジェット直下の浴温度を意味するものではない。上記の結果から、浴面のくぼみ深さは原子およびイオン流の運動エネルギーによつて形成され、これらの粒子速度はプラズマ中で $1 \sim 2 \times 10^4\text{cm}/\text{sec}$ 程度と考えられる。

プラズマ・ジェットとジェット中を通過する粉体の熱バランスは次式¹¹⁾によつて表わされる。

$$\pi D^2 h_g (T_g - T_p) + h_r (T_g) = q_p \left(\frac{dT_p}{dt} \right) + \Delta H \left(\frac{dn}{dt} \right) + \pi D^2 \epsilon_p \sigma T_p^4 \dots\dots\dots (5)$$

左辺は温度 T_g のガスから温度 T_p で直径 D をもつ球形の粉体への熱輸送であり、 h_g は熱輸送係数、 $h_r (T_g)$ は輻射による伝熱項、右辺の q_p は粉体の比熱、 ΔH は蒸発熱、 (dn/dt) は蒸発速度、 ϵ_p は粉体の輻射率、そして σ はステファン・ボルツマン定数である。輻射項である左辺第二項と右辺第三項は 11 000 K 以下では小さく¹¹⁾ 互に消去するので考慮しない。熱輸送係数 h_g は Ranz-Marshall の式から求めることができる。

$$h_g = \chi / D \{ 2.0 + 0.6 (Re)^{1/2} (Pr)^{1/3} \} \dots\dots\dots (6)$$

ここに、 χ は熱伝導係数、 $Re = (Dv\rho/\mu)$ で v はガスと粉体の相対速度、 μ はガスの粘性、 $Pr = (C_p\mu/\chi)$ で C_p はガスの比熱である。ガスと粉体の相対速度 v は粉体がガス流からまさつ力を受けて加速されて変化する。まさつ力は次式¹²⁾によつて表わされる。

$$F_k = (\pi R^2) (1/2 \rho v^2) f \dots\dots\dots (7)$$

$$f = 24/Re \quad Re < 0.5$$

$$f = 18.5 / (Re)^{3/5} \quad 0.5 < Re < 5 \times 10^2$$

ここに、 F_k はまさつ力、 R は粉体の半径である。

上式を用いる場合、粉体界面のガス温度はバルクのガス温度と異なるが、ガスと粉体間の平均温度の物性値を用いても大きな誤差を生じないと仮定する¹¹⁾。また、粉体の熱伝導度は大きく、粉体内部はほぼ一様に温度上昇すると仮定している。

ガス速度を前述した $2 \times 10^4\text{cm}/\text{sec}$ 、ガス温度 10 000 K、粉体の初期速度をノズルを通過するときのプラズマ化されないガス流と等しくして $1 \times 10^3\text{cm}/\text{sec}$ 、Ar プラズマの各物性値¹³⁾ および CaF_2 の比熱¹⁴⁾ を用いて (5) ~ (7) 式から求めた Ar プラズマ中の粉体の移動距離 (ノズル先端を原点として) を横軸とした、粒径をパラメータ

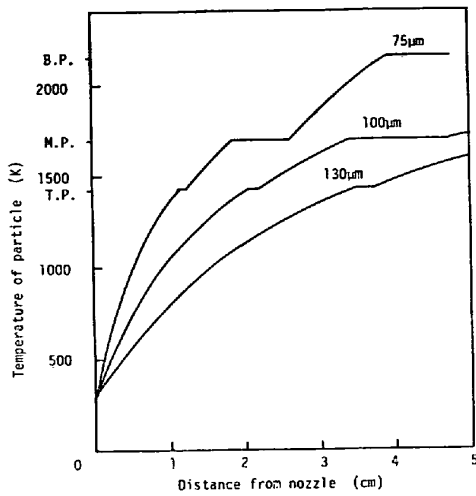
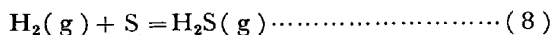


Fig. 9. Temperature of particles in argon plasma jet as a function of the distance from the nozzle.

にした沸点までの CaF₂ の温度上昇を Fig. 9 に示した。同図によれば、プラズマ・ジェットの長さ 5cm を通過して浴面に到達した場合、 $D > 100 \mu\text{m}$ では溶融点 (1420 °C) に達しないが、 $< 100 \mu\text{m}$ では達している。しかし上記の計算はジェット中を 1 個の粉体が運動する場合であり、粉体がジェット中に多数存在して粉体相互間の衝突と軟化した粉体相互間の焼結の可能性がある本実験の場合は、温度上昇の条件は制約される。実験観察によれば、プラズマ中を通過したフラックスは一部はガス化してガス流として排気され、また、浴面に到達した単味の CaC₂ および CaO は最後まで溶融した形跡はなく、一方、CaF₂ とのフラックス (溶融点: 6%CaC₂ で 1340 °C, 12% で 1250 °C, 17% で 1400 °C) は溶融状態にあることから、上記の計算結果も考慮して、フラックスは一部はガス化し、ほとんどは少なくとも軟化状態程度までは温度上昇して浴面に衝突すると考えられる。

4.2 H₂-Ar プラズマ・ジェットによる Fe の脱硫速度の検討

プラズマ化しない H₂-Ar 混合ガス流による高周波炉を用いた溶鉄の脱硫の研究において、日野ら¹⁵⁾は脱硫が (8) 式によつて進行し、その反応速度が (9) 式および (10) 式になることを示している。



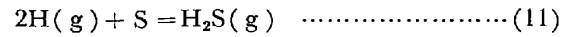
$$-\frac{d[\% \text{S}]}{dt} = \frac{A}{V} K_2' P_{\text{H}_2} [\% \text{S}] \dots\dots\dots (9)$$

$$\log K_2' = -\frac{11000}{4.575T} - 0.884 \dots\dots\dots (10)$$

ここに、[% S] は溶鉄中 S 濃度、 t は時間 [min]、 A はガス-メタル界面積 [cm²]、 V は溶鉄の体積 [cm³]、 P_{H_2}

は水素分圧 [atm]、 K_2' は見掛けの速度定数 [cm · atm⁻¹ · min⁻¹] である。

本実験の H₂-Ar プラズマ・ジェットによる溶鉄の脱硫 (Fig. 1) の反応式は、脱炭反応の検討¹⁾ にならつて反応物質が原子状態の水素、反応生成物は H₂S がもつとも可能性が高いと考えれば¹⁵⁾、(11) 式ようになる。



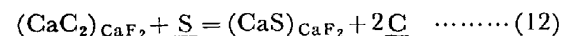
(9) 式を用いて本実験 (Fig. 2) の見掛けの速度定数を求めると、 $A = 98.5 \text{ cm}^2$ 、 $V = 140 \text{ cm}^3$ および $P_{\text{H}_2} = 0.5 \text{ atm}$ を用いて、 $K_2' = 0.018 (0.6\% \text{ S})$ および $0.020 (0.15\% \text{ S})$ [cm · atm⁻¹ · min⁻¹] が得られる。これらの値は、プラズマ・ジェット直下部を含む溶鉄表面全体の平均温度が融点よりも少し高い程度と思われることから、 $T = 1600$ °C における (10) 式の値と比較すると、約 3 倍大きい。

また、(11) 式の反応が 2H → H₂ の結合反応を凍結したジェット直下部近傍に限定された溶鉄表面内で進行するとした場合、この半径を大きく見積つて 1.5 cm¹⁾ 程度として求めた実測の見掛けの速度定数は、この半径内の平均温度を 2350 K¹⁾ 程度であるとして H₂ による脱硫式 (10) 式から求めた値の約 17 倍大きい。

これらのことから、脱炭の場合と同様に H₂ ではなく再結合が凍結した H が脱硫に寄与しているものと思われる。しかし、反応速度は脱炭とくらべて相当小さいことから、H₂ による脱硫について日野らが述べていると同様に、ガスないしメタル側の拡散が律速であつた水素プラズマによる脱炭¹⁾ の場合と異なつた過程が律速していると想像される。

4.3 CaC₂ による脱硫の熱力学的な検討

CaF₂ 中に溶解した CaC₂ による脱硫は (12) 式に従い、 ΔG° は (13) 式で表わされる¹⁶⁾。



$$K_e = \frac{a_{\text{CaS}} \cdot a_{\text{C}}^2}{a_{\text{CaC}_2} \cdot a_{\text{S}}} \dots\dots\dots (12)'$$

$$\Delta G^\circ = -75280 + 6.36T \dots\dots\dots (13)$$

プラズマ・ジェット中で加熱されたフラックスが液面と接触して脱硫の進行する温度を 2000 K とすれば、平衡定数 $K_e = 7 \times 10^6$ になる。

Table 1 は各組成のフラックスによる Fe-25%Cr 合金の脱硫前後のメタルおよびフラックスの分析値を示したものである。メタル中の S の値は添加前のフラックス中の S が低いほど低くなつた。また、No. 2 のプラズマ・ジェット中を通過しないフラックスによる最終 S 値の低下は、反応が発熱 ((13) 式) であることから、プラズマ・ジェット直下部以外の比較的低温な溶鋼表面で反応が進行していることを示唆している。しかし、一例とし

Table 1. Sulphur contents in Ca bearing flux and Fe-25%Cr alloy, and their distribution ratios.

Ca bearing flux	(S) _{initial} in flux	(S) _{final} in flux	S _{final} in alloy	(S) _{final} /S _{final}
1 CaF ₂ -12wt%CaC ₂ *	0.067%	1.58%	0.0022%	718
2 CaF ₂ -12wt%CaC ₂ **	0.067	1.00	0.0013	769
3 CaF ₂ -6wt%CaC ₂ *	0.013	2.00	0.0013	1 538
4 CaF ₂ -18wt%CaO -12wt%CaC ₂ *	0.067	2.59	0.0021	1 233
5 CaF ₂ -20wt%CaO*	0.006	0.48	0.0007	685

* Supplied with plasma jet

** Supplied separately from plasma jet

て、No. 1 の実測値を (12)' 式に代入すると、 $K_{ob}=0.2$ であり、実測値は平衡値よりもはるかに小さい。この計算の活量は $a_{CaC_2}=0.025^{17)}$ ($(CaC_2)=0.25\%$)、 $a_{CaS}=0.12^{18)}$ ($(CaS)=3.55\%$)、 $a_S=0.00086^{19)}$ 、および $a_C=0.0065^{16)}$ を用いた。それぞれの値は最終スラグおよび最終メタルの分析値である。しかしながら Table 1 に示すように、最終の (S)/S の値は他の酸化物系スラグにくらべて相当に大きく、本フラックスは有効な脱硫剤であることを示している。

4.4 反応機構の考察

前述したように、ガス流量が 20 l/min (室温) のプラズマ・ジェットの下下部には、径 8 mm、深さ 10 mm 程度の円筒状のくぼみが生じ、くぼみ付近の液面は激しく振動した。このジェットの攪拌力は溶鋼の濃度を均一にするほど強いので¹⁰⁾、ジェットによつて溶液面に供給されたフラックスはジェット直下部では溶鋼にまきこまれて、溶液とフラックスの接触は非常に良好になると考えられる。このフラックスまきこみの効果はフラックスをプラズマ・ジェットから吹込んだ脱硫曲線とキャリア・ガスによつて外部から浴面に吹きつけたものの違い (Fig. 4) によく表れている。また、脱硫速度が液鋼中のかなり低い濃度まで S 濃度に依存しないことは、ジェットの大きな運動エネルギーによる攪拌が液側の物質移動を律速過程にしないほど十分であることを示している。

このように液側物質移動が速く、化学反応も高温で速いと考えられることから、ガス側の脱硫物質の供給と移動の速度を問題にする。このために、まず、水素分圧の変化による脱硫挙動 (Fig. 3 および 6) を見ると、CaC₂-CaF₂ および CaO-CaF₂ の 2 つの場合とも、 $P_{H_2}=0.1$ および 0.25 atm では Ar のみの場合よりも脱硫速度が大きくなっている。しかし、0.1 と 0.25 atm の曲線は互に大きな違いはない。さらに、 $P_{H_2}=0.5$ atm の予備実験を行なったところ、CaC₂ の利用率は 25% に低下した。このような水素分圧の増大にともなう利用率の低下は、フラックスが液面に到着するまでの間および到着し

て溶鋼中の S と反応するまでの間に、前述したように、部分的にフラックスがガス化ないし解離したり、あるいは CaC₂ および CaO が水素と反応して脱硫には寄与しにくい Ca 蒸気が生成することによるものと考えられる。こうしたガス状の Ca は一部はメタルと接触して脱硫に寄与するが、そのまま排気ガスとして逸散する可能性もあり、その場合の Ca の利用率は低下する。このように、水素分圧の増加はプラズマのエンタルピー (水素分圧を増大するとプラズマを保持するために電気入力を増加しなければならない) と熱伝導率を増加して、プラズマ中の粉体への熱移動を大きく増大して粉体を著しく蒸発させ、また、Ca 蒸気の発生を著しくすると考えられる。

また、水素分圧が一定で粉末供給量のちがう場合 (Fig. 5) には、6wt%CaC₂-CaF₂ では脱硫速度は供給量に比例しているが、17wt% に CaC₂ の割合を増加した場合、その増加量に比例する脱硫速度は得られなかった。すなわち、この水素分圧では、ある一定の CaC₂ の割合以上になると、前述した Ca のガス化が起こり、Ca が逸散することを示唆している。以上の論点から推察すると、外部からのガス化していない有効な脱硫物質の供給が律速していると考えられる。

また、CaO による脱硫反応は、 H_2 (または 2H) + S + CaO = CaS + H₂O を考慮すれば、当然熱力学的に CaC₂ による場合よりも脱硫しにくく、事実、脱硫速度や利用率は前述したように、非常に悪い。ただし、使用した CaO は CaC₂ にくらべて初期硫黄含有量がはるかに低いために、長時間かけた後は、鋼中硫黄含有量は CaC₂ で処理したものよりも若干低かった。

CaO-CaC₂-CaF₂ フラックスの場合 (Fig. 7) には、35wt%CaO のものは 18wt%CaO よりも脱硫速度は小さくなった。これはフラックスの融点の上昇 (1360→1530°C (推定値))²⁰⁾ にともなう粘性の増大による影響と考えられる。

5. 結 論

Ca 化合物フラックスの粉末を H₂-Ar 混合ガス流に供給し、このガス流をプラズマ・ジェットにして 25% Cr-Fe の脱硫を行ないつぎのような結果を得た。

1) CaC₂-CaF₂ 系フラックスにおいて 30~40% の良好な利用率が得られ、最終硫黄濃度は 0.0007% (CaO-CaF₂ 系) および 0.0013% (CaC₂-CaF₂ 系) に達した。また、水素は CaC₂ による吸炭を防ぐ効果があった。

2) 水素は CaC₂ あるいは CaO の炭素あるいは酸素と反応して脱硫効果を促進するが、P_{H₂}=0.5 atm になるとガス状の Ca を生成して効果を妨げた。

3) 計算によつてプラズマ・ジェット温度およびジェット中の粉体の温度上昇を推定したところ、10 000~11 000K および粉体の軟化状態程度の温度が適当と推察された。また、プラズマ化によるジェットの運動エネルギーの増大はガスの温度上昇にともなう体積膨張によるものと考えられ、液側の物質移動を十分に促進した。

4) 前報の報告と合わせて、水素-アルゴン・プラズマと CaF₂-CaC₂ または-CaO フラックスを併用することにより、極低炭素、窒素、硫黄のフェライト系ステンレス鋼の溶製が可能であることを示した。

なお、現在進行中の実験によれば、低磷濃度 (P < 0.02%) において $3\text{CaC}_2 + 2\text{P} = \text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{C}$ の反応によつて脱磷も進行することが認められた。最後に、本研究の遂行にあたりともに尽力した東京大学工学部院生加藤公雄君に感謝の意を表します。

文 献

1) 金子恭二郎, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 43

- 2) 吉井周雄, 島中和俊: 学振 19 委員会 4370, 昭和 31 年
- 3) E. FORSTER, H. W. KLAPDAR, H. RICHTER, H-W. ROMMERSWINKEL, E. SPETZLER and J. W. OBERHAUSEN: Stahl u. Eisen, 94(1974), p. 474
- 4) 中村 泰, 徳光直樹, 原島和海: 鉄と鋼, 61 (1975), S 488
- 5) L. TONKS: Phys. Rev., 56(1939), p. 360
- 6) M. BLACKMAN: Proc. Phys. Soc., B64 (1951), p. 1039
- 7) K. S. DRELLISHAK, C. F. KNOPP and A. B. CAMEL: Phys. Fluids, 6(1963), p. 1280
- 8) 早川保昌, 松本 修: プラズマ化学とその応用, 裳華房, 昭和 46 年
- 9) S. CHAPMAN and T. G. COWLING: The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Cambridge Press, (1970)
- 10) 松島美継, 森 一美: 鉄と鋼, 57(1971), p. 42
- 11) M. CAPITELLI, F. GRAMAROSSA, L. TRIOLO and E. MOLINARI: Combustion & Flame, 15(1970), p. 23
- 12) R. S. BIRD, W. E. STEWART and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena, [John Wiley & Sons Inc.,] (1960)
- 13) R. S. DEVOTO: Phys. Fluids, 10(1967), p. 354
- 14) 溶鉄・溶滓の物性値便覧: 日本鉄鋼協会, 昭和 47 年
- 15) 日野光兀, 萬谷志郎, 不破 裕: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 33
- 16) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER, Editor: Thermochemistry for Steel-making, Addison Wesley Pub., (1963)
- 17) A. MITCHELL: Trans. AIME, 242(1968), p. 2507
- 18) R. J. HAWKINS, S. G. MEHERALI and M. W. DAVIES: JISI, 209(1971), p. 646
- 19) N. R. GRIFFING and G. W. HEALY: Trans. AIME, 218(1960), p. 849
- 20) J. MUKERJI: J. Amer. Ceram. Soc., 48(1965), p. 210