

© 1984 ISIJ

ESR 法による還元鉄ペレットの溶解と精錬効果

論文

宮沢 憲一*・山口 隆二*²・長 隆郎*³

Melting of Directly Reduced Iron Pellets Using Electro-slag Remelting Method and the Refining Effects

Ken-ichi MIYAZAWA, Ryuji YAMAGUCHI, and Takao CHOJ

Synopsis:

A melting process of directly reduced iron pellets using an ESR apparatus was developed to produce sound steel ingots directly from the pellets. Oxygen and carbon contents in the ingot produced were as low as those after refining in a LD converter, when such deoxidizer as CaC_2 , SiC or ferrosilicon was used. An area ratio of nonmetallic inclusions in the ingot was lowered to about 0.05 by the continuous addition of SiC or ferrosilicon.

Regarding melting behavior of the pellets, a theoretical analysis and temperature measurements showed that the pellet temperature rapidly rises near the slag pool surface and reaches the melting temperature near the end of steel pipe which is used as an electrode. The melting rate of a pellet in the slag pool increased with decreasing feeding rate of the electrode. Furthermore, oxygen decrease in a pellet during the melting in the slag pool and the deoxidation in the metal pool were discussed on the basis of the overall mass balance in the process.

1. 緒 言

還元鉄ペレットはアーク炉や誘導炉での溶解¹⁾²⁾ および ESR 法を応用した溶解³⁾⁴⁾ などで鉄源として利用されるが、これら還元鉄ペレットの利用の際には、その溶解挙動を把握して有効な溶解操作を考案することが重要となる。従来、還元鉄ペレットの溶解に関して、鉄浴中への溶解速度に及ぼすペレットの種類、鉄浴の温度や炭素濃度およびスラグ組成などの効果^{5)~8)}、およびスラグ浴中での溶解速度や CO ガス発生^{9)~12)} について検討されている。

ESR 法を使つた還元鉄ペレットの溶解はペレットから鋼塊を直接製造するという観点から興味深い。しかし、この溶解に関する報告は少なく、従来、還元鉄を圧縮成形して得た消耗電極の溶解やペレットをスラグ浴へ連続装入する溶解などが NAFZIGER と JORDAN³⁾ および VOLKOV⁴⁾ によつて検討されているに過ぎない。

本研究では、パイプ状電極に還元鉄ペレットと脱酸剤を充填して溶解実験を行い、このプロセスの適性を調査するとともに、ペレットの溶解挙動や精錬効果について検討する。

2. 実験方法

実験で使用した電極の模式図を Fig. 1 に示す。鋼パイプ (S25C, 0.25% C, 0.004% O, 0.28% Si, 内径 60 mmφ, 肉厚 5 mm, 長さ 1.1 m) の下端に多段円柱状の鋼片 (S25C, 約 1.5 kg) を溶接し、Table 1 の還元鉄ペレット (平均径 13~15 mmφ) を約 4 kg 充填した。ESR 装置は直流電源 (最大 50V, 2700A), 水冷銅鑄型 (内径 110 mmφ, 長さ 400 mm) および電極昇降装

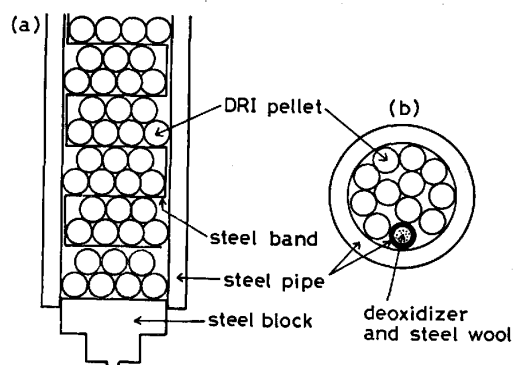


Fig. 1. Schematic view of electrode. (a) vertical and (b) horizontal sections.

昭和 57 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 8 月 1 日受付 (Received Aug. 1, 1983)

* 名古屋大学工学部 (現: 新日本製鉄(株)第一技術研究所) 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Now R & D Laboratories - I, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*² 名古屋大学大学院 (現: 日本鋼管(株)) (Graduate School, Nagoya University, Now Nippon Kokan K. K.)

*³ 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University)

Table 1. Directly reduced iron pellets used for experiments. (T.Fe : total Fe, F.R. : fractional reduction)

Pellet	Chemical composition (wt%)						F.R. (%)
	T. Fe	C	O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	
(1)	90.7	0.47	1.95	—	—	—	93.3
(2)	87.7	0.87	2.39	4.04	2.29	0.49	93.6
(3)	89.1	2.03	2.79	2.15	0.75	1.61	91.0

Table 2. Experimental conditions. (*u* : feeding rate of electrode)

Run	Pellet	Deoxidizer { $\frac{10^{-2} \cdot g}{g \text{ (ingot)}}$ }	<i>u</i> (cm/s)	Current (A)	Voltage (V)
1	(1)	0	0.062	1600	20
2	(2)	CaC ₂	0.048	1200	20
3			0.055	1500	
4			0.065	1700	
5			0.072	1900	
6			0.065	1700	
7			(3)	CaC ₂	
8	SiC	0.27			
9	SiC	0.54			
10	FeSi	0.95			
11	0	0.085		1600	30
12	Cr ₃ C ₂		1.03		
13	CaC ₂		0.07		
14	Cr ₃ C ₂		1.03		
		CaC ₂	0.29		
		Cr ₃ C ₂	1.03		
		CaC ₂	0.51		

置より成る。Table 2に実験条件を示す。電極の極性は正とし、溶解はコールドスタート方式で始めた。脱酸剤や合金剤は小径鋼パイプ (S25C, 内径 12 mmφ, 肉厚 1.5 mm) 内の長手方向にスチールウールを使って 60 分割して装入し、電極パイプ内に設置した。初期スラグは ANF-6 (70%CaF₂, 30%Al₂O₃) を約 1.2 kg 用いた。

溶解中、分析用スラグの採取や電極パイプ肉厚内、ペレット粒子間およびペレット内に設置した W/W-Re 熱電対による測温を行つた。溶解後、インゴット内容質濃度の分析、内部性状や介在物清浄度を調査した。なお、鉄中の炭素と酸素はクーロメトリック法で、珪素とクロムは吸光光度法で分析した。スラグについては、湿式法で SiO₂ と FeO を、燃焼容量法で炭素を分析した。

3. 実験結果

本実験では、電極下端の複数個所からの溶滴の落下による不規則な微小変動や、脱酸剤の供給が変動した場合には比較的長周期の変動が溶解中の電流値に観察されたが、通常の丸棒電極を用いた ESR の場合と大差ない表面性状を有するインゴット (重量約 14 kg, 直径約 100 mm) を製造できた。

3.1 ペレットの溶解挙動

溶解中における測温結果の一例を Fig. 2 に示す。

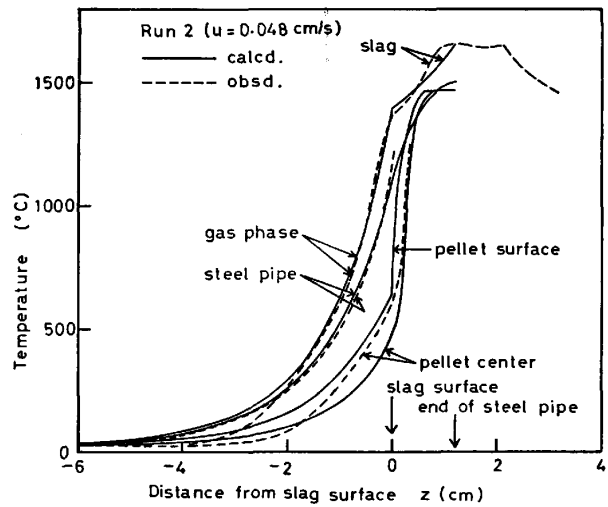


Fig. 2. Comparisons between the measured and the calculated temperatures.

(計算結果は後述する。) 同図より、ペレット温度はスラグ浴表面近傍で急激に上昇することがわかる。なお、Run 2~5 における測温結果とサルファープリントより、電極送り速度の増加に伴い、スラグ浴表面近傍におけるペレットや電極の昇温はより急激であること、またスラグ浴温度は低下し、メタル浴は多少深くなる傾向にあることがわかった。

実験終了後スラグ浴から引き上げた電極の下端部断面を観察したところ、この付近には外層が溶解し内部が未溶解のペレットが存在していた。ペレットの見掛密度 (約 2.7 g/cm³) は溶融スラグのもの (約 2.5 g/cm³) より大きい。ペレットはスラグ浴に到達してもすぐには沈まず、ある程度溶解した後メタル浴表面へ落下するものと思われる。半溶融ペレットの断面を顕微鏡と EPMA で調査した結果、溶解部に CO 気泡の残存と考えられる微小気孔が多数存在すること、および、溶解の際にペレット内の炭素と酸素が反応によつてかなり減少することがわかった。

3.2 溶質元素の挙動

インゴット軸心位置における炭素と酸素の濃度分布を Fig. 3 に示す。本実験では、コールドスタート時における電極パイプ下端の鋼片の溶解のため、インゴット底部から約 5 cm までの領域で溶質濃度が高さ方向に変化する。Fig. 3 において、ペレットや脱酸剤の定速供給が保持されると、高さが約 5 cm 以上のインゴット領域で各濃度がほぼ一定になることがわかる。また、電極と鋳型内壁との間にペレットを装入した Volkov ら⁴⁾ の場合と比較すると、本実験での炭素濃度はかなり早い時期に一定となつている。脱酸剤無添加の Run 1 の炭素濃度は電極パイプ中のもの (0.25 wt%) より低い、

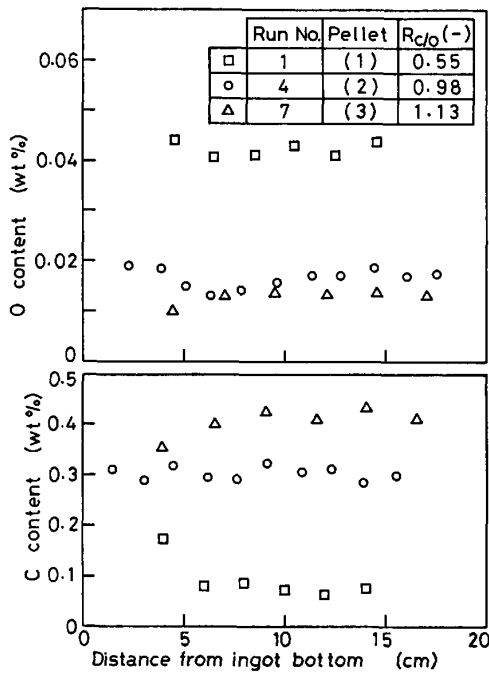


Fig. 3. Observed results of C and O contents along the center axis of ingot.

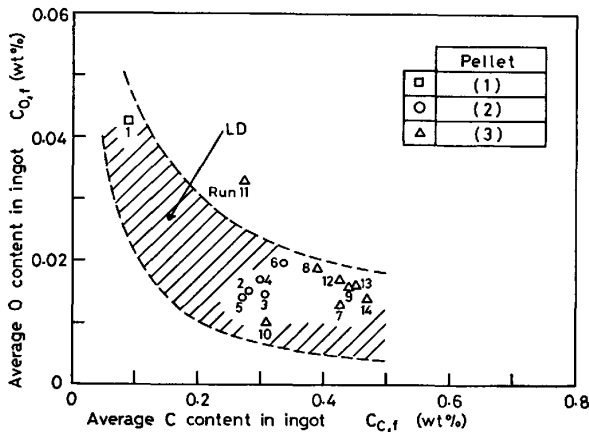


Fig. 4. Relations between average C and O contents in ingot and after refining by LD converter.

CaC_2 を添加した Run 4 と 7 では高くなっている。ペレット、電極パイプおよび脱酸剤中の炭素と酸素を考慮して炭素と酸素の供給速度の比 ($R_{C/O}$) を算出し、Fig. 3 に示した。 $R_{C/O}$ の値が大きい場合ほどインゴット中の炭素は高く、酸素は低くなる。

高さ 5 cm 以上のインゴット領域における炭素および酸素濃度の平均値を Fig. 4 に示す。同図には比較のため、従来の LD 転炉で得られた吹き止め溶鋼中の炭素と酸素の濃度領域¹⁹⁾ も示した。同図で、Run 1 と 11 は脱酸剤無添加のため酸素が多いが、脱酸剤を添加した場合には酸素が 0.01~0.02 wt% まで減少している。また、本実験で得られたインゴット中の炭素と酸素は脱酸

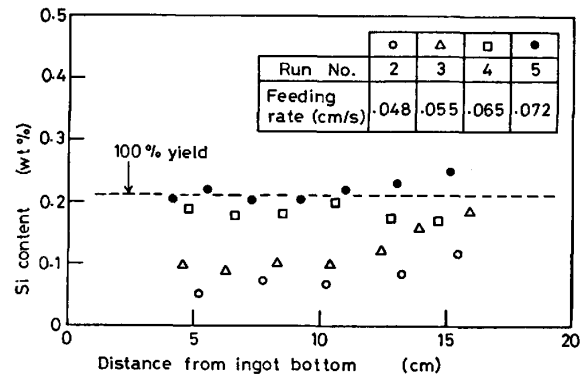


Fig. 5. Change in Si content along the ingot axis.

剤の使用によつて LD 転炉の場合の濃度領域内に到達できることがわかる。

なお、電極の送り速度を変えた Run 2~5 の比較から、本実験条件下ではインゴット中の炭素と酸素に及ぼす電極送り速度の効果は小さいものと考えられる。SiC を添加した Run 8 と 9 および Cr_3C_2 と CaC_2 を同時に使つた Run 12~14 では、脱酸剤の供給速度が多いほど酸素が減少し、炭素が増加している。 CaC_2 とフェロアルミを添加した Run 6 では同量の CaC_2 のみを添加した Run 4 よりも酸素が多少高くなつているが、この原因の主なものとして、Al による脱酸生成物のメタル浴からの浮上分離が不十分であつたことが考えられる。一方、フェロシリコンのみを添加した Run 10 では、酸素が最も低下している。

インゴット軸心位置における Si 濃度の変化を Fig. 5 に示す。図中の歩留り 100% の破線は、電極パイプ中の Si (0.28 wt%) がすべてインゴット中に移動すると仮定した際の濃度を示す。同図で、Si 濃度は電極送り速度の低下に伴つて減少している。本実験では送り速度の低下に伴つてメタル浴深さは多少減少するが、逆にメタル浴における溶鋼の平均滞留時間が増加するため、送り速度が遅いほどメタル浴での脱酸反応や脱酸生成物のスラグ側への移動が多く起こり、インゴット中の Si が減少すると考えられる。なお、SiC やフェロシリコンを用いた Run 8~10 の場合、インゴット内 Si 濃度は高さ方向に変動していたが、これらの平均値は各々約 0.12, 0.15, 0.16 wt% であり、Fig. 5 の歩留り 100% の値よりも小さい。このことより、Si による脱酸がかなり強力に生じていると予想される。

インゴット内の Cr 濃度変化を Fig. 6 に示す。図中の Run 12~14 では、 CaC_2 と Cr_3C_2 の同時添加による脱酸と Cr の合金化を目的とした。脱酸については、Fig. 4 に示すように、 CaC_2 の添加量が多いほど酸素がわずかに減少している。Fig. 6 によれば、電極下端

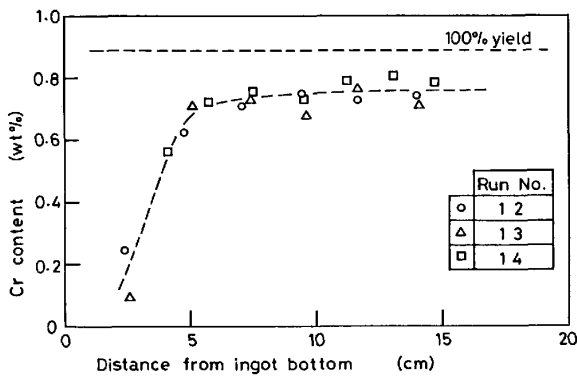


Fig. 6. Change in Cr content along the ingot axis.

の铸片の溶解のため高さが約 5 cm までの領域で Cr 濃度が急激に増加しているが、これより高い領域ではほぼ一定となっており、 Cr_3C_2 の添加が定速度で行われたことを示している。Cr 濃度がほぼ一定の領域では添加 Cr の歩留りが約 85% であり、添加した Cr_3C_2 はきわめて良い効率でスラグ浴を通過してメタル浴に到達していることが推察される。

本実験では、溶解終了時のスラグ浴重量は溶解前のもとのほぼ同じであったが、スラグ浴内の SiO_2 濃度は後出の(8)式によく一致し、溶解時間の増加に伴って直線的に増加することがわかった。インゴット高さが約 15 cm になった時のスラグ浴内 FeO 濃度は脱酸剤無添加の Run 1 では約 6 wt%，脱酸剤を添加した Run 2~5 と 7 では約 3 wt% 程度であり、溶解時間の増加に伴って徐々に増加した。また、Run 2~5 と 7 についてスラグ浴中の炭素の分析をしたところ、約 0.01~0.06 wt% の値が得られ、 CaC_2 の添加にもかかわらずスラグ浴中の炭素は微量であることがわかった。

3.3 インゴットの内部性状と介在物

インゴットの内部調査の結果、肉眼では気孔などの欠陥が認められず、通常の ESR の場合と同程度に健全な内部性状であることがわかった。顕微鏡観察によれば、脱酸剤無添加の Run 1 と 11 の場合に限り、溶鋼の凝固時に形成されたと考えられる約 300 μm 程度の大きさの微小気孔が残存しているが、脱酸剤を添加した場合には見当たらなかった。

しかしながら、顕微鏡と EPMA を使った介在物調査から、 CaC_2 を使ったインゴットには主に Al, Si, Ca の酸化物からなる直径約 20 μm 以下の微小球状介在物が数多く存在し、また SiC やフェロシリコンを使った場合には主に Si と Al の酸化物からなる直径約 100 μm 程度の球状介在物が点在していることがわかった。学振第 3 法 (倍率 400 倍, 60 視野) による介在物面積

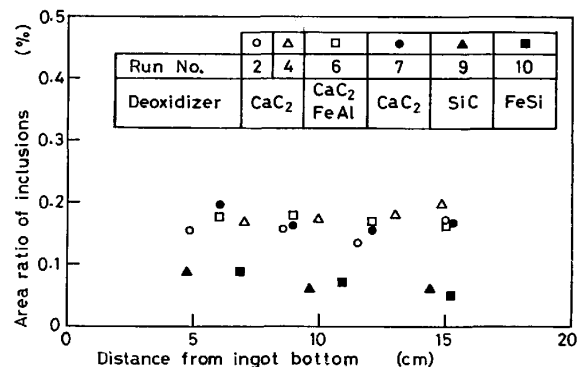


Fig. 7. Effect of deoxidizer on the area ratio of nonmetallic inclusions in ingot.

率の実測結果を Fig. 7 に示す。同図で、 CaC_2 を使用した場合の面積率は約 0.15~0.2 であり、SiC やフェロシリコンを用いた Run 9 と 10 では 0.05~0.09 の値まで下がっている。これらの介在物は、メタル浴へ混入したスラグやペレット内脈石成分およびメタル側で生じた脱酸生成物が凝固界面に捕捉されたものと考えられるが、SiC やフェロシリコンを添加した場合には脱酸生成物が合体・凝集によって成長しやすく、スラグ浴への浮上分離に有利であったと思われる。なお本実験における介在物面積率は通常の ESR インゴットのもの (0.01~0.02) より大きい。さらに面積率を下げるためには、脱酸剤の種類や電磁攪拌の適用によるメタル浴の攪拌などを検討する必要がある。

4. 考 察

本プロセスの制御や改良にとって、ペレットの溶解挙動や各溶質元素の反応を明らかにすることが重要となる。

4.1 発熱量分布とペレットの溶解速度

本プロセスの模式図を Fig. 8 に示す。スラグ浴では電極パイプ/メタル浴間を流れる電流によってジュール熱が発生する。本研究では、DELAWARE と SZEKELY¹⁴⁾ の手法によってスラグ浴内発熱量分布を推算した。スラグ浴に浸漬したパイプ内領域を電的不良導体とみなした場合の計算結果を Fig. 9 に示す。なお、パイプ内領域を良導体とみなした計算の結果も Fig. 9 のものと類似していた。同図で、等電圧線と電流線は図の右半分に、発熱量分布は左半分に描かれているが、パイプ下端で発熱速度が最大となっている。また、比較的高発熱量の領域がパイプ下端からメタル浴表面に向かって環状に延び、パイプ直下のスラグ領域を取り囲んでいる。したがって、降下してきたペレットは高発熱量の領域に囲まれたスラグ浴で溶解することになり、スラグ浴表面にべ

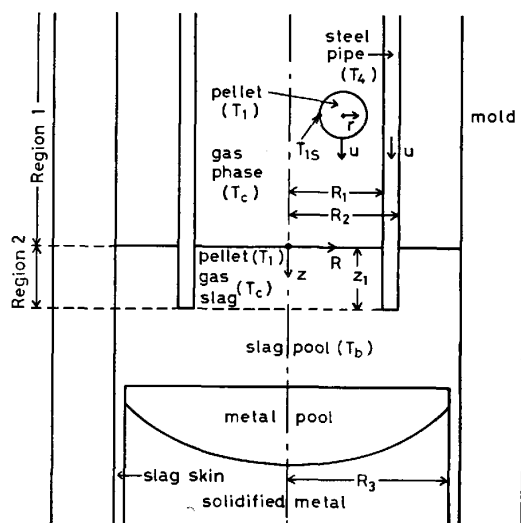


Fig. 8. Schematic representation of the smelting process.

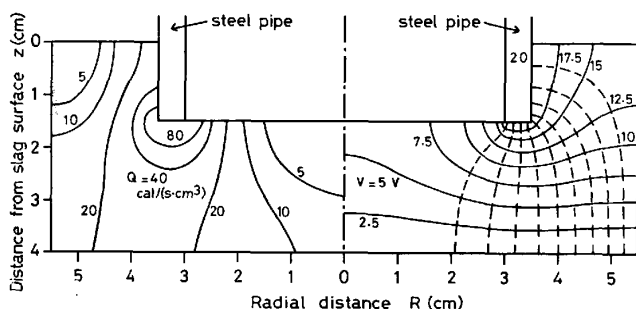


Fig. 9. Estimated results of potential field, current path and heat generation density in the slag pool.

レットを連続投入する方法³⁾⁴⁾¹¹⁾と比較して、本プロセスはペレットの迅速溶解に好都合である。

Fig. 8 において、電極パイプと等速度で降下するペレット群は連続相（ガスとスラグ）からの熱の供給により昇温、溶解する。一方、連続相では上向きの熱の移動が生じるため、このプロセスの熱移動は向流式移動層のもと類似している。本研究では、ペレット内温度分布の計算と電極パイプおよび連続相の温度分布の計算を交互に行う試行錯誤法により、ペレット、電極および連続相の温度変化を推算した。（計算式については Appendix を参照。）その計算値と実測値の比較を前出の Fig. 2 に示した。同図より、計算値は実測値にほぼ一致していること、および降下に伴う温度上昇はペレットが一番遅れるが、ペレット温度はスラグ浴近傍で急激に上昇し、電極下端まで降下する以前にペレット表面と中心の温度が融点に達していることがわかる。

スラグ浴表面へ到達後の経過時間に伴うペレット半径の変化を Fig. 10 に示す。スラグ浴に浸入したペレットの周囲にはスラグ殻が一時期形成されるが、同図で、電極送り速度の増加に伴ってスラグ殻は厚くなり、形成期

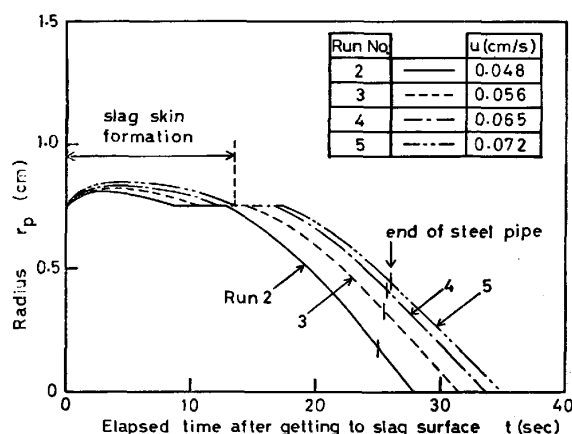


Fig. 10. Change in pellet radius with the descent in the slag pool.

Table 3. Change in C, O and FeO during the melting of pellet in molten slag. (* : g/g(pellet))

Pellet	Content after melting (wt%)		Decrease in carbon* q'_c	FeO loss* q'_{FeO}	Decrease in oxygen ξ (-)
	C_{C,1}	C_{O,1}			
(1)	0.036	0.62	0.0044	0.037	0.72
(2)	0.087	1.10	0.0079	0.017	0.60
(3)	0.610	0.53	0.0149	0.015	0.83

間も長くなっている。これは、送り速度が速い場合ほどスラグ浴温度が低下するためである。また同図より、送り速度の減少に伴って電極下端位置におけるペレット未溶解部の半径が小さくなり、溶解速度が増加することがわかる。

4.2 反応特性

ペレット溶解時の炭素と酸素の挙動を調査するため、るつぼ内熔融スラグ (ANF-6, 1600°C) 中へペレットを約 30~40 s 間浸漬し、熔融変形後の C と O を分析した。その結果を Table 3 に示す。Table 1 と 3 の熔融前後の含有量の比較から、ペレット内含有炭素との反応によって金属鉄や酸化鉄中の酸素がかなり減少することがわかる。C よりも O の減少モル数の方が多いため、熔融時に酸化鉄の一部がスラグ側へ移動したと考えられる。熔融後の C と O の含有量は近似的に次のように表される。

$$C_{C,1} = (C_C^0 - 100 q'_c) / X \dots \dots \dots (1)$$

$$C_{O,1} = (C_O^0 - 100 q'_c M_O / M_C - 100 q'_{FeO} M_O / M_{FeO}) / X \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 $X = (C_{Fe}^0 + C_C^0 + C_O^0) / 100 - q'_c (1 + M_O / M_C) - q'_{FeO}$ 、 C_i^0 と $C_{i,1}$ ($i = C, O$) は各々熔融前後の含有量、 q'_c は C の消失量、 q'_{FeO} はスラグ側へ移動する FeO 量、 M_i は分子量を示す。(1)、(2)式より求めた q'_c と q'_{FeO} の値および熔融前の全酸素に対する酸素減少量の比 $\xi (= 100 M_O (q'_c / M_C + q'_{FeO} / M_{FeO}) / C_O^0)$ も Table 3 に示し

た. 同表で, 溶融前の炭素量が多いほど q'_c が多くなり, 一方 q'_{FeO} は少なくなっている. また, 反応による O の減少とスラグ側への FeO の移動を考慮すると, 全酸素の 60~83% が溶融時に消失したことになる. なお, 酸素減少量のうち C との反応によるものの割合は, ペレット (1)~(3) に対して各々 0.42, 0.74, 0.86 となり, 溶融前の炭素含有量の増加に伴って大きくなる.

上述の実験で採用したペレット浸漬時間が Fig. 10 の溶解完了時間にほぼ等しいため, ESR を使った溶解の際にも同様な C と O の減少が見られるものと考えられる. すなわち, Fig. 8 において, 降下してきたペレットは電極下端付近で溶融し始めるが, スラグ浴内での溶解中, ペレット内の C と O が反応によつて減少する. 同時に脈石成分や一部の FeO はスラグ浴へ移動し, Table 3 に示す程度の C および O 含有量を有するペレット鉄分がメタル浴へ混入する. メタル浴では溶融ペレット鉄分と電極からの溶滴との混合, 脱酸剤添加による加炭, CO 反応および Si などによる脱酸が同時に進行することになる.

定常状態を仮定してメタル浴に関する物質収支を行うと, 炭素は (3) 式, Si, Ca, Al などは一般的に (4) 式, および酸素については (5) 式が得られる.

$$\dot{m}_1 C_{C,1}/100 + \dot{m}_e C_{C,e}/100 + \sum_j \beta_{j,C} \cdot \dot{m}_{j,C} - \dot{m}_{qC} = \dot{m}_{C_{O,f}}/100 \quad (3)$$

$$\dot{m}_1 C_{i,1}/100 + \dot{m}_e C_{i,e}/100 + \sum_j \beta_{j,i} \cdot \dot{m}_{j,i} - \dot{m}_{qk} \delta_{ik} = \dot{m}_{C_{i,f}}/100 \quad (4)$$

$$\dot{m}_1 C_{O,1}/100 + \dot{m}_e C_{O,e}/100 - \dot{m}_{qC} M_O/M_C + \dot{m} \sum_k q_k \delta'_k - \dot{m}_{q_{FeO}} M_O/M_{FeO} = \dot{m}_{C_{O,f}}/100 \quad (5)$$

ここで, $C_{i,e}$ と $C_{i,f}$ は各々電極パイプとインゴット中の濃度, \dot{m}_e は電極供給速度, \dot{m} はインゴット形成速度を表す. また, \dot{m}_1 は溶解ペレット鉄分の流入速度で, ペレット供給速度 (\dot{m}_0) を使つて近似的に次式で与えられる.

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_0 \{ (C_{FeO}^0 + C_O^0 + C_C^0) / 100 - q'_c (1 + M_O/M_C) - q'_{FeO} \} \quad (6)$$

(3), (4) 式の左辺第 3 および第 4 項は各々脱酸剤の流入と反応による消失を表し, $\dot{m}_{j,i}$ は脱酸剤 j 中の成分 i の供給速度, $\beta_{j,i}$ は j 中の成分 i のメタル浴到達率, q_k は脱酸生成物 k のスラグ浴への移動量, δ_{ik} と δ'_k は各々脱酸生成物 k における成分 i および酸素の重量割合を示す. (5) 式の左辺第 5 項はスラグ浴への FeO としたの流出を表す.

一方, スラグ浴における SiO_2 の物質収支は, 脈石成分や脱酸生成物の流入とスラグ殻への流出を考慮すると, 次式で与えられる.

$$w_s (dC_{SiO_2}/dt) = \dot{m}_0 C_{SiO_2}^0 + 100 \dot{m}_{q_{SiO_2}} - \dot{m}_{sk} C_{SiO_2} \quad (7)$$

ここで, w_s はスラグ浴重量, $C_{SiO_2}^0$ はペレット内含有量, \dot{m}_{sk} はスラグ殻形成速度を示す. また, 時間 t はスラグ-メタル界面高さ (x) との間に $t = (\rho \pi R_3^2 / \dot{m})(x - x^0)$ の関係がある. ρ と R_3 はインゴットの密度と半径, x^0 はペレット溶解開始時の界面高さである. $t=0$ で $C_{SiO_2}=0$ の条件に対する (7) 式の解は近似的に (8) 式で表される.

$$C_{SiO_2} \approx (\rho \pi R_3^2 / w_s) \{ (\dot{m}_0 / \dot{m}) C_{SiO_2}^0 + 100 q_{SiO_2} \} \cdot (x - x^0) \quad (8)$$

同様に, スラグ浴内 FeO 濃度は次式で与えられる.

$$C_{FeO} \approx 100 (\rho \pi R_3^2 / w_s) \{ (\dot{m}_0 / \dot{m}) q'_{FeO} + q_{FeO} \} \cdot (x - x^0) \quad (9)$$

(5) 式の酸素収支でスラグ浴への FeO の移動を無視すると, メタル浴における酸素減少量のうち CO 反応によるものの割合 (ΔO_{CO}) は (10) 式で与えられる.

$$\Delta O_{CO} = (100 q_C M_O / M_C) / \{ \dot{m}_1 C_{O,1} + \dot{m}_e C_{O,e} \} / \dot{m} - C_{O,f} \} \quad (10)$$

炭素および酸素濃度の実測値を使つて求めた ΔO_{CO} の値を Table 4 に示す. なお, CaC_2 や SiC を添加した場合, 脱酸剤中の C がすべてメタル浴へ到達する ($\beta_{j,C} = 1$) と仮定した. 同表で, 脱酸剤無添加の Run 1 と 11 では ΔO_{CO} が大きくなっている. フェロシリコンを用いた Run 10 では ΔO_{CO} が 0.38 と小さく, Si による脱酸の方が多く起こっている. CaC_2 や SiC を添加した場合, $\beta_{j,C} = 1$ とすると ΔO_{CO} が多く見積もられることになる. そこで, 逆に CO 反応が起こらないと仮定すると, 脱酸剤中の C はメタル浴で加炭だけに使われることになる. この時の $\beta_{j,C}$ の値 ($\beta_{j,C}^{min}$) は (3) 式で $q_C = 0$ として求め, Table 4 に示されている. 実際の $\beta_{j,C}$ の値は $\beta_{j,C}^{min} \leq \beta_{j,C} \leq 1$ の範囲にある.

一方, 脱酸剤中の各成分が同じ効率でメタル浴へ到達して脱酸に寄与すると仮定し, C, O, Si, Ca および Al

Table 4. Ratio of oxygen decrease due to CO reaction to the total decrease in metal pool and the efficiency of deoxidizer. (* : assumed)

Run	ΔO_{CO} ($\beta_{j,C}=1$)	$\beta_{j,C}^{min}$ ($\Delta O_{CO}=0$)	β_j	ΔO_{CO}^{min}
1	≈ 1.0	—	—	—
2	0.87	0.28	0.46	0.23
3	0.73	0.39	0.64	0.30
4	0.77	0.35	0.73	0.46
5	0.92	0.24	0.74	0.61
6	0.61	0.51	0.73*	0.27
7	0.74	0.52	0.17	0.29
8	0.43	0.50	0.69	≈ 0
9	0.73	0.56	0.25	≈ 0
10	0.38	—	0.29	—
11	0.88	—	0.09	—

の物質収支より求めた脱酸剤のメタル浴到達率 (β_j) およびこの β_j の値を使つて算出した CO 反応の割合 ($\Delta O_{CO}^{(n)}$) も Table 4 に示した. なお, これらの計算では $C_{Si,1} \approx 0$, $q_{FeO} = 0$ とし, Ca と Al について $C_{i,1} = C_{i,e} = C_{i,r} \approx 0$ と仮定した. 同表より, CaC_2 を用いた Run 2~5 では, 電極送り速度の増加に伴つて β_j と $\Delta O_{CO}^{(n)}$ がともに増加していることがわかる. 中村ら¹⁵⁾によれば, スラグ浴中の CaC_2 は溶鋼との接触によつて $(CaC_2) \rightarrow (Ca) + 2C$ なる反応を起こす. この際 C はメタル浴へはいるが, Ca はスラグ浴中に蓄積されたり蒸発によつて消失される可能性が大きい. 実際には $\beta_{CaC_2,Ca} < \beta_{CaC_2} < \beta_{CaC_2,C}$ の順になり, 実際の CO 反応の割合は Table 4 の ΔO_{CO} よりも大きく, $\beta_{CaC_2,C} = 1$ の時の ΔO_{CO} よりも小さくなる. SiC 中の C と Si が同じ効率でメタル浴へ到達すると仮定して β_{SiC} を求めると, C のメタル浴到達率を実際よりも少なく見積ることになるため, Run 8 と 9 では $\beta_{SiC} < \beta_{SiC,C}$ となっているが, このことより, SiC についても実際には $\beta_{SiC,Si} < \beta_{SiC} < \beta_{SiC,C}$ の順になり, 炭素濃度は比較的高く Si による脱酸が優先している. したがつて, SiC 中の C は主にメタル浴での加炭に寄与したものと考えられる.

5. 結 言

ESR 法を応用して還元鉄ペレットからインゴットを製造する実験を行い, スラグ浴中でのペレット溶解挙動やメタル浴での反応特性などを検討し, 以下の結果を得た.

(1) 電極鋼パイプに充填されたペレットを ESR 装置で溶解することにより, 健全な内部性状を有するインゴットを製造できる. 介在物面積率は SiC やフェロシリコンの添加の際に約 0.05 まで下がつた.

(2) 脱酸剤の添加により, インゴット中酸素濃度は LD 転炉吹き止め時のものに匹敵する 0.01~0.02 wt% の値まで減少する. スラグ浴内でのペレット溶解時に, 主に含有炭素との反応によつて全酸素減少量の約 60~83% が消失し, 残りはメタル浴における CO 反応や Si 脱酸などによつて減少する.

(3) パイプ状電極を使うと, 電極下端で発熱量が最大となり, ペレットの連続溶解に適したスラグ浴内発熱量分布が得られる. ペレットの温度はスラグ浴表面付近で急激に上昇するが, 電極下端でのペレット未溶解部半径は送り速度の減少とともに小さくなり, スラグ浴内での溶解速度が増加する.

最後に, 本研究の遂行にあたり御指導いただいた名古屋

屋大学名誉教授井上道雄先生, 教授坂尾弘先生, 実験に協力された元本学学生真野恭一君 (現: トヨタ自動車(株)), およびペレットを提供下さつた(株)神戸製鋼所中央研究所成田貴一氏, 西田礼次郎氏, 稲葉晋一氏に謝意を表します. また, 本研究の一部は文部省科学研究費補助金によつたことを付記し謝意を表します.

Appendix

ペレット内およびスラグ殻内の熱収支式は各々 (A 1) および (A 2) 式で表される.

$$u\rho_1c_1(\partial T_1/\partial z) = r^{-2} \cdot \partial \{r^2 k_1(\partial T_1/\partial r)\} / \partial r \quad \dots (A1)$$

$$u\rho_2^*c_2^*(\partial T_2^*/\partial z) = r^{-2} k_2^* \cdot \partial \{r^2(\partial T_2^*/\partial r)\} / \partial r \quad \dots (A2)$$

ここで, u : 降下速度, ρ : 密度, c : 比熱, k : 熱伝導度, T_1 : ペレット温度, T_2^* : スラグ殻温度. (距離記号は Fig. 8 を参照.) T_1 の初期条件と中心での境界条件は各々 (A 3) と (A 4) 式で与えられ, 表面での条件は Fig. 8 の領域 I で気相と接する期間 (I), 領域 2 ではペレット表面温度 (T_{1s}) に応じて, スラグ殻形成期間 (II), T_{m3} (スラグ融点) $\leq T_{1s} < T_{m1}$ (ペレット融点) の期間 (III) および溶解期間 (IV) に分けられ, 次のように表される.

$$z = -\infty \text{ で } T_1 = T_a \quad \dots (A 3)$$

$$r = 0 \text{ で } \partial T_1 / \partial r = 0 \quad \dots (A 4)$$

$$(I) \text{ と (III) } r = r_{po} \text{ で } k_1(\partial T_1 / \partial r) = h_{1c}(T_c - T_{1s}) \quad \dots (A5)$$

$$(II) r = r_{po} \text{ で } T_1 = T_2^*, k_1(\partial T_1 / \partial r) = k_2^*(\partial T_2^* / \partial r) \quad \dots (A6), (A7)$$

$$r = r_p \text{ で } T_2^* = T_{m3}, k_2^*(\partial T_2^* / \partial r) = h_{1c}(T_c - T_{m3}) + \{c_2^*(T_c - T_{m3}) + \lambda_2^*\} \rho_2^* u (dr_p / dz) \quad \dots (A8), (A9)$$

$$(IV) r = r_p \text{ で } T_1 = T_{m1}, k_1(\partial T_1 / \partial r) = h_{1c}(T_c - T_{m1}) + \{c_1(T_c - T_{m1}) + \lambda_1\} \rho_1 u (dr_p / dz) \quad \dots (A10), (A11)$$

ここで, r_{po} はペレット初期半径, 期間 (II) の r_p は中心からスラグ殻外表面までの距離, 期間 (IV) の r_p はペレット未溶解部半径, T_a は雰囲気温度, h_{1c} はペレット/連続相間の熱伝達係数である. 連続相の温度 (T_c) が既知とすると, T_c の値をペレット中心位置と同じ高さのもので代表することにより (A1) と (A2) 式を数値計算できる. この計算には陰的差分法を用いた.

一方, 半径方向の温度勾配を無視し, CO 気泡の温度が溶融スラグのものに等しいと仮定して連続相と電極パイプの熱収支を行うと, 各々 (A12) と (A13) 式が得られる.

$$\varepsilon \bar{k}_c \frac{d^2 T_c}{dz^2} + G_g c_g \frac{dT_c}{dz} - \frac{2}{R_1} q_{4c} - \frac{3(1-\varepsilon)}{r_p} \cdot q_{1c} = 0 \dots\dots\dots (A12)$$

$$k_4 \frac{d^2 T_4}{dz^2} - u \rho_4 c_4 \frac{dT_4}{dz} + \frac{2}{R_1} q_{4c} - \frac{2R_2}{R_2^2 - R_1^2} \cdot q_{40} = 0 \dots\dots\dots (A13)$$

ここで、 ε は空間率 ($=1-\varepsilon_0(r_p/r_{p0})^3$), ε_0 はペレット充填率), \bar{k}_c は有効熱伝導度, G_g と c_g はガスの流量と比熱, T_4 はパイプ温度, q_{1c} はペレット/連続相間の熱流束, q_{4c} はパイプ/連続相間の熱流束 ($=h_{4c}(T_c-T_4)$), q_{40} はパイプと雰囲気またはスラグ浴との間の熱流束 ($=h_{40}(T_4-T_{sd})$) で, T_{sd} は領域 1 と 2 で各々雰囲気温度 (T_a) およびスラグ浴温度 (T_b) を表す。

(A12) と (A13) 式の境界条件は次のように与えられる。

$$z = -\infty \text{ で } T_1 = T_c = T_4 = T_a \dots\dots\dots (A14)$$

$$z = z_1 \text{ で } T_c = T_b, T_4 = T_{m4}, k_4(dT_4/dz) = h_{4b}(T_b - T_{m4}) - u \rho_4 \{c_4(T_b - T_{m4}) + \lambda_4\} \dots\dots\dots (A15), (A16), (A17)$$

ペレット/連続相間の熱流速が既知とすると, (A12) と (A13) 式は連立して二点境界値問題として解かれる。この計算には逐次過緩和法を採用した。

電極の浸漬深さ (z_1) が未知のため, 計算ではまず z_1 を仮定し, ペレット温度と連続相および電極の温度を交互に求め, (A17) 式を z_1 の仮定値の良否の判定に用いる試行錯誤計算を行つた。計算に用いた数値は以下のとおりである。比熱 $c_1=0.2$, $c_g=0.24$, $c_s^*=0.4$, $c_4=0.18$ cal/(g \cdot °C), 密度 $\rho_1=2.7$, $\rho_s^*=2.5$, $\rho_4=7.6$ g/cm 3 , 熱伝導度 $k_s^*=0.005$, $k_4=0.07$ cal/(cm \cdot s \cdot °C), 融解熱 $\lambda_1=\lambda_4=60$, $\lambda_s^*=90$ cal/g, 融点 $T_{m1}=1470$, $T_{m3}=1380$, $T_{m4}=1500$ °C, 充填率 $\varepsilon_0=0.54$, 雰囲気温度 $T_a=30$ °C, ガス流量 $G_g=0.01 \cdot u$ g/(cm 2 \cdot s)。スラグ浴温度 T_b は Run 2~5 の実測に基づき各々 1660, 1625, 1610, 1600°C を採用した。ペレットの熱伝導度は温度依存の実測値¹⁶⁾を使い, 熱伝達係数は半経験式¹⁷⁾より概算し, 領域 1 で $h_{1c}=h_{4c}=0.004$, $h_{40}=$

0.4×10^{-3} および領域 2 で $h_{1c}=0.1$, $h_{4c}=h_{40}=0.075$ cal/(cm 2 \cdot s \cdot °C) を用いた。有効熱伝導 \bar{k}_c は温度の計算値と実測値の比較から領域 1 と 2 で各々 0.015 および 0.5 cal/(cm \cdot s \cdot °C) と決定した。

文 献

- 1) S. F. TURCOTTE, A. H. MARQUIS, and T. E. DANCY: Iron Steelmaker, 7 (1980) 11, p. 16
- 2) H. D. PANTKE and C. QUEENS: Stahl Eisen, 94 (1974), p. 1114; 96 (1976), p. 652
- 3) R. H. NAFZIGER and R. R. JORDAN: Ironmaking Steelmaking, 4 (1977), p. 39
- 4) A. E. VOLKOV, A. G. SHALIMOV, S. E. VOLKOV, and A. F. KONSHIN: Steel in USSR, 8 (1978), p. 507
- 5) 佐藤 彰, 中川龍一, 吉松史郎, 福沢 章, 尾崎太, 笠原和男, 福沢安光, 三井達郎: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 385; 65 (1979), p. 195
- 6) 佐藤 彰, 中川龍一, 吉松史郎, 福沢 章, 尾崎太: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1683; 66 (1980), p. 545
- 7) O. EHRICH, Y. K. CHUANG, and K. SCHWERTFEGER: Arch. Eisenhüttenwes., 50 (1979), p. 329
- 8) C. E. SEATON, A. A. RODRIGUEZ, M. GONZALEZ, and M. MANRIGUE: Trans. ISIJ, 23 (1983), p. 14
- 9) K. SADRNEZHAAD and J. F. ELLIOTT: Iron Steel Intern., 53 (1980), p. 327
- 10) K. SADRNEZHAAD: 同上, 54 (1981), p. 309
- 11) H. W. GUDENAU, H. A. FRIEDRICHS, W. WENZEL, and E. J. WAGENER: Stahl Eisen, 103 (1983), p. 51
- 12) H. A. FRIEDRICHS, H. W. GUDENAU, P. K. RADEMACHER, and Y. UEDA: Preprints of the 5th Japan-German Seminar (1982), p. 161 [VDEh]
- 13) 藤井毅彦, 荒木泰治, 丸川雄浄: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 151
- 14) A. H. DILAWARI and J. SZEKELY: Ironmaking Steelmaking, 4 (1977), p. 308
- 15) 中村 泰, 原島和海, 井藤三千寿: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2287
- 16) H. W. GUDENAU, H. A. FRIEDRICHS, and P. K. RADEMACHER: Arch. Eisenhüttenwes., 52 (1981), p. 261
- 17) 国井大蔵: 熱的単位操作 (上) (1976), p. 32, 132, 150 [丸善]