

製鋼反応とそのモデリング

佐野正道*

Steelmaking Reactions and Their Modelling

Masamichi SANO

1. 緒言

製鋼においては過去約40年間、酸素、不活性ガス、真空の利用、新しい精錬フラックスの開発、鋼浴の攪拌機能の強化などが積極的に行われ、新しいプロセスが開発されるごとに鋼中の不純物濃度が不連続的に低下するという歴史を経てきた¹⁾。それに伴って、製鋼反応の物理化学的、反応速度論的基礎研究も活発に行われ、とくに物理化学的解明はかなり進展してきている。

最近では、溶銑予備処理、二次精錬、タンディッシュ精錬など鋼の高純度化を指向した種々のプロセスが開発されている。しかし、さらに鋼の極低炭素、低窒素、低酸素化を中心に一段と不純物濃度を低減させた高純度鋼の効率的製造技術の開発が要求されている。このような要求に応えるためには、物理化学的観点からの研究に加え、新しいプロセス工学的観点からの製造技術の開発、基礎研究が必要であると考えられる。

本報では、プロセス工学的観点からの製鋼反応の基礎的検討およびそのモデル化を著者らの研究結果を中心にまとめ、紹介する。

2. 異相系反応速度

ほとんどの精錬反応は異相系反応で、その主要な反応はガス-メタル間反応とスラグ-メタル間反応であり、その他に脱酸反応、固体(耐火物、粒子)-メタル間反応などがある。

一般に、異相系反応速度は次式で与えられる。

(異相系反応速度) = (速度定数)

× (異相界面積) × (推進力) ……(1)

また、実際の装置においては異相界面積が不明である場合が多く、反応速度は次式で与えられる。

(異相系反応速度) = (容量係数) × (推進力) ……(2)

上式は溶鉄の脱酸反応にも適用される。

ところで、高純度鋼製造においては、不純物濃度は極

低濃度まで低下し、推進力が非常に小さくなるため、反応速度も小さくなる。したがって、反応速度を増大させるためには、①速度定数、②異相界面積をできるだけ大きくする必要がある。①については、物質移動過程では攪拌の強化、界面抵抗の除去があり、化学反応過程では界面活性成分の濃度を下げることが考えられる。一方、②については、一つの相を他の相に分散させることにより大幅に異相界面積を増加させることができる。なお、メタルから不純物成分を極低濃度まで除去するためには、メタル中の平衡不純物濃度が低いことが必須条件であり、ガス-メタル間反応系では装置内の減圧あるいは不活性ガスによる不純物成分のガス中分圧の低下、またスラグ-メタル間反応系ではスラグ中の不純物成分の活量の低下が必要である。

3. ガス-溶鉄間反応

3.1 ガス-溶鉄間反応速度

ガス-溶鉄間反応の律速段階には、ガス側物質移動、界面化学反応、液側物質移動がある。溶鉄の X_2 ガスの吸収放出($X_2 \rightleftharpoons 2X$)においてそれらの各過程の速度をそれぞれ N_G 、 N_C 、 N_L ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)とすれば、

$$N_G = (k_G/RT)(P_{X_2} - P_{X_2,i}) \dots\dots\dots(3)$$

$$N_C = k_C P_{X_2,i} - k'_C C_{X,i}^2 = k_C (P_{X_2,i} - C_{X,i}^2/m^2) \dots\dots\dots(4)$$

$$N_L = k_L (C_{X,i} - C_X) \dots\dots\dots(5)$$

ここで、 C_X は溶鉄中 X のモル濃度、 P_{X_2} は気相中 X_2 の分圧、 $C_{X,i}$ は液側界面濃度、 $P_{X_2,i}$ はガス側界面分圧、 $m = (C_X/\sqrt{P_{X_2}})_{eq}$ は平衡分配係数、 k_G はガス側物質移動係数、 k_C 、 k'_C は正、逆反応速度定数、 k_L は液側物質移動係数、 R は気体定数、 T は境界膜温度である。

反応の定常進行を考えると、

$$N = 2N_G = 2N_C = N_L \dots\dots\dots(6)$$

であり、さらに(3)、(4)式をまとめると、

平成2年6月6日受付 (Received June. 6, 1990) (依頼技術資料)

* 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

Key words : steelmaking reaction ; reaction kinetics ; modelling ; gas-metal reaction ; slag-metal reaction ; deoxidation reaction ; refractory material-metal reaction.

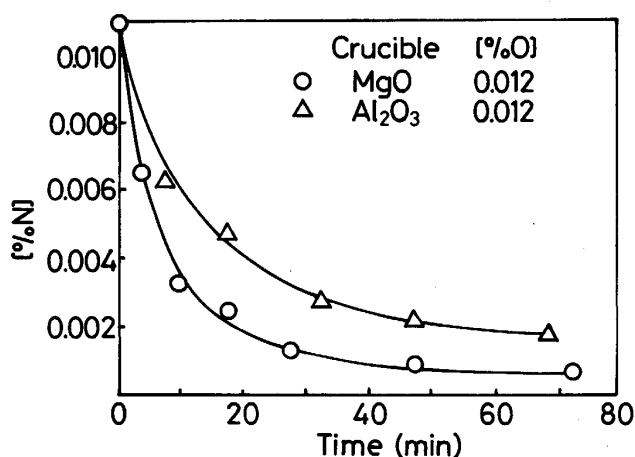


Fig. 1. Comparison between changes in nitrogen concentration with time by the use of MgO and Al₂O₃ crucibles.

$$N_G = N_C = k_R(P_{X_2} - C_{X,i}^2/m^2) \dots\dots\dots(7)$$

$$1/k_R = (RT/k_G) + (1/k_C) \dots\dots\dots(8)$$

以上の律速段階の他に、ガス-溶鉄界面において酸化皮膜が存在する場合には、界面抵抗となり、反応速度を減少させる。Fig. 1には、溶鉄の脱窒反応について界面抵抗が存在する例を示した²⁾。図に示した実験では、タンマン炉を用い、電解鉄 400 g を溶解し、溶鉄中に窒素を吸収させた後、同時アルゴン吹付け吹込みにより溶鉄の脱窒を行った。るつぼ内径は 40 mm, 吹付け、吹込み流量はおおの 1 100, 80 Ncm³/min, 実験温度は 1 580 °C である。図より明らかなように、Al₂O₃ るつぼを用いた場合には MgO るつぼを用いた場合より、脱窒速度がかなり小さい。これは、Al₂O₃ るつぼの場合、微量の氧化物皮膜が溶鉄表面に存在することに起因する。なお、浴中を上昇する気泡の表面には界面抵抗が存在しないことが確認されている。

また、従来より純酸素あるいは酸素分圧が高いガスを溶鉄に吹き付けた場合、溶鉄表面に酸化膜が生成し、それが界面抵抗となり、酸素吸収速度を非常に遅くすることがよく知られている。一方、酸素分圧が低い場合 (P_{O₂} < ~0.05 atm) には、溶鉄の酸素吸収はガス側の物質移動律速であるとされている³⁾。

韓らは、酸素分圧が低い Ar-O₂ 混合ガス吹付けによる溶鉄の脱炭反応と酸素吸収反応を比較し、界面抵抗を考慮する必要があることを明らかにした⁴⁾。実験では、高周波炉を用い、MgO るつぼ中に電解鉄 400 g を溶解し、Ar-O₂ 混合ガス (流量 1 000 Ncm³/min) を吹き付け、脱炭および酸素吸収実験を行った。Fig. 2 には溶鉄中の炭素、酸素濃度の経時変化より求めた全酸素反応速度 V_O (=脱炭速度+酸素吸収速度) を示した。図に示した一点鎖線は酸素のガス側物質移動律速を仮定した場合の計算値である。図より明らかなように、脱炭反応を伴う

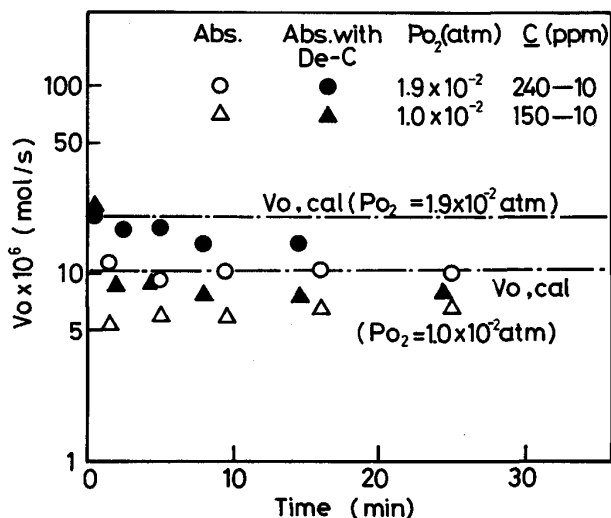


Fig. 2. Comparison between total reaction rates of oxygen with melt with and without decarburization.

場合の全酸素反応速度は、初期にはガス側物質移動律速に近く、時間の経過とともに減少して酸素吸収のみの場合に近づく。また、酸素吸収のみの場合の全酸素吸収速度は時間に無関係にほぼ一定であることが注目される。以上より、酸素吸収のみの場合には反応の初期より酸化膜が生成し、酸素吸収が定常的に進行しているのに対し、脱炭反応を伴う場合初期には酸化膜の影響は小さく、時間とともに大きくなるのがわかる。

したがって、界面抵抗が存在する場合、酸化膜における速度過程を律速段階[†]として考慮すると、

$$N_O = k_o(P_{X_2,i} - P_{X_2,i}^{om}) \dots\dots\dots(9)$$

$$N_C = k_C P_{X_2,i}^{om} - k'_C C_{X,i}^2 = k_C(P_{X_2,i}^{om} - C_{X,i}^2/m^2) \dots\dots\dots(10)$$

と(3)、(5)式により反応速度が表される。なお、k_oは酸化膜におけるみかけの速度定数 P_{X₂,i}^{om}は酸化膜-メタル界面の分圧である。また、(8)式は次式になる

$$1/k_R = (RT/k_G) + (1/k_o) + (1/k_C) \dots\dots\dots(8')$$

3.2 気泡-溶鉄間反応速度

溶鉄中を上昇する一個の気泡に着目し、溶鉄中のガス成分の気泡への除去を考える。除去反応の律速段階としては、液側物質移動、界面化学反応、ガス側物質移動を考える。

アルゴン気泡中の X₂ のモル数 n_{X₂} の時間的变化は次式で表される。

$$\frac{dn_{X_2}}{dt} = v_B \frac{dn_{X_2}}{dx} = \frac{1}{2} k_L A (C_X - C_{X,i}) \dots\dots\dots(11)$$

$$= k_C A (C_{X,i}^2 - m^2 P_{X_2,i}) \dots\dots\dots(12)$$

$$= (k_G/RT) A (P_{X_2,i} - P_{X_2}) \dots\dots\dots(13)$$

ここで、v_Bは気泡上昇速度、Aは気泡表面積、tは時間、xは上昇距離である。液側、ガス側物質移動係数

[†] 物質移動、吸着、化学反応過程が律速段階として考えられる。

k_L, k_G は, HIGBIE の式を適用すると, 次式で与えられる.

$$k_L = 2\sqrt{D_L v_B / \pi d_B}, k_G = 2\sqrt{D_G v_B / \pi d_B} \dots\dots(14)$$

ここで, D_L, D_G は液, ガス中の拡散係数, d_B は気泡径である. また, 気泡上昇速度は次式で表される.

$$v_B = \sqrt{0.5 d_B g} \dots\dots\dots(15)$$

溶鉄中 X 濃度 C_X と平衡する X_2 分圧 $P_{X_2,e}$ および気泡中 X_2 分圧 P_{X_2} は次式で与えられる.

$$P_{X_2,e} = C_X^2 / m^2, P_{X_2} = \{n_{X_2} / (n_{Ar} + n_{X_2})\} P_T \dots\dots(16)$$

ここで, n_{Ar} は気泡中のアルゴンモル数, P_T は静圧である.

除去反応が進行するためには, 次式を満足する必要がある.

$$P_{X_2} < P_{X_2,e} \dots\dots\dots(17)$$

したがって, 静圧 P_T が大きいところでは, 脱ガス反応が進行しにくいことがわかる.

Fig. 3 には, 雰囲気気を減圧した場合における溶鉄中を上昇する単一気泡への脱窒に関する計算結果を示した. 図中の破線は気泡-溶鉄間で平衡を仮定した場合の計算結果である. 図より明らかなように, 吹き込み深さ H を大きくしても気泡が浴から離脱するときの窒素量はほとんど変わらず, さらに気泡中の窒素分圧も浴中窒素濃度に平衡する窒素分圧よりかなり低い. Fig. 3 より, 減圧下においては, 気泡界面を通しての脱ガスは, 特に低濃度域では, 浴表面近傍を除いてあまり期待できないことがわかる.

したがって, 極低濃度域まで脱ガス反応を進行させるためには, 静圧 P_T が非常に小さい領域で反応界面を多く作る必要があることが明らかである.

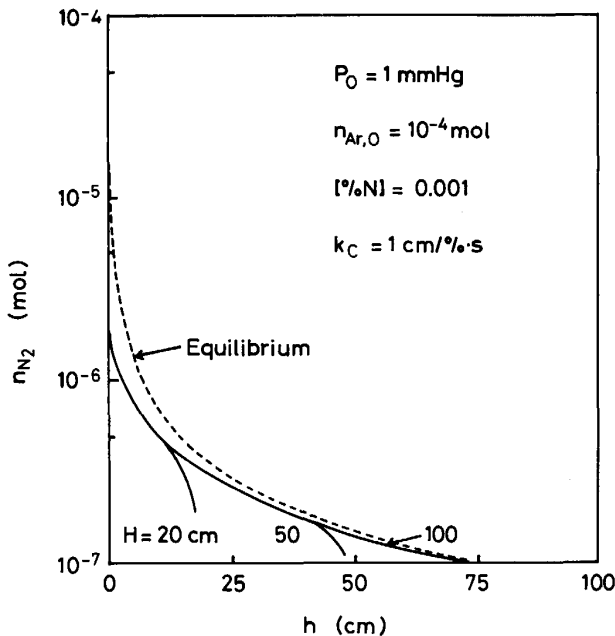


Fig. 3. Relation between n_{N_2} in a bubble and distance from the melt surface h .

3.3 容量係数

反応速度が 1 次速度式にしたがう場合, メタル中の不純物濃度の時間的変化は次式で表される.

$$- \frac{dC_X}{dt} = k_1 \frac{A}{V} (C_X - mP_{X_2}^{1/2}) \dots\dots\dots(18)$$

ここで, k_1 は 1 次速度定数, A は気液総界面積, V はメタル体積である.

容量係数の定義は研究者により異なり, $k_1 A, k_1 A/V (=k_1 a, a: \text{メタル単位体積あたりの気液界面積})$ あるいは $k_1 A/H (H: \text{浴深さ})$ により定義される. 気泡塔の場合, 気泡は浴全体に分散しているため, 容量係数は $k_1 A/V$ により定義している. 製鋼反応装置においては, 吹き込まれたガスは浴内で局所的に分散する. この場合, 容量係数を $k_1 A/V$ により定義すると, 気泡分散領域におけるガス-メタル間反応速度を小さく評価することになる. したがって, 装置全体に気泡が分散していない場合の容量係数の比較には, $k_1 A/H$ を用いた方がよい.

実験室的規模の実験で, 比較的ガス流量が小さく, 気泡径が既知の場合には, 容量係数を理論的に求めることができる. 著者らは, 熔融銀, 熔融銅への酸素吸収について, 反応が液側物質移動律速であると仮定し, (11), (14), (15)式を用いて求めた $k_1 A/H$ の計算値が実験値によく一致することを示した⁵⁾.

一方, 実際の製鋼プロセスにおいては, 通常吹き込みガス流量は非常に大きく, 気泡分散領域が形成され, 浴内で循環流動が起こる. この場合, 分散気泡の大きさが不明であるため, 容量係数を計算により求めることができない. しかし, 逆に容量係数を実験により求め, さらに 1 次速度定数 k_1 および気液混相領域中のガスホールドアップ ϕ がわかれば, 分散気泡径をつぎの (20)式より推定することができる. 気液混相領域の単位断面あたりのガス流量を v_S とすれば, 平均気泡上昇速度 $v_{B,av}$ は

$$v_{B,av} = v_S / \phi \dots\dots\dots(19)$$

となる. したがって,

$$\frac{k_1 A}{H} = k_1 A_{pl} \frac{6\phi}{d_B} \dots\dots\dots(20)$$

ここで, A_{pl} は混相領域の断面面積である.

FRUEHAN は⁶⁾, 30tQ-BOP 炉に窒素 (流量 $0.7 \text{ m}^3/\text{s}$) を吹き込み, 窒素吸収実験を行い, $k_1 A/V = 0.051 \text{ min}^{-1}$ を得た. k_1 には PEHLKE と ELLIOTT⁷⁾ の測定値 ($k_1 = 0.2 \text{ cm}/\text{min}$) を用い, 気泡が装置全体に分散していると仮定し, YOSHIDA と AKITA⁸⁾ のガスホールドアップの測定値 ($\phi = 0.33$) を用いて $d_B = 8.4 \text{ cm}$ を得ている.

なお, 浴深さが大きいときには, ガス吸収の場合でも P_{X_2} が浴深さ方向で変化するため, (18)式は近似的計算にのみ適用される. また, 脱ガスの場合には, (16)式の $P_{X_2,e}$ に比較して P_{X_2} が無視できる場合を除いて(18)式

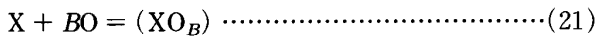
を計算に用いることができない。

4. スラグ-溶鉄間反応

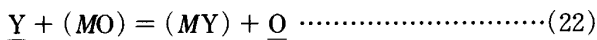
4.1 スラグ-溶鉄間反応速度

スラグ-溶鉄間反応は、一般に多くの同時反応を伴い、それらの反応は相互に影響を及ぼしあう^{9)~12)}。また、スラグ-溶鉄間反応は、高温であるため、一部の例外を除いてスラグ中および溶鉄中の物質移動律速と考えられる。

スラグ-溶鉄間反応は、分子式を用いて表すと、つぎの溶鉄中の元素 X (炭素を除く) の酸化反応



および元素 Y と O の置換反応



よりなる。

スラグ-溶鉄間反応が物質移動律速の場合、スラグ-溶鉄界面においてつぎの平衡関係が成り立つ。

$$K_X = \frac{\gamma_{XO_B} N_{XO_B,i}}{f_X [\%X]_i a_{O,i}} = \frac{\rho_S \gamma_{XO_B}}{100 C M_{XO_B} f_X} \left(\frac{(\%XO_B)_i}{[\%X]_i f_O^B (\%O)_i^B} \right) \dots\dots\dots(23)$$

$$K_Y = \frac{\gamma_{MY} N_{MY,i} a_{O,i}}{\gamma_{MO} N_{MO,i} f_Y [\%Y]_i} = \frac{M_{MO} \gamma_{MY}}{M_{MY} f_Y \gamma_{MO}} \left(\frac{(\%MY)_i f_O [\%O]_i}{[\%Y]_i (\%MO)_i} \right) \dots\dots\dots(24)$$

ここで、 K_X 、 K_Y はおのおの(21)、(22)式の平衡定数、 γ は活量係数、 N はモル分率、 a は活量、 f は活量係数、 ρ_S はスラグ密度、 M は分子量、 C はスラグの全モル濃度、添え字 i は界面、および他の添え字は反応成分を表す。

各反応速度は、流束 J を用いてつぎのように表される。

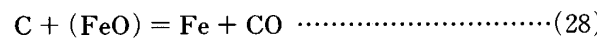
$$J_X = \alpha_X([\%X] - [\%X]_i) = -\alpha_{XO_B}((\%XO_B) - (\%XO_B)_i) \dots\dots\dots(25)$$

$$J_Y = \alpha_Y([\%Y] - [\%Y]_i) = -\alpha_{MY}((\%MY) - (\%MY)_i) \dots\dots\dots(26)$$

ここで、 $\alpha_j = \rho k_j / 100 M_j$ 、 ρ はメタルまたはスラグ密度、 k は物質移動係数、添え字 j は j 成分を表す。なお、酸化鉄に関しては、スラグ中の物質移動のみを考えればよい。また、酸素に関しては、

$$J_O = \alpha_O([\%O] - [\%O]_i) \dots\dots\dots(27)$$

溶鉄中に炭素が存在する場合、スラグ-溶鉄界面において \underline{C} と \underline{FeO} の反応により \underline{CO} 気泡が生成する。その総括反応式は次式で与えられる。



上式の反応は、Fig. 4 に示すように、スラグ-溶鉄界面に存在する \underline{CO} ガス膜 (気泡) を介して進行し¹³⁾、その素反応は

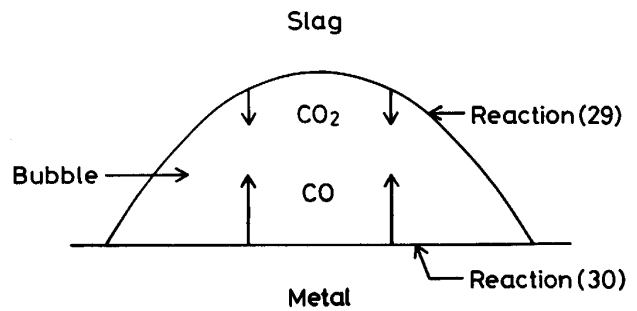
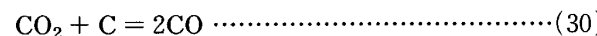
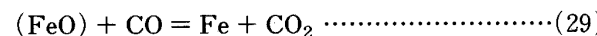


Fig. 4. Schematic illustration of reactions between \underline{FeO} containing slag and molten iron of high carbon concentration.

により表される。

SOMMERVILLE ら¹⁴⁾¹⁵⁾ は、スラグ中 \underline{FeO} による溶鉄中炭素の酸化反応の律速段階は $(\%FeO) > 2.5$ においてはガス-スラグ界面における(29)式の反応、 $(\%FeO) < 2.5$ においてはガス-メタル界面における(30)式の反応であると推定している。潘ら¹⁶⁾ は、スラグ (\underline{Li}_2O 20.5% - \underline{CaO} 38.4% - \underline{SiO}_2 41.1%) 中 \underline{FeO} による高炭素濃度溶鉄中炭素の酸化反応に関する研究を行い、律速段階として(29)、(30)式の化学反応および気泡中の \underline{CO}_2 の物質移動を考慮し、総括反応速度式として次式を得ている。

$$J_C = k_{ov}(\%FeO) \dots\dots\dots(31)$$

ここで、 k_{ov} は総括反応速度定数 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) で、

$$k_{ov} = 2.7 \times 10^{-5} / (1 + 4.88 \times 10^{11} a_{PO_{2.5}}) \dots\dots\dots(32)$$

により与えられる。(32)式から明らかのように、(29)式の気泡-スラグ間の化学反応(29)式はスラグ中の表面活性成分の影響を強く受ける¹²⁾。

以上のスラグ-溶鉄間同時反応に伴う各成分の流束間にはつぎの関係がある。

$$\sum B J_X - \sum J_Y - J_O + J_C = 0 \dots\dots\dots(33)$$

各反応の平衡定数およびメタル、スラグ中の物質移動係数が既知であれば、(23)~(27)式、(31)、(33)式より各成分の界面濃度を求めることができる。この界面濃度を用い、各相中の反応成分の濃度の経時変化は次式より計算される。

$$-V_M \frac{d[\%i]}{dt} = k_i A([\%i] - [\%i]_i) \dots\dots\dots(34)$$

$$-V_S \frac{d(\%j)}{dt} = k_j A((\%j) - (\%j)_i) \dots\dots\dots(35)$$

4.2 \underline{Fe}_2O 含有スラグ-高炭素濃度溶鉄間同時反応

潘らは、前記の \underline{Li}_2O - \underline{CaO} - \underline{SiO}_2 系スラグ-高炭素濃度溶鉄間の \underline{Fe}_2O による溶鉄中 \underline{C} の酸化反応¹⁶⁾、 \underline{C} 、 \underline{Si} ¹⁷⁾ あるいは \underline{C} 、 \underline{P} ¹⁸⁾ の同時酸化反応に関する速度論的実験を攪拌棒による機械攪拌の条件下で行い、上記モ

¹²⁾ 上述のスラグ系においては \underline{SiO}_2 の活量 ($a_{SiO_2} = 4.2 \times 10^{-3}$) および吸着平衡定数が比較的小さいため、(32)式では表面活性成分である \underline{SiO}_2 の影響は無視されている。

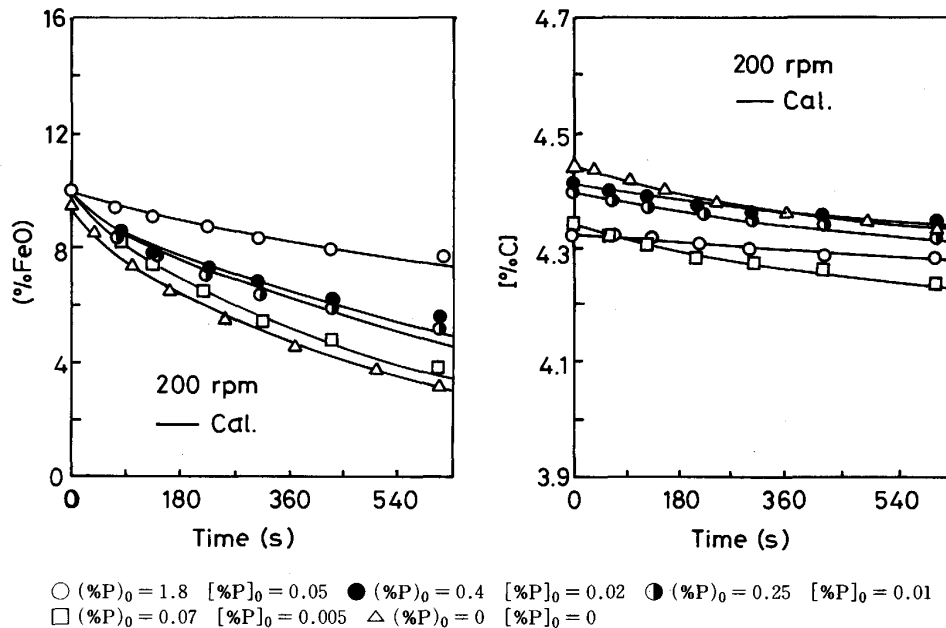


Fig. 5. Comparison between experimental and calculated changes in (%FeO) and [%C] with time for various (%P)₀ in slag.

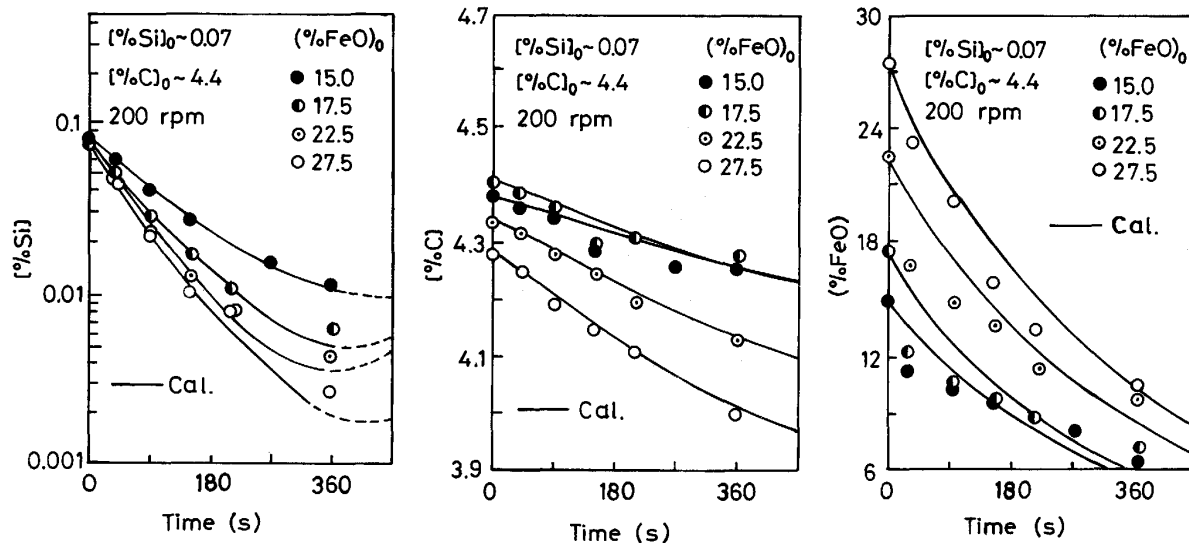


Fig. 6. Comparison between experimental and calculated changes in [%Si], [%C], (%FeO) with time for various (%FeO)₀ in slag.

デルによる計算結果と比較した。実験では、SiC抵抗炉を用い、内径40mmのアルミナるつぼ中にメタル、スラグをおのおの300g、33~41gを溶解した。各反応成分の初濃度は $[\%C]_0 \sim 4.4$, $(\%FeO)_0 = 2.5 \sim 30$, $[\%Si]_0 = 0.008 \sim 0.1$, $[\%P]_0 = 0 \sim 0.1$, $(\%P) = 0 \sim 1.8$, 実験温度は1300°Cである。なお、攪拌は外径6mmのアルミナ棒を偏心回転させて行い、回転数は30~400rpmの間で変化させた。

Fig. 5には、スラグ中りん濃度を種々変化した場合のメタル中C、スラグ中FeOの濃度の経時変化を示す。図中の実線は計算結果である¹³。なお、実験ではメタル

中にもりんを添加し、スラグ-メタル間でのりんの移動をほぼ抑制した。図より、実験結果と計算結果はよく一致し、メタル中Cの酸化速度に対するスラグ中りんの影響が非常に大きいことがわかる。Fig. 6には、メタル中CとSiの同時酸化反応の結果を示し、計算結果と比較した。図から明らかなように、SiとともにCの同時酸化が起こっており、それらの酸化速度はFeO濃度が増加すると大きくなる。Fig. 7には、メタル中CとPの同時酸化反応においてスラグとメタル中のりん濃

¹³ 計算に使用したメタル側、スラグ側物質移動係数はおのおの0.05, 0.003 cm/s, メタル、スラグ密度はおのおの6.99, 2.45 g/cm³である。

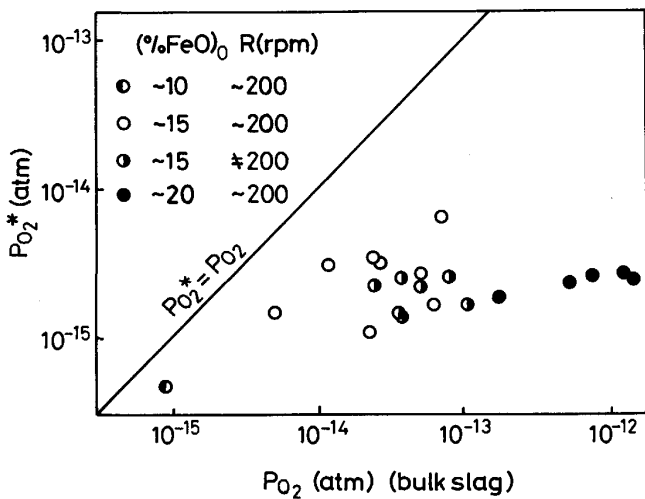


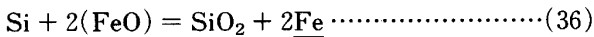
Fig. 7. Relation between oxygen potentials in slag and at slag-metal interface.

度比の最大値から推定したスラグ-メタル界面の酸素ポテンシャル $P_{O_2}^*$ とそのときのスラグ本体の酸素ポテンシャル P_{O_2} の関係を示した。多少ばらつきはあるが、 $P_{O_2}^*$ は P_{O_2} の増加に伴いやや増加する傾向がある。このことは、スラグ-メタル界面の酸素ポテンシャルにより支配される界面でのりんの酸化反応がスラグ本体からの酸素の移動の影響を受けることを示す。また、一方図において $P_{O_2} = 10^{-15} \sim 10^{-12}$ atm の大きな変化に対して $P_{O_2}^* = 10^{-16} \sim 10^{-15}$ atm と変化の幅が小さいことが注目される。これより、スラグ-高炭素濃度溶鉄系では界面酸素ポテンシャルは終始メタル中炭素濃度に強く支配されていることがわかる。

4.3 ガス吹込み攪拌下のスラグ-メタル間物質移動

実際の製鋼装置においては、ガス吹込み攪拌が多く行われている。したがって、スラグ-溶鉄間物質移動に対するガス吹込み攪拌の影響を明らかにする必要がある。

平沢ら¹⁹⁾は、スラグ-溶鉄系の物性値に比較的近い高温のモデル反応系として $Li_2O-SiO_2-Al_2O_3-FeO$ 系スラグによる溶銅中 Si の酸化反応を用いて実験を行った。



実験は、るつぼ底の中心部に設置したノズルから一定流量の Ar を吹き込み、スラグ、メタル浴を攪拌し、メタル側の物質移動律速の条件下 (初期 Si, FeO 濃度: $[\%Si]_0=0.1, (\%FeO)_0=9$) で行った。実験条件として、①吹込みガス流量 (V_g)、②るつぼ内径 (d_c)、③メタル浴深さ (h_M)、④スラグ浴深さ (h_{Sl}) を種々変化させた。

実験より得られたメタル中 Si 濃度の経時変化より (37)式を用いてメタル側のみかけの物質移動係数 k'_{Si} を求めた。

$$-\ln([\%Si]/[\%Si]_0) = k'_{Si}(A/V)t \dots\dots\dots(37)$$

ここで、反応界面積 A はるつぼ断面積をとった。

実験結果は、 k'_{Si} の V_g 依存性よりつぎの三つのガス流量域に分類できた。

- (1)領域Ⅰ ($V_g < V_g^*$): $k'_{Si} \propto V_g^{1/2}$.
- (2)領域Ⅱ ($V_g^* < V_g < V_g^{**}$): k'_{Si} の V_g 依存性小さい。
- (3)領域Ⅲ ($V_g > V_g^{**}$): k'_{Si} の V_g 依存性が再び増大する。

また、メタル吹込み深さ h_I (ノズル先端とスラグ-メタル界面の距離) がある臨界値を境に、

- (i) $h_I < h_I^*$: k'_{Si} は h_I とともに増加する。
- (ii) $h_I > h_I^*$: k'_{Si} は h_I によらず一定となる。

さらに、スラグ浴深さ h_{Sl} に関しては、領域Ⅰでは k'_{Si} は h_{Sl} によって変化しないのに対し、領域Ⅱでは h_{Sl} が増加すると k'_{Si} は大きくなる傾向がある。

以上の物質移動データをもとに、乱流現象に関する DAVIES²⁰⁾ の理論を用いてメタル側物質移動係数とガス吹込み攪拌条件の関係について考察し、Table 1 に示す無次元相関式を得た²¹⁾。Table 1 の領域Ⅰ、 $h_I > h_I^*$ の無次元項を用いて取鍋および LF 脱硫のデータを整理し、Fig. 8 に示す。図中の実線は(39)式による計算値である。また、ROBERTSON ら²²⁾²³⁾と平沢ら¹⁹⁾のモデル実験のデータも同時に示した。図から明らかなように、装置の大きさ、物性値、温度などが大幅に異なる実験の結果が無次元項を用いることによりよく整理される。以上より、スラグ-溶銅系の実験から得られた無次元相関式により取鍋脱硫のデータを合理的に説明することができ、この相関式は実際の製鋼プロセスにも適用できると考えられる。

Table 1. Dimensionless correlation equations and transitional conditions for metal-phase mass transfer coefficient.

	$V_g < V_g^*$ (Region I)	$V_g^* < V_g < V_g^{**}$ (Region II)
$h_I < h_I^*$	$Sh = 1.0 \times [Pe(\rho_M g d_c^2 / \sigma)(h_I / d_c)]^{1/2} \dots\dots\dots(38)$	$Sh = 1.0 \times 10^2 \times [Pe^a(\rho_M g d_c^2 / \sigma)^\beta (h_I / d_c)(h_{Sl} / d_c)]^{1/2} \dots\dots\dots(40)$
$h_I > h_I^*$	$Sh = 6.0 \times [Pe(\rho_M g d_c^2 / \sigma)(d_B Re^{-1/3} / d_c)]^{1/2} \dots\dots\dots(39)$	$Sh = 6.0 \times 10^2 \times [Pe^a(\rho_M g d_c^2 / \sigma)^\beta (d_B Re^{-1/3} / d_c)(h_{Sl} / d_c)]^{1/2} \dots\dots\dots(41)$

$\alpha = 0.425 \quad \beta = 0.654$

Transitional conditions:

$h_I^* : (h_I^* / d_c) = 36 \times (d_B Re^{-1/3} / d_c)$

$V_g^* : (h_{Sl} / d_c) = 10^{-4} \times Pe^{*(1-\alpha)} (\rho_M g d_c^2 / \sigma)^{(1-\beta)}$

$V_g^{**} : V_g^{**} = 50 \text{ cm}^3/\text{s}$

$$Sh = \frac{k_M d_c}{D_M} \quad Pe = \frac{(4 V_g / \pi d_c^2) d_c}{D_M} \quad Re = \frac{(4 V_g / \pi d_c^2) d_c}{\nu_M}$$

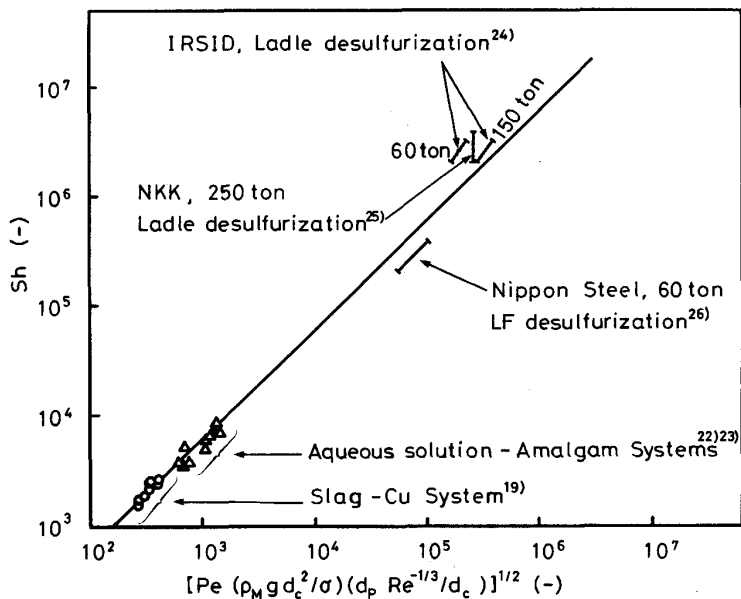


Fig. 8. Dimensionless correlation of mass transfer data on metal-slag reactions²⁷⁾.

5. 脱酸反応

5.1 脱酸反応速度

溶鉄の脱酸反応に関する速度論的実験結果は、次式 $-d[\%O]/dt = k_o([\%O] - [\%O]_\infty)$ (42) を用いて整理され、脱酸反応速度定数 k_o が求められている。ここで、 $[\%O]_\infty$ は $d[\%O]/dt = 0$ における最終酸素濃度で、介在物酸素の除去速度と雰囲気、スラグ、耐火物からの酸素供給速度の釣り合いにより決まる。

脱酸反応速度は、溶鉄中の酸化物の凝集成長、浮上によるスラグへの除去、気泡への付着によるスラグへの除去、耐火物への付着による除去などに依存する。したがって、 k_o は多くの因子により支配されており、脱酸反応機構は非常に複雑である。これまでに脱酸反応モデルとして、介在物粒子の凝集成長を考慮したスラグへの除去モデル²⁸⁾、耐火物壁面への付着除去モデル²⁹⁾ などが提案されている。以下には、介在物粒子の気泡界面への付着による除去モデルについて述べる。

5.2 吹込み気泡による脱酸反応速度

溶鉄中へのガス吹込みにより脱酸反応が促進されることはよく知られているが、その速度論的解析あるいは数式モデル化などの基礎的研究は非常に少ない。

著者ら³⁰⁾ は、高温モデル系として溶銅-スラグ系を用い、銅中のシリカ介在物のメタル相からの除去について実験を行い、その結果を解析することにより数式モデル化を検討している。

数式モデルにおいては、1個の気泡に着目し、気泡に付着する介在物中の酸素量は、 $[\%O]_\infty$ を無視して次式で表す。

$$\frac{dm_o}{dt} = k_I A \left(\frac{\rho_L}{100} \right) [\%O] \text{ (43)}$$

ここで、 m_o は1個の気泡に付着する介在物中の酸素量、 A は気泡-メタル界面積、 k_I は介在物除去速度定数、 ρ_L はメタル密度である。なお、 k_I は、通常物質移動係数とは異なり、気泡の回りの流動の他に界面エネルギー、介在物粒径などの影響を受けると考えられる。

ノズル先端 $x=0$ で $m_o=0$ の1個の気泡が一定速度 v_B でスラグ-メタル界面 $x=h_I$ まで上昇したときにその気泡に付着している介在物に含まれる酸素量は、(43)式において独立変数 t を x に変換して積分することにより得られる次式より計算される。

$$m_o = \frac{k_I A}{v_B} \left(\frac{\rho_L}{100} \right) [\%O] h_I \text{ (44)}$$

時間 dt の間の生成気泡の数 $V_g dt / (\pi d_B^3 / 6)$ を考慮し、(44)式を用いると、メタル中の全酸素濃度変化は(45)式により表される。

$$-\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{6 V_g k_I h_I}{d_B v_B V_M} [\%O] \text{ (45)}$$

なお、 d_B は気泡径、 V_g は浴温度、浴中对数平均圧力に換算したガス流量である。

(42)式と(45)式を比較して、介在物除去速度定数 k_I は次式のように表される。

$$k_I = \frac{k_o d_B V_B V_M}{6 V_g h_I} \text{ (46)}$$

(46)式に実験条件および実験より得られた k_o の値を代入することにより k_I が求められる。

実験では、SiC抵抗炉を用い、1250°C、Ar雰囲気下でアルミナるつば(内径40mm)中で溶解したCu-0.1%O合金350gにCu-30%Si合金1.4gを添加して、メタル中にSiO₂を生成させる。その後、Li₂O 28%-SiO₂ 58%-Al₂O₃ 14%の合成スラグ44.6gを添加、溶解させ、るつば底部のノズルよりArを吹き込み、

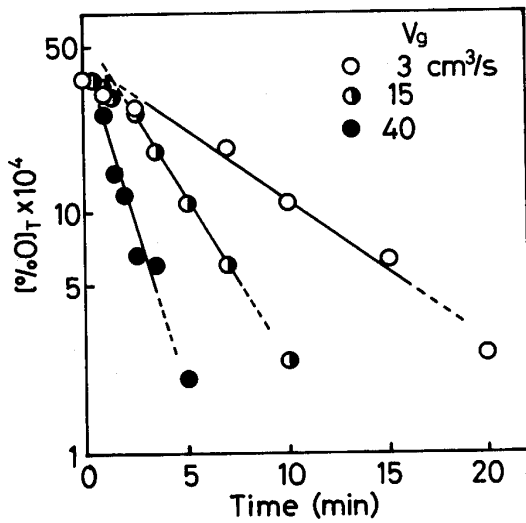


Fig. 9. Change in total oxygen concentration of molten copper with time.

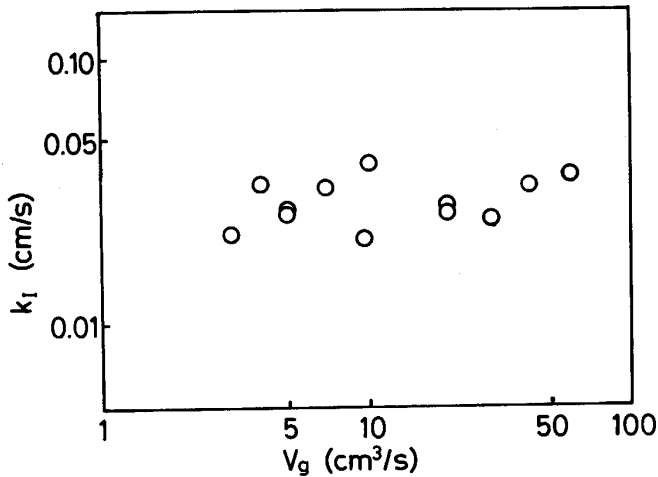


Fig. 10. Relation between rate constant of inclusion removal and gas flow rate.

介在物の除去の実験を行った。

Fig. 9 には、実験結果の一例を示した。図より、全酸素濃度 [%O] は時間の経過とともに減少し、ガス流量の増加によりその減少速度が大きくなることがわかる。図中の直線部分の勾配より得られる k_0 を用いて求めた k_I を Fig. 10 に示した。図のガス流量範囲では、 k_I は V_g によらずほぼ一定である。

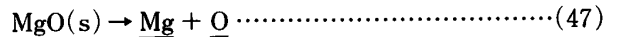
上述の解析では介在物の気泡への付着のみに着目しているが、今後はスラグ-メタル界面を通しての介在物除去、耐火物壁への付着除去も考慮した数式モデルを確立する必要がある。

6. 耐火物-溶鉄間反応

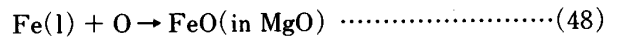
6.1 耐火物-溶鉄間反応速度

耐火物-溶鉄間反応は実際の観点からの研究は多く行われている。しかし、耐火物フィルターにより介在物を除去する試み³¹⁾を除いて耐火物を精錬に積極的に利用する試みは行われていない。

製鋼において使用される耐火物は主に酸化物であり、耐火物-溶鋼間反応により溶鋼には低酸素濃度域においては酸素が供給される。Fig. 11 には、鰐部ら³²⁾の実験結果を示した。マグネシアるつば中の溶鉄の酸素濃度は、125 ppm を境にして、それ以下では(47)式の反応により増加し、



それ以上では(48)式の反応により減少する。



しかし、Fig. 11 においては、酸素濃度の変化速度は通常の精錬速度に比較して非常に遅く、無視できる。

6.2 耐火物による溶鉄の脱炭反応速度

韓ら³³⁾は、低炭素、低酸素濃度域において Ar 吹付けによる溶鉄の脱炭反応の速度論的研究を行っている。

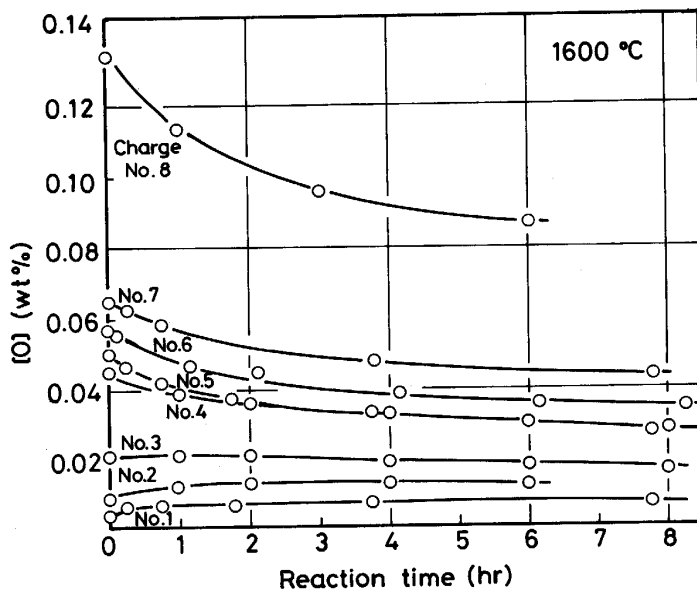


Fig. 11. Change in oxygen concentration of molten iron in a porous MgO crucible³²⁾.

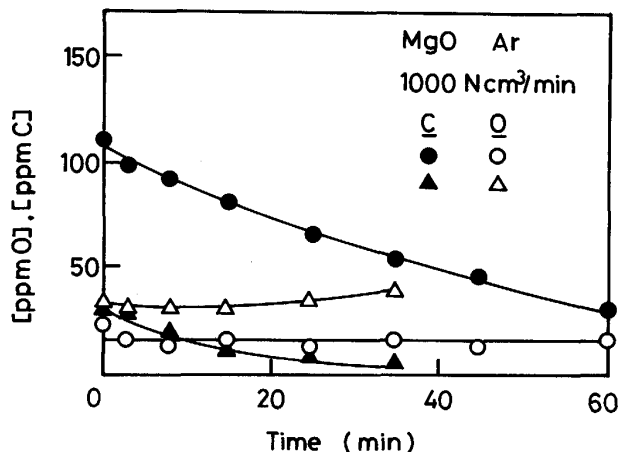


Fig. 12. Decarburization of molten iron in MgO crucible with blowing argon onto the melt surface.

実験では、高周波誘導溶解炉を用い、マグネシアるつぼ中(内径 38 mm)に溶解した溶鉄(400 g, 1580 °C)に Ar (流量 1000 Ncm³/min)を吹き付け、炭素濃度の経時変化を測定した。

Fig. 12 には実験結果の一例を示した。図から明らかなように、炭素濃度 [%C] は、初濃度 [%C]₀ が 110 ppm の場合、60 min で約 70 ppm 減少する。また、[%C]₀ が 30 ppm の場合、[%C] は 35 min で 7 ppm まで減少する。実験においては系外から酸素は供給されおらず、また溶鉄中の酸素濃度はほぼ一定に保たれるかあるいは若干増加するため、脱炭はるつぼから供給される酸素との反応によって進行する。したがって、この場合の総括反応はつぎのように表される。



Fig. 11 と Fig. 12 の比較からわかるように、マグネシアるつぼからの酸素供給速度は、脱炭反応を伴う場合にはかなり大きいことがわかる。しかし、現時点では耐火物-溶鉄間の反応機構は明確でないため、耐火物-溶鉄間反応のモデル化は困難である。

6.3 耐火物による溶鉄の脱炭反応の促進

Fig. 12 より、耐火物(酸化物)により溶鉄中の炭素濃度を極低濃度まで減少させることがわかる。しかし、これを実際に適用するためには、脱炭速度を大幅に増加させる必要がある。(49)式から推察されるように、反応により生成した CO ガスを反応界面より速やかに除去することにより脱炭速度が増加する可能性がある。

その可能性を調べるために、つぎの実験を行った³⁴⁾。溶鉄中に多孔質アルミナ管(外径 14 mm, 内径 6 mm, 組成: Al₂O₃ 93% - SiO₂ 6.5% - Fe₂O₃ 0.5%)を 40 mm 浸漬し、管内を 2 mmHg まで減圧した。他の条件は Fig. 12 に示した実験と同一とした。Fig. 13 にはその実験結果を示し、多孔質管を浸漬しない場合のそれと比較した。図より、脱炭速度は多孔質管を浸漬することによ

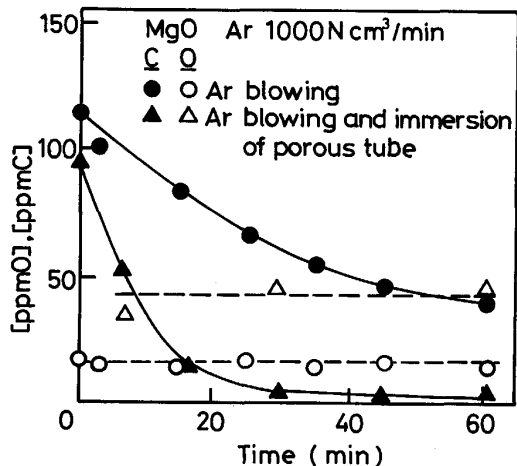


Fig. 13. Comparison between decarburization rates with and without immersing porous alumina tube, the inside pressure of which is 2 mmHg.

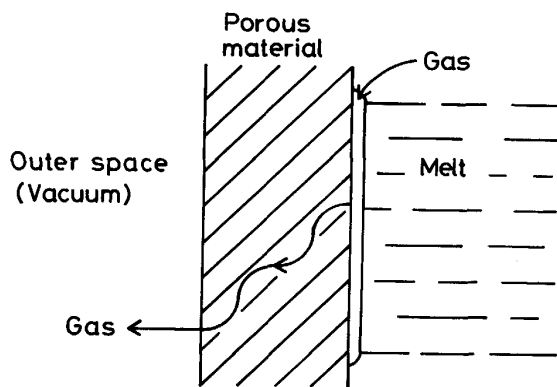
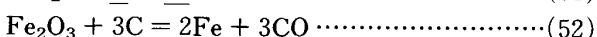
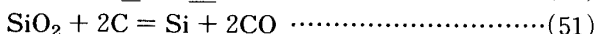
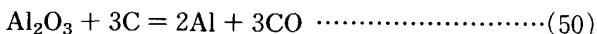


Fig. 14. Illustration of principle of vacuum suction degassing.

り大幅に増加することが明らかである。炭素濃度は 30 min で 10 ppm 以下まで低下し、その後約 7 ppm 一定で推移する。なお、酸素濃度は 50 ppm 以下と低濃度に保たれている。

多孔質管の浸漬により脱炭速度が増加する理由はつぎのように考えられる。管内を減圧した多孔質管を溶鉄中に浸漬した場合、圧力は多孔質管-溶鉄界面において急激に変化し、溶鉄側の静圧 P₀ より多孔質管壁内部で低い圧力になる。したがって、多孔質管-溶鉄界面でつぎの反応



により生成した CO ガスは多孔質管を透過し、減圧された管内に迅速に除去される。

上述の脱ガス法は溶鉄の脱炭のみならず、融体中のガス相を生成する不純物の除去あるいは有価成分の回収に利用できると考えられ、現在種々の反応系に

ついて速度論的検討を行っている。

なお、Fig. 14 に示した原理に基づく脱ガス法（真空吸引脱ガス法と名付ける）は、①装置が比較的簡便である、②融体内部に真空（減圧）の空間を任意につくることができるため反応界面積（多孔質固体-融体界面積）を任意に設定できる、③脱ガスのために不活性ガス吹込みを行う必要がない、したがって④スプラッシュの生成はなく、従来の脱ガス法に比較して装置を大幅に小さくすることができる、など種々の利点を有している。

7. 結 言

従来、製鋼に関する物理化学的、プロセス工学的基礎研究はかなり活発に行われてきたが、実際の製鋼プロセスで起こっている化学的、物理的現象は非常に複雑であり、多くの未解明の問題が残されている。現在開発が進められている高純度鋼の新しい効率的製造技術の確立は、基礎研究に基づいた深い洞察を通してのみ達成できると考えられ、今後も基礎研究をぜひ推進してゆく必要がある。

当研究室は、森一美名古屋大学名誉教授が担当されて以来、引き続いて製鋼プロセスに関する基礎研究を行っているが、本報はその内の製鋼反応に関する研究を中心にまとめたものであり、したがって、ここで取り上げた製鋼反応はごく一部にすぎないことを付記する。

文 献

- 雀部 実: 第 90・91 回西山記念技術講座（日本鉄鋼協会編）（1983），p. 21
- 高橋正光，韓業鎔，佐野正道，森 一美，平沢政広: 鉄と鋼，**74**（1988），p. 69
- 長 隆郎，井上道雄: 鉄と鋼，**65**（1979），p. 1712
- 韓業鎔，加藤将和，佐野正道: 材料とプロセス，**3**（1990），p. 124
- 森 一美，佐野正道: 第 122・123 回西山記念技術講座（日本鉄鋼協会編）（1988），p. 151
- R. J. FRUEHAN: *Ironmaking Steelmaking*, **3**（1976），p. 33
- R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **227**（1963），p. 844
- F. YOSHIDA and K. AKITA: *AICHE J.*, **11**（1965），p. 9
- D. G. C. ROBERTSON, B. DEO and S. OHGUCHI: *Ironmaking Steelmaking*, **11**（1984），p. 41
- S. OHGUCHI, D. G. C. ROBERTSON, B. DEO, P. GRIEVESON and J. H. E. JEFFE: *Ironmaking Steelmaking*, **11**（1984），p. 202
- 土居定雄，森 克巳，川合保治，近藤 明: 鉄と鋼，**72**（1986），p. 1560
- 孫海平，篠崎信也，森 克巳，川合保治: 鉄と鋼，**74**（1988），p. 2114
- 大口 滋，梶岡博幸，D. G. C. ROBERTSON: 学振製鋼 19 委-No. 10590（昭和 59 年 11 月）
- I. D. SOMMERVILLE, P. GRIEVESON and J. TAYLOR: *Ironmaking Steelmaking*, **7**（1980），p. 25
- K. UPADHYA, I. D. SOMMERVILLE and P. GRIEVESON: *Ironmaking Steelmaking*, **7**（1980），p. 33
- 潘 偉，佐野正道，平沢政広，森 一美: 鉄と鋼，**76**（1990），p. 552
- 潘 偉，佐野正道，平沢政広，森 一美: 鉄と鋼，**74**（1988），p. 61
- 潘 偉，佐野正道，平沢政広，森 一美: 鉄と鋼，**76**（1990），p. 878
- 平沢政広，森 一美，佐野正道，圃中朝夫，島谷祐司，岡崎義光: 鉄と鋼，**73**（1987），p. 1343
- J. T. DAVIES: *Turbulence Phenomena*（1972）[Academic Press]
- 平沢政広，森 一美，佐野正道，島谷祐司，岡崎義光: 鉄と鋼，**73**（1987），p. 1350
- D. G. C. ROBERTSON and B. B. STAPLES: *Process Engineering of Pyrometallurgy*, ed. by M. J. JONES（1974），p. 51 [Inst. Min. Met.]
- F. D. RICHARDSON, D. G. C. ROBERTSON and B. B. STAPLES: *Proceedings Darken Conference on Physical Chemistry in Metallurgy*（1976），p. 25 [US Steel Corp. Research Lab.]
- H. GAYE and J. C. GROSJEAN: *Steelmaking Proceedings*, **65**（1982），p. 202 [AIME]
- T. USUI, K. YAMADA, Y. MIYASHITA, H. TANABE, M. HANMYO and K. TAGUCHI: *SCANINJECT II*, Luleå, Sweden（1980），12:1
- 梅沢一誠，梶岡博幸: 鉄と鋼，**63**（1977），p. 2043
- K. MORI, M. HIRASAWA and M. SANO: *Int. Conf. on "Secondary Metallurgy"*（1987）[Verein Deutscher Eisenhüttenleute]
- U. LINDBORG and K. TORSELL: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **242**（1968），p. 94
- T. A. ENGH and N. LINDSKOG: *Scand. J. Metall.*, **4**（1975），p. 49
- 佐野正道，森 一美，平沢政広，奥村圭二，北沢 真，伴 雅人: 学振製鋼 19 委-No. 11049（平成元年 10 月）
- D. APELIAN and R. MUTHARASAN: *J. Met.*, **32**（1980），p. 14
- 鰐部吉基，下田達也，伊藤公允，坂尾 弘: 鉄と鋼，**69**（1983），p. 1280
- 韓業鎔，沢田 義，加藤将和，佐野正道: 材料とプロセス，**2**（1989），p. 1128
- M. SANO, Y. HAN and M. KAHOH: *The 6th Int. Iron Steel Congress*, **1**（1990），p. 370