

© 1992 ISIJ

 ///////////////  
 論 文  
 ///////////////

# 真空吸引脱ガス法による溶鉄の低炭素濃度域 における脱炭反応

 韓 業 韜\*・加藤将和\*・坂本 滋\*・佐野正道\*<sup>2</sup>

## Decarburization Reaction of Molten Iron of Low Carbon Concentration with Vacuum Suction Degassing Method

HAN Yetao, Masakazu KATO, Shigeru SAKAMOTO and Masamichi SANO

### Synopsis :

A kinetic study has been made on decarburization reaction of molten iron of low carbon and oxygen concentrations with solid oxides. A new degassing method, namely Vacuum Suction Degassing (VSD) method, was applied to decarburize molten iron to an ultra-low carbon concentration. A porous oxide tube, the inside of which was evacuated, was immersed into molten iron. The initial carbon concentration was varied between 110 and 30 ppm. The initial oxygen concentration was below 50 ppm. The experiments were performed under Ar atmosphere ( $1.01 \times 10^5$  Pa). The experimental temperature was 1853 K.

The VSD method can greatly increase the rate of decarburization of molten iron and the carbon concentration decreases to a very low value of a few ppm. The rate of decarburization with an  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  tube is higher than that with an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tube. Increase in gas permeability of a porous tube enhances the decarburization reaction. The apparent rate constant of decarburization with evacuation in the porous tube is about 10 times larger than that without evacuation.

**Key words :** vacuum degassing ; porous tube ; gas permeability ; solid oxide ; decarburization ; molten iron ; ultra low carbon steel.

### 1. 緒 言

従来、極低炭素鋼の製造は、RH 真空脱ガス装置におけるように、溶鉄の炭素と酸素を減圧下で反応させることにより行われている。一方、真目ら<sup>1)</sup>は、溶鉄の脱炭を減圧下で酸化鉄粉体を吹き込むことにより行い、炭素濃度を極低濃度まで低下させることを明らかにした。しかし、これらの溶鉄の脱炭においては、溶鉄中の酸素濃度はいずれも数百 ppm とかなり高い濃度で行われている。

著者らは、前報<sup>2)</sup>において、るつぼ材として使用する安定な固体酸化物 ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ) による溶鉄の脱炭反応に関する速度論的研究を行い、溶鉄中の酸素濃度を低く保った状態 ( $[\text{ppm O}] < 50$ ) で、10 ppm 以下の極低炭素濃度域まで脱炭反応が進行することを明らかにした。しかし、RH 真空脱ガス装置などの実際装置あるいは酸化鉄粉体吹込みにおける溶鉄の脱炭速度と比較すると、それらの脱炭速度はかなり小さかった。

本研究では、比較的安定な固体酸化物による溶鉄の脱炭反応を促進するため、新しい原理に基づく融体の脱ガス法、真空吸引脱ガス法、を提案する。この方法を低炭素、低酸素濃度域における溶鉄の脱炭に適用し、速度論的研究を行った。実験では、内部を減圧にした多孔質管(酸化物)を溶鉄中に浸漬し、数 ppm 程度の極低炭素濃度までの脱炭を行った。この場合、脱炭反応は溶鉄中の炭素と多孔質管の界面で酸化物の酸素との反応によって進行し、生成した CO は多孔質管を通して吸引、除去される。実験では、多孔質管の酸化物組成、気孔率(多孔質管のガス透過性<sup>†</sup>)、初期炭素濃度を変化させた。なお、溶鉄表面上はアルゴン雰囲気とした。脱炭速度に及ぼす種々の因子の影響を検討し、真空吸引脱ガス法の有効性を明らかにした。

<sup>†</sup> 多孔質浸漬管がガスを透過しにくい場合、管内を減圧したときのガス吸引量が少なくなるため、 $P_{\text{min}}$  in air および  $P_{\text{min}}$  in melt が小さくなる。

平成 2 年 9 月 本会講演大会にて発表 平成 3 年 3 月 13 日 受付 (Received Mar. 13, 1991)

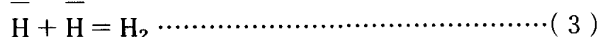
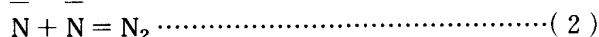
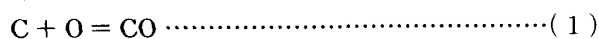
\* 名古屋大学大学院 (Graduate School, Nagoya University)

\*<sup>2</sup> 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464-01)

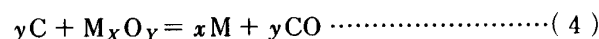
## 2. 真空吸引脱ガス法の原理と特徴

Fig. 1 に示すように、ガスは透過するが、融体は透過しない多孔質材料により融体と外界を仕切り、外界側を減圧下におく。この場合、融体と多孔質材料の界面における圧力は融体の静圧に無関係に低下するため、融体中の溶解ガス成分あるいは多孔質材料と反応してガスを生成する成分は、界面において容易にガス相を形成する。このガスは多孔質材料を通して、減圧下の外界にすみやかに吸引、除去される。

真空吸引脱ガス法は、原理的には熔融金属、スラグ、マットなどの融体中のガス生成成分の除去あるいは回収に適用できる。溶鉄の場合、つぎの反応により炭素（酸素）、窒素、水素が除去される。



また、多孔質材料（酸化物  $\text{M}_x\text{O}_y$ ）との反応により、炭素が除去される。



さらに、溶鉄中の高蒸気圧成分の除去、回収も可能である。

多孔質材料としては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{C}$  などの種々の酸化物、窒化物、炭化物、炭素およびこれらの混合物あるいは種々の金属が考えられる。たとえば、本研究の対象である溶鉄の脱炭は、前報<sup>2)</sup>において明らかにしたように、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$  のような安定な酸化物を用いても可能であるが、さらに解離しやすい酸化物を含む多孔質材料を用いることによって脱炭速度が増加すると考えられる。

融体と多孔質材料の界面で生成したガスを吸引、除去するためには、多孔質材料の気孔率が大きいほどよいが、他方融体が透過しないことが必須条件である。したがっ

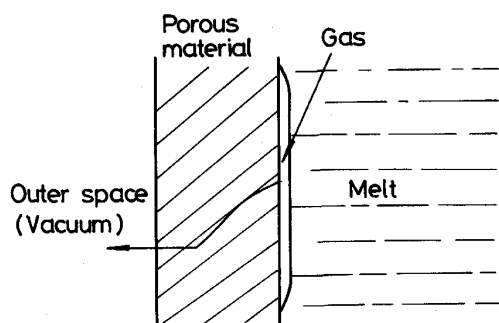


Fig. 1. Illustration of principle of vacuum suction degassing method.

て、多孔質材料は融体に濡れにくいことが必要となる。また、融体を高純度化するためには、多孔質材料の解離反応による不必要な融体の汚染が起こらないものを使用しなければならない。

真空吸引脱ガス法はつぎのような特徴を持っている。

1) 融体内部に減圧状態の空間を局所的につくり、ガス相を生成する融体中の溶質成分を多孔質材料を通してその空間に移動させ、除去することができる。

2) 融体と接触する多孔質材料の表面積を任意に大きく設定できるため、脱ガス速度を大幅に増加させることも可能である。

3) 融体中のガス生成成分のみを吸引、除去するため、排気負荷は非常に小さい。

4) 従来の脱ガス法におけるような多量のアルゴン吹込みが不用なため、スプラッシュの生成もなく、融体の温度低下も小さい。また、大きな真空槽も必要なく、装置を小型化できる。

5) 回分式および連続式脱ガス操作のいずれも可能である。

6) 本法の脱ガス装置は簡便であり、既存の融体保持容器にも設置できる。

## 3. 実 験

Fig. 2 は実験装置の概略図である。溶解炉には、15 kW、100 kHz の高周波誘導炉を用いた。溶解するつばは  $\text{MgO}$  製で、内径 38 mm、外径 50 mm、気孔率 20% である。溶鉄表面へのアルゴン吹付け用ランスは、内径 4.2 mm、外径 6.2 mm のアルミナ管を使用し、浴表面とランス間の距離は 10 mm とした。吹付けアルゴンは、酸素分圧  $P_{\text{O}_2}$  が  $1.01 \times 10^{-8}$  Pa 以下まで脱酸精製し、酸素センサーにより実験中常時測定した。なお、浴表面の

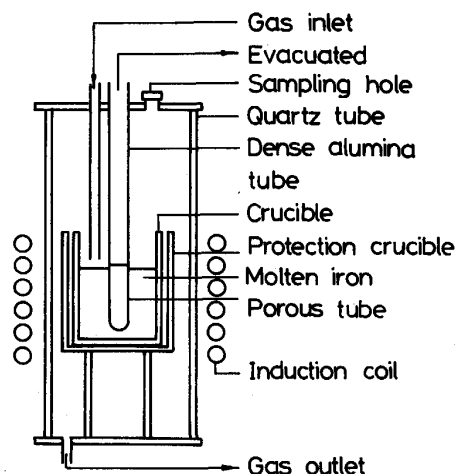


Fig. 2. Experimental apparatus.

Table 1. Composition of porous immersion tube and minimum pressures in tube.

	$P_{min}$ in air (Pa)	$P_{min}$ in melt (Pa)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)
VSD-(A)	$(6.3\sim 7.5)\times 10^2$	$(0.8\sim 1.1)\times 10^2$	~70	~30
VSD-(B)	$(1.3\sim 2.0)\times 10^4$	$(2.8\sim 4.0)\times 10^2$	~84	~16
VSD-(C)	$(0.9\sim 1.3)\times 10^4$	$(1.6\sim 2.0)\times 10^2$	>98.5	0.4~0.8
VSD-(D)	$6.0\times 10^3$	$(1.2\sim 2.0)\times 10^2$	>98.5	0.4~0.8
VSD-(E)	$7.5\times 10^2$	$1.1\times 10^2$	0.15	99.72

雰囲気圧力は  $1.01 \times 10^5$  Pa とした。

真空吸引脱ガス法として種々の方式が考えられるが、本実験では溶鉄中に耐火物(酸化物)製多孔質管を浸漬し、その上端を真空ポンプに接続して管内を減圧にする方式を採用した。多孔質浸漬管の寸法は内径 6 mm, 外径 14 mm, 長さ 60 mm であり、その組成は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> よりなる。Table 1 には多孔質浸漬管の組成をまとめて示す。表中の  $P_{min}$  in air,  $P_{min}$  in melt は、真空ポンプを用いて大気中で吸引した場合と溶鉄中に浸漬した状態で吸引した場合の多孔質管内の到達最小圧力である。真空ポンプは、最大排気速度 60 l/min, 最高真空度  $6.7 \times 10^{-2}$  Pa の油回転真空ポンプを用いた。

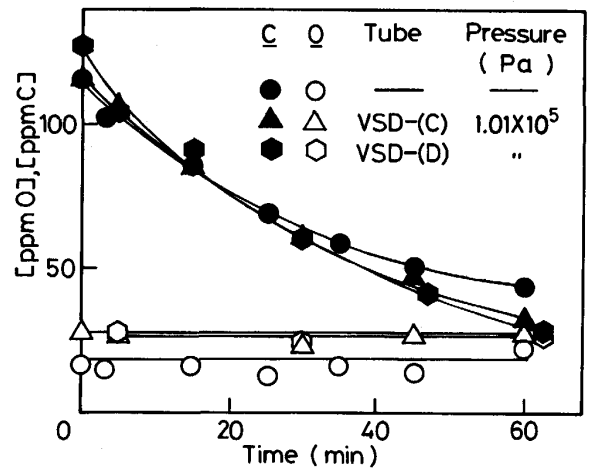
実験では、Ar-H<sub>2</sub> 混合ガス雰囲気下で電解鉄を溶解後、溶鉄中に多孔質管を浸漬し、さらに Ar-H<sub>2</sub> ガスをランスより吹き付けて脱酸する。その後、ランスからの吹付けガスを Ar に切り換え、溶鉄温度を 1853 K に調整し、多孔質管内を減圧にした。多孔質管内圧力が定常になった後、溶鉄中の初期炭素濃度が所定の濃度になるように黒鉛を添加し、脱炭実験を開始した。なお、比較のため、一部の脱炭実験では多孔質管内を減圧にせず、Ar 置換のみを行った。適当な時間間隔で内径 2 mm の不透明石英管によりメタル試料を採取し、炭素、酸素分析に供した。分析は自動電量滴定法により行った。

実験条件としては、溶解する電解鉄質量は 400 g, 溶鉄の初期炭素濃度は、大部分の実験において 100 ppm 以下の範囲で変化させ、初期酸素濃度は 50 ppm 以下とした。多孔質管は溶鉄中に 45 mm 浸漬し、実験中の多孔質管内最小圧力  $P_{min}$  in melt は Table 1 に示した。実験温度は 1853 K とした。

#### 4. 実験結果及び考察

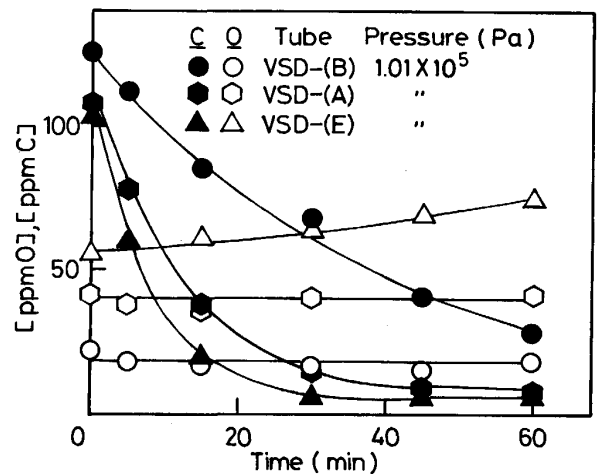
##### 4.1 多孔質浸漬管が常圧下における脱炭速度

前報<sup>2)</sup>において、溶鉄の脱炭はアルゴン雰囲気下ではるつば-溶鉄界面で溶鉄中炭素とるつば酸化物との反応によって進行することを示した。そこで、最初に多孔質管(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 管)を溶鉄中に浸漬し、管内を減圧にせず、アルゴン置換のみを行った脱炭実験結果を Fig. 3 に示



Immersion tube : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fig. 3. Changes in carbon and oxygen concentrations with time.



Immersion tube : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>

Fig. 4. Changes in carbon and oxygen concentrations with time.

し、前報の結果と比較した。図より、多孔質管を浸漬した場合の脱炭速度は、多孔質管を浸漬しない場合の前報の脱炭速度より若干大きいことがわかる。これは、多孔質管を溶鉄中に浸漬することにより、酸化物-溶鉄の界面積が増加することによる。なお、いずれの場合にも、溶鉄中の酸素濃度はほぼ一定に保たれていた。

Fig. 4 においては、多孔質浸漬管の組成を変化させた場合の脱炭実験結果を示した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>~16%SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>~30%SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> の順に脱炭速度が増加することがわかる。一方、溶鉄中の酸素濃度は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>~16%SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>~30%SiO<sub>2</sub> 管ではほぼ一定であるのに対して、SiO<sub>2</sub> 管ではかなり増加している。これより、SiO<sub>2</sub> は解離速度がはやく、酸素を供給し、脱炭に寄与

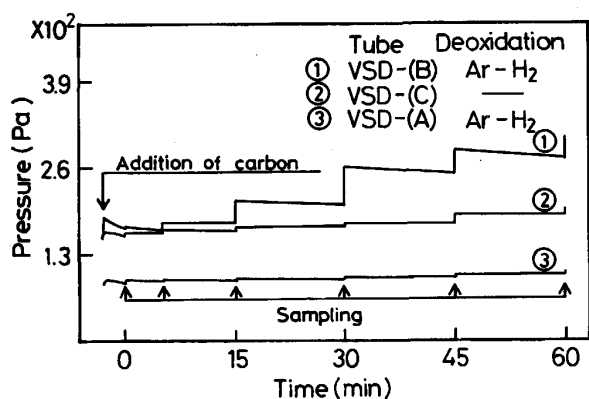


Fig. 5. Changes in pressure in immersion tube with time.

することが明らかである。なお、SiO<sub>2</sub>管の場合には実験終了後、溶鉄と接触した表面がガラス化していた。

#### 4.2 多孔質浸漬管が減圧下における脱炭速度

##### 4.2.1 多孔質浸漬管のガスの透過挙動

Fig. 5には、実験中に溶鉄へ浸漬した状態での多孔質浸漬管内の圧力変化を示す。実験開始(時間  $t=0$  min)前に圧力変動が観察されるが、これは溶鉄中への黒鉛の添加により生じたものである。すなわち、実験開始前に初期炭素濃度を調整するために黒鉛を溶鉄に添加したが、これに伴って溶鉄中のCとOが多孔質浸漬管-溶鉄界面で反応してCOを生成し、浸漬管内に吸引、除去されるため管内圧力が増加したと考えられる。したがって、電解鉄を溶解した後脱酸を行わない②の実験の場合、溶鉄中の酸素濃度が高いため([ppm O]≒300)、黒鉛添加による圧力の増加が最も大きい。黒鉛添加前に脱酸を行った他の実験の場合には、酸素濃度は100 ppm以下まで低下しているため、黒鉛添加による圧力の上昇は小さい。図中の矢印で示した時間においてサンプリングを行ったが、このサンプリングにより溶鉄表面が若干低下し、浴上に露出した浸漬管多孔質部表面積が増加するため、管内の圧力が不連続的に増加する。なお、 $P_{min}$  in air が小さいほど、この圧力の増加は小さく、とくにVSD-(A)管はガスの透過性が悪いことがわかる。

Fig. 6には、実験後の多孔質浸漬管内の観察結果を示す。多孔質浸漬管内を減圧にした場合には、溶鉄表面より上の部分の管内壁が黒く変化していた。これは、溶鉄-多孔質浸漬管界面で生成したCOが管内に吸引され、温度低下により炭素析出反応を起こすことによると考えられる。一方、多孔質浸漬管内が常圧の場合には、管内壁が黒くなることはなかった。これから、管内部を減圧にした多孔質浸漬管の吸引効果により溶鉄の脱炭が促進されることが明らかである。

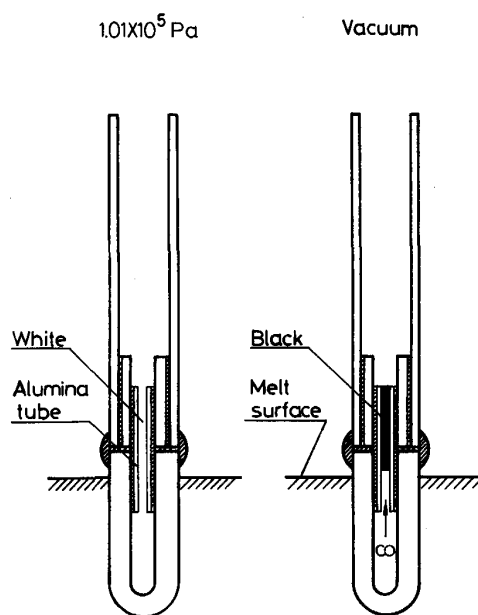


Fig. 6. Illustration of inner surface of immersion tube after experiment.

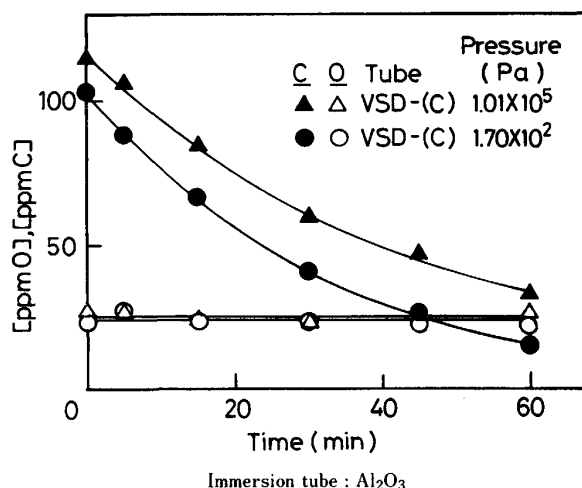
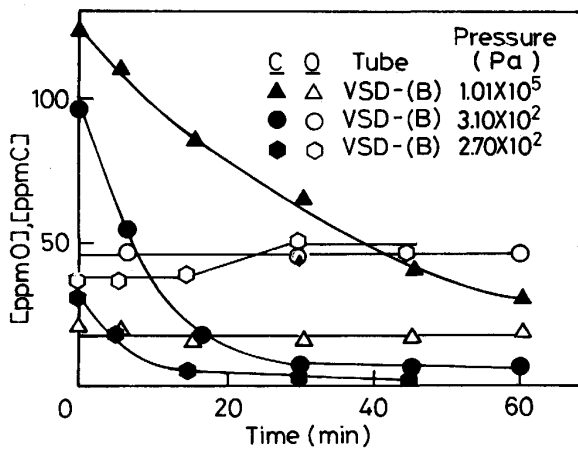


Fig. 7. Effect of pressure in immersion tube on decarburization rate.

##### 4.2.2 多孔質浸漬管内の減圧効果

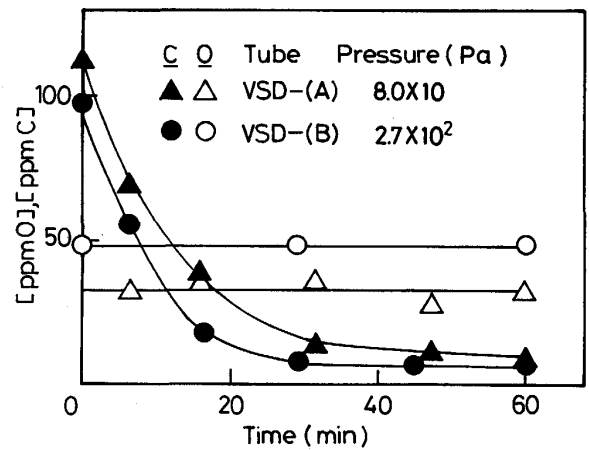
Fig. 7においては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>管(VSD-(C))を溶鉄中に浸漬し、管内が減圧の場合と常圧の場合の脱炭速度の比較を示す。図より、管内を減圧にすることにより、脱炭速度がわずかに増加することがわかる。なお、溶鉄中酸素濃度はいずれもほぼ一定に保たれている。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-16%SiO<sub>2</sub>管(VSD-(B))を溶鉄中に浸漬した場合の実験結果をFig. 8に示す。浸漬管内が減圧の場合、溶鉄中炭素濃度が97 ppmから8 ppmまで30 minで低下するのに対し、管内が常圧の場合には60 minで126 ppmから32 ppmまでしか低下しない。これより、浸漬管内の減圧の効果は非常に大きいことがわかる。



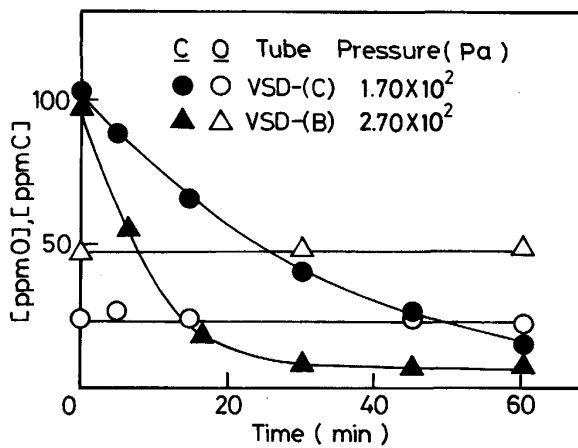
Immersion tube : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Fig. 8. Effect of pressure in immersion tube on decarburization rate.



Immersion tube : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Fig. 10. Effect of gas permeability through immersion tube on decarburization rate.



Immersion tube : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Fig. 9. Effect of composition of immersion tube on decarburization rate.

Fig. 8 には、溶鉄中の初期炭素濃度が 32 ppm と非常に低い場合の実験結果を同時に示す。炭素濃度は 32 ppm から 3 ppm まで 45 min で低下した。このように、固体酸化物により溶鉄の脱炭を極低濃度まで行うことができる。

4.2.3 多孔質浸漬管の酸化物組成の影響

多孔質浸漬管として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 管と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-16%SiO<sub>2</sub> 管を用いた場合の脱炭実験の比較を Fig. 9 に示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 管に比較して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-16%SiO<sub>2</sub> 管の場合に脱炭速度は非常に大きいことが明らかである。したがって、浸漬管が解離しやすい酸化物を含有する場合、溶鉄-浸漬管界面で生成した CO が減圧にした管内に吸引除去されることにより、解離反応がさらに促進され、脱炭速度が増加すると考えられる。

4.2.4 多孔質浸漬管のガス透過性の影響

Fig. 10 には、多孔質浸漬管として VSD-(A) 管 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30%SiO<sub>2</sub>) と VSD-(B) 管 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-16%SiO<sub>2</sub>) を用いた場合の実験結果を示す。VSD-(A) 管の方が SiO<sub>2</sub> を多く含有しているにもかかわらず、脱炭速度が若干小さい。これは、Table 1 に示したように、VSD-(A) の P<sub>min</sub> in air および P<sub>min</sub> in melt はいずれも小さく、ガスの透過性がよくないため<sup>12</sup>、生成ガスの多孔質浸漬管内への吸引効果が劣ることによる。

本実験で用いた多孔質浸漬管はほとんど市販のものを使用した。したがって、浸漬管の酸化物組成及びガス透過性(気孔率、気孔径)を系統的に変化させることができなかった。しかし、本実験結果より、溶鉄の脱炭を極低濃度まで迅速に行うためには、ガス透過性ができるだけよく、しかも解離しやすい酸化物を含む多孔質浸漬管を用いることが必要であることがわかる。

4.3 みかけの1次速度定数

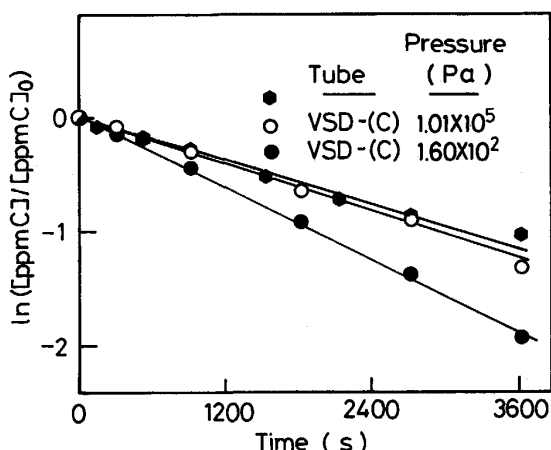
多孔質浸漬管内を減圧にした脱炭実験結果を1次速度式により整理する。本実験においては、到達可能な炭素濃度は非常に低いと考えられるので、次式によりみかけの1次速度定数 k を求める。

$$-\ln([\text{ppm C}]/[\text{ppm C}]_0) = k(A/V)t \dots\dots(5)$$

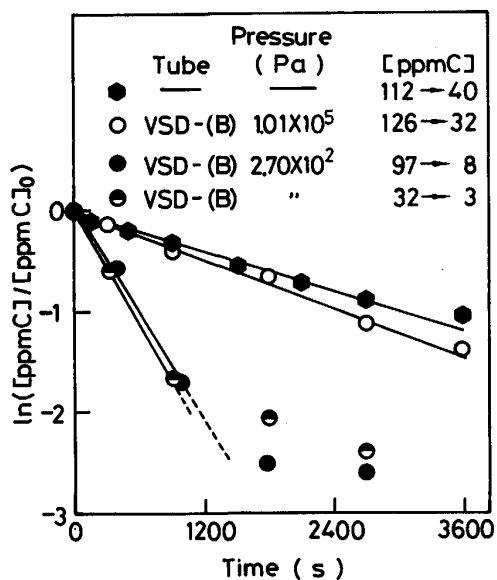
ここで、A は反応界面積、V は溶鉄体積、t は時間、添え字 0 は初期を表す。なお、k、A は多孔質浸漬管表面、つば-溶鉄表面などすべての反応界面についての総括的な速度定数、反応界面積である。

Fig. 11 には、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 管を用い、管内が減圧と常圧の場合の脱炭実験の結果を Eq. (5) により整理して示した。比較のため、前報<sup>2)</sup> のつば反応のみによる脱炭実

<sup>12</sup> 多孔質管のガス透過性は真空ポンプによるガス吸引時の多孔質管内の到達真空度により評価した。



Immersion tube : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Fig. 11. Relation between ln ([ppm C]/ [ppm C]<sub>0</sub>) and time.



Immersion tube : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>  
 Fig. 12. Relation between ln ([ppm C]/ [ppm C]<sub>0</sub>) and time.

験の結果も同時に示した。図より、管内が減圧の場合の  $k(A/V)$  は常圧の場合より約 50% 増加し、真空吸引脱ガス法の効果が明らかである。また、前報の脱炭実験の  $k(A/V)$  と比較すると、管内が常圧の場合の  $k(A/V)$  はわずかに大きいのみであり、脱炭反応を促進させるためには管内が減圧にする必要があることがわかる。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 管を用いた場合の実験結果についても同様な整理を行い、Fig. 12 に示した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 管の場合、前報の脱炭実験と比較すると、管内が常圧のときには  $k(A/V)$  は若干大きいことがわかる。管内が減圧の場合の  $k(A/V)$  は常圧の場合よりさらに 4 倍以上大きく、管内が減圧にする効果が非常に大きいことが明らか

Table 2. Rate constants for various immersion tubes.

Tube	$P_{min}$ in melt (Pa)	$k(A/V)$ ( $\times 10^4$ ) (s <sup>-1</sup> )	$k_c(A_c/V)$ ( $\times 10^4$ ) (s <sup>-1</sup> )	$k_t(A_t/V)$ ( $\times 10^4$ ) (s <sup>-1</sup> )	$k_t$ ( $\times 10^4$ ) (cm/s)
VSD-(C)	1.01 $\times 10^5$	3.54	3.30	0.240	0.71
	2.0 $\times 10^2$	5.22	3.35	1.870	5.40
VSD-(B)	1.01 $\times 10^5$	3.99	3.34	0.650	1.84
	3.0 $\times 10^2$	17.95	3.30	14.65	42.4
	3.0 $\times 10^2$	16.70	3.33	13.40	38.6

である。また、Fig. 12 において管内が減圧にした場合の直線の勾配は初期炭素濃度 ([ppm C]<sub>0</sub> = 102, 32) によって変化せず、その影響を受けない。なお、時間が約 1200 s 以上では実験結果は直線からずれるが、これは炭素濃度が 10 ppm ([ppm C]<sub>0</sub> = 32 のときには 6 ppm) 以下になり、平衡炭素濃度が無視できなくなることによると考えられる。

つぎに、前報<sup>2)</sup>の MgO るつば-溶鉄界面 (および溶鉄表面) における脱炭速度の実測値を用い、多孔質浸漬管表面における脱炭速度と MgO-溶鉄界面 (溶鉄表面を含む) における脱炭速度の分離を試みる。おのおのの反応界面におけるみかけの 1 次速度定数をそれぞれ  $k_t$ ,  $k_c$  および界面積を  $A_t$ ,  $A_c$  により表すと、 $k$  は次式により近似的に与えられる。

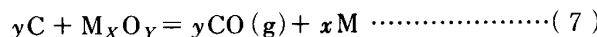
$$k(A/V) = k_t(A_t/V) + k_c(A_c/V) \dots \dots \dots (6)$$

上式の右辺の第 2 項には、前報の結果を適用する。

Fig. 11, 12 に図示した実験結果より求めた  $k(A/V)$ ,  $k_c(A_c/V)$ ,  $k_t(A_t/V)$  および  $k_t$  をまとめて Table 2 に示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 管および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 管のいずれも、管内が減圧の場合の  $k_t$  は、常圧の場合に比較して約 1 桁大きい。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 管の  $k_t$  は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 管の  $k_t$  に比較して非常に大きいことが明らかである。

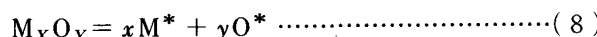
#### 4.4 脱炭反応機構

固体酸化物 (M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) による溶鉄の脱炭の総括反応式は次式で表される。



(7) 式の総括反応は、つぎの素過程よりなる。

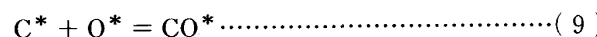
(a) るつば-溶鉄界面における酸化物の解離反応



(b) 解離反応生成物 (M<sup>\*</sup>, O<sup>\*</sup>) の溶鉄中への物質移動

(c) 溶鉄中炭素のるつば-溶鉄界面への物質移動

(d) るつば-溶鉄界面における CO 反応



(e) 生成した CO<sup>\*</sup> のるつば-溶鉄界面からの物質移動  
 ここで、記号 \* はるつば-溶鉄界面を表す。

前報<sup>2)</sup>において、るつぼ材である MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの固体酸化物による溶鉄の脱炭に関する速度論的検討を行った。この場合、脱炭速度はかなり遅いため、各反応成分の溶鉄中での物質移動によって律速されない。溶鉄中の炭素濃度が 100 ppm 以上においては、脱炭速度は、(a) の過程により律速され、100 ppm 以下においては、(a), (d), (e) の各過程により律速されると推定した。しかし、前報においては、脱炭反応により生成した CO の物質移動速度を変化させた実験を行うことができなかったため、それが律速段階の一つであるかどうかについては不明確であった。

つぎに、真空吸引脱ガス法による溶鉄の脱炭反応機構を検討する。本実験においても、脱炭速度が多孔質浸漬管の酸化物組成に強く依存することから、酸化物の解離反応が律速段階の一つであると考えられる。また、浸漬管内を減圧にすることにより、脱炭速度すなわち CO 生成速度が著しく増加する。この増加は、溶鉄-浸漬管界面における圧力が低下すること、すなわち界面における CO 分圧が減少することに起因している。これより、浸漬管内が常圧の場合に脱炭速度が遅いのは、CO の物質移動が律速段階の一つとなっていることによると推定される。また、本法による溶鉄の脱炭速度がかなりはやいことから、溶鉄中の物質移動も律速段階の一つとなっている可能性がある。

以上より、真空吸引脱ガス法の脱炭反応の律速段階から (a)~(e) のいずれも除外することは現時点ではできない。したがって、脱炭反応の律速機構の解明は今後の課題として残されている。

#### 4.5 実際への適用における課題

本実験で使用した多孔質管の中で、VSD-(B) 管 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-16% SiO<sub>2</sub>) のみかけの 1 次速度定数  $k_1$  が最も大きく、0.00424 cm/s であった。高周波誘導炉の場合、液側物質移動係数は大略 0.02~0.04 cm/s 程度<sup>3)</sup> と考えられるため、本実験の最大の  $k_1$  の値は液側物質移動律速の場合の約 1/5~1/10 と推定される。

したがって、真空吸引脱ガス法を実際に適用する場合、脱炭速度を液側物質移動律速の場合の速度に近づけることにより、さらに効率的な脱炭が可能である。そのためには、みかけの 1 次速度定数を大きくする必要があり、①解離して酸素を供給しやすい酸化物を多く含有し、しかも、②ガスの透過性のよい、多孔質材料を選択しなければならない。①については、本実験では主として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0~30% SiO<sub>2</sub> について検討したのみである。さらに、SiO<sub>2</sub> 添加量を多くするか、あるいは解離しやす

い成分、たとえば MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO などを添加することによりみかけの 1 次速度定数  $k_1$  を増大させることができると考えられる。②については、多孔質材料への融体の侵入は阻止しなければならず、ガス透過性の向上には限界がある。今後、多孔質材料を構成する粉体の粒度、気孔率、気孔径などに関して詳細に検討し、最適なガス透過性を持つ多孔質材料を使用する必要がある。

さらに、真空吸引脱ガス法により溶鉄の脱水素、脱窒あるいは脱炭を含む同時脱ガスが可能であると考えられる。このうち、溶鉄の脱窒の場合には、反応界面に吸着した酸素が脱窒速度を著しく低下させることがよく知られており、多孔質材料としては低い酸素ポテンシャルの酸化物を使用した方がよい。したがって、同時脱炭、脱窒を目的とする場合には、最適な酸素ポテンシャルの酸化物を選択しなければならない。

## 5. 結 論

本研究では、固体酸化物による溶鉄の脱炭速度を向上させるために考案した真空吸引脱ガス法を低炭素、低酸素濃度域における溶鉄の脱炭反応に適用し、速度論的実験を行い、考察を加えることにより、次の結論を得た。

(1) 多孔質浸漬管(酸化物)-溶鉄界面で脱炭反応が進行し、生成した CO ガスは多孔質浸漬管を通して、減圧にした管内に迅速に吸引、除去されるため、低炭素濃度域での固体酸化物による脱炭速度が大幅に増加する。

(2) 多孔質浸漬管のガス透過性がよいほど、脱炭速度が速い。

(3) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 管に比較すると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 管の場合の脱炭速度は非常に大きく、多孔質浸漬管の酸化物の組成に強く依存する。

(4) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-16% SiO<sub>2</sub> 管の場合、溶鉄中の炭素濃度は、1 次速度式(平衡炭素濃度 [ppm C]<sub>e</sub>=0 を仮定)にしたがって 10~6 ppm 程度まで低下し、その後脱炭速度が減少した。初期炭素濃度が 32 ppm の場合、到達炭素濃度は 45 min で 3 ppm であった。

本研究費の一部は文部省科学研究費、一般研究 B (No. 02453057) および日本鉄鋼協会基盤的基礎研究費の援助を受けた。

## 文 献

- 1) 青木健郎, 松尾 亨, 真目 薫: 鉄と鋼, **69** (1983), S178
- 2) 韓 業 鎔, 澤田 義, 加藤将和, 佐野正道: 鉄と鋼, **78** (1992), p. 82
- 3) 野村宏之, 森 一美: 鉄と鋼, **55** (1969), p. 1134