

極低炭素濃度溶鉄の減圧下における脱炭反応

論 文
 ///////////////
 ///////////////

岸本康夫*・山口公治*・桜谷敏和*・藤井徹也*²

Decarburization Reaction in Ultra-low Carbon Iron Melt under Reduced Pressure

Yasuo KISHIMOTO, Koji YAMAGUCHI, Toshikazu SAKURAYA and Tetsuya FUJII

Synopsis :

The kinetics for the decarburization of iron melt in the ultra-low carbon range under reduced pressure were studied, using an induction furnace with a 20 kg melt. The results obtained are as follows :

- 1) The decarburization reaction proceeded to less than 5 ppm of carbon, and the decarburization rate constant, K , decreased as the carbon content decreased.
- 2) As the pressure in the chamber decreased, the decarburization rate increased with a carbon content of more than 10 ppm. On the contrary, the dependency of decarburization rate on the pressure in the chamber was small with less than 10 ppm of carbon.
- 3) As the influence of the sulfur content on the decarburization rate was small with a carbon content of more than 10 ppm and the decarburization rates were also not affected by the mass transfer of CO in the gas phase under the experimental conditions, it is concluded that the decarburization rate was controlled by the mass transfer of carbon in liquid iron.
- 4) The fact that the decarburization rate with a carbon content of more than 10 ppm was affected by the total pressure of the chamber was explained by the change in interfacial area of the reaction between the gas and liquid phases resulting from CO boiling in the bulk melt.

Key words : kinetics; decarburization; molten iron; ultra-low carbon steel; RH degassing.

1. 緒 言

冷延鋼板の材料特性の向上のために、極低炭素鋼板の炭素濃度（以下では[C]と称する）の低下が望まれている。例えば、[C]=30 ppm（質量分率：以下同様）の鋼板に比べて[C]<20 ppmの鋼板は伸びなどの加工性が向上することが報告されている¹⁾。

極低炭素鋼は、一般に転炉で[C]=0.02~0.04%で出鋼した溶鋼をRH環流式真空脱ガス装置（以下ではRHと称する）で[C]<30 ppmまで真空脱炭して溶製されている。RHの脱炭反応速度は[C]<30~50 ppmから急激に低下することが報告されており²⁾³⁾、[C]<15 ppmの極低炭素鋼を溶製する際には処理時間が長くなるなどの問題が生じる。そのため極低炭素濃度域での脱炭速度の向上が望まれているが、極低炭素濃度域の減圧下の脱炭反応に関する研究は実験室規模でもほとんど行われていない⁴⁾。

原島ら⁴⁾は、12 kgの真空誘導溶解炉において減圧下で[C]がおよそ600 ppmの溶鉄をCO/CO₂-Ar混合ガス吹付けにより10 ppm以下まで脱炭する実験を行っている。しかし、この実験では溶鉄中の酸素濃度（以下では[O]と称する）は50 ppm程度と低く、ガス相から酸素が供給される条件下で脱炭が行われている。実操業のRHでは極低炭素濃度域では溶鋼の[O]は通常300 ppm以上に維持され、酸素はガス相から供給されずに脱炭が進行している。酸素の供給方法により、両者の脱炭反応の律速過程が異なる可能性がある。

そこで、本研究では20 kg真空誘導溶解炉を用いてRHと同じ鋼中Oによる脱炭反応を調査し極低炭素濃度域の脱炭反応機構について検討する。さらに実操業のRHにおける脱炭反応速度との比較を行い、RHにおける極低炭素濃度域の脱炭反応機構に関する考察を行う。

平成元年10月本会講演大会にて発表 平成3年9月24日受付 (Received Sep. 24, 1991)

* 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chuo-ku Chiba 260)

*2 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

2. 実験方法

実験は周波数 3.0 kHz の高周波真空誘導溶解炉で 20 kg の鉄を溶解して行った。実験装置の概略図を、Fig. 1 に示す。るつぼは主として内径 0.15 m、高さ 0.2 m のマグネシアるつぼを用いたが、一部の実験では内径 0.12, 0.18 m のるつぼも用いた。実験時の溶鉄は高純度電解鉄 ([S] < 5 ppm, [C], [Si], [Mn], [P] はいずれも 50 ppm 以下) を用いた。実験は以下に示す手順で行った。マグネシアるつぼ内に高純度電解鉄を装入しアルゴン雰囲気下で溶解する。溶解後黒鉛と鉄鉱石を添加し、[C] と [O] を所定の値 ([C] = 200~400 ppm, [O] = 100~500 ppm) とする。その後タンク内を減圧し、所定の圧力に達した時点で直ちにサンプルを採取して実験の開始時間とした。タンク内の圧力は、CO ガス発生速度の変化にあわせてタンク内に流すアルゴンガスの流量を変化させることにより $\pm 1.3 \times 10^2$ Pa (= 1 torr) の精度で一定に保った。実験中は Pt·Rh 6% - Pt·Rh 30% 熱電対を溶鉄に浸漬し所定の温度 (主として 1873 K) に保持した。

実験中に一定時間ごとに石英管でサンプルを採取し、[C] および [O] の分析を行った。その他の成分 ([Si], [Mn], [P], [S]) に関しては実験の前後で変化しないことを確認している。[C] の分析は試料を電解研磨法により洗浄した後に、高感度型炭素分析装置 (堀場製作所 EMIA-U511 型) を用いて燃焼赤外線吸収法で行った。[C] 分析装置の標準化はしよ糖を用いて行った。ただし、[C] < 5 ppm では分析精度が問題となるため、本論文では [C] > 5 ppm の範囲の脱炭速度のみ論ずることにす

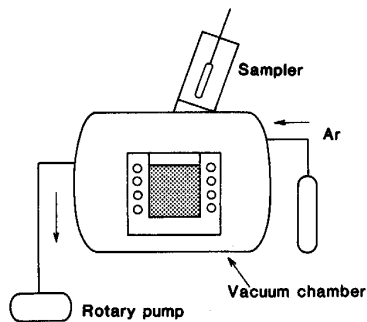


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

Table 1. Experimental conditions.

Metal capacity	20 kg
Crucible	MgO; 0.12, 0.15 and 0.18 m diameter
Atmosphere	Argon
Pressure	1.3×10^2 , 1.3×10^3 , 3.9×10^3 and 6.5×10^3 Pa
Temperature	1873~2023 K

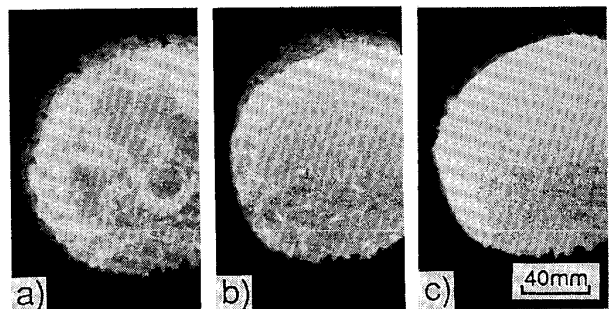
る。

その他の主な実験条件を Table 1 に示す。

3. 実験結果

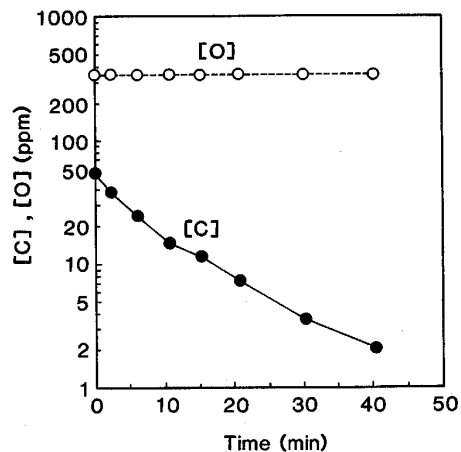
実験開始時タンク内の減圧中に、圧力がおよそ 1.3×10^4 Pa (= 100 torr) 以下となった時点で、溶鉄とるつぼ壁の接触面で、CO 気泡の激しい発生が観察された。さらに炉内圧力が減少すると Photo. 1 a) に示すように溶鉄全表面で溶鉄内部からの CO 気泡の発生が観察される。所定の圧力 (1.3×10^2 Pa ~ 6.5×10^3 Pa) になり、[C] = 20~40 ppm の時期にはるつぼ壁と溶鉄の接触面でのみ CO 気泡の発生が観察される (Photo. 1 b)。実験開始の約 10 min 後 ([C] < 15 ppm) には Photo. 1 c) に示すように CO 気泡の発生は目視では観察されなくなり、溶鉄表面が物理的に乱されることがなくなる。

溶鉄温度 1873 K, 真空度 1.3×10^2 Pa (= 10 torr) に



a) 6.5×10^3 Pa, [C] > 100 ppm
 b) 1.3×10^3 Pa, [C] = 25~35 ppm
 c) 1.3×10^3 Pa, [C] < 10 ppm

Photo. 1. Change in the appearance of the molten steel surface under reduced pressure.



$d = 0.15$ m $T = 1873$ K Pressure in chamber = 1.3×10^3 Pa
 [S] = 4 ppm

Fig. 2. Typical example of change in carbon and oxygen in an iron melt.

おける脱炭中の[C]と[O]の挙動を Fig. 2 に示す. [C] は停滞することなく 5 ppm 以下まで低下する. $\ln[C]$ は t にほぼ比例するようにも見えるが後に述べるように厳密には一定ではない.

[O]は脱炭中はほとんど変化しておらず, 脱炭に使用される酸素量と同量程度の酸素が溶鉄に供給されている. [O]が極端に高い場合は溶鉄と耐火物壁の間にスラグが観察された. 目視で観察されない場合でも, るつば壁・溶鉄の境界に酸化鉄が存在して溶鉄に酸素を供給していると思われる[†]. ただし, 酸化鉄が溶鉄表面をおおうことはなかった. また RH の操業レベルと同じ [O] = 300~500 ppm の範囲では, 脱炭速度に与える [O] の有意な影響は認められなかった. 鈴木ら⁵⁾の実験でも [O]/[C] > 1.93 では脱炭速度は \underline{C} の物質移動によって律速されることが報告されている. これらの結果から, [O]

> 100 ppm の条件では [C] < 50 ppm の領域の脱炭速度は \underline{O} に律速されることはないものと判断した. そこで以後の実験では [O] は 300~500 ppm として実験を行った.

3.1 炉内圧力の影響

溶鉄温度 1873 K で, 炉内圧力を 1.3×10^2 , 1.3×10^3 , 3.9×10^3 , 6.5×10^3 Pa (=1, 10, 30, 50 torr) と変化させた実験の脱炭挙動を Fig. 3 に示す. 従来の研究⁴⁾と同様に脱炭速度が \underline{C} の物質移動に基づく 1 次速度式で表せると仮定して, 各サンプリング区間で (1) 式より脱炭反応のみかけの反応速度定数 K , を求めた. 結果を Fig. 4 に示す. 図中で [C] は各サンプル区間での相乗平均値である.

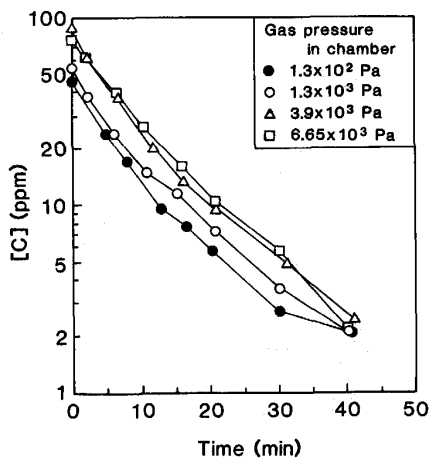
$$K = \ln \left(\frac{[C]_i - [C]_e}{[C]_{i+1} - [C]_e} \right) / (t_{i+1} - t_i) \dots \dots \dots (1)$$

なお, 用いた記号はすべて末尾に示した. $[C]_e$ は, 実験中の CO ガス発生量 Q_{CO} と雰囲気用 Ar 量 Q_{Ar} からガス相の CO 分圧を求めて算出した. しかし, 本実験では Ar を用いて炉内圧力を制御しており, Q_{Ar} は Q_{CO} に比較して十分大きくすべての炉内圧力において $[C]_e$ は 0.5 ppm 以下であった.

Fig. 4 からわかるように, いずれの炉内圧力においても [C] の低下と共に K は低下している. また炉内の全圧を高くするにつれて同一 [C] における K が低下し, 特に [C] > 10 ppm でその傾向が大きい. ただし, [C] < 10 ppm ではその差は小さくなる.

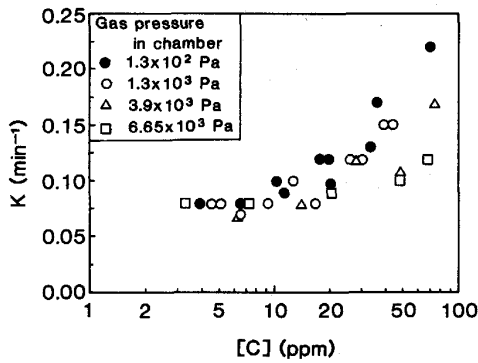
3.2 溶鋼温度の影響

溶鋼温度を 1873 K から 2023 K まで変化させた時の [C] の推移を Fig. 5 に示す. 本実験における脱炭速度は溶鋼温度の影響を強く受ける. [C] = 15 ppm での脱



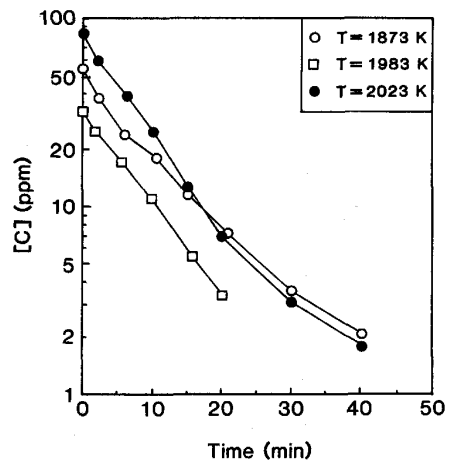
$d=0.15$ m $T=1873$ K [S] < 10 ppm

Fig. 3. Influence of pressure in the chamber on the change in carbon content.



$d=0.15$ m $T=1873$ K [S] < 10 ppm

Fig. 4. Relationship between the carbon content and apparent rate constant for decarburization, K .



$d=0.15$ m Gas pressure in chamber = 1.3×10^3 Pa [S] < 10 ppm

Fig. 5. Influence of temperature on the change in carbon content.

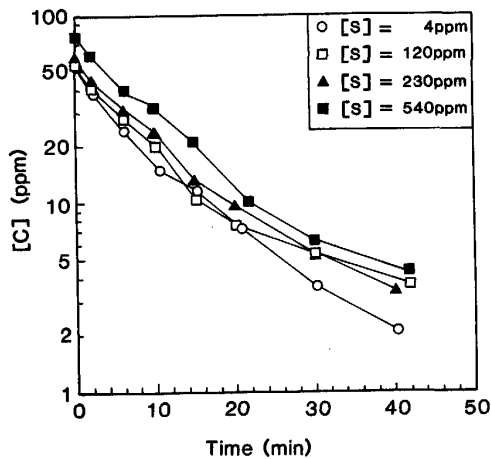
[†] 実験開始以前に添加した鉄鉱石が微量酸化鉄として溶鉄・るつば間に残っていたものと考えられる.

炭速度の見掛けの活性化エネルギーは 104.2 (KJ/mol) であった。これは C の物質移動の活性化エネルギーとして得られている値 37.6 (KJ/mol)⁵⁾ より大きな値である。本実験では高周波電源により溶鉄を加熱しており、高温の実験ほど加熱電力が増大して溶鉄の攪拌が強化されるため、物質移動係数が増大しているもの⁶⁾と考えられる。

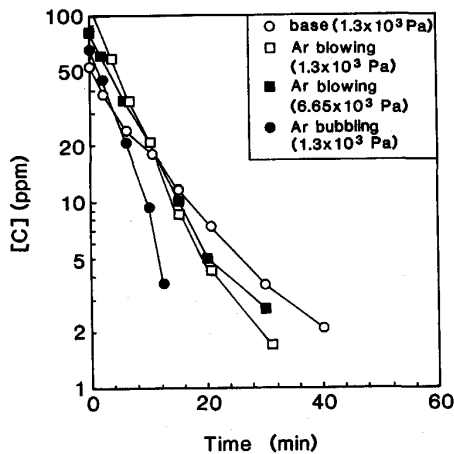
3.3 [S]の影響

原島ら⁴⁾の脱炭実験では界面活性元素である S の添加が脱炭反応を阻害することが報告されている。そこで本実験でも[S]の影響を調べた。Fig. 6 に[S]を通常の実験レベル (4 ppm) から 540 ppm まで変化させた場合の[C]の推移を示した。

[C]>10 ppm では[S]が脱炭速度に与える影響は認め



$d=0.15\text{ m}$ $T=1873\text{ K}$ Gas pressure in chamber = $1.3 \times 10^3\text{ Pa}$
 Fig. 6. Influence of sulfur content in iron melt on the change in carbon content.



$d=0.15\text{ m}$ $T=1873\text{ K}$ [S] < 10 ppm Nozzle dia. = 0.003 m
 Blown gas flow rate = $1.8 \times 10^{-4}\text{ (Nm}^3/\text{s)}$ Bubbled gas flow rate = $8.3 \times 10^{-6}\text{ (Nm}^3/\text{s)}$

Fig. 7. Influence of argon blowing and bubbling on the change in carbon content.

られない。ただし[C]<10 ppm では[S]の増加により脱炭速度が若干低下する傾向が認められる。しかし、その差異は微小である。

3.4 Ar ガス吹付け実験

$6.5 \times 10^3\text{ Pa}$ および $1.3 \times 10^3\text{ Pa}$ (=50, 10 torr) において、Ar ガスを吹き付ける実験を行った。用いた Ar の純度は 99.999% (体積分率) である。ノズルと溶鉄表面の距離は 0.04~0.05 m とした。ガス吹付けのない場合と比較して結果を Fig. 7 に示す。Ar ガス吹付けによって極低炭素濃度域の脱炭速度が増大することがわかる。

さらに真空度、ガス流量、ランス高さやノズル口径等を変化させてガスを吹き付けて実験を行ったが、脱炭速度には差異は認められなかった。これらのガス吹付けの条件の変更によりガス側の物質移動の抵抗が変化することを考えるとガス吹付けの効果はガス側の物質移動の抵抗の減少では説明できない。また、溶鉄の凹みの変化による気・液界面積の増加率もわずかであり、ガス吹付けの効果は気・液界面積の増加でも説明できない。

さらに、ガス吹付け時の 1/20 倍以下の流量、 $8.3 \times 10^{-6}\text{ (Nm}^3/\text{s)}$ のガスを浸漬ノズルより吹きこむ実験を行った。結果を Fig. 7 中に示す。ガス吹きこみの場合はガス量は少なくともガス吹付けの場合以上の脱炭促進効果が得られた。

ガスの吹付け条件が脱炭速度に影響を及ぼさないこと、およびガス吹込みの実験結果から、ガス吹付けによる脱炭促進効果は、溶鋼の流動が変化して液側物質移動係数が増加したことによるものと考えられる。

4. 考 察

4.1 耐火物との反応の影響

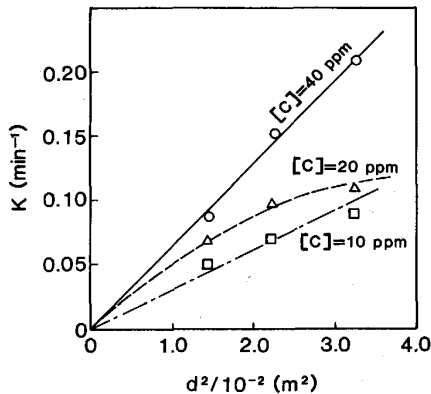
天野ら⁷⁾の Ar 雰囲気下のるつぼ溶解法での脱炭実験や韓ら⁸⁾の Ar-O₂ 混合ガス吹付けによる脱炭実験では、るつぼ耐火物の酸素が解離し、耐火物と溶鉄の界面で脱炭が進行することが報告されている。

るつぼ耐火物との反応によって脱炭反応が進行するとすると、反応界面積はるつぼとの接触面積に比例し、るつぼ直径、 d に比例すると考えられる^{†2)}。一方、溶鉄表面あるいは溶鉄内部で一樣に脱炭反応が進行する場合には反応界面積は溶鉄の横断面積に比例し d^2 に比例する。そこで、るつぼ内径を 0.12 m, 0.15 m, 0.18 m と変化させた実験での d^2 と K の関係を[C]で層別して Fig. 8 に示す。[C]=40 ppm および [C]=10 ppm では、 K

†2 本研究の対象である極低炭素濃度域では、後述するように CO 気泡の発生可能な溶鉄深さは限られており、ここでは、炉底部分の耐火物-溶鉄間での CO 生成はないものとした。

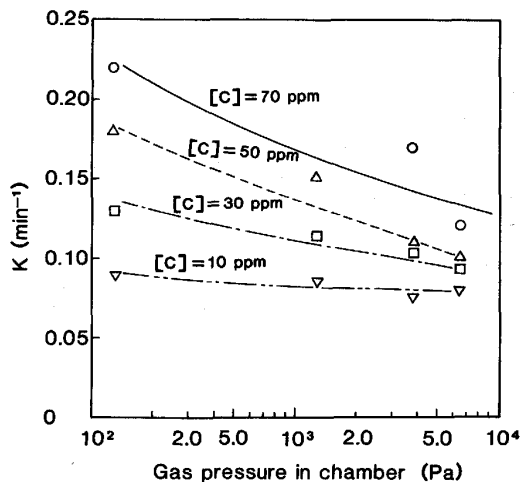
は d^2 にほぼ比例しているが、 $[C]=20$ ppm では K は d^2 には比例しておらず、むしろ d に比例している。

また、Photo. 1 a)~c) に示したように本実験では、 $[C]>40\sim50$ ppm では CO 気泡が溶鉄の全面から発生しているが、 $[C]$ の低下に従うにつれ溶鉄の界面のみで CO 気泡が発生するようになる。さらに $[C]$ が 10 ppm 以下まで低下すると CO 気泡の発生が観察されなくなる。この観察結果と Fig. 8 より、 $[C]=40$ ppm では溶鉄内部が、 $[C]=20$ ppm では溶鉄-溶鉄間の界面が、それぞれ CO 気泡の主な発生サイトであり、その結果 $[C]=40$ ppm では K は d^2 に、 $[C]=20$ ppm では K は d に比例するものと考えられる。 $[C]=10$ ppm では後に考察するように CO 気泡は溶鉄内部では発生せず、溶鉄表面でのみ脱炭が進行するため K は d^2 に比例するものと考えられる。



Crucible diameter = 0.12 m, 0.15 m and 0.18 m $T = 1873$ K
Gas pressure in chamber = 1.3×10^3 Pa $[S] < 10$ ppm

Fig. 8. Relationship between d^2 and K for various carbon contents.



$d = 0.15$ m $T = 1873$ K $[S] < 10$ ppm

Fig. 9. Relationship between the pressure in chamber and the apparent rate constant for decarburization, K .

なお本実験のように $[O]$ が高い実験では、天野ら⁷⁾や韓ら⁸⁾の実験と異なり耐火物からの酸素供給速度が脱炭反応を律速するとは考えられず、 $[C]=20$ ppm で K が d に比例するのは、耐火物と溶鉄の界面が CO 気泡の発生サイトとなるためと考えられる。

4.2 律速過程の考察

本実験における脱炭反応の律速過程としては以下の3過程が考えられる。

- 溶鉄-ガス界面への溶鉄側の C の物質移動^{†3}
- 界面における化学反応
- 溶鉄-ガス界面からガス側への CO の物質移動

原島ら⁴⁾は $[C]=10\sim200$ ppm の極低 $[C]$ 範囲で脱炭速度が1次反応の速度式に従い、しかも S の添加により脱炭速度が低下することから、脱炭反応が CO の生成反応と液側 C の物質移動の混合律速と仮定して矛盾なく説明できるとしている。

しかし、本実験では Fig. 6 に示すように脱炭速度の $[S]$ 依存性は $[C]>10$ ppm ではほとんど認められないことから、b) の CO の生成反応は律速過程にならないと考えられる。天野ら⁷⁾も低炭素濃度域 ($[C]<400$ ppm) の鋼中 O による脱炭反応では b) の化学反応は a) や c) の反応に比べて十分速く律速過程にならないことを報告している。

溶鉄中の O により脱炭が進行する本実験の場合は溶鉄内部で CO 気泡が生成して脱炭が進行するが、原島ら⁴⁾の実験では溶鉄表面でのみ脱炭が進行すると思われる。 S は表面活性元素であり、溶鉄表面で脱炭反応が進行する原島らの実験では $[S]$ の影響が大きく現れたものと思われる。本実験でも $[C]<10$ ppm の極低炭素濃度域では $[S]$ の影響が現れるのは、 $[C]$ の低下によって脱炭反応が溶鉄表面でのみ進行するようになるためと考えられる。

以上述べた理由から、本実験の場合は $[C]>10$ ppm では化学反応が脱炭反応の律速過程となっていないものと判断される。

Fig. 9 に炉内圧力を変化させた場合の炉内圧力と K の関係を $[C]$ で層別して示す。 $[C]=10$ ppm では K は炉内圧力によらずほぼ一定であるが、 $[C]>10$ ppm では炉内圧力が減少するほど K が増大する。ガス側の物質移動に対する抵抗は炉内圧力が減少するに従い減少する。従って Fig. 9 の結果は、CO の物質移動が脱炭反応の律速過程の一つとなっており、炉内圧力の変化によりガス

†3 本実験の条件では、 $[O]$ は $[C]$ に比べて数倍存在するため、鈴木らの実験結果に従い、液側の物質移動は C の物質移動に律速されるとした。

側の抵抗が変化したことによる可能性もある。

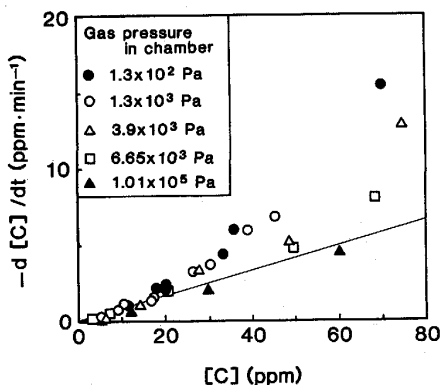
Fig. 10 に炉内圧力を変化させた時の[C]と脱炭速度の関係を示す。[C]<10 ppmの脱炭速度はいずれの炉内圧力でもほぼ同一で[C]に比例しており、液側 C の物質移動に律速されていることがわかる。この結果から液側 C の物質移動で決定される脱炭速度は、Fig. 10 中の実線で表されるものと考えられる。

さて、脱炭反応が溶鉄およびガスの両濃度境界層中の物質移動の混合律速の場合、ガス側 CO 分圧 $P_{CO} \approx 0$ 、溶鉄-ガス界面の [O], $[O]_s \approx [O]$ の仮定の下に、脱炭速度を求めると次式が得られる⁷⁾。

$$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{a}{V} \left\{ \frac{1}{\frac{1}{k_l} + \frac{RT}{ak_g K [O]}} \right\} [C] \dots \dots (2)$$

(2)式は、溶鉄およびガスの両濃度境界層中の物質移動の混合律速の場合の脱炭速度は、液側 C の物質移動のみで決定される脱炭速度 ((2)式で k_g を無限大とした場合) より常に小さくなることを示している。しかし、Fig. 10 より明らかなように、[C]>10 ppm での脱炭速度は炉内圧力の減少に従い液側 C の物質移動で決定される脱炭速度 (Fig. 10 中の実線) より増加している。このことは本実験における脱炭速度の圧力依存性はガス側の抵抗の変化では説明できないことを示している。

減圧下の k_g についての研究はなく今回の実験における k_g を定量的に求めることは困難であるが、谷口ら⁹⁾の気相内物質移動係数の実験式を用いて k_g を試算すると 1.33×10^2 Pa で $k_g = 1.09$ (m/s), 6.65×10^3 Pa で $k_g = 0.388$ (m/s) を得た。[C]<10 ppm の脱炭速度から求めた $ak (=KV/60)$ と溶鉄の横断面積 S の比、 ak/S が液側 C の物質移動係数 k_l と等しいと考えて、(2)式よ



$d = 0.15$ m $T = 1873$ K $[S] < 10$ ppm; closed triangular symbols represent experiments with argon blown at a flow rate of 4.0×10^{-4} (Nm³/s)

Fig. 10. Relationship between the carbon content and decarburization rate, $-d[C]/dt$.

り a) と c) の混合律速の場合の脱炭速度を求めると液側 C の物質移動のみが律速過程とした場合の脱炭速度に比較して、0.980~0.993 倍となる¹⁴⁾。すなわち、本実験下では脱炭速度に及ぼすガス側の抵抗の影響は微小であると推察される。

以上の検討から、本実験における脱炭反応は溶鉄側の C の物質移動が律速となっており、今回の炉内圧力の脱炭速度におよぼす影響はガス側の抵抗の変化では説明できないことがわかる。

4.3 CO ボイリングの効果

本実験では大気圧下での CO₂ ガスなどの吹付けによる脱炭反応とは異なり溶鉄内部で CO 生成が生じ得る。古典的な核生成理論¹⁰⁾に従えば、CO 気泡が生成可能な溶鉄内部の深さ、 h は、次式で表せる。

$$P_r = P_v + \rho_l gh + 2\gamma/r \leq P_{CO} \dots \dots \dots (3)$$

(3)式は[C]の低下に従って溶鉄の[C], [O]と平衡する CO ガス分圧、 P_{CO} が低下すると溶鉄内部で CO 気泡が生成可能な領域 (深さ) が減少することを意味している。例えば CO 気泡の半径、 $r=0.01$ m の場合には、 h と[C]の関係は Fig. 11 に示すような関係になる。ここで $\gamma=1.7$ (N/m)¹¹⁾, $[O]=400$ ppm とした。

[C]の低下に従い CO ガス気泡が発生できる深さ、 h は減少し、しだいに溶鉄内部では CO 気泡が発生しなくなることがわかる。また炉内圧力、 P_v 、によっても h が変化することもわかる。従って、本実験で炉内圧力が脱炭速度に大きな影響を与える理由も CO 気泡発生領域の変化によるものと考えられる。すなわち、Fig. 4 および Fig. 10 からわかるように、炉内圧力が低いほど

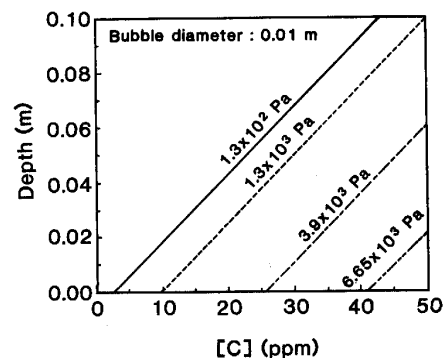


Fig. 11. Relationship between carbon content and depth of zone where nucleation of carbon monoxide bubbles can occur under various pressures.

¹⁴⁾ [C]<10 ppm では、脱炭反応は溶鉄の表面のみで進行することから溶鉄の横断面積 S が反応界面積 a と等しいとした。また、ここでは、溶鉄自由表面、溶鉄-耐火物、溶鉄内部の反応サイトのいずれにも CO の物質移動の抵抗を考えているので、ガス側の抵抗は最も大きく見積もっていることになる。

低[C]まで脱炭速度は[C]<10 ppmにおける脱炭速度 (Fig. 10 中実線) より大きい。これは炉内圧力が低くなるほど低[C]まで溶鉄内部に CO 気泡の発生が可能な領域が存在するため反応の界面積が大きくなり、脱炭速度が増加するためと考えられ、Fig. 11 の結果と定性的に一致する。また、目視およびビデオ撮影においても炉内圧力が低いほど極低炭素濃度域まで CO 気泡が発生するのが観察された。[C]が低下すると溶鉄内部において CO 気泡が発生せず脱炭反応は溶鉄表面でのみ進行するため反応界面積が一定となる¹⁵。その結果[C]<10 ppmでの脱炭速度は[C]に比例するようになる。

CO 気泡発生領域の変化により脱炭速度が変化するとすると、炉内圧力が高い場合には[C]が高くても溶鉄内部での CO 気泡が発生しなくなり、脱炭速度は[C]に比例することが予想される。そこで大気圧において Ar を吹き付けて脱炭する実験を行い脱炭速度と[C]の関係を求め、Fig. 10 中に示した。この場合、脱炭反応サイトは主として溶鉄表面であり CO ガスのボイリングは観察されなかった。この時の脱炭速度は1次の速度式で近似でき、比較的高[C]域においても脱炭速度定数は低値となった。

4.5 工業規模の脱ガス設備での脱炭速度との比較

Fig. 12 に、千葉3製鋼 260 tRH における[C]と、真空槽内の C 物質移動の容量係数 ak を真空槽横断面積 S で除した ak/S の関係を示した。ここで ak については、住田²⁾の解析と同じ手法で求めた。

[C]の低下に従い、急激に ak が低下することがわかる。この傾向は種々の RH で共通に観察される¹³⁾。真空槽内の溶鉄表面が主な脱炭反応サイトとすると、 ak/S は溶鋼側の C の物質移動係数 k_l に相当する。しかし、高周波炉における低炭素濃度域の脱炭反応での $k_l = 2 \sim 5 \times 10^{-4} (\text{m/s})^{4)5)7)12)}$ と比較して、 $[C] \geq 30 \text{ ppm}$ での RH の ak/S は数十倍も高い値を示している。

内部からの CO 気泡発生が生じない[C]<10 ppm では ak/S が本るつば実験で得られる値に近づいていく事実と考えあわせると、RH での ak/S の大きな[C]依存性は溶鉄内部の CO 気泡発生と密接な関係にあると推定される。ただしるつば実験に比べて RH での ak/S の[C]依存性は大きい。

RH では環流量の増加により ak が著しく増加する¹³⁾。

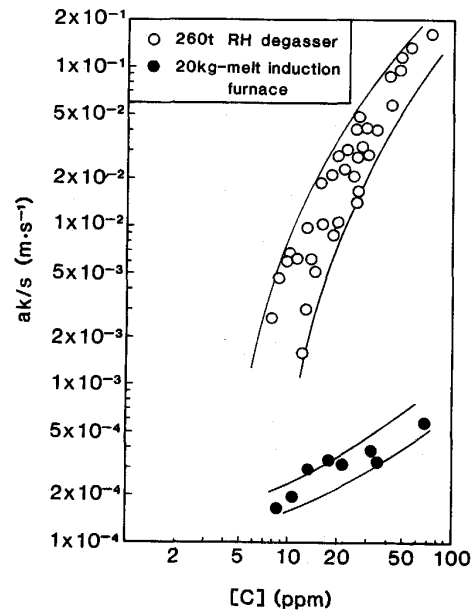


Fig. 12. Relationship between the carbon content and ak/S . (260t RH degasser in Chiba Works and an induction furnace with a 20 kg iron melt (gas pressure in chamber = $1.3 \times 10^3 \text{ Pa}$))

この理由は、気液界面積の増加が環流量増加により生じているものと考えられる。KUWABARA ら³⁾は、100 tRH においてスプラッシュ高さと[C]の関係を測定し、 $[C] > 50 \text{ ppm}$ では 2~3 m もの高さにスプラッシュが飛ぶこと、および[C]の低下と共にスプラッシュ高さが減少することを報告している。スプラッシュにより生じた液滴は同一体積において大きな界面積を有する上に、溶鉄静圧の影響を受けないため内部より容易に CO 気泡が生成すると考えられる。

RH において[C]が高いほど、環流量が大きいほど、るつば実験に比べて大きな ak/S の値を示すのはこうしたスプラッシュにより大量に生じた液滴が存在することによるものと考えられる¹⁶⁾。RH における ak と真空槽内の横断面積 S の相関が小さい事実¹³⁾も、スプラッシュにより反応界面積が決定されていることを示唆しているものと考えられる。また RH での ak の大きな[C]依存性も、CO 発生量の減少に伴ってスプラッシュ量が減少することにより反応界面積が減少するためと考えられる¹⁷⁾。

¹⁵ 4.1 で示したように[C]の低下に従い、CO 気泡の発生サイトが溶鉄内部全体から耐火物-溶鉄間に変化する。これは[C]の低下に従い核生成が溶鉄内部で困難となり核生成が容易な耐火物-溶鉄間のみで CO 気泡が生成するようになるためと考えられる。ただし、CO 気泡の径の決定や CO 気泡発生機構の詳細な検討は今後の課題である。

¹⁶ KUWABARA ら³⁾による検討ではスプラッシュの脱炭反応の寄与は小さいとしているが、これは液滴の表面のみで脱炭反応が生じると仮定し溶鉄内部の CO 生成を考慮していないためと思われる。

¹⁷ 極低炭素濃度域でも RH の ak/S がるつば実験のそれに比べて大きい事実もスプラッシュ発生量に起因する反応界面積の違いによるものと考えられる。しかしより詳細な検討には RH 真空槽内の CO 発生機構や流動現象の把握が必要である。

最後に RH での極低炭素濃度域の脱炭速度向上策を考える。環流量の増加により RH での ak の増加が可能であるが RH で環流量を増大させるには浸漬管径を拡大させる必要があり設備上の限界がある。MURAYAMA ら¹⁴⁾は、気液界面積と攪拌力の増加を狙って 250 tRH において真空槽内に Ar を $10(\text{Nm}^3/\text{min})$ 以上も吹きこみ、極低炭素濃度域のみ脱炭速度が向上することを報告している。しかしその効果は小さい。羽口数の影響がないことから Ar 気泡による界面積の増加よりもスプラッシュ増大による界面積の増加効果が大いと思われる。

浅井¹⁵⁾は、気・液間物質移動速度の増加には反応界面積の増加が最も重要であり、そのために化学反応の利用による微小気泡の生成を提案し、酸化物の利用を考えているが、極低炭素濃度域では酸化物は反応しないので有効とは考えがたく、可溶性ガスの利用²⁾¹⁶⁾が有効と考えられる。可溶性ガス利用による極低炭素濃度域での脱炭促進技術については今後さらに検討を行う。

5. 結 言

20 kg 真空誘導溶解炉を用いて減圧下での鋼中酸素による極低炭素濃度域の脱炭反応機構を研究し、以下の結果を得た。

1) 脱炭反応は 5 ppm 以下まで進行するが、脱炭反応が一次反応であると仮定して得られる脱炭反応速度定数 K は $[C]$ の低下につれて低下する。

2) 炉内全圧が減少するにつれ $[C] > 10 \text{ ppm}$ の脱炭速度は増加するが、 $[C] < 10 \text{ ppm}$ では圧力の影響は小さくなる。

3) 脱炭速度が $[S]$ に影響を受けないこと及びガス側の物質移動の抵抗が本実験では小さいことから、本実験での律速過程は液側 C の物質移動であると判断される。

4) 炉内圧力の減少により $[C] > 10 \text{ ppm}$ の脱炭速度が増加する理由は、溶鉄内部での CO 気泡の生成が増加し、ボイリングにより気液界面積が増加するためと考えられる。

5) RH における極低炭素濃度域の脱炭速度の低下も CO 気泡発生機構に起因する反応界面積の減少によって起こると考えられる。そのため、極低炭素濃度域の脱炭速度の向上には反応界面積の増加を図る必要がある。

本研究の遂行にあたり、極低 $[C]$ の分析に協力していただいた川鉄テクニサーチ(株)総合検査・分析センター針間矢宣一氏に感謝いたします。

記 号

a : 溶鉄-ガスの界面積 (m), ak ; 脱炭反応の容量係数 (m^3/s), $[C]_g$: ガス相の CO 分圧と平衡する $[C]$ (ppm), $[C]_i$; サンプル点 i における $[C]$ (ppm), d ; るつば直径 (m), g ; 重力加速度 (m/s^2), h ; CO 気泡が発生可能な溶鉄内の深さ (m), K ; 脱炭反応の見掛けの反応速度定数 (1/min), K' ; C-O 反応の平衡定数, k_g ; CO ガスの物質移動係数 (m/s), k_l ; 溶鉄側の C の物質移動係数 (m/s), P_{CO}^g ; ガス側 CO 分圧 (Pa), P_{CO} ; 溶鉄中の $[C]$ と $[O]$ に平衡する CO 分圧 (Pa), P ; 気泡径 r の気泡の圧力 (Pa), P_v ; 雰囲気圧力 (Pa), Q_{CO} ; 脱炭時の CO 発生量 (Nm^3/s), Q_{Ar} ; 炉内圧力調整用 Ar 流量 (Nm^3/s), R ; 気体定数 ($\text{J}/\text{mol}/\text{K}$), r ; CO 気泡径 (m), S : るつばあるいは RH の真空槽内の溶鉄の横断面積 (m^2), T ; 溶鉄温度 (K), t_i ; サンプル区間 i における時間 (min), V ; 溶鉄の体積 (m^3), α ; 係数 ($=1.732 \times 10^1 (\text{mol Pa}/\text{m}^3/\%)$), γ ; 表面張力 (N/m), ρ_l ; 溶鉄の密度 (kg/m^3)
添え字: s ; 溶鉄-ガス界面, g ; ガス, l ; 液

文 献

- 1) 角山浩三, 小原隆史, 佐藤 進, 阿部英夫, 柴崎 治, 上杉暢彦: 川崎製鉄技報, **22** (1990), p. 173
- 2) 住田則夫, 藤井徹也, 小口征男, 森下 仁, 数土文夫: 川崎製鉄技報, **15** (1983), p. 152
- 3) T. KUWABARA, K. UMEZAWA, K. MORI and H. WATANABE: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **28** (1988), p. 305
- 4) 原島和海, 溝口庄三, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 449
- 5) 鈴木 鼎, 森 一美, 北川 融, 柴山卓真: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 354
- 6) V. H. KNUPPEL and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenwes., **33** (1962), p. 729
- 7) 天野和男, 伊藤公允, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 344
- 8) 韓 業鎔, 澤田 義, 加藤将和, 佐野正道: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 377
- 9) 谷口尚司, 菊地 淳, 前田四郎: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 191
- 10) F. D. RICHARDSON: Physical Chemistry of Melts in Metallurgy (1974), p. 455 [Academic Press, London]
- 11) 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (日本鉄鋼協会編) (1972), p. 125
- 12) 野村宏之, 森 一美: 鉄と鋼, **58** (1972), p. 29
- 13) K. YAMAGUCHI, Y. KISHIMOTO, T. SAKURAYA, T. FUJII, M. ARATANI and H. NISHIKAWA: ISIJ Int., **32** (1992), p. 126
- 14) N. MURAYAMA, Y. MIZUKAMI, K. AZUMA, S. ONOYAMA and T. IMAI: The 6th International Iron & Steel Congress, Nagaya, Japan, vol 3 (1990), p. 151
- 15) 浅井滋生: 第 100・101 回西山記念講座 (日本鉄鋼協会編) (1984), p. 66
- 16) 沖本伸一, 渡辺 敬, 長谷川輝之, 寺田 修, 松野英寿, 菊地良輝: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 247