

減圧下ステンレス脱炭反応の機構と反応に及ぼす 攪拌条件の影響

宮本 健一郎*・辻野 良二*・北村 信也*²・井本 健夫*²・
新飼 昭男*³・加藤 勝彦*³・湯木 敏隆*³

Mechanism of Decarburization Reaction of Stainless Steel
in Reduced Pressure and the Effect of Stirring Condition

Kenichiro MIYAMOTO, Ryoji TSUJINO, Shinya KITAMURA, Takeo INOMOTO,
Akio SHINKAI, Katsuhiko KATO and Toshitaka YUKI

Synopsis : The most suitable stirring condition has been investigated on the basis of the mechanism of the decarburization in VOD. Results are summarized as follows :

- (1) A decarburization model considering each reaction sites as hot spot, free surface, internal, bubble and slag was constructed. As a results, it became possible to quantify the contribution ratio of each reaction site in decarburization rate at each [C] region in VOD.
- (2) Decarburization rate became larger with increasing stirring energy. And it was larger at a single tuyler than bouble tuyers according to the defference of the plume eye area.

Key words : decarburization ; stainless steel ; reaction site ; stirring ; VOD.

1. 緒言

フェライト系ステンレス鋼の脱炭処理に関しては、各社とも転炉、AOD等の一次工程で大気下での粗脱炭後、VOD(一部RH)の二次工程で減圧下での仕上げ脱炭を行っており、従来より大気下、減圧下処理での負荷分担が行われている¹⁾。近年、この負荷分担は一次工程での炉材原単位低減、あるいはクロムの酸化ロス低減のため二次工程により負荷をかける傾向にあり²⁾、VODの脱炭処理の効率化のため、取鍋底吹き羽口の複数化による攪拌力の増加³⁾、粉体吹き付け⁴⁾等の種々の技術開発がなされてきている。しかしながら、これらの脱炭技術については、反応サイトの特定、反応サイトごとの寄与度を検討した上で実施されるべきであるが、これまではこのような検討例はない。今回、新日本製鉄八幡製鉄所VODにて、取鍋底吹き攪拌条件を最適化するべく、羽口の複数化の試験を行ったところ必ずしも効果がみられなかった。そこで、脱炭反応に及ぼす攪拌条件の影響を中心に検討し、併せて脱炭モデルを含め総括的に脱炭反応機構に関して検討した。

2. 試験方法

2・1 実機試験

140T取鍋(2960mm ϕ)中央に既設のポーラスプラグ羽口1個および取鍋の測壁と既設のポーラスプラグ羽口の間中に新しく実験用にポーラスプラグ羽口1個を設置し、既設羽口1個、既設羽口と新羽口の2個(おのおのシングルポーラス、ダブルポーラスと呼ぶ)に関し、Table 1に示すように底吹きArガス流量を変更し、脱炭特性の比較を行った。なお、新羽口の配置に関しては後述のように事前に実施した水モデルテスト結果による均一混合時間等の混合特性、さらに操業上耐火物溶損の観点から決定した。

また、[C]濃度は排ガス流量計と質量分析計から求めた。

2・2 水モデル試験

実機VODの約1/8モデル(400mm ϕ 、浴深280mm)にて

Table 1. Bottom blowing Ar gas flow rate in VOD test.

	(Nℓ/min)				
Conventional tuyler	300	800	150	300	400
New tuyler	—	—	150	300	400

平成7年7月7日受付 平成7年11月29日受理 (Received on July 7, 1995; Accepted on Nov. 29, 1995)

* 新日本製鉄(株)八幡技術研究部 (Yawata R&D Lab., Nippon Steel Corp., 1-1 Tobihata-cho Tobata-ku Kitakyushu 804)

* 2 新日本製鉄(株)プロセス技術研究所 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

* 3 新日本製鉄(株)八幡製鉄所 (Yawata Works, Nippon Steel Corp.)

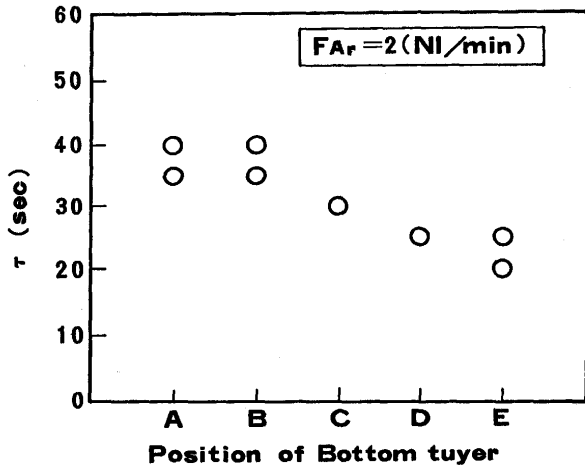


Fig. 3. Observed complete mixing time τ at every position of bottom tuyer in water model test.

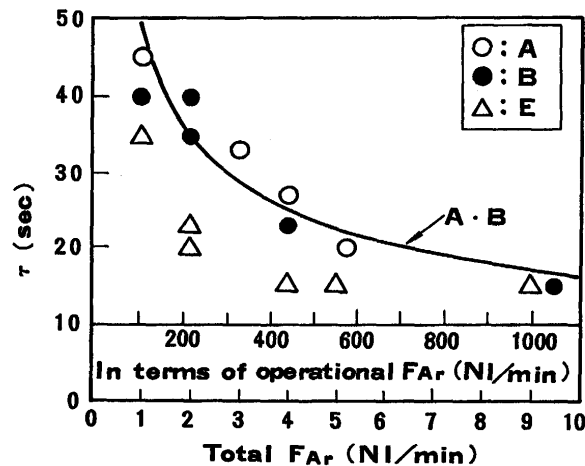


Fig. 4. Observed complete mixing time τ at every position of bottom tuyer of several gas flow rates in water model test.

水準Eで最も小さく、水準Aおよび水準Bは最も大きいことがわかる。さらに τ の差が大きかった水準A、Bと水準Eに関してArガス流量を変更した結果をFig. 4に示す。Fig. 4から τ は底吹き流量の増加にとともに、水準A、Bと水準Eの差が小さくなり、共に20sec以下の短時間となることがわかる。この水モデルの結果と、さらに鍋耐火物溶損の結果、すなわち鍋耐火物の溶損速度が、ポーラスプラグ位置と鍋側壁の距離とはほぼ反比例の関係にあることが実操業で別途確認されたため、前述のように実機テストでのダブルポーラス羽口は水準Bを主体とした。

プルームアイの面積 (S) に関して、水準Aの場合の各油 (油厚=20mm) での底吹きArとの関係をFig. 5に示す。底吹きAr流量が多くなるほど各油でのSは増加している。各油間では流動パラフィン、n-ペンタン、シクロヘキサンの表面張力の小さい順にSが大きくなっているが、油の物性値とSの関係の詳細は不明である。

水準A、Bに関しスラグとしてシクロヘキサンをを用い、一

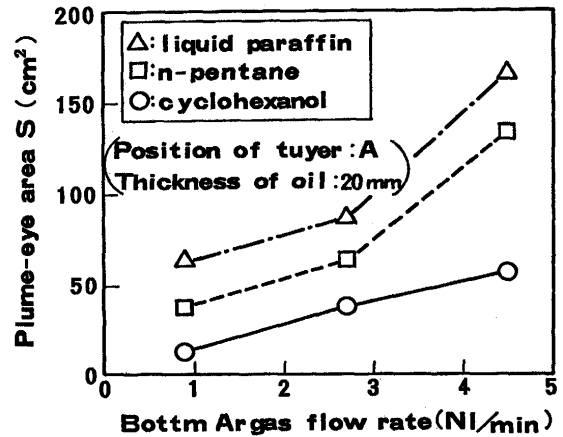


Fig. 5. Relationship between plume-eye area and bottom Ar gas flow rate in every oil. (Case A, Thickness of oil 20mm)

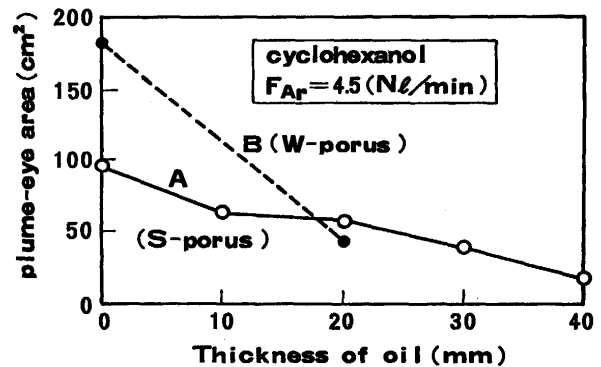


Fig. 6. Relationship between plume-eye area and thickness of oil in the case of A, B. (cyclohexanol, $F_{Ar} = 4.5$ (NI/min))

定流量の場合のSとスラグ厚みとの関係をFig. 6に示す。油厚みが大であるほどSは減少する。また、油厚みがゼロまたはある値以下ではダブルポーラス (水準B) の方がSが大きいが、油厚みがある値以上ではむしろ逆の傾向が得られた。これは、スラグを排除するために底吹きガスの臨界運動エネルギーが必要であり、油の厚みによっては、気泡の分散が、Sの増加にとって逆効果であることを示している。

なお、この実験結果は実機のスラグの排除に関する定量的情報を与えていないが、後述の脱炭モデル解析で脱炭I期、II期で脱炭反応に占める表面脱炭の寄与率が高いこと、表面反応ではスラグが反応の妨害をすること⁵⁾などを考慮すると定性的には底吹きガスによる実機スラグ排除に関する傾向を表していると推定される。

4. 考察

4.1 VOD脱炭反応モデル

各反応サイトでの反応の寄与率を推定することは反応機構の解析上重要であり、RHの脱炭モデル⁶⁾をさらに発展さ

せVODでの脱炭モデルを作成した。モデルの構成は以下の通りである。反応サイトは真空槽内の自由表面(表面脱炭)、吹き込まれた気泡の表面(気泡脱炭)、ある値以上の過飽和圧を有する溶鋼内部からのCOガスの発生(内部脱炭)、上吹き酸素と溶鋼との衝突部分である火点部(火点脱炭)、溶鋼表面に浮上した含クロムスラグ(スラグ脱炭)の5つを考慮した。ここで、過飽和圧は静圧と、 $[C] \times [O]$ で計算される見かけのCO分圧との差として(2)式で定義される。

$$P_s = E \cdot (ac \times a_o) - P_T \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 P_s は過飽和度(Pa)、 E は以下の(3)式における平衡定数、 P_T は静圧(Pa)である。

表面脱炭と気泡脱炭については、 $[C]$ と $[O]$ の物質移動律速とし、(3)式の界面平衡を仮定した。表面反応の平衡を計算する際のCO分圧(P_{CO})は槽内真空度と等しいとした。また、有効反応表面積は、VODでは多量のスラグがあることを考慮し、ブルームアイ領域のみとした。

$$[O] + [C] = CO \quad \dots\dots\dots (3)$$

内部脱炭反応の計算に際しては、Kuwabaraらのモデル⁷⁾を基本とし、各浴深位置で受ける静圧が見かけの P_{CO} より小さい場合には、ある内部脱炭終了条件(過飽和圧)までCOガスが瞬時に発生するとした。ここで、内部脱炭終了条件は、見かけの P_{CO} が2670Pa(約20Torr)以下および、 $[C]$ が15ppm以下の両者を満足する場合と定め、CO気泡発生核については考慮していない。また、今回のステンレス鋼の場合、 $[C]$ と $[O]$ の活量係数に対する $[Cr]$ の影響を考慮した。

次に、上吹き酸素による脱炭反応は、(5)式で示すDOS値⁸⁾に基づいて(4)式で計算した。なお、DOSの元式は上底吹き酸素を考慮しているが、VODの場合では、酸素が上吸きのみの場合の式である。また、(4)式から ΔCr 、 ΔC の絶対値を計算する場合に必要な酸素バランスを計算する際には、実績値との対応より上吹き酸素量の77%を有効酸素量として用いた。

$$\Delta Cr / \Delta C = 3.1 \times DOS - 1.5 \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$DOS = W_s \cdot n \cdot Q_{O2T} / \{A_2 \cdot u \cdot ([\%C] - [\%C]_{eq})_2\} + W_s \cdot n \cdot Q_{O2T} / \{A_3 \cdot u \cdot ([\%C] - [\%C]_{eq})_2\} \quad \dots\dots (5)$$

$$u = Q_B^{0.52} \times D^{-1} \times H^{0.2} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$[\%C] - [\%C]_{eq} = [\%C] / \phi - 1 \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\phi = [\%Cr]^{2/3} \times P_{CO}^* / K^{1/3} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$P_{CO}^* = \{2Q_{O2T} / (2Q_{O2T} + Q_B)\} \times (P/P_0) \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$\log K = 25.129 - 40560/T \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここで、 ΔCr 、 ΔC は $[\%Cr]$ 、 $[\%C]$ の低下量を示す。また、 Q_{O2T} は上吹き送酸速度(Nm³/S)、 O_B は底吹きAr流量(m³/S)、 u は液流速に対応する項で(6)式で、 $([\%C] - [\%C]_{eq})$ は(7)式で、さらに、 ϕ と P_{CO}^* 、 K はそれぞれ

(8)、(9)、(10)式で示される。また、 P は槽内圧力、 P_0 は大気圧であり、添え字の2、3はおのこの底吹き反応、火点反応、バルク反応を表し、 T は火点反応の場合2673Kを、底吹き反応とバルク反応の場合、浴温度を表す。また、 Q_B は、ノズル直上と浴表面での圧力を補正した値の対数平均を用いた。さらに、 A_2 、 A_3 はそれぞれ底吹き反応、火点反応、バルク反応の有効反応表面積に相当する値であり、 A_3 は実炉湯面の幾何学断面積とし、 A_2 に関してはデータとのフィッティングの結果、 $A_2/A_3 = 1.5$ の値が得られた⁸⁾。また、 W はスラグ量(kg/T)、 n はスラグ捕捉率に関するパラメータであり、前報⁸⁾と同様、 $n = 0.15$ でフィッティングした。

さらに、含クロムスラグによる脱炭は、ブルームアイ以外の領域に対して考慮した。この場合の反応速度式は(11)式とし、総括物質移動係数(k :cm/s)は、溶銑脱りん処理の検討⁹⁾にて求めた(12)式によるメタル側物質移動係数(k_m :cm/s)と、スラグ側物質移動係数(k_s :cm/s)とにより(13)式で計算した。ここで、 α は溶銑脱りん時の検討における滓化との関係を参考として、 (Cr_2O_3) が10%以下の場合は10、10~20%の場合は30、20%以上の場合は50と仮定した。

$$-d[C]/dt = (A \cdot k / V) \times ([C] - [C]^{eq}) \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$k_m = 2.18 + 0.5 \times \log(\dot{\epsilon} \cdot H^2 / L) - (58580 / (R \cdot T)) \quad \dots\dots (12)$$

$$1/k = 1/k_m + 1/k_s = 1/k_m + \alpha/k_m \quad \dots\dots\dots (13)$$

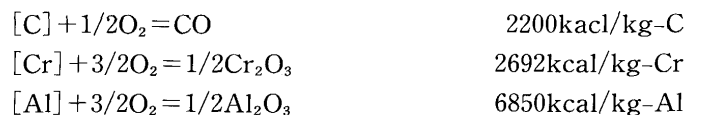
ここで、 A は有効反応界面積(cm²)で、ブルームアイ以外の幾何学的表面積とし、 $\dot{\epsilon}$ は攪拌エネルギー密度(W/t)、 H は浴深(m)、 D は容器直径(m)、 T は浴温度(K)であり、 V は溶鋼体積(cm³)を表す。また、平衡炭素濃度 $([C]^{eq})$ は(14)式の平衡¹⁰⁾から計算した。

$$(Cr_2O_3) + 3[C] = 3CO + 2[Cr] \quad \dots\dots\dots (14)$$

鋼中の溶解酸素濃度は、各真空度において $[C]$ -CO平衡((3)式)と $[Cr]$ - Cr_2O_3 平衡((14)式)とで決まる酸素濃度の低い方の値で、きまるとしたが、 P_{CO} は槽内真空度に過飽和圧(P_{SS})を加えた値とした。なお、この値の設定如何によって、吹酸後の脱炭挙動は大きく変わるため、何らかの方法で実績値を把握する必要があるが、ここでは、 $P_{SS} = 20$ Torrとした。

反応槽はブルームアイ領域を底面とする円筒域とし、残りを混合槽とした。また、RHの場合と同様に、全溶鋼の10%をデッドゾーンとした。なお、この部分の影響は、計算結果にはほとんど影響を及ぼさない。

温度の影響を考慮するため、簡単な熱バランスを求めて温度変化を与えた。考慮した反応と反応熱(溶解潜熱も考慮)を以下に示す。



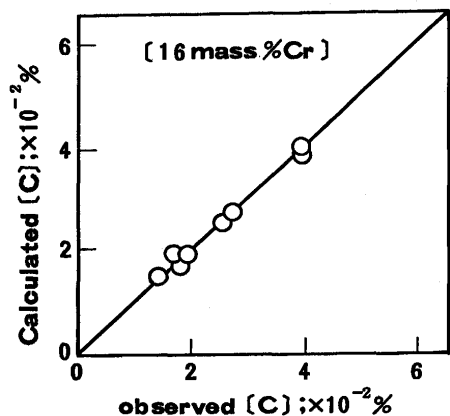
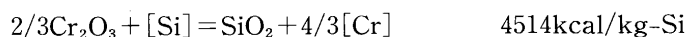
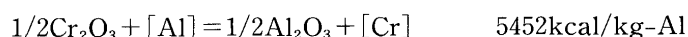


Fig. 7. Comparison between calculated [C] and observed one after degassing.



また、溶鋼比熱は $0.21\text{kcal}/(\text{kg}\cdot\text{deg})$ 、スラグ比熱は $0.29\text{kcal}/(\text{kg}\cdot\text{deg})$ とし、放散熱は、代表的な数ヒートの熱解析結果より、 $39650\text{kcal}/\text{分}$ (約 $1.3\text{deg}/\text{分}$)とした。

その他の詳細に関してはRHのモデル⁶⁾と同様に定め計算した。

計算結果の代表例を[C]について、実績と比較してFig. 7に示す。ここで、実績において、[C]の推移は、処理後の分析値と排ガス情報とを組み合わせ推定したものである。また、吹酸は減圧を開始してから2分後(約250Torr)より開始し、実績の送酸量に到達した時点で吹酸を停止した。次いで、吹酸停止後、減圧を開始し10分間の脱ガス処理を行うとして計算とした。排気特性は八幡VODの実績を用いた。これより、計算値は良く実績をシミュレートできていることがわかる。また、[C]の他、[Cr]、温度においても実測値と計算値の対応が良好であることを別途、確認している。

4・2 脱炭反応サイト

前述の脱炭反応モデルによる脱炭反応サイトごとの反応に占める寄与率の計算結果をFig. 8に示す。脱炭0期では火点反応の寄与率が高く、残りは主として気泡反応となっている。また、脱炭I期では火点反応の比率は高く残り表面反応、内部反応となっている。脱炭II期では一部内部反応の寄与がみられるものの、大半が表面反応である。なお、スラグとの反応に関しては脱炭のいずれの領域に関しても1%以下と小さく、これはスラグカバーの面積を取鍋の幾何学的断面からブルームアイの面積を引いた面積として計算した結果であるが、仮にこの10倍として計算した場合も脱炭I、II期で5%以下、脱炭III期で7%以下と寄与率が小さい。

これを基に今回のシングルポーラス、ダブルポーラス試験の結果を考察する。

脱炭0期では、脱炭速度が酸素供給速度に依存する領域

Decarburization period	hot spot	sur-face	inter-nal	bubb-le	slag
0 ($0.14 < [\%C] \leq 0.4$)	75	5	<1	20	<1
I ($0.02 < [\%C] \leq 0.14$)	50	25	25	<1	<1
II ($[\%C] \leq 0.02$)	0	85	12	1	<1

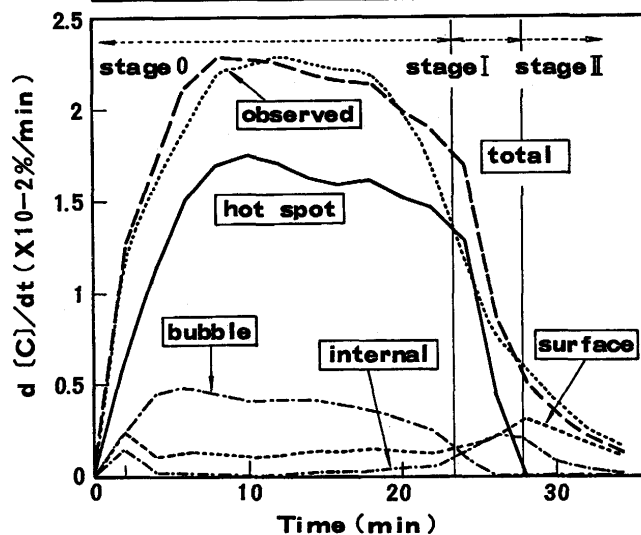


Fig. 8. Contribution ratio of decarburization rate on each reaction site.

であり攪拌力の増加に依存しなかったと考えられる。[C]*は、普通鋼でも認められているように酸素の各元素との反応の結果決まるものであり、熱力学的観点から操業因子として真空度、温度、攪拌力、元素濃度等に依存し、今回、攪拌力との関係が確認された。

脱炭I期、脱炭II期では、[C]の移動律速の領域であり、上記の何れのサイトの反応でも攪拌力の増加により脱炭速度は増加する。また、表面反応の寄与がみられ、表面反応に関してはカバースラッグが悪影響を及ぼすことがわかっており、ブルームアイ面積が重要である。したがって、水モデルの結果から実機試験ではシングルポーラスの方がダブルポーラスよりブルームアイ面積が大きかったと推定される。

5. 結言

VOD脱炭の反応機構に基づき、最適底吹き攪拌条件について検討した結果、次のことがわかった。

(1) 火点、表面、内部、気泡、スラグの各反応サイトを考慮した脱炭モデルを作成した。その結果VODの各[C]領域における反応速度に占める反応サイトごとの寄与率を定量化することができた。

(2) 実機試験、水モデル試験の結果、攪拌エネルギーとともに脱炭速度は大きくなるが、同一攪拌エネルギーでは $[\%C] \leq 0.14$ (脱炭I、II期)の範囲でシングルポーラスの方がダブルポーラスより脱炭速度が大きい傾向が得られ

た。この領域では表面脱炭の寄与率が高いため鍋上スラッグの排除が重要であり、鍋上スラッグの排除の差が原因と考えられる。

文 献

- 1) 青木芳正：鉄と鋼, **63** (1977), 561.
- 2) 井本達夫, 新飼昭男, 武田欣明, 岸上公久, 菅野浩至, 内村鉄男：材料とプロセス, **5** (1992), 278.
- 3) 垣内博之, 森本正興, 村井 高, 宮崎重紀, 小口征夫, 鈴木 幸, 大沼啓明, 江見俊彦：鉄と鋼, **66** (1980), S833.
- 4) 田尻裕造, 田中勇次, 奥村 司, 真屋敬一, 真目 薫：材料とプロセス, **7** (1994), 252.
- 5) 北村信也, 宮本健一郎, 辻野良二：鉄と鋼, **80** (1994), 101.
- 6) 北村信也, 矢野正孝, 原島和海, 堤 直人：鉄と鋼, **80** (1994), 213.
- 7) T.Kuwabara, K.Umezawa, K.Mori and H.Watanabe: Transactions ISIJ, **28** (1988), 305.
- 8) 宮本健一郎, 北村信也, 辻野良二, 加藤勝彦, 湯木敏隆, 瀧川家光：鉄と鋼, **82** (1996) 3 掲載予定
- 9) S.Kitamura, T.Kitamura, K.Shibata, Y.Mizukami, S.Mukawa and J.Nakagawa: ISIJ International, **31** (1991), 1322.
- 10) 製鋼反応の推奨平衡値改訂増補, 日本学術振興会製鋼第19委員会編, (1984)