

# RH における極低炭素化・極低窒素化促進技術

松野 英寿\*・村井 剛\*・石井 俊夫\*・櫻井 栄司\*<sup>2</sup>・  
川嶋 一斗士\*<sup>2</sup>・村上 勝彦\*

Technologies for Producing the Ultra Low Carbon and Nitrogen Steel in RH Degasser

Hidetoshi MATSUNO, Takashi MURAI, Toshio ISHII, Eiji SAKURAI,  
Hitoshi KAWASHIMA and Katsuhiko MURAKAMI

**Synopsis :** Experimental and theoretical studies were carried out to understand the behavior of carbon content and nitrogen content during RH treatment.

A new model for decarburization was developed to estimate the decarburization rate and to predict the carbon content. This model clarified the effects of carbon content, oxygen content, argon gas flow rate, the pressure in the vessel and the cross section area of the vessel on the decarburization rate. With helium detection, it was found that air invaded in molten steel through the down leg snorkel. A new snorkel with argon sealed protected the air suction, and it made possible to produce the ultra low nitrogen steel.

**Key words :** secondary steelmaking; low carbon steel; RH degasser; decarburization; ladle metallurgy.

## 1. 緒言

薄板の使用用途の拡大と加工性向上の要求が高まり、極低炭素・極低窒素鋼の生産性の向上、炭素および窒素濃度の低減が望まれているため、RH脱ガス装置（以下RHと略す）に代表される真空プロセスでの極低炭素化は従来から多数の報告がなされている<sup>1-3)</sup>。

それに伴いRH脱炭時の反応解析も行われており、Arガス気泡への脱炭、内部脱炭、表面脱炭の各反応サイトを定量化する試みもなされているが<sup>4,5)</sup>、必ずしも統一的な見解が示されているとはいえず、また、実操業規模での異なる仕様のRHを包括できる脱炭反応の定量的評価も十分とはいえない状況である。

そこで本研究では実操業規模での脱ガス特性と溶鋼の攪拌条件の影響を明らかとし、脱炭反応容量係数の定量化を行うとともに、極低窒素鋼安定溶製のための新しい浸漬管を開発し、RH処理中の窒素吸収の定量的評価を実施した。

## 2. 実験方法

### 2.1 脱炭処理

転炉で吹錬した溶鋼をRHに移動し、極低炭素化する脱ガス中の取鍋内溶鋼から適時サンプリングを行い、炭素濃度が50 ppm以下となる極低炭素領域までの脱炭処理中の炭素挙動を調査した。なお、RHの脱炭特性を評価するため、真空槽内径、浸漬管径および溶鋼量の違う三種類のタイプでデータを採取した。Table 1にこの三種類のRHの仕

様を示す。

また、真空槽内での溶鋼に対する攪拌力強化のため、Fig. 1に示すような真空下部槽内の壁面にノズルを埋め込み、Arガスを吹き込む試験も実施した。吹き込み条件は、下部槽側壁の最下段に16本の羽口を設置し、最大Arガス流量は120 [Nm<sup>3</sup>/h]とした。

なお、脱炭試験中は真空槽内の付着地金はあらかじめ除去しており、処理中の地金溶解による炭素ピックアップの

Table 1. Specification of RH degasser.

	No.2RH		No.4RH
	Conventional	Modified	
Diameter of lower vessel (m)	2.24	2.43	2.22
Diameter of snorkel (m)	0.55	0.70	0.60
Gas flow rate of snorkel (Nm <sup>3</sup> /min)	max 3.0	max 4.0	max 5.0
Gas flow rate of side injection (Nm <sup>3</sup> /min)	—	max 2.0	—

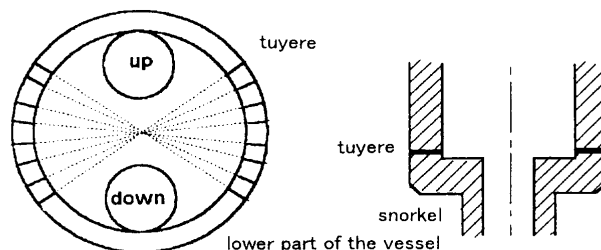


Fig. 1. Schematic view of the lower part of the vessel.

平成10年8月24日受付 平成10年11月4日受理 (Received on Aug. 24, 1998; Accepted on Nov. 4, 1998)

\* NKK総合材料技術研究所 (Materials & Processing Research Center, NKK Corp., 1 Kokan-cho Fukuyama 721-8510)

\*2 NKK福山製鉄所 (Fukuyama Works, NKK Corp.)

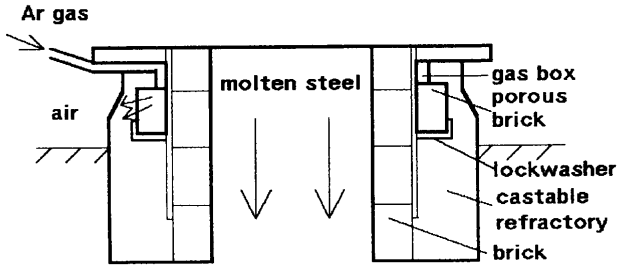


Fig. 2. Schematic view of Ar sealed snorkel.

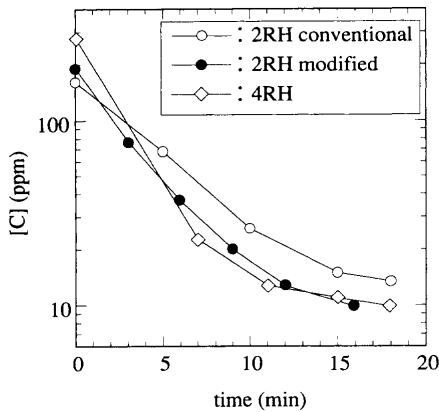


Fig. 3. Behavior of [C] content.

影響は極力低減した。

## 2.2 脱窒処理

RHの処理中では浸漬管等の耐火物を通して溶鋼中に空気が侵入してきて、窒素濃度が20 ppm以下の極低窒素領域ではなかなか脱窒素が進行しないことを事前に確認している<sup>6)</sup>。そこで、Fig. 2に示すように浸漬管にポラス煉瓦を埋め込み、外部からArガスを煉瓦に導入して空気の侵入を防止する試験を実施した。脱炭試験と同様に、脱ガス処理中の取鍋内溶鋼から適時サンプリングを行い窒素濃度の経時変化を調べた。なお、RHのタイプはNo. 4 RHで行い、Arガスは下降管側に導入し、流量は25 [Nm<sup>3</sup>/h]一定とした。

## 3. 実験結果

### 3.1 脱炭挙動

初期酸素濃度が400 ppm前後で、RH処理中極低炭素化処理の炭素挙動の一例をFig. 3に示す。炭素濃度は時間とともに減少したが、その挙動は各RH間で違いがあり、改良されたNo. 2 RHとNo. 4 RHが従来のNo. 2 RHよりも短時間で炭素濃度が減少した。

### 3.2 脱窒素挙動

極低炭素処理中のRHで通常浸漬管の場合と浸漬管にArガスを流して空気を遮断した場合の窒素挙動の例をFig. 4に示す。通常浸漬管の場合は初期窒素濃度が10 ppm程度の極低窒素領域では時間とともに窒素濃度が増加している

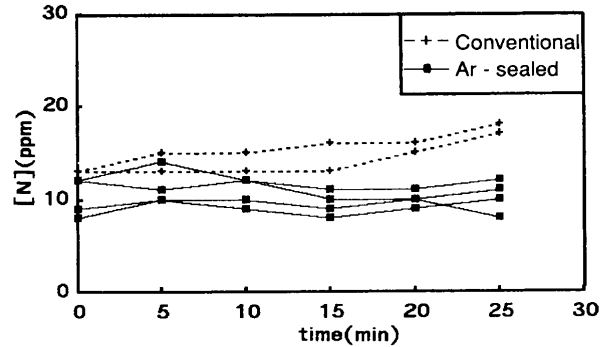


Fig. 4. Behavior of [N] content.

が、Arガスを流してシールした場合は時間とともにほとんど変化しなかった。なお、Arガスを流さないテストを別途行い、通常浸漬管の場合と同様の窒素挙動を得たため、空気の吸込みの抑制は煉瓦の埋め込みだけではなく、Arガスを流すことで効果があることを確認している。

また、Arガスでシールした場合は、極低窒素化を目標としたため、転炉での吸窒素を極力抑えたため、通常の場合と比較して初期窒素濃度が低めとなった。

## 4. 考察

### 4.1 脱炭推定モデル

仕様および操業条件の異なる各RHの脱炭挙動を統一的に定量化するため、以下に述べる脱炭反応モデルを構築した。脱炭反応を一次反応式と仮定すると脱炭反応式は(1)式で表せられ、反応速度定数 $Kc$ は(2)式で与えられる<sup>7)</sup>。また、(2)式中の溶鋼の環流量は(3)式で計算し<sup>8)</sup>、反応容量係数は影響を及ぼす因子を抽出し(4)式で定義した。

$$[C]=[C]_0 \exp(-Kc \cdot t) \dots\dots\dots(1)$$

$$Kc = \frac{Q}{W} \cdot \frac{ak}{Q/\rho + ak} \dots\dots\dots(2)$$

$$Q = 1900 \cdot G^{1/3} \cdot d^{4/3} \cdot \{\ln(P_1/P_2)\}^{1/3} \dots\dots\dots(3)$$

$$ak = \alpha \cdot G^j \cdot [C]^k \cdot [O]^l \cdot \{\ln(101.3/P_2)\}^m \cdot S^n \dots\dots\dots(4)$$

ここで、 $Kc$ : 反応速度定数[s<sup>-1</sup>]、 $Q$ : 環流量[kg/s]、 $ak$ : 反応容量係数 [m<sup>3</sup>/s]、 $W$ : 溶鋼量[kg]、 $\rho$ : 溶鋼の密度 [kg/m<sup>3</sup>]、 $G$ : 環流量用ガス量 [m<sup>3</sup>/min]、 $d$ : 浸漬管径 [m]、 $P_1$ : ガス吹き込み点圧力 [kPa]、 $P_2$ : 槽内圧力 [kPa]、 $S$ : 真空槽内断面積 [m<sup>2</sup>]、 $[C]$ : 炭素濃度 [ppm]、 $[O]$ : 酸素濃度 [ppm]、 $\alpha, j, k, l, m, n$ : 定数

なお、反応容量係数 $ak$ の係数は実績の脱炭挙動から重回帰することにより求めた。

反応容量係数を真空槽断面積で割った値 $ak/S$ と吹き込み

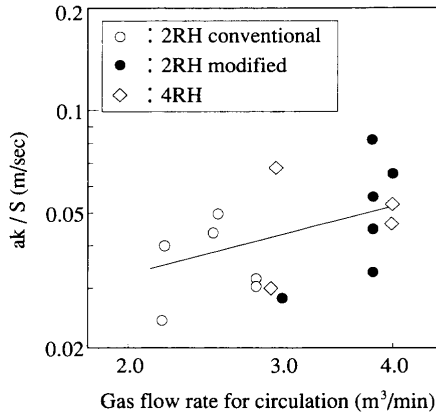


Fig. 5. Effect of gas flow rate on  $ak$ .

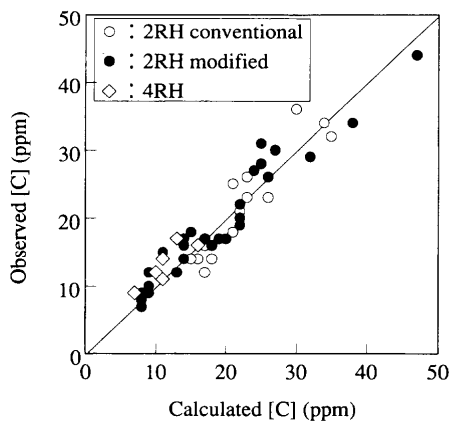


Fig. 6. Results of  $[C]$  estimation.

ガス量の関係を Fig. 5 に示すが、 $ak/S$ は吹き込みガス量のほぼ2/3乗に比例した。この値は Yamaguchi *et al.*<sup>2)</sup> の0.39乗、樋口ら<sup>9)</sup> の0.8~1.0乗の間にあるが、詳細な検討は今後の課題と考えられる。このようにして(4)式中の各定数を求めた反応容量係数 $ak$ を(5)式に示す。

$$ak = 2.27 \times 10^{-7} \cdot G^{0.67} \cdot [C]^{1.76} \cdot [O]^{0.75} \cdot \{\ln(101.3/P_2)\}^{0.67} \cdot S \dots \dots \dots (5)$$

(5)式により計算された炭素濃度と溶鋼から直接サンプリングをして燃焼法で分析した値との比較を Fig. 6 に示す。どのタイプのRHの場合でも極低炭素領域において分析値と良く一致しており、炭素濃度が±5ppmの精度で推定できることがわかった。

本モデルを用いて真空槽内へのガス攪拌の場合を検討するため、脱炭挙動と(1)、(2)、(3)式から算出される $ak$ を求めた。炭素濃度が30ppm以下の $ak$ の比較を Fig. 7 に示すが、ガス量の増加とともに $ak$ が増加し、(5)式からガス流量の増加を加味して計算される予測値とも良く一致した。真空槽内へのガス吹き込みは反応容量係数の増加に効果があることがわかった。

脱炭反応サイトは、従来からいわれている溶鋼からの内部脱炭、Arガスへの脱炭、スプラッシュ等を含む表面脱

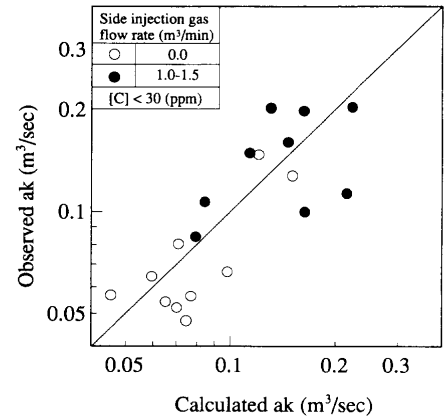


Fig. 7. Effect of Ar injection on  $ak$ .

炭等に分けられる。反応容量係数 $ak$ が炭素濃度 $[C]$ に影響を受けるのは内部脱炭が極低炭素領域で減少するためであり、真空槽内へのArガス攪拌により、その内部脱炭の低減を表面脱炭の促進により補っていると考えられる。今回の反応容量係数 $ak$ は $[C]$ の1.76乗に比例する結果となったが、Yamaguchi *et al.*<sup>2)</sup> は1.48乗に比例すると報告しており、今回の結果は若干大きいものの Yamaguchi *et al.* のデータと比較的近い値となった。

4・2 溶鋼流動解析

真空槽内へのガス攪拌の効果を検討するため、真空槽内の溶鋼界面の解析を実施した。

Arガスによる溶鋼循環は、溶鋼量が所定の循環量となる駆動力を上昇浸漬管内で与えることで溶鋼流動の解析を行った。気液界面の計算にはVOF (Volume of Fraction) 法を採用し、上層部のガスバブリングには、BBO (Basset Baussinesq Oseen) 方程式で求められる軌道計算に基づいて求められる反力をナビエストークスの式の外力項に付加するモデルを使用した。なお、真空槽は気体が充填されていると仮定し、使用した方程式を以下に示す。

[連続の式]

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_1 \epsilon_1) + u_i \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_1 \epsilon_1) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial t}(\rho_2 \epsilon_2) + u_i \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_2 \epsilon_2) = 0 \dots (6)$$

[運動方程式]

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_1 \epsilon_1 + \rho_2 \epsilon_2) u_j + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_1 \epsilon_1 + \rho_2 \epsilon_2) u_i u_j = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\epsilon_1 \mu_1 + \epsilon_2 \mu_2) \cdot \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) + F_j \dots (7)$$

ここで、 $\rho$ : 密度  $[kg/m^3]$ ,  $\epsilon$ : 容量比率  $[-]$ ,  $u$ : 速度  $[m/s]$ ,  $P$ : 圧力  $[Pa]$ ,  $\mu$ : 粘度  $[Pa \cdot s]$ ,  $F_j$ : ガスバブリングによる付与力  $[kg \cdot m/s^2]$ , 1は溶鋼, 2は気体,  $i, j$ は次元を示す。VOFの定義より $\epsilon_1 + \epsilon_2 = 1$ である。

領域は構造系メッシュで分割して有限体積法で解析し

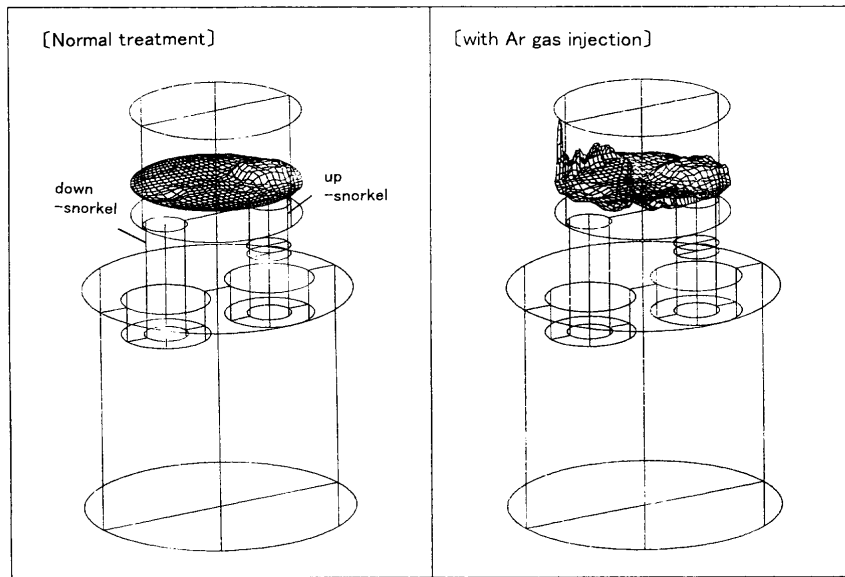


Fig. 8. Simulation for surface of molten steel in the lower part of the vessel.

た。乱流に関しては $k-\epsilon$ モデルを使用した。溶鋼環流量は200 [t/min]、真空槽内へのArガス流量は1500 [NL/min]とした。

真空槽へガス攪拌をしない通常処理の場合と真空槽内へArガスを添加、攪拌した場合の界面図をFig. 8に示す。上昇管上部で溶鋼動圧により発生する界面上昇と下降管上部に微小な界面低下が生じているが、界面全体としては穏やかな形状となっており、従来の解析例<sup>5)</sup>と一致する。真空槽内へガス攪拌を行った場合には、攪拌ガスにより溶鋼界面の乱れが大きいたことがわかり、反応界面積が増加し、反応が促進したと考えられる。なお、解析にはVOFを用いて界面位置を求めるのに陽解法を使用しているため、結果は瞬間値である。

#### 4.3 吸窒素量の推定

従来の基礎実験から脱窒素反応速度は二次式で整理されるといわれており<sup>10)</sup>、RHにおいても同様な整理がされている<sup>11)</sup>。そこで、脱窒素と吸窒素が同時に進行するマクロモデル(8)式でRHにおける吸窒素速度を評価した。

$$\frac{d[N]}{dt} = -K_N([N]^2 - [N]_e^2) + C_N \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 $K_N$ : 脱窒素速度定数 [(mass%·min)<sup>-1</sup>]、 $[N]_e$ : 平衡窒素濃度 [mass%]、 $C_N$ : 吸窒素速度定数 [mass%/min]

$K_N$ は通常の浸漬管とArガスを流した浸漬管の場合は同じであると仮定して、窒素挙動から吸窒素速度定数 $C_N$ を計算した。通常の浸漬管では吸窒素速度定数 $C_N$ が $4.8 \times 10^{-5}$  [mass%/min]であるが、Arガスを流した場合は $2.5 \times 10^{-5}$  [mass%/min]と約半減し、吸窒素防止に効果的であることがわかった。本結果を基に吸窒素量が変化した場合の窒素挙動予測を(8)式を用いて計算した一例をFig. 9

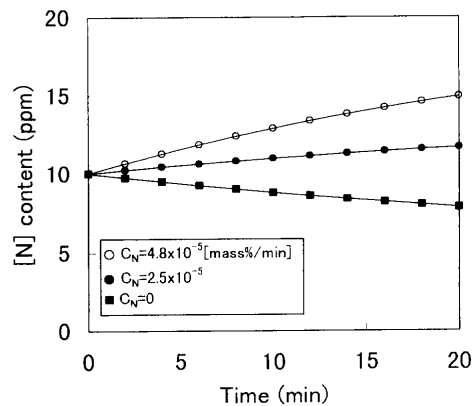


Fig. 9. Estimation of [N] behavior on absorption rate.

に示す。さらなる空気の巻き込み低減が必要であるが吸窒素量を0にできれば、初期窒素濃度10 ppm、処理時間20分で8 ppmの極低窒素化が可能であることがわかった。

また、極低窒素鋼の安定溶製のためには、本方法の吸窒素防止以外にもRH処理での脱窒素促進や転炉出鋼時から製造までの一貫した工程管理による窒素ピックアップ防止も重要である。

## 5. 結言

RH脱ガス装置における脱炭・脱窒の実機テストおよび脱炭反応モデルを作成し、以下のことを明らかとし、極低炭素・極低窒素鋼の安定溶製が可能となった。

- (1) ガス量、溶鋼中炭素濃度、酸素濃度等の関数で実操業RH脱ガスの脱炭反応容量係数を定量化した。
- (2) 真空槽内へのArガス吹き込みにより脱炭容量係数は増大し、流動解析により溶鋼表面の反応界面積の増加に

よると考えられた。

(3) 吸窒素防止浸漬管を作成し、吸窒素量の低減に効果があることを確認した。

### 文 献

- 1) N.Aoki, T.Obana, H.Ikenaga, K.Yoshida, Y.Shirota and S.Kouroki: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 156.
- 2) K.Yamaguchi, Y.Kishimoto, T.Sakuraya, T.Fujii, M.Aratani and H.Nishikawa: *ISIJ Int.*, **32** (1992), 126.
- 3) M.Yano, K.Higashi, S.Kitamura, N.Ishiwata, K.Harashima and Y.Obana: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 138.
- 4) S.Kitamura, M.Yano, K.Harashima and N.Tsutsumi: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 213.
- 5) T.Kirihara, Y.Kato and T.Fujii: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 705.
- 6) A.Kamesui, Y.Furuno, T.Teraoka, Y.Komatsu, T.Murai and S.Inoue: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 243.
- 7) N.Sumida, T.Fujii, Y.Oguchi, H.Morishita, K.Yoshimura and F.Sudo: *Kawasaki Steel Giho*, **15** (1983), 152.
- 8) T.Kuwabara, M.Mimura, K.Mori, K.Umezawa and T. Tanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), S176.
- 9) Y.Higuchi and Y.Shirota: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 173.
- 10) K.Suzuki, K.Mori and Y.Ito: *Tetsu-to-Hagané*, **55** (1969), 877.
- 11) Y.Kato, T.Kirihara, K.Yamaguchi, T.Fujii and S. Omiya: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 18.