

可溶性ガスを利用した脱ガス脱酸機構

松野 英寿*・菊地 良輝*・新井 学*²・山田 健三*³・石井 俊夫*

Mechanism of Deoxidation with Degassing of Soluble Gas from Molten Steel

Hidetoshi MATSUNO, Yoshiteru KIKUCHI, Manabu ARAI, Kenzo YAMADA and Toshio ISHII

Synopsis : Experimental and theoretical studies were carried out to understand the mechanism of deoxidation with soluble gas in molten steel in an RH degasser.

A large quantity of soluble gas was dissolved in molten steel, after decreasing the pressure rapidly during degassing, inclusions were trapped by fine bubbles and are then floated and removed. Experiments demonstrated the deoxidation rate was larger than that of conventional argon gas bubbling. A kinetic model for deoxidation in the RH degasser was developed to estimate the deoxidation rates in a vacuum vessel and in a ladle, and to predict the behavior of oxygen content.

Key words: secondary steelmaking; RH degasser; deoxidation; ladle metallurgy; inclusion.

1. 緒言

近年、鋼の清浄性に対する要求はますます高まり、耐疲労、耐腐食などの品質特性上のため従来では問題とならなかったレベルの微小な介在物の除去が必要となっている。こうした清浄鋼の量的拡大に伴い、処理時間の短縮などの製造上のニーズも大きく、迅速な介在物除去プロセスが望まれている。

介在物の除去法として、従来から用いられている Ar ガス等の不活性ガスを溶鋼に吹込む方法以外に微細気泡吹込みによるバブリング法¹⁾、回転磁界を用いた遠心分離法²⁾等が研究、実用化されている。これらの方法とは別の新しい介在物の除去法として著者らの一部は、あらかじめ溶鋼中に可溶性ガスを溶解させ、その後急速に減圧させて溶鋼内部から過飽和になったガス気泡を生成させる新しい脱酸法（本法を加減圧精錬法、Pressure Elevating and Reducing Method-*PERM*-と称す）を考案し、その一部を報告している³⁻⁵⁾。

本研究においては、小型RH脱ガス装置を用いて、可溶性ガスとして窒素を利用した場合の脱酸反応の実験を行い、RH脱ガスにおける可溶性ガス利用時の除去機構を検討した。

2. 実験装置および方法

小型RH実験装置の概要をFig. 1に示す。高周波誘導炉内で所定の成分に調整した高炭アルミキルド鋼を溶解し、

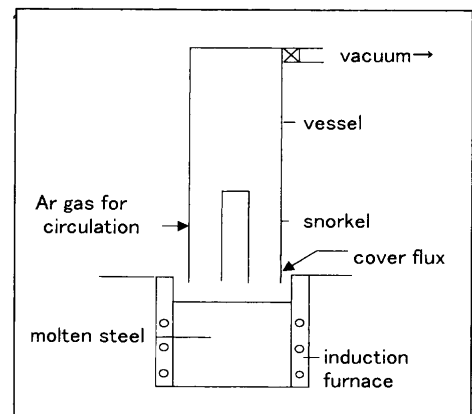


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

炉体上部から真空槽に付随する浸漬管を溶鋼に浸漬して、真空ポンプで減圧後、浸漬管の下端より720 mm上部に取り付けたノズルを介して Ar ガスを吹込むことにより、溶鋼を真空槽と誘導炉の間で環流させた。ノズルは内径2 mm、外径8 mmの耐火物を用い、溶鋼側へ2 mm突出してセットした。実験時の真空槽内の圧力変化は、減圧開始後1分で 50×10^3 [Pa]、2分で 10×10^3 [Pa]前後となり、3分以降は $2 \sim 5 \times 10^3$ [Pa]でほぼ一定であった。実験条件をTable 1に示す。

減圧開始後、誘導炉内溶鋼の表面下15 cmの位置から石英管を用いて、メタルサンプルを適時吸上げ、分析試料とした。全酸素(T[O])および窒素の分析はそれぞれ、不活性ガス搬送融解熱伝導度法、赤外線吸収法により行った。また、環流開始後ただちにフラックスを添加し、空気によ

平成11年1月27日受付 平成11年3月19日受理 (Received on Jan. 27, 1999; Accepted on Mar. 19, 1999)

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

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

* 3 NKK 総合材料技術研究所 (京浜) (Materials & Processing Research Center, NKK Corp.)

Table 1. Experimental conditions.

		(unit:mass%)
Furnace	500kg IF	
Crucible	MgO, I.D.400mm φ	
Metal	Fe-0.9/1.0%C-<0.1%Si-<0.1%Mn-0.03/0.15%Al -0.006/0.035%N, 450kg	
Flux	65%CaO-25%Al ₂ O ₃ -10%MgO	
Temperature	1773~1923K	
Vacuum vessel	I.D.	320mm φ
	pressure	2~5x10 ³ Pa
	snorkel length	1250~1400mm
	snorkel I.D.	50, 75mm φ
	Ar gas	1~3Nl/min

る溶鋼の再酸化を防止した。炉体底部に埋込まれたノズルから窒素ガスを吹込むことで初期窒素を0.03 mass%程度まで高めた場合と0.0080 mass%以下の場合での、T.[O]の経時変化より求めた脱酸速度を比較した。さらに、環流量、真空槽内の溶鋼量を変更させて、脱酸速度に及ぼす影響を調べた。なお、環流量についてはトレーサーを添加し、誘導炉内の濃度変化を考慮した計算式と桑原らの式⁶⁾から求めた⁷⁾。

真空槽内の溶鋼量は、全溶鋼量から誘導炉に設置してある秤量器で測定した誘導炉内の溶鋼量を引いた値とした。

また、溶鋼中での気泡の存在状況を観察するため、気泡が発生している時期に真空槽の上部から溶鋼中に1kgの鉄塊を挿入して素早く引上げ、鉄塊の周りにリング状に付着した急冷鋼塊を調査した。鋼塊の表面と厚み方向で切出したサンプルを光学顕微鏡、電子顕微鏡を用いて気泡の観察を行った。

3. 実験結果

3.1 脱酸挙動

浸漬管長さ1400mm、浸漬管直径50mmで初期窒素が違う場合の脱酸反応の経時変化例をFig. 2に示す。短時間で窒素とともに、T.[O]が減少し、初期窒素の高い方が、減少速度が増加した。T.[O]が10~50ppmの間では、T.[O]の挙動が一次反応式で整理できたので、(1)式から脱酸速度定数を求めた。

$$d[O]/dt = -K_0 [O] \dots\dots\dots (1)$$

ここで、K₀:脱酸速度定数。

3.2 環流量、溶鋼量比と脱酸速度

脱酸速度定数K₀と誘導内溶鋼Wを環流量Qで割った溶鋼環流時間との関係をFig. 3に示す。同一環流時間であれば、あらかじめ窒素添加した場合の方が窒素を添加しない場合よりK₀が大きい。また、初期窒素添加の有無にかかわらず、真空槽内と鍋内に存在する溶鋼量の比w/Wがほぼ一定の条件では、環流量が大きいほどK₀大きく、特に初期窒素の高い方がその0.48と他のデータに比べて大きいものは、K₀も大きくなった。

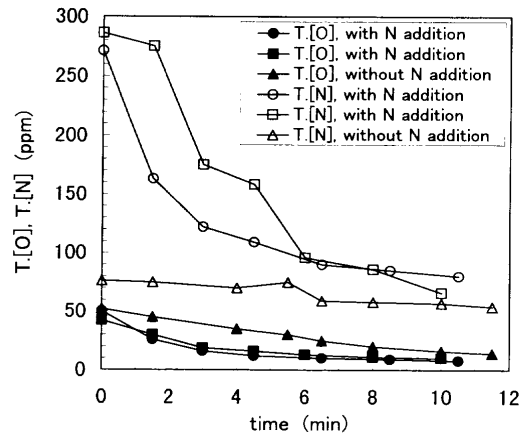


Fig. 2. Example of deoxidation and denitrogenation behavior.

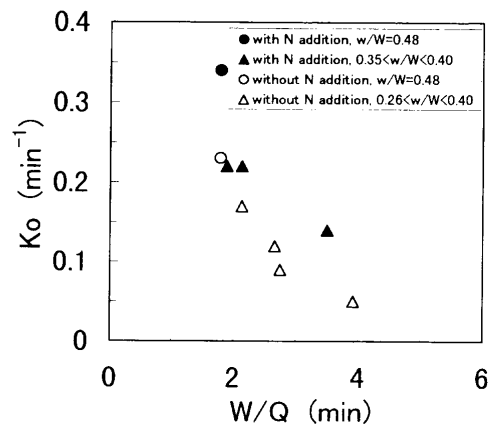


Fig. 3. Effect of W/Q on K₀.

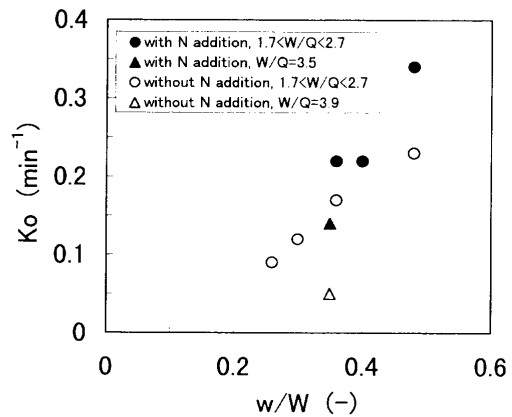


Fig. 4. Effect of w/W on K₀.

そこで、K₀とw/Wの関係をFig. 4に示すが、環流量がほぼ一定の条件では、溶鋼量比が大きくなるほど脱酸速度定数が大きくなった。

3.3 溶鋼中の気泡

脱ガス初期の気泡が発生している時期に、溶鋼から急冷サンプルを採取し、鋼塊に付着した表面と厚み方向で気泡の状況を観察した。初期窒素が0.035 mass%で減圧脱ガスし、測定時では0.02 mass%となった厚み方向のサンプルの気泡例をFig. 5に示す。気泡断面は円に近い形状であり、

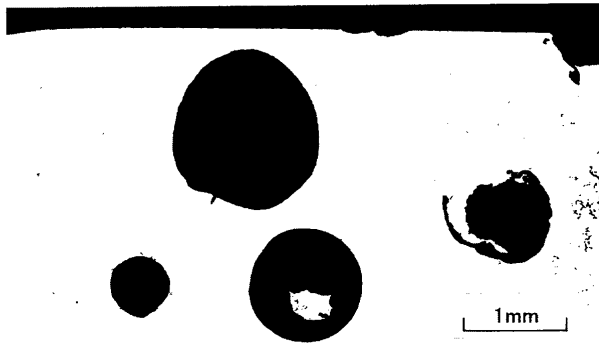


Fig. 5. Example of bubbles trapped by sample with rapid cooling.

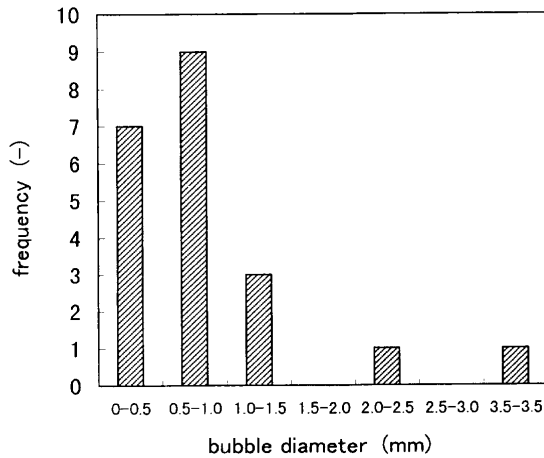


Fig. 6. Frequency of bubble diameter.

長径と短径の平均径の $4/\pi$ 倍したものを気泡径として、気泡径の分布を Fig. 6 に示すが、0.1 mm から 30 mm まで分布しており、平均で 0.84 mm であった。

4. 考察

4.1 介在物と気泡

4.1.1 介在物からの気泡生成の可能性

著者らの一部は可溶性ガスを急速に減圧させた場合に介在物を起点として気泡が生成すると考えられる例を報告している³⁾。介在物を核として気泡が生成する可能性は、固体の割れ目での気泡の発生⁸⁾と同様に考えることができる。静止浴中での気泡の安定性については、一般に(2)式の均一核生成で議論されるが、窒素が高い場合には起点となる核(介在物)が存在するため不均一核生成の場合に近いと考えられる。さらに、窒素分圧が通常の鋼に比べて100倍程度高いため、浴中から気泡が生成しやすい条件下にある。

$$P_0 + \rho gh + 2\sigma/r \leq P_{N_2} \quad (2)$$

ここで、 P_0 ：雰囲気気圧、 ρ ：溶鋼密度、 h ：浴深、 σ ：表面張力、 r ：気泡径、 P_{N_2} ：窒素分圧。

大野らは、減圧下で凝固する場合の溶鉄中窒素気泡の生成機構として、凝固界面の固体部で球冠気泡を形成して生成するモデルを報告⁹⁾している。このモデルの中で窒素気泡生成時の核となる物質である固体鉄を介在物と見なすと、今回の T.[N] が 0.035 mass% で雰囲気気圧が 5×10^3 Pa の条件下で計算すると窒素気泡が生成する結果となり、過飽和の窒素ガスが介在物を起点として生成しうる可能性があると考えられる。

4.1.2 気泡と介在物の付着性

生成した気泡と介在物との付着の関係については、介在物が気泡中に脱出する際の自由エネルギー変化が、(3)式で表わされることから、以下のように考えられる¹⁰⁾。

$$\Delta G = \sigma_m (\cos \theta - 1) \quad (3)$$

ここで、 σ_m ：溶鋼の表面張力、 θ ：接触角。

アルミナの場合接触角は約 140° であり自由エネルギー変化は負となり、気泡に取り込まれる方が安定である。従って、介在物から生成した気泡は、溶鋼の流動条件に左右されるものの介在物と分離して気泡単独で溶鋼中を浮上するのではなく、介在物を引連れながら浮上する可能性は充分あると考えられる。

4.1.3 気泡による介在物の浮上性

気泡による懸濁粒子の捕捉については従来から、水モデル、溶銅、溶鋼等において数々研究されているが¹¹⁻¹³⁾、外部からのガス吹込み攪拌が主体であり、浴中から生成する場合の気泡に関する報告は少ない。化学工学の浮遊選鉱理論によれば、気泡と極微粒子の浮上除去に関して(4)式が成立するといわれている¹⁴⁾。

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{3QhE_c}{2Vd_b} N \quad (4)$$

ここで、 N ：単位体積当たりの粒子の個数、 Q ：単位時間当たりのガス量、 h ：浴深、 V ：体積、 d_b ：気泡径、 E_c ：気泡と粒子の衝突効率。

アルミキルド鋼の場合溶存酸素が低く、T.[O] は溶鋼中に懸濁するアルミナが大部分を占めるので、アルミナの個数を累積したものが T.[O] となるため、(4)式と(1)式を対比させると、脱酸速度定数は(5)式と考えられる。

$$K_0 = \frac{3QhE_c}{2Vd_b} \quad (5)$$

また、介在物粒子径を d_p とおくと、 $E_c \propto (d_p/d_b)^2$ が成立するといわれており¹⁵⁾、容器形状が一定で初期の介在物分布が一定であれば、(5)式は(5)'へ変形できる。

$$K_0 \propto \frac{Q}{d_b^3} \quad (5)'$$

窒素ガス生成時の気泡径は実測から平均径 0.84 mm を得

たが、ノズルを介してガスを吹込む場合のガス気泡径は佐野ら¹⁶⁾の式より、今回の条件では1.6~2.0mmと計算され、初期窒素が高い場合のガス気泡径は吹込んだガスに対して、0.42~0.53倍と見積もられる。従って、(5)'式より初期窒素が高い場合は、気泡径が小さくなること、介在物起点によるガス生成によるトラップ率の向上および窒素ガスによるガス量増加の相乗効果により脱酸速度定数が大きくなったと考えられる。

4.2 RH型の脱酸速度

4.2.1 脱酸反応モデル

脱酸速度定数が環流量、溶鋼量比の影響を受けたため、RH環流型の脱酸反応サイトを鍋内と真空槽内に分けた反応モデルを考え、脱酸速度を評価した。RHの脱炭反応に適用した真空槽内での脱炭反応を考えたモデル¹⁷⁾をベースに、以下の3つの仮定を用いて、(6)、(7)式を導出した。

- 1) 反応サイトは真空槽内と誘導炉内に存在する。
- 2) 取鍋と真空槽内の溶鋼は完全混合である。
- 3) 反応は一次反応である。

なお、真空槽内での介在物除去サイトは、溶鋼表面に浮上した介在物は真空槽内耐火物へ付着したり、凝集・合体して大きくなった介在物は誘導炉へ再び巻き込まれても浮上し、スラグへ吸着されると考えた。

$$W \frac{dC_A}{dt} = Q(C_B - C_A) - WK_A(C_A - C_e) \dots\dots\dots(6)$$

$$w \frac{dC_B}{dt} = Q(C_A - C_B) - wK_B(C_B - C_e) \dots\dots\dots(7)$$

ここで、 W ：誘導炉内溶鋼量、 w ：真空槽内溶鋼量、 C ：濃度、 Q ：環流量、 K ：脱酸速度定数、 C_e ：平衡濃度、添え字 A, B はそれぞれ誘導炉内および真空槽内を示す。

また、 C_0 を初期濃度、 $\theta = (Q/W)t$ 、 $\eta = wK_B/Q$ 、 $\xi = w/W$ 、 $\mu = WK_A/Q$ 、 $X = (C_A - C_e)/(C_0 - C_e)$ 、 $Y = (C_B - C_e)/(C_0 - C_e)$ とおくと(6)、(7)式は(8)、(9)式となる。なお、 α, β は(10)式に示す λ についての二次方程式の解である。

$$X = \frac{-\beta}{\alpha - \beta} \exp(\alpha\theta) + \frac{\alpha}{\alpha - \beta} \exp(\beta\theta) \dots\dots\dots(8)$$

$$Y = \frac{-(1 + \alpha)\beta}{\alpha - \beta} \exp(\alpha\theta) + \frac{(1 + \beta)\alpha}{\alpha - \beta} \exp(\beta\theta) \dots\dots\dots(9)$$

$$\xi\lambda^2 + (\xi\mu + \eta + \xi + 1)\lambda + (\mu\eta + \eta + \mu) = 0 \dots\dots\dots(10)$$

X すなわち C_A を一次で近似すると(1)式の脱酸速度定数 K_0 は α で表わせられ、 W, w, Q, K_A, K_B から求めることができるため、 K_B は K_0, W, w, Q および K_A から導出できる。 K_0, W, w, Q は実験値から求めることができ、 K_A が決まれば K_B が求められる。

一般に取鍋タイプ内溶鋼の脱酸速度定数は、(11)式によ

うに攪拌動力密度 ϵ の n 乗に比例するといわれており¹⁷⁾、 n の値および α, β の値についてもいくつか報告されているが^{13,19-22)}、今回は装置のスケールの幅が大きく、比較的中間値に位置する伊吹ら²²⁾の値($n=0.46, \alpha=1.99 \times 10^{-3}, \beta=0$)を用いた。また、RHの環流による溶鋼の攪拌はNakanishi²¹⁾らの式を用いた。

$$K = \alpha \epsilon^n + \beta \dots\dots\dots(11)$$

ここで、 α, β ：定数、 ϵ ：攪拌動力密度。

今回の溶鋼成分では溶存酸素が溶鋼中に浮遊する介在物量に比べて非常に小さいため、平衡濃度 C_e は0として計算した。

4.2.2 真空槽内の脱酸速度

(8)~(11)式より真空槽内の脱酸速度定数を求め、真空槽内と誘導炉内に存在する溶鋼量の比との関係を Fig. 7 に示す。真空槽内の脱酸速度定数は溶鋼量比が一定であれば、初期窒素が高い方が通常処理より真空槽内の脱酸速度定数が大きい。また、溶鋼量比の増加に伴い脱酸速度定数が大きくなるが、これは真空槽内での溶鋼の平均滞留時間が増加して介在物の浮上時間が増加したためと推測される。

このモデルを用いた脱酸速度予測を Fig. 8 に示す。真空

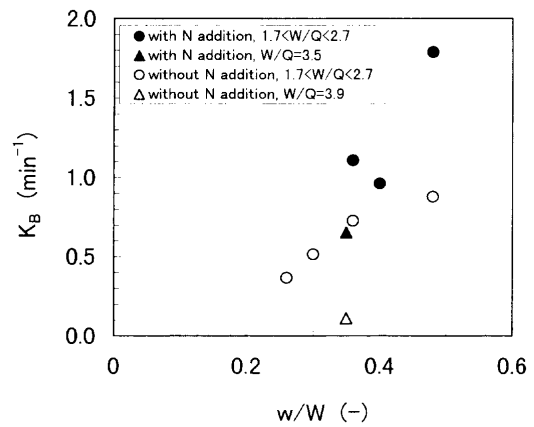


Fig. 7. Effect of w/W on K_B .

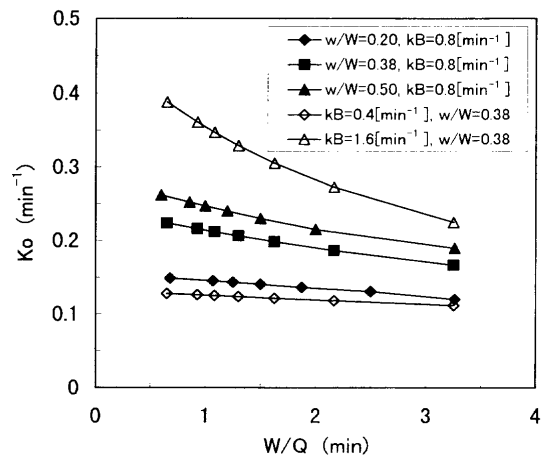


Fig. 8. Effect of W/Q on K_0 .

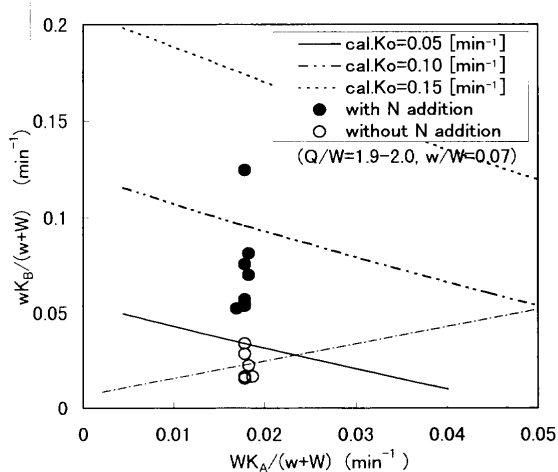


Fig. 9. K_0 as function of wK_B and WK_A .

槽内の脱酸速度定数が一定であれば、溶鋼量比が大きいほど脱酸速度は大きくなり、溶鋼量比が大きいほど環流時間の影響が大きくなる。また、溶鋼量比が一定であれば、真空槽内脱酸速度定数の増加とともに脱酸速度も大きくなり、真空槽内脱酸速度定数が大きいほど環流時間の影響も大きくなるのがわかる。

なお、環流状態下での脱酸挙動に関する報告はほとんどなく、真空槽内での溶鋼流動情報等による詳細説明が今後の課題と思われる。

4.2.3 実機RH脱ガスの場合

高炭アルミキルド鋼250 [ton] の溶鋼にあらかじめ取鍋精錬装置を用いて窒素を250~400 ppm含有させ、RH脱ガス装置においてArガス量3000 [Nl/min]、真空度 1.3×10^3 [Pa]の条件で環流させて、T.[O]の挙動変化を調べた。T.[O]は(1)式で整理されたので、(8)~(11)式から真空槽内と取鍋内の脱酸速度を比較した。反応速度と体積を加味した容量係数を真空槽と取鍋内で比較した図をFig. 9に示す。小型炉の結果と同様に真空槽内の容量係数が増加したため、初期窒素が高い方が脱酸速度が大きい。

また、現状RHでの脱酸反応は、通常処理では取鍋内より真空槽内で単位時間当たりに減少する割合がやや大きいと計算される。初期窒素を高めることにより真空槽内の容量係数が増加したが、さらなる脱酸反応促進のためには、真空槽内および取鍋内ともに促進させる必要がある。

5. 結言

小型RH装置を用いた可溶性ガスを利用した脱酸実験を行い、以下の知見を得た。

(1) 可溶性ガスから減圧時に生成するガスを利用する方法はRH型環流下溶鋼においても効果があることを確認した。

(2) 減圧時に過飽和で生成するガス気泡は吹込みガス気泡より微細であることおよび生成ガスによる溶鋼攪拌が増加するため、可溶性ガスを利用することは脱酸へ効果があると考えられた。

(3) 真空槽と取鍋に脱酸サイトが存在する脱酸モデルを構築し、各サイトの脱酸能を定量化した。

文 献

- 1) H.Kuwatori, K.Okohira and T.Murata: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), S958.
- 2) T.Sakuraya, N.Sumida, H.Ohnuma and T.Fujii: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 225.
- 3) H.Matsuno, T.Ishii, Y.Kikuchi, Y.Kawai and T.Hasegawa: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 246.
- 4) S.Okimoto, A.Watanabe, T.Hasegawa, O.Terada, H.Matsuno and Y.Kikuchi: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 247.
- 5) Y.Kikuchi, H.Matsuno and Y.Kawai: *CAMP-ISIJ*, **3** (1991) 1194.
- 6) T.Kuwabara, M.Mimura, K.Mori, K.Umezawa and T.Tanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), S176.
- 7) H.Matsuno, Y.Kikuchi and K.Yamada: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 509.
- 8) F.D.Richardson: *Physical Chemistry of Metals in Metallurgy*, vol. 2, Academic Press, London, (1974).
- 9) S.Ohno and M.Uda: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 1561.
- 10) 藤沢敏治: 第126・127回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, (1988), 91.
- 11) P.Weil, K.Uemura and S.Koyama: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1361.
- 12) K.Okumura, M.Ban, M.Hirasawa, M.Sano and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 201.
- 13) J.Kim, M.Kawakami and K.Tanida: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 167.
- 14) G.J.Jameson, S.Nam and M.Young: *Miner. Sci. Eng.* **9** (1977), 103.
- 15) D.Reay and G.A.Ratcliff: *Can. J. Chem. Eng.* **51** (1973), 178.
- 16) M.Sano, K.Mori and T.Satoh: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1981), 2308.
- 17) N.Sakata, M.Ohkubo: *Tetsu-to-Hagané*, **56** (1970), S46.
- 18) H.Sandberg, T.Engel, J.Anderson and R.Olsson: *Japan-Sweden Joint Symp. on Ferrous Met.*, ISIJ, Tokyo, (1971), 87.
- 19) T.A.Engel and N.Lindskog: *J. Met.*, **4** (1975), 49.
- 20) K.Emoto, T.Yamamoto, Y.Iida, H.Ohi and T.Nishiwaki: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 2043.
- 21) K.Nakanishi, T.Fujii and J.Szekely: *Iron Steelmaker*, **3** (1975), 193.
- 22) I.Ibuki, S.Kuwano, S.Okimoto, Y.Kawai, Y.Kikuchi and H.Matsuno: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 1210.