

マグネシアの炭素熱還元反応を用いたその場製造 マグネシウム蒸気による溶鉄の脱酸

単 佳義*・奥村 圭二*²・桑原 守*²・佐野 正道*²

Deoxidation of Molten Iron with Magnesium Vapour Produced *In-situ* by Carbothermic Reduction of Magnesia

Jiayi SHAN, Keiji OKUMURA, Mamoru KUWABARA and Masamichi SANO

Synopsis : A new method of deoxidation of molten iron has been developed with magnesium vapour produced *in-situ* by carbothermic reduction of magnesia. Pellets of magnesia and carbon powders were charged into an alumina porous tube, which was immersed into the iron melt. The tube had one hole of 1mm in diameter, through which Mg vapour and CO gas produced by the carbothermic reduction of MgO were injected into the melt together with Ar carrier gas. The partial pressure of Mg vapour in the injected gas bubble changed with pellet mass, temperature and Ar carrier gas flow rate. The deoxidation rate increased with increasing pellet mass and temperature. The deoxidation product MgO floated up to the free melt surface with the bubble and also reacted with Al₂O₃ of the immersion tube. The reoxidation reaction of Mg vapour by CO gas in the bubble occurred and the deoxidation efficiency of Mg decreased to some extent.

A mathematical kinetic model of the deoxidation with Mg vapour was constructed. The amount of oxygen reacted with Mg is greater during the bubble formation period than during the bubble ascent period. At higher oxygen concentration, the overall deoxidation rate is controlled by the Mg vapour supply; *i.e.*, the rate of carbothermic reduction of magnesia, while at lower oxygen concentration by the mass transfers of Mg vapour in the bubble and oxygen in the melt.

Key words: deoxidation; magnesium vapour; molten iron; carbothermic reduction; magnesia; pellets; immersion tube; gas injection; mathematical model; clean steel.

1. 緒言

近年、酸素濃度が極めて低く、非金属介在物の少ない高
清浄鋼の溶製技術の開発が重要な課題となっている。一般
に、Al脱酸により鋼中に残留するAl₂O₃系非金属介在物は、
鋼材の疲労強度を著しく低下させるため、軸受鋼などの品
質の厳格化に対応するには、鋼中の全酸素濃度はシングル
ppmのレベル、非金属介在物の粒径は数10 μm以下が要求
されている¹⁾。このような高
清浄鋼を製造するために、非
金属介在物を極限まで低減させる方法、および鋼の品質上
問題のないような介在物に形態制御する方法などが検討さ
れている²⁾。

Mgは酸素との親和力が大きく、強力な脱酸剤であり³⁾、
さらにMg脱酸により生成したMgO系介在物の粒径は数
μmと非常に小さいことが報告されている^{4,5)}。しかし、
Mgは沸点が1363Kであることと、溶鉄中の溶解度が小さ
いことより、製鋼温度では蒸発が激しく起こる⁶⁾。そのた
め、固体のMg合金、Mgワイヤーなどを用いたMg脱酸で
は、溶鋼への添加時の蒸発損失が大きく、脱酸効率はあま
り高くなく、さらに、溶鋼への添加は危険を伴う。また、
固体Mg製造には多量のエネルギーが必要であり、コスト

も高くなる⁷⁾。

Ahamadiら⁸⁾はMgO-C多孔質浸漬管を用いた溶鉄の脱酸
法を提案した。製鋼温度ではMgOの炭素熱還元反応によ
りMg蒸気を生成させることができるが、このMg蒸気を
直接溶鋼の脱酸に利用すれば、Mg脱酸の高効率化および
低コスト化、さらには高
清浄鋼の製造が可能になることが
期待できる。

本研究では、Al₂O₃ (またはMgO) 管内にMgO-Cペ
レットを装入して溶鉄中に浸漬し、MgOの炭素熱還元反
応により、その場製造したMg蒸気をキャリアガスととも
に直接吹込み、溶鉄の脱酸実験を行った。脱酸速度に対す
る種々の因子の影響を調べ、Mg蒸気による脱酸反応を速
度論的に検討した。

2. 実験装置と方法

実験は、15kW、100kHzの高周波誘導溶解炉を用いて
行った。実験装置の概略図をFig. 1に示す。Ar雰囲気下で、
MgOるつぼ内(内径40mmφ、高さ100mm)の電解鉄400g
を溶解させた後、Ar-H₂混合ガスを内径4mmφのAl₂O₃製
ランスより溶鉄表面上10mmの位置から吹付けて予備脱酸

平成13年5月16日受付 平成13年7月9日受理 (Received on May 16, 2001; Accepted on July 9, 2001)

* 名古屋大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464-8603)

*² 名古屋大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Nagoya University)

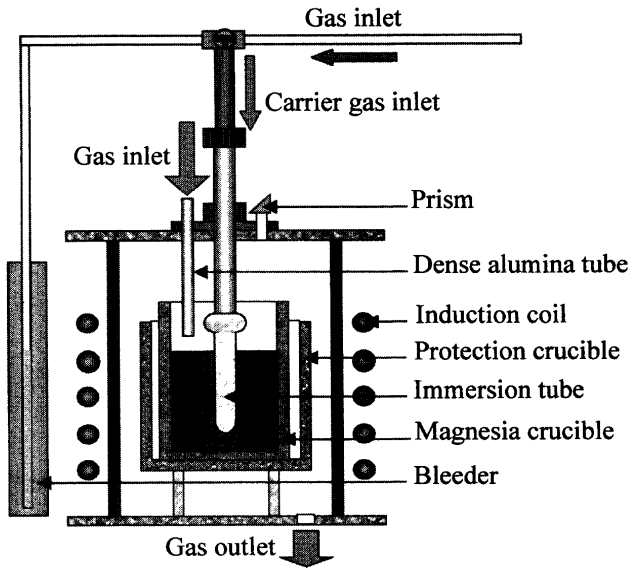


Fig. 1. Experimental apparatus.

した。その後、吹付けガスを Ar-O₂ 混合ガスに切り換え、初期酸素濃度 [O]_{Initial} (=750~200 ppm) を調整した⁹⁾。実験は、Ar 雰囲気とした後、開始した。吹付け Ar 流量は $1.33 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3/\text{s}$ とした。溶鉄温度は 1853K または 1923K に保持した。

浸漬管は多孔質 (気孔率 30%) の Al₂O₃ 製 (一部の実際は MgO 製) で、外径 15 mmφ、内径 11 mmφ、長さ 60 mm のものを用いた。浸漬管内には MgO-C ペレットを所定量 (初期質量 $W_i = 0.90 \sim 3.00 \text{ g}$) 装入した。MgO-C ペレット (モル比 1:1) は平均粒径 0.4 μm の MgO 粉末 (純度 99.99%) と 3.9 μm のグラファイト粉末 (純度 99.12%) を十分混合した後、CIP (Cold Isostatic Press) により、1 h、150 MPa で円柱状 (長さ 2 mm、直径 1.5 mmφ、質量約 0.015 g) の圧密体に成形した。浸漬管の先端には直径 1 mmφ のガス吹込みのための孔 (オリフィス) を設けた。キャリアガスには Ar (アルゴン流量 $Q_{Ar} = 5.0 \sim 33.3 \times 10^{-7} \text{ Nm}^3/\text{s}$) を用いた。浸漬管を所定の深さ $h_L (=0.045 \text{ m})$ まで浸漬し、適当な時間間隔で試料を採取し、高感度非分散型赤外線吸収法により鉄中の酸素分析、一部の試料については炭素分析を行った。全 Mg 濃度は高周波誘導結合プラズマ発光分析法により定量した。

3. 実験結果と考察

3.1 MgO の炭素熱還元反応

一般に、炭素による固体酸化物の還元反応の場合、直接還元反応と間接還元反応が考えられる^{10,11)}。本実験の浸漬管内における炭素による MgO の還元反応は、次の各式により表される。

直接還元反応：

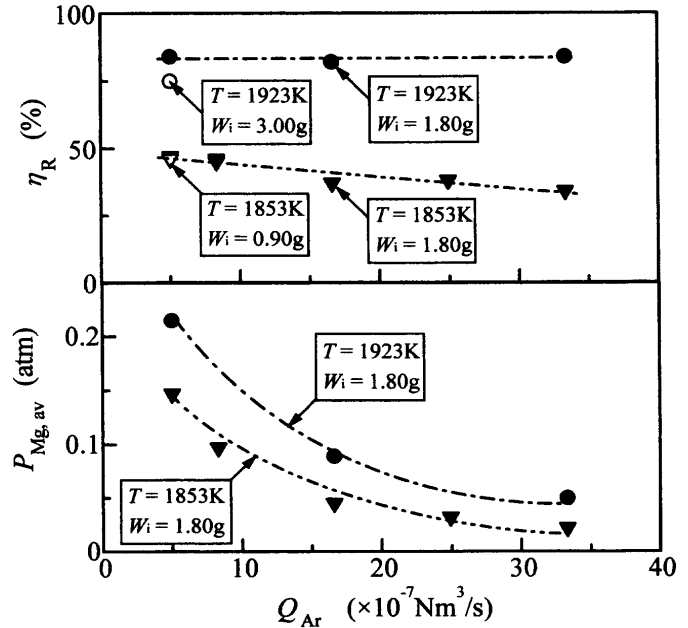
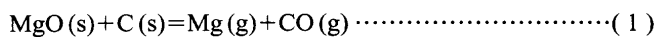
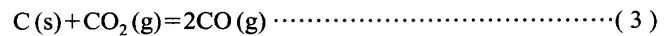
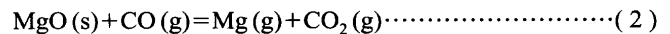


Fig. 2. Effect of Ar flow rate on reduction ratio of pellet after 1 h and calculated average Mg vapour pressure in injected gas bubble.

間接還元反応：



MgO-C 間の還元反応機構は、反応初期に MgO と C の直接還元反応 ((1)式) が起こり、その後、MgO が CO により還元される反応 ((2)式)、および CO₂ と C の反応 ((3)式) が並行して起こると考えられる。直接および間接還元反応のいずれも総括反応は(1)式で表され、生成する Mg 蒸気と CO はほぼ等モルである。

ペレットの還元率 η_R (%) を(4)式により定義する。

$$\eta_R = \frac{\text{ペレットから生成した Mg 蒸気 のモル数}}{\text{実験前のペレット中の MgO のモル数}} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

ペレットは還元反応の進行とともに質量が減少するので、(4)式により定義した η_R は実験前後のペレットの質量 (W_i, W_f) を用いて次式により計算することができる。

$$\eta_R = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

Fig. 2 には、実験温度が 1853K と 1923K における 1 h 後の η_R と Q_{Ar} との関係を示す。実験温度が 1853K の場合と比べて 1923K の方が MgO-C ペレットの還元反応速度が大きいことがわかる。また、1853K では Q_{Ar} が増加するとともに、 η_R が若干減少し、Mg 蒸気の生成量が減少する傾向がある。

Komarek ら¹²⁾ は 1625~1831K において、還元率が数 10%

と低い場合、MgO-C間反応速度は0次反応であることを示した。本実験でも1853KにおけるMgO-C間反応速度が0次反応で表せると考えると、Mg蒸気の生成速度 Q_{Mg} (Nm³/s)と Q_{Ar} (Nm³/s)を用いて、浸漬管から溶鉄へ吹き込まれる気泡中の平均Mg分圧 $P_{Mg,av}$ (atm)は次式により求められることができる。

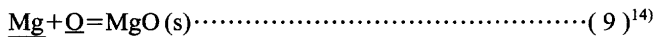
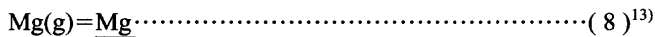
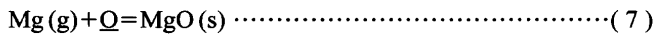
$$P_{Mg,av} = \frac{Q_{Mg}}{Q_{Ar} + 2Q_{Mg}} \times P_T \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 P_T は浸漬管先端における静圧(atm)である。Fig. 2より、 $Q_{Ar}=5.0\sim 33.3\times 10^{-7}$ Nm³/s, $W_i=1.80$ g, $T=1853$ Kの場合、1h後の η_R は47~37%で、 $P_{Mg,av}$ は0.147~0.022 atmであった。 $Q_{Ar}=5.0\sim 33.3\times 10^{-7}$ Nm³/s, $W_i=1.80$ g, $T=1923$ Kの場合、1h後の η_R が84~82%と非常に大きく、 $P_{Mg,av}$ は0.215~0.050 atmとなった。

3.2 溶鉄の脱酸速度

3.2.1 脱酸反応式

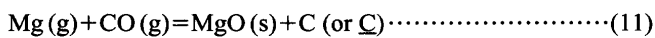
浸漬管内で生成したMg蒸気はキャリアガスとともに溶鉄中に吹き込まれる。吹き込まれたMg蒸気による溶鉄の脱酸反応は次のように表される。



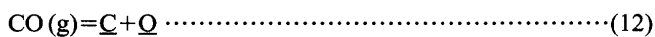
ここで、Mgの脱酸効率 η_{Mg} (%)を次式により定義する。

$$\eta_{Mg} = \frac{\text{溶鉄中の減少した酸素原子のモル数}}{\text{ペレットから生成したMg蒸気のモル数}} \times 100 \dots\dots\dots (10)$$

なお、気泡中においては、Mg蒸気とCOとの間には次の反応⁴⁾が起こる可能性がある。



また、溶鉄中炭素濃度が非常に低いため、次式の反応により炭素が溶鉄中に溶解することも考えられる。



3.2.2 初期酸素濃度の影響

Fig. 3は、Al₂O₃製とMgO製の浸漬管を用い、初期酸素濃度を变化させた実験結果である。図より、初期酸素濃度が高い方が η_{Mg} は大きくなるのがわかる。なお、実験初期の脱酸速度はMgO製浸漬管を用いた方がAl₂O₃製浸漬管よりやや大きい。実験後のAl₂O₃製浸漬管のEPMA分析によると、浸漬管内壁にMgが検出された。したがって、Mg蒸気の一部が浸漬管のAl₂O₃と反応するため、浸漬管内のMg分圧が低下し、初期の脱酸速度が小さくなったと考えられる。しかし、MgO製浸漬管は耐熱衝撃性が低く¹⁵⁾、

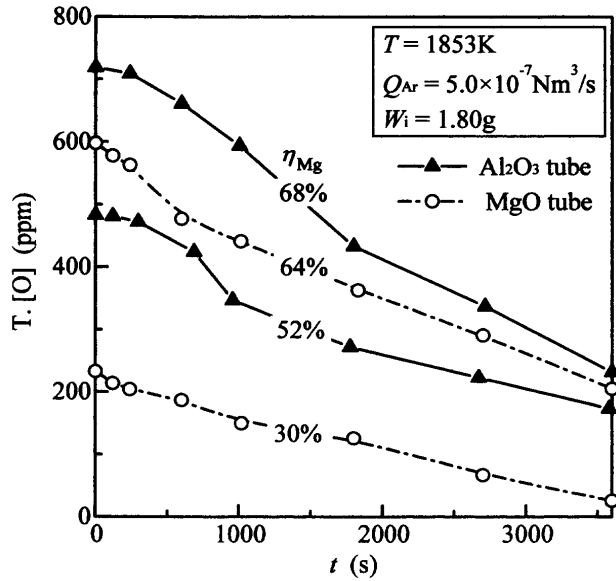


Fig. 3. Changes in total oxygen concentration in molten iron with time for different initial oxygen concentrations.

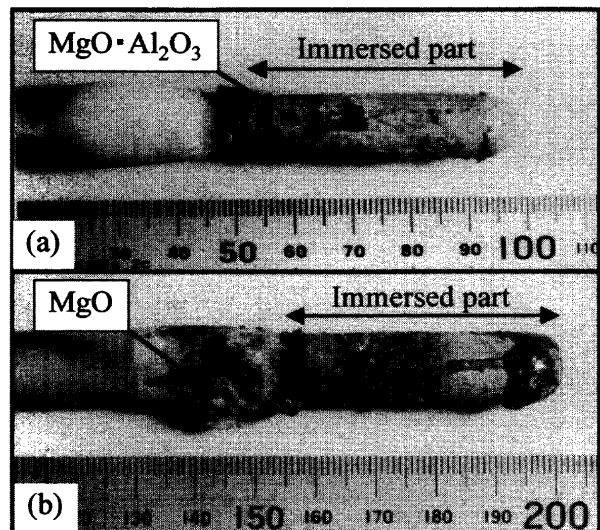


Fig. 4. Photographs of outer surface of alumina immersion tube after experiment. (a) T. [O]_{Initial} = 555 ppm; (b) T. [O]_{Initial} = 194 ppm.

実験中に割れやすいため、本実験では主としてAl₂O₃製浸漬管を用いることとした。

Fig. 4は実験後のAl₂O₃製浸漬管の写真である。初期酸素濃度が高い場合は、浸漬管表面に多量の付着物が観察された(Fig. 4(a))。この付着物は脱酸生成物のMgOが浸漬管のAl₂O₃と反応して生成したスピネル(MgO·Al₂O₃)であると考えられる。また、初期酸素濃度が低い場合は、浸漬管上部に微小な針状の付着物が多量にあった(Fig. 4(b))。これは未反応のMg蒸気が凝縮し、COによる再酸化反応および試料採取のため、混入した微量酸素による酸化反応により生成したMgOであると考えられる。このことから、溶鉄中初期酸素濃度が低い場合は、未反応のMg蒸気が浴外に放出されるため、 η_{Mg} が低くなったと推定される。

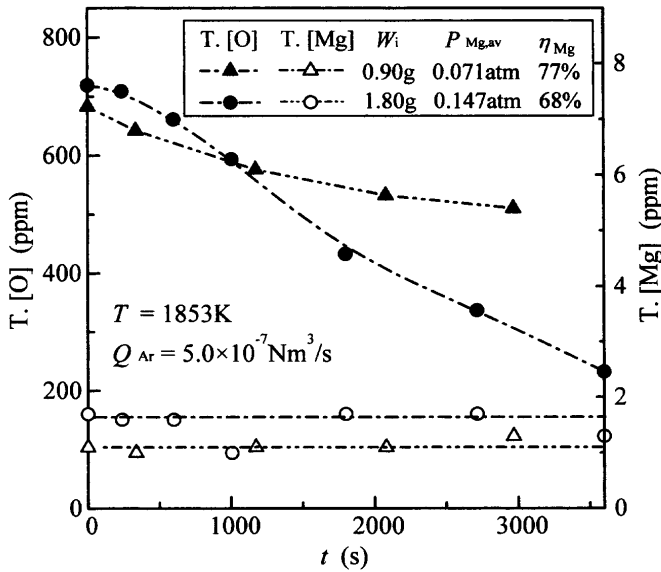


Fig. 5. Changes in total oxygen and magnesium concentrations in molten iron with time for different pellet masses.

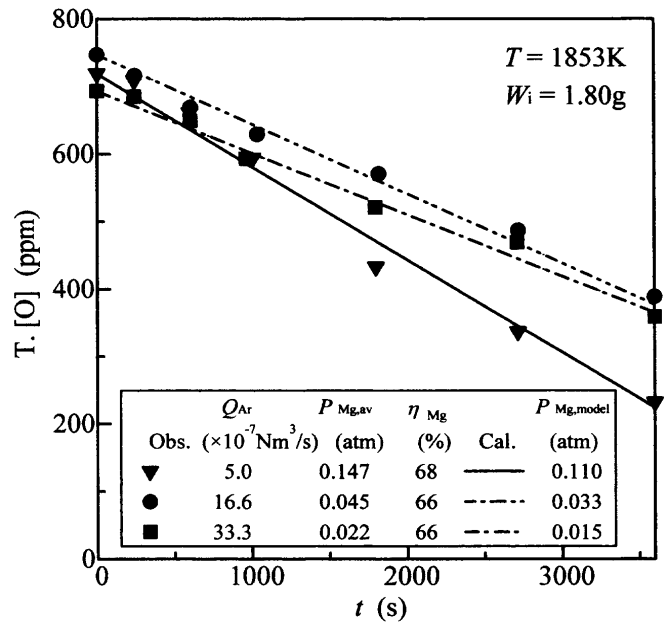


Fig. 7. Changes in total and calculated oxygen concentrations in molten iron with time for different Ar carrier gas flow rates.

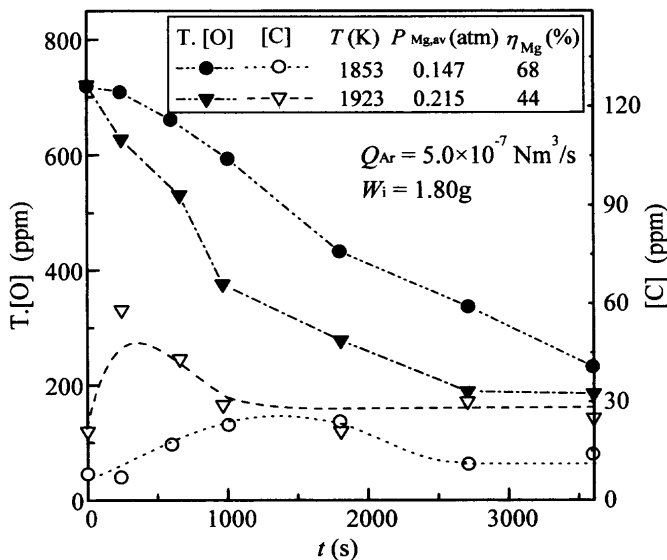


Fig. 6. Changes in total oxygen and carbon concentrations in molten iron with time for different experimental temperatures.

3.2.3 ペレット質量の影響

Fig. 5は脱酸速度に及ぼすペレット質量の影響を示した図である。ペレット質量の増加とともに、Mg蒸気の生成量が増えるため、より低濃度まで脱酸が進行する。図には、メタル中の全Mg濃度の経時変化も示した。図より、全Mg濃度は1~2ppmと非常に低いことから、脱酸反応は(7)式にしたがって進行し、その反応は気泡-メタル界面で起こり、生成したMgO介在物は気泡とともに浮上し、溶鉄より除去されると推定される。

3.2.4 溶鉄温度の影響

Fig. 6に示すように、溶鉄温度が高いほど脱酸速度が大きくなった。これは、温度が高いほどペレットの還元速度

が大きくなり、単位時間内に生成したMg蒸気量が多くなったことによる。一方、溶鉄中の炭素濃度は実験初期に増加し、その後は減少し、以後ほぼ一定となった。これより、気泡中および気泡-溶鉄界面では(11)式または(12)式の反応が起こること、さらに雰囲気CO分圧が低いと、溶鉄の自由表面では(12)式の逆反応が起こっていると推定される。また、温度が高いほど、生成CO分圧が高くなるため、(11)式および(12)式の反応速度が増加し、実験初期の炭素濃度が高くなっている。

なお、1923Kでは、ペレットの還元速度が大きく、生成したMg蒸気量が多くなるため、1853Kにおける実験結果(Fig. 3)のように、初期に溶鉄の脱酸が停滞する現象が現われなかった。

3.2.5 脱酸速度に及ぼすキャリアガス流量の影響

$T=1853\text{K}$, $W_i=1.80\text{g}$ において、 Q_{Ar} を $5.0\sim 33.3\times 10^{-7}\text{ Nm}^3/\text{s}$ と変化させた実験結果をFig. 7に示す。図より、 Q_{Ar} の増加とともに脱酸速度が小さくなる傾向がある。これは、Fig. 2に示したように、1853Kにおいては、 Q_{Ar} が増加するとともに、 η_R が減少するためと考えられる。

4. 考察

4.1 脱酸反応モデル

本反応系では、MgOの炭素熱還元反応によって、Mg蒸気とともにCOが生成するため、Mg(g)-溶鉄間の反応に加えて、Mg(g)-CO(g)間の反応、CO(g)-溶鉄間の反応、さらにはMg(g)- $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ 間の反応(Al_2O_3 浸漬管の場合)などが同時に起こり、非常に複雑である。したがって、すべ

ての反応を考慮した反応モデルの構築は非常に困難である。

ここでは、化学反応速度が非常に大きいため、溶鉄中の酸素の液側物質移動と気泡中のMgのガス側物質移動のみを考慮したモデルを考える。

最初に、気泡上昇時における脱酸反応モデルについて考える。溶鉄中の1個の気泡に着目すると、溶鉄中の酸素原子のモル数 n_o および気泡中のMgのモル数 $n_{Mg,B}$ の時間変化は、次式で表される。

$$-\frac{dn_o}{dt} = k_{L,O}(\pi d_B^2) \frac{\rho_{Fe}}{100M_O} ([\%O] - [\%O]_i) \dots\dots\dots(13)$$

$$-\frac{dn_{Mg,B}}{dt} = \frac{k_{G,Mg}}{RT} (\pi d_B^2)(P_{Mg,B} - P_{Mg,B}^i) \dots\dots\dots(14)$$

溶鉄中へのMgの溶解を無視すると、気泡中のMgの物質移動速度は溶鉄中の酸素の物質移動速度に等しくなり、次式が得られる。

$$\frac{dn_{Mg,B}}{dt} = \frac{dn_o}{dt} \dots\dots\dots(15)$$

一方、ノズルを離脱した気泡の上昇速度 $u_B (=dx/dt)$ を用いると、(13)式は次式のように書き直される。

$$-u_B \frac{dn_o}{dx} = k_{L,O}(\pi d_B^2) \frac{\rho_{Fe}}{100M_O} ([\%O] - [\%O]_i) \dots\dots\dots(16)$$

また、(7)式の脱酸反応について、反応界面で平衡を仮定すると、次式が成り立つ。

$$K_{MgO} = \frac{1}{P_{Mg,B}^i f_o [\%O]_i} \dots\dots\dots(17)^{13,14}$$

(13)~(15)、および(17)式より、 $P_{Mg,B}^i$ を消去し、 $[\%O]_i$ についての二次方程式を解くと次式を得る。

$$[\%O]_i = \frac{-\alpha P_{Mg,B} + [\%O] + \sqrt{(\alpha P_{Mg,B} - [\%O])^2 + \frac{4\alpha}{K_{MgO} f_o}}}{2} \dots\dots\dots(18)$$

ここで、 $\alpha = \frac{k_{G,Mg}}{k_{L,O}} \cdot \frac{100M_O}{\rho_{Fe}RT}$ である。

気泡中のガスが理想気体と仮定すると、Mg分圧 $P_{Mg,B}$ と $n_{Mg,B}$ の関係は次式で与えられる。

$$P_{Mg,B} = \frac{n_{Mg,B}}{n_{Ar,B} + n_{CO,B} + n_{Mg,B}} \{P_0 + \rho_{Fe}g(h_L - x)\} \dots\dots\dots(19)$$

溶鉄中を上昇する気泡の直径は、球形を仮定すると、次式で表される。

$$d_B = \left\{ \frac{6}{\pi} \cdot \frac{(n_{Ar,B} + n_{CO,B} + n_{Mg,B})}{\{P_0 + \rho_{Fe}g(h_L - x)\}} \right\}^{1/3} \dots\dots\dots(20)$$

なお、(19)および(20)式において、COは溶鉄および気泡中のMg蒸気とは反応せず、 $n_{CO,B}$ が一定に保たれるものと仮定した。

1個の気泡の上昇時においては $[\%O]$ の変化は無視できるものとして、溶鉄から除去される酸素原子のモル数をRunge-Kutta-Gill法により(16)式を数値積分して求めた。計算における上昇距離 x の区分(Δx)は浸漬管先端から浴表面までの距離の100等分である。

なお、気泡上昇時におけるガス側物質移動係数 $k_{G,Mg}$ と液側物質移動係数 $k_{L,O}$ はHigbie¹⁶⁾の式を用いて求めた。Ar-Mg-CO系の気泡中のMgの拡散係数 $D_{G,Mg}$ は、Ar-Mgの擬2元系として、Chapman-Enskogの理論式¹⁷⁾を用いて計算した。溶鉄中の酸素の拡散係数 $D_{L,O}$ は、鈴木ら¹⁸⁾の実験式から求めた。また、気泡上昇速度についてはvan Krevelen¹⁹⁾式を用いた。

1個の気泡の生成時におけるMgと酸素の反応量 $n_{Mg,f}$ 、 $n_{O,f}$ はGroothuisら²⁰⁾のモデルにより計算した。

$$n_{Mg,f} = n_{O,f} = \frac{\rho_{Fe}}{100M_O} \sqrt{\frac{D_{L,O}}{\pi}} \int_0^{t_f} \int_0^{A(t_1)} ([\%O] - [\%O]_e) \frac{dA(t_1)}{\sqrt{t_1 - t'}} dt_1 \dots\dots\dots(21)$$

モデル計算においては、浸漬管のオリフィス先端から生成する気泡径が必要である。これまでに、ノズル、オリフィスから生成する気泡の大きさについて多くの研究がある^{21,22)}。しかし、気泡生成機構は非常に複雑で、とくに本実験のように蓄気室容積が大きく(蓄気室容積に関する無次元数²¹⁾ $N_c = 36.1$)、溶鉄に濡れない浸漬管で、さらに内部にペレットが装入されている場合に対して、従来得られている気泡径の推算式の適用性は不明である。試みに、蓄気室容積が大きく、 $N_c > 9$ について、Tadakiら²²⁾が得た相関式

$$d_{B,0} = 3.8 \left(\frac{\sigma d_{ni}}{\Delta \rho g} \right)^{1/3} \dots\dots\dots(22)$$

より与えられる気泡径になったとき、気泡が離脱するものとして、(23)式より気泡の生成時間を求める。なお、本実験中に用いた Al_2O_3 製の浸漬管は溶鉄に濡れないため、(22)式中の d_{ni} は不明である。ここでは、便宜的に浸漬管先端のオリフィス径を用い、 $d_{ni} = 0.001 \text{ m}$ とした。

$$t_f = \frac{\pi}{6} \cdot \frac{d_{B,0}^3}{Q'} \dots\dots\dots(23)$$

ここで、 Q' は実験温度における吹込みガス流量である。

また、気泡生成時において、Mg蒸気は溶鉄中酸素と反応するために、 Q' はその反応量も考慮した。

気泡生成時間の計算値は、溶鉄中の酸素濃度 600~200 ppmの場合、0.092~0.090 s (気泡径は $9.1\sim 9.3\times 10^{-3}$ m)であった。一方、圧力パルス法²³⁾による測定値は0.101~0.087 sであり、計算値にほぼ一致した。したがって、モデル計算においては、気泡径と気泡生成時間の計算には(22), (23)式を用いることにする。なを、オリフィス径 d_{ni} を用いた気泡生成時間の計算値が測定値にほぼ一致することより、蓄気室が大きい場合の気泡生成がオリフィス中のガス流れに密接に関係していることが考えられるが、今後さらに検討する必要がある。

1個の気泡の生成時および上昇時において、除去された溶鉄中の酸素原子のモル数および単位時間あたりの生成気泡数を用いて、溶鉄中の酸素濃度の経時変化を計算することができる。なお、気泡中のCOによるMg蒸気の再酸化速度などが不明なため、吹き込まれるガス中のMg分圧($P_{Mg,model}$)はパラメータとして与え、実験中一定に保たれると仮定して酸素濃度の経時変化を計算した。

4.2 キャリアガス流量の影響

Fig. 7には1853Kにおいて Q_{Ar} を変化させた実験結果と反応モデルによる計算結果を示した。計算で用いた気泡中のMg分圧 $P_{Mg,model}$ は実験から求めた平均Mg分圧 $P_{Mg,av}$ より小さい。これは、気泡中のMg蒸気の一部がCOにより再酸化されること、および浸漬管の Al_2O_3 と反応することに起因すると考えられる。

4.3 気泡中のMg分圧の影響

Fig. 8では、 $T=1923K$, $W_i=3.00$ gに対する実験結果と $P_{Mg,model}$ を0.26, 0.14, 0.09 atmと変化させて計算した結果の比較を示す。実験結果は $t=1800$ sまで、 $P_{Mg,model}=0.14$ atmのときの計算結果と一致した。 $t>1800$ sでは η_R が大きく

なるため、Mg蒸気の生成速度が小さくなり、したがって、実際の気泡中のMg分圧が $P_{Mg,model}$ ($=0.14$ atm)より小さくなることにより、脱酸速度が小さくなったと考えられる。さらに、Fig. 8からも、COによるMg蒸気の再酸化などによって、 $P_{Mg,model}$ が $P_{Mg,av}$ より小さくなるのがわかる。

4.4 気泡の生成時および上昇時における気泡中のMg分圧の変化

Fig. 8の条件に基づいて、Fig. 9は、 $P_{Mg,model}=0.14$ atmとして、溶鉄中の各酸素濃度 $[O]$ (ppm)における気泡の生成時および上昇時の気泡中Mg分圧 $P_{Mg,B}$ (atm)と気泡-金属界面におけるMg分圧 $P_{Mg,B}^i$ (atm)の変化を計算した結果である。Fig.10には、 $P_{Mg,B}$ と $P_{Mg,B}^i$ に平衡する $[O]_e$ (ppm)と $[O]_i$ (ppm)の計算結果を示す。

Fig. 9より、 $[O] (>200$ ppm)が高い場合、生成時の初期に

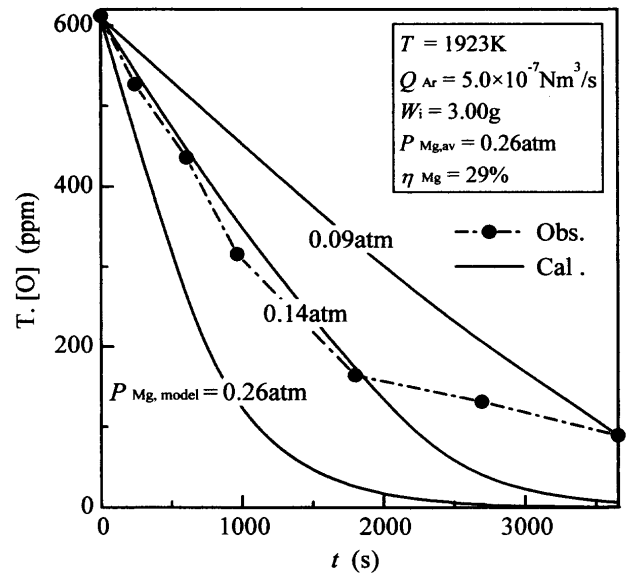


Fig. 8. Changes in calculated oxygen concentration with time for different magnesium vapour pressures.

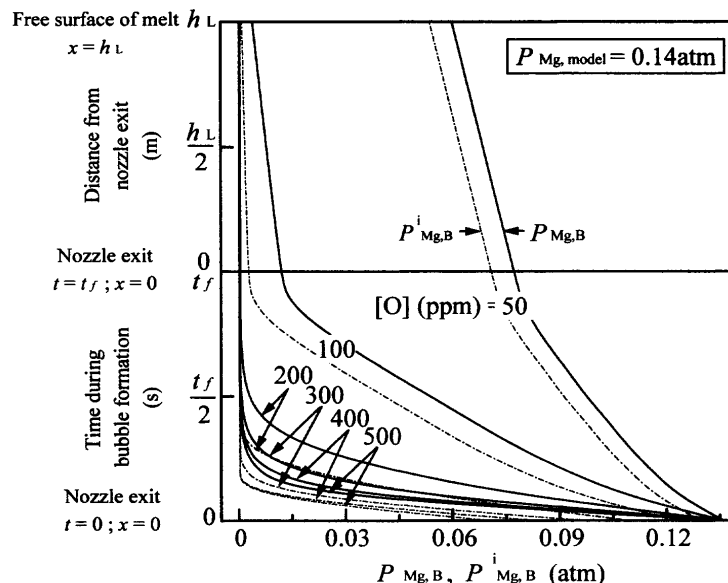


Fig. 9. Changes in calculated bulk and interfacial magnesium vapour pressures in bubble during formation and ascent periods for various bulk oxygen concentrations under the same conditions as in Fig. 8.

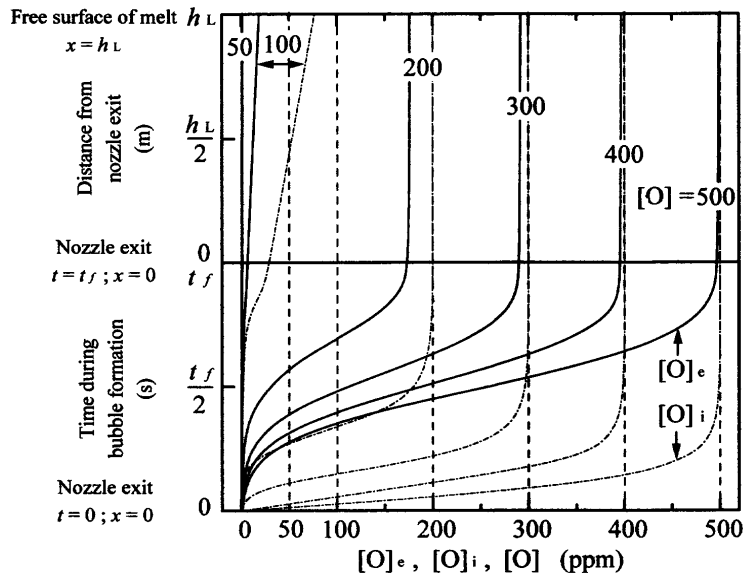


Fig. 10. Changes in calculated oxygen concentrations in equilibrium with bulk and interfacial magnesium vapour pressures in bubble during formation and ascent periods for various bulk oxygen concentrations.

において、 $P_{Mg,B}$ (実線)、 $P_{Mg,B}^i$ (鎖線) のいずれも急激に減少し、オリフィスから気泡が離脱する前には、気泡中のMgは脱酸反応によりほぼ消費されていることがわかる。Fig.10から、生成時の初期において、 $[O]_e$ (実線)、 $[O]_i$ (一点鎖線) はともに急激に増加し、さらに、 $t=t_f$ では、 $[O]_i$ と $[O]$ (点線) はほぼ等しくなっており、上昇時にはほぼ一定に保たれていることがわかる。気泡生成の初期においては、 $P_{Mg,B}$ と $P_{Mg,B}^i$ および $[O]$ と $[O]_i$ に差があることから、脱酸反応はMgのガス側物質移動と酸素のメタル側物質移動により支配されていることがわかる。しかし、オリフィスから気泡が離脱するときには、気泡中のMgは脱酸にほぼ消費されており、気泡中へのMgの供給速度、すなわちMgOの炭素還元反応が、全体の脱酸反応を律速していることが明らかである。

$[O]$ (=100 ppm)が低い場合には、気泡の生成時および上昇時においても、 $P_{Mg,B}$ と $P_{Mg,B}^i$ (Fig. 9), および $[O]$ と $[O]_i$ (Fig.10)に差があり、気泡上昇時にも脱酸が進行していること、およびMgのガス側物質移動と酸素のメタル側物質移動が脱酸反応の律速段階であることがわかる。酸素濃度が $[O]=50$ ppmとさらに低くなると、Fig.10より、 $[O]_i=0$ ppmであり、脱酸反応は酸素のメタル側物質移動により律速されることが明らかである。

なお、以上の脱酸反応の律速段階に関する考察は、本計算条件下 ($d_{B,0}=9$ mm, 気泡の浴内滞留時間 $t_r=0.3$ s, $P_{Mg,model}=0.14$ atm)について適用されるもので、これらの条件が変わるときには、律速段階も変化するため、別途検討が必要がある。

5. 本脱酸法の実際への応用

以上の実験結果から明らかなように、製鋼温度ではMgOの炭素熱還元速度は小さく、脱酸に長時間を要する。したがって、実際に本脱酸法を応用するためには、この欠点を克服する必要がある。これまでに、著者らはMgO-Cペレット中に鉄²⁴⁾、スラグ粉末²⁵⁾を添加する、あるいは還元剤に活性炭¹⁰⁾を使用する、ことなどによって還元速度が向上することを明らかにした。また、MgO-Cペレットを加熱し、溶鉄温度より高くすることによりMgOの還元速度をはやめることができる。さらに、炭素の代わりに、Al²⁶⁾を使用することにより、MgOの還元速度が著しく増加することも確認している。

以上により、MgOの熱還元反応を促進することによって、溶鉄の脱酸速度を増加させることができ、実際への応用が可能になると推察される。

6. 結言

新しい溶鉄のMg脱酸プロセスについての基礎的研究を行った。実験においては、MgO-Cペレットを装入したAl₂O₃ (またはMgO) 管を溶鉄中に浸漬し、その場製造したMg蒸気をArキャリアガスとともに溶鉄中に吹込み、溶鉄中の酸素、炭素、Mgの各濃度の経時変化を測定した。実験条件は、溶解鉄質量400 g, 初期酸素濃度750~200 ppm, ペレット質量0.90~3.00 g, キャリアガス流量5.0~33.3×10⁻⁷ Nm³/sの範囲で変化させた。実験結果について速度論的考察を加え、以下の結論を得た。

(1) MgOの炭素熱還元反応によりその場製造したMg蒸気による溶鉄の脱酸が可能である。この脱酸速度はMg

蒸気の供給速度に強く支配される。

(2) MgOの還元温度を高く、使用ペレット質量を多くすることにより、Mg蒸気の生成速度が増加し、溶鉄の脱酸が促進される。

(3) 生成Mg蒸気の脱酸効率は、浸漬管の材質、実験温度、溶鉄中の酸素濃度、ペレット質量に依存し、本実験条件下では77~29%であった。

(4) 脱酸生成物のMgOは気泡とともに浮上するか、あるいはAl₂O₃浸漬管と反応するため、溶鉄中に残存するMgO介在物は非常に少ない。

(5) Mg蒸気による溶鉄の脱酸反応が、Mg蒸気の気泡中の物質移動と酸素の溶鉄中の物質移動の混合律速として、反応モデルを構築した。これより、

- i) 気泡生成時の脱酸反応の寄与が非常に大きい。
また、一例として、溶鉄中に吹き込まれる気泡中のMg分圧 $P_{Mg,model}=0.14\text{ atm}$ について、溶鉄の脱酸反応を検討した。その結果、
- ii) 溶鉄中の酸素濃度が高い場合([O]>200 ppm), 脱酸速度はMg蒸気の供給速度により支配される。
- iii) 溶鉄中の酸素濃度が[O]=100 ppmの場合、脱酸反応はMgと酸素の気泡-メタル界面への物質移動の混合律速となる。
- iv) 溶鉄中の酸素濃度が[O]=50 ppmとさらに低くなると、脱酸反応は酸素のメタル側物質移動律速となる。
- v) 気泡中のMg蒸気はCOにより一部再酸化され、Mgの脱酸効率が低下する。

などが明らかになった。

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金(基盤研究(B)(2)11555192)により行われたことを記し、謝意を表します。

記号

A	: 気泡-メタル界面積 (m ²)
$dA(t)$: 時間 t において生成した表面エレメント (m ²)
d_B	: 気泡径 (m)
$d_{B,0}$: 浸漬管のオリフィスから生成する初期気泡径 (m)
d_{ni}	: 浸漬管のオリフィス径 (m)
$D_{G,Mg}$: 気泡中のMgの拡散係数 (m ² /s)
$D_{L,O}$: 溶鉄中の酸素の拡散係数 (m ² /s)
f_0	: 溶鉄中の酸素の活量係数 (-)
g	: 重力加速度 (m/s ²)
h_L	: 浸漬管の浸漬深さ (m)
$k_{G,Mg}$: 気泡中のMgの物質移動係数 (m/s)
$k_{L,O}$: 溶鉄中の酸素の物質移動係数 (m/s)
K_{MgO}	: 平衡定数 (1/atm%)
M_O	: 酸素の原子量 (kg/mol)
N_C	: 蓄気室容積に関する無次元数 ($=4V_C\Delta\rho g\pi d_{ni}^2/(P_0+\rho_{Fe}gh_L)$) (-)
$n_{Ar,B}$: 気泡中のArのモル数 (mol)
$n_{CO,B}$: 気泡中のCOのモル数 (mol)
$n_{Mg,B}$: 気泡中のMgのモル数 (mol)
$n_{Mg,f}$: 1個の気泡の生成時におけるMgの反応量 (mol)
n_O	: 溶鉄中の酸素原子のモル数 (mol)
$n_{O,f}$: 1個の気泡の生成時に溶鉄から除去される酸素原子のモ

	ル数 (mol)
[O]	: 溶鉄中の酸素濃度 (ppm)
[O] _e	: 気泡中のMg分圧と平衡する酸素濃度 (ppm)
[O] _{Initial}	: 初期酸素濃度 (ppm)
[O] _i	: 気泡-メタル界面の酸素濃度 (ppm)
P_0	: 雰囲気圧力 (atm)
$P_{Mg,av}$: 実験結果から求めた溶鉄へ吹き込まれる気泡中の平均Mg分圧 (atm)
$P_{Mg,B}$: 気泡中のMg分圧 (atm)
$P_{Mg,B}^i$: 気泡-メタル界面におけるMg分圧 (atm)
$P_{Mg,model}$: モデル計算で用いた溶鉄へ吹き込まれる気泡中のMg分圧 (atm)
P_T	: 浸漬管先端における静圧 (atm)
Q_{Ar}	: Arキャリアガス流量 (Nm ³ /s)
Q_{Mg}	: Mg蒸気平均生成速度 (Nm ³ /s)
Q'	: 浸漬管先端におけるMg蒸気と溶鉄中酸素との反応量を考慮した吹き込みガス流量 (m ³ /s)
R	: 気体定数 (m ³ ·atm/K/mol)
T	: 温度 (K)
t	: 時間 (s)
t_r	: 気泡の浴内滞留時間 (s)
u_B	: 気泡上昇速度 (m/s)
V_C	: 蓄気室容積 (m ³)
W_i	: 実験前のペレットの質量 (kg)
W_f	: 実験後のペレットの質量 (kg)
[%O]	: 溶鉄中の酸素濃度 (%)
[%O] _i	: 気泡-メタル界面の酸素濃度 (%)
x	: 気泡の上昇距離 (m)
$\Delta\rho$: 溶鉄と吹込みガスの密度差 (kg/m ³)
ρ_{Fe}	: 溶鉄の密度 (kg/m ³)
σ	: 表面張力 (N/m)
η_{Mg}	: Mgの脱酸効率 (%)
η_R	: ペレットの還元率 (%)

文 献

- 1) L.Huet, P.Jonsson and F.Reinholdsson: *Steelmaking Conference Proceedings*, Vol. 80, ISS, Penn., (1997), 639.
- 2) T.Nishi and K.Shinme: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 837.
- 3) W.W.Scott and R.A.Swift: *Steelmaking Proceedings*, Vol. 61, ISS-AIME, Chicago, (1978), 128.
- 4) V.Brabie: *Steel Res.*, **68** (1997), 54.
- 5) J.T.Haddock, I.Hussain, A.G.Fox, J.K.Batham and E.T.R.Jones: *Iron-making Steelmaking*, **21** (1994), 479.
- 6) G.G.Mikhailov and L.A.Chernova: *Russ. Math. (Iz.VUZ)*, **9** (1994), 18.
- 7) *Magnesium and Magnesium Alloys*, ed. by M.M.Avedesian and H.Baker, ASM Specialty Handbook, ASM International, OH, (1999), 3.
- 8) M.Ahamadi, M.Hirasawa and M.Sano: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 1366.
- 9) M.Sano, Y.Han, T.Sawada and M.Kato: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 855.
- 10) L.Hong, K.Okumura and M.Sano: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 729.
- 11) N.Standish and W.Huang: *ISIJ Int.*, **31** (1991), 241.
- 12) K.L.Komarek, A.Coucoulas and N.Klinger: *J. Electrochem. Soc.*, **7** (1963), 783.
- 13) X.Zhang, Q.Han and D.Chen: *Metall. Mater. Trans. B.*, **22B** (1991), 918.
- 14) H.Itoh, M.Hino and S.Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 623.
- 15) N.Yoshino, H.Nishio and M.Hara: *Taikabutsu*, **33** (1981), 42.
- 16) R.Higbie: *Trans. AICHE.*, **31** (1935), 365.
- 17) G.H.Geiger and D.R.Poirer: *Transport Phenomena in Metallurgy*, Addison Wesley Publishing Co., Mass, (1972), 453.
- 18) K.Suzuki and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **57** (1971), 2219.
- 19) D.W.van Krevelen and P.J.Hoftijzer: *Chem. Eng. Prog.*, **46** (1950), 29.
- 20) H.Groothuis and H.Kramers: *Chem. Eng. Sci.*, **4** (1955), 17.
- 21) M.Sano and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **60** (1974), 348.
- 22) T.Tadaki and S.Maeda: *Chem. Eng.*, **27** (1963), 147.
- 23) M.Sano and K.Mori: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **17** (1976), 344.
- 24) T.Goto, K.Okumura, S.Yamada and M.Sano: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 961.
- 25) K.Okumura, M.Sano, K.Ozaki and R.Kakimoto: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 732.
- 26) L.Hong, K.Okumura and M.Sano: *Metall. Mater. Trans. B.*, **30B** (1999), 1003.