

# マグネシアのアルミニウム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\*<sup>2</sup>・桑原 守\*<sup>2</sup>・佐野 正道\*<sup>2</sup>

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

Jiayi SHAN, Keiji OKUMURA, Mamoru KUWABARA and Masamichi SANO

**Synopsis :** A novel method of deoxidation of molten iron is proposed with magnesium vapour produced *in-situ* by aluminothermic reduction of magnesia. A reaction model is developed to examine the rate controlling mechanism and highly efficient deoxidation with magnesium vapour. It is shown that, in order to achieve the high efficiency, control of the magnesium vapour pressure in the injected bubble is essential.

In the experiments, the pressure of Mg vapour in the injected bubble was changed with pellet mass, pellet charging method, Ar carrier gas flow rate, size of MgO powder in the pellet and reduction temperature of pellet. It is found that the calculated results are well consistent with the experimental results. In the early period of the experiment, the Mg pressure in the bubble is high, so that the deoxidation rate is controlled by the mass transfer of oxygen in the melt. In the following period, the Mg pressure becomes lower, and the deoxidation rate is controlled by the mass transfer of Mg vapour in the bubble and oxygen in the melt. The experimental results show that the deoxidation efficiency increased with increasing Ar carrier gas flow rate and decreasing reduction temperature of pellet. Dividing the pellet charging into several portions is also effective to increase the deoxidation efficiency. It is shown that all these changes in the operating conditions are concerned with the control of the Mg vapour pressure in the injected bubble for improving the deoxidation process.

**Key words:** deoxidation; magnesium vapour; molten iron; aluminothermic reduction; magnesia; pellet; injection nozzle; mathematical model; inclusion; clean steel.

## 1. 緒言

溶鋼脱酸の目的は、溶鋼中の酸素（溶解酸素および酸化物介在物）を低下させたり、溶鋼中に残留する介在物の形態や分布を調節して無害化することにある。従来、溶鋼の脱酸平衡および介在物除去に関する多くの研究が行われてきた。一方、メタル中に残留した微細な脱酸生成物を有効利用する観点から、鋼の結晶粒度を調整する技術（オキサイドメタラジー<sup>1)</sup>）も研究されている。

著者らは、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溶鉄中に吹き込む、新しい脱酸法を提案した<sup>2)</sup>。また、MgOのAl熱還元反応によりその場製造したMg蒸気を用いた溶鉄の脱酸における吹込みノズルの閉塞挙動を調べた<sup>3)</sup>。

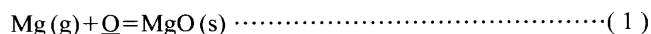
本研究では、キャリアガス-Mg蒸気混合ガス吹込みによる溶鉄の脱酸プロセスに対する反応モデルを構築し、反応の律速段階、最適操作条件を検討した。実験においては、緻密質のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製浸漬管の側面にZrO<sub>2</sub>製のガス吹込み用の細管を取り付けた吹込みノズルを溶鉄中に浸漬した後、MgO-Alペレットをノズル内に投入して、MgOのAl熱還元反応によりその場製造したMg蒸気吹込みによる溶鉄の脱酸実験を行った。脱酸速度に及ぼすペレットの質量、ペ

レットの添加方法、キャリアガス流量、ペレット中のMgO粒径、ペレットの還元温度の影響を調べた。これらの実験結果と反応モデルによる計算結果を比較し、モデルの妥当性を検証するとともに、本脱酸法の高効率化について考察した。

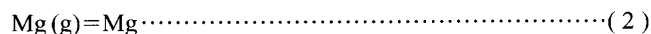
## 2. Mg蒸気吹込みによる溶鉄の脱酸反応モデル

### 2.1 脱酸反応モデル

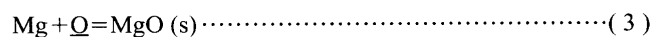
本脱酸法においては、ノズル内で生成したMg蒸気はArキャリアガスとともに溶鉄中に吹き込まれる。気泡-メタル界面における脱酸反応は次式で表される。



また、一部のMg蒸気は溶鉄中に溶解する。



したがって、メタル中では次式により脱酸反応が進行する。



ここでは、前報<sup>2)</sup>と同様に、Mg蒸気と酸素の反応は気泡-

平成14年1月9日受付 平成14年2月21日受理 (Received on Jan. 9, 2002; Accepted on Feb. 21, 2002)

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

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

メタル界面で起こると仮定し、溶鉄中酸素の液側物質移動と気泡中 Mg のガス側物質移動を律速段階として考慮する。なお、(3)式による脱酸反応は、後述するように、(1)式による脱酸反応と比較して寄与が小さく、また、溶鉄中に溶解した Mg による脱酸速度をモデル化することは困難なため、無視する。

まず、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。

$$-\frac{dn_o}{dt} = k_{L,O}(\pi d_B^2) \frac{\rho_{Fe}}{10^6 M_O} ([O] - [O]_i) \dots\dots\dots (4)$$

$$-\frac{dn_{Mg,B}}{dt} = \frac{k_{G,Mg}}{RT} (\pi d_B^2) (P_{Mg,B} - P_{Mg,B}^i) \dots\dots\dots (5)$$

(1)式の脱酸反応について、反応界面で平衡を仮定する。また、 $dn_o/dt = dn_{Mg,B}/dt$  とすると、(4)、(5)式より、 $[O]_i$  は次式により表される。

$$[O]_i = \frac{-\alpha P_{Mg,B} + [O] + \sqrt{(\alpha P_{Mg,B} - [O])^2 + \frac{4 \times 10^4 \alpha}{K_{MgO} f_O}}}{2} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 $K_{MgO}^{4,5)}$  は(1)式の平衡定数、 $\alpha = (k_{G,Mg}/k_{L,O}) \cdot (10^6 M_O / \rho_{Fe} RT)$  である。

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、(4)式は次式に変形される。

$$-u_B \frac{dn_o}{dx} = k_{L,O}(\pi d_B^2) \frac{\rho_{Fe}}{10^6 M_O} ([O] - [O]_i) \dots\dots\dots (7)$$

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(7)式を数値積分して求める。

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 Grootius ら<sup>6)</sup>のモデルにより計算する。

$$n_{Mg,f} = n_{O,f} = \frac{\rho_{Fe}}{10^6 M_O} \sqrt{\frac{D_{L,O}}{\pi}} \int_0^{t_f} \int_0^{A(t_i)} ([O] - [O]_i) \frac{dA(t')}{\sqrt{t_i - t'}} dt_i \dots\dots\dots (8)$$

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。

2・2 脱酸反応の律速段階

溶鉄中の酸素濃度  $[O]$  (ppm) をパラメータとして、気泡中の Mg 分圧  $P_{Mg,B}$  (atm) が気泡-メタル界面酸素濃度  $[O]_i$

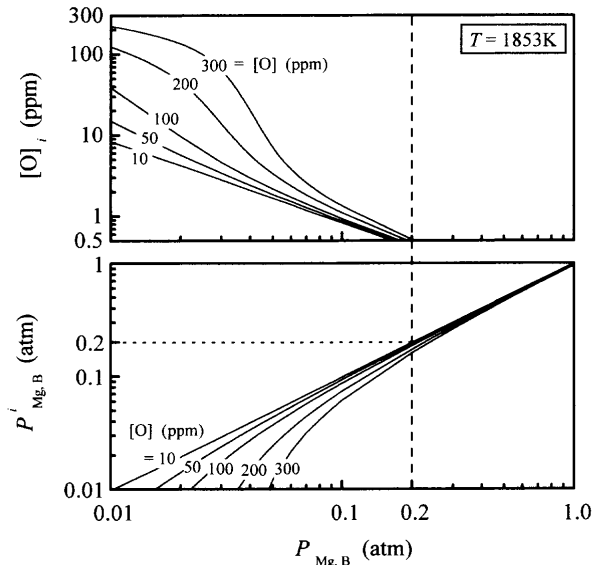


Fig. 1. Dependence of calculated interfacial oxygen concentration and magnesium vapour pressure on magnesium vapour pressure in bubble for various bulk oxygen concentrations.

(ppm) および界面 Mg 分圧  $P_{Mg,B}^i$  (atm) に及ぼす影響を Fig. 1 に示す。図より、 $P_{Mg,B}$  の増加とともに、 $[O]_i$  は減少し、 $P_{Mg,B}^i$  は増加することがわかる。 $[O] < 300$  ppm の場合、 $P_{Mg,B} > 0.2$  atm では、 $[O]_i < 0.5$  ppm、 $P_{Mg,B}^i = P_{Mg,B}$  である。これは、 $P_{Mg,B}$  が 0.2 atm 以上と高い場合、酸素のメタル側物質移動が脱酸速度を律速することを示している。一方、 $P_{Mg,B} < 0.2$  atm では、 $[O]$  が大きいほど、 $P_{Mg,B}$  に比較して  $P_{Mg,B}^i$  は小さくなる。この場合、脱酸速度は Mg のガス側物質移動と酸素のメタル側物質移動の混合律速となる。

2・3 脱酸効率

1個の気泡に着目し、溶鉄中に吹き込まれた Mg 蒸気の脱酸効率  $\eta_{Mg,B}$  (%) を次式により定義する。

$$\eta_{Mg,B} = \left( \frac{\text{気泡生成時と上昇時において脱酸に  
使われる Mg 蒸気のモル数}}{\text{ノズルの先端で気泡に吹き込まれる  
Mg 蒸気のモル数}} \right) \times 100 \dots\dots\dots (9)$$

溶鉄中酸素濃度  $[O]$  をパラメータとして、吹き込まれるガス中の Mg 分圧  $P_{Mg}$  (atm) と  $\eta_{Mg,B}$  の関係を Fig. 2 に示す。Fig. 2 の計算条件は、本実験条件とほぼ同一で、吹き込み深さ  $h = 0.045$  m、生成気泡径  $d_{B,0} = 0.9 \sim 1.4 \times 10^{-2}$  m、吹き込まれるガス中の Mg 分圧  $P_{Mg} = 0 \sim 1.0$  atm とした。なお、 $d_{B,0}$  は、前報<sup>2)</sup>と同様に、溶鉄中の酸素濃度により変化する表面張力を用いて Tadaki らの式<sup>7)</sup>より求めたものである。図より、 $[O] > 100$  ppm において、 $[O]$  が増加すると、より高い  $P_{Mg}$  で  $\eta_{Mg,B}$  が約 100% となることがわかる。しかし、さらに  $P_{Mg}$  が高くなると、 $\eta_{Mg,B}$  が急激に低下し、 $P_{Mg} = 1.0$  atm

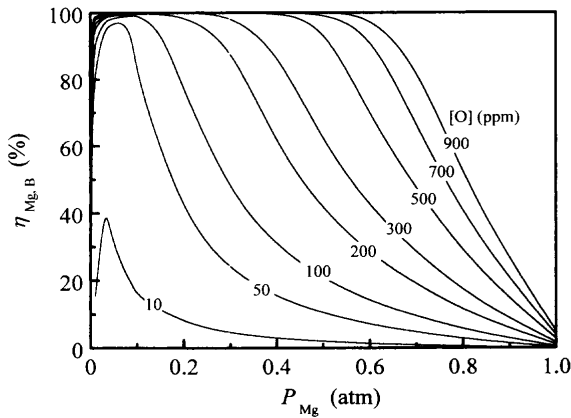


Fig. 2. Dependence of calculated deoxidation efficiency on vapour pressure of magnesium in injected bubble for various oxygen concentrations in molten iron. ( $T=1853\text{K}$ ,  $W_{\text{Fe}}=400\text{g}$ ,  $h=0.045\text{m}$ ,  $d_{B,0}=0.9\sim 1.4\times 10^{-2}\text{m}$ )

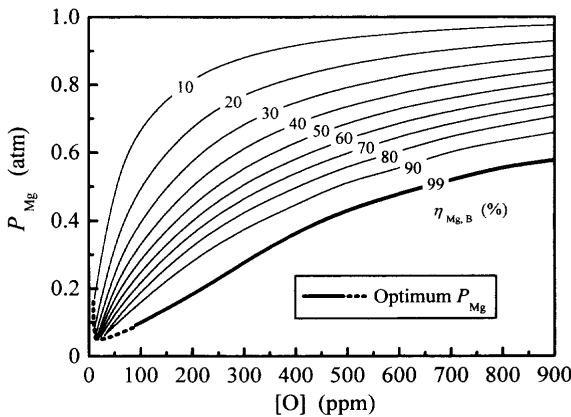


Fig. 3. Relation between magnesium vapour pressure in injected bubble and oxygen concentration in molten iron for various calculated deoxidation efficiencies of magnesium. ( $T=1853\text{K}$ ,  $W_{\text{Fe}}=400\text{g}$ ,  $h=0.045\text{m}$ ,  $d_{B,0}=0.9\sim 1.4\times 10^{-2}\text{m}$ )

では[O]に無関係に  $\eta_{\text{Mg},B}$  は10%以下と非常に小さくなる。これは、 $P_{\text{Mg}} > 0.2\text{atm}$ においては、脱酸速度は溶鉄中の酸素の物質移動律速であるため、 $P_{\text{Mg}}$ が高い場合、気泡中の過剰のMgが未反応のまま浴表面から放出されることによる。一方、 $[O] < 100\text{ppm}$ において、ある  $P_{\text{Mg}}$ 以下ではその減少とともに  $\eta_{\text{Mg},B}$ の低下が顕著になる。また、 $\eta_{\text{Mg},B}$ の最大値は[O]の減少により低下する。これは、 $P_{\text{Mg}}$ と[O]の減少とともに気泡中のMgおよび溶鉄中の酸素の物質移動速度が減少すること、さらに気泡中の  $P_{\text{Mg}}$ は[O]との平衡値以下には低下しないことによる。

以上より、Mg蒸気吹込みにより溶鉄の脱酸を効率的に行うためには、吹込みガス中のMg分圧を最適値に制御することが必須であることがわかる。

Fig. 2で示されている  $\eta_{\text{Mg},B}$ の最大値より右側の部分を再整理して、 $\eta_{\text{Mg},B}$ をパラメータとして、一定の  $\eta_{\text{Mg},B}$ における  $P_{\text{Mg}}$ と[O]の関係をFig. 3に示した。Fig. 3より、 $\eta_{\text{Mg},B} > 99\%$ となる  $P_{\text{Mg}}$ の範囲は[O]の増加とともに広くなること

がわかる。なお、 $[O] < 90\text{ppm}$ では  $\eta_{\text{Mg},B} > 99\%$ となる  $P_{\text{Mg}}$ は存在せず、 $P_{\text{Mg}}$ を低く制御しても[O]の低下とともに  $\eta_{\text{Mg},B}$ は低下する。

### 3. 実験装置と方法

実験装置および方法は、前報<sup>2,3)</sup>とほぼ同一である。実験は高周波誘導溶解炉を用いて、1853K, Ar雰囲気下で行った。MgOるつぼ(内径40mmφ, 高さ100mm)内の電解鉄約400gを溶解した後、溶鉄中の初期酸素濃度を300ppmに調整した<sup>8)</sup>。Arキャリアガス(流量:  $Q_{\text{Ar}}=5.0\sim 16.6\times 10^{-7}\text{Nm}^3/\text{s}$ )を吹込みながら、ノズルを溶鉄中に所定の深さ(吹込み深さ:  $h=0.045\text{m}$ )まで浸漬した。その後、ノズル内にMgO-Alペレットを投入し、脱酸実験を開始した。ペレットの総質量  $W_T$ は0.60g, 1.80gとし、 $W_T=1.80\text{g}$ の場合には3回または6回に分割してノズル内に投入した実験も行った。1回の投入ペレットの質量  $W_i$ は、分割投入回数が3回, 6回の場合、それぞれ0.60g, 0.30gである。なお、ペレットの分割投入の時間間隔は120sとした。実験開始後、適当な時間間隔で試料を採取し、溶鉄中のT.[O], T.[Mg]の分析に供した。一部の試料についてはSEMにより非金属介在物の観察を行った。

実験で用いたペレットはMgOとAlのモル比が4:2である。MgO粉末は純度99.99%, 平均粒径0.4μmで、一部の実験では純度99.0%以上、粒径74~297μmである。Al粉末は純度99.5%, 粒径75~150μmである。所定量のMgO粉末とAl粉末を十分混合した後、CIP(Cold Isostatic Press)により、1h, 圧力150MPaで円柱状(長さ3mm, 直径2mmφ, 質量約0.035g)の圧密体に成形した。

溶鉄に浸漬する吹込みノズルは、緻密質のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製浸漬管(外径15mmφ, 内径11mmφ)の側面に4個の孔を開け、それらの孔に4本の緻密質のZrO<sub>2</sub>製ガス吹込み管(外径2mmφ, 内径1mmφ, 長さ6mm)を取り付けて作製した。

### 4. 実験結果と考察

#### 4.1 MgOのAl熱還元速度

4MgO-2Alペレットの総括反応式は(10)式により表される。



MgOの還元率  $\eta_R(\%)$ は以下のように定義する。なお、簡単のため、ここではAlのサブオキサイドガスの生成<sup>4)</sup>は無視し、生成ガスはMg蒸気のみと仮定した。

$$\eta_R = \left( \frac{W_i - W_f}{3M_{\text{Mg}}} \right) / \left( \frac{W_i}{4M_{\text{MgO}} + 2M_{\text{Al}}} \right) \times 100 \dots\dots\dots(11)$$

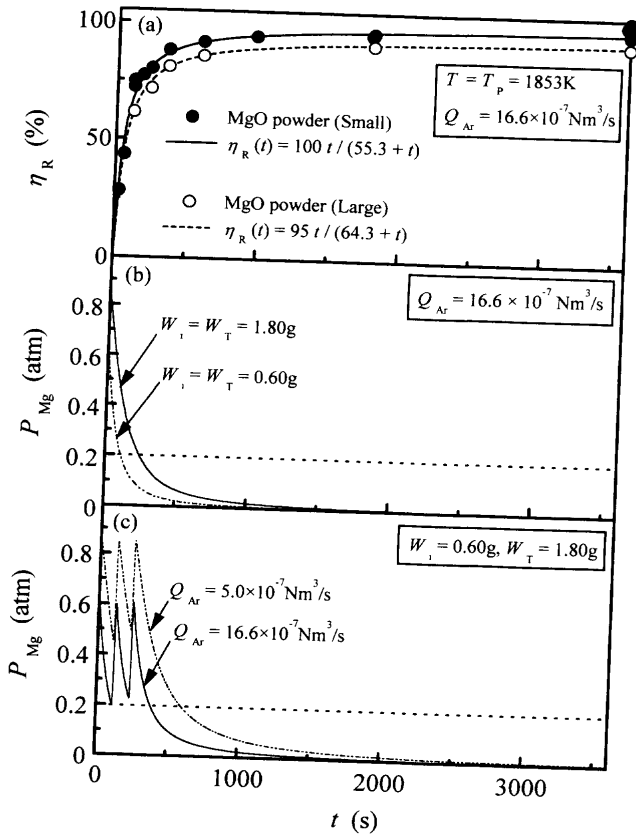


Fig. 4. Changes in reduction ratio of pellet and magnesium vapour pressure in injected bubble with time.

Fig. 4(a)には、平均粒径  $0.4 \mu\text{m}$  (Small)と粒径  $74\sim 297 \mu\text{m}$  (Large) の MgO 粉末で作製したペレットを用い、キャリアガス流量  $Q_{Ar}$  が  $16.6 \times 10^{-7} \text{Nm}^3/\text{s}$  で、実験温度が  $1853\text{K}$  における  $\eta_R$  の経時変化を示す。図より、実験初期は還元速度が非常に大きく、 $120\text{s}$  で  $\eta_R$  がそれぞれ  $75, 62\%$  に達し、その後、還元速度は小さくなり、 $3600\text{s}$  後には、 $\eta_R$  がそれぞれ  $100, 93\%$  になる。また、粒径の小さい MgO 粉末を用いて成形したペレットの方が、粒径の大きいペレットより、実験初期の還元速度はやや大きくなった。本研究では  $\eta_R$  の経時変化を次式により近似した。

小さい MgO 粉末:

$$\eta_R(t) = \frac{100t}{55.3+t} \quad (0 < t \leq 3600\text{s}) \quad \dots\dots\dots(12)$$

大きい MgO 粉末:

$$\eta_R(t) = \frac{95t}{64.3+t} \quad (0 < t \leq 360\text{s}) \quad \dots\dots\dots(13)$$

任意の時間  $t(\text{s})$  における Mg 蒸気生成速度  $N_{Mg}(\text{mol/s})$  は  $\eta_R$  を用いて次式により求める。

$$N_{Mg} = \left( \frac{\eta_R(t+6) - \eta_R(t)}{6} \right) \cdot \left( \frac{3W_i}{4M_{MgO} + 2M_{Al}} \right) \quad \dots\dots\dots(14)$$

ここで、 $\eta_R(t), \eta_R(t+6)$  はそれぞれ時間  $t, t+6$  におけるペレットの還元率である。したがって、ノズルから溶鉄へ吹き込まれるガス中の Mg 蒸気分圧  $P_{Mg}(\text{atm})$  は次式により計算できる。

$$P_{Mg} = \frac{N_{Mg} P_T}{\frac{Q_{Ar}}{273R} + N_{Mg}} \quad \dots\dots\dots(15)$$

ここで、 $P_T$  は吹込みノズル先端の静圧 (atm) である。Fig. 4(b)には、 $Q_{Ar}$  が  $16.6 \times 10^{-7} \text{Nm}^3/\text{s}$ 、ペレットの質量  $W_T$  が  $0.60\text{g}$  と  $1.80\text{g}$  で、ペレットを1回で投入した場合の  $P_{Mg}$  の経時変化を示す。図より、ペレット投入直後 ( $t=0\text{s}$ ) は  $P_{Mg}$  は非常に高く、その後、急激に減少することがわかる。また、ペレットの投入量が少ない方が  $P_{Mg}$  は小さくなる。

Fig. 4(c)は、 $Q_{Ar}$  が  $5.0 \times 10^{-7}$  および  $16.6 \times 10^{-7} \text{Nm}^3/\text{s}$  で、 $1.80\text{g}$  のペレットを3回に分割して投入した場合 ( $W_i=0.60\text{g}, W_T=1.80\text{g}$ ) の  $P_{Mg}$  の経時変化を示した図である。図において、ペレット投入直後 ( $t=0, 120$  および  $240\text{s}$ ) に  $P_{Mg}$  が大きくなっている。また、 $\eta_R$  が  $Q_{Ar}$  に依存しないと仮定すると、 $Q_{Ar}$  を大きくすることにより、 $P_{Mg}$  は小さくなる。さらに、Fig. 3(b)と Fig. 3(c)を比較すると、ペレットを分割して投入した方が、 $t=0\text{s}$  において  $P_{Mg}$  が低くなる一方、 $P_{Mg} > 0.2\text{atm}$  の Mg 蒸気分圧をもつガスがより長く吹き込まれ、吹込みガス中の Mg 蒸気分圧の低下が遅くなることわかる。

以上より、ペレットの質量、添加法およびキャリアガス流量により、吹込みガス中の Mg 蒸気分圧を制御できることが明らかである。

#### 4.2 溶鉄の脱酸速度に対する各種操作因子の影響

##### 4.2.1 ペレット質量

Fig. 5は、溶鉄中の全酸素濃度  $T.[\text{O}]$  および全 Mg 濃度  $T.[\text{Mg}]$  の経時変化に及ぼすペレット質量の影響を示した図である。図において、実験初期の脱酸速度が非常に大きい。これは、Fig. 4から明らかなように、MgO の還元速度、したがって Mg 蒸気の発生速度が実験初期に大きいことによる。また、ペレット質量の多い方が Mg 蒸気の生成量が多いため、酸素濃度の低下が大きい。図には、次式により定義される新しい Mg 蒸気の脱酸効率  $\eta_{Mg}(\%)$

$$\eta_{Mg} = \frac{\text{溶鉄中の減少した酸素元素のモル数}}{\text{ペレットから生成した Mg 蒸気のモル数}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(16)$$

を示した。 $\eta_{Mg}$  は、ペレット質量  $W_T=0.60, 1.80\text{g}$  において、それぞれ  $\eta_{Mg}=53, 22\%$  とかなり小さい。これは、本実験条件下では Fig. 4(b) に示したように溶鉄への吹込みガス中の Mg 蒸気分圧  $P_{Mg}$  が、実験初期には、Fig. 3 における  $\eta_{Mg,B}=99\%$  に対応する最適な  $P_{Mg}$  よりかなり高いことによる。また、ペレット質量の少ない方が  $\eta_{Mg}$  が大きい理由は、

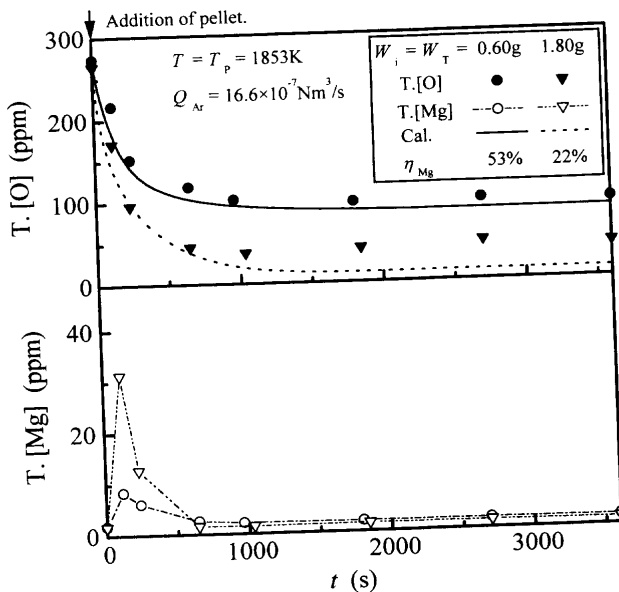


Fig. 5. Changes in total oxygen and magnesium concentrations in molten iron with time for different pellet masses.

吹込みガス中のMg蒸気分圧が比較的低かったこと(Fig. 4(b)), およびペレットから生成したMg蒸気量が少なく、比較的高酸素濃度域における脱酸であったことによる。

Fig. 5には、脱酸モデルによる酸素濃度の経時変化の計算結果も示した。図より、本モデルにより実験結果をほぼ説明できることがわかる。ただし、 $t > 1000$  sにおいて実験値は計算値より大きくなる傾向があった。 $t > 1000$  sにおいては、ペレットの還元速度が非常に小さくなるため、(12)式で表したペレットの還元率の経時変化における若干の誤差が非常に大きく影響する。したがって、 $t > 1000$  sにおいて実験値と計算値を比較するためには、ペレットの還元率のさらに正確な測定が必要である。また、MgOるつぼの解離反応<sup>9)</sup>による酸素濃度の増加も考えられるが、詳細は不明であり、今後検討する必要がある。

Fig. 5において、メタル中の全Mg濃度  $T.[Mg]$  は実験初期に増加し、その後減少してほぼ一定値となる。また、ペレット質量の多い方が、実験初期の  $T.[Mg]$  の増加が大きくなった。Fig. 6には、Fig. 5の  $W_T = 1.80$  gの実験で、 $t = 132$  sにおけるサンプリング鉄試料中に観察されたMgO介在物の写真を示した。これより、Fig. 5に示した  $T.[Mg]$  は脱酸生成物のMgO介在物に起因すると考えられる。なお、MgOの介在物形状は球状であり、大きさは直径約  $0.5 \mu\text{m}$  で、微細であった。

以上より、本実験における脱酸機構はつぎのように考えられる。MgO-Alペレットから発生したMg蒸気は、Arキャリアガスとともに溶鉄中に吹き込まれ、気泡-メタルの界面で(1)式により溶鉄中の酸素と反応し、脱酸生成物MgOを生成する。生成したMgOの多くは気泡とともに浮上除去される。

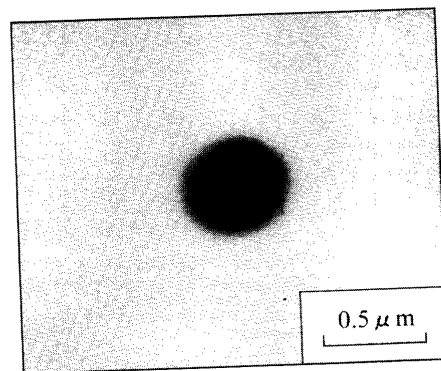


Fig. 6. SEM micrograph of magnesia inclusion. ( $T.[O] = 171$  ppm,  $T.[Mg] = 31$  ppm)

一方、MgOの還元速度は初期に非常に大きく、気泡中のMg蒸気分圧も高い。したがって、気泡-メタル界面まで到達する酸素と反応する以上のMgが気泡中に過剰に存在すれば、(2)式に示すように、Mgが溶鉄中に溶解する。しかし、本実験の場合、初期酸素濃度が高いため、メタル中には溶解Mgはほとんど存在せず、(3)式により、溶解Mgは溶鉄中で酸素と反応し、MgOが生成し、介在物として浴内に残留する。これが、 $T.[Mg]$ の増加の主な原因となったと考えられる。

なお、 $W_T = 1.80$  g,  $W_i = 0.30 \sim 0.60$  g,  $Q_{Ar} = 16.6 \times 10^{-7} \text{Nm}^3/\text{s}$ の条件下で、実験開始から溶鉄中の最大の  $T.[Mg]$  濃度に到達する時間までの  $T.[Mg]$  濃度の増加とその間の  $T.[O]$  濃度の減少との比較を行った。 $T.[Mg]$  濃度の増加は  $T.[O]$  濃度の減少と比較すると約  $1/10$  である。また、 $T.[Mg]$  濃度(主としてMgO介在物)を酸素濃度に変換すると、(3)式の反応による溶解酸素濃度の減少は全酸素濃度  $T.[O]$  の減少と比較して約  $3/20$  ( $1/10 \times M_{Mg}/M_O = 1/10 \times 24/16 = 3/20$ ) となる。したがって、本実験条件下では(3)式による脱酸反応の寄与が小さいことがわかる。

#### 4.2.2 ペレットの添加法

Fig. 7には、脱酸速度に及ぼすペレットの分割投入回数の影響を示す。図より、ペレットの分割投入回数を増やすことにより、より低酸素濃度まで脱酸が進行する一方、実験初期の  $T.[Mg]$  の増加が小さくなった。分割投入回数が3回の場合、Fig. 4(c)に示すように、実験初期における  $P_{Mg}$  が低下する。これによって、Mgの脱酸効率が増加することがFig. 2, 3より明らかであり、また、 $T.[Mg]$  の増加が小さくなったことも説明できる。時間が経過すると  $P_{Mg}$  が減少するが、その減少はペレットの分割投入の方が少なく、脱酸には有利に働く。これらの効果により、溶鉄中の酸素濃度を低濃度まで低下させることが可能になったと考えられる。

#### 4.2.3 キャリアガス流量

ペレット分割投入回数が3回の場合について、溶鉄の脱酸速度に及ぼすキャリアガス流量の影響をFig. 8に示した。図より、キャリアガス流量  $Q_{Ar}$  の増加とともに脱酸速

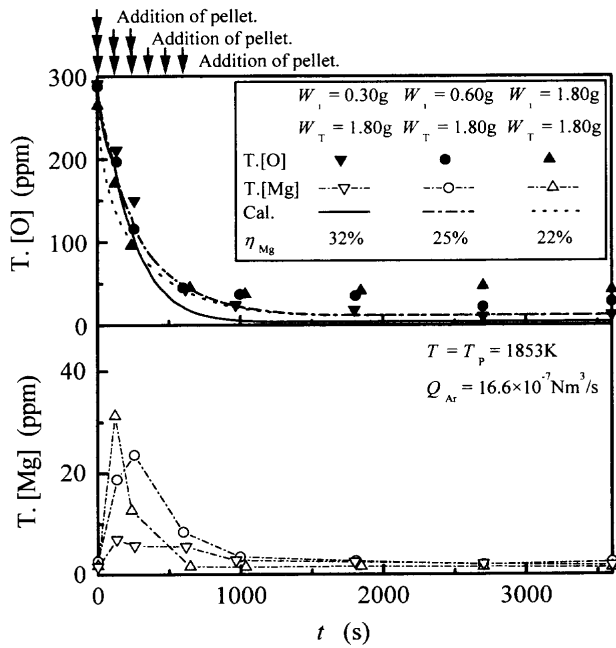


Fig. 7. Changes in total oxygen and magnesium concentrations in molten iron with time for different pellet charging times.

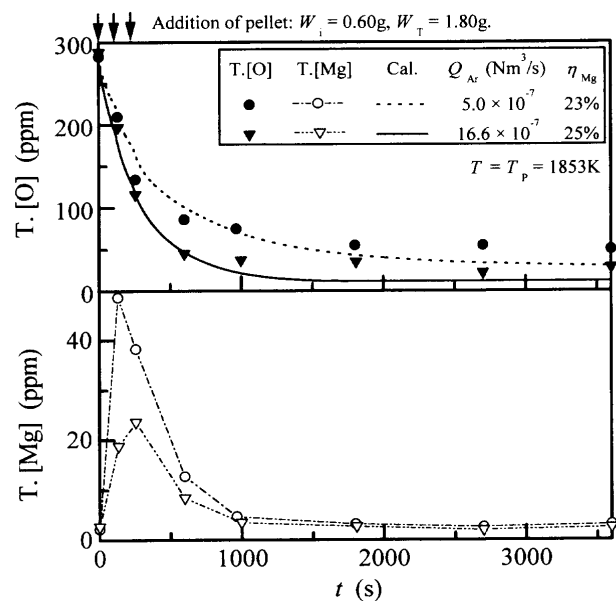


Fig. 8. Changes in total oxygen and magnesium concentrations in molten iron with time for different Ar carrier gas flow rates.

度が大きくなることわかる。これは、Fig. 4(c)に示すように、 $Q_{Ar}$ の増加により実験初期における $P_{Mg}$ が低下し、脱酸効率が大きくなること、および気泡発生頻度が増加し、気泡-メタル界面積が大きくなったことによると考えられる。また、実験初期のT.[Mg]の最大値については、 $Q_{Ar}$ が大きいほど小さくなった。この結果も、 $Q_{Ar}$ の増加によって $P_{Mg}$ が小さくなり、溶解Mg量が減少することで説明できる。

Fig. 8に示した実験においてもFig. 5, 7と同様に、Mg蒸気の脱酸効率 $\eta_{Mg}$ が22~25%とかなり小さい。この原因と

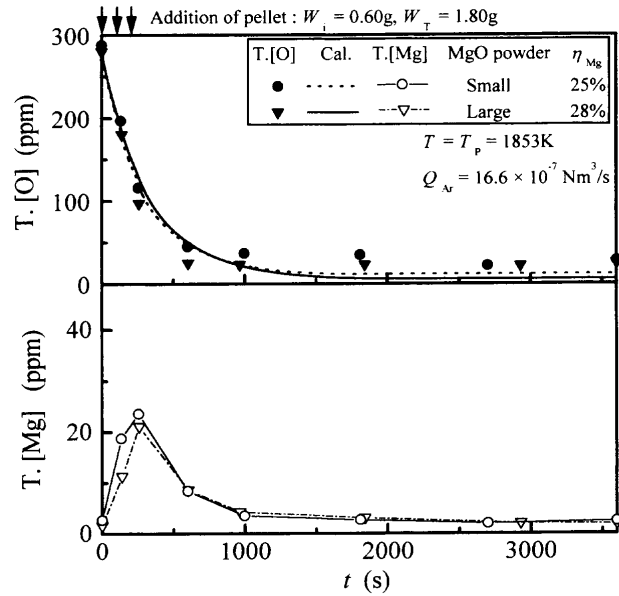


Fig. 9. Changes in total oxygen and magnesium concentrations in molten iron with time for different sizes of magnesia powder in pellet.

して、Fig. 4(c)に示したように、実験初期で吹込みガス中のMg蒸気分圧 $P_{Mg}$ がかなり高いことが挙げられる。Fig. 2, 3から明らかのように、比較的脱酸素濃度域 ( $[O] < 300$  ppm) においては $P_{Mg} < \sim 0.2$  atmと低く保つことにより、Mgの脱酸効率を高めることができる。すなわち、キャリアガス流量 $Q_{Ar}$ をさらに大きくすることにより、脱酸速度を増加させることができる。しかし、本実験ではスプラッシュ発生量が多くなるため、Fig. 3に示したような最適な $P_{Mg}$ に保つようにガス流量を制御することができなかった。

#### 4.2.4 ペレット中のMgO粒径

平均粒径 $0.4 \mu m$ および粒径 $74 \sim 297 \mu m$ のMgO粉末で作製したペレットを用い、分割投入回数を3回とした場合の実験結果をFig. 9に示す。本実験条件下ではMgOの還元速度はMgO粒径によってあまり大きく変化しないため、T.[O]およびT.[Mg]の経時変化のMgO粒径依存性は小さい。しかし、一般にMgO粒径が大きくなると、アルミニウム粉末との接触面積が小さくなり、MgOの還元速度が減少すると考えられる。この場合、吹込みガス中のMg蒸気分圧を、比較的脱酸素濃度域でFig. 3に示した最適値に制御できると考えられる。この点については今後さらに検討する必要がある。

#### 4.2.5 ペレットの還元温度

これまで示した実験においては、浴中に浸漬したノズル内部に投入されたペレットの温度は浴温度に短時間で到達する。したがって、前述したように、MgOの還元が早く進行し、Mg蒸気の発生速度が過大なため、吹込みガス中のMg蒸気分圧を最適値に制御することができない。ここでは、ペレットの還元温度を下げることにより、MgO

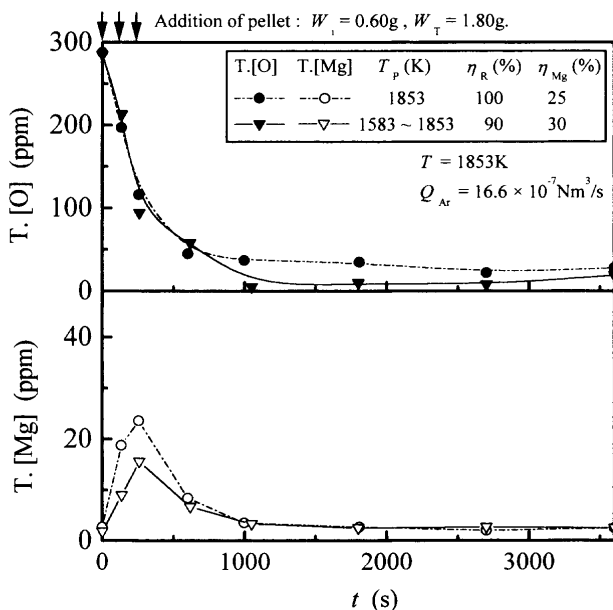


Fig. 10. Changes in total oxygen and magnesium concentrations in molten iron with time for different reduction temperatures of pellet.

の還元速度が減少するため、温度が低下する溶鉄表面より上部のノズル内部（温度範囲は1583~1853K）にペレットを投入して実験を行った。実験結果をFig.10に示す。MgOの還元温度 $T_p$ が1853Kにおいては、1h後の $\eta_R$ は100%となるのに対して、 $T_p$ が1583~1853Kの範囲では、MgOの還元速度は小さくなり、 $\eta_R$ は90%であった。この結果、溶鉄へのMg蒸気の供給がより長く可能になり、吹込みガス中のMg蒸気分圧が低下するため、Fig. 10に示すように、脱酸をより低酸素濃度まで行うことができたと考えられる。これは、T.[Mg]の上昇が少ないことから明らかである。

しかし、この場合でも脱酸効率 $\eta_{Mg}$ は30%とかなり低い。これは、この実験で使用したペレット質量 $W_T=1.80$ gが、酸素濃度が300ppmの溶鉄を完全に脱酸するために必要なペレット質量 $W_T=0.54$ gより3.3倍とかなり多いことによる。したがって、吹込みガス中のMg蒸気分圧 $P_{Mg}$ をFig. 3に示した最適値に近づけるように、キャリアガス流量、ペレットの分割投入回数、ペレット中のMgO粒径、ペレットの還元温度を設定して、ペレット使用量を減らすことにより、Mgの脱酸効率 $\eta_{Mg}$ が増加し、本脱酸法のさらなる効率化が達成できると考えられる。

#### 4.2.6 T.[O]とT.[Mg]の関係

各実験条件において得られた溶鉄中のT.[O]とT.[Mg]の関係をFig.11にまとめて示した。また、図にはMg-O平衡値<sup>9)</sup>を実線により示した。図において、ペレット質量 $W_T=1.80$ g、キャリアガス流量 $Q_{Ar}=16.6 \times 10^{-7}$  Nm<sup>3</sup>/sで、分割投入回数が6回の実験におけるT.[Mg]の上昇が最も小さい。これは、キャリアガス流量が大きく、分割投入回数が多い場合、吹込みガス中のMg蒸気分圧が低く制御できる

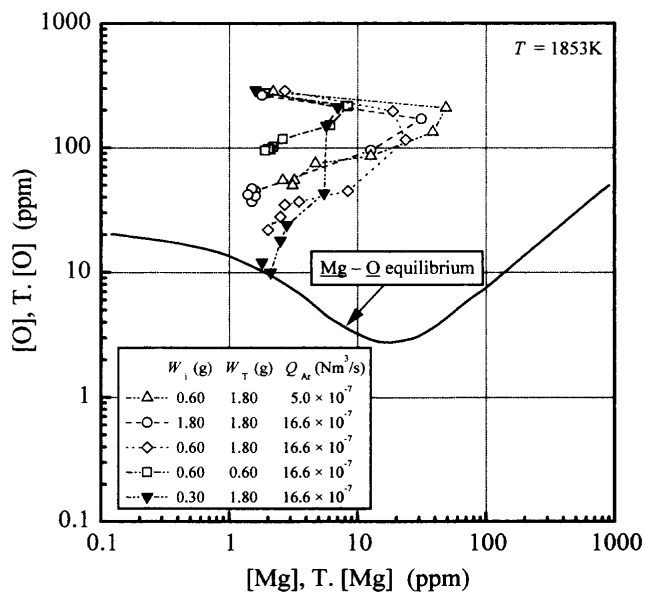


Fig. 11. Relation between total oxygen and magnesium concentrations in molten iron.

ため、前述したように気泡中の過剰なMgの溶鉄中への溶解が抑制されることによる。Fig.11において、T.[O]およびT.[Mg]は平衡値に比べて大きいため、溶解したMgは酸素と反応して溶鉄中でMgO介在物を生成すると考えられる。しかし、溶鉄中のT.[Mg]は、最大値に達した後、すみやかに数ppmまで減少するため、本脱酸法により非金属介在物が非常に少ない清浄な鋼を製造することができる。

## 5. 結言

MgOのAl熱還元反応を用いてその場製造したMg蒸気による溶鉄の脱酸プロセスについて速度論的解析を行い、律速段階として気泡中のMg蒸気と溶鉄中の酸素の物質移動を考慮した脱酸反応モデルを構築した。実験においては、溶鉄中に浸漬した吹込みノズル内にMgO-Alペレットを装入し、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、溶鉄中の全酸素および全Mg濃度の経時変化を測定した。脱酸速度に及ぼすペレット質量、ペレットの添加方法、キャリアガス流量、ペレット中のMgO粒径、ペレットの還元温度の影響を調べ、脱酸反応モデルによる計算結果と比較検討して、本脱酸法の効率化について考察を加え、以下の結論を得た。

(1) 溶鉄の脱酸速度は、気泡中のMg蒸気分圧が高い場合には溶鉄中の酸素の物質移動律速であり、低い場合には気泡中のMgと溶鉄中の酸素の物質移動の混合律速である。

(2) 気泡中のMg蒸気分圧が高すぎる場合にはMg蒸気が未反応のまま浴表面から放出されるため、Mgの脱酸効率が低下する。なお、Mg蒸気の一部は溶鉄中に溶解し、酸素と反応して微細なMgO介在物（粒径1 $\mu$ m以下）を生

成する。

(3) 本脱酸反応モデルに基づいて、吹込みガス中のMg蒸気分圧を最適値に制御することにより、Mgの脱酸効率を大幅に高めることができ、本脱酸プロセスの高効率化が実現できることを示した。

(4) キャリアガス流量、ペレットの添加法、ペレット中のMgO粒径、ペレットの還元温度を調整して吹込みガス中のMg蒸気分圧を制御した結果、Mgの脱酸効率を向上し、低酸素濃度までの脱酸が可能であることを実験的に明らかにした。

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)
$d_{b,0}$	: ノズル先端から生成する気泡径 (m)
$D_{L,O}$	: 溶鉄中の酸素の拡散係数 ( $m^2/s$ )
$f_O$	: 溶鉄中の酸素の活量係数 (-)
$h$	: 吹込み深さ (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/ppm)
[Mg]	: 溶鉄中の溶解マグネシウム濃度 (ppm)
$M_{Al}$	: Alの原子量 (g/mol)
$M_{Mg}$	: Mgの原子量 (g/mol)
$M_{MgO}$	: MgOの分子量 (g/mol)
$M_O$	: 酸素の原子量 (g/mol)
$N_{Mg}$	: Mg蒸気生成速度 (mol/s)
$n_{Mg,B}$	: 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)
$[O]_i$	: 気泡-メタル界面の酸素濃度 (ppm)
$P_{Mg}$	: ノズルから溶鉄へ吹き込まれるガス中の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)
$P_T$	: ノズル先端における静圧 (atm)
$Q_{Ar}$	: Arキャリアガス流量 ( $Nm^3/s$ )
$R$	: 気体定数 ( $m^3 \cdot atm/K/mol$ )
$T$	: 溶鉄温度 (K)
T. [Mg]	: 溶鉄中の全マグネシウム濃度 (ppm)
T. [O]	: 溶鉄中の全酸素濃度 (ppm)
$T_p$	: ペレットの還元温度 (K)
$t$	: 時間 (s)
$t_f$	: 気泡の生成時間 (s)
$u_B$	: 気泡上昇速度 (m/s)
$W_i$	: 1回の投入におけるペレットの質量 (g)
$W_f$	: 実験後のペレットの質量 (g)
$W_T$	: 投入のペレットの全質量 (g)
$x$	: 気泡の上昇距離 (m)
$\rho_{Fe}$	: 溶鉄の密度 ( $kg/m^3$ )
$\eta_{Mg}$	: Mgの脱酸効率 (%)
$\eta_{Mg,B}$	: 1個の気泡におけるMgの脱酸効率 (%)
$\eta_R$	: ペレットの還元率 (%)

### 文献

- 1) S.Mizoguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), N285.
- 2) J.Shan, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 635.
- 3) J.Shan, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 256.
- 4) X.Zhang, Q.Han and D.Chen: *Metall. Mater. Trans. B.*, **22B** (1991), 918.
- 5) H.Itoh, M.Hino and S.Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 623.
- 6) H.Groothuis and H.Kramers: *Chem. Eng. Sci.*, **4** (1955), 17.
- 7) T.Tadaki and S.Maeda: *Chem. Eng.*, **27** (1963), 147.
- 8) M.Sano, Y.Han, T.Sawada and M.Kato: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 855.
- 9) Y.Wanibe, T.Shimoda, K.Ito and H.Sakao: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), 1280.