

溶鋼の減圧下における反応*

座長 東大工 工博 松下 幸雄

講演: DH 吸上げ脱ガス法における脱酸について**

八幡八幡 松田 亀松・田中 英夫

【質問】 東大工 吉沢昭宣・佐野信雄

1. 「スラグから溶鋼への酸素の拡散を少なくするための対策」とは何か具体的にご説明いただきたい。

2. p. 3 上から 9~10 行目の「酸素の拡散速度およびマンガンの酸化速度はスラグ中の FeO 濃度に比例するものと仮定して……」について詳しくご説明いただきたい。

【回答】

1. スラグから溶鋼への酸素の拡散を少なくするための対策;

(1) 炉内排滓または取鍋内排滓が考えられるが生産性の低下、溶鋼の温度降下の増加、歩留の低下を招く。

(2) 取鍋内スラグの killing または chilling も 1 つの方法であるが前者は多量の脱酸剤が必要であるばかりでなく復焼を伴う、また後者は温度降下を増加するばかりでなく、ストッパーが動かなくなるおそれがある。

したがって現在のところ適切な手段を見い出せない状態であるが、転炉の場合、soft blow より hard blow とすることが、さし当たつての対策といえよう。

2. 第 2 の質問については次のように考えている。

(1) 真空容器内に比し取鍋内のスラグ-メタル間の反応ははるかにおだやかな反応である。

(2) スラグ-メタル界面での組成の変化は多元素の共存で複雑であり速度論的にはまだ解明されていないので、近似的単純な仮定で説明を進めざるを得ない。

(3) 現実には脱ガス中にスラグ中の FeO が減少しまた MnO が増加し、鋼中の Mn が減少している。これをスラグからメタルへの酸素の供給と考え、その供給速度はスラグ-メタル界面の酸素の平衡状態との濃度差に比例すると単純に仮定して考察を進めている。この場合 Mn の濃度が比較的低い鋼にあつては鋼の Mn 濃度の変化が Mn 含有量に比し無視できるほど小さいとすればスラグ中の Mn の減少速度はスラグ中の FeO 減少速度に比例すると考えた。

【質問】 鋼管技研 大久保益太

DH プロセスにおける脱酸過程は全く複雑で理論的解明は容易ではないが、大別すれば

(1) 真空容器内における C-O 反応による溶解酸素の減少過程

(2) 受鋼取鍋内における混合攪拌過程

(3) 溶鋼の攪拌に伴う一次脱酸生成物の浮上分離促進過程

(4) スラグ、耐火物などの系外からの酸素の吸収過

* 鉄と鋼: 55 (1965) 3, S 325~336

** 鉄と鋼: 55 (1969) 3, S 325~328

程などの要素に分けられよう。

われわれは DH 稼働後日も浅く資料も十分でない。その意味からこれら要素につき 2, 3 お教えいただきたい。

1. 真空容器内の反応速度について KNÜPPEL¹⁾らの

$$\frac{d[O]}{dt} = \frac{K'A}{m} ([C] \cdot [O] - K \cdot P_{CO}) \dots\dots\dots (1)$$

式を用いられている。この式は反応律速に基くものであるが、これに対し最近では C-O 反応の速度は十分速く反応界面への物質の移動が律速であるとする考え方が一般的となつていようと思われるが、とくに上式を用いられた理由があればお教え願いたい。

2. 真空容器内の溶鋼は反応進行中次第に増し次いで減少する過程を辿るが、その脱ガス反応は吸い上げ上限量 m が積分平均時間保たれた場合と近似的に等しいとしてとり扱われている。しかし実際には溶鋼量の変動は大きいゆえこれを考慮して次式のように取り扱うべきではないか。

$$F_1 C_2 = R + d/dt(m \cdot c) + F_2 C_2 \dots\dots\dots (2)$$

F_1 : 真空容器への溶鋼の流入速度

F_2 : 真空容器からの溶鋼の流出速度

C_1 : 流入溶鋼の酸素濃度

C_2 : 流出溶鋼の酸素濃度

R : 反応により失なわれる酸素量

c : 時刻 t における真空容器中の酸素濃度

m : 時刻 t における真空容器中の溶鋼量

3. (3) 式の下

$$[O]'_{n-1} = m[O]_{n-1} + N \cdot [O]'_{n-2} e^{-K'A[c]/m \cdot \tau}$$

式において分母第 2 項は、吸い上げ管内に残留する溶鋼も真空容器内と同様に反応が進行するということの意味しているように思われるが、どういうことか。

4. 取鍋スラグが DH 脱酸過程に及ぼす影響についてはわれわれも同様な経験があり全く同感であり、今後留意しなければならない重要な点であろう。

5. 最後にわれわれは 0.15~0.20% C 程度の炭素鋼の処理において Al, Si など完全に脱酸された溶鋼を処理したほうが溶解酸素の多い半脱酸鋼を処理する場合よりも結果的に得られる鋼中酸素濃度が低いという経験をしているが貴社ではいかがか。

また完全脱酸鋼処理の場合には鋼中 C% は全く変化がなく酸素のみ減少する。この点より貴報では述べられていなかったが、DH の脱酸においてもわれわれが一連の基礎実験において報告²⁾した機構と同様に一次脱酸生成物の浮以分離の促進が重要な役割を果たしているのではないかと考えられる。あわせてご意見をうかがいたい。

文 献

1) H. KNÜPPEL and F. OETERS: Stahl u. Eisen 79 (1959) 7, S 414

2) T. KAWAWA and M. OHKUBO: Trans. ISIJ, 8 (1968), p. 205

【回答】

1. 真空容器内の反応速度が C-O 反応が律速か、酸素の拡散が律速かについては、現在まだ解明されていないが、C 含有量が 0.2% 程度の場合はいずれをとつたとしても同様な結果の速度式となる。しかし、C 含有量の低い領域では C の変化を考慮しなければならないので低炭領域への拡大適用には問題がある。

2. 溶鋼の出入を考慮した速度論的な取扱いは、更に精度の高い接近のために必要であると考えている。しかし変数が増加するのでこの解析に必要なデータを得るところまでいつていないのが現状である。特に問題となるのは真空容器内の溶鋼の表面積で、真空容器に吸上げられつつある溶鋼は 1~2 秒は比較のおだやかな湯面であるが、その後急激な突沸現象が起こり、溶鋼が排出を始めるときには再びおだやかな boiling に移る。

このような脱ガス中の溶鋼表面積の変化のパターンが明確に把握されないと、より精度の高い解析が行えない

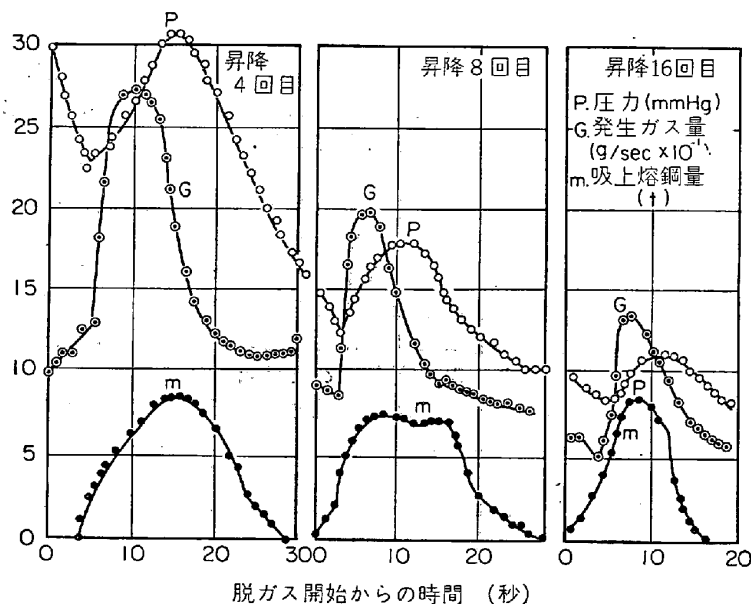


図1 溶鋼の出入とガス発生量

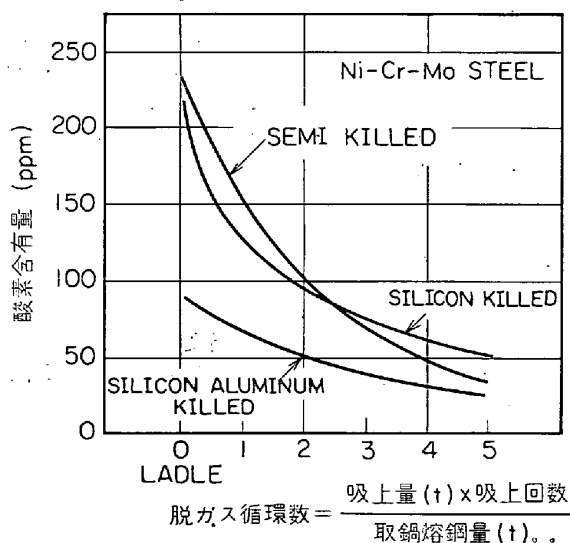


図2 脱ガス前の脱酸度の脱酸経過に及ぼす影響

い。図1に真空容器に吸上げられた溶鋼と発生ガス量の時間的経過を対応させて示したが、真空容器に吸上げられた溶鋼量と発生ガス量との関係も、脱ガスの初期と中期で異なっている。

3. 真空容器内の溶鋼の撹拌が1回の昇降で行なえないことは確かであり、約3回の撹拌でほぼ均一とみなせる程度に混合する。しかし連続して脱ガスが進行している場合には3~4回の遅れを考慮することで、近似的にこのような取扱いができるものと考えている。また吸上管内に残留する溶鋼についてはこの溶鋼によつて次の回に吸上げられた溶鋼のガス濃度が薄められるものとして取扱っている。

完全脱酸鋼の処理の場合の脱酸は一次脱酸生成物の浮上分離により進行するものと考えられる。

同一の鋼種について未脱酸、あるいは半脱酸鋼と比較した結果を持たないのであるが、軸受鋼について電気炉内での脱酸の程度を変えて行なつた結果では、脱ガス前の酸素含有量の高いものが、かえつて脱ガス後低い酸素含有量になつた例がある²⁾。

また Lukens Steel 社の Cr-Ni-Mo 鋼について行なつた Si キルドと Si セミキルドの比較では³⁾ 図2に示したように脱酸曲線が交叉している。これは脱ガス時間が短い場合、あるいは脱ガス速度が遅い場合にはキルドの状態から脱ガスしたほうが低い酸素含有量を得るが十分な脱ガスを行なうのであればセミキルドのほうが低い酸素含有量を得ることを示している。したがつて脱ガス速度、時間、温度を考慮して比較する必要があると考える。

また大久保氏の示された脱ガス例では半脱酸のものが低い炭素含有量まで転炉で下げられ加炭されている点、比較に問題があると思われる。

文 献

- 1) T. KATO and K. MATSUDA: Transactions of 6th Vacuum Metallurgy Conference, (1963), p. 337
- 2) 松田, 他: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 451~454
- 3) E. L. FOGLEMAN et al.: J. Metals, 18 (1966) p. 623

【質問】 名大工 理博 佐野幸吉

Slag と Metal との間のマンガン、燐、酸素などの平衡状態における分離係数というのは両相が同一程度にあることを前提としているが、真空処理の実際のデータについて、脱マンガン、脱燐、脱酸の問題を平衡定数と比較しながら検討する場合、この slag と metal との界面を中心としての温度分布がどうなっているかが影響すると思うので、両相の間にどのくらいの温度差があるものかをうかがいたい。

【回答】

真空容器内の反応界面においては真空容器が 1600°C に保たれ、メタルの温度にほぼ近い状態である。

また、取鍋内のスラグとメタルの反応界面に、スラグ面が大気に接しているので問題がある。脱ガスの直後における厚さ 20cm のスラグの平均温度はメタルの温度

より約 100°C 低い実測値を得ている。

脱ガス中は溶鋼が真空容器にくりかえし出入するため取鍋内のスラグ面は絶えず昇降し、攪拌されているので溶鋼と大きな温度差がないものと考えている。

【質問】 早大理工 工博 加藤栄一

これは日本鋼管の大久保氏の述べられたことに関連するのであるが、大久保氏は真空による脱酸の1つの機構として酸化物の直接の蒸発の可能性のあるのではないかと話されたが、ロシアの SAMARIN 博士もそのような可能性のあることを言っておられる。私もこの現象に興味を持ち、質量分析計を用いて、溶鉄からの酸化物の蒸発についての実験を一度試みたが、成功しなかつた。現場においてこのような機構によつて脱酸が行なわれていることを示唆するような現象があつたらお教え願いたい。

【回答】

DH脱ガスにおける真空容器内の圧力は 0.1 mmHg 以上で、かなり高い圧力で脱酸が進行する。一方酸化物の蒸気圧は比較的に低いので C-O 反応による脱酸速度に比し非常に遅いのではないかと考えている。しかし完全脱酸鋼で脱酸生成物が SiO₂ が主体である場合には SiO₂ あるいは、その分解が無視できない程度に起こりうるとも考えられるが、現場的には把握するに至っていない。いずれにしても完全脱酸鋼の処理の場合は真空容器内溶鋼表面への酸化物の浮上が必要である。

講演：溶鋼の流滴脱ガス造塊における脱水素機構*

日鋼室蘭 理博 前川 静弥
理博 中川 義隆
福本 勝・谷口 晃造

【質問】 住金中研 赤松経一

脱酸鋼と未脱酸鋼の真空処理で、脱水素効果を比較すると、未脱酸鋼処理のほうが脱水素効果が大であるといわれ、貴論文の趣旨のごとく、脱水素の機構に C-O 反応に伴う CO ガス気泡の発生とその気泡への水素の放出を考慮する必要があると考える。

完全脱酸鋼の場合は、真空処理時に CO ガス気泡の発生がないとはいえないが、つぎに述べるような考え方で流滴からの拡散放出にもとづく脱水素機構が説明できないだろうか。

貴論文中の(3)、(6)式は固体球ないしは粒内に循環運動のない流体球の物質収支にもとづいたものであり、 t に流滴の落下時間を入れて計算されている。流滴内の溶鋼循環速度を知ることができないので、定性的な話になるが、(6)式中の t に落下時間を取らず、表面更新時間すなわち接触時間を採用すると、貴計算より大きい径でも十分脱水素される可能性があることになる。

すなわち、流滴表面の単位面積、単位時間当たり放出される水素のモル数を $N_{\text{Flux}_i} = -D \cdot \partial C_i / \partial r / r = a$ (a : 流滴半径とすると、(3)式

$$C(r, s) = \frac{2}{ar} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \exp \left(-\frac{n^2 D \pi^2}{a^2} \cdot t \right) \right.$$

$$\cdot \sin \frac{n \pi}{a} r \int_0^a \xi \cdot f(\xi) \cdot \sin \frac{n \pi}{a} \xi \cdot d \xi \left. \right\}$$

から、 $\frac{\partial C_i}{\partial r}$ は t が小となればなるほど大となり、それにつれて N_{Flux_i} も大となる。一方流滴について物質収支をとると、

$$\frac{4}{3} \pi a^3 \{C_i + dC_i\} = N_{\text{Flux}_i} \cdot \pi a^2 \cdot d\theta_i$$

(θ_i : 落下時間)

$$\therefore \frac{dC_i}{d\theta_i} = -\frac{3}{4a} N_{\text{Flux}_i}$$

流滴の落下時間を n 分割して、積分すると、

$$C_{i+1} = C_i - \frac{3}{4a} N_{\text{Flux}_i} (\theta_{i+1} - \theta_i)$$

初期条件: $\theta_i = \theta_0 = 0$, $C_i = C_0$

これらを逐次計算すると、

$$C_n = C_0 - \frac{3}{4a} N_{\text{Flux}_i} \cdot \theta_n \quad (N_{\text{Flux}_{\text{mean}}}: \text{平均 Flux})$$

上に述べたごとく、接触時間 t が落下時間よりも非常に小さい値であれば、 $N_{\text{Flux}_{\text{mean}}}$ は大となり、 C_n は小となるので、貴計算にもとづくよりも大きな粒径でも脱水素される可能性があることになる。

【回答】

ご指摘のごとく筆者らの計算は、流滴を剛体球と考えその内部における溶鋼の動きを考慮せずに行なつております。流滴内の溶鋼が循環していれば当然その内部の濃度分布も変化し、したがつて落下時間よりは表面更新時間を考えるべきことは、お説のとおりと考える。また御指摘のような計算を行なうことは可能であろうが、その際、最初に流滴内溶鋼の循環速度を正確に把握しないと計算結果を正しく評価することができなくなる可能性がある。しかしながら、実際現象として流滴内の溶鋼が動いていることは予想されるところであるから、筆者らの計算結果よりも放出水素量が多くなる可能性があることはご指摘のとおりと考える。

筆者らの計算は、最も簡単なモデルについて行なつたものである。

【コメント】 東大工 吉沢昭宣・佐野信雄

LEVICH の与えた流滴の対流拡散の計算結果を今、対象としている系に単純に適用することは不適當であるが滴内部の運動が残存していると考え、その平均速度を U とすると、少なくともオーダーの問題としては次式が成立するとしてよいと思う。すなわち単位時間内の物質移動量を I とすれば

$$I \approx \frac{D(C_0 - C_1) 4 \pi a^2}{\sqrt{Da/v}} = N_{Pe}^{1/2} 4 \pi a D (C_0 - C_1)$$

D は水素の溶鉄中の拡散係数、 a は滴半径、 C_1 は滴表面の水素濃度、 C_0 は滴内の水素濃度、 N_{Pe} は Peclet 数したがつて t 秒間で滴内の平均濃度が $x C_0$ まで下がるとすれば

$$\frac{4}{3} \pi a^3 (1-x) C_0 \approx N_{Pe}^{1/2} \cdot 4 \pi a D (C_0 - C_1) t$$

$$\therefore N_{Pe}^{1/2} \approx \frac{(1-x)}{3} \frac{C_0}{C_0 - C_1} \cdot \frac{a^2}{D t}$$

ここで $N_{Pe} = Ua/D$ より

* 鉄と鋼: 55 (1969) 3, S 329~332