

討 6 溶鋼の流滴脱ガス現象における脱水系機構

昭和製鋼所空調製作所

前川 静彦・中川 義隆

福本 勝・谷口 晃造

I. 緒言

鋼に対する各種ガスの溶解度は、溶鋼と固体鋼とでは大きな差があり、凝固過程において大量に放出され、鋼塊にブローホール、ピンホールなどの欠陥を惹起する。時に水素含有量の高い場合は、気泡系の欠陥のみならず、硫化物系介在物等の鋼との界面に偏析し、製品の材質を著しく劣化させる原因となる。鋼塊中の水素の除去は、焼鈍などの熱処理によっても行われるが、大型鍛造品のように、水素の含有およびその偏析を嫌う場合には、溶解、造塊時に水素を制御する必要がある。製鋼過程において溶鋼が直接水素と接触する機会はいくつもなく、大気中の水分、投入原料および差物の水分などが、主な根源となる。水素を含めた有害ガス成分の含有量を少なくする手段として、真空造塊法が、近年盛んに利用され、種々の方法が用いられている。当所においても流滴脱ガス法による真空造塊により、大型鍛造用鋼塊を製造し、良好な成績を収めている。高温・減圧下における脱ガスの機構は、極めて複雑ではあるが、真空造塊をより効果的に実施し、より高品位の鋼塊を製造するためには、その機構を明らかにし、それを定量的に把握する必要がある。本研究は、流滴脱ガス法における機構を検討し、その機構について考察を加えたものである。

II

1) 流滴脱ガス法

流滴脱ガス法による真空造塊は、真空タンク内に鑄型を置き、タンク内を予め減圧にした後、タンク上に置いた溶鋼鍋からタンク上部のシル板を破って、直接鑄型内に溶鋼を鑄込む方法である。装置の概略を、図1に示す。溶鋼は減圧下のタンク内に入り、細く1流滴となり、その際タンク内を落下し鑄型内に注入される。周知の如く、溶鋼の水素溶解度は、Sievertsの式に従い、下記の如く示される。

$$[H] = K_H \sqrt{P_{H_2}} \quad \dots \dots \dots (1)$$

真空タンク内真空度が非常に高く、實際上水素分圧が0と考えられるような場合、溶鋼流滴の表面は、真空タンク内に入ると同時に $P_{H_2}=0$ の雰囲気と接し、流滴の表面における水素濃度は、瞬時的に0となる。その後真空タンクの排気が完全に行われ、雰囲気側の水素放出における抵抗が無視できれば、時間とともに流滴内の水素は減少する。従って、溶鋼の体積に比して、雰囲気との接触界面が大きい程、すなわち流滴が小さくなる程、又接触時間が長い程、脱ガスの効果が大きい。しかし流滴の大きさが小さくなる程、溶鋼の温度降下も大であり、又流滴の落下距離は装置の大きさによって決定される。流滴の大きさは、真空タンク内真空度によって左右され、真空度が高い程、小さい流滴が得られる。造塊時における流滴分散状況を、写真1、および、写真2に示す。

一般に溶解しているガスは、その濃度に応じた平衡分圧を有するが、次式の如く、これがある大きさ以上になると気泡となって放出される。

$$P_{H_2} > P + \rho g h + 2\sigma/r \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここに、 P_{H_2} : 平衡分圧、 P : 雰囲気圧力、 $\rho g h$: 溶鋼の静圧 (ρ : 溶鋼の密度、 g/cm^3)
 g : 重力の加速度 cm/sec^2 、 h : 気泡発生位置の溶鋼表面から距離 (cm) 、 σ : 溶鋼の表面張力 $dyne/cm$ 、 r : 気泡の半径 cm

流滴脱ガス法の場合、溶鋼が真空タンク内に入った瞬間、その表面が減圧下にさらされるため、初期水素量に応じて、気泡が形成され、放出する過程において、写真1, 2の如く、溶鋼が分散する。この場合、雰囲気圧力はタンク内真空度が高い程小さくなり、(2)式におい、気泡の発生が大となり、分散も激しくなる。又、(1)式により、溶鋼の初期水素量が少い程、 P_{H_2} が小となるから、真空処理前の水素濃度が低い程、流滴分散が大となる。気泡は、溶鋼表面から排出されると、内部ガスの膨張により、破裂し、溶鋼は、細い流滴となって落下する。落下中、その表面は、水素分圧 $P_{H_2}=0$ の雰囲気 (実際には、 $P_{H_2} \neq 0$ であるが、高真空の場合、0に近似する) に接し、その表面水素濃度は、0となり、流滴内部の水素濃度との差にもとづく、濃度勾配を、

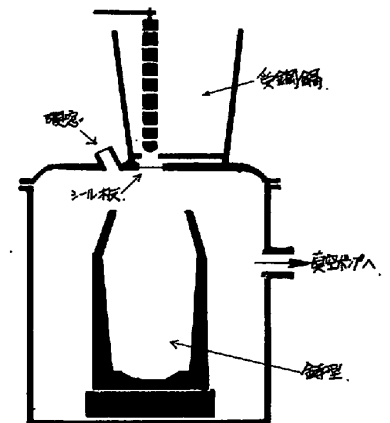


図1 流滴脱ガス装置の概略

driving force とした拡散放出により脱酸素が行われる。この場合、放出ガスの雰囲気への移行が妨げられており、かつ排気系が完全に作動して、液滴表面水素濃度が常に0と考えることができれば、脱酸素の速度は、液滴内部の水素の拡散速度によって律速される。



写真1. 溶鋼液滴の拡散状況 No.1. 真空度 18mmHg.
0 10 20 (cm)



写真2. 溶鋼液滴の拡散状況 No.2. 真空度 6mmHg.
0 10 20 (cm)

2. 液滴状溶鋼からの水素の拡散放出

液滴の形状を球と仮定し、溶鋼が液滴となって真空タンク内に入った瞬間を、時刻 $t=0$ とする。 $t \leq 0$ では溶鋼中の水素濃度分布は半径方向の座標 r の函数 $f(r)$ で、 $t=0$ で瞬間的に液滴の表面濃度が0になったとする。その後の液滴内水素濃度は、時間 t と r の函数で $C(r,t)$ で表わされる。溶鋼中における水素の拡散係数を D とすると、 $C(r,t)$ は、次式から求まる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = (D/r) \frac{\partial^2 (Cr)}{\partial r^2} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{初期条件: } t=0, \quad C=f(r) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{境界条件: } r=a, \quad C=0 \quad \dots\dots\dots (5)$$

(3)式を(4)(5)の条件の下で解くと

$$C(r,t) = \frac{2}{a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D}{a^2} t\right) \sin \frac{n\pi}{a} r \int_0^a f(\xi) \sin \frac{n\pi}{a} \xi d\xi \right\} \quad \dots\dots\dots (6)$$

(6)式において、 $f(r)$ を一定 ($=C_0$) とし計算し、時刻 $t=t$ における液滴中の平均水素濃度 C_m と t との関係を図2に示す。計算に際して、溶鋼中における水素の拡散係数として、筆者等の測定値、 $D=10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ を用いた。又同図には参考のため、液滴とならずにスラグ状(内径:半径 a)となって落下する場合についても示した。

一方、溶鋼が真空タンク内に入ってから落下に至る時間 t を求めると次のようになる。

$$t = \left(\frac{2}{g}\right)^{\frac{1}{2}} \left[(H+h)^{\frac{1}{2}} - H^{\frac{1}{2}} \right] \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここに t : 落下に至る時間 (sec)
 g : 重力の加速度 (cm/sec²)
 H : 取鍋内溶鋼高さ (cm)
 (大気圧を溶鋼高さに換算した値も含む)
 h : 落下距離 (cm)

今例として、(7)式に $H=200+148$, $h=300$, $g=980$ を代入すると $t=0.305 \text{ sec}$ を得る。

このように真空タンク内における溶鋼の停留時間は非常に短く、表2図の計算結果と比較して、液滴半径がかなり小さい場合でないと拡散放出の受益は10%以下になる。すなわち表2図に示せば C_m が初期濃度の1/2以下 ($C_0/2$) になるような放出を、落下時間約0.3秒で行うには、半径1mm以下の液滴にならなければならない。

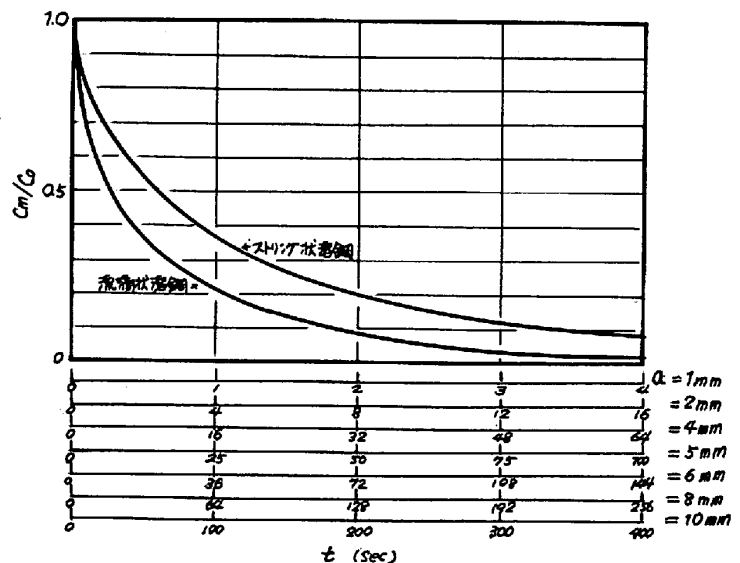


図2 液滴(またはスラグ状)溶鋼からの水素の拡散放出

しかし、写真1および2で明らかなように、真空タンク内ですべての溶鋼が半径1mm以下の微細な流滴になっているとは考えられない。

3) 流滴脱ガス法による脱水素の実績

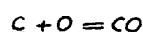
流滴脱ガス法によって真空処理を行なった場合の脱水素の実績によれば、真空処理により処理前水素量の約50%以上は脱ガスされている。したがって流滴からの拡散放出のみで実際の脱水素機構を説明することはできない。

4) 実際操業時における脱水素機構

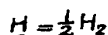
上述の如く、実際操業における結果と、流滴表面からの拡散放出による脱水素機構から、理論的に期待される脱水素効果には差がある。したがって実際の脱水素は、他の因子が複雑に関与した機構によって行われるものと思われる。すなわち真空処理においては脱水素と同時に脱酸、脱窒が行われる。特に脱酸はC-O反応によりCOガスを発生し、CO気泡中への水素の放出による脱水素も行われる。水素ガスあるいはCOガス気泡のできる条件として(2)式に示したように、気泡の内圧 P_g が、発生位置における雰囲気圧 p と溶鋼の静圧 $\rho g h$ にうちかつばかりでなく溶鋼の表面張力 σ と気泡半径 r によって生ずる内部圧 $2\sigma/r$ をも含めた大きな圧力を有しなければならぬ。今真空タンク内に溶鋼が投入された瞬間、その表面直下 $h=r$ の位置で、半径 r の気泡が形成されると考え、近似的に雰囲気圧 $p=0$ と仮定すると、次式が成立する。

$$P_g > \rho \cdot g \cdot r + 2\sigma/r \quad \dots\dots\dots (8)$$

気泡内部圧が(8)式の右辺に等くなる時の臨界圧 P_c と気泡半径 r との関係を、図3に示す。図3が明らかなように臨界気泡内部圧は、ある気泡半径に対して最小値を有し、 P_c が満足されれば、この半径の気泡が形成される。すなわち溶鋼の表面張力を1820 dyne/cmとした場合、 $P_c = 6 \text{ mmHg}$ となる。次に、C-Oあるいは H_2-H 反応の平衡から、 P_c に対応する酸素および炭素、あるいは水素濃度を求める。



$$\log K = \log R_o / a_c \cdot a_o = 1160/T + 2.003 \quad \dots\dots\dots (9)$$



$$\log K = \frac{\log a_H}{(P_{H_2})^{1/2}} = -1670/T + 2.32 \quad \dots\dots\dots (10)$$

において、1600°Cにおける平衡定数はそれぞれ449、および 2.7×10^{-3}

C-O反応に対し、 $R_o = P_c (=6 \text{ mmHg})$ を満足する溶鋼中の酸素および炭素濃度を求めて、図4に示す。但し、 $a_c = [\%C]$ 、 $a_o = [\%O]$ とした。

又、 $H = \frac{1}{2} H_2$ 反応における平衡関係を、図5に示す。

図4から、0.3% C程度の鋼においては、酸素0.6 ppm以上あれば真空に投入した溶鋼の表面直下より、COガスが発生し得ることがわかる。又図5より水素24 ppm以上では、水素ガスの気泡発生が可能である。COガスおよび H_2 ガスのいずれの気泡発生が優先するかを推定することは、COガスの発生が、反応に伴うものであり、又、気泡発生がnucleation siteをどのように考えるかによって、発生速度および臨界半径に差が生ずるため、困難であるが、溶鋼が真空タンク内に入った瞬間において生ずる溶鋼の凝集と、その結果生ずる流滴の大きさには、COガス気泡の生成を十分考慮しなければならぬことは明かである。CO気泡中への水素の吸収による脱水素効果は、想像するところであるといえる。

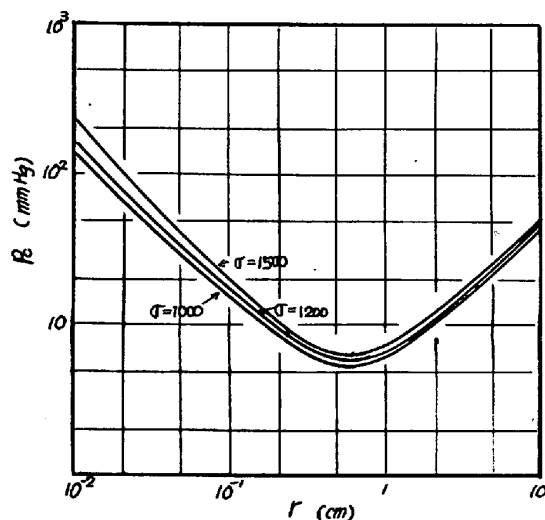


図3 P_c と r との関係

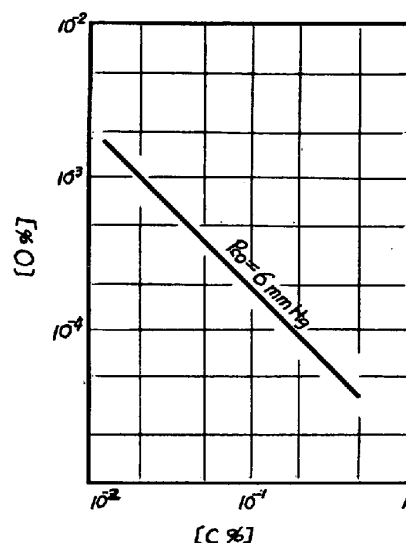


図4 $R_o = P_c$ におけるOおよびCの平衡濃度 (1600°C)

Ⅲ. 結言

液滴脱ガス法による真空処理においては、溶鋼の真空処理前水素量の約50%以上は、脱ガスされる。液滴脱ガス法の脱水素は、真空タンク中に細かく分散した液滴状溶鋼の表面から極微放出されることにおて行われるといわれている。しかし液滴を球状と仮定して種々の大きさの液滴から放出される水素量を理論的に求めたが、50%以上の脱水素効果を説明するには、実際操業時の液滴大きさが、かなり小さい液滴にならなければならないことがわかった。したがって C-O 反応に伴う CO ガス発生とその発生への水素の吸収による、脱水素の機構も無視し得ることのできないものである。

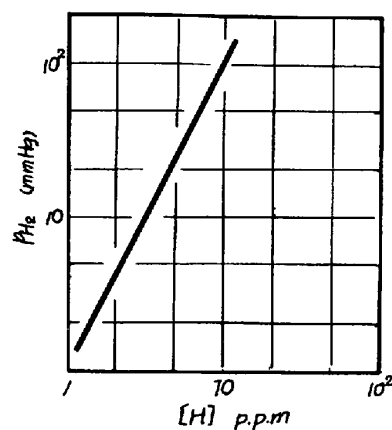


図 5 溶鋼中の水素濃度と平衡分圧 (1600°C)