

討 5

669.187.26: 669.788: 669.046.58
ESR処理中の水素の挙動について日本鋼管 技術研究所 ○榎井 明, 笹島保敏
山村 稔

1. 緒言

鋼中水素が鋼の性質を害することは古くから問題とされてきた。水素濃度が増加すると微細な割れを生じて鋼の延性を低下させ、この割れが大きい場合には超音波探傷欠陥の原因となる。さらに高い水素濃度の場合には気泡の発生が起り、鋼塊中に気泡が残り成品の品質を極度に悪化させる。これらの微小割れ、大型割れおよび気泡などの発生がどのような水素濃度で起るかについては鋼の成分および鋼塊の大きさ、さらには熱履歴などによって支配され様ではないが、一般にESR処理を必要とする鋼種ではこのような悪影響を受けやすい鋼種が多いことからESR処理中の水素の挙動は非常に重要である。当報告は以上の理由からESR処理中の水素の挙動を調べ、水素濃度と支配する要因を明らかにするとともに、それらとともに水素濃度の変化を示す数式モデルを組み立てた。最後にその数式モデルを用いて水素の対策についても言及した。

表 1. 実験条件

2. 実験条件

実験は水素濃度を支配する要因を調べるため表1に示す実験条件下で行われた。溶解速度は主として電流値によって変化させ、Fill ratioを変える場合には電極径を変えて行った。フラックスは使用前に800~900℃で5時間以上加熱乾燥し、添加方法としては全量の40%をスタート前に鋳型内に添加し、残りの60%は溶解初期約10分間で分割投入した。雰囲気の水蒸気分圧の影響は四季で変化する水蒸気分圧の変化と利用したテストと、積極的にArシールを行なって水蒸気分圧を低下させた実験とがある。また電極中の水素濃度の影響を調べるため水素濃度を高めたテストや、フラックスの持込む水素の影響を調べるためリターンフラックスを用いたテストも行なった。水素分析は鋼塊の軸心部から切り出したサンプルについて行なったが、これらの値はESR処理中に直接5mmφの石英管で吸上げた試料の値と良い一致を示し、切り出し中の水素ロスは無視できるものであった。

1. Mold size : 180mm^φ × 1400mm
2. Remelting voltage : 40~50V, AC
3. Remelting current : 2~6KA
4. Amount of flux : 5Kg, 8Kg, 12Kg
5. Flux type : CaF₂-Al₂O₃-CaO
6. Melting rate : 80Kg/h, 100Kg/h, 120Kg/h
7. P_{H₂O} of atmosphere : 2~25mmHg
8. Electrode shape : 80mm^φ, 100mm^φ, 120mm^φ
9. Chemical composition of electrode :

	C	Si	Mn	P	S	H
%	0.37 ~ 0.43	0.15 ~ 0.35	0.60 ~ 0.90	< 0.030	< 0.035	tr

3. ESR処理中の水素濃度を支配する因子

ESR処理中の水素濃度を支配している要因を大きく別けると水素源因子、フラックスの化学的、物理的因子と操業因子の3つに大別できる。

水素源因子としては雰囲気中の水蒸気分圧⁽¹⁾、電極中の水素濃度およびフラックスの持込む水分の3者が考えられる。雰囲気水蒸気分圧とESR処理中の水素濃度とは他の条件が一定であれば図1に示すとおり水蒸気分圧の平方根に比例して影響している。電極中の水素濃度がESR鋼中水素濃度におよぼす影響は溶解速度

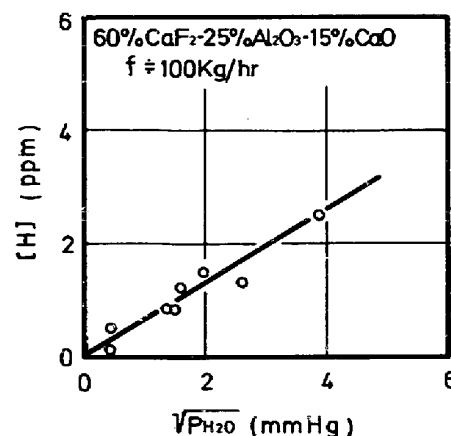


図 1. 水素濃度におよぼす水蒸気分圧の影響

と強い関係を持ち、溶解速度が大きいとESR鋼中水素濃度は電極水素濃度に近ずき、遅いと雰囲気水蒸気分圧に支配される濃度に近ずく。フラックスの持込み水素はフラックスのCaO含有量に大きく支配され、CaO含有量が大きいと持込み水分が多くなる。当実験では、ESR鋼塊の初期水素濃度は持込み水分量からフラックスの水素濃度を計算し、その濃度と水素分配係数から求めた水素濃度は良く一致した。しかしこの持込み水分が影響するのはESR鋼塊の底部のみであり、処理時間がたつにつれESR鋼中水素は持込み水素とは無関係に水蒸気分圧と電極水素濃度によって決められる水素濃度で定常に達する。(図2参照)

フラックスの化学的、物理的性質が水素濃度におよぼす影響を示すため図2に70%CaF₂-30Al₂O₃, 60%CaF₂-25%CaO-15%CaO, 20%CaF₂-40%Al₂O₃-40%CaOのフラックスを同一条件で用いた実験結果を示した。初期の水素濃度が異なるのは前記したとおりCaO含有量の相違によって説明されるが、定常になつてからの水素濃度に対してもフラックスの化学的、物理的性質が影響している。一般的にフラックスのCaOが増加することにより雰囲気中の水蒸気がピップアップされやすくなり、鋼中水素濃度はより大気水蒸気分圧に強く支配されやすくなる。

最後に操業因子を調べると、溶解速度、ガス/スラグ界面面積およびスラグ量の3者が考えられる。溶解速度が増すと鋼中水素濃度は電極水素濃度により強く支配されるようになり、またガス/スラグ界面面積が増大すると大気水蒸気分圧により強く支配されるようになる。したがって図3に示すように溶解速度をガス/スラグ界面面積で割った値(ここでは比溶解速度と呼ぶ)が大きくなるにしたがって鋼中水素濃度(ここでは零)に近ずいてくる。また持込み水分量を支配するものにスラグ量があり、これは処理の初期に水素濃度が定常でない時期の水素濃度に影響する。

以上の点をととめると、ESR処理中の水素濃度と支配する因子としては雰囲気水蒸気分圧、電極水素濃度、フラックスの持込み水分、フラックスの化学的、物理的性質、フラックス量、ガス/スラグ界面面積、溶解速度などが主因子であると言える。さらに当実験では主因子とはならなかったが、鋳型形状、スラグからの蒸発物などがスラグと接する界面上の水蒸気分圧を希釈することも因子と考えられる。

4. ESR処理中の水素の数式モデル

前章で調べた水素の支配因子をもとにして、次のような仮定を立てて数式モデルを作った。

仮定1. ESR鋼塊中の水素濃度の変化の律速はガス/スラグ界面にできた境界層を通過する(OH⁻)の移動速度である。

仮定2. スラグ表面では、

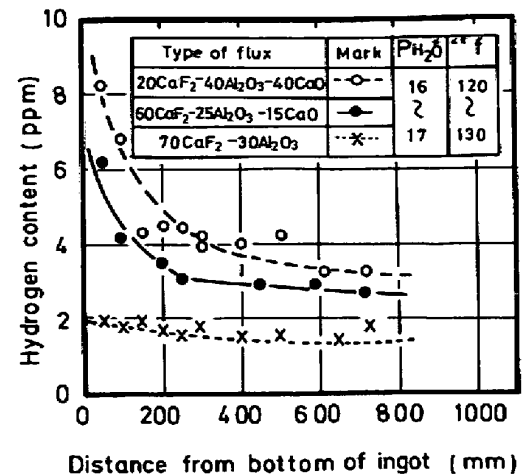
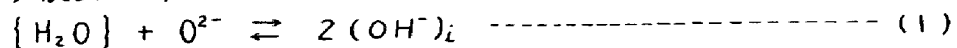


図2. フラックス組成の影響 (f: kg/h)

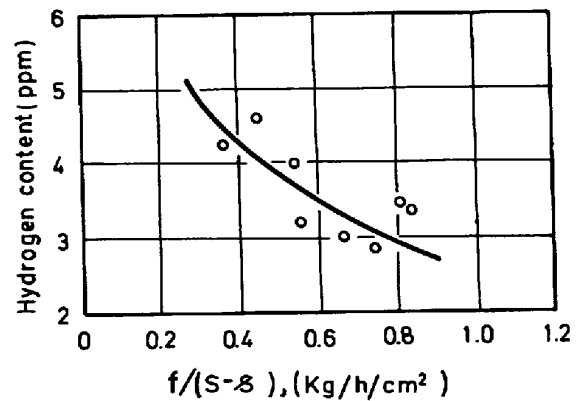
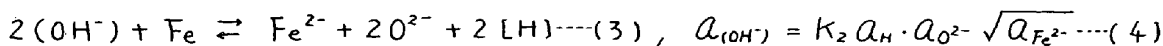


図3. 再溶解速度とガス/スラグ界面面積の影響

の反応が起り、次の平衡式が成立しているものとする。

$$a_{(\text{OH}^-)} = \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{O}^{2-}} / K_1} \quad \text{----- (2)}$$

仮定3. バルクスラグと溶融金属との間には次の平衡が成立しているものとする。



仮定4. スラグ表面での (OH^-) 以外のイオン活量はバルクスラグ中の値と一致するものとする。

仮定5. 処理時間中に $a_{\text{Fe}^{2+}}$, $a_{\text{O}^{2-}}$ は変化しないものとする。

以上の仮定にもとづきガス/スラグ界面での (OH^-) の移動速度は次のように表わせる。

$$\dot{n} (\text{kg/hr}) = k \beta_1 (S - s) (a_{(\text{OH}^-)}^i - a_{(\text{OH}^-)}^s) \quad \text{---- (5)}, \quad \text{但し } \beta_1 = (\text{OH}^-) / a_{(\text{OH}^-)} \quad \text{---- (6)}$$

またスラグ中の (OH^-) のマスバランスをとると、

$$\dot{n} - \beta_0 ([\text{H}] - [\text{H}]_0) f = \beta_1 W_s \cdot \frac{d a_{(\text{OH}^-)}}{dt} \quad \text{---- (7)}$$

として表わされる。ただし β_0 は $[\text{H}]$ と (OH^-) に換算するための定数で、 17×10^{-6} である。また W_s はスラグ重量 (kg) を表わす。ここで (7) 式へ (2) ~ (6) 式を代入し、さらに仮定5を用いて時間を積分すると ESR 処理中の水素濃度 $[\text{H}]$ (ppm) は下式のように示される。

$$[\text{H}] = \left[\frac{k \eta \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}} + \gamma [\text{H}]_0}{k \eta + \gamma} \right] + \left[[\text{H}]_s - \frac{k \eta A \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}} + \gamma [\text{H}]_0}{k \eta + \gamma} \right] \exp \left(- \frac{(k \eta + \gamma)(S - s) \cdot t}{\eta W_s} \right) \\ = [\text{H}]_\infty + ([\text{H}]_s - [\text{H}]_\infty) \exp(-\theta t) \quad \text{---- (8)}$$

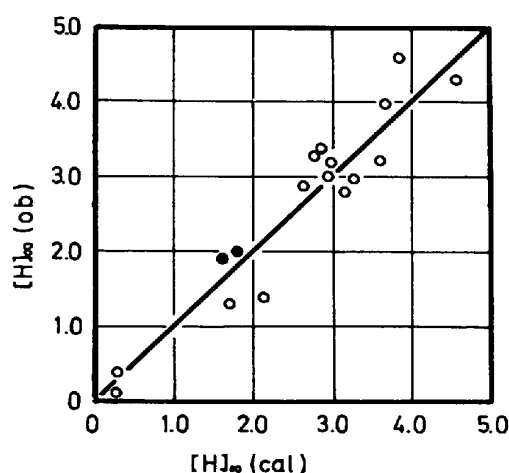


図4. $[\text{H}]_\infty$ の計算値と実測値の比較

ここで

$$A = \frac{1}{K_2} \sqrt{1 / K_1 a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{O}^{2-}}}$$

$$\eta = (\text{H}) / [\text{H}], \quad \gamma = f / (S - s) (\text{kg/cm}^2/\text{hr})$$

$[\text{H}]$ = ESR 鋼塊中の水素濃度 (ppm),

f = 溶解速度 (kg/hr), t = 処理時間 (hr)

k = 速度定数 (kg/cm²/hr), $(S - s)$ = ガス/スラグ界面面積 (cm²)

$[\text{H}]_\infty$ = 定常状態に達した後の水素濃度 (ppm)

$[\text{H}]_s$ = 初期水素濃度 ($= (\text{H})_0 / \eta$)

式 (8) の $k \eta$, A については定常に達したと思われる水素濃度を多くの実験で求め、これと $P_{\text{H}_2\text{O}}$, $[\text{H}]_0$, γ との関係から最小二乗法で求めた。さらに定常値までの漸近速度と

多くの実験で求め、この値と θ との関係から最小二乗法で η を計算した。なお定常値までの漸近速度は式 (8) で示されているとおり指数関数で実測値も示された。A および η の値は表2に示すとおりに求められ、 k は $0.0375 (\text{kg/cm}^2/\text{hr})$ であつた。この値は Epstein⁽²⁾ が 30 ton 電気炉で求めた値と良く一致している。なお、表2の 60% CaF_2 -25% Al_2O_3 -15% CaO

のスラグについては上記の方法で求められたものだが、それ以外のスラグは $k = 0.0375$ とし、 M .

Wahlster⁽³⁾ の報告の FeO の活量係数を利用し、少数の実験をもとに計算された値である。図4には当数式モデルの精度を示すため実測の水素濃度と計算値とを対比させたものである。図中の ●印のデータは電極水素濃度が約 3 ppm の値であつたものが脱水素されたデータで、モデル式の値と良く一致している。その他、定常値までの水素濃度の変化についてもモ

表2. フラックスの A および η の推定値

Flux composition	A	η
70 CaF_2 - 30 Al_2O_3	1.44	6.47
60 CaF_2 - 25 Al_2O_3 - 15 CaO	1.73	12.25
20 CaF_2 - 40 Al_2O_3 - 40 CaO	1.86	13.27

デル式は良い精度で適用でき、図2のデータについても回帰曲線と計算値とは良い一致を示した。また図3の回帰直線も計算値と全く一致した。

5. モデル式の活用

5.1 大型炉(W. Holzgruber)のデータへの応用

当数式モデルをW. Holzgruber⁽⁴⁾らの報告しているデータに適用した結果を図5に示す。横軸は比溶解速度を示し、縦軸はESR鋼塊の水素濃度と電極水素濃度の差を示したもので、実験データは400mmφ～1000mmφのモールドで求めたものである。図中の曲線はモデル式より計算した計算値を示している。

5.2 大型炉と小型炉との水素ピツアップの程度

増子⁽⁵⁾らは小島⁽⁶⁾らの報告から溶解速度および電極径がそれぞれモールド径(D)と一定の関係があることを見い出している。これらの関係から比溶解速度と求めると $\gamma = 0.27 / (1 - 0.1156 D^{0.4})$ が得られ、これを式

(8)に代入するとモールド径の増大にともなう水素濃度がどのように変化するか計算できる。ここで P_{H_2O} の影響だけに注目してみると径が増大するほど P_{H_2O} の影響は受けにくくなることが判る。

5.3 ESR処理中の水素対策

最も重要な因子である P_{H_2O} , $[H]_0$ はできるだけ小さくする必要がある。持込み水分についてはCaO含有量のできる限り少ないフラックスを用いるが、使用前に一旦溶解し単体のCaOとなくすることが好ましい。雰囲気中の水蒸気分圧の影響をできる限り小さくするには γ のできる限り大きな溶解条件を作り、 ρ , η , A のできる限り小さいフラックスを用いることが望ましい。

6. 結言

ESR処理中の水素の挙動を調査し、水素濃度の支配因子は雰囲気の水蒸気分圧、電極水素濃度、フラックスの持込み水分、フラックスの化学的、物理的性質、ガス/スラグ界面積、スラグ量、溶解速度であることが判った。これらの因子とともにESR処理中の水素の数式モデルを組み立て、その精度についても検討した。さらに数式モデルの大型炉への適応性、水素対策などについても言及した。

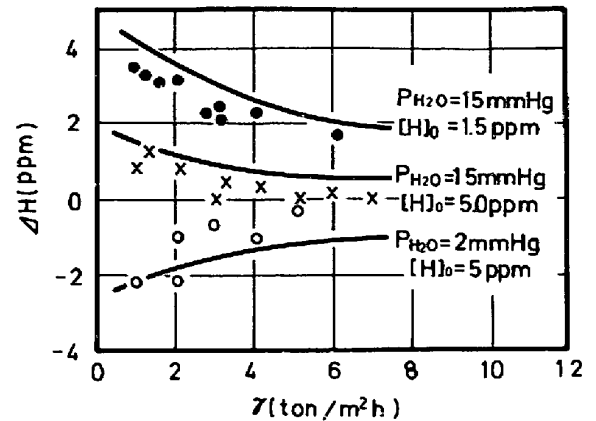


図5. 大型炉における実測値と計算値⁽⁴⁾

文 献

- 1) A. Suzuki et al : Proc. 4th. Int. Sym. on ESR, Tokyo, June 1973, P. 322
- 2) B. O. H. S (1964), P 627 ~ 631
- 3) M. Wahlster : Arch, Eisenhüttenw., 44 (1973), P. 19
- 4) W. Holzgruber : Rep. Int. Sym. on Special. Electrometallurgy, Kiev, 1972, II, P. 161
- 5) 増子, 佐野 : 鉄と鋼, 60 (1974), S. 117
- 6) 井上, 小島, 加藤 : 学振, 19巻 9680 (昭和353) 昭和48年10月