

討6

669.187.26: 669.046.58: 532.72

ESR 再溶解時の物質移動について

名大 工学部 小島 康 名工試 加藤 誠  
 名大 工学部 井上 道雄 野村 正一

I 緒言

ESR 再溶解法において物質移動の立場から見てのスラグの役割りとしては、鋼の精製作用とともにスラグ成分の溶鋼への移動、すなわち汚染作用を無視できない。特に小型ESR 炉による再溶解の場合には電流密度が大型炉のそれと比較して高いので精製効果よりも汚染の効果が大きくて結果としてたとえば酸素濃度などが再溶解前に比べて高くなる。

本研究では、鉄鋼基礎共同研究会特殊精錬部会において共同研究用として購入した0~50V, Max. 2700 Amp. の直流整流器を使用し、炭素鋼をCaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スラグ中で再溶解した結果を報告する。また先に報告した結果<sup>1)</sup>および本実験結果にもとずき大型炉で再溶解したときにスラグの汚染作用がどのように変化するかを考察する。

II 実験方法

使用鋼種はS48C で40 および50mm 径、長さ1400mm の丸棒を消耗電極とした。再溶解に用いたスラグはCaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15 および30 %) 約1,2kg であった。再溶解のスタートはコールドスタートであった。

III 実験結果および考察

3-1 消費電力効率

よく知られているように、単位重量を再溶解するのに必要な電力は一般的には溶解規模の増大にともなって小さくなる。また、小型再溶解では逆極性(DCRP)の方が大型炉では正極性(DCSP)の方が溶解効率がよい。表1に平均操業電流と電圧から計算した消費電力効率を示した。装置に付随する電力積算計から求めた値とは少し異なる。

同一組成のスラグを使用しても極性が異なると溶解炉の見かけの電気抵抗が異なる。溶解炉の電気抵抗はアノード界面に生成するガス境膜の抵抗とスラグの抵抗に区別できる。すなわち

$$R = R_g + R_s$$

ここでR: 全電気抵抗, R<sub>g</sub>: ガス境膜の電気抵抗, R<sub>s</sub>: スラグの電気抵抗である。

表1 CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系スラグによる再溶解における電力消費効率

鋼	電極径 (mm)	鋳型径 (mm)	溶解速度 (g/min)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt-%)	極性	電圧 (V)	電流 (Amp)	電気抵抗 (Ω)	効率 (kWh/kg)	局部効率 <sup>※</sup> (V·I/g/min)
純鉄	10	22	60	20	DCRP	28	240	0.117	1.87	49.8
	10	22	60	20	DCSP	26	400	0.065	2.89	
S55C	10	22	60	20	DCRP	28	250	0.112	1.94	26.0
	10	22	60	20	DCSP	26	300	0.087	2.17	
SK3	10	22	60	20	DCRP	28	170	0.165	1.32	26.4
	10	22	60	20	DCSP	27	250	0.110	1.88	
S48C	40	110	180	30	DCRP	20	1100	0.0182	2.04	16.1
	40	110	200	30	DCSP	19	1200	0.0158	1.90	
S48C	50	110	300	30	DCRP	20	1500	0.0133	1.67	16.5
	50	110	300	30	DCSP	20	1800	0.0111	2.00	
S48C	50	110	300	15	DCRP	18	2000	0.00900	2.00	15.6
	50	110	300	15	DCSP	18	2300	0.00783	2.41	

※局部効率:  $V(R) \cdot \frac{R^{(R)} - R^{(S)}}{R^{(R)}} \cdot I / \text{Melting Rate}$

ここでDCSPの場合の電気抵抗を $R^S$ 、DCRPを $R^r$ とする。DCSPの場合陽極はメタルプールであるので $R_g^S$ を無視すると消費電極界面(DCRP)のガス境膜の抵抗は次式によって近似的に求められる。

$$R_g^r = R^r - R^S$$

したがってここでの局部的電圧降下は $V^r \cdot (R^r - R^S) / R^r$ となり局部的電力量は電流との積である。単位溶解重量当りの局部的電力量を局部効率として表1に示した。表から明らかのようにこの値はスラグ組成、鋼種、操業規模によって決められる値である。

3-2 吸収効率：メタルプール界面での物質移動 (DCSP)

吸収効率 $\eta$ を次のように定義する。

$$\eta = (A + B) / C$$

ここでA：インゴットへ移動した酸素量，g/min

$$= (\text{インゴットの酸素濃度} - \text{電極棒中酸素濃度}) \times \text{溶解速度} \div 100$$

B：S1と反応した酸素濃度，g/min

$$= (\text{電極棒中のS1濃度} - \text{インゴットのS1濃度}) \times \text{溶解速度} \div 100$$

C：反応界面に到達した酸素量，g/min：ESR操業時のスラグの電気化学的性質が明らかでないので精確に算定できない。ESRでの界面の電流密度は1~0.1 Amp/mm<sup>2</sup>と高くまた場極界面での電圧降下もかなり大きいので、ここでは陰イオンはスラグ中の陰イオンの数に比例して界面へ到達すると仮定して計算した。計算した結果いずれの場合も $\eta$ は0.33以上にはならなかった。すなわち、酸素の移動に関しては溶鉄側に反応の律速過程の可能性を示している。

3-3 メタルプール/スラグ界面での酸素の物質移動係数 (DCSP)

先に示したように酸素の吸収効率は1よりかなり小さいのでDCSPでは、酸素のスラグからメタルへの移動速度がプールの境膜中の拡散によって律速されるものと考えられる。この場合の速度式は次のようになる。

$$\frac{dc}{dt} \cdot Vdt = F \cdot \frac{D}{\delta} \cdot (C_1 - C_0)$$

ここで、c：濃度， $C_1$ ：界面濃度， $C_0$ ：初期濃度，

D：拡散係数， $\delta$ ：境膜の厚さ，F：接触界面積，

V：W/60・7，W：溶解速度

$C_1 = 0.22\%$ ， $C_0 = 0$ ， $D = 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ を上式に代入し物質移動係数 $k = D/\delta$ を計算し図1に電流密度との関係を示した。結果を最小二乗法で整理して関係式を求めた。この場合次の条件が満たされなければならない。

- a) S1は界面で酸化される。
- b) Cは酸化されない。
- c) メタルプール界面では酸素は飽和し0.22%である。
- d) 界面でSiO<sub>2</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生じても反応界面積は変化しない。
- e) 渣の落下によって界面は乱されない。

3-4 操業規模の拡大と酸素濃度 (DCSP)

Mold径の増大にともなってメタルプール界面の電流密度は減少する<sup>2)</sup>。消費電極における電流密度と電極径dは次式によって近似的に表わされる。

$$\log (\text{Amp}/\text{mm}^2) = -1,011 \log d + 1,588$$

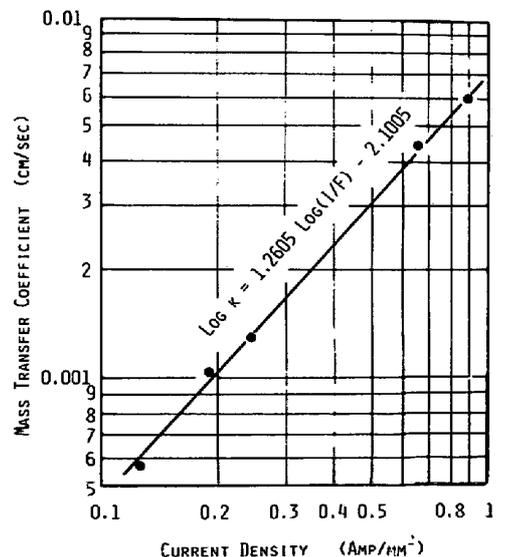


図1 物質移動係数と電流密度の関係

ここでFill ratio を1:2, Mold径をD とするとメタルプール界面の電流密度は次式で表わされる。

$$\log (\text{Amp/mm}^2)_p = -1.011 \log D + 1.2903$$

一方ESR においてプールの上昇速度(凝固速度)  $v$  は  $50 \sim 200 \mu / \text{sec}^2$  )で行なわれている。3-3 で求めたように物質移動係数  $k$  は電流密度の関数であるのでMold 径の関数となる。したがってスラグによって汚染され増加する酸素量は近似的に

$$\%O = 0.22 \times k / v$$

によって計算できる。計算結果を図2 に示した。図から明らかなようにスラグによる汚染は操業規模の拡大につれ小さくなる。

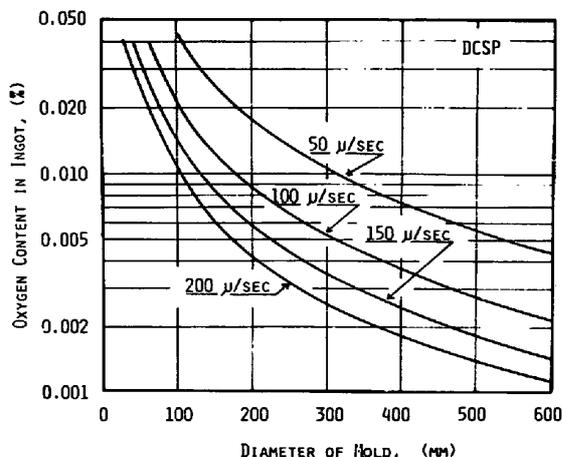


図2 操業規模と酸素濃度

3-5 DCRP における電極先端溶融部の酸素濃度の推定

DCRP の場合には酸素は電極棒先端の溶融部で溶鉄へ移動しメタルプールでは逆にスラグへ移動する。このメタルからスラグへ酸素が移動する場合、物質移動係数をDCSP で求めた電流密度との関係を用いる。電極先端溶融部の酸素濃度  $C_e$  はメタルプール(インゴット)の酸素濃度  $C$  の関数となる。

$$C_e - C = F / v \cdot k \cdot C$$

上式より  $C_e / C$  が計算できる。計算結果によればMold 径が200 mm 以上になるとメタルプールを通じた脱炭はほとんど期待できない。すなわち、電極先端溶融部の酸素濃度はほとんどインゴットのそれと等しくなる。

3-6 電極先端溶融部の物質移動係数 (DCRP)

DCSPで計算したと同様に物質移動係数と電極先端での電流密度の関係を求め 図3 に示した。ここでの計算では3-5 の  $C_e$  を用いた界面積として電極棒の断面積を用いた。

モデル実験<sup>3)</sup> から明らかなように電極先端溶融部での物質移動係数がメタルプールのそれよりも小さいとは考えられないので、この計算には誤りがある。すなわち、電流は電極先端の滴生成部に集中する。したがって電極断面積から求めた電流密度と  $k$  の関係を考慮しても意味がない。

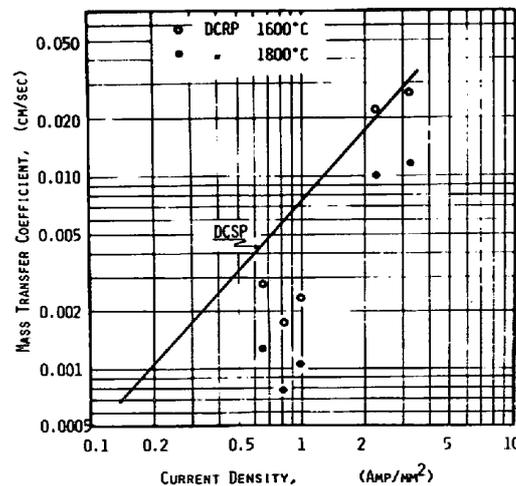


図3 物質移動係数と電流密度 (DCRP)

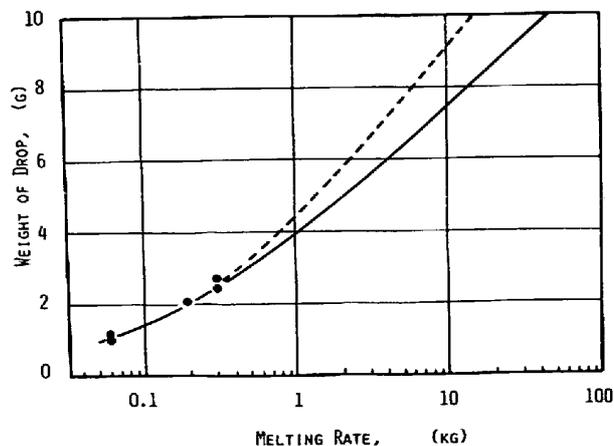


図4 溶解速度と滴重量

DCRPで再溶解した時電極先端で生成する滴の重量と溶解速度<sup>4)</sup>の

関係を 図4に示したように仮定する。Mold 径が決まれば溶解速度の範囲が決まり、したがって落下する滴の重量が決まる。これを球と仮定し反応は球表面のみで起るものとする。したがって、球表面積, 毎秒落下数, 毎秒出現する界面積が求められるので、この場合の物質移動係数が計算できる。

計算結果によれば10 mm 径の電極棒の場合は $k$ が0,007~0,006、40~50 mm 径の場合は0,005~0,003 となり、溶解速度が大きくなると物質移動係数はわずかに小さくなる傾向が認められる。図5に $k$ を0,003, 0,005, 0,007 とした場合のインゴット中酸素濃度を溶解規模との関係で図示した。計算によればDCRP の場合溶解速度は酸素濃度に大きく影響をおよぼさず図中の斜線の範囲となる。ここで600 mm Moldでプールの上昇速度 $200\mu / \text{sec}$  の時、生成する滴の重量を8,9 g と推定したが、仮りに12 g とするとインゴット中酸素濃度は約0,91 倍となる。

図5中に示した点線は電極先端での電流密度と酸素濃度の関係から単純に推定したものである。また図中一点鎖線は、 $\log \%O$  と  $\log I/F$  の関係から求めたものである。

3-7 DCSPとDCRP 再溶解による酸素濃度の比較

DCRP の場合酸素濃度と操業規模の関係は先に示したように明確でないが、酸素濃度が操業規模の増大にともなって最も低くなる。図5の関係( $\%O$  とMold径)とDCSP でのこの関係を図6に示した。図から明らかのようにMold 径が100 mm 以下ではDCRPでの再溶解がDCSP に比較して酸素濃度に関して有利である。また操業規模の増大につれてDCSP による再溶解が有利となることが理解できる。この関係はすでにPloeckingerによって理由は明確でないが経験則として報告されている。

IV 結言

DCSP での再溶解に関しては、すなわちメタルプール界面での酸素の移動に関して本研究でかなり明確にできたが、DCRP すなわち電極先端での物質移動についてはなお不十分であると考えられる。

実際操業が交流で行なわれる場合が多いことを考慮すると電極先端での反応機構の解明が不可欠であるので、今後この点に関して十分研究する必要があるものと考えられる。

- 1) 小島ら：鉄と鋼，投稿中
- 2) 井上ら：鉄と鋼 61 (1975)，139
- 3) 井上ら：学振19委- 9492，反応338，(1972)
- 4) 小島ら：電気製鋼，45 (1974)，211
- 5) E. Ploeckinger：JISI，211 (1973)，533

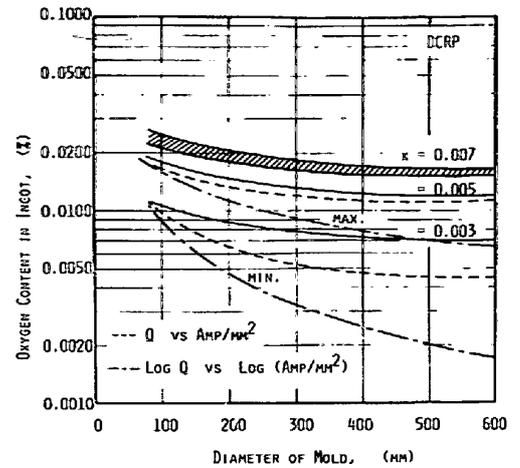


図5 酸素濃度と操業規模

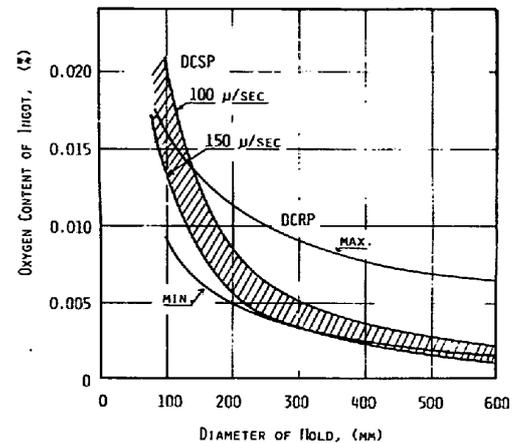


図6 操作性と酸素濃度