

© 1987 ISIJ

# 減圧下における酸化剤粉体上吹脱炭による脱窒の促進

論文

眞 目 薫\*・松 尾 亨\*

## Acceleration of Nitrogen Removal with Decarburization by Powdered Oxidizer Blowing under Reduced Pressure

Kaoru SHINME and Tohru MATSUO

### Synopsis:

A new refining method has been developed for producing ultra low nitrogen steels. Powdered oxidizer was blown onto the molten steel using a special top lance with the argon gas under reduced pressure. As the results, it was found that the nitrogen removal index increased twice as much as that in the oxygen gas blowing and the final nitrogen content could be lowered below 10 ppm easily. The reasons why the satisfactory nitrogen removal was obtained by using this new method are considered as summarised below.

(1) The gas-metal interfacial area was increased to twice or five times as large as that the oxygen gas blowing due to the formation of large number of fine CO bubbles during the powdered oxidizer blowing. (2) The oxygen content was maintained at a low level, because the oxidizer efficiency of decarburization reaction was quite high due to the existence of oxidizer particles as nuclei of CO bubble-formation which were penetrated deeply in the molten steel.

### 1. 緒 言

近年炭素鋼の低窒素化については連続焼鈍用薄板材の深絞り性向上や厚板材の靱性改善のために、その要望が高まってきた。溶鉄からの脱窒反応に関する研究は従来より多くの研究者達<sup>1)~7)</sup>によつて行われてきており、その挙動は詳しく調査されている。実操業の製鋼過程での脱窒反応に関する研究は主としてステンレス鋼の脱炭精錬時に付随して生じる脱窒反応に注目<sup>8)~16)</sup>されており、炭素鋼の場合には転炉でほとんど脱炭させるため二次精錬時の脱窒反応に関する研究は少ない。すなわち従来の炭素鋼の低窒素化法は転炉出鋼時から鑄込みまでの過程で大気からの窒素吸収を防止するという手段が主として用いられ、真空脱ガス処理を行うだけでは十分な脱窒が得られないのが現状である。

著者らが数年前から取り組んできているステンレス鋼の極低窒素化精錬法の開発<sup>13)~16)</sup>の一環として“減圧下で酸化剤粉体を上吹きする脱炭法<sup>17)</sup>”がある。この精錬法では酸化剤中の酸素が脱炭反応に寄与する効率(脱炭効率)を極めて高くすることができることがわかり、炭素濃度が高い領域での脱炭反応と共に起こる脱窒反応も極めて効率よく進行するものと考え、この精錬法を炭素

鋼の極低窒素化法として活用するための研究を行った。

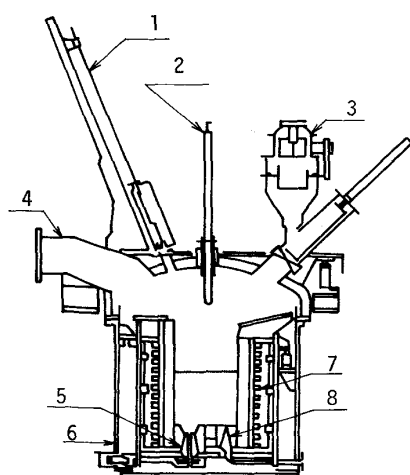
酸化剤粉体としては酸化鉄を主体に検討したが、一部厚板材を対象にマンガン鉱石、マンガン酸化物も用いた。粗溶鋼としては転炉出鋼成分を中心に検討したが、上吹粉体が脱炭脱窒挙動に与える影響を調査するためにC濃度の高いもの、Mn濃度の高いものも用いた。

### 2. 実験方法

実験に用いた2.5t高周波真空精錬炉の概要をFig. 1に示す。酸化剤粉体あるいは酸素ガスを上吹きするため水冷非消耗型ランスは、先端部の中心に内径5mmの粉体供給用ストレートノズルを、更にその周囲には粉体を加速するため軸がランス中心方向に3°傾斜した3個のラバール型ノズルをそれぞれ有する特殊4孔ランスである。酸化剤粉体には鉄鉱石、マンガン鉱石およびMnO<sub>2</sub>等の0.1mm以下の粉体を用い、粉体輸送用アルゴンガス0.27Nm<sup>3</sup>/min・tと共に一定供給速度0.47kg/min・tをランス高さ600mmで上吹きした。粉体の化学成分をTable 1に示す。酸化剤粉体を加速するためのアルゴンガス流量は0.4Nm<sup>3</sup>/min・tで、ノズル出口でのガス速度がマッハ約3.8の超音速となるようにノズル設計を行った。一方酸素ガス上吹実験では粉体上

昭和59年4月本会講演大会にて発表 昭和61年2月20日受付 (Received Feb. 20, 1986)

\* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)



1. Lance for sampling and temperature measurement 2. Oxygen blowing and powder blowing lance 3. Alloys hopper 4. Vacuum duct 5. Tap hole 6. Melting vessel 7. Coil 8. Porous plugs

Fig. 1. Schematic profile of a 2.5 t vacuum induction furnace.

Table 1. Chemical analysis (wt%).

|                  | T. Fe | T. Mn | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|------------------|-------|-------|------------------|--------------------------------|
| Fe-Ore           | 67.4  | 0.1   | 0.6              | 0.7                            |
| Mn-Ore           | 26.1  | 26.0  | 9.2              | 6.7                            |
| MnO <sub>2</sub> | 0.6   | 60.2  | <0.1             | <0.1                           |

Table 2. Chemical composition (%).

| C          | Si   | Mn      | P     | S     | N     |
|------------|------|---------|-------|-------|-------|
| 0.3 or 0.8 | 0.10 | 0.2~8.0 | 0.010 | 0.006 | 0.003 |

吹きに用いた同じランスを使用し、中心ノズルからアルゴンガスを  $0.07 \sim 0.13 \text{ Nm}^3/\text{min} \cdot \text{t}$ 、3個のラバーノズルから酸素ガス  $0.38 \text{ Nm}^3/\text{min} \cdot \text{t}$  を上吹きした。

溶鋼を攪拌するために2個のハイアルミナ製ポーラスプラグを炉底に設けアルゴンガス  $3 \sim 5 \text{ Nl}/\text{min} \cdot \text{t}$  を供給した。

Table 2 に示す化学成分になるよう調整した粗溶鋼 1.5 t を溶解し実験を行った。溶鋼温度は高周波電力調整により  $1600^\circ\text{C}$  一定に保持した。真空度は水銀マンメーターおよびダイヤフラム型真空計を用いて測定し、20 Torr 一定になるように排気量を調整した。

溶鋼試料は内径 20 mm の石英管で採取した。試料採取管脱着装置内をアルゴンガスで2回置換して大気からの窒素侵入を防止した後、試料採取を行った。溶鋼試料分析は C, S 成分を赤外線吸収法で、Si, Mn を誘導結合高周波プラズマ発光分光分析法で、O を赤外線吸収法で、そして N を熱伝導度法でそれぞれ行った。

### 3. 実験結果

#### 3-1 酸化剤粉体上吹中の窒素挙動

酸化剤粉体として鉄鉱石およびマンガン鉱石を上吹きした場合の窒素挙動を炭素およびマンガンの挙動と共に、Fig. 2, Fig. 3 にそれぞれ示す。これらいずれの酸化剤粉体を上吹きしても炉内で発生するヒュームは極めて少なく、さらに粉体が炉内を飛散する様子は観察されなかった。酸化剤粉体上吹中には溶鋼表面全体から一様に微細な気泡が多量に発生しているのが観察できて、これが CO 気泡であることを排ガス分析にて確認した。酸化剤粉体上吹中の脱炭酸素効率（供給した酸化剤中の酸素が脱炭反応に寄与する効率）は 90% を超え、この間に窒素濃度は 30 ppm から 10 ppm に低下することが確認できた。また酸化剤粉体上吹中の Mn 挙動は、鉄鉱石粉体上吹きではほとんどその成分に変化がないのに対し、マンガン鉱石粉体上吹きでは Mn 濃度が 0.2% か

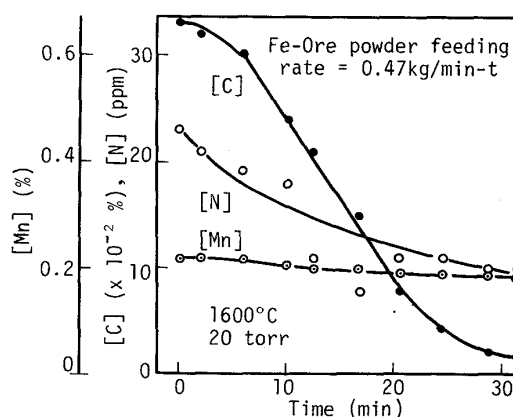


Fig. 2. Behaviours of [C], [Mn] and [N] during Fe-Ore powder blowing.

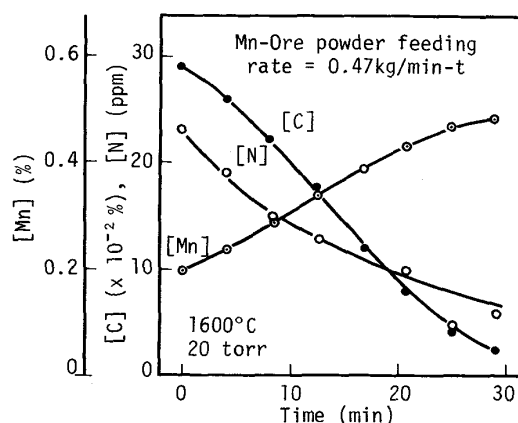


Fig. 3. Behaviours of [C], [Mn] and [N] during Mn-Ore powder blowing.

ら 0.48% まで上昇し, Mn 添加歩留りは約 70% であった。

一方比較実験として行つた酸素ガス上吹きの場合の窒素挙動を炭素およびマンガンの挙動と共に Fig. 4 に示す。酸素ガス上吹中, ランス直下の溶鋼表面 (火点近傍) からのヒューム発生が著しく, 炉内から発生したダストは真空排気ダクトに堆積した。酸素ガス上吹中の CO 気泡は主として火点近傍で発生し, その大きさは直径約 30~50 mm で, 酸化剤粉体上吹時の CO 気泡直径約 10~15 mm にくらべ非常に大きいことがわかった。酸素ガス上吹中の脱炭酸素効率は 60% 程度と低く, 窒素濃度を 30 ppm から 10 ppm とするのに初期炭素濃度を 0.5% と高くしておく必要があることがわかった。また Mn 挙動は炭素濃度 0.1% 以下の領域で急激に低下する (酸化される) ことがわかった。

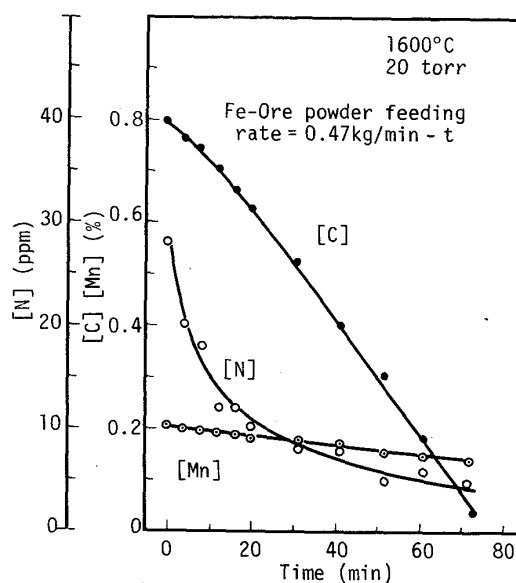
### 3.2 極低窒素鋼の溶製

上述の結果をもとに, 酸化剤粉体上吹法を使って,  $[N] < 10$  ppm の極低窒素鋼を溶製すべく, 初期炭素濃度を 0.8% として実験を行つた。鉄鉱石粉体上吹中の脱窒挙動を Fig. 5 に,  $MnO_2$  粉体上吹中のそれを Fig. 6 にそれぞれ  $[C]$  および  $[Mn]$  の挙動と共に示す。いずれの酸化剤粉体上吹きにおいても, 窒素濃度は約 30 min 後 (脱炭量約 0.3%) に 10 ppm 以下となり, 酸化剤粉体上吹終了時 (脱炭量約 0.8%) には 4~5 ppm となつた。酸化剤粉体上吹中の Mn 挙動は鉄鉱石粉体では脱炭量 0.1% 当たり約 0.006% の酸化が見られ極めて少ない。 $MnO_2$  粉体では脱炭量 0.1% 当たり約 0.16% の Mn 回収

ができ, 添加歩留り約 70% を得ることができた。

### 3.3 高 Mn 鋼での酸化剤粉体上吹による脱窒挙動

溶鋼中の Mn は Cr と同様, 酸素や窒素との親和力が強いので, 高 Mn 鋼の脱炭反応を効率よく行うこと, あるいは脱炭反応を促進させることは難しい<sup>3)</sup>。そこで脱炭効率が酸素ガスより高い酸化剤粉体上吹法を用いて高 Mn 鋼の脱炭実験を行い, この時の脱窒挙動を調査した。溶鋼中の Mn 濃度が 8.0% の場合の脱窒挙動を  $[C]$  及び  $[Mn]$  の挙動と共に Fig. 7 に示す。脱炭速度



Initial  $[C] = 0.79\%$   
Fig. 5. Behaviours of  $[C]$ ,  $[Mn]$  and  $[N]$  during Fe-Ore powder blowing.

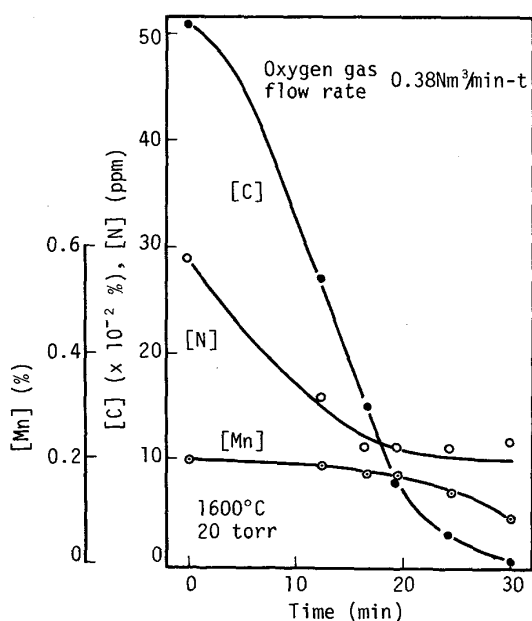
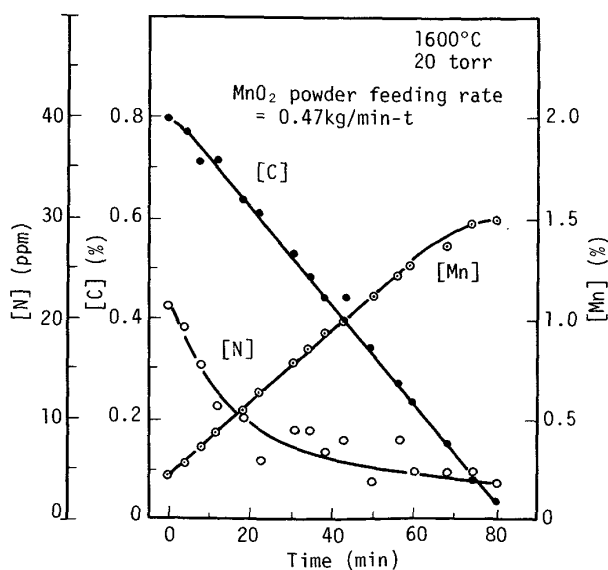


Fig. 4. Behaviours of  $[C]$ ,  $[Mn]$  and  $[N]$  during oxygen gas blowing.



Initial  $[C] = 0.79\%$   
Fig. 6. Behaviours of  $[C]$ ,  $[Mn]$  and  $[N]$  during  $MnO_2$  powder blowing.

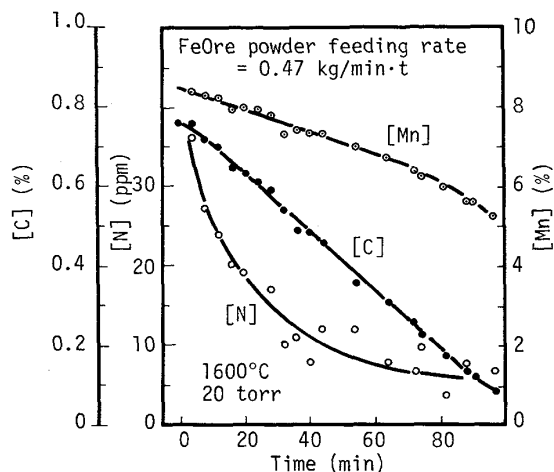


Fig. 7. Behaviours of [C], [Mn] and [N] during Fe-Ore powder blowing in the 8% Mn steel.

0.0074%/min, 脱炭酸素効率約 70% となり Mn 濃度 0.2% の場合の 0.01%/min, 90% 以上に比べいずれも効率は低下するものの窒素濃度は約 40 min で 10 ppm となり粉体上吹終了時には約 7 ppm にまで達した。鉄鉱石粉体上吹中の Mn 濃度は脱炭量 0.1% 当たり約 0.36% 減少した。

#### 4. 考 察

##### 4.1 上吹きした酸化剤粉体の溶鋼中への侵入深さ

酸化剤粉体の溶鋼中への侵入深さを求めるため、まず本実験で用いた特殊 4 孔ノズルを使ってアルゴンガス上吹時の動圧分布を真空度 20 Torr の条件下で測定した。動圧測定には 10 mm 間隔に並べたピトー管を用いた。上吹きアルゴンガスを粉体上吹時の値に設定した時のノズル先端から 600 mm 下方での中心動圧は 20 mmHg, 半径 20 mm 以内では 10 mmHg 以上の動圧があることがわかった。これより上吹きアルゴンガスのみによるランス直下での溶鉄のへこみ深さは約 40 mm になると推定され、実際に実験を行って観察した結果とよく合っていた。

つぎにストレートノズルを用いて酸化剤粉体を上吹きした時の粉体が溶鋼中に侵入する深さを木村ら<sup>18)</sup>の式を用いて計算したところ約 30 mm となつた。本実験では粉体を上吹きするに際し粉体供給ノズルの周囲には超音速ガス流が存在することを考慮すれば、実際の粉体侵入深さは 30 mm 以上あるものとする。以上のことから本実験における酸化剤粉体は溶鋼自由表面下 70 mm あるいはそれ以上の深さに達しているものと推定される。

##### 4.2 脱窒反応速度と脱窒効率

脱炭反応と共に脱窒反応が進行するのは製鋼精錬とくにステンレス鋼精錬では周知の現象である<sup>17)~16)</sup>。この場合の脱窒反応速度は CO ガスを考慮したガス-メタル界面での  $N_2$  生成という界面化学反応が律速すると考えられ<sup>17)~16)</sup>、脱炭反応を伴わない場合に求められた脱窒反応速度式<sup>2)3)</sup>と同様次の (1) 式または (1)' 式で表される。

$$-d[\%N]/dt = k_N [\%N]^2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$d(1/[\%N])/dt = k_N \quad \dots\dots\dots (1)'$$

本実験における酸化剤粉体上吹時の脱窒挙動を、極低窒素鋼を溶製した結果を用いて整理し  $1/[\%N]$  の時間に対する関係を求めた。その結果を Fig. 8 に示す。本実験条件下において、窒素の分析精度を考慮しても時間に対し良好な直線関係が得られることがわかった。

一方  $[C] > 0.05\%$  の領域では本実験での脱炭速度は酸素の供給速度により律速され、脱炭反応速度式は (2) 式で表すことができる。

$$-d[\%C]/dt = k_C \quad \dots\dots\dots (2)$$

本実験での脱炭速度は Fig. 2~Fig. 7 に示すようにほぼ (2) 式が成立しているものと考えられる。

本実験条件において酸化剤粉体を上吹きせずアルゴンガスだけを上吹きした場合には脱炭反応は生じることなく若干の脱窒反応が得られた。この場合も脱窒反応速度式は (1) 式または (1)' 式で表すことができた。その結果を Fig. 8 に示す。この脱炭反応を伴わない場合の脱窒反応速度式を (3) 式で表すことにすれば、本実験のように脱炭反応が脱窒反応を促進させる結果として (1)' 式と (3) 式の両辺の差を、脱炭反応による見かけの脱窒

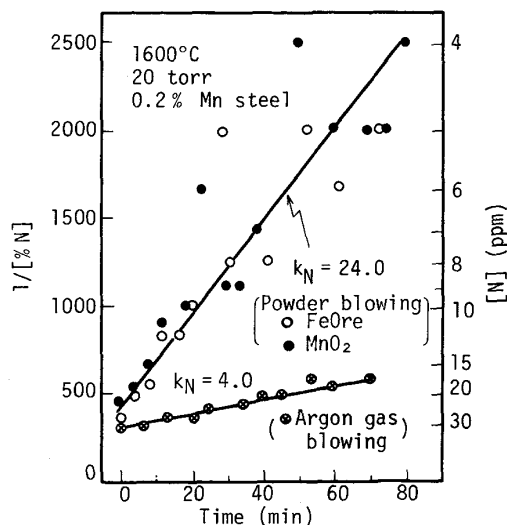


Fig. 8. Behaviours of  $1/[\%N]$  during powdered oxidizer blowing.

促進項と考え、 $d(1/[\%C])^c$  で表すと、(4)式のようになる。

$$d(1/[\%N])^c/dt = k_N^c \dots\dots\dots (3)$$

$$d(1/[\%N])^c/dt = d(1/[\%N])/dt$$

$$-d(1/[\%N])/dt = k_N - k_N^c \dots\dots\dots (4)$$

そこで脱炭反応により促進される脱窒量の大きさを表す指標として脱窒指数  $\alpha$  を(5)式で定義する。

$$\alpha \equiv -d(1/[\%N])^c/d[\%C] \\ = (k_N - k_N^c)/k_c \dots\dots\dots (5)$$

(5)式は S. N. PADERIN<sup>7)</sup> が脱窒反応を熱力学的平衡から求めた式とよく似ていることがわかる。

脱炭反応を伴う場合の脱窒反応では(1)', (2) 及び(5)式から(6)式が得られ、脱炭速度が一定である領域では窒素濃度の逆数の変化量は炭素濃度の変化量に比例する。

$$-d(1/[\%N])/d[\%C] = k_N/k_c \\ = k_N^c/k_c + \alpha \dots\dots\dots (6)$$

本実験条件下で求めた  $k_N^c$  の値  $4.0(\%^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$  を用いて脱窒指数  $\alpha$  の値を求めることができ、本実験のうち極低窒素鋼を溶製した場合の  $\alpha$  の値は  $2000 \sim 2200(\%^{-2})$  程度であつた。(Fig. 9) 酸素ガス上吹実験の場合の  $\alpha$  の値を同様に求めると約  $1000(\%^{-2})$  となり、同じ脱炭量で脱窒する場合には、酸化剤粉体上吹きの方が酸素ガス上吹きにくらべ約2倍脱窒されている。

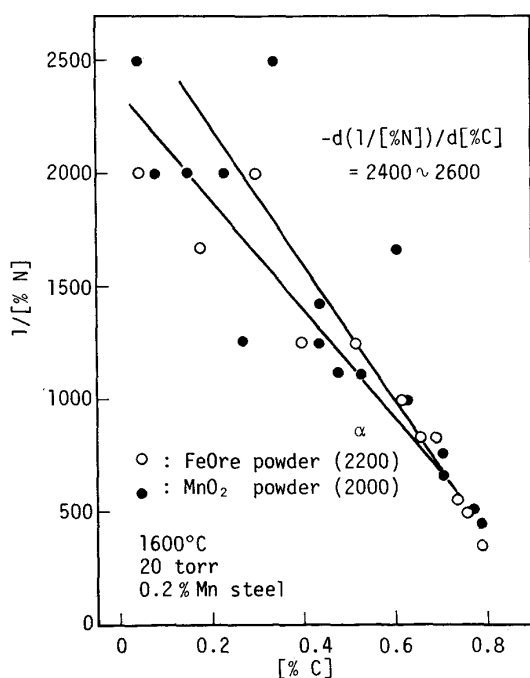


Fig. 9. Relationship between  $1/[\%N]$  and  $[\%C]$  during powdered oxidizer blowing.

#### 4.3 溶鋼中の Mn 濃度が脱窒に与える影響

溶鋼からの脱窒反応速度がガス-メタル界面における  $N_2$  分子生成という界面化学反応が律速すると考える場合、萬谷ら<sup>2)</sup>の求めた見かけの脱窒反応速度定数の実験式を用いて本実験における脱窒反応の容量係数  $k_N$  を表すと(7)式となる†。

$$k_N = 60 \times \frac{A}{V} \\ \times \frac{0.974 f_N^2}{(1 + 28.4[\%O] + 5.34[\%S])^2} \dots\dots\dots (7)$$

ただし

$$\log f_N = -0.02[\%Mn] + \sum_i e_N^i[\%i] \\ (i \neq Mn) \dots\dots\dots (8)$$

溶鋼中の Mn は(8)式に示すように窒素の活量係数を低下させ、他の条件が同じ場合には  $k_N$  小さくさせる。したがって高 Mn 鋼を脱窒するのは難しい<sup>2)3)</sup>。そこで酸化剤粉体上吹脱炭法はその脱炭効率が高く、かつ優れた脱窒促進効果が得られる精錬法であることから高 Mn 鋼での脱炭による脱窒促進実験を行った。Fig. 7に示した 8%Mn の溶鋼に鉄鉱石粉体を上吹きした実験での脱窒指数  $\alpha$  は  $1800 \sim 2100(\%^{-2})$  と高く、Mn 濃度が高くて脱窒促進効果は高く維持できることがわかつた。一方、酸素ガス上吹きで 8%Mn の溶鋼を脱炭し脱窒させた実験結果は  $\alpha$  が  $240 \sim 900(\%^{-2})$  と低下した。溶鋼の Mn 濃度と  $\alpha$  との関係を Fig. 10 に示す。Fig. 10 の破線は計算による Mn 濃度と  $\alpha$  の関係を示したもので、Mn 濃度 0.2% の場合の  $\alpha$  を  $2000(\%^{-2})$  (酸素ガス上吹きの場合  $1000(\%^{-2})$ ) とし、Mn 濃度が増加しても(7)式の  $A/V$  の項及び  $[\%O]$ ,  $[\%S]$  が変わらないと仮定し

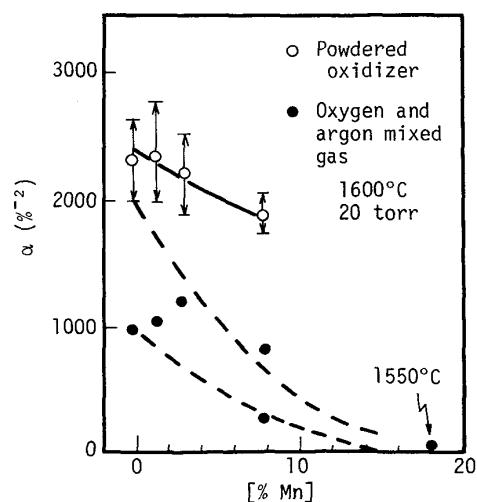


Fig. 10. Influence of  $[Mn]$  in molten steel on  $\alpha$  value.

†  $f_N$  は本来速度式中の推進力の項に入れるべきであるが、ここでは便宜的に容量係数の中に包含させた。

計算した。その結果酸素ガス上吹きの場合には本実験結果と計算値がよく対応しているのに対し、酸化剤粉体上吹きの場合には本実験結果より  $\alpha$  の値は高く、溶鋼中の Mn 濃度の影響を受けにくいことを示唆している。これより酸化剤粉体上吹き時の脱炭脱窒反応機構は酸素ガス上吹き時のそれと異なるものであると考えられる。

#### 4.4 上吹きした酸化剤粉体が脱炭脱窒反応に与える効果

本実験の酸化剤粉体上吹きによる脱炭脱窒反応がもつ特徴として次のことが考えられる。

(1) 脱炭反応に対し、上吹きした酸化剤粉体は脱炭反応に供せられる酸素の供給源になると共に、溶鋼中に侵入分散して脱炭反応の CO ガス生成核となり多量の微細な CO ガス気泡が生成されるため、極めて高い脱炭酸素効率で脱炭反応を促進させるものと考えられる。

(2) 脱窒反応に対しては脱窒反応界面として必要なガス-メタル界面が上記の多量の微細な CO ガス気泡の形成により得られること、さらに脱炭反応が酸素濃度の局部的に高いと考えられる酸化剤粉体近傍で促進され溶鋼中の酸素濃度を高くすることなく脱炭反応が進行するため脱窒反応には有利な条件が得られるものと考えられる。

##### 4.4.1 ガス-メタル界面積

酸化剤粉体上吹中、溶鋼の自由表面の全域から発生する多量の微細な CO 気泡の径を VTR 及び写真を用いて溶鋼の自由表面で測定したところ直径は最大 10~15 mm 程度であったが発生頻度については求めることができなかった。また脱窒反応が実際に生じている場所での気泡径の推定ができないためガス-メタル界面積を計算することはできなかった。

一方本実験において酸素ガス上吹中、溶鋼の自由表面から発生する CO 気泡は酸素ガス上吹直下の位置に集中して発生するように観察され、気泡径も 30~50 mm 以上に及ぶ大きな気泡であり、酸化剤粉体上吹き時の気泡径の数倍になることがわかった。したがって溶鋼の自由表面における気泡により得られるガス-メタル界面積は酸化剤粉体上吹き時には酸素ガス上吹き時の数倍（概算で 3~4 倍）に達していることがわかる。しかしこれらの CO 気泡の発生位置や気泡間の距離など、脱窒反応に有効に作用する反応界面積を推定するための検討は今後の課題である。

##### 4.4.2 上吹きアルゴンガスの脱炭脱窒に与える影響

本実験では酸化剤粉体を上吹きするのにアルゴンガスを用いた。アルゴンガスは炉内雰囲気中の CO, CO<sub>2</sub> 等の分圧を低下させる効果をもつため、これが脱炭脱窒に与える影響について調査した。酸化剤粉体上吹きでは粉

体加速用のアルゴンガスを用いずに酸化剤を上吹した実験及び酸化剤供給速度を減少させた実験を行い、一方酸素ガス上吹きではアルゴンガスを増大させた実験及び酸素ガスを減少させた実験を行った。雰囲気ガス中の (CO + CO<sub>2</sub>) ガス比率と脱窒指数  $\alpha$  との関係を Fig. 11 に示す。酸化剤粉体上吹きの場合  $\%CO \gg \%CO_2$  でありアルゴンガス量が増加するほど CO 分圧は低下するが脱炭速度向上と同時に脱窒速度が向上するため、 $\alpha$  の値はほぼ一定であった。一方酸素ガス上吹きの場合には  $\%CO_2 \gg \%CO$  でありアルゴンガス量が増加するほど CO<sub>2</sub> 分圧は低下し、脱炭速度と同時に脱窒速度もいっそう向上するため、 $\alpha$  の値は増大する傾向を示した。そして同じ (CO + CO<sub>2</sub>) ガス比の場合には酸化剤粉体上吹きの方が高い脱窒指数を示した。しかし本実験条件範囲において、CO ガス比率を同一条件にそろえることができず、酸素ガスを用いた場合には CO<sub>2</sub> ガスが大部分を占める結果となり次節で述べる溶鋼の酸素濃度が高くなる傾向を呈する原因となったものと考えられる。

##### 4.4.3 溶鋼中の酸素濃度

界面活性元素として知られた酸素や硫黄は溶鋼からの脱窒反応を阻害する<sup>1)~6)8)~11)</sup>。これらの成分の濃度の上昇は(7)式で示されたように脱窒反応の容量係数を低下させる。本実験結果において、酸化剤粉体上吹きでの (CO + CO<sub>2</sub>) 分圧の最も大きい実験結果と酸素ガス上吹きでの (CO + CO<sub>2</sub>) 分圧の最も小さい実験結果における溶鋼中の酸素濃度を C-O の関係で表し Fig. 12 に示す。酸化剤粉体上吹き中の酸素濃度は  $[C] = 0.7 \sim 0.4\%$  の領域で 15 ppm 以下、 $[C] = 0.4 \sim 0.1\%$  の領域では約 30 ppm 以下程度であり C-O 平衡<sup>19)</sup>から計算される  $P_{CO}$  は約  $2.3 \times 10^{-1} \text{ atm (170 Torr)}$  の線上を推移することがわかった。一方酸素ガス上吹き中の酸素濃度は酸化剤粉体

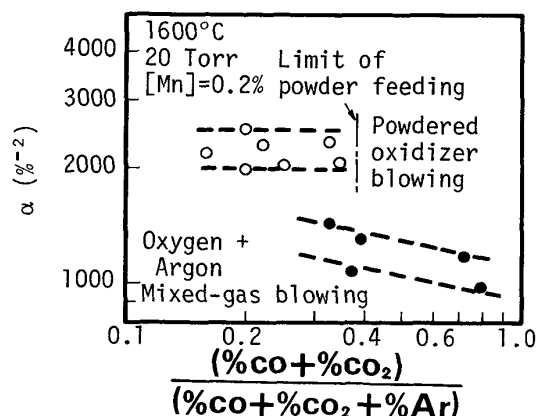


Fig. 11. Effect of partial pressure of CO and CO<sub>2</sub> gas on  $\alpha$  value.

上吹中のそれより高い値を推移していることもわかった。Fig. 12 では溶鋼から採取した試料中に酸化剤粉体が含まれることなどを考慮し低い値を重視した。このように脱炭反応進行と共に酸素濃度は高くなるが、酸化剤粉体上吹時の酸素濃度は酸素ガス上吹時のそれより低く推移するため、脱窒反応には有利であることが確かめられた。

さて(7)式で示された脱窒反応の容量係数  $k_N$  は本実験における酸化剤粉体上吹き、酸素ガス上吹のいずれの場合も  $[C] > 0.05\%$  の領域で一定の値をとることがわかつていて、そして上吹中での脱炭速度が一定で気泡径もほぼ同じであるとすれば(7)式での酸素濃度、硫黄濃度は変化しないことになる。本実験での硫黄濃度は  $0.006\%$  で一定であり結局酸素濃度が一定であることになる。これを次のように考えた。すなわち脱窒反応におけるガス-メタル界面での酸素濃度は溶鋼の酸素濃度が高くなっても脱炭反応進行中はほぼ同じ濃度で推移しているものとする。このようにガス-メタル界面での酸素濃度が溶鋼中の酸素濃度変化に関係なくほぼ同じ値をとると考えるのは、脱炭反応中の脱窒反応の場合であり、しかも脱炭反応速度が酸素供給律速から炭素の拡散律速に変わる炭素濃度以上の領域においてである。これより CO ガス-メタル界面での酸素濃度は脱炭反応の脱炭酸素効率に密接に関係があり溶鋼中の酸素濃度の挙動と異なるものとする。しかしガス-メタル界面における酸素濃度を直接測定することはできず今後脱炭挙動と併せ

詳細な検討を要する。

#### 4.4.4 酸化剤粉体上吹時の脱炭脱窒反応モデルの推定

本実験結果をもとに酸化剤粉体上吹時の脱炭脱窒反応モデルとして Fig. 13 にその概要を示す。

溶鋼中に侵入した酸化剤粉体は酸素供給源として  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe} + 3\text{O}$  の反応と同時に CO 生成核として  $\text{C} + \text{O} = \text{CO}$  で表される脱炭反応を進行させる。炭素濃度が高い場合には脱炭反応は供給される  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  量に依存し、生成した CO ガスは  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒の上方に拡大し、または  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒から離脱するものと考えられる。この時の CO ガス-メタル界面での酸素濃度は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒近傍に比べ低い値となつていて、すなわち脱炭反応が局部的に酸素濃度の高い酸化剤粉体を核としておこり、これから生じる CO ガス-メタル界面では酸素濃度が低く維持され、この界面で脱窒反応がおこるモデルである。

一方酸素ガス上吹時の脱炭脱窒反応モデルにおける CO 生成核としては上吹酸素ガスが直接溶鋼にあたる火点近傍の酸素濃度の極度に高い溶鋼自由表面や耐火物表面、あるいはこれらから生成した CO ガス-メタル界面や底吹きに用いたアルゴンガスの界面などが考えられる。脱窒反応界面はこれらの CO ガス-メタル界面と考えることができ、これらのガス-メタル界面での酸素濃度分布は溶鋼全体でほぼ一様であるとする。

このような脱炭脱窒反応モデルを考えると、酸化剤粉体上吹きにより、溶鋼酸素濃度が低くても脱炭酸素効率

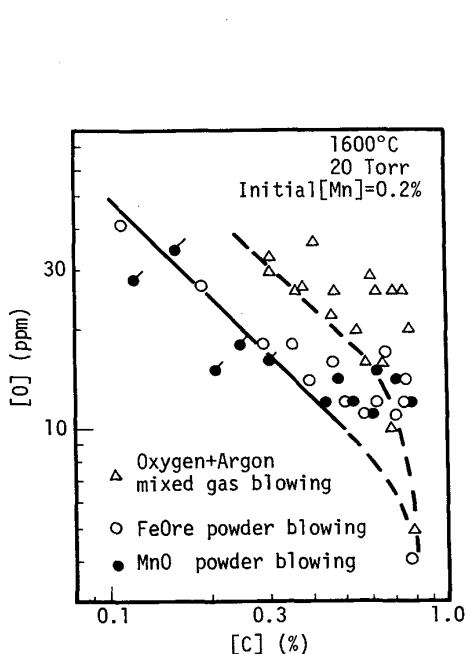


Fig. 12. Relationship between  $[C]$  and  $[O]$  during powdered oxidizer blowing.

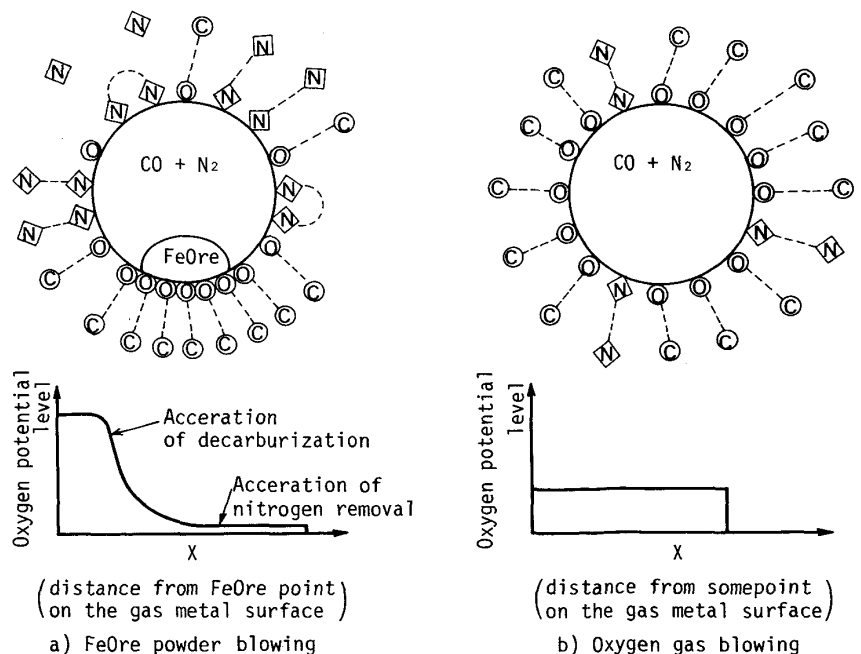


Fig. 13. Comparison of reaction mechanism between powdered oxidizer blowing and oxygen gas blowing.

を高く維持できることや生成する CO 気泡が小さく多量に発生することなどが説明できる。更に酸化剤粉体上吹きでは脱炭脱窒反応が溶鋼内の酸化剤粒を核として進行するため溶鋼の成分 (Mn 濃度など) の影響を受けにくく、酸素ガス上吹きでは供給した酸素の溶鋼全体への拡散 (濃度上昇) 後に生ずる脱炭反応であるため、雰囲気ガス組成や溶鋼成分 (Mn 濃度など) 系による酸素濃度への影響が直接脱炭脱窒反応に及ぶこと、などの酸素濃度と脱炭脱窒反応の関連などを説明することもできる。しかしこのモデルにおいて述べたガス-メタル界面における酸素濃度の値やその分布状況については更に検討を要する。

## 5. 結 論

1) 減圧下における酸化剤粉体上吹脱炭法を炭素鋼の低窒素化精錬法として適用したところ、単位脱炭量当たりの脱窒量は酸素ガス上吹時の脱窒量より大きく、到達窒素濃度を効率よく 10 ppm 以下とすることができた。

2) 酸化剤粉体として鉄鉱石、マンガング石およびマンガング酸化物のおおのは脱炭脱窒反応に対し、ほぼ同じ効果を示すが、マンガング石やマンガング酸化物粉体を上吹きした時には溶鋼中の Mn 濃度を上昇させることができ、Mn 添加歩留りが約 70% となることがわかった。

3) 脱炭反応により促進された脱窒挙動を表す指標として脱窒指数  $\alpha (= (k_N - k_N^0) / k_C)$  を定義した。本実験条件下における  $k_N^0$  は 20 Torr, 1600°C において  $4.0 (\%^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$  であり、酸化剤粉体上吹時の  $\alpha$  (2000~2200) は酸素ガス上吹時の  $\alpha$  (約 1000) の 2 倍以上、すなわち同一脱炭量当たりの脱窒量が 2 倍以上となつた。

4) 溶鋼中の Mn 濃度が高くなると酸素ガス上吹脱炭での脱窒指数が急激に低下するのに対し、酸化剤粉体上吹脱炭での脱窒指数はあまり低下することなく、8%Mn においても 1800~2100 と高い値を維持することができた。

以上のように酸化剤粉体上吹脱炭により脱窒が促進できた理由として、(1) 溶鋼中に侵入し分散した多量の酸化剤粉体がそれ自身で酸素の供給源となると共に CO 生成核となるため、酸素ガス上吹脱炭法よりも微細な CO 気泡が多量に形成され、ガス-メタル界面積が極めて増大したことによるもの、さらに (2) 多量の酸化剤粉体が CO ガス生成核として溶鋼中に存在するため、溶鋼中の酸素濃度が低くても効率のよい脱炭反応を進行させることができたことによるものと考えられる。

本実験結果にもとづき、酸化剤粉体上吹きによる脱炭脱窒反応モデルを推定したが、定量的検討とくに溶鋼成

分とガス-メタル界面での成分とが脱炭脱窒反応に及ぼす影響などについては今後詳細に実験を行い調査する必要がある。

## 記 号

- [%i] : 溶鋼中の成分 i の濃度 (%)
- $k_N$  : 脱窒反応の容量係数 ( $\%^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )
- $k_N^0$  : 脱炭反応を伴わない場合の脱窒反応の容量係数 ( $\%^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )
- $k_C$  : 脱炭反応速度係数 ( $\% \cdot \text{min}^{-1}$ )
- $d(1/[\%N])^0$  : 脱炭反応を伴わない場合の  $d(1/[\%N])$  量 ( $\%^{-1}$ )
- $d(1/[\%N])^C$  : 脱炭反応により促進された見かけの  $d(1/[\%N])$  量 ( $\%^{-1}$ )
- $\alpha$  : 脱窒指数  $\alpha = (k_N - k_N^0) / k_C (\%^{-2})$
- A : ガス-メタル反応界面積 ( $\text{cm}^2$ )
- V : 溶鋼の体積 ( $\text{cm}^3$ )
- $f_N$  : 溶鋼中の窒素の活量係数
- $e_N^i$  : 窒素に及ぼす成分 i の相互作用助係数

## 文 献

- 1) 姉崎正治, 清水高治, 盛 利貞: 鉄と鋼, **57** (1971), p. 1109
- 2) 萬谷志郎, 篠原忠広, 戸崎秀男, 不破 祐: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 1443
- 3) 長 隆郎, 森谷 徹, 井上道雄: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 701
- 4) 鈴木 鼎, 森 一美, 伊藤洋平: 鉄と鋼, **55** (1969), p. 877
- 5) 天野和男, 伊藤公允, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 1179
- 6) R. D. PEEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, **227** (1963), p. 844
- 7) S. N. PADERIN, S. I. FILIPPOV, V. S. RIMKEVICH, L. KKOSYREV, L. N. KULTYGINA and G. D. SEROV: Steel USSR (1978) Jan., p. 15
- 8) 片山裕之, 梶岡博幸, 稲富 実, 田中英夫, 細田秀人: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 2077
- 9) 岩岡昭二, 大橋延夫: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 2097
- 10) S. MARUHASHI, T. KUWANO and Y. AOYAMA: Proc. the 4th ICVM (1974), p. 91
- 11) 成田貴一, 小山伸二, 牧野武久, 岡村正義: 鉄と鋼, **57** (1971), p. 2207
- 12) T. TANOUÉ, T. IKEDA, T. FUKUI, M. OKADA and T. TAKAHASHI: Proc. the 4th ICVM (1974), p. 86
- 13) Y. UMEDA, K. SHINME, T. SAKANE and M. MORISHIGE: Proc. the 7th ICVM (1982), p. 1340
- 14) 眞目 薫, 増田誠一, 多賀雅之: 鉄と鋼, **66** (1980), S 834
- 15) 眞目 薫, 多賀雅之, 須藤忠仁: 鉄と鋼, **66** (1980), S 835
- 16) 石原和雄, 阪根武良, 小玉 宏, 森重光之, 眞目 薫: 鉄と鋼, **66** (1980), S 836
- 17) 青木健郎, 松尾 亨, 眞目 薫: 鉄と鋼, **69** (1983), S 178
- 18) 木村悦治: 学振 140 委員会主催シンポジウム—高温物性と Injection Metallurgy —(1979 年 10 月)
- 19) 学振製鋼第 19 委員会—製鋼反応の推奨平衡値 (改訂増補)—(1984)