



入門講座

鉄鋼精錬プロセス工学概論 1 Introduction of Steel Refining Process Engineering 1

北村信也
Shin-ya Kitamura

東北大学 多元物質科学研究所
教授

1 はじめに

コーヒーに砂糖を入れる時には必ずスプーンでかき回すし、アイスコーヒーの場合には砂糖を入れずにシロップを入れる。水 100g に対する砂糖 (ショ糖) の溶解度は、80℃では 362g で 10℃でも 190g もあり、平衡で考えれば何の問題もなく砂糖はコーヒー溶けることになる。しかし、コーヒーに砂糖を入れて溶ける、つまり平衡に到達するのを待っていると、次第にコーヒーの温度が下がり (アイスコーヒーの場合は逆に温くなり)、風味を損ねることになる。そこで、我々は生活の知恵として上記のような対策を講じているわけである。これを科学的に言えば、高温では攪拌という操作で溶解速度を制御し、低温ではプリメルトすることで溶解という律速過程を排除していることになる (図1)。

また、家からマイカーで通勤や通学をする時、片側3車線の広い道路のため休日は20分で到着するのに、通勤時間帯は、途中でいくつもの方面からの合流があり交通量が多い地点や、どうしても立ち退きを拒否した家があるため部分的に

2車線になっている地点などで渋滞するため40分以上かかることなど、日常的に見られることである。無限の時間をかければいつかは目的地に着くので、平衡で考えれば何の問題もないが、遅刻して良い職場や学校があるはずもない。そこで、我々は、混む地点の迂回路を探したり、早めに出てラッシュを避けたりという自己防衛をする (図2)。

このように身の回りでは意識せずに「速度」というものを制御して日常生活を送っているが、なぜか鉄鋼精錬を解析する際には、現在でも化学熱力学 (いわゆる冶金熱力学) が主流となっている。これは多くの人が鉄鋼精錬を学ぶ場合に冶金熱力学から入り、この分野は教科書も多く学問的にも体系化されているため理解しやすいことや、例題も多くあり定量的な数値として操業が解析できるためであろう。しかし、精錬プロセスが熱力学でのみ支配されるのであれば、自由度を1にした上でその因子のみ (例えば温度) を制御すれば、常に同じ結果が得られることになる。しかし、実際には同じ操業を繰り返していても、メタルやスラグの組成はバラツキが大きいことは、オペレータや技術者の頭痛のたねであることは

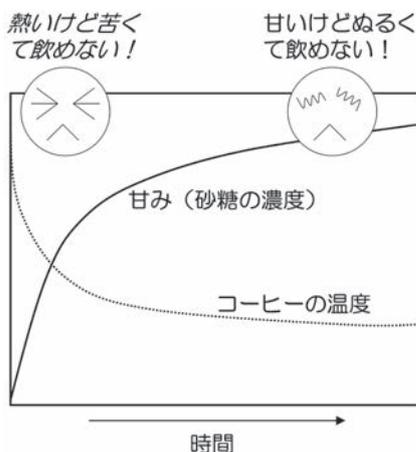


図1 コーヒーに砂糖を溶かす過程での出来事

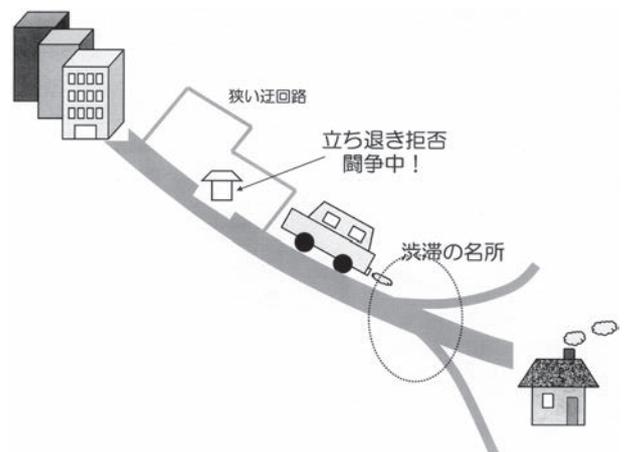


図2 毎朝の通勤通学時の出来事

言うまでもない。

鉄鋼精錬において冶金熱力学が重要であることは異論のないところであるが、かつての平炉製鋼法のように数時間かけて精錬をおこなう装置とは違い、現在のプロセスでは平衡に到達する前に精錬を終えることが多い。それであればこそ、ダイナミックコントロールによる「精錬制御」が重要とされるのである。

例えば、転炉での脱炭で、吹き止めの [C] と [O] の関係が、底吹き攪拌を強くするほど CO 分圧を 1 として計算される平衡関係よりずれてくることは良く知られているし、溶銑脱磷ではスラグの (T・Fe) と平衡する酸素分圧は、溶銑の [C] と平衡する酸素分圧と大きく乖離していることも良く知られている。また、真空脱ガスでも処理後の組成は操業真空度から計算される平衡濃度には達していない。一方、プロセスによっては平衡に極めて近いとされているものもある。例えば、脱炭生成物組成を、溶鋼組成やスラグ組成との平衡で議論したり、溶鋼脱硫での硫黄のスラグ・メタル間分配を平衡で議論したりすることは多い。これであっても、完全に平衡であれば操業のバラツキは避けられるはずで、言い換えれば、平衡に近い中での乖離の度合いが操業のバラツキを引き起こしていることになる。

このように、工学的には、平衡に向かって進む過程の、どの段階でプロセスを制御するかという「速度」の問題が最も重要である (図3)。この分野では、川合保治先生の「鉄冶金反応速度論」¹⁾ や、瀬川清氏の「鉄冶金反応工学」²⁾ といった優れた教科書が 1970 年代に出版されていたが、最近の技術者や研究者にとって指針となりうる手引書はほとんど書かれていない。しかし、実は、この 30～40 年間に、製鋼反応に化学工学的手法を取り入れることは常識化し、ガス吹き込みや混合などの物理現象の理解、混合律速モデルでの反応解析、流体力学による流れの解析など、目覚ましい進歩が成し遂げられた。ただ、多くの成果は日本の研究者によってなされ

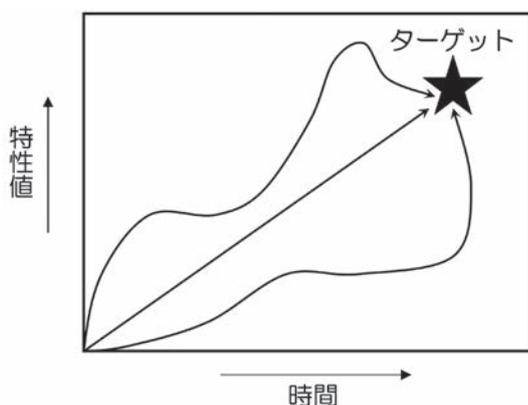


図3 精錬制御の概念

たにも拘わらず、英文で書かれた教科書には、あまり引用されていないのが実情である。

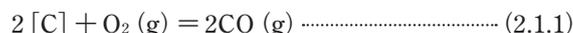
そこで、本稿は、鉄鋼精錬を現時点で担当している技術者、研究者の入門書、及び、実務において読み返すことができる参考書となることを目標にして、「使っていただく」ことを目的に、基礎研究だけでなく、それに基づいた応用研究も可能な限りとりいれて作成した。

尚、執筆にあたっては日本の研究者によって得られた知見を中心に記述することを試みたが、膨大なデータがあるため、その選択においては主観が入らざるをえず、多くの重要な知見が漏れている可能性は否定できない。筆者の浅学を恥じる次第である。

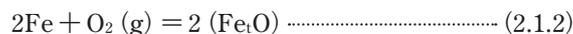
2 冶金反応

2.1 転炉脱炭反応

炭素は鋼の特性を支配する元素のひとつであり、炭素濃度を様々に制御することで多様な鋼を生み出している。そのため脱炭反応は製鋼プロセスにおける最も重要な反応で、単に低下させるだけでなく、目的の濃度に制御することが必要である。脱炭反応を担うプロセスは転炉であり、ここでは、上吹きまたは底吹きされた酸素と鋼浴炭素が反応するため (2.1.1) 式で表わされる反応が起こる。



また、酸素ガスによりスラグ中に (FeO) が生成されたり ((2.1.2) 式)、鉄鉱石などの酸化鉄が添加されたりすることで、スラグによる脱炭反応も起こり、それは (2.1.3) 式で表わされる。



熱力学的には (2.1.1) の反応の方が (2.1.2) 式の反応より優先される。上吹き酸素が鋼浴に衝突して生成される火点や、底吹き酸素が吹き込まれる羽口直上は 2000℃を越える高温であるが、そこでも主に (2.1.1) 式の直接脱炭が起こると考えられる。

図4には転炉吹錬中の各成分の変化を示すが³⁾、Siは初期に低下し、Mnは初期に低下、中期に増加、末期に再び低下するという複雑な挙動を示し、Pは末期に低下している。これらの挙動は、脱炭反応と、その裏返しとして起こるFeの酸化によるスラグ中 (T・Fe) (転炉精錬ではスラグ中には

Fe²⁺とFe³⁺が存在するが、その合計をtotal Feと称し(T・Fe)と書く)の増加に影響を受けた結果であるため、脱炭反応を良く理解することが重要である。

2.1.1 台形則

上吹き転炉の時代から転炉の脱炭反応は3つの区間に分けられている(図5)⁴⁾。1期は炭素よりも酸化されやすいSiやMnが優先酸化され、それらの濃度が低下するにつれて脱炭速度が大きくなる時期、2期は供給された酸素がほぼ100%脱炭に使われるため脱炭速度が一定になる時期(脱炭最盛期)、3期は炭素濃度が低下しFeの酸化が次第に多くなる時期である。

最近では溶銑予備処理によりSiが除去された溶銑が転炉で処理されることも多くなり1期は短くなっている。しかし、この場合にも吹錬初期は温度が低いためFeの酸化が起り、温度が上昇した後で2期が開始する。

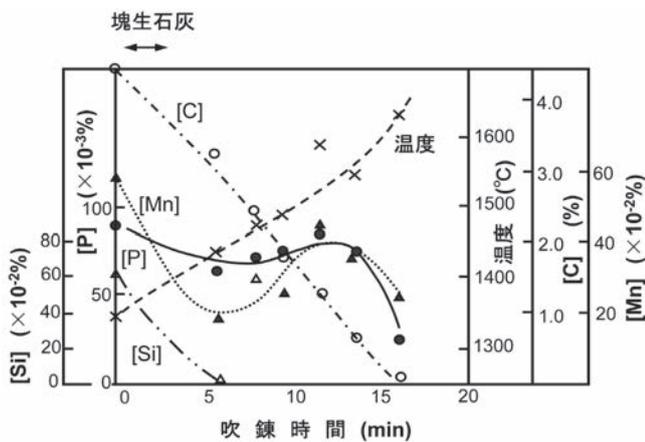


図4 転炉吹錬中の各成分の挙動(文献³⁾による)

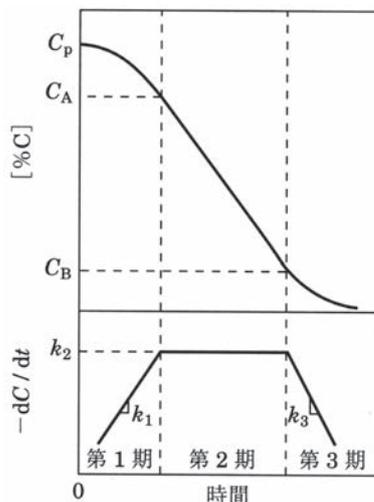


図5 転炉脱炭における台形則

2期は酸素の供給律速、3期は溶鋼中炭素の物質移動律速と考えられており、各期の脱炭速度は(2.1.4)、(2.1.5)式で示され、(2.1.5)式のk_cを脱炭速度定数(1/s)と称する。

$$-d[\%C] / dt = \text{constant} \dots\dots\dots (2.1.4)$$

$$-d[\%C] / dt = k_c [\%C] \dots\dots\dots (2.1.5)$$

図6は試験的に上吹き酸素供給速度(送酸速度)を増加させた時の結果であるが⁵⁾、2期の脱炭速度が送酸速度に比例して大きくなっていく様子が見られる。酸素供給速度をV_{O₂}(Nm³/s)とし酸素の脱炭に対する利用効率をηとすると(2.1.4)式は(2.1.6)式となる(J_cは濃度単位をモル分率で表した脱炭速度)。

$$J_c^{\text{II}} = (1/2) (\eta \times V_{O_2} / 22.4) \text{ (mol/s)} \dots\dots\dots (2.1.6)$$

一方、3期は溶鋼中炭素の物質移動律速と考えられているが、酸素と溶鋼が接触した界面で図7のような炭素の濃度勾配があるとすると、界面に向かう炭素の流束は(2.1.7)式で表される。

$$J_c^{\text{III}} = A (D_c / \delta) (X_c^{\infty} - X_c^i) = A (D_c / \delta) X_c^{\infty} \dots\dots\dots (2.1.7)$$

ここで、Aは反応界面積(m²)、D_cは溶鋼中炭素の拡散係数(m²/s)、δは濃度境界層の厚さ(m)、X_cは炭素の単位溶鋼体積当たりのモル数(mol/m³)であり、上添えの∞は溶鋼バルクを、iは界面平衡値を表すが、簡単のためX_cⁱをゼロと近似する。

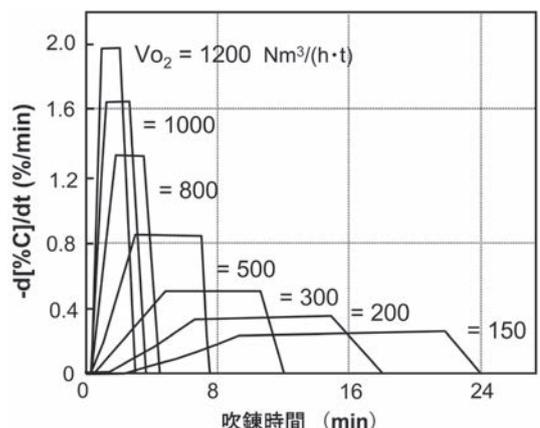


図6 高速脱炭試験の例(文献⁵⁾による)

図8に2期から3期へ移行する過程を模式的に示すが、(2.1.6)式で表される脱炭速度は炭素濃度に依存せず一定値になるのに対して、(2.1.7)式で表される脱炭速度は炭素濃度の低下に伴い減少する。従って、ある炭素濃度よりも高い場合には、(2.1.6)式で表される脱炭速度の方が小さいため、脱炭は酸素の供給速度に律速され、逆に、ある炭素濃度よりも低い場合には、(2.1.7)式で表される脱炭速度の方が小さいため、脱炭は溶鋼中炭素の移動速度に律速される。この、2期から3期に移る炭素濃度を臨界炭素濃度 (C_B 点) と呼ぶ。3期で酸素の物質収支を考えると、(2.1.7)式による脱炭速度に応じた酸素量以上に供給された分は鉄の酸化(ステンレス鋼の場合はクロムの酸化)を引き起こすことになる。図9に転炉での吹き止め炭素濃度(酸素供給を停止し精錬を終えることを「吹き止め」を称する)とスラグ中(T・Fe)の関係を示すが⁶⁾、炭素濃度が下がるにつれて鉄の酸化が起こり(T・Fe)が増加する様子が見られる。

鉄やクロムの酸化に消費されずに炭素の酸化をおこなうことを炭素の優先酸化または優先脱炭と呼ぶ。優先脱炭は、鉄やクロムの歩留りだけでなく、溶鋼中酸素濃度の増加を抑制

し清浄度を上げるためにも重要であり、優先脱炭の条件としての C_B 点は重要な意味を持つ。図10に各期の速度に対する操業要因の影響を模式的に示すが、酸素供給速度を上げると2期の脱炭速度が上がり、攪拌を強くして(2.1.7)式の濃度境界層厚(δ)を小さくすると3期の速度が上がる。つまり歩留まりの良い脱炭精錬をおこなうには、攪拌を強くして、臨界炭素濃度 (C_B) を低下させるとともに、3期では脱炭速度の低下に応じて酸素供給速度を低下させる(同時に攪拌力を増加させる)が必要になる。図9を見ると、上吹きだけの場合に比べて底吹きを併用することで、同じ吹き止め炭素濃度でも(T・Fe)が低下している様子が見られる。尚、実転炉での C_B 点は図11のように、上吹き転炉では0.4~0.55%であったのが、上底吹き転炉にすることで0.15~0.3%程度へ低下したとされている⁷⁾。

2.1.2 優先脱炭条件を示す指標

上吹き転炉では C_B 点を制御する手段は送酸速度の調整しかなかく、生産性も考慮すると現実的には大きな改善は限界に来ていた。その時期、我が国にQ-BOPが導入され、その優

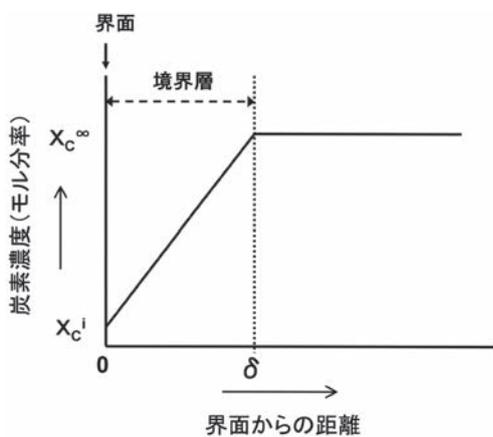


図7 溶鋼界面での濃度勾配

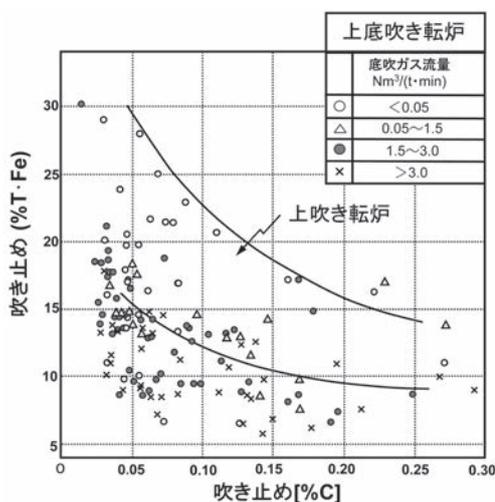


図9 吹き止め炭素濃度とスラグ中(T・Fe)の関係(文献⁶⁾による)

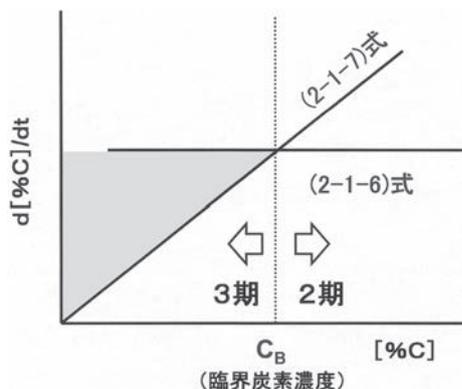


図8 2期から3期への移行過程

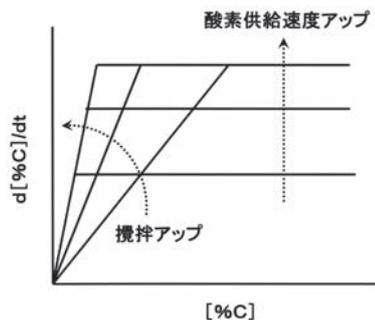


図10 脱炭速度への操業条件の影響

れた冶金特性が注目され、底吹きによる鋼浴攪拌という技術が脚光を浴びた。その結果、一気に上吹き転炉が上底吹き転炉に改造されたが、その過程で底吹き攪拌の効果を定量化するため、様々な指標が示された。

操業条件を反映させた特性値として代表的なものが(2.1.8)式のISCO (Index for Selective Carbon Oxidation)である⁸⁾。

$$ISCO = \left(\frac{2Q_{O_2}}{2Q_{O_2} + Q_d} \right) \left(\frac{Q_{O_2}}{(W/\tau)} \right) \dots\dots\dots (2.1.8)$$

ここで、 Q_{O_2} は酸素供給速度 (Nm^3/min)、 Q_d はArなどのCO希釈ガス流量 (Nm^3/min)であり、右辺第1項はCO分圧に相当する。また、 W は溶鋼質量 (t)、 τ は均一混合時間 (s)であり右辺第2項は酸素供給速度と溶鋼循環流量の比で、これが小さいほど供給された酸素は溶鋼中の炭素と反応しやすく、炭素の優先酸化が起こりやすくなる。

ISCOが小さい場合、 C_B 点が低下するため脱炭末期まで優先脱炭が継続し、その後3期に入ると急激に(FeO)が増加し脱磷反応が起こるため、脱炭末期での脱磷速度が非常に大きくなる特徴を持つ。これを示したものが図12であり、

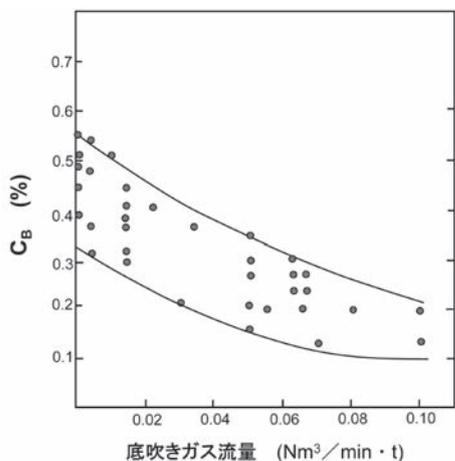


図 11 実炉での C_B 点と底吹きガス流量の関係 (文献⁷⁾による)

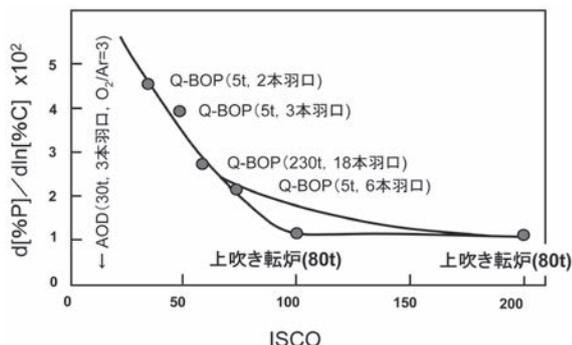


図 12 ISCOと脱磷挙動との関係 (文献⁸⁾による)

ISCOが低いと脱炭末期での脱炭量に対する脱磷量の比が大きくなっている。また、表1のように上底吹き転炉へ拡張したISCOと、吹き止め炭素濃度が0.05%時の(T·Fe)との間には良い関係がある⁹⁾。

ISCOは、元々Q-BOPやAODのような底吹き転炉を対象に考案された指標であり、また酸素供給速度や底吹き攪拌の強さといった吹錬条件のみで決まる値であるため、吹錬制御に用いることはできない。2.1.1節で述べたように、炭素濃度の低下とともに優先脱炭条件は変化するため、これを考慮し上底吹き転炉へ適用したものが(2.1.9)式に示すBOC (Balance of oxygen and carbon feeding rate)である⁶⁾。

$$BOC = \frac{Q_{O_2, total}}{(W/\tau)[\%C]} \dots\dots\dots (2.1.9)$$

ここで $Q_{O_2, total}$ は上吹きと底吹きを合わせた酸素供給速度 (Nm^3/min)である。ここで、均一混合時間に大きな影響を持つ底吹きガスによる攪拌力は図13に示すようにガスの種類で異なる。つまり、Arのような不活性ガスは供給されたガス流量で計算することができ、冷却材として用いられるプロパン (C_3H_8)は $4H_2$ として攪拌に寄与すると考えられるが、酸素の場合は単純に $2CO$ と換算するのではなく、底吹きされた酸素が脱炭に利用される割合が炭素濃度とともに低下するため、それを考慮する必要がある。図14は、このようにして計算されたBOCと(T·Fe)の相関を示しているが、BOCが小さいほど(T·Fe)が低い傾向がある。つまり、2.1.1節で述べたように、3期では炭素濃度の低下に応じて酸素供給速

表 1 ISCOと(T·Fe)の関係 (文献⁹⁾によるが、LDは上吹き転炉、LD-KG、K-BOPは上底吹き転炉、Q-BOPは底吹き転炉である)

	LD	LD-KG	K-BOP	Q-BOP
ISCO	225	130	64	58
[C]=0.05%時の(%T·Fe)	20	18	13	10

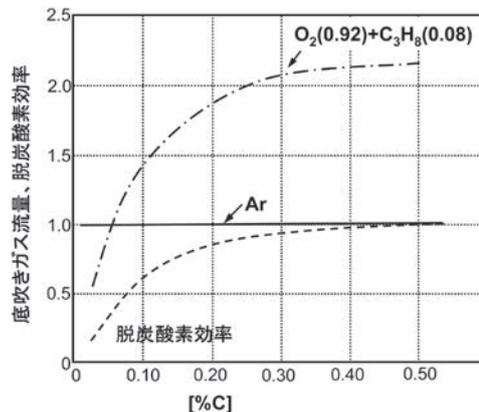


図 13 底吹きガスの攪拌に対する寄与 (文献⁶⁾による)

度を低下させる、あるいは、攪拌力を増加させることで鉄の酸化が抑制されることを示している。尤も、BOCは炭素濃度変化に応じて随時変化する指標であるのに対して、(T・Fe)はそれまでの精錬過程をある程度は反映する値であるため、サンプリング時点の炭素濃度で計算したBOCとの間で相関を見るとバラツキが大きくならざるを得ない。むしろ、BOCは吹錬中の炭素濃度の予測値とあわせてダイナミックに吹錬条件を制御するための基本指針として使うべきである。尚、BOCではISCOにおけるCO分圧に相当する項が考慮されていないが、これは、底吹き転炉では羽口で酸素と希釈ガスが混合されるのに対して、大部分の酸素が上吹きで供給される上底吹き転炉では底吹きされた希釈ガスでCO分圧が低下することは考えられないためである。

一方、ステンレス鋼を上吹き酸素に希釈ガスを混合した上底吹き転炉で脱炭する場合には、ISCOにおけるCO分圧に相当する項をBOCに考慮した指標である、(2.1.10)式に示すCROI (Cr Oxidation Index) が提案されている¹⁰⁾。

$$CROI = \left(\frac{2Q_{O_2, total}}{2Q_{O_2, total} + Q_{d, total}} \right) \left(\frac{Q_{O_2, total}}{(W/\tau)[\%C]} \right) \dots\dots\dots (2.1.10)$$

この指標も考え方はBOCと同じであり、ダイナミックに吹錬条件を制御するための基本指針として使うことができる。図15にはCROIと炭素濃度低下量当たりのクロム濃度低下量の関係が示されているが、CROIが小さいほど低下する、つまりクロム酸化が抑制できることがわかる。

尚、BOCやCROIは3期の制御であり、2期から3期への移行を示すC_B点はISCOのような炭素濃度を含まない指標で解析すべきである。

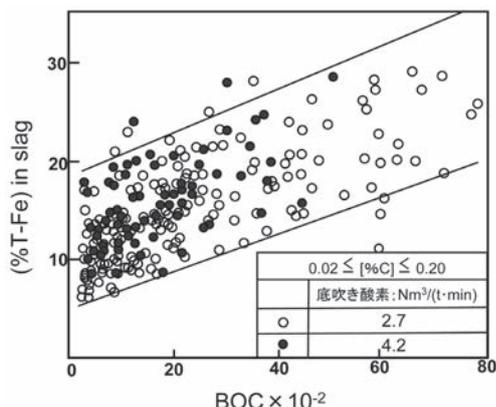


図14 BOCと(T・Fe)との関係(文献⁶⁾による)

2.2 真空下での脱炭反応

極低炭素鋼のニーズの高まりによりRHなどの真空精錬装置を用いて脱炭をおこなうことが一般的になってきた。この場合は、溶鋼中炭素と酸素により(2.2.1)式の反応により進行する。この原理は、転炉は大気圧精錬のためCO分圧(P_{CO})が1での平衡値に近い値まで酸素が溶鋼に溶解しているが、真空にすることでP_{CO}が低下し溶解している酸素により(2.2.1)の反応が進むというものである。



この反応が進行するにはP_{CO}を低下させる、つまり真空度を上げることが駆動力になる。

2.2.1 内部脱炭¹¹⁾

溶鋼の炭素と酸素の濃度から(2.2.2)式を用いて計算されるP_{CO}が、静圧(溶鋼静圧と真空下での気圧の和)よりも十分に低くなると(2.2.1)式の反応が起こる。このような脱炭反応を内部脱炭(Decarburization at inner site)¹²⁾、または、自然脱炭(Spontaneous decarburization)¹³⁾と呼ぶ。ここで、Kは(2.2.1)式の反応の平衡定数であり、fは活量係数である。

$$P_{CO} = K \times [\%C] \cdot f_c \times [\%O] \cdot f_o \dots\dots\dots (2.2.2)$$

この反応が起こる条件は(2.2.3)式で表される。ここで、P_vは真空度(Pa)、ρは溶鋼密度(kg/m³)、gは重力加速度

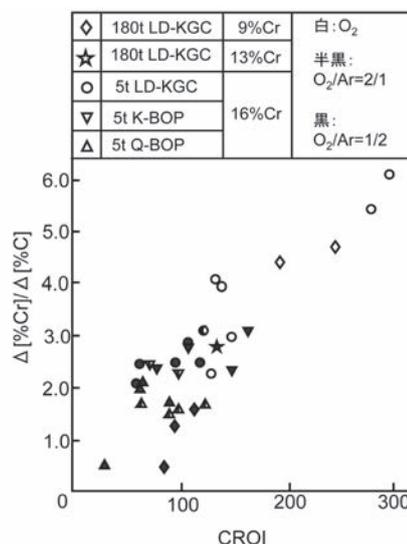


図15 CROIとクロム酸化量の関係(文献¹⁰⁾による)

(m/s²)、hは溶鋼深さ(m)、Psは過飽和圧(Pa)である。

$$P_{CO} > P_v + \rho gh + P_s \dots\dots\dots (2.2.3)$$

内部脱炭は溶鋼中の炭素や酸素の自由表面への移動よりも、真空度の低下速度が速く、自由表面よりも深い溶鋼内部位置でも(2.2.3)の関係が成立する場合に起こり、激しいボイリングを伴う。(2.2.3)式のこの条件を、模式的に図16に示すが、(2.2.3)式の右辺は、溶鋼の内部で溶鋼深さが大きくなるほど増加するのに対して、左辺は溶鋼組成で決まる一定値のため、ある位置で(2.2.3)式は成立しなくなる。(2.2.3)式が成立する領域を反応域(reaction zone)と呼ぶが¹¹⁾、反応域は真空度低下速度が大きいほど大きくなり、また、処理時間が経つほど反応域深さが小さくなる(図17)¹¹⁾。内部脱炭を進めるには真空度を低下し続ける必要があるが、処理末期に近づくほど真空度低下速度は遅くなり、これが末期で脱炭速度が低下する原因とされる。PsはRHでの実機操業や基礎

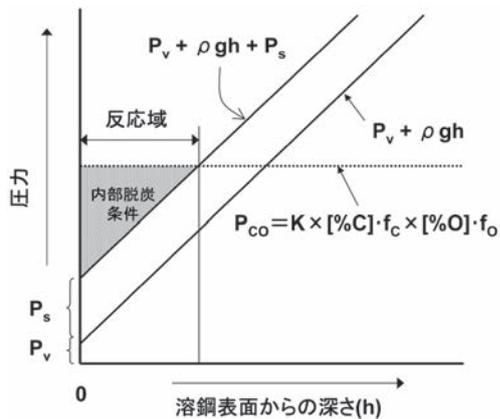


図16 内部脱炭のメカニズム

実験との対比から2~5kPa程度とされている¹²⁾。例えば図18のように、実際の脱炭挙動はPsを2kPaとすると良い対応が見られている¹¹⁾。

直径d_B(m)のCO気泡が均一核生成すると仮定するとPsは、4σ/d_Bとなる(σは溶鋼の表面張力(N/m))。タンク脱ガスでの実機操業との対比から、均一核発生する気泡直径は1mmという推算値が報告されているが¹³⁾、逆にPsが2.5kPaであれば0.3mmと計算される。

内部脱炭反応は脱炭処理の初期から中期にかけて支配的であり¹⁴⁾、高速に脱炭を進行させるには真空度低下速度の増大が効果的である。ただし、Psを1kPa以下と仮定すれば末期の脱炭反応も内部脱炭であると考えられる¹⁵⁾点は留意すべきである。

また、内部脱炭は耐火物と接触した炉壁での不均一核発生が主体であるという考え方もある。図19は種々の大きさの坩堝で溶解させた溶鋼を真空下で脱炭させた例である¹⁶⁾。COボイリングが自由表面全体で起こるなら坩堝直径の2乗

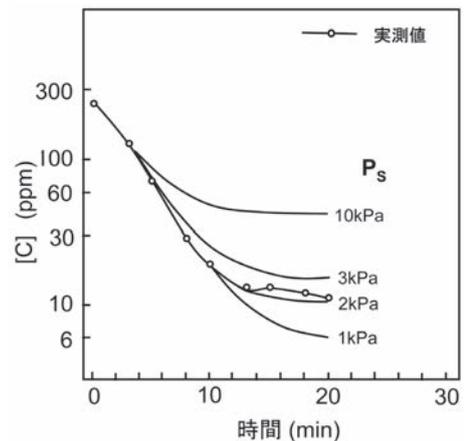


図18 RHでの脱炭挙動とPsを変化させた計算値との対比(文献¹¹⁾による)

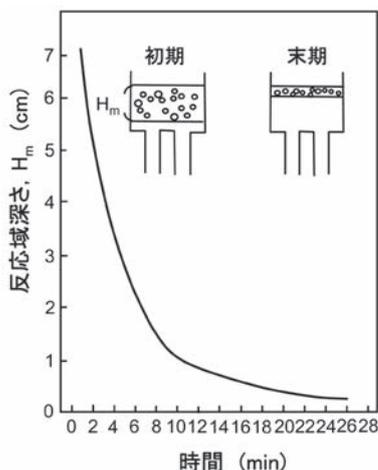


図17 処理時間による内部脱炭反応域の変化(文献¹¹⁾による)

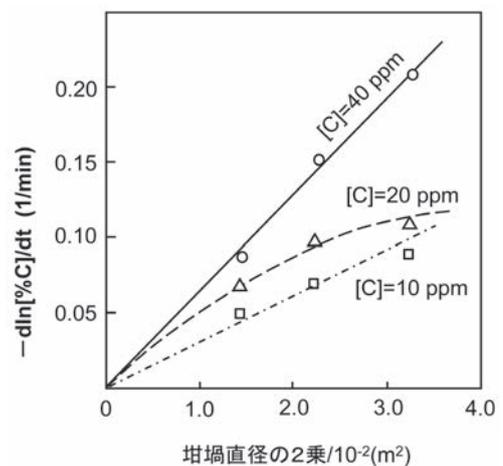


図19 内部脱炭速度と坩堝直径の関係(文献¹⁶⁾による)

に比例し、坩堝と接触した炉壁で起こるなら1乗に比例すると思われるが、[C]が40ppmでは2乗であるのに対して、20ppm以下では2乗の関係からのずれが認められる。しかし、実際のプロセスでは炉壁との接触界面積は自由表面積に比べて相対的に小さいため、その寄与は大きくないと考えられる。

2.2.2 表面脱炭

自由表面は最も静圧が小さいため(2.2.1)式の反応が進行するサイトである。内部脱炭との最も大きな違いは、表面脱炭の場合にはCO気泡の発生を伴わないため、反応は[C]と[O]の自由表面への移動速度で律速される点にある。

$$\left. \begin{aligned} -d[\%C]/dt &= (Ak_c/W) ([\%C] - [\%C]_{eq}) \\ -d[\%O]/dt &= (Ak_o/W) ([\%O] - [\%O]_{eq}) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2.2.4)$$

ここで、Aは反応界面積(m²)、Wは溶鋼体積(m³)、kは物質移動係数(m/s)であり、下付きのeqは平衡値を示す。

平衡濃度は真空度で決まるため、反応速度を増加させるには、反応界面積と物質移動係数の積であるAk(容量係数と呼ぶ場合もある)を増大させることが重要である。

表面反応はスラグに覆われていない自由表面で起こることは言うまでもないが、なかでも、鋼浴に吹き込まれたArガス気泡が自由表面で破泡する領域が大きな影響を持つ。この領域をブルームアイ(またはスパウトアイ)と称されている。水モデルで酸素ガスの吸収・放出速度から気液反応速度を測定した例を図20に示す。この実験では円筒容器に入れた水を底吹きガス攪拌し、自由表面の一部を油で被覆した時の影響を調査している。これより、油で自由表面の一部が被覆されてもブルームアイが被覆されない限り気液反応速度はあまり低下しないのに対して、ブルームアイが覆われると急激に低下している¹⁷⁾。

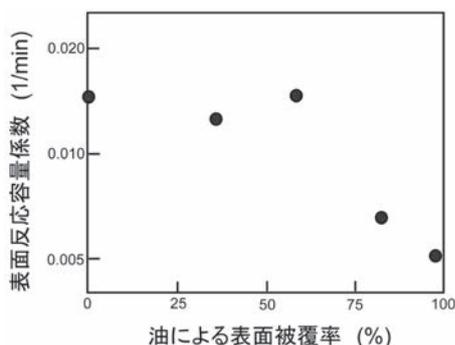


図20 表面被覆率と表面反応速度の関係(文献¹⁷⁾による)

Akは(2.2.5)式で示されるパラメータΠと相関がある(図21)¹⁷⁾。ここで、A_{NA}、A_Nはブルームアイ以外とブルームアイの幾何学的表面積(m²)、P₀、Pは大気圧と雰囲気圧力(Pa)、u_Lは気泡塔域の液体の上昇速度(m/s)であり、αはブルームアイとブルームアイ以外での単位面積当たりのAkの比であり、水モデルでは4.8、溶鋼系では10.5という値が得られている。

$$\Pi = (A_{NA} + \alpha A_A) \left(\frac{P_0}{P}\right)^{2/3} \times u_L \dots\dots\dots (2.2.5)$$

尚、取鋼精錬でも底吹き気泡によりスラグが押しつけられた領域をブルームアイ(またはスパウトアイ)と呼ばれているが、ここで言うブルームアイとはスラグに被覆されない領域ではなく、Arガス気泡が自由表面で破泡する領域を示している点は留意すべきである。表面反応は極低炭素領域での主要反応¹⁴⁾とも言われるが、これを促進するにはブルームアイを大きくすることが重要であり、具体的には取鋼底吹きノズルの複数化や、多数本ノズルからの浸漬管への横吹きなどがある。

表面脱炭については、単に幾何学的表面積で計算する限りは、それほど大きな脱炭量ではないため、実炉での寄与については否定的な見解もある¹⁵⁾。

2.2.3 気泡脱炭

鋼浴に吹き込まれたAr気泡もP_{CO}が低い(2.2.1)式の反応が進行するサイトである。この場合にも反応は溶鋼中炭素と酸素の気泡表面への移動速度で律速され(2.2.4)式で表される。気泡反応で注意すべきは、Arガスが吹き込まれた直後で、Ar気泡中にCOが少ない状態では溶鋼静圧が高く

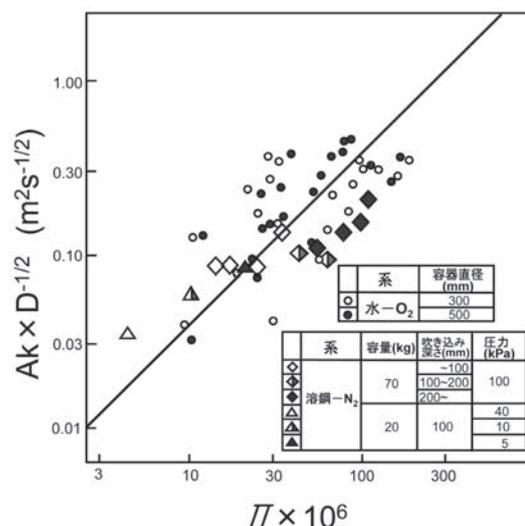


図21 Πと表面反応速度との関係(文献¹⁷⁾による)

必ずしも P_{CO} が低くはないという点である。酸素濃度が高く、炭素の移動が律速すると仮定するとAr気泡中のCOのモル数 n_{CO} (mol) の変化は(2.2.6)式で書くことができる。

$$\frac{dn_{CO}}{dt} = \frac{k_c A \rho}{12} ([\%C] - [\%C]_{eq}) \dots\dots\dots (2.2.6)$$

物質移動係数は、浸透説に基づくと(2.2.7)式のように書ける。ここで、 D_c は炭素の拡散係数(m^2/s)、 u_B は気泡の浮上速度(m/s)、 d_B は気泡直径(m)である。

$$k_c = 2 \left(\frac{D_c u_B}{\pi d_B} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (2.2.7)$$

気泡表面の $[\%O]$ がバルクと同一と仮定して計算した結果が図22である¹⁸⁾が、 n_{CO} が増加するのは表面に近づき静圧が小さくなった場合のみであり、吹き込み深さを深くしても n_{CO} が大きく増加するわけではない。

気泡脱炭は、ある程度計算で見積もることが可能である。例えば図23は1個の気泡に含まれるArのモル数を変化させ

てRHにおける気泡脱炭を計算したものである¹⁹⁾。このモル数から、圧力をRH浸漬管での吹き込み位置での静圧として溶鋼温度での気泡径を計算すると、 $5 \times 10^{-8} mol$ は3.5mmに相当することになる。このように気泡径を数mmとすれば気泡脱炭が支配的であるという計算結果が得られることになる。しかし、気泡が浮上している時の安定気泡径を、(2.2.8)式のように、液の表面張力 σ (N/m)、液の密度 ρ_L (kg/m^3)、空塔速度 V_s (m/s) で記述できる²⁰⁾として計算すると数cmという値となる。

$$d_B = 0.091 \times 10^{-2} \times \left(\frac{\sigma \times 10^{-3}}{\rho_L \times 10^3} \right)^{0.5} \times (V_s \times 10^2)^{0.44} \dots\dots\dots (2.2.8)$$

実操業で気泡径を測定するのは不可能ではあるが、脱炭反応が表面に近づき静圧が小さくなった場合に起こり、そのような小さな静圧条件での気泡径は(2.2.8)式での計算値よりはるかに大きくなることを考えると、気泡脱炭は主要な反応とは考えにくい。

2.2.4 その他のサイトでの脱炭

真空精錬においては、上記の他に、スプラッシュ²¹⁾、スラグ²²⁾との界面などが反応サイトと考えられているが、これらを厳密に区別することはできない。

いずれの場合も、ある仮定で内部脱炭を計算し、実験値との差をこれら(表面脱炭、気泡脱炭も含め)に求めているのであり、絶対的な議論ではなく、それぞれの思想を数式化していると考えべきであろう。

(次号 Vol.15 No.6 に続く)

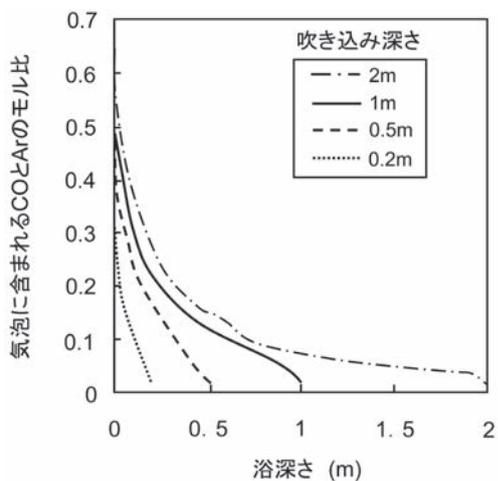


図22 気泡脱炭量の吹き込み深さによる変化(文献¹⁸⁾による)

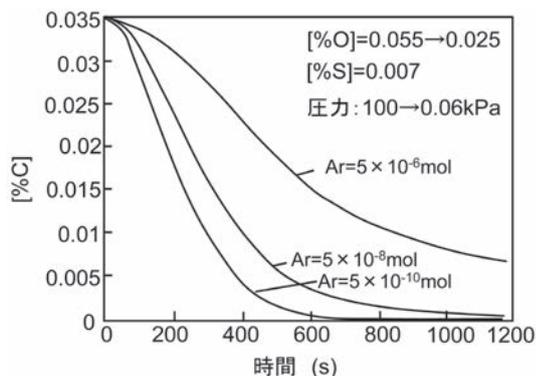


図23 微細気泡を仮定した場合の気泡脱炭の計算例(文献¹⁹⁾による)

参考文献

- 1) 川合保治：鉄冶金反応速度論，日刊工業新聞社，(1973)
- 2) 瀬川清：鉄冶金反応工学 改訂新版，日刊工業新聞社，(1978)
- 3) 村上昌三，大河平和男，吉井正孝，有馬慶治，村上義男：製鉄研究，315 (1984)，71.
- 4) 藤井毅彦，荒木泰治，丸川雄浄：鉄と鋼，54 (1968)，151.
- 5) 手塚誠，山口紘，稲富実：鉄と鋼，56 (1970)，s74.
- 6) 甲斐幹，大河平和男，平居正純，村上昌三，佐藤宜雄：鉄と鋼，68 (1982)，1946.
- 7) 尾関昭矢，長谷川輝之，丹村洋一，江種俊夫，碓井務，山田健三：鉄と鋼，67 (1981)，s269.
- 8) 中西恭二，加藤嘉英，鈴木健一郎，香月淳一：鉄と鋼，64 (1978)，s169.
- 9) 中西恭二，斎藤健志，野崎努，加藤嘉英，鈴木健一郎，

- 江見俊彦：川崎製鉄技報，15 (1983) , 100.
- 10) 岸本康夫，加藤嘉英，桜谷敏和，藤井徹也，小山内寿，大宮茂，武英雄：鉄と鋼，76 (1990) , 1924.
- 11) T.Kuwabara, K.Umezawa, K.Mori and H.Watanabe : Trans. ISIJ, 28 (1988) , 305.
- 12) 北村信也，矢野正孝，原島和海，堤直人：鉄と鋼，80 (1994) , 213.
- 13) D.Anghelina and G.A.Irons : Proceedings of ISS Tech 2003, (2003) , 529.
- 14) S.Kitamura, H.Aoki, K.Miyamoto, H.Furuta, K.Yamashita and K.Yonezawa : ISIJ Int., 40 (2000) , 455.
- 15) 樋口善彦，池本寛，城田良康：鉄と鋼，84 (1998) , 709.
- 16) 岸本康夫，山口公治，桜谷敏和，藤井徹也：鉄と鋼，78 (1992) , 886.
- 17) 北村信也，宮本健一郎，辻野良二：鉄と鋼，80 (1994) , 101.
- 18) S. Kitamura, T. Matsumiya, H. Nogami and F. Lazuardi : Proceedings of the 5th European Oxygen Steelmaking Conference, (2006) , 329.
- 19) 勝田順一郎，斉藤忠，森秀夫，徳永宏彦，高橋正光，小山伸二，植村健一郎：材料とプロセス，3 (1990) , 152.
- 20) 佐野正道，森一美，藤田康久：鉄と鋼，65 (1979) , 1140.
- 21) J.F.Domgin, P.Gardin, H.S.Raymond, F.Stouvenot and D.Huin : Steel Research, 76 (2004) , 5.
- 22) D.Anghelina and G.A.Irons : ISSTech 2003 Proceedings, (2003) , 529.

(2009年10月21日受付)