
水素ガス吹き込み法による RH 脱ガス装置の極低炭素鋼脱炭速度向上

Development of Hydrogen Gas Injection Method for Promoting Decarburization of Ultra-low Carbon Steel in RH Degasser

山口 公治(Koji Yamaguchi) 桜谷 敏和(Toshikazu Sakuraya) 浜上 和久(Kazuhisa Hamagami)

要旨：

RH 脱ガス装置において $[C] < 20\text{ppm}$ の極低炭素濃度域の脱炭速度を向上し、 $[C] \leq 10\text{ppm}$ の溶製技術を確立することを目的として、溶鋼中に水素を溶解させることにより減圧下での溶鋼中から気泡の生成、成長の駆動力を増大し、脱炭を促進する技術を開発した。RH 還流管内に水素ガスを $3 \sim 4\text{m}^3\text{-norm./min}$ で吹き込む方法により、 $[H] \simeq 3\text{ppm}$ まで、さらに脱ガス槽内圧力を $4 \times 10 \sim 1.5 \times 10\text{pa}$ として脱水素を抑制することにより $[H] > 5\text{ppm}$ まで水素を溶解可能であった $[C] \simeq 20 \sim 10\text{ppm}$ において脱炭速度定数は約 0.05min^{-1} から約 0.1min^{-1} に向上し、脱炭処理時間 20 分で到達 $[C]$ は平均 10ppm となり、脱炭処理時間 25 分で $[C] \leq 10\text{ppm}$ を安定して溶製できた。

Synopsis：

Kawasaki Steel has developed a hydrogen gas injection method at the RH degasser for promoting the decarburization reaction of the ultra-low carbon steel in the range of a carbon content of less than 20ppm. Hydrogen gas is blown into the molten steel in the snorkel of 260-t RH Chiba Works in the later period of decarburization treatment at a flow rate of up to $4\text{m}^3\text{-norm./min}$. part of the hydrogen gas is dissolved in the molten steel to raise the hydrogen concentration of the molten steel up to about 3ppm, which promotes the evolution of gas bubbles in the molten steel in the vacuum vessel and increases the interfacial area between the gas and metal. The apparent rate constant of decarburization in the range of carbon content from 20 ppm to 10 ppm is increased from 0.05min^{-1} to 0.1min^{-1} by this method. The carbon content can be decreased to 7 ppm in average in 25 min of decarburization treatment. Ultra-low carbon steel of $[C] \leq 10\text{ppm}$ can be obtained with certainty in 25 min of decarburization treatment.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

水素ガス吹き込み法によるRH脱ガス装置の 極低炭素鋼脱炭速度向上*

川崎製鉄技報
25 (1993) 4, 283-286

Development of Hydrogen Gas Injection Method for Promoting Decarburization of Ultra-low Carbon Steel in RH Degasser



山口 公治

Koji Yamaguchi
鉄鋼研究所 鉄鋼プロセス研究部製鋼研究室 主任研究員(掛長)



桜谷 敏和

Toshikazu Sakuraya
鉄鋼技術部製鋼技術室 主査(部長補)



浜上 和久

Kazuhisa Hamagami
千葉製鉄所 製鋼部製鋼技術室長(課長)

要旨

RH脱ガス装置において $[C] < 20$ ppmの極低炭素濃度域の脱炭速度を向上し、 $[C] \leq 10$ ppmの溶製技術を確立することを目的として、溶鋼中に水素を溶解させることにより減圧下での溶鋼中から気泡の生成、成長の駆動力を増大し、脱炭を促進する技術を開発した。RH環流管内に水素ガスを $3 \sim 4$ m³-norm./minで吹き込む方法により、 $[H] \approx 3$ ppmまで、さらに脱ガス槽内圧力を $4 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^4$ Paとして脱水素を抑制することにより $[H] > 5$ ppmまで水素を溶解可能であった。 $[C] \approx 20 \sim 10$ ppmにおいて脱炭速度定数は約 0.05 min^{-1} から約 0.1 min^{-1} に向上し、脱炭処理時間20分で到達 $[C]$ は平均10 ppmとなり、脱炭処理時間25分で $[C] \leq 10$ ppmを安定して溶製できた。

Synopsis:

Kawasaki Steel has developed a hydrogen gas injection method at the RH degasser for promoting the decarburization reaction of the ultra-low carbon steel in the range of a carbon content of less than 20 ppm. Hydrogen gas is blown into the molten steel in the snorkel of 260-t RH Chiba Works in the later period of decarburization treatment at a flow rate of up to 4 m³-norm./min. Part of the hydrogen gas is dissolved in the molten steel to raise the hydrogen concentration of the molten steel up to about 3 ppm, which promotes the evolution of gas bubbles in the molten steel in the vacuum vessel and increases the interfacial area between the gas and metal. The apparent rate constant of decarburization in the range of carbon content from 20 ppm to 10 ppm is increased from 0.05 min^{-1} to 0.1 min^{-1} by this method. The carbon content can be decreased to 7 ppm in average in 25 min of decarburization treatment. Ultra-low carbon steel of $[C] \leq 10$ ppm can be obtained with certainty in 25 min of decarburization treatment.

1 緒 言

近年、自動車用外板の一体成型化や部品形状の複雑化といった動向に対応するため、伸びや深絞り性などの加工性を大幅に向上した冷延鋼板の要求が高まっている。このような超深絞り冷延鋼板を比較的安価に製造するためには、製鋼工程で極低炭素鋼の炭素濃度を $[C] \approx 20$ ppmレベルからさらに低下することが望まれる¹⁾。

極低炭素鋼は、一般に転炉で $[C] \approx 200 \sim 500$ ppm程度まで脱炭した溶鋼を、RH環流式脱ガス装置で $[C] < 30$ ppmまで真空脱炭して溶製されている。RHでの脱炭反応速度は $[C] < 20$ ppmでは大幅に低下することが知られており、 $[C] \leq 10$ ppmといった極低炭素鋼を工程的に大量生産することは困難であった²⁾。このため $[C] < 20$ ppmといった極低炭素濃度域における脱炭速度の向上が望まれている。

RHでは、脱炭初期には減圧下での自発的なCO気泡発生(COボイリング)が活発であるため、非常に大きな脱炭速度となる。し

かし、 $[C] < 20$ ppmといった極低炭素濃度域では、COボイリングが大幅に減少し脱炭速度が低下する³⁾。したがって、このような極低炭素濃度域において脱炭速度を増大するには、CO以外のガス成分を溶解して、溶鋼中から気泡の生成を促進し、気液界面積を増大する方法が有効と考えられる。

そこで、溶鋼中に水素を溶解し、脱ガス槽内での水素ガスのボイリングを利用する方法について、千葉製鉄所 No. 3 RHにおいて実験を行い、 $[C] \leq 10$ ppmの極低炭素鋼を安定して溶製する技術を開発した。

2 RHでの極低炭素鋼の脱炭挙動と 脱炭促進技術の検討

RHでの極低炭素濃度域での脱炭反応($C + O = CO$)は、主に溶鋼中の炭素の物質移動律速と考えられることから、(1)式のように $[C]$ に関して一次の反応速度式を用いて記述することが適当と考えられる。

* 平成5年6月16日原稿受付

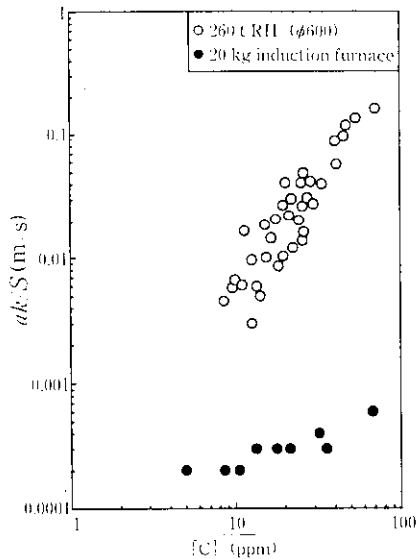


Fig. 1 Relation between apparent mass transfer coefficient, ak/S , and $[C]$

$$\frac{d[C]}{dt} = -K_c [C] \quad (1)$$

ここでRHでは、気相のCO分圧 P_{CO} と平衡する $[C]$ は十分低いと見なして無視した。見掛けの反応速度定数 K_c は住田らの解析により(2)式のように表される。

$$K_c = \frac{ak \cdot Q}{V(Q + ak)} \quad (2)$$

a : 反応界面積 (m^2)

k : 物質移動速度定数 (m/s)

V : 溶鋼体積 (m^3)

Q : 溶鋼環流速度 (m^3/s)

当社の千葉第三製鋼工場の260 t規模のRHにおいて得た脱炭曲線から、(1)、(2)式にもとづいて反応界面積 a と物質移動係数 k の積の値(物質移動容量係数) ak を求めた。 ak を真空脱ガス容器内の水平断面積 S (m^2)で除した値と $[C]$ の関係を、RHの場合と小型の誘導溶解炉の場合で比較してFig. 1に示した。

小型誘導溶解炉における脱炭実験では、 $[C]$ の比較的高い領域では、真空脱ガス圧を低下するとCOガスのボイリングにより ak が増大するが、 $[C] \leq 10$ ppmではボイリングが停止して大気圧下での脱炭と同程度まで脱炭速度が低下することが知られている⁹⁾。RHでは環流用ガスとして吹き込んでいるArガス気泡や脱ガス槽内でのスプラッシュなどにより気液界面積が増大するため、COボイリングの影響の小さいと考えられる $[C] = 10$ ppm付近でも、 ak/S は小型誘導溶解炉の場合の約10倍以上に増大している。また、比較的 $[C]$ の高い領域では ak/S はさらに増大しており、小型誘導溶解炉の場合よりも強い $[C]$ 依存性を示している。これはRHの比較的 $[C]$ の高い領域では、COボイリングにより気液界面積が飛躍的に増大していることを示している。また $[C] = 20 \sim 30$ ppmといった比較的 $[C]$ の低い領域においても、 ak/S は $[C] = 10$ ppmの場合と比較するとかなり高い値となっており、COボイリングによる気液界面積の増大効果が高いことがわかる。

$[C] = 20 \sim 30$ ppmといった領域ではCOガスの発生速度は $1 \sim 3$ Nm^3/min と、環流用のArガス吹き込み速度と同程度であり、ガスを吹き込んだ場合よりも、溶鋼中に溶解していたガス成分が脱ガスされる場合の方が、気液界面積の増大効果が大いことが推察

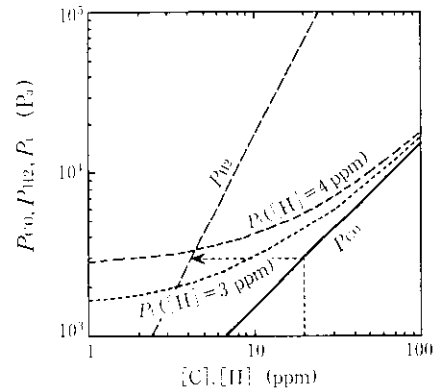


Fig. 2 Relation between concentrations of gas species in molten steel and partial pressures in equilibrium

される。溶解しているガスが気泡として脱ガスされる現象を利用すれば、気液界面積の大幅な増大が可能であることから、COボイリングが減少する $[C] \leq 10$ ppmの領域においても、CO以外の溶解性ガスの脱ガス現象を利用すれば、脱炭速度を向上できることが期待される。

ガス成分としてCO、 H_2 、 N_2 を考えると、溶鋼中に溶解しているガスにより気泡が成長するための条件は(3)式で表される。

$$P_t = P_{CO} + P_{H_2} + P_{N_2} > P_v + \rho gh + \frac{2\sigma}{r} \quad (3)$$

P_t : 溶鋼と平衡するガス全圧 (Pa)

P_{CO} : 溶鋼と平衡するCOガス分圧 (Pa)

P_{H_2} : 溶鋼と平衡する H_2 ガス分圧 (Pa)

P_{N_2} : 溶鋼と平衡する N_2 ガス分圧 (Pa)

P_v : 凝固気圧 (Pa)

ρ : 溶鋼密度 (kg/m^3)

g : 重力加速度 (m/s^2)

h : 浴面から気泡までの深さ (m)

σ : 表面張力 (N/m)

r : 気泡半径 (m)

(3)式より、左辺の P_t を増大するほど、鋼浴中のより深い所で、あるいはより小さな気泡が成長可能となり、気液界面積の増大に有利に作用することがわかる。したがって、極低炭素域での P_{CO} の低下に伴う P_t の低下分を、他のガス成分の分圧によって補うことにより、 $[C] \leq 20$ ppmといった極低炭素濃度域においても気液界面積を増大し、脱炭速度を向上することが期待される。一般に極低炭素鋼では溶鋼中の炭素濃度 $[N]$ の要求レベルも低く、 P_{N_2} も十分小さいので N_2 については無視して、溶鋼中の炭素濃度 $[C]$ および水素濃度 $[H]$ と P_{CO} 、 P_{H_2} 、 P_t の関係をFig. 2に示す。ただし、 $[O] = 350$ ppm、溶鋼温度は1873 Kとして学振推奨平衡値¹⁰⁾を用いて計算した。

RHでは $[C] = 20$ ppm程度までは比較的迅速に脱炭が進行し、COボイリングの寄与もある程度あると考えられることから、少なくとも $[C] = 20$ ppmに対応する $P_t = 3 \times 10^3$ Pa程度以上に P_t を維持することが効果的と考えられる。このためには $[H]$ を約4 ppm以上とすればよいが、 $[C] = 10$ ppmまで脱炭する間のみ上記の条件を満たす場合には $[H]$ を約3 ppm以上とすればよいことになる。

このような高 $[H]$ を維持するために必要な水素の溶解速度は、脱水素速度定数を約 0.1 min^{-1} と仮定すると、脱水素速度とのバランスから容量260 tのRHでは、 $[H] \geq 4$ ppmの場合約 1.2 m^3

norm./min 以上, $[H] \geq 3$ ppm の場合でも約 $0.9 \text{ m}^3\text{-norm./min}$ 以上の溶解速度であることが必要となる。以上のように極低炭素域での脱炭を効果的に促進するためには, いかに水素の溶解速度を大きくして高 $[H]$ を維持するかが課題と考えられる。

3 RH 水素吹き込み法による脱炭促進技術

3.1 実験方法

実験は当杜千葉製鉄所の No. 3 RH 脱ガス装置 (容量 260 t, 環流管径 0.6 m) を用いて行った。装置の概略を Fig. 3 に模式的に示す。水素の添加は, RH 浸漬管側面の環流用ガス吹き込み羽口から水素ガスを Ar ガスと混合して吹き込む方法で行った。これは取鍋内での水素ガスの添加では, 操業上 $1 \text{ m}^3\text{-norm./min}$ 以上の高速吹き込みが困難であったためで, 環流管内に吹き込むことにより最大 $4 \text{ m}^3\text{-norm./min}$ 以上の吹き込み速度が可能である。ただし水素の溶解速度に関しては, 浮上距離が短いという不利な点もある。

脱炭初期には脱水素速度が高く $[H]$ が上昇しないため, 水素の吹き込みは脱炭処理開始後 10 分前後から開始し, Al を添加して脱炭処理を終了するまで継続した。このとき $[H]$ は 6 分間程度で約 3 ppm まで上昇し定常となった。脱炭処理終了後は Ar ガスのみで環流して脱酸処理を行ったが, その間に $[H]$ は 2 ppm 以下まで低下した。典型的なガスの吹き込みパターンと $[H]$ の変化を Fig. 4 (a) に示す。

さらに $[H]$ を上昇することを目的として, 水素を吹き込みながら脱水素を抑制するために脱ガス容器内の圧力を $4 \times 10^3 \sim 1.3 \times 10^4$ Pa に上昇して低真空処理する方法も試みた。約 5 分間の低真空処理により $[H]$ は 5 ppm 以上に上昇可能であったが, この間の脱炭速度は著しく低下した。その後, 脱炭を促進するために再びブラスターを運転して 2×10^2 Pa 程度まで槽内圧力を低下させると, 脱炭とともに脱水素も進行して, 5 分間程度で約 3 ppm の定常値となった。したがってこの方法においても $[H] > 3$ ppm として大幅な脱炭促進効果が得られるのはごく限られた期間にすぎず, $[C] \leq 10$ ppm といった極低炭素濃度を得るのには, もっとも効率的な $[C]$ 濃度において $[H]$ を上昇する必要がある。このため脱炭処理を約 15 分間経て $[C] < 20$ ppm まで低下した時点において低真空処理を開始し, 約 5 分間の低真空処理で水素を添加した後, 高真空中での脱炭処理を約 5 分間行うパターンとした。前述の高真空中での脱炭処理を行いながら水素を吹き込む方法とこの方法を区別して, 前者を (A) 法, 後者を (B) 法と称する。(B) 法

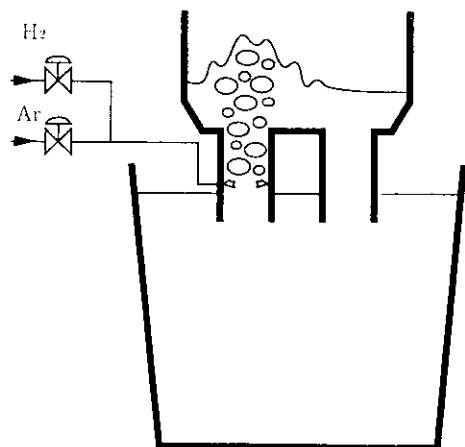


Fig. 3 Schematic diagram of experimental apparatus

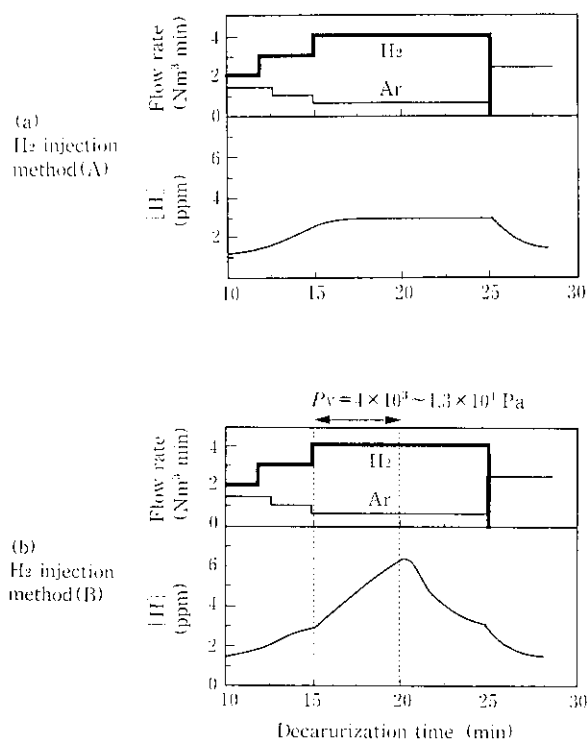


Fig. 4 Typical pattern of gas flow rates and typical change in hydrogen content of molten steel

の典型的なガス吹き込みパターンと $[H]$ の変化を Fig. 4 (b) に示す。

上記方法と比較を行う工程法では, 環流用ガスは Ar のみで $2.5 \text{ m}^3\text{-norm./min}$ で一定とした。

3.2 実験結果

脱炭処理時間と到達 $[C]$ 値の関係を, (A) 法, (B) 法についてそれぞれ Fig. 5 および 6 に, 工程法と比較して示す。

工程法では, ばらつきは大きい, 到達 $[C]$ 値の分布は $[C] < 20$ ppm では脱炭がおおむね一次反応速度にしたがっていることを示しており, その脱炭速度定数は約 0.05 min^{-1} である。

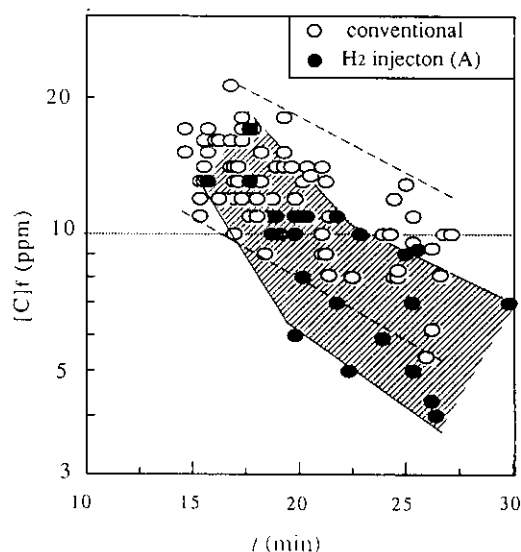


Fig. 5 Relation between final $[C]$ and decarburization treatment time in H_2 injection method (A) and conventional method

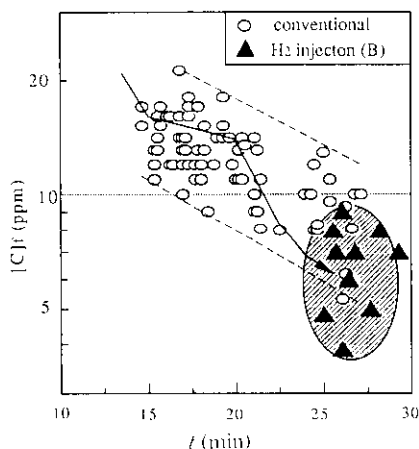


Fig. 6 Relation between final [C] and decarburization treatment time in H_2 injection method (B) and conventional method

これに対して、(A)法では $[C] < 20$ ppm においても脱炭が迅速に進行し、脱炭処理時間 20 分で $[C] = 10$ ppm 程度まで脱炭が可能であった。この間の脱炭速度定数は約 0.1 min^{-1} であり、工程法に比べ約 2 倍に向上している。

さらに (B) 法では、脱炭処理開始後 15~20 分の低真空処理間の脱炭速度が大きく低下しているにもかかわらず、約 25 分の脱炭処理時間で $[C] < 10$ ppm まで脱炭しており、最終的に (A) 法と同じレベルの脱炭結果が得られている。これより低真空処理後の高 $[H]$ の時点における脱炭促進効果が非常に高いことがうかがわれる。

Fig. 7 に脱炭処理時間 20 分および 25 分における各方法による到達 $[C]$ 値の平均値と標準偏差を、また Fig. 8 には $[C] \leq 10$ ppm の達成率をまとめて示す。

水素吹き込み法では、20 分の脱炭処理時間で平均約 10 ppm、25 分で平均約 7 ppm まで脱炭可能であり、(A) 法および (B) 法とも 25 分の脱炭処理時間で $[C] \leq 10$ ppm を安定して溶製可能である。

4 結言

(1) RH 環流管羽口より水素ガスを吹き込む方法により、水素を安定して高速溶解することが可能となり、脱炭処理中の $[H]$

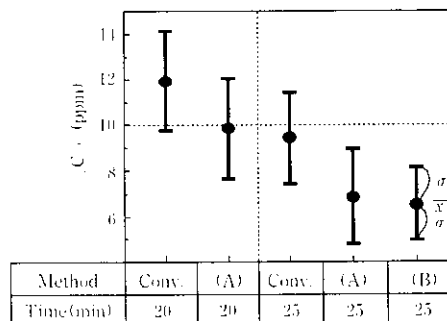


Fig. 7 Comparison of final [C] obtained by H_2 injection method (A) and (B) with those by conventional method

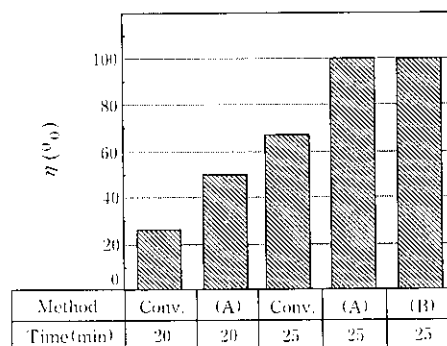


Fig. 8 Effect of H_2 injection method on decarburization of ultra-low carbon steel with carbon content of less than 10 ppm

$$\eta = \frac{\text{the number of the heats in which decarburization proceeds to less than 10 ppm of carbon}}{\text{the number of experiments}} \times 100$$

を約 3 ppm とすることができた。

- (2) 水素を吹き込みつつ脱ガス槽内圧力を上昇し $4 \times 10^3 \sim 1.3 \times 10^4 \text{ Pa}$ とする方法により、5 分間の添加時間で $[H]$ を 5 ppm 以上まで上昇可能であった。
- (3) 脱炭時間 15~20 分における脱炭速度定数は、水素吹き込みにより工程法の 0.05 min^{-1} から 0.1 min^{-1} に向上した。
- (4) 水素吹き込み法により、脱炭処理時間 20 分で平均 10 ppm、脱炭処理時間 25 分で平均 7 ppm の到達 $[C]$ 値がえられた。
- (5) 水素吹き込み法により、25 分の脱炭処理時間で $[C] \leq 10$ ppm を安定して溶製できた。

参考文献

- 1) 角山浩三, 小原隆史, 佐藤進, 阿部英夫, 柴崎治, 上杉暢彦: 川崎製鉄技報, 22 (1990) 3, 177-182
- 2) K. Yamaguchi, Y. Kishimoto, T. Sakuraya, T. Fujii, M. Aratani, and H. Nishikawa: *ISIJ International*, 32 (1992) 1, 126-135
- 3) T. Kuwabara, K. Umezawa, K. Mori, and H. Watanabe: *Trans. ISIJ*, 28 (1988) 4, 305-314
- 4) 岸本康夫, 山口公治, 桜谷敏和, 藤井徹也: 鉄と鋼, 78 (1992) 6, 886-893
- 5) 日本学術振興会第 19 委員会編集発行: 「製鋼反応の推奨平衡値 (改訂増補)」, (1984)