

(112) Al 炉内脱酸の解析

(炉内脱酸の研究-I)

日本鋼管, 技術研究所 No.64274  
大久保益太・榊井 明  
金属材料技術研究所 工博 郡 司 好 喜

Theoretical Consideration of the Furnace  
Deoxidation with Aluminium. PPI 1031-1034  
(Studies on the furnace deoxidation-I)

Masuta OKUBO, Akira MASUI  
and Koki GUNJI.

I. 緒 言

低炭素キルド鋼の地疵はもとより、酸素と親和力の強い元素の歩留を一定とするには、出鋼するときの酸素含有量はできるだけ低く、しかも十分に安定した状態で行なければならない。したがってこのような鋼種には適切な炉内脱酸が必要となる。しかし平炉製鋼法のように酸化性の鋼滓が存在する場合の炉内脱酸後の酸素の挙動は時々刻々と変化し、それを予想することは非常に困難である。この問題について理論的解析を行なった文献が少ないのは、この時期の挙動が平衡論の範囲ではなく、動力学的解析を必要とし、さらにその動力学的解析に必要な基礎データの不足に起因するものと考えられる。ここで問題となる機構としては脱酸生成物の浮上分離の問題と再酸化の問題であるが、当報告では前者については精度の高い函数を求めて使用し、後者には従来の拡散膜理論を使用した結果、この時期の酸素の挙動を精度よく表現することができたので報告する。

II. 炉内脱酸の機構

実験結果について述べる前にまず炉内脱酸後の酸素の挙動を解析する方法を明らかにして、その後その方法を用いて IV 章で述べる実験結果の考察をする。

酸化性鋼滓の存在する場合には炉内脱酸後の酸素は脱酸生成物の浮上分離によつて減少する一方、他方では溶解酸素の減少にともなつて鋼滓からの再酸化により増加する。したがって実測される酸素量は両者の和で表わされる。しかし炉内脱酸の本質を知るには両者を別けて解析せねばならない。それ故以下脱酸生成物の浮上分離と再酸化を別々に検討し、実験結果の解析の手段とする。

(1) 脱酸生成物の浮上分離

従来ストークスの法則などで介在物の浮上は論じられてきたが、これだけでは浮上分離により減少してゆく酸素量を時間の函数で求めても実際には役立つ場合が多い。著者らは宮下が行なつた実験結果<sup>1)</sup>を整理し、介在物の浮上分離は Fig. 1 に示すような関係であることを見出した。横軸は時間 (t) で、縦軸は残留介在物の酸素量を対数目盛でとつてあるので、この浮上分離の函数は次式の形で示される。

$$[O]_t = [O]_{i0} e^{-k_1 t} \dots\dots\dots (1)$$

[O]<sub>t</sub>: 時刻 t における介在物として存在する酸素量 (%)

= (全酸素量) - (溶解酸素量)

[O]<sub>i0</sub>: t=0 における介在物として存在する酸素量 (%)

k<sub>1</sub>: 速度恒数

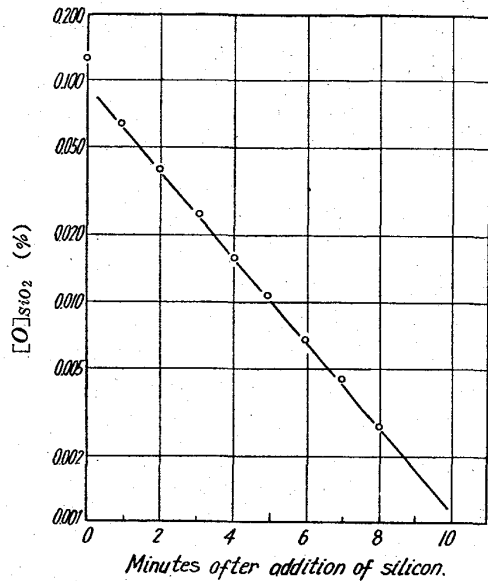


Fig. 1. Behavior of [O]<sub>SiO<sub>2</sub></sub> after Si addition.

$$[O]_{SiO_2} = (\text{total oxygen}) - (\text{dissolved oxygen})$$

以上の式がどのような意味を持つかは目下究明中であるが、この式の適用性は広くかつ精度のよいことは当報告の結果からも示されているし、川和ら<sup>2)</sup>の報告にも精度よく適用されている。

(2) 再酸化の問題

鋼滓からの酸素の供給速度の律速段階は鋼滓-溶鋼界の酸素の移動速度と考えられる<sup>3)4)</sup>。したがって供給速度を拡散膜理論を用いれば次式のように示される。

$$d[O]/dt = -(A_s/V)(D_0/\delta_0)([O] - [O]_{es}) \dots\dots\dots (2)$$

$$[O] = [O]_{es}(1 - e^{-k_2 t}) \dots\dots\dots (3)$$

A<sub>s</sub>: 鋼滓と溶鋼との接触面積 (cm<sup>2</sup>)

V: 鋼浴の体積 (cm<sup>3</sup>)

[O]: 鋼浴内の溶解酸素 (%)

[O]<sub>es</sub>: 鋼浴と平衡する酸素濃度 (%)

D<sub>0</sub>: 酸素の溶鉄中の拡散恒数  
= 3 × 10<sup>-3</sup> (cm<sup>2</sup>/min)<sup>6)</sup>

δ<sub>0</sub>: 拡散膜の厚さ = 3 × 10<sup>-3</sup> (cm)<sup>7)</sup>

k<sub>2</sub>: (A<sub>s</sub>/V)(D<sub>0</sub>/δ<sub>0</sub>) (min<sup>-1</sup>)

以下当報告に使用できるように Al の存在する場合について検討してみる。

溶鉄中に Metallic Al が存在する場合には溶鋼中の溶解酸素はすぐに次式にしたがつて平衡値になるであろう。このような化学反応は非常に速いことが分つている<sup>1)</sup>。



$$[Al]^2 [O]^3 = K \log K = -64,000/T + 20 \cdot 48^6 \dots\dots\dots (5)$$

このように溶鋼中の溶解酸素が Al と平衡しているところへ鋼滓から dt の時間に d[O]<sub>f</sub> の酸素が供給されると、Al と酸素の平衡はずれ、一部は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として消費され、他は Al の減少により増加した平衡酸素量 (d[O]) となる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として消費される酸素は (48/54) d[Al] に等しいから供給される酸素は、

$$d[O]_f = d[O] - (48/54)d[Al] \dots\dots\dots (6)$$

として表わされる。d[Al] と d[O] との関係は (5) 式を微分して次のように求められる。

$$d[Al] = -\frac{3}{2}(K/[O]^5)^{1/2}d[O] \dots\dots\dots (7)$$

(7) 式を (6) 式に代入し、さらに (2) 式に代入すると、

$$\{1 + (3/2)(48/54)(K/[O]^5)^{1/2}\}d[O] = -k_2([O] - [O]_{es})dt \dots\dots\dots (8)$$

が得られる。

溶解酸素の増加量は (8) 式を解けば求まるが、式を簡単化して、近似式を求めるため次のような Al 量の範囲で (8) 式を解く。

(イ) Sol Al > 3 × 10<sup>-3</sup>% のときは、Al と平衡する酸素濃度は約 10<sup>-3</sup>% 以下である。したがってこの時期の溶解酸素濃度は零と考えてよい。

(ロ) Sol Al < 5 × 10<sup>-4</sup>% のときは (3/2)(48/54)(K/[O]^5)<sup>1/2</sup> は 1 に対して無視しても大きな誤差にはならない。したがって酸素供給速度は (2) 式、すなわち (3) 式で近似できる。

(ハ) 5 × 10<sup>-4</sup>% < Sol Al < 3 × 10<sup>-3</sup>% のときは (8) 式の解を使用せねばならないが、この期間は短かく、当実験では約 0.5min 程度となつたので無視した。

以上 Al の存在している時期に鋼浴内に供給された酸素の増加量を計算できる式を求めたが、このようにして溶解酸素が漸次増加し、炭素と平衡する値以上にまでなると、脱炭反応が始まり、これによる脱酸が無視できなくなる。以下脱炭反応の伴う場合の酸素増加を検討する。

(ニ) [O] > [O]<sub>ec</sub> ([O]<sub>ec</sub>[C] = K) のとき、v<sub>1</sub> を鋼滓から供給する酸素の供給速度とし、v<sub>2</sub> を脱炭による酸素の減少速度とすると、

$$v_1 = -(A_s/V)(D_0/\delta_0)([O] - [O]_{es}) = -k_2([O] - [O]_{es}) \dots\dots\dots (2)$$

$$v_2 = -(aA_s/V)(D_0/\delta_0)([O] - [O]_{ec}) = -ak_2([O] - [O]_{ec}) \dots\dots\dots (9)$$

が得られる。ただし a は CO 気泡溶鋼界面の面積が鋼滓-溶鋼界面の接触面積の何倍に相当するかを示す値である。したがって鋼浴の酸素濃度変化 d[O] は、

$$d[O]/dt = v_1 + v_2 = -(a+1)(A_s/V)(D_0/\delta_0) \times \left\{ [O] - \frac{1}{(a+1)}([O]_{es} + a[O]_{ec}) \right\} \dots (10)$$

ここで [O]<sub>ec</sub> は、

$$[O]_{ec} \cdot [C] = K \dots\dots\dots (11)$$

の関係を持つているから炭素濃度の変化と同時に [O]<sub>ec</sub> も変化し、変数とみなさなければならないが、実際問題として、炉内脱酸中の [C] はほぼ一定であるので、近似的には [O]<sub>ec</sub> は定数とみなしてよい。(10)式を解くと、

$$[O] = \frac{1}{(a+1)}([O]_{es} - [O]_{ec}) \times (1 - e^{-(A_s/V)(D_0/\delta_0)(a+1)t}) + [O]_{ec} \dots (12)$$

が得られる。ここで a を事前に求める必要があるが、炉内脱酸に入る前の脱炭速度恒数を求めれば事前に知ることができる。また炉内脱酸に入る前の ΔO (= [O] - [O]<sub>ec</sub>) の値は大きな問題であるが、これも (12) 式で t → ∞ にすることにより、ΔO = (1/(a+1))([O]<sub>es</sub> - [O]<sub>ec</sub>) が求まる。

### III. 実験方法

この実験は溶解炉として電気炉を用いているが、目的は平炉で低炭素キルド鋼を溶製する場合の炉内脱酸に適用できるように鋼滓などをそれに似せて実験を行なつた。使用炉は 500kg 実験用アーク炉を使用。炉内脱酸前のメタルおよび鋼滓組成の目標値は Table 1 の通りである。

脱酸剤は実験 A で Al = 1.0K/T、実験 B で Al = 1.5 K/T を添加した。添加方法は純 Al 棒を約 20mm φ の棒鋼の先につけ鋼浴中に押込んだ。

試料採取は酸素試料、Sol Al および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料、C、Si、Mn、試料、鋼滓試料の 4 種類について行なつた。酸素試料は適量の Al 線を入れた 5mm φ 石英管で直接炉内より適時吸上げ採取し、真空溶融法で分析した。Sol Al および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料は 5mm φ 石英管で炉内より適時吸上げ採取し、湿式分析を行なつた。C、Si、Mn 試料は炉内よりスプーンで採取しカントバック分析を行なつた。

Table 1

C (%)	Mn (%)	Si (%)	T. Fe (%)	CaO/SiO <sub>2</sub>	Temp. (°C)
0.10~0.20	0.10~0.20	tr.	10~20	3~4	1620~1640

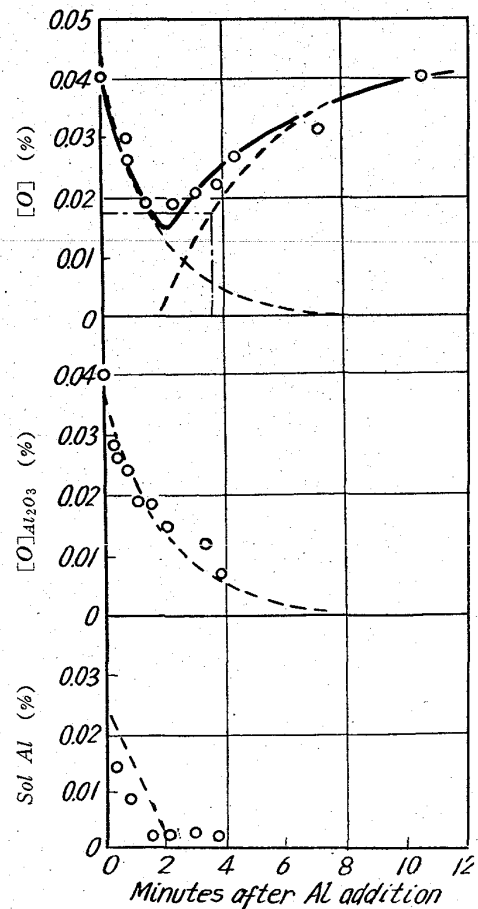


Fig. 2. Behavior of [O], [O]<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> and Sol Al after Al addition. (Test A)

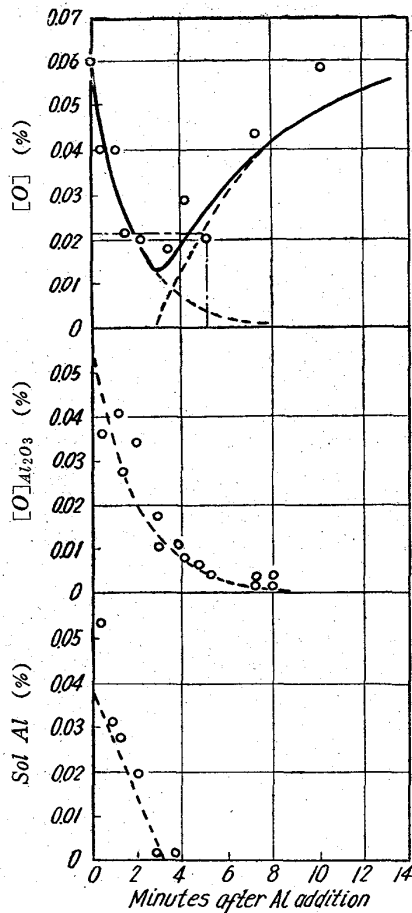


Fig. 3. Behavior of [O], [O]<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> and Sol Al after Al addition. (Test B)

IV. 実験結果および考察

実験 A および実験 B の酸素, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sol Al の分析結果をそれぞれ Fig. 2 および Fig. 3 に示した. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は酸素に換算した [O]<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> として示してある. 図中示されている実線と破線は II 章で示した計算式で求めた曲線である. 曲線 I は介在物浮上分離の (1) 式で, 曲線 II は脱炭による脱酸が起らないときの再酸化の (3) 式で, 曲線 III は脱炭による脱酸が起っている場合の再酸化

の (12) 式である. 曲線 IV は合成曲線でいわゆる全酸素すなわち実測酸素を意味し, 実線で示してある. 合成方法は, Sol Al > 0.002% の場合は溶解酸素は無視できるから IV = I とし, 0.002% > Sol Al でありしかも溶解酸素が [O]<sub>ec</sub> (図中では一点鎖線で示す) 以下の脱炭の起きていない場合には IV = I + II とし, 溶解酸素濃度が [O]<sub>ec</sub> を越え脱炭の起きている場合には IV = I + III とした.

その他必要な結果をまとめると Table 2 の通りである.

ここで a<sub>FeO</sub> は PEARSON らの値を利用して求めた. FeO の平衡値は TAYLOR らと CHIPMAN らの実験値より求めた結果<sup>9)</sup> を使用し, CO 反応の平衡値は学振推奨値<sup>9)</sup> を使用した. [O]<sub>i0</sub> は脱酸前の酸素がすべて酸化物となるから, その値を用いた. a は脱酸前の脱炭速度恒数より求めたものを使用した.

k<sub>2</sub> は炉が決まればあとは物理常数より求まるものであり, この炉では k<sub>2</sub> = (A<sub>s</sub>/V) (D<sub>0</sub>/δ<sub>0</sub>) (= 0.127) であった. k<sub>1</sub> を求めるには Sol Al の残っている時期の酸素変化より求めた結果, 実験 A および B のいずれも k<sub>1</sub> = 0.552 となった. この炉を使用し, これ以外の同様な実験でも同じ値が得られたので, k<sub>1</sub> は同一炉においては大中に製鋼条件が変わらなければ一定とみなしてよい. 以上から曲線 I, II, III は計算でき, まとめて Table 3 に示す.

Fig. 2, Fig. 3 とともに曲線 IV は実測酸素濃度とよく一致し II 章で説明した考え方が正しかったことを示す. 特に Sol Al の存在しているときに IV = I として求めているのは, 鋼浴内に供給されんとする酸素は鋼滓の近くで Al と反応し Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> となりすぐ分離し, 鋼浴内には新しく脱酸生成物が生じないと仮定されているが, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の浮上を見てもよく計算式に一致しており, その仮定は正しいと思われる. 曲線 V は添加 Al の機械的ロス を 35% とみなし, さらに溶鋼の酸素で消費された Al を引いた値 ([Sol Al]<sub>0</sub>) が t = 0 の Sol Al とし, その後は鋼滓の供給する酸素と反応して消費されるものとして勾配を求めた ([O]<sub>es</sub> × k<sub>2</sub>). したがって Sol Al が消費されつくすまでの時間は [Sol Al]<sub>0</sub> / [O]<sub>es</sub> × k<sub>2</sub> となる. このようにして求めた直線は実測値とほぼ一致している.

以上により製鋼条件が与えられると, 脱酸後の全酸素

Table 2

Tests	C (%)	Mn (%)	a <sub>FeO</sub>	[O] <sub>es</sub>	[O] <sub>ec</sub>	[O] <sub>i0</sub>	a	Temp.
A	0.14	0.07	0.37	0.096	0.018	0.040	2.44	1630
B	0.12	0.18	0.35	0.093	0.021	0.060	1.90	1635

Table 3

Tests	Symbols †	Formula
A	I	0.040 exp (-0.552 t)
	II	0.096 {1 - exp(-0.127 [t - 2.0])}
	III	0.0227 {1 - exp(-0.437 [t - 3.5])} + 0.18
B	I	0.060 exp (-0.552 t)
	II	0.093 {1 - exp(-0.127 [t - 3.0])}
	III	0.0378 {1 - exp(-0.242 [t - 5.0])} + 0.021

はもとより介在物量および溶解酸素量も計算で求められ、希望する酸素で出鋼するにはどれだけのAlを添加し、何分後に出鋼すればよいかもわかる。

V. 結 言

脱酸生成物の浮上分離は  $[O]_i \exp(-k_1 t)$  で進み、再酸化は拡散膜理論で導かれる式にしたがうものとして炉内脱酸を解析した結果、計算で求めた介在物量、酸素量、Sol Al量は実測とよく一致し、製鋼条件が与えられると計算により酸素の変化、あるいは希望酸素量で出鋼するために必要なAl添加量も計算で求められることがわかった。

文 献

- 1) 宮下: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 509~510
- 2) 川和, 大久保, 井樋田: 本大会発表予定
- 3) Basic Open Hearth Steelmaking, (1951), p. 614
- 4) Electric Furnace Steelmaking, 2 (1963), p. 317
- 5) L. S. DARKEN: The Physical Chemistry of Steelmaking, p. 101
- 6) Basic Open Hearth Steelmaking (1951) p. 672
- 7) E. T. TURKDOGAN. S. J. PEARSON: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), (1953) 3, p. 217
- 8) Electric Furnace Steelmaking, 2 (1963) p. 106
- 9) 19 委 6675 (反応 75)

先に著者らは、鉄-クロム溶液における珪素-酸素<sup>3)</sup>の平衡、および鉄-マンガン溶液における珪素-酸素<sup>1)</sup>の平衡関係をいずれも珪酸飽和スラッグ共存のもとで溶解し実験によつて明らかにした。これらの単純溶液を組合せることによつて、鉄-クロム-マンガン溶液における珪素-酸素の平衡関係を求め、WAGNER<sup>4)</sup>によつて導かれた熱力学的関係式を用い、諸計算を行ない実験値と計算値ととの比較を行なつた結果を報告する。

II. 実験装置および方法

実験装置および方法についてはすでに発表したりものと同じである。水銀間隙火花式高周波炉とガス洗浄装置からなつている。使用したルツボはシリカルツボである。シリカルツボをアルミナ保護ルツボの中へシリカ粉でスタンプしこの中へ  $Fe_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $SiO_2$  を総量で 20g, 電解鉄, 電解マンガン, 電解クロムおよび鉄-珪素合金 (72%) を全量で約 150g 秤量し、ともに挿入した。これをアルゴンガス雰囲気中で  $1550^\circ$ ,  $1600^\circ$ ,  $1650^\circ C$  に反応系を 1hr 保持し、スラッグメタル反応を平衡に達せしめた。温度の測定には PtRh (5%) - PtRh (20%) 熱電対を用いた。

溶鉄を 3mm の石英管で吸上げ水中で急冷し、試料を採取した。スラッグは炉内で自然放冷を行ない冷却後取り出し細く砕き分析試料とした。

III. 実験結果

種々のクロム濃度における溶鋼中珪素、酸素およびマンガンの濃度関係を  $1550^\circ$ ,  $1600^\circ$ ,  $1650^\circ C$  の各温度につき求め、Fig. 1B~E に示した。前報において、クロムを含有しない溶鋼中の珪素、酸素、マンガンの関係を報告した。また先に鉄-クロム系溶液における珪素-酸素の

669.046, 582.2, 669.782, 669.787

(113) 珪素-酸素の平衡

(溶鋼とシリカ飽和  $FeO-MnO-CrO_x-SiO_2$  系スラッグ間の平衡—I) No. 64275

名古屋大学工学部

○小島 康・理博 佐野幸吉

Equilibrium between Silicon and Oxygen.

(Equilibrium between molten iron and the slag  $FeO-MnO-CrO_x-SiO_2$  saturated with silica—I)

Yasushi KOJIMA and Dr. Kokichi SANO.

I. 結 言

前報<sup>1)</sup>の溶鉄中珪素-酸素の平衡についての研究にひきつづき、鉄-クロム溶液における珪素、酸素、マンガンの濃度関係を明らかにせんとした。珪酸飽和スラッグと平衡にある鉄-クロム溶液において、これらの関係はすでに古く KÖRBER と OELSEN<sup>2)</sup>によつて報告されているが、理論的には彼らがデータを処理する場合に濃度関係を直接計算に使用した結果、今日の熱力学的諸計算において不明確な点が種々見受けられた。また実験的にも分析法や、溶解保持時間の不足など平衡論的には不十分である。

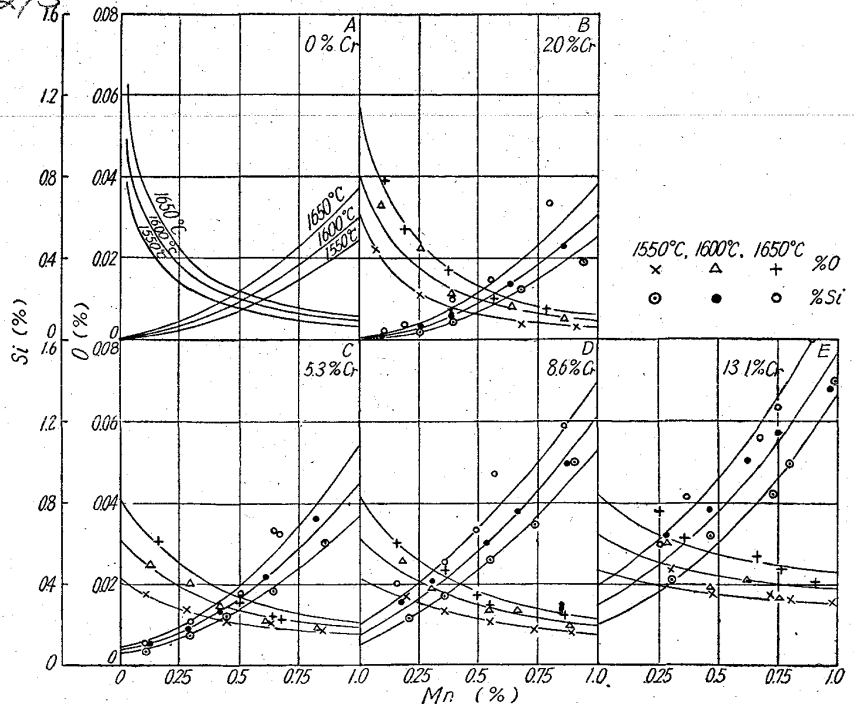


Fig. 1. The solubility of oxygen and silicon and the concentration of manganese in the liquid iron-chromium alloys, equilibrated with silicate slag,  $FeO-MnO-CrO_x-SiO_2$ , saturated with silica at  $1550^\circ$ ,  $1600^\circ$  and  $1650^\circ C$ .