

669.046.564:669.184.244.66  
: 669.184.25

# 未燃焼ガス回収転炉における脱炭反応に関する考察\*

(脱炭反応の速度論的研究—VII)

藤井毅彦\*\*・荒木泰治\*\*\*

## A Consideration on Decarburization in the Oxygen Converter of Unburned Gas Recovery System.

(Kinetic study of decarburization in molten steel—VII)

Takehiko FUJII and Taiji ARAKI

### Synopsis:

In order to study decarburization in an oxygen converter, a comparison was made between the reactions in a converter and in an open hearth furnace, and further the decarburizing reaction in our 160 tons oxygen converter was discussed by calculating the carbon loss in exhaust gas, as the converter was equipped with unburned gas recovery system. The results obtained are summarized as follows:

(1) The C-O relation in a converter is not in the "steady-state" which has been assumed for an open hearth furnace.

(2) It is probable that the decarburizing reaction mostly takes place at the oxygen gas-metal interface during oxygen blowing, including the bessemerizing period in an open hearth furnace.

(3) In a converter, almost 100% of oxygen blown into bath is used for decarburization when C content is over 1% except Si blowing period.

(4) The rate of decarburization or the oxygen efficiency for decarburization decreases with the decrease of C content from 1%, and considerable depression is observed below 0.3% C.

(5) This fact suggests that the amount of oxygen which affects other furnace reactions will rapidly increase in that stage, and it is found that its effect on the increase of total iron content in slag is most notable.

(Received 3 Dec. 1964)

## 1. 緒 言

製鋼過程、とくに平炉製鋼法における脱炭反応に関する研究は古くは SCHENCK らを始めとして多くの研究が行なわれ、現場における現象の理論的解明がなされてきた。また的場・不破<sup>1)</sup>はこれらの研究を総合的にまとめた報告を発表し、製鋼の脱炭反応の機構がより明らかにされた。ただこれら従来の研究対象の多くは鋼浴表面がスラグにおおわれ、鋼中酸素はスラグを通して供給されているという状態がとられたものであり、これは近年、製鋼法に酸素ガスが多量にとり入れられるようになると、酸化ポテンシャルの高い気相が溶鋼と直接接触するようになり、従来の脱炭反応に対する考え方では十分な説明にいたらない面が生じると思われる。すなわち、酸化性ガスをスラグの存在しない溶鉄に接触させて脱炭反応を研究した実験の多くは脱炭反応がおもにその気相-溶鉄界面で行なわれることを明らかにしている<sup>2)~4)</sup>。ま

た著者の一人は前報<sup>5)</sup>において、平炉に純酸素を吹きこんだ場合の脱炭速度を検討し、吹精酸素量の増加とともに脱炭速度が増加すること、さらにこの場合にも既報までの結果<sup>6)</sup>と同様に脱炭速度がC濃度にかかわらず一定である領域と、脱炭速度がC濃度に比例して減少する領域の2つにわけられることを指摘した。一方純酸素上吹転炉においては、その数倍もの酸素ガスを吹きこんで短時間に精錬を完了するものであるということから、このような脱炭反応の機構に関する研究は脱炭反応それ自体のみならず、そのほかの炉内反応を検討する上にも重要なものと思われる。

本報告は、まず平炉、転炉における操業データから、両炉における溶鋼中酸素の挙動、および脱炭反応の相違

\* 昭和39年10月本会講演大会にて発表  
昭和39年12月3日受付

\*\* 住友金属工業株式会社和歌山製鉄所 理博

\*\*\* 住友金属工業株式会社和歌山製鉄所

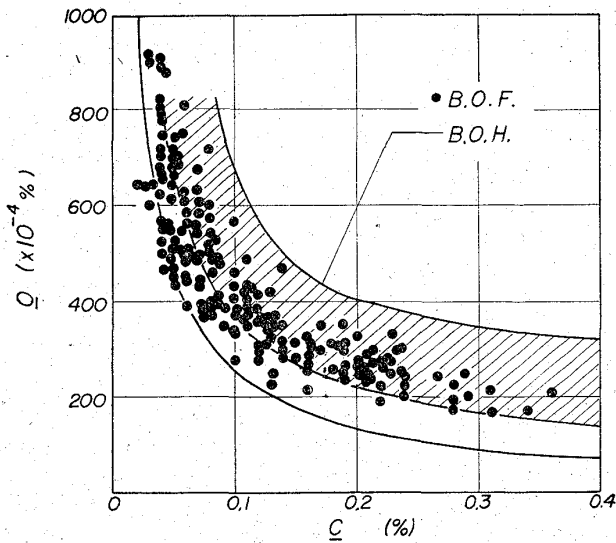


Fig. 1. C-O relationship before deoxidation.

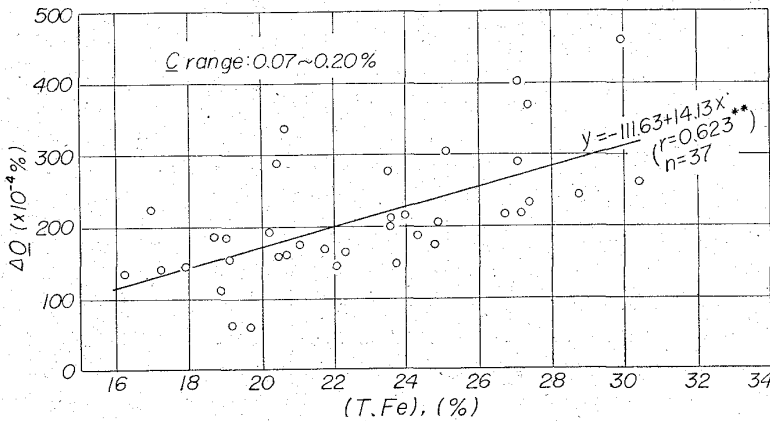


Fig. 2. Relation between  $\Delta O$  and T.Fe before deoxidation in open hearth furnace.

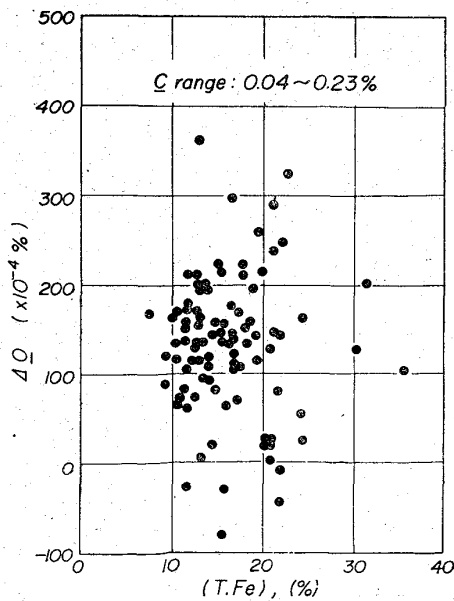


Fig. 3. Relation between  $\Delta O$  and T.Fe at end point in oxygen converter.

について述べ、ついで当和歌山製鉄所の 160 t 転炉が未燃焼ガス回収方式であることから、その廃ガス組成を検討することによって転炉における脱炭反応について考察を行なったものである。

## 2. 酸素吹精時における脱炭反応

平炉において大量に酸素を使用するようになって、精錬中の鋼中酸素は鉍石法の場合に比較して低い値を示すことが各社で報告されてきたが、この現象は酸素上吹転炉においてとくに顕著に認められ、その値は時には C-O 平衡曲線を下まわることも明らかにされている。この現象は Fig. 1 に当所のデータで示す通りであり、とくに C が 0.05% 以下になると O 値のばらつきが大きくなり 1600°C の C-O 平衡曲線を下まわる場合が生じている。まず Fig. 1 から、1600°C における C 値との平衡

値と実際の O 値との間を BROWER, LARSEN<sup>7)</sup> が用いた過剰酸素  $\Delta O$  にしたがって検討してみる。Fig. 2 は平炉低炭素鋼溶製時の差物前における  $\Delta O$  とスラグ中の全鉄含有量 (T.Fe) との関係を示すが同図からわかるように T.Fe が大になると直線的に  $\Delta O$  が増大している。これに対して転炉では吹錬終点時でみると Fig. 3 に示すようにその関係が全く消滅している。またスラグの酸化度と密接な関係が知られている Mn 値と  $\Delta O$  との関係と同様に比較すると、Fig. 4 および Fig. 5 のとおりで、これも同様に平炉でみられた関係が転炉では認められていない。

これらの両炉における相違について DARKEN<sup>8)</sup> による考え方を適用すると、脱炭反応がつきに示す (1) 式と

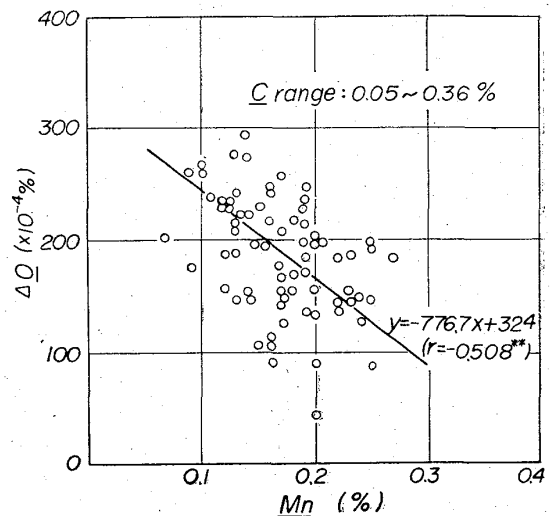


Fig. 4. Relation between  $\Delta O$  and Mn before deoxidation in open hearth furnace.

(2)式に基づいて行なわれ、これが steady state の状態にあるとき、スラグから鋼浴への酸素の移行 ((1)式)の速度と鋼中 (おもに炉床面) で行なわれる脱炭反応 ((2)式) の速度とが等しいとおくと、 $\Delta O$  の定義から (3) 式が与えられる。

$$O(\text{Slag}) = \underline{O} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\underline{O} + C = CO(\text{gas}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\Delta O = \frac{K_a S_{sm}}{K_b S_{gm}} (\underline{O}' - \underline{O}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

ただし、 $K_a, K_b$  は常数;  $S_{sm}, S_{gm}$  はそれぞれスラグ-メタル、ガス-メタルの境界面積;  $\underline{O}'$  はス

ラグと平衡するO値;  $\underline{O}$  は実際の bulk のO値。

したがって (3) 式からボイリングなどの条件を一定に考えると、スラグの酸化度の増大は  $\Delta O$  を大にする傾向を有するはずである。すなわち前述の諸関係は平炉においては少なくとも酸素吹きこみを中止し、一定の時間を経過した差物前になると従来の考えで steady state boiling の状態が考えられるが、転炉のように終点直前まで大量の酸素吹精を行なっている場合にはこの考え方はまったく適用できなくなることを意味していると考えられる。

つぎに脱炭速度についてみると、すでに  $\Delta O$  は拡散膜理論により脱炭速度と関係することが明らかにされ、その理論式が導かれているが<sup>9)</sup>、これを実際に裏づけるものとして八幡製鉄でのデータ<sup>10)</sup>によれば Fig. 6 (A) に示すとおりで酸素吹精を行なっていない状態では  $\Delta O$  と脱炭速度との間に明瞭な相関関係が認められる。しかしながら一方、酸素吹精時においては Fig. 6 (B) に示すように平炉においてさえ、その関係が完全にくずれることが知れる。このように酸素製鋼法では脱炭速度が飛躍的に大となり、従来の脱炭反応の機構に明らかな変化が認められる。いまここで平炉酸素製鋼時の脱炭速度について前報にひきつづきもう少し検討してみる。

平炉における酸素吹精時の脱炭速度については前報<sup>9)</sup>において当所平炉での試験結果から、吹きこみ酸素流量と脱炭速度との間に直線的関係があると報告した。そこでさらに多くの炉容の異なる炉においてこの関係をみるため、さきに川崎製鉄が各社の状況をまとめて報告した資料<sup>11)</sup>から、t 当りの酸素流量と脱炭速度との関係をプロットしたものが Fig. 7 である\*。同図から明らかのように、この関係は炉容のいかんにかかわらず、ある一定の直線的関係を示している。また、同図からわかることは図中に示す吹きこみ酸素効率が 100% 脱炭に働いたとする直線 (生成ガスを CO とした。以下同様) と対比して、酸素流量の少ない場合には脱炭は吹きこみ酸素の 100% 以上であり、その場合には、スラグからの酸素の移行も問題となるが、酸素流量が大となると脱炭の大部分が吹精酸素によるようになるのではないかと考えられ、この推定は大きさの異なる炉がほとんど一定の直線上にのることから考えて妥当なものと思われる。

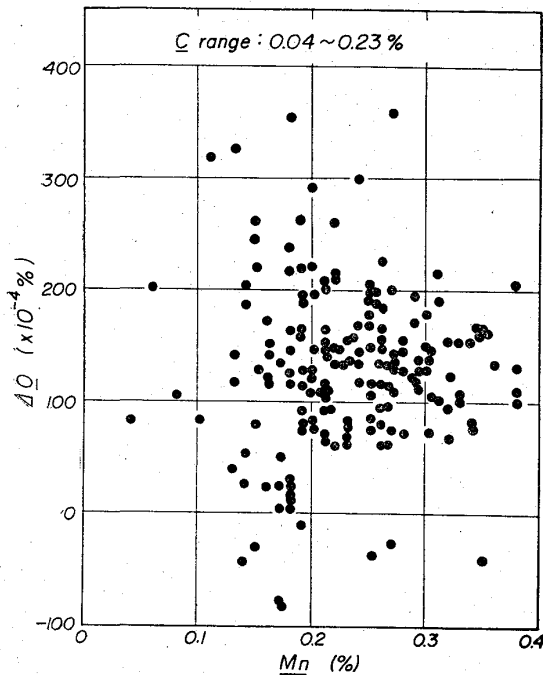


Fig. 5. Relation between  $\Delta O$  and  $\underline{Mn}$  at end point in oxygen converter.

(a) Yawata's B.O.H.(before bessemerizing)  
(b) Our B.O.H.(during bessemerizing)

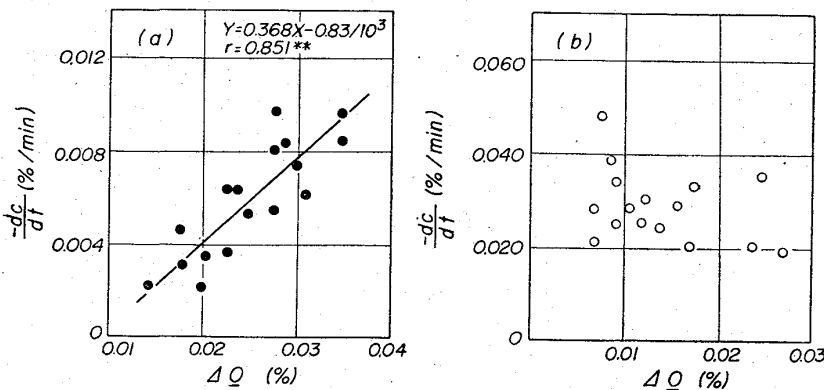


Fig. 6. Relation between rate of decarburization and  $\Delta O$  before and during oxygen bessemerizing in open hearth furnace.

\* Fig. 7 には C が 1% 以上の脱炭速度が与えられ、ほぼ一定値になっているデータだけをとっている。

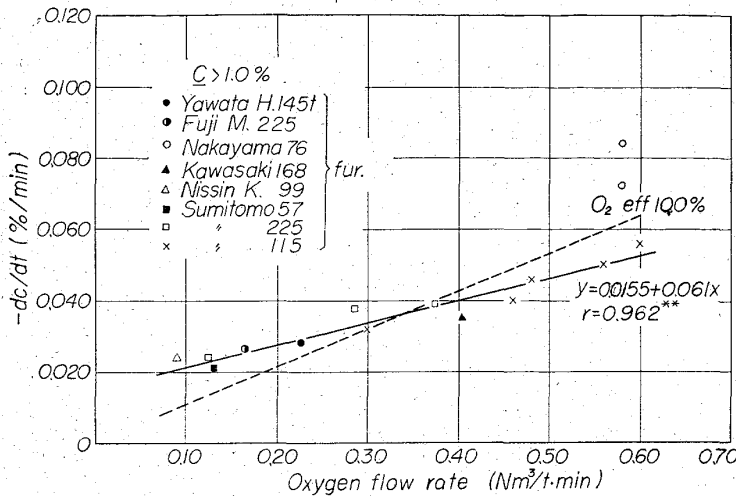


Fig. 7. Relation between maximum rate of decarburization and oxygen flow rate in open hearth furnace.

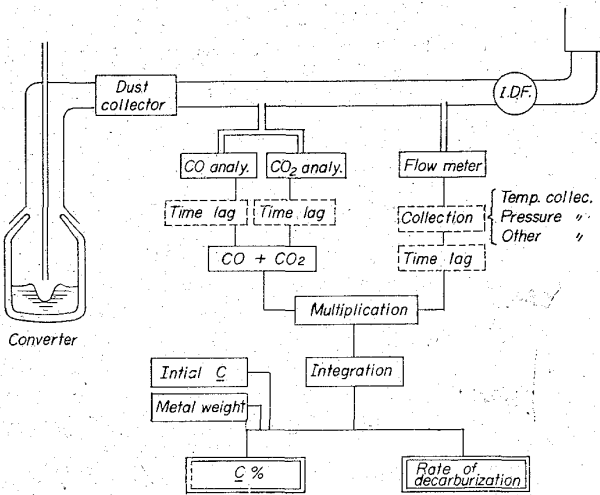


Fig. 8. Schematic expression of continuous determination of C by exhaust gas analysis.

3. ガス回収転炉における脱炭反応の検討

3.1 転炉における脱炭反応

以上に述べたことは酸素を大量に使用する酸素製鋼法で脱炭反応の大部分が吹きこみ酸素と溶鋼面とのガス-メタル界面での反応であることを示すもので、これを以下に転炉でのデータによつてさらに検討を行なつてみる。

転炉における酸素吹精中のデータは転炉の構造上、分析試料を採取することが非常に困難なため、発表されているものは少なく、小形試験転炉以外では最近川名ら<sup>12)</sup>の報告がある程度である。当所の 160 t 転炉では八幡-横山方式による未燃焼ガス回収設備を持つているが、これによれば廃ガスの流量および組成 (CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>%) が標準状態に換算された値として連続的に記録されるよ

うになつている。したがつて、これらの値を利用すると装入原料が既知の場合、少なくとも脱炭反応に関する情報が連続的に得られることが予想される。すなわち、まず装入全炭素量がきまれば廃ガス流量とその CO および CO<sub>2</sub> 百分率とから積分によつて溶鋼の C (%) を求めることが原理的に可能である。Fig. 8 はその算出過程を図示したものでメータに示されるおのおの値にはタイムラグの生じないようにあらかじめ調整を行なつている。メータに現われる廃ガス組成の変化は Fig. 9 にその一例を示すとおりである。これらの曲線から得られた脱炭曲線の一部を Fig. 10 に示す。同図にはこの測定と併行して行なつた途中吹止め試験の結果からの溶鋼試料分析値をプロットしている。この

吹止め試験では吹止めは 1 チャージに 1 回のみとし、5 min, 10 min, 15 min の 3 段階について各 2 回、計 6 チャージについて行なつている。Fig. 10 に示す曲線はその 1 例にすぎないのでプロットとは直接対応したものではないが、同一条件での吹錬ではほぼ同一の曲線となるのでここには例示するにとどめた。この図からみても計算値と実測値とはほぼ一致しているとみなされる。したがつて以下にはとくにことわらない限り、この廃ガスによる計算値を基にして検討を行なつている。

Fig. 11 は酸素流量の異なる吹錬における最高脱炭速度を酸素流量に対してプロットしたもので図中破線で示すように Fig. 7 で示した平炉での関係のほぼ延長上にあり、酸素効率はほぼ 100% を示している。つぎに Fig. 12 には C 値に対して脱炭速度をプロットしているが、破線で示すように非常に彎曲した曲線となる。C 値が 3% 以上の高い所で脱炭速度が低くなるのは吹錬初期に溶鋼温度が低いことによることと、Fig. 12 の上図に Si 値の変化を途中吹止め試験の実測値からプロットしているように、これは Si の酸化反応と密接な関係があるようで、Si が約 0.03% 以下になつてはじめて最高脱炭速度が得られている。最高の脱炭速度を示すところでは C の反応面への到達速度は十分大であり、脱炭速度は酸素の供給によつて定められる。その場合、反応は前述のように酸素ガス-メタル界面で起こると考えられるから気相中の酸素の到達速度も十分大きく、Fig. 11 に示すように吹きこまれた酸素はほぼ 100% 脱炭に供されると考えられる。しかしながら、Fig. 12 からわかるように C がほぼ 1% のところから脱炭速度は低下しはじめる。このことは反応面への C の到達速度が小さくなることを意味し、C の到達速度が脱炭反応の律速段階になつ

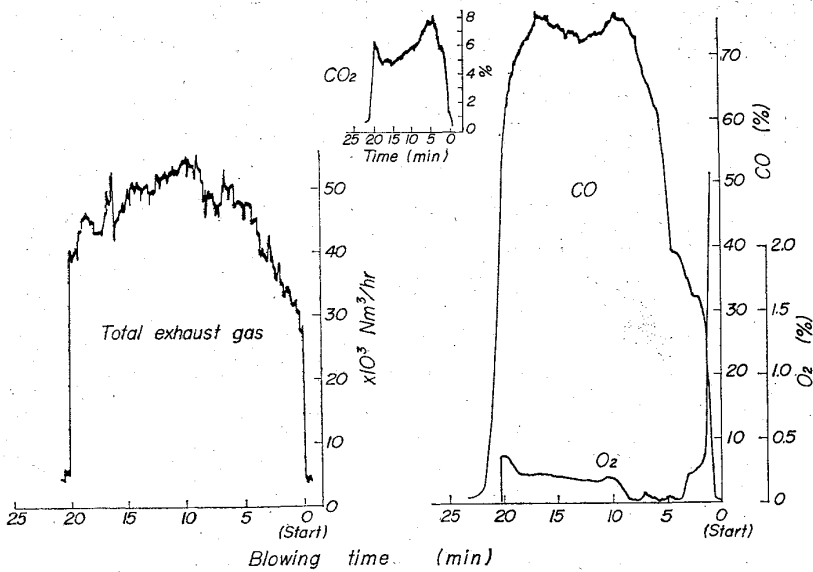


Fig. 9. Example of chart of exhaust gas analysis.

ている。しかし、同図に示す平炉での関係とも合わせて明らかなように同一C値に対する脱炭速度が酸素流量の増大につれて大となるのは流量の増大に伴う酸素ガス-メタル間の反応面積の増大と溶鋼の攪拌効果の増大によるCの到達速度の増大とが考えられる。つぎにC値による脱炭速度の変化を酸素効率として示せば Fig. 13 のとおりであり、それは吹きこみ酸素流量とは関係なく同一の傾向となり脱炭速度の場合と同様とくにCが0.3%以下での効率の低下が著しく、Cが0.3%から0.1%にいたる間で酸素効率として80%から30%程度にまで低下している。

3.2 脱炭速度低下に伴う余剰酸素の効果

前述のごとくC値が低下し、脱炭速度も低下すると吹きこみ酸素の脱炭に働らく効率は急激に低下する。この

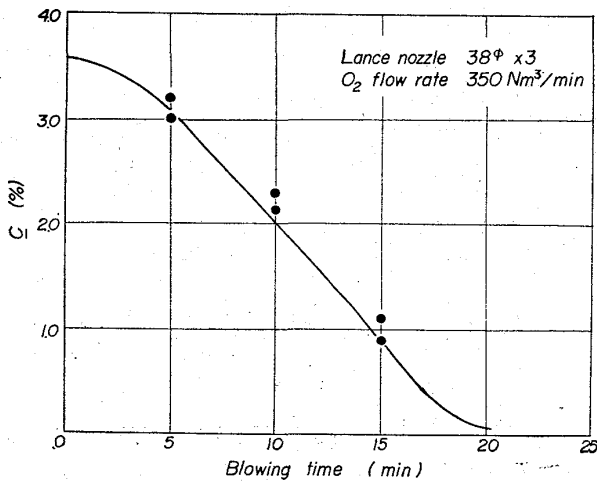


Fig. 10. Decarburization curve in oxygen converter.

ことは脱炭以外に働らく酸素量が増加することを意味するもので、いまこの酸素を余剰酸素と名づけるとするとその余剰酸素の働らくは脱炭反応以外の炉内反応に大きな影響を与えるのではないかと想像され、この点に関する検討は重要なことである。

余剰酸素が炉内反応に働らく中でそのおもなものをあげれば、(1) 鋼浴あるいはスラグの酸化によるスラグ酸化ポテンシャルの増加 (2) Mn およびPの酸化 (3) Oの増加、(4) 脱炭反応により生成するCOガスの酸化などがある。このうち(2)と(3)は(1)の反応と密接な関係があると考えられるので、まず(1)と(4)の点について考えてみる。

Fig. 14 はCに対するスラグ全鉄含有量 (T.Fe %) との関係である。転炉では装入時にスケールが添加され、それがスラグにはいるため石灰が滓化した時点で10%程度のT.Fe含有量を示すが、同図からわかるようにCが0.20%以下になると次第に増加しはじめ0.10%から急激に上昇しはじめる。この上昇は同図の平炉スラグの上昇度よりかなり大きいものである。また廃ガス組成から計算したP<sub>CO2</sub>/P<sub>CO</sub>の値は Fig. 15 に示すようにC 0.30%から徐々に上がるようであり、T.Feの

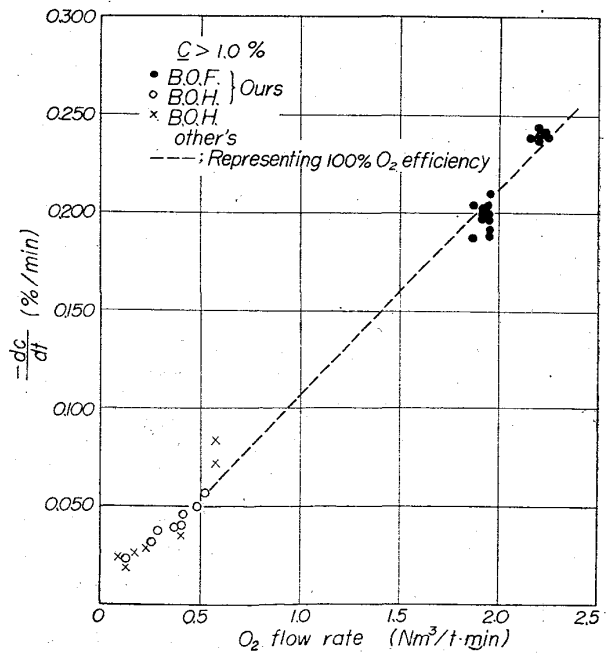


Fig. 11. Relation between maximum rate of decarburization and oxygen flow rate in both open hearth furnace and oxygen converter.

場合と同様0.10%では非常に大きな変化を示している。  
この  $CO_2/CO$  の増加は鋼中のO値の増加によっても平

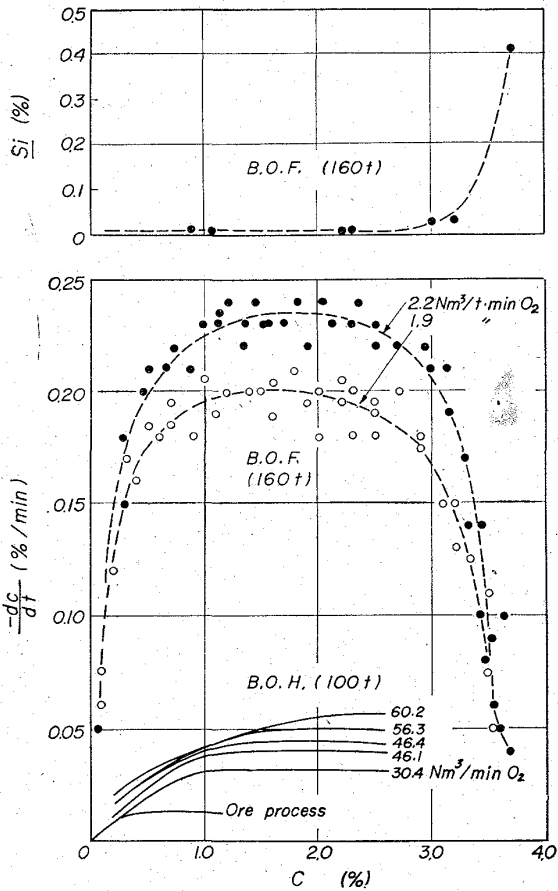


Fig. 12. Relation between rate of decarburization and carbon content in both open hearth furnace and oxygen converter.

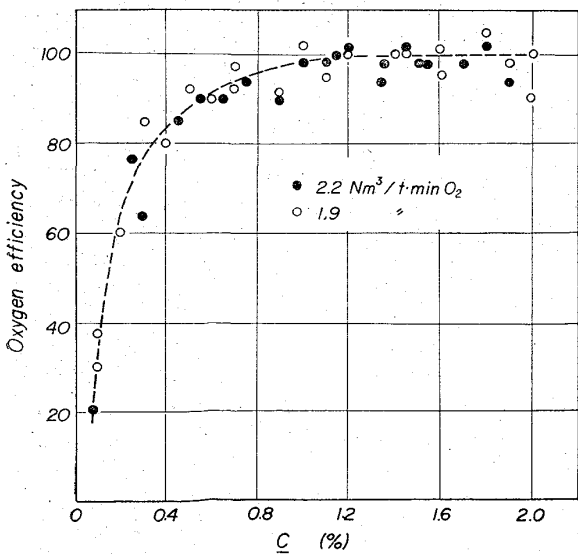


Fig. 13. Relation between oxygen efficiency for decarburization and carbon content in oxygen converter.

衡論的に当然増加するはずであるが、ちなみに Fig. 15 中 (a) の曲線で 1600°C におけるその平衡値を示しているが、これからみても実際の廃ガスでの値はこれとはまったく異なっている。

このようにスラグ T.Fe 含有量の増加と廃ガス中の  $CO_2$  の増加は明らかに脱炭速度低下に伴う余剰酸素の影響であり、余剰酸素の急激な上昇が起るところ、すなわち C が 0.3~0.1% 付近でのこれらの値の変化と酸素効率との変化とはほぼ傾向として一致している。

ここでさらにその量的関係について考察してみるため前記途中止め試験の結果を用いて検討を行なった。すなわち 15min で途中止めを行なった 2 チャージのスラグ、メタルの分析値と、その同一チャージをさらに 6 min 間

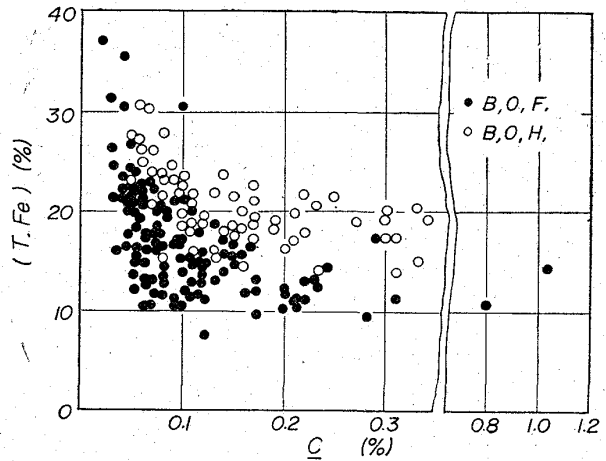


Fig. 14. Relation between T.Fe content in slag and carbon content in metal before deoxidation in open hearth furnace and oxygen converter.

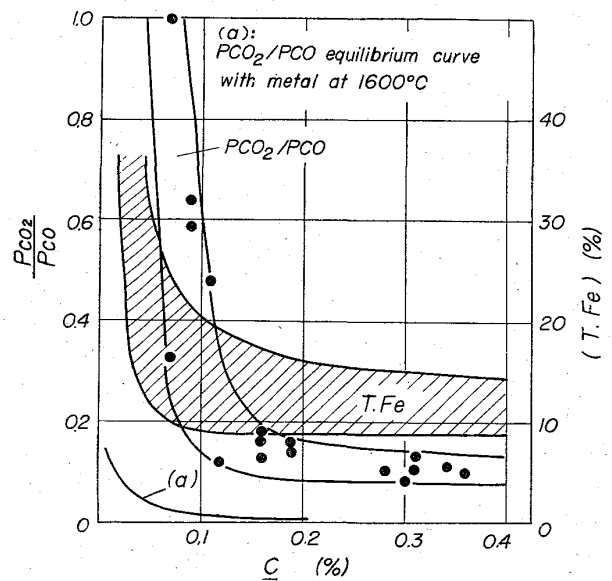


Fig. 15. Changes of  $P_{CO_2}/P_{CO}$  and T.Fe with carbon content in oxygen converter.

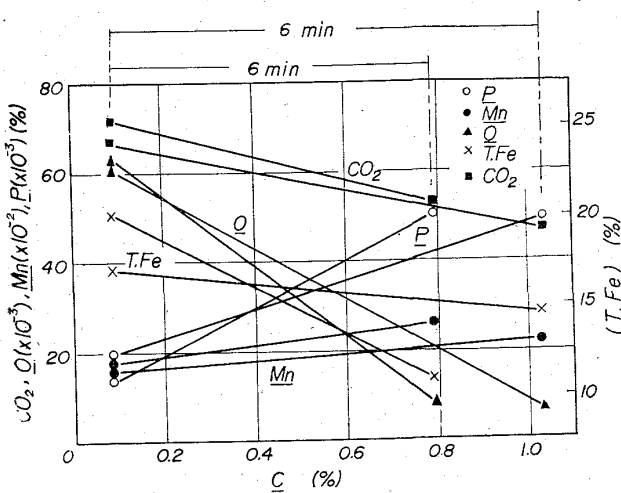


Fig. 16. Changes of composition in oxygen converter in the blowing end period.

Table 1. The composition change from 15 minutes blowing end to 6 minutes reblowing, and the amount of oxygen required for oxidation.

Component	15min blow end (%)	End pt. after 6min reblow (%)	Oxygen required	
			(m <sup>3</sup> )	(m <sup>3</sup> /min) Av.
C	1.03 0.79	0.09 0.09	— —	—
Mn	0.22 0.26	0.16 0.18	18.4 21.5	3.3
P	0.049 0.050	0.019 0.014	40.5 48.9	7.4
Q	0.0071 0.0083	0.0606 0.0632	56.7 59.6	9.7
(T.Fe)*	14.74 10.95	17.09 20.22	72.1 276	29.0
CO <sub>2</sub> in exhaust gas	(m <sup>3</sup> /min) 47 53	(m <sup>3</sup> /min) 67 72	— —	9.8

\* Slag weight is estimated 15 t.

吹錬をした後の値をとり、各成分の変化をみると Table 1 あるいは Fig. 16 に示すとおりである。これらの成分変化が15minの途中止めから6 minの後吹きに仮りに直線的に変化したと仮定して、その酸化反応に必要な毎分あたりの酸素量を計算したものが Table 1 に示す値である。その結果これらの酸化反応に必要な全酸素流量はCが約0.1%の時点で約 60m<sup>3</sup>/min となる。しかしながら、いま0.1%Cでの脱炭に働らく酸素効率を Fig. 13 にしたがって30%とすると、その時点での余剰酸素は約 220m<sup>3</sup>/min となり、以上の酸化反応だけではまだ

160m<sup>3</sup>/min 残されている。一方廃ガス中の O<sub>2</sub> 含有量は全吹錬期間を通じて0.5%程度(約 4 m<sup>3</sup>/min)であり問題にならない。そこでもう一つ、上にはとりあげなかつたが Fume として飛散する鉄分に着目しなければならない。その場合、上記 160m<sup>3</sup>/min の酸素がすべて Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として鉄を酸化して系外に出るとすれば1min間に0.33%の鉄分のロスを生じていることになるが、この値はやや大きすぎる値\*である。

以上のように余剰酸素の量的バランスはその絶対値としては十分な値とはいえないが Table 1 からみてCが低下した場合の脱炭反応以外に用いられる酸化反応は、相対的な観点からスラグの酸化度を高めることに重要な意義があると考えられ、それに伴う脱磷、脱硫および鋼浴酸素値に与える影響は大きく、純酸素上吹き時の脱炭反応の詳細な機構をさらに究明してゆくことは今後の重要な課題と考えられる。

#### 4. 結 言

純酸素上吹転炉の脱炭反応について検討するため、転炉における反応と平炉における反応を比較し、さらに当所転炉が未燃焼ガス回収方式であることを利用して、その廃ガス組成から脱炭反応を考察した。その結果はつぎのように要約できる。

(1) 平炉における精錬末期(差物前)での脱炭反応はスラグを通しての酸素の移行にもとづく steady-state の状態が考えられるのに対して、転炉終点での C-O 関係はそれとは明らかに異なる。

(2) 転炉においては、平炉において酸素を多量に吹きこんでいる状態をも含めて、酸素吹精時の脱炭反応がおもに酸素ガス-メタル界面において進行していると考えられることができる。

(3) 転炉においてはCが約1%以上では Si 吹き期を除いて、供給された酸素のほとんど100%と反応し、酸素流量が一定であれば脱炭反応はほぼ一定値に達する。

(4) Cが1%より減少するにつれて、脱炭速度ならびに脱炭に対する酸素効率も次第に低下し、Cが約0.30%以下の低下がとくに著しい。

(5) 転炉においては酸素流量が大であるため、脱炭速度の低下した吹錬末期には脱炭に使用されない余剰の酸素が急激に多くなり、これがほかの酸化反応に影響を与え、その中でもスラグ中の全鉄含有量の増加に対する影響がもつとも大きい。

\* 操業成績から Fume による鉄分損失は 1.3% 程度とみこまれている。

## 文 献

- 1) 的場幸雄, 不破祐: 第19回製鋼部会資料, No. 537 (1961)
- 2) 勝藤, 丹羽: 鉄と鋼, 40 (1954), p. 973など
- 3) 佐野, 伊藤: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 873
- 4) 藤井: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 12
- 5) 藤井, 浦: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1600
- 6) 藤井: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 473
- 7) T. E. BROWER, B. M. LARSEN: Trans. Met., Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 172 (1947), p. 137
- 8) L. S. DARKEN: B.O.H.S., AIME, (1951), p. 605
- 9) 丹羽, 下地: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 19
- 10) 八幡製鉄 (株): 第 19 回製鋼部会資料, No. 538 (1961)
- 11) 川崎製鉄 (株): 第 19 回製鋼部会資料, No. 539 (1961)
- 12) 川名, 佐々木, 野中, 香月: 鉄と鋼, 49 (1963) p. 1373

## 鋼における固溶型硫化物の挙動\*

松 原 嘉 市\*\*

## On the Behaviors of the Precipitated Sulfide Inclusions in Solid Steel.

Kaichi MATSUBARA

## Synopsis:

In order to make a systematic survey on the behavior of sulfur in solid steel, the precipitated sulfide inclusions in solid steel were studied microscopically through their heat treatment and the electrolytically isolated sulfide inclusions were investigated by the electron diffraction method and the electron probe method.

It was shown that sulfide inclusions were precipitated in solid steel below about 1200°C, when the steel was cooled from the temperature above the solution temperature of the precipitated sulfide inclusion at a slower rate than 60°C/min. The precipitated sulfide inclusions had two forms: a plate-like inclusion which had a widmanstätten structure and was precipitated on plane  $\{100\}_\gamma$  of austenitic grain, and a very fine particle inclusion which was precipitated at the grain boundary of austenite. As the result of impact test over the temperature range of 800°C to 1350°C of steels which were slow-cooled from 1405°C, it was found that the brittleness of the steel below 1200°C was induced by precipitation hardening of austenitic grain and reduction of grain boundary cohesion, and it did not vanish even at the temperature below  $A_{r3}$ .

When the steel in which the precipitation of sulfide inclusions had been suppressed by rapid cooling from the high temperature was reheated at austenitizing temperature, the uncompleted plate-like inclusion at grain and the very fine particle inclusion at grain boundary were precipitated.

When the steel in which the precipitation of sulfide inclusion had occurred through slow cooling from a high temperature to the room temperature was reheated at austenitizing temperature, the plate-like inclusion in it was decomposed rapidly to a very fine particle inclusion.

But when the steel which had been slow-cooled to the temperature of lower austenitic region from the high temperature was reheated, the plate-like inclusion in it was not decomposed and kept its shape up to the solution temperature.

The results of electron diffraction analysis and electron probe analysis on the electrolytically isolated plate-like sulfide inclusion show that the plate-like inclusion was composed of single crystal of  $\alpha$ -MnS solid solution containing 23 wt% FeS and matched the lattice of austenite on plane  $\{100\}_\gamma$ , and the phenomena of decomposition of the plate-like inclusion in

\* 昭和39年10月本会講演大会にて発表 昭和39年11月4日受付 \*\* 北海道大学工学部 工博