

(116) 平炉製鋼法における窒素の挙動について

川崎製鉄, 千葉製鉄所 飯田 義治・斎藤 達
 " 工博 神崎 文暁・野中 浩
 ○岡野 忍

Behavior of Nitrogen in the Open Hearth Steelmaking.

Yoshiharu IIDA, Tōru SAITO,
 Dr. Fumiaki KANZAKI, Hiroshi NONAKA
 and Shinobu OKANO.

1. 緒言

鋼中の窒素をできるだけ低く押えることは、絞り加工用の鋼板を製造する上にきわめて重要である。当工場では平炉において、かなりの絞り加工用の低炭リムド鋼を製造しており、平炉鋼中の窒素の管理には十分な注意がはらわれている。一般に平炉鋼の窒素はLD転炉鋼に比べて高いと云われているが、当工場においては、平炉鋼でもLD転炉鋼の窒素とほぼ同じ位のもので得られている。しかしながら平炉鋼の窒素は転炉鋼のそれに比べてバラツキが大きく、鋼板の用途によつて定められている管理の上限を起えてしまい、向先の変更が行なわれるヒートも多い。したがつて、平炉において溶解、精錬各時期における窒素の挙動を明らかにし、平炉鋼の窒素管理を容易にするために調査を行なつたので、その結果を報告する。

2. 調査方法

150tの塩基性平炉で出鋼される低炭リムド鋼を対象にして、前後2回にわたつて行なつた。第1回目は主として、溶解・精錬の各時期における鋼浴中の窒素、および炭素の挙動について調べ、第2回目は溶落後のランス本数を変え、脱炭速度を変えた場合の窒素の挙動と、酸素吹込(O. B.)が終つてから出鋼までの窒素の挙動について調査した。試料採取はすべてポンプにより行ない、ポンプには約0.5%のAl線を入れ木の蓋をした。試料採取時には同時に鋼浴温度の測定およびO. B.に使用した償算酸素量の記録も行なつた。なお窒素の分析は学振酸溶解蒸留法で行なつた。

3. 調果結果

普通ヒート、および溶落時の炭素の低い軟溶ヒートの鋼浴組成の変化、鋼浴温度などについて Fig. 1 に示した。この例にみられるように、普通ヒートでは溶解、精錬中ともに炭素と窒素は同様な挙動を示している。ところが軟溶ヒートでは、脱炭が行なわれている間は炭素、窒素とも同様な挙動を示すが、脱炭が止つてしまつた後ではO₂ガスの吹込とともに窒素の上昇がみられた。

次に溶解・精錬各時期における窒素の挙動について述べる。なお溶解期とは溶銑装入から溶落までの期間とし、溶落時は鋼浴温度が1530±5°Cになつた時とした。精錬期とは溶落から出鋼までの期間である。

3.1 溶解期

溶解期のサンプリングは排滓中に行なつたものであり、時期としては必ずしも一定でない。排滓中に行なつたものでは炭素が0.90%~2.50%であり、窒素は30~50ppmである。溶落時の炭素は軟溶のヒートを除けば0.50~1.70%であり、窒素は20~40ppmの範囲

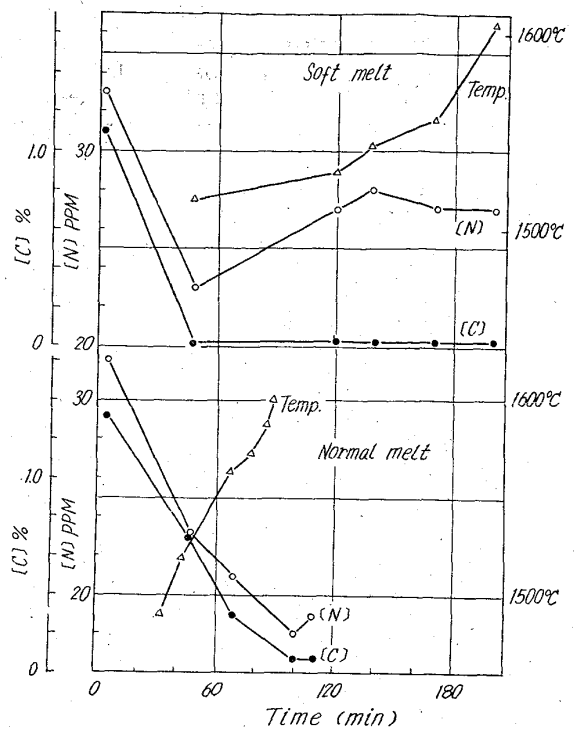


Fig. 1. Changes of [C] and [N] in the O. H. process.

にあつた。溶落時の窒素はヒート間でかなりの差がみられたが、溶銑率の高いものでは溶落時の窒素が低くなる傾向がみられた。また脱炭量の多いものほど、および初めに含まれていた窒素量の多いものほど脱窒量が多くなる傾向にある。

3.2 精錬期

溶落時から出鋼までの窒素の挙動については、 $\Delta N = N_o - N$, $\Delta C = C_o - C$ (N_o, N は溶落時および出鋼時の窒素含有量 ppm, C_o, C は同じく炭素量 %×100) とすると ΔN と ΔC , および ΔN と N_o との間には Fig. 2, 3 に示したように相関があり、溶解期同様脱窒

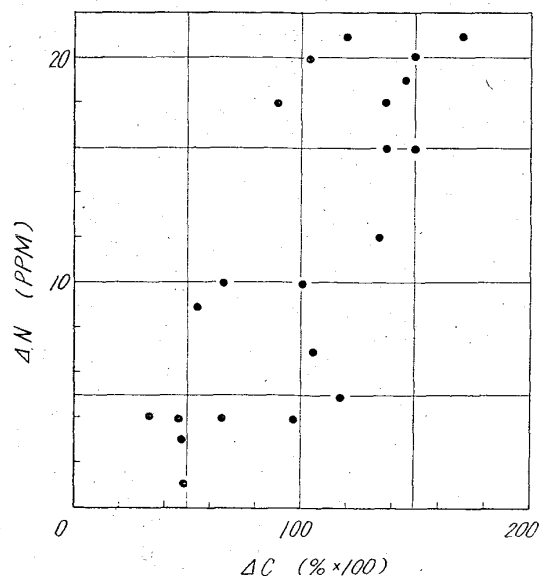


Fig. 2. Relation between ΔC and ΔN .

Table 1. Effect of decarburization speed on nitrogen content.

Group	Hot metal ratio %	Number of lancepipes	Decarburization speed %/min	MD [C]%	MD [N]ppm	Tap [C]%	Tap [N]ppm
A	20	2	0.019	1.49	38	0.09	24
B	20	6	0.032	1.39	39	0.07	22

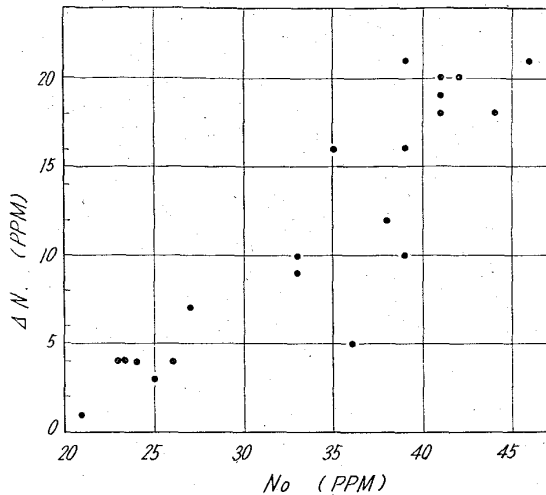


Fig. 3. Relation between N_0 and ΔN .

量は脱炭量および初めの窒素量に比例することがわかる。

3.3 脱炭速度の影響

溶落後のランス本数を変えて、脱炭速度を変えた場合の試験条件および結果を Table 1 に示した。出鋼時の窒素は脱炭速度の大きい方がいく分低くなっている。しかしながら他のヒートも加えて脱炭速度と出鋼窒素をプロットしてみたが相関がみられず、また脱炭速度と脱窒量との間にも相関はみられなかった。

3.4 溶銑配合率の影響

LD転炉においては、溶銑率が高くなるほど吹止時の窒素が低くなる傾向が認められているが、平炉の場合においても同じ傾向があり、全冷銑装入ヒートは出鋼時の窒素が高くなり、窒素上限量を管理している鋼種に対しては問題の起りやすい事がわかった。

3.5 脱炭終了後の窒素の挙動

O. B. をやめてから出鋼までの間に、スラグまたは雰囲気から溶鋼への窒素の吸収があるかどうかを調べた。Table 2 に結果を示したが、O. B. 終了後の窒素の変化はあまりなく、もし吸収があつたとしても極めて少ないであろう。

4. 考 察

鋼の精錬過程での脱窒についての報告は¹⁾²⁾、いずれも脱窒脱炭と同時に行なわれているとしているが、今回

Table 2. Changes of [C] [N] after finish of O. B.

Time after finish of O. B.	0 min	5 min	15 min	20 min
[C] %	0.10	0.08	0.07	0.07
[N] ppm	24	22	23	23

の調査においても同様であつた。さてここで、CHIP-MAN³⁾らの鋼浴からの脱炭にともなう脱水素についての考え方を、脱窒の場合にあてはめてみる。つまり脱炭に伴う CO 気泡中に溶鋼中の窒素が拡散して行き、CO 気泡中で N_2 となり、この N_2 を含んだ気泡が鋼浴から離れることによつて脱窒が行なわれると考える。[C] が Co (%×100) から C (%×100) に変つたときに [N] が N_0 (ppm) から N (ppm) に減少したとする。このとき $\Delta C = Co - C$, $\Delta N = N_0 - N$ とすれば次式が得られる。

$$\Delta N / N_0 \cdot N = f \cdot k \cdot \Delta C \quad (f \leq 1)$$

k は鋼浴組成、温度によつて定まる定数であり、f は CO 気泡中の窒素分圧を P_N 、鋼浴中の窒素に平衡する窒素ガス分圧を ${}_0P_N$ としたとき、 $P_{N_2} = f \cdot {}_0P_N$ によつて示される。さて鋼浴炭素が 0.6% 以下になつてからについて、上記の関係が成立しているかどうか調べてみた。Fig. 4 に示したが上記の関係を満足していることがわかる。fk の値は約 1.7×10^{-3} となり BONTHRON⁴⁾ が電気炉で求めた値に近い。これらのことと脱窒量が初めの窒素量および脱炭量に比例することを考え合せてみると、平炉における脱窒は主として、CO 気泡中に窒素が拡散して行き、その気泡が浮上することによつて進行するものと推察される。このように考えれば脱炭速度が速くなつても脱窒量にあまり差がなかつたことも説明できよう。

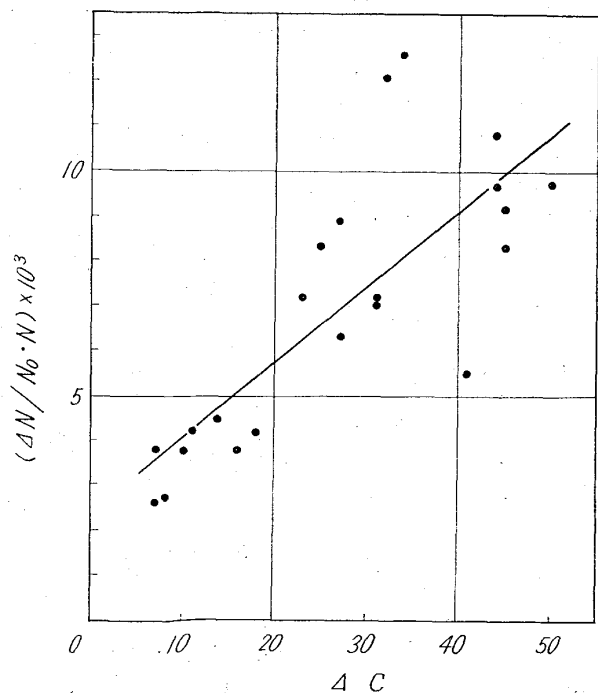


Fig. 4. Relation between ΔC and $\Delta N / N_0 \cdot N$.

次に軟溶の場合精錬中に窒素が上昇する傾向がみられたが、この場合の窒素源としては、(a) 平炉添加材中の窒素、(b) 吹込 O₂ ガス中の窒素、(c) スラグまたは雰囲気からの窒素などが考えられるが、(a)、(b) だけからでは窒素上昇の全量を説明するには致らない。鋼浴が静止の状態にある場合にはスラグまたは雰囲気からの窒素の吸収は少ないのであるが、軟溶の場合には O₂ ガス吹込により、雰囲気-スラグ-鋼浴間の攪拌が行なわれ、雰囲気またはスラグからの窒素の授与が促進され、これが軟溶の場合の窒素上昇の主因と思われる。

5. 結 言

平炉製鋼過程における窒素の挙動について調査し、脱窒量は初期の窒素量および脱炭量に比例することを確かめ、出鋼時窒素に対して脱炭速度はあまり影響せず、LD 転炉と同様平炉においても溶銑率を高くすれば出鋼時の窒素は低くなり、O₂ 吹込停止後出鋼まで窒素はほとんど変わらないが、軟溶の場合は O₂ 吹込とともに窒素が上昇することがわかった。

文 献

- 1) W. GELLER: Stahl u. Eisen, 64 (1944), p. 10.
- 2) Basic Open Hearth Steel making (1964), p. 704 [AIME].
- 3) J. CHIPMAN etc.: J. Metals, (1957), p. 597.
- 4) BONTHON: Stahl u. Eisen, 58 (1938), p. 350.

(117) 酸素および硫黄を含む溶鉄の窒素吸収速度

(溶鉄の窒素吸収速度に関する研究—Ⅲ)
名古屋大学工学部

○長 隆郎・工博 井上 道雄

The Rate of Absorption of Nitrogen in Liquid Iron Containing Oxygen and Sulfur.

(Studies on the rate of absorption of nitrogen in liquid iron—Ⅲ)

Takao CHŌ and Dr. Michio INOUE.

1. 緒 言

溶鉄の窒素吸収速度に関してはこれまで相当数の論文が報告され、モデルをあげた動力学の検討もされるようになった。本研究室においても、すでに Fe-C 系、Fe-Si 系、Fe-S 系および Fe-C-S 系²⁾について報告し、炭素、珪素に比較して微量な硫黄が著しく窒素吸収速度を遅らせる現象を示した。この現象はすでに H. SCHENCK³⁾ らや ELLIOTT⁴⁾ らによつても述べられたが、硫黄により溶鉄表面が活性状態となり、表面に集積している硫黄が原因していると考えられた。

今回、これにひきつづき、硫黄と同じく

活性成分である酸素を含む Fe-O 系および両活性成分を含む Fe-O-S 系について検討することにした。

2. 実験装置および実験方法

装置は既発表¹⁾と同様に真空溶解装置をもつ高周波炉、ガス洗滌装置、ガスホルダーからなる。硫黄は電解鉄粉および精製硫黄粉末より合成した Fe-S 合金により添加され、低酸素濃度の溶鉄は黒鉛粉末および電解鉄より合成した Fe-C 合金の少量を電解鉄に加えて真空脱酸を施して得たが、高酸素濃度の溶鉄は直接酸化鉄を加えた。

実験はマグネシアルッポに合計 400 g になるように装入し、低酸素のものは真空脱酸後、必要に応じて硫黄を添加した。その後 N₂ gas を湯面に吹付け吸収実験をした。高酸素のものは Ar 雰囲気中で溶解し、melt down 後硫黄を添加し、その後窒素吸収を開始した。試料は石英管中に吸上げ水中で焼入れ、窒素は水蒸気蒸留法、酸素は真空抽出法、硫黄は硫酸バリウムの重量法により分析した。なお、実験は Fe-O 系では 1600°C、Fe-O-S 系は 1550°C においておこなつた。

3. 実験結果および考察

N₂ gas 1 気圧の下での窒素吸収速度は約 60~180 min にわたつて測定したが、この吸収速度は melt 内の窒素濃度変化に対応するので次の 1 次速度式を適用する。

$$dc/dt = k(C_s - C) \dots\dots\dots (1)$$

ただし、C_s は飽和濃度、C は時間 t の濃度、k は速度定数。速度は界面積に比例し体積に反比例するので (1) 式は (2) 式になる。

$$dc/dt = k' \frac{F}{V} (C_s - C) \dots\dots\dots (2)$$

ただし、F = gas-metal の界面積、V = 溶鉄の体積 (2) 式を積分すると

$$\ln(C_s - C_0)/(C_s - C) = k' \cdot F \cdot t / V \dots\dots\dots (3)$$

C₀ は初期濃度を示す。

実験結果から (3) 式の $\ln(C_s - C_0)/(C_s - C)$ を縦軸に、 $F \cdot t / V$ を横軸にとつて k' を求め、ついで速度定数 k を求めた。Fig. 1 は Fe-O 系の結果を示すが、酸素は著しく速度定数 k を小さくする。これは従来の多

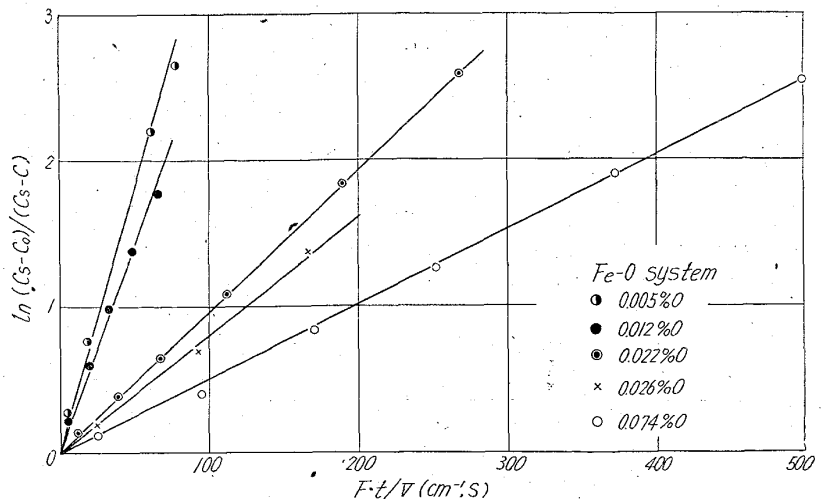


Fig. 1. Relation between $\ln(C_s - C_0)/(C_s - C)$ and $F \cdot t / V$.