

塩基性平炉の精錬過程におけるガス-スラグ-溶鋼 3 相間の水素の挙動*

日本製鋼所, 室蘭製作所研究所

田辺 関平・原 貞夫・福本 勝

Hydrogen Behavior Among Gas, Slag and Metal Phases during Refining Period of the Basic Open Hearth Furnace

Jumpei TANABE, Sadao HARA and Masaru FUKUMOTO

1. 緒 言

塩基性平炉にて溶製したキルド鋼は一般に水素含有量が高いので割れ感受性の強い鋼種の精錬においては溶鋼の水素増加をできるだけ防止しなければならない。このためには単に装入材中の水素や付着水分を少なくするだけでなく、ガス相から溶鋼への水素の移動をできるだけ阻止する必要がある。

ガス-スラグ-溶鋼間の水素の関係については小林¹⁾, HARASYMENKO と DOMBROWSKI²⁾, CHIPMAN^ら³⁾, 沢^わなどの研究がある。最近、今井^らが詳細な研究^{5)~10)}をおこない、水素の溶鋼への侵入機構および平衡関係におよぼす塩基度、温度の影響などを明らかにしている。しかし平炉の実操業条件下でこれらの平衡諸関係がどのていど成り立つか、あるいは作業的因子にどのていど左右されているかあまり究明されていない。これは炉内ガス採取法などに問題があつたためと考えられる。筆者らは炉内ガス採取法を工夫し精錬作業と水素の挙動について調査をおこない、2, 3の結果を得たので報告する。

2. 調査方法

溶解炉は 95 t 固定式塩基性平炉 (重油専焼) で、鋼種は低炭素キルド鋼 (0.11~0.13% C, 0.15~0.25% Si 0.60~0.70% Mn) である。試料採取時期は溶落 (MD と略称する) 酸素吹精中 blocking 前および差物前とし採取位置は中央扉の 2 m 内部である。炉内ガスはスラグ表面より 50~100 mm の位置で採取し、スラグは軟鋼棒に付着させ、溶鋼はスプーンにて採取した。

炉内ガス採取器はガス中の水蒸気が採取の途中で凝着しないように吸引管を加熱した。採取器の概略を Fig. 1

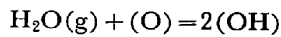
に示す。不透明石英の吸引管の加熱は 300°C 以上としたが先端から 800~1000 mm までの範囲は炉内挿入時にきわめて短時間で 300°C 以上に加熱されるため、ニクロム線による加熱はおこなわなかつた。炉内ガスの捕集は内容積 600cc の真空容器のcockを開いておこなうが、あらかじめ真空ポンプを用いて 3~5 sec 間吸引管内の空気を炉内ガスとした。換不可能な部分の容積は約 4 cc で捕集容器の容量に対して 1% 以下である。水蒸気は五酸化リンに吸収させて重量分析し、CO, CO₂, O₂, H₂ はマイクロオルザット法で定量した。鋼滓中の水素分析は今井^らと同じく真空溶融抽出法でおこなつた。

この種の調査では炉内各相の均一性と試料採取位置がきわめて重要であるが、予備調査では炉内各位置でガス組成はかなり異なつていた。本報における試料採取位置は日常の精錬作業で成分調整のために試料を採取している位置で、炉内各相を代表する位置とみなした。

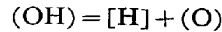
3. 調査結果ならびに考察

3.1 精錬各期における 3 相間の関係

ガス-スラグ-溶鋼間の水素に関する反応式はつぎのごとく示される。



$$K_1 = a_{(OH)}^2 / a_{(O)} \cdot P_{H_2O} \dots\dots\dots (1)$$



$$K_2 = a_{[H]} \cdot a_{(O)} / a_{(OH)} \dots\dots\dots (2)$$

ただし、H₂O_(g) は炉内ガス中の水蒸気、(O) はスラグ中の水酸基、[H] は溶鋼中の水素であり、a はそれぞれ活量を示すものである。

(1), (2) 式では電気化学的な取扱もあるが、いま今井^らと同様に便宜的に a_{FeO}, (OH), [H] を用いて K₁, K₂ を書き変えると

$$K'_1 = (OH)^2 / a_{FeO} \cdot P_{H_2O} \dots\dots\dots (1)'$$

$$K'_2 = [H] \cdot a_{FeO} / (OH) \dots\dots\dots (2)'$$

ガス-スラグ、スラグ-溶鋼間における (1)', (2)' の関係を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。いずれもパラッキが大きく一定の関係は認められない。この理由としては時間、炉内ガスの不均一性、スラグの不均一性および性状などを考慮していないことがあげられる。調査結果から得た K'₁, K'₂ とスラグの塩基度との関係について

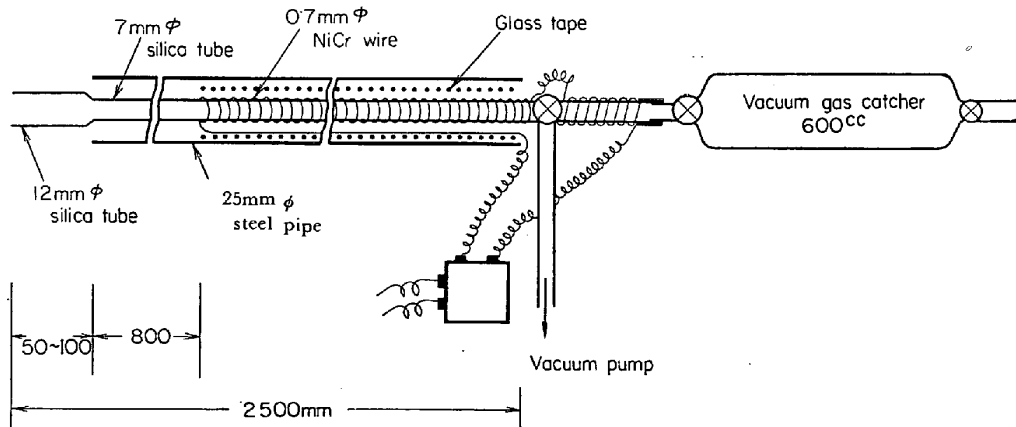


Fig. 1. Schematic diagram of the furnace-gas catcher.

* 第72回講演大会にて発表 講演番号 132 昭和41年11月10日受付

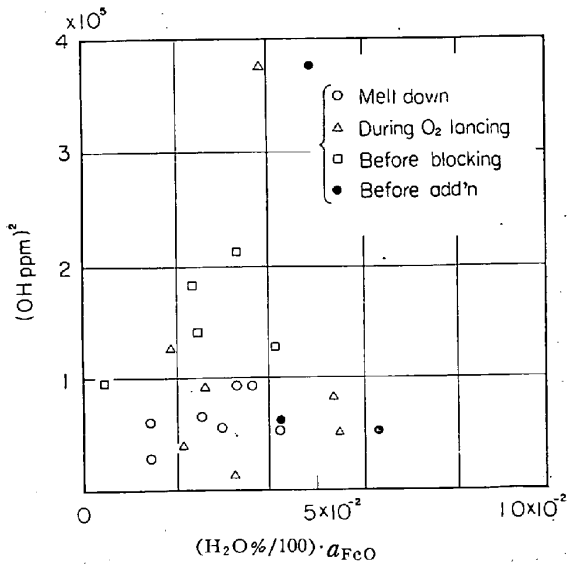


Fig. 2. Relation between $(H_2O\%/100) a_{FeO}$ and $(OH \text{ ppm})^2$.

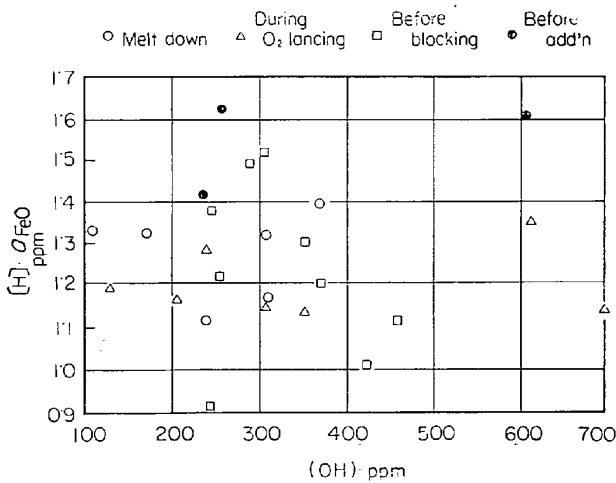


Fig. 3. Relation between (OH) and $[H] \cdot a_{FeO}$.

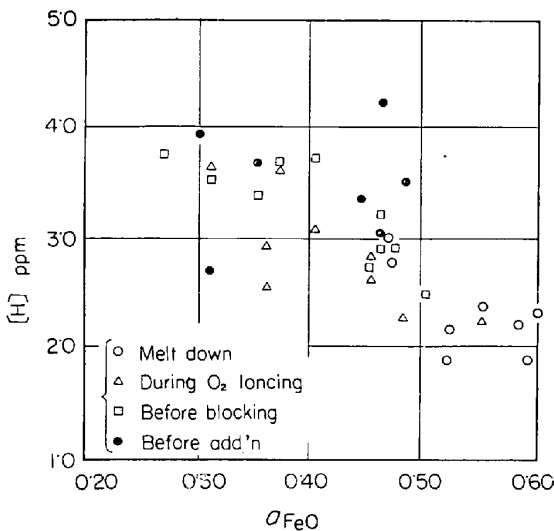
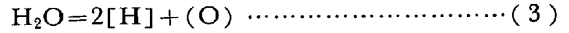


Fig. 4. Relation between a_{FeO} and $[H]$.

は K_1 が塩基度に比例し、 K_2 が逆比例するような傾向が若干認められただけでバラツキが大きく明りような関係は得られなかった。この場合 FeO の影響も重要である。水素の溶鋼への侵入に対して FeO は(1)'式と(2)'式では逆の動きをするが(1), (2)式よりさらに



が成り立つとした場合、 $[H]$ は FeO に左右される。精錬各時期における炉内ガス組成のヒート間のバラツキがきわめて小さかつたので、(3)式について $[H]$ と a_{FeO} の関係を求めたが、Fig. 4のごとく逆比例関係が得られた。しかし差物前ではかなりバラツキが大きく、また a_{FeO} はボイリングとも密接な関係があり Fig. 4と(3)式をそのまま結びつけて考えるにはなお問題がある。ガス-スラグ間の $H_2O-(OH)$ 、およびスラグ-溶鋼間の $(OH)-[H]$ の関係を直接的に求めると、精錬初期(MD)は H_2O 、 (OH) が多いほどそれぞれ (OH) 、 $[H]$ も多くなつていた。しかし精錬が進むにつれてバラツキが大きくなりなら傾向を認めることはできなかつた。これは酸素吹精条件がヒートごとに異なるためと考えられる。また炉内の重油燃焼状況、スラグと溶鋼の流動および不均一性、脱炭に伴うボイルなどを考え合わせると短時間に種々の条件が大きく変化する塩基性平炉の精錬において上述のごとき平衡論的な取扱いをするのは困難と思われる。このことは MD では平衡論的な関係が比較的認められるのに、それ以後の各時期では認められなくなることからも推察できよう。

3.2 精錬要因との関係

つぎに精錬期における水素の挙動を精錬作業と関連づけて検討する。いま MD からの時間と $[H]$ の関係を示すと Fig. 5のごとくであり MD と blocking 前の $[H]$ の値を結ぶ直線の勾配すなわち酸化期における $[H]$ の平均増加速度 $d[H]/dt$ はほぼ一定である。blocking 後ではこの勾配が大きい場合と小さい場合に大別される。Fig. 5には明示されていないが酸素吹精中も $[H]$ は MD に比べ若干増加していた。その程度はヒートによつて異なつていた。太田ら¹⁴⁾によれば酸素吹精によつて一時的に $[H]$ はかなり減少しており、本調査の場合とは異なつている。このことに関しては使用酸素中の水素

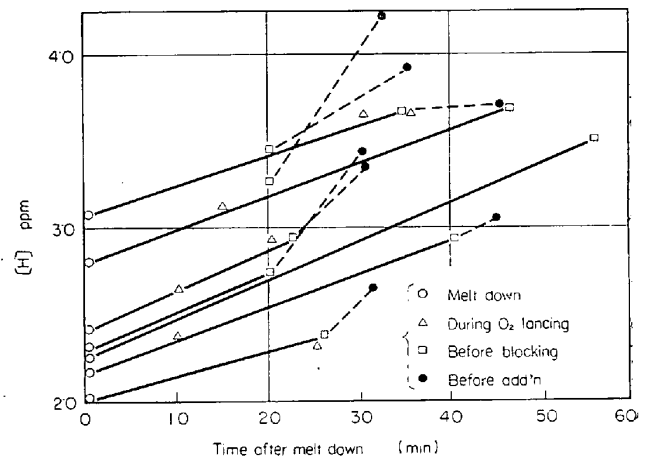
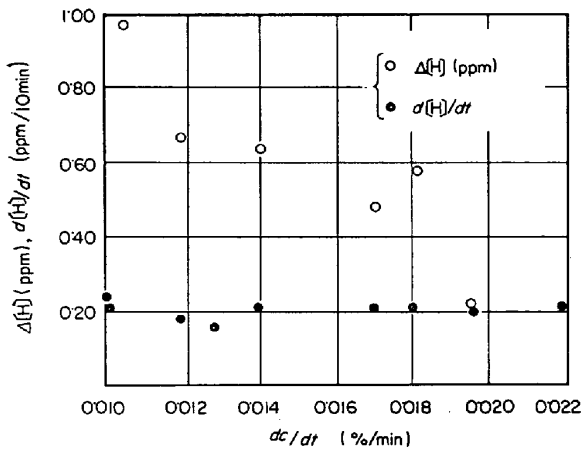
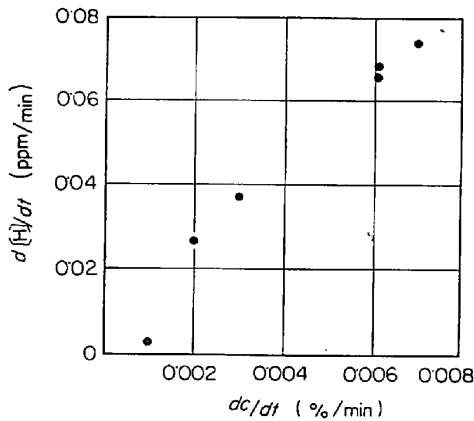


Fig. 5. Variation of hydrogen in molten steel after melt down.

Fig. 6. Relation between dC/dt and $\Delta[H]$.Fig. 7. Relation between dC/dt and $d[H]/dt$.

重油の燃焼条件, 酸素吹精法, スラグ量などを調査検討する必要がある。なお精錬時間と (OH) との関係については, 時間の経過に伴ない (OH) は一般に増加しているが Fig. 5 のような明りような関係は認められなかった。

塩基性平炉における精錬時間は脱炭速度と密接な関係にあり, したがって $[H]$ の増減と脱炭速度との関係が重要である。すなわち脱炭速度の大きい場合は CO ガス放出に伴ないボイルが活発であり, CO 気泡によって $[H]$ も除去される。一方ボイルの活発化に伴ないスラグ-溶鋼ガス-スラグの界面積は増大し, あるいは溶鋼の飛沫が直接炉内ガスに触れて $[H]$ は増加する。結局 $[H]$ の増加は後者より前者を差引いたものである。

脱炭速度 dC/dt と $[H]$ の増加の関係を blocking 前後に区別して求めると Fig. 6 および Fig. 7 のごとくである。MD~blocking では dC/dt の増加に伴ない $[H]$ の増加 $\Delta[H]$ ($[H]$ blocking前 - $[H]$ MD) も少なくなっているが, MDからの脱炭量は各ヒートともほぼ同じであるので dC/dt の大きい場合は blocking までの時間も短かく, $\Delta[H]$ が少ないだけである。これは Fig. 6 に示した $d[H]/dt$ が dC/dt に関係なくほぼ一定であることから容易に推察される。blocking~差物では dC/dt に比例して $[H]$ の平均増加速度 $d[H]/dt$ が大きくなっている。すなわち blocking 後ではボイルの程度が blocking 前に比べきわめて小さくなくなっており, このよう

な状態ではむしろボイルの程度が若干多いほうがガス-スラグ-溶鋼の各界面積の増加によって $[H]$ の増加が著しくなるものと考えられる。

今後さらに検討すべき点が多いが, 以上の結果から現状において $[H]$ の増加を防ぐには酸素吹精をさらに強化して酸化期を短かくすること, および blocking を十分におこなつてできるだけすみやかに出鋼することが必要といえる。

4. 結 言

以上塩基性平炉の精錬期における水素の挙動に関する調査結果を要約すると

(1) 炉内ガス-スラグ-溶鋼 3 相間の水素の挙動は平衡論的な扱いでは求められなかった。

(2) 水素の挙動は脱炭ときわめて密接な関係にあり溶鋼中の水素の増加は blocking までの酸化期とそれ以後の仕上期に大別して考えるのが至当と思われる。

(3) 酸化期では激しい脱炭反応に伴ない CO 放出による水素の除去とスラグ-溶鋼界面または露出したガス-溶鋼界面からの水素の溶解が釣り合いを保ち, 結果的には水素の増加が時間の関数として示される。

(4) 仕上期ではボイルが多少活発なときほどスラグから溶鋼への水素の移動は大きい。

文 献

- 1) 小林: 鉄と鋼, 24 (1938), p. 227
- 2) P. HARASYMENKO and P. DOMBROWSKI: Arch. Eisenhüttenw., 14 (1940), p. 109
- 3) J. H. WALSH, J. CHIPMAN, T. B. KING and N. J. GRENT: Trans. Amer. Soc. Metals, Nov. (1956), p. 1568
- 5) 今井, 中山, 大井, 江見: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1080
- 6) 今井, 大井, 江見: 鉄と鋼, 47(1961), p. 364
- 7) 今井, 大井, 江見: 鉄と鋼, 47(1961), p. 366
- 8) 今井, 大井, 江見: 鉄と鋼, 48(1962), p. 112
- 9) 今井, 大井, 江見: 鉄と鋼, 48(1962), p. 404
- 10) 今井, 大井, 江見: 鉄と鋼, 50(1964), p. 878
- 11) 太田, 小田, 大目方, 鉄と鋼, 43(1957), p. 223