

Fig. 5. Comparison of observed K_{Mn}^{FeO} with equilibrium value.

定されている。すなわち Mn の酸化がスラグ中 (FeO) によつておこなわれていることを示唆する。実際、 Mn とスラグ成分の関係を調べた結果、スラグ量、 T 、 Fe 量が多い程 Mn が低いことが認められスラグ中 (FeO) の増加によるスラグの酸化力の増大および a_{MnO} の低下が Mn の酸化を進めていることが推察された。また Mn の酸化反応がこのように平衡からずれたまま経過するのは、 Mn の低下がスラグ組成の変化に追いつかないということで、反応が遅いことを示す。いかえれば Mn の酸化反応はスラグとの平衡に対してある程度のずれを保つことによつてのみ進行し得るのである。

6. 結 言

吹錬末期における転炉のスラグについて調査した結果次のことが明らかになった。

- 1) 石灰の滓化は C が下がりスラグ中 (FeO) が増加することによつて進行する。
- 2) スラグ中 (FeO) は溶鋼中 O および Mn との平衡値よりも高く経過する。

文 献

- 1) 丹羽, 横川: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 505
- 2) 岡崎, 松野, 岡野: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1922
- 3) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 173 (1953), p. 217
- 4) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 154 (1943)
- 5) 学振 19 委: 19 委 7942
- 6) J. F. ELLIOTT and F. W. LUERSSEN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 203 (1955), p. 1129

(88) 鋼中の酸素について

(転炉製鋼法の物理化学的解析—I)

富士製鉄, 室蘭研究所

中島長久・土肥正治・堀川 晃
桑原達朗・古崎 宣

On the Behaviour of the Oxygen

(Physical chemistry of the LD steelmaking process—I)

Hitoshi NAKAJIMA, Masaharu DOI

Akira HORIKAWA, Tatsuro KUWABARA

and Toru FURUSAKI

1. 結 言

LD 転炉における酸素の挙動を知ることは、LD 転炉反応を究明し、現場作業に応用する上で、必要欠くべからざる事項である。しかも現在では吹錬条件と酸素の挙動については明確な統一された説明ができていないため個々の操業条件にしたがつて data を蓄積していく必要がある。すでに鉄鋼協会のパネル討論会を始め、LD 転炉の脱炭反応については色々と報告されているがここでは当所 70 t 転炉で調査した酸素の挙動について報告する。

2. 調 査 条 件

吹錬条件は通常吹錬と同様で次のごとくである。

- 1) 70 t LD 転炉, 実装入量約 130 t/ch
- 2) 酸素流量 17,000Nm³/hr, 2 次圧 11.0 kg/cm²
- 3) 鉄配合比 80%
- 4) ランス-湯面間距離 900 mm, 多孔ランス使用
- 5) 吹止温度 1580°C ± 10°C
- 6) 後吹きチャージは除く
- 7) 鋼分析試料とスラグ分析用試料を同時採取 (学振法に基づき, ポンプ法により地金, スプーンによりスラグを採取した。)

3. 検 討

製鋼反応の中でも、脱炭反応が根幹をなすので C-O 反応について、gas-metal 反応, slag-metal 反応とに分けて解析する。

a) gas-metal 反応

i) 学振推奨値と Vacher-Hamilton 値との比較

吹止温度 1580°C, $P_{CO}=1$ 気圧として、平衡論を適用し本調査で得られた結果を、学振推奨値と Vacher-Hamilton 値と比較すると、Fig. 1 のごとくである。

この図からわかるように C-O の曲線は学振値にも、Vacher-Hamilton 値にも非常に良く接近している。

温度 1580°C として、平衡定数を比較してみると

LD 転炉 [%C] × [%O]	= 0.0032
学振値	" = 0.0023
V-H 値	" = 0.0025

ii) 過剰酸素 $A(O)$ について

本試験の結果は平衡曲線よりも上側にあるので、これは他元素による活量係数 f_c, f_o の影響であるとも考えられるので C. WAGNER の式により検討を行なった。

代表例として、Table 1 の時の $f_c^{(i)}, f_o^{(j)}$ を求めると成分、相互作用助係数は Table 1, 2 のごとくである。

したがって

$$\log f = \log f_c \cdot f_o = -0.0039 \text{ よつて } f = f_c \cdot f_o = 0.9911$$

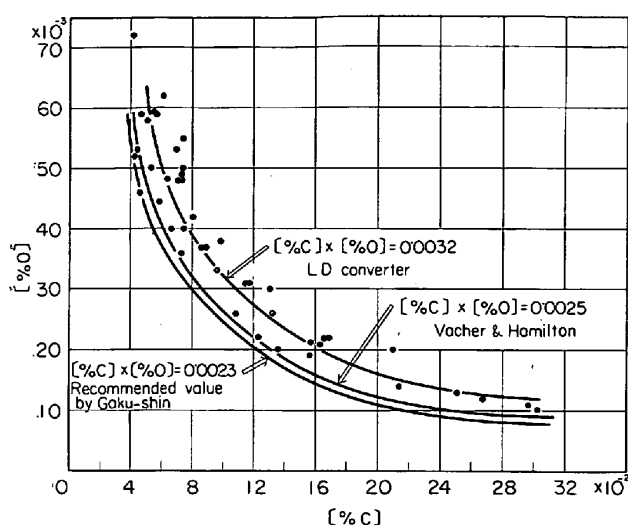


Fig. 1. The relation between the carbon and oxygen contents of the liquid iron in equilibrium with carbon monoxide at 1 atm.

Table 1. Elements dissolved in liquid iron.

Element	C × 10 ⁻³	O × 10 ⁻³	P × 10 ⁻³	S × 10 ⁻³
%	70	53	11	22
Element	Si × 10 ⁻²	Ti × 10 ⁻²	Mn × 10 ⁻²	
%	1	2	14	

Table 2. Interaction coefficients for elements dissolved in liquid iron at 1600°C.

$\frac{i}{j}$	C	O	P	S	Si	Ti	Mn
e_o^j	-0.13	-0.20	0.07	-0.091	-0.14	-0.19	0
e_c^j	0.22	-0.097	-	0.09	0.01	-	-

これは活量係数の積はほぼ1と考えて良く、平衡値からの \underline{O} のずれは活量係数によるものではないと判断される。

DARKEN や丹羽はこの平衡曲線からの \underline{O} のずれ $\Delta[O]$ を過剰酸素と呼んでいる。

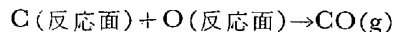
すなわち $\Delta[O] = [O]_{obs} - [O]_{eq}$ ($[O]_{eq}$ は Vacher-Hamilton のもの) 吹止 [%C] と過剰酸素 $\Delta[O]$ との関係求めたものが Fig. 2 である。

これによれば吹止 [%C] が 0.20% 以下になると $\Delta[O]$ は急上昇する。

この点につき kinetics の考え方で、解析すると次のようになる。

O₂-jet の衝風点での溶鋼表面に FeO の薄い膜をつくり、この拡散膜を通して酸素を供給する²⁾。

界面に於て次のような反応が起る。



上記の反応は DARKEN³⁾ により絶対反応速度を使つて計算された結果、律速になるのは、この反応速度ではな

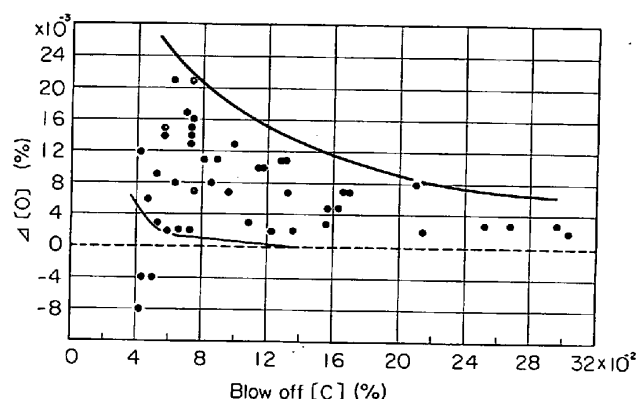


Fig. 2. The relation between blow off carbon and oxygen $\Delta[O] = [O]_{obs} - [O]_{eq}$.

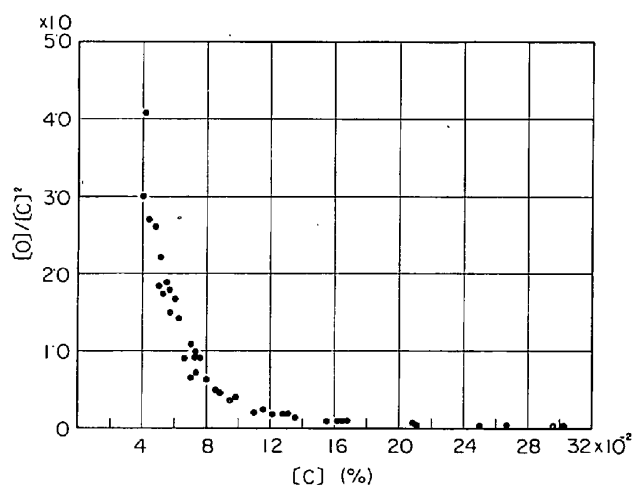


Fig. 3. Effect of respective carbon contents on the modified term $[O]/[C]^2$.

く、C または O の拡散速度であるという。丹羽⁴⁾ は DARKEN の脱炭速度式に補正項を加えて、次のような一般式を提出した。

$$-dc/dt = 12D_o/12D_o16l \Delta l \{ [O] - [O]_{ce} - 12K_{co}[O]D_o/16[C]^2D_c \} S$$

ここで

D_o : 溶鉄中酸素の拡散定数

D_c : 溶鉄中炭素の拡散定数

$[O]$: 鋼中の酸素濃度

$[O]_{ce}$: この温度に於ける C と平衡する酸素量

K_{co} : C-O 反応の平衡定数

$[C]$: 溶鋼中炭素濃度

S : O₂-jet 窪みと接している溶鋼の表面積

Δl : 拡散膜の厚さ (約 0.03 cm)

$[O] - [O]_{ce} = \Delta[O]$ であるから、 $\Delta[O]$ と $[C]$ の関係を解析すると (Fig. 3 参照)

イ) $C \geq 0.15\%$ の時 $12K_{co}[O]/D_o/16[C]^2D_c$ は小さく、わずかな $\Delta[O]$ により脱炭は進行する。すなわち酸素の拡散が脱炭反応を律速する。

ロ) $C < 0.15\%$ の時 $12K_{co}[D_o/16[C]^2D_c]$ は大きくなり、脱炭を進行するためには $\Delta[O]$ は大でなければならぬ。すなわち炭素の拡散が脱炭反応の律速となる。

藤井⁵⁾ の実測値によると $C \geq 0.15\%$ では酸素の拡散

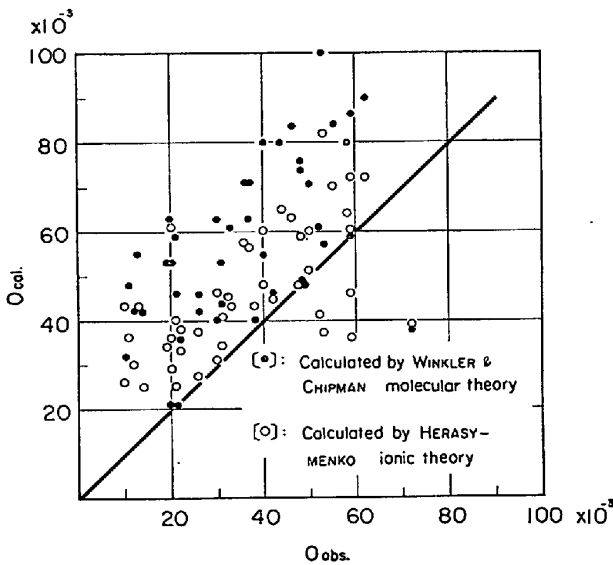


Fig. 4. The relation between the observed oxygen and the calculated oxygen contents.

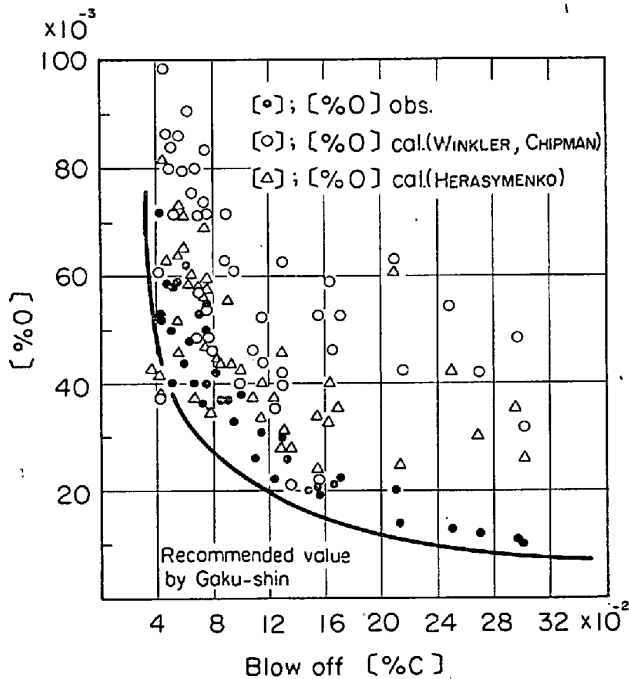


Fig. 5. Effect of blow off carbon on the observed oxygen and the calculated oxygen contents.

律速, $C < 0.15\%$ では炭素の拡散律速である. イ)ロ)の結果はこの実測値とよく一致している.

b) Slag-metal 反応

脱炭反応を slag-metal 反応で考え WINKLER-CHIPMAN の分子説と HERASYMENHO のイオン説の両面から平衡論的に解析した.

i) WINKLER-CHIPMAN⁶⁾ の理論を適用

彼等は “slag 成分の FeO の活量に及ぼす影響” を調べ, 擬似三元系 ($\text{CaO} + \text{MgO} + \text{MnO} - \text{SiO}_2 + 2\text{P}_2\text{O}_5 + 1/2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1/2 \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$) に対して等活量線を求めている. スラグの各成分のモル分率を求め, WINKLER-CHIPMAN の図から, a_{FeO} を求める.

また, slag と平衡している酸素量は次のように示される.

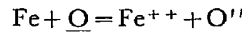
$$a_{\text{FeO}} = [\% \text{O}] / [\% \text{O}]_{\text{sat}}$$

$$\log [\% \text{O}]_{\text{sat}} = -6320/T + 2.734$$

以上より鋼中の酸素量を計算で求め, 計算値酸素量 (O_{cal}) と実測値酸素量 (O_{obs}) の関係を求めると Fig. 4 に示されるごとくである. WINKLER & CHIPMAN の理論によればは O_{cal} は O_{obs} より平均して 200ppm 程高く, Slag と Metal とは不平衡にありスラグの方が酸素ポテンシャルが高いことを示している.

ii) HERASYMENKO⁷⁾ の理論を適用

彼らはスラグ成分はイオン化されているとして, 次のような平衡式を与えている.



平衡比 $K_{\text{O}}^{\text{Fe}} = (\text{Fe}^{++})(\text{O}'') / [\text{O}]$ は温度のみの函数ではなく O'' の函数である.

すなわち, $K_{\text{O}}^{\text{Fe}} = A(\text{O}'')^{3/2}$ であり, ここで A は温度の函数で, $\log A = 7000/T - 3258$

この A の値と塩基性スラグの分析値から鋼中の酸素を計算で求めることができる.

計算値酸素量と実測値酸素量の関係を図示すると Fig. 4 のごとくなる. HERASYMENKO の理論を適用しても O_{cal} は O_{obs} より平均して 100 ppm 程高くスラグの方が酸素ポテンシャルは高いことを示している.

iii) 吹止 [C] 別計算値酸素量と実測値酸素量

i) ii) で求めた計算値酸素量と実測値酸素量を吹止 [C] 別に plot すると Fig. 5 になる. 分子説でもイオン説でも共に slag と Metal は酸素に関して不平衡な状態にあり, slag の方が酸素ポテンシャルは大である. 分子説よりもイオン説の方が実測値に近いが, これにしても鋼中の酸素を決定することは困難であり, 鋼中の [C] により酸素値 [O] を決定する方が精度はよい.

4. 結 言

脱炭反応を gas-metal 反応, slag-metal 反応にわけて解析し次のような結論を得た.

- 1) 鋼中の [C] と [O] の間の関係は若干の過剰は持っているが, 平衡曲線 (学振値, Vacher-Hamilton 値) に非常に接近している. 当所 LD 転炉では $[\% \text{C}] \times [\% \text{O}] = 0.0032$ (at 1580°C) である.
- 2) 過剰酸素は [C] の減少とともに増加してくる. $C \geq 0.15\%$ で酸素の拡散が脱炭反応を律速し, $C < 0.15\%$ では炭素の拡散が反応の律速となる.
- 3) 鋼中の酸素を決定するには slag の FeO から決定するよりも吹止 [C] で決定した方がより正確な値が得られる.

文 献

- 1) ELLIOT: "Thermochemistry for steelmaking" Addison Wesley Press
- 2) 藤井: 鉄と鋼, 46 (1960)
- 3) DANKEN: Basic Open Hearth Steelmaking
- 4) 丹羽: 鉄と鋼, 46 (1960)
- 5) 藤井: 鉄と鋼, 46 (1960)
- 6) WINKLER and CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 167 (1946)
- 7) HERASYMENKO: J. Iron & steel Inst. (U. K.), 169 (1950)