

II. 純酸素上吹転炉における脱炭反応とその他の反応

(討-6) 溶鋼の酸素および酸化鉄による脱炭反応

富士製鉄 工博 的 場 幸 雄
 東北大学工学部 工博 O 不 破 祐

Decarburization in Molten Steel with Oxygen and Ferric Oxide

Dr. Sachio MATOBA and Dr. Tasuku FUWA

溶鋼中の炭素を酸素または酸化鉄により酸化し、脱炭速度を測定した。

実験方法

実験装置は既報¹⁾のとおりで、窒素および酸素をそれぞれ精製し、混合ガス流量として 30~80cc/min, 酸素分圧として 0~50% の範囲で、一定酸素分圧の一定混合ガス流量が得られる。マグネシア坩堝中で 30~35g の 0.3~1.2% C の鋼を窒素気流中で溶融し、一定温度に達したらあらかじめ一定比に混合した一定流量の酸素、窒素混合ガスを溶鋼上におくつて酸化させ、反応生成した CO を酸化銅で酸化して CO₂ となし 10 min ごとにソーダライムと P₂O₅ を入れた吸収管に吸収させ、その重量増加から脱炭量を測定した。溶鋼の温度は 1445~1540 °C にわたって測定をおこなった。

まったく同様に窒素気流中で酸化鉄を投入すれば、溶鋼中の炭素の oreing による脱炭反応を測定でき、また酸素窒素混合ガス気流中に酸化鉄を投入、その影響も検討した。

実験結果

10 min ごとに脱炭量を測定した代表的な溶解例を示すと Fig. 1 のようになる。Fig. 1 の溶解例につき溶鋼中の炭素濃度と脱炭速度との関係を示すと Fig. 2 のよう

になる。

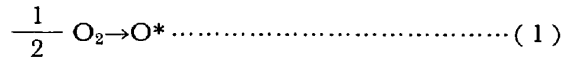
次に窒素中で溶鋼を一定温度に保持し、Fe₂O₃ を加えて 10 min ごとに測定した溶解例と、その脱炭曲線を Fig. 3 に示す。Fe₂O₃ 添加の影響は添加直後が著しく 30~50 min 間持続する。添加した Fe₂O₃ の量と脱炭量との関係を Fig. 4 に示すが、Fe₂O₃ の酸素は 23~24% しか利用されていない。

酸素 (5%) のみによる脱炭曲線と 5% 酸素と同時に Fe₂O₃ を加えた脱炭曲線の比較を Fig. 5 に示し、この場合の Fe₂O₃ 中の酸素利用率は Fig. 4 に比較したようにいくらか低くなっている。(19~21%) Fig. 5 中の Heat+161 は 4.2% O₂ で脱炭中 Fe-Si を 0.394 g 加えた場合の脱炭曲線を示す。Fe-Si の添加で珪素が優先的に酸化され、脱炭量が低下していることが認められる。

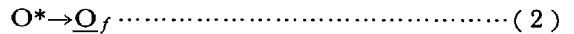
考 察

スラグでおおわれていない溶鋼中の炭素が酸素によって酸化除去される脱炭反応については次のような諸反応が考えられる。

酸素が気液界面で分解し、界面に吸着する反応、



この界面に吸着された酸素が気液界面の液相側に考える拡散層中に溶解する反応、



この気液界面の液相側の拡散層中における酸素と炭素の反応で、 $O_f + C_f \rightarrow \{CO\}_f \dots \dots \dots (3)$

この炭素と酸素は化学的に会合はしているが、この反応生成物は拡散層から液相 (bulk) に運ばれ、さらに核生成しやすい場所で気泡となり、生長する。

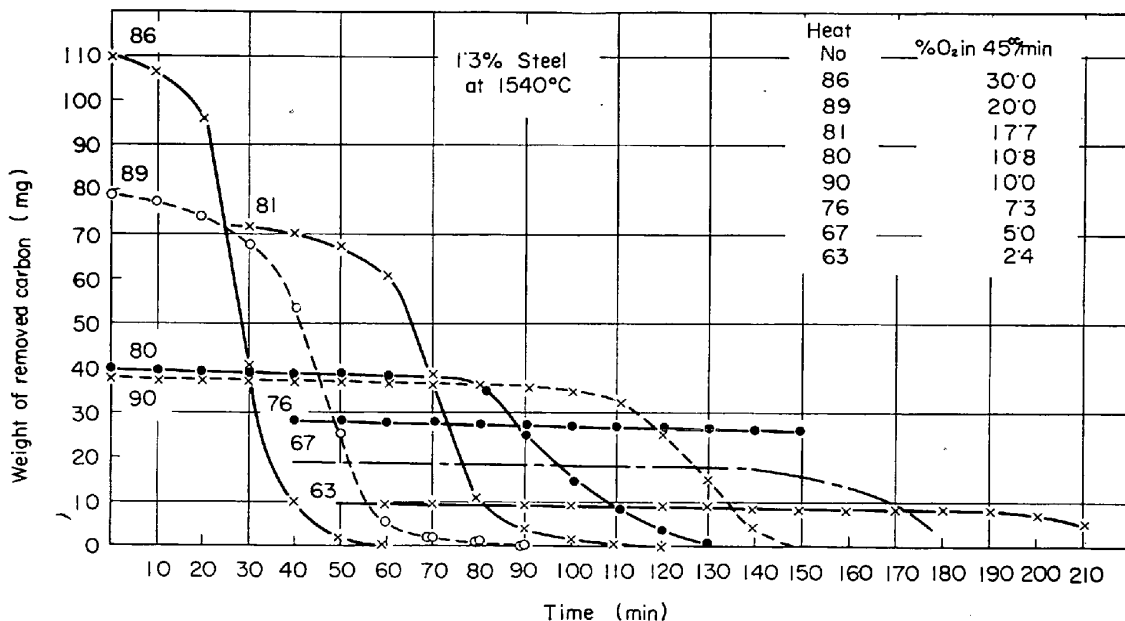
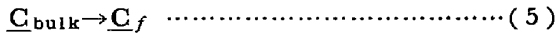


Fig. 1. Weight increase for every 10 min.



次に溶鉄中 (bulk) の炭素が界面層に供給される反応で、溶鉄の流動、炭素濃度、拡散層の厚さなどに支配される。



後述のように $\{CO\}$ が nucleation site で $CO(g)$ になる段階が脱炭反応の律速段階になる場合もあるが、本実験では一定比の酸素窒素混合ガスを一定流量送って脱炭量を測定中、マグネシア坩堝の破片を落したり、また純鉄の小片を溶鋼中に落下させ、核生成を促進するために粗な固体表面をあたえたが、脱炭量にはなんら変化は認められなかった。この事実は本実験に用いたマグネシア坩堝は気孔率が高く、坩堝壁で (4) の反応は十分

速かに進行し $CO(g)$ となつてこの系外に逸出するものとする。Fig. 3 に示すように溶鋼中の炭素濃度が高い割に酸素の供給速度がおそいと、炭素濃度と無関係に酸素の供給量のみによつて脱炭速度が支配される領域がある。既報¹⁾に脱炭条件 I と呼称した。この領域では (5) の反応で炭素は十分すみやかに界面に補給され、この界面に到達した酸素がただちに脱炭に消費されるの

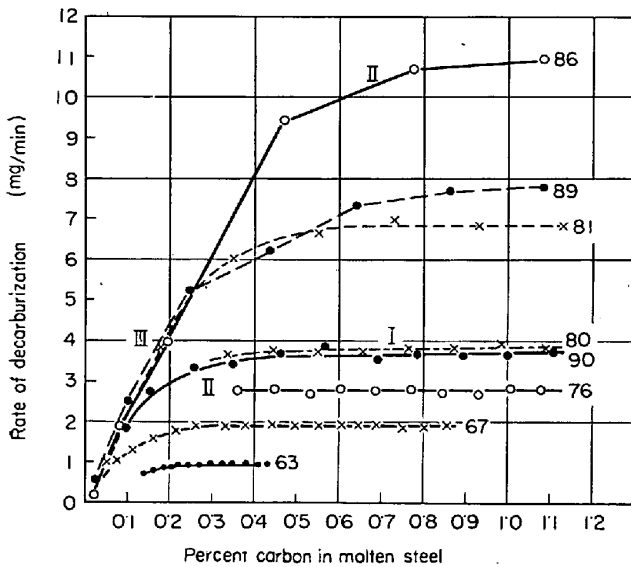


Fig. 2. Effect of carbon content in molten steel and of rate of oxygen supply on the rate of decarburization.

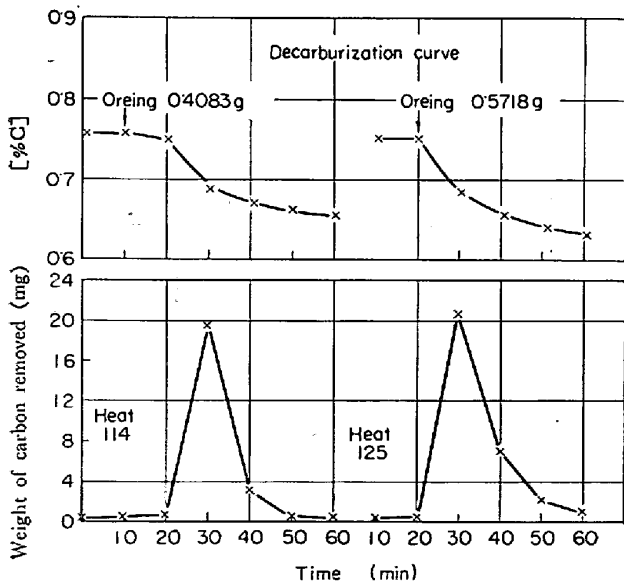


Fig. 3. Weight of carbon removed for every 10min.

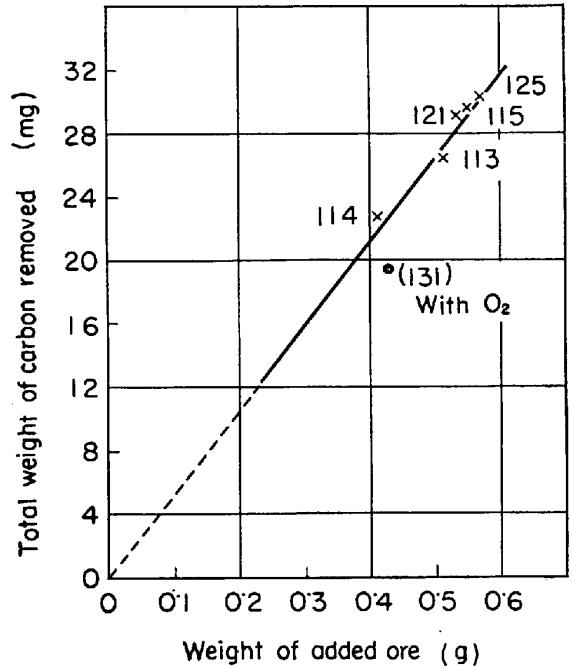


Fig. 4. Weight of carbon removed by oreing.

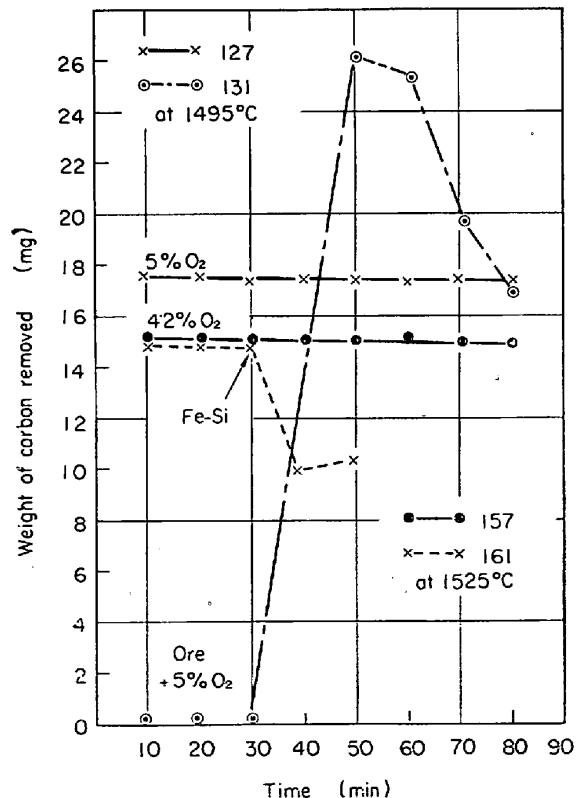
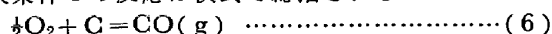


Fig. 5. Decarburization curves.

で脱炭条件 I の反応は次式で総括される。

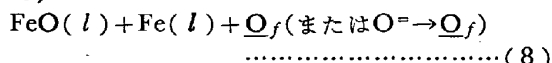


(6) による反応が行なわれる領域でも酸素の供給量がさらに増加するか、または酸素供給はそのままでも溶鋼中の炭素濃度が減少してくると (5) の反応が不十分で気液界面の炭素が気相から送られてくる酸素に比し不足し溶鉄の一部が酸化する。

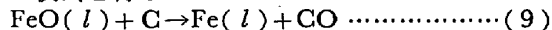


この (7) の反応が起こる条件で、脱炭条件 II に移行する。

この FeO が溶鉄を酸化し (または酸素が FeO 層を移動して)



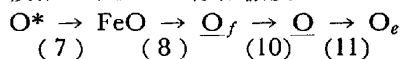
送られた酸素がひとたび FeO(l) を経過して前述と同様脱炭に参与する。すなわち(3)(5)(7)(8)の反応を総括して次式を得る。



この (9) による反応開始は (7) により実験中溶鋼表面に微粒が認められるので明らかであるが、(輝度が異なるため微粒に見える) (9) の反応は (6) の反応速度よりおそいので Fig. 2 に示すように、脱炭量が低下する。

脱炭条件 II の領域の高炭素濃度側では (6) の反応が主で、(9) の反応も同時に起こるが、脱炭が進行するにつれ FeO(l) の微粒は次第に数が増加して (凝縮して大きくなるようには認められ難い) しいに (6) の反応から主に (9) による反応に移つて、脱炭条件 II の下限ではほとんど瞬間的に FeO(l) でおおわれる。ここで脱炭条件 II から III に移行する。

脱炭条件 III は総括反応(9)で脱炭反応が進行するが、(9)の反応は攪拌、温度により著しく影響をうける。本実験の高周波誘導攪拌程度でも Fig. 2 に示すように高炭素領域で相当の脱炭反応速度を示すことは注目すべきことである。低炭素領域では脱炭速度は酸素の供給速度にあまり影響をうけないで、炭素濃度により一定値を示している。これはこの条件では脱炭反応速度が炭素の移動(5)によつて律せられることを示している。平衡論的に炭素 0.2% 以下特に 0.12% 以下になると溶鋼中の炭素との平衡酸素濃度が急増する。酸素分析の結果、この領域では平衡酸素濃度に近い値が定量され、このことは、気相中の酸素が FeO(l) を介して (本実験の条件ではこの素反応は明らかにし得ないが) 溶鋼へ溶解する反応、(7)(8)(10)(11)の総括反応は(5)と(9)の反応進行中も十分進行するものと考えられ、ただし O_e は溶鋼の炭素と平衡する酸素濃度である。



さらに脱炭条件 IV として FeO で飽和した MgO と溶鋼中の約 0.028% 以下の炭素との反応が本実験では認められ、酸素の供給速度に無関係に非常に反応速度はおそく、炭素も酸素濃度もほとんどその温度における平衡値に近いものと考えられる。

Fig. 6 に脱炭条件 I の領域でマグネシア坩堝の内径を変えてできるだけ同一条件で脱炭速度を比較した例を示す。坩堝の大きさの差により高周波誘導攪拌条件が必ずしも同一ではないし、さらに溶鋼が流動するから坩堝

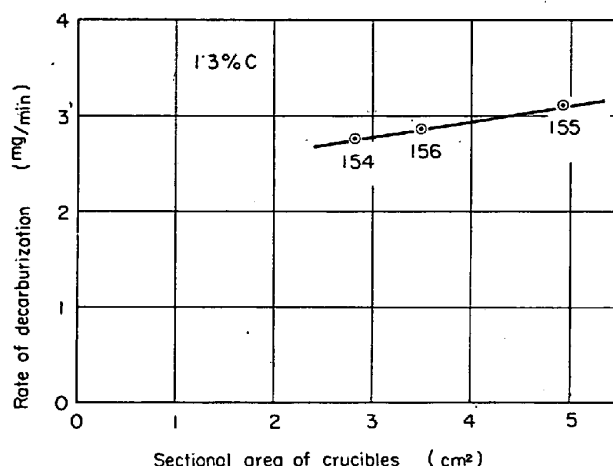


Fig. 6. Effect surface area of molten steel on the rate of decarburization.

の切断面積が気液の界面における反応面積を示すものではないが、Fig. 6 に直線関係が見られることは、気液で大部分の酸素が供給されていることを示す。この直線が原点を通らないことは、(1)(2)の反応が非常にはやく酸素の供給は気液界面積に比例するが、脱炭反応は表面反応のみで支配されるものとは限らないことを示す。

室素中の oreing の溶解例 Fig. 3 および Fig. 4 から、Fe₂O₃ 中の酸素はわずかに 25% 以下しか利用されていないことは意外であつた。これは Fe₂O₃ が熱解離し、分解した酸素が脱炭に参与するものは少なく、わずかに一部でむしろ FeO(l)、または FeO(l) がただちに坩堝の MgO と反応したものが脱炭に参加するため比較的長く oreing の影響が残るものと考えられる。それでもこの反応より FeO(l) が MgO と反応して坩堝壁に侵入する速度が早いので、溶鋼の脱炭に利用される酸素は低値を示す。

脱炭条件 I の領域で酸素と Fe₂O₃ を同時に加えたものは Fig. 5 に明らかなように酸素の利用率は 21% 前後であるが、これは酸素と炭素の反応が行なわれていても、(9)の反応または上記の FeO(l) と MgO との反応生成物による溶鋼の脱炭反応が相当の速度で進行することを示しているものと考えられる。

脱炭条件 I の領域で酸素による脱炭反応進行中 Fe-Si を添加すると Si が優先的に酸化するため、脱炭反応に利用される酸素が減少し脱炭速度も一時低下している。(Fig. 5 参照)

以上は小さな実験室的炉による高周波誘導攪拌程度の実験結果であり、これをそのまま LD 転炉製鋼反応には適用できないが、酸素上吹による酸素の供給量とそれに伴う攪拌の程度で脱炭条件 I II III IV に類似の反応機構が考えられる。

吹錬初期に高いスラグの Σ(FeO) が吹錬とともに減少するのも激しい攪拌により(6)の反応のみならず(9)の反応もすみやかに進行するため、吹錬末期に Σ(FeO)が増加するのは(9)の炭素との反応による FeO(l)の消費より(7)の反応が早いためである。

転炉では滓化がおくれるため、{CO}の核生成、気泡生長に必要な粗な界面は十分あるため脱炭は進行するが

スラグができた CO 気泡の生成は炉床面で起こるものとする。

BROWER と LARSEN²⁾により提出された excess oxygen は炭素、酸素が [CO] なる状態で CO(g) になる以前のものとする。本実験においても脱炭が気液表面のみで行なわれ、CO(g) として除かれるなら、高炭素濃度から低炭素濃度に変化するから、溶鋼中の酸素はつねに低い値から、極低炭素濃度領域で増加するはずであるが、酸素値の定量結果は 0.2% 以上の溶鋼中でもその炭素濃度との平衡酸素量より高値を示している。

本実験の脱炭量が藤井³⁾、坂上⁴⁾の研究結果に比し、同一供給酸素量につき大きい値を示すのも溶融金属量に比し、粗な坩堝壁の相対比が大きいこと(4)の反応が早いことに原因する。

結 言

実験室的研究結果にもとづき溶鋼鋼滓の搅拌と、炭素酸素反応の結果 CO(g) に生長する過程が脱炭反応に最も大きく影響することを研究室的に明らかにした。

本研究に絶えずご指導ご激励いただいた当時の学振19委員長故俵国一先生に感謝し、中村宏、山本昭、松田省吾、萬谷志郎諸氏の学生時代の測定協力に対して謝意を表します。

文 献

- 1) 的場, 不破: 鉄と鋼, 52 (1966) 11, S. 37
学振製鋼19委-8342 Dec. 2 (1966)
- 2) T. B. BROWER and B. M. LARSEN; Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 172 (1947), p. 137
- 3) 藤井: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1248
46 (1960), p. 12
- 4) 坂上: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1232
47 (1961), p. 360
52 (1966), p. 1738

(討-7) 純酸素上吹転炉による脱炭反応に関する一考察

東京工業大学金属工学科

工博 染野 檀・工博○後藤 和弘

Some Consideration on Reaction Mechanism of Decarbonization in LD Converters

Dr. Mayumi SOMENO and Dr. Kazuhiro GOTŌ

1. 緒 言

純酸素上吹転炉は非等温、非定常状態で進行する多くの不均一不可逆反応の組合せによつて製鋼を行なう反応装置である。結果的には銑鉄やスクラップに含有される各種成分の酸化物の解離酸素圧の差による選択酸化製錬ということになるが、その反応機構は簡単でない。

たとえば脱炭反応一つをとつてみても次のごときいろいろな解釈が報告されている。

(1) 吹きつけられた O₂ がまず溶鋼に溶解し O になり、この O が C と反応して CO ガスが生成する。反応

界面は溶鋼表面より下で、この位置は C 濃度が大きくなる程気液接触面に近づく。すなわち脱炭反応は反応を伴つたガス吸収にすぎない¹⁾。

(2) 脱炭反応の大部分は火点付近の溶鋼表面にて進行するが高炭素溶鉄のスロッピングが酸化性スラグと混り脱炭反応が進行することも考慮しなければいけない²⁾。

(3) 純酸素を溶鋼に吹きつけられれば酸化鉄の薄い膜ができ、脱炭反応はこの膜を通して進行する³⁾。

(4) 溶鋼からの脱炭は溶鋼表面にて CO₂+C*=2CO という反応で進行し表面よりある距離だけ離れた flame front にて 2CO+O₂=2CO₂ という燃焼反応がおこる。flame front の位置は O₂ の供給する速度と C によつて決まる⁴⁾。以上のほかに脱炭反応機構や律速段階についてはいろいろな考え方が報告されてきた。

しかし転炉のごとく大きな不均一反応装置では単一の脱炭反応機構で溶鋼全体の全脱炭速度を解明することは困難であると考えられる。

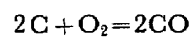
著者らは 2500°C ともいわれている火点付近における脱炭反応を考える場合、その一部分はもちろんガスマタル反応による直接脱炭ではあるが、多くの部分は火点付近で生成された Fe_xO の一時性 emulsion による間接脱炭ではないかという一考察を以下に報告する。

2. 一時性 Emulsion, Fe_xO (l) 生成理由と生成後の反応について

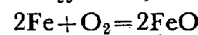
純酸素転炉の酸素ガス利用率はほぼ 100% に近いといわれている。酸素ガスは Lance ノズルよりマッハ 1 以上の速度で溶鋼表面に吹きつけられている。それにもかかわらず酸素ガス利用率が 100% に近いのは供給された酸素の大部分が火点付近の溶鋼に瞬間的に凝縮系として捕捉されなければならない。この捕捉される場合 Fe_xO の酸化物を考えた方がよいと思われる理由は以下のごとくである。

(1) O₂ ガス分子は数百メートル/sec という非常に高速度で溶鋼表面に衝突しているが、この場合 O₂ ガス分子と C 原子の number of collisions/cm²·sec と O₂ ガス分子と Fe 原子の number of collisions/cm²·sec を比較すると後者の方が多い。

(2) ゆえに火点付近における metal-gas interface では次の 2 つの反応のうち後者の反応の方が多量進行する。



$$\Delta H_{25^\circ}^\circ = 26,398 \text{ K cal/K} \cdot \text{mole (as graphite)}$$



$$\Delta H_{25^\circ}^\circ = 64,300 \text{ K cal/K} \cdot \text{mole}$$

(3) 火点というものはおもに後者の反応熱によつて温度が上昇する。

(4) 火点付近の溶鋼は激しい乱流状態であるので生成された Fe_xO (l) は一種の emulsion として火点付近の溶鋼内に分散される。

次に Fe_xO (l) emulsion は生成後どのような役割をはたし、どんな性質を有するか考えてみよう。

(1) 生成した Fe_xO (l) emulsion は酸素の凝縮相 carrier として大きな役割をはたす。

(2) 脱炭反応と脱シリコン反応は metal-gas 直接反応で進行する割合より、浴内で Fe_xO (l) emulsion と