

## 論 文

UDC 669.046.54 : 541.123 : 669.14-404

## 精錬プロセスにおける溶鋼内酸化反応の理論的解析\*

浅井 滋生\*\*・鞭

巖\*\*\*

Theoretical Analysis of Oxidation Reaction Taking Place  
in Molten Steel during Refining Process

Shigeo ASAI and Iwao MUCHI

## Synopsis:

Oxidation reactions taking place in molten steel in the various refining processes have correlation with each other through oxygen in a steel bath as a medium of the reactions and the transitional variations of each concentration of the reaction components in molten steel may be determined on the basis of the balances of the following two kinds of driving forces. Namely, one force has a essential tendency allowing the system to approach to the equilibrium, and another force caused by oxygen supplied into a bath acts in the opposite direction and has a tendency to keep the system away from the equilibrium.

On the basis of the function of the driving forces mentioned above, a simplified model is proposed in this paper, and the important-dimensionless factors, A and B, determining the effects of the feeding rate of available oxygen, the degree of mixing of molten steel and the temperature of molten steel on the transitional variations of process variables are involved in the model.

By the use of this model, the experimental data of oxidation reactions obtained by the other investigators were quantitatively analysed, and the differences in the proceeding sequence of the oxidation of silicon and the decarburization which were widely known from the comparison between the experimental data obtained in LD converter and those in the crucible were clarified quantitatively in this work.

(Received May 20, 1971)

## 1. 緒 言

溶鋼内で起こる酸化反応については、従来、脱炭反応をはじめとして種々の酸化反応に関する研究結果が、実装置や小型の実験装置により数多く発表されている。LD転炉の吹錬の場合、酸素供給速度の差異によつて生ずる、溶鋼内  $C-O$  の関係の変化や、平炉精錬とLD転炉吹錬およびルツボ実験における  $C-O$  関係の相違、あるいはLD転炉の吹錬の場合に起こる脱ケイ素反応と脱マンガン反応の優先とルツボ実験の場合に起こる脱炭反応優先の現象についてはまだ理論的に十分説明されているとはいえない現状である。

溶鋼内で起こる酸化反応はすべて溶鋼中の酸素を媒介として相互に関係づけることができ、また、酸化反応に関与する溶鋼内諸成分の濃度の吹錬経過に伴う変化は、本質的に平衡状態へ移行しようとする推進力と溶鋼内に供給された酸素によつて生ずる逆向きの推進力とのつりあいによつて決定されることが推察される。

そこで、本研究では、反応に有効な酸素の供給速度、溶鋼の混合の程度、および溶鋼の温度に着目して、単純化した酸化プロセスのモデルを展開し、このモデルに基づいた解析を行なつて、上述のような  $C-O$  関係の差異や優先酸化の現象について総括的に理論的な説明を試みる。

## 2. 解 析

## 2.1 従来発表された実験結果の検討

LD転炉と平炉の実操業データにおける炭素濃度と酸素濃度の関係りを調べてみると、データにバラツキはあるが、実測データは  $C-O$  の平衡曲線より上方に分布していることがわかる。これを模式的に図示したのがFig. 1(a)であり、(1)の実線は  $C-O$  の平衡関係を表わし

\* 昭和46年4月本会講演大会にて発表

昭和46年5月20日受付

\*\* 名古屋大学工学部

\*\*\* 名古屋大学工学部 工博

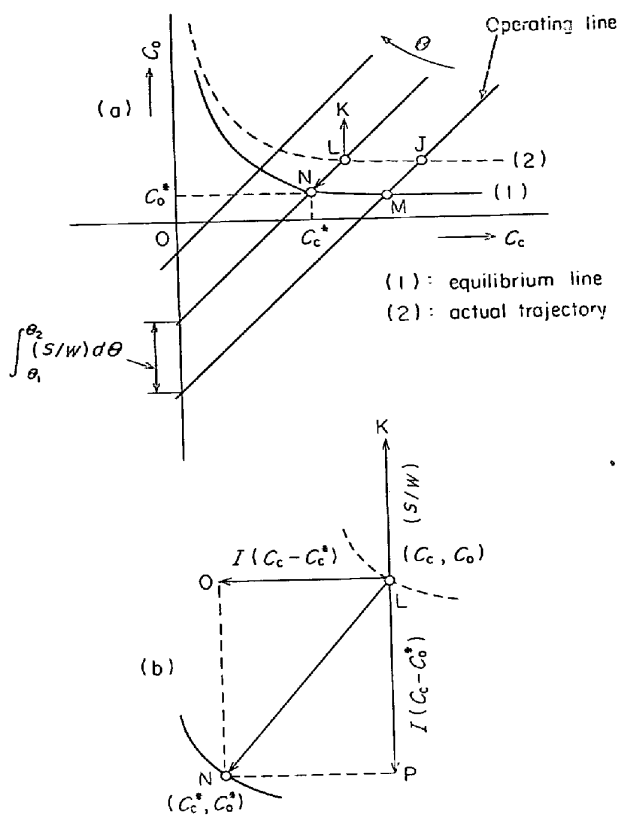


Fig. 1 (a) Relation between the concentrations of carbon and oxygen in molten steel and operating line.  
(a) Illustration of driving forces.

(2)の破線は転炉, 平炉の操業において  $C_c - O$  の関係が吹錬時間の経過につれて, 炭素濃度の高い方から低い方へ推移する軌跡を示したものである。

いま, 脱炭反応だけを取り上げてみると, 溶鋼に吸収された酸素は大部分が脱炭反応に消費され, 残りの酸素は溶鋼内に蓄積されることになる。吹錬開始後, 時間  $\theta$  だけ経過した時点において酸素に関する物質収支を行なうと次の(1)式が得られる。

$$\int_0^\theta (S/W) d\theta = (C_o - C_{i,o}) + (M_o/M_c) (C_{i,c} - C_c) \dots \dots \dots (1)$$

Fig. 1 に示すように, (1)式は, 吹錬経過時間  $\theta$  につれて矢印の方向に平行移動する右上りの直線群で表わされる。これら直線は酸素の供給速度によつて変えることができるので, 以下, これら直線を操作線と呼ぶことにする。

さて, 溶鋼内の酸素と炭素濃度が J 点にあつたとして, 酸素の供給を止めて, そのまま放置すれば, 溶鋼内の  $C_c - O$  の状態は操作線上を J 点から M 点に移行し, 最終的に M 点で平衡に到達する。 $C_c - O$  の平衡関係は次の(2)式のように表わされるので, 溶鋼温度を指定すると

操作線と平衡曲線との交点  $(C_c^*, C_o^*)$  が(1)式と(2)式から  $\theta$  の関数として求められる。

$$C_c \cdot C_o = p_{CO} / K(T) \dots \dots \dots (2)$$

いま, 吹錬開始後, 時間  $\theta$  だけ経過したときの鋼浴内の  $C_c - O$  の関係が L 点にあり, その時刻における操作線と平衡曲線との交点が N 点であるとすれば, 溶鋼内の  $C_c - O$  の関係は L 点から N 点へ移行しようとする推進力が作用することになる。Fig. 1 (b) は Fig. 1 (a) を拡大した図であるが,  $\vec{LN}$  の推進力は  $\vec{LO}$  と  $\vec{LP}$  の各推進力に分解して考えられる。L 点から N 点に移行する際に生ずる反応や物質移動に伴う抵抗が小さければ, それだけすみやかに N 点に達することになるが, ここで, 溶鋼の混合の程度を表わす因子として I を導入する (I の物理的意味については後述する)。さて, 供給された酸素は溶鋼中に吸収されるため, L 点は  $\vec{LP}$  と逆の  $\vec{LK}$  の方向に  $(S/W)$  の大きさに相当する推進力を受けることになる。破線で示した実際の  $C_c - O$  の関係は, 上述のような 2 種類の推進力の釣合によつて決定されるものと考えられる。平炉精錬と LD 転炉吹錬, および, ルツボ実験において得られた実測データの  $C_c - O$  関係の相違は, 上述の考え方に基ついて次のように説明することができる。

従来報告されている実測値<sup>1)2)</sup>から判断すると, 平衡関係からのずれは平炉の場合が一番大きく, 次に, 転炉の場合であり, ルツボ実験のデータはほぼ平衡曲線上に乗っている。平炉精錬では, 送酸速度が小さいために  $\vec{LK}$  の推進力は小さいが, 溶鋼の混合がきわめておだやかなために  $\vec{LN}$  の推進力は非常に小さくなる。したがつて, これら推進力のつりあいから推察すると, 平炉の場合の  $C_c - O$  関係が平衡関係から一番離れることになる。次に LD 転炉吹錬の場合には, 送酸速度が大きいため  $\vec{LK}$  の推進力が平炉に比べて非常に大きくなるが, しばしば酸素ジェットによつてひき起こされる溶鋼の混合が非常に激しいために  $\vec{LN}$  の推進力が平炉に比べてさらに大きくなる。したがつてこれら推進力のつりあいから考えると, LD 転炉の場合のデータは, 平炉の場合よりも平衡曲線の近くに位置することになる。また, ルツボ実験の場合には, 弱い酸化性ガスを少量用いているために  $\vec{LK}$  の推進力は非常に小さくなるが, しばしば, 溶鋼の混合は高周波誘導炉を用いるために比較的激しくなり, そのため  $C_c - O$  の関係は平衡曲線に接近し, あるいは, 平衡曲線上に乗るような結果となることが定性的に推察される。

また, LD 転炉の吹錬で, 酸素供給速度を変化させた実験結果<sup>3)4)</sup>を調べてみると, 送酸速度が大きいほど,  $C_c$

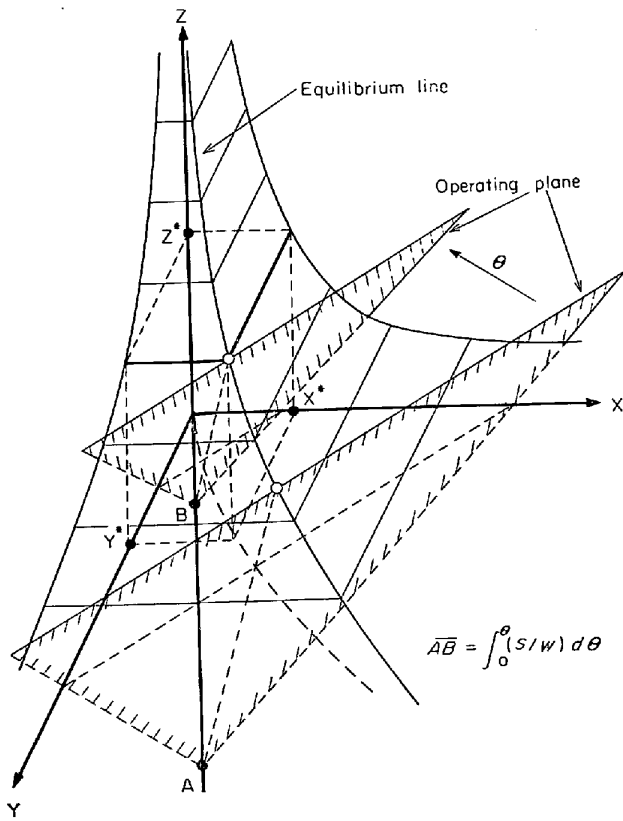


Fig. 2. Schematic diagram of equilibrium line and operating planes in rectangular coordinates.

-O の関係のデータはさらに上方へ離れている。これは送酸速度の増加に起因する  $\vec{LN}$  の推進力の増加よりも、 $\vec{LK}$  の推進力の増加のほうがより顕著になるためと考えられる。

さらに、 $\underline{C-O}$  関係と同様な考え方を  $\underline{C-Si-O}$  関係あるいは  $\underline{C-Mn-O}$  関係に拡張することによって、LD 転炉の吹錬でみられるような脱ケイ素反応および脱マンガン反応が優先的に進行する現象と、ルツボ実験でみられるような脱炭反応が優先的に進行する現象を定性的に説明することができる。

Fig. 2 は、Z 軸に酸素、X 軸に炭素、Y 軸にケイ素、あるいはマンガン濃度をとつて、 $\underline{O-C-Si}$  関係あるいは  $\underline{O-C-Mn}$  関係を 3 次元で模式的に表わしたものである。Fig. 1 の 2 次元の場合と同様に、Z-X、Z-Y 平面上にそれぞれ Z-X、Z-Y の平衡曲線が示され、これら平衡曲線はそれぞれ Y 軸と X 軸に平行な曲面を構成することになる。なお、これら曲面と曲面とが交わる位置に得られる交線が 3 元系 (3 次元) の場合の平衡曲線であり、系が平衡状態になっていると、系の各成分の濃度関係はこの曲線上で示されることになる。さて、(1) 式は 2 元系での操作線を表わしたが、3 元系の場合には、酸素についての物質収支を行なうと (3) 式が得られる。

$$\int_0^\theta (S/W) d\theta = (C_{i,o} - C_o) + (M_o/M_c) (C_{i,c} - C_c) + 2(M_o/M_{Si}) (C_{i,si} - C_{Si}) \dots \dots (3)$$

Fig. 2 に示すように、(3) 式は吹錬時間  $\theta$  の経過につれて矢印の方向に平行移動する操作面となる。3 元系の場合には、2 元系の場合と同様に、この操作面と平衡曲線との交点に向かって系を移動させる推進力と、Z 軸の正の向きに引き上げる推進力とが働き、そのつりあいの状態によつて系の推移経路が決定されるものと考えられる。

ルツボ実験の場合には、一般に、実験が比較的高温で行なわれているため、Z-Y ( $\underline{O-Si}$  あるいは  $\underline{O-Mn}$ ) の平衡関係は Z 軸および Y 軸から離れた位置に示される。一方、Z-X ( $\underline{O-C}$ ) の関係は温度による影響をほとんど受けないため、 $\underline{O-Si}$  あるいは  $\underline{O-Mn}$  の平衡関係によつて作られる平面と  $\underline{O-C}$  の平衡関係によつて作られる平面の交線として決定される平衡曲線の X-Y 平面 ( $\underline{C-Si}$  または  $\underline{C-Mn}$ ) 上への投影線は Y 軸の近傍になる。そのため、操作面と平衡曲線との交点は Z-Y 平面の近傍になり、系はこの交点に引きつけられるので、X-Y 平面上での系のたどる軌跡は、初期の濃度を表わす点からまず、Y 軸の方向に引きつけられ、次に原点に向かって移動することになる。すなわち、ルツボ実験では脱炭反応が優先し、引き続いて脱ケイ素反応あるいは脱マンガン反応が起こることになる。

LD 転炉吹錬の場合には、吹錬初期での溶鋼の温度は比較的低いために、Z-Y の平衡関係は Z 軸と Y 軸に接近し、平衡曲線の X-Y 平面上への投影線は X 軸の近傍になる。そのため、系はまず X 軸の方向へ、次に原点へと向かつて引きつけられることになる。すなわち、転炉吹錬では、脱ケイ素や脱マンガン反応が優先し、引き続いて脱炭反応が起こることになる。さらに、LD 転炉の場合には、吹錬時間の経過に伴つて溶鋼温度が上昇するため、平衡曲線の X-Y 平面への投影線は X 軸側から Y 軸側へと変位することになる。

LD 転炉で、浴内の流動が激しい場合には、溶鋼はすみやかに平衡状態に接近することになるが、吹錬初期には平衡曲線が X 軸の近くに位置しているため、溶鋼の混合が激しいほど、脱炭反応に比べて脱ケイ素反応が優先するようになると考えられる。LD 転炉吹錬の場合に、凹み深さが大きいほど、脱ケイ素反応が脱炭反応に優先することが報告<sup>5)</sup>されているが、この現象は上述のような理由によるものと考えられる。

さて、一般に、各成分の濃度が高い場合には、活量係数の値は 1 からはずれているため、Z-X、Z-Y の 2 元系の各平衡関係によつて作られる平衡曲面は、それぞれ

Y軸, X軸に平行になつていないで, ゆがんでいることが考えられ, そのため, 両曲面の交線として表わされる3元系の平衡曲線も濃度の影響を受けて, 活量係数を1とした場合とは異なつているものと考えられる.

## 2.2 多元系への拡張

前述の範囲では, 2元系と3元系についてだけ定性的な考察を行なつたが, これを  $n$  元系(多元系)に拡張してみると次のようになる. 2元系の(1)式あるいは3元系の(3)式に相当する式として, 多元系の操作面は(4)式で表わされる.

$$\int_0^\theta (S/W) d\theta = (C_1 - C_{1,1}) + \sum_{j=2}^n \alpha_j (M_0/M_j) (C_{i,j} - C_j) \quad (4)$$

$j=1, 2, \dots, n$  は, ここでは O, C, Si, Mn, P などの各成分を表わしている. なお,  $\alpha_j$  は化学方程式で O に対する  $j$  成分の反応割合を示す量論係数である.

さて, 平衡関係から, 各成分の濃度は酸素濃度と温度の関数として(5)式のように表わすことができる.

$$C_j = F_j(C_1, T), \quad j=2 \sim n \quad (5)$$

(4)で各成分の初期濃度  $C_{i,j}$  を与え, (5)式を代入すると  $C_1$  に関する多項式が得られる. それを解くことによつて平衡酸素濃度  $C_1^*$  が求められるので,  $C_1^*$  を(5)式に代入すれば, 各成分の平衡濃度  $C_j^*$  ( $j=2 \sim n$ ) が求められる. ここで, 推進力のつりあいによつて, 各成分の濃度変化の速度が決定されると考えれば, 酸素濃度については(6)式, 他の  $j$  成分の濃度については(7)式が得られる.

$$dC_1/d\theta = I(C_1^* - C_1) + S/W \quad (6)$$

$$dC_j/d\theta = I(C_j^* - C_j), \quad j=2 \sim n \quad (7)$$

さて, 溶鋼内で起こる酸化反応は, 一般に各種素反応と物質移動の過程からなつていているものと考えることができるが, 精錬は通常高温で行なわれるので各素反応は迅速反応となるものと推察される. したがつて, これら素反応をすべて物質移動律速として取り扱うことにする. (6)式, (7)式中の  $C_j^*$  ( $j=1 \sim n$ ) は溶鋼内の  $j$  成分の平衡濃度を表わしているが, 一般に,  $j$  成分が平衡状態に到達するまでに  $m$  個の物質移動の素過程が存在するとして, その途中の  $k$  番目の素過程における  $j$  成分の移動速度を  $n_{j,k}$  とし, 移動に対する抵抗を  $R_{j,k}$  とする.  $n_{j,k}$  を(8)式で表わすことができるとすれば, 総括的な移動速度  $N_j$  は各素過程が逐次定常状態にあるものとして(9)式で表わされる.

$$n_{j,k} = (1/R_{j,k}) (C_{j,k} - C_{j,k-1}), \quad k=1 \sim m, \quad j=2 \sim n \quad (8)$$

$$N_j = W \cdot dC_j/d\theta = U_j (C_{j,m} - C_{j,0}) = U_j (C_j^* - C_j), \quad j=2 \sim n \quad (9)$$

(9)式で,  $C_{j,0}$  は  $m$  個の素過程のうち第一番目の素過程へ供給される溶鋼本体中の  $j$  成分の濃度であり,  $C_{j,m}$  は第  $m$  番目の素過程から出ていく濃度であるが,  $m$  番目で平衡に到達するとしたので  $C_{j,m}$  を  $C_j^*$  でおきかえ,  $C_{j,0}$  は統一した記号  $C_j$  で表わす. ここで,  $U_j$  は  $R_{j,k}$  ( $k=1 \sim m$ ) の関数であり, たとえば, すべての抵抗が直列に連なる場合には,  $U_j = (\sum R_{j,k})^{-1}$  の形で表わされる.

実際には,  $m$  個の素過程には, 物質移動過程のほか, 反応の過程が含まれるため, (9)式によつて総括的な移動プロセスにおける係数  $U_j$  が定義されるものとするれば,  $U_j$  は総括反応速度定数とみなされよう. さて, 前述のように, 溶鋼の混合の程度を表わす因子として  $I$  を導入し, 推進力のつりあいの概念に基づいて(6)式と(7)式を表わして,  $I$  を定義したが, さらに(9)式で定義した  $U_j$  との関係性を調べてみる. すなわち, (9)式の両辺を  $W$  で割ると,

$$dC_j/d\theta = (U_j/W) (C_j^* - C_j) \quad (9')$$

となり, (9')式と(7)式を比較すると,  $U_j$  と  $I$  との関係として,  $U_j = I \cdot W$  が得られるので,  $I$  の値も成分の種類に依存することが考えられるが, 後述のように, 同じ  $I$  の値を採用して各成分の濃度変化を計算した値と実験値とを比較検討したところ, どの成分についても両者の間に満足な一致が得られた. したがつて,  $U_j = I \cdot W$  の関係から,  $U_j$  も実際には成分の影響を受けないものと推察される. 次に, (4)式を平衡状態の場合について表わすと, (10)式となる.

$$\int_0^\theta (S/W) d\theta = (C_1^* - C_{1,1}) + \sum_{j=2}^n \alpha_j (M_0/M_j) (C_{i,j} - C_j^*) \quad (10)$$

(4)式と(10)式から(11)式が得られる.

$$(C_1 - C_1^*) - \sum_{j=2}^n \alpha_j (M_0/M_j) (C_j - C_j^*) = 0 \quad (11)$$

さて, (4)式を  $\theta$  に関して微分すると(12)式が得られる.

$$S/W = dC_1/d\theta + \sum_{j=2}^n \alpha_j (M_0/M_j) (-dC_j/d\theta) \quad (12)$$

(12)式に(9)式を代入し,  $U_j = I \cdot W$  の関係を適用すれば(13)式が得られる.

$$S/W = dC_1/d\theta + I \sum_{j=2}^n \alpha_j (M_0/M_j) (C_j - C_j^*) \quad (13)$$

(11)式を(13)式へ代入すると(6)式が得られることになる. すなわち, 推進力のつりあいの概念に基づいて表わされた(6), (7)式は, 酸素に関する物質収支式の(4)式と物質移動速度式の(9)式とからも誘導できるこ

とを示した。

根本ら<sup>6)</sup>は真空脱ガス装置の解析にあたり、Fig. 1に相当するO-Cの図上で、脱ガス処理前の点からOとCの濃度比が  $M_O/M_C=16/12$  の傾きをもつた直線を引き0.1 atm 相当 (0.1 atm までは物質移動で考えられるとしている<sup>6)</sup>) の平衡曲線と交わる点をもつて炭素濃度の平衡濃度とし、取鍋内のCの濃度と平衡濃度との差と処理時間との関係について片対数方眼紙上で直線関係が得られることを認めているが、このことは、(7)式で比例係数としての  $I$  が定数になることを示していることになる。

(4)~(7)式の無次元化を行なうと次のようになる。

$$\int_0^\theta B d\theta = (C_1 - C_{1,1}) + \sum_{j=2}^n \alpha_j (M_O/M_j) \cdot (C_{1,j} - C_j) \dots\dots\dots (14)$$

$$C_1 = f_j(C_j, t), \quad j=2 \sim n \dots\dots\dots (15)$$

$$dC_1/d\theta = A(C_1^* - C_1) + B \dots\dots\dots (16)$$

$$dC_j/d\theta = A(C_j^* - C_j), \quad j=2 \sim n \dots\dots\dots (17)$$

ここで、 $A \equiv I\theta_0$ ,  $B \equiv S\theta_0/WC_{i,c}$ ,  $C_j = C_j/C_{i,c}$ ,  $t = T/T_i$  であり、 $f_j$  は無次元化に伴って  $F_j$  が変化した関数形を表わしている。(14)式と(15)式を連立させて解けば  $C_1^*$  の値が求められ、これを(15)式に代入して  $C_j^*$  ( $j=2 \sim n$ ) の値を求めることができる。これらを(16)式と(17)式に代入することによって、精錬進行に伴って起こる各成分の濃度推移を算出することができる。

2.3 ルツボ実験データの解析

2.3.1 Fe-Si 系

この系については、川合ら<sup>7)</sup>が、MgO ルツボで、Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系の混合ガスを用い、水蒸気分圧を一定にして溶鋼温度を変えた場合と溶鋼温度一定にして水蒸気分圧を変えた場合についてそれぞれ実験を行なっている。この場合、(14)式、(15)式はそれぞれ(14-1)、(15-1)式となる。

$$\int_0^\theta B d\theta = (C_O - C_{i,o}) + 2(M_O/M_{Si})(C_{i,si} - C_{Si}) \dots\dots\dots (14-1)$$

$$C_O \cdot C_{Si} = a_{SiO_2} / \exp\{2.303(-30720/T + 11.76)\} \cdot (C_{i,c} \times 10^3)^3 \dots\dots\dots (15-1)^{8)}$$

試料採取用石英管に付着したスラグの分析値から、スラグは SiO<sub>2</sub> 飽和の液体 FeO-SiO<sub>2</sub> スラグであると記述<sup>7)</sup>されているので、ここでは  $a_{SiO_2}=1$  とした。計算に必要な溶鋼の温度およびケイ素の初期濃度については実験条件の値を、送酸速度は実験データの解析によつて得られた数値を採用した。また、酸素の初期濃度は実験開始時に系が平衡状態にあるものとして求め、パラメータ  $A$  の値は 80 とした。 $A$  の値については、後述の他の

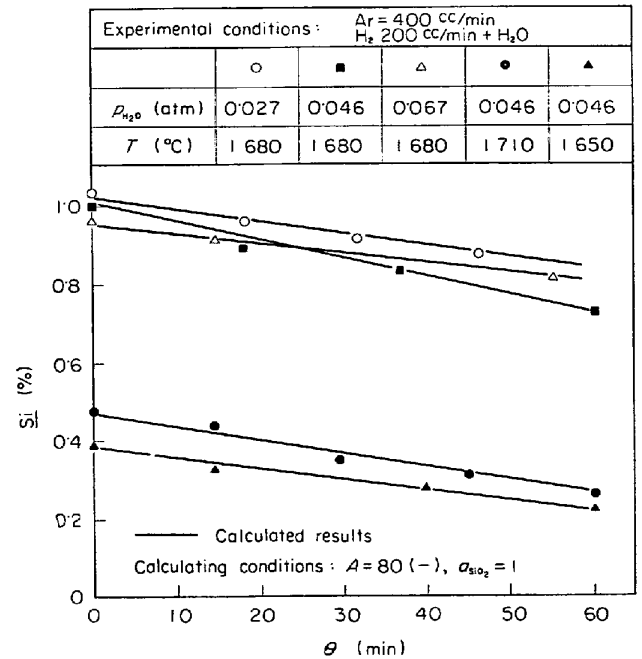


Fig. 3. Comparison of calculated results with data observed by KAWAI et al.<sup>7)</sup> about the concentration of silicon in Fe-Si alloys.

系についても同じ値を採用した。

計算結果と実験値を比較したのが Fig. 3 であるが、実験の際の温度、濃度、および水蒸気分圧のいろいろな実験条件が含まれているにもかかわらず、計算値と実験値はよい一致を示している。

2.3.2 Fe-C-Si 系

この系は、川合ら<sup>7)</sup>が、MgO ルツボで、Ar-H<sub>2</sub>O 系の混合ガスを用い、水蒸気分圧と溶鋼の温度を変えて実験を行なっている。また二杓ら<sup>9)</sup>も、MgO ルツボで、Ar-CO<sub>2</sub> 系の混合ガスを用いて実験を行なっている。この場合、(14)式は(14-2)式、(15)式は(15-2)、(15-1)式で表わされる。

$$\int_0^\theta B \cdot d\theta = (C_O - C_{i,o}) + (M_O/M_C)(C_{i,c} - C_C) + 2(M_O/M_{Si})(C_{i,si} - C_{Si}) \dots\dots\dots (14-2)$$

$$C_O \cdot C_C = p_{CO} / \exp\{2.303(-1160/T - 2.003)\} \cdot (C_{i,c} \times 10^3)^2 \dots\dots\dots (15-2)^{8)}$$

Fe-Si 系の場合と同様に、 $a_{SiO_2}=1$  とし、 $p_{CO}$  分圧については、脱炭速度の遅い川合ら<sup>7)</sup>の場合には  $p_{CO}=0.1$  atm を、さらに脱炭速度の速い二杓ら<sup>9)</sup>の場合には  $p_{CO}=0.5$  atm を採用した。後述の他の系についても、 $p_{CO}$  の値には、各研究者の実験における脱炭速度を考慮して 0.5 atm あるいは 0.1 atm を採用した。

計算結果と実験値を比較したのが Fig. 4, Fig. 5 であり、実験の際の溶鋼の温度、各成分濃度、酸化性ガスの種類、および実験者の相違にもかかわらず両者の間に

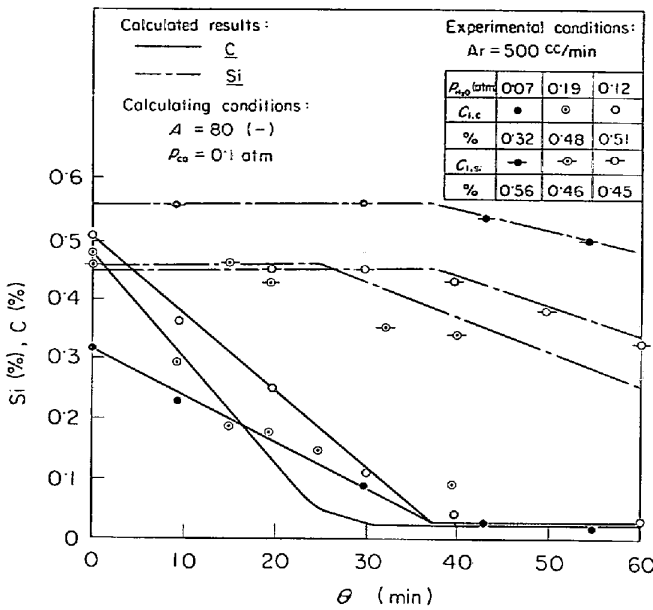


Fig. 4. Comparison of calculated results with data observed by KAWAI et al.<sup>7)</sup> about the concentrations of carbon and silicon in Fe-C-Si alloys at 1650°C.

比較的良好一致が得られている。

さて、ルツボ実験では、ガス側の境膜内物質移動が律速過程になると考えられるが、脱炭反応のようにモル数の増加を伴う場合には、脱炭反応速度の変化によつて起こるガス側の境膜内物質移動の変化が顕著になり、溶鋼表面上の  $p_{CO}$  分圧は脱炭反応に伴つて変化するものと考えられよう。脱炭速度の非常に大きい場合についての実験結果を説明するためには、Fig. 6 に示したように、非常に大きな  $p_{CO}$  の値を採用しなければならなかつた。

2.3.3 Fe-C-Mn 系

この系については、二杓ら<sup>9)</sup>が MgO ルツボで、Ar-CO<sub>2</sub> 系の混合ガスを用いて実験を行なつている。この場合には、(14)式は(14-3)式、(15)式は(15-3)式および(15-2)式で表わされる。

$$\int_0^\theta B \cdot d\theta = (C_O - C_{i,O}) + (M_O/M_C)(C_{i,C} - C_C) + (M_O/M_{Mn})(C_{i,Mn} - C_{Mn}) \dots\dots\dots (14-3)$$

$$C_O \cdot C_{Mn} = \frac{M_{MnO}}{M_{Mn}} \cdot \exp\{2 \cdot 303(-15050/T + 6 \cdot 81)\} \cdot (C_{i,C} \times 10^2)^2 \dots\dots\dots (15-3)^{9)}$$

$a_{MnO}$  の値については、Mn-O系の状態図<sup>10)</sup>に基づいて、 $a_{MnO} = 1$  とした。他のデータはすべて実験条件のデータを採用して計算した。計算結果を実験値とともに Fig. 7 に示す。マンガン濃度の高い実験の場合、実測値と計算値との間に若干の差異が見られるが、これはマンガンの蒸気圧が高いことに関係するのでないかと考え

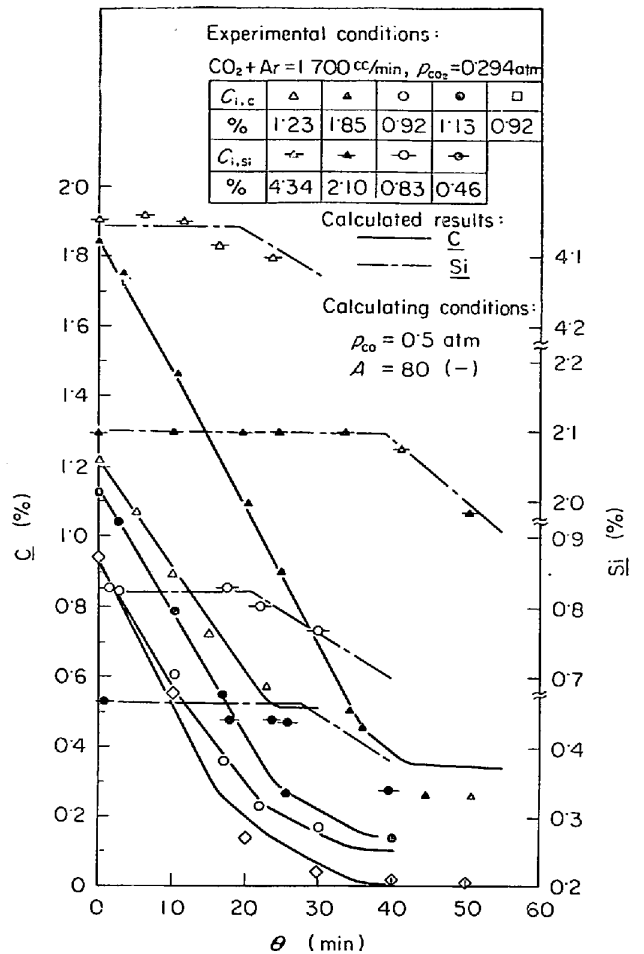


Fig. 5. Comparison of calculated results with data observed by NURI et al.<sup>9)</sup> about the concentrations of carbon and silicon in Fe-C-Si alloys at 1600°C.

られる。マンガン濃度が低い場合のマンガン濃度および炭素濃度については、実験値と計算値は比較的良好一致が得られている。

2.3.4 Fe-C-Cr 系

この系については、二杓ら<sup>9)</sup>が MgO ルツボで、Ar-CO<sub>2</sub> 系の混合ガスを用いて実験を行なつている。この場合には、(14)式は(14-4)式、(15)式は(15-4)、(15-2)式で表わされる。

$$\int_0^\theta B d\theta = (C_O - C_{i,O}) + (M_O/M_C)(C_{i,C} - C_C) + 2(M_O/M_{Cr})(C_{i,Cr} - C_{Cr}) \dots\dots\dots (14-4)$$

$$C_O^2 \cdot C_{Cr} = \frac{[a_{FeCr_2O_4} / \exp\{2 \cdot 303(-54300/T + 23 \cdot 44)\}]^{1/2}}{(C_{i,C} \times 10^2)^3} \dots\dots\dots (15-4)^{9)}$$

$a_{FeCr_2O_4} = 1$  とし、他のデータは実験条件のデータを採用して計算を行なつた。計算結果を実験値とともに、Fig. 8 に示す。炭素濃度、クロム濃度の推移は両者とも比較的良好一致が得られている。

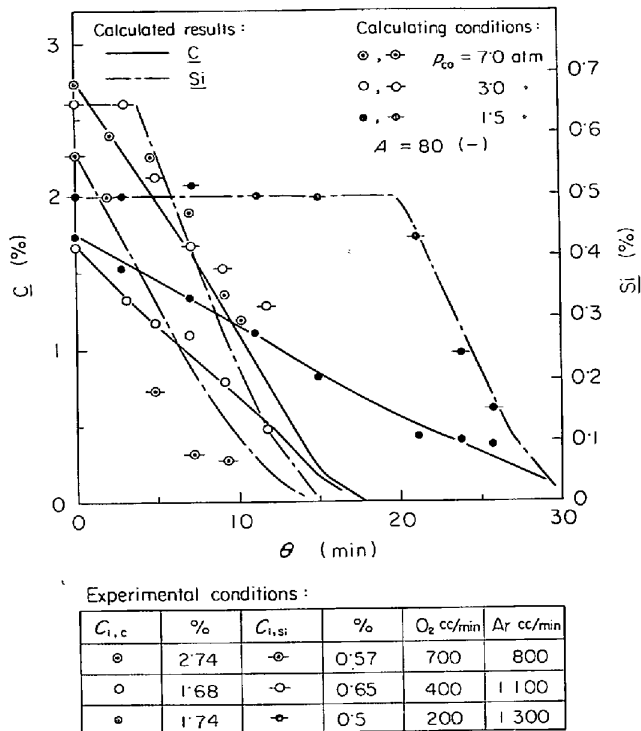


Fig. 6. Comparison of calculated results and data observed by KAWAI et al.<sup>7)</sup> about the concentrations of carbon and silicon in Fe-C-Si alloys at 1600°C.

2.3.5 Fe-Si-Mn 系

この系については、川合ら<sup>7)</sup>が MgO ルツボで、Ar-H<sub>2</sub>O 系の混合ガスと Ar-O<sub>2</sub> 系の混合ガスを用いた実験を行なっている。この場合には、(14) 式は (14-5) 式、(15) 式は (15-1)、(15-3) 式で表わされる。

$$\int_0^\theta Bd\theta = (C_O - C_{i,O}) + 2(M_O/M_{Si})(C_{i,Si} - C_{Si}) + (M_O/M_{Mn})(C_{i,Mn} - C_{Mn}) \dots\dots\dots (14-5)$$

a<sub>MnO</sub> および a<sub>SiO<sub>2</sub></sub> の値については、スラグ組成が精錬時間の経過に伴って変わるため、溶鋼中のマンガン濃度とケイ素濃度の関数として次のように表わして計算を行なった。

$$a_{SiO_2} = \frac{(C_{i,Si} - C_{Si})/M_{Si}}{(C_{i,Si} - C_{Si})/M_{Si} + (C_{i,Mn} - C_{Mn})/M_{Mn}} \dots\dots\dots (18)$$

$$a_{MnO} = \frac{0.2(C_{i,Mn} - C_{Mn})/M_{Mn}}{(C_{i,Mn} - C_{Mn})/M_{Mn} + (C_{i,Si} - C_{Si})/M_{Si}} \dots\dots\dots (19)$$

(18) 式は、活量がモル分率に等しいという考えに基づいて表わした式である。(19) 式については、ケイ素濃度とマンガン濃度の計算結果が実験値とよく一致するようにモル分率の 0.2 倍の値を採用したが、モル分率にこのような補正を加える必要があった理由については不明である。計算結果と実験値とを合せて Fig. 9 に示した。

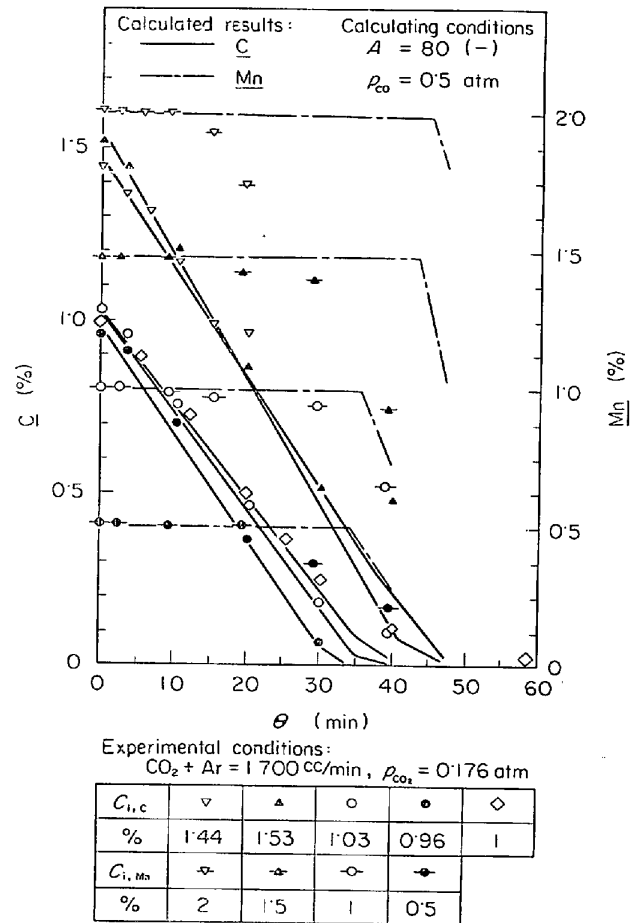


Fig. 7. Comparison of calculated results with data observed by NIIRI et al.<sup>9)</sup> about the concentrations of carbon and manganese in Fe-C-Mn alloys at 1600°C.

2.4 優先酸化現象の定量化

前述のように、LD 転炉吹錬でみられる脱ケイ素と脱マンガン反応の優先現象とルツボ実験でみられる脱炭反応優先の現象について定性的な説明を行なったが、これらの現象について定量的な説明を行なうために、溶鋼の温度だけを変化させ、他の条件は一定にして (14-2) 式 (15-1) 式、(15-2) 式に基づいて計算した結果を Fig. 10 に示す。

Fig. 10 で、一点鎖線はルツボ実験を想定して、吹錬期間を通じて 1600°C に一定に保った場合であり、実線は LD 転炉吹錬を想定して、吹錬経過時間に対して直線的に温度を 1200°C から 1600°C まで上昇させた場合の計算結果である。

一点鎖線の場合、まず脱炭反応が起こり、低炭素領域に入ってから脱ケイ素反応が起こり始めている。いつばう、実線の場合には、まず脱ケイ素反応が起こり、引き続いて脱炭反応が起こっており、従来、LD 転炉吹錬の場合に認められているような脱炭反応の第 1、第 2、第

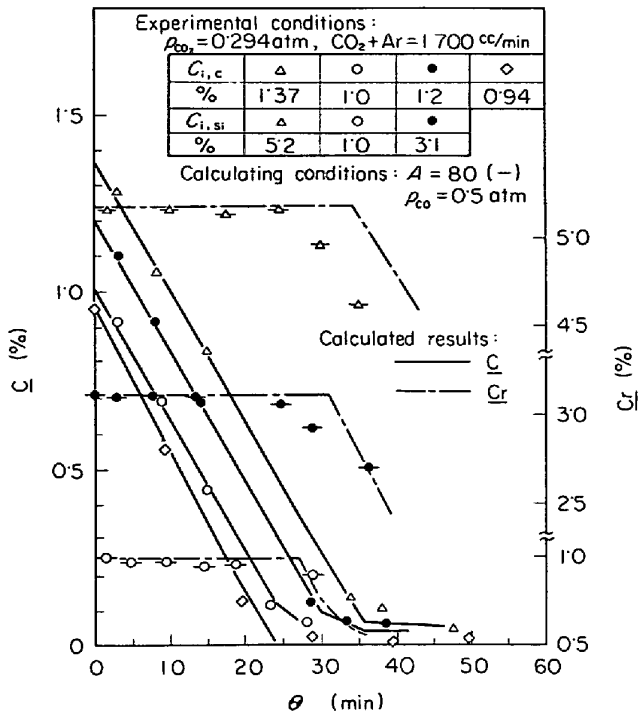


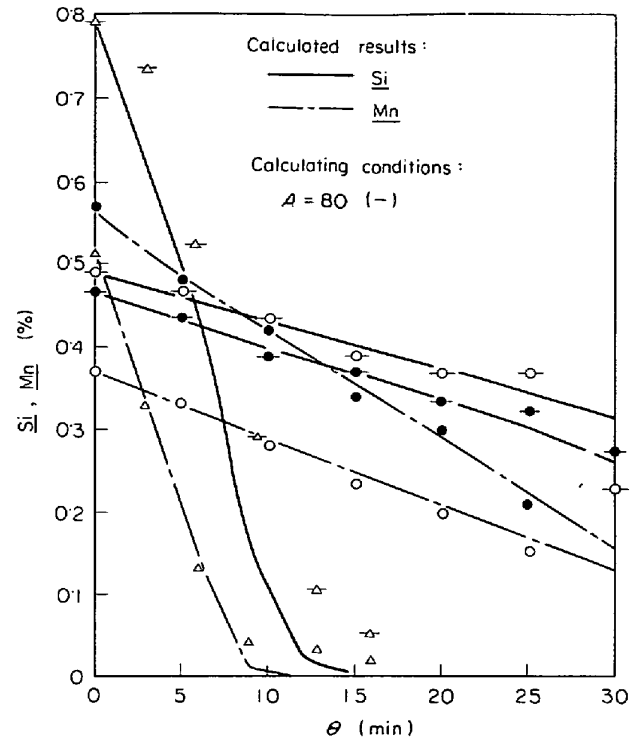
Fig. 8. Comparison of calculated results and data observed by NITRI et al.<sup>9)</sup> about the concentrations of carbon and chromium in Fe-C-Cr alloys at 1600°C.

3期りの推移の特徴がよく示されている。

実際のLD転炉の吹錬の場合には、溶鋼中には成分として、炭素、ケイ素のほかにマンガン、リン、イオウなどが含まれているので溶鋼は多成分系であり、石灰の溶化に伴ってスラグ中の各成分の活量も変化し、また、スクラップが装入されているため溶鋼の温度も未溶解のスクラップの影響を受けるというようなきわめて複雑な場合であるが、ルツボ実験の場合とともに酸化反応の優先現象は上述のモデルによつて定量的に説明できるものと考えられる。

2.5 無次元数AとBの考察

ここで、(14)式および(16)式で導入された無次元数AとBについて述べる。これらの定義式は  $A \equiv I\theta_t = U_j\theta_t/W$ ,  $B = S\theta_t/WC_{i,c}$  である。Aは溶鋼の単位質量当たりの物質移動量を規定する項であり、与えられた精錬時間については、Aが大きいということは、溶鋼の混合がよく行なわれていることを意味するものと解釈できる。Bは有効酸素の供給量と溶鋼中の初期炭素量との比を表わす無次元項である。Aは溶鋼中の各成分の濃度と平衡濃度との差がどれほどの大きさになっているかを示すもので、(16)式、(17)式から  $A = \infty$  では  $C_j = C_j^*$  ( $j = 1 \sim n$ ) となり、 $A = 0$  では  $C_1 = \int_0^\theta B d\theta + C_{i,1}$ ,  $C_j = C_{i,j}$  ( $j = 2 \sim n$ ) となる。



Experimental conditions							
$C_{i,si}$	%	$C_{i,mn}$	%	°C	$P_{H_2O}$ (atm)	$O_2$ cc/min	Ar cc/min
$\Delta$	0.79	$\triangleleft$	0.52	1600	0	200	1300
$\circ$	0.48	$\circ$	0.37	1650	0.07	0	500
$\bullet$	0.47	$\bullet$	0.56	1650	0.12	0	500

Fig. 9. Comparison of calculated results and data observed by KAWAI et al.<sup>7)</sup> about the concentrations of silicon and manganese in Fe-Si-Mn alloys at 1600 and 1650°C.

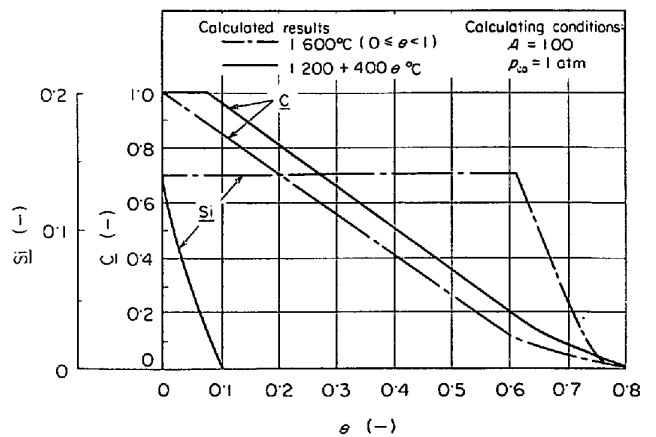


Fig. 10. Effects of the temperature of molten steel on the transitional variations of the concentrations of carbon and silicon.

すなわち、溶鋼の混合がよく行なわれるほどAの値は大きくなるが、Aの値が非常に大きい場合には、溶鋼中の各成分の濃度  $C_j = (j = 1 \sim n)$  は(14)、(15)式に基づ



いて、吹錬時間の経過に伴って推移する平衡濃度  $C_j^*$  に近くなっている。ところで、 $C_j^*$  は最低の濃度であるから、この場合、溶鋼中の酸素濃度がきわめて低い値になる。いつぼう、溶鋼の混合が不十分であれば、 $A$  の値は小さくなるが、 $A$  の値が非常に小さい場合には、供給された酸素は溶鋼内に蓄積され、酸素以外の成分の濃度はそれぞれ初期濃度  $C_{i,j}$  の値からほとんど変化しなくなる。この場合、酸素濃度  $C_i$  が各種酸化反応にあずからないから、酸素濃度はきわめて高い値になる。

溶鋼中の酸素濃度の高低が鋼の品質に大きな影響を及ぼすことはよく知られているが、ここで取り扱っている各種精錬装置\*において、酸素濃度レベルが  $A$  と  $B$  によって決定されることになる。このことに基づいて、 $A$ 、 $B$  の値をスケールアップに応用することも考えられよう。一定の吹錬時間で、送酸速度を大きくすれば、 $B$  の値は増加して、溶鋼中酸素濃度は高くなるが、 $A$  はこの濃度増加を減殺することになる。ここで、 $B$  は操作変数によって求められるが、 $U_j$  が操作変数の関数として表現されない限り、 $A$  の値は操作変数から算出することはできない。そこで、精錬装置について、濃度変化に関する実測データを使つて、実測値と本報のモデルによる計算結果とが合致するような  $A$  の値を求めておけば、溶鋼の混合の程度を増加させることによつて、 $A$  の値を増加させた場合に、酸素濃度レベルをどの程度にまで低下させることが可能かという情報を得ることができよう。

本解析で取り扱った成分に関する限り、 $U_j$  が各成分によつて変化しないことがわかつたので、 $A$  の値は成分の種類に関係なく同じ値を採用してよいことが推察される。したがつて、溶鋼中の各種成分変化の推移を1つの  $A$  の値と  $B$  の値でもつて、ほぼ把握できることになり、 $A$  はLD転炉操業において“凹み深さ”のように、プロセス変数の推移を推定するに重要な指数として活用できるものと考えられる\*。

### 2.6 溶鋼内成分の変動の効果

吹錬途中、何らかの原因により溶鋼成分の濃度に変動が起こつた場合、溶鋼内成分によつて作られる状態空間内で、加えられた変動がどのように推移していくかという問題について考察してみる。

溶鋼成分の濃度変化が(14)、(15)、(16)、(17)式に基づくものと考えれば、溶鋼成分の濃度  $C_j$  ( $j=1\sim n$ ) に微小な変動  $\delta C_j$  ( $j=1\sim n$ ) が生じた場合には、(16)、(17)式は次の(20)、(21)式のようになる。

$$d(C_1 + \delta C_1)/d\theta = A(C_1^* - C_1 - \delta C_1) + B \dots\dots (20)$$

$$d(C_j + \delta C_j)/d\theta = A(C_j^* - C_j - \delta C_j), \quad j=2\sim n \dots\dots\dots (21)$$

(20)、(21)式からそれぞれ(16)、(17)式を差し引くと、微小変動  $\delta C_j$  ( $j=1\sim n$ ) の時間変化について(22)式が得られる。

$$d(\delta C_j)/d\theta = -A \cdot \delta C_j, \quad j=1\sim n \dots\dots\dots (22)$$

変動幅を  $\delta C_{d,j}$  とし、(22)式を積分すると次の(23)式が得られる。

$$\delta C_j = \delta C_{d,j} \cdot \exp(-A\theta), \quad j=1\sim n \dots\dots\dots (23)$$

いま考えている状態空間内で、変動を加えた場合の濃度変化の軌道と変動を加えなかつた場合の軌道との間の距離を  $l$  とすると、 $l$  は(24)式で示される。

$$l = \left( \sum_{j=1}^n \delta C_j^2 \right)^{1/2} = \left( \sum_{j=1}^n \delta C_{d,j}^2 \right)^{1/2} \cdot \exp(-A\theta/2) \dots\dots\dots (24)$$

(24)式は吹錬時間  $\theta$  に関して、単調に減少する関数であり、 $\theta = \infty$  で  $l = 0$  となる。すなわち、精錬時間中のどの時刻にどのような大きさの溶鋼成分濃度の変動が加わつても、加えられた変動はおのずから変動を打ち消す方向へ軌道を修正していることを示している。これは先に著者らがスクラップの融解過程の解析で見いだした溶鋼に加えられた変動がスクラップによつて補償される効果<sup>11)12)</sup>に類似する効果と考えられる。

## 3. 結 言

有効酸素の供給速度、溶鋼の混合および溶鋼の温度の効果に着目して展開したモデルに基づいて、LD転炉吹錬において酸素供給速度の差によつて生ずる溶鋼内  $C$ - $O$  濃度関係の差異、平炉精錬とLD転炉吹錬およびルツボ実験のデータに見られる  $C$ - $O$  の濃度関係の相違の現象について定性的説明を加え、さらにLD転炉吹錬でみられる脱ケイ素と脱マンガン反応の優先現象とルツボ実験にみられる脱炭反応優先の現象について定量的な説明を行なつた。

次に、本モデルの展開に当たつて、溶鋼の単位質量当たりの物質移動量を規定し、かつ、溶鋼の混合の程度と重要な関係にある無次元項  $A$  と有効酸素の供給量と溶鋼中の初期炭素量との比を表わす無次元項  $B$  を提出し、これら無次元項が溶鋼中の各成分濃度の推移を決定する際、重要な因子となることを示した。

なお、本モデルによつて、ルツボ実験の Fe-Si 系、Fe-C-Si 系、Fe-C-Mn 系、Fe-C-Cr 系、Fe-Si-Mn 系について他の研究者が得た実験結果が定量的に説明できることを示した。さらに、本モデルに基づいて、溶鋼内の各成分濃度に加えられた変動の推移を解析して溶鋼に固有の補償効果を説明した。

\* 脱ガス装置では、酸素分子としての脱ガスおよび酸素の吸収がないと考えられるので、 $A$  のみによつて決まる。

終わりに、本研究の遂行に協力された守崎幸夫氏に感謝します。

## 記 号

$A$ : 無次元数 $= I\theta_t = U_j\theta_t/W$	(-)
$a_j$ : $j$ 成分の活量	(-)
$B$ : 無次元数 $= S\theta_t/WC_{i,c}$	(-)
$C_j$ : $j$ 成分の濃度 (%) , (kg(j)/kg(Fe))	
$c_j$ : 無次元化した $j$ 成分の濃度 $= C_j/C_{i,c}$	(-)
$F_j$ : (5) 式の関数形 (kg(O)/kg(Fe))	
$f_j$ : (15) 式の関数形	(-)
$I$ : 溶鋼の混合の程度を表わす因子	(1/sec)
$K(T)$ : 平衡定数 (atm · kg(Fe) <sup>2</sup> /kg(O) · kg(C))	
$l$ : 状態空間内の距離	(-)
$M_j$ : $j$ 成分の分子量 (kg/kg mol(j))	
$N_j$ : $j$ 成分の総括移動速度 (kg(j)/sec)	
$n_{j,k}$ : $k$ 番目の素過程における $j$ 成分の移動速度 (kg(j)/sec)	
$p_j$ : $j$ 成分の分圧 (atm)	
$R_{j,k}$ : $k$ 番目の素過程の抵抗 (sec/kg(Fe))	
$S$ : 有効酸素の供給速度 (kg(O)/sec)	
$T$ : 溶鋼の温度 (°K)	
$t$ : 無次元化した溶鋼温度 $= T/T_i$	(-)
$U_j$ : $j$ 成分の総括反応速度定数 (kg(Fe)/sec)	
$W$ : 溶鋼質量 (kg(Fe))	
$\alpha_j$ : 化学量論係数	(-)

$\theta_t, \theta$  : 全吹錬時間, 吹錬経過時間 (sec)  
 $\theta$  : 無次元化した吹錬時間  $= \theta/\theta_t$  (-)

## 添 字

l : 酸素, d : 変動, i : 初期値, \* : 平衡値

## 文 献

- 1) 玉本, 池田, 丸川: 鉄と鋼, 54(1968)2, p. 381
- 2) 森, 野村: 鉄と鋼, 55(1970)11, S 460
- 3) F. I. BASHLIY, V. P. LUEGIN, V. I. YAVOYSKIY, M. F. PANIN, and G. S. KOLGANOV: Izv. VUZov, Cher. Met., (1970)3, p. 32
- 4) M. P. KVITKO, K. A. BLINOV, Yu. V. FILATOV, V. N. USTYUZHMIN, and L. S. NECHAEV: Stal in English, (1970)6, p. 428
- 5) 渡辺, 山口, 手塚, 一戸: 鉄と鋼, 57 (1971)4, S 259
- 6) 根本, 川和, 坂田, 大久保: 日本鋼管技報, 50 (1970), p. 21
- 7) 川合, 森: 鉄と鋼: 56(1970)6, p. 695
- 8) 日本学術振興会, 製鋼第19委員会: 製鋼反応の推奨平衡値, (1968), p. 40, p. 2, p. 73, p.112, [日刊工業新聞社]
- 9) 二村, 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 55(1969)6, p. 437
- 10) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, (1963), p. 466, Fig 7B-10, [Addison-Wesley Pub. Co.]
- 11) 浅井, 鞭: 鉄と鋼, 56(1970)5, p. 546
- 12) 浅井, 鞭: 鉄と鋼, 57(1971)8, p. 1331