

## 論 文

UDC 669.187.26 : 669.046.55

## 取鍋精錬法における精錬反応と精錬限界について\*

梅 沢 一 誠\*\*・梶 岡 博 幸\*\*\*

On Several Slag-Metal Reactions and Refining Abilities  
of the Ladle Furnace

Kazushige UMEZAWA and Hiroyuki KAJIOKA

## Synopsis:

Several Slag-metal reactions and refining abilities of the ladle furnace (LF PROCESS) have been studied. The results obtained from these studies are as follows:

- (1) Desulfurization is dependent of slag basicity, reducing degree of slag and agitation of melt. (2) The numerical value of sulfur distribution coefficient is above a hundred. (3) Deoxidation is dependent on aluminium content of metal, slag basicity, agitation of melt and lining refractory. (4) Total oxygen content after treatment is below 20 ppm in the case of Al-Si killed steel, below 35 ppm in the case of Si-Mn killed steel. (5) Hydrogen absorption is caused by flux, so hydrogen content is dependent on drying degree of flux. (6) Nitrogen content is controllable in the required range from 20 ppm to 80 ppm by the way of alloy addition at tapping from BOF.

## 1. 緒 言

近年高級鋼の品質や生産性向上のため、多くの取鍋における溶鋼処理法が開発され実用化されつつある。本研究の対象である LF 法も取鍋精錬法の 1 種であるが、精錬手段として加熱、攪拌、スラグ精錬の 3 つの機能を有しており、他の取鍋精錬法、たとえば VOD 法<sup>1)</sup>、VAD 法<sup>2)</sup>、ASEA-SKF 法<sup>3)</sup> などにくらべて、スラグによる溶鋼の清浄化効果を強く期待しているところに特徴がある。

一般に新しい装置をその機能を十分発揮させて使用するためには、最適操業方式を確立するとともに、その装置の技術限界と適用範囲を明確にする必要がある。

著者らは転炉-LF 法の組み合わせにより、高級鋼の溶製技術の確立を行なってきた<sup>4)</sup>。その中で LF 法の特徴を明らかにするため行なつた試験結果につき報告する。特に LF 法の特徴であるスラグによる精錬効果について、スラグ-メタル間の各種反応現象の把握とその精錬限界につき詳述した。

## 2. 試 験 条 件

各種試験は八幡製鉄所の 60T LF 装置を用いて行な

つた。Fig. 1 に装置の模式図を示す。本装置では転炉で所定の [C]含有量と温度に調整した溶鋼を取鍋に受け、酸化スラグを除滓後、還元スラグ造滓のためのフラックスおよび Si, Mn などの合金を投入して上部を炉ぶたで密閉した状態で通電を行ないながら精錬する。なお本試験での Al の投入はフラックスが滓化した後行なつた。また鋼浴の攪拌は取鍋底部のポーラスプラグより Ar を吹込んで行ない、所定の精錬が完了し温度が確保された状態で成分調整を行ない処理を終了する。

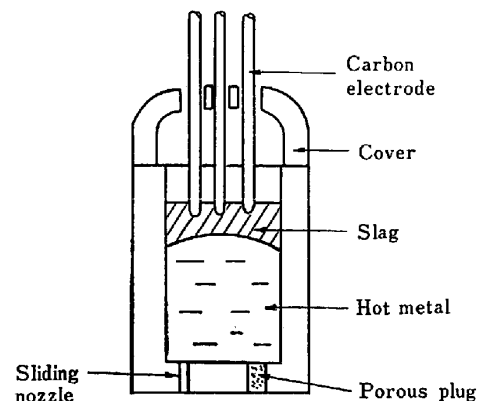


Fig. 1. Schematic model of ladle furnace (ladle inner diameter : 2140 mm)

\* 昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 2 月 22 日受付 (Received Feb. 22, 1977)

\*\* 新日本製鉄(株)広畑製鉄所 (Hirohata Works, Nippon Steel Corp., 1 Fuji-cho Hirohata-ku Himeji 671-11)

\*\*\* 新日本製鉄(株)生産技術研究所 工博 (Process Technology R. & D. Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Experimental conditions.

Condition	Range
Weight of molten steel	50~60 t/Heat
Weight % of slag	3~4 % of steel
Amount of Aluminium addition	0~70 kg/Heat
Ar gas flow rate	30~200 Nl/min
Lining refractory of ladle	ZrO <sub>2</sub> -30%SiO <sub>2</sub> Brick High Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Brick
Temperature for treatment	1 600~1 700°C

Table 2. Chemical composition of slag (wt%).

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	MnO	CaF <sub>2</sub>
55~65	5~20	5~20	3~7	<0.5	<1.0	5

試験はこのような操業パターンのもとで、Table 1 のような操業条件を変更して行なった。Table 2 に使用したスラグの組成範囲を示す。溶製鋼種は主として Al-Si キルド鋼であるが、脱酸試験のみ Si-Mn キルド鋼を追加した。サンプリングは、溶鋼、スラグとも 30 mmφ × 70 mm の鉄製サンプラーで行なったが、[H]、[N]、T[O] 分析試料は 5 mmφ のシリカ製真空サンプラーで行なった。

### 3. 試験結果と検討

#### 3.1 脱硫反応と脱硫限界

##### 3.1.1 脱硫挙動とその解析方法

LF 法においては強還元性スラグの生成と、Ar 吹込みによる鋼浴、スラグの攪拌効果により脱硫が進行する。Fig. 2 に溶鋼[S]含有量および対応するヒートのスラグ(S)含有量の変化の1例を示す。処理時間の範囲内では脱硫はまだ平衡に達しておらず、このままでは脱硫限界は不明である。(S)の増加が初期にスムーズでないヒートがあるが、これは滓化が遅れた場合に起こり、脱硫反応の解析には滓化完了の時間を基準にとる必要がある。実炉における脱硫反応の解析においては、スラグが多元素系である上にこのような未滓化スラグの問題やさらに処理中の温度変化もあるので、できるだけ現象をマクロ的に把握する必要がある。

脱硫反応を1次反応と仮定し(1)式のように表わすことにする。

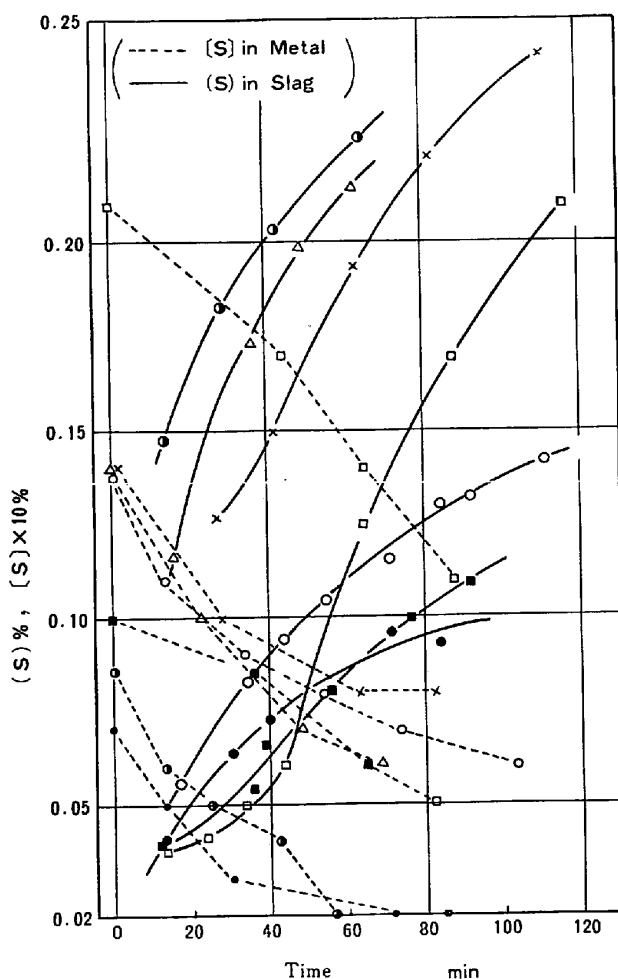
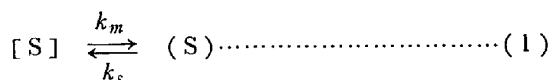


Fig. 2. Desulfurization behavior in ladle furnace.

(1) 式による反応速度は、反応速度式および S の物質収支式よりつぎの2つの式で表わされる。

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d(S) \cdot m/100}{dt} &= A \{k_m[S] - k_s(S)\} \dots \dots \dots (2) \\ -\frac{d[S]}{dt} &= \frac{m}{M} \cdot \frac{d(S)}{dt} \dots \dots \dots (3) \end{aligned} \right.$$

m : スラグ量 (g) M : 溶鋼量 (g) (S)/[S] : スラグおよび溶鋼 S 含有量 (%) A : 取鋼断面積 (cm<sup>2</sup>) t : 時間 (min) k<sub>m</sub>, k<sub>s</sub> : 反応速度定数 (g · cm<sup>-2</sup> · min<sup>-1</sup> per unit concentration)

(2), (3) 式より [S] および (S) はおのおのつぎのように表わせる。

$$(S) = a \exp(-at) + b \dots \dots \dots (4)$$

$$[S] = -m/M \cdot a \exp(-at) + c \dots \dots \dots (5)$$

ここで a, b, c は定数であり、α は (6) 式のとおりである。

$$\alpha = 100 A (k_m/M + k_s/m) \dots \dots \dots (6)$$

b および c はそれぞれスラグ、溶鋼中の S 含有量の到達限界値 (S)<sub>t=∞</sub>, [S]<sub>t=∞</sub> に相当するので、溶鋼-スラグ

間の S の平衡分配係数  $K$  はつぎのように表わされる。

$$K = k_m/k_s = b/c \dots\dots\dots (7)$$

(4), (5) 式を変形して (8), (9) 式が得られる。

$$\left\{ \begin{aligned} \log \left\{ \frac{d(S)}{dt} \right\} &= -\frac{\alpha}{2.303} t + \log(-a\alpha) \dots (8) \\ \frac{[S]}{(S)} &= \left( \frac{m}{M} \cdot b + c \right) \cdot \frac{1}{(S)} - \frac{m}{M} \dots\dots\dots (9) \end{aligned} \right.$$

(8) 式から  $d(S)/dt$  と  $t$  の関係より  $\alpha$ ,  $a$  を求め, (9) 式から  $[S]/(S)$  と  $1/(S)$  の関係より  $(m/M \cdot b + c)$  が求めれば, (6), (7) 式をもとに各定数が決定できる。

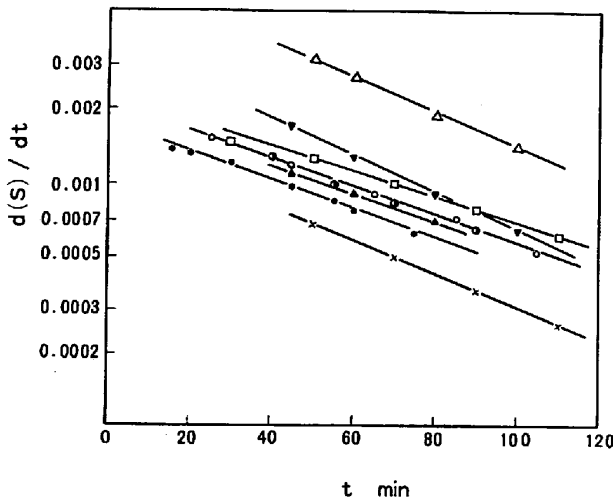


Fig. 3. Relationship between  $d(S)/dt$  and time  $t$ .

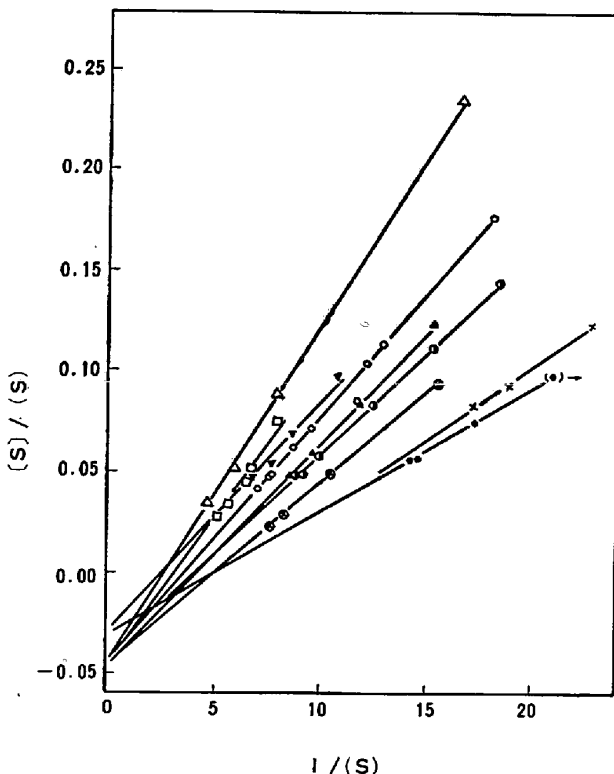


Fig. 4. Relationship between  $[S]/(S)$  and  $1/(S)$ .

Fig. 3 に  $d(S)/dt$  と  $t$  の関係を示す。  $d(S)/dt$  は Fig. 2 のグラフより勾配を読みとり求めたものであるが、直線関係が成立している。また Fig. 4 に  $[S]/(S)$  と  $1/(S)$  の関係を示すが、直線関係にあると同時に切片が本試験のスラグ重量比 0.03~0.04 に対応していることが認められる。 Fig. 3, Fig. 4 よりこのような解析方法により脱硫速度、脱硫限界のマクロ的な把握が可能と考えられる。

3.1.2 脱硫反応に影響する要因

Fig. 5 に S の平衡分配係数とスラグ塩基度の関係を示す。当然のことながらスラグ塩基度の上昇とともに平衡分配係数が大きくなり、塩基度 2.3 以上になると 100 を越える。ただし実操業においては塩基度 3.0 以上ではフラックスの滓化が困難になるので、実用上は塩基度 2.3~2.7 を目標にフラックスの組成を選択することが望ましいといえる。

一方脱硫反応は雰囲気還元性の程度に左右されることが一般に知られているが、還元性の尺度としてスラグ中の低級酸化物 (FeO), (MnO) 含有量が考えられる。ある塩基度の範囲を限つて (FeO+MnO) 含有量と S の平衡分配係数との関係を示すと Fig. 6 のようになり (FeO+MnO) が平衡分配係数に強く影響することがわかる。(FeO) の効果については、すでに J. CHIPMAN<sup>5)</sup> らにより明らかにされているが、実炉においては (FeO) のみならず (MnO) 含有量を含めて考えた方が、現象をよく説明できる。

実際の脱硫操作においては、反応の平衡とともに反応

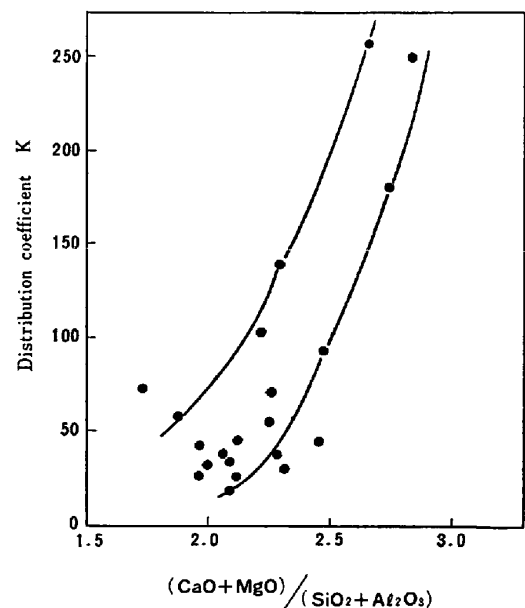


Fig. 5. Effect of slag basicity on distribution coefficient of sulfur.

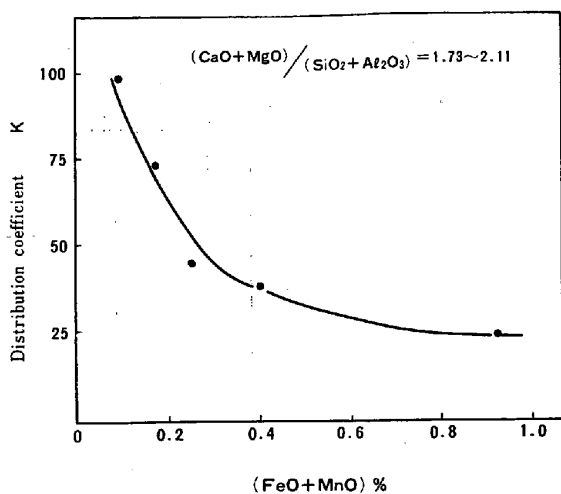


Fig. 6. Effect of (FeO+MnO) content of slag on distribution coefficient of sulfur.

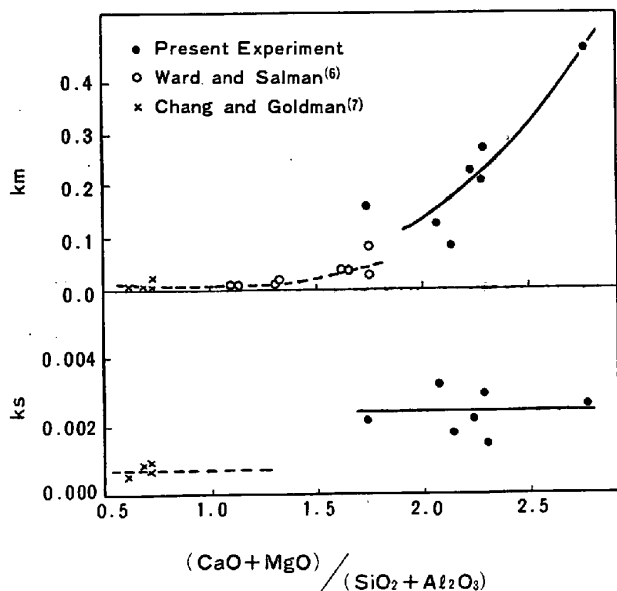


Fig. 7. Effect of slag basicity on reaction rate constants  $k_m$  and  $k_s$ .

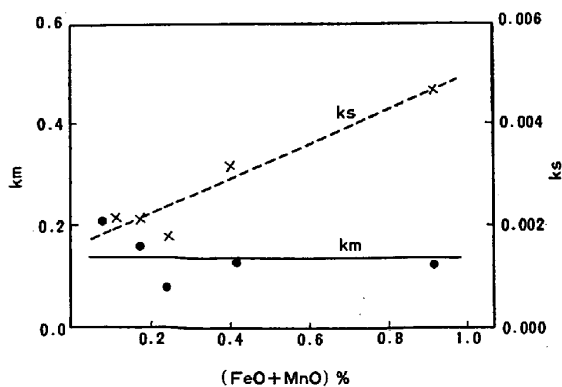


Fig. 8. Effect of (FeO+MnO) content of slag on reaction rate constants  $k_m$  and  $k_s$ .

速度が重要である。Fig. 7に反応速度定数  $k_m$ ,  $k_s$  とスラグ塩基度の関係を示す。図中に WARD, SALMAN<sup>6)</sup> および CHANG, GOLDMAN<sup>7)</sup> らにより報告されているデータを併記した。これらのデータは銑鉄の脱硫実験でほぼ静止浴とみられ、また実験温度も約 100°C 低いものである。スラグ塩基度が増すと正反応の速度定数  $k_m$  は大きくなり脱硫が進行するが、逆反応の速度定数  $k_s$  はスラグ塩基度と無関係であり、CHANG, GOLDMAN らの結果と同様である。本実験結果の速度定数が他に比べて 2~3 倍大きいのは攪拌効果によるものと考えられる。

平衡分配係数に大きく影響したスラグの (FeO), (MnO) 含有量と反応速度定数の関係を Fig. 8 に示す。(FeO), (MnO) 含有量の効果はスラグ塩基度とは異なり、正反応の速度とは無関係であるが、含有量が増すと逆反応の速度が大きくなり、その結果平衡分配係数を小さくすることがわかる。

以上の結果より、LF 法においては脱硫反応の平衡状態は使用するスラグの塩基度とスラグの還元性の程度で一義的に決まり、高塩基、強還元性精錬が望ましい上に、高塩基性スラグは鋼浴の攪拌とともに脱硫速度を大きくし、実操業の脱硫促進に効果がある。

転炉での吹止め [S] 含有量は 0.015% 程度であるが、これまでに述べた最適脱硫操作を行えば、使用スラグ量が溶鋼の 4% 程度でも転炉-LF 法で 0.002% 以下の極低硫鋼の溶製が可能である。

### 3.1.3 脱硫反応について

これまでの脱硫反応を (1) 式のように考えて現象をマクロ的に取扱ってきたが、実際は次式のような電気化学的反応であり、種々の副次反応をともなつておこる<sup>8)</sup>。



$M = \text{Fe, C, Si, Mn, Al, etc.}$

実炉では Al 添加鋼の場合、処理中にスラグの  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$  は溶鋼の Al により還元され、Si, Mn, Fe が溶鋼中に移行するなどスラグ-メタル界面では複雑な酸化、還元反応が生じており、脱硫反応に関与する主要な副次反応が何であるか明確でないため、反応機構についての詳細な検討はできない。本研究で明らかになった現象としてのスラグ塩基度、スラグの (FeO), (MnO) 含有量の脱硫反応におよぼす効果については、これら副次反応を含む脱硫機構が明らかになった時点で詳細な検討を行なう必要がある。

## 3.2 脱酸反応と脱酸限界

### 3.2.1 脱酸速度と到達酸素含有量に影響する要因

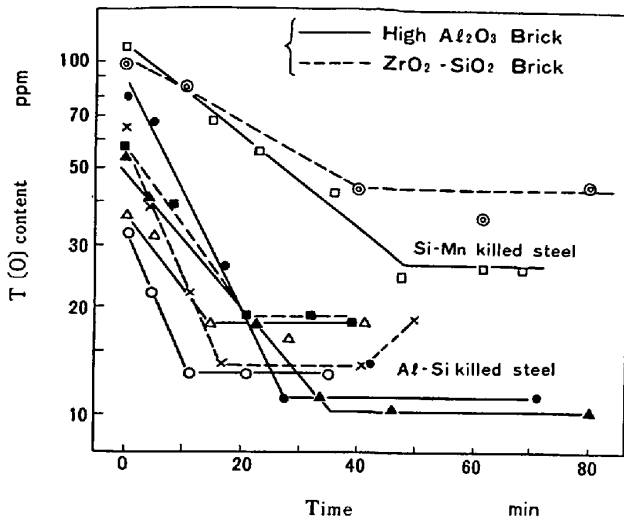


Fig. 9. Deoxidation behavior in ladle furnace.

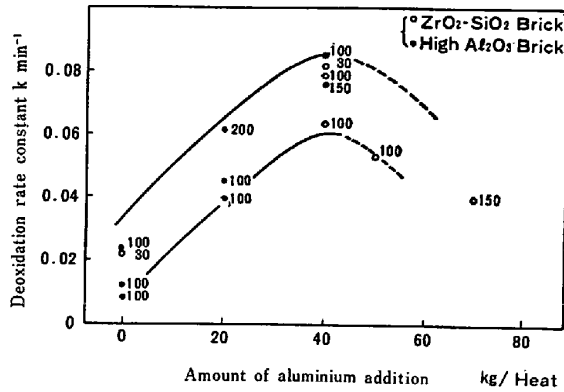


Fig. 10. Effect of aluminium addition, Ar gas flow rate and lining refractory on deoxidation rate constant  $k$ . (Figures indicates Ar gas flow rate Nl/min.)

LF法においては精錬初期に添加される Al, Si, Mn などと反応して溶解酸素は脱酸生成物となり、加熱精錬により生成される強還元性スラグと Ar 吹込みによる鋼浴の攪拌によつて、この脱酸生成物は系外に除去されて脱酸が進行し、清浄な溶鋼が得られるのが特徴である。

Fig. 9 に精錬時の鋼中 T[O] 含有量の変化の 1 例を示す。脱酸は初期には見掛上 1 次反応の形で進行し、ある一定値に達して停滞する。それゆゑ初期の脱酸挙動は (17) 式のように表わすことができる。ここで [O] は全酸素含有量であり、 $k$  は 1 次脱酸速度定数 (min<sup>-1</sup>) である。

$$-\frac{d[O]}{dt} = k[O] \dots \dots \dots (17)$$

Fig. 10 に  $k$  におよぼす各種要因の効果を示す。脱酸速度にもつとも強く影響する要因は初期 Al 添加量であり、取鍋耐火物、Ar 流量の影響は明確ではない。またスラ

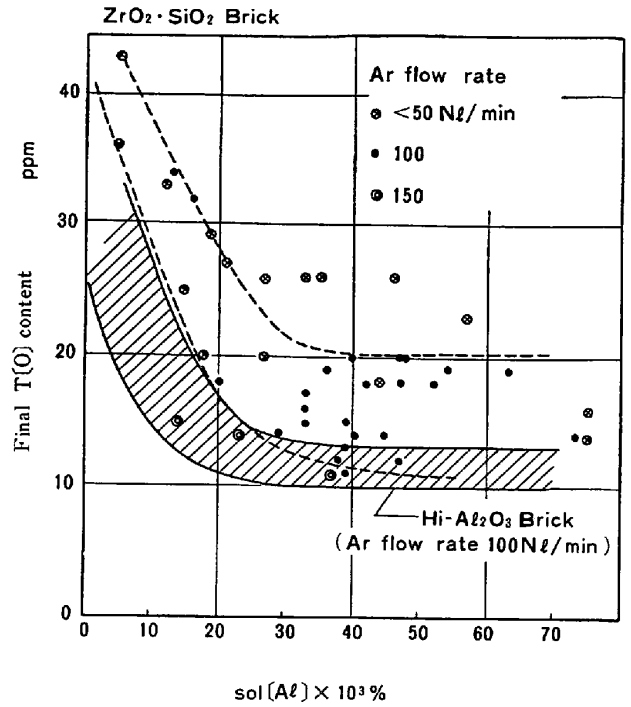


Fig. 11. Effect of aluminium content, Ar gas flow rate and lining refractory on final total oxygen content.

グ組成の影響についても調査したが、ほとんど影響が認められなかった。攪拌強度と 1 次脱酸速度の関係についてはこれまでいくつかの研究結果<sup>9)10)</sup>が報告されており、攪拌強度が増すと脱酸速度が大きくなることが認められているが、本試験範囲では Ar 流量の影響が認められないのは、溶鋼の攪拌程度が異なるほど Ar 流量を変更してないためであろう。

精錬による到達酸素含有量と sol[Al] 含有量、攪拌強度および取鍋耐火物の関係を Fig. 11 に示す。到達酸素含有量とは Fig. 9 で脱酸が停滞している時期の平均酸素含有量のことである。ハイアルミナレンガの場合では sol[Al] 含有量が 0.02% 以上であれば 15 ppm 以下の低い酸素含有量となり、sol[Al] 含有量がこれより低くなると、酸素含有量は増加して、Al 無添加の場合には 25~35 ppm になる。またジルコン質レンガの場合では同一条件下においても、ハイアルミナレンガにくらべて、酸素含有量が高いことがわかる。Ar 吹込みによる攪拌効果については、Ar 吹込速度が大きいほど、酸素含有量は低くなる傾向がある。

これまで明らかになった到達酸素含有量との関係が大きい Ar 吹込速度、取鍋耐火物が一定のヒートで、sol[Al] 含有量が 0.02% 以上のデータにつきスラグ塩基度と到達酸素含有量の関係を示すと Fig. 12 の ● 印の

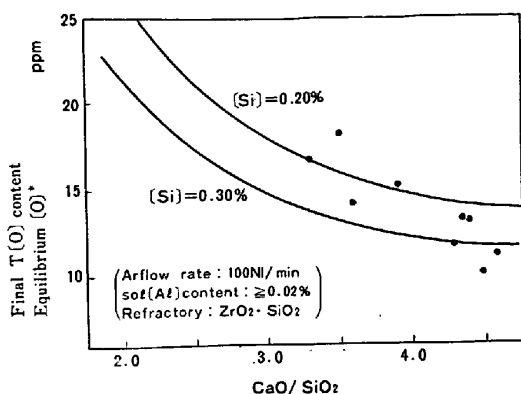


Fig. 12. Effect of slag basicity on final total oxygen content (observed value) and equilibrium oxygen content (calculated value).

ようになる。塩基度の上昇とともに酸素含有量は低くなる。

取鍋耐火物、スラグ組成は初期の脱酸反応への影響は小さく、初期の脱酸には脱酸生成物の系外への排出過程の影響が強く現われているようであるが、末期では溶鋼-スラグ、溶鋼-耐火物間の反応の寄与率が高くなっていくといえる。このことは脱酸反応過程を各段階にわけて考える必要があることを示唆している。

3.2.2 脱酸反応過程

脱酸反応は溶鋼中の脱酸生成物の系外への排出過程と系外からの酸素の供給過程とのバランスにより進行すると仮定すると、脱酸速度式は (18) 式で記述できる。

$$-\left(\frac{d[O]}{dt}\right)_{Total} = -\left(\frac{d[O]}{dt}\right)_{Me_xO_y} - \left(\frac{d[O]}{dt}\right)_{Input} \dots\dots (18)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} -\left(\frac{d[O]}{dt}\right)_{Total} : \text{全体の脱酸速度} \\ -\left(\frac{d[O]}{dt}\right)_{Me_xO_y} : \text{脱酸生成物排出による脱酸速度} \\ \left(\frac{d[O]}{dt}\right)_{Input} : \text{系外からの酸素供給速度} \end{array} \right.$$

以下 Al 添加鋼につき、脱酸過程を 1 次反応で記述できる前期と、見かけの平衡値でバランスする後記にわけて検討する。

(1) 前期脱酸過程

Photo. 1 に Al 脱酸を行なった場合の、各時間での溶鋼中に存在する代表的な脱酸生成物の顕微鏡写真を示す。このヒートでは Si, Mn 添加を行ない造滓が完了した時点で、T(O) は 56 ppm に低下しており、脱酸生成物は微細なマンガンシリケートで存在している。その後

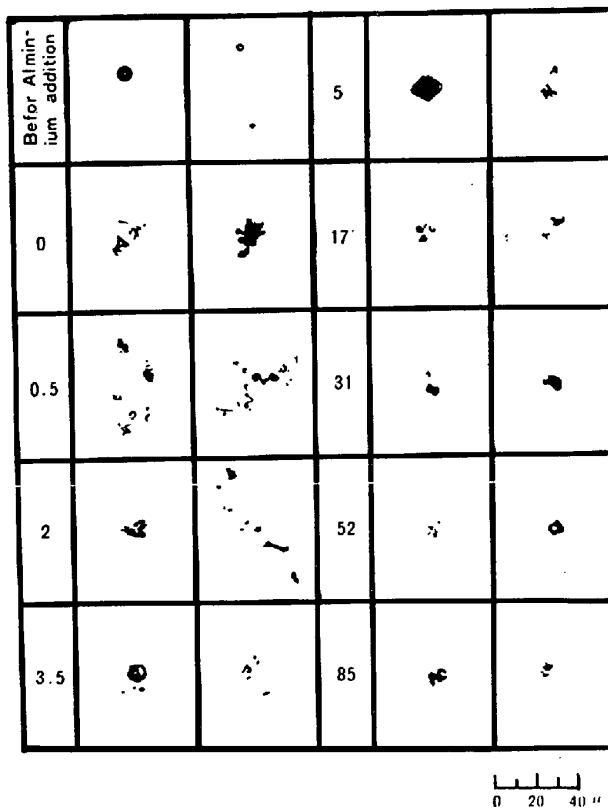


Photo. 1. Oxide inclusion during treatment.

Al を添加するとマンガンシリケートはアルミナに変化し、クラスター状に成長して急速に脱酸が進行する。このヒートでは 17 min まで脱酸が進行し 12 ppm の酸素含有量となつたのち脱酸が停滞した。ここで特徴的なことは、脱酸が進行中の段階では、脱酸生成物としては凝集した介在物が認められるが、脱酸が停滞した段階では脱酸生成物は単一の粒状アルミナのみである。これから脱酸が進行するためには、脱酸生成物が凝集した形状であることが必要であるといえる。

一方この期間における脱酸挙動が、1 次反応式で記述できることはつぎのように考えることができる。半径  $r$  の脱酸生成物が攪拌浴中でストークスの法則により浮上するとすれば、半径が  $r$  と  $r + \Delta r$  の間にある脱酸生成物による脱酸速度は (19) 式のように表わせる<sup>10)</sup>。

$$-\frac{d[O]_{Me_xO_y}^r}{dt} = \frac{v_s(r)}{h} [O]_{Me_xO_y}^r \Delta r \dots\dots (19)$$

$$v_s(r) = \frac{2gr^2}{9\eta} (\rho_{Fe} - \rho_{Me_xO_y}) \dots\dots (20)$$

$h$  : 鋼浴深さ,  $v_s(r)$  : 半径  $r$  の脱酸生成物の浮上分離速度,  $g$  : 重力加速度,  $\rho_{Fe}, \rho_{Me_xO_y}$  : 溶鋼および脱酸生成物の密度,  $\eta$  : 溶鋼の粘性

\* 原著では高周波攪拌浴の場合として導かれたものであるが、Ar 攪拌浴にも適用できるものとした。

$[O]_{Me_xO_y} \cdot dr$  は半径が  $r$  と  $r+dr$  の間にある脱酸生成物の占める酸素含有量である。  $[O]_{Me_xO_y}$  は一種の分布関数であり、(21) 式を満足する関数  $\phi(r)$  により、全酸素含有量  $[O]_{Me_xO_y}$  と (22) 式のような関係がある。

$$\int_{r_0}^{r_1} \phi(r) \cdot dr = 1 \dots\dots\dots (21)$$

$$[O]_{Me_xO_y} = \phi(r) [O]_{Me_xO_y} \dots\dots\dots (22)$$

$r_0, r_1$  は鋼中の脱酸生成物の最小および最大半径である。これより脱酸速度式はつぎのように表わせる。

$$\begin{aligned} -\frac{d[O]_{Me_xO_y}}{dt} &= \int_{r_0}^{r_1} \left( \frac{d[O]_{Me_xO_y}}{dt} \right) dr \\ &= \int_{r_0}^{r_1} \frac{v_s(r)}{h} [O]_{Me_xO_y} dr \\ &= \frac{2g(\rho_{Fe} - \rho_{Me_xO_y})}{9\eta h} \int_{r_0}^{r_1} r^2 \phi(r) dr \cdot [O]_{Me_xO_y} \end{aligned} \dots\dots\dots (23)$$

脱酸反応が1次式で記述されるためには、 $\int_{r_0}^{r_1} r^2 \phi(r) dr$  が時間の関数であつてはならない。すなわち  $\phi(r)$  と粒度分布密度関数  $f(r)$  との間には  $\phi(r) = (r/\bar{r})^3 f(r)$  の関係\*があるため、 $f(r)$  が時間の関数であつてはならない。本実験では脱酸生成物の粒度分布は測定しなかつたが、従来報告されている鋼中介在物の粒度分布のデータ<sup>14)</sup>によれば、脱酸時の粒度分布関数の形は時間とともにそれほど変化していないようである。すなわち凝集成長による粒度分布の変化と、浮上分離による粒度分布の変化が釣り合っていると考えられる。

前節で1次脱酸速度におよぼす精錬上の主要因は初期Al添加量であり、スラグ組成、耐火物の影響は小さいことを示したが、脱酸生成物の凝集挙動、および上述の反応が1次式で表わされるための条件より、初期の脱酸反応の主体は脱酸生成物の凝集と浮上分離過程にあり、(18) 式の第2項の効果は無視できると考えられる。実操業で、Al添加量により1次脱酸速度が異なるのは、Al添加量により生成する脱酸生成物の組成形態が異なり、粒度分布関係  $f(r)$  が変化するためと考えられる。

(2.) 後期脱酸過程

この領域は脱酸反応が1次式より偏奇しある一定値に漸近してバランスする過程である。3.2.1でAlによ

\* 溶鋼中の脱酸生成物の全個数を  $N_0$ 、半径  $r$  の脱酸生成物の個数を  $N(r)$  とし、平均半径を  $\bar{r}$  とすれば、

$$\begin{aligned} f(r) &= \frac{N(r)}{N_0} \text{ より} \\ \phi(r) &= \frac{[O]_{Me_xO_y}^r}{[O]_{Me_xO_y}} = \frac{N(r) \cdot 4/3\pi r^3 \cdot \sigma}{\int_{r_0}^{r_1} N(r) \cdot 4/3\pi r^3 \cdot \sigma dr} = \frac{N(r)r^3}{\int_{r_0}^{r_1} N(r)r^3 dr} \\ &= \frac{N(r)r^3}{N_0 \bar{r}^3} = \left( \frac{r}{\bar{r}} \right)^3 f(r) \end{aligned}$$

ここで  $\sigma$  は脱酸生成物の体積より酸素含有量への換算係数である。

る脱酸限界におよぼす要因としては、sol [Al]、攪拌強度、耐火物、スラグ塩基度があることが明らかになった。この現象から脱酸後期には、反応は脱酸生成物の系外への排出とともに、系外からの酸素供給が無視しえなくなつてくるために考えられる。したがつて脱酸速度式は総括的に (24) 式の形で表現できる。

$$-\left( \frac{d[O]}{dt} \right)_{\text{Total}} = k[O]_{Me_xO_y} - \left( \frac{d[O]}{dt} \right)_{\text{Input}} \dots\dots\dots (24)$$

(24) 式の右辺第2項の内容が明らかになれば、この領域での脱酸機構が明確になる。

LF法におけるAl脱酸時の溶鋼成分挙動の特徴は、sol[Al]が脱酸進行とともに減少し、[Si]が増加することにある。Fig. 13にスラグ中の(SiO<sub>2</sub>)の減少量に対応する酸素量と、溶鋼中sol[Al]の減少量に対応する酸素量を比較したものであるが、sol[Al]の大半はスラグ中の(SiO<sub>2</sub>)の還元消費されていることがわかる。系外からの酸素供給速度は溶鋼中の酸素の拡散に律速されていると仮定すると、スラグ-メタル界面での反応の模式図はFig. 14のようになり、各々つぎのような反応の平衡が成り立っている。

- ① (SiO<sub>2</sub>)  $\rightleftharpoons$  [Si] + 2[O]\*  $\dots\dots\dots$  (25)
- ② 2[Al]\* + 3[O]\* = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(S)  $\dots\dots\dots$  (26)
- ③ 2[Al] + 3[O]<sub>M</sub> = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(S)  $\dots\dots\dots$  (27)

sol[Al]含有量が高い場合は溶鋼中の自由酸素 [O]<sub>M</sub> はトレースと考えられるので、酸素供給速度は (28) 式で表わせる。

$$\left( \frac{d[O]}{dt} \right)_{\text{Input}} = k_0[O]^* - [O]_M \approx k_0[O]^* \quad (28)$$

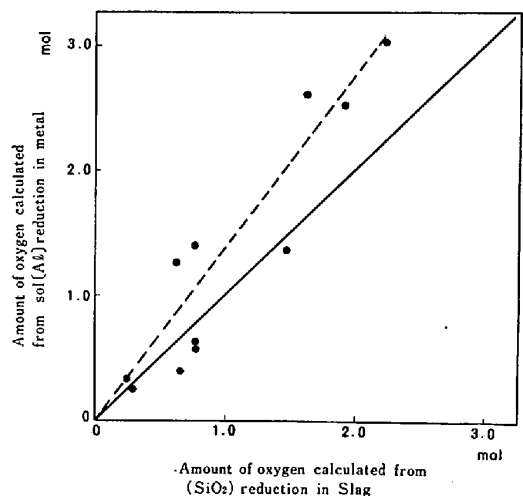


Fig. 13. Contribution of (SiO<sub>2</sub>) in slag to sol [Al] reduction in metal.

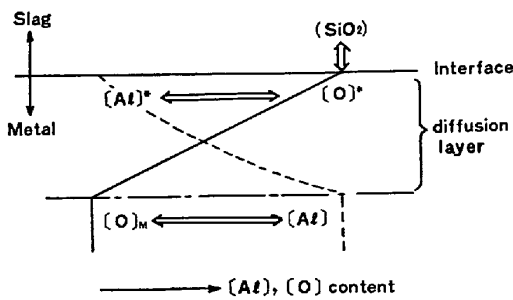


Fig. 14. Schematic diagram of slag-metal interface.

すなわちこの領域での総括的な脱酸速度式は (29) 式で表わされ、到達酸素含有量  $[O]_{eq}$  は (30) 式のようになる。

$$-\left(\frac{d[O]}{dt}\right)_{Total} = k[O]_{Me_xO_y} - k_0[O]^* \dots (29)$$

$$[O]_{eq} = k_0/k \cdot [O]^* \dots (30)$$

$k_0$  は酸素供給の速度定数であるが、この  $k_0$  および  $[O]^*$  を文献値のデータをもとに評価する必要がある。

$k_0$  をもつとも簡単な二重境膜説に従い記述し、酸素供給源をスラグと考えると次のような値となる。

$$k_0 = \frac{D_0}{\delta_M} \cdot \frac{A}{V} = 0.0024 \sim 0.011 \text{ min}^{-1}$$

$D_0$ : 溶鋼中の酸素の拡散係数  
 $2.5 \sim 12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$  at  $1550^\circ\text{C}$  <sup>12)</sup>

$\delta_M$ : 溶鋼側拡散境膜厚み  $3 \times 10^{-3} \text{ cm}$  <sup>13)</sup>

$A$ : スラグメタル界面積  $3.64 \times 10^4 \text{ cm}^2$

$V$ : 溶鋼体積  $7.64 \times 10^6 \text{ cm}^3$

また  $[O]^*$  はつぎの反応の平衡定数より推定できる。

$$(SiO_2)_{slag} = [Si] + 2[O]^*$$

$$K_{SiO_2} = \frac{[\%Si][\%O]^{2*}}{a_{SiO_2}}$$

$$= 4.19 \times 10^{-4} \text{ at } 1600^\circ\text{C} \quad 14), 15)$$

スラグ中の  $(SiO_2)$  の活量  $a_{SiO_2}$  は  $CaO-SiO_2$  二元系においては J. CHIPMAN<sup>16)</sup> らにより報告されている。本試験に用いたスラグは、 $Al_2O_3$  が 5~20% 含有されている上に  $MgO$  などを含む多元系であるが、 $CaO-SiO_2$  主体のスラグと考え、二元系から与えられる活量をそのまま使用して塩基度 ( $CaO/SiO_2$ ) と  $[O]^*$  の関係を計算すると、Fig. 12 の実線のようになる。図のようにスラグ塩基度は界面の平衡酸素濃度  $[O]^*$  を左右し、塩基度が高くなると  $[O]^*$  が小さくなる。この図から実測された到達酸素含有量  $[O]_{eq}$  と塩基度の関係は、(30) 式から予測されると同様の傾向を示しているとともに、 $[O]^*$  と  $[O]_{eq}$  の値がほぼ同じであることがわかる。これは  $k_0/k=1$  であることを意味している。  $k$  は脱酸生成

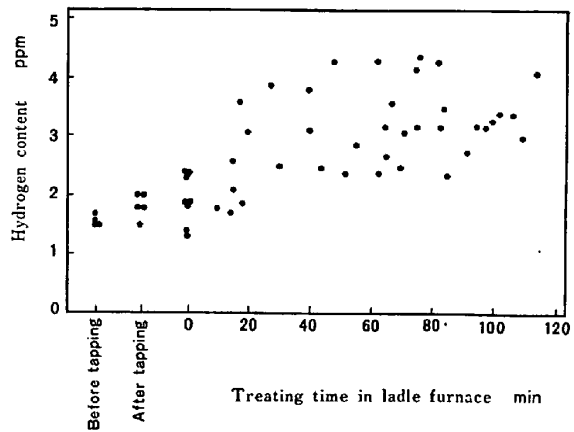


Fig. 15. Change of hydrogen content of metal during treatment.

物の系外への排出速度であり、ストークスの法則にしたがつた脱酸速度定数とすると、 $k=k_0=0.0024 \sim 0.011 \text{ min}^{-1}$  を与える脱酸生成物の半径は (19) 式より約 5~20  $\mu$  となる。前項で脱酸が停滞する領域ではもはや脱酸生成物の凝集成長が認められず、溶鋼中には半径 5  $\mu$  程度の粒状アルミナのみになることを示したが、 $k$  の値はこれら粒状アルミナの浮上分離速度におおよそ対応するようである。

以上の検討結果より、後期の脱酸過程では脱酸生成物の体積密度が減じ、ほとんど凝集の機会がなくなつて浮上分離速度が小さくなり、スラグあるいは耐火物からの酸素供給速度と同程度となるため、ある一定の到達酸素含有量でバランスするものと考えられる。

実操業でスラグ塩基度が高いほど酸素含有量が低いのは (30) 式の  $[O]^*$  が小さくなるためであり、耐火物のジルコン質とハイアルミナの場合も、耐火物表面の  $SiO_2$  の活量の差によるものと考えられる。攪拌効果は脱酸生成物の凝集が促進され浮上分離速度が大きくなり、脱酸限界を下げると考えることができる。  $sol[Al]$  含有量の効果は脱酸生成物の組成形態の差によるものと考えられる。  $sol[Al]$  が 0.02% 以下になるとしだいに到達酸素含有量が増加するのは、福山、瀬川<sup>17)</sup> がステンレスの脱酸の場合認めたように、 $Mn$ -シリケートが完全なアルミナになる  $sol[Al]$  含有量は 0.02~0.03% であるという結果に対応している。

### 3.3 水素、窒素の挙動

Fig. 15 に精錬時の鋼中  $[H]$  含有量の推移を示す。鋼中  $[H]$  は精錬開始より 15~20 min の間、すなわちフラックスの滓化中に増加し、滓化完了後はほぼ一定となる。これから精錬時に気相中の水素あるいは湿分が、スラグ相を通して溶鋼に侵入することはほとんどなく、



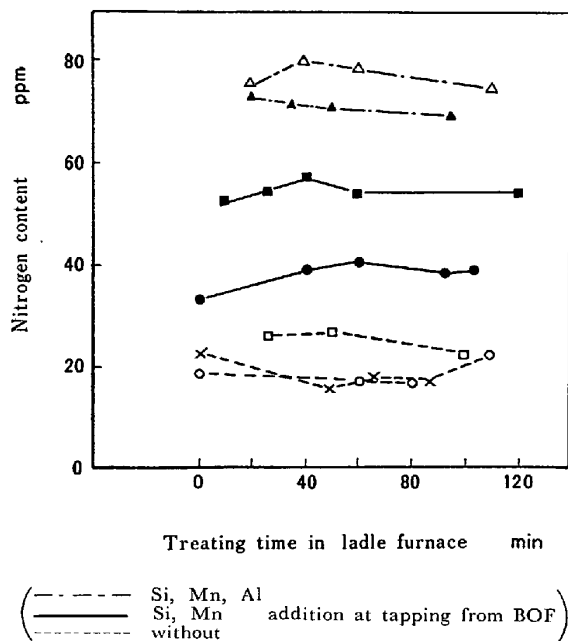


Fig. 16. Change of nitrogen content of metal during treatment.

鋼中[H]の増加はすべてフラックス中の湿分によるものと考えられる。それゆえ鋼中[H]を低位に保つためには、フラックス中の湿分を低下させる以外に方法がなく、フラックスの乾燥強化が必要である。

Fig. 16 に鋼中 [N] 含有量の推移を示す。転炉出鋼時の [N] 含有量は 20~30 ppm である。転炉出鋼時の添加合金の種類によって鋼中 [N] が異なるのは、出鋼時の気相からの [N] 増加量が異なるためである。一方精錬時には鋼中 [N] の増加はほとんどない。一般に電気炉などのアーク加熱を行なう精錬では、アークにより気相中の  $N_2$  が活性化されて [N] が増加する現象が認められているが、LF 法では Fig. 1 の模式図にも示したごとくサブマージアーク操業を行なうために、アーク空洞中の  $N_2$  分圧が低く鋼中 [N] の増加がないものと考えられる。それゆえ転炉-LF 法では、転炉出鋼時の合金添加方式を変えることにより、低窒素から高窒素含有量の溶鋼を得ることができる。

#### 4. 結 言

取鍋精錬炉において各種試験を行なった結果、つぎのようなことが明らかになった。

(1) 脱硫に影響する要因は使用するスラッグの塩基

度、スラッグの還元性の程度および攪拌強度である。

(2) LF 法における S の平衡分配係数は 100~150 となる。

(3) 脱酸に影響する要因は鋼中 Al 含有量、スラッグ塩基度、攪拌強度、耐火物である。

(4) 炉内の脱酸挙動は、攪拌による脱酸生成物の浮上分離速度と、系外からの酸素供給速度で定まる。

(5) 転炉-LF 法により、0.002% 以下の極低硫鋼の溶製が可能である。また到達酸素レベルは Al 脱酸鋼で 20 ppm 以下、Si-Mn 脱酸鋼で 35 ppm 以下となる。

(6) 処理により [H] 含有量は高くなるが、その増加量はフラックスの乾燥方法により変わる。[N] 含有量は転炉出鋼時の合金添加法により、20~80 ppm の範囲でコントロール可能である。

#### 文 献

- 1) たとえば F. OETER and HEYER: Arch. Eisenhüttenw., 5 (1969), p. 381
- 2) たとえば 弘田 昇, 篠田城吉, 俵 正憲: 日新製鋼技報, 32 (1975), p. 53
- 3) たとえば 西岡武三郎, 江本寛治: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1661
- 4) 森玉直徳, 新井田有文, 入江芳弘, 塩 紀代美, 梅沢一誠: 鉄と鋼, 62 (1976), S 240
- 5) R. ROCCA, N. J. GRANT and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 191 (1951), p. 319
- 6) R. G. WARD and K. A. SALMAN: JISI, 196 (1960), p. 393
- 7) L. C. CHANG and K. M. GOLDMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 176 (1948), p. 309
- 8) S. RAMACHANDRAN, T. B. KING and N. J. GRANT: Trans. Met. Soc. AIME, 206 (1956), p. 50
- 9) 川崎製鉄: 学振 19 委資料, 19 委-9559
- 10) 川和高穂, 大久保益太: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1569
- 11) 川崎製鉄: 学振 19 委資料, 19 委-9634
- 12) 鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会編: 溶鉄, 溶滓の物性値便覧, (1972), p. 91 [日本鉄鋼協会]
- 13) AIME: Basic Open Hearth Steelmaking (1964), p. 611 [AIME]
- 14) 同上 p. 676
- 15) F. D. RICHARDSON: The Physical Chemistry of Steelmaking, (1958), M. I. T. Symposium p. 68
- 16) J. CHIPMAN: The Physical Chemistry of Steelmaking, (1958), M. I. T. Symposium p. 65
- 17) 福山尚志, 瀬川 清: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 139