

技術報告

酸素濃淡電池による Q-BOP 転炉内の溶滓, 溶鋼, 気相の
酸素ポテンシャルと温度の直接測定永田和宏*・中西恭二*²・数土文夫*³・後藤和弘*⁴Measurement of Oxygen Potential and Temperature in Liquid Slag,
Metal and Gas Phase of Q-BOP Converter by Oxygen Concentration Cell

Kazuhiro NAGATA, Kyoji NAKANISHI, Fumio SUDO, and Kazuhiro S. GOTO

Synopsis :

The oxygen potential (represented by p_{O_2}) and temperature in liquid iron, slag and gas phases in a Q-BOP converter during blowing were measured by using different types of oxygen concentration cell with ZrO_2 -base solid electrolyte for each phase. p_{O_2} and temperature in liquid iron continuously increased from 1×10^{-14} atm at $1400^\circ C$ at the initial stage of oxygen blowing to 1×10^{-10} atm at $1600^\circ C$ at the end of blowing. p_{O_2} in slag at the end of blowing was about 10^{-9} atm, being close to p_{O_2} in equilibrium with Fe^{2+} and Fe^{3+} and closely linked with the ratio of $wt\%Fe^{3+}$ to the sum of $wt\%Fe^{3+}$ and $wt\%Fe^{2+}$. Because slags were solid at the initial and middle stages of blowing, p_{O_2} in slag was estimated 10^{-4} to 10^{-6} atm from the value of the above-mentioned ratio. p_{O_2} in gas phase was 3×10^{-13} atm at the initial stage and it remained lower than that in liquid iron after the middle stage. On the basis of experimental findings, the reaction mechanism of the elements in steel with slag was discussed and the characteristic of Q-BOP as a reaction vessel was compared with that of LD converter.

1. 緒 言

平炉や転炉など製鋼炉中のスラグの酸化鉄濃度は鋼中酸素量に大きな影響を与えるばかりでなく¹⁾²⁾, 塩基度と共に硫黄やりん, マンガンなど不純物元素の溶鋼とスラグ間への分配比を決定する重要な因子である。そして, Fe^{3+} 濃度の $T.Fe (= wt\%Fe^{2+} + wt\%Fe^{3+})$ に対する比は塩基度やスラグの酸素ポテンシャル (以下便宜上酸素分圧, P_{O_2} , と呼ぶ) と一定の関係にあることが知られている^{3)~6)}。近年, 溶鋼やスラグの P_{O_2} は Zr_2O 系固体電解質を用いた酸素センサーにより, 直接測定できるようになった⁷⁾。1973年, GONCHAPENKO, SMOKPII, RASKIDKIN, OGLYZKIN⁸⁾は容量 50t の LD 転炉を用いて酸素センサーにより溶鋼, スラグおよび気相の P_{O_2} を吹錬初期から吹き止め時まで連続して測定した。1980年には川上, 後藤, 松岡が容量 100t の LD 転炉で吹き止

め時の溶鋼とスラグの P_{O_2} を測定した。

本研究では容量 230t の底吹転炉 (Q-BOP) を用い, 吹錬の初期, 中期および吹き止め時における溶鋼, スラグ, 気相の P_{O_2} と温度を酸素センサーにより測定した。そして, これらの P_{O_2} と各成分の酸化反応の平衡酸素分圧との比較を行い, 各成分の酸化還元反応の挙動を考察した。Q-BOP の反応容器としての特徴は中西と三本木⁹⁾, 中西と野崎, 内村, 太田, 三枝, 永井, 数土¹⁰⁾がおもに流体力学の観点から詳しく論じており, LD 転炉と比較した特徴は鋼浴の強攪拌と強還元にあると述べている。本研究ではこれらが炉内各相の P_{O_2} に与える影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 溶鋼, スラグ, 気相用酸素センサーの構造

溶鋼用酸素センサーは市販のものを用いた。(山里ニ

昭和 56 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 3 月 2 日受付 (Received Mar. 2, 1981)

* 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)

*² 川崎製鉄(株)技術研究所 工博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

*³ 川崎製鉄(株)千葉製鉄所 (Chiba Works, Kawasaki Steel Corp.)

*⁴ 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku 152)

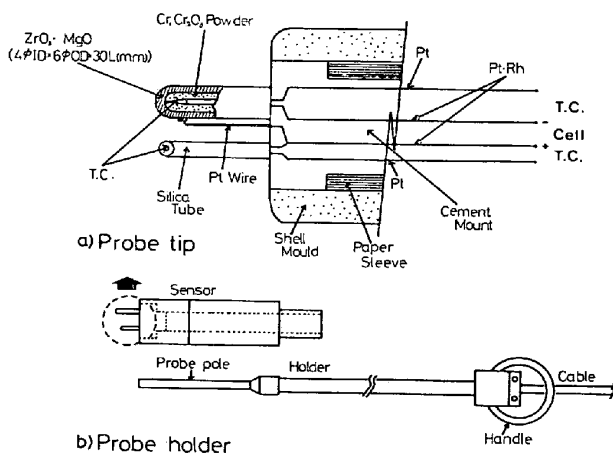


Fig. 1. Constructions of oxygen sensor for slag.

レクトロナイト(株)製, HY-OP型)

Fig. 1-a にスラグ用酸素センサーの構造を示す。固体電解質は ZrO_2-9 モル % MgO の一端閉管である。管内には熱電対と共に $Cr-Cr_2O_3$ 混合粉末を充てんした。管の外側には $Pt-13\%Rh$ 合金線を二重に巻き試料電極とした。スラグの温度は U 字型石英細管内に封入した熱電対で測定した。2 対の熱電対は Pt と $Pt-13\%Rh$ 合金線からなる。

気相用酸素センサーの構造はスラグ用センサーと同じであるが、気相の温度変化に対する応答を良くするために試料側熱電対を試料電極に溶接し気相に晒すようにした。また耐熱保護と補強のため紙管中に鉄管を入れ、さらに紙管の外側にアスベストを巻いた。

Fig. 1-b にはセンサーを装着する鉄管製ホルダーを示した。ホルダーの長さは約 7 m である。

電池の起電力と 2 対の熱電対の起電力は 3 ペン式自動記録計を用いて同時に記録した。記録計と溶鋼用およびスラグ用センサーのホルダーとはそれぞれ 15 m の同軸ケーブルで結合し、切換スイッチで両センサーを交互に使用できるようにした。気相用センサーはランスに装着し、炉中に降ろした。記録計の内部抵抗は約 $1 M\Omega$ あり、電池やケーブルの抵抗による電圧降下は無視し得た。

2.2 Q-BOP 炉内各相の P_{O_2} と温度測定

実験には川崎製鉄(株)千葉製鉄所に設置された容量 230 t の Q-BOT 底吹き転炉を用いた。操業は 98% 溶鉄比率で行った。溶鋼とスラグの P_{O_2} と温度の測定は吹錬を初期と中期で中断し、さらに吹き止め時にも炉を傾動して行なった。これらの時期は吹錬開始後の送酸素量が溶鉄 1 t 当たり約 4, 5, 26 および 43 Nm^3 ($Nm^3/t-HM$) に相当する。センサーの挿入は炉前より手作業で

行われた。作業手順は溶鋼用センサー挿入、スラグ用センサー挿入および溶鋼とスラグの試料採取で、この作業を 2 回繰り返した。測定作業に要した時間は約 6 min であつた。溶鋼用センサーの浸漬時間は 10 から 15 s、スラグ用は 20 から 40 s であつた。

気相用センサーの挿入は送酸素量 4.3, 22 および吹き止め直前の 37 $Nm^3/t-HM$ で行われた。センサーは約 20 s で鋼浴面上約 2 m の位置まで降ろし、そこに 10 から 15 s 止めた後引き上げた。さらに吹き止め時に炉を傾動して溶鋼とスラグの温度と P_{O_2} を測定した。

3. 実験結果

3.1 溶鋼、スラグ、気相の P_{O_2} と温度

9 ヒートの実験に 32 本のスラグ用センサーを用いた。このうち電池の起電力測定に失敗したのは 3 本である。失敗の理由は溶鋼との接触によりスラグ側電極の白金線が溶断したためである。溶鋼用センサーの電池の起電力は 30 本のうち 4 本が失敗であつた。その理由は固体電解質チップが接着してある石英管から飛び出してしまうためである。温度測定はスラグ用 4 本、溶鋼用 17 本が失敗したが、これは熱電対を保護している石英細管がセンサー挿入時に破損したためである。測温に失敗した場合は温度測定用プローブを用いて溶鋼の温度を測定し、またスラグの温度は電解質管内の最高温度から推定した。

炉内気相の P_{O_2} と温度の測定は 3 ヒート行い、9 本のセンサーを用いた。このうち 1 ヒート分 (ヒート No.7) は P_{O_2} と温度の測定に失敗した。これはセンサーの鋼浴面上静止時間が 5 s と短かつたためである。また気相側熱電対による気相の温度測定は鋼浴からの飛散物質の付着により失敗した。そのため気相の温度を電解質管内部の最高温度から推定した。

これらの酸素センサーの寿命は溶鋼用が約 20 s、スラグ用が約 45 s、気相用が約 60 s であつた。これらの寿命は固体電解質の劣化でなく、センサー内部のリード線ビニール被覆の燃焼や、センサー先端のモールドの損壊による紙管の燃焼による場合が多かつた。

酸素濃淡電池の両極に温度差がある場合の起電力 E (volt) は次式で表される。

$$E = [\mu_{O_2}^0(II) - \mu_{O_2}^0(I) + RT(II) \ln P_{O_2}(II) - RT(I) \ln P_{O_2}(I)] / 4F + \alpha [T(II) - T(I)] \quad (1)$$

ここで II と I はそれぞれ試料極側と標準極側を表す。α は電解質と白金線を含めた見かけのジーベック係数である。ZrO₂-MgO 系固体電解質のジーベック係数の測定

値はないが, $\text{CaO}^{(11,12)}$, $\text{Y}_2\text{O}_3^{(13)}$, $\text{Sc}_2\text{O}_3^{(14)}$ を固溶する ZrO_2 基電解質に関する測定がなされており, 同程度の値が得られている. 本実験では α の値として $9.5 \times 10^{-5} \text{ volt} \cdot \text{K}^{-1}$ を用いた. R は気体定数, F はファラデー定数, T は絶対温度である. $\mu_{\text{O}_2}^0$ (J/mol) は酸素ガスの標準化学ポテンシャル¹⁵⁾ である.

$$\mu_{\text{O}_2}^0 = -201.8 T - 0.0194 T^2 + 8682 - H_0^0 \quad (1773 - 1873 \text{ K}) \quad (2)$$

標準極の P_{O_2} (I) (atm) は Cr_2O_3 の標準生成自由エネルギー⁶⁾ から計算される.

$$RT(\text{I}) \ln P_{\text{O}_2}(\text{I}) = -755200 + 171.2 T \text{ (J/mol)} \quad (3)$$

(2), (3) 式を (1) 式に代入すると次式を得る.

$$P_{\text{O}_2} = \exp\left\{ \frac{46430 E + 0.730 T(\text{I}) + 0.00233 (T(\text{II})^2 - 90840)}{T(\text{II})} + 19.86 \right\} \quad (4)$$

ゆえに電池の起電力と試料極側, 標準極側の温度を測定すれば求める試料極の P_{O_2} を得る.

溶鋼用酸素センサーの場合, 標準極側の温度は測定しなかつた. 鈴木と江島¹⁶⁾ は両極の温度がセンサー浸漬後約 6 s で等しくなり, 電池の起電力が安定すると報告している.

Fig. 2 に溶鋼とスラグ中にセンサーを浸漬した場合の P_{O_2} と温度の経時変化の一例を示す. 溶鋼用センサーの場合, 温度は数秒で一定となり, P_{O_2} は最初高くなるがしだいに減少して 8 s 程度で一定値を示す. スラグ用センサーの場合, 試料極側の温度は約 10 s で一定となり, 標準極側は約 20 s で一定になる. P_{O_2} は最初高く測定されるが, その後ゆつくり減少し両極の温度差が約 50°C より小さくなるとほぼ一定の P_{O_2} を示す.

Fig. 3 に気相用センサーの P_{O_2} と温度の経時変化を示す. 電池の起電力は試料極側温度と同様ピークを持つ波形を示したが断線の場合に示すような不安定な激しい変動はなく比較的安定していた. 鋼浴面上にセンサーを止めている間の P_{O_2} はほぼ一定の値を示したのでその平均値を測定値とした.

Table 1 に吹錬の初期, 中期および吹き止め時における溶鋼, スラグ, 気相中の P_{O_2} と温度の結果をまとめた. ヒート No. 1 と 2 は吹き止め時の測定だけである. ヒート No. 7 とサンプル No. 8-3-1 は測定に失敗したので記載してない. また Fig. 4 にはこれらの値を送酸素量に対してプロットした. 図の煩雑さを避けるため, 測定点が重なる場合は 1 つの印で示した. 溶鋼の温度と P_{O_2} は実線で示すように非常に再現性が良かった. 吹錬初期で $P_{\text{O}_2} 1 \times 10^{-14} \text{ atm}$, 温度 1400°C , 中期で $4 \times 10^{-13} \text{ atm}$ 1470°C , 吹き止め時 $1 \times 10^{-10} \text{ atm}$, 1600°C

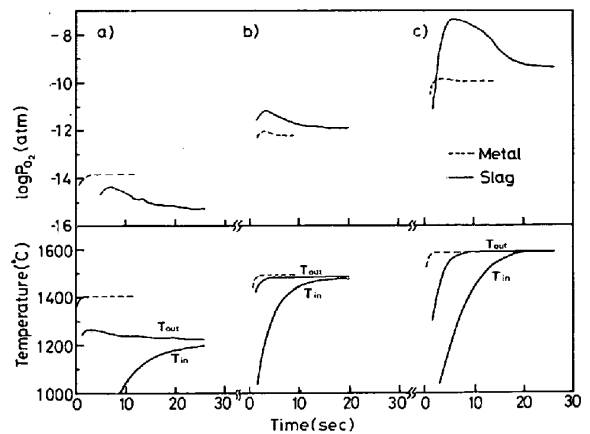


Fig. 2. Response curves of oxygen pressure and temperatures at the inside (T_{in}) and outside (T_{out}) of electrolyte tube in liquid metal and a) Sample No. 612, b) No. 621, and c) No. 632).

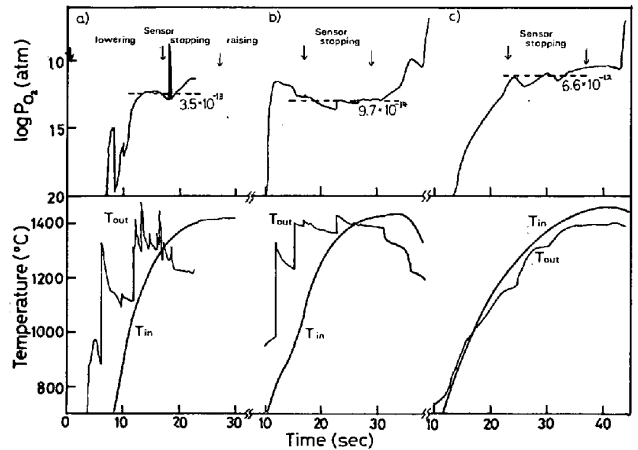


Fig. 3. Response curves of oxygen pressure and temperatures at the inside (T_{in}) and outside (T_{out}) electrolyte tube in gas phase (a) Sample No. 91G, b) No. 92G, and c) No. 93G).

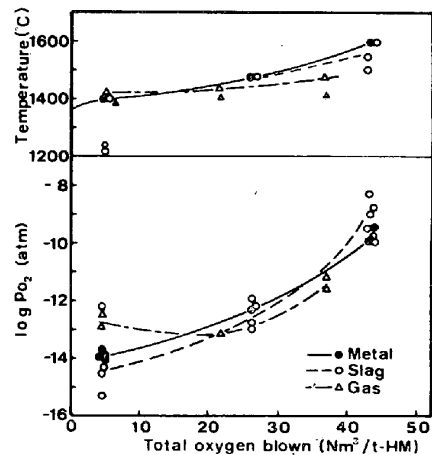


Fig. 4. Changes in temperature and oxygen pressure in metal, slag and gas during Q-BOP operation.

Table 1. Oxygen pressure and temperature in metal, slag and gas phases during Q-BOP operation.

Heat No.	Sample No.	Total oxygen blown (Nm ³ /t-FeM)	Metal		Slag		Gas	
			Temp. (°C)	logP _{O₂} **	Temp. (°C)	logP _{O₂} **	Temp. (°C)	logP _{O₂} **
1	1-3-1	T.D.	1592	-10.00	1620	- 9.77		
	1-3-2				1584	- 9.66		
2	2-3-1	T.D.	1606	- 9.96	1630	- 9.00		
	2-3-2				1620 ⁺	- 8.52		
3	3-1-1	4.6	1388	-13.92	1244	-14.82		
	3-1-2		1388	-13.85	1388	-13.85		
	3-2-1	26.2	1467	-12.27	1460	-13.00		
	3-2-2		1467	-12.33	1438	-12.96		
	3-3-1	42.7(T.D.)	1589*	- 9.85	1547	- 8.22		
	3-3-2		---	- 9.92	1532	- 8.10		
4	H.M.	0.0	1361*					
	4-1-1	4.5	1395	-14.28	1388	-14.06		
	4-1-2		1388	-13.96	1381	-14.46		
	4-2-1	26.3	1467*	-12.33	1460	-12.74		
	4-2-2		---	-12.35	1460	-12.74		
	4-3-1	43.0(T.D.)	1605*	---	1345	-10.25		
4-3-2	---		---	1496	- 9.00			
5	H.M.	0.0	1376*					
	5-1-1	4.3	1406*	-13.51	1395	-12.21		
	5-1-2		---	-13.77	1402	---		
	5-2-1	26.1	1471*	-12.40	1453	-12.33		
	5-2-2		---	-12.40	1460	-12.30		
	5-3-1	43.5(T.D.)	1595*	- 9.48	1605	- 9.57		
5-3-2	---		- 9.47	1598	- 9.26			
6	6-1-1	4.3	1402*	-14.17	1208	-15.20		
	6-1-2		1400	-14.00	1229	-15.12		
	6-2-1	26.1	1491	-12.27	1489	-11.89		
	6-2-2		1488	-12.46	1489	---		
	6-3-1	43.5(T.D.)	1595	-10.00	1591 ⁺	- 9.60		
	6-3-2		1593	-10.00	1591	- 9.40		
8	8-1-G	4.3					1395	-12.92
	8-2-G	21.7					1402	-13.22
	8-3-G	37.0					1390	-11.59
	8-3-2	T.D.	1593*	-11.11	1603	-10.02		
9	9-1-G	4.3					1422	-12.46
	9-2-G	21.7					1437	-13.01
	9-3-G	37.0					1468	-11.18
	9-3-1	T.D.	1601*	- 9.40	1575 ⁺	- 9.09		
9-3-2							1556 ⁺	- 8.47

T.D. : Turn down, H.M. : Hot metal, * : Data by temperature-sensor, + : Value estimated from temperature at the inside of oxygen-sensor, ** : Unit of p_{O_2} is atm.

Table 2. Composition of metal and slag.

Sample No.	Metal (wt%)				Slag (wt%)									
	C	Si	Mn	P	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MnO	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ³⁺ /T.Fe	CaO/SiO ₂	
1-3	0.057		0.22	0.013										
2-3	0.052		0.26	0.019										
3-1	4.33	0.058	0.38	0.090	7.10	13.48	4.21	51.04	5.83	4.89	2.78	0.36	3.79	
3-2	1.59	0.008	0.32	0.039	5.38	15.11	5.37	54.66	3.55	2.08	2.43	0.54	3.62	
3-3	0.043	0.001	0.18	0.010	3.68	11.50	5.14	50.85	5.42	7.78	5.52	0.42	4.42	
H.M.	4.37	0.14	0.40	0.110										
4-1	4.25	0.017	0.25	0.064	4.00	10.20	3.05	57.26	2.29	0.56	3.29	0.86	5.61	
4-2	1.61	0.006	0.41	0.053	6.85	13.43	5.39	55.80	3.28	1.38	2.23	0.62	4.15	
4-3	0.055	0.002	0.23	0.018	6.21	10.63	5.36	51.70	5.49	8.79	3.30	0.27	4.86	
H.M.	4.52	0.22	0.39	0.144										
5-1	4.20	0.010	0.25	0.090	4.40	18.13	5.30	48.58	6.57	2.60	4.02	0.61	2.68	
5-2	1.49	0.004	0.36	0.049	5.53	13.55	5.80	54.20	3.45	2.34	2.81	0.54	4.00	
5-3	0.025	0.003	0.12	0.009	4.44	10.68	5.60	49.36	5.01	9.18	5.69	0.38	4.62	
6-1	4.35	0.038	0.35	0.115	4.04	20.28	2.84	57.59	3.05	0.80	2.89	0.78	2.84	
6-2	1.74	0.003	0.40	0.067	6.09	14.35	4.76	56.44	2.65	1.95	2.90	0.60	3.93	
6-3	0.083	0.003	0.21	0.016	5.33	11.43	5.00	53.31	4.57	6.63	2.73	0.29	4.66	
8-3	0.039	0.003	0.20	0.016	3.38	12.30	6.18	52.67	5.81	4.67	5.91	0.56	4.28	
9-3	0.025	0.003	0.16	0.012	3.65	13.17	5.49	47.92	5.93	8.84	4.28	0.33	3.69	

[S]=0.008-0.026, Al₂O₃=1.20-2.19, TiO₂=1.13-2.34, (F)=1.62-3.04, (S)=0.07-0.23
Metallic Fe in slag=0.92-9.21, T.Fe²⁺+Fe³⁺

であつた。吹錬により P_{O_2} と温度は共に上昇した。スラグの温度と P_{O_2} を図中の破線で示す。 P_{O_2} は No. 5 の初期の値を除き吹錬初期は溶鉄の値より少し低く、中期は同程度の値に上昇した。後期は急速に上昇して吹き止め時には溶鋼より 1 桁高くなつた。スラグの温度は溶鋼とほとんど同じ値で変化するが、No.3 と 4 は吹き止め

時で溶鋼より 40 から 100°C 低く測定された。鋼浴面上の気相の P_{O_2} は吹錬初期では 3×10^{-13} atm で溶鉄より 1 桁大きい、中期と後期は溶鋼より少し低い値で上昇する。吹錬初期の気相の温度は溶鉄より少し高い、中期と後期でもほとんど上昇しない。

3.2 スラッグの形態と溶鋼，スラッグの成分組成

試料採取時における炉内観察によると，吹錬初期の鋼浴表面は数 cm の大きな塊りで被われていた。採取したスラッグは細かい気孔を含む大きな灰黒色の塊りで，数 mm 径の未滓化石灰粉も混入していた。吹錬中期に採取したスラッグは約 2 mm 径の褐色の粒が互いに融着して約 10 mm の塊りになったものである。吹き止め時のスラッグは黒色の融体であった。いずれのスラッグにも少量の粒鉄が含まれていた。

Table 2 に溶鋼とスラッグの成分組成を示す。スラッグの成分組成は吹錬中期と吹き止め時で各ヒートの値は良く一致しているが，初期の値はばらつきが大きい。これはスラッグ自体の濃度の違いのほかに，採取条件によつて未滓化石灰の量が異なつたことも考えられる。なお表中の CaO 濃度には未滓化石灰を含めている。

4. 考 察

4.1 スラッグの P_{O_2} を決める反応

Fig. 5 にスラッグの P_{O_2} と $Fe^{3+}/T. Fe$ の関係を示す。図中に示した実線は，TIMUCIN と MORRIS⁵⁾ が $CaO-SiO_2-FeO-Fe_2O_3$ 系スラッグと気相との平衡実験から求めた組成とスラッグの酸素ポテンシャルの関係であり，1450°C で塩基度 ($B=CaO/SiO_2$) の 1 と 4 についてプロットし直したものである。B=1 の実線の組成は 30 CaO-30 SiO_2 -40 $(FeO-Fe_2O_3)$ (wt%) で，B=4 は 40 CaO-10 SiO_2 -50 $(FeO-Fe_2O_3)$ であり，彼らの測定値から得られる最も酸化鉄濃度の小さい組成である。なお前者は少し固相領域に入っているが液相の実測値を固相領域にまで外挿して得た値である。 $Fe^{3+}/T. Fe$ の値は温度が高いほど，また酸化鉄濃度が大きいほど小さくなる傾向があるが，その変動は小さい。TIMUCIN らが述べているように彼らの 1550°C における測定値は誤差が大きいので図には 1450°C の値を示した。

本実験の Q-BOP の吹き止め時のスラッグの塩基度は約 4.5 であり，また川上らの報告⁶⁾ による LD 転炉吹き止め時のスラッグの塩基度は約 2.5 である。図は TIMUCIN らの値と良く一致している事を示している。したがって吹き止め時のスラッグの P_{O_2} は $FeO + (1/4)O_2 = (1/2)Fe_2O_3$ の平衡反応で決まる値である。

Fig. 5 には吹錬初期と中期の結果も示した。スラッグが塊状なのでセンサーで測定した P_{O_2} はスラッグ中の酸化鉄と平衡する値ではなく，むしろ塊り間のすき間にある気体の P_{O_2} を測定したものと考えられる。ここで TIMUCIN らの結果が塊状のスラッグでも成立すると仮定すると Fe^{3+} と Fe^{2+} の平衡で決まる P_{O_2} は 10^{-4} から 10^{-6}

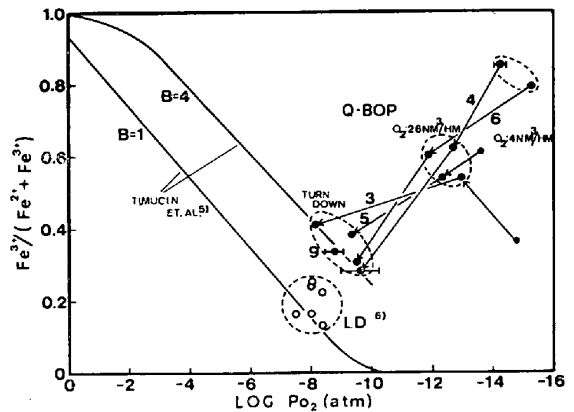


Fig. 5. Relation between oxygen pressure and the ratio of wt%Fe³⁺ to the sum of wt%Fe³⁺ and wt%Fe²⁺ in the slag phase.

atm になる。これは同時期における溶鉄の P_{O_2} よりはるかに大きい。

4.2 炉内反応と P_{O_2} の定性的関連

Fig. 6 と 7 に溶鉄とスラッグの成分組成の変化をそれぞれ示す。C と Si は吹錬により一方的に酸化される。Mn, P, Fe は初期と後期に酸化され，中期には還元されてスラッグから溶鋼へ戻る傾向がある。これらの挙動と溶鋼あるいはスラッグの P_{O_2} との関係を探るため各成分の溶鋼とスラッグ間の平衡酸素分圧 ($P_{O_2}^{eq}$) を計算した。Fig. 8 にその結果を示す。C の酸化反応は溶鉄相と気相間で起こるとし， P_{CO} を 1 気圧とした。スラッグを $(CaO + MnO + MgO) - (FeO)_t - (SiO_2 + P_2O_5)$ 擬三元系とし， FeO , MnO , P_2O_5 の活量は TURKDOGAN と PEARSON¹⁷⁾ の集録値を， SiO_2 の活量は ELLIOTT¹⁸⁾ の集録値を用いた。 (FeO) のモル濃度は $(FeO) + 1.35 (Fe_2O_3)$ で換算した。溶鉄成分の活量は相互作用母係数¹⁹⁾ を用いて計算した。これらの活量の値と反応の標準自由エネルギー

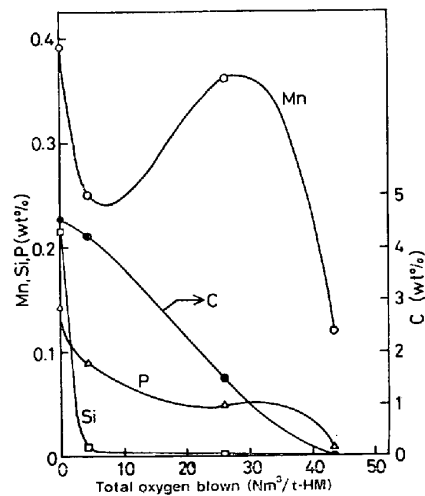


Fig. 6. Changes in metal bath composition during Q-BOP operation (Heat No. 5)

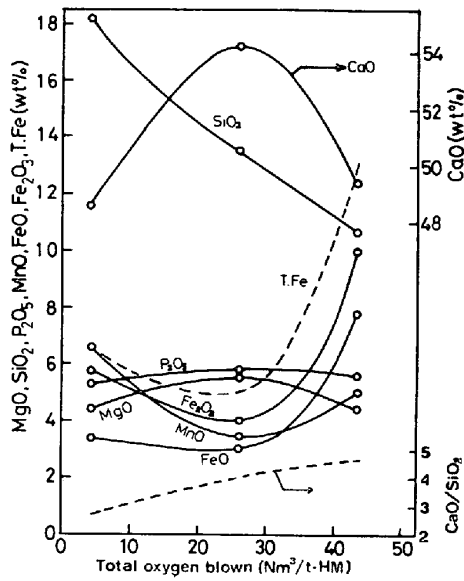


Fig. 7. Changes in slag composition during Q-BOP operation (Heat No. 5).

ギー¹⁹⁾から $P_{O_2}^{eq}$ を計算した。吹錬初期と中期のスラグは試料採取時に固体だったためスラグ中の P_2O_5 と SiO_2 がそれぞれ $4CaO \cdot P_2O_5$ と $2CaO \cdot SiO_2$ として存在する場合の $P_{O_2}^{eq}$ を図に一点鎖線で示した。結果はスラグが溶解している場合とほとんど変わらない。

Fig. 8 に示すように、Fe, P, Mn とスラグ中のそれらの酸化物との間の $P_{O_2}^{eq}$ は溶鉄の P_{O_2} より高く、還元される方向にある。一方、C と Si は酸化される方向にある。そして Si を除き、吹錬の終点に向けて各反応の $P_{O_2}^{eq}$ は溶鋼とスラグの P_{O_2} の間に近づく。Si は吹錬初期に酸化除去され、その後スラグ量の増加により SiO_2 の活量が小さくなるので $P_{O_2}^{eq}$ は P_{O_2} の実測値より低くなるものと考えられる。

4.3 Q-BOP の反応容器としての特徴と P_{O_2} の関係

本節では LD 転炉との比較により、Q-BOP の反応容器としての特徴が炉内各相の P_{O_2} に与える影響を考察する。Fig. 9 に溶鉄中 C に対する溶鉄とスラグの P_{O_2} の関係を示した。吹き止め時では Q-BOP の溶鋼の P_{O_2} は LD 転炉より低く、またスラグの P_{O_2} との差も小さい。吹錬中 Q-BOP では溶鉄の P_{O_2} は一様に増加するが、LD 転炉は溶鉄の C が吹錬中期に一度減少する²⁰⁾。これらのことは Q-BOP の鋼浴が強く攪拌され、鋼中 C の火点への供給が促進されるためである。なお Q-BOP の吹き止め時の溶鋼の P_{O_2} が $P_{CO}=0.65$ atm に対応しているのは羽口冷却ガスによる CO ガスの希釈効果のためである⁹⁾。甲斐、大河平、平居、村上、中島²⁾ は純酸素化上底吹併用転炉を用い、T. Fe から算出したスラグの酸化ポテンシャル (酸化鉄活量と平衡する鋼中 O) と鋼中

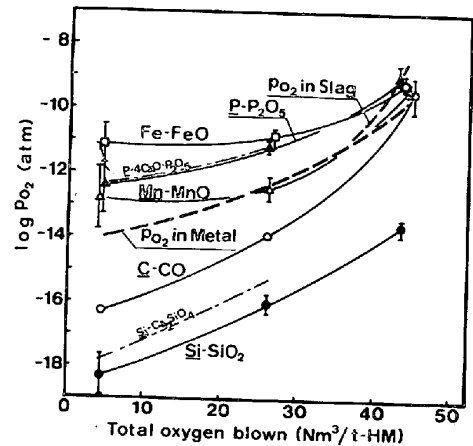


Fig. 8. Oxygen pressure in equilibrium with an element in metal and its oxide in slag or gas in Q-BOP.

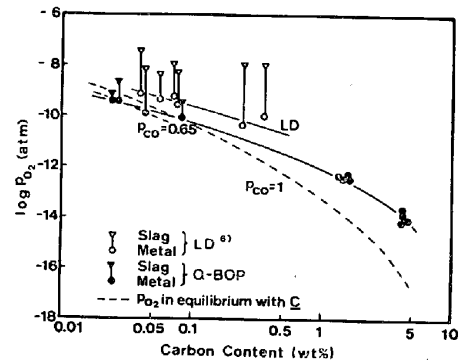


Fig. 9. Relation between carbon content in metal and oxygen pressures in metal and slag in Q-BOP and LD converter.

O に対する攪拌強さの影響を調べた。その結果、吹き止め時のスラグの酸素ポテンシャルは攪拌の増大と共に小さくなり、鋼中 O に近づくことを見出している。

LD 転炉では火点が鋼浴面にあり、比較的早期に滓化した石灰が浴面上にスラグエマルジョンを形成し、その中を溶鉄層から飛散した粒鉄が通過するといわれている。一方、Q-BOP では鋼浴底部に火点があり、羽口から石灰やホタル石の粉末が溶鉄に吹き込まれる。両者のメタルとスラグの接触方法の違いはスラグ温度と P_{O_2} に現れている。すなわち、スラグ温度は LD 転炉では溶鉄温度より 20 から 100°C 高いが²¹⁾、Q-BOP では同じか少し低い。スラグの P_{O_2} は GONCHAPENKO ら⁸⁾によると LD 転炉では吹錬中ほとんど変化しない。Q-BOP では吹錬初期と中期のスラグの P_{O_2} を直接測定できなかったが、吹き止め時の溶融スラグの P_{O_2} は LD 転炉の場合より低い。これらのことは Q-BOP の方がメタルとスラグの接触が十分行われている結果である。

石黒、宮下、根本²¹⁾ は LD 転炉吹錬中のりん反応は

スラグ層とメタル層間で, Siの酸化が完了する項からメタル温度においてスラグの酸化鉄活量と平衡状態を保ちながら変化すると推定した. Q-BOP では鋼浴が強攪拌されていることやメタルとスラグの接触が十分行われていることから, メタルとスラグ界面の反応は溶鉄の温度と P_{O_2} のもとで進行すると考えられる. 4.2 節で示したように, スラグと溶鉄界面でスラグ中の酸化鉄や P_2O_5 , MnO は還元される方向にあり, 溶鉄は強還元性にある.

5. 結 言

各種酸素センサーを用いて容量 230 t Q-BOP 内の溶鉄, スラグ, 鋼浴面上の気相の P_{O_2} と温度を吹錬初期中期および吹き止め時に測定した.

吹錬により溶鉄の P_{O_2} と温度は上昇し, 吹き止め時に 1600°C で約 1×10^{-10} atm であつた. スラグの P_{O_2} は吹き止め時で溶鋼より約 1 桁大きく, Fe^{2+} と Fe^{3+} の平衡で決まる値である. 初期と中期に採取したスラグは塊状であり, スラグ中の酸化鉄濃度から P_{O_2} を 10^{-4} から 10^{-6} atm と推定した. スラグ温度は同じか少し低かつた. 気相の P_{O_2} は初期に溶鉄より高く, 中期以降少し低い値で上昇した.

これらの P_{O_2} を各相の成分から計算される $P_{O_2}^{eq}$ と比較した結果, スラグと溶鉄の界面で Fe, P, Mn は還元状態にあることがわかつた.

LD 転炉と比較すると, 吹き止め時溶鋼の P_{O_2} は Q-BOP の方が低く, またスラグの P_{O_2} との差も小さいので, Q-BOP では鋼浴の攪拌が大きく, スラグと溶鋼の接触もより効果的に行われていると考えられる.

本研究を遂行するにあたり, 酸素センサーの作製に御協力いただいた山里エレクトロナイト(株)に感謝致します.

文 献

- 1) 津田信二, 池田隆果, 丸川雄浄: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 186
- 2) 甲斐 幹, 大河平和男, 平居正純, 村上昌三, 中島睦生: 鉄と鋼, 66 (1980), S883
- 3) H. LARSON and J. CHIPMAN: J. Metals, 5

- (1953), p. 1089
- 4) 森 一美: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 466
- 5) M. TIMUCIN and A. E. MORRIS: Met. Trans., 1 (1970), p. 3193
- 6) M. KAWAKAMI, K. S. GOTO, and M. MATSUOKA: Met. Trans. B, 11B (1980), p. 463
- 7) 永田和宏, 後藤和弘: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1899
- 8) G. N. GONCHAPENKO, V. V. SMOKPII, A. E. ROSKIDKIN, and E. M. OGLYZKIN: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metallurgy, (1973) 3, p. 17
- 9) 中西恭二, 三本木貢治: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 138
- 10) K. NAKANISHI, T. NOZAKI, R. UCHIMURA, T. OHTA, M. SAIGUSA, J. NAGAI, and F. SUDO: Kawasaki Steel Technical Report, (1980) 1, p. 1
- 11) K. GOTO, T. ITO, and M. SOMENO: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 1662
- 12) C. B. ALCOCK, K. FITZNER, and K. T. JACOB: J. Chem. Thermodynamics, 9 (1977), p. 1011
- 13) S. L. FRIDMAN, S. F. PAL'GUEV, and V. N. CHEBOTIN: Soviet Electrochem., 5 (1959), p. 325
- 14) Z. S. VOLCHENKOVA, S. F. PAL'GUEV, S. L. FRIDMAN, and N. F. SIZINTSEVA: Soviet Electrochem., 9 (1973), p. 331
- 15) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, 1 (1960), p. 76 [Addison-Wesley Co.]
- 16) K. SUZUKI and A. EJIMA: Report No. 18 of 2nd National Meeting on Oxygen Probes for Steelmaking, July 11, (1977), Tokyo
- 17) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 13 (1953), p. 217
- 18) J. F. ELLIOTT: Trans. AIME, 203 (1955), p. 485
- 19) 大谷正康: 鉄冶金熱力学 (1971), p. 207 [日刊工業新聞社]
- 20) 岡崎有登, 松野淳一, 岡野 忍: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1922
- 21) 石黒守幸, 宮下芳雄, 根本秀太郎: 鉄と鋼, 57 (1971), S267