

© 1990 ISIJ

 ///////////////
 論 文
 ///////////////

弱攪拌型上底吹き転炉における混合ガス 上吹き法を用いた高クロム鋼溶製技術の 開発と脱炭特性

岸本康夫*・加藤嘉英*・桜谷敏和*・藤井徹也*²
 小山内寿*³・大宮 茂*³・武 英雄*³

Refining Technology of High Cr Steel by Mixed Gas Top Blowing in Combined Blowing Converter

Yasuo KISHIMOTO, Yoshiei KATO, Toshikazu SAKURAYA, Tetsuya FUJII,
 Hisashi OSANAI, Shigeru OMIYA and Hideo TAKE

Synopsis :

Decarburization behavior of high Cr steel by mixed gas top blowing was investigated in experiments with a 5t inert gas stirred converter.

Results obtained are summarized as follows :

- 1) Preferential decarburization characteristics in low carbon region are obtained with mixed gas top blowing better than those with oxygen top blowing.
- 2) A new index, (CROI), is introduced to attain good correlation between the operational conditions and the decarburization characteristics in low carbon region.
- 3) The new index can reasonably explain the difference in the decarburization characteristics in several kinds of the combined blowing converters.

Based on the above results, the refining process for high Cr steel has been commercialized in the 180t combined blowing converter (LD-KGC) at Mizushima Works.

Key words : steelmaking; combined blowing converter; high Cr steel; mixed gas top blowing.

1. 緒 言

ステンレス鋼などの含クロム鋼の精錬はアルゴンガスによる希釈脱炭を行う AOD 法の発明¹⁾によって、従来の電気炉法から大幅に進歩した。また、溶銑脱りん技術の発達により、電気炉を用いずに予備処理溶銑とフェロクロムや Cr 鉱石などの原料を用いて転炉で高クロム溶銑を溶製する技術が広まりつつある^{2)~4)}。

予備処理溶銑を用いてステンレス鋼を溶製すると、従来よりも溶銑の炭素濃度（以下では [%C] と記述する）が高くなる。AOD ではアルゴンガス（以下では Ar と記述する）が羽口の冷却ガスの役割も持っていることから、羽口保護の観点で吹込みガス中の酸素の比率に制限がある。そのため、高炭素含クロム溶銑を脱炭する際には、Ar ガス希釈をそれほど必要としない高炭素濃度域

の脱炭時にも酸素供給速度を高くできないという問題がある。

LD 転炉あるいは、弱攪拌型上底吹き転炉で [%C] > 0.3~0.4 まで脱炭した後、二次精錬設備で脱炭する試みも報告されている²⁾⁵⁾。しかし、これらの方法では二次精錬工程が複雑で、処理に長時間を要する。川崎製鉄(株)では、酸素を底吹きする強攪拌型上底吹き転炉 (K-BOP) を開発し⁶⁾、高炭素濃度域での高速脱炭を実現することにより高炭素ステンレス鋼母溶湯を転炉で経済的に低炭素濃度域まで脱炭することを可能とした。

ステンレス鋼の需要拡大への対応、製造コスト低減および納期の短縮などを目的に、さらに水島製鉄所の純酸素上吹き・不活性ガス底吹きの上底吹き転炉（以下では LD-KGC と称する）での高クロム鋼の溶製が必要となった。しかし LD-KGC は、AOD や K-BOP に比し

昭和 63 年 11 月・平成元年 4 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 3 月 16 日受付 (Received Mar. 16, 1990)

* 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*2 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

*3 川崎製鉄(株)水島製鉄所 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp.)

て攪拌力が劣ること、また純酸素上吹きであり、CO分圧（以下では P_{CO} と記述する）の低下が図れないことなどの違いがあり、高クロム鋼をLD-KGCで低炭素濃度域まで脱炭することは困難であると考えられた。そこで5t転炉の実験から低炭素濃度域までクロム酸化の少ない状態で脱炭する技術として混合ガス上吹き法を開発し、水島180tLD-KGCに適用した。

各種転炉の高クロム鋼の脱炭とクロム酸化の関係は、攪拌力、 P_{CO} 、および酸素供給速度などが複雑に影響していると思われるが、明確ではない。そこで本研究では上記の操業要因を特徴づける指数を理論的に導出し、上底吹き転炉における高クロム鋼の脱炭特性を考察した。

2. 実験方法

Fig. 1 に実験に用いた5t転炉(LD-KGC, Q-BOP)の概略図を示す。あらかじめ溶解炉で溶製したクロム含有溶銑を転炉に装入して実験を行った。

実験条件を、Table 1 に示す。混合ガス上吹き法では、底吹き羽口からArを吹き込み、上吹きランスから酸素（以下では O_2 と記述する）を吹きつけて脱炭する。 $[\%C]$ がおよそ0.6以下となった時点で、上吹きラン

スから O_2 と Ar の混合ガスを吹きつける。混合ガスの比率は、 $0.3 < [\%C] < 0.6$ では O_2 と Ar の比率を2:1とし、 $[\%C] < 0.3$ では O_2 と Ar の比率を1:2とした。

比較実験としてLD-KGCによる純酸素上吹き吹錬の脱炭も行った。純酸素上吹き吹錬では、底吹き羽口よりArを吹き込むと共に、低炭素濃度域まで上吹きランスから O_2 のみを吹き付け脱炭を行う。ランス先端の線速度を音速以上に保つために酸素供給速度は低炭素濃度域まで $1.3 \text{ Nm}^3/\text{min}/\text{t}$ を標準とした。ただし、一部の試験では $[\%C] < 0.3$ で $0.67 \text{ Nm}^3/\text{min}/\text{t}$ として実験を行った。さらに、底吹き転炉（以下ではQ-BOPと称する）による脱炭も行った。Q-BOPでは O_2 を底吹きし、 $[\%C] < 0.6$ となった時点からLD-KGCにおける混合ガス上吹き法と同一条件で O_2 と Ar の混合ガスを底吹きした。また、一部の試験では CO_2 と O_2 の混合ガスを底吹きする実験も行った。

脱炭吹錬中または吹錬終了後に、炉内よりサンプリングと温度測定を行い、冶金特性を評価した。実験は、13%Cr および16%Cr鋼で行ったが、13%Cr鋼に比べて16%Cr鋼の低炭素濃度域でのCr酸化が大きいこと以外には本質的な差はなかったため、本研究では16%Cr鋼の実験結果のみを述べる。

3. 実験結果

3.1 脱炭酸素効率

16%Cr鋼の低炭素濃度域での脱炭酸素効率と $[\%C]$

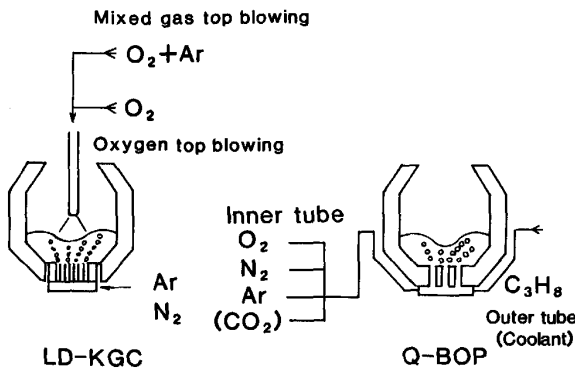


Fig. 1. Schematic diagram of 5t converters used for experiments.

Table 1. Experimental conditions.

Converter type		LD-KGC		Q-BOP
Oxygen flow rate (Nm ³ /min/t)		Mixed gas top blowing	O ₂ top blowing	
	$[\%C] > 0.6$	2.4~3.0	2.4~3.0	2.4~3.0
	$0.3 < [\%C] < 0.6$	1.3	1.3	1.3
	$[\%C] < 0.3$	0.67	0.67~1.3	0.67
Ar flow rate (Nm ³ /min/t)	$[\%C] > 0.6$	0	—	0
	$0.3 < [\%C] < 0.6$	0.67	—	0.67
	$[\%C] < 0.3$	1.3	—	1.3
Species of bottom blowing gas		Ar		O ₂ +Ar (O ₂ +CO ₂)
Protective gas for tuyeres		—		Propane

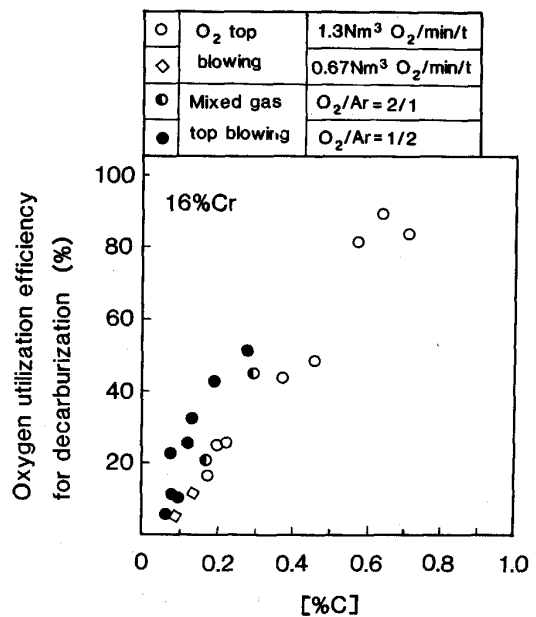


Fig. 2. Relation between oxygen utilization efficiency for decarburization and $[\%C]$.

の関係を Fig. 2 に示す。ステンレス鋼の脱炭では溶鋼温度の影響が大きいことが知られている⁷⁾ ので、1670~1700°C のデータのみを採用した。[%C] < 0.6 で脱炭酸素効率は急激に低下するが、混合ガス上吹き法の脱炭酸素効率は純酸素上吹き法に比べて高い。この結果から混合ガスによる P_{CO} 希釈効果は低炭素濃度域で現れることがわかる。また、純酸素上吹き吹錬において酸素供給速度を 1.3 Nm³/min/t から 0.67 Nm³/min/t まで低下させた場合には、後に述べるようにクロムの酸化は減少したが、脱炭酸素効率は混合ガス上吹き法に比べて低い。

3.2 [%C] と [%Cr] の推移

Fig. 3 に 16%Cr 鋼における log [%Cr]/[%C] と温度の関係を示す。図中には、HILTY⁷⁾ らの [%C]-[%Cr] に関する平衡式、(1)式、を用いて P_{CO} = 0.2, 0.5, 1 atm における [%C] と [%Cr] の平衡値を算出し示した。

$$\log K = \log \frac{[\%Cr] \cdot P_{CO}}{[\%C]} = 8.76 - \frac{13800}{T} \dots\dots(1)$$

(1)式から明らかなようにクロムの酸化が少ない状態で低炭素濃度域まで脱炭する、言い換えれば log [%Cr]/[%C] を高い値まで脱炭するには溶鋼温度が高いほど有利である。しかし、高温で脱炭を行うと耐火物の溶損が大きくなるので、実際の操業ではできるだけ低い温度で脱炭を行うことが望ましい。

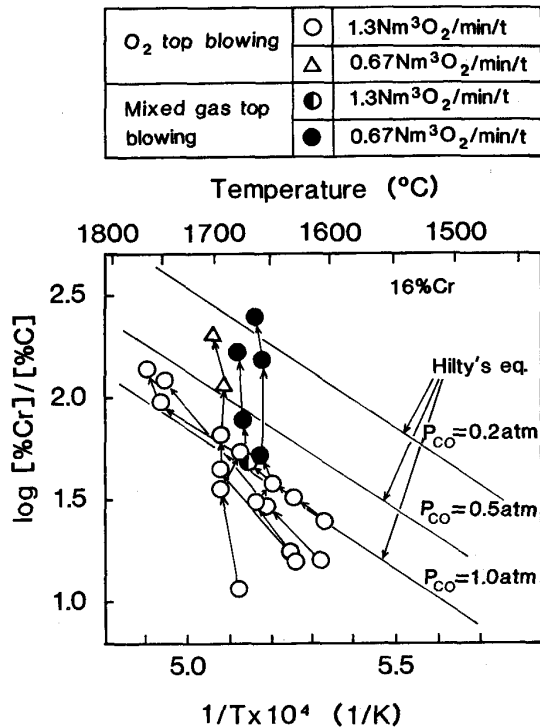


Fig. 3. Relation between log [%Cr] / [%C] and 1/T.

純酸素上吹き吹錬では、[%C] の低下と共にクロムが酸化し、その結果低炭素濃度域まで脱炭するには、1700°C 以上の高温吹錬が必要となる。一方混合ガス上吹き法の場合は低炭素濃度域まで [%Cr] の酸化が少ないので、1700°C 以下の低温で [%C] < 0.1 まで脱炭が可能である。

3.3 [%C] と [O] の関係

16%Cr 鋼における脱炭吹錬中の [%C] と酸素の化学分析値 (以下では [O] と称する) の関係を Fig. 4 に示す。純酸素上吹き法と混合ガス上吹き法間の [O] には脱炭酸素効率に認められたような明確な差異が認められない。[%C] > 0.2~0.3 では [%C] が低下するにつれて [O] は増加するが、[%C] < 0.2 では [O] はほぼ一定値をとる傾向にある。また、倒炉した際に酸素プローブで溶鋼の溶存酸素濃度値を測定したが、その値は酸素化学分析値と対応した。図中には、学振推奨値⁸⁾ に基づく [C]-[O] の反応による [O] の平衡値を P_{CO} = 0.2, 0.5 および 1 atm の場合について示した。

$$C + O = CO (g) \dots\dots\dots(2)$$

$$K = \frac{P_{CO}}{a_C \cdot a_O} = 10^{(1160/T + 2.003)} \dots\dots\dots(3)$$

$$\log f_C = -0.32 [\%O] + 0.243 [\%C] - 0.023 [\%Cr] \dots\dots\dots(4)$$

$$\log f_O = -0.421 [\%C] + (-380/T + 0.151) [\%Cr] + (10.2/T - 4.87 \times 10^{-3}) [\%Cr]^2 \dots\dots\dots(5)$$

さらに Cr の脱炭平衡による [O] の平衡値も 1650, 1700°C の場合について計算し⁹⁾、図中に示した。

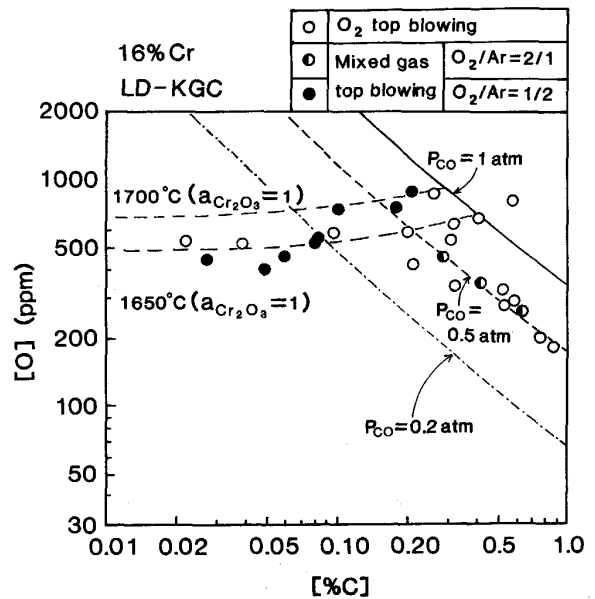


Fig. 4. Relation between [O] and [C].



$$K = \frac{a_{Cr_2O_3}}{a_{Cr}^2 \cdot a_O^3} = 10^{(+44.040/T - 19.42)} \dots\dots\dots (7)$$

$$\log f_{Cr} = (-1235/T + 0.481) [\%O] \dots\dots\dots (8)$$

ただし $a_{Cr_2O_3} = 1$ とした. C-O 反応による平衡値および Cr の脱炭反応による平衡値を実測値と比較すると, [%C] < 0.2 の低炭素濃度域の [O] は Cr の脱炭平衡で支配されていることがわかる†.

4. 考 察

以上の 5t 転炉の実験から K-BOP や Q-BOP に比べて攪拌力が弱い LD-KGC においても混合ガス上吹き法を用いることにより低炭素濃度域まで高クロム鋼の脱炭が可能ながことが明らかとなった.

以下では高クロム鋼の脱炭におよぼす攪拌力や P_{CO} 希釈効果の影響について考察し, 操業条件や反応装置特性が脱炭時のクロムの酸化におよぼす影響を簡便に記述できる指数を導出する. この指数を用いて各種反応容器の装置特性を比較する.

4.1 攪拌力の効果

高クロム鋼の脱炭精錬において攪拌力が脱炭に大きな影響を与えることが報告されている⁵⁾. 本研究では攪拌力の影響をさらに大きな範囲で調べるため Q-BOP と LD-KGC を用いた際のそれぞれの脱炭酸素効率を比較した¹²⁾. ただし, 1670~1700 °C のデータのみを採用した. 結果を Fig. 5 に示す.

脱炭酸素効率は Q-BOP 混合ガス底吹き法 > LD-KGC 混合ガス上吹き法 > LD-KGC 純酸素上吹き法の順に大きい. 混合ガス吹錬間で比較しても Q-BOP 法は LD-KGC 法よりも脱炭酸素効率が高い.

混合ガスの希釈比率は同等であるので, この差は攪拌力の差によるものと考えられる. [%C]=0.1 での脱炭速度定数, K , を比較すると底吹きガス流量, Q , との間には $K \propto Q^{0.40}$ の関係が得られた. これは竹内ら¹⁰⁾ の 5t 転炉における普通鋼の極低炭素鋼および 16%Cr 鋼の脱炭時に得られた $K \propto Q^{0.33}$ と近い関係になる.

4.2 P_{CO} の効果

高クロム鋼の脱炭精錬では Ar などの不活性ガスによる P_{CO} の希釈効果が重要と考えられている¹¹⁾¹²⁾.

そこで P_{CO} の脱炭に与える影響を明らかにするため, Q-BOP において P_{CO} 希釈効果を有する Ar-O₂ 混合ガスと, P_{CO} 希釈効果のない CO₂-O₂ 混合ガスのそれぞ

† ただし, 酸素濃度の絶対値および, 溶存酸素濃度と酸素化学分析値の定量的な比較に関しては今後検討の余地がある.

¹²⁾ Q-BOP の脱炭酸素効率を求める際には, 羽口の保護ガスであるプロパンからの加炭を補正して求めた.

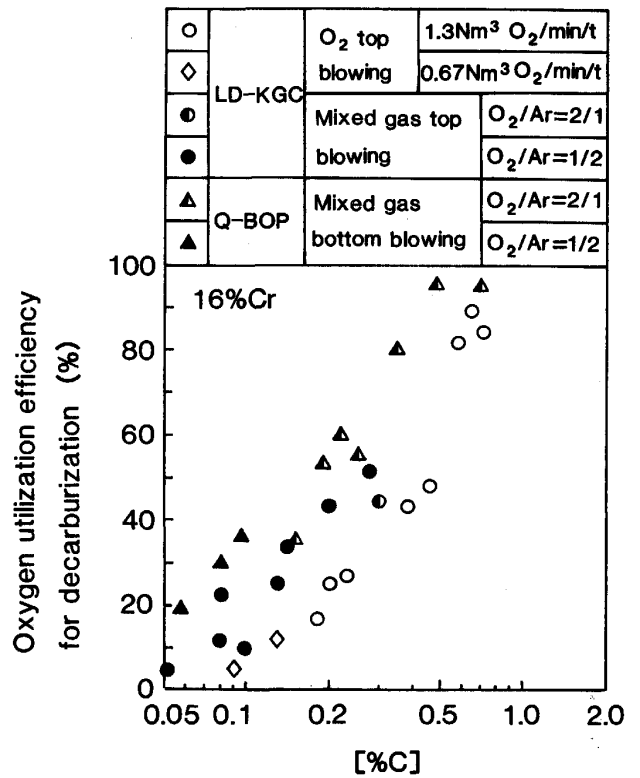


Fig. 5. Relation between oxygen utilization efficiency for decarburization and [%C] in LD-KGC and Q-BOP.

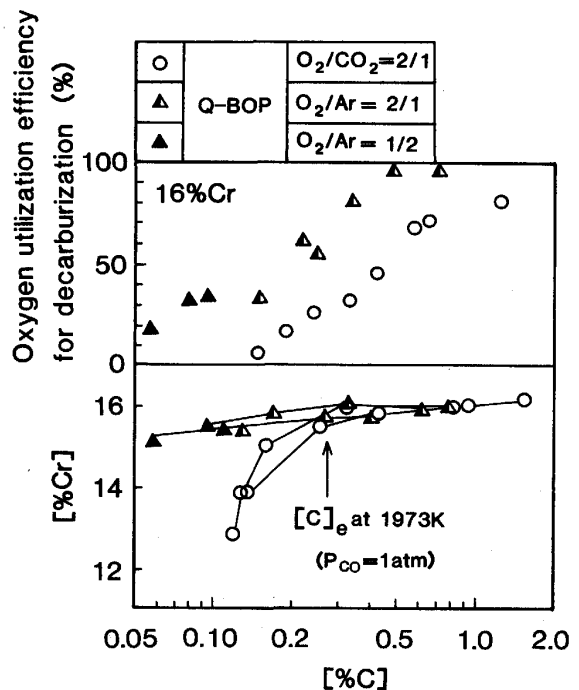


Fig. 6. Changes in [%Cr] and oxygen utilization efficiency for decarburization during blowing (5t Q-BOP).

れを用いて 16 % Cr 鋼の脱炭を Table 1 に示した実験条件で行った。結果を Fig. 6 に示す¹³。[%C] が比較的高い領域では CO₂-O₂ 混合ガスでも脱炭は進行し、Cr の酸化も少ないが [%C] < 0.25 で急激に脱炭が停滞し Cr の酸化が大きくなる。Cr の酸化が大きくなる [%C] は、HILTY の平衡式、(1)式、による 1700 °C、P_{CO} = 1 atm での [%Cr] = 16 と平衡する [%C] = 0.27 や NAKAMURA⁹ の研究により求められる [%C] = 0.24 とほぼ対応した。CO₂ を吹き込んだ場合の攪拌力は Ar を吹き込んだ場合と同等以上と考えられるので¹³、両者の低炭素濃度域の脱炭特性の差は P_{CO} 希釈効果の違いであると考えられる。

4.3 普通鋼と高クロム鋼の脱炭特性に及ぼす P_{CO} の影響

以上の実験結果や従来の研究¹²) から、高クロム鋼の低炭素濃度域の脱炭では、不活性ガスによる P_{CO} の希釈が必要であることがわかる。一方、著者ら¹³) は、普通鋼の冶金反応特性は [%C] < 0.02 の極低炭素濃度域以外では炉内の P_{CO} にほとんど影響されないことを明らかにした。

P_{CO} が脱炭特性に与える影響が、普通鋼と高クロム鋼でこのように異なるのは次の理由によるものと考えられる。謝と浅井ら¹⁴) の考えを拡張した著者らの反応モデル¹³) によれば、P_{CO} が影響を与えると考えられるのは酸素が大量に吹き込まれる火点に相当する反応帯の平衡濃度、C_C^{*}、である。C_C^{*} は、普通鋼では a_{FeO} = 1 と平衡する [C]、高クロム鋼では a_{Cr₂O₃} = 1 と平衡する [C] と考えられる。ところが P_{CO} = 1 atm、1650 °C の C_C^{*} をそれぞれ計算すると、普通鋼では C_C^{*} = 0.010 (%)¹³、高クロム鋼では、例えば [%Cr] = 16 では C_C^{*} = 0.43 (%) となる¹⁴。

普通鋼の脱炭では、[%C] > 0.02 では C_C が C_C^{*} に比べて十分に大きいので、P_{CO} の影響を受けないものと推定される。ただし、[%C] < 0.01 まで転炉で脱炭する場合は C_C^{*} を低下させる必要があるので、混合ガス上吹きあるいは底吹き法による P_{CO} 希釈が有効であることが報告されている¹⁰。

他方高クロム鋼では C_C^{*} が普通鋼よりはるかに大きく、反応帯での P_{CO}^{*} を低下させなければ低炭素濃度域まで脱炭を進行させることは困難である。こうした C_C^{*} の値の違いにより、普通鋼と高クロム鋼において P_{CO} の効果が違うものと推定される。

4.4 反応容器特性の比較

反応容器特性と高クロム鋼の脱炭特性の関係を表す指数として ISCO 値¹⁵) や BOC 値¹⁶) が提唱されている。

$$ISCO = (2Q_{O_2}/2Q_{O_2} + Qd) \cdot (Q_{O_2}/(W/\tau)) \dots\dots(9)$$

$$BOC = Q_{O_2}/((W/\tau) \cdot [C]) \dots\dots\dots(10)$$

ここで Q_{O₂}: 酸素供給速度 (Nm³/min), Qd: Ar ガス供給速度 (Nm³/min), W: 溶鋼重量 (t), τ: 均一混合時間 (s) である。

北村ら¹⁷) は 40 kg 高周波炉において Ar 底吹き・O₂ 上吹きによる高クロム鋼の脱炭実験を行った結果を ISCO 値と BOC 値によって整理した。その結果、高炭素濃度域 (この実験では [%C] > 0.4~0.6) では、クロム酸化量は ISCO 値とよく対応するが、低炭素濃度域 ([%C] < 0.4~0.6) では、ISCO 値よりも BOC 値と対応することを報告している。

ANDRE¹⁸) らは半回分装置で液相を完全混合と見なす基準としてスタントン数 *Stc* (Stanton number for liquid circulation) = K_la_ltc を提唱した。ここで K_la_l は物質移動の容量係数であり、tc は循環時間である。このスタントン数は、反応速度と物質の対流輸送速度の比を表している。ISCO 値や BOC 値も *Stc* と同一の意味をもつと考えられる¹⁹。

謝と浅井ら¹⁴) の考えを拡張した著者ら¹³) の反応モデルによると酸化鉄の生成速度と脱炭反応による酸素の消費速度の比は以下の式で表せる。

$$Q_{FeO}/q(C_C - C_C^*) = \alpha_1 \frac{Q_{O_2}}{q(C_C - C_C^*)} + \beta \frac{C_O - C_O^*}{C_C - C_C^*} + \gamma \dots\dots(11)$$

ここで Q_{FeO} は酸化鉄生成速度 (kg/s), q は溶鋼の循環流量 (kg/s), C_j (j=C, O) は溶鋼の j 成分の濃度 [kgj/kgFe], C_j^{*} は酸素が大量に供給される火点に相当する反応帯での j 成分の平衡濃度 [kgj/kgFe], α₁, β, γ は定数である。なお、高クロム鋼の反応を考える際は Q_{FeO} の代わりに酸化クロム生成速度を考えれば同一の式が得られ、その際には α₁ = 4.52, β = 3.17, γ = -4.22 になる。

Fig. 4 に示されるように高クロム鋼の酸素濃度、C_O, は低炭素濃度域では a_{Cr₂O₃} = 1 と平衡する酸素濃度、C_O^{*}, とほぼ等しいので、(11)式右辺第二項、(C_O - C_O^{*})/(C_C - C_C^{*}) は無視できる。また、γ は α₁ とほぼ等しく、後に示すように(11)式右辺第一項の値に比べて小さい。そのため酸化クロムの生成速度と脱炭反応による酸素の消費速度の比率は(11)式右辺第一項のみで代表できる。溶鋼の循環流量 q と均一混合時間 τ の間には以下の関係がある²⁰。

¹³ CO₂ は直ちに CO と O₂ に分解するものとし、CO は反応せず、O₂ は供給 O₂ と同一として取り扱った。

¹⁴ C_C^{*} の計算は a_{Cr₂O₃} = 1 として(2)-(8)式を用いて求めた。

$$q = 3 \cdot W / \tau \dots\dots\dots(12)$$

ここで、(11)式右辺第一項の $(C_C - C_C^*)$ を以下の形に変形する。

$$C_C - C_C^* = C_C \cdot (1 - C_C^* / C_C) \dots\dots\dots(13)$$

C_C^* は反応界面の CO 分圧、 P_{CO}^* に比例するので¹⁴⁾、 $(1 - C_C^* / C_C)$ は、 P_{CO}^* の減少に従い増加する。上底吹き転炉における高クロム鋼の脱炭では、 $P_{CO}^* = 0.2 \sim 0.8 \text{ atm}$ の範囲にあると考えられるので ((15)式参照)、 $(1 - C_C^* / C_C)$ は Fig. 7 に示すように $1/P_{CO}^*$ にほぼ比例する。そこで、本研究では、 $(1 - C_C^* / C_C)$ と P_{CO}^* の関係を表す最も簡単な表現として謝ら¹⁴⁾ と同じく、 $(1 - C_C^* / C_C) \propto (1/P_{CO}^*)$ と仮定する¹⁵⁾。

その結果(13)式から次式が導出される。

$$(C_C - C_C^*) \propto C_C / P_{CO}^* \dots\dots\dots(14)$$

P_{CO}^* は吹き込んだ酸素と希釈ガスを考慮して以下のように表せる²¹⁾。

$$P_{CO}^* = 2 Q_{O_2} / (2 Q_{O_2} + Q_d) \dots\dots\dots(15)$$

(11)式右辺第一項は、(12)、(14)、および(15)式より、次式で表されることになる。

$$\begin{aligned} a_1 Q_{O_2} / q (C_C - C_C^*) &= a_2 Q_{O_2} / (W/\tau) \cdot P_{CO}^* / C_C \\ &= a_3 (2 Q_{O_2} / (2 Q_{O_2} + Q_d)) \cdot \frac{Q_{O_2}}{W/\tau \cdot C_C} \dots\dots\dots(16) \end{aligned}$$

ここで、 a_2, a_3 は定数である。(16)式は $ISCO$ 値を $[C]$ で除した形、あるいは BOC 値に P_{CO} の項を取り入れた形となる。北村ら¹⁷⁾ は低炭素濃度領域での実験結果が P_{CO} を考慮しない BOC 値で説明できることを報告

しているが彼らの実験は純 O_2 上吹き実験であるため反応帯での P_{CO}^* がほとんど変化しなかったために、 P_{CO} を考慮しない BOC 値で実験結果が説明できたものと推定される。

一方、高炭素濃度域では、脱炭反応速度は $[C]$ に依存しないことが知られている¹⁷⁾。そこで、高炭素濃度域では $(C_C - C_C^*)$ を一定と考えると、(11)式右辺第一項は(17)式の形で表せる。

$$a_1 Q_{O_2} / q (C_C - C_C^*) = a_4 Q_{O_2} / (W/\tau) \dots\dots\dots(17)$$

ここで a_4 は定数である。(17)式は、 P_{CO} の項目 ((9)式右辺第一項) を考慮しない $ISCO$ 値、あるいは BOC 値で $[C]$ を考慮しない場合と対応する。北村ら¹⁷⁾ は、 $[C] = 1 \sim 3$ では、強攪拌下では酸素供給速度を増加させてもクロムの酸化は増加しないが、底吹きガス量が少ない条件では、酸素供給速度の増加に従いクロムの酸化が増加することを報告している。これは、溶鋼への酸素供給速度に対して溶鋼の循環流量が小さい条件では反応帯で生成されたクロム酸化物が炭素で消費しきれずに溶鋼表面に浮上してしまう²²⁾ ことを意味しているものと思われ、(17)式で説明できる。

以上の検討から反応容器特性が、高クロム鋼の低炭素濃度域の脱炭とクロム酸化の関係に与える影響を簡便に示す指数として、(16)式より Cr Oxidation Index ($CROI$) なる指数を、(18)式のように定義する¹⁶⁾。

$$CROI = (2 Q_{O_2} / (2 Q_{O_2} + Q_d)) \cdot Q_{O_2} / (W/\tau) / [C] \dots\dots\dots(18)$$

LD-KGC および Q-BOP の 16%Cr 鋼の脱炭実験における低炭素濃度域のクロム酸化量と脱炭量の比 ($\Delta Cr / \Delta C$) を $ISCO$ 値、 BOC 値および、(18)式にもとづく $CROI$ 値により整理し、Fig. 8~10 に示す。 ΔCr (kg) および ΔC (kg) は脱炭効率が低下する $[C] = 0.6$ 以下での脱炭量およびクロムの酸化量とし、 $[C] = 0.6$ 近傍で採取したサンプルと低炭素濃度域で採取したサンプルから計算した。なお、均一混合時間の算出に中西ら²³⁾ の算出式を用いた。また図中には、KATO²⁴⁾ らの 5 t K-BOP における混合ガス上底吹き実験の結果も併せて記した。

いずれの指数においても相関は認められる。しかし $[C]$ の低下に従いクロム酸化は大きくなるため $ISCO$ 値による整理ではばらつきが大きい。 BOC 値は $[C]$ を考慮しているため、 $ISCO$ 値より相関はよくなるが、反応容器の特性、特に混合ガスの影響を説明できない。今回導出した $CROI$ 値によれば各種反応容器のクロム

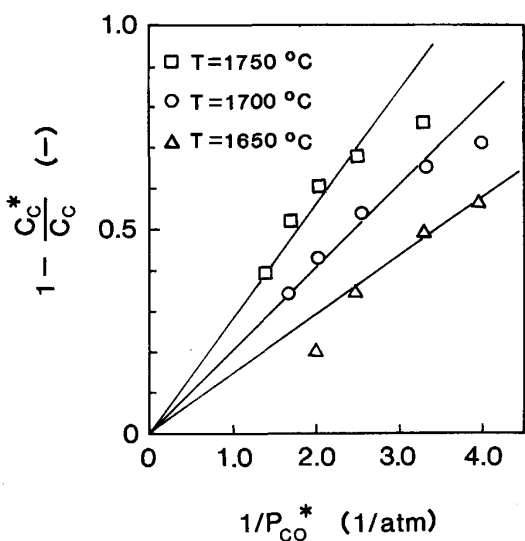


Fig. 7. Relation between $(1 - C_C^* / C_C)$ and $1/P_{CO}^*$ ($[Cr] = 16\%$, $C_C = 0.3\%$).

¹⁵⁾ Fig. 7 の結果から分かるように、溶鋼温度も C_C^* に影響を与えるが、今回は簡単化のため以下の指数の導出では溶鋼温度を一定として取り扱った。

¹⁶⁾ 高炭素濃度域の場合の指数も、(17)式から定義可能であるが、本研究は主に低炭素濃度域の脱炭特性を研究することにあるので、省略する。

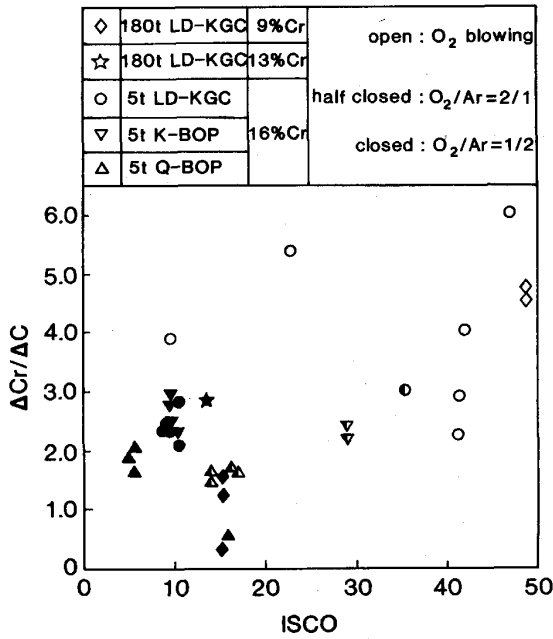


Fig. 8. Relation between $\Delta Cr/\Delta C$ and $ISCO$ values in low carbon region ($[\%C] = 0.05 \sim 0.30$, $T = 1650 \sim 1700^\circ C$).

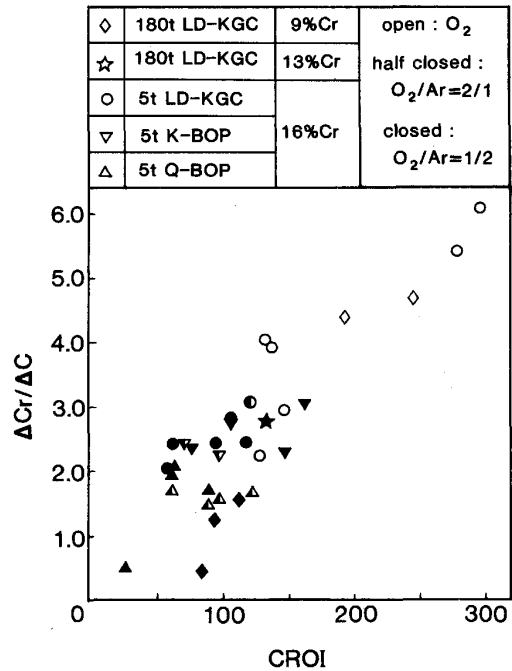


Fig. 10. Relation between $\Delta Cr/\Delta C$ and $CROI$ values in low carbon region ($[\%C] = 0.05 \sim 0.30$, $T = 1650 \sim 1700^\circ C$).

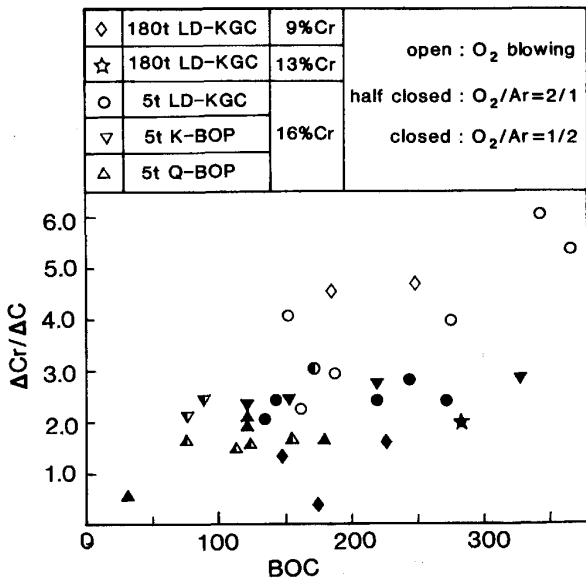


Fig. 9. Relation between $\Delta Cr/\Delta C$ and BOC values in low carbon region ($[\%C] = 0.05 \sim 0.30$, $T = 1650 \sim 1700^\circ C$).

酸化と脱炭の関係が総括的に整理可能である。

Table 1 に示す実験条件で Q-BOP と LD-KGC それぞれの場合の $CROI$ 値を計算してみると ($[\%C] = 0.1$), Q-BOP で $CROI = 57$, LD-KGC 混合ガス上吹き法で $CROI = 107$ が得られる。これは同一 $[\%C]$ まで脱炭すると LD-KGC 混合ガス上吹き法では、Q-BOP 法に比べて、脱炭効率が約 50% 低下すること

を示し、Fig.5 の結果と対応する。しかし、LD-KGC 純酸素上吹き法では、 $CROI = 180$ ($0.67 \text{ Nm}^3 \text{ O}_2/\text{min/t}$) ~ 420 ($1.3 \text{ Nm}^3 \text{ O}_2/\text{min/t}$) と大きく、混合ガス上吹き法により大幅に脱炭特性が改善できることがわかる。混合ガス上吹き法は既存の弱攪拌型上底吹き転炉に若干の設備改造を加えるだけで K-BOP 法や Q-BOP 法に近いレベルまで脱炭できる優れた方法であるといえる。

5. 水島 180t 上底吹き転炉 (LD-KGC) の高クロム鋼精錬への混合ガス上吹き法の適用

水島第 1 製鋼工場 180t LD-KGC において 5%Cr 鋼および 9%Cr 鋼の溶製を純酸素上吹き吹錬法で開始したが、5t LD-KGC の高クロム鋼の溶製結果と比較してクロム歩留りは低かった。180t LD-KGC では高炭素 FeCr を炉内で溶解するため低温域での吹錬時間が長く、この時間でのクロム酸化が大きい。こうした低温でのクロム酸化に加えて、ランス孔への地金飛散を防止する観点からランス先端のガス線速度を音速以上とするために酸素供給速度を $1.4 \text{ Nm}^3/\text{min/t}$ と大きくして操業せざるを得なかったためにクロム歩留りが悪化したものと推察された。

そこで 5t 転炉における検討からその効果が明らかとなった混合ガス上吹き法を 1988 年 10 月より工程化した。Fig. 11 には水島 LD-KGC における 5%Cr 鋼、9%

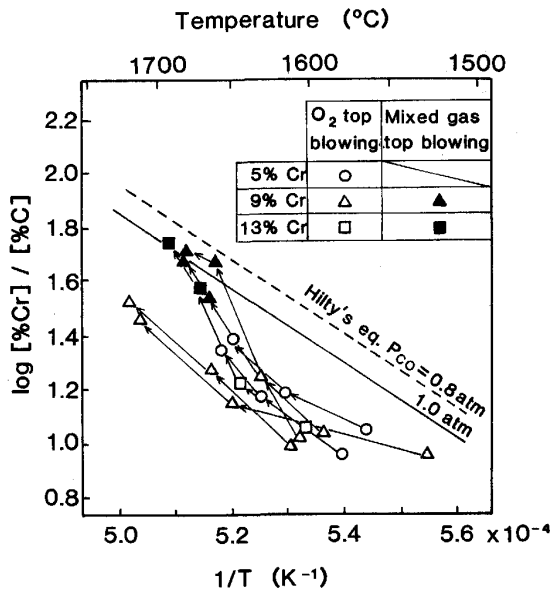


Fig. 11. Relation between $\log [\%Cr] / [\%C]$ and $1/T$ in 180 t LD-KGC.

Cr 鋼および 13% Cr 鋼の純酸素上吹き吹錬あるいは混合ガス上吹き吹錬の $\log [\%Cr] / [\%C]$ と温度の関係を示す。5% Cr 鋼では 1650°C~1680°C で目標 [%C] の 0.06~0.12 まで脱炭可能であるが、前述の理由から HILTY の平衡線 ($P_{CO} = 1 \text{ atm}$) より低位側にある。その結果所定の [%C] まで脱炭するのに純酸素上吹き吹錬では 9% Cr 鋼で 1720°C 以上の高温が必要である。さらに 13% Cr 鋼を溶製すると、純酸素上吹き吹錬では 1750°C 以上の高温吹錬が必要と考えられる。Fig. 11 に示すように混合ガス上吹き法の導入により 1680°C 程度の温度で 9% Cr 鋼および 13% Cr 鋼を所定の [%C] まで脱炭が可能となった。なお、上記のクロム歩留り向上効果は Fig. 10 中に示すように CROI により説明可能で、定性的には 5 t 転炉での基礎実験結果と対応している。

6. 結 言

弱攪拌型上底吹き転炉を用いて高クロム鋼を溶製する方法について 5 t 転炉および 180 t 転炉を用いて検討し、以下の結果を得た。

1) 混合ガス上吹き法を用いることにより、従来の純酸素上吹き法に比べてクロム酸化の少ない状態で低炭素濃度域まで脱炭することが可能である。

2) 高クロム鋼の脱炭におよぼす反応容器特性の影響を

簡便に特徴づける指数, CROI を理論的に導出した。

3) 上記 CROI を用いることにより各種反応容器特性が高クロム鋼の脱炭特性に及ぼす影響を説明可能である。

4) 5 t 転炉の結果から、水島 180 t LD-KGC に混合ガス上吹き法を採用した。本法により 9% Cr, 13% Cr 鋼を 1700°C 以下の低温で低炭素濃度域まで脱炭可能となった。

文 献

- 1) J. M. SACCOMANO, R. J. CHOLET, and J. D. ELLIS: *J. Met.*, **21** (1969), p. 59
- 2) 田中 功, 鹿子木公春, 権藤宇一, 内村鉄男, 稲富俊隆, 植永雅光: *鉄と鋼*, **69** (1983), S 143
- 3) 山田純夫, 田岡啓造, 朝穂隆一, 広瀬充郎, 今井卓雄, 小沢三千晴: *鉄と鋼*, **69** (1983), p. 1886
- 4) 馬田 一, 田岡啓造, 石塚晴彦, 多田 陸, 越川隆雄, 江本寛治: *材料とプロセス*, **1** (1988), p. 136
- 5) 甲斐 幹, 星 記男, 上館良興, 山上哲也: *鉄と鋼*, **70** (1984), p. 680
- 6) 大谷尚史, 柴田 勝, 朝穂隆一, 浜田俊二, 矢治源平, 加藤嘉英: *川崎製鉄技報*, **15** (1983), p. 113
- 7) D. C. HILTY: *J. Iron Steel Inst.*, **180** (1955), p. 116
- 8) 製鋼反応の推奨平衡値 (日本学術振興会第 19 委員会編) (1984), p. 49, p. 256
- 9) Y. NAKAMURA, T. OHNO and K. SEGAWA: *Proceedings of International Conference on the Science and Technology of Iron and Steel*, Vol. 1 (1970), p. 456
- 10) 竹内秀次, 加藤嘉英, 奥田治志, 武 英雄, 山田純夫: *鉄と鋼*, **70** (1984), A184
- 11) R. J. FRUEHAN: *Ironmaking Steelmaking*, **3** (1976), p. 153
- 12) 中村 泰, 大野剛正, 桑原正年, 鈴木 高: *鉄と鋼*, **58** (1972), A21
- 13) 岸本康夫, 加藤嘉英, 桜谷敏和, 藤井徹也: *鉄と鋼*, **75** (1989), p. 1300
- 14) 謝 裕生, 渡辺吉男, 浅井滋生, 鞭 巖: *鉄と鋼*, **69** (1983), p. 596
- 15) 中西恭二, 加藤嘉英, 鈴木健一郎, 香月淳一: *鉄と鋼*, **64** (1978), S 169
- 16) 甲斐 幹, 大河平和男, 平居正純, 村上昌三, 佐藤宜雄: *鉄と鋼*, **68** (1982), p. 1946
- 17) 北村信也, 大河平和男, 田中 新: *鉄と鋼*, **72** (1986), p. 47
- 18) G. ANDRE', C. W. ROBINSON and M. M. YOUNG: *Chem. Eng. Sci.*, **38** (1983), p. 1845
- 19) 浅井滋生: 第 100・101 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1984), p. 200
- 20) 佐野正道, 森 一美: *鉄と鋼*, **68** (1982), p. 2451
- 21) S. ASAI and J. SZEKELY: *Metall. Trans.*, **5** (1974), p. 651
- 22) 天野和男, 伊藤公允, 坂尾 弘: *鉄と鋼*, **65** (1979), p. 53
- 23) 中西恭二, 加藤嘉英, 野崎 努, 江見敏彦: *鉄と鋼*, **66** (1980), p. 1307
- 24) Y. KATO, T. FUJII, H. HARADA, H. NAKAMURA and Y. HABU: *The 4th ISS-AIME Process Technology Division Conference*, Chicago, USA (1984 年 4 月), p. 121