

# 溶鋼中炭素による $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有スラグのクロム還元速度に及ぼすスラグ性状の影響

宮本 健一郎\*・加藤 勝彦\*<sup>2</sup>・湯木 敏隆\*<sup>2</sup>

Effect of Slag Properties on Reduction Rate of Chromium Oxide in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Containing Slag by Carbon in Steel

Ken-ichiro MIYAMOTO, Katsuhiko KATO and Toshitaka YUKI

**Synopsis** : The experiments were performed using a small-scale furnace in order to improve the reduction rate of chromium oxide in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  containing slag by carbon in steel. As a result of the investigation of the experiments by SOLGASMIX, the following points were clarified:

- 1) The reduction rate of chromium oxide in slag was improved by lowering the basicity of the slag or by adding  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or  $\text{CaF}_2$ . This improvement was caused by the increase of liquid phase fraction of the slag.
- 2) The liquid fraction of the slag was related to the increase of the mass transfer coefficient and/or the effective reaction area of reaction.
- 3) The dissolution of  $\text{MgO}$  was accelerated greatly by lowering the basicity or by adding  $\text{CaF}_2$ . This phenomenon was caused by the increase of  $\text{MgO}$  solubility in the slag.
- 4) The optimum composition of slag is  $(\text{Al}_2\text{O}_3)=15\%$  and  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=2.5$  from the viewpoint of the compatibility of the improvement of reduction rate of chromium oxide and the prevention of the dissolution of the refractories.

**Key words**: steelmaking; stainless steel; chromium; reduction rate; slag-metal.

## 1. 緒言

ステンレス鋼などの含クロム (Cr) 鋼の吹酸脱炭精錬においては、吹酸中の Cr 酸化を抑制し、優先脱炭を確保した操業を行うことが極めて重要である。優先脱炭の確保のためには、Hilty の平衡式<sup>1)</sup>から、高炭域や高温での吹錬を行うことや、減圧化や希釈などにより雰囲気中の  $\text{CO}$  分圧 ( $P_{\text{CO}}$ ) を低下させることが有効であることが知られている。しかしながら、実操業においてこれらの制御を行うには限界があり、必ずしも十分なクロム酸化抑制が達成されているとは言いがたい。

一般に、含 Cr 鋼の脱炭反応は、溶鉄中に吹込まれた酸素が一旦 Cr と結合して Cr 酸化物となり、この Cr 酸化物が溶鉄中の炭素によって還元されることにより進行するとされている<sup>2)</sup>。吹酸期の酸素供給速度が一定である場合には、Cr 酸化物の生成速度も一定であるとみなせるため、温度や  $P_{\text{CO}}$  の制御に加え、スラグ組成を制御することにより、溶鋼中炭素による Cr 酸化物の還元速度を向上させることは、Cr 酸化を抑制した吹酸脱炭精錬を達成する上で有効な手段になり得ると考えられる。

ステンレス鋼スラグの融体化促進による脱炭速度および酸化 Cr の還元速度の向上効果については、これまでいくつかの報告がなされている<sup>3-5)</sup>。しかしながら、いずれ

も定性的な検討にとどまっており、スラグ融体化の効果度を詳細に検討した事例や、融体化効果と酸化 Cr の還元速度との関係を定量的に検討した例は極めて少ない。

そこで本研究では、スラグの融体化促進を目的として、スラグ組成を低塩基度化した場合や、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaF}_2$  添加による流動性の向上を行った場合について、100 kg 規模の高周波溶解炉を用いた溶鋼中炭素による Cr 還元実験を行った。また、平衡計算熱力学プログラム：SOLGASMIX<sup>6)</sup>を用いてスラグ融体化効果をスラグ液相率として評価し、スラグ液相率に及ぼすスラグ組成の影響およびスラグ液相率と Cr 還元速度との定量的評価を試みた。

さらに、実機での実用性を考慮して耐火物溶損抑制の観点から、各改質スラグの  $\text{MgO}$  溶出挙動についても評価した。

## 2. 実験方法

実験には 100 kg 規模の高周波溶解炉を用いた。実験装置の概要を Fig. 1 に示す。スラグライン部に  $\text{MgO}-\text{C}$  リングを施した炉内に約 70 kg の粗鋼を溶解し、還元性雰囲気を保つために上部に約 20 Nl/min の流量にて Ar シールを実施した上で、Table 1 に示す組成および量の試薬を配合後、溶鋼上に添加した。スラグの融体化促進策としては、現行

平成 14 年 7 月 8 日受付 平成 14 年 9 月 8 日受理 (Received on July 8, 2002; Accepted on Sep. 8, 2002)

\* 新日本製鐵 (株) 八幡技術研究部 (Yawata R&D Laboratory, Nippon Steel Corp., 1-1 Tobihata-cho Tobata-ku Kitakyushu 804-8501)

\*<sup>2</sup> 新日本製鐵 (株) 八幡製鐵所 (Yawata Works, Nippon Steel Corp.)

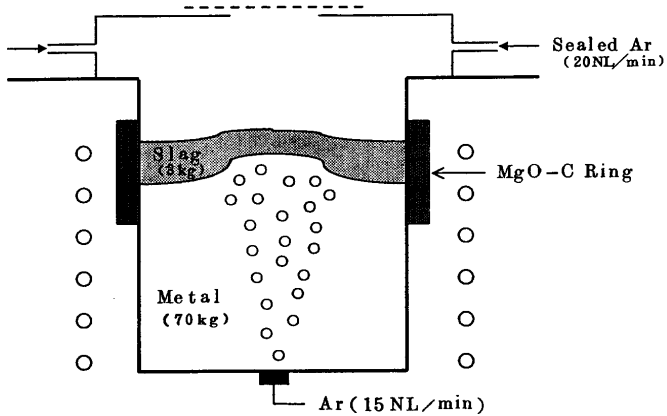


Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 1. Initial slag composition (mass%) and amount of added slag (kg).

No.	CaO	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	CaO / SiO <sub>2</sub>	Amount of slag
1	39.3	15.7	35.0	5.0	5.0	—	—	2.5	3.0
2	33.0	22.0	35.0	5.0	5.0	—	—	1.5	3.0
3	28.6	11.4	35.0	5.0	5.0	15.0	—	2.5	3.0
4	33.7	12.9	35.0	5.0	5.0	—	10.0	2.5	3.0
5	40.1	15.2	34.0	4.9	4.9	2.9	—	2.5	3.09
6	37.4	14.9	33.2	4.7	4.7	5.1	—	2.5	3.16
7	35.4	14.2	31.5	4.5	4.5	9.9	—	2.5	3.33
8	33.5	13.4	29.7	4.2	4.2	15.0	—	2.5	3.53
9	31.4	12.6	28.0	4.0	4.0	20.0	—	2.5	3.75

Table 2. Average slag composition of conventional operation at end point in YAWATA Works.

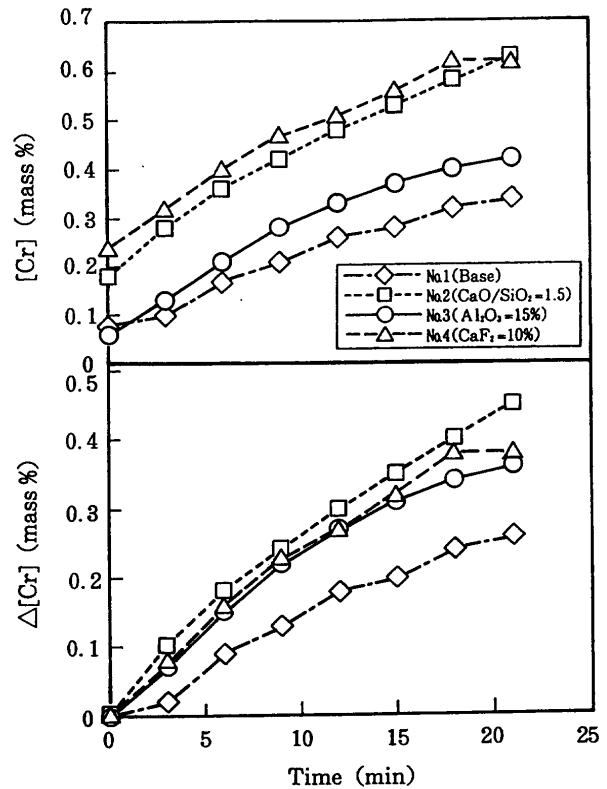
CaO	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>
44.2	17.7	25	5	5	3	2.5

Table 3. Initial metal composition (mass%) and test temperature (°C).

[C]	[Si]	[Mn]	[P]	[S]	[Cr]	Temp.
0.5 ~ 4.5	≤ 0.02	≤ 0.1	≤ 0.01	≤ 0.01	0.1 ~ 15	1600 ± 10

の八幡製鐵所実機転炉の吹止時におけるスラグ組成 (Table 2) を基準に、低塩基度化および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub> の添加を行った。なお、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加については、3 mass%~20 mass% の範囲で変化させ、その影響を調査した (この場合、初期のスラグ中 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量は同一とした)。実験は事前配合した試薬を添加した後、底吹きポーラス煉瓦より Ar ガスを 15 NL/min の流量で供給し始めた時点を実験開始とし、3 分間隔でメタル、スラグの各試料を採取した。

実験開始前の溶鋼組成を Table 3 に示す。スラグ組成変更による比較実験の場合においては、還元速度に及ぼす炭素濃度および [Cr] 濃度の影響を除外して評価することを目的として [Cr] 濃度を 0.5 mass% 以下とし、また炭素濃度については基準条件としては [C]=2.5 mass%~3.5 mass% の


 Fig. 2. Change of [Cr] and  $\Delta$ [Cr] in metal. (No. 1~No. 4)

範囲とした。なお、一部の実験では溶鋼組成の影響を確認する目的からスラグ組成を低塩基度 (No. 2 実験の組成) に固定して炭素濃度を一定条件 (=4.5 mass%) 下で初期 [Cr] 濃度を 15 mass% まで上昇させた実験と、[C]=0.5 mass%~4.5 mass% の範囲に変化させた実験を実施した。また、実験中の溶鋼温度は高周波電力の調整によって 1600 ± 10°C の範囲に制御した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 クロム還元挙動

実機現状組成相当の No. 1 実験、スラグの融体化促進を指向して行われた低塩基度組成 (CaO/SiO<sub>2</sub>=1.5) とした No. 2 実験、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加 (=15 mass%) を行った No. 3 実験、および CaF<sub>2</sub> 添加 (=10 mass%) によってスラグの流動性を高めた No. 4 実験のそれぞれにおいて得られた溶鋼中 [Cr] 濃度変化と増加代 ( $\Delta$ [Cr]) の経時変化を Fig. 2 に、スラグ中 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度の経時変化を Fig. 3 に示す。若干のばらつきは見られるものの、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の還元の進行に伴って  $\Delta$ [Cr] はほぼ直線的に増加傾向にあり、溶鋼中  $\Delta$ [Cr] とスラグ中 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度の変化は概ね良好な対応を示している。また、この溶鋼中  $\Delta$ [Cr] とスラグ中 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度変化の対応は他の実験条件においても同様に良好であった。溶鋼組成変化およびスラグ組成変化の双方から、基準条件である現状組成に比べ低塩基度化 (CaO/SiO<sub>2</sub>=2.5→1.5; 実質の塩基度は 1.2 程度となった) や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加および CaF<sub>2</sub> 添加による

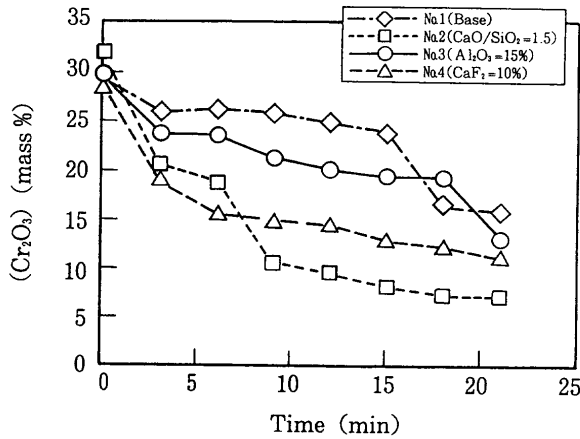


Fig. 3. Change of (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in slag. (No. 1~No. 4)

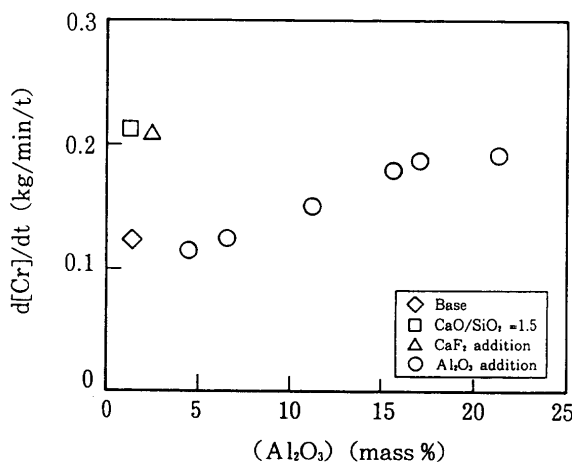


Fig. 4. Relationship between (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in slag and reduction rate of chromium oxide.

スラグ流動性の改質により還元速度の向上は明白であり、目視観察においても各改質スラグとも明らかに融体化が促進されていたが、改質スラグ間でのその差異はさほど顕著ではなかった。

Fig. 4 は、No. 1~No. 4 の実験に加えて (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度を変化させた実験結果 (No. 5~9) について、実験中のスラグ中 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度の平均値と、溶鋼側の組成変化から求めた単位溶鋼重量当たりの Cr 還元速度 (d[Cr]/dt) との関係を示した図である。

スラグ中 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度の上昇とともに Cr 還元速度は上昇する傾向にあることがわかるが、(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=15 mass% と 20 mass% の場合とではその差異は明瞭でないことから、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加の効果はこの値付近で飽和するものと思われる。

また、低塩基度や CaF<sub>2</sub> 添加の場合には低 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度域においても高 Cr 還元速度を示していることがわかる。

Fig. 5 および Fig. 6 は、CaO/SiO<sub>2</sub>=1.5 のスラグ (No. 2 実験の組成) において Cr 還元速度に及ぼす溶鋼中炭素濃度とクロム濃度の影響について実験を行った結果である。なお、いずれの実験においても実験中の炭素濃度の変化

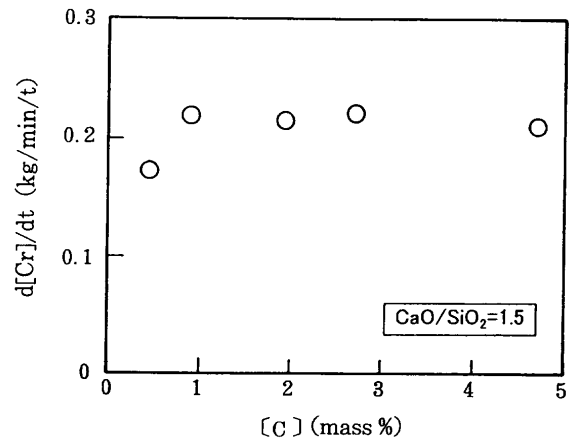


Fig. 5. Effect of carbon content in steel on reduction rate of chromium oxide.

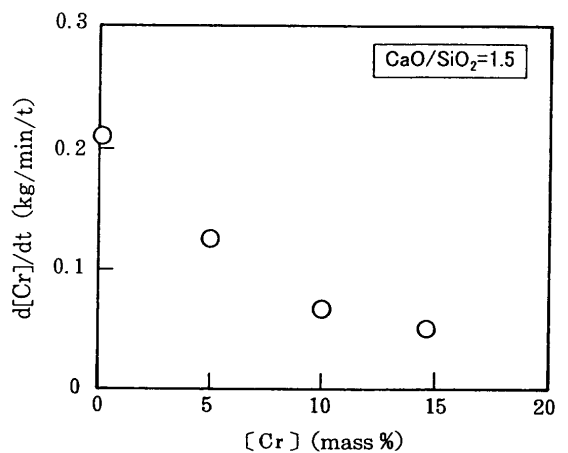


Fig. 6. Effect of chromium content in steel on reduction rate of chromium oxide.

(低下) はわずかであった。本実験条件下では、[C]≧0.9 mass% において Cr 還元速度はほぼ一定値であり、溶鋼中炭素濃度の影響を受けないが、[C]<0.9% の領域においては還元速度が低下する、すなわち溶鋼中炭素の物質移動の影響を強く受けることがわかる。さらに、溶鋼中クロム濃度の影響については、[Cr] の増加に伴ってほぼ直線的に還元速度の低下が認められることから、溶鋼中クロムの影響を強く受けていることが明らかである。

したがって、以後の解析においては溶鋼中炭素濃度およびクロム濃度の影響を強く受ける条件であると考えられる、[C]<1 mass% および [Cr]>1 mass% の実験結果は解析の対象から除外した。

### 3・2 MgO 溶出挙動

Fig. 7 は No. 1~No. 4 の実験中におけるスラグ中 (MgO) の濃度変化を示した図であるが、いずれの条件も実験の進行に伴ってスラグ中 (MgO) 濃度はほぼ直線的に上昇傾向にあることがわかる。とくに低塩基度化や CaF<sub>2</sub> 添加を行った条件ではその傾向が顕著であり、これらの場合の実験終了時のスラグ中 (MgO) 濃度自体は基準条件 (No. 1) の場合の2倍以上の値となっており、さらに、最終 (MgO) 濃

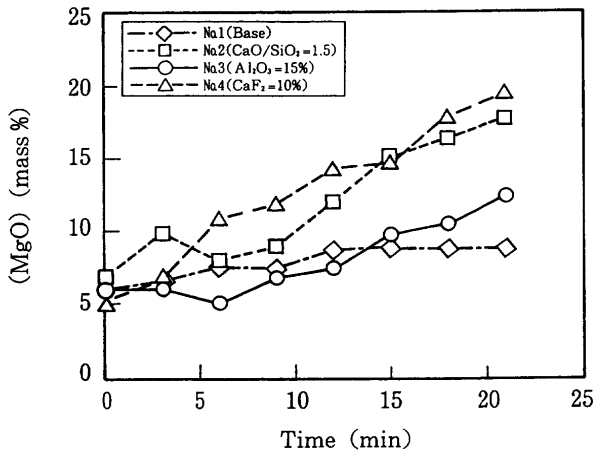
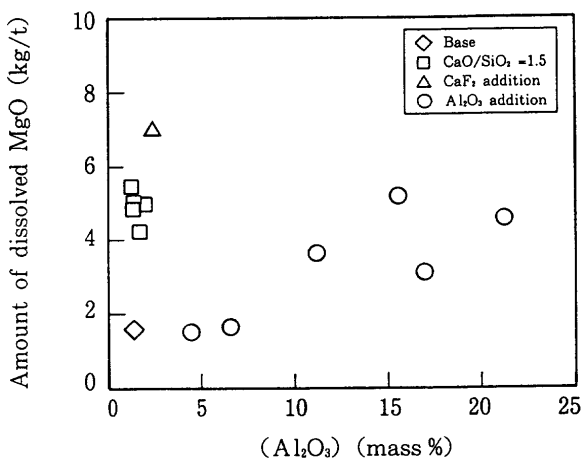


Fig. 7. Change of (MgO) in slag. (No. 1~No. 4)

Fig. 8. Relationship between (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in slag and amount of dissolved MgO.

度とスラグ量および配合時の MgO 添加量を考慮して算出した MgO 溶出量の比較では、基準条件の 4 倍程度の溶出量となっていた。

したがって、低塩基化や CaF<sub>2</sub> 添加は Cr 還元速度を向上させる効果は認められるものの、実機における耐火物保護を考慮すると、実用的な方法であるとは言いがたい。これに対して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加の場合は、基準条件 (No. 1) と比べ MgO 溶出量の増加は認められるものの、低塩基化や CaF<sub>2</sub> 添加の場合に比べると MgO の溶出は抑制された結果となっている。

さらに、Fig. 8 は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度と実験終了時の MgO 溶出量との関係を示した図であるが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が添加されていない基準条件の場合 (No. 1)、CaO/SiO<sub>2</sub>=1.5 の場合 (No. 2) および CaF<sub>2</sub> 添加の場合 (No. 4) を除いた条件の下で行われた実験 (塩基度はいずれも 2.5 で一定) によれば、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度の増加に伴い MgO 溶出量は増大傾向にあり、とくに Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ 10 mass% において MgO 溶出量の急激な増加が認められる。また、CaO/SiO<sub>2</sub> が 1.5 と低い場合および CaF<sub>2</sub> 添加の場合の MgO 溶出量は多く、基準条件の場合は少ない。

## 4. 考察

### 4.1 クロム還元速度に対するスラグ性状の影響

実験 No. 1~4 について、平衡計算熱力学プログラム：SOLGASMIX を用いて実験中の各スラグ組成から求めた各スラグの鉱物組成変化を Fig. 9 に示す。いずれの条件も実験中のスラグ液相率は増加傾向であるが、これは還元反応の進行によるスラグ中 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度の低下によるものと考えられ、実際、熱力学平衡計算において固相として析出する Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s)、MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> も減少傾向である。さらに、基準組成に対し、いずれの改質が行われた場合においても、初期段階から大幅な液相率の向上が認められる。これは、低塩基化については (SiO<sub>2</sub>) 濃度の上昇によって、スラグ固化の主因となっている高融点化合物である 2CaO·SiO<sub>2</sub> や 3CaO·SiO<sub>2</sub> が低融点相である CaO·SiO<sub>2</sub> へと変化したこと、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加については、スラグの主成分が低融点のカルシウムアルミネート系の鉱物組成へと変化したことなどの鉱物相の変化による効果、さらに CaF<sub>2</sub> 添加については、(CaF<sub>2</sub>) 濃度の増加により CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 3元系状態図<sup>7)</sup>において全体の組成が液相線に近づくためであると考えられる。

Fig.10 は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量を変化させた場合 (No. 5~9) の結果を加えたスラグ中 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度と SOLGASMIX により計算した各実験中の平均スラグ液相率： $\eta_{\text{Liq}}$  (%) との関係を示した図であるが、(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) < 15 mass% の領域ではスラグ中 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度の上昇に伴ってスラグ液相率の向上が認められるものの、(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ≥ 15 mass% の領域では大きな向上効果は認められず、この傾向は Fig. 4 の (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度と Cr 還元速度との関係と対応している。

Fig.11 は SOLGASMIX により計算した実験中の平均スラグ液相率： $\eta_{\text{Liq}}$  (%) と Cr 還元速度との関係を示した図である。スラグ液相率の上昇に伴い Cr 還元速度は上昇傾向にあり、とくに  $\eta_{\text{Liq}} \geq 70\%$  の領域ではその効果が顕著である。これはスラグの融体化促進によりスラグ側物質移動係数が増大したこと、またはスラグ/メタル界面の反応実効界面積の増大、あるいはその相乗効果であるためと考えられ、Cr 還元速度の向上のためにはスラグの融体化が有効であることを示している。

なお、物質移動係数と反応界面積の寄与率については本研究結果からはその明確な分離は困難であり、各寄与率の定量化については今後の課題といえる。

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有スラグの炭素還元の際の反応機構については、Cr 鉱石の溶融還元反応機構として詳細な検討がなされており<sup>8)</sup>、反応の素過程としては、①クロマイトスピネル (MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の溶融スラグへの溶解、②スラグ中に溶解した Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の還元、の 2 ステップからなることが知られている。さらにこの場合、クロマイトスピネルのスラグへの溶解を阻害する MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スピネル層が形成されな

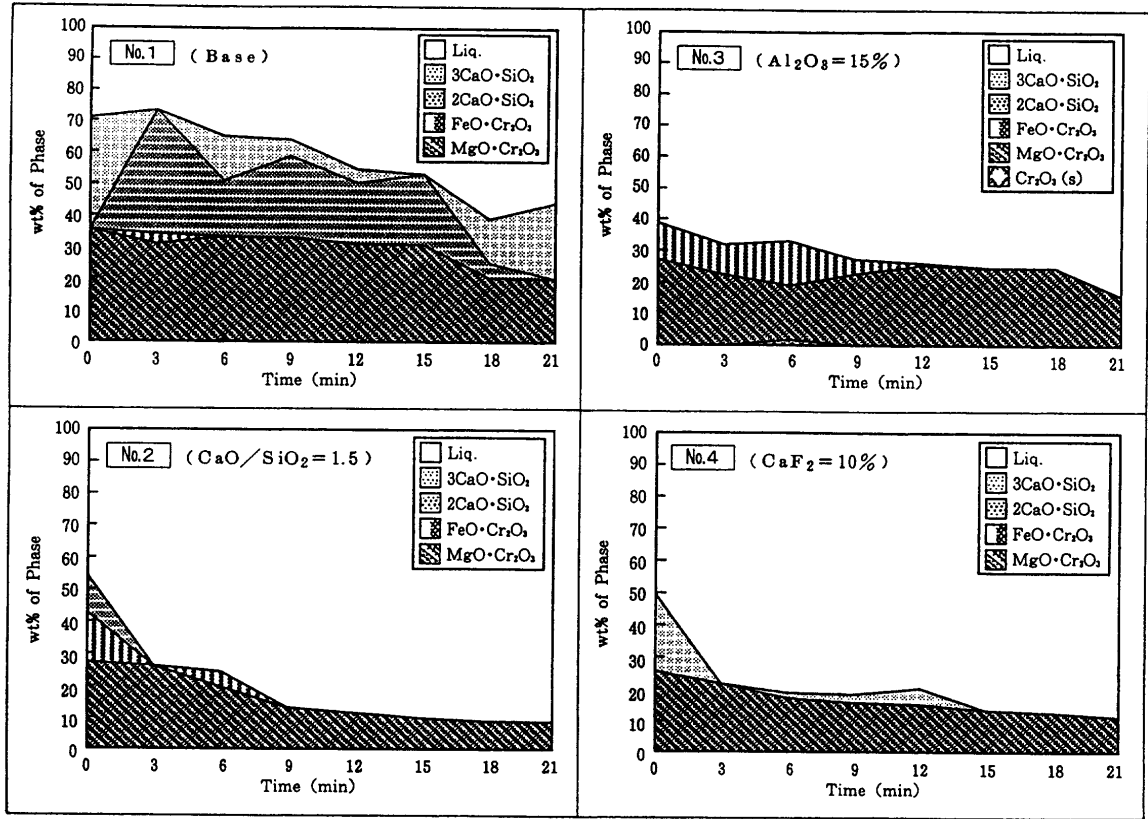


Fig. 9. Change of wt% of calculated phase by SOLGASMIX. (No. 1~No. 4)

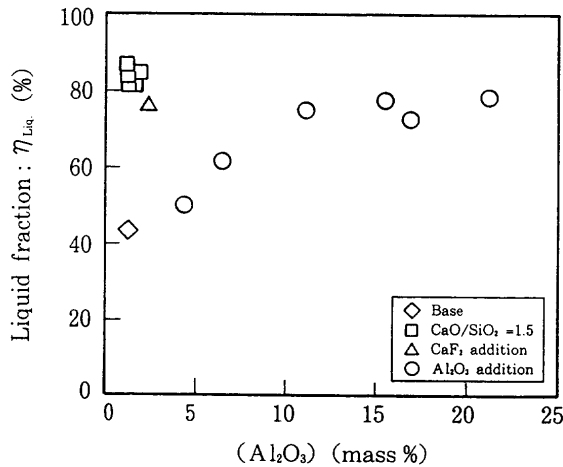


Fig. 10. Relationship between (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in slag and liquid phase fraction.

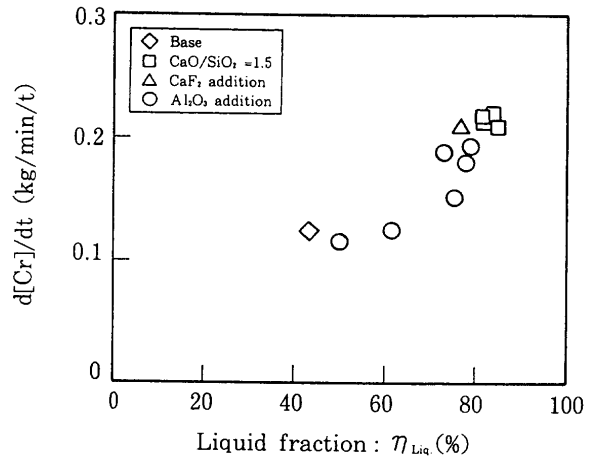


Fig. 11. Relationship between liquid phase fraction and reduction rate of chromium oxide.

いスラグ組成条件である、(MgO)+(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)≦45 mass% (1600°C) の場合には、還元反応は溶融スラグ中 (Cr) の還元反応サイト (本実験では溶鋼界面) への移動律速とされている。ただし、スラグ中 (Cr) の溶解度は 1~2 mass% 程度しかないので、スラグ中 (T.Cr) の含有量に応じて以下の2つの反応次数をとることが知られている。

• (T.Cr) > 2%:

$$J_{Cr} = -d(T.Cr)/dt \propto A \cdot k \cdot a_{(Cr)_{sat}} \dots \dots \dots (1)$$

• (T.Cr) ≦ 2%:

$$J_{Cr} = -d(T.Cr)/dt \propto A \cdot k \cdot a_{(Cr)} \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 $J_{Cr}$  は還元速度 (kg/min),  $A$  は反応界面積 (cm<sup>2</sup>),  $k$  はスラグ側物質移動係数 (cm/s),  $a_{(Cr)}$  は溶融スラグ相中 (Cr) の活量である。

本実験結果の場合、いずれの水準においてもスラグ組成は (MgO)+(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) < 35 mass% であり、かつ、実験末期におけるスラグ中 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度は 5 mass% (T.Cr 換算で 3.4 mass%) 以上であることから、還元反応進行中のスラグ中 (Cr) 活量は飽和濃度で一定値であり、Cr 還元反応速度は

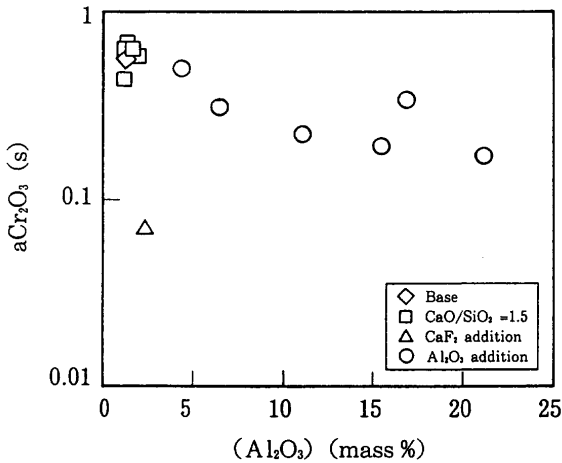


Fig. 12. Relationship between (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and activity of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(1) 式で表せる領域と考えることができる。また、No. 5~No. 9 の実験においては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加によりスラグ量が増加し、(1) 式で表される還元反応速度式を単位スラグ量当たりで表すと、つぎの(3)式が得られる。

$$J_{Cr}/W_s \propto -d(T.Cr)/dt = K_0 = (A \cdot k/W_s) \cdot (a_{Cr})_{sat} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、K<sub>0</sub> は反応速度定数 (1/min)、W<sub>s</sub> はスラグ重量 (kg) である。

Fig.12 は、本実験結果について SOLGASMIX により計算した液相スラグ中の (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 活量を固相基準表示として示した値 (a<sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>(s)) の (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度依存性を示した図である。上述のごとく、本実験系においては液相スラグ中の (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度は飽和組成であると考えられることから、今回計算された a<sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>(s) は (3) 式中の a<sub>(Cr)</sub>sat. に相当するものと考えられることができる。図より、a<sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>(s) は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度の上昇に伴い低下傾向にあることがわかる。

森田ら<sup>9)</sup> は MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO 系スラグにおけるクロマイトスピネルの溶解度測定において、(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度の増加に伴いクロマイトスピネルの溶解度が減少することを示し、これはスラグ中に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が存在する場合にはクロマイト中の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が一部 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に置換され、MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活量が低下するためと推定している、したがって本実験において、(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度を上昇させた場合においても同様に、液相スラグ中の飽和 (Cr) 活量が低下したものと推定される。

(3) 式において、実効反応界面積と物質移動係数がスラグ液相率に支配され、かつ上述のごとく液相スラグ中の飽和 (Cr) 活量が SOLGASMIX により計算される a<sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>(s) に相当すると仮定して、スラグ液相率と液相スラグ中 a<sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>(s) の積 (η<sub>Liq.</sub> · a<sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>(s)) と反応速度定数 K<sub>0</sub> との関係を示した図が Fig.13 である。スラグ液相率に加えて、液相中の飽和 (Cr) 活量を考慮した整理により概ね良好な相関を示しており、溶鋼中炭素による Cr 還元速度を向上させるた

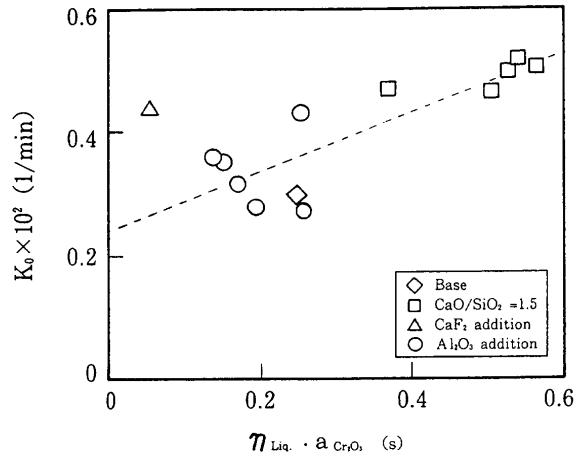


Fig. 13. Relationship between η<sub>Liq.</sub> · a<sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>(s) and K<sub>0</sub>.

めには、所定値以上のスラグ液相率を確保することに加え、液相スラグ中の飽和 (Cr) 濃度を高位に保つ組成とすることが重要であると推定される。

また、図における関係を外挿した場合、還元速度項の切片の値は本実験条件 (Ar=15 Nl/min にての攪拌) 下における液相率ゼロのスラグ (すなわち完全固相/液相反応) の還元反応速度に相当するものと推定される。

しかしながら、図中、CaF<sub>2</sub> 添加の場合についてのみ上記整理では説明できない結果となっている。Fig.12 から明らかのように、SOLGASMIX による計算では、CaF<sub>2</sub> 添加により a<sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> は低下する傾向が認められるが、Mohanty ら<sup>10)</sup> は CaF<sub>2</sub>-CaO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグにおいて、CaF<sub>2</sub> 添加量の増加によって (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 活量が増大することを報告しており、本実験結果についても、実際の a<sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>(s) は計算値よりも高い可能性があると考えられる。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有スラグへの CaF<sub>2</sub> 添加時における (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 活量の詳細な評価については、今後の研究課題であるといえる。

#### 4.2 MgO 溶出挙動の支配因子

MgO の溶出、すなわちスラグ中への MgO の溶解は、スラグ中の飽和 (MgO) 濃度に支配されると考えられる。Fig.14 は、スラグ中の (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度と各実験スラグの組成 (最終値) について SOLGASMIX より計算される飽和 (MgO) 濃度との関係を示した図である。(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度の上昇とともに飽和 (MgO) 濃度も上昇するが、15% 程度の添加では 1.5 程度までの低塩基度化や CaF<sub>2</sub> 添加を行った場合に比べて飽和 (MgO) 濃度は半分程度でしかないことがわかる。

したがって、実操業において Cr ロスを抑制させる観点から、Cr 還元速度の向上と耐火物溶損の両面を考慮した場合、2.5 程度の高塩基度組成を確保した上で、(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 15 mass% 程度とすることが望ましいと考えられる。

さらに、Fig.15 はスラグの飽和 MgO 濃度と MgO 溶出量との関係を示した図である。飽和 (MgO) 濃度と MgO 溶出量との相関は良好であり、MgO の飽和値の上昇とともに

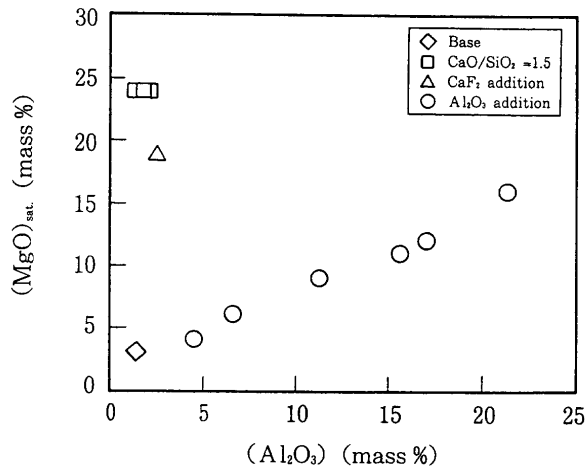


Fig. 14. Relationship between (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and saturated (MgO).

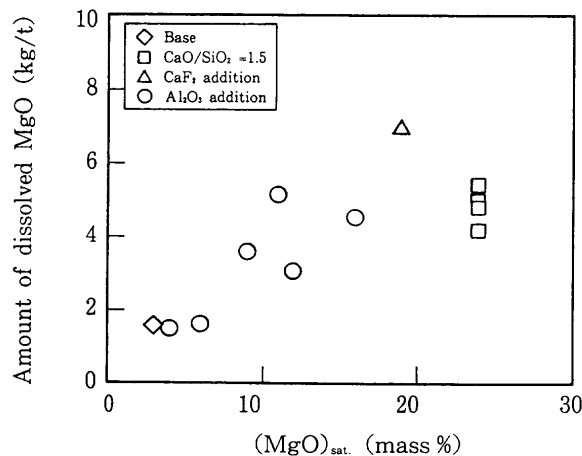


Fig. 15. Relationship between saturated (MgO) and amount of dissolved MgO.

MgO 溶出量はほぼ直線的に増加していることがわかる。

したがって、耐火物溶損抑制の観点からは極力飽和 (MgO) 濃度の低い組成のスラグを選択することが重要であるといえる。

溶鋼中炭素による Cr の還元反応は熱力学的見地からは、高温であるほど安定であることは明白である<sup>11)</sup>。しかしながら、スラグの融体化 (液相化) や MgO の溶出挙動についてはスラグ組成の変更のみならず、操業温度や攪拌条件の影響を強く受けるものと考えられる。還元温度や攪拌条件がこれらの現象に及ぼす影響についての詳細な解明が今後の研究課題であると考えられる。

## 5. 結言

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有スラグの溶鋼中炭素による Cr 還元速度の向

上を目的として、スラグの融体化に着目し、100 kg 規模の高周波炉による検証実験を行った。さらに、実験結果について計算熱力学プログラム：SOLGASMIX を用いた検討を行った結果、以下の点が明らかになった。

(1) 現行の実機ステンレス鋼脱炭スラグ組成に対し、低塩基度化や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加、CaF<sub>2</sub> 添加などの改質を行うことにより、溶鋼中炭素による Cr 還元速度は向上する。

(2) この還元速度向上は、スラグの融体化促進 (液相率向上) によるスラグ側物質移動係数の増大、または液相スラグ/溶鋼界面の実効反応界面積の増大、あるいはその相乗効果によるものと考えられる。

(3) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加の場合、(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)≒15 mass% までは Cr 還元速度の向上効果が認められるが、それ以上の濃度域では改善は認められない。これは、15 mass% 以上の (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度域ではスラグ液相率の向上が認められないことと、高 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度となるほどスラグ中 a<sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>(s) が低下することに起因していると推定される。

(4) 溶鋼中炭素による Cr の還元反応は液相スラグ中 (Cr) の物質移動律速と考えられ、スラグ液相率と液相スラグ中 a<sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>(s) との積により支配される。

(5) 低塩基度化や CaF<sub>2</sub> 添加による改質は MgO の溶出を著しく促進する。これはスラグ中の飽和 (MgO) 濃度の上昇に起因しているものと推定される。

(6) 実操業において Cr ロスを抑制させる観点から、Cr 還元速度の向上と耐火物溶損の両面を考慮した場合、2.5 程度の高塩基度組成を確保した上で、(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)≒15 mass% 程度とすることが望ましい。

## 文 献

- 1) D.C.Hilty: *J. Iron Steel Inst.*, **180** (1955), 116.
- 2) K.Nakanishi, H.Ohi, N.Sumida and S.Suzuki: *Tetsu-to-Hagané*, **59** (1973), 1523.
- 3) K.Taoka, H.Nomura, K.Komamura, K.Emoto, F.Sudo and T.Fujii: *Kawasaki Steel Giho.*, **17** (1985), 202.
- 4) K.Ishihara, T.Sakane, H.Kodama, M.Morishige and K.Shinme: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), S836.
- 5) R.Nakao, S.Tanaka and H.Takano: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 30.
- 6) W.Yamada and T.Matsumiya: *Nippon Steel Tech. Rep.*, **342** (1991), 38.
- 7) J.Mukerji: *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** (1965) Apr., 210.
- 8) M.Fujita, H.Katayama, M.Kuwabara, C.Saito, H.Ishikawa and H.Kajjio: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 680.
- 9) K.Morita, A.Inoue, N.Takayama and N.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 999.
- 10) A.K.Mohanty and D.A.R.Kay: *Metall. Trans. B*, **6B** (1975), 159.
- 11) 製鋼反応の平衡推奨値改訂増補, 日本学術振興会製鋼第 19 委員会編, 東京, (1984).