

技 術 報 告

669.184.244.66-25DM:66.063.8:669.046545.2:669.046546.2

揺動攪拌-酸素上吹転炉製鋼 (LD/DM) 法*

成田貴一**・富田昭津***・小山伸二***

伊藤孝道***・広岡康雄***

Oxygen Converter/DM (Duo Vortical Mixing) Steelmaking

Kiichi NARITA, Akitu TOMITA, Sinji KOYAMA

Takamiti ITŌ and Yasuo HIROOKA

Synopsis:

The DM reversible shaking of a vessel is very effective for mixing the melt with slag owing to the active mixing action (duo vortical mixing) compared with the Kaldo and Rotor processes.

An investigation was made on the refining reaction which resulted from the combination of slag-metal reaction by DM operation and gas-metal reaction by LD operation in one vessel.

In the LD/DM combined process, the respective conditions of oxygen blowing and duo vortical mixing can be independently varied. The experiments under various conditions were to find the optimum condition for rapid refining to low phosphorous steel.

The conditions of experiments were as follows:

Using one-slag practice,

- i) simultaneous operations of LD and DM,
- ii) simultaneous operations of LD and DM, followed by LD operation only, and
- iii) LD operation only, followed by the simultaneous operations of LD and DM.

Using two-slag practice,

- i) simultaneous operations of LD and DM, followed by LD operation only, and
- ii) LD operation only, followed by simultaneous operations of LD and DM.

The experimental results were as follows:

1. The rate of dephosphorization during the LD/DM operation in the first stage of refining was two times as rapid as that during only the LD operation in the same stage.

2. The dephosphorization during the LD/DM operation in the first stage of refining proceeded prior to the decarburization. For example, phosphorous content in bath decreased to 0.003 to 0.004% at 2% carbon in bath.

3. It was proven that the control of refining reactions of the melt could be made by optional combination of the conditions between oxygen blowing and duo vortical mixing in the case of the LD/DM operations.

(Received July 23, 1968)

1. 結 言

酸素上吹製鋼法は高圧酸素ジェットによる早期造滓の達成で、従来の平炉製鋼法よりも鋼浴の優先脱磷傾向が大きく、吹込酸素圧力やランス高さの変化によつて鋼浴の脱炭速度や脱磷速度の調節がおこなわれている。

一般に製鋼反応の促進、とくに精錬過程中的脱磷には

溶鋼-溶滓反応の促進が必要であり、このため酸素上吹製鋼法のほかに Kaldo 法、Rotor 法などの炉体回転法がおこなわれてきた。これらの炉体回転法は溶鋼の循環で

* 昭和43年4月本会講演大会にて発表

昭和43年7月23日受付

** (株)神戸製鋼所、中央研究所 理博・工博

*** (株)神戸製鋼所、中央研究所

溶鋼-溶滓反応が促進され、酸素上吹製鋼法よりもさらにすぐれた優先脱磷傾向を示すが、炉体の回転が比較的ゆるやかな一方向の回転であり、その混合攪拌効果もじゅうぶんとはいえない。

本実験で著者らが使用した DM コンバーター (duo vortical mixing converter) は炉体を容器とする溶鋼と溶滓に、偏心的正逆両回転運動を交互にくりかえし与えその際に発生する溶滓の溶鋼中へのまき込み、溶鋼、溶滓の逆転波などの運動を利用し、Kaldo 法、Rotor 法などの単純回転ではとうてい達成できない良好な溶鋼と溶滓の混合攪拌をおこなわせることによつて、さらに強力に溶鋼-溶滓反応を促進させようとするものである。

そこで本実験では、酸素上吹法による溶鋼-気相反応と、前述のほぼ理想状態に近い溶鋼-溶滓反応を1つの炉体で併行しておこなわせる精錬反応に着目し、これを LD/DM 法と名づけて、とくに優先脱磷に目標をおいて実験をおこなった。

なお LD/DM 法の特徴として、今後期待できる特性は、前記精錬反応速度の促進のほかに、Kaldo 法および Rotor 法にくらべて、炉を立てたまの垂直回転であるために屑鉄配合のとき炉壁ライニングの消耗が少ないこと、精錬過程の炉内の溶鋼化学成分および温度の均一性、これに関連して分析値や測温結果の信頼度が高いなどである。

以上述べた特徴は、酸素上吹製鋼法で高合金鋼を溶製するときにおこりうる諸問題の1つの解決策としてとり入れることが可能であり、その前提にたつて本実験をおこなった。

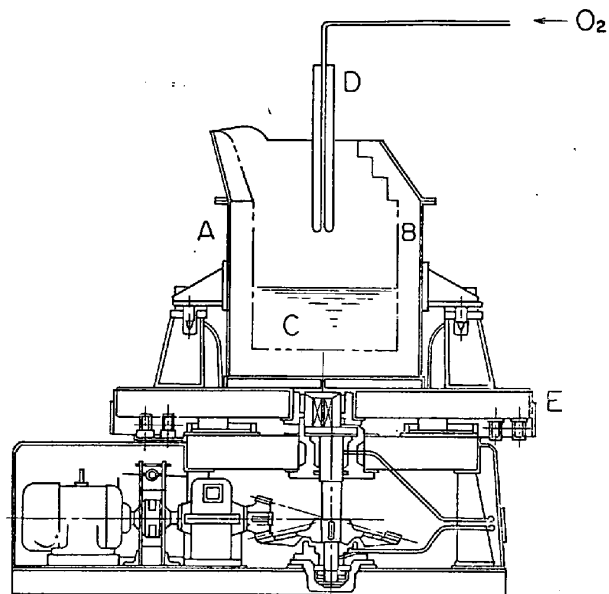
2. 実験方法と実験内容

実験は当社尼崎工場第2高炉炉前に設置した500 kg 容量の DM コンバーターに、酸素吹込用の水冷ランスを付属させた LD/DM 炉を使用した。実験装置の概略は Fig. 1 に示すとおりである。

主原料の溶銑は第2高炉から供給されたものを使用し、その化学成分組成は Table 1 に示すとおりである。

主原料配合は全溶銑配合でおこない、受銑の前にあらかじめ LD/DM 炉をガスバーナーとさらに実験用とは別の溶銑で予熱し、秤量器を使用して正確に 500 kg の溶銑を LD/DM 炉に装入する。このときの LD/DM 炉内の溶銑温度は 1305~1410°C である。

受銑後 LD/DM 炉を Fig. 1 に示した可逆回転装置上にすえ、目的とする実験工程にしたがつて脱硫剤あるいは造滓材を添加、製鋼過程にはいる前の溶銑予備脱硫のときは LD/DM 炉の正逆回転のみおこない、その後



A : 500kg LD/DM furnace
B : MgO lining (surface Cr₂O₃ impreg)
C : Steel bath
D : Water cooled lance (L.H. 300mm, Nozzle dia 9mmφ)
E : Eccentric revolution apparatus
Duo vortical mixing condition :
92rpm, eccentricity 45mm.
during LD/DM period repeat following cycle,
7sec clockwise revolution→1.5sec stop→7sec counter
clockwise revolution.

Fig. 1. LD/DM furnace equipment.

Table 1. Analysis of hot metal (%).

C	Si	Mn	P	S
4.52 ~4.72	0.23~0.48	0.71~0.93	0.137 ~0.186 0.210*	0.031 ~0.066

* Addition of Fe-P

の製鋼過程では、正逆回転または停止させた状態で、酸素ポンプより導入した酸素を LD/DM 炉内の鋼浴面に吹込んだ。

ランス高さは 300 mm 一定とし、ノズルの径は 9 mm φ、酸素圧力は実験条件にしたがつて 1~5 kg/cm² の範囲で変化させた。各実験工程における排滓は、クレーンで LD/DM 炉を回転装置からはずし、傾動によつておこなった。実験工程の内容は Table 2 に示すとおりである。

各実験工程の基本的な考え方は、まず製鋼過程にはいる前の高炭素域で溶銑予備処理的にカルシウムカーバイド (CaC₂) で脱硫をおこない、脱硫後の溶銑で製鋼過程にはいる。製鋼過程では、造滓期は酸素圧力を 4~5 kg/cm² にして早期造滓を計り、造滓後の LD 期は 4 kg/cm² で、LD/DM 期は炉体回転によるスロッピングを抑える目的で 1 kg/cm² の圧力で吹精する。ただし、

Table 2. Contents of experimental process.

Experimental process	Pre-refining of hot metal (Desulfurization)	Steelmaking period		Remarks
		The former stage	The latter stage	
A	DM	LD/DM		One slag
B	DM	LD/DM	LD	One slag
C	DM	LD	LD/DM	One slag
D	DM	LD/DM	LD	Two slag
E	DM	LD	LD/DM	Two slag

Symbol : DM.....Duo vortical mixing only
 LD.....Oxygen blowing only
 LD/DM.....Oxygen blowing are accompanied with duo vortical mixing

LD/DM 期のみの実験工程 A は製鋼時間の延長を防ぐために造滓後は 3 kg/cm^2 で吹精した。

(以後、溶銑予備脱硫期を DM、鋼浴の揺動攪拌をともなつた酸素吹精期を LD/DM、単なる酸素吹精のみの期間を LD の略称で表わす)

各実験工程における副原料の種類、添加量、添加時期、酸素吹精条件、処理時間および排滓時期とその条件下における鋼浴成分の変化は次章に示すとおりである。

なお、鋼浴試料は $18 \text{ mm } \phi$ 石英管で、鋼滓試料はスプーンで採取した。鋼浴温度は PR 630 浸漬熱電対によって測定した。

3. 実験結果と考察

Table 2 に示した各実験工程の鋼浴化学成分の変化、さらにこれらの鋼浴化学成分と各精錬期末の鋼滓化学成分から精錬過程の検討をおこなつた結果はつぎのとおりである。

3.1 鋼浴および鋼滓化学成分と鋼浴温度の変化

3.1.1 実験 A

実験 A の実験条件とその結果は Table 3 および Fig. 2 に示すとおりである。

溶銑予備処理の脱硫にひきつづいておこなう製鋼過程

Table 3. Experimental results of the A process (one slag practice).

Sample	(%)	C	Si	Mn	P	S	Temp. (°C)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	T. Fe	S
Hot metal		4.59	0.40	0.77	0.182	0.045	1340	—	—	—	—	—	—	—	—	—
After pre-refining		4.46	0.45	0.78	0.177	0.007	1265	—	—	—	—	—	—	—	—	2.10
LD/DM	After blowing 2min	4.32	0.13	0.30	0.125	0.010	—	45.95	10.64	1.37	7.31	2.29	0.57	11.49	18.57	0.044
	" 5min	3.30	<0.01	0.37	0.010	0.009	1430	56.00	13.20	1.95	5.00	4.01	11.11	2.08	5.85	0.123
	" 8min	2.60	<0.01	0.26	0.027	0.012	1535	36.72	11.60	(15.85)	7.32	2.43	1.69	15.69	15.50	0.033
	" 16min	0.09	<0.01	0.01	0.190 0.196	0.024	1670	23.35	9.80	(30~40)	6.15	0.086	5.31	8.48	10.10	0.008

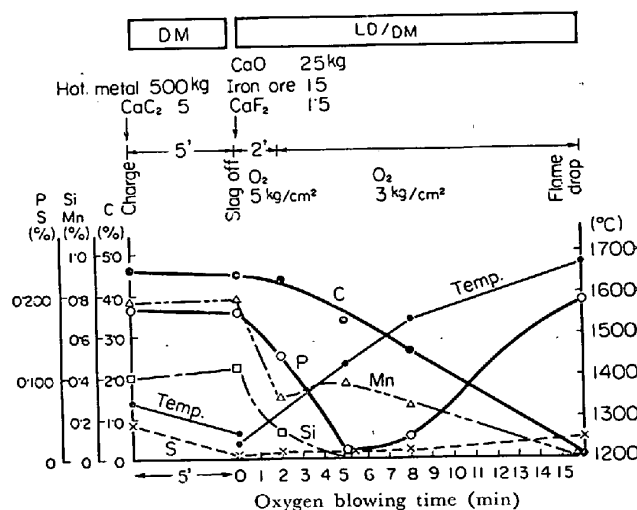


Fig. 2. Refining curve of the A process.

の全期間を、鋼浴を揺動攪拌しながら酸素吹精した場合、鋼浴 P は比較的早期に Si 吹きと併行して 0.010% にまで脱磷されるが、その後、精錬中期から後期にわたつてきわめて大きく復磷し、吹止点ではもとの装入磷量まで復磷している。鋼滓中の (P_2O_5) もこれに対応して、P が 0.010% のとき 4.01% であつたものが、吹止点では 0.086% まで還元されている。

この現象は酸素吹精による鋼浴温度の上昇と、揺動攪拌による溶鋼-溶滓接触面積の増加の相乗効果が、復磷を促進するためであり、酸素吹精と揺動攪拌を連続して精錬末期までおこなうことは、鋼浴温度が比較的高くなる精錬中期以降において、とくに問題になることがわかつた。

3.1.2 実験 B

実験 B の実験条件とその結果は Table 4 および Fig. 3 に示すとおりである。

実験 A で精錬後期の復磷現象が大きかつたため、実験 B では LD/DM を精錬前期のみとし、後期は LD で

Table 4. Experimental results of the B process (one slag practice).

Sample	(%)	C	Si	Mn	P	S	Temp. (°C)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	T.Fe	S
Hot metal		4.71	0.38	0.67	0.128	0.040	1390	—	—	—	—	—	—	—	—	—
After pre-refining		4.54	0.41	0.68	0.128	0.010	1300	—	—	—	—	—	—	—	—	2.31
LD/DM	After blowing 2min	4.21	<0.01	0.24	0.049	0.010	1340	49.75	10.10	2.35	5.80	1.82	0.53	13.00	18.85	0.070
	" 6min	3.57	<0.01	0.37	0.006	0.013	1383	—	—	—	—	—	—	—	—	—
LD	" 9min	1.97	<0.01	0.30	0.017	0.012	1543	51.85	12.90	5.75	7.58	2.90	0.66	1.51	8.30	0.108
	" 13min	0.04	<0.01	0.09	0.093	0.020	1692	36.25	11.00	(21.40)	5.02	0.95	2.82	16.31	17.25	0.044

Table 5. Experimental results of the C process (one slag practice).

Sample	(%)	C	Si	Mn	P	S	Temp. (°C)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	T.Fe	S
Hot metal		4.57	0.48	0.80	0.166	0.047	1300	—	—	—	—	—	—	—	—	—
After pre-refining		4.37	0.47	0.79	0.166	0.018	1234	—	—	—	—	—	—	—	—	1.61
LD	After blowing 3min	3.74	<0.10	0.16	0.076	0.020	1407	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	" 7min	1.45	<0.10	0.16	0.031	0.019	1592	48.20	12.60	3.55	5.80	1.39	4.97	12.07	16.42	0.086
LD/DM	" 10min	1.16	<0.10	0.10	0.015	0.017	—	40.75	8.70	4.05	4.80	4.97	4.62	22.56	(26.30)	0.098
	" 14min	0.77	<0.10	0.04	0.027	0.017	1555	28.60	7.55	(17.25)	4.32	0.79	2.65	41.38	(32.40)	0.048

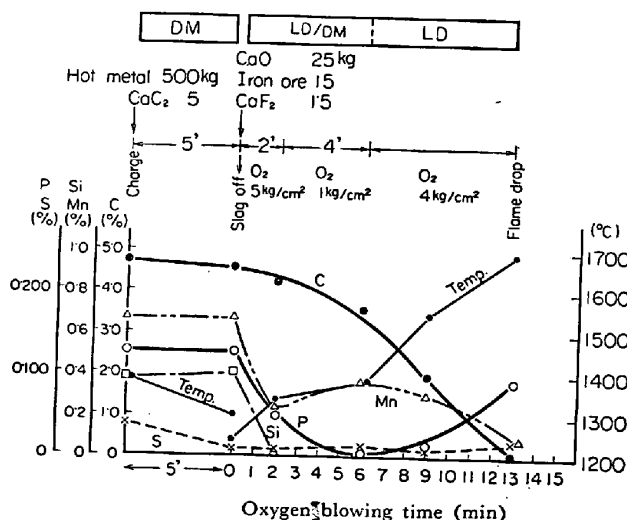


Fig. 3. Refining curve of the B process.

こなつた結果、実験Aと同様に精錬前期における脱磷が非常に大きく、鋼浴Cが3.57%のときにすでに0.006%Pまで低下したが、その後のLD過程で実験Aほどではないが、依然として復磷が大きいことを認めた。

3.1.3 実験C

実験Cの実験条件とその結果は Table 5 およびFig.

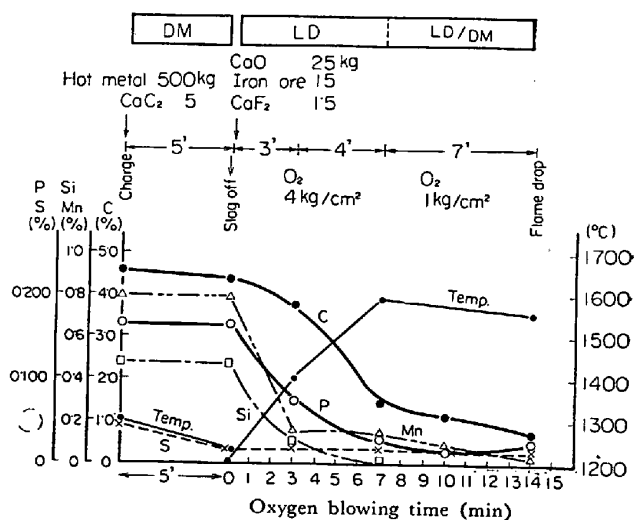


Fig. 4. Refining curve of the C process.

4 に示すとおりである。

実験AおよびBでは、いずれも鋼浴温度の高くなる精錬後期に大きな復磷現象の起こることを認めたので、実験Cでは精錬前期をLDで、精錬後期をLD/DMでおこなつた。その結果同じLD/DMでも精錬後期では前期ほどの脱磷効果はなく、LD/DMの中期でC法。

での最低燐値 0.015% に到達しているが、その後再びふえる傾向にある。このときの復燐は実験 A の精錬後期と同じ条件下にあるが、吹込酸素圧力が実験 A にくらべて低いため、鋼浴温度が上昇せず、この温度条件が復燐を小さくしたものと考える。C 法の吹止燐は 0.027% であり、LD/DM を適用するときの燐値としては不満足なものである。

以上 3 種の実験で、精錬前期に LD/DM を適用すれば鋼浴の脱炭に対する優先脱燐がきわめてすぐれており、C が 3.30~3.57% で P が 0.006~0.010% まで下がることを認めたが、鋼滓中に移行した (P_2O_5) の安定性が予想していたよりも不安定であり、LD/DM の末期にいちどその系での最低燐値まで下がったのち、再び鋼浴温度の上昇で鋼浴中にもどることを認めた。

そこでつぎに Table 2 に示した実験工程で two slag 法について実験をおこなった。

3.1.4 実験 D

実験 D の実験条件とその結果は Table 6 および Fig. 5 に示すとおりである。

精錬前期の LD/DM における優先脱燐は実験 A および B と同様に非常にすぐれている。LD/DM 終了後の鋼滓を排滓し、LD 期で新たに造滓することによつて、さらに脱燐が促進され、精錬過程の最低燐値は 0.003% である。排滓によつて精錬後期の復燐は防止され、鋼浴温度もじゅうぶん確保できた。

3.1.5 実験 E

実験 E の実験条件とその結果は Table 7 および Fig. 6 に示すとおりである。

実験 E の two slag 法で精錬後期に LD/DM を適用した結果、排滓とそれにつづく新たな造滓でその時期の鋼浴温度としては比較的到低い範囲 (1510~1555°C) にあり、しかも溶鋼と溶滓の揺動攪拌が加わることによつて Table 2 に示した実験中もつとも脱燐効果がよく、最終吹止燐で 0.003~0.006% を示した。ただし、C 法と同じく鋼浴温度の上昇がじゅうぶんでなく、実際操業ではこの点が問題になる。

3.2 精錬過程の検討

3.2.1 LD と LD/DM の脱燐挙動

Table 6. Experimental results of the D process (two slag practice).

No D-1

Sample (%)		C	Si	Mn	P	S	Temp. (°C)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	T.Fe	S
Hot metal		4.63	0.46	0.75	0.137	0.036	1390	—	—	—	—	—	—	—	—	—
After pre-refining		4.49	0.45	0.74	0.136	0.008	1300	—	—	—	—	—	—	—	—	—
LD/DM	After blowing 2min	4.03	0.03	0.17	0.057	0.013	—	45.00	18.10	2.90	9.15	2.72	1.27	5.32	13.76	—
	" 6min	3.51	<0.01	0.18	0.017	0.012	1465 1410*	38.10	21.30	5.30	7.78	3.58	5.31	7.16	13.08	—
LD	" 9min	2.20	<0.01	0.10	0.006	0.015	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	" 13.5min	0.04	<0.01	0.04	0.010	0.020	1663	34.00	16.30	6.45	2.75	0.60	1.70	17.89	24.60	—

No D-2

Sample (%)		C	Si	Mn	P	S	Temp. (°C)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	T.Fe	S
Hot metal		4.72	0.45	0.81	0.147	0.031	1385	—	—	—	—	—	—	—	—	—
After pre-refining		4.46	0.44	0.83	0.214**	0.005	1305	—	—	—	—	—	—	—	—	—
LD/DM	After blowing 2min	4.15	0.11	0.26	0.119	0.012	—	46.00	13.25	1.80	7.50	2.70	2.39	14.92	—	0.044
	" 6min	3.63	<0.01	0.35	0.022	0.013	1445 1390*	50.50	18.80	2.05	5.68	4.93	2.03	2.51	5.50	0.051
LD	" 9min	2.09	<0.01	0.09	0.003	0.010	—	44.75	11.45	2.20	4.50	1.02	0.56	22.92	26.40	0.070
	" 13.5min	0.03	<0.01	0.06	0.009	0.008	1715	39.30	13.45	3.25	4.05	1.72	6.34	15.81	22.60	0.098

* After slag off ** Addition of Fe-P

Table 7. Experimental results of the E process (two slag practice).

No E-1

(%)		C	Si	Mn	P	S	Temp. (°C)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	T.Fe	S
Sample																
Hot metal		4.65	0.36	0.78	0.145	0.036	1370	—	—	—	—	—	—	—	—	—
After pre-refining		4.49	0.36	0.79	0.140	0.004	1295	—	—	—	—	—	—	—	—	—
LD	After blowing 3min	3.93	0.10	0.29	0.072	0.008	—	35.80	15.25	1.66	11.70	2.39	0.81	18.72	18.50	—
	7min	1.63	<0.01	0.25	0.044	0.011	1655 1530*	46.65	17.00	5.45	5.98	1.53	2.31	6.04	9.25	0.057
LD/DM	9min	0.53	<0.01	0.05	0.003	0.012	—	41.70	9.85	2.60	3.40	0.65	2.31	25.94	28.15	—
	13min	0.06	0.04	0.03	0.003	0.013	1555	28.70	9.80	4.00	2.70	0.25	15.46	30.46	31.10	0.048

No E-2

(%)		C	Si	Mn	P	S	Temp. (°C)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	T.Fe	S
Sample																
Hot metal		4.72	0.38	0.89	0.184	0.037	1371	—	—	—	—	—	—	—	—	—
After pre-refining		4.32	0.34	0.90	0.212**	0.007	1312	—	—	—	—	—	—	—	—	—
LD	After blowing 3min	4.26	0.21	0.52	0.154	0.008	—	39.40	13.10	2.00	11.00	4.17	0.11	16.31	17.15	0.051
	7min	2.07	<0.01	0.38	0.079	0.010	1650 1510*	44.85	16.60	2.40	8.43	3.02	1.58	6.75	8.55	0.051
LD/DM	9min	0.89	<0.01	0.10	0.005	0.010	—	41.75	10.65	3.10	4.30	1.95	12.40	16.17	20.35	0.089
	12.5min	0.46	<0.01	0.07	0.006	0.012	1518	33.50	10.65	2.55	4.00	1.42	15.52	18.39	20.25	0.051

* After slag off ** Addition of Fe-P

Si吹き期を含む精錬前期におけるLD(実験C, E)とLD/DM(実験A, B, D)の脱磷曲線ならびに脱磷速度の比較は Fig. 7 に示すとおりである。

この結果からLDとLD/DMでは明らかにその脱磷曲線に差が認められ、LD/DMの脱磷速度はLDの約2倍の速さであることがわかる。またLD/DMにおける脱磷速度は溶銑における磷の初期濃度と比例的な関係にあることが認められた。

精錬前期にLD/DMを適用すれば、脱炭に対する鋼浴の優先脱磷傾向はLDにくらべていちじるしく大きくなり、鋼浴の脱炭率が20%の時期に脱磷率はすでに90%にも達している。すなわちCが3.38~3.67%の時点でPは0.011~0.012%まで脱磷されている。

このように溶鋼と溶滓を酸素吹精しながら揺動攪拌することによつて脱磷にはきわめて有利になり、これらの溶鋼と溶滓間の磷の分配比($(P_2O_5)/[P]$)について調べた結果は Fig. 8 に示すとおりである。

LD/DMはLDにくらべて $(P_2O_5)/[P]$ が大きく、しかも実験Dのように鋼浴温度の比較的に低い精錬前期

には、さらに大きい値を示すことがわかる。

これらの精錬過程中的各期末における脱磷平衡について、(1)式で示される脱磷反応が進行するときの平衡値 $\log K'_P$ をJ. CHIPMAN, T. WINKLER¹⁾の値と比較すると Fig. 9 に示すとおりである。

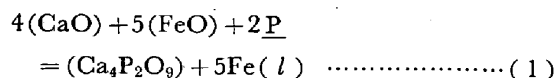


Fig. 9 によれば精錬過程の各期末では、いずれの場合もJ. CHIPMANらの値に近似しており、ほぼ見かけ上の平衡状態にあることがわかる。

J. CHIPMANらの脱磷平衡式をLD法に適用することの可否については、本実験の場合、つぎの理由によつてほぼ妥当と考えたのでこれを使つた。すなわちJ. CHIPMANらは(1)式の脱磷平衡において、鋼浴Oの活量と鋼滓(FeO)のモル分率とは平衡状態においてひとしいことを確かめているが、前田²⁾らの実験ではLDの場合、(FeO)に関しては鋼浴と鋼滓は平衡に達しておらず、(FeO)が鋼浴のOと平衡すべき値より過剰に存在していることを認め、 $\log K_P (= \log (N_{Ca_4P_2O_9}) / [\%P]^2 [\%O]^5$

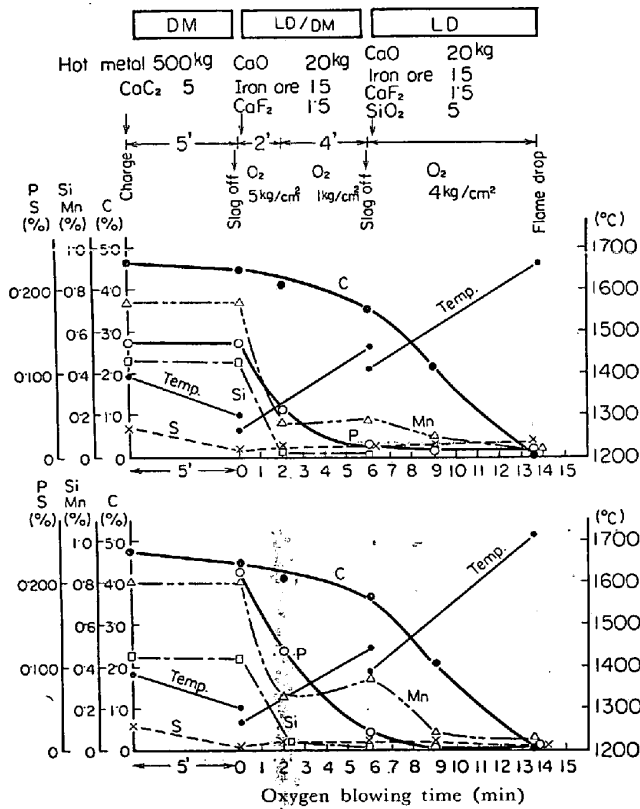


Fig. 5. Refining curve of the D process.

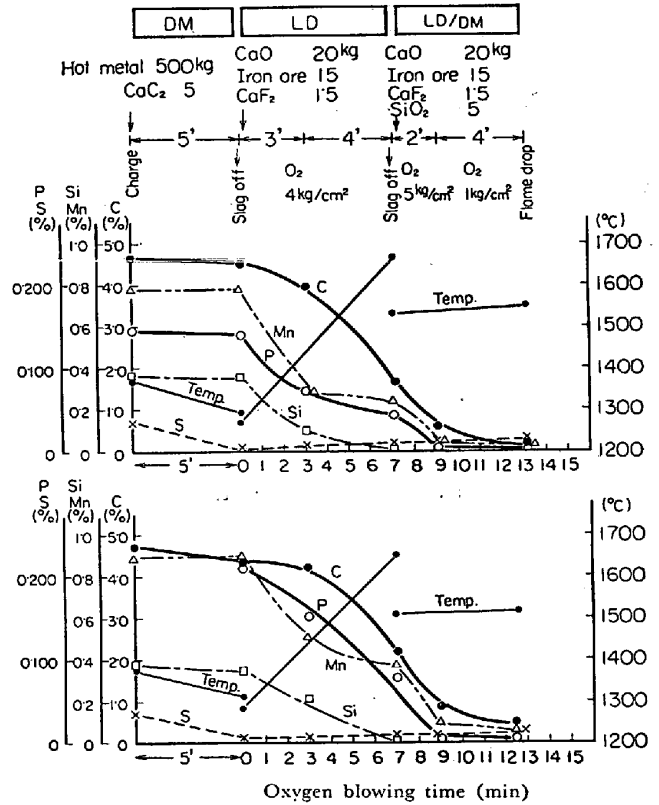


Fig. 6. Refining curve of the E process.

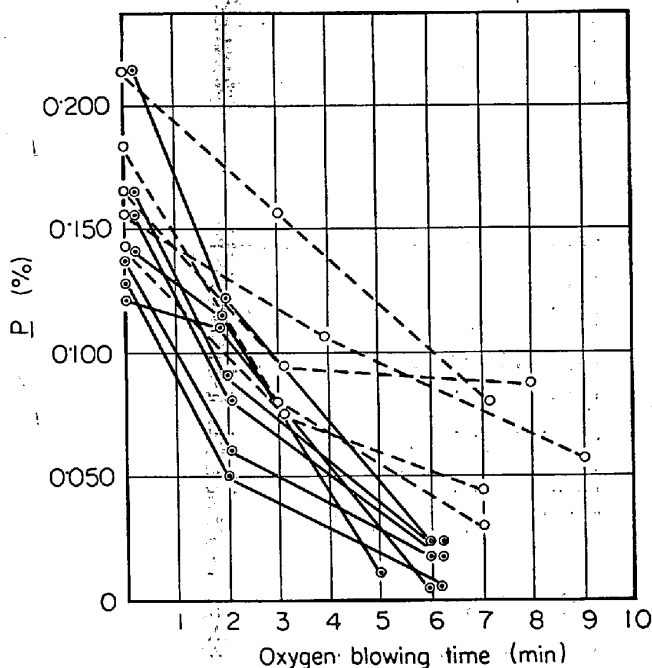
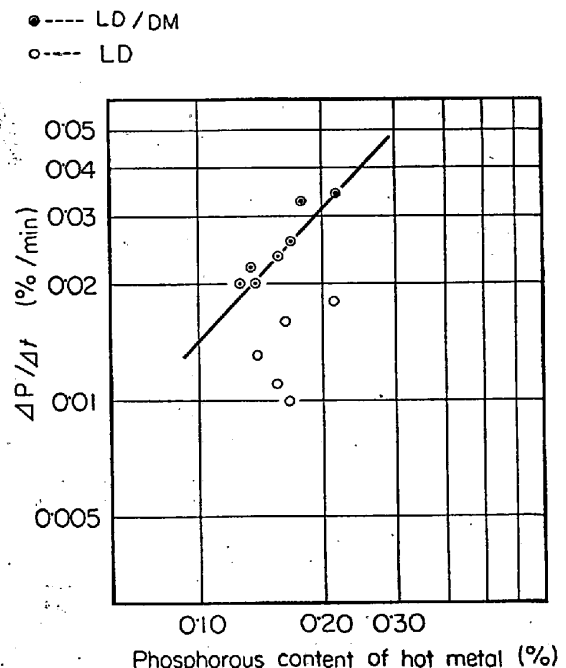


Fig. 7. Comparison of LD/DM and LD dephosphorization speed.



$(N_{CaO'})^4$) と $\log K'_P (= \log (N_{Ca_4P_2O_9}) / [\%P]^2 (N_{FeO})^5 (N_{CaO'})^4)$ を使用した場合とでは、両者の平衡到達度に差のあることを明らかにしている。

しかしながら本実験のように揺動搅拌によつて溶鋼と溶滓の混合が大きい場合、溶滓から溶鋼への酸素の伝達

はLD単独の場合よりも有利であり、 (FeO) と O が平衡に到達しやすい状態にあることは容易に推定できる。したがつてJ. CHIPMAN らの $\log K'_P$ に対する平衡式を適用しても大きな誤まりはないと考えた。

Fig. 9の平衡到達度にLDとLD/DMの差が認め

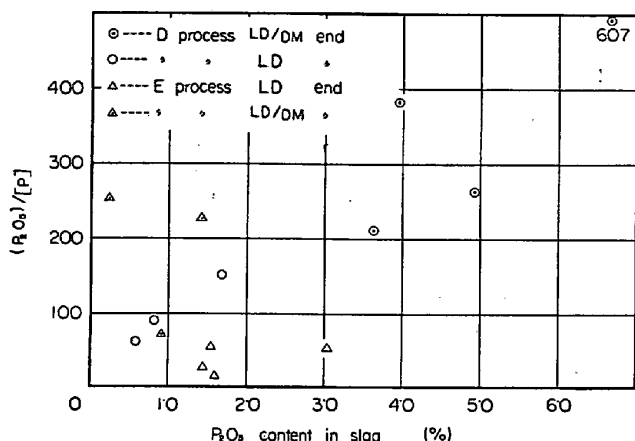


Fig. 8. Comparison of LD/DM and LD phosphorous distribution ratio.

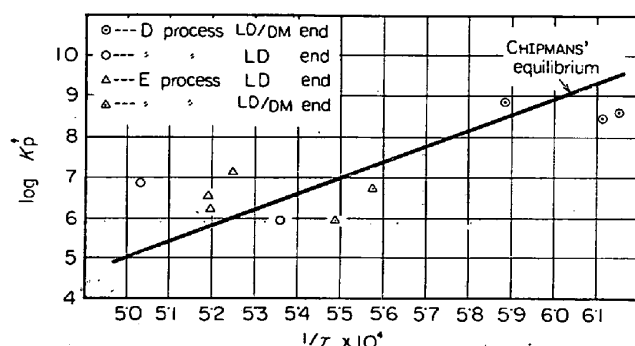


Fig. 9. Effect of temperature on $\log K'p$.

られないが、脱磷反応が溶鋼と溶滓の接触界面積に支配されるところから、LD/DMの平衡到達度が速く、LDがそれより遅れる条件下にあることにはまちがいはない。ただ試料採取の時期までに時間的な余裕があるために、両者の到達度に差となつて現われなかつたものと考ええる。

3.1.1~3.1.5 項の鋼滓分析の結果によれば、LD/DMとLDでは N_{FeO} と N_{CaO} に近くは差は認められないにもかかわらず、鋼浴温度の比較的に低い精錬前期に短時間で平衡に達するのは、揺動攪拌によるLD/DMの特徴と考えてよい。

LD/DMで脱磷反応が促進されるのはつぎの説明によつて理由づけられる。

一般に鋼浴の脱磷反応を速度論的にみたとき、その段階として、1) 気相または鋼滓から溶鋼表面へのOの移動、2) Oの反応位置への移動、3) Pの反応位置への移動、4) (CaO)の反応位置への移動の4つが考えられるが、Fig. 7に示したLD/DMとLDの反応速度の差から1)または4)とくに4)が律速段階の可能性が大きい。このことはFig. 10に示す結果からもある程度の推測はできる。

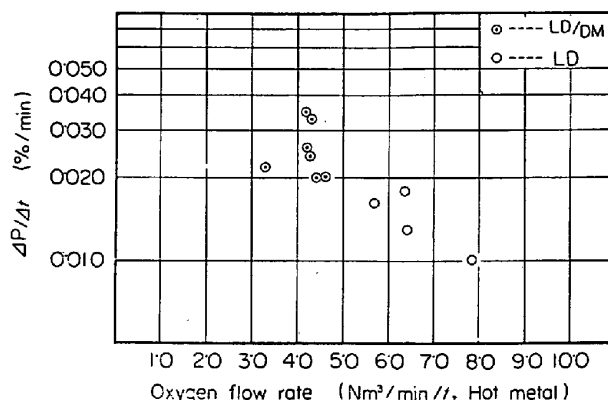
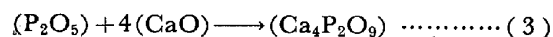
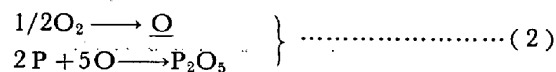


Fig. 10. The relation between dephosphorization speed and oxygen flow rate..

すなわち鋼浴への吹込酸素量が増加しても脱磷速度は増加していない。これはつぎの(2)式の反応に対しては酸素の供給状態が過剰であることを示しており、揺動攪拌による溶鋼-溶滓接触界面の増加が(3)式の反応を促進することを示している。



LD/DMおよびLDの場合、溶鋼へのOの伝達は、溶鋼-気相、溶鋼-溶滓両界面でおこなわれ、その比率は前者が大きいことには変わりはないと思われるが後者についてはLDよりもLD/DMのほうが容易であるという推定にも誤まりはない。

そこでLD/DMの脱磷機構を考えると、まず前記両界面のFeOまたは O_2 はOとなつて溶鋼内の反応位置へ移動、Pも反応位置へ移動して P_2O_5 を生成する。したがつてPの酸化は気相からのOと鋼滓をとおしてのOの両者によつておこなわれる。生成された P_2O_5 は鋼滓中のCaOと溶鋼-溶滓界面で反応し、(3)式にしたがつて滓化する。この場合、揺動攪拌による激しい溶鋼の循環と溶鋼-溶滓接触界面のいちじるしい増加によつて、脱磷反応は促進され、他のいずれの製鋼法よりも脱磷速度が大きくなる。

すなわち、溶鋼中の P_2O_5 の生成まではLDとLD/DMとでは全体からみた脱磷反応速度に本質的な差を生ずるまでには至らないが、(3)式の反応速度への寄与度でLDとLD/DMの差が決定的なものになる。

3.2.2 LD/DMの優先脱磷傾向

本実験の精錬前期における脱炭速度の比較はFig. 11に示すとおりである。

脱炭速度は脱磷速度とは逆にLDのほうがLD/DMよりも速い。そこで代表的に実験Dと実験Eにおける両

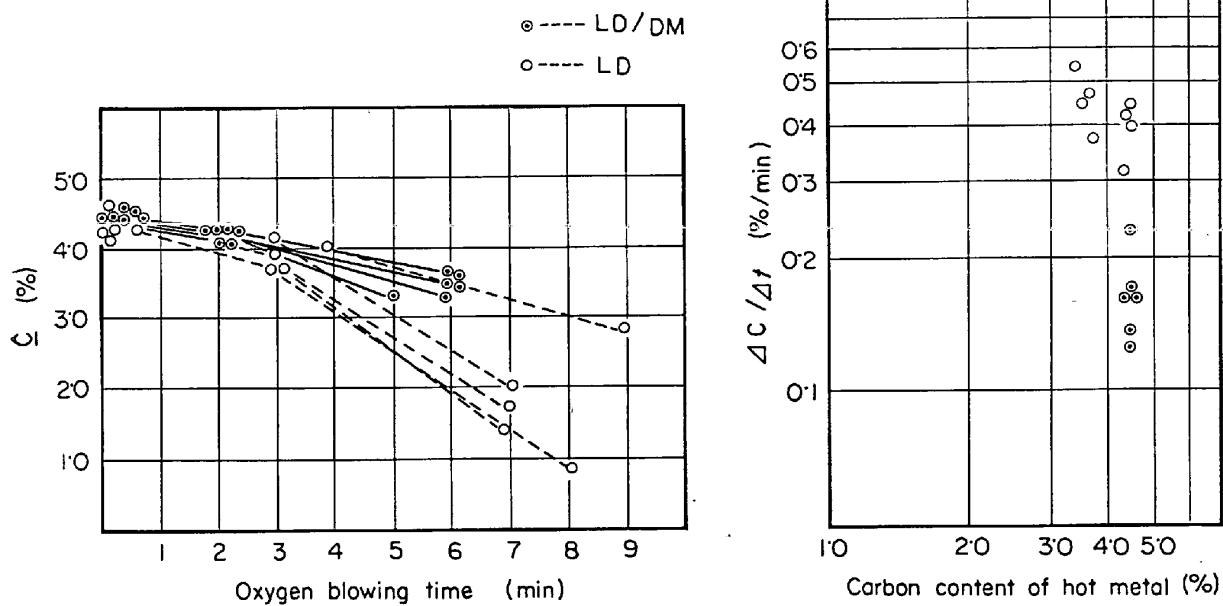


Fig. 11. Comparison of LD/DM and LD decarburization speed.

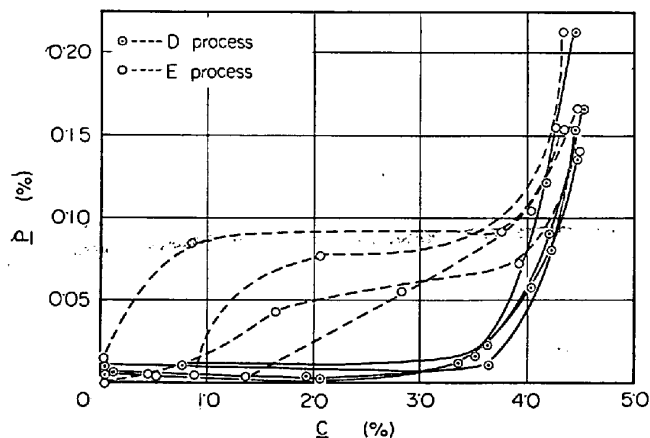


Fig. 12. Dephosphorization and decarburization in the D and E processes.

精錬過程の溶鋼中の C と P の関係を示すと Fig. 12 のとおりである。

Fig. 12 から明らかなように鋼浴の C に対する優先脱磷傾向は、精錬前期に LD/DM をおこなう実験がいちじるしくすぐれていることがわかる。

3.2.3 溶湯中の硫黄の挙動

製鋼過程にはいる前に製鋼過程と同じ LD/DM 炉を使つて溶銑の予備脱硫をおこなつた。脱硫条件は脱硫剤としてカルシウムカーバイド (CaC_2) を溶銑重量に対し 1% 添加, 5 min 間正逆回転による揺動攪拌をおこなつた。

予備脱硫後の溶銑中の S は, 3.1.1~3.1.5 項の実験結果に示したが, 装入 S が 0.031~0.066% のときに 0.004~0.008% まで脱硫される。溶銑予備処理によつ

て酸素吹精開始時の溶銑の S は平均 0.01% 以下であるが, その後の製鋼過程では鋼浴中の S が徐々に増加する。

鋼浴 S の増加現象は, 製鋼過程における塩基性鋼滓による脱硫量以上の硫黄が副原料や炉壁ライニングからはいるためか, あるいは一般に酸素ジェットの火点でおけるといわれている気化脱硫現象が, 小型炉のためにじゅうぶんおこなわれなかつたかのいずれかである。

小型炉の欠点としては溶銑予備脱硫後の脱硫率の排滓時の鍋付滓の影響の大きいことがあげられる。

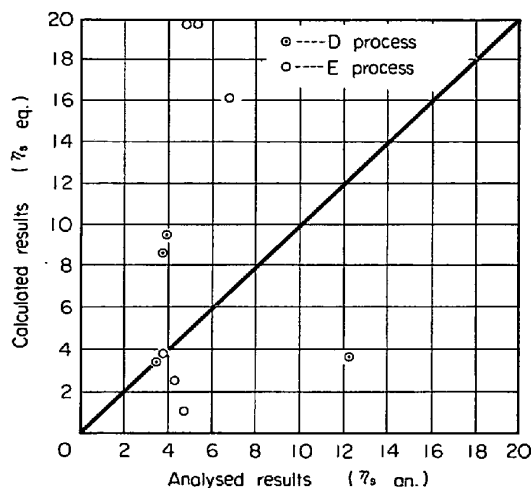
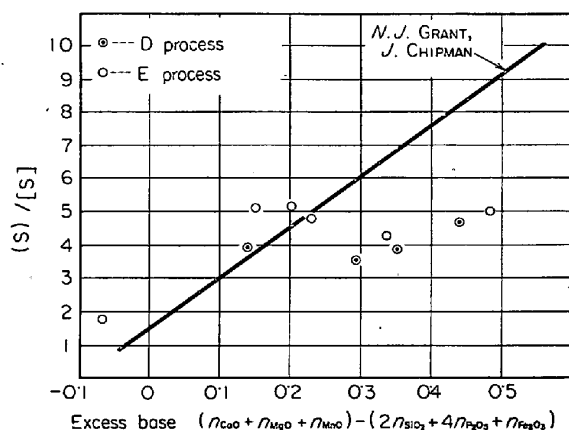
その他, 副原料からの硫黄の混入も明らかであり, 予備実験をおこなつたときの結果では, 酸化鉄源としてミルスケール (0.186% S) と鉄鉱石 (0.027% S) を使用した場合, 明らかにミルスケールを使用したときのほうが S の増加が大きいことを認めた。

そこではたして硫黄の分配平衡から考えた場合, 本実験の条件下では脱硫が進行するのか, 逆に復硫する条件にあるかについて, H. SCHENCK³⁾の報告した(4), (5), (6)および(7)式に本実験値をあてはめて計算をおこなつてみた。その結果は Fig. 13 に示すとおりである。

$$\eta_{\text{seq}} = ((\Sigma S)/[S])_{\text{eq}} = \frac{(CaO)}{(FeO) \cdot K'_w(T, P)} + \frac{[Mn]}{K''_w(T, P)} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$(\Sigma S) = (S)_{Ca} + (S)_{Mn} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\log K'_w(T, P) = \frac{5700}{T} - 3.72 + 0.05(\Sigma SiO_2) \quad \dots\dots\dots (6)$$

Fig. 13. The relation between $\gamma_{s \text{ eq.}}$ and $\gamma_{s \text{ an.}}$ Fig. 14. The relation between $(S)/[S]$ and excess base.

$$\log K''_w(T, P) = -\frac{3840}{T} + 1.17 \dots \dots \dots (7)$$

(ただし, eq は平衡状態を示す)

Fig. 13 の 45° 線より上の位置にあれば脱硫, 下の位置にあれば復硫される条件下にあることを示すが, 本実験結果では値が変動しており, かならずしも復硫される条件下にあるとは断定できない. 変動の原因として鋼滓中の (FeO) のバラツキが大きく, この影響によるものと考えられる.

参考までに鋼滓の過剰塩基と $(S)/[S]$ との関係を調べた結果は Fig. 14 に示すとおりであり, 全体からみれば一応両者に相関らしいものが認められるが, 過剰塩基値 0.3 以上では, N. J. GRANT, J. CHIPMAN⁴⁾ のもとめた値から大きく偏倚している.

以上の脱硫に対する検討から, 本実験のようにいちど溶銑予備処理で 0.004~0.008% S まで脱硫されたのち製鋼過程で徐々に S が増加していく現象の解析には, S の分配比の考え方をそのまま適用できないようにも考え

られる.

本実験における製鋼過程の S の挙動については, 前述のように小型炉であるための不利な点もあり, これを大型炉に移行するときは, このような点は解消される見通しはある. たとえば当社尼崎工場で 40 t DM コンバーターと 30 t L D の組み合わせで溶製をおこない, 溶銑予備処理後の S が 0.003~0.004% であるとき, その後の製鋼過程で本実験と同じく復硫しているが, その増加がきわめて少なく, 出鋼前の S が 0.007% 程度であることからみても明らかである.

4. ま と め

溶鋼および溶滓を強制循環させるときの精錬反応の促進を目的として, DM コンバーターを製鋼炉とする L D /DM 製鋼法について実験をおこなった結果, 溶銑予備脱硫につぐ製鋼過程の精錬前期で, 揺動攪拌をともなつた酸素上吹吹精をおこなうことによつて, 脱磷滓の早期造滓と溶鋼-溶滓間の脱磷反応がきわめて容易に進行し, 非常にすぐれた優先脱磷法を確立することができた.

実際の生産工程を考慮した場合に適用できるのは D 法であり, この方法によれば高炭素極低磷鋼が容易に得られることを確認した.

以上は主として脱磷と脱硫反応に重点をおいた精錬体系であるが, その他の溶鋼成分たとえば Mn 隆起現象においても特徴的なものが認められるようであり, L D /DM 製鋼法によつて溶鋼-溶滓反応, 溶鋼-気相反応を 1 つの炉で, しかも揺動条件と酸素吹精条件をある程度の任意性で組み合わせることにより, 製鋼反応の促進と制御の調節も可能であることを認めた.

5. 結 言

L D /DM 法はいままでの製鋼法では得られない溶鋼と溶滓の強制攪拌が可能であるところから, 酸素上吹製鋼法による高合金鋼の溶製あるいは粉鉄鉍による直接還元製鋼など, 今後利用される分野も広く, 炉体も 100 t 容量程度まで可能性があり, その開発が期待できる.

文 献

- 1) J. CHIPMAN and T. WINKLER: Trans. AIME, 167 (1945) p. 111
- 2) 前田, 田島, 本間: 鉄と鋼, 44 (1958) 7, p. 733
- 3) H. SCHENCK: Physikalish Chemie der Eisenhüttenprozess, Bd. II (1934) p. 149
- 4) N. J. GRANT and J. CHIPMAN: AIME, Metals Technology, T.P., 1988 (1946)