

669.187.26: 669.046.557: 669.046.546.22: 669.141.241.2

## 討 4

## ESRにおける脱酸および脱硫について

新日鐵 生産技研 梶岡博幸, ○石川英毅, 坂口庄一  
八幡製鐵所 副島 薫

## 1. ま え が き

ESRにおける脱酸, 脱硫, 介在物の除去については, すでに多くの報告があるが, これらを決定する機構は未だ十分明らかになっていない。

ESRにおける酸素の挙動は, 高温のスラグ-メタル界面における酸素の移行(または酸化物の溶解)過程と, 溶鋼プールにおける析出・分離の過程で決定されるものと考えられる。またESRにおける脱硫は, スラグによる精錬のみならず, 気化脱硫(スラグ表面から気相への酸化除去)の影響が大きいことが認められている。

本報告は, ESRの反応機構を解明する一助とすべく, 当社5<sup>T</sup> ESR炉の各種試験溶解の結果より, 交流ESRにおける気化脱硫の挙動と, Alキルド鋼, Siキルド鋼の再溶解における酸素の挙動について整理, 検討したものである。

## 2. 実験概要

当社5<sup>T</sup> ESR炉の設備概要は既報の<sup>(1)</sup>とおりである。使用鋳型と各鋳型での溶解条件の概要を表1に示した。

本検討の内容は

## (1) 酸素の挙動

下表に示すようなAlキルド鋼,

表 1. 5<sup>T</sup> ESR炉の溶解条件の概要

| MOULD SIZE     | INGOT WEIGHT  | FILL RATIO | AMOUNT OF SLAG | CURRENT (KA) | VOLTAGE (V) | MELTING RATE    |
|----------------|---------------|------------|----------------|--------------|-------------|-----------------|
| (A) 210 φ      | 0.2 ~ 0.5 Ton | 0.5 ~ 0.7  | 6 ~ 15 kg      | 5 ~ 9        | 35 ~ 60     | 100 ~ 300 kg/Hr |
| (B) 350 φ      | 1 ~ 2         | 0.35 ~ 0.8 | 35 ~ 80        | 10 ~ 18      | 40 ~ 65     | 300 ~ 800       |
| (C) 450 × 1200 | 5 ~ 6         | 0.5 ~ 0.8  | 200 ~ 350      | 25 ~ 32      | 35 ~ 55     | 800 ~ 1300      |

Siキルド鋼のESR溶解の各々の場合について, ESR鋳塊の酸素レベルと素材酸素, 脱酸元素濃度, スラグ組成などとの関係を検討し, 脱酸平衡にもとづく整理により, 各々の脱酸挙動の特徴を明らかにすることを試みた。

|      | Al キ ル ド 鋼                                                                                                                                                                                                                   | Si キ ル ド 鋼                                                                                                                                       |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 溶解素材 | [Al] 0.02 ~ 0.08%, [Si] 0.2 ~ 0.5% の普通鋼, 低合金鋼 (Cr, Ni, Mo)                                                                                                                                                                   | [Al] < 0.005%, [Si] 0.15 ~ 0.4%, [Mn] 0.3 ~ 0.6% の普通鋼, 低合金鋼                                                                                      |
| 使用鋳型 | 主に (C) 450 × 1200, (A) 210 φ 鋳型                                                                                                                                                                                              | 主に (A) 210 φ 鋳型                                                                                                                                  |
| スラグ系 | CaF <sub>2</sub> - 30/35 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaF <sub>2</sub> - 10/15 CaO - 15/22 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaF <sub>2</sub> - 20/30 CaO - 10/15 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 10/15 SiO <sub>2</sub> | CaF <sub>2</sub> - 9/22 CaO - 6/20 SiO <sub>2</sub> , CaF <sub>2</sub> - 12/30 CaO - 6/12 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 6/14 SiO <sub>2</sub> |

## (2) 気化脱硫挙動

(i) (A), (B), (C)各鋳型の普通鋼, 低合金鋼のESR溶解前後のメタル-スラグのSの物質収支より気化脱硫量を推定し, それに対するスラグ組成の影響を調べた。使用スラグはCaF<sub>2</sub>-CaO, CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系(一部SiO<sub>2</sub>を含む)である。

(ii) (A)鋳型で, 類似溶解条件でのArシール溶解と大気下の溶解におけるSの挙動, 収支関係を比較した。

(iii) 図1に示すような小型黒鉛るつぼでの, スラグ単味の溶解実験をおこなった。CaSを添加して, 初期(S)濃度を調整した後, 一定時間々隔でスラグ試料を採取して, (S)分析値の時間変化より, 大気下および吹酸下におけるスラグからの気化脱硫速度を求めた。本実験での気化脱硫速度を, 実際のESR溶解での速度と比較した。

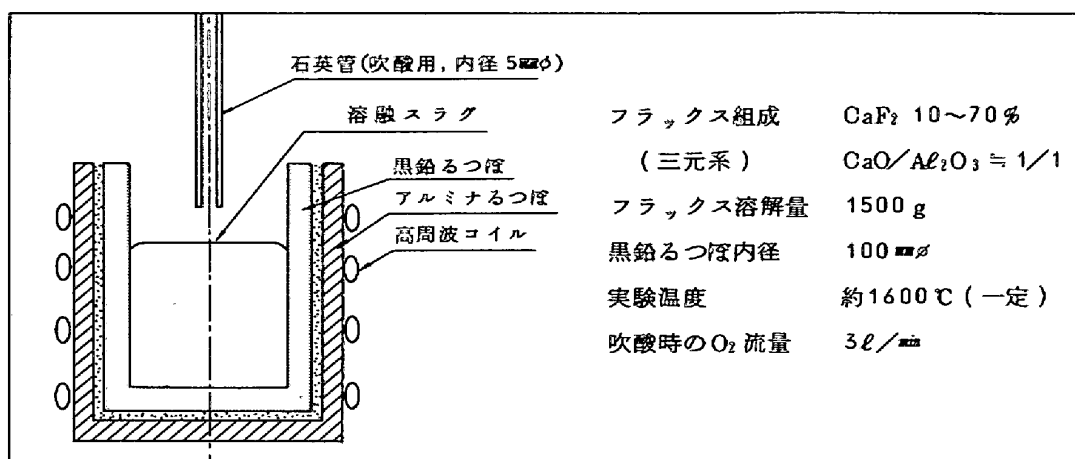


図1. 小型るつぼ実験の装置および条件の概要

## 3. 実験結果

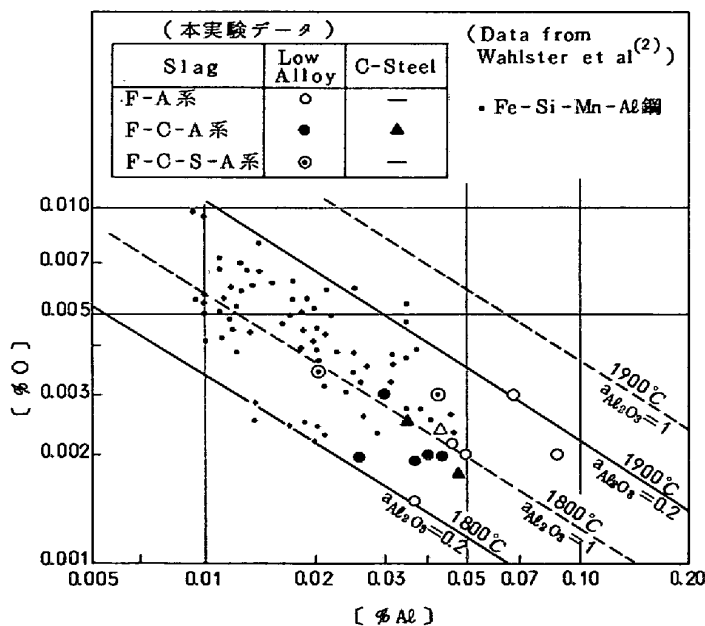
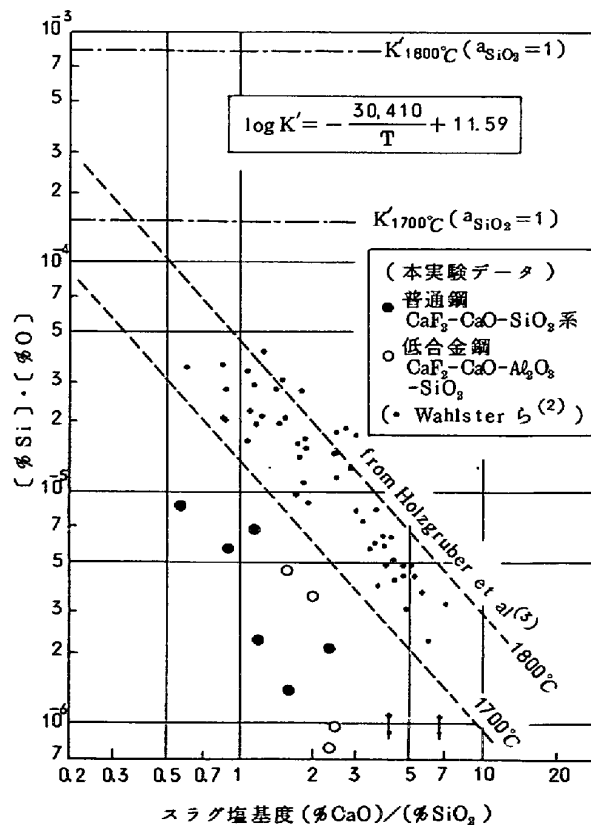
## 3・1 酸素の挙動

(1) Alキルド鋼: (i) ESR鋼塊の $[\text{O}]$ は素材 $[\text{O}]$ にあまり依存せず, ほぼ鋼種によって定まる一定値となる。

(ii) ESR後の $[\text{O}]$ レベルにおよぼす, スラグ組成の影響は比較的小さい。(図2)

(iii)  $[\% \text{Al}]$ と $[\% \text{O}]$ の関係について, 脱酸平衡と類似の整理をおこなうと図2が得られる。 $[\text{Al}]$ の範囲がせまく, かつデータのバラツキが大きいが,  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.2$ とした時の1800~1900℃の平衡関係で説明できる値となり, Wahlster らのデータともほぼ一致する。

(2) Siキルド鋼: (i)  $[\text{Al}] \leq 0.005\%$  であるのでSiの脱酸力が支配的であると考えられる。Siキルド鋼では, ESR後の $[\text{O}]$ に対してスラグ組成(とくに塩基度( $\text{CaO}/(\text{SiO}_2)$ ))の影響が非常に大きい。

図2. ESR鋼塊の $[\text{Al}]$ と $[\text{O}]$ の関係

(ii) そこでWahlster<sup>(2)</sup>らの整理にならって、 $[\text{Si}] \cdot [\text{O}]^2$  とスラグ塩基度との関係を図3に示した。図3より、Siキルド鋼での酸素の挙動については、スラグ-メタル間の反応平衡を考えて、スラグ中の $\text{SiO}_2$ の活量 $a_{\text{SiO}_2}$ が塩基度の増加とともに急激に低下するという理解の可能性がある。

(iii) 本実験のデータでは、図3内に示したWahlsterらのデータに比べて、 $[\text{Si}] \cdot [\text{O}]^2$ の積が $1/2 \sim 1/5$ 位の大きさに、より低温での平衡を示唆している。各塩基度での $a_{\text{SiO}_2}$ の値の算定が困難なため、正確な平衡関係の推定ができないが、 $a_{\text{SiO}_2} = 1$ とした時の脱酸平衡値 $K'$ の値から考えて、Siによる脱酸平衡とすれば、 $1700^\circ\text{C}$ 内外の温度を考えるのが妥当であろう。

(iv) ESRの脱酸をスラグ-メタル反応の平衡関係により整理すると、Al脱酸の場合とSi脱酸の場合で、平衡の温度条件にかなりの差がある点が問題として指摘される。

### 3・2 気化脱硫挙動

(1) ESRにおけるSの物質収支：

$$\frac{(\text{S回収量})}{(\text{S入量})} = \frac{(\text{鋼塊中のS量}) + (\text{回収スラグ中のS量})}{(\text{素材中のS量}) + (\text{添加スラグ中のS量})}$$

$$(\text{気化脱硫率}) = \frac{(\text{S入量}) - (\text{S回収量})}{(\text{素材からの脱S量})}$$

と定義して、大気下のESRにおけるこれらの値と、スラグ組成の関係をプロットすると図4、図5のごとくなる。これらの結果から

(i) ESRでは系に入っているS量の40～95%が、系外(気相)へ除去されている。

(ii) 気化脱硫率は低塩基度のスラグほど大きく、 $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグでは80%以上である。

(iii) スラグ( $\text{FeO}$ )が高いほど気化脱硫率が大きい。

(2) Arシール溶解でのSの挙動：

210mmφ鋳型でのArシール下、大気圧でのESR溶解の、鋼塊高さ方向のメタル、スラグ分析値の比較例を図6に示す。これらの結果から

(i) 大気下のESRでは、60%以上のSが系外に除かれているが、Arシール溶解では気化脱硫分は全くない。した

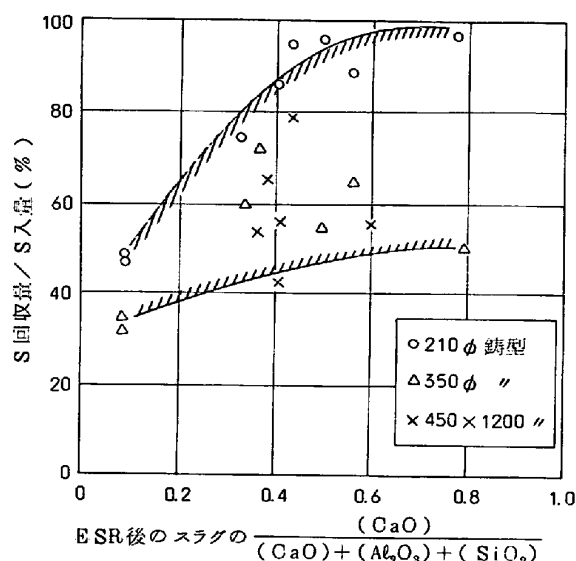


図4. (S回収量)/(S入量)とスラグ組成の関係

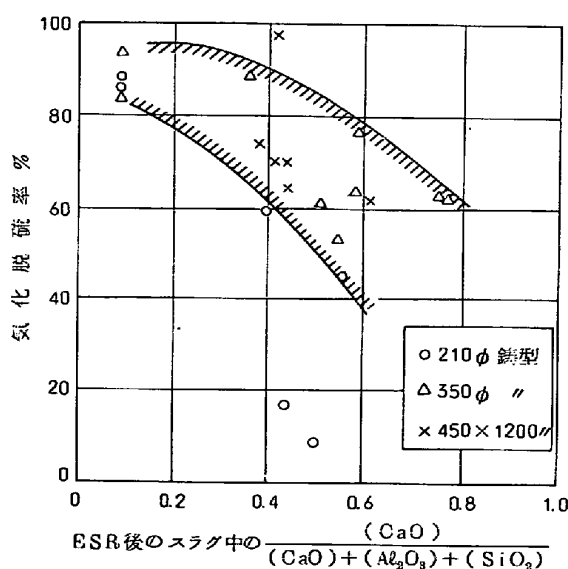


図5. 気化脱硫率とスラグ組成の関係

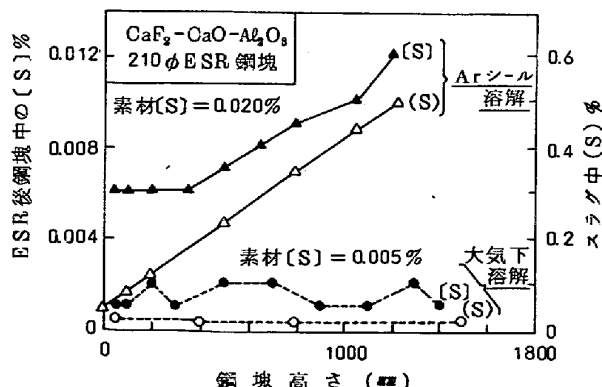


図6. Arシール、大気溶解のSの挙動の比較

がって、大気下での酸化脱硫は  $(S) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$  の反応によると考えられる。

(ii) Ar シール溶解でも脱硫はおこなわれるが、銅塊高さ方向に S の偏差を生ずる。スラグ中の (S) が増加するにつれて、脱硫能力が著しく低下する。

### (3) 小型るつぼでの実験結果

(i) 大気下、吹酸下ともに、スラグ中の (S) の時間変化は、スラグ中の (S) 濃度に対して一次式の関係 ( $\log(S)$  vs.  $t$  の直線関係) が成り立っている。

(ii) したがって、下記の一次反応式を仮定し、脱硫速度係数  $K_s$  とスラグ中の  $CaF_2$  濃度の関係を調べてみると図 7 のごとくになる。

$$-\frac{W_s}{100} \cdot \frac{d(S)}{dt} = A \cdot K_s \cdot (S)$$

$W_s$  : スラグ重量

$K_s$  : 速度定数

$A$  : スラガー-気相界面積

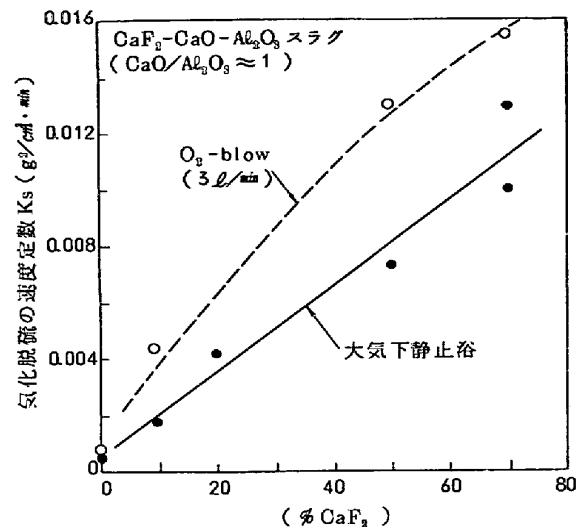


図 7 酸化脱硫速度への (%  $CaF_2$ ) の影響

(iii) 図 7 にみるとおり、スラグからの酸化脱硫速度は  $CaF_2$  濃度に顕著に依存しているが、その理由は現在のところ明らかでない。

## 4. 考 察

(1) 酸素の挙動: 本検討の結果から、ESR 鋼の [O] レベルを規定する機構についての仮説を提出することは困難と思われる。単に脱酸平衡という観点のみならず、下記の諸機構も [O] レベルを規定する要因として重要であろう。これらを加味して、抽出介在物の調査なども含めて、さらに検討したい。

(i) 電極表面の高温状態で、酸素が溶鉄中に溶解したとしても、溶鋼プール内の温度降下により、当然、析出・分離する過程があると考えられ、この過程の速度論的解明が必要である。

(ii) 溶解中のスラグは 0.5 ~ 2 % の  $FeO$  を含み  $a_{FeO}$  はかなり高いと考えられるので、これを加味したスラグ-メタル間の平衡を考える必要がある。また、スラグ表面から定常的に多量の酸素供給があることを考慮した速度論的検討が必要である。

(2) 酸化脱硫挙動: 図 7 にみるように、小型るつぼ実験で  $CaF_2$  60 % のスラグでの酸化脱硫速度係数  $K_s$  は 0.01 ( $g/cm^2 \cdot min$ ) 程度である。この値は下記のような ESR での速度係数  $K_s'$  の推定値とよく一致する。

(ESR での代表的脱硫条件) 浴面上昇速度  $U = 0.5 cm/min$ , 素材からの脱硫量  $[\Delta S] = 0.007 \%$

酸化脱硫率  $f_s = 0.70$ , Fill Ratio  $F.R = 0.60$ , スラグ中の  $(\% S) = 0.05 \%$

(ESR での見掛けの酸化脱硫速度係数  $K_s'$ ) 鋳型断面積を  $A_M$ , 鋼の比重を  $\rho_M$  として、

$$K_s' = \frac{A_M \cdot U \cdot \rho_M \cdot ([\Delta S]/100) \cdot f_s}{A_M \cdot (1 - F.R) \cdot (\% S)} = \frac{(0.5)(7.8)(0.007/100) \cdot (0.70)}{(0.40) \cdot (0.05)} = 0.01 (g/cm^2 \cdot min)$$

## 5. 参考文献

- (1) Yamaguchi, Kazioka et al : 4th International Symp. on ESR, Tokyo, May 1973
- (2) H. Miska, M. Wahlster : Arch. Eisenhüttenwes. 44 (1973) Nr. 1 p. 19/25
- (3) W. Holzgruber, E. Plöckinger : Stahl u. Eisen 88 (1968) S. 638/48