
製鋼過程へのオキシゲンプローブの適用

Application of Oxygen Probe to Steelmaking Process

鈴木 健一郎(Kenichiro Suzuki) 加藤 雅典(Masanori Kato) 江島 彬夫(Akio Ejima)
仲村 秀夫(Hideo Nakamura)

要旨：

製鋼過程における溶解酸素の測定および調整にオキシゲンプローブを利用するため、種々の実験および試験を行った。その結果、オキシゲンプローブにより Air タイプで $0.007\%O$ 以上、Cr/Cr₂O₃ タイプで $0.0015\%O$ 以上の溶解酸素が検量線法を用いずに測定できることがわかった。さらに、オキシゲンプローブは製鋼反応の解析および脱酸調整にきわめて有効な武器として活用しうることが判明し、脱酸調整に関する工程試験の結果、製品歩止りが安定し、かつ向上することがわかった。

Synopsis：

Applicabilities of oxygen probe to the measurement and control of dissolved oxygen content in molten steel are investigated under laboratory and industrial scale. The lowest limits of dissolved oxygen content which can be measured without any correction are evaluated to be 0.0070% and 0.0015% for oxygen probes with reference electrode of air and Cr/Cr₃O₃, respectively. And it has been proved that oxygen probe is valid in better understanding of high temperature reactions involved in steelmaking processes and useful for the deoxidation control of steel. As a result of the precise deoxidation control with oxygen probe, yield of steel product has been remarkably increased and stabilized.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

論・報 文

製鋼過程へのオキシゲンプローブの適用

Application of Oxygen Probe to Steelmaking Process

鈴木 健一郎*

Kenichiro Suzuki

加藤 雅典**

Masanori Kato

江島 彬夫***

Akio Ejima

仲村 秀夫****

Hideo Nakamura

Synopsis :

Applicabilities of oxygen probe to the measurement and control of dissolved oxygen content in molten steel are investigated under laboratory and industrial scale.

The lowest limits of dissolved oxygen content which can be measured without any correction are evaluated to be 0.0070% and 0.0015% for oxygen probes with reference electrode of air and $\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3$, respectively. And it has been proved that oxygen probe is valid in better understanding of high temperature reactions involved in steelmaking processes and useful for the deoxidation control of steel. As a result of the precise deoxidation control with oxygen probe, yield of steel product has been remarkably increased and stabilized.

1. 結 言

製鋼過程では酸化、還元反応が主体となる。したがって、溶鋼中の酸素の濃度を適正範囲内に調整するいわゆる脱酸調整がきわめて重要である。

オキシゲンプローブ¹⁾は、Hund²⁾、Kiukkola and Wagner³⁾らの基礎研究、大中⁴⁾、大谷、三本木⁵⁾の実用化に関する先駆的研究をはじめとする多数の報告⁶⁻¹⁴⁾により開発、商品化されたもので、溶鋼中の溶解酸素が高精度で短時間に測定できる。したがって、オキシゲンプローブは製鋼過程の制御用検出端として有効であると考えられ、

実際の製鋼過程への応用例についても多数の報告¹⁵⁻²⁰⁾がある。しかしながら、オキシゲンプローブにより測定しうる酸素濃度範囲、鋼塊など半製品の品質を高水準に維持するための精錬-脱酸条件および最適な溶解酸素濃度範囲については検討の余地が残されている。

本報告では、固体電解質の特性、オキシゲンプローブの構造、動作、問題点について述べ、ついで、転炉吹錬終点、キリングあるいはRH脱ガス、鋳型、連铸用タンディッシュなど、製鋼過程全般にわたる溶解酸素の測定方法、および測定結果と半製品品質との関連を示し、製鋼過程におけるオキシゲンプローブの適用について検討する。

* 技術研究所製鋼研究室主任研究員・工博

*** 技術研究所製鋼研究室主任研究員

** 千葉製鉄所製鋼部

**** 技術研究所製鋼研究室

2. オキシゲンプロープの動作原理と 問題点²¹⁾

2.1 基礎式

オキシゲンプロープは(1)式の酸素濃度電池により構成され、起電力 E は酸素イオンの輸率 t_{ion} が1の場合(2)式で表わされる。

$$Pt, p_{O_2}^I / \text{固体電解質} // p_{O_2}^{II}, Pt \quad \dots\dots(1)$$

$$E = RT/4F \cdot \ln(p_{O_2}^{II} / p_{O_2}^I) \\ = 0.0496T \cdot \ln(p_{O_2}^{II} / p_{O_2}^I) \quad \dots\dots(2)$$

ここで、Pt は電極素材を意味し、 p_{O_2} は酸素分圧(atm)、 R 、 T 、 F はそれぞれガス定数、絶対温度、ファラデー定数を示す。

したがって、 $p_{O_2}^{II}$ を基準極の既知の酸素分圧として一定値となる条件を設定すれば、 E の測定により $p_{O_2}^I$ が決定できる。

一方、溶鋼中の酸素 O と気相中の酸素との反応およびその平衡関係は(3)、(4)式で与えられる。

$$1/2 \cdot O_2(g) = O(\%) \quad \dots\dots(3)$$

$$\log K (= a_O / p_{O_2}^{1/2}) = 5730/T + 0.38^{22)} \quad \dots\dots(4)$$

したがって、(2)、(4)式より(5)式が導かれる。

$$\log a_O = -E(mV) / 0.0992T + 5730/T \\ + 0.38 + 1/2 \cdot \log p_{O_2}^{II} \quad \dots\dots(5)$$

とくに、空気を流入させて基準極とする場合($p_{O_2}^{II} = 0.21$)には、酸素濃度は(6)式で与えられる。

$$\log [\%O] = (5730 - 10.081 E) / T \\ + 0.041 - \sum_i e_i^{(O)} [\%i] \quad \dots\dots(6)$$

ここで、 $e_i^{(O)}$ は溶鋼中の共存元素 i と酸素の間の相互作用係数である。

2.2 固体電解質の特性

2.2.1 酸素イオンの輸率

酸化物中では酸素イオン空孔、正孔および過剰電子と気相中の酸素ガス間の平衡が成立している。正孔、過剰電子の濃度はそれぞれ $p_{O_2}^{1/4}$ 、 $p_{O_2}^{-1/4}$ に比例する。このため、 p_{O_2} の大きな場合には正孔、小さい場合には過剰電子による電導が支配的

となり、 t_{ion} はその分だけ1より低下する。 $t_{ion} = 0.99$ となる p_{O_2} を p_{\oplus} および p_{\ominus} ($p_{\oplus} \gg p_{\ominus}$) とすれば、(2)式が近似的に成立する p_{O_2} の範囲は(7)式で表わされる。

$$p_{\ominus} \leq p_{O_2} \leq p_{\oplus} \quad \dots\dots(7)$$

これをイオン電導域と呼び、種々の固体電解質に対する報告^{6,7,10,11)}をまとめて Fig. 1 に示した。 p_{\oplus} 、 p_{\ominus} は固体電解質の種類、不純物濃度および温度に依存する。同図中の直線1~4は Patterson ら⁷⁾が測定データを集録して提示したもので、オキシゲンプロープによる脱酸調整に際して、実質的に問題となる ZrO_2-CaO に対する直線3の位置は、Fischer ら⁶⁾、Fruehan ら¹⁰⁾および Schwerdtfeger¹¹⁾の起電力法による p_{\ominus} の推定値を上回っている。低温側の p_{\ominus} の外挿値と高温側の p_{\oplus} が一致しないのは、電導機構に本質的な差がないため奇異な現象であるが、Patterson らは固体電解質中の不純物種、濃度および使用条件により、 p_{\ominus} の推奨値(直線3)が p_{O_2} の低い方へ拡張される可能性を認めている。このような現状を考慮すると、オキシゲンプロープの使用に際しては、 p_{\ominus} の推定をあらかじめ行う必要があるといえよう。

固体電解質としては、 ZrO_2-CaO のほかに $ThO_2-Y_2O_3$ 、 HfO_2-CaO 、ムライト、 $MgO \cdot (-Al_2O_3)$ 、 Al_2O_3 などがあるが、オキシゲンプロープとしての使用例はない²¹⁾。

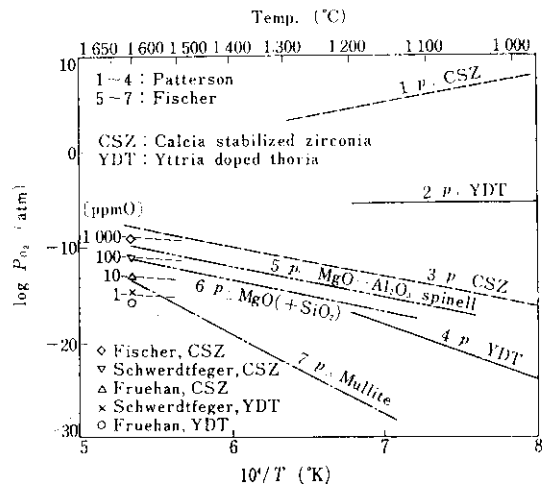


Fig. 1 Ionic conduction domains for solid electrolytes

2.2.2 熱的性質

ZrO₂-CaO は熱衝撃に弱く、オキシゲンプロープとしてはタブレット状のもの (8mmφ以下) を石英管に接合して用いる。また、プローブ先端の電池部分は非等温系となり、電解質両端の温度差、 ΔT に対し、(8) 式の熱起電力 ΔE を生ずる。

$$\Delta E \text{ (mV)} = (0.45 \sim 0.60) \cdot \Delta T^{23)} \dots\dots (8)$$

2.3 オキシゲンプロープの構成上の問題点

標準極としては、 p_{O_2} 一定のガスを吹込む方式と、温度により p_{O_2} が一義的に定まる金属とその低級酸化物の混合物を用いる方式がある。標準極の p_{O_2} を溶鋼中の酸素のレベルまで低めると、測定起電力は低下する。取扱いの簡便さから、標準極としては空気を流入させるものと Cr-Cr₂O₃ 混合物が一般的に用いられる。Fig. 2 は [%O] ≤ 0.02 における起電力と [%O] の関係を示すものである。ZrO₂-CaO、空気流入極のプローブでは、起電力は 800~1100mV と大きく、曲線で示されるように、低酸素濃度域では [%O] の低下に対し起電力値が飽和する現象が認められる。この現象は Fischer ら²⁴⁾ により、電解質中の酸素の permeability あるいは拡散が溶鋼中のそれよりも大きいためであるとして説明されている。これに対し、ムライト-空気流入極、ZrO₂-CaO-Cr/Cr₂O₃ のプローブでは、0.001% 程度の低酸素濃度域まで、[%O] と起電力の間の直線

性が保たれる。

直線 3, 7 は著者らの測定結果で、詳細は 2.5, 2.6 で述べる。

一方、[%O] の決定精度 Δ [%O] は、起電力の測定が通常、記録計で行われ、起電力の大小によらず相対誤差が一定であるため、起電力の小さい Cr/Cr₂O₃ 標準極の方が良好となる。起電力の測定誤差が 1% の場合につきこれを示す。

[%O],	Δ [%O]	Δ [%O]
	空気基準極	Cr/Cr ₂ O ₃ 極
0.1	0.009	0.003
0.01	0.002	0.0003

2.4 市販のオキシゲンプロープの構造

プローブの構造を Fig. 3 に示す。いずれも、溶鋼中に浸漬される長さ約 1 m の先端部を測定のとど交換する形式で、これを固定するホルダーと合わせて、長さは転炉用 4~5 m、造塊用 2~3.5 m である (Fig. 3 (a) 参照)。電池部分は、Fig. 3 (b), (c) に示す構造で、固体電解質 ZrO₂-CaO は透明石英管の先端に固定されており、その形状は 2~7 mmφ、厚さ 3~8 mm のディスク状で、その一端に Pt リードが接合されている。基準極は、Pt 極に約 1 l/min の空気をポンプにより圧送するものと、Cr, Cr₂O₃ あるいは Mo, MoO₂ 粉末を混合し、石英管の内部に充填したものがある。溶鋼側のリードは Mo 丸棒とし、この外側にスラグによる CSZ の汚染、熱衝撃、溶鋼静圧の

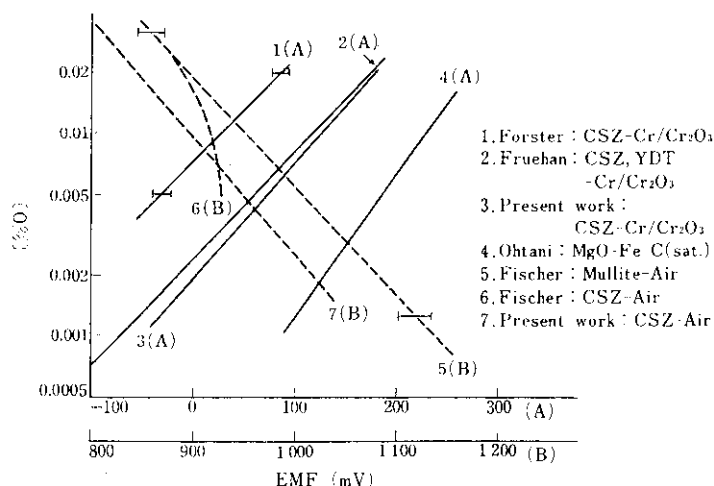


Fig. 2 Relations between concentration of free oxygen in liquid iron and EMF, 1600°C

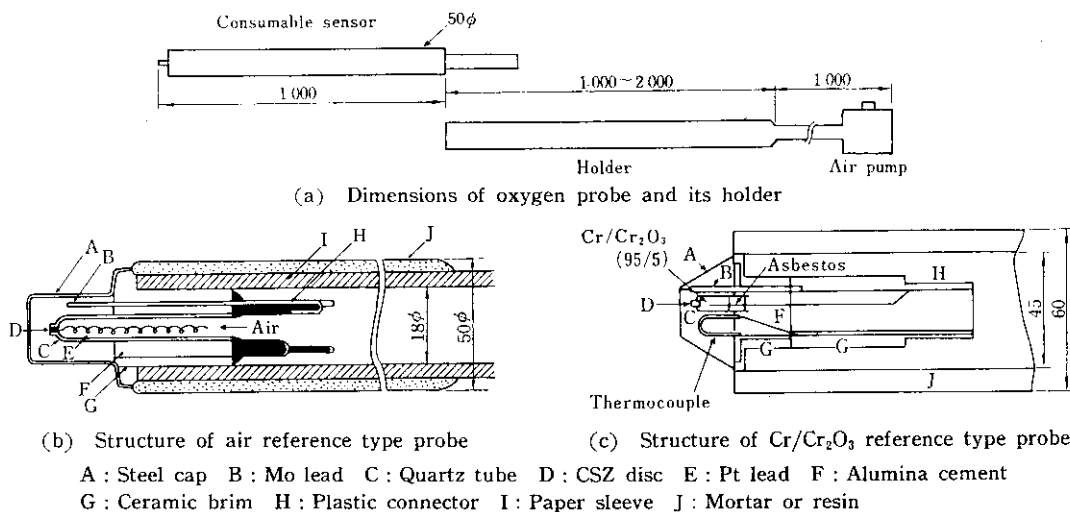


Fig. 3 Typical structures of commercial oxygen probe

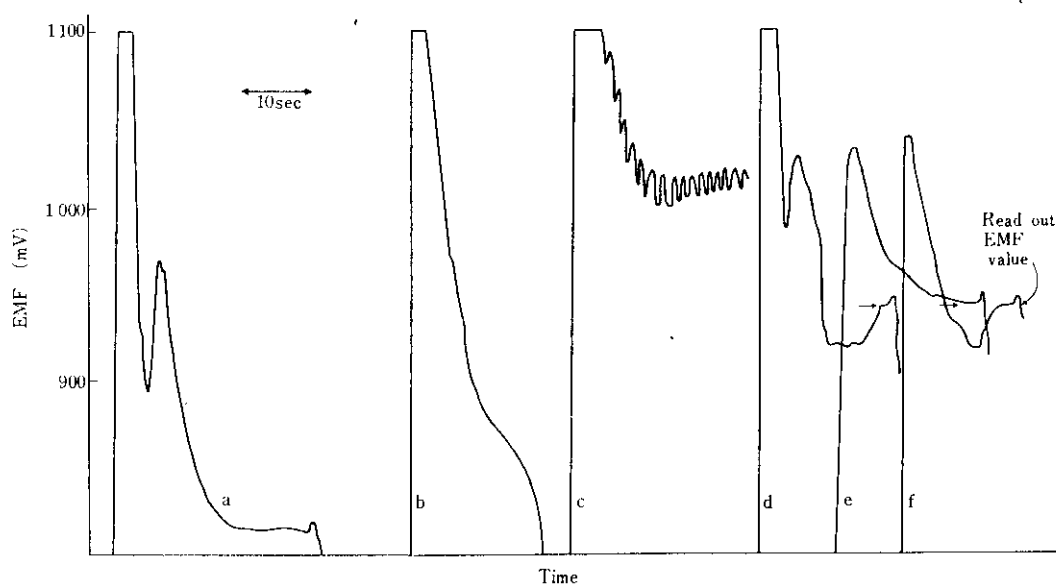
緩和を意図した鋼製キャップが設けられている。

2-5 市販オキシゲンプローブの検量線

前述のように、CSZ(calcia stabilized zirconia)中の $t_{\text{ion}} \geq 0.99$ の仮定には問題があり、熱起電力項の評価も困難なため、いわゆる検量線法により溶解酸素と起電力の関係を求めることが不可欠である。実験は20kg大気溶解炉を用い、[%C]

を変えて、溶解酸素濃度を調整したFe-C-Mn-O鋼浴にて行った。

空気基準型タイプの典型的な起電力曲線をFig. 4に示す。浸漬直後に熱起電力によるピークが出現し、10~20sec後に平衡電位となる(曲線a)。空気吹込を停止した場合、CO気泡が発生した場合の例をそれぞれb, cに示す。同一組成の溶鋼に対する再現性は曲線d, e, fに示す



a : Example of good performance b : EMF curve when air was not pumped in
c : EMF curve when CO boil took place d~f : Reproducibility of EMF curves

Fig. 4 EMF curves of air-type probe

ように±3mV以内で一致し、良好であった。

測定結果を Fig. 5 に示す。ここで、起電力値は(8)式に対応する熱起電力および Pt, Mo 電極間で構成される熱電対の起電力を含み、同図中に示した(5)式に対応する直線と実験結果(検量線)から熱起電力項は29~38mV程度と判断される。1600°CにおけるPt/Mo熱電対の起電力として52mV¹⁹⁾を用いて、CSZ両端の温度差を見積ると23~51°Cとかなり大きな値となる。

Fig. 6 は、実験結果をC-O系で整理して示したもので、実験点の大半が $p_{CO} + p_{CO_2} = 1\text{atm}$ に対する学振推奨値²⁵⁾より低酸素側にあるのは、鋼浴

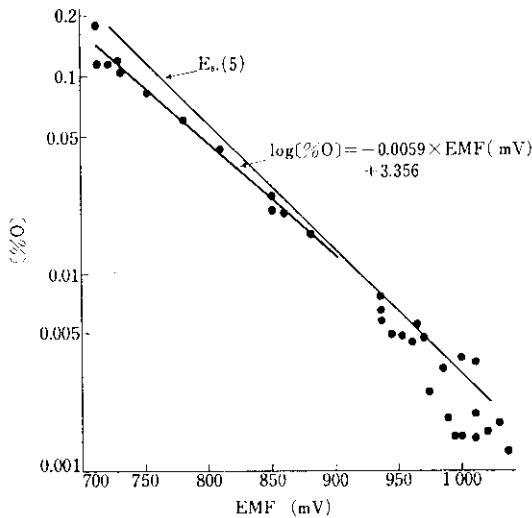


Fig. 5 The calibration curve of air-type oxygen probe, 1600±20°C Fe-C-Mn-O system

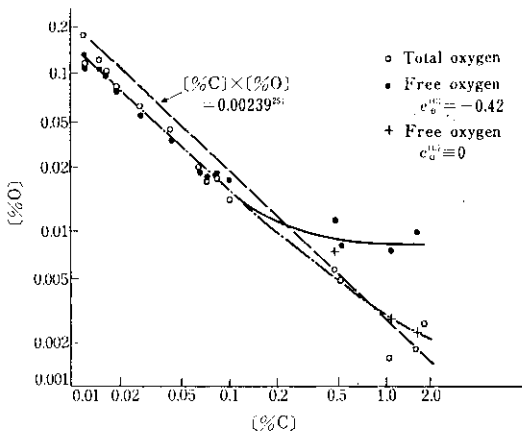


Fig. 6 Relation between C and O in steel, 1600°C

表面に Ar ガスを吹きつけているため、 $p_{CO} + p_{CO_2}$ が 0.70atm まで低下したためである。(6)式による [%O] の計算値と Q の電導度分析結果は [%O] > 0.015 ではほぼ一致する。[%O] < 0.008 における不一致については 2.7 で述べる。

2.6 Cr/Cr₂O₃ 基準種のオキシゲンプローブに関する実験室的検討

空気流入極を基準種とするプローブの低酸素濃度域における特性の改善を目的として、Cr/Cr₂O₃ 基準種のプローブを試作した。その構造を Fig. 7 に示す。固体電解質には日本化学陶業製の CSZ (ZrO₂ 92%, CaO 8%, 3mmφ, 長さ 4mm) を用い、これを透明石英管に接着(接着剤; 日本シーラント No. 503, 505)し、Cr/Cr₂O₃ を内部に充填後、250°C で 2hr 真空乾燥した。溶解酸素の測定には、乾燥直後のプローブに Pt リード (0.5mmφ) を挿入したものをを用いた。溶鉄中へ挿入する電極は 3mmφ の軟鋼棒である。

実験はタンマン炉(均熱部 90mm, ±5°C)中で多孔質アルミナるつぼ内に 1.8kg の純鉄を溶解し、ついで C, Mn, Si, Al など Q 濃度を調整

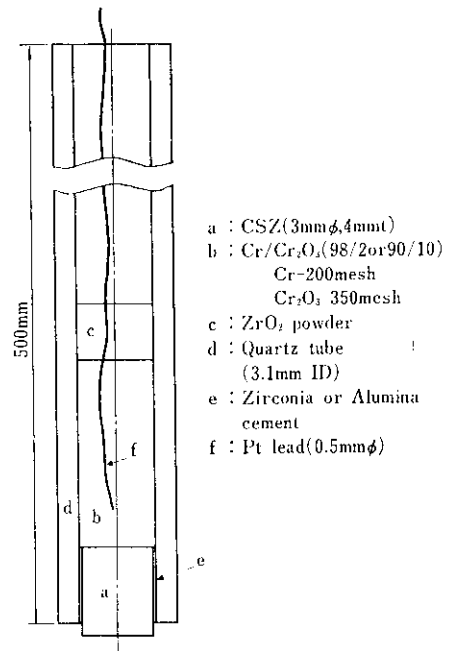


Fig. 7 Structure of Cr/Cr₂O₃ type oxygen probe used for the determination of calibration curves

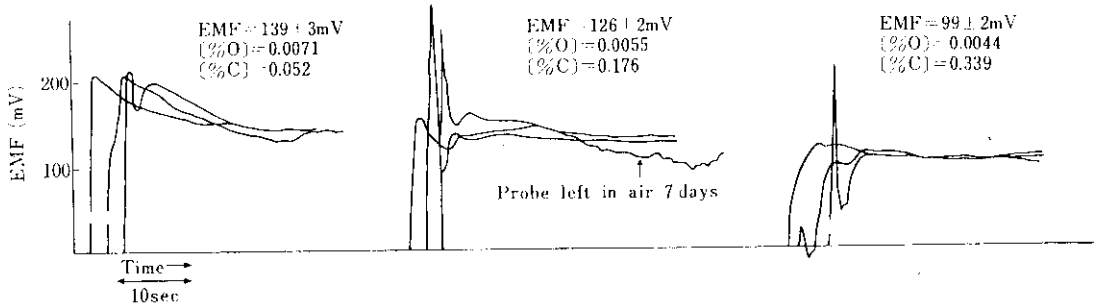


Fig. 8 EMF curves of Cr/Cr₂O₃ type probe (Fe-C Mn-O system, 1550°C)

した溶鋼にプローブを約 40mm 浸漬し、起電力を入力抵抗 2 MΩ の記録計で測定する方法である。この場合の起電力測定誤差は 1mV、熱電対、光高温計を併用する温度調整の精度は±5°Cである。なお、タンマン炉内部へは Ar を 10 l/min 流しているが、多少 CO を含み還元性雰囲気となっている。

代表的な起電力曲線を Fig. 8 に示す。これは、[%O] をほぼ一定とした鋼浴へプローブを各 3 本浸漬し、再現性を調べた結果である。浸漬後 30sec で測定した起電力の再現性は±3mV、したがって [%O] の決定精度は±0.0006%程度と見積られる。またプローブ作成後 7日放置したものの例に示すように、大気中の湿分は起電力曲線に無視しえない影響をおよぼす。なお、測定時間は浸漬する Fe 極の溶損がなければ、10min 程度までは延長しうることを付記する。

実験結果を酸素の活量 a_o と起電力の関係に整理し Fig. 9 に示した。ここで a_o は測定直後に溶鋼より吸収採取した試料の、O, C, Si, Al 分析値から、相互作用助係数としてつぎの数値²⁵⁾を用いて算定したものである。

$$e_o^{(O)} = 0.421, e_o^{(Si)} = -0.14, e_o^{(Al)} = -1.0$$

同図より、1530°~1600°C の各温度について、log a_o と起電力の間には直線関係が認められ、1550°C では a_o で 0.0015%までの測定が可能であることがわかる。

なお、測定は脱酸添加後 30min 以上経過したあとに行っている。Si, Al 添加後 10min 以内の測定結果は高酸素濃度側にかたよっており、これは介在物の存在を示唆するものであろう。

Fig. 9 の測定結果より起電力 = 0 における a_o

を求め、(4) 式を用いて換算した p_{O_2} は、Cr と Cr₂O₃ が共存する際の p_{O_2} となる。測定系に含まれる熱起電力を Pt/Fe カップル (推定値; 21mV, 1600°C²⁶⁾) についてのみ考慮すると、1600°C の log p_{O_2} は -12.32 となり、鈴木らの 12.04²⁷⁾ とほぼ一致する。

起電力測定後のプローブ素材の状況を Photo. 1 に示す。Cr/Cr₂O₃ 相は焼結状となり、CSZ と Cr/Cr₂O₃ 層の境界には 10μ ほどの間隙が生じている(a)。CSZ と石英の境界にも同程度の間隙が見られるが、測定結果への影響は認められなかったため、浸漬後の冷却過程で生成したものと考えられる (b)。また 1650°C 以上の溶鋼へ浸漬した場合には Cr/Cr₂O₃ 相が部分的に溶融し、起電力が 10mV ほど低下した(c)ため、Cr/Cr₂O₃ の配合比を上げることが必要であろう。

なお、基準極として Mo/MoO₂、固体電解質としてムライトおよび α-Al₂O₃ を用いる実験も行ったが、測定結果の再現性は不十分であった。

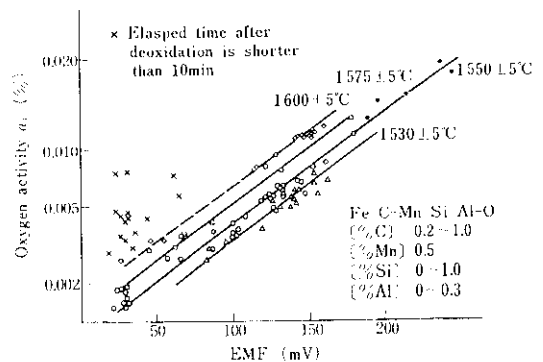


Fig. 9 Calibration curves for Cr/Cr₂O₃ type probe

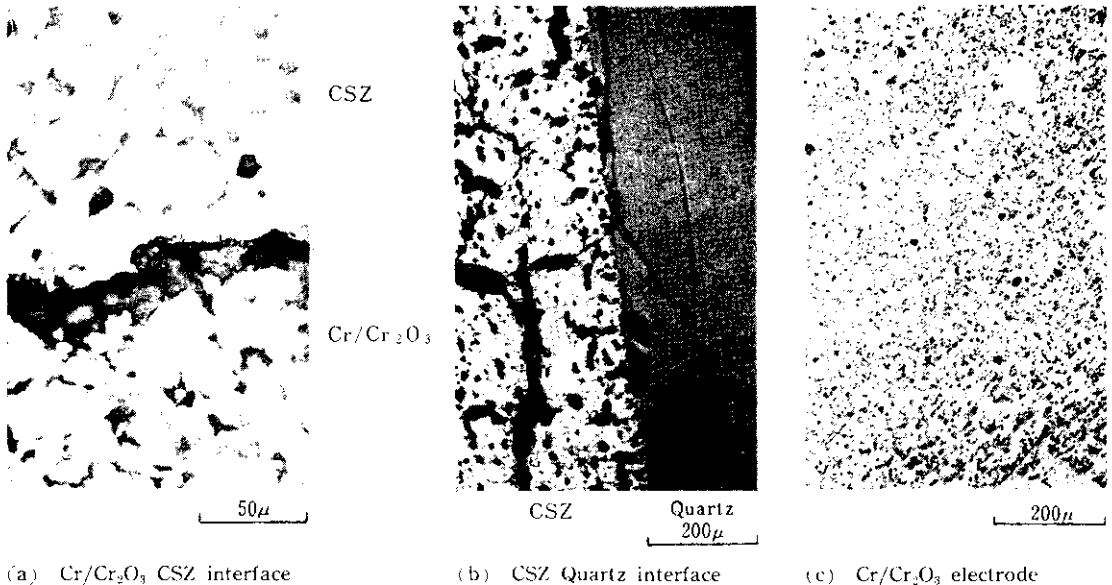


Photo. 1 Microstructures of oxygen probe after use

2.7 オキシゲンプローブによる測定可能な酸素濃度範囲に関する考察

空気流入極を基準極とするプローブでは、Fig. 6 に示すように、 $[\%C] > 0.3$ あるいは $[\%O] < 0.008$ では、計算に用いる $e^{(O)}$ の値によつての計算値は著しく異なる。一方、Fig. 9 から明らかのように Cr/Cr₂O₃ 基準極のプローブでは、学振推奨値の $e^{(O)} = -0.421^{25)}$ で算定した a_{O_2} と起電力の間には直線関係がえられている。したがつて、空気流入極使用のプローブを用い、酸素濃度の低い溶鋼を測定した場合の起電力が低下する現象は、CSZ 中の t_{O_2} が低下することによるのではなく、CSZ と石英の接着部の間隙あるいは CSZ 中の空孔を經由する酸素ガスの拡散により溶解側に生じた酸素の濃度勾配に起因する²⁴⁾と考えられる。なお、本実験で用いた CSZ の気孔率は 8% であるが、類似の CSZ の酸素ガスの透過度は Fischer ら²⁴⁾によれば $1.25 \times 10^{-3} \text{Ncm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ であり、これに対応する起電力変化は $-2.5 \times 10^{-3} \text{mV/sec}$ と評価されている。この現象は Cr/Cr₂O₃ 極のプローブでは、CSZ の両端の p_{O_2} 間の差が少ないためほとんど発生せず、プローブ浸漬時の CO 気泡の発生が少ないことから、前述の推論が妥当であると考えられる。

したがつて、CSZ を電解質とするプローブにより測定可能な範囲は、 $a_{O_2} \geq 0.0015$ 、 $p_{O_2} \leq 6.5 \times 10^{-13} \text{atm}$ 、1550 C となる。これは Fischer らの $10^{-10} \text{atm}^{26)}$ 、Schwerdtfeger の $3 \times 10^{-11} \text{atm}^{11)}$ と Fruehan らの $10^{-13} \text{atm}^{10)}$ の中間に位置する。

3. 製鋼プロセスにおけるオキシゲンプローブの利用

3.1 試験の概要

試験は、(a)転炉吹錬終点の C-O 関係、(b) Al セミキルド鋼の脱酸調整、(c) RH 処理中の脱酸調整、(d) 連铸機タンディッシュ内溶鋼中の酸素の挙動、について行った。オキシゲンプローブとしては、空気流入極型のもの（大阪酸素㈱製）を試験(a)、(b)に、Cr/Cr₂O₃ 型のもの（Leeds & Northup Co.）を試験(c)、(d)に用いた。

なお、プローブを溶鋼中に浸漬しても起電力の観測できない例が、空気流入極型、Cr/Cr₂O₃ 型についてそれぞれ 5%、3%認められた。

3.2 LD 転炉吹錬終点の酸素濃度

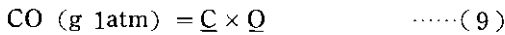
吹錬終点の O、C、濃度間の関係は、溶鋼の脱酸調整の原点として重要である。Fig. 10 は千葉

製鉄所 160 t 転炉についての試験結果で、CO 濃度積は0.0024~0.0080の間に分布している。

ここでは酸素流量、溶鉄配合率、鉄鉱石使用量などの吹錬条件が CO 濃度積 K'_{CO} におよぼす影響を千葉製鉄所 160 t 転炉で調べた結果を述べる。実験条件を Table 1 に示す。

なお、実験は同一炉で行い、炉回数之差は 100 以内とし、オキシゲンプローブは吹錬終了後 60 ± 20sec の間に溶鋼中に浸漬して溶解酸素を測定した。また、使用ランスは 35mmφ 4 孔ノズルで、副原料投入条件をそろえることに留意した。

調査結果を Fig. 11, 12 に示す。ここで、 K' はつぎの反応のみかけの平衡定数で、吹錬終点の温度 (1610 ± 20°C) および各反応の温度変化²⁵⁾を考慮して、1600°C の K' に換算して図示した。



$$K'_{CO} = [\%C] \cdot [\%O] \quad \dots\dots(10)$$



$$K'_{Mn} = N_{MnO}/N_{FeO} \cdot [\%Mn] \quad \dots\dots(12)$$

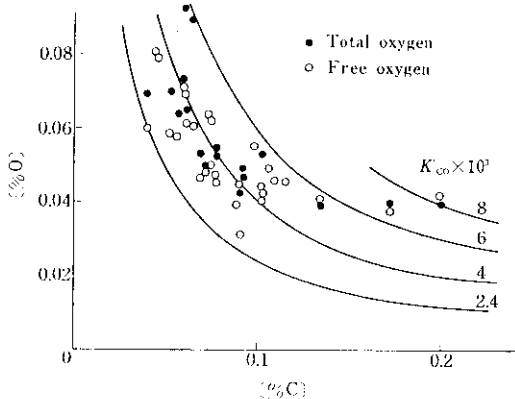


Fig. 10 C-O relation in BOF steel at turndown

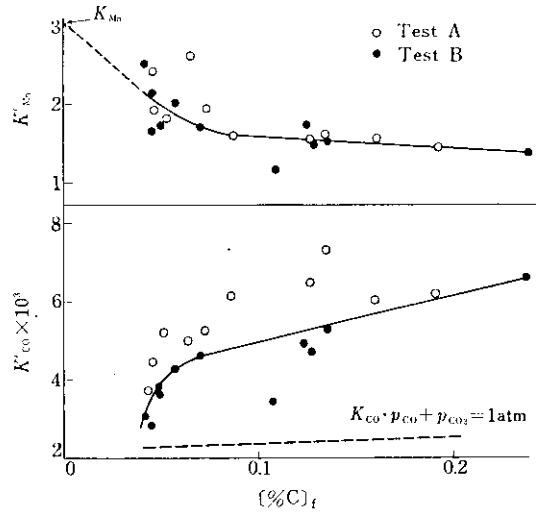


Fig. 11 Effect of blowing conditions of BOF on K'_{CO} and K'_{Mn} at turndown

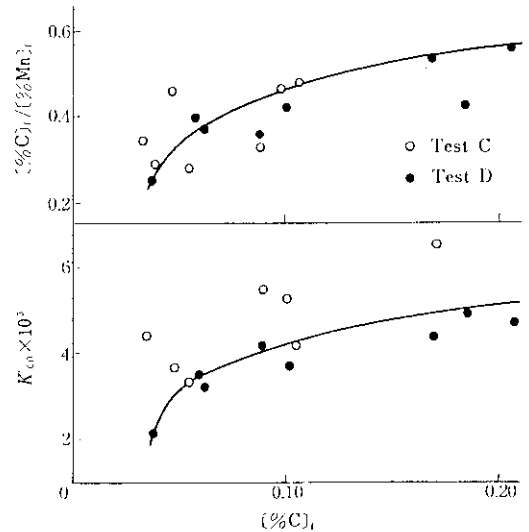


Fig. 12 Effect of blowing conditions of BOF on K'_{CO} at turndown

Table 1 Experimental conditions*

Test	Flow rate of oxygen (m ³ /min)	Hot ratio (%)	Amount of ore (kg/t)**	Lance height (mm)	L/Lo***
A	530~510	85 ± 2	32 ± 10	2 000~1 400	0.58~0.70
B	450~430	"	"	1 700~1 200	"
C	450~400	87 ± 1	36 ± 10	1 800~1 200	
D	"	77 ± 1	8 ± 4	"	

* Basicity of slag ; 3.5 ± 0.5

** Added from 7 to about 14min of blowing time

*** The ratio of penetration depth of O₂ jet to that of steel bath

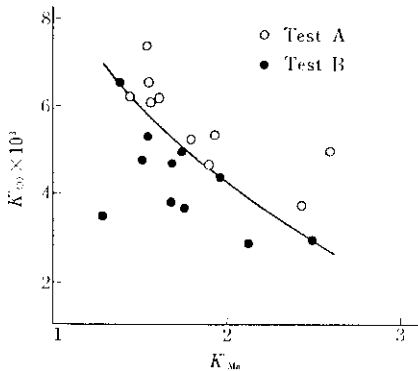


Fig. 13 Relation between K'_{CO} and K'_{Mn} at turndown

図はいずれも、 $[\%C] < 0.05$ の極低炭域で平衡に近づくことを示している。Fig. 11 (下図)の曲線について過剰酸素を見積ると、 $[\%C] \approx 0.2$ の0.02%から $[\%C]$ の低下とともに過剰酸素は増加し、 $[\%C]$ が0.05で0.034%の極大値をとる。これは富士製鉄の報告²⁴⁾とほぼ一致する。

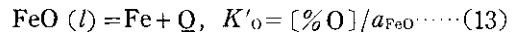
転炉吹錬条件の影響はさほど大きくはないが、酸素流量の多い場合には(9)式のスラグ-メタル反応および(11)式のメタル-メタル反応の K' はいずれも酸素流量の少ない場合に比べて大きく、したがってMnの酸化が進行しやすい反面、Cの酸化は停滞し、 $[\%O]$ が高くなっていると考えられる。これをFig. 13に示す。

一方、溶銑配合率が高く、鉄鉱石添加の多い場合にも同様の理由により K'_{CO} は高く、かつバラツキの範囲も低溶銑操作より大きいと判断される。

吹錬終点付近の脱炭反応はCの物質移動で律速され、FeOを生成しやすい条件である。

試験AとBは L/L_0 すなわち溶鋼の攪拌状況はほぼ同一であるが、 O_2 流量にしたがって O_2 圧は試験Aの方が大きい。このため酸素ジェット中の O_2 濃度は、試験Aの場合の方がBよりも低く、試験Aでは脱炭効率が低下し、過剰酸素が増加する²⁹⁾と推測される。一方、溶銑配合率はスクラップの融解期間中の脱炭効率の低下に寄与するとされている³⁰⁾。 K'_{CO} が試験Dより試験Cで大きいのは、主として鉄鉱石使用量の多少とその分解反応の遅れに起因すると考えられる。この点に関連

して、Hartogら¹⁷⁾は(13)式の反応のみかけの平衡値、 K'_{CO} がC濃度の低下とともに増加し、真の平衡値に漸近することを示し、吹錬終了後に(13)式の反応が進行する程度は $[\%C]$ の低い方が少ないという興味深い推論を展開している。



K'_{CO} と $[\%C]$ の関係については試験A、Bにおいても類似の結果がえられており、今後の詳細な検討が望まれる。

3.3 リムド、セミキルド鋼の脱酸調整

リムド、セミキルド鋼の脱酸調整は、鋼塊の品質を維持するため厳密に行う必要があり、当社においては、オキシゲンプローブを積極的に利用している。ここでは、脱酸調整がとくに困難なアルミセミキルド鋼への適用例について述べる。

実験は、千葉製鉄所第2製鋼工場出鋼の50chについて行った。オキシゲンプローブによる測定は転炉出鋼直前、取鍋および鋳型内溶鋼について行い、同時に分析用サンプルをポンプにより採取した。プローブの浸漬深さは湯面下600mmである。鋼塊、スラブは全数について重量を測定し、分塊歩止りを算定した。

溶解酸素と鋼塊の欠陥の関係をFig. 14に示す。 $[\%O]$ の低い場合には収縮孔、高い場合には表面気泡が発生し、いずれも歩止りを低下させる。Fig. 15は従来の脱酸調整法によった場合の溶解酸素と出鋼時の $[\%C]$ との関係を示し、 $[\%C] \leq 0.09$ および $[\%C] \geq 0.15$ では過脱酸となっていることが明らかである。これを考慮し、出鋼時の $[\%C]$ に対して設定されていたAl添加量を再調整し、鋳型Al添加規準も多少の変更を加えた。

セミキルド鋼の脱酸調整は、取鍋内溶鋼の温度降下による脱酸反応の進行、鋳型内でのみ脱酸剤を添加する場合の介在物の増加を考慮すると、脱酸剤の過半を取鍋内溶鋼に添加し、鋳型内溶鋼に対しては少量の脱酸剤による微調整にとどめるのが妥当であろう。この場合、オキシゲンプローブは脱酸剤が投入された取鍋内溶鋼の溶解酸素の測定に用い、測定結果により鋳型内溶鋼への脱酸剤添加量を決定するのが適切であろう。

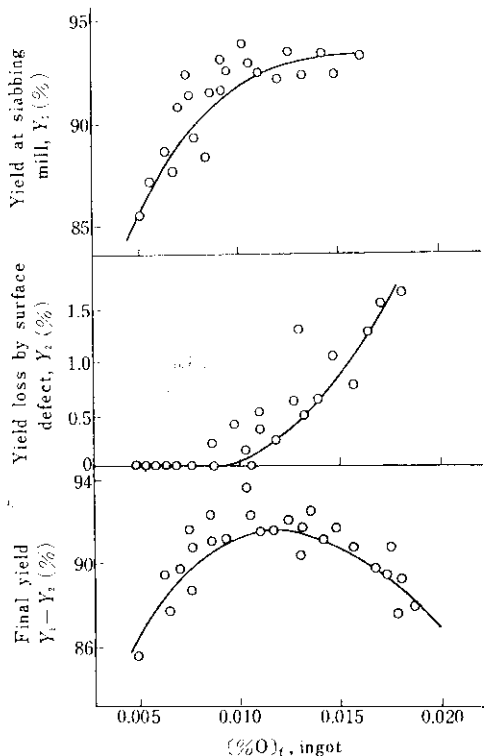


Fig. 14 Relations between yield parameters and free oxygen in Al semi-killed steel

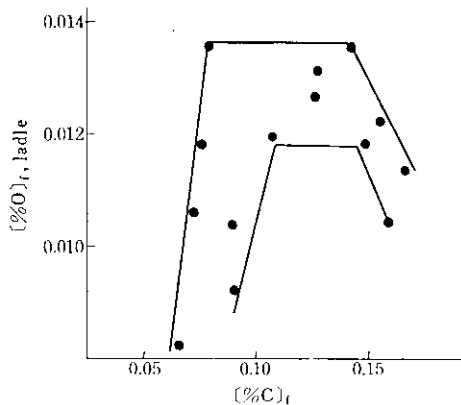


Fig. 15 Content of free oxygen in steel at a first stage of oxygen probe campaign

このため、取鍋内溶鋼でのオキシゲンプローブ測定法について検討し、測定結果により鋳型内Al添加量を決定する方法を確立した。

実験は、通常より 10°C 高く出鋼し、Al脱酸後3~17min キリングし、この間にプローブの測定

を行った。浸漬深さは300~800mmである。Fig. 16より、浸漬深さは湯面下600~800mm、測定時間はAl投入後4~13minが妥当と判断される。15min以降は溶鋼の温度低下が 10°C 以上となり、このための脱酸反応およびスラグ-溶鋼間の反応が無視できなくなる。

キリング中の溶解酸素濃度の変化は、Fig. 17に示すようにAl添加後10minまでに減少し、湯面下800mmでは以後ほぼ一定値となること、介在物としての酸素濃度は時間とともに減少し、15minでは40ppm以下となること、溶鋼中ではスラグに近い方が定常状態への到達が遅れ、かつ介在物も多いことなどが明らかである。

Fig. 18は、前述の測定法により求めた溶解酸素濃度、あるいは起電力とAl添加量と分塊圧延

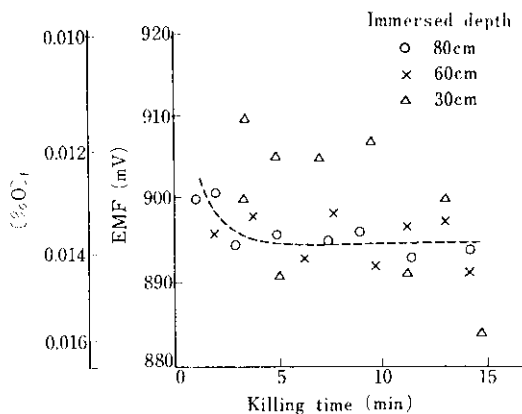


Fig. 16 Behaviour of free oxygen in steel during killing time

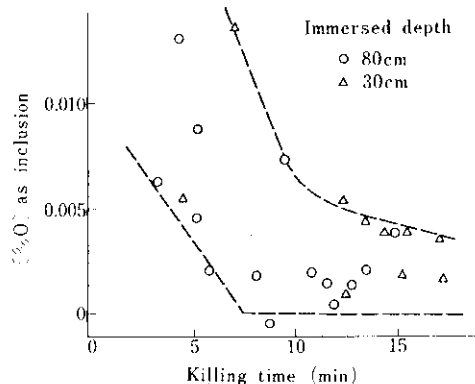


Fig. 17 Behaviour of oxide inclusion in steel during killing time

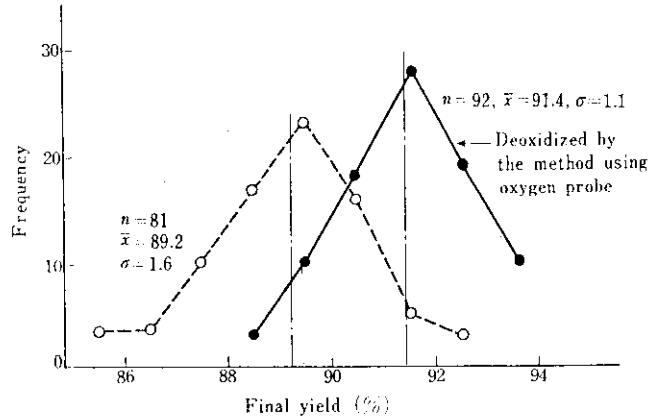


Fig. 19 Increase in final yield of Al semi-killed steel by deoxidation control using oxygen probe

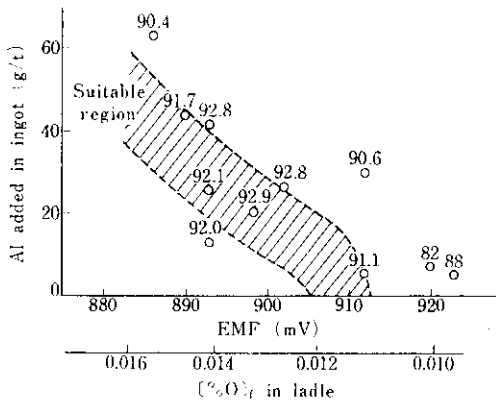


Fig. 18 Deoxidation control of Al semi-killed steel using oxygen probe. Values indicate final yield

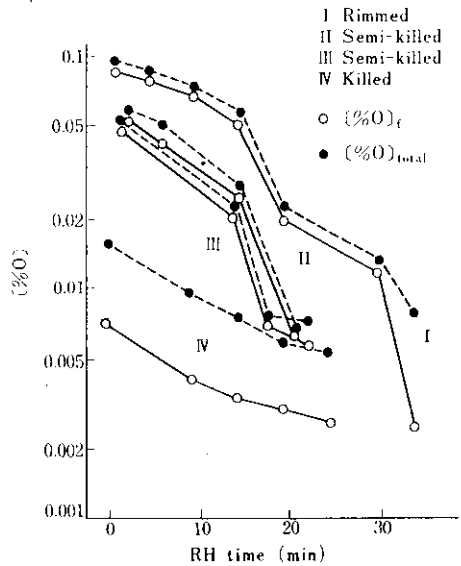


Fig. 20 Deoxidation of steel in RH treatment

歩止りの関係、およびオキシゲンプローブによる脱炭調整法の概略を示したものである。この方法を用いた場合の歩止りはプローブを用いない場合に比較し、Fig. 19 に示すように2.0%程度向上し、かつ安定することがわかる。

3.4 RH 処理中の脱炭調整

RH 処理末期の $[\%Al]_{sol} = 0.01$ の溶鋼の鋼中酸素の挙動を Fig. 20 に示す。I~IV のチャージの RH 処理条件はつぎのとおりである。

- I ; 脱炭0.03→0.008% C, Al添加; RH 30min, 0.7kg/t
- II ; III ; 脱炭 0.03→0.009% C, Al 添加; 出鋼中, 0.4kg/t, RH 14.5min, 0.7kg/t

IV ; 脱炭処理なし, 0.12% C, Al 添加; 出鋼中, 1.0kg/t, RH 5min, 0.4kg/t

ここで I はいわゆるリムド処理, II, III はセミキルド処理, IV はキルド処理に相当する。

I~III のチャージで脱炭反応が主体の RH 処理前半では、溶解酸素は全酸素と同様単調に減少し、全酸素より 0.002~0.01% 低い。RH 処理後半に Al を添加し、脱炭処理を行うと、溶解酸素は急速に低下するが、この間の全酸素の低下は緩慢であるなどがわかる。

一方、チャージ IV では溶解酸素は全酸素の 45~

55%を占め、いずれも徐々に減少する。

この間の酸素の低下を、(14)式の数値定数 k により検討する。

$$O_t/O_0 = \exp(-kt) \quad \dots (14)$$

O_0 ; 初期酸素濃度, O_t ; t min 後の酸素濃度
(14)式は、脱酸後の全酸素の減少の解析に一般的に用いられる。

I, II, IIIのチャージの脱炭期の k は全酸素、溶解酸素のいずれについても0.02~0.10で、チャージIのAlの存在しない場合が、II, IIIに比べてやや大きい。

脱酸期の k は0.1~0.3と、キルド処理を行った Al_{sol} 0.03%の50kg/mm²級鋼に対する垣生らの値³¹⁾0.1よりやや大きい。酸化物として存在する酸素を算出し、 k を求めると、脱炭期で-0.2~0.2, 脱酸期で-2~0.6となり、酸化物状酸素が増加する期間があることが注目される。

一方、チャージIVでは全酸素、溶解酸素および酸化物状酸素のいずれについても $k=0.04\sim0.06$ であり、安定した処理と判断される。この点はRHを介在物除去装置として用いる際に重要で、いわゆるキルド処理がこの目的に適していること³²⁾と符号する。

当社では、以上の知見をもとに冷延鋼板用低炭素Alキルド、ソフトキルド鋼、極低炭素セミキルド鋼をはじめ、一般キルド鋼の脱酸調整にオキソプローブを利用し、脱酸剤の適中、製品歩止りの向上に成果をあげている。

3.5 連続工程における溶解酸素の挙動

RH処理を行って製造する極低炭素ソフトキルド鋼の連続タンディッシュ内の溶解酸素の測定結果の一例をFig. 21に示す。この場合、[C] ≈ 0.03 で吹き止めた溶鋼に出鋼中0.4kg/tのAlを添加し、Fig. 20に示したように15minのRH処理により脱炭、脱酸し、 $K'_{O_2} \approx 0.0002$ とし、ついで約10minのRH処理を行い、溶鋼組成をつぎのように調整し、連続铸造に供している。

C; 0.007, Si < 0.01, Mn; 0.10, Al; 0.005~0.01, O_{total} ; 0.005~0.007, B, O; 0.008%
なお、連続タンディッシュには、含B材の場合のみ注入管をセットし、注入流酸化を低減すべく努

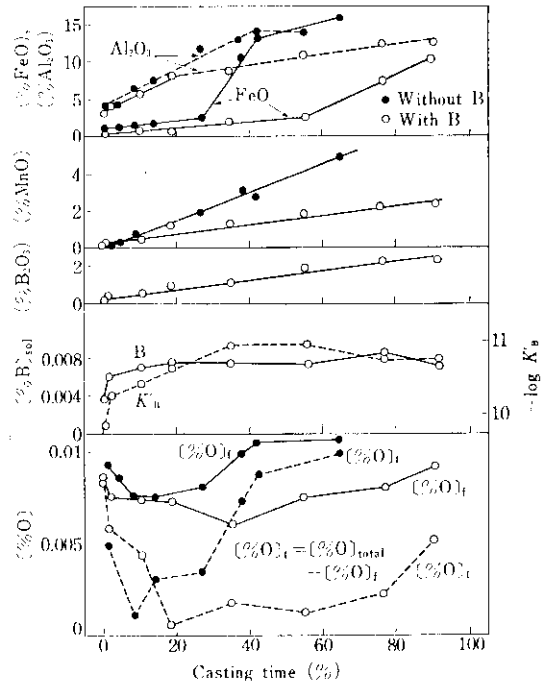


Fig. 21 Behaviour of various components of steel and flux in tundish for continuous slab caster

めた。Bを含まない場合にはいわゆるオープン注入の条件に相当する。また、いずれも単発铸込みで、タンディッシュ内溶鋼温度は $1550 \pm 5^\circ C$ である。

タンディッシュ内溶鋼の溶解酸素は、 Al_{sol} が0.002~0.004%存在するにもかかわらず、平衡値0.0004~0.0007%²⁵⁾より著しく高く、0.006~0.011%を示した。溶解酸素は铸込み初期および末期に増加するが、前者はタンディッシュおよびその付着酸化物、後者は取鋼スラグおよび注入流酸化によりタンディッシュフラックス中に蓄積されるFeOによる溶鋼の酸化に起因すると考えられる。これは、フラックス中のFeO濃度の铸込み中の変化からも妥当であろう。なお、铸込み期間を通して Al_{sol} の変化は0.002%以内であり、溶解酸素との関連は認められない。

酸化物として存在する酸素 $[\%O]_t$ は $[\%O]_r$ と同様の挙動を示すが、铸込み安定期の判定には $[\%O]_t = [\%O]_{total} - [\%O]_r$ が $[\%O]_{total}$ より適切であると判断される。Bを含まないものと含B材をこの観点から比較すると、

明らかに注入管を使用した含B材がBを含まないものより著しく良く、フラックス中のFeO, MnO, Al₂O₃の挙動もこれと矛盾しない。

鋼中のBは鑄込み初期を除き安定しており、次式の反応の見かけの平衡定数 K'_B は 10^{-11} ~ 10^{-10} である。

$$\left. \begin{aligned} \text{B}_2\text{O}_3(l) &= 2\text{B} + 3\text{O} \\ K'_B &= [\%B]^2 \cdot [\%O]^3 / (\%B_2O_3) \end{aligned} \right\} \dots\dots (15)$$

Fruehan³³⁾ は (15) 式の反応の平衡定数として 4.0×10^{-9} , 1550°C を与えており, K'_B より B_2O_3 の活量を評価すると, 鑄込み初期の 2×10^{-3} からほぼ単調に増加し, 末期には 9×10^{-3} となる。

Fig. 21 のタンディッシュフラックス中の B_2O_3 分析値によりさらに活量係数 $\gamma_{B_2O_3}$ を算定すると, 3.5~0.4が得られる。一方, 著者らはタンディッシュフラックスと類似の組成のスラグ中の $\gamma_{B_2O_3}$ を実験的に求め, $\gamma_{B_2O_3} = 1.0 \times 10^{-2}$ を得ており, Richardson の報告³⁴⁾からも $\gamma_{B_2O_3} \ll 1$ が示唆される。したがって, (15)式の反応はフラックスよりも $a_{B_2O_3}$ が大きく, 溶鋼中に微細に分散している注入流酸化生成物と溶鋼の界面で進行すると考えるべきであろう。注入流酸化生成物の組成をフラックス中の成分変化より見積ると, B_2O_3 15%, MnO 15%, FeO 20%, Al₂O₃ 50% となる。 $\gamma_{B_2O_3} \approx 1.0 \times 10^{-2}$ として, $a_{B_2O_3} \approx 2 \times 10^{-3}$ がえられ, 前述の $a_{B_2O_3}$ とオーダー的に一致する。

連鑄製品中の介在物の低減策の基本は, 溶鋼の清浄度の向上にあることは言うまでもないが, この種の極低炭素鋼においては, 注入流酸化の悪影響がとくに大きいことに留意すべきであろう。

連鑄工程におけるオキシゲンプローブは, 脱酸の微調整のほか, 製品の品質保証体制にもきわめて有効であることを付記する。

4. 結 言

製鋼過程の脱酸調整へのオキシゲンプローブの適用につき, 種々の実験および試験を行い, つぎの結果をえた。

- (1) オキシゲンプローブによる溶解酸素の測定は, Air タイプで0.007%Q以上, Cr/Cr₂O₃ タイプで0.0015%Q以上について検量線法によらずに可能である。
- (2) オキシゲンプローブは製鋼プロセスの脱酸調整あるいはその基礎として的高温反応の把握に有効に利用できる。その例として, LD転炉の吹終点, Al セミキルド鋼の造塊, 低炭素ソフトキルドあるいはキルド鋼のRH処理, 連鑄工程におけるオキシゲンプローブの利用について述べた。
- (3) オキシゲンプローブによる脱酸調整の結果, 脱酸剤が節減でき, 製品歩止りが安定し, かつ向上する。

参 考 文 献

- 1) 後藤ら: 学振製鋼第19委9314, (1971), 7, 15
- 2) F. Hund: Z. Physik. Chem., **199** (1952), 152
- 3) K. Kiukkola and C. Wagner: J. Electrochem. Soc., **104** (1957), 379
- 4) 大中: 学振第19小委, (1949), 9, 25
- 5) 大谷ら: 鉄と鋼, **49** (1963), 22
- 6) W. A. Fischer et al: Archiv Eisenhüttenw., **36** (1965), 643, 695, **37** (1966), 43, 779, **39** (1968), 89, 273, **40** (1969), 707
- 7) J. W. Patterson et al: J. Electrochem. Soc., **114** (1967) 752
- 8) B. C. H. Steele et al: Trans. Met. Soc. AIME., **233** (1965), 1359
- 9) W. D. Kingery et al: J. Am. Ceram. Soc., **42** (1959), 393
- 10) R. J. Fruehan et al: Trans. Met. Soc. AIME., **245** (1969), 1215, 1501, J. Metals: **24** (1971), 44
- 11) K. Schwerdtfeger: Trans. Met. Soc. AIME., **239** (1967), 1276
- 12) E. Forster: Archiv Eisenhüttenw., **40** (1969), 475
- 13) G. R. Fitterer et al: J. Metals, **19** (1966), 961, **21** (1968) 6, 74, **22** (1969) 8, 46
- 14) 松下, 後藤: 鉄と鋼, **51** (1965), 1825, **52** (1966), 827

- 15) K. H. Ulrich u. K. Borowski : Archiv Eisenhüttenw., **39** (1968), 259
- 16) CRM : CRM, (1973) 35
- 17) H. W. Hartog et al : Iron and Steel International, (1973), Aug., 332
- 18) C. W. P. Finn and G. M. Lojczyk : Iron and Steel International, (1974), Feb., 43
- 19) 井樋田ら : 鉄と鋼, **58** (1972), 1477
- 20) 熊井ら : 製鉄研究, (1971) 272, 119
- 21) 鈴木ら : 東北大学選研彙報, **25** (1970), 129
- 22) 鈴木ら : 鉄と鋼, **58** (1972), 1594
- 23) 後藤ら : " , **57** (1971), s86
- 24) W. A. Fischer : Archiv Eisenhüttenw., **42** (1971), 249, 873
- 25) 学振製鋼第19委 : 製鋼反応の推奨平衡値, (1968), [日刊工業新聞社]
- 26) C. M. Herzfeld : Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry, Vol. 3., (1962), [Reinhold Pub. Co.,]
- 27) 鈴木ら : 鉄と鋼, **58** (1972), 1579
- 28) 富士製鉄 : 日本LD技術懇談会資料 LD-17-6
- 29) 川上ら : 鉄と鋼, **51** (1966), 714
- 30) 木村ら : " , **52** (1967), 355
- 31) 垣生ら : " , **59** (1973), A97
- 32) 有馬ら : " , **58** (1972), A78
- 33) R. J. Fruehan : Met. Trans., **1** (1970), 2083
- 34) F. D. Richardson : Physical Chemistry of Melts, (1953), 75, [Inst. Mining and Met.]