

酸性及び鹽基性平爐製鋼に伴ふ熔滓の粘性變化に就て

(日本鐵鋼協會第 13 回講演大會講演)

松 川 達 夫*

VISCOSITY CHANGE OF ACID AND BASIC OPEN HEARTH SLAGS DURING THE REFINING PERIOD.

By Tatsuo Matsukawa

SYNOPSIS:—The writer investigated the viscosity change of acid and basic open-hearth slags during the refining period, with measuring apparatus for viscosity based on the rotating cylinder method.

In the oxidation period the viscosity of the slag is small because of the addition of metallic oxides, such as iron ore, scale, and fluorspar. But in the equilibrium period the viscosity of the slag becomes gradually thicker by increasing the concentration of acidity or basicity, the acid or basic contents being absorbed from furnace banks.

I. 緒 言

平爐製鋼に於て熔滓の粘性或は流動性が如何に製鋼に重大な關係を持つかは今更贅言を費す必要が無い。従つてその粘性或は流動性の測定が必要となつて來るのであるが平爐鋼滓はその熔融温度が高く、且非常に侵蝕性が強いのでこれに耐へる測定用器具が得られ難い等の困難のために從來發表せられたものが極めて少い。然るに流動性の測定は粘性の場合と異り單に傾斜した鐵板上を一定量の熔滓を小孔より流出せしめ、出來た試片の長さ或は厚さからその流動度を求めるので、その方法が甚だ簡單なる爲に工場に於て行つて居る處もある。然し此方法では温度或は成分の僅少の差による熔滓の流動性の變化は到底求むることは出來ない、かゝる變化の測定は精密な粘性試験によらなければならない。

著者は 1932 年に「熔融状態に於ける酸性及び鹽基性平爐鋼滓の粘性に就て」¹⁾ 及びその翌年續報²⁾ を發表したが外國に於ても當時鋼滓の粘性研究の報告を散見し 1933 年に Losana 氏³⁾ 及び Diepschlag と Bachholtz⁴⁾ 兩氏等は何れも黒鉛製器具を用ひて平爐鋼滓の粘性を測定して居る。高温度に於ては鋼滓中の FeO , MnO 等の金屬酸化物は黒鉛によつて容易に還元されるのでその成分は相當變化して居ることと思はれる。

1934 年に Schwerin 氏⁵⁾ は合成鋼滓を用ひて螢石の影響を測定し著者が先に發表した鹽基性平爐鋼滓に螢石を添加した場合に熔融温度を低下し且粘性を減じたと同様の結果が得られたと報じて居る。同じく 1934 年に Hartmann⁶⁾ 氏は熔鑄爐、平爐、轉爐及び混銑爐等の鋼滓の粘性を概括的に研究し有益な論文の發表をして居る。

著者は熔銑爐溶解に於て使用する石灰石量が熔滓の粘性を如何に變じ且出來た鑄鐵の性質に如何なる影響を與ふるかを研究發表し⁷⁾ 續いて酸性及び鹽基性平爐で製鋼を行ふ場合に於ける熔滓の粘性變化を測定し、その理由を明とすることが出來たので此處に發表することとした。

II. 平爐鋼滓成分の變化と粘性の關係

平爐鋼滓の主要成分の量が個々に變化した場合に夫等が粘性に及ぼす影響に就ては前に合成鋼滓を用ひて研究し發表した。平爐内に於て熔滓は種々の添加物により、或は熔鋼との化學平衡により又は爐壁の侵蝕等により絶えずその組成を變化し、或は前に述べた成分個々の變化が單獨に或はその幾つものが同時に重複して起り、粘性は夫等の複雑な化學變化によつて出來た熔滓の性質をよく現はして居る。従つて製鋼中に於ける熔滓の粘性と化學成分の變化を相對照して見る時は兩者間に一定の關係が存在して居る事が判り、それは著者が前に發表した主要成分と粘性の關係に外ならない。参考のために以前に得た結果を簡単に記して見

* 大阪帝國大學

¹⁾ 日本鐵鋼協會第 9 回講演大會(1932) 「鐵と鋼」19年12號

²⁾ 日本鐵鋼協會第 10 回講演大會(1933) 「鐵と鋼」19年12號

³⁾ La metallurgia Italiana, 25 (1933) 405

⁴⁾ Arch. Eisenhüttenwes, 6 (1933) 525

⁵⁾ Metals and Alloys, June. (1934)

⁶⁾ St. u. Eisen. 22 (1934) 564

⁷⁾ 「鐵と鋼」12 (昭 9) 833

ることとする。

(1) 酸性平爐鋼滓に FeO が増すとその熔融溫度を低くし且粘性を減ず MnO はその熔融溫度を上昇し而して粘性を減ず、従つて平爐内の溫度が比較的低い場合には MnO は熔融溫度を上昇する結果として粘性を増すこととなる。

(2) FeO と MnO の和を約 24% とし他の成分 CaO , MgO , SiO_2 及び Al_2O_3 を一定とし FeO と MnO を互に置換した合成鹽基性鋼滓を用ひ粘性を測定すると FeO 多く MnO 少いものは粘性小で熔融溫度も低い、これは FeO が粘性を小とする作用が MnO よりも勝つて居るためである。

(3) CaO , MgO 及び MnO の和を約 61% に保ち MnO を 0.32% より 13.64% に變じ他の成分を一定に保つた合成鹽基性鋼滓の粘性を測定すると MnO が多くなり CaO と MgO が減ずると粘性は小となり熔融溫度も降下する。

(4) CaO と MgO の和を約 36% に保ち MgO を 0~16.2% 迄變じ他成分は一定とした 5 種の合成鹽基性鋼滓の粘性を測定し MgO が増すにつれて粘性を極めて僅か減ずるも著しく熔融溫度を上昇せしむることを明とした。

(5) 螢石は鹽基性平爐鋼滓の粘性を小とし且著しくその熔融溫度を降下せしめる。

III. 鹽基性平爐製鋼に伴ふ 熔滓の粘性變化

A. 瓦斯熔解 本實驗は 30t 鹽基性平爐に於て瓦斯を燃料として熔解した場合に製鋼の進行と熔滓の粘性との關係を明とするために行つたものである。先づ熔鋼及び熔滓を同時に採取し、鋼滓は粘性測定用の白金器具及び白金、ロヂウム熱電對を侵されない爲に 80 目篩に碎き電磁石を用ひて包含する小鐵粒を除き、各化學分析を行つた。鋼滓及び鋼の化學成分並びに裝入物等は第 1 表に掲げ又は等を圖示すると第 1. 2 圖となる。

第 3 圖は各鋼滓の粘性、溫度曲線で綜合すると第 4 圖となる、又第 5 圖は、1,550°C に於ける熔滓の粘性と熔鋼の C 量との關係を表はし、製鋼の進むに伴ひ熔滓の粘性變化を示す。

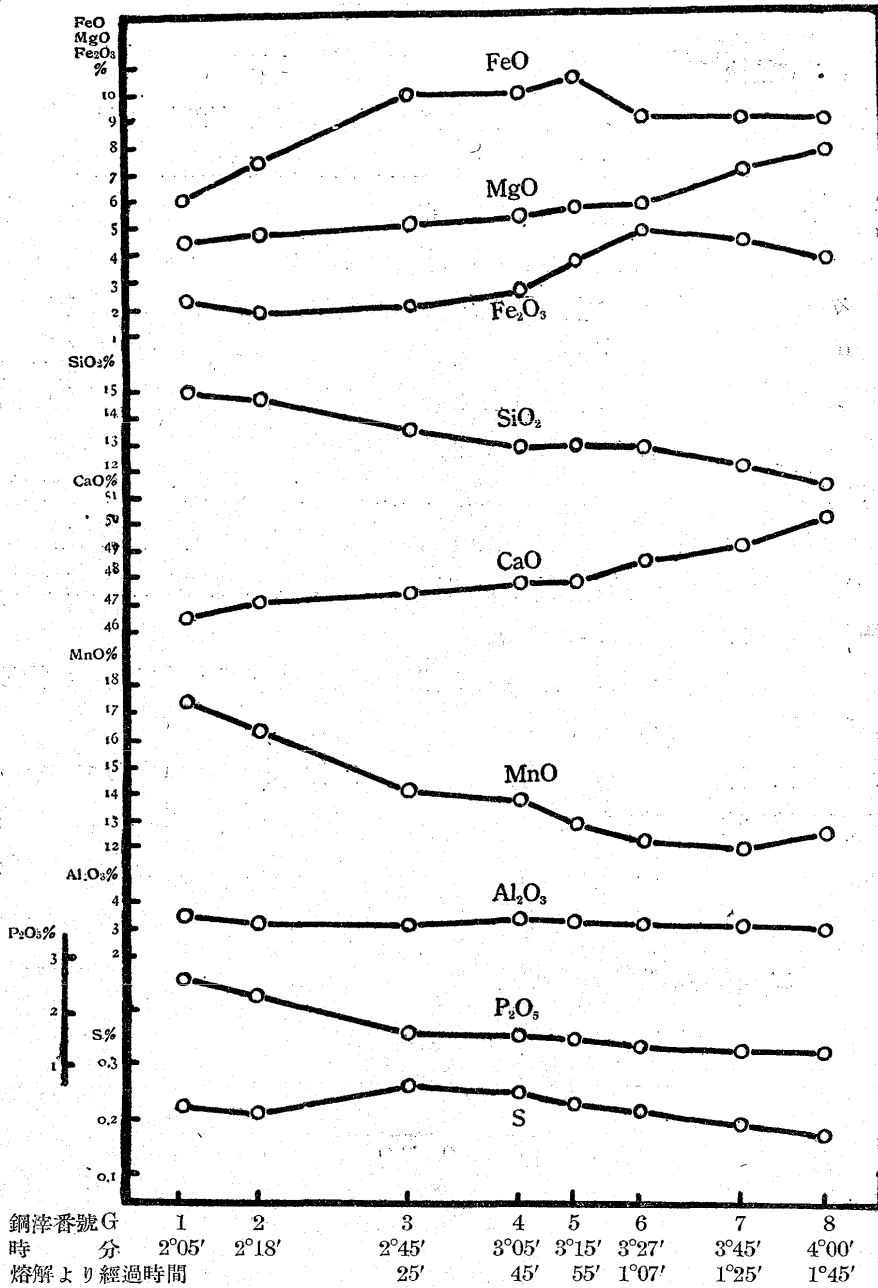
次に熔滓の粘性變化の原因を以上の諸數値より逐次検討して見やう。

No.1 及び No.2 は裝入鐵材が未だ完全に熔けて居ない時に採取した試料であるが No.2 の方が No.1 よりも粘性が小且熔融溫度が低い、これは鐵材表面に附着して居た鏽及び熔解迄に受くる酸化により生じた FeO の量が No. 1 よりも No. 2 の方が多い爲である No. 3 は全熔解後で

第 1 表 鹽基性平爐操業表(瓦斯熔解)

番號	時分 P.M	熔解より經過時間	裝入物	量 (kg)	鋼					鋼 滓								
					C	Si	Mn	P	S	SiO ₂	CaO	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S
1	2°05'				1.15	0.011	0.483	0.024	0.030	15.14	46.73	17.56	6.19	2.45	4.70	3.65	2.65	0.23
2	2°18'				1.12	0.011	0.482	0.020	0.028	14.98	47.28	16.42	7.60	2.06	5.02	3.38	2.35	0.22
	2°20'	0	(熔解)		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2°30'	0°10'	螢石	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2°40'	0°20'	赤鐵鑛	200	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	2°45'	0°25'			1.02	0.010	0.380	0.014	0.027	13.68	48.01	14.22	10.09	2.38	5.35	3.33	1.66	0.27
	2°50'	0°30'	赤鐵鑛	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	"	"	螢石	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	3°05'	0°45'			0.87	0.009	0.370	0.016	0.028	13.08	48.01	13.92	10.03	2.91	5.63	3.50	1.61	0.26
	3°10'	0°50'	赤鐵鑛	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	"	"	螢石	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	3°15'	0°55'			0.81	0.009	0.342	0.014	0.029	13.08	48.11	13.08	10.76	3.99	5.95	3.48	1.55	0.24
6	3°27'	1°07'			0.75	0.008	0.351	0.014	0.031	13.06	48.83	12.42	9.29	5.06	6.23	3.41	1.43	0.23
7	3°45'	1°25'			0.66	0.009	0.362	0.015	0.032	12.30	49.28	12.01	9.18	4.65	7.37	3.32	1.39	0.20
	3°50'	1°30'	螢石	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	"	"	滿俺鐵	250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3°55'	1°35'	螢石	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	4°00'	1°40'			0.67	0.006	0.743	0.019	0.038	11.56	50.40	12.69	9.15	3.96	7.98	3.19	1.33	0.18
9	4°05'	1°45'			0.70	0.006	0.740	0.019	0.040	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4°10'	1°50'	(出鋼)		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

第1圖 熔滓の成分 (鹽基性平爐、瓦斯熔解)



あり其上螢石と鐵礦の装入により一層粘性が小となつて居る。

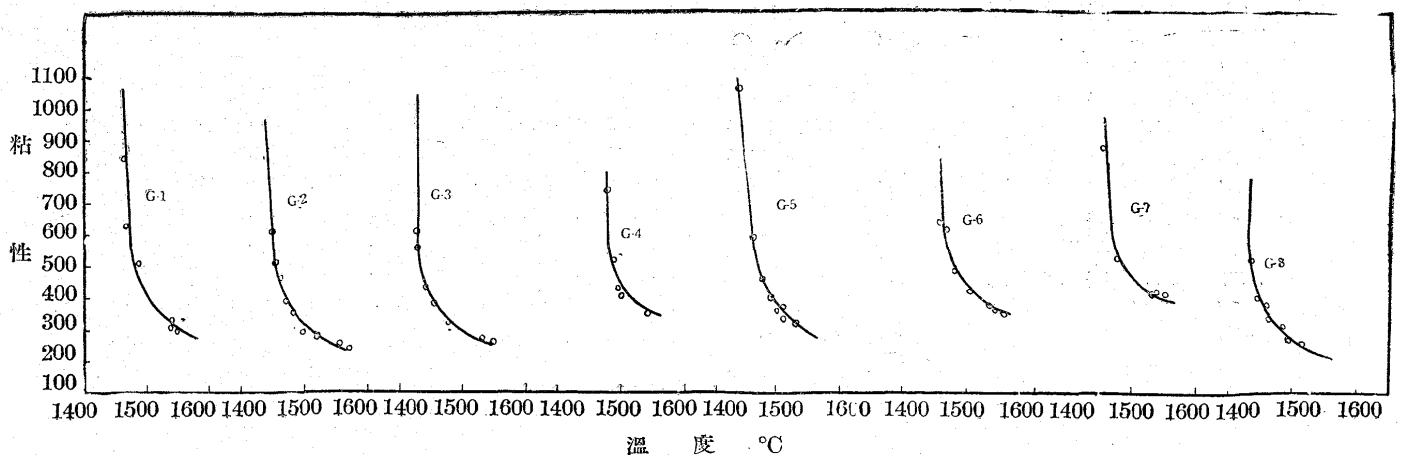
No.1,2及び3を通じて觀察する時 FeO の増加 MnO の減少は當然熔融温度の低下粘性の減少を招くは著者の前研究によつて明かであるが FeO と MnO の關係の外に CaO と MgO の増加及びこれに伴ふ MnO の減少なる現象も認められ、これは前實驗により粘性を増す筈なるも FeO が粘性を減ずる程度が遙かに大なるため以上の結果を得たものである。

No.4 の試料は採取前に鐵礦及び螢石の装入があるもその時より既に 15 分を經過して居るのでその効果を消失し、装入鐵材熔解後の爐内温度は次第に上昇し爐床の侵蝕が甚だしくなり従つて CaO と MgO の量を増しその結果として MnO を減じ、粘性を増し熔融温度を上昇したものと考へられる。

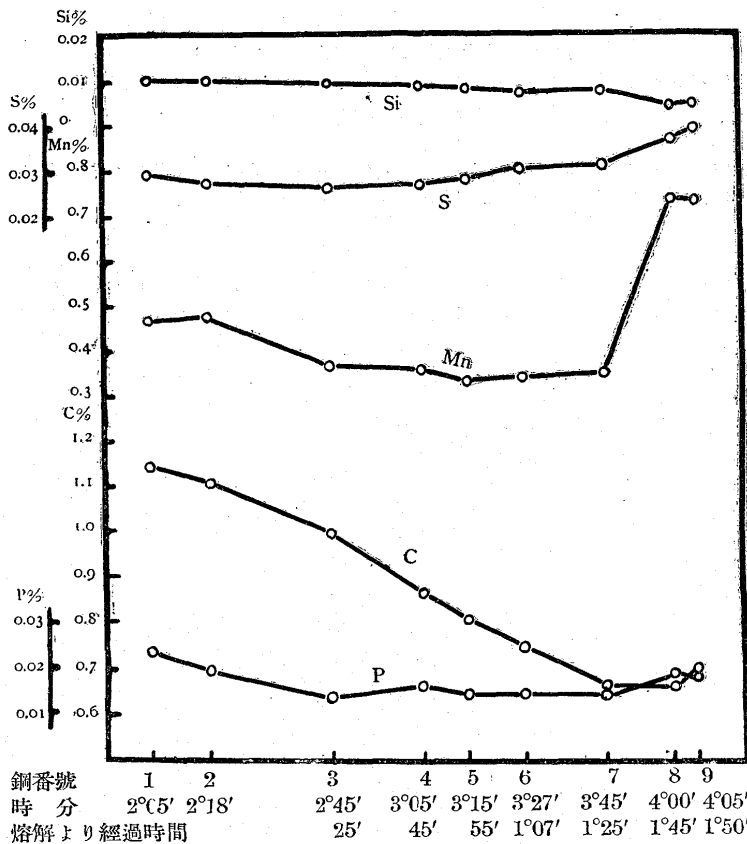
No.5 は No.4 よりも粘性が小さく熔融温度が低くなつて居るが、これは鐵礦装入による FeO の増加及び之がためによる MnO の減少なる原因と螢石添加による影響とが重複して起つた爲である。

No.5 より 6,7 と進む間には何等流動性を良好ならしむる、装入物なく熔鋼との反應の外は單に爐床が侵されるのみであるから CaO と MgO が増しその結果として

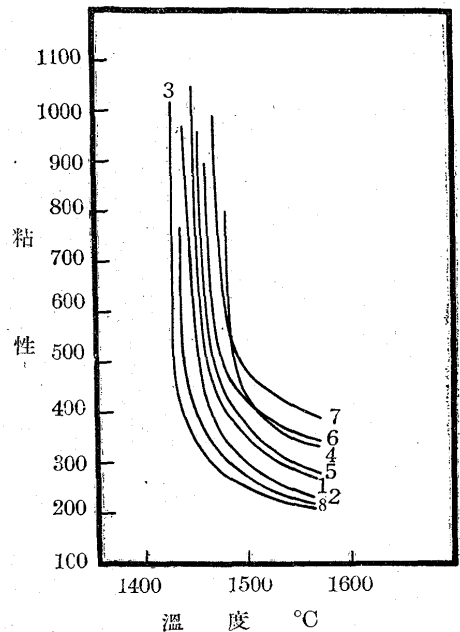
第3圖 鹽基性平爐熔滓の温度粘性曲線 (瓦斯熔解)



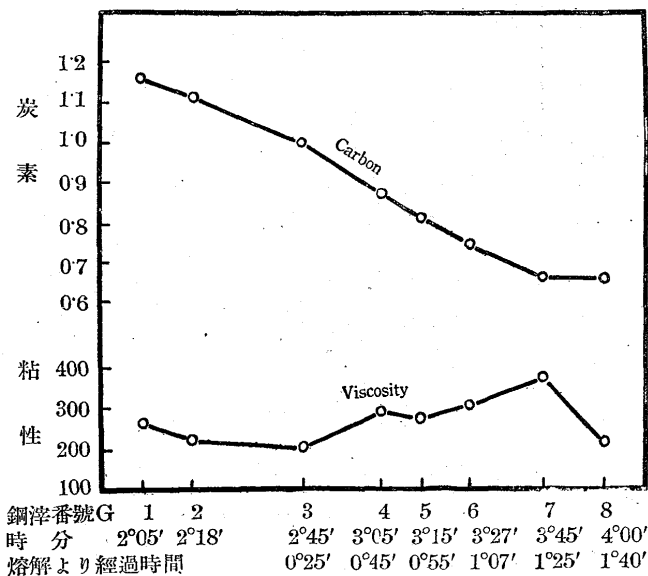
第 2 圖 熔鋼の成分 (鹽基性平爐瓦斯熔解)



第 4 圖 鹽基性平爐熔滓の溫度粘性曲線 (瓦斯熔解)



第 5 圖 鹽基性平爐製鋼に於て熔滓の粘性と熔鋼の炭素量との關係 (瓦斯熔解)



MnO を減じ、粘性増大、熔融溫度上昇の現象を呈して居る。

No.8, は著しく粘性及び熔融溫度を減じて居るが之は明に螢石の影響によるものである。

以上で装入より出鋼迄に於ける熔滓粘性の變化個々に就て大體説明することが出来ると思ふ。粘性の變化を通じて見る時は、熔鋼熔滓及び爐床の Dolomite の三者が化學平衡に達せんとする爲に、熔滓は爐床を侵蝕し次第に CaO と MgO の量を増し従つてその粘性も同じく次第に大となつて行く。

鐵鏽及び螢石は單に酸化劑或は脫硫劑として作用するのみならず、熔滓の粘性を減少して其等の効果を一層大ならしめて居る。

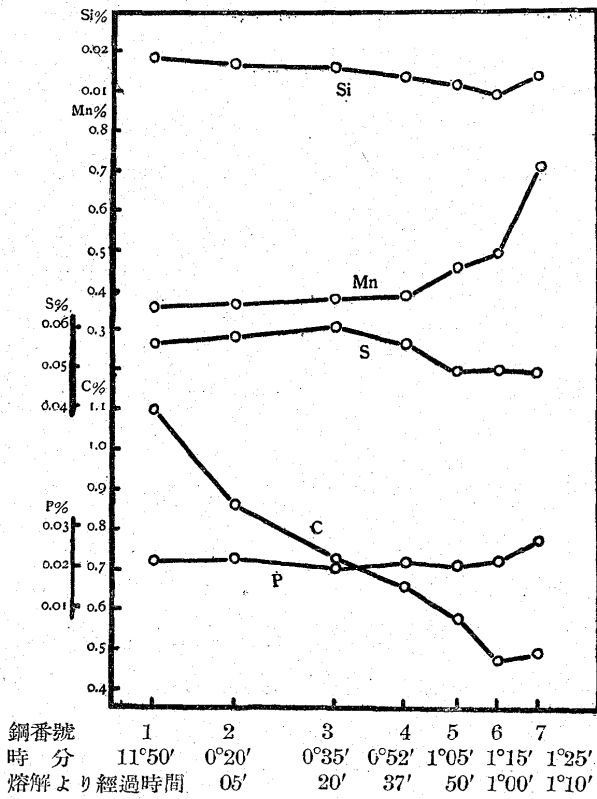
B. 重油熔解 30t 鹽基性平爐で重油熔解の場合に就て前と同様に實驗を行つた。装入物並びに熔鋼及び熔滓の分析結果は第 2 表及び第 6, 7 圖に又粘性測定結果は第 8, 9 圖に示す。第 10 圖は 1,550°C に於ける粘性變化と熔鋼中の C 量との關係を表はす。

重油熔解の場合は瓦斯を用ふる時よりも爐内の雰圍氣が

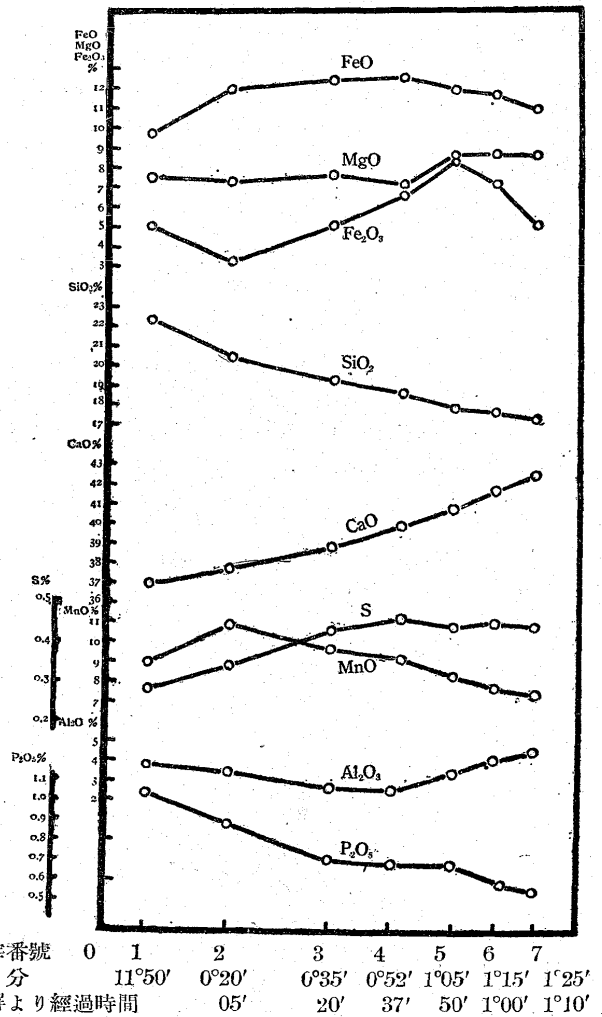
第2表 鹽基性平爐操業表(重油熔解)

番號	時分 A.M. P.M.	熔解より經過時間	装入物 量 (kg)	鋼					鋼滓									
				C	Si	Mn	P	S	SiO ₂	CaO	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S	
1	11°50'			1.10	0.019	0.36	0.022	0.052	22.30	36.93	8.92	9.73	5.11	7.51	3.64	1.33	0.28	
2	0°10'	05'	赤鐵鐵 (熔解)	300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	0°15'				0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0°20'	05'		0.86	0.017	0.37	0.023	0.053	20.40	37.79	10.86	11.96	3.40	7.37	3.42	0.88	0.34	
4	0°35'	20'	滿俺鐵 石灰	150	0.73	0.016	0.38	0.021	0.061	19.20	38.78	9.68	12.56	5.11	7.68	2.61	0.73	0.43
	0°40'				100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0°52'	37'		0.65	0.014	0.39	0.022	0.057	18.60	39.84	9.11	12.57	6.63	7.18	2.49	0.68	0.46	
6	1°05'	50'	石灰	150	0.58	0.012	0.46	0.021	0.050	17.84	40.95	8.23	11.96	8.58	8.57	3.36	0.68	0.44
	1°10'				55'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	1°15'	1°00'	滿俺鐵	100	0.47	0.009	0.49	0.023	0.050	17.63	41.71	7.64	11.88	7.20	8.71	4.05	0.58	0.45
	1°22'				1°07'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	1°25'	1°10'	(出鋼)		0.49	0.014	0.72	0.027	0.050	17.30	42.46	7.30	10.88	5.07	8.48	4.43	0.54	0.44
	1°35'				1°20'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

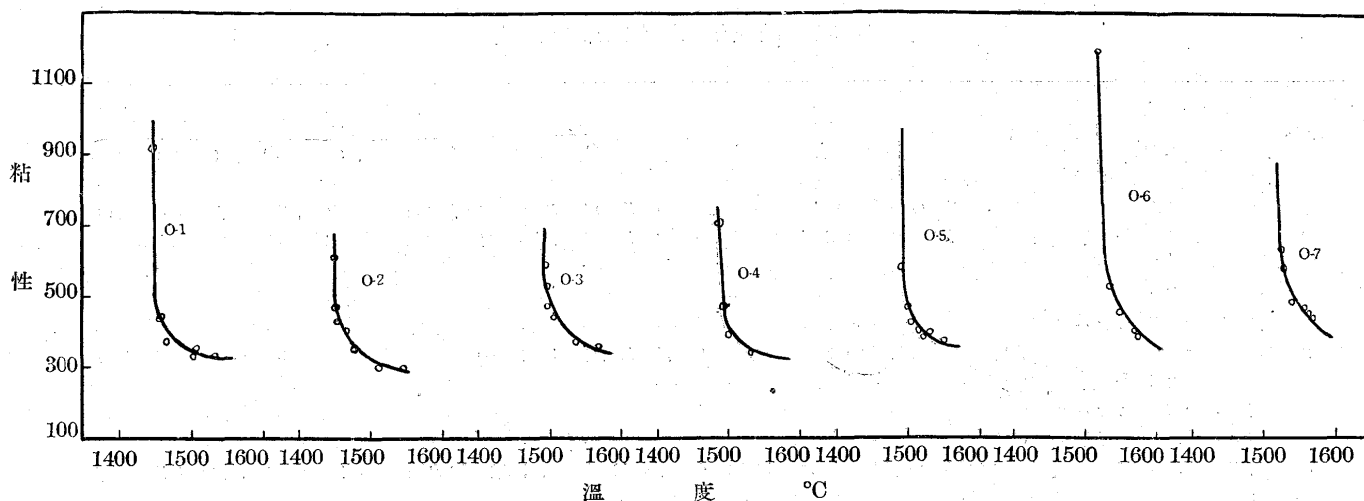
第6圖 熔鋼の成分(鹽基性平爐、重油熔解)



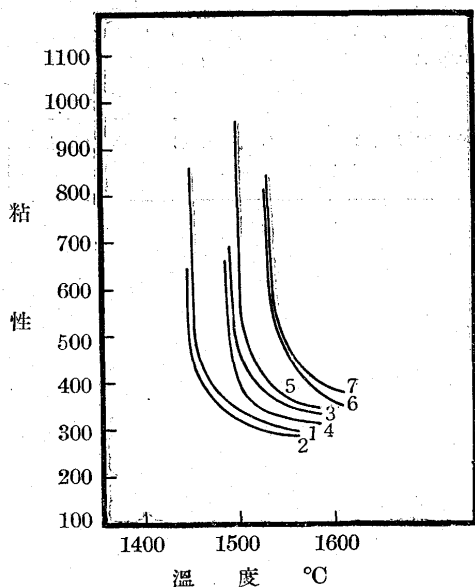
第7圖 熔鋼の成分(鹽基性平爐、重油熔解)



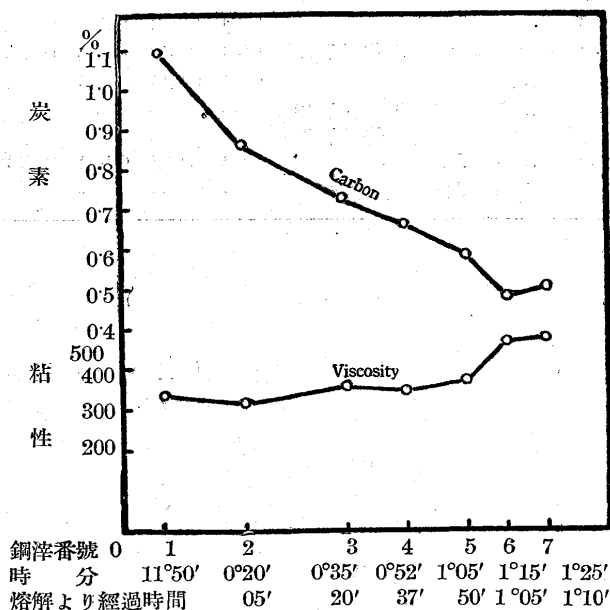
第 8 圖 鹽基性平爐熔滓の溫度粘性曲線 (重油熔解)



第 9 圖 鹽基性平爐熔滓の溫度粘性曲線 (重油熔解)



第 10 圖 鹽基性平爐製鋼に於て熔滓の粘性と熔鋼の炭素量との關係 (重油熔解)



遙かに酸化作用が強く是が爲に酸化鐵の成生が著しく、鐵鏽 Scale 或は螢石等熔滓の流動性を良好ならしむる熔劑或は酸化劑の装入は不必要なるのみならず、寧ろ製鍊進行速度の早過ぎるのを緩和するために、石灰を投入して熔滓の粘性を増して居る。

瓦斯熔解に於ける如き螢石、鐵鏽等の添加物が僅少である爲に熔滓の粘性に大なる變化なく製鋼の進むに従ひ爐床が次第に侵蝕せられて CaO と MgO を増し、これが爲に MnO を減じ粘性が増して行くことが認められる。

No. 6 は石灰の投入により此現象が一層顯著となつたものである。

IV. 酸性平爐製鋼に伴ふ熔滓の粘性變化に就て

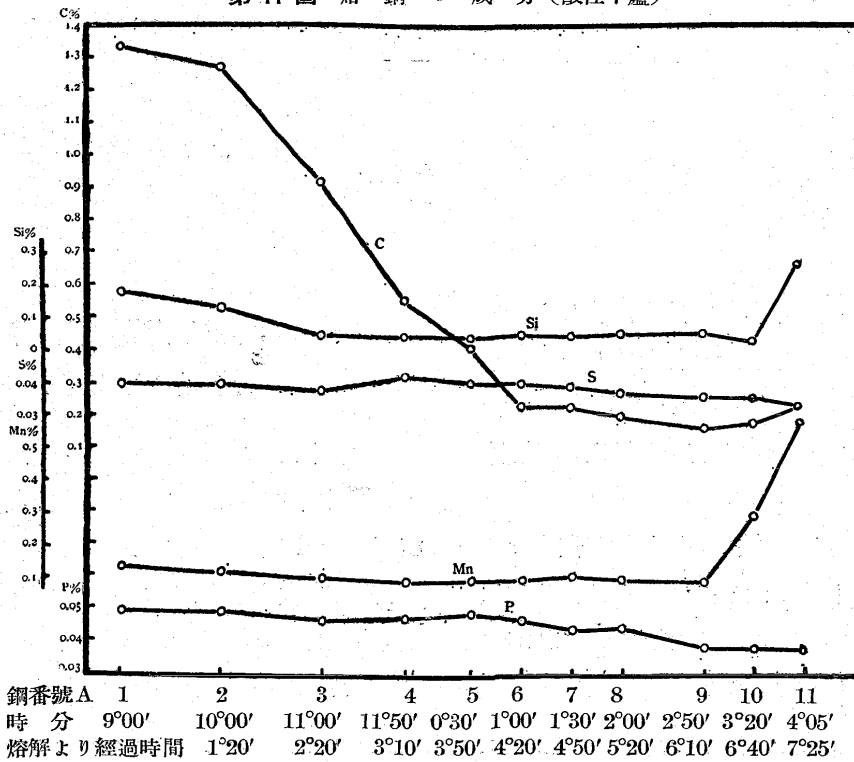
30 t 酸性平爐で前と同様に製鋼中に熔滓及び熔鋼を採取し化學分析と粘性測定を行つた。其等の結果は第 3 表及び第 11~14 圖に示す。第 15 圖は 1,550°C と 1,600°C に於ける熔滓の粘性變化と熔鋼の炭素量即ち製鋼の程度との關係を示す。

酸性平爐製鋼に於ては C 量の變化のみならず粘性の變化より酸化期と平衡期が判然と別たれ第 15 圖に見る如く No. 6 即ち全熔解より 4 時間迄は熔滓の粘性は小さく C の酸化も著しいが No. 6 以後は粘性は急激に増し C の減量は殆んど見られないで熔鋼と熔劑は靜に接觸し平衡反應が

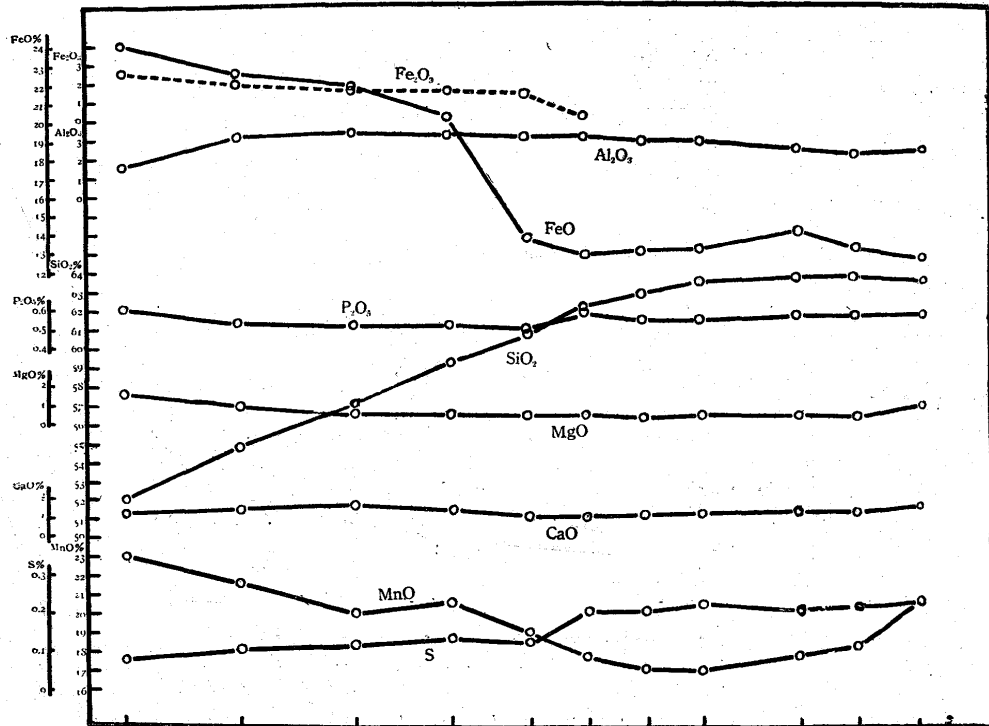
第 3 表 酸性平爐操業表

番號	時分 A.M.	熔解より經過時間	装入物 量 (kg)	鋼					鋼 滓										
				C	Si	Mn	P	S	SiO ₂	CaO	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S		
	8:40'	0'	(熔 解)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	9:00	20'		1.33	0.178	0.127	0.049	0.039	51.98	1.15	22.97	23.96	2.52	1.50	1.77	0.60	0.066		
2	10:00	1:20'	赤 鐵 鑛 100	1.27	0.126	0.112	0.049	0.039	54.74	1.40	21.53	22.34	1.98	0.81	2.91	0.53	0.099		
	10:15	1:35	" 100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	10:30	1:50	" 100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	10:45	2:05	スケール 140	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
3	11:00	2:20	" 70	0.91	0.036	0.088	0.046	0.037	56.84	1.68	19.83	21.70	1.59	0.51	3.20	0.51	0.108		
	11:15	2:35	赤 鐵 鑛 100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	11:30	2:50	スケール 100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	11:40	3:00	赤 鐵 鑛 60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
4	11:50	3:10	石 灰 130	0.54	0.032	0.080	0.046	0.041	59.06	1.38	20.52	20.00	1.40	0.46	3.00	0.51	0.125		
	P.M. 0:20	3:40	" 100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
5	0:30	3:50		0.40	0.028	0.084	0.048	0.039	60.60	1.05	18.97	13.72	1.31	0.26	2.95	0.48	0.110		
6	1:00	4:20		0.22	0.038	0.084	0.046	0.039	62.02	1.07	17.62	12.62	0.44	0.23	2.96	0.55	0.198		
7	1:30	4:50		0.22	0.036	0.099	0.043	0.038	62.74	1.08	17.09	12.90	—	0.22	2.76	0.53	0.194		
8	2:00	5:20		0.19	0.042	0.088	0.044	0.036	63.26	1.17	16.98	13.04	—	0.31	2.78	0.53	0.214		
9	2:50	6:10	滿 俺 鐵 175	0.16	0.048	0.084	0.038	0.035	63.62	1.21	17.51	13.94	—	0.27	2.30	0.55	0.197		
10	3:20	6:40		0.17	0.024	0.284	0.038	0.035	63.56	1.17	18.04	13.17	—	0.27	2.00	0.55	0.201		
	3:25	6:45	珪 素 鐵 190	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	"	"	滿 俺 鐵 420	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
11	3:50	7:10		0.22	0.258	0.572	0.038	0.032	63.01	1.51	21.56	12.39	—	0.57	2.03	0.55	0.221		
	4:00	7:20	(出 鋼)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		

第 11 圖 熔 鋼 の 成 分 (酸性平爐)

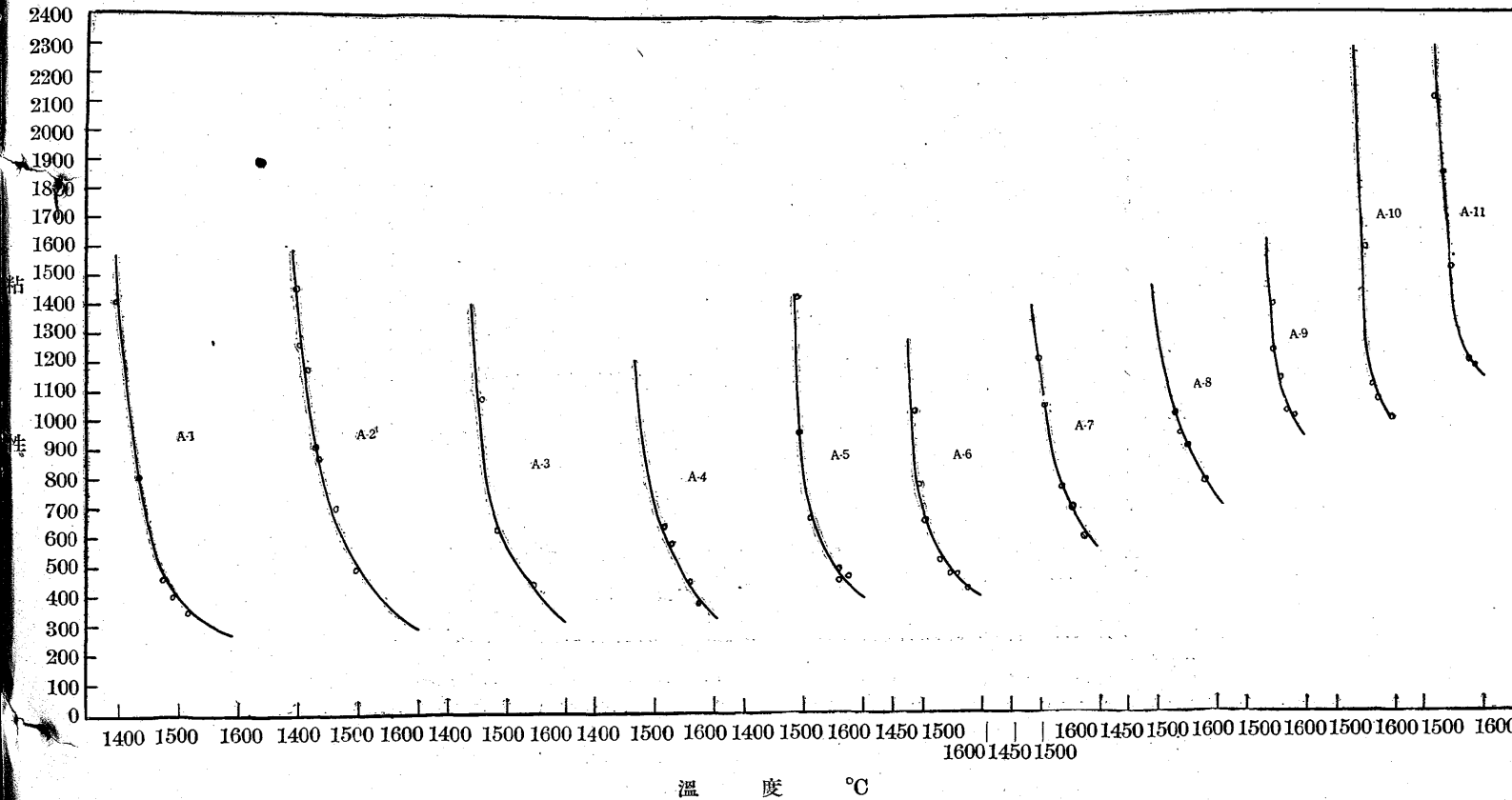


第 12 圖 熔 滓 の 成 分 (酸性平爐)



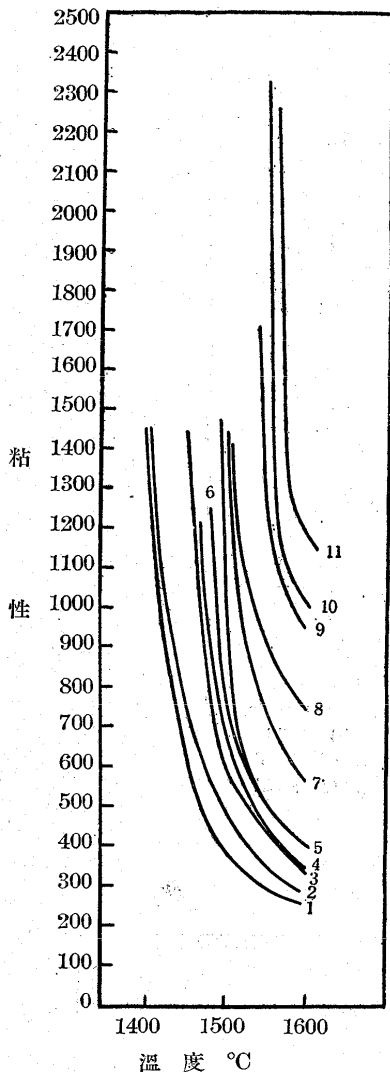
鋼滓番號 A	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
時 分	9°00'	10°00'	11°00'	11°50'	0°30'	1°00'	1°30'	2°00'	2°50'	3°20'	4°05'
熔解より經過時間		1°20'	2°20'	3°10'	3°50'	4°20'	4°50'	5°20'	6°10'	6°40'	7°25'

第 13 圖 酸性平爐熔滓の溫度粘性曲線

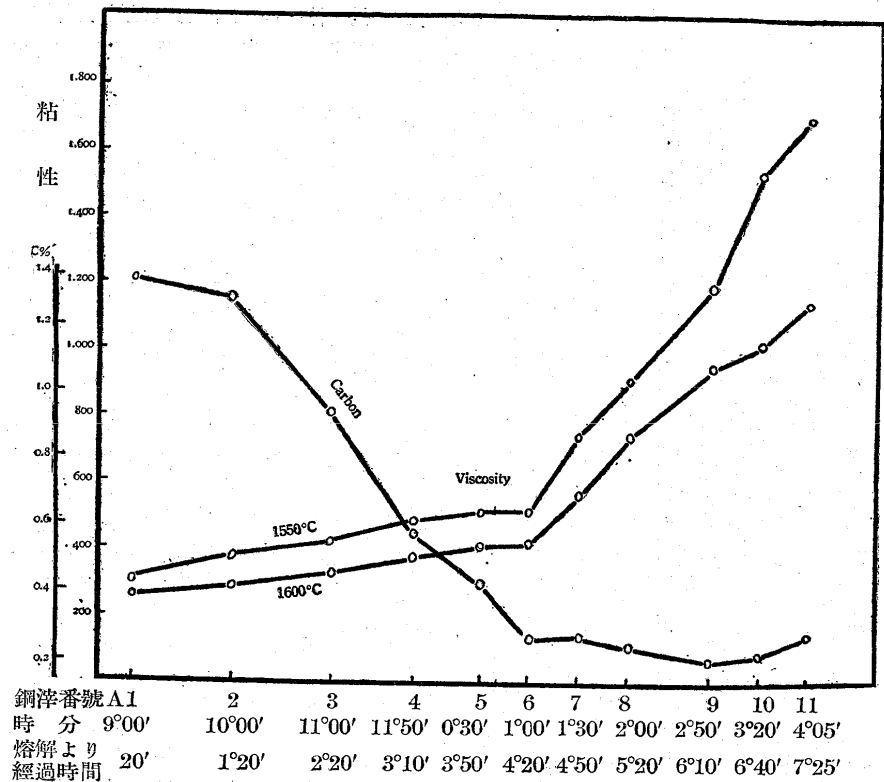


第 14 圖

酸性平爐熔滓の溫度粘性曲線



第 15 圖 酸性平爐製鋼に於て熔滓の粘性と熔鋼の炭素量との關係



行はれつつあることを示して居る。

No.4 迄は鐵鑛及び Scale の投入が激しく従つて熔滓中に FeO 多く、No.4 以後其等の装入が止

むと FeO は No.4 で 20.00% あつたものが No.5 では激減して 13.72% となつて居る。 Fe_2O_3 も No.6 迄その存在が認められる。粘性は FeO の減少と SiO_2 の増加とにより次第に増して行き No.6 より No.9 迄は SiO_2 の僅かの増加によつても著しく大となつて居る。No.9 より No.11 迄は Mn 鐵の装入により熔鋼中と同様に熔滓中にも MnO を増し以前發表の結果に見る如く熔融溫度を上昇せしめ粘性を大ならしめて居る。

V. 平爐内に於ける熔滓の變化

如何なる爐に於ても熔滓と熔融金屬及び爐壁材料とは各々その溫度に相當して化學平衡に達せんとし、若し夫等が丁度平衡になれば相互の化學反應は止み、熔滓は最早や爐壁を侵蝕せず、金屬成分も變化しない。熔滓の化學反應力はその粘性の大小によつて識別することが出來、従つて此の平衡に達したか否かは熔滓の粘性變化より推知すること

が出来る。

平爐内に於て熔滓は熔鋼或は爐壁中より必要な成分を採り或は與へて次第にその化學反應力を減じ、粘性を増加しつつ化學平衡に近づいて行く。若し此傾向が何等かの原因により阻止せられた場合には相互成分間に變化を起し元の状態に歸らんとする。例へば鐵鑛を装入すると熔滓は FeO を増し粘性は小となり且化學反應力は旺盛となつて爐壁を侵蝕し CaO 及び MgO を採り或は熔滓中の MnO を還元せしめて金屬 Mn を熔鋼に與へ熔滓中の MnO を減じかかる反應によつて熔滓は次第にその粘性を増し熔鋼及び爐壁材料と平衡に近づいて行く。

平爐内に於て熔滓は種々の装入物、燃焼瓦斯、爐壁或は熔鋼と相反應して複雑な變化を受くるも熔滓として一番大きな影響を受けるのは爐壁であつて酸性では SiO_2 を鹽基性では CaO 及び MgO を各爐壁より採りその粘性を増して行く。

熔鋼中の不純物を酸化除去するために鐵鑛、螢石其他の熔劑が添加せられるが、そのために熔滓の粘性は小となり反應は一層容易となる。

平爐操業は要するに熔滓の調節であり熔滓をして各時期に適應した状態を保たしむる操作である、熔滓の状態とはその粘性を意味し、實地製鋼に於て或は溫度により或は装入物により其時々に必要な粘性を保たしむるために絶えず苦心と努力が拂はれて居る所以である。