

鋼滓と鋼浴との平衡關係に就て (II)

鋼浴中のマンガ、珪素、酸素間の平衡

(日本鐵鋼協會第 29 回講演大會講演 昭 18.4. 於東京)

河 合 正 吉*

UEBER DEN GLEICHGEWICHTSZUSAMMENHANG ZWISCHEN DER
SCHLACKE UND DEM STAHLBAD (II).
DAS MANGAN-SILIZIUM-SAUESTOFF-GLEICHGEWICHT IM STAHLBAD.

Masayosi Kawai.

ZUSAMMENFASSUNG: Im ersten Bericht hat man erkennen gekonnt, dass die in Stahlherstellung massgebendsten Reaktionen zwischen Mangan, Silizium und Sauerstoff mit dem Gleichgewichtszusammenhang zwischen der Schlacke und dem Bad schwer zu verstehen sind. Dann eine zweite Denkweise kommt hervor, dass Mangan und Silizium im Bad mit Sauerstoff reagieren, und dass die fast reinen MnO-SiO-FeO-Schlackentropfen in den Bad sich fallen, und dass das Gleichgewicht zwischen diesen Schlackentropfen und dem Bad entsteht. Nach dieser Denkweise kann man auf Grund der Schenckschen Theorie die einfache Gleichgewichtsgleichung gewinnen, die nur die dem Bad beziehenden Quantitäten, d. h. [Mn], [Si], und [O] enthält. Diese Gleichung ist mit vielen tatsächlichen Beispiele kritisiert und die Schlackentropfentheorie hat die ziemlich mächtige Unterstutzung gewonnen.

I 緒 言

前報告¹⁾に於てマンガ及び珪素の平衡は互に補足的であり、酸化期に於てはマンガ平衡が比較的完全であり、還元期に於ては珪素平衡のみが認められる事を述べた。従つてマンガ、珪素、酸素間の同時の平衡を考へれば全期を通じて殆ど成立しない事になる。更に珪素に関しては鋼滓との平衡条件の満足なものは、酸性平爐に於けると同様に、鋼滓が SiO₂ で飽和されてゐる場合と類似の条件をも満足する事が知られた。本報告はこれ等の關係を合理的に記述せんとして、二三の考察を試みた結果を報告するものである。

II 鋼滓滴の理論

鋼浴中に於てマンガ、珪素が酸素と反應して鋼滓滴を析出するものとすれば、その鋼滓滴は略純粹なる MnO-SiO₂-FeO 鋼滓と看做す事が出来る。この鋼滓が周圍の鋼浴と平衡を保つものとすれば、この鋼滓滴と鋼浴との間に普通の化學平衡論を適用する事が出来る。

今報告 I と同様な符號を用ひる事とすれば、鋼滓滴に對し次の様な鋼滓方程式が成立する。

$$\left. \begin{aligned} f + a_{fs}f^2s &= \varphi \\ s + a_{sf}f^2s &= \sigma \\ m + a_{ms}sm^2 &= \mu \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

更に簡單のために

$$M = [\text{Mn}], S = [\text{Si}], F = [\text{FeO}]$$

と置けば、マンガ及び珪素に關する平衡式は

$$\left. \begin{aligned} m &= K_{\text{Mn}} \cdot Mf \\ s &= K_{\text{Si}} \cdot Sf^2 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2)$$

となる。これ等を (1) 式に代入すれば

$$\begin{aligned} [(a_{sm} + a_{ms})f^4 K_{\text{Si}} K_{\text{Mn}}^2] M^2 S + f K_{\text{Mn}} \cdot M \\ + [f^2 \{1 + (a_{sf} + a_{fs})f^2\} K_{\text{Si}}] S \\ - (\varphi + \sigma + \mu - f) = 0 \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

猶上述の假定から

$$\varphi + \sigma + \mu = 100 \dots\dots\dots (4)$$

更に酸素の鋼滓、鋼浴間の分配律から

$$f = L_{\text{FeO}} F \dots\dots\dots (5)$$

(4), (5) 式を (3) 式に代入すれば

$$\begin{aligned} [(a_{sm} + a_{ms})L_{\text{FeO}}^4 K_{\text{Si}} K_{\text{Mn}}^2] F^4 M^2 S \\ + L_{\text{FeO}} K_{\text{Mn}} F M \\ + [\{1 + (a_{sf} + a_{fs})L_{\text{FeO}}^2 F^2\} L_{\text{FeO}}^2 K_{\text{Si}}] F^2 S \\ - (100 - L_{\text{FeO}} F) = 0 \dots\dots\dots (3)_1 \end{aligned}$$

が導かれる。ここに注意すべき事は、(3)₁ 式は熔鋼の状態のみで決まる式である。例へば鋼浴中のマンガと珪素と

* 三菱製鋼長崎製鋼所
1) 報告 I と呼ぶ事とする。

が定まれば、これと共存すべき銅浴中の酸素量が定まるのである。

III 銅滓滴の不均一性

(1) 式の成立するのは、銅滓が均一相をなす場合のみである。然るに σ が或値に達すれば、銅滓中に固体の SiO_2 が析出し、銅滓は飽和状態となる。固体の SiO_2 と銅滓中の SiO_2 との間に分配律を考へれば

$$s = s^*(T) (= (\text{SiO}_2)^s) \quad \dots\dots\dots (6)$$

s は温度のみの函数となる。

さて一般にこの SiO_2 の飽和條件は

$$F(\varphi, \sigma; T) = 0 \quad \dots\dots\dots (7)$$

として表されるが、F. Körber 等²⁾ の實測によれば

$$\sigma - 50 = 0 \quad \dots\dots\dots (7')$$

となる。(7) 式は σ のみの函数であり、 φ 及び温度によらないのである。

又 C. H. Herty Jr. 等³⁾ によれば (7) 式は温度により然も (7) 式を満足すべき σ は常に

$$\sigma > 50 \quad \dots\dots\dots (7)_1$$

である。この條件を假に

$$F_{II}(\varphi, \sigma; T) = 0 \quad \dots\dots\dots (7)_2$$

とする。

次にこれ等の條件より飽和境界線を求める。飽和條件(7)と(1)式とより φ, σ を消去し、更に(3)、(4)式を用ひて f を消去すれば

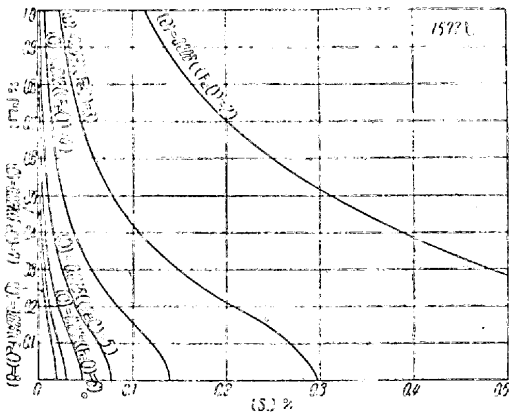
$$G(M, S; T) = 0 \quad \dots\dots\dots (8)$$

なる境界線が得られる筈である。

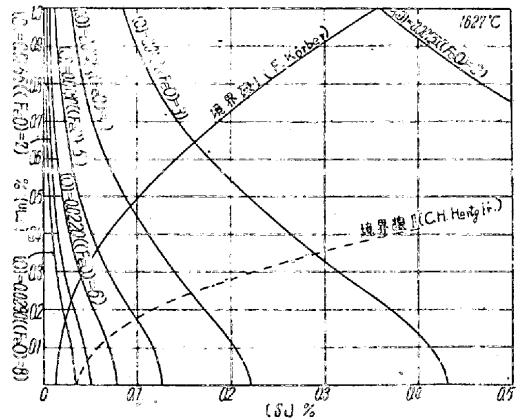
今 (7)₁ なる條件を採用すれば、先づ (1) 式より

$$f^2(1 + a_{sf}f^2)S + a_{sm}f^4K_{2Mn}^2 \cdot M^2S = 50/K_{Si} \quad \dots\dots\dots (9)$$

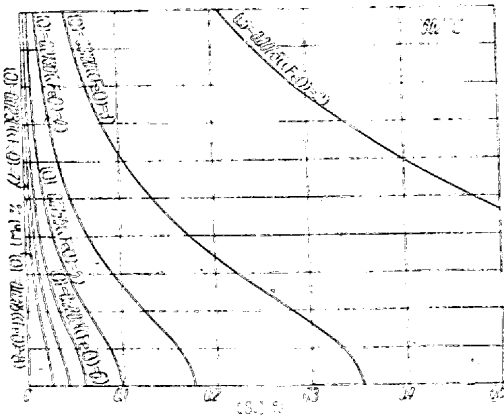
が得られる。(8) なる關係を求めるとは (9)、(3)、(4) 式よりの f の消去を行はず、寧ろ f の一定値に對し (3) 式と (9) 式との交點の軌跡を求めればよい。飽和條件として (7)₂ 式を採用すれば、(1) 式より φ, σ を消去し、(9) 式に相當する關係が得られ以下同様である。(3) 式を F をパラメーターとして、各温度に對して畫いたものを第 1~4 圖に示す。第 3, 4 圖には F. Körber 及び C. H. Herty Jr. による境界線をも併記して置いた。ここに境界線の下



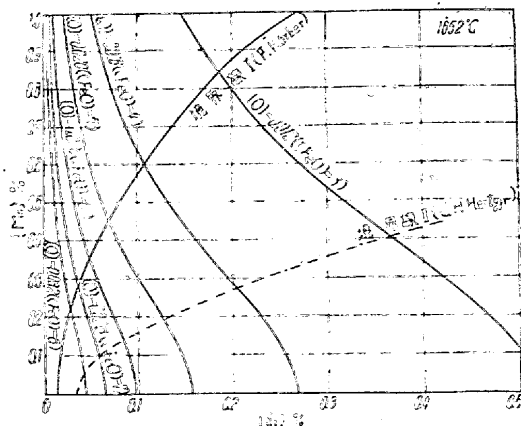
第 1 圖



第 3 圖



第 2 圖

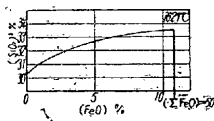


第 4 圖

¹⁾ Mitt. K. W. I. Eisenforsch., 15 (1933), 271.
²⁾ U. S. Bureau Mines. Rep. Invest., 3081 (1931).

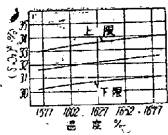
側の範圍は平衡狀態に於ては無意味となる。

次にこの境界線に沿つて(6)なる關係が、どの程度迄充



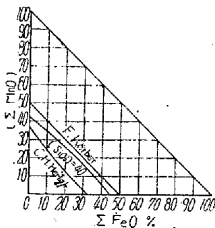
第5圖 (SiO₂)^Sと(FeO)との關係

されてゐるかを調べて見る。要するに H. Schenck の鋼滓方程式が、前述の境界條件と調和するや、否やに就て考へる事とする。境界條件として(7)₁を採用し、s^sとfとの關係を求めれば、例へば1627°Cに對して第5圖が得られる。即ちs^sの一定性は明かに成立しないが、その變化する程度は比較的尠である。更に各溫度に於てs^sの下限と上限とを求め、これ等を第6圖にプロットする。結局s^sは近似的には略一定であり、鋼滓方程式(1)は F. Körber 等の與へた境界條件と大體に於て、調和するものと結論し得る。因みに第7圖に1627°Cに於ける各境界條件と(SiO₂)=40なる曲線とを記入して、



第6圖

(SiO₂)^Sと溫度との關係



第7圖 各境界條件と鋼滓方程式より求められた(SiO₂)=40なる曲線との比較(1627°C)

上述の事情を直觀的に理解するための一助たらしめた。さて第6圖に於て上下限の中間値として

$$\log s^s = 1.717 - 400/T \quad \dots\dots(10)$$

と置く。次に境界條件として(7)₂を採用すればs^sは各溫度を通じて50~58%の間を變動するから、その平均値として

$$s^s = 54 \quad \dots\dots(11)$$

と置く。

次に飽和狀態に於ける珪素の方程式(2)より

$$Sf^2 = s^s / K_{Si}$$

$$\therefore SF^2 = s^s / (K_{Si} L^2_{FeO}) = K''_{Si} \quad \dots\dots(12)$$

と置き、K''_{Si}は境界條件として(7)₁或は(7)₂を採用するかに従つて、換言すればs^sとして(10)を採るか、(11)を採るか従つて、それぞれK''_{SiK}、K''_{SiH}と記號して區別する。他方

$$\begin{aligned} 1/L_{FeO} &= 0.588 \cdot 10^{-4}t - 0.0793 \\ &= 0.588 \cdot 10^{-4}T - 0.06324 \end{aligned}$$

は近似的に

$$\log L_{FeO} = 5712/T - 1.218 \quad \dots\dots(13)$$

と表され、又

$$\log K_{Si} = 11106/T - 4.50 \quad \dots\dots(14)$$

$$\log 54 = 1.7324 \quad \dots\dots(15)$$

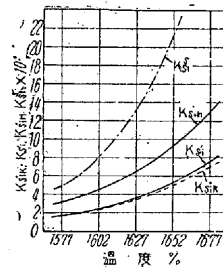
より、

$$\log K''_{SiK} = -23030/T + 8.653 \quad \dots\dots(17)$$

$$\log K''_{SiH} = -22530/T + 8.668 \quad \dots\dots(18)$$

が得られる。

次に F. Körber 等の求めた K^S_{Si}、L^S_{FeO}より



上より K^S_{Si}、K''_{SiH}、K'_{Si}、K''_{SiK}

第8圖

各恒數値の比較

$$\begin{aligned} \log K^S_{Si} &= \log\{(\sum FeO)^2 [Si]\} \\ &= -19057/T + 11.01 \quad \dots\dots(19) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1/L^S_{FeO} &\rightleftharpoons -5675/T - 1.01 \\ \log K^S_{Si} &= \log\{([FeO])^2 [Si]\} \\ &= (\log K^S_{Si}) - 2(\log L^S_{FeO}) \\ &= -30407/T - 13.121 \quad \dots\dots(20) \end{aligned}$$

なる K^S_{Si}を求め、又 H. Schenck 等が實際操業より求めた。

$$\log K'_{Si} = -23450/T - 9.07 \quad \dots\dots(21)$$

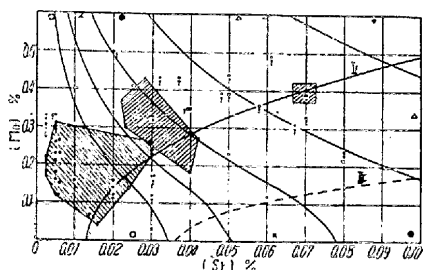
と前述の K''_{SiK}、K''_{SiH}と比較すれば、(17)式と(20)式とは數值的に略一致し、K''_{SiH}はK^S_{Si}とK'_{Si}との中間にある事が分る(第8圖参照)。猶(21)式は實驗的に求められたものであるが、他方鋼滓方程式に飽和條件(7)₁を適用して、理論的に求められた結果と一致する事は、興味ある事實である。

以上の結果に就て再考察すれば、境界條件として F. Körber 等の與へた(7)₁を採れば、H. Schenck の理論はその實驗と矛盾しない。然し F. Körber 等の K^S_{Si}に関する實驗は、鋼滓方程式と矛盾する結果となる。他方境界條件として C. H. Herty Jr. 等の與へた(7)₂を採れば、その中間に來るが、後述する如く(SiO₂)に関する境界條件は、大體に於て(7)₁と(7)₂との中間にあり、従つて H. Schenck 等の K'_{Si}に関する實驗が、近似的に正しいと見るのが妥當の様である。

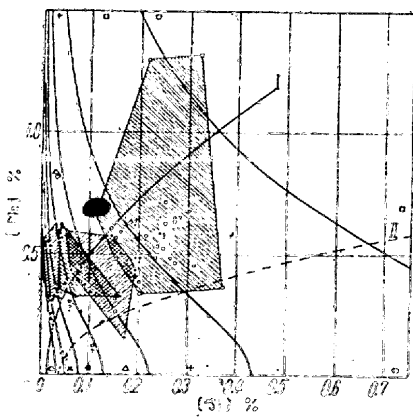
IV 鹽基性電氣爐に於ける熔鋼中の珪素及びマンガン量と酸素量との關係

鹽基性電氣爐に於ける熔鋼の状態は、熔鋼の上部を覆ふ鋼滓との接觸面に於ては、鋼滓との平衡を強制せらるゝと同時に、鋼滓と隔離せられたる箇所には鋼滓滴の析出に依り、謂はゞ「自己平衡」を保たんとし、従つて普通の場合には、この2平衡状態間の中間状態に相當するものと考へられる。若し熔鋼の運動が盛であり、鋼滓の流動性が大なる場合とか、或は鋼滓との接觸面が大なる場合には、第1の平衡が支配的となり、これに反すれば第2の平衡が壓倒的となるであらう。

この様な理論を確めるために、學振 19 小委に提出された各所の操業成績中より⁴⁾、[Mn]、[Si]、[O] の測定値を



第9圖(1) 酸化期



第9圖(2) 還元期

抽出し、傾向を知るために温度は凡て 1627°C とし、これ等を第3圖上にプロットしたものを第9圖 1, 2 に示す。

圖中酸素量を

< 0.0110%	なるものは (□) 印
0.0110~0.0145%	" (+) "
0.0145~0.0180%	" (△) "
0.0180~0.0220%	" (●) "
0.0220~0.0255%	" (×) "
> 0.0255%	" (○) "

を以て示した。

圖によれば酸化期に於ては、相當異常値を示すものもあるが、これは分析の困難な事、鋼滓との反應の比較的盛なる事を考慮すれば當然の事かも知れないが、それにしても「自己平衡」の傾向も現はれる。還元期と比較すれば、飽和曲線に對して上部にある事は、鋼滓滴が酸化鐵により薄められてゐる事を表すものであらう。次に還元期に於ては、先づ境界條件を度外視して、酸化期より一層綺麗な關係の成立してゐる事が分る。然し酸素量大なる場合を除けば、殆ど境界線 I の下にあるが、境界線 II とは略矛盾しない。従つて境界線 I を正しいものとすれば、上の如き平衡論は無意味となる。然し第9圖 1, 2 の如き平衡状態の成立は、單なる偶然とは考へられないから、次の様な推論によつて補足する事が妥當であらう。即ち

「飽和境界線は I と II との中間にある」

と。この假定を用ひれば、鋼滓方程式と K_{Si} に關する。H. Schenck 等の實驗とは大體に於て矛盾せず。又圖より還元期に於て、還元が進めば鋼滓滴は飽和状態に近く

$$(SiO_2) \sim (SiO_2)^s = \text{const}$$

となり。

$$[FeO]^2 \cdot [Si] \sim \text{const}(T)$$

の成立も豫期される。

V 總 括

1. 熔鋼は上部を覆ふ鋼滓より、隔離せられたる箇所には、自己と平衡すべき鋼滓滴を析出するものとして、熔鋼の状態のみによるマンガン、珪素、酸素間の平衡式を求めた。
2. この平衡式を實際操業成績によつて吟味した。
3. この際 (SiO_2) の飽和曲線は F. Körber 等の與へたものと、C. H. Herty Jr. 等の與へたものとの中間に採る必要を生じた。
4. 酸化期に於ては鋼滓滴は酸化鐵によつて、フラックスされてゐるが、還元期に於ては大體に於て飽和状態に近く

$$[FeO]^2 \cdot [Si] \sim \text{const}(T)$$

が結論される。

⁴⁾ 學振第 19 小委員會報告 X, 昭和 15 年 7 月, 3 頁及びその後提出されたもの