

# 物理化學より見たる平爐操業諸過程 の關連性につて (I)

大 中 都 四 郎\*

## ON THE CONSISTENCY OF THE ENTIRE PROCEDURE IN THE OPEN HEARTH PROCESS AS VIEWED FROM THE PHYSICO-CHEMICAL STANDPOINT. (I)

Toshiro Onaka

Synopsis:- Detailed physico-chemical studies have recently been made on many important phenomena occurring in the steelmaking furnace. It is, however, desirable to consider all the operations used in the process as a whole, in order to see whether these operations are really necessary and sufficient in their mutual correlations.

Standing upon the standpoint mentioned above, the author analysed physico-chemically these mutual correlations of the entire procedure in the open hearth process. As examples, data obtained from a practical acid open hearth process were used.

As the result of it, it becomes clear that the open hearth process now successfully applied is generally reasonable to remake massively steel scrap by means of melting process.

The result of these analyses will be successively reported. In this first report, the objects of the remelting process of steelscrap are discussed.

That is:- (1) The steel bath has to contain finally standard amount of Si, Mn, C uniformly mixed (2) has to have necessary temperature, (3) its O content has to be kept in such amount as to be able to be removed with deoxydizing agents (4) it has to be not gaseous (5) the slag contacting with it has to have less oxydising ability.

### § I 緒 言

製鋼用爐内に於いて行われる諸過程の個々については近來主として化學平衡論の立場から、又多少は反應速度の立場からも實驗的並びに理論的研究がなされ、かなりの進歩を遂げている。しかし尙進んでこれら諸過程の組合せであるところの實際操業を一體としてとりあげ、これらの諸過程の間にある時間的及び空間的關連性に注目し、果してそれが必要にして且つ充分なものであるかどうかを検討しなければならない、かくすることによつて個々の過程の研究が實際的意義を生じ、製鋼操作の進歩改善が可能となり、ひいては全然新しい製鋼法の發見が誘致されることともなるのである。

吾々はかかる立場に立つて例を酸性平爐操業にとり多くの實測値<sup>1)</sup>に基いてその全溶解操作の全過程の關連性を物理的及び化學的に解析した。

その結果ガス加熱によつて熔融して大量的に屑鐵再生を行わんとすれば、現在行われて好結果を得ている平爐操業過程が全體として概して合理的なものであることが明白となつた。

以下逐次この考察の結果について報告する。

### § II 屑鐵再溶解操作の目標

屑鐵の大量再生はその屑鐵が脱磷、脱硫、脱水素等を全く行う必要のない程上等のものであつても單にこれを再溶解したのみではその目的を達し得ない、何となれば溶解に際して屑鐵が著しく酸化される結果、再生鋼材は使用に耐えないものとなるからである<sup>2)</sup>

この酸化を防ぐための工業的方法の一つに平爐法がある。この方法に於いてはこの目的のために原料鐵に適當の形で Si, Mn, C を加えるのである。<sup>3)</sup>

\* 扶桑金屬工業株式會社製鋼所研究部

こゝに加えられた Si, Mn, C は再溶解操作中に酸化防止に役立ちつゝ消耗せられて、最後に残つたものは均一に混和され<sup>6)</sup> その量はそれぞれ再生鋼材の規格と一致しなくてはならない<sup>5)</sup>

これら Si, Mn, C によつて熔鋼の酸化は大體防止出来るが、普通 0.015% 前後の O は尙残るから再溶解操作の最後に Fe-Mn, Fe-Si, Al 等の所謂「脱酸劑」を添加して更にこの O を低下させる。

「脱酸劑」の目的は熔鋼中の O の除却以外に脱酸素生成物たる諸種の酸化物が熔鋼相よりよく浮上分離することによつて始めて完全に達せられる<sup>6)</sup> この浮上分離のためには熔鋼はこれに必要な温度<sup>7)</sup> まで達しており且つ所要時間保持されなければならない。

しかも熔鋼の酸化防止を更に向上するためには熔滓の酸化能<sup>8)</sup> をも亦同時に低下して再溶解末期の熔鋼の再酸化を制限しなくてはならない。更にこの様にして得られた熔鋼が鑄込に際して放出するガス量が小であらねばならない。即ちよく「おさまつて」おらねばならぬ。

### § III 結 言

これを要するに屑鐵再溶解操作の目標は

- (1) 熔鋼が最後に均一に混和された規格量の Si, Mn, C を有し。
- (2) 所要温度を有し。
- (3) O 量は「脱酸劑」で除却し得る程度に抑制されており。
- (4) 更によくおさまつて居り。
- (5) 且つこれに接する熔滓が小なる酸化能を有する。

という五つの条件を具備することにあらねばならぬ。しかもこれらなるべく早く且つ同時に實現することが望ましい。

### 脚 註

1)(a) 酸性平爐に於いては脱磷脱硫を考えなくてもよいし、又熔滓の組成も簡單である。しかし爐の酸性、鹽基性の別が關與しない事柄に對する考察の結果は總ての種類に當嵌することは勿論である。

脱磷脱硫を必要とする場合は鹽基性爐によらなければならない。

1)(b) 第 1 圖及第 2 圖はマンガン法によつて、Si-Mn-Cr-Mo 鋼を熔製した場合に就いて得た資料であり、第 3 圖は石灰法によつて低 Ni-Cr 鋼を熔製した場合のものである。いずれも發生爐ガスを使用する 45t 固定式酸性平爐に於けるものであり、その目標化學成分は下表の通りである。

尙第 1 圖～第 3 圖に於いて各曲線の左端は實際操業に於いて装入原料が完全に熔融したとき（このときを熔落と云う）を示し、各曲線上にある 3 個の○印の内左端の○印は鐵鑛石の添加を開始したとき（このときを鑛石始と云う）中間の○印は鐵鑛石の添加を中止したとき（このときを鑛石終と云い、この鑛石添加期間を鑛石期と云う）右端の○印は脱酸劑の添加を開始する直前（このときを「差物前」と云い「鑛石終」と「差物前」との間を「仕上期」と云う）。

### 1)(c) マンガン法・石灰法

酸性平爐精鍊に於いてマンガン法とは精鍊中常に熔鋼中の Mn 量を一定値以上 (Mn > 0.18%) に保つために、もし一定値以下になれば、Fe-Mn を補給しつゝ脱炭反應を行わせる方法であり、(第 1 圖に示す實測ではこのため大略 5 kg/t の Mn を補給している) 石灰法とは Mn の補給を行わず「鑛石期」終了後に石灰を添加するのである。(第 3 圖に示す實例では、8~9 kg/t の CaO を使用している。)

實際操業に於いてマンガン法に依れば熔鋼中の H 量は多くなるが懸濁物の量が少くなり、従つて製品に H を原因として起る所謂「白點」を發生し易いが石灰法に依れば製品に白點は發生し難いが「砂疵」が多い。即ち石灰法はマンガン法よりも熔滓の酸化能が大なることを證明するものである。(第 5 報 § IV 及び第 6 報以下参照)

### 1)(d) 折衷法

しかし乍らこの兩方法を折衷して兩者の長所を發揮せしめれば如何と云うことが考えられる。この實驗を行つてみた所豫期の如く兩者の中間の程度に「砂疵」も「白點」も出難くなるものが得られた。要は鋼種並びに製品の性質に應じてマンガン法、石灰法

鋼 種		化 學 成 分							
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
Si-Mn-Cr-Mo 鋼	第 1 圖	0.35	1.00	1.00	<0.035	<0.035	—	1.00	0.45
Si-Mn-Cr-Mo 鋼	第 2 圖	0.35	1.00	1.00	<0.035	<0.035	—	1.00	0.30
低 Ni-Cr 鋼	第 3 圖	0.35	<0.35	<0.80	<0.035	<0.035	1.50	0.60	—

又は兩者の折衷法を適宜に用うることが最も賢策である。第1圖に示したマンガン法による實例に於いては多少この石灰法を加味して「鑛石期」の終了後3~4 kg/t の CaO を添加してある。(脚註 14) 第1表参照)

2) Gmelin: Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, System-Nummer 59, Eisen, Teil A. S. 739.

H. Monden: Stahl u. Eisen 43 1923. 746

高周波爐によつて再溶解したものは使用に耐えない程ではないが尙かなり酸化されている。坩堝爐によつて再溶解した鋼が優れていると云われるのは酸化の程度が小さいためであると考える。

しかし今 0.01% の O が  $Fe_3O_4$  として厚さ 1cm の屑鐵 1t にスケールとして附着しているとするとそのスケールの厚さは約 3/1000mm となる。即ち極く薄いスケールが附着していても屑鐵を再溶解したときそれから入つてくる O 量は比較的大きいものである。故に坩堝爐では餘りスケールの附着した材料は用ひ得ないが平爐に於いてはかかる材料をも用ひ得る(脚註 51 参照)。

3) これら Si, Mn, C を銑鐵の形で加えるときは、その銑鐵中に含有せられる Si, C は現今の製銑技術上必然的に隨伴するものであつて、不純物とも見られるのであるが、Mn は銑鐵中に殊更に加えられるものである。尙銑鐵中の C はその融點を低下するから屑鐵の再熔融を容易ならしめると云う意味もある。

4) 實際操業に於いて、添加された「脱酸素剤」が均一に混和し、且つ脱酸素生成物が浮上分離するために要する時間は相當長いものである。これについては P. Bardenheuer 及び G. Thanheiser の詳細な研究がある。(Mitt. K. W. I. Eisenf. 14 1932 221)

5) 規格に示された他の合金元素は本文中次に述べる「脱酸素剤」の添加後に加えるのが普通であり、これらも亦均一に混和されねばならぬ。

6)(a) 熔鋼中に散在する  $SiO_2$ , MnO 及び FeO を含むこれらの化合物の懸濁物は熔鋼の凝固に當つて固化して所謂「非金属介在物」を生成する。しかし熔鋼の凝固する際には冷却による平衡移動のため更に熔鋼中に溶解していた Si 及び Mn と O とが互に反應して浮上分離を期待することの出来ない脱酸素生成物を新たに生成する。普通の方法によつて検出される鋼材中の「非金属介在物」はこれらの兩者を含んでいるのである。

6)(b) 「鑛石期」に於ける「沸騰」(第3報参照) 中には熔鋼中の懸濁物は熔滓に洗われて、これに吸藏される。(第5報 §II §IV 参照)

6)(c) 「仕上期」に於いては「非金属介在物」の検出量は増加するが、これはこの時期には熔鋼中の O の量が増加するために分析試料としてとつた熔鋼の凝固に際して生成する「非金属介在物」が増加するためである。(第6報以下参照)

6)(d) 熔鋼自身の中に既に懸濁物として散在するものはこの「仕上期」間中に浮上分離し、又「鑛石期」に於けるより實によく還元されて著しく減少しているべきである。(脚註第14 第3表参照)

7) 實際操業では普通 1675°C まで上昇せしめる。これは耐火材料の耐え得る限界に近い。脱酸素生成物としては普通 MnO,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  及び FeO を含むそれらの化合物であるが、これら酸化物の熔鋼からの浮上分離は Stokes の式に従うと云われる。(P. Oberhoffer: Das technische Eisen, 3. Auflage, S. 241) 即ち球狀の脱酸素生成物の上昇速度  $v$  は、 $v = 2g/9\gamma \cdot \gamma^2 (d-d')$  cm/sec によつて表わされる。ここに  $g$ : 重力の加速度  $\eta$ : 鋼浴の粘性係數,  $d$  及び  $d'$ : 鋼浴及び脱酸素生成物の密度  $\gamma$ : 脱酸素生成物の半径である。そして鋼浴温度を上昇することは  $\eta d'$  を小にし、 $\gamma$  を大ならしめる。故に  $v$  を大ならしめるに最も効果的である。尙これら酸化物の融點はそれぞれ MnO: 1650°C,  $SiO_2$ : 1713°C,  $Al_2O_3$ : 2050°C, FeO: 1380°C であるが、これらの化合物の融點は一般に低く、W. Eitel: Physikalische Chemie der Silikate に詳しい。又 Si, Mn による脱酸素については F. Körber u W. Oelsen (Mitt. K. W. I. Eisenf. 15 1933 271) の詳細な研究がある。

8) 熔滓の酸化能については第6報以下に詳論する。

第 1 圖

第 1 圖 Si-Mn-Cr-Mo鋼熔解経過圖 其ノ一  
(12熔解分)

使用炉 半5馬力固定式酸性平炉 (発生炉ガス使用)

目標化学成分	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
	0.35	1.00	1.00	<0.035	<0.035	1.00	0.5

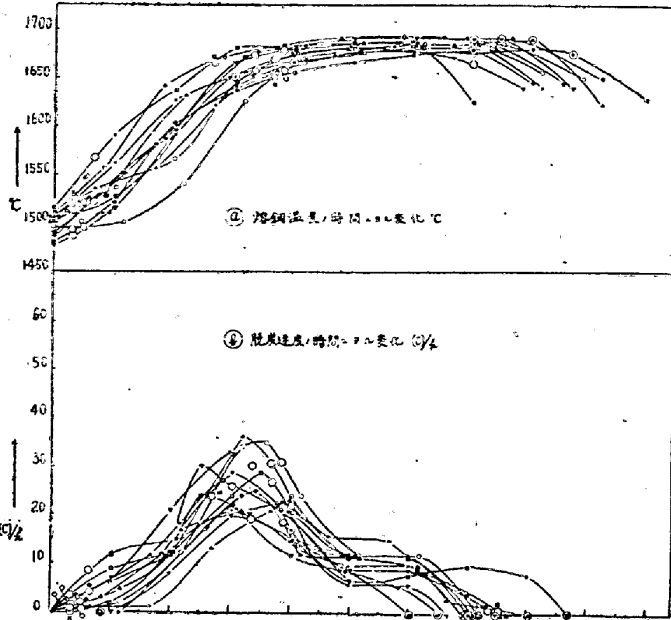
熔解方針 マンガン法

熔鋼中ノ	酸素	鉄石添加率	時間
C量	1.20	0.70	0.27

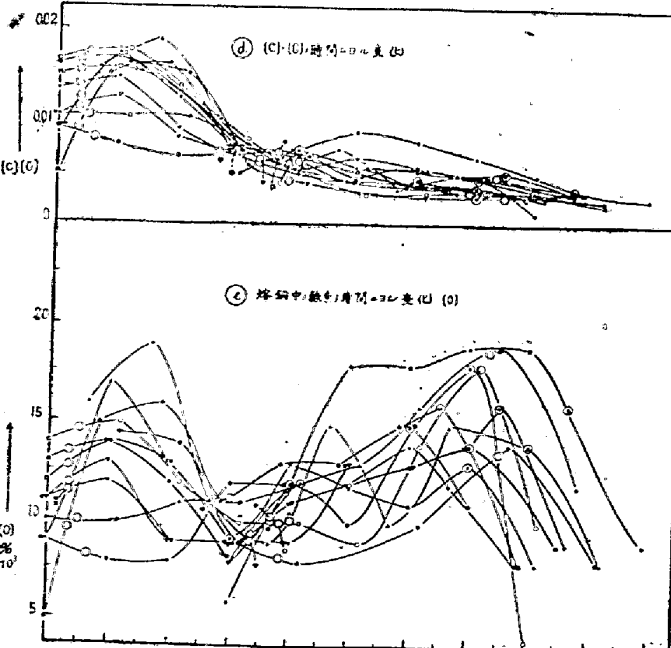
- ・ 鉄石添加速度 6~9 kg/ton 総量 34 kg/ton
- ・ 鉄石添加期間 3時間30分
- ・ 仕上期間 3時間30分

圖中各熔解ノ區別ハ○●□△×▽◎ヲ以テ示シ、尚各線上ニアル三箇ノ○印ノ内左端ハ鉄石ノ添加開始時期、中間ハ、ソノ中止時期、右端ハ差物前ヲ示ス。

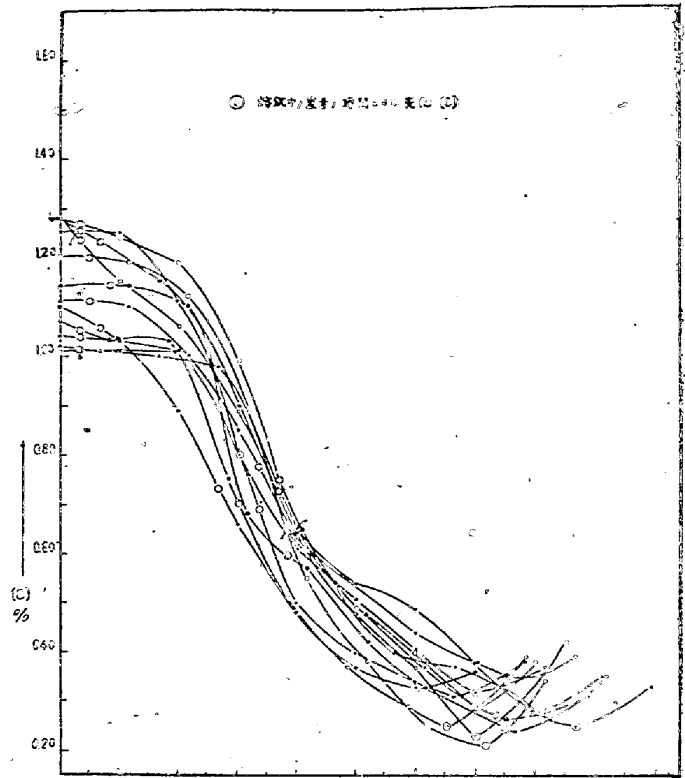
第 1 圖 (a) (b)



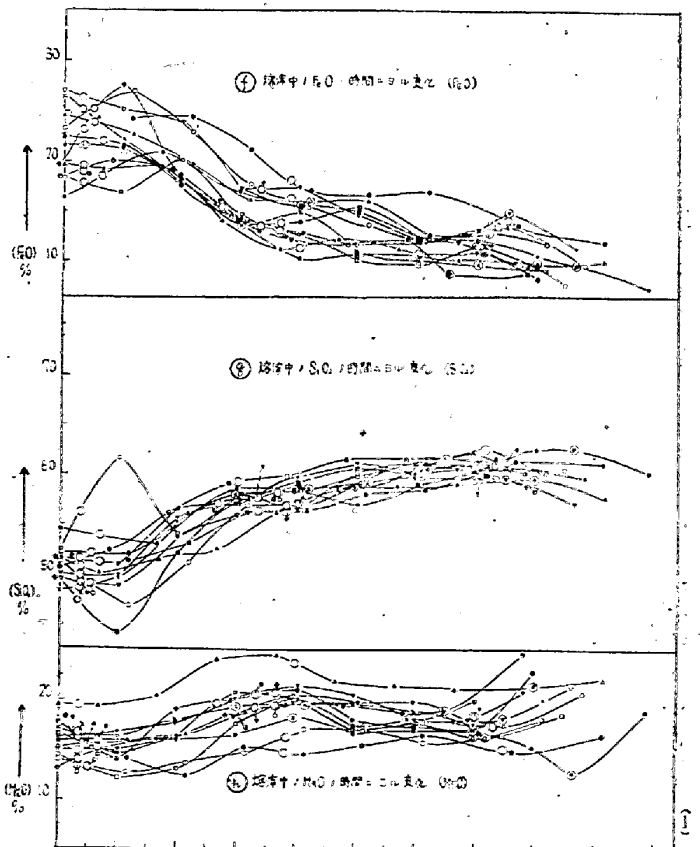
第 1 圖 (d) (e)



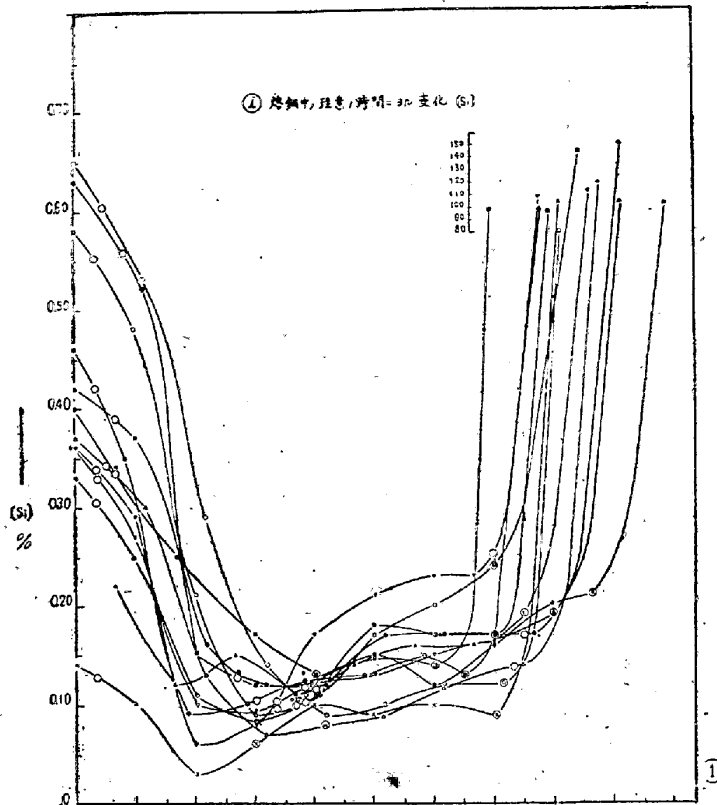
第 1 圖 (c)



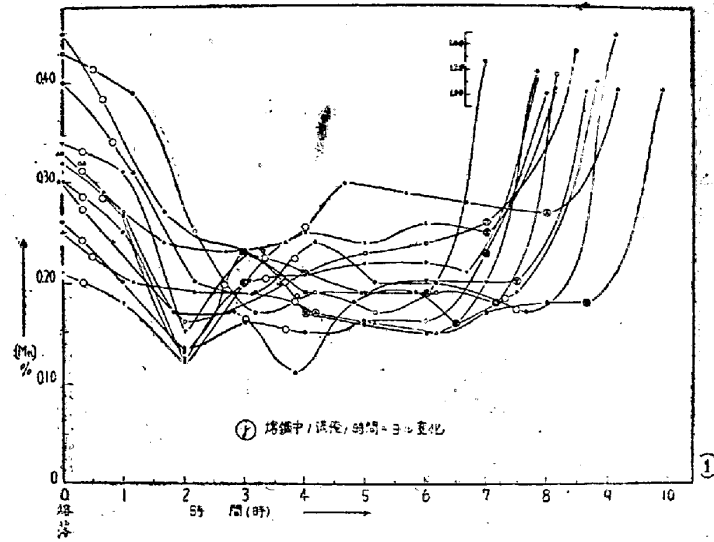
第 1 圖 (f) (g) (h)



第 1 圖 (i)



第 1 圖 (ii)



(昭23.8月寄稿)

## 白點狀缺陷に關する研究 (III)

## — 白點發生に及ぼす水素の影響 —

(昭和 18 年 10 月本會講演大會講演 註：本論文第 2 報は日本金屬學會誌第 11 卷第 9 號に掲載)

下 川 義 雄\*

## STUDIES ON THE FLAKE-LIKE DEFECTS IN STEEL. (III)

## — Effect of Hydrogen —

Yoshio Shimokawa.

SYNOPSIS:— The effect of hydrogen on the flakeformation was summarized as follows:

(1) The degree of flakeformation was generally parallel to the total hydrogen content of steel, that is, if the total hydrogen content increase, flakes appeared more violently and if the content decrease, the appearance of flakes weakened and then vanished. As the more quantitative representation, if the total hydrogen content be more than  $6 \times 10^{-4} \% H_2$ , flakes appeared surely, but less than  $4 \times 10^{-4} \% H_2$ , flakes vanished. Then it was confirmed that steel has a critical total hydrogen content to the flakeformation, but this critical value has a wide range of about  $2 \times 10^{-4} \% H_2$ .

(2) The degree of flakeformation related more closely to the hydrogen content evolved from the steel in the room temperature than the total hydrogen content did not relate at all to the hydrogen content evolved only in the high temperature. That is, if the hydrogen content evolved in the room temperature be less than the critical value, flakes would not appear even if this steel has a high total hydrogen content, but if more than critical value, flakes would appear even if the steel has a less