

## 物理化學より見たる平爐操業諸過程の關連性について (II)

大 中 都 四 郎\*

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

Toshiro Onaka.

Synopsis:— To protect the oxydation of steel bath Si, Mn and C are used. But it is not sufficient for this purpose to merely charge these elements with steel scrap in the furnace.

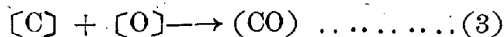
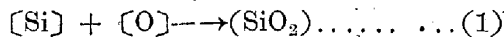
According to the temperature rising, the ability of Si and Mn to protect the oxydation of steel bath declines, so C has gradually take place of Si and Mn. But C is impossible to protect the oxydation, unless the reaction of C and O is introduced with the vigorous discharge of CO gas.

## § I 緒 言

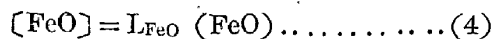
第1報に述べた屑鐵再熔解操作の五つの目標の一つたる酸化防止のために Si, Mn, C を加えるが、こゝに加えられたこれら元素は如何にして熔鋼の酸化防止の役割を果たすか、これについて本報に述べる。

## § II Si, Mn, C による酸化防止

原料鐵に添加した Si, Mn, C が熔鋼の酸化を防止する機構は次の反應によつてこれらの元素が一度熔鋼中に入つた O と化合して熔鋼の外に出ることにある<sup>9)</sup>。



Si, Mn, C の O に対する親和力の大きさの順は (その濃度によることは勿論であるが), 低温では大體この順の通りであるが, 高温になると C, Si, Mn の順になる, 故に原料鐵が加熱され熔融し始めると先ず Si, Mn が酸化防止の役目をする<sup>11)</sup> 原料鐵が更に漸次熔融し, その熔鋼の溫度が上昇する間 Si, Mn は酸化防止に役立ちつゝ消耗し(1)(2)なる Si, Mn の反應式に於いて [Si] 及び [Mn] は小になる上に尙又 Si, Mn の O に対する親和力も溫度上昇と共に減じて来る故その酸化防止の効果は段々薄れて来る。一方, 酸化性ガスによつて絶えず O の供給を受けている熔滓から O は熔鋼に移り, その中の FeO の濃度 [FeO] は普通次の式で與えられる値にまで増加することが出来る<sup>12)</sup>



故にこの熔鋼の酸化を防止するためには裝入材料中の Si, Mn を高くしておくか又は補給によつて, [Si],

[Mn] を或る程度大ならしめておいて酸化防止を行わせねばならない。<sup>13)</sup>

熔鋼の溫度が益々上昇するにつれて Si, Mn の酸化防止の機能は愈々弱くなつて来るから酸化防止の役割は次第に C が取つて代らなければならない。<sup>14)</sup>

## § III C による酸化防止の特異な點

C が熔鋼の酸化を防止する機構は熔鋼内に於いて C は (3) なる脱炭反應によつて, [C]·[O] が Vacher-Hamilton<sup>15)</sup> の [C]-[O] 平衡曲線に近づくことにある, しかるにこゝに事情は誠に複雑なるものがある。

即ち熔鋼中の酸素量 [O] は (4) によつて規定せられる値に近づかんとするが, その實際操業の値は Vacher-Hamilton の平衡曲線の上にある。一方實際に於いては (3) なる脱炭反應は必ずしも活潑に起らない, 否寧ろそれが普通であるとさえ云える特殊な現象がある。

即ち F. Korber 及び W. Oelsen<sup>16)</sup> によれば反應生成物たる CO が器壁の核を中心として氣泡となつて逸出するのでなければ反應は進行しない。

従つて熔滓中の FeO の濃度 (FeO) が大きく, 且つその移動の速度が大きい場合には熔鋼内に於いては [C]·[O] が Vacher Hamilton の曲線よりも遙かに越えて (4) で規定せられる [O] に近づき得るのである。即ちこの意味に於いて熔鋼は多量の C と過剰の O を保有し乍ら尙更に酸化<sup>17)</sup> が進行し得るのである。<sup>18)</sup>

この場合前述した如く熔鋼中には尙かなりの Si, Mn

\* 扶桑金屬工業株式會社製鋼所研究部

を存在せしめて居り、これらの O に対する親和力も尙かなり大であるからこのことも亦 (3) なる脱炭反應の充分なる活動を抑制する方向に作用することとなる。

§IV 結言

故に單に當初、Si, Mn, C を加えておいた丈では酸化防止の目的は引き續き達し得ない、即ち溫度が上昇して Si, Mn の酸化防止力が衰え且つ Si, Mn の濃度も減少するに従つて C がこれに代つて酸化防止の機能を十分發揮することはそのまゝでは不可能である。故に適當な方法によつて熔鋼内に於ける C と O との反應を CO ガスの旺盛なる放出と云ふ形で誘發することによつて酸化防止の役割を Si, Mn から次第に C に代らせ且つその役割を十分に發揮せしめ得る手段を講じなくてはならない。(昭 23, 8 月寄稿)

脚 註

9) 熔鋼 熔滓 氣相中にあるに従つてそれぞれ [ ] ( ) { } を以つて現わすべきであるが、これら各成分の活動度の測定値はない故本論文に於ては常にそれらの濃度を以つてこれに代えることとする。

10) 熔鋼中に SiO<sub>2</sub> の外に MnO が存在していれば、熔融點の低い Mn の珪酸鹽を生成し、それは SiO<sub>2</sub> が單獨で存在するよりも浮上分離しやすい。こゝにも Mn 存在の意義がある。

11) この Si 及び Mn は單に酸化防止の役目をするのみならず熔鋼中に既に存在する O の除去にも役立つ(本報脚註 14 参照)

12) H. Shenck: Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse I Bd. S. 136 137: II Bd S. 47

13) 例へばこの熔落時に熔鋼中の Si, Mn の分析を行つ

てみると、それらがある程度以下 (Si < 0.40 %, Mn < 0.30%) に減じているときは熔鋼中の酸素量 [O] は必ず大である、[O] の現場分析は困難なる故かく Si, Mn の現場分析を行つてその量によつて [O] を判斷する。

第 1 圖~第 3 圖の (e)(i)(j) を比較すれば [Si], [Mn] 量小なるときは [O] 大であり、[Si], [Mn] 大なるときは [O] 小であることが解る、(尙鹽基性平爐では [Si] が微量なる故 Si によるよりも Mn による方がよく解る。) 而して熔落時に [Si], [Mn] が甚しく低下していればこれらを追加しなければならぬ。(更に第 4 報 § II 及びその脚註<sup>28</sup>) 又第 5 報 § II 及びその脚註 50) 参照)

酸性平爐操業で熔落時の [Si] が著しく低下しているときは爐中の熔鋼の一部を杓で汲み出し鐵鑄型の中に鑄込む所謂爐前試料は凝固に當つて CO を放出して「噴く」から、この肉眼觀察によつて [Si] の多寡を知ることが出来る。(第 6 報以下参照)

14) 一例として 1450°C (鐵-炭素系狀態圖に於ける [O] 1.20 % なる鋼の融點) 1475°C, 1500°C (實際操業で云う [O] 1.20 % なる鋼の「熔落」溫度の實側値) 1675°C の各溫度に於ける C, Si, Mn の酸化防止の比較を試みる、第 1 表は [Si], [Mn], [C], [O] の各量並びに (FeO), (MnO), (SiO<sub>2</sub>), (CaO) の各量の實側値である、

こゝに示す實例は第 1 圖に掲げたもの 12 熔解の平均値でマンガン法によつたものであるが多少石灰法を加味しており、(第 1 報脚註 14) 及び第 6 報以下参照)「差物前」(CaO) は 6% となつている。尙本來の石灰法なれば「差物前」(CaO) は約 12% である。

さて第 1 表に示す熔滓の各成分の分析値は固體 SiO<sub>2</sub> を含む故見掛けのものである。故にこれを正しき値に換算すると第 2 表の如くなる(第 5 報 § IV 及び脚註 65) 第 5 表参照) 但し 1450°C 1475°C に於けるものは實側値がない故第 1 表中の「熔落」時の値を用うることとする。

第 1 表 熔鋼熔滓中各成分の實測値

熔鋼溫度	時 期	熔 鋼 成 分 wt %				熔 滓 成 分 wt %			
		[Si]	[Mn]	[C]	[O]	(FeO)	(MnO)	(SiO <sub>2</sub> )	(CaO)
1500°C	熔 落	0.40	0.30	1.20	0.012	22	16	51	3
1675°C	鑛石終	0.12	0.18	0.70	0.010	15	19	57	2
1675°C	差物前	0.17	0.20	0.27	0.015	10	18	61	6

第 2 表 熔滓の組成

熔滓溫度	時 期	熔 滓 の 各 成 分 量 wt %					熔 滓 中 の 熔 液 の 組 成			
		SiO <sub>2</sub>	(SiO <sub>2</sub> )	(FeO)	(MnO)	(CaO)	(SiO <sub>2</sub> )	(FeO)	(MnO)	(CaO)
1450°C		19.3	31.7	22	16	3	43.6	30.3	22.0	4.1
1475°C		17.9	33.1	22	16	3	44.7	29.7	21.6	4.0
1500°C	熔 落	16.7	34.3	22	16	3	45.5	29.2	21.3	4.0
1675°C	鑛石終	12.1	44.9	15	19	2	55.5	18.5	23.5	2.5
1675°C	差物前	13.5	47.5	10	16	6	58.3	12.3	22.1	7.3

1) SiO<sub>2</sub> は熔滓中の固體 SiO<sub>2</sub> の量を示す

今試みにこれらの熔鋼中の Si, Mn, C 及び熔滓中の FeO (SiO<sub>2</sub>+FeO+MnO+CaO=100%として)の各々の値に對する熔鋼中の酸素量 [O] の平衡値を算出してみると第 3 表の如くなる。

第 3 表 [Si], [Mn], [C], [FeO] に對する [O] の平衡値

熔鋼溫度	時期	熔鋼中下記成分に對する [O] の平衡値			實測値 (FeO) に對する [O] の平衡値 wt%	
		[Si]	[Mn]	[C]	wt%	wt%
1450°C		0.0013	0.0023	0.0020	0.012	0.0269
1475°C		0.0022	0.0034	0.0020	0.012	0.0323
1500°C	熔落	0.0032	0.0047	0.0019	0.012	0.0483
1675°C	鑛石終	0.0371	0.0457	0.0028	0.010	0.0514
1675°C	差物前	0.0311	0.0387	0.0074	0.015	0.0342

本表により 1450°C に於いては酸化防止の力の強きの順は Si, C, Mn となつており、1470°C に於いては Si, C の酸化防止の力は略々同程度となるがその強きの順は逆轉して C が一番強くなるのが解る。そして所謂熔落に於いては酸化防止の力は C が最大となつてゐる。しかしこのときの [Si], [Mn] の實測値に平衡すべき [O] の値は (FeO) の實測値に平衡すべき [O] の値より小なるのみならず [O] の實測値よりも小なる故 Si, Mn は尙酸化防止に役立つのみならず熔鋼中に既に存在する O の除去にも役立つことが解る。しかし乍ら鑛石終に於いては [Si], [Mn] の實測値に平衡すべき [O] の値は (FeO) の實測値に平衡すべき [O] の値よりは小であるが [O] の實測値よりは大であるから尙酸化防止には役立つが熔鋼中の O の除去には役立ち得ない。更に「差物前」に於いては [Mn] の實測値に平衡すべき [O] の値は (FeO) の實測値に平衡すべき [O] の値に對してすら大となつてゐる故酸化防止に役立つ所が所謂「Mn の戻り」が起るのである。尙このとき同時に Si も戻るのであるが、これら Si 及び Mn の戻りについては第 6 報以下に詳論する。

これらの計算はそれぞれ次式によつた。[Si], [Mn], (FeO) の各々に對する [O] の平衡値

この計算には今の場合熔滓は SiO<sub>2</sub> に飽和してゐる故次式を適當に組合せて用いた。

$$\log K_{Si}^S = \log(\sum FeO)^2 [Si] = -19057/T + 11.101$$

$$\log K_{Mn}^S = \log(\sum FeO) [Mn] / (\sum MnO) = -7940/T + 3.172$$

$$L_{FeO}^S = [FeO] : (\sum FeO) = 0.38 \cdot 10^{-4} \cdot C - 0.0512$$

H. Shenck: Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse II. Bd. S. 215

[C] に對する [O] の平衡値

$$\log K_C = \log P_{CO} / [C] [FeO] = -1350/T + 2.74 \quad P_{CO} = 1$$

柴田善一博士: 日本學術振興會・學術部第 19 小委員會報告 X P. 289

もとよりこれらの計算値は定量的な結論を與えるものではないが定性的には結論の根據となる。

15) H. C. Vacher and E. H. Hamilton: Trans.

Amer. Inst. Min. Met. Eng. Iron Steel Div. 1931. 120/140 第 2 報脚註 13) 參照

16) F. Körber u W. Oelsen (Mitt. K. W. I. Eisenf. 17, 1935, 39) しかし實際操業では熔鋼中の懸濁物も核となつてこの反應を促進することが考えられる。

17) 第 5 報脚註 58)

18) その實測。一般に平爐に於ては「熔落後」は燃焼ガスに於ける O を減じるから燃焼ガスの酸化力は多少減少する筈である。しかしこの状態では鑛石添加によつて誘發される脱炭反應の活潑化が起らぬ間は [O] は [O]・[O] が Vacher-Hamilton の曲線以上にあるにも拘らず増加するものであり、又鑛石添加を終了して脱炭反應が衰えると燃焼ガスに於ける O 量は更に減ぜられるにも拘らず [O] は再び増加する。

又單に再熔解のみを目的とする場合の酸性電氣爐、高周波電氣爐に於いては鑛石添加を行わない。そして全期間を通じて常に [C]・[O] が Vacher-Hamilton の曲線以上であるにも拘らず [O] は僅少乍ら常に増加する。實際の場合には熔鋼中には Si, Mn が存在する故にこの様な [O] の増加をある程度防止しているが、若しこれらの元素が存在しないときは [O] は更に増加することが考えられる。

活潑な「沸騰」が如何に酸化防止に重要であるかは次の例で殊に明らかとなる。

低磷銑や鐵鑛石が甚しく不足した場合原料中の銑鐵の配合率を下げ、又鐵鑛石を使用せずして「沸騰」をなさしめることを試みたことがある。この場合には材料中の Si, Mn が少量なる故熔落時に既に [Si], [Mn] は低くなり [O] はかなり多くなつた。又緩慢な「沸騰」は既に「熔落」までに起つていた。これは [Si], [Mn] が「熔落」までに既に減少しており、且つ未熔解の原料鐵の表面が CO 發生のための核となるためであるが、溫度が低いために脱炭反應が活潑に行われず正常な沸騰が起れば酸化防止が十分行われるだけの [C] があるにもかかわらず O による酸化防止が不十分なのである。(第 2 報脚註 14) 第 3 表及び第 6 報以下參照)

第 2 圖

第 2 圖 Si-Mn-Cr-Me 鋼熔解経過圖 其ノ二 (14 熔解分)

使用炉 45 吨固定式酸性平炉 (發生炉ガス使用)

目標化學成分	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
し 量	0.35	1.00	1.00	< 0.035	< 0.035	1.00	0.30

熔解方針 マンガン法

熔鋼中	熔滓	脱炭時	差物前
し 量	1.00	0.70	0.25

鑛石添加速度 6~12kg/ton/分 總量 27kg/ton

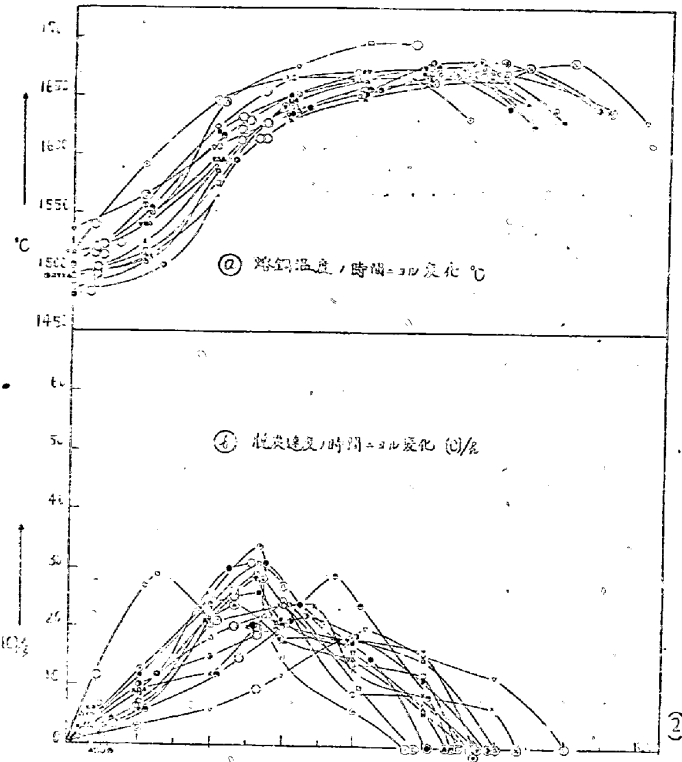
鑛石添加期間 3時間30分

仕上期間 3時間0分

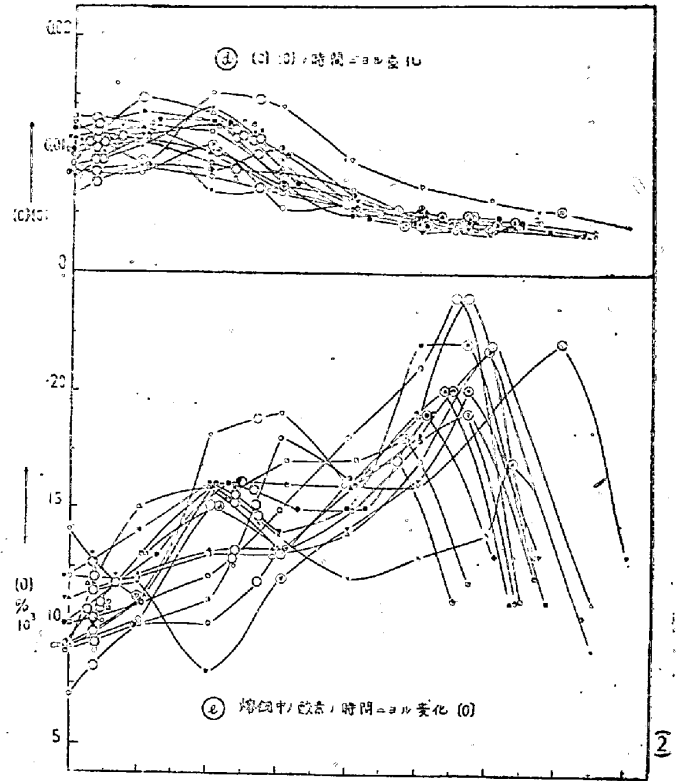
圖中各熔解ノ已別ハ○●□△×▽◇◎○●ヲ以テ示シ、尚各線ニアル三箇ノ○●ハ内左端ハ鉄鑛石ノ添加開始時期、中間ハ、ノノノ中止時期、右端ハ差物前ヲ示ス。

15) H. C. Vacher and E. H. Hamilton: Trans.

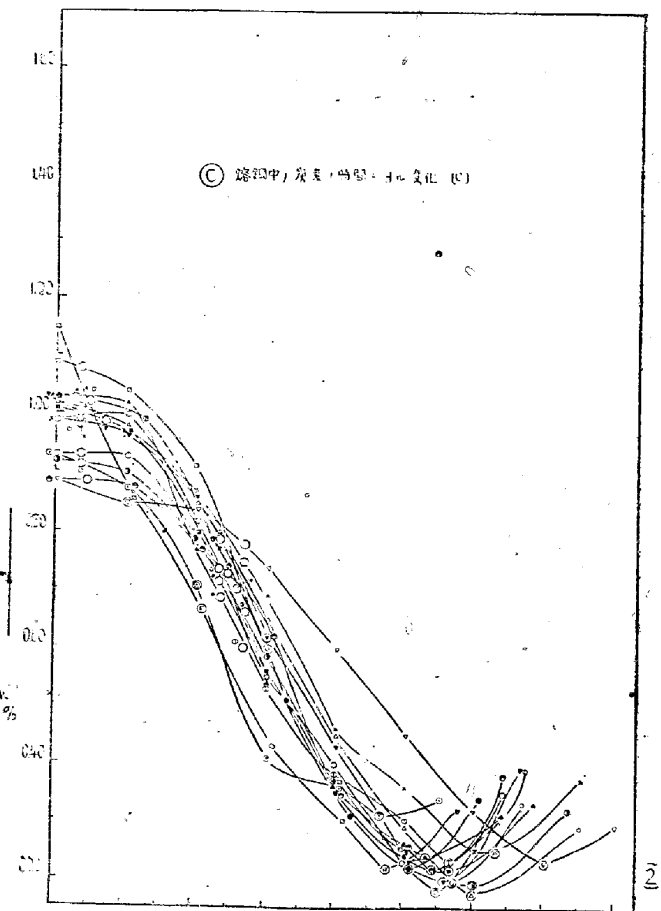
第 2 圖 (a) (b)



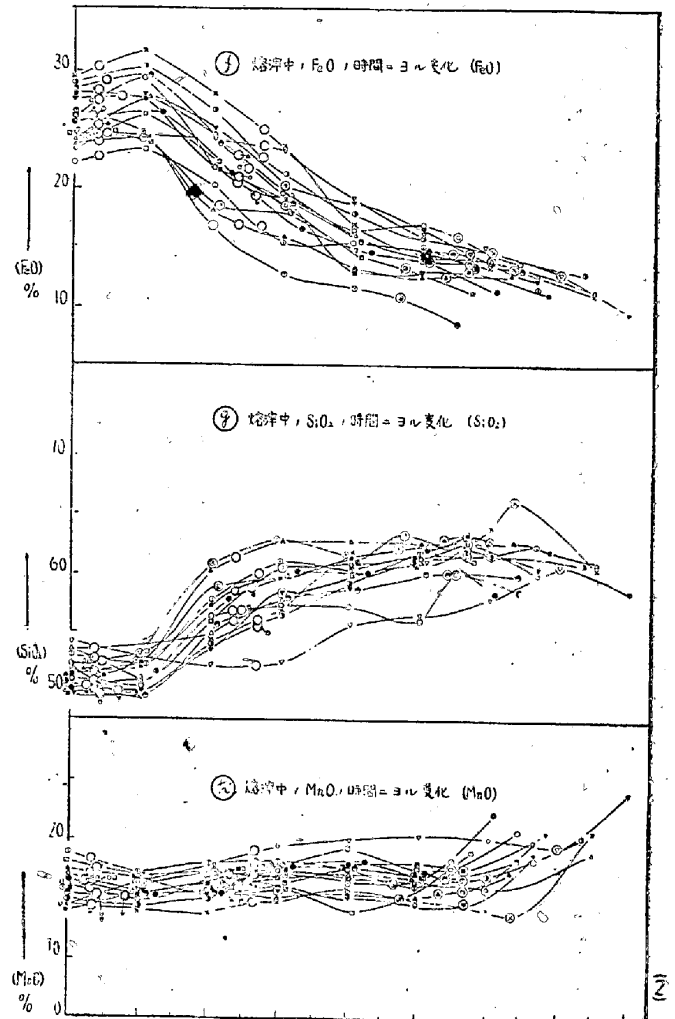
第 2 圖 (d) (e)



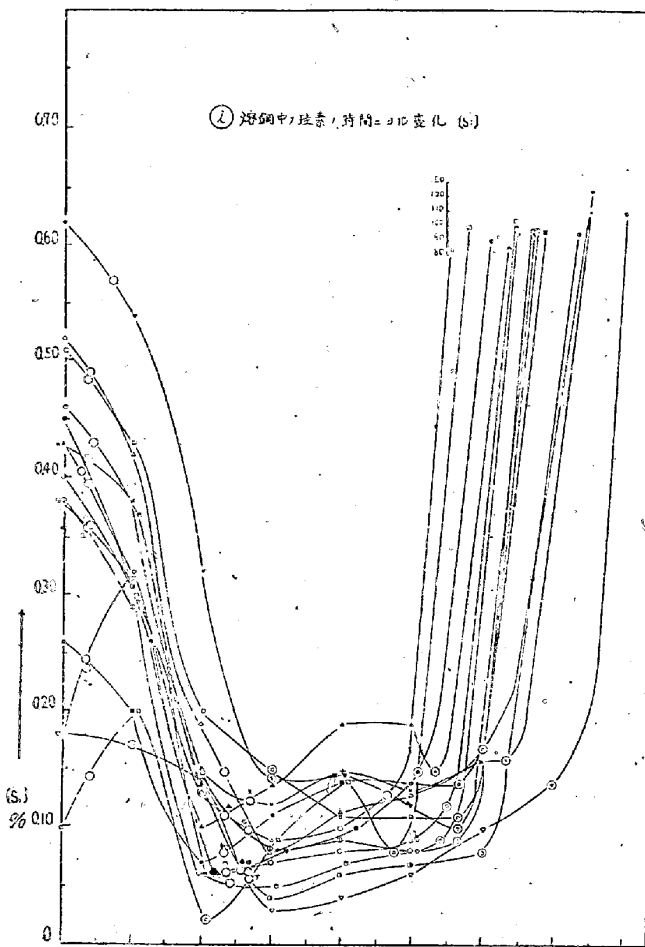
第 2 圖 (c)



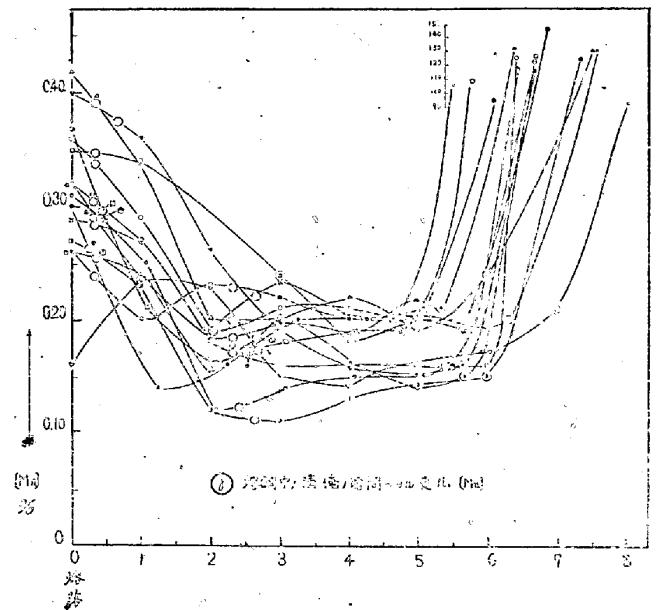
第 2 圖 (f) (g) (h)



第 2 圖 (i)



第 2 圖 (j)



鹽基性鋼滓とクロムとの反應に就いて (I)

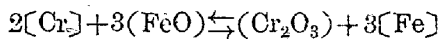
日本鐵鋼協會第 33 回及 34 回講演大會講演 昭 22. 4 於東京  
昭 22. 10

齋 藤 泰 一

ON THE REACTION OF CHROMIUM UNDER BASIC SLAG (I)

Taiichi Saito

Synopsis:— The reaction of chromium under basic slag has been experimentally studied in laboratory furnace. In the basic slag ( $CaO/SiO_2 > 2$ ), it was found that the oxide of chromium presents as chromic-oxide, so the reaction of chromium under basic slag should be expressed as follow:—



The author proposed as the temperature coefficient of the equilibrium constant  $K_{Cr}^B = \frac{(Cr_2O_3)}{[Cr]^2(FeO)^3}$  of this reaction

$$\log K_{Cr}^B = 15,000/T - 10.0$$

\* 扶桑金屬工業株式會社製鋼所研究部