

物理化學より見たる平爐操業諸過程の 關連性について (VII)

大 中 都 四 郎*

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

Toshiro Onaka

Synopsis :—

How the steel bath becomes not gaseous in final period of melting process, and how the steel bath gets the standard amount of Si, Mn, C are discussed.

Thus the five objects to remelt steel scrap are all obtained. From the first report to the seventh report, the mutual correlation of the entire procedure in the acid open hearth process is physically and chemically analysed, and we knew that the whole operation which is systematised with the accumulation of experiences is generally reasonable and we are obliged to pay our respects to our senior's merit.

§ I 緒 言

前報に於いて再酸化防止の目的をもつ熔滓の酸化能を低下すると云う目標は「仕上期」によつて達し得ることを述べた。本報に於いてはよく「おさまり」規格量に一致した Si, Mn, C を含有する健全なる鋼材を得るには如何にすればよいかと云うことについて述べる。

§ II 「仕上期」に於ける Si, Mn の「戻り」

「鑛石期」に於いては鑛石の酸化ポテンシャルは熔滓のそれよりも遙かに大きいと云う點で熔鋼の Si, Mn は熔滓の酸化できる以上に進むことが可能であり、尙その上に鑛石を多量に使用すれば、この酸化ポテンシャルの高いのとは無關係に [Si], [Mn] はいくらでも減少することができるのである⁹⁶⁾。従つて「鑛石終」に於いては [Si], [Mn] は熔滓がその酸化ポテンシャルに相當する點まで作用をなし遂げた以上にも減少しているように思える。しかし事實はこれと違つて、第 2 報脚註 14) 第 3 表でわかるように鑛石の酸化はそれ迄には達していないのである。従つて「鑛石終」直後においては熔滓は熔鋼中の Si, Mn に對して尙酸化的にこれを減少する方向に働きうるのである。

熔鋼内に起る C, Si, Mn の所謂還元反應は、「鑛石終」直後に於いては [C] と [O] とは反應を續けることができる。

しかし [Si], [Mn] は低下しているので、 $\text{SiO}_2\text{-FeO-MnO}$ の滴を熔鋼中に自ら發生してゆく能力は全く缺けている。⁹⁷⁾

爐床の SiO_2 の熔鋼に對する酸化作用は「熔落」に於いては⁹⁸⁾不可能であるが、「鑛石期」中に溫度が上昇し、且又 [Si] が低下するので、その期間中に既に爐床の酸化作用は可能になる、しかしこの酸化に伴つて Si と O が熔鋼中に入るので、酸化は少量の Si を熔鋼に送りこんですぐ止るのであるが、熔鋼中の O がこの O を還元して熔鋼外に追放し [FeO] の値を 0.045 程度に伴つてゐるから爐床は引續き [Si] を増加する。

一方熔鋼中の Si は熔滓、鑛石によつて酸化され、尙又熔鋼中の O によつても酸化（これは「熔落」後暫時）されて滴を生成しつゝあるから、爐床から入つた Si はこれらの酸化作用を受けて再び SiO_2 になり上方の熔滓中に移る。この意味で爐床の SiO_2 は脱炭反應の觸媒を演じていると見做される。

爐床からの Si の戻りは「鑛石終」では勿論「差物前」に至る迄續行する、その結果「鑛石終」に於いて既に [Si] の値は熔滓の酸化ポテンシャルから見れば大きすぎるにも拘らず「差物前」では更に熔滓からの戻りが

* 新扶桑金屬工業株式會社製鋼部研究部

全力的に起つたとして計算したよりも以上の「戻り」が起つている、[Mn]も「鑛石終」では[Si]と同様大き過ぎるが、「差物前」では「戻り」はむしろ後れている。この現象は Mn が唯熔滓から「戻れる」のに対して Si は爐床からも戻れるからであるとして説明できる。⁹⁶⁾

尙「鑛石終」に於いて熔鋼が接しているかも知れないと思われるものとしては、鑛石が熔鋼中の Si や Mn を酸化して作った新熔滓であるが、これは大體既成熔滓と同一程度の組成をもっているがそれ以上に FeO を含んでいるので¹⁰⁰⁾「戻り」には關係がない、しかも大體は既成熔滓中に「沸騰」の動きで溶けこんでいるだろう。尙この他に熔鋼中の [Si] [Mn] と [O] とから出來た新相滴もあるが、これも同様全部既成熔滓中に溶けこんでいると思われるが、もし尙存在しているものがあればこれはその生成した當時の熔鋼の [Si], [Mn] の値に戻そうとするから「戻り」には多少とも貢獻するだろう。

先に度々述べたように「鑛石終」の熔滓は尙熔鋼中の Mn, Si を減少せしめる能力をもっているが大したものではない。時間がたつにつれ脱炭反應による熔滓中の (FeO) の減少は著しいので、遂に熔滓は逆に Si, Mn を熔鋼え向つて返すようになる。装入材料中に古滓を入れておけばその MnO は熔滓の (MnO) の値を大きくするから Mn の「戻り」はそれだけ早く起りうるのである。もし古滓を加えておかなければ Mn の「戻り」の起るのはおそ過ぎることになるかも知れないのである。

§ III 「おさまり」

熔鋼が鑄込に際して放出するガス量は小であらねばならないが、單によく「おさまる」と云う条件だけならば先に述べた如く¹⁰¹⁾「脱酸劑」を添加することによつても充分達せられる。所が好都合なことには上述の如く「仕上期」に入ると所謂「Si, Mn が戻り」熔鋼中の Si Mn の量は徐々に増加する。この量がある程度に達すれば熔鋼の凝固に際してその溫度降下と共に「脱酸劑」の役目を演ずるから CO の放出を抑制することが出来る。しかも「仕上期」の進行と共に前述の如く熔鋼中の酸素量 [O] は増加しても事實上 [C], [O] は減少する故(第 1 圖~第 3 圖 d) 鑄込に際して放出すべき CO 量も減少する筈である。従つて「仕上期」間の進行するにつれて熔鋼が鑄込に際して放出する CO の量は段々減少し、所謂よく「おさまつてくる」。事實「爐前試料」は「脱酸劑」を添加しないにもかかわらず段々「噴かなく」なるのである。¹⁰²⁾ かゝる熔鋼に少量の「脱酸劑」を添加すれば今や熔滓による著しい再酸化の憂いもなく、これを適當な時間所要溫度に保ち得て全鋼浴に均一に行き渡つた脱酸素の反應と脱酸素生成物の浮上分離とが行われ熔

滓は更によく「おさまつて」こゝに健全な鋼材を期待し得ることとなるのである。

§ IV Si, Mn, C の規格量

Si, Mn は酸化防止に役立つて殆ど消耗し盡され「仕上期」間に多少「戻る」にしても先に示した如く¹⁰³⁾その量は多くの場合規格以下である。よつて「差物」によつてこれを補い攪拌によつて均一に混和せしむ¹⁰⁴⁾又 C は先に述べた如く¹⁰⁵⁾「仕上期」間に消費される量だけは最初から加えてある。即ち「仕上」の目的を達した時は丁度 [C] はその所要値に達しているのである。

§ V. 結 言

かくして熔鋼はよく「おさまり」且つ均一に混和された。しかも規格量に一致した [Si], [Mn], [C] を有すると云う条件を得た、即ちこゝに屑鐵再熔解操作に於ける五つの目標はすべて得られたのである。

第 1 報より第 7 報 (及び第 8 報を加えて) 亘つて酸性平爐操業に於ける全過程の關連性を物理的及び化學的に解析したのであるが經驗の蓄積によつて體系を整えられたその操業法は概して合理的なものであつて、先人の功績に對して敬意を表せざるを得ない。

本論文は著者が 1939 年 4 月 扶桑 (舊住友) 金屬工業株式會社製鋼所研究課に奉職して以來今春まで八年の長きに亘つて賜つた恩師京都大學理學部教授理學博士佐々木申二先生の絶えざる又變らざる、して御懇切極る御指導と御鞭撻とによつて成つたものである。

茲に謹しんで滿腔の謝意を表し奉ると共に先生の御清祥を祈り奉る。

又日本製鐵八幡製鐵所研究所工學博士 小平勇所長を始め同研究所の方々にも御指導を賜つた。厚く御禮申し上げる。

この間御援助と御激勵とを賜つた當社柳澤七郎社長、廣田壽一所長、工學博士永島菊三郎研究部長、理學博士三井三郎研究課長、宮内弘平試験課長、土居寧文、兒玉藤雄兩製鋼工場長に心より感謝を捧げ奉る。(1947年4月15日)

脚 註

96) 第 8 報參照

97) Si については

$$[\text{Si}](\text{FeO})^2 \text{ と } 1/\text{K}_{\text{Si}}^{\text{S}}\text{L}_1^2$$

を比較して見ると

$$[\text{Si}] = 0.12, [\text{FeO}] = 0.045 \quad 1/\text{K}_{\text{Si}}^{\text{S}} = 21.3; 1/\text{L}_1 = 0.0125, 1675^\circ\text{C}$$

$$\text{であるから, } [\text{Si}][\text{FeO}]^2 = 2.4 \times 10^{-4} < 33.3 \times 10^{-4} = 1/\text{K}_{\text{Si}}^{\text{S}}\text{L}_1^2$$

即ち Si は Si II 域にあり (第 8 報參照)

Mn については $[Mn][FeO] K_{Mn}^S L_1$ と $50-L_1[FeO]$ と比較して見ると、

$$[Mn]=0.18, 1/K_{Mn}^S=0.126 \text{ であるから}$$

$$[Mn][FeO] K_{Mn}^S L_1=5.14 < 46.4=50-L_1[FeO]$$

即ち Mn は Mn III 域にある。故に鑛石終においては、熔鋼は新相生成能力の最下限から遙かに低いところ迄下げられている。

$$98) [Si]=0.40, [FeO]=0.054 \quad 1/K_{Si}^S=2.32, 1/L_1=0.0059$$

故に

$$[Si][FeO]^2=11.7 \times 10^{-4} > 0.81 \times 10^{-4} \\ =1/K_{Si}^S L_1$$

99) 第 6 報脚註 93) 参照 尙 F.Körber 及び W. Oelsen (Mitt, K, W, I, Eisenf, 17 1935 54) は酸性爐に於て [Si] が熔滓に平衡すべき値より大なるにもかゝはず「戻る」のは全くこの界面に於ける固體 SiO_2 の膜のためであると云つている、

100) 第 8 報参照

101) 第 4 報 § Ⅲ 参照

102) 實際操業では [Si] 0.15% 以上になれば、爐前試料の凝固前にその熔鋼表面に膜を張り始めることによつて肉眼的に「Si の戻り」の程度を識別し得るが [Si] がこの程度になれば爐前試料は噴かなくなる。これは熔鋼の温度降下と共に Si, Mn が「脱酸劑」として働きその脱酸素生成物が浮上分離して滓を生成するために膜が張るのであつて、一方この脱酸素作用のために CO の放出がなくなるのである、そしてこの状態に至れば、見掛上の (FeO) 中は 10% 前後となつておる故これを以つて熔滓の酸化能が所要値まで低下したとする現場目安は合理的である。鹽基性爐に於いては、Mn を分析してこの識別に用う。

熔滓の酸化能が低下して「仕上期」末となれば、「脱酸劑」その他合金元素、即ち差物を添加する。

「差物前」並びに「熔落」の二期に於ける [C][O] 及び [Si], [Mn] と爐前試料の「おさまり」との大

體の關係は第 8 表の如くである。

第 8 表 爐前試料の「おさまり」と [Si][Mn] との大體の關係

	[C][O]	[Si]%	[Mn]%	
熔落	0.015 0.015	0.15 0.40	0.15 0.30	噴く 噴かぬ
差物前	0.005 0.005	0.10 0.15	0.10 0.15	噴く 噴かぬ

そして熔落に於いては熔鋼の温度低く、又 [C] 高いために凝固點も低く、CO 放出の核となるべき鐵の結晶の析出する温度低いが「差物前」に於いては熔鋼の温度高く又 [C] 低いと凝固點高く CO 放出の核となるべき鐵の結晶の析出温度は略純鐵のそれに近い。故に「噴く」ことに對する Si, Mn の抑制の方に差があると思われる。故にもし [C].[O] が同一ならば「差物前」に於いては Si, Mn が比較的多くても「噴き」易いことが考えられる。

即ち上述の爐前試料の「噴く」程度によつて [Si] 多く [O] 小なること、ひいては熔滓の酸化能が希望する所まで低下していることが解る。

103) 第 7 報脚註 102) 第 8 表参照

104) 「差物」として添加する Fe-Si, Fe-Mn は「脱酸劑」として作用する場合が多い、即ち規格に示された Si, Mn の量は脱酸素の程度を指示する場合が多いと考える。尙 Mn は「脱硫」の作用もする。更に第 1 報脚註 5) 参照

105) 第 4 報脚註 34) 参照 尙「差物」は一般に鐵合金であるが、これはその製造技術上多少の C を含有しており「差物」によつて [C] は高くなる、故にこの C の量は豫め考慮しておかねばならぬ、少量の C は取鋼でコークス粉等を添加することによつて補充し得る。このやうに Si, Mn, O の量は後で補充し得るから「差物前」に於いては規格以下にしておくのが普通である。(昭 23. 8 月寄稿)