

# 物理化學的諸數値より見たる製鐵製鋼法

(昭和 26 年 10 月本會講演大會に於ける特別講演)

佐 野 幸 吉\*

## SOME PHYSICO-CHEMICAL STUDIES OF IRON AND STEEL MAKING PROCESS.

*Kokichi Sano, Dr. Sci.*

### Synopsis

The physico-chemical principles involved in iron and steel making process were discussed. Presence of silicon reduced solubility of the carbon in iron. From this experimental data, it was concluded that the activity coefficient of the carbon diminished with the silicon. Since the diffusion constant of the silicon in iron is about one hundredth of that of the carbon, it is considered that carbon diffuses from a high-silicon steel to a low-silicon steel, even though the carbon content of the lower silicon is the greater. In steel making practice, it was found that 15 min after the addition of ferrosilicon, the concentration of the silicon in the surface layer of molten bath was several times greater than that in the bottom layer, whereas, the carbon content of the surface was less than that of the bottom layer of the bath. According to J. Chipman, the reduction of silica in blast furnace slag by the carbon in molten pig iron did not reach equilibrium even after a long period of holding at 1525°C. This results may be interpreted so that the reduction of silica forms the high-silicon layer which interrupts contact of the slag and the carbon in molten pig iron and prevent further reduction of silica. This high-silicon layer also affected upon the rate of desulphurisation of molten pig iron. Desulphurising power of the manganese increased as temperature went down. However, at 1200°C, 1% Mn in liquid iron could not lower the sulphur content to 0.47%. On the other hand, activity coefficient of the sulphur in pig iron was about five times greater than that in pure liquid iron. Therefore, it was expected that the pig iron contained about 0.09% S might be obtained by presence of 1% Mn.

### I. 緒 言

製鐵製鋼法と言うのは、鐵鑛石を還元して銑鐵を製り、更にこの銑鐵と屑鐵を原料にして、鋼を製造する方法のことである。この方法に利用される反應は、大きく考えれば、酸化還元反應であり、細く分類すれば、脱酸反應、脱硫反應、脱磷反應、脱炭反應等に分けることも出来る。いづれにしても、精鍊されるのは鐵鑛石であり、銑鐵、屑鐵であり、これを必要に応じて、適當な能力を有する精鍊材で處理することには間違ひはないのであつて、鐵鑛石、銑鐵、屑鐵等の最も精鍊され易い状態で、コークス、石灰、鐵鑛石等精鍊材の最も作用し易い條件を適用することを理想とするのは、云うまでもない。只茲で問題になるのは、如何なる状態が精鍊され易い状態であり、又如何なる條件が精鍊し易い條件である

かと云うことであるが、この點を明白にするためには、少くとも2つの面から考察しなければならない。即ちその精鍊反應が、充分時間をかけた場合に、到達する平衡状態は、如何なるものであるかと言うこと、その最後の平衡状態は、如何なる経過を以つて、どの位の速さで到達されるかと云うことである。例えば、製鋼の場合の脱炭反應を考えてみると、一定の脱炭能を適用した場合に、最後に到達する平衡状態に於ける炭素含有量は一定になる筈であるが、この値が脱炭能と定量的にどんな關係にあるかを明白にしておくことが、最も脱炭され易い状態を精鍊をすゝめる上には、是非必要な事柄であると共に、脱炭反應が進行する機構を明白にして、反應の速度を調整するために、選ぶべき根本的の條件を決めてお

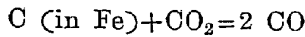
\* 名古屋大學工學部教授。理博

くことも又見逃がしてはならない。

最近製鐵製鋼法に關係する物質の物理化學的諸數値は、急速に研究されつゝあるが、これ等の諸數値を以つてしても、上述の最も精鍊され易い状態で、最も精鍊し易い條件を適用すると云ふ精鍊方法の合理化は、なかなか難しいのであるが、2, 3の例について、検討を試み、現狀に於いて明白になし得る事項の一部を紹介することとする。

## II. 鐵鋼の被脫炭性

今鐵に溶解する炭素を炭酸ガスと一酸化炭素の混合瓦斯で脫炭するものとする、その反應は次式で表わす事が出来る。



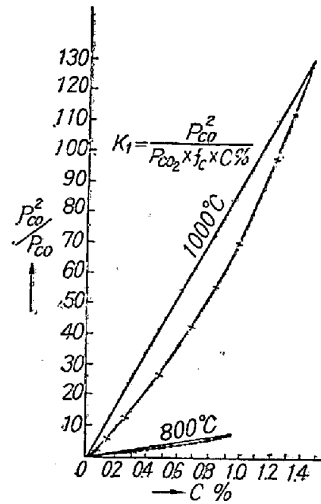
$$K_p = P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2} \times \text{C}\%$$

$K_p$  は普通平衡恒數と云はれる値であつて、一定溫度では  $P_{\text{CO}}$ ,  $P_{\text{CO}_2}$ ,  $\text{C}\%$  に無關係に一定であると考えられて來た。若しその様に、 $K_p$  が一定恒數であるとする、混合瓦斯中の  $\text{CO}_2$  含有量が高くなり、 $\text{CO}$  含有量が小さくなれば、それだけ低い  $\text{C}\%$  まで脫炭される筈であるから、 $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$  混合瓦斯の脫炭能は、 $P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}}^2$  なる値で表わすことが出来る。立場を変えて、脫炭され易さを考えてみると、被脫炭性が、 $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$  混合瓦斯の脫炭能に等しくなる處までは脫炭され、 $\text{CO}_2$  含有量の低い、脫炭能の小さい瓦斯でも脫炭出来るような炭素は、被脫炭性が高いと考えられるから、脫炭され易さとしては、脫炭能の逆數  $P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2}$  を以つて表わすことが出来る筈である。

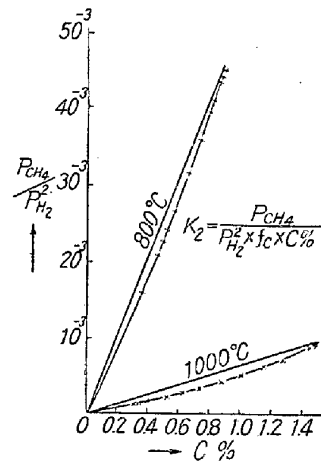
實際の脫炭反應が起る機構とは別に考えて、平衡状態だけについて見ると、鐵に溶解している炭素は、極めて微量ではあるが蒸發して瓦斯を發生し、一定溫度で一定の蒸氣壓を呈するとしても不合理ではない。炭素蒸氣は、壓力が高い程、 $\text{CO}_2$  と反應し易いに決つて居るから、被脫炭性を表わす  $P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2}$  は、炭素の蒸氣壓に比例する値であるということも又當然と考えられる。

Smith<sup>(1)</sup> は  $\text{C (in } \gamma\text{-Fe)} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$  の平衡状態に於ける  $\text{C}\%$  と、 $P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2}$  との關係を、詳細に測定し、第1圖の結果を報告した。同様にして、脫炭され易さは、 $\text{C (in Fe)} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$  の、平衡關係を調べても判る筈であるが、この場合には  $P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2}^2$  が炭素の蒸氣壓に比例することになる。この反應については、第2圖の關係が第1圖同様に、Smith によつて測定されて居る。

氣體の活動度は、壓力が餘り大きくない範圍では、そ

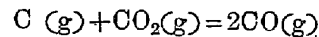


第1圖  $\text{C (in } \gamma\text{-Fe)} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$  の平衡關係



第2圖  $\text{C (in } \gamma\text{-Fe)} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$  の平衡關係

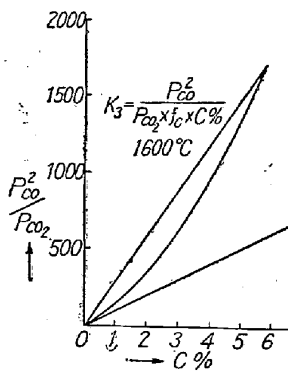
の壓力に比例する。氣相に於ける脫炭反應を考えてみると、



$$K_p = P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2} \times P_{\text{C}} \text{ 又は } P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2} = K_p \times a_{\text{C}}$$

平衡状態と言うのは、氣相と固相との活動度が等しくなつた状態であるから  $P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2}$  又は  $P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2}^2$  は固溶體中の炭素の活動度に比例する値である。純粹の炭素についての  $P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2}$  又は  $P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2}^2$  で、任意の炭素濃度の場合の  $P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2}$  又は  $P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2}^2$  を割ると、純粹の炭素を標準にした固溶體中の炭素の活動度が得られる。即ち炭素の飽和點に於ける活動度を1として、他の濃度に於ける活動度を表わすことになる。

第1圖の關係は、固溶體についてであるが、800°C, 1000°C, 1200°C の3つの溫度で測定されて居るので、溫度による  $P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2}$  の變化を式で表わすことが出来る。これに鐵の熔融熱を入れて、熔鐵に溶解する炭素の  $P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2}$  と、濃度との關係を計算すると、1600°C では第3圖<sup>(2)</sup>の如くなる。黒鉛の  $P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2}$  は鐵溶液と

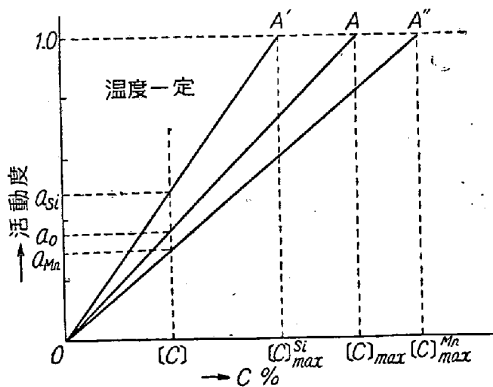


第3圖 C (in l-Fe) + CO<sub>2</sub> = 2CO の平衡關係

全く無關係に測定されているので、第3圖から、この黒鉛の  $P^2_{CO}/P_{CO_2}$  に等しい値を示す C% を求めると、それはその温度における黒鉛の溶解度になる筈である。この方法で計算した溶解度は 1600°C では 5.75% となり、Ruff, Goecke<sup>(3)</sup> の實測定は 5.76%、Hanemann<sup>(4)</sup> は 5.35% を報告しているから、よく一致したものであることが出来る。

第3圖を見て、特に注意しなければならないと考えられることは、鐵に溶解して居る炭素は、濃度が高くなればそれだけ活動度も高くなり反應し易くなるが決して直線的の比例關係を示さないと言うことである。例えば、極軟鋼の様な、炭素含有量の低い状態に於ける  $P^2_{CO}/P_{CO_2}$  を測定して、これを炭素濃度に對して、直線的に外挿して、銑鐵の場合に適用すると、第3圖の曲線に引かれた切線上の點をとることになるから、炭素の被脱炭性は、實際より大分低く評價されることになる。つまり銑鐵の被脱炭性は鋼の値から直接比例關係では求められないのである。換言すれば、鋼と銑鐵とでは、C% の入った脱炭反應の平衡恒數は、その値を異にすることを見落してはならない。

以上は鐵と炭素とだけの合金について考えたのである



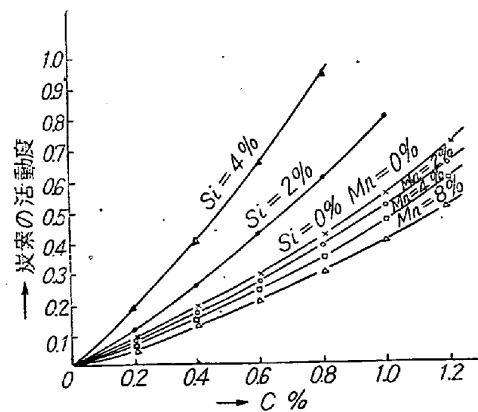
第4圖 鐵に溶解する炭素の濃度と活動度との關係に及ぼす第三元素共存の影響

が、實際の精鍊の場合に、必ず入つて來る珪素やマンガンが共存すると、そのための影響はどうか。第4圖<sup>(5)</sup>はこの關係を理論的に考察してみたものである。 $[C]_{max}$  は珪素もマンガンも含有しない、純鐵に於ける炭素の溶解度である。これに珪素が添加されると、當然炭素の溶解度は低下する。

その値を今  $[C]_{max}^{Si}$  とする。一方その時に共存する黒鉛の活動度、或は  $P^2_{CO}/P_{CO_2}$  は珪素が鐵に溶解したからと言つて、そんなことには關係なく一定である。従つて珪素が共存するときの炭素による飽和溶液中における炭素の活動度は、C% は減つても、前と同じであつて、A' で表わされることになる。

實際には既に前述した如く、この溶液についての、C% と活動度との間には直線的關係は存在しないのであるが、簡單のために、直線的の比例關係が近似的に適用出来るるとすると、珪素の共存する鐵炭素合金溶液の炭素の活動度と C% との間の關係は OA' の直線で表わすことが出来る。又マンガンを加えると、炭素の鐵における溶解度は増加するのであるが、これを  $[C]_{max}^{Mn}$  とすると、マンガンの共存する場合の C% と活動度との關係は、全く同様に、OA'' の直線で表わされることになる。 $[C]$  と言うような、任意の炭素濃度における關係を考えてみると、珪素の共存する場合の炭素の活動度は、 $a_{Si}$  であり、珪素のない  $a_0$  よりも高く、又マンガンの共存する場合は、 $a_{Mn}$  であるから  $a_0$  よりも低くなるべきことが、理論的に推察せられる。換言すれば、分析で定量した含有量が同じでも珪素を含有する鋼の炭素は珪素のない場合に比較して脱炭され易く、マンガンを含有する場合は、マンガンも珪素も含有しないものに比較して、反應性は低下すると言うことである。

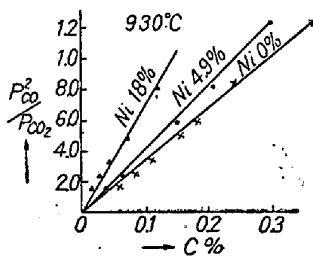
斯くの如き理論的な考察に基いて、實驗したのではな



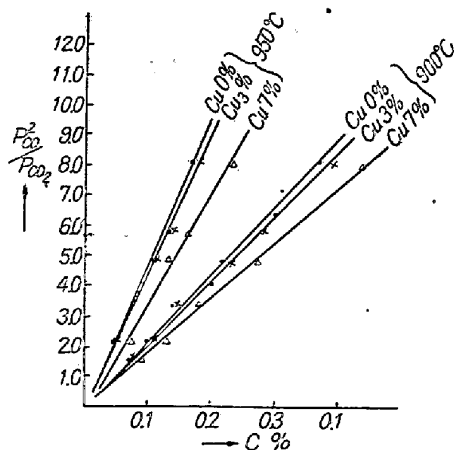
第5圖 珪素及びマンガンの共存における C (in  $\gamma$  Fe) + 2H<sub>2</sub> = CH<sub>4</sub> の平衡關係

いが、Smith<sup>(6)</sup> は 1000°C において、 $C \text{ (in } \gamma) \times 2H_2 = CH_4$  なる反應の平衡關係即ち  $C\%$  と  $P_{CH_4}/P_{H_2}^2$  との關係が、珪素及びマンガンの共存によつて、如何なる影響を受けるかを測定し、第5圖の關係を得た。この圖から判る如く、珪素が共存すると、炭素の活動度は増加するが、マンガンの場合は、逆に減少すると言う、第4圖の理論的考察は、實驗的にも充分證明せられるのである。

ニッケルや銅は製鐵製鋼法では比較的良好に取扱はれる元素であるが、これ等の元素が炭素の溶解度に及ぼす影響は明確ではない。従つてその共存によつて、炭素の活動度が增加するとも、減少するとも溶解度から、豫言することは出来ないのであるが、 $C \text{ (in } \gamma\text{-Fe)} + CO_2 = 2CO$  の反應の平衡關係を、ニッケル<sup>(7)</sup>及び銅<sup>(8)</sup>の共存に於いて測定し、 $C\%$  と  $P_{CO}^2/P_{CO_2}$  との關係に及ぼす影響を調べた結果は、第6圖及び第7圖の如くである。即ちニッケルも銅もその共存の影響は小さいが、前者は珪素と同方向の作用を有し、後者はマンガンに似た効果をもたらすことが判る。



第6圖 ニッケルの共存における  
 $C \text{ (in } \gamma\text{-Fe)} + CO_2 = 2CO$  の平衡關係



第7圖 銅の共存における  
 $C \text{ (in } \gamma\text{-Fe)} + CO_2 = 2CO$  の平衡關係

以上によつて、鐵に溶解する同一濃度にある炭素の活動度が、第三元素の共存によつて變化することは、理論的にも實驗的にも、明確になつたのであるが、この關係

が實際に、鐵鋼を取扱う場合に、成立すると認められる現象に、次のような例を挙げることが出来る。

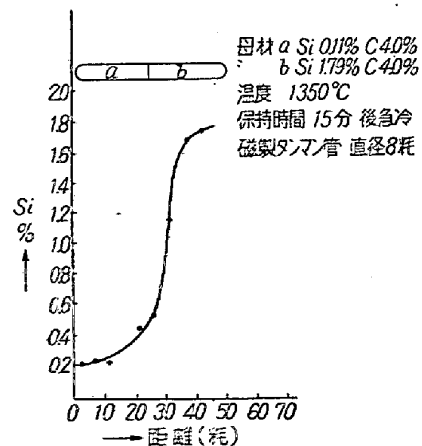
Harry<sup>(9)</sup> は不完全な真空中で、4%Si の珪素鋼板を、1100°C に焼鈍した場合の試料を顯微鏡で調べた結果、板の表面は多少脱珪し、而もこの部分の  $C\%$  は内部よりも高いことを見出した。

発見者のHarryはその理由は判らないが、Darken<sup>(10)</sup> も Si% の高い棒と低い棒を熔接して、1050°C に長時間加熱した處、Si% の高い棒は  $C\%$  が低いにも拘らず、 $C\%$  の高い Si% の低い棒に向つて炭素の擴散を認めて居ると記しているのである。

濃度の低い部分から高い場所に擴散が起ることは一寸考えると、不思議のようでもあるが、濃度は低くても Si% が高いために、その部分の炭素の活動度は著るしく高くなつて居れば、擴散は活動度の高い處から低い方に起る筈であるから、決して不合理な現象ではない。只、茲に忘れてはならないのは、珪素と炭素との擴散速度の割合の問題である。兩者の擴散恒數を比較してみると、1150°C では  $D_C = 1.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 $D_{Si} = 1.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$  であつて、炭素の方が100倍も大きい。この數値から、炭素の擴散が珪素に優先し、その結果上述のような現象が認められることが判る。

Ihrig<sup>(11)</sup> は鋼の表面に珪素を滲透せしめた處、表面の炭素は、内部に移動し、高珪素層と元の組織の部分との境界に、バンドになつて現れたと言うことである。筆者の研究室でも、普通の鑄鐵の棒を下に、15%Si の珪素鑄鐵の棒を上にして、細い石英管で熔解して珪素の擴散する模様を調べんとした處、2つの棒の境界から僅か下に、黒鉛の膜が出来て擴散恒數の測定を失敗したことがある。

第8圖は Si% の異なる2本の鑄鐵棒を内徑 8mm の磁製管に入れて、熔解し、15分間 1350°C に保持したる



第8圖 熔鐵中に於ける珪素の擴散速度

後、急冷して各部分の Si% を定量した結果を示すものである。この結果から擴散恒數を計算すると、 $1.6 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/sec となり、大體硫黃と同程度であつて、珪素の熔鐵中の擴散速度は、決して大きい値ではないことが判つた。

第1表は Si-Mn 型ベネ鋼熔製の實際の例であるが、

第1表 出鋼時における珪素及び炭素の偏析

No.	Si%		C%	
	出鋼前	鍋	出鋼前	鍋
1	2.92	1.69	0.54	0.58
2	2.64	1.55	0.58	0.62
3	2.19	1.60	0.56	0.57
4	2.33	1.34	0.60	0.60
5	2.55	1.65	0.65	0.65
6	3.48	1.74	0.59	0.61
7	2.85	1.52	0.63	0.64
8	2.81	1.50	0.67	0.67

還元期で Fe-Si 合金を添加してから 15 分後、出鋼直前に採取した試料と造塊中の取鍋試料とについて、Si% 及び C% を調べた結果を示すものである。取鍋試料の Si% が常に爐中試料よりも著るしく低いことは、珪素の擴散が遅いため、15 分間位では爐床まで充分均一にならないことを示すものである。これに反して C% については、取鍋試料が爐中よりも高いのであるが、これは爐中熔鋼表面層の Si% の高い部分では、炭素の活動度が高いから内部に比較的速く擴散する結果と考えることが出来る。

第1圖の縦軸は  $C(\text{in } \gamma\text{Fe}) + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$  なる反應の平衡關係から求めた  $P^2_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$  であり、これを黒鉛と平衡する CO, CO<sub>2</sub> 混合瓦斯の  $P^2_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$  で割れば、黒鉛の活動度を 1 にとつた場合の大洲田中の炭素の活動度が得られる。又第2圖の縦軸は  $C(\text{in } \gamma\text{-Fe}) + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$  なる反應の場合であるから、 $P_{\text{CH}_4}/P^2_{\text{H}_2}$  について同様の處置をすれば、やはり黒鉛の活動度を 1 にとつた大洲田中の炭素の活動度が得られるわけである。炭素の活動度は蒸無壓に相當する値であるから、斯くして求めた2つの活動度が、鐵と炭素とだけの純粹の大洲田についての値ならば、等しくならなければならない筈である。處が Smith の實驗値では、この2つの値は第2表<sup>(5)</sup>に見る如く、一致しないのである。その理由は、次の如く考えられる。即ち表において  $a^{\circ\text{C}}$  及び  $a^{\text{H}_\text{C}}$  は夫々第1圖及び第2圖の活動度であるが、 $a^{\circ\text{C}}$  の測定の場合には必ず  $\text{CO}_2 = \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$  なる反應の平衡關係によつて規定される酸素が氣相に共存する筈であり、この

第2表 鐵に固溶する炭素の活動係數に及ぼす酸素及び水素の影響

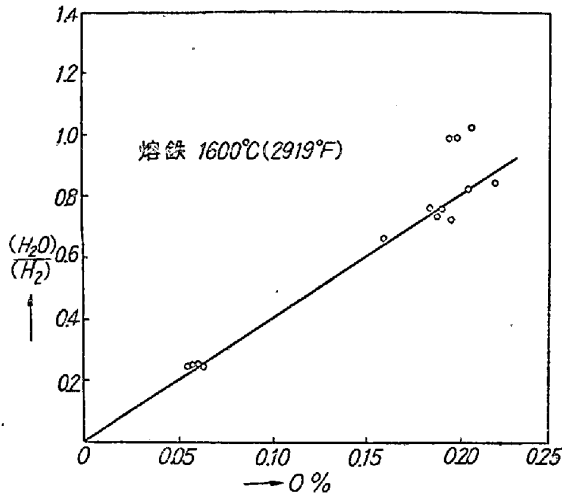
C%	800°C			1000°C		
	$a^{\text{H}_\text{C}}$	$a^{\circ\text{C}}$	$a^{\circ\text{C}}/a^{\text{H}_\text{C}}$	$a^{\text{H}_\text{C}}$	$a^{\circ\text{C}}$	$a^{\circ\text{C}}/a^{\text{H}_\text{C}}$
0.1				0.050	0.041	0.8200
0.2				0.097	0.081	0.8351
0.3	0.290	0.280	0.9655	0.144	0.127	0.8819
0.4	0.397	0.385	0.9698	0.195	0.173	0.8872
0.5	0.509	0.496	0.9745	0.247	0.225	0.9109
0.6	0.630	0.614	0.9746	0.301	0.282	0.9369
0.7	0.753	0.742	0.9854	0.362	0.341	0.9446
0.8	0.888	0.882	0.9932	0.424	0.406	0.9575
0.9				0.491	0.477	0.9714
1.0				0.563	0.547	0.9716
1.1				0.639	0.626	0.9797
1.2				0.720	0.709	0.9847
1.3				0.806	0.800	0.9926

酸素瓦斯と分配の平衡關係にある酸素は當然  $\gamma\text{-Fe}$  中に炭素と共存しなければならない。従つて第1圖の縦軸は實は酸素の共存の影響を受けた炭素の活動度に相當するものであり、同様に第2圖は水素共存の影響を受けて居るわけであるから、この兩者の値から求めた活動度が一定 C% に於いて、一致しないのはむしろ當然と言わねばならない。炭素の含有量の増加と共に、一方では氣相の一酸化炭素は多くなり、従つて酸素含有量は減少し、他方では水素の分壓も低下する以外に、その溶解度も減退するであらうから、兩活動度  $a^{\circ\text{C}}$  及び  $a^{\text{H}_\text{C}}$  は炭素濃度の増加と共に、次第に一致するものと推察せられるが第1表の  $a^{\circ\text{C}}/a^{\text{H}_\text{C}}$  の値は炭素濃度の増加と共に 1 に近づくことを示し、實驗的にもこの考察は證明せられたものと言うことが出来る。

以上は大洲田についてのことであるが、これを熔鋼に外挿して考えてみると、實際作業において、過酸化の状態と言はれる現象はこの關係に相當すると言つてもよいのではなからうか。つまり昇熱前の低温で脱炭反應の著るしくない間に、熔鋼に溶解した酸素は炭素の活動度を低下せしめる効果を有するから、餘程多量の酸素を餘分に添加してやらない限り、脱炭反應は起らなくなつてしまふものと考えられないこともない。

### III. 鐵鋼の脱硫反應

熔融純鐵に溶解する酸素の蒸氣壓は  $\text{O}(\text{in } \gamma\text{-Fe}) + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}$  の平衡關係を調べてみた結果によれば、0% との間直線的な比例關係が成立することは第9圖の如くである。活動度を濃度で割つた値を活動係數と言う。熔鐵に溶解した酸素の如く、濃度と活動度との間に、直線

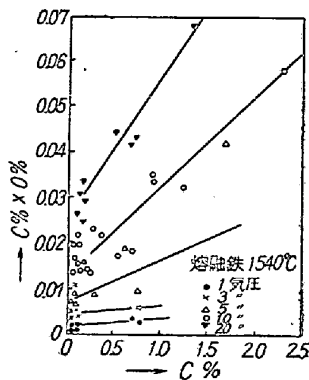


第9圖 O (in l-Fe)+H<sub>2</sub>=H<sub>2</sub>O の平衡關係

的の比例關係が存在する場合には、活動度の基準を無限稀薄溶液にとる限りは、活動係数は濃度に關係なく常に1になる。

炭素の活動係数は酸素の共存によつて低下することは、既に前述したが、これは當然逆に、酸素の活動係数が炭素の共存によつて減少することの證明でもあり得る。

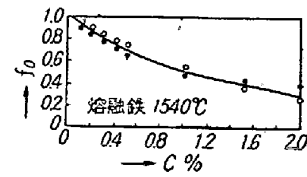
Shadburn, Marshall, Chipman<sup>(12)</sup>は 1540°C に於いて、1~20 氣壓の範圍で、O (in l-Fe)+O (in l-Fe)=CO の平衡關係を測定し、C%×O% と C% との關係を兩軸にとり、第10圖の關係を得た。Chipman は斯



第10圖 炭素による熔鉄の脱酸平衡恒數に及ぼす炭素濃度の影響

くの如く C% の増加と共に、C%×O% が著しく變化するのは、主として酸素の活動係数が、炭素の共存のために1より小さくなるためであるとして、第11圖の關係を報告した。この第11圖の如き活動係数の求め方は、確に合理的ではないが、兎も角も酸素の活動係数が炭素の共存によつて低下することは、製鐵製鋼法では忘れてはならない重要な關係である。

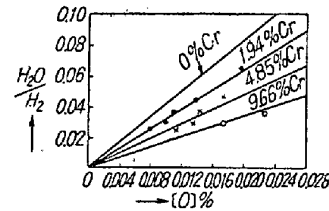
高炭素鋼や鑄鐵の中に殘存する酸素は、その含有量が



第11圖 熔鉄に溶解する酸素の活動係數に及ぼす炭素の影響

同じでも、純鐵に比較して化學作用は半分にも達しないのであるから、脱酸不充分のための氣泡は餘程少くなることも當然推察せられる。

第12圖はクロムの共存に於ける O (in l-Fe)+H<sub>2</sub>=H<sub>2</sub>O の平衡關係を調べたものであつて酸素の活動係

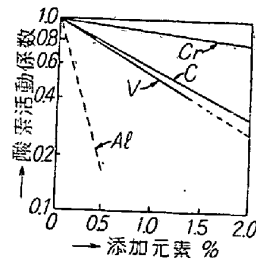


第12圖 クロムの共存における

O (in l-Fe)+H<sub>2</sub>O=H<sub>2</sub> の平衡關係

數はクロムの共存によつて、著るしく低下することを示すものである。

第13圖には更に他の元素の共存による影響をも共に擧げて、比較することにした。何れにしても、これ等の第



第13圖 熔鉄に溶解する酸素の活動係數に及ぼす第三元素の影響

三元素が共存する場合には、熔鉄の被脱酸性はいづれも著るしく低下するから、それだけ強い脱酸力を適用しなければならぬ。或は、例へば 18% クロム鋼の場合についてみると、同じ量の酸素を除去するために、クロムを添加する前に脱酸すれば、添加後に比較して約 1/5 の脱酸力で足りると言うことも出来る。

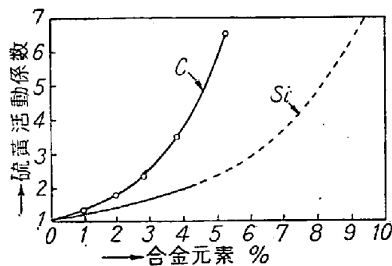
#### IV. 鐵鋼の脱硫反應

Sherman, Elvander, Chipman<sup>(13)</sup>は 1530°~1730°C に於いて、S (in l-Fe)+H<sub>2</sub>=H<sub>2</sub>S なる反應の平衡關係を測定し、S1% 位までは、硫黃の活動度は濃度との間、

に直線的比例關係の存在することを報告した。而も製鐵製鋼法で問題になるのは、更に低含有量であるから、硫黄の場合も、酸素と同様に、純鐵では常に活動係数は1であると考えてもよい。

硫黄の熔鐵における溶解度は炭素や珪素、磷等の添加によつて著るしく減少することは既によく知られて居る處である。従つて前述の炭素の活動係数が珪素の共存によつて増加することの考察の結果は、そのまゝ硫黄の活動係数に及ぼす炭素、珪素の影響について適用出来る筈であるから、硫黄の溶解度を減少する様な作用を有する炭素や珪素の共存によつて、硫黄の活動係数は増加し、それだけ脱硫し易くなることは當然推察せられる處であつて、このことについては既に報告<sup>(14)</sup>したことがある。

殆んど時を同じくして、J. P. Morris<sup>(15)</sup> は斯くの如き考察から実験を試みたのではないが、珪素及び炭素の共存に於いて、 $S \text{ (in l-Fe)} + H_2 = H_2S$  なる反應の平衡關係を測定して、硫黄の活動係数を求め、第14圖の關

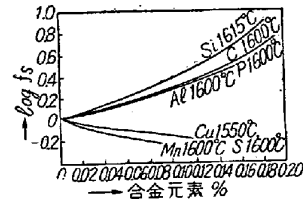


第14圖 熔鐵に溶解する硫黄の活動係数に及ぼす炭素、珪素の影響

係を得た。この圖の縦軸は純鐵を基準にした活動係数がとつてあるから、例へば C. 4.0% のときの硫黄の活動係数は 3.75 であつて、純鐵に比較して 1/3.75 の脱硫力で同程度の脱硫効果を得ることが判る。第14圖には記入してないが、1600°C では C 4.0%, Si 1.4% の鑄鐵に溶解する硫黄の活動係数は 5.08 にも達するのである。而もこの關係は殆んど温度の影響を受けないことになつて居る。

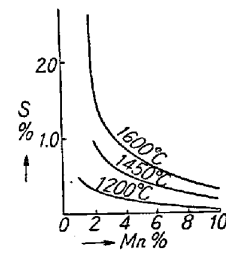
これ等の關係を實際の製鐵製鋼法に適用すれば、直ちに次ぎの結論が得られる。即ち脱硫は必らず炭素、珪素、磷の含有量の高い銑鐵の状態で行ふべきであつて、鋼になつてからでは、約5倍も強い脱硫力を適用しなければ、同一脱硫効果は得られないのである。

第15圖<sup>(16)</sup>には他の第三元素の影響をも舉げて比較した。マンガンや銅も、製鐵製鋼法では、必らず共存する元素であるから、これ等の影響も無視することは出来ない。



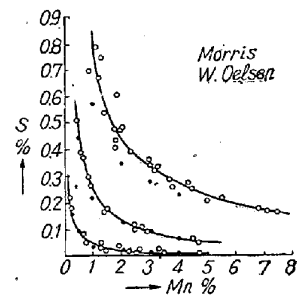
第15圖 熔鐵に溶解する硫黄の活動係数に及ぼす第三元素の影響

マンガンに依る熔鐵の脱硫傾向は第16圖に示す如く、温度の低下と共に著るしく増大するのであるが、そ



第16圖 マンガンによる熔鐵の脱硫限度

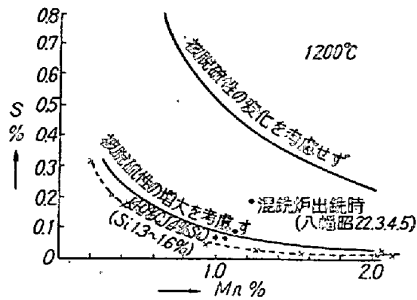
れでも尙1200°Cに於いて1%Mnを以つて0.48%以下に下げることがむづかしい。處が炭素や珪素を含有する銑鐵になると、前述した如く、硫黄の活動係数は約5倍も大きくなるから、脱硫力の弱いマンガンを使用しても  $0.48\% / 5 = 0.09\%$  位迄は脱硫出来るわけである。これが所謂混銑爐又は熔銑鍋中に於ける自然脱硫の所以である。第17圖<sup>(17)</sup>は黒鉛の坩堝で熔解せる銑鐵につい



第17圖 炭素を飽和せる熔鐵中に於けるマンガンと硫黄との關係

て、マンガンの脱硫平衡を測定した結果であり、第18圖は4.0%C, 1.4%Siの熔銑のマンガン含量と脱硫限度との關係を熱力學的に計算した結果を示すものである。黒丸の點は銑鐵の硫黄含有量の特に高かつた昭和22年3, 4, 5月の八幡製鐵所混銑爐出銑の際の銑鐵中のマンガンと硫黄との値を、各1ヶ月の平均値として表わしたものである。又點線は筆者の研究室に於いて、井上工學士<sup>(18)</sup>が炭素を飽和せる1.2~1.5%Siの銑鐵について、測定したマンガンによる脱硫限度を示している。

石灰は脱硫劑としては、最もよく實際作業に使用され



第 18 圖 マンガンによる熔銑の脱硫限度

るものであるが、その脱硫力は  $\text{CaS (S)} + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CaO (S)} + 1/2\text{S}_2(\text{g})$  なる反応の遊離エネルギーの變化の式から計算することが出来る。この関係については、従来鷓野博士<sup>(19)</sup>の  $950^\circ\sim 1000^\circ\text{C}$  の値及び Rosenguist<sup>(20)</sup> の  $750^\circ\sim 1425^\circ\text{C}$  の實測がある。尙これ等と無關係に、CaO 及び CaS の生成熱及び生成エントロピーから計算することも出来る。これ等 3 つの値を式で表わすと次の如くなる。

Rosenguist	$\Delta F^\circ = -22077 + 0.97T$
鷓野	$\Delta F^\circ = -22941 + 1.57T$
熱力學的計算	$\Delta F^\circ = -22900 + 1.30T$

これ等の式を銑鐵の被脱硫性、即ち第 14 圖の關係と、 $\text{C} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}$  なる鐵に直接關係なしに測定出来る反應の平衡恒數とを組み合して、炭素を飽和した銑鐵を固體の石灰で脱硫して、固體の硫化石灰が生ずる場合に、下げ得る硫黄含有量を計算すると第 3 表の如くな

第 3 表 石灰による熔銑の脱硫限度

温度 (°C)	S%		
	Rosenguist	鷓野	計算
1400	0.00160	0.00153	0.00172
1450	0.00136	0.00130	0.00149
1500	0.00118	0.00112	0.00126
1550	0.00105	0.00098	0.00112
1600	0.00093	0.00086	0.00097

る。即ち固體の石灰と炭素を用いて、熔銑を脱硫する場合、平衡状態に到達しきいすれば、極めて硫黄含有量の低いものが得られることが判る。

Fischer<sup>(22)</sup> は石灰をライニングして、高周波の電氣爐で熔銑を脱硫した處が、殆んど脱硫効果を得られなかつたが、ライニングを石灰に螢石を混合したものに變えると、第 4 表の如き著るしい脱硫成果を得ることを報告している。石灰による脱硫反應が進行すれば、その表面に必らず硫化石灰の生成を見なければならぬ。CaO と CaS との間には、固體の状態では、全く相互溶解度がないのであるから、CaO の表面に出來た CaS の層は熔

第 4 表 CaO-CaF<sub>2</sub> ライニングによる脱硫

t°C	C%	S%
1420	3.34	0.0021
1520	3.36	0.0024
1520	3.50	0.0016
1620	3.37	0.0020

銑と CaO との接觸を斷つことになり、脱硫反應は當然中止されるであらう。CaO に CaF<sub>2</sub> が入つて居ると、CaS も CaO も溶解するであらうから、一應は CaS の膜は除去されて、脱硫反應の中斷と言ふようなことは起らないのではなからうか。この CaS の膜を全く機械的に破壊するものと考えられる方法として、バッセ法を擧げることが出来る。即ちこの方法では、熔銑は石灰と共に廻轉されるのであるから、CaS が生成しても、CaO と熔銑の接觸が遮斷されるようなことはない。斯くの如き見地から、バッセ法の試験結果を調べて見ると、第 5 表<sup>(23)</sup> のような結果が得られる。原料として、硫酸滓の

第 5 表 バッセ法による熔鐵の脱硫

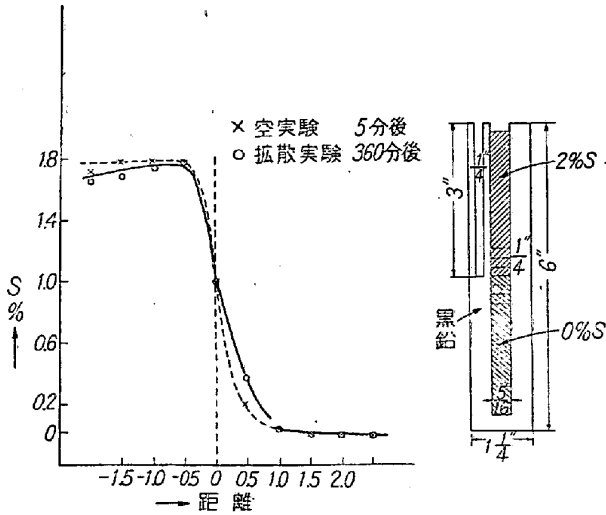
C%	Si%	S%	C%	Si%	S%
4.56	0.04	0.003	4.50	0.07	0.007
4.60	0.06	0.003	4.55	0.08	0.004
4.70	0.08	0.003	4.55	0.10	0.005
4.83	0.04	0.003	4.58	0.21	0.006

ような含硫黄量の高いものを用いて、尙斯くの如く硫黄含有量を低くすることを得るのは固體の CaO を使用して初めて出来ることである。即ち CaO と CaS との間に溶解度がないのであるから脱硫力は兩化合物の混合割合には無關係となるからである。

溶液状態の CaO、例えば鋼滓で脱硫する場合にも、脱硫反應が起れば、じきに境界の熔滓中に  $\text{FeS} + \text{CaO} = \text{FeO} + \text{CaS}$  なる反應の平衡状態が成立し、生成物の FeO 及び CaS が二次的に反應又は擴散によつて、その場所から消失するにつれて、脱硫する現象が次第に進行するものと考えられる。即ち FeO や CaS が平衡成立場所から消失する速度が大きくなれば、それだけ速に脱硫の効果が得られることになる。

Derge, Philbrook<sup>(24)</sup> は熔鐵爐の鐵滓について、硫黄含量の高いものと、低いものを、第 19 圖に示すような細い黒鉛の管で熔解し、 $1600^\circ\text{C}$  に 6 時間保持したけれども、殆んど硫黄の濃度分布は變化しないことを認めて居る。この實驗結果から  $D = 9 \times 10^{-7} \sim 6 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$  となり、熔鐵中の硫黄の擴散恒數の  $1/10 \sim 1/100$  位にしか達しないことが判るのである。従つて攪拌によつて、鐵滓中の硫黄の移動を促進することは、それだけ餘分の



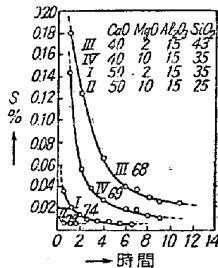


第 19 圖 熔鑄爐鑄滓中に於ける硫黃の擴散速度

効果をおさめ得ることが推察される。

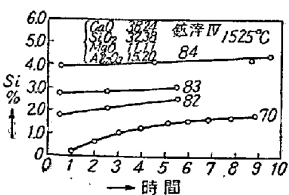
カーバイド鋼滓の場合は、脱硫反應生成物の一つである FeO は  $FeO + C = Fe + CO$  によつて、瓦斯を發生するので、このために鋼滓の攪伴が起り、脱硫反應を二重に促進するのではなからうか。

J. Chipman<sup>(25)</sup>は黒鉛坩堝で、黒鉛の螺旋型の攪拌器を用いて、熔鑄爐滓と熔銑とを緊密なる混合状態に保ちながら、熔銑の脱硫速度に及ぼす熔滓の鹽基度の影響を測定し、第 20 圖の關係を得た；即ち鹽基度の高い熔滓

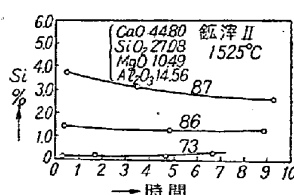


第 20 圖 熔銑の脱硫速度に及ぼす熔滓鹽基度の影響

は脱硫能が大きいのみならず、脱硫の速さも大きいことが判るのである。鹽基度の低い鑄滓を用いると、どうして脱硫が遅いのであらうか。第 21 圖及び第 22 圖は夫

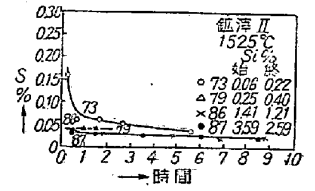
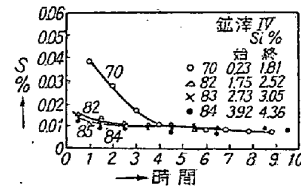


第 21 圖 炭素による熔滓に溶解する珪酸の還元速度



第 22 圖 炭素による熔滓に溶解する珪酸の還元速度

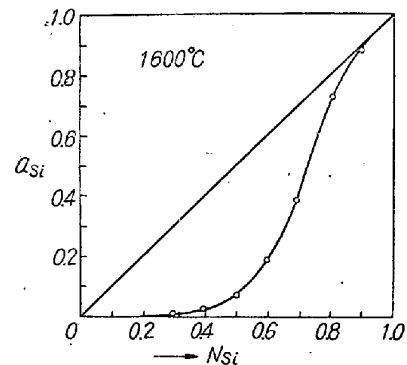
々同じ鑄滓を用いて銑鐵の初めの Si% を變化した場合に、脱硫と同時に起る鑄滓からの珪素の還元又は酸化速度を表わすものであり、第 23 圖及び第 24 圖はその時



第 23 圖 熔滓による熔銑の脱硫速度 第 24 圖 熔滓による熔銑の脱硫速度

の脱硫速度である。Chipman は第 21 圖と第 23 圖、又は第 23 圖と第 24 圖を照合して、脱硫速度が遅いのは、珪素の還元がいつまでも長く続き、その際の酸素の作用によると述べて居る。一體 Chipman は随分丹念に、熔銑熔滓を攪伴したにもかかわらず、珪素の還元反應はいつまでも、平衡に達しないのは如何なる機構によるものではあらうか。

黒鉛坩堝の中で、黒鉛の攪拌器を用いたのであるから、鐵の接觸しない部分では若し珪酸の還元が起るものとすれば、その化學反應は  $SiO_2(\text{in slag}) + C(S) = Si(l) + CO$  で表わされるが、 $SiO_2(\text{in slag})$  が  $SiO_2(S)$  の場合でさえも CO の壓力が 1 氣壓になるのは、熱力學的數値からの計算によれば 1700°C 以上であるから、Chipman の行つた 1540°C の實驗では、この反應による珪酸の還元は起り得ない筈である。併しながら、珪素は鐵と合金を生成すると、第 25 圖<sup>(25)</sup>に示す如く、著



第 25 圖 Fe-Si 合金中における珪素の濃度と活動度

しく活動度を減少して、安定なものになる以外に、熔鐵中ではその擴散速度が著しく小さいのであるから、鑄滓と銑鐵との境界面では、じきに  $SiO_2(\text{in slag}) + C(\text{in } l\text{-Fe}) = Si(\text{in } l\text{-Fe}) + CO$  の平衡恒數  $K = P_{CO} \cdot f_{Si} \cdot Si\% / f_{SiO_2} \cdot SiO_2\% \cdot f_C \cdot C\%$  の  $C\%$ 、 $SiO\%$ 、等に相當する  $Si\%$  の層或は膜が生成されるであらうと考えられ

珪素が入つて來ると、表面の炭素は銑鐵の内部に擴散することは、既に前述したが、このために熔滓は、その還元劑の炭素との接觸を遮斷されるわけである。即ち攪拌をよくして珪酸の還元を促進することは、同時にそのまゝ還元劑の炭素と熔滓との接觸を斷つて、その還元反應を妨害すると言う皮肉な現象がもたらされるといふことになる。これが珪酸の還元速度が、1540°Cと云う様な温度では遅くていつまでも平衡状態に達しないと云う主な理由であると言うのが筆者の考へ方である。

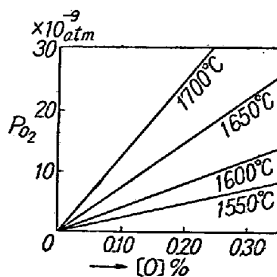
珪素含有量の高い層が表面に生成すれば、炭素を熔滓から遮斷すると言う理窟はそのまゝ硫黄と熔滓との接觸關係に適用出来る筈であるから珪酸の還元傾向が著しく、高珪素膜が出来易い場合ほど、脱硫速度は小さいことになる。

珪酸の還元傾向を小さくするには、鹽基度を増加することが先決であり、従つて脱硫速度を大きくするには、鹽基度を高くすることが第一に考慮されなければならないことになる。

### V. 熔滓熔鐵間の温度差

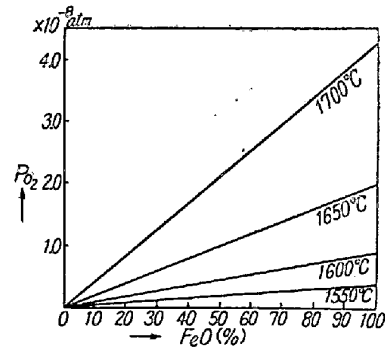
實驗室の研究では、熔滓と熔鐵とを同一温度にするとは、簡単でもあるし又、多くの場合、そのような條件で、物理化學的諸數値は測定されて居るのであるが、實際の製鐵製鋼法では、必ずしも熔滓の温度は熔鐵と同じではないのではなからうか。Fornand, Nilsson<sup>(27)</sup>はアーク爐における誘導攪拌の適用について、報告した論文の中で、温度を下げないだけなら、800KW で足りる爐に、3500KW 入れたのであるから、特殊の昇熱速度の場合になるかも知れないが、熔鋼と熔滓との間に 102°C の差を認めたことを述べている。

熔鐵に溶解する酸素は著しく小さい値ではあるが、その濃度に比例する蒸氣壓を有する筈である。その値を計算してみると、第 26 圖の關係が得られる。FeO を含



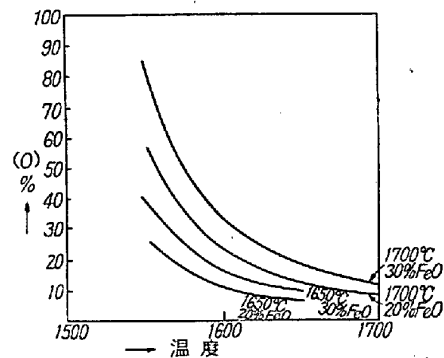
第 26 圖 熔鐵に溶解する酸素の蒸氣壓

有する鋼滓についても全く同様にして第 27 圖のことが見られる。第 27 圖から、20%FeO の酸素の蒸氣壓は



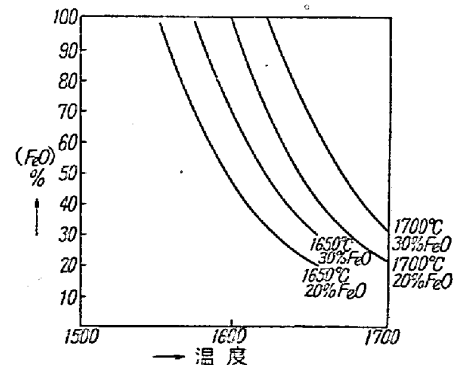
第 27 圖 熔滓に溶解する FeO の解離壓

1650°C に於いて、 $4.06 \times 10^{-9}$  氣壓である。熔鐵中の酸素が  $4.06 \times 10^{-9}$  氣壓の蒸氣壓を示すのは、第 26 圖から 1650°C では 0.056%，1600°C では 0.102%，1550°C では 0.190% である事が判る。第 28 圖はこの關係を、



第 28 圖 熔滓の温度が熔鐵よりも高い場合に於ける熔鐵中の酸素濃度

圖に表わしたものであつて、FeO 20%、30% の 2 種類の鋼滓の温度が、1650°C、1700°C にあるときに共存する熔鐵の温度を横軸にとり、その時の熔鐵の酸素含有量が縦軸にとつてある。即ち熔鐵の温度が鋼滓よりも低くなると、急激にその酸素含有量を増大することが判る。第 28 圖の縦軸に相當する酸素含有量は、熔鋼も熔滓も同様に 1650°C 及び 1700°C にある場合には、何%の



第 29 圖 熔滓の温度が熔鐵よりも高い場合に於ける熔鐵中の酸素濃度に平衡する同一温度の熔滓の FeO 濃度

FeO を含有する鋼滓を以つて達せられるかを求めてみるに第 29 圖の如くなる。この圖から熔鋼と熔滓との間に 50°C も差が出来る時、FeO は倍以上にも作用することになる。併しながら、この關係は平衡恒數から計算して見ただけの結果であつて、實際の製鐵製鋼法において如何なる程度に實現されておるか、全く筆者には判らないのである。只最近 Eilender<sup>(26)</sup> は 3 種の小さな平爐を用いて、0.4~1.0% C の炭素鋼の熔製法が、得られる鋼材の性能に及ぼす影響を調べた結果から昇熱速度が最も重要であり、良好なる鋼材は熔落から出鋼まで徐々に昇熱して、急に出したものに多いことを述べておる。平爐では熱は燃焼瓦斯から、熔滓を経て、熔鋼に達するのであるから、昇熱速度は熔滓、熔鋼間の境界面積に關係することは言うまでもないが、この他に熔滓、熔鋼間の溫度差も亦考慮の外におくことは出来ない。この様に考えると、熔滓、熔鋼間の溫度差を調節することによつて、酸素を熔鋼に供給する割合を適當にすることも、良鋼材を得るための條件の一つに數えることは出来ないものであるうか。

## VI. 結 言

製鐵、製鋼法を化學反應の面から合理化する一つのやり方として、鐵礬石、銑鐵、屑鐵等の最も精鍊され易い状態で、コークス、石灰、鐵礬石等の最も作用し易い條件を適用することを目標とする方法を取り、精鍊され易い状態及び精鍊し易い條件を、熱力學的、動力學的に検討した 2, 3 の例について述べた。斯くの如く、物理化學的諸數値の適用によつて、製鐵製鋼法を合理的なものにすることは、仲々困難を伴うことではあるが、良い鋼材を安く生産すると言う吾が國製鐵製鋼業の目標に一步でも近づくことに、多少なりとも貢獻することが出来れば幸せである。(昭和 26 年 10 月寄稿)

## 文 献

1) Smith; J. Amer. Chem. Soc., 68 (1946), 1163.

- 2) 佐野, 岡嶋: 未發表
- 3) Ruff, Goecke: Metallurgie 8 (1911), 417.
- 4) Hanemann: Stahl u Eisen, 31 (1911), 333.
- 5) 佐野: 日本金屬學會誌, 15 (1951), 40.
- 6) Smith: J. Amer. Chem. Soc., 70 (1948), 2724.
- 7) 吉田: 名古屋大學工學部研究報告 III-2 (1950), 125.
- 8) 佐野, 吉田: 日本鐵鋼協會昭和 26 年秋期講演會發表
- 9) Harry: J. Iron & Steel Inst., 167 (1951), 241.
- 10) Darken: Metals Technology, 15 (1948), Tech. Pub., No. 2443.
- 11) Ihrig: Iron Age, 157 (1946), 73.
- 12) Chipman: Metal Progress, 56 (1949), 214.
- 13) Sherman, Elvander, Chipman: J. Metals, 188 (1950), 334.
- 14) 佐野: 日本金屬學會第 6 分科會講演(1949), Nov. 名古屋.
- 15) Morris: J. Metals, 188 (1950), 317.
- 16) Sherman, Chipman: J. Metals 3 (1951), 512.
- 17) Morris: J. Metals, 3 (1951), 512.
- 18) 井上: 日本鐵鋼協會昭和 26 年秋期講演會發表
- 19) 鶴野: 日本鐵鋼協會誌, 37 (1951), 14.
- 20) Rosengquist: J. Metals, 3 (1951), 535.
- 21) 佐野, 坂尾: 日本鐵鋼協會昭和 26 年秋期講演會發表
- 22) Fischer: Arch. Eisenhütten., 21 (1950), 355.
- 23) 大原: 回轉爐製鋼法 (大河内編)
- 24) Derge, Philbrook: J. Metals, 188 (1950), 1111.
- 25) 佐野: 日本金屬學會第 4 分科會講演 (1951) Feb. 東京
- 26) Chipman: J. Metals 3 (1951), 666.
- 27) Fornand, Nilsson: J. Metals. 188 (1950), 256.
- 28) Eilender: Stahl u. Eisen, 70 (1950), 689.