

鉄鋼製錬反応における動的状態*

森 一 美**

Dynamic States in the Iron and Steel Making Reactions.

Kazumi MORI

I. 緒 言

題目の鉄鋼製錬反応における動的状態ということは反応が進行して目的の銑鉄あるいは鋼がつかられてゆくその反応進行の途中の状態を意味する。この途中の状態がどのような条件によつて支配されるものであるか、これが目的の製錬反応に対していかなる意味をもっているかということを考えてみようとするものである。

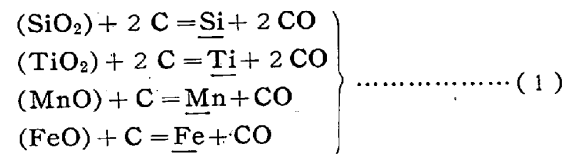
鉄鋼製錬反応を理論的に取り扱うための武器としてわれわれは化学熱力学と速度論 (chemical kinetics) の二つをもっている。前者は化学平衡状態を対象としたもので基礎研究の結果も数多く積み重ねられている。また後者は反応の動的状態における反応速度とか反応の機構を調べようとするものであるが、この方は基礎研究がまだまだ不十分である。

ところでこれらの基礎研究の結果を実際操業に適用しようとする場合にわれわれは多くの困難にぶつかる。これはもちろん実際操業の条件の複雑さにもよるが、もう一つ重要なことは従来の平衡論と速度論とのまったく別々な次元に立つ理論をそのまま適用しようとするところに問題があるのではないかと、実際の動いている製錬反応を取り扱うにはそれらの基礎理論を応用するための独特の新しい基本的考え方がもう一つ必要なのではないかと考える。著者はいまこれについて別にまとめた考え方をもっているわけではないが、従来の研究を通じてその必要性にぶつかり、またこれが実際操業において重要な意味をもつことを感じたので、それらの点を事例について説明し、さらに二、三の研究結果をつけ加えて問題点を明らかにしてみたい。

II. 製 鉄 反 応

(1) 砂鉄の電気炉製錬

著者は以前から酸化チタンを含んだスラグの性質をいろいろ研究してきたが、これに関連して含チタン砂鉄の電気炉製錬操業の結果を調べてみた。Fig. 1 および Fig. 2 がその例で銑鉄中の諸成分の関係を示したものである。[Ti], [Mn] が高く (FeO) が低いほど [Si] は高く、また [Si], [Mn] が低く (FeO) が高いほど [S] は高くなつていくことがわかる。このように各成分はいずれも有意な相関関係を示している。各成分の還元はつぎの式



で示されるような同時反応によつて行なわれる。このような同時還元反応は相互に独立に進行するものではなく、その間にある関係を保つて進行してゆくということが Fig. 1 および 2 から推測される。この場合反応の進行途中で炉内のいろいろの条件が組み合わさつたある還元進行度が規定され、これが各成分に共通なものとして還元反応を支配する。

含チタン砂鉄の電気炉製錬では温度、還元剤の量などを適当にして還元反応の進行をある程度以下に抑えて

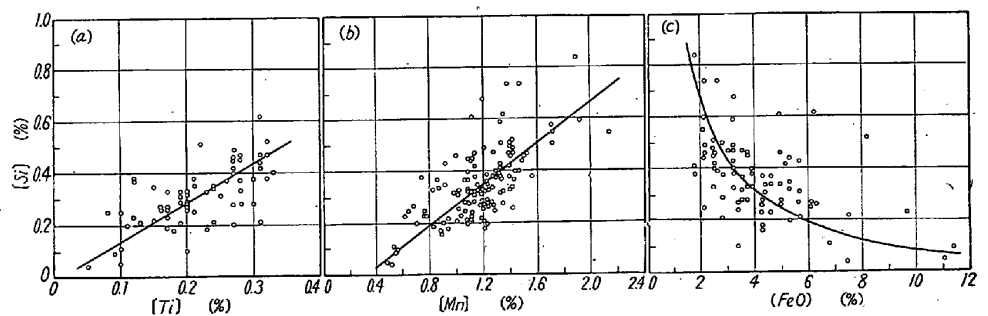


Fig. 1. Analyses of pig iron from the electric furnace smelting with titaniferous iron sand. (I)

* 昭和 36 年 4 月本会第 46 回通常総会における褒賞受賞記念特別講演

** 茨城大学工学部金属工学教室, 工博

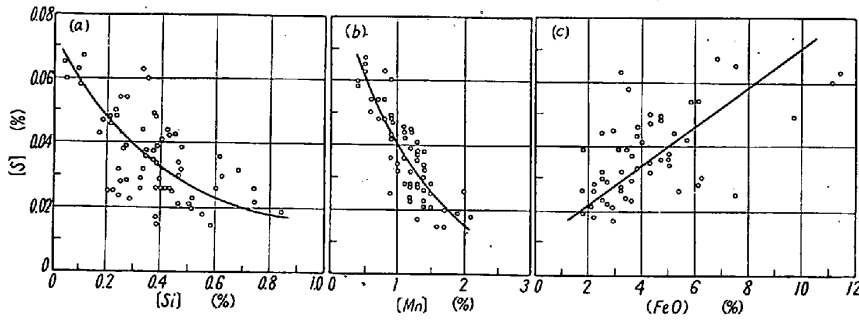


Fig. 2. Analyses of pig iron from the electric furnace smelting with titaniferous iron sand. (II)

TiO₂ の還元を抑制するようにしている。そのため (FeO) が高く [Si] が低い結果になったものと解される。脱硫についても類似のことがいえる。電気炉製錬は普通の高炉と異なつて還元の進行度をあるところに止めるということが容易にできるわけである。

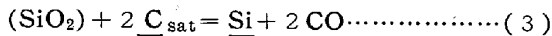
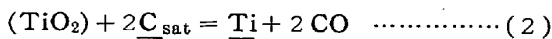
(2) 含チタンスラグ-溶鉄間の還元反応

以上述べたことからわかるように含チタン砂鉄の電気炉製錬はまったく還元反応の動的状態のあるところを利用してのものであつて、このように各反応が同時に起つていような動的状態を規定する理論的根拠を考えてみたい。

これについて著者は前に砂鉄製錬の基礎反応として含チタンスラグから溶鉄への Ti および Si の同時還元反応の研究結果について報告した。黒鉛坩堝で CaO-SiO₂-TiO₂ 系スラグと C 飽和鉄とを溶かし、1550°C に保持して時間とともに Si, Ti がどのように還元されてゆくかを調べた。

同論文の Fig. 3 に示したように 60mn という還元反応の進行途中すなわち動的状態をとつてみると、鉄鉄組成とスラグ組成の関係は必ずしも明瞭になつていなかった。これは還元反応の進行度に対するスラグ組成の影響が複雑なことを示すものである。

この実験における同時還元反応はつぎの式



で示されるが、この場合 Ti および Si のみの濃度に関係したつぎのような $K_{Ti, Si}$ をとると同論文の Fig. 4 に

$$K_{Ti, Si} = \frac{[Ti](Si)}{(Ti)[Si]} \dots\dots\dots (4)$$

示したようにこの $K_{Ti, Si}$ は還元の進行途中でもある時間経つと一定値を示すようになる。これは(2), (3)の反応があくまで $K_{Ti, Si}$ を一定値に保つような方向に進行しようとするためである。動的状態において同時反応がこのような関係を保つようにあるいは保ちつつ進行することを coupling と呼ぶことにする。

このような $K_{Ti, Si}$ の一定値とスラグ組成との間には同論文のおFig. 5 よびFig. 6 に示したように明瞭な関係が示される。反応進行途中のある時間における Ti, Si の濃度そのものとスラグ組成との関係は必ずしも明瞭でないのに対して、 $K_{Ti, Si}$ の一定値をとればはつきりした関係が得られたことはきわめて注目すべきことである。製鉄反応における鉄鉄組成とスラグ組成の関

係をみるためには結局動的状態における coupling の問題を調べなければならないことがわかる。

(3) 高炉型スラグ-溶鉄間の Fe および Mn の同時反応

前項で述べたような現象をさらに深く究明するために著者は一般のスラグについていろいろ研究を行なつてゐるが、その一つとして Fe, Mn の同時反応の実験例をあげておく。黒鉛坩堝に CaO 45%, SiO₂ 40%, Al₂O₃ 15% の組成のスラグと C 飽和鉄とを溶かし、さらに FeO, MnO を含むスラグを添加し、温度を 1500°C に保持して溶体を黒鉛棒で攪拌しつつ反応を行なわせ、時間とともに (FeO), (MnO), [Mn] がどのように変化してゆくかを調べた。

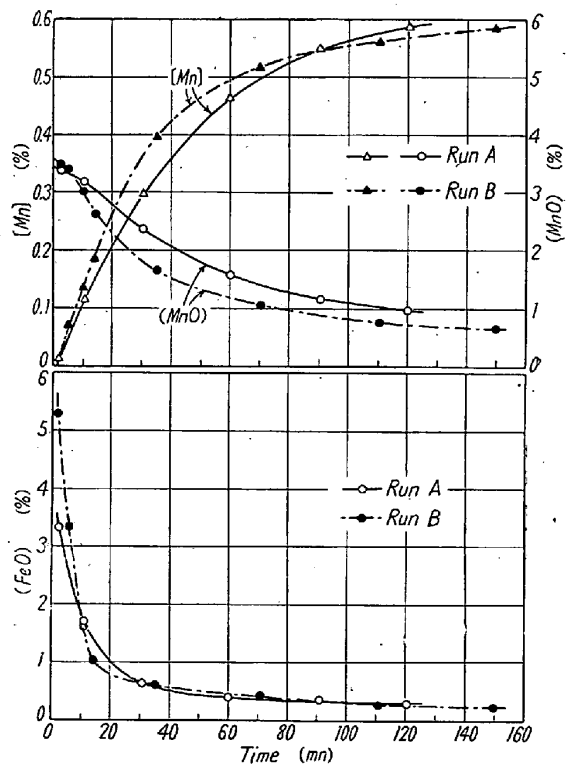
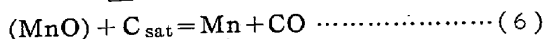
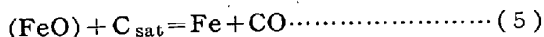


Fig. 3. Changes in the compositions of the slag and metal with lapse of time. Run A and B.

Fig. 3 に示した実験 A, B は添加スラグ中の FeO の量が多少異なっている実験例で Fe, Mn がスラグから銑鉄へ同時に還元してゆく様子をよく示している。還元反応は



によつて行なわれるが、この同時反応の coupling をみるために (4) 式と同じように

$$K_{Fe,Mn} = (MnO) / \{(FeO)[Mn]\} \dots\dots\dots (7)$$

を求めその時間変化を示したのが Fig. 4 である。

$K_{Fe,Mn}$ はある時間後一定値に達することがわかる。

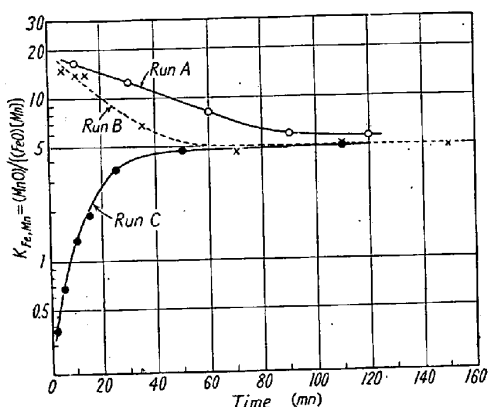


Fig. 4. Variation of $K_{Fe,Mn}$ with lapse of time.

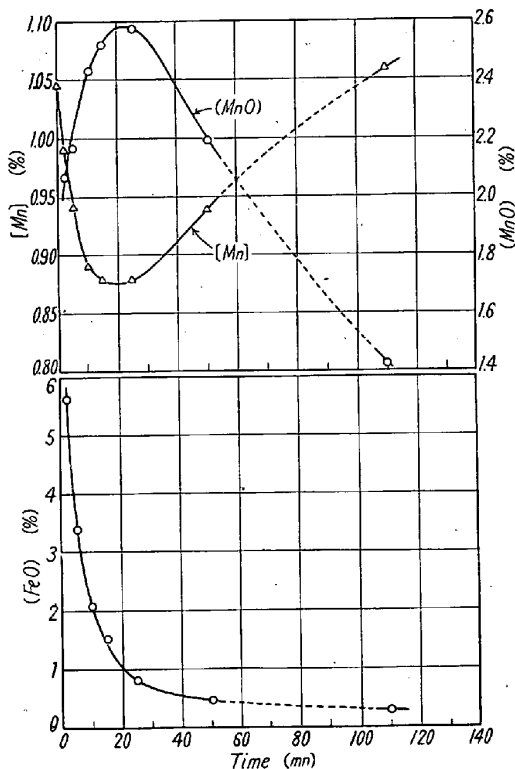


Fig. 5. Changes in the compositions of the slag and metal with lapse of time. Run C: initial metal $[Mn] = 1.045\%$.

つぎに C 飽和銑鉄中に最初から Mn を 1% 程度含ませておき、添加スラグには A, B と同じように FeO, MnO が含まれている場合について実験した、その結果を C 実験として Fig. 5 に示した。Fe と Mn の二つの反応の間につまたく coupling がなければ $[Mn]$ および (MnO) は時間とともになめらかに変化して平衡に近づいてゆくはずであるが、実際は Fig. 5 の上図にみるように Mn は最初銑鉄からスラグに移り、20~30mn 後には逆に銑鉄に還元されてゆく。これについて前と同じように $K_{Fe,Mn}$ をとり時間との関係を Fig. 4 に示した。非常に興味あることは (MnO) または $[Mn]$ の場合にみられたような極大または極小は現われず $K_{Fe,Mn}$ は時間とともになめらかに変化し一定値に達することである。これは Fe および Mn の同時反応の進行における coupling を示すものであつて、要するにこの二つの反応は $K_{Fe,Mn}$ が一定の値に近づくように、あるいは一定値を保ちつつ進行してゆくのである。Fig. 5 の極大、極小もこの法則性の現われとみなすことができる。

Fig. 6 は Si 0.34% を含む C 飽和銑鉄を用い、添加スラグには MnO のみを含み FeO がいない場合の実験結果で、 $[Si]$ は平衡濃度よりはるかに低いにもかかわらず最初はかえつて減少し、50~60mn のところで増加の方向に転ずる。これも Si と Mn の同時反応の coupling を示すものである。

(4) 実際の諸問題

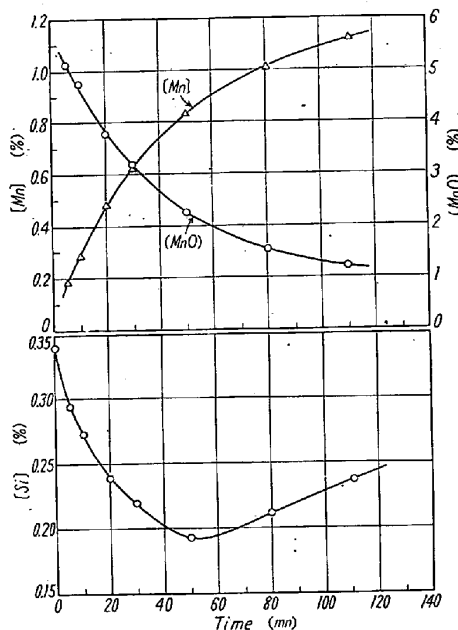
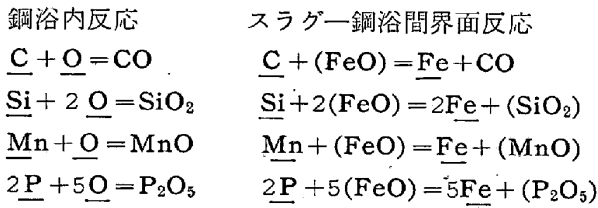


Fig. 6. Changes in the compositions of the slag and metal with lapse of time. Run D: initial metal $[Si] = 0.34\%$.

以上のようにして還元過程における諸成分の変化を支配する法則が明らかになれば実際の複雑な問題を解明する手掛りも得られるであろう。たとえば高炉内で還元が炉胸で始まり朝顔、炉床にわたって行なわれるとき、装入物が完全に熔融する前に Si, Mn などもある程度メタル中に還元されており、それがさらに炉床に達する間にあるいは炉床内でどのような変化を受けるかを理解することができ、またそれによつておこる銑鉄組成のばらつきも説明できるのではないかと考える。また自溶性焼結鉍装入の場合の反応特性や特殊鉍石を使用する場合の選択還元の問題においても反応途中すなわち動的状態が重要な意味をもつてくるであろう。

III. 製 鋼 反 応

つぎに製鋼反応において動的状態がどのような意味をもっているかを考えてみたい。製鋼反応は酸化反応を中心とした典型的な同時反応の例であり、したがつて反応の動的状態における coupling が当然問題になると予想される。製鋼における酸化反応は反応の進行する場所によつてつぎの二つに分けられる。



いま鋼浴内反応をとり、酸化生成物は純粋状態のものであると考え、鋼浴内の Si, Mn, P と平衡すべき酸素

濃度をそれぞれ $[\text{O}]_{\text{Si}\cdot\text{e}}$, $[\text{O}]_{\text{Mn}\cdot\text{e}}$, $[\text{O}]_{\text{P}\cdot\text{e}}$ とし、これと反応進行途中の鋼浴内の実際の酸素濃度 $[\text{O}]$ とを比較すれば、酸化の初期を除いて一般に

$$[\text{O}]_{\text{Si}\cdot\text{e}} \approx [\text{O}], [\text{O}]_{\text{Mn}\cdot\text{e}} > [\text{O}], [\text{O}]_{\text{P}\cdot\text{e}} > [\text{O}]$$

である。

元来脱炭反応は鋼浴内で進行しており、鋼浴内の酸素濃度 $[\text{O}]$ はある程度以上は高くなり、そのため $[\text{O}]_{\text{Mn}\cdot\text{e}}$ や $[\text{O}]_{\text{P}\cdot\text{e}}$ は実際の濃度よりも高い結果となる。したがつて Mn や P は鋼浴内反応によつては酸化せず、スラグー鋼浴間の界面反応によつて酸化される。このように同時反応において Mn, P などの酸化反応の進行する場所が脱炭反応の場合と異なっていることは実際の製鋼反応の進行状態、すなわち反応の動的状態をコントロールする上にもつとも大事なことである。たとえば酸化の仕方、スラグの生成状態、温度など炉内の状況によつて脱炭反応と P, Mn などの反応の進行の仕方により異なる場合が出てくるはずである。

この問題を各種の製鋼法について比較検討してみよう。各種製鋼法をその機構の差異からみた場合つぎのような系列が考えられる。

平炉法—(ローター法)—上吹転炉法—底吹転炉法

ここで平炉法と底吹転炉法は両極端をなすもので、平炉法は活性なスラグを形成させ“スラグーメタル”間の反応を中心とし、また底吹転炉法は“ガスーメタル”間の反応が中心となり、活性なスラグの生成はずつと遅れる。近年新しく登場した純酸素製鋼法はこの中間に位し両者の特徴を兼ね具えている。

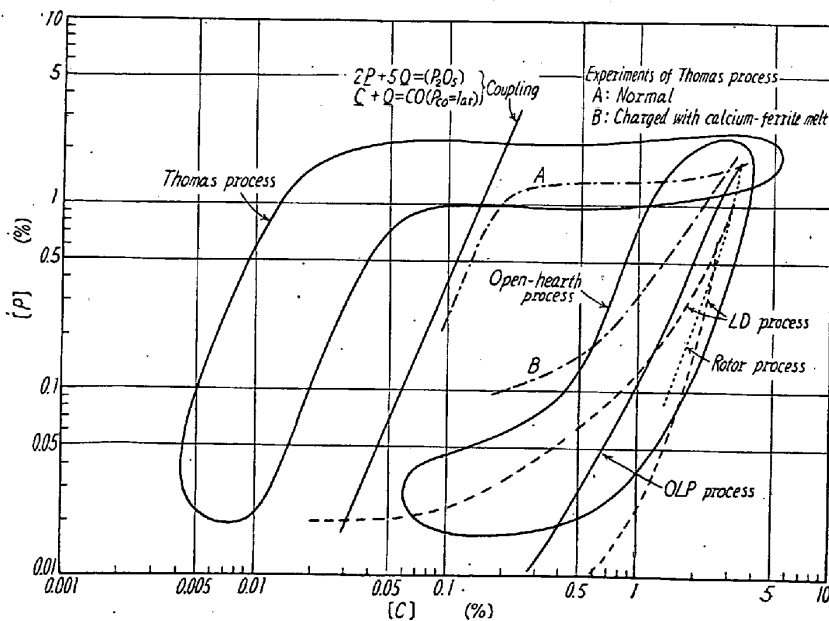


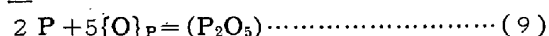
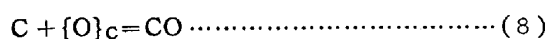
Fig. 7. P contents of iron in relation to C in the progress of oxidation for various processes of steelmaking.

同時酸化反応のうちでもつとも重要なものは脱炭と脱磷反応の進行の関係である。この関係を各種製鋼法について示したのが Fig. 7 である。この図はいわば動的状態における C と P の関係である。トーマス法では最初脱炭反応のみが進行し、活性なスラグが形成される末期になつて脱磷反応がおこる。これに対して平炉では最初から酸化力のある高塩基度のスラグが形成され脱炭と同時に脱磷が行なわれる。平炉と似た状態は LD 法, Rotor 法, OLP 法にみられる。A, B はトーマス法に関する試験結果で、A は普通の方法によるものであり、B は途中で溶けた Ca-ferrite を添加した場合で脱炭と脱磷が同時に行なわれる。これはよく熟成したスラグが早くから形成され

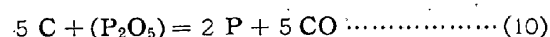
た場合に相当する。

Fig. 7で注目されるのは曲線の勾配である。とくに平炉法の前半とトーマス法の後半について明らかなようにこの勾配は5/2に近い値をもつ²⁾。これはつぎのように同時反応の coupling によって説明することができる。

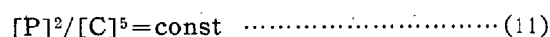
前述のように脱炭と脱磷の同時反応は一般に異なつた場所で進行するから、それらの反応に与る酸素を一応区別して $\{O\}_C$ および $\{O\}_P$ で表わせば同時反応はつぎのように示される。



ここで $\{O\}_C$ および $\{O\}_P$ は脱炭、脱磷に関する酸化ポテンシャルそのものをも表わすものとする。いま $\{O\}_C$ と $\{O\}_P$ の間に一定の比例関係が保たれているとすれば (8), (9) 反応の間につぎのように coupling を考えることができる。すなわち



において $a_{P_2O_5}$, P_{CO} が一定であるとすれば



になるような状態が規定される。脱炭、脱磷の同時反応がこの状態を保つようにあるいは保ちつつ進行することが coupling である。(11) 式からつぎのように5/2の勾配が導びかれる。

$$\log [P] = (5/2) \log [C] + A \dots\dots\dots (12)$$

A: 常数

なお Fig. 7 において直線は coupling がもつとも大きい状態、すなわち $\{O\}_C$ と $\{O\}_P$ が等しい場合であつて、温度 1600°C, $P_{CO} = 1 \text{ atm}$, スラグ $FeO-P_2O_5-CaO_{\text{sat}}$ 系の条件のもとに FISCHER, ENDE³⁾の結果、および

(文献 1224 ページよりつづく)

室蘭第4高炉について。横山俊造, 他...234
鉄鉄および鋳鉄のガス含量と品質について。鳥取友治郎...246

新設 200 t 固定式平炉について(第1報)。

田村純治郎, 他...259

〃 (第2報)。豊田 茂, 他...271

フジコルテンロードの性能試験(第2報)。

森本泉, 他...278

日本製鋼技報 第7号 (1961)

高張力鋼板。鍵和田暢男...596

極厚 Welcon-50 鋼板の焼準効果。泉谷弥一, 他...607

2 H 鋼の溶接熱影響部に関する冶金的研究。

宮野樺太男...612

高張力鋼板 2 H 専用焼戻炉について。

$$[C][O] = 0.0022$$

を用いて計算したものである。

(12) 式中の常数 A は $\{O\}_C$, $\{O\}_P$, $a_{P_2O_5}$, P_{CO} によつて変化する。これは実際には脱炭と脱磷の進行の相互関係はガススラグ, ガスメタル, スラグメタル間反応系の状態, 具体的にはたとえばガス吹込の方法, スラグの性状, スラグメタルの混合状態などによつていろいろ異なつてくることを意味する。同じトーマス法でも Fig. 7 の A, B に示したように二つのはつきりと異なつた関係をつくりだすこともできるのである。実際操業における反応コントロールのキーポイントがここに存在する。また新しい製鋼法の探求ということもこの線に沿つて考えられる。

IV. 結 言

以上製鉄, 製鋼反応をその動的状態の面から考察してきたが, これは要するに同時反応の進行における coupling の問題を論ずるということであつた。二, 三の実例からもわかるように従来の基礎研究から実際の製錬反応への橋渡しになる重要な問題であつて, 今後大いに研究が積まれ, その基礎理念が確立されなければならない。

終りに鉄鋼製錬反応に関する基礎研究について長年にわたり有益なご指導, ご鞭撻をいただいた東京大学松下幸雄教授に深厚の感謝をする。(昭和36年5月寄稿)

文 献

- 1) 森: 鉄と鋼, 46 (1960) 548
- 2) H. RELLERMEYER, H. KNÜPPEL: Stahl u Eisen, 77 (1957), 1296
- 3) W. A. FISCHER, H. VOM ENDE: Stahl u Eisen, 72 (1952), 1398

越谷粕蔵, 他...633

ロケット用 100 キロハイテンの試作。下田秀夫, 他...640

層成円筒の規格について。平岩幸男...647

ボイラ用鋼板について。鈴木 晃, 他...658

ステンレスクラッド鋼板およびこれによる圧力容器の製作。井上欣一, 他...670

高温用鋼板について。野村純一, 他...685

低温用鋼板について。野村純一, 他...695

高マンガン耐摩耗鋼板。館野万吉, 他...710

耐摩耗鋼板としての Welcon-2H および Hardened 2H。宮野樺太男, 他...717

造船用キルド鋼板精錬上の 2, 3 の問題。

守川平四郎, 他...738

室蘭製作所圧延設備の概要。小山吉郎...748

鋼板の品質管理について。檜垣有彦...761