

技 術 資 料

製鋼における同時進行反応の考察に関する展望

松 下 幸 雄*・坂 上 六 郎**

Survey on Considerations of Simultaneous Reactions in Steelmaking.

Yukio MATSUSHITA and Rokuro SAKAGAMI

I. 緒 言

最近における製鋼法の進歩のなかで、純酸素転炉法の発展はまことに目覚ましいが、本法はまたその製錬過程において、従来トーマス転炉法では望みえなかつた脱炭反応と脱燐反応の同時進行が期待できるという点で、理論鉄冶金学の分野にさらに新しい問題を提示したといえる。

一般に冶金炉内においては、各種の化学反応が相互に連携を保ちながら同時に進行しており、ある操業条件のもとでは、ある特定の反応の進行が優先し、また温度、圧力、濃度などの条件が変化すれば、他の反応径路の通過が容易となるというような状況が常に作り出されながら製錬が行なわれている。

脱燐反応の優先的な移行 (Vorverlegung) が上吹転炉法の場合に可能であるという事実は、炉内におけるこのような同時反応の進行情形をもつともよく浮彫りしていると思われる。

かかる同時反応の進行に関しては、非可逆熱力学にもとづく理論はともかく、我々の分野では従来基礎的な立場からの研究がほとんど行なわれていないので、その進行の原理は今後開拓すべききわめて重要な課題であろうと思われる。

ここでは主として上記の意味における脱炭反応と脱燐反応の相互関連性に問題を限定し、考察の筋道を追つてみたいと考える。

II. 脱炭反応について

(1) 平炉(塩基性平炉)における脱炭反応

まず、在来の酸素製鋼法によらない場合についていえば、脱炭反応の速度は、定常状態で高々 $0.2\% \text{C/h}$ のていど、また鋳石期でも $1\% \text{C/h}$ 以下であつて、転炉

におけるそれに比べると遙かに小さい。これは両者の反応機構が根本的に異なるためであつて、その相違点を適確に把握することは、これら両製錬方式の特性あるいは脱燐反応との関連性を知る上にきわめて重要な意味をもっている。

そこでまず脱炭反応という複雑な過程をもつともよく代表していると考えられる平炉の鋳石法の場合についてその反応機構を述べてみることにする。

定常状態において、脱炭反応はつぎのような諸段階を経て進行する。

- ① 気相からスラッグへの酸素の移行
- ② スラッグから溶鉄への酸素の移行
- ③ Reaction site (反応進行の場所) への O の拡散
- ④ Reaction site への C の拡散
- ⑤ $\text{C} + \text{O} = \text{CO}$ (gas) の反応
- ⑥ CO 気泡の生成と脱出

これらのうちもつとも反応速度の遅い段階によつて、脱炭反応の速度が律せられるわけであるが、この問題について例えば H. SCHENCK¹⁾は⑤の化学反応を表わす段階が律速段階と考へて、つぎのような速度式を提出した。

$$-d[\text{C}]/dt = k_1[\text{O}] \cdot [\text{C}] - k_2 p_{\text{CO}}$$

しかし、製鋼温度のような高温においては、化学反応の速度はきわめて大きく、反応速度論の一般常識から考へて、これを律速段階とすることは不合理であることが分つてきた。これに関し L. S. DARKEN²⁾、丹羽ら³⁾によれば、 $\text{C} + \text{O} = \text{CO}$ 反応の速度は 10^4 ないし $10^6\%$ C/h という値になることが明らかにさらされている。した

昭和38年8月9日受付

* 東京大学教授、工博

** 東北大学助教授、工博

がつて化学反応律速と考えることには本質的な矛盾をと
もなうわけである。

さて脱炭反応の進行の特異性を示す経験事実は古くか
ら知られていた。例えば F. KÖRBER, W. OELSEN⁴⁾ は
清浄な透明石英ルッポ中では、溶鋼酸素値と $p_{CO}=1$
atm において平衡する炭素値の 10 倍量も炭素が存在
しなければ反応の進行しないこと。しかしながらこの際
溶鋼中に鉄線を浸漬したり、ルッポ内面に疵があれば脱
炭反応は容易に進行することなどを認めている。これは
⑥の CO 気泡の生成の難易が反応の進行に重要な役割を
果していることを示唆する事実である。また T. E.
BROWER, B. M. LARSEN⁵⁾ は製錬過程における溶鋼中
の酸素の挙動をつぶさに調査してつぎのような事実を明
らかにした。まず溶鋼は Vacher-Hamilton 曲線の平
衡酸素量よりも常に過剰の酸素(これを $4O$ と表現した)
を含んであり、 $4O$ の大小は C 濃度にほとんど無関係な
こと。またこれが製錬の時期によつてつぎのようにほぼ
一定の値をとることを述べている。

鉍石添加後	定常状態	石灰石沸騰時
0.023~0.035%	0.015~0.025%	0.009~0.015%

彼らはさらに炉床が新しく表面が平滑でない場合の方
が $4O$ の低いこと、すなわち炉床の表面状態によつて
 $4O$ が顕著に影響されることを統計的に確認している。
理論的に溶鋼内部で CO 気泡が発生するとした場合のこ
れにもなう遊離エネルギーの変化を計算してみると⁶⁾
非常に大きな値がえられ、気泡の生成は事実上不可能で
ある。したがってエネルギー的にもつと容易な場所が
CO 気泡発生のために必要となるが、前記の諸観察によ
つて炉床に存在する小孔、亀裂あるいは鉍石、石灰石の
表面などに吸着されたガスが、CO 気泡発生の出発とな
ることを結論してよかるう。

それゆえ脱炭反応はこのような気泡の界面すなわちガ
ス-溶鉄の界面において進行し臨界の大きさに達すれば
そこを離脱し、溶鋼中を浮上しつつ、さらにその界面に
おける反応の進行にもなつて生長しながら系外に脱出
してゆく。

このようにして反応進行の場所が決つたわけである
が、以上の諸結果を総合してみると、ほぼ一定の操業条
件のもとに製錬が行なわれている場合には、脱炭反応は
①, ②, ③, ④のような酸素、炭素の反応界面への拡散
によつて律速されていると考えられる。ここで B. M.
LARSEN, L. S. DARKEN²⁾⁵⁾⁷⁾ らは脱炭反応の進行期間
中一般に $C \gg O$ であることから、②, ③の酸素の拡散を
律速段階としている。

つぎに境界膜拡散の考え方にしたがつて²⁾⁷⁾、脱炭反

応の進行を理論的に取扱つてみよう。スラッグ界面にお
いては局部的に平衡状態が成立しているから、界面にお
ける溶鉄中の酸素はスラッグと平衡した値をとると考え
られる。これを O_{se} とすると、Fick の法則から Δl の
厚さの境界層を通る酸素原子の流れは、単位面積当り

$$\frac{D(O_{se} - O)}{100 \cdot \Delta l} \cdot \rho$$

O : 鋼浴の酸素濃度(重量%)
 ρ : 溶鋼の密度(g/cm³)
 D : 拡散定数(cm²/s)

定常状態においては、拡散してきた酸素原子 1 個は、1
個の炭素原子と反応してこれを消費すると考えられるか
ら、これを脱炭速度に換算すると次式が得られる。

$$-dc/dt = 3/4 \cdot D(O_{se} - O) / l \cdot \Delta l$$

ここで、 $D: 1 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$, $\Delta l: 0.003 \text{cm}$,

鋼浴深さ $l: 34 \text{cm}$, $(O_{se} - O): 0.04\%$

とすれば

$$-dc/dt = 3 \times 10^{-4} \% \text{C/s} \text{ または } 0.11 \% \text{C/h}$$

となり実際とかなりよく一致した値が得られる。

つぎにガス-溶鉄界面を考えると、ここに存在する境
界層を通して拡散する酸素原子の流れは、定常状態にお
いてはスラッグ-溶鉄界面を通るそれと等量でなければ
ならない。したがつて

$$\frac{DS(O_{se} - O)}{\Delta l} = \frac{DS'(O - O_{ce})}{\Delta l'}$$

S, S' : それぞれスラッグ-溶鉄, ガス-溶鉄の界面積,
 $\Delta l'$: ガス-溶鉄界面の境界層の厚さ

O_{ce} : $p_{CO}=1 \text{ atm}$ の気泡と平衡する鋼浴中酸素濃度
上式で $\Delta l \approx \Delta l'$ とすると、つぎの関係式が得られる。

$$O - O_{ce} = S/S'(O_{se} - O)$$

ここで左辺の $(O - O_{ce})$ は、すでに前記のごとく
B. M. LARSEN らによつて定義された $4O$ に他ならな
い。この関係から O_{se} が大きいとき(鉍石期)は $4O$ が
高く、 S' の大きいとき(石灰石沸騰時)は $4O$ の低くな
ることが理解される。

以上のようにして境界膜拡散の考え方にしたがえば、
脱炭反応の進行にもなう種々の観察事実を巧みに説明
することができる。また平炉における脱炭反応の進行に
は、その driving force として常に $p_{CO}=1 \text{ atm}$ の平
衡値よりも過剰な酸素 $4O$ の存在が必要なことも了解せ
られる。

さて平炉炉内はガス-スラッグ-溶鉄の 3 相から成り
立っており、各相の oxygen potential はそれぞれ
 $10^{-2}, 10^{-7}, 10^{-9} \text{ atm}$ といど考えられるから、定常
状態においてはたえずガス相から溶鉄相に向つて酸素が
流入している。しかしながら oxygen potential がス
ラッグ-ガス界面において急激に低下していることから

スラッグ表面に酸素の進入を阻止している境界層の存在していることが推察される。B. M. LARSENら⁹⁾はこれを N_2 に富んだ cm order の厚みの層と推定し、平炉において安定した製錬が可能なのは、この境界層の存在によつて酸素の進入が適度に保たれているからとしている。

(2) 転炉における脱炭反応

転炉の製錬においては、空気あるいは酸素ガスと溶鉄が直接接触することによつて脱炭反応の進行する点が平炉の場合と本質的に異なる。平炉では一旦酸素がスラッグ相を通つて鋼浴中に入り、鋼浴内部のガス-溶鉄界面において反応が進行するに対し、転炉では空気あるいは酸素ガスが直接この界面を提供しており、供給された酸素はこの接触面において直ちに消費されてしまう。したがつてこの場合には脱炭速度は酸素の供給速度によつて律せられることになる。またこのような条件が完全に備つておれば、反応進行の driving force と考えられる過剰な酸素の存在も必要としなくなる。坂上⁹⁾が溶鉄表面にアルゴン-酸素混合ガスを吹きつけて行なつた脱炭反応に関する図1, 2のような結果は、この間の事情を物語つているといえよう。すなわち脱炭速度は流量一定の場合混合ガスの酸素濃度に比例して増大し、また溶鋼の酸素値は低炭素の場合を除いてほとんど一定に保たれる。これらの事実はすでに藤井¹⁰⁾の精細な研究によつても明らかにされている。また W. HEISCHKEIL, T. Kooztz¹¹⁾の報告に掲載されている製錬方式と \underline{C} , \underline{O} の関係は図3のごとくで、測定点は底吹、上吹転炉の場合の方が平炉の鉱石法の場合よりも VACHER-HAMILTON の平衡曲線の近傍に存在する傾向を有しており、実際操業の面からも前記の考察が裏付けられている (なお図3においてトーマス転炉では製錬末期の \underline{O} 値が $p_{CO} = 1 \text{ atm}$ の平衡線よりも低くなつてはいるが、これは空気中の窒素によつて p_{CO} が 1 atm 以下になつてはいるからと解される)。

つぎにトーマス転炉の製錬過程における \underline{C} , \underline{O} の挙動

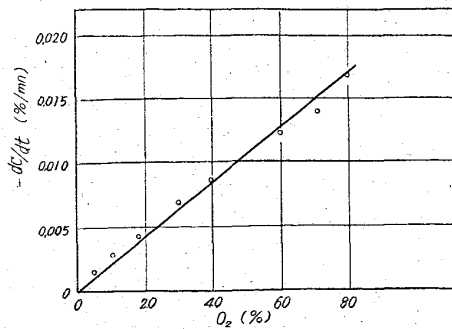


図1 混合気体中の酸素濃度と脱炭速度の関係 (ガスの流量: 280cc/mn, 温度: 1,580°C)

を述べてみよう。すでに明らかにしたように、 $\underline{C} > 0.1\%$ の場合には脱炭反応は直線的に進行し酸素の供給量から計算した脱炭量とほぼ等量の脱炭が行なわれるのに対し、 $\underline{C} < 0.1\%$ の領域に入ると反応の進行とともに漸次脱炭速度は減少し、一方 \underline{O} はこれと対応して次第に増加するようになる(図2参照)。これと類似した関係が実際の場合にも認められている。たとえば W. A. FISCHER, H. STRAUBE¹²⁾が 250 kg の試験転炉で特殊な Sampler を使用して採取した試料から追跡した製錬過程の \underline{C} , \underline{O}

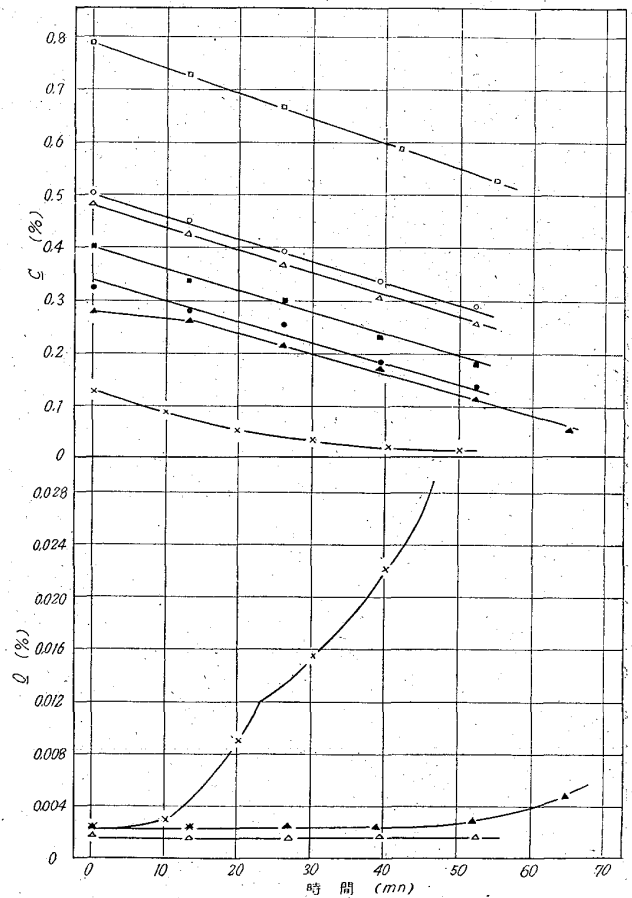


図2 脱炭の経過と溶鉄酸素濃度 (混合気体中の酸素濃度: 18%, ガスの流量: 280cc/mn, 温度: 1,580°C)

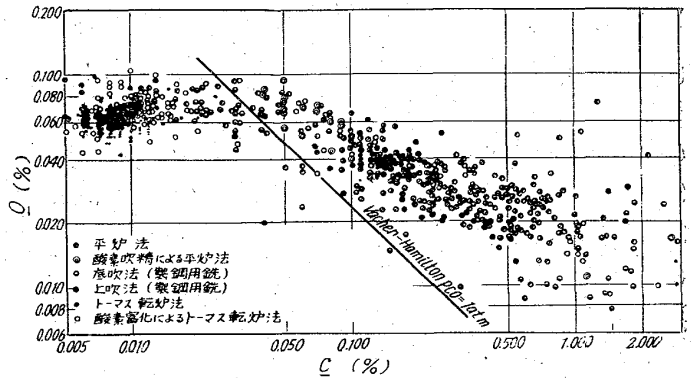


図3 製錬方式を異にする場合の炭素と酸素の関係 (W. HEISCHKEIL 他)

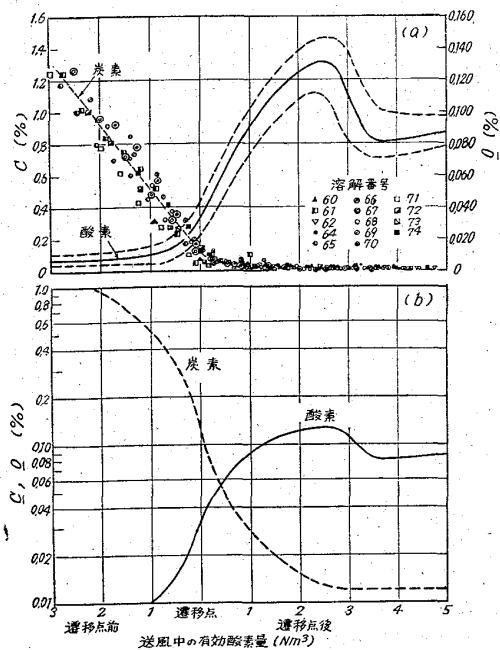


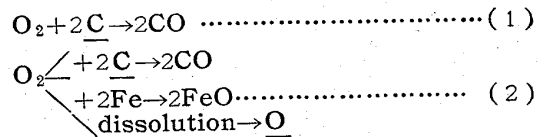
図4 トーマス転炉における送風中の有効酸素量と鋼浴炭素および酸素の関係、ただしb)は平均値を示す (W. A. TISCHER 他)

の挙動を図4に示す。すなわち遷移点 (Übergang) まで脱炭は直線的に進行するが、それ以後脱炭速度はいちじるしく低下し、またO値は遷移期以後に始めて顕著な増加を示している (彼らの酸素曲線には、P. BARDENHEUER, G. THANHEISER¹³⁾によつても指摘されている極大値が存在しているが、これは後に触れるように製錬過程におけるスラッグ組成と温度の変化にもとづくものと解釈されている)。

トーマス転炉の製錬においては、このように脱炭速度が低下するような領域において始めて脱炭反応が開始し、また Mn Buckel などの特異現象が見られることから、脱炭以外の炉内反応の進行との関連性を考察する上で、かかる状況における脱炭反応の機構を把握しておくことは必要不可欠と考えられる。

さて脱炭に対する酸素効率が低下することから、かかる範囲においては外部から過剰の酸素が供給されている状態 (見掛けの状態) にあるわけであり、またCも低下していることから、この場合には反応面へのCの拡散が律速段階となるであろうことが推測される¹⁴⁾¹⁵⁾。実験室的にも混合ガスの酸素濃度が等しい場合には、脱炭速度はCの減少とともに低下する傾向を有しており、この推測を裏付けるかのように考えられる。しかし坂上の実験¹⁶⁾によると、 $C < 0.1\%$ の場合の気相酸素濃度の影響は図5に示すごとくで、酸素が過剰に供給され、Oが漸増するような状況においても、依然として気相の酸素濃

度によつて脱炭速度が支配されている。この結果は反応面へのCの拡散が律速段階となつてはいるのではなく、酸素の供給速度が脱炭反応を律速していることを物語っている。換言すれば過剰な酸素と見られたものは溶鉄中に溶解したり、あるいは鉄の酸化に消費されているわけで、熱力学的な立場からこれを表現すれば、つぎの(1)から(2)の状態に反応の進行状況が推移したことになる。



上式で(2)の状態は酸素と種々の反応物質の同時反応を示している。トーマス転炉の製錬では(2)の段階において、さらに燐の酸化反応も進行するようになる。したがつてトーマス転炉においては(1)の状態が遷移期まで維持されるに対し、平炉の鉍石法の操業においては、すでに製錬の初期から(2)の反応形態が実現されると考えてよい。

さて転炉の製錬において(1)から(2)の段階に反応の形態が移行する時期、換言すれば溶鋼のC濃度は、酸素ガスの供給量、供給方法によつて、また酸素ガスと溶鉄の接触状況によつて決まると考えられる。多量の酸素が供給されても、脱炭反応がすみやかに進行するような状況にあれば、溶鉄中への酸素の溶解は脱炭末期まで起こり得ない。トーマス転炉の場合のように、浴の攪拌が十分でガス-溶鉄の接触が理想的に行なわれ、加うるに生成ガスの p_{CO} が窒素によつて稀釈されて低く反応ポテンシャルの高い場合には、供給された酸素は何ら制約をうけることなく、直ちにCと反応し、脱炭反応が優先する。これに対して上吹転炉の場合には、トーマス転炉の場合ほどガス-溶鉄の接触が十分ではなく、したがつて反応面積も小さいこと、またガス-溶鉄の接触点はきわめて高温となり、溶鋼への酸素の溶解を促進するなどの理由によつて、すでに製錬の初期から(2)の反応形態が

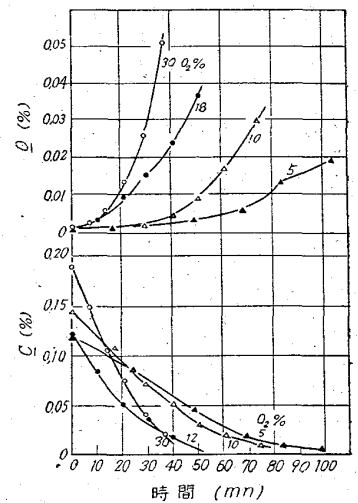


図5 混合気体中の酸素濃度を異にする場合の微量炭素における脱炭速度 (ガスの流量: 280cc/mn, 温度 1,580°C)

実現されると考えられる。

以上、平炉と転炉における脱炭反応の進行について述べたのであるが、このような製錬方式による反応の進行上の相違が脱磷反応の進行にどのような関連をもっているかは、さらに後節において論ずる。

III. 転炉における脱磷反応

純酸素上吹法では脱磷反応の優先的な移行 (Vorverlegung) が可能なことをすでに述べたのであるが、この原因について説明するには転炉における脱磷反応を考察しておかねばならない。

この問題の基礎的な研究は、H. KNÜPPEL, F. OETERS¹⁷⁾¹⁸⁾, G. TRÖMEL, H. W. FRITZE¹⁹⁾²⁰⁾, W. A. FISCHER, H. VOM ENDE²¹⁾らによつて詳細に行なわれている。彼等の努力によつてトーマス銑の製錬における基本スラッグ系 $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系と溶鉄の平衡が CaO 飽和および未飽和の領域で測定されている。図6, 7にスラッグ組成に関するこれらの結果を示した。

まず図6の CaO 飽和液相線についていえば、スラッグ-溶鉄ルッポ間に成立する平衡は相律によつて自由度は2であるから、温度一定ならば、スラッグ、溶鉄いずれか一成分の濃度を定めれば、平衡は完全に規定されることになり、本系の平衡はこの液相線に沿つて移動する。図から明らかなように飽和液相線の走向はいずれの

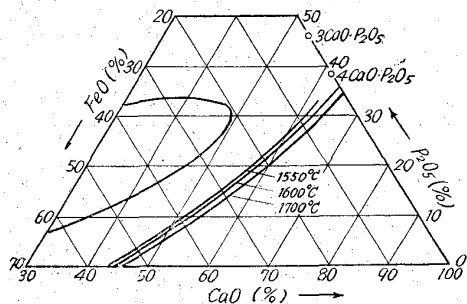


図 6 珪酸 4% を含む $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系スラッグの石灰飽和限 (H. KNÜPPEL 他)

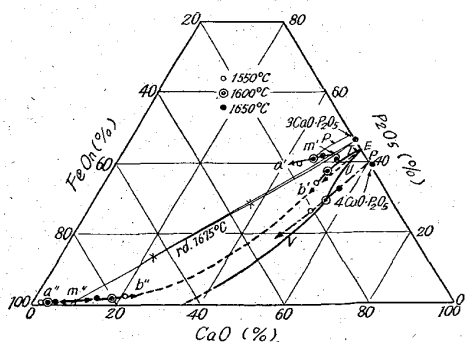


図 7 $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系スラッグの石灰飽和限におよぼす温度の影響 (G. TRÖMEL 他)

温度においても混和限度に平行してあり、 FeO に富む範囲においては温度の影響は少ない。すなわち CaO 飽和の液相面の傾斜はきわめて急である。

また温度の影響について、 1550°C の液相線には、 FeO 20%の付近で屈曲点が認められるが、G. TRÖMEL らの研究によれば、この組成点でスラッグは CaO と $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ によつて飽和しており (自由度は1, したがつて温度を与えれば組成はきまつてくる), FeO 20% 以下では $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ のみによつて飽和し、この状態は FeO 2.5% の点まで続く。さらに FeO 2.5% の組成点でスラッグは $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ と $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ に飽和するが、これ以下の濃度では当該温度においてもはや融体スラッグは存在しないことが明らかにされている。一方 1600°C の場合には、 CaO , $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 飽和の組成点は FeO 15% の位置にあり、また $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ の飽和線は $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 二元系にまで達している。さらに 1700°C の場合は、 CaO 飽和液相線上にもはや屈曲点は存在せず、 FeO 0% までスラッグは CaO 飽和の状態に保たれる。なお図6に省略してある7図の P 線, T 線は $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ の飽和線である。また H. KNÜPPEL, G. TRÖMEL らは SiO_2 , MnO などの影響を検討しているが、これらが少量共存しても、本系の状態図に本質的な変化をもたらさないことを明らかにしている。

さて本系スラッグの際立つた特性は、二液相に分離する混和限度を有することである。スラッグ組成がこの範囲内にある場合には、たとえば 1600°C においては FeO に富む極めて反応性の高いスラッグと $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ スラッグとに分離し、これが製錬反応の進行に重要な役割を果たすことになる。たとえば Mn Buckel あるいは図4の酸素の曲線に見られる極大値などは、製錬過程におけるスラッグ組成の変化と、スラッグ組成が混和限度内に存在するときは、 a_{FeO} の高いスラッグが溶鉄と反応することを考慮して説明されている¹⁸⁾²²⁾。また逆に転炉製錬におけるこれらの特異現象が混和限度の存在を裏付けているともいえよう。

つぎに H. KNÜPPEL らの研究から、 CaO 飽和の条件下の P と O の関係をスラッグの鉄濃度に関連させてプロットしてみると図8のような結果が得られる。図から明らかなように鉄濃度の低い範囲では、O はスラッグの鉄濃度の増加によつて急激に増大するが、ある濃度以上ではほとんど変化しないようになる。一方 P はこのような O の挙動と全く対照的な変化を示している。両者はいずれも温度の上昇によつて増大する傾向があり、また SiO_2 , MnO などの共存はこのような結果に対してとくにいち

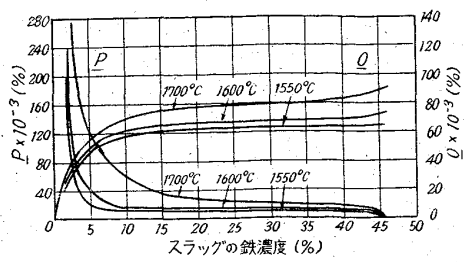


図8 CaO-FeO-P₂O₅系スラグと平衡する鋼浴の磷および酸素含有量 (H. KNÜPPEL 他)

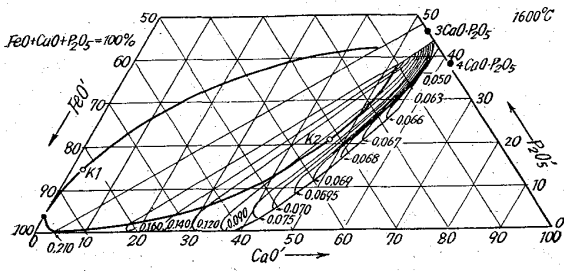


図9 FeO-CaO-P₂O₅系スラグと平衡する溶鉄の等酸素線図 (H. KNÜPPEL 他)

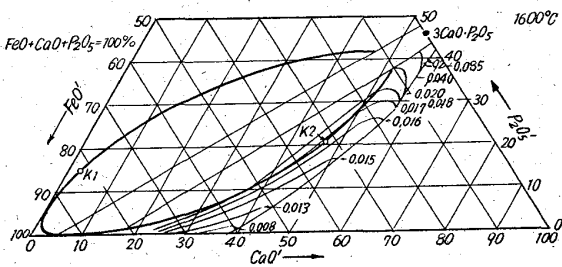


図10 FeO-CaO-P₂O₅系スラグと平衡する溶鉄の等磷線図 (H. KNÜPPEL 他)

じりしい影響をおよぼしていない。H. KNÜPPEL²³⁾らはこれらの結果と G. TRÖMELら, C. R. TAYLOR, J. CHIPMAN²⁴⁾による実験データ, H. VOM ENDE, G. MAHN²⁵⁾によるトーマス転炉の操業データ, さらに H. RELLERMAYER, T. KOATZ²⁶⁾によつて与えられている FeO, CaO の等活量線図などを総合して, 1600°Cにおいて FeO-CaO-P₂O₅系スラグと平衡する溶鉄の等酸素, 等磷線図を図9, 10のようにこの三元座標上に示している (図中 K₁, K₂ はそれぞれ 3CaO·P₂O₅, 4CaO·P₂O₅ 生成に関する平衡点)。図8の結果とほぼ符号してこれらの図からも O は鉄濃度の低いスラグは FeO の増加によつて急激に増大するが, ある範囲ではほとんど変化せず, さらに FeO が増加すると, ふたたび酸素飽和に向つて急激に増加すること, また P は鉄濃度の低い場合のみ CaO 飽和の液相線に沿つて急激に低下すること, また FeO 濃度の等しいときは CaO 飽和スラグよりも未飽和スラグ域に P の最低値の存在すること

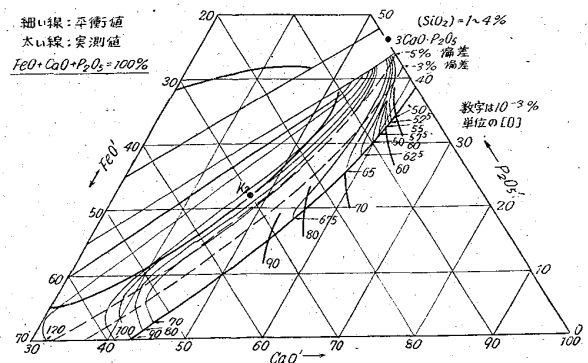


図11 トーマス転炉法における等酸素線 (H. KNÜPPEL 他)

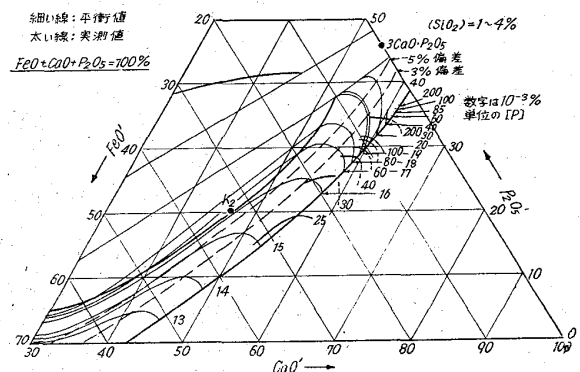


図12 トーマス転炉法における等磷線 (H. KNÜPPEL 他)

などがうかがわれる。また, 実際操業 (トーマス転炉) の結果を FeO-CaO-P₂O₅ 三元座標上にプロットしてみると, 等酸素線については図11, 等磷線については図12のようになる (後出文献(32)参照)。これらの図から両曲線は平衡状態におけるそれとほぼ類似した走向を示しているが, いずれも平衡値より高い値をとっていることが明らかである。なお, SiO₂ が存在すると, 未溶解の石灰の表面にオルト珪酸塩が形成され, これが速やかに溶解しないために脱磷反応の開始が遅れるといわれている²⁷⁾。さらに, T. KOATZ, H. J. ÜBERHORST²⁸⁾によつて種々の SiO₂ 濃度のスラグと O の関係を (FeO+MnO)-CaO-P₂O₅ 系上にプロットしたものが図13である。すなわち CaO 飽和の近傍ではとくにいちじるしい効果をおよぼさないが, 未飽和の領域では SiO₂ 量とともに O は急激に増大する。ここにおいて SiO₂ の添加によつて, FeO-CaO-P₂O₅ 系の混和限度はきめられるから, 平衡論的には αFeO は SiO₂ 濃度とともに低下し, したがつて O も減少すると考えられるが, 実際操業の結果からは, これと全く相反した事実が得られている。また Mn 含有量は脱磷反応の開始あるいは P にほとんど影響しないが, 高 Mn の場合には最終 C が高く, O

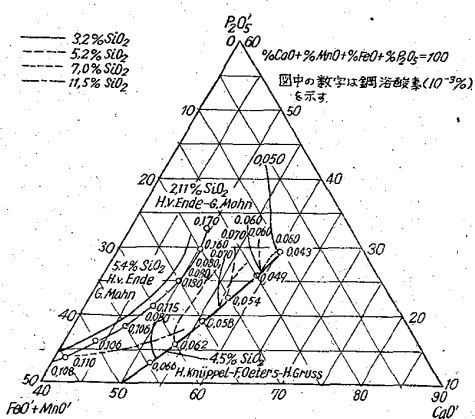


図13 トーマス転炉法における等酸素線図におよぼすスラッグ濃度の影響 (T. Kootz 他)

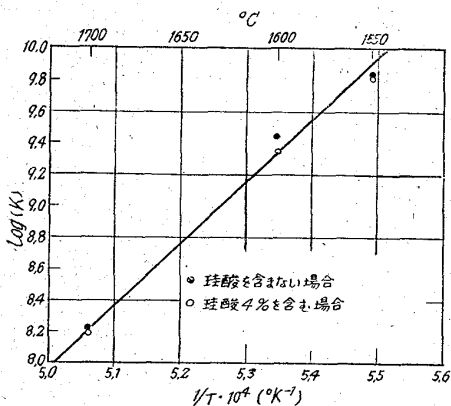


図14 脱磷に関する平衡恒数 (H. KNÜPPEL 他)

は低くなることが知られている。さらに T. Kootz²⁷⁾²⁸⁾は実際操作のデータから MgO, Al₂O₃, TiO₂, CaF₂ などの効果についても論じている。つぎに脱磷反応の平衡恒数については、H. KNÜPPEL²⁸⁾は脱磷が

$2[P] + 5(FeO) + 4(CaO) = (4CaO \cdot P_2O_5) + 5[Fe]$ にしたがって進行すると考えた場合の平衡恒数 K を次式で与えている。

$$K = \frac{a_{4CaO \cdot P_2O_5}}{[P]^2 [O]^5}, \quad \log K = \frac{40,400}{T} - 12.3 \quad \text{図14参照}$$

この誘導に当っては、CaO 飽和の条件下の平衡測定値を利用し、まず P 、 O の活量は Henry の法則にしたがうとし、 $a_{FeO} = [O]/[O]_{sat.}$ より (FeO) の活量を求め、また a_{CaO} はほぼ一定なることを導き、さらに FeO-CaO-4CaO·P₂O₅ 擬三元系に Gibbs-Duhem 式を適用して $a_{4CaO \cdot P_2O_5}$ を求めている。

IV. 製錬過程におけるスラッグの生成

転炉において吹精が開始されてからのスラッグの生成とその変化については、多くの人々によって検討されて

いるが¹⁸⁾²⁹⁾³⁰⁾³¹⁾³²⁾、まず上吹き転炉によるトーマス銑製錬の際の挙動について述べてみよう。最初生成するスラッグは、スケールが装入され、また鉄の酸化が主体となっていることと、脱炭反応がまだ活発ではないので鉄に富んでいる。これに CaO が溶解すると、脱磷反応が開始し、P₂O₅ が溶けこんでくる。初期のスラッグは Si の酸化による SiO₂ をかなり含んでいるが、CaO-P₂O₅-FeO 系の混和限度の領域内に存在していると考えられる。製錬がさらに進行し、脱炭反応が活発に進行するようになると、鉄の酸化が抑制され、スラッグ中の FeO は CO、C、P などによつて還元されるために、(FeO) の濃度は低下する。一方 P の酸化、CaO の溶解が継続して行なわれ、これら両者のスラッグ中における濃度は次第に増大し、スラッグ組成は混和限度内を 3CaO·P₂O₅ 組成に向つて移行してゆく。この際 CaO が 3CaO·P₂O₅ の溶剤として働いていることに注意しなければならない。溶鋼の炭素濃度が 1~2% に達したとき (この値は脱炭反応の進行状況によつて左右される)、スラッグ組成は混和限度の領域を出て (FeO) 濃度は最低値に到達し、CaO の溶解が十分できれば、CaO 飽和の液相線の位置まで移行するようになる。さらに製錬が続けられると鉄の酸化が再び活発に行なわれるようになり、スラッグ組成はここで方向を転じ混和限度に沿つて FeO 隅に向い、(FeO) 濃度は増加してゆく。図 15 にその代表的な一例を示した。また図 16³³⁾に溶鉄中の成分の変化と対比させたスラッグ成分の時間的変化を示した。

なお、トーマス転炉の場合¹⁸⁾のスラッグの生成経過もほぼこれと同様な走向をとると考えられ、混和限度の領域内を 3CaO·P₂O₅ 組成の方向に変化し、これを外れた所で方向を転じ FeO 隅に向つて移行してゆく。上吹法の場合と異なるのは、混和限度の領域を出た所ですでに C は < 0.1% となつており、溶鋼酸素値が極大値を示す時期に相当していることである。

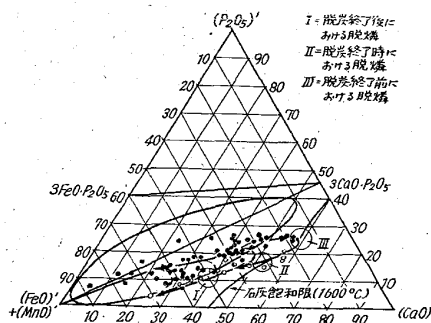


図15 トーマス銑の上吹酸素吹精におけるスラッグ組成変化 (H. RELLERMAYER 他)

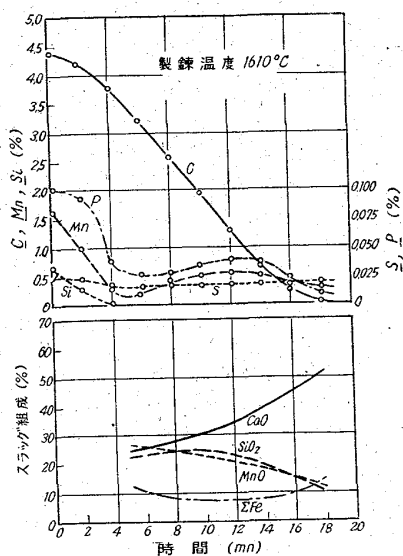
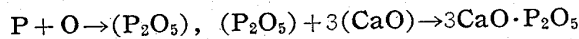


図16 深絞りムド鋼板用素材製造時における鋼浴およびスラッグ組成変化 (K. GRÜNBERG 他)

V. 脱炭反応と脱燐反応の関連性

さてつきに上吹転炉製錬における脱燐反応の優先移行の現象を脱炭反応と関連させて説明してみよう。

すでに脱炭反応の項で述べたように、トーマス転炉においてはガス、溶鉄の接触が理想的に行なわれるために、脱炭反応は何ら抑制せられることなく進行し、供給された酸素は少なくとも高炭素領域においてはほとんど脱炭反応に消費され、溶鉄中のOの増加あるいは鉄の酸化は起りえない。これらの反応が同時に進行できれば、溶鋼中でPの酸化反応が進行し、また(FeO)によつて装入CaOの滓化が行なわれ、(P₂O₅)はCa燐酸塩の形でスラッグ中に固定されて次のような一連の脱燐反応の進行が可能となる。



さて、CaOの滓化には、状態図の研究からすでに知られているようにFeOないしF₂O₃が最も効果的に働くが³⁴⁾、流動性の良好なCaOスラッグの形成されることが、脱燐反応進行のための必須条件とすれば脱炭反応の進行期間中もたえず鉄の酸化が行なわれなければならないが、底吹製錬の形態ではこのような状況は遷移点まで期待できない。

これに反して平炉製錬の場合には、溶鋼は常にスラッグによつておおわれており、酸化性の炉内雰囲気と直接接触していない。したがって酸素は一旦スラッグに吸収されてから溶鋼界面に移行してゆくが、このスラッグ-溶鉄界面においては脱炭反応の進行が抑制され、炉床あるいは溶鋼内部のCO気泡の界面が反応進行の場所となるため、脱炭反応の進行期間中も酸素はさらにこの界面

を通過して溶鋼内部に拡散してゆく。また熱が雰囲気からスラッグ層を通つて溶鋼に伝達されるので、製錬の初期から脱燐能力のあるスラッグの熟成が可能である。上記のトーマス転炉の場合と比較してみると、平炉ではスラッグ-溶鉄界面において脱燐反応の進行しうる条件が十分備はつているといえよう。

このように平炉のスラッグ-溶鉄界面においては、脱炭反応は進行しにくく、一方脱燐反応はここで進行することから、この界面における両者間の関連を考察してみよう³⁵⁾。トーマス転炉、平炉の製錬過程におけるC、Pの変化を対数目盛で表はすと、図17、18のようになる³⁶⁾。これらの図から明らかなのは、反応の進行状況が全く異なつているにも拘はらず、いずれもCとPは常に一定の関係を保ちながら酸化しているということである。さらに両操業法の対数目盛上の直線の傾斜は5:2となつており、したがつてPとO間には

$$[P]^2/[C]^5 = \text{一定}$$

なる関係が成立している。

また脱燐期においては平炉の場合の方がトーマス転炉におけるよりもC濃度は約20倍も高い。一方、スラッグ組成が両者ほぼ等しい場合(CaO飽和スラッグ)、反

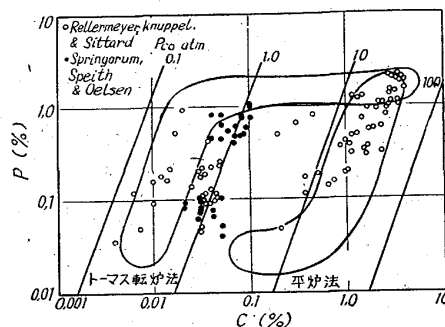


図17 純酸素転炉法における鋼浴炭素と燐の関係 (T. Kooztz)

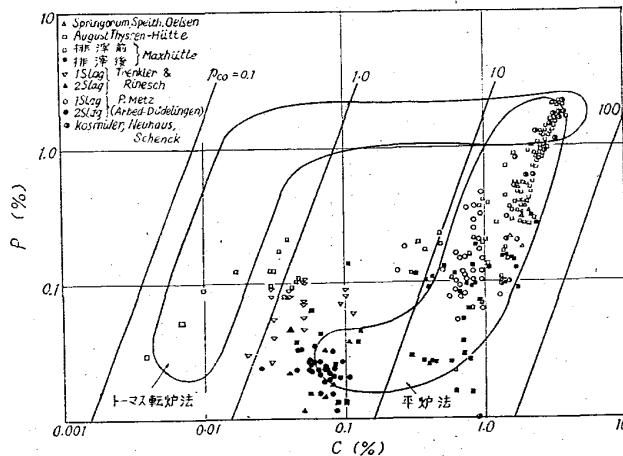


図18 純酸素転炉法における鋼浴炭素と燐の関係 (T. Kooztz)

応場所の P 濃度が等しければ、その場所における O 濃度も同程度でなければならないから、この事実は

$$p_{CO} / C \cdot O = \text{一定}$$

の関係から、平炉では転炉の場合よりも20倍も高い p_{CO} のもとで脱炭反応が進行すると考えた場合に始めて理解される。すなわち転炉では p_{CO} がほぼ 1 atm で脱炭反応が進行すると考えられるから、平炉のスラッグ-溶鉄界面では 20 atm の圧力のもとで反応が進行しなければならないわけである。スラッグ-溶鉄界面で脱炭反応の進行が抑制される現象をこのよに解釈した H. RELLER-MEYER, T. KOOTZ らは、界面におけるかかる状態を沸騰の遅れ (Siedeverzug) と表現している。この沸騰の遅れが形成される状況を想定することは、必然的にスラッグと接する鋼浴表面に O 過飽和の層を予想することになる。したがって、高炭素領域において脱炭反応がいかによく進行しうるか、この O の過飽和度によって決まってくるといえよう。

なお、このような O 過飽和な状態は、すでに F. KÖRBER, W. OELSEN の実験⁴⁾ によつて明らかのように、何らかの形で反応進行のきっかけが与えられれば、スラッグ-溶鉄界面において活発な脱炭反応を惹起する原因となる。現場の操業においてしばしば認められているスロッピングはこのために起こる吹き上げであり、またフォーミングの現象は、スラッグ-溶鉄界面で生成した CO 気泡が生長することなく小さな気泡のままスラッグ中に入るために容易にスラッグ相を脱出することができず、そこに停滞するためと説明されている。これらの現象はいずれも本来の脱炭反応が活発に進行していない時により起こりやすいわけである。

さて上吹転炉においては、底吹転炉の場合ほど鋼浴の攪拌が十分ではないこと、脱炭反応の進行する界面積の小さいことなどから、供給された酸素が脱炭反応にのみ

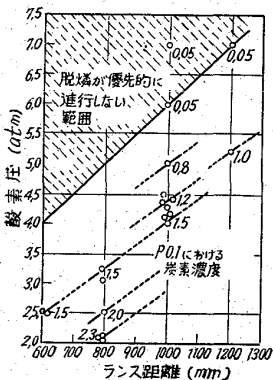


図19 小形転炉における脱炭の優先的な進行 (H. KOSMIDER 他)

消費されることはなく、その一部は同時に鉄の酸化、溶鋼への dissolution にも消費される。したがって前記沸騰の遅れが形成される条件を本質的に備えていると考えられ、この条件を満たすような吹精法をとれば、脱炭反応の優先移行は可能であり、しからざる場合にはトーマス転炉の状況に類似してくる。前記図17のプ

ロットはこの間の事実を物語っている。さて、実際操業においてはこのような条件の調整を酸素ノズルの距離と酸素圧の調節によつて行なうことができるが、図 19 にこの模様を示した³⁷⁾。

すなわち酸素ノズルを鋼浴面に近づけ、高い酸素圧で吹精すれば (hard blow), ガス, 溶鉄の接触がより十分に行なわれ、脱炭反応が優先的に進行する。これに対して、距離をはなし、低い酸素圧で吹精した場合には (soft blow), ガス, 溶鉄の接触は不十分であつて、極端な場合には、スラッグが常に鋼浴面上に存在する状態で吹精することも可能である。このような状態は反応形態がほとんど平炉のそれと同一であり、脱炭反応は製錬の初期から進行し

うる。つぎに図20は hard blow, soft blow の際の脱炭の進行状況と溶鋼の C スラッグの鉄濃度との関係を示したものであるが、両吹精法の相違点を明確に表わしている。

以上脱炭反応が進行するためには、スラッグ-溶鉄界面あるいは溶鋼表面に沸騰の遅れの状態の形成さ

れることが前提条件となること、またこれを支配するのはガス、溶鉄の接触状況であり、底吹転炉と平炉はこの点で両極端を示すものであり、上吹転炉の製錬形態はこれら両者の中間にあつて、それぞれの特性を備えうるといふ任意性をもっていることを説明した。

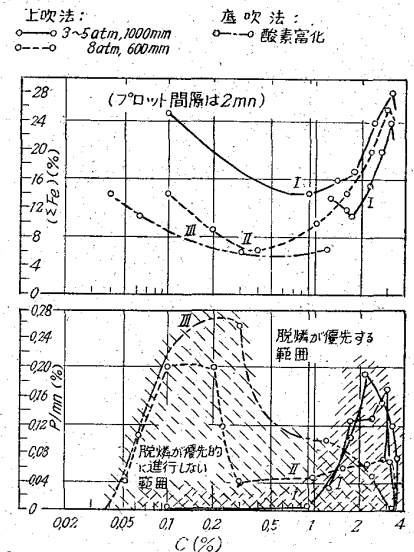


図20 転炉における脱炭速度と鋼浴炭素含有量の関係 (H. KOSMIDER 他)

VI. 平衡到達度の相違

冶金炉内において各種の反応が同時に進行するとき、これを平衡状態という基準から見た場合にしばしば遭遇する事実は、ある反応は平衡状態に比較的近い状態まで進行しているのに対し、ある反応は平衡状態からいちじるしくかけ離れているという、反応によつてその平衡到達度に相違のみられることである。

この間の事情を T. Kootz ら³²⁾ による 2t-試験上吹転炉におけるトーマス鉄吹製の操業データから説明してみよう。図 21 に製錬過程における P と O の挙動をそれ

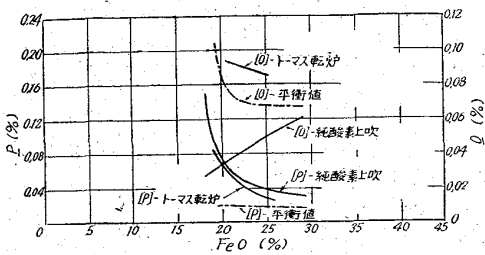


図21 純酸素上吹法における鋼浴磷、酸素とスラッグ鉄濃度の関係 (T. Kootz 他)

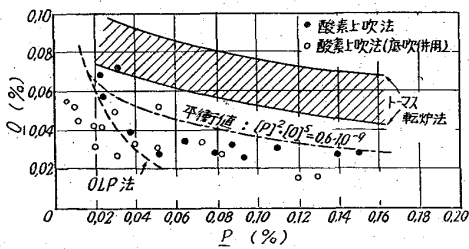


図22 純酸素上吹法およびトマス転炉法における鋼浴磷と酸素の関係 (T. Kootz 他)

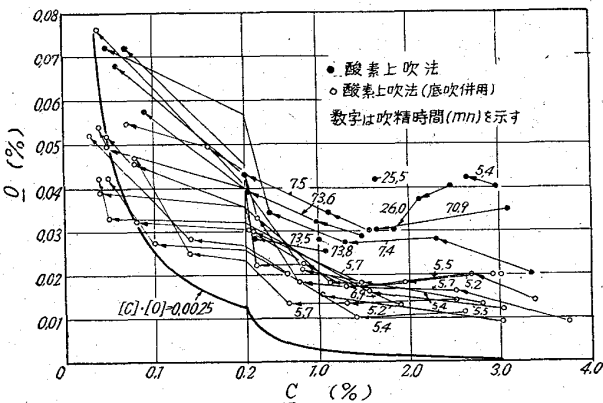


図23 酸素上吹および底吹併用の酸素上吹における鋼浴炭素と酸素の関係 (T. Kootz 他)

それぞれの平衡値と対比して示した。まずPについていえば、上吹転炉の場合、スラッグとの平衡値よりも常に高い値を示している。またOはスラッグとの平衡酸素量よりもいちじるしく低く、溶解末期にいたつて次第にこれに近い値を示すようになる。このような挙動をP—Oの関係にプロットすると図22が得られるが、測定点は一般にCaO飽和スラッグとの平衡曲線よりも下方に存在しており、低磷、低炭素の範囲にならなければ、平衡関係に近づくことが分る。これに対して製錬過程におけるCとOの関係をプロットしてみると図23のようになり、 $p_{CO} 1 \text{ atm}$ の平衡曲線よりも上方に位置している。換言すれば、OはCとの平衡に対応する値よりも高いが、一方脱磷反応の平衡酸素量よりもかなり低い値を示している。

このような現象を、T. Kootzらは上吹転炉においては脱炭反応と脱磷反応とが互いに異なる場所で進行するためと解釈している。脱炭反応はOの少ない場所で、脱磷反応はOの多い場所で進行すると考える。すなわち脱炭反応はすでに述べたように酸素ジェットと溶鋼の衝突面で進行し、脱炭の度合いはこの接触面積の大きいほどいちじるしい。供給された酸素はさらにこの接触部の周辺のスラッグおよび溶鉄中にも集積されるが、種々のスラッグ溶鉄反応はこの領域で進行し、トマス銑の製錬の場合には主としてPの酸化によつて上記の集積された酸素が消費される。かつ上吹転炉においては、鋼浴の運動によつてこれらの反応場所は絶えず入れ替り、一方において脱炭、一方において脱磷反応が進行してゆく。したがつてO、P濃度の異つた種々の組成の鋼浴部分が絶えず移動を繰り返しているわけであつて、試料採取の際炉の傾動操作などによつてこのような濃度の不均一性が取り除かれたとすれば、上記の脱炭反応については平衡酸素値よりも高く、脱磷反応については低いというような平衡到達度の相違が必然的に起こつてくることになる。

以上 T. Kootz らによる解釈を説明したのであるが、これは同時反応の進行を一つの側面からとらえたものであり、かかる問題も理論的な立場からさらに詳細に検討する必要がある。また我々が実際操作のデータを解析する場合、試料の採取が適正に行なわれているかどうかということも十分考慮しなければならない。

VII. 結 言

平炉および転炉における脱炭反応と脱磷反応の進行状況とそれぞれの特異性を述べ、これら両反応間の相互関係を現象論的な立場から説明した。しかし現段階において、同時反応の進行を定量的に解析することはきわめて困難な課題であるが、製鋼技術の飛躍的な進歩に即応して、理論的な立場からも複雑な炉内反応の進行原理を究明してゆくことは必要不可欠であろう。このような意味から将来の発展への第一歩として、まず問題の所在点が明らかになれば幸と考える。

文 献

- 1) H. SCHENCK: *Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse*, (1934)
- 2) L. S. DARKEN: *Basic Open Hearth Steel-making*, (1951)
- 3) 丹羽貴知蔵, 下地光雄: *鉄と鋼*, 47 (1961), p. 111
- 4) F. KÖRBER, W. OELSEN: *Mitt. K. W. Inst. Eisenforschung*, 17 (1935), p. 36

- 5) T. E. BROWER, B. M. LARSEN: *Trans. Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng.*, 145 (1941), p. 67, 172 (1947) p. 137
- 6) 丹羽貴知蔵, 下地光雄: 鉄と鋼, 56 (1960) p. 19
- 7) L. S. DARKEN: *The Physical Chemistry of Steelmaking*. (1958)
- 8) B. M. LARSEN, L. O. SORDAL: *The Physical Chemistry of Process Metallurgy*, (1961)
- 9) 坂上六郎: 鉄と鋼, 46 (1960) p. 1232
- 10) 藤井毅彦: 鉄と鋼, 45 (1959) p. 1248
46 (1960) p. 12
- 11) W. HEISCHKEIL, T. KOOTZ: *Stahl u. Eisen*, 79 (1959), p. 205
- 12) W. A. FISCHER, H. STRAUBE: *Stahl u. Eisen*. 80 (1960), p. 1194
- 13) P. BARDENHEUER, G. THANHISER: *Stahl u. Eisen*, 54 (1934), p. 112
- 14) 藤井毅彦: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 473
- 15) A. M. SAMARIN, L. A. SCHWARTZMAN: *J. Phys. Chem. U.S.S.R.*, 22 (1948), p. 565
- 16) 坂上六郎: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 360
- 17) H. KNÜPPEL, F. OETERS: *Archiv Eisenhüttenw.*, 30 (1959), p. 253
- 18) H. KNÜPPEL, F. OETERS: *Stahl u. Eisen*, 81 (1961), p. 1437
- 19) G. TRÖMEL, H. W. FRITZE: *Archiv Eisenhüttenw.*, 30 (1959), p. 461
- 20) G. TRÖMEL, W. FIX, H. W. FRITZE: *Archiv Eisenhüttenw* 32 (1961), p. 353
- 21) W. A. FISCHER, H. VOM ENDE: *Stahl u. Eisen*, 72 (1952), p. 1398
- 22) E. PLÖCKINGER, M. WAHLSTER: *Stahl u. Eisen*, 80 (1960), p. 407
- 23) H. KNÜPPEL, F. OETERS: *Archiv Eisenhüttenw.*, 32 (1961), p. 799
- 24) C. R. TAYLOR, J. CHIPMAN: *Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 154 (1943), p. 228
- 25) H. VOM ENDE, G. MAHN: *Stahl u. Eisen*, 80 (1960), p. 136
- 26) H. RELLERMEYER, T. KOATZ: *Stahl u. Eisen*, 7 (1956), p. 965
- 27) F. WEBER, T. KOATZ, K. H. OBST: *Stahl u. Eisen*, 78 (1958), 1734
- 28) T. KOATZ, H. J. UEBERHORST: *Stahl u. Eisen*, 81 (1961), p. 239
- 29) F. A. SPRINGORM, K. G. SPEITH, W. OELSEN: *Stahl u. Eisen*, 73 (1953), p. 6
- 30) H. RELLERMEYER, T. KOOTZ: *Stahl u. Eisen*, 74 (1954), p. 381
- 31) F. A. SPRINGORM, K. G. SPEITH, O. DÄRMAN & H. VOM ENDE: *Stahl u. Eisen*, 77 (1957), p. 1284
- 32) T. KOOTZ, H. KNÜPPEL, H. NEUHAUS & F. OETERS: *Stahl u. Eisen*, 81 (1961), p. 1804, 1810
- 33) K. GRÜNBERG, W. SCHLEICHER & R. KUNZ: *Stahl u. Eisen*, 80 (1960), p. 277
- 34) R. B. SOSMAN: *Basic Open Hearth Steel-making* (1951), p. 749
- 35) H. RELLERMEYER, H. KNÜPPEL & J. SITTARD: *Stahl u. Eisen*, 77 (1957) p. 1296
- 36) T. KOOTZ: *J. Iron & Steel Inst. (U.K.)*, 196 (1960) p. 253
- 37) H. KOSMIDER, H. NEUHAUS & H. SCHENCK: *Stahl u. Eisen*, 77 (1957), p. 1277