

解 説

UDC 669.184.244.66 : 541.124 : 669.046.541.58

LD 転炉製鋼プロセスの動力学*

森 一 美**

Kinetics of Steelmaking Processes in the Basic Oxygen Converter

Kazumi MORI

1. 緒 言

LD 転炉製鋼の特徴は、吹錬が急速であり、しかも P や N など不純物の少ない鋼が溶製されることである。これを可能にしている炉内反応の機構の解明については従来多くの研究が行なわれてきた。一方実際の転炉製鋼技術には幾多の改善進歩がなされてきたが、プロセスコントロールの上でお問題があり、今後の製鋼技術の発展のために炉内の反応機構の解明はさらにおし進めてゆくことが必要である。

本稿は、転炉製鋼プロセスの動力学的問題のうち、炉内の状況や吹錬反応の機構について、なるべく最近の文献をもとにして解説したものである。とくに、炉内反応を考えるときの基本になる問題に重点をおいたもので炉内の個々の反応の詳細な機構にはふれていない†。

2. 炉内の状況

転炉吹錬中の各成分濃度の時間変化は転炉内の状況を端的に表わすもので、これについては従来多くの研究が行なわれてきた。代表的な例を図1に示す⁴⁾。図のような濃度の時間変化については、数式モデルによる説明は行なわれているが⁵⁾⁶⁾、反応の具体的な機構との関連で不明確な点が多々ある。炉内の状況は複雑であり、鋼浴やスラグが図1で表わされる均一な組成をもっているかどうか多分に問題があり、また反応機構を解明するための炉内状況の把握には化学的因子のほかに物理的な面からも検討を加えることが必要である。以下炉内各部の状況について述べる。

2.1 火点

酸素ジェットが鋼浴に衝突する“火点”は炉内プロセスの起点になるものである。従来火点の面積あるいはくぼみ深さにつき、流体力学にもとづく理論式やコールドモデルによる実験式をもとにした推定が行なわれてきたが、FLINN ら⁷⁾はくぼみ深さを実際の吹錬状態において観察した。炉は 100 lb, 300 lb および 400 lb で、観察

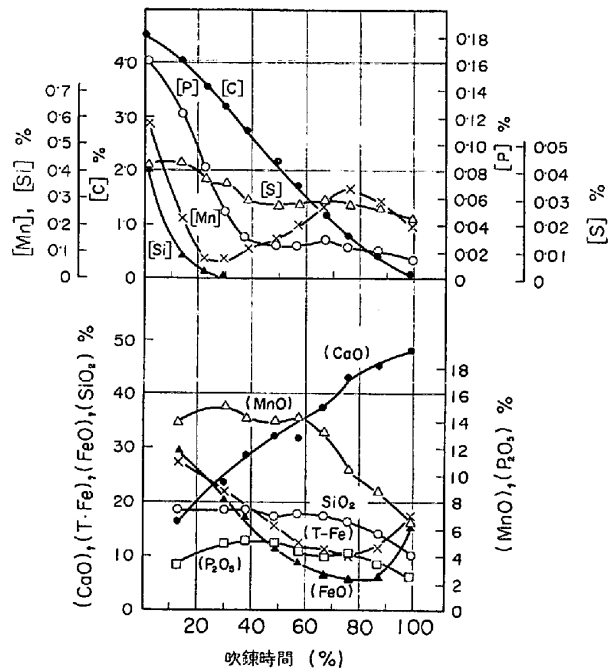


図 1 吹錬中の鋼浴およびスラグ成分の濃度変化 (二上, 松田, 小谷野, 安居⁴⁾)

はつぎの4通りの方法を用いて行なつた。

- 1) 底部に細いノズルを probe として埋めておき、窒素を気泡として吹込み、酸素ジェットの底部到達による probe 内の圧力の変動からくぼみ深さを求める
- 2) 底部の侵食状態
- 3) 底部の小孔からのジェット噴出あるいは溶鋼の流出の観察

4) ランスを通しての火点部の光学的観察

図2は1), 2)の方法で得られた結果を比較したものである。両者はよく一致しており、くぼみ深さは $P_d D_l / \sqrt{H}$ (P_d : 酸素圧-psia, D_l : ノズル径-inch, H : ノズル高さ-inch) で表わされるジェットの強さで一義的にきまることがわかつた。なお図2のくぼみ深さは従来モデル

* 昭和49年2月7日受付 (依頼解説)

** 名古屋大学工学部 工博

† 最近 WALKER, ANDERSON¹⁾²⁾³⁾は LD 転炉内反応の機構について包括的な解説を行なっている。

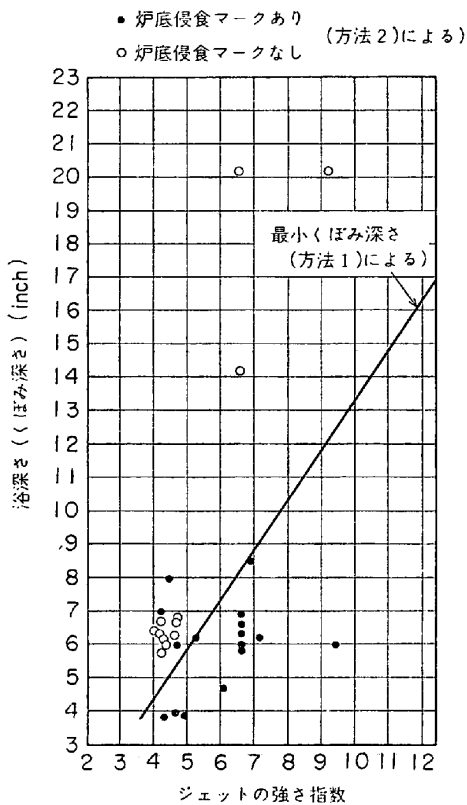


図 2 火点におけるくぼみ深さ (FLINN, PEHLKE, GLASS, HAYS⁷⁾)

実験から推定されてきた値⁸⁾にかなり近いことが示される。火点のくぼみについては従来は必ずしも十分な確証がなかったが、以上のような結果が得られたことは転炉の炉内状況を把握するうえで大きなよりどころになると考える。

ジェットのもつ特性は雰囲気温度に大きく影響され、雰囲気が高温になるほど鋼浴のくぼみ深さが大になることが伊東、鞭⁹⁾による理論解析から予想されたが、FLINN ら⁷⁾は実際に鋼浴面上のランスの高さを変えることによりジェットにまきこまれる雰囲気温度を変化させ impact pressure を測定し、伊東らの予想したような雰囲気の影響を確かめている。

2.2 鋼浴内の攪拌

転炉内の鋼浴は酸素ジェットおよびCO気泡生成浮上のエネルギーにより強力に攪拌されるが、この攪拌の強さや湯動きの方向は炉内反応の機構を検討する場合にはしばしば問題になる。これについて従来常温のモデル実験が行なわれ、図3(a)のような流れのあることが推定されてきたが実証はなかった。FLINN ら⁷⁾およびROTE ら¹⁰⁾は実験炉でこの問題を検討している。

FLINN ら⁷⁾は 300 lb および 400 lb の鋼浴で実際に酸素を吹付けた状態で黒鉛の rudder (方向舵) を用い湯動きの方向を調べた。その結果、中心では上方へ、表面では半径方向、そして周囲の壁部に沿って下方への流れが

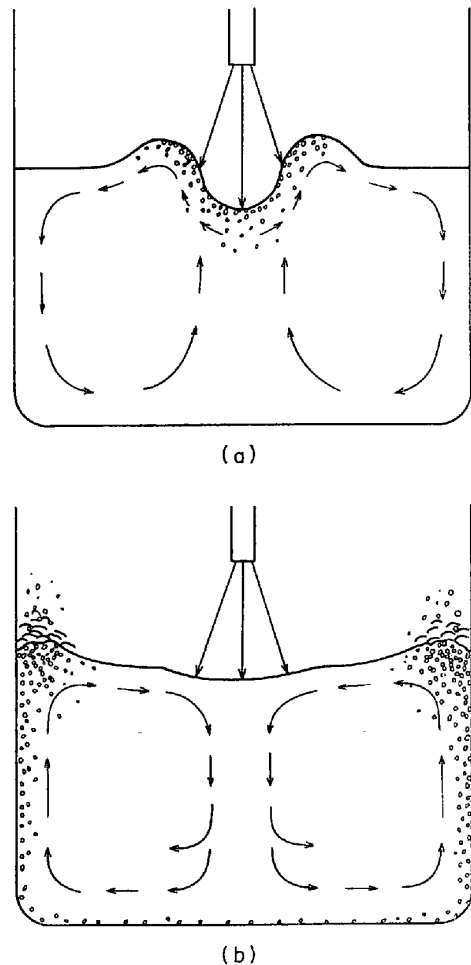


図 3 吹錬中の鋼浴の動き

あることを見出ししている。同様な結論はROTE ら¹⁰⁾により浴内の組成の不均一な分布状態からも得られている。これについては後述する。

湯動きについてこれと対立するような見解がCHIPMAN¹¹⁾により公表されている。これは鋼浴 30 t の炉による実験で、炉中に耐熱性の板を溶接した rudder を入れ、吹錬中の rudder の向く方向から図3(b)のような流れがあるとしている。

鋼浴内の流れについてこのように異なつた結果が得られていることは、詳細は不明であるが、一応つぎのことが考えられる。浴の攪拌はジェットの強さとCO気泡生成の強さによるが、気泡生成が主として火点近傍でおこる場合と浴内全域あるいは炉壁でおこる場合とでは湯の動きが大いに異なることが考えられる。図3(b)のような流れは、ジェットの強さが比較的弱くCO気泡が鋼浴全体で発生し、これによる攪拌力が浴全体の動きを支配するような場合におこるものと考えられる。しかし通常の吹錬においては脱炭は主として火点近傍でおこり、浴全体の動きは火点部におけるはげしい動きにより支配され、図3(a)のような動きがでてくるものと思われる。

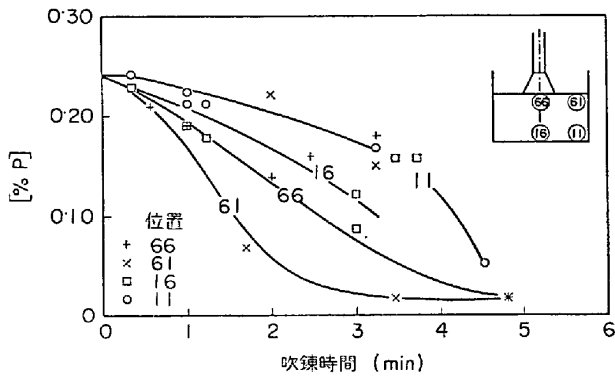


図 4 転炉鋼浴内 P 濃度の不均一性 (ROTE, FLINN¹⁰⁾)

2.3 鋼浴内の濃度および温度の不均一性

鋼浴内の諸成分の濃度や温度の不均一性は反応の dynamic control の上できわめて重要である。これについて ROTÉ ら¹⁰⁾は 300 lb の実験炉で側壁を通しての試料採取による調査検討を行なった。図 4 にその 1 例として浴内の各部における P 濃度の変化を示した。これでわかるように、浴内の濃度の不均一性はいちじるしく、表面近くで P 0.02% 程度の場合、下部は P 0.05~0.10% である。C についてはパターンは多少異なるが、やはり下部のほうが濃度が高い。これらの結果は図 3 (a) の攪拌パターンで説明され、鋼浴全体としての動きは必ずしも強くないことを示すものである。

ROTE ら¹⁰⁾はまた、側壁を通した熱電対による温度測定を行ない、温度もまた不均一分布をしていることを見いだしている。これによれば温度は⑩ (図 4) の位置がもつとも低く、これは鋼浴が側壁を上向きに流れるという図 3 (b) のパターンでは説明できない。

2.4 スラグ-メタルエマルジョン層について

転炉内のスラグ層は、溶融スラグ、未消化の石灰、気泡、および粒鉄の 4 相からなるエマルジョン層であり、この層の挙動が溶鋼中諸成分の濃度変化やスロッピングに微妙に影響する¹²⁾。この層は普通スラグ-メタルエマルジョン層、あるいは泡立ちスラグ層と呼ばれる。

このエマルジョン層の生成や安定性は、スラグの性状と CO 気泡生成によるが、これについては KOZAKEVITCH¹³⁾ の詳細な解説がある。また、脱炭反応におけるエマルジョン層の役割については次章で述べる。

炉内のスラグ層高さの吹錬時間による変化につき島田らの研究が発表されている¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾。図 5 は 170 t 転炉における実測の結果で、スラグ層の高さとスロッピングの関係が明確に示されている¹⁶⁾。

泡立ちスラグ層の高さは一般に層内における CO の上昇速度すなわち脱炭速度とともに増加する¹⁷⁾。LANGE¹⁸⁾ はこのようなスラグの泡立ち現象は流動層と類似の現象であるとして数値的な取扱いを行なっている。この場合流動層の粒子に相当するものはスラグと粒鉄であり、このような粒子の密度にはスラグと粒鉄の量に応じてつ

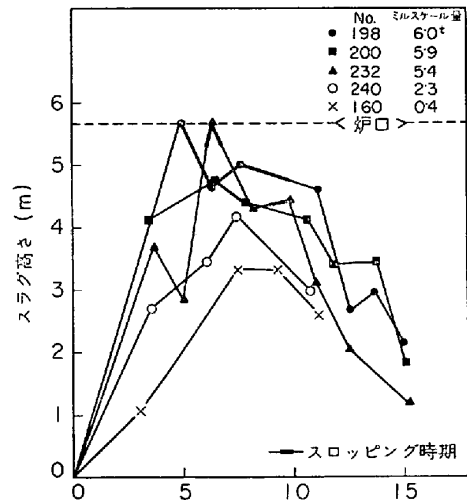


図 5 転炉内スラグ高さの変化とスロッピングの関係 (立川, 島田, 石橋, 白石¹⁶⁾)

た平均的な値を考えている。流動層の関係式を用いて検討した結果、スラグ層中の CO の平均上昇速度は流動層を考えた場合の上限と下限の臨界速度の間にあり、粒鉄を含むスラグ層は CO ガスにより流動化された状態にあることがわかった。したがって、CO の生成速度がある限度以上ではスラグの炉口からのあふれやスロッピングの現象をおこすようになり、この点で作業速度の限界がある。種々仮定があり、疑問もあるが、一つの興味ある見方と考えられる。

3. 浴の酸素吸収と脱炭反応

LD 転炉内反応についてもつとも特徴的なことは吹錬速度が送酸速度で一義的にきまってくることである。図 6¹⁹⁾は脱炭速度の最高値 $(dC/dt)_{max}$ と送酸速度の関係であるが、脱炭速度は送酸速度に比例して増加することがわかる。同じことがまた図 7 に示されている。これは高速吹錬の立場から試験転炉で行なつた系統的研究の結

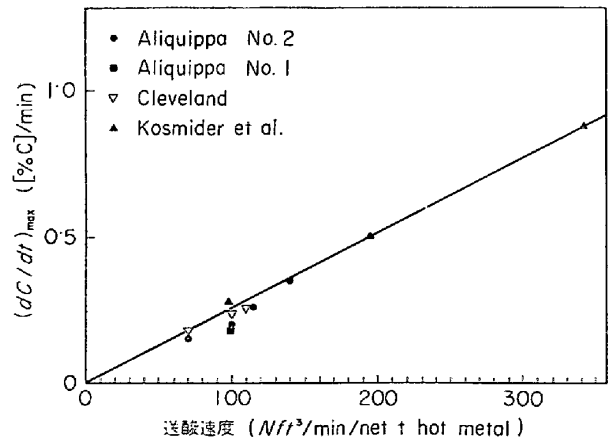


図 6 最高脱炭速度と送酸速度の関係 (MEYER¹⁹⁾)

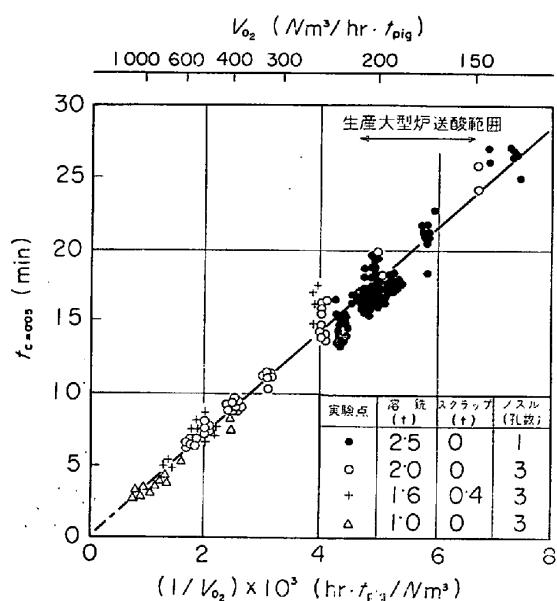


図 7 吹錬所要時間と送酸速度の関係
(手塚, 山口, 稲富²⁰⁾)

果で²⁰⁾²¹⁾, $t_{c=0.05}$ は着火から $[C]=0.05\%$ に減少するまでの時間で, これが送酸速度の逆数 $1/V_{O_2}$ に比例することは, 図 6 と同じように, 脱炭速度が送酸速度に比例することを意味する。

LD 転炉の吹錬速度に関する以上の事実は, 鋼浴の酸素吸収あるいは脱炭反応の速度に限界がまだ示されていないことを意味するわけで, この問題の追求は理論的実的にきわめて興味のあるところである。以下, この問題についての従来の研究をまとめてみた。

3.1 酸素ジェットと鋼浴の相互作用

C, Si, Mn, P などの成分をもつ鋼浴に高速の酸素が吹付けられたとき, 酸素はどのような形で鋼浴にとらえられるであろうか。ソ連の研究者はこれについてつぎのような考え方を示している^{22)~24)}。

鋼浴中に空気が気泡として吹込まれる場合の浴と酸素の反応についてつぎの 2 通りのわけ方をした。a) 送風圧力があまり大でなく, また鋼浴の温度があまり高くなく粘性のあるとき, 比較的大きな気泡ができる。この場合, 気泡中の O_2 は界面にある Fe その他の元素のすべてを酸化するのに十分で“酸素過剰”の状態にあり, また Fe 原子が $C+Si+\dots$ 原子に比しはるかに多いため Fe の酸化が優先しておこることになる。これに対し, b) 送風圧力が大であり, 鋼浴が高温で流動性のよいときは気泡は小さく分散度が高い。このとき O_2 は界面にあるすべての元素を酸化するには不十分で“酸素不足”の状態にあり, 鋼浴成分, 酸化をきめるのは熱力学的な親和力である。

LD 転炉で酸素が鋼浴に吹き付けられるような場合については以上の機構はそのままだてはまらないが, 考え方は適用できる。すなわち LD 転炉では, 酸素気泡が

高度に分散することは考えられず, 火点近くでは“酸素過剰”の状態にあり, そのため Fe が優先的に酸化し, 生成された FeO が鋼浴あるいはスラグに運ばれ, 2 次的に脱炭その他の酸化反応を起こす²¹⁾²⁵⁾²⁶⁾。

以上のように火点において酸素がまず FeO としてとらえられるということには速度論的に 2 つの要因が考えられる。一つは気泡界面への C の物質移動のおくれであり, もう一つは溶鉄-FeO(l) 界面において CO 気泡核生成が困難であることによる²⁷⁾。

酸素ジェットの浴表面への衝突部において, ジェットが弱いときはくぼみの形状も簡単なものであるが, ジェットが強くなると, 粒滴の生成や気泡まきこみがおこり²³⁾²⁵⁾²⁶⁾²⁸⁾²⁹⁾³⁰⁾, これによる反応界面積の増加が高い吹錬速度のもとになることが考えられる。これについては次節で述べる。

3.2 脱炭反応の機構

LD 転炉内の脱炭機構について従来出されている説は大別して, a) 火点説, b) スラグ-メタルエマルジョン説, および c) 粒滴脱炭説の三つになる。このうち a) の火点説では脱炭反応は主として火点近傍の限られた領域でおこると考える。前節で述べたように, 火点で酸素が FeO の形でとらえられこれが 2 次的に脱炭反応に与かるとするもので, 脱炭反応の機構としてはやくから考えられていた。しかし, この機構ではたして実際の転炉において達成される高い吹錬速度が説明できるかどうか不明であつた。

ここで出されたのが, MEYER ら¹⁹⁾³¹⁾ による b) のスラグ-メタルエマルジョン説である。これは, 火点説による脱炭では反応面積が小さく, 実際における高速の吹錬反応をとて説明できないとして考えられたものである。転炉内の泡立ちスラグ中には多量の粒鉄が含まれエマルジョンをつくっており, スラグ-粒鉄間の界面積がきわめて大きいので, ここでも脱炭がおこるとすればそれが全体の脱炭に占める割合も非常に大きいことが考えられる。MEYER らは実際の 200 t 転炉の出鋼口から排出されたスラグ中の粒鉄の量, 大きさ, 化学分析値を調べた。これから, スラグ-メタルエマルジョン中に含まれているメタル粒の大きさは 14~100 ムッシュ, その量はメタルの全装入の 30% またはそれ以上で, スラグ-メタル間の界面積は 50000 m² にも達することを見いだした。エマルジョン中の粒鉄の脱炭は C 拡散律速ではなく, O がスラグから粒鉄内にはいつて過飽和の状態にあり, この粒鉄が CO 気泡や CaO 粒に接触した場合, あるいは粒鉄内で突発的に CO 生成がおこると考えた。もちろん脱炭はこのようにスラグ中で進行するほか鋼浴内部でも進行する。この鋼浴内部の脱炭速度が吹錬初期のスラグのない場合の脱炭速度にひとしいとすると, 全吹錬期間を通じ 2/3 の C はエマルジョン層を通して酸化されると推定される。このようにして, スラグ-メタルエ

マルジョン層の存在が物質移動の大きな界面積を与え、高速の吹錬を可能にしていると考えられる。これはまたベッセマ法その他のプロセスにおいても重要な役割をもつとしている。

MEYER らの提唱した以上のスラグ-メタルエマルジョン説はスラグ中に含まれている粒鉄に注目したもので興味ある見解であるが、脱炭の機構としては多くの疑問点がある。MEYER らの説によると LD 転炉の高い脱炭速度はスラグの存在によりはじめて実現されることになる。しかし、これを否定するような研究がいくつかある。

Koortz ら³²⁾³³⁾は、スラグが FeO の濃度が低い場合でも脱炭酸素効率は高いと述べている。またタンマン炉の実験で、スラグと接している溶鉄に Ar を吹込んだ場合、スラグが FeO をかなり含み粘性が低いときは CO 気泡核生成が困難であり脱炭速度はおそいとしている。これはスラグと粒鉄との間の脱炭反応が必ずしもはやくないことを示唆している。

赤松、佐々木³⁴⁾は 60 kg のスクラップを溶かし、スラグのない状態で吹錬実験を行ない、さらに他の大型の炉のデータも含め脱炭酸素効率は図 8 のように整理されることを見いだした。これで見ると、酸素の吹き付けがある程度以上強い限りスラグなしでも酸素は 100% 近く脱炭に利用されていることを示している。スラグなしで高い脱炭酸素効率が得られることは榎井ら²⁸⁾²⁹⁾の研究でも示されており、また ROTE ら¹⁰⁾も試験転炉の実験で脱炭にはとくにスラグの存在は必要ないことを示している。

OKHOTSKII³⁵⁾はエマルジョン中の粒鉄とスラグの間の脱炭反応速度を理論と実験の両面から考察している。反応速度を支配する過程は、粒内の C の物質移動、スラグ側の FeO の拡散、および界面化学反応の 3 つであるとし、各速度式について検討した結果、粒鉄の移動および粒の内部循環がおこるため物質移動ははやく、脱炭反応は界面反応で律速されると推定した。実験は 1 t の試験転炉で行ない、スラグ中の粒の大きさ、量、C 濃度を求め、脱炭反応速度を見積った。その結果からスラグ中の粒鉄による脱炭は全体の 10~15% 程度であると結論し

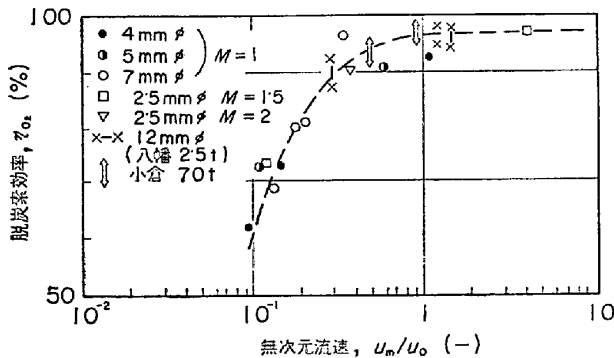


図 8 脱炭酸素効率と無次元流速との関係 (赤松、佐々木³⁴⁾)

た。

岡野ら³⁶⁾は転炉内の脱炭反応が火点、鋼浴内、およびスラグ-鋼浴界面の 3 つの領域で進行するとし、それぞれの領域における脱炭反応を表わすモデル式をつくつた。一方、200 t 転炉の吹錬中の諸成分の時間変化を調べ、モデル式を適用して各領域における脱炭の寄与率を求めた。その結果吹錬全期間を通じて火点における脱炭の割合がもつとも大きく、スラグ-メタル間の反応による脱炭は 20% 以下であると結論している。

これらの研究はいずれもエマルジョン説を否定するのに十分な事実を提供している。MEYER らがエマルジョンから採取したサンプルは出鋼口から排出されたもので、炉中のエマルジョン層を代表していたものかどうか、また粒鉄中の C 濃度が非常に高いことから付着したスラグを完全に除去したかどうか多分に疑問である。

最近榎井ら²⁸⁾²⁹⁾は粒滴脱炭説を出している。この研究は酸素ジェットにより火点で大量に発生する粒滴に注目したものである。実験は 100 kg の試験転炉 (実験は 65 kg) で行ない、粒滴の量、大きさ、C 濃度を調査し、さらにモデル実験で求められた粒滴発生条件を適用し検討した結果、脱炭酸素効率が 100% になるところでは火点脱炭 30%、粒滴脱炭 70% であるとしている。(図 9) またこの場合の粒滴脱炭は火点近傍のごく狭い範囲でのみおこるとしている。この粒滴脱炭もさきのエマルジョン脱炭と同じように反応界面積が大きいことに注目した考え方であるが、むしろ火点説に近いとみるべきであろう。なぜならば、粒滴発生段階ですでに脱炭が行なわれているとみることもできるからである。

以上のようにして、LD 転炉の酸化脱炭反応はやはり火点説により説明されると考える。しかし、この説で最大の問題は議論があまりにも定性的であり理論的裏付けに欠けることである。気体酸素による脱炭反応はある面では液体金属に対するガス吸収の問題ともみなすことができ、著者らはモデル実験として溶融銀への酸素吸収をガス吹き付け³⁷⁾および吹き込み³⁸⁾により実験した。

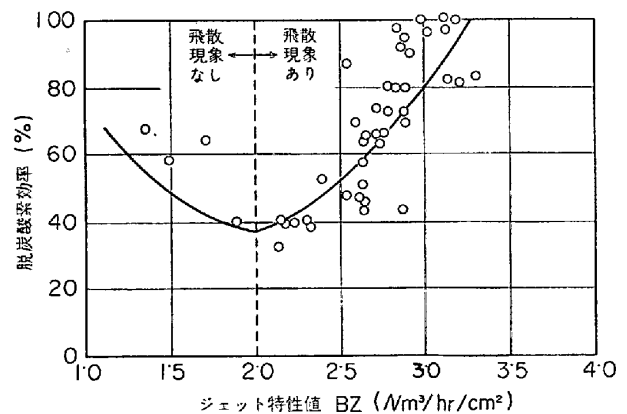


図 9 脱炭酸素効率とジェット特性値の関係 (榎井、WENZEL、BLOCK、STOLZENBERG²⁸⁾²⁹⁾)

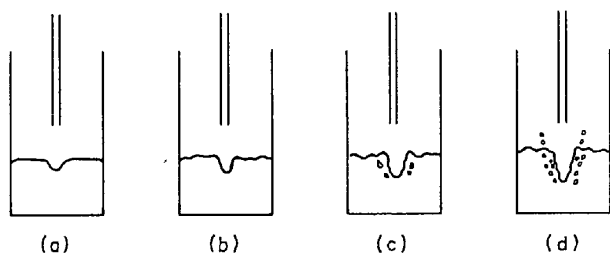


図 10 酸素ジェットによる銀浴のくぼみ
(松島, 森³⁷⁾)

酸素ガス吹き付け実験は、1050°Cにおいて230gの銀浴に径1mmのアリミノノズルを通し酸素ガスを吹き付けたものである。本実験で、浴面の状態は酸素ガスの吹き付け条件によつて大きく異なり、これがガス吸収速度に大きく影響することが明らかにされた。肉眼による浴面の観察結果は図10に示したように4段階に分けられる。すなわち、a)吹き付けが弱くくぼみが安定している、b)吹き付けが強くなるとくぼみの深さは増し、浴面には振動が生ずるが、この段階では浴面は安定した状態にある、c)浴面の振動およびくぼみは不安定になり、ときにはジェットが浴内にはいりこむ、d)吹き付けがさらに強くなると浴面の振動ははげしくなり、気泡まきこみと飛沫現象がおこる。

溶融銀中のO濃度ははじめは時間とともに直線的に増加するが、あるO濃度以上ではつぎの反応速度式で表わされる変化を示す。

$$\frac{d[\%O]}{dt} = k^* \left(\frac{A_0}{V} \right) ([\%O]_e - [\%O]) \quad \dots (1)$$

k^* : 見かけの速度定数 (cm/sec)

A_0 : 見かけのガス-メタル界面積 (るつぼ断面積) (cm)

V : メタル容積 (cm³)

$[\%O]_e$: $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$ に対する平衡濃度

実験から k^* を求め、これにより酸素吸収速度に対する吹付条件の影響を評価することができる。図11に k^* とくぼみ深さ L の関係を各ランス高さについて示した。ただし L は計算値である。 $L < 0.3 \text{ cm}$ の3点は浴を攪拌して均一濃度に保つた場合で、これを含め $L < 0.6 \sim 0.7 \text{ cm}$ における k^* は $0.01 \sim 0.02 \text{ cm/sec}$ 程度の大きさである。この値は吹き付けを行わず高周波誘導攪拌銀浴に雰囲気から酸素が吸収される場合の物質移動係数とほぼひとしい。これはくぼみが図10(a), (b)のように安定している場合で、くぼみそのものによる速度定数の増加はほとんどないことを示す。一方、吹き付けが強くと $L > 0.7 \text{ cm}$ になると k^* は急に大きくなる。これは、図10(c), (d)のように、界面が乱れ、気泡まきこみや飛沫現象がおこる場合で、このような状態になつてはじめて吸収速度が増大し吸収効率も高くなることがわかる。

つぎに、酸素吹き込み実験では1000°Cの銀浴150~

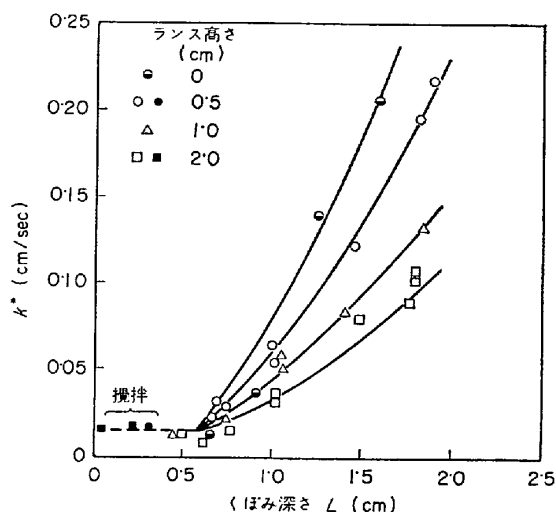


図 11 見かけの速度定数とくぼみ深さの関係
(松島, 森³⁷⁾)

700g中に内径1.2mmの石英管ノズルより酸素を吹き込んだ。図12にO濃度と時間の関係を示す。これで見かけのO濃度は飽和濃度の90%近くまで時間とともに直線的に増加している。ここでは酸素は100%近く銀浴中に吸収され、吸収は酸素の供給速度で定まる。しかしO濃度が飽和近くになると吸収速度はしだいに小さくなる。著者らはこの問題を気泡-溶融金属間の物質移動の問題としてとらえ、気泡の大きさ、上昇速度、物質移動係数などを考慮して容量係数を計算し、実測値との比較検討を行なつた。図12の曲線は計算曲線で実験値とよく一致を示している。これから、O濃度の時間変化は気泡-溶融銀界面における液側の物質移動により説明できることがわかる。

以上著者らが行なつた2つの実験結果を一緒にすると、吹き付けによる溶融金属のガス吸収において、吹き付けをしだいに強くしてゆくと吹き込みと同じような吸

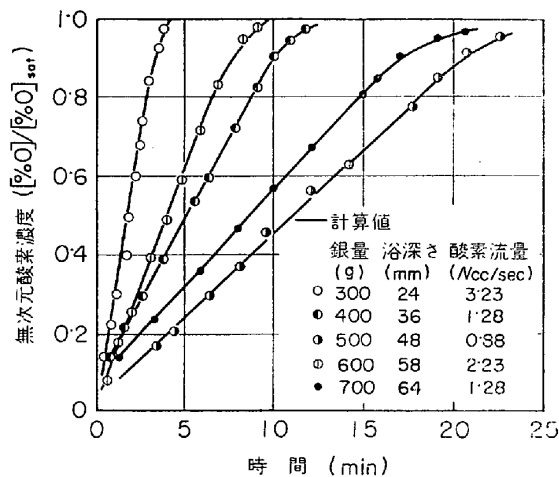


図 12 銀浴への酸素の吸収曲線
(森, 佐野, 菱田, 鈴木³⁸⁾)

収効率が1に近くなるような状態を想定することができる。これは吹き付けが強く大量の気泡まきこみと飛沫現象がおこる場合である。

L D 転炉における溶鋼の酸化脱炭反応も上と類似の機構で考えられる。酸素ジェットの前縁部の溶鋼への衝突くぼみでは図 10(d) のような状態がはげしくおこり、まきこまれた気泡と粒滴が共存したような状態をとる。この場合反応界面積が非常に大きいので、溶鋼側のO物質移動速度で定まる酸素吸収速度がきわめて迅速であり、吹き付け酸素は100%近く火点付近において吸収され、これが2次的に脱炭反応に消費されるものと考えられる。前述の火点説はこのような内容をもつもので、高い吹錬速度は根本的には反応界面積が非常に大きいことによると考えるが、スラグ-メタルエマルジョン説とはまったく異なる機構である。さきに、梶井らの粒滴脱炭説は火点説のなかに含めて考えることができると述べたが、これも上述の説明から理解される。

MEYER ら³¹⁾は、ベッセメ法などの底吹法においてもスラグ-メタルエマルジョン中の反応が高い吹錬速度について重要な役割をもっているとしているが、これは実際には気泡-溶鋼間の大きな物質移動速度によるものである。

4. スラグ-鋼浴間反応

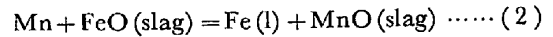
転炉内の反応系は前章で述べたガス-鋼浴間反応と、脱炭反応で代表されるスラグ-鋼浴間反応が複雑にからみあつたものである。転炉内では脱炭が迅速に進行するとともにスラグ-鋼浴間反応もまた迅速に進行することが要請され、実際にもスラグと鋼浴の間はかなり平衡に近い状態であるとされている。

転炉内におけるスラグ-鋼浴間反応は回分式反応系とみなすことができ、両相が密に接触した状態で反応が進行してゆく。したがって反応の進行をもつとも大きく支配するのはスラグ-溶鉄間の平衡論的因子であるが、これについては他に解説も行なわれており³⁰⁾、ここでは主として速度論的な問題をとりあげる。

4.1 スラグ-溶鉄間物質移動のモデル

スラグ-溶鉄間反応のうち高炉型反応のようにCO発生を伴う反応は界面反応の速度が総括反応の速度を大きく支配するが⁴⁰⁾、製鋼反応の場合は界面反応の速度はやく物質移動律速で、界面は平衡にあると考えられる⁴¹⁾。以下この立場でスラグ-溶鉄間の反応速度を数式モデルにより検討する⁴²⁾。

製鋼におけるスラグ-溶鉄間反応はいくつかの反応が並列しておこる同時反応系で、各反応は相互に影響を及ぼしあつて進行する。したがって、ある一つの反応をとりあげた場合、これが他とは独立に平衡を保ちながら進行するという事は理論的にはありえないと考えられる。たとえばMn反応は



で表わされるが、実際にはこのほかにスラグから溶鉄へのOの移動の反応



が同時に進行する。したがって(2)式のMn反応の進行は(3)式のスラグから溶鉄へのOの移動により影響されるはずである。

溶鉄およびスラグ中の各成分の濃度を C' , C'' (mol/cm³)、界面における濃度を C'_i , C''_i (mol/cm³)、物質移動係数を k' , k'' (cm/sec) で表わし、界面積を A (cm²) とする。溶鉄中のFeの移動は律速段階にならないものと考えられるので除外し、Mn, Mn²⁺, Fe²⁺, Oについて物質移動速度 \dot{n} の式を与える。これに界面平衡の条件

$$m_1 = C''_{\text{MnO}}/C'_{\text{MnO}} \cdot C''_{\text{FeO}}, m_2 = C''_{\text{O}_i}/C'_{\text{Fe}_i} \dots\dots\dots (4), (5)$$

および反応の定常進行の条件

$$\dot{n}_{\text{Mn}} = \dot{n}_{\text{Mn}^{2+}} = \dot{n}_{\text{Mn}}, \dot{n}_{\text{Fe}^{2+}} = \dot{n}_{\text{Mn}} + \dot{n}_{\text{O}} \dots\dots (6) (7)$$

を考慮し、Mnの移動速度式としてつぎの式が得られる。

$$\dot{n}_{\text{Mn}}/A = k''_{\text{Mn}}(\xi - \sqrt{\xi^2 + 4\eta})/2 \dots\dots\dots (8)$$

$$\xi = \frac{k'_{\text{Mn}}k''_{\text{Fe}}}{k''_{\text{Mn}^{2+}}} \left\{ \frac{k''_{\text{Mn}}}{k'_{\text{Fe}}} C'_{\text{Mn}} + \frac{k''_{\text{Mn}}}{k'_{\text{Mn}}} \left(C''_{\text{Fe}} + \frac{k'_{\text{O}}}{k''_{\text{Fe}}} C'_{\text{O}} \right) + \left(\frac{1}{m_1} + \frac{k'_{\text{O}}}{k''_{\text{Fe}}} \frac{m_2}{m_1} \right) \right\} \dots\dots\dots (9)$$

$$\eta = \frac{k'_{\text{Mn}}k''_{\text{Fe}}}{k''_{\text{Mn}^{2+}}} \left\{ \left(\frac{C''_{\text{Mn}}}{m_1} - C'_{\text{Mn}}C''_{\text{Fe}} \right) + \frac{k'_{\text{O}}}{k''_{\text{Fe}}} \left(\frac{m_2}{m_1} C''_{\text{Mn}} - C'_{\text{Mn}}C'_{\text{O}} \right) \right\} \dots\dots\dots (10)$$

(8)~(10)式において同時反応の影響は(10)式右辺の第2項で表わされる。この項が0のとき、すなわち(3)式の同時反応を考慮しない場合、Mnが(FeO)で酸化される ($\dot{n}_{\text{Mn}}/A > 0$) のは(8), (10)式で $\eta < 0$, すなわち

$$C''_{\text{Mn}}/m_1 - C'_{\text{Mn}}C''_{\text{Fe}} < 0 \dots\dots\dots (11)$$

の場合である。しかし同時反応を考慮した場合は(8), (10)式からわかるように、(11)式が満足されても必ずしも $\eta < 0$ にはならない。それは(10)式の右辺第2項

$$(k'_{\text{O}}/k''_{\text{Fe}}) \{ (m_2/m_1) C''_{\text{Mn}} - C'_{\text{Mn}}C'_{\text{O}} \}$$

の値がある程度以上大きくなり、 $\eta > 0$ したがって $\dot{n}/A < 0$ になるような場合もありうるからである。これは(2)式の反応のみに関する限りMnはスラグ中のFeOで酸化されるような条件であつても、場合によりMnはスラグから還元される可能性のあることを示すものである。このような可能性は $k'_{\text{O}}/k''_{\text{Fe}}$ が大きく溶鋼中のO濃度が低く保たれる場合に現われるが、これは実際の製鋼反応において、Oがスラグから鋼浴内に供給され鋼浴内において脱炭反応に消費されるという反応が迅速におこっている場合に相当する。

以上の計算からいえることは、(3)式の反応が平衡状

態から大きく離れて迅速に進行している場合、(2)式の反応のみの平衡は理論的には考えられないということである。1例として図13に転炉吹錬中の鋼浴内のMn濃度⁴⁾およびスラグとの平衡濃度を示す。実際のMn濃度はスラグとの平衡濃度にかかなり近い値で変化してゆくが、平衡濃度よりは若干高いところにある。Mn濃度が時間とともに増加してゆく場合にこのように実際の濃度が平衡値より高いのは上述の数式モデルで表わされる同時反応進行の現象が実際に示されたものとも考えられる。しかし、現状で直ちにこのような結論を出すことには問題がある。それは、熱力学的数値⁴³⁾の信頼性が不明であり、また炉内のスラグおよび鋼浴の濃度の均一性にも検討の余地が残されているからである。

4.2 スラグ-溶鉄間物質移動の機構

以上の数式モデルにおいては溶鉄およびスラグ側の境界物質移動係数は単なるパラメータであるとして取扱ったが、実際にスラグ-溶鉄間の反応速度を検討するためには物質移動係数の値を知ることが必要である。さらに総括反応速度 $\dot{i} = kA\Delta C$ (k : 総括物質移動速度, A : 界面積, ΔC : driving force) からわかるように反応速度は界面積 A にも関係し、しかも実際の場合にはこの k と A を分離して求めることはきわめて困難である場合が多い。化学工学では、これを一緒にして容量係数 kA とした扱いもなされている。しかし、これはあまりにも経験的でありすぎ、現象の解明にはやはり物質移動の機構と結びついた物質移動係数の値を知りたい。

実際操業においてはスラグ-鋼浴間界面は脱炭反応によるCO気泡通過で攪拌され、これにより物質移動が促進されるが、RICHARDSONら⁴¹⁾⁴⁴⁾はこのような系についてモデル実験を行なっている。モデルとして、溶鋼にはZnを含むHg、スラグには水溶液を用い、つぎの反応を行なわせている。

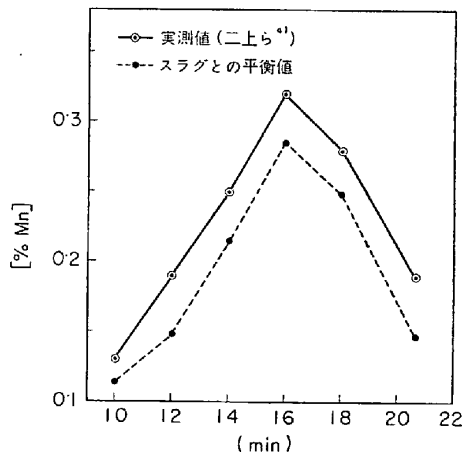
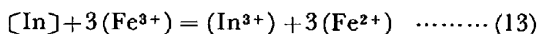
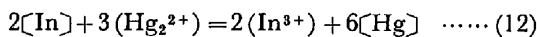


図13 転炉鋼浴内マンガン濃度の変化 (森, 野村, 榊原⁴²⁾)

これらの反応の平衡はいちじるしく右辺にかたよつており、初濃度を変えることによりメタル側移動律速および水溶液側移動律速が容易に実現される。たとえば(13)反応については図14の濃度分布およびつぎの物質移動速度式が与えられる。

$$\text{メタル側移動律速} - \frac{d[\text{In}]}{dt} = k_M A [\text{In}] \quad \dots\dots (14)$$

$$\text{水溶液側移動律速} - \frac{d(\text{Fe}^{3+})}{dt} = k_w A (\text{Fe}^{3+}) \quad \dots\dots (15)$$

実験結果から、(14), (15)式が適用されそれぞれの律速過程の存在することが明確に示されたが、これは実際のスラグ-鋼浴間反応の速度を考えるときの確かな根拠を与えるものである。

RICHARDSONらは1~2ccの小さい気泡で頻度50~300/minの場合⁴¹⁾と、3~47ccの大きい気泡で頻度12~24/minの場合⁴⁴⁾について実験し、これから溶鋼およびスラグの物質移動係数 k_M , k_{sl} を表わすものとしてつぎの式を与えている。

$$\frac{\dot{n}}{A} \frac{1}{K} = \frac{\dot{n}}{A} \left(\frac{1}{k_M} + \frac{m}{k_{sl}} \right) = (C_M - mC_{sl}) \quad \dots\dots (16)$$

$$k_{sl} \propto D_{sl}^{0.27} \nu_{sl}^{-0.27} f^{0.8} d^{1.25}$$

$$k_M \propto D_M^{0.3} \nu_M^{-0.3} f^{0.33} d^{1.25}$$

D_M, D_{sl} : メタル, スラグ中の拡散係数

ν_M, ν_{sl} : メタル, スラグの動粘性係数

f : 気泡の界面通過の頻度

d : 気泡径

この式を平炉でスラグ酸化により脱炭がおこる場合に適用した。この場合、気泡の大きさ d および頻度 f はモデル実験におけるよりも大きいので、 d, f には外挿値を代入した。その結果物質移動係数として $k_M = 0.0174$ cm/sec, $k_{sl} = 0.0081$ cm/sec, $K = 0.017$ cm/sec が計算された。これに対し実験値は $K = 0.043$ cm/sec で、計算値は実験値の約40%でかなり小さい。これは、モデル実験からの単なる外挿では実際の現象は説明できず、実際には気泡が大きく頻度が高くなつた場合に、メタル

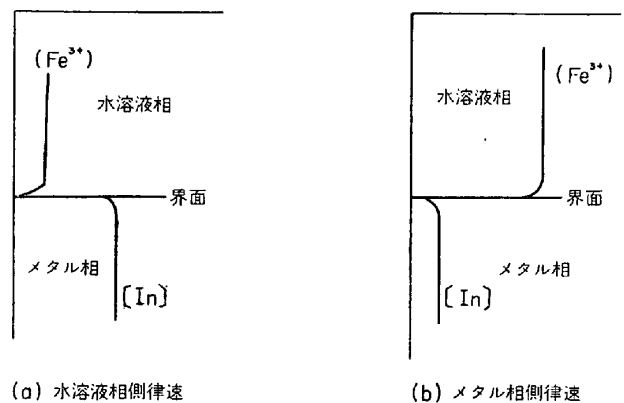


図14 水溶液-アマルガム反応系における濃度分布 (PORTER, RICHARDSON, SUBRAMANIAN⁴¹⁾)

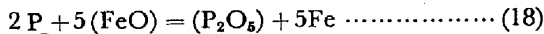
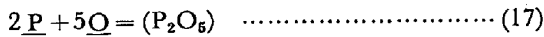
粒がスラグ中に混入し、これによる界面積の増加があり、その分だけ見かけ上物質移動係数は大きくなったためと考えられる。

RICHARDSOM らは、上述のモデル実験で気泡通過にともなう界面の乱れの状態を高速カメラで撮影し、気泡がメタルから水溶液相にはいるとき、気泡上面にメタルが膜となつてメタル本体を離れ、これが水溶液相にメタル粒を与えることを観察している。しかしこのような観察結果を物質移動速度式の中に定量化するまでには至っていない。スラグ-溶鉄間の物質移動係数、あるいは容量係数をきめる機構を究明し、これを定量化することは理論的に興味あるのみならず、実際問題を検討するのにも重要である。

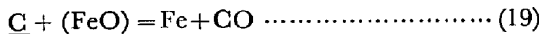
前章でスラグ中のメタル粒の存在によるいわゆるスラグ-メタルエマルジョン説を述べた。これは高速の脱炭反応を説明する理論としては疑問の多いものであつたが、いまのスラグ-鋼浴間反応については十分考慮する必要のあることがわかる。BARDENHEUER ら⁴⁵⁾ および TRENTINI⁴⁶⁾ は、実際に LD 転炉においてスラグ中のメタル粒が、スラグ-溶鋼間の反応速度を促進するうえで大きな役割を果たしているとして述べている。

4.3 脱磷反応

脱磷反応は転炉内におけるスラグ-鋼浴間反応のもつとも重要な反応である。脱磷反応の機構については定性的には統一された考え方が出されている。Pが酸化される反応としてつぎの2つがある。



このうち(17)式の反応では鋼浴内のOの影響でO濃度を高くすることができず、脱磷はもつぱら(18)式のスラグ-鋼浴内反応として進行する。この場合、スラグが熟成した P₂O₅ の活量係数を低く保持できるものであることが条件で、転炉ではこのような条件を与えればかなり高いC濃度のところでも脱磷を優先的に進行させることができる。ここで一つの問題は、スラグ-鋼浴間ではこのほか



がおこる可能性がある。この反応がもし(18)式の反応と同じ場所で進行するとすれば、自由エネルギーの相違からみて(19)式の反応が優先的に進行してしまうことになる。しかしこの(19)式の反応は普通CO気泡核発生の障壁があるためスラグ-鋼浴間界面ではおこりにくく、実際には(18)式の反応が優先的に進行するわけである。高炭素鋼の溶製において脱磷反応を優先的に進行させるため、(18)と(19)式の競争反応の進行する機構について十分に検討することが重要と考える。

以上のように脱磷反応はスラグ-鋼浴間反応として進行する以上、平衡にどのくらい近い状態で進行するかの検討は脱磷の限界、最適条件を知るうえで欠かせない。

脱磷平衡については従来多くの研究が行なわれてきたが、最近石黒ら⁴⁷⁾⁴⁸⁾はこれらの基礎研究を広範囲に調査し、実際の脱磷反応の解析のためには TURKDOGAN, PEARSON⁴⁹⁾の式が最適であることを述べている。

脱磷反応の平衡は温度の影響を敏感に受け、実際反応の解析にあたり炉内の温度に十分に注意する必要がある。前述のようにスラグ層の温度はメタル層温度よりも高い。反応が進行するのは界面であり、メタルの熱伝導度はスラグに比べかなり大きいことから、温度としてはメタルの温度をとる必要のあることが推定される。図15は石黒ら⁴⁸⁾が TURKDOGAN, PEARSON の式を用いて計算した結果である。これでわかるように、スラグ温度をとつた場合に計算されるP濃度の平衡値は実測の結果より不当に高い値であるが、メタル温度をもとにした値は実測値をよく説明し、メタル温度をとることの妥当性を示している。すなわち、吹錬中のPは初期を除いてスラグ-溶鉄間の脱磷平衡値によく追従して変化していることがわかる。とくに中期のFeO減少、温度の増加によりP濃度が増加する場合の平衡値と実測値が一致することは興味深い。これからみると、脱磷の達成度をあげるために最適のスラグ組成を選ぶことの重要性がわかる。

石黒ら⁴⁸⁾はさらにスラグエマルジョン層中で脱磷が進行する可能性について検討し、粒鉄のスラグ層中での滞留時間が比較的長く還流鉄量が少ないこと、および脱磷はメタル層の温度で支配されるとした方が合理的であることからみて、スラグエマルジョン層の寄与は少ないとしている。

以上石黒らの研究を中心に述べたが、脱磷平衡についての従来の基礎研究には温度の均一性、測温法に問題があり、信頼性の高いデータを得るためさらに精度よい測定が必要であるとされている⁵⁰⁾。また脱磷の機構についても、スラグエマルジョン層の役割はあまり大きくないとする石黒らの見解は4.2で述べた機構と多少異なるところがある。またROTEら¹⁰⁾は試験転炉においてスラグがよく熟成されたものであれば、soft blowよりもhard

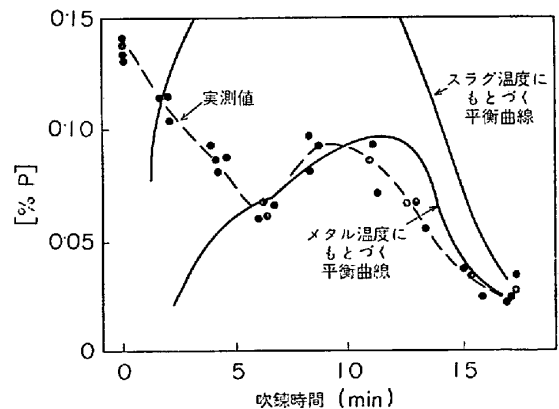


図 15 転炉吹錬中の磷の挙動 (石黒, 宮下, 根本⁴⁸⁾)

blowの方が脱燐がよりはやく進行することを見だし、この理由として、強いジェットが大量の酸化された粒鉄をスラグ中に吹きあげるからであるとしている。このようにスラグ-溶鉄間反応における粒鉄の役割についてはなお検討の必要がある。

5. 結 言

本稿においてはLD転炉内でおこっている重要な現象をとりあげ、とくに転炉の高速吹錬の機構につき従来の文献を整理し一つの見解にまとめてみた。転炉内の反応については、本稿で述べた脱炭脱燐反応のほか、脱硫、脱窒、スラグの状態図、スクラップの溶解など論ずべき問題も多いが、筆者はこの方面のデータの持ちあわせもなく、本稿ではこれらの問題には一切ふれなかつた。

LD転炉製鋼に関する基礎研究は学会などにおける発表からもわかるように最近かなり不活発になってきており、それなりの理由は考えられる。しかし転炉製鋼法における理念や矛盾点の追求には常に最大の関心を払ってゆく必要があると考える。最近大きな話題をよんでいるQ-BOP法の登場を思うときこの感を深くする。

文 献

- 1) R. D. WALKER and D. ANDERSON: Iron Steel, 45(1972), p. 271
- 2) R. D. WALKER and D. ANDERSON: Iron Steel, 45(1972), p. 403
- 3) R. D. WALKER and D. ANDERSON: Iron Steel, 45(1972), p. 497
- 4) 二上愛, 松田一敏, 小谷野敬之, 安居孝司: 鉄と鋼, 52(1969), p. 1142
- 5) 浅井滋生, 鞭巖: 鉄と鋼, 55(1969), p. 122
- 6) 三輪守, 浅井滋生, 鞭巖: 鉄と鋼, 56(1970), p. 1677
- 7) R. A. FLINN, R. D. PEHLKE, D. R. GLASS and P. O. HAYS: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 1776
- 8) 松下, 盛, 不破, 館, 森, 瀬川: 冶金物理化学, (1970), p. 297 [丸善]
- 9) 伊東修三, 鞭巖: 鉄と鋼, 55(1969), p. 1152
- 10) F. E. ROTE and R. A. FLINN: Met. Trans., 3(1972), p. 1373
- 11) J. CHIPMAN: 日本金属学会会報, 12(1973), p. 367
- 12) 池田隆果, 丸川雄浄: 鉄と鋼, 57(1971) 4, p. 263
- 13) P. KOZAKEVITCH: J. Metals, 21(1969) July, p. 57
- 14) 島田道彦, 石橋政衛, 立川正彬: 鉄と鋼, 54(1968) 10, p. 110
- 15) 立川正彬, 島田道彦, 石橋政衛, 白石惟光: 鉄と鋼, 55(1969) 3, p. 92
- 16) 立川正彬, 島田道彦, 石橋政衛, 白石惟光: 鉄と鋼, 56(1970) 4, p. 72
- 17) A. I. TOKOVOI, A. I. STROGANOV and D. Ya. POVOLOTSKII: Steel in the USSR, (1972) Feb., p. 116
- 18) K. W. LANGE and H. RESS: Arch. Eisenhüttenw., 43(1972), p. 539
- 19) H. W. MEYER: JISI, 207(1969), p. 781
- 20) 手塚誠, 山口紘, 稲富実: 鉄と鋼, 56(1970) 4, p. 74
- 21) 渡辺司郎, 山口紘, 手塚誠, 一戸正良: 鉄と鋼, 57(1971) 4, p. 259
- 22) V. I. YAVOISKII and A. F. VISHKAREV: Izv. VUZav, Cher. Met., (1960) 5, p. 39
- 23) L. M. YEFIMOV: 第4回日ソ製鋼物理化学シンポジウム (1973)
- 24) ベ・イ・ヤボイスキー: 鋼製錬過程の理論 (1967), 荻野, 森, 大森, 郡司共訳, p. 81 [日本学術振興会]
- 25) E. E. MERKER, V. P. LUZGIN and V. I. YAVOISKII: Steel in the USSR, (1972) Sep., p. 698
- 26) V. B. OKHOTSKII and A. G. CHERNYATEVICH: Steel in the USSR, (1972) Oct., p. 799
- 27) R. S. KAPLAN and W. O. PHILBROOK: Met. Trans., 3(1972), p. 483
- 28) 榎井明, W. WENZEL and F. R. BLOCK: 鉄と鋼, 57(1971) 11, p. 62
- 29) F. R. BLOCK, A. MASUI and G. STOLZENBERG: Arch. Eisenhüttenw., 44(1973), p. 357
- 30) P. KOZAKEVITCH: Kinetik metallurgischer Vorgänge bei der Stahlherstellung, hrsg. von W. DAHL, K. W. LANGE, u. D. PAPAMANTELOS, (1972), p. 538 [Verlag Stahleisen]
- 31) H. MEYER, W. F. PORTER, G. C. SMITH and J. SZEKELY: J. Metals, 20(1968) July, p. 35
- 32) T. KOOTZ and A. ALTGELD: Thyssenforschung, 2(1970) 4, p. 121
- 33) T. KOOTZ and A. ALTGELD: Proceedings ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ, 11(1971), p. 527
- 34) 赤松径一, 佐々木恵一: 鉄と鋼, 56(1970) 4, p. 67
- 35) V. B. OKHOTSKII: Izv. VUZav, Cher. Met., (1973) 6, p. 48
- 36) 岡野忍, 松野淳一, 大井浩, 越川隆雄: 鉄と鋼, 57(1971) 4, p. 271
- 37) 松島美継, 森一美: 鉄と鋼, 57(1971), p. 1636
- 38) 森一美, 佐野正道, 菱田護, 鈴木鼎: 鉄と鋼, 55(1969), p. 1142
- 39) 川合保治, 森克巳: 鉄と鋼, 58(1972), p. 932
- 40) 芦塚正博, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 54(1968), p. 1437
- 41) W. F. PORTER, F. D. RICHARDSON and K. N. SUBRAMANIAN: Heat and Mass Transfer in Process Metallurgy, ed. by A. W. D. HILLS, (1967), p. 79 [Institution of Mining and Metallurgy]

-
- 42) 森一美, 野村宏之, 榑原浩: 学振 19 委 9248, 反応 297, 昭和46年 1 月
- 43) *J. F. ELLIOTT and F. W. LUERSSEN*: *J. Metals*, 7 (1955), p. 1129
- 44) *K. N. SUBRAMANIAN and F. D. RICHARDSON*: *JISI*, 206(1968), p. 576
- 45) *F. BARDENHEUER, H. von ENDE and K. G. SPEITH*: *Blast Furn. Steel Pl.*, 58(1970), p. 401
- 46) *B. TRENTINI*: *Trans. Met. Soc. AIME*, 242 (1968), p. 2377
- 47) 石黒守幸, 大久保益太, 尾関昭三, 若林専三: 鉄と鋼, 56(1970) 4, p. 71
- 48) 石黒守幸, 宮下芳雄, 根本秀太郎: 鉄と鋼, 57 (1971) 4, p. 267
- 49) *E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON*: *JISI*, 153 (1953), p. 398
- 50) 森一美: 学振19委 9376, 反応 313, 昭和 47 年 1 月
-