

元されることがわかった。また固体鉄中に固溶したSiの活量は、1050°C, 0.2%Si 付近では Raoult の法則より著しく負に deviate することがわかった。

しかし本実験だけでは data の数が少なく、今後、還元温度および H₂-H₂O 混合気体の P_{H₂O}/P_{H₂} 比について、さらに広範囲にわたる実験を行ない、詳細な検討を試みる予定である。

終りに、本実験の実施にあたって種々ご協力を賜った株式会社神戸製鋼所中央研究所、および同社浅田基礎研究所に、心から感謝申し上げます。

文 献

- 1) 伊佐, 岩井, 辻野: 鉄と鋼, 52 (1966) 10, p. 1610
- 2) 伊佐, 岩井, 辻野: 鉄と鋼, 53 (1967) 7, p. 870
- 3) A. K. BISWAS and G. Reginald BASHFORTH: The Physical Chemistry of Metallurgical Process, (1962), Chapman & Hall
- 4) 日本化学会編: 化学便覧(基礎編Ⅰ), (1966), 丸善, p. 559
- 5) Y. JEANNIN, C. MANNERSKANTZ and F. D. RICHARDSON: Trans. AIME, 227 (1963), p. 300
- 6) N. C. TOMBS and A. J. E. WELCH: J. Iron Steel Inst., (1952), p. 69
- 7) 岩井, 辻野, 伊佐, 青: 未発表
- 8) J. F. ELLIOTT and M. GLEISEN: Thermochemistry for Steelmaking, vol. 1, (1960), Addison-Wesley
- 9) Basic Open Hearth Steelmaking, 3rd edition, (1964), AIME, p. 678

酸素上吹転炉における酸化反応の考察*

玉本 茂**・池田隆果**・丸川雄浄**

Discussion of Oxidation Reaction in an Oxygen Top Blowing Converter

Shigeru TAMAMOTO, Takami IKEDA and Katukiyo MARUKAWA

Synopsis:

The authors investigated the mechanism of oxidizing reaction in the 160 t oxygen top blowing converter, and discussed on the difference of the mechanism of oxidizing reaction between open hearth furnace and oxygen converter. The conclusions obtained are summarized as follows;

1. The direct oxidizing reactions take place between oxygen gas and carbon, manganese and phosphorus in steel at the fire point where oxygen gas contacts directly with molten steel, and the oxidizing reactions do not take place between ferrous oxide in slag and carbon, manganese, phosphorus in steel at the interface of slag-metal.
2. The excess oxygen (ΔO) is determined by the composition of CO and CO₂ in evolution gas at fire point without by ferrous oxide in slag.
3. Phosphorus in steel is oxidized by blowing oxygen without by ferrous oxide, and ferrous oxide participates in the rephosphorization reaction which is the most important reaction at the dephosphorization.
4. The difference of desulfurization reaction between at the last blowing period of low carbon steel and at the first blowing period of high carbon steel was proved.

(Received 15 Dec., 1967)

1. 緒 言

転炉鋼の品質向上, 安定, さらには転炉吹錬の計算制御を可能にするためには, 転炉の炉内反応を詳細にわたって把握しなければならない。

従来から, 酸素上吹転炉における諸反応については, 多くの調査と実験がなされているが, まだまだ不明の事項が数多く残されている。

本報では主として, 吹錬中の溶鋼内の O, Mn, P, S およびスラグ中の (FeO), 塩基度の挙動について示し, 炉内反応とくに酸化反応について解析し, 若干の考察を行なった。

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表
昭和42年12月15日受付

** 住友金属工業(株)和歌山製鉄所

2. 解析対象

160 t 転炉の実操業における終点の溶鋼をポンプ法にてサンプリングし、あわせてスラグを採取した。吹錬中の成分の挙動については、つるべ式の特種なサンプリング装置を用いて、吹錬中3時期程度の溶鋼とスラグのサンプリングを行なった。この吹錬の途中サンプリング試験は、低炭素鋼と高炭素鋼に大体において2分され、吹錬条件の差としては、高炭素鋼のほうが相対的にソフトブロー（ランスー湯面間距離が長い）になっており、石灰、螢石などの副原料が、多いことがあげられる。

そのほかに、脱磷反応の解析のために簡単な実験室的試験を高周波炉を用いて行なっている。

3. 試験結果

3.1 酸素の挙動について

吹錬終点の溶鋼中の酸素の値は、成品の材質と密接な関係をもつことから製鋼過程において最も重要な管理点の1つになっている。また、溶鋼中の酸素の挙動は脱炭反応をはじめとする諸反応のメカニズムを解明する手がかりとして特に注目されなければならないと考えられる。

以下に吹錬中の溶鋼のサンプリングによるデータを中心に、終点の $\underline{O}$ と $\underline{C}$ 、 $\underline{Mn}$ およびスラグ(FeO)との関係を詳細に調べた結果を示す。また転炉の溶鋼中酸素の挙動を平炉のそれと比較して考察した。

3.1.1 途中サンプリングによる吹錬中の酸素の挙動

途中サンプリングによる吹錬中の酸素の挙動をFig. 1に示す。(酸素分析はすべて、真空溶融法にて分析した。)

この図中の黒丸は低炭素鋼チャージで、白丸が高炭素鋼であるが、ランス高さ、副原料の装入量および後で詳しく説明するようにスラグ成分などかなり異なっているにもかかわらず $\underline{O}$ の値に差はみられない。すなわち、 $\underline{C}$ - $\underline{O}$ 平衡曲線(1600°C)より上のある一定の範囲内にあり、 $\underline{C}$ - $\underline{O}$ 平衡曲線にそい、 $\underline{C}$ が低下するにつれて $\underline{O}$ は上昇している。

3.1.2 低炭素領域における酸素について

低炭素領域の吹錬終点の $\underline{C}$ - $\underline{O}$ 関係をFig. 2に示す。また、Fig. 3にマンネスマンAGの転炉のデータを示した。Fig. 2において平衡値と実績値との差を $\Delta \underline{O}$ (excess oxygen) とし、鋼中の $\underline{C}$ との関係を示すとFig. 4に示すようになる。この図中で平炉の $\Delta \underline{O}$ が、 $\underline{C}$ が低下するにつれて増大するのに対し、転炉の $\Delta \underline{O}$ は逆に $\underline{C}$ が低下するにつれて減少しており、きわめて対照的であり、注目を要する。また平衡からの相対的ずれを $\Delta \underline{O}/\underline{O}$

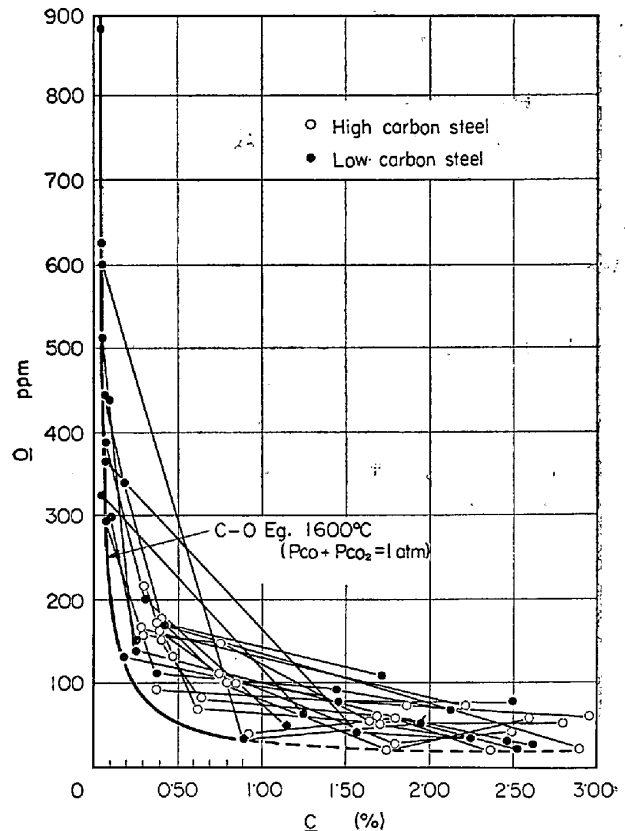


Fig. 1. Behavior of $\underline{O}$ during blowing.

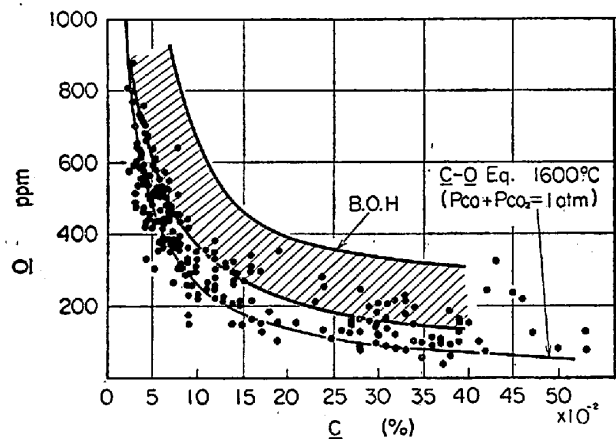


Fig. 2. Relation between $\underline{C}$ and $\underline{O}$ before alloy addition.

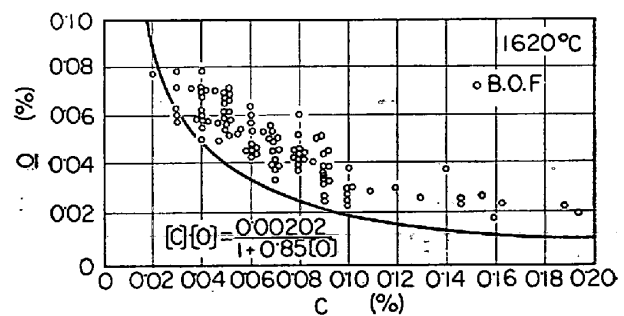


Fig. 3. $\underline{C}$ - $\underline{O}$ Relation in Mannesman, AG.

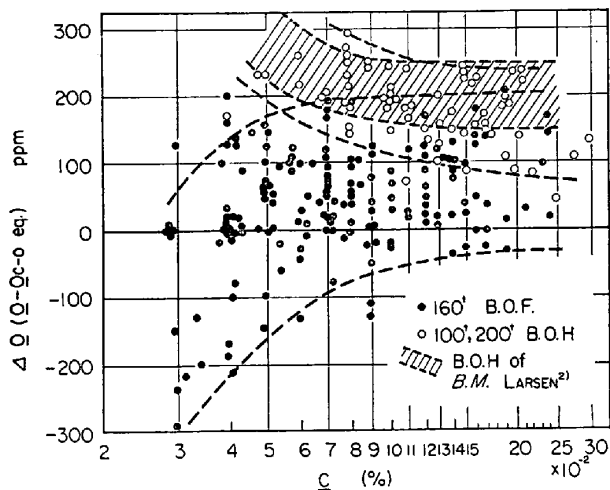


Fig. 4. Relation between ΔO and C in low carbon range. (B.O.F. and B.O.H.)

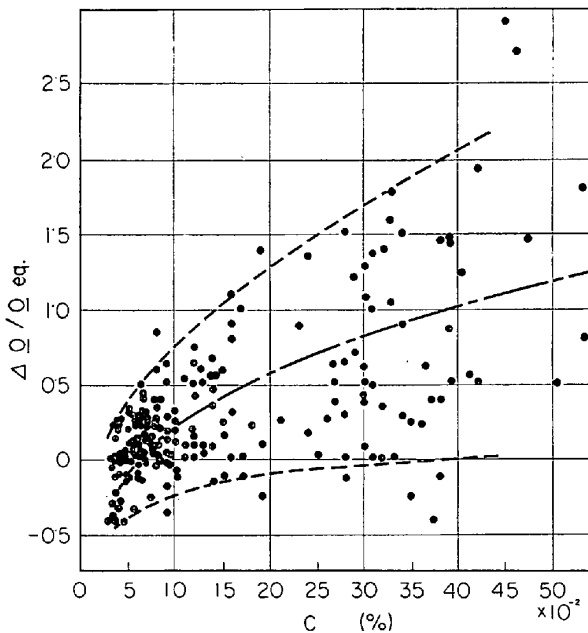


Fig. 5. Relation between $\Delta O / O_{equ.}$ and C .

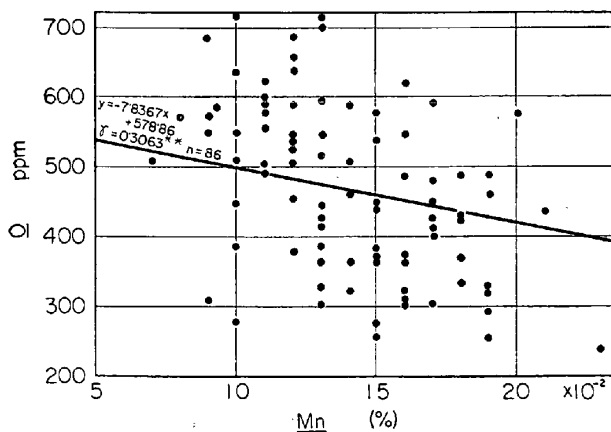


Fig. 6. Relation between O and Mn before alloy addition.

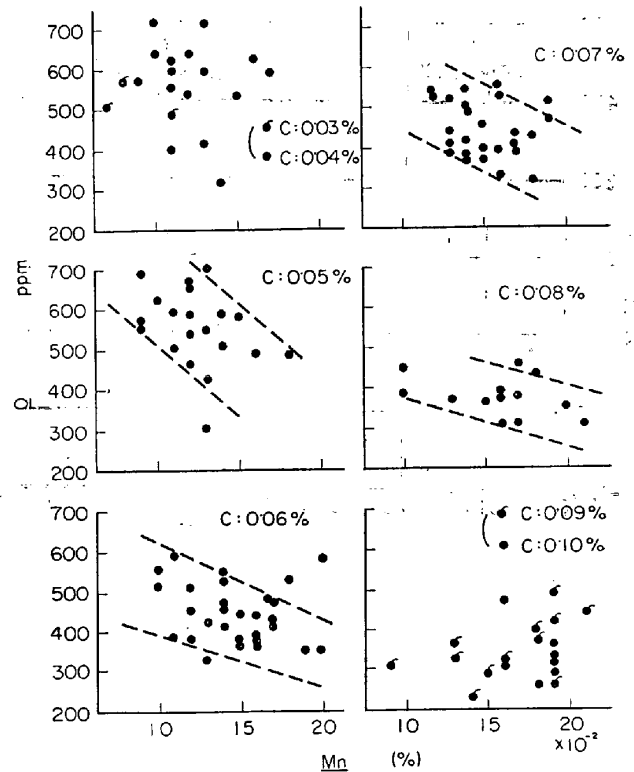


Fig. 7. Relation between O and Mn before alloy addition.

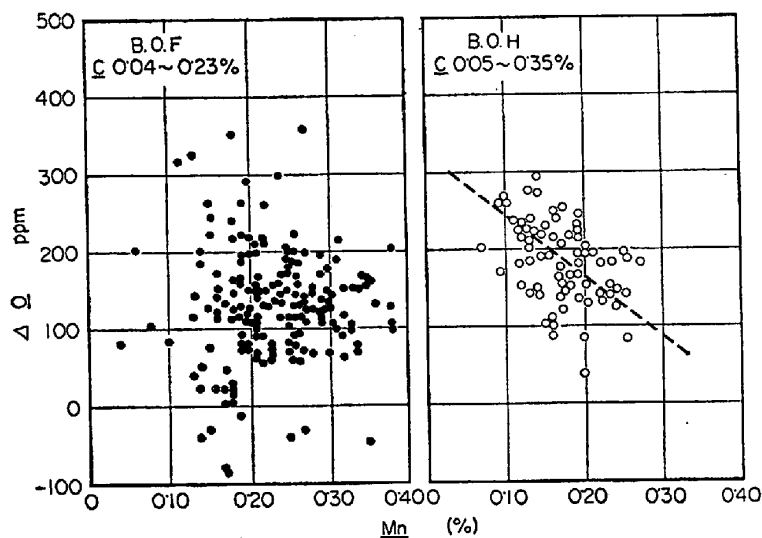
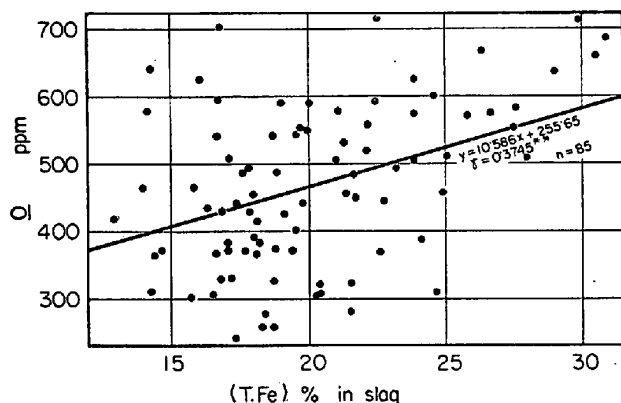
で表わし、 C との関係を見ると Fig. 5 のようになる。

すなわち、転炉の場合には、 C が高いところのほうで平衡からのずれが大きく、 C が低下するにつれてだんだん平衡に近づき、 C が 0.10% 以下になるとかなり平衡値に近づき、一部平衡値以下になるものもバラツキとしてみられる。この現象はほかにもみられている¹³⁾。

3.1.3 O と Mn ならびにスラグ (T.Fe) との関係について

転炉終点の O と Mn の関係について Fig. 6 に示す。これは終点 C が 0.03~0.10% の低炭素鋼についてであるが、非常に強い相関関係にあり、1%以内の危険率で有意である。ただし、これを C の影響を除くために C 別において示すと Fig. 7 のようになり、ほとんど有意な傾向がみられなくなる。次に平炉との比較のために ΔO と Mn の関係をみると Fig. 8 に示すように、平炉の場合は ΔO と Mn との間に有意な傾向がみられるが、転炉の場合はこの関係がみられずきわめて対照的である。

同様にして O とスラグ (T.Fe) の関係について Fig. 9 に示す。これも同一範囲の低炭素鋼であるが、非常に強い相関を示し、1%以内の危険率で有意である。しかしこれを C 別において示すと Fig. 10 に示すごとく一定の傾向は認められない。また平炉との比較のために ΔO とスラグ (T.Fe) との関係をみると Fig. 11 に示すように、平炉の場合は ΔO とスラグ (T.Fe) の間に有意な

Fig. 8. Relation between ΔQ and Mn before alloy addition.³⁾Fig. 9. Relation between Q in steel and (T. Fe) in slag before alloy addition.

傾向がみられるが転炉の場合にはみられず対照的である。

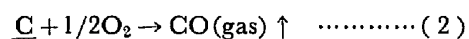
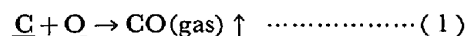
以上のデータから、平炉の場合の Q は C のほか Mn 、スラグ (T. Fe) によっても影響を受けて変化しているようであるが、転炉の場合は、ほとんど一律的に C によって決定されていることが確認された。

次にこれらのデータに基づいて転炉の Q の決定機構について考察してみる。

3.1.4 転炉終点酸素値の決定機構について (C - Q 平衡値との差 (ΔQ) についての考察)

転炉の反応において最も特徴的なことは、脱炭反応であり、その結果として C - Q の関係である。にもかかわらず現在までこれらについての原理的な説明は十分なされておらず不明の点が多い。

転炉の脱炭反応においては、次に示す平炉と同じような (1) 式反応とガス-メタル反応である (2) 式反応との2つがあるが、いまだに結論は得られていない。



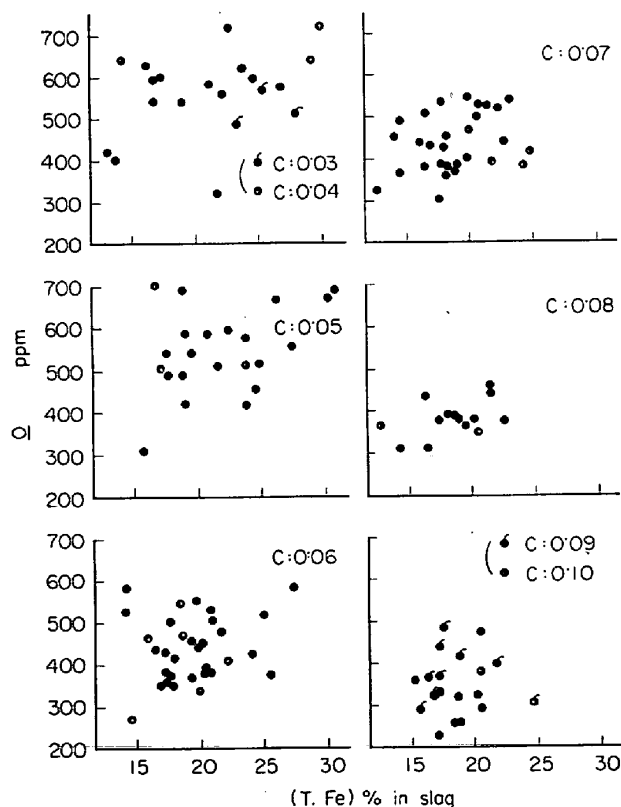
著者らは、ここでは次の3点ほどの理由により転炉の脱炭反応は (1) 式反応にしたがわずすなわち、スラグ中の (FeO) と平衡的に脱炭反応が進行するのではなく、ガス-メタル反応すなわち、(2) 式反応にしたがっているものとする。

(1) 転炉の脱炭速度は、平炉より非常に速いにもかかわらず、 ΔQ が平炉より低い。これは、転炉の脱炭反応が (1) 式反応によらずに、反応が進行していることを示すものとする。

(2) C - Q 平衡値と同じか、もしくはそれ以下の Q 値にあつても脱炭速度がかなりの高速で進行していることは、(1) 式反応では説明できない。

(3) 平炉の場合には、 Q と Mn あるいはスラグ (T. Fe) と明瞭な関係があるが、転炉の場合には、これらとの相関関係はみられず、 Q は C によつて一律的にきまるようである。

以上より、転炉の脱炭反応が、ガス-メタル反応であるとする、 CO ガスの発生は、主として火点 (吹込酸素が溶鋼面に衝突している場所) で起こるものと考え

Fig. 10. Relation between Q and (T. Fe) % in slag before alloy addition.

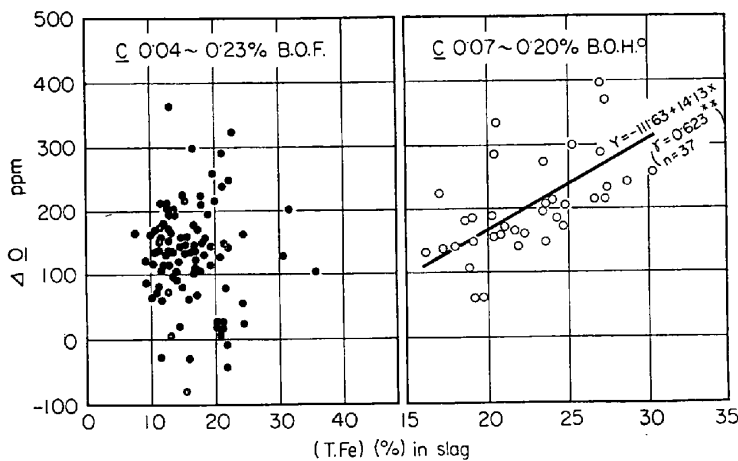


Fig. 11. Relation between ΔQ and (T. Fe) in slag before alloy addition.³⁾

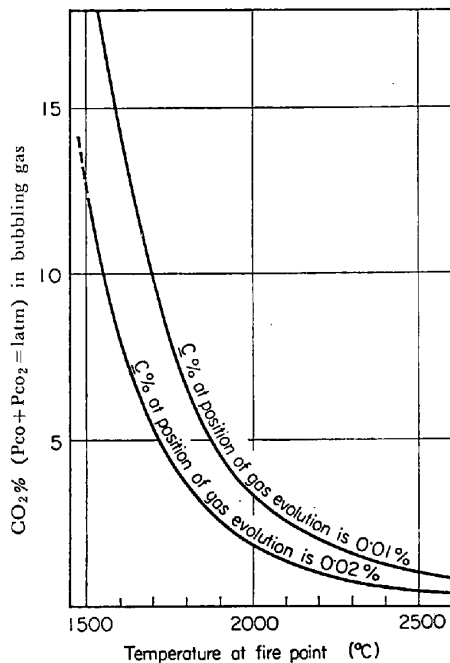


Fig. 12. Relation between $CO_2\%$ and temperature at fire point.

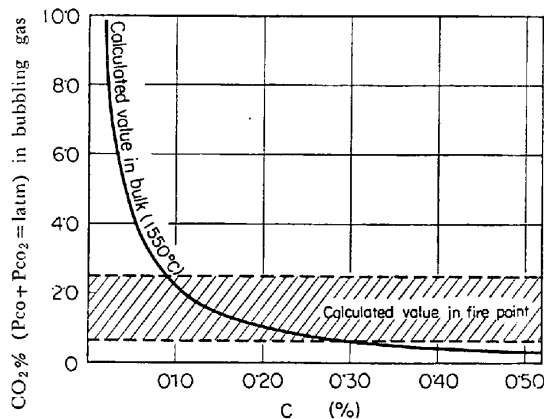


Fig. 13. Change of calculated $CO_2\%$ during blowing.

られる。次に、この火点についての考察を行なう。

まず、ガス発生のおこっている場所の温度ならびに C 濃度と発生ガス中の $CO_2\%$ の関係を学振の推奨値⁵⁾でみると、Fig. 12 のようになる。また、溶鋼バルク (1550°C) と平衡する気相の $CO_2\%$ は $p_{CO} + p_{CO_2} = 1 \text{ atm}$ のとき、Fig. 13 のようになり、 C の低下にともなつて $CO_2\%$ の高いものと平衡するようになる⁵⁾。ここで、火点でのガス発生のおこっている場所の温度ならびに炭素濃度が、鋼溶の炭素濃度と温度に無関係に吹錬中ほぼ一定と仮定し、ガス発生場所の温度を 2000°C ~ 2500°C、炭素濃度を 0.01% ~ 0.02% と仮定する。これを Fig. 12 にあてはめ、火点で発生する $CO_2\%$ の大体の値を推定すると Fig. 13 に斜線で示した範囲になる。

この Fig. 13 の意味するところは、吹錬の初期、中期で溶鉄の炭素濃度が高いときは、火点で発生した気泡が溶鉄中をくぐり抜けるときに溶鉄を酸化し、溶鉄中の酸素を $C-O$ 平衡値以上に引き上げる。次に、精錬が進行し C が低下してくると、気泡は溶鉄を還元しはじめ、溶鉄中の O はだんだんと $C-O$ 平衡値に近づいてきて、一部 $C-O$ 平衡値以下になるものもでてくる。これらのことを Fig. 13 は意味している。

以上の推論から、平炉の場合には、 ΔQ が脱炭の “driving force” になり、 ΔQ が炉内の酸化反応の中心的役割をはたすことになり、したがつて ΔQ と Mn 、あるいはスラグ (T. Fe) と密接な関係がみられる。これに対し、転炉の場合の ΔQ は、炉内の酸化反応において大きな役割をはたしておらず、火点で起こっている脱炭反応の進行ならびに鋼中の C に従属的に変化しているだけ

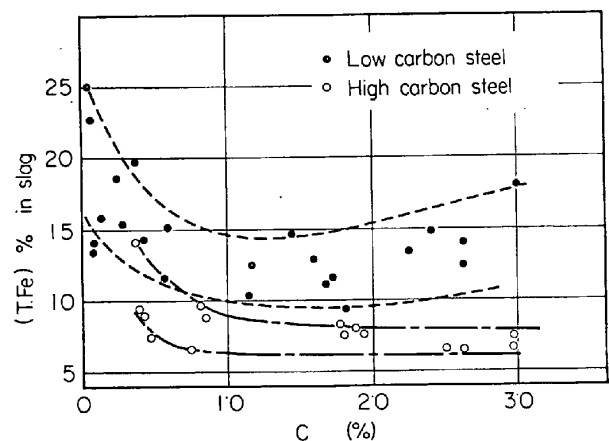


Fig. 14. Behavior of (T. Fe) % in slag during blowing.

のように考えられる。したがって、また、 $4O$ と Mn 、あるいはスラグ (T.Fe) との関係は当然みられないことになる。さらに、鋼中の O は火点で発生する CO 、 CO_2 の組成に影響され、とくに低炭領域では、火点で発生するガスが、 $4O$ を小さくするように働いているのではないかと推定される。

3.2 吹錬中のスラグ (T.Fe) と $(CaO)/(SiO_2)$ の挙動

途中サンプリングによる結果を、低炭素鋼と高炭素鋼を対比しながら示すが、これらの吹錬条件には、若干の差異がある。

それは、主として螢石が 3 t/ch.、石灰分 (CaO 分として) が 3~5 t/ch. 程度高炭素鋼のほうが多く、また、ランス高さも高く、吹錬として相対的にソフトブローになつてゐる。

そのほか、高炭素鋼のほうが、終点の C と温度が高いために、吹錬中の同一 $C\%$ に対する溶鋼温度が低炭素鋼にくらべ若干高くなつてゐる。

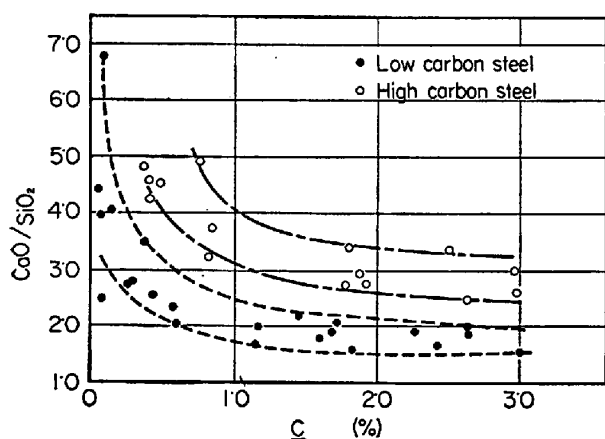


Fig. 15. Change of CaO/SiO_2 in slag during blowing.

3.2.1 吹錬中のスラグ (T.Fe) の挙動について

低炭素鋼と高炭素鋼の吹錬中の (T.Fe) の差を Fig. 14 に示す。ただし (T.Fe) はスラグ中の (FeO) と (Fe_2O_3) のトータル鉄分量を示す。

この図より、低炭素鋼のほうが2倍以上高く、明瞭な差があることがわかる。また、 $C\%$ が 1.0% 以下から終点にいたる間に低炭、高炭素鋼ともに 1.5~2.0 倍の (T.Fe) の増加がみられる。高炭素鋼の (T.Fe) が初期から低く、バラツキが小さいのは、副原料の石灰が多く、しかも螢石が多いために初期からかなり滓化しており、吹錬初期に生成された (FeO) が、稀釈されたためと考えられる。

また、吹錬末期の (T.Fe) の立上りが、高炭素鋼のほうが早いのは、ランス-湯面間距離が大きく、ソフトブローになつてゐるためと考えられる。この理由は、既報⁶⁾ に詳しく述べているが、ソフトブローな吹錬のほうが、早期に脱炭酸素効率が落ちはじめ、溶鉄を酸化する時期が早いためと考えられる。

3.2.2 吹錬中の塩基度 (CaO/SiO_2) の推移について

低炭素鋼と高炭素鋼の塩基度 (CaO/SiO_2) の吹錬中の差を Fig. 15 に示す。

これより、吹錬初期、中期の低炭素鋼の塩基度は 2.0 ぐらいで推移し、高炭素鋼は 3.0 ぐらいで推移し、その間に明瞭な差がみられる。また、低炭、高炭素鋼ともに吹錬の末期になるにつれて塩基度が上昇しており、これは装入石灰が徐々に滓化しているためと考えられる。この状況を $CaO-SiO_2-FeO$ の擬三元系状態図にあてはめると、Fig. 16 に示すようになり、高炭素鋼は Lime 飽和領域に入つてゐることがわかる。

3.3 吹錬中の Mn の挙動について

低炭素鋼吹錬中の Mn の挙動について Fig. 17 に示

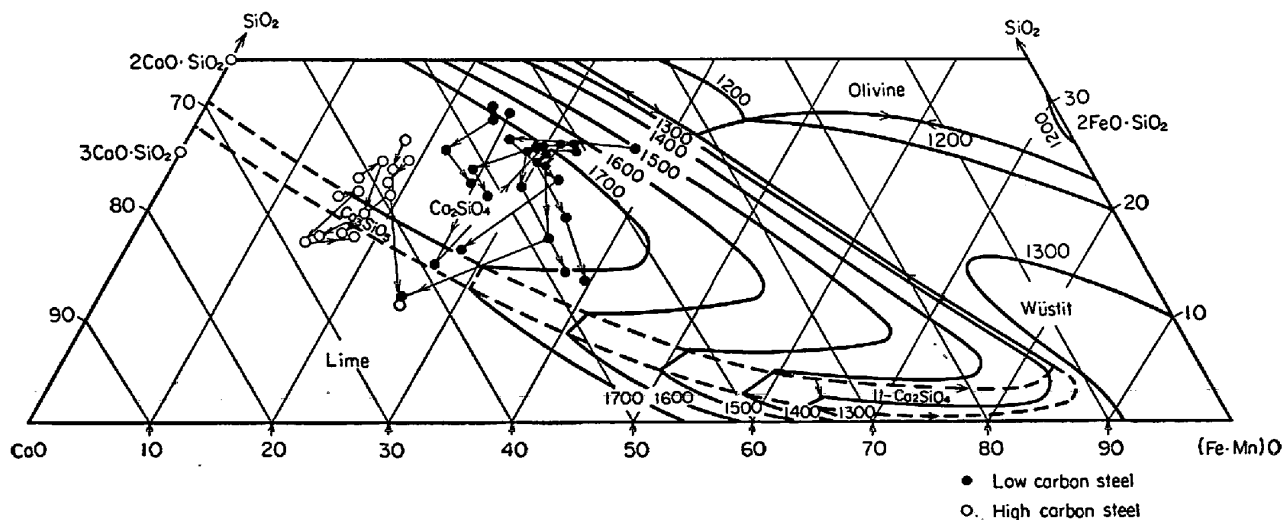
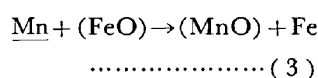


Fig. 16. Behavior of slag composition during blowing.

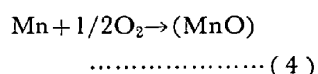
す。また、同じく高炭素鋼について Fig. 18 に示す。さらに低炭、高炭素鋼の吹錬中の Mn の差を Fig. 19 に示す。

これらより、低炭、高炭素鋼を問わず吹錬途中にブッセルがみられ、 Mn に関する転炉炉内反応においては、スラグ-メタル間に平衡関係が存在することが推察される。すなわち、脱マンガンの反応が脱珪素反応に引き続いて脱リン反応とともに進み、溶鋼温度の上昇とともにスラグ中の (MnO) が分解して溶鋼中の Mn が高くなり、 C の低下とともにスラグ中に (FeO) が増加し、酸化ポテンシャルが上昇してくると溶鋼温度の上昇にもかかわらず、再び脱マンガン反応が進み、 Mn が再び低下する。

ただし、この脱マンガン反応における Mn の酸化においても平炉のような



(3) 式で表わされるスラグによる酸化反応にしたがっていると結論することはできず



の反応にしたがっていることも十分考えられる。すなわち、火点において気体酸素に直接酸化されて (MnO) が生成し、生成した (MnO) は溶鋼温度の上昇とスラグ酸化ポテンシャルとの兼ねあいでスラグ中に安定する場合と不安定になつて分解する場合とが生ずる。この点において Mn と (FeO) とが非常に密接な関係になるものと考えられる。

ただし、これだけのデータでは (3) 式反応か、(4) 式反応かを確かめることができないので Mn と挙動が非常によく似ている P においてこれらを確かめる。

高炭素鋼のマンガンブッセルは、 C が 1.5% のあたりで起こり、低炭素鋼のマンガンブッセルは、 C が 0.3~

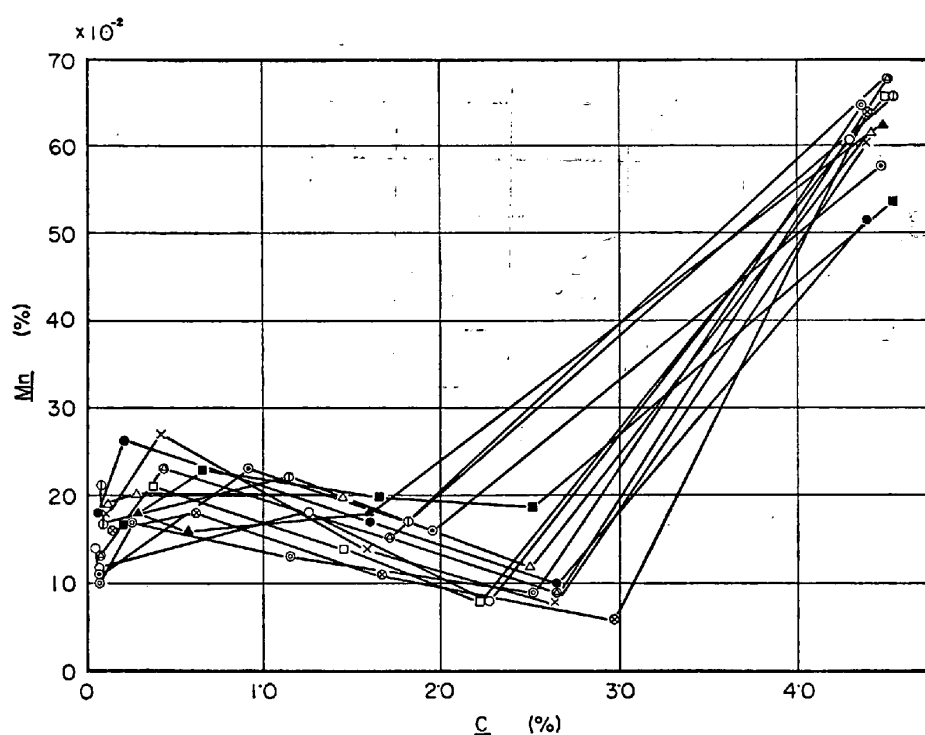


Fig. 17. Behavior of Mn during blowing. (Low carbon steel)

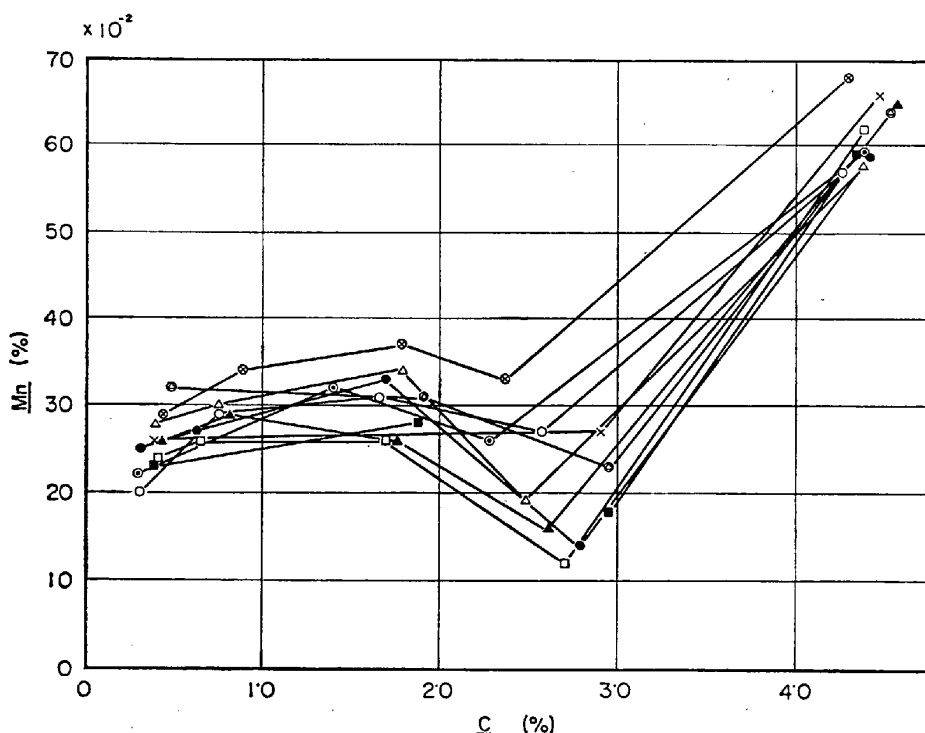
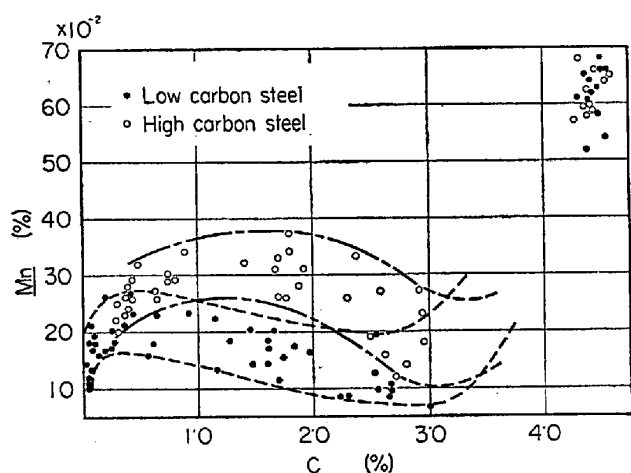


Fig. 18. Behavior of Mn during blowing. (High carbon steel)

0.5% のあたりで起こり、その差が明らかである。

この理由は、高炭素鋼の浴温上昇が同一炭素濃度に対して低炭素鋼より早いため、 (MnO) の分解による復マンガンの時期が早くなることが考えられる。また、高炭素鋼がソフトブローであるため溶鉄が酸化される時期が早くなり、これにしたがい再び Mn が酸化される時期が早くなることもあわせ考えられる。

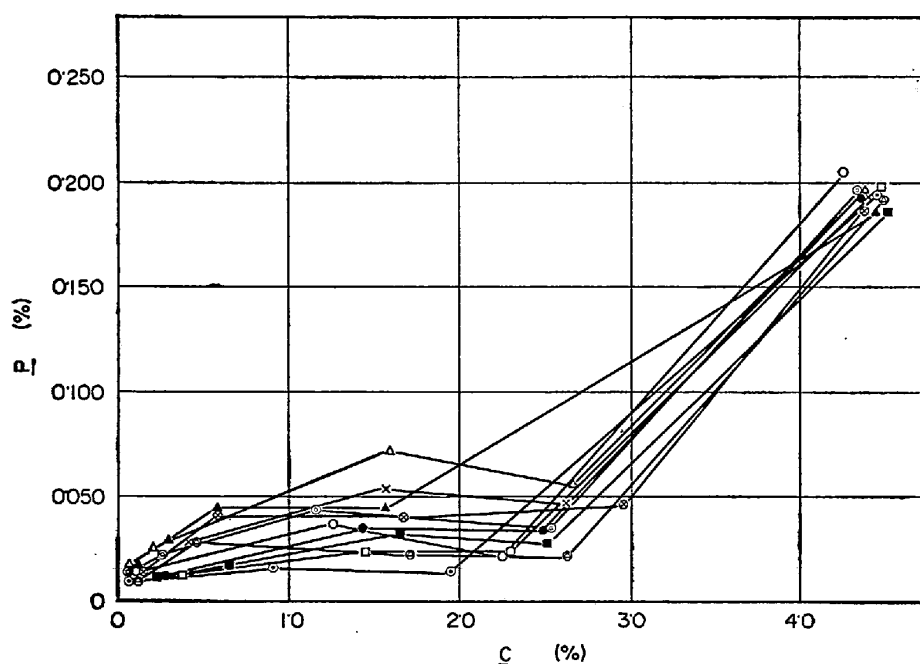
Fig. 19. Behavior of Mn during blowing.

また Fig. 19 で明らかな吹錬中期の Mn の差は、Fig. 14 で示されるスラグ (FeO) の差によるものと考えられる。

3.4 吹錬中の P の挙動について

純酸素上吹転炉製鋼法には、数多くの長所があり、すぐれた製鋼法として周知のものであるが、弱点、短所がないわけではない。その1つは高炭素鋼の脱磷の問題である。

したがって、転炉の脱磷反応については、従来から種々検討されてきており、実操業転炉における終点のスラグ成分と鋼中の P とは、略々平衡状態にあることが確認され、報告されている^{7)~9)}。しかし脱磷の速度論的研究は数少なく、吉井、満尾¹⁰⁾および丹羽¹¹⁾の実験があるだけである。

Fig. 20. Behavior of P during blowing. (Low carbon steel)

ここでは、実操業転炉の吹錬中の P の挙動と簡単なモデル実験により、主として P の酸化反応機構について考察した。

3.4.1 途中サンプリングによる吹錬中の P の挙動

低炭素鋼の吹錬中の P の挙動を Fig. 20 に示し、高炭素鋼について Fig. 21 に示す。さらに同じプロットを1つのグラフにして吹錬条件の差による P の挙動の差を Fig. 22 に示す。

これらの図において、低炭素鋼においては、磷ブッセルがわずかにみられ、高炭素鋼では、ほとんどみられないということがわかる。また、低炭素鋼は、吹錬初期、中期においてバラツキが大きい、終点においては収斂するようにバラツキが小さくなり低く安定している。これは Fig. 14 に示すスラグ (FeO) が吹錬末期の低炭素領域に入つて急上昇していること、また、Fig. 15 に示す塩基度も同様に吹錬末期になつて急上昇していることに原因しているものと考えられる。

これに対して、高炭素鋼の P は、吹錬中期において、すでにかなり低く、バラツキも小さいが、終点近くでの脱磷の進行はほとんどみられず、結局、低炭素鋼の終点にくらべて高炭素鋼終点の P は、レベルも高く、バラツキも大きくなっている。

これは、終点温度が低炭素鋼にくらべて若干高いことおよび Fig. 14 に示すスラグ (FeO) が低いことによるものと考えられる。

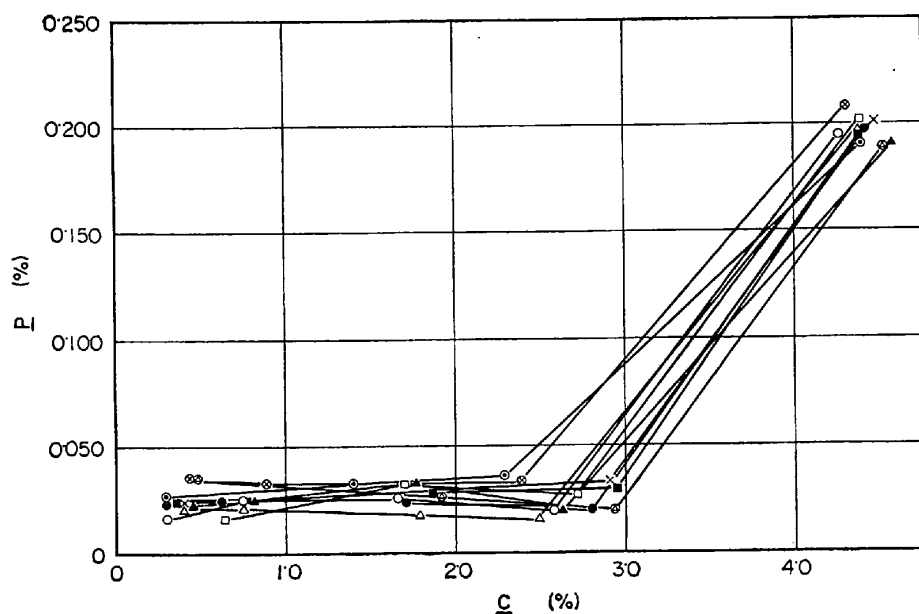
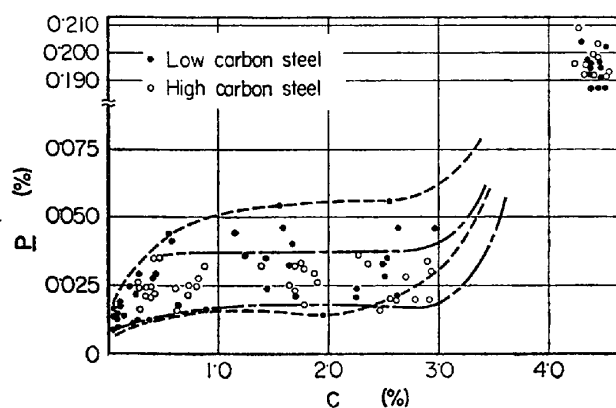
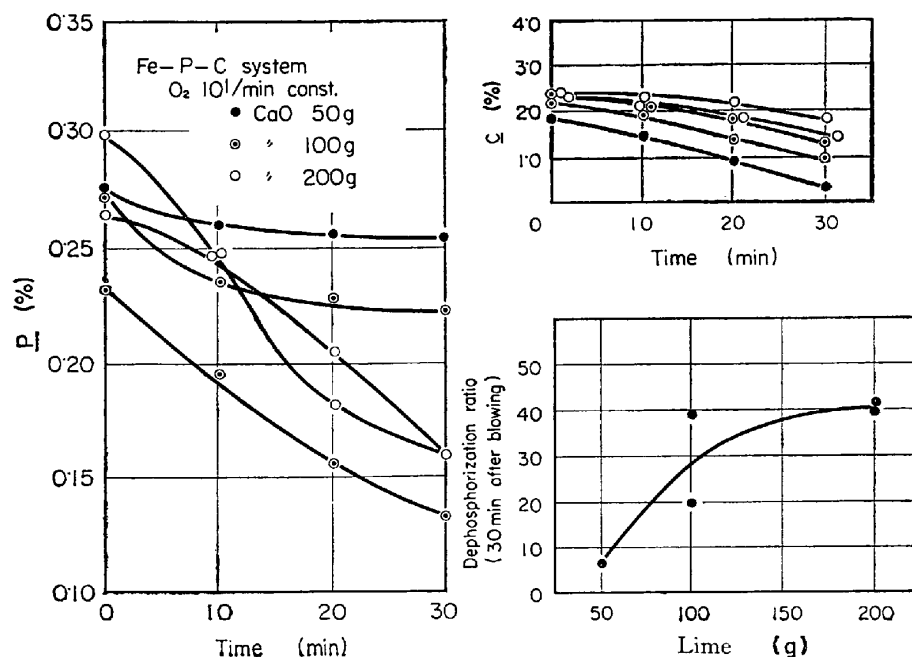
3.4.2 実験炉における脱磷反応の検討

50kW高周波溶解炉でマグネシアルツボ内に約14 kgの鉄を溶解し、純酸素を上吹きして脱磷のモデル実験を行なった。

実験は、 $Fe-P-C$ 系において O_2 流量一定で CaO 量を増加させた場合と、 CaO 量一定で O_2 流量変化の2つの実験を行なった。

まず、 O_2 流量一定で初期の CaO 添加量を変化させ、脱磷におよぼす CaO の影響をみた。Fig. 23 にみられるように CaO 添加量を 50 g, 100 g, 200 g と増加させていくにつれて、脱磷は増大することがわかる。

次に、 CaO 一定で酸素流量を変化させ脱磷におよぼす影響をみた。この結果を Fig. 24 に


 Fig. 21. Behavior of P during blowing. (High carbon steel)

 Fig. 22. Behavior of P during blowing.

 Fig. 23. Effects of lime on the dephosphorization in Fe- P - C system.³⁾

示すが、酸素流量が $5\text{ l}, 10\text{ l}, 20\text{ l/min}$ と増加していくにつれて脱磷が向上していることがわかる。

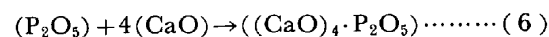
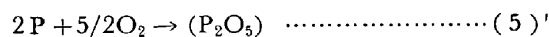
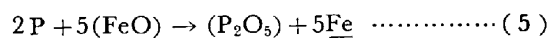
以上の実験から、 CaO 量に脱磷が影響されるということ以外に酸素流量によっても脱磷状況が大きく変わることがわかった。

また、2つの実験に共通して高濃度の C の時点より吹錬が始まっていること、しかも添加物は CaO だけでスケールなどは含まれていないことから P の酸化反応は酸素ジェットが溶鋼にふきつけられてできるファイアポイントで進行していることが

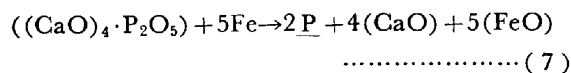
推定される。

3.4.3 P の酸化機構についての考察

脱磷の反応式は、次式の (5) 又は (5)' 式と (6) 式によつて表わされる。



ただ、実操業における脱磷機構においては、上記反応式のほかに次の (7) 式に特に注意しなければならない。



実操業における高炭素鋼の脱磷状況は、Fig. 21 にみられるごとく吹錬初期のスラグ (FeO) がきわめて低い時期に非常に大きな脱磷がみられる。さらに、モデル実験の場合には、もつと極端な場合になつて、スラグ中の (FeO) がほとんどないと考えられるのに脱磷が進行することが明らかになっている。

これより、転炉精錬における P の酸化反応は、スラグの (FeO) によつて酸化されるのではなく、火点において気体酸素によつて酸化されるものと考えられる。すなわち、反応式としては (5) 式ではなく (5)' 式に

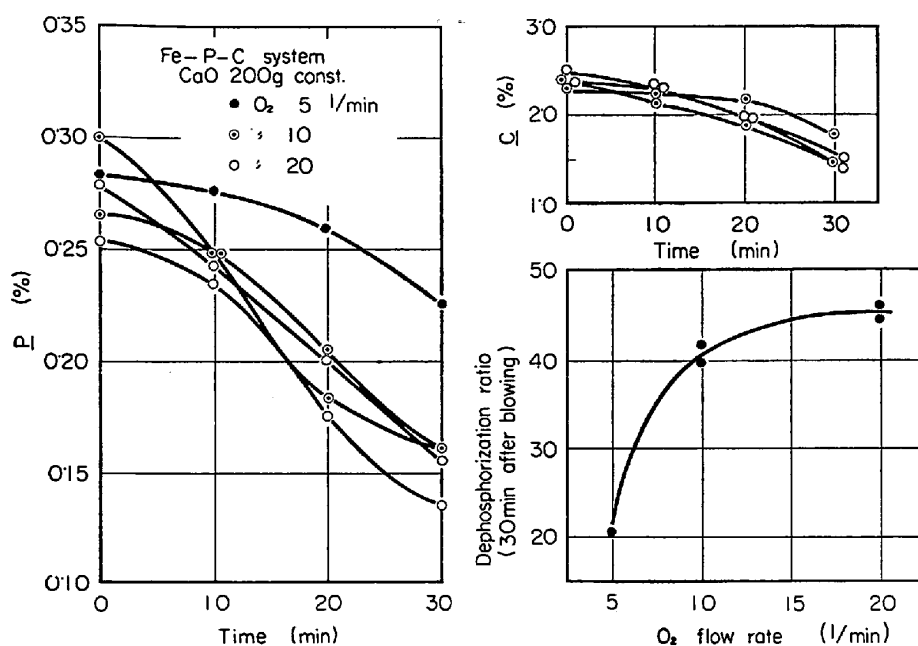


Fig. 24. Effects of oxygen flow rate on the dephosphorization in Fe-P-C system.³⁾

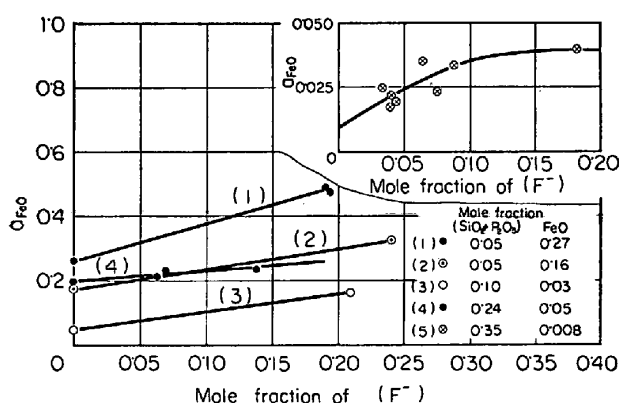


Fig. 25. Effect of (F-) on activity of (FeO) in slag.¹³⁾

よって反応が進行するものと考えられる。

一方、終点におけるスラグ (FeO) と $\underline{P}$ との関係は、高炭素鋼における重相関分析によると、非常に密接な関係になっていることを確かめている¹²⁾。また、平衡計算を行なってもスラグと $\underline{P}$ とが、略々理論どおりの関係になっているようである¹⁷⁻¹⁹⁾。

以上は、 $\underline{P}$ の酸化は (FeO) によらず気体酸素によりしかも、終点 $\underline{P}$ とスラグ (FeO) とは密接な関係を保っているということで、一見矛盾しているようであるが、この結論を尊重して、次に脱磷反応機構について推定してみる。

すなわち、高炭素鋼の場合、Fig. 16 に示すようにスラグ組成は、石灰飽和近くになつていて $\underline{P}$ の酸化は火点において容易に行なわれるとすると、全脱磷過程におい

て (5)' 式、(6) 式反応はともに脱磷の進行に対して大きな影響をもたず、脱磷を阻害するのは、吹錬の経過につれて溶鋼温度が上昇してきたときに活発になつてくる (7) 式であらわされるところの復磷反応であると考えべきではなかろうか。そしてこの (7) 式の復磷反応を阻止するものが、スラグの酸化ポテンシャルであり、スラグ中の (FeO) ではないであろうか。

このように考えると、スラグの (FeO) は (5) 式反応にしたがう脱磷反応に関与しているのではなく、復磷反応を阻害することにより、言い換えれば、スラグ中の $(\text{CaO})_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ を安定

させる働きをすることにより、脱磷に関与しているものと考えられる。脱磷において注目しなければならないのは (7) 式であらわされる復磷反応であり、(7) 式反応におよぼすその系の温度とスラグの酸化ポテンシャルとの関係である。

また、転炉の脱磷には螢石の使用が効果があることはよく知られているが、単に生石灰の滓化を促進させるということだけではなく、Fig. 25 にみられるごとく弗素イオンが (FeO) の活量を高め¹³⁾、スラグの酸化ポテンシャルを高めるために (7) 式反応を阻害し、脱磷に効果があるものと考えられる。

ただし、以上の考察は、高炭素鋼の生石灰、螢石の多い場合についてであり、低炭素鋼の吹錬初期、中期においては、CaO の未滓化のために、むしろ (6) 式反応が脱磷を遅らせる反応になつていると考えられる。

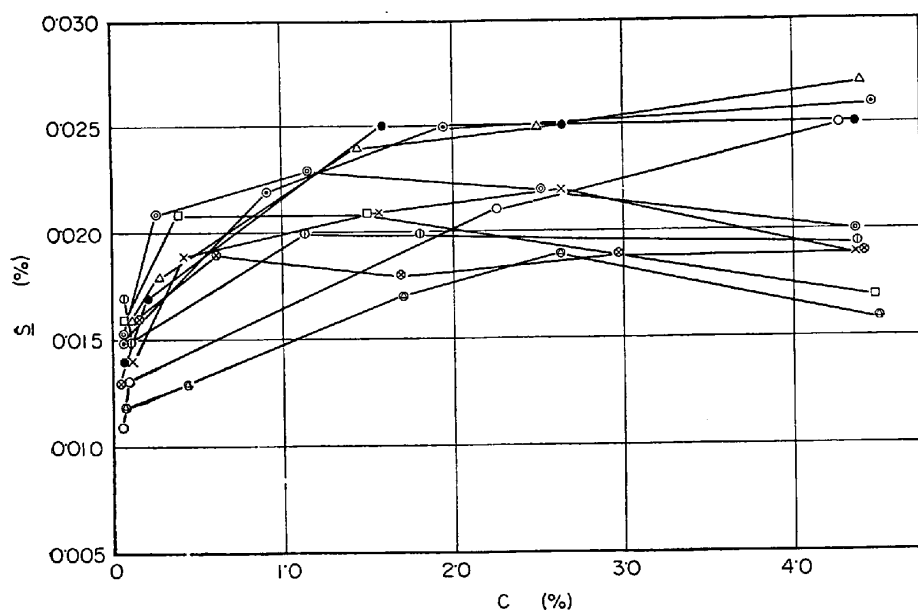
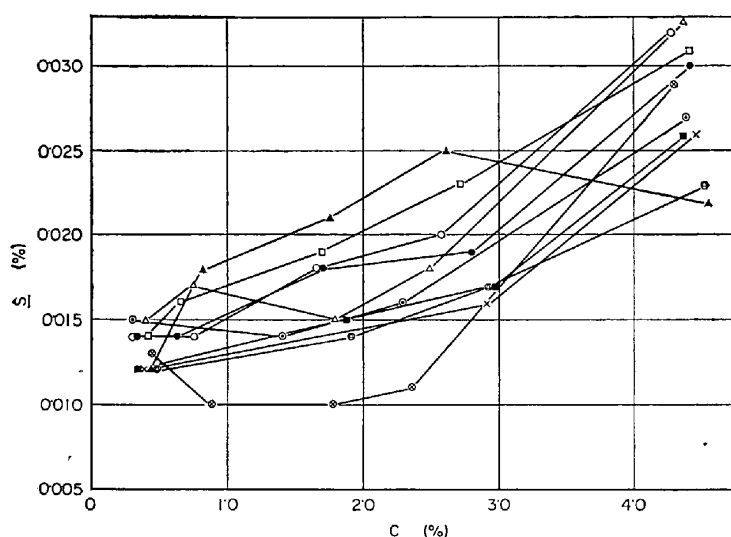
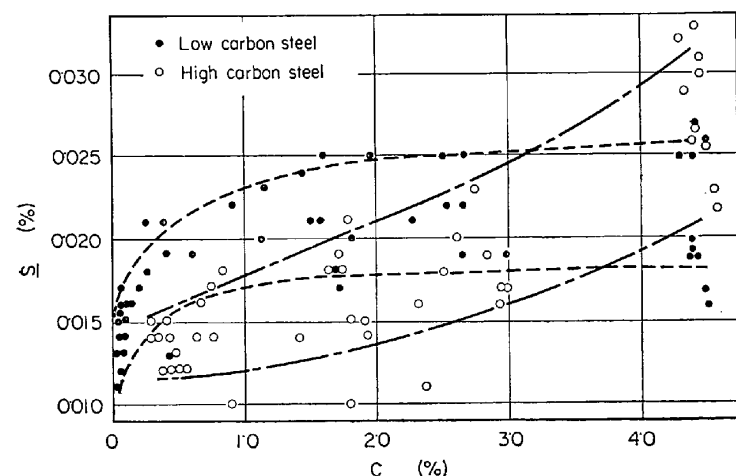
3.5 吹錬中の $\underline{S}$ の挙動

低炭素鋼吹錬中の $\underline{S}$ の挙動を Fig. 26 に示し、高炭素鋼については Fig. 27 に示す。また、低炭、高炭素鋼の差を Fig. 28 に示す。

低炭素鋼の $\underline{S}$ の吹錬中の挙動については、既報¹⁴⁾と同じ結果がみられ、吹錬末期に大部分の脱硫が進行し、吹錬初期、中期ではほとんど脱硫がみられない。

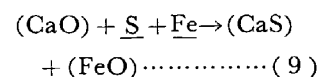
これに対し、高炭素鋼の脱硫は、吹錬中常に徐々に脱硫が進行しており、低炭素鋼と対照的である。

この違いは、生石灰、螢石の装入量の差、言い換えると吹錬中の塩基度の差が原因と考えられる。しかし、単に塩基度の差によるというよりは、なにか脱硫反応機構


 Fig. 26. Behavior of $\underline{S}$ during blowing. (low carbon steel)

 Fig. 27. Behavior of $\underline{S}$ during blowing. (High carbon steel)

 Fig. 28. Behavior of $\underline{S}$ during blowing.

が異なっているのではないかと
いうことが考えられる。

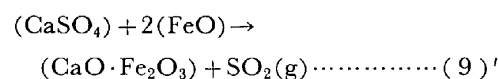
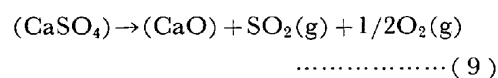
脱硫反応としては次式¹⁵⁾が一
般に考えられている。



この式ではスラグ (FeO) が
低いほど、スラグの酸化ポテン
シャルが低いほど脱硫がよく進
行すると考えられ、高炭素鋼の
初期、中期の脱硫はこの反応が
おこっているものと考えられ
る。

これに対し低炭の吹錬末期に
スラグの (FeO) が急激に上昇
してしかも脱硫が活発になると
いう現象は、この(8)式の脱硫

反応では説明できない。NEUCHAUS ら¹⁶⁾は (9)
式などによつてスラグの酸化ポテンシャルの増
大が気化脱硫をもたらすものであることを示唆
しているし、WAHLSTER¹⁷⁾



も NEUCHAUS らとは別の観点から (FeO) の脱
硫に対する効果を報告している。

結論的なことは言えないが、少なくとも低炭
素鋼吹錬末期の脱硫反応は(8)式のような高炭
素鋼初期、中期の脱硫反応ではないのではない
かということと言える。そして、スラグ(FeO)
の増加あるいはスラグの酸化ポテンシャルの上
昇が反応の促進に働くといつた。そのような脱
硫反応が転炉の低炭領域の吹錬であるように考
えられる。

4. 結 言

以上、転炉の酸化反応を中心に炉内反応につ
いて解析し、若干の考察を加えた。

酸素上吹転炉における $\underline{\text{C}}$ 、 $\underline{\text{Mn}}$ 、 $\underline{\text{P}}$ の酸化は
すべて火点において進行することが判明した。
すなわち平炉のようにスラグ中の (FeO) によ
る酸化というものは、主たる反応ではないこと
が推定できた。

とくに成品の材質に大きな影響を与えるため

に最も重要な $\underline{O}$ は, $\underline{C}$ によつて一義的に決まり, スラグの (FeO) との関係はないことが判明した. したがつて終点の $\underline{O}$ を管理するには, 終点の炭素濃度制御に帰せられることもわかり, 転炉のコンピューターコントロールは単に能率だけでなく, $\underline{O}$ のコントロールひいては材質の安定のためにも必要であることがわかつた.

また, 平衡からのズレである $\Delta \underline{O}$ については, 火点で発生する CO , CO_2 の混合ガスとの関連で一応の説明ができ, 平炉と転炉の $\underline{O}$ の決定機構が異なっていることを推定した.

$\underline{P}$ については, 復磷反応が転炉の脱磷によつて重要であること, スラグ中の (FeO) は $\underline{P}$ の酸化反応に参加しているのではなく, 復磷反応を阻害するというで脱磷に寄与していることがわかつた.

$\underline{S}$ については, 詳細な脱硫機構について明らかにならなかつたけれども, 低炭素鋼の場合と高炭素鋼の場合(スラグ成分に差がある場合)には, 異なつた反応で脱硫が進行しているのではないかと考えられた.

文 献

- 1) H. ENDE, F. BARDENHEUER and W. D. LIESTMANN: Stahl u. Eisen, 86 (1966) 9, p. 1117
- 2) B. M. LARSEN: Basic Open Hearth Steelmaking (1951), p. 880
- 3) 藤井, 荒木, 丸川: 鉄と鋼, 54 (1968) 2, p. 151
- 4) 藤井, 荒木, 北川, 丸川: 住友金属, 17 (1965) 7, p. 198
- 5) 学振19委, 6675, 反応75, (1961)「脱炭反応の平衡に関する推奨値」
- 6) 藤井, 荒木, 丸川: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 362
- 7) 富士鉄(室蘭): 学振19委, 5153
- 8) 八幡(技研): 学振19委, 6374, 反応, 67
- 9) 住金(小倉): 学振19委, 7049, 第 3, 67
- 10) 吉井, 満尾: 学振19委, 6211, 反応, 53
- 11) 丹羽: 学振19委, 6199, 反応, 52
- 12) 住金(和歌山): 製鋼部会, 第36回
- 13) T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst. (1953) Mar., p. 217
- 14) 荒木, 吉田, 丸川: 鉄と鋼, 51 (1965) 3, p. 735
- 15) J. GLANT and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 167 (1946), p. 134
- 16) H. NEUHAUS, J. LANGHAMMER and H. KOSMIDER: Stahl u. Eisen, 82 (1962), p. 1279
- 17) M. WAHLSTER: Stahl u. Eisen, 84 (1964) 2, p. 63
- 18) 武田: 鉄と鋼, 48 (1962) 9, p. 1095

一 討

論

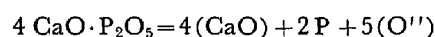
〔質問〕 富士室蘭 伊藤秀雄

$\underline{P}$ の挙動について, 復磷反応に注目すべきであるとい

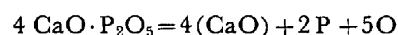
うことは, そのとおりだと思いますが, 次の2点について質問いたします.

1) 復磷反応が起こるとすれば, スラグの成分と溶鋼温度から計算される平衡 $\underline{P}$ 濃度は実際の $\underline{P}$ の分析値より高くなるはずですが, そのような検討はなされましたか.

2) 復磷反応の形として



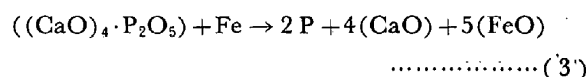
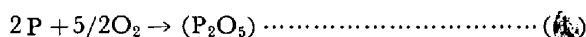
を考慮しておられますが, 上式は右辺と左辺の電荷が一致しないので反応式として問題があると思います.



ではいけないのでしょうか.

〔回答〕

1) 転炉における $\underline{P}$ の反応については, 本文中にも示すごとく, 次のような反応式と仮定した.



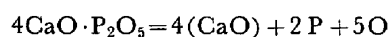
このうち, (1)(2)式が脱磷反応で, (3)式が復磷反応を示している. そして, 転炉においては常に(1), (2)式と(3)式が同時に進行しており, 吹錬初期と吹錬末期の脱磷進行期においては(1)(2)式の反応量の方が(3)式の反応量より上まわり, 中期の復磷進行時期においては(3)式の反応量の方が上まわる.

したがつて, スラグの成分, 溶鋼中の磷濃度, 系の温度より計算される平衡磷濃度は, 吹錬初期, 末期の脱磷時期には実際の磷濃度より低くなり, 復磷期には高くなることは当然考えられる. しかし, その平衡からのズレは, 測定精度にはいらぬ小さいものと考えられる.

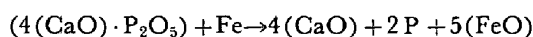
本文中で, 転炉における脱磷では, 復磷反応が重要な役割をはたすとしたのは, (1)(2)式による脱磷反応はほぼ定常的にしかかなり多量に反応が進行し, これに対して, (3)式の復磷反応がスラグの酸化度, その系の温度によつて活発になつたり, 低滞したりして, 転炉の脱磷が左右されると考えたからである.

したがつて, 平衡計算をやれば, 吹錬中どの時期においてもほぼ平衡値と同じ実績値を示すはずであり, 平衡からのズレをみて, 復磷反応の進行を推定しようとするのは本論文の趣旨にそうものではない.

2) 提案された次式



よりは, 本論文の式(講演時より変えた)である次式



の方が適正だと考える.