鉄鋼製錬とスラグ物性との係わり

徳 田 昌 則*

1. はじめに

製錬工程とは鉱石中の目的とする元素と不純な元素を分離する工程であり、鉄鋼製錬炉では鉄を金属状態、不純元素を酸化物の状態にして分離する。この後者がスラグである。したがって、スラグはかつて鉱滓とも呼ばれたように、製錬工程から排出される「カス」というのが本来の意味である。ただし、この「カス」の性質の良し悪しが、製錬作業の作業性を左右するばかりでなく、目的とする製品である鉄の品質の良し悪しとも密接に関連するために、古来製鉄技術者の間では、「良い鉄を作るには、まず良いスラグを作ること」が必須条件と信じられ、出てくるスラグの状態が製鉄炉内の状態一炉況一有力な目安になっていた。

した製鋼工程で銑鉄を精錬し、成分調整して所要の鋼にする。

高炉で用いる製錬スラグはどちらかといえば、もともとの原料に随伴する SiO_2 や Al_2O_3 などのガング成分を主体にし、それに融点や流動性を調整するために媒溶剤を加えたものという意味で「カス」の意味が強い。これに対し、高炉以後のプロセスで用いる精錬スラグの方は、使用後は確かに種々の不純元素を含むという意味で「カス」の意味合いが含まれるが、精錬機能とその機能を有効に発揮するための成分をあらかじめ調整して使用するという点では、精錬工程に不可欠のいわば精錬材料と位置づけられるものとなっている。

ここでは、図1に示した製鉄の主要な工程で、スラグの、とくに物性が関与する現象あるいはスラグの物性に

図1 製鉄工程の概要

鉱石から金属を得る工程は、一般に大量のエネルギーを投入してまず粗金属を得る製錬工程と、粗金属を精製する精錬工程よりなる。鉄でいえば図1に示すように、前者の主流は高炉法で鉄鉱石を炭素で還元して銑鉄をつくる。その後、転炉を主体とし、取鍋精錬炉などを付加

着目した操作について紹介し、製鉄におけるスラグの役割についての認識を深める一助としたい。

2. 高炉におけるスラグ成分の役割

(1) 高炉の役割

高炉は原料鉱石とコークスから銑鉄という中間製品を作り出し、製鋼原料として製鋼工場へ送り出している。他方、高炉は、コークス炉と組んで原料炭をガス化し、

* 東北大学教授；選鉱製錬研究所
Some Phenomena Related to the Physical Properties of
Slag in Iron and Steelmaking Processes; Masanori Tokuda
(Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy,
Tohoku University, Sendai)
1980年9月2日受理

クリーンエネルギーとして製鉄工場全体に供給する役目も担っている。鉄鋼業は日本全体のエネルギーの 15% 程を消費するが、高炉をもつ一貫製鉄所では 70% 以上のエネルギーが高炉に投入されるため、一貫製鉄所における省エネルギーは高炉操業技術に大きく左右される。

そのような理由で、銑鉄 1 トンを製造するのに必要な燃料の割合である燃料比の低減は、一貫して追求され続けてきた最重要な目標であった。日本の鉄鋼業が急成長を開始する直前の 1955 年には、平均して 720 kg の燃料（この当時はコークスのみ）を要していたが、重油の吹きこみを含む多様な技術の適用により、1976 年には 500 kg を割り、1980 年には 430 kg を切る記録も実現している。銑鉄の年間生産量が 9000 万トンにも達する点を考慮すれば、燃料比節減の経済効果が莫大なことは容易に想像できる。

この低燃料比実現の大きな柱の 1 つが原料の事前処理技術であり、優秀な焼結鉱[†]およびペレット^{††}の製造技術の確立であった。

(2) 人工鉱石の役割

高炉は頂部から装入される固体原料と下部で生成す

図2 高炉の内部構造。

鉱石は塊状帯より融着層を経て溶融滴下する。燃焼帯で発生したガスはコークス柱よりなる滴下帯より融着層にはさまれたコークススリットを通過して塊状帯に入る。

† 粉末鉱石をコークス粉や石灰石などと混合し、一部が溶融する程の高温度に焼成して強度をもたせた人工鉱石。

†† 微粉鉱石を球状に造粒し、高温に加熱して焼結させた人工鉱石。

るガスが、炉内を向流的に移動しつつ接触して熱と物質を交換する反応装置であり、安定な操業と高い反応効率を維持するには、装入物とガスのバランスの取れた分布が保証されなければならない。一方、鉱石原料の方は、炉内の高温領域で軟化、溶融の過程を経て最終的には液体になる。この軟化、溶融は固-液変態には不可避の現

図3 昇温還元過程での各種鉱石充填層における収縮率とガス圧力損失の比較⁽²⁾。

図4 ペレットの高温還元過程に及ぼす CaO と還元温度の影響（還元ガス組成 $\text{CO}/\text{CO}_2 = 9/1$ ）。試料は 1273 K で 80% まで予備還元されている⁽³⁾。

象であり、ガスの通過に対して大きな抵抗となる。稼働中の高炉に大量の水を注入して冷却し、解体調査した結果、高炉の理想的運転状態では、この軟化融着、溶融領域は図 2 のように整然と配置され、炉内のガス分布に決定的な影響を与えることが見出された⁽¹⁾。このため、この炉内の融着帯分布の制御が高炉の操業技術における基本的要素であり、その制御にとって、鉱石類の高温物性が重要な因子となることが認識されるに至った。

図 3 は焼結鉱、ペレットおよび天然鉱石について軟化特性を比較した例である⁽²⁾。鉱石層に還元ガスを流しつつ昇温し、層の収縮率とガスの圧力損失を測定したもので、収縮率の大きい程圧力損失が高く、ガス分布の不安定化、したがって操業成績の低下をもたらす悪い原料ということになる。

図によれば、ペレットや焼結鉱などの人工鉱石に比べ、天然鉱石の圧力損失は 1373 K 以上で急激に増大し、高温性状に明確な差がある。また、ペレットよりは焼結鉱の方が高温での圧力損失増加度が小さい。

図 4 は、これらの現象を理解するための一つの実験結果を示している⁽³⁾。ペレットを 1273 K で 80% まで還元し、そのまま引き続いて還元した場合の還元率の上昇速度が破線で示されている。高炉内の条件にシミュレートさせる意味で 80% 還元後、1573 K に昇温して還元した場合、下側の実線で示されるように還元の進行が極

めて遅い。これは未還元 FeO 成分がペレット内の SiO_2 などの GANG 成分と反応して、低融点でかつ難還元性のスラグ相(フェアライトなど、図 5(a)参照)を形成し、ペレット内の気孔を閉塞して還元ガスの粒内拡散を阻害するためと考えられる。これに対して、5%CaO を添加した場合には、還元の停滞現象は大幅に改善されている。CaO は FeO よりはるかに SiO_2 との親和力が強いために、FeO を含まない相を形成し GANG 相の融点が低下しないため、CaO を添加したいわゆる自溶性ペレットは酸性ペレットに比して優れた高温特性を有する。

ところで、CaO は図 5 (b) に示すように FeO との相互溶解度は小さく、カルシウムフェライトのような低融点の相を形成し得るため、過剰の CaO の添加は逆効果になり得る。これに対し、MgO は図 5 (c) のように、FeO と全率固溶体を作り、低融点相が形成される機会を与えない。このため MgO の添加は鉱石類の高温軟化特性を著しく改善することになった。図 6 はドロマイト($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)を添加したペレットを原料に使用した高炉の操業成績を通常のペレットの場合と比較したもので⁽⁴⁾、使用原料の差が歴然としている。

このように、高炉における低燃料比の達成には、高炉の大型化や高圧化あるいは送風技術など設備技術の進歩が大きな役割を果たしたが、そのようなハード技術の発展の寄与は、自溶性焼結鉱やペレットあるいは高強度コ

図 5 FeO を含む 2 元系状態図の比較。

図6 燃料比に及ぼすペレット中の MgO 含有量の効果。MgO の添加により収縮率が小さくなり、燃料比が低下する⁽⁴⁾。

ークスのような良質の原料の使用によって実現し得たといえる訳で、原料研究の重要性が広く認識されるに至っている。

そして、このような良質な原料の開発の基礎には、天然の原料をそのまま活用するという立場から、目的の製品を最良の経済的效果のもとで獲得するために、原料の物性を有効に制御するという立場への発想の転換がみられる。このことは当然のことながら目的製品の内容、プロセスの特性、そして原料物性の制御の幅の如何により、全く別のシステムの出現を予測させるものでもあろう。

3. 溶銑予備処理におけるスラグ

(1) 脱硫反応

現在の製鉄法の主流は高炉・転炉法で、高炉は鉄鉱石から銑鉄へ至る還元と加炭の製錬工程を受け持ち、転炉は脱炭、脱燐の酸化精錬工程を受け持つ。脱硫反応は還元雰囲気で行われるので、従来この精錬反応は、いわば例外的に製錬工程である高炉で主要な部分が行なわれていた。しかし、高炉が大型化して、本来の目標であるエネルギー・ミニマムの課題がますます優先する場合には、製錬工程に徹するために、精錬機能にある程度犠牲にせざるを得ない。他方、鋼材品質に対する要求はますます厳しくなり、低硫鋼を製造する機会が多くなって、脱硫の不得意な転炉における負担はこの点で大きくなった。そのため脱硫操作を転炉から切り離し、高炉・転炉の間に脱硫専用の溶銑予備処理の工程を設ける方法が一般的になった。

溶銑脱硫では、CaO や CaC_2 の粉末を図7のように溶銑中に吹きこんだり、あるいは強力な攪拌を行って反応させる。その総括的な反応は

† $\underline{\text{S}}$, $\underline{\text{C}}$ のアンダーラインは溶銑中の成分を表す。

図7 溶銑の予備精錬法
(a) 粉末吹込み、(b) 攪拌

で表せるように固-液反応であり、脱硫剤も反応生成物である CaS も固体である。したがって CaO や CaC_2 の表面が直接溶銑と接触している間は脱硫反応は迅速に進行するが、生成した CaS がこれらの表面を覆ってしまうと反応は固相拡散律速の領域に入り、速度は極端に低下する。そのため、十数分の処理時間では未反応部分が多く残留して反応率が著しく悪い。また CaC_2 に比べ CaO は安価ではあるが、反応速度や反応率がさらに悪いという欠点があり、その改良が工夫された。

その中で溶銑中の Si 濃度が高い場合や、Al を添加した場合には、(1)の反応の速度がたとえば図8⁽⁵⁾に見るように大きくなり、反応率も良くなる。その反応面を詳細に観察すると、たとえば Al を添加した場合、反応生成物としては固体 CaS の代りに $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 系のスラグが生成しており、S はその中に溶解していることが見出された。スラグ相は固体 CaO 粒子の内部にまで

図8 CaO 粉末による脱硫速度に対する Al 添加の効果⁽⁵⁾。

浸透しており、S はスラグ相を介して CaO 粒子深奥部に達していた。つまり、脱硫反応は実質的にはスラグ-メタル反応(液-液反応)で進行し、しかもその反応界面からの S の移動には単純な拡散機構の外に液相の浸透現象が大きく寄与し、そのために、反応速度と反応率の大幅な改善が実現されていたことになる。

この浸透現象には互いに接する両相の「ぬれ」の性質が密接に関係している。固体 CaO 粒子に対して溶鉄は「ぬれ」ないので、粒子内部に溶鉄自身が侵入することはない。CaO を含むスラグ相は、固体 CaO に対しては完全に「ぬれ」るが、溶融純鉄に対しては大きな接触角を有していて「ぬれ」難い。

しかし、溶鉄中に S や Al が存在し、このスラグ相との間で界面反応が進行すると事態は一変する。図 9 は溶融スラグ中に Fe-Al 合金を添加し、合金が溶融して滴状になった後の界面張力の時間変化を測定したものである⁽⁶⁾。2.1 ks(35 min)頃までは溶鉄中の Al によるスラグ中の SiO₂ の還元反応が進行するが、この間、界面張力は極めて小さく、図に模式的に示すようにメタルとスラグはよく「ぬれ」ている。還元反応が終了すると急速に界面張力は増大して、模式図に示したように両相の接触角が大きくなってぬれ難くなる。

図9 Fe-4.0%Al 合金と CaO-SiO₂-Al₂O₃ スラグの間の界面張力と「ぬれ」状態の変化(1840 K)⁽⁶⁾。

このように固体反応剤を用いる場合には、固体との「ぬれ」を保証するスラグ相の形成と「ぬれ」を促進する反応を利用することが有効であるが、逆に耐火物をスラグによる侵食から守るには、スラグの浸透を許す表面の気孔を極力少なくすると同時に「ぬれ」を悪くする条件を実現することが肝要となる。

(2) 脱硫・脱磷反応

鉄の主要な精錬反応の中で、とくにスラグを利用する

反応は、脱硫と脱磷反応で、イオン式で表すと以下のようになる。

ここに、S²⁻ と PO₄³⁻ はスラグ中での S と P の形態を示しており、O²⁻ はスラグ中の酸素イオンを表している。

式(3)および(4)の平衡定数を各々 K_S, K_P とし、S と P のスラグ・メタル間の分配比 L_S と L_P を次のように定義する。なお、pO₂ は本来反応界面の値を用いる。

$$L_S = \frac{(\text{S}^{2-})}{[\text{S}]} = K_S \cdot \frac{a_{\text{O}^{2-}}}{f_{\text{S}^{2-}}} \cdot f_S \cdot p_{\text{O}_2}^{-1/2} \\ = C_S \cdot f_S \cdot p_{\text{O}_2}^{-1/2} \quad (5)$$

$$L_P = \frac{(\text{PO}_4^{3-})}{[\text{P}]} = K_P \cdot a_{\text{O}_2}^{-3/2} / f_{\text{PO}_4^{3-}} \cdot f_P \cdot p_{\text{O}_2}^{5/4} \\ = C_P \cdot f_P \cdot p_{\text{O}_2}^{5/4} \quad (6)$$

ここに a_{O²⁻} は酸素イオン活量でいわゆる塩基度に対応する。f_{S²⁻}, f_{PO₄³⁻} はスラグ中の S²⁻ と PO₄³⁻ が希薄な系での活量係数である。f_S, f_P はメタル中の活量係数。

$$C_S = K_S \cdot a_{\text{O}^{2-}} / f_{\text{S}^{2-}} \quad (7)$$

$$C_P = K_P \cdot a_{\text{O}_2}^{-3/2} / f_{\text{PO}_4^{3-}} \quad (8)$$

は各々 sulfide capacity および phosphate capacity と呼ばれ、S や P の濃度の少ない領域ではほぼ一定の値となるので、各々スラグの脱硫能および脱磷能を表す物性値とみなすことができる。

これらの量は a_{O²⁻} に比例しているので塩基度の増大につれて大きくなる。式(3)もしくは(4)にしたがって脱硫もしくは脱磷反応を効率よく進行させるには、式(5)および(6)で与えた分配比を大きくすることが必要で、塩基度の増大は、これらの反応の双方にとって有利である。これに対し反応系の酸化ポテンシールに対応する反応界面の pO₂ への依存性は異なり脱硫反応は pO₂ が低い程、また脱磷反応は pO₂ の高い程有利である。

ところで、先にも述べたように、転炉は還元反応としての(3)を分離することにより脱磷と脱炭の酸化反応に専念できることになったが、近年は使用済みの転炉スラグの廃棄が困難な上にその有効利用の道もまだ狭く、スラグの発生量を圧縮する必要に迫られている。その一方では、低磷鋼への要求も強まってきている。このため転炉をその最も得意とする脱炭精錬に専念させ、スラグを用いる脱磷反応を切り離して専用の工程で処理する方向が検討されつつある。すなわち、脱硫と脱磷工程が高炉、転炉の双方から締め出され、溶鉄処理として位置づけられることになりつつある。その場合、脱硫と脱磷反応の pO₂ 依存性が反対であるため、原理的にはこの2つの工程を分離することが望ましい。しかし、現行の回分式反応操作では工程数が増えることにより多くのデメリットが考えられるので、これら2つの反応の同時処理を実現する方が良い。

そのために、式(5)および(6)より、 L_S と L_P が同時に一定値以上を与える条件を探すことになるが、もっとも正攻法の道は C_S と C_P が共に大きな値をもつ精錬剤を開発することである。

かくして、 $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{CaO}-\text{CaCl}_2$ 、 Na_2CO_3 系のフラックスが開発され、実用に供されつつある。これらを含む各種スラグの C_S の実測値や推定値を図 10 に示した⁽⁷⁾⁽⁸⁾。通常の $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系スラグに対して、ハロゲン化物を含む CaO 系は 1~2 桁高く、さらに Na_2O を含む系は数桁大きいことが推定される。

図 11 には CaO を過剰に含む CaCl_2 系フラックスを

図 10 種々の精錬剤の脱硫能比較。
1773 K におけるサルファイド・
キャパシティ。

図 11 $\text{CaO}-\text{CaCl}_2$ 系精錬剤による溶鉄の
同時脱硫脱磷。

用いた溶鉄の同時脱磷脱硫の例を示した⁽⁹⁾。脱磷反応を保証するための酸化剤として MnO_2 が加えられている。脱硫反応はいずれの条件でも極めて迅速に進行しているが、脱磷反応は添加物によって進行が異なっている。とくに MgO を添加した場合、脱磷速度が低下している。これは MgO の添加により溶解度が低下し、 CaO と MgO の懸濁量が増加して粘度が大きくなったためである。一方、本来 C_P を低下させる筈の SiO_2 や Al_2O_3 の添加が反応速度を大きくしているのは、逆に懸濁 CaO の溶解が促進され粘度が低下して、スラグ中の反応生成物の拡散速度が大きくなったためと推定される。

一般に、固体粒子を懸濁させた液体の粘度は Newton の粘性法則に従わない上に、この系の粘度の絶対値が極めて小さいために、本系の粘度は高温用に良く使われる通常の回転粘度計では測定できない。そこで、標準液との比較で測定した大体の粘度変化の傾向を図 12 に示した⁽⁹⁾。 CaCl_2 -30% CaO 融体を基準にした場合、 $\text{CaO}\%$ の増加は懸濁量を増すために粘度を大きくするが、 SiO_2 や Al_2O_3 の添加は CaO の溶解を促進して大きく粘度を下げる。 SiO_2 の効果が特に顕著である。なお基準融体の粘度の絶対値は 1623 K という製鉄反応系としては低温にも拘らず、常温の水に匹敵する程度の極めて小さい値である。

Na_2CO_3 系の場合も含め、これらのフラックスは C_S や C_P が極めて大きい上に、粘度が通常のスラグより 2 桁以上小さいことが、有効な溶鉄の同時脱硫脱磷処理を可能としている。

図 12 $\text{CaO}-\text{CaCl}_2$ 系融体(懸濁物質を含む)の粘度
に及ぼす Al_2O_3 および SiO_2 添加の効果。

4. 製鋼スラグ

(1) 滓化性

現行の転炉操業の主要目標は溶鉄中の磷を除去し、炭素濃度と温度を所定水準に調整して次工程に送りこむことにある。350トンの溶鉄に対して、15分足らずでほぼ $333 \text{ m}^3/\text{s}$ ($20000 \text{ m}^3/\text{min}$) の酸素(標準状態)を吹きこみ、15トン程の炭素をガス化する。この間に20トン程の生石灰を溶融し、珪素や磷をスラグ中に溶解し、最終的に40トン余りのスラグとして排出させる。

珪素の酸化に関しては問題はないが、高温になるため熱力学的に不利となる脱磷をいかに所定水準に達成させるかが重要な課題となり、式(6)で示されるPの高い分配比を保証するためにスラグの C_P と反応系の (p_{O_2}) をいかに高めるかが問題になる。それは製鋼スラグでは CaO/SiO_2 と FeO 濃度を高めることで実現されるが、 CaO 濃度を高めるには装入された生石灰をまずスラグに溶解(すなわち滓化)しなければならない。

薄板などのように炭素濃度を0.0数%にまで吹き下しても良い鋼種の場合は、スラグ中の酸化鉄濃度も高くなり、滓化が十分に進行するので脱磷にとって問題は少ない。しかし構造用鋼や一部の特殊鋼のように、炭素をたとえば0.2%以上で吹き止める必要のある鋼種の場合は、スラグ中の酸化鉄濃度は余り高くならず滓化も不十分になりがちなため、脱磷にとっては苛酷な条件になる。

このため、転炉による中・高炭素鋼の溶製には、吹錬の早い時期に脱磷反応を十分に進行させるための滓化促進剤を添加する。最も一般的に用いられるものは螢石(CaF_2)であるが、 CaO を溶解し、融点の低い液相を形成しかつ CaO の活量を高く維持し得る化合物として、カルシウム・フェライト、 B_2O_3 を含む化合物、アルミナ、 MgO 等が CaF_2 の代替用に試験されたこともある。

滓化反応の機構はつぎのように考えられている。吹錬反応の初期には Fe とともに Si が優先的に酸化されて $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 系融体を形成するが、融点の高い $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 相が強固な被膜となって固相 CaO 相を覆い、 CaO と融体の直接的接触を妨げる。この被膜にき裂があると FeO の CaO 固相への供給が可能となり CaO の滓化が進行する。 CaF_2 の存在や20%以上の FeO 組成では、この被膜がき裂の多い構造となって FeO の CaO 固相への供給を保証すると同時に、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 相自身の溶解をも促進すると考えられる。 CaF_2 は $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の溶解度を高め、この相の安定領域を狭めることに寄与する。同時に液相の粘度を下げ、諸成分の拡散速度を大きくすることによる寄与もあり得るが実証するデータは必ずしも十分ではない。ただ CaF_2 の添加は炉体レンガの寿命に明瞭な悪影響を及ぼすので、近年は CaF_2 を使用

しないで滓化促進を行う吹錬方法の適用がとくに積極的に進められている。

(2) エマルジョン

前述のように転炉における反応速度は極めて大きい、その要因としては、酸素ジェットと溶鋼面が接する超高温の火点の存在と溶鋼流の強力な攪拌の外に、大量の粒滴の発生による反応界面積の増大が挙げられる。スラグ層中に金属滴が懸濁分散している状態は Iron in Slag エマルジョンといわれ、脱磷のようなスラグ-金属反応では大きな寄与をなしていることが指摘されている。

エマルジョン相は熱力学的には不安定な相と考えられるが、酸素ジェットの作用により火点付近で定常的に生成され、吹錬期間中は一定量の相がほぼ定常状態を保って存在するといわれる。

この相の安定度を支配する要因として、(1)界面張力、(2)固体微粒子の存在、(3)気泡の生成、(4)スラグの粘性、(5)吸着膜の存在等が考えられる⁽¹⁰⁾。図9でも示したように、スラグ-金属界面で物質移動が活発に進行している時は、界面張力が極端に低下するために小さな外部からの力で容易に滴の生成分散が進行するだろう。スラグ中の FeO と金属滴中の C との反応による CO の生成と生長は、そのような外力となり得るばかりでなく、気泡の付着により密度の高い金属滴をスラグ相中に浮遊懸濁させるいは金属滴同志の合一を妨げるなどの効果によりエマルジョンの安定化に寄与する。 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ などの微粒子がスラグ-金属界面に付着することによっても金属滴の合一は妨げられる。スラグの粘度増加は懸濁粒子の沈降を妨げ、あるいは後述のように懸濁粒子の合一に際し、粒子間にはさまれた液相の逸出運動の抵抗を大きくする点で合一を妨げる。

スラグ-金属界面にはイオンが吸着されており、電気二重層の存在が考えられるが、金属滴が接近すると図13(a)のようにスラグは矢印の方向に排出される。しかし、この膜がある薄さに達すると、界面 aa' と bb' 間には電気二重層間の反発力が働く。これは「クサビ」効果といわれ⁽¹¹⁾、エマルジョンの安定化に寄与する。

このようなエマルジョン相は反応面積の拡大効果等に

図13 吸着層による泡の安定化作用。
(a) くさび効果、(b) マランゴニ効果

よる極めて大きな反応速度を保証するので、粉体の溶鉄への吹込みなど各種の冶金反応に積極的に活用されている。

(3) 泡立ち性

転炉の吹錬期間に炉内内容物が炉外にあふれ出る現象がある。これはスロッピングと呼ばれ、スラグや溶鉄の排出される量は数十トンに及ぶことがある。そのため、危険であるばかりか円滑な吹錬操作を損い、鉄の歩留りを下げる等、吹錬作業上最も厄介な問題といわれる。

この現象は炉内でのスラグ相の泡立ち現象(フォーミング)と密接な関係にあり、泡立ちにより膨張したスラグ相の高さに依存することが見出された⁽¹²⁾。泡立ち相も前節のエマルジョン相と同じく熱力学的には不安定な相であるが、定常的に存在させる幾つかの要因が考えられる。

まず、泡立ちの起きる条件は、気泡の発生速度と消滅速度の差で決まる。発生速度は、主として、スラグ中に懸濁する金属滴中の炭素と、スラグ中の FeO との反応による CO 気泡生成速度に依存するが、さらに泡の立ち易さ、(表面張力や粘度)、にも依存する。また、金属滴の量にも影響される筈で、これはスラグ-金属、エマルジョンの安定性に依存するともいえる。

一方、気泡の消滅速度を小さくし気泡の寿命を延ばす要因は、先のエマルジョンの項でも述べたように、粒滴の合一を妨げる諸要因と同様に考えられる。

図 14 は P_2O_5 を含む CaO-SiO₂ 系融体中の気泡寿命の測定結果⁽¹³⁾で、低温程、かつ P_2O_5 濃度の高い程、気泡が安定化されることが示されている。

P_2O_5 は表面活性であることが知られているので、 PO_4^{3-} イオン等を吸着した気泡同志にも図 13(a) のクサビ効果が考えられるが、さらに図 13(b) のマランゴニ効

果による安定化も考えられる。すなわち生長しつつある気泡が接近する時、気泡間の液相は矢印のように排出されるが、ab' の間で気泡の新しい面が形成されると、表面活性成分のこの部分への移動が bb' の方向に沿って急激に起こるために、液体の排出が抑制される。したがって、この効果は表面活性成分の拡散係数が大きい程現われ易く、粘性の大きい場合には起きない。 P_2O_5 , Na_2O , あるいは CaF_2 などの成分が流動性のよいスラグの泡立ち性を高める現象がこの効果で説明されるといわれる⁽¹¹⁾。

5. おわりに

鉄鋼製錬とスラグの物性がどのように係わっているかについて概説した。係わり方の意味を強調するために、プロセスの内容や背景の解説に紙数を費したので物性自身の面ではもの足りなさを感じる向きが多いかもしれない。その方々には別の解説を紹介したい⁽¹⁰⁾。

また、脱酸工程における非金属介在物とスラグ、連続鑄造におけるパウダーの諸特性、ESR 法におけるフラックスの役割などの重要な現象には触れることができなかった。何れも、最初に述べた精錬操作に不可欠の精錬材料としての位置づけが一層明確なケースであり、必要な特性を確定した上で、その特性を実現し得る組成を設計するという開発手法が基本的には採用されている。

今後は、そのような目的意識をもったデータの収集がさらに進められようが、とくに、熱の関係する物性値や界面現象に関連する物性値の集大成が望まれる。

文 献

- (1) たとえば、研野雄二：日本金属学会会報，17 (1978)，570。
- (2) 大森康男：西山記念技術講座，第 33，34 回，日本鉄鋼協会，(1975)，111。
- (3) E.T.Turkdogan：Met. Trans., 9B (1978)，163。
- (4) K.Taguchi：Proceedings of the Blast Furnace Conference, Arles, (1980)，16。
- (5) 満尾利晴，庄司武志：鉄と鋼，66 (1980)，S.255。
- (6) 大井 浩，野崎 努，吉井 裕：鉄と鋼，58 (1972)，830。
- (7) F. D. Richardson：Physical Chemistry of Metals in Metallurgy, Vol.2, Acad. Press., (1974)。
- (8) 大谷正康，徳田昌則，井上博文：鉄と鋼，66 (1980)，No.8，A137。
- (9) 井上博文，重野芳人，徳田昌則，大谷正康：日本学術振興会資料，19 委-10162, 1979.2.9。
- (10) 坂尾 弘，向井楠弘：鉄と鋼，63 (1977)，513。
- (11) V.I. ヤボイスキー著，荻野和巳，森 一美，大森康男訳，「鋼精錬過程の理論」，日本学術振興会，(1971)。
- (12) 立川正彬，島田彦彰，石橋政衛，白石惟光：鉄と鋼，60 (1974)，No.2，A 14。
- (13) C.F.Cooper and J.A.Kitchener：J. Iron Steel Inst., 193 (1959)，48，

図 14 種々の P_2O_5 濃度におけるスラグ中の泡の寿命と温度の関係。