



入門講座

鉄鋼プロセス編 -2

きれいな鋼をつくる

—精錬反応の熱力学入門(基礎)—

森 克巳
Katsumi Mori

九州大学工学部材料工学科 教授

How to Refine Steel -Introduction to Thermochemistry of Refining Processes-

1 はじめに

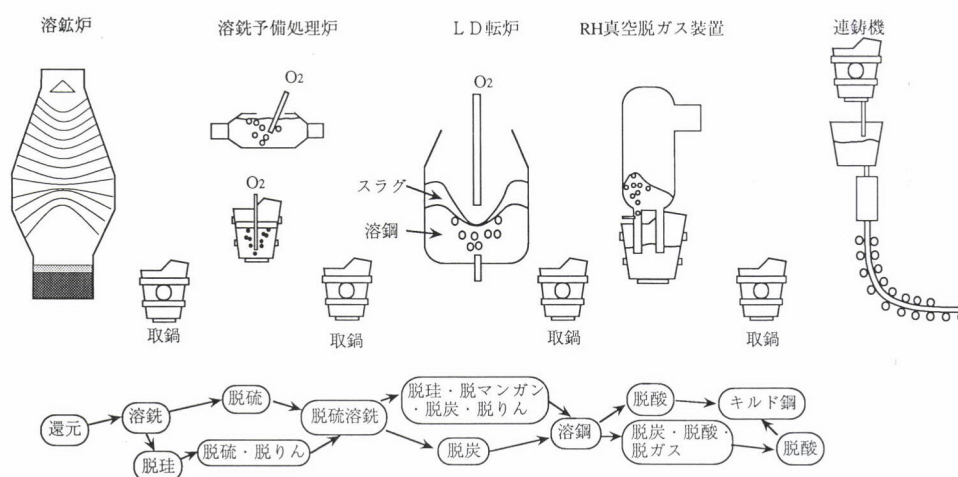
鉄鋼材料の強さや加工性は含まれる炭素濃度と密接に関係しており、鋼にとって炭素は欠かせない成分である。しかし、溶鉱炉で造られる銑鉄（以後、溶銑と呼ぶ）には下の表¹⁾に示すように4%前後の炭素（C）が含まれており、そのままでは炭素濃度が高すぎて、硬いが脆くて加工性に乏しく、鋳物用に利用される程度である。

C(%)	Si	Mn	P	S
4.4-4.6	0.46-0.57	0.37-0.66	0.09-0.19	0.028-0.036

鉄中の炭素濃度が低下するにつれて、その強度や延展性が増し、工業用材料として板や棒や管など色々な形状に加工できるようになる。Cをおよそ2%以下含むものを鋼と言ひ、製鋼プロセスとは一口で言えば溶鉱炉から出てくる溶銑から炭素を除き、目的の炭素濃度の鋼を造るプロセス

である。

溶鉱炉では鉄鉱石の還元だけでなく、鉱石やコークスなど原料中の不純物の一部が同時に還元され、溶銑中に混入するので、銑鉄には還元剤であるCをはじめ、多くの不純物が含まれている。なかでも、炭素（C）、珪素（Si）、マンガン（Mn）、りん（P）、硫黄（S）の5元素が主要な不純物元素である。C以外の不純物元素も鋼の機械的性質に影響するので、製鋼プロセスではCと同時にこれらの元素の除去も必要である。製鋼プロセスでの不純物の除去の基本は、硫黄という例外はあるが、鉄と不純物元素が持つ酸素との親和力の違いを利用して、不純物のみを優先的に酸化し、生成された酸化物を気体あるいはスラグとして溶鋼から分離する方法である。本稿では、製鋼プロセスにおける主要な不純物の除去挙動について主に熱力学的観点から解説する。



高純度鋼の製造時の溶鋼成分(wt %)の変化例²⁾

成分	溶銑	予備処理溶銑	溶鋼	溶鋼（連铸前）
炭素	4.45	3.88	0.009	0.39
珪素	0.38	tr	tr	0.19
マンガン	0.18	0.09	0.017	1.50
りん	0.082	0.008	0.005	0.002
硫黄	0.080	0.006	0.004	0.001

図1 製鋼プロセスのフローの概略図

2 現行の製鋼プロセスの例

鉄鉱石から溶鋼を得るまでにどのようなプロセスが利用されるのでしょうか。まず、その概略を現行のプロセスの例（図1）で見てみよう。一般的には溶銑の予備処理でまずSを除き（脱硫）、酸素上吹き転炉（LD転炉）でC、Si、Mn、Pを酸化除去する。酸化除去後に残る過度の酸素も鋼材にとっては欠陥の発生源となるので凝固させる前に除去（脱酸）しなければならない。必要に応じて成分調整のための後処理（取鍋精錬）や真空脱ガス処理が行われる。

溶銑炉で鉄鉱石を還元するのに炭素が（コークスとして）使われている。このことは見方を変えると、Cは鉄鉱石中の酸素により酸化されたことと同じである。すなわち、酸素は鉄よりCの方と結合し易い性質（親和力）が強いことを示している。さらに、酸素はC以外の他の不純物に対しても大きな親和力を持っている。そこで、溶銑と酸素を接触させると、溶銑中の不純物元素の酸化が始まる。ガスー溶鉄ー

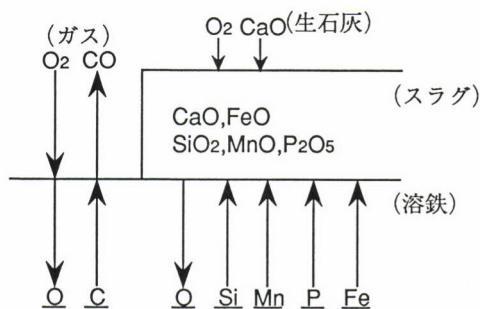


図2 酸素吹錬時の各元素の酸化挙動の概念図

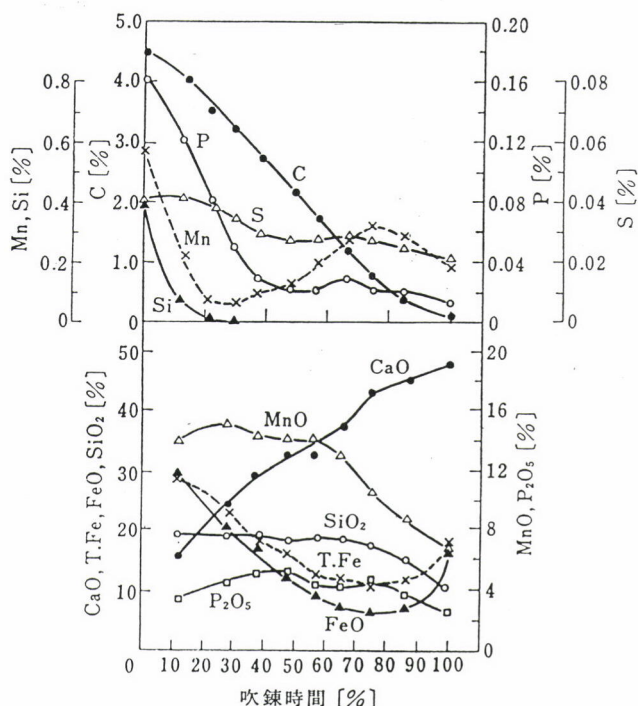


図3 LD転炉吹錬中の鋼浴、スラグ成分の変化

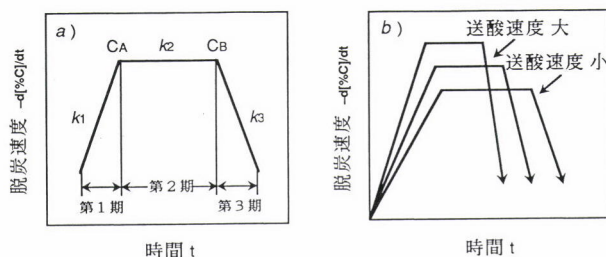


図4 転炉での脱炭速度の経時変化と送酸速度の影響

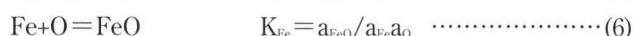
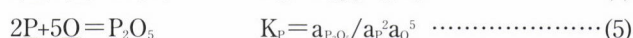
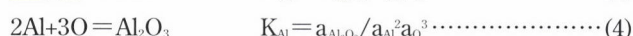
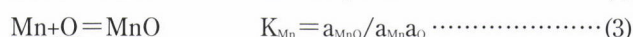
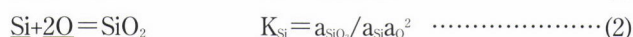
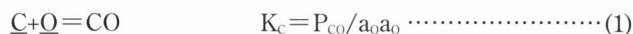
スラグ間の元素の動きの概略を図2に示す。Cは酸化されると一酸化炭素（CO）ガスとして溶鋼から分離され、Si、Mn、PはSiO₂、MnO、P₂O₅として別途供給された生石灰（CaO）とスラグを形成し、溶鋼上に別の相として分離される。

LD転炉での溶鋼及びスラグ組成の経時変化の一例を図3³⁾に示す。溶銑について見ると、酸素を吹き付けるとまずSi、Mnの酸化が起こり、少し遅れてC、Pの酸化が始まり、Sはほとんど変化していない。各不純物の酸化に対応してスラグ組成は変化する。

このときの、脱炭速度の経時変化を模式的に示したのが図4⁴⁾である。吹錬開始時は供給された酸素の大部分はSi、Mnの酸化に費やされるので、脱炭速度は小さく、Si、Mn濃度が低下するにつれてCの酸化に利用できる酸素量が増え、脱炭速度も増大する。中間域では送酸速度に応じた一定の速度となり、吹錬後期には溶鋼中の炭素濃度の低下につれて減少する。脱炭速度は酸素の供給速度（送酸速度）が大きいほど大きくなる。このように各元素の酸化挙動の違いがどのような仕組みで起こるのか考えてみよう。

3 酸素と不純物元素の親和力

酸化精錬で利用される酸素の形態には図2に示すように気体酸素、鉄中に溶解している酸素あるいはスラグ中の酸化鉄がある。これら3者の間には一定の平衡関係が存在するので、熱力学的平衡問題を取り扱う場合には、いずれか一つを考えれば十分である。ここでは次式のように溶鉄中の酸素との反応を考える。



ここで、 K_i は成分*i*の酸化反応の平衡定数であり、鉄中の各元素と酸素の濃度間の平衡関係を表すもので、酸素との親和力の尺度と見ることが出来る。この値が大きいほど親和力が大きいことを意味する。この値は物質毎に異なり、

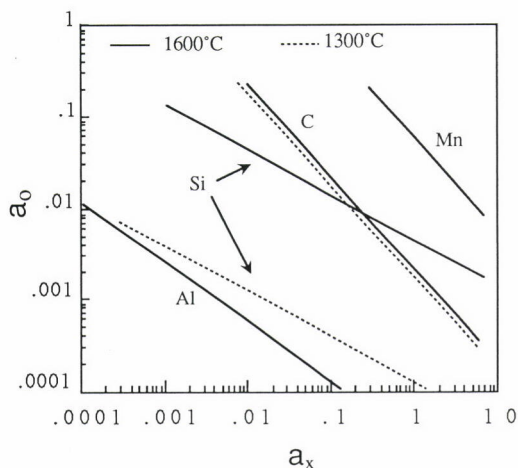


図5 溶鋼中の酸素と不純物元素間の平衡関係

また、温度が変われば変化する。 a は活量と呼ばれ、正確には組成、温度によって変化するが、溶鉄中の不純物のように濃度が小さい時はほぼ質量パーセント（以後、単に％で表示する）に等しいと見なすことが出来る。酸化物の活量は純粋物質のときを1とし、スラグ中ではその活量は濃度の低下とともに小さくなる。

例として、学振推奨値⁹⁾を用いて純酸化物と平衡する溶鉄中の酸素、不純物元素間の平衡関係を活量を用いて示したものが図5である。図中の実線は1600℃、破線は1300℃の場合である。不純物の濃度が減少すると平衡する酸素活量（すなわち酸素濃度）が増大することが分かる。また、温度が低下すると直線の位置は下方に移動するので、同じ a_0 でも、平衡する不純物濃度は下がることになる。図5では純酸化物との平衡なので、計算では酸化物の活量は1または $P_{CO}=1\text{atm}$ の場合であるが、生成される酸化物がスラグ中に溶解している場合、その濃度に応じて酸化物の活量も1より小さくなり（例えば、 $a_{SiO_2} < 1$ ）、それぞれの該当する直線は純粋な酸化物の場合よりさらに下方に位置を変え、したがって、温度を下げた場合と同様に平衡する a_0 は小さくなる。不純物の酸化物活量はスラグの成分、組成によって大きく変化することが知られており、除去したい成分の酸化物活量が低いスラグを選択することが重要である。

図5を用いて不純物元素と酸素との親和力の比較を行って見よう。例えば、1600℃で各元素の濃度が活量1（たとえば、 $a_0 = a_{Si} = 1$ ）に相当する場合で比較してみると、図よりMn、Si、C、Alの順に平衡する酸素活量、 a_0 、が低下する、すなわち、この順序で酸素との親和力が大きくなることを意味している。平衡定数は温度によって変化する。図より K_C の温度変化は小さいが、これに比べて K_{Si} の温度による変化は大きく、その結果、溶鉄温度に近い1300℃（破線）では1600℃の場合とは逆に、Si線の方がC線より下方になり、CとSiの酸素との親和力が逆転する。いくつかの元素が共存する場合には、酸素は与えられた濃度条件

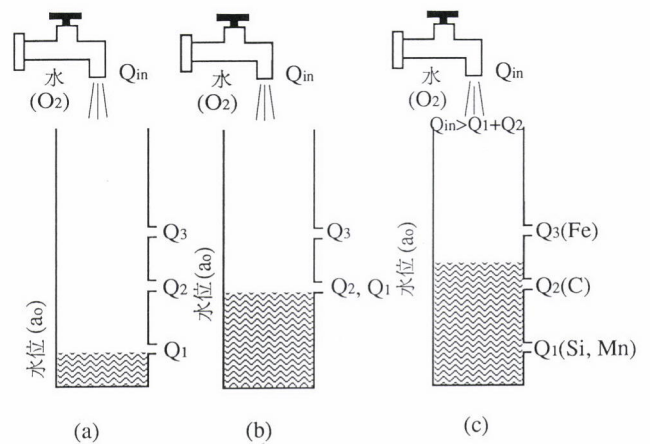


図6 送酸速度と酸化挙動の関係の概念図

で一番小さい a_0 をもつ元素（酸素との親和力が一番大きい元素）と結び付く（反応する）性質がある。

4 厄介者の除去（不純物元素の酸化挙動）

4.1 脱炭反応

前述の溶鉄組成では図5からSiと平衡する酸素活量、 a_0 （Si）、が一番小さいので、実操業では図3に見られるようにSiの優先酸化が生じる。この時期にMnが同時に酸化されるのは、温度の影響の他に、前述のように、 SiO_2 飽和スラグ中で $a_{MnO} \ll 1$ となり、反応初期に a_0 （Si） $= a_0$ （Mn）となるためである。Siの酸化が進み、その濃度が減少するにつれて、平衡する a_0 が a_0 （C）まで増大すると、炭素の酸化が始まる。

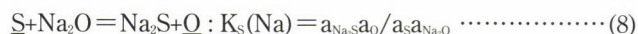
これを形を変えて見てみよう。いま、図6（a）のように異なる位置にいくつかの出口がある水槽を考える。給水量を Q_{in} 、各出口の排出能力を Q_1 、 Q_2 、 Q_3 とする。給水量が少ない時には（ $Q_{in} < Q_1$ ）、空の水槽に水を入れ始めると水位が上昇し、一番下の出口の位置に達すると、水は一番下の口からのみ出て行くであろう。ここで、水を酸素に、水位を a_0 に、排水量を不純物の酸化速度に置き換えると、出口の位置は各元素と平衡する a_0 に相当する。酸化により濃度が減少するとそれに応じて a_0 が上昇するが、これは出口の位置が上昇することを意味する。図6（b）のように出口1と出口2の位置が同じ高さになると水は両方の出口から流れ出る。すなわち、同時酸化が始まる。出口1をSi、Mnに、出口2をCに置き換えると、これは図3の転炉炉内反応の挙動と一致する。

$Q_{in} \gg Q_1$ では水位は急速に上昇し、図6（c）のように比較的早い時期から2番目の出口からも水が流れ始めるであろう。すなわち、LD転炉のような高速吹錬の初期条件はこのような状況に近い。吹錬中期の脱炭速度が一定の時期は $Q_{in} < Q_1 + Q_2$ （ $Q_{O_2} < Q_C$ ）の条件に相当する。これは、

送酸速度が反応界面へのCの供給速度より小さいことに相当するので、このような状況下では送酸速度を上げること、脱炭速度の上昇も期待できる（図4b）参照）。なお、各出口の排水能力 Q_{out} は不純物元素の反応界面への供給速度に対応しており、元素の濃度が高いほど、溶鋼の攪拌が強いほど大きな値となる。通常のLD転炉では攪拌が不十分で、最近では炉の底部から少量のガスを吹き込む上底吹き転炉が主流となっている。

4.2 硫黄は異端児（脱硫反応）

図1に示したように実操業ではSの除去（脱硫）は脱炭前に行われる。なぜ、CやSiと同様に転炉で除去出来ないのでしょうか。溶鉄中のSはスラグ中の Na_2O や CaO などアルカリ金属（Na、K）またはアルカリ土類金属（Mg、Ca、Ba）の酸化物と反応して、それら金属の硫化物を生成する傾向が強く、その反応は次式のように表される。



ここで、 K は平衡定数である。したがって、脱硫が進行する際、同時に酸素が放出されるのが特徴であり、 a_O が低いほど反応は右向きに進行し易くなる。

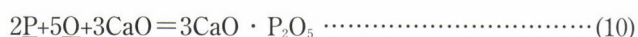
通常、 CaO や CaS などはスラグを形成するので、脱硫反応はスラグー溶鉄間のSの分配反応と見ることができる。 a_{CaS} や a_{Na_2S} の値はスラグ中の硫黄濃度にほぼ比例するので、スラグと溶鉄間のSの分配値 L_s は以下のように定義される。

$$L_s = (\%S) / [\%S] = c \cdot a_{CaO} / a_O \quad (9)$$

ここで、 $()$ はスラグ中の、 $[]$ は溶鉄中の濃度を示し、 c はスラグ組成、温度で決まる定数である。 L_s はスラグがどれだけSを吸収出来るかを示す尺度であり、 CaO や Na_2O 濃度の高いスラグほど、また、 a_O をできるだけ小さくするほど、 L_s が増大し、スラグに移行するS量が増えるので、脱硫反応は進行し易くなる。したがって、脱硫にはスラグの選択と共に、雰囲気還元性条件に保つことが重要であり、この結果、酸化雰囲気の転炉より、炭素濃度が高く、 a_O が低い溶鉄から脱硫することが有効である。

4.3 脱りん反応

りん（P）の除去反応自体は（5）式に示すようにCやSiと同様に酸化反応であるが、実操業上はSの場合と同様にアルカリ土類金属またはアルカリ金属酸化物を考慮した次式のような反応を考える方が分かり易い。



さらに、スラグの脱りん能の尺度となるスラグー溶鋼間の

Pの分配値 L_P は次式で表される。

$$L_P = (\%P) / [\%P] = b \cdot a_{CaO}^{3/2} a_O^{5/2} / \gamma_{P_2O_5} \quad (11)$$

ここで b は温度、スラグ組成で決まる定数である。

$\gamma_{P_2O_5}$ はスラグ中の P_2O_5 の活量係数で、 $a_{P_2O_5} = \gamma_{P_2O_5} \cdot x_{P_2O_5}$ の関係があり（ $x_{P_2O_5}$ はスラグ中の P_2O_5 のモル分率）、その値はスラグ組成に強く依存している。

製鋼温度ではりんと酸素の親和力はそれほど大きくないが、 CaO など塩基性酸化物が多いスラグ中では $\gamma_{P_2O_5}$ が著しく低下する。この結果、りんの酸化除去に必要な a_O （P）が低下し、CやSiと同様にLD転炉でも除去することが可能である（図3参照）。しかし、一般的な製鋼スラグ（FeO- CaO - SiO_2 系）では $\gamma_{P_2O_5}$ がそれほど小さくないので、精錬に必要な a_O （P）はかなり大きくなる。その結果、生成されるスラグ中の酸化鉄濃度が増大し、鉄の歩留りが低下する。このことはさらに後述の脱酸剤の消費量の増大をまねくので、LD転炉のみで極低りん鋼を溶製することは技術上難しく、経済的にも好ましくない。

4.4 同時脱りん・脱硫

一方、現行の製鋼プロセスでは図1に示したように、溶鉄予備処理で同時脱りん・脱硫が実施されている。Siと同様に（10）式の平衡定数も温度の低下で著しく大きくなり、低温ほど脱りんに有利になる。さらに、 CaO や Na_2O が共存し、 $\gamma_{P_2O_5}$ が小さい条件下では、 a_O （P）が低下し、溶鉄段階でのPの酸化除去が可能となる。しかし、Siが共存するとまずSiが優先的に酸化され、生成した SiO_2 が CaO と結び付くので、 P_2O_5 と結合する CaO が少なくなり、脱りんが妨害される。したがって、溶鉄中のSi濃度を予め低下させておくことが溶鉄脱りんの前提条件である。

溶鉄の同時脱りん・脱硫の原理を L_P 、 L_s と a_O の関係で示した図7⁶⁾で説明しよう。（9）（10）式から明らかなように、 a_O が増大すると L_P は増大するが、 L_s は低下する。すなわち、 a_O は L_P と L_s に対して正反対の効果を持っている。脱りんの

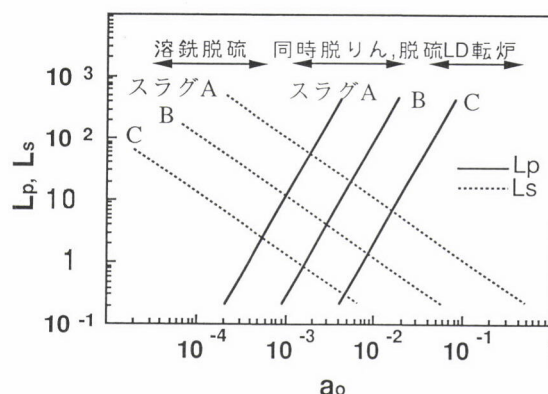


図7 L_P 、 L_s に及ぼす酸素活量の影響

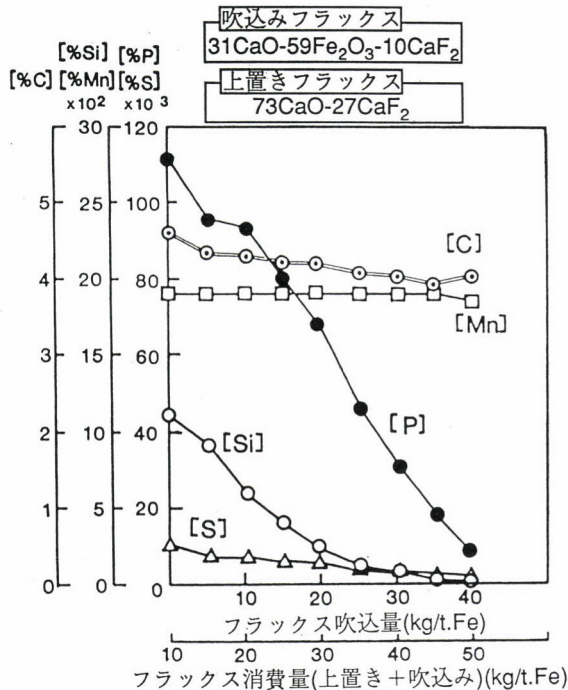


図8 石灰系フラックスによる溶銑の同時脱りん・脱硫処理の結果

ためには a_0 が大きい条件（酸化条件）が、脱硫のためには、逆に a_0 が小さい条件（還元条件）が望ましいことになる。したがって、同時脱りん・脱硫のために L_P と L_S の両者が同時に大きな値となるような a_0 と、スラグ組成の選択が重要である。都合の良いことに、CaOやNa₂O系スラグは脱りん作用が大きい場合、脱硫作用も大きい傾向がある^{7, 8)}。例えば、図7の同時脱りん・脱硫と記した領域の a_0 の条件では、スラグAは比較的大きな L_P と L_S 値を持ち、同時脱りん・脱硫の可能性がある。

73%CaO-27%CaF₂スラグを浴面上に、31%CaO-59%Fe₂O₃-10%CaF₂フラックスを少量の酸素ガスでインジェクションした場合の溶銑予備処理の実操業結果を図8⁹⁾に示す。図より脱炭に優先して脱りん、脱硫が進行することがわかる。この結果、転炉プロセスは脱炭反応が主となり、少量のスラグを用いるレススラグ吹錬が実施され、LD転炉での負担の軽減やスラグの発生量の低下にも役だっている。

5 酸素は両刃の剣（脱酸と介在物）

これまでは溶銑中の不純物の除去について話してきたが、ここで、新しい問題が生じる。すなわち、酸素は不純物を酸化するのに不可欠であるが、吹錬終了時に炭素濃度の低下につれて溶鋼中の酸素濃度は必然的に高くなる。ところが、固体鉄中の酸素の溶解度は非常に小さいので、過剰の酸素は共存するCと結合してCOガスとなり、凝固の際にこれが気泡となって鋼中に取り残された場合を想像してみよう。冷蔵庫で作った氷をみると一部白濁しているこ

とと同様のものである。氷の場合、氷の外周部がさきに固まり、水中に溶解していた過剰の空気が氷の中に気泡をつくるが、鋼の場合のCO気泡の発生がこれと同様の現象にあたる。酸化精錬後何も処置しなければ、極端なことを言えば、スポンジ状の鋼ができあがる。これでは材料として使い物にならない。

そこで、CO気泡の生成を抑制するには当然発生源を絶つことが一番よいが、酸化精錬では酸素濃度を下げることが出来ない。では、炭素濃度を十分に下げることがどうであろうか、仮にCOの生成は抑えられたとしてもさらに別の問題が残る。すなわち、Cがないときは酸素は鉄と結合して酸化鉄となり鋼中に非金属介在物として残存し、鋼の特性を劣化させる。転炉における精錬ではCとOをとともに低濃度にすることはできないので、吹錬後に過剰の酸素を取り除く方法、すなわち、吹錬後の脱酸処理を行う必要がある。

第3章で鋼中の不純物を除くのに酸素を用いたが、これは酸素とそれらの不純物元素との親和力が大きかったためである。そこで、酸素との親和力がより一層強い元素（酸素と反応して酸化物を形成し易い元素）を溶鋼に添加すれば、酸素はその元素の酸化物として固定される。生成された酸化物は溶鋼に比べて比重が小さいので、生成後溶湯面上に浮上・分離する。

図5をもう一度見てみよう。Alと酸素の親和力は大きく、低濃度でも平衡する a_0 が、CやSiと平衡する a_0 に比べて十分に小さい。そこで、溶鋼にAlを添加すると、まずAlが酸化され、鋼中の酸素はアルミナ（Al₂O₃）の生成に費やされ、酸素濃度の低下をもたらす。このようにAlは酸素の有害な性質を弱体化するので、さしずめ、酸素キラーといえる（このようにAlで強制的に脱酸した鋼はアルミキルド鋼と呼ばれる）。脱酸生成物の一部は凝固の際、非金属介在物として鋼中に残存する。これをすべて除くことが理想ではあるが、現実ではそれは不可能に近く、介在物の除去は製鋼技術者の永遠の課題であろう。

6 ガス成分は不満分子（真空脱ガス処理）

上記の不純物のほかに、さらに鉄中には水素(H)や窒素(N)など気体成分があり、丁度、COの場合と同じように液体中と固体中では溶解度に違いがあるため、凝固時に過剰の水素、窒素は気泡として分離する。溶鋼中の水素、窒素の溶解度は下の式から推定されるように接触する雰囲気中の水素や窒素分圧の平方根に比例する。（ジーベルツの法則）

$$1/2H_2 = H : [\%H] = K_H \cdot P_{H_2}^{1/2} \dots\dots\dots (13)$$

$$1/2N_2 = N : [\%N] = K_N \cdot P_{N_2}^{1/2} \dots\dots\dots (14)$$

したがって、実操業では図1に示したように溶鋼を凝固さ

せる前に真空脱ガス処理が行われる。図1には真空装置の一例としてRH真空脱ガス装置の概略¹⁰⁾を示したが、上部の槽内を真空にすると、溶鋼の一部が吸上げられる。このとき2本の足の一方に下部からガスをいれると2本の足の部分で密度差が生じ、ガス吹込みのある方で上向きの、もう一つの足では下向きの流れが生じ、真空槽と取鍋間で溶鋼の循環が始まる。真空下に曝された部分で脱水素、脱窒がなされる。

COガスについても、溶鋼中のCとOの濃度積、 $[\%C] \cdot [O]$ 、は P_{CO} に比例するので、雰囲気中の P_{CO} を低下させることで、CとOの濃度積が $P_{CO}=1\text{atm}$ の平衡値以下になり、CとOの同時除去が可能である。脱炭プロセスの終了後、脱酸剤を添加せずに、未脱酸の状態の溶鋼をRH及びDH装置で真空処理した場合の酸素と炭素濃度の変化の一例を図9¹¹⁾に示す。COガスとしての脱酸は反応生成物が気体として溶鋼から除去されるので、反応生成物で鋼が汚染されることがない。また、酸素量も低下しているのので、後のAl脱酸によって生成される非金属介在物の量も減少させることができるので、高純度が要求される鋼の製造では真空脱ガス装置は脱炭、脱酸用にも積極的に使用されている。

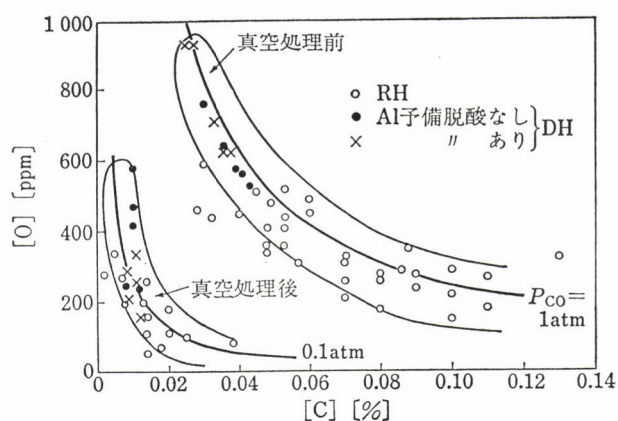


図9 真空脱ガス処理前後の[C]と[O]の関係

7 おわりに

溶鉱炉から出てくる溶銑から鋼を製造するまでには各社各様のプロセスが採用されている。本稿では主に熱力学的立場からその基本プロセスについてできるだけ数式を使わず説明することを心がけた。その結果、説明不足の箇所や

正確さを欠く表現がある点はご了承願いたい。実操業では、いかに良質の物を、いかに効率的に製造するかが問題である。その点からは、さらに、反応速度や流体力学的観点からの検討やスラグや溶鋼の物性値なども必要であろう。さらに詳しく知りたい方は文献欄に示した参考書¹²⁻¹⁵⁾を参照されたい。

本稿が製鋼プロセスの理解に少しでもお役に立てば幸いである。

引用文献

- 1) 鉄鋼便覧 (第3版), 第2巻製銑・製鋼, 日本鉄鋼協会編, (1979), p.464, 丸善
- 2) 第100・101回西山記念技術講座, 攪拌を利用した最近の製鋼技術の動向, 日本鉄鋼協会編, (1984), p.244
- 3) 鉄鋼便覧 (第3版), 第2巻製銑・製鋼, 日本鉄鋼協会編, (1979), p.471, 丸善
- 4) 鉄鋼製造法 (製銑・製鋼), 日本鉄鋼協会編, (1972), p.551, 丸善
- 5) Steelmaking Data Sourcebook, ed. Japan Soc. for Promotion of Sci. & Techn., (1988) Gordon & Breach
- 6) 徳田昌則: 鉄と鋼, 69 (1983), p.1699
- 7) I.P.Rachev, F.Tsukihashi and N.Sano: Metall.Trans.B, 22 (1991), p.333
- 8) N.Sano: Proc. of the Elliott Symp. on Chemical Process Metallurgy, (1991), p.173
- 9) 融体精錬反応の物理化学とプロセス工学, 鉄鋼基礎共同研究会融体精錬反応部会編, (1985), p.228
- 10) 鉄鋼製造法 (製銑・製鋼), 日本鉄鋼協会編, (1972) p.760, 丸善
- 11) 鉄鋼便覧 (第3版), 第2巻製銑・製鋼, 日本鉄鋼協会編, (1979), p.674, 丸善
- 12) 鉄鋼便覧 (第3版), (I 基礎編, II 製銑・製鋼), 日本鉄鋼協会編, (1979), 丸善
- 13) 松下幸雄, 他: 冶金物理化学 (1970), 丸善
- 14) 第122・123回西山記念技術講座, 融体精錬反応の基礎と応用, 日本鉄鋼協会編, (1988)
- 15) 第143・144回西山記念技術講座, 最近の高純度鋼溶製技術の進歩, 日本鉄鋼協会編, (1992)

(1995年12月4日受付)