

ス ラ グ の 問 題

森 一 美 ・ 松 下 幸 雄

1. 序

鉄鋼の製錬は大別して銑鉄と鋼の製造を対象とし、製鉄資源の溶鉱炉による還元溶融が銑鉄の製造、銑鉄および鉄屑の酸化製錬が鋼の製造といえる。すなわち、酸化鉄系鉱石をコークスの燃焼生成ガスで還元し、多孔質海綿鉄が炭素を吸収しながら溶融して、スラグによる成分調整を受けたものが銑鉄であり、これを酸化脱炭した後、所望の還元度に収めたものが鋼である。鋼の製造に当てる銑鉄は製鋼用銑と呼び、鋳物に充当するものと化学組成を異にするからとくに区別している。

上記2種類の製錬は、銑鉄が鋼への道程として中間製品であるに比し、鋼は鉄鋼材料用最終製品である点で物理化学的な製錬反応過程もいちじるしく異なる。したがって、これに関与するスラグの組成、性質、反応性などにも差異を伴うが、これらのおおの概観しつつ相互のちがいを明らかにしスラグを通してみた問題点の所在を述べてみたい。

2. 意義と問題点

溶鉱炉製錬法では、鉄鉱石の夾雑物（これを脈石と称する）、溶剤として添加する石灰石（近時は自溶性焼結鉱または石灰焼結鉱といって、粉鉱石を焼結する際あらかじめ10%前後の石灰を添加してしまい、鉄鉱石と別個にそれを装入することは少なくなっている）、コークスの灰分などが結合してスラグを生成する。われわれが溶鉱炉スラグと称しているものは、炉床（湯溜り部）の出滓口または出鉄口から排出されたスラグを指し、この外観、組成および性質などによって炉況を判断して作業指針を作製している。これは日常作業できわめて重要なことであり、所望の銑鉄成分に適したスラグ組成であること、溶融点が十分に低く流動性が良好であること、溶鉱炉の特徴ともいべき十分に高い脱硫機能を有することが要望される。これらはすべて出鉄された銑鉄の成分との関連で議論することになる。ここで重要なことは、溶鉱炉のようなタテ形の閉じたシャフト炉では最終スラグの性質はある程度分かっている生成過程がよく分からないということである。たしかに、鉄鉱石の還元に伴う軟化溶融、銑鉄の生成と不離の関係を保ちながらスラグが生成し、シャフト（炉胸部）下部からボッシュ（朝顔

部）にかけて未還元酸化鉄の残留したスラグの存在が想像されている。いわゆる溶鉱炉スラグはきわめて微量の酸化鉄を含有するに過ぎない（もっとも微量酸化鉄の定量分析には困難を伴う）から、前記をボッシュ・スラグと称して区別するのが普通である。そこで問題になるのは、従来は炉外に排出されたスラグが作業の目安となり研究の対象となっていたが、かかる生成から排出までの一貫した推移を十分に把握しなければならないということである。これは任意の位置から任意の時間に炉内試料を採取することを要する。これは本所の試験高炉や八幡製鉄技研の小形高炉でいろいろな角度から試験研究が試みられたことである。

一方、製鋼についてみるとかなり問題点の所在が異なる。それは炉内試料の採取が一般に容易であるから、製鋼の初期から仕上期さらには出鋼から造塊と時間推移に応じたスラグの物理化学的変化を明確にすることができるとして作業に反映させたものをスラグ・コントロールと称し、鋼の成分を所定の範囲に収めるための必要要件である。しかし、鋼は化学組成が規格値に合致するからといって事足りるものでなく、インゴット内の成分偏析、結晶粒度、スラグ・インクルージョンと称せられ清浄度をきめる混在不純物、ガス成分の残留などが問題となり、これが加工後の鋼材性質にいちじるしい影響をおよぼすことを考慮しなければならない。鋼は用途に応じ仕上期の脱酸程度を変えるのが通例で、上記スラグ・インクルージョンの生因の一つはこの脱酸処理にもとづく。これは製錬スラグとは区別されるが、とにかく鋼から分離せずに残留したもので組成、構造、性質などがスラグに類似し、この本性をよく調べることが当面の課題とされている。

3. 組成および構造

鉄鋼製錬スラグは主として SiO_2 、 CaO 、 MgO 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MnO 、 P_2O_5 などの酸化物から構成されているものであるが、このほか少量の硫化物、弗化物、炭化物も含まれることがある。その実際の組成は製錬炉の種類によって非常に異なる。たとえば溶鉱炉製錬スラグの基本系は $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ であり、また平炉製鋼スラグは塩基性の場合には $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ 系、酸性の場合

合は FeO-MnO-SiO₂ 系, また純酸素転炉スラグは CaO-P₂O₅-FeO 系を主体とするものである。

しかしながら実際問題を考える場合にはこれらの基礎系のほかにさらに他の副成分をも考慮する必要がある。たとえば塩基性平炉スラグでは酸化鉄として FeO のほかに Fe₂O₃ が必ず存在し, また耐火物から MgO が入り, さらに脱磷反応に伴って P₂O₅ も存在する。したがって製鋼スラグは実際にはきわめて複雑な多元系であり, 実際の性質とか反応性をみる場合には類似の性質の成分をまとめ, (CaO+MgO+MnO)-(SiO₂+Al₂O₃+P₂O₅+Fe₂O₃)-FeO のような擬三元系として扱うという方法がとられている。

このようにしてスラグを構成する各酸化物成分は類似の性質を示すいくつかのグループに分類できるが, これら酸化物の挙動を支配する最大の要因は第 1 表に示した

第 1 表 酸化物の酸, 塩基の強さ

酸化物	$I=2z/a^2$	分類
P ₂ O ₅	4.3	酸性
SiO ₂	3.16	
TiO ₂	2.08	両性
Al ₂ O ₃	1.90* 1.66**	
Fe ₂ O ₃	1.50	
Cr ₂ O ₃	1.44	
Ti ₂ O ₃	1.37	
MgO	0.95	
FeO	0.87	
MnO	0.83	
CaO	0.70	
Na ₂ O	0.36	

* 配位数 4

** 配位数 6

金属イオンと酸素イオン間の結合の強さ ($I=2z/a^2$) である。ただし, a は両イオン間の距離で, z は金属イオンのイオン価である。この I によって酸化物は塩基性, 酸性および両性酸化物に分類される。すなわち塩基性酸化物は O²⁻ を与えやすいもの, 酸性酸化物は塩基からの O²⁻ と結合しようとする性質の強いもの, また両性酸化物はその中間の性質のものである。ただしこの性質は連続的なものであり, 第 1 表において上位のものほど酸性が強く(塩基性が弱く), 下位に下がるほど酸性が弱く(塩基性が強くなる)。したがって, 理論的に厳密ではないが, 酸化物成分は普通第 1 表のように分類されている。

これらの酸化物から構成される全体としてのスラグの化学的性質を端的に示すものとしてスラグの塩基としての強さ, すなわち塩基度が定義されている。従来から最も一般的に用いられてきたのは $V=(\% \text{CaO})/(\% \text{SiO}_2)$ であるが, さらに $V'=\Sigma(\% \text{塩基})/\Sigma(\% \text{酸})$, あるいは

これらの成分に酸, 塩基の相対的な強度を示す因子をつけたものがあり, スラグの脱硫や脱磷の機能を示す目安を与えるものとして用いられてきた。しかしながら, これらの塩基度の表示法はあくまで便宜的のものでその理論的根拠は薄弱なものであった。たとえば第 1 表に示した個々の酸化物の酸, 塩基の強さとスラグ全体の塩基度との関連性が明らかでなく, また各酸化物をはっきりと酸性酸化物と塩基性酸化物とに区別し, その分析組成から機械的に塩基度を求めており, したがって TiO₂ や Al₂O₃ のような酸, 塩基の中間の強さをもつ成分を多量に含むスラグの塩基度を表示することが困難であった。

最近このような表示法とはまったく別にスラグ中の $\text{Fe}^{3+}/\Sigma \text{Fe}$ の変化を用いた塩基度の新しい定義が行なわれ, その一般式としてつぎの塩基度表示式が提出された。 $B_L = \sum_i a_i N_i$ (a_i は各成分に関する常数で, 第 2 表に示す。 N_i は各成分のモル分率) 実際スラグのように組成

第 2 表 常数 a_i の値

成分	a_i
SiO ₂	-6.3
TiO ₂	-5.0
Al ₂ O ₃	-0.2
FeO	3.5
MgO	4.0
MnO	4.8
CaO	6.1

が限定されるときは a_i に修正をして wt% をそのまま用いることができる。たとえば溶鋸炉スラグの塩基度はつぎの式で表わすことができる。

$$B_L = 0.066(\text{CaO}) + 0.061(\text{MgO}) - 0.065(\text{SiO}_2) - 0.001(\text{Al}_2\text{O}_3)$$

製錬反応に関連してわれわれが取り扱うスラグは液体状態のものであるが, これが液体論の立場からどのような性質をもっているか, その構造がどのようにになっているかを理解しておくことはスラグを扱う場合に重要なことである。これについて以前は分子論的な考え方が行なわれ, 電気的に中性な単独の酸化物およびそれらの化合物が存在するものと考えられてきたが, 近年になり溶融スラグの物性論的研究が盛んに行なわれ, スラグは溶融塩と同じようにイオン解離していることが明らかになった。

塩基性酸化物 CaO, MgO, FeO などは陽イオン Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ と陰イオン O²⁻ に電離し, SiO₂ などの酸性酸化物はこの O²⁻ をとって種々の形の陰イオンとなる。もともと SiO₂ は純粋状態では SiO₄ 四面体を一つの単位とした網目構造を造るが, これに塩基性酸化物 MO を添加すると次第に Si-O-Si が切れ, MO 10~20mol% 以上では SiO₂ は鎖状あるいは輪状の巨大なイオンになる。その形も Si₉O₂₁⁶⁻, Si₆O₁₅⁶⁻, Si₃O₉⁶⁻, Si₂O₇⁶⁻, SiO₄⁴⁻ のように次第に小さく変わってゆく。MO/SiO₂(モル比) = 2/1 くらいでは Si は O で飽和し, ついに単独の O²⁻ が存在するようになる。溶けたスラグ中で SiO₂ がこのように複雑な形のイオンに解離していることはスラグが他の液体とはかなり異なった性質をもつ理由である。

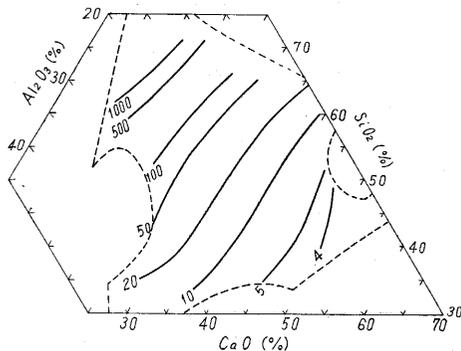
4. 性 質

以上のようなイオン性の液体としてのスラグの性質は電気伝導度の測定や電解の実験によって確かめられたものであるが、電導度の測定はこのほか電気製鉄法のような電気炉操業でスラグを抵抗発熱体とする場合には實際上必要な資料を与えるものであって、この見地から最近いくつかの研究が報告されている。

電導度は一般に温度上昇とともに大きくなる。普通の珪酸塩系のスラグは陽イオンによるイオン電導を行ない、この電導度は $0.1 \sim 1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ の大きさである。しかし FeO, MnO, TiO₂ などの電子半導体酸化物を多量に含むものでは電子電導が行なわれ、電導度が $10 \sim 100 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ と非常に高いのが普通である。砂鉄の電気炉製錬におけるスラグの抵抗加熱の状態や高チタンスラグの高い電導度による電気炉操業の困難性が含チタンスラグの電導度測定によって明らかにされている。

最近新しい溶接法としてエレクトロスラグ法が登場してきたが、これはスラグの抵抗加熱を利用するものであり、また製鋼においてスラグの電気分解による電解製鉄法が発明された。いずれもイオン性溶液としてのスラグの性質に立脚したものであり、今後いろいろの分野への応用が期待されよう。

実際操業においてスラグの機能に関連した最も重要な性質は粘性である。すなわち粘性は製錬反応速度の大小、金属との分離、耐火物の侵蝕に密接な関係をもつ。粘性係数は製錬温度において $0.1 \sim 50 \text{ poise}$ 程度の大きさである。酸性スラグの粘度は凝固が始まっても連続的に大きくなるだけであるが、塩基性スラグの粘度は溶融状態の温度変化は小さいが、凝固が開始し結晶相が含まれると不連続的に大きくなる。一般に SiO₂, Al₂O₃ などのように巨大な陰イオンを形成するものは粘性を高め、CaO, MgO, MnO, FeO, TiO₂ などのように陽イオンを与えるものは粘度を低下させる。このうち FeO, MnO は粘度を低下させる作用がいちじるしい。



第 1 図 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の等粘度曲線 (1500°C) (単位 poise)

第 1 図は溶鋳炉スラグ CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の粘度で、 $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$ の高くなるとともに減少している。製鋼スラグ CaO-SiO₂-FeO 系、FeO-MnO-SiO₂ 系の粘度は $0.5 \sim 5 \text{ poise}$ 程度の大きさで FeO が含まれているために第 1 図に比してはるかに低い。

実際操業におけるスラグの粘性は常に融点との関連においてみる必要があるで、粘度は少量の固相が存在してもいちじるしく高くなるものである。これは高塩基度の製鋼スラグにしばしばみられ、このときには粘度を下げるために SiO₂ や FeO を加えてスラグの融点を下げることが必要である。また溶鋳炉操業において非常に粘稠なスラグが出滓口に現われ、溶鋳との分離が悪く、操業上大きな困難に遭遇するときがあるが、これも TiC や SiC のような微小な固相の存在によるものと思われる。

スラグによる耐火物の侵蝕作用は物理的および化学的な複雑な作用によるものであるが、そのうちスラグの粘性がかなり大きくきいてくる。一般に粘度の小さいスラグはそれの大きいスラグよりも侵蝕作用が強い。たとえば FeO の高いスラグの侵蝕性が強いことは周知のとおりであり、また TiO₂ の含まれたスラグが容易に酸性、塩基性の耐火物を侵しやすいためである。

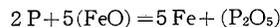
スラグの泡立ち (フォーミング) の性質は製鋼作業でしばしば問題になる。たとえば高鉄配合 (鉄鉄配合率の高いこと) の場合はこの泡立つスラグができやすい。このようなスラグは中に気泡が含まれているために熱伝導度が下がり、焰から鋼浴への熱伝達が妨げられ、作業上大きな困難をもたらす。この泡立ちの理論は現在まだよく究明されていないが、スラグの粘性、表面張力が関係していることは確かである。

5. 生成と反応性

(1) スラゲー-溶鉄間の反応とスラグの熱力学的性質

2. において述べたように鉄鋼製錬反応ではスラグは不純物を除去し、生産される鉄または鋼の品質を支配する重要な役割を有する。溶鋳炉内ではこのスラグが唯一の脱硫剤となり、また製鋼においてはスラグは炭素以外の不純物を除去する製錬剤となっている。これらは溶融スラグと溶鉄との間の化学反応によって行なわれるが、この場合スラグ中の各成分の化学的に有効な濃度が実際の濃度に等しいことは例外に属し、一般に実際の濃度とは大きく異なっている。

たとえば脱磷反応は



で表わされ、平衡状態では次式の K は一定になる。

$$K = (\text{P}_2\text{O}_5) / [\text{P}]^2 (\text{FeO})^5$$

ただし (P₂O₅), (FeO) は有効濃度をとらなければならない。

この有効濃度のとり方として Schenck によって体系づけられた古典的な分子論によれば (P_2O_5) , (FeO) として遊離状態の濃度を与え、また Herasymenko のイオン説によれば、分析濃度からイオン濃度を算出し、平衡恒数をつぎのような式で表わしている。

$$k_{Fe}^P = (PO_4^{3-}) / \{ [P] (Fe^{2+})^{5/2} (O^{2-})^{1/4} \}$$

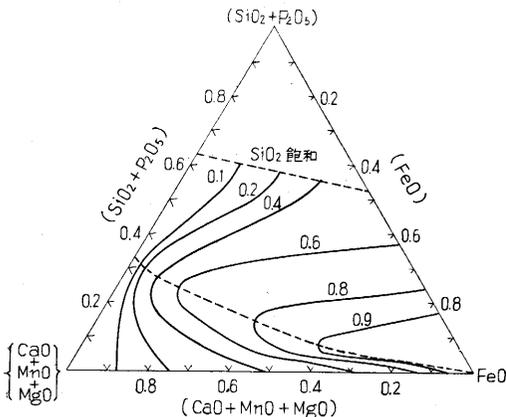
しかしながらこれらは便宜的なもので理論的には厳密性を欠く。最も確実な方法はつぎのように熱力学的な活量で表わすことである。

$$k_p = a_{P_2O_5} / \{ [P]^2 a_{FeO} \}$$

しかし現状では活量の求められているのは限られた組成のスラグの一部の成分についてのみである。今後の理論鉄冶金学の最大の課題の一つはこのスラグ成分の活量を求め、これを簡単な図式によって示す方法を案出することであろう。

一般に酸性の強い成分の活量係数はスラグの塩基度が高くなるほど小さくなり、また塩基性の強い成分の活量係数はスラグの塩基度が高くなるほど大きくなる。したがってたとえば酸性の強い P_2O_5 の活量は高塩基度のスラグ中で非常に小さく、 $\gamma_{P_2O_5} = a_{P_2O_5} / N_{P_2O_5}$ (純粋な液体状態の P_2O_5 を標準にとり、 N はモル分率) で示される P_2O_5 の活量係数は $10^{-14} \sim 10^{-18}$ である。これが塩基性製鋼の脱燐を可能にしているのである。

中間の酸、塩基の強さをもつ成分の活量係数は特異な変化を示すようである。たとえば第 2 図は製鋼スラグ中の FeO の等活量曲線であるが、点線で示した位置で極大を有することが分かる。CaO-SiO₂-Al₂O₃-MnO 系の MnO の活量係数は CaO/SiO₂=40/60~50/50 で極大をもつ。塩基性スラグ中の MnO の活量係数は塩基/酸=2~3 でやはり極大をもつ。なお FeO の活量は製鋼スラグの酸化力をそのまま表わすものであり、酸化反応で重要な意味をもつ。



第 2 図 (CaO+MnO+MgO)-(SiO₂+P₂O₅)-FeO 系における FeO の等活量曲線

(2) スラグの生成と製錬反応

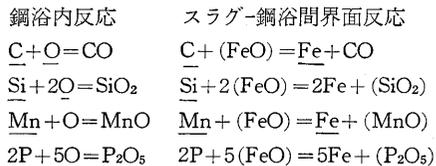
以上述べてきたのは生成された液体のスラグと溶鉄との間の化学反応を平衡論的立場からみた場合であるが、実際操作ではこれにもましてスラグの生成過程がきわめて重要な意義をもつ。この点について二三の例をあげてみたい。

溶鉄炉操業においては最近石灰石を事前に配合したいわゆる自溶性焼結鉄を使用する方法が行なわれ、生産性の向上に大いに寄与している。この場合溶融帯におけるスラグの生成過程が普通鉄石の場合とはかなり異なる。すなわち普通鉄石の場合には溶融帯以上において一時高塩基度の流動性の悪いスラグが生成され通風抵抗を大ならしめるが、自溶性焼結鉄の場合にはスラグが事前に生成されており、溶融帯以下で流動性がよく、風の通りやすさが助長され、生産性が向上する。

類似のことはキューボラの塩基性操業にみられる。装入物に石灰石を増加させると加炭量高かつチル深さの少ない鑄物が得られる。これは CaO によりコークスの残留灰分の除去効果が大となり、コークスの反応性を増し、より還元性の溶解が行なわれるためである。この場合スラグ中の FeO は減少し、これに伴って Mn の損失は減少し、脱硫、脱燐は増大する。

製鋼作業では製錬の進行に伴って随時鋼浴およびスラグの試料を採取し、その組成および外観によって炉内の状況を判定し、必要に応じて石灰石、鉄鉱石などを加えスラグ・コントロールを行なう。この目的は燐やイオウなどの不純物を酸化除去し、なるべく短い時間で製錬末期に要求される程度まで鋼浴の酸化を進めてゆくことである。

このようなスラグ・コントロールをより科学的、合理的に行なうためには製鋼反応の機構をより深く洞察することが必要である。製鋼における酸化反応は Reaction Zone、すなわち反応の進行する場所によってつぎの二つに分けられる。



いま鋼浴内反応をとり、酸化生成物は純粋状態のものであると考え、鋼浴内の Si, Mn, P と平衡すべき酸素濃度をそれぞれ $[O]_{Si \cdot e}$, $[O]_{Mn \cdot e}$, $[O]_{P \cdot e}$ とし、これと反応進行途中の鋼浴内の実際の酸素濃度 $[O]$ とを比較すれば、酸化の初期を除いて

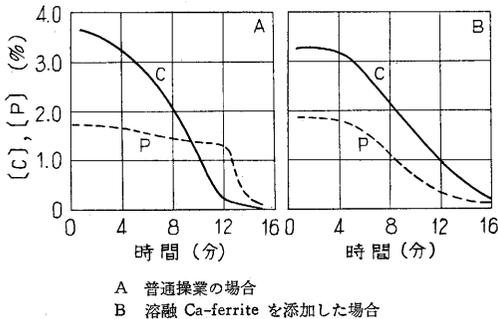
$$[O]_{Si \cdot e} \approx [O], [O]_{Mn \cdot e} > [O], [O]_{P \cdot e} > [O]$$

である。

元来脱炭反応は鋼浴内で定期的に行進しており、鋼浴内の酸素濃度 $[O]$ はある程度以上は高くなり、その

ために [O]Mn.e や [O]P.e は実際の濃度よりも高い結果となる。したがって Mn や P は鋼浴内反応によっては酸化せず、主としてスラグと鋼浴間の界面反応によって酸化されてゆく。これに対して珪素は酸化力が強いので脱炭反応に先立って酸化される。反応がある程度進むと Si, Mn, P などはスラグと鋼浴間で近似的に動的平衡を保ちつつ酸化されてゆく。このような同時反応において Mn, P などの酸化反応の進行する場所が脱炭反応の場合と異なっていることは鋼浴の成分変化をコントロールする上に重要である。またスラグ、鋼浴間界面反応ではスラグの組成、性状が決定的に重要な影響をもつ。ここにスラグ・コントロールのキーポイントが存在する。

このような各成分の酸化反応のうちで最も重要なものは脱磷と脱炭反応の関係である。炭素と磷の酸化物の標準生成遊離エネルギー ($-\Delta F^\circ$) は炭素がはるかに大きく、この二つの同時酸化反応は一見熱力学的に不可能であるようにみえるが、実際にはこれが行なわれるのは両者の酸化反応の進行する場所が異なっているためである。したがって炉内の状況によって両者の反応の進行にはいろいろ異なった場合がでてくる。これを支配する最大の要因はスラグの生成状態にある。たとえば第 3 図は

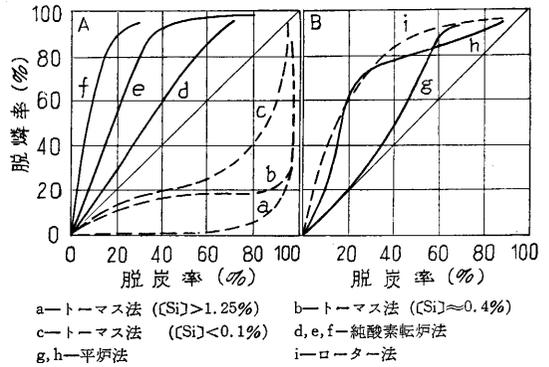


第 3 図 トーマス法における脱炭および脱磷の進行
トーマス転炉製鋼法の試験結果で、Aは普通の操業で、脱炭が先行し、その後に脱磷が生ずる。Bは途中で溶けた Ca-ferrite を添加した場合で脱炭と脱磷が同時に行なわれる。これはよく熟成したスラグが早くから形成された場合に相当する。

このような関係を各種製鋼法について比較したものが第 4 図である。各種製鋼法をその機構の差異からみた場合つぎのような系列が考えられる。

平炉—(ローター法)—純酸素転炉法—底吹転炉法

ここで平炉法と底吹転炉法は両極端をなすもので、平炉は活性なスラグを形成させ“スラグ—メタル間”の反応を中心とし、また底吹転炉は“ガス—メタル間”の反



第 4 図 各種製鋼法における脱炭率と脱磷率の関係

応が中心となり、活性なスラグの生成を前提としない。純酸素転炉法はこの中間に位し、両者の特徴を兼ね具えている。第 4 図に示したように純酸素転炉や平炉で脱磷が最初から行なわれるのは鋼浴表面が高温になり、酸化力のある高塩基度のスラグの生成が速いからであり、また底吹転炉では初期には FeO-SiO₂ 系のスラグができ、鋼浴表面の温度が低いので CaO の溶込みがみられる。

このようにみえてくると製鋼におけるスラグ・コントロールには一つの溶解操作を問題とする狭義の意味ではなく、まったく別な酸化方式によってスラグ生成の仕方を変えるというより広い意味をもたせることにより、製鋼反応の速度、鋼浴成分のコントロールを意識的に行なわせる可能性を求めることができる。新しい製鋼法の探求もこの線に沿って考えられ、純酸素と石灰粉を同時に鋼浴に吹き込む OLP 法はその典型的な例である。

6. 結 言

溶融スラグの物理化学的性質については第二次大戦以後各国において活発な研究が行なわれ、多くの新知見が得られ、われわれは今日かなり明瞭な形でその性状を理解することができるようになった。

今後研究しなければならない重要な問題の一つは各成分の熱力学的な活量を求め、これを簡単な図式に表わすことである。それには多くの基礎的な研究を積み重ねてゆかなければならない。スラグの泡立ち(フォーミング)の問題、さらにスラグとメタルとの分離やスラグ・インクルージョンの生成に関連して、スラグとメタル間の界面化学的な研究も今後とりあげなければならないであろう。

従来スラグの問題としては主として最終スラグの性質が論じられてきたが、今後その生成過程をも追求し、その生成をもっと意識的にコントロールするという方向に進んでゆかなければならない。(1960. 8. 29)