

昭和十三年一月二十五日發行

論 說

熔滓及び熔銑の化學成分が脱硫作用に及ぼす影響

(日本鐵鋼協會第 16 回講演大會講演 昭和 11 年 10 月)

藤 井 寬\*  
谷 口 悟\*

THE EFFECTS OF CHEMICAL COMPOSITIONS OF FLUXES AND  
PIG IRON UPON DESULPHURISATION.

Yutaka Fujii and Satoru Taniguchi.

SYNOPSIS:—The more basic the flux, the more perfectly the desulphurisation is conducted. But if any flux is saturated with sulphur, the desulphurisation of pig does not proceed further in spite of the fact the pig is very rich in sulphur.

The desulphurisation is much influenced with temperature and a little effected with surrounding atmosphere.

Each element of pig has each different influence upon desulphurisation.—manganese has great beneficial effects, silicon has only a little effect and the effects of phosphorus and copper are negligible.

緒 言

熔銑の硫黄を除去するために熔劑を使用するとすれば如何なる種類のものが適當であるかを研究し且熔銑の成分中或物は脱硫を助け又或物は妨げる傾向あることを報告した。<sup>1)</sup>

本研究にては熔銑爐滓及び之に石灰を種々の割合で融合

して鐵滓を作り、又成分を色々に変へた銑鐵を作て前者で處理し、硫黄は兩者に如何なる有様に分布せられるかを見んとした。更に普通の熔銑爐滓よりも稍鹽基性度の高い鐵滓を作て脱硫試験を行ひ、熔銑の成分の個々のものが脱硫に如何なる影響を及ぼすものであるかを見んとした。

第 1 編 熔滓の化學成分の脱硫作用に及ぼす影響

I. 銑鐵及び鐵滓の熔製

A. 銑鐵の熔製 熔銑爐銑 1 kg を黑鉛坩堝に容れクリプトール電氣爐で熔解し之に計算量の  $FeS$  を加へてよく攪

拌して出來た含  $S$  熔銑は粘土坩堝に鑄込んで約 1 kg の塊とした。斯うして出來た塊は旋削して削屑とし且同一配合で製した塊からのものは全部交ぜ合はして容器に收め、其化學成分を決定した。但  $S\%$  の高いものは豫め適當な熱處理で旋削性を與へて後削屑狀の試料をとつた。第 1 表の A~E は其分析成績を示すものである。同表 A<sub>0</sub> は熔銑爐

\* 大阪帝國大學

<sup>1)</sup> 鐵と鋼 21(1935) 631

銑に其 5% に當る熔劑 (CaO 75% ZnCl<sub>2</sub> 25%) を添加して S の除去をしたものである。

第 1 表 銑鐵の化學成分

符號	C	Si	Mn	P	S	備考
A <sub>0</sub>	3.720	1.837	0.736	0.205	0.011	精製銑
A	3.601	1.329	0.532	0.195	0.110	FeS を配合しない
B	3.524	1.184	0.446	0.187	0.170	FeS を 3.3g 配合
C	3.320	1.151	0.446	0.184	0.241	FeS を 6.6g 配合
D	3.506	1.105	0.323	0.188	0.289	FeS を 9.9g 配合
E	3.506	1.144	0.314	0.178	0.350	FeS を 13.2g 配合

## B. 鐵滓の熔製

a. 瓦斯爐による高石灰鐵滓の燒結 此爐に於ては 1,500°C 位に溫度を上げることが出來て非常な酸化氣圈となる。熔銑爐滓, 生石灰及び FeS の何れもを粉末とし一定の割合で混じ合はし, 之に適當な濕を持たして團子としたものを此爐に入れて徐々に溫度を上げ, 遂に溶かして均一のものとしやうと試みた。

例 1. 熔銑爐滓 222g, CaO 279g, FeS 6.7g を充分混ぜ合はし, 之に適量の水を加へて團子とし乾燥するを待てアランダム・セメントを内塗した焙燒皿に載せて裝爐し, 加熱燒結せしめんと勉めた。而て外部より窺て少くも表面が熔融したのを見定めて加熱を止めた。冷却後検査すると團子の外部は硬く燒結して居たが内部は粉狀であつた。團子の配合は 0.462% S の勘定になつて居たが燒結後には 0.015% S に過ぎなかつた。

例 2. 例 1 の燒結成生物 295g に FeS 34g を配合し適當に水を加へて團子となし, 前と同様に處理した後検査して見ると外部は硬く燒結して居たが, 内部からは粉末が出て來た。最初配合は約 3.1% S に勘定したのであつたが成生物は第 2 表の結果となつた。

第 2 表 燒結滓の含 S 量

	S%	重量比	粉狀としたもの
燒結部	0.072	71.5	濃褐色
粉狀部	0.384	28.5	黒褐色(黒味濃し)

以上 2 例を見ると此の様に鹽基性の高い鐵滓でも S は酸化飛散し硫化物として止り難いことが分る。従て之より鹽基性の低いものなら一層其傾向が強からうことは想像に難くない。恐く此爐の様な酸化氣圈で高溫度の起る場合には鐵滓中の S は活潑に SO<sub>2</sub> となつて逃げ去ることであらう。

b. クリプトール爐による各種鐵滓の燒結 熔銑爐滓 131.17g, CaO 164.87g, 硫化鐵 3.96g を克く混合し, 適量の水を加へて團子とし充分乾燥した後アランダム・セメントを内塗した 8kg 黒鉛坩堝に入れ, クリプトール電氣爐で加熱燒結した。溫度は熱電對で測定したが大約 1,600

°C に昇た。冷却後検査して見ると全部燒結して居た。配合物の計算含 S 量は 0.462% であるに對し成生塊は 0.163% であつた之は熔劑 d と名づけた。粉碎すると淡灰色の粉末となつた。完全分析結果は第 3 表に掲げた。

第 3 表 鐵滓の化學成分

熔劑	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	S	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
a (熔銑爐滓)	45.52	6.47	1.23	2.71	25.49	16.17	1.96	0.097	0.22
b	40.25	6.38	0.28	2.29	20.04	28.52	1.62	0.093	0.177
c	32.01	5.42	0.65	2.06	19.55	38.26	1.32	0.156	0.165
d	20.94	2.22	0.30	1.23	26.16	47.67	0.94	0.163	0.089

上例に倣て石灰の配合割合を變へて燒結を行つて熔劑 b 及同 c を得た, 其化學成分は第 3 表に掲げた通りである。

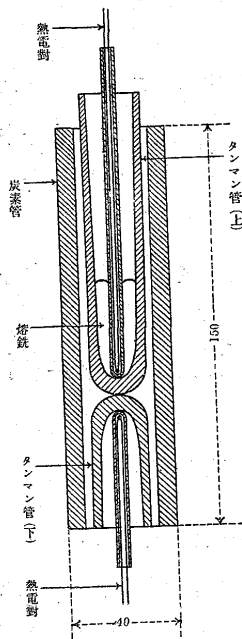
## II. 脫硫試驗一般

本試験では熔滓の鹽基性度を變へ其に依つて脫硫成績が如何に左右せられるかを見るを目的其一とし, 其結果を本編に掲載した。又熔劑は一定とし熔銑の成分を色々變へて其に依つて脫硫成績が如何に變るかを見るを目的其二とし其結果を第 II 編とした。

A. 溫度測定及び試料裝入 此試験では炭素管電氣爐の内部に 2 個のタンマン管を入れ下の方は下向にして, 之に爐底より來る熱電對の熱端を挿入した。上の方は上向にして其中に所定銑鐵 30g 及び 30 目に碎いた鐵滓 10g を順次に裝入した。

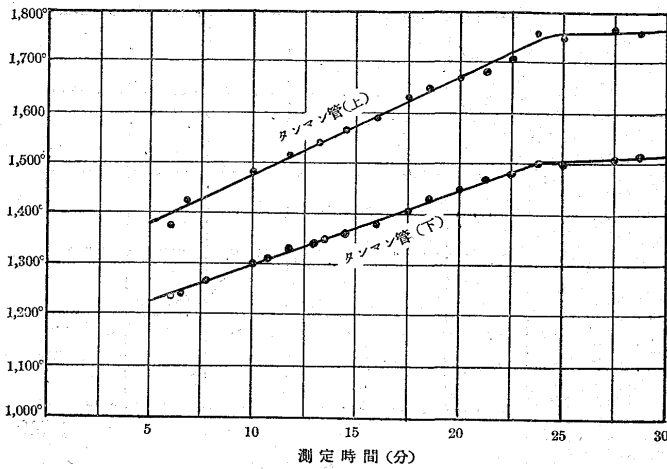
B. 加熱, 熔解並に攪拌 上部タンマン管に上述の如く裝入して溫度を上げ遂に熔解せしめる。所定溫度に達したる後 10 分間其溫度に保つのであるが, 此間 3 回に互て攪拌した, 其後爐にある儘冷却し 800°C に達すると爐外に取出す。

第 1 圖 溫度測定狀況



C. 處理溫度 處理溫度は第 4~7 表に掲げた。此等の溫度は上述の如く下向きタンマン管に挿入した熱電對で讀んだ値で前報告に於て掲げた溫度も同様に測定したものである。但斯の如き測定と同時に上向きタンマン管に熔銑を保ち, 其溫度を熱電對又は光學高溫度計で測つて見ると意外にも第 1 及 2 圖の如き狀況となつて居る。従て處理溫度としては此上向タンマン管内の溫度をとる必要があるが處理中常に測定したの

第2圖 爐内温度分布狀況



は下向きタンマン管の温度であつたから、又前報告との関係もあるから処理温度として後者の夫をとつた。

**D. 試験成績** 銑鐵の分析は通常の方法によつた。熔滓試料の採掘は可成困難であつたがタンマン管壁より極めて丁寧に削り取り 200 目に粉碎し、其 3g を採り熔融合劑（炭酸曹達 1, 炭酸加里 1, 硝酸加里少量）30g を混和し白金坩堝にて熔融したる後各成分の決定を行た。

脱硫率は前報告に掲げたと同様の方法で計算した。

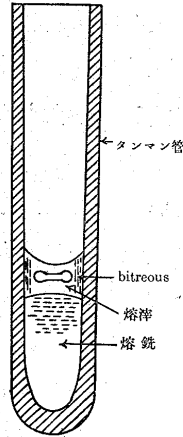
III. 熔滓の鹽基性度と脱硫成績

此試験の要領は II 章に掲げた、依て熔劑 a 以下を使用した場合を順次掲げることとする。

A. 熔滓 a (則ち熔銑爐滓) を使用した場合

處理温度は 1,300 1,400 1,500°C の 3 種とした。

第 3 圖



處理後タンマン管を破り銑鐵及び鐵滓の狀況を見るに第3圖の如く銑鐵は熔滓に蔽はれて居て熔解中熔銑は直接大氣に曝されて居らなかつたことが分る。

第4表は試験結果を表したものである。

$S_0$  處理前の銑鐵及び熔劑中の總  $S$  量 (g)

$S_1$  處理後の銑鐵中の  $S$  量 (g)

$S_2$  處理後の熔滓即ち鐵滓の  $S$  量 (g)

摘要 其 1. 處理後銑鐵中の  $S$  量 本處理に依て熔銑の含  $S$  量に全く増減がなかつた 此事は銑鐵の  $S$  % の高いものでも低いものでも同様であるから、熔銑と熔滓とに  $S$  が吸はれる際或分配率の下で行はれるものでないことが分る。

摘要 其 2. 處理後に於ける熔滓中の  $S$  量 熔滓中の  $S$

第 4 表 熔滓 a に依る脱硫試験

處理温度 1,300°C												
銑 鐵	處理前の 熔銑の S %	處理後の 熔銑の S %	處理前の 熔滓の S %	處理後の 熔滓の S %	$S_1$ g	$S_2$ g	$S_0$ g	$(S_1+S_2)$ g	$\frac{S_2}{S_1}$	$\frac{S_1}{S_0}$	$\frac{S_2}{S_0}$	$\frac{S_1+S_2}{S_0}$
A <sub>0</sub>	0.011	0.014	0.097	0.080	0.0042	0.0080	0.0130	0.0122	1.90	0.3231	0.6154	0.9385
A	0.110	0.112	"	0.078	0.0336	0.0078	0.0427	0.0414	0.23	0.7869	0.1827	0.9695
B	0.170	0.171	"	0.080	0.0513	0.0080	0.0607	0.0593	0.16	0.8451	0.1318	0.9769
C	0.241	0.241	"	0.080	0.0723	0.0080	0.0820	0.0803	0.11	0.8817	0.0976	0.9793
D	0.289	0.287	"	0.081	0.0861	0.0081	0.0964	0.0942	0.09	0.8952	0.0840	0.9772
E	0.350	0.354	"	0.079	0.1062	0.0079	0.1147	0.1141	0.07	0.9259	0.0689	0.9948
處理温度 1,400°C												
A <sub>0</sub>	0.011	0.014	0.097	0.064	0.0042	0.0064	0.0130	0.0106	1.52	0.3231	0.4923	0.8154
A	0.110	0.113	"	0.058	0.0339	0.0058	0.0427	0.0397	0.17	0.7939	0.1358	0.9297
B	0.170	0.166	"	0.069	0.0498	0.0069	0.0607	0.0567	0.14	0.8204	0.1137	0.9341
C	0.241	0.233	"	0.073	0.0699	0.0073	0.0820	0.0772	0.10	0.8524	0.0890	0.9415
D	0.289	0.278	"	0.073	0.0834	0.0073	0.0964	0.0907	0.09	0.8651	0.0757	0.9409
E	0.350	0.347	"	0.073	0.1041	0.0073	0.1141	0.1114	0.07	0.9076	0.0636	0.9712
處理温度 1,500°C												
A <sub>0</sub>	0.011	0.013	0.097	0.058	0.0039	0.0058	0.0130	0.0097	1.49	0.3000	0.4462	0.7462
A	0.110	0.116	"	0.056	0.0348	0.0056	0.0427	0.0404	0.16	0.8150	0.1311	0.9461
B	0.170	0.168	"	0.056	0.0504	0.0056	0.0607	0.0560	0.11	0.8303	0.0923	0.9226
C	0.241	0.251	"	0.056	0.0753	0.0056	0.0820	0.0809	0.07	0.9183	0.0683	0.9866
D	0.289	0.281	"	0.055	0.0843	0.0055	0.0964	0.0898	0.07	0.8745	0.0571	0.9315
E	0.350	0.354	"	0.062	0.1062	0.0062	0.1147	0.1124	0.06	0.9259	0.0541	0.9799

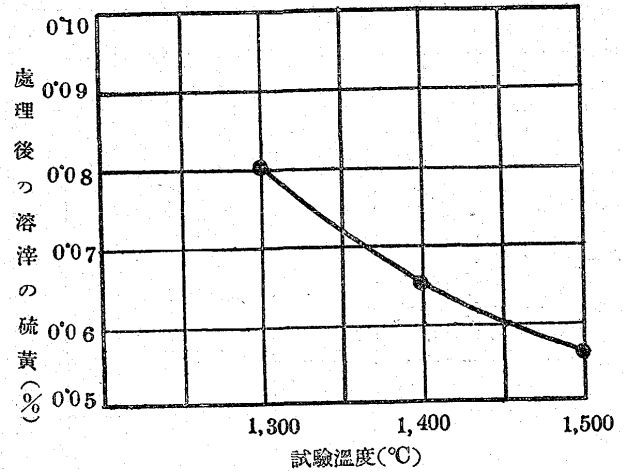
備考：一 上表の脱硫試験成績は何れも 2 回以上の成績を平均したるものである。

この熔滓による處理に於ては脱硫は行はれない。

は處理前より少なくなつて居るが、熔銑中のSは變化して居らぬことを考へる。前者のS減少は空氣が侵入してその一部がSO<sub>2</sub>となつて逃げた爲であらう、此減少率は溫度が一定であれば略一定であつて銑鐵のS%には無關係である。熔滓のS%は處理溫度が高くなると漸次減少する、則ち第4表(熔銑爐滓)第5行目のSは夫々の試験状況下での所謂一定値である。此一定値のS%の熔滓は0.01% Sの熔銑とも又0.35% Sの熔銑とも相接して存在する。第4表に就いて1,300 1,400 1,500°Cに應ずる一定値を求めると大體0.08, 0.07, 0.06%といふことになる。此S%迄は熔滓のSを吸ふ力は熔銑に較べて著しく大きい。然しながら一度此値に達すると假令S%の高い熔銑が接して居ても其からSを吸ふことはない。従て此値を限界値と呼ぶことが出來やう。此限界は鹽基性度によつて異なることは以後の試験結果を見ると分るが溫度の影響をうけることは甚だ大であることは第4表によつても明かである。又此値が氣圈の性質によつて支配せらるゝことの甚だ大きいことは鐵滓の熔製の際明かに知ることが出來た。

摘要 其3. 熔銑-熔滓系の含S量の減少 熔銑-熔滓系の含S量の減少は第4表14行に掲げたが熔銑自體の含S量に變りがないから熔滓中のSが酸化して失はれたも

第4圖 限界値と溫度との關係



のと考ふ可きである。

B. 熔滓 b を使用した場合

處理溫度は1,300 1,400 及び1,450°Cの3種であつた。但1,450°C 丈は此溫度に保持する時間を10分間とすることが出來なかつたから5分間にとどめた。之は溫度が高まると熔滓の流動性がよくなつて鹽基性度の相當強くなつて居ること、相待てタンマン管を熔蝕し壁を破て熔融物が外に漏れ出るからであつた。

試験の結果は第4表に倣て第5表に掲げた。

第5表 熔滓 b に依る脱硫試験

銑 鐵	處理溫度 1,300°C				處理前 の熔滓 のS%	處理後 の熔滓 のS%	S <sub>1</sub> g	S <sub>2</sub> g	S <sub>0</sub> g	(S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> ) g	S <sub>2</sub> S <sub>1</sub>	S <sub>1</sub> S <sub>0</sub>	S <sub>2</sub> S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> S <sub>0</sub>
	處理前 の熔銑 のS%	處理後 の熔銑 のS%	脱硫率 %	脱硫率 %										
A <sub>0</sub>	0.011	0.007	36.4	0.093	0.094	0.0021	0.0094	0.0126	0.0115	4.48	0.1667	0.7460	0.9127	
A	0.110	0.060	45.5	"	0.218	0.0180	0.0218	0.0423	0.0398	1.21	0.4255	0.5154	0.9409	
B	0.170	0.087	48.8	"	0.265	0.0261	0.0265	0.0603	0.0526	1.02	0.4328	0.4395	0.8723	
C	0.241	0.136	43.6	"	0.268	0.0408	0.0268	0.0816	0.0676	0.66	0.5000	0.3284	0.8284	
D	0.289	0.168	41.9	"	0.247	0.0504	0.0247	0.0960	0.0751	0.49	0.5250	0.2573	0.7823	
E (新熔製)	0.346	0.242	30.1	"	0.211	0.0726	0.0211	0.1131	0.0937	0.29	0.6419	0.1866	0.8285	
處理溫度 1,400°C														
A <sub>0</sub>	0.011	0.003	27.3	0.093	0.084	0.0024	0.0084	0.0126	0.0108	3.50	0.1905	0.6667	0.8572	
A	0.110	0.048	56.4	"	0.201	0.0144	0.0201	0.0423	0.0345	1.40	0.3404	0.4752	0.8156	
B	0.170	0.070	58.8	"	0.218	0.0210	0.0218	0.0603	0.0428	1.04	0.3483	0.3615	0.7098	
C	0.241	0.115	52.3	"	0.200	0.0345	0.0200	0.0816	0.0545	0.58	0.4223	0.2451	0.6679	
D	0.289	0.154	46.7	"	0.211	0.0462	0.0211	0.0960	0.0673	0.46	0.4813	0.2198	0.7010	
E (新熔製)	0.346	0.217	37.3	"	0.180	0.0651	0.0180	0.1131	0.0831	0.28	0.5756	0.1592	0.7348	
處理溫度 1,450°C														
A <sub>0</sub>	0.011	0.003	27.3	0.093	0.052	0.0024	0.0052	0.0126	0.0076	2.17	0.1905	0.4127	0.6032	
A	0.110	0.061	44.5	"	0.096	0.0183	0.0096	0.0423	0.0279	0.53	0.4326	0.2269	0.6595	
B	0.170	0.111	34.7	"	0.117	0.0333	0.0117	0.0603	0.0450	0.35	0.5522	0.1940	0.7463	
C	0.241	0.147	39.0	"	0.162	0.0441	0.0162	0.0816	0.0603	0.37	0.5404	0.1985	0.7389	
D	0.289	0.179	38.1	"	0.158	0.0537	0.0153	0.0960	0.0690	0.28	0.5594	0.1594	0.7188	
E (新熔製)	0.346	0.233	32.7	"	0.158	0.0699	0.0158	0.1131	0.0857	0.23	0.6180	0.1397	0.7577	

備考：— 上表の脱硫試験成績は何れも2回以上の成績を平均したものである。

摘要 其 1. 處理後熔銑中の S 量 脱硫が相當行はれたが温度が高くなる程良く行はれた。1,450°C の場合に 1,400°C の夫に較べて稍悪くなって居るのは前述の理由で保持する時間の短かった爲めであらう。

摘要 其 2. 處理後熔滓中の S 量 熔銑の脱硫が行はれると同時に熔滓の S% は高くなるが或ところに至て止まる様である。1,300°C の約 0.25%, 1,400°C の約 0.2% が夫であつて此場合では此等が限界値となる。限界値より低ければ熔剤の吸硫力は熔銑の夫に對し比較にならぬ程大で此限界値に達すると吸硫性はなくなる。

摘要 其 3. 銑鐵—熔滓系の含 S 量の減少 第 5 表の  $(S_1+S_2)/S_0$  は第 4 表の相當温度に於ける夫に較べると熔滓は稍鹽基性度が高い丈高く、換言すると酸化による S 減が少くなりそうに考へたが實際は反對の結果になつた。

之は第 5 表の場合の方が熔滓中の S% が高く酸化硫黄として逃るものが多かつた爲めであらう。

C. 熔滓 C を使用した場合

此試験は大體前試験に準じて施行した。處理温度は 1,300°C 及 1,400°C とした。試験結果は第 6 表に掲げた使用した符號  $S_1, S_2, S_0$  は第 4 及び 5 表の場合と同様である。

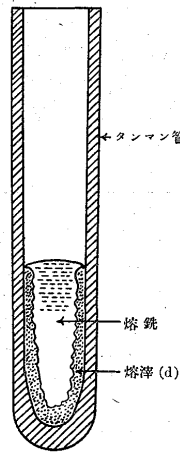
摘要 其 1. 處理後銑鐵中の S 量 銑鐵の含 S 量は著しく減少した。而て高温度程脱硫率が良くなって居るが其理由は熔滓及び熔銑の流動性がよくなり熔滓本來の吸硫性の良くなるのみでなく相互接觸の良くなって S を良く吸た爲めであらう。銑鐵の S% は高いもの程減することが多

い。則ち脱硫率が良くなるが此は或程度迄の事で其程度を越すと脱硫率は下て行く様である。

摘要 其 2. 處理後熔滓中の S 量 處理前後に熔滓中の S% を定量すると銑の S% が少いときは減少したが銑の S% が多くなると却て増した 此増加は銑鐵の S% の高いもの程大であるが或程度迄で其以上には昇らぬ様である。熔滓の S% は温度が高くなる程低くなる。

摘要 其 3. 熔銑—熔滓系の S の減少 熔銑—熔滓系の全 S% は熔滓の鹽基性度が増加すると減少せしめんとする傾向と増加せしめんとする傾向とに支配せらる 前傾向はより鹽基性になると銑鐵よりより多くの S を吸ひとり之が空氣の酸化作用をうけることに原因する。後の傾向はより鹽基性なる程 S を保有する力を増すことに原因する。

第 5 圖 熔滓 d を使用した場合の狀況



第 6 表の  $(S_1+S_2)/S_0$  は熔滓 a を用ひた場合と熔滓 b を用ひた場合の中間になつて居るのは上述の関係から来るものではないかと考へる。

D. 熔滓 d を使用した場合

熔滓は鹽基性度高き故、處理温度高きときは其流動性が増して激しくタンマン管壁に作用し其爲め熔銑及び熔滓が流出した。従て 1,300°C に於てのみ處理を行った。此温度では熔滓は燒結する程度で充分良い流を持って居らないから攪拌中は攪拌棒に着いて熔銑中を激しく運動し廻るが

第 6 表 熔滓 C に依る脱硫試験

銑 鐵	處理温度 1,300°C		脱硫率%	處理前の熔滓の S%	處理後の熔滓の S%	$S_1$ g	$S_2$ g	$S_0$ g	$(S_1+S_2)$ g	$\frac{S_2}{S_1}$	$\frac{S_1}{S_0}$	$\frac{S_2}{S_0}$	$\frac{S_1+S_2}{S_0}$
	處理前の熔銑の S%	處理後の熔銑の S%											
A <sub>0</sub>	0.011	0.008	27.3	0.156	0.145	0.0024	0.0145	0.0189	0.0169	6.04	0.1270	0.7672	0.8942
A	0.110	0.059	46.4	"	0.269	0.0177	0.0269	0.0486	0.0446	1.52	0.3642	0.5535	0.9177
B	0.170	0.075	55.9	"	0.376	0.0225	0.0376	0.0666	0.0601	1.67	0.3378	0.5646	0.9024
C	0.241	0.094	61.0	"	0.490	0.0282	0.0490	0.0879	0.0772	1.74	0.3208	0.5575	0.8783
D	0.289	0.147	49.1	"	0.471	0.0441	0.0471	0.1023	0.0912	1.07	0.4311	0.4604	0.8915
E	0.350	0.160	54.3	"	0.616	0.0480	0.0616	0.1206	0.1096	1.28	0.3980	0.5108	0.9088
處理温度 1,400°C													
A <sub>0</sub>	0.011	0.005	54.6	0.156	0.133	0.0015	0.0133	0.0189	0.0148	8.87	0.0794	0.7037	0.7831
A	0.110	0.034	69.1	"	0.340	0.0102	0.0340	0.0486	0.0442	3.33	0.2099	0.6996	0.9095
B	0.170	0.056	67.1	"	0.430	0.0168	0.0430	0.0666	0.0598	2.56	0.2523	0.6456	0.8979
C	0.241	0.057	76.3	"	0.576	0.0171	0.0576	0.0879	0.0747	3.37	0.1945	0.6553	0.8498
D	0.289	0.093	67.8	"	0.548	0.0279	0.0548	0.1023	0.0827	1.96	0.2727	0.5357	0.8084
E	0.350	0.113	67.7	"	0.662	0.0339	0.0662	0.1206	0.1001	1.95	0.2811	0.5489	0.8300

備考：— 上表の脱硫試験成績は何れも 2 回以上の成績を平均したものである。

攪拌を歇めると大部分のものは容器壁、底等に粘着して熔銑の上面に浮び上らなかつた。其故熔銑の湯面は空氣に曝された。

處理後銑鐵及び熔滓は丁寧に管壁より分離して分析試料とした。

第7表は試験結果を第4~6表に準じて作たものである。

摘要 其1. 處理後銑鐵中の含S量 此熔滓は鹽基性度高くてS吸収力が強いから脱硫率は前3回の試験に較べて最も良好である。しかし脱硫率は熔銑 A, B, C, D, E と

### III. 總 括

**A. 熔銑—熔滓系の硫黃** 熔銑—熔滓系の硫黃の除去の状況を吟味して見よう。第8表は第4~7表の  $(S_1+S_2)/S_0$  を纏めたものである。

**B. 脱硫率** 脱硫率は第9表の如くである。

**C. 熔滓の含S限界値** 熔滓が石灰分に富んで來るとSを吸ふ性質が著しく増して來る。而て其吸ふ量は其鹽基性度、溫度、氣圈等によつて定まつて其限度迄は熔銑の吸硫力に較べて比較にならぬ程力強いものである。然し其

第7表 熔滓dに依る脱硫試験

銑鐵	處理前の銑鐵のS%	處理後の銑鐵のS%	脱硫率%	處理前の熔滓のS%	處理後の熔滓のS%	$S_1$ g	$S_2$ g	$S_0$ g	$(S_1+S_2)$ g	$\frac{S_2}{S_1}$	$\frac{S_1}{S_0}$	$\frac{S_2}{S_0}$	$\frac{S_1+S_2}{S_0}$
A	0.110	0.011	89.7	0.163	0.443	0.0033	0.0443	0.0493	0.0476	13.43	0.0669	0.8986	0.9655
B	0.170	0.016	90.4	"	0.597	0.0048	0.0597	0.0673	0.0645	12.44	0.0713	0.8871	0.9584
C	0.241	0.032	86.7	"	0.773	0.0096	0.0773	0.0886	0.0869	8.05	0.1084	0.8725	0.9808
D	0.289	0.038	86.8	"	0.830	0.0114	0.0830	0.1030	0.0944	7.28	0.1107	0.8058	0.9165
E	0.350	0.068	80.5	"	0.953	0.0204	0.0953	0.1213	0.1157	4.67	0.1682	0.7857	0.9539

備考：— 上表の脱硫試験成績は何れも3回以上の成績を平均したるものである。

第8表  $\frac{S_1+S_2}{S_0}$

溫度	銑鐵	熔滓				溫度	銑鐵	熔滓			
		a	b	c	d			a	b	c	d
1,300°	A <sub>0</sub>	0.92	0.91	0.89	x	1,450°	A <sub>0</sub>	0.60 0.66 0.75 0.74 0.72 0.76	*		
	A	0.97	0.94	0.91			B				
	B	0.97	0.86	0.89			C				
	C	0.98	0.83	0.87			D				
	D	0.97	0.78	0.88			E				
1,400°	A <sub>0</sub>	0.80	0.83	0.75		1,500°	A <sub>0</sub>	0.74			
	A	0.93	0.81	0.90			B				
	B	0.93	0.70	0.89			C				
	C	0.94	0.66	0.84			D				
	D	0.93	0.69	0.80			E				
	E	0.97	0.73	0.83			0.98				

摘要 熔滓は蔽ふて自ら空氣による酸化を蒙た。但×丈は熔滓は坩堝壁及び底に附着して居た爲め直接酸化をうけなかつた。

\*は他の一般の例を破て指示溫度に5分間保たに過ぎない。

S% の高いもの程不良となつた。

摘要 其2. 處理後熔滓の含S量 熔滓cの場合よりもSO<sub>2</sub>となつて逃げたものが少いと云ふ結果を示して居る。其原因は熔滓cのときは0.145~0.616% Sであつたが熔銑を蔽ふて居たから空氣に曝されたに對し熔滓dのときは0.443~0.953% Sであつたが坩堝の壁や底に附着して熔銑に蔽はれて居た爲め酸化し難かつた爲めであらう。此熔滓は鹽基性度が高くSを吸ふ力が大きい。然し0.8~0.9% S位になると其力が衰へる。第7表で被處理銑の含硫率の高いもの程脱硫率が悪く居るのは其が爲めであらう。

限度を超えると吸硫しなくなる。換言すると熔滓には含S限界値なるものがあつて、其S%迄は熔銑のSを恐ろしい勢で吸ふが其値に達するとS%の甚だ高い熔銑であつても其からSを吸はないと云ふ關係がある。

本實驗の範圍では第6圖の様な結果となつた。

**D. 石灰の脱硫效力** 單位(1g)石灰の脱硫量を比較せんに熔銑の種類及び處理溫度によつて異り第10表の結果となつた。

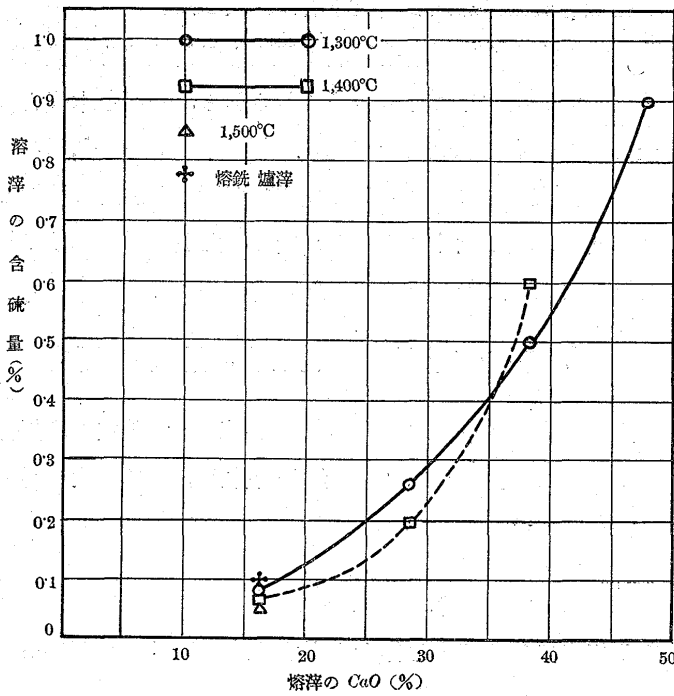
上の結果に對し遊離の石灰を使用したときの結果は次の様である。(第10A表)

第 9 表 脱 硫 率

温 度 °C	銑 鐵	熔 滓 (%)				温 度 °C	銑 鐵	熔 滓 (%)			
		a	b	c	d			a	b	c	d
1,300	A <sub>0</sub>	0	36.4	27.3		1,450	A <sub>0</sub>		27.3		
	A	0	45.5	46.4	89.7		A		44.5		
	B	0	48.8	55.9	90.4		B		34.7		
	C	0	43.6	61.0	86.7		C		39.0		
	D	0	41.9	49.1	86.8		D		38.1		
	E	0	30.1	54.3	80.5		E		32.7		
1,400	A <sub>0</sub>	0	27.3	54.6		1,500	A <sub>0</sub>	0			
	A	0	56.4	69.1			A	0			
	B	0	58.8	67.1			B	0			
	C	0	52.3	76.3			C	0			
	D	0	46.7	67.8			D	0			
	E	0	37.3	67.7			E	0			

摘要 ×は指示温度に保た時間は5分に過ぎないが、其他は總て 10 分間保た。

第 6 圖 熔滓の含 S 限度 %

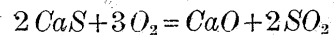


温度が高くなる程強くなって行くが同温度に就いて見ると鹽基性度の高い程強いことが分る。更に前報告中 CaO で處理したもの (第 10A 表) と對照すると CaO は熔滓として存在して居るよりも遊離の状態にある方が働が強いと言へる。

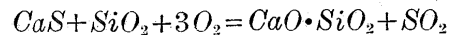
**E. 熔銑爐内に於ける銑鐵の硫黄吸收** 熔銑爐に冷銑を装入して熔解すると其 S% は高くなるのが普通で骸炭から移入するものと考へられる。本試験結果から其道程を考へると次の様であらう。

1. 熔融帯に於て熔銑の滴が落下するとき骸炭に觸れると後者の S を吸收する。此吸收作用は骸炭層のある限り繼續せられ最後に熔融銑層に達する。熔銑は熔滓より直接 S を吸收することのないことは本實驗で明かであるから熔融銑層に達すれば其 S% は更に増加することはない、却て減少することはない、則ち S% の比較的少い鹽基性熔滓に接觸すると S を奪はれて低 S 銑となり得る筈である。

2. 熔銑爐内で石灰が骸炭に伴はれて降下して行くとき後者の灰分と結びついて熔滓をつくると同時に S を吸收する然し熔融帯では酸化氣圈となつて居るから S が吸收されて CaS が出來て居つても



に從て瓦斯となつて逃げ去る S が澤山ある。若し骸炭から S を奪ひ CaS となつて下降したとすると銑鐵や骸炭が供給する SiO<sub>2</sub> と遭つて



に從て新に熔滓を造り S を吐き出すと考へられぬことはない。然しながら、此様なことは起り難いか乃至は起ても次の理由で熔銑中に S が吸はれて行くといふことはないであらう。

第 10 表 石灰 g 當脱硫量 g

°C 熔 銑	1,300				1,400				1,450	1,500
	a	b	c	d	a	b	c	d	a	
A <sub>0</sub>	0	0.0004	0.0003	—	0	0.0003	0.0005	0.0003	0	
A	0	0.0050	0.0040	0.0062	0	0.0052	0.0050	0.0050	0	
B	0	0.0080	0.0074	0.0097	0	0.0100	0.0090	0.0060	0	
C	0	0.0105	0.0115	0.0132	0	0.0126	0.0144	0.0094	0	
D	0	0.0121	0.0111	0.0158	0	0.0135	0.0153	0.0110	0	
E	0	0.0108	0.0150	0.0178	0	0.0133	0.0201	0.0117	0	

第 10A 表 石灰 g 當脱硫量 g

温度 °C	1,350	1,400	1,500
CaO	0.0185	0.0285	(1) 0.01 (2) 0.034 (3) 0.0225

備考 本試験に於ては 0.19% S の銑鐵を 40g 處理するに 2g CaO を使用した。

石灰には銑鐵の 2.5% に當る木炭を混じて居た。

第 10 表を見ると熔滓中の石灰 g 當に S を吸收する力は

此様なことは起り難いと云ふのは前陳の反應で  $CaS$  として熔滓に止るものは極めて少いからである。則ち  $CaO$  % は甚だ少い故假に少量の  $SiO_2$  が供給されても  $S$  を吐き出す程豫め含まれて居らないであらう。

若  $CaS$  % が相當あつて  $SiO_2$  が化合し來るに遭て  $S$  を吐き出すことはあつても酸化氣圈が其附近に蔓延して居る關係上、熔銑に吸はれる前に瓦斯となつて上昇し去るであらう。

## 第 II 編 熔銑の化學成分の脱硫作用に及ぼす影響

### I. 基礎銑鐵の熔製

#### (a) 原料

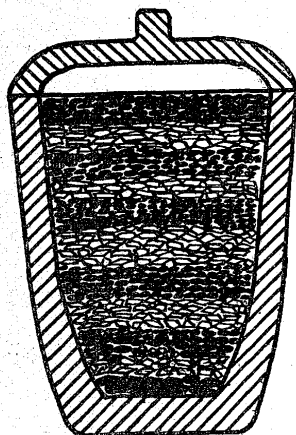
α. 電解鐵 約 10mm の大いさに碎いて使用した。其の主なる不純物の含有量は次の如くである。

	P	S
電 解 鐵	0.036%	0.025%

此を原料として熔解するときは燒減する爲製品 1kg を得るに 1.05kg を配合した。

β. 木 炭 松炭を約 10mm の大いさに碎き粉状のものを除去し、其の 100g を 1,000cc beaker に容れ 2N 苛性曹達水溶液 1,000cc を注ぎ約 20 時間煮沸したる後、苛性曹達液を棄て、次に 2N  $HCl$  solution にて約 10 時間煮沸したる後  $HCl$  液を棄て充分水で洗滌し後砂浴上にて乾燥せしめた。この洗滌した木炭（以下單に木炭とい

第 7 圖 基礎銑鐵の熔製



珪素鐵  
木炭  
電解鐵

ふ) は 0.01%  $P$  である。

γ. 珪素鐵 75%  $Si$  のものを約 10mm の大いさに碎き使用した。

δ. 硫化鐵  $H_2S$  發生用のものを所要量丈、約 10mm dia. の鐵棒にくより付け熔銑中を攪拌して加入した。

#### (b) 熔 製

電解鐵	2,100g
木 炭	200g (10%)
珪素鐵	13g (0.5%)
硫化鐵	40g (0.4%)

上記配合物を 8 番黒鉛坩堝に第 7 圖の如く木炭と電解鐵

斯様にして熔融層に落下するとき比較的  $S$  % 少く、且鹽基性であれば之と相接觸する熔銑より  $S$  を吸ひとることは不充分ながら出來得る。

3. 熔銑に  $S$  の滲入するを出來る丈防ぐには之をして出來る丈速かに骸炭層を通過せしめる様にすべきである。尙鹽基性で且相當の流動性を有する熔滓の出來る様にして熔銑—骸炭の接觸を窮屈とし且高温度の熔解層の出來る様な作業法を取り得れば其目的を達するであらうと考へられる

とを交互に層狀に装入し、クリプトール電氣爐にて熔解し硫化鐵を最後に加入し粘土坩堝に鑄入した。

(c) 可鍛燒鈍 粘土坩堝に鑄込んだ鑄塊はその儘では旋削して使用することが困難であるから、表面を木炭と粘土との混合物で密閉しニクロム電氣爐で  $950\sim 1,050^\circ C$  にて 6 晝夜、次に  $750^\circ C$  で 2 晝夜燒鈍した。此の燒鈍のため鑄塊の表面近くがうんと脱炭されたが旋盤にかけて旋盤屑を得之を脱硫試験に用ひた。

### II. 種々の化學成分を有する銑鐵の熔製

上述基礎銑鐵削屑に  $Si, Mn, P$  又は  $Cu$  を種々の割合に配合して所望の化學成分の熔銑を作た。これは次の要領に従た。例へば

C	Si	Mn	P	S
2.97	0.32	2.0	0.028	0.290

なる化學成分の銑鐵を作らんとする時、先づマンガン鐵の所望量は次の様に計算した。

$$(1) \quad (2) \quad (3) \\ 30g \times 0.02 \times \frac{1}{0.75} = 0.8g$$

(1) 茲に 30g とはタンマン管にて脱硫試験を行ふ際 1 回に扱ふ銑鐵の量である。(2) 0.02 とは  $Mn$  2% の意。(3) 0.75 とは  $Fe-Mn$  の  $Mn$  が 75% の意。

斯様にしてマンガン鐵 0.8g を配合すべきを知る。

然るときは此の  $Fe-Mn$ , を次の如く装入する。

本試験はタンマン管 A と同 B とを使用するがタンマン管 A には 25g の基礎銑鐵削屑を容れ、其上に木炭粉 0.5g を乗せる。タンマン管 B には基礎鐵削粉 5g を入れ其表面に木炭を 0.5g 乗せる。タンマン管 A 中の銑鐵削屑が熔融すれば  $Fe Mn 0.8g$  (塊状のものを使用) を加入し炭素



棒（電弧燈用）にて充分攪拌し後タンマン管 B 中の熔銑に合する。而てタンマン管 A 中の熔銑を同 B 中に注ぎ込む直前 B 中に脱硫熔劑を加へる。即ち何れの化學成分の銑鐵を處理する場合でも基礎銑鐵を使用し脱硫熔劑を使用する點は同じ要領で行ひ A に入れる鐵合金又は金屬の種類及び使用量を變へたのみであつた。

### III. 脱硫用合成熔滓の熔製

此際脱硫用として使用する熔劑には含石灰合成熔滓を使用した。

#### 配合

##### a) 合成熔滓 a

熔銑爐滓 (第 I 編の熔劑 a. 35 mesh)	333 g
CaO (35 mesh)	66 g
Fe-S (100 mesh)	1.6 g
8 番黒鉛坩堝 1 回裝入量	400.6 g
CaO (計算配合量)	30.16 %

##### b) 合成熔滓 b

熔銑爐滓 (CaO 23.96%, SiO <sub>2</sub> 47.98%, S 0.082% 35 mesh)	342 g
CaO (35 mesh)	58 g
8 番黒鉛坩堝 1 回裝入量	400 g
CaO (計算配合量)	35 %

上記配合物を 8 番黒鉛坩堝に裝入し（この際はアラシム・セメントを使用せず）クリプトール電氣爐にて加熱する。熔融せば鐵棒にて攪拌し後鐵板上に流出せしめた。續いて同様の熔解を數回行ひ約 2 kg 餘の合成熔滓を得た。此れを鐵臼で約 35 mesh に碎き、數回の熔製物を充分混和せしめ、試験に使用した。

熔製した合成熔滓の化學成分は第 11 表の如くである。

第 11 表 合成熔滓の化學成分 %

合成 熔滓	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	S	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
a	40.02	4.80	0.25	2.14	21.09	29.51	1.54	0.167	0.183
b	41.01	8.13	1.31	3.10	12.41	33.14	0.98	0.062	0.319

### IV. 脱硫熔劑, 脱硫操作温度, 時間等

毎回使用する基礎銑鐵は 30 g で合成熔滓は基礎銑鐵及び之に加入する金屬量の總量 (g) の 1/3 を使用した。

脱硫温度は 1,300°C と 1,400°C の 2 種で何れの温度でも 10 分間保て其間に 3 回攪拌した。

### V. 脱硫操作

脱硫操作は次の要領に従た。處理せんとする銑鐵の化學

成分が例へば次の如くであつたとする。

C	Si	Mn	P	S
2.97	0.32	2.0	0.028	0.290

何れの度でも脱硫成績を見るため脱硫熔解と白熔解とを並び行た。

白熔解は 2 個のタンマン爐を使用し、第一爐のタンマン管 A には基礎銑鐵削粉 25 g を入れ、其上に 0.5 g の木炭を入れ表面を蔽ふた。裝入物が熔融すれば金屬或は合金鐵を加入しとかす。温度を〔脱硫温度 (t) + 50°C〕に達せしめると此の温度を 5 分間保ち此間前後 3 回炭素棒にて攪拌し金屬又は合金鐵をよく混和させる。恰も此の熔銑を待ち受けてゐる第 2 爐のタンマン管 B に注入する。

タンマン管 B には基礎銑鐵 5 g と其表面を蔽ふ 0.5 g の木炭を入れ置き第一爐と同時に通電して加熱熔融し、脱硫温度 (t) に達したる時より 5 分間其温度を保ちて、直ちに上述の A の熔銑を注ぎ込む。この時温度は脱硫温度 (t) であるが、この温度に保つこと 10 分間、その間に前後 3 回攪拌した。それがすむと電流を斷ち温度が 800°C に至た時爐外に取出す。其他の種類の銑鐵の場合には之に準じて試験した。

又脱硫熔解は白熔解に準じて行たが、後者と異なる點は B に豫め含石灰合成熔滓を入れ熔融させおき、タンマン管 A 中の熔銑を注入するのである。此の注入以後が所謂脱硫期になる譯である。此間温度は脱硫温度 (t) で保持する時間は 10 分間で、其間に前後 3 回攪拌した。其がすむと電流を斷ち、銑鐵は爐にある儘冷却し 800°C に至たとき爐外に取出す。

尙各種銑鐵、各種温度毎に白試験を行た。即ち各種銑鐵、各種温度の操作を行た譯であるが、夫々に脱硫熔劑を使用せぬ場合も行て見た。

### VI. 試験成績

充分なる攪拌に依り熔滓と銑鐵との接觸は満足に行はれてゐた。試片は外面約 2 mm をグラインダーにて除却し、全部を削粉又は粉末とし、其の 5 g を S の測定に使用した。

第 12~19 表及び第 8~11 圖は脱硫試験の結果である同表の脱硫率は 100

$$\frac{\text{白試験の } S\% - \text{處理後の } S\%}{\text{白試験の } S\%} \text{ に依て求めた。}$$

第 12 表 マンガンの脱硫作用に及ぼす影響(熔滓 a に依る)

Fe-Mn 添加量 g	温度 °C	處理	化學成分 %				脱硫率 %
			C	Si	Mn	S	
0	1,300	—	3.17	0.35	0.01	0.322	
"	"	脱硫	3.51	0.22	0.12	0.268	16.77
"	1,400	—	3.33	0.34	0.01	0.325	
"	"	脱硫	3.71	0.05	0.12	0.268	17.54
0.8	1,300	—	3.85	0.41	1.41	0.164	
"	"	脱硫	4.12	0.30	1.25	0.040	75.61
"	1,400	—	3.52	0.41	1.42	0.125	
"	"	脱硫	4.03	0.32	1.16	0.027	78.40
2.0	1,300	—	4.00	0.59	4.21	0.033	
"	"	脱硫	3.79	0.49	3.65	0.008	75.76
"	1,400	—	3.96	0.70	4.41	0.024	
"	"	脱硫	3.78	0.48	3.63	0.005	79.17

備考：— 上表の脱硫試験成績は何れも 2 回以上の成績を平均したものである。

第 14 表 珪素の脱硫作用に及ぼす影響(熔滓 a に依る)

Fe-Si 添加量 g	温度 °C	處理	化學成分 %				脱硫率 %
			C	Si	Mn	S	
0.6	1,300	—	3.27	1.84	0.02	0.327	
"	"	脱硫	3.87	1.71	0.18	0.223	31.80
"	1,400	—	3.34	1.81	0.02	0.297	
"	"	脱硫	3.28	1.66	0.22	0.224	24.58
0.8	1,300	—	2.99	2.40	0.02	0.312	
"	"	脱硫	3.48	2.00	0.20	0.211	32.37
"	1,400	—	3.29	2.42	0.01	0.293	
"	"	脱硫	3.48	1.94	0.22	0.191	34.81
1.2	1,300	—	3.01	3.55	0.02	0.309	
"	"	脱硫	3.00	2.93	0.25	0.131	57.61
"	1,400	—	2.96	3.46	0.05	0.284	
"	"	脱硫	3.15	3.11	0.23	0.200	29.58
1.8	1,300	—	3.07	4.50	0.08	0.263	
"	"	脱硫	3.17	3.97	0.28	0.103	60.84
"	1,400	—	2.77	4.58	0.17	0.245	
"	"	脱硫	2.92	4.05	0.37	0.164	33.06

備考：— 上表の脱硫試験成績は何れも 2 回以上の成績を平均したものである。

第 13 表 マンガンの脱硫作用に及ぼす影響(熔滓 b に依る)

Fe-Mn 添加量 g	温度 °C	處理	化學成分 %				脱硫率 %
			C	Si	Mn	S	
0	1,300	—	3.06	0.31	0.02	0.298	
"	"	脱硫	3.49	0.02	0.13	0.233	21.81
"	1,400	—	3.61	0.33	0.02	0.294	
"	"	脱硫	3.79	0.01	0.15	0.224	23.81
0.7	1,300	—	3.56	0.51	1.46	0.104	
"	"	脱硫	3.66	0.24	1.12	0.071	31.73
"	1,400	—	3.51	0.71	1.46	0.162	
"	"	脱硫	3.60	0.25	0.98	0.106	34.57
1.5	1,300	—	4.07	0.66	3.19	0.061	
"	"	脱硫	3.82	0.40	2.45	0.032	47.54
"	1,400	—	3.72	0.68	2.70	0.088	
"	"	脱硫	3.77	0.50	2.41	0.040	54.55
2.0	1,300	—	3.98	0.75	4.02	0.046	
"	"	脱硫	3.58	0.60	3.49	0.025	45.65
"	1,400	—	3.97	0.73	4.24	0.096	
"	"	脱硫	3.74	0.47	3.09	0.032	66.67

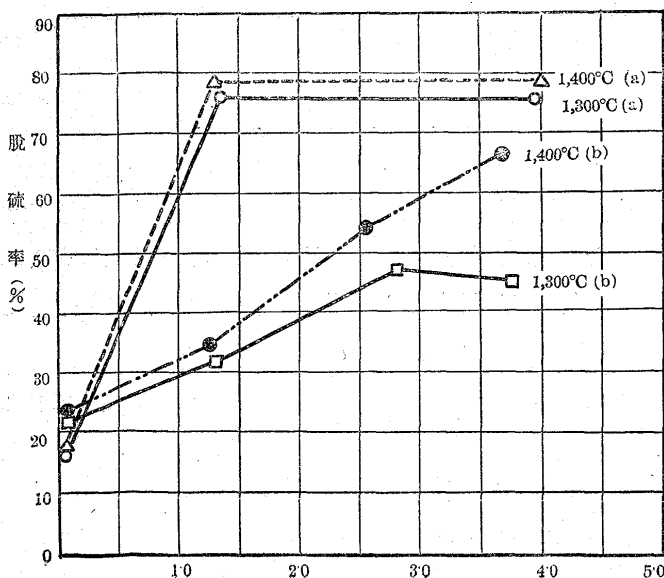
備考：— 上表の脱硫試験成績は何れも 2 回以上の成績を平均したものである。

第 15 表 珪素の脱硫作用に及ぼす影響(熔滓 b に依る)

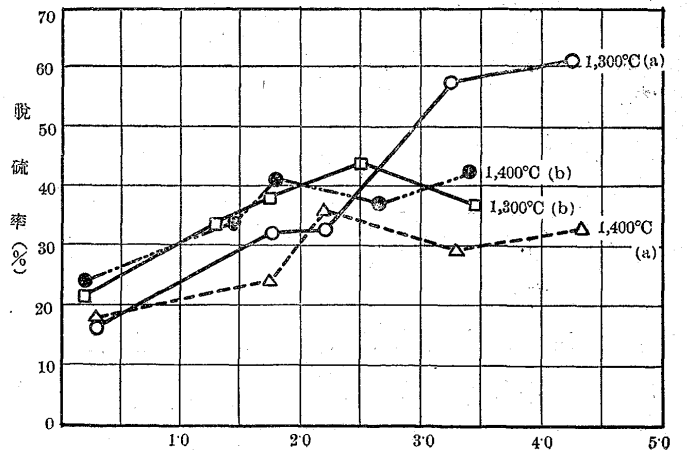
Fe-Si 添加量 g	温度 °C	處理	化學成分 %				脱硫率 %
			C	Si	Mn	S	
0.48	1,300	—	3.20	1.50	0.01	0.288	
"	"	脱硫	3.30	1.06	0.30	0.191	33.68
"	1,400	—	3.39	1.73	0.01	0.281	
"	"	脱硫	3.51	1.18	0.33	0.187	33.45
0.68	1,300	—	3.24	2.19	0.05	0.282	
"	"	脱硫	3.26	1.31	0.30	0.175	37.94
"	1,400	—	3.36	2.06	0.06	0.279	
"	"	脱硫	3.48	1.47	0.30	0.164	41.22
1.00	1,300	—	3.16	2.89	0.16	0.270	
"	"	脱硫	2.92	2.09	0.39	0.152	43.70
"	1,400	—	3.18	3.05	0.11	0.264	
"	"	脱硫	3.10	2.23	0.35	0.166	37.12
1.40	1,300	—	3.13	3.66	0.14	0.264	
"	"	脱硫	3.03	3.22	0.37	0.166	37.12
"	1,400	—	3.05	3.70	0.16	0.270	
"	"	脱硫	3.12	3.12	0.28	0.155	42.59

備考：— 上表の脱硫試験成績は何れも 2 回以上の成績を平均したものである。

第 8 圖 マンガンの脱硫作用に及ぼす影響



第 9 圖 珪素の脱硫作用に及ぼす影響



第 16 表 磷の脱硫作用に及ぼす影響(熔滓 a に依る)

Fe-P 添加量 g	温度 °C	處理	化學成分 %					脱硫率 %
			C	Si	Mn	P	S	
0.61	1,300	—	3.30	0.36	0.02	0.45	0.247	
"	"	脱硫	3.53	0.12	0.16	0.42	0.209	15.38
"	1,400	—	3.61	0.41	0.02	0.43	0.238	
"	"	脱硫	3.62	0.10	0.17	0.41	0.208	12.61
1.30	1,300	—	3.30	0.38	0.02	0.90	0.257	
"	"	脱硫	3.55	0.06	0.17	0.85	0.216	8.86
"	1,400	—	3.44	0.39	0.02	0.83	0.231	
"	"	脱硫	3.54	0.06	0.18	0.81	0.214	7.36
1.98	1,300	—	3.14	0.39	0.02	1.23	0.214	
"	"	脱硫	3.35	0.09	0.15	1.31	0.209	2.34
"	1,400	—	3.02	0.39	0.02	1.28	0.226	
"	"	脱硫	3.11	0.08	0.15	1.27	0.206	8.85
2.66	1,300	—	2.94	0.36	0.02	1.59	0.234	
"	"	脱硫	3.33	0.27	0.14	1.67	0.202	13.67
"	1,400	—	2.89	0.39	0.02	1.71	0.231	
"	"	脱硫	3.13	0.08	0.16	1.68	0.192	16.88
3.34	1,300	—	2.82	0.38	0.03	2.03	0.229	
"	"	脱硫	3.24	0.03	0.15	2.07	0.180	21.40
"	1,400	—	3.23	0.40	0.04	2.11	0.223	
"	"	脱硫	3.06	0.11	0.20	2.06	0.204	8.52

備考：— 上表の脱硫試験成績は何れも 2 回以上の成績を平均したるものである。

第 18 表 銅の脱硫作用に及ぼす影響(熔滓 a に依る)

銅 添加量 g	温度 °C	處理	化學成分 %					脱硫率 %
			C	Si	Mn	Cu	S	
0.06	1,300	—	3.27	0.36	0.01	0.25	0.254	
"	"	脱硫	3.74	0.13	0.15	0.26	0.233	8.27
"	1,400	—	3.41	0.38	0.01	0.26	0.255	
"	"	脱硫	3.70	0.16	0.16	0.25	0.239	6.27
0.15	1,300	—	3.20	0.37	0.01	0.47	0.242	
"	"	脱硫	3.63	0.10	0.16	0.51	0.213	11.98
"	1,400	—	3.55	0.35	0.02	0.50	0.247	
"	"	脱硫	3.58	0.10	0.16	0.51	0.238	3.64
0.30	1,300	—	3.33	0.39	0.01	1.02	0.239	
"	"	脱硫	3.66	0.14	0.14	0.95	0.230	3.77
"	1,400	—	3.47	0.37	0.01	1.05	0.247	
"	"	脱硫	3.64	0.14	0.19	0.95	0.227	8.10
0.60	1,300	—	3.29	0.20	0.01	1.89	0.243	
"	"	脱硫	3.29	0.04	0.15	1.87	0.228	6.17
"	1,400	—	3.48	0.32	0.01	1.91	0.228	
"	"	脱硫	3.58	0.06	0.16	1.77	0.246	-7.89

備考：— 上表の脱硫試験成績は何れも 2 回以上の成績を平均したるものである。

第 17 表 磷の脱硫作用に及ぼす影響(熔滓 b に依る)

Fe-P 添加量 g	温度 °C	處理	化學成分 %					脱硫率 %
			C	Si	Mn	P	S	
0.61	1,300	—	3.47	0.47	0.01	0.43	0.281	
"	"	脱硫	3.59	0.03	0.14	0.44	0.251	10.68
"	1,400	—	3.75	0.55	0.01	0.43	0.300	
"	"	脱硫	3.74	0.04	0.14	0.41	0.239	20.33
1.30	1,300	—	3.27	0.49	0.02	0.88	0.286	
"	"	脱硫	3.34	0.05	0.14	0.84	0.234	18.18
"	1,400	—	3.47	0.39	0.02	0.86	0.280	
"	"	脱硫	3.47	0.02	0.13	0.86	0.239	14.64
1.98	1,300	—	3.20	0.37	0.04	1.29	0.273	
"	"	脱硫	3.07	0.07	0.14	1.26	0.234	14.28
"	1,400	—	3.40	0.43	0.04	1.26	0.266	
"	"	脱硫	3.16	0.02	0.18	1.28	0.244	8.23
2.66	1,300	—	3.11	0.40	0.05	1.71	0.254	
"	"	脱硫	2.99	0.02	0.15	1.69	0.220	13.38
"	1,400	—	3.21	0.47	0.04	1.71	0.268	
"	"	脱硫	3.29	0.01	0.16	1.74	0.217	19.03
3.34	1,300	—	2.81	0.36	0.03	2.15	0.269	
"	"	脱硫	3.00	0.07	0.13	2.21	0.233	13.38
"	1,400	—	3.12	0.42	0.04	2.16	0.274	
"	"	脱硫	3.08	0.07	0.18	2.24	0.229	16.42

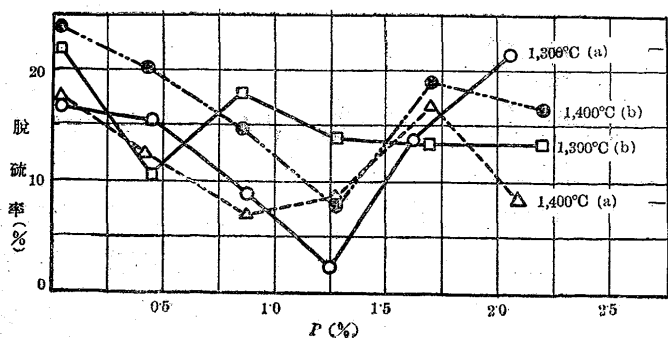
備考：— 上表の脱硫試験成績は何れも 2 回以上の成績を平均したるものである。

第 19 表 銅の脱硫作用に及ぼす影響(熔滓 b に依る)

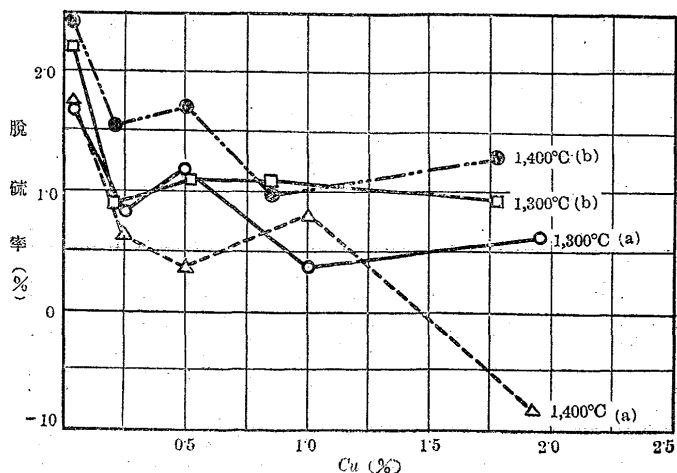
銅 添加量 g	温度 °C	處理	化學成分 %					脱硫率 %
			C	Si	Mn	Cu	S	
0.06	1,300	—	3.37	0.34	0.01	0.21	0.288	
"	"	脱硫	3.17	0.03	0.13	0.19	0.262	9.03
"	1,400	—	3.29	0.48	0.01	0.23	0.285	
"	"	脱硫	3.52	0.02	0.14	0.18	0.241	15.44
0.15	1,300	—	3.01	0.35	0.01	0.54	0.280	
"	"	脱硫	3.49	0.02	0.09	0.52	0.249	11.07
"	1,400	—	3.62	0.46	0.01	0.50	0.295	
"	"	脱硫	3.64	0.03	0.13	0.51	0.245	16.95
0.26	1,300	—	3.15	0.40	0.01	0.85	0.277	
"	"	脱硫	3.38	0.04	0.13	0.83	0.247	10.84
"	1,400	—	3.54	0.47	0.01	0.82	0.274	
"	"	脱硫	3.68	0.05	0.19	0.90	0.245	10.59
0.55	1,300	—	3.00	0.34	0.01	1.77	0.266	
"	"	脱硫	3.30	0.02	0.14	1.86	0.241	9.39
"	1,400	—	3.53	0.37	0.01	1.77	0.288	
"	"	脱硫	3.44	0.01	0.15	1.71	0.251	12.85

備考：— 上表の脱硫試験成績は何れも 2 回以上の成績を平均したるものである。

第 10 圖 磷の脱硫作用に及ぼす影響



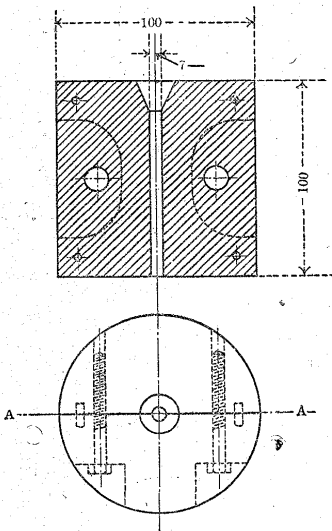
第 11 圖 銅の脱硫作用に及ぼす影響



VII. 再びマンガンの脱硫成績に及ぼす影響に就て

銑鐵中の元素の内、脱硫成績に及ぼす影響の最も著しいものは *Mn* である。従て *Mn* に就いては更に研究を進め

第 12 圖 金型(材質軟鋼) 断面 A-A



て *Mn* の存在のため硫黄が除去せられることは明らかなりとするも、其の除去は高温度熔融状態でも行はるゝか、凝固温度近くまで冷却して始めて行はるゝかを確める必要があるので本試験を行った。

脱硫操作は前の場合と同様であるが所定温度で 10 分間保持して前後 3 回の攪拌後は爐内に放置緩冷さすことなく直ちに又は更に同温度に 5 分間

静置し終るや第 12 圖の様な金型に鑄込んだ。

但しこの際使用したる銑鐵及び熔劑は本編 I 及び III 章に論じたる基礎銑鐵及び熔滓 b である。

	C	Si	Mn	P	S
基礎銑鐵	2.97	0.32	0.02	0.028	0.290

	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	S	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
熔滓 b	41.01	8.13	1.31	3.10	12.41	33.14	0.98	0.062	0.319

第 20 表は脱硫試験の結果である。

結論 低 *Mn* 熔銑の場合には *MnS* は低温度では熔銑中に熔け込まないが、高温度になると克くとける。高 *Mn* 熔銑の場合には *MnS* は温度の高低を論ぜず殆んど熔け込まない。従て熔銑中に *Mn* の存在するために脱硫成績の良くなるのは銑鐵が熔融して居る間でも出來た *MnS* が分離浮上る爲めである。

結

第 I 編の試験を行ふに當り銑鐵—熔滓系の硫黄は是等兩體の間に實在の情況—兩者の化學成分、温度、氣圈—に従て分配せられ此情況の變化と共に分配率も異なるものと考へたのであるが實際は熔滓は所謂限界値迄は殆んど全く銑鐵の化學成分に無關係に *S* を吸ふことが分た。

上の事實と本試験に於て熔滓を熔製するに當て分明した

第 20 表

Fe-Mn 添加量 g	温度 °C	處理	保持時間	化學成分 %			脱硫率 %
				Si	Mn	S	
0.7	1,300	—	10分	0.40	1.25	0.027	-55.56
〃	〃	脱硫	〃	0.25	0.81	0.042	
〃	〃	脱硫	15分	0.46	1.38	0.087	
〃	〃	脱硫	〃	0.23	1.03	0.044	49.43
〃	1,400	—	10分	0.52	1.50	0.145	- 0.68
〃	〃	脱硫	〃	0.27	1.08	0.146	
〃	〃	脱硫	15分	0.56	1.63	0.205	
〃	〃	脱硫	〃	0.25	0.99	0.090	56.09
1.5	1,300	—	10分	0.70	2.88	0.054	74.07
〃	〃	脱硫	〃	0.36	2.13	0.014	
〃	〃	脱硫	15分	0.65	3.09	0.050	
〃	〃	脱硫	〃	0.30	2.25	0.015	70.00
〃	1,400	—	10分	0.75	3.07	0.075	52.00
〃	〃	脱硫	〃	0.41	2.07	0.036	
〃	〃	脱硫	15分	0.72	3.04	0.037	
〃	〃	脱硫	〃	0.37	2.06	0.033	10.81
2.0	1,300	—	10分	0.74	3.77	0.021	71.43
〃	〃	脱硫	〃	0.43	2.99	0.006	
〃	〃	脱硫	15分	0.71	3.70	0.027	
〃	〃	脱硫	〃	0.42	2.88	0.013	51.85
〃	1,400	—	10分	0.79	4.00	0.053	77.36
〃	〃	脱硫	〃	0.50	2.72	0.012	
〃	〃	脱硫	15分	0.77	3.87	0.042	
〃	〃	脱硫	〃	0.43	2.79	0.015	64.28

備考：— 1. 攪拌は 10 分間であるから上表の保持時間 10 分及び 15 分は夫々攪拌後直ちに及び更に 5 分間静置して注型したる意である。  
2. 上表の脱硫試験成績は何れも 2 回以上の成績を平均したるものである。

VIII. 總 括

前回の報告に於て *Si* は其の影響不明 *Mn* は *MnS* として熔銑中に熔け込むものもあるべしと考へ *Cu* は熔銑中に *CuS* とし熔け込む傾向あることが *Mn* に似通ひ *P* は脱硫を助くる様であるとした。然るに本實驗に於て一層諸般の注意を拂て研究した結果によると *Mn* は *MnS* となつて著しく脱硫の効果を擧げることが分た。こゝで *MnS* は低 *Mn* 熔銑には熔け込んで居る傾向があるが、高 *Mn* 熔銑には熔銑から分離して表面に浮び去る。然し何れの場合でも凝固點附近になると熔銑から分離して表面に浮び去る様である。珪素は稍脱硫を助ける。*Cu* 及び *P* は殆んど影響が無いと言て差支ない。

言

る事實を併せ考へると熔銑爐内で熔銑が *S* を吸ふ機構が分明する様である。

第 II 編に於て熔銑中の元素が脱硫に及ぼす影響を研究して見ると *Mn* の夫は圖抜けて居て其他の元素は殆んど何等の影響を及ぼすものでないと考へて差支ない様である。

終りに臨んで實驗中有効且適切なる注意を與へられたる齋藤大吉博士に對し深厚なる謝意を表し、實驗費の一部を提供せられたる財團法人谷口工業獎勵會に對し深く感謝す

るものである。又實驗分析の手傳ひをせられた米田義光、堀田好一兩氏に感謝の意を表する。

## 鋼の熱脆性に及ぼす熱処理及び成分の影響

(日本鐵鋼協會第 17 回講演大會講演 昭和 12 年 4 月)

萩 原 巖\*

### (2) A STUDY ON THE HEAT-BRITTLENESS OF STEEL

Iwao Hagiwara.

**SYNOPSIS:**—There are various kinds of heat-brittleness of steel, these being more or less related to the cracks due to the cooling or forging of steel, the defects of steel at high temperatures, etc. The characteristics and causes of the heat-brittleness are not yet fully revealed. The author, therefore, carried out experiments on the relation of the heat-brittleness and heat-treatment, using two kinds of carbon steel and one kind of nickel-chromium steel. It was thereby concluded, that (1) the precipitation hardening of super-saturated cementite dissolved in  $\alpha$  iron at a temperature below the transformation point becomes the cause of brittleness at a lower temperature independent to the blue-shortness, (2) the temperature at which the blue shortness occurs is invariable to the cooling velocity provided that martensite is not formed, and (3) the so called secondary brittleness appears only when the crystal grain is coarsened by annealing at a high temperature such as forging temperature.

Next, experiments were carried out on about 30 different special steels. It resulted in the conclusion that (1) all the elements, *C, Ni, Cr, Mo, Mn, Si*, etc., augment the secondary brittleness, particularly the effects of *C* and *Mn* being most remarkable; (2) *Cr* and *Mn* shift the secondary brittleness to a lower temperature; (3) there are a special brittleness near the transformation point which seems to be related to *Si* and *Mn* content but even in the steel of the same compositions the special brittleness occurs if the melting differs.

#### 目 次

- I. 緒 言
- II. 熱脆性に及ぼす熱処理の影響
  - (1) 實驗の方法 (2) 變態點以上よりの冷却速度の影響
  - (3) 變態點以下よりの冷却速度の影響 (4) 焼鈍温度の影響
- III. 熱脆性に及ぼす成分の影響
  - (5) 實驗の方針 (6) 炭素の影響 (7) ニッケルの影響
  - (8) クロムの影響 (9) モリブデンの影響 (10) マンガンの影響 (11) シリコンの影響 (12) 特殊熱脆性の二三の例
- IV. 第二次脆性及びに特殊熱脆性に関する考察
- V. 總 括

#### I. 緒 言

鋼には高温に於て青熱脆性、第二次脆性、變態脆性或は赤熱脆性等の多くの脆性がある。

鋼塊や鍛材が冷却或ひは加熱されると其の途中で熱應力が生ずるが、若しこれによつて龜裂が発生するものとすれば、それは上記の様な脆性を呈する温度範囲のどれかに於て発生する可能性が最も大であると考へ得られる。そのとき何づれの脆性點が擇れるかは熱應力の發生の仕方によつて定まるものであらう。

それ故鋼材の冷却龜裂を論ずるに當て、鋼の熱脆性が熱処理及び成分によつて如何に變化するかに就て實驗することの必要を感じ、茲に常温より變態點迄の温度に於て實驗を試みた。但し變態點以上の温度に於ける熱脆性即ち赤熱脆性は、普通の *Ni-Cr* 鋼には認められなかつたので實驗は省略した。

熱脆性の問題はそれ以外に鍛鍊割れや高温に使用する材料の缺陷等とも關係してゐるから、其の方面に對しても何かの參考となるところがあるかも知れない。

\* 日本製鋼所室蘭製作所