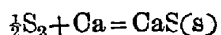


平衡恒數値: Osborn; J. Metals, March (1950) 600



平衡恒數の式: 前の場合の計算において求めた式



平衡恒數値: Osborn; 前出

$$[\text{S}] = \frac{1}{2}\text{S}_2$$

平衡恒數の式: Chipman; J. Metals, Feb. (1950)

340

尙前述と同様の方法で熔銑の C% に相應する S% 平衡値を算出した結果は第 2 表の如くである。

### III. 結 論

(1) 固態 CaO 或は  $\text{Ca}_2\text{Ca}$  で Fe-C-S 系熔銑を脱硫するときは熔銑の脱硫前の S% の如何に關せず温度及び熔銑に接觸する CO 分壓或は全ガス壓が一定であれば熔銑の C% に應じ一定の脱硫限度がある。

(2) 上記の脱硫限度はいづれの場合でも極めて小さい。

(3) 上記の脱硫限度は固態 CaO を脱硫剤に用いた場合は熔銑の C% の低下と共に増加するが固態  $\text{Ca}_2\text{Ca}$  を用いた場合には前の場合と逆に熔銑の C% の低下と共に低下する。

(4) C で飽和されたる熔銑の固態 CaO 或は  $\text{Ca}_2\text{Ca}$  による脱硫限度は可成り正確に算出することができるが C で飽和されていない熔銑の脱硫限度の計算結果は C の活動係数がよく知られていない爲に不正確である。

#### (35) 炭素を飽和する熔鐵のマンガンによる脱硫平衡: 燐の影響について

名古屋大學教授理博 佐野幸吉  
同工學部 E○井上道雄

熔鐵中の S を他の元素或はスラッグによつて脱硫せんとする場合、熔鐵中に同時に存在する他の種々の元素によつて脱硫され易さに大きな影響があるということは既にこれまでに明らかなるところである。殊に多量の C の他に Si, Mn, P などを含む熔銑の場合には極めて重要な意味をもつことになる。この脱硫され易さの尺度を表わすのに熔鐵中に溶解する S の活動係数を用いるのが便利であり、かゝる觀點から熔鐵中の S の活動係数そのものを測定し共存する他の元素の影響を論じようとする研究が近年急激に注目されるに至つた。米國に於けるこれ等の諸點についてこれまで明らかにされたところでは S の活動係数を上昇せしむるものは C を第一とし Si, P

Al があり、逆に下降するものとしては Mn, Cu がある。著者等は熔銑のマンガンによる所謂自然脱硫が S の活動係数の變化によつて如何に影響されるかについて研究を進めた。既報のように C の飽和した熔鐵について Mn によつて脱硫させると、C による S の活動係数の上昇にほぼ匹敵するだけ脱硫度が増大したが、同時に同じ傾向をもつ Si を共存させると Si 自身はやはり S の活動係数の上昇に働いているが、一方 C の熔鐵中への溶解度を減少させる爲に C の力を一部打消すことになり S への効果は多少相殺されて脱硫限度としては僅か上昇しているに過ぎない。今回はトーマス銑を對照に考え P の影響を検討した。

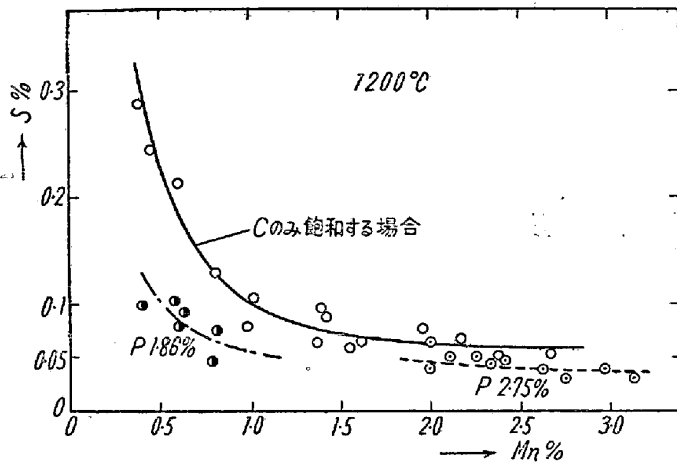
實驗方法: 實驗のやり方は從來と同様で豫め P, S を含む母合金に Mn を添加して脱硫させる方法をとつた。雰囲気は CO 一氣壓である。母合金は豫め電解鐵、電極黒鉛 Fe-P を混せて電極用黒鉛で作つた坩堝中で溶解し之に適量の硫化鐵(特に硝酸鐵を加熱して酸化第二鐵とし之を水素で還元、次に硫化水素を通じて硫化鐵とし、更に水素を通じて残留する酸化物を除いたもの)を投入して金型に鑄込み之を破碎して各實驗試料に供した。かくして得られた母合金は次の通りである。

A) C 3.53, Si 0.14, Mn 1.98, P 2.75, S 0.099

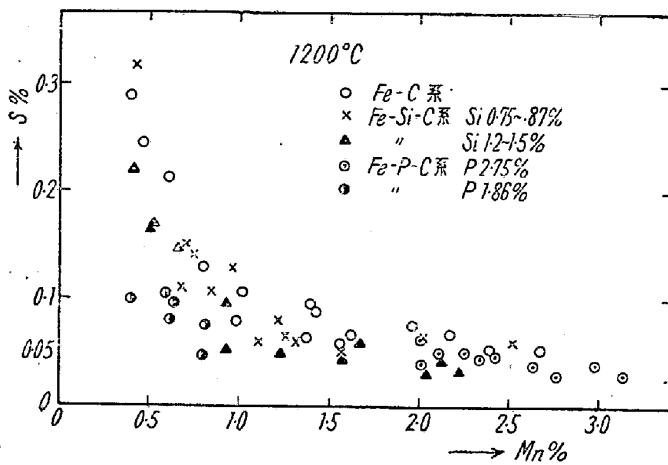
B) C 4.07, Si — Mn — P 1.86, S 0.28

各實驗にはこの母合金 20g に 30% Fe-Mn を適宜混じり小黒鉛坩堝中に入れ石英反應管中で CO 氣流中でエレマ電氣爐により溶解、温度を 1350~1400°C に上げて完全に溶解させた後約 30 分で 1200°C に下げそれから 2~3 時間同温度に保持して後石英管のまま、爐外で空冷し試料は坩堝中のまま凝固せしめ分析に供した。

實驗結果並びに考察: 使用した母合金は都合により二種類を用いたがそれ等を用いた各實驗毎の分析結果から Mn-S の關係を圖示すれば第 1 圖の如くである。圖中には比較の爲 C のみを飽和した時の平衡曲線を記入してある。(○印はその時の平衡値を示す) この平衡曲線の差は P の存在による S の活動係数の變化によるものと考えよくこれから明らかなるように P の存在は確かに平衡曲線を下げ C のみを飽和した場合に比べると脱硫という目的からは好都合である。本實驗では二種類の母合金を用いたが結果から推察すると P 1.86% のものと 2.75% のものとは必ずしも P の高い方が平衡値は低くならなうようである。これはやはり P の場合も Si と同じく C の溶解度を減少させるので P の S の活動係数に及ぼす影響は P の高い方が大きくても C の力は減殺されてしまつて全體としては S の活動係数は大きくなつていないからで



第 1 圖



第 2 圖

あろう。分析結果は次の如く C 量に多少の差が認められる。

P 1.86% のとき C 3.46~3.80%  
 P 2.75%            C 3.26~3.62%

かゝる傾向は Si の場合もこれと類似していることは既報の通りであつて、C の飽和した状態を考えると Si や P のように C の溶解度を減ずる他の元素を共存させるときは、それ等を幾らでも加えても熔鐵の被脱硫性が上昇するという事にはならない。第 2 圖は Si の影響と比較するためにこれまでの結果を一まとめに圖示した。即ち P の存在による Mn-S 平衡は Si の効果と殆んど同じか或は稍々すぐれていると思われる。

### (36) 精鍊過程に於ける脱硫機構の一考察

K.K. 日本製鋼所室蘭製作所研究部

理 中 川 義 隆

#### I. 緒 言

従来熔鋼の脱硫に關しては多くの研究結果が發表せ

られてゐるが基礎的なもの及び斷片的なものが多く精鍊過程に於ける脱硫機構に關しては適確なものが餘りない様である。然し脱硫反應の如何なる段階が最も重要な支配的因子であるかを知る事は實際操業に於て特に必要である。筆者は各數溶解の鹽基性平爐 (50t) 及び弧光式鹽基性電氣爐 (6t) に於ける精鍊過程の各時期より採取せる試料に就て兩者の脱硫機構を比較し併せて二、三の検討と考察を加えた結果の概要を取纏めて報告する。

尙、現場に於ける脱硫程度の迅速判定法としての鋼滓 P<sub>H</sub> の測定についても附言する。

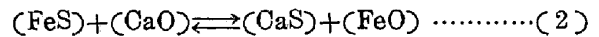
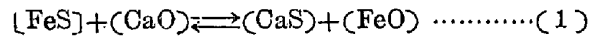
## II. 實驗結果並びに考察

### (1) 鋼滓成分と S の分配との關係

鋼浴及び鋼滓中の全 S 量の比 ((S)/[S]) を以て分配を表わし、主要鋼滓成分との關係を求めると次の如くである。

#### (イ) 鋼滓中の (CaO) と (S)/[S]

従來鋼滓成分中の (CaO) が



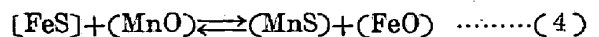
の反應によつて強力に脱硫反應にあずかる事は周知の通りである。茲では鋼滓中 (CaO) の有効活動濃度は一應 (CaO) 中の (SiO<sub>2</sub>), (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 及びその他の成分と結合していると考えられる量を差引いたもの [Δ(CaO)] が上記反應に與えるものとして (S)/[S] との關係を求めた。但し (CaO) と (SiO<sub>2</sub>) が Schenk 等の説に従つて CaO · (SiO<sub>2</sub>) の形で結合している場合或いはその他の形で結合している場合等種々の場合を考へて關係を求めたがその一例として Δ(CaO) [= (ΣCaO) - (CaO)SiO<sub>2</sub> - (CaO)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] と (S)/[S] との關係を第 1 圖に示す。

こゝに (CaO)SiO<sub>2</sub> は (CaO) · (SiO<sub>2</sub>), (CaO)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は 3(CaO) · (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の形で夫々 (SiO<sub>2</sub>), (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) と結合する (CaO) を示す。

鋼滓中の (FeO) の高い場合 (平爐は精鍊の全期、電氣爐は別として酸化期) は大體 Δ(CaO) と (S)/[S] とは比例的關係を示すが (FeO) の低い場合は全然この傾向が認められない。

#### (ロ) 鋼滓中の (FeO) と (S)/[S]

鋼滓中の (FeO) は (1) 及び (2) 式の他に



等の反應が脱硫に可成り大なる關係を有する。然し本報に取扱つた鹽基度の高い鋼滓中に於ける (ΣFeO) は大