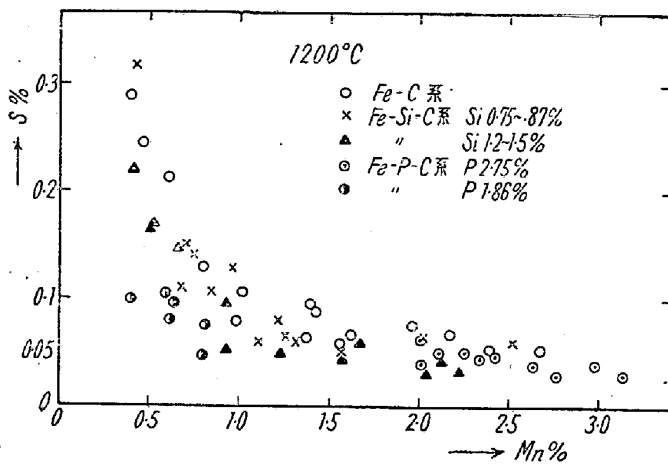


第 1 圖



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

従來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_H の測定についても附言する。

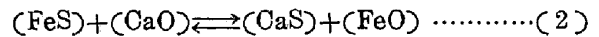
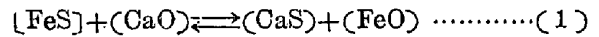
II. 實驗結果並びに考察

(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



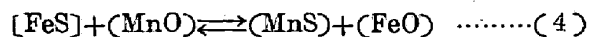
の反應によつて強力に脱硫反應にあずかる事は周知の通りである。茲では鋼滓中 (CaO) の有効活動濃度は一應 (CaO) 中の (SiO₂), (P₂O₅) 及びその他の成分と結合していると考えられる量を差引いたもの [Δ(CaO)] が上記反應に與えるものとして (S)/[S] との關係を求めた。但し (CaO) と (SiO₂) が Schenk 等の説に従つて CaO · (SiO₂) の形で結合している場合或いはその他の形で結合している場合等種々の場合を考慮して關係を求めたがその一例として Δ(CaO) [= (ΣCaO) - (CaO)SiO₂ - (CaO)P₂O₅] と (S)/[S] との關係を第 1 圖に示す。

こゝに (CaO)SiO₂ は (CaO) · (SiO₂), (CaO)P₂O₅ は 3(CaO) · (P₂O₅) の形で夫々 (SiO₂), (P₂O₅) と結合する (CaO) を示す。

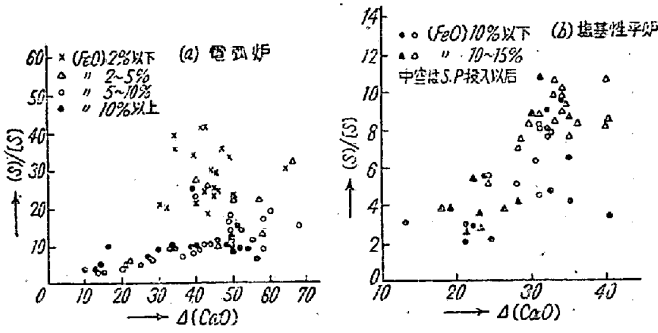
鋼滓中の (FeO) の高い場合 (平爐は精鍊の全期、電氣爐は別として酸化期) は大體 Δ(CaO) と (S)/[S] とは比例的關係を示すが (FeO) の低い場合は全然この傾向が認められない。

(ロ) 鋼滓中の (FeO) と (S)/[S]

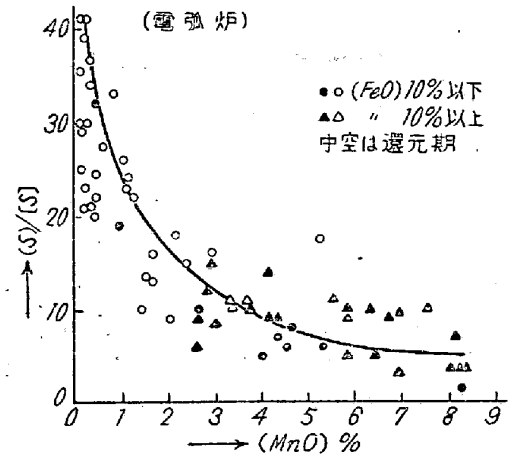
鋼滓中の (FeO) は (1) 及び (2) 式の他に



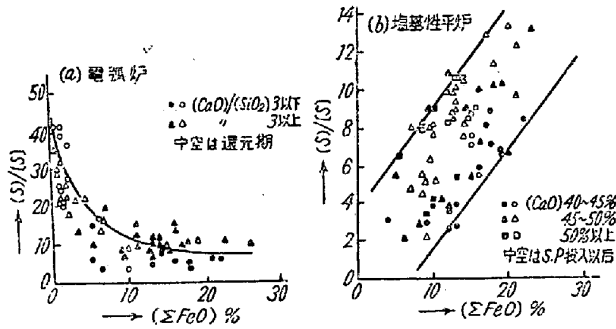
等の反應が脱硫に可成り大なる關係を有する。然し本報に取扱つた鹽基度の高い鋼滓中に於ける (ΣFeO) は大



第 1 圖 Δ(CaO) と (S)/[S] との関係



第 3 圖 MnO と (S)/[S] との関係



第 2 圖 (ΣFeO) と (S)/[S] との関係

體遊離と見做し得るので (ΣFeO) と (S)/[S] との関係
を求めると第 2 圖の如くで電氣爐に於ては (FeO) の増
加と共に (S)/[S] は急激に減少し平爐の場合はこれと
全然逆な傾向を示している。

又 Δ(CaO)/(ΣFeO) と (S)/[S] との関係より (FeO)
高き場合は (1), (2) の右方向への進行は餘り考えら
れない。(圖省略)

(ハ) 鋼滓中の (MnO) と (S)/[S]

鋼滓中の (MnO) は (3) 及び (4) 式の脱硫反應
を行う事が考えられるが今 (MnO) も (FeO) の場合と
同様に一應この鋼滓中で free と考えて (MnO) と (S)/
[S] との関係を求めると平爐の場合は全然傾向が認めら
れず、(圖省略) 電氣爐の場合は第 3 圖の如く (MnO)
の増加と共に急激に (S)/[S] 値が減少している。

(2) 鋼浴中の成分と S の分配との關係

[C], [Si] 等は鋼浴中の [S] の活動濃度を増大する
とされているがこれ等と (ΣS)/[ΣS] との關係は C 以外
餘り明瞭なる關連性は得られなかつた。即ち (FeO) の
極く低い範圍内に於ては [C] の増加と共に (ΣS)/[S]
が増大し高 (FeO) の場合は却つて逆の傾向が認められ
る。(圖省略)

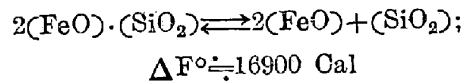
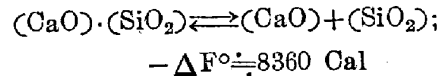
(3) 結果の考察

現場資料に基き二、三の脱硫反應に就て調べたが
(MnO) による反應は殆んど行われず、又實際の爐内に

於ける脱硫反應は鋼滓中の (FeO) 量によつて機構及び
支配的段階が決定されることが窺はれる。

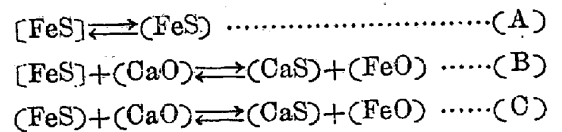
即ち低 (FeO) の場合はその増加と共に (S)/[S] は
急激に減少するが高 (FeO) の場合は逆に比例的に増加
を示し又低 (FeO) のとき (S)/[S] は Δ(CaO) と無
關係であるが高 (FeO) のときは比例的に變化する。

Bardehner & geller¹⁾ の實驗室的結果によると (Σ
FeO) が増加すれば (SiO₂), (Al₂O₃) 等が脱硫阻害作
用を減ずる爲に (CaO)-(SiO₂)-(FeO) 系鋼滓に於ては
脱硫反應が促進されると謂われている。これは Σ(CaO)
の中 (SiO₂) 及び (Al₂O₃) と結合しているものが (FeO)
によつて置換されて (CaO) の有効活動濃度を増すもの
と考えられるが本實驗に於ける鋼滓中の (CaO) は極めて
高く (50% 以上) 又 (Al₂O₃), (SiO₂) が低いので
(CaO) で飽和せられて見做されると見做される。又 Schenck²⁾
等の結果より (CaO)-(SiO₂) 及び (SiO₂)-(FeO) 間の
化學親和力 (1650°C に於ける) を求めると



で本實驗の鋼滓に於ては (FeO) の増加による (S)/[S]
増加の原因を上述の様に説明することは出来ない。

以上の諸點を綜合して實際操業爐に於ける脱硫反應は
Chipman³⁾ 等の實驗室的結果と同様に



の三式より (FeO) 量高きときは (B), (C) の反應は
當然右方向へ進行し難くなり S の分配を支配するものは
専ら (A) 式によるものと考えられ、これは界面反應で
界面の面積等に強く左右される。従つて鋼滓中に (FeO)

の高いときは一般に酸化沸騰の激しい時で鋼滓及び鋼浴の界面面積は増大するため (A) 式の擴散反應が促進され (FeO) と (S)/[S] とは比例的結果を示すものと思考される。

而して (FeO) 量の低いときは (B), (C) の反應が充分進行し得る状態にあつて電極爐の還元期に於ける場合の如く (FeO) は [C] によつて逐次還元され (FeO) が極度に低下すると (B), (C) は右方向へ進み [FeS] (FeS) の供給如何によつて脱硫反應が支配される。

従つて [C] の如く鋼浴中にあつて [S] の活動濃度を増加する元素が多ければ當然それらの元素と (S)/[S] との間に關連性を生ずることとなる。一方 (FeO) の高い場合に [C] が増大すれば (S)/[S] が減少しているのは [C] の直接的な影響によるものでなく、[C] の低い場合必然的に沸騰が盛んで (FeO) の高い場合が多いのでこのため (A) 反應が促進された結果と考えられる。

III. 結 言

以上平爐及び電弧爐操業の結果より脱硫機構に就いて二三の考察を行つたが何れも現場の資料をそのまま使用せるためにその資料個々については更に検討を要する點や獨斷的推論を下した點も多々あるが一應取纏めてみた。又溫度上昇による脱硫率の向上に關しては明確に説明し得ない點⁴⁾もあるので茲ではこれを省略した。

尙鋼滓狀況、更に脱硫に關する現場操業の指針を得るため従來二、三の人々により鋼滓の P_H 測定による方法が行われているが筆者も P_H 測定諸條件の検討を行つて標準測定方法を決定し鋼滓 P_H と鋼滓中の $\Delta(\text{CaO})$ 或いは (S)/[S] 又は [S] との關係を求め可成り良い結果を得たのでこれらについて報告する。

- 1) Bardehner & Geller: Mitt. K. W. I.f. Eisen f. 16, (1934) 77.
- 2) H. Schenck: Phy. Chem. Eisenhütten proz. (1934).
- 3) R. Rocca, N. J. Grant and J. Chipman: J. Metals 3, (1951), 4. 319.
- 4) 田尻: 日本金屬學會誌, 分科會報告 V-B 1952.

(37) 鹽基性平爐鋼の脱硫について (II)

住友金屬工業 K.K. 鋼管製造所

工博 下川 義 雄

工〇田 上 豊 助

I. 緒 言

鋼滓による熔鋼の脱硫に關しては従來各種の基礎的研

究がなされているが、實際の鋼滓に於いてはその成分が多元系に亘り各鋼滓成分間の作用が相互に重複し合うために、鋼浴鋼滓中の S の關係を定量的に把握し精鍊操作の指針とするにはなを幾多の問題が残されている。筆者等¹⁾は先に鹽基性平爐精鍊過程に於ける鋼浴及び鋼滓中の S の舉動について報告したが、今回は當所のテル=式 40t 平爐に於ける脱硫狀況を主として鋼滓組成に關聯して調査した結果を報告する。

調査せる鋼種は管材用リムド鋼 (溶解數 30 チャージ) 及び電磁軟鋼 (8 チャージ) で規格成分は下に記す通りで

	C%	Si%	Mn%	P%
管材用	0.10	<0.03	0.30	<0.030
リムド鋼	~0.18		~0.50	
	S%	Cu%		
	<0.030	<0.20		
	C%	Si%	Mn%	P%
電磁軟鋼	<0.040	<0.03	<0.20	<0.030
	S%	Cu%		
	<0.030	<0.020		

製鋼上の目標成分としては S 0.020 以下を狙い、リムド鋼に於いては熔落前及び鑛石後に除滓を行い、電磁軟鋼に於いては都合 3 回の除滓 (各回約 1t 宛) を行う。出鋼前鋼滓の鹽基度 ($\text{CaO}\%/\text{SiO}_2\%$) は 3~4.5 が普通である。

II. 鋼浴中の [S] と鋼滓成分との關係

熔落から出鋼迄の精鍊過程に於いて鋼滓中の (FeO), (Fe_2O_3), (CaO), (MgO) は増加し (SiO_2), (MnO) は減少する。これらの鋼滓成分の變化に併行して (S) は増加し [S] は減少する。従つて (S)/[S] は漸次増加の傾向をたどるが、電磁軟鋼の如く精鍊後期に (FeO), (Fe_2O_3) が著しく増加し (CaO) が減少してくると [S] 除去の進行は停止し (S) は (FeO), (Fe_2O_3) の増加により減少する。即ち (S)/[S] は精鍊途中に於て増加傾向より減少傾向へ轉移する。

(S)/[S] の値は溶解時より精鍊中期にかけては溶解毎に著しい相異が認められるが、精鍊末期になるとリムド鋼については大部分の溶解は 12~15 の間の値をとるようになる。

精鍊中の各時期について [S] と各鋼滓構成酸化物、(CaO)/(SiO_2), (CaO)/(FeO) を調査した結果、(CaO)/(SiO_2) との關聯性が最も明瞭に認められた。その關係を第 1 圖に示す。圖に見られる如く、熔落時の [S] は