

熔鋼のカルシウムカーバイドおよび石灰による脱硫*

吉井周雄**・島中和俊***

THE DESULPHURIZATION OF MOLTEN STEEL BY CaC_2 AND CaO

Chikao Yoshii, Kazutoshi Shimanaka

Synopsis:

There are a few studies of the desulphurization of molten steel by CaC_2 and CaO . In the present study, 200~350 gr. of a low carbon steel was melted in a magnesia crucible, deoxidized by aluminum, and then covered the surface of molten steel by powders of CaC_2 or CaO as the desulphuriser. The molten steel was reacted with it for 30~40 min at 1550~1600°C, and sampled every 5 min for the analysis of the sulphur and oxygen.

The results were as follows:

Using CaO only, the sulphur decreased from 0.09% to 0.03% during 15 min but then increased with time. The oxygen content of this melt was 0.003% at the initial stage and began to increase in parallel with the sulphur content for lack of the deoxidising power of CaO . By addition of carbon and silicon to the steel, as the oxygen content was retained less than 0.005% throughout the whole process, the final sulphur content decreased to 0.01% and hardly increased.

Using CaC_2 , the sulphur content was dropped from 0.1% to 0.003% within about 15 min and continued to decrease little by little. The final sulphur content depended on the initial oxygen content which was contained in molten steel before the desulphurization. The final sulphur content decreased to 0.01% in molten steel of 0.008% of the initial oxygen content, and 0.002% in molten steel of 0.002%.

Whenever molten steel which was contained any oxygen content was treated by CaC_2 , the sulphur content decreased to lower value. Because CaC_2 reacted on molten steel as an effective deoxidiser and desulphuriser.

I. 緒 言

塩基性電気弧光炉の還元精錬期において湯の酸素含有量が低く、強還元性の雰囲気となつた時に、カーバイド滓の生成が見られる。その様な場合には F. T. Sisco¹⁾によると硫黄は 0.010% 以下に低下し得るが微量のカーバイドしか存在しない white slag の場合は 0.03% 程度の硫黄が残っている。CaO による脱硫は $\text{CaO} + \text{FeS} \rightarrow \text{CaS} + \text{FeO}$ なる反応によると云われて slag 中の FeO の少い程脱硫に好条件である。

CaC_2 によるものは $2\text{CaO} + 3\text{FeS} + \text{CaC}_2 = 3\text{Fe} + 3\text{CaS} + 2\text{CO}$ となつて CO は系外に逸出するので鋼浴中の酸素の増加が見られなく、常に脱硫は進み易い状態となつている。

しかしカーバイド滓の状態を永く保つことは加炭したりまた雰囲気中の水分のために水素の侵入の恐れがあつて、現在余り使はれていない。

近年熔銑中の硫黄の調節のために、熔銑のカーバイドによる炉外脱硫の実験²⁾³⁾が見られるが、それらの結果によると、雰囲気の影響が大で中性または還元性雰囲気

が空気中より脱硫に好ましいことを報告している。しかし乍ら熔鋼の石灰による脱硫についての報告は、W. A. Fisher⁴⁾⁵⁾を除きほとんど無く、カーバイドについては皆無である。

著者らは熔鋼中でカーバイド粉が熔融するとは考えられないが、カーバイド粉を接触した時に表面反応による脱硫速度、および硫黄低下限度について、そして石灰にて処理せる場合と比較し、さらに熔鋼の酸素含有量が当然問題となつてくるので、鋼浴中の酸素の挙動と脱硫の関係について調べた。

II. 実験方法

溶解材料は (C 0.11%, S 0.031%, Si 0.152%, Mn 0.44%, P 0.021%) 低炭素鋼を用い、表面の酸化膜を去除して 1 回に 200~350 g を熔解した。そして熔落後それぞれ硫化鉄を加えて、所定の初期硫黄含量とした。

* 第52回本会講演大会にて発表

** 北海道大学工学部助教授

*** 北海道大学工学部冶金教室

脱硫剤としてカルシウムカーバイドおよび生石灰を用いた。カルシウムカーバイドは市販一級品 (CaC_2 約 80%) を用い空気中に放置すると風化し易いので、使用直前に槌で破碎して使用した。カーバイドは熔融点が高く約 2300°C であるので固体のまま脱硫反応に関与する。したがって反応は熔鋼との接触面が大なる程速となるので、カーバイド粉の粒度が問題になる。そして C. E. Wood⁶⁾の研究によると 65~200 mesh が最適だとされている。上記のごとく調製したカーバイド粉の一例を示すと Table 1 のごとくにて +50 mesh が 30% 有る。余り微細のものは破碎後使用する迄に風化する恐れがあるので多少荒目にした。

Table 1 Screen analysis of CaC_2 .

| mesh | -200 | 200~50 | +50 |
|------|------|--------|-----|
| wt% | 18 | 52 | 30 |

石灰は化学分析用のものを -200 mesh に粉碎し、使用前に炭酸カルシウムの分解と湿分除去を兼ねて 900°C 3 時間焼成した。

熔解は内径 32 mm, 深さ 75 mm, 肉厚 5 mm の自製のマグネシア坩堝を用いた。これはカーバイドおよび石灰のごとき高塩基性の鋼滓でも鋼滓線がほとんど侵されず、この実験条件下では充分満足すべきものであつた。

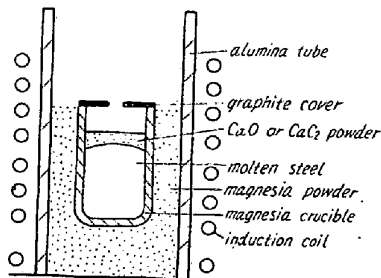


Fig. 1. Furnace assembly.

Fig. 1 のごとき装置を用いて、まづ鋼材を 35 KVA 高周波誘導炉で熔解し、市販硫化鉄を加えて所要硫黄量にし、直径 2 mm の純 Al 棒 2~3 g (その量は湯の状態に応じて) にて脱酸を行つた。そして脱硫処理前の硫黄含有量を知るために熔鋼試料を注射器により石英灰管に吸引採取した。熔鋼温度を $1550\sim 1600^\circ\text{C}$ に保持し乍ら脱硫剤を添加した。その量は熔鋼の 2~3% とし、熔鋼面はほとんど覆われた。直に図のごとく黒鉛の蓋をして滓の温度を熔鋼温度に可及的速に到達せしめた。しかし炉内雰囲気はなお微酸化性にて、石灰処理の場合は多少脱炭傾向を示した。そして熔鋼中の酸素量は多少増加している。そして脱硫剤添加後 5~10 分毎に熔鋼試料を吸

引採取し 40~50 分間反応を続けた。毎回の分析用吸引試料は 5~10 g であつた。このように反応過程に採取せし試料より硫黄は重量法、酸素は真空熔融法によりそれぞれ定量を行つた。とくに加炭または Si を添加した熔解に付いては、C, Si の定量をも行つた。

温度測定は Pt-Pt-Rh 熱電対にて補正した光高温計を用いた。測温は脱硫剤添加前に行い、さらに反応経過中は試料採取時に現われる熔鋼面を測つたが、全反応中の温度偏動は $\pm 15^\circ\text{C}$ であつた。

カーバイド、石灰の両者共熔融点が高く流動性の良い鋼滓とならないので、表面反応をしているものと考えできるだけ多くの脱硫剤表面が熔鋼と反応するように試料採取毎にカーバイドまたは石灰の層の攪拌を行つた。

III. 実験結果

i) 石灰による処理

種々の [S] 含量の熔鋼について石灰により脱硫を行つた。その脱硫状態の時間的变化は Fig. 2 のごとくで

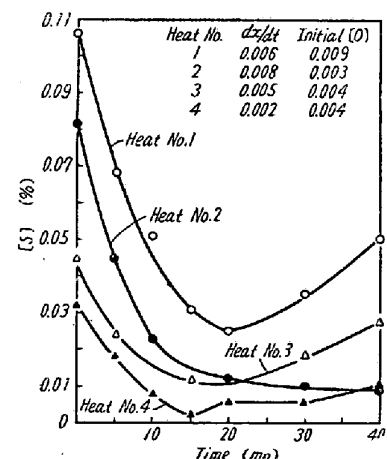


Fig. 2. Desulphurization of molten steel by CaO.

あつて処理前の [S] 含量を 0.106, 0.082, 0.045, 0.031% とした。[S] の挙動はそれぞれ異つているが復硫が見られる。そして初期の 5 分間の [S] 量の変化を $\frac{dx}{dt}$ にて示したが、処理前の [S] 量が高い熔解程脱硫される速度は早い。石灰処理の間において示す [S] の最低値は処理前の [S] 量の低いもの程低い値となつている。また一方除去された硫黄の量について見ると同じ量の石灰を加えたにもかかわらず処理前の [S] 量の高いものがいちじるしく大きい。また熔解番号 1, 3, 4 の各熔解はいずれも 15~20 分後に復硫が見られているが、これは W. A. Fischer⁴⁾ の実験に示してあるごとく [O] の影響とも考えられる。それゆえ一例として Fig. 3 に熔解番号 1 の [S] とともに [O] の時

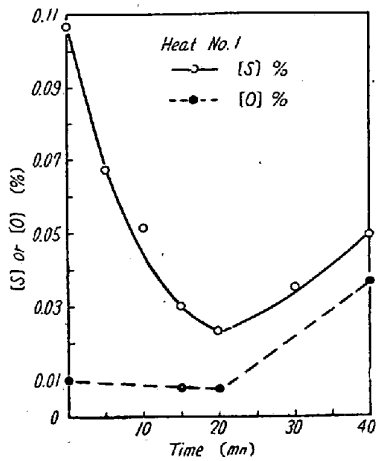


Fig. 3. Desulphurization of molten steel by CaO and behavior of oxygen.

間的变化を示した。Fig. 3 に見られるごとく、復硫が見られる 20 分までは [O] は 0.01% 以下であるが復硫の起る頃より湯が酸化せられてきて W.A. Fischer⁴⁾ の実験と良く一致した。以上より熔鋼中の [S] と [O] とは密接な関係があることがわかった。なおこのような実験条件では熔鋼に対し多少微酸化であることが知られた。また Fig. 2 の熔解番号 2 のごとく復硫の起らないものは熔鋼中の [O] が低く処理中にもほとんど湯の酸化は認められなかった。

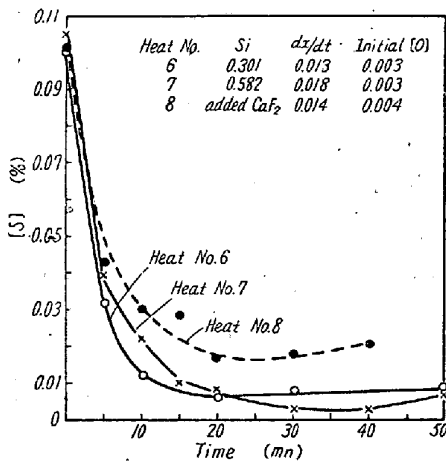


Fig. 4. Effect of silicon and fluorspar on the desulphurization of molten steel by CaO.

つぎに熔鋼を Al で脱酸した後に、Si を添加して脱酸状態を強めた。その結果は Fig. 4 に示すごとく、処理前の [Si] が 0.301%, 0.582%, のものについて見ると、Si 添加により脱硫速度は約 3 倍になつている。そして処理後の [S] 量は Fig. 2 の結果にくらべ低くなつている。この程度の Si の含有量では、硫黄の

Activity Coefficient が、Si を含まない場合の 1.2 倍程度で脱硫に余り大きな影響をおよぼさないの、鋼中の [O] 量が Si により低く保たれているために脱硫が良く進んだものと考えられる。Si の低い(0.301%)熔解番号 7 では多少反応末期に [S] の増加の傾向が見られる。これについて [O] の変化量を示すと Fig. 5 のごとくで [O] は僅かずつ増加を示し、0.002% より 0.009% となつている。また Fig. 4 の熔解番号 8 は石灰に螢石(重量比で 6:1)を加えて石灰の熔融を促進せしめたものであつて Fig. 2 の石灰単独のものより脱硫速度は早く、Si 添加のものに匹敵しているが、処理後の [S] 量は石灰単独のものより多少低い値を示している。

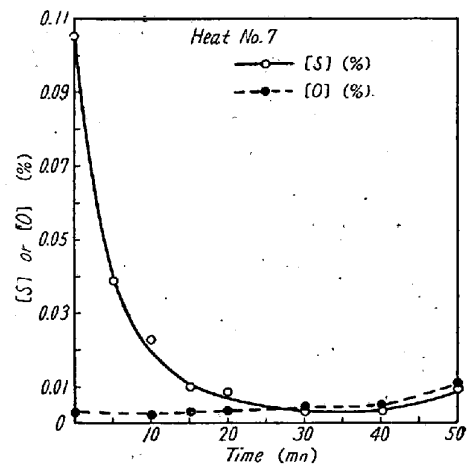


Fig. 5. Desulphurization of molten steel by CaO and behavior of oxygen.

つぎに Si の場合と同様に熔鋼を脱酸後、電極粉により C を 0.95, 0.64, 0.40% と加炭した。それらの脱硫曲線は Fig. 6 の熔解番号 9, 10, 11 とした。脱硫速度は石灰単独のものより早い Si を加えたものより遅い。そして C の高い熔鋼程脱硫速度は早くなつている。また熔解番号 9 と 11 とは同じ [S] 量より脱硫を行つたが、熔解番号 11 は 25 分経過後に熔鋼面の石灰が黒

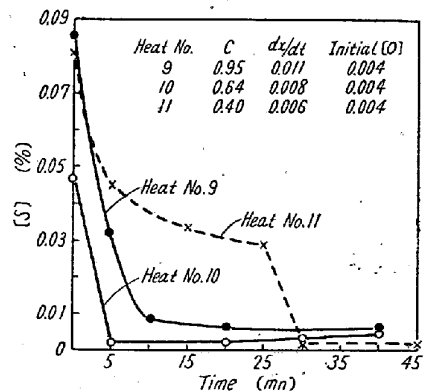


Fig. 6. Effect of carbon on the desulphurization of molten steel by CaO.

Table 2. The results of desulphurization by the CaO treatment.

| Heat No. | Composition of melt | Change of [S] during initial 5 mn | Minimum [S] during treatment | [S] after treatment | Reagent | Remarks |
|----------|---------------------|-----------------------------------|------------------------------|---------------------|----------------------|---------|
| 1 | Low carbon | 0.11 | 0.106→0.068 | 0.024 | CaO | Fig. 2 |
| 2 | " | " | 0.082→0.043 | 0.008 | " | " |
| 3 | " | " | 0.045→0.023 | 0.006 | " | " |
| 4 | " | " | 0.031→0.018 | 0.002 | " | " |
| 6 | Low carbon | 0.11 | 0.098→0.031 | 0.006 | " | Fig. 4 |
| | Medium silicon | 0.301 | | | | |
| 7 | Low carbon | 0.11 | 0.105→0.038 | 0.003 | " | " |
| | Medium silicon | 0.582 | | | | |
| 8 | Low carbon | 0.11 | 0.098→0.041 | 0.016 | CaO:CaF ₂ | " |
| 9 | High carbon | 0.95 | 0.084→0.032 | 0.006 | 6:1 | " |
| 10 | Medium carbon | 0.64 | 0.046→0.004 | 0.001 | CaO | Fig. 6 |
| 11 | " | 0.40 | 0.080→0.044 | 0.001 | " | " |

褐色となり反応性を失つたように見えたのでそれを取り除いて新しい石灰を 2g 添加した。処が脱硫曲線で [S] 0.045% で脱硫が進まず石灰を入れかえた処ふたび反応が活潑に始つている。これははじめに加へた石灰が偶然不純物の夾雑のために脱硫能力が悪かつたのではないかと思われる。

上述の結果を総括すると Table 2 のごとくなる。Al で脱酸せる場合に [S] は石灰のみでは 5 分間で 0.068%、鋼浴中に Al の外に Si を添加したものは 0.031% まで下がり、C を添加したものは 0.032%、石灰に螢石を混合したものは 0.041% まで下がり、石灰単独のものよりも脱硫速度は早くなつている。そして石灰によるものはいずれの場合でも脱硫された熔鋼の [S] 量は大概 0.006% 以下にならない。そして熔鋼中に C, Si, 等の [O] を抑制する元素が低い時は 15~20 分後に [O] の増加を来し復硫が見られる。

ii) カルシウムカーバイドによる処理

石灰処理にて熔鋼中の [O] が低く保たれる場合は脱硫が有利に進行することが知られたので、カルシウムカーバイドはそれらの条件を充すものと考えられる。しかし加炭の恐れが無いとはいえない。それゆえ本実験条件にてカーバイド処理せる熔鋼の [C] 量の変化を調べた処 Table 3 のごとく 40 分間に僅か 0.05% の [C] の増加を見ただけであつた。

Table 3. Gain of carbon in a molten steel by treatment of CaC₂.

| Reaction time (mn) | 0 | 10 | 20 | 25 | 30 | 40 |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|
| Carbon content (%) | 0.11 | 0.13 | 0.13 | 0.14 | 0.14 | 0.16 |

カーバイドで処理する前の熔鋼の [O] 量を 0.007~0.012%, 0.003%, 0.002% の 3 種類に分けてそのおのの脱硫結果をそれぞれ Fig. 7, 8, 9 に示した。[O] の最も高い熔解について図示した Fig. 7 のもの

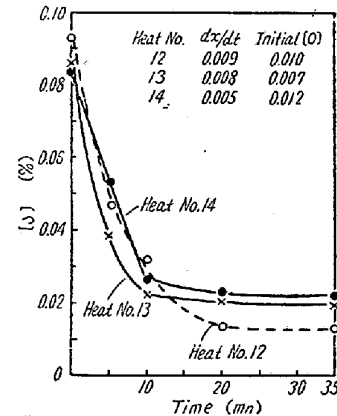


Fig. 7. Desulphurization of molten steel (oxygen content from 0.007% to 0.012%) by CaC₂

でも、石灰処理 (Fig. 2) に比し脱硫速度は早い。そして処理時間が長くとも復硫は認められない。この場合カーバイドはまづ脱酸に働いていて、しかる後脱硫に働くものと考えられる。そしてこれらの場合に復硫が見られないのは、Fig. 3 より考えて見ても熔鋼中の [O] が 0.01% 以下に保たれているからであろう。

Fig. 8 は [O] が 0.003% のものについてカーバイ

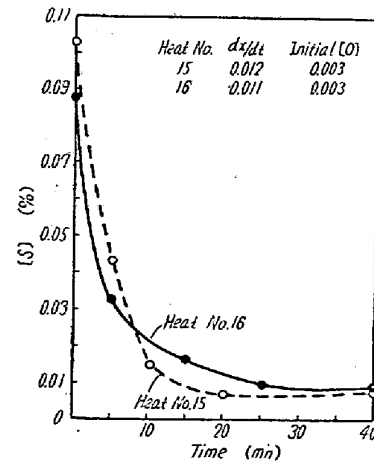


Fig. 8. Desulphurization of molten steel (oxygen content 0.003%) by CaC₂.

ド処理を行つた場合の脱硫状態を示したもので脱硫速度は前述の石灰単独のもの、2~3倍になつていて復硫は見られず[S]は0.01%以下となつている。これはカーバイドが脱酸にはほとんど働かず、処理中の[O]の微増を抑制しているのみでカーバイドは全接触面が有効に脱硫に働いているものであろう。

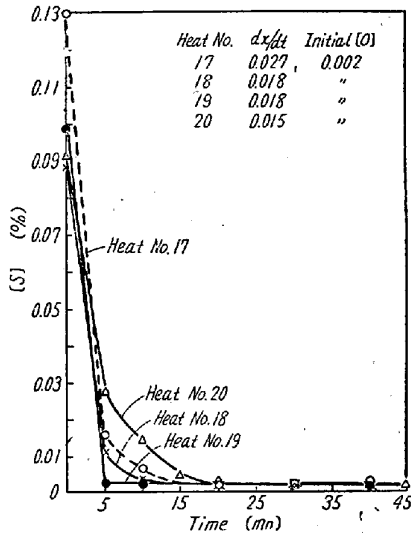


Fig. 9. Desulphurization of molten steel (oxygen content 0.002%) by CaC₂.

Fig. 9 は [O] が 0.002% にて熔解番号 19 は Al 脱酸後 Si (0.878%) 添加したものである。そして初期の [O] が低いので脱硫はいちじるしく有効で脱硫速度は石灰単独の場合の 3~5 倍であつて、その上脱硫後の熔鋼の [S] は 0.002% であつた。そして各熔解共ほとんど同じ [S] まで (0.001~0.003%) 低下しているのでカーバイドによる脱硫限度であらう。そして Si を添加してもその影響は認められない。一例として熔解番号 20 の [S] と [O] の時間的变化を图示すると Fig. 10 のごとくなつて [O] は 0.002% より多少増す傾向

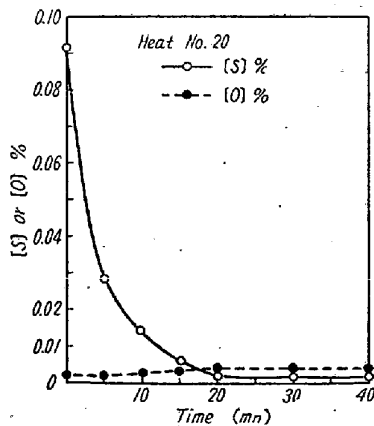


Fig. 10. Desulphurization of molten steel by CaC₂ and behavior of oxygen.

にあるが、20分経過後も約 0.004% にてほとんど変化を示していないが、この程度の変化は分析誤差に近いゆえほとんど [O] の増加は見られないのであろう。そしてさらに 20 分以後の [O] の変化しない状態では [S] も一定値を示している。

なを熔鋼中の [S] を上述のものよりい

じるしく高く 0.293% とした場合に特に多いカーバイドで処理しなくとも Fig. 11 のごとくいちじるしく速に脱硫され 10 分後には 0.022% となり、40 分後には 0.007% を示した。そして初期の [S] がいちじるしく高い時は非常に速い脱硫速度を示し、処理後の [S] 量も 0.007% 程度位低下し得るのでカーバイドの脱硫力は強く熔鋼中の [S] の多寡はほとんど影響を示していない。

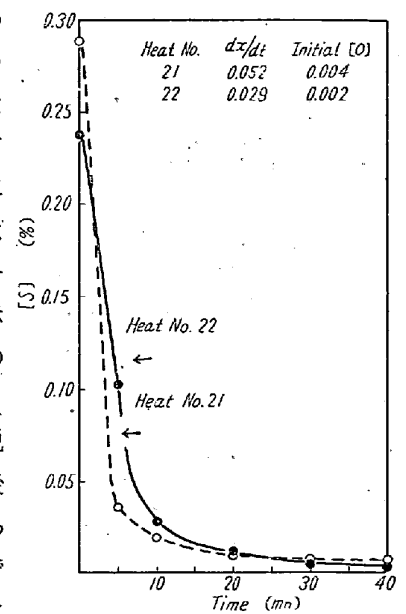


Fig. 11. Desulphurization of molten steel contained very high sulphur by CaC₂.

カーバイドによる脱硫結果を一括すると Table 4 のごとくなり、熔鋼中の [O] が多少高くともカーバイドが脱酸にも働いて、脱硫を進めるが [O] が低いといちじるしく有効である。そして復硫はいかなる場合も認められないことが石灰単独の場合より顕著に認められる差異である。

Table 4. The results of desulphurization by CaC₂ treatment.

| Heat No. | Change of [S] during initial 5mn | [S] after treatment | [O] before treatment | Remarks |
|----------|----------------------------------|---------------------|----------------------|------------|
| 12 | 0.094→0.047 | 0.013 | 0.010 | Fig. 7 |
| 13 | 0.086→0.049 | 0.018 | 0.007 | " |
| 14 | 0.083→0.053 | 0.023 | 0.012 | " |
| 15 | 0.086→0.034 | 0.009 | 0.003 | Fig. 8 |
| 16 | 0.10→0.043 | 0.009 | 0.003 | " |
| 17 | 0.130→0.015 | 0.002 | 0.002 | Fig. 9 |
| 18 | 0.088→0.010 | 0.003 | 0.002 | " |
| 19 | 0.099→0.002 | 0.002 | 0.002 | " |
| 20 | 0.091→0.028 | 0.001 | 0.002 | Si(0.878%) |
| 21 | 0.241→0.103 | 0.004 | 0.004 | Fig. 11 |
| 22 | 0.293→0.036 | 0.007 | 0.002 | " |

上記の実験のごとく、黒鉛蓋をするだけでは熔鋼に対し微酸化雰囲気となるので脱酸した熔鋼中で石灰により脱硫できるが、時間の経過とともに次第に酸素が増えてきて反応はふたたび逆に進んで石灰粒の表面にできた CaS は分解して熔鋼の中へ戻つて行く。これは W. A. Fischer⁴⁾ の実験でも認められている。彼等の実験では CaO-CaF₂ の坩堝を作りその中に鋼を溶して CO 気流中に保持し、その坩堝壁による脱硫反応を述べている。

彼らは坩堝に用いた石灰中の未焼成の CaCO_3 の分解等より生ずる CO_2 が湯を酸化して初期には脱硫が進むが次第に脱硫は進まなくなり復硫を起し、充分焼成した石灰坩堝ではこのような復硫は見られなかつたと述べた。

そして彼らの脱硫後の熔鋼中の酸素、硫黄の量は本実験のものとはほとんど同程度であつた。ゆえに若し完全に還元性または中性の雰囲気にて石灰による脱硫を行うならば、真の CaO による脱硫速度が求められるであろう。熔鋼中の酸素量を充分低い値に抑えうるならば CaO にも充分なる脱硫が行いうる。またカーバイドは非常に強い脱硫剤にて、短時間の脱硫に用いうる。そしてこれらの結果は熔鋼の硫黄調節の一方法として炉外脱硫とか電弧炉の誘導攪拌を利用して可能ではなからうかと考える。

IV. 結 言

低炭素の熔鋼と石灰またはカーバイド粉とを接触反応せしめ、脱硫の速度、脱硫限度を調べた。

(1) 熔鋼を Al で脱酸し、 CaO または CaC_2 粉を 2~3% 撒布し、30~40 分間反応せしめ、その間 5~10 分毎に分析試料を採取した。

(2) CaO による場合は初期には脱硫が進むが次第に熔鋼中の $[\text{O}]$ が増してくると復硫が起る。

(3) C , Si の添加せられた熔鋼は $[\text{O}]$ を低く保ちうるので復硫はほとんど起らない。しかし 0.006% $[\text{S}]$

が脱硫の限度のようである。

(4) CaC_2 を加えると多少加炭する (0.07% C/h)。しかし熔鋼中の $[\text{O}]$ が高くとも脱硫は起つているが、 $[\text{O}]$ の低い程脱硫に有効に働いている。そして復硫は起らない。また熔鋼中の $[\text{S}]$ の多寡により脱硫速度はほとんど影響を受けない。脱硫速度は石灰の場合の 3~5 倍である。脱硫限度は 0.002% $[\text{S}]$ の程度である。

本実験に当り実験に熱心に協力された工学士本間亮介君に厚く謝意を表するものであります。なお本実験の費用の一部は文部省科学研究助成金によるものである。

(昭和 32 年 1 月寄稿)

文 献

- 1) F. T. Sisco: Das Elektrostahlverfahren (1951) S. 292
- 2) S. D. Baumer and P. M. Hulme: Journal of Metals (1951) April p. 313~318
- 3) 川端駿吾, 岡見正一: 鉄と鋼, vol 41 (1955), No. 12, p. 1244
- 4) W. A. Fischer und H. Engelbrecht: Stahl und Eisen 75 (1955) S. 70~74
- 5) W. A. Fischer, T. Cohnen: Archiv für das Eisenhüttenwesen 21 (1950) S. 355~366
- 6) C. E. Wood, E. P. Barrett: Trans A.I.M.E 140 (1940) p. 87

Timken 16-25-6 の高温機械的性質に関する研究 (IV)*

長 谷 川 太 郎**・落 合 治**

STUDIES ON MECHANICAL PROPERTIES OF TIMKEN 16-25-6 AT ELEVATED TEMPERATURES (IV)

Taro Hasegawa and Osamu Ochiai

Synopsis:

The authors studied the long-time-creep-rupture properties at 600, 650 & 700°C and short-time-tensile-test properties at room and elevated temperatures of Timken 16-25-6 at the state of "hot-cold" working (hot cold worked at 700°C and 20% of reduction from as-forged, condition), as solution treated, and as precipitation hardened.

The results were as follows:

1. "Hot-cold" worked specimens had higher strength at the temperature below 700°C than in the other heat treated condition and the ductility was also sufficient for practical use.

* 昭和31年4月本会春期大会にて発表 ** 住友金属工業製鋼所