

の[%C]が低く過剰酸素が多い場合には非金属介在物が必然的に多くなるものと考えられる。また酸化末期[%Mn]と出鋼時の清浄度との関係はとくに認められず、酸化末期[%C]を一定値に確保するかぎり、酸化末期の[%Mn]は強いて考慮する必要は無いようである。

還元期過程における[%Mn]と清浄度との間にはとくにその関係は認められない。[%Mn]が0.60%以下の鋼種においては[%Mn]が高いほど清浄度がよいという傾向がみられたのであるが本鋼種のごとく[%Mn]の比較的高いものになればとくにその関係が無いものであるか、明らかでない。

還元期過程の[%Si]と清浄度との関係は認められなかった。還元期所要時間と出鋼時清浄度との関係は Fig. 4のごとく所要時間が45~90分の範囲にバラツキ今回の実験に関する限りは還元期時間が長いほど清浄度が悪いという傾向がみられた。これの原因については未検討である。

IV. 結 言

以上の試験結果を総括すると下記のごとくである。

(1) 全精錬過程を通して酸化末期がもつとも非金属介在物が少なくなる。すなわち酸化沸騰精錬が、非金属介在物除去にもつとも効果的である。

(2) 酸化末期[%C]と出鋼時清浄度との間には[%C]が高いほど清浄度がよいという傾向がみられる。すなわち酸化末期における鋼浴中の過剰酸素は極力避けるべきである。

(3) 酸化末期[%Mn]と出鋼時清浄度との間にはとくにその関係は認められないから、酸化末期の[%C]を規整するだけで[%Mn]は強いて規整する必要がない。

(4) 成品成分の調整として還元期初期に添加されるSi-Mn合金鉄のSiは出鋼時の清浄度ととくに関係は認められないから強いてFe-Mn, Fe-Si, として個別的使用する必要は認められない。

(5) 還元期所要時間と清浄度との間には還元期時間が長いほど、出鋼時の清浄度が悪いという傾向がみられた。すなわち成分調整、造滓は速に行なうべきである。

(75) ステンレス鋼溶製過程における S 平衡

日新製鋼呉工場

荒木 茂昭・三溝 裕三・丸橋 茂昭  
Sulphur Balance between Slag and Metal in Stainless Steel Melting Process.

Shigeaki ARAKI, Yūzō SAMIZO and Shigeaki MARUHASHI

I. 緒 言

鋼中Sのもたらす欠陥として、有名な赤熱脆性、あるいは溶接性、冷間加工性の劣化などはよく認識せられている所であり、そのもたらす欠陥の重大さのゆえに、脱硫は製鋼作業において大きな問題のひとつとなつている。一方精錬過程におけるSの挙動は鋼中酸素と密接な関係があり、したがつてこの点からもSの挙動を明らかにしておくことは良好なる精錬作業にとつては基礎的に重要なことである。

以下の報告は30t電気炉におけるステンレス鋼(SUS 27, SUS 24)の溶製過程において、酸化期以後回収期、仕上期における[S]の挙動をスラグ、鋼浴間の平衡をとおして考察し、脱硫におよぼす2,3の因子を確認したものである。

II. 実 験 結 果

(i) 溶製各期のスラグ、鋼浴間のSの分配

例えば出鋼前のスラグについてみると、 $C \cong 0.20\%$ の炭素鋼では、 $(\%S)/[S]$ で表わしたSの分配比は6~8であるがステンレス鋼では高々4程度である。しかしながら活量\*で補正した $(\%S)/a[S]$ の値は、一般

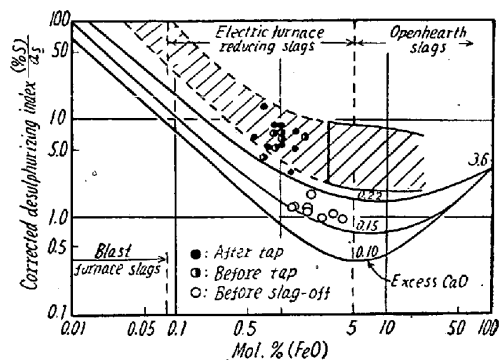


Fig. 1. Desulphurizing power of slags as it varies with the amount of iron oxide contained. (J. CHIPMAN<sup>8)</sup>)

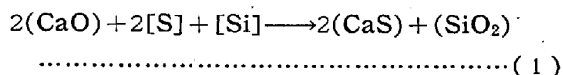
\* 計算に使用した相互作用助係数

Fe-S-x	-	C	Si	Mn	P	Ni	Cr
$e_s^{(x)}$	-0.030	+0.10	+0.075	-0.025	+0.045	±0.00	-0.020

的に認められている分配比と変わらないことが明らかとなった. Fig. 1 中除滓直前のデータが低いところにあるのは, この時期のスラグ中の多量の (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) のためである.

(ii) Sulphur capacity<sup>1)</sup> と鋼浴温度, およびスラグ中酸化物の関係

脱硫反応を次式のごとく考えこの平衡値におよぼすスラグ中酸化物の影響を調査した.



$$K_2 = C_s / Vm' \cdot N_{\text{CaO}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ただし,

$$C_s = (\%S) / a_{[\text{S}]} [\%Si]^{1/2}: \text{ sulphur capacity}$$

$$Vm' = N_{\text{CaO}} / N_{\text{SiO}_2} \quad (N: \text{スラグ成分のモル分率})$$

(a) 鋼浴温度の影響

除滓直前と出鋼前のデータについて, 各 1/T に対して log K<sub>2</sub> をプロットすれば Fig. 2 に見られるごとく, 両時期は各グループとなり log K<sub>2</sub> と 1/T には直線関係のあるのが認められる. すなわちスラグの sulphur capacity はスラグ中の CaO/SiO<sub>2</sub> が一定ならば温度とともに増加する.

除滓直前, 出鋼直前のデータが二群に分れるのは, (1) 式の平衡への接近度に差があるためかとも思われるが, 後に示すように両時期のスラグ中の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量の相違が大きな影響をおよぼしているためでもあろう.

(b) スラグ中酸化物 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO の影響

Fig. 3 はスラグ中 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のモル分率に対して log K<sub>2</sub> をプロットしたものであるが, 明らかに同一 CaO/SiO<sub>2</sub> において, スラグの sulphur capacity は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が増加するほど低下する. さらに除滓時のデータの延長上に出鋼前のデータのほとんどが集まっているということは, Fig. 2 に見られる両時期の平衡値の差がほとんど Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量の差で説明できるように思われる.

同様に MgO の log K<sub>2</sub> におよぼす影響をも調査したが, 予想されるように同一塩基度においては, MgO 量

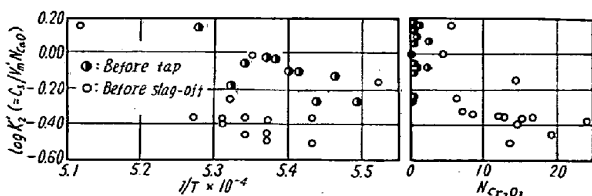


Fig. 2

Fig. 2. Variation of logarithm of equilibrium ratio with temperature.

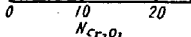


Fig. 3

Fig. 3. Dependence of equilibrium ratio on the mole fraction of (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

の増加とともに sulphur capacity はやや増加する傾向が認めらる. しかしその程度はいちじるしくない.

(c) FeO の影響

スラグ中の FeO を鋼浴中酸素の代表値と考え, sulphur capacity をつぎのごとく表現し, これとスラグ組成を関連せしめた. すなわち (2) 式を変形して,

$$\log (\%S)(N_{\text{FeO}}) / a_{[\text{S}]} = \log Vm \cdot N_{\text{CaO}} + \log K_1' \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$Vm = N_{\text{CaO}} / N_{\text{SiO}_2} + N_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$$

前述のごとく Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は log K<sub>2</sub> を減少せしめその影響が大きいので, 塩基度に酸性成分として Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を考慮した. 以上のごとくして (3) 式の直線性を検討した結果, 出鋼前のデータには log (%S)(N<sub>FeO</sub>)/a<sub>[S]</sub> と log Vm · N<sub>CaO</sub> の間に直線関係が認められるが, 除滓前のデータには直線性はない.

(d) 過剰塩基と sulphur capacity

Sulphur capacity; log C<sub>s</sub> (= (%S)/a<sub>[S]</sub> [%Si]<sup>1/2</sup>) と nCaO - (nSiO<sub>2</sub> + nCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mol/100 g slag で表わした過剰塩基の間には各期のデータともかなりのバラツキは見られるが, 過剰塩基が増大すれば sulphur capacity も大となり, ほぼ直線的関係が見られる.

(iii) 鍋下試料中 S% とスラグ組成

(2) 式のスラグ組成の項 Vm' を Vm で置きかえる.

$$\log C_s = \log Vm \cdot N_{\text{CaO}} + \log K_1 \quad \dots\dots\dots (4)$$

(4) 式中右辺第一項は脱硫反応イオン式で表わした時の (O<sup>2-</sup>) に相当する項である. 一方溶鋼中の酸素は, HERASYMENKO & SPEIGHT<sup>2)</sup>によると,

$$[\text{O}] = (\text{Fe}^{2+}) / \alpha \cdot (\text{O}^{2-}) \quad \alpha: \text{一定温度では定数であるから今 } (\text{O}^{2-}) \propto Vm \cdot N_{\text{CaO}}, (\text{Fe}^{2+}) \propto (N_{\text{FeO}}) \text{ と考えると,}$$

$$[\text{O}] \propto (N_{\text{FeO}}) / Vm \cdot N_{\text{CaO}} (\equiv A(\text{O}^{2-})) \quad \dots\dots (5)$$

と考えることができる.

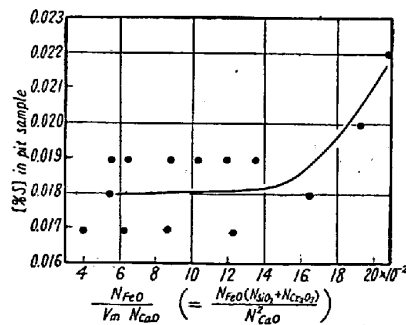


Fig. 4. Effect of the final slag composition on the sulphur content in a ladle.

(5) 式の右辺の数値 (A(O<sup>2-</sup>)) と鍋下試料中 S% の関連について簡単に検討した. すなわち出鋼前の A(O<sup>2-</sup>) (あるいは [O]) が大になると, 鍋下試料中の S% が大となる傾向が見られる.

Fig. 4 参照.

## III. 結 言

ステンレス鋼の生産溶製過程における [S] の挙動を調査した結果、

- (1) S の分配比 (%S)/[S] は普通炭素鋼に比べて低い。 (%S)/a [S] では変らない。
- (2) スラグ組成が一定ならば、鋼浴温度は高いほど sulphur capacity は大となる。
- (3)  $N_{CaO}/N_{SiO_2}$  で表わした 塩基度が一定ならば、 $Cr_2O_3$  は sulphur capacity を減少せしめ、MgO はやや増加せしめる。また他のスラグ組成が一定ならば、FeO は S の分配比 (%S)/a [S] を減少せしめる。
- (4) 過剰塩基と sulphur capacity の間にも、直線的関係が見られる。
- (5) 出鋼前スラグの  $A(O^{2-}) (= (N_{FeO})(N_{SiO_2} + N_{Cr_2O_3})/N_{CaO})$  が大なる場合には、出鋼 %S は増加する。

## 文 献

- 1) E. T. TURKDOGAN: J. Iron & Steel, Inst. (U.K.), 147. (1955)
- 2) P. HERASYMENHO & G. E. SPEIGHT, J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 169. (1950) 166
- 3) J. CHIPMAN: Met. Progress, (1952) Dec. p. 97.

## (76) 塩基性電弧炉の還元期における酸素の挙動

日新製鋼工場

荒木 茂昭・丸橋 茂昭

## Some Observations on the Oxygen in Reducing Period of a Basic Electric Arc Furnace.

Shigeaki ARAKI and Shigeaki MARUHASHI

## I. 緒 言

従来より高級鋼の溶製には、もつぱら電弧炉が使用されてきたが、これは拡散脱酸を応用した精錬の可能な電弧炉の還元精錬が、清浄な鋼の製造に適したものであると考えられているからである。しかし拡散脱酸は強制脱酸に比較して反応時間の点で欠点があり、この反応に長時間を要するという点は、電弧炉の還元精錬では H の吸収の問題と対立する。したがって還元精錬においては、この H の吸収の防止と清浄性の確保とをいかにバランスせしめるかが重要な点となつている。

さらに従来の 2, 3 の報告によれば、電弧炉における拡散脱酸は、実際的な意味では無視できる程度で、鋼浴中

酸素は浴中成分、とくに C によりほとんど決定され、[O] はこれらの平衡値以下には低下しないといわれる。

以上の諸点を考える時、電弧炉の還元精錬の意義を、酸素分析法、試料採取法の進歩した現在再検討しておくことは必要なことであろうと考えられる。以下の報告は以上の諸問題の解決に近づく前提として 30 t 炉における生産溶解について [O] の挙動を調査したものである。

## II. 調 査 概 要

試料は酸化期終了後除滓前、除滓終了後還元期に入つてより 15 分、30 分および 45 分の各期に溶鋼試料 (ボムプ法)、スラグ試料を採取した。同時にその時の溶鋼温度をも測定した。

溶製鋼種は出鋼 C が 0.20~0.55%, Mn: 0.50~0.70% にわたる構造用炭素鋼である。これらの溶解中初期の強制脱酸としての Fe-Mn の添加以後、最終炉内脱酸としての Fe-Si 投入前 (除滓後 45 分) までは、各反応の平衡を乱さないという意味で造滓材以外の添加材は極力さけるようにした。酸素分析は真空溶融法である。

## III. 調 査 結 果

## (i) 鋼浴およびスラグ成分の時間的变化

大部分の溶解例において [O] は、還元期に入つて 15 分までに急激に低下し、30 分までにほぼ C-O 平衡値 (1600°C) に到達する。この時間以後の [O] の変化はきわめてわずかであるか、あるいはほとんど変化しない。

スラグ中の T. Fe の変化は [O] の変化と平行しているように見える。[C] は除滓後の加炭により急激な変化をする以外、この時期ではほぼ一定である。

Mn は還元期初期の投入によつて、スラグ中に MnO として 1~5% 程度入るが、その後 [O] の減少につれ (あるいはスラグの還元操作によつて) スラグより鋼浴中に除々に戻る傾向である。例えば [Mn] の 15 分後、45 分後に採取した試料間の差は 0.05~0.10% 程度であり (MnO) については 0.5~1.0% である。

[S] は還元期に入つて除々に低下し 15 分と 45 分の試料では 0.002~0.01% 程度の脱硫が認められる。一方 (S) は大部分は時間経過とともに増加する (max. ~0.2%) が中には、ほとんど増加しないものも認められた。

## (ii) 鋼浴成分と [O]

(1) C-O 反応について Fig. 1 は C-O 反応の平衡への接近が時間とともに変化する様子を示す。この場合平衡値は  $f_C^O \cdot f_O^C \cdot f_C^S \cdot f_O^S$  [%O][%C] で示し、Mn の相互作用は考慮していない。

酸化期終了後の鋼浴中の C-O 平衡値は、還元性スラ