

# ステンレス鋼溶製過程における鋼滓-鋼浴間の Sの分配について\*

荒木茂昭\*\*・三溝裕三\*\*・丸橋茂昭\*\*

## Sulphur Partition between Slag and Bath during Melting Process of Stainless Steel.

Shigeaki ARAKI, Yūzō SAMIZO and Shigeaki MARUHASHI

### Synopsis:

Taking slag-metal samples at various working periods, (i.e. before slag-off, before tap and in ladle) during melting process of stainless steel in a 30-t basic electric furnace, sulphur partition at each period was examined.

Following results were obtained:

1) The sulphur capacity  $C_S$ , i.e.  $(\%S)/a_{[S]}[\%Si]^{1/2}$  at each period was greater, the higher the molar basicity, which was defined as  $N^2_{CaO}/N_{SiO_2}$ .

2) The sulphur capacity  $C_S$  was increased linearly with decreasing amount of  $Cr_2O_3$  at the constant  $N^2_{CaO}/N_{SiO_2}$ .

It was considered that the higher the  $Cr_2O_3$  in slag, the smaller becomes the slag-off  $C_S$  even in the case when the slag indicated the same value of  $V_m' \cdot N_{CaO}$ .

3) Though the effect of MgO content of slag on  $C_S$  was rather unobvious as compared with ( $Cr_2O_3$ ), it was recognized that the sulphur capacity  $C_S$  was increased with increasing amount of MgO at the constant  $N^2_{CaO}/N_{SiO_2}$  and  $Cr_2O_3$  content.

4) The sulphur capacity, except in ladle, was correlated statistically with the main slag composition as in the following equation:

Covering the temperature range 1540 to 1680°C,  
 $\log [(\%S)/a_{[S]}[\%Si]^{1/2}] = 0.867 \log [N^2_{CaO}/(N_{SiO_2} + N_{Cr_2O_3})] - 0.723$

5) The sulphur capacity  $C'_S$ , i.e.  $(\%S)(N_{FeO})/a_{[S]}$  was less closely related to  $N^2_{CaO}/(N_{SiO_2} + N_{Cr_2O_3})$  than  $C_S$  was.

6) The logarithm of sulphur capacity  $C_S$  was increased linearly with increase of the excess base, i.e.  $n CaO - (n SiO_2 + n Cr_2O_3)$ .

No advantage were obtained in replacing the basicity term, i.e.  $N^2_{CaO}/N_{SiO_2} + N_{Cr_2O_3}$ , by the excess base.

7) The logarithm of  $(C_S (N_{SiO_2} + N_{Cr_2O_3})/N^2_{CaO})$  was a linear function of the reciprocal of absolute temperature.

The following equation was statistically obtained:

$$\log (C_S (N_{SiO_2} + N_{Cr_2O_3})/N^2_{CaO}) = -3040/T + 0.704.$$

8) The sulphur content in pit sample was increased rapidly, with increase of the value of  $N_{FeO} (N_{SiO_2} + N_{Cr_2O_3})/N^2_{CaO}$  of the final slag composition, if it exceeded above  $16 \times 10^{-2}$ .

### I. 緒 言

鋼中Sのもたらす欠陥として、熱間加工性の劣化、あるいは、材料の機械的性質の異方性の増大などはよく認識せられている所であり、それによつてもたらされる欠陥が重大であるという理由で、脱硫は製鋼作業において大きな問題のひとつとなっている。したがつて脱硫の問題は従来から調査、研究の対象としてしばしば取り上げ

られて来たために、少くとも普通炭素鋼、低合金鋼精錬時の脱硫に関連した因子、例えばスラグ塩基度、広ろくはその成分、流動性、あるいは鋼浴成分、温度などの影響は比較的知られている点が多い。これに対して、ステ

\* 昭和36年10月本会講演大会にて発表

\*\* 日新製鋼株式会社呉工場

\*\*\* 日新製鋼株式会社呉地区研究所

ステンレス鋼の精錬過程において、この点を取り上げた例は従来余り知られていない。

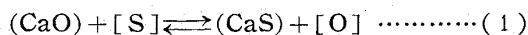
さらに電気炉精錬では、その特長とする還元精錬により脱硫の問題は比較的容易に解決されるとはいえ、ステンレス鋼の精錬においては種々の制約があり、Sのコントロールはそれほど容易な問題ではない。

以上のごとき観点からいえば、ステンレス鋼精錬過程のSを支配する因子を、さらにその程度を具体的に調査しておくことは実際生産面からも重要なことだと思われる。

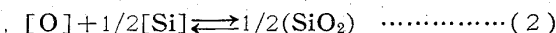
以下の報告は、30 t 塩基性電気炉におけるステンレス鋼精錬時において、還元末期(除滓前)、仕上げ末期(出鋼前)、および出鋼後鍋中などの各期のSの挙動を、スラグ-鋼浴間のSの平衡関係を通して検討したものである。

## II. スラッグの脱硫能について

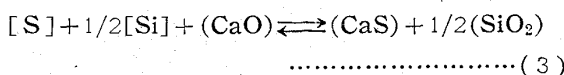
塩基性スラグによる脱硫反応の基本式は(1)式の如くである。



さらにステンレス鋼精錬時の還元期以後のごとく鋼浴中に多量のSiが存在する場合には、鋼浴はSiにより(2)式のごとく脱酸をされる。



(1), (2)式からスラグ-鋼浴間の脱硫反応として、(3)式が得られる。



(3)式の平衡恒数は

$$K_2 = a_{(CaS)} \cdot a^{1/2}_{(SiO_2)} / a_{[S]} \cdot a^{1/2}_{[Si]} \cdot a_{(CaO)} \dots\dots (4)$$

ステンレス鋼の精錬過程に見られるごとき塩基性スラグにおいて、CaO, SiO<sub>2</sub>などの理想状態からの偏差の程度はまだ十分明らかでないので、今の場合(CaS)以外のスラグ成分の活量はそれぞれのモル分率にひとしいものと仮定した。またスラグ中Sの形態は必ずしもCaSで表現され得るものばかりでなく、多分いくらかのMnSその他の形で表わされるものもあると思われるが、CaSに較らべて少ないものと考え  $a_{(CaS)} \approx (\%S)$  と仮定した。

(4)式に現われる鋼浴成分活量の項のうち  $a_{[S]}$  については、これを計算から求める時に必要な鋼浴中第三元素との相互作用係数の利用出来るデータは比較的多いが、 $a_{[Si]}$  の計算に当たってははまだ不十分である。特に鋼浴中に多量のCrが存在する場合  $e_{Si}^{(Cr)}$  (または

$e_{Si}^{(Cr)}$ ) を考慮する必要があると思われるが、この測定例が見当たらないので  $[Si]$  に関する限り、鋼浴はHENRYの法則に従うと仮定した。一方  $[S]$  の活量は次のごとく求めた。

一般に、多元系稀薄溶液の成分1の活量係数は成分2, 3...などの相互作用係数の積で表わされるから、今C, Si, Mn, P, S, Cr および Ni からなる多元系溶液中のSの活量係数(HENRYの法則規準)の対数はそれらの相互作用助係数  $e_S^{(i)}$  をもちいて(5)式のごとくなる。

$$\begin{aligned} \log f_S^{(S,C,Si,Mn,P,Cr,Ni)} = & e_S^{(S)}[\%S] + e_S^{(C)}[\%C] + e_S^{(Si)}[\%Si] \\ & + e_S^{(Mn)}[\%Mn] + e_S^{(P)}[\%P] + e_S^{(Cr)}[\%Cr] \\ & + e_S^{(Ni)}[\%Ni] \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

さらに  $a_{[S]}$  は  $f_S^{(S,C,Si,Mn,P,Cr,Ni)}[\%S]$  で定義されるから、

$$\log a_{[S]} = \log [\%S] + \log f_S^{(S,C,Si,Mn,P,Cr,Ni)} \dots\dots\dots (6)$$

したがって(5), (6)式より  $a_{[S]}$  を求めることが出来る。この計算に用いた相互作用助係数  $e_S^{(i)}$  の値を一括して Table 1 に示す。

Table 1. Interaction parameter in Fe-S-i melts.

Fe-S-i	$e_S^{(i)}$	Fe-S-i	$e_S^{(i)}$
—	-0.030 <sup>1)</sup>	P	+0.045 <sup>1)</sup>
C	+0.10 <sup>2)</sup>	Ni	±0.000 <sup>2)</sup>
Si	+0.075 <sup>2)</sup>	Cr	-0.020 <sup>3)</sup>
Mn	-0.025 <sup>2)</sup>		

(4)式の各活量に対して以上のごとき仮定、および計算方法を用いれば、(7)式が得られる。

$$K_2' = (\%S) (N_{SiO_2})^{1/2} / a_{[S]} \cdot [\%Si]^{1/2} \cdot (N_{CaO}) \dots\dots\dots (7)$$

あるいは(7)式を変形して

$$\begin{aligned} (\%S) / a_{[S]} \cdot [\%Si]^{1/2} & = K_2'' (N_{CaO} / N_{SiO_2})^{1/2} (N_{CaO})^{1/2} \\ & \equiv K_2'' (V_m' \cdot N_{CaO})^{1/2} \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

(8)式によると同一の鋼浴Si量では、スラグ塩基度  $V_m'$  の高いほどスラグ-鋼浴間のSの分配比  $(\%S) / a_{[S]}$  は大となり、スラグ塩基度が一定ならば、 $[\%Si]$  が大なるほどSの分配比は高くなる。

(8)式の右辺はスラグ成分のみに関する項であるから、

$$(\%S) / a_{[S]} \cdot [\%Si]^{1/2} \equiv C_s \dots\dots\dots (9)$$

をスラグの脱硫能を表わす指数とすると、スラグの脱硫

Table 2. The range of chemical analyses of slag-metal samples and temperatures.

Period	Slag (%)								Bath (%)					Temp. °C
	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	S	Cr	Mn	C	Si	S	
Before slag-off	15.55	19.74	7.22	2.40	11.10	1.83	1.45	0.011	17.28	0.14	0.04	0.22	0.022	1540
	~ 37.70	~ 27.92	~ 22.60	~ 5.21	~ 31.98	~ 2.92	~ 3.76	~ 0.040	~ 23.83	~ 0.38	~ 0.07	~ 0.54	~ 0.027	~ 1680
Before tap	24.95	39.48	6.65	0.10	0.20	1.14	0.44	0.026	17.02	0.43	0.05	0.20	0.017	1550
	~ 35.50	~ 62.02	~ 19.09	~ 2.55	~ 5.94	~ 2.55	~ 2.32	~ 0.084	~ 18.86	~ 1.34	~ 0.08	~ 0.78	~ 0.023	~ 1600
After tap	29.60	36.24	10.68	0.38	0.44	0.90	0.44	0.037	16.88	0.43	0.06	0.31	0.017	—
	~ 36.10	~ 51.81	~ 23.56	~ 3.85	~ 2.32	~ 2.83	~ 5.62	~ 0.253	~ 18.60	~ 1.22	~ 0.08	~ 0.57	~ 0.022	—

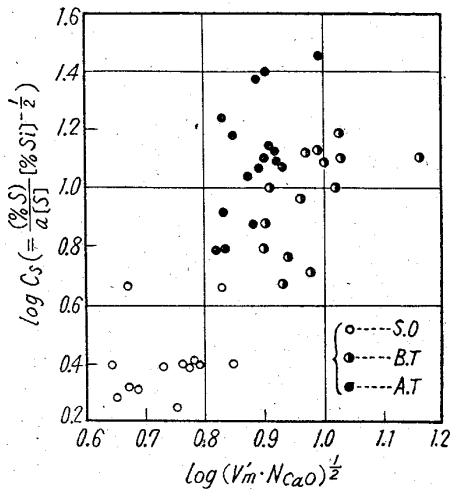


Fig. 1. Sulphur capacity related to slag compositions at various periods.

能とスラグ成分を関連づけることが出来る。すなわち(9)式の表現をもちいて(8)式を書き改めれば

$$\log C_s = 1/2 \log V_m' \cdot N_{CaO} + \log K_2' \dots (10)$$

(10)式によるとスラグの脱硫能の対数は  $V_m' \cdot N_{CaO}$  の対数と勾配 1/2 の直線関係となるはずである。

この点につき 18Cr 鋼 (SUS24), 18-8 鋼 (SUS27) 計 16 チャージの生産溶解において得られたデータをもとにして検討した。Table 2 に調査の対象とした溶解のスラグ, 鋼浴成分, 温度の範囲を示す。

Fig. 1 に  $1/2 V_m' \cdot N_{CaO}$  の対数に対して  $\log C_s$  をプロットした結果を示すが, 同図によると除滓直前, 出鋼直前, および出鋼後鍋中におけるデータはそれぞれグループをなして散布され, 特に鍋中では出鋼に比較して, 同一塩基度において  $C_s$  はやや高い。すなわち出鋼前には多少平衡からのずれがあるものと思われる。また除滓前は出鋼前に比べて  $C_s$  はかなり低い, これは一見同時期の塩基度が低いという理由に基づくように思われる。しかし今両時期の  $C_s$  に対する  $(V_m' \cdot N_{CaO})$  の効果が同一である。すなわち両時期のデータは同一性質のものと仮定して, この両群を通る直線を引くと勾

配は約 2 であり, この場合  $1/2 \log (V_m' \cdot N_{CaO})$  に対して  $\log C_s$  をプロットしてあるから予想される勾配 1 に比べてかなり大きい。この事実は同一の  $(V_m' \cdot N_{CaO})$  の値に対して除滓前は出鋼前に比較して  $C_s$  は低いことを示すものといえる。この現象に対しては両時期での平衡への接近度に差のあること, および  $(V_m' \cdot N_{CaO})$  のみでは説明し得ないスラグ成分の相異などがその原因であると思われる。

以下これらの点に関連して脱硫反応と鋼浴温度, および CaO, SiO<sub>2</sub> と同時に他のスラグ成分をも考慮した場合の  $C_s$  の変化などを検討した。

### III. 脱硫反応におよぼす温度, スラグ成分の影響

#### (i) 温度の影響

Fig. 2 には除滓前, 出鋼前の各期の  $\log K_2'$  と  $1/T$  の関係を示す。スラグ-鋼浴間の脱硫反応に対する温度の影響について従来の報告によると, N. J. GRANT and J. CHIPMAN<sup>4)</sup> は平炉スラグに対して 1540~1660°C の範囲で特に影響しないと, 一方 TURKDOGAN<sup>1)</sup> は他の研究者達により測定されたデータを用いて, sulphur capacity  $(= N_s \cdot a_{CaO} / a_s)$  の対数と  $1/T$  に直線的関係があり, 温度増加とともにこの値の大なることを示している。Fig. 2 は TURKDOGAN の結果と一致した傾向で同一塩基度, および鋼浴酸化状態が一定ならば, S の分配比は温度が高いほど大である。また Fig. 2 によると除滓前の平衡値は出鋼前のそれに比較して同一温度においても一般に低いものが多い。すなわち平衡への接近度が劣つていように見える。しかしながらここで注意しなければならないのは, この両時期においてスラグ成分も鋼浴成分もかなり相異しているという点である。(10)式において鋼浴成分の変化は, ある程度  $e_s^{(1)}$ , あるいは  $[ \% Si ]$  の項が説明しているが, スラグ中成分でこの両時期にいちじるしくその含有量に差のある Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の影

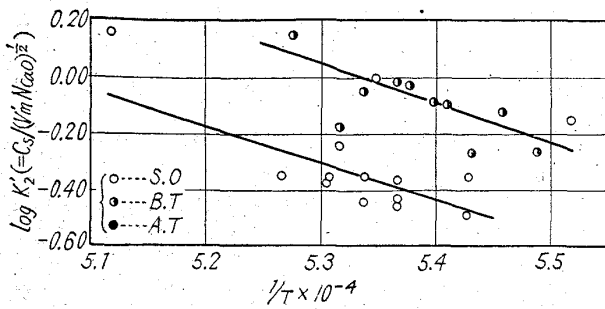


Fig. 2. Variation of logarithm of equilibrium ratio with temperature.

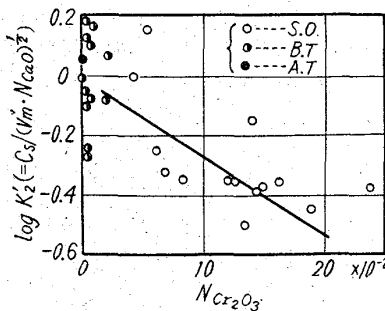


Fig. 3. Dependence of logarithm of equilibrium ratio ( $\log K_2'$ ) on the mole fraction of ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

響は (10) 式では説明出来ない。もし  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  量の差により  $\log K_2'$  がいちじるしく変化するならば (すなわちスラグ成分に対して活量を考慮していないから), ならぬかの形で  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の影響を (10) 式に表わさねばならぬであろう。その他 (3) 式には直接現われないが, そのスラグ中含含有量がかなり多量になる  $\text{MgO}$  についても検討の必要がある。  $\text{MnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は一般に含有量が少ないのでとくに検討は加えなかつた。

#### (ii) $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量の影響

Fig. 3 は  $\log K_2'$  に対して  $N_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$  をプロットした結果を示す。出鋼前では  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の含有量が少ないために両者の関係はよく現われていないが, 除滓前では明らかにスラグ中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  量が高いほど  $\log K_2'$  の値は低くなる。また同図において除滓前のデータで,  $\log K_2'$  と  $N_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$  の間に直線関係があると仮定して外挿した直線上に出鋼前のデータの大部分が集つている現象はきわめて興味ある点と思われる。このような傾向は Fig. 2 に見られる出鋼前と除滓前の平衡値の差はほとんどがスラグ中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  量の差で説明され得るもので, 平衡への接近度には時間的な意味では大きな差はない, ということを示しているように思われる。

#### (iii) $\text{MgO}$ 含有量の影響

スラグ中  $\text{MgO}$  は大部分が炉床材に由来するもので, スラグ中のこの含有量は作業時の炉床条件を判定する目

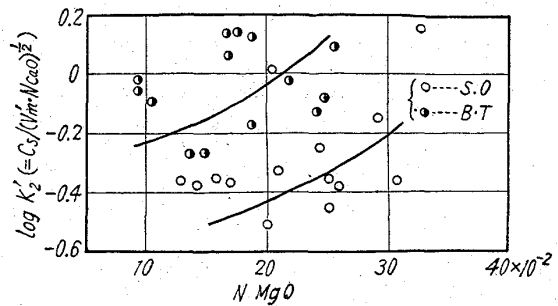


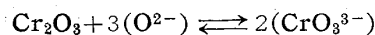
Fig. 4. Relationship between  $\log K_2'$  and  $N_{\text{MgO}}$  before slag-off.

安となつている。すなわち“返り屑”使用のステンレス鋼溶製時には, 必然的に耐火物の限界を越えるごとき高温を多かれ少なかれ経なければならず, これも一原因となつて激しい炉床の損傷がもたらされ, これらの炉床材が毎溶解ごとのスラグの条件を変動さすひとつの原因となつている。

Fig. 4 には脱硫平衡におよぼすスラグ中  $\text{MgO}$  量の影響を示す。バラツキが大きくてあまり明確なことはいえぬが, 除滓前, 出鋼前別にみると  $\text{MgO}$  量が増加するにしたがつて  $\log K_2'$  の値は大となる傾向が認められる。スラグ中の  $\text{MgO}$  は, ある塩基度範囲ではその含有量の増加とともに,  $\text{CaO}$  の活量を増加せしめることはよく知られている<sup>2)</sup>。したがつてスラグ中の  $\text{MgO}$  が脱硫に良い方向に作用することは十分に考えられることである。しかしながら現場的な経験からいえば, この程度のスラグ組成において  $\text{MgO}$  が増加した場合にはスラグの流動性が不良となり作業上種々の問題が生じ, あまり好ましい現象ではない。

#### (iv) 脱硫反応におよぼす温度, スラグ成分の影響

すでに示したように  $\log C_s$  は  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  あるいは温度のみならず,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  にも影響されているように見える。  $\text{MgO}$  の影響は調査の範囲では  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ほど明らかでないので今回は考慮しなかつたが, 一方  $\log K_2'$  の  $N_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$  への依存性はかなりいちじるしく, 決して無視出来ない程度である。すなわち  $\log C_s$  とスラグ成分の関係を定量的に把握するには,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  以外に少なくとも  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を考慮しなければならないと思われる。  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  をどのような方法で (10) 式に関連づけるかについては, いろいろな方法が考えられるが, 今  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と同様な性質の酸化物であると仮定して取り扱つてみた。すなわち, ある塩基度範囲では  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  はスラグ中で次式のごとくイオン解離するものとした。



したがつて  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を酸性成分として取り扱う場合には, 酸性の強度としては,  $\text{SiO}_2$  が  $\text{SiO}_4^{4-}$  イオンを形成す

とした場合その1.5倍とするのが妥当と思われるが、現在のところ種々の条件があまり明らかでない(例えばスラグ中Cr酸化物の形態、あるいは各種酸化物のイオン解離の状態など)ことを考慮して、大雑把な近似としてSiO<sub>2</sub>に等価であるとみなした。すなわち塩基度の表示方法として(8)式のV<sub>m</sub>'に代つてV<sub>m</sub>を

$$V_m = N_{CaO} / N_{SiO_2} + N_{Cr_2O_3}$$

のごとく定義し、(10)式のV<sub>m</sub>'にV<sub>m</sub>を代入しFig. 1と同様な関係を検討した。(勿論この場合(10)式のK<sub>2</sub>'はK<sub>1</sub>となる。)

Fig. 5はlog V<sub>m</sub>·N<sub>CaO</sub>に対してlog C<sub>S</sub>をプロットした結果である。同様な図であるFig. 1と比較すると出鋼前、鍋中のデータにおけるバラツキはあまり変わらないが、除滓前では、すなわちCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の高い時期ではスラグ中のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を塩基度に酸性成分として考慮した方が、塩基度に対するC<sub>S</sub>の関係のバラツキが少なくなっている。

またFig. 3の結果について述べたごとく、出鋼前、除滓前のデータの差はCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の差に基づくものと考え、両時期のデータをこみにしてlog V<sub>m</sub>·N<sub>CaO</sub>とlog C<sub>S</sub>の関係を統計的に処理して求めてみると(12)式が得られる。

$$\log C_S = 0.867 \log V_m \cdot N_{CaO} - 0.723 \dots\dots (12)$$

温度: 1540~1680°C

(12)式のlog V<sub>m</sub>·N<sub>CaO</sub>の係数は(10)式から予想される0.5という値にくらべてやや大きい。すなわち、今もし(10)式に対応せしめて勾配を0.5とするためには、除滓前のデータで、各log C<sub>S</sub>に対応するlog

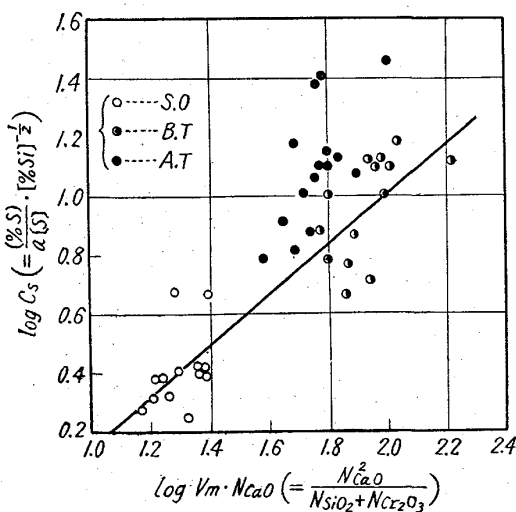


Fig. 5. Sulphur capacity related to slag compositions. The basicity term is corrected with N<sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>.

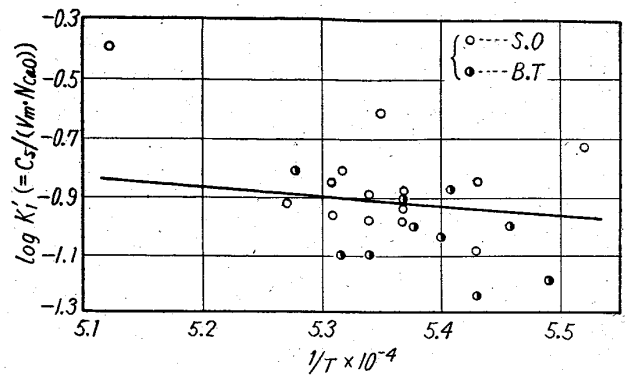


Fig. 6. Variation of equilibrium ratio with temperature. The basicity term is corrected with N<sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>.

V<sub>m</sub>·N<sub>CaO</sub>が、現在よりもさらに小さい値でなければならぬ。(出鋼前スラグ中Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量は僅かであるので)したがって酸性成分の強度としてCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対して現在の場合よりもさらに高く評価しなければならないことになる。勿論、(12)式では温度を考慮していないこと、あるいは各種のエラーの多い現場的なデータであることは十分考える必要があるであろう。

(12)式では温度範囲1540~1680°Cをこみにしているのでさらに温度をも考慮してC<sub>S</sub>とスラグ成分の関係を定量的に知るために1/Tに対してlog K<sub>1</sub>'(=C<sub>S</sub>/V<sub>m</sub>·N<sub>CaO</sub>)をプロットしてみた。Fig. 6にその結果を示すが、Fig. 2と比較してどちらかといえばバラツキがややいぢるしくなっている。しかし除滓前、出鋼前のデータはFig. 2のごとく2群にわかれずに、ほぼ同じ範囲でバラツクようになっている。いまこの両群をまとめてlog K<sub>1</sub>'と1/Tの関係を検討してみると(13)式が得られる。

$$\log K_1' (C_S / V_m \cdot N_{CaO}) = -3040/T + 0.704 \dots\dots (13)$$

(v) FeOの影響

スラグ中のFeOが脱硫におよぼす影響は、前述のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とちがって従来から比較的良く知られているところである。例えばN. J. GRANT and J. CHIPMAN<sup>4)</sup>によると、平炉精錬におけるスラグ中FeOはスラグ-鋼浴間のSの分配比(%S)/[%S]には影響しないといわれる。一方これに対して高炉スラグ、あるいは電気炉の還元性スラグではFeOはスラグの脱硫能にいちじるしい影響を与えることが知られている<sup>6)</sup>。例えばFig. 7には、実験的に測定された(%S)/a<sub>[S]</sub>とFeO mol%の関係<sup>6)</sup>を示すが、この結果によると、一定の過剰石灰ではFeOが5 mol%まではFeO含有量の増大とともに分配比は直線的に減少する。今ステンレス鋼の精

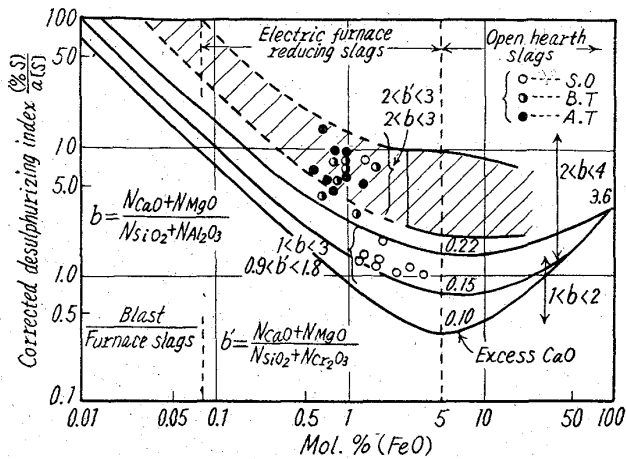


Fig. 7: Desulphurizing power of slags as it varies with amount of iron oxide contained (J. CHIPMAN).

鍊時に見られる  $(\%S)/a_{[S]}$  と FeO Mol% の関係を同図上に各期別にプロットしてみると、出鋼前、および出鋼後鍋中では  $(\%S)/a_{[S]} \sim (\text{FeO})$  の関係は J. CHIPMAN が電気炉の還元性スラグの (FeO) 範囲に対して、さらに高い過剰石灰の場合を推定した範囲に一致している。一方除滓前では、一定 FeO Mol% において、ある塩基度  $b (= (CaO + MgO) / (SiO_2 + Al_2O_3))$  に対する  $(\%S)/a_{[S]}$  はこれらの実験値より低い。しかし今塩基度を  $b' = ((CaO + MgO) / (SiO_2 + Cr_2O_3))$  で表わした場合、出鋼前、鍋中では  $b'$  約 2.0~3.0、除滓前では 0.9~1.8 である。したがって前述の場合と同様に  $Cr_2O_3$  を酸性成分として考慮すれば、同一 FeO 含有量に対する  $(\%S)/a_{[S]}$  はこれらの実験室的な測定結果にかなり近いものといえる。

Fig. 7 に示すごとく、一定塩基度において  $(\%S)/$

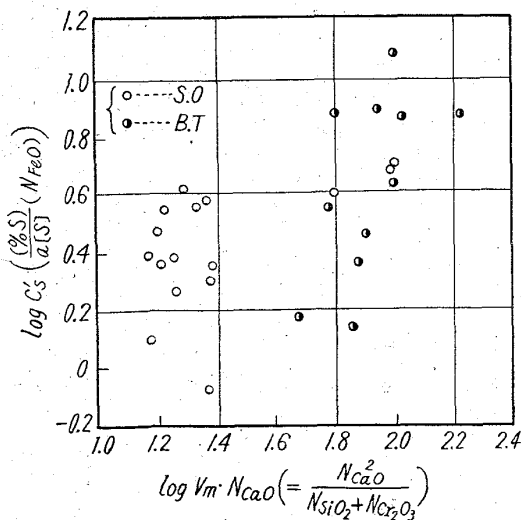


Fig. 8. Sulphur capacity which is related to  $(N_{FeO})$  and slag compositions.

$a_{[S]}$  が FeO 含有量の増加とともに減少する傾向は (1) 式からも明らかな通りであるが、これはまた鋼浴の酸化状態がスラグ中 FeO 含有量でも表わし得ることを示すものといえる。したがって (8) 式の  $[Si]$  の項に代わつて、 $N_{FeO}$  を用いて  $C_s' \equiv (\%S)(N_{FeO})/a_{[S]}$  と他のスラグ成分  $V_m \cdot N_{CaO}$  の関係を検討した。Fig. 8 にその結果を示す。バラツキはいちじるしいが、同一  $V_m \cdot N_{CaO}$  においては FeO 含有量のなるほど S の分配比の低くなる傾向は認める。また同図からわかるように  $\log C_s'$  の  $\log V_m \cdot N_{CaO}$  への依存性は  $\log C_s - \log V_m \cdot N_{CaO}$  の場合に比較して悪い。したがってステンレス鋼の精錬過程においては、鋼浴の酸化状態の目安としてスラグ中の FeO 含有量よりも、 $[Si]$  を採用した方が妥当であるようにも思われる。

(vi) 過剰塩基と  $C_s$  の関係

スラグ—鋼浴間の脱硫反応 (1) 式をイオン式で表現した場合、スラグの脱硫能  $C_s$  に対応する  $C_s''$  はより一般的に次式のごとく表わされる。

$$C_s'' (\equiv (S^{2-})[O]/[S]) = K(O^{2-}) \dots \dots (14)$$

(14) 式の両辺の対数を取れば明らかな通り  $\log C_s''$  はスラグの酸素イオン活量の対数と直線的な関係がある。前に述べた  $[Si]$  あるいは (S) の活量に対する仮定に大きな誤りがなければ、 $\log C_s''$  は  $\log C_s$  に比例するのである。すなわち  $V_m \cdot N_{CaO}$  は  $a(O^{2-})$  を表わすひとつの目安と考えられる。

$a(O^{2-})$  は従来は遊離の  $O^{2-}$  イオンのイオン分率にひとしいとして求められて来た。一方遊離の  $O^{2-}$  イオンの数は酸性成分に対する塩基性酸化物の増大とともに多くなるから、酸、塩基の相対的な存在量を表わすと考えられる  $V_m \cdot N_{CaO}$  などは  $a(O^{2-})$  の目安と考えてよいであろう。酸、塩基の相対的な量を表わす方法としてさらに N. J. GRANT and J. CHIPMAN<sup>4)</sup> により導入された過剰塩基の概念があるが、これも  $a(O^{2-})$  と関連した値とみなせる。

以上のごとき根拠に基づき、(10) 式で塩基度  $V_m \cdot N_{CaO}$  に代わつて過剰塩基を用いた場合を検討した。この場合、過剰塩基としては、 $V_m \cdot N_{CaO}$  と比較する意味を込めて、 $nCaO - (nSiO_2 + nCr_2O_3)$  とした。結果を Fig. 9 に示すが、Fig. 5 と同様に、各期の  $\log C_s$  は過剰塩基に対して直線的な関係が認められる。しかしながら  $a(O^{2-})$  の目安として Fig. 5 の  $V_m \cdot N_{CaO}$  に代わつて過剰塩基を採用しても  $\log C_s$  との関係はとくにバラツキが小さくなるようにはみえない。したがって  $\log C_s$  をスラグ成分から定量的に知るには、この精錬条件の下では  $V_m \cdot N_{CaO}$  あるいは過剰塩基のいずれを用いてもよ

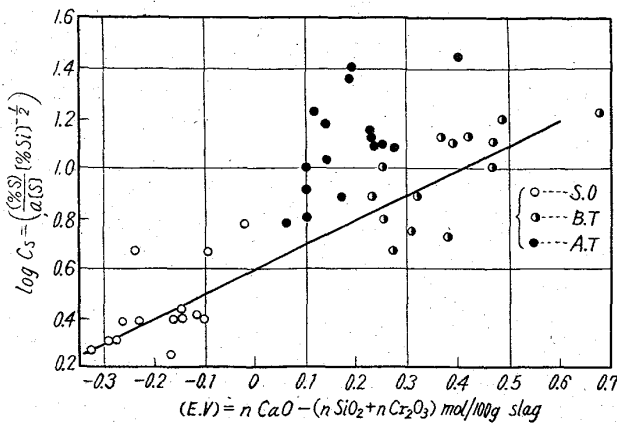


Fig. 9. Effect of excess base on sulphur capacity.

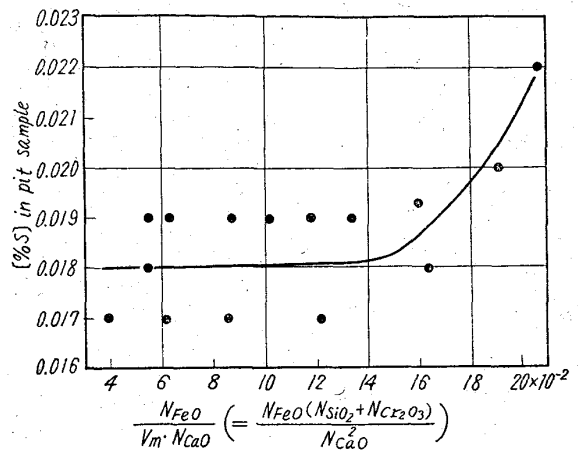


Fig. 10. Effect of the final slag compositions on the contents of ladle sulphur.

いと思われる。

#### IV. 鍋下 S% と出鋼前スラグ成分

以上鋼浴中の Si% を考慮して、S の分配比におよぼすスラグ成分の影響、温度などを種々検討し、希望する S の分配比を得るための条件は例えば (13) 式などから得られるはずである。しかしながら実際上成品の S% を低下せしめるためにスラグコントロールとしていかなる方向に努力すべきか、という点をさらに具体的にしておくことと便利である。(14) 式によれば鋼浴中酸素活量を増大せしめ、スラグの酸素イオン活量を増大せしめるときスラグの状態では S の分配比は減少する。すなわち各溶解毎のスラグ量がほぼひとしいならば、成品の S% は高くなるであろう。

スラグの酸素イオン濃度と鋼浴中酸素の関係は HERASYMENKO and SPEIGHT<sup>7)</sup> によると次式の関係があるといわれる。

$$[O] = (Fe^{2+}) / A \cdot (O^{2-})^{1/2}$$

A: 一定温度で定数

この関係が今の精錬条件の下でも成立すると仮定して、間接的に [O] と [S] の関係を検討した。いまこの式において、 $(O^{2-})^{1/2} \sim V_m \cdot N_{CaO}$ 、 $(Fe^{2+}) \sim (N_{FeO})$  と考えると

$$[O] \sim (N_{FeO}) / V_m \cdot N_{CaO} (\equiv A_{[O]})$$

となる。この  $A_{[O]}$  の値が大なるほどスラグ中の酸性成分に対する塩基性成分の割合が小であり、さらに鋼浴中 O も大となると思われる。以上のごとき考え方から、出鋼直前の  $A_{[O]}$  と鍋下 S% の関係をみると Fig. 10 のような結果が得られる。この結果によると  $A_{[O]}$  がある値を越えると急激に成品の S% が高くなる傾向が認められる。したがって出鋼までに、高い塩基度の下で十分

なスラグの還元を行ない  $Cr_2O_3$ 、 $FeO$  を低くする努力によつて低 S% の成品が得られるであろう。

#### V. 結 言

ステンレス鋼溶製過程において、除滓前、出鋼前、および鍋中各期のスラグ-鋼浴間の S の平衡関係を検討した結果、

- 1) 各期の脱硫能  $C_s (\equiv (\%S) / a_{[S]}^{1/2})$  は、スラグの  $V_m' \cdot N_{CaO}$  の増加とともに大となる。
- 2) スラグが同一の  $V_m' \cdot N_{CaO}$  の値を示すと思われる場合でも、スラグ中  $Cr_2O_3$  量が高くなると、 $C_s$  は減少する。

また MgO 含有量の増大は  $C_s$  をやや高くするものと思われる。

- 3) 同一  $V_m' \cdot N_{CaO}$  に対する各期の  $C_s$  は、出鋼後鍋中、出鋼前、除滓前の順に低いが、塩基度に  $Cr_2O_3$  を  $SiO_2$  と等価な酸性成分として考慮すると、出鋼前、除滓前では同一  $V_m' \cdot N_{CaO}$  に対する  $C_s$  の差はないように思われる。すなわち、両時期における平衡への接近度には時間的な意味での差はないように思われる。鍋中ではこのような補正をしても、各  $V_m' \cdot N_{CaO}$  に対する  $C_s$  は出鋼前よりも高い。

- 4) 脱硫能  $C_s$  の  $[ \%Si ]^{1/2}$  の項を  $N_{FeO}$  で置き代えた  $C_s'$  と  $V_m \cdot N_{CaO}$  の関係は、 $C_s$  と  $V_m \cdot N_{CaO}$  の場合よりもバラツキがいちじるしい。

- 5) 各期の  $\log C_s$  は過剰塩基の増大とともにほぼ直線的に大となる。

- 6)  $V_m \cdot N_{CaO}$  に代わつて過剰塩基を用いても  $C_s$  とスラグ成分の関係はとくにバラツキが少なくなるようには見えない。

- 7) 温度 1540~1680°C の範囲で  $C_s$  とスラグ成分

の間に次の関係が認められた。

$$\log[(\%S)/a_{[S]}[\%Si]^{1/2}]$$

$$=0.867 \log[N_{CaO}^2/N_{SiO_2} + N_{Cr_2O_3}] - 0.723$$

8) 鋼浴 Si%, スラグ成分が一定ならば, S の分配比は温度上昇とともに大となる. すなわち除滓前, 出鋼前をまとめて次式が得られた.

$$\log K_1 (=C_S/V_m \cdot N_{CaO}) = -3040/T + 0.704$$

9) 出鋼前スラグ成分で  $N_{FeO}/V_m \cdot N_{CaO}$  の値が大になると ( $>16 \times 10^{-2}$ ) レードル S% は急激に増大する傾向がある. (昭和37年3月寄稿)

## 文 献

- 1) E. T. TURKDOGAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 179 (1955), p. 147
- 2) J. CHIPMAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 180 (1955), p. 97
- 3) 足立, 森田: 鉄と鋼, 46 (1960), p.1241
- 4) N. J. GRANT & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 167 (1946), p. 134
- 5) M. R. KALYARAM & T. G. MACFARLANE: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 195 (1960), p. 57
- 6) N. J. GRANT & J. CHIPMAN: J. Metals, (1951) April, p. 319
- 7) P. HERASYMENKO & G. E. SPEIGHT: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 166 (1950), p. 169

## 消耗電極式アーク溶解前後における成分変化\*

(消耗電極式アーク溶解法の基礎研究—I)

西原 守\*\*・八木芳郎\*\*・成田貴一\*\*・栗原正男\*\*\*

### Change in Compositions of Various Metals before and after Consumable Electrode Arc Melting.

(Basic study on consumable electrode arc melting method—I)

Mamoru NISHIHARA, Yoshiro YAGI, Kiichi NARITA and Masao KURIHARA

#### Synopsis:

In order to study the refining process by the consumable electrode arc melting method, many kinds of metals such as carbon steels, low-alloy steels, bearing steels, stainless steels, heat-resistant alloys, magnetic alloys and titanium are melted by this method, and analyses of chemical components and oxide inclusions are carried out with the materials before and after the consumable electrode arc melting, that is, with the electrodes and the ingots.

The results obtained were as follows:

By the method every oxide content in various steels and alloys was decreased, which resulted in a decrease of the oxygen content as much as by 50% of that of electrode. In the metals containing more or less Al, the  $Al_2O_3$  was decreased mainly; and in the steels scarcely containing Al, the MnO and the  $SiO_2$  were mainly decreased. The decrease of nitrogen content, being not so markedly as of oxygen content, was as much as by about 30%. In the alloying elements, the content of Mn was decreased as much as by about 30%.

## I. 緒 言

消耗電極式アーク溶解法(コンセルアーク溶解法)は溶解すべき材料自身を電極として真空中または不活性ガス中で水冷銅ルツボ中にアーク溶解する方法で, 溶湯は電極から湯滴となつて落下する. したがつて溶湯は高温, 高真空に曝され, 溶解中の化学反応が速やかに行な

われ, 各種化合物は熱分解, 蒸発, 還元によつて除去され, また分解し難い不純物はいわゆる浮揚精錬作用によつて溶湯表面に浮上して除去される. この反面, 本溶解法の性質上溶湯は下方から比較的速やかに順次凝固する

\* 昭和36年10月本会講演大会にて発表

\*\* 株式会社神戸製鋼所中央研究所, 工博

\*\*\* 株式会社神戸製鋼所中央研究所