

論 文

UDC 669.046.584 : 669.14-404 : 669.046.545.2 : 669.046.546.2

溶鋼の脱硫・脱燐におよぼすスラグ組成の影響*

竹之内 朋 夫**・鈴木 是 明***

Effect of Slag Composition on the Desulfurization and Dephosphorization of Molten Steel

Tomoo TAKENOUCHI and Koreaki SUZUKI

Synopsis:

In order to produce steels with ultra low sulfur and phosphorus, some experiments were done to clarify the influence of slag composition on the desulfurization and dephosphorization rates. The results obtained were summarized as follows:

- (1) Large rate constants for desulfurization and dephosphorization were obtained by using slags which contained Na_2O , B_2O_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ or K_2O in CaO - CaF_2 base and had great reaction ability as well as fluidity.
- (2) Simultaneous reaction of desulfurization and dephosphorization became possible for steels containing some oxygen, with the use of these slags.
- (3) Because of the strong erosive effect of these slags, refractories should be selected according to the slag composition.

1. 緒 言

鋼の諸性質に悪影響をおよぼす硫黄と燐の低減は最も重要かつ基本的な製鋼課題であり、これまでの研究により諸因子の影響がかなり明らかにされている。しかし、製品によつてはこれらの不純物量が著しく低いことが要求される場合があり、そのためには取鍋製錬も考慮しながらさらに低硫・低燐化のための条件を明らかにする必要がある。

電気炉製錬では脱燐は酸化期に、また脱硫は還元期に起こり、その程度は溶鋼組成、スラグ組成、温度、酸化力あるいは還元力の強さ、スラグと溶鋼の接触状態などにより影響されると考えられる。このうち、酸素含有溶鋼および落下溶鋼滴の脱硫速度については既に報告した¹⁾。スラグによる脱燐および脱硫は製錬時期は異なつても CaO と反応して起こる点では同じであり、その反応の律速過程が化学反応あるいは反応生成物のスラグ中への拡散のいずれであつても、 CaO の活量が大きく、しかも低融点で流動性がよいスラグを使用すればその速度が大きくなることが予想される。 CaO の活量を大きくするためには SiO_2 の量を低下させることが、また流動性を

よくするには CaF_2 などの成分を添加することが有効と考えられる。しかし、 CaO - CaF_2 2元系で CaO を 50% と高くすると、融点が約 1600°C と高くなり、粘性を低くすることはできない。

そこで、高 CaO の CaO - CaF_2 系に Na_2O , B_2O_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, K_2O などの特殊成分を添加することにより融点が低く、しかも製錬能および流動性がよいスラグを溶製して、脱硫および脱燐実験を行なつた。また、脱硫と脱燐は製錬時期が異なるため同時に行なうことは困難と考えられてきたが、製錬能の大きいこのスラグを使用してその可能性について検討した。なお、 CaF_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ などの成分を多量に含有するスラグは耐火物を侵食しやすいので、その点についても検討した。

2. 実験方法

実験装置は Fig. 1 に示した SiC 抵抗炉を使用した。実験は内径 30 mm ϕ 、高さ 100 mm の電融マグネシアルツボに入れたメタルを Ar 雰囲気中で溶融して 1600°C に保持したのち、約 0.06 mm 厚さの軟鋼板から作成したスラグホルダー中の溶融スラグを溶鋼表面上に添加して所定時間ごとに内径約 3 mm ϕ の石英管によりル

* 昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 7 月 21 日受付 (Received July 21, 1977)

** (株)日本製鋼所室蘭製作所研究所 (Research Laboratories, Muroran Works, The Japan Steel Works Ltd., 4 Chatsu-cho Muroran 051)

*** (株)日本製鋼所室蘭製作所研究所 工博 (Research Laboratories, Muroran Works, The Japan Steel Works Ltd.)

ツボ底部から 3～4 g の試料を採取し、硫黄あるいは磷を分析した。メタルおよびスラグの重量は脱硫と脱磷・脱硫同時反応の場合には 150 g と 20 g とし、脱磷の場合には 300 g と 25 g とした。なお、実験中の温度はルツボ底にセットした Pt-Pt・13%Rh 熱電対により制御した。

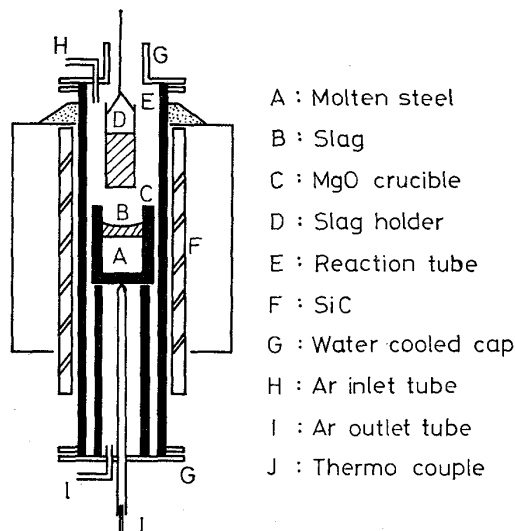


Fig. 1. Experimental apparatus for desulfurization and dephosphorization.

実験に使用したスラグとメタルの組成を Table 1, 2 にそれぞれ示す。スラグは高周波誘導炉を用いて主として黒鉛ルツボ中で目標組成になるように配合した 500 g の各試薬混合物を溶融し、直ちに金型に急冷した。なお、FeO を含有するスラグ L と M は鉄ルツボ中で 100 g を溶製した。表中の括弧内の数字は配合組成を示す。このように、スラグ成分のうち Na_2O , B_2O_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, K_2O などの特殊成分の歩留りは 70% 以上であつた。なお、一部のスラグについては融点を測定しており、特殊成分を含有するスラグの融点は従来の電気炉の還元期スラグに相当するスラグ A よりもかなり低いことがわかる。また、メタルは次のように作成した。脱硫用メタル S-1 は 3 kg の電解鉄を高周波誘導炉により大気溶解して Si と FeS を添加したのち、また S-2 は 3 kg の電解鉄を真空溶解して Fe-Cr, Ni, Si, Mn, Fe-S および脱酸用の炭素を添加したのち、30 mm ϕ の金型に casting することにより溶製した。脱磷用メタル P-1 は同様に真空溶解して Fe-P と若干の脱酸用炭素を添加したのち、金型に casting した。さらに、脱磷・脱硫同時反応用メタル P S-1 と P S-2 には大気溶解した高酸素のもの、真空溶解した低酸素のものおよび両者を所定の割合で配合した中間の酸素のものが含まれており、その磷と硫黄の含有量

Table 1. Chemical composition of slags.

	CaO	CaF ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ B ₄ O ₇	Others	M.P.(°C)
A	(50) 52.0	(10) 4.15	(15) 15.4		SiO ₂ (25) 25.6	1 400
B	(50) 48.4		(50) 48.1			1 400*
C	(50) 52.6	(10) 1.95	(30) 29.3	(10) 8.23		1 300
D	(50) 48.4	(30) 23.7	(20) 18.0			1 190
E	(50) 48.5	(30) 30.0			B ₂ O ₃ (20) 15.2	1 230
F	(50) 54.3	(10) 2.93	(20) 22.9		Na ₂ O (20) 14.0	1 210
G	(50) 44.9	(30) 28.8		(20) 24.0		1 050
H	(50) 54.2	(30) 25.1			K ₂ O (20) 18.3	
I	(50) 51.2	(10) 7.35	(20) 21.3	(20) 16.8		
J			(35) 40.8	(30) 22.0	MgO (35) 35.5	
K			(20) 23.3	(40) 39.6	MgO (20) 20.2 TiO ₂ (10) 10.6 Cr ₂ O ₃ (10) 6.02	
L				(50) 42.5	FeO (50) 54.6	
M	(35) 36.8	(15) 13.1			FeO (50) 46.3	

* Estimated from CaO-Al₂O₃ phase diagram
() Combined composition

Table 2. Chemical composition of metals (%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	O
S-1	0.013	0.32	0.02	0.002	0.070			0.0053
S-2	0.044	0.53	1.07		0.050			0.0080
P-1	<0.010	0.01	0.02	0.085		8.3	17.7	0.0090
P S-1				0.011~0.014				0.010~0.040
P S-2				0.010~0.012	0.013~0.017			0.005~0.040

はいずれも 0.010~0.017% と比較的低くした。なお、後述する Fig. 8 と Fig. 9 中の酸素量はスラグ添加直前に採取した溶鋼試料の分析値である。

なお、スラグは学振法、炭素と硫黄は高周波燃焼-赤外吸収法、酸素はアルゴンキャリア・クーロマチック法およびその他は JIS の方法にしたがつて分析した。また、低濃度領域の磷 ($P \leq 0.015\%$) の分析は鉄除去モリブデンブルー法²⁾によつた。

3. 実験結果

3.1 脱硫実験結果

メタル S-1 と各種スラグを反応させたときの硫黄の経時変化を Fig. 2 に示す。これより、電気炉の還元期スラグに相当する A の場合には脱硫は比較的ゆっくり起こるが、このスラグ中の SiO_2 を Al_2O_3 , CaF_2 , B_2O_3 , Na_2O に置き換えると脱硫はかなり速くなり、さらに $CaO-CaF_2$ に 20% の $Na_2 B_4O_7$ および K_2O を添加すると著しく速くなることがわかる。ただし、B スラグの場合には A と比較して脱硫速度は大きくならなかつた。次に、ステンレス鋼であるメタル S-2 と各種スラグを反応させたときの硫黄の経時変化を Fig. 3 に示す。この場合にも同様に SiO_2 を Al_2O_3 , Na_2O , $Na_2 B_4O_7$ に置き換えると、脱硫速度が大きくなることがわかる。

これらの脱硫曲線のうち、その速度が比較的小さい A、B および C のスラグでは硫黄の経時変化は一次式で表わ

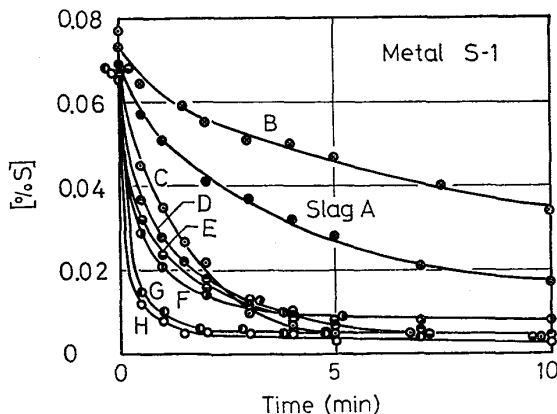


Fig. 2. Effect of slag composition on the change of sulfur content.

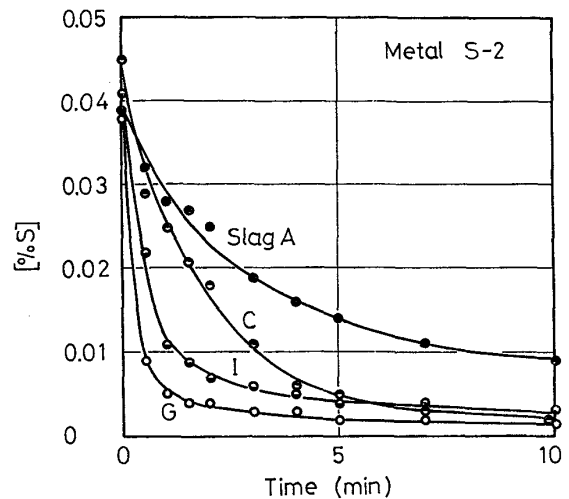


Fig. 3. Effect of slag composition on the change of sulfur content in stainless steel.

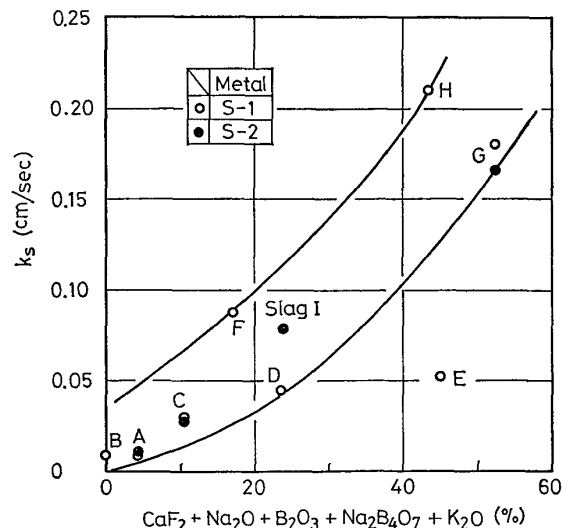


Fig. 4. Effect of special component added on k_s .

されるので (1) 式が成立し、これを $t=0$ で $[\%S] = [\%S]_0$ の初期条件で積分すると (2) 式が得られる。

$$d[\%S]/dt = -(A/V)k_s\{[\%S] - [\%S]_e\} \dots (1)$$

$$\log \{([\%S] - [\%S]_e) / ([\%S]_0 - [\%S]_e)\} = -(1/2.303)(A/V)k_s t \dots (2)$$

ここで、 A : メタルとスラグの反応界面積 (cm^2)

V : メタルの体積 (cm^3)

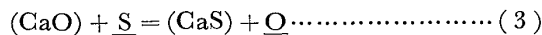
k_s : 脱硫速度定数 (cm/sec)

$[\%S]_e$: 平衡硫黄濃度

$[\%S]_0$: 初期硫黄濃度

t : 時間 (s)

である。なお、本実験の場合には脱硫反応は (3) 式および (4) 式で表わされるため、それぞれの平衡定数を K_1 および K_2 とすると平衡硫黄濃度 $[\%S]_e$ は $(a_{CaS}/a_{CaO} f_s \cdot K_1) \sqrt{a_{SiO_2}/K_2 \cdot a_{Si}}$ となるが、スラグ中の各成分の活量が明りようではないので、到達硫黄量を採用した。(2)式を使用して Fig. 2 および Fig. 3 に示した硫黄の経時変化から k_s を求め、 CaF_2 , Na_2O , B_2O_3 , $Na_2B_4O_7$ および K_2O 含有量の合計に対して目盛ると Fig. 4 となる。このように、これらの含有量が高いほど k_s が大きくなり、脱硫に有利になることがわかる。なお、脱硫速度が非常に大きい場合には、反応のごく初期濃度のみを使用して k_s を求めた。



これまでの研究から¹⁾、スラグに FeO のような酸化性成分を添加すると、脱硫速度が小さくなることが知られている。そこで、20% $Na_2B_4O_7$ を含有するスラグ G および電気炉スラグ A について FeO 添加量の影響を調査した。その場合の硫黄の経時変化を Fig. 5 に示す。これより、スラグ A の場合には FeO 添加量の増加とともに脱硫速度が小さくなるが、スラグ G の場合には FeO の影響は全く認められず、大きな脱硫速度が得られた。

以上の結果から、G などのスラグは非常に大きい脱硫能を有することがわかったが、これらをたとえば取鋼製錬に使用する場合には電気炉スラグの混入は避けられないため、スラグ G に A を混合したときの脱硫速度を明らかにしておく必要がある。そこで、両スラグを種々の割合で混合して脱硫実験したときの硫黄の経時変化からその場合の k_s を求め、スラグの混合割合に対して Fig. 6 に示す。これよりスラグ G と A の割合が 2:1 までは k_s の低下はそれほど大きくないが、A の割合がそれ以上になると、 k_s は急に減少することがわかる。

3.2 脱磷実験結果

脱磷は脱硫と起こる時期が異なるが、スラグ中の CaO の活量が大きく、しかも流動性がよければ同様にその速

度が大きくなることが予想されるので、メタル P-1 と各種スラグを反応させた。この場合、スラグとして Table 1 の A, E, F, G および H にスラグホルダー内で 30% の FeO を添加したものを使用し、その化学組成および後述する実験結果から得られた脱磷速度定数 k_p を Table 3 に示す。実験により得られた磷の経時変化を Fig. 7 に示す。これより、脱硫の場合と同様に脱磷速度は電気炉スラグ A の SiO_2 を CaF_2 , B_2O_3 , Na_2O , $Na_2B_4O_7$ および K_2O で置き換えると大きくなることがわかる。

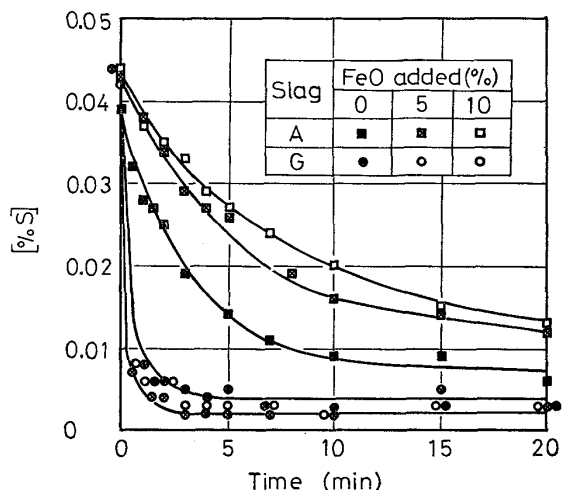


Fig. 5. Effect of FeO addition to slag on the change of sulfur content in stainless steel.

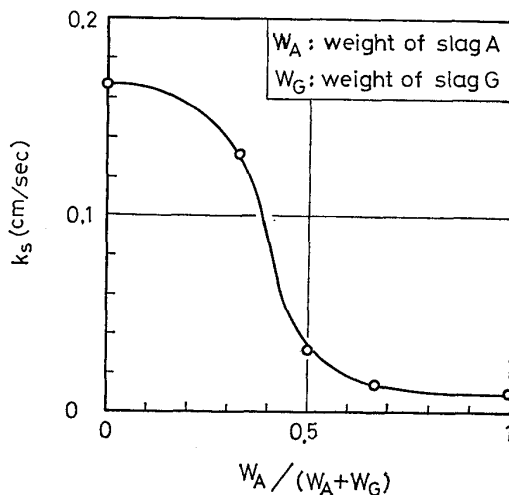


Fig. 6. Effect of mixing ratio of slag A and G on k_s .

Table 3. Chemical composition of slags used for dephosphorization (%).

	CaO	CaF ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Others	k_p (cm/sec)
N	36.4	2.91	10.8	30		0.012
O	34.0	21.0		30		0.019
P	38.0	2.05	16.0	30	B ₂ O ₃ 10.6	0.022
Q	31.4	20.2		30	Na ₂ O 9.80	0.031
R	37.9	17.6		30	Na ₂ B ₄ O ₇ 16.8	0.058
					K ₂ O 12.8	

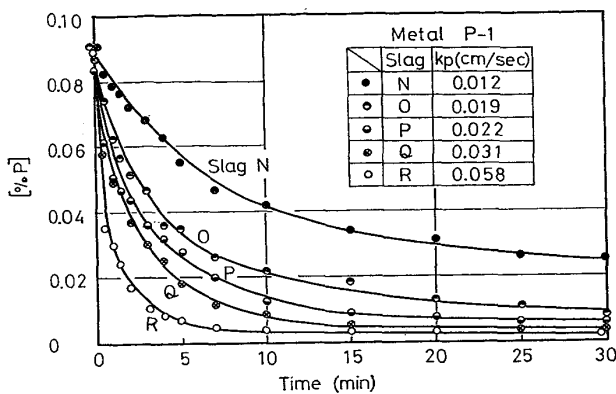
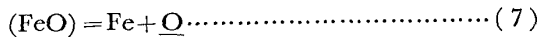
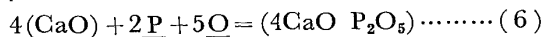


Fig. 7. Effect of composition of slag containing 30%FeO on the change of phosphorous content.

なお、磷の経時変化も一次式で表わされ、その速度定数を k_p とすると(5)式が成立する。

$$\log \{ ([\%P] - [\%P]_e) / ([\%P]_0 - [\%P]_e) \} = - (1/2.303) (A/V) k_p t \quad (5)$$

ここで、脱磷反応は(6)式および(7)式で表わされるため、それぞれの平衡定数を K_3 および K_4 とすると平衡磷濃度 $[\%P]_e$ は $\sqrt{a_{4CaO} \cdot P_2O_5 / K_3 \cdot K_4 \cdot a_{FeO}^2 / a_{CaO}^2 \cdot f_p}$ となるが、スラグの各成分の活量が明りようでないので、到達磷濃度を採用した。そして(5)式を使用してそれぞれの k_p を求め、Fig. 7中および Table 3 に示した。



3.3 同時脱磷・脱硫実験結果

前述のように、スラグGの場合には FeO を添加しても大きな脱硫速度が得られ、また大きな脱磷速度も得られたので、これまで不可能と考えられてきた脱磷・脱硫反応がこのスラグの使用により可能であることが予想される。しかし、この同時反応を取鋼製錬により行なわせる場合には、スラグに FeO を添加することは工業的には望ましいことではなく、電気炉により低減しておいた磷をさらに若干低下させる程度の脱磷には溶鋼に含有される酸素を磷の酸化源として使用するのが望ましいと考えられる。そこで、溶鋼中の酸素を脱磷のための酸素源として脱磷・脱硫同時反応について実験した。

まず最初に、スラグGとAを使用した場合の脱磷速度におよぼす溶鋼中の初期酸素量の影響について実験した。そのときの磷の経時変化を Fig. 8 に示す。これより、スラグAの場合には酸素量が高くてもほとんど脱磷は起こらないが、スラグGの場合には脱磷が起こり、その速度は酸素量の増加とともに大きくなる傾向にあることがわかる。なお、この場合メタル PS-1 を使用した。

Fig. 8 から溶鋼中に含有される酸素により脱磷が起こ

ることがわかったので、磷と硫黄を同時に含有する初期酸素量の異なつたメタル PS-2 とスラグGを反応させた。そのときの磷と硫黄の経時変化を Fig. 9 に示す。図中には(2)式および(5)式から計算した k_p および k_s を示した。これより、 k_p は初期酸素量の増加とともに大きくなり、 k_s は逆に小さくなる傾向にある。

Fig. 8 および Fig. 9 から求めた k_p と初期酸素濃度の関係を Fig. 10 に示す。これより、 k_p は酸素量の増加とともに大きくなるが、脱磷を単独で行なわせた場合よりも同時反応を行なわせた場合の方が k_p が大きいことがわかる。一般に、脱磷反応は(6)式により、また脱

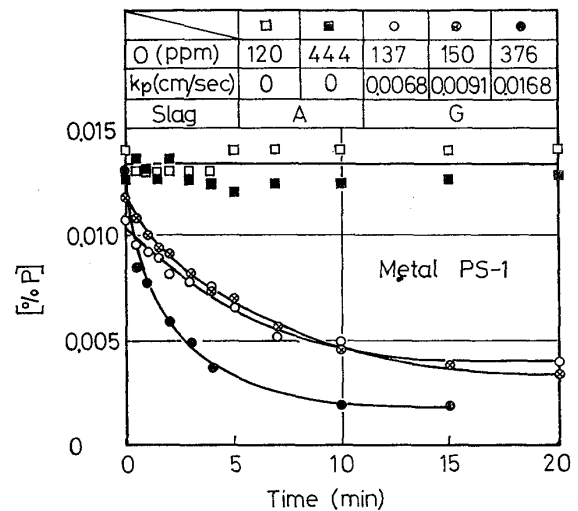


Fig. 8. Effect of slag composition on the change of phosphorous content.

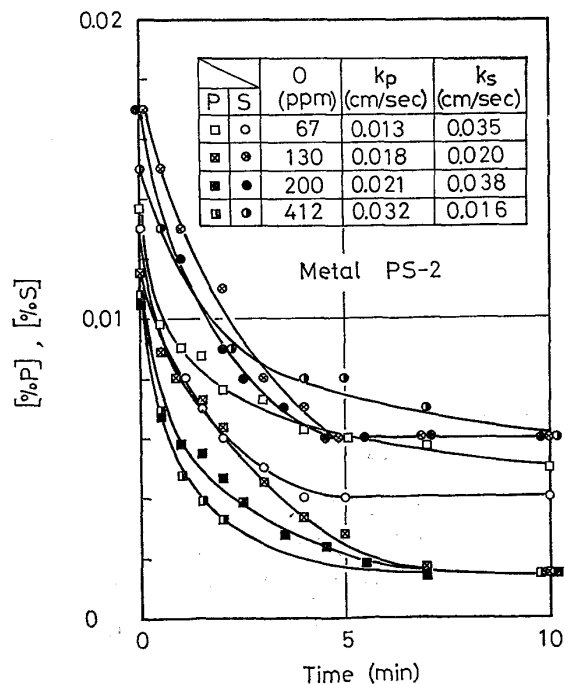
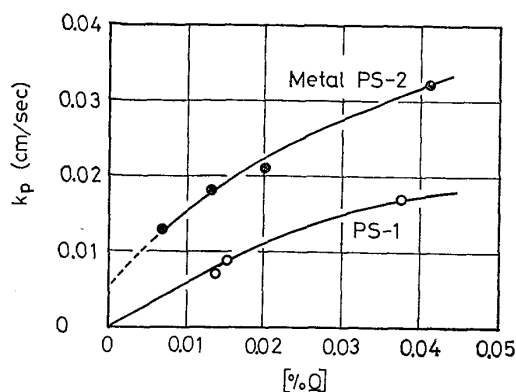


Fig. 9. Simultaneous change of phosphorus and sulfur.

Fig. 10. Effect of oxygen content on k_p .

硫反応は(3)式により起こると考えられるので、同時反応の場合には脱硫反応により生成した酸素も脱磷に寄与したために k_p が大きくなったと考えることができる。

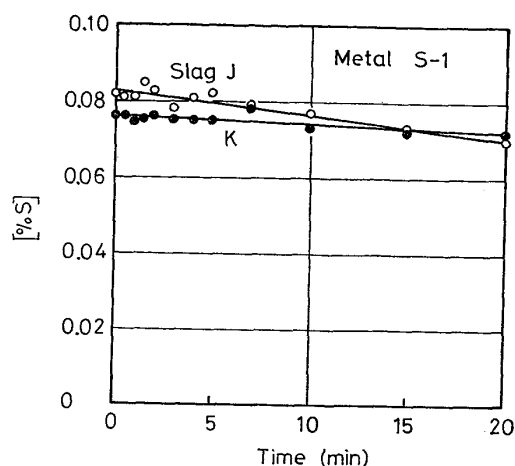
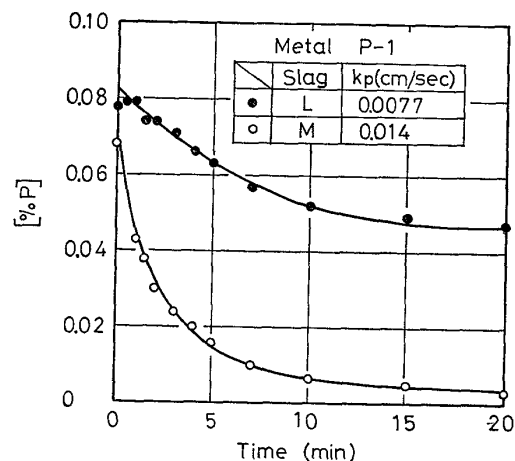
4. 考 察

以上の実験結果から、従来の電気炉スラグの SiO_2 を Al_2O_3 , CaF_2 , B_2O_3 , Na_2O , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, K_2O などの成分で置き換えると、脱磷および脱硫速度が著しく大きくなるだけでなく、従来不可能と考えられてきたその同時反応が可能になることがわかった。そこで、これらの特殊成分が脱硫能および脱磷能に対してどのように寄与するかを明らかにするために若干の考察を行なった。また、これらの成分を多量に含むスラグはレンガなどの耐火物を侵食しやすいと考えられるので、その点についても検討した。

4.1 脱磷・脱硫能に対する特殊成分の効果

スラグによる脱硫および脱磷反応の機構は非常に複雑であり、化学反応律速とする説^{3)~5)}と反応生成物の界面からスラグ中への移動とする説^{6)~8)}があつて、必ずしも統一的な考えはまだ確立されていない。しかし、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ などの特殊成分の効果としては化学反応性をよくするかあるいは粘性を下げて流動性をよくするかのいずれかあるいは両方であると考えることができる。そこでそれぞれの効果について以下に考察する。

まず最初に、化学反応におよぼす特殊成分の効果について検討する。この場合、特殊成分自身が脱磷・脱硫能を有する効果と SiO_2 のように CaO の活量を低下させない効果について考える必要がある。そこで、特殊成分のうち $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 自身が脱硫能を有するかどうかを調べるために、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を含有して CaO を含有しないスラグ J と K を使用して脱硫実験を行なった。なお、スラグ J は 1600°C の実験温度では固体であつた。このときの実験結果を Fig. 11 に示す。これより、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 自身

Fig. 11. Effect of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ on the desulfurization.Fig. 12. Effect of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ on the dephosphorization.

はほとんど脱硫能を有しないことがわかる。また、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ が脱磷能を有するかどうかを調べるために、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を含有して CaO を含有しないスラグ L と CaO を含有して $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を含有しないスラグ M を使用して脱磷実験を行なった。このときの実験結果を Fig. 12 に示す。このように、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 自身も若干の脱磷能を有するが、 CaO のそれと比較すると小さいことがわかる。これらの特殊成分と磷との結合力に関するデータは明らかでないが、 CaS は Na_2S , K_2S よりも安定であることが知られている⁹⁾。したがって、これらの特殊成分が脱磷および脱硫に直接に作用することによりその速度が著しく大きくなることはないと考えられる。

次に、 CaO の活量が高く保持されるために反応速度が大きくなると考えると、脱硫および脱磷反応は(3)式および(6)式で表わされるので、特殊スラグと A スラグの速度定数の比は(8)式および(9)式に示すように CaO の活量の比に等しくなるはずである。

$$k_s/k_{s,A} = a_{\text{CaO}}/a_{\text{CaO},A} \cdots \cdots (8)$$

Table 4. Rate constants obtained and CaO activity calculated.

Slag	Experimental value		$a_{\text{CaO}}/a_{\text{CaO},A}$
	$k_s/k_{s,A}$	$k_p/k_{p,A}$	
G	18.8	2.58	4.11
H	21.9	4.83	4.35

$$k_p/k_{p,A} = a_{\text{CaO}}/a_{\text{CaO},A} \dots \dots \dots (9)$$

スラグAのCaOの活量はCaF₂の影響がないと仮定してCaO-SiO₂-Al₂O₃ 3元系スラグのデータ¹⁰⁾から求めると0.15となる。また、スラグGとHのCaOの活量に関するデータは報告されていないので、その活量係数 γ_{CaO} を1と仮定すると、 a_{CaO} はそれぞれ0.62と0.65になる。したがって、 $a_{\text{CaO}}/a_{\text{CaO},A}$ はスラグGでは4.1、スラグHでは4.4となり、 $k_s/k_{s,A}$ および $k_p/k_{p,A}$ の実測値とともにTable 4に示す。これより $k_p/k_{p,A}$ は $a_{\text{CaO}}/a_{\text{CaO},A}$ に比較的近いが、 $k_s/k_{s,A}$ はそれよりはるかに大きくなることがわかる。したがって、Na₂B₄O₇、K₂Oなどの特殊成分を添加した場合に脱磷速度が大きくなるのはスラグのCaOの活量が増加して反応性が向上したためと考えることができるが、脱硫速度が大きくなるのはこれだけの影響では説明することができず、他の因子を考える必要がある。

これまでに、CaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグにCaF₂を添加するとスラグの粘性が著しく低下すること¹⁰⁾、およびAl₂O₃-SiO₂系スラグにNa₂Oを添加すると同様に粘性が低下することが知られている¹¹⁾。その他の特殊成分に関するデータは報告されていないが、粘性の低下に対して同様の効果を有することが容易に推定される。一般に、速度定数はスラグ中の拡散が律速過程の場合には粘性が小さいほど大きくなるので、スラグの粘性低下がさらに脱硫に有利に作用したものと考えられる。

したがって、本実験に使用した特殊成分を含有するスラグではCaOの活量が大きくしかも粘性が低いために $k_s/k_{s,A}$ および $k_p/k_{p,A}$ がTable 4に示したように大きくなったと考えるのが妥当であることが確かめられた。ここで、 $k_s/k_{s,A}$ は両スラグとも約20と著しく大きく、粘性の低下の寄与が大きいと予想されるが、 $k_p/k_{p,A}$ は $a_{\text{CaO}}/a_{\text{CaO},A}$ に比較的近く、反応性の向上の寄与が主体であることが予想される。またスラグGによつて脱磷と脱硫が同時に起こるのも同一の理由によるが、Fig. 8に示したようにスラグAの場合には脱磷が全く起こらないことから、脱磷に関しては反応性の向上の寄与が大きいことが裏づけられた。なお、Fig. 9で溶鋼中の

酸素量が増加するほど k_s が小さくなるのは(3)式から明らかである。

4.2 耐火物の侵食に関する検討

本実験に使用したスラグはCaF₂、Na₂O、B₂O₃、Na₂B₄O₇、K₂Oのように耐火物の耐食性を害すると思われる成分を含有するので、これを取鍋製錬などのために使用する場合にはその侵食性を明らかにする必要がある。そこで、これらのスラグによるレンガの侵食試験を行なった。

実験はFig. 13に示した木炭抵抗炉内の50 mm ϕ $\times$ 150 mm hの黒鉛ルツボ中でTable 1に示したスラグA、C、IあるいはGを溶融して1600°Cに保持したのち、Table 5に示した組成のレンガから切り出した20 mm ϕ $\times$ 80 hの円柱状試料をこのスラグ中に所定時間浸漬した。この場合、スラグ量は200 gであり、レンガ試料はスラグ直上に5 min 保持して予熱してから浸漬した。レンガの侵食程度の一例をPhoto. 1に示す。このようにレンガAの場合には侵食程度が大きく、スラグGにより3 minで全体が侵食されたが、レンガBでは侵食量は少なく、さらにレンガCでは全く侵食されなかつ

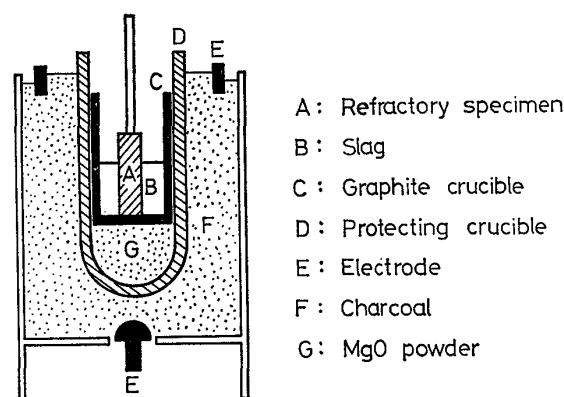


Fig. 13. Experimental apparatus for the corrosion test of refractories by the slag.

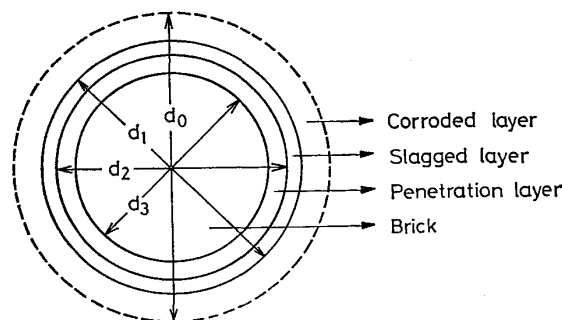


Fig. 14. Schematic representation of the cross section of a brick specimen after the corrosion test.

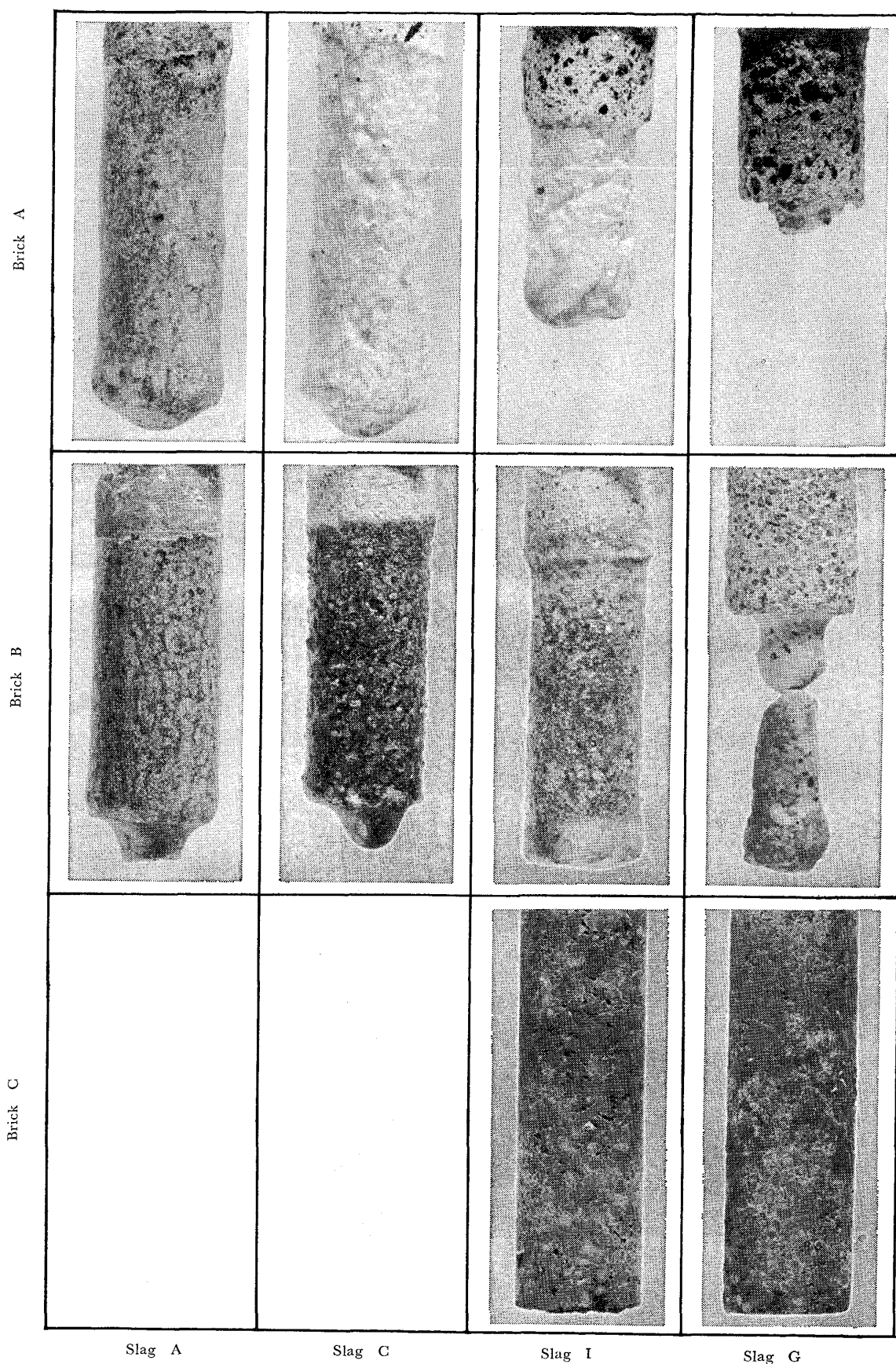


Photo. 1. Brick specimens after the corrosion test ($\times 0.9$).

Table 5. Chemical composition of the bricks (%).

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ig. loss	Others
A	6.6	46.4			51.0		0.4		0.5
B	12.9	31.5			53.5	1.8	0.8		
C			13.4	80.0				5.5	

Table 6. Corrosion ratio of bricks.

Brick	A							B				C	
Slag	A		C		I	G		A	C	I	G	C	G
Time (min)	3	6	3	6	3	1	3	3	3	3	3	3	3
η (%)	46	14.1	8.1	31	20	10	100	1.6	5.7	11	50	0	0

た。

侵食試験後のレンガの断面は Fig. 14 に示すように健全層、侵潤層、スラグ化層および侵食層から成り、侵潤層はレンガの空孔にスラグが侵入しているもののレンガの作用を保持しているの、レンガの侵食率 η は(10)式から計算することができる。

$$\eta = 100(d_0 - d_2) / d_0 \dots \dots \dots (10)$$

そこで、侵食試験後のレンガを高さ方向の上部、中心部および下部の3カ所で切断してその横断面における平均の d_2 を測定し、これとあらかじめ測定しておいた d_0 から(10)式により侵食率 η を計算して Table 6 に示す。これより、レンガの侵食されやすさはスラグ組成によって変化し、レンガCはどのスラグによっても全く侵食されないが、スラグGとIによるレンガBの侵食およびスラグG、IとCによるレンガAの侵食は電気炉スラグAによるレンガAの侵食よりも大きいことがわかる。したがって、これらのスラグを取鍋製錬に使用する場合には、スラグ組成に応じた耐火物を選択する必要があることがわかる。

5. 結 言

取鍋製錬をも考慮した電気炉製錬により低磷・低硫鋼を溶製することを目的として、Na₂O、B₂O₃、Na₂B₄O₇、K₂O などの特殊成分を含んだスラグを使用して実験を行なった。また、これらのスラグによる耐火物の侵食程度についても試験した。得られた結果を要約すると、次のようになる。

(1) 通常の電気炉還元期スラグによる溶鋼の脱硫速度は比較的小さいが、これに含有される SiO₂ を Al₂O₃、CaF₂、Na₂O、B₂O₃ などにより置換するとしだいに速くなり、また 50% CaO-30% CaF₂ に 20% の Na₂B₄O₇

あるいは K₂O を添加すると著しく大きくなった。

(2) これに FeO を添加したスラグによる溶鋼の脱磷速度についてもほぼ同様の結果が得られた。

(3) 50%CaO-30%CaF₂-20%Na₂B₄O₇ スラグにより、従来不可能と考えられてきた脱磷と脱硫の同時反応が可能となった。

(4) 特殊成分の効果としてはそれ自身が脱磷・脱硫能をもつのではなく、CaO の活量を高く保つて反応性をよくするとともに、粘性を低下させて流動性をよくすることが考えられた。そして、脱硫に対しては両者が、また脱磷に対しては前者が寄与したと予想された。

(5) スラグによるレンガの侵食試験から、特殊成分を含有するスラグはレンガの侵食性が大きく、取鍋製錬に使用する場合にはスラグ組成に応じてレンガを選択する必要があることがわかった。

終わりに臨み、本研究の発表を許可された(株)日本製鋼所室蘭製作所所長常務取締役役原昌夫氏ならびに本研究の遂行に当たり数々のご助言をいただいた研究所長渡辺十郎博士に深く感謝する。

文 献

- 1) 竹之内朋夫，鈴木是明：鉄と鋼投稿中
- 2) 前川静弥，加藤清敏：Japan Analyst, 17(1968), p. 597
- 3) S. RAMACHANURAN, T. B. KING, and N. J. GRANT: J. Metals, 6(1954), p. 534
- 4) M. G. FROBERG, A. NILES, and B. SCHUH: Arch. Eisenhüttenw., 40(1969), p. 191
- 5) 荒谷復夫，三本木貢治：鉄と鋼，58(1972), p. 1225
- 6) R. G. WARD and K. A. SALMON: JISI, 196 (1960), p. 393
- 7) 羽田野道春：鉄と鋼，55(1969), S 704
- 8) 川合保治，土井定雄，森 克巳：鉄と鋼，63 (1977), p. 391

-
- 9) 日本金属学会編: 「金属データブック」, (1974) 11) 柳ヶ瀬勉, 杉之原幸夫: 鉄と鋼, 57(1971),
10) 加藤 誠: 菱輪 晋: 鉄と鋼, 55(1969), p. 260 p. 142
-