鐵及び鋼中の硫黄除去の基礎 (翻譯)

河 村 勲 次、郎

P. Bardenheuer u. W. Geller, Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch.,
B. 16 (1934), 77-91 (Lfg. 7, Abh. 251).

目 次

序 言	
I. 試験方法及分析	
II. 試験結果	
1. 鋸融鐵と殆ど純粹の FeO 滓との間の FeS の分配	4. Mn, S, O を含んだ鐵の冷却間に於ける現象
2. 酸素と硫黄を含んだ鐵の凝固迄に冷却される間の経過	5. FeO 並びに FeO-MnO 滓の脱硫に於ける Al_2O_3 の影響
3. 液狀鐵と殆ど純粹な FeO-MnO 滓間の S の分配	6. 鋸融鐵と殆ど純粹な稀釋された FeO-CaO 滓間に於ける硫黄分配
	III. 脱硫作用に對する實驗的見地及び結果の操業的研究との對照
	總 括
	文 獻

序 言

鐵冶金に重要な反應は本質的には 3 相即ち金屬浴・鋼滓及び瓦斯間の物質交換反應である。是の交換反應に重大關係があり、該反應を決定する物質群として、更に一段重要なものに爐の内張りがあり、それが鹽基性であるか、酸性であるかに影響がある。併し乍ら、反應の経過は各相間の交換として働くのみならず、各相内部の交換としても亦重大な働きをし、狹義では交換はこの方に限定され、其の進行を決定する。

各相内の均一反應も異相間の不均一反應も平衡に到達せんとし、實際に重要な濃度範圍内では、一般的に平衡は理想質量作用の法則及び Nernst の分配の法則を用ひ満足に表される。此の平衡は唯反應の方向と其處迄は反應が進行すると云ふ重要な限界を決定するのみ

である。時間的の経過は先づ第 1 番に反應速度・擴散及び對流により決定され、數字的には容易に捉へ難い。それを調べる根柢として、濃度變化の方向が判つてゐなくてはならない。その爲に、全反應系の最終的な平衡の決定が大切である。従つて冶金學反應研究の第 1 の目標は平衡の數字的確定であり、次いで出来るだけ簡単な且概括的な條件の下に於けるものに及び、それから實際的操業の非常に複雑な状態に一步一步と適合することである。

本報文は鋼の脱硫の現象に重要である數種の反應に對する平衡研究を取扱つた。

研究範圍を詳しく目標づけるために、先づ鐵及び鋼の脱硫の問題に關しての概要を記述する。

鐵中の S 量の減少は瓦斯相への移行、鋼滓

作用，鎔融金屬からの析出及び凝固の際の偏析により遂行される。金屬浴或は鋼滓から瓦斯相への移行に際して，Sは氣體では SO_2 ， H_2S の形であるが，文獻によれば Si-S 或は F-S 化合物の形でも存在する。實際には最後の 2 化合物は別である。それは Si-S 化合物では 6% Si 以上で始めて著しく揮發し，20% Si¹³ 以上で完全に揮發する。弗化物を使用すれば鎔解道具が侵される¹³。

SO_2 の生成は酸化性の氣相でなされ， H_2S は還元性の水素を含む雰囲気となされる。氣相と鎔鐵或は鋼滓間の S 平衡に關する精密な研究は行はれてゐない。文獻により唯，次の事が知られる。S を含んだ工業用加熱瓦斯は常に加硫を行ふ。何故なら瓦斯が還元的に働き H_2S の形の S を含む^{14,15}。そして鐵-硫化水素瓦斯間の S 分配は確實に著しく鐵側に傾いてゐるからである。加熱瓦斯が酸化的に働き，瓦斯中の S が SO_2 として存在すれば，瓦斯中の S 量と鐵或は鋼滓中の S 量との比の如何により加硫或は脱硫が行はれる¹⁶。それ故酸化性瓦斯の脱硫作用は例へば電氣爐の酸化期の如く瓦斯中に S を含まない時には頗る著しい^{17,18}。

鋼滓作用による鐵浴から硫黄を除くことは根本的には 2 つの反應に區別される。即ち第 1 には鐵-鋼滓間の異相系の鎔解反應で，之により硫黄の一部は鐵から鋼滓中へ移る。第 2 は均一鋼滓相内の反應で，硫黄を鐵浴に出来るだけ入り難い様な化合物の形に変化せしめる。

鎔解反應の平衡に對しては Nernst の分配

法則が適用される。例へば純粹な鎔解反應で，鋼滓相が反應を伴はないものに對しては純鐵及び殆ど純粹な FeO-鋼滓間の S の分配が求められる。

2 價の金屬 B の鹽基性酸化物が FeS に對する作用に就いては

なる式が均一鋼滓中の反應經過に對する根本的な方程式である。この反應の平衡に對する質量作用の法則の恆數は次式で與へられる。

$$K = \frac{(\text{FeO}) \cdot (\text{BS})}{(\text{FeS}) \cdot (\text{BO})}$$

金屬浴の S 量は平衡の場合には 2 つの分配恆數

$$L_{\text{FeS}} = \frac{(\text{FeS})}{[\text{FeS}]} \quad \text{及び} \quad L_{\text{BS}} = \frac{(\text{BS})}{[\text{BS}]}$$

によつて決定される。

金屬浴の脱硫に最も有利であるのは K 及び L_{BS} が高い値を有する様な鹽基性酸化物が作用するときである。實際的に重要なのは第 1 に MnO と CaO である。この 2 つに對して障壁となる影響を出来るだけ避けた條件の下でその作用を研究してゐる。

鐵浴から固相線に沿つて硫化物を析出することは浴への添加によるか又は溫度降下により喚起せられ，浴中に於て鋼滓を生成する。その際 S は FeS 又は FeS-MnS 混相の如く純粹又は殆ど純粹な硫化物の形で，金屬浴から驅出せられるか，或は最初は FeO 又は FeO-MnO の如き他の化合物が浴中に含まれる硫化物の一部を伴つて析出する。後者の場合は鋼滓作用本來の反應に歸せられるもので，それに関する説明は其の鋼滓作用の研究

を基礎としてなし得る。

高濃度の硫化物相を生成して金屬相より析離する際の條件及び含硫黃鐵の結晶の際の現象に對しては狀態圖作製者の手によつて最も簡単な説明がなされてゐる。この點に關して 1930 年迄に現れた仕事は Bennedicks 及び H. Löfquist により輯録されてゐる⁹⁾。第 1 圖は R. Loebe 及び E. Becker¹⁰⁾ による Fe-FeS 狀態圖を示す。固體鐵に對する FeS の溶解度は實際

第 1 圖

には等閑視すべきである。注目すべきは鐵の析出し始める AB 曲線の中間の平らな部分である。この平らな部分は液態に於ける析離の傾向を示してゐる。析離は第 3 成分の添加により惹き起され、Mn, C 及び O の 3 つの重要な添加元素の外に尙 P¹¹⁾, Si, Cr¹²⁾, Al¹³⁾, Ce¹⁴⁾, Zr¹⁵⁾ もかゝる傾向を惹き起すことが明らかにされて居る。

Fe-Mn-S の 3 成分系は FeS-MnS の擬 2 元系斷面迄 R. Vogel 及び H. Baur¹⁶⁾ によつて決定された。最も重要な結果は熔融狀態にある混晶範圍を大略的に決定した事である。それは Mn-MnS 系から出發して 6% S, 3% Mn に及ぶ系を決定した。工業用鐵鋼は大部分この S

含有量の 1/100 より少いことを示すから、液狀に於てのこの析離は實用的な意味を持たない。斯様に S 含有量の少い場合は Fe-Mn-混晶は非常に小さい S 含有量のものを一次的に析出する。凝固が一層進んだ時に於て S に富んだ殘る融體から始めて S の分離が惹き起される。室温では Fe-Mn 及び MnS-FeS の混晶から出來た組織をなしてゐる。唯低 Mn 或は高 S 含有量の場合にのみ分離した硫化物は大部分 FeS からなつてゐる。

Fe-C-S の 3 元系は 1 つの混晶區間を示す¹⁷⁾。それは FeS-C 側から出發して約 7.5% S, 1.2% C で終る。この混晶範圍は Mn の添加により擴張される。その擴張が Mn 量或は溫度に左右せられる有様については E. Söhnchen 及び H. Schenk, H. Schenk 及び Th. Tiefenthal の研究がある¹⁸⁾。

第 2 圖は下に浴の Mn 及び S 量、上に 1400°C で析出された鋼滓相の組成を示す。鐵浴の炭素含有量は 2.9~5.4% 迄で注目すべき影響はない。

第 2 圖

第 3 圖は 1550° 及び 1600°C に於ける 2, 3 の

第 3 圖

値を示す。此の圖を見れば温度降下と共に混晶範囲は大きくなり、それと共に S の除去は極めて少量迄可能であることを知る。それは実際に於ては Mn 含有の鑄物鐵の鑄解に際して Mn 及び S 量の減少を著しくせしめる¹⁹⁾。

Fe-FeS 及び Fe-Mn-S 系の液状の析離の出現に於ける酸素の影響は次章 II の 1 から 4 迄の詳論より推定出来る。

I. 試験方法と分析

金屬浴及び鋼滓間の平衡の研究は大部分は研究所備付の高周波鑄解設備にてコイルの内径 90 mm の無鐵心誘導爐でなされた。坩堝 (内径 40 mm, 高さ 100 mm, 壁の厚さ 7 mm) は粒の大きさ 0~0.5 mm 鎔融マグネシアで、水硝子の稀薄水溶液を多少混じて作られ撞きかため、12 hr 空氣乾燥し、豫め 1200°C で焼成した。次に爐中に坩堝を入れ、粒狀マグネシアをつめて補強する。そして粘着性の砂の被ひで固持する。最後に坩堝を焼くために簡單な炭素鋼を鑄解し、約 2000°C 以上に加熱する。焼付後は次々に同一坩堝で 5~7 回鑄解した。

装入鐵材は約 200 g, 鋼滓は 50~100 g にて、兩者を一緒に装入した。鋼滓を後より装入する時屢、泡立ち上部の冷い所で固くなることがある。鐵及び鋼滓の鑄解後 FeS 及び CaS 或は CaSO_4 の混合物を硫黃添加物として加へた。鑄解時間は 5~10 min である。次に電流を斷つて即座に銅製金型に注ぐ、その際金屬と鋼滓とは充分に分離することが出来る。

溫度測定は色又は灼熱纖維高溫計を用ひ、輻射補正值 $\epsilon = 0.4$ を鋼浴に、 $\epsilon = 0.65$ を鋼滓

に取る。灼熱纖維高溫計で測定された溫度の補正は鐵に對して 100°~140°C, 鋼滓に對しては 50°~70°C である。輻射關係の變更により、例へば鐵上に薄い酸化膜のはることに、溫度測定に著しい誤差が生ずる²¹⁾。色高溫計の測定に對しては、その様な溫度補正は不必要であるが、焦點を合はす正確度はそんなに大きくない。それで一般に最大誤差は $\pm 30^\circ\text{C}$ と計算されて居る。

上に述べた鑄解法は 2 つの本質的な長所を有して居る。即ちその 1 つは金屬浴從つて間接的に鋼滓を強く攪拌することが出来、且坩堝を簡単に製作することが出来る點にある。簡單な方法で作つたマグネシア坩堝は非常に多孔質である爲に鑄解した鋼滓は直ちに外へ流れ出る憂がある。從つて外部を加熱することが出来ない。然るに高周波電流により鐵浴を直接加熱し、外壁はコイルの冷却作用によつて冷い儘に保たれるを以て、坩堝は獨りで漏れない様になる。

最初の鑄解には 30~50 g の滓が爐壁に滲透する。之は爐壁の外方の冷い部分で凝固し、

其の後の滲透を有効的に妨げる。之によつて製作の困難な緻密なマグネシア坩堝の使用を避ける事が出来る^{22) 23)}。

坩堝の酸化銅滓に対する耐蝕性は極めて良好である。大略銅滓は 5% MgO 以上を昇らないが、 SiO_2 或は Al_2O_3 に富んだ銅滓の場合はこの値より幾分大となる。併し MgO の含有量が低い時には坩堝と銅滓との反応が緩慢に進行するものであるから、銅滓-銅浴間の平衡の状態決定に大きな影響を與へないと云ふことが出来る。高周波溶解の場合、之等の長所に對して短所もある。それは唯容易に溶解する銅滓だけしか研究が出来ない。試験温度と銅滓の溶解温度の間の温度差は餘り小さくてはいけない。さうでないと、上層の滓は非常に早く硬くなり、銅滓は金屬浴と充分に接觸せず、從つて小部分だけが浴温になるに過ぎずして、坩堝の冷却部分で容易に凝固して溶解金屬と反應する部分が著しく少くなる。それ故に高 MnO 含有量の溶解の系列は、タンマン爐中²⁴⁾で溶解アルミナ坩堝中で研究した。その際勿論一部坩堝壁が高熱の爲及び反應時間が長いために、銅滓は Al_2O_3 に富む。棒でタンマン爐中を時々攪拌して擴散せしむるために無心誘導爐に於ける電動的に融體を動搖せしむる場合と異なつて反應時間が非常に長くなる。

タンマン爐中では擴散が緩慢であるから、反應時間が長くなり、坩堝と銅滓との反應を欲しくないならば、混成溶解法により反應時間を短縮することが出来る。之を 3 溶解(第 3 表 88 番, 119 番及び 120 番)の場合適用した。

それには無心誘導爐を利用し、坩堝を間接にコイルに取付けないで炭素管の中に取付ける。之は加熱要素として作用するが、電流作用は非常に廣く遮蔽するので、尙金屬浴の渦流運動にはよい。タンマン爐溶解法を併用すれば、高周波電流のみによる鐵浴の加熱法に對して遙かに良く恆温を保ち得られ、且又均一な高温度の銅滓を得る利點がある。且直径が小さく、高さが大きく、而も外部の保温された坩堝は黒體と見做される事が出来るから、光高温計を用ふる時にはその望遠鏡は滓の表面に焦點を合はすから光高温計により測られた温度の補正は必要が無くなる。

装入物として總べての試験にはアームコ鐵($C=0.03\%$, $Mn=0.03\%$)或は軟鐵($C=0.06\%$, $Mn=0.15\%$)を使用した。

鐵と銅滓を分析する前に弱き磁石で鐵と滓の部分を分離した。硫化物が酸化されて硫酸鹽となり或は水分を吸取するのを防ぐ爲に、銅滓を硝子管に密閉して保存する。酸化が容易に起る事は 36 番溶解の銅滓を $120^\circ C$ で空氣中で乾燥したるに、其の中に硫酸鹽として總硫黄の 46% が含まれてゐる事で判る。

銅滓の總硫黄量は燃燒或は酸化溶解或は單に溶解して定量をした。分析の一部で硫化物と硫酸鹽とを分別してその定量をした。銅滓は酸化鐵を含む故に硫化物の S を逐出す前に硫化水素の酸化を避ける爲に 3 價の鐵を $SnCl_2$ で還元せねばならぬ。硫酸鹽の S は硫化物の S の決定後の残渣より定量される。

硫酸鹽としての硫黄は總硫黄含量 1~2% の場合は常に 0.1% 以下であり、尙硫黄添加

物として CaSO_4 を混入して鎔解した場合でも同様である。之により次の事が明らかになった。即ち鎔融鐵と接觸してをつた鋼滓の中には硫化物の S が含まれてをるに過ぎない。分析により定量した儘の硫酸鹽は鋼滓の冷却に際して酸化により始めて生じたものである。

鋼滓中に於ける總鐵量を定量し大概酸化鐵として換算される。酸化鐵含量の確定は高 S

含量の場合は非常に煩しいが²⁵⁾、次の如き假定が許される。即ち鎔鐵と接觸した場合でも亦 FeO の鎔融から凝固に際して酸化鐵を含んだ Wüstitkristalle 及び鐵結晶が分離する場合でも、液狀滓の中には鐵は殆ど酸化第 1 鐵として存在する事が認められる。鎔融鐵と共存する石灰フェライトの安定性の問題に對しては説明を要することであるから、石灰含有の鋼滓に於てはこの推定は正確を缺く。

II. 試 験 結 果

1. 鎔融鐵と殆ど純粹の FeO 滓との

間の FeS の分配

序言に述べた如く、S を含有した鐵浴と FeO 滓との間の反應は純溶解現象と見做し得る。その際 S は滓及び浴に FeS の形で存在せねばならぬ。遊離硫黃或は重合した FeS の形で大規模に存在すると殆ど考へられない。

Fe-FeO-FeS 系で Nernst の分配法則が適用されずとして、一定温度で

$$K_{\text{FeS}} = \frac{C_{\text{Schl}}}{C_{\text{Fe}}} \dots \dots \dots (1)$$

が成立す。

C_{Fe} = 鐵浴中の FeS の濃度 mol/l

C_{Schl} = FeO 滓中の FeS の濃度 mol/l

鎔融鐵並びに鎔滓中に含有する S が少くなれば 2 相間に於て之等の相の FeS (mol/l) は大略 S の重量 % に比例する。従つて直ちに (1) 式から次式が生ずる。

$$L_{\text{FeS}} = \frac{(S)}{[S]} \dots \dots \dots (2)$$

(S) 及び [S] は夫々滓及び金屬中の分析により決定された S の重量 % を示す。

なる反應で、Q は實熱量で、その値はこの場合該温度に於て 1 mol の液狀の FeS が大量の液狀 FeO 及び大量の液狀鐵中への溶解熱の差で表される。 K_{FeS} の温度との關係は次の如くである。

$$\ln K_{\text{FeS}} = \frac{Q}{R \cdot T} + C$$

$$\text{或は} \quad \log K_{\text{FeS}} = \frac{Q}{4.57 \cdot T} + C_1$$

$$\text{或は (2 式参照)} \quad \log L_{\text{FeS}} = \frac{Q}{4.57 \cdot T} + C_2 \dots (3)$$

Fe_3O_4 或は Fe_2O_3 を原料とした FeO 滓の試験結果を第 1 表に示した。 FeO 中の S 含有量は 0.036~0.85%，滓中の S 含有量は 0.16~2.66% の範圍である。分配率 L_{FeS} 値は 2~4.5 の範圍である。小さな値は明らかに高い温度の時、大きな値の時は低温の場合である。

鋼滓中の ($\text{SiO}_2 + \text{MgO}$) の含有量は殆ど 5% 以下である。分析の出てゐない鎔融に就いては同一坩堝で行つた鎔融の値と大體同じ値であるから、同一坩堝に就いて鎔かしたものが

第 1 表 純酸化鐵を用いた鋸融結果

番 號	溫 度 °C	鋼 滓						鐵 S %	$L_{FeS} = \frac{(S)}{[S]}$	鋸 型
		SiO ₂ %	MgO %	MnO %	FeO ²⁾ %	SsO ₄ %	S _{ges} %			
21	1580	0.72	2.8	0.19		0.017	2.48	0.66	3.76	15 mm 銅鑄型
22	1600	0.78	2.8	0.39		0.010	0.70	0.17	4.14	
31	1600	3.2	4.3	0.39	94.2	0.030	0.83	0.21	3.95	
32	1600	0.94	3.6	0.51	94.2	0.037	1.70	0.46	3.70	
33	1770	1.3	5.0	0.62	92.0	0.027	2.07	0.69	3.00	20 mm 銅鑄型
34	1850	0.5	6.3	0.55	90.8	0.025	2.22	0.81	2.74	
35	1800	4.4	7.5	0.55	86.6	0.053	1.55	0.68	2.28	
39	1800	4.6	14.5	0.55	79.2	0.10	1.13	0.60	1.89	
58	1760	1.2	2.86	0.43	88.6		1.56	0.64	2.44	坩堝中にて凝固
59	1670	3)					2.55	0.85	3.00	
60	1680						1.50	0.52	2.89	
61	1640						1.67	0.46	3.63	
62	1620						2.16	0.69	3.14	20 mm 銅鑄型
63	1740						2.30	0.79	2.91	
64	1900						2.04	0.82	2.49	
65	1860						2.00	0.73	2.74	
66	1520	1.1	0.36	0.35	93.8		2.66	0.64	4.16	15 mm 銅鑄型
67	1630						1.60	0.53	3.02	
69	1610	0.70	1.70	0.61	95.0		2.23	0.68	3.28	
70	1740	0.80	2.55	0.59	95.6		2.20	0.80	2.75	
71	1580						2.45	0.72	3.41	15 mm 銅鑄型
73	1800						1.06	0.38	2.79	
91	1555	5.1	5.3		87.0		0.96	0.28	3.43	
96	1615	6.2	6.0		86.0		0.19	0.072	2.64	
121	1565	0.74	3.5		95.6		0.68	0.173	3.93	15 mm 銅鑄型
126	1610	1.18	4.8		93.4		0.16	0.036	4.45	

1) 同一坩堝中にて鋸融せしものを一群に歸めた。 2) 全鐵量より算出す。 3) 空欄は定量せず。

大體の目安を與へて居る。 L_{FeS} と溫度との關係(第 4 圖)をたどればその推移は最も近似的に次の關係式を得る。

$$\log L_{FeS} = \frac{2390}{T} - 0.714 \dots \dots (4)$$

第 4 圖中 4 つの點は (MgO + SiO₂) が 10% 以上で利用されない。 Q は約 11 kcal である。即ち大量の FeO-FeS 滓から大量の Fe-FeS 相へ恆溫移行で 1 mol の FeS について 11 kcal がこの系から吸收される。

この事實は Fe-FeS 系(第 1 圖)と FeO-FeS

第 4 圖

系(第 5 圖)との凝固狀態圖を比較する事により定性的に誘導される²⁶⁾ Fe-FeS 狀態圖で Fe 分離開始線が平らに走つてゐる事は液體 FeS

第 5 圖

を液體 Fe に混ずるには熱が吸収されることを示す。FeO-FeS 系で FeO 分離線が殆ど理想的な走向をしてゐるのは液狀 FeO と液狀 FeS との混合熱が FeO の溶解熱に比し極めて小さいことと結論し得る。従つて FeO-FeS 溶液から Fe-FeS 溶液へ FeS が移るには熱が吸収されねばならぬことを示す。

Fe-FeS 状態圖(第1圖)及び FeO-FeS 状態圖(第5圖)から約 1400°C の分配率が略推定される。Fe-FeS 系に於て鐵側(金屬側)及び硫化物側(滓側)を吟味すると 1400°C に於て純金屬側は約 A から M 點迄に及び、滓側は B 點から S 點迄に及ぶ。實際この混合物の金屬側及び滓側が略理想的に行動することを假定すれば、事實 Fe-FeS 系の滓側(BS)は FeS-FeO 系と同様に行動するを以て、S と M 兩點の S 含有量の比は近似的に $\frac{(S)}{[S]}$ の分配率に等しい。1400°C に於ては第1圖の上で外挿法により次の値が與へられる。

$$\frac{(S)}{[S]} = \frac{22}{4.5} \sim 5$$

之は第4圖に於て實驗的に決定せられた値に近接して居る。

2. 酸素と硫黄を含んだ鐵の凝固迄に冷却される間の経過

純 FeO 滓に對する分配係數 L_{FeS} を確定したことに伴うて、凝固し始める迄の冷却に於ける経過について述べることが出来る。即ち L_{FeS} は温度の低下と共に増すから鐵浴中の S 含有量は従つて減少する。

薄められない FeO 滓の下で冷却すれば鐵の S 含有量の減少する大きさは滓相の量に左右せらる。1700°C から 1520°C 迄の温度範圍にて完全な平衡にある場合に就いては Fe 重量の 25% の滓量に於て、初めの S 含有量に對して約 12% の減少を示し、100% の場合には 19.5% に減少すると計算せられる。

豫め鐵浴から滓を離しておけば冷却に際して或一定量の FeO が偏析する。それは鐵中の酸素溶解度についての温度關係の曲線(F. Körber u. W. Oelsen により示されたもの²⁷⁾)から決定せらる。完全な平衡にある場合に於て析出された FeO の粒中には最終温度の L_{FeS} に相當する S 量を含む。鐵浴中の S 含量の減少はこの際非常に僅かである。1700°C から 1520°C に温度降下する場合には當初 S 含量の約 4% と計算される。

第6圖は約 600 g の鐵浴中のサルファー プリントを示す。それは少量の純 FeO 滓の下に約 1700°C に加熱され、坩堝の中で冷却されたものである。試料の頭部及び氣孔の上部は硫黄の豊富が認められる。分析結果は

	S %	O ₂ %
上 部	0.60	0.50
中 部	0.55	0.34
下 部	0.47	0.32

であつて、之により上部の部分には酸素・硫黄の豊富な事を示す。硫黄減少の大きさから判断して凝固に際して大部分は偏析により起り、唯僅かの部分が液體中で析離の爲に起るものと結論せらる。

第 6 圖 S 0.55% の鋼を 1700°C より
徐冷したるもののサルファー プリント

3. 液狀鐵と殆ど純粹な FeO-MnO 滓 間の S の分配

脱硫過程に於ける MnO の影響を研究する爲に殆ど純粹の FeO-MnO 滓の下で含硫黄鐵銲銲解の 1 系列を研究した。この滓相に現れる反應は

質量作用の定律に基づき平衡恆数は次式であらはされる。

$$K_{\text{Mn},S} = \frac{(\text{FeO}) \cdot (\text{MnS})}{(\text{MnO}) \cdot (\text{FeS})} = \frac{(\text{FeO}) (S)_{\text{Mn}}}{(\text{MnO}) (S)_{\text{Fe}}} \dots (5)$$

Fe 及び Mn の原子量は餘り違はないから、濃度は重量 % の計算としても分子率に對し

些少な相違があるのみである。滓の S 含量低いときには S と結合してゐる部分を省略して分析値を直ちに $(\text{MnO}) \cdot (\text{FeO})$ と置いて居る。分配恆數 L_{MnS} 及び L_{FeS} が鐵中に溶け込んだ S を左右する目安となるものである。分析値として得られるものは鋼滓中の總 S 量 $(\sum S)$ 及び鐵浴の $[\sum S]$ である。Mn を有する鐵浴中に溶け込んでゐる S の大量が Mn と結合して居れば Fe と FeO-MnO 滓間に S の分配せる有様を計算的に取扱ふことが非常に困難になる。併し浴と FeO 滓間の Mn の分配値を基にすると、Mn 含量 2% 迄は銲鋼中で Mn と結合してゐる S は非常に小さいとすることが出来る。換言すれば銲融鐵中では

甚だしく左邊に偏してゐる。従つて $[\text{S}]_{\text{Mn}}$ は $[\text{S}]_{\text{Fe}}$ に對して極めて小さいから鐵浴に對しては近似的に²⁸⁾

$$[\sum S] = [\text{S}]_{\text{Fe}}$$

が適用せられる。

然し滓中では S はかなりの部分が MnS として溶解する。従つて

$$(\sum S) = (S)_{\text{Fe}} + (S)_{\text{Mn}} \dots \dots \dots (6)$$

なることが考慮される。

そこで浴-滓間の總 S 量の分配は次の分配方程式により決定される。

$$\frac{(\sum S)}{[\sum S]} = \frac{(S)_{\text{Fe}} + (S)_{\text{Mn}}}{[\text{S}]_{\text{Fe}}} \dots \dots \dots (7)$$

(5) 式より $(S)_{\text{Mn}}$ の値を入れて

$$\begin{aligned} \frac{(\sum S)}{[\sum S]} &= \frac{(S)_{\text{Fe}}}{[\text{S}]_{\text{Fe}}} + \frac{(S)_{\text{Mn}}}{[\text{S}]_{\text{Fe}}} \\ &= L_{\text{FeS}} + K_{\text{Mn},S} \cdot L_{\text{FeS}} \frac{(\text{MnO})}{(\text{FeO})} \dots \dots (8) \end{aligned}$$

(8) 式を導くにあたって必要なる省略を行 及び滓間の分配恒数 ($\sum S$)/ $[\sum S]$ が直線的
 な想定が十分に適用せらるゝことによつて純 増加すべきである。
 酸化滓中の $\frac{(\text{MnO})}{(\text{FeO})}$ なる比の増加に伴つて浴 第2表には殆ど純 FeO-MnO 滓の溶解に

第 2 表 純 FeO-MnO 鋼滓による溶解結果¹⁾

番號	溫度 °C	Mn 添加	銅				滓			銅		(S) [S]	(MnO) (FeO)	KMn	鑄 型
			SiO ₂ %	MgO %	FeO ²⁾ %	MnO %	SSO ₄ %	S _{ges} %	Mn %	S %					
26	1630	Mn	n.b.	4.6	76.4	8.6	n.b.	1.18	0.06	0.38	3.11	0.11	187	15 mm 銅 鑄型	
27	1610	"	"	3.2	16.1	24.6	"	1.54	0.26	0.36	4.28	0.40	155		
28	1580	"	"	1.48	39.7	45.5	"	5.89	0.48	0.39	1.51	1.14	239		
29	1610	"	"	1.25	22.7	60.9	"	4.39	1.92	0.17	2.58	2.68	140		
30	1630	MnSO ₄	4.7	4.2	84.4	9.6	0.049	0.91	0.04	0.21	4.33	0.11	284	20 mm 銅 鑄型 坩堝中凝固	
36 ³⁾	1700	"	2.0	3.8	84.6	7.6	0.40	0.87	0.03	0.27	3.22	0.09	300		
37	1760	"	3.7	8.1	76.4	9.9	0.044	0.53	0.08	0.22	2.40	0.13	162		
38	1520	"	2.3	4.2	83.2	8.2	0.12	0.44	0.02	0.20	2.20	0.10	490		
40	1630	"	5.9	5.5	76.0	9.9	0.047	0.92	0.05	0.28	3.29	0.13	260	20 mm 銅 鑄型 坩堝中凝固	
41	1760	"	1.9	6.6	83.4	9.3	s.p	0.72	0.04	0.21	3.43	0.11	278		
42	1680	"	4.5	6.3	77.6	9.3	"	2.49	0.05	0.85	2.93	0.12	240		
43	1690	"	4.6	4.7	72.6	16.1	"	1.02	0.14	0.24	4.25	0.22	158		
44	1520	"	3.0	2.5	76.4	15.0	0.047	1.17	0.06	0.31	3.78	0.20	327	20 mm 銅 鑄型 坩堝中凝固	
45	1810	"	2.7	10.5	78.0	6.8	<0.03	0.91	0.03	0.28	3.25	0.09	290		
46	1720	"	3.9	8.6	62.6	20.2	"	1.17	0.17	0.39	3.25	0.32	191		
47	1910	"	3.6	10.2	68.3	15.3	"	1.03	0.08	0.30	3.44	0.22	280		
48	1660	"	4.9	5.4	66.4	18.6	"	0.97	0.10	0.24	3.46	0.28	280	20 mm 銅 鑄型 坩堝中凝固	
49	1870	"	3.4	10.2	68.8	15.6	"	1.00	0.08	0.30	3.33	0.23	284		
50	1810	"	2.6	9.7	58.4	25.0	"	1.07	0.30	0.24	4.46	0.43	143		
51	1520	"	3.5	2.9	51.1	35.8	"	2.28	0.40	0.52	4.39	0.70	175		
52	1760	"	4.6	10.8	71.0	11.1	"	0.90	0.08	0.36	2.50	0.16	195	20 mm 銅 鑄型 坩堝中凝固	
53	1720	"	3.5	3.7	55.0	31.4	"	1.77	0.25	0.30	5.91	0.57	228		
54	1800	"	3.0	8.4	60.8	24.9	"	1.56	0.17	0.33	4.73	0.41	241		
55	1870	"	3.5	7.6	57.0	26.6	"	1.13	0.24	0.24	4.71	0.47	195		
56	1640	"	3.8	2.1	51.4	35.7	"	1.51	0.30	0.22	6.87	0.69	231	20 mm 銅 鑄型 坩堝中凝固	
57	1520	"	3.6	7.2	38.7	47.2	"	2.31	0.62	0.23	10.00	1.22	196		
74	1650	MnO	0.64	0.51	74.4	19.2	0.096	0.97	0.15	0.24	4.04	0.26	172		
75	1650	"	0.70	0.29	71.4	22.3	0.18	1.67	0.16	0.31	5.39	0.31	195		
76	1630	"	0.74	0.43	66.1	27.3	0.008	0.90	0.20	0.17	5.29	0.41	206	20 mm 銅 鑄型 坩堝中凝固	
77	1720	"	0.62	0.70	59.9	32.2	0.02	1.41	0.38	0.20	7.05	0.54	141		
78	1730	"	0.54	0.25	46.6	46.1	0.03	1.36	0.74	0.19	7.17	0.99	134		
79	1630	Mn+MnO	3.1	4.0	53.1	33.1	n.b.	0.98	0.35	0.14	7.00	0.62	178		
80	1620	"	3.2	3.7	57.6	30.8	"	0.89	0.27	0.13	6.85	0.53	198	15 mm 銅 鑄型 坩堝中凝固	
81	1720	"	2.5	3.8	44.8	41.6	"	1.03	0.65	0.11	9.37	0.93	143		
82	1675	"	2.9	2.8	43.4	43.7	"	1.31	0.65	0.13	10.1	1.00	155		
83	1750	MnO	3.6	8.0	78.4	5.5	"	1.03	0.039	0.34	3.03	0.07	179		
85	1845	Mn+MnO	2.3	5.0	46.0	38.4	"	1.51	0.84	0.21	7.2	0.83	100	10 mm 銅 鑄型 坩堝中凝固	
86	1870	"	3.0	8.1	35.3	45.4	"	1.04	1.90	0.087	11.95	1.28	68		
87	1890	"	2.4	8.6	37.1	44.2	"	1.27	1.85	0.16	7.95	1.19	65		
101	1540	MnO	4.5	3.2	74.4	13.4	"	1.00	0.083	0.22	4.54	0.18	217		
102	1585	"	4.1	3.1	67.4	19.8	"	0.96	0.14	0.23	4.17	0.29	210	15 mm 銅 鑄型 坩堝中凝固	
103	1650	"	2.9	3.6	65.2	23.4	"	0.75	0.20	0.16	4.68	0.36	179		
104	1605	"	3.0	0.80	49.9	38.4	"	1.51	0.43	0.19	7.94	0.77	179		
105	1695	"	1.9	1.1	44.5	44.0	"	1.10	0.76	0.13	8.46	0.99	130		
116	1760	Mn	6.3	2.7	33.4	51.3	"	1.32	0.96	0.14	9.44	1.53	160	15 mm 銅 鑄型 坩堝中凝固	
117	1740	"	6.2	2.1	29.8	53.6	"	1.69	1.22	0.14	12.1	1.79	147		
118	1785	"	5.7	2.5	22.8	59.2	"	1.67	2.03	0.12	13.9	2.59	128		

1) 同一坩堝中で溶解したものゝを同一群とした。 2) 總鐵含有量より計算した。 3) 鋼滓は 120°C で乾燥した。(n.b.=定量化せず)

對する實驗値を示した。第7圖に $\frac{(\sum S)}{[\sum S]}$ と $\frac{(MnO)}{(FeO)}$ の關係を示す。鎔融は高周波誘導爐で行つたから MnO 含有量の異なる滓は高鎔融點なる爲 $\frac{(MnO)}{(FeO)}$ は唯 25 迄しか出来なかつた。

第 7 圖

實驗點は大略第7圖に求めた直線に従ふ。殆ど純 FeO-MnO 滓に於ける硫黄分配に對する (8) 式を利用すれば、圖上の曲線の走向から比較的低硫黄含有量のときは次の關係式を生ずる。

$$\frac{(\sum S)}{[\sum S]} = 2.5 + 6.25 \frac{(MnO)}{(FeO)} \dots \dots (9)$$

之より $L_{FeS} = 2.5$, $K_{Mn,S} = 2.5$ を得。

L_{FeS} は純 FeO 滓に對して決められた値の範圍内にあり、且直線的關係は (8) 式を導いた簡単な假定が極めてよく當てはまつてゐる事を示す。

滓中の $\frac{(MnO)}{(FeO)}$ に関しては第7圖によれば浴と滓間の S 分配と温度との間の明瞭な關係は存在しない。即ち均一滓反應

の平衡は殆ど温度に左右せられない。此の事

は又 $K_{Mn,S}$ の小さな値と云ふことから判明し、更に反應參加物の固體の個々の生成熱からも見當が付く。固體 MnO (96.5 kcal), 固體 FeO (64.25 kcal), 固體 MnS (45.6 kcal) 及び固體 FeS (23.1 kcal/mol)²⁰⁾ の生成熱 (前掲括弧中に示す) より、之等の固體間の反應に對して反應熱を計算すれば室温にて -9.75 kcal と得られる。この室温反應熱が第1近似値として 1550°~1800°C 間の反應に於ても適用せらるゝものと假定すれば、 $K_{Mn,S}$ の値は温度上昇 100°C 毎にその値の 14% 増加すべきものである。この僅少な温度變化の關係を決定する爲には本實驗方法の正確度では不充分である。

次いで鎔鋼中で Mn と結合し得る S の割合は非常に小さいと云ふことを確認せねばならぬ。それ故 Mn 反應の恆數 $K_{Mn} = \frac{(MnO) \cdot 100}{(FeO) \cdot [Mn]}$ の値は分析的に得られた總量から S 含有量を無視して得られたもので (第2表参照)、此の恆數と温度との關係を第8圖に表し、且比較の爲 Körber u. Oelsen により得られた S のない FeO-MnO 滓に對する曲線を示した。

第 8 圖

滓中の S 含有量に比し、FeO 量及び MnO 量が高いために之を無視しても殆ど誤りがな

い、之に反して金属中では S 含有量は Mn 含有量に比し非常に高い。若し銻鋼中では S の大量が Mn に結合してゐるとすれば K_{Mn} の値は S のない同一銻融のそれより小さくなるべきである。何故なら K_{Mn} の式中には銻鋼中の Mn の總量が挿入されてゐるからである。併し實驗點は S のない系の曲線上に散らばつてゐるか又は上方に位して居る。

第 8 圖に於て Mn 還元の領域に存在する點中最も離れて居るものは Mn_3O_4 を添加物として入れた銻融の値である。特に 0.1% Mn 以下のそれのものである。0.1% Mn 以上を持つた銻融の値は曲線に極く近く存在する。かくて違背の原因は實驗に際して Mn_3O_4 の酸化作用のため、平衡は求められないと云ふことではなく、多分次の理由であらう。即ちこの際使用した 20 mm 銅製金型に於ては凝固の際偏析が現れ、Mn 含有量の少い時、從つて酸素含有量の多いとき最も顯著に認められることである。0.1% Mn 以下の 2 溶解に就いて一部を 15 mm 金型に注入し、残りを 10 mm 金型へ注入した時の Mn 量の分析値は次の通りとなつた。

番 號	15 mm 金型	10 mm 金型
83	0.03% Mn	0.039% Mn
101	0.05 " "	0.083 " "

S 分配の値には偏析は影響ない (第 7 圖参照)。それは Mn 含有量が低いときは概して S 含有量は非常に高いからである。

第 8 圖に於て

$$K_{Mn} = \frac{(MnO) \cdot 100}{(FeO) \cdot [Mn]}$$

の値は溫度上昇と共に減少する。このことは一定 Mn 量の際には滓中の $\frac{(MnO)}{(FeO)}$ の比は減少する事を示す。 K_{Mn} の値に對する式より滓中の $\frac{(MnO)}{(FeO)}$ の値は次の如くなる。

$$\frac{(MnO)}{FeO} = \frac{K_{Mn}}{100} [Mn]$$

是の値を (8) 式に代入すると一定溫度に對して次の如くなる。

$$\frac{(\sum S)}{[\sum S]} = L_{FeS} + L_{FeS} \cdot K_{Mn, S} \cdot \frac{K_{Mn}}{100} [Mn] \dots (10)$$

即ち銻鐵と FeO-MnO 滓間の總硫黃に對する分配係數は鐵中の Mn と直線的關係にある。

L_{FeS} , K_{Mn} の値は各種溫度に對し第 4-8 圖の曲線から出される。 $K_{Mn, S}$ の値は約 2.5 で殆ど溫度と關係がない (第 7 圖及びその際の導き方参照)。

次に各種溫度に對した直線的關係に數字を代入して示す。

$$1500^\circ\text{C} \text{ に對して } \frac{(\sum S)}{[\sum S]} = 4.3 + 32.3 [Mn]$$

$$1600^\circ\text{C} \quad " \quad " \quad = 3.6 + 18.1 ["]$$

$$1700^\circ\text{C} \quad " \quad " \quad = 3.1 + 10.4 ["]$$

$$1800^\circ\text{C} \quad " \quad " \quad = 2.8 + 7.1 ["]$$

$$1900^\circ\text{C} \quad " \quad " \quad = 2.4 + 4.3 ["]$$

之に相當する直線は第 9 圖に表され、猶その他に、その相當する溫度と共に個々の實驗點を示す。

第 9 圖

加ふるに圖中の曲線 ab によつて液状滓の範圍と滓結晶の範圍を大略限界される。従つて直線的關係は唯 S 含有量の少い液状滓に對しての適用性に對して 2, 3 の要求を生ずる。各個々の値は引張られた直線的關係から生じた溫度關係を認めさせる。併し乍ら試験物をもつと完全にしないでいけな。

4. Mn, S, O を含んだ鐵の冷却間

に於ける現象

冷却・凝固の際の現象を正確に記述するには、硫化物・酸化物を伴つた滓及び金屬の狀態圖を基礎としては不充分である。F. Körber u. W. Oelsen²⁷⁾ の脱酸曲線圖を用意して、多くの現象より大略 1 つの構圖を作ることが出来る(第 10 圖)。

第 10 圖

この系中の S が増すと境界 $E'Q'R'$ は幾らか鐵側におしやられる。それは硫黄は $A'B'R'Q'E'$ 投影に相當する鐵分離の空間面を低下するからである。 $Q'R'S'$ 投影に相當する鐵滓結晶分離の空間面は硫黄含有量の増すと共に小さくなる。何故ならばこゝでも S は凝固溫度を低下する。之により Q' と M' 點は右におしやる。今 $U'E'Q'R'$ の範圍より大

量の稀釋せざる $FeO-MnO$ 滓の下に鎔融物を冷却すると、偏析の軌跡は完全に平衡にある際には同一鋼滓組成を有する曲線と一致する。鐵中の Mn 及び O 含有量はそれに應じて變る。然し S 含有量は大體同じである。之は滓中に於ける MnO と FeS との作用は極めて僅かしか溫度によつて變化しない。Mn, O, S の含有量に應じて鐵滓結晶或は金屬結晶及び鋼滓粒を同時に分離する。鎔融金屬の冷却前に鋼滓は分離すれば、従つて冷却に際して分離した小粒の MnO の含有量は強く増す。若し小粒が急速にあがつてそして金屬浴の作用が遠ざかるとすれば、例へば U 點に就いて云へば、析出線 Uv に沿つて或は Uv' に沿つて金屬中の Mn 及び O の含量は減少する。S 含量が高ければ鋼滓結晶の範圍は少く、又 $[Mn]$ の含量が高いときには析出曲線

第 11 圖 Mn 1.43%, S 0.5% の鋼を 1700°C より徐冷したるもののサルファー プリント

は金屬結晶及び鋼滓粒の同時に分離する曲線上に一致する。

徐冷する場合は最初に偏析した鋼滓粒及び一部分は金屬結晶と同時に分離したものが上昇し、鐵中に含まれた量及び組成に應じて硫黄を捉へる。

それは 830 g 鎔解 ($Mn=1.43\%$, $S=0.5\%$) のサルファー プリント から明らかであり(第 11 圖参照), それは $1700^{\circ}C$ から坩堝中で徐々に冷却されたもので次表分析値を基としても明らかである。

上部の組織では粒は見出される(第 12 圖參

	Mn %	S %	O ₂ %
上部	2.11	0.62	0.27
中部	1.35	0.42	0.033
下部	1.32	0.44	0.034

照)。大粒は最初に偏析したもので、結晶粒界に沿うて析出した小さいのは金屬結晶と同時に偏析したものである。S がなくて現れる様な鋼滓結晶の出現は S を含めば充分に抑制せられる。比較として S 含量の低い ($Mn=1\%$, $S=0.28\%$) のものの鎔融の構造圖を示したが、その中には尙最初に分離した鋼滓結晶が現れてゐる(第 13 圖参照)。

第 12 圖 第 11 圖の鎔融體中の非金屬介在物(腐蝕せず)

第 13 圖 $Mn 1\%$, $S 0.28\%$ の鋼を $1700^{\circ}C$ より徐冷したるものの中の非金屬介在物(腐蝕せず)

工業的熔解では脱酸の状態圖 $A'B'R'Q'E'$ 範圍内に殆どある。最初には鋼滓粒或は鋼滓結晶が分離せずして金屬結晶が分離する。凝固に於て酸素の強い偏析が現れる事は E. Körber u. G. Thanheiser³¹⁾ により數種の Thomas 銑解で示される。銑融鐵中及び凝固中の塊との S 含量の相違は殆ど檢知されない。それは一度 FeO-MnO 粒として分離された量が小さいからである。その上に鐵中の Mn 量の少の場合 ($<0.5\%$) には脱酸生成物中には非常に多くの S を取りあげる事の出来る様な MnO が充分に含まれておらないからである。塊の内部の S 偏析は容易に檢知せらる。そして不銑淨鋼に於ては屢々確認せられて居る [就中 Oberhoffer²⁰⁾ を見よ]。

5. FeO 並びに FeO-MnO 滓の脱硫に於ける Al_2O_3 の影響

Al_2O_3 が脱硫作用を持つか否かを決定する爲、無心誘導爐中で焼結コランダム坩堝を用ひ純 FeO- Al_2O_3 滓の 2 銑解を行ふ。加熱は炭素管により間接になされ、その中に坩堝を入れる。

第 3 表に掲げた結果 (119 番及び 120 番) は次のことを示す。即ち FeO 滓に Al_2O_3 添加により何ら脱硫作用は昇らないことを示す。寧ろ約 $1600^\circ C$ で $\frac{(\sum S)}{[\sum S]}$ は著しく減少する。即ち純 FeO 滓の約 3.6 から FeO- Al_2O_3 滓 (30~40% Al_2O_3) の 0.8 に減少し、FeO 滓の脱硫作用は Al_2O_3 添加により殆ど約 1/5 に減少する。かくて Al_2O_3 は S 分配に對して FeO 滓には何等理想的な稀釋劑ではない。亦次の事實を考へればかく期待出来ない。即ち FeO と Al_2O_3 は非常に高銑融點 ($\sim 1680^\circ C$) の安定な化合物を作り、それは明らかに本質的に FeO

第 3 表 焼結コランダム坩堝中にて FeO-MnO 鋼滓及び FeO- Al_2O_3 鋼滓による銑融結果¹⁾

番號	溫度 °C	Mn 添加	鋼 滓					鐵		(S) [S]	(MnO) (FeO)	KMn	鑄 型
			SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	FeO ²⁾ %	MnO %	S _{ges} %	Mn %	S %				
133	1590	Mn+MnO	0.90	(37) ³⁾	4.4	56.7	0.90	2.52	0.093	9.68	12.9	512	10 mm 鋼鑄型
134	1600	"	0.40	(38)	7.1	53.6	0.87	1.48	0.147	5.91	7.55	510	
135	1630	MnO	0.50	(41)	8.0	49.6	0.82	1.32	0.202	4.06	6.20	470	
136	1600	"	0.27	(33)	15.9	49.8	0.84	0.65	0.212	3.96	3.13	482	
137	1585	"	0.30	35.2	20.9	41.2	0.65	0.47	0.270	2.40	1.97	419	
138	1570	"	1.00	(29)	29.0	40.0	0.82	0.31	0.254	3.22	1.38	445	
139	1600	"	0.30	(32)	34.0	32.8	0.57	0.25	0.270	2.11	0.96	386	
140	1605	"	0.25	38.0	23.6	37.8	0.54	0.34	0.261	2.05	1.60	470	
141	1710	"	0.44	43.5	12.3	43.8	0.57	0.79	0.260	2.19	3.56	451	
142	1710	"	0.56	(41)	22.6	35.2	0.54	0.33	0.381	1.47	1.56	473	
88	1660	"	n.b.	29.2	28.0	38.6	1.10	0.45	0.44	2.50	1.38	307	
119	1610	—	"	40.2	66.4	n.b.	0.40	n.b.	0.93	0.43	—	—	
120	1630	—	"	32.0	60.2	"	0.56	"	0.71	0.79	—	—	

1) 鐵 30~65 g に對し鋼滓 15 g, 同一坩堝中で行つたものを 1 群とす。第 133~144 號はタンマン爐にて、第 88, 119 及び 120 は炭素管を高周波爐と併用した。2) 總鐵含有量より計算す。3) 括弧中の値は 100% より求めた。

滓より FeS に對して小さな感受性を持つて居るからである。

同様な事實は FeO-MnO 滓に Al_2O_3 を添加したときにも生ずる。その鎔解は Tamman 爐の焼結コランダム坩堝中で行つた。試験結果は第 3 表に掲げてある。第 14 圖は $\frac{(\sum S)}{[\sum S]}$ 分配係數と Al_2O_3 含有滓の $\frac{(\text{MnO})}{(\text{FeO})}$ との關係を示す。 $\frac{(\sum S)}{[\sum S]}$ の値は Al_2O_3 含有滓中の同一

$\frac{(\text{MnO})}{(\text{FeO})}$ の時、純 FeO-MnO 滓の時の値の 1/10 である。即ち MnO の脱硫作用は Al_2O_3 の添加により FeO のそれより一層低下する。FeO の場合には唯 1/5 の低下が現れたのみである。MnO は Al_2O_3 と化合物を作る。それは尙本質的に FeO- Al_2O_3 化合物 (1680°C) より高い融點 (約 1750°C) を持つて居ることを當研究所に於ける研究により確定した。それに従ふと MnO の Al_2O_3 との結合は FeO のそれより尙鞏固である。この事は第 3 表の K_{Mn} 値からも明らかに判る。それは一部分純 FeO-MnO 滓のその 2 倍より高い。此の事實は W. Krings u. H. Schackmann³²⁾ の報告と反對であつて、それに従ふと酸化滓の場合 Al_2O_3 添加によつても K_{Mn} の値は不變であると云ふ。

6. 鎔融鐵と殆ど純粋な稀釋された

FeO-CaO 滓間に於ける硫黃分配

FeO-CaO 滓なる均一相内で經過する反應に對しては次式が適用される。

$$K_{\text{Ca,S}} = \frac{(\text{FeO}) \cdot (\text{CaS})}{(\text{CaO}) \cdot (\text{FeS})}$$

FeO-MnO 滓に對すると同様 (8) にして餘り S 含有量が高くないときは次の關係が成立する。

$$\frac{(\sum S)}{[\sum S]} = L_{\text{FeS}} + K_{\text{Ca,S}} \cdot L_{\text{FeS}} \cdot \frac{(\text{CaO})}{(\text{FeO})} \dots (11)$$

鐵中にすべての Ca 化合物は實際的に溶けないから鐵中の S はこゝでは FeS として確實に存在する。

純 FeO-CaO 滓の作用は CaO の融點が非常に高いために (約 2600°C) 比較的 $\frac{(\text{CaO})}{(\text{FeO})}$ の小さな値迄 (0.5 以下) しか研究が出来ない。CaO の作用をもつと高濃度迄研究する爲に媒融劑として、 CaCl_2 或は CaF_2 を添加せる鎔融の系列を研究せねばならぬ。之等の妨害的な副反應は唯小規模に現れるのみであるから、兩添加物は實際には唯稀釋劑として作用するのみであると云ふ假定は許される。第 4 表は研究結果を示す。CaO に與へられてゐる値は CaO の總量から F 或は Cl と化合してゐる部分を控除したものを與へ、S と化合してゐる Ca を無視して計算してゐる。

CaCl_2 滓に對する正確な溫度測定は CaCl_2 が強度に蒸發する爲に不可能である。

第 15 圖には $\frac{(\text{S})}{[\text{S}]}$ なる値を $\frac{(\text{CaO})}{(\text{FeO})}$ に對して變化する有様を示した。その際稀釋劑の種類と程度がよく特徴を示してゐる。鎔融點は殆

第 4 表 純及び稀釋 FeO-CaO 滓による熔融結果¹⁾

番號	温 度 °C	鋼 滓								鐵 S %	(S) [S]	(CaO) (FeO)	鑄 型
		SiO ₂ %	MgO %	FeO ²⁾ %	CaO ²⁾ %	CaCl ₂ %	CaF ₂ %	SSO ₄ %	S _{ges} %				
15	1650	2.3	9.4	53.6	27.4	—	—	0.020 ⁴⁾	1.88	0.42	4.48	0.51	Fe 板 ⁴⁾
16	"	3.5	7.6	67.4	15.4	—	—	0.027 ⁴⁾	1.82	0.56	3.25	0.23	
23	rd. 1680	n.b.	2.0	37.8	27.4	29.6	—	0.040	3.83	0.42	9.1	0.72	
24	" 1630	"	2.6	39.5	30.0	24.5	—	0.017	3.44	0.36	9.6	0.76	
25	" 1620	"	2.2	39.1	30.9	22.2	—	0.023	3.96	0.38	1.04	0.79	
106	1650	4.7	1.8	83.6	3.1	—	—	n.b.	0.62	0.15	4.13	0.04	15 mm 鋼 鑄型
107	1625	4.1	2.6	79.8	6.1	—	—	"	0.96	0.26	3.69	0.08	
108	1605	3.4	1.8	70.4	15.2	—	—	"	1.40	0.28	5.00	0.22	
109	1615	3.3	2.3	64.1	19.7	—	—	"	1.18	0.23	5.14	0.31	
110	1640	3.2	3.9	61.4	22.4	—	—	"	1.25	0.19	6.59	0.36	
111	1640	2.2	2.6	61.2	~20.0	—	~5.0	"	0.98	0.16	6.12	0.33	
112	1615	1.6	3.4	58.4	20.5	—	4.31	"	1.03	0.15	6.87	0.35	
113	1690	0.5	4.1	48.8	30.8	—	6.04	"	1.46	0.13	11.2	0.63	
114	1710	—	3.3	28.2	~33.0	—	~25.0	"	1.35	0.071	19.0	1.19	
115	1660	—	3.3	25.6	30.4	—	30.0	"	1.33	0.081	16.4	1.19	
122	rd. 1550	0.50	1.56	33.7	31.3	30.1	—	"	1.76	0.150	11.7	0.93	
123		0.80	1.17	29.7	31.6	33.9	—	"	1.32	0.132	10.0	1.06	
124		0.50	0.73	26.5	29.1	40.0	—	"	1.77	0.193	9.2	1.10	
125		1.08	1.60	35.2	28.7	31.1	—	"	1.23	0.150	8.2	0.81	
127		0.94	3.0	30.8	32.9	31.1	—	"	1.06	0.097	10.9	1.07	
128	bis 1650	0.90	1.1	26.7	33.6	34.9	—	"	1.24	0.110	11.3	1.26	
129	bis 1650	0.60	1.4	31.0	32.1	31.8	—	"	1.35	0.108	12.5	1.03	
130		0.84	1.24	38.5	32.3	24.7	—	"	1.20	0.094	12.8	0.84	
131		0.86	1.13	34.7	33.0	26.1	—	"	1.47	0.130	11.3	0.95	

1) 同一坩堝中での熔融を同一群に纏めた。 2) 總鐵含量より計算した。 3) 總石灰量よりの差で Cl 又は Fe 比化合せる石灰を求めた。 4) CaS+CaSO₄ を添加す。

第 15 圖

ど全部 1550°C と 1650°C の間に存する。

次いで CaCl₂ で稀釋した滓に對する S 分配の値を見るならば、次のことが判る。即ち之は

大體同一稀釋の場合には $\frac{(\text{CaO})}{(\text{FeO})}$ の比が昇る

と S の分配値は増加する。之は (11) 式を基に

して考へれば期待されることである。併し CaCl₂ による稀釋が大となり、且 $\frac{(\text{CaO})}{(\text{FeO})}$ の値

が同一ならば、この値は減少する。均一滓相に於て FeS と CaO との反應に對し理想質量作用が適用され、從つて同時に K_{CaS} と稀釋度

とが無關係であるとするれば、稀釋度が大になると (11) 式に従ひ $\frac{(\text{S})}{[\text{S}]}$ は L_{FeS} が小さくなる

ために減少する。併し之は添加された CaCl₂ は FeS を滓から離反せんとする傾向を示す

ことを意味する。之は Hilgenstock³³⁾ が FeS と CaCl₂ とは液状では 2 相をなすと觀察した

事實と一致する。CaF₂の妨害作用は之より小さい様に考へられる。それはCaF₂により稀釋された滓で同一 $\frac{(\text{CaO})}{(\text{FeO})}$ の比で同一稀釋度の際の滓のS分配の値はCaCl₂により稀釋された時より高く出る。

純FeO-CaO滓に就いて $\frac{(\text{CaO})}{(\text{FeO})}$ に對する關係を示したS分配の曲線は稀釋した滓より得られた値より確實に上方に存在する。稀釋した滓の下で得られた値の上限は非稀釋の

FeO-CaO滓に對するS分配の値の下限値を示すと云つてよい。此の限界は第15圖に1直線として現されてゐる。併し乍ら此の關係は事實直線的であるのか、換言すれば L_{FeS} の値は $\frac{(\text{CaO})}{(\text{FeO})}$ の値が變化する場合に、丁度純FeO-MnO滓に對して此の事實が近似的に發見された如く、一定であるかどうかと云ふことは試験結果に基づいては決定されない。

MgO珪酸鹽はFeSを妨害する。即ち L_{FeS}

第 5 表 珪酸石灰及びアルミン

番 號	溫 度 °C	硫黄添加	鋼 滓				
			SiO ₂ %	CaO %	Al ₂ O ₃ %	MgO %	FeO ² %
1	1660	FeS	25.6	25.6	—	14.1	33.3
2 ³⁾	1780	"	41.5	39.1	—	17.6	0.55
3	1710	"	30.5	31.0	—	9.17	20.2
4	1640	"	33.0	33.8	—	8.43	19.7
5	1740	"	26.6	26.7	—	7.36	26.5
89	1650	"	18.4	12.6	—	11.8	54.9
90	1590	"	36.0	29.8	—	12.9	18.5
92	1535	"	10.0	5.2	—	6.2	75.8
93	1570	"	14.1	8.7	—	8.8	65.6
94	1660	"	25.8	19.7	—	14.0	37.4
95	1595	"	21.0	13.4	—	11.8	51.4
6 ⁴⁾	1700	"	n.b.	27.4	40.6	23.3	1.1
7 ⁵⁾	"	"	"	32.6	36.7	22.2	4.5
8	"	"	"	34.3	36.8	15.9	9.6
9	1780	"	"	36.2	33.9	8.6	16.3
10	1720	"	"	32.2	31.7	7.9	23.2
11 ⁶⁾	1650	CaS+CaSO ₄	2.7	34.8	40.0	16.4	1.0
12 ⁷⁾	"	"	1.1	36.7	40.8	17.8	2.3
13	"	CaSO ₄	0.32	32.0	31.4	10.5	22.2
14	"	CaS+CaSO ₄	1.1	33.5	31.8	5.7	22.3
17	1600	FeS	n.b.	37.2	26.8	4.5	29.5
18	"	"	"	45.5	30.4	5.6	20.4
19	"	"	"	48.6	37.0	3.8	11.8
20	"	"	"	40.0	44.4	8.5	7.7
97	1555	"	4.5	3.6	4.5	5.2	79.6
98	1535	"	3.4	10.4	14.2	4.7	64.8
99	1535	"	2.5	12.7	19.3	6.3	56.7
100	"	"	0.2	19.2	29.2	4.0	42.4

1) 同一坩堝で鋳融したものを1群に纏めた。2) 總鐵含有量より計算す。3) 鋼中3.49% Si.

4) 鋼中2.88% Al. 5) 鋼中Spus Al. 6) 鋼中0.61% Al. 7) 鋼中0.1% Al.

値を低下する外に第 15 圖では 11-12% ($\text{MgO} + \text{SiO}_2$) (坩堝から溶け込んだもの) の滓の 2 の値は特に低く出てゐる。その事實は恰も % ($\text{MgO} + \text{SiO}_2$) 以上の不純な (非稀釋) FeO の L_{FeS} の値に對する第 4 圖の 4 つの値が明瞭に示されて居る。

FeS に對する同様の反撥作用は又珪酸石灰及びアルミナ酸石灰滓に對しては次に示す様にして決定される。

第 5 表は銻鐵と珪酸石灰- FeO 及びアルミナ酸石灰- FeO 滓間の S 分配を測つた實驗の 1 系列の結果を示してゐる。第 16 圖にはこの滓の FeO 含有量と S 分配との關係が記載されてゐる。

これより滓の低鹽基度 $\frac{\text{CaO} \cdot 100}{\text{CaO} + \text{SiO}_2}$ 或は $\frac{\text{CaO} \cdot 100}{\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3} \leq 60$ のため及び同時に存在する少量の意のまゝに處理し得る CaO 量のため、唯滓の FeO 含有量 30~40% 迄 FeS の CaS へ變

酸石灰による銻融結果¹⁾

Sso_4 %	S %	鐵 S %	(S) [S]	$\frac{\text{CaO} \cdot 100}{\text{CaO} + \text{SiO}_2}$	$\frac{\text{CaO} \cdot 100}{\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3}$	鑄 型
0.053	0.30	0.36	0.83	50.0	—	坩堝中で凝固
0.040	0.49	0.033	14.8	48.5	—	
0.037	0.15	0.19	0.79	50.5	—	
0.047	0.16	0.25	0.64	50.5	—	
0.043	0.22	0.18	1.22	50.1	—	
n.b.	0.65	0.42	1.55	40.7	—	15 mm 銅鑄型
"	0.18	0.53	0.34	45.3	—	
"	0.90	0.37	2.43	34.2	—	
"	0.91	0.55	1.65	38.2	—	
"	0.43	0.78	0.55	43.3	—	
"	0.64	0.60	1.07	39.0	—	
"	3.70	0.032	1.15	—	40.3	銅板
"	1.81	0.61	2.98	—	47.0	
"	1.61	1.11	1.45	—	48.2	
"	0.95	0.762	1.24	—	51.7	30 mm 鐵鑄型
"	0.90	0.791	1.14	—	50.4	
0.04	2.05	0.015	1.37	—	46.5	18 mm 鐵鑄型
0.02	2.27	0.071	3.2	—	47.4	鐵板
0.01	1.05	0.86	1.22	—	50.5	
0.01	0.68	0.46	1.48	—	51.3	
0.16	2.20	0.80	2.75	—	58.2	18 mm 鐵鑄型
0.10	2.11	0.64	3.30	—	59.9	
0.04	2.02	0.69	2.93	—	56.8	
0.05	1.82	1.03	1.76	—	48.0	15 mm 銅鑄型
n.b.	0.76	0.29	2.62	—	44.5	
"	0.88	0.42	2.09	—	42.3	
"	0.85	0.51	1.67	—	39.7	
"	0.54	0.60	0.90	—	39.6	

第 16 圖

換が認め得る如くなると云ふことが知れる。S 分配の高い値は唯強烈な還元剤 (Al, Si) の適用によつてのみ達せられる。それにより FeO は約 2% 以下に持ち來される。滓の FeO 含有量が 0 から 30% 迄上昇するに従ひ、S 分配の値は減少する。それは

なる反應は FeO 含有量の増すと共に右から左へ進むために、FeS の CaS への變換は益々少くなるからである。約 30% FeO 及び鹽基度約 50 に於て滓中には唯 FeS のみ存在する。生じた FeS に対して滓は反撥作用を持つ。それは S 分配の値は純 FeO 滓 (第 4 圖参照) に對して得られ、略し A 點に相當するものと

同狀況に於て減少する事により明らかである。FeO 含有量が 30% 以上になると S 分配の値は再び上昇する。それは FeS に對して極めて感受性のある FeO 含有量の増加により SiO₂ 或は Al₂O₃ の反撥作用が滅殺されるからである (第 2 章 1 参照)。

第 16 圖に示されるアルミン酸石灰滓 (鹽基度 $\frac{\text{CaO} \cdot 100}{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} = 57 \sim 60$) に對する 3 つの値は FeS の CaS への變換が CaO 含有量の高い場合にも FeO 含有量の高い場合 (40%) にも亦著しいと云ふことを示す。

Al₂O₃ 又は SiO₂ を CaO-FeO 滓系にも添加すると鎔鋼の脱硫に二重の方法で不利益に作用する。珪酸石灰又はアルミン酸石灰の生成により遊離の石灰の含有量は著しく低下すると同時に FeS の CaS への變換は妨げられ、更に生成した珪酸鹽又はアルミン酸鹽により鋼滓の硫化物に對する反撥作用と同時に析離の傾向が生ずる。之に對し珪酸鹽及び硫化物例へば CaO, SiO₂-CaS⁽⁸⁾ 又は MnO, SiO₂-MnS⁽⁹⁾ の 2 元固溶體の狀態圖がよく此の間の事實を證明す。即ち固溶體は混晶範圍を示すか、それとも凝固曲線の走行より析離の明瞭な傾向を認めさせる。

III. 脱硫作用に對する實驗的見地及び結果の操業的研究との對照

實驗作業に於ける脱硫作用は遙かに重要である。以上記述した研究の結果は出来るだけ簡単な、そして概括的な條件の下に調査されて居り、その儘工業的鋼滓に適用されない。併しこゝに得られた結果は本質的な現象を説

明し種々の物質の活動に對し、暗示を與へるには充分である。

根本的には次のことが先決されねばならぬ。即ち或鋼滓の脱硫作用の價値判斷に鋼滓の S 含有量を觀察することが無條件に必要

であつて、それと同時に造滓物として添加された材料の S 含有量を決定しておかねばならぬ。鋼浴から低硫黄含有量を除去することの困難は低硫黄含有量の場合には反應經過がおくれるためのみならず、又鋼滓の最初の硫黄含有量にもよる。

此の後の研究の基礎となるべき鎔鋼と純 FeO 滓間の S 分配恆数の値より判斷すれば純 FeO は相當量の FeS を鐵中より溶出することが出来るを示す。併し此の方法は同時に鐵の酸素含量と燃焼減りが著しく増加するために實行し難い。詳細な研究から文獻上の記述と相俟つて次の事が判明する。脱硫をよくする爲には反對に工業上の鋼滓の FeO 含有量を出來るだけ低くしなくてはならぬ。それは殆ど總べての鋼滓は FeS に對して僅少の感受性しか有せず、而も鋼滓により強烈に吸收され得る如き他の形の硫化物に變化することは FeO により妨害される。

序言に於て述べた如く鋼浴の Mn による直接脱硫 (MnS-FeS の析出による) は不可能である。

脱硫作用は唯次の場合にのみ Mn に關係して來る。即ち同時に鋼滓中に MnO として著しい量が含まれてゐる場合である。

實際操業では脱硫作用は鹽基性法によつてのみ遂行される。その際使はれる鋼滓の基本物質は殆ど CaO と SiO₂ である。その爲には鹽基度 $\frac{\text{CaO} \cdot 100}{\text{CaO} + \text{SiO}_2}$ は約 65 以上になくはならぬ。それでなくては滓の鹽基性は充分發揮されない。之は鹽基性法の Mn 反應に關する G. Tamman u. W. Oelsen³⁵⁾ の根本的な研究及

び F. Körber u. G. Thanheiser の Thomas³¹⁾ 法の研究から明らかにされてゐる。

鐵及び鋼滓の S 含有量の分析から (鹽基性法に關する文獻より得られる) 裝入材料の通常 S 含有量及び鋼重量の 10~20% の鋼滓量に對しては鋼浴中の S 量を 0.05% 以下にするには $\frac{(S)}{[S]} = 5 \sim 10$ が充分である。

第 9 圖に示される純 FeO-MnO 滓と鐵間の S 分配と鎔鋼中の Mn 量との關係から判斷すれば 1600°C に於て $[Mn] = 0.1 \sim 0.4\%$ の時 $\frac{(S)}{[S]} = 5 \sim 10$ が得られてゐる。工業的滓による脱硫に對して鋼浴中のその様な Mn 量では充分でない。それは S 分配と $[Mn]$ 量の關係を現してゐる。關係式 ((10) 式) の L_{FeS} の値は FeS を反撥する珪酸石灰により著しく低下する。 $(MnO + FeO) = 20 \sim 30\%$ のときは珪酸石灰の作用に關する研究を土臺にして (第 16 圖參照) 評價すれば工業的の珪酸石灰の L_{FeS} の値は高くても純 FeO-MnO 滓のその 1/5 を持つことが出来るだけである。併し此の事實は珪酸石灰滓による脱硫の際には鋼浴中の Mn が脱硫を支持するとしても 1% より遙か多くなくてはならぬことを示す。

實際操業では鋼浴中の Mn 量は殆ど 0.5% 以下で、それを石灰の作用と比較すると唯從屬的な意味が與へられるのみである³⁶⁾。

之は又純 FeO-MnO 滓と熔鐵間の S 分配の値 (第 7 圖) を第 15 圖に與へられてゐる純 FeO-CaO 滓の S 分配の下限値と比較することからも明らかとなる。即ち純系に於て石灰の脱硫作用は MnO のそれより約 2 倍だけ大きいことを示してゐる。

MnO 及び CaO の脱硫作用に對する此の關係は唯 CaO が $2 \text{CaO} : \text{SiO}_2$ (鹽基度約 65 に相當する) なる量的關係以上に滓中に含まれてゐる様なときのみ成立する。正確に $2 \text{CaO} : \text{SiO}_2$ の比に相當する CaO 含有量のときも既に石灰のかなりの部分は有效であるから上の關係は CaO に有利に傾いて居る。

脱硫の際の CaO の決定的な意義に關する論據は Siemens-Martin 法³⁷⁾ の場合 H. Schenk u. K. Köhler³⁸⁾ により、Thomas 法の場合 L. Blum³⁹⁾ によつて操業結果より確認されてゐる。L. Blum は脱硫と鋼滓の CaO 含有量との關係は與へてゐるが、鋼の Mn 含有量との關係は與へられてゐない。H. Schenk は彼の結果に基づき浴と鋼滓間の平衡な場合に對して

$$\frac{(\sum S)}{[\sum S]} = \frac{(\text{CaO})}{(\text{FeO})} \cdot K_s$$

なる關係を立てた。こゝに (CaO), (FeO) は分析から特別法により計算された遊離酸化物を意味する。Ks には溫度との關係式が與へられて居り、 1600°C に對しては約 1.91 値が出る。第 15 圖に引かれた銻鋼と純 FeO-CaO 滓間の分配の直線から、その時の Ks は約 14 と出る。Schenk により提出された恆數 Ks は分配係數 L_{FeS} を含むから上の 2 つの値は互に矛盾しない。工業的 CaO-SiO₂ に對する L_{FeS} は純 FeO-CaO 滓に對するものより遙かに小さい。之によつて兩鋼滓系の Ks の値の相違が説明出来る。

根本的に工業的鋼滓の脱硫作用を高めるには 3 つの可能性が存在する。即ち先づ出来る

だけ FeO 含有量を低める事。次いで MnO と CaO の含有量を高めること (S を分離する他の酸化物が存在する場合には Na_2O 又は SrO の如きを高める)。第 3 には鋼滓より硫化物を逐出し或は有効な酸化物を分解する成分を低下せしめる。

電氣爐では白色還元鋼滓によつて非常に低い FeO 含有量が可能である。之によつて S を鋼から痕跡の状態迄除去出来る。總べての酸化性雰囲気で作業する銻解法では滓中の FeO をその様に低下せしむることは不可能である。それでその他の 2 方法が行はれるのみである。その 1 つは鋼滓の MnO 含有量の著しく増加せしむることであるが、それは同時に Mn の損失を伴ふので不可能である。高 CaO 含有により珪酸石灰滓は流動し難いものになる。それで實際に於て高鹽基を得るためには螢石を加へねばならぬ。之は少量で強烈に流れがよくなる。良好な脱硫は CaO-CaF_2 滓で珪酸の少量しかないものにより達せられる事が P. Bardenheuer 及び W. Battenberg⁴⁰⁾ の無心誘導爐の研究から明らかにされてゐる。

鹽基性滓中の珪酸は本質的には唯 CaO に對する流動性を増すものとして役立つのみであるが、この珪酸を Al_2O_3 で置きかへると滓の脱硫作用を何等改良することは出来ない (第 2 章 6 参照)。FeO 及び (FeO+MnO) 滓の脱硫作用に對する Al_2O_3 の影響に關する研究の教ふる所は、鹽基性滓中の Al_2O_3 は酸性として作用し、 Al_2S_3 の生成は伴はない。G. Mars⁴¹⁾ の操業的研究も亦同結果を示すもので、珪酸石灰及びアルミン酸石灰滓による脱

硫を比較して珪酸滓が多少の優越性を有することを確認して居る。

Mn は鹽基性鎔解法中 1% 以下含有量のと き直接脱硫には實際的な意義は非常に小さなものに過ぎないものであるが、Mn は凝固鋼塊中の硫化物介在物の形に大きな影響を有す

る。それは硫化物介在物は球狀化に有利であつて、凝固鋼塊中に存在する MnS-FeS 介在物は高温で鎔解する爲に、A. Niedenthal⁽¹²⁾ の研究に従ふと 0.36% S にて Mn が 0.38% のみの鋼に於ても赤熱脆性をなくし得ることが出來た。

總 括

鉄鐵及び鋼の脱硫問題に關して一般的な洞察がなされてゐる。脱硫の最も重要な方法(鋼滓による方法)に純及び稀釋鋼滓系の研究によつて根本が與へられてゐる。之によつて鹽基性滓による脱硫作用に就いて石灰が Mn

よりも優れてゐることが判る。

Al₂O₃ による脱硫は不可能である S 及び O を含んだ鐵の冷却中の現象が、Mn の有る場合、無い場合に就いて述べられてゐる。結果が實際の經驗と比較されてゐる。

文 獻

- 1). F. Wüst u. A. Schüller, Stahl u. Eisen, 23 (1903), S. 1128/33.
- 2). E. Wilke-Dörfurt u. H. Buchholz, Stahl u. Eisen, 46 (1926), S. 1817/20.
- 3). I. L. Keats u. C. H. Herty, Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., 73 (1926), S. 1079/1106: a. a. Stahl u. Eisen, 46 (1926), S. 1880/2.
- 4). A. N. Diehl, Yearb. Amer. Iron Steel Inst., 1926, S. 404/53: a. a. Stahl u. Eisen, 47 (1927), S. 925/27.
- 5). F. Eisenstechen u. E. H. Schulz, Stahl u. Eisen, 52 (1932), S. 677/86.
- 6). C. H. Herty, Min. & Metallurgz., 7 (1926), S. 444/47.
- 7). F. T. Sisco, Trans. Faraday Soc., 21 (1925/26), S. 224/39.
- 8). A. Müller, Stahl u. Eisen, 31 (1911), S. 1258/64.
- 9). C. Benedicks u. H. Löfguist, Non-metallic inclusion in iron & steel (London: Chapman & Hall 1930).
- 10). R. Loebe u. E. Becker, Z. anorg. allg. Chem., 77 (1912), S. 301/19: a. a. Stahl u. Eisen, 32 (1912), S. 1017/21.
- 11). R. Vogel u. Ö. de Vües, Arch. Eisenhüttenwes., 4 (1930/31), S. 613/20.
- 12). A. Ledebur, Stahl u. Eisen, 14 (1894), S. 336/41.
- 13). O. Arnold u. R. Bolsoner, J. Iron Steel Inst., 91 (1915), S. 271/75: A. McCance, J. Iron Steel Inst., 97 (1918), S. 239/86.
- 14). H. W. Gillet u. G. L. Mack, Department of the Interior Bureau of Mines 1922, Bulletin 199: a. a. Stahl u. Eisen, 43 (1923), S. 1013/14 u. 1284/86.
- 15). W. Zieler, Arch. Eisenhüttenwes., 5 (1931/32), S. 167/72.
- 16). B. Vogel u. H. Baur, Arch. Eisenhüttenwes., 6 (1932/33), S. 495/500.
- 17). H. Hanemann u. A. Schildkötter, Arch. Eisenhüttenwes., 3 (1929/30), S. 427/35: R. Vogel u. G. Ril-

- zan, Arch. Eisenhüttenwes., 4 (1930/31), S. 549/56: Tomo-O-Sato (Ref. von Honda), Met. Progr., 23 (1933), S. 44/45.
- 18). H. Schenk, Phys. Chemie der Eisenhüttenprozesse (Berlin: J. Springer 1932).
- 19). A. Jüng, Stahl u. Eisen, 39 (1919), S. 1577/84.
- 20). F. Wever u. W. Fisches, Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., 8 (1926), S. 149/70.
- 21). G. Naeser, Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., 12 (1930), S. 299/316.
- 22). P. S. Roller u. D. Rittenberg, Ind. Engng. Chem., 24 (1932), S. 436/40.
- 23). H. Salmang u. N. Planz, Arch. Eisenhüttenwes., 6 (1932/33), S. 341/45.
- 24). H. Kahl, Ber. dtsch. Keram. Ges., 13 (1932), S. 70/86.
- 25). E. Diepschlag u. E. Horm, Eisenhüttenwes., 4 (1930/31), S. 375/82.
- 26). P. Oberhoffer, Das technische Eisen (Berlin: J. Springer 1925), S. 93/100.
- 27). F. Körber u. W. Oelsen, Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., 14 (1932), S. 181/204.
- 28). Es liegen also hier die gleichen Verhältnisse vor, wie sie von F. Körber u. W. Oelsen²⁷⁾ für die Bindung des Sauerstoffs im Mangan enthaltenden flüssigen Eisens gekennzeichnet wurden. Eine Auflösung von Mangansulfid in flüssigen Eisen hat man sich also eine Aufspaltung desselben in Mangan u. Eisensulfid (im Sinne obiger Gleichung von rechts nach links) vorzustellen.
- 29). C. Schwarz, Arch. Eisenhüttenwes., 6 (1932/33), S. 227/30: vgl. auch A. Tammann u. H. O. von Samson-Himmelstjerna, Z. anorg. allg. Chem., 202 (1931), S. 329/36.
- 30). Siehe F. Körber u. W. Oelsen, Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., 14 (1932), S. 119/36: Arch. Eisenhüttenwes., 6 (1932/33), S. 307/14.
- 31). F. Körber u. G. Thanheiser, Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., 14 (1932), S. 205/11.
- 32). W. Krings u. H. Schackmann, Z. anorg. Chem., 202 (1931), S. 99/122.
- 33). Hilgenstock, Stahl u. Eisen, 13 (1893), S. 49/52 u. 165/69.
- 34). J. H. Andrew, W. R. Maddocks u. D. Howat, J. Iron Steel Inst., 1931., II., S. 283/325: s. a. Stahl u. Eisen, 51 (1931), S. 1576/77.
- 35). G. Thamman u. W. Oelsen, Arch. Eisenhüttenwes., 5 (1931), S. 75/81.
- 36). Die obigen Ausführungen beziehen sich nur auf die Wirkung des Mangans als direktes Entschwefelungsmittel. Bei einer Betrachtung der Entschwefelung im Zusammenhang mit den gesamten metallurgischen Vorgängen darf die Wirkung des Mangans als Desoxydationsmittel nicht außer acht gelassen werden.
- 37). H. Schenk, Arch. Eisenhüttenwes., 3 (1929/30), S. 685/92.
- 38). K. Köhler, Stahl u. Eisen, 50 (1930), S. 1257/66.
- 39). L. Blum, Stahl u. Eisen, 41 (1921), S. 69/74.
- 40). P. Bardenheuer u. W. Bottenberg, Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., 15 (1933), S. 49/53.
- 41). G. Mars, Arch. Eisenhüttenwes., 3 (1929/30), S. 103/16.
- 42). A. Niedenthal, Arch. Eisenhüttenwes., 3 (1929/30), S. 79/97.