



Title	溶鉄の脱硫に関する基礎的研究
Author(s)	森田, 善一郎
Citation	大阪大学, 1959, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28175
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【 4 】

氏名・(本籍)	森 田 善 一 郎
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 15 号
学位授与の日付	昭和 34 年 2 月 13 日
学位授与の要件	工学研究科冶金学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	溶鉄の脱硫に関する基礎的研究
(主査)	(副査)
論文審査委員	教授 足立 彰 教授 渡瀬 武男 教授 松川 達夫

論文内容の要旨

鉄鋼中に含まれる硫黄は、その機械的性質ならびに高温加工性に対して悪影響を与えることが知られているので、溶鉄の脱硫は鉄鋼製鍊における重要な課題となっている。溶鉄の脱硫に関しては過去において多くの研究がなされているが、それらの多くは実際操業に関するもので、脱硫反応に関する基礎的な研究は少く、この方面では今日においても未解決の問題が少くない。一方、製鍊反応を考察する上にきわめて重要であるにもかかわらず、従来あまりなされていなかったが、最近その重要性がようやく認識されはじめ、諸研究機関や実際操業においても製鍊反応に関する正確なる熱力学的データが要求されている。本研究は、かかる実状にかんがみ、溶鉄中の硫黄の挙動を熱力学的な立場から解明せんとしてなされたものである。本論文はその結果をまとめたもので、五章より構成されている。

第1章は、溶鉄の脱硫を熱力学的に考察する場合の基礎反応である、溶鉄中の硫黄と水素および硫化水素混合ガスとの平衡関係についてまとめたものである。この平衡関係は従来他の研究者によっても二、三求められているが、高温における実験の困難さやデータの処理法にあやまちがあるために、その結果はいずれも完全なものではなく、信頼性はきわめてとぼしい。そこで本研究では実験方法を改良し、また本実験のために特別に作成された炭素管抵抗炉を用いて、1550°C～1750°C の温度範囲、0～5 パーセントの硫黄濃度範囲において実験が行われた。その結果、従来の研究において明らかにされ得なかった高温における溶鉄中の硫黄と水素および硫化水素混合ガスとの平衡関係が確立されるとともに、溶鉄中の硫黄原子間ならびに鉄一硫黄原子間に相互作用が働き、鉄一硫黄二元溶液は理想溶液として挙動しないことが明らかにされた。

第2章は、溶鉄の脱硫反応を考察する上にきわめて重要である、溶鉄中の硫黄の活量について述べたものである。すなわち、第1章で述べられた溶鉄中の硫黄と水素および硫化水素混合ガスとの平衡関係より、溶鉄中の硫黄の活量が考察されている。その結果、溶鉄中の硫黄の活量は硫黄濃度とともに減少し、また

それは高温におけるほど著しいことが認められ、そして従来の研究において試みられなかった溶鉄中の硫黄の活量と硫黄濃度および温度との間の定量的関係が、 $1550^{\circ}\text{C} \sim 1750^{\circ}\text{C}$ の温度範囲、0～5パーセントの硫黄濃度範囲において明らかにされた。また溶鉄中の硫黄原子間の相互作用助係数が求められた。

第3章は、溶鉄中の硫黄の活量におよぼすタンゲステンの影響について述べたものである。溶鉄中の硫黄の活量におよぼす炭素、珪素、マンガン、燐、アルミニウム、銅、ニッケルなどの影響は、既に他の研究者により不完全ではあるが報告されている。しかしながら特殊鋼製錬において重要であるタンゲステンの影響に関しては研究されておらず、その影響は現在まで明らかにされていなかった。そこで第1章においてのべられたのと同じ実験方法により、鉄一硫黄一タンゲステン系三元合金溶鉄と水素および硫化水素混合ガスとの平衡関係が測定され、それより溶鉄中の硫黄の活量におよぼすタンゲステンの影響が、 1600°C および 1650°C 、0～20パーセントのタンゲステン濃度範囲において求められた。その結果、タンゲステンは溶鉄中の硫黄に対するタンゲステンの相互作用母係数が明らかにされた。また、溶鉄中のタンゲステンに対する硫黄の相互作用母係数および相互作用助係数が求められた。

第4章は、溶鉄中の硫黄と硫黄ガスとの平衡関係について述べたものである。この平衡関係は溶鉄の脱硫反応を熱力学的に考察する上にはきわめて重要であるにもかかわらず、従来ほとんど考察されていなかった。そこで本章においては、第1章および第2章において述べた溶鉄中の硫黄と水素および硫化水素混合ガスとの平衡および溶鉄中の硫黄の活量の関係ならびに他の二、三のデータを用いて熱力学的計算が行われ、溶鉄中の硫黄と硫黄ガスとの平衡関係が求められた。その結果、溶鉄中の硫黄と平衡する硫黄ガスは単原子分子および二原子分子の状態で存在するものと考えられ、単原子分子状硫黄ガスおよび二原子分子状硫黄ガスと溶鉄中の硫黄との平衡関係が確立された。また、それよりそれらの硫黄ガスの圧力と硫黄濃度および温度との間の定量的関係が明らかにされ、実際の鉄鋼製錬におけるような高温で硫黄濃度のきわめて低い場合には、それと平衡する硫黄ガスはほとんど単原子分子状の硫黄ガスであり、またその分圧はきわめて小さいことが認められた。

第5章は、実際の鉄鋼製錬において重要な溶鉄中の硫黄と酸素との平衡関係について述べたものである。この平衡関係も従来の研究ではほとんど考察されていない。そこで本章においては、第4章において述べた溶鉄中の硫黄と硫黄ガスとの平衡関係および最近発表された他の二、三のデータを用いて、この平衡関係が求められた。その結果、溶鉄中の硫黄と酸素との平衡関係が確立されるとともに、溶鉄中の硫黄および酸素と平衡する亜硫酸ガスの圧力と温度および硫黄濃度、酸素濃度との間の定量的関係、ならびに多元系溶鉄と平衡する亜硫酸ガスの圧力と温度および溶鉄成分元素の濃度との間の定量的関係が示された。

以上本研究において得られた、溶鉄中の硫黄に関する熱力学的諸関係は、実際の鉄鋼製錬における脱硫反応を考察する基礎となるものと思われる。

論文の審査結果の要旨

本論文は、鉄鋼製錬における溶鉄の脱硫の問題解決に資することを目標として、化学熱力学的見地よりなされた溶鉄の脱硫に関する研究について述べたもので、5章18節からなっている。

第1章においては、溶鉄の脱硫を化学熱力学的に考察する場合の基礎反応である溶鉄中の硫黄と水素および硫化水素混合ガスとの平衡関係について述べ、従来の研究を検討し、それらの高温における結果は信頼性にとぼしくデータの処理法にもあやまちのあることを指摘し、著者の考察製作せる炭素管抵抗炉を用いて、1550~1750°Cの温度範囲、0~5%の硫黄濃度範囲においてこの平衡関係を究明している。かくして従来の研究において明らかにされ得なかった高温における溶鉄中の硫黄と水素および硫化水素混合ガスとの平衡関係を確立するとともに、溶鉄中の硫黄原子間ならびに鉄-硫黄原子間に相互作用が働くことを示し、鉄-硫黄二元系溶液は理想溶液として挙動しないことを明らかにしている。

第2章においては、溶鉄の脱硫反応を考察する上に必要である溶鉄中の硫黄の活量を、溶鉄中の硫黄と水素および硫化水素混合ガスとの平衡の研究結果から考察している。すなわち溶鉄中の硫黄の活量は硫黄濃度の増加とともに減少し、それは高温におけるほど著しいことを確認し、溶鉄中の硫黄濃度はHenryの法則に従わないことを指摘し、また相互作用母係数および相互作用助係数の概念を導入して従来の研究において試みられなかった溶鉄中の硫黄の活量係数と硫黄濃度および温度との間の定量的関係を確立して、実際の脱硫反応を考察するための一つの指針を与えていている。

第3章においては、溶鉄中の硫黄の活量におよぼすタンゲステンの影響について述べている。すなわち、炭素、珪素、マンガン、燐、銅、アルミニウム、ニッケル等の影響は既に一部明らかにされているにもかかわらず、特殊鋼製錬において重要であるタンゲステンの影響に関するデータが殆んど無いことを指摘し、鉄-硫黄-タンゲステン三元系溶鉄と水素および硫化水素混合ガスとの平衡関係から、溶鉄中の硫黄の活量におよぼすタンゲステンの影響を1600°Cおよび1650°C、0~20%のタンゲステン濃度範囲において究明している。かくしてタンゲステンは溶鉄中の硫黄の活量を増大させることを確認し、かつ溶鉄中の硫黄に対するタンゲステンの相互作用係数とタンゲステン濃度との間の定量的関係を明らかにするとともに、溶鉄中の硫黄に対するタンゲステンの相互作用母係数ならびに相互作用助係数を求め、また溶鉄中のタンゲステンに対する硫黄の相互作用についても論じ、溶鉄中のタンゲステンに対する硫黄の相互作用係数と硫黄濃度との間の定量的関係およびタンゲステンに対する硫黄の相互作用母係数ならびに相互作用助係数を導出している。

第4章においては、溶鉄中の硫黄と硫黄ガスとの平衡関係について述べ、この平衡関係は溶鉄の脱硫反応を化学熱力学的に考察する上にはきわめて重要であるにもかかわらず、従来殆んど研究されていないことを指摘し、第1章における溶鉄中の硫黄と水素および硫化水素混合ガスとの平衡関係、第2章における溶鉄中の硫黄の活量の関係ならびに他の二、三のデータを用いて熱力学的計算を行い、本平衡を論じている。すなわち溶鉄中の硫黄と平衡する硫黄ガスは単原子分子および二原子分子の状態で存在することを示し、従来認められていた二原子分子状のガスのみ存在するという学説を修正するとともに、単原子分子硫黄ガスおよび二原子分子状硫黄ガスと溶鉄中の硫黄との平衡関係を確立し、それよりそれらの硫黄ガスの圧力と硫黄濃度および温度との間の定量的関係を解明している。そしてその結果から、実際の鉄鋼製錬におけるような高温で硫黄濃度のきわめて低い場合には、それと平衡する硫黄ガスは殆んど単原子分子状の硫黄ガスであり、その分圧はきわめて小さく、かかる場合には真空溶解によっても脱硫はあまり期待できないことを指摘し、また多元系溶鉄と平衡する硫黄ガスの圧力と温度および溶鉄成分元素の濃度との間の

定量的関係を明らかにするなど、実用上有用な示唆を与えていた。

第5章においては、実際の鉄鋼製錬において重要である溶鉄中の硫黄と酸素との平衡関係について述べ、この平衡関係も従来殆んど研究されていないことを指摘し、第4章における溶鉄中の硫黄と硫黄ガスとの平衡関係および二、三のデータを用いて熱力学的計算を行い、本平衡を論じている。すなわち溶鉄中の硫黄と酸素との平衡関係を確立し、それより溶鉄中の硫黄および酸素と平衡する亜硫酸ガスの圧力と温度および硫黄濃度、酸素濃度との間の定量的関係、ならびに多元系溶鉄と平衡する亜硫酸ガスの圧力と温度および溶鉄成分元素の濃度との間の定量的関係を解明している。

以上のように、本論文は、溶鉄の脱硫に関し、種々の困難を伴う高温度における実験を遂行して化学熱力学的立場より研究し、溶鉄中の硫黄の挙動を解明するとともに、それに関する有用な新した熱力学的諸数値を提供し、溶鉄の脱硫反応を考察する基礎を与え、また実際の鉄鋼製錬における溶鉄の脱硫にも資し、学術上および工業上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。