

熔融鋼滓の酸化力に関する研究

(日本鐵鋼協會第 30 回講演大會講演 昭 18.10. 於大阪)

大 中 都 四 郎*

STUDY OF OXIDIZING POWER OF MOLTEN SLAG

Tosiro Onaka

SYNOPSIS:—The most important factor in steel melting process is the oxidizing power of molten slag. If the oxidation of steel bath is not sufficient, the removal of the impurities such as C, Si, P, H, and etc. is difficult, but if it is excessive, the dcoxidation is difficult and the nonmetallic inclusions increase. Thus the melters control the oxidizing power of molten slag by adding ore, lime, sand, carbon, and other oxidizing or reducing substances.

Heretofore the slag control has been performed merely by their experiences. The steel melting process would be improved, if we could find any method, which permits to measure the oxidizing power of the molten slag in the course of melting.

The author intended to measure it electrochemically.

Measurements were made with a concentration cell of the type "platinum I, oxygen partial pressure I/molten slag I/molten slag II/oxygen partial pressure II, platinum II".

The potential difference produced by the different oxygen activity of the molten slag, that is, produced by the different oxidizing power of the molten slag was precisely measured according with the change of the oxygen partial pressure in the vessels containing the molten slag.

目 次

- I 緒 言
- II 熔融鋼滓の酸化力に対する考察
- III 熔融鋼滓の酸化力測定の実験方法
- IV 豫備実験
 - 1. 実験装置及び実験操作
 - 2. 実験結果
- V 本 実 験
 - 1. 実験装置及び実験操作
 - 2. 実験結果
- VI 結 言

I 緒 言

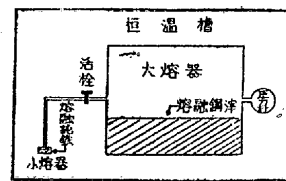
熔鋼の精錬即ち熔鋼中の不純物を酸化除去し、然る後この酸化に依て必然的に熔鋼自體が酸化するのを脱酸劑（廣義の）に依て還元し、清淨なる熔鋼とすると言ふ酸化還元現象を主宰するものは、一に酸素であると云ひ得る。精錬の前期に於ける酸化、即ち酸素の供給が不十分であれば、熔鋼中の C, Si, P 等の不純物を十分除去し得ないのみならず、近時精錬には是非とも必要であると強調されてゐる。熔鋼の沸騰現象をも促し得ない。然し又酸素の供給が多きに過ぎれば、精錬の後期に於ける熔鋼の還元が困難となり、いはゆる非金屬介在物を増加する等、決して理想的な脱酸を行ひ得ないことになる。

要するに、鋼の精錬の良否は熔鋼に対する酸素の與へ方如何に懸つてゐる譯である。而してこの熔鋼に酸素を與へるものの中で、熔鋼の精錬に最も重要な意味を有するものは、熔融鋼滓である。即ち現場操業に於ては礫石、石灰、珪砂、炭素その他種々の酸化劑、又は還元劑を熔融鋼滓に添加して、その組成を變化せしめ、それに依て熔融鋼滓の酸化力を調整してゐる。

この熔融鋼滓の酸化力に就て行つた考察と實驗とを、次に述べる。

II 熔融鋼滓の酸化力に対する考察

今第 1 圖に示す如く、鐵が熔融する程度の一定温度に保たれた



第 1 圖

恒温槽の中に大容積の容器と、その容積に比して無視し得る程度の小容積の容器を入れる。而して兩者を活栓を以て遮斷し、大容器には壓力計を附ける。

この大小の 2 容器を真空とした後、それぞれ大容器には任意の

組成の熔融鋼滓の大量を、小容器には酸素を含有しない熔融純鐵の少量を入れたとする。

然る時は小容器内に於ては、酸素に關し何の變化も起らないが大容器内に於ては鋼滓から酸素が出てその一定の平衡壓力を示すに至る。而してこの酸素の壓力は壓力計に現れる。

この時活栓を開けば、小容器内の熔融純鐵は酸化され、終局に於ては氣相、熔融鋼滓、熔融純鐵が平衡状態に達する。この平衡状態は、酸素ガスの媒介を藉ることなく、鐵を直接熔融鋼滓中に沈めた時に得られる平衡状態と、全く同一であることは、相則の教へるところである。従て熔融鋼滓の酸化力は壓力計に現れた酸素の壓力に依て示される。故に常にこのやうな酸素の壓力を測定することが出来るならば、それに依て熔融鋼滓の酸化力を云々することが出来る。然し乍らこの酸素の壓力を直接測定することは困難である。

上記の熔融鋼滓は氣相の酸素の壓力に相當する酸化の状態にあり、従てこれに相應する酸素の濃度、正しく言へば活動度を持つてゐる。この酸素の活動度を測定することが可能であるならば、それに依て熔融鋼滓の酸化力を知り得ることになる。依て筆者は水溶液等の場合の如く、電氣化學的にこの熔融鋼滓の酸素の活動度を測定し得るや否やを見るために、次に述べるが如き實驗を行つたのである。

III 熔融鋼滓の酸化力測定の実験方法

上述の如く熔融鋼滓の酸素の活動度を測定することが出来れば、それは結局熔融鋼滓の酸化力を測定することになるのであるから、先づ下圖に示す如く熔融鋼滓に依り、白金を電極とした酸素濃淡電池を組立てる。

白金電極 I | 熔融鋼滓 I | 熔融鋼滓 II | 白金電極 II

この時白金電極 I, II 及び熔融鋼滓 I, II の温度、組成その他の条件が全く同一であれば、白金電極 I, II の間には電圧差を生じない筈であるが(このことに就ては後で述べる)、熔融鋼滓 I, II 中の酸素の活動度が異れば、両極の間には酸化ポテンシャルの差に相當する電圧差を生じる。然もこれが可逆的に生ずれば、その電圧差を測定することに依り、熔融鋼滓の酸化力を定量的に比較測定することになるのである。

依りて先づ豫備実験として、同一条件のもとに於ける熔融鋼滓の中に可及的同一處理を行つた I, II の白金電極を浸して、兩極の間に尙残つてゐる状態の違いに依りて生ずる電圧差の程度を測定した。次に本実験として、これらの白金電極をそれぞれ異つた酸素の活動度の熔融鋼滓 I, II に浸して、兩極間の電圧差を測定した。尙これら電圧差の測定は、すべて一定温度に於て行つた。

実験の都合上、鋼滓は下記の如き組成の酸性鋼滓を用ひたが、これは酸性平爐の鑛石投入終了後 1h の後に採取したものである。

SiO	FeO	MnO	CaO
54.66%	22.75%	15.87%	0.90%

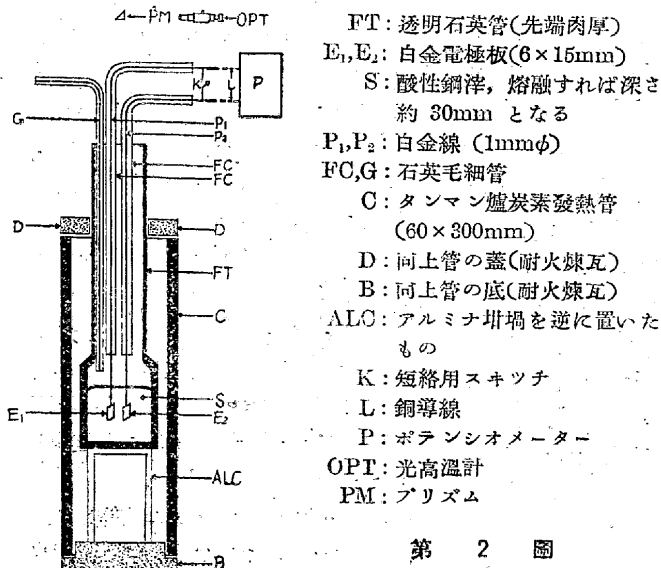
この鋼滓の肉眼的に均一な個所を選び、これを鐵乳鉢、更に瑪瑙乳鉢にて粉末とし、磁石を以て鐵粉を除去し、よく混合し瓶の中に保存して、その一部分を實驗試料及び分析試料に供した。

尙電圧の符號は常に I から II に針金を通じて電流が流れる場合を +, II から I に流れる場合を - と定める。すると熔融鋼滓 I の酸素の活動度が高まれば +, 熔融鋼滓 II の酸素の活動度が高まれば - の方向へ電圧差の値が増加すべきである。

IV 豫備實驗

1. 實驗裝置及び實驗操作

第 2 圖は同一處理を施した電極に、尙残存する状態の不同に依



て生ずる電圧差の程度を測定する實驗裝置の略圖である。

タンマン爐炭素發熱管 C の耐火煉瓦製底 B の上に、アルミナ坩堝 ALC を逆に置いて臺とし、その上に一端を閉ぢて肉厚とした透明石英管 FT を置く、この石英管の上端はタンマン爐の蓋 D の上に出しておく。FT の中に上記の鋼滓 S を入れ、その中央部に 10mm の間隔を以て白金電極板 E₁, E₂ を入れる。E₁, E₂ にはそれぞれ白金の導線 P₁, P₂ が溶接してあり、この P₁, P₂ は支持臺に固定された石英毛細管の毛管中を通じてポテンシオメーター P からの銅線 L に接續する。且 P₁, P₂ は K に於て隨時短絡出来るやうにしてある。FT の中には別に支へられた石英毛細管 G を以て一定速度のガスを入れる事が出来る。鋼滓 S は熔融すれば深さ約 30mm となる。

温度はプリズム PM を通して、光高温計 OPT に依り、熔融鋼滓 S の表面の中心部を實驗中、常に 30s 毎に測定した(補正せず)。而してこの温度はタップの多い變壓器 2 臺を直列に用ひて調節することに依り、±10°C の範囲内で一定とすることが出来た。

白金電極板 E₁, E₂ 及びこれに溶接した白金線 P₁, P₂ の熔融鋼滓に浸す部分は、熔融アルカリに十數h 浸して後、鹽酸及び蒸溜水を以て洗滌して用ひた。

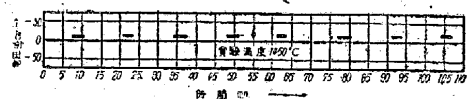
上述の實驗準備を完了した後、K を短絡し、G を以て一定速度の窒素ガスを FT 内に通じ、タンマン爐のスイッチを入れて温度を上げる。而して FT の鋼滓が熔融し一定温度に達すれば、電圧差の測定を始める。測定は 10mn 間短絡した後、3~5mn 間 30s 毎に行ひ、これを交互に繰り返へした。この場合も針金を通じて E₁ より E₂ に電流が流れる時を + としてある。

2. 實驗結果

實驗は 2 回行つた。第 3 圖及び第 4 圖はそれぞれ第 1 回及び第 2 回の實驗結果を示すものである。第 1 回は 1500°C で約 1h, 第



第 3 圖



第 4 圖

2 回は 1450°C で約 2h 測定を行つた。尙第 1 回に於ては測定の直前に短絡點 K を開き、測定が終れば直ちに短絡したものであるが、第 2 回に於ては尙測定の直前に熔融鋼滓を透明石英の棒を以て十分攪拌した。然し結果は同程度であつた。

本實驗結果より解る如く、同じ酸素の活動度の熔融鋼滓に浸しても、白金電極 E₁, E₂ 自體の相違に依り、兩極間に ±25mV 程度の電圧差を生ずることを知つた。

V 本實驗

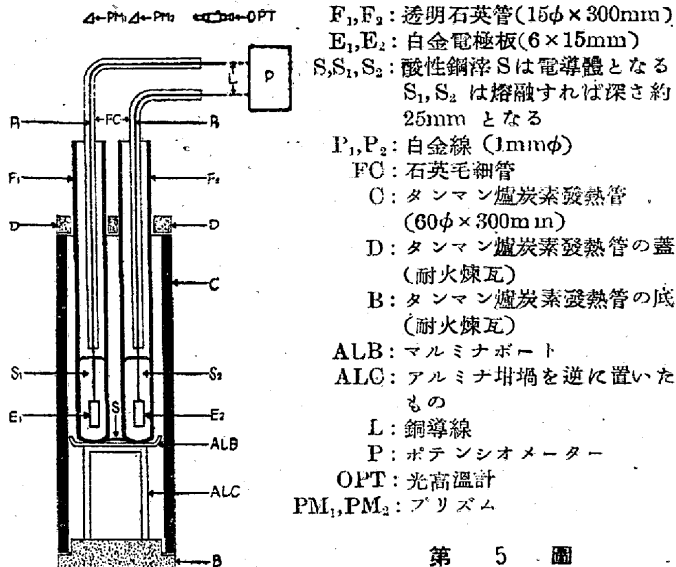
1. 實驗裝置及び實驗操作

上述の白金電極を用ひて熔融鋼滓を以て組立てた次の如き酸素濃淡電池の電圧差を測定する。前述の如く I より II に針金を通

PtI, Po₂I | 熔融鋼滓 I | 石英管 | 熔融鋼滓 | 石英管 |
 熔融鋼滓 II | Po₂ II, PtII

つて電流が流れる時を+とすれば、熔融鋼滓 I の酸素の活動度が高い時は電圧差は+の方へ、その絶對値が増加する筈であり、II の酸素の活動度が高い時は、その反対になる筈である。

第5圖はその實驗装置の大略を示すものである。



第 5 圖

この装置も豫備實驗の場合と大體同様であつて、異なる所はタンマン爐炭素發熱管 C の中央部に、2本の透明石英管 F₁, F₂ を置き、その各々に前記の粉末鋼滓 20g 宛を入れて S₁, S₂ とし、S₁, S₂ の中にそれぞれ前記の白金電極 E₁, E₂ を入れることである。F₁ と F₂ との間には、前記の鋼滓約 2g をおいて電解電導體 S とする。尚 F₁, F₂ には細く伸した石英毛細管が入れてあり(圖には省略す)、F₁, F₂ 内に一定速度のガスを送るやうにしてある。S₁, S₂ は熔融すれば深さ約 25mm となる。

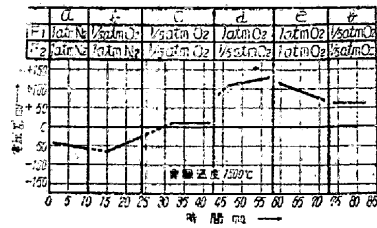
温度は前と同様プリズムを通して光高温計 OPT に依り測るのであるが(補正せず)、唯プリズムは F₁ の上と F₂ の上に各 1個宛、それぞれ PM₁, PM₂ をおき、S₁ の表面の温度を測る時は PM₁ に、S₂ の表面の温度を測る時は PM₂ に OPT を合はして、30s 毎に交互に測定した。F₁, F₂ の位置を最初に僅かに變へることによつて S₁, S₂ の表面の温度を ±10°C の範囲内で同一且一定とすることが出来た。

白金電極の使用前に於ける處理、その他の事は豫備實驗の場合と全く同様である。

上述の實驗準備が完了すれば、先づ F₁, F₂ に同一、一定速度の窒素ガスを流しつゝ、タンマン爐の温度を上げ、鋼滓が熔融して一定温度に達すれば、電圧差の測定を始める。その測定は前同様 30s 毎に行つた。

2. 實驗結果

第6圖は 1500°C に於て F₁, F₂ 内の酸素の壓力を順次に變へて行つた場合の E₁, E₂ 間の電圧差の變化を測定した結果である。この場合タンマン爐の温度を上げる前に、F₁, F₂ 中にはそれぞれ略々同一速度の窒素ガスを流しておき、鋼滓が熔融して 1600°C に達した後、電圧差を読み始めた。その最初の 10mn 間の電圧差の読み即ち F₁=1atm 窒素、F₂=1atm 窒素なる場合は第6圖 a に示す通りで、E₁, E₂ 間には既に 50mV の電圧差を生じてゐるこ



第 6 圖

とが解る。豫備實驗に依て解る如く E₁, E₂ の白金電極自體の間に約 25mV の電圧差があることは免れ得ないとしても、上記の如く 50mV の電圧差を生ずるのは、S₁, S₂ の酸素の活動度に既に幾何かの差異を生じてゐるためと考へる。

次に F₁ に窒素ガスを送ることを止めて、F₁ 内の酸素の壓力が徐々に大氣の酸素壓(即ち酸素約 1/5atm)に等しくなるやうにする。即ち F₁=1/5atm 酸素、F₂=1atm 窒素とした場合の電圧差の読みは b に示す通りで、F₁ に窒素ガスを送ることを止めてより約 3mn の後、その影響が電圧差の上に現れて來てゐる。

次に F₂ 内も同じく窒素ガスを送ることを止める。即ち F₁=1/5atm 酸素、F₂=1/5atm 酸素とした場合の結果は c に示す通りで、F₂ に窒素ガスを送ることを止めてより、約 8mn の後にその影響が電圧差に現れて來てゐる。

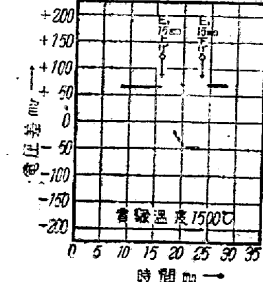
上記の如く F₁, F₂ 内の酸素壓を何れも 1/5atm とした後に、更にポンベより酸素ガスを送つて、先づ F₁ 内のみを 1atm の酸素とする。即ち F₁=1atm 酸素、F₂=1/5atm 酸素とすると、d に示す如く著しい電圧差を生ずる。

次に F₂ 内にも酸素ガスを送つて F₁=1atm 酸素、F₂=1atm 酸素とすれば、e の如く電圧差が小になる。

f は F₁, F₂ 内何れにも酸素ガスを送ることを止めて、兩者を再び 1/5atm 酸素とした時の電圧差である。

以上 a より f 迄は連續的に實驗を行つたのであるが、常に電圧差の變化は F₁, F₂ 内の酸素の壓力の變化、即ち S₁, S₂ の酸化の程度に相當する酸素の活動度の變化につれて行はれ、然も S₁ の酸素の活動度の大きい時は+の方向に、又 S₂ の酸素の活動度の大きい時は-の方向に電圧差の絶對値が變化してゐる。これは初め豫想した通りであつて、結局 2種の鋼滓の酸化力の比の變化を測定し得たことになるのである。

今 F₁=1atm 窒素、F₂=1atm 窒素とすれば、S₁, S₂ は何れもその表面に近い程酸素の活動度が小なる筈である。故に E₂ をそのまゝにして E₁ のみを表面近くまで引き上げれば、E₁ に対する酸素の活動度減じ、ために電圧差は-の方向に變化すべきである。然る後 E₁ を下げて前の場所に復せしむれば、又以前の電圧差を與へて然るべきである。

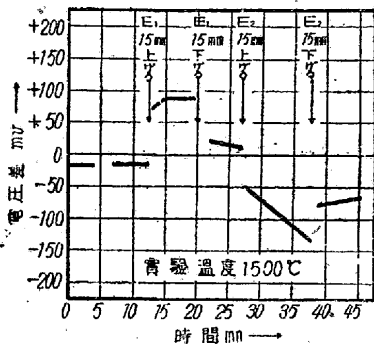


第 7 圖

第7圖はかゝる實驗の結果を示すもので、1500°C に於て F₁=1atm 窒素、F₂=1atm 窒素とした後、E₁ を約 15mm 引き上げれば電圧差は +50mV から -50mV まで變化し、然る後 15mm 下げると再び +50mV 迄復してゐる。

上記と反対に F₁=1atm 酸素、F₂=1atm 酸素とした場合は、S₁, S₂ は何

れもその表面に近い酸素の活動度が大きなる等である。故に E_1 , E_2 を上下すれば、上記と反対の電圧差の變化を示す等である。



第 8 圖

第 8 圖はその實驗結果を示すものである。即ち 1500°C に於て $F_1=1\text{atm}$ 酸素, $F_2=1\text{atm}$ 酸素として電壓を測定した後, F_1 を 15mm 引き上げると電壓差は前とは反対に + の方向に變化し, これを再び 15mm 下げると - の方向に變化してゐる。次に E_2 を同様に 15mm 上げ下げすれば, E_1 とは又反対の方向に電壓差が變化してゐる。これらの實驗に依り, 熔融鋼滓層の深さの違ひに依るその酸素の活動度の變化も, 豫想の通り明かに電壓差の上に現れることが解る, 即ち熔融鋼滓層の深さに依る酸化力の違ひをも比較測定し得る譯である。

以上述べ來つた實驗結果より解る如く「白金/熔融鋼滓」なる單極電壓は熔融鋼滓の酸素の活動度の變化に對して可成り可逆的に現れることを知り得た。これは即ち熔融鋼滓の酸化力の測定を可

能ならしめるものと思ふ。

VI 結 言

熔融鋼の精錬に最も重要な役割を演ずる熔融鋼滓の酸化力を測定することが出来るならば, それに依て一層科學的に熔融鋼滓の酸化力を調整し, 一層優良なる鋼を然かも大量に生産する上に資すること大いなるものがあると思ふ。

そのために熔融鋼滓の酸化力を電氣化學的に測定することを企て, 先づ一定温度に於て「白金/熔融鋼滓」なる單極電壓が鋼滓の酸化力に對して可逆的に變化することを確めたのである。即ち白金電極自體の相違により約 $\pm 25\text{mV}$ の電壓差を生ずることは免れ得ないが, 熔融鋼滓の酸化状態に相當する酸素の活動度の變化は明かに電壓差として現れることを知つた。これは熔融鋼滓の酸化力の電氣化學的測定の可能なることを意味するものである。

本實驗の遂行に當つては住友金屬工業株式會社 製鋼所 柳澤所長, 室井研究部長, 加藤前研究課長に御懇篤なる御指導と御便宜とを賜りました。謹んで深甚の謝意を表します。

本研究は恩師京都帝國大學教授理學博士佐々木申二先生の御懇篤なる御指導と御鞭撻とに依て成つたものであります。こゝに謹んで満腔の謝意を表し奉ります。

熔融鐵中に於けるマンガン・硫黄間の平衡に就て

的 場 幸 雄*・鶴 瀨 達 二*

ÜBER DAS GLEICHGEWICHT ZWISCHEN MANGAN UND SCHWEFEL IN FLÜSSIGEN EISEN

Satio Matoba und Tatsuji Unotoro

ZUSAMMENFASSUNG:— Gemisch des Wasserstoffes und Schwefelstoffes von gewissen Zusammensetzung wird über das flüssige manganhaltige Eisen, das mit Mangansulfid gedeckt wird, geleitet und nach dem vollkommenen Reagieren wird die Mangan- und Schwefelgehalt des Eisen bestimmt. Die Gleichgewichtskonstant der Reaktion $\text{MnS (Schlacke)} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Mn (in Fe)} + \text{H}_2\text{S}$ wird durch die Gleichung $K_2 = P_{\text{H}_2\text{S}}(\text{Mn})/P_{\text{H}_2}$ gekennzeichnet. Des Ergebnis wird wie folgend dargestellt: $\log K_2 = 5396/T - 0.004$ Mit die Gleichgewichtskonstant $K_1' = P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}(\text{S})$ der Reaktion $\text{FeS (in Fe)} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Fe (flüssig)} + \text{H}_2\text{S}$ folgend Gleichgewichtskonstant der Reaktion; $\text{FeS (in Fe)} + \text{Mn (in Fe)} \rightleftharpoons \text{MnS (Schlacke)} + \text{Fe (flüssig)}$ wird berechnet. $\log K_1' = \log(\text{Mn}) \cdot (\text{S}) = -970/T - 0.106$.

I 緒 言

製鐵及び製鋼作業に於て, 脱硫の問題は極めて緊要なる事項であることは, 今更贅言を要せぬ事である。されば多くの人々によつて, 脱硫に關する研究, 或は調査がなされ報告されてゐるのであるが, 多くは統計的乃至は定性的な範圍を出ない。熱力學的に計算したるものも, この方面の研究の少いため, 種々の假定を設けるとか, 低温度に於ける數値を用ひたりしてゐるので, 十分には信頼し難い。

もし脱硫に關する熱力學的研究を完成することが出来れば, 製鋼作業に對して著しい貢獻をなすであらう。かゝる目的の下に,

著者等は先に硫化鐵及び熔融鐵中に溶存する硫化鐵の酸素による還元平衡を測定して, 硫化鐵に關する種々の熱力學的數値を求めて發表した¹⁾。

マンガンは有力な脱硫劑と考へられてゐるために, その脱硫作用に就ての研究報告は甚だ多い。その代表的なもののみを擧げて, 熱力學的に計算したものに, Z. Shibata²⁾, K. Sano³⁾, 及び A. McCance⁴⁾ 等の報告があり, 實驗的に測定した報告は, C. H. Herty 及び J. M. Gaines⁵⁾, H. Schenck と共同實驗者⁶⁾, H. Wentrup¹⁰⁾, O. Meyer 及び F. Schulte¹²⁾ 等列擧に暇がない程であり, 更に R. Vogel 及び H. Baur¹³⁾, T. Sato¹⁴⁾ 等は状態圖的に Fe-Mn-S 系を考究して, マンガンの脱硫能を定めた。

然るにこれらの報告を綜合してみると, 遺憾ながら一致した結

*東北帝國大學工學部