

分たる單純酸化物或は化合物を大部分イオン格子排列と考へ、専ら鋼滓の物性論的研究に主力を置いて、製鋼反應を本質的に考へ直したいと思ふ。

(昭和. 23. 6. 2 寄稿)

文 献

- (1) 松下幸雄: 日本金屬學會誌, 11 (1948) 23
 (2) Herzberg: Molekülspektren and Molekülstruktur 1939
 (3) 松下幸雄, 田坂鋼二: 鐵と鋼, 33 (1947) 2

熔融鋼滓の酸化力に関する研究 (II)*

(昭和 21 年 4 月 3 日講演)

大 中 都 四 郎**

STUDY OF OXIDISING POWER OF MOLTEN SLAG.

Toshiro Onaka

Synopsis: — The steel melting process is thought as oxidation-reduction phenomena done by controlling the oxidising power of molten slag. So, if this oxidising power of molten slag could be measured in the course of melting, the steel melting process would be improved. The author intended to measure it electrochemically.

In the first report, it is explained that the oxidising power of molten slag is the oxidising potential of molten slag, and it will be measured by measuring the oxygen activity in molten slag.

From this point of view, the potential difference of a cell "pt I/slag I/slag II/pt II" was measured and this potential difference reversibly changed according to the change of oxidising potential of the "slag I." Therefore, if for the half cell of "slag II/pt II," another standard half cell could be placed, like hydrogen gas electrode in water solution, the oxidising power of the "slag I" would be measured with platinum electrode.

For this standard half cell, molten silver saturated with oxygen was tried in this report: At first the potential difference of a cell "Ag/slag/Ag" was measured, and recognized that it was available as a standard half cell.

So the potential difference of a cell "pt/slag/Ag saturated with O₂" was measured and recognized that this potential difference reversibly changed according to the change of the activity of the oxygen in the molten slag, and that the oxidising power of the molten slag could be measured.

目 次

I 緒 論	A) 實驗装置並びに實驗操作
II 豫備實驗	B) 實驗結果
熔融銀電極 I 熔融鋼滓 熔融銀電極 II	C) 要 約
なる電池の電位差測定	IV 結 論
A) 實驗装置並びに實驗操作	
B) 實驗結果	
C) 要 約	
III 本 實 驗	
白金電極 熔融鋼滓 熔融銀電極	
なる電池による熔融鋼滓の酸化ポテンシャルの測定	

* 鐵と鋼第 30 年昭和 19 年第 3 號 62~65 頁發表のものを第 1 報とす。

** 扶桑金屬工業株式會社製鋼所研究部

I 緒 論

熔鋼の精鍊とは熔融鋼滓による熔鋼の酸化還元現象である。従つてこの熔融鋼滓の酸化ポテンシャルを測定することが出来れば熔鋼の精鍊を一層科學的に行ひ得ることとなる。故に筆者はこの熔融鋼滓の酸化ポテンシャルを電氣化學的に測定することを考へ、先づ第 1 報に於て

白金電極 I | 熔融鋼滓 I | 熔融鋼滓 II | 白金電極 II なる電池を組立て、「熔融鋼滓 I」の酸化ポテンシャル

の變化を相對的に測定し、白金電極を用ひて熔融鋼滓の酸化ポテンシャルを電氣化學的に測定することの可能なることを認めた。故に上記の

熔融鋼滓 II | 白金電極 II

なる半電池を水溶液に於ける標準半電池と同じく適當なる半電池によつて置換し、これを標準にすれば、「熔融鋼滓 I」の酸化ポテンシャルの比較し得べき値を測定し得ることとなる。

1916年に W. D. Treadwell¹⁾ は種々の金屬酸化物の高温に於ける酸素壓を電氣化學的に測定するために始めて熔融銀に酸素ガスを飽和せるものを標準半電池として使用してゐる。よつて筆者も上記の

熔融鋼滓 II | 白金電極 II なる半電池に換はるべき標準半電池として「酸素ガス | 熔融銀」なる半電池を使用して熔融鋼滓の酸化ポテンシャルを測定することが可能なりや否やを確かめんとした。

即ち先づ豫備實驗として

熔融銀電極 I | 熔融鋼滓 | 熔融銀電極 II

なる電池を組立て、熔融銀電極自體の不同によつて生ずる電位差の程度を測定し、次いで本實驗として

白金電極 | 熔融鋼滓 | 熔融銀電極

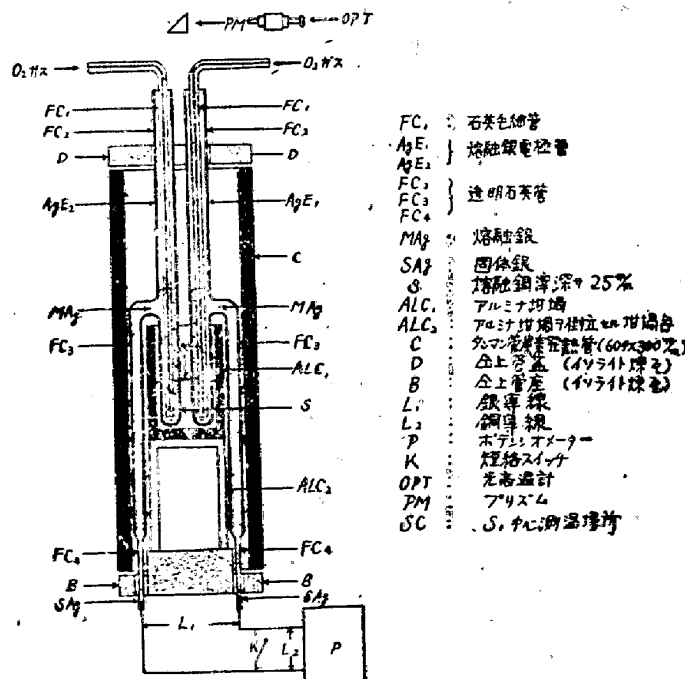
なる電池を組立て熔融鋼滓の酸化ポテンシャルの變化を測定せんとしたものである。

II 豫備實驗

熔融銀電極 I | 熔融鋼滓 | 熔融銀電極 II

なる電池の電位差測定

第1圖 熔融銀電極 I | 熔融鋼滓 | 熔融銀電極 II なる電池の電位差測定装置



- FC₁ : 石英毛細管
- AgE₁ } 熔融銀電極管
- AgE₂ }
- FC₂ } 透明石英管
- FC₃ }
- FC₄ }
- MA₁ } 熔融銀
- SA₁ } 白金電極
- S } 熱電偶
- ALC₁ } アルミナ坩堝
- ALC₂ } アルミナ坩堝
- C } 発熱管 (600x300mm)
- D } 蓋 (イソライト煉瓦製)
- B } 全上管 (イソライト煉瓦製)
- L₁ } 銀導線
- P } 銅導線
- K } ホルシオメーター
- OPT } 電位差測定器
- PM } プリズム
- SC } 温度測定管

A) 實驗装置並びに實驗操作 第1圖は熔融銀電極自體の不同によつて生ずる電位差の程度を測定するための實驗装置の略圖である。即ち

熔融銀電極 I | 熔融鋼滓 | 熔融銀電極 II

なる電池を形成するものである。次に第1圖に就て説明する。

タンマン爐炭素發熱管Cの底B(イソライト煉瓦製)の上にアルミナ坩堝 ALC₂を倒立して置き、その上にアルミナ坩堝ALC₁を置いてALC₁が丁度Cの中央部に來る如くする。ALC₁中に酸性鋼滓を入れ、その中に透明石英を以て作った全く同形の熔融銀電極管 AgE₁と AgE₂とを入れる。AgE₁、AgE₂の上部FC₂の上端はそれぞれCの蓋D(イソライト煉瓦製)に穿つた孔を経て爐外に出す。AgE₁、AgE₂の側管部FC₃はそれぞれCと ALC₁、ALC₂との間を通してCの下端に達し、その尖端は何れも細管FC₄となつて爐底Bの小孔を通して爐外に出す。FC₄の爐外にある部分中にはそれぞれ1mm φの純銀線 L₁の尖端を差し込みおき、L₁はポテンシオメーターに連結した銅導線 L₂に連結する。

以上の組立を終つた後 AgE₁、AgE₂ 中にその側管 FC₃ の分岐點の所まで純銀の小粒を詰め、タンマン爐を昇温し始める。Dの小孔とプリズムPMを通して光高温計 OPTにより鋼滓表面の中央部 SCの温度を測定し、²⁾ 略々 1500°Cに達した後(勿論 AgE₁、AgE₂ 中の銀はそれ迄に熔融してゐる) 外径が略々 FC₃の内徑と同じ位の一端を閉じた石英管をその密封した方を頭に

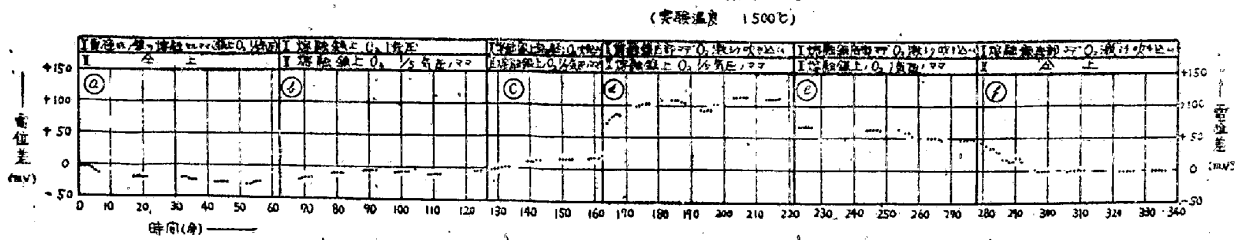
して FC₂の中に入れ、徐々に熔融銀面を押して熔融銀を途中途切れることなく FC₂と FC₃とに充滿せしめる。この時 FC₂の爐外部中の銀の尖端は銀導線 L₁の尖端部に絡み着いて凝固し、FC₄の爐内部中の熔融銀の温度は發熱管Cの下端に近付くにつれて起る温度降下に從つて降下し、固體銀に連續する。この固體銀に移り變る場所は實驗温度が高ければ下に下り實驗温度が低ければ上に上ることは勿論であるが、何れにしても熔融銀電極管 AgE₁、AgE₂ 中の熔融銀と絶えず電氣的に連結し、その電氣を L₁、L₂に傳へるものである。

次に AgE₁、AgE₂ 中に更に純銀粒を補足して側管 FC₃ の分岐點の少し上まで熔融銀を満たす如くする。

以上の準備が終つた後 AgE₁、AgE₂ 中にそれぞれ石英毛細管製の酸素ガス吹込管 FC₁ を入れ、熔融鋼滓表面の中心 SCの温度を實驗温度1500°Cに調節し電位差

- 1) W. D. Treadwell : Z. f. Elektrochemie 22 1916 414—421
- 2) かかる温度測定法の正確度に就ては1500°Cに於て校正した白金—白金ロヂウム熱電對を以て補正を行つた所 ±10°Cの範圍内で真温度を與へることを知つた。

第2圖 熔融銀電極 I (AgE₁) 及び熔融銀電極 II (AgE₂) の電位差測定結果



の測定を始める。温度の調節は30秒毎に測温を行ひ、タップの多い變壓器2臺を直列に用ひて±10°Cの範圍内で長時間に亘り一定にすることが出来た。

電位差の測定はAgE₁を熔融銀電極 I としAgE₂を熔融銀電極 II として、I より II に導線を通して電流が流れる場合を +、II より I に流れる場合を一とした。すると熔融銀電極 I の酸素の活動度が高まれば +II の酸素の活動度が高まれば一の方向へ電位差の値が増加する筈である。

而して測定は5分間隔に30秒毎に行ひ測定を行はないう間は常に K を以て短絡して置いた。尙電導體に用ひた酸性鋼滓は第1報に於て用ひたものと同じであり組成は次の如きものである。

SiO ₂	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んで鐵乳鉢更に瑪瑙乳鉢を以て粉末とし、磁石を用ひて鐵粉を除去し、よく混合してその一部分宛を取つて實驗に供した。

AL, 中のこの鋼滓は熔融すれば深さ約 25 m/m となる。

B) 實驗結果

上述の如き實驗方法により 1500°C に於て次の如き實驗を行つた。その結果は第2圖(a)(b)(c)(d)(e)(f) に示す通りである。

次に之れに就て順次説明する。

(a) 熔融銀電極 I (AgE₁) 及び熔融銀電極 II (AgE₂) の何れにも酸素ガスを吹き込むことなく、そのまま測定を行ひ何の程度の電位差を生ずるかを見たものである。この場合 AgE₁ AgE₂ の FC₂ 内は何れも酸素壓 1/5 氣壓である。

第2圖(a)に示す如く大體 25m.v. の電位差を生じて居り、且つ1時間の間に多少の變動をしてゐる。然して何れも一の方向なる故 II の酸素の活動度の方が I のそれより高い譯である。この結果により銀を唯熔融したのみでは標準半電池となし得ない事が解る。

(b) 次に FC₁ によつて熔融銀電極 I の AgE₁ の FC₂ 内に酸素ガスを送り、AgE₁ の FC₂ 内のみを酸素壓 1

氣壓とし II の AgE₂ の FC₂ 内は酸素壓 1/5 氣壓のままとする。かくすることによつて I の酸素の活動度が高まり、I II の電位差は + の方向に變化するべきである。

第2圖(b)に示す如く直ちにその變化を示して居り約 30 分の後、FC₂ が完全に酸素 1 氣壓になつたと思はれる頃で電位差は (a) に於ける -25m.v. より -5 m.v. まで + 方向に變化してゐる。然し尙少しの變動を示してゐる。

(c) 次に FC₁ を下げてその尖端が熔融銀電極 I の熔融銀の上部に浸す如くして軽く酸素ガスを熔融銀中に吹き込む(酸素の小氣泡が3秒間に1個の割で熔融銀表面に出る程度)。而して II の AgE₂ の FC₂ 内は酸素壓 1/5 氣壓のままとしておく。すると第2圖(c)に示す如く I の酸素の活動度は直ちに高まり I II の電位差は -5m.v. より次第に + 方向に増加し約 50 分にして +25m.v. に達してゐる。

(d) 更に FC₁ を熔融銀電極 I の熔融銀の底部まで差込み熔融銀内に前より激しく酸素を吹き込み(酸素の小氣泡が3秒間に5個の割で熔融銀表面に出る程度) II の AgE₂ の FC₂ 内は酸素 1/5 氣壓のままとしておく。

すると I II 電位差は直ちに急激に + 方向に變化し、第2圖(d)に示す如く 10 分にして +100m.v. に達してゐる。この結果より今までは I の熔融銀中には酸素は飽和するに到つてゐなかつたことが解る。

(e) 次に I には酸素ガスを激しく吹き込んだまま II の熔融銀の上部に II の FC₁ を浸す如くして軽く酸素ガスを熔融銀中に吹き込む。(酸素の小氣泡が3秒間1個の割で熔融銀表面に出る程度) かくすることによつて I II の電位差は一方向に變化するべきである。

第2圖(e)に示す如く直ちにその電位差は +110mv. より +70mv. まで下り尙時間と共に漸次一方向に變化してゐる。

この結果により約 240 分を経て 1500°C もに於て空氣中に熔融銀を置いたのみでは酸素を飽和せしめ得ないことが解る。

(f) 次に I II 何れも FC₁ を熔融銀の底まで入れて酸素を激しく吹き込む (酸素の小気泡が 3 秒間に 5 個の割で熔融銀の表面に出る程度) かくすれば II の熔融銀中の酸素の濃度が高まるに従つて I II の電位差は一方向に向ひ且つその絶対値は小になり兩者の酸素の活動度が等しくなれば電位差は零となるべきである。又もし上述の程度の酸素の吹き込み方では熔融銀電極としては不十分であれば I II の電位差は尙残る筈である。

第 2 圖(f) はこれらの実験結果を示すものである。即ち II にも激しく酸素ガスを吹き込み始めると同時に I II の電位差は一方向に向ひ、その絶対値も小となり、約 30 分後には零 (±2m. v.) となつて、この I II の電位差が零のまま 30 分を経つても変化がない。

C) 要約

以上の結果を綜合すれば次の如くである。

熔融銀電極 I | 熔融鋼滓 | 熔融銀電極 II

なる電池を組み立て熔融銀電極自體の不同によつて如何程の電位差を生ずるかを調べた所、絶えず熔融銀中の酸素が過飽和になる如く酸素ガスを熔融銀中に吹き込んで居れば上記 I II の熔融銀電極自體の不同に依つて生ずる電位差は ±2m. v. の範囲内で零となる。従つて本熔融銀電極を熔融鋼滓の酸化ポテンシャルを測定する際の標準半電池として用ひ得ることが解つた。

尙この豫備実験は数回行つたが同じ結果であつた。

III 本 實 験

白金電極 | 熔融鋼滓 | 熔融銀電極

なる電池による熔融鋼滓の酸化ポテンシャルの測定

A) 実験装置並びに実験操作。

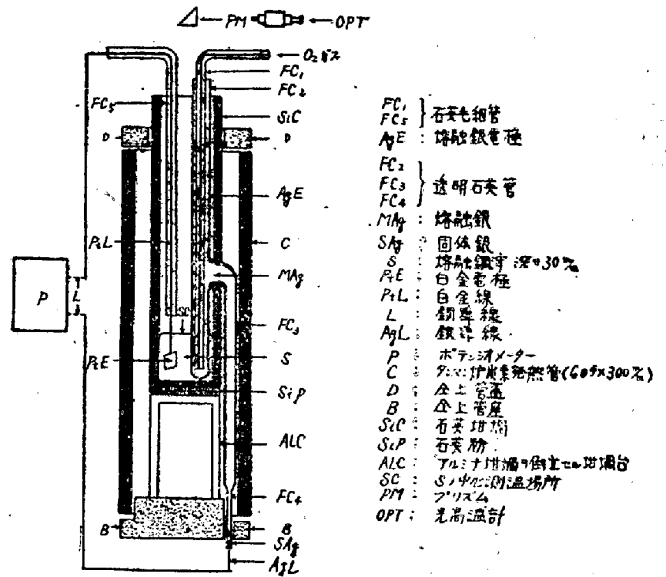
第 3 圖は上述の如く絶えず酸素を過飽和せしめた熔融銀電極を用ひて熔融鋼滓の酸化ポテンシャルの測定をなす実験装置を示す略圖であつて。

白金電極 | 熔融鋼滓 | 熔融銀電極

なる電池を形成してある。而して熔融鋼滓の酸素の活動度を變化せしめそれに應じてこの電池の電位差が可逆的に變化するや否やを確かめんとしたものである。次に第 3 圖に就て説明する。

豫備実験の場合と同じくタンマン爐炭素熱管 C の底 B (イソライト煉瓦製) の上にアルミナ坩堝 ALC を倒立して置いて臺とし、その上に石英粉末 SiP を敷き、その上に石英坩堝 SiC を置いて SiC 中の熔融鋼滓 S が C の中央部に來る如くする。石英坩堝 SiC の頭は C の蓋 D (イソライト煉瓦製) を貫いて爐外に出してあり、SiC 中には熔融銀電極 AgE を熔着してある。この熔融銀電極 AgE の構造並びにその調整結線等の方法は豫備実験の場合と全く同様である。

第3圖 白金電極 | 熔融鋼滓 | 熔融銀電極
なる電池による熔融鋼滓の酸化力測定装置



タンマン爐の昇温を始め、SiC 中の鋼滓が熔融し、實驗温度に達すれば 熔融鋼滓 S (深さ約 25m/m) 中に第 1 報に用ひた白金電極 PtE を浸し、PtE の尖端と SiC の底表面との間隔が 5mm 開く如く設置する。

この場合の實驗に用ひた酸性鋼滓試料の化學成分並びにその調整方法、實驗温度の測定並びにその調節方法等は豫備實驗の場合と全く同様である。

尙この場合には白金電極より導線を通じて熔融銀電極の方に電流の流れる場合を + としその逆方向に流れるときを - とした。従つて熔融鋼滓の酸化ポテンシャルが大になれば、電位差は + の方向に増加するべきであり、逆に小になれば電位差は - の方向に増加する筈である。

電位差の測定は常に 1500°C に於て行ひ、この温度に達する迄は石英坩堝 SiC 中に石英管を入れその尖端が鋼滓表面上約 20mm の所に來る如くしてこの管によつて SiC 中に窒素ガスを緩く送つておく。而して電位差の測定開始後熔融鋼滓の酸素の活動度に變化を與へるために SiC 中の酸素壓を變化せしめるときもこの管によつた。

B) 實驗結果

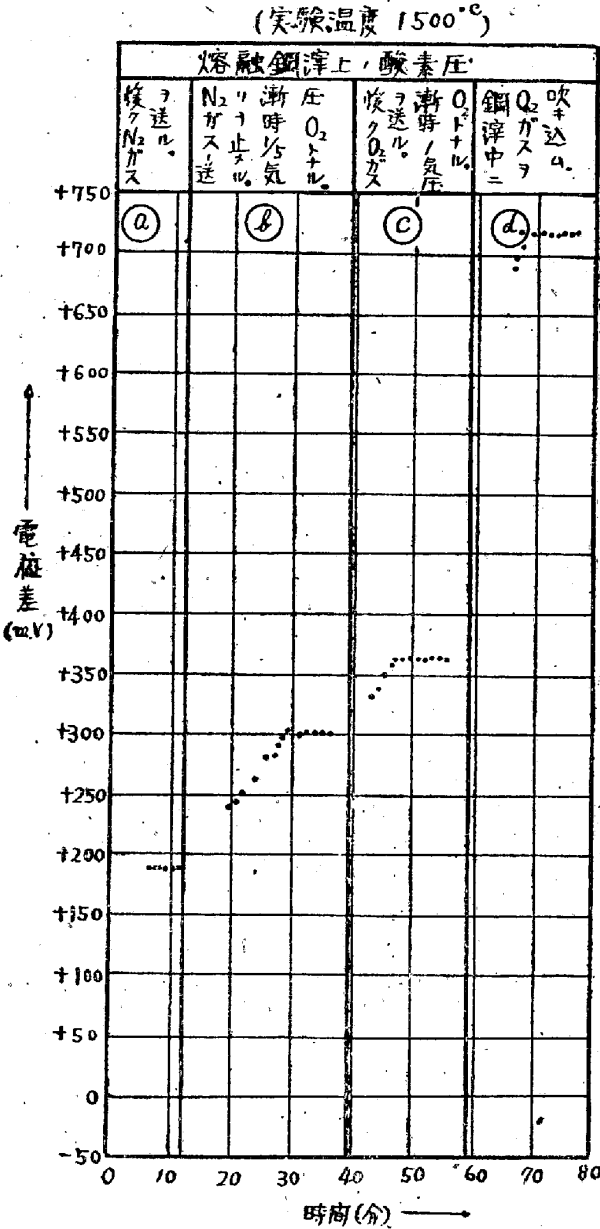
上述の方法により熔融鋼滓の酸化ポテンシャルの變化に應じて

白金電極 | 熔融鋼滓 | 熔融銀電極

なる電池の電位差が可逆的に變化するや否やを確かめた結果は第 4 圖(a)(b)(c)(d) に示す通りである。尙本圖に於ては熔融鋼滓中に白金電極を浸した時を以て時間の起點としてある。

(a) 前述の如くタンマン爐の昇温を開始してより熔

第4圖 白金電極 | 熔融鋼滓 | 熔融銀電極
 此電池、電位差測定に依り、熔融鋼滓、
 酸化力変化の測定結果



融銀電極の調整を終へ、熔融鋼滓表面の中心の温度が実験温度たる 1500°C に達する間石英坩堝 SiC 中の鋼滓上には常に緩く窒素ガスを送つてゐるのであるが第4圖 (a) はこの状態に於て鋼滓が実験温度に達した後に測定した電位差を示すものである。

即ち白金電極を熔融鋼滓に浸した後約6分で測定を始めかゝる状態に於ては 190m.v. の電位差を示してゐる。

(b)次に上述の石英坩堝 SiC 内に窒素ガスを送ることを中止すると、熔融鋼滓上は徐々に窒素ガスの気圧を減じ大氣の酸素壓即ち酸素 1/5 氣壓となり、鋼滓

中の酸素の活動度は前より大となり、電位差は十の方向に増加する筈である。

第4圖 (b) はこの變化を示すもので窒素ガスを送ることを中止してより電位差は徐々に高まり 18 分後に 300m.v. となつて停止して居る。即ち 18 分後に石英坩堝内の酸素壓が完全に大氣壓と同じくつたものである。

(c) 次に熔融鋼滓上に緩く酸素ガスを送り石英坩堝 SiC 内の酸素壓を 1 氣壓とすると電位差は更に高まる筈である。

第4圖 (c) はこの變化を示すもので、酸素ガスを送り始めてより電位差は高まり始め 8 分後に 365m.v. に達して停止してゐる。

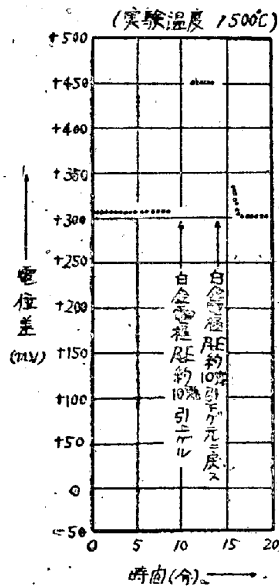
(d) 更に上述の酸素の吹込管を熔融鋼滓中に突込み熔融鋼滓中に酸素を泡立たしめると熔融鋼滓の酸素の活動度は著しく高まりそれに應じて電位差も著しく高まる筈である。

第4圖 (d) はこの模様を示すもので、電位差は 720 m.v. に達してゐる。

以上 (a)(b)(c)(d) の如き實驗は數回之れを行つたのであるが、何れも全く同様の變化をなし、然かも SiC 中に窒素ガスを送ることを中止した以後に於ける電位差はその絶対値にも大差なかつた。

次に石英坩堝 SiC 内に窒素ガスを送つてをき、次いでこれを中止して SiC 内の酸素壓を 1/5 氣壓とした時熔融鋼滓中の酸素の活動度は鋼滓表面に近い程大きく坩堝の底に近い程小なることが考へられる。これ

第5圖 熔融鋼滓中、白金電極位置變化に依り、電位差變化の測定結果
 但し、O₂ 氣圧 = 1/5



に關しては既に第1報に於て實驗したのであるが今回も全く同じことを行つてみた。

第5圖はその實驗結果を示すものであり、本圖より明かなる如く熔融銀電極を用ひることによつて鋼滓相の深さの相異による鋼滓中の酸素の活動度の相異をも測定し得ることが解る。

即ち酸素 1/5 氣壓の下に於て白金電極を石英坩堝の底近くまで入れたとき 305 m.v. を與へてゐた電位差が白金電極を約 10mm 引き上げて鋼滓表面近くに位置せしめると、電位差は 450

m.v. となる。而して該電極を 10mm 下げて再び元の位置に戻せば 450m.v. となり元の電位差を與へる。

C) 要約

以素の結果を綜合すれば次の如くである。

酸素を飽和せる熔融銀電極を標準半電池とし白金電極を以て

白金電極 | 熔融鋼滓 | 熔融銀電極

なる電池を組立て、その電位差を測定すればそれは全く熔融鋼滓中の酸素の活動度の變化に應じて可逆的に變化することを確かめる方法によつて熔融鋼滓の酸化ポテンシャルを測定し得ることが解つた。

IV 結論

煉鋼の精鍊に最も大きな意義を有するものは熔融鋼滓の酸化ポテンシャルである。よつて酸素を飽和せる熔融銀を標準半電池とし白金電極を以て

白金電極 | 熔融鋼滓 | 熔融銀電極

なる電池を組立てその電位差を測定することによつてこの熔融鋼滓の酸化ポテンシャルを測定することを企てた。

而して先づ第 1 報に於て白金電極を用ひた場合その不同によつて測定した電位差に不同 (± 15 m.v.) を生ずべきことの免れないことを確かめたが、又本報告に於て

は酸素を飽和せる熔融銀電極はこの電位差に殆んど不同を生ぜず標準半電池として申分ないことを確かめた。

即ちかかる電池の電位差の測定値は白金電極に避けられない不同による 25mv の誤差の範圍内で可逆的に熔融鋼滓の酸化ポテンシャルを與へることを知つたのである。

而る後上述の電池に於て熔融鋼滓の氣相の酸素の分壓を變化せしめ、それに應じて生ずるその酸化ポテンシャルの變化を可逆的に測定し得ることを確かめたのである。即ちその酸化ポテンシャルの變化に應じて、その電位差は 1500°C に於て 200~700mv の廣範圍に亘つて變化し ± 25 mv の誤差は全く無視し得る程度であることが解つた (しかしこの白金に附隨する ± 25 m.v. の不正確も白金の代りに熔融銀電極を使へば避けることが出来る筈である。)

即ちかかる方法によつて熔融鋼滓の酸化ポテンシャルを測定し得ることを實驗的に證明したものである。

本實驗の遂行に當り扶桑金屬工業株式會社製鋼所の幹部の方々に、賜つた御理解と御援助とに對し厚く御禮申し上げます、又本研究は恩師京都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よつて成つたものであります、茲に謹んで滿腔の謝意を表し奉ります。(昭 23. 6 月寄稿)

北海道産鑄物砂の研究並に 小型鉄鑄物の鑄肌改良に関する二、三の實驗 (I)

(日本鐵鋼協會第 33 回講演大會講演、昭. 22. 4. 於東京)

前 川 靜 彌*

STUDY ON FOUNDRY SAND IN HOKKAIDO

AND

THE EXPERIMENT FOR IMPROVEMENT OF SKIN-SMOOTH OF IRON
CASTING (Report I)

Shizuya Maekawa

Synopsis : After the chemical, physical and microscopic investigations on some foundry sands in Hokkaido, the author found the most appropriate mixing ratio of sand. The outline of the experiments is as follows:

- (1) Chemical components; silica is less, felspar and clay are more, therefore, its refractoriness is low.
- (2) Fineness ; sand-grade is less and silt-grade is more.
- (3) Grain size; globulars are scarce generally.
- (4) Mixing of sand; green sand 50%, silica powder 30% and sea sand 20%.

* 日本製鋼所室蘭製作所研究部