

熔融鋼滓の酸化力に関する研究 (III)

(昭和 24 年 4 月本會講演大會講演)

大 中 都 四 郎*

STUDY ON THE OXIDING POWER OF MOLTEN SLAG

Toshiro Onaka

Synopsis:—

In the second report, the oxidising power of molten slag was measured by measuring the potential difference of the cell "Pt | molten slag | Ag-O₂"

However, when Pt is used as electrode, there occurs error of ± 25 m.v. So in this third report the potential difference of the cell "Ag | molten slag | Ag" was measured.

The oxidising power of the molten slag of the cell "Ag | molten slag | Ag-O₂" was changed by the addition of Fe₂O₃ powder or C powder, and according to this change of oxidising power of slag, the measured potential difference of this cell reversively changed.

To our interest, the same results are obtained by measuring the potential difference of the cell "Ag | molten slag | Ag-H₂"

I 緒 言

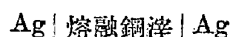
熔融鋼滓の酸化力、即ち酸化ポテンシャルを測定せんとして、第2報²⁾に於いては



なる電池を組立て、こゝに於ける熔融鋼滓の酸素の活動度を變化せしめて、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實驗的に明かにした。

しかし乍ら、この場合 Pt を電極として用いることは既に第1報¹⁾に於いて述べた如く、Pt 自體の不同によつて ± 25 m.v. の誤差を生ずる。そしてこの過程の僅少の酸化ポテンシャルの差異も亦問題となり得る場合が考えられる。即ち例えば熔融鋼滓中の FeO 量が少量變化した場合の酸化ポテンシャルの變化の如きである。故にかゝる電極自體に起因する誤差を小にすることが必要となる。

この目的のためには熔融銀電極を用いれば ± 2 m.v. の誤差範囲内で測定が可能であることは既に第2報¹⁾に於いても述べた所である。本報告に於いては



なる電池を組立て、しかも熔融鋼滓に少量の Fe₂O₃ を添加して、そ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 Ag | 熔融鋼滓 | Ag-O₂ なる電池による 熔融鋼滓の酸化ポテンシャルの測定

A) 實驗装置並びに實驗操作

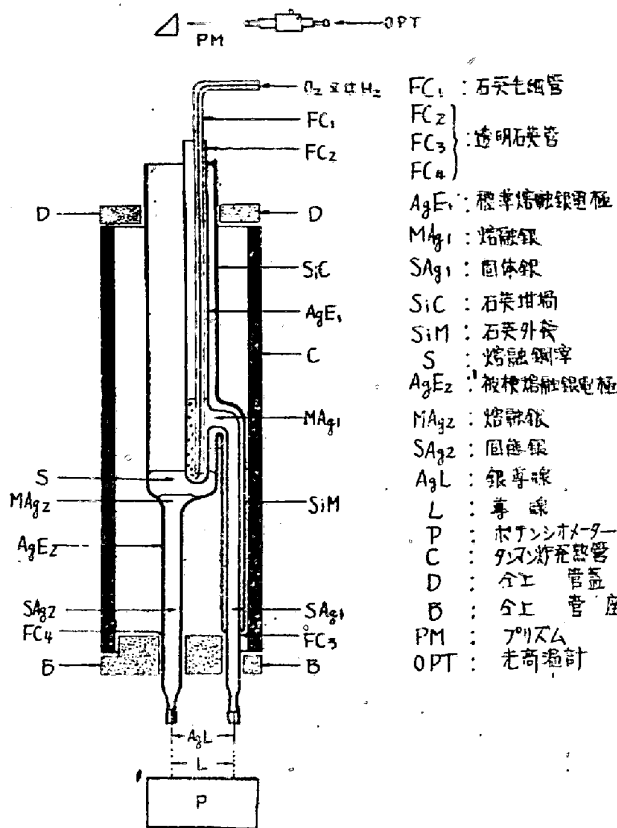
第1圖は

被檢熔融銀電極 | 熔融鋼滓 | 標準熔融銀電極
なる電池を形成するものである。この實驗装置並びにその實驗操作方法は前報に於いて説明した所と大差はない。次に異なる點のみを説明する。

石英坩堝 SiC の底部に熔融銀 MAg₂ を溜めて被檢熔融電極 AgE₂ を形成し、MAg₂ は爐底の低温部で固體銀 SAg₂ に、更に爐外で銀導線 AgL に接続する。この様に坩堝自體が電極となつているためにこれと標準熔融銀電極 AgE₁ とが短絡することを防ぐために AgE₁ と AgE₂ とは SiC に熔着した外套 SiM によつて爐底の低温部で接着する如くしてある。又かくして石英坩堝内はタンマン爐内の氣相から遮斷してある。

タンマン爐を昇温せしめて熔融銀の充填を終れば、標準電極 AgE₁ の熔融銀 MAg₁ には O₂ (又は H₂) を、被檢電極 AgE₂ の熔融銀 MAg₂ には十分 H₂ を導入せしめる。しかる後、次の如き酸性鋼滓を MAg₂ 上に添加熔融せしめる。そして實驗温度 1500°C に達した後、電位差の測定を開始するのである。電位差の測定は被檢

* 新扶桑金屬工業株式會社製鋼所技術部



第1圖 被檢熔融銀電極|熔融鋼滓|標準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装置

| SiO ₂ | FeO | MnO | CaO |
|------------------|-------|-------|------|
| 66.40 | 15.24 | 12.95 | 5.01 |

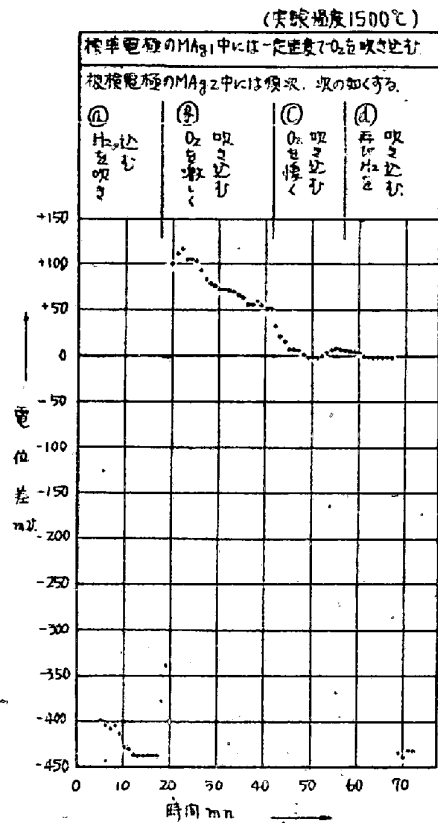
電極 AgE₂ から標準電極 AgE₁ に導線を通じて電流が流れる場合を+, 逆に流れる場合を-とした。従つて被檢電極, 即ち熔融鋼滓の酸化ポテンシャルが高まれば電位差は+の方向に増加し, 逆に小になれば電位差は-の方向に増加するべきである。

B) 實驗結果

i) 鋼滓を添加しない場合の空試験結果

第2圖は鋼滓を添加せずして標準電極 AgE₁ と被檢電極 AgE₂ との間の電位差を測定した結果である。

即ち AgE₁ の MAg₁ 中には常に一定速度で O₂ を吹き込み, AgE₂ の MAg₂ の酸素の活動度を順次變化せしめて電位差を測定したのである。この場合第1圖に示す如く AgE₁ と AgE₂ とは電氣的に絶縁されているにもかかわらず常に電位差を生ずるのは眞に興味ある現象であるが, その理由は明かでない。唯第2圖 (a) に示す如く MAg₂ に H₂ を吹き込んだ直後白金線を AgE₁ と MAg₂ との中間の空間に挿入すると, この白金線と AgE₁ との間には +420m.v. (白金線から AgE₁ に導線を通じ



第2圖 Ag-O₂ を標準電極とした場合の空試験結果

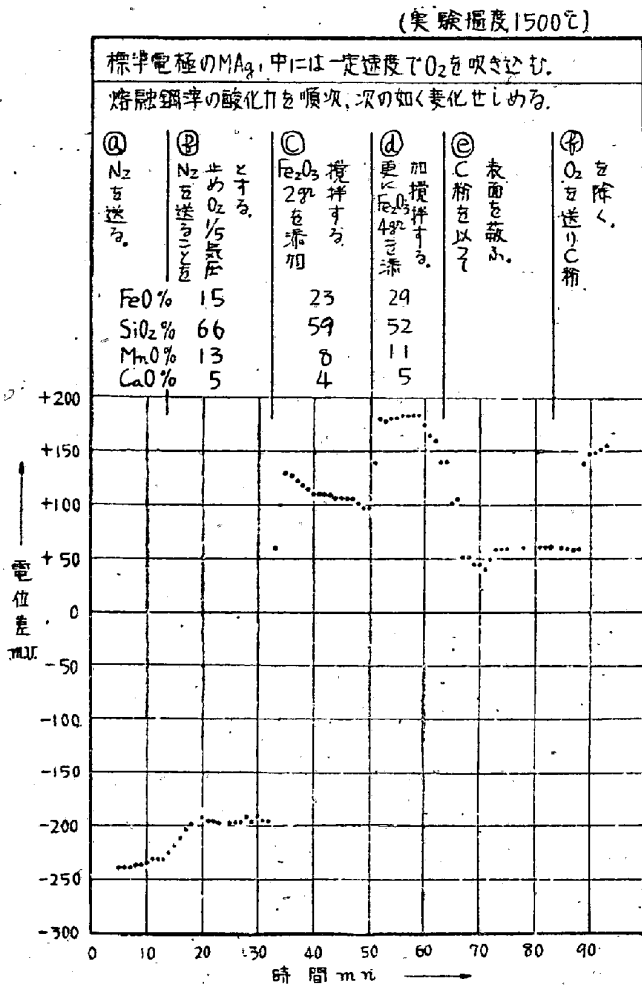
て電流が流れるときを+とする)の電位差を生ずるが, 白金線と MAg₂ との間には -12m.v. (MAg₂ から白金線に導線を通じて電流が流れる場合を+としてある)の電位差しか生じない。

さて第2圖 (a) は上述の如く MAg₂ に H₂ を吹き込んだ場合で -440m.v. の電位差を生じている, (b) は MAg₂ 中に激しく O₂ を吹き込んだ場合, (c) は緩く O₂ を吹き込んだ場合の電位差である。これを以つてみると AgE₁ と AgE₂ との両者に O₂ を吹き込む場合でも両者の電位差は必ずしも零とはならず O₂ の供給の仕方では電位差を生ずることが解る。故に AgE₁ を標準電極とするためには O₂ の吹き込み速度は常に一定であらねばならぬこととなる。(d) は MAg₂ 中に再び H₂ を吹き込んだ場合で, 吹き込み始めてから約 10min を経て (a) と同様の電位差を與えるに到つている。

ii) Ag 熔融鋼滓 Ag-O₂ なる電池の電位差測定結果

第3圖は Ag 熔融鋼滓|Ag-O₂ なる電池の標準電極 AgE₁ の MAg₁ 中には一定速度で O₂ を吹き込みつゝ, 熔融鋼滓の酸化力を順次變化せしめたときの電位差測定結果である。

先ず鋼滓を添加する前に十分 MAg₂ 中に H₂ を吹き込み, しかる後に前述の鋼滓 20gr を添加してこれを熔



第3圖 Ag|熔融鋼滓|Ag-O₂なる電池の
電位差測定結果

融し測定を行う。(a)は熔融鋼滓上をN₂ 1気圧とし、(b)は1/5気圧O₂とした場合の電位差である。その変化は明かに電位差の上に現われている。(c)はここに2grのFe₂O₃を添加攪拌したときの電位差で、そのときの鋼滓の組成も示してある。(d)はここに更に4grのFe₂O₃を添加した場合である。この場合Fe₂O₃の添加後8mnで電位差の減少が現われているが、これはFe₂O₃が飽和したためと思われる。このときの鋼滓の組成は図に示す通りである。次に(e)に示す如くこの熔融鋼滓の表面をC粉を以つて蔽うと電位差は著しく減少する。しかしO₂を送つてこのC粉を燃焼除去せしめると(f)に示す如く電位差は再び増加する。

III Ag 熔融鋼滓|Ag-H₂なる電池による 熔融鋼滓の酸化ポテンシャルの測定

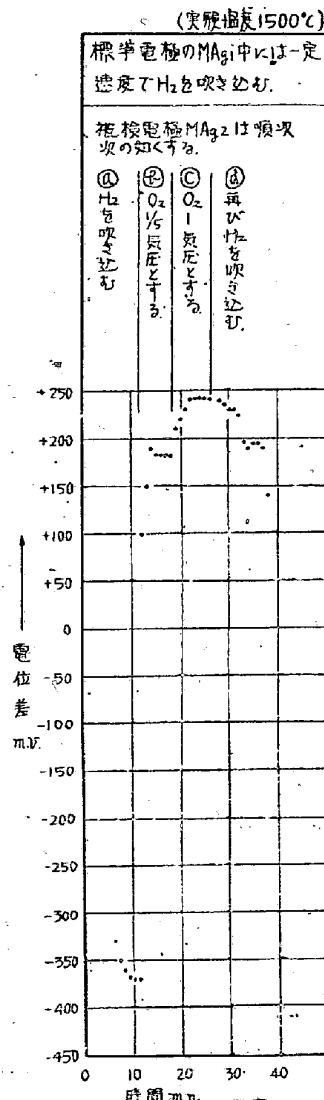
第II節の如く熔融銀中にO₂を吹き込んでも標準電極となり得るならH₂を吹き込んだ場合は如何と云うことを考えて次の実験を行つてみた。

A) 実験装置並びに実験操作
この場合の実験装置も第1圖に示したものと全く同様であり、その操作方法も前節に説明した通りである。唯標準電極AgE₁の熔融銀M_{Ag}1中にO₂の代りにH₂を吹き込むだけである。

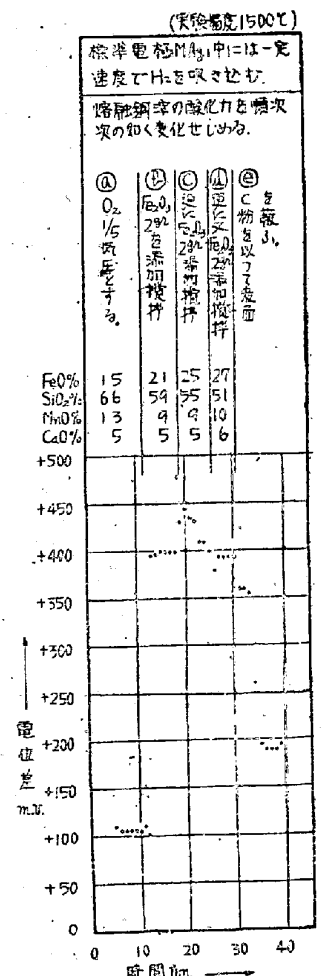
B) 実験結果

i) 鋼滓を添加しない場合の空試験結果

第4圖は鋼滓を添加せずして標準電極AgE₁のM_{Ag}1中には常に一定速度でH₂を吹き込みつゝ且つ被検電極AgE₂のM_{Ag}2の酸素活動度を次の如く變化せしめて、兩者間の電位差變化を測定したものである。



第4圖 Ag-H₂を標準電極とした場合の空
試験結果



第5圖 Ag 熔融鋼滓|Ag-H₂なる電池の電
位差測定結果

(a)はM_{Ag}2中にもH₂吹き込んだ場合であるが不思議なことにはこの場合も-370m.v.の電位差を興えている。(b)(c)はそれぞれM_{Ag}2上のO₂の気圧を1/5、

1とした場合である。(d)は $M\text{Ag}_2$ 中に再び H_2 を吹き込んだ場合で略(a)と同様の電位差を與えている。

ii) $\text{Ag}|\text{熔融鋼滓 Ag-H}_2$ なる電池の電位差測定結果第5圖は標準電極 AgE_1 の $M\text{Ag}_1$ 中には一定速度で H_2 を吹き込みつゝ熔融鋼滓の酸化力を順次變化せしめてその電位差の變化を測定した結果である。

(a)は熔融鋼滓上を O_2 1/5 氣壓とした場合であり、(b)はこれに 2gr の Fe_2O_3 を添加攪拌したときの電位差を示す。(c)はこれに更に 2gr の Fe_2O_3 を添加したとき、(d)は更に又 2gr の Fe_2O_3 を添加したときの電位差を示すものである。これら各々の場合の鋼滓の組成は圖中に示す通りであるが、(c)に於いて電位差が減少し、(d)に於いてその變化を示さないのは Fe_2O_3 が既に飽和したためと思われる。(e)は熔融鋼滓の表面を C 粉で蔽つた場合で電位差は著しく減少している。

IV 結 言

$\text{Ag}|\text{熔融鋼滓 Ag-O}_2$

$\text{Ag}|\text{熔融鋼滓 Ag-H}_2$

なる2種の電池を組立てその何れもが熔融鋼滓の酸化力の變化に従つて測定電位差が可逆的に變化することを確めたものである。しかもこの場合電極自體の不同に基く誤差は $\pm 2\text{m.v.}$ に過ぎないのである。

この實驗の遂行に當り絶えず御懇篤なる御指導と御鞭撻とを賜つた恩師京都大學理學部教授佐々木申二博士に滿腔の謝意を表し奉ります。(昭, 24, 5 月寄稿)

文 獻

- 1) 鐵と鋼 第 30 年 昭和 19 年 第 3 號 62 頁
- 2) 鐵と鋼 第 34 年 昭和 23 年 第 12 號 9 頁

普通銑を原料とする低磷銑の製造法に就いて (第 III 報)

(昭和 24 年 4 月日本鐵鋼協會講演大會講演)

澤村 宏*・盛 利貞**・櫻田 誠夫***

MANUFACTURE OF THE LOW-PHOSPHOR PIG FROM THE ORDINARY PIG IRON (III)

Hiroshi Sawamura, Toshisada Mori and Nobuo Sakurada

Synopsis:—

About 3.5t molten pig melted by the open type electric furnace were poured into the Heroult type electric furnace in which the oxidizing slag was preliminarily melted.

Dephosphorization and decarburization of the pig were investigated about three kinds of slags. The slag composition, refining temperature and refining time suitable for the manufacture of the special class low-phosphor pig iron were determined.

(I) 緒 言

先に著者等の 1 人は第 I 報¹⁾に於て普通銑を原料とする低磷銑の製造法に關する基礎的原理を發表し、第 II 報²⁾に於て低磷銑の精鍊に適する鐵滓成分の分野を推定し、更に進んで中間工業的製造實驗結果を發表した。今回は従來の研究により得られた經驗に基いて實際工業的製造實驗を實施し低磷銑の現行規格^{****}に於ける 1 號銑

* 京都大學教授 ** 京都大學助教授

*** 日銑工業株式會社技師

程度の銑鐵は比較的容易に製造し得ることを確認したので此の結果に就いて報告する。

(II) 實驗設備並に實驗方針

開放型低爐式電氣爐 (以下 1 號爐と稱する) により粒

| 規格\% | C | P | Si | Mn | S | Cu |
|------|------|--------|------|------|--------|-------|
| 特 號 | >3.2 | <0.025 | <2.5 | >1.0 | <0.025 | <0.15 |
| 1 號 | >3.0 | <0.030 | <2.5 | >0.8 | <0.030 | <0.20 |
| 2 號 | >2.8 | <0.045 | <2.5 | >0.8 | <0.040 | <0.25 |