

IV. 塩基性平炉鋼滓についての実測例

塩基性平炉鋼滓についての実測例を Table. 1 (省略 会場掲示) に示す。本表から本法が正確度および迅速性の両面で充分満足できることが判ろう。

V. 本測定法の特長

1) 測定所要時間が短縮される: 従来の迅速判定法による場合は測定所要時間が 15 分以上であるが本法による場合は 10 分以内である。

2) 個人誤差が少ない: 従来の迅速化学分析法による場合は MnO 含有量により Σ CaO% の測定値に個人誤差が多い。然るに本法による場合は殆ど個人誤差がない。

3) 分析費の節約ができる: 本法は試料粉碎装置, 自動攪拌装置, 特製遠心分離管および pH メーター等の設備を要するが pH 測定には何等薬品を使用せず蒸留水のみにてよい。また珪酸定量には若干の薬品を必要とするが従来の分析費の約 1/10 程度にてよい。

VI. 結 言

当社で“slag control”に全面的に応用している塩基性平炉鋼滓塩基度迅速測定方法 (pH および珪酸測定による) 決定の経緯を説明するとともに応用例, 特長等について説明した。(文献省略)

(117) 塩基性平炉鋼滓塩基度迅速測定法について (II)

(pH および珪酸測定による)

Rapid Determination Method of Basic Open-Hearth Slag Basicity. (II)

(By pH and SiO₂ Determination)

T. Shimose, et alii.

神戸製鋼所 製鉄部 松浦 実・小谷 鷹雄

〃 研究部 工〇下 瀬 高明

I. 緒 言

前報において塩基性平炉鋼滓塩基度迅速測定方法 (pH および珪酸測定による) の決定経緯および応用例について説明したが本報ではさらに塩基性平炉鋼滓の塩基度に関して指数および鋼滓化学組成と CaO/SiO₂ との関係を検討したので報告したい。

II. 塩基性平炉鋼滓塩基度に関する二三の考察

前報で説明したような pH および珪酸測定より塩基度を決定する方法についての考察を以下述べたい。

(i) CaO/SiO₂ と pH 指数との関係 W.O. Phillips, A. H. Jolly, Jr 両氏の実験結果によつても明

らかなるごとく pH 指数のみから CaO/SiO₂ を判定するには誤差がはなはだ大きく実際現場的に使用できない。Fig. 1 (省略) に示すごとく pH 指数が同一の場合 CaO/SiO₂ に 2.2~4.4 程度の偏倚が見られた。また CaO/SiO₂ が同一の場合 pH 指数に 11.1~11.6 程度の偏倚が見られる。

(ii) 鋼滓化学組成および pH 指数と CaO/SiO₂ との関係

1) CaO および pH 指数と CaO/SiO₂ との関係: CaO および pH 指数と CaO/SiO₂ との関係を Fig. 2 (省略) に示した。図からこれ等の間には明瞭な関係が認められないことが分る。

2) Σ Fe, FeO および pH 指数と CaO/SiO₂ との関係: Σ Fe, FeO および pH 指数と CaO/SiO₂ との関係を Fig. 3, 4 (省略) に示した。図からこれらの間には明瞭な関係が認められないことが分る。

3) MnO および pH 指数と CaO/SiO₂ との関係: MnO および pH 指数と CaO/SiO₂ との関係を Fig. 5 (省略) に示した。図からこれらの間には明瞭な関係が認められないことが分る。

4) SiO₂ および pH 指数と CaO/SiO₂ との関係: SiO₂ および pH 指数と CaO/SiO₂ との関係を前報 Fig. 6 に示した。図からこれらの間には明瞭な関係が認められ SiO₂ および pH 指数が既知であれば CaO/SiO₂ を求めることができる。すなわち同一扇形領域中の点は ± 0.2 の誤差範囲内で同一塩基度を示し他の鋼滓化学組成には殆ど影響されないことが知られる。すなわち前報で説明したごとき要領で SiO₂ 含有量および pH 指数を求め前報 Fig. 7 に示すような標準図を参照して塩基度を求めることができる。

(iii) 塩基性平炉鋼滓塩基度に関する二三の考察: 前章迄に前報で報告した塩基性平炉鋼滓塩基度迅速測定方法 (pH および珪酸測定による) の標準図決定根拠を説明したが本章では塩基性平炉鋼滓塩基度について本測定法に関連する二三の問題を考察し度い。塩基性平炉鋼滓の塩基度表示法には古来種々の形式がある。これ等の中から代表的なものを選び塩基性平炉鋼滓塩基度と浸出液の pH 指数との関連性を求めると共に pH 指数を決定する因子が何であるかについて述べ度い。

1) CaO/SiO₂ と pH 指数との関係: R. Back が提唱した CaO/SiO₂ は最も広く一般に使用されている塩基度表示法である。CaO/SiO₂ と pH 指数との関係は前掲の Fig. 1 に示す如く塩基度が低い場合は差程でないが塩基度が高い場合は誤差が甚だ大きく pH 指数が同

一の場合 CaO/SiO_2 に 2.2~4.4 程度の偏倚が見られまた CaO/SiO_2 が同一の場合 pH 指数に 11.1~11.6 程度の偏倚が見られる。

ロ) $\text{CaO}/\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ と pH 指数との関係: $\text{CaO}/\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ と pH 指数との関係は Fig. 6 (省略) に示すごとく前項イ) の場合と同様で塩基度が高い場合に相当の偏倚が認められる。

ハ) $\text{CaO}/\text{SiO}_2 + 0.634 \text{P}_2\text{O}_5$ と pH 指数との関係: $\text{CaO}/\text{SiO}_2 + 0.634 \text{P}_2\text{O}_5$ と pH 指数との関係は Fig. 7 (省略) に示すごとく前項イ) の場合と同様で塩基度が高い場合に相当の偏倚が認められる

ニ) $\text{CaO} - 1.18 \text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ と pH 指数との関係: $\text{CaO} - 1.18 \text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ と pH 指数との関係は Fig. 8 (省略) に示すごとく前項イ) の場合と同様で塩基度が高い場合に相当の偏倚が認められる。

ホ) $\text{CaO} - 1.86 \text{SiO}_2 - 1.18 \text{P}_2\text{O}_5$ と pH 指数との関係: $\text{CaO} - 1.86 \text{SiO}_2 - 1.18 \text{P}_2\text{O}_5$ と pH 指数との関係は Fig. 9 (省略) に示すごとく前項イ) の場合と同様で塩基度が高い場合に相当の偏倚が認められ偏倚も相当大きい。

ヘ) $\text{CaO} - 0.93 \text{SiO}_2 - 1.18 \text{P}_2\text{O}_5$ と pH 指数との関係: $\text{CaO} - 0.93 \text{SiO}_2 - 1.18 \text{P}_2\text{O}_5$ と pH 指数との関係は Fig. 10 (省略) に示すごとく矢張り相当の偏倚が認められるが前記の各項と比較するときは可成り小さくなっている。以上は重量百分率による鋼滓塩基度と pH 指数との関係であつたがこの他にも二、三の表示法があるがこゝでは割愛して以下モル分率註1) による鋼滓塩基度と pH 指数との関係について考察して見ることとする。

註 1) 鋼滓は全分析を実施していないので実際モル分率より若干大きな値となるが以下の各項目には大した誤差とはならない。

ト) CaO/SiO_2 と pH 指数との関係: CaO/SiO_2 と pH 指数との関係は Fig. 11 (省略) に示すごとく矢張り相当の偏倚が認められ重量百分率で表示した CaO/SiO_2 の場合と同様の傾向である。

チ) $\text{CaO} - 3 \text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ と pH 指数との関係: $\text{CaO} - 3 \text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ と pH 指数との関係は Fig. 12 (省略) に示すごとく塩基度が高い場合に相当の偏倚が認められる。

リ) $\text{CaO} - 4 \text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ と pH 指数との関係: $\text{CaO} - 4 \text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ と pH 指数との関係は Fig. 13 (省略) に示すごとく塩基度が高い場合に相当の偏倚が認められる。なおモル分率による鋼滓塩基度の表示法にはこの他にも二、三の方法があるがこゝでは割愛し前報 Fig. 7 に示した SiO_2 および pH 指数と CaO/SiO_2 との関係についてさらに二、三の関係をつきに考察して見ることとする。

ヌ) CaO および SiO_2 と pH 指数と

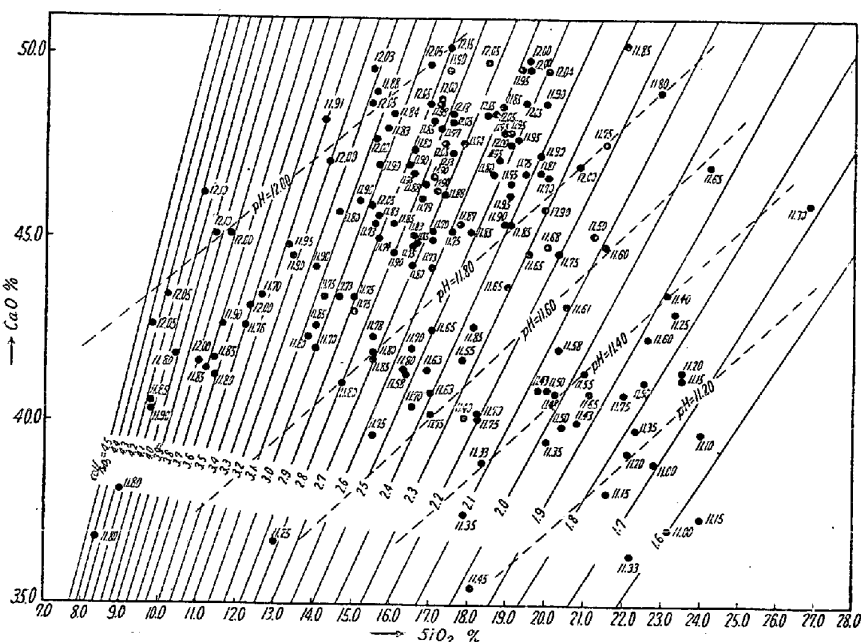


Fig. 14. Effect of CaO and SiO_2 upon pH value

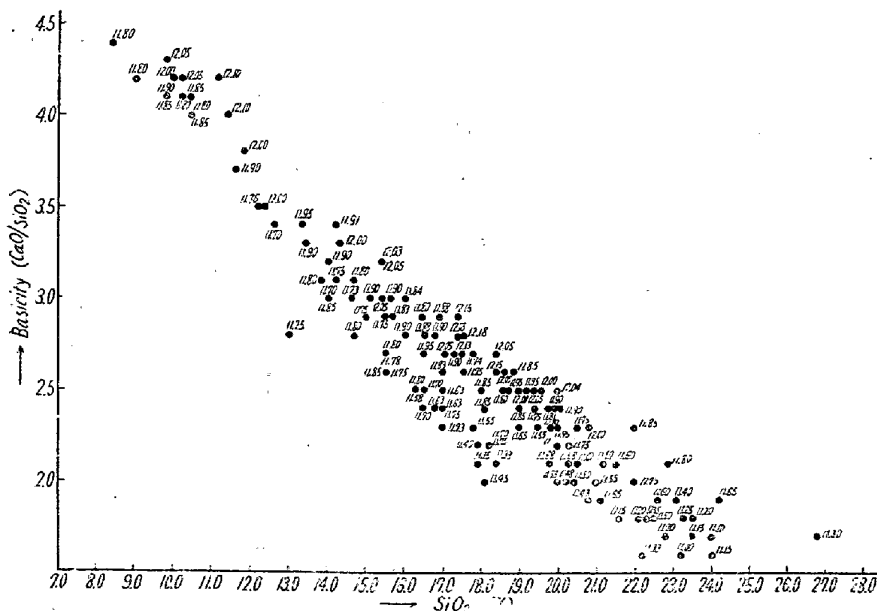


Fig. 15. Effect of SiO_2 content and basicity (CaO/SiO_2) upon pH value

の関係：CaO および SiO₂ と pH 指数との関係は Fig. 14 に示すごとくであり CaO および SiO₂ に対して等 pH 指数範囲は点線で示したとき範囲となる。

ル) SiO₂ および塩基度 (CaO/SiO₂) と pH 指数との関係：SiO₂ および塩基度 (CaO/SiO₂) と pH 指数との関係は Fig. 15 に示すごとくであり SiO₂ および塩基度 (CaO/SiO₂) と pH 指数との間に明瞭な相関関係が認められる。

III. 結 言

前報に引続いて塩基性平炉鋼滓塩基度迅速測定方法に関連して

(i) CaO/SiO₂ と pH 指数との関係

(ii) 鋼滓化学組成および pH 指数と CaO/SiO₂ との関係

を説明し SiO₂ および pH 指数と CaO/SiO₂ との間に明瞭な関係があることを明らかにし引続き塩基性平炉鋼滓塩基度に関連して若干考察を加え重量百分率にて表示せる CaO/SiO₂, CaO/SiO₂+P₂O₅, CaO/SiO₂+0.634 P₂O₅, CaO-1.18 P₂O₅/SiO₂, CaO-1.86 SiO₂-1.18 P₂O₅, CaO-0.93 SiO₂-1.18 P₂O₅, さらにモル分率にて表示せる CaO/SiO₂, CaO-3 P₂O₅/SiO₂, CaO-4 P₂O₅/SiO₂ と pH 指数との関連性を調査し高塩基度側に相当の偏倚が認められ CaO および SiO₂ と pH 指数, SiO₂ および塩基度 (Ca/SiO₂) と pH 指数との間に明瞭な相関関係が認められることを示した。

(註) 省略図面は会場にて掲示

(118) 迅速鉄鋼ガス定量法 (II)

—金属蒸着膜—

New Rapid Method for Determination of Gaseous Contents in Iron and Steel.

(III)

(On the Evaporated Film of Metals)

N. Yoneda.

日立製作所中央研究所 理 米 田 登

I. 緒 言

鉄鋼のガス成分を分析する際、試料よりガスを抽出する方法は真空熔融法が最も迅速な方法であるが、10⁻⁵ mmHg 程度の真空のもとで、黒鉛坩堝内にて 1300°C~1900°C に熔融した試料からは、目的の抽出ガスの他に金属の蒸気圧がこの温度ではかなり高いため絶えず金属蒸気が発生し、これが真空炉内の石英管内壁に蒸着膜を生成する。これら金属蒸着膜が試料より放出するガスの

一部を吸着して、ガス分析値に誤差を招くことが考えられる。これの現象については今迄二三の報告がある。例えば G. Thanheiser, E. Brauns は試料の Mn%が増すと、酸素分析値が小になる傾向があると報告している。また沢繁樹氏は Al が含まれると窒素の分析値が著しく小さくなり、これは金属蒸着膜の影響であると報告しており、吸着を起し易い成分を多量に含む試料を分析するときは、あらかじめ坩堝に純鉄を溶解し、その成分を稀釈して蒸気圧を減ずるか、または熔融温度を下げて蒸気圧を減ずるとよいと述べている。

しかし蒸着膜へのガスの吸着は、その金属膜の温度とか、ガスの分圧等により著しくその特性が異なると考えられるが、実際に真空容器の温度を 300°C 附近にすると吸着現象が少いという報告もある。一方放出したガスを捕集するポンプのガス捕集速度が蒸着膜のガス吸着速度より早ければ、これらの影響による分析値の誤差が少なくなるわけである。しかし以上の諸関係はまだはつきりしない点が多い。これ等を明らかにするため本研究を行った。

II. 真空炉内の温度分布

ガス抽出時における金属蒸着膜の温度を測定するため特別の装置を組立てた。(従来真空炉内の温度分布を測定した二三の報告があるが、いずれも容器の外側より表面温度計を用いて測定したものであつて、金属膜の真の温度を示しているかどうかは疑わしい) すなわち実際の分析装置の試料溶解部内に上下動の可能な Pt-Pt-Rh 熱電対が中心部および周辺部の二箇所封入してあつて、その熱接点は壁の内側に接しており、随所に壁に沿つて移動できるようになっている。これを用いて黒鉛坩堝が 1350°C, 1600°C, 1900°C の各温度の時、石英管内壁の温度分布を測定した結果は Fig. 1, Fig. 2 の通りであ

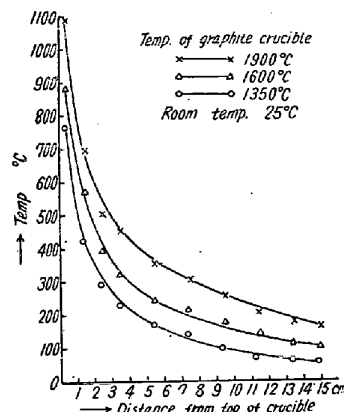


Fig. 1. Distribution of temp. at the center of silica tube.

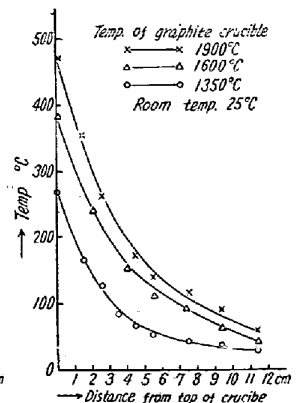


Fig. 2. Distribution of temp. on the inner wall of silica tube.