

なわち spoon 法は比較的鋼滓界面附近の熔鋼を採取することが多いが、bomb 法では鋼滓を巻込まぬよう出来るだけ鋼浴中に深く浸漬している。炉内鋼浴の酸化反応は鋼滓を介して行われるので [O] は一般に鋼滓界面附近が高値を示すことが多いであろう。この濃度差を調査するため図(省略)のごとき装置を装入機の先端に取付け炉中央の深さの異なる位置に浸漬して同時に 2 カの試料を採取した。今回の結果は上部が高く、平均 0.008% の差を示した。

IV. 結 言

Herty 法に対する分析試料採取方法につき検討した結果を要約すると、

1) Bomb 法では bomb 型がよく、Rudberg 型は試料が不健全となる恐れがあり好ましくない。

2) Spoon 法では spoon 内で kill する方法(Is 法)は空気酸化、鋼滓の影響を受け大きな誤差を与える。鑄型内 kill (Ic 法)の方が良い。したがって現行学振迅速法は当然改訂が考慮されるべきである。

3) Bomb 法の場合、型の予熱を行えばさしたる boiling は起らずその影響は大きなものではない。

4) 鑄型内 kill の spoon 法 (Ic 法) でも空気酸化の危険性があり C-gas シールして鑄込んだ場合は bomb 法 (Db 法) の値と一致した。

5) 試料採取位置は spoon 法は bomb 法より表面鋼滓に近いところで採取しており熔鋼の平均 [O] 値を代表する見方からいえば bomb 法の方がより実際に近い値がえられるといえる。

6) 以上の検討結果より bomb 型による採取方法が最も合理的であると判断される。しかし試料採取の実際操作は spoon 法がずっと容易で、次善の方法として鑄型内 kill の spoon 法 (Ic 法) の採用も充分考えられるところである。

文 献

- 1) 俵, 佐藤: 鉄と鋼, 26 (昭 15) 693, 鉄鋼化学全書下巻 380.
- 2) 小田: 学振 16 委ガス分析協議会 4245 (1956)
- 3) 学振: 鉄鋼迅速分析法
- 4) Brown & Larsen: Trans AIME 162 (1945) 712
- 5) 鶴野, 高橋, 国武: 富士製鉄技報 5 No. 4 (1956)
- 6) Discussion: J. of Metals Nov. (1952) 1165.
- 7) Gilbert u. Bailey: J. of Metals Dec. (1954) 1383

(49) 熔鋼中の酸素分析用試料採取法の研究

Studies on Sampling Methods for Oxygen Analysis of Molten Steel

Y. Nakagawa, et alius.

日本製鋼所室蘭製作所

前川 静弥・○中川 義隆

I. 緒 言

鋼の精錬過程における鋼浴中の酸素を迅速正確に定量することは精錬作業の管理および製鋼反応の解明に基本的な重要問題である。しかるに鋼浴中の酸素定量には最近各種の方法が研究されていちじるしく改善向上し所定試料中の酸素を正確にかつ可成りの迅速度を以つて定量しうるようになってきたにも拘らず、精錬過程における炉中の鋼浴の正しい酸素含有量を示す分析試料の採取方法が確立されていない状況である。従来の採取法は炉内より直接採取器により鋼浴試料を採取する方式(主として bomb 法)とスプーン等により一旦炉外に熔鋼を汲出して後鑄型に鑄込むか、あるいは吸引する方式(主として鑄型法)の 2 つに大別され筆者等もこれらの点について、2, 3 検討を行なつた(学振提出資料 19 委 3991 (昭30))が両者の実用性や合理性についての最終的な結論にはまだ達していない実状である。その主な理由としてこれらの諸方法はいずれも原理的に完全ではなく、定量的にはまだ充分明らかにされていないが明確に指摘される欠陥を有していることと「所望の時期における炉内鋼浴の真の酸素量を求める」という目的に対して標準値をうる方法が確立されていないため比較検討しえなかつたこと等が挙げられる。

よつて鋼浴中の真の酸素量を求めうる採取法を先ず確立し、これを基準として簡易な方法を比較検討して最も合理的且つ実用的採取方法を決定することが必要と考え筆者らは二、三の試験を行ないほぼ満足すべき結果をえたのでその概要を取纏めて報告する。

II. 炉内鋼浴真空採取法

従来炉内採取の最も代表的な bomb 法について論議されている主要点として、a) 可成りの大きさを持つ鑄型を低温のまま鋼浴中へ浸漬することにより、その附近の鋼浴が局部的ボイリングを起して O 量を低値とする。b) 鑄型内の空気の捲込や酸化により O 量が高値となる。c) 鋼滓捲込の恐れがあり O 量が高値となる。d) 凝固過程中ガス放出により低値となる。e) その他実用上鑄型の消耗、採取後の分析試料調製に時間を要するこ

となどが挙げられる。a) はポンプ法に限らず炉内鋼浴中に採取用具を浸漬する方法すべてに問題になることであり、これを防止するためにその用具は可及的に小とし熱容量および熱伝導も小なる方がよい。b) は採取器内を真空にすることによって防止することができかつ d) は放出ガスをその真空器内に捕捉して後、別に分析することによって除去しうる。したがって今実用上の諸問題を別とすれば上述の諸点に適應するとき採取器を用いることによって鋼浴中の真の酸素含有量を示す分析試料を採取することが可能である。

(1) 試料採取器の構造

採取器は石英管先端の極く小部分に他種のガラス粉末を融着(沢: 鉄と鋼 41 (1955) 1166) して真空とし、これを保護用石英管に収めてこれに木蓋を取付けたものである。

j) 試料採取器

熔鋼の吸引管の製作要領および寸法を Fig. 1 に示す。但し吸引管および保護管は共に不透明石英管で吸引管内は排気後 50~80 mmHg 程度のアルゴンガスを封入し、また管内に冷鉄を入れて管上部への熔鋼の侵入を防止する。

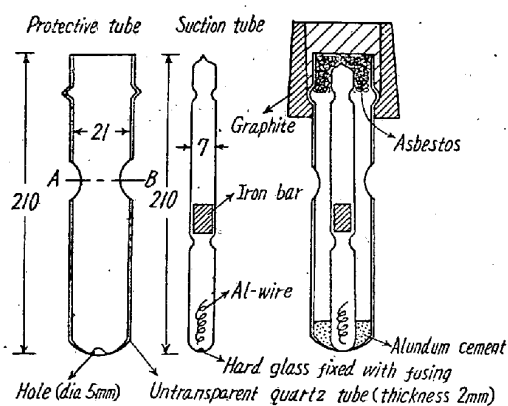


Fig. 1. Schematic diagram of sampling tube.

ii) 試料採取用具

採取器は黒鉛円筒によって保護した試料採取用具の先端に取付ける。採取用具は 1~2 名によって操作しうる。

iii) その他

試料採取器の先端には木製の蓋を覆せて熔鋼に到達するまで、鋼浴の接触を防止した。吸引管内には厚さ 0.2 mm 以下巾 1 mm 程度の純 Al 板を約 0.1 g 螺旋状にして入れ鎮静用とした。

(2) 試料採取要領

試料採取器を採取用具に装着して平炉の試料採取用窓より炉内に装入し直ちに鋼浴中(深さ 10cm) に浸漬す

る。3~5 秒後、木蓋が浮上せば採取器の位置を多少移動せしめて 3~30 秒(鋼浴温度によつて加減する) 保持したる後直ちに採取器を炉外に引出し Fig. 1 AB 部を金箸にてはさんで破断し、吸引管を取出して水銀中にその先端を冷却する。爾後吸引管内の放出ガスを先ず定量し次に吸引管を破断して内部の試料を取出し表面を軽く磨いて分析試料とする。採取試料は 5~15 g で平均 11~12 g 程度である。

III. 実際鋼浴における各種採取法の比較

以上の真空採取法と従来の bomb 法、鑄型法およびスプーンよりの吸引法の各法によつて酸性および塩基性両平炉精錬中の各時期に同時に sampling を行なつて比較した。またこの場合真空採取時より各種方法による採取完了まで 60 秒以内で、吸上法においてもスプーンによる汲出時間は鑄型法による場合と同じであつて実質的な時間的差異は 45 秒程度である。各法の分析結果から各採取法と真空採取法との分析値の差の検定を行なつた結果両平炉共各採取法による酸素分析値はいずれも真空採取法に比較して高いが酸性平炉の真空採取法と bomb 法とは 95% の有意水準にて差がなく、また他の場合はすべて明かに差異がある。

また各種の方法によつて採取した試料の酸素分析結果とその時の鋼浴 C 量 (bomb 法試料による分析) との関係は Fig. 2 のごとく真空採取による酸素分析値は従来の多くの結果より可成低値を示し、Si, Mn 共存の影響、鋼浴温度の相違等を考慮すれば理論的な C-O にきわめて近い関係にあるものと考えられるが、この点については別途報告する予定である。

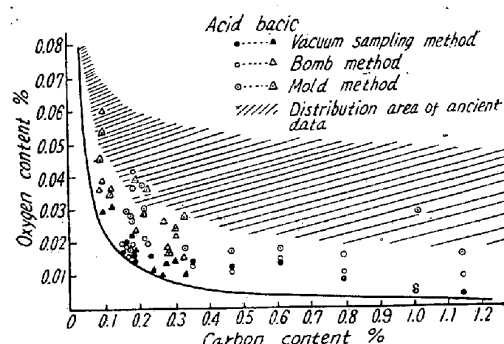


Fig. 2. Relation between carbon and oxygen content in open-hearth furnace steels.

IV. 結果の検討

以上の結果を括約すると

a) 酸性平炉の場合、真空採取法は bomb 法とよく一致するが鑄型法とは明らかに相異し一般に鑄型法が高値を示す。

b) 塩基性平炉の場合、真空採取法は bomb 法、吸引法、鋳型法に比して低値を示す。

c) 凝固過程において放出ガス量は熔鋼の化学成分、温度凝固条件等によつて異なり、本実験結果から直ちに結論を下すことは出来ないが C 量が中炭素程度で Si や Mn の低い場合多量放出するのではないかと予想せられる。但し大部分の場合その放出量は分析誤差内である。

以上の結果から本報告の真空採取法についてその合理性を検討すると次のごとくである。

i) 本採取器は従来の bomb 法の鋳型より遙かに小型で、熱容量がきわめて小さい上、熱伝導率も遙かに小である。加えて木蓋離脱後多少位置を変化し、さらに数秒保持するので採取器の浸漬によつてその附近の熔鋼温度が急激に変化するおそれがなく、たとえボイリングが起きても無視しうる程度と考えられる。

ii) 酸性平炉においてポンプ法が真空採取法と比較的よく一致するのはその鋳型内の空気の影響が小さいことを示すものであり、また塩基性平炉の場合真空採取法より高値を示すことは熔鋼の特殊性よりもむしろ鋼滓の性質によるものと考えられる。すなわち酸性鋼滓は比較的粘性が大なるに反し塩基性は小であり、また酸化性は前者が小で後者は大であるため鋼滓の捲込みによる Al の酸化等が考えられる。

また、ボイリングの効果が少ないと考えられる真空採取法よりも bomb 法が高値を示すことより bomb 法におけるボイリングについて再検討が必要で、その影響は僅少か、または全然無視しうるものではないかと思考される。

iii) 鋳型法の高値を示す理由は明らかに空気中の酸素に起因するもので真空採取法の場合かゝる影響は完全に除去され、また凝固過程の放出ガスもほとんど捕捉せられているので問題はないと考えられる。

V. 結 言

炉内鋼浴より酸素分析試料採取方法については現在内外において多くの論議的になつていながらも拘らずまだ確立されていないが、本報告においてはほぼ完全に比較簡易な真空採取器を考案し、これと従来の主要採取法との比較結果について述べたが、鋼浴の況状によつては bomb 法も若干改良することによつて真値に近い結果がえられるものと思考される。

(50) 上吹転炉における脱磷平衡に関する一考察

A Study on the Dephosphorization Equilibrium in Oxygen Convertor

E. Homma, et alii.

富士製鉄室蘭製鉄所研究所

前田元三・工 田島喜久雄・工〇本間悦郎

I. 緒 言

上吹転炉においては他の転炉法におけると同様に脱磷が最も重要な問題の一つとなつていゝ。われわれは当所の 3 t 上吹試験転炉の吹製終了時の試料について主として Chipman の提出している平衡式を基に脱磷平衡の解析を行なつた。以下本文中に用いた濃度表示法はすべて Chipman が脱磷平衡の解析に用いたものと同じでありまた酸素分析試料は石英管吸引法により採取したものである。

II. Chipman の平衡式との比較

Chipman の提示している脱磷反応の平衡恒数

$$K_p = \frac{(N\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_9)}{[\%P]^2[\%O]^5(N\text{CaO}')^4} \quad \text{および}$$

$$K_p' = \frac{(N\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_9)}{[\%P]^2(N\text{FeO})^5(N\text{CaO}')^4}$$

を我々のえた試料より算出し $\log K_p$ および $\log K_p'$ と絶対温度の逆数 ($1/T$) との関係を検討した。両者の関係はそれぞれ Fig. 1 および Fig. 2 に示すごとくである。

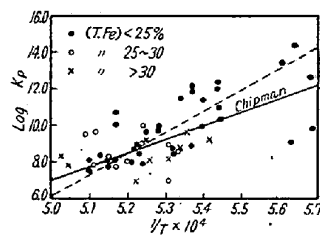


Fig. 1. The relation between $\log K_p$ and $1/T$.

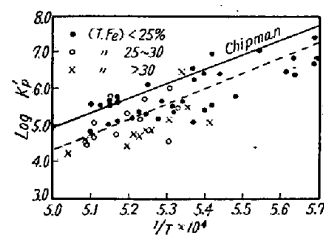


Fig. 2. The relation between $\log K_p'$ and $1/T$.

り、それぞれの回帰直線は破線で示してある。同図中に比較のため Chipman の平衡式を実線にして示すが、この二つの回帰線を比較した処 $\log K_p$ に関しては有意な差があるとは判定できず、これに反し $\log K_p'$ に関しては有意差があると判定された。このことはすなわち鋼浴中の酸素から見れば脱磷反応はほぼ平衡に達しているが、鋼滓中の (FeO) から見れば脱磷反応は平衡に達しておらず、さらに進行しうることを意味している。

各実測値を Fig. 1, Fig. 2 に示すごとく鋼滓の T・Fe