

- 3) A. M. Samarin: 鋼の脱酸の物理化学的原理 (1956) 45.
- 4) 沢村 宏: 水曜会誌, 13 (1958) 382.

**(51) 熔鋼中酸素量の迅速測定に関する一つの試み**

**An Attempt for Rapid Determination of the Oxygen Dissolved in Molten Steel**

*K. Sanbongi, et alius.*

東北大学選鉱製錬研究所

工 大谷 正康・工博○三本木貢治

**I. 緒 言**

鉄鋼製錬反応は酸化、還元反応に他ならない。特に製鋼反応の最大の関心事の一つは熔鋼の脱酸度で、いい換えれば熔鋼の含有酸素量の多寡に他ならない。この熔鋼の脱酸度に関し実際操業で精錬工程の酸素濃度の刻々の変化を短時間に把握するまでには至っていない現状である。したがってこの熔鋼中酸素量の直接測定が確立されたとするならば、この要求に答えることになる。筆者らは電気化学的方法によりこれを解決せんと予備実験を行ってきた。予備実験ではある程度の見通しを得たが、実際操業への応用にはまだまだ補足改良が必要であることはもちろんであるが、これまで得た結果の概要を報告し、御教示、御批判を得たいと思う。

**II. 構成電池**

測定にあたり操作の簡便を念頭におき、構成電池が妥当な酸素ポテンシャルを示すか否かを検討した。考えられる電池はつぎのようなものである。

- A: Ag-O<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>) | MgO | 熔鋼 (Fe-O)
- B: Ag-O<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>) | MgO | 熔鋼 (Fe-O)-Ag
- C: Fe-O-Cs<sub>sat</sub>. | MgO | 熔鋼 (Fe-O)
- D: Pt-(O<sub>2</sub>) | MgO | 熔鋼 (Fe-O)

A, Bは大中氏によりすでに遂行されたもので詳細な報告がある。本実験は操作の簡便上C, Dの方法を採用した。まずC法について述べると、炭素飽和熔鉄のもつ酸素ポテンシャルはブルドワー平衡より算出すれば近似的に10<sup>-15</sup>atmとなり、常に一定の値を示す。この一定酸素ポテンシャルをもつ炭素飽和鉄を標準酸素電池とするものである。中間電解質としては MgO を用いる。MgOルツボは長さ 100mm, 外径 25mm, 内径 17mm でこの中に電解鉄約 60gを入れる。つぎに実験室で調整した Fe-Cs<sub>sat</sub>. 合金約200gを入れた黒鉛ルツボに浸し、

黒鉛の蓋で覆いかつ固定する。黒鉛ルツボ中の鉄の表面は厚いカーボン粉末で覆う。かくして試案された電池を Fig. 1 に示す。昇温熔融後極軟鋼より作った径 2 mm の鉄線を浸し、その間の起電力を測定する。測定がおわれば石英管をつけた注射器により、適量の分析試料をとり水冷、酸素分析試料に供する。解熔試料は炭素鋼, Fe-Cr-Si-C

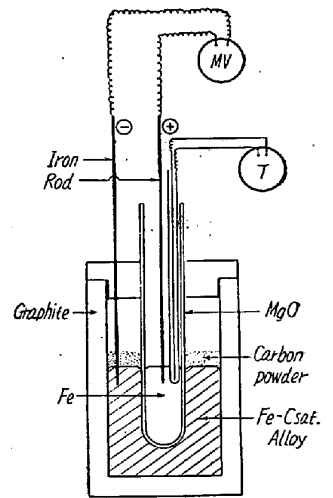


Fig. 1. Cell desing.

あるいは純Ni, Fe-Ni系と諸種にわたり、温度も 1,600°C を中心にしたが、予備の実験でもあり温度勾配をもとめるため ±20°C 位変化させた。

**III. 実験結果**

構成電池の起電力が外界の酸素調整に応じてどのような変化を示すかを検討した。Fig. 2 にその一例を示す。いずれの曲線も人為的に熔鉄中の酸素量を低減させると、起電力は減少し、酸素ガスなどを吹き入れると逆に起電力は増加し、外界の酸素ポテンシャルに応じて起電力は順調に変化することを知る。これは隔壁としてMgOルツボを用いた結果で、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ルツボの例は省略する。

起電力の温度変化  $dE/dT$  は多少のばらつきはあるが、平均 4 mV/10°C 近傍の値で、酸素濃淡電池として計算により算出した値とかなりの一致を示す。その詳細

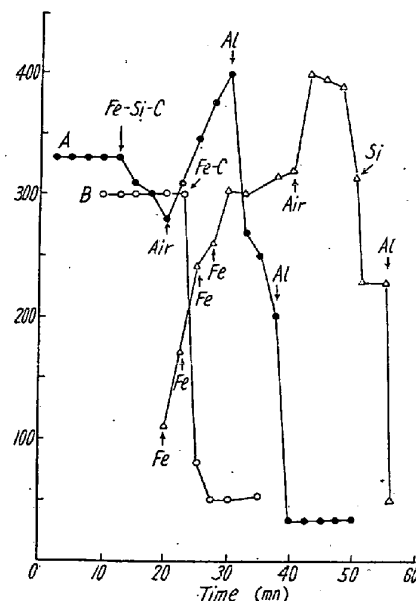


Fig. 2. The change of e.m.f. corresponding to oxygen potential (MgO crucible)

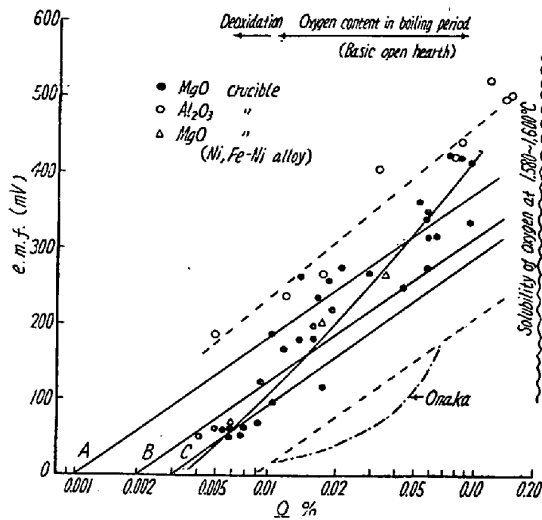
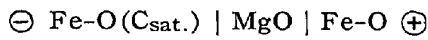


Fig. 3. Relation between oxygen content and e.m.f. at about 1580~1600°C.

は略す。起電力 (mV) と熔鉄酸素量の関係を Fig. 3 に示す。図中●, ○印はそれぞれ MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ルツボを隔壁としたもので, △印は純 Ni, Ni-Fe 合金を MgO ルツボで熔解した結果である。構成電池の起電力はつぎのごとく表わされる。



$$E = -RT/2F \ln p_{\text{O}_2}/P_{\text{O}_2} \dots\dots\dots (1)$$

$p_{\text{O}_2}$ ,  $P_{\text{O}_2}$  はそれぞれ熔鉄, 炭素飽和鉄中の酸素ポテンシャル, いま熔鉄中の酸素濃度を  $\underline{O}\%$  とし,  $1/2\text{O}_2(\text{g}) = \underline{O}$  式と組合せると,

$$E = -1.98 \times 10^{-4} T \log \underline{O}\% / \underline{O}'\% \dots\dots\dots (2)$$

$T = 1,873^\circ\text{K}$ ,  $\underline{O}'\% = 0.001, 0.002, 0.003$  として (2) 式よりもとめたものが Fig. 3 A, B, C 直線である。種々の原因によりばらつきはあるが,  $T$  曲線のごとき関係が認められる。(2) 式を用いて大中氏の結果を計算すれば標準側の  $\underline{O}\% = 0.008$  となり O 直線で示し, 実験結果をも併記した。

種々改良すべき点も認められるが, 本格的実験への足掛りとして有用な資料を与えるものと思う。

つぎに標準酸素極として炭素飽和鉄を用いたがこの真の平衡維持の点で操作上の不便がありこれに対する対策について述べる。先にのべたように D 方法による電池

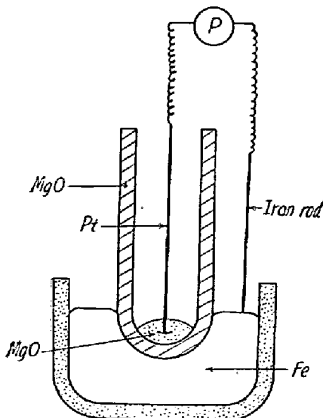
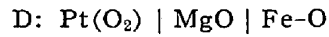


Fig. 4. Cell design.



を構成し Fig. 4 に示すような方法で実験を行つた, これは満足すべきものと思われるが, 実験回数も少く, 今後の問題であり, 検討する価値があるものと思う。

#### IV. 結 言

電気化学的方法により熔鉄酸素量の直接測定に関する 2, 3 の試みをした。予備的実験の域を出ないが, これまでの資料より熔鉄酸素量の直接測定は可能であることを確認した。

### (52) 真空熔解における鋼の化学成分ならびにガス成分の調節法について

#### Control of Chemical Elements and Gases in Steel in the Vacuum Melting Process

T. Tanoue.

住友金属工業鋼管製造所 工 田 上 豊 助

#### I. 緒 言

最近, 真空熔解による純鉄, 不銹鋼, 耐熱鋼などの熔製ならびに真空熔解により熔製した材料の性質に関する研究が多数発表されており, 製品の製造面においてもまた鋼中のガス, 非金属介在物その他微量元素に関する研究面においても真空熔解炉の利用が拡まつている。

当所においても原子炉用鋼材の製造に関する基礎的研究の目的で, 熔解量 5 kg の真空熔解鑄造装置を設置したが, 真空熔解においても化学成分の調整, 脱ガス, ガス成分の添加などについて高度の技術を必要とすることが認められたので, まずこれらの点について熔解上の基礎的実験を行つた。

#### II. 装 置

装置の構造図を Fig. 1 に示す。石英管内の熔解室の上部に鑄造室があり, 外部の巻上ハンドルにより坩堝を押上げて 1 個または 3 個の鑄型に鑄造する。鑄造室の上部に 5 室に分れた試料添加装置が附属している。排気系は 1250 l/s の油拡散ポンプ, 160 l/s の油噴射ポンプ, 1720 l/mn の油回転ポンプよりなつており,  $1 \times 10^{-5}$  mmHg 以下まで排気することができる。真空度はフィリップス・ゲージおよびガイスラー管で測定する。ガス雰囲気中で熔解する場合には熔解室の下部と鑄造室の側方にあるガス導入口と排出口を使用する。圧力は水銀圧力計で測定する。加熱装置は 35KVA, 約 110K C