

金属イオンと EDTA との反応が pH によつて非常に影響をうけることを利用して、pH を適当に調節して数成分を連続的に滴定するところみは最近さかんにおこなわれている。たとえば  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Al}^{3+}$  を連続的に定量する方法として、PAN を指薬として使用する方法、クロムアズロール S を指薬として使用する方法などが報告されている。しかし  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{Mg}^{2+}$  を連続的に滴定する方法はまだ知られていないようである。著者はこれについて研究した結果、これらの金属をふくむ溶液を pH 2.0 としてサリチル酸を指薬として EDTA 標準液で Fe を滴定したあと、溶液の pH を 3.0 に調節し  $\text{Al}^{3+}$  量に対して少しく過剰の EDTA 標準液を加え加熱煮沸後過剰の EDTA を PAN を指薬として  $\text{CuSO}_4$  標準液で滴定し  $\text{Al}^{3+}$  を定量する。つぎにこの溶液を pH 4.5 に調節し  $\text{Mn}^{2+}$  量に対して少しく過剰の EDTA 標準液を加え、過剰の EDTA をふたたび  $\text{CuSO}_4$  標準液で滴定すると、 $\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{Mg}^{2+}$  の影響なく  $\text{Mn}^{2+}$  が定量できることを見出した。さらにこの溶液を pH 10 に調節し前述の分析操作で記述した方法によつて  $\text{Cu}^{2+}$  および  $\text{Mg}^{2+}$  を定量した。

このような方法によつて上記各成分が連続的に定量しえられることがわかつたので、これを塩基性鋼滓の分析に応用したところ、上記各成分以外の共存成分の影響もほとんど認められず良好な結果をうることができた。所要時間も約 40mn の短時間であつた。この方法による実際試料の分析結果の 1 例を Table 1 に示す。

Table 1. Analysis of basic slag.

Element	Sample taken (g)	Recommended method		Standard method (%)
		Volume of EDTA (ml)	(%)	
T.Fe	0.1	17.00 17.10	11.87 11.94	11.90
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.1	7.32 7.25	4.66 4.62	4.54
MnO	0.1	6.88 6.90	6.10 6.12	6.15
CaO	$0.1 \times \frac{40}{200}$	12.93 12.95	45.32 45.39	45.35
Mg	$0.1 \times \frac{40}{200}$	3.05 3.00	7.69 7.56	7.63

## (72) 熔鋼中の水素量と水蒸気分圧との関係

### The Relation of Hydrogen Content in Liquid Iron with Water-Vapour Pressure in Atmosphere

C. Yoshii.

北海道大学工学部 理吉井周雄

熔鋼中の水素は大部分炉内雰囲気中の水蒸気、炉内の裏付の湿分などに関係があることはとくに最近注目されてきた。しかるに水蒸気分圧による熔鋼中の水素量については Schenck, Chipman 等の計算による平衡値が与へられている。沢氏は水蒸気を熔鋼に吹付けることにより瞬時にいちじるしく高い水素量を示すことをのべている。水蒸気分圧との関係に対する実験は見当らない。

著者はこの種の実験にて熔鋼中の水素が非常に高くなるので正確に把握することは困難である。ゆえにまず水素分析用の熔鋼試料の採取器を製作した。

試料採取器は真空吸上げ法を採用した。すなわち外径 6mm、長さ 400mm の不透石英管を使用し、先端を細めてテレックス・ガラスで熔封した。先端より 80mm のところに鉄栓（厚さ 3mm）をおいて熔鋼がそ位置まで吸上げられるようにした。試料の採取はあらかじめ真空にした後、熔鋼中へ入れ先端のガラスがとけて熔鋼が吸上げられる。ただちに引出して水銀中へ浸すと、冷却とともに水銀は吸上げられる。そして凝固冷却過程に放出するガスは採取器上部にたくわえられる。鉄鋼中の水素分析装置に連結して放出ガスを分析し、凝固試料を 1000°C で真空抽出分析して全水素量を求めた。

実験は 35KVA 高周波誘導炉を使用した。200g の鉄を窒素気流中で熔解し Al で脱酸した後、水蒸気で飽和せる窒素ガスを 30 分間熔鋼面へ流した。Al で脱酸直後の試料を熔落水素量とし、水蒸気通気中 1~2 回採取した。本実験にて、水蒸気通気後 15 分と 30 分の水素量が似た値を示したものが多かつたので、30分にて平衡に達しているものと考えた。水蒸気分圧は 20~100°C の飽和蒸気圧とした。

水蒸気分圧の高い時は熔鋼ははげしく酸化され、FeO で飽和されていることが見られた。

結果は Fig. 1 に示した。

水蒸気より熔鋼に吸収される水素については 2 通りの反応が考へられる。1つは水蒸気が熔鋼の [H] と [O] と平衡して  $\text{H}_2\text{O} = 2[\text{H}] + [\text{O}]$  となり、平衡恒数を

$K_{H-O}$  とすると

$$[H]^2 = P_{H_2O} / K_{H-O} \times [O] \dots\dots\dots (1)$$

となる。他の1つは熔鋼面上で水蒸気の1部が分解して水素となり、 $H_2O-H_2$  の混合ガスによる水素の吸収反応がおこるものとする

$$[H]^2 = K_{H_2}^2 \times P_{H_2O} / (1 + K_{H_2C} \times [O]) \dots\dots (2)$$

ただし  $K_{H_2}$  は  $H_2=2[H]$  の平衡恒数

$K_{H_2O}$  は  $Fe+H_2O=[FeO]+H_2$  の平衡恒数

(1), (2)式より種々の  $[O]$  値に対する  $[H]$  の値を示す曲線を Fig. 1 に示した。水蒸気分圧の低いものは前者の反応にて熔鋼と平衡し、水蒸気分圧が高くなると水蒸気が分解して水素が生成して後者の反応が平衡に達している。

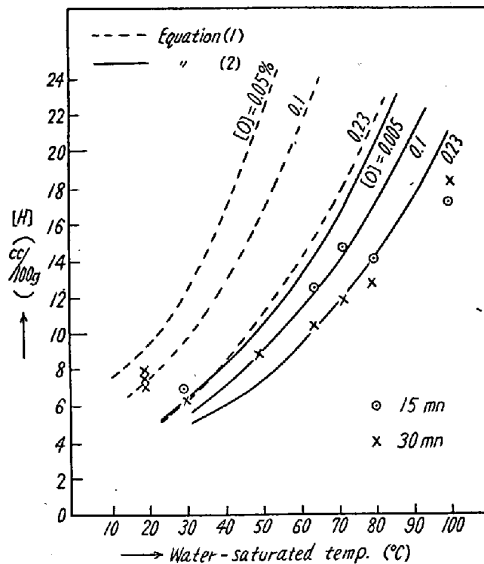


Fig. 1. Variation of  $[H]$  in liquid iron with temperature of water vapour saturated

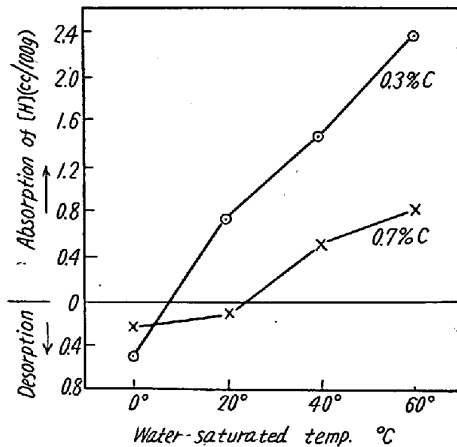


Fig. 2. Variation of  $[H]$  in liquid steel running through the nitrogen atmosphere containing water vapour.

つぎに出鋼、注型時に裸の熔鋼が雰囲気中に直接ふれているので、雰囲気中の湿分が水素含量にどのような影響をおよぼすかについて実験した。

実験は高さ100cm 直径 15cm の円筒を用い、上部より熔鋼を流下し底部の銅鑄型中へ急冷した。円筒内には  $0^\circ, 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ C$  の飽和水蒸気をふくむ窒素を流して雰囲気を調節した。使用せる熔鋼は C 0.3%, 0.7% にて 500 g を用いた。その結果は Fig. 2 に示した。熔鋼と雰囲気との非常に短い接触時間にかかわらず水蒸気分圧の高いほど水素を吸収するが、乾いた窒素雰囲気では脱水素されることが知られた。

### (73) マグネシヤ飽和石灰-酸化鉄系 熔融鉍滓の酸素および各成分の活量

Activity of Oxygen and Constituents in Magnesia Saturated Lime-Iron Oxide Slags

S. Shimada.

大阪大学工学部 工博 足立 彰  
日曹製鋼, 岩瀬工場 工修 嶋田 脩造

#### I. 結 言

熔融鉍滓の性状はその成分が複雑であり、特に熔融状態における状態がまだ明確な解答を与えていないために急を要する現場操業において、われわれの望む性質を短時間に適確に理論的に判定することがきわめて困難である。しかしこの性状を解明することが製鋼業のslagコントロールを合理的におこなつていく上において重要である。そこで著者はその目的の一方法として、またスラゲーガス反応を解明する上に重要と思われる一手段として、最近 Chipman et al<sup>1)</sup> がおこなつたと同様な方法で熔融鉍滓、特にマグネシヤ飽和石灰-酸化鉄系の酸素ポテンシャルを決定しその場合の鉍滓組成にいかなる変化が生じるかを観察した。

#### II. 実 験

実験装置は Fig. 1 のごとくであり、混合された  $CO$  および  $CO_2$  ガスを一定組成、一定流速で流し、マグネシヤルツボ中に熔融された種々の割合の石灰-酸化鉄系鉍滓と平衡させた。炉は堅型エレマ炉であり、実験はすべて  $1500^\circ C$  でおこなつた。平衡時間は予備実験の結果 30 分で達していることが確認されたので、すべて 50 分間この温度に保持した。平衡に達した試料は急冷して