

Table 1. Results of application.

No.	Chemical analysis			Estimation			
	CaO%	SiO ₂ %	Basicity	Bulk of CaC ₂ O ₄	Bulk of SiO ₂	Obtained basicity	Difference
A	40.67	9.83	4.1 ₃	0.40	0.15	4.0	0.13
B	41.16	9.20	4.4 ₃	0.40	0.15	4.0	0.43
C	41.52	10.12	4.1	0.40	0.15	4.0	0.10
D	38.08	13.84	2.7 ₅	0.35	0.22	2.4	0.35
E	37.35	23.77	1.6 ₆	0.35	0.30	1.5	0.16
F	43.35	14.71	2.9 ₄	0.42	0.20	3.2	0.26
G	42.30	33.24	1.2 ₇	0.40	0.40	1.3	0.03

(v) 測定

上記両操作を同時に併行して行ない、珪酸および石灰の嵩を求め、その値と Fig. 1 に示す検量線から塩基度を求めるものである。以上の操作は、秤量に 1 分、溶融に 5 分、沈殿生成に 5 分、遠心分離に 3 分、測嵩など約 1 分、計約 15 分位で終了する。

IV. 応用例

以上の方法によつて鋼滓の塩基度を実際に測定した結果 Table 1 のごとく珪酸の多い場合もおよそ理論値に近い値を得た。

V. 結 言

前報(1)に引続き追加実験の結果、遠心分離法を応用して鋼滓塩基度を迅速に測定する方法は以上のごとく、鋼滓中の珪酸含有量の多い場合には多少所要時間が長くなるが(約 15 分)溶融を行なうことにより充分再現性もありそして操作の簡単な測定法である点から一応利用できるものと考えられる。なお鉍滓や酸性鋼滓などについて応用し得るか否か追加実験を行なっている。

文 献

- 1) 宮手, 坂上: 鉄と鋼, 47 (1961) 3, p. 304.
- 2) 若松: 鉄と鋼, 46 (1960) 7, p. 799.
- 3) 杉沢, 仲村, 吉井: 鉄と鋼, 43 (1957) 3, p. 391.

(86) 鋼滓中の水素定量法の検討

大同製鋼研究所 佐藤 昭喜
On Determination of the Hydrogen in
Steelmaking Slag.

Shoki SATO

I. 緒 言

塩基性弧光炉の精錬過程における溶鋼中の水素含有量におよぼす精錬条件の影響などに関してはすでに報告した。その結果溶鋼中の水素の挙動をさらに究明するためには、溶鋼と接触している溶滓中の水素について調査する必要を感じた。よつて、溶滓中の水素含有量を調査

するため従来より使用している高周波誘導加熱方式の真空溶融鋼中酸素分析装置を用い鋼滓中の水素定量法について 2, 3 検討し、満足すべき分析値が得られるようになったので、その概要について報告する。

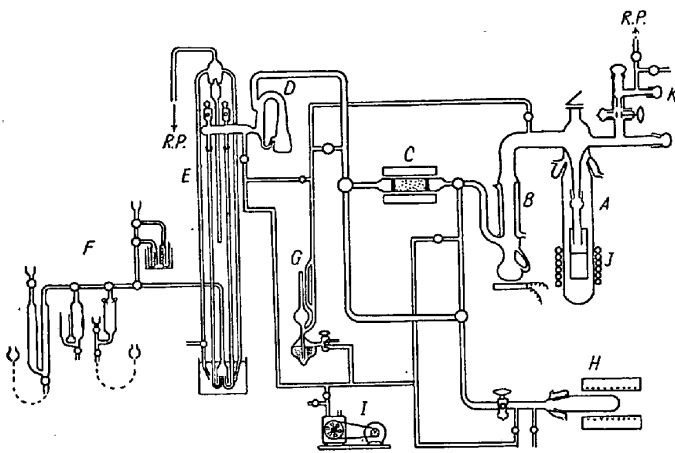
II. 分析装置

鋼中酸素および水素分析装置で鋼滓および含水標準試料(硼砂, 石膏)を真空中で加熱または溶融すると H₂O として、抽出される水素があり、これを直接定量することはきわめて困難であつたので 600~700°C に加熱した金属 Mn によつて H₂O を H₂ に変換させ全水素をすべて気体として捕集するように装置を改造した。装置の概要を Fig. 1 に示した。なお装置に組入れた金属 Mn を 650°C に加熱し、一定量の水蒸気をとおして、水銀滴下ポンプで捕集された H₂ を定量し、水蒸気の分解率を求めた。その結果水蒸気を 650°C に加熱した金属 Mn 層を 1 回通過させることにより、定量的に H₂ として捕集可能なることを確認した。

III. 検 討 結 果

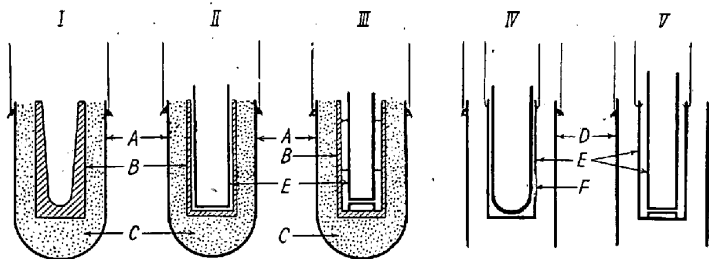
a) 鋼滓溶融坩堝

高周波誘導加熱炉に Fig. 2 に示す如き坩堝類を設置し、主として酸化期の鋼滓を 1500°C で溶融し、水素分析に対する坩堝材の影響を調べた。まず I の方式では黒鉛が鋼滓を還元して多量の CO を発生するため、捕集ガス中の H₂ は数%以下となり、水素分析が困難となる。また、II の方式では I の場合より、捕集ガス中の H₂% は増加するが、CO も比較的多く抽出されることが多い。ついで III の方式にすると抽出ガス中の H₂ は 40~90%程度になり、CO₂, CO の抽出量は少なくなる。しかし、鋼滓が Mo 坩堝より漏洩したりあるいは Mo が高温下で黒鉛と反応して、Mo 炭化物が生成すると鋼滓が還元され CO が発生しやすくなり、鋼滓からのガス抽出完了がはつきりせず、かつ水素分析値がばらつくような傾向を示した。以上のことから、黒鉛類を使用しない IV の方式としたところ、抽出ガス中の H₂ は約 70% 以



A: Vacuum fusion furnace G: McLeod gauge
 B: Mercury diffusion pump H: Vacuum heating furnace
 C: Furnace for Mn heated
 D: Sprengel pump I: Rotary oil pump
 E: Micro gas analyser J: High frequency coil
 F: McLeod gauge K: Sample insert part

Fig. 1. Apparatus for determination of the hydrogen in slag.



A: Quartz crucible D: Quartz cylinder
 B: Graphite crucible E: Molybdenum crucible
 C: Graphite powder F: Magnesia crucible

Fig. 2. Crucible for slag fusion.

上となるが、MgO 坩堝が著しく浸食され、熔融した鋼滓は直接 Mo 坩堝と接触するので、MgO 坩堝を使用する目的がうすれてしまう。よつてVの方式とした。その結果、捕集ガスの大部分は H₂ として抽出され CO₂, CO の抽出が少なく、また分析上問題となるような現象

は起らず水素分析の再現性も比較的良好であつた。

b) 抽出温度および抽出時間

鋼滓を 1000°C で長時間 (2~3 時間) 真空加熱しても水素を完全に抽出させることが困難であつたので 1300~1600°C の抽出温度について検討した。これより、抽出温度を 1400°C 以上にすれば、抽出温度による分析値の差異は認められないので、実際の分析には、1500°C を採用した。

つぎに、抽出温度を 1500°C に保持した場合 Fig. 3 に示すごとく、酸化期、還元期の鋼滓とも 5~8 分でガス抽出はほぼ完了している。しかし、実際の分析には水素の完全抽出を考慮して 15 分間を最低の抽出時間とした。

c) 再現性

抽出温度 1500°C で同一試料を連続分析して、再現性を求めた結果を Table 1 に示した。酸化期、還元期の鋼滓とも分析値の偏差は 2~8% の範囲であり、また標準試料として用いた硼砂および石膏の分析値の誤差は 4% 以下であつた。なお、硼砂および石膏の分析値は、分子式より求めた理論値とよく一致した値を示した。

d) 試料保存方法

炉内より採取した鋼滓をただちに分析に供す

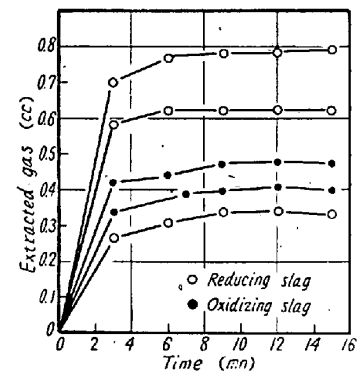


Fig. 3. Gas volume extracted from basic oxidizing and reducing slags at 1500°C.

Table 1. Reproducibility of analysis.

Samples	(H)cc/100 g at N.T.P.					Mean	Range	Deviation (%)
	1	2	3	4	5			
Oxidizing slag	51.8	51.8	50.6			51.3	1.2	2.3
//	16.6	15.7	17.0			16.4	1.3	7.9
//	43.2	44.0	45.9			44.4	2.7	6.1
//	17.1	17.0	17.4	18.0		17.4	1.0	5.7
Reducing slag	75.3	76.0	78.6			76.6	3.3	4.3
//	22.1	22.3	23.9	22.2	22.6	22.6	1.8	8.0
//	116.5	111.6	120.2	115.6		116.0	8.6	7.4
Sodium-borate (Borax)	57254	58632	58200	58232		58080	1378	2.4
//	57063	57952	58989	58362	57954	58064	1926	3.3
Calcium-sulfate (Gypsum)	25380	25893	25270	26068	25582	25639	798	3.1

ることは、きわめて困難であるので、鋼滓保存方法が分析値に影響するか否かを調べた。塩基性弧光炉の酸化期および還元期より一定の方法で採取した鋼滓を秤量または共栓付試薬瓶に入れ、五酸化燐を入れたデシケータ、シリカゲルを入れたデシケータおよび大気中に放置した場合の保存日数による水素含有量変化を求めた。これより鋼滓試料の水素含有量は、保存方法にいちじるしく影響されることがわかる。すなわち、大気中に放置した場合は保存日数の経過にしたがい、水素含有量は増加する傾向を有し、とくに大気中で栓を開放したものはいちじるしい増大傾向を示した。シリカゲルおよび五酸化燐を入れたデシケータ中に保存した場合、試料が塊状であれば保存期間中の水素含有量は変化しないが、粉塵化しやすい鋼滓では採取後 1~2 日目までは変化しやすいが 3 日目以降は保存期間によつて水素含有量は大きく変化しないようである。

e) 常温真空中でのガス放出

鋼滓試料を加熱せず、真空中で放出する水素を調べた結果、酸化期、還元期の鋼滓共常温真空中で水素が逃散する傾向が認められる。硼砂は 100 分で約 60% の水素を放出したが、石膏からの水素放出は、きわめて少なかった。したがって鋼滓または硼砂を分析する場合、炉体組立時にあらかじめ試料を装置内に挿入すれば、分析値は低値を示す原因となることがわかった。

IV. 結 言

高周波誘導加熱による真空溶融鋼中酸素分析装置を利用し、鋼滓中の水素を定量する方法について検討し、所期の目的を達成することができた。検討の結果、明らかにした事項はつぎのとおりである。

1. 鋼滓溶融用坩堝などには、黒鉛類をまったく使用しない Mo 坩堝二重方式が水素分析に適している。
2. 抽出温度 1500°C、抽出時間 15 分で鋼滓中の水素分析が可能である。
3. 再現性は良好であり、鋼滓試料の分析値の偏差は 2~8% であつた。なお標準試料として使用した硼砂および石膏の分析値の偏差は 2~4% であつた。
4. 採取した酸滓を大気中に放置すれば、日数が経過するにしたがい水素含有量が增大する。また試料が塊状の場合シリカゲルまたは五酸化燐を入れたデシケータ中に保存すれば水素含有量は変化しないが、粉塵化しやすい酸滓では採取後 1~2 日間がもつとも水素含有量が変化しやすいので注意を要する。
5. 鋼滓中の水素は常温真空中で逃散する傾向を有する。また硼砂はとくにその傾向がいちじるしい。

(87) 鋼塊の凝固速度について

富士製鉄釜石製鉄所

工博 小池 与作・武林 英夫

戸田 陽一・阿部 泰久

On the Solidification Rate of Steel Ingots.

Dr. Yosaku KOIKE, Hideo TAKEBAYASHI,

Yōichi TODA and Yasuhisa ABE

I. 緒 言

鋼塊内部の凝固状態を正確に把握することは熱塊の移動、均熱炉装入時期、均熱法などを合理的に実施するため肝要なことである。鑄型に注入された溶鋼の凝固速度は溶鋼や鑄型の温度により異なるが鑄型の大きさ、形状により大きな差異がある。また、溶鋼が最初鑄型内壁に接している場合と凝固スキンと鑄型内壁との間に空隙ができた後とさらに凝固が進んで中心部の溶鋼容積が減少した場合とではいちじるしい相違がある。これらを究明する目的で、2, 3 の実験を行なつた。つぎに鋼塊表面層の凝固速度が鋼塊の部位により変化し、凝固スキンの厚さが隅角部と面とで異なることは鋼塊割れの要因となるが、これは空隙形成の過程と密接な関係にあるのでこの点についても、2, 3 の鑄型について調査を行なつた。

II. 実験方法

鋼塊の凝固速度の測定には従来ダンプテストが用いられている。これはモールドに溶鋼を注入してから所定時間、凝固を進行させた後、鋼塊を傾斜させるかまたは一部を突き破つて内部の溶鋼を全部流出させ、凝固した厚さを測定する方法である。ここではダンプテストを行なうほか、ダンプテストとほとんど同様の結果の得られる方法として鑄型に注入後一定時間の後、鋼塊を転倒して鋼塊頭部のパイプを底部に移動させることにより凝固壁の厚さを測定した。鋼塊の大きさは 6 t および 500 kg で、使用鑄型の寸法の概要を Fig. 1 に示した。また実験鋼種は Table 1 のとおりである。

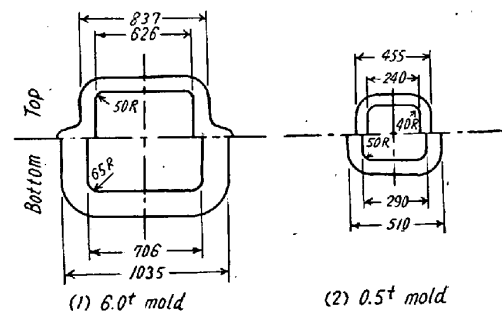


Fig. 1. Mold dimension.