

はやや永くこれは本実験結果と一致している。

なお熔融鋼滓の平衡水素量と水蒸気分圧の平方根の間に零点を通る直線比例関係があることは鋼滓中に水素が OH^- イオンの形で溶解することを示唆しておりこの点についてはなお検討したいと考えている。

V. 結 言

水蒸気の熔融 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ 3 成分系合成鋼滓への溶解吸収を調べ水素吸収は 60 分で平衡に達し水蒸気分圧が大きいほど吸収は大きく、水蒸気分圧の平方根と吸収水素量の間には零点を通る直線比例関係があることをあきらかにした。

文 献

- 1) 今井, 中山, 大井, 江見: 鉄と鋼, 45 (1959) 9, p. 1080~1082.
- 2) 今井, 中山, 岡部, 大井, 江島: 鉄と鋼, 45 (1959) 9, p. 955~957.

(77) 熔融鋼滓の水素溶解度におよぼす塩基度の影響

(鋼滓中の水素に関する研究—II)

川崎製鉄技術研究所

工博 今井光雄・大井 浩・江見俊彦

Effect of Basicity on the Solubility of Hydrogen in Molten Slags.

(A study on hydrogen in steelmaking slags — I)

Dr. Mituo IMAI, Hiroshi Ooi and Toshihiko EMI.

I. 緒 言

塩基性平炉鋼は酸性平炉鋼に比較して同一鋼種を溶製した場合に水素含有量が大きであることがすでに良く知られている。この傾向は平炉に限らず電弧炉においても同様で鋼滓の塩基度の相違によるものと考えられる。すなわち塩基度が変化すると鋼滓の水素の飽和溶解度や通過速度がそれに対応して変化すると推測されるがこの問題に対してはまだ定量的研究はほとんどない。

今回前報の実験装置を用いて $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ 3 成分系合成鋼滓について塩基度 0.4 から 3.1 の範囲で水蒸気分圧 76.0, 21.1 mmHg における平衡水素溶解度を測定して塩基度の影響を検討し、さらに塩基性平炉, 塩基性電弧炉, 酸性平炉の製鋼途上の鋼滓の塩基度と水素含有量を調査して実験結果との比較を行なった。

鋼滓の平衡水素溶解度におよぼす温度の影響を求めて水素の鋼滓中への溶解熱を計算した。

II. $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ 3 成分系合成鋼滓の平衡水素量におよぼす塩基度の影響

熔融鋼滓の平衡水素量におよぼす塩基度の影響を調べるため前報の実験装置および $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ 3 成分系合成鋼滓 A~L を用いて温度 1550°C, 水蒸気分圧 21.1, 76.0 mmHg で平衡実験を行ない Fig. 1 を得た。CaO が増しモル比 CaO/SiO_2 が 1 より大になると, FeO 24, 33 mol% いずれの鋼滓においても水蒸気分圧に関係なくほぼ直線的に水素の溶解度は増加する。一方 SiO_2 が増し CaO/SiO_2 が 1 以下になると FeO 24 mol% では $\text{CaO/SiO}_2=1$ を最小として水素の溶解度はふたたび増加する傾向があるが FeO 33 mol% ではやや異り $\text{CaO/SiO}_2=1$ 以下では水素溶解度は CaO/SiO_2 に関係なく一定の小さな値を示した。このように $\text{CaO/SiO}_2=1$ を境として水素の溶解の傾向が全く異なるのは熔融鋼滓中への水素の溶解機構が変わるためではないかと考えられる。

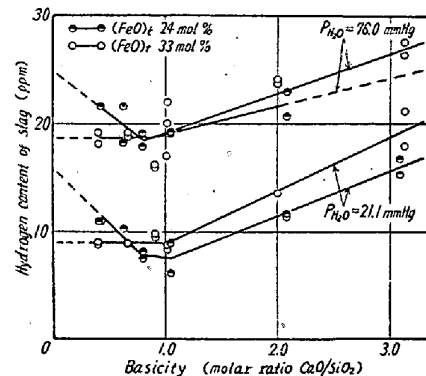


Fig. 1. Effect of basicity on the hydrogen content of $\text{CaO-SiO}_2\text{-(FeO)}_t$ synthetic slags. Tests were run in water vapour-argon mixtures at 1550°C.

III. 現場鋼滓の調査結果と実験結果の比較

Fig. 2 は塩基性平炉 (B. O. H. と略称) 低炭素鋼の溶落から出鋼にいたる鋼滓中の水素含有量を塩基度についてプロットしたものである。精錬中の鋼滓表面の水蒸気分圧や鋼滓組成の変化などの影響があるにもかかわらず両者の間には危険率 1% で高度の相関がある。この直線の

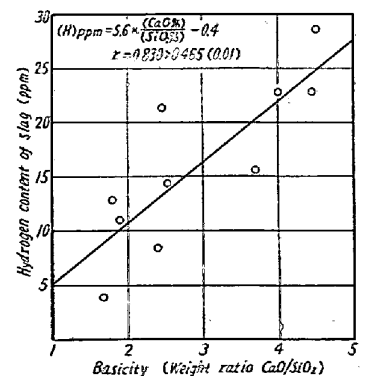


Fig. 2. The relation between basicity and hydrogen content of basic-open hearth low-carbon steel slags during refining.

勾配は塩基性電弧炉 (B. E. F. と略称) における特殊鋼の製鋼過程の鋼滓中水素含有量と塩基度の関係を調べ得た。

$H(\text{in slag})\text{ppm} = 5.3 \times (\text{CaO}\%) / (\text{SiO}_2\%) + 1.9$ と、炉、鋼種、精錬条件はまったく異なるにもかかわらずきわめて良く一致しており塩基度が鋼滓中水素含有量におよぼす影響が大きいようで事実 Fig. 1 の CaO/SiO_2 が 1 より大きい範囲と Fig. 2 を比較すると鋼滓中水素含有量と塩基度の間に得られた直線比例関係は単なる相関ではなく明らかに塩基度の影響であることを示している。また B. O. H. 内の水蒸気分圧は約 70~80mmHg でありこれに対して $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1 \sim 3$ の範囲で Fig. 1 の実験結果は 19~27 ppm, Fig. 2 は 5~17 ppm, と B. O. H. 鋼滓の水素含有量の方が低い。これは精錬過程における鋼浴中への酸素吹込とこれにともなう Boiling のため鋼滓が炉内水蒸気分圧に相当する平衡水素量に達し得なかつたためであろう。炉内脱酸後の $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 4$ 程度の出鋼前鋼滓は脱酸後いちじるしく水素含有量が増加し 30 ppm 程度になり、この値は Fig. 1 の曲線を $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 4$ に外挿した値 27~30 ppm に非常に近いということはこの考えを裏付けている。Table 1 に示したのは酸性平炉 (A. O. H. と略称) 炭素鋼製鋼過程における鋼滓中の水素分析値であり B. O. H. 鋼滓の水素含有量 10~30 ppm よりかなり低く 5~9 ppm でほぼ一定しており CaO/SiO_2 が 0.03~0.18 と変わつても水素含有量に大きな変化は見られず A. O. H. 鋼浴中の水素量が製鋼過程を通して 1.5~3.1 ppm と低い値をとる原因であることを示している。A. O. H. 鋼滓中の水素含有量が塩基度が変わつてもほぼ一定でかつ小さいことは Fig. 1 の実験結果の CaO/SiO_2 が 1 より小

い範囲の傾向と合致している。

IV. $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 3 成分系合成鋼滓の平衡水素量におよぼす温度の影響

前報の実験装置および $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 3 成分系合成鋼滓 B.D.H.J. を用いて温度 1350, 1450, 1550°C 水蒸気分圧 76.0mmHg における溶融鋼滓中の平衡水素量を求めた結果を Fig. 3 に示した。平衡温度が大になると平衡水素量は若干増加する傾向がある。

つぎに Clausius-Clapeyron の式と、前報で求めた $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 3 成分系合成鋼滓の溶融状態における平衡水素量は鋼滓に接触する水蒸気分圧の平方根と零点を通る直線比例関係を有するとい

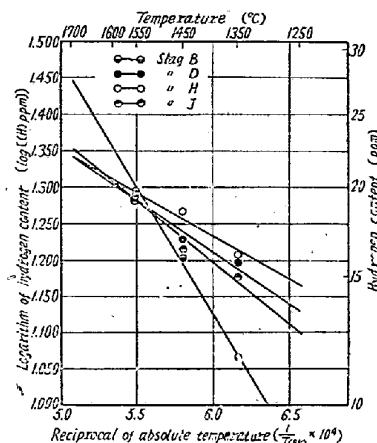


Fig. 3. Variation of hydrogen content with temperature for slags in the $\text{CaO}-\text{SiO}_2-(\text{FeO})_t$ system.

うことから、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 3 成分系への水蒸気の溶解熱 L を Fig. 3 の値を用いて計算した。計算式は次の通りである。

$$L = 2R \ln[(H)_2 - (H)_1] (1/T_2 - 1/T_1)^{-1}$$

R: ガス定数, (H)_{1,2}: 温度 T_1, T_2 °K における水素溶解度 ppm. この結果約 13 kcal/mol が得られた。

V. 結 言

$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 3 成分系合成鋼滓は $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ を境として水素吸収の傾向がまったく異なることを見出し

Table 1. Variation of hydrogen contents of acidic open hearth slags during refining.

Heat No.	Sampling time	(H) ppm	Chemical composition of slags (mol%)				
			CaO	SiO ₂	(FeO) _t	MnO	molar ratio CaO/SiO ₂
A	Melt down	6.6	1.4	56.1	30.5	9.3	0.03
	After lime add'n	8.0	8.0	58.2	20.7	10.8	0.14
	Before alloy add'n	4.8	9.6	59.5	18.2	11.1	0.16
	Before tap	6.2	9.5	60.4	15.4	12.7	0.16
B	Melt down	5.5	2.9	55.2	30.3	8.7	0.05
	After ore add'n	4.5	2.4	59.7	21.9	12.7	0.04
	After lime add'n	5.0	8.1	62.9	15.9	10.5	0.13
	Before alloy add'n	4.7	9.5	61.3	14.5	12.2	0.16
	Before tap	5.3	9.5	61.8	13.6	12.9	0.15
C	Melt down	6.3	4.5	56.7	27.3	9.1	0.08
	After lime add'n	8.6	10.9	59.9	15.3	11.4	0.18
	Before alloy add'n	2.7	11.0	60.5	14.1	11.7	0.18
	Before tap	5.0	10.8	60.8	13.6	12.1	0.18

た。

塩基性平炉，酸性平炉，塩基性電弧炉における鋼滓中の水素におよぼす塩基度の影響を調べ実験結果と比較した。さらに $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ 3 成分系合成鋼滓中への水素の水蒸気としての溶解熱を測定し約 13 kcal/mol であることを求めた。

文 献

J. CHIPMAN et al: J. Metals, 8 (1956), p. 1568~1576.

(78) 鋼滓の酸化に関する基礎実験

(酸性平炉製鋼法の検討-I)

日本製鋼所室蘭製作所研究所

理博 前川 静弥・理博○中川 義隆

Fundamental Experiment of Oxidation of Slag.

(Study of steelmaking process by acid open hearth furnaces-I)

Dr. Shizuya MAEKAWA and Dr. Yoshitaka NAKAGAWA.

I. 結 言

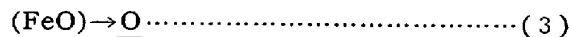
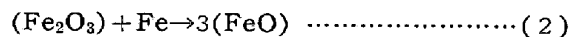
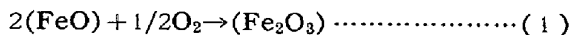
最近，製鋼能率の高揚，コスト低減の要求が強くなり，酸性平炉製鋼法に対する再検討がとくに要望されている。酸性平炉精錬においては酸化期の後半において，いわゆる，鋼滓の酸化力によつて鋼浴の酸化を進める長時間の精錬段階を有している。

この精錬段階において鋼滓を通じて炉内雰囲気より鋼浴に供給される酸素量は精錬過程中鋼浴に供給される全酸素量に対して，かなりの割合を占めている。

したがつて，この精錬段階の可否を論ずる場合この時期における鋼滓を通じての酸素の挙動をあきらかにする必要がある。

筆者らはまず鋼滓を通じて鋼浴中へ酸素が供給される過程を速度論的見地から検討することを目的とした。

すなわち，このような経路による酸素は多くの人々によつて推定されているごとく，



によつて鋼浴に達するものと考えられている。

本報告では上記反応の各段階における反応速度を求め，鋼滓を通じて雰囲気より鋼浴に供給される酸素の挙動を明らかにするために行なつた実験の内，(1)の反応速度について行なつた予備的実験経過を取纏めて報告す

る。

II. 実 験 要 領

(1) 要 旨

熱天秤に吊した白金坩堝中に各種の $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ 系鋼滓を熔融し，これに空気を通じて酸化せしめ，その酸化状況を調べた。

(2) 実 験 装 置

実験装置は熱天秤部，空気およびアルゴン清浄装置ならびに真空ポンプ系よりなる。

熱天秤部は Fig. 1 に示すごとく，内径 50mm の透明石英管内に，白金抵抗炉（内径 25mm，高さ 80mm，均熱帯約 25mm）を納めた。石英スプリングは外径 20mm，捲数 50，線径 0.3mm のものを用いた。

(3) 実 験 操 作

鋼滓試料（重量約 0.4g で正確に秤量する）を白金坩堝中に入れ所定の位置に置く。

反応管内を一旦真空とせる後，アルゴンガスで置換し加熱を開始する。所定実験温度に昇温後，管内を空気で置換し，空気を 200 cc/分の割合で通して，酸化状況を熱天秤の伸びによつて測定する。酸化終了後，管内をふたたびアルゴンに切換えて冷却した後，重量を測定し必要により分析を行なう。

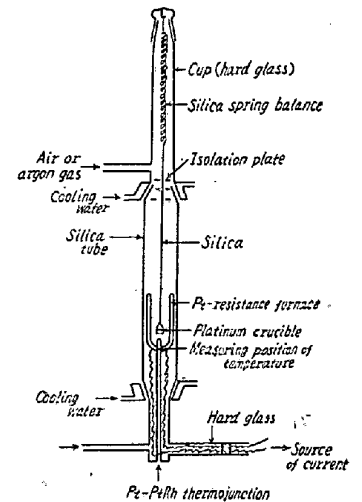


Fig. 1. A sketch of the thermobalance.

III. 実験結果ならびに考察

(1) 酸 化 速 度

酸化開始よりほとんど直線的に酸化が進行する間の平均酸化速度を求め温度との関係を，

Fig. 2 処示す。

これらの結果，酸化速度は中性鋼滓が一番はやく，塩基性鋼滓，酸性鋼滓の順におそくなる。

この原因については酸化速度が鋼滓の粘性，FeO の

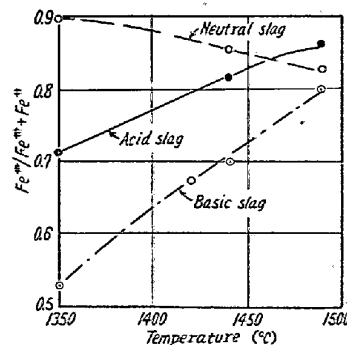


Fig. 2. Relation between velocity of oxidation and temperature.