

541, 123, 3:546, 11:669, 046, 582, 2.
 (43) 水蒸気-鋼滓-溶鉄間の水素
 平衡について 62223

(鋼滓中の水素に関する研究-IV)

川崎製鉄技術研究所 1286-1287
 工博 今井光雄・○大井 浩・江見俊彦

On the Equilibrium of Hydrogen
 between Water Vapour, Slag and Molten
 Iron.

(A study on hydrogen in steelmaking slag-IV)

Dr. Mitsuo IMAI, Hiroshi Ooi
 and Toshihiko EMI.

I. 結 言

製鋼炉内の鋼浴水素量は炉内雰囲気の水蒸気分圧と密接な関係を有していることは周知の事実であるが水蒸気分圧以外に鋼滓の影響がかなり大であることはあまりよく知られていない。著者などは前報¹⁾²⁾において溶融鋼滓が水蒸気と接触した際の水素溶解度および鋼滓中の水素の存在形態について基礎データを得たことを報告した。これにより水蒸気-溶鉄, 水蒸気-鋼滓の2相間の水素平衡値は明らかになったが, ガス-鋼滓-溶鉄の3相共存状態における水素平衡に関する実験はまだ報告されていないようである。

著者などは CaO-SiO₂ 2成分系合成滓と純鉄を SiO₂ 坩堝中で溶解し水蒸気+A雰囲気の下に水素平衡実験を実施したのでその結果について報告する。

II. 実験装置および方法

実験は水蒸気+A混合ガスによる流動法で行なった。雰囲気調節装置, 反応炉は前報¹⁾のものを用いたが炉の下半部は Fig. 1 のように改造した。試料容器は Al₂O₃ 台上に SiO₂ 円筒 (36φ×44mm) をのせ, 内部に透明石英坩堝 (A) (20φ×40mm) を納め間隙に水晶粒を充填したもので可動水冷蓋 (B) 上に据えた Al₂O₃ 円

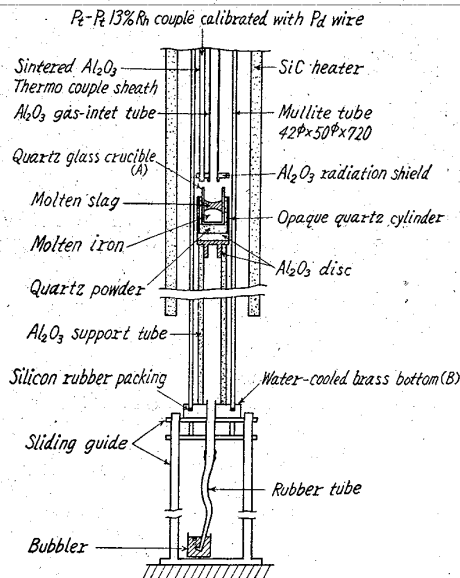


Fig. 1. Design of the furnace used for the experiment. (Upper parts of the furnace were described in the previous paper¹⁾)

筒上に設置している。ガス導入管の先端と (A) 下端の間隔は 45mm で ±1°C の均熱帯に位置している。

使用した合成滓は試業級の原料より調製した CaO, SiO₂ を 33:67 に配合し Pt 坩堝で 1600°C で溶解して作った。溶製雰囲気大気中および P_{H₂O} 682 mmHg の2種を用い低(H)合成滓 {(H)=4.7 ppm} と高(H)合成滓 {(H)=56.7 ppm} を作った。

純鉄は電解鉄を真空溶解して作った次の成分のものである。

化学成分% C; 0.003, Si; 0.02, Mn; trace, P; 0.002, S; 0.012, Al; 0.002, ガス成分 ppm, H; 0.3, O; 26, ΣN; 13.

実験を開始するに当り反応炉は乾燥 A 250 cc/mn を流しつつ実験温度に昇温する。次に (B) を下げ純鉄 50g を入れた試料容器を Al₂O₃ 円筒上に設置し (B) 上にのせる。(B) を徐々に上げ坩堝を Fig. 1 の状態にセットし, 反応管下端を密閉し溶融と温度の均一化をはかるため 30 mn 保持する。その後反応管上部からガス導入管を通して合成滓 7g を坩堝内溶鉄上に炉温が設定温度から 20°C 以上下らぬよう少量ずつ 10 mn 間かけて投入し上部を密閉後雰囲気を水蒸気+A混合ガス (150 cc/mn) に切り換える。所定時間保持した後手早く反応管上部蓋を外し, 600°C 4h 真空脱ガスして作った真空採取器 (石英内管 4φ×100mm) でスラグ層を通して, 溶鉄H試料を採取し, 直ちに (B) を下げ試料容器を炉外に取出して溶融した合成滓約 2g を鉄棒にまきとり急冷し鋼滓 (H) 試料とする。坩堝中に残った溶鉄, 合成滓は水で急冷しメタルは O, Si の分析をしスラグは CaO, SiO₂, FeO, Fe₂O₃ を分析する。H, (H) の分析には真空溶融熱伝導度定量装置を用いた。

III. 実験結果および考察

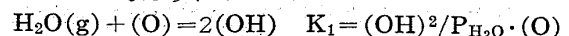
(1) 水蒸気-合成滓-溶鉄間の水素平衡

1550°C, P_{H₂O} 682mmHg の実験条件で低 (H) 合成滓を用いて平衡到達時間の測定を行ない, さらに低 (H) 側からの平衡値が正しい値であるか高 (H) 合成滓を用いて確めた。平衡到達時間は低 (H) 側からは 5h を要するに対し高 (H) 側からは 3h で十分であった。到達した平衡値は高 (H) 側からも低 (H) 側からもほぼしとしく (H); 30.3 ppm {(OH); 511 ppm}, H; 5.5 ppm であつたが H は高 (H) 側がやや高目であつた。

結果をまとめて (H) を Fig. 2 に H を Fig. 3 に示した。同図より H の平衡到達時間は (H) のそれと非常に近く, 溶鉄の水素吸収は極めて速かであり平衡到達は合成滓の水素吸収速度で律速されると推定される。

実験中の溶鉄, 合成滓の成分は合成滓投入後 1h で一定し, 次の成分になっている。溶鉄 Si; 0.08%, O; 114 ppm 合成滓, %SiO₂; 64.0, CaO; 31.7, FeO; 4.02, Fe₂O₃; 0.08 溶鉄中の O は (SiO₂)=Si+2O の反応で規定されていると見られた。合成滓は実験後 X 線回折で調査の結果 SiO₂ 飽和であつた。

合成滓中には水蒸気は (OH) として溶解することが前報²⁾で確認されたので, 水蒸気-合成滓, 合成滓-溶鉄間の水素に関する反応式と平衡恒数は次の (1), (2) 式で表わされると考えられる。



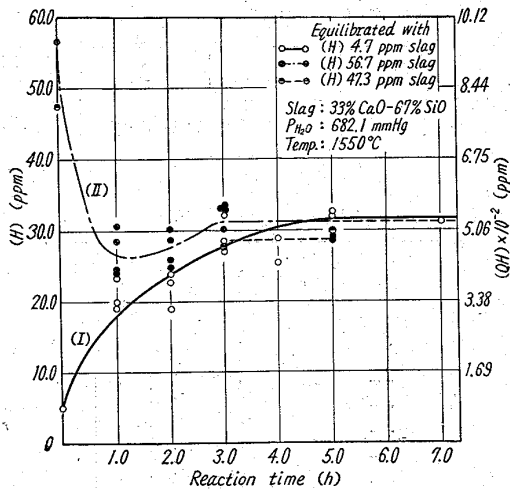


Fig. 2. Effect of time on hydrogen content of molten slag equilibrated with molten iron in a gas mixture of argon and H₂O vapour.

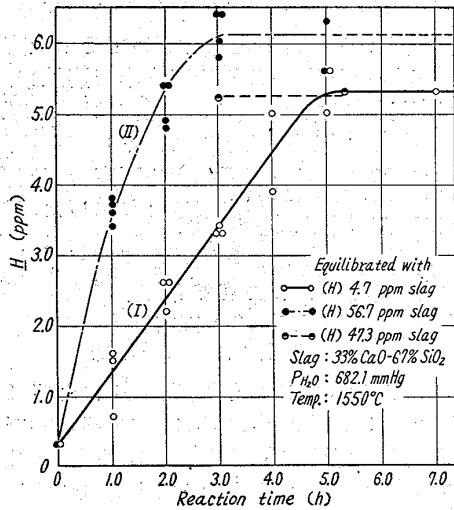


Fig. 3. Effect of time on hydrogen content of molten iron equilibrated with molten slag under gas mixture of argon and H₂O vapour.

$$\text{..... (1)}$$

$$(\text{OH}) = \text{H} + (\text{O}) \quad K_2 = \frac{\text{H} \cdot (\text{O})}{(\text{OH})} \quad \text{..... (2)}$$

便宜上 $K'_1 = K_1 \cdot (\text{O})$, $K'_2 = K_2 / (\text{O})$ とおく。

(2) 水蒸気-合成滓間の水素平衡

上記の実験と別に前報¹⁾のように Pt 坩堝を使用しこの合成滓の水素溶解度を 1550°, 1600°C, P_{H₂O} 190~760mmHg の条件で測定した結果次の (3), (4) 式を得た。

$$(\text{H}) \text{ ppm} = 2 \cdot 15 \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}} \text{ mmHg}} + 1 \cdot 18 \quad \text{..... (3)}$$

$$\log K'_1 = -6.030/t + 6.44 \quad \text{..... (4)}$$

(H) の溶解度は水蒸気分圧の平方根と直線関係を示し, 1550°C における飽和溶解度は 63.0 ppm であつた。

(3) 温度の影響

1600°C P_{H₂O} 682mmHg の水蒸気-合成滓-溶鉄間の

水素平衡を調べ溶鉄成分, $\underline{\text{H}}$; 6.3 ppm, $\underline{\text{O}}$; 139ppm, $\underline{\text{Si}}$; 0.11%, 合成滓成分 (H); 33.5 ppm, SiO₂; 64.9, CaO; 30.4, FeO; 4.05, Fe₂O₃; 0.35% を得た。Fig. 2, 3 の結果と組合せて K'₁, K'₂ を図示したのが Fig. 4, 5 である。平衡恒数, 反応の自由エネルギーを計算した結果次の (5) (6) 式が得られた。

$$\log K'_1 = -5,900/t + 5.82$$

$$\Delta F = 27,000 - 26.6 t$$

$$\text{..... (5)}$$

$$\log K'_2 = -1,070/t - 1.38$$

$$\Delta F = 4,900 + 6.31 t$$

$$\text{..... (6)}$$

温度の上昇により $\underline{\text{H}}$ ($\underline{\text{H}}$) 溶解度は共に増加の傾向を示している。

以上の実験に示されたように水蒸気分圧 682mmHg の下における (H) が 30 ppm $\underline{\text{H}}$ が 6 ppm と低いのは合成滓の水素溶解度が低いとめと考えられるが鉄が共存した場合さらに説明を要する点が多い。

文 献

- 1) 今井, 大井, 江見: 鉄と鋼 48 (1962), p. 111~117.
- 2) 今井, 大井, 江見: 鉄と鋼 48 (1962), p. 404~407.

669, 18, 046, 517-982: 666. 78
(44) 減圧下における溶融鉄と坩堝材の反応 62224

(真空溶解の基礎的研究—I) 1287~1289

金属材料技術研究所 工博○郡 司 好 喜
特殊製鋼 秋 田 光 政

Reactions between Molten Iron and Crucible Material under Reduced Pressure.

(Fundamental study on vacuum melting—I)

Dr. Kōki GUNJI and Mitsumasa AKITA.

I. 緒 言

最近減圧下における製鋼技術が急速に発達し, 誘導炉またはアーク炉による高合金鋼の製造あるいは減圧下における造塊法など多くの成果が担げられている。しかし

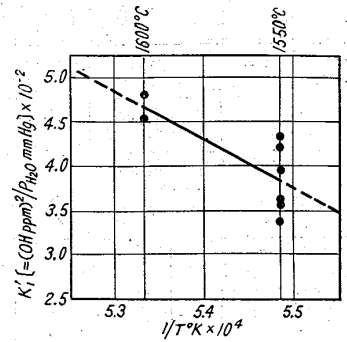


Fig. 4. Relation between 1/T and K₁' calculated from the data of hydrogen equilibrium between gas-slag-iron.

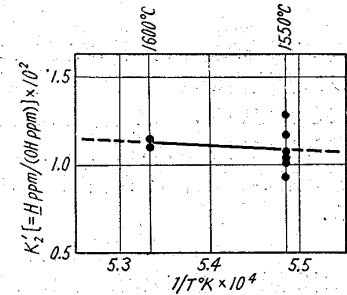


Fig. 5. Relation between 1/T and K₂' calculated from the data of hydrogen equilibrium between gas-slag-iron.