

論 文

鋼浴温度の連続測定に使用した熱電対の汚染に関する検討*

(溶鋼温度の連続測定について—II)

小野寺真作**・荒木田 豊***・平岡 昇***

Studies on Contamination of Thermocouples Used for Continuous Temperature Measurement of Steel Bath.

(On the continuous immersion pyrometry of molten steel—II)

Shinsaku ONODERA, Yutaka ARAKIDA and Noboru HIRAOKA

Synopsis:

In the first report (Tetsu-to-Hagané, 47 (1961) 11, p. 1982~1988), the authors described the continuous immersion pyrometry method of molten steel in ladle and some results thereof. In order to establish this method, it was necessary to keep the degree of contamination of thermocouple elements as low as possible.

To obtain high accuracy of actual measurement, the contamination of every thermocouple wires used for each measurements is studied by the measurement of the drop of e.m.f., the examination of the distribution of parasitic e.m.f. and the spectrographic analysis etc. And, the tentative method to calculate the error which was appearing during the actual measurement was considered. The main results obtained by these studies were as follows:

(1) Value of parasitic e.m.f. on the PtRh element is positive. This seems to be the characteristic of the contamination for this case.

(2) The error which is appearing during actual measurement can be calculated by the next formula:

$$\Delta T = \sum_i \{ \Delta T_i (E_{PtRh_i} - E_{PtRh}) / 1000 F_i \}$$

(3) The degree of contamination of thermocouple elements depends on a temperature distribution along the wire, diameter of the wire, the insulating and protecting tube.

(4) To attain to the lower degree of contamination on the thermocouple elements and the lower cost of measurement, it is better to use a wire of smaller diameter.

(5) It is desirable to avoid the successive use of thermocouples for a high-accuracy measurement.

I. 緒 言

著者らは、さきに取鍋内鋼浴温度の連続測定について報告し、その方法と測定結果とを明らかにした¹⁾。本法を確立するためには、測定中における熱電対の熱起電力の低下に特別な考慮をはらわなければならなかつた。その理由は、これらの測定条件は PR 13 熱電対の常用限度²⁾をはるかに超えるものであるために、熱電対素線に大きな汚染が生ずるおそれがあったからである。すなわち、この問題は本測定法の信頼性を左右し、測定可能な限界を決定する重要因子の一つであると考えられる。そ

こで著者らは、1回の測定を終えるごとにその測定に用いた熱電対の汚染をいちいち調査し、その結果にもとづいて種々の対策をこうじ、測定誤差を未然に防止することに努力した。また同時にその測定コストについても検討を加え、この方法が工業的手段の一つとして十分実施可能であるとの確信を得るにいたつた。以下その経過に触れながら、その間に行なつた諸試験の結果をとりまとめて報告する。

* 昭和35年10月本会講演大会にて発表

** 株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究所 工博

*** 株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究所

II. 試 験 方 法

熱電対の熱起電力を検定するためには、通常定本法または比較法が用いられている。しかしこれらの方法では、測温接点近傍の局所的な汚染の分布を検出できない。熱電対素線の汚染の分布を知り、測定のためにそれが実際に使用されていたときに発生していた誤差を推定するために、著者らは特別な方法で局部寄生熱起電力を検出することにした。またこれと並行して通常行なわれている方法に素線の切断をおり込んだ熱起電力の検定、および分光分析を実施した。さらにそのほか、保護管内の温度分布の測定および絶縁管材質に関する試験を行なった。つきにこれらの方法について述べる。

1. 保護管内の温度分布の測定

取鍋内鋼浴温度の連続測定に使用する保護管は、Fig. 1 に示すように宙釣りのストッパーの先端に厚肉透明石英管を装着したものである。スピンドルにあけた中心孔 (7mm φ) に、長尺不透明石英管 (内径 3~4mm) に入れられた熱電対を装着する方式については、すでに前報に述べたとおりである。後述するように、測定中に発生する誤差を知るためには、まず保護管内の温度分布を求める必要がある。この目的のために、線径 0.2mm の PR 13 熱電対に孔径 0.4mm、外径 1mm、長さ 100mm の絶縁管を装着したものを 5 対、長尺不透明石英管内にそう入した。このときそれぞれの熱電対の測温接点が、

Fig. 1 に示すようにシース先端から、0, 20, 60, 270 および 1000mm の距離に位置するようにした。この測定は 65t 取鍋において行ない、自動平衡式温度指示記録計を用いた。

2. 熱起電力の検定

標準熱電対と被検汚染熱電対とを、加熱帯長さ 300mm、均熱部 ($\pm 1^\circ\text{C}$ 以内) 長さ 40mm の検定炉の中心にそう入し低電圧電位差計を用

いてその熱起電力を比較した。この場合両者の指度の差が $\pm 3^\circ\text{C}$ 以上であるときには、被検熱電対の先端を測温接点から 20mm の長さだけ切断してあらたに測温接点を溶接しなおし、ふたたび比較検定を行なう。このように、測温接点から 20mm 切断→溶接→比較検定、という操作を両者の指度の差が $\pm 3^\circ\text{C}$ 以下になるまで反覆した (以下この方法を説明の都合上、切断検定と呼ぶことにする)。

3. 局部寄生熱起電力の検出

後述するように熱電対素線の汚染の分布は、素線に沿って連続的である。したがってその熱電対回路は、性質の少しずつ異なる微小長さの熱電対素線が多数集合した回路として考えなければならない。このように不均質化した熱電対では両接点の温度差以外に、素線全長にわたる温度分布が回路全体の総合熱起電力に影響をおよぼす。これに対して熱電対の検定に際して、鋼浴温度測定の場合に素線沿いに生ずると同様な温度勾配を再現することは困難であるし、またその温度勾配はきわめて急峻である³⁾。したがってこのような目的に使用する熱電対を検定して求められる補正值と、その熱電対が実際に使用されている時に発生する誤差との間に大きな差異が生ずる場合がある。使用中の誤差を算出するためには、固体電子論によれば上述の温度勾配のほかに素線の各部における電子密度の分布を知る必要があるが⁴⁾、これを直接測定することは簡単ではない。しかし熱電対素線の不均質度を検出することは可能であつて、すでにいくつかの方法が行なわれている⁵⁾。著者らは、それが最も実際の汚染を忠実に示す方法であると考えて、Fig. 2 に示すように被検熱電対の素線を別々にして、これをそれぞれ標準素線と比較する方法をとつた。すなわち、被検素線と同じ種類の十分均質な標準素線の一端を被検素線の検定しようとする点に確実に接触させたうえ、この点を加熱帯長さ 20mm の小型電気炉の中心にそう入して 1000°C に加熱し、この両素線間に発生する熱起電力を低電圧電位差計で測定した。以下このようにして測定された熱起電力を局部寄生熱起電力と呼ぶことにする*。

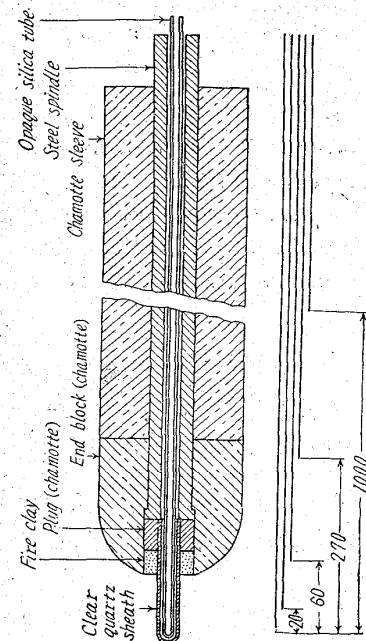


Fig. 1. Assembly of thermocouples for measurement of temperature distribution along the axis of the protecting tube.

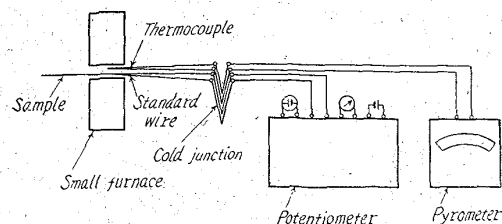


Fig. 2. Layout for measurement of parasitic electromotive force.

* したがって JIS で規定されている素線の均質度試験²⁾において検出される局部寄生熱起電力とは少し意味が異なる。

Table 1. Composition of insulating tubes (%)

| | CaO | MgO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Ig. loss |
|--------------|------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|
| Mullite | 0.45 | 0.38 | 31.0 | 66.18 | 1.38 | 0.43 |
| High-alumina | 0.39 | 0.44 | 1.1 | 97.84 | 0.13 | 0.10 |

これらの結果と保護管内の温度分布とから、測定中に発生していた誤差を推定するためには次のような仮定を設けることにする。

(1) 局部寄生熱起電力の値は加熱温度に正比例する。

(2) 汚染した PR 13 熱電対の熱起電力特性は、純すいな PR 13 熱電対のそれと同様である。

いま汚染した PR 13 熱電対の両素線について得られた局部寄生熱起電力分布曲線において、それぞれを素線の長さにして 10mm に相当する小区間にわかれ、各部分の平均局部寄生熱起電力をそれぞれ $E_{Pt i}$ 、 $E_{PtRh i}$ (mV) とする。一方この熱電対が測定に実用されているときこの区間の両端に生じていた温度差を ΔT_i (deg) とすると、測定中に発生していた誤差 ΔT (°C) は

$$\Delta T = \sum_i \{ \Delta T_i (E_{Pt i} - E_{PtRh i}) / 1000 F_i \} \quad \dots (1)$$

与えられる。

ΔT_i は実際には Fig. 2 (後述する) に示したような素線ぞい温度分布曲線を 10mm の小区間にわかれ、それぞれの区間の平均温度の差として求めることにする。また F_i は、その区間の平均温度に対応する PR 13 熱電対の温度係数 (°C/mV) である。

ΔT_i 、 $E_{Pt i}$ 、および $E_{PtRh i}$ は測定のためにその熱電対を取鍋内鋼浴中に浸漬している間は一定ではなく刻々変化するものと考えなければならないが、 $E_{Pt i}$ および $E_{PtRh i}$ については実際にそれが検出されるのは測定が終了した状態においてである。すなわちその測定中に生じた汚染の最大値を検出していると考えてよいわけである。したがって ΔT_i として測定末期のそれをとるようすれば、その結果求められる ΔT は測定終了直前にその熱電対が発生していた誤差を示すことになる。以後測定中に発生していた誤差とは、このようにして求められた ΔT を指すことにする。

4. 絶縁管の材質に関する試験

絶縁管の材質が素線の汚染におよぼす影響を知るために簡単な試験を行なった。すなわち、測温接点から 300~1000mm の部分に、ムライト質、高アルミナ質、およびトリヤをコーティングしたムライト質の 3 種の絶縁管を交互に装着し、実際の測定に供したのちにそれぞれの部分の素線の局部寄生熱起電力を測定した。これらの

絶縁管の組成は Table 1 のとおりである。

5. 分光分析

素線を汚染させる元素を知るために、素線の分光分析を行なった。この目的のために島津 QL-170 型大型分光写真器を使用した。

III. 試験結果およびその評価

本測定に使用する熱電対としては最初熱起電力の安定なこと、機械的強度の良好なこと、および従来から迅速浸漬熱電温度計に使用していたことなどの理由で、線径 0.5mm のものを使用していた。しかしその後測定コストの低減と素線周囲の通気性を考慮して線径 0.2mm のものを試用したところ好結果を得たので、この間の経過を中心に熱電対の汚染について若干の検討を加えることにする。

1. 保護管内の温度分布

素線の汚染に関する試験結果を述べるに先立つて、まず保護管内温度分布について述べておくことにする。出鋼直後、鑄込開始 (出鋼後 4mn) および測定完了直前 (出鋼後 40mn) における温度分布を Fig. 3 に示した。測温接点から 20mm までの間の温度勾配は常にゆるやかであつて、鋼浴温度の測定値に熱伝導誤差の介入するおそれがないことを示している。

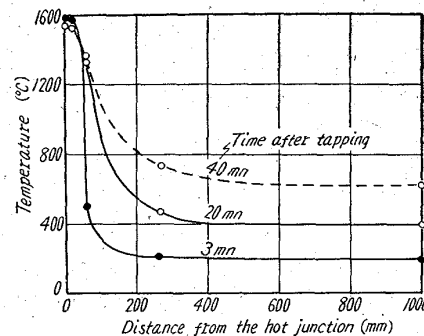


Fig. 3. Temperature distribution along the thermocouple wires.

以後測温接点から約 300mm の部分まで急峻な温度勾配を示した後ふたたび水平になっている。この温度勾配は、出鋼後の時間の経過により次第にゆるやかになる。測温接点から 300~1000mm の部分の温度指示が常に水平であることは、この部分の温度上昇がスリーブ煉瓦を通して横方向から行なわれる熱伝導に依存しているためと考えられる。したがって、この均熱状態はおそらく鋼浴に浸漬している部分全長におよぶものと思われ、鋼浴表面に相当する部分における比較的ゆるやかな温度

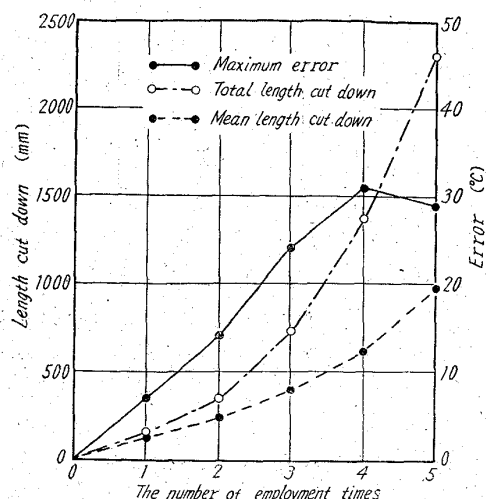


Fig. 4. Results of successive cutting examination.

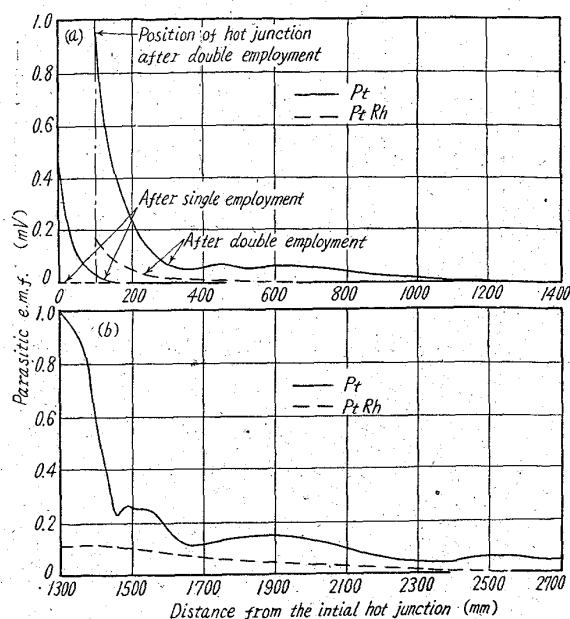
勾配をのぞけば、寄生熱起電力を問題としなければならぬほどの温度勾配は存在しないと推定される。これらの結果から、取鍋内鋼浴温度の連続測定に使用する熱電対の汚染を考慮する場合には、測温接点から 300mm までの部分に特に注目しなければならないことがわかる。

2. 線径 0.5mm の素線を用いた場合の汚染

i 切断検定の結果

中および小型取鍋（容量 35 t 以下でこの場合には熱電対の浸漬時間が 25mm 以下である）内鋼浴温度の測定のために反覆使用した熱電対の使用成績を Fig. 4 に示す。この図は、のべ 139 回の測定についての集約結果である。すなわち各測定終了後の熱電対について行なった切断検定から求められた熱起電力低下の価のうちの最大のもの黒丸実線で、切断検定を行なつて標準熱電対の熱起電力との差が、温度に換算して $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 以下に回復するまでに反覆して切断した長さの累計を白丸一点鎖線で、またこの累積長さをその時までの使用回数で除した価を黒丸破線で示してある。熱起電力低下の最大値は使用回数とともに急激に増大しており、熱電対の反覆使用とともに測定値に対する信頼性が急速に失われて行くことがわかる。また 1 回の測定あたりの平均切捨長さも使用回数とともに増大しているし、累積切捨長さについては、それが 5 回で 2.3m に達している。測定値の最大許容誤差を 1% としても、その絶対値は 1400°C で 14°C となり、Fig. 4 にしたがえばこの熱電対の使用回数は 2 回に制限されなければならないことがわかる。浸漬時間が 40~60mm におよぶ大型取鍋（容量 65 t ~ 110 t）に使用した熱電対では、ただ 1 回の測定で切捨長さ 1.5m 誤差 23°C になつた例もあつた。

ii 局部寄生熱起電力の測定結果



(a) After single and double employment
(b) After four employments

Fig. 5. Distribution of parasitic electromotive force along the wires used in a 25t ladles.

Fig. 5 に 25 t 取鍋に反覆使用した熱電対の寄生熱起電力の分布を示す。(a)には、新しい熱電対を 1 回だけ使用した後における寄生熱起電力分布、および切断検定の結果によつて測温接点から 100mm の長さだけ切捨てたうえでさらに 1 回使用した後のそれを示し、(b)には切断検定を行ないながら測温接点を管理してさらに 2 回反覆使用した後の寄生熱起電力分布を示してある。1 回だけ使用した熱電対についてみれば、寄生熱起電力の発生は測温接点から 100mm までの部分にかぎられ、PtRh 素線ではその価がきわめて微少である。この熱電対による測定中の誤差は式 (1) によつて概算できる。すなわち、Pt 素線および PtRh 素線全域を長さ 10mm の微少区間にわち、Fig. 3 に示した出鋼後 40mn における温度分布と Fig. 5 (a) とからそれぞれの区間に発生する誤差を求めると Table 2 のようになる。これらの各区間に発生する誤差を加えあわせると $\Delta T = 3.5^{\circ}\text{C}$ となり、この熱電対による測定末期に発生していた誤差はそんなに大きくないことがわかる。

この熱電対の測温接点から 100mm までの部分を切捨てて再使用し、使用後その寄生熱起電力を測定した結果 (Fig. 5 (a) の一部) をみると、第 1 回目の使用後のそれに比して汚染した部分が長くなるとともにその寄生熱起電力の絶対値も増大しており、また PR 素線にも正の寄生熱起電力が発生している。この場合の測定中の誤差をさきに述べたと同様な順序で概算すると $\Delta T = 11.8^{\circ}\text{C}$

Table 2. Calculation of the error generating at the last stage of the 1st measurement in a 25 t ladle.

| i | Range (mm) | ΔT_i (°C) | Parasitic e.m.f. (mV) | | | F_i (mV/°C) | Error (°C) |
|----|------------|-------------------|-----------------------|--------------|-------------------------|---------------|------------|
| | | | $E_{Pt i}$ | $E_{PtRh i}$ | $E_{Pt i} - E_{PtRh i}$ | | |
| 1 | 0—10 | 10 | 0.390 | 0.002 | 0.388 | 13.7 | 0.283 |
| 2 | 10—20 | 12 | 0.271 | 0.002 | 0.269 | 13.8 | 0.320 |
| 3 | 20—30 | 18 | 0.212 | 0.002 | 0.210 | 13.8 | 0.274 |
| 4 | 30—40 | 32 | 0.176 | 0.002 | 0.174 | 13.8 | 0.348 |
| 5 | 40—50 | 48 | 0.147 | 0.001 | 0.146 | 13.9 | 0.525 |
| 6 | 50—60 | 43 | 0.126 | 0.001 | 0.125 | 13.9 | 0.387 |
| 7 | 60—70 | 43 | 0.107 | 0.001 | 0.106 | 13.9 | 0.327 |
| 8 | 70—80 | 42 | 0.088 | 0.001 | 0.087 | 13.9 | 0.265 |
| 9 | 80—90 | 43 | 0.071 | 0.001 | 0.070 | 13.9 | 0.215 |
| 10 | 90—100 | 39 | 0.059 | 0.001 | 0.058 | 13.9 | 0.164 |
| 11 | 100—110 | 41 | 0.045 | 0.001 | 0.044 | 13.8 | 0.099 |
| 12 | 110—120 | 43 | 0.034 | 0.000 | 0.034 | 13.7 | 0.110 |
| 13 | 120—130 | 42 | 0.024 | 0.000 | 0.024 | 13.6 | 0.076 |
| 14 | 130—140 | 43 | 0.015 | 0.000 | 0.015 | 13.4 | 0.047 |
| 15 | 140—150 | 41 | 0.008 | 0.000 | 0.008 | 13.2 | 0.025 |
| 16 | 150—160 | 39 | 0.003 | 0.000 | 0.003 | 13.1 | 0.007 |
| 17 | 160—170 | 34 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 13.0 | 0.000 |

$$\Delta T = \sum_{i=1}^{17} \{(E_{Pt i} - E_{PtRh i}) \Delta T_i / 1000 F_i\} = 3.472 (°C)$$

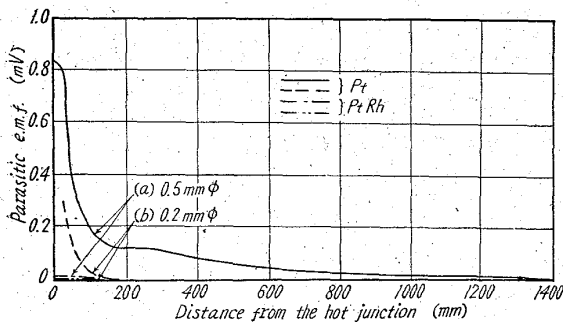


Fig. 6. Effect of diameter on the contamination of thermocouple elements.

となり、これ以上この熱電対を反覆使用することができないことが明らかである。同様にして Fig. 5 (b) に示した場合にはそれが 26°C に達する。これらの結果は Fig. 4 に示した最大誤差と類似の傾向を示してはいるが、その絶対値は幾分低目である。この差異は誤差の計算をするために設けた仮定が必ずしも適当でなかつたために生じたものと考えられる。とくに 2 番目の仮定についてはさらに検討の余地がありそうである。浸漬時間が 40mn 以上に達する 65 t 取鍋に使用した熱電対では、ただ 1 回の使用で Fig. 6 (a) に示す例にみられるように大きな汚染をうけるが、このときの測定末期の誤差は 15°C と算出される。したがってこの場合にはその熱電対の反覆使用を絶対に避けなければならない。

3. 線径 0.2mm の素線を用いた場合の汚染

前述のように全長 2.3m ないし 4.8m の PR 13 熱電対 (線径 0.5mm) をわずか 1 回ないし 2 回しか使用

できないとすれば、この方法は管理手段としてはかなり高価なものであるといわねばならない。そこで測定コストの低減と測定精度の維持とをはかる目的で、線径 0.2 mm の素線をただ 1 回だけ使用することを試みた。Fig. 6 (b) は 65 t 取鍋内鋼浴温度の連続測定のために 1 回だけ用いられた線径 0.2mm の熱電対素線の測定後における寄生熱起電力分布の代表例を示した。Fig. 6 (a) はほぼ同じ条件で用いられた線径 0.5mm の熱電対素線のそれを比較のために示したものである。この場合には浸漬時間が長いので線径 0.5mm の素線の汚染が顕著であつて、その寄生熱起電力の分布から算出される測定末期における誤差は前述のように 15°C に達する。これに対して線径 0.2mm の素線については、それが 2°C にすぎないことがわかる。浸漬時間のより短い中、小型取鍋ではその価がさらに小さいことはいうまでもなく、線径 0.2mm の熱電対をただ 1 回使用することにより測定中に発生する熱起電力低下を回避せしめ得ると考えてもよいであろう。また線径 0.5mm の素線をかりに 5 回反覆して用いることをゆるした場合と比較しても、線径 0.2mm の素線をただ 1 回用いる方が測定コストの点ではるかに有利である。

4. 絶縁管の材質が汚染におよぼす影響

3 種類の絶縁管を交互に装着して測定に供した素線の寄生熱起電力分布を Fig. 7 に示した。この結果ムライト質絶縁管を装着した部分の汚染が、他の部分に比して大きいことがわかつた。

Table 3. Results of spectrographical analysis of thermocouple wires used for continuous immersion pyrometers.

| Distance from hot junction (mm) | Elements of thermocouple | Contaminating elements | | | | | | Parasitic e.m.f. (mV) |
|---------------------------------|--------------------------|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----------------------|
| | | Ca | Si | Mg | Fe | Al | Rh | |
| 20 | Pt RtRh | +++ | + + | + + | + + | + + | Nil | 0.105 |
| | | +++ | + + | + + | + + | + + | ... | 0.018 |
| 80 | Pt PtRh | +++ | + + | + + | + + | + + | Nil | 0.006 |
| | | + | + | + | + | + | ... | 0.005 |
| 200 | Pt PtRh | + | Nil | Nil | Nil | + | Nil | 0.000 |
| | | + | Nil | Nil | Nil | Nil | ... | 0.000 |

+++ : Strong, ++ : Medium, + : Weak, ... : Not tested.

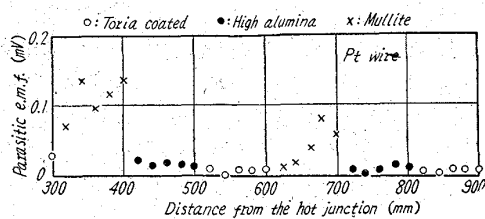


Fig. 7. Difference of contamination caused by difference of quality of the insulating tube.

5. 分光分析結果

25 t 取鍋内鋼浴温度の連続測定に用いた線径 0.5 mm の素線について行なった分光分析結果を Table 3 に示した。表中には比較のために試験箇所の寄生熱起電力の値を添えた。

IV. 考 察

常用限度以下の温度で長時間使用した熱電対の寄生熱起電力は、Pt 素線では正、PtRh 素線では負となつて熱電対の熱起電力を低下させるが、この現象は PtRh 素線から Pt 素線への Rh 元素の移行と結びつけて考えられている⁹⁾。これに対して過熱使用限度付近の温度で比較的短時間使用される鋼浴温度の連続測定の場合には、前述のように PtRh 素線の寄生熱起電力の値も正となつていることが特徴で、これを上のような考え方で説明することはできない。実際 Table 3 にみるように Pt 素線には Rh が認められず、常用限度以下の温度でおこる汚染とはその機構が異なつてることが推察される。以下おもに Table 3 にもとづいて汚染元素の経路について考察する。

まず卑金属元素が多量に検出されていることから、これらの混入が寄生熱起電力発生の原因ではないかと考えられる。そしてこれらの元素は Table 1 に示したようにいずれも絶縁管材質の成分であること、および Fig. 7

に示した結果を考慮すれば、絶縁管自体が汚染源になっている可能性が強い。しかし卑金属元素が混入していてもその寄生熱起電力が僅少な場合があつて、両者の間の関係は必ずしも一義的ではない。これは素線に混入した卑金属元素の存在するかたちの差異によるものかも知れないが、明確なことはいえない。卑金属元素の検出されない部分の寄生熱起電力の値が一般に小さいことから、むしろ卑金属元素の存在は寄生熱起電力発生のための必要条件の一つにすぎないと考えるべきであろう。これらの元素のうちで最も大きな役割を演ずるものは Si であると思われるが、この点ではこれまでの考え方と相容れる。素線の径が小さい場合の方が汚染のすくないことは、汚染現象が素線と絶縁管あるいはそれらと保護管との間にある空間の大きさによつて顕著に影響をうけることを示すものであろう。これらの空間がある程度以上大きくなると、高温において絶縁管から生ずる汚染雰囲気が大気に対流によつて保護管外に逸出しやすくなるものと考えられる。本測定はその対象の温度範囲が 1450°C ないし 1600°C であり、かつその熱電対の浸漬時間も 20 mm ないし 60 mm におよぶので、熱電対の使用にあつて常用限度以下の測定において通常考慮されている程度の注意をあたえるだけでは不十分であると考えられる。素線の汚染に関してこれまで述べた種々の実験結果はこのことを裏付けるものであり、同時に本方法における熱電対の取扱いについてさらにこまかい注意がなされなければならないことを示している。著者らはそれを総括して素線の汚染をできるだけすくなくするための対策としてつぎのような処置をこつじた。

i 素線の周囲の通気性を良好にするために、線径 0.2 mm の PR 13 熱電対を用いてこれに孔径 0.4 mm、外径 1 mm、長さ 100 mm の絶縁管を装着した。

ii 熱電対の使用はただ 1 回とした。この処置により測定中に発生する誤差の値を熱起電力の検出系の精度以

内の価に維持できる。

iii 絶縁管の材質は、アルミナ成分の多いものほど良好であるから、とくに汚染のいちじるしい測温接点から300mm までの部分に高アルミナ絶縁管を装着した。

これらの結果はいずれも満足すべきものであり、ために本方法を日常の管理手段の一つとして実用し得る段階にまで推し進めることができた。

V. 結 言

取鍋内鋼浴温度の連続測定に使用された熱電対素線の汚染を実験的にしらべ、汚染経路を検討するとともにそれらの結果にもとづいて測定中に発生する熱起電力低下をできるだけ小さくするための対策をこうじ、測定精度を維持し同時に測定コストを本方法が工業的に実用し得る程度に低減させることができた。またこの研究の過程において汚染した PR 13 熱電対が使用中に発生する誤差を、素線の寄生熱起電力分布および使用中の温度分布とから算出する方法を検討した。

終りにのぞみ、この試験を指示され、かつ結果の発表を許可された株式会社日本製鋼所室蘭製作所長、常務取締役、故皆川孝光氏ならびに同社取締役、近藤八三氏に深甚なる敬意を表するとともに、終始御指導をたまわつた同所研究所長、下田秀夫博士ならびに東大教授、菅野猛博士に深く感謝する。また多数の熱電対の検定に従事された研究所第1部古沢正義氏ならびに製鋼課、熊谷幸蔵氏に心から御礼申し上げる。(昭和36年8月寄稿)

文 献

- 1) 小野寺, 荒木田, 平岡: 鉄と鋼, 47 (1961) 11, P.1582
- 2) JIS, C 1602 (1954)
- 3) 学振 19 委 2868 (1953)
- 4) P. DRUDE: Ann. d. Phys. 1, (1900), p. 566
- 5) Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry, (1941), p. 287
- 6) ibid p. 1272
- 7) J. C. CHASTON, et alii: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 155, (1947), p. 214

溶融鋼滓への水蒸気の溶解について*

今井光雄**・大井 浩***・江見俊彦***

On Dissolution of Water Vapour in Molten Slags.

Mitsuo IMAI, Hiroshi OOI and Tosihiko EMI

Synopsis:

The solubility of hydrogen in a synthetic and basic open hearth steelmaking slags of molten lime-silica-iron oxide system has been determined experimentally.

The hydrogen absorption of these slags is rapid. After the beginning of reaction, the two-thirds of the equilibrium hydrogen is absorbed within ten minutes, and only one hour is necessary to reach equilibrium. The solubility of hydrogen in slags is increased in proportion to the square root of the partial pressure of water vapour in the atmosphere with which slag stands in equilibrium, and also is increased with rising reaction temperature. The heat of solution of water vapour into slag is about 13 kcal/mol.

The effect of slag basicity on hydrogen solubility is remarkable. In the range CaO/SiO_2 greater than unity, solubility is increased linearly with rising basicity. The solubility reaches the minimum when CaO/SiO_2 is equal to unity, and in the range CaO/SiO_2 less than unity, is increased again with falling CaO/SiO_2 . But, when slag contains much amount of iron oxide, the solubility does not increase in the range CaO/SiO_2 less than unity.

Comparing the experimental results of synthetic slag studies with results from industrial heats, a good coincidence has been obtained.

I. 緒 言

製鋼炉内の溶鋼の水素含有量に対しては鋼滓がかなり大なる影響をおよぼしており、水素の挙動を明らかにするには、溶鋼—炉内雰囲気ガス間の水素の溶解平衡のみ

ならず溶鋼と炉内ガスとの中間に存在する鋼滓を通しての溶鋼—鋼滓—炉内雰囲気ガス間における水素の挙動を知

* 昭和36年4月本会講演大会にて発表

** 川崎製鉄株式会社技術研究所 工博

*** 川崎製鉄株式会社技術研究所