

669.096.582.2:669.788

P-5052407  
1062042

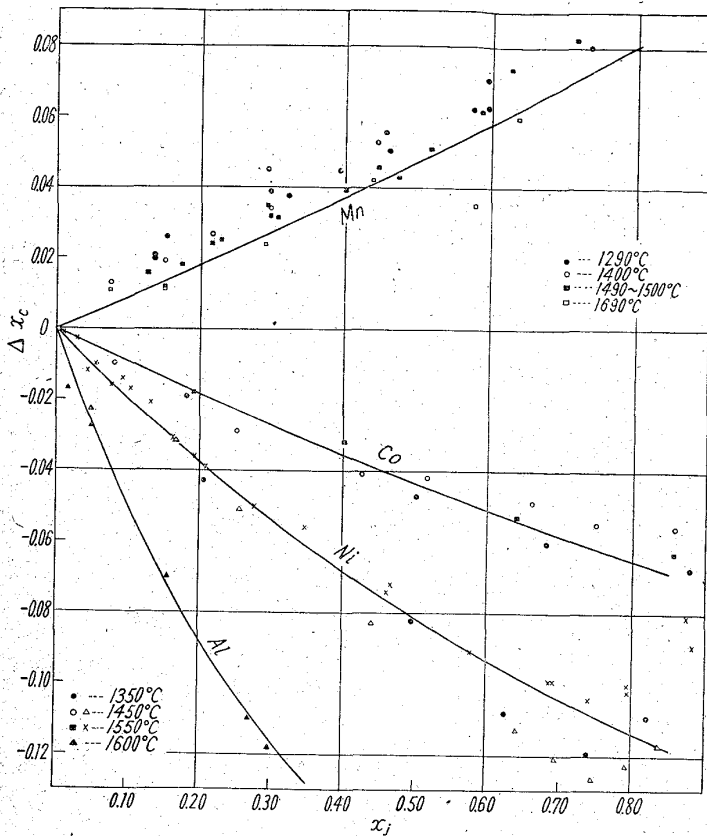


Fig. 4. Effects of Mn, Co, Ni and Al on carbon solubility.—Comparison of theoretical curves with experimental data.

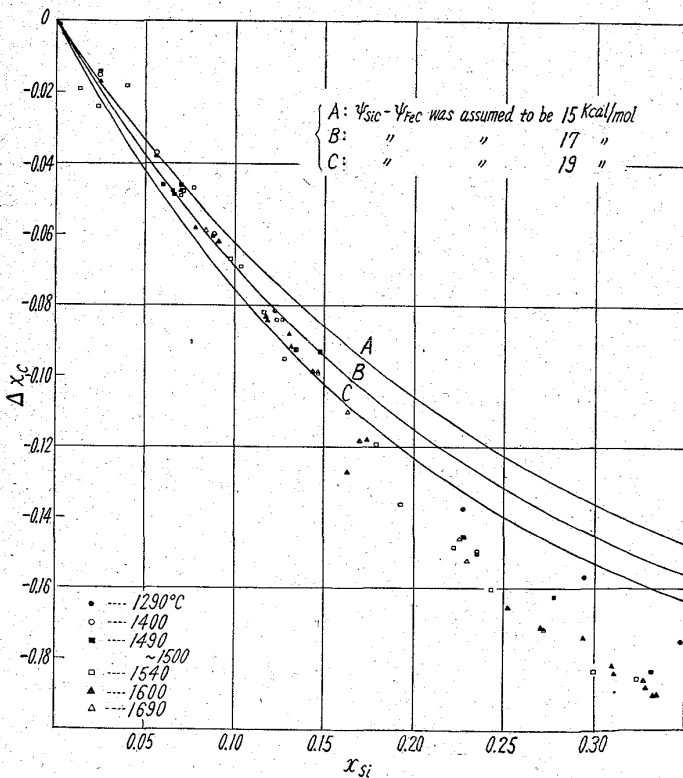


Fig. 5. Effect of Si on carbon solubility.—Comparison of theoretical curves with experimental data.

(42) 鋼滓中の水素の存在形態について

(鋼滓中の水素に関する研究—Ⅲ)

川崎製鉄技術研究所

工博 今井光雄・大井 浩・江見俊彦

Form of Hydrogen Contained in Steelmaking Slags.

(A study on the hydrogen in steelmaking slags—Ⅲ)

Dr. Mitsuo IMAI, Hiroshi OOI and Toshihiko EMI.

I. 緒言

溶融鋼滓中の水素および溶融鋼滓—溶鋼間の水素の挙動を明らかにするには、鋼滓中の水素の存在形態を解明する必要がある。前報<sup>1)</sup>で水素は溶融鋼滓中に OH<sup>-</sup> の形で溶解すると推定したが、鋼滓の溶融状態の構造はその構成イオン種および夫々のイオン種の量により著しく異なるから、もし水素が OH<sup>-</sup> の形で溶解するのなら鋼滓と OH<sup>-</sup> の結合状態も鋼滓組成により変化するであろうし、さらにこの変化が鋼滓組成によりその水素溶解度ひいては鋼中水素含有量が異なる点にも関連するものと考えられる。従来鋼滓中の水素の存在形態についての研究はほとんどなく僅かに WALSH<sup>2)</sup>らが H<sup>+</sup> または OH<sup>-</sup>、BARMIN<sup>3)</sup>等が OH<sup>-</sup> であると考えているにすぎない。一方珪酸ガラス中の水素の存在形態は光学等に関係してかなり調べられており、水素溶解度に関連して TOMLINSON, RUSSEL, KURKJIAN, 赤外線吸収スペクトルを用いては HARRISON, FLORENCE 等の研究があるが H<sub>2</sub>O であるか OH<sup>-</sup> かについて意見が一致していなかつた。しかし最近 SCHOLZE<sup>4)</sup>は 2~4 成分系の多数の珪酸ガラスについて水素は OH<sup>-</sup> として溶解することを確認し OH<sup>-</sup> の結合状態を定量的に明らかにしている。

鋼滓中に存在する OH<sup>-</sup> 基の定性定量は赤外線吸収スペクトル測定によるのが適当であると考え、前報<sup>1)</sup>で述べた鋼滓中の水素の挙動とともに、鋼滓中に水素は OH<sup>-</sup> として存在することを確認し、さらに OH<sup>-</sup> と鋼滓との結合状態の鋼滓組成による変化を明らかにする目的で本実験を行なつた。

II. 実験方法

(1) 試料の調製

試料は試薬 1 級以上の CaO(CaCO<sub>3</sub> 分解), SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> のまま), BaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 分解), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を粉碎配合した CaO-SiO<sub>2</sub>, CaO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O, CaO-SiO<sub>2</sub>-BaO, CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO, CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO xide, CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 2~4 成分系合成滓で成分の 1 例を Table 1 に mol% で示す。

配合試料 40g を 35cc 白金坩堝に入れ、炭化珪素を発熱体とする溶解炉でアルゴンおよびアルゴン + 0.5~0.9 atm H<sub>2</sub>O ガス 1 l/mn 気流中 1450~1600°C 4h で溶解し、水素含有量低および高の 2 種の試料を作る。これを 400°C に加熱した不銹鋼

Table 1. Infra-red transmission data of various slags.

Slag-specimens	Basicity		Checkanalysis (mol %)				Dimension and OH concentration of specimens						Band 1		Band 2		Band 3	
	CaO/SiO <sub>2</sub>		CaO	SiO <sub>2</sub>	MxOy	M'xOy	Thick-ness d (cm)	Surface area A (cm <sup>2</sup> )	Weight W (g)	(H) ppm	OH conc** C (mol/l × 10 <sup>3</sup> )	Wave-length λ (μ)	OH (%)	Wave-length λ (μ)	OH----O (%)	Wave-length λ (μ)	OH--O (%)	
O	A	0.96	49.1	50.9	—	—	0.96	1.78	0.482	3.6	10.0	58	3.00	28	3.35	4.20	14	
	H	0.88	46.9	53.1	—	—	0.96	2.39	0.640	49.5	137.8	58	3.00	28	3.35	4.20	14	
N-3	A	1.02	45.1	44.3	Na <sub>2</sub> O	10.6	1.01	2.39	0.671	27.7	76.6	59	2.93	28	3.53	4.25	13	
	H	1.10	47.5	43.3	9.2	—	0.93	1.90	0.486	84.7	210.4	59	2.93	28	3.53	4.25	13	
B-1	A	0.50	30.1	60.0	BaO	9.9	2.96	5.78	5.470	10.0	31.8	65	2.98	23	3.40	4.20	11	
	H	0.50	30.2	60.0	9.8	—	2.97	5.39	4.899	18.3	55.4	65	2.98	23	3.40	4.20	11	
B-2	A	0.78	39.6	50.5	9.9	—	2.97	7.30	6.880	8.3	26.2	56	2.95	33	3.58	4.20	11	
	H	0.81	40.6	50.4	10.0	—	2.86	3.29	2.975	25.2	79.6	56	2.95	33	3.58	4.20	11	
B-3	A	0.99	45.0	45.3	9.7	—	0.97	5.76	1.784	9.4	29.8	58	2.98	28	3.45	4.20	14	
	H	0.98	44.8	45.5	9.7	—	0.98	4.10	1.296	25.7	82.2	58	2.98	28	3.45	4.20	14	
M-2	A	0.98	43.2	44.0	MgO	12.8	1.12	2.81	0.921	4.5	13.0	75	2.88	17	3.45	4.20	8	
	H	1.00	43.4	43.5	13.1	—	1.08	2.22	0.702	22.2	64.0	75	2.88	17	3.45	4.20	8	
A-3	A	1.00	45.4	45.6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.0	0.97	6.41	1.745	12.1	33.8	81	2.90	14	3.37	4.20	5	
	H	0.98	45.1	45.9	9.0	—	0.97	9.75	2.653	25.0	70.0	81	2.90	14	3.37	4.20	5	
F-3	A	1.01	47.5	47.1	FeO	2.5	0.69	2.02	0.416	5.9	17.6	55	2.90	34	3.45	4.28	11	
	H	0.99	47.1	47.5	2.9	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.9	1.74	0.352	23.8	70.4	55	2.90	34	3.45	4.28	11	
MA-3	A	0.99	32.7	33.1	MgO	14.2	1.03	2.55	0.735	9.6	26.6	100	2.85	0	—	—	0	
	H	1.03	35.4	34.3	12.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.02	3.38	0.962	41.7	115.6	100	2.85	0	—	—	0	
MA-4	A	5.52	57.4	10.4	12.7	19.5	1.01	2.79	0.818	21.0	37.0	100	2.90	0	—	—	0	
	H	5.54	57.6	10.4	12.4	19.5	1.01	2.21	0.610	85.5	173.6	100	2.90	0	—	—	0	
MA-5	A	7.89	60.0	7.6	11.8	20.6	1.00	3.39	0.982	19.6	46.6	100	2.95	0	—	—	0	
	H	7.63	59.5	7.8	12.6	20.1	0.99	2.31	0.662	123.2	298.0	100	2.95	0	—	—	0	

$$C \text{ mol/l} = \frac{1}{V \text{ cm}^3} \times 0.992 \times (H) \text{ ppm} \times W \text{ g} \times 10^{-3} \quad (V = d \cdot A) \quad \left( * \frac{M_{OH}}{M_H} \times \frac{1}{M_{OH}} = \frac{1}{1.008} = 0.992, \text{ Migram equivalent} \right).$$

鋼板上に流し厚さ 2~4mm に成型し 500~700°C から 40°C/h で炉冷焼鈍した後 35×15mm に切り出しカーボランダム、酸化鉄で厚さ 1~3mm に研磨し赤外線吸収スペクトル試料とする。

(2) 赤外線吸収スペクトル測定および解析

試料の赤外線吸収スペクトルは複光束 Littrow 型複光路式の Perkin Elmer-21 分光器を用い、示差法によりプリズム NaCl, resolution 960 で 2.5~5.0μ の波長を測定する。のち鋼滓試料の dimension 測定、化学分析、および前報の装置<sup>3)</sup>による水素分析を行ない、次の方法で鋼滓中の水素が示す吸収の波長および鋼滓中の水素が形成する種々の結合状態の存在率を求める。まず低水素試料を A, その水素濃度を C<sub>A</sub> 厚さを d<sub>A</sub> 透過率を T<sub>A</sub>, 高水素試料を H, その諸元を C<sub>HdH</sub>T<sub>H</sub> とすると、波長 λ の光がこの試料を透過して強度が I<sub>0λ</sub>→I<sub>λ</sub> になった時、Beer の法則から次式が成立つ。

$$\log 1/T_A = \epsilon \cdot C_A \cdot d_A, \quad \log 1/T_H = \epsilon \cdot C_H \cdot d_H, \\ (T = I_\lambda / I_{0\lambda})$$

$$\Delta m = (m_H - m_A) = 1/d_H \cdot \log 1/T_H \\ - 1/d_A \cdot \log 1/T_A = \epsilon(C_H - C_A) \dots \dots \dots (1)$$

m: Extinction module,  
ε: Extinction coefficient

スペクトル図の T-λ 関係と (1) 式から Δm-λ 関係を求めて Δm 極大値に対応する λ として鋼滓中の水素による吸収の波長を得る。次に試料の示す吸収帯 Band j (j=1,2,3) の波長 λ<sub>j</sub> における ε<sub>j</sub> 値をスペクトル図と (1) 式から求める。ε<sub>j</sub> は λ<sub>j</sub> に鋼滓中の全水素量 C がある時の ε 値 ε'<sub>i</sub> (i=1,2,3) の λ<sub>j</sub> における値 ε'<sub>i</sub>λ<sub>j</sub> の函数として (2) 式であらわされる。

$$\epsilon_j \cdot C \cdot d = \sum_{ij=1}^3 \epsilon'_i \cdot \lambda_j \cdot C_i \cdot d \dots \dots \dots (2)$$

したがって試料 MA-3.4.5 から ε<sub>1</sub>'λ<sub>j</sub>, Scholze の報告<sup>2)</sup>から ε<sub>2</sub>'λ<sub>j</sub>, ε<sub>3</sub>'λ<sub>j</sub> を求め (2) 式より計算して各結合の存在率 100 C<sub>i</sub>/C を得る。

III. 実験結果および考察

(1) 鋼滓中の水素の存在形態について

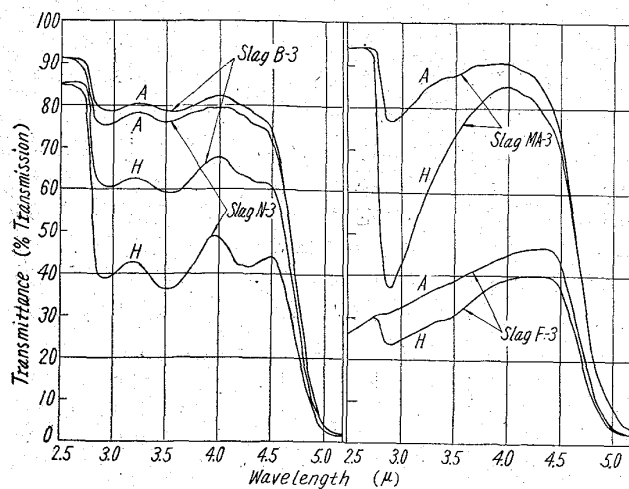


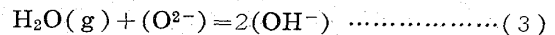
Fig. 1. Infra-red transmission of some slags. Details of slag specimens are shown in Table 1.

Fig. 1 にスペクトルの 1 例を示した。また鋼滓中の水素による吸収波長の 1 例は Table 1 の通りである。

各試料の吸収帯は 3 ケ所に大別出来 band 1 (2.85~3.10μ), band 2 (3.30~3.58μ), band 3 (4.15~4.33μ) の波長範囲にある。

band 1 は示差法で現われた吸収であること、吸収が鋭いこと、吸収波長およびこの band のみに吸収を有する試料 MA 3~5 から (1) 式で得た ε=67.9 l/mol·cm が従来の研究による遊離もしくは極く弱い水素結合をしている OH<sup>-</sup> の吸収波長 2.66~2.92μ および ε 45~80 l/mol·cm と夫々よく一致することなどから、遊離もしくは極く弱い水素結合をしている OH<sup>-</sup> (以下 OH と略す) の存在を示すと考えられる。band 2.3 は示差法で現われる吸収であること、吸収の形が非常に broad であること、種々の水素結合結晶の吸収波長が同じ範囲にあること、OH---O 水素結合結晶について既知の吸収波長 O---O 距離の関係から求めた O---O 距離が、band 2.3 について夫々 2.69Å, 2.57Å で、この値はナトリウム珪酸塩ガラスについて知られている O---O 距離 2.65Å によく一致することから、夫々水素結合をしている OH<sup>-</sup> (以下 OH---O と略す) 非常に強い水素結合をしている OH<sup>-</sup> (以下 OH--O と略す) を示すと考えられる。

前報<sup>1)</sup>で鋼滓中水素含有量(H)と水蒸気分圧 P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> の間には (H)K<sub>1</sub>/P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> (K:定数)なる関係を求めたがこれと本実験結果から、水素は(3)式のごとく鋼滓中に OH<sup>-</sup> として溶解すること、



OH<sup>-</sup> と鋼滓との結合状態には上述の OH, OH---O, OH--O の 3 種があることを明らかにした。

(2) OH, OH---O, OH--O 各存在率におよぼす塩基度の影響

各結合の存在率を Fig. 1 と (2) 式から求め Table 1 に示した。これから CaO-SiO<sub>2</sub>-MxOy (Na<sub>2</sub>O, BaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 各 10mol%) 系における各結合の存在率の塩基度 CaO/SiO<sub>2</sub> (以下 V と略す) による変化をまとめると、Na<sub>2</sub>O 系, BaO 系は V=0.8, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系は 1.0 を境として V 0.5→(0.8 または 1.0) にかけて OH が減少し OH---O が OH に置換して増加するが V (0.8 または 1.0)→(1.0 または 1.5) にかけてはこれと逆に OH---O が減少し OH が OH---O に置換して増加する。

CaO-SiO<sub>2</sub>-13% MgO-20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系は V が増するとともに OH が OH---O, OH--O に置換して増加している。

(3) OH, OH---O, OH--O 各存在率におよぼす第 3 酸化物の影響

CaO-SiO<sub>2</sub> 系に第 3 酸化物として Na<sub>2</sub>O, BaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夫々約 10mol% を加えた時の各存在率の変化を添加酸化物のイオン-酸素間引力 I (I=2Z/a<sup>2</sup>, Z: 金属陽イオン原子価, a: 平均核内距離) の函数として Table 1 の試料 N.B.M.A より求め Fig. 2 に示した。V=0.5~1.0 の範囲では OH は I の増加につれ直線的に増すが OH---O, OH--O は直線的に減少している。

(4) 吸収波長におよぼす第 3 酸化物添加の影響

試料 O (CaO-SiO<sub>2</sub>系) の SiO<sub>2</sub> の 1 部を Na<sub>2</sub>O,

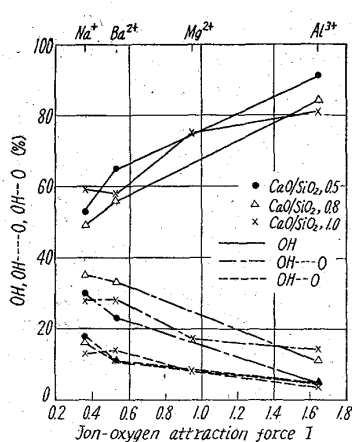


Fig. 2. Relation between OH, OH---O, OH--O% and ion-oxygen attraction force of cation added to CaO-SiO<sub>2</sub> system.

が増すと赤外線不透過になるので FeO xide 5.4mol% までしか測定出来なかつたが、Table 1 で試料 O と F-3 を比較して判るように CaO-SiO<sub>2</sub> 系と大差なく、OH---O が若干増加しているに過ぎなかつた。

以上鋼滓中に水素は OH<sup>-</sup> として存在することを確かめその結合状態が鋼滓組成により変化する様子を明らかにした。

文 献

- 1) 今井, 大井, 江見: 鉄と鋼, 47 (1961) 3, p. 364~368
- 2) SCHOLZE: Glasstechn. Ber., 32) 1959) s. 81~88, s. 142~152
- 3) 今井, 中山, 大井, 江見: 鉄と鋼, 45 (1959) 9, p. 1080~1082

(43) 脱炭速度におよぼす炭素, 酸素の到達速度の影響

(脱炭反応の速度論的研究—VI)

住友金属工業和歌山製鉄所

理博○藤井 毅彦・浦 知

Effect of Arriving Velocities of C and O on the Rate of Decarbonization in Liquid Iron.

(Kinetics of decarbonization in molten steel—VI)

Dr. Takehiko FUJII and Satoru URA.

I. 緒 言

さきに第1報~第5報<sup>1)~5)</sup>において脱炭反応を速度論的にとりあつかい、塩基性平炉ならびに高周波炉の実験結果を解析することにより、脱炭反応においては溶鋼中の炭素 C と酸素 O と一酸化炭素 CO 間の平衡反応 C + O ⇌ CO は非常に速く、むしろ鋼滓-溶鋼の界面と気相-溶鉄の界面とを通じて反応物質および生成物が移動する速度ならびに界面付近の拡散速度が重要であることを明

BaO で置換した N-3, B-3 は Table 1 のごとく結合の存在率はほとんど変化しないが band 2 が長波長側にずれており BaO 置換より Na<sub>2</sub>O 置換による方が大きい。これは OH---O の O---O 距離が添加金属陽イオンのイオン半径が大きいくほど短くなることを示している。

なお、鋼滓基本系の CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO xide 系は FeO xide

らかにした。すなわち鋼滓が存在しない高周波炉の脱炭反応は、主として自由表面において、気相から侵入した酸素が C と反応して、直ちに CO としてふたたび気相に帰ることにあり、C の到達速度が大なるときは、脱炭速度は気相酸素の到達速度で決まり、C の到達速度が小なるときは、速度は C の到達速度で決まる。また 100 t 塩基性平炉の脱炭速度を測定した結果、C > 0.30% では脱炭速度が炭素濃度に無関係に一定である相当に広い炭素濃度の領域が存在するが、C < 0.30% になると脱炭速度の減少は炭素濃度と直線の関係にあることが判明した。

この点は脱炭反応の機構を解明する上に最も重要な問題であり、また現在の塩基性平炉に大量の気体酸素を使用して製鋼能率を増進する製鋼法、さらに直接純酸素のみで精錬を行なう上吹転炉法においてはこの問題が現場的にも重要な段階となる。したがつてわれわれは 100, 200 t 塩基性平炉、実験用高周波炉の実験結果をもとにして、さらにこの点について考察を加えた。

II. 脱炭速度におよぼす溶鋼攪拌の影響

1. 実験装置 この溶解炉は第3報の溶解炉が真空管式 10kW 高周波発振機 (周波数 450 KC) を使用した溶解重量 1.4 kg の小型高周波炉であるのに対し、水銀火花式 50kW 高周波発振機 (周波数 15~30 KC) を使用した溶解重量最大約 20 kg の大型実験用高周波溶解炉である。そして溶解の際に一定の雰囲気の下で溶解できるように、要所にパッキングを使用した鉄製円筒 (640φ × 730) 内で溶解を行なうものである。溶解には純マグネシアのつぼを使用し、溶解重量は 14 kg であり、温度の測定は光高温計で行なつたが、常に Pt-Pr 熱電対で補正して正確を期した。実験方法は第3報と同じく、溶鋼温度を 1600°C に一定にし、所定濃度の酸素を含有した窒素雰囲気 (鉄製円筒に入る前の流量 7 l/min) 中の脱炭速度を測定した。

2. 実験結果

a) 高炭素領域 C; 0.60~1.00% の高炭素領域の気相の酸素濃度がそれぞれ 0, 2, 5, 8, 10% の場合の実験の結果は、気相の酸素濃度が一定の場合には、全炭素量は時間とともに直線的に減少し、しかもその直線の傾斜には再現性がある。これは第3報<sup>3)</sup>においても述べたように、脱炭反応は気相酸素濃度が一定の場合には、溶鋼炭素濃度にかかわりなく、一定速度で進行することを示している。また実験結果より気相酸素との反応による脱炭速度を計算すると Table 1 に示すように小型炉に比較して約 10 倍の脱炭速度を示し、この値は酸素分圧にかかわらずほぼ一定であることが判明した。さらに C-O 関係も両実験炉の間では著しい差は認められない。

b) 低炭素領域 雰囲気中の酸素含有量が 5%, C < 0.15% での低炭素領域における実験結果より脱炭速度を計算し、脱炭速度と C 含有量との関係を示すと Fig. 1 のとおり、C 含有量が極度に減少した場合 (約 0.02%) の脱炭速度は大型炉は小型炉の約 10 倍であるが、それよりも C 含有量の高い場合 (約 0.03~0.15%) は大型炉の脱炭速度は小型炉の 10 倍以上である。例えば C; 0.10% のときの脱炭速度を比較すると約 20 倍である。また C-O 関係は高炭素領域と同様に両実験炉の間には差異は認められない。