

文 献

- 1) 八木貞之助, 小野陽一: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 660~665.
- 2) T. FUWA. & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959). p. 708~716.
- 3) 盛利貞, 明田 莞, 尾野 均, 杉田 宏: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1429~1437.
- 4) 三本木貢治, 大谷正康, 戸板公志: 選研彙報, 12 (1956) 2, p. 97~106.
- 5) J. CHIPMAN et al.: Trans. Amer. Soc. Metals, 44 (1952), p. 1215~1230.
- 6) E. T. TURKDOGAN et al.: J. Iron Steel Inst. (U. K.), 183 (1956), p. 69~72.
- 7) 不破 祐, 藤倉正国, 的場幸雄: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 235~237, 学振 19 委 5430 (1959, 4. 5).
- 8) 盛利貞, 小笠原武司, 長谷川宏, 畠山卓三, 山田武弘: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1147~1150.

Table 1. Chemical composition of slags examined

Specimen	Check analysis (mol%)				
	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO <sub>t</sub>	CaF <sub>2</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>
CFA	34.6	65.4	—	—	0.53
CFB	44.9	55.1	—	—	0.82
CFC	49.8	50.2	—	—	0.99
CFD	56.4	43.6	—	—	1.29
10Fe0.5	31.4	58.3	10.3	—	0.54
30Fe0.5	23.7	45.9	30.4	—	0.52
30Fe2.5	51.3	19.7	29.0	—	2.60
30Fe5	59.5	11.5	29.0	—	5.17
CFA-8F*	31.9	60.4	—	7.7	0.53
CFA-16F*	29.1	55.1	—	15.9	0.53
CFA-MgF <sub>2</sub> *	29.1	55.0	(MgF <sub>2</sub> )	→15.9	0.53
CFA-BaF <sub>2</sub> *	29.1	55.1	(BaF <sub>2</sub> )	→15.8	0.53
CFB-16F*	37.8	46.4	—	15.8	0.81
CFC-16F*	41.9	42.3	—	15.8	0.99
CFD-16F*	41.6	36.7	—	15.7	1.30
10Fe0.5-16F*	26.3	48.8	8.6	16.3	0.54
30Fe0.5-16F*	19.7	38.0	25.2	17.1	0.52
30Fe2.5-16F*	42.6	16.3	24.1	17.0	2.61
30Fe5-16F*	49.3	9.6	24.1	17.1	5.14

\* Calculated values on the mixtures of fluorides and CFA~30Fe5.

(67) 溶融鋼滓の脱水素におよぼす弗化物の影響

(鋼滓中の水素に関する研究-V)

川崎製鉄, 技術研究所

工博 今井 光雄・工博 大井 浩  
○江見 俊彦

Effects of Fluorides on Removal of Hydrogen from Molten Slags.

(A study on hydrogen in steelmaking Slags-V)

Dr. Mitso IMAI, Dr. Hiroshi Ooi and Toshihiko EMI

I. 緒 言

低水素鋼の溶製には真空脱ガス法, 鋼浴中への不活性ガスの吹込などが成果を上げているが鋼滓の脱水素によるのも 1つの方法と考えられる。すでに T. BAAR<sup>1)</sup>は CaF<sub>2</sub> が鋼滓中の水素の除去に有効なことを示唆しているが, 脱水素効果についての測定はほとんどなく, 脱水素機構についても D. KUMAR<sup>2)</sup>が水蒸気と溶滓中の Fの間には H<sub>2</sub>O+2F<sup>-</sup>=2HF+O<sup>2-</sup>なる反応が起こることを報告している程度である。

われわれは鋼滓中の水素についてすでに<sup>2, 3</sup>報告したが<sup>3)</sup>本報では CaO-SiO<sub>2</sub>, CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe oxide 系合成滓に CaF<sub>2</sub>などの弗化物を添加し, 脱水素の速度, 機構を検討した。

II. 実 験 方 法

弗化物を加えた鋼滓の Ar 雰囲気下における脱水素実験および Ar+H<sub>2</sub>O 雰囲気下における水素吸収実験を行なった。

(イ) 装置: Ar 洗浄-水蒸気分圧調節装置, 反応炉(発熱体炭化珪素), Pt 坩堝などは前報<sup>3)</sup>と同一のものをを用いた。

(ロ) 試料の調製: 試薬級の原料を処理した CaO,

SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を配合し大気中 1600°C で CaO-SiO<sub>2</sub>, CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe oxide 系合成滓を溶製し, 急冷後 1~3 mm φ に砕いたものを母鋼滓とした。組成は FeO<sub>t</sub> 0~30 mol%, 塩基度 0.5~5 の範囲に選んだ。高水素母鋼滓は母鋼滓を Ar+H<sub>2</sub>O 気流中 1585°C に保ち水素を吸収させた後急冷破碎して作った。弗化物は試薬級の CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub> を Ar 気流中融点+50°C で 30min 融解し, 急冷後 1~2 mm φ に砕いて準備した。溶解にはすべて Pt 坩堝を使用し不純物の混入を防いだ。

脱水素実験には高水素母鋼滓と弗化物を, 水素吸収実験には母鋼滓と弗化物をそれぞれ所定の組成に混合して用いた。母鋼滓の分析値および実験に用いた母鋼滓と弗化物の混合試料の計算で求めた組成を Table 1 に示した。

(ハ) 操作: 脱水素実験操作は次の通りである。試料 2.70g を入れた Pt 坩堝を実験温度に保った反応炉下端に装入し反応管をシールする。管内のガスを Ar で置換した後, Pt 線で坩堝を炉の均熱帯にあるガス導入管開口部の直下 5mm の位置に吊上げる。Ar 気流 (150 ml/min) 中で所定時間保持後坩堝を吊下げ反応管下端で坩堝底部を水冷する。吊上げ吊下げ急冷は迅速に行なつた。

水素吸収実験は雰囲気 Ar+H<sub>2</sub>O (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> 341 mmHg, 150 ml/min) を用い脱水素実験と全く同一の操作で実施した。

実験はすべて 1585°C で行い吊上げ終了を 0-time とした。

試料は冷却後重量減少量を精秤した後, 真空溶融抽出

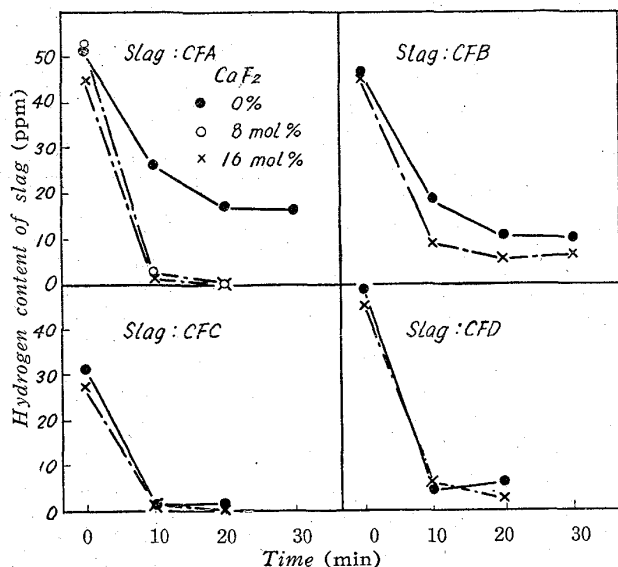


Fig. 1. Effect of  $\text{CaF}_2$  on the rate of removal of hydrogen from  $\text{CaO-SiO}_2$  melts.

熱伝導度定量装置により、(H) 分析を行ない、残材について F,  $\text{SiO}_2$  を定量した。

III. 実験結果および考察

(1) 合成滓の脱水素におよぼす弗化物の影響。

(イ)  $\text{CaO-SiO}_2$  系: 塩基度を 0.5 (CFA), 0.8 (CFB), 1.0 (CFC), 1.3 (CFD) と変えた  $\text{CaO-SiO}_2$  系合成滓およびそれぞれに  $\text{CaF}_2$  を 8 または 16 mol% 混合した試料について脱水素速度を測定した結果を Fig. 1 に示した。同図より  $\text{CaO-SiO}_2$  系合成滓は塩基度 1 以上では粘性が低いいためか水素は短時間で除去されるが、1 以下の酸性領域では塩基度が低いほど脱水速度が小さく水素の除去に長時間を要すること、 $\text{CaF}_2$  の添加による脱水素効果は、塩基度 1 以上については無添加の場合の脱水素速度がすでに大きいため明瞭でないが、1 以下については塩基度が低いほど脱水素速度を増大させることが明らかである。

特に脱水素効果の著しい CFA について  $\text{MgF}_2$ ,

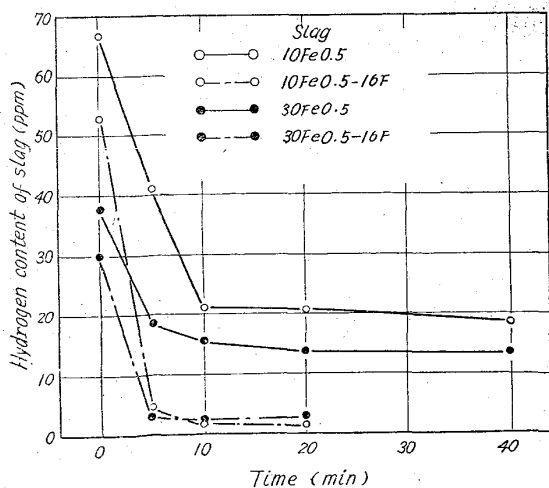


Fig. 2. Effect of  $\text{CaF}_2$  on the rate of removal of hydrogen from  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe oxide}$  melts.

Table 2. Effects of  $\text{MgF}_2$  and  $\text{BaF}_2$  on the rate of removal of hydrogen from  $\text{CaO-SiO}_2$  melt.

Specimen	Hydrogen content (ppm)				
	T	0	10	20	30
CFA- $\text{MgF}_2$		47.7	3.5	1.1	0.8
CFA- $\text{BaF}_2$		41.3	1.3	0.7	—

T: Time (min)

$\text{BaF}_2$  を各々 16 mol% 添加して脱水素実験を行なった結果を Table 2 に示したが  $\text{CaF}_2$  と全く同様脱水素速度は著しく増大した。

(ロ)  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe oxide}$  系: 酸化鉄含有量を 10, 30 mol% と変えた塩基度 0.5 の  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe oxide}$  系合成滓 (10Fe 0.5, 30Fe 0.5) およびそれぞれに  $\text{CaF}_2$  を 16 mol% 混合した試料について脱水素速度を測定した結果を Fig. 2 に示した。本系は高塩基度領域では脱水素速度が非常に大きく弗化物の影響の調査に不適当なため、低塩基度での測定にとどめた。

Fig. 2 の結果を、塩基度は同一だが酸化鉄を含有しない Fig. 1 CFA の結果と比較すれば、 $\text{CaO-SiO}_2$  系に酸化鉄を 10~30 mol% 加えても脱水素速度に差はでず水素の除去には長時間を要すること、 $\text{CaF}_2$  の添加により酸化鉄を含有する本系においても  $\text{CaO-SiO}_2$  系における同様低塩基度滓の脱水素速度が著しく増大することが認められる。

(2) 合成滓の水素吸収におよぼす弗化物の影響。

$\text{CaO-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe oxide}$  系の塩基度 0.5, 1.3, 2.6, 5.1 の母鋼滓に  $\text{CaF}_2$  16 mol% を加えた (CFA, CFD, 30Fe 2.5, 30Fe 5)-16F につき水素吸収実験を行ない Fig. 3 に示した。

(H) は吊上げ 30min 後に定値に達し、それぞれ 40, 56, 123, 206 ppm と塩基度に比例して高値を示した。CFA-16F の (H) 40 ppm はすでに F が除去された状

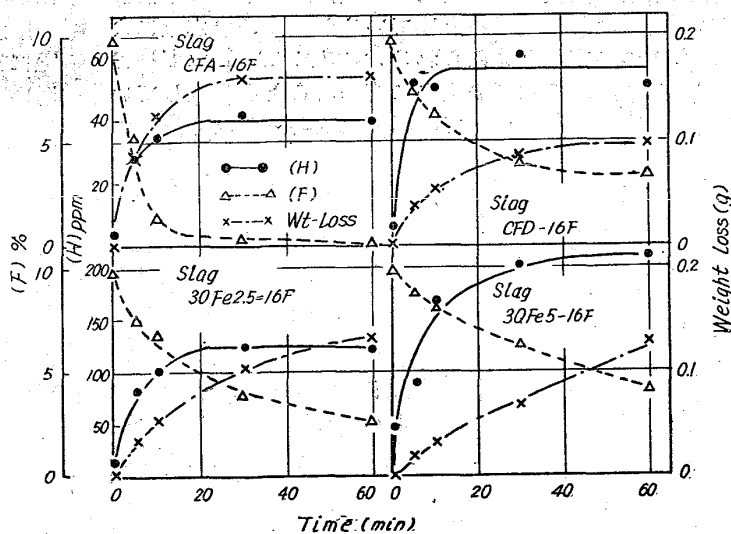


Fig. 3. Variation in hydrogen contents, weight and fluorine losses of  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  and  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe oxide-CaF}_2$  melts.

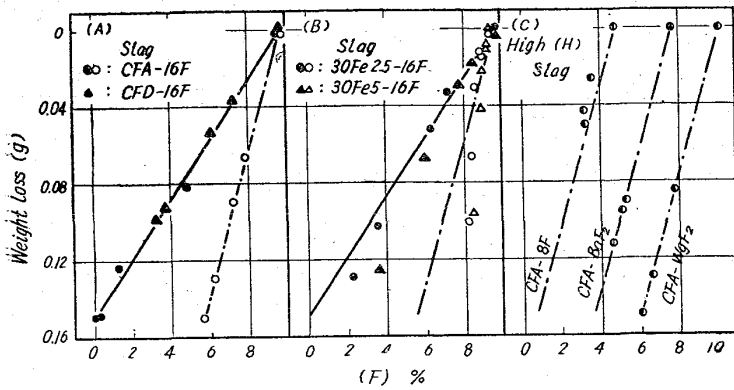


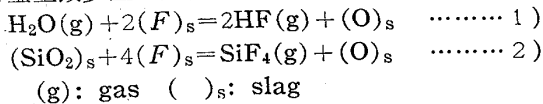
Fig. 4. Relation between weight and fluorine losses of the melts.

値で、CFA につき前報<sup>4)</sup>で求めた溶解度から本実験条件について計算した (H) 43 ppm と大体一致した。一方 30Fe (2.5, 5)-16F とほぼ等しい酸化鉄、塩基度を有する鋼滓につき前報<sup>4)</sup>で求めた溶解度から計算した (H) はそれぞれ 57, 107 ppm であり本実験結果が約 2 倍高値を示した。この原因は不明だが F が鋼滓中に残存している (H) が溶解している点が注目される。

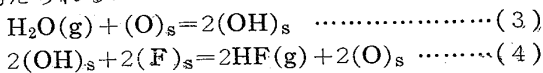
F の減量、減少速度は両系共塩基度が低いほど大である。CFA では 30min 後 0 となる。CFD では約 3% となり以後の減少は見られない。酸化鉄を含む 30Fe (2.5, 5)-16F では F の減少速度は小さいが 60min 経過後も減少の傾向を示した。F 減少量と重量減少量の間には比例関係が見られた。

(3) 弗化物による脱水素の機構。

CaO-SiO<sub>2</sub>, CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe oxide 系の水素吸収実験の際の F と重量減少量の関係を Fig. 4 (A, B) に示した。図中白丸、白三角で示したのは Ar 気流中での実測値、実線と破線は反応 1), 2) が右辺に進んだ場合の F と重量減少量の関係を表わす計算値である。



同図より CaO-SiO<sub>2</sub> 系では水蒸気が存在すると塩基度に無関係に反応 1) が起ると考えられる。水蒸気が存在しない場合には塩基度 0.5 の CFA につき反応 2) が起る。塩基度 1.3 の CFD では 60min 保持しても重量、F とともにほとんど減少せずこれは SiO<sub>2</sub> の活量が低く反応 2) が起らぬためであろう。酸化鉄を含む塩基性滓も Fig. 4 B) のようにほぼ 1) 2) 式にしたがう。但し保持時間 30min 以上では計算値以上の重量減少を示しこの傾向は塩基度が高い方が著しい。反応 1) は、Fig. 3 に見るように塩基性滓より F の活量が低いと考えられる酸性滓において急速に進行すること、急冷試料中に F が相当存在する場合にも多量の (H) が溶解共存していることから考えて、水蒸気と F のガス-溶滓界面における直接反応ではなく、水蒸気が一旦鋼滓中に溶解して生じた OH<sup>4)</sup> と F の 3) 4) 式による反応であると考えられる。



CFA 高水素母鋼滓に Ca, Mg, BaF<sub>2</sub> を加えて行な

った脱水素実験の場合は Fig. 4 C) の示すように反応 2) にしたがっている。この際 4) による脱水素反応は F および重量減少が微少で検出できないが、Fig. 4 A) B) が示すように水蒸気の存在する時は反応 3) 4) は 2) に優先するゆえ、脱水素実験では 4) により脱水素が起つた後 2) による SiF<sub>4</sub> の蒸発が起つたと思われる。以上より弗化物が鋼滓からの脱水素を促進させる機構は反応 4) によると考えられるが、この他に弗化物が鋼滓の粘度を低下させ、反応 3) の左方に進む速度を増大させるために脱水素が促進される場合もあろう。

(4) 鋼滓の F の存在形態

CaO-SiO<sub>2</sub> 系に CaF<sub>2</sub> を加えると →Si-O-Ca<sup>2+</sup>-O-Si← + CaF<sub>2</sub> → 2(→Si-O-Ca-F) の反応が起るとする説<sup>1)</sup>に対し、酸性では →Si-O-Si-O-Si← + CaF<sub>2</sub> → →Si-O-Ca<sup>2+</sup>-O-Si-F F-Si←、塩基性では CaF<sub>2</sub> → Ca<sup>2+</sup> + 2F<sup>-</sup> と解離するという説<sup>2)</sup>が対立している。日立 EPI-510 赤外分光器により NaCl プリズムを用い nujol または KBr 法で CFA, CFC, CFD の吸収スペクトルを測定した結果、CFD では CaF<sub>2</sub> の添加により新しい吸収帯は生じないが前 2 者には 855cm<sup>-1</sup> に吸収を生じた。これは D. KUMAR ら<sup>3)</sup>が CaSiO<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> 系の Si-F bond として同定した 854cm<sup>-1</sup> に等しく、本系では酸性領域で Si-F bond が生じているようである。

IV. 結 言

弗化物は熔融鋼滓中の水素を急速に除去する作用があり、特に低塩基度滓においてその効果が著しい。脱水素反応は (OH)<sub>s</sub> + (F)<sub>s</sub> = HF(g) + (O)<sub>s</sub> であるが、弗化物添加による鋼滓の粘度の低下に伴う 2(OH)<sub>s</sub> = H<sub>2</sub>O(g) + (O)<sub>s</sub> の反応速度の増大も脱水素を促進したと考えられる。

文 献

- 1) T. BAAK: The physical chemistry of steel-making, (1958), p.84~86, [John Willy & Sons, Inc.]
- 2) D. KUMAR, R. G. WARD, D. J. WILLIAMS: Disc. Faraday Soc., 32 (1961), p. 147~154.
- 3) 今井, 大井, 江見: 鉄と鋼, 48 (1962), 2, p. 111~117.
- 4) 今井, 大井, 江見: 鉄と鋼, 投稿中