

(84) シリコン脱酸時における溶解酸素の挙動について

(脱酸時における溶解酸素に関する研究—II)

日本鋼管, 技術研究所 ○宮下 芳雄

Behavior of Dissolved Oxygen After Addition of Silicon for Deoxidization.

(Study on dissolved oxygen after addition of deoxidizer—II)

Yoshio MIYASHITA.

I. 緒言

第1報に記載した方法により, シリコン脱酸時における溶解酸素の挙動を実験により求めたので, その結果について報告する。

II. 実験の方法

1.2kg の電解鉄 ($C=0.001$, $Mn=0.002\%$, Al, Si なし) をマグネシア坩堝 (内径 53mm) に入れ, 出力 15kW, 400kC の高周波誘導炉で溶解し, 温度を 1600°C に保つてすべての実験を行なった。測温は坩堝の外周を白金線で巻くことにより溶鉄を接地させ, 白金・白金ロジウム熱電対によつて連続的に行なつた。またアルゴンを炉の下部より常時 2l/min, 炉の上部開口時にはさらにその開口部の直下より 6l/min の割合で流し, 溶鉄上部における雰囲気中の酸素濃度が 0.7% を越えることのないようにした。脱酸剤としてのシリコン ($Si=99.08$, $Fe=0.19$, $Al=0.032$, $Ca=0.092$, $P=0.007$, $Mn=0.009$, $C=0.012\%$) は, A, B それぞれの実験につき時刻 t_1 に約 5.5g (0.5% 相当) を, B 実験の時刻 t_2 に 1.0~1.5g をいずれも溶接線に巻きつけて添加した。 ^{31}Si を製造するためシリコンを中性子束約 $3 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ の原子炉で 2~3 時間照射したが, その製造量は 1g 当り照射直後において約 0.3 ミリキュリーであった。

分析用試料は内径 5mm の石英管を溶鉄中に浸し, すいあげて採取した後水中で急冷した。分析については真空溶融法により全酸素量を, 比色法または重量法によりシリコン量を, 温硝酸法により SiO_2 量を, そのほかの成分についてはその都度適した方法により定量した。

脱酸生成物の放射能測定のために, 5~8g の試料を 1対3の温硝酸で溶解し, 平均口径 0.6μ のメンブランフィルターにより捕留したものを端窓型 GM 管にて測定した。溶鉄に添加する放射性シリコンの比放射能 a_A , a_B の相対値を求めるために, 照射の都度同一の石英の小薄片 (約 20mg) をシリコンと一緒に原子炉に挿入し, その放射能強度を測定した。1回のB実験について, 放射能測定用の試料を数個とり, その平均値を使用した。が, ^{31}Si の半減期が短いため, すべての測定はシリコンを原子炉よりとり出してのち8時間以内に終了するようにした。

III. 実験の結果および検討

1. 酸化物組成の時間的変動

予備実験として, シリコン添加後試料採取までの時間が試料に含まれる酸素の形態に与える影響と温硝酸法による SiO_2 の分析の信頼性の検討を行なった。実験条件

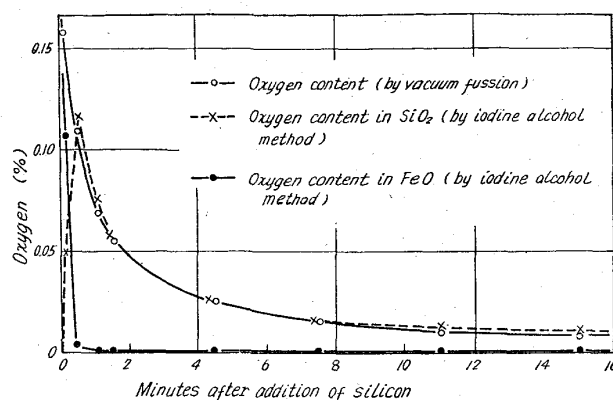


Fig. 1. Changes of chemical compositions after addition of silicon.

はすべて本実験と同じである。

採取試料をヨードアルコール法により分析した結果を Fig. 1 に示す。これよりわかるように, シリコン添加直後において酸素は FeO という形でも存在するが, 30 秒以上経過するとほとんど SiO_2 という形でのみ存在し, これは真空溶融法による酸素量とほぼ一致している。なおこのほかの酸化物として存在する酸素はほとんど無視できる程少量であった。

2. 温硝酸法による SiO_2 の分析

^{31}Si の半減期が短いことから, 放射能測定に際して, SiO_2 の抽出に要する時間をなるべく短縮するため, 温硝酸法を採用した。この方法によつて SiO_2 が正しく抽出できるかどうかを確認するために, 同一試料について真空溶融法とこの方法による酸素を比較して, この両者が分析誤差内で完全に一致することを確認した。

また同一試料について抽出 SiO_2 を温硝酸に浸しておく時間を変えてみたが, 分析結果に変化がみられなかったことと, 電子顕微鏡により, 抽出 SiO_2 の中に 1μ 以下の粒子を多数認めていることなどからもこの方法によつて, 固体試料中の SiO_2 を正しく分析していることを確認した。温硝酸法を SiO_2 の抽出のためにこのように問題なく使用できたのは, 本研究における添加シリコンが 0.5% にも達していたためと考えられる。

3. 溶解酸素と全酸素の挙動

1 チャージの A 実験と 6 チャージの B 実験によつて, シリコン添加後の各時刻の溶解酸素を求めた。その値および主要実験条件を Table 1 に示す。

シリコン添加前の溶鉄に含まれる酸素の値がそれぞれのチャージによつて異なっているのは, 使用した電解鉄に最初から存在した酸素量に差があったことと, アルゴン雰囲気中の酸素分圧がそれぞれのチャージにおいて必ずしも一定に保たれなかつたためによるものである。表中の金属状シリコンの値は, シリコン添加前の酸素と求められた溶解酸素の差が時刻 t_2 において SiO_2 になっていた酸素であるとし, この値に対応するシリコン量を, 添加したシリコンの含有量からさしひいたものであり, 化学分析によつても確認されている。この値が必ずしも一定に保たれていないのは, それぞれのチャージにより初期酸素量, シリコン添加量, シリコン添加時の溶鉄量などが異なっているためである。比較のために,

Table 1. Dissolved oxygen determined by new method.

| Charge number | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Minutes after addition of silicon | 0.25 | 0.50 | 1.20 | 3.00 | 6.50 | 12.00 |
| Initial dissolved oxygen [O ₁] by analysis, (%) | 0.113 | 0.106 | 0.104 | 0.139 | 0.138 | 0.138 |
| Metallic silicon, (%) | — | — | 0.402 | 0.385 | 0.428 | 0.396 |
| Determined dissolved oxygen, [O ₂] by new method, (%) | 0.0378 | 0.0210 | 0.0104 | 0.0097 | 0.0095 | 0.0062 |
| Calculated dissolved oxygen, (%) | (1) ¹⁾ | — | 0.0084 | 0.0085 | 0.0081 | 0.0084 |
| | (2) ²⁾ | — | 0.0086 | 0.0088 | 0.0083 | 0.0086 |
| | (3) ³⁾ | — | 0.0076 | 0.0077 | 0.0073 | 0.0076 |

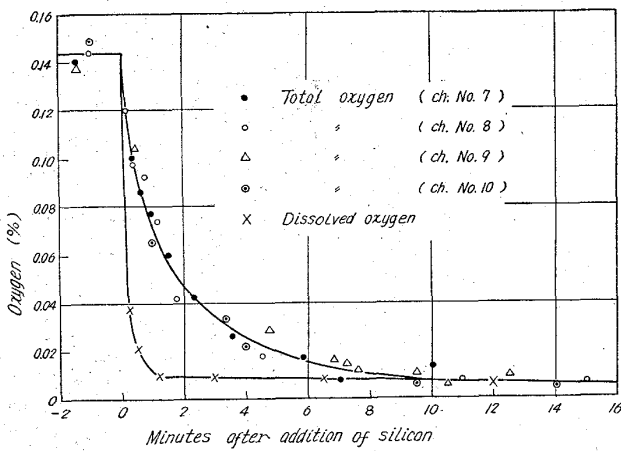


Fig. 2. Behavior of total oxygen and dissolved oxygen after addition of silicon.

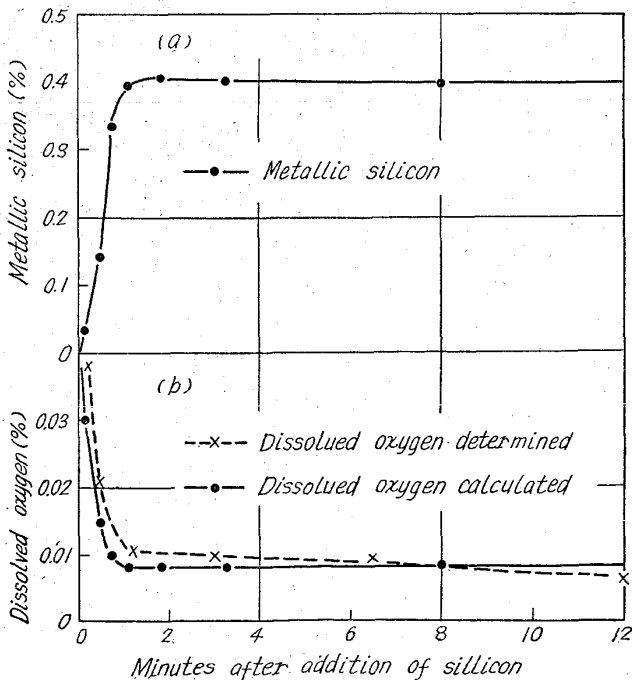


Fig. 3. Behavior of metallic silicon, dissolved oxygen calculated from metallic silicon content and dissolved oxygen determined in this experiment.

この金属状シリコンと平衡に達する酸素の値をも平衡恒数より計算して記載した。

ここで求めた溶解酸素と全酸素の挙動を比較するために、同一の条件によつて新たに数チャージの実験を行ない、真空溶融法による酸素値を求め Fig. 2 に示した。これによると、全酸素はそのチャージのいかんにかかわらず、シリコン添加後8~10分ではほぼ一定の値に近づいている。また同図より、溶解酸素はシリコン添加直後に急速に減少し、1分間ではほぼ一定の値に近づき、その後は極めてゆつくり減少していることがわかる。このことは全酸素の減少速度が SiO₂ の浮上に支配されていることを示している。12分後の溶解酸素の値がその時刻における全酸素の値と一致することは溶解酸素を求めるこの新しい方法の信頼性を示す一つの根拠ともなる。

A実験において、試料を温硝酸溶液で溶解し、SiO₂ を分離したあとの溶液中のシリコンを分析して Fig.3(a) を得た。これより添加したシリコンが溶鉄に完全に溶解するのに約1分間を要したことがわかる。またこの値は固体試料中の金属状シリコンの含有値を示しているわけであるが、溶鉄中の金属シリコンの値はこれに溶鉄が固化する際に溶解酸素と結びついたシリコン量を加えたものである。しかし溶解酸素は Fig. 2 にみられるように、シリコン添加直後を除いて低いため加えるべきシリコン量も少なく、Fig. 3 (a) の値はそのまま溶鉄中の金属状シリコンを示していると考えてもそう大きな誤りはない。Fig. 3 (b) には、このシリコンと平衡する酸素を HILTY らの平衡恒数²⁾より計算した値と、本実験で求められた溶解酸素を示した。両者がほぼ一致することから溶解酸素は金属状シリコンとほぼ平衡関係を保ちながら、シリコン添加後極めて短い間にその多くが SiO₂ に変化してゆくことがわかる。溶解酸素の初期の減少を律するものは溶鉄中への金属シリコンの入り方である。

4. 満たされるべき条件についての検討

第1報において、溶解酸素を求める際に満たされるべき実験条件として記載したものうち、条件(1)はトレーサー実験の基本的原則であり、原子量が特に小さい元素の場合を除き広く認められている。条件(2)は Fig. 3 (a) からわかるように必ずしも事実と合致しないが、この条件が必要なのは主として考え方を単純化するためであり、試料の採取時期として、³¹Si が完全に均一

になつたと考えられる添加後 1 分ないし 2 分の時刻に選んでいるため、たとえこれが満たされなくても溶解酸素の時間的減少量が特に大きい場合であるチャージ番号 1, 2 を除いては影響がない。条件 (3) については、チャージ番号 3, 4, 5, 6 などにおいて、 ^{31}Si を添加してから試料を採取するまでの時間を適当に変えてみたが、結果に変動がなかつたことから明らかにすべての場合に満足されていることがわかる。条件 (4) はチャージ番号 1, 2 においては満足されていない可能性もあるが、その他においてはほぼ完全に満足されている。条件 (5), (6) は予備実験の結果よりチャージ番号 1, 2 以外の場合には完全に満足されていることがわかる。

5. 求められた溶解酸素の値について

前述の満たされるべき実験条件はシリコン添加後 1 分を超える時刻の溶解酸素に関するチャージについてはほぼ完全に満足されているため、得られた結果はそのまま修正の必要がない。1 分以内のチャージについては、条件 (2), (4), (5), (6) が満足されていないと、いずれも溶解酸素を低めに評価することになる。この中でも主として効くのは条件 (4) のみであり、このためシリコン添加後 15 秒と 30 秒の真の溶解酸素の値は本実験で求められた値よりもやや高いと考えなくてはならないが、ここで求められた値との差はそれほど大きなものではない。

6 チャージの B 実験は Table 1 から推定できるようにほぼ同じ条件で行なわれているため、その結果を用いて溶解酸素の挙動を示す一つの曲線を決定してもさしつかえない。

またこのような溶解酸素の挙動はシリコン以外の元素による脱酸の場合にも、ほぼ同様であろうと推定される。

IV. 結 言

放射性同位元素を使用してシリコン脱酸時における溶鉄中の溶解酸素を直接的に求める方法について実験を行なつた結果、この方法の正しさを確認することができた。得られた実験結果によると、溶解酸素はシリコン添加後 1 分以内ではほぼ一定の値に急速に減少し、以後極めてゆっくり減少する。この初期の挙動は溶鉄への金属状シリコンの入り方に支配される。

文 献

- 1) N. A. GOKCEN, J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 192 (1952), p. 171
- 2) D. C. HILTY, W. CRAFTS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Met. & Pet. Eng., 188 (1950), p. 425
- 3) 的場, 郡司: Trans. National Research Institute for metals, 3 (1961) 2, p. 81

(85) 戸畑転炉工場における大型取鍋の使用管理について

八幡製鉄所, 戸畑製造所

西脇 実・○福富寿一郎

Lining Maintenance of Large Teeming Ladle in Tobata Converter Plant.

Minoru NISHIWAKI and Jyuichiro FUKUTOMI.

I. 緒 言

製鋼工場における取鍋煉瓦は、その品質の良否が鋼塊品質に少なからぬ影響を与えることと、その煉瓦消費量が造塊における作業費および作業管理上にもかなりのウェイトを占めるため、従来からその管理には強い関心もたれている。取鍋煉瓦の最近のすう勢としては、材質面では高珪酸質、低気孔率へと改善され、他方煉瓦形状は小型化される傾向にあり、それぞれ取鍋煉瓦原単位の低下に寄与している。

八幡製鉄戸畑第二転炉工場は、昭和 37 年 4 月稼働を開始したが、平炉における大型取鍋の操業経験を参考にして、逐次煉瓦積の改善と作業管理の強化によつてその持続回数は次第に向上安定している。特に最近においては、煉瓦原単位で 3kg/t 前後の好成績を維持するに至つたので、その使用管理の概要をとりまとめて報告する。

II. 取鍋の使用条件

取鍋の保有数は 8 個であり、通常は 2 個を交互に使用し、修理中、乾燥昇熱中、予備がそれぞれ 2 個となつている。転炉の出鋼量は約 145 t/ch で、出鋼ピッチは 40~50min であり湯口の取替およびストッパー取付作業はこのピッチに合致させている。出鋼々種は大部分が低炭リムド鋼で、出鋼温度は 1580~1600°C、注入所要時間は鑄型によつて異なるが約 30 分程度である。

取鍋の寸法および煉瓦積は Fig. 1 のごとくであり、使用煉瓦の品質の一例を Table 1 に示す。

III. 取鍋管理の実施

(1) 取鍋の築造と煉瓦積

現在の取鍋煉瓦積は内張りの溶損状況に適合するよう

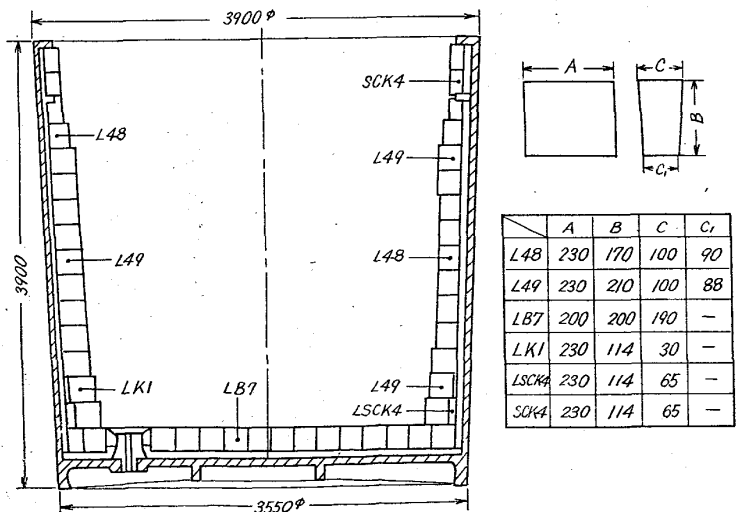


Fig. 1. Lining of teeming ladle.