

## 水蒸気-溶融鋼滓-溶鉄間の水素平衡について\*

今井光雄\*\*・大井 浩\*\*・江見俊彦\*\*\*

On Hydrogen Equilibria in the System Water Vapour-  
Molten Slag-Molten Iron.

Mitsuo IMAI, Hiroshi OOI and Toshihiko EMI

## Synopsis:

In order to improve understanding of the behaviour of hydrogen in the system atmosphere-molten slag-molten steel in a steelmaking furnace, we already reported dissolution of water vapour in molten slags in the previous paper.

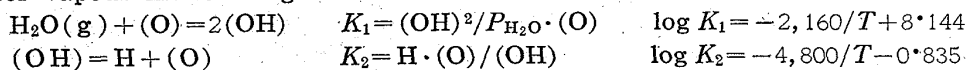
In this experiment, as a next step, the form of hydrogen in slag has been determined by infra-red spectra measurements which have been carried out on the ternary and quaternary CaO-SiO<sub>2</sub>-(mono, di, tri-valent metal oxide) systems.

Then, simultaneous equilibria of hydrogen in the system water vapour-molten slag-molten iron have been investigated by equilibrating CaO-SiO<sub>2</sub> binary slag and pure iron with water vapour.

The results obtained are as follows.

1) Water vapour dissolves into molten slag as a free, hydrogen bonded and a strongly hydrogen bonded hydroxyl, and more than one half of total amount of hydroxyl exists in free form. The existence ratio of each form of hydroxyl to total amount of hydroxyl varies characteristically with different basicities. In the systems CaO-SiO<sub>2</sub>-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, the existence ratio of free form becomes greater and those of two other forms become smaller with increasing ion-oxygen attraction force of M<sup>n+</sup>.

2) Dissolution formula and equilibrium constants of hydrogen equilibria in the system water vapour-molten slag-molten iron are determined as



The hydrogen solubility of slag and iron under  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  682 mmHg is found to be



respectively, and these are proportional to the square root of the partial pressure of water vapour. Thus, CaO-SiO<sub>2</sub> slag which intervenes between water vapour and molten iron considerably decreases the solubility of hydrogen in iron.

(Received 11 Oct. 1963)

## I. 緒 言

製鋼炉内の雰囲気ガス-鋼滓-溶鋼間の水素に関する溶解平衡を明らかにする目的で筆者らはさきに溶融鋼滓の水素溶解度の測定を行ない、CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe oxide 3成分系合成滓の水素溶解度におよぼす水蒸気分圧、温度、塩基度の影響について報告したり。これによつて従来のガス-溶鉄間の水素平衡に加えてガス-鋼滓間の水素平衡に関するある程度の知識が得られたが、上記のガス-鋼滓-溶鋼の3相が共存した場合の水素平衡を求めるにはさらに鋼滓中の水素の存在状態と、3相共存における水素平衡についての実験が必要である。

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わずかに J. H. WALSH, J. CHIPMAN, T. B.

KING & N. J. GRANT<sup>2)</sup>が H<sup>+</sup> または OH<sup>-</sup>, L. N. BARMIN, O. A. ESIN, S. K. CHUCHUMAREV<sup>3)</sup>が OH<sup>-</sup> であると考えているにすぎない。

一方珪酸塩ガラス中の水素の存在形態は光学に関連してかなり調べられており、水素溶解度に関連して J. W. TOMLINSON<sup>4)</sup>, L. E. RUSSEL<sup>5)</sup>, C. R. KURKJIAN<sup>6)</sup>, 赤外線吸収スペクトルを用いては初期では A. J. HARRISON<sup>7)</sup>, J. M. FLORENCE<sup>8)</sup>, の研究があるが、H<sub>2</sub>O として存在するか OH<sup>-</sup> であるかについて意見が一致していなかつた。最近 H. SCHOLZE<sup>9)</sup> は 2~4成分系の珪酸

\* 昭和37年4月本会講演大会にて発表  
昭和38年10月11日受付

\*\* 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

塩ガラスについて水素が  $\text{OH}^-$  として溶解することを確認し  $\text{OH}^-$  の結合状態を定量的に求めている。したがって水素の存在形態を明かにするには鋼滓中の水酸基の赤外線吸収スペクトル測定を行なうのが適当だと考え測定を実施した。

水蒸気-鋼滓-溶鉄 3 相共存状態における水素平衡については、製鋼炉においては最も普通の状態であるにもかかわらず、実験が困難なためかまだ報告されていないようである。筆者らは  $\text{CaO-SiO}_2$  2 成分系合成滓と純鉄を石英坩堝中で溶解し水蒸気とアルゴンの混合ガス雰囲気の下で水素平衡実験を実施した。

## II. 実験方法

### 1. 赤外線吸収スペクトルの試料調製と測定

合成鋼滓には試薬一級以上の純度を有する  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  および沈降性炭酸石灰、磷酸第一鉄を焼成して作った  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を使用した。配合は  $\text{CaO-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO-SiO}_2\text{-BaO}$ ,  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ ,  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe oxide}$ ,  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$  の 2~4 成分系でその成分の一例を Table 1 に mol% で示した。

配合した試料 40g を  $35\text{cm}^3$  の白金坩堝に入れ、炭化珪素を発熱体とする加熱炉で  $1450\sim 1600^\circ\text{C}$  で 4hr 溶解した。この際雰囲気をアルゴンならびにアルゴン +  $0.5\sim 0.9\text{ atm}$  水蒸気として同一成分で水素含有量が低いものと高いものの 2 種類を溶解した。これを  $400^\circ\text{C}$  に加熱した不銹鋼鋼板上に流し厚さ 2~4mm に成型した後  $500\sim 700^\circ\text{C}$  の炉に入れ  $40^\circ\text{C/hr}$  の冷却速度で常温まで徐冷した。冷却後  $15\times 35\text{mm}$  に切り出し、カーボランダム、酸化鉄で入念に研磨して厚さ 1~3mm に仕上げた。

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  $\text{NaCl}$  プリズム, resolution 960 で  $2.5\sim 5.0\mu$  の波長における透過率を測定した。測定後合成鋼滓試料の dimension の測定, 化学分析, 前報の装置<sup>10)</sup>による水素分析を行なった。

### 2. 水蒸気-鋼滓-溶鉄間の水素平衡実験

実験は水蒸気とアルゴンの混合ガスによる流動法で行なった。雰囲気調節装置, 反応炉は前報のものを用いたが炉の下半部は Fig. 1 のように改造した。すなわち試料容器は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  製の台の上に石英製円筒 ( $36\phi\times 44\text{mm}$ ) をのせ, 内部に透明石英坩堝 (A) ( $20\phi\times 40\text{mm}$ ) を納め隙間に水晶粒を充填したもので, これを上下でき

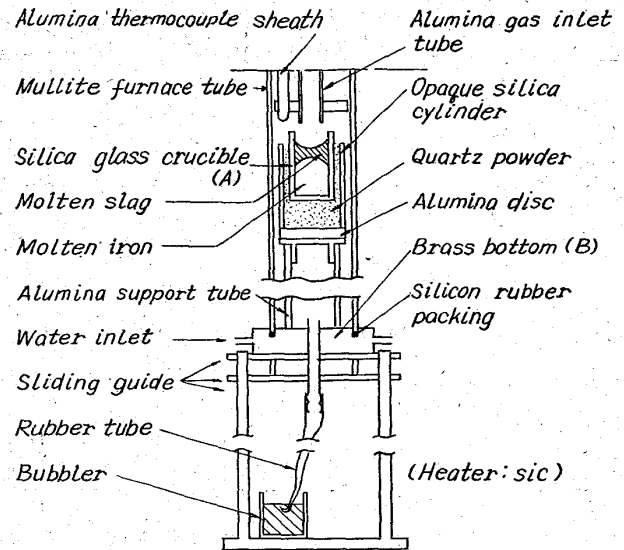


Fig. 1. Design of the furnace used in the experiment.

る蓋 (B) の上にのせた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  円筒上に設置した。ガス導入管の先端と (A) の下端の間隔は 45mm でいずれも  $\pm 1^\circ\text{C}$  以内の均熱帯に位置している。

合成滓は前記の原料を用い  $\text{CaO}$  と  $\text{SiO}_2$  を 33:67 に配合し白金坩堝で  $1600^\circ\text{C}$  で溶製した。雰囲気を大気中ならびに水蒸気分圧 682 mmHg にして, 同一配合で水素含有量 4.7 ppm の低水素滓と 56.7 ppm の高水素滓の 2 種類を準備した。溶鉄には電解鉄を真空溶解した下記の成分 (%) の純鉄を使用した。C 0.003, Si 0.02, Mn trace, P 0.002, S 0.012, Al 0.002, H 0.00003, O 0.0026,  $\Sigma N$  0.0013。

実験を開始するに当り反応炉は乾燥アルゴンを 250cc/min で流しつつ平衡実験温度に昇温する。次に (B) を下げ純鉄 50g を入れた石英坩堝を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  円筒上に設置し (B) の上にのせる。(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熔融と温度の均一化をはかるため 30min 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  $20^\circ\text{C}$  以上降下せぬよう少量づつ 10 min 間かけて投入し上部を密閉後雰囲気を水蒸気とアルゴンの混合ガス (150cc/min) 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,  $600^\circ\text{C}$  4hr 真空脱ガスして作った真空採取器 (石英内管  $4\phi\times 100\text{mm}$ ) で合成滓層を通して溶鉄水素分析試料を採取し, 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 2g を鉄棒にまきとり急冷し鋼滓水素分析試料とした。

坩堝中に残った溶鉄, 合成滓は坩堝を水で急冷し鉄は O, Si を, 合成滓は  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を分析した。

Table 1. Infra-red transmission data

Slag specimen	Basicity	Check analysis (mol%)				Dimension and (OH) concentration			
		CaO/SiO <sub>2</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	MxOy	MxOy	d (cm)	A (cm <sup>2</sup> )	W (g)
0	A	0.96	49.1	50.9	—	—	0.096	1.78	0.482
	H	0.88	46.9	53.1	—	—	0.096	2.39	0.640
N-1	A	0.51	30.6	59.6	Na <sub>2</sub> O	9.8	0.097	4.47	1.147
	H	0.51	30.6	59.6	9.8	—	0.097	8.74	2.227
N-2	A	0.81	40.4	49.8	9.8	—	0.096	3.69	0.974
	H	0.82	40.8	49.9	9.3	—	0.097	5.06	1.322
N-3	A	1.02	45.1	44.3	10.6	—	0.101	2.39	0.671
	H	1.10	47.5	43.3	9.2	—	0.093	1.90	0.486
B-1	A	0.50	30.1	60.0	BaO	9.9	0.296	5.78	5.470
	H	0.50	30.2	60.0	9.8	—	0.297	5.39	4.899
B-2	A	0.78	39.6	50.5	9.9	—	0.297	7.30	6.880
	H	0.80	40.1	50.2	9.7	—	0.286	3.29	2.975
B-3	A	0.99	45.0	45.3	9.7	—	0.097	5.76	1.784
	H	0.98	44.8	45.5	9.7	—	0.098	4.10	1.296
M-2	A	0.98	43.2	44.0	MgO	12.8	0.112	2.81	0.921
	H	1.00	43.4	43.5	13.1	—	0.108	2.22	0.702
A-1	A	0.50	30.4	60.6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.0	0.298	2.96	2.347
	H	0.50	30.5	60.5	9.0	—	0.297	1.74	1.367
A-2	A	0.80	40.4	50.7	9.0	—	0.296	5.67	4.689
	H	0.79	40.1	50.8	9.1	—	0.299	3.59	3.005
A-3	A	1.00	45.4	45.6	9.0	—	0.097	6.41	1.745
	H	0.98	45.1	45.9	9.0	—	0.097	9.75	2.653
A-4	A	1.52	54.7	36.1	9.2	—	0.097	6.99	1.959
	H	1.51	54.6	36.2	9.2	—	0.097	4.70	1.306
F-3	A	1.01	47.5	47.1	FeO	2.5	0.069	2.02	0.416
	H	0.99	47.1	47.5	2.5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.9	0.068	1.74	0.352
MA-3	A	0.99	32.7	33.1	MgO	14.2	0.103	2.55	0.735
	H	1.03	35.4	34.3	12.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 17.9	0.102	3.38	0.962
MA-4	A	5.52	57.4	10.4	12.7	19.5	0.101	2.79	0.818
	H	5.54	57.6	10.4	12.4	19.5	0.101	2.21	0.610
MA-5	A	7.89	60.0	7.6	11.8	20.6	0.100	3.39	0.982
	H	7.63	59.5	7.8	12.6	20.1	0.099	2.31	0.662

d: Thickness. A: Surface area. W: Weight.  $\lambda$ : Wave length.

\* (OH)mol/l =  $(1/V\text{cm}^3) \times 0.992^{**} \times (\text{H})\text{ppm} \times \text{Wg} \times 10^{-3} (V = d \times A)$ .

[\*\*  $(M_{\text{OH}}/M_{\text{H}}) \times (1/M_{\text{OH}}) = 0.992$  where M: gram equivalent]

### III. 実験結果

#### 1. 鋼滓中の水素の存在形態について

##### i) 赤外線吸収スペクトルの解析

赤外線吸収スペクトル測定結果の一例を Fig. 2 に示し、各試料の dimension 測定、水素分析、吸収波長測定の結果の一部を Table 1 にまとめた。

試料の水酸基濃度を  $c$ 、厚さを  $d$ 、透過率を  $T$  とし低

水素試料には A、高水素試料には H の小記号を右下に付けた。

今波長  $\lambda$  の光がこの試料を透過して強度が  $I_0 \rightarrow I_A$  になったとすれば、透過率  $T$  は  $I_A/I_0$  で与えられ、Lambert-Beer の法則から次式の関係が成立する。

$$\log 1/T_A = \epsilon \cdot C_A \cdot d_A, \quad \log 1/T_H = \epsilon \cdot C_H \cdot d_H,$$

$$\Delta m = (m_H - m_A) = 1/d_H \cdot \log 1/T_H$$

$$-1/d_A \cdot \log 1/T_A = \epsilon(C_H - C_A) \dots \dots \dots (1)$$

of various slags.

of specimens		Band 1		Band 2		Band 3	
(H) (ppm)	(OH)* (mol/l × 10 <sup>3</sup> )	λ (μ)	OH (%)	λ (μ)	OH---O (%)	λ (μ)	OH--O (%)
3.6 49.5	10.0 137.8	3.00	58	3.35	28	4.20	14
20.1 25.1 16.7 29.1 27.7 84.7	52.8 65.5 45.5 78.0 76.6 210.4	2.98 2.90 2.93	53 49 59	3.50 3.50 3.53	30 35 28	4.30 4.30 4.25	18 16 13
10.0 18.3 8.3 25.2 9.4 25.7	31.8 55.4 26.2 79.6 29.8 82.2	2.98 2.95 2.98	65 56 58	3.40 3.58 3.45	23 33 28	4.20 4.20 4.20	11 11 14
4.5 22.2	13.0 64.0	2.88	75	3.45	17	4.20	8
16.6 17.9 10.3 25.0 12.1 25.0 7.6 33.2	43.9 47.1 28.6 69.5 33.8 70.0 21.9 94.3	2.85 2.90 2.90 2.85	91 84 81 88	3.43 3.37 3.37 3.43	5 11 14 8	4.20 4.15 4.20 4.33	5 5 5 4
5.9 23.8	17.6 70.4	2.90	55	3.45	34	4.28	11
9.6 41.7	26.6 115.6	2.85	100	—	0	—	0
21.0 85.5	37.0 173.6	2.90	100	—	0	—	0
19.6 123.2	46.6 298.0	2.95	100	—	0	—	0

ε : Extinction Coefficient,  
m : Extinction Module

スペクトル図の T-λ の関係と (1) 式から Δm-λ の関係を求めて 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た。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> の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> に鋼滓中の全水酸基濃度 C があるときの ε 値 ε<sub>i</sub><sup>λ<sub>j</sub></sup> (i = 1, 2, 3) の λ<sub>j</sub> における値 ε<sub>i</sub><sup>λ<sub>j</sub></sup> の函数として (2) 式であらわされる。

$$\epsilon_j \cdot C \cdot d = \sum_{i=1}^3 \epsilon_i^{\lambda_j} \cdot C_i \cdot d, \quad C = \sum_{i=1}^3 C_i \dots \dots \dots (2)$$

ε<sub>i</sub><sup>λ<sub>j</sub></sup> を試料 MA-3, 4, 5 から, ε<sub>2</sub><sup>λ<sub>j</sub></sup>, ε<sub>3</sub><sup>λ<sub>j</sub></sup> を H. SCHOLZE の報告<sup>9)</sup>から求め, (2) 式から計算して各結合の存在率 100 C<sub>i</sub>/C を得た。

ii) 鋼滓中の水素の存在形態

Fig. 2, Table 1 に認められるように各試料の吸収帯は 3 カ所に大別でき, band 1 (2.85~3.10 μ), band 2 (3.30~3.58 μ), band 3 (4.15~4.33 μ) の波長範囲にある。

band 1 は低水素と高水素試料の示差によつて現われ

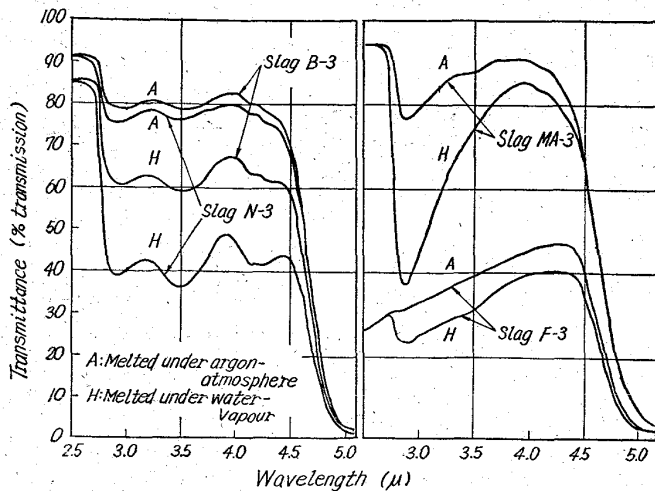


Fig. 2. Infra-red transmission of some slags. (Details of slag specimens are shown in Table 1).

た吸収であること、吸収が鋭いこと、吸収波長が遊離または極く弱い水素結合をした水酸基のそれとほぼ等しいこと、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  $\epsilon = 67.9 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$  が従来の研究<sup>9)</sup>による遊離もしくは極く弱い水素結合をしている珪酸塩中の水酸基の吸収波長  $2.70 \sim 2.92 \mu$  および  $\epsilon = 63 \sim 80 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$  とそれぞれよく一致することより、遊離もしくは極く弱い水素結合をしている水酸基(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、いろいろの OH---O 型水素結合結晶の吸収波長が同じ範囲にあること、OH---O 型水素結合結晶について既知の吸収波長~O---O 距離の関係<sup>11)</sup>から求めた O---O 距離が band 2, 3 についてそれぞれ  $2.69 \text{ \AA}$ ,  $2.57 \text{ \AA}$  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  $2.65 \text{ \AA}$  によく一致することから、いずれも O---H-O 型水素結合をしている水酸基の存在を示すと考えられる。

band 3 の O---O 距離は band 2 のそれより短いから band 3 の水素結合は band 2 よりも強いと考えられる。以下 band 2 を OH---O, band 3 を OH--O とあらわす。

前報<sup>7)</sup>で鋼滓中水素溶解度(H)とこれに接触する雰囲気中の水蒸気分圧  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  との間に  $(H) = K\sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}}$  (K: 定数)なる関係を求めたが、これと本実験結果から、水蒸気は鋼滓中に  $\text{H}_2\text{O}$  の形ではなく(3)式のごとく水酸基として溶解し、溶解した水酸基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。

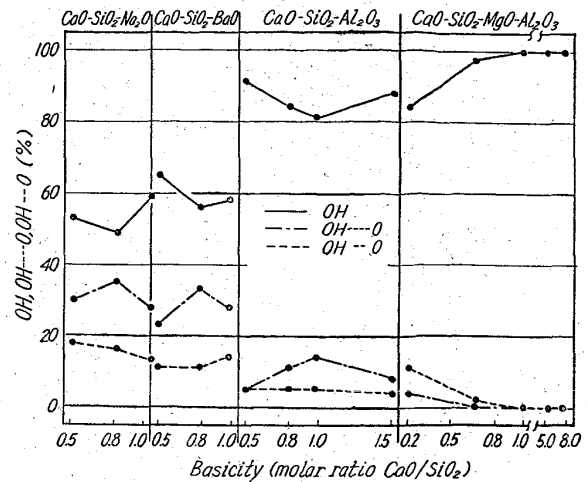
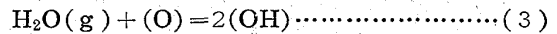


Fig. 3. Variation of OH, OH---O, OH--O % with different basicities of slags.



iii) OH, OH---O, OH--O の存在比率におよぼす塩基度の影響

全水酸基量中に占める各結合の存在比率を(2)式から求め Table 1 に示した。Table 1 から CaO-SiO<sub>2</sub>-MxOy (Na<sub>2</sub>O, BaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 各 10mol%) 3 成分系および CaO-SiO<sub>2</sub>-13%MgO-20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4 成分系における各結合の存在比率の塩基度 CaO/SiO<sub>2</sub> (以下 V と略す)による変化をまとめ Fig. 3 に示した。

Fig. 3 に明らかなように塩基度は存在比率に著しく影響し、Na<sub>2</sub>O, BaO 系は  $V = 0.8$ , Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系は  $1.0$  を境として V が  $0.5 \rightarrow (0.8 \text{ または } 1.0)$  に増すと OH は水素結合を形成して OH---O に変わり V の増加につれ OH は減少するが、 $V = (0.8 \text{ または } 1.0) \rightarrow (1.0 \text{ または } 1.5)$  にかけてはこれと逆に OH---O の水素結合が切断され OH に移行し、V の増加と共に OH が増加した。CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系では V が  $0.2$  から  $1.0$  に増すと OH が OH---O に置換して増加し、V  $1.0$  ではすべて OH となり V が  $1.0$  以上に増加しても変化なく OH のみが存在し、塩基度の増加により連続的に水素結合が切断される傾向を示した。どの場合にも OH は全水酸基量の過半を占めた。

iv) OH, OH---O, OH--O の存在比率におよぼす第 3 酸化物の影響

珪酸塩融体に金属酸化物を加えておこる構造上の変化は加えた金属酸化物の金属イオンと珪酸塩融体中の酸素イオンとの間に働くイオン-酸素引力  $I (I = 2Z/a^2, Z:$  金属陽イオン原子価,  $a:$  平均核内距離)により支配されると考えられる。今 CaO-SiO<sub>2</sub> 2 成分系に第 3 酸化物として Na<sub>2</sub>O, BaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をそれぞれ約 10

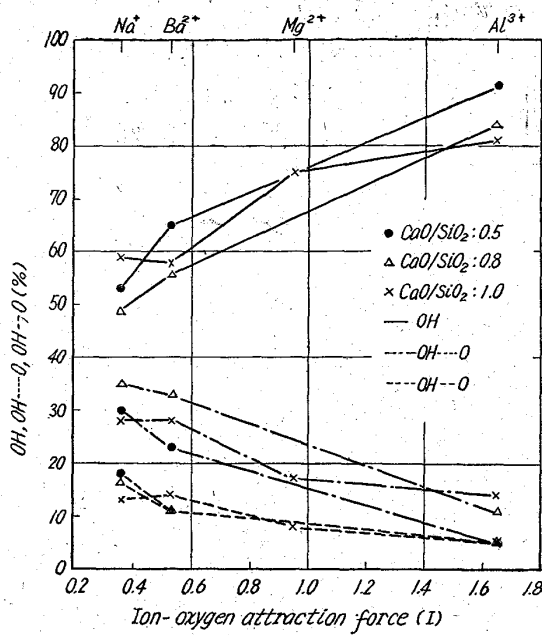


Fig. 4. Relation between OH, OH---O, OH--O% and ion-oxygen attraction force of cation added to CaO-SiO<sub>2</sub> system.

mol%加えた場合の水酸基の各結合状態の存在比率の変化をIの函数として Table 1 の試料 N, B, M, A より求め Fig. 4 に示した。

塩基度 0.5~1.0 の範囲ではIが増すとともにOHの存在比率はほぼ直線的に増加し OH---O, OH--O はいずれも直線的に減少する傾向を示した。この現象はOH---O, OH--O 水素結合を形成している酸素イオンの電子雲が、添加金属酸化物の金属陽イオンのIが大であるほどより強く金属陽イオンの方に引きつけられるために、酸素イオンと水酸基の間にかかっていた水素橋が切断されて起こるものと考えられる。これについては考察で改めて述べる。

v) CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe oxide 系における OH, OH---O, OH--O の存在比率,

鋼滓基本系である CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe oxide 系の測定結果の一例を Table 1 試料 F-3 に示した。この系は Fe oxide が増すと赤外線不透過になるので Fe oxide 5.4 mol% 以上は測定できなかったが、Table 1 で試料 O と F-3 を比較してわかるように、CaO-SiO<sub>2</sub> 2成分系と著しい差はなく、本系の方がOH---Oが多く、OH, OH--O がやや少ない傾向を示したに過ぎなかった。

以上鋼滓中に水素は水酸基として存在することを確認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。

2. 水蒸気-鋼滓-溶鉄間の水素平衡について

i) 予備実験

試料採取時の合成滓中の水素の逸出：平衡実験を行なうに際し、試料採取時に溶融合成滓からの水素の逸出がないことを確認するために、高水素滓を用い石英坩堝に溶鉄は入れずに P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> 682 mmHg, 1550°C で前に述べたと全く同一操作で 4 hr 平衡実験を行ない合成滓水素試料を採取した。

前報<sup>1)</sup>の方法で行なつた平衡実験の結果から、この合成滓の P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> 682 mmHg, 1550°C における水素溶解度は 56.7 ppm と判明しているが<sup>12)</sup> 採取試料を分析したところ水素含有量はほぼ 56.7 ppm で、本実験操作に問題は無いと考えられた。

坩堝壁よりの水素の侵入：坩堝を通して水素が侵入するかどうかを確認するため P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> 682 mmHg, 1550°C で 4hr 平衡実験を行なつたのち空中放冷した坩堝を水素分析した結果、水素含有量は 7 ppm に過ぎず、気泡のない坩堝を使えば問題が無いと考えた。

平衡到達時間の測定：実験条件として P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> 682 mmHg, 1550°C を選び、低水素滓を用いて水蒸気-合成滓-溶鉄間の水素平衡到達時間を測定し、さらに低水素側からの平衡値が正しい値であるかを高水素滓を用いて確認した。この結果を Fig. 5, 6 に示したが平衡到達には低水素側からは 5 hr を要するに対し、高水素側からは 3 hr で十分であつた。両図を比較すると溶鉄の水素平衡到達時間は合成滓のそれとほぼ等しく、溶鉄の水素吸収は極めて速く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。

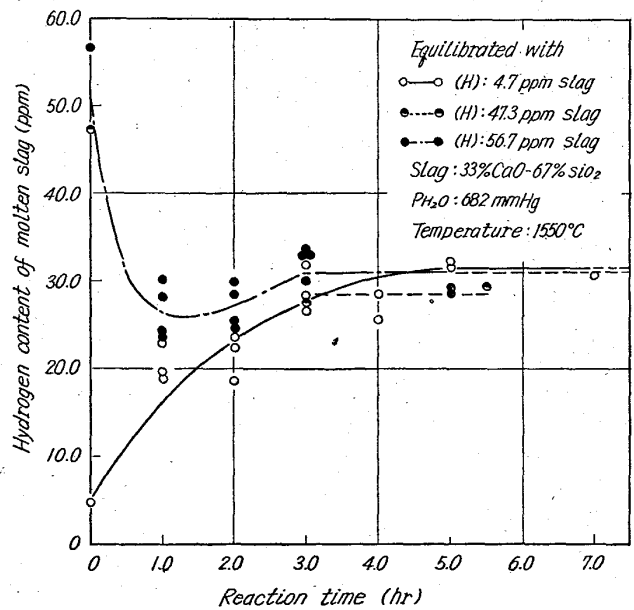


Fig. 5. Effect of time on hydrogen content of molten slag equilibrated with molten iron under gas mixture of argon and water vapour.

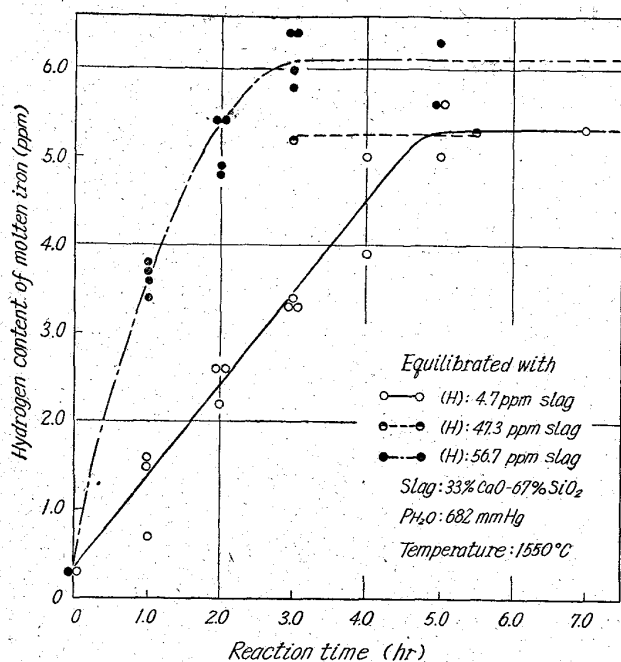


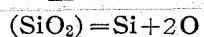
Fig. 6. Effect of time on hydrogen content of molten iron equilibrated with molten slag under gas mixture of argon and water vapour.

合成滓，溶鉄の平衡組成：合成滓，溶鉄の成分は合成滓投入後 1 hr でほぼ一定となり，1 hr 以上の試料の平均分析値 (%) は次のようである。

合成滓：CaO 31.7, SiO<sub>2</sub> 64.0, FeO 4.02,  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.08

溶鉄：Si 0.08, O 0.0114

溶鉄中のOは次の反応で規定されていると見られた。



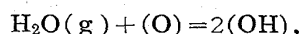
合成滓はX線回折で調査の結果 SiO<sub>2</sub> 飽和であった。

## ii) 水素平衡

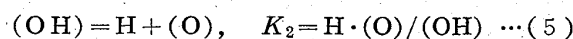
到達した平衡値は低水素側からも高水素側からもほぼ同一で， $P_{\text{H}_2\text{O}}$  682 mmHg, 1550°C における合成滓，溶鉄の水素溶解度は (H) : 30.3 ppm [(OH) : 511 ppm],  $\underline{\text{H}}$  : 5.5 ppm であつたが， $\underline{\text{H}}$  は高水素側からの値がやや高目であつた。

個々の実験値を化学分析値とともに Table 2 に示した。

鋼滓中に水蒸気は水酸基として溶解することが確認されたので，水蒸気-合成滓-溶鉄 3 相共存時の水蒸気-合成滓，合成滓-溶鉄間の水素に関する反応式と平衡定数は次の(4)(5)式で表わされると考えられる。



$$K_1 = (\text{OH})^2 / P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (\text{O}) \dots\dots\dots (4)$$



(O), (OH) としてはそれぞれの活量を用いるべきであるが考察で述べるように H<sub>2</sub>O と結合して水酸基を形成する(O)としては -O-, -O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>の3種があり，これらの熔融滓中における正確な活量は不明である。便宜上(O)としては合成滓中の FeO の活量  $a_{\text{FeO}}$  を，(OH)としては(H)分析値から計算した(OH)重量%を用いて  $K_1 K_2$  を計算した。(O)として  $a_{\text{FeO}}$  を用いる妥当性については考察で検討した。

CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 3 成分系では，その組成が SiO<sub>2</sub> 飽和に近く FeO 含有量が 10 mol% 以下の場合には，FeO の活量は mol-fraction にほぼ一致するから<sup>18)</sup>，個々の実験について  $a_{\text{FeO}}$  を求め Table 2 に示した。この場合 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は FeO に換算して (FeO)<sub>t</sub> として扱った。

Table 2 から 1550°C における  $K_1$ ,  $K_2$  を計算し次の値を得た。

$$K_1 = (\text{ppmOH})^2 / P_{\text{H}_2\text{O}} \text{ atm} \cdot a_{\text{FeO}} = 9 \cdot 2207 \times 10^6$$

Table 2. Analyses of slag and iron melts after equilibration.

No.	Temp. (°C)	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (mmHg)	Check analysis (wt%)								$a_{\text{FeO}}$
			$\underline{\text{H}}^*$	(H)*	$\underline{\text{O}}^*$	Si	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1	1550	682	5.0	31.8	—	—	31.6	64.8	3.4	tr	0.0281
2	//	//	5.6	32.2	129	0.13	30.7	64.2	3.9	0.2	0.0339
3	//	//	5.3	30.8	95	0.12	31.3	64.5	4.0	0.1	0.0337
4	//	//	5.6	28.5	89	0.11	31.4	65.1	3.5	tr	0.0288
5	//	//	6.3	29.2	97	0.11	31.9	64.2	3.6	tr	0.0297
6	//	//	5.3	29.4	92	0.10	30.6	64.8	4.6	tr	0.0379
7	//	190	3.0	16.9	117	0.10	31.2	64.6	3.1	0.1	0.0265
8	//	//	3.1	13.6	107	0.11	31.4	64.6	4.0	tr	0.0329
9	1600	682	6.1	33.0	154	0.11	30.1	65.1	3.9	0.6	0.0368
10	//	//	6.5	33.9	123	0.11	33.9	64.7	4.2	0.1	0.0354

\*: in ppm

$$K_2 = \text{ppm } \underline{H} \cdot a_{\text{FeO}} / (\text{ppm OH}) = 3.4589 \times 10^{-4}$$

iii) 水素平衡におよぼす水蒸気分圧の影響

1550°C で  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  を 190 mmHg に下げて実験した結果を Table 2 に示した. 合成滓, 溶鉄の  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  190 mmHg における水素溶解度を  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  682 mmHg における値に対比して水蒸気分圧の平方根に対してプロットすると,  $(\underline{H})$ ,  $(\underline{H})$  とともに  $\sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}}$  と直線関係を示した. この結果は(4)(5)式から導かれる(6)(7)式とよく一致する.

$$(\text{OH}) = \sqrt{K_1 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (\text{O})} = K' \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\underline{H} = K_2 \cdot (\text{OH}) / (\text{O}) =$$

$$K_2 \cdot K' \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}} / (\text{O}) = K'' \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \dots\dots\dots (7)$$

( $K'$ ,  $K''$ : 定数)

iv) 水素平衡におよぼす温度の影響

水蒸気-合成滓-溶鉄間の水素平衡を 1600°C  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  682 mmHg で調べ, Table 2 に示す結果を得た.

合成滓, 溶鉄の水素溶解度はそれぞれ  $(\underline{H})$ : 33.5 ppm  $\underline{H}$ : 6.3 ppm であった.

Table 2 より  $K_1$ ,  $K_2$  を求め温度との関係を図示したのが Fig. 7 である. Fig. 7 から平衡定数, 反応の自由エネルギーを計算した結果(8)(9)式を得た.

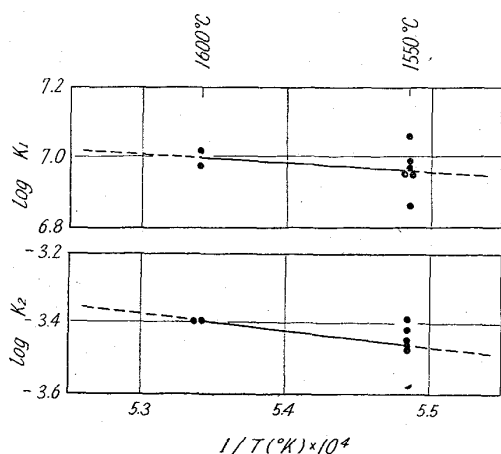
$$\log K_1 = -2, 160/T + 8.144$$

$$\Delta F_1 = 9, 873 - 37.3T \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$\log K_2 = -4, 800/T - 0.835$$

$$\Delta F_2 = 21, 940 + 3.82T \quad \dots\dots\dots (9)$$

温度の上昇により  $\underline{H}$ ,  $(\underline{H})$  はともに増加の傾向を示した.



$$K_1 = (\text{ppm OH})^2 / P_{\text{H}_2\text{O}} \text{ atm} \cdot a_{\text{FeO}},$$

$$K_2 = \text{ppm } \underline{H} \cdot a_{\text{FeO}} / (\text{ppm OH}),$$

Fig. 7. Relation between  $1/T$  and  $K_1, K_2$  calculated from the data of hydrogen equilibrium between water vapour, molten slag and molten iron.

### IV. 考 察

鋼滓中に水素は水酸基として存在し, 鋼滓とは前述の3つの形で結合しているわけであるが, 鋼滓中でのこれらの配置を図式的に推測すると Fig. 8 のように考えられる.

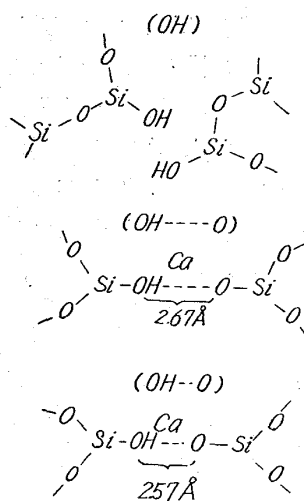
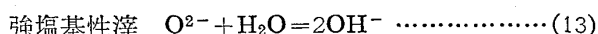
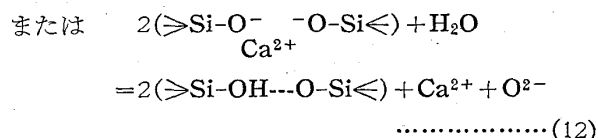
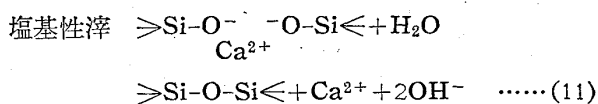
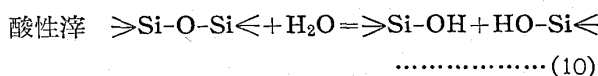


Fig. 8. Three forms of hydroxyl.

前報<sup>1)</sup>で  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe oxide}$  3成分系の水素溶解度は塩基度により著しく変化することを述べたが, 本実験結果により合成滓中の水素の存在形態も塩基度ならびに  $\text{CaO-SiO}_2$  2成分系に加えた第3酸化物のイオン-酸素引力により相当変

化することが判明した. これらの結果を関連づけて考えると,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + (\text{O}) = 2(\text{OH})$  であらわされる水蒸気の鋼滓中への溶解の機構は鋼滓の塩基度により異なり, 次の4つの形式にしたがうと推定される.



鋼滓組成が酸性の場合水蒸気は主として(10)式にしたがって溶解し Silicate network を切断し遊離の水酸基を形成する.

塩基性鋼滓では(11)または(12)式による溶解の方が優勢となり, 水蒸気は Silicate network の切断点の酸素と反応し遊離もしくは水素結合をした水酸基となる.

ただし赤外線吸収スペクトルは急冷した試料を常温で測定したものであり, 高温においては水酸基の存在比率や吸収波長が多少変化することが考えられる. H. SCHOLZE は  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaO}$  3成分系ガラスを 30~567°C の温度範囲で赤外線吸収スペクトルを調べた結果, 温度の上昇によつて吸収波長は遊離の OH の 2.7~2.9  $\mu$  はほとんど変化がないが, 水素結合した OH の 3.3~3.9  $\mu$ , 4.25  $\mu$  ではやや短波長側にずれること, 吸収



率は水素結合した OH が減少し遊離の OH について増加すること [16% Na<sub>2</sub>O-74% SiO<sub>2</sub>-10% CaO の場合遊離の OH の存在比率は 30°C で 46%, 567°C で 68.5% と増加する] を報告している. 吸収波長の移動はガラス構造の熱膨張による O---O 間距離の増大が原因であり, 吸収率の変化は熱膨張と熱エネルギーにより不安定な水素結合が切断され遊離の OH となったためと考えられる. したがって高温では水素結合した OH は一部遊離の OH となり存在比率を減ずるものと推定される.

強塩基性滓のように遊離の O<sup>2-</sup> が非常に多い場合には, 水蒸気は O<sup>2-</sup> と直接反応して遊離の水酸基として溶解する.

弱酸性, 中性, 弱塩基性滓では, 塩基度に応じて(10)式と(11)(12)式, (11)(12)式と(13)式による溶解が混合して起こると考えられる.

Fig. 3 に示したように比較的簡単な 3 成分系合成滓では塩基度が増すにつれ OH---O の比率が増し, さらに塩基度が増すと OH---O は逆に減少する傾向を示したが, この傾向は(10)~(13)式の内容と合致している.

Fig. 4 に示した CaO-SiO<sub>2</sub> 2 成分系に加えた第 3 酸化物の金属陽イオンのイオン-酸素引力が大となると OH が増加し OH---O, OH--O が減少する現象についてはすでにその理由を説明したが, これを図式的に示すと Fig. 9 の通りである.

Fig. 9 において, イオン-酸素引力の小さい Na<sup>+</sup> などが OH の近傍に存在するときには, OH が水素結合を

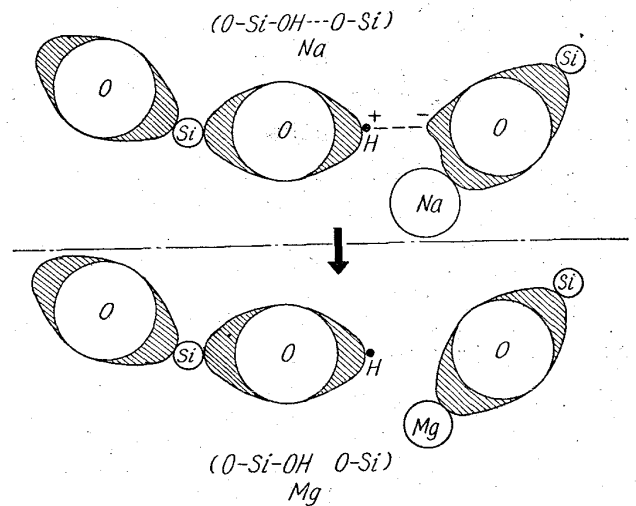


Fig. 9. Transition of hydroxyl from hydrogen bonded form to free form.

作る際にその partner となる斜線を施した O の電子雲が coulomb force により Na<sup>+</sup> の方向に変形する程度は少なく, O は OH との間に点線で示した水素橋をかけるに足る電気陰性度を有するが, Na<sup>+</sup> がイオン-酸素引力の大きい Mg<sup>2+</sup> などに置換すると Fig. 9 下半に示したように O の電子雲は Mg<sup>2+</sup> の方に著しく変形し電気陰性度が小となり水素橋は切れて, OH--O は OH に変わるのではないかと考えられる.

水蒸気-合成滓-溶鉄間の水素平衡については, 先に H<sub>2</sub>O(g) + (O) = 2(OH) なる水蒸気の溶解式の平衡定数の取扱いで (O) として極く便宜的に FeO の活量を用いたが, FeO の活量を用いて差支えないかを明らか

Table 3. Variation of K<sub>1</sub> with slag composition.

Slag	Analysis (mol%)			V	a <sub>FeO</sub>	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	(H) ppm	K <sub>1</sub>	log K <sub>1</sub>
	CaO	SiO <sub>2</sub>	(FeO) t						
A	21.6	52.0	26.4	0.39	0.30	0.0278	10.9	4.06 × 10 <sup>6</sup>	6.609
B	29.1	46.4	24.5	0.63	0.37	//	10.3	2.94	6.468
C	33.3	42.4	24.3	0.79	0.43	//	7.9	1.49	6.173
D	38.7	37.0	24.3	1.05	0.51	//	7.6	1.16	6.065
E	52.0	25.1	22.8	2.08	0.67	//	11.6	2.06	6.314
F	57.6	18.7	23.7	3.08	0.67	//	16.1	3.97	6.599
G	18.8	47.2	34.0	0.40	0.44	//	9.0	1.89	6.277
H	26.6	40.6	32.8	0.66	0.50	//	8.9	1.62	6.210
I	31.9	35.2	32.9	0.91	0.55	//	9.7	1.75	6.243
J	33.4	33.0	33.6	1.02	0.60	//	8.6	1.26	6.100
K	46.7	23.5	29.8	1.99	0.72	//	13.6	2.63	6.420
L	51.0	16.3	32.7	3.13	0.75	//	19.6	5.25	6.720
M	45.8	45.5	8.7	1.01	0.14	0.3886	40.9	8.75	6.942
N	42.7	42.8	14.5	1.00	0.28	//	39.9	4.16	6.620
O	39.2	38.6	22.2	1.02	0.45	//	40.5	2.67	6.426
P	30.0	30.7	39.2	0.98	0.65	//	37.5	1.58	6.198
Q	30.9	60.3	8.8	0.51	0.09	0.8974	55.7	11.2	7.049
R	29.3	58.0	12.7	0.51	0.13	//	53.3	7.10	6.851

V : CaO/SiO<sub>2</sub>, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> : atm. K<sub>1</sub> : (ppmOH)<sup>2</sup>/P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> atm · a<sub>FeO</sub>.

にするため、塩基度、Fe oxide 含有量を変化させた CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe oxide 3 成分系合成滓について前報<sup>1)</sup>の実験方法により水蒸気-合成滓間の水素平衡実験を実施した。結果を Table 3 に示した。

合成滓の成分中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は FeO に換算し (FeO)<sub>t</sub> として扱い CaO-SiO<sub>2</sub>-(FeO)<sub>t</sub> 3 成分系の FeO の等活量線<sup>13)</sup>から求めた FeO の活量を用いて(4)式であらわされる平衡定数  $K_1$  を求め Table 3 に併記した。同表から CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO oxide 3 成分系では塩基度、Fe oxide 含有量がかなり変化しても  $K_1$  は  $7 \geq \log K_1 \geq 6$  の範囲で変化するに過ぎず、(O)として FeO の活量を用いても著しい誤差はないようである。

勿論 FeO の活量を用いるのは全く便宜上の理由によるものであり、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を (FeO)<sub>t</sub> と扱う点にも問題があり、これについては溶融滓の(O)に関する data の進展を待つと同時に、より広い組成を有する溶融滓を用いて、水蒸気-合成滓-溶鉄 3 相共存時の水素平衡を検討する必要がある。

次に試みに合成滓が水蒸気と溶鉄の間に存在する場合と、存在しない場合について溶鉄 ( $\underline{O}$ : 114 ppm) の水素吸収を比較すると、1550°C で溶鉄が 5.5 ppm の水素を吸収するのに必要な水蒸気分圧は、合成滓が存在する場合は 682 mmHg を要するに反し、存在しない場合は(14)式<sup>14)</sup>から計算するとわずか 2 mmHg で十分である。

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}(\text{g}) &= 2\underline{\text{H}} + \underline{\text{O}}, \log K_{\text{H-O}} = -10,390/T + 7.81 \\ K_{\text{H-O}} &= [\text{ppm H}]^2 [\% \text{O}] / P_{\text{H}_2\text{O}} = 129 \text{ at } 1550^\circ\text{C} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (14)$$

このように本実験条件では合成滓が水蒸気-溶鉄間に存在すると水蒸気から溶鉄への水素の移行は著しく阻止されることがわかる。

682 mmHg という高い水蒸気分圧のもとでも合成滓、溶鉄の水素溶解度はそれぞれわずかに 30 ppm, 6 ppm に過ぎないことは、水蒸気は溶融滓中に水酸基として溶解すること、溶融滓中の水酸基の溶解度が低いこと、に起因するものである。しかし 33% CaO-67% SiO<sub>2</sub> 合成滓が水蒸気と平衡した場合の水素溶解度が、溶鉄の存在した時 [30.3 ppm] と存在しない場合 [56.7 ppm] とで著しく異なる原因は今後解明すべき点である。

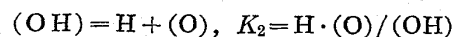
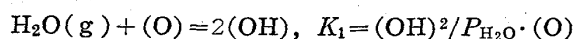
## V. 結 言

鋼滓中の水素の存在形態および水蒸気-合成滓-溶鉄間の水素平衡を調べ次の結果を得た。

1. 水蒸気は鋼滓中に遊離もしくは水素結合した水酸基として OH, OH---O, OH--O の3つの形で溶解する。

鋼滓中に溶解した全水酸基中に占めるそれぞれの存在比率は鋼滓の塩基度により特徴のある変化を示し、また CaO-SiO<sub>2</sub> 2 成分系に金属酸化物を加えた場合、金属イオンと酸素イオンの間に作用するイオン-酸素引力が大であるほど OH が増加し OH---O, OH--O は減少する傾向があるが、全水酸基の 50% 以上は OH によつて占められている。

2. 水蒸気-合成滓-溶鉄 3 相共存時の水蒸気-合成滓、合成滓-溶鉄間の水素に関する反応式、平衡定数および反応の自由エネルギーは次式で表わされる。



$$\log K_1 = -2,160/T + 8.144 \quad \Delta F_1 = 9,873 - 37.3T$$

$$\log K_2 = -4,800/T - 0.835 \quad \Delta F = 21,940 + 3.82T$$

合成滓ならびに溶鉄の水素溶解度と水蒸気分圧の平方根の間には直線関係がある。

水蒸気分圧 682 mmHg における水素溶解度は

$$1550^\circ\text{C} \quad (\text{H}) \ 30.3\text{ppm}, \underline{\text{H}} \ 5.5\text{ppm}$$

$$1600^\circ\text{C} \quad (\text{H}) \ 33.5\text{ppm}, \underline{\text{H}} \ 6.3\text{ppm}$$

で、温度の上昇につれ(H) $\underline{\text{H}}$ ともに増加の傾向を示す。

## 文 献

- 1) M. IMAI, H. OOI, T. EMI: Tetsu-to-Hagané 48 (1962), p. 111~117
- 2) J. H. WALSH, J. CHIPMAN, T. B. KING, N. J. GRANT: J. Metals, 8 (1956), p. 1568~1576
- 3) L. N. BARMIN, O. A. ESIN, S. K. CHUCHUMAREV: Izvest. Akad. Uchebn. Zavedenii, 6 (1958), p. 65~73
- 4) J. W. TOMLINSON: J. Soc. Glass Techn., 40 (1956), p. 25T~31T
- 5) L. E. RUSSEL: J. Soc. Glass Techn., 41 (1957), p. 304T~317T
- 6) C. R. KURKJIAN, L. E. RUSSEL: J. Soc. Glass Techn., 42 (1958), p. 130T~144T
- 7) A. J. HARRISON: J. Am. Ceramic Soc., 30 (1947), p. 362~366
- 8) J. M. FLORENCE, C. C. ALLSHOUSE, F. W. GLAZE, C. H. HAHNER: NBS J. Research, 45 (1950), p. 121~128
- 9) H. SCHOLZE: Glasstechn. Ber., 32 (1959), p. 81~88, p. 142~152
- 10) M. IMAI, T. NAKAYAMA, H. OOI, T. EMI: Tetsu-to-Hagané, 45 (1959), p. 1080~1082  
H. OOI, T. EMI: J.A.P.S., 19-6191 (1961)
- 11) K. NAKAMOTO, M. MARGOSHES, R. E. RUNDLE: J. Am. Chem. Soc., 77 (1955), p. 6480
- 12) H. OOI, T. EMI: J.A.P.S., 19-7040 (1962)
- 13) E. T. TURKDOGAN, J. PEARSON: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 169 (1953), p. 217~223
- 14) M. TASHIRO: Yogyo Kyokai Shi., 65 (1957), c. 99~106
- 15) H. EPSTEIN, J. CHIPMAN, N. J. GRANT: J. Metals, 9 (1957), p. 597~608