

Fig. 5. Effect of tellurium on the solubility of nitrogen in liquid iron at 1580°C.

達していたものと考えられる。以上の結果より次式を得た。

$$\log f_N^{(Se)} = 0.006[\%Se] \dots <4\%Se \dots (11)$$

本系に関しても H. SCHENCK et al. らは $e_N^{(Se)} = 0.04$ を提出している。

3.6 溶融鉄-テルル系合金の窒素溶解度

本系の合金は溶解時間 6~12 hr でテルルの大部分が蒸発して 0.1% Te 以下となるが、テルル添加後 30min 間隔で 6 hr にわたり平衡到達時間を検討したところ、約 3 hr ではほぼ平衡に達することがわかった。測定中、平衡に達していると思われる測定値を Fig. 5 に示したが、測定上の困難のため、測定値の大部分が 0.2% Te 以下であり、最大 0.6% で濃度範囲は狭く、またテルル蒸気による影響も考えられるが、テルルは窒素溶解度を減少させる。以上の結果より次式を得た。

$$\log f_N^{(Te)} = 0.07[\%Te] \dots <0.06\%Te \dots (12)$$

文 献

- 1) 野崎, 萬谷, 不破, 的場, 小野: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1450
- 2) R. D. PEHLKE & J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 1088
- 3) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG & H. GRAF: Archiv Eisenhüttenw, 29 (1958), p. 673
- 4) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG & H. GRAF: Archiv Eisenhüttenw, 30 (1959), p. 533
- 5) V. P. FEDOTOV & A. M. SAMARIN: Doklady Akad. Nauk SSSR, 122 (1958), p. 597
- 6) 前川, 中川: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1438

(50) 溶融スラグの水蒸気吸収に関する研究

(SiO₂-CaO-酸性酸化物(P₂O₅, B₂O₃, GeO₂)
ならびに SiO₂-CaO-両性酸化物 (Al₂O₃,
TiO₂) 系合成スラグの水蒸気溶解度測定-I)

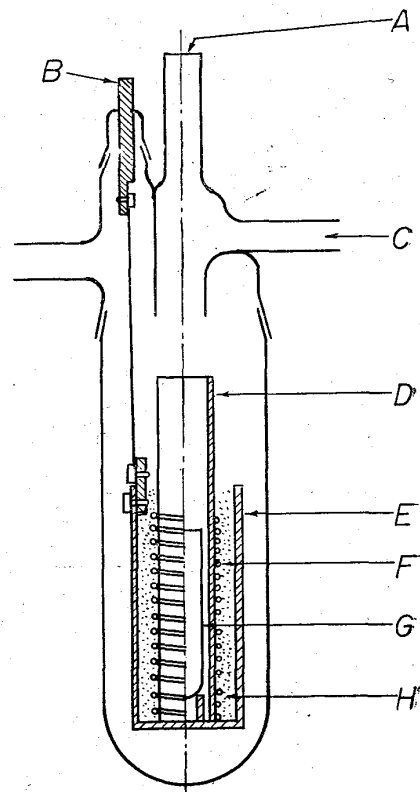
東北大学工学部 工博 不破 祐
工博 萬谷 志郎
日本鋼管, 技術研究所 福島 勤

The Solubility of Water in Liquid Slag.
(Water solubility in SiO₂-CaO-acid oxide
(P₂O₅, B₂O₃, GeO₂) and SiO₂-CaO-amphoteric
oxide (Al₂O₃, TiO₂) system-I)

Dr. Tasuku FUWA, Dr. Shiro BAN-YA
and Tsutomu FUKUSHIMA.

1. 緒 言

製鋼過程における水素の挙動を知るには、炉床-溶鋼-スラグ-ガス相互間における水素の物理化学的挙動を解明する必要があり、本研究はその1歩としてガス-スラグ間の水素に関する反応に着目した。この種の研究としては、溶融珪酸塩に、主として塩基性酸化物を変化した



- A. Window
- B. Mo-electrode
- C. Sample holder
- D. Alumina furnace tube
24mm. I. D. 30mm. O. D. 250mm. L.
- E. Alumina radiation shield
50mm. O. D. 200mm. L.
- F. Mo-resistance
0.8mm. D. 5m. L. or 1.0mm. D. 7m. L.
- G. Alumina crucible
17mm. I. D. 21mm. O. D. 12cm. L.
- H. Alumina powder (20~30mesh)

Fig. 1. Furnace assembly for hydrogen determination of slag.

場合の水素溶解度に関する測定が 2, 3 あるが^{1)~4)}, 実験上の困難などからまだ十分に解明されておらず, しかも SiO_2 以外の酸性酸化物についての研究は見当らないようである。

本研究では, スラグの水素分析法を検討し, さらに塩基度 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.59$ (重量比, 0.63 モル比) における SiO_2 - CaO 2 元系合成スラグに種々の酸性酸化物 P_2O_5 , B_2O_3 , GeO_2 および両性酸化物 Al_2O_3 , TiO_2 を添加し, 水素溶解度の変化を測定した。

2. スラグの水素分析法

スラグの水素分析法には学振酸素分析法と同一の装置を用い, 加熱炉にはモリブデン線を抵抗発熱体とする内部加熱式の真空溶融法により, Fig. 1 のごとき反応管を設計した。スラグ中の水素の抽出には, WALSH 法と同様に Al を添加してスラグ中の水素を水素ガスに還元して抽出し, ミクロオルザット装置で定量する方法をとった。

還元剤としての Al は市販の Al 箔を真空処理して使用し, この Al 箔でスラグ試料を包み, 試料溜めより随時つば (Al_2O_3 製) 中に投下して定量を行なった。

この方法で十分にスラグ中の水素が還元抽出されているかについて, 次の事項を検討した。

(1) 結晶水を含む酸化物を用いて, 結晶水を灼熱減

Table 1. Check of reducibility.

(1) Reduction of water of crystallization of several oxides by aluminum.

Oxide	Water content		
	Stoichiometric	Ignition loss	Gas analysis
$\text{Na}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13.2%	14.2%	14.1% 14.6
$\text{K}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11.8	11.7	11.9 11.6
$\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9.0	8.0	7.9 7.5

(2) Effect of addition of Al-foil on the determination of hydrogen.

Heat No.	Weight of slag sample	Weight of Al-foil	Hydrogen content
SCN-8	1.7658 g	0.1422 g	48 ppm
	1.3783	0.2188	49
	1.2599	0.3194	47

(3) Check of the necessity of the Fe-Mn furnace for the gas analytical train.

Heat No.	Hydrogen content	
	Path-I	Path-II
SCN-13	45 ppm	45.5 ppm
SCN-7	27	25

Path-I: The gas analytical train which does not contain the Fe-Mn furnace.

Path-II: The gas analytical train which contains the Fe-Mn furnace.

量による重量法と, 前述のガス分析法により定量比較する。

(2) 還元剤としての Al 箔の量を変化せしめ, 水素を定量比較する。

(3) 抽出ガスの経路に, $700^\circ\sim 750^\circ\text{C}$ に加熱した Fe-Mn ($3\sim 5\text{mm}$ 角程度の Fe-Mn の粒と石英管の小片を混合) を水蒸気の還元剤として設け, 未還元の水蒸気の有無を検討する。

以上の事項につきその結果の 1 例を Table 1-(1)~(3) に示す。これより 50 ppm 程度まで水素を含むスラグ試料 2~3g に対し, 0.1g 程度の Al 箔を使用すれば, 抽出ガスは十分に水素に還元されるものと考えられる。

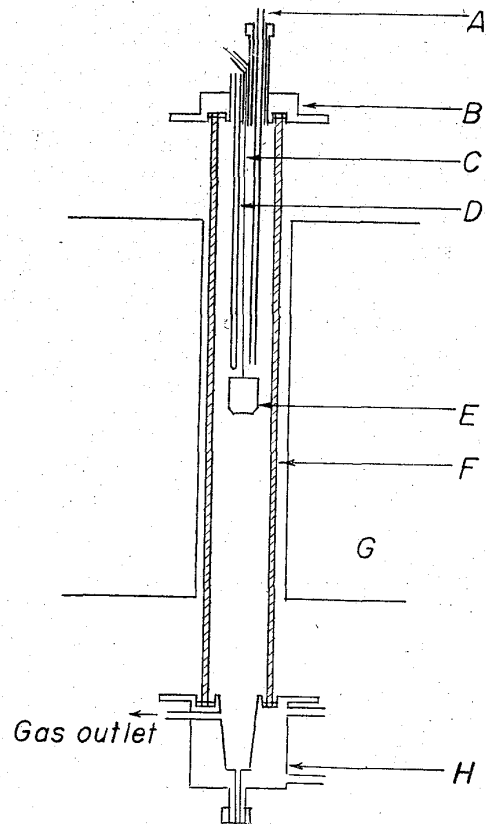
水素定量値の精度は 50 ppm に対し $\pm 4\sim 5$ ppm で, 流動性のよいスラグはさらに小さく, しかも再現性は非常によかつた。

3. スラグの溶解装置およびスラグ調整

溶融スラグの水蒸気溶解度測定は, 一定の水蒸気分圧を有する $\text{Ar-H}_2\text{O}$ 混合ガス雰囲気中でスラグを溶解し, 十分平衡に達せしめた後, 急冷したスラグについて, 前項で述べた水素分析法で定量した。

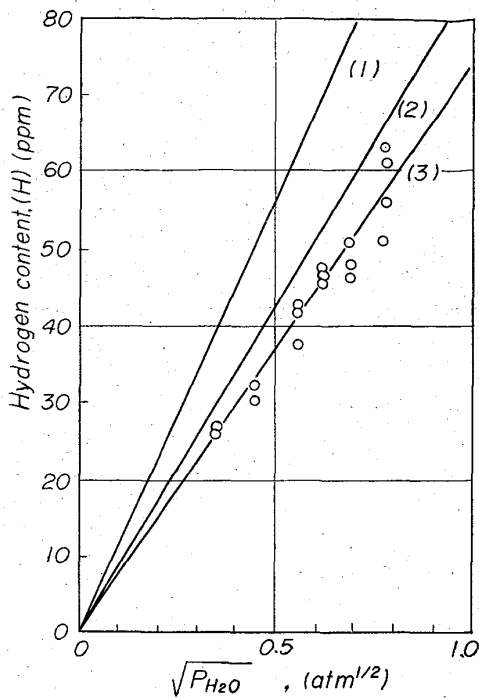
ガス-スラグ平衡実験装置は Ar 精製系列・一定の水蒸気分圧を与える飽和器および反応管部からなっている。

反応管部は Fig. 2 に示すように, 白金抵抗炉を用い,



A. Gas inlet alumina tube B. Brass cap
C. Suspension Pt-wire D. Thermocouple
E. Pt-crucible F. Alumina furnace tube
G. Pt-resistance furnace H. Brass cap

Fig. 2. Furnace assembly for the reaction of slags with gas mixtures.



- (1) IMAI et al. ⁽¹⁾: Basic open hearth slag for low carbon steel.
Reaction temperature: 1550°C
- (2) WALSH et al. ⁽²⁾: 40% CaO-40% SiO₂-20% Al₂O₃ slag.
Reaction temperature: 1550°C
- (3) Present work: 60% SiO₂-25% CaO-15% Na₂O slag.
Reaction temperature: 1300°C

Fig. 3. Relation between hydrogen content of slag and square root of water vapour pressure.

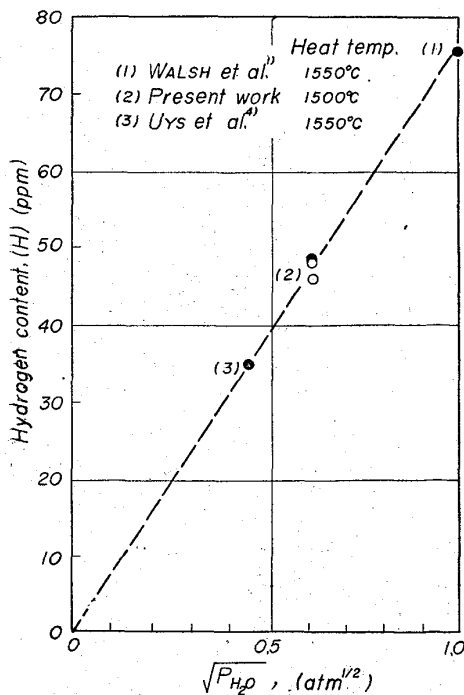


Fig. 4. Solubility of water in a 63% SiO₂-37% CaO binary system.

スラグは白金のつぼ中で 1 回に 25~30g 程度溶解した。白金のつぼは白金線でするし、溶解終了後直に下部キャップをはずしてつぼを降下し、厚い銅板上に作った細い溝に溶解スラグを流して急冷した。この急冷方法により、本実験に用いた試料はすべて十分に緻密なガラス状のものが得られた。

反応時間については、予備実験を行ない、その結果より一定温度に 6 hr 保持した。溶解終了後急冷した棒状の試料は 5 酸化磷を乾燥剤とした真空用デシケーター中に保存し、1 回に 2~3g 程度を水素分析用試料に供した。

4. 結 果

(1) 水蒸気分圧と水蒸気溶解度との関係

溶解スラグの水蒸気溶解度と雰囲気中の水蒸気分圧との関係を知るために、60% SiO₂-25% CaO-15% Na₂O のスラグを用いて 1300°C に於て種々な水蒸気分圧と平衡させ、その水蒸気含有量を測定した。結果を Fig. 3 に示す。すなわち水素溶解度と水蒸気分圧の平方根との間に比例関係が存在し、(1)式のごとく表わし得る。

$$(H) = C \sqrt{P_{H_2O}} \dots\dots\dots (1)$$

ただし、(H) はスラグに溶解した水素、C は比例定数、P_{H₂O} は水蒸気分圧である。

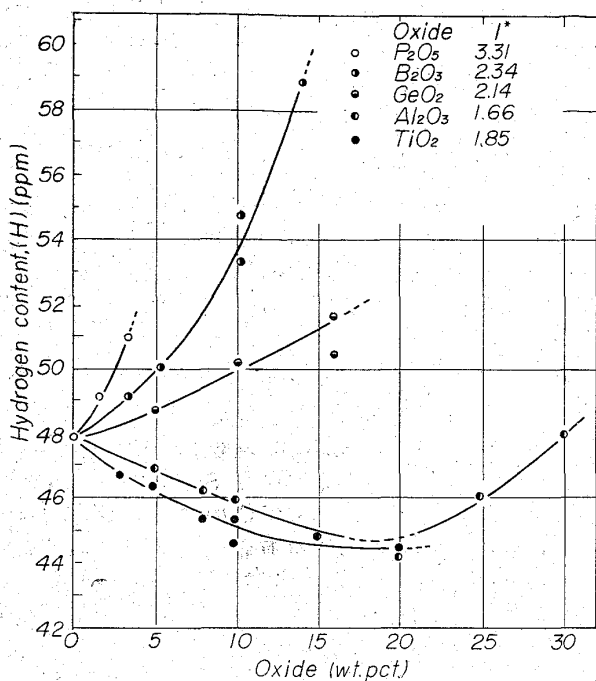
(2) SiO₂-CaO-酸性酸化物 P₂O₅, B₂O₃, GeO₂ および SiO₂-CaO-両性酸化物 Al₂O₃, TiO₂ 3 元系スラグの水蒸気溶解度測定

CaO/SiO₂=0.59 (重量比) なる SiO₂-CaO 2 元系スラグを温度 1500°C で水蒸気圧 289mmHg の Ar-H₂O 混合ガスのもとで平衡させ、その水蒸気溶解度を測定した結果を Fig. 4 に示す。図中同組成のスラグについて他の研究者の測定値¹⁾²⁾を比較した。

次に上述と同様な条件のもとで、塩基度を一定(CaO/SiO₂=0.59)にしたスラグに酸性酸化物 P₂O₅, B₂O₃, GeO₂ ならびに両性酸化物 Al₂O₃, TiO₂ をそれぞれ添加した場合の水蒸気溶解度の変化を測定した。結果を Fig. 5 に示す。

5. 考 察

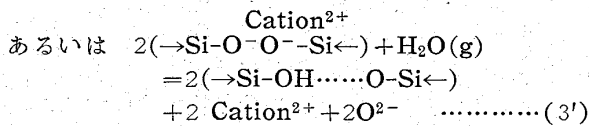
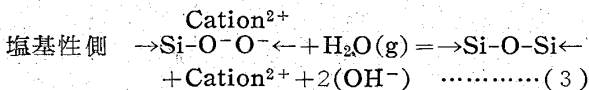
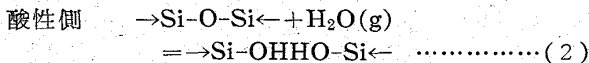
スラグの水蒸気溶解度は水蒸気分圧の平方根に比例する事実より、水蒸気はスラグに分子状で溶解するのではなく解離して溶解することが考えられる。したがってプロトンか OH のいずれかが考えられるが、スラグ中にプロトンとして遊離した状態で存在する可能性は極めて少ないものと考えられる。しかしながら OH がいかなる結合形態でスラグ中に存在しているかについては、赤外線吸収スペクトル測定を行なつた。透明な 2, 3 の急冷試料について空気中で示差法により測定した結果 2.7~3.1 μ および 3.4~3.8 μ の 2 種の吸収帯の存在が認められた。この種の赤外線分析は、SCHOLZE⁵⁾ さらに今井、大井⁶⁾ が詳細に測定を行ない、2.65~3.1 μ, 3.3~3.7 μ および 4.25~4.4 μ の OH の結合による 3 種の吸収帯の存在を確認している。本測定で得られた 2 種の吸収帯はそれぞれよく対応しているが、4.25~4.4 μ 付近の吸収帯については、本測定を空気中で行なつたため、CO₂ による影響のために確認できなかつたものとする。以上の結果よりスラグ中の水素は OH の結合をして溶解していると推定される。



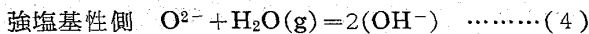
I*: Ion-oxygen attraction force.

Fig. 5. Solubility of water in SiO₂-CaO-Acid oxide (P₂O₅, B₂O₃, GeO₂) and Amphoterics oxide (Al₂O₃, TiO₂) melts. (CaO/SiO₂=0.59, O_{H₂O}=289mmHg. at 1500°C)

水蒸気のスラグへの溶解反応について、次のような溶解反応式が、RUSSELL ら²⁾ さらに今井、大井らにより考えられている。



ただし、 $-\text{OH}\dots\dots\text{O}^-$ は強い水素結合をした状態を表わす。



これらの反応式より、酸性のスラグに対して水蒸気はあたかも塩基のごとく作用し、塩基性スラグには酸として作用するものと考えられる。スラグの酸塩基の定義については、2, 3 の説があるが、その性質を表わしているものとして従来考えられているようにイオン-酸素引力 ($I=2z/a^2$, z : 陽イオンの価電数, a : イオン間距離)⁷⁾ と比較すると H₂O が両性として作用することは十分に考えられ、Uys ら⁴⁾ も同様に考えている。

これらの溶解反応式を基に Fig. 5 に示す結果を考察する。まず、CaO/SiO₂=0.59 (0.63 モル比) の SiO₂-CaO 2 元系スラグに対する水蒸気の反応は、スラグが酸性であるから (2) 式の反応が主体をなしていると考えられる。このスラグに酸性酸化物の P₂O₅, B₂O₃, GeO₂ を添加するとスラグはより酸性となり (2) 式の反応は

進み水蒸気溶解度が増加するものと推察される。次に両性酸化物を添加した場合、SiO₂-CaO 2 元系スラグが酸性であり、TiO₂ および Al₂O₃ は塩基として作用し、スラグ全体としての酸性度は減少して、それにより水蒸気溶解度は減少すると考えられ、AlO_{1.5} が 20モル百分率付近で CaO+AlO_{1.5}/SiO₂=1 となりこの組成付近より高濃度では Al₂O₃ は酸として作用し、したがってスラグの酸性度は再び増大し、水蒸気溶解度は増加の傾向に変化すると推察される。また、水蒸気溶解度の増減の割合と各酸化物のイオン-酸素引力 I とはよく対応していることがわかる。

6. 結 言

1) スラグの水素分析法として、モリブデン線を抵抗発熱体とする 内部加熱式の 炉を用いた 真空融法を 検討し、アルミニウムでスラグ中の水素を還元し抽出する方法を検討した。

2) 60% SiO₂-25% CaO-15% Na₂O 合成スラグについて、水素溶解度は水蒸気分圧の平方根に比例する関係を得た。

さらに、SiO₂-CaO(CaO/SiO₂=0.63 モル比) 合成スラグに酸性酸化物 P₂O₅, B₂O₃, GeO₂ および両性酸化物 TiO₂, Al₂O₃ を添加した場合 Fig. 5 のような結果を得た。また、この増減の割合とイオン-酸素引力との間に 関連性のあることを知った。

終わりに 当たり本研究遂行にあたり、ご指導下さった 八幡製鉄東京研究所の中村泰理学博士、ご助力下さった 井戸猛、井口泰孝両工学士、さらに 赤外線吸収スペクトル測定にご協力下さいました 東北大学選鉱製錬研究所の山崎太郎教授、臼井進之助助教授に 深謝の意を表します。

文 献

- 1) J. H. WALSH, J. CHIPMAN, T. B. KING and W. J. GRONT: J. Metals, 8 (1956), p. 1568
- 2) C. R. KURKJIAN and L. E. RUSSELL: J. Soc. Glass Tech, 42 (1958), p. 130
- 3) 今井, 大井, 江見: 鉄と鋼, 50 (1962), p. 111
- 4) J. M. UYS and T. B. KING: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 492
- 5) H. SCHOLZE: Glass Tech. Ber., 32 (1959) 81, p. 142
- 6) 今井, 大井, 江見: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 878
- 7) L. POULING 著: 化学結合論

(51) 中性付近での溶滓粘度の推定に関する一考察

名古屋工業技術試験所 ○小坂岑雄・高柳 猛
A Study on the Conclusion of the Slag Viscosity Near the Neutrality.

Mineo KOSAKA and Takeshi TAKAYANAGI.

1. 結 言

溶融珪酸塩または溶滓の粘度は溶滓と溶鉄間の物質移動、滓による耐火物の侵食などに関連して工学上からも