

## 論 文

UDC 669.187.26 : 621.365.3 : 669.046.58 : 669.788

## ESR におけるスラグおよび鋼塊の水素量\*

中 村 泰\*\*・原 島 和 海\*\*\*

## Hydrogen Contents of Slag and Ingot in ESR Process

Yasushi NAKAMURA and Kazu-umi HARASHIMA

## Synopsis :

ESR experiment was made to determine the value of hydrogen distribution between slag and metal, and to clarify operational factors influencing the hydrogen content of ingot at a steady state. Compositions of electro-slugs used were  $\text{CaF}_2$ -25% $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ -25% $\text{CaO}$ ,  $\text{CaF}_2$ -25% $\text{CaO}$ -25% $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ -30% $\text{CaO}$ -20% $\text{SiO}_2$ , and  $\text{CaF}_2$ -30% $\text{CaO}$ -10% $\text{SiO}_2$ -10% $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Steels of SUS 304 type and S45C type (0.45% carbon steel) were remelted at 200 g/min under the water vapour pressure ranging from 1 to 16 Torr.

The experimental result showed that the ratio of the hydrogen content of slag to that of ingot was kept at a constant value during ESR, irrespective of the hydrogen content of electrode and the water vapour pressure. Accordingly, the observed ratio was concluded to be fully close to the equilibrium concentration ratio.

The hydrogen content of ingot at a steady state was found to be expressed as a linear function of two variables: the square root of the water vapour pressure and the hydrogen content of electrode. This observed linear function was proved to be consistent with an equation derived from a material balance consideration of hydrogen in slag. On the basis of this consistency, the water solubility in slag was evaluated and its dependence on slag composition was discussed.

## 1. 緒 言

エレクトロ・スラグ再溶解 (ESR) 過程で鋼は水素を吸収する傾向があり、ひいては大型成品に欠陥を誘発する原因になることが知られている。このため ESR における水素の挙動に関する研究が、1970年頃より急速に関心を集めるようになった<sup>1)~14)</sup>。これらの研究結果によると、スラグは雰囲気中の水蒸気を溶鋼に伝達する役目をしているとみられる。したがって、ESR 過程におけるスラグの水素と鋼の水素との関連を知ることは、水素移動に関する基本的な問題のように考えられる。

しかしながら、報告された研究の大部分は鋼塊中の水素挙動のみを調査した結果であり、スラグ中の水素含有量を直接検討した報告は僅かである。MEDOVAR ら<sup>6)</sup> はスラグの水素分析値を示し、スラグ/メタル間の水素分配比が ESR 過程中一定値を保つとのべているが、スラグ成分については不明である。また、JAEGER ら<sup>13)</sup> は、 $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$  系スラグについて鋼塊内の水素量変化とスラグのそれとは対応していることを示したが、そ

れ以上の議論はしていない。このように僅かな報告例も断片的な結果が示されているのみで、スラグ/メタル間の反応を理解するには不十分な状況である。そこで本実験は種々のスラグ成分水蒸気分圧での小型の ESR 実験を行ない、鋼塊とスラグの両方の水素濃度を測定し、水素の分配比および鋼塊の水素量を決定する因子をあきらかにすることを目的として行なった。

## 2. 実 験

## 2.1 装 置

使用した ESR 炉は本質的には既に報告したものと同じである<sup>15)</sup>。水冷銅鑄型の上にフードが設置されており、炉内は外気を遮断できるようになっている。前報と異なる点は、フードにスラグ試料の採集孔を設けた点とガス導入管の先端が鑄型頭部の直下に来るように変更した点である。鑄型の内径は 80 mm である。電源は 50 Hz, 50 VA である。

## 2.2 原 料

(a) フラックス

\* 昭和 51 年 10 月 本会講演大会にて発表 昭和 51 年 10 月 14 日受付 (Received Oct. 14, 1976)

\*\* 新日本製鉄(株)基礎研究所 理博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

\*\*\* 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Compositions of electro-slugs and types of steels remelted with these slugs.

	Electro-slug					Electrode	
	CaF <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub>	MgO	After ESR*	Type [H] (ppm)
Slag-A	43.5	30.2	1.5	21.2	0.9	0.4~1.2 Fe	S 45C <0.3
Slag-B	42.0	30.8	10.1	10.8	2.0	0.4 Fe	
Slag-C	50	25	25	—	—	0.3~0.6 Fe	
Slag-D	75	—	25	—	—	0.4~0.9 Fe	
Slag-E	100	—	—	—	—	0.7~1.2 Fe	S 45C <0.3
						~0.15 Fe 0.4~0.7 Cr	SUS 304 4.8** SUS 304 1.3**
Slag-F	75	25	—	—	—	0.1~0.2 Fe <0.1 Cr	SUS 304 6.2 SUS 304 4.8 SUS 304 0.8**

\* Result of chemical analysis for capped slag

\*\* No slag sample was taken during ESR

Table 2. Compositions of electrodes.

Steel type	C	Si	Mn (%)	Ni	Cr	H (ppm)
S 45C	0.43~0.49	0.26~0.30	0.73~0.79	—	—	<0.3
SUS 304	0.078	0.72	1.60	8.11	18.24	6.2
	0.074	0.74	1.61	8.08	18.24	4.8
	0.051	0.18	1.59	7.58	18.24	1.3
	0.042	0.17	1.75	7.41	18.26	0.8

使用したフラックスの組成はTable 1に示してある。スラグA, Bは市販の ESR フラックスで、特徴的なことは SiO<sub>2</sub> を含有している点である。スラグCからスラグFまでの4種類のフラックスは、CaF<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および CaO 粉末が原料で、指定した割合で混合したものである。CaF<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末は化学試薬級の純度のものである。CaO は試薬として市販されている塊状のものである。CaO は 1000°C 一晩乾燥し、翌朝粉碎してびんに保存する。ただし、その日のうちに実験に供する。なお、使用したフラックス中の水分量は調査していない。

### (b) 電 極

再溶解する電極は、S 45C規格の市販のみが丸棒である。鋼の化学分析値はTable 2に示してあるが、水素は 0.3ppm 以下である。このほかに SUS304 規格の市販の丸棒 (6.2, 4.8ppmH), および真空溶解した SUS 304 相当の合金 (1.3, 0.8 ppmH) を使用した。成分の分析値は Table 2に示してある。電極の直径は、いずれも 40 mm である。再溶解時のフラックスの種類と電極の種類との組合せは Table 1に示してある。

## 2.3 溶解方法

### (1) S 45C の実験

この実験系列は、S 45CについてスラグA~Eを使用して ESR 実験を行ない、電極水素の影響が小さい場合のスラグおよび鋼塊の水素の挙動を調査したものである。実験手順は以下のとおりである。

フラックス 750g 全量を鑄型底部に装入する (予熱または溶融処理はしてない)。ついで表面の油脂、銹を除去した S 45C 電極を取りつけ、フードを鑄型にかぶせる。一度炉内を排気してから空気を約 5 l/min の割合で炉内に流し込む。空気中の湿分は季節による変化を利用して変更した。正確な水蒸気分圧は、市販の湿度計を較正して実験中は連続的に測定した。水蒸気分圧が 2 Torr 以下の場合、N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (4:1) 混合ガスを氷点での水蒸気飽和とし、さらに希釈して使用した。水蒸気分圧の範囲は 1~12 Torr である。

次に電極を降下して鑄型底部との間でアークを飛ばし、フラックスを溶融する。一部のフラックスが溶融したところで電極先端を溶融フラックス内につけ、抵抗加熱を続ける。フラックスが完全に溶融するには 4~8 min (成分による)経過し、その間に 3~4 cm 高さの鋼塊が鑄型内に生成する。以後、電流、電圧を調整し、溶解速度が一定 (200g/min) になるように操業した。鋼塊が

約 7.5kg になつたところで、電源を切り、ただちに電極を上昇させる。鋼塊は 30 min 以内に鑄型より取り出し、さらに水冷する。水冷時間は 1~4 h である。

再溶解中、熔融スラグの少量を水素分析用試料として採取した。第 1 回の採取時期はフラックスが完全に熔融した直後である。以後は任意の時期を選んで 3~4 回試料を採取した。試料採取棒は、先端が 8 mm 径×100 mm 長の銅の棒である。この採取棒を手早くスラグ内に漬けて試料を採取する。銅の表面に厚さ約 1 mm、重量約 4 g のスラグが付着する。試料に気泡発生形の跡は認められなかった。スラグ試料は真空デシケーター内に保存する。なお、試料を採取する時は、電源は安全のために切っておく。このため鋼塊周囲に深さ 1~2 mm の小さい溝ができる。しかし、スラグ採取時の鋼塊高さが判定できるので便利である。

鋼塊から水素分析試料を製作する手順は以下の通りである。まず、水冷中の鋼塊を取出し、ただちに鋸盤にかける。鋼塊の中心軸にそつて 1 cm 角断角の細長い棒状の試料を水冷しながら切り出す。切断時間は約 40 min である。この棒状の試料は、分析時まで液体窒素中で保存しておく。水素分析を実施する当日、水冷高速切断機で棒状の試料より数個の 1 cm 立方体の分析用試料を手早く切り出す。分析試料の位置は、各スラグ採取時に形成していた溶鋼プールの底部に相当する部分である。プール形状は予備実験で決定してある（方法は文献 15）参照）。

## (2) SUS 304 の実験

この実験系列は、SUS 304 合金をスラグ E, F(CaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>-25% CaO) で再溶解し、電極濃度の濃度を含めて水素の挙動を調査したものである。スラグ E の実験は、スラグ試料を採取しなかつた点を除いて S 45C の場合と同一である。鋼塊の分析試料位置は任意にとつた。スラグ F では、アルゴン/水蒸気混合ガスを使用したほかは S 45C の場合と同じ実験操作をした。ただし、スラグ F の一部の実験ではスラグ試料を採取していない (Table 1 参照)。

## 2.4 水素分析

### 2.4.1 鋼の水素分析法

鋼からの水素抽出は通常真空加熱方式である。加熱温度は 1000°C、抽出時間は 15 min 程度である。水素の定量は質量分析計によつた。分析精度は ±0.2ppm である。

### 2.4.2 スラグの水素分析法

#### (1) 分析装置

スラグの水素分析法は、不破らが報告した方法と本質

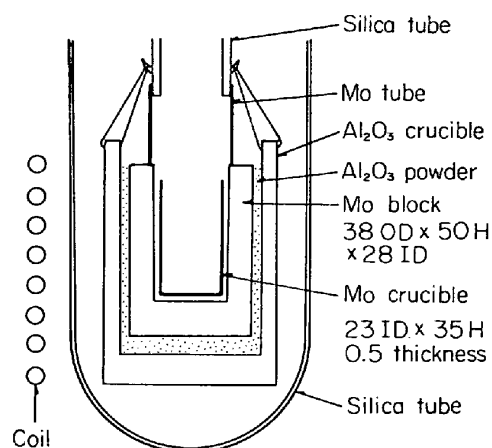


Fig. 1. Reaction tube for the extraction of hydrogen in slag.

的にはまったく同一である<sup>16)</sup>。すなわち、Al とともにスラグを真空中で熔融し、発生した水素ガスを捕集し定量する方式である。分析装置は、水素抽出炉、ガス溜、真空ポンプ系、質量分析計より成り立つ。質量分析計は鋼の水素分析用と兼用である。水素抽出炉の概要が Fig. 1 に示してある。炉内に Mo りつぽが二個設置してある。外側の Mo りつぽは炉外から高周波加熱する際の発熱体である。内側の Mo りつぽは試料を熔融するためのものである。Mo 製のりつぽを使用した理由は、CaF<sub>2</sub> 系スラグに対して耐食性が高いためである。水素抽出炉は拡散ポンプ系を経てガス溜 (1.5 l) および質量分析計に連結している。

#### (2) 操 作

採取したスラグは、磁性乳鉢で 1~2 mm 径の大きさに砕き、約 1 g を Al 箔 (0.1g) で包装する。分析試料を抽出炉上部にある試料ホルダーに装入し、炉内を排気する。ついで、Mo りつぽは 1600°C、4 h 加熱し、炉内を乾燥する。以後、炉内は 10<sup>-4</sup> Torr 以下に保持する。ここで、スラグ試料を Mo りつぽに投入し、熔融する。約 2 min 間でガス発生が終了するが、ガスをガス溜に捕集する時間は 4~5 min である。ガス溜の圧力 (0.1 Torr 前後) を測定した後、質量分析計で水素のスペクトル強度を測定する。これとは別に既知の体積をもつ水素ガスを抽出炉に導入し、同一実験条件、実験操作で水素のスペクトル強度を測定する。両方の強度よりスラグから発生した水素量を決定する。なお、HF、H<sub>2</sub>O に相当するスペクトルは分析精度内では観測できなかった。

#### (3) 分析精度

スラグ中に含まれている水素が完全に抽出されるかどうかを検討するために、不破らの報告<sup>16)</sup>にしたがつて

$\text{Na}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の水素を上記の分析装置で測定した。発生した水素量より  $\text{Na}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  試料中の水含有量を計算すると、9個の試料について平均値として14.8%、ばらつきは  $\pm 0.6\%$  であつた。一方、同一の試料について  $450^\circ\text{C}$  における均熱減量\*を測定すると 15.08%であつた。この値は、誤差の範囲内で水素分析の結果とよく一致している。したがつて使用した水素分析装置で十分スラグ中の水素は抽出できると考えられる。また、同一 ESR スラグ (約 50 ppm H) について繰り返し水素分析を行なつた結果、分析値のばらつきは 5 ppm 以内であつた。

### 3. 結 果

#### 3.1 鋼塊内の水素分布

鋼塊の縦方向の水素濃度分布 (中心軸上) が Fig. 2 に示してある。図中の横軸は、鋼塊底部 (溶解開始時に相当) からの鋼塊の長さを示す。約 4 cm の点が、スラグが完全に溶解した時間に相当する。溶液初期には水素は鋼塊が生長するとともに単調に減少している。水素濃度は次第に一定値に近づき、溶解後半の鋼塊は一樣な水素濃度分布をもつ。水素濃度が変化している部分は、鋼塊長さにして 12~15 cm である。この部分に対応する再溶解過程を以下では便宜上「非定常状態」と呼ぶことにする。また、均一な濃度分布をもつ時期は「定常状態」と呼ぶことにする。

測定した水素濃度分布が、果して ESR 過程での溶鋼の水素濃度の時間濃度を代表しているかどうかは問題になる。差異が生じる原因としては次の三点が考えられる: (1) 分析試料の作製, 保存, 運搬時の拡散による水素損失, (2) ESR 過程中に起きる水素拡散による鋼塊中の水素濃度分布の変化, (3) 液/固相間の溶質

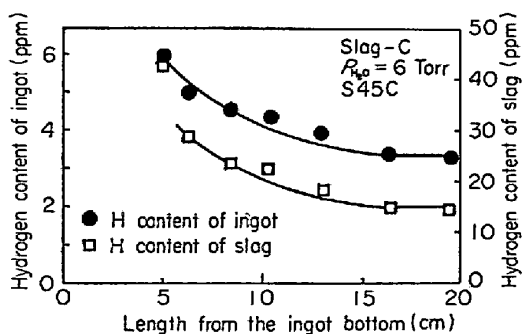


Fig. 2. Changes in the hydrogen contents of slag and ingot with the ingot growth.

\* 化学量論的には 13.2% となるが、実際の均熱減量をもつて水含有量とした。

の分配。第一の試料中の水素の問題は、現在の知識の範囲内では決定的な方式は確立されていないようである。したがつて、JIS-Z 2614 (1973年) にしたがつて極力注意を払つて試料の切削, 保存を実施し、誤差を最小限に抑えるよう努力した。石英管で溶鋼を直接接取することも考えられるが、小型 ESR 実験では適当な操作でないとの報告<sup>3)</sup>があるので試みなかつた。

第2の問題である鋼塊内の水素拡散の程度は、直接の根拠にはならないが、鋼塊の横方向分布を測定して推定した。小型 ESR では溶鋼のプール内は完全混合状態とみられる<sup>15)</sup>。したがつて、ある瞬間の凝固面下の水素含有量は一樣になると考えられる。凝固面はお椀の内側のような形状で、その寸法は別の実験で決定することができる<sup>15)</sup>。そこで鋼塊中心軸の任意の点をまづ選定する。その点が凝固面の最深部とした時の同一凝固面上の他の点を選択する。実際には中心軸の点より鋼塊生長方向へ 7 mm, 鋼塊側面より垂直に 5 mm の深さの点を選んだ。この選定した二点での水素分析値を比較した。S45C 鋼塊の底部より 40, 82, 125, 170 mm 高さの中心軸上の点と、各々に対応する横方向の点の分析値を組合せて書くと次のようになった: (4.4, 4.7), (1.5, 1.4), (1.2, 1.3), (1.2, 1.3)。ここでかつこ内の左側の数値は中心軸の点, 右側は横方向の点の水素分析値で、単位は ppm である。どの組も両方の分析値は、誤差範囲内でよく一致しているとみられる。この結果は、完全混合が成立していることを裏づけるとともに、ESR 過程中に鋼塊内の水素が縦、横方向に拡散する程度はあまり大きいものでなかつたことを示唆している。BAGSHAW<sup>3)</sup>も 75 mm 径の鋳型で ESR 時の水素挙動を研究し、同じ結論を得ている。すなわち、横方向の水素拡散を理論的に考察して無視できるとしている。また、高さの異なる鋼塊について縦方向の水素分布を検討し、縦方向への水素の移動量は小さいと結論している。

第3の問題は、溶鋼が凝固すると水素濃度も変化するかも知れない点である。再溶解後の鋼塊頭部の水素濃度は、最終段階での溶鋼中の水素濃度を代表していると考えられる。そこで、S45C, SUS 304 鋼について多数の調査をした結果、鋼塊頂部の水素含有量は定常状態部分の水素含有量より若干高く、最大で 20% ほどづれていた。この値は、BAGSHAW<sup>3)</sup> が得た数値 (200~300%) よりはるかに小さいが、ゾーン・メルティングでみられる偏析現象が測定可能な程度に存在することを意味する。しかしながら、水素の固/液間の分配係数を決定するほど実験ごとの再現性がないために以後の議論では無視することにした。

3.2 スラグの水素

Fig. 2 に示すようにスラグ中の水素が鋼塊の生長とともに変化する様子は、鋼塊の水素分布状況と非常によく類似していることが分かる。Fig. 3, 4 は、スラグおよび鋼塊の水素濃度の関係が示してある。各スラグについて実験点は定常、非定常の区別なしに水蒸気分圧の異なるすべての測定値が含まれている。図からわかるように実験点は、ばらつきの範囲内で原点を通る直線で表わすことができる。

$$L_H = (H) / [H] \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $L_H$  : みかけの水素分配比

$(H)$  : スラグの水素濃度

$[H]$  : 鋼塊の水素濃度

$L_H$  の値はスラグ成分のみに依存し、水蒸気分圧や溶解時期には無関係である、測定した  $L_H$  の値は Table 3 に示してある。なお、 $\text{CaF}_2$ -25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系スラグ (スラグ D) については正確な分配比が求められなかつた。このスラグは水素抽出炉で熔融する際はじける傾向にある。このため水素分析値は、他に比べてばらつきが大きく、特に水素濃度が高くなるほど激しい。Table 3 の値

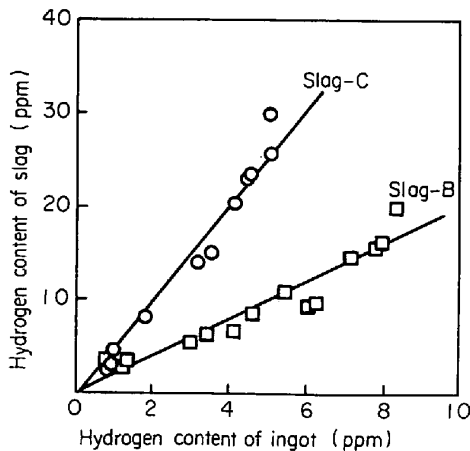


Fig. 3. Hydrogen distributions between slag and metal for Slag-B and Slag-C.

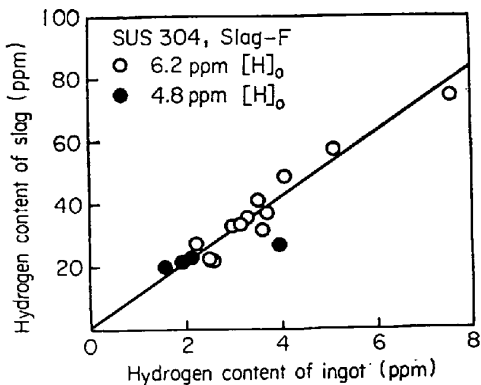


Fig. 4. Hydrogen distribution between slag and metal for Slag-F.

は、データをもとにした推定値として記載した。

3.3 水蒸気の影響

定常状態における鋼塊中の水素濃度(平均値)を水蒸気分圧の平方根に関してプロットしたのが Fig. 5, 6 である。Fig. 5 はスラグ E ( $\text{CaF}_2$ ) で S 54C, SUS 304 鋼を ESR 処理した結果である。電極水素濃度が低い S 45C の鋼塊水素濃度は、ほぼ原点を通る直線で表すことができる。すなわち、水素気分圧の平方根に比例する。電極水素濃度が高い SUS 304 鋼のデータも直線で表わすことができ、その勾配は S 45C の直線の勾配とほとんど一致する。SUS 304 の直線は原点を通過しない。切片の値は、電極水素濃度 4.8, 1.3 ppm について 2.26 ppm 0.60 ppm で、電極水素濃度に比例することがわかる。スラグ F ( $\text{CaF}_2$ -25%  $\text{CaO}$ ) で処理した SUS 304 についても同様のことがいえる。以上をまとめると定常状態の鋼塊水素濃度は、式(2)で示すような水蒸気分圧の平方根と電極水素濃度の一次式となる。

$$[H]_s = \alpha \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}} + \beta [H]_0 \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $[H]_s$  : 定常状態での鋼塊水素濃度

$[H]_0$  : 電極水素濃度

$P_{\text{H}_2\text{O}}$  : 水素気分圧

$\alpha, \beta$  : スラグ成分によつてきまる定数

S 45C の場合、 $[H]_0$  が小さいため式(2)の右辺の第2項は近似的に無視できる。したがつて、みかけ上  $[H]_s$  は  $\sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}}$  に比例することになる。Fig. 6 にそれが示してある。各スラグについて求めた  $\alpha, \beta$  の値が Table 3 に示してある。

4. 考 察

4.1 スラグメタル分配比

本実験結果は、 $L_H$  の値が ESR 過程において常に一定値であることを示したが、これは MEDOVAR ら<sup>6)</sup> が既に指摘したことと一致する。しかし、比較すべき測定例は少ない。JAEGER ら<sup>13)</sup> が図示した  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系 (成分比は不明) のデータから読みとると、定常状態での  $L_H$  は 3.4~4.8 となる。一方、榎井<sup>14)</sup> は鋼塊の水素量変化を理論式に適合させて  $L_H$  を推定しているが、それによると  $\text{CaF}_2$ -25% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -15% $\text{CaO}$  および  $\text{CaF}_2$ -40%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -40% $\text{CaO}$  について  $L_H$  は各々 12.25, 13.27 である。本研究のスラグ C ( $\text{CaF}_2$ -25% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -25% $\text{CaO}$ ) の  $L_H$  は 5 である。実験条件が異なるため直接の比較は困難であるが、本研究結果は JAEGER らの結果に近い。榎井は  $\text{CaF}_2$ -30% $\text{Al}_2\text{O}_3$  については、 $L_H$  は 6.47 と報告している。これは本研究のスラグ D ( $\text{CaF}_2$ -25% $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) の推定値、( $L_H = 4$ ) に近い。

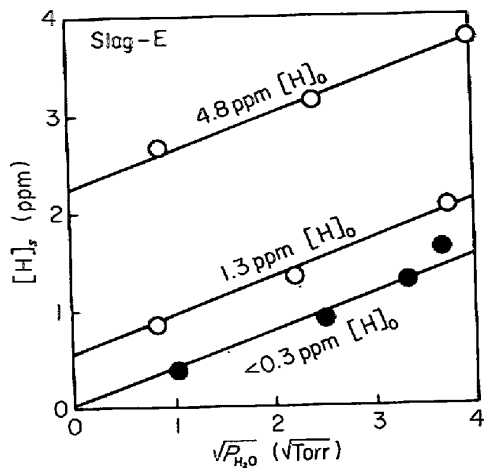


Fig. 5. Relation between the water vapour pressure and the hydrogen content of ingot treated with Slag-E at a steady state.

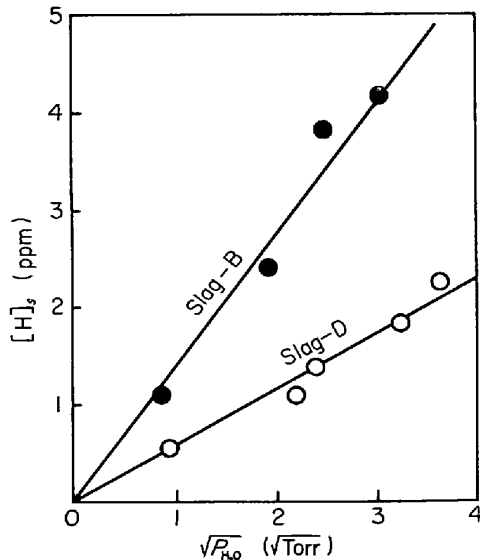


Fig. 6. Relations between the water vapour pressure and the hydrogen content of ingot treated with Slag-B and Slag-D at a steady state.

次に測定した  $L_H$  と平衡分配比との関係を考察する。非定常、定常状態に関係なくスラグ/メタル界面を通過した水素量は、溶鋼で運搬された水素量に等しい。したがって、第一近似として式(3)の関係が得られる。

$$m\{[H] - [H]_0\} = k_H S_H \{(H) - K_H [H]\} \dots (3)$$

ここで、 $m$  : 溶解速度 (g/min)

$k_H$  : 速度定数 (g/min·cm<sup>2</sup>)

$S_H$  : スラグ/メタル界面積 (cm<sup>2</sup>)

$K_H$  : 平衡における濃度比,  $K_H = f_{[H]} K_H^0 / f_{(H)}$   
( $K_H^0$  は平衡定数,  $f_{[H]}$ ,  $f_{(H)}$  は溶鋼, スラグの水素の活量係数)

$f_{[H]}$ ,  $f_{(H)}$  は、水素濃度が低いため一定値とみなせる。また、鋼成分の違いによる  $f_{[H]}$  の変化<sup>11)</sup> も本研

Table 3. Experimental results.

	Observed value			Calculated value	
	$L_H$ (-)	$\alpha$ (ppm / $\sqrt{P_{H_2O}}$ )	$\beta$ (-)	$K$ (ppm / $\sqrt{P_{H_2O}}$ )	$k$ g/min· cm <sup>2</sup>
Slag A	3.0	0.63	—	3.4	**
B	1.9	1.30	—	6.3	**
C	5.0	1.30	—	10.4	**
D	(4)*	0.56	—	(3.9)	**
E	3.2	0.37	0.47	2.2	1.9
F	10.5	0.80	0.24	11.0	1.6

\* estimated value

\*\*  $k$  value is assumed to be 1.75 g/min·cm<sup>2</sup>

究の範囲ではあまり大きくない。したがって  $K_H$  の値はスラグ成分のみに依存する一定値として取扱える。SCHWERDTFEGER ら<sup>18)</sup> は CaO, SiO<sub>2</sub> を含む溶融 CaF<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O との反応速度を研究し, CaF<sub>2</sub> の高濃度域で水蒸気圧が低い時は H<sub>2</sub>O は主として CaF<sub>2</sub> と反応することを示し, その反応速度式を求めた。本実験条件にこの速度式を適用して反応量を概算すると, ESR 末期までにたかだか 1g 程度の CaF<sub>2</sub> が H<sub>2</sub>O と反応することになる。これより本実験条件下では ESR 過程中的の水蒸気によるスラグ成分の変化は無視してよいことがわかる。

式(3)を変形すると  $L_H$  と  $K_H$  の関係が得られる。

$$L_H = (H) / [H] = K_H + (m/k_H S_H) (1 - [H]_0/[H]) \dots (4)$$

式(4)より  $L_H$  は  $m$ ,  $[H]_0/[H]$  に依存することがわかる。S45C の実験のように  $[H]_0/[H]$  の値が小さく,  $m$  が一定の場合を考えると,  $L_H = K_H + (m/k_H S_H)$  となり, みかけ上一定値になり得る。しかしながら, 図4に示した SUS 304 の実験では  $[H]_0/[H]$  の値は +0.3~1.2 の範囲で変化しているが,  $L_H$  の値はほぼ一定となつている。この結果は,  $m/k_H S_H$  による  $L_H$  への寄与がかなり小さいことを意味する。したがって測定した  $L_H$  は実質的に平衡濃度比,  $K_H$  に等しいとみなせる。

$$L_H = K_H \dots (5)$$

この関係が S45C の  $L_H$  についても適用できるとして以下の議論を進める。

#### 4.2 定常状態の関係式

水蒸気がスラグへ吸収する速度は次のように表わすことができると仮定する。

$$\Phi = (k_s/100) \{K\sqrt{P_{H_2O}} - (H)\} \dots (6)$$

ここで、 $\Phi$  : 水素移動速度 (g/min)

$k$  : 速度定数 (g/min·cm<sup>2</sup>)

$S$  : ガス/スラグ界面積 (cm<sup>2</sup>)

$K$  : スラグへの水蒸気溶解反応の平衡比例数 ;  
 反応を  $H_2O + (O^{--}) \rightarrow 2(OH^-)$  と仮定  
 すれば  $K = a_0^{1/2} \cdot K^0 / f_{(H)}$ . ここで,  $a_0^{--}$   
 は  $O^{--}$  イオンの活量係数,  $K^0$  は反応の  
 平衡定数.

$\Phi$  は常識的にはガス/スラグ界面下のスラグ内境膜での水素移動速度とみなせる. 定常状態ではスラグの水素濃度は変化しないので, スラグ層の水素の物質収支の関係は次のようになる.

$$\Phi = m \{ [H] - [H]_0 \} \times 10^{-2} \dots \dots \dots (7)$$

式(7)を変形すると定常状態での鋼塊水素濃度,  $[H]_s$ , は以下のようになる\*.

$$[H]_s = \frac{kSK \sqrt{P_{H_2O}} + m[H]_0}{kSK_H + m} \dots \dots \dots (8)$$

この式は榊井<sup>14)</sup>が提出した式と類似している. 理論的な関係式(8)と実験式(2)とを比較すると両者の函数形が一致していることがわかる. したがって実験で求めた  $\alpha$ ,  $\beta$  の値はスラグ成分に依存し, 次のような内容となる.

$$\alpha = \frac{kSK}{kSK_H + m} \dots \dots \dots (9)$$

$$\beta = \frac{m}{kSK_H + m} \dots \dots \dots (10)$$

式(8)で注意すべきことは,  $m/S$  が非常に小さくなると平衡状態に近づき,  $[H]_s = (K/K_H) \sqrt{P_{H_2O}}$  となる点である.

**4.3 K の推定**

スラグE (CaF<sub>2</sub>), スラグF (CaF<sub>2</sub>-25%CaO) の実験では  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $L_H (= K_H)$  の値すべてが実験から求められている.  $S=37.7 \text{ cm}^2$ ,  $m=200 \text{ g/min}$  であるから, 式(10)の関係より  $k$  の値が計算できる. ついで式(9)を利用して  $K$  の値が求められる. このようにして求めたスラグE, Fの  $K$  の値がTable 3に示してある.

$k$  の値はスラグE, Fについて, それぞれ 1.9, 1.6  $\text{g/mm} \cdot \text{cm}^2$  となつた. 榊井<sup>14)</sup>の推定値 (0.62  $\text{g/min} \cdot \text{cm}^2$ ) の約3倍である. この程度の差はスラグの温度や攪拌状況の差に帰因すると考えられる. しかし,  $k$  の値の信頼性は, 計算手順からみて  $K$  の値の信頼性に直接関係してくる. そこで  $k$  の値を他の実験値で検証してみる. 非定常状態での水素濃度の時間変化は, 近似的に次のように書くことができる.

$$\langle W \rangle \frac{d(H)}{dt} = \Phi - m \{ [H] - [H]_0 \} \dots \dots \dots (11)$$

\* 式(7)で鋼塊と鑄型の間に流れ込むスラグ中の水素量は無視した. これを考慮すると式(8)の分母は,  $(KS + \omega)K_H + m$  となる.  $\omega$  はスラグの流れ込む速度で 5~7  $\text{g/min}$  程度である. これは  $KS$  の値の約10% である.

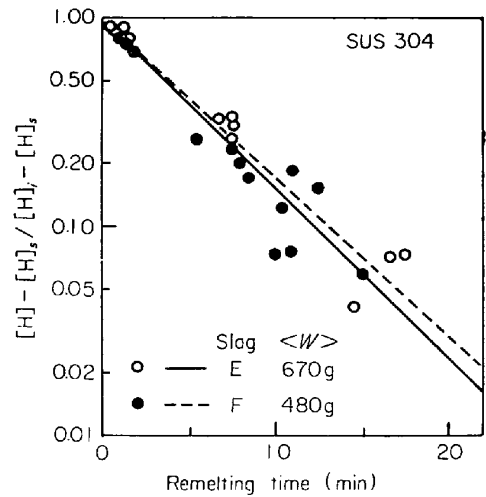


Fig. 7. Comparison of the observed values of hydrogen content of ingot at a non-steady state with the calculated ones.

積分すると式(12)の関係が得られる.

$$\frac{[H] - [H]_s}{[H]_i - [H]_s} = \exp\left(-\frac{kSK_H + m}{\langle W \rangle K_H} \cdot t\right) \dots \dots \dots (12)$$

ここで,  $t$  : スラグ溶落後の時間

$\langle W \rangle$  : 平均スラグ重量

$[H]$  :  $t = 0$  での鋼塊水素濃度

スラグEは ESR 過程で鋼塊側面に均一に付着するが, スラグFではスラグ溶け落ちまでは厚く付着し, 以後は均一に付着する\*. そこで初期の付着量を差し引いて装入フラックス量とする. 次に非定常状態末期のスラグ・プール重量として装入量から付着量と石英管で採取した量を差し引いて求める. このプール重量と装入スラックス量との平均を  $\langle W \rangle$  とする. ただし, 数回の実験ごとに異なる値になるので, さらに平均した値を採用する(実験ごとのばらつきは5%以内). この  $\langle W \rangle$  の値と先に求めた  $k$ ,  $K_H$  の値を使用して式(12)の右辺を計算する. 結果は図7に示した直線である. 一方, 測定した  $[H]$ ,  $[H]_s$ ,  $[H]_i$  の値から式(12)の左辺を求め, これと時間との関係が Fig. 7 にプロットしてある. かなりばらつきがみられるが, 実験点は計算値の周辺に分布していることがわかる. したがって, 本実験の範囲と精度内では求めた  $k$  の値は妥当なものと思なせる.

スラグA, B, C, Dの  $K$  の値は次のようにして推定した. この場合,  $\alpha$  の値のみが求められているので  $k$  の値は別途に決定する必要がある. ここではスラグE, Fの  $k$  値の平均を採用し,  $k = 1.75 \text{ g/mm} \cdot \text{cm}^2$  と仮定した. 計算で求めた  $K$  の値はTable 3に示してある. 各スラグの  $K$  の値を比較すると, 水蒸気溶解度は CaO 量と酸性成分の種類に依存することがわかる. すなわち,

\* スラグA~Dは, いずれも溶解初期より均一に鋼塊側面に付着する.

CaF<sub>2</sub> の水蒸気溶解度が一番低く、ついで酸性成分として SiO<sub>2</sub> のみを含むスラグ A (CaO/SiO<sub>2</sub>=1.5) と CaO を含有しないスラグ D (CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系) となる。続いて SiO<sub>2</sub> の一部を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で置換したスラグ B (CaO/SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1.5)、完全に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で置換したスラグ C (CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1) の順となり、スラグ F (CaF<sub>2</sub>-CaO 系) が一番高くなる。この溶解度の増加傾向は、通常のスラグ (CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系) での順位<sup>19)</sup> とほぼ一致している。K の値で比較すると、スラグ A, C に対応する通常スラグの K 値 (文献 (19) の Fig. 6, 10 のデータより推定) は、おのおのスラグ A, C の K 値の約 10 倍, 7 倍である。これは、みかけ上 CaF<sub>2</sub> は水蒸気溶解度を減少させる効果があるとみられる。

一方、ESR 系スラグの水蒸気溶解度を実際に測定した研究は、有馬ら<sup>20)</sup> によつて CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系について報告した一例がある。その結果によると、188 Torr と比較的高い水蒸気分圧下で 1550°C におけるスラグ C 相当のスラグの平衡水素濃度は約 1600 ppm となる。K の値にして 116 となり、本研究のスラグ C の K の値の約 11 倍にあたる。このような大きな差異ができた原因については、著者らにとつて現在不明のままである。井口ら<sup>10)</sup> は通常のスラグ中の“FeO”は水蒸気溶解度を増加させ、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は減少させるとのべている。また、POCKLINGTON<sup>8)</sup> は、ESR スラグ中の微量の T. Fe が鋼塊の水素量を著しく低下させると報告している。本報告では、T. Fe の分析値の大部分が ESR 終了時の鋼塊頂部の残留スラグの結果 (Table 3 参照) であるため、T. Fe の効果については検討しなかつた。しかし、CaF<sub>2</sub> 融体中の“FeO”, MnO の活量は低濃度域であつても非常に高い値になることが知られている<sup>21)</sup>。したがつて微量の Fe, Mn 酸化物の存在が (多分, Cr 酸化物についても) 水蒸気溶解度になんらかの大きな変化を与えるであろうことは十分考えられる。このような観点からの水蒸気溶解度の研究が、ESR スラグについて今後必要のように思われる。

## 5. 総 括

小型 ESR 炉を使用してスラグ成分、水蒸気分圧、電極水素濃度を変化させてスラグ、鋼塊の水素の挙動を検討し、スラグ/メタルの水素分配比と定常状態における鋼塊の水素量をきめる因子を研究した。その結果は次のようにまとめられる。

- (1) スラグ/メタル分配比は、ESR 過程を通して常にスラグ成分で定められる一定値をとる。水蒸気分圧、電極水素濃度には関係しない。これ

より測定した分配比は平衡状態の値と一致することを示した。求めた分配比は Table 3 に示してあるが、2~10 程度の値である。

- (2) 定常状態における鋼塊の水素量は、水蒸気分圧の平方根と電極水素濃度の一次式で表すことができる。この結果とスラグ内水素の物資収支から求めた理論式より ESR スラグの水蒸気溶解度を決定した。結果は Table 3 にまとめてあるが、平衡定数は 3~11 程度の値で通常スラグ系より低い値になつた。

終りに、スラグの水素分析法に関して有益な御示唆を下さつた東北大学工学部、不破祐教授、井口泰孝助教授に心から謝意を表します。また、分析法確立のために協力してくれた基礎研究所、分析研究室、三須重義君に感謝します。

## 文 献

- 1) A. CHOUDHURY, H. K. KLINGELHOFER, and M. WAHLSTER: Proc. 2nd Intern. Symp. ESR, (1969), Part II
- 2) J. FORNO, M. E. PEPPER, and J. S. POWELL: JISI, 209 (1971), p. 966
- 3) T. BAGSHAW: Proc. 3rd Intern. Symp. ESR, Part II, p. 183
- 4) M. WAHLSTER, H. J. KLINGELHOFER, and A. CHOUDHURY: *ibid.*, Part I, p. 327
- 5) I. R. KRIVANIN, V. S. DUB, E. T. DOLBENKO, B. I. MEDOVAR, V. I. ALIPATOV, I. M. ZUEV, A. V. GORSKY, S. I. KOVAL, and Ju. G. EMEL-JANEHKO: Special Electro-Metallurgy, (1972), Part I, p. 73
- 6) B. I. MEDOVAR, V. L. ARTAMONOV, V. M. MARTIN, and N. N. KALINJUK: *ibid.*, Part I, p. 101
- 7) W. HOLZGRUBER, A. SCHNEIDHOFER, and H. JAEGER: *ibid.*, Part II, p. 161
- 8) N. POCKLINGTON: JISI, 211 (1973), p. 419
- 9) H. KAJIOKA, K. YAMAGUCHI, N. SATO, K. SOEJIMA, and S. SAKAGUCHI: Proc. 4th Intern. Symp., (1973), p. 102
- 10) T. NIIMI, M. MIURA, S. MATUMOTO, and A. SUZUKI: *ibid.*, p. 322
- 11) M. WAHLSTER and R. SCHUMANN: *ibid.*, p. 337
- 12) R. SCHUMANN and C. ELLEBRECHT: Proc. 5th Intern. Symp. ESR, (1974), Part I, p. 180
- 13) H. JAEGER, G. KUEHNELT, and H. STRAUBE: *ibid.*, Part I, p. 306
- 14) A. MASUI: *ibid.*, Part I, p. 284.  
梶井明, 笹島保敏, 山村稔: 鉄鋼協会第 90 回講演大会, 討論会概要集 A-68
- 15) Y. NAKAMURA, N. TOKUMITSU, and K. HARASHIMA: Trans. ISIJ, 14 (1974), p. 170
- 16) 不破祐, 萬谷志郎, 福島勤, 井口泰孝: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 91
- 17) J. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking (Addison-Wesley Pub. 1963), Vol 2, sec. 8, p. 533



- 
- 18) K. SCHWERDTFEGER and K. KLEIN: Proc. 4th Intern. Symp. ESR, (1973), p. 81  
19) Y. IGUCHI, S. BAN-YA, and T. FUWA: Trans. ISIJ, 9 (1969), p. 189  
20) 有馬慶治, 井口泰孝, 不破 祐: 鉄鋼協会第 89 回 講会大会, 鉄と鋼, 59 (1973), S-51  
井口泰孝, 不破祐, 有馬慶治: 日本学術振興会, 学振 19 委 9572, 反応 343, S. 48, 5, 23  
21) M. W. DAVIES: Chem. Met. Iron and Steel (ISI, 1973), p. 43
-