

内の価に維持できる。

iii 絶縁管の材質は、アルミナ成分の多いものほど良好であるから、とくに汚染のいちじるしい測温接点から300mmまでの部分に高アルミナ絶縁管を装着した。

これらの結果はいずれも満足すべきものであり、ために本方法を日常の管理手段の一つとして実用し得る段階にまで推し進めることができた。

## V. 結 言

取鍋内鋼浴温度の連続測定に使用された熱電対素線の汚染を実験的にしらべ、汚染経路を検討するとともにそれらの結果にもとづいて測定中に発生する熱起電力低下をできるだけすくなくするための対策をこうじ、測定精度を維持し同時に測定コストを本方法が工業的に実用し得る程度に低減させることができた。またこの研究の過程において汚染した PR-13 热電対が使用中に発生する誤差を、素線の寄生熱起電力分布および使用中の温度分布とから算出する方法を検討した。

終りにのぞみ、この試験を指示され、かつ結果の発表を許可された株式会社日本製鋼所室蘭製作所長、常務取締役、故皆川孝光氏ならびに同社取締役、近藤八三氏に深甚なる敬意を表するとともに、終始御指導をたまわつた同所研究所長、下田秀夫博士ならびに東大教授、菅野猛博士に深く感謝する。また多数の熱電対の検定に従事された研究所第1部古沢正義氏ならびに製鋼課、熊谷幸蔵氏に心から御礼申し上げる。(昭和36年8月寄稿)

## 文 献

- 1) 小野寺、荒木田、平岡: 鉄と鋼, 47 (1961) 11, P.1582
- 2) JIS, C 1602 (1954)
- 3) 学振 19 委 2868 (1953)
- 4) P. DRUDE: Ann. d. Phys. 1, (1900), p. 566
- 5) Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry, (1941), p. 287
- 6) ibid p. 1272
- 7) J. C. CHASTON, et alii: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 155, (1947), p. 214

## 溶融鋼滓への水蒸気の溶解について\*

今井光雄\*\*・大井 浩\*\*\*・江見俊彦\*\*\*

### On Dissolution of Water Vapour in Molten Slags.

Mitsuo IMAI, Hirosi OOI and Toshihiko EMI

#### Synopsis:

The solubility of hydrogen in a synthetic and basic open hearth steelmaking slags of molten lime-silica-iron oxide system has been determined experimentally.

The hydrogen absorption of these slags is rapid. After the beginning of reaction, the two-thirds of the equilibrium hydrogen is absorbed within ten minutes, and only one hour is necessary to reach equilibrium. The solubility of hydrogen in slags is increased in proportion to the square root of the partial pressure of water vapour in the atmosphere with which slag stands in equilibrium, and also is increased with rising reaction temperature. The heat of solution of water vapour into slag is about 13 kcal/mol.

The effect of slag basicity on hydrogen solubility is remarkable. In the range  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  greater than unity, solubility is increased linearly with rising basicity. The solubility reaches the minimum when  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  is equal to unity, and in the range  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  less than unity, is increased again with falling  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ . But, when slag contains much amount of iron oxide, the solubility does not increase in the range  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  less than unity.

Comparing the experimental results of synthetic slag studies with results from industrial heats, a good coincidence has been obtained.

## I. 緒 言

製鋼炉内の溶鋼の水素含有量に対しては鋼滓がかなり大なる影響をおよぼしており、水素の挙動を明らかにするには、溶鋼—炉内雰囲気ガス間の水素の溶解平衡のみ

ならず溶鋼と炉内ガスの中間に存在する鋼滓を通しての溶鋼—鋼滓—炉内雰囲気ガス間における水素の挙動を知

\* 昭和36年4月本会講演大会にて発表

\*\* 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

る必要が認められる。

今まで鋼滓中の水素の溶解に関する研究はわずかしかなく鋼滓の融点が高いため実験困難なせいかほとんどの研究は鋼滓中の水素の抽出、定量に止っている。ただ最近 WALSH ら<sup>1)</sup>は  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  3成分系合成鋼滓への水素の溶解の研究を行い水素の溶解度が水蒸気分圧の平方根に比例して増加することを報告している。

鋼滓にひきかえガラスへの水素の溶解に関しては若干の研究が発表されている。TOMLINSON<sup>2)</sup>や RUSSELL<sup>3)</sup>は溶融  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  ガラスへの水素の溶解度を測定し、水素溶解度は水蒸気分圧の平方根に比例し、温度の上昇とともに溶解度は減少の傾向にあることを報告している。

筆者らはさらに鋼滓中水素の分析法<sup>4)</sup>を Mo 増堀による真空溶融法で確立したが、この分析法を用いて  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe oxide}$  3成分系合成鋼滓と塩基性平炉鋼滓の飽和水素溶解度、吸収速度、水素溶解度におよぼす温度および鋼滓塩基度の影響を正確に求めて現場鋼滓中の水素の挙動をより定量的に把握せんとした。

## II. 実験装置

実験は水蒸気とアルゴンの混合ガスによる流動法で行

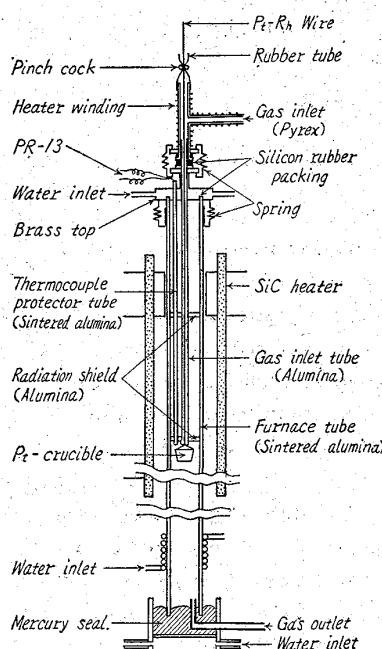


Fig. 1. Design of the furnace used in the experiment.

なつた。アルゴンは市販のシリング入りを用い、ガス清浄装置、流量計、水蒸気飽和器、恒温槽を通して所定の水蒸気分圧のガスを反応炉に導入する。水蒸気の凝結を防ぐため恒温槽から反応炉までの間に管を 150 °C に予熱した。

反応炉の構造は Fig. 1 に示すとおりである。炉

内にシーター  $\text{Al}_2\text{O}_3$  製内径 38 mm、長さ 900 mm の気密な管を設置し内部に内径 8 mm のガス導入管および熱電対保護管を取り付けている。白金増堀は上部 24 mm, 下部 18 mm, 高さ 16 mm のものでガス導入管を通して 0.5 mm 白金ロジウム線で吊し反応管の下端まで吊下げ得るようにしてある。白金増堀

内の鋼滓の表面積は約  $4\text{cm}^2$ 、鋼滓重量 6 g のとき厚さは約 4.7 mm である。炉の加熱には炭化珪素発熱体を用い均熱帶の長さは 50 mm である。反応管の下部 300 mm は炉外に出し下端は水銀シールしこの水銀は鋼滓の急冷にも用いる。

## III. 実験方法

### 1. 試料の調製

試料として合成鋼滓と塩基性平炉鋼滓を使用した。合成鋼滓は  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe oxide}$  の 3成分系を選んだ。この種の組成は現場鋼滓の組成に近く酸化鉄により融点が低くなるので比較的広範囲の塩基度をとることが出来て塩基度の影響を明らかにしうる利点を有する。

試料は試薬級の沈降炭酸石灰、石英、蔵酸第 1 鉄を原料として作った  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の粉末を配合して白金増堀にて 1550 °C で溶解した後 100 mesh 以下に粉碎したものを使用した。別に塩基性平炉低炭素鋼鋼滓を採取し同様に 100 mesh 以下に粉碎した後金属鉄を磁選して準備した。

実験前後の鋼滓成分は Table 1 のごとくである。酸化鉄はすべて  $\text{FeO}$  に換算して  $(\text{FeO})_t$  で示して簡単とした。 $(\text{FeO})_t$  は 24 および 33 mol % の 2種、塩基度  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  は 0.39~3.13 の範囲でそれぞれ 6 種作製した。Fig. 2 に合成鋼滓の 3成分系状態図における位置を示した。

### 2. 飽和吸収実験

実験の開始に当つて恒温槽を所定の温度に昇温し反応

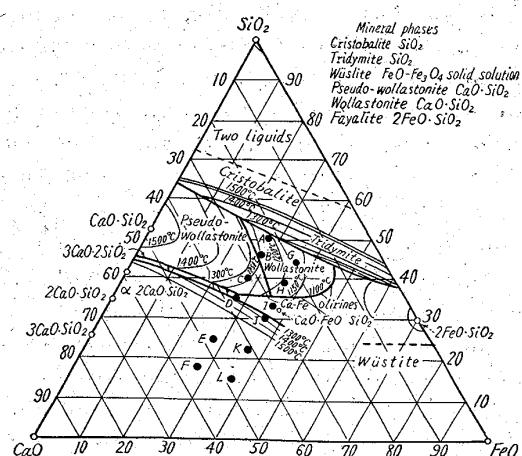


Fig. 2. Phase (partial composition) diagram for the ternary system  $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ . Temperature contours outline the liquidus surface. Circles represent compounds. (Bowen, Schairer, and Posnjak.) Filled points A~L, represent slag compositions used in this experiment.

Table 1. Chemical compositions of slags used.

Slag	Check analysis (mol %)													
	Before experiment (mother slag)							After experiment						
	Iron oxide as (FeO)t				Iron oxide as FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				(Equilibrated with A + 76.0 mmHg H <sub>2</sub> O)					
	CaO	SiO <sub>2</sub>	(FeO)t	CaO/SiO <sub>2</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>
CaO-SiO <sub>2</sub> -(FeO)t ternary synthetic slag	A	21.6	52.0	26.4	0.39	23.8	57.8	9.5	8.9	0.41	—	—	—	—
	B	29.1	46.4	24.5	0.63	31.7	50.7	8.5	9.1	0.63	29.2	46.7	19.3	4.8
	C	33.3	42.4	24.3	0.79	36.6	46.7	6.4	10.3	0.78	33.6	42.8	18.2	5.5
	D	38.7	37.0	24.3	1.05	42.9	41.1	4.9	11.1	1.04	39.6	37.9	16.4	6.1
	E	52.0	25.1	22.8	2.08	57.9	28.0	2.7	11.4	2.06	55.4	26.6	8.6	9.4
	F	57.6	18.7	23.7	3.08	64.7	21.0	2.3	12.0	3.08	63.4	20.6	4.7	11.0
Basic open hearth low-carbon steel slag	G	18.8	47.2	34.0	0.40	21.6	54.2	9.4	14.8	0.40	19.1	47.9	25.3	7.7
	H	26.6	40.6	32.8	0.66	30.3	46.3	9.3	14.1	0.66	—	—	—	—
	I	31.9	35.2	32.9	0.91	36.4	40.3	8.9	14.4	0.90	32.8	36.2	23.2	8.0
	J	33.4	33.0	33.6	1.02	38.4	37.9	10.1	13.6	1.01	34.8	34.4	21.5	9.3
	K	46.7	23.5	29.8	1.99	54.2	27.2	3.7	14.9	1.99	51.1	25.6	11.5	2.00
	L	51.0	16.3	32.7	3.13	60.0	19.1	3.6	17.3	3.14	57.7	18.4	9.0	14.9
Basic open hearth low-carbon steel slag	40.1	15.2	16.7	2.63	41.0	15.6	12.8	2.0	2.63	43.9	15.1	tr	9.9	2.90
	MnO=7.6 MgO=17.9				MnO=7.7 MgO=18.1				MnO=9.2 MgO=19.1					

Table 2. Effects of cooling rate and storing time on hydrogen contents of various slags.

Slag	Hydrogen contents of slags. (ppm)									
	Method of cooling from 1550°C					Time after sampling (day)				
	Air cooling		Mercury-quench			0	3	15	21	24
B.O.H. low-carbon steel slag	22.8	26.2	25.3	25.6	31.0			30.0		
CaO-SiO <sub>2</sub> -(FeO)t ternary synthetic slag	B					18.2			17.6	
	C					17.9			17.9	
	D	17.7	19.3							
	E									
	H									
	J	18.4	18.5	21.0	20.3					
	K					23.2				

炉を実験温度の 1550°C に保持した後鋼滓試料 6 g を入れた白金坩堝を装入し下端を水銀シールする。清浄装置を通したアルゴンで反応管内のガスを置換し白金坩堝を吊上げる。アルゴン気流中で鋼滓が溶融し 1550°C に達してから 30 分間保持した後コックを切換えてアルゴンを飽和器、恒温槽を通して所定の水蒸気分圧にして反応管に送り実験を開始する。この際のガス流量は 150 ml/mn である。一定時間水蒸気+アルゴンを流し終ると直ちに白金坩堝を吊下げ水銀中に急冷する。所要時間は 3 s 以内である。冷却後坩堝より鋼滓を取り出し試薬瓶に入れデシケーター中に保存する。引き続実験を行なうときは反応管内にアルゴンを 500 ml/mn で 10 min 間通し

水蒸気を追出した後前述の操作を繰返す。

得られた鋼滓試料は前述の水素分析法<sup>4)</sup>により水素の定量を行いまた成分の化学分析を実施する。

#### IV. 実験結果

##### 1. 予備実験

###### i) 試料の冷却法と保存の影響

溶融鋼滓の保有水素量が凝固時および保存時に減少する傾向がないかを確める実験を行なつた。冷却法としては空冷と水銀急冷、保存は 24 日間まで行なつた結果を Table 2 にまとめて示した。同表によれば空冷、水銀急冷間に水素量に著しい差はないが冷却の速い水銀急冷

Table 3. Effects of flow-rate and preheating of gas on hydrogen contents of slags.

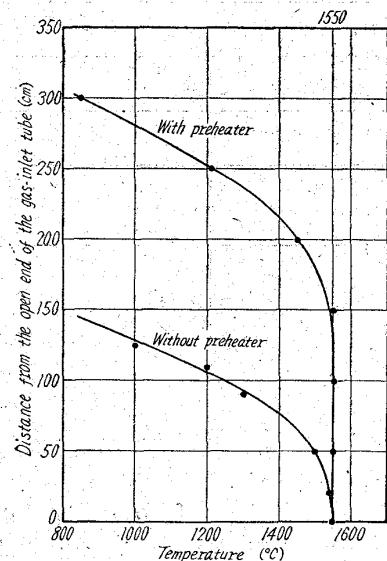
Flow-rate cc/mn	Preheating	S* W*	Hydrogen contents of slags (ppm)			
			CaO-SiO <sub>2</sub>	CaO-SiO <sub>2</sub>	CaO-SiO <sub>2</sub> -(FeO)t	B.O.H. low-carbon steel slag
			190	190	76.0	76.0
150	With preheater		27.8	34.0	19.5	39.0
150	Without preheater		28.6	32.8	18.6	38.6
100	" "		—	—	19.5	—
200	" "		—	—	19.3	—

S\*: Slag system W\*: Water vapour pressure mmHg

を當時使用した。試料は採取後 24 日まで Table 2 に示すごとく水素量の減少はなく長期間おいても鋼滓中の水素は逃出の傾向はないと考えて良い。この理由は鋼滓中の水素が後述のごとく鋼滓中の酸素と結合しているためであると思われる。

### ii) ガスの予熱および流量の影響

溶融鋼滓に水蒸気とアルゴンの混合ガスを吹付ける際にガスの予熱が不充分であつたり、ガスの流量が不適当であると鋼滓表面の温度降下、ガスの熱拡散などにより誤った結果を得る恐れがある。ガス導入管に白金線を巻き抵抗加熱して予熱を行なつた。予熱の有無による導入



注) 図中 (cm) とあるは (mm) の誤り  
Fig. 3. Temperature distribution along the gas-inlet tube.

3 に示すごとく流量の影響は認められなかつた。これらの流量における混合ガスの導入管内の流線速度は 33 および 66 mm/s である。

### iii) 吸収平衡への到達時間

塩基性平炉鋼滓の水素の吸収曲線を Fig. 4 に示した。水蒸気分圧 36.3, 76.0 および 152 mmHg で測定したが水蒸気分圧に関係なく 10mn 後には平衡値の 2/3

管内の温度分布の状況を Fig. 3 に示した。実験結果は Table 3 にまとめたがガス予熱の影響は認められず特に予熱する必要がないことがわかつた。炉が外熱式で加熱帯が比較的長いためである。

ガス流量は通常の 150 ml/mn に対して 100 および 200 ml/mn を試みたが結果は Table

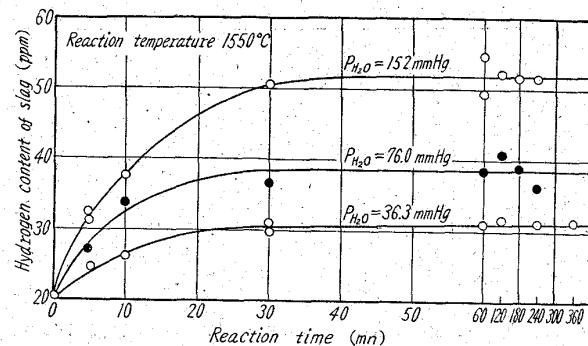


Fig. 4. Hydrogen contents of basic open hearth low-carbon steel slags plotted against reaction time with gas mixture of argon and water vapour.

の吸収が行われ 30mn たつとほとんど平衡に近くなり 60 mn で完全に平衡している。CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe oxide 合成鋼滓もほぼ等しい吸収速度を示した。

WALSH ら<sup>12</sup>は CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合成鋼滓で平衡到達に 5 ~ 6 h を要することを示しており、筆者らも CaO-SiO<sub>2</sub> 2 成分系合成鋼滓は平衡到達に 3 h を要することを見出した。

鋼滓の水素吸収速度が塩基性平炉鋼滓および CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe oxide 合成鋼滓の場合極めて大きく 3 ~ 6 倍になっているのは化学組成から考えて酸化鉄の影響だと思われる。

### 2. 水蒸気分圧の影響

1550°C における合成鋼滓および塩基性平炉鋼滓の水素溶解度を水蒸気分圧 21.1, 36.3, 152 mmHg において測定した。水素溶解度を水蒸気分圧の平方根に対して示すと Fig. 5 のごとく両者の間には鋼滓成分に関係なく零点を通る直線関係が得られた。水蒸気分圧 1 気圧における飽和溶解度を Fig. 5 の外挿により求めると合成鋼滓は 50 ~ 100 ppm, 塩基性平炉鋼滓は 128 ppm である。概算して塩基性平炉鋼滓は溶鋼の 5 倍の水素溶解度を有する。

、水素の溶解度が水蒸気分圧の平方根に比例するという

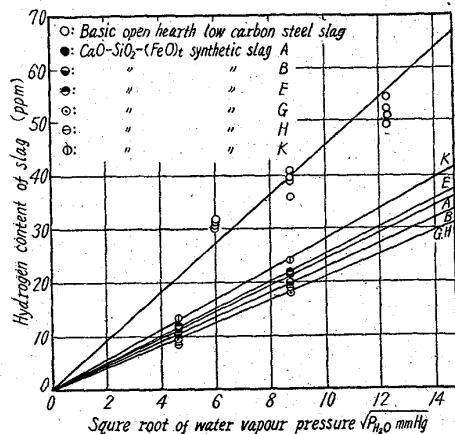


Fig. 5. Relation between hydrogen contents of slags and square root of water vapour pressure. Tests were run in water vapour-argon mixtures at 1550°C.

Table 4. Effect of temperature on hydrogen contents of CaO-SiO<sub>2</sub>-(FeO)t ternary slags.

Slag	Hydrogen contents of slags (ppm)			
	T*	1350	1450	1550
R*	$6 \cdot 16 \times 10^{-4}$	$5 \cdot 80 \times 10^{-4}$	$5 \cdot 49 \times 10^{-4}$	
B		11.7	16.0	19.8
D		15.7	17.0	19.3
H		16.1	18.5	19.1
J		15.1	16.4	19.7

T\*: Temperature (°C)

R\*: Reciprocal. of abs. temp. 1/T (°K)

ことは鋼滓中に水蒸気は分子状で溶解するのではなくて OH<sup>-</sup>イオンとして溶解することを示している。筆者らは赤外線スペクトルにより鋼滓中の OH<sup>-</sup>イオンの存在を確認したが詳細はのちほどまとめて報告する予定である。

### 3. 温度の影響

合成鋼滓 BDHJ について水蒸気分圧を 76.0mmHg に一定し、1350, 1450, 1550°C の 3 温度における水素溶解度を求めた結果を Table 4 に示した。溶解度は温度の上昇に比例して増加の傾向にある。Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 2 成分系ガラスでは温度の上昇に逆比例して溶解度は減少することが報告されているが CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe oxide 鋼滓は反対の傾向を示した。

水蒸気の鋼滓への溶解熱は Clausius-Clapeyron の式から誘導して次の式で求められる、

$$L = 2R \ln[(H)_2 - (H)_1] / (1/T_2 - 1/T_1)$$

L: 溶解熱 cal/mol, R: Gas constant, (H)<sub>1,2</sub>: 温度 T<sub>1,2</sub>(°K) における溶解度 ppm

1/T と log(H)

の関係を Fig. 6 に示した。同図の直線の勾配から水蒸気の合成鋼滓 D.H.J. への溶解熱は 13kcal/mol と計算された。

### 4. 塩基度の影響

Table 1 のすべての合成鋼滓を用いて水蒸気分圧 21.1, 76.0mm

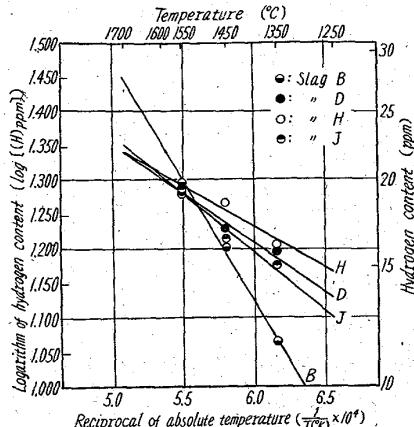


Fig. 6. Variation of hydrogen content with temperature for slags in the CaO-SiO<sub>2</sub>-(FeO)t system.

Hg における水素溶解度を求めて塩基度の影響を調査した結果を Fig. 7 に示した。CaO/SiO<sub>2</sub>=1 以上では水素溶解度は塩基度の増加に正比例して直線的に増加の傾向を示している。CaO/SiO<sub>2</sub>=1 の近傍では溶解度は最小になりさらに CaO/SiO<sub>2</sub>=1 以下の酸性鋼滓の領域では(FeO)t 24 mol% の場合は CaO/SiO<sub>2</sub> の減少とともに溶解度は逆に増加の傾向を示し、一方(FeO)t 33 mol% の場合は溶解度は一定の低値を示す。

Fig. 7 のごとく CaO/SiO<sub>2</sub>=1 以下では溶解度は一定の低値を示し特に增加の傾向を示さなかった。

現場鋼滓との比較に便利なように Fig. 7 の CaO/SiO<sub>2</sub> mol% 比を重量%比に改めて CaO/SiO<sub>2</sub>=1 以上の直線部の勾配を求めるとき水蒸気分圧 76.0 および 21.1 mmHg に対して (FeO)t 24 mol% の場合勾配は 4.3 および 5.3、同じく (FeO)t 33 mol% の場合 2.7 および 4.5 となり CaO/SiO<sub>2</sub> が 1 増加すると 2.7~5.3 ppm

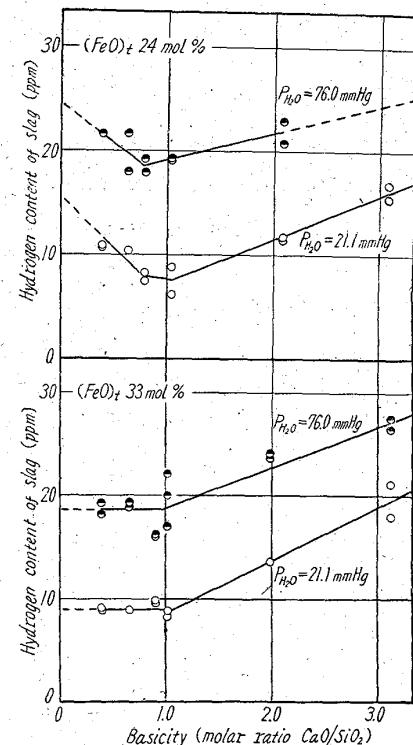


Fig. 7. Effect of basicity on the hydrogen contents of CaO-SiO<sub>2</sub>-(FeO)t synthetic slags. Tests were run in water-vapour-argon mixtures at 1550°C.

の水素が増加している。

このように塩基度が水素溶解度に強い影響を有するのは鋼滓の成分の相違に原因する構造的なものと考えられる。 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$  以下では水蒸気は珪酸塩の network の  $\Rightarrow \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \leq$  の結合を切断して  $\Rightarrow \text{Si}-\text{OH}/\text{HO}-\text{Si} \leq$  になつて溶解するが、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$  以上になると  $\text{Ca}^{2+}$  イオンが珪酸塩の network を切断しその位置で水蒸気は  $\Rightarrow \text{Si}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{Si} \leq$  なる水素結合の形で溶解すると考えられ  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  の增加とともに水素溶解度の増加が予想される。Fig. 7 の溶解度線が  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$  で最小値を示すのは上記のごとく塩基性と酸性では水蒸気の鋼滓への溶解機構が異なるためと思われる。

## V. 現場鋼滓との比較

塩基性 35t 平炉、塩基性 15t 電弧炉、酸性 60t 平炉における鋼滓中の水素の挙動を調査し前述の実験値との比較を行なつた。水素含有量と塩基度の関係を塩基性平炉および塩基性電弧炉について Fig. 8 および 9 に示した。同図より水素と塩基度の間には 1%以下の危険率で相關関係がありその回帰直線は次式のごとくである。

$$(H)_{\text{BOH}} = 5.6(\text{CaO}/\text{SiO}_2) - 0.4$$

BOH: 塩基性平炉

$$(H)_{\text{BEF}} = 5.3(\text{CaO}/\text{SiO}_2) + 1.9$$

BEF: 塩基性電弧炉

回帰直線の勾配は 5.6 と 5.3 で平炉と電弧炉の相違に拘わらず極めて近い値を示し前節の実験値による勾配にほとんど一致した結果を示している。

平炉雰囲気の水蒸気分圧は 70~80mmHg でありこのときの水素量は Fig. 8 のごとく  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1 \sim 3$  で 5~17 ppm あつたが平衡値は Fig. 7 のごとく 19~27 ppm で実際はかなり低い、これは試料採取が精錬期脱炭反応の進行中に行われこの時期には溶鋼より一酸化炭

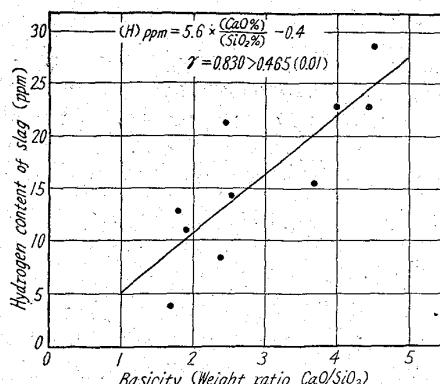


Fig. 8. Relation between basicity and hydrogen contents of basic open hearth slags during refining.

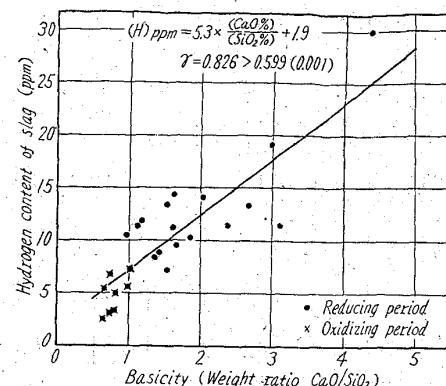


Fig. 9. Relation between basicity and hydrogen contents of basic electric arc furnace slags during refining.

Table 5. Hydrogen contents of acidic open hearth forging steel slags during refining.

Heat No.	Sampling time	(H) <sub>ppm</sub>	Basicity $\text{CaO}/\text{SiO}_2$
I	Melt down	6.6	0.03
	After lime add'n	8.0	0.14
	Before alloy add'n	4.8	0.16
	Before tap	6.2	0.16
II	Melt down	5.5	0.05
	After ore add'n	4.5	0.04
	After lime add'n	5.0	0.13
	Before alloy add'n	4.7	0.16
	Before tap	5.3	0.15
III	Melt down	6.3	0.08
	After lime add'n	8.6	0.18
	Before alloy add'n	2.7	0.18
	Before tap	5.0	0.18

Chemical compositions of slags are approximately as follows.

$\text{CaO}$  1.4~11.0,  $\text{MnO}$  9.1~12.7,  $(\text{FeO})_t$  13.6~30.3,  $\text{MgO}$  0.6~1.1,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0.1~0.2,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.8~2.1,  $\text{SiO}_2$  55.2~62.9 mol%

素の発生が大で鋼滓面の水蒸気分圧が炉の中心部の雰囲気より低くなっているためであらう。Fig. 7 より見て実際は鋼滓付近の水蒸気分圧は 76mm より 21mmHg に近い。しかし出鋼前の脱炭の停止した時期には水素含有量が 27~30 ppm に増加し水蒸気分圧に平衡に近い値をとることを認めた。

酸性平炉における炭素鋼製鋼過程の水素の挙動を Table 5 に示した。石灰添加後がやや高く 8 ppm 位あるがその他の時期は 5 ppm 位で一定しており塩基性の炉に比べて水素は極めて低く酸性鋼滓が低水素の鋼を製造するには理想的であることを示している。酸性の場合も Fig. 7 の水蒸気分圧 76mmHg の平衡値より水素は

低く 21 mmHg の平衡値に近かつた。

## VI. 結 言

1550°C における CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe oxide 3 成分系合成鋼滓および塩基性平炉鋼滓中への水蒸気の溶解平衡実験を行なつた結果次の点が明らかになつた。

1) 水素吸収速度は大で 10mn 間で平衡値の 2/3 が吸収され 60mn 間で平衡に達した。

2) 水素溶解度と水蒸気分圧の平方根の間には零点を通る直線比例関係があり水蒸気 1 気圧における飽和溶解度は合成鋼滓は 50~100 ppm, 塩基性平炉鋼滓は 128 ppm である。

3) 1350~1550°C の間では温度の上昇とともに溶解度は増加の傾向にあり水蒸気の鋼滓への溶解熱は 13 kcal/mol であつた。

4) 水素溶解度は CaO/SiO<sub>2</sub>=1 以上では塩基度の増加に比例して直線的に増加し, CaO/SiO<sub>2</sub> の 1 の増加に対して 4~5 ppm 溶解度が大になる, CaO/SiO<sub>2</sub> が 1 以下では (FeO)<sub>t</sub> が 24 mol% では SiO<sub>2</sub> の増加とと

もに溶解度は増加するが 33 mol% では特に増加を示さなかつた。

5) 実験値と現場鋼滓との比較を行なつた結果塩基性平炉および電弧炉では CaO/SiO<sub>2</sub> の 1 の増加に対する水素の増加は 5・6 と 5・3 ppm で実験値に近い結果を示した。酸性平炉鋼滓の水素含有量は極端に低く 5 ppm 前後にすぎない。

脱炭反応進行中は鋼滓面の水蒸気分圧は炉内雰囲気の水蒸気分圧の 1/3 以下になつていると推定される。脱炭反応が停止すると鋼滓中の水素量は炉内雰囲気の水蒸気分圧に対する平衡値に近くなる。(昭和36年8月寄稿)

## 文 献

- 1) J. H. WALSH, J. CHIPMAN, T. B. KING, and N. J. GRANT: Trans. Amer. Soc. Metals Nov 1956 p. 1568~76
- 2) J. W. TOMLINSON: J. Soc. Glass Tech., 40 (1956) 25T
- 3) L. E. RUSSELL: J. Soc. Glass Tech., 41 (1957) 304T
- 4) 今井, 中山, 大井, 江見: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1080

## セミキルド鋼の脱酸と非金属介在物\*

(セミキルド鋼についての研究—III)

加藤 健\*\*・今井純一\*\*\*・梶岡博幸\*\*\*

Deoxidation and Inclusions in Semi-Killed Steel Ingots.

(Studies on semi-killed steel ingots—III)

Takeshi KATO, Junichi IMAI and Hiroyuki KAJIOKA

### Synopsis:

Numerous black spots are usually observed on sulphur prints along the skin layers of semi-killed steel ingots, which probably may develop into surface defects under severe processing of semi-killed steel products.

Using 10 ton slab ingots, investigations were carried out into the effects of deoxidizers on these black spots.

The main results obtained are as follows:

- (1) The substances of these black spots consist of crowds of sulphides to be accompanied with blow holes and of large silicates, the greater part of which contains some sulphides.
- (2) These black spots can be reduced by using aluminium as the main deoxidizer instead of silicon, although this result may be also attained by the decrease of sulphur content of molten steel.

\* 昭和34年11月本会講演大会にて発表 \*\* 八幡製鉄所技術研究所, 工博 \*\*\* 八幡製鉄所技術研究所