製鋼反應の物理化學的研究

昭和22年5月21日投稿

松下 幸雄*

Physicochemical Study on the Steel Making Processes.

We have tried to reduce the steel making processes to some electric potential changes. When some insoluble electrodes dipped into the reacting metals and slags, and combined electrically to some normal electrodes, for example Ag/molten AgCl/molten P_2O_5 , we have measured nearly 1,000 miv in higher temperatures; the former has been charged negatively and the latter positively. By means of these experiments we wish to be able to analysis the steel making reactions and ΔF will be known. If several simple reactions will be studied at the same time, ΔF° will be calculated, and consequently activities or activity coefficients of some components will be known.

Next we have analysed the deposits by electrolysis of some molten slags polarographically and leave known several interesting facts.

Published by Y. Matsushita

§1. 緒言

熔鋼が鋼滓と反應して脱炭、脱マンガン、脱シリコン、脱磷等の酸化反應が行はれ、或は脱ガス、脱硫等の還元反應が進行すると、熔融相の中に適当な不溶性電極を浸して兩者間に生ずる電位差を任意の基準電極と比較すれば、反應の進行を電位差の連續的變化として認めることができる筈である。

以上の考察に基き長時間にわたる測定は非常に困難であるから、特定の二、三の時期を捕へて測定を行つた。尙從來いろいろ熔融鋼滓を電解して見たが、直流を使用して電流密度を 1.5 A/cm^2 程度にすると白金陰極が析出金屬と合金を作るので、それを王水に溶解して電位差分析を行ひ、其の結果を考察した。

§2. 實驗方法の概要

裝置の概要を第1圖に示す。尙基準電極の檢定には第2圖の如き方法を取つたが、冷接點 0°C に於て 0.12060 V の電位差を示し、電磁オツシログラフに依る觀測でも充分安定であつた。第1圖に示すものは熔鋼の酸化反應の研究裝置であ

* 東京大學第二工學部冶金學教室

第1圖 熔鋼酸化反應に基く電位差測定法

C: カーボン電極 V_1
 Ag: 銀 V_2
 F: タンマン爐 V_3
 E: エレマ爐
 M: 熔鋼
 S: 熔滓 r_1
 S': 鋼滓 r_2
 K: クリプトル粒 r_3
 AC: AgCl
 P: P_2O_5
 Al: アルミナ粒 S_1
 Pot: ボテンショメーター S_2
 Osc: 電磁オツシログラフ
 D: 濃硫酸
 V-A: ボルトアンペアメーター cl_2 : 5N NaOH 電解
 O_2 : 15% NaOH 電解
 A₁: D.C. アンメーター
 A₂: D.C. アンメーター

第2圖 銀標準電極の檢定

BW……水 C……クロメル線
A……アルメル線 CT……冷接点

つて、容器としていろいろ變へて見たのであるが、圖の様な二重のルツボを使用する前に炭素抵抗管の内側にマグネシヤを裏張りしたり、珪石煉瓦或はクロム煉瓦に二個の穴を穿つたり、更にマグネシヤを搗き固めて二つの穴を穿つて二重ルツボの代りにして見たのであるが、マグネシヤの場合には充分焼結することが困難であるし、煉瓦の場合には鋼滓はたとへ出来ても吸收されて了ふので充分な結果は得られなかつた。従つて二重のルツボにするのが現在では最も都合が良いと思はれる。尙基準電極としては第1圖或は第2圖に示すものの他に次の形式のものも使用したが、矢張り圖に示すものが一番都合が良い

§3. 實驗結果

(a) この實驗は抵抗管の内側をマグネシヤで裏張りした場合である。鋼としては第1表に示す如き Mn-Cr 鋼約 220g を熔解し、兩電池接續用の鋼滓としては第2表に示す組成のものを使つた。

第1表

元素名	C	Si	Mn	P	S	Cr	V	N
重量%	0.15	1.0	14	0.02	0.02	11	0.8	0.15

第2表

化學成分	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	FeO	Cr ₂ O ₃
重量%	40.9	34.5	15.5	3.9	2.2	1.6	1.4

鋼が熔融した時に P 並びに S がそれぞれ約 0.1%, 0.08% になる如く P₂O₅, FeS を Al 箔に包んで投入し、更にエルー電弧爐の酸性鋼滓 11g と Fe₂O₃ 10g を入れた。この場合は平均 1,100 mr の起電力を得たが、恰かも交流の様な波形の變化をする様に認められた。

次に更にエルー電弧爐のカーバイド鋼滓 10g を投入して平均 1,500mr を得た。以上の實驗は約 1,700°C で行ひ、極性は基準極が (+), 熔鋼が (-) であつた。この場合の基準電極としては (1) 式を用ひ、酸素ガスは送らず、塩素ガスの送入には白金パイプを用ひた。

(b) この實驗では珪石煉瓦に二つの穴を穿つて煉瓦と第2表の塩基性鋼滓の反應を測定したのであるが、基準電極 (2) 式を用ひて、矢張り標準電極が (+) で約 1.5r 前後の電位差を得た。尙イオン傳導の爲の橋には酸性鋼滓を用ひた。

(c) この實驗ではマグネシヤを搗き固めたものを使用し、Mn-Cr 鋼約 15g を熔解して初期の S が 0.1% になる様に FeS を入れて、

CaO : CaF₂ : C = 12 : 2 : 1 の割合の混合粉末約 2g を投入して (2) 式の電池を利用して還元反應の研究を行つた結果約 10mn 間に第3表の様な値が得られたが極性は前回同様であつた。

第3表

ポテンシオメーターの読み			
0.6769 r	0.9198 r	0.9315 r	0.9608 r
0.7286	0.9430	0.9628	

以上の趣意に基き目下實驗中なのでその詳細は追つて報告する。

§4. 熔融鋼滓電解後の白金陰極析出物のポーラログラフに依る電位差分析

6t エルー電弧爐の或る一熔解について各段階

の鋼滓を白金を兩極にして電解した場合の陰極側の合金を王水に溶解して、其の中に含まれる金屬イオンを自製のポーログラフに依て分析した。その装置は第2圖に示す。その結果を綜合すると第4表の如くである。

第4表

イオンの種類 鋼滓の種類	Ca	Mg	Al	Mn	Cr	Cr	Fe	Fe
熔落時	a	a'	b	A	b	d	c	b
酸化期	b'	b'	a	b	A	c	d	b
白滓	b	b	a'	b	b	b	A	b
仕上	a'	a	a	b	b'	a	b	a

(註) 符號は濃度の順を示し、大文字は特に大きいものを意味する。

向(′)は同符號のものに略々近いことを示す。

従つて酸化或は還元期の各鋼滓成分の移動が概略推定出來て非常に興味ある結果を得た。現在非常に精密に測定を行つてゐるのでその詳細は追つて報告する。

§5. 考 察

實驗の結果はまだ僅かであるが、ポテンシャルの波を畫くことが出来る様になれば化學反應

そのものを検討することが出來、或は反應速度を知ることが出来ると思はれる。即ち

(1) 以上の結果より雰囲気を一應考慮の場外に於て考へると、色々な製鋼反應は要するにポテンシャルの波として表現出来るものであり、そのポテンシャルを實測して反應の ΔF を計算する事が出来る。一方純粹な系については計算或は實測によつて ΔF° を求めることが出来るから、その差を知ることによつて各構成成分の活量 a 又は活量係數 f を求めることが出来る筈である。

(2) 製鋼反應を構成する様々な化學反應を丹念に上述の方法に従つて研究し、それを合成すれば複雑な製鋼反應ポテンシャルの波の連續として解析することが出来る。

(3) 今後以上の考へに基き單一の反應を極めて理想化された状態に於て研究し、それを綜合することによつて上記の電位差を説明し併せて所謂化學反應式の妥當性を検討するつもりである。

塩基性平爐裝入計算に關する一考察

(第2報) 鋼滓の塩基度に就いて*

一 戸 正 良**

1. 序 言

冶金作業或はその裝入計算を爲すに當り、何等か鑛滓の性質を決定する標準が必要である。元來鑛滓については塩基度なる概念が用ひられてゐる。併し現在用ひられて居る塩基度の表示法は次に列記する如きものであり、更に一步進んで塩基度を正確に現はす必要を痛感する。

(1) 塩基及び酸の單なる重量%の和の比率による。

* 昭和21年秋期講演大會

** 日鐵八幡製鐵所研究所

(2) 酸性酸化物中の酸素量と塩基性酸化物の酸素量の比率による。

(3) 塩基及び酸のモル數の和の比率による。

(4) 生成すべき珪酸塩及び磷酸塩を假定し固定すべき SiO_2 又は CaO の量の比率により示す

例：塩基度

$$= \frac{60/56 \cdot \text{CaO} + 60/40 \cdot \text{MgO} + 60/71 \cdot \text{MnO} + 60/72 \cdot \text{FeO}}{56/60 \cdot \text{SiO}_2 + 168/204 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 168/142 \cdot \text{P}_2\text{O}_5}$$

(5) 鋼滓中に固定される珪酸塩、磷酸塩を假定して、之により固定せられない CaO 又は塩基により有効石灰又は塩基として示す。