

鐵 と 鋼 第十五年 第六號

昭和四年六月二十五日發行

論 說

熔 鋼 の 滿 俺 と 熔 滓

(昭和3年11月日本鐵鋼協會第4回講演大會講演)

大 石 源 治

ABSTRACT.

MANGANESE IN MOLTEN STEEL AND MOLTEN SLAG AND THE ACTION OF MANGANESE ON STEEL REFINING.

By Genji Oishi.

The deoxidising action of manganese in the open hearth furnace is considered in connection with the refining speed of steel, viscosity of slag etc. The relation of manganese in molten steel to the manganese in the molten slag which covers the steel, as affected by the basicity of the slag was found both in the laboratory and in basic open hearth steel works. The amounts of the dissociated FeO and MnO in molten slag are calculated. The oxidising action of the basic open hearth slag is compared with that of the acid open hearth slag.

An outline of this paper is as follows:—

I. Introduction.

II. Laboratory Experiments.

1. Experimental method and analyses of raw materials used for this experiment.
2. Preliminary experimental results from a Tammann furnace which show the relation of manganese in molten iron and the molten non-limy siliceous slag which covers the iron.
3. Final experimental results from a criptol furnace which show the relation of manganese in molten iron and the molten non-limy siliceous slag or the limy siliceous slag which covers the iron.
4. Method of calculating the basicity of slag which is adopted for this paper.
5. Experimental results to show the concentrations of Fe₂O₃ and FeO in the various layers of the molten open hearth slag which covered the steel.
6. Comparison of laboratory results with acid open hearth results with respect to the relation of manganese in molten iron to manganese in the molten slag which covers the iron.

III. Experimental Results from the Basic Open-Hearth Furnace.

1. Difficulties in the open hearth furnace of getting samples of molten steel and molten slag in equilibrium.
2. Experimental results of the basic open-hearth furnace which show the relation of manganese in molten steel to manganese in the molten slag, and the comparison of the above relation to the results of the other several open-hearth furnaces.

IV. Theoretical Considerations.

1. Application of the law of mass action and the law of distribution to the relation of manganese in molten iron to manganese in the molten slag.
2. Calculation of the amounts of the dissociated MnO and FeO in the molten slag.
3. Comparison of basic open hearth slag with acid open hearth slag with respect to their oxidising power for molten steel.

V. Conclusions.

本文目次

	頁		頁
第一章 序論	455	第四章 理論的考察	480
第二章 磁製管に依る熔融實驗	457	第一節 熔鐵及び熔滓間の滿俺の平衡と質量作用の法則及び分配の法則との關係	480
第一節 實驗の大要及び實驗原料の分析	457	第二節 熔滓中の解離せる第一酸化滿俺及び第一酸化鐵の割合計算	482
第二節 タンマン爐に依る豫備實驗	459	第一項 熔滓中の解離せる第一酸化滿俺及び第一酸化鐵の量を計算するに要する一般式及物理恒數	482
第三節 クリプトル爐に依る實驗	461	第二項 熔滓中の解離せる第一酸化滿俺及び第一酸化鐵の量の計算實例	485
第四節 滓の鹽基度(又は酸度)の計算法	466	第三節 酸性平爐鋼滓と鹽基性平爐鋼滓との比較	488
第五節 平爐鋼滓中の第二酸化鐵を第一酸化鐵に換算する方法	467	第五章 結論	491
第六節 滓と鐵との間に於ける滿俺分布關係に就き實驗室結果と酸性平爐結果との比較	469		
第三章 鹽基性平爐に依る實驗	471		
第一節 實驗上の困難	471		
第二節 鹽基性平爐に於ける熔鋼中の滿俺と熔滓中の滿俺との關係	471		

表 目 次

	頁		頁
第 1 表 熔鐵中の滿俺と石灰を加へざる熔滓中の滿俺との關係、豫備實驗(1,550°C.)	460	第 8 表 鹽基性實驗平爐操業(操業當初熔滓中の酸化滿俺高し)	473
第 2 表 熔鐵中の滿俺と石灰を加へざる熔滓中の滿俺との關係、豫備實驗(1,650°C.)	460	第 9 表 鹽基性實驗平爐操業(操業當初熔鋼中の滿俺高し)	475
第 3 表 熔鐵中の滿俺と石灰を加へざる熔滓中の滿俺との關係、本實驗(1,550°C.)	463	第 10 表 實驗に用ゐし鹽基性平爐鋼滓平均分析	477
第 4 表 熔鐵中の滿俺と石灰を加へたる熔滓中の滿俺との關係、本實驗(1,550°C.)	463	第 11 表 鹽基性平爐鋼滓の實例	
第 5 表 石灰を加へざる滓 A と石灰を加へたる滓 B との各平均分析(熔鐵中の滿俺 0.3% 以下)	465	甲 八幡製鐵所鹽基性平爐三操業の例	479
第 6 表 高滿俺滓にて特殊優良鋼を製する酸性平爐操業	469	乙 鹽基性平爐に依る Armeo 鋼製造	479
第 7 表 甲 普通の酸性平爐操業(八幡製鐵所鑄物用鋼)	469	丙 Styri 氏論文中の鹽基性平爐分析結果	479
乙 普通の酸性平爐操業(Styri 氏論文よりとる)	470	丁 Colelough 氏論文中の鹽基性平爐分析結果	480
		戊 Dichmann 氏著書よりとりし鹽基性平爐分析結果	480
		第 12 表 酸性滓と鹽基性滓とに於ける熔鐵及び熔滓間の滿俺關係比較表	481
		第 13 表 實驗室にて得たる 1,550°C. の酸性熔滓中の解離せる FeO 及び MnO	487
		第 14 表 熔鐵中の滿俺と熔滓中の遊離せる一酸化鐵との關係	489

圖 面 目 次

	頁		頁
第 1,2 圖 熔鐵中の滿俺と石灰を加へざる熔滓中の滿俺との關係豫備實驗	461	第 6,7 圖 熔鐵中の滿俺と石灰を加へざる熔滓中の滿俺及び石灰を加へたる熔滓中の滿俺との關係	464, 465
第 3 圖 磁製管のクリプトル爐内配置圖	462	第 8 圖 熔鐵中の滿俺と熔滓中の滿俺との關係(實驗室結果と酸性平爐結果との比較)	470
第 4,5 圖 熔鐵中の滿俺と石灰を加へざる熔滓中の滿俺との關係	464		

第9圖 鹽基性平爐實驗熔鋼中の満俺と同熔滓中の MnO/FeO との關係を求むる作圖…………… 472

第10圖 鹽基性實驗平爐操業(操業當初熔滓中の酸化満俺高し)…………… 474

第11圖 鹽基性實驗平爐操業(操業當初熔鋼中の満俺高し)…………… 476

第12圖 熔鐵中の満俺と熔滓中の満俺との關係(實驗室酸性滓と鹽基性平爐

實驗鋼滓との比較)…………… 478

第13圖 熔鐵中の満俺と熔滓中の満俺との關係(實驗室酸性滓と鹽基性平爐實驗鋼滓併びに鹽基性平爐鋼滓實例との比較)…………… 478

第14圖 實驗室酸性滓(A)又は鹽基性平爐實驗鋼滓(C)中の解離せる一酸化鐵と熔鐵中の満俺との關係…………… 490

第一章 序 論

製鋼の際熔滓の状態に依つて精鍊の調子をとつて居るが熔滓の流動性及び熔鋼の鎮靜程度と滓及び鋼中の満俺との間には密接な關係がある。昔ベセマー法の發明せられた當初鋼に巢の様に氣泡が出來て如何にしても良い鋼塊が出來なかつたが Mushet 氏の特許を得た製鋼に満俺を使用する事を此ベセマー法に採用して後初めて良鋼塊を得る様になつたと云ふ事は製鐵史上有名な事である。満俺は製鋼の際に脱酸及び脱硫の作用をするが脱硫の事は茲に省き本論文は満俺の脱酸作用に就て簡単に述べ之れと密接の關係ある鋼の満俺と滓の満俺との平衡に關する研究を發表したものである。

熔鋼に満俺が増せば鋼の酸素溶解度が減すると云ふ事は可成り古くから知られて居る。最近故 Oberhoffer 氏が真空電氣爐中に電解鐵を溶解し之れに酸化鐵及び満俺を加へ熔解後數分間 1,600°C. に爐中に保持し其後之れを急冷して鋼中満俺の増減に依る酸素量の變化に就て研究した⁽¹⁾。氏が實驗から得た曲線に依れば略次

鋼中満俺%	0.13	0.2	0.3	0.4	0.6	0.8
鋼中酸素%	0.12	0.055	0.035	0.025	0.02	0.015

ぎの様になつて居る。

純熔鐵中の之れに近い溫度に於ける酸素飽和量は今迄の研究に依れば 0.2% 附近である。夫れで上表から見ると鋼中に満俺が入れば満俺 0.3% 位迄は満俺増加と共に急激に鋼の酸素含有量を減するが之れ以上の満俺になれば其酸素減少速度がのろく成る様である。

實際の製鍊作業では熔鋼に溶解する酸素以外に熔鋼から分離して尙其中に残留懸滯する酸化物即ち珪酸や一酸化満俺等の不純物が可成りある。著者は此種のことを懸滯酸化物と命名する。工業用鋼には満俺が可成りあつても其含む全酸素量は前掲分析に相當する以上であるのが普通である。之れは此懸滯酸化物の多少に由るのであらう。此懸滯酸化物に基く鋼中の酸素量は其酸化物の種類・精鍊速度の遲速・鋼及び滓の流動性の良否等に依つて増減する。満俺も酸化除去される途中に懸滯酸化物となる恐れがあるので装入金屬中に満俺が多くとも精鍊の方法を誤れば却つて不純物の多い鋼の出來る事がある。然し適當に精鍊を行へば満俺のある事が滓及び鋼の流動性を増し溶解酸素量も懸滯酸化物も

(1) Stahl und Eisen, 47, (1927), 1526.
 (2) 例へば鐵中酸素の溶解度(Liquid solubility)が 1,530°C. で 0.21% であると云ふ事を Rosenbain, Tritton 及び Hanson 諸氏が研究して居る、Jour. Iron and Steel Inst., II, (1924), 120.

共に減少し所謂全酸素量の少い良い鋼が出来るのである。特別に良い鋼を造る爲に酸性平爐で滓の滿俺を非常に高め且精鍊を極めて徐々に普通操業の數倍時間も費して行ひ特に優良な鋼を製する例もある(第6表)。

鋼の精鍊は鐵中の不純物を酸化して行くのであつて炭素以外の多くの不純物は酸化後滓化する。而して鐵中の不純物の酸化は滓を通じて行ひ滓中の酸化鐵及び酸化滿俺が其主なる酸化劑であり酸化鐵は酸化滿俺より酸化力が強い。精鍊速度の遲速は略等しい鹽基度の滓及び等しい精鍊溫度等しい外圍氣に於ては熔滓中の此兩金屬酸化物の多少が大いに影響する。就中酸化鐵の量の多少が最も影響する。或量迄此等の金屬酸化物の量が減ずると鐵の不純物の酸化が殆ど出来なくなる。而して一方に於て鐵の滿俺の多少は滓の滿俺の多少と關係し又滓中の一酸化滿俺と一酸化鐵との比は鐵の滿俺の多少に依つて或平衡點迄變化して行くものである。製鋼に際し鋼の精鍊速度と其滿俺量とを加減し仕上鋼中の殘留酸素量を調節するが其標準を定むるには鋼の滿俺と滓の前記兩金屬酸化物との平衡關係を知る事が非常に重要である。

今滓中の一酸化滿俺と一酸化鐵との和が略一定とすれば溫度一定の場合に鋼に滿俺を加ふれば滓にも一酸化滿俺が増し従つて滓の一酸化鐵が減じ之れと接觸する鋼中の溶解酸素量を減ずるものである之れは酸性平爐も鹽基性平爐も同様であるが兩者に於て滓と鋼とに滿俺の分布する割合に相違がある本論文は此等の關係を定量的に研究したものである。

滓と鋼との平衡關係は工場の製鋼作業の普通の實績からは容易に求め難い。即ち實作業では滿俺以外の不純物の影響もあり又刻々新裝入をしたり爐熱の不均一(爐床の廣いのと爐内の熔鋼や熔滓の厚さの厚い爲)等がある。又經濟上精鍊時間の短縮を計る爲急速操業の氣味がある。此等の理由に依り鋼と滓とが平衡に達して居る試料が容易に得難い。夫れで著者は東北帝國大學實驗室に於て小さい磁製管で小仕掛の實驗を行ひ鋼及び滓の厚さを薄くし、溫度を正確に讀み、此平衡關係を研究したのである。實驗溫度は $1,550^{\circ}\text{C}$.であつたが現在に於ては此溫度で鐵の熔滓に侵されない耐火管は無い。故に此熔蝕は豫め見込み置きたゞ容器の破れぬ程度に所定溫度に成可く永く之れを爐中に保持し鐵と滓とを平衡に近づける様に努めたが此調子をとるに非常に苦心をした。夫れでも平爐工場で造る鹽基性鋼滓に比す可き石灰及び苦土の多い滓の實驗は出来なかつた。即ち此程度に強い鹽基性滓には磁製管はもて無い。マグネシヤ管なら熔滓を皆管壁に吸収するので滓の試料がとれない。黒鉛坩堝では炭素が鋼に多量に入り且滓の酸化金屬が殆ど還元されて平爐滓類似の酸化金屬の相當含まれて居る滓は得られ無かつた。夫れで主成分が酸性平爐滓に似た酸性滓及び之れに12~20%の石灰を加へた滓のみに就て磁製管を用ゐて實驗した。此際も管壁が侵されるのでアルミナが滓中に熔入するのは免れなかつた特に石灰を混じた滓での實驗にそれが甚だしかつた。鹽基性平爐滓に近い鹽基性滓の研究は今の所平爐其物で行ふ他は無いので八幡製鐵所の鹽基性平爐に於て普通の作業と異り特に研究的に此實驗を行つた。そして其結果を大學で行つた酸性滓の實驗結果と比較研究した。なほ大學の酸性滓實驗結果を

作業工場の酸性平爐の成績と比較して兩者に類似の現象ある事を^{トウ}確めた。

大學實驗室で行つた實驗はクリプトル爐中にて試料を磁製管に入れ管の蓋をとれば滓の表面は空氣と通じる様な状態で滓と鐵とを熔解反應せしめた。熔鐵は電解鐵に満俺を合金させたものであつて満俺以外の元素を殆含まなかつた。之れを外圍氣が稍々異り且鐵中に満俺以外の元素の可成りある平爐内の滓と鋼との反應に直ちに比較する事は稍々妥當を缺く様であるが平爐の試料も炭素が可成り下り満俺以外の不純物が減少し滓の流れも良くなつた頃の試料を研究用に供した。又平爐も外圍氣は酸化性の事が多いので實驗室の結果と平爐工場の結果との比較は相當に参考になる。之れは後に平爐工場実績との比較研究に依つて明かになる。但熔鑛爐の如く装入物は全部酸化物であり爐内には炭素の過量があつて専ら還元作用が行れて居り鐵にも炭素を多量に含む場合の滓と鐵との満俺の關係或は鹽基性電氣爐に於て満俺鋼を造る時鋼仕上げ前に滓中の酸化鐵の非常に減じた頃之れに多量の満俺を装入し満俺が滓と未だ充分平衡に達せない内に出鋼する様な時の鐵と滓との満俺の關係の如き其結果を直接本研究に比較し難いものもある。

第二章 磁製管に依る熔融實驗

第一節 實驗の大要及び實驗原料の分析

豫備實驗としてタンマン爐内で磁製熔融管に電解鐵を熔かし金屬満俺の適量を加へ之れに豫め試製した珪酸満俺と珪酸鐵とを適當に配合した滓を加へ其熔解後所定の溫度に至らしめ管の壽命の續く程度に此溫度に保持し管を爐から取出すや否や直ちに之れを水中に急冷し溫度の變化に依る平衡の移動を防ぎ斯くして得た鐵と滓とを分析して兩者の平衡關係を研究した。溫度測定には初め Wanner 光度高溫計を用ゐる後に Holborn und Kurlbaum 光度高溫計を用ゐた。

タンマン爐では溫度の上昇急激にて熔融管が早く損し熔融試料を指定溫度に保持し得る時間極めて短かく管の壽命は滓が熔解後 $1,550^{\circ}\text{C}$. 附近で1分前後 $1,650^{\circ}\text{C}$. 附近では僅かに20~30秒に過ぎなかつた。又實驗中試料を此等の高溫度に一定に保持する事も困難であつて高溫度程其困難の度を増加した。即ち $1,550^{\circ}\text{C}$. 又は $1,650^{\circ}\text{C}$. を目的としても $1,550^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$. 又は $1,650^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$. の如き變化の起るのを避け難かつた。此様に試料の爐内保持時間も短かく保持溫度の變化も激しいので滓と鐵との平衡關係を充分知る事が出来なかつた。夫れでタンマン爐の代りにクリプトル爐を用ゐる後に圖示する(第3圖)方法で試料を爐内で一樣に徐々に加熱して試料容器の壽命を延長し且保持溫度の變化を少くする様に努めた。此方法に依り鐵中の満俺の餘り多くない試料では $1,550^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$. に3~10分保持する事が出来た。尙此際鐵と滓との接觸面を増加する爲に試料容器の内徑を増加した。タンマン爐に依る豫備實驗では珪酸満俺及び珪酸鐵の混合滓と鐵との平衡關係だけを試験したがクリプトル爐に依る實驗では此他に前記混合滓に石灰12~20%を含むものに就ても研究した。之れは鹽基性平爐滓よりも石灰が少量である。珪酸満俺及び珪酸鐵の混合滓は製鋼作業に於ける酸性平爐滓に類似した酸性滓であるので之れと比較する爲に鹽基性平爐滓に近い強い鹽基性滓に就ても實驗を行はむとしたが適

當の熔融管が無いのでやめた事は序論に述べた。故に此種の鹽基性滓に関する實驗は八幡製鐵所で 50 吨鹽基性平爐に依り大仕掛に行つた。

本高熱實驗に於ては管の破れぬ程度に成可く永く所定の高温度に保持する加熱方法に大なる苦心を拂ひ度々失敗の後漸く成功したわけで其手加減に細心の注意と非常の熟練とを要し且滓の分析も長時間を要するので多數の滓を取扱つた關係上實驗に多大の手數と年月とを費した。

使用した磁製管は商標 U. T. F. のものであつて豫備實驗としてタンマン爐に用ゐた管は高さ 110 耗内徑 16 耗であり本實驗としてクリプトル爐に用ゐたものは前述の如く滓と鐵との接觸面を増す爲に内徑を増加し高さ 105 耗、内徑 30 耗 (外徑 36 耗) とした。使用した磁製管の分析を例示すれば次の様である。

SiO ₂ . %	Al ₂ O ₃ . %	CaO. %	Fe ₂ O ₃ . %	合 計 %
61.75	36.21	0.96	0.79	99.71

實驗に用ゐた試料の重量はタンマン爐の豫備實驗に於ては鐵 30 瓦、滓 15 瓦であり、クリプトル爐の本實驗に於ては鐵 35~50 瓦、滓 10~15 瓦であつた。豫備實驗では鐵に對する滓の割合が多く且容器の徑が小さかつたので滓の厚さが増大し鐵と滓とが平衡に達するに可成り時間を要するので本實驗に於ては鐵に對する滓の割合を減じ容器の徑を増し滓の厚さを減ずる事にした。前者に於ては熔鐵上の滓の厚さ凡そ 25 耗、後者に於ては 7 耗 前後であつた。Wanner 光度高温計は白金、白金ロヂウム熱電對と比較し 1,100°C.~1,400°C. に於て 5°C. 以内の範圍で正確であつたので光度計の讀みのまゝを使用した。實驗溫度 1,550°C. 附近は補正不可能であつたが電解鐵の熔解點(1,528°C.) で之れを確めた。實驗には毎回電解鐵を熔解する必要があつたので其都度高温計の正確度を知る機會を得て好都合であつた。

試験に供した原料の分析及び滓の製法は次の様である。

電 解 鐵 分 析

C. %	Si. %	Mn. %	P. %	S. %	Cu. %
0.008	0	0	0.006	0.007	0

メタル製金屬滿俺分析

Mn. %	Fe. %	Al. %
93.25	4.15	2.12

滓の配合劑として用ゐた珪酸滿俺 (MnO. SiO₂) 及び珪酸鐵 (FeO. SiO₂) は炭酸滿俺又は第一酸鐵 (メルク製) に適量の無水珪酸を混合し黒鉛坩堝中で熔融した。

滓の分析を例示すれば次の様である。

珪酸滿俺 (MnO. SiO₂)

滓 の 記 號	MnO. %	SiO ₂ . %	FeO. %	Al ₂ O ₃ . %	CaO. %
1.	48.70	48.36	0.36	0.42	—
2.	43.81	50.58	—	—	0.7
理論上の成分	54.15	45.85	0	0	0

珪酸鐵 (FeO. SiO₂)

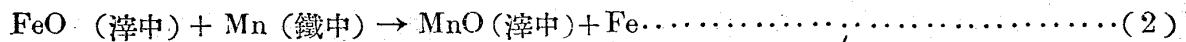
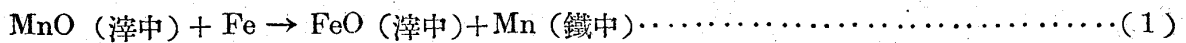
滓 の 記 號	FeO. %	SiO ₂ . %	MnO. %	CaO. %
1.	49.80	48.60	0.20	—
2.	56.25	37.83	—	0.9
理論上の成分	54.37	45.63	0	0

石灰を加へた滓は黒鉛坩堝中に炭酸石灰、炭酸満俺、第一酸化鐵、無水珪酸を適度に配合して熔製した。其成分を例示すれば次ぎの様である。

滓の記號	SiO ₂ . %	MnO. %	FeO. %	CaO. %	合計 %
1.	27.50	26.83	4.83	44.13	103.29
2.	33.67	19.65	1.74	45.32	100.38

第二節 タンマン爐に依る豫備實驗

滓の満俺と鐵の満俺とが平衡に達する過程として滓の満俺が減じ鐵の満俺の増加する場合と鐵の満俺が減じ滓の満俺の増加する場合とがある。前者は次式(1)に後者は次式(2)に相當する。



先づ(1)式に依る平衡を試験する爲に磁製管に電解鐵 30瓦を熔解し之れに珪酸満俺 (MnO.SiO₂) 15瓦を加へて所定溫度に保ち之れを取出し水中に急冷し管を破つて鐵と滓との試料を採集し之れを分析した。試料熔解後所定溫度に保持した時間は僅かに30秒であつた。爐より取出した試料を水中に急冷するのは溫度の變化に依る平衡の移動を避くる爲であつて以後凡ての實驗に於て此様にした。タンマン爐内の實驗では熔鐵熔滓間の反應時間短かく且滓の厚さは前述の如く 25耗もあつて比較的厚いので滓の分析試料は鐵に近い下半部だけを採取した(以下タンマン爐の實驗は之れに準ず)。實驗結果を例示すれば次ぎの様であつた。

溫度 C°	鐵		滓	
	Mn.%	MnO.%	FeO.%	$\frac{\text{MnO.}}{\text{FeO.}}$
1,550	0.06	43.05	1.72	25.0
1,550	0.10	46.01	1.05	43.8
1,600	0.06	42.46	1.93	22.0
1,600	0.07	47.16	1.17	40.3
1,650	0.04	41.64	1.96	21.2
1,650	0.04	47.11	1.02	46.2

此實驗に依り前記(1)式の反應が進行する事は確め得たが反應時間の短かい爲か鐵中の満俺が極めて僅少であり且溫度に依る満俺の還元程度が明かで無く恐らく平衡に達して居ないだらうと思はれた。又(1)式は吸熱反應であり(2)式は發熱反應であるが本研究の様に指定溫度の保持時間の短かい困難な高溫度實驗に於ては(2)式の反應に依る方が滓と鐵とが早く平衡に近づく様に思はれる。

次ぎに(2)式依る實驗を行つた。先づ電解鐵を熔解し之に適量の満俺を添加熔解し其上に珪酸鐵(FeO.SiO₂)を装入し反應を行はせた。例へば熔解後 1,600°C. に 30秒 保ちて取出した試料の分析は次

鐵中	滓		
	Mn.%	MnO.%	$\frac{\text{MnO.}}{\text{FeO.}}$
1.19	23.31	27.71	0.84

ぎの様であつた。これは初め加へた滓が珪酸鐵のみであり反應時間も頗る短かいので未だ鐵中の満俺が平衡點よりも高いと思はれる。

夫れで次ぎには鐵中に満俺を加ふると共に装入する珪酸鐵にも適量の珪酸満俺を混じ装入滓中の MnO/FeO の比が實驗後の滓中の MnO/FeO の比より幾分小なる様に配合し鐵と滓とが早く平衡に達する様に努めた。此装入滓中の珪酸鐵及び珪酸満俺配合の割合は數回の豫備實驗に依り其見當を定め鐵中に満俺の多い場合程装入滓中に豫め混する珪酸満俺の割合

を多くした。一回の實驗に電解鐵 30瓦、金屬滿俺少量、滓 15瓦を用ゐた。試料を爐中に保持する時間は管の破れぬ程度の時間を豫め實驗的に定め試料熔解後所定溫度に成可く永く爐中に保定した。此保定し得た時間は所定溫度の高い程短かく已に述べた様に滓の熔解後 1,650°C. 附近は 30秒 位、1,550°C. 附近は 1分 前後であつた。試料に滿俺が増すと爐中に於て比較的早く容器が破れた、試験中容器の破れぬ程度に試料を爐中に保持したのであるが此間容器が或程度迄熔蝕するのは免れなかつた。試験後滓中に Al_2O_3 が 5~10% 位混入して居た。これは主として磁製管の熔蝕から來たものである。

研究の結果は第 1 表及び第 2 表の如く之れを曲線に示せば第 1 圖及び第 2 圖の様になつた。滓の試料は少量であつた爲に完全分析が出来なかつた。又一度失敗すると同じ試料が無い爲分析の出来ない事もあつた。然し豫備實驗であるから大略の見當を得るを以て足れりとした。

第 1 表 熔鐵中の滿俺と石灰を加へざる熔滓中の滿俺との關係、
豫備實驗 (1,550°C.)

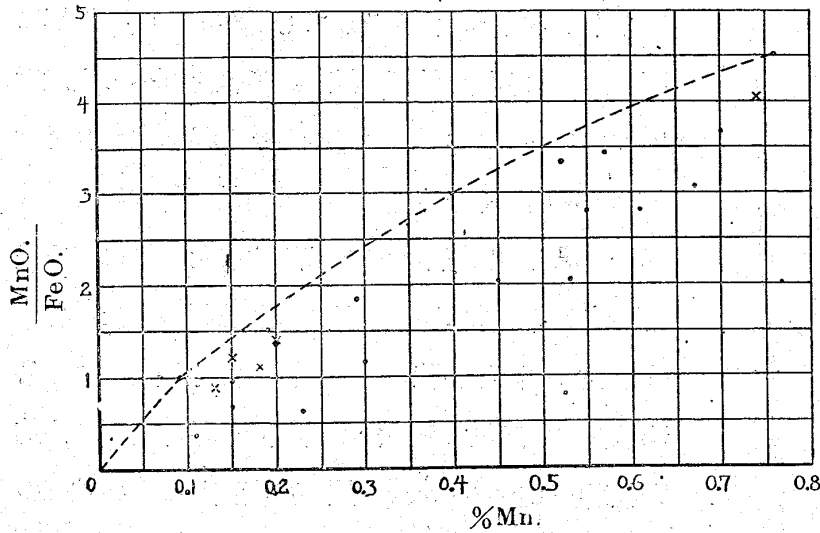
試料 番號	鐵							試料 番號	滓						
	Mn. %	MnO. %	FeO. %	MnO. FeO.	MnO.×100 MnO.+FeO.	SiO ₂ . %	Al ₂ O ₃ . %		Mn. %	MnO. %	FeO. %	MnO. FeO.	MnO.×100 MnO.+FeO.	SiO ₂ . %	Al ₂ O ₃ . %
1	0.09	18.94	18.94	1.00	50.0	—	—	17	0.70	37.88	10.28	3.69	78.7	46.82	—
2	0.11	14.45	37.72	0.38	27.7	—	—	18	0.76	40.28	8.89	4.53	81.9	46.76	—
3	0.15	17.92	26.23	0.68	40.6	45.45	—	19	0.86	38.91	11.34	3.37	77.4	44.16	—
4	0.15	18.57	19.18	0.97	49.1	—	—	20	0.96	36.55	9.69	4.75	79.0	46.84	—
5	0.19	24.37	15.91	1.53	60.5	48.75	—	21	1.07	38.94	6.57	5.93	85.6	46.93	—
6	0.20	25.16	18.46	1.36	57.7	48.05	—	22	1.23	39.01	9.76	4.00	80.0	47.34	—
7	0.23	14.56	21.83	0.65	40.0	48.78	—	23	1.37	43.55	5.74	7.59	88.4	42.61	—
8	0.29	27.83	14.93	1.86	65.1	—	—	24	1.47	38.75	7.78	4.98	83.3	47.06	—
9	0.30	20.41	17.14	1.19	54.4	—	—	25	1.47	41.58	5.34	7.79	88.6	43.21	—
10	0.45	33.98	16.62	2.05	65.6	45.76	—	26	1.50	37.94	10.98	3.88	77.2	49.65	—
11	0.52	37.56	11.23	3.35	76.8	46.30	—	27	1.55	40.56	5.41	7.50	88.2	44.53	—
12	0.53	25.77	12.50	2.06	67.3	51.29	—	28	1.67	39.39	7.58	5.20	83.9	—	—
13	0.55	31.92	11.30	2.83	73.9	45.87	5.12	29	1.69	45.40	7.19	6.30	86.4	45.40	—
14	0.57	37.85	10.98	3.45	77.5	46.17	—	30	1.72	41.01	6.63	6.19	86.1	47.64	—
15	0.61	36.80	12.98	2.84	73.9	45.66	—	31	2.13	42.57	4.79	8.88	89.9	43.07	—
16	0.67	31.60	10.27	3.08	75.5	46.80	—								

第 2 表 熔鐵中の滿俺と石灰を加へざる熔滓中の滿俺との關係
豫備實驗 (1,650°C.)

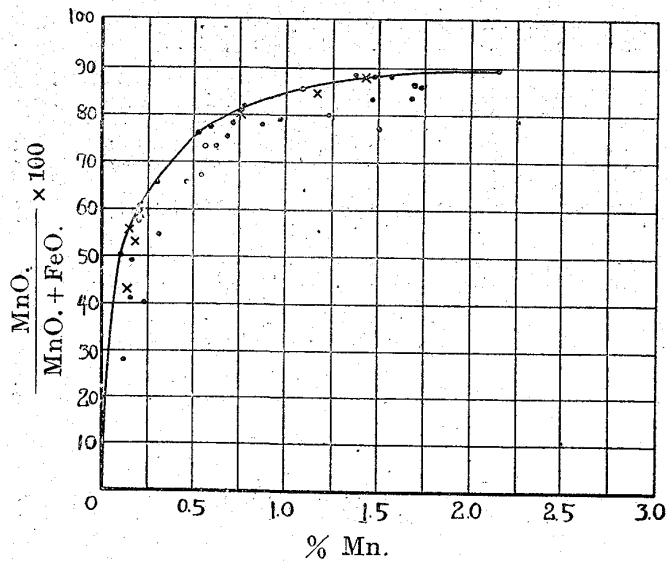
試料 番號	鐵							試料 番號	滓						
	Mn. %	MnO. %	FeO. %	MnO. FeO.	MnO.×100 MnO.+FeO.	SiO ₂ . %	Al ₂ O ₃ . %		Mn. %	MnO. %	FeO. %	MnO. FeO.	MnO.×100 MnO.+FeO.	SiO ₂ . %	Al ₂ O ₃ . %
1	0.13	15.96	17.85	0.92	42.9	—	—	5	0.74	33.45	8.27	4.05	80.2	42.99	11.04
2	0.15	18.02	14.58	1.24	55.3	—	—	6	1.16	34.77	6.57	5.29	84.1	—	—
3	0.18	20.55	18.26	1.13	53.0	—	—	7	1.42	34.96	4.71	7.42	88.1	—	—
4	0.20	22.81	16.24	1.41	58.3	—	—								

滓中の一酸化滿俺及び一酸化鐵の%を夫々 MnO 及び FeO として鐵中の滿俺の%を Mn とすれば第 1 圖及び第 2 圖に依つて Mn の増加に伴ひ $\frac{MnO}{FeO}$ 又は $\frac{MnO \times 100}{MnO + FeO}$ が増加する事が知られ此關係を示す曲線が 1,550°C. と 1,650°C. とで大差無い。高溫度のものが低溫度のものに比し試料を所定溫度に保持し得た時間が短かつた事は已に述べた通りである。此れに起因する爲か溫度の相異に基く平衡の差が明瞭でない。此豫備實驗は凡てに於て試料熔解後の保定時間極めて短き爲得られた

第1圖 熔鐵中の満俺と石灰を加へざる熔滓中の満俺との關係 [豫備實驗] ×.....1,650°C. ●.....1,550°C.



第2圖 熔鐵中の満俺と石灰を加へざる熔滓中の満俺との關係 [豫備實驗] ×.....1,650°C. ●.....1,550°C.



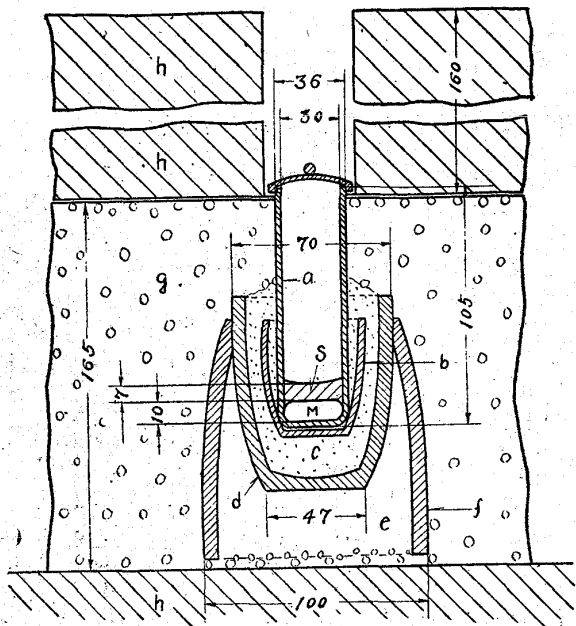
の a は磁製管で之れを粘土坩堝 b の中に入れ更に b を一號黒鉛坩堝 d に入れた。a と b との間隙及び b と d との間隙はアルミナ粉末に少量の水を加へたもので内塗填充し之れを使用前豫め瓦斯バーナーで乾燥した。試験中磁製熔融管の壁が薄くなつても外部が粘土坩堝に依つて支へられて居るので管が容易に破れない。a, b, d, は豫め組合せて一體となし持運び出来る様にしてある。斯くして試験の終りに高熱軟化した磁製管を外部の黒鉛坩堝 d と共に爐から取出すから試料の重みに依つて管が破れる様な事はない。試験に當り別に 3 號黒鉛坩堝の底を抜きたるもの f をクリプトル爐内に轉置し其上に前記磁製熔融管を含む黒鉛坩堝 d を置き d と f との間隙に空所 e を存せしめる。此空所を隔つて爐熱が加はるので d 坩堝は均一に加熱せられ従つて熔融管も均一に加熱せられる。今 a, b, d, を組合せたものを豫め乾燥して之れを f 上に圖の様に置き d の上にクリプトルを充し爐に電流を入れて加熱を初め

結果は未だ眞の平衡に達して居ないものと考へられる。而して熔鐵と熔滓との反應に當り常に鐵中の満俺が滓中の一酸化鐵に依り酸化せられる様に装入前の鐵と滓との満俺を加減したものであるから得られた結果が平衡の途中にあるとすれば之れが更に平衡に近づくに従ひ熔鐵中の同量の Mn に対し熔滓中の $\frac{MnO}{FeO}$ 又は $\frac{MnO \times 100}{MnO + FeO}$ が前記圖表曲線に相當するよりも更に増大する筈である。これは後にクリプトル爐に依る實驗に依つて實證せられた。

第三節 クリプトル爐に依る實驗

タンマン爐に依る豫備實驗は加熱急激に行はれ温度の調節困難なる爲熔融管の壽命が短かく且所定温度保定中に温度の變化が甚だしかつた爲鐵と滓との満俺が完全な平衡に達せない恐れがあつたので本實驗に於てはクリプトル爐を用ひ第 3 圖の如き装置に依り熔融管を徐々に均一に加熱し管の壽命を延べ且保定温度の變化を少なからしむる事に努めた。圖

第3圖 磁製管のクリプトル爐内配置圖



寸法：耗

- | | |
|-----------|-------------------|
| S. 滓 | d. 一號黑鉛坩堝 |
| M. 鐵 | e. 空 所 |
| a. 磁製管 | f. 底を抜き轉置せる3號黑鉛坩堝 |
| b. 粘土坩堝 | g. クリプトル細粒 |
| c. アルミナ粉末 | h. 耐火煉瓦 |

る。磁製管が 1,500°C. 附近迄加熱せられた頃に電解鐵を装入する。電解鐵は熔解中の酸化を避くる爲成可く早く溶かしたがそれでも ½~1 時間位熔解に要した。電解鐵の熔解後適量の滿俺を加へ所定溫度に達せしめ次ぎに之れに滓を加へ其熔解後之れを所定溫度に成可く永く保ち然る後 a 熔融管を外周の d 黑鉛坩堝と共に爐中から取出し之れを水中に急冷後熔融管を破壊して滓及び鐵の試料を採取した。各實驗に於て一回試料装入量は前述の如く鐵 35~50 瓦、滓 10~15 瓦位であつた。熔鐵上の熔滓の厚さは約 7 耗前後で前記タンマン爐の豫備實驗の時の數分の 一に過ぎない。従つて略均一なるものと見て滓の全部を分析試料に供した。

試驗は 1,550°C. で行つた。(1,650°C. も試みたが之れは熔融管が直ぐ破れるので中止した)。所定溫度に保持中溫度の變化比較的少なく滓の熔解後 1,550°C. ±10°C. 位の範圍に保持し得た。試験後滓中に Al_2O_3 が 8~25% 存在して居た。豫備實驗の場合に比し Al_2O_3 の量が多い。試験後の鐵中の滿俺 1% 以下のものにあつては滓の熔解後前記の溫度に熔融管を 3~10 分保持し得た。熔融管中に金屬だけの熔解して居る間は管の壽命は相當に永いが滓の熔解後に其熔蝕が激しくなる。石灰を加へた滓は特に管を多く蝕するので具壽命が短い。又概して鐵に滿俺の増す程管の壽命が短い。鐵に滿俺 50% もある試料では 1,550°C. に昇す迄に管が破れ或は 1,550 C. で 1 分間位の壽命しかなかつた、夫れで此種の高滿俺鐵に関する研究は省き別表には鐵中の滿俺 2.5% 以下のものを記す事にした。

滓の熔解後は特に電流を注意して所定溫度の變化を防いだ。測熱は熔融管の蓋をとつて滓の表面を光度高温計で見た。研究の結果は第 3 表及び第 4 表の様である。

装入に際しては滓との豫想平衡點以上に少し過量の滿俺を鐵中に加へ實驗後鐵中の滿俺が酸化せられ滓中の $\frac{MnO}{FeO}$ の比が装入前に比して増す様に加減した。装入滓の配合を定むるには豫備實驗の結果を参考した。但第 3 表及び第 4 表に記す装入鐵中の滿俺及び装入滓中の $\frac{MnO}{FeO}$ の比は計算から出した概數に過ぎない。之れを反應後の鐵及び滓の分析結果に比するに鐵中の滿俺は悉く反應後に減少して居り之れに應じて滓中の $\frac{MnO}{FeO}$ の比は概して反應後に増加して居るが中には例外がある。之れは装入滓中の $\frac{MnO}{FeO}$ の比は計算から出した概略の數値で正確なものでない事も一因であらうが主なる理由は滓の装入以前に電解鐵の熔解に ½~1 時間も要して居るので實際 FeO が出來て之れが装入滓に混するので實際装入當時の滓中の $\frac{MnO}{FeO}$ の比は計算から出した數値よりも小さくなつて居る爲

前述の如く見掛上例外と思はれるものがあるのであらう。

第 3 表

(1)
熔鐵中の滿俺と石灰を加へざる熔滓中の滿俺との關係本實驗 (1,550 C.)

試料 番號	生 成 物								装 入 物				所定 溫度 保持 時間 (分)		
	鐵		滓					MnO.	MnO. × 100	鐵		滓		MnO. × 100	
	Mn. %	SiO ₂ %	MnO. %	FeO. %	CaO. %	Al ₂ O ₃ %	合計 %	FeO.	MnO.+FeO.	Mn. %	MnO. %	FeO. %		MnO.+FeO.	
a	0.07	43.66	24.06	20.96	—	—	—	1.15	53.4	0.3	26.3	22.5	53.9	5	
b	0.12	49.07	22.47	12.69	—	—	—	1.77	63.9	1.0	30.7	16.9	64.5	10	
c	0.15	50.80	23.40	9.77	0.82	13.01	97.80	2.40	70.5	1.4	36.1	9.2	79.7	5	
d	0.17	46.67	32.10	11.85	0.90	8.12	99.64	2.71	73.0	0.9	37.4	11.2	77.0	8	
e	0.25	50.40	27.00	7.32	0.71	13.48	98.91	3.70	78.7	1.6	36.1	9.2	79.7	4	
f	0.39	48.50	33.60	6.56	0.83	9.22	98.71	5.12	83.7	2.0	36.1	9.2	79.7	5	
g	0.62	49.00	36.90	5.00	0.82	8.41	100.13	7.38	88.0	2.2	37.0	8.2	81.9	5	
h	0.72	47.80	38.41	4.29	0.74	8.53	99.77	8.95	90.0	2.4	38.4	6.9	84.8	5	
i	2.02	42.44	41.26	2.69	—	—	—	15.33	93.9	10.2	39.5	5.6	87.6	10	
j	2.20	42.64	43.69	2.52	—	—	—	17.33	94.5	4.8	41.0	3.8	91.5	5	
k	2.43	43.25	39.40	2.56	—	—	—	15.39	93.9	5.7	39.9	5.1	88.7	10	

第 4 表

熔鐵中の滿俺と石灰を加へたる熔滓中の滿俺との關係本實驗 (1,550°C.)

試料 番號	生 成 物								装 入 物				所定 溫度 保持 時間 (分)		
	鐵		滓					MnO.	MnO. × 100	鐵		滓		MnO. × 100	
	Mn. %	SiO ₂ %	MnO. %	FeO. %	CaO. %	Al ₂ O ₃ %	合計 %	FeO.	MnO.+FeO.	Mn. %	MnO. %	FeO. %		MnO.+FeO.	
1	0.03	40.46	9.03	19.52	12.83	18.12	99.96	0.46	31.6	0.3	17.5	35.8	32.3	3	
2	0.04	44.34	8.49	14.03	13.23	18.99	99.08	0.61	37.7	0.5	14.1	24.3	36.7	10	
3	0.07	43.34	10.59	13.01	12.04	20.52	99.50	0.81	44.8	0.5	19.4	26.5	42.3	8	
4	0.10	40.66	12.70	14.23	14.02	18.20	99.81	0.89	47.2	0.8	19.4	26.5	42.3	3	
5	0.15	41.20	14.45	10.37	14.89	18.55	99.46	1.39	58.2	2.0	19.4	26.5	42.3	3	
6	0.20	41.80	16.07	8.13	14.65	19.02	99.67	1.98	66.4	2.0	23.0	15.6	59.6	3	
7	0.26	42.16	15.59	6.40	16.87	18.58	99.60	2.43	70.9	1.3	23.0	15.6	59.6	3	
8	0.50	39.40	18.00	5.08	20.27	16.35	99.10	3.54	78.0	1.0	23.0	15.6	59.6	5	
9	0.70	41.99	26.94	6.57	14.46	9.50	99.46	4.10	80.4	4.0	32.2	8.9	78.3	4	
10	0.90	40.57	15.58	2.75	16.15	25.48	100.53	5.66	85.0	4.0	19.6	1.7	92.0	5	
11	1.55	39.22	21.55	2.64	19.32	16.66	99.39	8.16	89.0	3.8	23.0	15.6	59.6	3	

第 3 表及び第 4 表を圖示すれば第 4 圖乃至第 7 圖にある線圖 A 及び B の様になる。

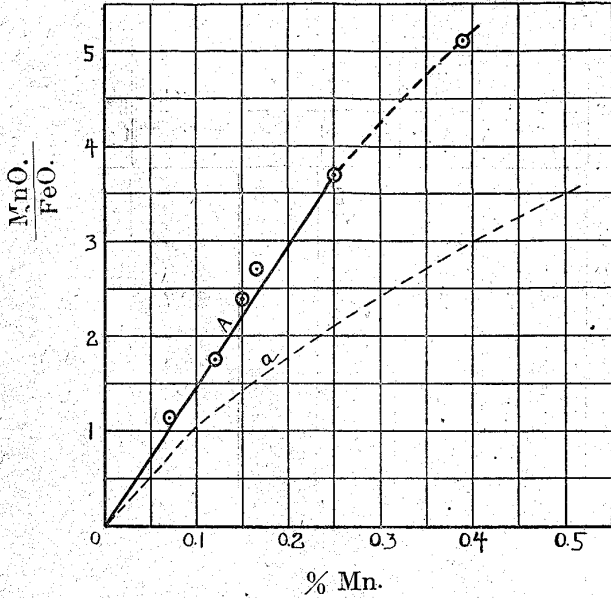
第 4 圖及び第 5 圖は石灰を加へない滓と鐵との關係を示す。A 線はクリプトル爐に依る本實驗の結果を示し之れと比較の爲タンマン爐に依る豫備實驗の結果 (第 1 圖及び第 2 圖) をも圖示した。後者は前者に比し試料加熱の際溫度の上昇急激であり且 1,550 C. の保定時間も極めて短く僅かに 1 分に過ぎなかつたので熔鐵と熔滓との反應時間短く鐵中の滿俺が充分に滓中に移動せなかつた事が知られる。即ち熔鐵の同量の滿俺に對し熔滓の $\frac{\text{MnO}}{\text{FeO}}$ (又は $\frac{\text{MnO} \times 100}{\text{MnO} + \text{FeO}}$) が後者(豫備實驗)は前者(本

(1) 不純物として少量の CaO を含む。

實驗) より小さい。

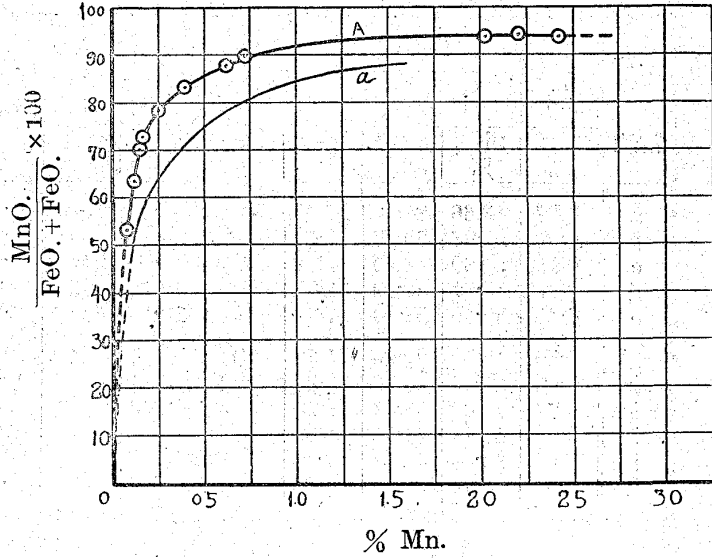
第4圖 熔鐵中の滿俺と石灰を加へざる熔滓中の滿俺との關係
溫度 1,550°C.

A—○—CaOを加へざるもの
a.....豫備實驗[第1圖参照]

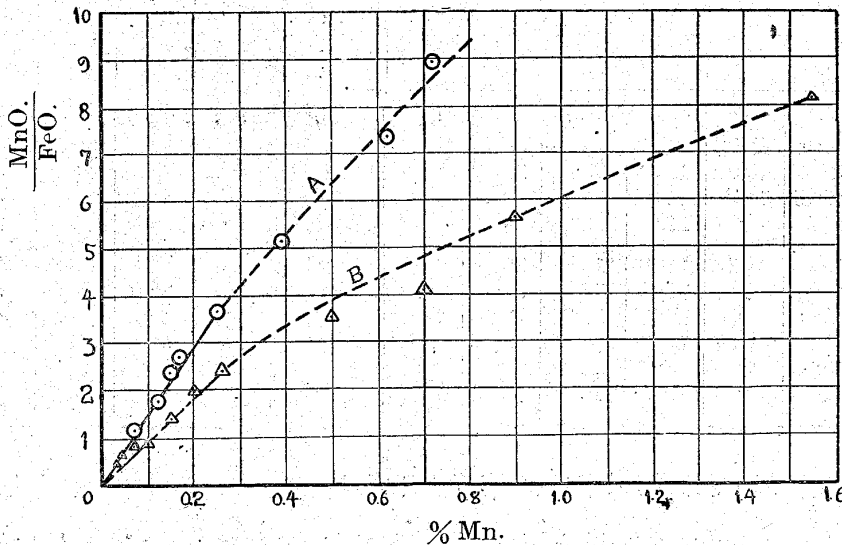


第5圖 熔鐵中の滿俺と石灰を加へざる熔滓中の滿俺との關係
溫度 1,550°C. A—○—CaOを加へざるもの

a.....豫備實驗[第2圖参照]



第6圖 熔鐵中の滿俺と石灰を加へざる熔滓中の滿俺及び石灰を加へたる熔滓中の滿俺との關係
溫度 1,550°C. A—○—CaOを加へざる滓との關係 [第4圖参照]
B---△---CaOを加へたる滓との關係



第6圖及第7圖のA及びBは孰れもクリプトル爐に依る本實驗の結果である。Aは熔鐵と石灰を加へざる熔滓との平衡線圖(第4圖及び第5圖参照)でありBは熔鐵と石灰を加へたる熔滓即ちAの場合よりも鹽基度の強い滓との平衡線圖である。第6圖に依れば鐵中の滿俺が餘り大ならざる間(滿俺0.3%以下)は同一溫度(1,550°C.)に於て熔鐵中の滿俺と之れと接觸する熔滓中の一酸化滿俺と一酸化鐵との比との間に略直線的の關係が成立する。即ち鐵中の滿俺の%をMnとし、滓中の一酸化滿俺及び一酸化鐵の%を夫々MnO及びFeOとし、Kを恒數とすれば1,550°C.に於て

$\frac{MnO}{FeO \times Mn} = K$. 而して A は B より K が大きい。鐵中の満俺が 0.3% 以上になると此直線關係は維持されない。

第 6 圖の A 及び B 兩線中直線の部分に相當する試料即ち鐵中の満俺 0.3% 以下の試料に就て K の値及び滓の平均分析を示せば第 5 表の様になる。

第 5 表

石灰を加へざる滓 A と石灰を加へたる滓 B との各平均分析 (熔鐵中の満俺 0.3% 以下)

石灰を加へざる滓 A

(第 3 表 a 乃至 e の 5 試料の平均)

K = $\frac{MnO}{FeO \times Mn}$	鐵		滓			
	Mn. %	SiO ₂ %	MnO %	FeO %	CaO %	Al ₂ O ₃ %
14	0.15	48.12	25.81	12.52	0.81	11.54
			38.33			

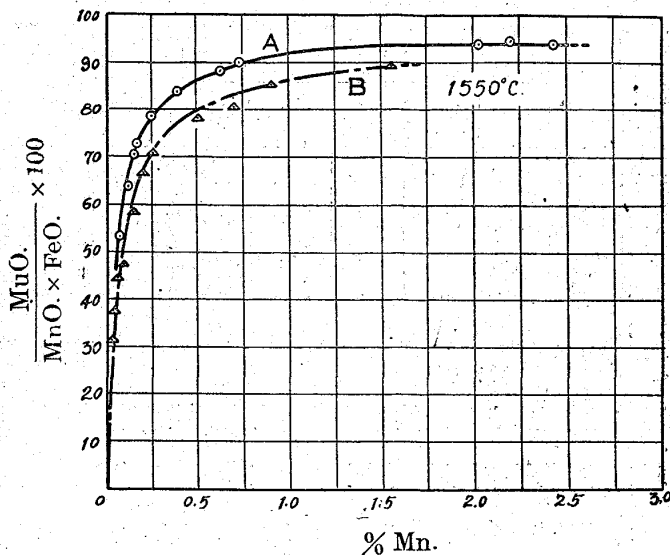
石灰を加へたる滓 B

(第 4 表 1 より 7 迄の 7 試料の平均)

K = $\frac{MnO}{FeO \times Mn}$	鐵		滓			
	Mn. %	SiO ₂ %	MnO %	FeO %	CaO %	Al ₂ O ₃ %
9	0.12	42.00	12.42	12.24	14.08	18.85
			24.66			

第 3 表は装入滓に CaO を加へなかつたもの (但反應後の滓に不純物として CaO が 0.8% 前後ある) であり、第 4 表は装入滓に CaO を加へたもので反應後の滓に CaO を 12~20% 含んで居る。CaO を加へた滓の試験は之れを加へないものに比して概して管の壽命が短い。従つて 1,550°C. に保持し得た時間が短く CaO を加へない滓の保持時間 4~10 分、平均 6 1/2 分に對し CaO を加へた滓では 3~10 分、平均 4 1/2 分であつた。然し管の熔蝕は CaO を加へた滓の方が甚だしい事は反應後の滓に Al₂O₃ が多いので察知せられる。但各試験共装入物を 1,500°C. から 1,550°C. 迄加熱するのに 5 分間前後を要し之れも爐況に依つて長短があり此間滓は已に熔けて居て熔鐵との間に反應が行はれて居たので 1,550°C. の保持時間の長短ばかりで反應の進行程度を論ずる譯には行かない。然し念のため第 3 表の如き CaO を加へない滓の 1,550°C. の保持時間の長かつた試験を第 4 表の CaO を

第 7 圖 熔鐵中の満俺と石灰を加へざる熔滓中の満俺及び石灰を加へたる熔滓中の満俺との關係
A—○—CaO を加へざる滓との關係 (第 5 圖參照)
B—△—CaO を加へたる滓との關係



第 7 圖は滓中の MnO 及び FeO の重量% の和を 1 とし此和に對する MnO の百分率を縦軸に取り鐵中の満俺の重量% を横軸にとつて畫いた曲線であるが此圖に於ては A, B 兩曲線共第 6 圖の直線關係の部分は双曲線になる。之れに依れば滓中の MnO + FeO を一定にすれば鐵中の満俺が 0.3% 位迄は滓中の MnO が急激に増加し夫れより満俺が増すに従ひ MnO の増加率が漸減し、満俺 1% 以上になると曲線は横軸に平行に近づく。換言すれば鐵中の満俺が 0.3% 以下になれば滓中の FeO が激増する。

加へた試験中の最短保持時間3分で行つたら如何様になるかと云ふ事を実験して次表の結果を得た。

此結果を第4圖及び第5圖に圖示して見るに孰れも殆A線上に合致する事が知られる。それで第3表は第4表に比して試料の1,550°C.の保持時間が少し長いが之れを第4表中の最短時間3分にしても

鐵中		滓					中	
Mn. %	MnO. %	FeO. %	SiO ₂ . %	CaO. %	Al ₂ O ₃ . %	合計 %	MnO. FeO.	MnO. × 100 MnO. + FeO.
0.18	30.10	10.92	50.00	0.81	7.54	99.37	2.76	73.4
0.23	31.32	9.28	50.15	0.84	8.04	99.63	3.38	77.1
0.36	35.98	7.68	48.31	0.72	8.01	100.70	4.68	82.4

鐵中の滿俺に對する滓中の $\frac{\text{MnO}}{\text{FeO}}$ の關係は其時間の永かつた時と大差無い事が證明せられた。

本實驗に於て第4表の石灰を加へて比較的鹽基性にした滓でも CaO 12~20

% (MgO 無し) であつて之れを今日の鹽基性平爐鋼滓即ち CaO + MgO が 40~50 % もあるものに比して酸性である。然し普通の酸性平爐鋼滓 (CaO 1~5 %, MgO 0.1 % 以下) に比すれば鹽基性である。鹽基性平爐滓に近く CaO + MgO を含む滓の實驗は適當の耐火管が無いので實驗室では出来なかつた事は前述の通りであつて此種の強い鹽基性滓に關する研究は八幡製鐵所の 50 吨鹽基性平爐で施行した。其結果は後章に記す。

本研究を論述するに當り滓の鹽基性 (又は酸性) の強弱を數字で示す事が出来れば便利である。此數値の計算法には數種あるが本論文に採用した方法を次節に記す。

第四節 滓の鹽基度 (又は酸度) の計算法

本論文に採用した滓の鹽基度 (又は酸度) は滓の分子分析の示す酸成分と鹽基成分とを比較したものである。

其計算法は例へば滓中の SiO₂, MnO, FeO, CaO, MgO 等の重量% を夫々 (SiO₂)_w, (MnO)_w, (FeO)_w, (CaO)_w, (MgO)_w とし其分子量を夫々 (SiO₂)_m, (MnO)_m, (FeO)_m, (CaO)_m, (MgO)_m とすれば

$$\text{鹽基度} = \frac{(\text{MnO})_w}{(\text{MnO})_m} + \frac{(\text{FeO})_w}{(\text{FeO})_m} + \frac{(\text{CaO})_w}{(\text{CaO})_m} + \frac{(\text{MgO})_w}{(\text{MgO})_m} - \frac{(\text{SiO}_2)_w}{(\text{SiO}_2)_m} \quad \text{である。}$$

滓が Al₂O₃ を含む時は之れを中性鹽と假定する。

又鹽基性平爐鋼滓には多量の CaO を含むと共に前掲諸成分の他に P₂O₅ 及び S を含む時として F を含む事もある。此時は 3CaO · P₂O₅, CaS, F₂Ca 等の化合物が出来ると假定して之れを中性鹽として取扱ふ。

又平爐鋼滓には FeO の他に少量の Fe₂O₃ を含む。此時は Fe₂O₃ を FeO に換算する。例へば換算した FeO の全量を (FeO)_T とし Fe₂O₃ の重量% を (Fe₂O₃)_w とし其分子量を (Fe₂O₃)_m とすれば

$$(\text{FeO})_T = (\text{FeO})_w + (\text{Fe}_2\text{O}_3)_w \times \frac{2 \times (\text{FeO})_m}{(\text{Fe}_2\text{O}_3)_m} = (\text{FeO})_w + (\text{Fe}_2\text{O}_3)_w \times 0.9$$

此理由は滓が熔鐵に接觸する部分には Fe_2O_3 は殆ど存在し難く若しあれば Fe に依り還元せられて FeO に成ると思はれるからである。而して次節に示す著者の平爐滓實驗の結果に依れば平爐内に於て熔滓表面は其内部よりも Fe_2O_3 の割合が多いが FeO 及び Fe_2O_3 の含む鐵分の和は熔滓を攪拌して採取した試料も其表面の試料も大差無かつた。夫れで此様な換算法を用ゐたのである。此方法に依つて前掲第 5 表の滓の平均分析(A)及び(B)の鹽基度を計算すれば次ぎの様になる。

(A) 滓					(B) 滓				
	SiO ₂ .	MnO. + FeO.	CaO.	Al ₂ O ₃ .		SiO ₂ .	MnO. + FeO.	CaO.	鹽基度
重量%(W.)	48.12	33.33	0.81	中 性	重量分析%	42.00	24.66	14.08	
分子量(M.)	60.06	71.4 (FeO. 平均 MnO.)	56.07		分子分析	0.70	0.35	0.25	
分子分析($\frac{W.}{M.}$)	0.80	0.54	0.01		故に鹽基度 = 0.54 + 0.01 - 0.80 = -0.25 ÷ -0.3				

此計算では酸性滓の酸度をあらはすにも鹽基度なる言葉を用ゐた。たゞ其場合には鹽基度の數値が負となる事前二例の様である。此鹽基度の計算には多數の假定があるので求めた數値は滓の鹽基度の概略を示すに過ぎないので小數點一位以下は四捨五入した。此計算法は定量的といふよりも寧ろ定性的に近い價値しかない實用的簡便法に過ぎない。眞に滓の鹽基度(又は酸度)を定量的に示すには熔滓中に遊離せる酸成分及び鹽基成分を算出し之れを比較せねばならぬが其計算に必要な物理恒數や滓の眞の組成成分等に於て不明の點があつて容易に計算が出来ぬので暫く此様な實用的計算法で満足する他はない。

次ぎに鹽基性平爐鋼滓の鹽基度の計算法を例示しよう。

	SiO ₂ .	CaO.	MgO.	(FeO) _r + MnO.	Al ₂ O ₃ .	P ₂ O ₅ .	S.	F.
(1)重量分析%	13.19	33.45	12.40	34.25	2.19	0.58	0.18	1.00
(1)より換算せる重量分析%(W.)	13.19	31.91	12.40	34.25	2.19	1.27	0.28	1.51
分子量(M.)	60.06	56.07	40.32	71.4 (FeO. 平均 MnO.)	中 性 成 分			
分子分析($\frac{W.}{M.}$)	0.22	0.57	0.31	0.48				
故に鹽基度 = 0.57 + 0.31 + 0.48 - 0.22 = 1.1								

第五節 平爐鋼滓中の第二酸化鐵を第一酸化鐵に換算する方法

元來熔滓の熔鋼に接觸する附近には鐵の酸化物は FeO のみで Fe_2O_3 は無いと考へて良い。若し Fe_2O_3 が存在するとしても Fe に依り直ちに FeO に變化するであらう。熔鋼と熔滓との平衡を論ずるに當り熔鋼に接觸する部分の熔滓中の FeO の%を知る必要があるが此滓の試料は直接に採取する事が出来ない。然し後に示す實驗から此滓中の FeO の%を略次ぎの様に算出し得るので凡て之れ

に準じて計算した。即ち普通に採取した鋼滓中の FeO の%を $(\text{FeO})_w$ とし Fe_2O_3 の%を $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_w$ とし所要の熔鋼に接觸する滓中の FeO の%を $(\text{FeO})_T$ とすれば

$$(\text{FeO})_T = (\text{FeO})_w + (\text{Fe}_2\text{O}_3)_w \times 0.9$$

但
$$\frac{2 \times \text{FeOの分子量}}{\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{の分子量}} = \frac{2 \times 71.84}{159.84} = 0.9$$

此實驗式を得る爲に製鐵所第三製鋼工場鹽基性平爐に於て下記の實驗を行つた（著者及び同所前田 枝手昭和三年二月及び三月實驗）。

平爐内の熔滓試料を普通の汲み方をして採取したものと攪拌して採取したものとに就いて比較し兩者に其成分の大差無きを確認普通試料の分析を熔滓の平均分析と假定した。次ぎに滓の表面の試料を採取する爲に試料杓子の裏に滓の表面の部分をぬりつけ爐から取出すや否や之れを水中に急冷して其成分の變化を防ぎ此試料を分析した。之れを前記平均試料に比するに Fe の全量は略等しいが表面試料の方が Fe_2O_3 が多く FeO が少い。即ち次ぎの様になつた。

試料 番號	鋼の分析%		表面の滓の分析%				普通の滓の分析%				攪拌せる滓の分析%			
	C.	Mn.	FeO.	Fe_2O_3 .	全鐵	MnO.	FeO.	Fe_2O_3 .	全鐵	MnO.	FeO.	Fe_2O_3 .	全鐵	MnO.
I	0.31	0.29	11.80	4.19	12.10	12.95	12.74	2.01	11.31	13.65	—	—	—	—
	0.18	0.32	9.99	4.98	11.25	11.56	12.27	1.57	10.63	12.07	12.27	2.10	11.00	12.02
II	0.87	0.30	11.17	5.07	12.23	11.98	12.74	2.45	11.62	12.39	12.42	2.45	11.37	11.84
	0.27	0.35	9.91	4.19	10.63	9.74	10.86	2.80	10.40	10.39	10.70	2.80	10.27	10.58
III	0.87	0.27	11.95	4.20	12.23	11.74	13.05	3.50	12.59	11.98	12.90	3.32	12.34	12.11
	0.34	0.32	9.91	3.85	10.40	11.28	10.69	2.71	10.21	11.60	10.69	2.62	10.14	11.60
平均			10.79	4.41	11.48	11.54	12.06	2.51	11.13	12.01	11.80	2.66	11.02	11.63

今假りに熔滓の孰れの部分も全鐵量は等しく滓中の Fe_2O_3 は滓の表面が最大で熔鋼に近づく程漸減し熔鋼との接觸面では零となるとすれば平均試料中の Fe_2O_3 は表面試料中の Fe_2O_3 の半分であればよい。前表滓の分析に於て普通試料（平均試料と見做す）の平均と表面試料の平均とを比較するに全鐵量は兩者略等しく Fe_2O_3 の量は前者が後者の殆ど半分に近い $(2.51/4.41 = 0.57)$ 。表面試料も嚴密に表面を取つたものとはいへず多少内部の滓を含んで居るし又普通の試料も嚴密の平均試料になつて居まいから餘り細かく之れを論じても有効でないので茲に平均試料中の Fe_2O_3 は表面試料中の Fe_2O_3 の半分と見做す事にする。斯く滓中の鐵分は何處の部分も等しく熔鋼に接觸する部分の滓には Fe_2O_3 が無く FeO のみと見做す時は普通に採取した滓中の FeO 及び Fe_2O_3 の%から熔鋼に接觸する部分の滓中の FeO の%を前記の如く換算し得るのである。

又八幡製鐵所鑄物工場の酸性平爐で試験した時も次ぎの結果を得て滓中の FeO と Fe_2O_3 との關係が略前同様になつたので酸性平爐鋼滓中の Fe_2O_3 を FeO に換算する時も前同様の方法を用ゐた。

試料採取時	鋼の分		表面の滓の分析%				普通の滓の分析%				攪拌せる滓の分析%			
	C.	Mn.	FeO.	Fe ₂ O ₃ .	全鐵	MnO.	FeO.	Fe ₂ O ₃ .	全鐵	MnO.	FeO.	Fe ₂ O ₃ .	全鐵	MnO.
熔解當初	0.40	0.09	41.36	2.45	33.86	7.97	41.83	1.75	33.73	7.88	40.89	1.92	33.11	8.30
精鍊末期	0.12	0.07	36.17	3.15	30.31	7.78	38.21	1.75	30.92	7.97	37.74	1.92	30.66	7.74
平均			38.77	2.80	32.08	7.88	40.02	1.75	32.33	7.93	39.32	1.92	31.89	8.02

第六節 滓と鐵との間に於ける満俺分布關係に就き實驗室結果と酸性平爐結果との比較

第三節に示すクリプトル爐にて實驗した滓(第3表及び第4表)は酸性平爐滓の主成分 SiO₂, FeO, MnO 等を含み之れと似た組成をして居るので熔鐵と熔滓との間の満俺分布關係に就き實驗室の結果と酸性平爐の成績とを比較して見よう。

酸性平爐で高級鋼を造る際に滓中に満俺を特に多くして極めて徐々に操業する特別な方法がある。其一例を示せば次の様である。

第6表 高満俺滓にて特殊優良鋼を製する酸性平爐操業

試料番號	経過時間(時)	鋼		滓					
		C. %	Mn. %	SiO ₂ . %	MnO. %	FeO. %	CaO. %	MnO. × 100 / MnO. + FeO.	MnO. / FeO.
1	0	0.62	0.64	57.52	36.52	6.55	1.40	85	5.6
2	2°	0.53	0.53	57.20	32.18	7.05	1.40	82	4.6
3	4°	0.50	0.52	57.20	31.62	7.92	2.70	80	4.0
4	10°	0.42	0.41	58.78	28.99	8.92	3.70	77	3.3
5	11°	0.40	0.47	60.55	29.38	8.78	2.40	77	3.3
6	14°	0.41	0.46	59.65	27.34	7.92	5.00	78	3.5
滓の平均成分				58.56	計 31.00	7.86	2.80	鹽基度 - 0.4	

注意 1. 経過時間は試料(1)採取時より(時)にて數ふ。
2. 鋼中に Si を 0.3% 前後を含む。

次に滓に満俺の少い普通の酸性平爐操業の例を精鍊が相當に進行して炭素が可成り下つて後のものに就て示せば次の様である。之れは操業時間が前掲のものに比して非常に早い。

第7表 (甲)

普通の酸性平爐操業(八幡製鐵所鑄物用鋼)

試料番號	経過時間(分)	鋼		滓										溫度 °C.
		C. %	Mn. %	SiO ₂ . %	FeO. %	Fe ₂ O ₃ . %	(FeO) _T . %	MnO. %	CaO. %	MgO. %	Al ₂ O ₃ . %	MnO. × 100 / MnO. + (FeO) _T	MnO. / (FeO) _T	
a	0'	0.38	0.03	48.12	28.31	5.68	33.44	11.69	1.59	0.83	3.92	26	0.35	1,610
b	19'	0.28	0.04	49.28	28.62	3.67	31.93	11.91	1.35	0.73	3.91	27	0.37	1,630
c	43'	0.23	0.03	50.28	26.89	5.24	31.62	11.18	1.41	0.87	3.20	26	0.35	1,620
d	63'	0.14	0.04	51.90	22.96	8.04	30.22	11.11	1.48	0.85	3.20	27	0.37	1,650
e	80'	0.10	0.03	51.62	23.75	7.04	30.11	10.89	1.48	0.85	3.73	27	0.36	1,620
滓の平均分析				50.24			計 31.46	11.36	1.46	0.83	鹽基度 - 0.2			

注意 経過時間は(a)試料採取時より(分)にて數ふ。
(FeO)_T = FeO + Fe₂O₃ × 0.9 (第二章第五節参照)

第7表 (乙)

普通の酸性平爐操業 (Styri 氏論文よりとる)⁽¹⁾

No. 51,623

時間	鋼		滓						
	C. %	Mn. %	SiO ₂ . %	FeO. %	MnO. %	CaO. %	MnO. × 100 / MnO. + FeO.	MnO. / FeO.	溫度 °C.
2:10	0.17	0.04	57.32	21.00	13.62	—	39	0.65	1,560
2:25	0.15	0.05	—	—	—	—	—	—	—
2:30	—	—	58.46	20.43	12.43	5.52	38	0.61	—
滓の平均分析			57.89	20.72	13.03	5.52	鹽基度 -0.4		
					計 33.75				

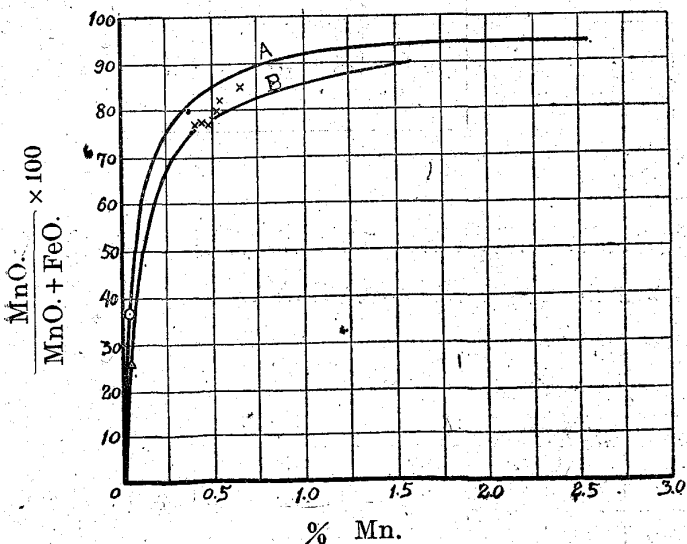
No. 51,641

時間	鋼		滓						
	C. %	Mn. %	SiO ₂ . %	FeO. %	MnO. %	CaO. %	MnO. × 1.0 / MnO. + FeO.	MnO. / FeO.	溫度 °C.
3:35	0.29	0.03	57.03	20.65	12.26	8.06	37	0.59	1,598
4:00	0.23	0.04	58.51	19.08	10.94	—	36	0.57	1,592
4:10	0.19	0.04	58.83	18.51	11.29	—	38	0.61	—
滓の平均分析			58.12	19.41	11.50	8.06	鹽基度 -0.4		
					計 30.91				

前表酸性平爐の實績を已に記した實驗室で得た結果(第7圖)と比較すれば第8圖のようになる。前記

第8圖

熔鐵中の滿俺と熔滓中の滿俺との關係 (實驗室結果と酸性平爐結果との比較)



A及びB……實驗室結果(第7圖参照)
 ×……高滿俺滓の酸性平爐(第6表)
 △……普通の酸性平爐(第7表甲)
 第7表甲の數點△印附近に来る
 ⊙……普通の酸性平爐(第7表乙)
 第7表乙の數點⊙印附近に来る

滓の鹽基度				
A	B	×	△	⊙
-0.3	-0.1	-0.4	-0.2	-0.4

平爐鋼は炭素を少量含み且平爐内溫度及び外圍氣がクリプトル爐中の磁製管内と多少異つて居るに拘らず此圖を見ると鋼と滓との滿俺分布關係が磁製管内の實驗結果とよく似て居る。

然し普通の平爐操業では比較的精鍊時間も短く且操業中度々新裝入をするので滓の不均一性が稍甚だしく必ずしも前例の様な結果ばかりにはならない。

此種の比較に用ゐる平爐滓及び鋼の試料を爐内で採取する際には採取前に新裝入を

暫くひかへ鋼滓の流動性のよい時期を選び且他の不純物により滿俺の關係が亂されない爲に成可く炭素の下つた試料を選ぶがよい。

(1) Jour. Iron and Steel Inst., II, (1923), 223/224.

第三章 鹽基性平爐に依る實驗

第一節 實驗上の困難

平爐から採取した鋼及び滓の分析から直接に熔滓と熔鋼との眞の平衡關係を知る事は困難である。其理由は色々あるが其主なるものを列記すれば次の様である。

- (イ) 爐床で燃える焰の成分が時々變化する。
- (ロ) 新装入を時々行ふ。
- (ハ) 熔鐵に満俺以外に炭素、珪素、磷等を含み之れが精鍊されるに従ひ滓中の $\text{FeO} + \text{MnO}$ の量が減少し夫れに應じて外部から之等の酸化物を補給するのであるが經濟的の作業に於ては通常精鍊速度が可成り急速であるから鋼と滓との間に平衡が容易に成立せない。不純物の多い装入物を急速操業する程夫れが甚だしい。
- (ニ) 爐床が廣いので焰の出口と入口とで熔滓の溫度が異なる。
- (ホ) 熔鋼及び熔滓の深さが各可成りある。夫れで通常爐底は比較的冷却し滓の表面の焰に直接觸れる所はよく加熱される。故に滓の表面と其下部或は熔鋼の上下で溫度が異なる。
- (ヘ) 滓の表面の酸化焰に接する部分と下方の熔鐵に接する所とでは成分が異なる。
- (ト) 熔滓に流れの良い時と悪い時とがあり後者に於ては鐵と滓とが平衡に容易に達せない。

前記の如き色々不便があるので平爐で平衡に近い滓と鋼との試料を得んとすれば成可く爐溫の變化を少くし精鍊を徐々に行ひ新装入を控へ又滓の流れが良く炭素も可成り下つた時期の試料を採取せねばならぬ。

又平爐滓には FeO の他に Fe_2O_3 がある。後者は滓の表面に多く熔鐵に近づくに従ひて減じて居る。従つて鋼滓中の $\text{FeO} + \text{MnO}$ の變化を研究するに當り Fe_2O_3 を如何に取扱ふかと云ふ事を定めねばならぬ(第二章第五節)。

又磁製管の實驗では鐵には満俺だけを加へ滓も合成したので比較的滓の組成成分の數を小數に限定出來たが平爐では鐵及び媒熔劑の不純物及び爐材の熔融も加はり滓の組成成分が相當に多數あつて夫れが操業中互に變化するので可成り複雑である。

蝕

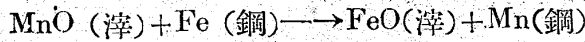
第二節 鹽基性平爐に於ける熔鋼中の満俺と熔滓中の満俺との關係

前述の如く適當な熔滓容器のない爲實驗室で出來なかつた強い鹽基性熔滓中の満俺と熔鐵中の満俺との關係を知る爲に八幡製鐵所の 50 廳 鹽基性平爐工場で特に細心の注意を以て熔鋼と熔滓との關係を研究した。普通の操業では装入物の秤量も頗る概略であり且操業中様々なるものを度々装入するので鋼と滓との平衡に近い試料が容易に得られない。夫れで特に研究の爲平爐の装入物は其成分の明かなるものを選び秤量も比較的正確にした。又金屬装入物としては少量の満俺鐵を除いてはタルボツト爐で半精鍊した熔鐵を装入する事にし鋼屑及び不純物の多い精鍊前の銑鐵は加へない事にした。之れに

依り溶解時間を短縮し且装入金属の成分を明瞭に知る事が出来た。

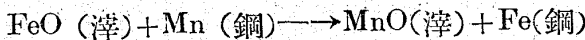
• 次の二方法で實驗した。

(I) 比較的滿俺の低い熔鐵を爐に装入し熔滓の酸化滿俺を高くし作業中滿俺が熔滓から熔鋼に還元して來る場合。



滓の酸化滿俺を高むる爲に滿俺鐵を装入した。

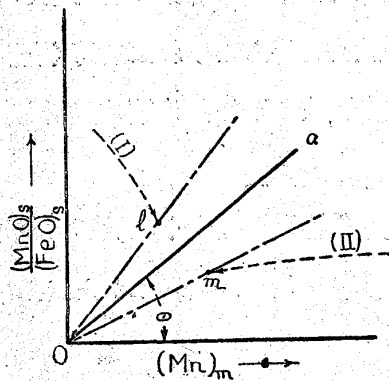
(II) 熔鋼の滿俺を高くし作業中熔鋼中の滿俺が酸化して熔滓に入る場合。



熔鋼の滿俺を高むる爲に滿俺鐵を装入した。

兩者共熔滓の流動性が充分良くなり且精鍊作業が進行して熔鋼の炭素が相當に下つた頃の試料を平衡に近いものと見て第9圖の様な作圖に依つて鹽基性平爐熔滓と熔鋼との間に於ける滿俺の平衡關係を求めた。圖は熔滓中の MnO 及び FeO の重量の % を夫々 (MnO)_s, (FeO)_s とし熔鐵中の Mn

第 9 圖
鹽基性平爐實驗熔鋼中の滿俺と同熔滓中の $\frac{\text{MnO}}{\text{FeO}}$ の關係を求むる作圖



の % を (Mn)_m とし $\frac{(\text{MnO})_s}{(\text{FeO})_s}$ と (Mn)_m との關係を示したものである。鐵中に滿俺以外の含有物無く且組成成分が略似た様な滓と鐵との關係は鐵中の滿俺が少量なる時 (0.3%以下) は前に示した實驗室の結果に依れば等しい温度 (1,550°C.) に於て (Mn)_m と $\frac{(\text{MnO})_s}{(\text{FeO})_s}$ との關係を示す a 線が略直線になつた (第6圖参照)。鹽基性平爐滓の場合に於ても炭素減少せる際に鋼と滓との間に之れと同様の直線關係(但θ角度は異るとして)が成立するものと假定する、而して前記 (I) 及び (II) 兩實驗に於て反應の進行と共に變化して行く兩者の滓と鋼との間の滿俺の關係を圖中 (I)

及び (II) の點線にて示せば兩者の滓の鹽基度及び温度が等しければ鋼の炭素が減じ滓との間に平衡が近づくと従ひ兩者は遂に或一定の平衡を示す直線(假りに a 線)に合すると假定する。然し同一の鹽基性平爐を使用しても異なる操業に於ては滓の成分も爐の温度も多少相違する。又 (I) 及び (II) 兩者共爐中に於て鋼と滓とが完全に平衡に達するものとは思へない。夫れで精鍊が進行し (I) 及び (II) の炭素が漸減し鋼と滓との關係が最後に l 點及び m 點に到達したとする時此等の點と o 點とを結び lo 線及び mo 線を引き角 lom を兩分する a 線を求め一方に於て l 點及び m 點の滓の平均分析を求むる時は此平均分析に相當する滓と鋼中の滿俺との關係は鋼中の滿俺少量の間は略 a 線に依つてあらはさるゝものと見做して大差無い。八幡製鐵所の實驗は此方針の下に施行し a 線を求めたのである。

實驗は同所第三製鋼工場第七號鹽基性 50 噸 平爐に就て行つた。其操工表及び之れを圖示したものは第8表及び第9表並に第10圖及び第11圖に示す(詳細は著者及び小平技師、前田技手共著、

製鐵所研究報告〔昭和4年1月28日参照〕。

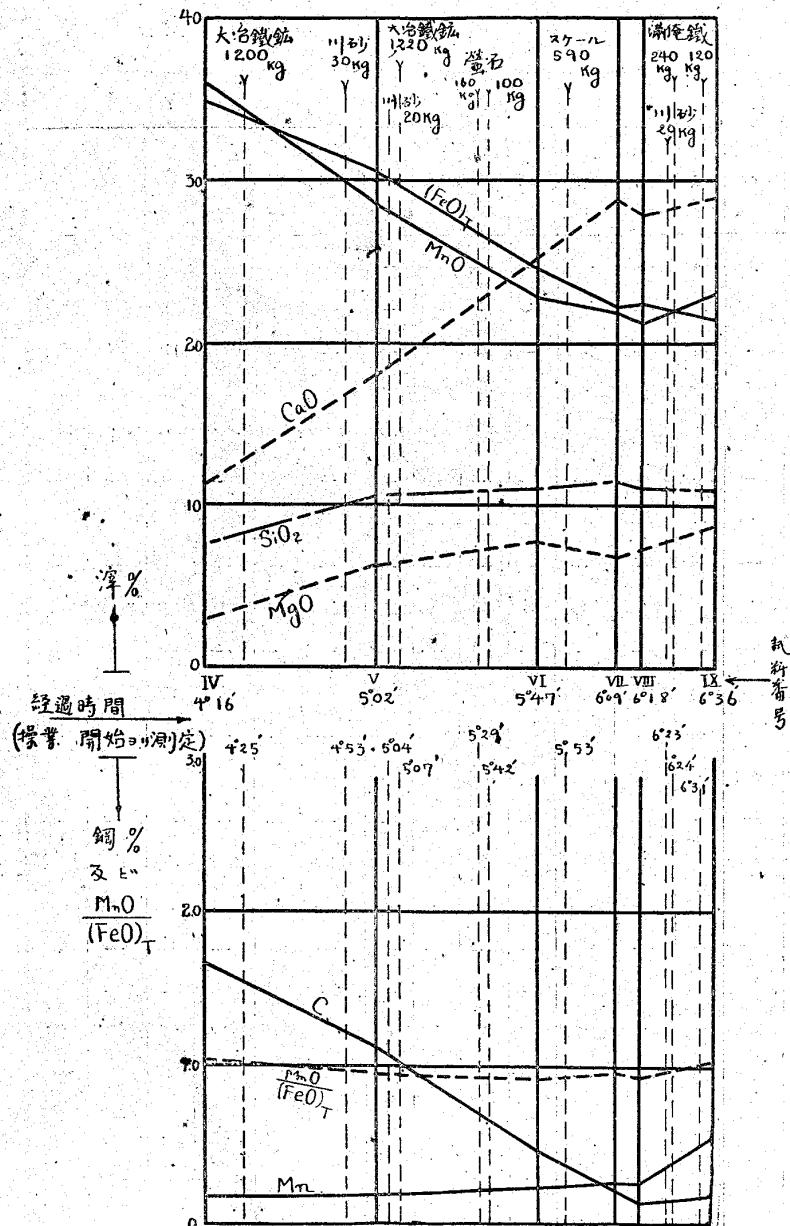
第8表 鹽基性實驗平爐操業(操業當初熔滓中の酸化滿俺高し)

時 間	試料 番號	鋼											滓					鋼滓 表面 溫度	裝入物	
		SiO ₂ %	CaO %	MgO %	FeO %	Fe ₂ O ₃ %	(FeO) _T %	MnO %	Al ₂ O ₃ %	P ₂ O ₅ %	S %	F %	MnO (FeO) _T %	C %	Si %	Mn %	P %			S %
0'																				石 灰 600kg 半精鍊銻銑 60,000
10'																				熔銑溫度 1,460°C.
39'																				細末スラッグ 1,500
2°08'	1	13.70	38.26	13.72	15.76	5.15	20.40	7.46	2.28	0.96	0.13	0.24	0.37	2.27	0.013	0.18	0.009	0.024		
2°17'																				滿俺鐵 1,033
2°40'																				螢石 50
2°52'																				C.° 1,536
2°54'	2	6.60	26.18	3.95	21.34	5.65	26.43	26.31	1.88	0.56	0.11	3.55	1.00	2.03	0.015	0.22	0.005	0.020		
3°13'																				滿俺鐵 1,034
3°29'	3	6.60	14.17	4.63	25.75	8.51	33.41	35.55	1.95	0.29	0.12	0.06	1.06	1.85	0.019	0.16	0.005	0.011	1,532	
3°36'																				滿俺鐵 1,033
3°52'																				1,500
4°03'																				螢石 180
4°16'	4	7.76	11.28	2.88	28.99	6.42	34.77	36.29	1.92	0.20	0.11	0.12	1.04	1.64	0.016	0.17	0.002	0.007		
4°25'																				大冶鐵鐵 1,200
4°52'																				1,587
4°53'																				川砂 30
5°02'	5	10.48	18.05	6.45	24.59	6.23	30.20	28.66	1.96	0.31	0.13	0.06	0.95	1.13	0.021	0.17	0.003	0.010	1,560	
5°04'																				川砂 20
5°07'																				大冶鐵鐵 1,220
5°29'																				螢石 160
5°42'																				螢石 100
5°47'	6	10.84	25.18	7.79	20.45	4.55	24.55	22.86	2.23	0.41	0.15	1.41	0.93	0.48	0.013	0.21	0.003	0.018	1,577	
5°53'																				スケール 590
6°09'	7	11.62	28.96	6.93	20.45	2.16	22.39	21.86	2.66	0.42	0.18	1.71	0.98	0.20	0.012	0.26	0.033	0.031	1,517	
6°18'	8	11.36	28.05	7.34	18.99	4.30	22.86	21.34	2.23	0.45	0.16	1.22	0.93	0.13	0.008	0.26	0.004	0.016		
6°20'																				1,570
6°23'																				川砂 20
6°24'																				滿俺鐵 240
6°31'																				滿俺鐵 120
6°36'																				骸炭 100
取鋼		11.32	23.97	8.70	18.77	2.63	21.14	23.12	2.22	0.19	0.21	0.74	1.10	0.17	0.03	0.49	0.007	0.026	アルミニウム 6(出鋼) 出鋼溫度 1,583°C.	

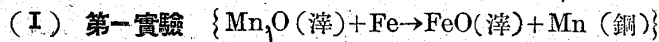
出鋼量 52,600 斤 製鋼歩止り 99%弱 製鋼時間 5°57' 最終鋼滓量 6,250 斤 (秤量せるもの)

注意 : (FeO)_T = FeO + Fe₂O₃ × 0.9

第 0 圖 鹽基性實驗平爐操業 (操業當初熔滓中の酸化滿俺高し)



T 12,203 第二種車輛用丸



↳ (第 8 表及び第 10 圖参照)

豫め半精鍊銑鐵及び鋼滓を装入し鋼滓中の酸化滿俺を高める爲に滿俺鑛を装入したのであるが操業の初期は脱炭進行せず爐中の滓は上は熱ばかりで湯の溫度昇らず滓の流動性が充分でなかつたので滓と鋼との反應が順調に行はれなかつた。それで遂に鐵鑛を装入して脱炭を促進し沸騰を起さしめ湯の内部の熱をあげた。従つて操業開始後 5'02' を経た第 5 回目採取試料以後出鋼直前に採つた第 8 回試料迄に就て論ずる事にする (取鍋の試料は滿俺鐵装入後間もなく出鋼したので省く)。

第9表 鹽基性實驗平爐操業(操業當初熔鋼中の満俺高し)

時間	試料番號	鋼											滓					鋼					鋼滓表面溫度	装入物	備考
		SiO ₂ %	CaO%	MgO%	FeO%	Fe ₂ O ₃ %	(FeO) _T %	MnO%	Al ₂ O ₃ %	P ₂ O ₅ %	S%	F%	MnO%	(FeO) _T %	C%	Si%	Mn%	P%	S%						
0		19.92	37.99	10.32	11.82	1.52	13.19	12.56	2.52	1.00	0.17	0.22											鋼滓 2,800kg	熔鋼溫度 1,543°C. 1,558° 1,537° 計 58,000 螢石100 満俺鐵 1,000 螢石 70 螢石 80 出鋼溫度 1,595°C.	
2°59'		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										半精鍊鋼 28,000			
3°14'		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										14,000			
3°30'		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										16,000			
3°38'	1	18.22	38.34	15.49	11.82	1.66	13.31	9.52	2.34	0.83	0.17	0.22	0.72	0.50	0.013	0.27	0.021	0.03	—		計 58,000				
3°40'		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										螢石100			
3°54'		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	満俺鐵 → 6.74	0.38	76.05	0.228	0.002	—	—		満俺鐵 1,000				
4°12'	2	18.50	40.85	15.21	7.53	1.20	8.61	12.38	3.27	0.53	0.19	0.56	1.44	0.47	0.021	1.15	0.035	0.02	—		螢石 70				
4°17'		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										°C			
4°29'	3	17.56	38.80	16.74	7.42	1.32	8.61	11.93	3.18	0.42	0.20	0.56	1.39	0.46	0.014	1.00	0.025	0.03	1,657						
4°51'	4	17.86	39.60	15.61	7.53	1.24	8.65	12.96	3.10	0.61	0.21	0.11	1.50	0.44	0.016	0.86	0.033	0.02	1,602						
5°08'	5	16.68	39.60	16.51	7.74	1.67	9.24	13.02	2.37	0.61	0.20	0.22	1.41	0.39	0.026	0.77	0.030	0.03	—						
5°33'		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—								1,636					
5°38'	6	15.72	39.75	16.29	8.50	2.03	10.33	13.21	2.17	0.65	0.19	Tr.	1.28	0.30	0.016	0.63	0.015	0.02	—						
5°58'		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—								—		螢石 80			
6°08'	7	16.08	40.18	15.21	9.46	1.90	11.17	12.71	2.24	0.61	0.19	Tr.	1.14	0.24	0.017	0.53	0.012	0.02	1,639						
6°38'	8	15.34	39.51	17.25	10.32	2.39	12.47	10.68	1.89	0.76	0.19	0.50	0.86	0.17	0.014	0.45	0.014	0.02	1,626						
6°45'		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—								—					
取鋼		14.44	37.25	18.02	11.61	3.35	14.63	10.74	1.94	0.66	0.19	0.55	0.73	0.15	0.022	0.35	0.008	0.02	—		出鋼溫度 1,595°C.				

出鋼量 57,300kg 製鋼歩止り 96%強 製鋼時間 3°15' 最終鋼滓量 5,000kg (目測による)

注意: (FeO)_T = FeO + Fe₂O₃ × 0.9

T 12,997 第二種車輛用丸

(II) 第二實驗 { FeO(滓) + Mn(鋼) → MnO(滓) + Fe }

(第9表及第11圖参照)

豫め爐中に鋼滓を装入し之れに炭素の可成り下つたタルボット半精鍊鋼を加へ暫くして満俺鐵を加へ熔鋼の満俺を高め其後少量の螢石の外全く新装入を控へ出鋼迄鋼中の満俺酸化を繼續した。満俺の酸化が發熱反應である爲滓の流れも良く満俺鐵装入後爐況は順調に進んだ。

(III) 第一及び第二實驗の平均値

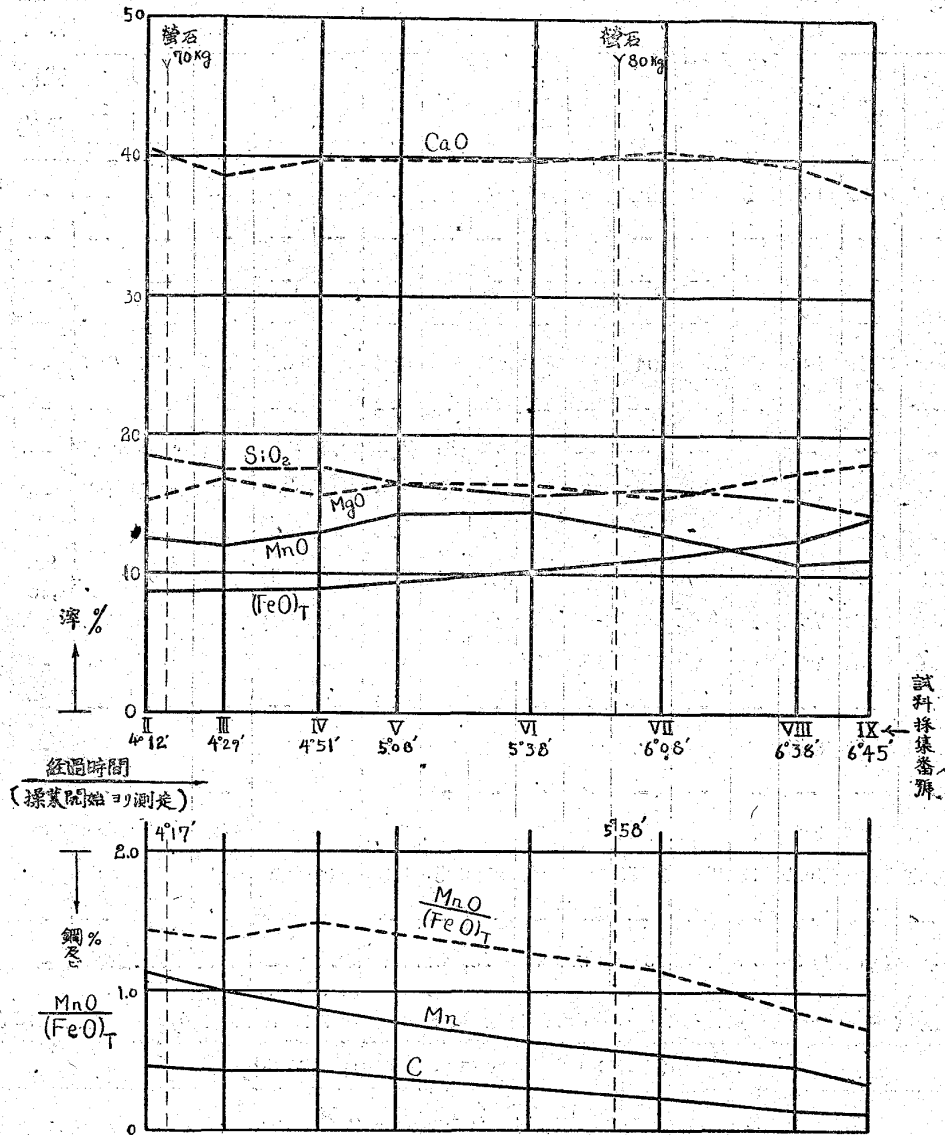
第一實驗の試料5乃至8の鋼と滓との分析を示せば次の様になる(右表)。

Mn と $\frac{MnO}{(FeO)_T}$ との關係を圖示すれば第12圖の様である。此内(7)及(8)の平均1點を通じて10直線を描いた。而して1に相當する鋼滓の組成を(7)及び(8)の鋼滓分析の平均と

試料番號	鋼		滓		
	C%	Mn%	MnO%	(FeO) _T %	MnO/(FeO) _T
5	1.13	0.17	28.66	30.20	0.95
6	0.48	0.21	22.86	24.55	0.93
7	0.20	0.26	21.86	22.39	0.98
8	0.13	0.26	21.34	22.76	0.93

(第8表参照)

第11圖 鹽基性實驗平爐操業(操業當初熔鋼中の滿俺高し)



T 12,997 第二種車輛用丸

すれば次の如くなる。

試料 番 號	鋼 滓 分 析 (第8表参照)									温 度 C°
	SiO ₂ . %	CaO. %	MgO. %	(FeO) _T . %	MnO. %	Al ₂ O ₃ . %	P ₂ O ₅ . %	S. %	F. %	
7	11.62	28.96	6.98	22.39	21.86	2.66	0.42	0.18	1.71	1,547
8	11.36	28.05	7.34	22.56	21.34	2.23	0.45	0.16	1.23	1,570
平均(1)	11.49	23.51	7.16	22.63	21.60	2.45	0.44	0.17	1.47	1,559
				44.23						

次に第二實驗の第4回試料以後の鋼及び滓の分析を示せば次の様である。此實驗では出鋼前に別に何も装入せなかつたから取鍋の試料も研究用に採用した。

試料番	鋼		滓		
	C. %	Mn. %	MnO. %	(FeO) _T %	MnO. (FeO) _T
4	0.44	0.86	12.96	8.65	1.50
5	0.39	0.77	13.02	9.24	1.41
6	0.30	0.63	13.21	10.33	1.28
7	0.24	0.53	12.71	11.17	1.14
8	0.17	0.45	10.68	12.47	0.86
9(取鋼)	0.15	0.35	10.74	14.63	0.73

(第9表参照)

此表から Mn と $\frac{MnO}{(FeO)_T}$ との関係を図示すれば第12圖(II)の様である。此中 (8) 及び (9) の試料の平均 m 點を通じて mo 直線を畫いた。而して m に相當する鋼滓の組成を(8)及び(9)の鋼滓分析の平均とすれば次ぎの如くなる。

試料分析	鋼 滓 (第9表参照)									溫度 °C.
	SiO ₂ %	CaO %	MgO %	(FeO) _T %	MnO %	Al ₂ O ₃ %	P ₂ O ₅ %	S %	F %	
8	15.34	39.51	17.25	12.47	10.63	1.89	0.76	0.19	0.50	1,626
9	14.44	37.25	18.02	14.63	10.74	1.94	0.66	0.19	0.55	1,595
平均(m)	14.89	38.38	17.64	$\frac{13.55}{24.26}$	$\frac{10.71}{24.26}$	1.92	0.71	0.19	0.53	1,611

今第12圖の lom 角を二等分して OC 線を求め之れを前掲 (l) 及び (m) 鋼滓の平均分析に似たる熔滓と熔鋼との間に於ける満俺の平衡線 C とする。

(l) 及び (m) 鋼滓の平均分析及び其鹽基度は第10表の様になる。

第10表 實驗に用ゐし鹽基性平爐鋼滓平均分析

(第12、第13兩圖 C 線の鋼滓)

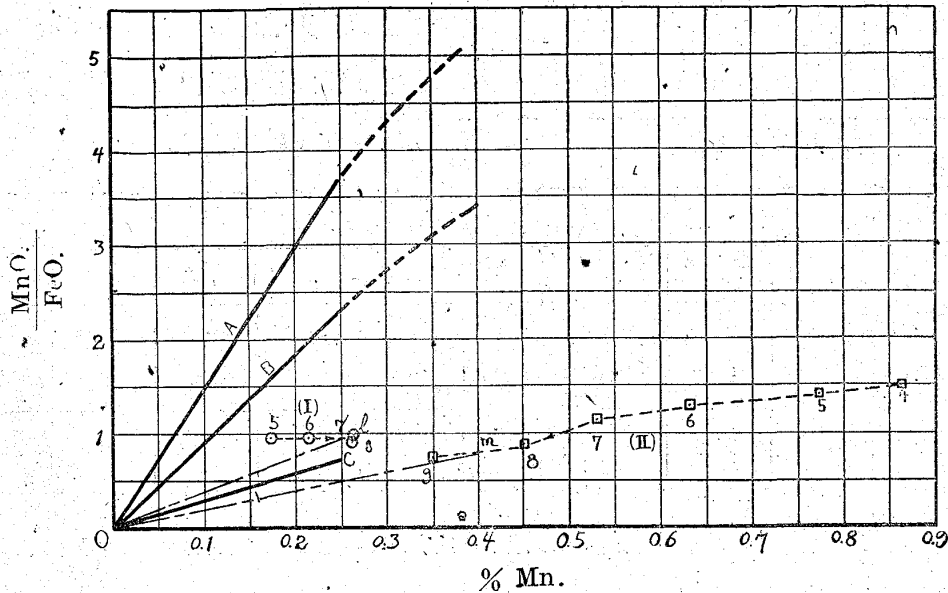
試料分析	鋼 滓									溫度 °C.
	SiO ₂ %	CaO %	MgO %	(FeO) _T %	MnO %	Al ₂ O ₃ %	P ₂ O ₅ %	S %	F %	
(l)	11.49	28.51	7.16	22.63	21.60	2.45	0.44	0.17	1.47	1,559
(m)	14.89	38.38	17.64	13.55	10.71	1.92	0.71	0.19	0.53	1,611
平均(C)	13.19	33.45	12.40	$\frac{18.09}{34.25}$	$\frac{16.16}{34.25}$	2.19	0.58	0.18	1.00	1,585 (約 1,590)

平均(C)滓の鹽基度 1.1 (計算法は第二章第四節参照)。又第12圖 C 線に於て $\frac{MnO}{FeO \times Mn} = 3$ なる事を知る。

滓中の第一酸化満俺及び第一酸化鐵の重量%を夫々 MnO 及び FeO とすれば第12圖に於て鹽基性鋼滓中の満俺と鋼中の満俺との關係を示す C 線は横軸に鋼中の満俺の%をとり縦軸に $\frac{MnO}{FeO}$ をとつて畫いたものであるが横軸は前同様とし縦軸に $\frac{MnO \times 100}{MnO + FeO}$ をとつて畫いたのが第13圖 C 線である。之れと比較の爲實驗室にて求めた酸性滓 A 及び B 兩曲線(第7圖)を同圖に記入した。A, B 兩曲線の實驗溫度は各 1,550°C. であり C 曲線の場合は平均溫度約 1,590°C. (1,585°C.) であり多少異なるが其差は光度高溫計の誤差や平爐内の滓の溫度の場所に依る差異等から考へ大したものでないで溫度に依る影響が此場合殆ないと假定すれば第12圖に於て鐵中の満俺を等しとする時略等しき溫度

第12圖 熔鐵中の滿俺と熔滓中の滿俺との關係、
(實驗室酸性滓と鹽基性平爐實驗鋼滓との比較)

A.....CaOを加へざる滓
B.....CaOを加へたる滓
C.....鹽基性平爐の滓

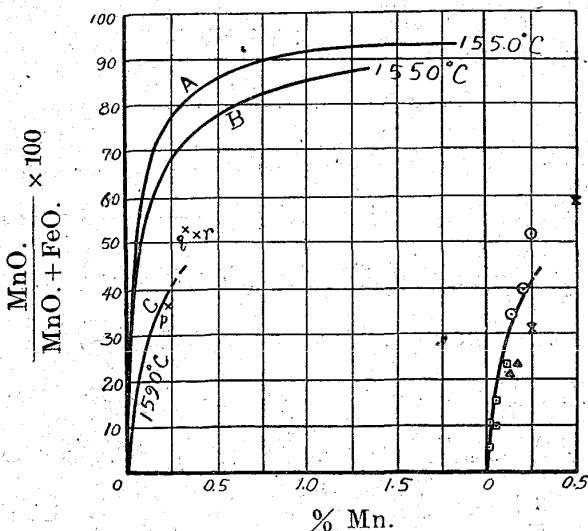


に於て滓の鹽基性の増す程滓中の MnO の FeO に對する比が減少する事がうかゞはれる。

前記の如く八幡製鐵所第三製鋼工場50吨鹽基性平爐(第7號)で實驗して求めた第13圖C曲線に比較する爲他の鹽基性平爐の結果の數例を同圖上に記入した。但已に本意第一節に述べた様に普通の平爐操業に於て熔滓と其下の熔鋼とが平衡に非常に遠ざかつて居る場合がよくあるので操業法の不明なものゝ分析に就て比較するのは危險である。茲には出所の確かなものから鋼中の炭素の低いものを選び且鋼滓の鹽基性を知るに足る丈の滓の分析が具備した例を採用したので多數の記録はあつても採用し得るのは極めて制限せられて居る。第13圖に記入したものは第11表に示す鹽基性平爐の諸例である。

第13圖 熔鐵中の滿俺と熔滓中の滿俺との關係

(實驗室酸性滓と鹽基性平爐實驗鋼滓併びに鹽基性平爐鋼滓實例との比較)



	鹽基度
A · 石灰を加へざる酸性滓	- 0.3
B · 石灰を加へたる " "	- 0.1
C · 鹽基性實驗平爐鋼滓	1.1
(Cは八幡製鐵所にて研究の結果定めたる推定線)	
p, q, r · 八幡製鐵所鹽基性平爐結果の三例	1.0及び0.9
□ · 鹽基性平爐結果(Armco鐵製造)	1.2
△ · " (Styri氏論文)	1.2
○ · " (Coleclough氏論文)	0.6
⊗ · " (Dichmann氏著書)	0.8及び1.0

第11表 鹽基性平爐鋼滓の實例

(甲) 八幡製鐵所鹽基性平爐三操業の例

符號	鋼番	鋼		滓									鹽基度
		C. %	Mn. %	SiO ₂ . %	CaO. %	MgO. %	FeO. %	Fe ₂ O ₃ . %	(FeO) _T . %	MnO. %	$\frac{MnO. \times 100}{MnO. + (FeO)_T}$	$\frac{MnO.}{(FeO)_T}$	
p.	T-6,459	0.07	0.22	19.12	45.69	8.60	11.76	2.71	14.20	8.04	36	0.57	1.0
q.	T-6,457	0.21	0.32	22.42	43.25	10.62	7.63	1.02	8.55	9.72	53	1.14	0.9
r.	T-11,555	0.08	0.37	15.60	36.81	5.08	14.31	3.32	17.30	17.94	51	1.04	1.0

(乙一) 鹽基性平爐に依る Armco 鋼製造其一⁽¹⁾

試番	料號	時間	鋼		滓							鹽基度
			C. %	Mn. %	SiO ₂ . %	CaO. %	MgO. %	FeO. %	MnO. %	$\frac{MnO. \times 100}{MnO. + FeO.}$	$\frac{MnO.}{FeO.}$	
9		3:45	0.020	0.120	15.67	36.68	4.62	28.51	8.78	24	0.31	
12		5:15	0.011	0.053	8.01	38.08	5.14	41.90	4.46	10	0.11	
14		6:15	0.010	0.034	7.06	29.40	5.10	47.08	3.65	7	0.08	
滓の平均分析					10.25	34.72	4.95	39.16	5.63	44.79	鹽基度 1.2	

(乙二) 鹽基性平爐に依る Armco 鋼製造其二⁽¹⁾

試番	料號	時間	鋼		滓							鹽基度
			C. %	Mn. %	SiO ₂ . %	CaO. %	MgO. %	FeO. %	MnO. %	$\frac{MnO. \times 100}{MnO. + FeO.}$	$\frac{MnO.}{FeO.}$	
13		10:00	0.015	0.064	12.50	26.22	5.01	41.32	7.60	16	0.18	
15		11:00	0.012	0.042	8.98	37.52	6.22	37.87	4.64	11	0.12	
19		1:00	0.012	0.025	6.90	38.82	6.22	40.75	2.62	6	0.06	
滓の平均分析					9.46	34.19	5.82	39.98	4.95	44.93	鹽基度 1.2	

(丙) Styri 氏論文中の鹽基性平爐分析結果(No. C-1,386)⁽²⁾

時間	鋼		滓									溫度°C.
	C. %	Mn. %	SiO ₂ . %	CaO. %	MgO. %	FeO. %	MnO. %	P ₂ O ₅ . %	$\frac{MnO. \times 100}{MnO. + FeO.}$	$\frac{MnO.}{FeO.}$		
4:35	0.17	0.17	14.60	48.3	9.5	20.6	6.4	0.62	24	0.31	1,613	
5:05	0.10	0.14	14.25	47.9	10.4	20.6	5.8	0.62	22	0.28	1,569	
滓の平均分析			14.43	48.1	10.0	20.6	6.1	0.62	鹽基度 1.2			

(1) Trans. of the American Inst. of Min. and Met. Eng., LXX, (1924), 178/181.

(2) Jour. Iron and Steel Inst., II, (1923), 227.

(丁) Colclough 氏論文中の鹽基性平爐分析結果 (K.3,804)⁽³⁾

試料 番號	鋼			滓									
	C. %	P. %	Mn. %	SiO ₂ . %	CaO. %	MgO. %	Fe ₂ O ₃ . %	FeO. %	(FeO) _T . %	MnO. %	P ₂ O ₅ . %	MnO.×100 MnO.+ (FeO) _T	MnO. (FeO) _T
6	0.06	0.14	0.24	11.4	36.9	6.72	3.1	5.78	8.57	9.23	18.8	52	1.08
8	0.04	0.074	0.20	10.8	38.3	5.8	5.1	6.8	11.39	7.53	17.5	40	0.67
9	0.04	0.038	0.14	9.2	39.9	5.2	6.0	12.8	13.34	7.16	15.5	35	0.54
滓の平均分析				10.5	38.4	5.9			11.1	8.0	17.3		鹽基度 0.6
										19.1			

(戊) Dichmann 氏著書よりとりし鹽基性平爐分析結果二例⁽⁴⁾

記 號	鋼		滓									鹽基度
	C. %	Mn. %	SiO ₂ . %	CaO. %	MgO. %	FeO. %	MnO. %	P ₂ O ₅ . %	MnO.×100 MnO.+FeO.	MnO. FeO.		
A	0.09	0.50	23.76	38.03	7.54	10.55	15.09	0.70	59	1.43	0.8	
B	0.12	0.22	15.08	42.16	8.45	20.20	8.90	8.41	31	0.44	1.0	

(注意) A……Dichmann 氏著書 146 頁にある Ch. 9,375。
 B…… “ 159 頁にある 13. (之れは 17 操業の平均)。
 滓の分析中原文に Fe. 及 Mn. の分析記されあるを FeO. 及び MnO. に換算した。

第 13 圖に於て以上の任意に選んだ鹽基性平爐の諸結果を記入した諸點が八幡製鐵所の一つの鹽基性平爐に依る研究から造つた C 曲線附近に来て居るのは面白い現象である。

第四章 理論的考察

第一節 熔鐵及び熔滓間の滿俺の平衡と質量作用の法則及び分配の法則との關係

今熔鐵中の滿俺の重量%を (Mn)_M とし之れを被ふ熔滓中の第一酸化滿俺及び第一酸化鐵の重量%を夫々 (MnO)_S 及び (FeO)_S とすれば前掲研究の結果に依れば一定溫度に於て (Mn)_M と $\frac{(MnO)_S}{(FeO)_S}$ との間には一定の關係がある。即ち第 12 圖に依れば A, B 及び C の各種の滓に於て孰れも (Mn)_M の増加と共に $\frac{(MnO)_S}{(FeO)_S}$ が増加し (Mn)_M が 0.3% 位迄は各滓共に略次ぎの關係にある。

$$\frac{(MnO)_S}{(FeO)_S \times (Mn)_M} = \text{恒數 (K)} \dots\dots\dots (1)$$

但此 K の値は滓の性質に依て異なる事次表の様である。

(3) Trans. of the Faraday Soc., XXI, Dec. 1925, 206.

(4) Carl Dichmann, Der basische Herdofenprozess, (1920).

第12表 酸性滓と鹽基性滓とに於ける熔鐵及び熔滓間の滿俺關係比較表

種類	K	滓の平均分析							参照表
		SiO ₂ %	MnO + FeO %	CaO %	MgO %	Al ₂ O ₃ %	鹽基度	溫度 °C.	
A	14	48.12	38.33	0.81	ナシ	11.54	-0.3	1,550 ±10	第5表
B	9	42.00	24.66	14.08	ナシ	18.85	-0.1	同上	同上
C	3	13.19	34.25	33.45	12.40	2.19	1.1	1,585	第10表

A, B, C の溫度は大差ないから略似たものと假定する。然らば前表に於て K の値は一定溫度に於て滓の鹽基度の増加する程小となつて居る。FeO 及び MnO は共に少量熔鐵に溶解し MnO の溶解度は FeO に比して非常に小さい事は知られて居るが其正確な溶解度は未だ測定せられて居ない。今熔鐵に溶解する Mn, MnO, FeO の重量%を夫々 (Mn)_M, (MnO)_M 及び (FeO)_M とする時は質量作用の法則に依り次ぎの關係が成立する。



而して (Mn)_M の少量なる時は

$$\frac{(MnO)_M}{(FeO)_M \times (Mn)_M} = \text{恒數}(C) \dots\dots\dots (2)$$

又此熔鐵を被ふ熔滓中の遊離の MnO 及び FeO の重量%を夫々 (MnO)_F 及び (FeO)_F とし熔鐵と熔滓との間に分配の法則が行はるゝものと假定すれば次ぎの關係が考へられる。

$$(MnO)_M = L_{MnO} \times (MnO)_F \dots\dots\dots (3)$$

$$(FeO)_M = L_{FeO} \times (FeO)_F \dots\dots\dots (4)$$

此内 L_{MnO} 及び L_{FeO} は夫々 MnO 及び FeO の分配恒數とす。

然らば(2)(3)(4)式より次ぎの關係が得られる。

$$\frac{(MnO)_F}{(FeO)_F \times (Mn)_M} = \frac{L_{FeO}}{L_{MnO}} \times C = \text{恒數}(K_1) \dots\dots\dots (5)$$

此式は(1)式とよく似て居るがたゞ前者では $\frac{(MnO)_S}{(FeO)_S}$ を滓中の MnO 及び FeO の各全重量%の比にとり(5)式に於ては $\frac{(MnO)_F}{(FeO)_F}$ を滓中の MnO 及び FeO の各解離せる部分の重量%の比にとつた點が相異して居る。夫れで若し滓中の MnO 及び FeO の解離度が互に等しい時は(1)式の K は(5)式の K₁ と等しくなる。若し MnO の解離度が FeO に比し大なる時は K < K₁ であり其反對ならば K > K₁ となる。此關係を知る爲め熔滓中の解離せる MnO 及び FeO の重量%を計算出來るとよいが現今物理恒數其他に就て不備の點があるので之れを正確に計算する事は出來ない。Styri 氏が此計算をやつて居るが未だ不完全な點が多々ある。然し他に良い方法もないので略同氏の計算法にならひ之れを少し修正した程度で前掲實驗室にて求めた酸性滓中數例に就て解離せる MnO 及び FeO の重量%を計算して見た。其結果を次節に記す。鹽基性平爐鋼滓にあつては多量の強鹽基成分 CaO 及

び MgO を含み酸成分の SiO_2 及び P_2O_5 は之れに依つて殆中和されて居るので之れより弱い鹽基成分 MnO 及び FeO は殆皆解離して居ると考へてよからう。此點に就て次節に示す MnO 、 SiO_2 、 FeO 、 SiO_2 及び CaO 、 SiO_2 等の解離恒數を比較すると参考になる。

第二節 熔滓中の解離せる第一酸化滿俺及び第一酸化鐵の割合計算

第一項 熔滓中の解離せる第一酸化滿俺及び第一酸化鐵の量を計算するに要する一般式及び物理恒數

Styri 氏が SiO_2 、 FeO 、 MnO 及び CaO を含む酸性熔滓中の $1,600^\circ C$. に於て解離せる FeO 及び MnO の量を Nernst 氏の熱定理 (Heat theorem by Nernst) を應用して計算して居る。⁽¹⁾ 大體の計算方針を之れにならひ多少の修正を加へた方法で第3表及び第4表の實驗室にて得た酸性滓中の數例に就て實驗溫度 $1,550^\circ C$. に於ける解離せる FeO 及び MnO の量を計算して見よう。

今 FeO 、 SiO_2 、 MnO 、 SiO_2 、 CaO 、 SiO_2 等の各珪酸鹽の解離恒數を K とし絶對零度に於ける分子反應熱 (The molar heat of the reaction) を Q_0 とし熔滓の絶對溫度を T とすれば Nernst 氏の熱定理に依り

$$\log K = \frac{Q_0}{4.57 \times T} + f(T)$$

上式に於て $f(T)$ は同一物質に就ては溫度一定の時恒數である。

熔滓に溶解して居る FeO 、 SiO_2 、 MnO 、 SiO_2 等は凝縮系 (Condensed system) では無いが Styri 氏は之れを凝縮系として K の値を計算して居る。今他に適當の計算法を見出さないで本計算も同氏にならひ此等を假りに凝縮系と見做して K を求める事にする。然らば上式に於て $f(T)$ は省略してよい。又 Q_0 の代りに前記各珪酸鹽の常溫に於ける生成熱 Q を用ゐ得るので上式は次式の如くなる。

$$\log K = \frac{Q}{4.57 \times T}$$

本計算に於て前記珪酸鹽の成生熱 Q には夫々次式の値を使用した。⁽²⁾

- (a) $FeO \cdot SiO_2 = FeO + SiO_2 - 10,000$ カロリ
- (b) $MnO \cdot SiO_2 = MnO + SiO_2 - 5,400$ "
- (c) $CaO \cdot SiO_2 = CaO + SiO_2 - 17,400$ "

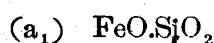
(a) 及び (b) は Le Chatelier 氏實驗結果であり (c) は D. Tschernobaeff 氏及び L. Wologdine 氏論文からとる。此等の數値を用ゐて前記珪酸鹽の $1,550^\circ C$. (絶對溫度 $1,823$ 度) の解離恒數を求むれば次ぎの様になる。

(1) Jour. Iron and Steel Inst., II, (1923), 211/214. 原文には誤字誤記が相當多いので讀みにくい。

(2) a) は Comptes Rendus de L'Academie des Sciences, 120, (1895), 624.

b) は同誌 122, (1896), 82.

c) は同誌 154, (1912), 207/208.



$$\log K_1 = \frac{-10,000}{4.57 \times 1,823} = -1.20 \quad \therefore K_1 = 0.063$$



$$\log K_2 = \frac{-5,400}{4.57 \times 1,823} = -0.65 \quad \therefore K_2 = 0.224$$



$$\log K_3 = \frac{-17,400}{4.57 \times 1,823} = -2.089 \quad \therefore K_3 = 0.008$$

前式に於て CaO. SiO₂ の解離恒数 K₃ は他の二つの珪酸鹽の解離恒数 K₁ 又は K₂ に比し非常に小さいから計算の便宜上 CaO. SiO₂ は解離せず FeO. SiO₂ 及び MnO. SiO₂ のみが解離するものと假定した。(此假定に依れば鹽基性平爐鋼滓の様に SiO₂ が比較的少く CaO 及び MgO がこれを中和して餘りある程多量にある熔滓は其中の FeO 及び MnO は全部解離して居る事になる。但 MgO. SiO₂ の生成熱は未だ測定値がないが略 CaO. SiO₂ の生成熱に近いものと假定する。)

第3表及び第4表の酸性滓は Al₂O₃ を含むが計算の際之れは中性鹽として取扱ふ事にする。

計算に必要な物理恒数は次ぎの数値を使用した。

名 稱	比重(G.) ⁽¹⁾	分子量(M.) ⁽²⁾	分子容積($\frac{M.}{G.}$)
FeO.	5.99 ⁽³⁾	71.84	12.0
MnO.	5.50 ⁽⁴⁾	70.93	12.9
SiO ₂ .	2.21 ⁽⁵⁾	60.06	27.2
CaO.SiO ₂ .	2.90 ⁽⁶⁾	116.13	40.0
Al ₂ O ₃ .	3.85 ⁽⁷⁾	101.94	26.5

前記の假定や此等の物理恒数を用ゐて熔滓中の解離せる FeO 及び MnO の量を次ぎの様に計算した。

與へられたる滓の重量分析から換算した分子分數(Molar fractions)を次ぎの値とする。(molar fractions)

- (1) 計算に用ゐる各成分の比重が求むる熔滓の温度 1,550°C. の測定ならば都合がよいが左様なものは求めてないので常温の比重を用ゐる事にした。之れには各成分比重相互の割合 (Relative specific gravities) が常温の時と 1,550°C. の時とで變らぬものとの假定が入る事になる。
同成分の比重で結晶質と非晶質と兩比重が出て居る時は非晶質の比重を選んだ。其理由は結晶した物質は熔解の際に通常容積の急變があつて其程度が物質に依つて可成り異なるので之れをさけたのである。然し非晶質の比重の測定して無いものは止むを得ず結晶質の比重を用ゐた。
- (2) Che. Kalender, I, (1928), 3.
- (3)(4) 結晶の比重(X光線分析結果より算出)。
International Critical Tables, Vol. 1, (1926), 342.
- (5) Fused quartz の比重。
Jour. of American Ceramic Soc., Vol. 9, (1926), 519.
- (6) 非晶質比重
Zeitschrift für Anorg. Ch., 55, (Aug. 1907), 165.
- (7) 非晶質の比重 3.37~3.99 の平均
Landolt, (1923), 293.

	FeO.	MnO.	SiO ₂ .	CaO.SiO ₂ .	Al ₂ O ₃ .
分子分數	<i>p</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	<i>t</i>

但 $p+q+r+s+t=1$

又此等各成分の分子容積を次ぎの値とする。

	FeO.	MnO.	SiO ₂ .	CaO.SiO ₂ .	Al ₂ O ₃ .
分子容積	<i>P_v</i>	<i>Q_v</i>	<i>R_v</i>	<i>S_v</i>	<i>T_v</i>

然らば此滓の分子容積 (Molar volume of slag) を *V_s* とすれば

$$V_s = pP_v + qQ_v + rR_v + sS_v + tT_v$$

尚計算の便宜上次ぎの假定をする。⁽¹⁾

FeO.SiO₂ の分子容積 $\div P_v + R_v$.

MnO.SiO₂ の分子容積 $\div Q_v + R_v$.

然らば FeO.SiO₂ の分子容積を 1 として之れを標準として測定した此滓の比較容積 (Relative volume) を *V₁* とすれば $V_1 = \frac{V_s}{P_v + R_v}$

同様に MnO.SiO₂ の分子容積を 1 として測定した此滓の比較容積を *V₂* とすれば

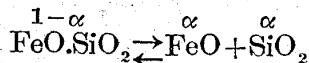
$$V_2 = \frac{V_s}{Q_v + R_v}$$

今 *x* = 滓中の解離せる FeO の分子分數

y = " MnO "

とすれば *x* 及び *y* の値を次ぎの方法にて計算し得る。

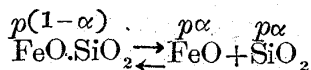
1 瓦分子の FeO.SiO₂ を取扱ふた場合に α だけ解離するとすれば



此解離恒數を *K₁* とすれば

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = K_1$$

然るに FeO.SiO₂ が熔滓中に *p* 分子分數として存在して解離するならば



之れに他の方面から過量の SiO₂ が加はつた時には平衡は或變位 (Displacement) を起し α が α' の如きものとなる。然らば上式に於て

$$\begin{array}{ll} \text{FeO.SiO}_2 & \text{は } p(1-\alpha') \\ \text{FeO} & \text{は } p\alpha' \end{array}$$

(1) 此假定は大して無理ではない。例へば前に掲げし物理恒數に依れば MnO. 及び SiO₂. の分子容積は夫々 12.9 及び 27.2 である。故に假定に依り

$$\text{MnO.SiO}_2 = Q_v + R_v = 40.1 \text{ となる。}$$

又 MnO.SiO₂ の非晶値の比重に 3.36 といふ記録がある。(Zeitschrift für Anorg. Ch., 55, Aug. 1907, 165). MnO.SiO₂ の分子量は 130.99 であるから假りに此比重を正しいとすれば其分子容積は $\frac{130.99}{3.36} = 39$ となり本文の如き假定に依り求めた分子容積との差が僅かに 3% 以下である。

算

SiO₂ は $pc' + n'$ となる。

此系の容積を v とすれば平衡恒数との関係は

$$\frac{\frac{p\alpha'}{v} \times \frac{pc'+n'}{v}}{\frac{p(1-\alpha')}{v}} = K_1$$

此場合

$$v = v_1$$

$$p\alpha' = x$$

$$pc' + n' = r - (p - x) - (q - y)$$

なるを以て上式は次ぎの如くなる。

$$\frac{x(x+y+r-p-q)}{(p-x)v_1} = K_1 \dots\dots\dots (1)$$

次ぎに MnO, SiO₂ の解離恒数を K_2 とすれば同様に依り

$$\frac{y(x+y+r-p-q)}{(q-y)v_2} = K_2 \dots\dots\dots (2)$$

(1) 式より

$$x^2 + xy - (p+q-r-v_1k_1)x - v_1k_1p = 0 \dots\dots\dots (3)$$

(2) 式より

$$y^2 + xy - (p+q-r-v_2k_2)y - v_2k_2q = 0 \dots\dots\dots (4)$$

(3) 及び (4) 式から作圖に依り x 及び y の値を求むる事が出来る。

次ぎに此滓中の FeO 及び MnO の重量分析の%を夫々 (FeO)_s 及び (MnO)_s とし其内解離せる部分の重量%を夫々 (FeO)_F 及び (MnO)_F とすれば

$$(FeO)_F = (FeO)_s \times \frac{x}{p} \quad (MnO)_F = (MnO)_s \times \frac{y}{q}$$

第二項 熔滓中の解離せる第一酸化満俺及び第一酸化鐵の量の計算實例

前項の式を用ゐて第3表及び第4表に示す數例に就き熔滓中の FeO 及び MnO が 1,550°C. に於て解離する量を次ぎに計算して見た。

計算する滓の分析

試料	鐵中 Mn. %	滓の重量分析					滓の分子分數					
		FeO. %	MnO. %	SiO ₂ . %	CaO. %	Al ₂ O ₃ . %	FeO. (p)	MnO. (q)	SiO ₂ . (r)	CaO.SiO ₂ . (s)	Al ₂ O ₃ . (t)	
第3表	c	0.15	9.77	23.40	50.80	0.82	13.01	0.094	0.229	0.578	0.010	0.089
	e	0.25	7.32	27.00	50.40	0.71	13.48	0.070	0.262	0.568	0.009	0.091
	g	0.62	5.00	36.90	49.00	0.82	8.41	0.047	0.350	0.538	0.010	0.055
第4表	4	0.10	14.23	12.70	40.66	14.02	18.20	0.161	0.145	0.346	0.203	0.145
	6	0.20	8.13	16.07	41.80	14.65	19.02	0.093	0.185	0.356	0.214	0.153
	8	0.50	5.08	18.00	39.40	20.27	16.35	0.062	0.222	0.258	0.317	0.141

但 $p+q+r+s+t=1$

之れより前記各滓の分子容積 V_s 及び $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 及び $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ の各分子容積に對する V_s の比較容積 V_1 及び V_2 を計算すれば次表の様になる。但此場合前項の假定により

$$V_s = pP_V + qQ_V + rR_V + sS_V + tT_V$$

$$V_1 = \frac{V_s}{P_V + R_V}$$

$$V_2 = \frac{V_s}{Q_V + R_V}$$

又 P_V, Q_V, R_V, S_V, T_V は夫々次ぎに示す様な分子容積である(前項参照)。

P_V	Q_V	R_V	S_V	T_V
FeO.	MnO.	SiO ₂ .	CaO.SiO ₂ .	Al ₂ O ₃ .
12.0	12.9	27.2	40.0	26.5

計 算 の 結 果

滓の種類 容 積	c	e	g	4	6	8
V_s	22.562	22.441	21.570	25.176	25.800	27.042
V_1	0.576	0.573	0.550	0.642	0.658	0.690
V_2	0.563	0.560	0.538	0.628	0.643	0.674

前項にて求めた次式に此等の數値を代入して x 及び y の値を求め之れに依り此等の熔滓中に於て 1,550°C. で解離せる FeO 及び MnO の重量%を求むれば第 13 表の様になる。

$$x^2 + xy - (p+q-r-v_1k_1)x - v_1k_1p = 0 \dots\dots\dots(1)$$

$$y^2 + xy - (p+q-r-v_2k_2)y - v_2k_2q = 0 \dots\dots\dots(2)$$

$$(\text{FeO})_F = (\text{FeO})_S \times \frac{x}{p}$$

$$(\text{MnO})_F = (\text{MnO})_S \times \frac{y}{q}$$

但此場合には $(\text{FeO})_F$ 及び $(\text{MnO})_F$ は夫々 1,550°C. の熔滓中に於て解離せる FeO 及び MnO の重量%, $(\text{FeO})_S$ 及び $(\text{MnO})_S$ は夫々熔滓中の FeO 及び MnO の全重量%を示し, K_1 及び K_2 は夫々 $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 及び $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ の 1,550°C. に於ける解離恒數であつて此場合には前項にて計算した値 $K_1=0.063, K_2=0.224$ を使用した。

此際 (1) 及び (2) 式は各双曲線になるので作圖に依り此兩双曲線の交點から x 及び y の値を求め次ぎの様になつた。

滓の種類	c	e	g	4	6	8
x	0.011	0.007	0.006	0.019	0.018	0.017
y	0.084	0.074	0.112	0.075	0.083	0.126

第 13 表 實驗室にて得たる 1,550°C. の酸性熔滓中の解離せる FeO 及び MnO

(A) 石灰を加へざる滓 (第 3 表参照)

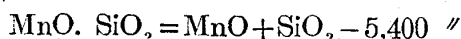
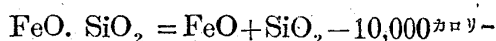
試料	(FeO) _s . %	(MnO) _s . %	(FeO) _F . %	(MnO) _F . %	(FeO) _F . (FeO) _s .	(MnO) _F . (MnO) _s .	備 考		
							鐵 中 滓 中		
							Mn. %	CaO. %	SiO ₂ . %
c	9.77	23.40	1.14	6.54	0.12	0.28	0.15	0.82	50.80
e	7.32	27.00	0.73	7.63	0.10	0.28	0.25	0.71	50.40
g	5.00	36.90	0.64	11.81	0.13	0.32	0.62	0.82	49.00
平			均		0.12	0.29		0.78	50.07

(B) 石灰を加へたる滓 (第 4 表参照)

試料	(FeO) _s . %	(MnO) _s . %	(FeO) _F . %	(MnO) _F . %	(FeO) _F . (FeO) _s .	(MnO) _F . (MnO) _s .	備 考		
							鐵 中 滓 中		
							Mn. %	CaO. %	SiO ₂ . %
4	14.23	12.70	1.68	6.57	0.12	0.52	0.10	14.02	40.66
6	8.13	16.07	1.57	7.21	0.19	0.45	0.20	14.65	41.80
8	5.08	18.00	1.39	10.22	0.27	0.57	0.50	20.27	39.40
平			均		0.19	0.51		16.31	40.62

上表に依れば石灰を加へざる酸性熔滓 A (鹽基度—0.3) 中の FeO 及び MnO の解離度は石灰を加へたる酸性熔滓 B (鹽基度—0.1) に比して遙かに小さい。

又上表に依れば熔滓中の FeO の解離度は MnO の解離度より小さい。此理由は FeO. SiO₂ の解離恒數 K₁ 及び MnO. SiO₂ の解離恒數 K₂ を計算するに當り第一項に示す如く Le Chatelier 氏の測定した此等珪酸鹽の成生熱即ち次記の如き値を用ゐた爲 K₁ < K₂ となつたからである。



然るに之れに反して FeO. SiO₂ の成生熱が MnO. SiO₂ の成生熱より小なる時は K₁ > K₂ となつて FeO の解離度が MnO の解離度より大きくなる筈である。而して前記珪酸鹽の成生熱が前式と反對にて MnO. SiO₂ の成生熱方が FeO. SiO₂ よりも大きいかも知れぬと云ふ疑問を Le Chatelier 氏自身もいだいて居る。(1) それで前表の如く熔滓中の FeO が MnO より解離度が小さいと云ふ事は未だ確かでない。

故に茲に假りに FeO 及び MnO の解離度が互に等しいと假定して次節に熔滓中の遊離せる FeO 及び MnO の量を計算した。即ち次節に於て第 3 表 A 熔滓又は第 4 表 B 熔滓中の 1,550°C. にて解離せる FeO 及び MnO の重量%を計算するに當り夫々第 13 表に示す A 熔滓又は B 熔滓中の FeO の解離度と MnO の解離度との平均を用ゐた。即ち熔滓中の FeO 又は MnO の解離せる重量%

(1) H. Le Chatelier, "Kieselsäure und Silikat" (獨譯), (1920), 42.

(FeO)_F 又は (MnO)_F に対する此等の全重量% (FeO)_S 又は (MnO)_S の比が 1,550°C. に於て夫々次ぎの様になると假定した。

$$\text{第3表 A種熔滓} \dots \frac{(FeO)_F}{(FeO)_S} = \frac{(MnO)_F}{(MnO)_S} = \frac{0.12+0.29}{2} = 0.21 = \frac{1}{4.5} \text{ (第13表A参照)} \dots \dots \dots (a)$$

$$\text{第4表 B種熔滓} \dots \frac{(FeO)_F}{(FeO)_S} = \frac{(MnO)_F}{(MnO)_S} = \frac{0.19+0.51}{2} = 0.35 = \frac{1}{3} \text{ (第13表B参照)} \dots \dots \dots (b)$$

尙鹽基性平爐鋼滓に於ては SiO₂ が比較的少く CaO+MgO がそれを中和して餘りある程多量にあるので前項に述べた様に其中の FeO 及び MnO の全重量%が悉く解離して居ると假定した。即ち

$$\text{鹽基性平爐熔鋼滓} \dots \frac{(FeO)_F}{(FeO)_S} = \frac{(MnO)_F}{(MnO)_S} = 1 \dots \dots \dots (c)$$

第三節 酸性平爐鋼滓と鹽基性平爐鋼滓との比較

熔滓中の解離せる FeO 及び MnO の重量%を夫々 (FeO)_F 及び (MnO)_F とし其下にある熔鐵に溶解する FeO 及び MnO の重量%を夫々 (FeO)_M 及び (MnO)_M とし此熔鐵及び熔滓間に分配の法則が行はるとすれば前記の如く(本章第一節)次ぎの關係が成立する。

$$(FeO)_M = L_{FeO} (FeO)_F \qquad (MnO)_M = L_{MnO} (MnO)_F$$

但 L_{FeO} 及び L_{MnO} は夫々分配恒數とす。

MnO の熔鐵に対する溶解度は FeO に比して非常に小さいので此分配恒數 L_{FeO} が互に略等しい熔滓に就ていへば熔鐵に溶解する全酸素量は主として之を被ふ熔滓中の (FeO)_F の多少に依つて異なる。故に熔鐵中の滿俺と熔滓中の (FeO)_F との關係を知る事は熔鋼の酸素溶解量を判斷する參考となる。今實驗室で造つた酸性熔滓即ち石灰を加へざる A(第3表) 及び石灰を加へたる B(第4表) 各熔滓併びに鹽基性平爐熔鋼滓 C(第10表) から求めた熔鋼中の滿俺と熔滓中の MnO と FeO との比との關係圖表(第13圖)を參考して熔鐵中の滿俺と熔滓中の (FeO)_F との關係を計算して見よう。尙此計算には前節第二項末尾の假定(a,b,c)を用ゐる。此假定に従へば熔滓中の FeO 又は MnO の全重量%を夫々 (FeO)_S 又は (MnO)_S とすれば

$$\frac{(FeO)_F}{(FeO)_S} = \frac{(MnO)_F}{(MnO)_S} = k \text{ (恒數)} \dots \dots \dots (p)$$

而して滓の種類に依り k の値が異り A種酸性熔滓(1,550°C.)では 1/5, B種酸性熔滓(1,550°C.)では 1/3, C種鹽基性熔鋼滓では 1 である。(A,B,C 各系統の滓に於て後程鹽基性が強い。即ち各平均分析に於て CaO+MgO が Aは 1%以下 Bは約 14%, Cは約 46%位になつて居り鹽基度は Aは -0.3, Bは -0.1, Cは 1.1 位になつて居る事は第12表に記した)。

第13圖は $\frac{(MnO)_S \times 100}{(MnO)_S + (FeO)_S}$ を縦軸にとり熔鐵中の滿俺の%を横軸にとつて A,B,Cの各曲線を畫いたのであるが今前記(p)式の假定の下に $\frac{(MnO)_F}{(MnO)_F + (FeO)_F}$ を縦軸にとり熔鐵中の滿俺の%を横

軸にとつて各 A,B,C, 系統の熔滓に就て各曲線を求め之れを夫々 A',B',C' とすれば此 A',B',C' 各曲線は夫々第 13 圖の A,B,C 各曲線と合致する筈である。故に此假定の下に A,B,C 各系統の熔滓中の (FeO)_s 及び (MnO)_s の和を一定として此等の熔滓中の (FeO)_F 即ち遊離の FeO の%と此熔滓に接觸する熔鐵中の滿俺の % との關係を第 13 圖から計算すれば第 14 表の様になる。又計算に使用した第 13 圖から求めた數値は次ぎの様である。

$$\frac{(MnO)_s \times 100}{(MnO)_s + (FeO)_s} = \frac{(MnO)_F \times 100}{(MnO)_F + (FeO)_F} \text{の數値}$$

滓の 種類	鐵 中 の Mn. %							
	0	0.02	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
A	0	27.0	42.9	60.0	69.7	75.0	79.2	82.0
B	0	16.0	33.3	50.0	60.0	66.7	71.4	75.0
C	0	5.3	12.3	21.9	29.1	35.5	40.5	45.1

第 14 表 熔鐵中の滿俺と熔滓中の遊離せる一酸化鐵との關係

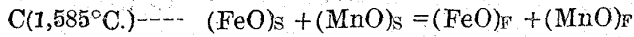
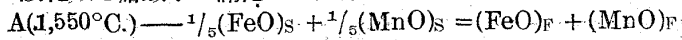
滓の 種類	(MnO) _s + (FeO) _s %	(MnO) _F + (FeO) _F %	熔 滓 中 の (FeO) _F %							
			鐵 中 の Mn. %							
			0	0.02	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
C	20	20	20	18.9	17.5	15.6	14.2	12.9	11.9	11.0
A	30	6	6	4.4	3.4	2.4	1.8	1.5	1.2	1.1
B		10	10	8.4	6.7	5.0	4.0	3.3	2.9	2.5
C		30	30	28.4	26.3	23.4	21.3	19.3	17.8	16.5
A	40	8	8	5.8	4.6	3.2	2.4	2.0	1.7	1.4
B		13	13	10.9	8.7	6.5	5.2	4.3	3.7	3.2
C		40	40	37.9	35.1	31.2	28.4	25.8	23.8	22.0
A	50	10	10	7.3	5.7	4.0	3.0	2.5	2.1	1.8
B		17	17	14.3	11.3	8.5	6.8	5.7	4.9	4.2
C		50	50	47.3	43.9	39.1	35.5	32.3	29.8	27.5

第 14 表の酸性滓 A 種屬又は B 種屬は實驗室で造つた滓ではあるが其熔滓中の $\frac{MnO}{FeO}$ の比と之に接觸する熔鐵中の滿俺との關係が酸性平爐熔滓と之れに接觸する熔鋼との間の滿俺の關係によく似て居る事は已に述べた(第 8 圖)。夫れで茲に酸性平爐鋼滓中の遊離の FeO と之れに接觸する熔鋼中の滿俺との間に第 14 表 A 種又は B 種熔滓と同様の關係があるものと假定して之れを同表中の鹽基性鋼滓 C の場合と比較する爲に同表にて (FeO)_s + (MnO)_s の和を酸性平爐鋼滓又は鹽基性平爐鋼滓と似た範圍で選んだ。即ち酸性滓 A 又は B では此和が 30%, 40%, 50% のものに就て夫々熔滓中の遊離の FeO を計算し鹽基性鋼滓 C では此和が 20%, 30%, 40% 及び 50% に就て計算した。

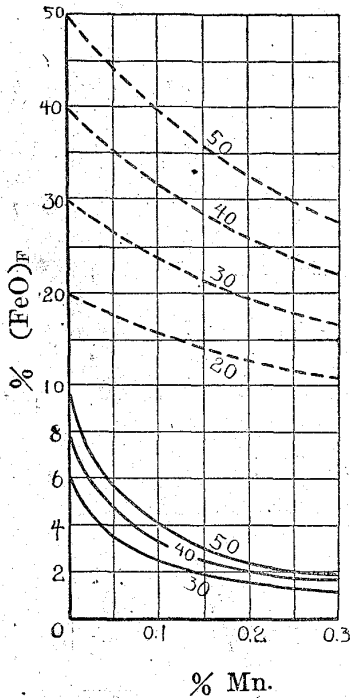
鹽基性平爐鋼滓中の (FeO)_s + (MnO)_s の和は通常精鍊初期(即ち酸化促進時期)には 30~40% で

第 14 圖

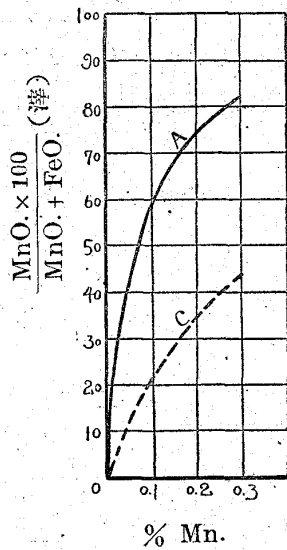
實驗室酸性滓(A)又は鹽基性平爐實驗鋼滓(C)中の解離せる一酸化鐵と熔鐵中の滿俺との關係



曲線上の數字 = $(\text{FeO})_s + (\text{MnO})_s$



參考圖 (第 13 圖)



あるが末期(即ち鋼の仕上げ時期)には 20% 前後である。但 Armco の如き特殊の低碳素鋼(0.01% C) を製する時の如き精鍊末期に於ても此和が 45% 前後もある例もある。酸性平爐鋼滓に於ては此和は通常精鍊初期に於て 40~50%, 末期に於て 30~35% 位である。

第 14 表酸性滓 A 種屬及び鹽基性鋼滓 C 種屬に就き熔鋼中の遊離の FeO と之れに接觸する熔鐵中の滿俺との關係を同表から圖示すれば第 14 圖の様になる。

第 14 表に依れば A, B, C 各種屬の鋼滓共熔滓中の FeO + MnO の和を一定にとる時熔鐵中の滿俺が 0.3% 以下になると熔滓中の遊離の FeO が次第に急勾配に増加して行くのを知る。

而して石灰を加へなかつた A 種屬の酸性滓に比し之れを加へた B 種屬の酸性滓は熔鐵中の等しき滿俺に對し熔滓中の遊離の FeO が多い。又前兩者に比し CaO + MgO の非常に多い C 種屬の鹽基性平爐鋼滓中には遊離の FeO が A 及び B に比し遙かに多い。

然し之れを以て直ちに滿俺の互に相等しい鹽基性平爐鋼が酸性平爐鋼に比し酸素を多く含むものとは論斷出來ない。何となれば兩者に於て分配恒數 L_{FeO} (前述) が互に異なるかも知れないからである。然し L_{FeO} の等しい系統の熔滓に於ては其中の遊離の FeO が増す程之れに接觸する熔鋼中に酸素溶解量を増加する筈である。例へば序論で述べた Oberhoffer 氏の熔鋼(1,600°C.) 中の滿俺と其中の酸素量との關係研究に於て氏は熔鋼の表面に浮んだ熔滓の分析をしてゐるが之れに依ると滓中の FeO の増加と共に熔鋼中の酸素量が漸減して居る。之れを抄録すれば次ぎの様になる。但此場合滓中 $\text{FeO} + \text{MnO} = 100\%$ になつて居る。

鋼 中		滓 中	
全酸素 %	滿 俺 %	MnO. / FeO.	MnO. %
0.115	0.13	0.339	25.2
0.044	0.24	0.675	40.3
0.030	0.35	0.901	47.7

作業上の經驗に依ると酸性平爐では概して滓の酸化力が鹽基性平爐に比して弱いので精鍊時間が後者よりも永くかかる。又酸性平爐鋼滓に石灰を加へると滓の酸化力が増す。又普通の酸性平爐操業では精鍊中熔鋼中の滿俺を可成り低く落す(例へば 0.03~0.04% 位)。夫れでも後に脱酸劑を加へると相當のよい湯になる。鹽基性平爐鋼に於ては精鍊中あまり滿俺を下げると後

(1) Stahl u. Eisen 47, (1927), 1534.

に脱酸剤を加へても容易によい湯になり難い。それで普通の操業では例へば 0.2~0.3% 以下に満俺を下げないように注意する。但酸性平爐鋼でも特別によい鋼を造る時は鋼滓中の酸化満俺の割合を特に増加し精錬時間を平時の倍以上に延長し熔鋼中の満俺が精錬中も 0.4~0.5% 以下にならぬようにして特別に優良な鋼を造る例もある(第 6 表)。又鹽基性平爐でも Armeo 鐵の如き純鐵に近いものを製するには熔鋼中の満俺を 0.02% にも落す事もある(第 11 表乙)。

概して鹽基性平爐は酸性平爐に比して細心の注意を拂はねばよい湯が出来にくい。而して満俺の装入量も酸性平爐の場合より概して多く又仕上げ鋼中の満俺も酸性平爐の場合より通常高くして居る。之れは鹽基性平爐は酸性平爐に比し金屬装入物中に不純物(例へて磷等)が多く石灰を多く加へ滓が増加するに拘らず精錬時間を短縮する爲爐熱を甚だしく高め酸化鐵を急に多量に加へる様な事を普通やつて居るので熔滓や熔鋼の成分や其熱度の不均一性比較的甚だしく熔鋼が過酸化状態に成りがちであるからであらう。此種の操業をすれば單に熔鋼中に瓦斯や酸化物の溶解量を増すのみならず又懸滯酸化物(熔鋼に溶解せぬが未だ其中から滓中に離れ去らざる分)の量をも増すであらう。

第五章 結 論

(1) 實驗室にて酸性平爐鋼滓の主成分 SiO_2 , MnO , FeO を含む滓を合成し酸性平爐鋼滓の組成に近い配合酸性滓(A)と之れに石灰を加へ前者より少し酸度の弱い配合酸性滓(B)との二種類を造り此等を夫々満俺を含む熔鐵と一定温度にて接觸させて熔鐵と熔滓との間の満俺の平衡關係を研究し其結果を酸性平爐の實例と比較し次ぎの様になつた。

a) 實驗室で合成した酸性熔滓(石灰 1%以下)と之れに接觸する熔鐵中の満俺との關係を一定温度 $1,550^\circ\text{C}$. にて磁製熔融管を用ゐて實驗し熔鐵中の満俺の % (Mn) と熔滓中の MnO 及び FeO の比 $\left(\frac{\text{MnO}}{\text{FeO}}\right)$ との關係を求めた(第 3 表、第 4 圖 A、及び第 5 圖 A)。其結果に依れば Mn の増加と共に $\frac{\text{MnO}}{\text{FeO}}$ が増加する。而して Mn 0.3% 以下に於ては $\frac{\text{MnO}}{\text{FeO} \times \text{Mn}} = 14 = K_1$ となつた。此關係を有する滓(熔鐵と反應後)の平均分析(熔鐵中の Mn 0.3% 以下)は次ぎの様である(第 5 表)。

SiO_2 %	$\text{MnO} + \text{FeO}$ %	CaO %	Al_2O_3 %
48.12	38.33	0.81	11.54

實驗中熔融管が熔蝕されるので滓に Al_2O_3 が増加する。此點が酸性平爐鋼滓の組成と異なる。

b) 前者より酸度の弱い合成酸性滓(石灰 12~20%)に就て前同様の實驗を行つた(第 4 表、第 6 圖 B、及び第 7 圖 B)。此場合も Mn の増加と共に $\frac{\text{MnO}}{\text{FeO}}$ が増加し Mn 0.3% 以下では $\frac{\text{MnO}}{\text{FeO} \times \text{Mn}} = 9 = K_2$ となつた。(a) の場合と異なるは $K_2 < K_1$ なる點である。 K_2 の關係を有する滓(熔鐵と反應後)の平均分析(熔鐵中の Mn 0.3% 以下)は次ぎの様であつた(第 5 表)。

SiO ₂ . %	MnO.+FeO. %	CaO. %	Al ₂ O ₃ . %
42.00	24.66	14.08	18.85

c) 前掲(a)及び(b)に於ける Mn と $\frac{\text{MnO}}{\text{FeO}}$ との關係を酸性平爐鋼中の滿俺と同鋼滓中の MnO 及び FeO の比との關係に比較し兩者の類似を證した(第 6 表、第 7 表、併びに第 8 圖)。

(2)

a) 鹽基性平爐鋼滓に相當する多量の CaO+MgO を含む強鹽基性熔滓は適當の熔融管がないので實驗室では研究出來なかつた。夫れで八幡製鐵所に於て 50 吨鹽基性平爐にて熔鋼中の滿俺と其熔滓中の MnO 及び FeO の比との關係を研究した。其結果から炭素低く滿俺 0.3~0.4% 以下の熔鋼と之れに接觸する熔滓との間に(1)に論じたと似た關係即ち $\frac{\text{MnO}}{\text{FeO} \times \text{Mn}} = K_3$ (恒數)なる關係がある事を推論した。而して此場合 $K_3 = 3$ であつた。此鹽基性平爐鋼滓の平均分析及び平均溫度は次の様であつた(第 12 圖の C 線及び第 10 表)。

SiO ₂ . %	CaO. %	MgO. %	FeO.+MnO. %	Al ₂ O ₃ . %	P ₂ O ₅ . %	S. %	F. %	溫度 °C.
13.19	33.45	12.40	34.25	2.19	0.58	0.18	1.00	1,585

即ち之れを(1)に掲げし酸性滓に比するに溫度に大差なきに拘らず K_3 の値が K_1 及び K_2 に比して非常に低い。

b) 前記鹽基性平爐の實驗から得た熔鋼中の滿俺と熔滓中の滿俺との關係を他の種々の鹽基性平爐操業の實例と比較し兩者の間に類似點ある事を證した(第 13 圖及び第 11 表)。

(3)

a) 熔鋼の滿俺が増せば其鋼に溶ける酸素量が次第に減すると云ふ關係に就き Oberhoffer 氏が研究して居るが平爐熔鋼中には溶解酸素の他に懸滯酸化物(熔鋼に溶解せぬが未だ之れと分離せざるもの)があるので鋼に滿俺の多いに拘らず其鋼に含む全酸素量(酸化物を含む)が割合に多い事もある。之れは精鍊方法が大いに關係すると云ふ事を序論で述べた。

b) 分配の法則が熔鋼と之れに接觸する熔滓との間に成立すると假定すれば熔鋼中の溶解酸素量は之れと接觸する熔滓中の遊離せる FeO の多少に依つて異ると云ふ事を推論出來るが此關係は FeO の分配恒數が互に等しい種類の熔滓に就いてのみ比較し得るものであつて酸性平爐鋼滓と鹽基性平爐鋼滓とに於て後者が遊離せる FeO を多く含むとしても之れを以て直ちに熔鋼も後者に酸素を多く溶解して居るとは論斷出來ないと云ふ事を前提し次に實作業に於て鹽基性平爐の方が酸性平爐より酸化精鍊の速度が早く且熔鋼の鎮靜に多量の脱酸劑を要すると云ふ經驗上の事實がある事を指摘し其理由を論じた(第四章第三節)。

c) 熔滓中の遊離の FeO と之れに接觸する熔鋼中の滿俺との關係を或種の假定の下に算出した

(第四章第三節及び第 14 表並びに第 14 圖)。此計算の假定の根據を得る爲めに酸性熔滓中の遊離の FeO 及び MnO の量を Styri 氏の用ゐた方法に著者が改修を加へて計算した(第四章第二節)。

× × ×

本論文は過去三年間東北帝國大學實驗室及び八幡製鐵所にて試みた研究の結果である。此研究を爲すに至つた動機は大正九年より同十二年にわたり八幡製鐵所に於て著者が同所白倉技手と共に試みた鹽基性平爐鋼滓及び酸性平爐鋼滓の研究にある。即ち實作業に於て色々複雑せる條件が影響する爲め該研究に多大の手数を勞したに拘らず滓と鋼との間に分析上一定の關係を容易に見出し得なかつたので種々考案の結果先づ滿俺に就て基礎的研究を進め酸性平爐及び鹽基性平爐を通じて熔鋼と熔滓との間の滿俺の關係を見出したのである。

本論文を結ぶに當り本研究に對し常に懇篤に御指導下さつた東京帝國大學教授俵博士及び八幡製鐵所の實驗に於て多大の御便宜と御援助とを賜つた同所技監野田博士、久保田、井村兩技師、同所に於ける實驗に共力下さつた小平技師、前田副研究員並びに東北帝國大學の實驗を手傳つて下さつた柴田助教授、福島、室谷、北村諸氏に謹んで深厚なる謝意を表する。(終)

切込と材力との關係に就いて

(昭和二年十一月日本鐵鋼協會第三回講演大會講演)

蒔 田 宗 次

目 次

<p>I 緒 言</p> <p>II 試験の要領</p> <p>III 試験の方法</p> <p>IV 切込底の鋭鈍</p> <p>V 材質の種類</p> <p>VI 切込の開き</p>	<p>VII 切込の深さ</p> <p>VIII 切込底下の肉厚</p> <p>IX 切込鐸の幅</p> <p>X 切込鐸の相似</p> <p>XI 適用例</p> <p>XII 括 約</p>
---	---

I 緒 言

疵口から破折し易いといふことは、皆人の能く識つておる殆ど自明の事柄である。然れども何程弱くなるか? といふ問に對しては直に數量的の答ができにくい。即ち定性的の關係は能くわかつておつても、定量的の關係が明でない。